

## 審査の結果の要旨

論文提出者氏名 野津 英男

論文題目 : Surface Modification and Electrochemical Characterization of Conductive Diamond Electrodes (導電性ダイヤモンド電極の表面修飾と電気化学特性)

本論文は八章より構成されており、導電性ダイヤモンド電極の表面修飾を用いた電気化学的な選択性および触媒活性の付与による多機能化について述べている。第一章では研究の概要を、第二章では導電性ダイヤモンド電極の研究の背景を述べ、その長所と短所を明らかにして、本論文での研究の意義を示すとともに研究の方向付けがなされている。第三章以降に具体的な研究成果を示し、最終章の第八章において、全体の総括および研究の将来展望を述べている。

第二章は序論であり、素材としてのダイヤモンドの重要性と、導電性ダイヤモンドの電極材料としての特長およびその特長に基づくセンサー用電極としての応用研究の経緯を述べている。導電性ダイヤモンド電極は従来の電極材料と比較して触媒活性を持たないため、そのセンシングの適用範囲が限られている点を指摘し、より広範囲にセンサー用電極として活用するために、表面修飾による多機能化の手法の確立が有用であることを述べている。そして、導電性ダイヤモンド電極の表面酸化処理が、それ自身電極特性を変化させて新規選択性を付与できると同時に、より一層の多機能化に必要な機能性物質の電極表面への固定化にも有効であり、本論文の研究目的に合致した手法として提示されている。

第三章では、表面酸化処理を施した導電性ダイヤモンド電極を作用電極に用いた生化学物質の検出について、具体的な研究例を挙げてその有効性を述べている。微量な生体内物質の定量検出には、目的物質を共存する他の生体内物質と確実に分離することが常に重要となる。導電性ダイヤモンド電極においては、表面酸化という前処理を電極に行うことで、目的物質と非目的物質の酸化還元応答性を制御し、処理前の電極にはなかった新規選択性を付与でき、目的物質を共存物質から分離して検出可能なことを明らかにしている。さらに、表面酸化処理により導電性ダイヤモンド電極の持つ特長が損なわれず、センサー用電極としての有効性を維持することも示している。

第四章では、表面酸化処理による新規選択性の発現について、酸化還元種の分類による一般化と、導電性ダイヤモンド電極と酸化還元種との相互作用についての詳細な考察を行なっている。表面酸化処理により、導電性ダイヤモンド電極が水素終端から酸素終端に改質され、改質された表面と酸化還元種との間の静電的・化学的などの相互作用によって界面電子移動が促進・抑制されることが酸化還元応答性の変化を決定することを明らかにしている。そして、この分類がグラッシーカーボン電極のそれと異なることから、導電性ダイヤモンド電極の新規電極材料としての

特異性をより明確に示している。

第五章では、各種表面分析法を用いた酸化処理後の導電性ダイヤモンド電極の解析を行い、表面構造と酸化還元応答性の関連性についてのより詳細な考察している。さらに、二種類の表面酸化処理法により応答性の違いがあることを示し、処理による表面構造変化の違い、特に生成する酸素含有官能基の密度や種類の違いが、応答性の違いの主因であることを示唆している。

第六章では、表面官能基への選択的な化学修飾を用いることによって、二種類の酸化処理法によって生成する官能基の種類・密度の具体的な違いについて検討している。酸素プラズマ処理によって複数の酸素含有官能基がより高密度に導入され、強い静電的相互作用を誘起することによる選択性を付与できることを示している。また、陽極酸化処理によって優先的にカルボニル基を導入でき、より高い触媒活性を利用して酸素プラズマ処理とは異なる選択性を付与できることを明らかにしている。この章までの結果から、表面酸化処理法を使い分けることで、目的のセンシング対象に応じた選択性の付与が可能であることを明らかにしている。

第七章では、表面酸化処理を介した機能性物質の導電性ダイヤモンド電極表面への固定化による、より高度の新規触媒活性の付与について述べている。表面酸化処理により導入された官能基により、共有結合を利用して酵素を有効に固定化できることを明らかにしている。このようにして作製した酵素修飾ダイヤモンド電極は、修飾以前には持たなかった新規触媒活性を有していることを示している。また、酵素の修飾によっても導電性ダイヤモンド電極のセンサー用電極としての優位性は保持されることも述べている。この結果は、導電性ダイヤモンド電極への様々な種類の酵素の固定化が同様の方法で可能であることを示し、それに伴い任意の触媒活性を付与できることを示唆している。

第八章では、本論文の研究結果の総括および将来展望について述べられている。表面修飾による導電性ダイヤモンド電極への新規選択性・触媒活性の付与が、センサー用電極としての適用範囲が飛躍的に広がることを示唆している。

本論文における結果は、導電性ダイヤモンド電極という材料を扱う上で、新規機能性の付与という観点からきわめて有益な知見を与えるものである。さらに、機能性の付与によるセンシング対象の拡大という応用面だけでなく、化学修飾と表面分析法・電気化学測定法の併用による表面解析が導電性ダイヤモンド電極の表面構造と電気化学プロセスの関連を明らかにするのに有効であることを示しており、基礎的な面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。