

令和 6 年 6 月 14 日現在

機関番号：82626

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2022～2023

課題番号：22K19884

研究課題名（和文）長期環境モニタリングに向けた化学センサのIoT化を実現する自己洗浄技術開発

研究課題名（英文）Development of self-cleaning technology to enable IoT application of chemical sensors for long-term environmental monitoring

研究代表者

岩崎 渉（Iwasaki, Wataru）

国立研究開発法人産業技術総合研究所・エレクトロニクス・製造領域・主任研究員

研究者番号：20712508

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：ホウ素ドーパダイヤモンド電極を用いて連続的に電気化学測定が可能なフローセルを作製し、濃度100 ppbの銅イオンを含む水溶液を100  $\mu$ l/minで流し、リニアスイープボルタンメトリーによる測定と電気化学洗浄による洗浄を行った。その結果、電気洗浄電位が1.5 Vの時は測定回数を重ねると銅のピークが少しずつ低くなり、電気洗浄電位が0.5 Vの時は測定回数を重ねると銅のピークが高くなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

センシング技術はIoT（Internet of Things）を支える重要な基盤技術である。化学センサはセンシング部が大気や液体などの測定対象物と接して測定するため、センサ表面の汚れが測定結果に大きく影響を与えてしまい、表面が汚れてしまうIoT用途の長期間の使用に向いていない。本研究はIoT向けの放置型化学センサとして電気化学センサのセンサ表面をセンサ自身で自己洗浄する技術を開発しており、環境中への排出が規制されている重金属類の環境モニタリング等、化学センサによる長期モニタリングの実現に貢献する。

研究成果の概要（英文）：A flow cell capable of continuous electrochemical measurement was fabricated, and an aqueous solution containing copper ions at a concentration of 100 ppb was flowed at 100  $\mu$ l/min for measurement by linear sweep voltammetry and washing by electrochemical washing. As a result, when the electrocleaning potential was 1.5 V, the copper peak became slightly lower with repeated measurements, and when the electrocleaning potential was 0.5 V, the copper peak became higher with repeated measurements.

研究分野：マイクロ化学

キーワード：電気化学 ホウ素ドーパダイヤモンド 自己洗浄 IoT 長期モニタリング

### 1. 背景

センシング技術はIoT (Internet of Things) を支える重要な基盤技術である。IoT 用センサの多くは物理センサであり、IoT 用の化学センサはほとんど開発されていない。しかし、環境中への排出が規制されている重金属類の環境モニタリング、生体のバイオマーカー物質のモニタリング等、化学センサによる長期モニタリングが望まれている場面は多く存在する。化学センサはセンシング部が大気や液体などの測定対象物と接して測定するため、センサ表面の汚れが測定結果に大きく影響を与えてしまう。そのため、化学センサは使い捨てであったり、測定の都度洗浄操作が必要であったりし、表面が汚れてしまうIoT用途の長期間の使用に向いていない。IoT化を実現するためには短期的なメンテナンスやその都度作業が必要なセンシングシステムは受け入れられず、放置可能な長期間安定して動作可能な化学センサが必要である。しかし、化学センサ表面を自己洗浄 (再生) することに関する研究はほとんど行われていない。

### 2. 目的

本研究では世界的に未開拓なIoT用途の放置型化学センサの実現に向けた化学センサの自己再生技術の構築を目指す。IoT向けの放置型化学センサとして電気化学センサのセンサ表面をセンサ自身で自己洗浄する技術を開発する。電気化学センサは電極表面に吸着した物質の酸化還元電位と電流を測定することでその物質と濃度を知ることができる。一方で、高電位を印加すると水の電気分解が起きたり、電極自体が溶解してしまったりするため、それらの反応が起きない電位で反応する物質しか測定することができない (電位窓)。そこで、本研究では表面吸着が少なく、電位窓が広いポロンドープダイヤモンド

(BDD) 電極を利用した超高電位印加による電気化学センサの表面自己洗浄技術の開発を行う。電位窓が広い BDD 電極を用いることで電極に高電位を付加することが可能になり、表面に吸着した様々な夾雑物をイオン化して剥がすことが期待できる (図1)。これにより、電極表面の自己洗浄を実現する。

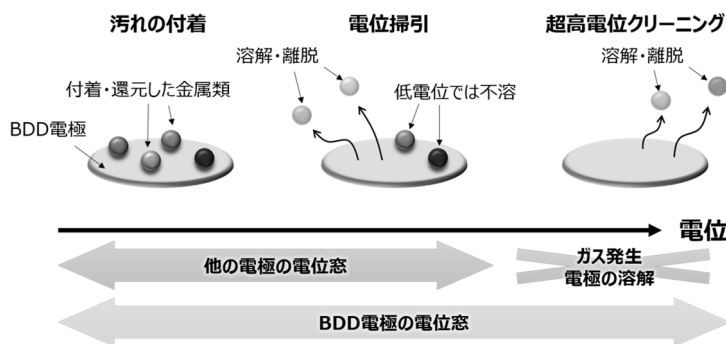


図1 超高電位印加による電極表面の自己洗浄

### 3. 研究の方法

連続して繰り返し測定するためにフローセルの作製を行った。BAS社製のフローセルを改良し、シリンジポンプでサンプルを送液しながらマイクロ流路内で電気化学測定ができるフローセルを作製した (図2)。流路の形状や厚みはBDD電極と本体の間のスペーサの形状を変えることによって変更することが可能である。

このフローセルを用いてセンサ電極の洗浄試験を行った。まず、鉛や銅をターゲットとしてフローセルを用いて測定を矩形波パルスストリッピングボルタンメトリー (SWSV)、リニアスイープボルタンメトリー (LSV) を行い、最適な測定方法を検討した。

次に、フローセルを用いて濃度 100 ppb の銅を 100  $\mu\text{l}/\text{min}$  で流しながら、電気洗浄・LSV 測定を繰り返し行い、洗浄効果を検証した。LSV 測定は析出電位  $-0.4\text{ V}$ 、析出時間 120 s、初期電位  $-0.4\text{ V}$ 、終電位  $0.6\text{ V}$ 、スキャン速度  $0.1\text{ V}/\text{s}$  で測定を行った。電気洗浄は  $1.5\text{ V}$ 、300 s と  $0.5\text{ V}$ 、300 s の2条件を検討した。

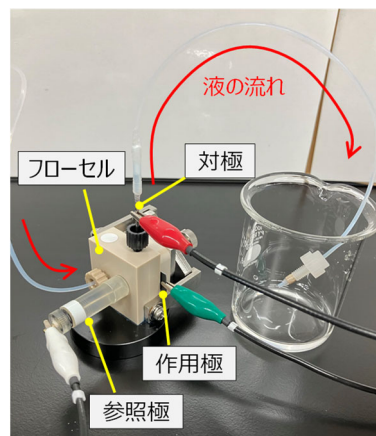


図2 フローセル

### 4. 研究成果

作製したフローセルを用いて矩形波パルスストリッピングボルタンメトリー (SWSV) により鉛や銅イオンの測定を行ったが、鉛や銅に起因した電流ピークは得られなかった。測定方法をリニアスイープストリッピングボルタンメトリー (LSV) に変更すると金属の濃度に応じた電流ピークを得ることができた。このフローセルを用いた測定では SWSV 測定は適していないことが分か

った。また、このフローセルはBAS社製のフローセルの電極部にホウ素ドープダイヤモンド (BDD) 電極を貼り合わせる構造としており、治具とBDDを、スペーサを介して貼り合わせるによりスペーサ部分がマイクロ流路部となっているが、マイクロ流路の片面が全てBDD電極となっていた。この場合測定時には電圧降下が大きく安定した測定が実施できなかったことから穴をあけたシールを電極に貼ることで電極面積を小さくすることでこの問題を解決できた (図3)。

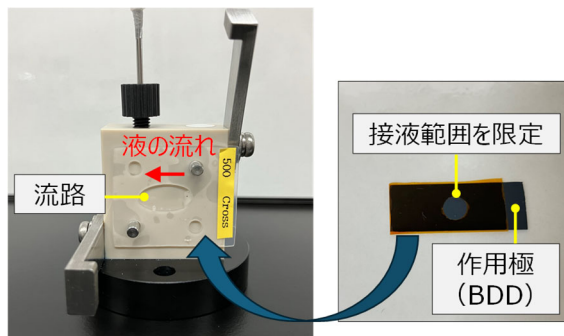


図3 分解したフローセルと作用極

電気洗浄効果の検証に関しては、電気洗浄電位が 1.5 V の時は測定回数を重ねると銅のピークが少しずつ低くなり、電気洗浄電位が 0.5 V の時は測定回数を重ねると銅のピークが高くなった (図4)。電気化学洗浄の方法を複数検討したが、フローセル外 (ビーカー内) で電気化学洗浄を行った時と同じように測定の再現性を高めることはできなかった。これは測定系のスケールの違いによるものと考えられるため、流路構造などの再検討や電気化学洗浄の電圧印加方法の再検討が必要であると考えられる。

また、ナノ材料修飾BDD電極について材料探索を実施した。ベースとなる金ナノ粒子修飾電極より更に反応性の高いナノ粒子として、50-80 nm 程度のバイメタリックな白金-パラジウム修飾BDD電極 (Pt-Pd/BDD) の作製に成功した。作製した電極を用いて溶媒中で電気化学酸化が生じる乳酸をモデル材料とした電気化学試験を実施した (図5)。その感度はナノ粒子未修飾のBDD電極より5倍の感度を示した (図6)。ナノ粒子電極は高電圧印加による、ナノ粒子の脱離から活性が低下してしまうことが課題である。今回作製した Pt-Pd/BDD については 1.2 V の印加においても表面上のナノ粒子が脱離しておらず、高活性ながら電極の自己洗浄にも耐える材料の候補として十分な機能を有する。

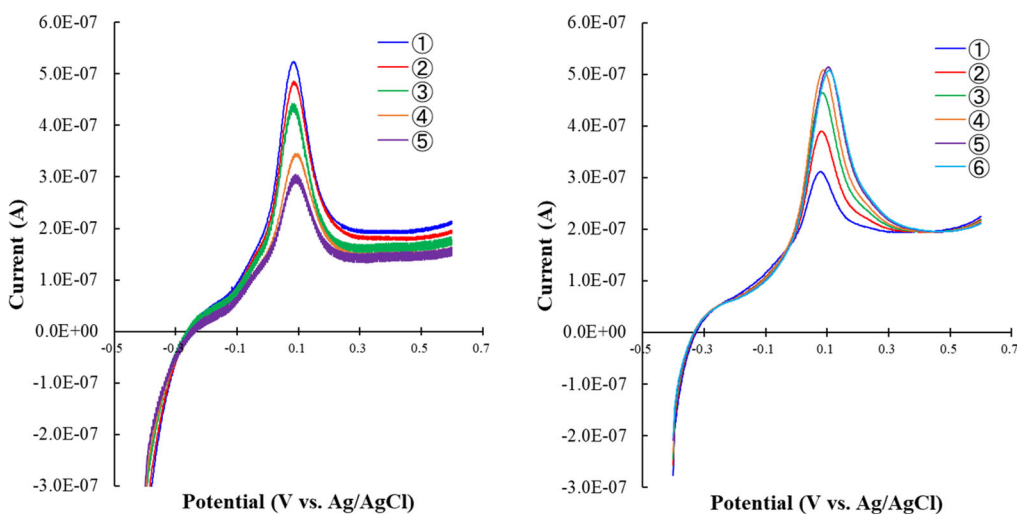


図4 100 ppb Cu 測定時の電圧印加の洗浄効果。(左) 印加電圧 1.5 V、(右) 印加電圧 0.5 V。

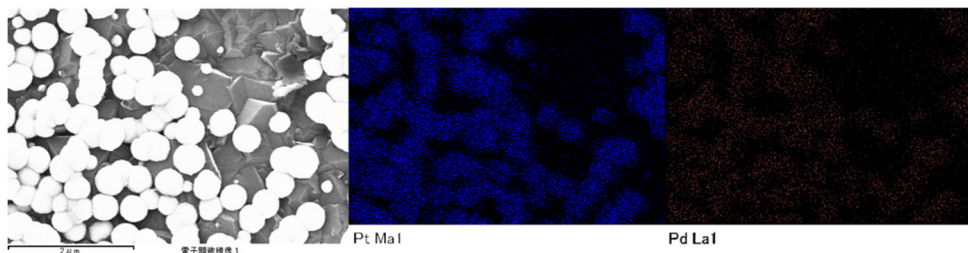


図5 電気化学的ナノ粒子修飾法によって作製された Pt-Pd/BDD 表面の走査型電子顕微鏡による表面観察像及び元素マッピングの結果。

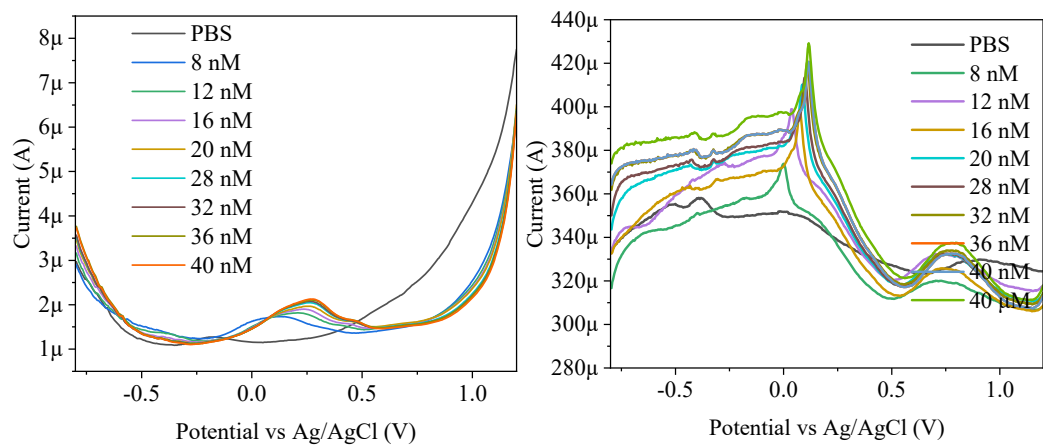


図6 (左) BDD を用いた乳酸の検出試験 (右) Pt-Pd/BDD による乳酸の検出試験。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	竹村 謙信  (Takemura Kenshin)  (10909831)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・エレクトロニクス・製造領域・研究員   (82626)	
研究分担者	大曲 新矢  (Ohmagari Shinya)  (40712211)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・エレクトロニクス・製造領域・主任研究員   (82626)	
研究分担者	山下 健一  (Yamashita Kenichi)  (90358250)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・エレクトロニクス・製造領域・副研究センター長   (82626)	
研究分担者	森田 伸友  (Morita Nobutomo)  (90807554)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・エレクトロニクス・製造領域・研究員   (82626)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関