

審査の結果の要旨

氏名 小松 真治

本論文では、ダイヤモンド電極上における電気化学反応に関する研究として、ダイヤモンド電極が水などの溶媒の酸化還元に対して不活性である性質を利用して、ダイヤモンド電極の応用を広げるための基礎研究を行っている。

第1章は序論である。ダイヤモンド膜を化学気相成長法で合成し、その際にホウ素をドーピングすれば、 $10^{-3} \Omega \text{ cm}$ という抵抗率の低い導電性膜が得られる。また、ドーピングするホウ素の量によって、出来たダイヤモンド膜の導電性をコントロールすることができる。このようにして製膜したダイヤモンドは、電気化学用の電極として用いた場合、水溶液中での広い電位窓、低いバックグラウンド電流、耐食性、および外圏型レドックス種に対する速い電子移動反応など、優れた特性を示す。このような特性に基づいて、導電性ダイヤモンド電極は、さまざまな化学物質の電気化学分析および電解に利用されている。本研究では、この導電性ダイヤモンド電極がアルコール酸化に対して不活性であるという更なる性質を利用して、酒類などのようにアルコールを多く含む水溶液中の化学物質の検出を試みている。また、電気化学分析への応用としては、その応用の範囲を表面修飾を使用することによってさらに広げることに対する興味を持たれているが、界面における電子移動などは完全には理解されていない。このように、本章では、本論文を構成する研究における背景が述べられている。

第2章では、アルコール飲料中の添加物として用いられるアスコルビン酸の分析を意図し、アルコール酸化に対して不活性であるという更なる性質を持つダイヤモンド電極を、フローインジェクション分析の電気化学検出における電極として使い、アルコール-水混合溶液中のアスコルビン酸の検出に応用している。アスコルビン酸は、ビール、ワインやカクテルなどに0.003%程度含まれている。エタノール-水混合溶液中のアスコルビン酸のフローインジェクション分析において、電極材料として導電性ダイヤモンドを用いたときには、白金電極上で観測されるようなエタノール酸化の影響なく、アスコルビン酸の酸化電流応答を観測できている。さらに、アスコルビン酸の検出下限は、ダイヤモンド電極の低いバックグラウンド電流、バックグラウンドのノイズの小ささ、および小さなインジェクションノイズのために、グラッシーカーボン電極を用いたときよりも低く、優れていた。これらの発見に基づいて、アルコール抽出における不純物のモデルとしてリボフラビンおよびカフェインといった酸化還元活性分子の検出にも、ダイヤモンド電極を応用できることを示している。

第3章では、水中の導電性ダイヤモンド電極上における有機物酸化分解への関与が提案されているヒドロキシルラジカルの存在を、実験的に蛍光検出法によって確かめている。水溶液中でアノード分極したダイヤモンド電極上で生成するヒドロキシルラジカルの存在が、FotiらやKoppangらによって提案されている。本章では、ダイヤモンド電極上で生成すると言われているヒドロキシルラジカルを、クマリンを用いて、そのヒドロキシル化生成物として、蛍光法を用いて、実際に検出している。

第4章では、ダイヤモンド電極上の人工脂質(臭化トリ-*n*-ドデシルメチルアンモニウム)キャスト膜中に取り込まれたC₆₀ フラーレンの電気化学的挙動を水溶液中でキャラクターゼーションすることを目的としている。特に、ダイヤモンド電極とC₆₀ との間の電荷移動機構に着目している。これまでに、ベーサル面パイロリティックグラフアイト電極上において、臭化トリ-*n*-ドデシルメチルアンモニウムキャスト膜中に取り込まれたC₆₀ が3つの連続した1電子移動過程を起こすことが見い出されている。本章では、*p*型半導性ダイヤ

モンド電極上の臭化トリ-*n*-ドデシルメチルアンモニウムキャスト膜中に取り込まれた C₆₀ の酸化還元反応に関して調べている。この修飾電極のサイクリックボルタモグラムにおいて1つの準可逆波と1つのシグモイダル波を得ている。本章では、ダイヤモンド電極上における脂質膜中の C₆₀ の酸化還元メカニズムを、電子エネルギーダイヤグラムを用いて説明している。その結果、ダイヤモンド電極から脂質膜中の C₆₀ への正孔移動プロセスにおける表面準位の重要性を示唆している。

以上、本論文では、ダイヤモンド電極が水およびエタノールの酸化還元に対して不活性であることを利用して、ダイヤモンド電極の新しい応用・開発のための基礎研究として、その電極反応機構の一部を明らかにしている。これらのことは、ダイヤモンド電極の更なる新しい応用のための知見を提供し、応用実現のための可能性を示したものであり、高く評価される。

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。