

栄長 泰明

慶應義塾大学理工学部・教授

革新的環境改善材料としての導電性ダイヤモンドの機能開発

## § 1. 研究実施体制

### (1)「栄長」グループ

① 研究代表者: 栄長 泰明 (慶應義塾大学理工学部、教授)

#### ② 研究項目

- ・電極を複数組み合わせ、妨害成分除去用電極と測定電極が独立している複数電極系の構築
- ・マイクロ加工による複数電極システムの構築とそれによる微量な試料の分離分析法の確立
- ・COD 直接測定法の開発
- ・水処理特性の評価
- ・有機電解合成におけるダイヤモンド電極特性の評価
- ・がんマーカー検出特性の評価
- ・第一原理分子動力学計算によるダイヤモンド電極界面の原子スケール解析

### (2)「金」グループ

① 主たる共同研究者: 金 有洙 (理化学研究所 Kim 表面界面科学研究室、准主任研究員)

#### ② 研究項目

- ・清浄かつ nm レベルでの平坦な表面をもつ電極作製方法を確立
- ・極低温 STM システムの創製と、表面電子状態の解析

### (3)「中田」グループ

① 主たる共同研究者: 中田 一弥 (神奈川科学技術アカデミー光触媒グループ、研究員)

#### ② 研究項目

- ・ダイヤモンド電極による CO<sub>2</sub> 還元生成物の同定
- ・CO<sub>2</sub> 還元効率の電位依存をはじめとする電気化学的条件の最適化

## § 2. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(3-1)に対応する)

### 【研究のねらい】

急を要する重要な課題である地球環境問題解決に向けてさまざまな研究開発が行われているが、環境汚染物質の高感度センシング、汚水処理、水浄化、あるいはCO<sub>2</sub>固定化などの重要な課題に対し、現在では、高性能、高効率を目指したシステム開発が主なアプローチとなっている。その一方で、システムを構成する材料に関しての検討はあまりなされておらず、特にレアメタルフリーでかつ革新的機能をもつ新材料を用いたシステムの実現が求められている。

そのような中本研究では、炭素材料の中でも「導電性ダイヤモンド」に焦点を絞り、特に電極としての界面の基礎物性ととも、その次世代の環境改善材料としての機能の極限性能を明らかにする。具体的には、はじめにその界面における実空間観察ならびに電子状態評価を詳細に行い、電極性能との相関を明らかにする。さらにその知見をフィードバックしつつ、「環境汚染物質センシング」、「水処理・汚水浄化」、「環境低負荷型有用物質創製」、さらには「高効率CO<sub>2</sub>還元」電極としてのポテンシャルを明確にし、「導電性ダイヤモンド」が次世代に不可欠な環境改善材料として確立されることを目標とする。最終的に本研究により、水問題・エネルギー問題を含む環境問題を解決する革新的材料としての位置が確立されることがねらいである。

### 【これまでの研究の概要・研究進捗状況・研究成果】

#### 導電性ダイヤモンドを用いたセンシングデバイス

ダイヤモンド電極を用い、水素発生に伴う電解還元反応をクロノポテンシオメトリー法によって読み取る簡便なpH測定法を開発した。妨害成分として考えられるアルカリイオンや、酸化還元種の影響についても考慮し、電気化学的な測定条件を最適化することでそれらの影響を除去できることを見出した(図1)<sup>1)</sup>。

また、重金属の微量分析にあたり、ダイヤモンド電極によるストリッピング

法を用いることで高感度検出が可能であることをこれまでに示してきた。本年度は、カドミウム<sup>2)</sup>、セレン<sup>4)</sup>、6価クロム<sup>6)</sup>についてそれぞれ検討してきた。しかしながら、例えばカドミウムを測定する際に、妨害成分として銅イオンが含まれる場合、2成分の合金化などが起こり、正確にカドミウム濃度を測定することが困難となることが問題であった。そこで本研究では、通常3電極測定系に第4の電極を導入し、銅をあらかじめ除去する除去用電極として用いる新しいシステムを考案した。その結果、物質拡散を制御することでカドミウムと銅を分離検出できることが可能となった。

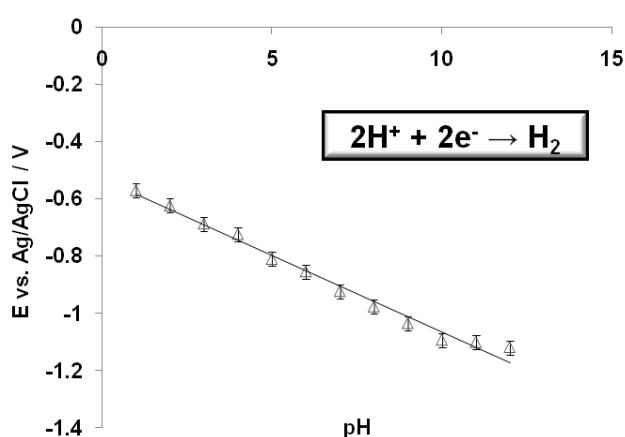


図1 ダイヤモンド電極によるpH測定

さらに、簡易かつ正確な COD(化学的酸素要求量)センサーが求められている。本研究では、CODの定義に基づき、有機物を電気化学的に全電解することで電気量からCOD値を得る新しい方法を考案した。ダイヤモンド電極は、高電位を印加しても安定であり、有機物を効率的に電解することが可能であるため、所望のセンサーとして機能する可能性を見出した。

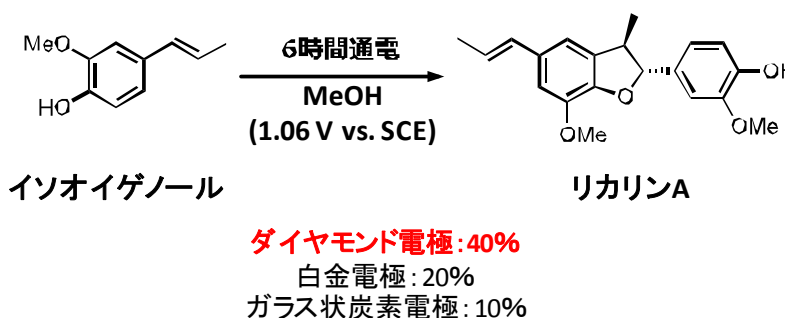
グルタチオン(GSH)は、抗酸化剤として強力であり、細胞中で重要な役割を果たしている。また、グルタチオンは、酸化ストレスのもとで酸化型(GSSG)となるが、このGSH/GSSG比は酸化ストレスの高感度な指標となり、細胞の酸化還元状態の鍵となるマーカーとして利用できる。また、がん細胞では、このGSH濃度は非常に高く、放射線治療等の酸化ストレスに対する耐性が高い原因であるともいわれている。このように、この「グルタチオン」をin vivoにて簡便かつ高感度に測定できる方法が求められている。そこで本研究ではダイヤモンドマイクロ電極を用いてGSHを測定することを試みた。電位依存性の詳細な測定などから、GSHとGSSGを選択的に測定できる条件を見出すことに成功し、それを用いてマウスにおけるin vivo測定を行うことができた。

#### 導電性ダイヤモンドを用いた水処理特性の評価

ダイヤモンド電極は有機物の直接酸化に加え、電解により発生する活性化学種(OHラジカルなど)による酸化も起こる特性があり、水処理応用に期待されている。はじめに、ホウ素のドーブ量を変化させ、水処理に鍵となる活性種OHラジカルの生成に関する基礎的なデータを得た。その結果、定電流電解においては、OHラジカルの生成効率の高い低ドーブの電極が効果的であることが分かった<sup>3)</sup>。一方、水の電解により発生したOHラジカルは強い酸化力をもつが、寿命が短く電極表面でしか反応しないため、有機物を電極付近に供給する必要があり、低濃度の有機物を酸化するときに効率が悪くなってしまうという問題点がある。その一方、硫酸を電解液として使用した時に発生するS<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>は、溶液中でも反応できるため、低濃度での有機物分解に効率的に働くと予想される。そこで本研究では、電気化学的に発生させたS<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>による有機物分解の挙動を調べた。その結果、有機物濃度の小さい物質移動律速の領域では、S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>による有機物分解が効果的に起こり、低濃度の有機物も効率よく分解できることがわかった。

#### 有機電解合成におけるダイヤモンド電極特性の評価

不安定化学種「メキシラジカル」は、第1級から第3級まで全てのC-H結合から水素を引き抜くことができる。とされており、そのような高



**図2 イソオイゲノールの電解酸化反応**

導電性ダイヤモンドを電極として、イソオイゲノールをメタノール溶媒中通電することでリカリンAを他の電極と比べて高効率で合成できる。

活性な化学種を用事調製的に電気で発生させることができれば、レアメタルを凌ぐ有機反応の開発が可能であると期待されてきた。本研究では、ダイヤモンド電極を用いてメタノールを酸化することにより、効率的に活性種「メキシラジカル」を生成することを直接示すとともに、これを利用した新しい反応開発に成功した。具体的には、安価な原料であるイソオイゲノールをメキシラジカルで酸化することで、抗炎症活性を有するリカリン A の一段階合成に成功した(図 2)[7]。

#### 表面ナノスケールにおける実空間観察と電子状態評価ならびに電気化学特性の相関

STM 測定が可能な、清浄かつ平坦な表面をもつ単結晶ダイヤモンド作製のための実験環境整備を行った。具体的には、単結晶作製のため最適な作製条件を実現できるマイクロ波プラズマ CVD 装置を自作する準備とともに、現有の装置による条件検討を並行して行った。また、作製した単結晶ダイヤモンドの評価のため、低速電子線回折 (LEED)、AFM 等による評価を行う体制を確立した。今後、自作 CVD 装置の完成とともに、清浄かつ nm レベルでの平坦な表面をもつ電極作製方法を確立し、STM 測定が可能になることを目指す。

#### **【今後の見通し】**

##### 導電性ダイヤモンドを用いたセンシングデバイス

環境汚染物質は実試料、生体関連物質やがんマーカーは、*in vivo* にて測定できるシステムを構築する。いずれの試料においても、電気化学的に妨害する成分が多数存在し、それを分離、除去できるシステムを構築する。2 成分系で成功したマルチ電極システムを他成分系にも応用する。また、がんマーカーについては、投薬による効果など、*in vivo* で測定できる方法を確立する。

##### 導電性ダイヤモンドを用いたオゾン水生成

オゾン水は手術における消毒、洗浄をはじめ医療への応用に注目が高い。ダイヤモンド電極によるオゾン発生についても詳細に検討し、オゾン水生成の最適条件、発生メカニズムについて考察し、水処理における最適条件を探索する。

##### 導電性ダイヤモンドを用いた水処理特性の評価

活性化学種の寄与に加え、ダイヤモンド電極によるオゾン発生についても詳細に検討し、水処理における活性種としての役割について考察し、水処理における最適条件を探索する。

##### 有機電解合成におけるダイヤモンド電極特性の評価

メキシラジカル以外の活性種生成の試みに加え、それらを用いた新しい創薬の可能性について検討を進める。

##### 第一原理分子動力学計算によるダイヤモンド電極界面の原子スケール解析

導電性ダイヤモンド電極／水溶液界面上の電気化学反応を理解するために理論計算の利用を行う。固液界面の電子状態や酸化還元プロセスを精度よく記述するために界面プロセスの微視的理解と機能向上の指針提案を目指す。

### §3. 成果発表等

#### (3-1) 原著論文発表

##### ● 論文詳細情報

1. S. Fierro, N. Mitani, C. Comninellis, Y. Einaga, "pH sensing using boron doped diamond electrodes", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13 , 16795-16799 (2011). (DOI: 10.1039/C1CP21962F)
2. S. Fierro, T. Watanabe, K. Akai, M. Yamanuki, Y. Einaga, " Highly sensitive detection of Cd<sup>2+</sup> using boron doped diamond electrodes ", *J. Electrochem. Soc.*, 158, F173-F178 (2011) (DOI: 10.1149/2.080111jes)
3. S. Fierro, K. Abe, C. Comninellis, Y. Einaga, "Influence of doping level on the electrochemical oxidation of formic acid on boron doped diamond electrodes", *J. Electrochem. Soc.*, 158, F183-F189 (2011). (DOI: 10.1149/2.050112jes)
4. S. Fierro, T. Watanabe, K. Akai, M. Yamanuki, Y. Einaga, "Anodic stripping voltammetry of Se<sup>4+</sup> on gold modified boron doped diamond electrodes", *Int. J. Electrochem.*, 2012, 1-5 (2012). (DOI:10.1155/2012/758708)
5. T. Kato, S. Fierro, T. Watanabe, K. Yoshimi, Y. Einaga, "Dopamine Detection on Boron Doped Diamond Electrodes Using Fast Cyclic Voltammetry ", *Chem. Lett.*, 41, 224-226 (2012). (DOI:10.1246/cl.2012.224)
6. S. Fierro, T. Watanabe, K. Akai, Y. Einaga, "Highly Sensitive Detection of Cr<sup>6+</sup> on Boron Doped Diamond Electrodes.", *Electrochim. Acta.*, in press (2012). (DOI:10.1016/j.electacta.2012.03.030)
7. T. Sumi, T. Saitoh, K. Natsui, T. Yamamoto, M. Atobe, Y. Einaga, S. Nishiyama, "Anodic Oxidation on a Boron-Doped Diamond Electrode Mediated by Methoxy Radicals.", *Angew. Chem. Int. Ed.*, in press (2012). (DOI: 10.1002/anie.201200878)

#### (3-2) 知財出願

- ① 平成 23 年度特許出願件数(国内 4 件)
- ② CREST 研究期間累積件数(国内 4 件)