小特集 I. 気相合成ダイヤモンド薄膜の最近の動向

ダイヤモンドの電気化学反応への応用

八 木 一 三*, 藤 嶋 昭*

Electrochemical Applications of Conductive Diamond Thin Films

Ichizo YAGI* and Akira FUJISHIMA*

Key Words: Boron-Doped Diamond, Electrochemistry, Sensor, Nanostructure

ダイヤモンドの気相合成による薄膜化技術が確立されて以来, その応用分野は飛躍的に広がった。本稿では, ボロンをドーピングして導電性を付与したダイヤモンド薄膜が有する優れた電気化学特性と様々な応用分野への展望について紹介する。

1. はじめに

ダイヤモンド導電性薄膜は, 本来絶縁体であるダイヤモンドの物理的・化学的特性を保ちつつ, 導電性を付与した炭素系新規電極材料である^{1)~7)}。しかしながら従来の炭素電極材料はグラファイト, グラッシーカーボン(GC)などの sp^2 炭素材料であるのに対し, ダイヤモンドは π 電子系を持たない sp^3 炭素から形成されており, 一線を画する。ダイヤモンドに対するドーピングには主としてp-型シリコンにドーパントとして多用されるボロン(B)が用いられており, そのドーピング密度に応じてp-型半導体性から金属様導電性まで任意の電気伝導性を得ることが可能である。一方, n-型半導体材料としては, 窒素ドーピングやリンドーピングが試みられているが, 今のところ, ドーパントのサイズやそのエネルギー準位の深さなどの問題により, 十分な導電性は得られていない。本稿では主としてB-ドーピングダイヤモンド導電性薄膜を電極材料として利用した事例を取り扱う。

ダイヤモンドの電極利用に関する先駆的研究が, 1983年にIwakiらにより報告されている。この際電極として用いられたのは, イオン注入により導電性を付与したダイヤモンド単結晶であり, 電解質溶液中における電流-電位曲線が示された⁸⁾。それから暫くして, Preskovらにより, ホットフィラメントを用いた気相合成(HFCVD)法で作製したB-ドーピングダイヤモンド半導体

電極の(光)電気化学応答が報告されている⁹⁾。その後, ダイヤモンド半導体電極における窒素酸化物の光電気化学還元などの研究^{10)~12)}がひととおり報告されているが, 図1に示すように, ダイヤモンドのバンドギャップが5.4eVと非常に大きく, バンド間励起のためには真空紫外領域に近い波長(<230 nm)の光が必要であるため¹³⁾, 光電極としての研究は現在でも基礎研究に留まっている^{9), 13)~18)}。90年代中盤以降, 高速・大面積のダイヤモンド成膜が可能なプラズマCVD法などの普及と期を同じくして, ボロンを高密度にドーピングしたダイヤモンド電極が, 従来の金属・炭素電極材料と比して優れた特性を有することが明らかとなり, 次第に評価され始めた。

図1 ボロンドープダイヤモンドのエネルギーバンド構造

*東京大学大学院 工学系研究科 (〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1)

School of Engineering, Univ. of Tokyo (7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656)

現在では、世界でも有数のグループがダイヤモンド電極の秘められた可能性を模索している。ダイヤモンド電極の電気化学的基礎および応用については既報^{1)~7)}に詳しいので、本稿ではより実際的な見地で紹介する。

2. ダイヤモンド電極の作製

2.1 多結晶薄膜電極

現在ダイヤモンド電極として通常用いられるのは、シリコンウェハーなどの表面に合成した多結晶ダイヤモンド薄膜に導線を付したものである。導電性ダイヤモンド薄膜の合成法には様々な手法が存在するが、電気化学分野で利用される薄膜は、概ね HFCVD 法あるいはマイクロ波プラズマ CVD (MPCVD) 法で作製されたものである。特に、5 kW クラスの MPCVD 装置では、10 時間程度で 2 インチウェハー全面に厚さ数十マイクロメートルのダイヤモンド薄膜を合成できる (図 2(a))。炭素源としては、メタンがよく使われるが、アセトンやアルコールの類でも水素プラズマが生成しているチャンパー内に導入できれば、十分な品質のダイヤモンドが得られる。合成の際、導電性を付与するためにボロンをドーピングする必要がある。ドーピングには、気相にジボランやトリメチルボランを導入する方法が最も一般的であるが、これらのガスは有毒で、引火性・爆発性などの危険があり、二重配管やキャビネットなど特別な設備が必要である。より簡便な手法としては、チャンパー内に酸化ボロン (B_2O_3) のディスクを配置し、プラズマによるエッチングで気相へのボロンの導入を行う手法も実際に用いられているが、この場合は簡便性の代わりにボロン濃度の制御が困難になる。そこで、我々は既報¹⁰⁾を参考にし、アセトン・メタノール混合液を炭素源とし、それに B_2O_3 を溶解してボロン源として用いている。この場合、ボロン/炭素 (B/C) 比は溶液の組成で制御でき、溶液の水素パブリングにより炭素・ボロン源をチャンパーに導入することで安全かつ簡素な成膜システムとして使用できる。例えば液相のボロン濃度を 10^4 ppm (B/C) として作製したダイヤモンド薄膜は、膜中に導入されるボロン濃度が 10^{21} cm^{-3} 、抵抗率が $10^{-2} \Omega \text{ cm}$ に達し、金属様導電性を示す。

ダイヤモンド薄膜を電極として使用する際は薄膜に導線を接合する必要があるが、通常は表面の一部に金を蒸着して導通をとり、接合部分をエポキシ樹脂などで覆うのが一般的である。導電性基板を用いている場合は、基板裏面から導通を得るが、この場合は基板/薄膜接合界面の障壁に注意する必要があるが、Au, Pt, Cu などの貴金属に加え、Ti やハイドロゲンシリコンを基板に用いた場合には良好なオーミック接合が確認されている。後者の手法は、樹脂などの使用がないため実験前後で薄膜表面に様々な処理を施すことが可能である。

図2 様々な形状をもつダイヤモンド電極：(a)多結晶薄膜電極の走査型電子顕微鏡 (SEM) 像；(b)単結晶 (100) 上にエピタキシャル成長した薄膜の原子間力顕微鏡 (AFM) 像；(c)タングステンファイバー先端に成長した B-ドーパダイヤモンド微結晶；(d)電解により作製されたナノポーラスアルミナマスクと酸素プラズマエッチングで作製したナノハニカム構造

2.2 単結晶薄膜電極

多結晶薄膜は数〜数十ミクロン程度の微結晶の集合体であることから、薄膜表面には自ずと結晶粒界が存在し、様々な結晶面が露出している。また、結晶粒界には sp^2 炭素が存在するという報告も散見される。そのため、現在までに明らかとなっているダイヤモンド電極の電気化学特性は、これらの影響を少なからず受けていると予想され、ダイヤモンド電極の真の特性とは断言しがたい。実際、金属電極や半導体電極の研究には、原子レベルで制御された単結晶表面での測定が一般的となっており、ダイヤモンドの電気化学においても単結晶薄膜を作製し、その電気化学特性を評価しようという機運が高まりつつある。電気化学分野で現在報告がある単結晶電極は、絶縁性の人工合成ダイヤモンド単結晶を基板に用いるホモエピタキシャル成長により作製されている。成長には、MPCVD法が用いられ、温度制御下で成長速度を低下させることにより、良好な薄膜が得られる。現在我々が保有しているMPCVD装置は、温度制御をプラズマ出力だけに依存しているため、成膜速度を下げる(つまりプラズマ出力を低下させる)と、温度が低下し、表面に飛来した炭素原子が十分な拡散長を得られず、偏折してしまうという結果が得られた。そこで、短い拡散長で良好な成長を促進するため、(100)基板を4°傾けて研磨し、表面に高密度のステップラインを導入すると、ステップフロー成長が起こり、良好なダイヤモンド(100)導電性単結晶薄膜(図2(b))が得られた²⁰⁾。

2.3 微小電極

生体試料中での高速応答性や微量分析に関して、マイクロメートルオーダーの微小電極は非常に重要である。我々は、直径50 μm のタングステン線を電解研磨し、細線化したものに直径50nm程度のダイヤモンド微結晶を含む懸濁液中で超音波照射して種結晶を付着させた。これをMPCVDチャンバー内に設置し、プラズマ出力1500Wでタングステンファイバーの先端に直径30 μm 程度のB-ドーパダイヤモンド結晶を形成することに成功した(図2(c))。これをエポキシ樹脂によりガラス管内に封じ込み、樹脂を削ることで、直径6〜50 μm の微小電極が得られた²¹⁾。

2.4 ナノハニカム電極

ダイヤモンドは非常に高硬度で化学的にも安定な物質であるため、微細加工は困難であると考えられがちであるが、炭素の酸化物は二酸化炭素などの気体であるため、酸素プラズマにより容易にエッチングされる。すなわち酸素プラズマ中で安定な物質に微細パターンを形成し、マスクとして使用することでパターンの転写ができる。図2(d)は、陽極酸化処理により自己組織的に形成されたナノハニカムアルミナマスクを表面に載せ、酸素プラズマ(RFプラズマ出力:100W;酸素圧:20Pa)を照射し

た際に形成されたダイヤモンドナノハニカム構造の走査型電子顕微鏡(SEM)像である²²⁾。ダイヤモンド表面には直径60nm、深さ500nm、間隔100nmのホールアレイが構築されている。この場合、酸素プラズマは表面垂直方向にのみ作用し、良好なアスペクト比が得られたものと考えられる。このほかにも同じくアルミナマスクを応用することでナノシリンドーアレイなどの合成が実現している。

3. ダイヤモンド電極の電気化学

3.1 電気化学基礎

ダイヤモンド電極の特徴は、一言でいえば不活性であるということに尽きる。GCなど他のカーボン電極材料は sp^2 カーボンで形成されるため、その π 電子の存在により電極自体の吸着能が高く、反応活性が高いと同時に汚染されやすい。一方、ダイヤモンドは π 電子のない sp^3 カーボンにより形成されており、さらにその表面は通常水素や酸素などにより終端されており(CVDで合成された場合には水素終端)、分子の吸着サイトになるような部位が存在しない。この事実は水溶液中におけるダイヤモンド電極の電位窓の広さに反映している。すなわち電位窓の広さは電極表面における水素発生・酸素発生に対する過電圧により決まるわけであるが、これらの反応は一般に電極表面に弱く吸着した反応中間体を経由する多段階多電子移動反応であり、ダイヤモンド表面にはそのような中間体が吸着するサイトが無視できる程度であり、また、リジッドに結合している表面終端種を中間体とする場合(水素発生反応に関する理論計算²³⁾ではこのモデルが採用されている)でもその反応には過大なエネルギーが必要であろう。ここ数年間に報告されているダイヤモンド電極の水溶液中における電位窓は実に2.4〜3.5Vに達している^{24)~26)}。ダイヤモンド電極の黎明期にあたる90年代前半では、電位窓は1.5V程度と報告されており²⁷⁾、この電位窓の広さの変化はダイヤモンド成膜技術の発展により、反応中間体吸着サイトとなる不純物 sp^2 カーボンの量が劇的に減少していることに依る。単結晶(100)薄膜を用いた場合にも同様に3.0V程度の電位窓が得られており²⁰⁾、この結果からもダイヤモンド電極における水素・酸素発生反応に対する過電圧が本質的に大きいことがうかがえる。さらにダイヤモンド電極では溶存酸素の還元反応に対する過電圧も著しく大きい^{28),29)}。したがって、不活性ガスバブリングによる溶存酸素の置換を経ることなく、ある程度の負電位領域における電気化学測定が可能である。以上の点からは、従来の電極材料では不可能であった電位領域でのセンシングや電解の可能性が見え隠れする。

化学種の吸着サイトが絶対的に少ないという事実は、電位窓内の電気二重層容量がほとんど変化しないことか

図3 酸化還元種を含む溶液中における as-grown 電極(破線)と酸素プラズマ処理電極(実線)の CV: (a) 1 mM $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ + 0.1 M Na_2SO_4 水溶液中; (b) 0.5 mM $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ + 0.1 M Na_2SO_4 水溶液中; 電位掃引速度: 100 mV s^{-1}

らも明らかである。一般に反応種を含まない電位窓内での電気二重層充電電流には、アニオンの吸着や酸素種の吸着などに関する非ファラデー電流が重畳している。しかしダイヤモンド電極の二重層容量はその広い電位窓内でほとんど一定であり、さらに従来の電極材と比較するとその容量は数 $\mu\text{F cm}^{-2}$ と著しく小さい^{25),30)}。この容量の小ささは、主として高密度 B-ドープダイヤモンド電極が半導体と金属の中間的な存在であり、フェルミレベル近傍の状態密度が低いことに由来すると考えられている。電極の二重層充電電流(つまりバックグラウンド電流)が小さいという事実はそのまま、センシングにおけるシグナル/バックグラウンド(S/B)比の高さを反映することとなり、このことからダイヤモンド電極が微量分析用センサー電極に適していることが示唆される。

上記のような特性に加えて、ダイヤモンド電極は外圏型一電子移動反応に対して電子移動速度定数 k^0 が $10^{-2} \sim 10^{-5} \text{ cm s}^{-1}$ 程度の準可逆な応答が得られている^{27),30)~33)}。外圏型電子移動を行う酸化還元種としては、鉄シアノ錯体や塩化イリジウム錯体などが良く知られているが、ダイヤモンド電極におけるこれらの酸化還元種の準可逆的な応答は、従来のバンドギャップの大きい半導体電極では見られない特異的なものである。現在でもこの特異的な電気化学特性が生じる機構については不明な点が多くある。

以上は CVD 合成した後、何の処理も施していない as-grown ダイヤモンドの表面、すなわち水素終端表面の電気化学特性である。水素終端表面は様々な処理によりその終端化学種を変えることができる。例えば、表面を酸素プラズマにさらしたり、大気中で熱処理することで、酸素終端表面が容易に得られる。また最近では、ダイヤモンド電極の電位を酸素発生が激しく起こる領域で保持すること(アノード分極処理)によっても酸素種が表面に生成することが X 線光電子分光(XPS)法により明

らかにされている^{18),34)}。このようにして得られた酸素終端ダイヤモンド電極の電位窓幅・二重層容量などの基礎特性は、as-grown 表面のそれと比して大きな違いは見られないが、外圏型の電極反応には非常に大きな変化が観測された³⁵⁾。図 3 (a) は酸素プラズマ処理前後のダイヤモンド電極を鉄シアノ錯体を含む溶液中で測定したサイクリックボルタモグラム(CV)である。処理前には準可逆な応答が見られるが、処理後の電極では、アノード・カソード電流ピークの電位がそれぞれの方向に大きくシフトしている。このようなピークセパレーションの増大は界面における電子移動速度の低下を反映している。しかしながら図 3 (b) に明らかなように酸素終端化はヘキサアンミンルテニウム錯体の酸化還元挙動にはまったく影響しない。このことから、酸素終端化の影響は、プラズマ照射によるボロンの放出から予想される電気伝導性の低下などではなく、むしろダイヤモンド表面と酸化還元種の相互作用に顕れたものであると考察できる。実際、酸素終端化がその電子移動速度に影響する酸化還元種と全く影響を受けないものが存在しており、その系統化はある程度はなされているものの完全ではない。また、酸素終端化処理の方法によっても効果の大小が異なることが分かってきており、表面に生成している酸素種の同定は重要であろう。ともあれ、この効果を利用することで、特定の酸化還元種を選択的に検出することが可能であり、すでに応用されつつある。

先述したダイヤモンドマイクロ電極に関しては、将来的には *in vivo* センサーへの応用を目指しているが、現状では非水溶液³⁶⁾ および水溶液中²¹⁾ で鉄シアノ錯体の酸化還元反応などについてマイクロ電極に特有な S 字形の電流-電位応答が得られており、高速・微量計測が可能な電極であることが確認されている。

3. 2 電気化学応用

ダイヤモンド電極の電気化学的応用についての報告例

図4 50 μM NADH+0.1 M リン酸緩衝溶液(pH 7.1)中でのグラッシーカーボン電極(電極面積 0.196 cm^2)とダイヤモンド電極(電極面積 0.196 cm^2)の CV 応答の時間依存性

は、センサーや電解に関する研究が大部分を占める。我々は、塩基性溶液中でのアノード分極処理により表面を酸素終端化したダイヤモンド電極を用いることで、脳内物質であるドーパミンの酸化電流ピークを、生体試料中に豊富に存在するアスコルビン酸(ビタミンC)の酸化電流ピークから分離し、ドーパミンの定量的な検出が可能であることを明らかにした³⁴⁾。従来の電極では両者の電流が重畳するため、電極表面の分子修飾などによってドーパミンに対する選択性が顕れるのであるが、酸素終端ダイヤモンド電極上では、前述した鉄シアノ錯体の場合と同様、アスコルビン酸の酸化電位のみが電子移動速度の低下により見かけ上正方向にシフトするため、選択的電流応答が得られる。この場合、表面アノード分極処理という簡便な手法で、選択的応答を得た電極表面が調製でき、かつ処理の効果は空气中保存下では数カ月以上保持されることが確認されている。

より実用に近いレベルでの応用研究の例として、NADH/NAD⁺系をメディエーターに用いたダイヤモンドアルコールセンサー³⁷⁾や、グルコースオキシダーゼ(GOD)を電気化学的にダイヤモンド表面に固定したグルコースセンサー³⁸⁾への応用が報告されている。特にNADH/NAD⁺の酸化還元挙動に関しては、ダイヤモンド表面が吸着物質に対して不活性であることが非常に有利に働くことが明らかにされている³⁷⁾。図4においてGC電極のCVに観測される酸化還元ピークの電位が1時間で正電位方向にシフトしていることが明瞭であり、この酸化電位シフトは電気化学反応により生成したNAD⁺がGC電極表面に存在する極性を有する(おそらく酸素種が生成している)欠陥部分に吸着することで起こると考えられている。一方、ダイヤモンド電極表面で

はCVの形状が全く変化せず、酸化還元応答が長時間保持されている。これは、3.1節でも述べているが、ダイヤモンド表面には吸着サイトがほとんどないため、表面の汚染が妨げられることによる。Xuらも、グラファイトなどの炭素電極表面に強く吸着することがよく知られている、極性を有するアントラキノン誘導体がダイヤモンド電極表面には吸着しないことを報告している³⁹⁾。以上の結果は、ダイヤモンドが汚染を受けにくい、長期安定性を有する電極材料であることを示唆する。

さらにダイヤモンド電極の特徴である高S/B比と吸着に対する不活性は、そのままS/N比の向上に寄与する。Xuらは、有害物質であるアジ化物イオンの酸化反応をGC電極とダイヤモンド電極の双方で測定し、ダイヤモンド電極のS/N比がGC電極のそれと比し潜在的に10倍まで達することを報告している⁴⁰⁾。通常のCV測定でもダイヤモンド電極を用いることで、1.0 μM から3.3 mMまでの濃度範囲で線形な酸化電流応答を観測している。この結果からCV測定では理論的に400 nMまでの微量検出が可能であり、そのダイナミックレンジも5桁以上という逸れた性能が示唆された。くわえて、フローインジェクション法^{32),40)}をダイヤモンド電極と組み合わせることで、その検出限界が8 nM(0.3 ppb)にまで達することにも言及している。ダイヤモンド電極の超高感度と汎用性を鑑みれば、今後、高速液体クロマトグラフィー(HPLC)の電気化学検出器などへの応用も期待できる。

ダイヤモンド電極の電位窓の広さに着目した電解の例を挙げると、貴電位に酸化還元電位を有するCe^{3+/4+}やMn^{2+/3+}などのカチオンの酸化還元反応が水溶液中で観測されている⁴¹⁾。特にこれらの酸化電流ピークは通常の電極材料では酸素発生電流の中に埋没してしまう。ダイヤモンド電極では酸素発生に対する過電圧が大きいため、酸化電流ピークが明瞭に観測されるわけである。この結果は貴電位に酸化還元電位を有する金属イオンを含む錯体の電解などへの応用が期待される。水溶液中での電位窓の広さは、特に生体関連物質の電気化学応答を生体中と同じ環境下でそのまま測定できるという利点につながる。

4. 構造規制ダイヤモンド電極

最近の界面化学研究のトピックスとして、ナノメートルスケールで構造を規制した表面における新しい物理化学特性が活発に研究されている。ここでは、ダイヤモンド薄膜の構造あるいは物性をナノスケールレベルで制御し、電気化学的応用が展望できる例を挙げる。

4.1 導電性パターニング⁴²⁾

CVDにより合成されたダイヤモンド表面は水素で終端されており、特異な導電性を有することが知られてい

図5 (a)電流検出原子間力顕微鏡(AFM)計測システムと(b)バイアス1V印加で測定したB-ドープダイヤモンド(100)薄膜表面の電流像(500 nm×500 nm)および(b)中心部200 nm×200 nmをバイアス2V印加でスキャンした後、バイアス1V印加で測定した電流像(500 nm×500 nm)

る。この水素終端表面の導電性を原子間力顕微鏡(AFM)と電気化学反応により変化させ、半導体性ダイヤモンド単結晶(100)薄膜表面にパターンニングできることが最近見いだされた。パターンニングに用いるのは表面の導電性を測定するために、カンチレバーに金を蒸着し、探針-試料間にバイアスを印加できる電流検出可能なAFMを用いている(図5(a))。このAFMで大気中、バイアス1Vで試料表面を測定すると500 nm×500 nmの範囲でほぼ均一な電流像(図5(b))が得られた。この中心部の200 nm×200 nm範囲をバイアス2Vで走査したあとで再びバイアス1Vで500 nm×500 nm範囲を走査すると、図5(c)に明かなように、中心部の導電性が殆どゼロとなり、絶縁性の表面が作製されることがわかる。さらに元々の表面は水素終端で疎水性であったものが、中心部の絶縁表面は親水性となっていることが同時に測定された摩擦力像からわかった。真空中では、より大きなバイアスを印加しても、このような導電性の変化は観測されなかったことから、大気中の水分が探針-表面間に存在し、先述のアノード分極処理に類似した酸化反応

により表面が酸素終端化したものと考えられる。この絶縁表面作製の分解能は探針の大きさに依存しており、現状では20~30 nm程度の絶縁細線が作製可能である。さらにこの手法は表面親水性・疎水性の微細パターンニングにも使用できる。

4.2 ナノポーラス電極

2.4節で紹介したナノハニカム電極の応用例として、高エネルギー密度を有する電気二重層キャパシターが挙げられる⁴³⁾。特にダイヤモンド電極は水溶液中で広い電位窓を有するため、他のキャパシター材料のように内部抵抗が高い非水溶液を用いなくとも高い出力が得られる。ただし問題がないわけではない。ダイヤモンド電極の二重層容量は圧倒的に小さいため、通常の薄膜では容量がかせげない。しかしナノハニカム構造を付加することで、容量を最大200倍程度まで増加させ、エネルギー密度としてGC程度までは引き上げることができる(表1)。また、最近では単なるナノホールアレイではなく、ダイヤモンド薄膜をより薄くすることでスルーホール自立膜を作製する試みもなされており、電位印加が可能なナノホー

表1 炭素電極材料の電気二重層エネルギー特性

	ダイヤモンド	ハニカム ダイヤモンド	グラッシー カーボン	HOPG	活性炭素
備考	多結晶薄膜	ポア径 70 nm 深さ 750 nm	鏡面研磨	ベールサル面	粒子を一面に並 べた場合を仮定
単位容量 (F cc ⁻¹)	-	-	-	-	35.7 ^{*3}
二重層容量 ^{*4} ($\mu\text{F cm}^{-2}$)	7-10	2900	30-40 ^{*1}	5-8 ^{*2}	3.5×10^4
電位窓 ^{*5} (V)	3.5	3.5	2.8	2.2	0.9
粒径 (μm)	-	-	-	-	10
エネルギー密度 (10^4 W s cm^{-2})	0.612	17.7	1.56	0.194	14.4

※1 S. Alehashem, F. Cambers, J.W. Strojek, G.M. Swain, and R. Ramesham, *Anal. Chem.*, **67**, 2821 (1995).

※2 J-P. Randin, and E. Yeager, *J. Electroanal. Chem.*, **36**, 257 (1972)

※3 H. Shi, *Electrochim. Acta*, **41**, 1633 (1996)

※4 容量の値はすべて0.1 M 硫酸溶液中で測定

※5 水素・酸素発生電流密度が 2 mA cm^{-2} 以下である電位領域幅。

ルフィルターなど新しいアプリケーションへの展開が期待されている。

5. おわりに

ダイヤモンド電極に関する研究は、基礎・応用の両方の側面から飛躍的に進展している。本稿では、その1部を取り扱ったにすぎず、この他にもダイヤモンド電極に特有な金属コロイド作製⁽⁴⁾や光電気化学を組み合わせた金属電析のメモリー効果⁽⁵⁾、表面への分子の固定⁽⁶⁾など興味深い結果が続々と報告されている。ダイヤモンド電極はその基礎特性自体未だ不明な点が多く、他の電極材にはない予想外の特性が多くある。そういう意味でもまさしく新規電極材料であるのだが、本稿で紹介したような汎用性と超高感度がニーズにマッチする有機電気化学や生物電気化学、環境科学などを含む様々な分野で注目されつつある。そうした需要に対応するためにも単結晶薄膜を用いた基礎研究の充実が急務であろう。

(1999-4-16 受理)

文 献

- 1) J. Xu, M. C. Granger, Q. Chen, J. W. Strojek and G. M. Swain; *Anal. Chem. News & Features*, 591 A (1997)
- 2) G. M. Swain; *Adv. Mater.*, **6**, 388 (1994)
- 3) G. M. Swain, A. B. Anderson and J. C. Angus; *MRS Bulletin*, 56 (1998)
- 4) R. Tenne and Levy-Clement; *Israel J. Chem.*, **38**, 57 (1998)
- 5) 藤嶋 昭; 化学と工業, 51, 207 (1998)
- 6) 本多謙介, 八木一三, 藤嶋 昭; 触媒, 印刷中 (1999)
- 7) 野津英男, 八木一三, 藤嶋 昭; 電気化学および工業物理化学, **67**, 389 (1999)
- 8) I. Iwaki, S. Sato, K. Takahashi and H. Sakairi; *Nucl. Inst. Methods*, **209/210**, 1129 (1983)
- 9) Y. V. Pleskov, A. Y. Sakharova, M. D. Krotova, L. L. Bouolov and M. D. Spitsyn; *J. Electroanal. Chem.*, **228**, 19 (1987)
- 10) R. Tenne, K. Patel, K. Hashimoto and A. Fujishima; *J. Electroanal. Chem.*, **347**, 409 (1993)
- 11) K. Patel, K. Hashimoto and A. Fujishima; *Denki Kagaku*, **60**, 659 (1992)
- 12) C. Reuben, E. Galun, H. Cohen, R. Tenne, R. Kalish, Y. Muraki, K. Hashimoto and A. Fujishima; *J. Electroanal. Chem.*, **396**, 233 (1995)
- 13) L. Boonma, T. Yano, K. Hashimoto and A. Fujishima; *J. Electrochem. Soc.*, **144**, L 142 (1997)
- 14) Y. V. Pleskov, A. Y. Sakharova, E. V. Kasatkin and V. A. Shepelin; *J. Electroanal. Chem.*, **344**, 401 (1993)
- 15) Y. V. Pleskov, A. Y. Sakharova, A. V. Churikov, V. P. Varnin and I. G. Teremetskaya; *Rus. J. Electrochem.*, **32**, 1075 (1996)
- 16) Y. V. Pleskov, V. P. Varnin, I. G. Teremetskaya and A. V. Churikov; *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 175 (1997)
- 17) A. Y. Sakharova, Y. V. Pleskov, F. D. Quarto, C. Sunseri, I. G. Teremetskaya and V. P. Varnin; *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 2704 (1995)
- 18) T. N. Rao, D. A. Tryk, K. Hashimoto and A. Fujishima; *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 680 (1999)
- 19) K. Okano, H. Narumi, Y. Akiba, T. Kurosu, M. Iida and Y. Hirose; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L 173 (1988)
- 20) M. Yanagisawa, L. Jiang, D. A. Tryk, K. Hashimoto and A. Fujishima; *Diamond Relat. Mater.*, submitted
- 21) B. V. Sarada, T. N. Rao, D. A. Tryk and A. Fujishima; *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 1469 (1999)
- 22) H. Masuda, M. Watanabe, K. Yasui, D. A. Tryk and A. Fujishima; *Adv. Mater.*, submitted
- 23) A. B. Anderson and D. B. Kang; *J. Phys. Chem. A*, **102**, 5993 (1998)
- 24) P. Bouamrane, A. Tadjeddine, J. E. Butler, R. Tenne and

- C. LevyClement ; *J. Electroanal. Chem.*, **405**, 95 (1996)
- 25) H. B. Martin, A. Argoitia, U. Landau, A. B. Anderson and J. C. Angus ; *J. Electrochem. Soc.*, **143**, L 133 (1996)
- 26) Q. Y. Chen, M. C. Granger, T. E. Lister and G. M. Swain ; *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 3806 (1997)
- 27) G. M. Swain and R. Ramesham ; *Anal. Chem.*, **65**, 345 (1993)
- 28) T. Yano, D. A. Tryk, K. Hashimoto and A. Fujishima ; *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 1870 (1998)
- 29) T. Yano, E. Popa, D. A. Tryk, K. Hashimoto and A. Fujishima ; *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 1081 (1999)
- 30) S. Alehashem, F. Chambers, J. W. Strojek, G. M. Swain and R. Ramesham ; *Anal. Chem.*, **67**, 2812 (1995)
- 31) R. DeClements and G. M. Swain ; *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 856 (1997)
- 32) S. Jolley, M. Koppang, T. Jscson and G. M. Swain ; *Anal. Chem.*, **69**, 4099 (1997)
- 33) J. W. Strojek, M. C. Granger, G. M. Swain, T. Dallas and M. W. Holtz ; *Anal. Chem.*, **68**, 2031 (1996)
- 34) E. Popa, H. Notsu, T. Miwa, D. A. Tryk and A. Fujishima ; *Electrochem. and Solid-State Lett.*, **2**, 49 (1999)
- 35) I. Yagi, H. Notsu, T. Kondo, D. A. Tryk and A. Fujishima ; *J. Electroanal. Chem.*, in press (1999)
- 36) J. B. Cooper, S. Pang, S. Albin, J. Zheng and R. M. Johnson ; *Anal. Chem.*, **70**, 464 (1998)
- 37) T. N. Rao, I. Yagi, T. Miwa, D. A. Tryk and A. Fujishima ; *Anal. Chem.*, in press (1999)
- 38) C. E. Troupe, I. C. Drummond, C. Graham, J. Grice, P. John, J. I. B. Wilson, M. G. Jubber and N. A. Morrison ; *Diamond Relat. Mater.*, **7**, 575 (1998)
- 39) J. Xu, Q. Chen and G. M. Swain ; *Anal. Chem.*, **70**, 3146 (1998)
- 40) J. Z. Xu and G. M. Swain ; *Anal. Chem.*, **70**, 1502 (1998)
- 41) Y. Maeda, K. Sato, R. Ramaraj, T. N. Rao, D. A. Tryk and A. Fujishima ; *Electrochim. Acta*, submitted
- 42) M. Yanagisawa, L. Jiang, D. A. Tryk and A. Fujishima ; in preparation
- 43) K. Honda, T. N. Rao, D. A. Tryk, A. Fujishima, M. Watanabe, K. Yasui and H. Masuda ; *J. Electrochem. Soc.*, submitted
- 44) S. Nakabayashi, D. A. Tryk, A. Fujishima and N. Ohta ; *Chem. Phys. Lett.*, **300**, 409 (1999)
- 45) S. Yoshihara, K. Shiozaki, T. Shirakashi, K. Hashimoto, D. A. Tryk and A. Fujishima ; *Electrochim. Acta*, **44**, 2711 (1999)
- 46) B. Ohtani, Y-h. Kim, T. Yano, K. Hashimoto, A. Fujishima, and K. Uosaki ; *Chem. Lett.*, 953 (1998)
-