

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

- ・ 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 ((独)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 (東京理科大学理工学部、准教授)

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位依存等の電気化学的条件の最適化と高効率化

§ 2. 研究実施の概要

本研究では、革新的機能をもつ新材料として、炭素材料である「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。本年度も引き続き、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、また水処理応用やオゾン発生電極としての高機能化、CO₂還元に関する性能の詳細な検討、さらには医療応用への新展開を目指した、新しい機能開発を目指した。

一方では、ホウ素ドーパダイヤモンドの材料としての基礎物性評価として、新たな分析手法を適用しつつその知見を得ること、あるいは、界面における実空間観察ならびに電子状態評価によって電極性能との相関を明らかにする基礎実験を行うことを目指すとともに、理論計算からのアプローチによって固液界面における反応のメカニズムを解析することにも力を注いだ。

その結果、本年度は、具体的に以下の成果を得た。

電気化学センサーとしての成果として顕著なものは、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が可能になったことである。一般的に、ダイヤモンドは加工性に乏しく、金属や半導体材料では確立されているマイクロ加工技術を適用することが困難であったが、本研究で、酸素プラズマエッチングを基本とする加工を行うことで、ダイヤモンドチップ電極の作製に成功し、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、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。また、ダイヤモンドマイクロ電極により、胃の中の pH を *in vivo* (生体内) で直接測定することが可能になった。マウスの胃にダイヤモンドマイクロ電極を挿入し、クロノポテンシオメトリーにより pH を測定できた。さらに胃の pH を増大させる薬物の投与により、実際に pH の増大を観測することができた。この技術により、胃炎、胃がん、胃酸過多、逆流性食道炎などの胃酸の状態に関連する症状を持つ患者において、リアルタイムに高感度でその pH をモニターすることが可能になると考えられる。

また、ダイヤモンド電極による CO₂還元で顕著な成果を得た。これまで、金属電極を用いて高圧下で CO₂還元を行った例が報告されていたが、ダイヤモンド電極を用いることにより、常温、常圧にて CO₂を還元すると、高効率にホルムアルデヒドを生成できることを見出した。さらに、電解液として海水を用いることでも、効率的にホルムアルデヒドを生成できることが分かった。この技術により、CO₂を回収し、海水中で電解還元してホルムアルデヒドを生成するプラントの創出などが期待される。

さらに、ダイヤモンド電極の特徴的な電気化学特性を理解するための理論計算について予備的な知見を得た。ホウ素をドーパしたダイヤモンドの界面と物質との相互作用、ダイヤモンド表面終端元素と界面の物質との相互作用などについてエネルギー的な考察を行い、電気化学的挙動との相関性などについて知見を得ることができた。

§ 3. 成果発表等

(3-1) 原著論文発表

論文詳細情報(国際)

1. K. Nakata, T. Ozaki, C. Terashima, A. Fujishima, Y. Einaga,
"High yield electrochemical production of formaldehyde from CO₂ and seawater",
Angew. Chem. Int. Ed., 53, 871-874 (2014). (DOI: 10.1002/anie.201308657)
2. T. A. Ivandini, Y. Einaga,
"Electrochemical Detection of Selenium (IV) and (VI) at Gold-Modified Diamond
Electrodes ",
Electrocatalysis, 4, 367-374 (2013). (DOI 10.1007/s12678-013-0169-7)
3. S. Fierro, R. Seishima, O. Nagano, H. Saya, Y. Einaga,
"In vivo pH monitoring using boron doped diamond microelectrode and silver needles:
Application to stomach disorder diagnosis",
Sci. Rep., 3, 3257 (2013). (DOI:10.1038/srep03257)
4. A. Sugitani, M. Katayama, T. Watanabe, Y. Matsumoto, Y. Einaga,
"Fabrication of Boron Doped Diamond Chip Electrodes for Single Drop Analysis",
RSC Adv., 3, 25636 -25639 (2013). (DOI: 10.1039/c3ra44090g)
5. Y. Honda, T. A. Ivandini, T. Watanabe, K. Murata, Y. Einaga,
"An electrolyte-free system for ozone generation using heavily boron-doped diamond
electrodes",
Diamond Relat. Mater., 40, 7-11 (2013). (DOI: 10.1016/j.diamond.2013.09.001)
6. K. Natsui, T. Yamamoto, T. Watanabe, Y. Kamihara, Y. Einaga,
"Modulation of critical current density in polycrystalline boron-doped diamond by
surface modification",
Physica Status Solidi (b), 250, 1943-1949 (2013). (DOI 10.1002/pssb.201349058)
7. Y. Ishii, T. A. Ivandini, K. Murata, Y. Einaga,
"Development of Electrolyte-Free Ozone Sensors using Boron-Doped Diamond
Electrodes",
Anal. Chem., 85, 4284-4288 (2013). (DOI: 10.1021/ac400043b)

8. 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., 86, 6, 749-754 (2013). (DOI:10.1246/bcsj.20130008)

9. 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., 14, 2094 – 2096 (2013). (DOI: 10.1002/cphc.201200845)

(3-2) 知財出願

①平成 25 年度特許出願件数 (国内 2 件)

②CREST 研究期間累積件数(国内 9 件)