

# 構造規整されたダイヤモンド電極表面の in-situ 観測

千葉大学 大学院工学研究院 中村将志

In-situ Observation of Well-defined Diamond Electrode Surface

Masashi Nakamura

Graduate School of Engineering, Chiba University

ホウ素ドープしたダイヤモンドにおける電極反応を in situ 観測するために、全反射減衰赤外分光(ATR-IR)測定を行った。はじめに、ドーパミン酸化について ATR-IR 法により観測した。ドーパミン酸化過程については、不可逆的なポリドーパミンへの酸化と表面堆積が観測された。また、ポリドーパミン形成過程において可逆的に酸化還元されるキノン中間体種を観測した。さらに表面原子配列が規整されたダイヤモンド表面での測定を可能にするために単結晶ダイヤモンド基板を用いた赤外分光法の確立を試みた。単結晶基板については、ダイヤモンドの赤外吸収を抑えるため、微小単結晶を用いることにより測定が可能となった。表面酸化物種が基板の配向依存性があることがわかった。

Attenuated total reflection infrared spectroscopy (ATR-IR) for in situ observation of electrochemical reactions was performed on boron-doped diamond electrode. We investigated the oxidation process of dopamine using ATR-IR. The anodic oxidation of DA promoted polymerization, and the polymerized DA (PDA) was continuously deposited on BDD without being reduced by potential cycles. Some intermediate quinone species, such as dopaminequinone and dopaminechrome, were reversibly reduced to hydroquinone. To investigate detailed reaction processes on well-defined surfaces, we attempted ATR-IR using single-crystal diamond electrodes. Small size diamond crystals can be used to observe surface signal to reduced IR absorption. The oxidation process on diamond electrodes depends on the surface orientation of the substrate.

## 1. はじめに

ダイヤモンド電極は、電位窓が広く、二重層充放電電流が小さいため、センサー電極などに適しており、強固に共有結合された結晶により、高い物的安定性が期待できる。微量イオンや有機物検出へ実用化されつつある[1,2]。ドーパミンは神経伝達物質として生体内において重要であり、その微量検出が求められていた。なかでもダイヤモンド電極はドーパミン酸化電流を利用した高感度検出が可能であるが[3]、ドーパミンの酸化反応は表面の酸化状態に依存することや酸化物堆積による感度劣化が問題となっている。ダイヤモンド電極上でどのようにドーパミン酸化が進行しているか理解が必要である。報告者のグループは、全反射減衰赤外分光をダイヤモンド電極に適用し、酸化過程を追跡してきた[4,5]。本研究では、この技術をドーパミン酸化に適用した[6]。また、吸着を介する電極反応は、表面基板の原子配列に強く依存する。反応メカニズムを明らかにするためには、

表面構造が規整された単結晶基板を用いる必要がある。しかし、これまでのダイヤモンド電極の赤外分光では、赤外を透過するシリコン基板上に化学気相蒸着したものを用いてきた。そこで単結晶ダイヤモンドを用いて、表面にホウ素ドーブさせた基板を用いた。この基板を用いて表面酸化物種の IR 測定を行い、多結晶基板で観測された結果と比較した。

## 2. 実験方法

ホウ素ドーブダイヤモンド(BDD)電極は、マイクロ波プラズマ化学気相蒸着(MPCVD)法により作成した。基板にSiプリズム、(111)および(100)表面をもつ単結晶ダイヤモンドを用いた。MPCVDチャンバーに基板をセットし、アセトン( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ )とトリメトキシボラン( $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ )のB/C比0.1%混合溶液を原料とし、表面にBDD薄膜を成長させた。AFMにより表面状態を確認した。単結晶基板においては111および100ファセットが観測され、基板表面の原子配列を反映したBDD表面となっている。実験前に超純水およびアセトン超音波洗浄をそれぞれ10分間行った。BDD電極の赤外分光測定では、赤外を透過するSiプリズム表面にBDD薄膜を蒸着し減衰全反射(ATR)法を用いて行った。ダイヤモンドは $1500\sim 2500\text{cm}^{-1}$ に強い吸収があるため、この波数領域を観測するためには結晶中の赤外透過パスを短くする必要がある。そこで単結晶基板には、 $2.5\times 8.0\times 1.2\text{mm}$ の微小電極を用い、目的の単結晶面以外には電解質溶液が接触しないように微小な液滴で表面を覆った。セルはグローブボックスに入れアルゴン雰囲気下における測定が可能である。対極としてグラッシーカーボン、参照極に銀/塩化銀電極を用い液滴に接触させた。電解質溶液は $0.1\text{M HClO}_4$ を用いガラスコックにより表面の液滴サイズを調整した。ボルタモグラム測定においては、はじめに表面を水素終端させるため $-3.0\text{V}$ において $300\text{s}$ 保持した後、 $-2.0\text{V}$ から $0.01$ および $0.05\text{Vs}^{-1}$ の走査速度により測定した。IR測定では $0\text{V}$ においてバックグラウンド測定を行い、 $1.0\text{V}$ 、 $2.0\text{V}$ および $3.0\text{V}$ においてサンプル測定を行い差スペクトルとした。積算回数は64回である。

## 3. 結果および考察

Fig.1に $10\text{mM}$ ドーパミンを含むリン酸緩衝液中のBDD/Si電極のボルタモグラムを示す。 $0.8\text{V}$ において酸化ピーク、 $1.0\text{V}$ 以上において酸化電流が観測されている。負電位方向への走査において、 $0\text{V}$ および $-0.6\text{V}$ に小さな還元電流ピークが観測された。電位サイクルに伴い酸化電流は徐々に小さくなった。10サイクル後には電極表面に黒い堆積物が観測されておりポリマー化が進行しているものと考えられる。

Fig.2に $10\text{mM}$ ドーパミンを含むリン酸緩衝液中のBDD/Si電極のATR-IRスペクトルを示す。ポリドーパミンのバンド帰属のために、ドーパミンが重合したメラニンのIRスペクトルも示す。 $1245\sim 1265\text{cm}^{-1}$ はダイヤモンド電極上に形成された酸化物種のC-O伸縮振動に帰属

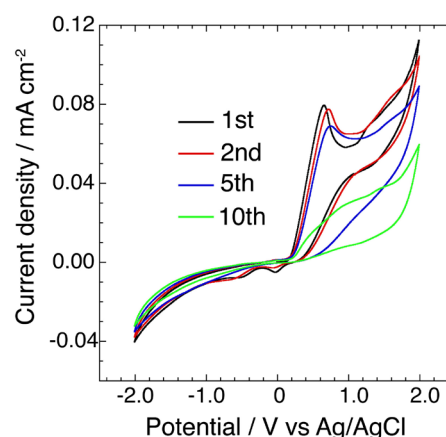


Fig.1 CVs of the BDD film on the Si prism in  $10\text{mM}$  Dopamine+ $0.10\text{M}$  PBS (pH 6.8)+ $0.10\text{M}$  KCl at the potential scan rate of  $10\text{mVs}^{-1}$

できる[4]。このバンドはドーパミンが含まれてない溶液中においても観測された。1286 $\text{cm}^{-1}$  および 1557~1665 $\text{cm}^{-1}$  のバンド強度は電位走査方向に依存しており、酸化によって大きくなった強度は還元方向への走査で弱くなった。これらのバンドはドーパミン酸化による誘導体に帰属でき、ドーパミンキノンやドーパミンクロムなどキノン種の形成を示唆している。1280 $\text{cm}^{-1}$  のバンドは、カテコールの C-O 伸縮に帰属でき、ヒドロキシインドールへの酸化が示唆される。これらのバンドは負電位側への走査で弱くなるため可逆的な還元が可能な中間体種といえる。一方、1600, 1505, 1438 および 1358 $\text{cm}^{-1}$  に関しては、負電位側の電位走査においてもバンド強度が弱くならないため、不可逆的なポリマーが形成していると思われる。酸化によりポリドーパミンが表面に堆積していき、形成されたポリドーパミンは、負電位側で一部還元されるものもあるが、多くは安定に存在していることがわかった。

次に単結晶ダイヤモンド基板を用いた測定を行った。基板には C(111) および C(100) を用いて、これらの単結晶基板表面に BDD を蒸着した。Fig.3 に各基板で測定した 0.1M 過塩素酸中のボルタモグラムを示す。比較のため多結晶 BDD 基板の結果も示した。多結晶において観測された 1.8V 付近の酸化還元ピークは観測されず、電位窓が広がっていることがわかる。多結晶 BDD 表面では、ステップやキックなど欠陥サイトが表面に多く存在しているため、このような欠陥サイトでは水素発生や酸素発生が起りやすくなっていると考えられる。

Fig.4 に 0.1M  $\text{HClO}_4$  中における BDD/C(111) の ATR-IR スペクトルを示す。Fig.4(a) は、800 から 4000 $\text{cm}^{-1}$  の中赤外領域のスペクトルである。2000 $\text{cm}^{-1}$  付近はダイヤモンド基板の吸収によりノイズが大きくなっている。1600 $\text{cm}^{-1}$  および 3400 $\text{cm}^{-1}$  付近に下向きのバンドが観測されているが、これらはそれぞれ水の HOH 変角振動および OH 伸縮振動に帰属できる。参照電位と比べ表面近傍付近の水分子の構造変化も観測されている可能性はあるが、波数はバルク種と一致している。さらに、電位依存性が明確ではなく、2.0V にお

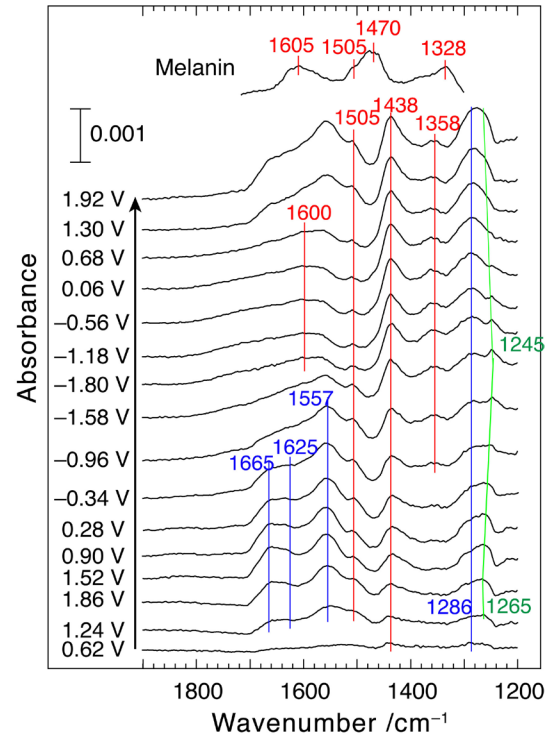


Fig. 2 ATR-IR spectra of the BDD films in 10 mM dopamine+0.10 M PBS (pH 6.8)+0.10 M KCl. The potential was scanned at 10mVs<sup>-1</sup>. The reference spectra were recorded at 0.0 V vs Ag/AgCl.

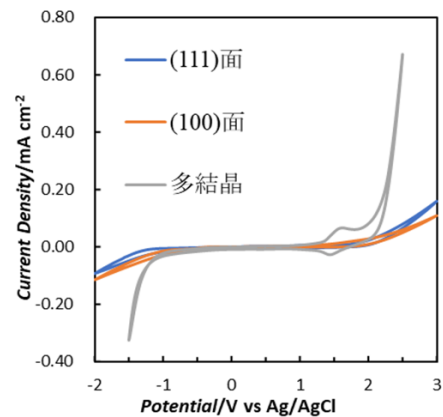


Fig. 3 CVs of BDD/C(100), BDD/C(111), and BDD/Si in 0.10 M  $\text{HClO}_4$  at the potential scan rate of 0.05 Vs<sup>-1</sup>

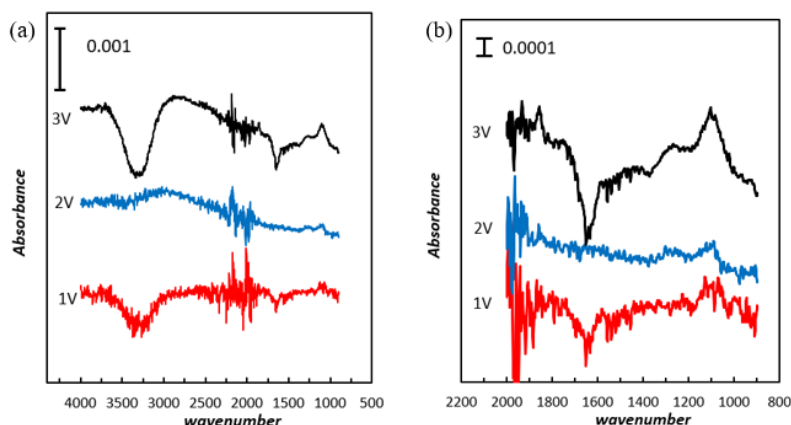


Fig. 4 ATR-IR spectra of BDD/C(111) in 0.1 M HClO<sub>4</sub> between 800 and 4000 cm<sup>-1</sup> (a) and below 2000 cm<sup>-1</sup> (b). The reference spectra were recorded at 0.0 V vs Ag/AgCl.

いて観測されていない。よって水に関するこれらのバンドは、BDDと液滴との接触面積が変わり赤外強度が変化したものと考えられる。Fig. 4 (b)に2000 cm<sup>-1</sup>以下を拡大したスペクトルを示す。1.0 Vでは1100 cm<sup>-1</sup>に上向きにバンドが現れ、2.0 Vではさらに1300 cm<sup>-1</sup>付近にも観測されている。3.0 Vでは1850 cm<sup>-1</sup>にもバンドが現れており、僅かに電極電位に依存していた。1100 cm<sup>-1</sup>のバンドは電解質溶液に含まれるClO<sub>4</sub><sup>-</sup>のClO<sub>3</sub>対称伸縮振動と帰属した[4]。高電位側では電極表面が正に帯電し、アニオンが表面近傍に近づく。これまでの研究から金属電極上において、電解質アニオンが特異吸着すると電極との間に電子移動が起こり、吸着アニオンの吸収バンドの波数が変化することが知られている。本研究におけるBDD表面の結果では、1100 cm<sup>-1</sup>のバンドには電位依存性がない。よって、特異吸着せずに電極近傍に水和された状態で存在していると考えられる。1300 cm<sup>-1</sup>付近のバンドについては、2.0 V以上で観測されており、この電位はボルタモグラムにおいて酸化電流が観測される。よって、表面酸化物種のC-O伸縮振動と帰属できる。酸化物種にはCOH, C=OやCOOHが考えられるが、重水中において赤外分光測定を行うと同位体シフトは観測されなかった。よって酸化物種には水素を含まないCOCのC-O伸縮振動と考えられる。1850 cm<sup>-1</sup>付近はC=Oの伸縮振動と帰属でき、高電位側において表面酸化が進行していることがわかった。このバンドはBDD/C(100)では観測されていないことから、C=Oを含む酸化物は(111)ファセットにおいて優先的に形成されることがわかった。

#### 4. 結論

ATR-IR法をダイヤモンド電極基板に適用し、ドーパミンの酸化過程の追跡を可能にした。ダイヤモンド電極表面では、酸化によりドーパミン誘導体が生成し、最終的にはポリドーパミンの堆積物となる。ポリドーパミンは不可逆的であることがわかった。また、単結晶基板上のダイヤモンド電極を作成しATR-IR測定を行った。基板の結晶配向に依存した表面酸化物種が観測された。

#### 5. 謝辞

本研究は、令和2年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝致します。

## 6. 参考文献

- [1] M. Murata, T. A. Ivandini, M. Shibata, S. Nomura, A. Fujishima, Y. Einaga, *J. Electroanal. Chem.*, **612**, 29 (2008).
- [2] T. A. Ivandini, T. N. Rao, A. Fujishima, Y. Einaga, *Anal. Chem.*, **78**, 3467 (2006).
- [3] A. Suzuki, T. A. Ivandini, K. Yoshimi, A. Fujishima, G. Oyama, T. Nakazato, N. Hattori, S. Kitazawa, Y. Einaga, *Anal. Chem.*, **79**, 8608 (2007).
- [4] T. Ogose, S. Kasahara, N. Ikemiya, N. Hoshi, Y. Einaga, M. Nakamura, *J. Phys. Chem. C*, **122**, 27456 (2018).
- [5] S. Kasahara, T. Ogose, N. Ikemiya, T. Yamamoto, K. Natsui, Y. Yokota, R. A. Wong, S. Iizuka, N. Hoshi, Y. Tateyama, Y. Kim, M. Nakamura, Y. Einaga, *Anal. Chem.*, **91**, 4980 (2019).
- [6] R. Hosoda, N. Kamoshida, N. Hoshi, Y. Einaga, M. Nakamura, *Carbon*, **171**, 814 (2021).