

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	スパッタナノカーボン薄膜の電極特性及び表面酸素濃度の制御効果に関する研究
Title(English)	Study on Electrode Properties of Sputtered Nanocarbon Thin Films and the Control Effect of Surface Oxygen Concentration
著者(和文)	竹本光伸
Author(English)	Mitsunobu Takemoto
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第11793号, 授与年月日:2022年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:原 正彦,下山 裕介,穴戸 厚,北村 房男,久保 祥一
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11793号, Conferred date:2022/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of Graduate major in	応用化学 応用化学	系 コース	申請学位(専攻分野)： 博士 Academic Degree Requested Doctor of	(工学)
学生氏名： Student's Name	竹本 光伸		指導教員(主)： Academic Supervisor(main)	原 正彦
			指導教員(副)： Academic Supervisor(sub)	

要旨(和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

電気化学検出法における様々なセンシングニーズは依然として高く、今後益々増加傾向にある。その中における測定電極は極めて重要な存在であり、日々研究開発が進められている。中でもカーボン電極の研究が盛んに行われている。その理由として、カーボンベースの電気化学センサは、低コスト、優れた電子移動速度、優れた化学的安定性、および生体適合性といった他の金属電極には無い特徴がある。代表的なカーボン電極の例として、グラッシーカーボン(GC)、ボロンドープダイヤモンド(BDD)、カーボンナノチューブ(CNT)、グラフェン、ダイヤモンドライクカーボン(DLC)などがあり、そのカーボン電極種と表面酸素濃度についても多く研究されている。表面酸素の導入方法には、ECP(Electrochemical pretreatment)処理、Plasma 処理、UV/オゾン処理などがあり、先行研究ではそれらの処理によって、電極活性の向上、親水性の向上、電荷貯蔵容量の増加などの効果が見られる。一方で、過剰処理で膜構造の不安定化、キャリア密度の低下による電子移動速度の減少、表面粗さ増大によるノイズの増加などの相反するデメリットが同時に発生してしまう点が課題として指摘されている。

そこで本研究では、 sp^2 結合と sp^3 結合の混合構造を持つスパッタナノカーボンをアンバランスドマグネトロン(UBM)スパッタ法にて作製し、その基礎物性を明らかにしつつ、そのナノカーボンの表面酸素濃度の向上による表面酸素濃度と生体分子検出に関する関係を検証し、また表面酸素濃度と重金属検出における感度の検証も行った。更に、表面酸素を活用した高分子被膜の定量評価、及びナノカーボン電極表面への高分子による機能化検討を行った。

初めに、 sp^2 結合と sp^3 結合の混合構造のナノカーボン膜を、高い生産性が望める UBM スパッタ法にて作製し、 sp^2 結合と sp^3 結合が約 6 対 4 の sp^2 のナノ結晶構造を有する混合構造、原子オーダーの平坦な膜、他のカーボン電極よりも広い電位窓を示し、電子移動速度も十分に速いという基礎物性をまとめた。この平坦性の高いスパッタナノカーボン電極は、他のカーボン電極と比較しても総合的に非常に高い電極性能を有している電極であることを示した。

次に、表面酸素濃度と生体分子検出の関係検証を行い、ECP 処理で平坦性を維持した表面酸素濃度の高い電極を作製し、量子化学計算による分子構造の変化や、見かけ上の sp^3 増大によるアノード側の電位窓拡大を明らかにし、結果的に通常のナノカーボン電極では検出が困難な高電位の酸化還元電位を持つイノシン三リン酸(ITP)とウリジル酸(UMP)の計測を可能にした。

また、表面酸素濃度と重金属検出における感度検証も行い、ECP 処理、UV/オゾン処理、Ar ミリング処理などの手法でナノカーボン表面の酸素濃度の制御を可能とし、表面酸素官能基濃度を抑制することで、 Zn^{2+} のアノードイクストリップングボルタンメトリ(ASV)測定の感度向上を明らかにし、測定可能な分析対象種を拡張した。

更には、表面酸素に含まれる特定の酸素官能基を活用した高分子被膜、及び機能化検討を行い、ポリ(2-ビニル-2-オキサゾリン) (Pvozo)のオキサゾリン基の一部をカーボン表面のカルボン酸に、未反応のオキサゾリン基を外部結合に活用する機能化方法を定量的に明らかにした。Pvozo の単分子膜での被膜が、電極感度を保ちつつ機能化の可能性を見出した。

これらのスパッタナノカーボン薄膜と、表面酸素濃度の制御効果の研究を通して、トレードオフを抑制しつつカーボン表面の酸素官能基濃度を制御する手法を確立し、測定可能な分析対象種の拡張、検出要因の特定、単分子膜による機能化といった新たな知見を見出した。これらの議論は、このスパッタナノカーボン薄膜電極に限定されない、様々なカーボン種への応用も可能とし、更なる電極の感度向上や、電極への機能性の付加といった検討も行いながら、この平坦性の高い優れた電気化学特性を持ったナノカーボン電極を社会実装していく道筋を明らかにしたものである。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース :	応用化学	系
Department of, Graduate major in	応用化学	コース
学生氏名 :	竹本 光伸	
Student's Name		

申請学位 (専攻分野) :	博士	(工学)
Academic Degree Requested	Doctor of	
指導教員 (主) :	原 正彦	
Academic Supervisor(main)		
指導教員 (副) :		
Academic Supervisor(sub)		

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

For various sensing needs in electrochemical detection methods, carbon-based electrochemical sensors have advantages over other metal electrodes, and their various carbon electrode species and surface oxygen concentrations have been studied extensively. Surface oxygenation methods include electrochemical pretreatment (ECP), plasma, and UV/ozone treatments, and these treatments have been reported to improve electrode activity and increase capacitance. On the other hand, these treatments have contradictory disadvantages, such as increased noise due to increased surface roughness and decreased electron transfer rate due to decreased carrier density.

In this study, sputtered nanocarbons with a mixed structure of sp^2 and sp^3 bonds were fabricated by the unbalanced magnetron (UBM) sputtering method, and the fundamental properties of the nanocarbons were clarified. I also verified the sensitivity of surface oxygen concentration, biomolecule detection, and heavy metal detection by improving the surface oxygen concentration of nanocarbons. Furthermore, quantitative evaluation of polymer layer using surface oxygen and functionalization of polymer on the surface of nanocarbon electrode were investigated.

The basic properties of the sputtered nanocarbons prepared by the UBM sputtering method were a mixed structure of sp^2 and sp^3 bonds, a highly flat film, a wide potential window, and a highly electrically conductive electrode. Using these nanocarbons, I fabricated electrodes with high surface oxygen concentration while maintaining their flatness by ECP treatment, and clarified the expansion of the potential window on the anode side due to the increase in sp^3 , enabling the measurement of inosine triphosphate (ITP) and uridylic acid (UMP), which are difficult to detect with ordinary nanocarbon electrodes. In the same way, by controlling the oxygen concentration on the nanocarbon surface, the sensitivity of anodic stripping voltammetry (ASV) measurement of Zn^{2+} was improved by suppressing the surface oxygen concentration. In addition, I clarified the functionalization method in which a part of the oxazoline group in the polymer is bonded to the carboxylic acid contained in the carbon surface, and the unreacted oxazoline group is utilized for external bonding. I found the possibility of functionalization by coating with a monolayer of polymer while maintaining electrode sensitivity.

These results are not limited to this sputtered nanocarbon thin film electrode, but also are

new findings that can be applied to a variety of carbon species.

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note: Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).