

## 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	<a href="https://doi.org/10.14945/00007972">https://doi.org/10.14945/00007972</a>

(課程博士・様式7) (Doctoral qualification by coursework, Form 7)

# 学位論文要旨

Abstract of Doctoral Thesis

専攻： 光・ナノ物質機能

氏名：細井 太郎

論文題目：ダイヤモンド電極の特性と溶液計測への応用

論文要旨：

近年、自然環境の物質の分析や排水の規制管理など、希薄な物質の検出の需要はますます高まっている。その手段の一つとしてホウ素をドーピングした導電性ダイヤモンド電極による電気化学測定を活用したい。

ボロンドープダイヤモンド電極は、物理的に強固で化学的にも安定であり簡便に扱える電極として優れている。導電性の源は、ドーピングされたホウ素原子と炭素原子の荷電子数の違いで生じるホールであり、導電性ダイヤモンドは p 型半導体的な性質を持っている。また水溶液に対して電極として使用した場合、バックグラウンド電流が小さく水の電気分解が起きにくい特徴がある。これらの性質は電気化学でよく利用される金属電極や炭素電極には無いもので、水中に存在する微量な化学物質の検出センサーとしての利用が考えられる。本研究ではダイヤモンド電極を用いた水中の化学物質検出を目的として、電極の簡単な処理で物質検出が可能かどうか検討した。

熱フィラメント法により調整されたダイヤモンド電極(ペルメレック電極製、ホウ素ドーピング量 1300ppm、膜厚 2 $\mu$ m、基板 Si)に金でオーミックをとりリード線と接続しダイヤモンド電極とした。対極に白金、参照極に Ag/AgCl 電極を用いた。Mott-Schottky プロットの測定よりフラットバンド電位とキャリア密度を求めた。水中に存在する化学物質の検出を 3 電極系によるボルタンメトリーより行った。

ボロンドープダイヤモンド電極とグラッシカーボン、白金電極のバックグラウンド電流を加える塩と濃度を変えて測定した。従来使用されてきた電極では充電電流や表面の酸化還元反応、支持電解質中のイオンの反応などが大きく表れたが、ボロンドープダイヤモンド電極ではほとんどそれらは現れず、幅広い条件で物質の検出を行う電極として優れていることが示された。検出物質の試料としてメチレンブルー 10  $\mu$  mol/L 以下について電気化学的に検出を試みたところボロンドープダイヤモンド電極のみが濃度依存性を測定することができた。

水溶液中のメチレンブルーは、ボロンドープダイヤモンド電極に対し電位操作速度 0.08V/s 以下ではほぼ物質拡散律速によって還元されていること、還元体の酸化反応も拡散律速的な挙動を示すことが分かった。さらにボロンドープダイヤモンド電極の表面の酸化

還元処理によってその反応性は変化し、還元電流ピークの電流値による濃度依存性を評価する上では還元表面がすぐれる傾向を示した。メチレンブルーの酸化還元反応は水素イオンがかかわる反応だと考えられており、実際に溶液の pH を調整することで、酸化還元反応の生じる電位が変化した。pH が高くなる、すなわち水素イオン濃度が減少することでその位置は負電位の方向へ移動する。還元ピークと酸化ピークの形状も変化するが濃度依存性はいずれも見られた。しかし塩基性では酸化反応が弱くなった。

またメチレンブルーと直接反応しない色素として、ブリリアントブルーFCF が共存する溶液中であってもメチレンブルーの還元ピークの電流値に影響は見られず濃度依存性が維持された。

カチオン性色素であるメチレンブルーと比較するために、アニオン性色素としてエオシン Y についてボロンドープダイヤモンド電極を用いて電気化学的に測定を行った。エオシン Y 水溶液は 0.88V に酸化電流ピークを持つ。またその濃度依存性は 4-100  $\mu\text{mol/L}$  まで確認された。一方、負電位側では高濃度の時のみ -0.73V 付近に鋭い還元電流ピークが出現するがその濃度依存性は弱い。ボロンドープダイヤモンド電極の酸化還元処理を行った結果、メチレンブルーとは異なりボルタモグラムに大きな差が生じた。還元処理電極では 2  $\mu\text{mol/L}$  でも明確な酸化電流ピークが現れ 60  $\mu\text{mol/L}$  まで濃度依存性があったが、酸化処理電極では 20  $\mu\text{mol/L}$  以上にならないと出現しない。これは酸化電極表面に豊富に存在する酸素を含んだ末端基とアニオン性のエオシン Y の相互作用の結果だと考えられる。

そのほかにもボロンドープダイヤモンド電極で応答を示す色素はあるが、他の電極より小さいとはいえ電極と水の酸化還元反応と重なる電位にピークを持つ物質の濃度依存性は反応の優先順位が判らないと評価しにくい。

色素検出の応用として光電極系によるメチレンブルーの退色過程を測定し吸光度測定の結果と比較したところ、濃度変化を追跡することが可能であった。また、ブリリアントブルーFCF を含み吸光度では評価できない系であってもメチレンブルーの濃度変化を検出することができた。

これらの結果より、ボロンドープダイヤモンド電極を環境測定に応用する利点は次のようなものがあげられる。表面のキャリアが少なく電流を流しにくいという、電極自身の反応性が低いため、測定の結果が溶液の導電率に左右されにくい。空気中に保管し物理研磨する程度で安定した再現性を示すことができる。測定するイオン種によっては表面の酸化度を変えることで、その応答性をコントロールすることができる。