(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第6433740号
(P6433740)
(45)発行日　平成30年12月5日(2018.12.5)　(24)登録日　平成30年11月16日(2018.11.16)

(51)Int.Cl.　　F I
G01N 27/30 (2006.01)　　G01N 27/30　B
G01N 27/48 (2006.01)　　G01N 27/48　301

請求項の数 7　(全 14 頁)

(21)出願番号　特願2014-195454(P2014-195454)
(22)出願日　平成26年9月25日(2014.9.25)
(65)公開番号　特開2016-65815(P2016-65815A)
(43)公開日　平成28年4月28日(2016.4.28)
審査請求日　平成29年7月5日(2017.7.5)

(73)特許権者　301021533
国立研究開発法人産業技術総合研究所
東京都千代田区霞が関１－３－１
(72)発明者　加藤　大
茨城県つくば市東１－１－１　独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内
(72)発明者　加藤　大喜
茨城県つくば市東１－１－１　独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内
(72)発明者　鎌田　智之
茨城県つくば市東１－１－１　独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内
(72)発明者　柳澤　博幸
茨城県つくば市東１－１－１　独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内
最終頁に続く

(54)【発明の名称】電気化学測定用の金ナノ粒子含有カーボン薄膜電極及び当該電極を用いたヒ素イオンの電気化学検出法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
測定対象溶液中でヒ素イオンを還元堆積および酸化溶出に基づく電極反応により検出するための電気化学測定用カーボン薄膜電極であって、
前記電気化学測定用カーボン薄膜電極は、炭素間の結合様式についてsp^2結合とsp^3結合とが混在する微結晶ドメインより構成されており、これによりグラファイトカーボン電極およびグラッシーカーボン電極よりも広い範囲の電位窓を有し、かつ、
金ナノ粒子を均一に含有することを特徴とする電気化学測定用カーボン薄膜電極。
【請求項２】
請求項１に記載の電気化学測定用カーボン薄膜電極であって、
前記金ナノ粒子の含有量が10～22at％であることを特徴とする電気化学測定用カーボン薄膜電極。
【請求項３】
請求項１または２に記載の電気化学測定用カーボン薄膜電極であって、
前記カーボン薄膜電極は、スパッタ法において、カーボンターゲットおよび金ターゲットのスパッタパワーを独立して制御することにより基板上に成膜されたカーボン薄膜からなることを特徴とする電気化学測定用カーボン薄膜電極。
【請求項４】
請求項１に記載の電気化学測定用カーボン薄膜電極であって、
前記カーボン薄膜電極を構成する炭素間のsp^2結合している原子数とsp^3結合している原

子数との和に対するsp^3結合している原子数の原子比が0.1～0.4の範囲にあることを特徴とする電気化学測定用カーボン薄膜電極。

【請求項５】

請求項１または２に記載の電気化学測定用カーボン薄膜電極であって、

前記金ナノ粒子の粒径が、7nm以下であることを特徴とする電気化学測定用カーボン薄膜電極。

【請求項６】

測定対象溶液中のヒ素イオンの濃度を電気化学的に測定するための装置であって、

対電極、及び、請求項１～５のいずれか一項に記載の電気化学測定用カーボン薄膜電極からなる作用電極を内蔵するセルと、

前記カーボン薄膜電極からなる作用電極の電位を負電位方向に変動させて、前記カーボン薄膜電極からなる作用電極の表面にヒ素を還元堆積させる電位を供給し、次いで、前記カーボン薄膜電極からなる作用電極の電位を正電位方向に変動させて、前記カーボン薄膜電極からなる作用電極に堆積したヒ素を前記測定対象溶液中に溶出させる電位を供給する電位変動手段と、

前記カーボン薄膜電極からなる作用電極の電位の変動に伴う電流変化を検出する検出手段と

を備えていることを特徴とするヒ素イオンの濃度を測定するための電気化学的測定装置。

【請求項７】

測定対象溶液中でヒ素イオンを電気化学測定法により検出するための金ナノ粒子含有カーボン薄膜電極の製造方法であって、

前記方法は、スパッタ法により基板上に金ナノ粒子含有カーボン薄膜電極を成膜させる工程において、カーボンターゲットと金ターゲットとのターゲットパワーを独立して制御しながら成膜する工程を含み、

これにより前記金ナノ粒子含有カーボン薄膜電極における金ナノ粒子の含有量を制御することを特徴とする、製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は金ナノ粒子含有カーボン薄膜電極及びその電極を用いたヒ素イオンの電気化学検出法、詳しくは水質、土壌などの環境、作業環境、食品・地質・生体被毒などのモニタリング分析、調査に用いるために好適な電気化学分析用あるいは電気化学センサー用のカーボン薄膜電極及びそれを用いたヒ素イオンの電気化学検出法に関するものである。

【背景技術】

【０００２】

ヒ素(As)は食物や飲料水などからの経口摂取で人体に取り込まれやすい元素であり、微量であっても人体に蓄積されることによってヒ素中毒症を引き起こし、最悪の場合、死に至る極めて危険な元素である。

ヒ素(金属ヒ素及びヒ素化合物)の環境中への排出源として、自然発生源と人為発生源があり、自然発生源としては、土壌粒子の巻き上げ、火山活動、海水中や植物の発育中に自然に発生し、大気への排出などがある。またヒ素は、ガリウム、インジウム、アルミニウムと結合すると、他の金属では実現できない高性能の半導体に変わる為、発光ダイオード、半導体レーザーや光通信材料として工業的に利用されている。そのため、ヒ素は毒性を有するが産業界に不可欠な元素であり、このような産業廃棄物からの大気及び水域へ排出が考えられる。そしてヒ素化合物が地下水などに溶け出し、飲料水として人体に取り込まれると、上述のヒ素中毒を起こす恐れがある。

【０００３】

水質汚濁防止法におけるヒ素の排出基準は100ppb以下に規制されWHO、EPA、環境省による飲料水中のヒ素の基準は10ppb以下に規制されている。従って工場排水や飲料水のヒ素及びヒ素化合物を簡便かつ高感度に検出することが求められている。

EPAが公定法として定めている方法には、inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) (Method 200.8)、inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-AES) (Method 200.7), graphite furnace atomic adsorption spectrometry (Method 200.9)などがあり、それぞれの検出下限は1.4, 8, 0.5ppb(非特許文献１)と非常に高感度な測定法である。一方で装置が高価で、前処理時間が長い為、簡単で高感度に測定を行う観点で課題が残る。

EPAはヒ素分析において、電気化学的手法であるアノーディックストリッピングボルタンメトリー(ASV)法も推奨している(Method 7063)(非特許文献２)。ASV法は金属イオンを電極上に一度還元堆積させ、堆積した金属を酸化させる際に得られる酸化電流値を検出する分析法であり、非常に高感度な分析手法でありながら、安価で測定装置の小型化が可能であり、オンサイト分析に適した分析法である。

【０００４】

ASV法を用いたヒ素計測に用いる作用電極としては、古くから水銀、白金、金(Au)、などが報告されており、それらの性能は使用する電極材料の影響を大きく受けることが知られている。これら貴金属電極材料の中でもAu電極は、水銀の様な毒性もなく、還元反応時においてヒ素と金属間結合をつくり、このAu-Asの金属間化合物はASV測定における酸化反応で容易に検出できることが報告されている(非特許文献３、特許文献１)。さらには、カーボン電極上にAu(非特許文献4)やAuナノ粒子(非特許文献５)を分散させAu単体電極よりもヒ素の検出下限を向上できることが報告されてきた。しかしながら、グラファイト電極やGC電極のようなsp^2カーボン結合が豊富なカーボンにAuをコートした電極を用いたAs分析は、安定なシグナルを得ることが難しく、精度と安定性が低い点が課題であることが報告されている(非特許文献４)。

【０００５】

また、ボロンドープダイヤモンド(BDD)電極に金を修飾した電極によるヒ素計測の検討が行われてきた(特許文献２、非特許文献６)。BDD電極は上述のカーボン電極とは対照的に、カーボン中の結合がsp^3結合成分で構成されているために、一般的に使われているカーボン電極よりも安定かつ低いバックグラウンド電流が実現できるなどの利点を有している。しかしながら、BDDは安定な電極であるが、Auの電着効率が悪く、Auを電着させたBDD電極のAs検出下限が2.85ppbであった(非特許文献６)。電着効率を上げる為に、AuとAsを同時に電着させる事で、Asを安定かつ高感度に測定できる事も報告されていている(非特許文献７、特許文献３)。しかしながら、上述の金電着したカーボン電極は、電極を電着させる工程が要求される課題点が残る。さらには、Au電着したBDD電極を繰り返し使用すると表面に付着した金が溶出することがあり、このため更に感度が低下し、再現性が得られにくいという問題も有する(特許文献２)。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００６】

【特許文献１】特開２００７－３０４０８１号公報
【特許文献２】特開２００８－２１６０６１号公報
【特許文献３】特開２０１０－２７１２３６号公報
【特許文献４】特開２００６－９０８７５号公報
【特許文献５】特開２００３－１２１４０７号公報

【非特許文献】

【０００７】

【非特許文献１】EPA Report, EPA-815-R-00-010, December (1999)
【非特許文献２】Pyle et al, US EPA (1996)
【非特許文献３】Prakash et al., Electroanalysis 15, 1410 (2003)
【非特許文献４】Viltchinskaia et al., Electroanalysis 9, 633 (1997)
【非特許文献５】Dai et al., Anal. Chem. 76, 5924 (2004)
【非特許文献６】Simm et al., Analyst 130, 1303 (2005)

【非特許文献７】McGaw et al.,Anal. Chim. Acta 575, 180 (2006)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００８】

上記のような背景から、本発明は、電極として十分な導電性を有し、なおかつヒ素に対して優れた電極触媒活性を有する金ナノ粒子含有カーボン薄膜電極、及び、その簡便な製造方法を提供することを課題とするものである。

【課題を解決するための手段】

【０００９】

本発明者らは、新しい導電性カーボン電極の発明(特許文献４)ならびに金属ナノ粒子含有カーボン電極の発明(特許文献５)をしている。これまでのスパッタ法による金属ナノ粒子含有カーボン電極の製造方法においては、カーボンターゲット上に一緒にメタルターゲットを配置し、当該カーボンターゲットに電圧を加えることにより基板上にカーボンと金属とをスパッタしていた(図１ｂ参照)。しかしながら、カーボンターゲット中にメタルターゲットが配置されたものを使用する従来のスパッタ法では、ターゲット中の炭素成分と金属成分に対して同じ電圧が付加されるため、スパッタ速度の速い金属が炭素に先行してスパッタされてしまい、成膜された薄膜中の金属ナノ粒子の含有量を精密に制御することが困難である課題を有していた。特に、電極中の金属粒子の含有量を多くしようとした場合には、カーボンターゲット上に一緒に配置されるメタルターゲットの表面積を大きくする必要があるが、メタルターゲットの表面積比が大きいカーボンターゲットの使用は、その表面積比に応じた金属成分を電極中に含有させることが可能となる一方で、電極中の金属ナノ粒子としての導入が不均一に分布してしまい、実用に耐える電極を製造することができなかった。

【００１０】

本発明者らは、このような課題も踏まえて鋭意研究したところ、アンバランスドマグネトロン(UBM)スパッタに代表されるスパッタ法によってカーボン薄膜電極の作製を行う際に、カーボンターゲットと金(Au)ターゲットとのターゲットパワーを独立して制御可能な状態で同時にスパッタすると、金ナノ粒子がsp^2結合とsp^3結合が混在する微結晶ドメインを持つカーボン薄膜電極内に均一に分散したカーボン薄膜電極を得られることを見出した。また、得られた金ナノ粒子含有カーボン薄膜電極は、ヒ素の電気化学検出に対して良好な電極触媒活性を有しており、また、測定安定性と保存安定性が大きく向上することを見出し、本発明を完成したものである。

【００１１】

すなわち、本発明は、

測定対象溶液中でヒ素イオンを還元堆積および酸化溶出に基づく電極反応により検出するための電気化学測定用カーボン薄膜電極であって、

前記電気化学測定用カーボン薄膜電極は、炭素間の結合様式についてsp^2結合とsp^3結合とが混在する微結晶ドメインより構成されており、これによりグラファイトカーボンおよびグラッシーカーボン電極よりも広い範囲の電位窓を有し、かつ、金ナノ粒子を均一に含有することを特徴とする電気化学測定用カーボン薄膜電極に関する。

【００１２】

ここで、本発明の電気化学測定用カーボン薄膜電極の一実施の形態においては、前記金ナノ粒子の含有量が10～22at％であることを特徴とする。

また、本発明の電気化学測定用カーボン薄膜電極の一実施の形態においては、前記カーボン薄膜電極は、スパッタ法において、カーボンターゲットおよび金ターゲットのスパッタパワーを独立して制御することにより基板上に成膜されたカーボン薄膜からなることを特徴とする。

また、本発明の電気化学測定用カーボン薄膜電極の一実施の形態においては、前記カーボン薄膜電極を構成する炭素間のsp^2結合している原子数とsp^3結合している原子数との和に対するsp^3結合している原子数の原子比が0.1～0.4の範囲にあることを特徴とする。

また、本発明の電気化学測定用カーボン薄膜電極の一実施の形態においては、前記金ナノ粒子の粒径が、7nm以下であることを特徴とする。

なお、本発明の電気化学測定用カーボン薄膜電極において、上記に記載する各特徴を二つ以上組み合わせて有するものも、本発明の電気化学測定用カーボン薄膜電極の一実施の形態として含まれる。

【００１３】

また、本発明の別の態様によれば、本発明は、

測定対象溶液中のヒ素イオンの濃度を、対電極と前記電気化学測定用カーボン薄膜電極からなる作用電極とを用い、還元堆積および酸化溶出に基づく反応により検出する電気化学的測定方法であって、

前記カーボン薄膜電極からなる作用電極の電位を負電位方向に変動させて、前記カーボン薄膜電極からなる作用電極表面にヒ素を還元堆積させる還元堆積工程と

前記カーボン薄膜電極からなる作用電極の電位を正電位方向に掃引して、前記カーボン薄膜電極表面に電着したヒ素を前記測定対象溶液中に溶出させる酸化溶出工程と

を備えることを特徴とするヒ素イオンの電気化学的測定方法に関する。

【００１４】

また、本発明の別の態様によれば、

測定対象溶液中のヒ素イオンの濃度を電気化学的に測定するための装置であって、

対電極、及び、前記電気化学測定用カーボン薄膜電極からなる作用電極を内蔵するセルと、

前記カーボン薄膜電極からなる作用電極の電位を負電位方向に変動させて、前記カーボン薄膜電極からなる作用電極の表面にヒ素を還元堆積させる電位を供給し、次いで、前記カーボン薄膜電極からなる作用電極の電位を正電位方向に変動させて、前記カーボン薄膜電極からなる作用電極に堆積したヒ素を前記測定対象溶液中に溶出させる電位を供給する電位変動手段と、

前記カーボン薄膜電極からなる作用電極の電位の変動に伴う電流変化を検出する検出手段と

を備えていることを特徴とするヒ素イオンの濃度を測定するための電気化学的測定装置に関する。

【００１５】

また、本発明の別の態様によれば、

測定対象溶液中でヒ素イオンを電気化学測定法により検出するための金ナノ粒子含有カーボン薄膜電極の製造方法であって、

前記方法は、スパッタ法により基板上に金ナノ粒子含有カーボン薄膜電極を成膜させる工程において、カーボンターゲットと金ターゲットとのターゲットパワーを独立して制御しながら成膜する工程を含み、

これにより前記金ナノ粒子含有カーボン薄膜電極における金ナノ粒子の含有量を制御することを特徴とする、製造方法に関する。

【発明の効果】

【００１６】

本発明によれば、金の電着の工程を経ることなく、ヒ素の電気化学測定に優位な金ナノ粒子を含有するカーボン薄膜電極を容易に作製できる。金ナノ粒子含有カーボン薄膜電極は、金成分とカーボン成分とを独自に制御して成膜されるため、金ナノ粒子の含有量を再現性良く制御できる。これにより、当該カーボン薄膜電極内に含有される金成分は、当該電極内に金ナノ粒子の形態で均一に分布させることができる。そして、得られた金ナノ粒子含有カーボン薄膜電極は、電極触媒活性部分である金ナノ粒子の少なくともその一部が電極の表面に露出した形で埋め込まれた構造となっているため、繰り返しの測定や長期保存時に対する金ナノ粒子の溶出ならびに脱落の可能性もほとんどない。そのため、従来の金電着カーボン薄膜電極等に比べ、より高感度かつ安定にヒ素を計測することが可能なカーボン薄膜電極を提供できる。

【図面の簡単な説明】
【００１７】
【図１】図１(ａ)は、本発明の金ナノ粒子含有カーボン薄膜電極を作製可能なスパッタ装置における、基板とカーボンターゲットおよび金属ターゲットとの配置の関係を示す概略図である。図１(ｂ)は、金属ナノ粒子含有カーボン薄膜電極を作製するための従来のスパッタ装置における、基板とカーボンターゲットおよび金属ターゲットとの配置の関係を示す概略図である。
【図２】図２は、下記実施例２において作製した金ナノ粒子含有カーボン薄膜電極を、透過電子顕微鏡を用いて観察した際の画像を示す。
【図３】図３(ａ)は、下記実施例３において、金ナノ粒子含有カーボン薄膜電極を作用電極として用いて、様々な濃度の３価ヒ素イオンを測定した際のスクウェアウェイブボルタモグラムを示す。また、図３(ｂ)は、図３(ａ)のボルタモグラムから得られたピーク電流密度と３価ヒ素イオン濃度との関係を示す図である。
【図４】下記実施例４において、金ナノ粒子含有カーボン薄膜電極を作用電極として用いて、100ppbの３価ヒ素イオンを測定した際の測定安定性を示すグラフである。図４中、実線は初期測定結果を示し、点線は、初期測定終了後、電極表面を窒素ガスによって乾燥させて、大気中、室温下で24時間放置した電極での測定結果を示す。
【図５】下記比較例において、金電着グラッシーカーボン(GC)薄膜を作用電極として用いて、100ppbの３価ヒ素イオンを測定した際の測定安定性を示すグラフである。図５中、実線は初期測定結果を示し、点線は初期測定終了後、電極表面を窒素ガスによって乾燥させて、大気中、室温下で24時間放置した電極での測定結果を示す。
【発明を実施するための形態】
【００１８】
本発明の電気化学測定用の金ナノ粒子含有カーボン薄膜電極は測定対象溶液中でヒ素イオンを還元堆積ならびに酸化溶出に基づく電極反応によって検出するものである。そして、本発明の金ナノ粒子含有カーボン薄膜電極は、sp^2結合(グラファイト型構造)とsp^3結合(ダイヤモンド型構造)とが混在する炭素間結合を有する微結晶ドメインから構成されていることを特徴とする。すなわち、sp^2結合から成る微結晶性のドメイン(グラファイト型構造)を、sp^3結合で連結した微結晶性ドメインから構成されている。なお、各微結晶性ドメインのサイズ(長径)は、通常、0.5nm～100nm程度である。この微結晶ドメインのサイズは、照射イオンの加速電圧を調整することにより制御することが可能である。
【００１９】
このような、sp^2結合とsp^3結合とが混在する微結晶ドメインからなるカーボン薄膜電極は、高い導電性を有し、かつ、電気化学的に非可逆な測定対象物質を電極上反応させた後であっても、電極上に実質的に吸着被膜しないことを特徴とする。この電気化学測定用カーボン薄膜電極では、ダイヤモンド電極の様にsp^3結合を多数含む微結晶ドメインを含むことにより、従来のグラッシーカーボン電極やグラファイト電極と比較して、安定で広い電位窓を有することを特徴とする。また、sp^2結合を含むことにより、グラファイトに比較すると導電性は低いものの電気化学測定を行うのに十分な導電性を有しており、ダイヤモンド薄膜のようにドーピングを行う必要がない。
【００２０】
本発明の金ナノ粒子含有カーボン薄膜電極を構成する微結晶ドメインにおいては、sp^3結合している炭素原子数とsp^2結合している炭素原子数との和に対する、sp^3結合している炭素原子数の原子比(sp^3結合の原子数／sp^2結合の原子数＋sp^3結合の原子数)は、上述するsp^2結合とsp^3結合とが混在することにより得られる特徴を有する範囲において特に限定されないが、0.1～0.4の範囲内にあることが好ましい。上記の原子比が0.1～0.4の範囲内にあると、電位窓がグラファイトカーボン電極やグラッシーカーボン電極に比べて大幅に広く、酸化電位の高い測定対象もより明瞭な電流信号として検出できる。この場合、電位窓を、従来のグラファイトカーボン電極やグラッシーカーボン電極に比べて正方向および負方向にそれぞれ約±200mV以上広くすることができる。

【００２１】
なお、炭素間においてsp^{2}結合とsp^{3}結合とに関する上記原子比についての割合は、成膜時に照射される照射イオンの加速電圧を調整することにより適宜制御することが可能である。イオン加速電圧は、基板にRFまたはDCバイアスを印加し、バイアス電圧を調節することにより制御することが可能である。イオン加圧電圧を20Vから150Vまで変化させた場合、150Vにおいてsp^{3}結合の割合が最も高かった。従って、当業者であれば、上記の記載する好ましい原子比となるように、照射イオンの加速電圧を適宜調整することができる。
【００２２】
sp^{2}結合とsp^{3}結合とに関する上記原子比は、Ｘ線光電子分光分析(XPS)により測定することができる。すなわち、XPSにより結合エネルギー(eV)と強度(CPS)を測定し、結合エネルギー(eV)を横軸に、強度(CPS)を縦軸にプロットする。sp^{3}結合を表す曲線は、285.3eVに、sp^{2}結合を表す曲線は、284.3eVにピークを持つ。これらのピーク高さの比をとることによりsp^{3}結合／sp^{2}結合を算出することができ、これから上記の原子比(sp^{3}結合の原子数／sp^{2}結合の原子数＋sp^{3}結合の原子数)を算出することができる。
【００２３】
また、本発明の電気化学測定用カーボン薄膜電極は、当該電極中に金ナノ粒子を均一に含有することを特徴とする。なお、従来のスパッタ法による金属ナノ粒子含有カーボン電極の製造方法においては、スパッタ速度の速い金属がカーボンに先行してスパッタされてしまうことにより、電極中の金属ナノ粒子の導入量の制御と分布に偏りが生じる課題を有していた。しかしながら、本発明のカーボン薄膜電極によれば、炭素成分と金成分のスパッタを独立して制御することにより、カーボン薄膜電極中に金成分を所望の濃度でかつナノ粒子の状態で均一に分布させることが可能となった。このように、金ナノ粒子が均一に分布している電極は、安定な埋め込み構造と高い電極活性の実現の点において好ましい。
特に、本発明のカーボン薄膜電極は、高い濃度の金ナノ粒子を含有させた場合においても、電極中に均一に金ナノ粒子が分布した電極を得ることができるという点において、好ましい特徴を有する。
【００２４】
また、本発明の金ナノ粒子を含むカーボン薄膜電極において、カーボン薄膜電極の表面付近に存在する金ナノ粒子は、その一部が表面に露出する形でカーボン薄膜電極に埋め込まれた構造であることを特徴とする。すなわち、表面付近に存在する金ナノ粒子は、カーボン薄膜電極を構成する微結晶ドメイン中に部分的に埋没し、部分的に電極表面に露出している状態となる。このように配置される金ナノ粒子は、特に、電着等により電極表面を覆うように付着された金の膜を有する電極と比べて構造的に区別される。そして、金ナノ粒子の少なくとも一部が表面に露出する形で電極に埋め込まれた構造を有するカーボン薄膜電極は、ヒ素検出に対する高感度を維持したままでの長時間の使用に耐えうる高い安定性を有している。
なお、本発明のカーボン薄膜電極は、例えば、スクウェアウェイブボルタンメトリーによるヒ素の電気化学測定に用いた後、電極表面を窒素ガス等により乾燥させて、大気中、室温下で長時間放置しても、高感度を維持したまま再度の使用に耐えうるものである。このように、本発明の金ナノ粒子含有カーボン薄膜電極は長期間の保存安定性も有しており、例えば、初期測定使用後の乾燥処理から大気中、室温下において24時間以上、好ましくは120時間以上、より好ましくは240時間以上の長期間の保存安定性を示す。
【００２５】
本発明のカーボン薄膜電極に含まれる金ナノ粒子の粒径は、7nm以下であることが好ましい。金ナノ粒子が7nm以下であると、カーボン薄膜表面への金ナノ粒子の安定的な埋め込み構造となり好ましい。特に、前記効果の観点において、金ナノ粒子の粒径は、5nm以下であることがより好ましく、3nm以下であることがさらに好ましい。なお、金ナノ粒子の粒径が7nmを超えると、金ナノ粒子が安定的に分散して埋め込まれている構造を維持できなくなり、徐々にバルク金電極の特性に近くなる。すなわち電極としての信号が不安定でかつノイズが大きくなり好ましくない。

なお、金ナノ粒子の粒径は、例えば、下記の実施例２において記載するように、透過型電子顕微鏡により観測することが可能である。

【００２６】

また、本発明のカーボン薄膜電極中に含まれる金ナノ粒子の濃度は、10～22at％の範囲内であることが好ましい。金ナノ粒子の濃度が、10～22at％の範囲内にあることにより、ヒ素イオンの検出を高感度かつ安定的に行うことができ好ましい。特に、前記効果の観点において、金ナノ粒子の濃度は、15～20at％の範囲内にあることがより好ましい。なお、金ナノ粒子の濃度が10at％よりも小さいとヒ素イオンに対する感度が低くなり、金ナノ粒子の濃度が22at％よりも大きいとカーボン成分に由来する低ノイズ性がなくなり、さらには金電極と類似の測定安定性が低下する結果となり好ましくない。

【００２７】

なお、従来、スパッタ法により金属成分をナノ粒子としてカーボン薄膜電極中に含有させた場合には(例えば、特開２００３－１２１４０７号公報(特許文献５))、10at％を超える濃度で金属成分のナノ粒子を電極中に含有させることができなかった。しかしながら、本発明のカーボン薄膜電極中に含まれる金ナノ粒子の濃度は、スパッタ法により電極を製造する際に、カーボンターゲットと金ターゲットとのターゲットパワーとそれぞれ制御することにより、カーボン薄膜電極中の金ナノ粒子の濃度を制御することができ、上記好ましい範囲の金ナノ粒子の濃度へも制御を可能とする。なお、例えば、アンバランスドマグネトロンスパッタリング法において金ナノ粒子の濃度を10～22at％とするためには、例えば、カーボンターゲットのパワーを400Wに対して金ターゲットのターゲットパワーを80～200Wに調整することにより制御可能である。当業者であれば、金ナノ粒子の濃度が10～22at％となるように、スパッタ装置に独立して配置される各ターゲットパワーを適宜調整することが可能である。

カーボン薄膜電極中に含まれる金ナノ粒子の濃度は、例えば、下記の実施例2において記載するように、Ｘ線電子分光法(XPS法)により測定することが可能である。

【００２８】

また、金ナノ粒子間には、上述のTEM像において明瞭なカーボンの格子像が観察され、微結晶ドメインも形成していることが望ましい。この、カーボンの格子像は導電性のsp^2結合に由来しており、電極として使用するに十分な導電性を有する。さらに、導電性は極めて低いが高い強度をもたらすsp^3結合に由来する成分もカーボン中に導入されることによって、電極として使用するのに十分な強度化学的安定性を有する。

【００２９】

なお、本発明の電気化学測定用カーボン薄膜電極の膜厚は、特に限定されないが、カーボン薄膜電極の膜厚は20～200nm程度が、十分な導電性を確保し、所望の特性を得る観点から好ましい。

【００３０】

次に、本発明の金ナノ粒子含有カーボン薄膜電極を製造可能なスパッタ装置について説明する。本発明の金ナノ粒子含有カーボン薄膜電極を製造可能なスパッタ装置の概略図を図１(ａ)に示す。当該装置において、ターゲットであるカーボンターゲット2と金ターゲット3とは独立して配置され、それぞれのターゲットが基板1上の一点に対してスパッタされるように配置されている。これにより各ターゲットより炭素成分または金成分が回転させている基板1上へ一極集中するようにスパッタされ、基板1上に形成される薄膜中には、金ナノ粒子を均一な状態で分布させることができる。その際、カーボンターゲット2と金ターゲット3とのスパッタパワーは独立して制御しながら成膜する必要がある。そのため、各ターゲットパワーはそれぞれ別電源で制御を行うことが好ましいが、このような形態に限定されない。

【００３１】

なお、カーボンターゲット2と金属ターゲット3との配置は、以下の形態に限定されないが、図１(ａ)に示すように、基板1の平面に対向するようにカーボンターゲット2を配置し、かつ、カーボンターゲット2から距離を離した場所に、基板1上へ金がスパッタされるよ

うに角度をつけて、金属ターゲット3を配置することができる。または、図１(ａ)に示されるカーボンターゲット2と金ターゲット3とは互いに配置場所を入れ替えて配置してもよい。その他の形態として、カーボンターゲット2と金ターゲット3との両方のターゲットを、基板1の平面に対して角度をつけて配置することもできる。このように、カーボンターゲット2および金ターゲット3の配置場所は所望の特性を有する電極が得られる限りにおいて、特に限定されない。基板－ターゲットの距離間は、従来の装置と同じ様に調整することができる。このとき、基板－ターゲットの距離間は、カーボンターゲット2と金属ターゲット3とで同じであることが好ましいが、異なっていても良い。カーボンターゲット2と金属ターゲット3との距離間や基板1の平面に対する傾きの程度についても、所望の特性を有する電極が作製される限りにおいて特に限定されない。このようなスパッタ装置の構成により、電極中に存在する金ナノ粒子の分布が均一な電気化学測定用の金ナノ粒子含有カーボン薄膜電極を得ることができる。また、このような構成を有するスパッタ装置を用いた製造方法によれば、金ナノ粒子含有カーボン薄膜電極の金ナノ粒子含有量が高い濃度においても制御可能となる。

【００３２】

本発明におけるカーボン薄膜電極は、上記のように、カーボンターゲットと金ターゲットのターゲットパワーを独立して制御可能なスパッタ装置を用いたスパッタ法であれば製造可能である。それぞれの使用用途に応じて選択した基板にスパッタ法によってカーボン薄膜と金ナノ粒子を同時に堆積することによって作製することができる。そのような形成方法としては、好適には、UBMスパッタ法が挙げられるが、マグネトロンスパッタ法、RFスパッタ法、DCスパッタ法、ECRスパッタ法又はイオンビームスパッタ法を用いることができる。当業者であれば、各スパッタ法において、本発明の金ナノ粒子含有カーボン薄膜電極の作製条件を、公知の文献(例えば、特開２００３－１２１４０７、特開２００６－９０８７５等)を参照して適宜設定することができる。

【００３３】

下記に記載する条件に限定されないが、例えば、UBMスパッタ法を用いて本発明の金ナノ粒子含有カーボン薄膜電極を構成するカーボン薄膜を製造する際には、スパッタガスとして、アルゴンガス等の希ガス類を使用することができ、スパッタガスのガス圧は、0.1～10Paとすることができる。カーボンターゲットには、焼結カーボン(C)を使用することができ、金ターゲットには、金(Au)を使用する。基板の加熱は、室温～200℃とすることができ、好ましくは加熱を行わず室温とすることができる。カーボンターゲットのターゲットパワーは、100～500Wとすることができ、金ターゲットのターゲットパワーは、10～200Wとすることができる。金ナノ粒子の含有量を増したいときには、金ターゲットのターゲットパワーをカーボンターゲットのターゲットパワーに対して相対的に上げればよく、金ナノ粒子の含有量を減らしたいときには、金ターゲットのターゲットパワーをカーボンターゲットのターゲットパワーに対して相対的に下げれば良い。

【００３４】

基板としては、例えば、導電性基板であれば、シリコン基板中にボロンなどの不純物をドープしたシリコン単結晶ウエハや金属基板が使用され、絶縁基板であれば、ガラスやポリジメチルシロキサン(PDMS)、ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリプロピレン、アクリル樹脂、ポリエチレンテレフタレート(PET)樹脂、エポキシ樹脂、オレフィン樹脂等の各種高分子も使用することができる。

【００３５】

本発明の電気化学測定用カーボン薄膜電極は、電気化学的手法によりヒ素イオンを検出またはヒ素イオンの濃度を測定する際に好適に使用されるものである。電気化学的手法によりヒ素イオンを検出する、またはヒ素イオンの濃度を測定する対象物としては、例えば、自然環境下または作業環境下における水や、食品由来の水溶液や生体由来の体液等を挙げることができるが、ヒ素イオンを含む溶液であれば特に限定されない。

【００３６】

このような方法において、検出または濃度測定可能な測定対象溶液中に含まれるヒ素イ

オンは、３価のヒ素イオンである。しかしながら、本発明の電気化学測定用カーボン薄膜電極は、３価のヒ素イオンを測定する電気化学的手法に使用が限定されず、５価のヒ素イオンを測定可能な電気化学的手法にも好適に用いることが可能である。５価のヒ素イオンを測定する電気化学的手法は、例えば、５価のヒ素イオンを３価のヒ素イオンに還元して、３価のヒ素イオンを測定する方法が知られている。このように、本発明の電気化学測定用カーボン薄膜電極によって測定される対象物質は、ヒ素(３価)またはヒ素(５価)である。

【００３７】

本発明の電気化学測定用カーボン薄膜電極を用いてヒ素を検出する際、当業者に公知の電気化学測定方法にてヒ素を測定することができる。例えば、ASV法に本発明の金ナノ粒子含有カーボン薄膜電極を使用することで、ヒ素を測定することが可能である。ASV法に本発明の金ナノ粒子含有カーボン薄膜電極を使用する際には、当業者であれば公知の条件を基に適宜条件を設定し、実施することができる。しかしながら、ヒ素を検出するために使用される電気化学測定方法はASV法に限定されない。

【００３８】

本発明によれば、上記で製造される電気化学測定用の金ナノ粒子含有電極を用いた測定対象溶液中のヒ素イオンの濃度を電気化学的に測定するための装置を提供する。本発明のヒ素イオンの定量を行う装置は、上記のようにヒ素イオンのASV測定を安定かつ感度良く行うことができる電極を備えている電気化学セルを具有していることが好ましい。さらには、測定溶液、電流-電位測定装置等、本発明の測定系を構築するための部材あるいは試薬等を組み合わせて測定キットとしてもよい。また、より迅速かつ多検体処理が可能なフローセルや夾雑物を除去するための前処理装置などを組み合わせる事によって、オンライン測定装置としてもよい。さらには、マイクロフローセル等を用いる事によって、オンサイト分析装置としてもよい。

【００３９】

また、本明細書に用いられる用語は、異なる定義が無い限り、本発明が属する技術の当業者によって広く理解されるのと同じ意味を有する。ここに用いられる用語は、異なる定義が明示されていない限り、本明細書及び関連技術分野における意味と整合的な意味を有するものとして解釈されるべきであり、理想化され、又は、過度に形式的な意味において解釈されるべきではない。

【００４０】

以下において、本発明を、実施例を参照してより詳細に説明する。しかしながら、本発明はいろいろな態様により実施することができ、ここに記載される実施例に限定されるものとして解釈されてはならない。

【実施例】

【００４１】

＜実施例１＞　金ナノ粒子含有カーボン薄膜の作製

本発明の一実施の形態に関わる金ナノ粒子含有カーボン薄膜電極をUBMスパッタ装置を用いてシリコンウエハー(サイズ：2インチ)上に形成した。以下に、その具体的な方法について説明する。UBMスパッタ装置としては、カーボンターゲットおよび金ターゲットが図１(ａ)に示す配置で備えられた装置を用いた。ここでは、スパッタガスとしてアルゴン(Ar)を用い、ターゲットには焼結カーボン(C)と金(Au)とを用いた。スパッタガスのガス圧は、0.6Paとした。薄膜形成中は基板加熱を行わず室温とした。ターゲットパワーは、カーボンターゲットは400W、金ターゲットは10～200Wにそれぞれ調整し、イオン加速電圧は20 Vとした。また、薄膜形成の際、金ターゲットのターゲットパワーを変化させることにより、カーボン薄膜電極中の金ナノ粒子の含有量を制御した。

上記の条件において、金ターゲットのターゲットパワーを10～200Wへと調整した場合、得られたカーボン薄膜電極中の金ナノ粒子の含有量は、1～22at％となった。

【００４２】

＜実施例２＞　金ナノ粒子含有カーボン薄膜電極の特性評価

次に、カーボンターゲットは400W、Auターゲットは160Wにそれぞれ調整して作製した金ナノ粒子含有カーボン薄膜(膜厚40nm)について、金ナノ粒子の粒径、ならびに金ナノ粒子の含有量とカーボンの結合状態を透過型電子顕微鏡(TEM、日立製作所)とX線光電子分光法(XPS、島津製作所)を用いて観測した。図２に示した様に、TEMによる観察から、形成した金ナノ粒子含有カーボン薄膜電極中には、金ナノ粒子がカーボンの微結晶ドメイン中に粒径5nm程度で分散している。さらに、XPS測定より電極中の金ナノ粒子の含有量は17at％程度であった。XPS測定によりカーボンの結合状態を確認したところ、sp^2結合している原子数とsp^3結合している原子数との和に対するsp^3結合の原子の数の比が約0.2であった。

【００４３】

＜実施例３＞　金ナノ粒子含有カーボン薄膜電極の電極特性評価

実施例２に記載の方法と同様にして作製された金ナノ粒子含有カーボン薄膜上に直径2mmの穴を開けた絶縁テープを貼り付けて、電極面積が既知のカーボン薄膜電極とした。このカーボン薄膜電極を、pH5.0の0.1mol/Lリン酸緩衝溶液中に挿入し、ポテンシオスタット(CHIインスツルメンツ社製、ALS760)に接続した。また、同様に、参照電極(Ag/AgCl)および対極(Pt)についてもリン酸緩衝溶液中に挿入し、ポテンシオスタットに接続した。

次に、リン酸緩衝溶液中にヒ素(３価)の濃度が1ppb、5ppb、10ppb、20ppb、50ppb、または100ppbとなるようにそれぞれ調製し、還元堆積電位-0.8V、堆積時間120秒、走査速度1.5V/secと設定して、各濃度ごとにスクウェアウェイブボルタンメトリー測定を行った。測定結果を図３(ａ)に示した。図３(ａ)より、ヒ素(３価)の酸化溶出に伴う電流が明確に観測された。得られた測定結果よりヒ素(３価)濃度に応じて酸化溶出電流ピークが増加することが確認された。実際にヒ素(３価)濃度と酸化電流密度の関係は、図３(ｂ)に示すように、1～100ppbという低濃度においても高い直線性を持つことが明らかとなり、定量性のあるヒ素(３価)の検出が可能であることがわかった。

【００４４】

＜実施例４＞　金ナノ粒子含有カーボン薄膜電極の電極安定性評価

実施例２に記載の方法と同様にして作製された金ナノ粒子含有カーボン薄膜電極のヒ素(３価)に対する測定安定性について検討した。当該金ナノ粒子含有カーボン薄膜電極を用い、実施例３に記載のスクウェアウェイブボルタンメトリー測定の方法と同様の構成にて測定を行った。なお、測定は、100ppbの濃度となるようにヒ素(３価)をリン酸緩衝溶液中に添加し、還元堆積電位-0.8V、堆積時間60秒、走査速度1.5V/secと設定して、スクウェアウェイブボルタンメトリー測定を行った。その結果を図４に示す。図４中、実線は初期測定の結果で、点線は、初期測定終了後、電極表面を窒素ガスによって乾燥させて、大気中、室温下で24時間放置した電極での測定結果である。図４からも明らかなように、金ナノ粒子含有カーボン薄膜電極では24時間後においてもピーク電流値はほとんど変化がなく、安定な測定が可能であることがわかった。

【００４５】

上述の実施例３において、金ナノ粒子含有カーボン薄膜電極における金ナノ粒子の含有量を変化させ、図３(ｂ)と同様にヒ素(３価)の検量線を作製したところ、カーボン薄膜電極中に存在する金ナノ粒子の含有量に応じて感度が上昇した。一方で、上述の実施例４と同様の測定の安定性を評価したところ、金ナノ粒子の含有量が高くなるとその安定性は悪くなった。金ナノ粒子の含有量の上昇に伴い、カーボン成分が減少すると、金電極そのものの特性と同様に、ノイズが高くかつ不安定な応答性を示す傾向が表れた。従って、ヒ素イオンの検出を高感度かつ安定的に行う観点から、カーボン薄膜電極中の金ナノ粒子の含有量は10～22at％程度が好ましく、さらには、15～20at％程度が最適であることが分かった。

【００４６】

＜比較例１＞

上記実施例４において、金ナノ粒子含有カーボン薄膜電極のかわりにグラッシーカーボン(GC)電極に金を電着したAu電着GC電極を作製し、同様の条件でヒ素(３価)に対する電極安定性を検討した。Au電着GC電極は、0.1mmol/Lのテトラクロロ金酸を含む1mol/L硫酸中

にGC電極を挿入し、初期電位1.055V、最終電位-0.045V、走査速度0.075V/secの条件で作製した。測定結果を図５に示す。Au電着GC電極においてもヒ素の酸化によるピーク電流(実線)が観測されたものの、初期測定結果と比較して24時間後のピーク電流値(点線)は１０分の１程度となり、ピーク電流値の著しい低下が見られた。このような結果は、Au電着GC電極表面に付着した金が溶出あるいは脱落することで活性が失われているためと考えられる。

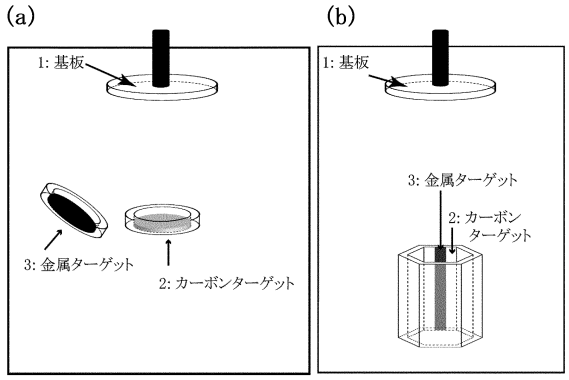
すなわち、UBMスパッタカーボン薄膜電極に金ナノ粒子を分散して含有させることによって従来のAu修飾カーボン薄膜電極に比べてAuナノ粒子がカーボン中に極めて安定に存在することが可能であり、この薄膜構造が、安定にヒ素(３価)を計測するうえで、顕著な優位性を示す要因となることが分かった。

【産業上の利用可能性】

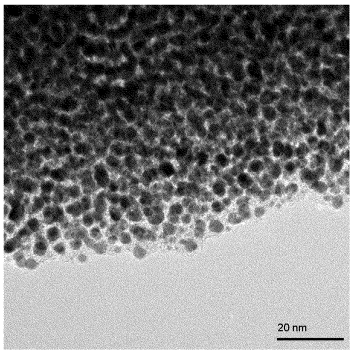
【００４７】

本発明は、作製の再現性に優れた該金ナノ粒子含有カーボン薄膜電極を用い、溶液中のヒ素を安定・かつ高感度に測定することが可能となる。該電極はあらかじめ金ナノ粒子が再現性良く、一部の粒子が表面に露出するように埋め込まれた構造を有しており、従来のようなカーボン薄膜電極への金成分の電着工程を必要としないため、従来電極よりも簡便、迅速な測定手法を提供できる。ヒ素は人体にとって有害な元素である一方、産業上重要な元素でもある。従って、本発明は、ヒ素の環境モニタリング分析、作業環境モニタリング分析、食品分析、地質調査、生体被毒モニタリングなどに十分な威力を発揮すると考えられる。

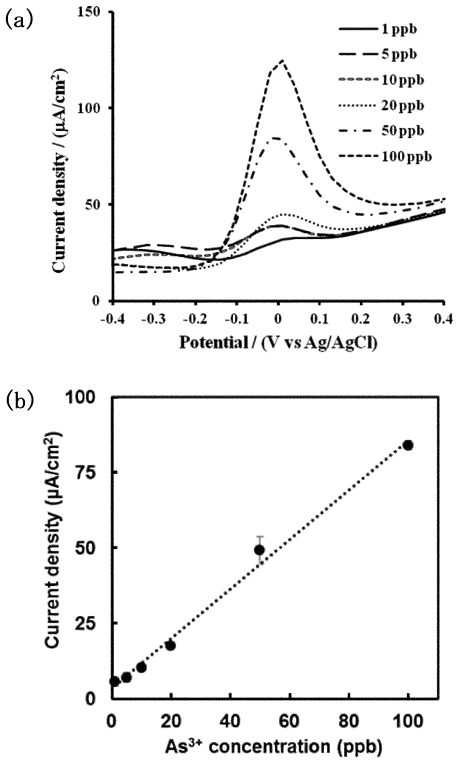
【図１】



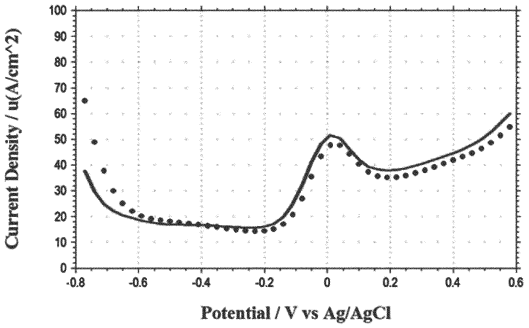
【図２】



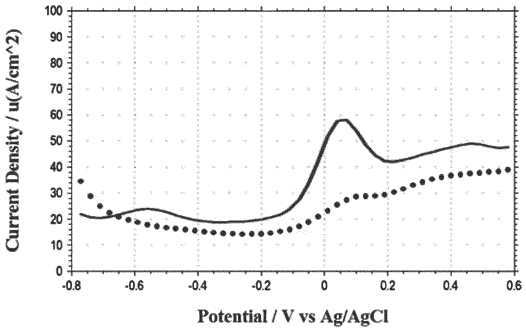
【図３】



【図４】


Current Density / u(A/cm^2)
Potential / V vs Ag/AgCl

【図５】


Current Density / u(A/cm^2)
Potential / V vs Ag/AgCl

フロントページの続き

(72)発明者　丹羽　修
茨城県つくば市東１－１－１　独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内

審査官　大瀧　真理

(56)参考文献　特開２００８－２１６０６１（ＪＰ，Ａ）
特開２０１３－２００２６０（ＪＰ，Ａ）
特開２００６－０９０８７５（ＪＰ，Ａ）
特開２００３－１２１４０７（ＪＰ，Ａ）
米国特許出願公開第２０１１／０３０８９４２（ＵＳ，Ａ１）
根岸貴幸　他，金属ドープECRスパッタナノカーボン薄膜電極を用いた糖類の電気化学測定，2009年電気化学秋季大会講演要旨集，２００９年，p134，1H26

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｇ０１Ｎ　２７／３０
Ｇ０１Ｎ　２７／４８
ＪＳＴＰｌｕｓ／ＪＭＥＤＰｌｕｓ／ＪＳＴ７５８０（ＪＤｒｅａｍＩＩＩ）