

## 審査の結果の要旨

論文提出者氏名 寺島 千晶

本論文は八章より構成されており、導電性ダイヤモンド薄膜の特性を有効利用した電気化学分析への応用を主眼において、ダイヤモンド電極の卓越した特性とそのセンサ素子の機能化について述べている。第一章では問題の設定と研究の方向づけがなされ、第二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。

第一章は序論であり、ダイヤモンドの物性、合成方法、ボロンドープダイヤモンドの特性および電気化学特性について概要が述べられ、電気化学分析に応用された事例が紹介されている。論文提出者は、ダイヤモンド電極が物理的、化学的に不活性であるものの、その最表面はバルクと異なり比較的簡単に酸化され酸素終端表面となること、そして酸素終端ダイヤモンド電極は真の意味で電気化学的にも安定であることに注目し、酸素終端ダイヤモンド電極の電気化学分析への応用に問題提起をおこなっている。

第二章では、酸素終端ダイヤモンド電極の広い電位窓を利用した酸化体であるジスルフィドの電気化学的酸化反応について述べている。チオールおよびジスルフィドの電極反応機構を解明し、広い電位窓内でどのような反応が生じているかを明らかにしている。酸素終端ダイヤモンド表面の酸素含有基は、酸性溶液中で正に帯電した反応種との間に静電引力による相互作用を生み出し、電極近傍に引き寄せられたジスルフィドが、水の電解で生じたダイヤモンド表面に物理吸着した  $\text{OH}^\bullet$ ラジカルによって、分子内の硫黄原子への酸素原子移動反応により電気化学的に酸化されたことを示している。さらに、このような反応が低い残余電流の中で発生している点で、酸素終端ダイヤモンド電極は他の電極と大きく異なり、ダイヤモンド電極の優れた特長となっていることを明らかにしている。

第三章では、酸素終端ダイヤモンド電極を用いて、電極失活物質として知られるフェノールの電気化学的酸化反応を検証し、電極応答の安定性を検討した結果について述べている。ダイヤモンド電極でさえ水素終端のときは電極表面に不導体層が形成されて電流応答の消失が見られ、酸素終端ダイヤモンド電極では不導体化層の形成がない事を示している。その要因として、ダイヤモンド表面に形成された酸素含有基と電極活物質との間の静電相互作用により、フェノールおよびフェノキシラジカルのような不導体化被膜の前駆体物質が電極近傍から反発を受けて酸化反応していることを示唆している。さらに、酸素終端ダイヤモンド電極は電極履歴を変えずに、反応活性の高い  $\text{OH}^\bullet$ ラジカルを発生させるような高い電位をかけることで、電極表面に付着した不導体層を完全に酸化分解できることを明らかにしている。この特性は酸素終端ダイヤモンド電極に特有で、簡便で再現性のある電極回復操作法を示唆している。

第四章および第五章では、酸素終端ダイヤモンド電極を電気化学分析へ応用した結果について述べている。第四章では、酸素終端ダイヤモンド電極が貴な酸化還元電位を持つジスルフィドおよびチオールの酸化反応を低い残余電流の中で行えることから、液体クロマトグラフィで分離した生体試料

中の還元型グルタチオンと酸化型グルタチオンの同時分析へ応用した結果を述べている。このグルタチオンの還元体と酸化体の比は良好な酸化ストレスマーカーであり、ダイヤモンド電極による LC-アンペロメトリック分析法は、試料を誘導体化処理することなく直接酸化検出できるため、簡便で迅速な、そして高感度分析法であることを示している。また第五章では、ダイオキシンの前駆体として知られるクロロフェノールの高感度分析法について述べている。酸素終端ダイヤモンド電極がフェノールの電極反応に耐性があり、また、オンラインで電極を再生させることができ、長期に渡る分析が可能であることから、都市ゴミ焼却施設からの排ガス連続分析へ適応できることを示唆している。

第六章では、電極触媒である酸化イリジウムと酸素終端ダイヤモンド電極を複合化させた機能性電極による、過酸化水素センサおよび pH センサの作製とセンサ特性について述べている。微粒子状から薄膜に至るまで酸化イリジウムの形態を制御できる手法を見出し、微粒子状に電析した酸化イリジウム修飾ダイヤモンド電極は、ナノアレイ電極効果によってバルクの白金電極に比べ過酸化水素に対する応答が 10 倍程度向上し、一方、酸化イリジウムでダイヤモンド表面を完全に覆った電極は、再現性に優れた pH センサであることを示している。

第七章では、ダイヤモンド電極による新規な機能性センサ素子の提案がなされており、その提案に基づいた基礎的な電気化学特性について述べている。酸化イリジウム修飾ダイヤモンド電極は、pH センサの機能を有したまま、参照極としても十分に働いていることを示し、作用極である酸素終端ダイヤモンド電極と組み合わせることで、フェノールの  $pK_a$  以下では pH に依存しない酸化応答を示すこと、さらにこの応答は再現性に優れていることを明らかにしている。つまり、基板に絶縁性ダイヤモンドを使用し、無垢なダイヤモンド電極を作用極および対極に、そして酸化イリジウムで修飾したダイヤモンド電極を擬似参照極としたワンチップ化ダイヤモンドセンサは、試料の pH に影響を受けず、電極の安定性に優れた、半永久的に作動する新規なセンサ素子となる可能性を示唆している。

第八章では、本研究で得られた成果を総括し、今後の展望について述べている。

本論文における結果は、酸素終端ダイヤモンド電極の卓越した出現特性の解明に実験的側面から重要な役割を果たしており、また、その特性を有効に活用した電気化学分析法の確立もなされている。さらには、センシング対象を拡げるために触媒金属で修飾し、付加価値の高いアウトプットを意識したセンサ素子の一体化も提案されており、実用面において高く評価でき、今後の電気化学分析の発展に資するところ大である。

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。