

微細構造白金マイクロ電極を用いた溶存酸素の検出

Dissolved oxygen sensor using a mesoporous platinum microelectrode

産総研, °池上 真志樹, 平野 悠, 三重 安弘

AIST, °Masiki Ikegami, Yu Hirano, Yasuhiro Mie

E-mail: m.ikegami@aist.go.jp

【はじめに】 電極表面に微細構造を形成すると、表面積の拡大、反応効率の向上など、電極の性能や機能が向上する。しかし反応速度が高く、反応物質が微細構造の内部(深部)まで到達しない状況では、微細構造が有効に機能しない課題がある。またマイクロ電極は微細構造の表面積ではなく幾何学的な電極の大きさ(投影面積, r)が反応電流の律速になる($i_{limit}=4nFDcR$)。本稿では微細構造白金マイクロ電極において、微細構造の電極界面に酸素が濃縮吸着することに着目し、微細構造を有効に利用し溶存酸素を高感度に検出できることを見いだしたので報告する。

【電極の作製】 PEEK 樹脂キャピラリ内に Au 細線(直径 $25\ \mu\text{m}$)を熱封止し金マイクロ電極を作製した。25 mM HCl 溶液中でアノード溶解を行い Nanoporous gold (NPG)を形成し(1.217 V vs. Ag/AgCl, 1500 s)^[1-2]、NPG 表面の Au 分子を Pt に置換する Underpotential deposition-Surface limited redox replacement (UPD-SLRR 法)^[3]を実施することにより白金微細構造電極を作製した(UPD-SLRR 法: ①-0.4 V vs. Pb ref., 1s。②開回路電圧, 60 s。①と②を 15 回反復。100 mM NaClO₄, 10 mM HClO₄, 1 mM Pb(ClO₄)₂, 1.5 mM K₂PtCl₄)。溶存酸素濃度を調節した Dulbecco's PBS (pH 7.4)溶液で CV 測定を 15 s 間隔で行い、還元ピーク電流値から溶存酸素濃度校正曲線を測定した。

【結果と考察】 微細構造白金マイクロ電極($R_f \sim 200$)と平板白金マイクロ電極の CV を Fig. 1a に示す。双方共に、脱気した Dulbecco's PBS(DPBS, pH 7.4)では還元電流が観察されないものの、大気飽和状態では負電圧において還元電流が観察された。即ち、平板電極にはマイクロ電極特有の拡散律速状態における定常電流(i_{limit})が流れた。微細構造電極には-0.09 V 付近に i_{limit} よりも大きいピーク電流が見られ、このピーク電流は走査速度に比例した(Fig. 1b)。このことから微細構造電極において観察される還元電流は、溶存酸素の拡散に起因するのではなく電極界面近傍の表面反応であることが示唆された。酸素濃度に対するピーク電流の校正曲線を Fig. 1c に示す。今後、溶存酸素の挙動の同定、溶存酸素センサーの評価、マイクロリアクタへの適用を予定している。

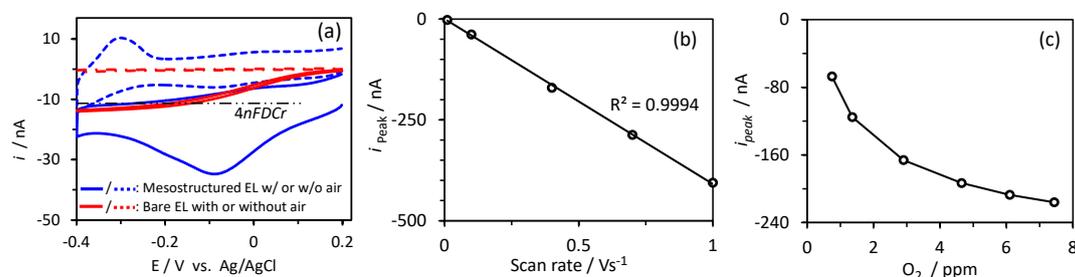


Fig 1. (a) CVs of a mesoporous ($R_f \sim 200$) and a flat Pt microelectrode in air-saturated and deaerated DPBS at scan rates of 50 mV/s. (b) Relationship between the reduction peak current at ~ -0.09 V and the scan rate in air-saturated DPBS. Each CV was measured for the interval of 20 min. (c) Relationship between the reduction peak currents and concentration of dissolved oxygen. Each CV was measured at scan rate of 1 V/s for the interval of 20 min.

[1] Y. Mie, M. Ikegami, Y. Komatsu, *Chem. Lett.*, **45** (2016) 640–642. [2] M. Ikegami, Y. Hirano, Y. Mie, Y. Komatsu, *J Electroanal. Chem.*, **783** (2016) 188–191. [3] Z. Al Amri, M. P. Mercer, et al., *Electrochim. Acta*, **210** (2016) 520–529.