

## 審査の結果の要旨

論文提出者氏名 本多 謙介

論文題目：ナノ構造化ダイヤモンド電極における電気化学反応に関する研究

本論文は九章より構成されており、ナノ構造化ダイヤモンド電極の電気二重層コンデンサー電極材料としての応用を主眼においた電気化学的特性の評価と、金属ナノ微粒子を用いた新規ダイヤモンド複合電極の創製について述べている。第一章では、研究の概要を、第二章では、ナノ構造化の手法とその評価手法、ダイヤモンド電極の研究の背景について述べ、本論文での研究の方向付けがなされ、第四章以降に具体的な研究成果を示している。最後の章は全体の総括と研究に関する将来展望を述べている。

第二章は序論であり、前半では、ナノ構造化材料が近年積極的に研究されるようになってきた背景とその特徴を述べている。また、ナノ構造材料として用いたダイヤモンドの電気化学特性の特異性について、さらにはダイヤモンド材料の選択の狙いについても述べている。ナノオーダーで構造が規定された材料は、電気化学特性における構造依存性の評価が不可欠であるにもかかわらず、その応用段階が初期であるため、ナノ構造体内部での電気化学プロセスが確立されていないことを指摘し、このためには電気化学インピーダンス法とその解析が有用であることを述べている。さらに後半には、そのナノ構造化電極のモデルとして、トランスミッションラインモデルの有用性を提示しており、同様な構造をもつナノ構造化電極の開発という観点から、この手法がナノ構造体内部での現象解明に大きな可能性を秘めていることを述べている。第三章には、新規に導入したダイヤモンド表面のナノ構造化手法について、詳しく解説している。

第四章では、水溶液系におけるナノ構造化ダイヤモンド電極の電気化学インピーダンス法を用いた評価について具体的に述べている。はじめに、ナノ構造化ダイヤモンド電極は、そのナノオーダーの細孔のもつ高いラフネスとナノ構造化の際にポア表面に導入される酸素官能基の影響により、二重層容量が劇的に増加することを明らかにしている。この高容量特性とダイヤモンド固有の広い電位窓という性質から、この材料は、電気二重層コンデンサーとして、活性炭電極に匹敵するエネルギー密度をもつということを示している。次に、ナノ構造体内部での二重層充電プロセスを、ナノポア径の異なるナノ構造化ダイヤモンドについて具体的に解析している。はじめに、ナノ構造体表面に導入される含酸素官能基の電極部位による差を明らかにし、ポア内部への酸素官能基導入量がポア径に大きく影響を受けることを明らかにしている。さらには、ナノポア径の変化に対して、ポア内部の液抵抗が敏感に変化すること、つまり、二重層充電におけるイオンの移動度がナノ構造に大きく影響をうけることをインピーダンスの詳細解析により明らかにしている。

第五章では、カーボン材料での電気二重層コンデンサーの高エネルギー化手法である非水電解液中におけるダイヤモンド電極の特性について述べている。非水電解液中でのダイヤモンド電極の電位窓を決定する酸化・還元電位は、グラッシー・カーボン電極と一致することを明らかにし、

有機溶媒の電気化学的酸化反応の反応過程に、外圈的なラジカル生成が関与していることを示唆している。第六章では、更なる高エネルギー化を目指して、この非水電解液中でのナノ構造化ダイヤモンド電極の二重層充電挙動を述べている。非水電解液中では、バルク電解液自体の低い導電率により、ポアインピーダンスがさらに増加することを明らかにし、ダイヤモンド電極の二重層コンデンサー応用には水溶液系電解液の適用がアドバンテージが高いことを示している。

第七章では、電極表面状態に応じて反応性の変化する無機酸化・還元種を用いることによって、ナノ構造化ダイヤモンド電極上での反応メカニズムを議論している。イオンサイズの大きい錯イオン状の酸化・還元種では、ナノ構造化電極のフロントサーフェースにおいて電荷移動反応が優先的に進んでおり、比較的サイズの小さな金属イオン種に対してのみ、ポア内部での電荷移動が可能であることが述べられている。さらに、いずれの反応種に対しても、表面ナノ構造化による反応性増幅は非常に少ないことが明らかにされている。金属イオンの場合、ナノポア内に反応物の大きな濃度勾配が生じていることがインピーダンス法により明確にされており、ナノポア内の濃度勾配の生成が反応抑制の要因であることが示唆されている。

第八章では、ナノ構造化ダイヤモンド電極と、触媒反応を引き起こす金属材料として白金ナノ微粒子を複合化させた、分子選択的な電気化学触媒反応場の設計について述べている。触媒反応に関与する分子サイズによりナノ構造体内部での拡散速度が大きく変化するため、反応分子のポア内濃度をコントロールすることが可能であり、それによりナノ構造体内部での触媒活性の制御が可能であることが示されている。この結果は、電気化学触媒のみならず、ナノ構造体と機能性材料との複合化によって、新たな機能を発現させ得る大きな可能性があることを示唆している。

第九章では、本研究で得られた結果の総括および将来への展望が述べられている。この中で、表面ナノ構造化のような手法で新たな機能を発現させる試みが電気化学材料の分野への更なる発展につながる可能性を示唆している。

本論文における結果は、ナノ構造の材料科学という分野において、新機能の創製という点できわめて有益な知見を与えるものである。さらには、そのような機能性材料の開発に伴い、電気化学インピーダンス法をはじめとする電気化学プロセスの解明が、材料設計にきわめて有用となることを示しており、基礎、応用いずれの見地からも高く評価でき、かつこれらの分野における今後の発展に大きく寄与するものと認められる。

よって、本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。