

超微細くし形ホウ素ドーパ DLC 電極による 酸素発生電位を超える標準電極電位を持つ酸化還元種の高感度検出 High-sensitive Detection of Redox Analytes with Standard Potential Higher than O₂ Evolution by Using Ultramicro Interdigitated Array Electrodes Based on Boron-doped DLC

山口大院創成科学,^o 大友 慎平, 檜木野 宏, 岡藤 圭吾, 本多謙介*

^oShimpei Otomo, Hiroshi Naragino, Keigo Okafuji, Kensuke Honda*
(Grad. Sch. Sci. Tech. Innov., Yamaguchi Univ.)

*E-mail: khonda@yamaguchi-u.ac.jp

1. 研究背景

環境モニタリングやバイオセンシングなどへの応用のため、水溶液中の重金属イオンや生体関連物質の電気化学的な微量分析手法が研究されている。しかし、対象とする酸化還元種の多くは標準電極電位が酸素発生電位(1.23 V vs. SHE)を超え、既存の金や白金電極では水の電解による酸素発生反応が優先して生じるため検出不可能である。これらの酸化還元種の検出を可能にするため、本研究グループはアモルファスカーボン中の sp^2/sp^3 炭素比やドーパントとして働くホウ素原子の量を任意にコントロール可能な手法を確立し、酸素発生反応が生じにくい電極材料であるホウ素ドーパダイヤモンドライクカーボン(B-DLC)を実現した^[1]。しかし、生体関連物質等の一般的にナノモラー(nM)レベルで水溶液中に存在する酸化還元種を定量分析するためには、平板電極より約 1000 倍の検出限界の向上が必要となる。そこで、本研究では nM レベルの高感度検出を実現するため、くし形電極に着目した。くし形電極は、くし形状の 2 つの作用電極を噛み合せた構造を持つ。2 つの作用電極に酸化、還元電位をそれぞれ印加することで、電極間で酸化還元反応を繰り返す。それにより、検出電流は増幅され、検出限界が向上する。さらに、電極の幅と間隔が狭いほど、検出電流の増幅率が高くなることが知られている^[2]。本報告では、超微細構造(電極幅/間隔: 1 $\mu\text{m}/1 \mu\text{m}$)を有したくし形 B-DLC 電極を実現することで、nM レベルで存在する酸素発生電位を超える標準電極電位を持つ酸化還元種の定量分析手法の確立を図った。

2. 実験方法

B-DLC 膜は、trimethyl borate および n-hexane を原料とした高周波プラズマ化学気相成長法を用いて石英基板上に成膜した(出力: 175 W、成膜時間: 40 min)^[1]。くし形電極への加工は、電子線リソグラフィ法でパターンニング後、リフトオフ法を用いて行った^[3]。設計構造は対本数 65 対(130 本)、長さ 200 μm 、電極幅/間隔 1 $\mu\text{m}/1 \mu\text{m}$ とした。くし形 B-DLC 電極を用いてセリウムイオン($\text{Ce}^{3+/4+}$: 1.6 V vs. SHE)のサイクリックボルタメトリー(CV)測定を行い、高感度検出への酸素発生反応の影響を調査した。

3. 結果と考察

Fig. 1 に作製したくし形 B-DLC 電極の SEM イメージを示す。電極の幅、間隔は 0.94 μm 、1.06 μm であった。増幅率に最も寄与する要素である電極幅は、設計値から約 2 % の増加に抑え、増幅率の低下にほとんど影響しない構造に加工することに成功した。加工前後における Raman 分光測定より、B-DLC に特有な G-peak、D-peak のピーク位置、半値幅に変化はなかった。これは、B-DLC のアモルファス構造、炭素組成($sp^2/sp^2 + sp^3 = 75\%$)がくし形加工前後で変化がないことを意味する。Fig. 2 には $\text{Ce}^{3+/4+}$ の CV 測定結果を示す。増幅電極に 1.7 V の固定電位を設定し、検出電極の電位は 0.8-1.7 V の範囲でサイクルさせた(dual mode 測定)。検出電極のみで測定(single mode 測定)した時の還元ピーク電流値に比べ、dual mode 測定の検出電極では 128 倍大きい還元電流が測定され、平板電極と比較し検出感度は約 700 倍に向上した。 $\text{Ce}^{3+/4+}$ 濃度と検出電流値を用いた検量線より、検出限界を 52 nM(S/N = 3)まで向上させることに成功した。これは、生体関連物質や水質汚濁防止法で規制された重金属イオンの 10 倍低い値であるため、くし形 B-DLC 電極はこれらの検体のセンシングに対して有効である。

[1] K. Honda et al., *J. Electrochem. Soc.* **161**, 207 (2014), [2] O. Niwa et al., *Anal. Chem.* **62**, 447 (1990), [3] S. Ohtomo, *ECS Trans.* **75**, 217 (2016).

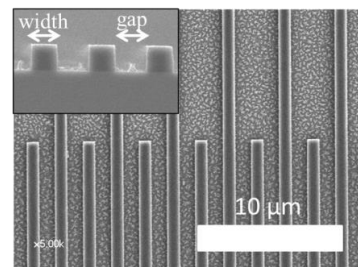


Fig. 1 SEM images of interdigitated array electrodes based on B-DLC (B-DLC-IDA). Inset shows cross-sectional image of B-DLC-IDA (Designing width/gap: 1.0 μm , 1.0 μm).

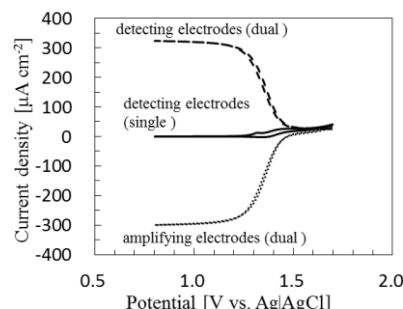


Fig. 2 Cyclic voltammograms of B-DLC-IDA in single and dual mode measurement for $\text{Ce}^{3+/4+}$ ion (Sweep rate: 10 mV s^{-1}).