

ダイヤモンド電極の特性と溶液計測への応用

メタデータ	言語: ja 出版者: 静岡大学 公開日: 2014-11-13 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 細井, 太郎 メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.14945/00007972

静岡大学 博士論文

ダイヤモンド電極の特性と 溶液計測への応用

2013年12月

大学院 自然科学系教育部

光・ナノ物質機能専攻

細井太郎

博士學位論文目次

細井 太郎

ダイヤモンド電極の特性と溶液計測への応用

目次

第1章 序.....	3
1-1 ダイヤモンド	3
1-2 合成ダイヤモンドについて	4
1-3 ダイヤモンド電極について	5
1-4 水汚染と有機色素	13
1-5 本研究の目的	15
第2章 実験について.....	17
2-1 ダイヤモンド電極の物性	17
2-2 電気化学測定用の電極について	19
2-3 サイクリックボルタンメトリーの測定手順.....	20
2-4 電極表面の処理法	21
第3章 ボロンドープダイヤモンド電極の有機物質への応答性.....	22
3-1 ダイヤモンド電極の物性	22
3-2 ボロンドープダイヤモンド電極の Mott-Schottky プロット	24
3-3 グラッシーカーボン電極、白金電極とボロンドープダイヤモンド電極のバックグラウンド電流の比較	27
3-4 グラッシーカーボン電極、白金電極とボロンドープダイヤモンド電極のメチレンブルー応答の比較.....	36
3-5 メチレンブルー水溶液のボルタモグラムの操作速度依存性	41
3-6 表面処理を行ったボロンドープダイヤモンド電極のメチレンブルー水溶液への応	

答性.....	47
3-7 水溶液の pH による影響.....	55
3-8 他の色素と混合した場合.....	58
3-9 そのほかの色素検出について.....	63
3-9-1 エオシン Y.....	63
3-8-2 ローダミン B.....	72
3-8-3 クリスタルバイオレット.....	74
3-10 まとめ.....	75
第 4 章 光電極退色過程への応用.....	77
4-1 光電極退色系の作成.....	77
4-2 メチレンブルー水溶液の退色過程.....	78
4-3 不純物を含むメチレンブルー水溶液の退色過程.....	80
4-4 まとめ.....	82
第 5 章 総括.....	83
文献目録.....	85
謝辞.....	98

第1章 序

1-1 ダイヤモンド

ダイヤモンドは炭素原子が sp^3 結合で立体的に結合した物質であり、表1に示すような性質を持っている。天然に産出するダイヤモンドは、地球内部のマントル中の高温高压な環境で作られ、地表表面に急速に移動することで炭素に位相変化しなかった物である。屈折率が 2.4 と高く入射した光が内部で全反射するため輝いて見え、強度が高く加工が困難であり、化学的に安定であることで美しさが失われにくい特徴から、装飾用として利用されるのがもっとも有名である。工業的に生産することも可能になっており、後述する高温高压法や化学気相成長法が利用されている。生産された人工ダイヤモンドは装飾用途に適さない天然ダイヤモンドと共に硬度が高いことを利用し工業的に研磨、切削に利用されている。熱伝導性が高いためヒートシンクとしての利用も進んでいる。

表 1 ダイヤモンドの物性

禁制帯幅 [eV]	5.5
遷移形態	間接
結晶構造	ダイヤモンド
格子定数 [Å]	3.5668
ドリフト速度 [10^7 cm/s]	2.7
電子移動度 [$\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$]	4500
ホール移動度 [$\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$]	3800
熱伝導率 [$\text{W}/\text{cm} \cdot \text{K}$]	21
熱膨張率 [$10^{-6}/\text{K}$]	1.1
抵抗率 [$\Omega \cdot \text{cm}$]	10^{16}
比誘電率	5.7

1-2 合成ダイヤモンドについて

グラファイトとダイヤモンドが同じ炭素原子のみで構成された同素体であることが知られてから、人造ダイヤモンドの製造は大きな目標の一つであった。初期の段階では技術的に困難で再現性に難があり、安定した製造法はゼネラルエレクトリック社の研究者によって1950年代に開発された。[1]その後も研究が進みいくつかの作成法が開発されている。その方法は原理的に超高压法と気相法に大別される。

超高压法とは原理的には天然ダイヤモンドが生成された条件を人工的に再現し結晶を生成する方法である。一つは高温高压法であり、炭素を高温高压化で溶媒に溶解させ、温度差や溶解度差を利用してダイヤモンドの種結晶上に成長させる。または炭素そのものに高温高压をかけダイヤモンドに変異させる。条件によっては天然ダイヤモンドより目的とする性能が優れる結晶を製造できる。また爆発、もしくは爆轟法と呼ばれる方法もあり、炭素粉末に爆発を使用して高温高压状態を作る。得られたダイヤモンド結晶は炭素等の不純物を含んだ微結晶であるが、研磨剤としての用途などに工業的に製造されている。

気相法は超高压法とは異なりダイヤモンド化する炭素源に気体分子を使うことが特徴である。[2]基本的な原理は炭素源としての炭化水素ガスと、ダイヤモンドではない炭素を除去するための水素ガスの混合気体中に、何らかのエネルギーを与え炭素原子を生成し、基板上に付着させダイヤモンド構造に成長させる。基板表面に膜状のダイヤモンド結晶が得られる。エネルギー源として熱フィラメント[3]、マイクロ波[4]、放電[5]などに細かく分類される。超高压法と比べ巨大な単結晶を製造する事にはむかないが、成膜条件の細かい制御が可能なこと、特定原子の均一な混入が容易なためダイヤモンドの半導体材料としての応用の研究が盛んである。通常は多結晶表面が得られるが、現在では特定面[6]が露出した単結晶膜[7]も製膜されている。ホウ素をドーピングしたダイヤモンド膜はp型半導体の性質を示すことが知られており、リンや窒素をドーピングして製膜したn型半導体ダイヤモンド電極と組み合わせ電子材料化する研究もおこなわれている。[8]

1-3 ダイヤモンド電極について

電気化学の分野では導電性ダイヤモンドは水溶液に対する電極として使用した場合、次の3つの特徴が強調されて紹介される。

- ① 溶媒である水の酸化還元が起きにくいため電位窓が広いこと
- ② 化学的・物理的に安定であること
- ③ バックグラウンド電流が小さい

ダイヤモンドの電氣的な応用の研究は、天然ダイヤモンドや高圧法による作成では電極状態への加工や取り扱いが困難であったが、気相成長法により平板の人工ダイヤモンドが製膜できるようになって以降盛んに研究されるようになった。特にホウ素は炭素より電子数が1少なく半径も炭素原子より小さいため容易に結晶内に取り込まれ、ダイヤモンド結晶はホールを得ることでp型半導体の性質を得る。特定の結晶面のみを製膜[6]やリソグラフィの手法を応用した複雑な形[9]、微小電極として使用するための金属針先端への製膜[10]等様々な例が報告されている。ダイヤモンドはドーパ量でその導電性をコントロールすることができバンド伝導から、高濃度ドーパにより金属伝導まで変化する。高濃度にホウ素をドーパしたとき低温で超伝導体になることが知られており[11]、そのドーパされたダイヤモンドのバンド構造はダイヤモンドと大きく変化していないことが報告されている。[12]また水素末端の表面を持つダイヤモンドは負の電気親和力を持つといわれており[13]、電子放出デバイスとしてディスプレイなどへの応用が研究されている。ダイヤモンドは表1に示すように大きなキャリア移動度を持ち、熱伝導率が高く熱膨張率も小さいため、高速応答性に優れ熱に強い半導体デバイスの可能性を秘めている。[14]

バックグラウンド電流が小さい理由の一つはダイヤモンド電極が半導体であるからだと考えられる。金属電極では外部から印加した電位が電極表面まで到達し、溶液の酸化還元電位との間に電荷二重層をつくる。すなわち電極界面のイオンの移動によって電位降下を起こしており、その分だけ電極界面の電気容量が大きくなる。一方半導体電極はn型、p型に関わらずキャリア密度が小さいため外部から印加した電位は電極表面まで到達せず、キャリアの偏りによって電極内部で空間電荷層という電位の変化を生じる。そのため電極表面と溶液

の酸化還元電位の電位差は金属電極の場合より小さくなり、電気二重層が発達しない。結果として同じ電位を印加したときの充電電流が少なくて済むためバックグラウンド電流が小さくなると考えられる。

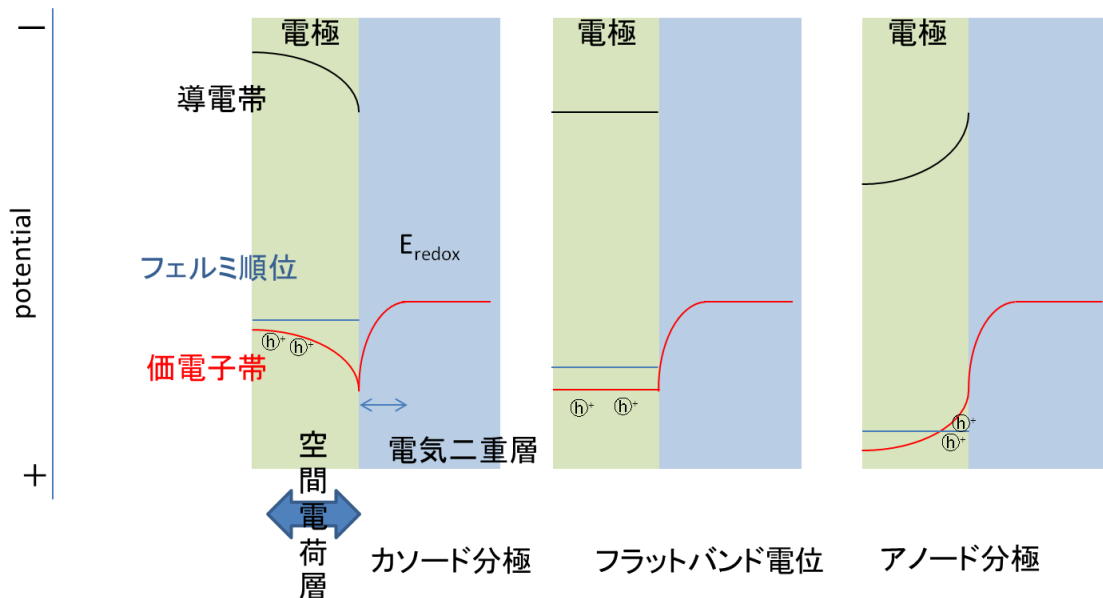


図 1 p 型半導体と溶液の界面の模式図

水分解が起きにくい理由について詳細はわかっていない。しかしこの性質のため水分解反応が起きるような電位での物質検出やが可能となり、酸素の発生だけではなく OH ラジカル、過酸化水素、オゾンといった物質の生産が可能となると考えられる。化学的物理的に安定であることは電極として使用できる電位の範囲が大きく、大電流に耐えられる事を意味しており有機物質の分解除去の研究に応用されている。また電極自体が反応してしまい電極自身の性質が変化したり、電気化学的測定では余計な電流が発生したりしにくいことも利点である。

ダイヤモンド電極の電位窓の広さは、従来の電極では水分解が優先して起きてしまうような酸化還元電位を持つ金属や有機物質の検出に生かされている。金属イオンの検出に注目した例では、セリウム[15]、鉛[16]、亜鉛、銅、カドミウム、銀[17]、他には水溶液中の塩素濃度[18]、ヨウ素イオン[19]などの報告がある。特に有機分子の検出の報告は数多くある。ドーパミン、アスコルビン酸[20]、2-ナフトール[21]やクロマトグラフィーの検出器に用いることで多くの多環芳香族炭素を分離して測定できるという。[22]

また安定性が高く電極自身が反応しにくいことから汚水処理を目指した研究も盛んである。色素ではプロシアンブルー[23]、オレンジⅡ及びリアクティブレッド HE-3B[24]、ベーシックイエロー28 及びリアクティブブラック 5[25]、アリザリンレッド S[26]、X-3B[27]など様々なものが報告されている。この分解反応はダイヤモンド電極上での直接酸化だけではなく中間生成物、水の分解で生じるヒドロキシルラジカルやオゾン、電解質として加えられているイオンの酸化物などが複雑に絡み合う過程をたどるため、単に分解量や速度の研究だけではなく反応過程の研究も盛んである。

オゾン発生が可能なことは 1990 年代から報告されており[28, 29, 30, 31, 32]オゾンの酸化力を利用した殺菌や脱臭用途などに応用が研究され続けている。電気化学的に水溶液からオゾンを生成する方法は、空気中での放電法と比べ窒素酸化物等の副生成物が少ないという利点がある。表 2 に近年の主な研究の展開を示す。

表 2 溶液に対しダイヤモンド電極を用いた主な研究

年	電極作成、性質	物質検出	酸化還元反応、分解、	表面修飾、析出
2000	プラズマ CVD B ドープ 200-14000ppm [58]	銀イオン ストリッピングボルタン メトリー 限界値 10 ⁻⁹ M [61]		ジニトロフェニルヒドラ ジンで修飾 Fe ^{2+/3+} の反応が減少 [64]
	熱フィラメント CVD MS plot 電極表面の電位 1.7eV [59]	サルファ剤 HPLC 限界値 50nM [62]		銅除去 表面に析出 [65]
	マイクロ波プラズマ CVD ハニカム表面 [60] アスコルビン酸 50nm	有機酸類 CV [63] システイン 0.10mM		
2001	ハニカム BDD 電極 非水系電位窓の大きさ GC と同様の 7.3V [66]	クロロフェノール類 HPLC 限界値 0.5 μM [67]	フェノールの酸化分解 [70]	ハニカム BDD に白金 (1-150nm) 修飾 [73]

		ホモシステイン 0.51mM [68]	2-ナフトールの酸化分解 [71]	
		プロシアンブルー 5 μM [69]	3-メチルピリジンの酸化 [72]	
2002	熱フィラメント CVD ドーブなし [Fe(CN) ₆] ³⁻ /[Fe(CN) ₆] ⁴⁻ [74]	銀とスズ ストリップングボルタン メトリー 銀と SnO ₂ の析出 [77]	EDTA の酸化分解 [80]	水酸化鉄(III)のナノ粒子 を析出 [83]
	熱フィラメント CVD カーボンファイバー上 B ドープ 2000-20000ppm [75]	D-ペニシルアミン フローインジェクション 直線関係 0.5-50 μM [78]	安息香酸の酸化分解 [81]	チロシナーゼで修飾 フェノール誘導体の検出 ビスフェノール A 検出限界 10 ⁻⁶ M [84]
	熱フィラメント CVD [Fe(CN) ₆] ³⁻ /[Fe(CN) ₆] ⁴⁻ 電子移動速度 10 ⁻⁴ -10 ⁻³ cm/s [76]	ペンタクロロフェノール 矩形波ボルタンメトリー 検出限界 5.5 μg/L [79]	ペルオキシ二硫酸の生産 [82]	
2003	undoped ダイヤモンドの真 空中アニーリング処理 1825 K の処理で性質変化 10 ¹¹ -10 ¹² →0.1 Ω cm 10 ⁻³ →50 μF/cm ² [85]	3,6-dihydroxyphenanthr ene CV 直線関係 10-100 μM 検出限界 5 μM [88]	排水中の硝酸塩の除去 [91]	センサー用にイリジウム 酸化物の析出 過酸化水素センサー 0.1-100 μM [94]
	プラズマ CVD ピラミッド型微小構造 Fe(CN) ₆ ⁴⁻ 0.5-5.9 mM [86]	captopril フローインジェクション 直線関係 50 μ-3mM 検出限界 25 μM [89]	dodecylbenzenesulfonate hexadecyltrimethyl ammonium の酸化分解 [92]	金析出直径 60nm O ₂ 還元電流の増加 [95]
	光透過ダイヤモンド電極 フェロセン+Tetrabutyl ammonium hexafluorophosphate	tiopronin フローインジェクション 直線関係 0.05-10mM 検出限界 50 μM [90]	過ヨウ素酸の生成 [93]	白金析出によるメタノー ル酸化活性の増加 [96]

	非水系の電極反応に有用 [87]			
2004	マイクロ波 CVD 針状マイクロプローブ 2.2mm ² 走査速度 1V/s でも [Fe(CN) ₆] ³⁻ /[Fe(CN) ₆] ⁴⁻ が可逆反応 [97]	ダイヤモンドペースト電 極 1-50 μ m Pb(II) 検出 測定範囲 10 ⁻¹⁰ -10 ⁻⁶ M 検出限界 10 ⁻¹¹ M [100]	二酸化炭素の過酸化炭酸 化 5 °C で電流効率 70 % [103]	グルコースオキシダーゼ の修飾 グルコースセンサー 測定範囲 2.5-25mM [106]
	マイクロ波 CVD ホウ素源に BF ₃ を使用 1,4-difluorobenzene の 酸化反応 [98]	ミオグロビン 1×10 ⁻⁶ -2×10 ⁻⁵ M ヘモグロビン 1×10 ⁻⁶ -1×10 ⁻⁵ M [101]	クロロフェノキシ系除草 剤の酸化分解 [104]	硝酸銀水溶液からの銀析 出の核形成速度 [107]
	BDD 電極表面の水素プラ ズマ処理 絶縁性になるが高濃度 BDD では界面の電荷移動 は妨害されない [99]	Pb、Cd の同時測定 ディファレンシャルパル スストリッピングボルタ ンメトリー [102] 検出限界 Pb ²⁺ 0.45 μ M Cd ²⁺ 0.35 μ M	C. I. Acid Orange 7 の分 解 [105]	3,3-diaminobenzidine ポリマーの修飾 グルコースオキシダーゼ の修飾 グルコースセンサー 1×10 ⁻⁴ -2×10 ⁻³ M [108]
2005	熱フィラメント CVD 炭素繊維上 ホウ素ドーブ量が少ない と表面積が大きくなりや すい [109]	水銀 BDD 回転電極によるディ ファレンシャルパルスボ ルタンメトリー 0.005-50 ppb [112]	4,6-dinitro-o-cresol の 酸化 [115]	金粒子の析出 15-35nm 電位走査に対して安定 [118]
	熱フィラメント CVD ナノ結晶ダイヤモンド 230-990 μ F /cm ² [110] (BDD 20-40 μ F /cm ²)	リンコマイシン フローインジェクション 0.5-125 μ M 検出限界 0.02 μ M [113]	酸素発生 [116]	イオンビームで白金を注 入 (5×10 ¹⁴ cm ⁻²) 過酸化水素の検出 検出限界 30nM [119]
	水素、酸素末端 BDD の電 子移動性	マンガン ストリッピングボルタン	次亜塩素酸イオンの生成 定電圧定電流条件ともに	Ruthenium tris(2,2)bipyridyl 基

	Ce ⁴⁺ /Ce ³⁺ 水素末端 BDD 表面は高い 導電性を持つ [111]	メトリー 検出限界 7.4 × 10 ⁻⁷ M [114]	白金電極より優れている [117]	の導入 ビタミン B の検出 測定範囲 [120] 0. 2775 μ M-0. 3686mM
2006	マイクロ波 CVD 多孔質シリコン上に製膜 表面構造により大きな電 流応答を持つ [121]	水道水中の Pb ²⁺ ストリッピングボルタン メトリー 検出限界 2nM [124]	インジゴの分解 [127]	イリジウム酸化物の析出 水銀の検出 5nM-5 μ M [130]
	熱フィラメント CVD 微小な球状 BDD 電極 直径 1 mm [122]	スルホンアミド類の検出 フローインジェクション 0. 050-100ppm [125]	ベンジルアルコールの分 解 [128]	チロシナーゼで修飾 フェノール類の検出 測定範囲 1-200 μ M [131]
	熱フィラメント CVD 硫黄ドーブによる n 型半 導体ダイヤモンド膜 酸素で活性低下 [123]	微小電極によるアデノシ ンの検出 フローインジェクション 検出限界 10nM [126]	クロロメチルフェノキシ 系除草剤の分解 [129]	酸化亜鉛の析出 電極表面の硝酸イオン還 元で pH が偏り水酸化亜 鉛が析出 [132]
2007	高压合成法による BDD 粉 末を電極にする [Fe(CN) ₆] ³⁻ /[Fe(CN) ₆] ⁴⁻ が可逆反応 [133]	アニリン ストリッピングボルタン メトリー 検出限界 1 μ M [136]	NaBH ₄ を NaBO ₂ に変換 白金電極より優先的に生 成 [139]	セルロースフィルムの析 出 ネット状の構造となる [142]
	熱フィラメント CVD 表面処理 Ti 基板への密着 性 表面が粗く TiH ₂ の形成で 強固になる [134]	アジ化ナトリウム サイクリックボルタンメ トリー 測定範囲 0-1000 μ g/L [137]	オリーブオイル工場の排 水処理 [140]	メッシュ状白金膜の析出 ダブルポテンシャルステ ップクロノアンペロメト リーに適した電極 [143]
	熱フィラメント CVD カーボンクロス上 電位窓 2V 電気容量は Si 基板 BDD の 180 倍 [135]	魚の熱変性 DNA 検出 グアニン 1. 1V アデニン 1. 3V シトシンやポルフィリン の共存で DNA 安定化 [138]	アンモニアの除去 硝酸塩に変化する 塩化物イオンにより加速 される [141]	マイクロ波照射下でパラ ジウムの析出と除去 マイクロ波照射により物 質輸送量と反応速度が増 加 [144]

2008	熱フィラメント CVD 製造後真空アニールすること で構造内の水素を抜くと導電性が失われる。 [145]	ヒ素 金修飾表面でストリッピングボルタンメトリー 混合溶液の検出限界 As ³⁺ 5ppb As ⁵⁺ 100ppb [148]	tridecane dicarboxylic acid 排水の分解 [151]	tris-2,2-(bipyridine) ruthenium(II)誘導体の修飾 シュウ酸の検出 測定範囲 5-100 μM [154]
	熱フィラメント CVD カーボンファイバー上に製膜 カーボンファイバーの作成条件で BDD の成長が変化 [146]	pefloxacin 測定範囲 2×10 ⁻⁶ -2×10 ⁻⁴ M [149]	ヒスチジンの酸化 酸化物の表面堆積 2.5V で酸化膜も除去 [152]	金ナノ粒子 直径 7-30 nm 反応性の分析 [155]
	シリコン製膜技術を応用した微小構造ダイヤモンド電極 [147]	矩形波ボルタンメトリー アスパルテーム 検出限界 3.0×10 ⁻⁴ M チクロ [150] 検出限界 4.7×10 ⁻⁷ M [153]	ビスフェノール A の分解 [153]	NH ₃ プラズマによる NH ₂ -の導入 処理表面は pH10 以下の み半導体の性質 [156]
2009	マイクロ波 CVD フォトリソグラフィによる Ni アレイ (直径 10 μm) [157]	TNT の検出 矩形波ボルタンメトリー 検出限界 10 μg/L [160]	没食子酸の分解 [163]	コバルトフタロシアニンの修飾 過酸化水素の検出 フローインジェクション 4.9nM [166]
	プラズマエッチングによる垂直配向ダイヤモンドナノワイヤー [158]	スルホンアミド類 HPLC 0.01-120 μg/mL [161]	dimethyl phthalate の分解 [164]	ポリ (アリルアミン塩酸塩)、ポリ (ナトリウム 4-スチレンスルホネート) と金ナノ粒子の複合中空粒子を修飾 [167]
	アンモニア、窒素プラズマによるダイヤモンドの窒素化 [159]	硝酸塩還元 検出限界 1.0×10 ³ mol/L [162]	1,2,3-トリヒドロキシベンゼンの分解 [165]	フッ素末端の導入 強い双極子モーメントにより金属粒子の分離度を増加 [168]

2010	BDD 表面の酸化還元処理 [Fe(CN) ₆] ³⁻ /[Fe(CN) ₆] ⁴⁻ 還元処理で可逆的反応を 起こしやすくなる [169]	α-lipoic acid の検出 液体クロマトグラフィー 0.01-60 μg/mL [172]	ketoprofen の無機化 塩化物イオンがあると難 分解性有機塩素化合物が できる [175]	ニッケル修飾 直径 0.05-1.9 μm グルコースセンサー 検出限界 2.7 μM [178]
	マイクロ波 CVD B/C gas phase 0.1-5% 重度にドーブした BDD 膜 は sp ² 結合が多いため大 きな 2 重層容量を持つ [170]	protein tyrosine kinase の活性を測定 Tyr-P 1.4V 10-100 μM Tyr-S 1.7V 100-1000 μM [173]	1,4-dioxane の酸化 [176]	1-(methylcarboxylic acid)-3-octylimidazoli um-bis (trifluoromethylsulfonyl) imide の修飾 [179] Ru(NH ₃) ₆ ³⁺ が検出不能
	生体内、試験管実験用に 炭素系電極の性能比較 BDD は吸着耐性を持ち生 体内測定用に向く [171]	カフェイン HPLC [174] 2.0×10 ⁻⁷ -1.2×10 ⁻⁵ M 検出限界 1.0×10 ⁻⁷ M	合成皮革工場の排水処理 [177]	銅をスパッタリング アスコルビン酸や尿酸と 共存するグルコースの検 出 [180]
2011	BDD 粉末を含むインクに よるスクリーンプリント 電極 従来の炭素系プリ ント電極よりセンサーと して優れている [181]	sildenafil と vardenafil 及びそれらの代謝物 HPLC 測定範囲 10-400 ng/mL [184]	パルス電流によるフェノ ール酸化 パルスの保持時間で効率 が変化 [187]	白金ルテニウム合金ナノ 粒子 メタノール酸化に対する 活性 [190]
	BDD を蒸気で処理 表面積 20 倍 電位窓の拡大 [182]	パラベン類 HPLC 測定範囲 0.0125-0.500% (w/w) [185]	Reactive Orange 16 の酸 化 [188]	銅ナノ粒子の析出 BDD 表面を水素化すると 均一な析出 末端基と金属ナノ粒子の 相互作用は強い [191]
	熱フィラメント CVD ポーラス Ti 基板 [183]	フェノール 矩形波ボルタンメトリー 検出限界 0.1 mg/L [186]	perfluorocarboxylic acids の酸化 [189]	BDD 上の金粒子に葉酸修 飾 葉酸受容体を持つ癌細胞 の検出 [192]
2012	熱フィラメント CVD	カフェインの検出	auramine-O の分解につい	水酸化銅の析出

鋭い針状のタングステン 基板 Zn ²⁺ 検出 測定範囲 10 ⁻⁵ -10 ⁻² M [193]	測定範囲 [196] 4×10 ⁻⁷ - 2.5×10 ⁻⁵ M 検出限界 1.5×10 ⁻⁷ M	酸化鉛電極と比較 [199]	直径 100 μm の花状 グルコースセンサー 検出限界 9 μM [202]
熱フィラメント CVD カーボンファイバー 基板とガス流量でダイヤ モンド粒径が変化 [194]	ビスフェノール A の検出 ディファレンシャルパル スボルタンメトリー 0.44-5.2 μmol/L [197]	サリチル酸の分解 [200]	イオン性液体中でのアル ミニウム析出 BDD 上に容易に Al が析出 する [203]
熱フィラメント CVD タングステン基板 ドーブ無し [195]	鉛の検出 [198] ディファレンシャルパル スアノーディックストリ ッピングボルタンメトリー 0-4 μg/L 検出限界 0.3 μg/L	iohexol の分解 [201]	

1-4 水汚染と有機色素

水中に存在する物質の同定や検出は、人間を含めた地球上の生命にとって必要不可欠な水環境を守っていく上で重要である。水汚染の原因となる物質は金属塩や有機物など様々なものが存在する。その評価法として化学的酸素要求量 (COD、Chemical Oxygen Demand)、生物化学的酸素要求量 (BOD、Biochemical oxygen demand)、全有機炭素 (TOC、Total Organic Carbon) がある。測定方法は異なるがいずれも水中の有機物の量を評価する方法である。水中の有機物は生物や食品由来の炭水化物、アミノ酸、油脂や人類の活動の結果である界面活性剤、有機色素などが考えられる。本研究では有機色素に注目した。その理由は、次の 3 つである。薬品、食品、化粧品などに幅広く多物質が使われている。強い発色により少量でも景観に影響を与える。短期間、大量に暴露した場合の毒性は詳しく調べられていることが多いが、希薄長期の暴露による毒性について不明瞭である。

1856 年にパーキンによって紫色のモーブと呼ばれる染料が合成されて以降

リザリン、インジゴなど続々と色素が合成されるようになった。これにより人類は以前までの天然色素と比較し、安価に望んだ色を多用途に使用可能になった。しかしそれは自然界に存在しなかった物質であり、安全性に関しては個々に試験を行っていくしかない。例えば本研究で使用したクリスタルバイオレットは発癌性があるといわれており、ブリリアントブルーFCFは明確な毒性が無く食品添加物の青色1号として使用されている。

環境中に存在する水質の評価法は目的により多数存在する。特に見た目は飲料に使用する場合は重要となる。まず一つは色度である。水中に含まれる溶解性物質及びコロイド性物質が呈する類黄色～黄褐色の程度をいう。色度1度とは、精製水1Lに塩化白金酸カリウム中の白金(Pt) 1mg及び塩化コバルト中のコバルト(Co) 0.5mgを含むときの呈色に相当するものである。この倍数を色の濃さを目視または390nmの吸光度で評価する。もう一つは濁度であり精製水1Lに1mgのカオリンを含むときの濁りに相当するものを1度とする。この他にも簡易的な測定法ではpHを指示薬の色変化を用いて測定する、種々のイオン濃度を滴定法による呈色で評価するなど、水質の評価法として色は非常に重要である。色素はその強い吸光によりそれらの測定法に大きな影響を与える。したがって色素の定量は、他の物質検出に使用可能な測定手段を決定する上で重要である。

色素の検出法に関しては、その名の通り特徴的な可視光吸収スペクトルを持つため吸光光度法が主である。固体や他の吸収スペクトルを持つ物質が混在し光学測定が困難な場合、遠心分離や抽出で分離後の測定、それぞれを同時に測定するため高速液体クロマトグラフィーやマススペクトルが用いられる。これらは装置が大掛かりであり、測定に時間がかかる。したがって私は色素の検出や定量に電気化学測定法を応用できないかと考えた。

1-5 本研究の目的

水中に存在する物質の同定や検出は、人間を含めた地球上の生命にとって必要不可欠な水環境を守っていく上で重要である。また測定手段に求められる理想は精度がよいこと、測定可能範囲が広いこと、短時間で結果が得られる、も扱いが簡単である、導入や使用の際のコストが安いなどがあげられる。

電気化学測定法は次のような特徴を持つ。電流を測定することで反応量、電気量から定量性、電位測定からエネルギー的な性質を知ることができる。装置が簡便であり、迅速な測定が可能である。したがって上記の理想の条件をかなり満たしている。必要な情報によってさまざまな測定法が開発されており、酸化還元電位やイオン濃度を知ることができる電位差測定法、電流変化から反応速度などがわかるアンペロメトリー、定性定量が可能な電位走査から電流変化を測定するボルタンメトリー、電極界面情報が得られる交流インピーダンス法などがある。また溶液や対象物質、扱う電位電流などによって使用する電極もさまざまである。代表的なものでは電極の性質が損なわれにくい貴金属電極、常に清浄な表面が得られる水銀、安価で反応しにくい炭素などである。

その中でもボロンドープダイヤモンドは、高い化学的安定性、広い電気窓、低いバックグラウンド電流という他にはない 3 つの特徴を併せ持った電極である。これらの特性は 1-3 で述べたように様々な物質検出に生かされている。しかし測定条件の多くは従来の電極を使用した測定法と同じ手法であり、これらの特徴を生かしきっているとは言えない。そこで本研究ではまず、グラッシーカーボン電極及び白金電極とボロンドープダイヤモンド電極の電気化学的特性を比較し、化学的安定性と低いバックグラウンド電流の活用方法として次の 2 つに留意した。

- ① 必要がなければ過剰な表面処理をしない。
- ② 支持電解質の濃度をできるだけ低くして測定を行う。

この 2 条件が有効であると測定手順の単純化、廃棄物が少量で済むなど数々の利点がある。

環境中に存在する物質の同定や検出は、どのように社会を改善していくかを定める上で非常に重要な問題である。しかし環境というのは全く同じ条件にな

ることはまれであり、特定の物質や数値のみを測定することは個々に対応するしかない。ボロンドープダイヤモンド電極は支持電解質や溶液の pH に左右されにくいバックグラウンド電流を持つため、幅広い条件で特定の物資の反応を追跡することが可能であると考えられる。そのため環境中の物質等の評価に活用できる可能性がある。そこで、まったく別の測定手段である吸光度で評価が可能な有機色素について電気化学的に測定を行い、溶液や電極の状態を変えていくことで、ボロンドープダイヤモンド電極を環境計測に活用できる条件を検討した。特に複数の色素の混合溶液で、吸光スペクトルから色素の濃度決定が不可能な系について測定可能であることを示す。

第2章 実験について

2-1 ダイヤモンド電極の物性

使用したボロンドープダイヤモンド膜は熱フィラメント法でシリコン基板に作成された、ボロンドープ導電性ダイヤモンド膜(ペルメレック電極、ドーピング量 1300ppm、厚さ $2\mu\text{m}$ 、面積 $20\times 15\text{mm}$)である。外見は光沢のない黒灰色の膜であり、その性質を感じ取ることはできない。そこで基本物性を示すために次のような測定をした。

- | | | |
|---|--------|--------------|
| ① | FE-SEM | JSM-7001 F |
| ② | X線回折 | RINT-2500 |
| ③ | ラマン分光 | NR-1800 日本分光 |

またその電氣的性質を評価するため Mott-Schottky プロットを行った。金属を電解液に浸し 外部から基準電極を基に電位 E をかけた場合、金属電極内部から表面までのフェルミ順位 $E_f = E$ となり、電極表面と電解液の界面には電解液の持つ酸化還元電位 E_r と E の電位差が電気二重層として存在する。一方半導体を溶液に浸した場合、溶液自身の持つ酸化還元電位 E_r と半導体のフェルミレベル E_f のエネルギー差により電荷の移動が起こる。半導体は電荷担体の数が金属に比べ少ないため、電極表面の影響が電極内部にまで及び電荷の偏りのある層、空間電荷層が生じる。すなわち溶液の酸化還元電位 E_r と E の間の電位変化は空間電荷層と電気二重層の 2 つの層がある。外部電圧を入力することで半導体内部のフェルミレベルをコントロールしても金属電極と異なり空間電荷層が変化する事で電気二重層への影響は小さい。Mott-Schottky プロットの測定法は、まずブリッジ回路とオシレータを組み合わせた回路で、電極溶液系を抵抗とキャパシタの等価回路とみなし、抵抗値と電気容量を測定する。空間電荷層の電気容量とその電位依存性から、バンド構造のうち p 型ならば価電子帯、n 型では伝導帯に近い電位であるフラットバンド電位と、計算によりキャリア密度の計算も可能である。この関係は C : 電気容量、 q : 電荷素量、 ϵ : 電極の誘電率、 ϵ_0 : 真空の誘電率、 N : キャリア密度、 E : 電位、 E_{fb} : フラットバンド電位、 k : 気体定数、 T : 温度と置くと次の式で表される。

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{q\epsilon\epsilon_0 N} \left(E - E_{fb} - \frac{kT}{q} \right) \quad (1)$$

ダイヤモンド電極は不純物を導入した半導体であり 2000 年代に入ってから pleskov[6 , 33, 34]など多くの人々によって測定が行われてきた。[35, 36, 37, 38, 39] それらによればホウ素ドーパダイヤモンド電極は p 型半導体の性質を示し、表面の酸化が進むほどフラットバンド電位は正方向に移動する傾向にある。しかし報告者によってその電位は大きく異なる。これは成膜条件が各自バラバラであり、ホウ素ドーパダイヤモンド電極表面の酸化還元方法や測定溶液も異なり、直接比較することは難しい。さらに結晶面によってフラットバンド電位が異なるという報告もあり今後の検討が待たれる。また窒素ドーパを行うことで n 型半導体になることも知られておりその測定も行われている。[40] 本実験では硫酸中で還元処理及び酸化処理した電極で測定を行いその変化を評価した。

2-2 電気化学測定用の電極について

導線に金ペーストでオーミック接合を取りダイヤモンド面のみが露出するようにエポキシ系接着剤で被覆した。同様に白金電極、グラッシーカーボン電極を銀ペーストで導線と接続し被覆を行った。またダイヤモンド電極面はエポキシ系接着剤で強固には接着されず、電極の使用を続けることで次第にはがれてくる。特に後述する還元、酸化処理を施した場合急激にエポキシ樹脂が劣化するため電極の補修が必要となる。そのため実験ごとに電極面積が異なる。

対極として白金電極(25×15mm)を銀ペーストで導線と接続し、リード線と電極の接続部分だけをエポキシ系接着剤で固定した。対極はできるだけ面積が大きいほうがよいとされているからである。

参照極として Ag/AgCl 電極を採用した。これは長さ 10cm 直径 0.8mm の銀線の先を希塩酸水溶液中に入れ対極に白金電極を使い、電解により銀線表面を AgCl にしたものを、飽和 KCl 溶液に浸漬したものである。この時電位は+0.199Vvs. SHE である。参照極と反応セルの間は飽和 KCl 水溶液を寒天で固めた塩橋で接続した。

使用前の電極処理としては、粒径 0.1 μm のアルミナパウダーと市販の綿棒を用いて 5 分間研磨を行いイオン交換水で洗浄後、超音波洗浄機にて 5 分間洗浄を行った。さらにイオン交換水で洗浄した後乾燥させずに測定溶液に挿入した。

使用後は使用前と同様に洗浄を行った後空気中で保管した。

2-3 サイクリックボルタンメトリーの測定手順

サイクリックボルタンメトリーは電気化学測定において、電極近傍の状態をもっとも直感的に知ることができる方法のひとつである。電極電位を初期電位から掃引速度 v で掃引し反転電位に達したらまた初期電位に戻す測定法である。実験が簡単で、グラフ形状が酸化還元電位などの平衡論パラメータや拡散定数、電極反応速度などの速度論パラメータに影響された形を示すため、多くの電気化学測定法の中で初期診断として用いられるものである。本研究では標準的な 3 電極系のサイクリックボルタンメトリー測定を行った。模式図を図 2 に示す。恒温槽を使い 25°C に保ち、電極間距離は 2cm、電気化学測定セルの容量は 30ml であった。ファンクションジェネレーター HB-105 (北斗電工)、ポテンショスタット HA-151 (北斗電工) を使用し電極との接続はワニロクリップを使用した。記録は X-Y レコーダー F-35C (理研電子) 使用時は X 方向を電位、Y 方向を電流とした。またはデータロガー GL200A (グラフテック) を使用した。

溶液中の反応分子と電極間の電子移動が速いとき、分子の反応によって生じる電流値は物質輸送に制限されサイクリックボルタモグラムのピーク電流値は次の式で与えられる。A は電極面積、C は溶液濃度、D は拡散定数、n は電子数、 v は走査速度である。

$$I_p = 2.69 \times 10^5 n^{\frac{3}{2}} A D^{\frac{1}{2}} v^{\frac{1}{2}} C \quad (2)$$

したがってボルタモグラムに濃度依存性がある場合、そのピーク電流値を濃度に対してプロットすると直線関係が得られる。

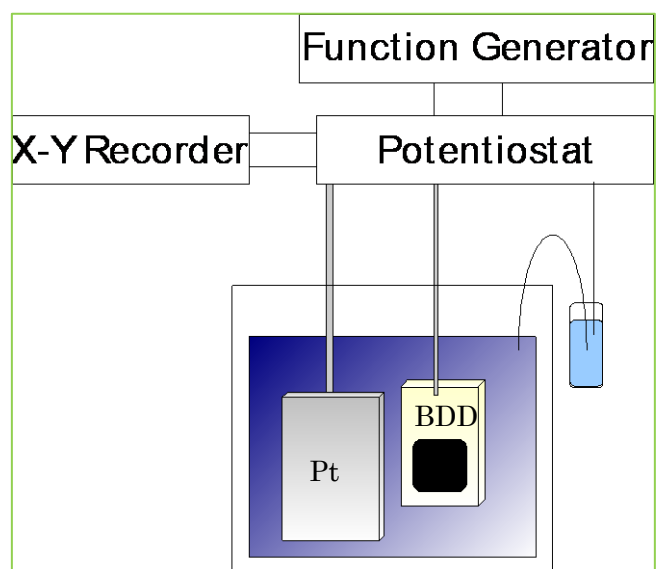


図 2 電気化学測定用の 3 電極系の概要

2-4 電極表面の処理法

ダイヤモンド電極表面の性質を変えるため 0.1mol/L 硫酸中で電解酸化または還元処理を行った。条件は 2 電極系で電流量は 10mA、15 分間、対極は測定時にも使用する白金電極とした。処理後ボロンドープダイヤモンド電極はその表面を維持するため研磨などは行わず、硫酸と発生ガスの気泡を取り除くためイオン交換水でよく洗浄した後、超音波洗浄機を用いイオン交換水中で 5 分間洗浄し、洗浄液に対して pH メーターを使用して酸が除かれたことを確認してから測定に使用した。

第 3 章 ボロンドープダイヤモンド電極の有機物質への応答性

3-1 ダイヤモンド電極の物性

使用したボロンドープダイヤモンド電極について説明する。その SEM 画像を図 3 に示す。他の文献[41、 42]と同様の多結晶体膜で、大きいもので $2\mu\text{m}$ 程度の様々なサイズの微結晶の集合体であることがわかる。表面に不鮮明な面や穴は見られない。次に図 4 はラマン反射スペクトルを示す。

炭素の sp^3 は 1332 cm^{-1} に鋭いピークを持つことが知られており、 sp^2 は 1540 cm^{-1} にブロードなピークを持つ。[41, 43]したがって使用したボロンドープダイヤモンド膜は sp^2 結合をほとんど含まない膜であるといえる。次に XRD の結果を示す。シリコン基板が厚いため狭い範囲しか正確に測定できないが 44.8 のシグナルはダイヤモンドの持つ 110、77 のシグナルは 220 面と考えられる。

したがってこれらの結果より使用したボロンドープダイヤモンド膜はダイヤモンド以外の構造をほぼ持たない膜であるといえる。

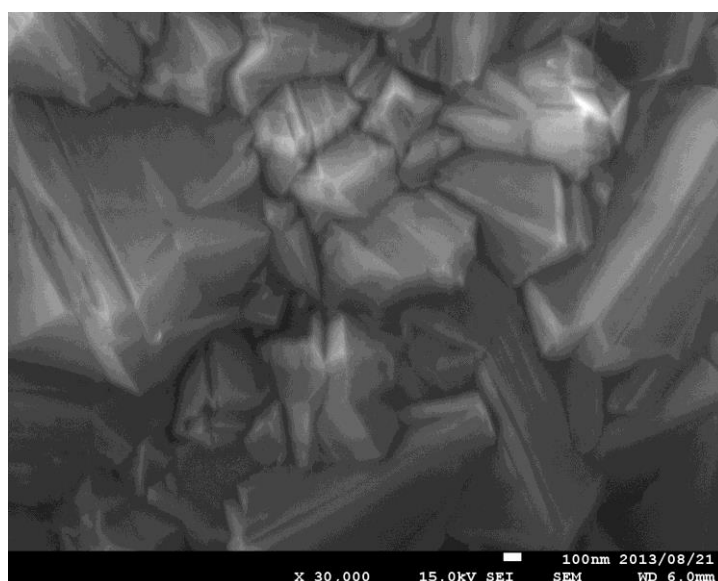


図 3 ボロンドープダイヤモンド膜の SEM 画像(x30k)

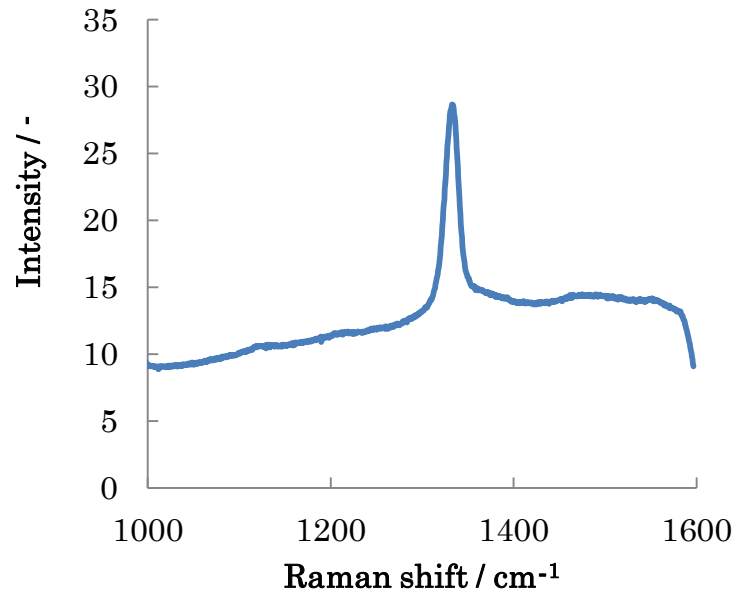


図 4 ボロンドープダイヤモンド電極表面のラマンスペクトル

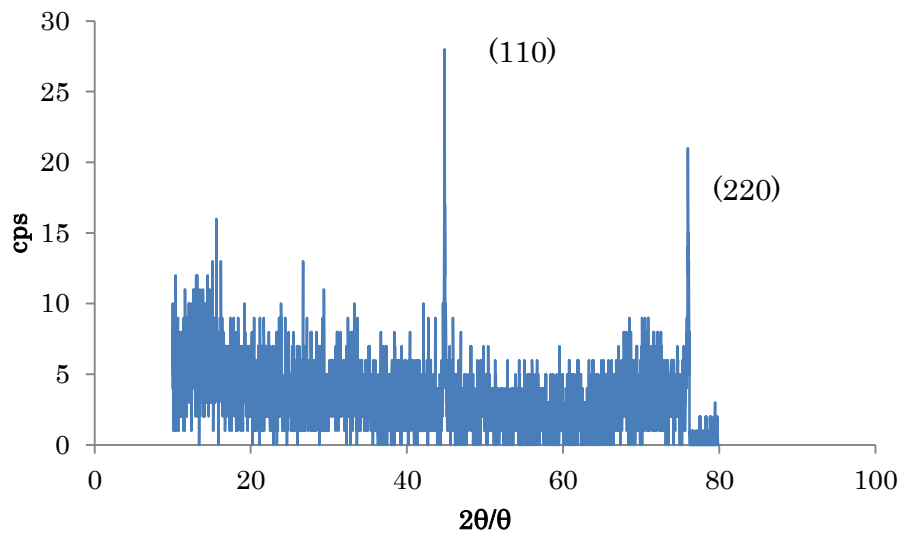


図 5 ボロンドープダイヤモンド電極表面の XRD

3-2 ボロンドープダイヤモンド電極の Mott-Schottky プロット

図 1 のカソード分極の状態の時空間電荷層の電気容量を C_{sp} 、電気二重層の電気容量を C_{dl} とすると、外部から測定できる全体の電気容量 C は次のようにあらわされる。

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{sp}} + \frac{1}{C_{dl}}$$

通常の水溶液では $C_{sp} \ll C_{dl}$ のため $C = C_{sp}$ と近似可能である。したがって LCR メーター (HIOKI 3532) を用い次の測定を行った。

ダイヤモンド電極の性質を明らかにするため酸化還元表面の Mott-Schottky プロットを行った。Mott-Schottky プロットとは加えた電位に対する系の電気容量を測定したのち、電気容量の 2 乗を分母にした値を電位に対してプロットする事である。(1) 式の関係よりフラットバンド電位及び傾きからキャリア密度を計算することが可能である。白金板を対極に用い、基準電極として銀塩化銀電極、作用極にボロンドープダイヤモンド電極 (0.6cm^2) を使用した。測定前に電極表面を 2-3 の条件で還元処理した。測定溶液の Na_2SO_4 濃度は 1mol/L とし使用前に 15 分間窒素通気をした。また電極の処理によるプロットの変化を見るため 15 分還元後、さらに 5 分酸化を行った電極についても測定した。

図 6 に代表的なプロットを示す。また他の実験の結果と合わせて表 3 に示す。15 分還元した電極表面ではフラットバンド電位は 2.55Vvs. Ag/AgCl 、そこから 5 分間酸化することでフラットバンド電位が高電位側の 3.26Vvs. Ag/AgCl に移動することが分かった。また表面のキャリア密度は還元電極では 5.9×10^{19} 個/ cm^3 、酸化電極では 6.4×10^{19} 個/ cm^3 と計算された。傾向として酸化が進むとフラットバンド電位が高電位に移動し、キャリア密度が増加する。これらの値はボロンドープ量が 1300ppm より 2.2×10^{20} 個/ cm^3 になるので、ドーパされたボロンに対して 2-3 割程度のキャリアしか存在しないことを示している。また 30 分還元電極のプロットは 0.1V 以上で急激に歪み最終的には他の還元や研磨処理のプロットとほぼ同じ値になっている。これはのちに示す図 25 でわかるように、還元表面では 0.1V で何らかの酸化反応が生じるため性質が変化してしまうためだと考

えられる。最も注目する点は研磨後超音波洗浄したのみの表面である。還元処理表面とほぼ同じ傾向を示しており、強力な還元処理をせずとも再現性の高い電極表面が得られることがわかる。

これらの結果からまず言えることは BDD 電極を水溶液中で使用する場合、低電位側から 2.5Vvs. Ag/AgCl 程度までは図 1 に示すカソード分極状態であることだ。したがって外部から印加した電位はほぼ空間電荷層のみで消費されるため、他電極と比較し小さいバックグラウンド電流を示す理由の一つが示された。一方キャリア密度は酸化表面のほうがやや大きいがあまり変化しなかった。BDD 電極の多数キャリアはホールであり、酸素原子が導入されると考えられる酸化表面では還元表面と比較し電子が豊富であるため予想ではキャリア密度が減少するはずである。計算に使用した面積は見かけ上の物であり、アルミナパウダーで研磨することで性質は還元表面に近くなることと併せて考えると、酸化によって柔らかい表面部分ができ電極の実面積が増えているためと思われる。

表 3 Mott-Schottky プロットから求めたフラットバンド電位とキャリア密度

treatment	time /min	$V_f / V_{vs.Ag/AgCl}$	carrier density /cm ³
reduction	30	2.38	5.9×10^{19}
reduction	15	2.55	6.2×10^{19}
polish	0	2.64	6.7×10^{19}
oxidation	5	3.26	6.4×10^{19}
oxidation	10	3.61	7.7×10^{19}
oxidation	15	3.88	8.4×10^{19}

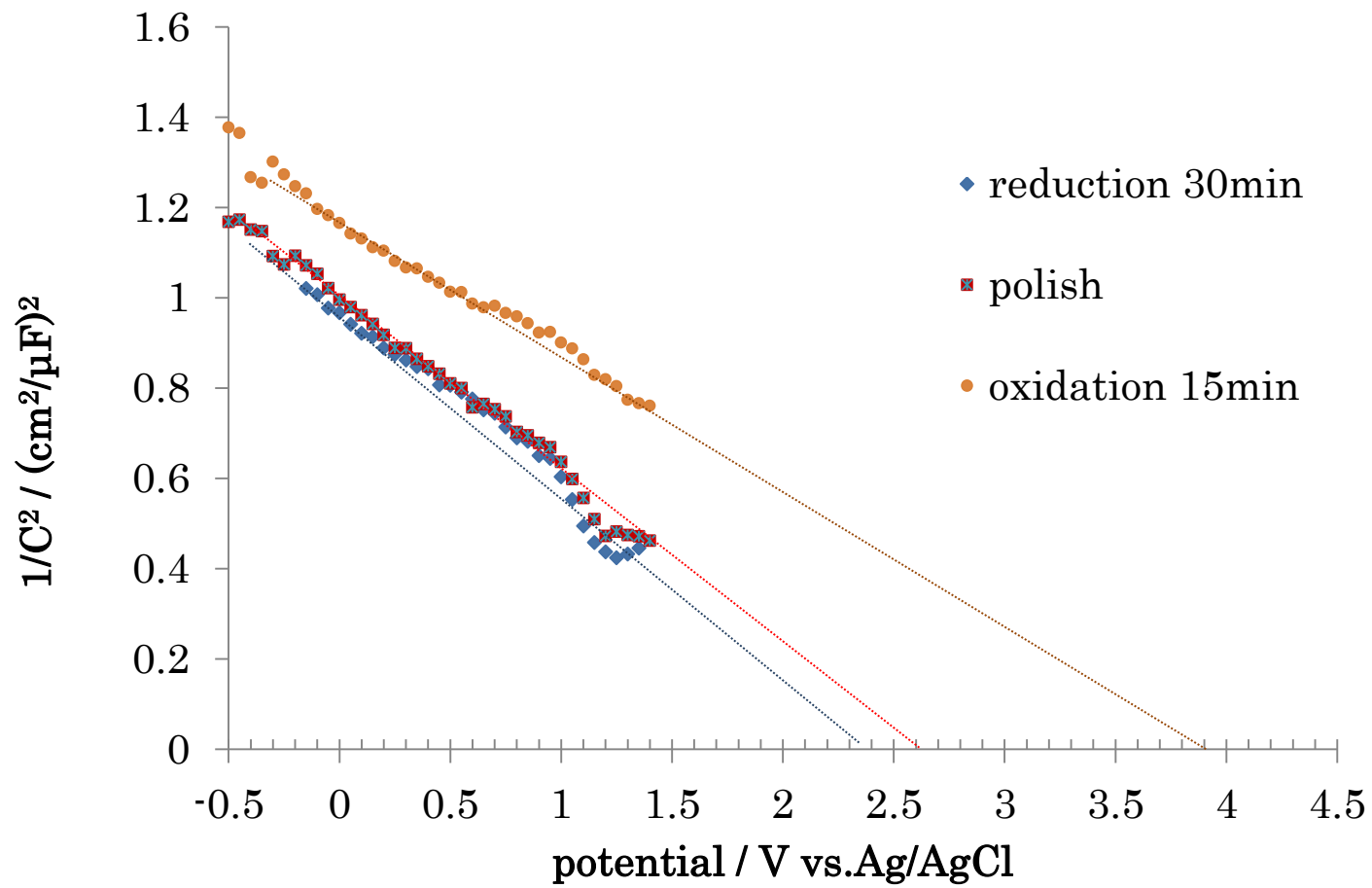


図 6 表面処理による Mott-Schottky プロットの変化

3-3 グラッシーカーボン電極、白金電極とボロンドープダイヤモンド電極のバックグラウンド電流の比較

電気化学測定のための電極として、ボロンドープダイヤモンドの利用法を検討する。

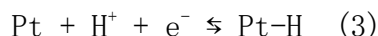
電気化学的に理想的な電極とは、電極自身が化学反応を行わず電子を授受する媒体として作用する事である。実際には金属電極では自身の酸化や還元、炭素電極では構造内への溶媒溶質分子のインターカレーションなどが起きるため、その影響を小さくするための前処理が必要となる。通常測定前に、測定物質を含まない溶液でボルタモグラムを測定し変化が無くなるまで処理する事や、酸や塩基によって表面の異物を除くためのトリートメントなどがある。

また電位、電流を測定する電気化学測定では溶液中を電流が流れることで発生する電圧降下を無視することはできない。電気化学的測定や電気分解など、溶液に入れた電極間の電位差の測定や、目的とする電位を印加する場合、溶液の抵抗を減少させ、なおかつ反応に影響しない塩を使用する溶液に加える。この塩を支持電解質という。溶媒、溶質、電極と反応や相互作用を持たない物質が理想で、十分な濃度で完全に解離する性質がなければならない。水溶液中では主に硫酸ナトリウムや過塩素酸ナトリウムが利用される。しかし未知の試料溶液に対して電気化学測定を行う場合、含まれている物質が未知であるため、どのような支持電解質を選択しどれだけの量を加えたらよいのか決めることはできない。したがって使用せずにすむなら便利である。

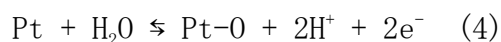
これら 2 点に注目し、電気化学測定によく使用される素材であるグラッシーカーボン電極、白金電極とボロンドープダイヤモンド電極の電気化学特性を支持電解質とその濃度を変えて比較した。

白金板を対極に用い、基準電極として銀塩化銀電極、作用極に白金電極 (0.7cm^2)、グラッシーカーボン電極 (1cm^2) 及びボロンドープダイヤモンド電極 (0.8cm^2) を使用した。支持電解質の Na_2SO_4 濃度は 1mol/L とした。基準電極に対する電位を $0 \rightarrow +1.5 \rightarrow -1 \rightarrow 0\text{V}$ vs. Ag/AgCl と定め、 0.01V/s にて走引し、サイクリックボルタモグラムを測定した。白金、グラッシーカーボン、ボロンドープダイヤモンド電極の Na_2SO_4 1mol/L 水溶液中の 1 回目のサイクリックボルタモグラムを図 7 に示す。

白金電極の CV は酸化、還元電流ピークが複数存在し電流値は複雑な変化を示し/s た。1.1V 以上で酸化電流が増加した。-0.7V 以下で還元電流が増加した。これらは水の電気分解反応だと考えられる。-0.3 - -0.5V 間に見られる還元電流ピークと-0.25V 付近の酸化電流はプロトンの還元的吸着と酸化的脱離反応であり次のようにあらわされる。[44]



また正電位での酸化反応は次のものが知られている。



0.2V 付近の還元電流はこの反応だと考えられる。

グラッシカーボン電極のサイクリックボルタモグラムは-0.25V 以下の電位では還元電流の増加がみられる。1V 以上で酸化電流値の増大があった。ボロンドープダイヤモンド電極のサイクリックボルタモグラムは明確なピーク電流を持たなかった。またボロンドープダイヤモンド電極の電流値は他の 2 電極と比較し非常に小さい。特に-0.5~+1Vvs. Ag/AgCl の範囲内では平坦な電流変化を示した。

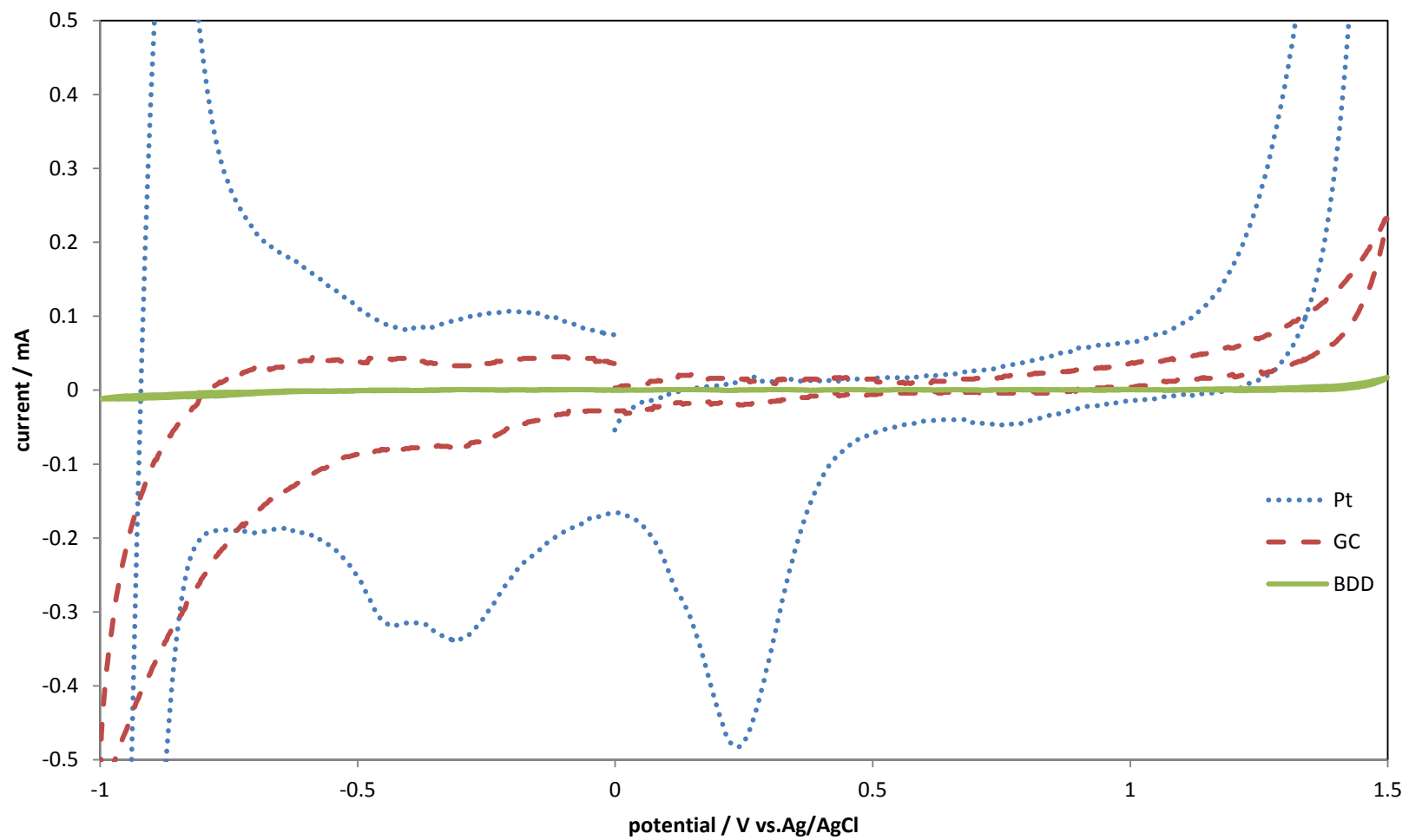


図 7 Na_2SO_4 1mol/L 溶液のボルタモグラム

白金板を対極に用い、基準電極として銀塩化銀電極、作用極に白金電極 (0.7cm²)、グラッシーカーボン電極 (1cm²) 及びボロンドープダイヤモンド電極 (0.8cm²) を使用した。支持電解質の Na₂SO₄ 濃度は 0.01mol/L とした。基準電極に対する電位を 0→+1.5→-1→0V vs. Ag/AgCl と定め、0.01V/s にて走引し、サイクリックボルタモグラムを測定した。白金、グラッシーカーボン、ボロンドープダイヤモンド電極の Na₂SO₄ 0.01mol/L 水溶液中の 1 回目のサイクリックボルタモグラムを図 8 に示す。

白金電極のサイクリックボルタモグラムは酸化、還元電流ピークが複数存在し電流値は複雑な変化を示した。1.1V 以上で酸化電流が増加した。-0.7V 以下で還元電流が増加した。これらの反応電流は図 7 と比較すると非常に小さくなっている。したがって白金表面における水分解の反応は Na₂SO₄ 濃度に大きく影響を受けることがわかる。グラッシーカーボン電極のサイクリックボルタモグラムは-0.25V 以下の電位では還元電流の増加がみられる。1V 以上で酸化電流値の増大があった。しかし白金に比べると Na₂SO₄ 濃度の影響は小さい。これはボルタモグラムで流れている電気量の多くは反応ではなくグラッシーカーボン表面での電気 2 重層の発達に使われているからだと考えられる。ボロンドープダイヤモンド電極のサイクリックボルタモグラムは明確なピーク電流を持たなかった。またボロンドープダイヤモンド電極の電流値は他の 2 電極と比較し非常に小さい。特に-0.5~+1V vs. Ag/AgCl の範囲内では平坦な電流変化を示した。

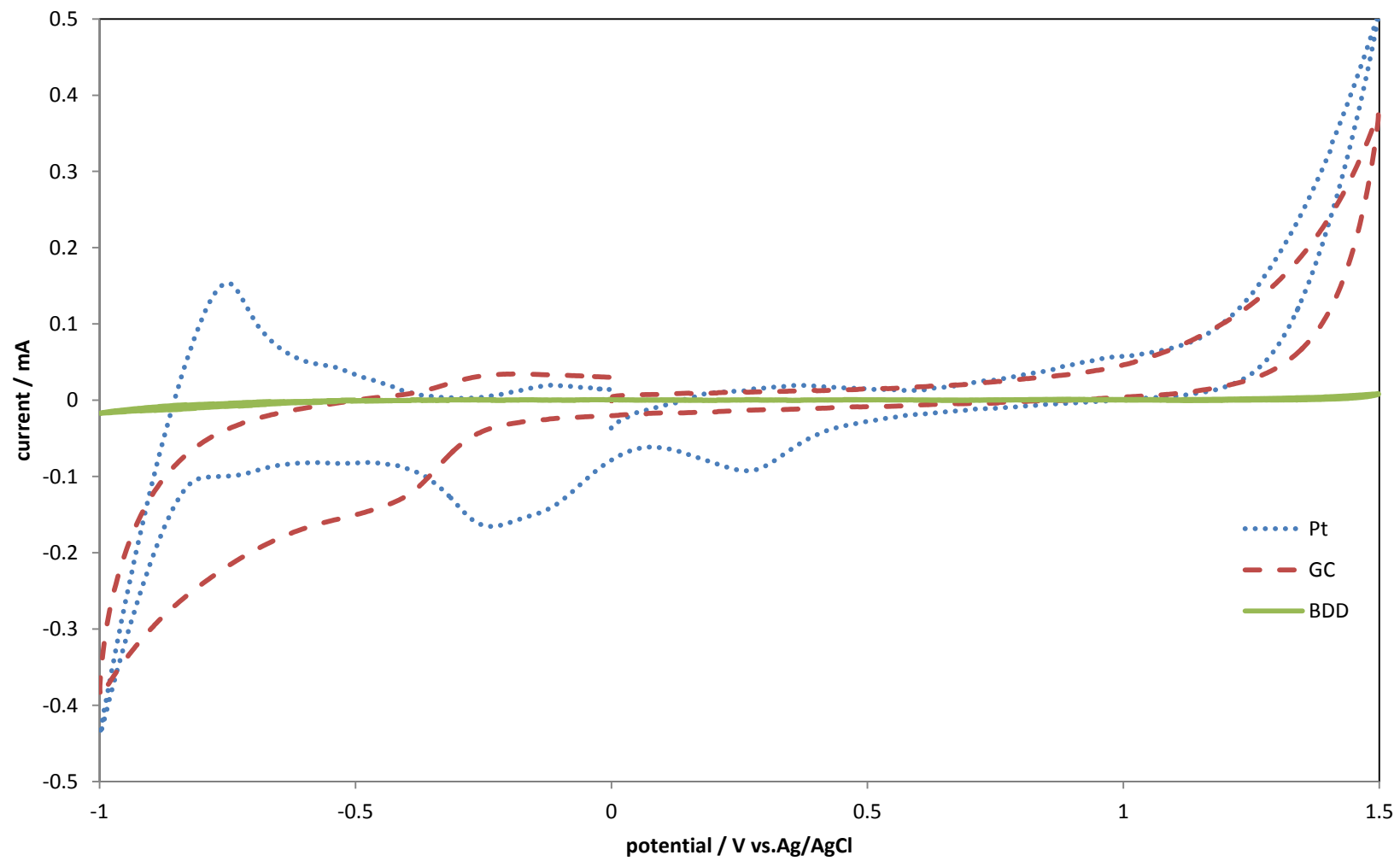
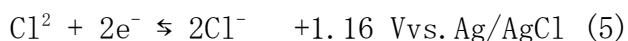


図 8 Na_2SO_4 0.01mol/L 溶液のボルタモグラム

白金板を対極に用い、基準電極として銀塩化銀電極、作用極に白金電極 (0.7cm²)、グラッシーカーボン電極(1.9cm²)及びボロンドープダイヤモンド電極 (0.8cm²)を使用した。支持電解質の KCl 濃度は 1mol/L とした。基準電極に対する電位を 0→+1.5→-1→0Vvs. Ag/AgCl と定め、0.01Vs⁻¹にて走引し、サイクリックボルタモグラムを測定した。白金、グラッシーカーボン、ボロンドープダイヤモンド電極の KCl 1mol/L 水溶液中の 1 回目のボルタモグラムを図 9 に示す。

白金電極のサイクリックボルタモグラムは酸化、還元電流ピークが複数存在し電流値は複雑な変化を示した。とくに 1.1V 以上で酸化電流が増加した。その前後の電位で大きな還元電流ピークも見られた。これは塩化物イオンの酸化還元反応と (2) の反応が同時に起こっているからだと考えられる。



また-0.45V 付近にシャープな還元電流ピークが現れている。これは Na₂SO₄ の時と同様に (3) の反応によるものだと考えられる。一方-0.7V 以下で還元電流が増加した。グラッシーカーボン電極のサイクリックボルタモグラムは 0.75V 付近に還元電流ピークが現れた。これは白金と同様に (5) の酸化還元反応の結果だと考えられる。-0.25V 以下の電位では還元電流の増加がみられる。また-0.5V 付近に緩やかな酸化電流ピークが現れた。白金電極ほどではないが 1V 以上で急激な酸化電流値の増大があった。ボロンドープダイヤモンド電極のサイクリックボルタモグラムは 1.4V 付近でわずかな電流増加がみられる。やはり (5) の反応によるものだと考えられ、ボロンドープダイヤモンド電極では 1.5V の電位でもまだ水分解より塩素ガス発生が優先して起きることを示している。またボロンドープダイヤモンド電極の電流値は他の 2 電極と比較し非常に小さい。特に-0.5 ~ +1Vvs. Ag/AgCl の範囲内では平坦な電流変化を示した。

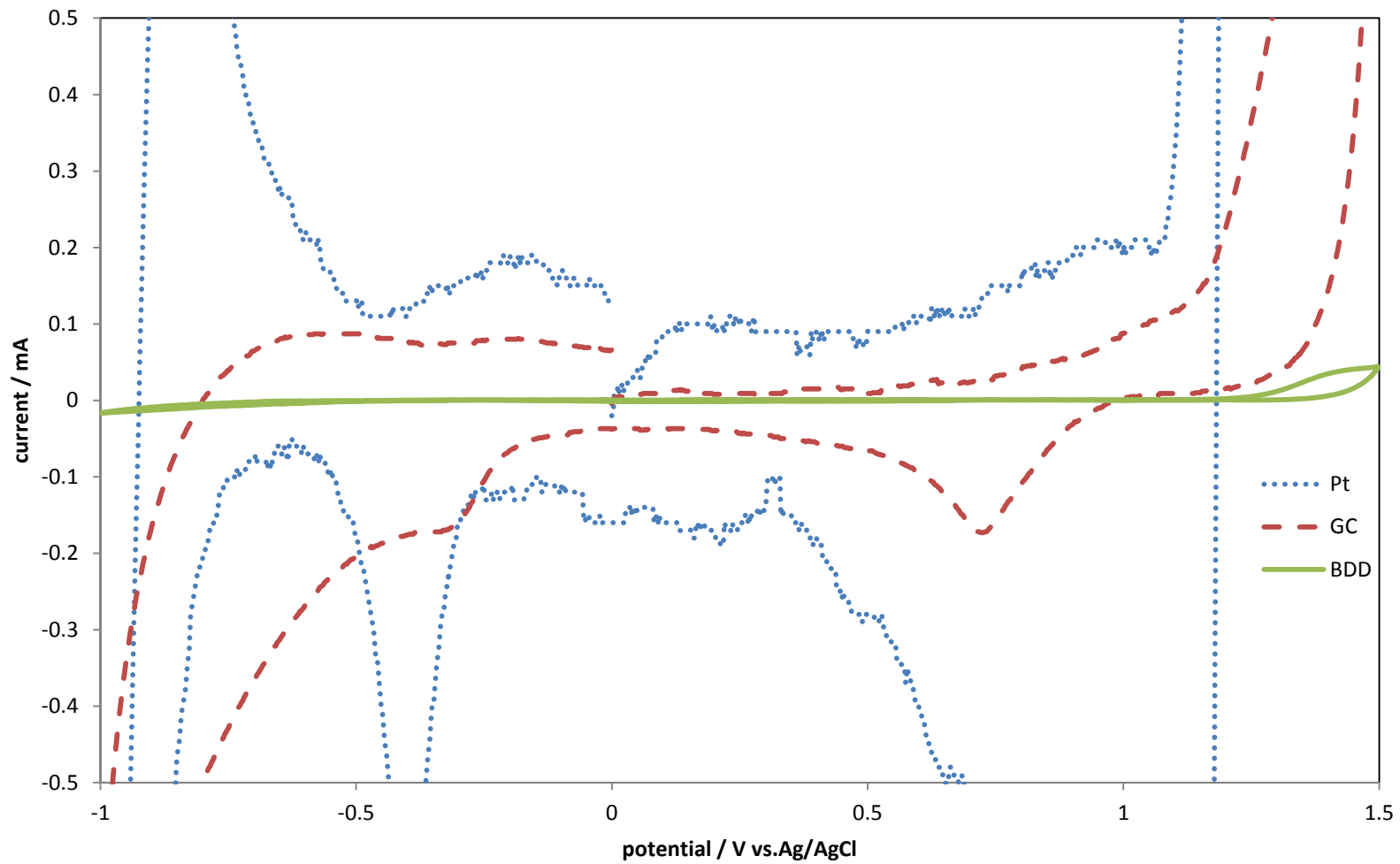


図 9 KCl 1mol/L 溶液のボルタモグラム

白金板を対極に用い、基準電極として銀塩化銀電極、作用極に白金電極 (0.7cm^2)、グラッシーカーボン電極 (1cm^2) 及びボロンドープダイヤモンド電極 (0.8cm^2) を使用した。支持電解質の KCl 濃度は 0.01mol/L とした。基準電極に対する電位を $0 \rightarrow +1.5 \rightarrow -1 \rightarrow 0\text{Vvs. Ag/AgCl}$ と定め、 0.01V/s にて走引し、サイクリックボルタモグラムを測定した。白金、グラッシーカーボン、ボロンドープダイヤモンド電極の KCl 0.01mol/L 水溶液中の 1 回目のサイクリックボルタモグラムを図 10 に示す。

白金電極のサイクリックボルタモグラムは酸化、還元電流ピークが複数存在し電流値は複雑な変化を示した。とくに 1.2V 以上で酸化電流が増加した。その前後の電位で還元電流ピークも見られた。グラッシーカーボン電極のサイクリックボルタモグラムは -0.25V 以下の電位では還元電流の増加がみられる。また -0.5V 付近に緩やかな酸化電流ピークが現れた。 1V 以上で酸化電流値の増大があった。ボロンドープダイヤモンド電極のサイクリックボルタモグラムは明確なピーク電流を持たなかった。またボロンドープダイヤモンド電極の電流値は他の 2 電極と比較し非常に小さい。特に $-0.5 \sim +1\text{Vvs. Ag/AgCl}$ の範囲内では平坦な電流変化を示した。全体的に図 8 と同様の傾向を示している。

図 5、6、7、8 の結果から白金、グラッシーカーボン電極ともにバックグラウンド電流は支持電解質の濃度に強く影響を受けることがわかる。また高濃度の塩化物イオンの存在は高電位まで掃引する場合副反応を引き起こすため向いていないことが示された。一方、ボロンドープダイヤモンド電極のバックグラウンド電流は支持電解質の種類や濃度にほとんど影響を受けない。したがってボロンドープダイヤモンド電極は支持電解質の影響を受けにくい電気化学測定が可能なことを示唆している。以後の実験では塩橋や有機物質の塩として実験系に入ることが避けられない塩化物イオンの低濃度溶液を使用して実験を行うことにした。ボロンドープダイヤモンド電極は非常に小さいバックグラウンド電流であるため電気化学測定において電極由来の電位降下を極力抑えることができ、水溶液にある程度の導電性があれば微量の測定には問題ないと考えられるからである。

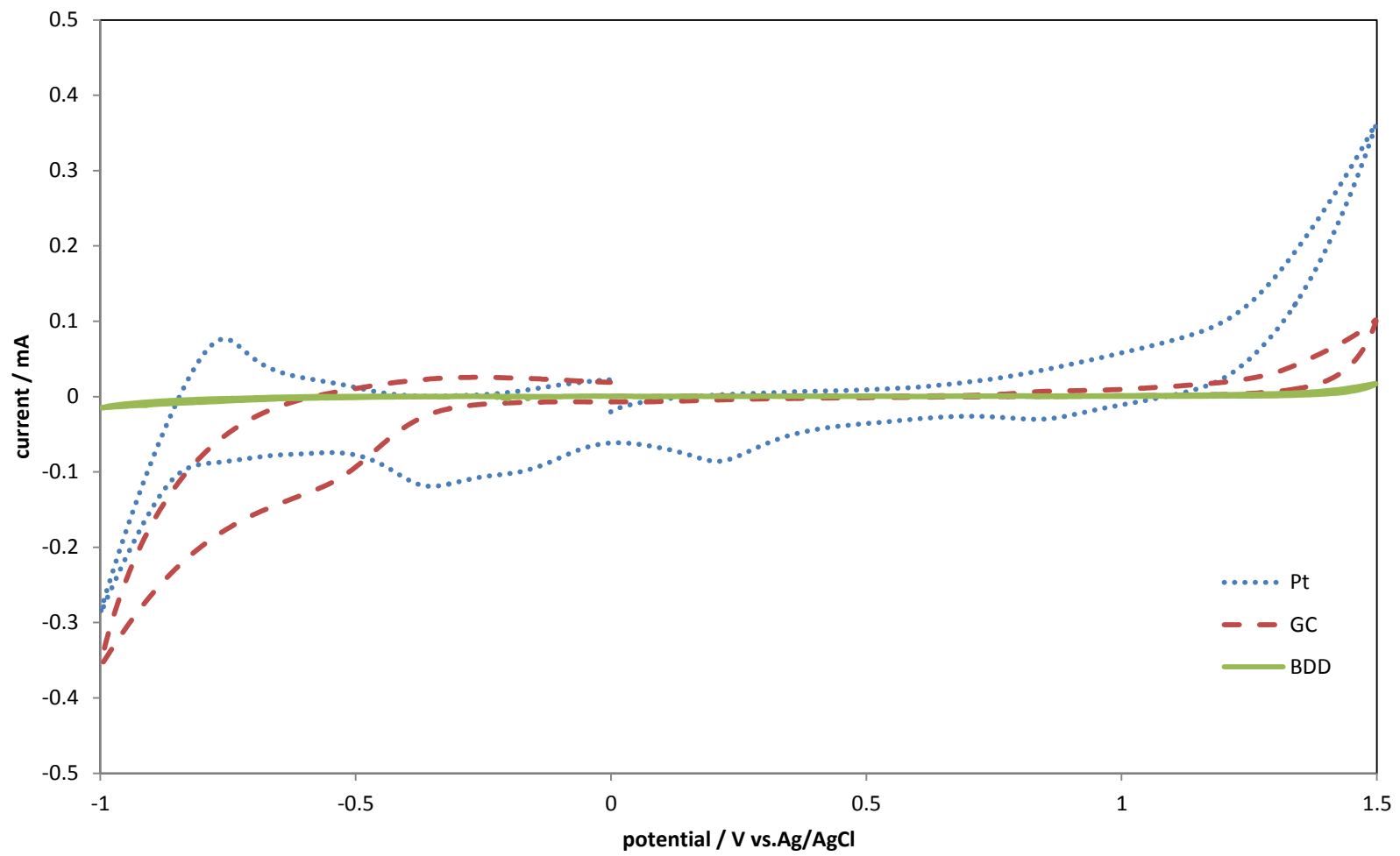


図 10 KCl 0.01mol/L 溶液のボルタモグラム

3-4 グラッシーカーボン電極、白金電極とボロンドープダイヤモンド電極のメチレンブルー応答の比較

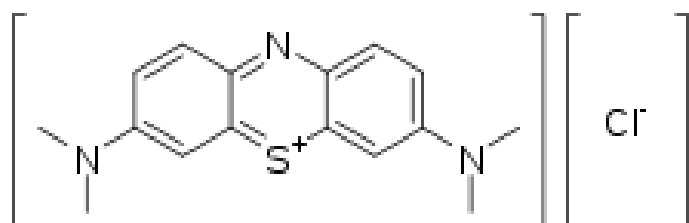


図 11 メチレンブルーの構造

メチレンブルーは科学の実験でよく使われる色素であり、その溶液の吸光度を測定することで、吸着材の吸着能力や光触媒の分解能力の評価に使われる。その標準酸化還元電位は 0.011Vvs. SHE (-0.188Vvs. Ag/AgCl) である。金に他の分子を修飾した電極による酸化還元反応についての研究 [45] や、メチレンブルーを還元し間接的に物質を酸化する [46]、メチレンブルーと DNA の相互作用を利用する [47] 等の報告があるが、ボロンドープダイヤモンド電極での反応については分解実験に使用 [48] している程度である。

0.01mol/L KCl を支持電解質として含む溶液中のメチレンブルー濃度を変えて、電極電位を $0 \rightarrow -0.4$ Vvs. Ag/AgCl、0.01V/s と走査し、サイクリックボルタモグラムを計測した。メチレンブルー濃度の異なる溶液でボロンドープダイヤモンドを作用電極 (0.5cm²) に用いたサイクリックボルタモグラムを図 12 に示した。

図 12 によると負電位への走査時、-0.17Vvs. Ag/AgCl 付近に還元電流ピークが認められた。還元電流の負ピーク値の絶対値とメチレンブルー濃度は正の相関性が認められた。一方、正電位への走査において、-0.11 Vvs. Ag/AgCl 付近に酸化電流の正のピークが認められ、メチレンブルー濃度と正の相関性が認められた。これらの結果は 2~10 μ mol/L のメチレンブルーであればボロンドープダイヤモンド電極の使用により溶液中の濃度特定が可能であることを表す。

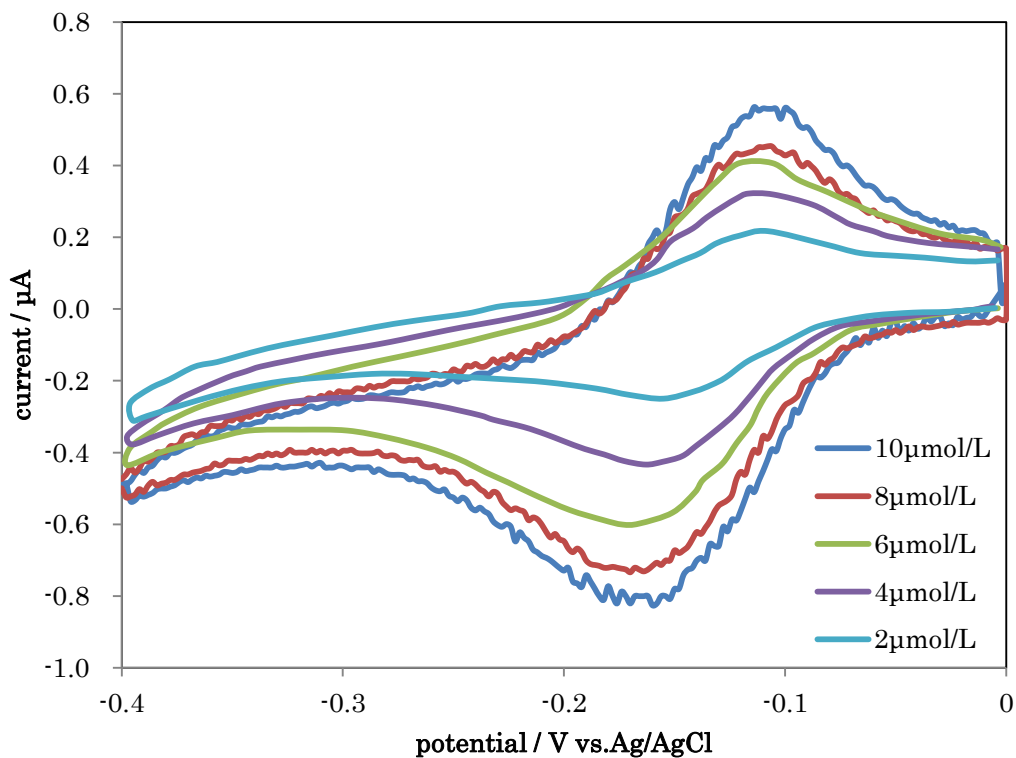


図 12 ボロンドープダイヤモンド電極の 0.01mol/L KCl 水溶液中のメチレンブルーの応答

還元電流ピーク位置は高濃度ほど負電位に移動しているように見える。この原因については 2 つ考えられ、一つは 3-7 で示す通り溶液の pH 変化による移動で、メチレンブルーの還元反応は水素イオンを消費するため電極表面近傍の pH が増大するからである。もう一つはメチレンブルー及びロイコメチレンブルー分子が大きいいため拡散に影響を与えている可能性である。

比較のために作用電極にグラッシーカーボンを使いメチレンブルー濃度が異なる溶液のサイクリックボルタモグラムを図 13 に示した。

この図によると、ボロンドープダイヤモンド電極を用いた場合にはメチレンブルー濃度によって大きな電流変化が認められる -0.1 ~ -0.3 V の範囲では、グラッシーカーボン電極による電流値は大きな違いを示さなかった。またメチレンブルー濃度によって -0.3 ~ -0.4 V の還元電流値は減少する傾向が見られた。

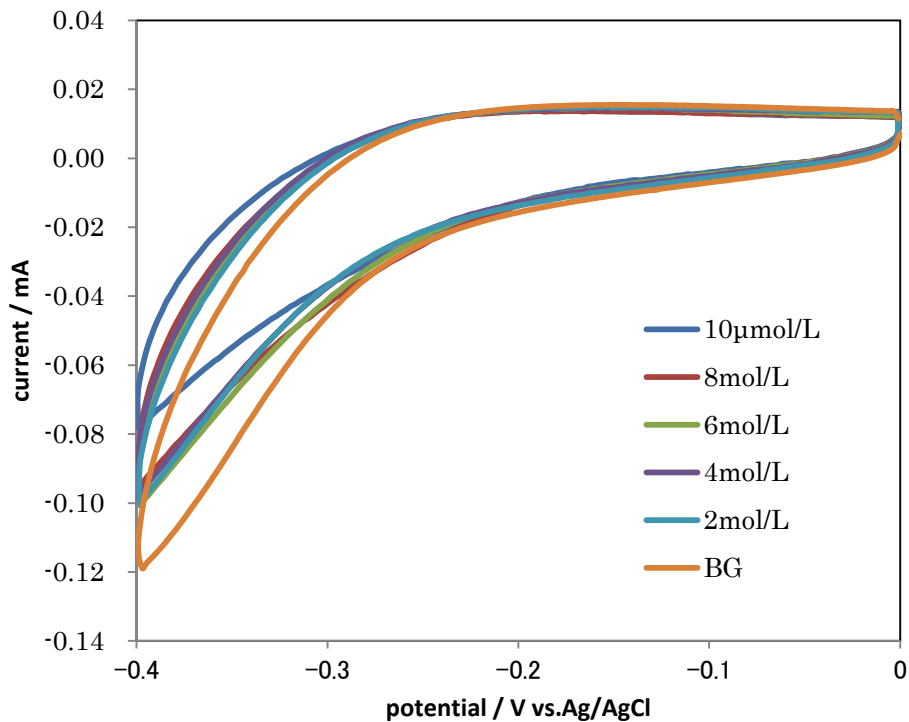


図 13 GC 電極の 0.01mol/L KCl 水溶液中のメチレンブルーへの応答

作用電極に白金を使いメチレンブルー濃度が異なる溶液のサイクリックボルタモグラムを図 14、図 15 に示した。

図 14 は 1 周目のボルタモグラムをプロットした図である。この図によると、ボロンドープダイヤモンド電極を用いた場合にはメチレンブルー濃度によって大きな電流変化が認められる $-0.1 \sim -0.3$ V の範囲では、白金電極による電流値は -0.1 V に大きなピークを示した。これは(3)の反応によるものだと考えられる。しかしメチレンブルー濃度とは関係なく還元電流量が減少している傾向が見られ濃度依存性は小さい。メチレンブルー分子の存在が(3)の反応を阻害しているためではないかと思われる。

また 3 周目のボルタモグラムではメチレンブルー水溶液によって $-0.3 \sim -0.4$ V の範囲で弱いピークのようなものが見られた。しかしメチレンブルー濃度との関係性は見られない。

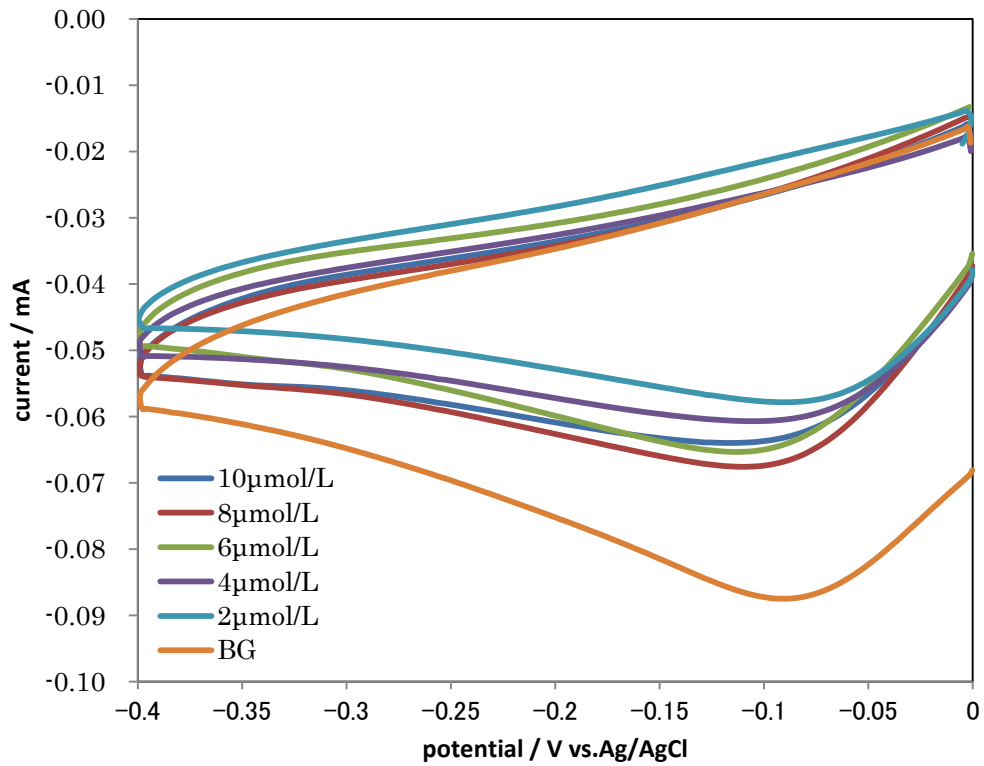


図 14 白金電極の 0.01mol/L KCl 水溶液中のメチレンブルーへの応答(1 周)

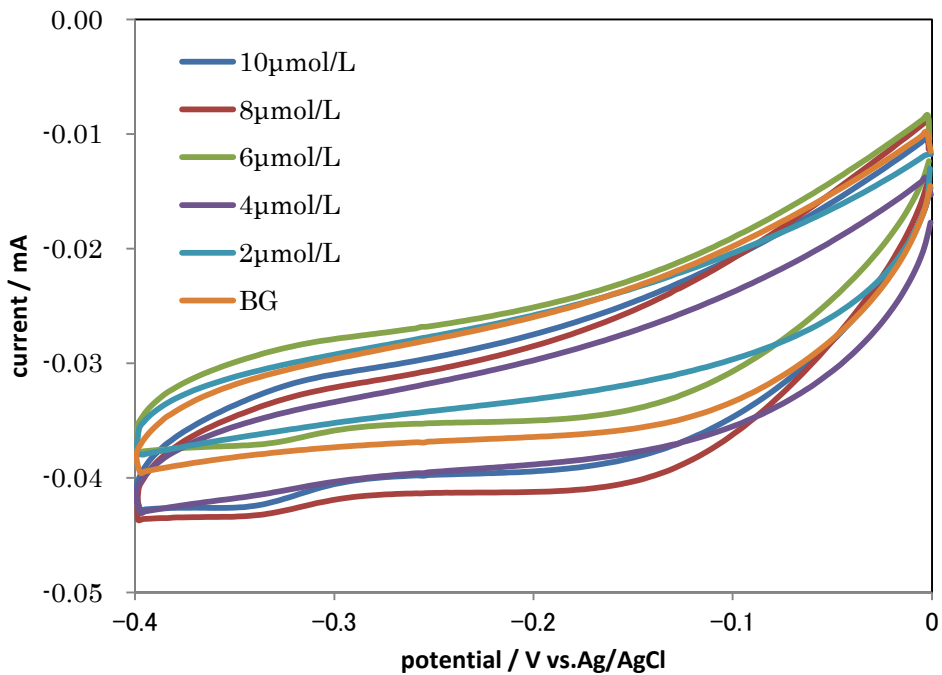
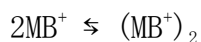


図 15 白金電極の 0.01mol/L KCl 水溶液中のメチレンブルーへの応答(3 周)

これらの結果から比較した3電極ではメチレンブルー $10\mu\text{mol/L}$ 以下の範囲ではボロンドープダイヤモンド電極のみが濃度検出が可能であることが示された。これはメチレンブルーの還元電流ピークが $10\mu\text{mol/L}$ のときわずかに $-1.6\mu\text{A/cm}^2$ であるため、他の2電極ではバックグラウンド電流に対してあまりに小さいので見た目上検出できないためだと考えられる。

図16にBDD電極によるメチレンブルー水溶液の還元電流ピークの電流値を濃度に対してプロットしたものを示す。高濃度ではやや直線から外れて低くなる傾向がみられる。これには2つ理由が考えられる。一つはメチレンブルー/ロイコメチレンブルーの拡散が高濃度であるので制限されるため、次にメチレンブルーは水溶液中で二量体を作ることが知られており、BDD電極上ではモノマーしか反応しないため反応可能なメチレンブルーモノマーが減少しているからだと考えられる。この時平衡定数をKとおくと



$$K = [(\text{MB}^+)_2] / [\text{MB}^+]^2$$

Kの値は[49]より $2-6 \times 10^3\text{mol/L}$ 程度でありモノマーの濃度は $10\mu\text{mol/L}$ の濃度で約 $9-9.6\mu\text{mol/L}$ の $2\mu\text{mol/L}$ 、約 $1.95-1.98\mu\text{mol/L}$ 範囲になる。

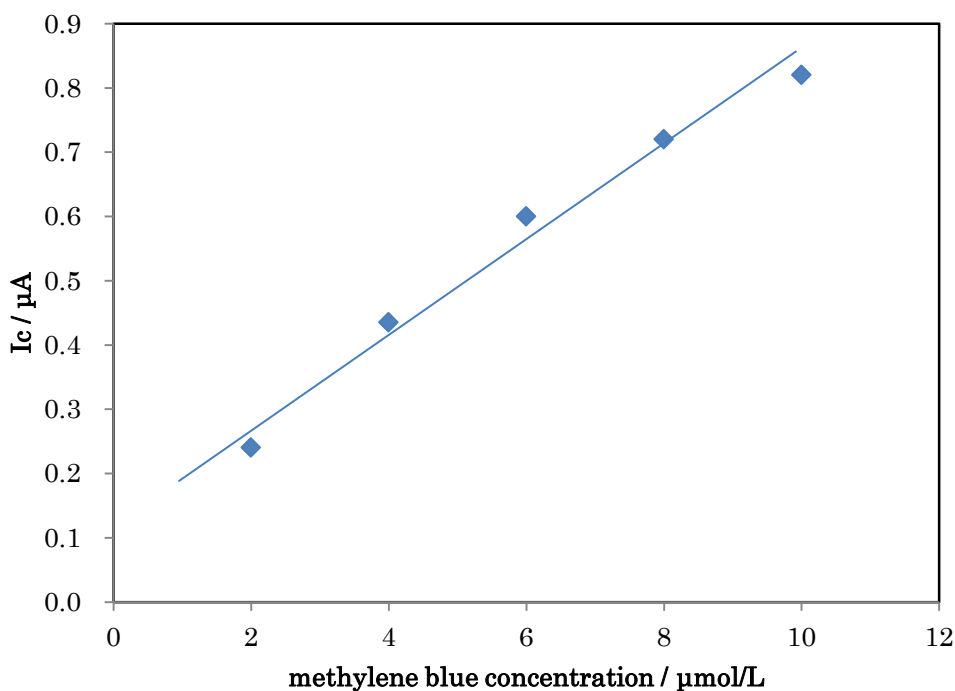


図16 メチレンブルー水溶液と還元電流ピーク値の関係

3-5 メチレンブルー水溶液のボルタモグラムの操作速度依存性

3-4 でポロンドープダイヤモンド電極によるメチレンブルー水溶液ボルタモグラムの濃度依存性が明らかとなった。溶液中の反応分子と電極間の電子移動が速いとき、分子の反応によって生じる電流値は物質輸送に制限されサイクリックボルタモグラムのピーク電流値は(2)式でピーク電流値は電位操作速度の平方根に依存する。

また表面に固定された分子が反応するとき、一定量 C が吸着しているとする

$$I_p = \frac{n^2 F^2 \nu A C}{4RT} \quad (6)$$

したがってピーク電流値を電位走査速度および走査速度の平方根に対してプロットし直線関係かどうか電極表面での反応を知る手掛かりになる。さらに電位移動数、電極面積、物質濃度がわかっているとき拡散係数を求めることができる。

また今回の実験ではメチレンブルーは以下の反応をすると仮定し 2 電子移動と考えた。メチレンブルーが還元されロイコメチレンブルーになり空気中の酸素で容易に還元体が酸化され再発色することは有名な反応である。

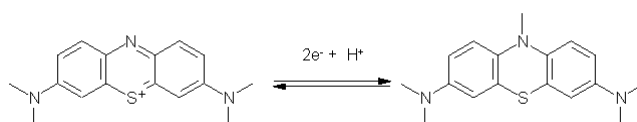


図 17 メチレンブルーの酸化還元反応

電極面積は 0.7 cm^2 、メチレンブルー濃度 $1, 2, 3, 5, 7, 9, 10 \mu\text{mol/L}$ 支持電解質 $\text{KCl} 0.01\text{mol/L}$ 、電位走査速度 $0.005\text{--}0.2\text{V/s}$ の条件で測定を行った。メチレンブルー分子の反応電流だけを評価する必要があるため $\text{KCl} 0.01\text{mol/L}$ 水溶液による

バックグラウンド電流を差し引く必要がある。その値は表に示した。また I_c は還元電流ピークの電流値、 I_a は酸化電流ピークの電流値である。

表 4 補正に使用したバックグラウンド電流値

走査速度/ V/s	0.005	0.01	0.02	0.03	0.04	0.06	0.08	0.10	0.12	0.16	0.20
I_c の BG/ μA	0.00	0.00	-0.02	-0.03	-0.1	-0.14	-0.16	-0.22	-0.28	-0.39	-0.48
I_a の BG/ μA	0.00	0.00	0.03	0.1	0.12	0.2	0.24	0.3	0.35	0.44	0.53

メチレンブルー水溶液の各濃度におけるバックグラウンド電流を除いたピーク電流値の絶対値を、走査速度及び走査速度の平方根についてプロットした。走査速度 0.06-0.08V/s を境に両プロットとも傾向が変化している。原点を通る直線関係は 0.005-0.08V/s の間で見られる。また酸化電流ピーク I_a はほぼ I_c の 70-80% の値であった。これによりメチレンブルー $10 \mu \text{mol/L}$ 以下かつ操作速度 0.08V/s までの範囲ではメチレンブルー還元反応は拡散現象によって律速されていることが明らかとなった。

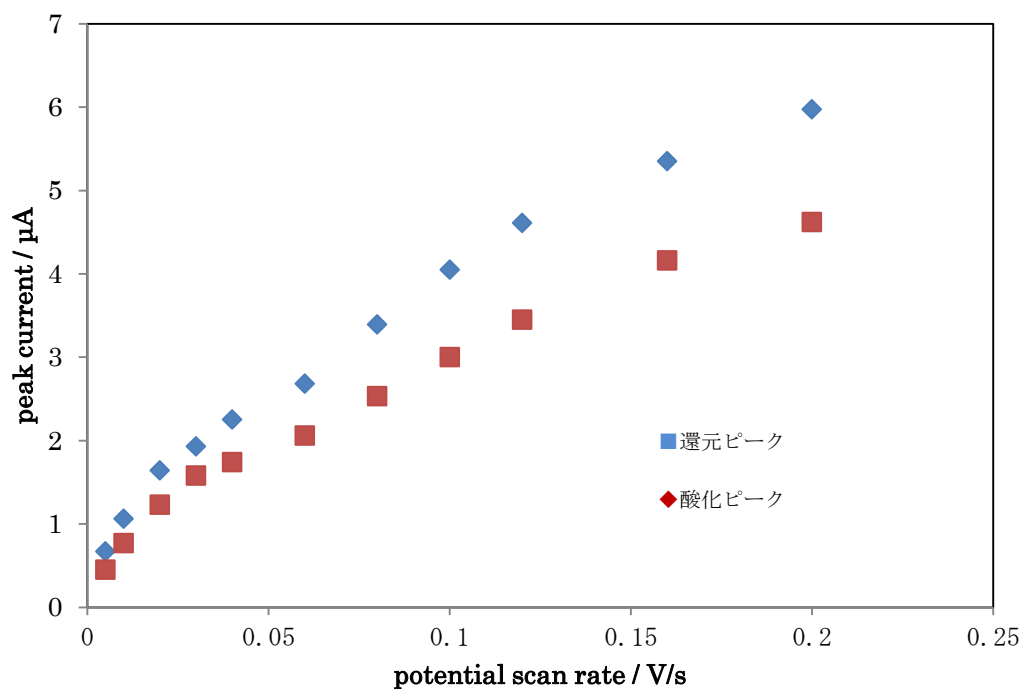


図 18 メチレンブルー $10\ \mu\text{mol/L}$ 水溶液のピーク電流値の速度依存性

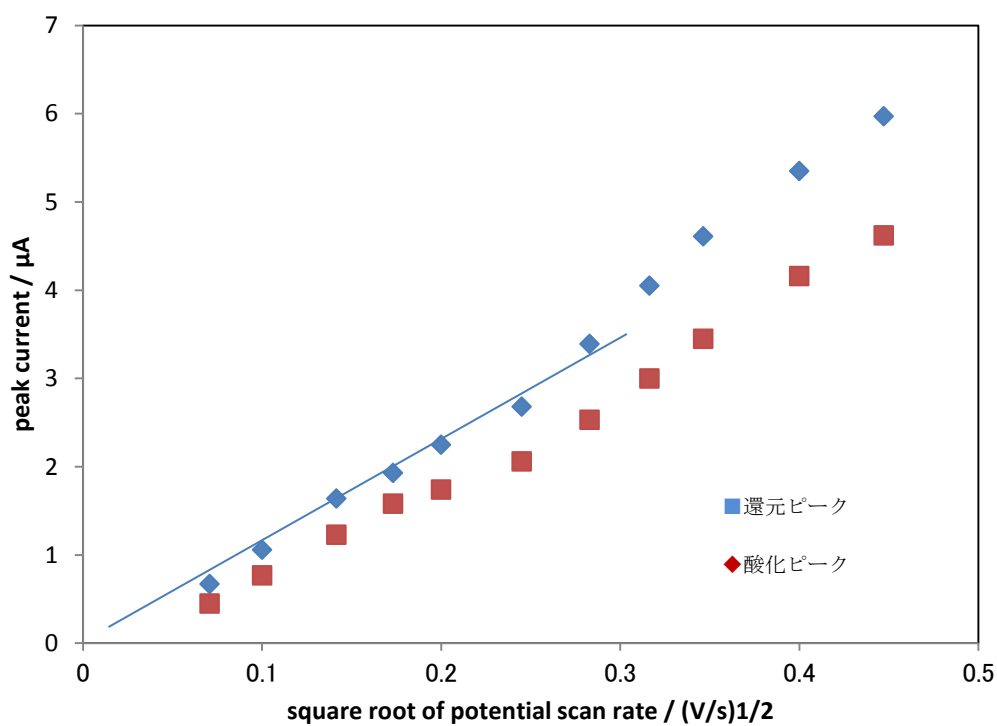


図 19 メチレンブルー $10\ \mu\text{mol/L}$ 水溶液のピーク電流値の速度の平方根依存性

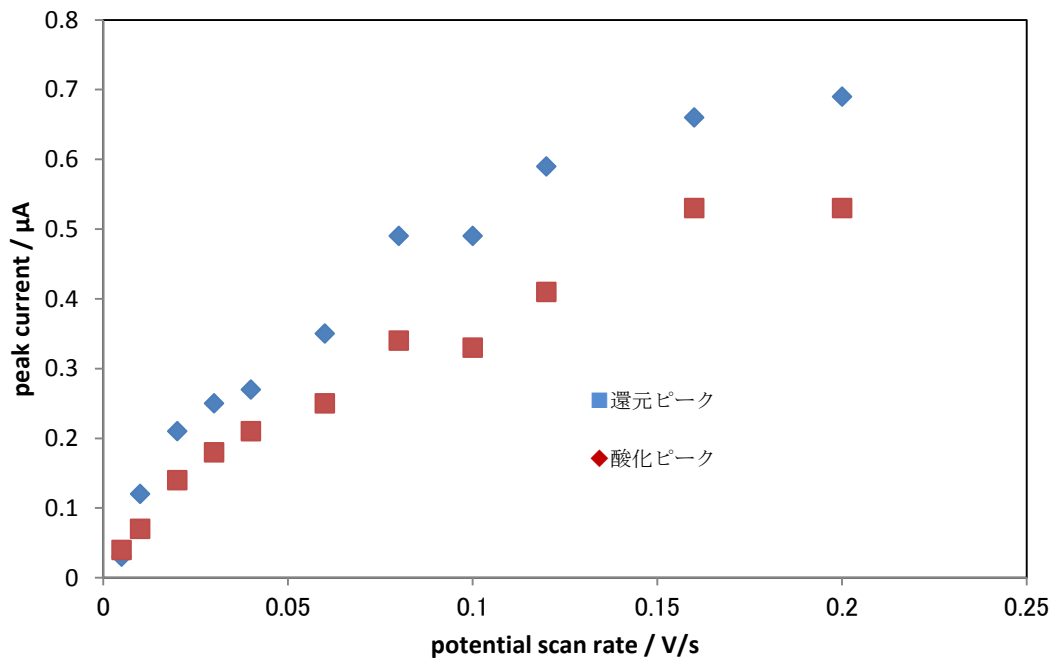


図 20 メチレンブルー $1\mu\text{mol/L}$ 水溶液のピーク電流値の速度依存性

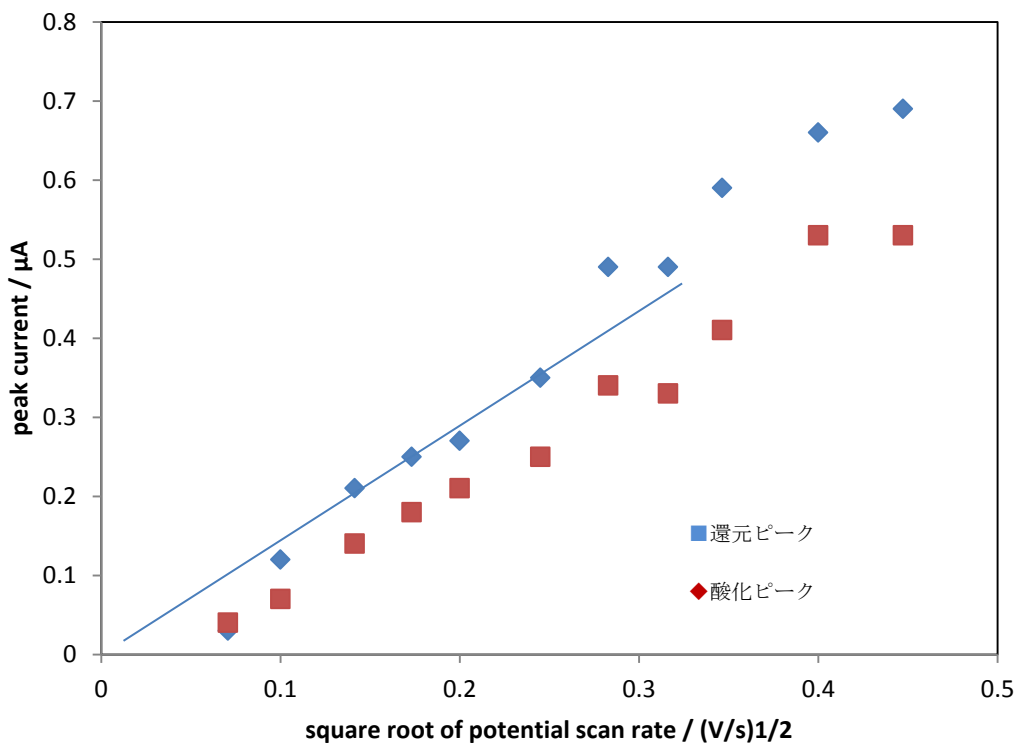


図 21 メチレンブルー $1\mu\text{mol/L}$ 水溶液のピーク電流値の速度の平方根依存性

またそれぞれの操作速度の還元電流ピーク電流値を濃度に対してプロットしたところ 0.02 V/s までは濃度依存性があったが(図 23, 図 24)、それ以上の速度では低濃度以外では成立しなかった。これは電極上での還元反応速度が電位変化量に追いついていない状態であると考えられる。したがってメチレンブルーが十分に可逆的に反応するためには電位走査速度は 0.02 V/s 以下でなくてはならないことがわかる。

(2)式に基づき拡散係数 D を計算したところ図 22 のようになった。低濃度の場合を除き、拡散律速が成り立っている範囲ではほぼ $4\text{--}5 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{s}$ の範囲にあることがわかる。これは文献値 $5.30 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{s}$ [50]に近い範囲である。低濃度では測定誤差が大きく、高速掃引では反応の可逆性が成り立っていないため大きく値がずれると考えられる。

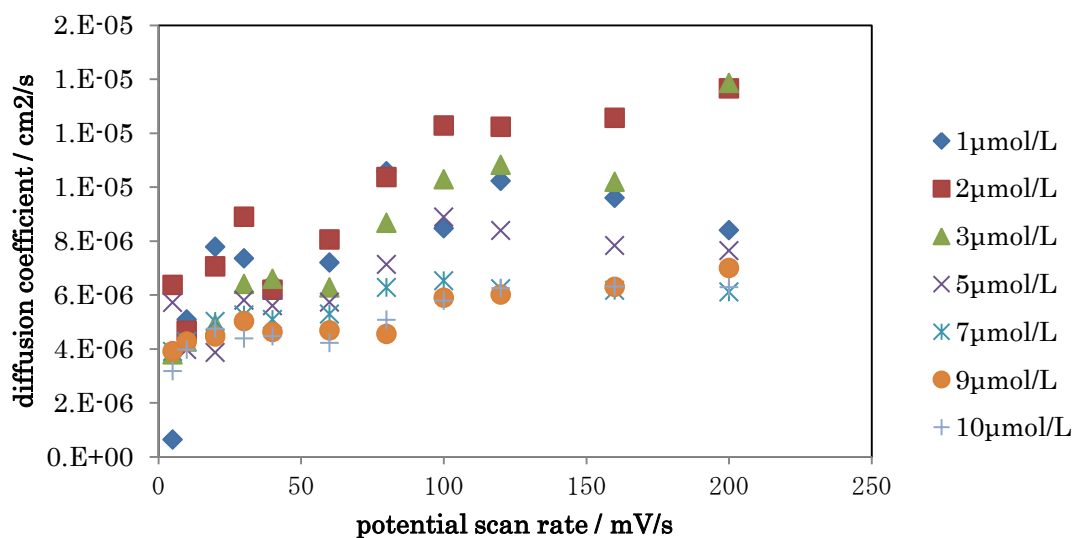


図 22 ボルタモグラムから計算されたメチレンブルーの拡散係数

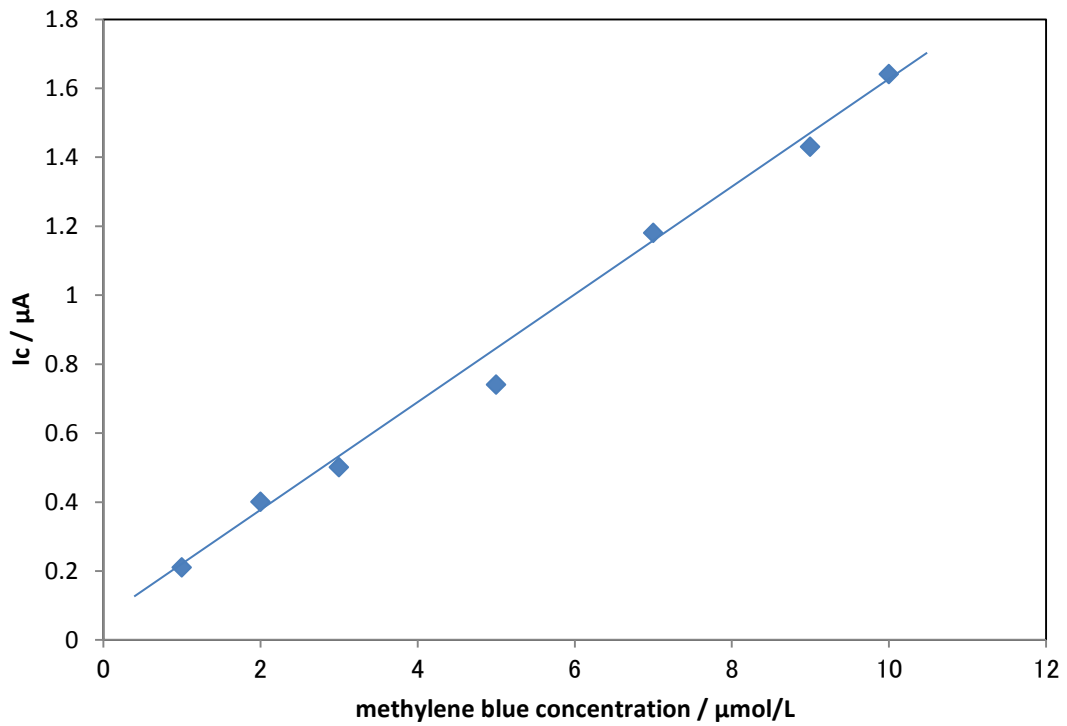


図 23 電位操作速度 0.02 V/s のときのメチレンブルー水溶液の還元電流ピーク値

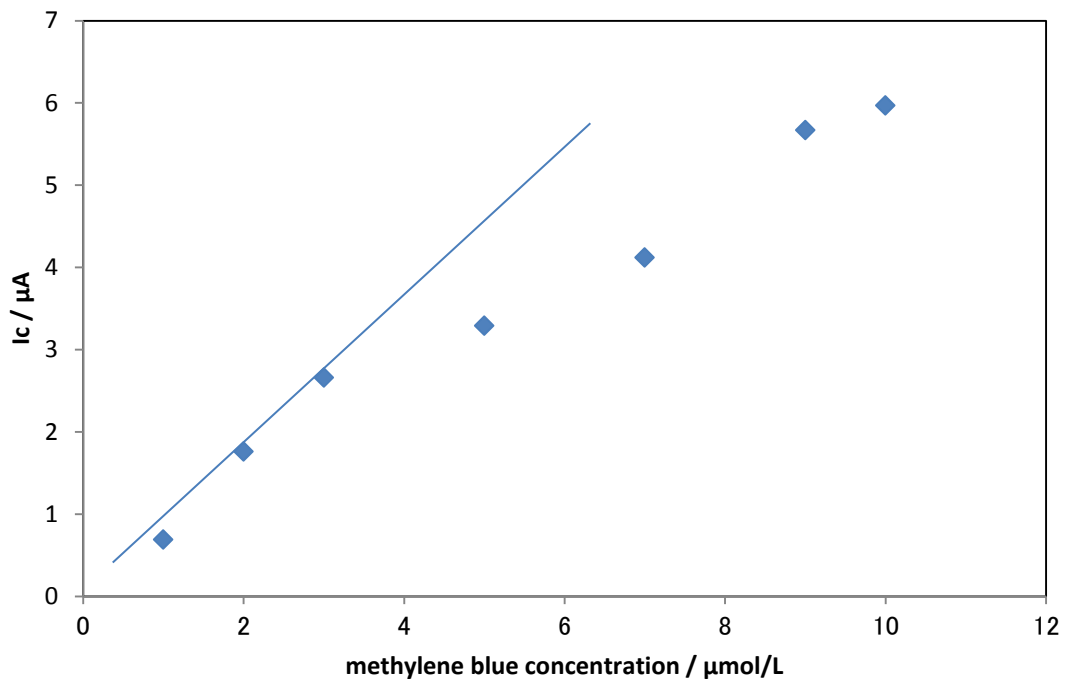


図 24 電位操作速度 0.2 V/s のときのメチレンブルー水溶液の還元電流ピーク値

3-6 表面処理を行ったボロンドープダイヤモンド電極のメチレンブルー水溶液への応答性

3-2 でも示したようにダイヤモンド電極を酸化還元処理することで電極としての性質が変化する。そのため物質によっては反応性が変化するという報告がある。[38]

作用電極に硫酸水溶液中で酸化処理したボロンドープダイヤモンド電極を使いメチレンブルー濃度が異なる溶液のサイクリックボルタモグラムを測定した。また酸化、還元電流ピーク値を濃度に対してプロットした。

0.1mol/L H₂SO₄ 溶液 100ml 中で対極を白金(6cm²)としボロンドープダイヤモンド電極(酸化実験 0.9cm²) (還元実験 0.6cm²)に対して 10mA 15 分還元または酸化処理を行った。その後 0.01mol/L KCl を支持電解質として含む溶液中で電極電位を 0→-0.5→+0.2→0 Vvs. Ag/AgCl、0.01V/s と走査し、サイクリックボルタモグラムを計測した。

電極表面処理とバックグラウンド電流の間の変化を評価するために 1cm² あたりの電流値に変換し、比較したのが図 25 である。

空气中で保管後研磨処理して使用した場合バックグラウンド電流は小さいことがわかる。今回の測定範囲では-0.3~+0.2V の範囲ではほぼ平坦な電流値を示している。また-0.3 以下では緩やかに還元電流が増加している。これはわずかながら水の分解による水素発生だと考えられる。

酸化表面では還元側の電流が全体的に増加している。わずかだが-0.1V と-0.35V にブロードなピークも存在する。この原因は一つには3-2で測定したように酸化された電極表面は同じ電位での電気容量が低下し、電気2重層が発達しやすくなることも考えられるが、正方向への掃引では大きな変化は見られないので、酸化によって導入された酸素を含む末端基が溶液中の水や KCl のイオンとの相互作用を引き起こしているのかもしれない。また-0.3V 以下でも水素発生らしき明確な電流の増加は見られない。したがって酸化したボロンドープダイヤモンド表面は水の電気分解に対しては非常に不活性であることが示された。

還元表面は最も特徴的な変化を示した。-0.25V 以下では急激に還元電流が増加する。ボロンドープダイヤモンド表面は還元することで水の還元に対する活

性が増加したことがわかる。また還元表面では-0.3V 以下での物質の検出にはむかないことが明らかである。-0.2→+0.1 までの間は掃引の向きに関わらず研磨のみの表面とよく似ている。しかし 0.1-0.2V の間で酸化電流ピークを持つ。なおこのピークはサイクルを繰り返すことで見られなくなる。実験した系で 0.4V vs. SHE で反応するような物質は存在しないため、このピークの原因は還元処理中に電極にかかる-5V vs. Ag/AgCl 程度の電位で生じる特殊な表面構造か、その際に大量に発生した水素が電極内部や被覆のエポキシ樹脂などに残存し、それらが反応したものだと考えられる。

その後 0.01mol/L KCl を支持電解質として含む溶液中のメチレンブルー濃度を変えて、電極電位を 0→-0.5→+0.2→0 V vs. Ag/AgCl、0.01V/s と走査し、サイクリックボルタモグラムの測定した。

電極表面処理とサイクリックボルタモグラムの形状変化を比較するためにメチレンブルー $10 \mu\text{mol/L}$ の測定結果について 1cm^2 あたりの電流値に変換し並べたのが図 26 である。

研磨処理して測定した場合を基準とすると酸化処理表面では一回り大きくブロードな還元電流ピークが生じている。その電流の増加量は $0.5\text{--}1 \mu\text{A}$ 程度であり図 25 に示したバックグラウンド電流の増加よりも大きい。したがって酸化処理したポロンドープダイヤモンド電極ではメチレンブルーに対する還元能力が上昇したと考えられる。また酸化電流ピークは反応したと考えられるメチレンブルー量と比較するとそれほど小さくなく、ピーク電位も正へ移動し -0.9 V にある。

還元表面ではピーク位置は研磨のみの表面と大きな違いはなかったが還元電流ピークが増加し酸化電流ピークが減少している。水の還元による電流値の増加は見られるが図 25 と比較すると大幅に小さくなっている。これは電極近傍にメチレンブルーや還元体が存在し、水の反応が抑えられているためだと思われる。また 0.16 V にバックグラウンド電流の場合と同じくピークが見られる。

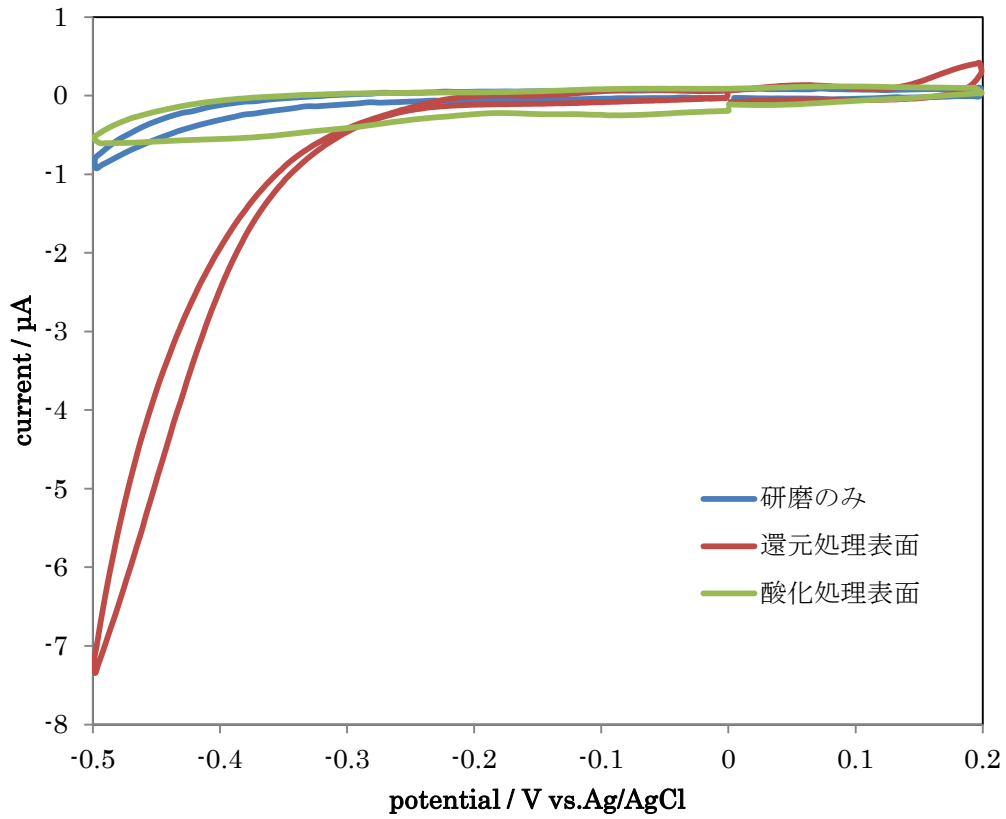


図 25 1cm²あたりに換算した KCl 0.01 mol/L 水溶液のバックグラウンド電流

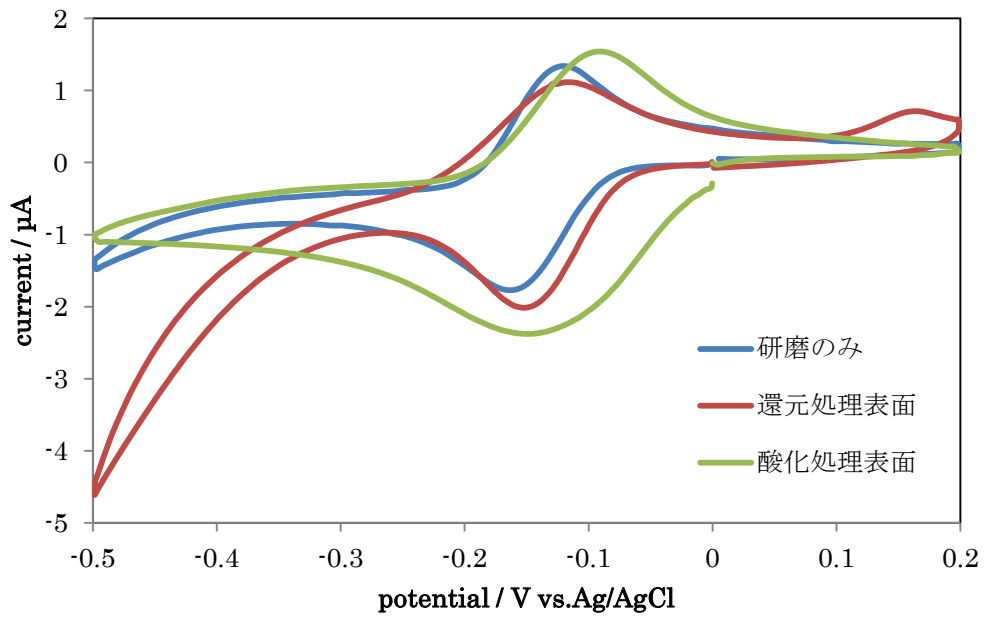


図 26 1cm²あたりに換算したメチレンブルー10 μmol/L 水溶液 のボルタモグラム

次に酸化表面 (0.9cm^2)、還元表面 (0.6cm^2) でメチレンブルー濃度の異なる溶液で測定した結果を示す。

酸化表面での測定結果、図 27 を見るとメチレンブルー水溶液の濃度が低下すると還元電流ピークが大きく減少し、その形状はバックグラウンド電流の電流変化に大きく影響を受けていることがうかがわれる。特に $2,4\ \mu\text{mol/L}$ では $-0.3\text{--}-0.4\ \text{V}$ 間に別のピークを持っているように見える。正電位方向へ掃引で $-0.4\text{--}-0.2\ \text{V}$ の範囲において、 KCl 水溶液ではわずかに正の電流が流れているが、メチレンブルー水溶液では負電流が観測されている。これはメチレンブルーが還元反応を続けているからだと考えられる。還元電流ピークの形と比較し酸化電流ピークの形はシャープになっている。

還元表面の図 28 ではメチレンブルー水溶液の濃度によって酸化還元電流ピークが綺麗に変化していくことがわかる。水の還元電流はメチレンブルーの濃度とは完全に関連はしていないが、メチレンブルーの存在によってその電流量は大幅に減少している。還元電流ピーク的位置は高濃度になるにつれて負電位側へ移動していく傾向がみられる。

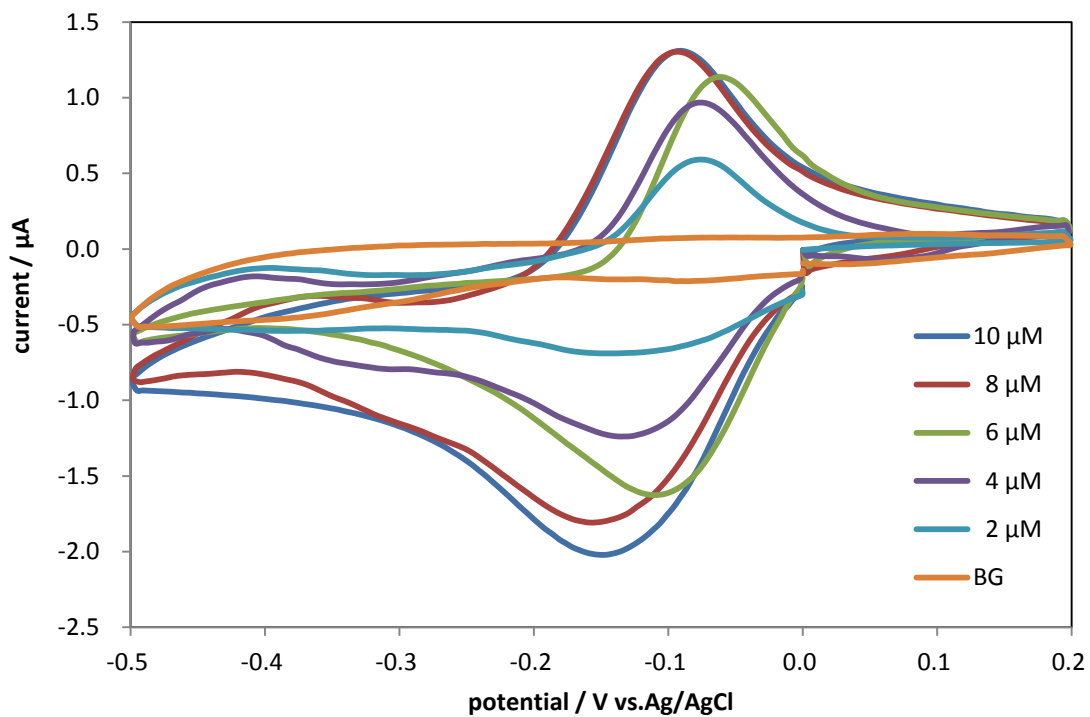


図 27 酸化処理したボロンドープダイヤモンド電極のメチレンブルー水溶液に対するボルタモグラム

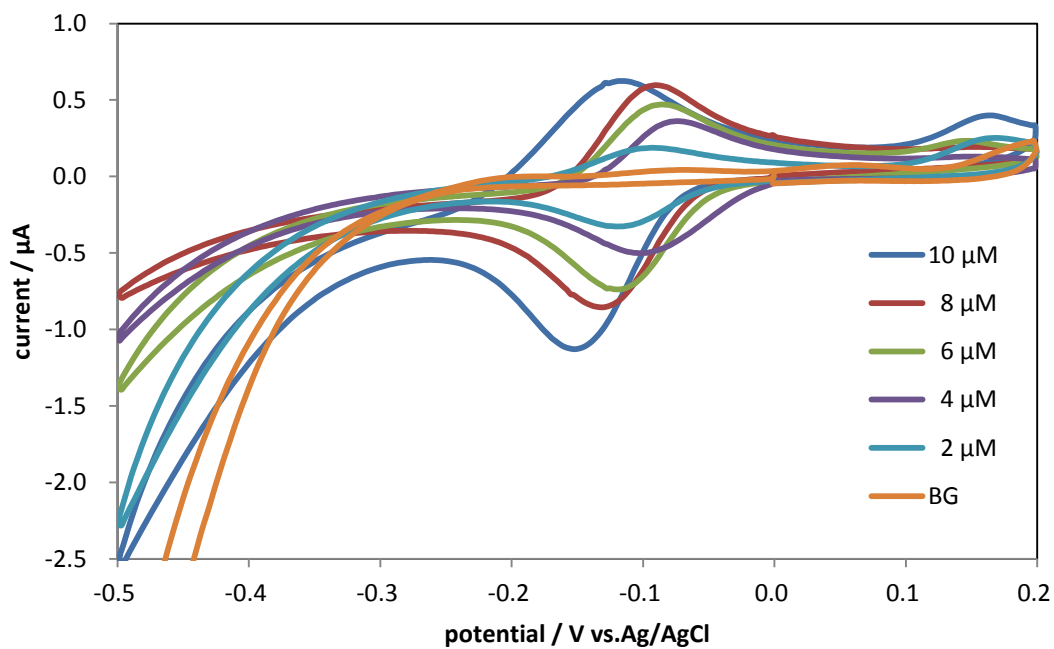


図 28 還元処理したボロンドープダイヤモンド電極のメチレンブルー水溶液に対するボルタモグラム

これらの結果からピーク電流値をプロットした。図 30 の酸化処理ボロンドープダイヤモンド電極の結果では図 27にあるようにボルタモグラム上ではピークがブロードになり、メチレンブルーの反応性に影響があると思われたが、ピーク電流値のプロットでは濃度依存性が生じている。ボルタモグラムの形状からはメチレンブルーの濃度が多いほど還元体の生産量も多くなっているため、電極近傍に存在するロイコメチレンブルー量も増え、負電位で競争的に起こる水の還元反応の抑制とあわせ、より多くの還元体が存在していると予想されるが、酸化電流ピークの電流値に関しては高濃度では頭打ちになっている。これにはいくつかの理由が考えられる。

- ① 還元体の濃度が大きくなることで還元反応が抑制される。
- ② 電氣的、立体的障害などで還元体や反応物の接近が難しくなる。
- ③ 還元反応の副反応として酸化されにくい別の還元体が生成する。
- ④ 反応物以外の他の反応の影響。

しかしこのボルタモグラムだけからでは断定はできない。

還元処理ボロンドープダイヤモンド電極では図 31 に示すように還元電流ピークの電流値については非常によい直線性が得られた。酸化電流ピークの電流値については酸化処理の場合と同様に頭打ちの傾向が見られた。

BDD 電極表面の酸化還元処理によるボルタモグラムの変化はいくつも報告されている。[37, 51, 52, 53, 54, 55] これらを参考にすると還元処理した BDD 電極表面は疎水性である水素末端、酸化処理を行うことでエーテルやケトンの形で酸素が導入され、親水性表面になっていると考えられる。したがって還元表面でメチレンブルーの還元反応がシャープになる、すなわち表面近傍からすみやかにメチレンブルー濃度が低下するという現象は 2 つの要素があると思われる。一つはイオン性色素であるメチレンブルー分子は疎水性表面と相互作用を持ちにくいため電極表面への接近をしにくい。もう一つは還元体のロイコメチレンブルーは中性の分子であるため溶液中より疎水性表面に存在することが安定となる。したがってメチレンブルーの還元反応が酸化表面に比べて進みやすいのではないかと考えられる。一方酸化処理表面では酸素を含む構造を表面

に持ったことにより、水分子や塩化物イオン、カリウムイオン、メチレンブルー分子がそれぞれ酸素に対して吸着脱離を示すようになり、バックグラウンド電流が増加する。表面は酸素により負電荷寄りになるのでカチオン性であるメチレンブルー分子が接近しやすい。さらにロイコメチレンブルーは親水性の電極表面ではやや不安定になる。これらが重なってブロードなボルタモグラムを示すようになると考えられる。この模式図を図 29 に示す。

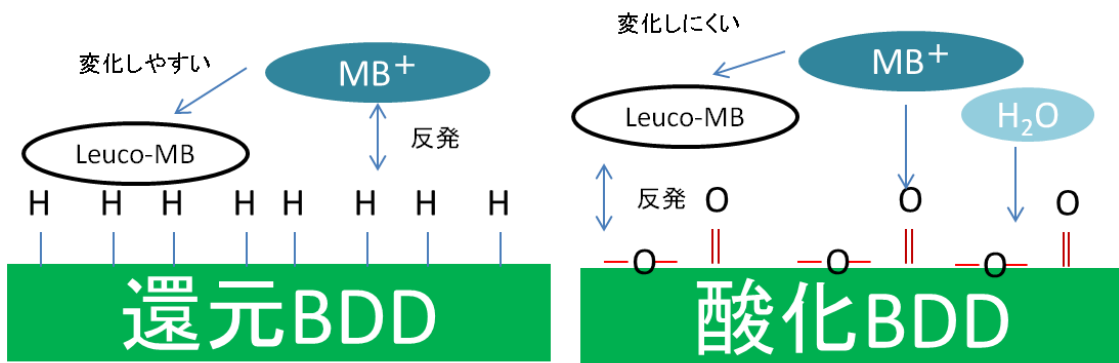


図 29 表面処理 BDD 電極上での反応性の違い

これらの結果から、メチレンブルーの検出に関してボロンドープダイヤモンド電極に必要な前処理は酸化処理より還元処理のほうが適していることが明らかになった。

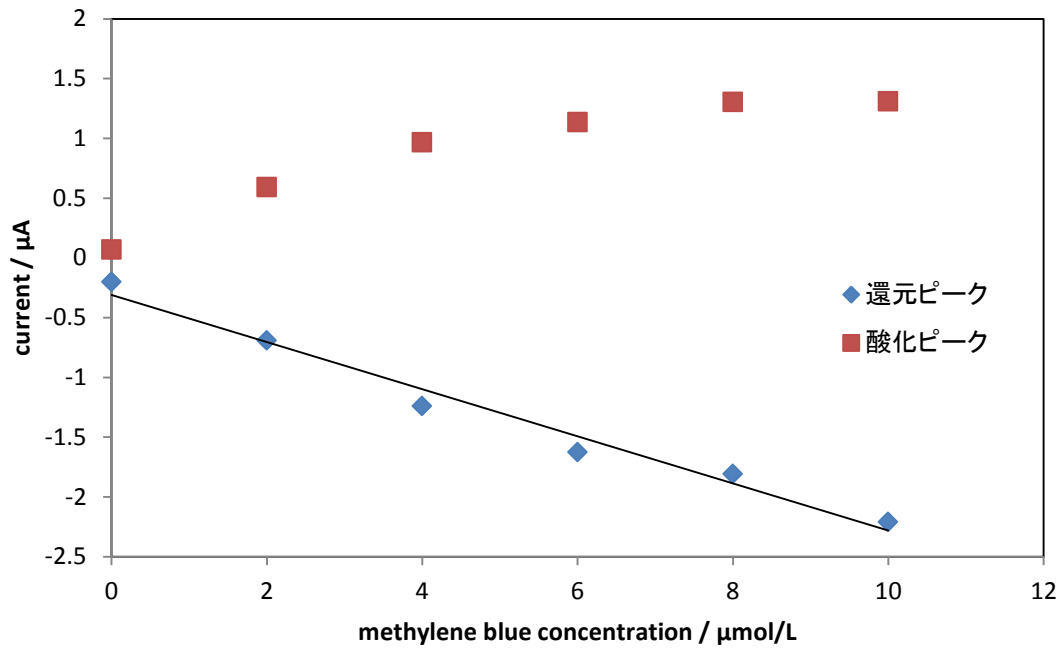


図 30 酸化処理ボロンドープダイヤモンド電極のメチレンブルー水溶液の還元電流ピーク値

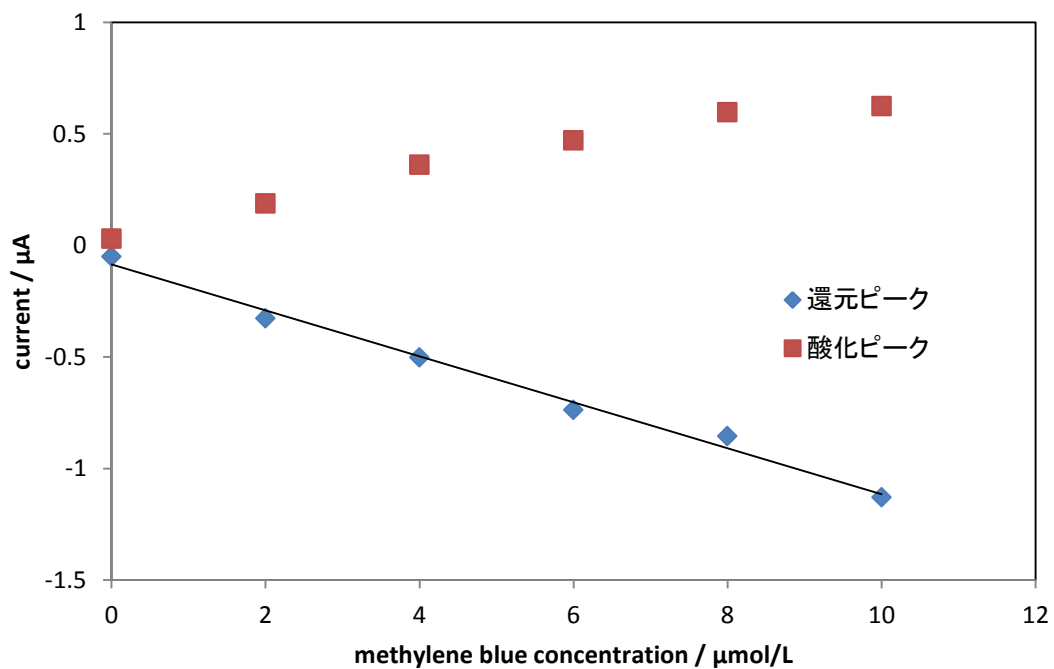


図 31 還元処理ボロンドープダイヤモンド電極のメチレンブルー水溶液の還元電流ピーク値

3-7 水溶液の pH による影響

これまでの実験では 0.01mol/L KCl 水溶液にメチレンブルーを加える形で行っており特に pH の調節は行ってこなかった。しかしメチレンブルーの酸化還元反応は図 17 に示す通り水素イオンが影響する。したがってその影響を無視することはできないため弱酸性の pH4 及び弱塩基性の pH10 のメチレンブルー水溶液を調整しサイクリックボルタモグラムを測定した。弱酸性、弱塩基性で実験を行った理由は 2 つあり、一つはメチレンブルーが有機分子であるため強酸強塩基性では分解してしまう可能性があるからである。もう一つは中性領域では緩衝溶液を使用する必要がある、溶液中に存在するイオン種の数が増えた場合の反応における影響をさらに検討せねばならないからである。

実験条件は今までの実験とは異なり KCl を 0.1 mol/L 含むメチレンブルー濃度の異なる溶液を調整した。pH を調節するために約 0.1 mol/L の塩酸水溶液と水酸化ナトリウム水溶液を、先に調整した溶液に対してマグネチックスターラーで攪拌しながら滴下し、それぞれ pH4.0 pH10.0 とした。ポロンドープダイヤモンド電極の面積は 0.6cm² である。

測定の結果を比較したものが図 32 である。なお pH に関わらずバックグラウンド電流値は図 25 に示した研磨のみの物と同様でほとんど平坦であった。メチレンブルーの酸化還元反応は予想の通り pH に大きな影響を受けその反応電位は移動している。pH を調整しない場合 (pH 5.4 前後) では -0.17 V 前後に存在した還元電流ピークの電流は塩基性では負側、酸性条件では正電位へ移動した。またピークの形が異なることがわかる。pH4 では 10 に比べるとやや酸化、還元電流ピークともに幅が広い。pH10 では還元電流ピークが大きい割に酸化電流ピークが小さい。この酸化電流ピークの高さの差については理由の一つはメチレンブルーの還元が生じている時間の長さの違いだと考えられる。pH4 では測定開始時から 90 秒ほど還元反応が続いているが、pH10 では -0.2 V を過ぎてから 50 秒程度しか還元反応が続いていないため電極近傍のメチレンブルー還元体の濃度が少なくなっていることが予想される。

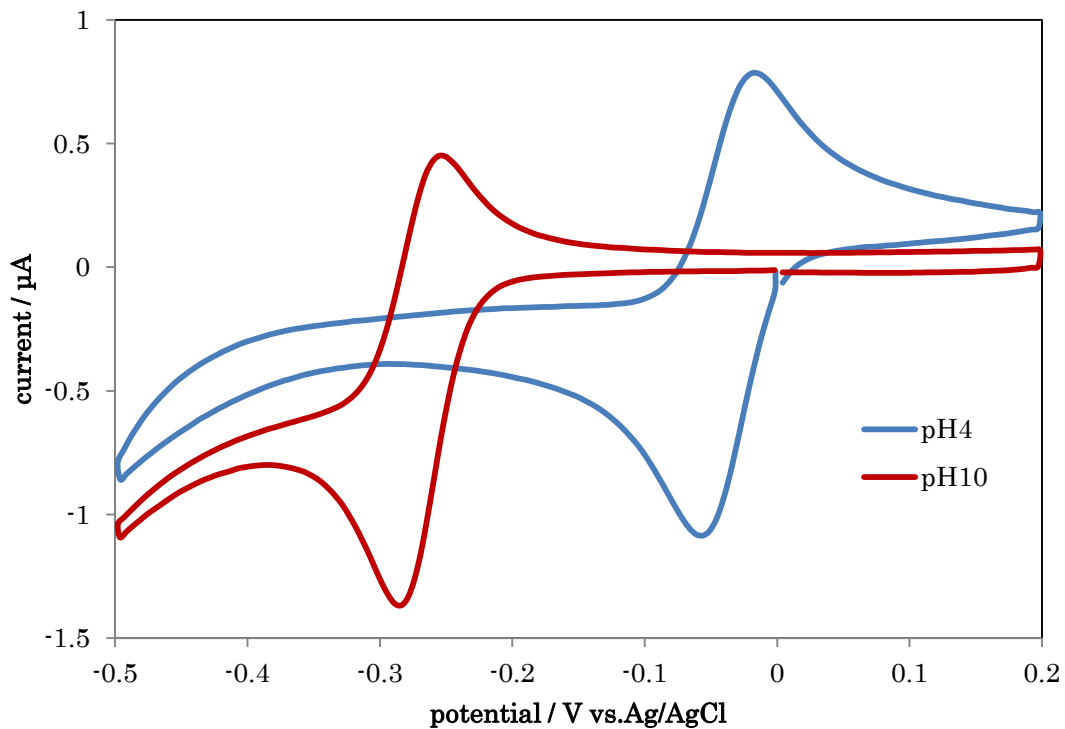


図 32 ボロンドープダイヤモンド電極の pH の異なるメチレンブルー水溶液のボルタモグラム

次のそれぞれの pH の溶液に対してメチレンブルー濃度の異なる溶液のピーク電流値を濃度に対してプロットした。いずれの pH でも還元電流ピークの電流値は良い濃度依存性を示した。酸性条件では酸化電流ピーク電流値も直線性を示す。pH10 では還元電流ピークの電流値と濃度の依存性は良くなかった。この理由はロイコメチレンブルーは酸素で容易に酸化されメチレンブルーに戻ることが知られているが、酸化溶液中では水素イオン濃度が高いため比較的その反応が遅くなるのに対し、塩基性では水素イオンを放出しやすいため酸化されてロイコメチレンブルーが減少しているからではないかと考えられる。

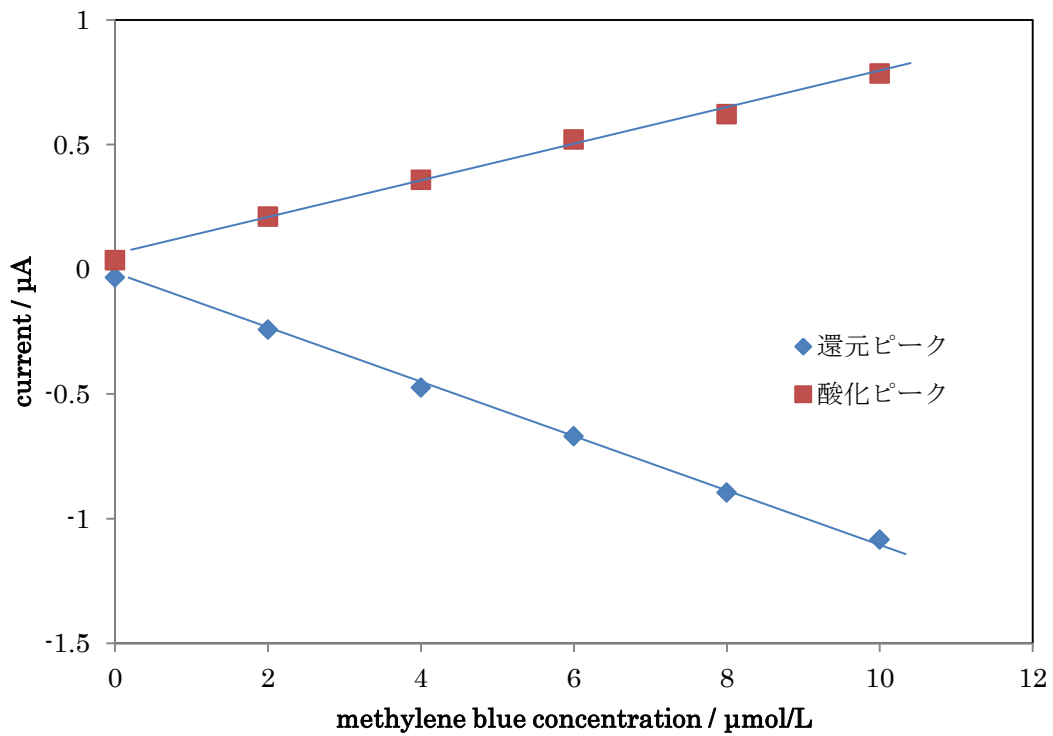


図 33 pH4 のメチレンブルー水溶液のボルタモグラムのピーク電流値の濃度依存性

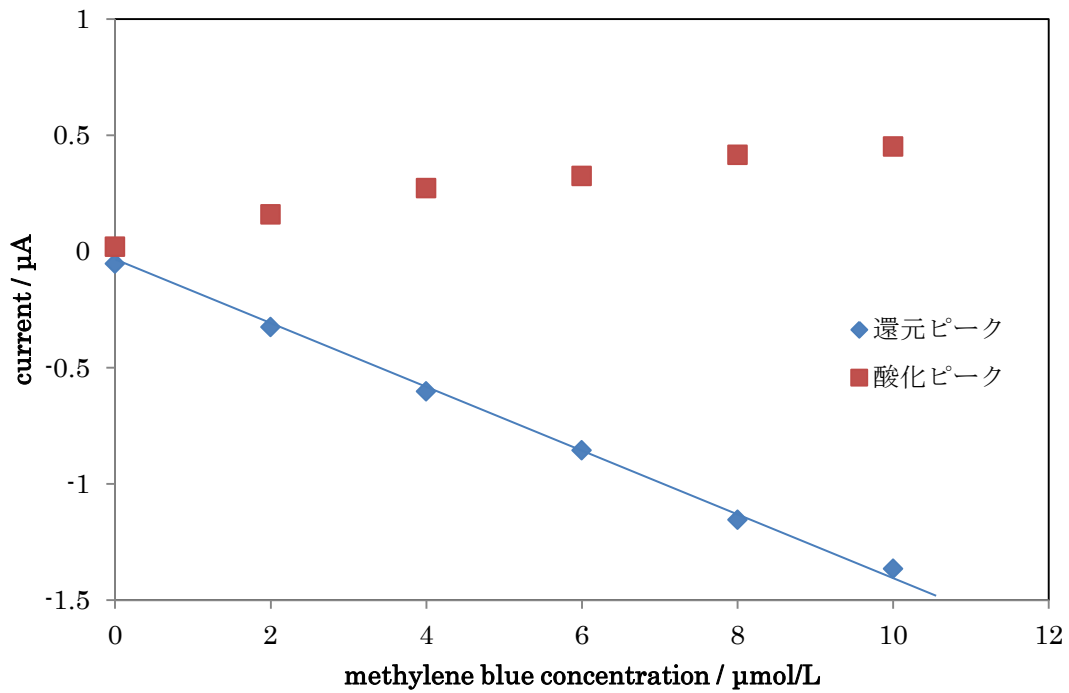


図 34 pH10 のメチレンブルー水溶液のボルタモグラムのピーク電流値の濃度依存性

3-8 他の色素と混合した場合

これまではメチレンブルーのみが含まれた溶液系で測定を行ってきたが、他の物質が含まれている条件での測定を行った。メチレンブルーと反応しない色素としてブリリアントブルーFCFを使用した。ブリリアントブルーFCFは630nmに最大吸収波長をもち、青色1号の名前で食品着色料に使われる色素である。その構造を図35に示す。

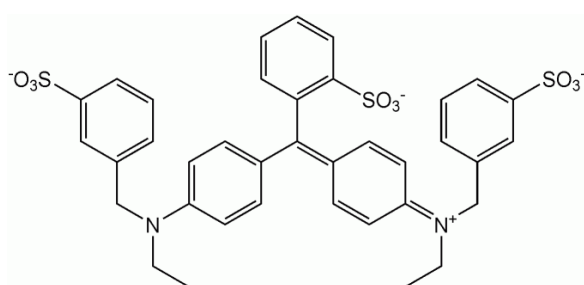


図 35 ブリリアントブルーFCFの構造

吸光度測定によるメチレンブルー濃度の決定が困難な系としてブリリアントブルーFCFを $10\ \mu\text{mol/L}$ 含む溶液を調整した。その吸光度変化を図36に示す。メチレンブルーの664nmの吸収がブリリアントブルーFCFの吸収と混ざり合っているのがわかる。ボルタモグラム測定時のポロンドープダイヤモンド電極の面積は 0.9cm^2 である。ボルタモグラムではメチレンブルーの還元電流変化が容易に測定された。

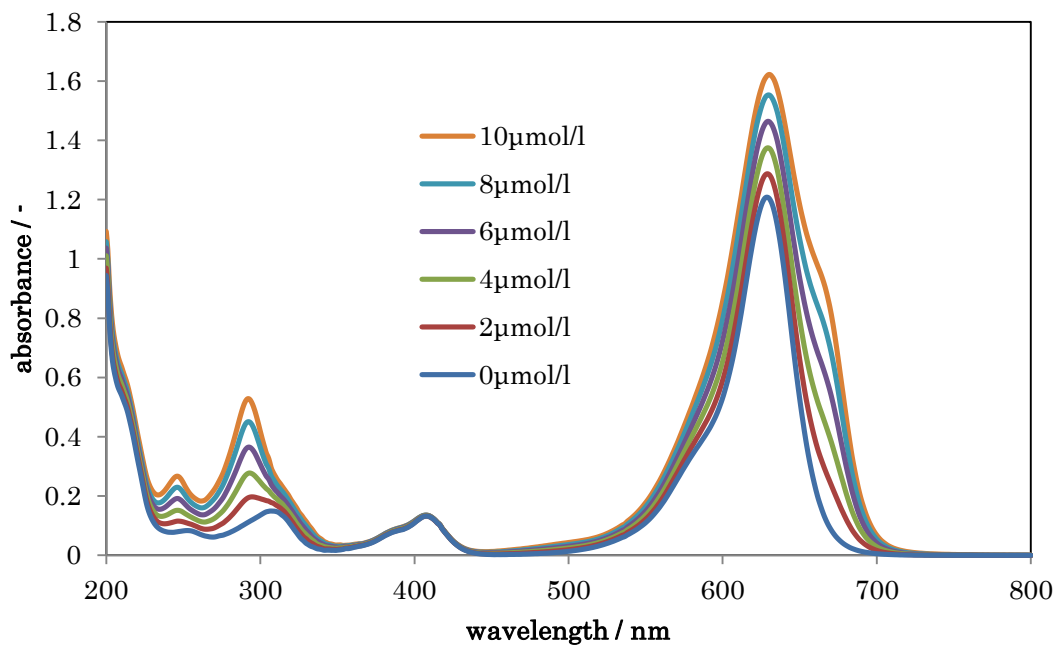


図 36 ブリリアントブルーFCF $10 \mu \text{mol/L}$ 水溶液にメチレンブルーを加えた吸光度

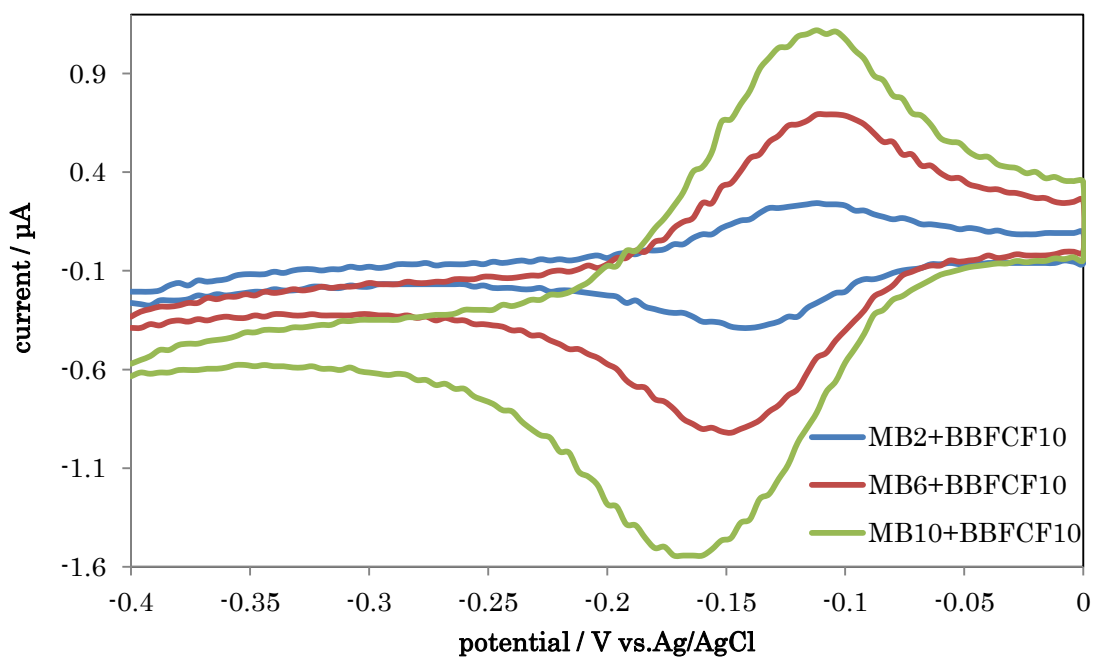


図 37 ブリリアントブルーFCF の混合液とのボルタモグラム

KCl 0.01 mol/L とブリリアントブルーFCF 10 μ mol/L を含む溶液にメチレンブルーを加えて測定したボルタモグラムの還元電流ピークの電流値を濃度に対してプロットしたのが下図である。ブリリアントブルーFCF の存在はメチレンブルーの還元電流ピークの濃度依存性に影響を与えていないことがわかる。

したがってブリリアントブルーFCF とメチレンブルーの混合水溶液からメチレンブルー濃度の実を決定できることが示された。

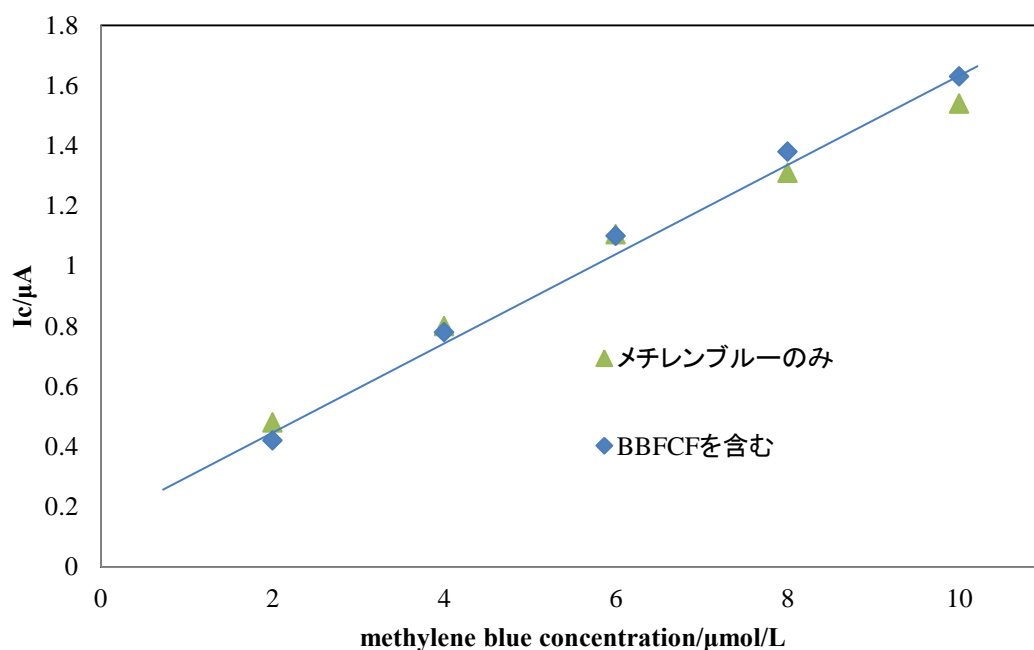


図 38 還元電流ピーク値の比較

次にメチレンブルーと反応しない色素としてクリスタルバイオレットを使用した。その構造を下に示す。

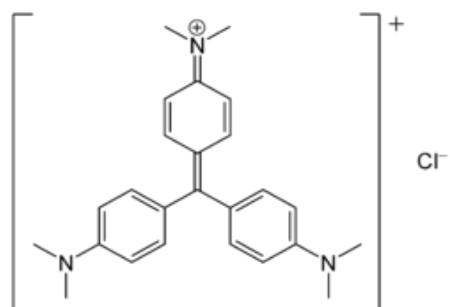


図 39 クリスタルバイオレットの構造

吸光度測定によるメチレンブルー濃度の決定が困難な系としてクリスタルバイオレットを $10\ \mu\text{mol/L}$ 含む溶液を調整した。その吸光度変化を図 40 に示す。メチレンブルーの 664nm の吸収がクリスタルバイオレットの 590nm の吸収の端に現れており、若干影響を与えている。

ボルタモグラム測定時のポロンドープダイヤモンド電極の面積は 0.6cm^2 である。ボルタモグラムではメチレンブルーの還元電流変化が容易に測定された。

KCl $0.01\ \text{mol/L}$ とクリスタルバイオレット $10\ \mu\text{mol/L}$ を含む溶液にメチレンブルーを加えて測定したボルタモグラムの還元電流ピークの電流値を濃度に対してプロットした図である。クリスタルバイオレットの存在はメチレンブルーの還元電流ピークの濃度依存性に影響を与えていないことがわかる。

したがってクリスタルバイオレットとメチレンブルーの混合水溶液からメチレンブルー濃度を決定できることが示された。

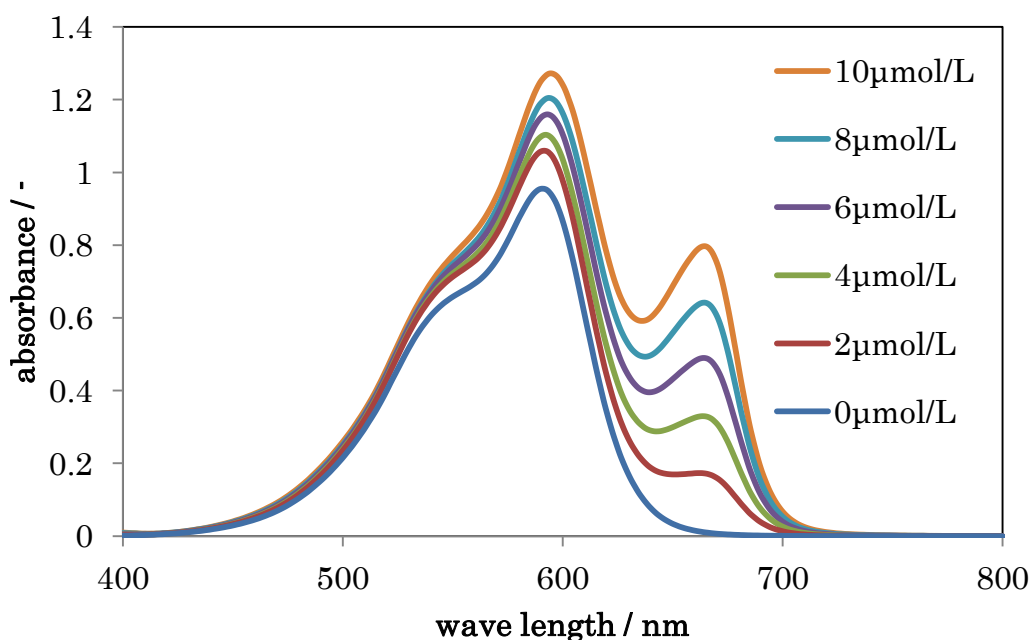


図 40 クリスタルバイオレット $10\ \mu\text{mol/L}$ とメチレンブルーの混合溶液の吸光度

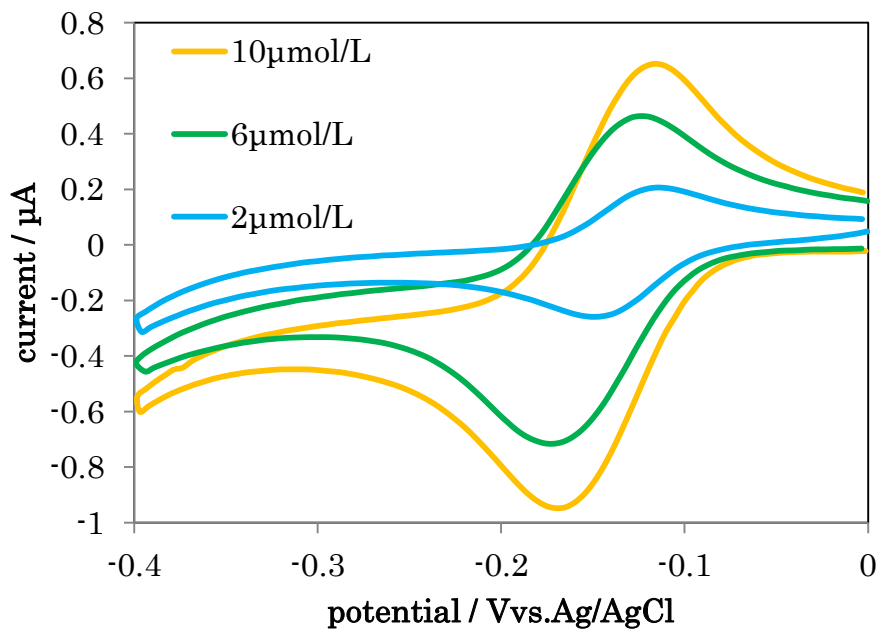


図 41 クリスタルバイオレット 10 $\mu\text{mol/L}$ とメチレンブルーの混合溶液のボルタモグラム

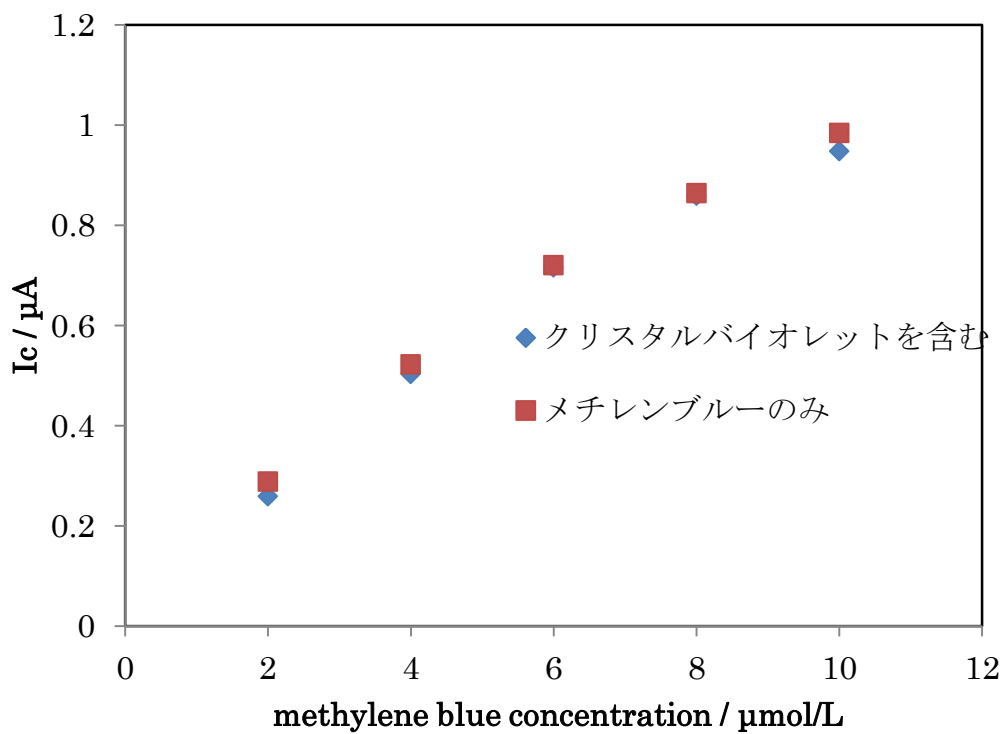


図 42 還元電流ピーク値の比較

3-9 そのほかの色素検出について

3-5から3-7においてはメチレンブルー水溶液についてのボロンドープダイヤモンド電極の応答性を評価した。このセクションではそれ以外の物質検出について報告する。

3-9-1 エオシン Y

メチレンブルーは水溶液中で正電荷を持つカチオン性色素だがエオシン Y は負電荷を帯びるアニオン性色素である。染色や太陽電池の増感剤などに使われている。

ボロンドープダイヤモンド電極面積は 0.9cm^2 、 0.01mol/L KCl を支持電解質として含む溶液中のエオシン Y 濃度を変えて、電極電位を $0 \rightarrow +1.2 \rightarrow -1.2 \rightarrow 0$ V vs. Ag/AgCl、 0.01V/s と走査し、サイクリックボルタモグラムの計測した。図 44 にこの測定条件におけるバックグラウンド電流とエオシン Y $10\mu\text{mol/L}$ 溶液のサイクリックボルタモグラムの結果を示す。エオシン Y 水溶液は 0.88V に酸化電流ピークを持つことがわかる。また -0.7V 以下では還元電流の増加が認められる。次にエオシン Y 濃度を $100\mu\text{mol/L}$ まで測定した結果を図 45 に示す。低濃度の場合と同様に 0.88V にピークを持つほか -0.73V 付近に鋭い還元電流ピーク、さらに -1.1V 付近にも還元電流ピークが出現した。

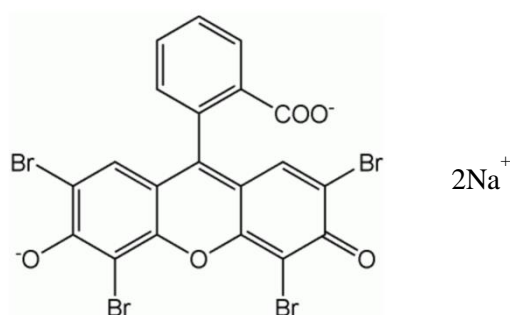


図 43 エオシン Y の構造

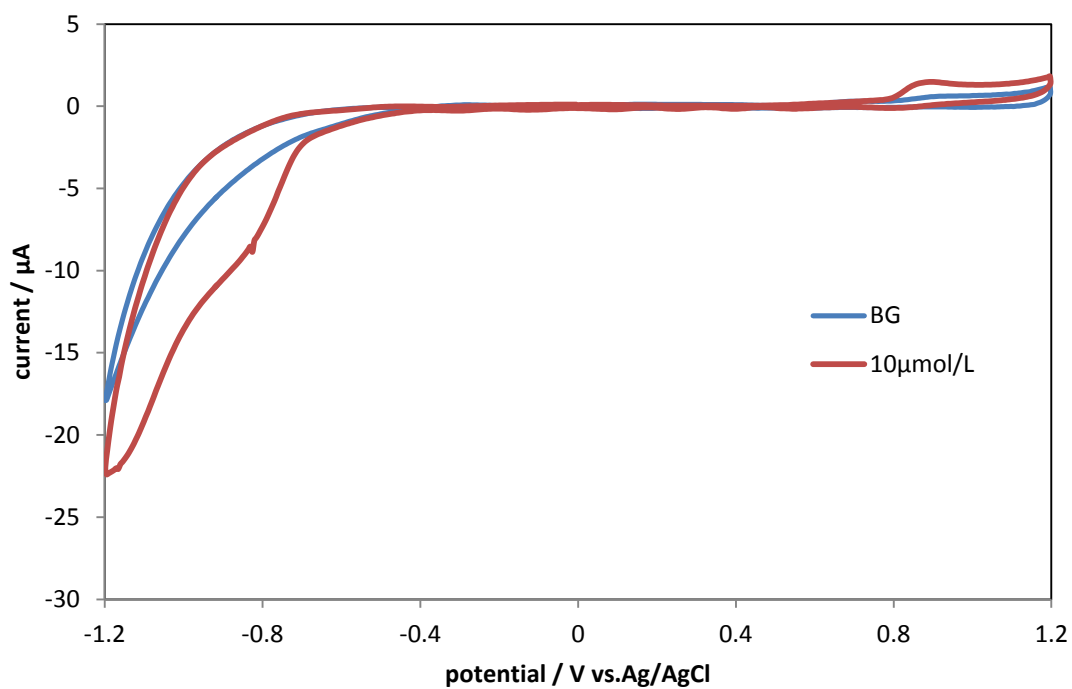


図 44 エオシン Y 10 $\mu\text{mol/L}$ のボルタモグラム

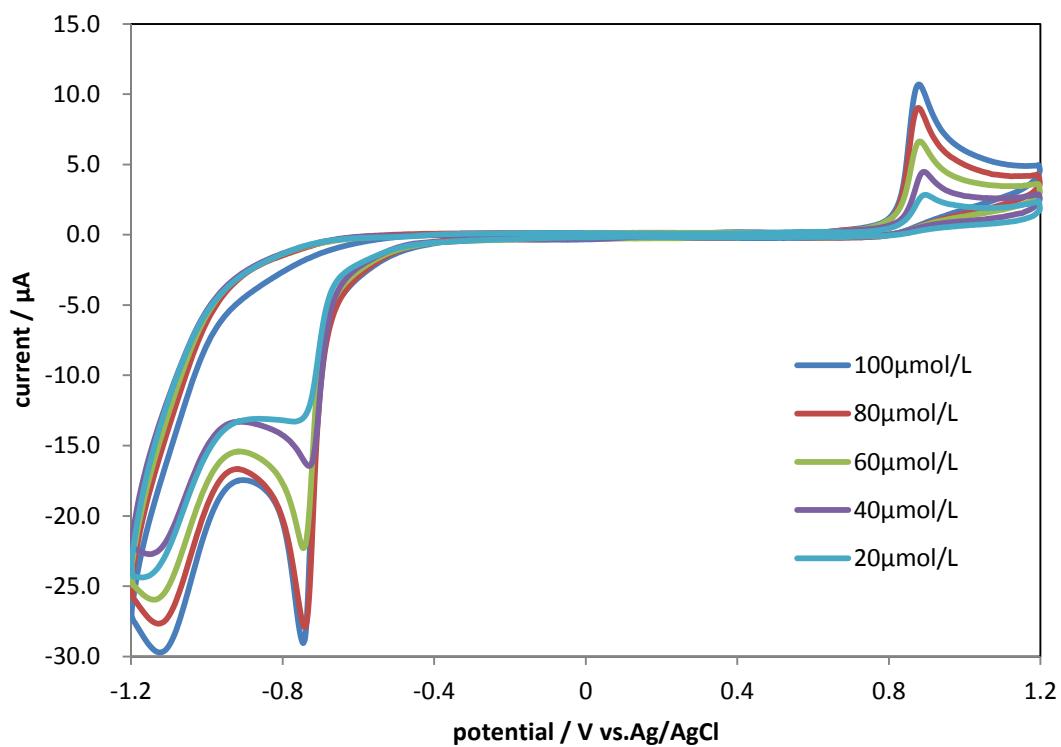


図 45 エオシン Y 20-100 $\mu\text{mol/L}$ のボルタモグラム

エオシン Y 水溶液のボルタモグラムが持つ 3 つのピーク電流値について検討する。0.88V 付近に現れる酸化電流ピーク値は $2\ \mu\text{mol/L}$ ではピークの確認ができなかったが 4-100 $\mu\text{mol/L}$ では図 46 に示すように濃度依存性を示した。20 $\mu\text{mol/L}$ 以上で現れる -1.1V 付近の還元電流ピークは、濃度に対して依存する傾向はあるものの、電位や電流値が不安定である。これは図 44 で明らかなようにポロンドープダイヤモンド電極上で水の還元反応が盛んに生じている電位であるため競争的に起きるエオシン Y の還元される量が一定にならないためだと考えられる。-0.73V 付近の鋭い還元電流ピークは 20-100 $\mu\text{mol/L}$ の範囲で存在し濃度とともに増加する傾向はあるが 80 $\mu\text{mol/L}$ と 100 $\mu\text{mol/L}$ の間ではあまり差がなくエオシン Y の濃度検出に使うことは難しい。

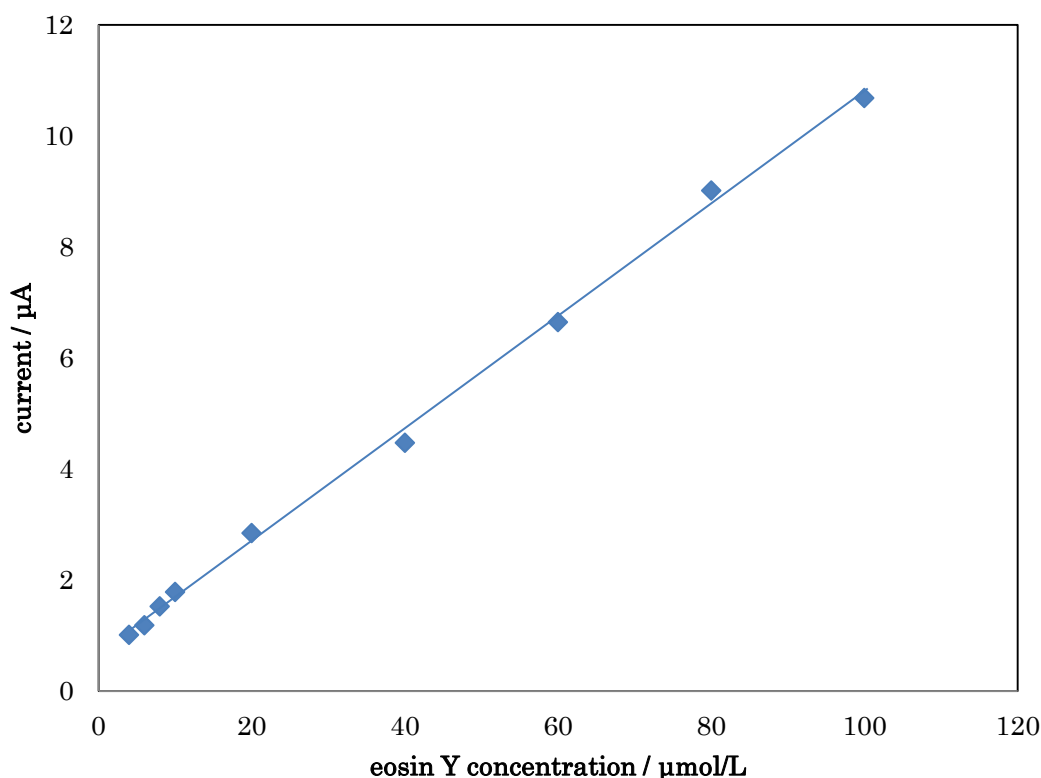


図 46 エオシン Y 水溶液の酸化電流ピーク値の濃度依存性

3-6 で示した通り使用したボロンドープダイヤモンド電極は、使用前に強力な酸化や還元処理をすることで性能が変化する。エオシン Y の水溶液に対しての測定を行った。ボロンドープダイヤモンド電極は表面処理によりバックグラウンド電流が大きく変化する。酸化電流ピークに着目して比較するため、この測定では電極電位を $0 \rightarrow +1.5 \rightarrow -1.0 \rightarrow 0$ V vs. Ag/AgCl、 0.01 V/s と走査し、サイクリックボルタモグラムを測定した。

図 47 に示すように還元したボロンドープダイヤモンド電極は 0.1 - 0.2 V の間に小さなピークを持ち、正電位へ走査していくと 0.5 V を過ぎたあたりから緩やかに酸化電流が増加する。さらに 1.2 V を過ぎるとさらに電流が流れるようになる。還元方向への掃引が進むと -0.4 V 以下で還元電流が増加しだし -0.6 V 付近でいったんショルダーピーク上になった後さらに還元電流が増加することがわかる。酸化したボロンドープダイヤモンド電極では、 1.2 V を超えてようやく電流値の増加がみられ、負電位への掃引では -0.5 V 以下でわずかに還元電流が見られるだけであり、水に対して不活性な電極となっている。

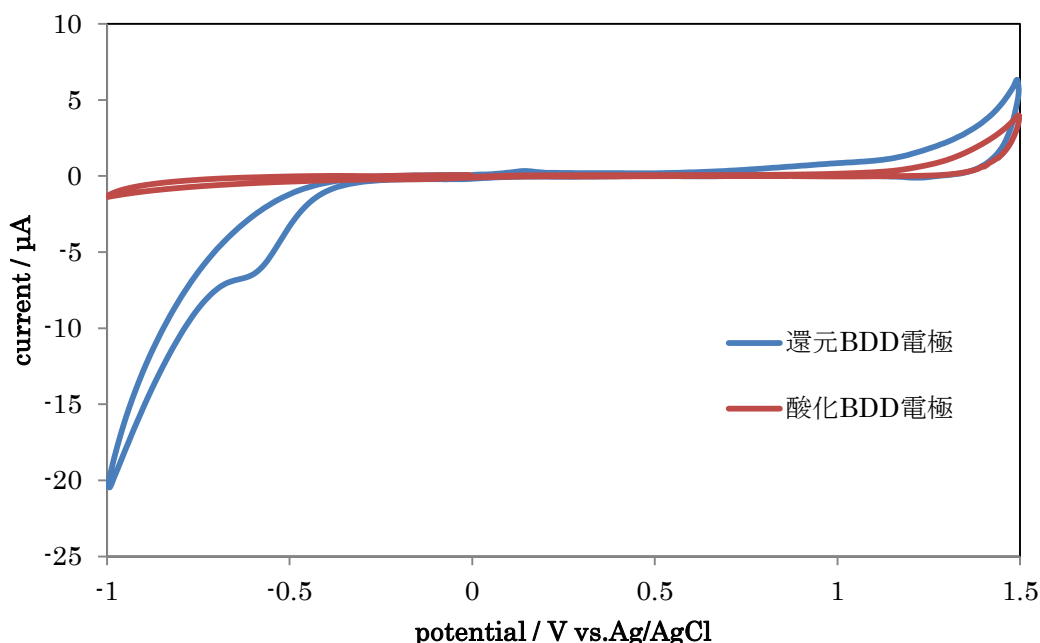


図 47 表面処理したボロンドープダイヤモンド電極が $\text{KCl } 0.01 \text{ mol/L}$ 中で示すサイクリックボルタモグラム

図 48、図 49 は還元処理したボロンドープダイヤモンド電極を使用した、エオシン Y 水溶液のボルタモグラムを濃度別に示したものである。図 44 は酸化電流の変化を詳細に追うため測定装置のレンジを最小にして行った実験のため -0.5 V 以下ではレンジオーバーを起こしているため注意が必要である。エオシン Y が高濃度では図 45 とほぼ同様の形状になっていることがわかる。最も異なるのはエオシン Y が低濃度である時の酸化電流ピークの形状だ。図 44 に示すように研磨処理のみのボロンドープダイヤモンド電極のボルタモグラムではエオシン Y が $10 \mu\text{mol/L}$ の時点でなだらかな形状であったのに対し、還元処理電極では $2 \mu\text{mol/L}$ でもとがった形状を示している。また $2 \mu\text{mol/L}$ のピークの電流値はバックグラウンド電流の値を下回っており、水または電極表面の酸化反応とエオシン Y の酸化反応が競争的であるとわかる。図 52 は酸化電流ピークの電流値を濃度に対してプロットした図である。エオシン Y 濃度が $2\text{--}60 \mu\text{mol/L}$ の範囲で濃度との直線関係が見られた。

酸化処理したボロンドープダイヤモンド電極を使用した、エオシン Y 水溶液のボルタモグラムを図 50 と図 51 に示した。還元処理電極を使用した場合と比較し極端に電流値が小さい。酸化電流ピーク値も電位が安定していない。 $10 \mu\text{mol/L}$ 以下の領域では、エオシン Y 由来と思われる酸化電流は $0.9\text{--}1.2\text{V}$ 間にわずかなショルダーピークとして現れるだけであり、数値を読み取ることはできなかった。最も異なるのは負電位へ走査した時の還元電流の変化の様子である。バックグラウンド電流が非常に小さいためピークが観察しやすいと考えられたが、ピークが生じたのは酸化処理電極と同様に濃度 $40 \mu\text{mol/L}$ 以上であった。電位は若干異なり -0.9V 以下で現れている。図 53 は読み取り可能であった酸化処理電極で現れた酸化電流ピークの電流値を濃度に対してプロットした図である。 $10 \mu\text{mol/L}$ 以下では測定不可能であったが、 $20\text{--}100 \mu\text{mol/L}$ の範囲では非常に良い濃度依存性を示した。

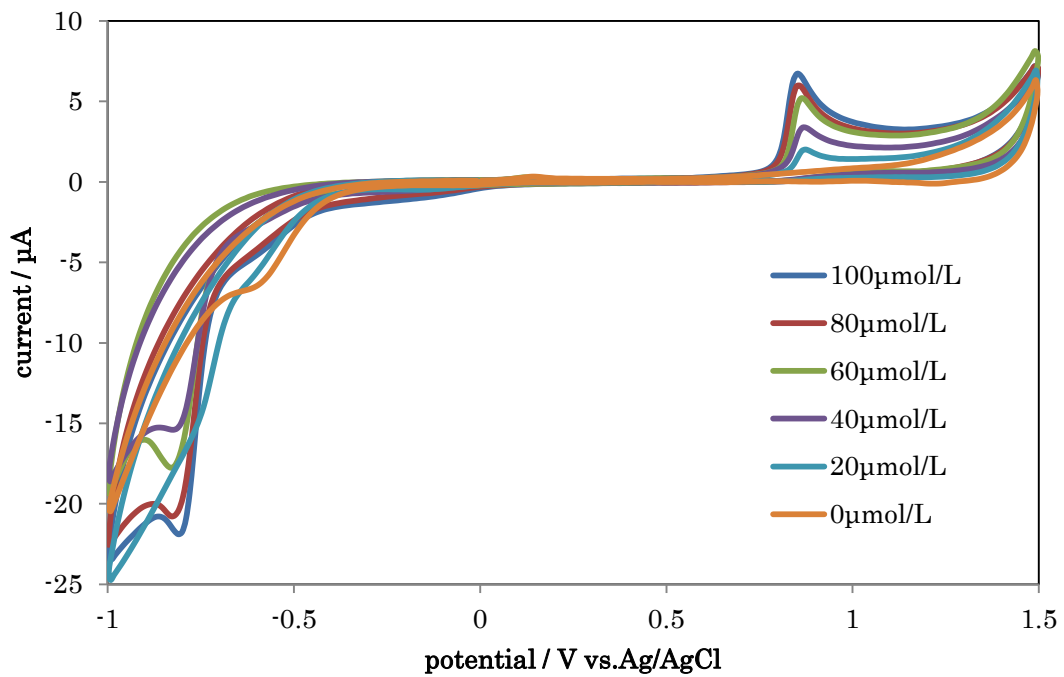


図 48 還元処理したボロンドープダイヤモンド電極でのエオシン Y 20-100 $\mu\text{mol/L}$ のボルタモグラム

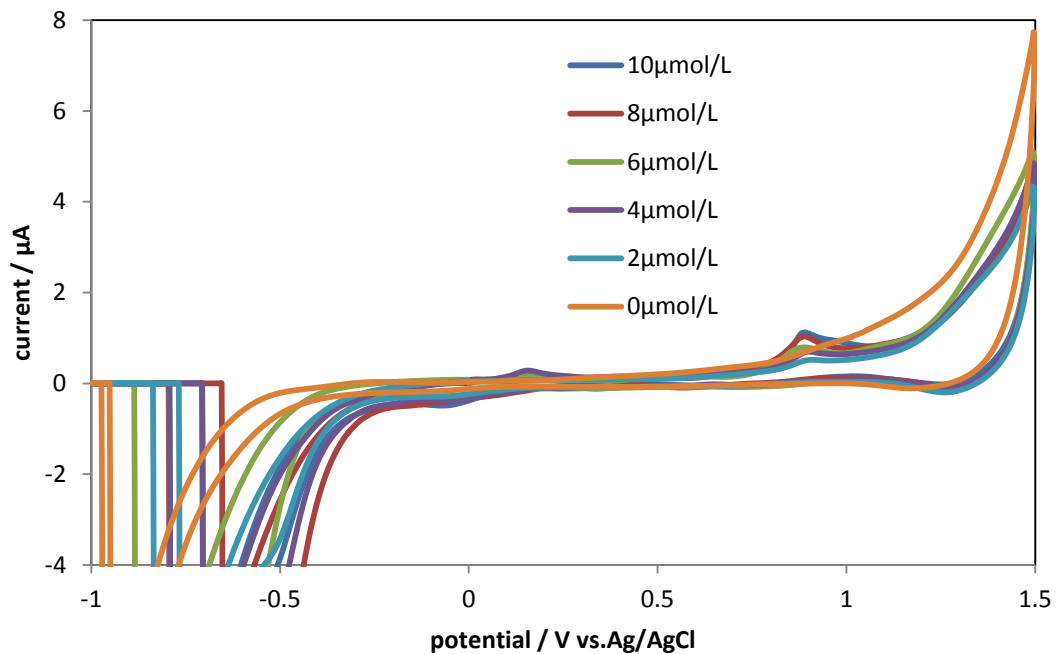


図 49 還元処理したボロンドープダイヤモンド電極でのエオシン Y 2-10 $\mu\text{mol/L}$ のボルタモグラム

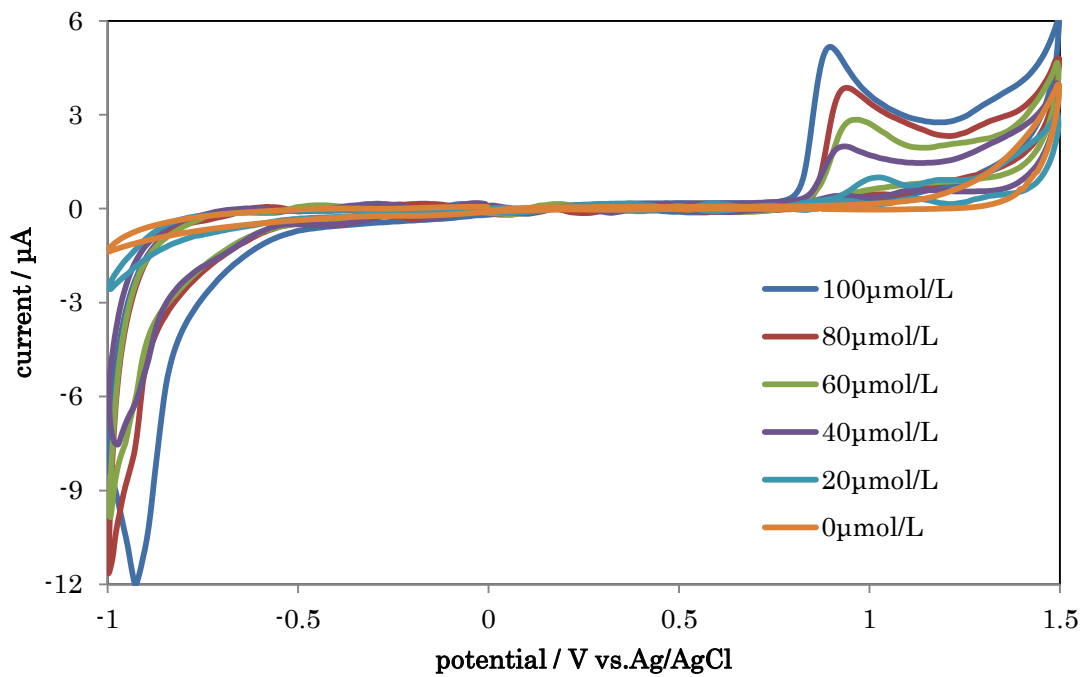


図 50 酸化処理したボロンドープダイヤモンド電極でのエオシン Y 20-100 $\mu\text{mol/L}$ のボルタモグラム

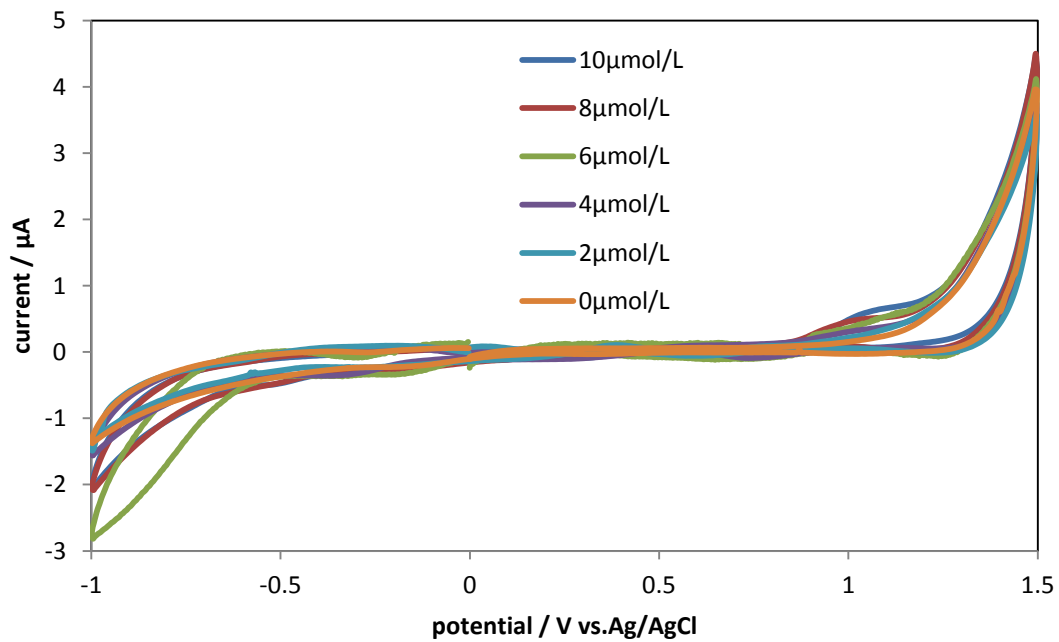


図 51 酸化処理したボロンドープダイヤモンド電極でのエオシン Y 2-10 $\mu\text{mol/L}$ のボルタモグラム

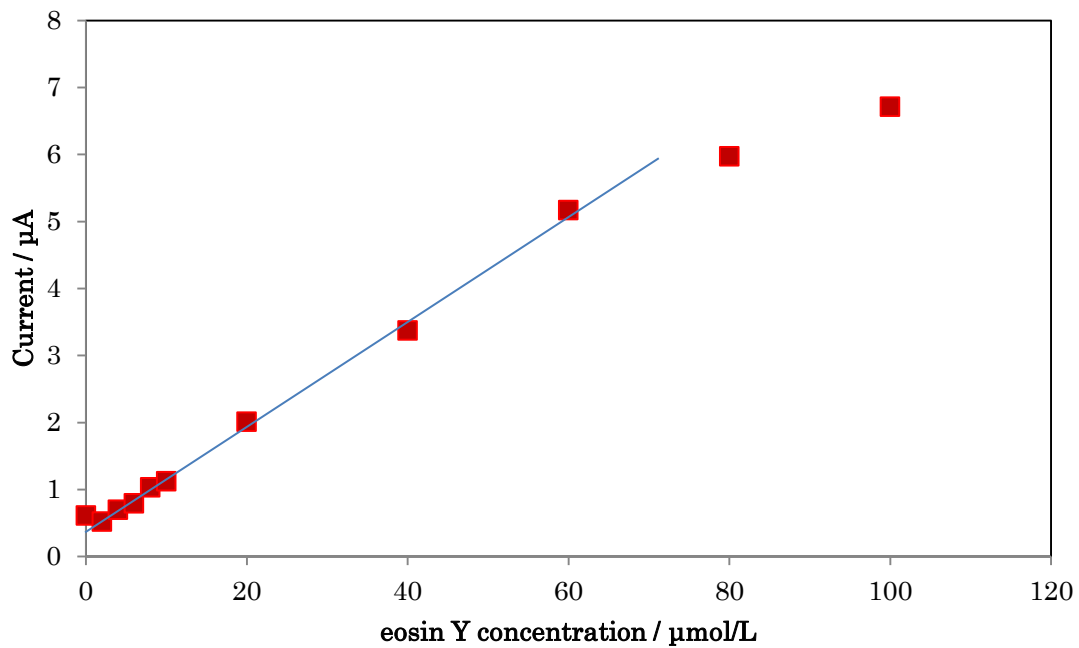


図 52 酸化処理したボロンドープダイヤモンド電極でのエオシン Y 水溶液の酸化電流ピーク値の濃度依存性

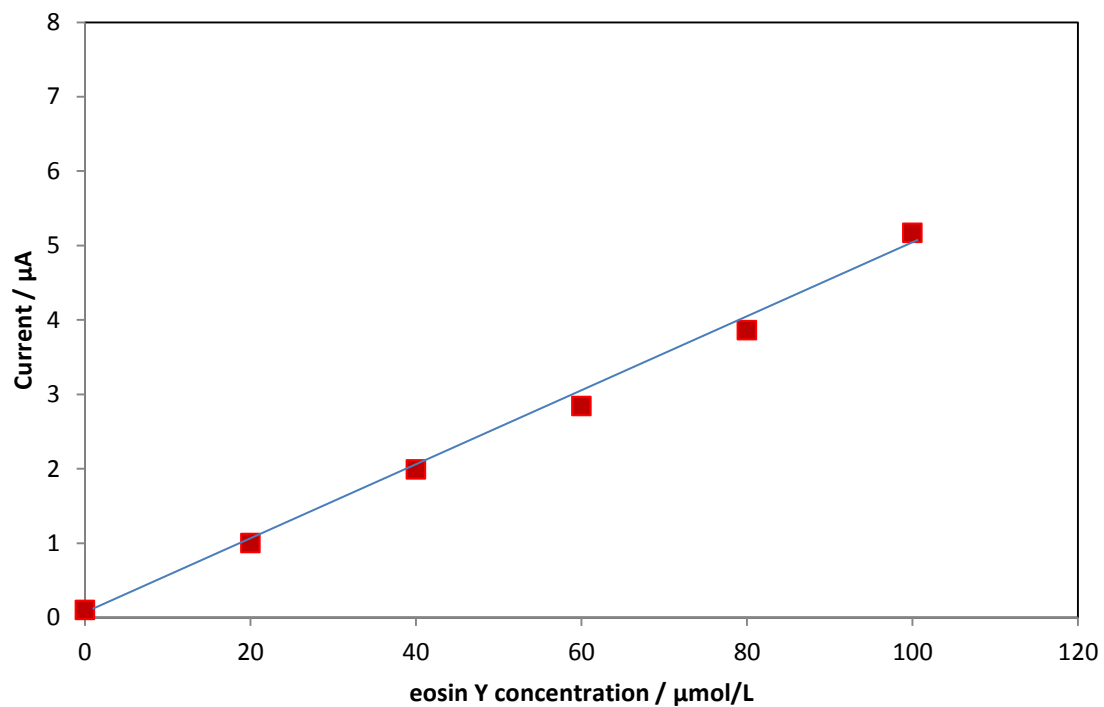


図 53 還元処理したボロンドープダイヤモンド電極でのエオシン Y 水溶液の酸化電流ピーク値の濃度依存性

電極表面の処理によるボルタモグラムの違いは、メチレンブルーの 3-6 の結果と併せると、反応物のイオンの極性とボロンドープダイヤモンド電極の表面構造の相互作用の結果ではないかと予想される。メチレンブルーは酸化処理電極で反応量が増加し、エオシン Y は還元処理電極で水より優先的に酸化された。特にエオシン Y は酸化処理電極では低濃度において反応しにくくなった。これは酸化処理電極では表面に酸素由来の末端が発達しカチオン性のメチレンブルーが引き付けられるようになったのと逆に、還元処理電極では酸素原子が表面から取り除かれているためアニオン性のエオシン Y が接近しやすくなったと考えられる。

次にメチレンブルーとエオシン Y の混合溶液について検討した。図 54 に示すようにそれぞれの溶液を混合すると特にメチレンブルーの吸光度に大きな影響が現れる。このような場合吸光度からメチレンブルーの濃度を決定することはできないが、図 55 に示すようにボルタモグラムではメチレンブルーの還元酸化電流が現れ濃度を決定可能である。なおエオシン Y の酸化電流ピークも観測可能だが、メチレンブルーのポリマー化電流が増加する領域であるためエオシン Y の濃度決定は困難である。

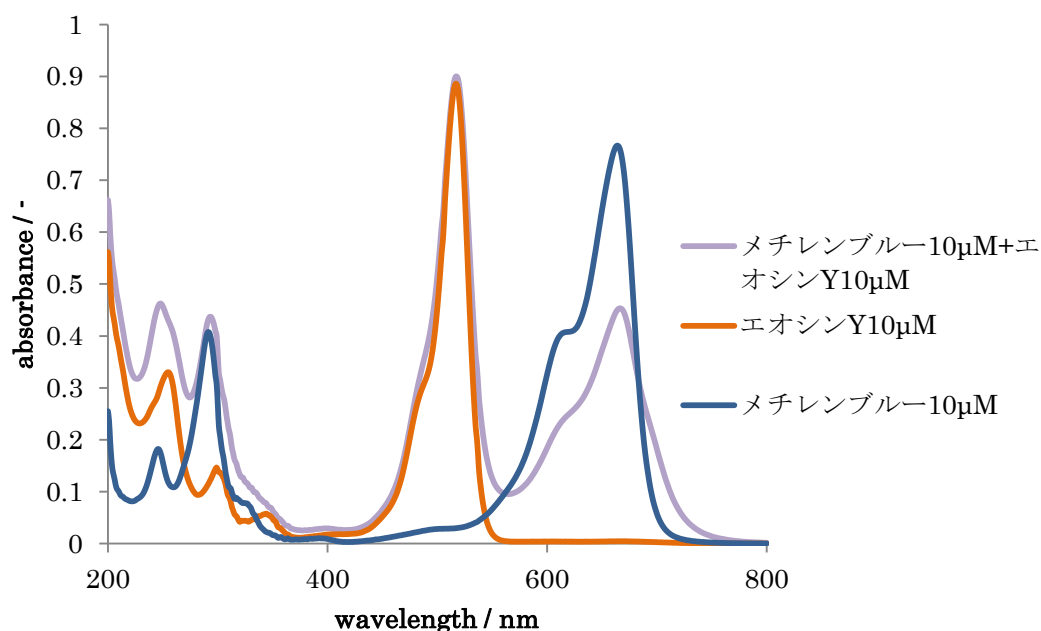


図 54 メチレンブルーとエオシン Y 及び混合溶液の吸光度

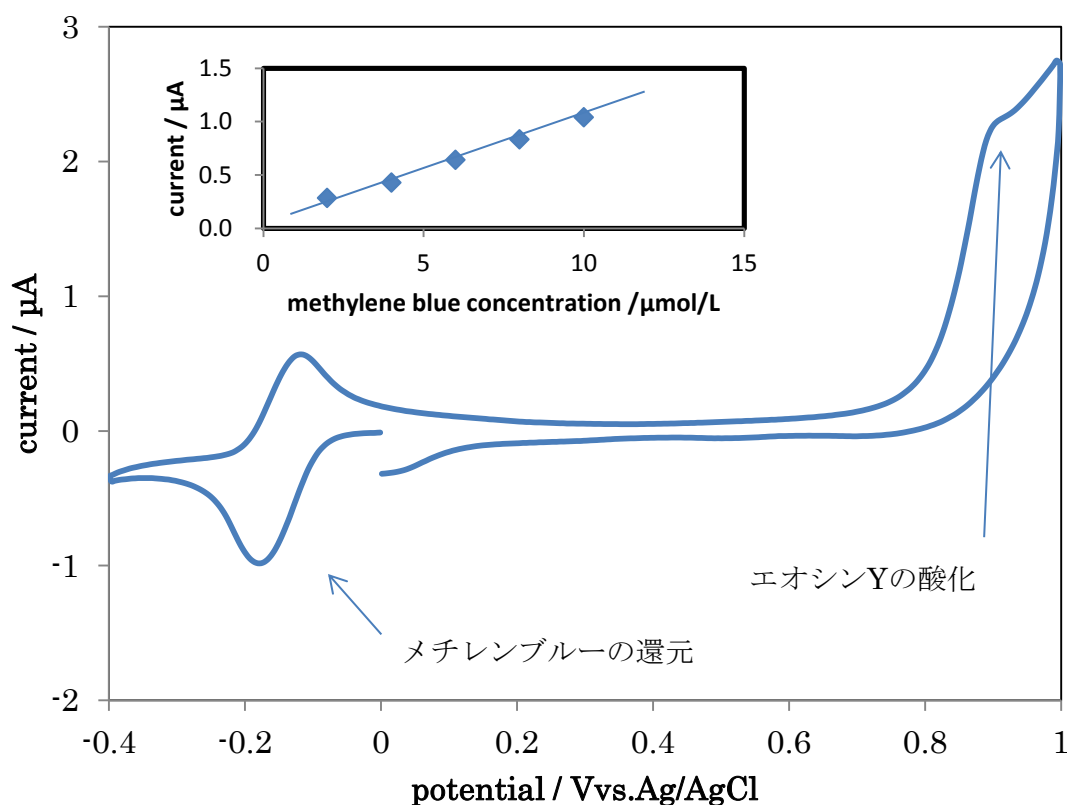


図 55 混合溶液のボルタモグラムとメチレンブルーの還元電流ピーク値の濃度依存性

3-8-2 ローダミン B

0.01mol/L KCl を支持電解質として含む溶液中のローダミン B 濃度を変えて、ポロンドープダイヤモンド電極の電位を $0 \rightarrow -1.6 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ 、 0.01 V/s と走査しサイクリックボルタモグラムを測定した。電極面積は 0.5 cm^2 である。その結果を図 57 に示す。 -1.1 V に還元電流ピークを持っている。しかし図 58 に示すようにバックグラウンド電流の -1.1 V の電流値 $8 \mu\text{A}$ を原点とした濃度依存性にはならない。したがってローダミン B の還元反応は水の還元反応をかなり阻害することがわかる。

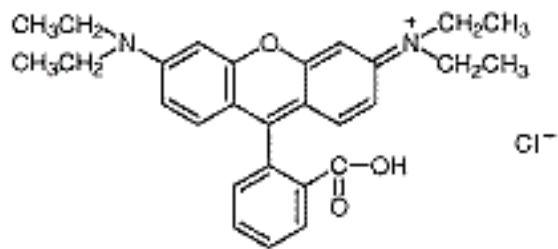


図 56 ロードミン B の構造

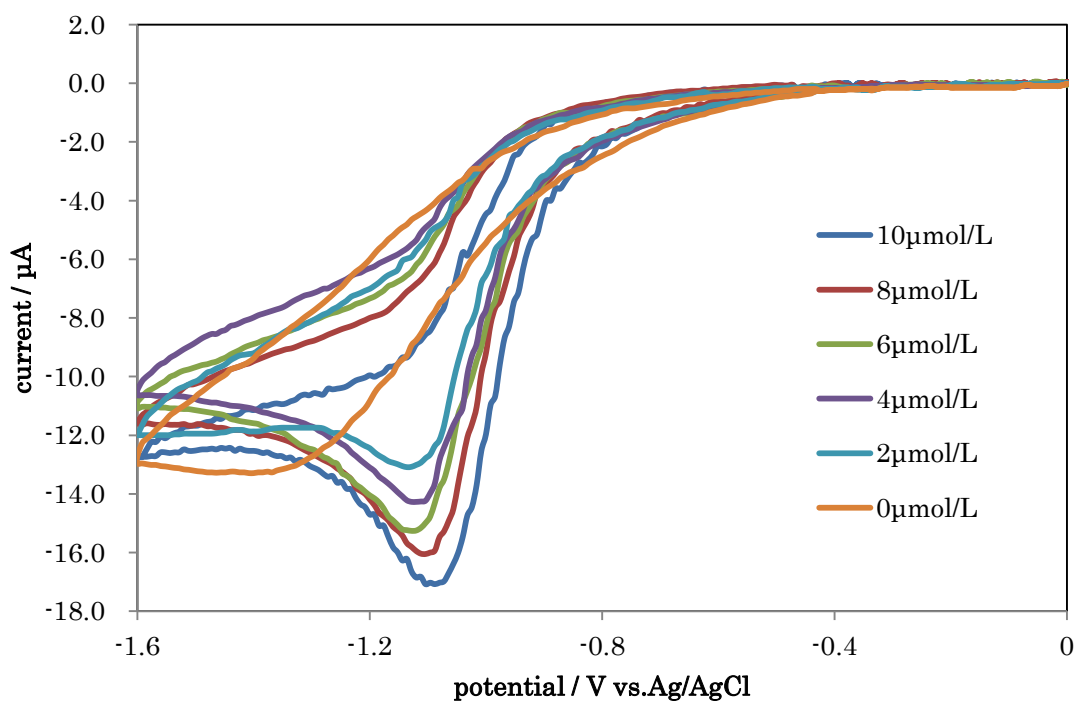


図 57 ロードミン B 2-10 $\mu\text{mol/L}$ のボルタモグラム

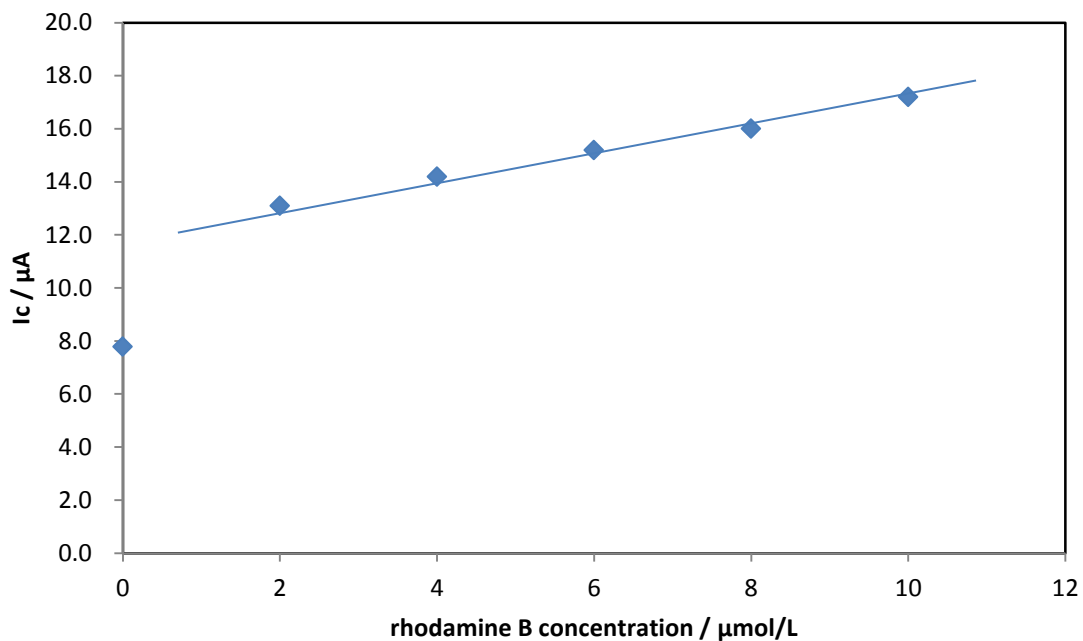


図 58 ローダミン B の還元電流ピーク値の濃度依存性

3-8-3 クリスタルバイオレット

0.01mol/L KCl を支持電解質として含む溶液中のクリスタルバイオレット濃度を変えて、ポロンドープダイヤモンド電極の電位を $0 \rightarrow 1.2 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ 、 0.01 V/s と走査しサイクリックボルタモグラムを測定した。電極面積は 0.6 cm^2 である。クリスタルバイオレットの酸化電流は観測されたが明確なピークは持たない。また非常に再現性が悪かった。おそらく末端のアミンが連続的に酸化されるため明確なピークを示しにくいものだと考えられる。

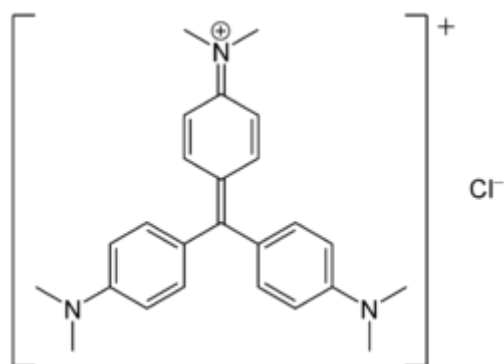


図 59 クリスタルバイオレットの構造

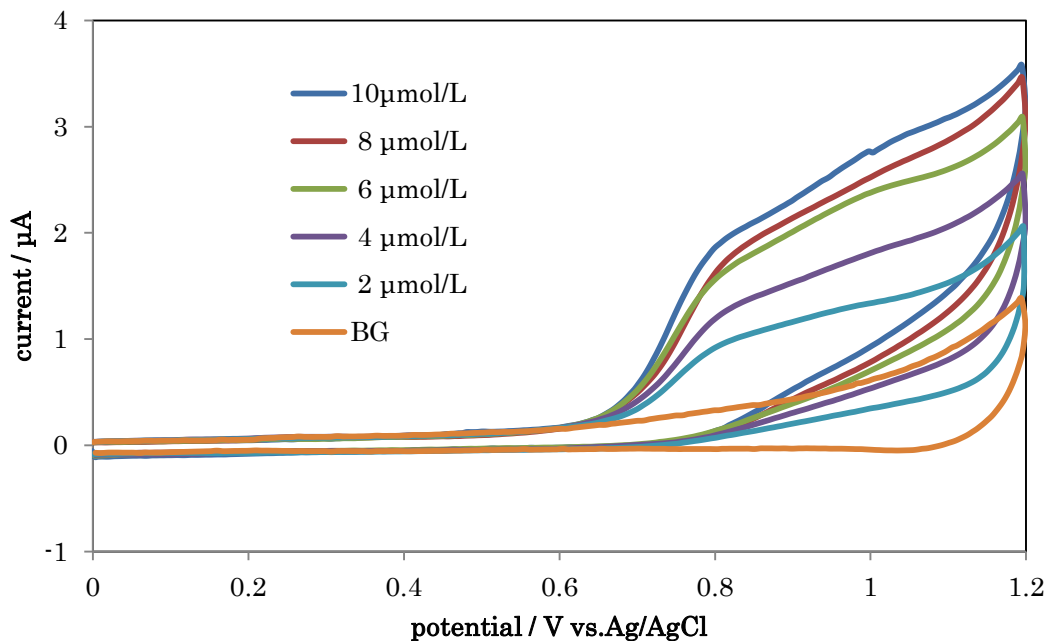


図 60 クリスタルバイオレット水溶液のボルタモグラム

3-10 まとめ

使用したボロンドープダイヤモンド電極は完全にダイヤモンド微結晶薄膜でおおわれている。

Mott-Schottky プロットの結果このダイヤモンド薄膜のキャリア密度はほぼであり表面の酸化還元処理によりフラットバンド位置をコントロールできることが示された。

ボロンドープダイヤモンド電極はグラッシーカーボンや白金電極と比較し、支持電解質の影響を受けにくい。

ボロンドープダイヤモンド電極は、KCl 0.01mol/L 中に含まれるメチレンブルーの濃度範囲 1-10 $\mu\text{mol/L}$ を定量可能である。またその時の走査速度は 0.02V/s 以下の必要がある。また走査速度 0.08V/s 以下ではメチレンブルーの酸化還元反応はメチレンブルー分子の拡散反応律速である。

酸化処理されたボロンドープダイヤモンド電極ではメチレンブルーの還元反応が増加した。しかし還元電流ピークの濃度依存性は還元処理電極のほうが強い。

メチレンブルー水溶液の示すボルタモグラムのピーク位置は pH によって移動

するが還元電流ピークの濃度依存性に影響はない。酸化電流ピークの濃度依存性は酸性のほうがよい。

エオシン Y はボロンドープダイヤモンド電極を用いて KCl 0.01mol/L 中に含まれる濃度範囲 4-100 μ mol/L を定量可能である。この範囲は還元表面では 2-60 μ mol/L、酸化表面では 20-100 μ mol/L と変化した。

電極の表面処理は、イオンが酸化還元反応して中性の物質になるとき、電極表面に吸着するかどうかにより強い影響を与えるという報告[55]があり、特にメチレンブルーの酸化還元反応に関してはより詳しい調査が必要である。

ローダミン B やクリスタルバイオレットはボロンドープダイヤモンド電極に応答を示すものの、濃度依存性は明確ではない。ローダミン B に関しては水の還元反応との競争反応になるためだと考えられる。

第4章 光電極退色過程への応用

第3章でいくつかの色素はダイヤモンド電極の利用により電気化学的に定量可能だとわかった。色素は吸光度により容易に濃度が測定可能なため、水質浄化装置の物質吸着や分解能力の評価に使われることがある。しかし粉体との混合物や複数の色素が溶解する環境では、光学的な濃度決定は難しくその性能を直接比較しにくい。電気化学的に濃度決定が可能ならばリアルタイムの測定や、不純物を含んだままの定量に応用できる。

したがって本章ではメチレンブルー水溶液に他の色素を加え、定量が可能なることを示し、さらに酸化チタン光電極による退色過程を測定することで応用の可能性を探った。

4-1 光電極退色系の作成

電極面積 $5 \times 5 \text{ cm}$ のチタン板を対極にカーボンクロスを使い 0.1 mol/L 硝酸中で 300 mA 60分電解酸化を行い、空气中で 500°C 60分焼成した。この板を光電極として用い図61のように色素の退色を行った。

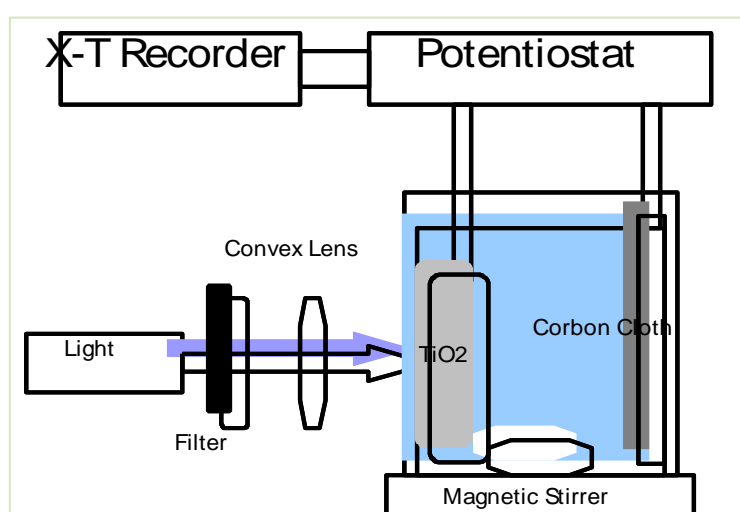


図 61 色素の退色実験系

4-2 メチレンブルー水溶液の退色過程

TiO₂、紫外光、及び電極系を用いメチレンブルー溶液を退色させるため以下の方法を用いた。0.01mol/L KCl 及び 10 μmol/L のメチレンブルーを混入した 500ml 液をガラス容器に用意し、4-1 で用意した 25cm² の TiO₂ 平板を作用極に用い、対極にカーボクロスを採用した。30 分経過後、電極間電位を 3V、紫外光源に水銀ランプ(波長 360nm、30mW/cm²)を用い色素退色を開始した。0~2 時間までは 0.5 時間間隔、その後は 1 時間間隔にて 40ml を電気化学測定用の容器に移し、665nm 吸光度と、ボロンドープダイヤモンド電極を用い 0→-0.4 Vvs. Ag/AgCl、0.01V/s の電気化学的測定を並行して行った。メチレンブルーの吸光度濃度と電気化学的測定による濃度を比較し、色素退色過程の残色素量の測定に電気化学的手法の利活用性を検討した。

この時吸光度とボルタモグラムから計算された濃度はほぼ一致しメチレンブルー水溶液の光電極系による退色過程の評価が電気化学測定によって可能なことが示された。また処理時間に対して濃度の対数をプロットしたところ直線関係を得ることができた。したがってこの処理系のメチレンブルー退色は 1 次反応である。

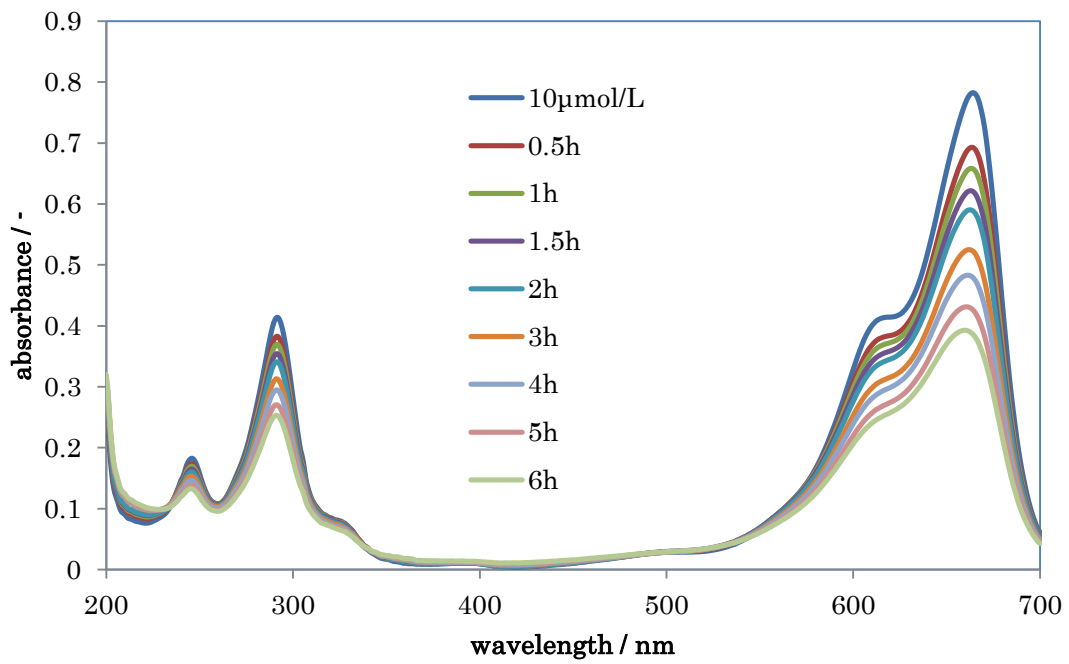


図 62 吸光度で見たメチレンブルーの光電極系による退色過程

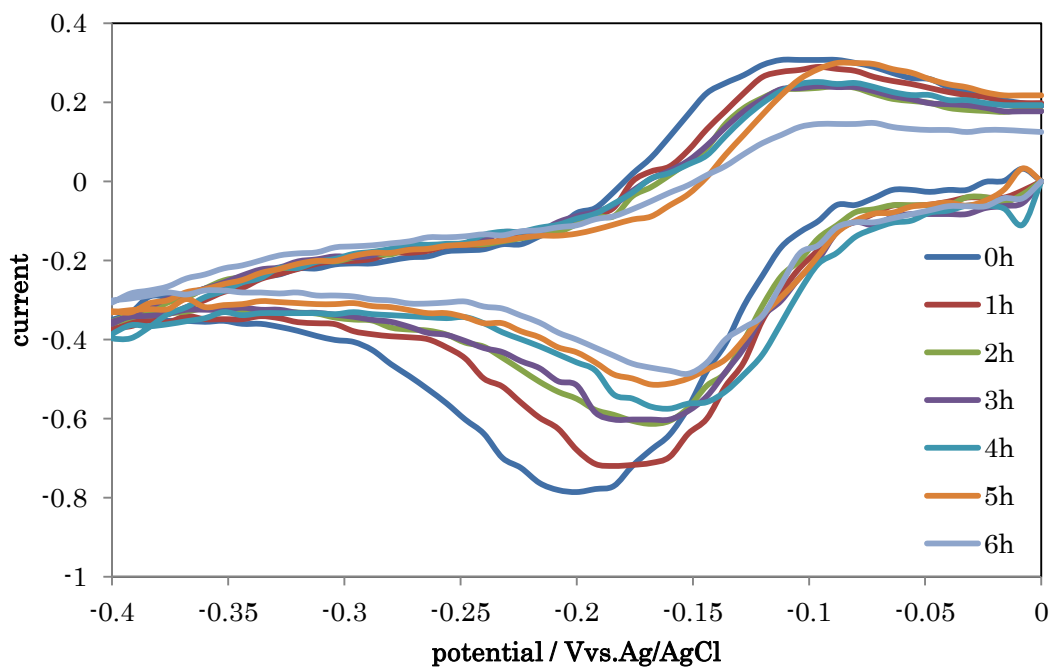


図 63 サイクリックボルタモグラムで測定したメチレンブルーの光電極系での退色過程

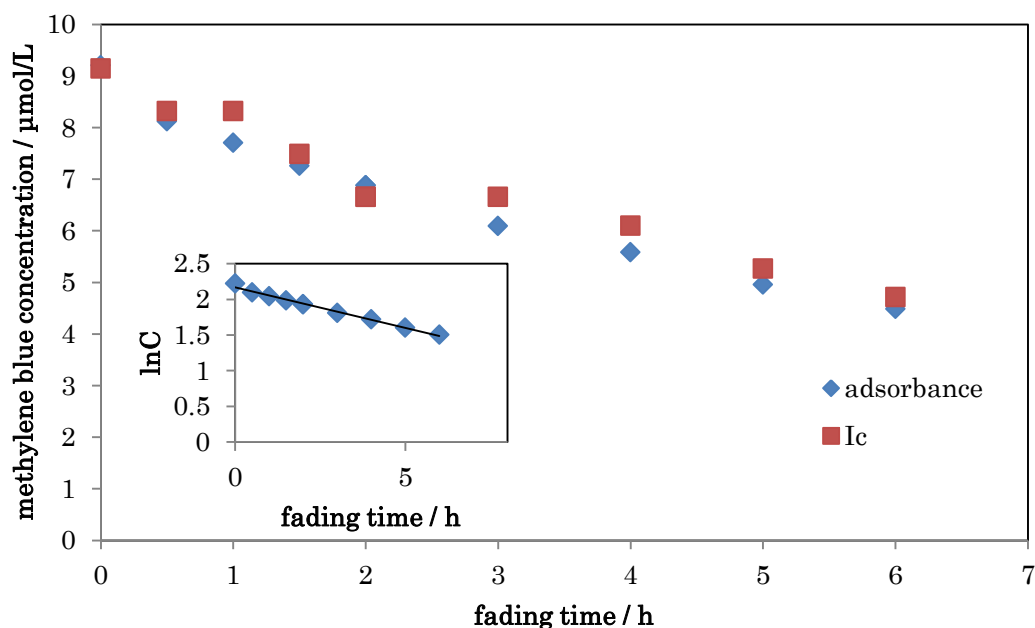


図 64 吸光度とボルタモグラムから求めた残存メチレンブルー濃度

4-3 不純物を含むメチレンブルー水溶液の退色過程

TiO₂、紫外光、及び電極系を用いメチレンブルーとブリリアントブルーFCF の混合溶液を退色させるため以下の方法を用いた。

0.01mol/L KCl の支持電解質溶液 500ml、10 μmol/L のメチレンブルーと 10 μmol/L のブリリアントブルーFCF をガラス溶液中にて混入し 25cm² の TiO₂ 平板を作用極に用い、対極にカーボンクロスを採用した。メチレンブルー及びブリリアントブルーFCF の波長別吸光度、並びに混入後の波長別吸光度を測定した。30 分経過後、電極間電位を 3V、紫外光源に水銀ランプ(波長 360nm、30mW/cm²)を用い色素退色を開始した。1 時間間隔にて 40ml を電気化学測定用の容器に移し、ボロンドープダイヤモンド電極を用い 0→-0.4 Vvs. Ag/AgCl、0.01V/s の電気化学的測定と 665nm 波長の吸光度を計測した。

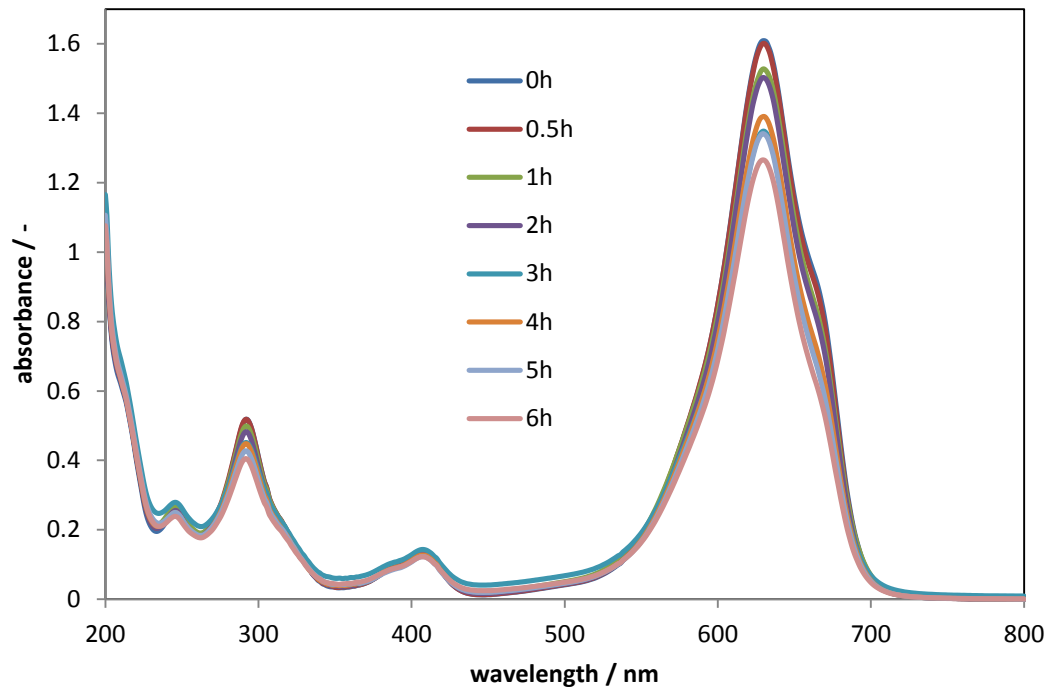


図 65 吸光度から見た混合溶液の光電極系による退色過程

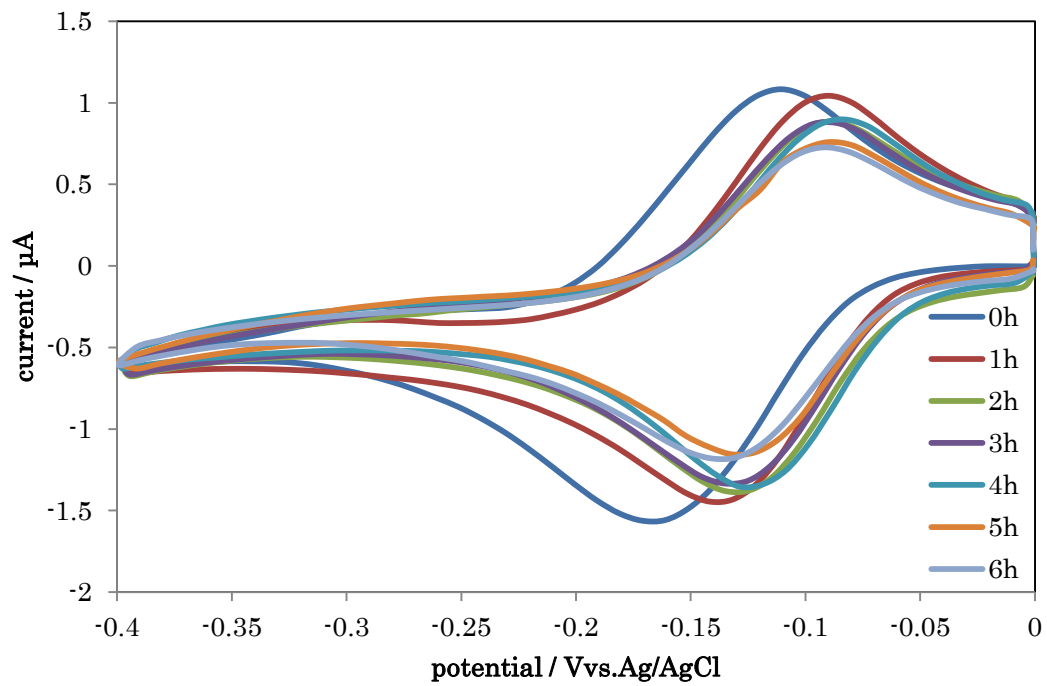


図 66 サイクリックボルタモグラムで測定したメチレンブルーの光電極系での退色過程

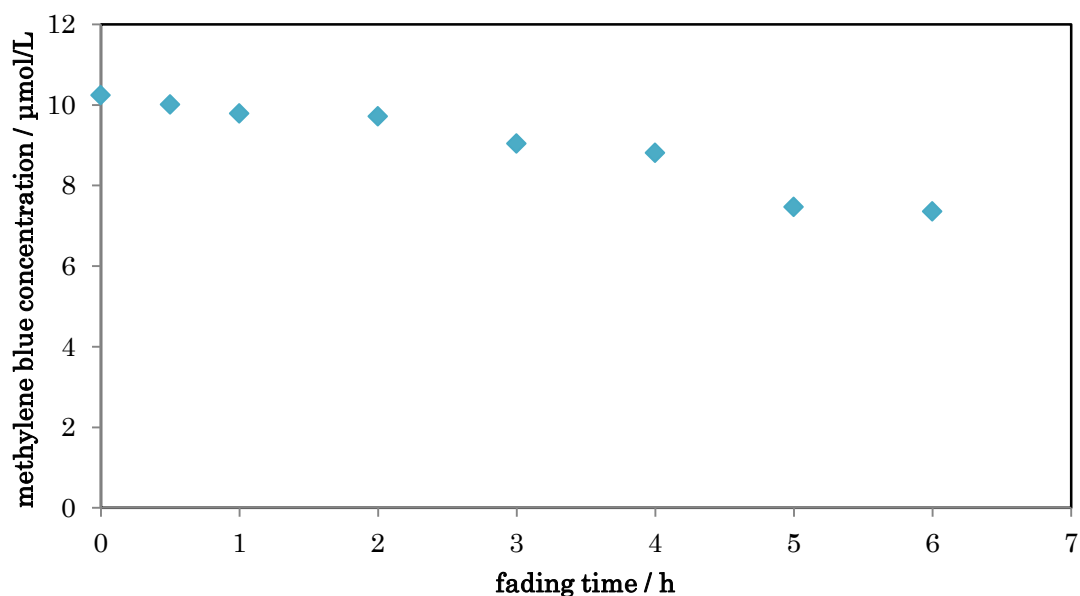


図 67 ボルタモグラムから求めた残存メチレンブルー濃度

4-4 まとめ

ボロンドープダイヤモンド電極で、メチレンブルーとブリリアントブルーFCFをともに含む KCl 0.01mol/L 水溶液のサイクリックボルタモグラムを測定した場合 0- -0.4Vvs. Ag/AgCl の範囲ではメチレンブルーの応答のみが観測された。

メチレンブルーの光退色過程は吸光度だけではなく電気化学的に測定可能であった。

これらの結果から、吸光度での応答性を測定することが困難な系であってもメチレンブルーをプローブとして使うことが可能なことが示された。

第5章 総括

第1章ではダイヤモンドが利用されてきた歴史及び、人工的にダイヤモンドが製造できるようになったことで広がった新しい応用分野と、今後の可能性について述べた。特に合成ダイヤモンドの中でも気相法で作られた半導体ダイヤモンドは、伝導キャリアをもたらす不純物の均一なドーピングが可能であることから電子デバイス材料としての魅力的な性質を備えている。また電気化学の分野からも分析、分解、合成用途に優れた性質が紹介されてきた。本研究もその一端を示すものであり、最終的な目的である環境中の特定物質の検出のサンプルとして色素分子を用い、ダイヤモンド電極側に必要な条件と、物質側に必要な条件を明らかにすることを目標とした。

第2章では実験を行うに当たり留意した点や基本原理を述べた。基本的な電気化学測定法を使用した。

第3章では本研究で最も重要な要素であるボロンドープダイヤモンド電極の物性を評価した。表面の酸化還元処理がキャリア密度と溶液に対するフラットバンド電位の移動を引き起こすことを明らかにした。またボロンドープダイヤモンド電極の他の電極より優れた点である、化学的安定性、電位窓の広さ、バックグラウンド電流の小ささをグラッシーカーボン、白金電極と比較して示した。メチレンブルーの酸化還元反応は電位走査速度 0.08V/s 以下ではほぼ拡散律速であった。電極表面の酸化、還元処理ではメチレンブルーの反応電位自体は変わらなかったものの、ボルタモグラムの形状には違いを生じた。濃度依存性はいずれの電極でも見られたが還元表面のほうが直線性に優れていた。pH が異なる溶液で測定することでメチレンブルーの還元反応は水溶液中の水素イオンと反応していることが確認された。酸性塩基性のいずれも還元電流ピークの濃度依存性は失われない。しかし塩基性では酸化反応量に減少が見られた。また分子同士が干渉しない色素と共存しているメチレンブルーの還元電流ピークは濃度依存性を維持していた。エオシン Y は高電位に酸化電流ピーク、高濃度の時は低電位に還元電流ピークを持つ。還元電流ピークは濃度依存性を持たない。酸化電流ピークは電極の表面処理に大きな影響を受け、還元表面で鋭敏になり酸化表面で弱くなった。これは末端基とエオシン Y イオンとの相互作用の

影響と考えられる。水の分解反応と重なり合う反応を持つ色素は検出が難しい。また低い電位で電流増加がみられる分子でも、明確なピーク電位を持たないものもあり更なる最適条件を探索する必要がある。

第4章では3章で明らかになった性質を用いて現実に応用可能かどうかを検討した。その一例として、二酸化チタン光電極系による色素の退色過程を電気化学的に評価し、吸光度測定の結果と比較した。水溶液中のメチレンブルー濃度は、光退色過程においても検出可能であった。

これまでに示してきたとおりボロンドープダイヤモンドの電気化学測定用電極としての特性は、今後の環境問題に低コスト、低労力、高感度なデバイスとしての可能性を秘めている。特に強力な洗浄をせず使い続けられ、通常の状態では破損しない多結晶ダイヤモンド電極は、持ち運びどこでも使える測定装置の一部になりえる。またボロンドープダイヤモンド電極は短時間の表面の酸化還元処理により、物質との反応性の変化を示した。この結果は一つの電極で多くの物質を分離して検出できる可能性を意味する。この成果が新たな測定法と装置の開発に結び付き、環境問題の解決の一助になれば幸いである。

文献目録

- 1) H. P. BOVENKERK F.P.Bundy; H.T.Hall; H.M.Strong; R.H.Wentorf. *Nature* (1959), 184 (4693), 1094-1098.
- 2) S.Matsumoto; Y.Sato; M.Kamo; N.Setaka. *Jpn.j.Appl.Phys* (1982), 21(4), 183-185.
- 3) J.Wang; M.A.B.deMoraes; V.Baranauska; S.F.Durrant. *Thin Solid Films* (2000), 377-378, 280-284.
- 4) Y.Chen; T.Young; S.Lee; H.Huang; T.Hsi; J.Chu; D.Jang. *Vacuum* (2006), 80, 818-822.
- 5) S.Sciortino; S.Lagomarsino.; S.Pieralli; F.Borchi; E.Galvanetto. *Diamond and Related Materials* (2002), 11, 573-578.
- 6) Y.V.Pleskov; Y.E.Evstefeeva; Krotova, M. D.; V.P.Varnin; I.G.Teremetskaya. *Journal of Electroanalytical Chemistry*(2006), 595, 168-174.
- 7) Manfredotti, C.; Jaksic, M.; Medunic, S.; Giudice, A. L.; Garino, Y.; Colombo, E. *Diamond & Related Materials* (2007), 16, 940-943.
- 8) A.Denisenko; E.Kohn. *Diamond & Related Materials*(2005), 14, 491-498.
- 9) J.Hees; R.Hoffmann; A.Kriele; Smirnov, W.; H.Obloh; K.Glorer; B.Raynor; R.Driad; N.Yang; O.A.Williams; C.E.Nebel. *ACS Nano* (2011), 5 (4), 3339-3346.
- 10) R.C.Mendes de Barros; N.G.Ferreira; A.F.Azevedo; E.J.Corat. *Thin Solid Films* (2006), 513, 364-368.
- 11) E.A.Ekimov; V.A.Sidorov; E.D.Bauer; N.N.Mel'nik; N.J.Curro; J.D.Thompson; S.M.Stishov. *Nature* (2004), 428, 542.
- 12) T.Yokoya. *The Japanese Society for Synchrotron Radiation Research* (2006), 19 (4), 218.
- 13) K.M.O'Donnell; M.T.Edmonds; J.Ristein; A.Tadich; L.Thomsen; Q.Wu; C.I.Pakes; L.Ley. *Adv. Funct. Mater.* (2013), 23, 5608-5614
- 14) M.TACHIKI; H.ISHIZAKA; T.BAN-NO. *Journal of The Surface Science Society of Japan*(2002), 23 (7), 411-416.
- 15) Y.Maeda; K.Sato; R.Ramaraj; T.N.Rao; D.A.Tryk; A.Fujishima. *Electrochimica Acta* (1999), 44 (20), 3441-3449.

- 16) Y.Maeda; T.Hashimoto; A.Fujishima. *TANSO* (2003), 206, 11-13.
- 17) E.McGaw; GregM.Swain. *Analytica Chimica Acta* (2006), 575, 180-189.
- 18) M.Murata; T.A.Ivandini; M.Shibata; S.Nomura; A.Fujishima; Y.Einaga. *Journal of Electroanalytical Chemistry*(2008), 612, 29-36.
- 19) O.Chailapakul; M.Amatatongchai; P.Wilairat; K.Grudpan; D.Nacapricha. *Talanta*(2004), 64, 1253-1258.
- 20) T. N.Rao; A.Fujishima. *Diamond and Related Materials* (2000), 9, 384-389.
- 21) M.Panizza; P.A.Michaud; G.Cerisola; Ch.Comninellis. *Journal of Electroanalytical Chemistry* (2001), 507, 206-214.
- 22) P.Bouvrette; S.Hrapovic; K.B.Male; J.H.T.Luong. *Journal of Chromatography A* (2006), 1103, 248-256.
- 23) J.S.Foord; K.B.Holt; R.G.Compton; F.Marken; D.Kim. *Diamond and Related Materials*(2001), 10, 662-666.
- 24) X.Chen; G.Chen; P.L.Yue. *Chemical Engineering Science*(2003), 58, 995-1001.
- 25) M.Ceron-Rivera; M.M.Davila-Jimenez; M.P.Elizalde-Gonzalez. *Chemosphere* (2004), 55, 1-10.
- 26) Faouzi, A. M.; Nasr, B.; Abdellatif, G. *Dyes and Pigments* (2007), 73, 86-89.
- 27) C.Zhang; L.Gua, b.; Y.Lin; Y.Wang; D.Fu; Z.Gu. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* (2009), 207, 66-72.
- 28) N.Katsuki; S.Wakita; Y.Nishiki; T.Shimamune; Y.Akiba; M.Iida. *Jpn. J. Appl. Phys* (1997), 36, 260-263.
- 29) L.M.daSilva; M.H.P.Santana.; J.F.C.Boodts. *Quim. Nova*, (2003), 26 (6), 880-888.
- 30) M.Panizza; G.Cerisola. *Electrochimica Acta* (2005), 51, 191-199.
- 31) A.Kraft.; M.Stadelmann.; M.Wunsche.; M.Blaschke. *Electrochemistry Communications* (2006), 8, 883-886.
- 32) Y.Honda; T.A.Ivandini; T.Watanabe; K.Murata; Y.Einaga. *Diamond and Related Materials* (2013), 40, 7-11.
- 33) Y.V.Pleskov; M.D.Krotova; Y.E.Evstefeeva; V.G.Ral'chenko; I.I.Vlasov; A.V.Khomich. *Russian Journal of Electrochemistry* (2001), 37 (11), 1294-1298.

- 34) Y.V.Pleskov; Y.E.Evstefeeva; M.D.Krotova; V.Y.Mishuk; V.A.Laptev; Y.N.Pal'yanov; Y.M.Borz dov. *Russian Journal of Electrochemistry* (2002), 38 (6), 620-625.
- 35) M.N.Latto; D.J.Riley; P.W.May. *Diamond and Related Materials* (2000), 9, 1181-1183.
- 36) T.Kondo; K.Honda; D.A.Tryk; A.Fujishima. *Electrochimica Acta* (2003), 48, 2739-2748.
- 37) H.B.Suffredini; V.A.Pedrosa; L.Codognoto; S.A.S.Machado; R.C.Rocha-Filho; L.A.Avaca. *Electrochimica Acta* (2004), 49, 4021-4026.
- 38) N.Simon; H.Girard; D.Ballutaud; S.Ghodbane; A.Deneuville; M.Herlem; A.Etcheberry. *Diamond & Related Materials* (2005), 14, 1179-1182.
- 39) H.Girard; N.Simon; D.Ballutaud; M.Herlem; A.Etcheberry. *Diamond & Related Materials* (2007), 16, 316-325.
- 40) Y.V.Pleskov; M.D.Krotova; V.V.Elkin; V.G.Ralchenko; A.V.Saveliev; S.M.Pimenov; P.-Y.Lim. *Electrochimica Acta* (2007), 52, 5470-5478.
- 41) G.Pastor-Moreno; D.J.Riley. *Electrochimica Acta* (2002), 47, 2589-2595.
- 42) R.Bogdanowicza; J.Czupryniakb; M.Gnybab; J.Rylc; T.Ossowskib; M.Sobaszeka; E.M.Siedleckac; K.Darowicki. *Sensors and Actuators B* (2013), 189, 30-36.
- 43) P.C.Ricci; A.Anedda; C.M.Carbonaro; F.Clemente; R.Corpino. *Thin Solid Films* (2005), 482, 311-317.
- 44) T.Ohsakai; K.Knoh; S.Kwabata. *Basic Electrochemistry*; Kagaku-Dojin, (2000).
- 45) M.Hepel; W.Janusz. *Electrochimica Acta* (2000), 45, 3785-3799.
- 46) S.Liu; L.Wang; F.Zhao. *Journal of Electroanalytical Chemistry* (2007), 602, 55-60.
- 47) N.Zhu; A.Zhang; Q.Wang; P.Heb; Y.Fang. *Analytica Chimica Acta* (2004), 510, 163-168.
- 48) M.Panizza; A.Barbucci; R.Ricotti.; G.Cerisola. *Separation and Purification Technology* (2007), 54, 382-387.

- 49) W.Spencer; J.R.Sutter. *The Journal of Physical Chemistry* (1979), 83 (12), 1573-1576.
- 50) H.Farsi; S.A.Hosseini. *J Solid State Electrochem* (2013), 17, 2079-2086.
- 51) G.Pastor-Moreno; D.J.Riley. *Electrochemistry Communications* (2002), 4, 218-221.
- 52) S.Ferro; M.D.Colle; A.D.Battisti. *Carbon* (2005), 43, 1191-1203.
- 53) A.M.Polcaro; P.C.Ricci; S.Palmas; F.Ferrara; A.Anedda. *Thin Solid Films* (2006), 515, 2073-2078.
- 54) G.R.Salazar-Banda; L.S.Andrade; P.A.P.Nascente; P.S.Pizani; R.C.Rocha-Filho; L.A.Avaca. *Electrochimica Acta* (2006),51, 4612-4619.
- 55) J.Hees; R.Hoffmann; N.Yang; C.E.Nebel. *Chemistry A European Journal* (2013), 19, 11287-11292.
- 56) H.B.Suffredini; V.A.Pedrosa; L.Codognoto; S.A.S.Machadoa; R.C.Rocha-Filho; L.A.Avaca. *Electrochimica Acta* (2004), 49, 4021-4026.
- 57) J.Hees; R.Hoffmann; N.Yang; C.E.Nebel. *Chemistry A European Journal* (2013), 19, 11287-11292.
- 58) A.N.Ndao; F.Zenia; A.Deneuille; M.Bernard; C.Levy-Clement. *Diamond and Related Materials* 9 (2000) 1175-1180
- 59) M.N.Latto; D.J.Riley; P.W.May. *Diamond and Related Materials* 9 (2000) 1181-1183
- 60) T.N.Rao; A.Fujishima. *Diamond and Related Materials* 9 (2000) 384-389
- 61) A.J.Saterlay; F.Marken; J.S.Foord; R.G.Compton. *Talanta* 53 (2000) 403-415
- 62) T.N.Rao; B.V.Sarada; D.A.Tryk; A.Fujishima. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 491 (2000) 175-181
- 63) O.Chailapakul; E.Popa; H.Tai; B.V.Sarada; D.A.Tryk; A.Fujishima. *Electrochemistry Communications* 2 (2000) 422-426
- 64) H.Notsu; I.Yagi; T.Tatsuma; D.A.Tryk; A.Fujishima. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 492 (2000) 31-37
- 65) J.Zak; M.Kolodziej-Sadlok. *Electrochimica Acta* 45 (2000) 2803-2813
- 66) M.Yoshimura; K.Hondaa, R.Uchikado; T.Kondo; T.N.Rao; D.A.Tryk;

- A.Fujishima; Y.Sakamoto; K.Yasu; H.Masuda. *Diamond and Related Materials* 10, (2001),620-626
- 67) A.Fujishima; T.N.Rao. *Diamond and Related Materials* 10(2001) 1799-1803
- 68) O.Chailapakul; P.Aksharanandana; T.Frelink; Y.Einaga; A.Fujishima. *Sensors and Actuators B* 80 (2001) 193-201
- 69) J.S.Foord; K.B.Holt; R.G.Compton; F.Marken D.H.Kim. *Diamond and Related Materials* 10 (2001) 662-666
- 70) J.Iniesta ;P.A.Michaud; M.Panizza; G.Cerisola; A.Aldaz; Ch.Comninellis. *Electrochimica Acta* 46 (2001) 3573-3578
- 71) M.Panizza; P.A.Michaud; G.Cerisola; Ch.Comninellis. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 507 (2001) 206-214
- 72) J.Iniesta; P.A.Michaud; M.Panizza; Ch.Comninellis. *Electrochemistry Communications* 3 (2001) 346-351
- 73) K.Honda; M.Yoshimura; T.N.Rao; D.A.Tryk; A.Fujishima; K.Yasui; Y.Sakamoto; K.Nishio; H.Masuda. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 514,(2002),640-645
- 74) J.Shaw; A.N.Jones; P.M.S.Monk; C.A.Rego. *Diamond and Related Materials* 11 (2002) 1690-1696
- 75) N.G.Ferreira; L.L.G.Silva; E.J.Corat. *Diamond and Related Materials* 11 (2002) 657-661
- 76) N.G.Ferreira; L.L.G.Silva; E.J.Corata; V.J.Trava-Airoidia. *Diamond and Related Materials* 11 (2002) 1523-1531
- 77) A.Chatterjee; R.Wiltshire; K.B.Holt; R.G.Compton; J.S.Foord; F.Marken. *Diamond and Related Materials* 11 (2002) 646-650
- 78) N.Wangfuengkanagul; O.Chailapakul. *Talanta* 58 (2002) 1213-1219
- 79) L.Codognoto; S.A.S.Machado; L.A.Avaca. *Diamond and Related Materials* 11 (2002) 1670-1675
- 80) I.Troster; M.Fryda; D.Herrmann; L.Schafra; W.Hanni; A.Perret; M.Blaschke; A.Kraft; M.Stadelmann. *Diamond and Related Mate*
- 81) F.Montilla; P.A.Michaud; E.Morallon; J.L.Vazquez; Ch.Comninellis.

- Electrochimica Acta 47 (2002) 3509-3513
- 82) K.Serrano; P.A.Michaud; C.Comninellis; A.Savall. Electrochimica Acta 48 (2002) 431-436
- 83) K.J.McKenzie; D.Asogan; F.Marken. Electrochemistry Communications 4 (2002) 820-824
- 84) H.Notsu; T.Tatsuma; A.Fujishima. Journal of Electroanalytical Chemistry 523 (2002) 86-92
- 85) Yu.V.Pleskov; M.D.Krotova; V.G.Ralchenko; A.V.Khomich; R.A.Khmelnitskiy. Diamond and Related Materials 12 (2003) 1957-1963
- 86) K.L.Soh; W.P.Kang; J.L.Davidson; Y.M.Wong; A.Wisitsora-at; G.Swain; D.E.Cliffel. Sensors and Actuators B 91 (2003) 39-45
- 87) S.Haymond; J.K.Zak; Y.Show; J.E.Butler; G.T.Babcock; G.M.Swain. Analytica Chimica Acta 500 (2003) 137-144
- 88) Y.Zhang; S.Asahina; M.Suzuki; S.Yoshihara; T.Shirakashi. Surface and Coatings Technology 169-170 (2003) 303-306
- 89) W.Siangproh; P.Ngamukot; O.Chailapakul. Sensors and Actuators B 91 (2003) 60-66
- 90) W.Siangproh; N.Wangfuengkanagul; O.Chailapakul. Analytica Chimica Acta 499 (2003) 183-189
- 91) C.Levy-Clement; N.A.Ndao; A.Katty; M.Bernard; A.Deneuille; C.Comninellis; A.Fujishima. Diamond and Related Materials 12 (2003),606-612
- 92) G.Lissens; J.Pieters; M.Verhaege; L.Pinoy; W.Verstraete. Electrochimica Acta 48 (2003) 1655-1663
- 93) L.J.J.Janssen; M.H.A.Blijlevens. Electrochimica Acta 48 (2003) 3959-3964
- 94) C.Terashima; T.N.Rao; B.V.Sarada; N.Spataru; A.Fujishima. Journal of Electroanalytical Chemistry 544 (2003) 65-74
- 95) Y.Zhang; S.Asahina; S.Yoshihara; T.Shirakashi. Electrochimica Acta 48 (2003) 741-747
- 96) F.Montilla; E.Morallon; I.Duo; Ch.Comninellis; J.L.Vazquez. Electrochimica Acta 48 (2003) 3891-3897

- 97) K.L.Soha; W.P.Kang; J.L.Davidson; S.Basu; Y.M.Wong; D.E.Cliffel; A.B.Bonds; G.M.Swain. *Diamond & Related Materials* 13 (2004),2009-2015
- 98) F.Okino; Y.Kawaguchi; H.Touhara; K.Momota; M.Nishitani-Gamo; T.Ando; A.Sasaki; M.Yoshimoto; O.Odawara. *Journal of Fluorine Chemistry* 125 (2004),1715-1722
- 99) N.Simon; D.Ballutaud; M.Herlem; A.Etcheberry. *Diamond and Related Materials* 13 (2004) 1050-1053
- 100) R.Stefan; S.G.Bairu. *Talanta* 63 (2004) 605-608
- 101) J.Zhang; M.Oyama. *Microchemical Journal* 78 (2004) 217-222
- 102) A.Manivannan; R.Kawasaki; D.A.Tryk; A.Fujishima. *Electrochimica Acta* 49 (2004) 3313-3318
- 103) M.S.Saha; T.Furuta; Y.Nishiki. *Electrochemistry Communications* 6 (2004) 201-204
- 104) E.Brillas; B.Boye; I.Sires; J.A.Garrido; R.M.Rodriguez; C.Arias; P.Cabot; C.Comninellis. *Electrochimica Acta* 49 (2004) 4487-4496
- 105) A.Fernandes; A.Morao; M.Magrinho; A.Lopes; I.Goncalves. *Dyes and Pigments* 61 (2004) 287-296
- 106) L.Su; X.Qiu; L.Guo; F.Zhang; C.Tung. *Sensors and Actuators B* 99 (2004) 499-504
- 107) M.E.Hyde; R.M.J.Jacobs; R.G.Compton. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 562 (2004) 61-72
- 108) K.P.Loha; S.L.Zhao; W.D.Zhang. *Diamond and Related Materials* 13 (2004) 1075-1079
- 109) E.C.Almeida; A.V.Diniz; V.J.Trava-Airoldi; N.G.Ferreira. *Thin Solid Films* 485 (2005) 241-246
- 110) N.G.Ferreira; A.F.Azevedo; A.F.Beloto; M.Amaral; F.A.Almeida; F.J.Oliveira; R.F.Silva. *Diamond & Related Materials* 14 (2005),441-445
- 111) N.Simon; H.Girard; D.Ballutaud; S.Ghodbane; A.Deneuille; M.Herlem; A.Etcheberry. *Diamond & Related Materials* 14 (2005) 1179-1182
- 112) A.Manivannan; L.Ramakrishnan; M.S.Seehra; E.Granite; J.E.Butler;

- D.A.Tryk; A.Fujishima. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 577(2005),287-293
- 113) K.Boonsong; S.Chuanuwatanakul; N.Wangfuengkanagul; O.Chailapakul. *Sensors and Actuators B* 108 (2005) 627-632
- 114) C.E.Banks; J.Kruusma; R.R.Moore; P.Tomcik; J.Peters;J.Davis; S.Komorsky-Lovric; R.G.Compton. *Talanta* 65 (2005) 423-429
- 115) C.Flox; J.A.Garrido; R.M.Rodriguez; F.Centellas; P.Cabot; C.Arias; E.Brillas. *Electrochimica Acta* 50 (2005) 3685-3692
- 116) M.H.P.Santana; L.A.D.Faria; J.F.C.Boodts. *Electrochimica Acta* 50 (2005) 2017-2027
- 117) Y.Zhang; S.Yoshihara; T.Shirakashi. *Electrochimica Acta* 51 (2005) 1008-1011
- 118) B.E.Roustom; G.Foti; C.Comninellis. *Electrochemistry Communications* 7 (2005) 398-405
- 119) T.A.Ivandini; R.Sato; Y.Makide; A.Fujishima; Y.Einaga. *Diamond & Related Materials* 14 (2005) 2133-2138
- 120) A.Cieciwa; R.Wuthrich; C.Comninellis. *Electrochemistry Communications* 8 (2006) 375-382
- 121) Y.Chen; T.Young; S.Lee; H.Huang; T.Hsi; J.Chu; D.Jang. *Vacuum* 80 (2006) 818-822
- 122) R.C.M.Barros; N.G.Ferreira; A.F.Azevedo; E.J.Corat; P.T.A.Sumodjo; S.H.P.Serrano. *Thin Solid Films* 513 (2006) 364-368
- 123) I.Gonzalez-Gonzalez; J.D.Jesus; D.A.Tryk; G.Morell; C. R. Cabrera. *Diamond & Related Materials* 15 (2006) 221-224
- 124) D.Dragoe; N.Spataru; R.Kawasaki; A.Manivannan; T.Spataru; D.A.Tryk; A.Fujishima. *Electrochimica Acta* 51 (2006) 2437-2441
- 125) A.Preechaworapun; S.Chuanuwatanakul; Y.Einaga; K.Grudpan; S.Motomizu; O.Chailapakul. *Talanta* 68 (2006) 1726-1731
- 126) S.Xie; G.Shafer; C.G.Wilson; H.B.Martin. *Diamond & Related Materials* 15 (2006) 225-228
- 127) T.Bechtold; A.Turcanu; W.Schrott. *Diamond & Related Materials* 15 (2006)

- 1513-1519
- 128) A.Kraft; M.Stadelmann; M.Wunsche; M.Blaschke. *Electrochemistry Communications* 8 (2006) 155-158
- 129) B.Boye; E.Brillas; B.Marselli; P.Michaud; C.Comninellis; G.Farnia; G.Sandona. *Electrochimica Acta* 51 (2006) 2872-2880
- 130) A.Salimi; V.Alizadeh; R.Hallaj. *Talanta* 68 (2006) 1610-1616
- 131) Y.Zhou; J.Zhi. *Electrochemistry Communications* 8 (2006) 1811-1816
- 132) A.Chatterjee; J.Foord. *Diamond & Related Materials* 15 (2006) 664-667
- 133) J.B.Zang; Y.H.Wang; H.Huang; W.Tang. *Electrochimica Acta* 52 (2007) 4398-4402
- 134) P.Y.Lim; F.Y.Lin; H.C.Shih; V.G.Ralchenko; V.P.Varnin; Yu.V.Pleskov; S.F.Hsu; S.S.Chou; P.L.Hsu. *Thin Solid Films* 516 (2008),6125-6132
- 135) L.L.G.Silva; N.G.Ferreira; E.J.Corat. *Thin Solid Films* 516 (2008) 4934-4939
- 136) T.Spataru; N.Spatataru; A.Fujishima. *Talanta* 73 (2007) 404-406
- 137) A.Suzuki; T.A.Ivandini; A.Kamiyac; S.Nomura; M.Yamanuki;K.M. A.Fujishima; Y.Einaga. *Sensors and Actuators B* 120 (2007) 500-507
- 138) A.Apilux; M. Tabata; O. Chailapakul. *Bioelectrochemistry* 70 (2007) 435-439
- 139) E.H.Park; S.U.Jeong; U.H.Jung; S.H.Kim; J.Lee; S.W.Nam; T.H.Lim;Y.J.Park; Y.HoYu. *International Journal of Hydrogen Energy*
- 140) P.Canizares; J.Lobato; R.Paz; M.A.Rodrigo; C.Saez. *Chemosphere* 67 (2007) 832-838
- 141) A.Cabeza; A.Urtiaga; M.Rivero; I.Ortiz. *Journal of Hazardous Materials* 144 (2007) 715-719
- 142) M.J.Bonne; M.Helton; K.Edler; F.Marken. *Electrochemistry Communications* 9 (2007) 42-48
- 143) Y.Zhang; Y.Kato; S.Yoshihara; T.Watanabe. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 603 (2007) 135-141
- 144) M.A.Ghanem; H.Hanson; R.G.Compton; B.A.Coles; F.Marken. *Talanta* 72 (2007) 66-71
- 145) N.Simon; H.Girard; M.Manesse; D.Ballutaud; A.Etcheberry. *Diamond &*

- Related Materials 17 (2008) 1371–1375
- 146) E.C.Almeida; M.R.Baldan; J.M.Rosolen; N.G.Ferreira Diamond & Related Materials 17 (2008) 1529–1533
- 147) K.L.Soh; W.P.Kang; J.L.Davidson; Y.M.Wong; D.E.Cliffel; G.M.Swain. Diamond & Related Materials 17 (2008) 240-246
- 148) D.Yamada; T.A.Ivandini; M.Komatsu; A.Fujishima; Y.Einaga. Journal of Electroanalytical Chemistry 615 (2008) 145-153
- 149) B.Uslu; B.D.Topal; S.A.Ozkan. Talanta 74 (2008) 1191-1200
- 150) R.A.Medeiros; A.E.Carvalho; R.C.Rocha-Filho; O.Fatibello-Filho. Talanta 76 (2008) 685–689
- 151) L.Xu; W.Wang; M.Wang; Y.Cai. Desalination 222 (2008) 388-393
- 152) L.Chen; C.Chang; H.Chang. Electrochimica Acta 53 (2008) 2883-2889
- 153) M.Murugananthan; S.Yoshihara; T.Rakuma; T.Shirakashi. Journal of Hazardous Materials 154 (2008) 213-220
- 154) Y.Yamanaka; M.Miyamoto; Y.Tanaka; A.Nagumo; Y.Katsuki; Y.Fukudaa; M.Yoshimatsu; A.Takeshige; T.Kondo; A.Fujishima; K.Honda. Electrochimica Acta 53 (2008) 5397–5408
- 155) M.Limat; B.E.Roustop; H.Jotterand; G.Foti; C.Comninellis. Electrochimica Acta 54 (2009) 2410–2416
- 156) P.Actis; A.Denoyelle; R.Boukherroub; S.Szunerits. Electrochemistry Communications 10 (2008) 402-406
- 157) T.Watanabe; Y.Einaga. Biosensors and Bioelectronics 24 (2009) 2684-2689
- 158) C.E.Nebel; N.Yang; H.Uetsuka; E.Osawa; N.Tokuda; O.Williams. Diamond & Related Materials 18 (2009) 910-917
- 159) N.Simon; C.Decorse-Pascanut; A.M.Goncalves; D.Ballutaud; G.Charrier; A.Etcheberry. Diamond & Related Materials 18 (2009) 890-894
- 160) J.Sanoita; E.Vanhovea; P.Mailley; P.Bergonzo. Electrochimica Acta 54 (2009) 5688-5693
- 161) H.Sangjarusvichai; W.Dungchai; W.Siangproh; O.Chailapakul. Talanta 79 (2009) 1036-1041

- 162) J.T.Matsushima; W.M.Silva; A.F.Azevedo; M.R.Baldan; N.G.Ferreira. *Applied Surface Science* 256 (2009) 757-762
- 163) M.Panizza; G.Cerisola. *Chemosphere* 77 (2009) 1060-1064
- 164) H.Yining; Q.Jiuhui; Z.Xu; L.Huijuan. *Journal of Environmental Sciences* 21(2009) 1321-1328
- 165) B.Nasr; T.Hsen; G.Abdellatif. *Journal of Environmental Management* 90 (2009) 523-530
- 166) T.Kondo; A.Tamura; T.Kawai. *Journal of The Electrochemical Society*, 156 11 145-150 2009
- 167) M.We; Z.Xie; L.Sun; Z.Gu. *Electroanalysis* 2009, 21, No. 2, 138-143
- 168) M.Miyamoto; Y.Tanaka; M.Furuta; T.Kondo; A.Fujishima; K.Honda. *Electrochimica Acta* 54 (2009) 3285-3297
- 169) S.C.B.Oliveira; A.M.Oliveira-Brett. *Electrochimica Acta* 55 (2010) 4599-4605
- 170) T.Watanabe; T.K.Shimizu; Y.Tateyama; Y.Kim; M.Kawai; Y.Einaga. *Diamond & Related Materials* 19 (2010) 772-777
- 171) R.Trouillon; D.O'Hare. *Electrochimica Acta* 55 (2010) 6586-6595
- 172) W.Siangproha; P.Rattanarat; O.Chailapakul. *Journal of Chromatography A*, 1217 (2010) 7699-7705
- 173) M.Chiku; K.Horisawa; N.Doi; H.Yanagawa; Y.Einaga. *Biosensors and Bioelectronics* 26 (2010) 235-240
- 174) C.A.Martinez-Huitle; N.S.Fernandes; S.Ferro; A.D.Battisti; M.A.Quiroz. *Diamond & Related Materials* 19 (2010) 1188-1193
- 175) M.Muruganathan; S.S.Latha; G.B.Raju; S.Yoshihara. *Journal of Hazardous Materials* 180 (2010) 753-758
- 176) J.Y.Choi; Y.Lee; J.Shin; J.Yang. *Journal of Hazardous Materials* 179 (2010) 762-768
- 177) C.R.Costa; F.Montilla; E.Morallon; P.Olivi. *Journal of Hazardous Materials* 180 (2010) 429-435
- 178) K.E.Toghill; L.Xiao; M.A.Phillips; R.G.Compton. *Sensors and Actuators B* 147 (2010) 642-652

- 179) M.Wanga; A.Schneider; J.Niedzioka-Jonsson; L.Marcon; S.Ghodbane; D.Steinmuller-Nethl; M.Li; R.Boukherroub; S.Szunerits. *Electrochimica Acta* 55 (2010) 1582–1587
- 180) M.Chiku; T.Watanabe; Y.Einaga. *Diamond & Related Materials* 19 (2010) 673-679
- 181) T.Kondo; H.Sakamoto; T.Kato; M.Horitani; I.Shitanda; M.Itagaki; M.Yuasa. *Electrochemistry Communications* 13 (2011) 1546-154
- 182) T.Ohashi; J.Zhang; Y.Takasu; W.Sugimoto. *Electrochimica Acta* 56 (2011) 5599-5604
- 183) X.W.Li; J.X.Li; C.Y.Gaod; M.Chang. *Applied Surface Science* 258 (2011) 489-493
- 184) Z.Bartosova; D.Jirovsky; A.Horna. *Journal of Chromatography A*, 1218 (2011) 7996-8001
- 185) I.Martinsa; F.C.Carreira; L.S.Canaes; F.A.S.C.Junior; L.M.S.Cruz; S.Rath. *Talanta* 85 (2011) 1-7
- 186) A.F.Azevedo; F.A.Souza; J.T.Matsushima; M.R.Baldan; N.G.Ferreira. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 658 (2011) 38-45
- 187) J.We; X.Zhu; J.Ni. *Electrochimica Acta* 56 (2011) 5310-5315
- 188) F.L.Migliorini; N.A.Braga; S.A.Alves; M.R.V.Lanza; M.R.Baldan; N.G.Ferreira. *Journal of Hazardous Materials* 192 (2011) 1683-1689
- 189) T.Ochiai; Y.Iizuka; K.Nakata; T.Murakami; D.A.Tryk; A.Fujishima; Y.Koide; Y.Morito. *Diamond & Related Materials* 20 (2011) 64-67
- 190) X.Lu; J.Hu; J.S.Foord; Q.Wang. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 654 (2011) 38-43
- 191) A.B.Couto; L.C.D.Santos; J.T.Matsushima; M.R.Baldan; N.G.Ferreira. *Applied Surface Science* 257 (2011) 10141-10146
- 192) J.Weng; Z.Zhang; L.Sun; J.A.Wang. *Biosensors and Bioelectronics* 26 (2011) 1847-1852
- 193) E.L.Silva; A.C.Bastos; M.A.Netto; R.F.Silva; M.L.Zheludkevich; M.G.S.Ferreira; F.J.Oliveira. *Electrochimica Acta* 76 (2012) 487– 494
- 194) L.I.Medeiros; A.B.Couto; J.T.Matsushima; M.R.Baldan; N.G.Ferreira. *Thin*

- Solid Films 520 (2012) 5277-5283
- 195) K.Fabisiak; R.Torz-Piotrowska; E.Staryga; M.Szybowicz; K.Paprocki; P.Popielarski; F.Bylicki; A.Wrzyszczynski. *Materials Science and Engineering B* 177 (2012) 1243–1247
- 196) L.Svorc; P.Tomcik; J.Svitkova; M.Rievaj; D.Bustin. *Food Chemistry* 135 (2012) 1198-1204
- 197) G.F.Pereira; L.S.Andrade; R.C.Rocha-Filho; N.Bocchi; S.R.Biaggio. *Electrochimica Acta* 82 (2012) 3-8
- 198) A.Sbartai; P.Namour; N.Sarrut; J.Krejci; R.Kucerov; M.L.Hamlaoui; N.Jaffrezic-Renault. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 686 (2012) 58–62
- 199) E.Hmani; Y.Samet; R.Abdelhedi. *Diamond & Related Materials* 30 (2012) 1-8
- 200) N.Rabaaoui; M.S.Allagui. *Journal of Hazardous Materials* 243 (2012) 187-192
- 201) G.B.Tissot; A.Anglada; P.Dimitriou-Christidis; L.Rossi; J.S.Arey; Ch.Comninellis. *Electrochemistry Communications* 23 (2012)
- 202) H.Sim; J.Kim; S.Lee; M.Song; D.Yoon; D.Lim; S.Hong. *Thin Solid Films* 520 (2012) 7219-7223
- 203) J.M.Veder; M.D.Horne; T.Ruther; A.M.Bond; T.Rodopoulos. *Electrochemistry Communications* 18 (2012) 85-87

謝辞

本研究は、静岡大学 創造科学技術大学院 光・ナノ物質機能専攻
前田 康久 教授の下で行われました。大学入学以降長きにわたりご指導ご
鞭撻を賜りましたこと、深く万謝申し上げます。

副指導教員であります、昆野 昭則 教授、佐古 猛 教授には本論文の審
査にあたりお世話になりました。改めて感謝申し上げます。

本研究において実験のご指導、ご助力を頂きました 河野 芳海 助教に心
より御礼致します。

また研究や学生生活の御助力、御相談を頂きました前田研究室の博士課程後
期 小玉大雄君 修士課程 糸野雅司君、大野和義君並びにすべての皆様に厚
く感謝致します。

最後に両親に深く感謝いたします。