

ダイヤモンド電極を用いた選択的センシングを 指向した電極設計

Development of Selective Sensing Systems based on Electrode Design using Boron-doped Diamond

渡辺 剛志

Takeshi WATANABE

電気化学センサは簡便性や感度の面で大きな利点を有する一方で、実サンプル計測においては夾雑物を除くための前処理を要するなど、対象物質への選択性の向上が課題となっている。一方で、ダイヤモンド電極は広い電位窓や小さなバックグラウンド電流といった特徴から、電気化学センサとしての応用が期待されている。本研究では、ダイヤモンド電極を基盤とした電極構造のデザインにより、電極近傍の物質の拡散を制御することで電気化学センサにおける選択性の向上に成功した。

Boron-doped diamond possesses excellent electrochemical properties for electrochemical sensors. However, electrochemical sensor usually faces a problem of selectivity to a target analyte. Real samples such as environmental water and blood contain various substances including not only target species but also interfering species. To avoid the influence of interfering species, a troublesome pretreatment of sample is often required. Therefore, simple and quick selective sensing system without pretreatment are desired. The design of diffusion layer based on the designing configuration of electrodes is an effective approach for enhancing selectivity. In this study, electrode configurations using boron-doped diamond were designed and utilized for implementing the concept of controlling diffusion by respectively different electrochemical techniques.

はじめに

電気化学センサは、電気化学反応を利用して化学物質の種類や濃度を直接電気信号に変換できるため、感度や高速応答性、簡易性・小型化の点において優れた方式である一方で、その原理上、電気化学反応を生じにくい物質は測り難く、その逆に電気化学的に活性な物質は妨害物質として働き目的物の検出を妨げる。このように電気化学センサにおいては目的物の認識能や選択性の課題が必ずつきまとう。選択性の向上のための手段として、代表的な電気化学センサであるグルコースセンサを例にとると、グルコースの分子認識素子としてグルコースオキシダーゼ等の酵素を利用し、選択透過膜やメディエータを用いることで妨害成分の反応を抑制する工夫がなされる。また血液などの生体サンプル、排水や環境水などの

実サンプル中には、有機物を含む多様な物質が含まれており、それらの存在も目的物の電極への物質輸送や電極上での電子移動に影響し、電気化学センサとして実用化する上での課題となる。従って、実サンプル測定の実現場においては、煩雑な前処理行程を必要とする場合が少なくなく、測定時間の長時間化や装置の大型化などの弊害を生んでいる。本研究では、電気化学センサの実用化における大きな障壁となる選択性向上と前処理行程の簡易化を目的とし、電極デザインに基づく拡散の制御を利用した新奇なアプローチの開発に取り組んだ。

ダイヤモンド電極

電気化学センサや電気化学分析用途に適した電極材料には次のような性質が要求される。

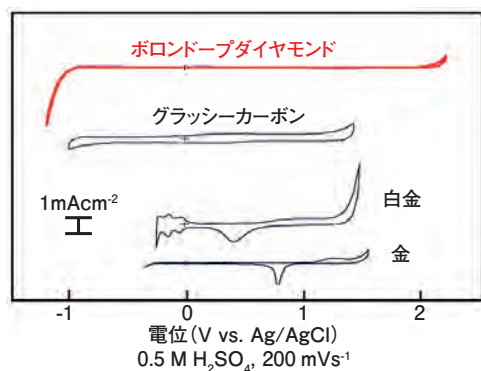


Figure 1 代表的な電極のサイクリックボルタモグラム

- 優れた耐久性・安定性をもつ
- 高い電子伝導性をもつ
- 目的とする電極反応に対する高い触媒能をもつ

これらの特徴を有する電極材料として、これまで金や白金や炭素電極が電気化学分析に多く利用されてきた。ダイヤモンドはこれらの電極材料を凌駕する安定性を誇ることから、新規電極材料として注目を集めている^[1]。ダイヤモンドは本来電気絶縁体であるが、ホウ素をドーピングすることで導電性を示すようになる。このホウ素ドーピングダイヤモンド(BDD)電極の特徴としては、物理的・化学安定性に加え、広い電位窓、小さなバックグラウンド電流などが挙げられる。電位窓とは水などの溶媒の電気分解や電極自体の反応が生じないような電位領域を指し、BDD電極では表面が不活性で水の電気分解に必要な過電圧が大きいので、Figure 1のボルタモグラムで見られるように平らな電位領域が広く観測される。この広い電位窓により、従来の電極では測定が困難であった高い酸化電位を有する物質の検出がBDD電極では可能となる^[2]。また表面が不活性であることは電極反応物などの吸着による表面汚染を受けにくく^[3]、高い応答安定性が得られることもBDD電極のメリットといえる。しかしながら、これらの特徴は触媒性の低さと表裏一体であり、吸着過程を経て電極反応が進行し電極材料に触媒作用を要求するような物質に関しては、応答を観測することは難しい。そのようなケースでは、目的の反応に対して触媒性の高い材料で修飾したBDD電極を用いることで検出が行われてきた^[4]。またバックグラウンド電流の小さいBDD電極は修飾電極の母材電極としても適しており、他の材料との組み合わせることにより高い感度での検出が期待できる。

一方で、既に述べたように電気化学センサにおいては、常に選択性の問題が付きまとい、電気化学センサにとっ

て望ましい電極特性を示すダイヤモンド電極においてもそれは例外とならない。そのためダイヤモンド電極の実用化に向けては、ダイヤモンド電極の良さを損なわないような選択性向上のための方法と組み合わせることが重要となる。

電極反応における物質拡散と電極形状によるその制御

電気化学センサの原理は電極反応つまり電極上で起こる反応で生じる検出対象物と電極間における電子移動である。電極反応は主にこの電子移動過程と物質輸送過程の2段階で進行する。物質輸送過程は通常、反応物の電極表面への拡散が担っている。電極反応における拡散とは濃度勾配に応じて物質が移動する現象であり、電極表面で反応物が消費され反応物濃度が低くなると、反応物濃度の高い溶液沖合から電極表面への反応物の拡散が生じる。一般に、電極反応においては電子移動の速度は拡散の速度よりもずっと速いため、速度の遅い段階である拡散過程が電極反応の速度、すなわち電流の大きさを決めることになる。通常、拡散は拡散層とよばれる電極近傍(～数百 μm)でのみ生じており、電極のサイズがこの拡散層の厚みに比べて小さい電極は微小電極と呼ばれ(数 μm)、通常サイズ(数 mm ～)の電極とは異なる電流応答を示すようになる^[5]。この微小電極の特筆すべき特徴としては、定常電流があげられる。Figure 2(A)に通常サイズの平板電極における拡散の模式図を示す。このような拡散が生じるとき、電流はコットレルの式と呼ばれるEquation (1)に従い時間の平方根に反比例して減少していく。

$$I = nFADC(\pi Dt)^{-1/2} \quad (1)^{*1}$$

一方でFigure 2(B)の微小ディスク電極においては半球状の拡散が生じ、そのときの応答電流はEquation (2)のように表される。

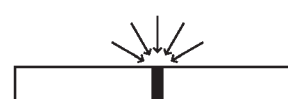
$$I = 4nFDCr \quad (2)^{*1}$$

(A) 平板電極



線形拡散

(B) 微小ディスク電極



半球面拡散

Figure 2 電極のサイズと反応物の拡散形態

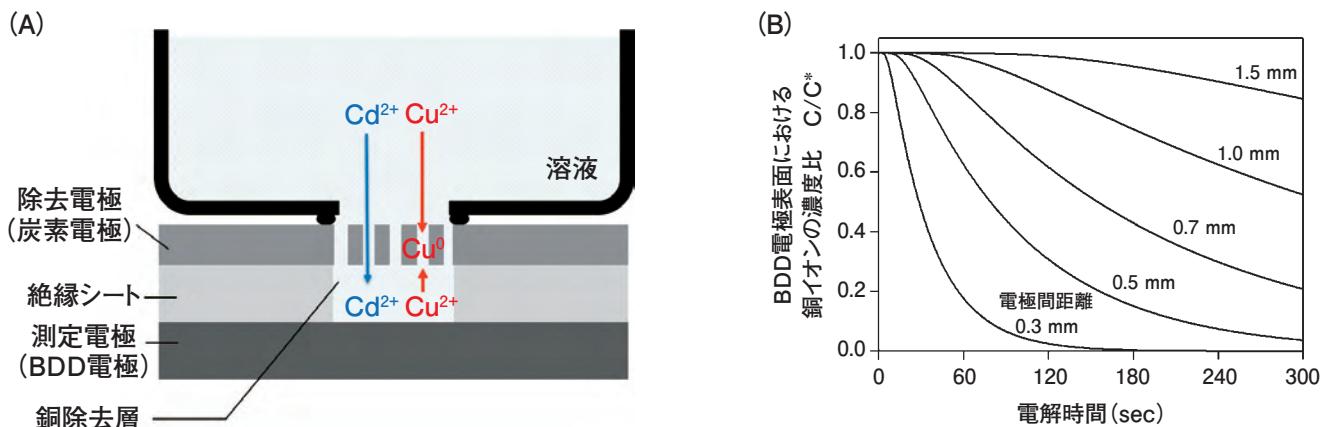


Figure 3 (A) 選択的Cd検出のためのマルチ電極を用いた電気化学セル構成妨害物質の銅イオンを電析除去するための炭素電極には孔があいており、BDD電極と炭素電極間に銅イオンを除去し、銅の妨害フリーでカドミウムを検出する。(B) BDD電極表面の銅イオン濃度の時間変化のシミュレーション結果2電極間の距離が近くなると、完全除去に必要な時間も短くなる。Cは銅イオン濃度、C*は銅イオンの初期濃度を表す。

この式には時間 t が含まれないため、微小ディスク電極では定常電流が観測される。

このように電極反応により観測される電流は、反応物の拡散形態に強く依存する。すなわち電極構造やその配置を拡散層と同等かそれ以下のジオメトリでデザインすることで、物質の拡散形態を制御することが可能であり、応答電流の性質をも制御することができる。さらに異種の電極材料の組み合わせや、2つ以上の電極を用いることで複数種の反応物質の拡散層を異なる形で形成することも可能である。次章以降、電極のデザインにより拡散を制御し、センシングにおける選択性につなげた2つの例について紹介する。

※1: I は電流, n は反応電子数, A は電極面積, D は拡散係数, C は基質濃度, t は時間, r は微小電極の半径を表す

マルチ電極を用いた 妨害物質フリーの拡散層形成

重金属の電気化学的な検出法としては、古くから水銀滴下電極を用いるストリッピングボルタンメトリが利用されてきた。しかしながら、より環境に優しい電極材料を用いることが望まれており、炭素からなる耐久性の高いダイヤモンドは適した材料といえる。また電位窓の広いダイヤモンド電極では、析出電位が比較的負側にある亜鉛やカドミウムなどの測定において、水素発生の影響を受けずに測定が可能となることも利点である。ストリッピングボルタンメトリは金属イオンを電極上に電解析出させて濃縮し、引き続き逆電位をかけて再度イオンに溶出させるときの電流を記録する方法で、溶出電位が元素ごとに異

なることから高い選択性を得やすい方法といえる。しかしながら、特定の金属の組み合わせにおいては電極上で共析が起き、溶出電位のシフトや複数の溶出ピークが観測されるなど定量が困難となるケースがある。例えば、カドミウムの検出においてはより正側に析出電位を有する銅が共存していると、このような問題が生じることが知られている^[6]。著者らはFigure 3(A)のように2つの電極を立体的に配置し電位を独立に制御することで、銅をあらかじめ電解除去した層をつくった上で、銅フリーの状態でのカドミウムの検出を行った^[7]。銅の除去には穴をあけたカーボン電極を用い、カドミウムが析出せず銅が析出する電位である -0.3 V vs. Ag/AgClを印加した。またカドミウム検出用としてBDD電極を用いた。Figure 3(B)は拡散方程式より導いた関数によるシミュレーション結果であり、異なる電極間距離における除去用電極への電

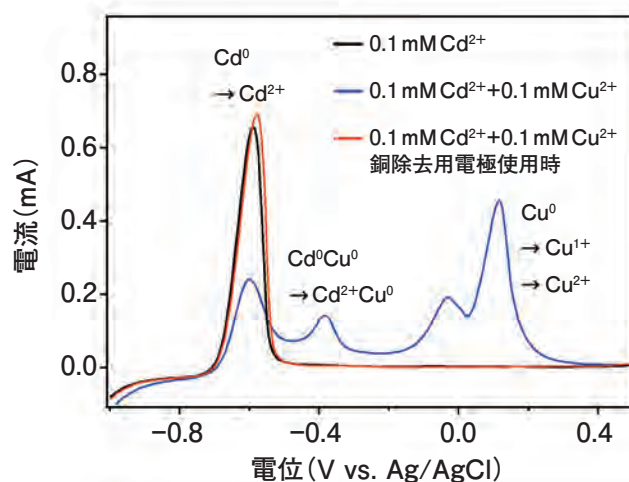


Figure 4 Cdのストリッピングボルタンメトリ測定結果
銅イオンが共存していると-0.6V付近のカドミウムの溶出ピークが大幅に減少し、銅とカドミウムの共析物に由来するピークが出現する。除去電極を用いると、銅とその共析物に由来するピークが消失し、カドミウムの溶出ピークも回復する。

位印加時間に対するBDD電極表面での銅イオンの濃度変化を表している。除去電極に電位を印加すると、除去電極近傍の銅イオンが除去電極上に金属銅として析出し銅イオンの拡散が生じる。そのとき、Figure 3(A)において除去電極上側で生じる拡散が半無限拡散であるのに対し、除去電極下側で生じる拡散はBDD電極が壁となる有限区間における拡散となる。有限区間の拡散では壁までの距離が近いほど短時間で銅が消費され、シミュレーションにおいては電極間距離が $300\ \mu\text{m}$ で5分間電解する

と2電極間に存在する銅イオンがほぼ完全に消費される結果が得られた。このシミュレーション結果は、実際に測定した結果とも良い相関を示したことから、この条件を用いて銅とカドミウムが共存する溶液での測定を行った。Figure 4にカドミウムのストリッピングボルタンメトリの結果を示す。黒で示したカドミウムのみ含む溶液での測定結果では $-0.6\ \text{V vs. Ag/AgCl}$ にカドミウム単独のピークが観測された。これに銅を加えて除去電極を用いずに測定した結果、青で示したグラフのようにカドミウム単独のピークが減少し、 $-0.4\ \text{V vs. Ag/AgCl}$ にカドミウムと銅の溶出ピークとは異なるピークが出現した。これは銅との共析にともなってシフトしたカドミウムの溶出ピークと考えられる。同様の測定溶液を除去電極を用いた4電極系により測定した結果、赤で示したグラフのようにカドミウムのみを含む溶液の結果とほぼ一致した。したがって、2電極間に存在していたほぼすべての銅イオンを除去電極上に析出させることができ、BDD電極でのカドミウムの選択的な検出に成功した。

拡散制御に基づくグルコースセンサの開発

グルコースセンサは糖尿病患者の血糖値モニタリングに利用され、血液中に存在し電極反応を起こしやすいアスコルビン酸や尿酸などが妨害物質となる。一方で、グルコースは直接的な電極反応が起きにくく、ニッケルや銅などの特定の金属表面でのみ酸化反応が進行することが知られている。触媒能の低いBDD電極ではグルコースの酸化電流を観測することは難しいが、アスコルビン酸や尿酸はBDD電極においても酸化反応が進行する。著者らはグルコースの酸化に活性な電極材料であるNiをフォトリソグラフィによりBDD電極表面に修飾すること

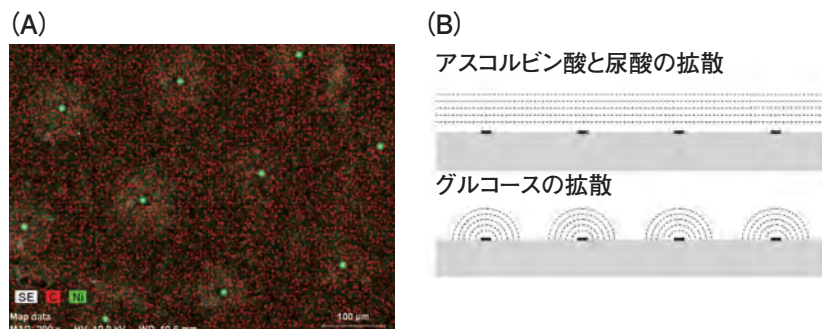


Figure 5 (A)グルコースの選択的検出に用いたNi修飾BDD電極のEDXマッピング電子顕微鏡像
BDD電極上に直径 $10\ \mu\text{m}$ のNi微小ディスクが $200\ \mu\text{m}$ 間隔に配列している。緑のドットが修飾されたNiの微小電極である。
(B)Ni修飾BDD電極上での物質の拡散の模式図
妨害物質のアスコルビン酸と尿酸は電極表面全体で反応するため拡散の方向は電極平面に垂直となる。グルコースはNiの微小ディスク上でのみ反応するため点に向かって拡散し、半球状の拡散層が形成される。

で、グルコースと妨害物質の拡散形態を独立に制御し、その拡散形態の差をグルコースへの選択性へ利用した^[8]。Figure 5に作製したNi修飾BDD電極のEDXマッピングSEM像と、その電極上で想定されるグルコースと妨害物質の拡散の模式図を示す。妨害物質であるアスコルビン酸と尿酸は、BDDとNiの両方の表面で酸化されるため、拡散形態は通常サイズの電極における線形拡散となる。一方でグルコースはNi表面でのみ酸化されるため、Niの微小ディスクを中心とした半球状の拡散層が形成され、Niディスク間の距離が十分に広ければ微小電極の挙動を示すことが期待される。したがって、これらの間にはEquation (1), (2)で示したように、電流応答において時間依存性に差が生じることが期待できる。具体的には、クロノアンペロメトリを行い電流を時間の平方根の逆数に対してプロット(Cottrell plot)することで、そのy軸切片の値から妨害物質が共存していてもグルコースのみの電流成分を抽出することが可能となる。Figure 6にNi-BDD電極での測定結果から作成したコットレルプロットを示す。Figure 6(A)における青で示したグルコースのみを含む溶液でのプロットは横軸に平行であり、時間に依存しない定常電流であることが確認できる。これに妨害物質の濃度のみを増やしていくと、赤で示したコットレルプロットの傾きが大きくなっていくが、y軸切片の電流値は変化せずグルコースのみの溶液における値と一致している。これはFigure 5(B)のような拡散層がNi-BDD上で形成されていることを反映している。グルコース濃度の依存性は妨害物質が共存する系としない系それぞれにおいて測定した(Figure 6(B))。その結果、グルコース濃度の増加に応じてy軸切片の値が増加し、妨害物質のある時とない時での検量線は良い一致を示した。これらの結果より、グルコースと妨害物質であるアスコルビン酸、尿酸

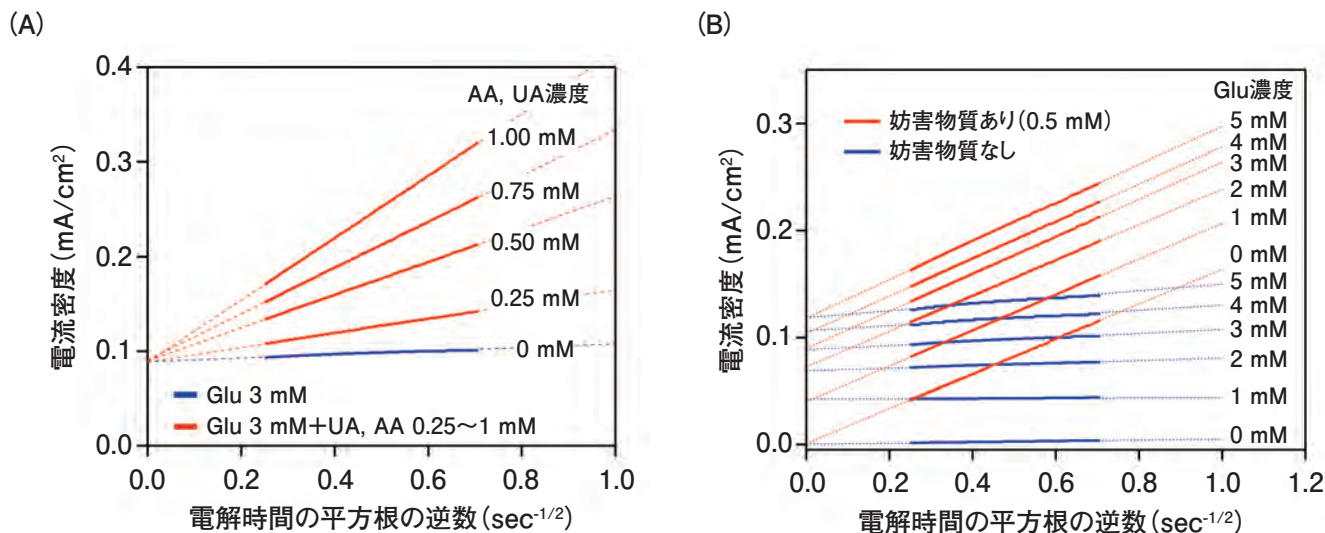


Figure 6 コットレルプロットによるグルコースの選択的検出 (A)妨害物質濃度依存性 (B)グルコース濃度依存性

が共存していてもNi修飾BDD電極を用いることで、コットレルプロットのy軸切片よりグルコースを選択的に定量できることが示された。この選択性発現の原理はシンプルであるものの妨害物質の反応を抑制する必要がないという点で、妨害物質の反応を抑制する既存のアプローチとは一線を画す方法といえる。他の電極材料や電極形状を組み合わせることで、他の検出対象にも適用できる可能性がある。また酵素を利用しない電極であることから、安定性が高く長期的な使用が可能なセンサとしての応用が見込まれる。

おわりに

実サンプルではより複雑な溶液系で様々な物質が存在することが想定されるが、電極材料の選択や電極配置などの電極デザインと電気化学的操作を巧妙に組み合わせることで、物質の拡散を制御し選択性を向上させることは十分に可能と考えられる。本稿で提示した選択的検出のための物質拡散の制御に焦点を当てて電極をデザインすることは、煩雑な前処理を必要としない簡便な電気化学センサの実現に大きく貢献すると期待される。今後は、微細加工技術によるダイヤモンド電極の小型化と、フローシステムとの組み合わせにより、更なる機能性を付与した電気化学センシングシステムを構築していく。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、多くのご支援とご協力頂いた慶應義塾大学栄長泰明教授に厚く御礼申し上げます。また杉谷藍さんをはじめとする栄長研究室所属メンバーの皆様のご協力に深く感謝致します。

参考文献

- [1] A. Fujishima, *Diamond electrochemistry*, BKC : Amsterdam : Boston : Elsevier, Tokyo, 2005.
- [2] M. Murata, T. A. Ivandini, M. Shibata, S. Nomura, A. Fujishima and Y. Einaga, *J. Electroanal. Chem.*, **612**, 29(2008)
- [3] M. Chiku, T. A. Ivandini, A. Kamiya, A. Fujishima and Y. Einaga, *J. Electroanal. Chem.*, **612**, 201(2008)
- [4] Y. Einaga, R. Sato, H. Olivia, D. Shin, T. A. Ivandini and A. Fujishima, *Electrochimica Acta*, **49**, 3989(2004)
- [5] K. Aoki, *Electroanalysis*, **5**, 627(1993)
- [6] S. Humann, J. Hommrich and K. Wandelt, *Thin Solid Films*, **428**, 76(2003)
- [7] A. Sugitani, T. Watanabe, T. A. Ivandini, T. Iguchi and Y. Einaga, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **15**, 142(2013)
- [8] T. Watanabe and Y. Einaga, *Biosensors & Bioelectronics*, **24**, 2684(2009)



渡辺 剛志

Takeshi WATANABE

慶應義塾大学 理工学部化学科
特任助教
博士 (工学)