

報告番号	甲 第 12766 号
------	-------------

主 論 文 の 要 旨

論文題目 **Study of electrochemical surface reactions on carbon nanowalls synthesized by plasma processes**
(プラズマプロセスにより合成したカーボンナノウォール上の電気化学的表面反応の研究)

氏 名 東松 真和

論 文 内 容 の 要 旨

カーボンナノ材料の一種であるカーボンナノウォール(CNW)は、自己組織化された3次元構造や極めて大きな比表面積、グラフェン構造由来の高い化学的安定性や導電性など、多くの優れた特長を有している。また隣接する壁構造同士が支え合っているため、センサ応用などでの液中利用においてカーボンナノチューブなどで問題となる凝集が、CNWでは生じない。そのため、CNWは広い反応場や金属触媒の担体として、安定な作用と検出を可能とする。生体関連物質の検出において、バイオセンサは比色法やクロマトグラフ法などの検出方法に比べ操作性、装置規模、高速検出などの利点を有している。一方、反応場が電極の面積に依存するため、実用製品レベルでの低い検出感度が課題となっている。本研究ではプラズマCVD法により合成されたCNWに着目し、その大きな比表面積と化学的安定性によって、従来の実用センサを超える優れた検出感度の実現に資する科学基盤として、白金(Pt)ナノ微粒子を担持したCNW電極の表面における反応機構について研究を行った。以下に本論文の各章の概要を示す。

第1章 序論

本章では、本研究の背景について述べた。はじめに様々なカーボンナノ材料の構造と特性について述べている。多層グラフェンシートからなるCNWは、ユニークな構造的特徴及び物性を有する。またCNWの合成法について、特にプラズマを用いた合成法に関して詳

細に述べた。さらに CNW などのナノ材料の具体的な応用を示し、中でもバイオセンサについて詳しく述べた。次にバイオセンサの現状と課題について説明し、さらにバイオセンサで検出した場合に人体において健康状態の指標となるアミノ酸及び過酸化水素 (H_2O_2) などの内在関連物質について言及した。

第2章 実験装置とカーボン材料及び液分析法

本章では、本研究に用いた実験装置と CNW の評価法について述べた。はじめに CNW を合成するためのプラズマ CVD 装置について説明した。CNW は真空容器に炭素源ガスを導入し、プラズマによって励起・分解され炭素源ラジカルと基板との表面反応を用いて合成した。また作製した CNW を金属触媒担体として応答するために用いた、プラズマ親水処理及び Pt 担持プロセスを示した。CNW の各種評価法に関しては、走査電子顕微鏡法 (SEM)、ラマン分光法、エネルギー分散型 X 線分析法 (EDX)、X 線光電子分光法 (XPS) および電気化学測定法について説明し、さらに液分析に関しては高速液体クロマトグラフィー法 (HPLC) および電子スピン共鳴法 (ESR) について説明した。

第3章 プラズマを用いて合成した白金ナノ粒子担持 CNW の電気化学的性質

本章では、プラズマ CVD 法を用いてカーボンファイバーペーパー (CFP) 上に合成した CNW を用いて、その表面に Pt ナノ粒子を担持した Pt/CNW 電極の電気化学特性について述べた。Pt/CNW 電極を用いた、 H_2O_2 の電気化学センサ特性を初めて報告した。 CH_4 を炭素源ガスに用いて作製した CNW (以下、 CH_4 -CNW) の表面に対して液相還元法で Pt ナノ粒子担持を行うため、大気圧プラズマによる CH_4 -CNW 表面の親水化処理を行った。Pt 錯体を含む液相に CH_4 -CNW を浸け攪拌することにより CH_4 -CNW 表面に Pt 錯体が物理吸着する。この錯体を還元剤で還元すると CH_4 -CNW 表面に Pt が析出し、ナノ粒子を形成する。電気化学測定 (サイクリックボルタンメトリー) では、リン酸緩衝生理食塩水 (PBS) 中の H_2O_2 の検出を行った。同測定においては、 H_2O_2 の検出に Pt などの金属触媒が不可欠であること、Pt 上での H_2O_2 の酸化還元電位、検出量の増大に CH_4 -CNW の表面積が寄与していることを明らかにした。クロノアンペロメトリーでは H_2O_2 濃度 50 nM から 1.5 mM までの広い濃度域で Pt ナノ粒子担持 CH_4 -CNW (以下、Pt/ CH_4 -CNW) を用いたバイオセンサで検出が可能であることを示した。一方、10 μ M において H_2O_2 の検出効率が変化した。この時、10 μ M 以下において拡散抵抗が劇的に増大していることがインピーダンス測定から明らかとなった。検出効率が変化した理由は、電極反応は物質輸送過程によって律速されるため、低濃度領域では拡散の影響をより強く受けるためだと考えられた。

第4章 電気化学反応下における CNW 上の過酸化水素の表面反応と CNW の構造変化

前章において、Pt/ CH_4 -CNW を電極として用いたバイオセンサが良好な H_2O_2 検出特性を示すことを述べた。一方、 H_2O_2 は、金属、半導体などの無機材料だけでなく、生体分子な

どの有機材料の分野でもよく知られている強力な酸化剤であり、カーボンナノ材料の表面を覆う不要な非晶質炭素成分の除去にもしばしば使用される。また H_2O_2 は、Pt との分解反応において、非常に強力な酸化力を持つ OH ラジカルの生成を示唆することが報告されているが、Pt とカーボンの複合材料表面での反応は十分に解明されていない。そこで本章では、3,000 サイクルまでの H_2O_2 を用いたサイクリックボルタンメトリーの繰り返し測定(サイクルテスト)後の Pt/ CH_4 -CNW 電極の構造変化を、SEM、EDX およびラマン分光法により調べた。3000 サイクルのサイクルテスト後において、Pt/ CH_4 -CNW の高さが 500nm 減少した。さらに $1 \mu\text{m}^2$ あたりのグラフェンシートの合計長さを指標とする CNW 密度も減少した。またサイクルテストに伴う検出電流値の減少は、 H_2O_2 の分解による H_2O_2 濃度の低下と、CNW の構造変化の 2 つの要因に起因することが明らかとなった。また ESR の結果から、サイクルテストのサイクルの初期段階から OH ラジカルが生成していることが示唆された。そして H_2O_2 検出反応における Pt/ CH_4 -CNW の分解機構を、 H_2O_2 と Pt の電気化学的反応によって生成した OH ラジカル効果として論じた。

第5章 CNW のフッ素終端による電気化学反応下の CNW の構造劣化抑制効果

前章において、 H_2O_2 検出反応において Pt/ CH_4 -CNW が OH ラジカルによって、上端部からエッチングされることを示した。一方、CNW を触媒担体として用いた燃料電池の耐久性試験において、炭素源ガスとして C_2F_6 を用いて合成された CNW (以下、 C_2F_6 -CNW) の寿命は、 CH_4 -CNW を用いた場合よりはるかに長いことが報告されている。一般に、 C_2F_6 -CNW は CH_4 -CNW と比較して、より高い結晶性を有し、またグラフェンのエッジ部分がフッ素 (F) で終端されていることが知られている。そこで本章では、F 原子を含む可能性がある 2 種類の CNW を合成し、それらを用いた電気化学特性と構造劣化を比較した。一つは $\text{C}_2\text{F}_6/\text{H}_2$ 混合ガスを用いて合成された C_2F_6 -CNW である。 C_2F_6 -CNW の合成においては、プラズマ中の水素 (H) 原子による成長表面からの F 原子の引き抜き反応の結果、結晶性の高い CNW が合成されるものと考えられている。もう一つは、 CH_4/H_2 を用いて合成した CH_4 -CNW に対して、合成後に $\text{F}_2/\text{NO}/\text{Ar}$ 混合ガスによる処理を行った CNW (以下、F 終端 CNW) である。この処理によって CNW 表面に F が終端される。F 終端 CNW では、サイクルテスト後において CH_4 -CNW と同様に高さが 500nm 減少し、CNW 密度も大幅に減少した。一方、 C_2F_6 -CNW では、サイクルテスト後の高さや CNW 密度の減少はわずかであり、サイクルテストにおいて H_2O_2 の検出感度の変化はほとんど見られなかった。すなわち、F 終端 CNW では耐久性の顕著な向上は見られなかったのに対して、 H_2O_2 の検出では CH_4 -CNW と比べて H_2O_2 に対する高い耐久性を示した。すなわち、 H_2O_2 の検出反応下において、 C_2F_6 -CNW は OH ラジカルによる劣化が起こりにくいものと考えられた。これらの結果は、CNW 表面の F 終端よりも、 C_2F_6 -CNW の持つ高い結晶性が高い耐久性を誘導したものと示唆している。

6章 結論

本章では、本論文の結論と今後の課題と展望について述べた。本論文はプラズマ CVD 法により合成された CNW に着目し、従来の実用化されているセンサを超える新規バイオセンサの実現に資する基礎研究として、Pt/CNW 電極の表面における H_2O_2 検出特性と、同検出反応下での CNW の劣化過程について明らかにした。プラズマ CVD により合成された CNW は、液体中でも凝集せず、大きな表面積と高い化学的強度を有する。さらに、Pt/CNW を電気化学的センサ電極に適用した結果、これまでに報告されている最高感度と同程度の検出感度を実現可能のことを明らかにした。さらに、同検出表面における、CNW 表面の劣化モデルを構築した。本論文で得られた知見は、生体内のアミノ酸の高感度検出の実現に資する基礎的内容である。アミノ酸の検出には、CNW や Pt/CNW に酵素やポリマー膜を付与することが必要であることを述べ、さらにその実現のための表面処理方法などを提案して、将来の高感度バイオセンサの実現への展望を示した。