

栄長 泰明

慶應義塾大学工学部・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 (慶應義塾大学工学部、教授)
- ② 研究項目
 - ・ 少量試料測定が可能な電極システムの構築
 - ・ 全電解による COD 直接測定法の開発
 - ・ 水処理特性の評価
 - ・ オゾン発生システムの最適化
 - ・ 無電解質オゾンセンサーの開発
 - ・ 有機電解による新規生理活性物質の合成
 - ・ がんマーカー検出による治療効果の直接測定への応用
 - ・ 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おける効率的な CO₂ 還元生成物・ホルムアルデヒド生成機構の解明
 - ・ ホルムアルデヒド生成における電気化学的条件の最適化と高効率化

§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】

革新的機能をもつ新材料として、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ことがねらいである。本年度は、特に、電気化学分析応用に関して新規な測定対象物質を探索し、その性能の最適化を行うとともに、物質分離や少量試料の測定を意識した新システムの構築、また水処理応用に関する高機能化、CO₂還元性能の開拓、さらには医療応用への新展開など、新しい機能開発を目指した。それとともに、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基礎実験を行うための準備ができることを目指した。

【研究の概要・研究進捗状況・研究成果】

電気化学分析への応用

本年度、新しい分析対象として、「オゾンセンサー」に注目した。オゾンは残留性のない酸化剤として有用であるが、現在その濃度を正確かつ簡便・試薬フリーに測定する手段がない。一方、物理的・化学的に安定かつバックグラウンド電流が小さいダイヤモンド電極は、オゾンの酸化力に耐え各種電気化学測定でその還元電流を正確に観測できることが期待される。そこで本研究では、ダイヤモンド電極を用いた中性条件下でのオゾンの還元電流と濃度の依存性を調べることでオゾンセンサーとしての可能性を検討し、さらに、ダイヤモンドマイクロ電極を用いることで、高精度かつ試薬フリーなオゾン濃度の測定を行うことを目指した。ダイヤモンド平板電極を用いたところ、オゾンの還元反応に由来する還元電流が 200 mV vs. Ag/AgCl に観察され、ピーク電流値はオゾン濃度に比例し、CV 測定でオゾンの定量ができることがわかった。他電極では、オゾンの還元ピークは全く観測されず、ダイヤモンド電極でのみ可能であった。妨害成分として考えられる塩素/次亜塩素酸についても、基本的には影響なく、オゾン濃度の定量が可能な簡便法として利用できることがわかった。さらに、ダイヤモンドマイクロ電極を用いることで、電解質フリーのオゾン水濃度を定量できることも分かった(図 1)。¹⁾

一方、重金属の排出規制が厳しくなっており、例えばカドミウムイオンを高感度で測定する手法が求められている。ダイヤモンド電極によるストリッピング法が期待されるが、

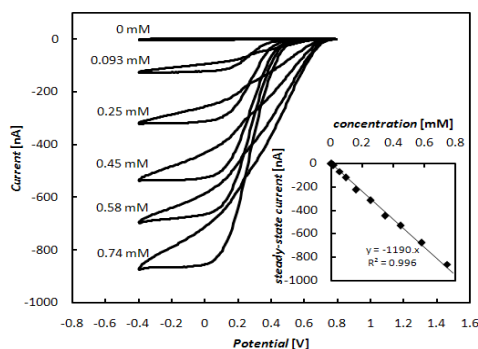


図1 ダイヤモンドマイクロ電極を利用したオゾン水濃度測定

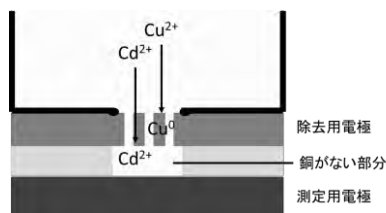


図2 4電極システムによる銅共存下でのカドミウムの測定

特定の金属(例えば銅イオン)が共存する場合、アンダーポテンシャル析出(UPD)に伴った溶出電位のシフトが起こり、目的物の濃度を正確に測定することができない。そこで本研究では測定用の電極とは別に妨害物質除去用の電極を備えた4電極系を構築し、銅共存下でのカドミウムの検出を試みた(図2)。その結果、銅共存下においても、カドミウム単独溶液における測定の検量線に近い検量線を得ることができた。また、カドミウムの濃度を一定にしていれば銅の濃度を変化させてもカドミウムのピークに影響がないことも確認でき、選択性を実現する有効な方法であることを示した。⁵⁾

また、ダイヤモンド電極の不利な点としては、加工性に乏しいことである。そこで本研究では、一滴ほどの少量試料でもセンサーとして利用できるダイヤモンドチップ電極の作製を試みた。具体的には、基板上へのダイヤモンド製膜、その後、フォトレジスト(SU-8)による電極パターンの作製、さらに酸素プラズマによるエッチング、残渣レジストの除去、洗浄、電極面積固定用のマスクの作製、の順序で行った。電気化学測定用として基準電極にAg/AgClインクを塗布し、この電極を用いてフェロシアン化カリウム、シュウ酸、尿酸についてそれぞれ10 μ Lの溶液で測定を行ったところ、マクロなダイヤモンド電極と同様な電気化学的挙動を観測することができた。

一方で、グルタチオン(GSH)はがん細胞の治療抵抗性に関わる一つの指標として重要なマーカーであり、腫瘍組織内における濃度や増減を知ることはがん治療の効果を判定する上で非常に有用であると期待されているが、従来の方法では、がん組織から採取した組織を用いる必要があるため、組織採取の困難さや前処理に時間がかかるなどの問題点があり、生体内にてグルタチオン量をモニターできる簡便な方法が期待されている。そこで本研究では、ダイヤモンドマイクロ電極を直接腫瘍組織に挿入することで、生体内でのグルタチオン濃度の変化を簡便に検出できることを目指した。その結果、GSHおよび酸化型グルタチオン(GSSG)を分離検出できることがわかり、生体内においてリアルタイムでそれらの濃度をモニターできることがわかった(図3)。⁷⁾今後、GSHの含有量を腫瘍組織内にて直接測定することで、放射線や化学療法などのがん治療によって濃度動態がどのように変化するかをリアルタイムでモニタリングし、治療効果を迅速に判定することができるようになり、新しい「簡易かつ高感度な病態診断法」として利用されることが期待される。

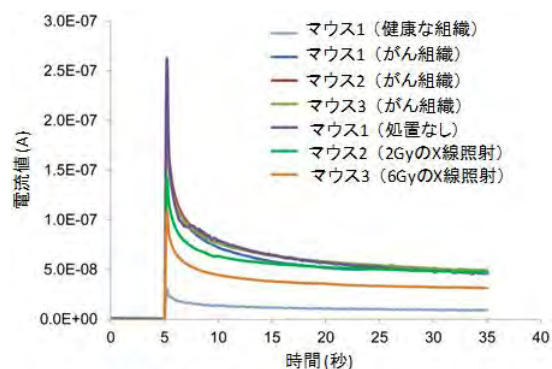


図3 マウスのがん放射線を照射した際のがん組織内GSH濃度の変化

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引き続き行った。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装置を自作し、単結晶ダイヤモンドを作製することが可能になった。今後、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等による評価を行い、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。

す。

ダイヤモンド電極による CO₂還元性能の開拓

CO₂の資源化の観点から、電気化学的還元(電解還元)法はCO₂をアルコールなどの有用物質に変換できる方法として数多く研究されてきたが、一般的にこの方法に用いられる金属電極はCO₂の還元効率が低いことが欠点であった。一方、ダイヤモンド電極は電位窓が広く、水素過電圧が高いため、CO₂還元効率の向上が期待できる。そこで本研究ではダイヤモンド電極を用いたCO₂の電解還元を行い、電解生成物およびその機構について検討を行った。その結果、ダイヤモンド電極を用いた際には、他電極における結果と大きく異なり、ホルムアルデヒドを高効率で生成できることが分かった。

【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確立するとともに、センサー実用化を目指す。

導電性ダイヤモンドを用いた水処理特性の評価

活性化化学種の寄与による難分解性物質の分解挙動について詳細に検討するとともに、より高効率な水処理が可能な条件を探索する。

有機電解合成におけるダイヤモンド電極特性の評価

メキシラジカルのみならず、OHラジカルの生成も併用した新しい物質合成を試みるとともに、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引き続き行う。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. Y. Ishii, T. A. Ivandini, K. Murata, Y. Einaga, "Development of Electrolyte-Free Ozone Sensors using Boron-Doped Diamond Electrodes", Anal. Chem., in press (2013). (DOI: 10.1021/ac400043b)
2. T. Kondo, K. Sakai, T. Watanabe, Y. Einaga, M. Yuasa, "Electrochemical detection

- of lipophilic antioxidants with high sensitivity at boron-doped diamond electrode", *Electrochim. Acta*, 95, 205– 211 (2013). (DOI: 10.1016/j.electacta.2013.02.052)
3. S. Fierro, Y. Honda, Y. Einaga, "Influence of supporting electrolyte on the electrochemical oxidation of formic acid on boron doped diamond electrode.", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, in press (2013). (DOI:10.1246/bcsj.20130008)
 4. T. Ochiai, Y. Ishii, S. Tago, M. Hara, T. Sato, K. Hirota, K. Nakata, T. Murakami, Y. Einaga, A. Fujishima, "Application of Boron-doped Diamond Microelectrodes for Dental Treatment with Pinpoint Ozone-water Production", *Chem. Phys. Chem.*, in press (2013). (DOI: 10.1002/cphc.201200845)
 5. A. Sugitani, T. Watanabe, T. A. Ivandini, T. Iguchi, Y. Einaga "Controlling the Diffusion Profile of Electroactive Species for Selective Anodic Stripping Voltammetry of Cadmium at Boron-Doped Diamond Electrodes", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15 (1), 142 - 147 (2013). (DOI: 10.1039/C2CP43283H)
 6. S. Fierro, C. Comninellis, Y. Einaga, "Simultaneous detection of iodine and iodide on boron doped diamond electrodes.", *Talanta*, 103, 33-37 (2013). (DOI: 10.1016/j.talanta. 2012.10.002)
 7. S. Fierro, M. Yoshikawa, O. Nagano, K. Yoshimi, H. Saya, Y. Einaga, "In vivo assessment of cancerous tumors using boron doped diamond microelectrode", *Sci. Rep.*, 2, 901 (2012). (DOI:10.1038/srep00901)
 8. T. A. Ivandini, E. Saepudin, H. Wardah, Harmesa, N. Dewangga, Y. Einaga, "Development of a Biochemical Oxygen Demand Sensor Using Gold-Modified Boron Doped Diamond Electrodes", *Anal. Chem.*, 84 (22), 9825–9832 (2012). (DOI: 10.1021/ ac302090y)

(3-2) 知財出願

- ① 平成 24 年度特許出願件数(国内 3 件)
- ② CREST 研究期間累積件数(国内 7 件)