

## ホウ素ドーパダイヤモンド電極を用いた 表面実装型溶存オゾン濃度センサ

栗原 香<sup>1</sup>、赤井和美<sup>2</sup>、栄長泰明<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 住友化学株式会社、<sup>2</sup> 慶應義塾大学理工学部化学科

(2023年1月11日受付、2023年2月15日受理)

**要旨：**ホウ素ドーパダイヤモンドを用いた電気化学センサは、電位窓が広く電気二重層容量電流が小さいという特長を生かして、様々な物質の濃度測定が提案されており、その中で溶存オゾン濃度の測定も報告されている。しかし、これまでの報告はセル評価や参照極にガラス製の Ag/AgCl 電極を用いるなど、測定部が大きく管理が必要で、どこでも簡便に使用できる形態ではなかった。我々はダイヤモンド薄膜を精密にチップ化して、安定な感度のまま実装した小型センサを開発し、溶存オゾン濃度に対して個体差が小さく、繰り返し安定性が高く、かつ低濃度から測定可能であることを確認した。本センサは量産に適し、どこでもオゾン水濃度を簡単に測定できると期待される。

**キーワード：** 溶存オゾン、濃度測定、ホウ素ドーパダイヤモンド、電気化学センサ

### 1. オゾン水濃度測定の課題とホウ素ドーパダイヤモンドセンサ

オゾン水はフッ素に次ぐ酸化力の高さから、各種細菌や COVID-19 などのウイルス不活化に有効であることが実証されており<sup>1)</sup>、また塩素耐性菌やバクテリア孢子の消毒にも効果があるといったメリットが報告されている<sup>2)</sup>。そのため昨今のコロナ禍で注目されているだけでなく、以前から上下水道、食品工場などで広く使用され、浄水場ではオゾンを用いた高度浄水処理によるカビ臭の低減<sup>3)</sup>、水泳用プールではオゾンの併用で、より人体に優しい水質の実現<sup>4)</sup>など、多くの国民がそれと知らずに恩恵を受けているのが実情である。いずれの用途においてもオゾン水の濃度管理が重要であるが、現状の溶存オゾンの濃度測定には多くの課題がある。標準測定として使用されている滴定では熟練が必要で手間がかかり、比較的安価である隔膜ポーラログラフ式ではカルキ（有効塩素濃度）の影響を受けやすく電解液や隔膜の管理が必要、UV 吸光度計は環境負荷の高い低圧水銀ランプを使用し、装置自体が高価であるため、高価格の装置にのみ搭載される状況であり、装置から離れたユースポイントにおけるきめ細かい測定や、低価格装置では利用することが難しい。

また、オゾン水はその濃度や水質、水流や攪拌などの影響によって分解、揮発するなど濃度が変化しやすいため、測定に時間がかかったり、測定時に攪拌が必要なケースでは濃度変化に追従できない問題がある<sup>5)</sup>。

一方で、ホウ素ドーパダイヤモンド(Boron Doped Diamond: BDD) 電極を用いた電気化学センサ(BDD センサ)は応用範囲が広く高感度<sup>6,7)</sup>であり、溶存オゾン濃度も測定できることが報告されている<sup>8)</sup>。ダイヤモンドは本来絶縁体であるが、人工的に形成(薄膜のため、以下、成膜という)する際に、不純物としてのホウ素を炭素に対して 1%程度導入すると、ダイヤモンド自体が金属性となり電極として使用できるようになる(図 1)。これを BDD 電極といい、ここでは電解液中で酸化還元反応を生じさせる電気化学電極として使用する。電極用途ではダ

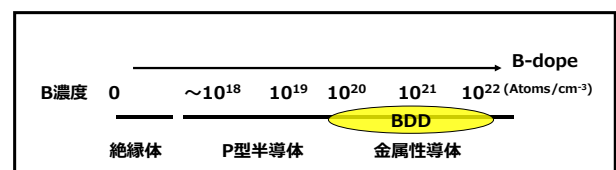


図 1. ダイヤモンドにホウ素を添加した場合の特性の変化

ダイヤモンドは単結晶である必要はなく、多結晶であっても十分その機能は発現するため、一般的には大サイズで安価なシリコン基板を用いて、その表面に多結晶ダイヤモンドを成膜して使用される。電気化学用電極としては金や白金、カーボンなどが主に使用されるが、BDD 電極は表面の安定性から上記の電極に対して極めて優れた特性を有する。図 2 に電位窓の比較を示す。電解液中で電極に対して電圧を印加した場合、水の電気分解が生じ、プラス電位では酸素が、マイナス電位では水素が発生し、その際電子の移動に伴う電流が流れ始める。この電流が流れない範囲を電位窓という。理論上の水の電位窓は約 1.2 V とされているが、実際の水の電気分解は電極表面の活性（反応のしやすさ）に依存する。比較的安定な金や白金に比較しても BDD 電極は表面がより不活性であるために、大きな過電圧を印加することが必要になり、それが電位窓の広さにつながっている。また金や白金、カーボンなどは電位窓の範囲内であっても、大きな電気二重層容量電流に加えてそれ自体の表面での酸化還元反応が起きやすいため、その点でもセンサとしての機能を損なう。しかし BDD 電極では表面の変化が起きづらく、電気二重層容量電流がほとんど流れないことが特長である。

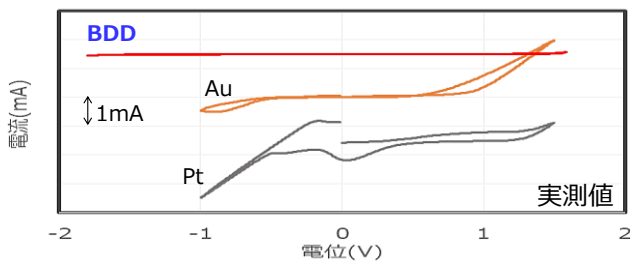


図 2. 各種金属の電位窓の比較  
BDD：窓・電気二重層容量電流が小さい

以上のような BDD 電極の特殊性から、水道水、純水中などで過電圧を印加する際オゾン生成効率が高く、オゾン生成電極<sup>7)</sup>や化学反应用電極として広く活用されている。センサとしても、上述したように広い電位窓の中で酸化還元電位を持つ様々な物質の反応を検知することが可能である。しかし筆者の知るところ BDD 電極を用いた小型で量産に適したセンサは実現されておらず、簡便に BDD センサを活用することができる状況にはなっていない。

## 2. BDD センサを用いた溶存オゾン濃度測定における課題

一般的な電気化学センサは図 3 に示すように 3 電極センサを用いる。酸化還元反応を生じさせる作用極、電流を流す相手となる対極は必須であるが、測定には作用極に流れる電流値と基準電位からの電位シフトの両方が必要である。作用極、対極には電流が流れるために電解液中では IR ドロップが生じてしまい、電位が不安定に変動する。そこで基準電位となる電流を流さない参照極が必要となる。参照極は電解液中で安定かつ再現性の良い電位を保つことが望まれ、Ag/AgCl が良く用いられる。Ag/AgCl 参照電極は一般にガラス管中に飽和 KCl 溶液を封入し、その中に Ag 線を入れて反応させ、測定液との間に小径の穴を介して液絡を設ける構造を取っている。こういった参照極の使用にあたってはこまめな管理が必要、かつ、装置の小型化が困難など、簡便に使用するセンサとしては望ましくない。

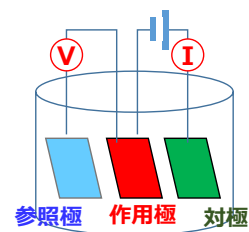
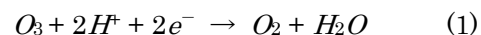


図 3.3 電極センサの構成  
作用極：電気化学反应用電極、対極：通電用電極  
参照極：電位基準電極

次に測定シーケンスについて説明する。図 3 にあるように電流値の測定は BDD 作用極と対極の間でおこない、電位は作用極と参照極の間で制御する。ここで使用した測定方法はリニアスイープボルタメトリー (Linear Sweep Voltammetry: LSV) といい、電位を一定の速度で掃引し、電流値の変化を測定するものである。オゾンの場合を例にとって図 4 で説明する。オゾンは還元反応により式(1)に対応して分解するため、



オゾンの還元電位を過ぎて作用極に負の過電圧がかかると、還元反応が進んで電流が流れ始める。同時に電極付近のオゾンが反応により減少し、電極近傍に発生した濃度勾配により、周辺から拡散によってオゾンが供給される。この濃度勾配が最も大きくなったところで電流値はピークを迎える。電流値は

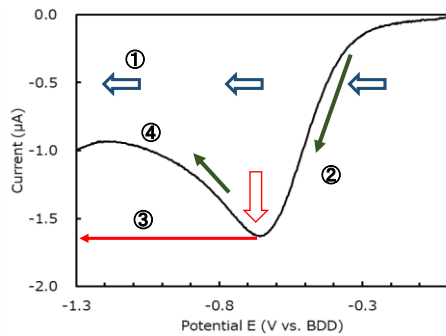


図 4. リニアスイープボルタンメトリ(LSV)を用いた溶存オゾン測定

- ①電位を一定速度で掃引
- ②還元電位を超え過電圧により還元電流増加
- ③ピーク電流値が溶存オゾン濃度に対応
- ④オゾン消費(反応)による電流値減少

電極面積に比例するため、電流ピークを電極面積で規格化したピーク電流密度と溶存オゾン濃度に線形の関係があるため、この関係式を用いると、電流値から溶存オゾン濃度を測定することができる。

これまでの BDD 電極を用いたセンサは検出面積より大きい基板を準備し、何らかのカバーで接液面積を規定する方法が提案されてきたが<sup>9)</sup>、それでは基板面積や部材の点から低コスト化が図れない。BDD センサを機能させかつ、実装工程でのハンドリングを容易にするためには、できるだけ小さいチップに対して適切に導通をとり、液中で不必要な箇所を絶縁する構成が必要だが、ここではそれらをシンプルな構造で、かつ一般的な設備(実装機)で量産可能な設計とした。ポイントは2点あり、一つ目はセンサ自体の形状と作製方法である。今回、採用した構造は、図5に示すように、導電性シリコン基板に成膜した BDD 膜を 2 mm<sup>2</sup> の正方形チップとし、一般的なプリント配線基板の電極パッド上に導電材料を用いてチップのシリコン基板側を接続し、かつ BDD 膜以外で電解液に触れる可能性のある金属配線などを絶縁材で保護する構造としている。そこでの技術課題はダイヤモンド成膜の安定性、精密かつ安定なチップ形成、組み立てまでを含めた工程における感度の安定保持、及び、使用時のセンサ感度を保証できる出荷検査などが含まれる。

二つ目のポイントは参照極を通常使用される Ag/AgCl ではなく、BDD 電極としたことである。Ag/AgCl 参照極は上述したようにコンパクトなセンサには不向きである。一方、水素終端をもつ BDD 電極は、正に帯電した電極表面と系内の陰イオンの

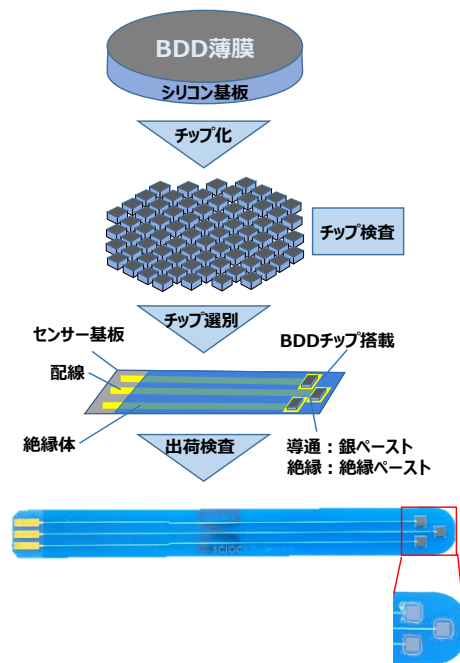


図 5. 3 電極センサの構成と製造工程

静電相互作用によって引き起こされる静電容量の安定性が高く、実際に開回路電位(OCP)が安定であることが確かめられている<sup>10)</sup>。これから BDD 電極は疑似参照電極として利用できる可能性があるため、ここでは参照極にも BDD 電極を用いる系を構築した。後述する実験結果で見られるようにその電位はほぼ安定であることが判明している。

さらに LSV 測定では測定装置としてポテンシostat装置が用いられるが、例えばアンドロイド端末で制御する Palmsens 社製 Sensit Smart<sup>11)</sup> を用いると、図6に示すようにハンディタイプで手軽に測定することが可能になる。

ここでは低コスト化に適した表面実装型 BDD センサを用いて、水道水ベースの溶存オゾン濃度測定を安定、精度よく短時間で測定できることについて



図 6. 市販小型ポテンシostatを用いた場合の測定系

検証した。

### 3. 実験条件

BDD 電極はホットフィラメント気相成膜装置により、低抵抗シリコン基板（厚さ 380  $\mu\text{m}$ ）上に成膜した。ホウ素濃度は  $2.8 \times 10^{21}$  atoms/cm<sup>3</sup>、膜厚は約 3  $\mu\text{m}$  である。表面 SEM 写真を図 7 に示す。BDD センサは、ガラスエポキシ製プリント配線基板上に、同サイズの BDD 電極を 3 個搭載した 3 電極タイプ（作用極、対極、参照極）とし、オゾン水に接触させる電極面積は、各電極共 4 mm<sup>2</sup> とした。各 BDD 電極は銀ペーストを用いてシリコン基板側とプリント配線基板を接続し、BDD 以外の金属部分が液体に触れない様、絶縁ペーストにより被覆した。BDD 電極は実装工程で生じる汚染を除去しており、表面は清浄な状態を維持するよう配慮した。

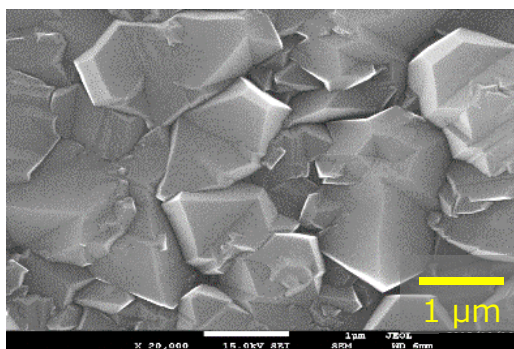


図 7. BDD 薄膜の表面 SEM 写真

BDD センサを検証する実験において、用いた原水は、当社が位置する茨城県日立市の工場敷地で地下水として採取され、工場の浄水設備で飲料水用に調整された水である。水質基準項目を満たしており、pH は 7.5、導電率は 400  $\mu\text{S}/\text{cm}$ 、水温は 20°C であった。オゾン水は日科ミクロン製ハンドレックス (OHL-1) を用いて本原水から電解生成し、リファレンスとしたオゾン水濃度は UV 吸光度計（紫外可視分光光度計 アズワン製 ASUV-1100）を用いて、波長 260nm における吸光度から求めた。異なる濃度のオゾン水は自然減衰により調整し、その濃度範囲は約 0.5 ~ 約 6 mg/L とした。全ての実験は容器にオゾン水を約 20cc 汲み、静水状態で行った。LSV 条件としては、電位の掃引範囲を 0V から -1.3V、掃引速度を 0.1V/sec とした。そこで得られたピーク電流値と、UV 吸光度計で測定した溶存オゾン濃度の相関を調査した。

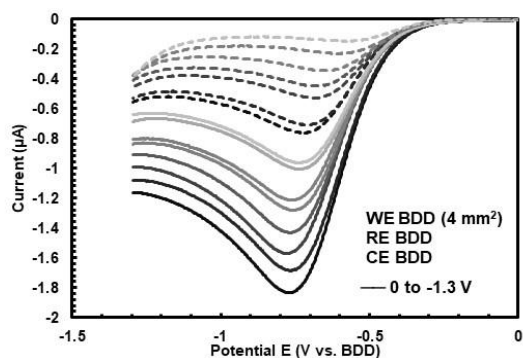


図 8. 表面実装型 BDD センサによるオゾン水の LSV データ

### 4. 結果と考察

図 8 の LSV 結果によると、電流値は溶存オゾンの還元反応に対応するマイナス側のピーク形状を示しており、オゾン濃度の上昇に従って絶対値としての電流値が大きくなっていることがわかる。着目すべき点はピーク電位が -0.6 ~ -0.8 V の範囲に留まっており、参照極を BDD 電極とした場合においても、ピーク電位変動は小さく、その値が不自然にばらついたりすることなく、安定していたことである。次にピーク電流値を電極面積で規格化したピーク電流密度の絶対値を用い、それらを UV 吸光度計から得られた溶存オゾン濃度に対してプロットしたものを図 9 に示す。ピーク電流密度は溶存オゾン濃度と線形の相関式 (2) があり、ばらつきの程度は小さく相関係数 ( $R^2$ ) は 0.998 と高かった。本センサにおいては同様の条件で 100 回以上繰り返した場合においてもこの関係はほぼ重なり、再現性が確認できた。

$$(\text{ピーク電流密度絶対値 } [\mu\text{A}/\text{cm}^2]) = 8.4 * (\text{溶存オゾン濃度}[\text{mg}/\text{L}]) - 0.2 \quad (2)$$

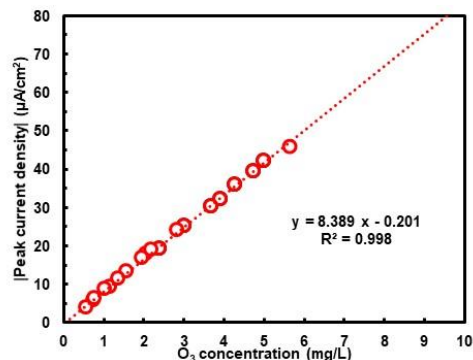


図 9. LSV におけるピーク電流密度と UV 吸光度計による濃度の相関

式 2 での係数 ( $8.4 [\mu\text{A}/(\text{cm}^2 \cdot \text{mg}/\text{L})]$ ) は、電極の単位面積当たりでオゾン水濃度が  $1 \text{ mg}/\text{L}$  増加した時の、ピーク電流密度の増加分に相当し、BDD 電極の感度に対応する。切片 ( $-0.2 [\mu\text{A}/\text{cm}^2]$ ) は名目上オゾン水濃度がゼロの時の電流密度で、バックグラウンドレベルに対応するが、我々の経験では使用するポテンシostatによってもわずかに変動するため、現状では誤差要因の一つとなっている。また、BDD の表面は酸素終端で感度が向上することが文献<sup>9)</sup>で示されている。本センサでは繰り返し測定であっても安定な感度を示し、オゾン水中での測定では酸素終端に移行しやすいと推測されることから、作製工程において本 BDD 作用極の表面は最初から安定な酸素終端が実現されていると推測している。

また、溶存オゾンの測定下限を検討した。図 10 では UV 吸光度計で  $0.10 \text{ mg}/\text{L}$  であったオゾン水の LSV 結果を示すが、溶存オゾンを含まない「ゼロ水」に対して、極めて低濃度である  $0.10 \text{ mg}/\text{L}$  であっても、オゾン水による LSV ピーク形状は明瞭であることが分かった。この結果の再現性も確認済みである。しかし上述したバックグラウンドレベルの問題は低濃度域でより影響が大きくなるため、ゼロ点の校正を含めた測定値の処理技術を上げることで、低濃度域の精度向上が図れるものと考えている。つまり、本センサの測定下限については、LSV 測定における電流ピークが明瞭に観察される濃度まで可能性があると考えており、図 10 のピークの明瞭性と、SN 比の関係から、 $0.10 \text{ mg}/\text{L}$  を十分下回ると期待できる。

最後に上述の BDD センサを約 100 本作製し、それらの感度バラツキを調査した。センサは完成後、実際のオゾン濃度測定を行わずに外観などの非破壊

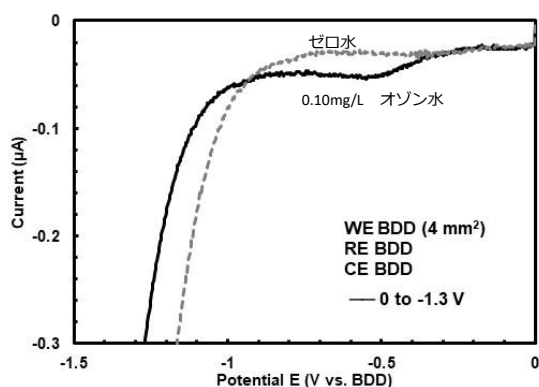


図 10. 低濃度における LSV データ

検査を全数実施して選別後、感度測定として、溶存オゾン濃度として約  $3 \sim 5 \text{ mg}/\text{L}$  の液を測定ごとに準備し、各センサを用いて 1 回ずつその電流ピーク値を測定した。図 11 に規格化電流密度を測定時のオゾン濃度で除した数値、つまり、センサの感度のばらつきを示す。ここでの平均感度は  $9.8 \mu\text{A}/\text{cm}^2/(\text{mg}/\text{L})$  であり、その標準偏差は約  $0.6 \mu\text{A}$  と小さかった。

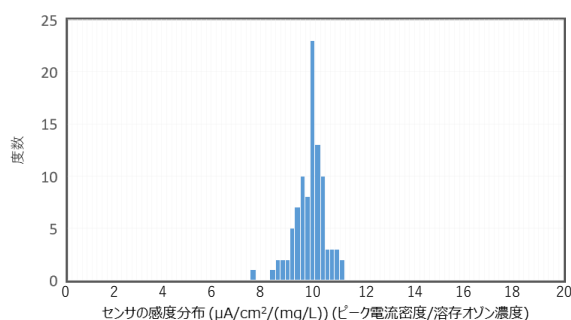


図 11. 感度ばらつき (N=100)

## 5. まとめ

BDD 成膜基板をカットして、プリント配線基板に搭載した小型、簡便なセンサを用いて溶存オゾン濃度を精度よく測定できることが示された。このプロセスは一般的な半導体実装で用いられている表面実装ラインを用いて高速、大量生産が可能であり低コスト化が容易である。構造はシンプルだが、BDD 電極基板の精密チップ化、感度を落とさない実装技術、及び、実際の感度と関連のある非破壊検査を用いて、個体差が小さく、繰り返し安定性が高く、また、低濃度まで使用可能なセンサが得られた。本センサは手軽に溶存オゾン濃度の確認や、比較的安価な生成装置における濃度制御に活用できると期待される。また、本センサは溶存オゾン濃度測定だけでなく、BDD 電極が適用できる、幅広い応用分野で活用できるものと考えている。

## 利益相反申告

本研究に関して、開示すべき利益相反関連事項はない。

## 参考文献

- 1) Nakamuro K, Naitou H, Nishiki Y *et al.*: Quantitative evaluation of the inactivation effect of ozonated water on SARS-CoV-2 based on corrected CT values. *Ozone: Sci. Eng.* **44**: 148, 2022.

- 2) Ding W, Jin W, Cao S *et al.*: Ozone disinfection of chlorine-resistant bacteria in drinking water. *Water Research* **160**: 339, 2019.
- 3) <https://www.waterworks.metro.tokyo.lg.jp/suigen/kodojosui.html> (2022.11 月閲覧).
- 4) Eichelsdörfer D, Jandik J: —Review Paper— Application of Ozone for Treatment of Swimming. *Ozone: Sci. Eng.* **10**: 393, 1988.
- 5) オゾン濃度測定方法—改訂版、日本オゾン協会、2016.
- 6) 栄長泰明: ダイヤモンド電極、共立出版、2016.
- 7) Einaga Y: Diamond Electrodes Fundamentals and Applications. Springer, 2022.
- 8) Ishii Y, Ivandini T, Murata K *et al.*: Development of Electrolyte-Free Ozone Sensors Using Boron-Doped Diamond Electrodes. *Anal. Chem.* **85**: 4284, 2013.
- 9) Nantaphol S, Chailapakul O, Siangproh W: A novel paper-based device coupled with a silver nanoparticle modified boron-doped diamond electrode for cholesterol detection. *Anal. Chem. Acta*, **891**: 136, 2015.
- 10) Peng Z, Fiorani A, Akai K *et al.*: Simultaneous electrochemical detection of ozone and free chlorine with a boron-doped diamond electrode. *Anal. Chem.* **94**: 16831, 2022.
- 11) <https://www.palmsens.com/product/sensit-smart/> (2022.11 月閲覧).

## Surface-mount ozone water concentration sensor using boron-doped diamond electrodes

Kaori KURIHARA<sup>1</sup>, Kazumi AKAI<sup>2</sup> and Yasuaki EINAGA<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Sumitomo Chemical Company, Limited, <sup>2</sup> Keio University

Boron-doped diamond sensors have been proposed to measure the concentration of various substances by taking advantage of the characteristics of a wide potential window and a small electric double-layer capacitance current. In addition, we also report the measurement of dissolved ozone concentration. The previous sensor had disadvantages in that the measurement part was large and required management owing to using an Ag/AgCl electrode with a glass body. We have developed a tiny sensor with stable sensitivity by mounting three diamond electrodes on the surface. This diamond sensor has slight individual differences in dissolved ozone concentration, high repeatability, and the capability to measure from low concentrations. We propose that this sensor is suitable for mass production and can easily measure ozone water concentration anywhere.