

(研究コード番号：2001MB046)

導電性ダイヤモンド電極の電気化学的応用

研究代表者

藤嶋 昭 神奈川科学技術アカデミー：日本

研究分担者

John C. Angus ケースウエスタンリザーブ大学：アメリカ

Yuri V. Pleskov ロシア科学アカデミー：ロシア

Christos Comminellis スイス連邦工科大学：スイス

Claude Levy-Clement 国立科学研究センター (CNRS)：フランス

朴 秀吉 忠北大学：韓国

栄長 泰明 慶應義塾大学：日本

研究期間：2001年4月～2004年3月

概要

ホウ素を高濃度でドーピングしたダイヤモンド電極は、優れた電気化学特性を持っているため新規電極材料として期待されている。本プロジェクトでは、この特異な性質をもつダイヤモンド電極に注目し、その電極を用いてさまざまな電気化学的応用について検討した。電位窓が広く、バックグラウンド電流が極めて小さいという特徴を生かし、例えば尿酸、グルコースをはじめとするさまざまな生体関連物質、あるいは環境汚染物質などの電気化学的微量分析において数多くの成果を得た。また、単結晶ダイヤモンド電極を用いた基礎物性の検討などにも力を注ぎ、その表面の物理化学的特性や、特異な電気化学的物性などの基礎的知見も多く得た。このようにして本プロジェクトにおいて得られたダイヤモンド電極の基礎から応用までの幅広い知見をふまえて、実試料中に含まれる生体物質、環境汚染物質等の高感度センサーとしての新展開が期待される。

キーワード：ダイヤモンド電極・電気化学・センサー・高感度分析・生体関連物質

1. はじめに

ダイヤモンドは、高熱伝導性・高硬度・化学的安定性など優れた物性を有することが知られている材料である。一般に天然ダイヤモンドは約 $10^{13}\Omega\text{cm}$ 以上の抵抗率を示す良好な絶縁体なのであるが、合成する際に不純物としてホウ素をドーピングすると p 型半導体性を示す。しかもドーピング量に依存して半導体性から導電性まで制御できる。よって、ダイヤモンドはその化学的安定性を有しかつ導電性を制御できることから、電気化学分野においても HOPG やグラッシーカーボンなどの sp^2 炭素材料に次ぐ、未来の炭素電極材料としての活用が期待できる。特にダイヤ

モンドがプラズマ CVD 法により、比較的大面積で薄膜として合成できるようになってから、その実用性は現実のものとなっている。実際にホウ素を高濃度にドーピングしたダイヤモンド薄膜を電極として用いると、通常の電極材料に比べて電位窓が広い、バックグラウンド電流が極めて小さい、物理化学的に安定であるなど、優れた電気化学的特性をもつ。

このような背景のもと、本プロジェクトでは、ホウ素を高濃度にドーピングしたこの導電性ダイヤモンド電極を用いた多くの電気化学的応用について検討してきた。例えば、NADH、ヒスタミン、セロトニン、尿酸、サルファ剤といった生体、医療関連物質の微量検出をはじめ、クロロフェノールのような環境汚染物質の微量検出、最近では DNA の検出にも有効であることが期待されるデータも得た。

さらに最終年度においては、通常のダイヤモンド電極に表面修飾を施し、平坦な表面をもつダイヤモンド電極、イオン注入による金属 - ダイヤモンド複合電極などの作製も行い、その応用範囲を広げることができた。

2. 実験方法

ホウ素をドーピングしたダイヤモンド薄膜は、マイクロ波プラズマ CVD 法により n-Si(100)基板上に成長させた。炭素源としてはアセトンとメタノール 9:1 の混合溶液を用い、ホウ素をドーピングさせるため B_2O_3 を溶解し、水素ガスでパブリングすることにより導入した ($B/C=10^4$ ppm)。作製したダイヤモンド薄膜は、以下の方法により検討した。

2-1. 基礎物性の評価：物理化学的特性、電気化学的特性の評価

2-2. (必要な場合には) 構造、化学修飾を含む表面修飾を行う。例えば、化学吸着、電気化学的堆積法、構造修飾、イオン注入など。

2-3. 生体関連物質、環境汚染物質など多くの重要な化学種についてその電気化学的分析を行う。また、オゾン生成や水処理などの応用へも適用する。

3. 実験結果および 4. 考察

3.1 ダイヤモンド電極の基礎物性の評価

ダイヤモンド電極は、広い電位窓、小さなバックグラウンド電流をはじめとする優れた電気化学的特性を有しているが、その表面終端化学種は、その電気化学的特性に大きな影響を与える。なかでも、酸素終端ダイヤモンド電極には、いくつかの種類の酸素終端がありえる。そこで、C=O に選択性をもつ DNPH や、OH 基に選択性をもつ APTES などの分子と結合させることにより、それらの化学終端に関する知見を得た。電気化学的酸化により多結晶ダイヤモンドの表面は、OH 基がより支配的に生成していることが分かった。また、この酸素終端ダイヤモンド電極表面には、負の表面双極子モーメントをもち、AQDS 分子とは反発することにより高電位で酸化ピークが観測されることなどが分かった。

水素終端ダイヤモンドは、シュウ酸や DNA などの負の電荷をもつ化学種の電気化学的酸化反応に有効である一方、酸素終端ダイヤモンドにおいてはこれらの化学種は、ほとんど酸化されない。近年、Prado らが、研磨したダイヤモンド電極を用いていくつかの核酸の電気化学的検

出を試みているが、DNA に関しては、幅広い酸化ピークが検出されているものの、良好なピークが検出されているとはいえない。というのも、この研磨過程で表面が酸化され、酸素末端化したダイヤモンド電極となっているからだと考えられる。本研究において、図 1 に示すように、水素末端ダイヤモンドを用いることにより、ss-DNA (single standard DNA) において、二つの良好なピークを観測することができた。グラッシーカーボン電極を用いた比較実験も行ったところ、酸化による電流値の増大が観測されるものの、バックグラウンド電流の増大が大きく、有用なピークとしては観測されない。また、水素末端ダイヤモンド電極を 3.5V にて酸化したところ、表面は酸素末端化し、DNA の酸化ピークはブロード化し、ピーク強度も半分近くに減少した。これらのことから、DNA 検出にはダイヤモンド電極の表面末端化学種が重要であることがわかった。これは、DNA が糖鎖におけるリン酸基の存在により負に帯電しており、ダイヤモンド表面の炭素 - 酸素双極子による静電反発によると考えられる。すなわち、水素末端ダイヤモンド表面は、炭素 - 水素正の双極子場が DNA との静電的親和により良好なピークとして酸化反応を観測できたと考えられる。

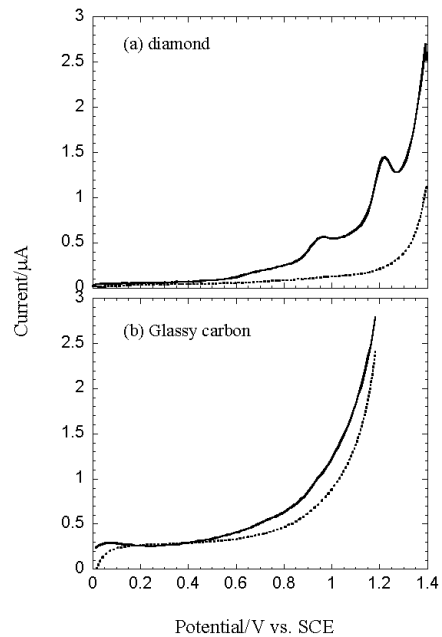


Figure 1. Linear sweep voltammograms for 10 mg/L single-stranded DNA on 0.1 M phosphate buffer (pH 6.9) at (a) diamond and (b) glassy carbon electrodes at a potential sweep rate of 100 mV/s.

3.2 ダイヤモンド表面の構造制御

多結晶ダイヤモンド電極を構造制御、表面の化学的制御などの手法を用いた。構造制御としては、結晶面の決まった単結晶ダイヤモンドを利用、マイクロ電極化、表面のアニーリングによる処理、ナノ結晶ダイヤモンド等があげられる。それぞれ、構造制御されたダイヤモンド電極を用いて、従来の多結晶ダイヤモンド電極の電気化学特性と比較した。多孔質構造をもつ電極では、溶液の拡散速度を制御でき、電極の大きさは、そのバックグラウンド電流の大きさに直接影響することから、新たな電極として利用できる可能性を秘めている。

例えば、ナノハニカムダイヤモンド電極 (図 2) を用いて、外圍機構による酸化還元種の電気化学的挙動をしらべた。分子量の異なるさまざまなアルコールについてその酸化挙動を調べたところ、その反応性にはサイズ選択性が観測された。すなわち、このナノハニカム構造ダイヤモンド薄膜における電流値は、ポアサイズによる幾何学的なパラメーターと酸化還元種の電子移動特性の両方

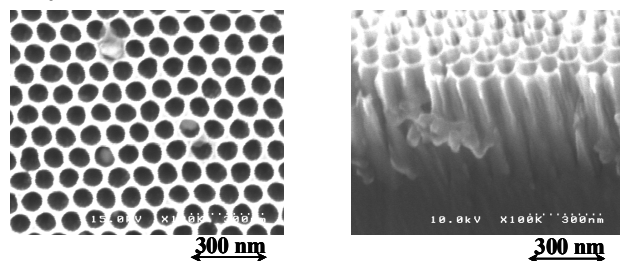


Figure 2. SEM Image of nano porous

に依存することがわかる。遷移金属錯体において、CVにおける電流値の増大と低濃度でも検出が可能であることは AC インピーダンス測定と等価回路によるシミュレーションにより確認できた。これらの結果は、このナノサイズの反応場においては、反応物の拡散が制限されることを意味している。

化学修飾を施したダイヤモンド電極も従来の電極より優れた電極として期待できる。初めに、ダイヤモンド - 金属複合電極作製方法として、金属粒子を有機高分子マトリックス中に分散させてダイヤモンド電極表面にコーティングする方法や、物理的に吸着、あるいは電気化学的に電着により金属を担持する手法がある。いずれにしても、不活性なダイヤモンド表面に担持することはそれなりの工夫が必要である。このような金属 - ダイヤモンド複合薄膜が有効である理由は、以下のような理由がある。(1) ダイヤモンド表面における金属の成長核は、多結晶ダイヤモンドの表面の凹凸の不均

一性のためにランダムに分散できる。(2) ランダムに分散した金属は触媒として働く際、ナノメートルサイズあるいはサブマイクロサイズのアレイ電極として機能し、結果としてシグナル - バックグラウンド比が増大する。本研究では、さまざまな金属や金属酸化物をダイヤモンド電極表面に複合し、その複合電極の電気化学特性を測定した。図3に、ダイヤモンド電極表面上にCu, Au, Bi, IrOx クラスタをそれぞれ電気化学的に堆積させたもののSEM像を示す。どの図にも、均一に分散したナノクラスター触媒が観測される。

このような複合電極は、ダイヤモンド電極のみでは検出できない化学種を検出できる。たとえば、Ni や Cu を複合したダイヤモンド電極は、グルコース検出に適しており、IrOx を複合した電極では、過酸化水素の酸化に適する。本研究では、このように作製したさまざまな電極の電気化学分析の可能性について検討した。

図4に、IrOx を複合したダイヤモンド電極と、白金電極の両方について、過酸化水素のフローインジェクションを用いた分析結果について示してある。この通り、白金電極に比べて IrOx を複合したダイヤモンド電極の方が、バックグラウンド電流が小さく、きわめて安定でしかも高感度(ほぼ10倍)に反応をしていることがわかる。ここで、複合する IrOx を増加し、表面をより IrOx で覆ってしまうとそのノイズは増大する。すなわち、高感度の複合電極を作製する際には、金属はマイクロアレイタイプすなわち、適度に

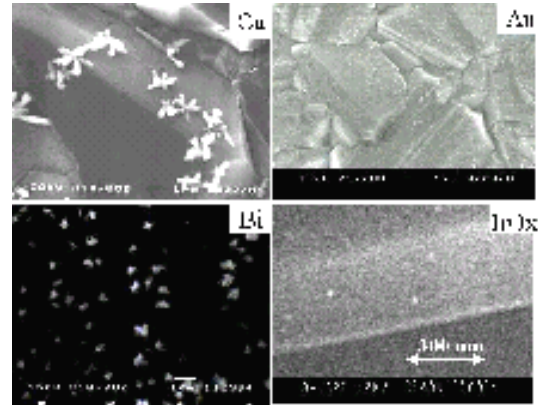


Fig.3. SEM Images of electrochemically deposited Cu, Au, Bi and IrOx catalysts on diamond electrode

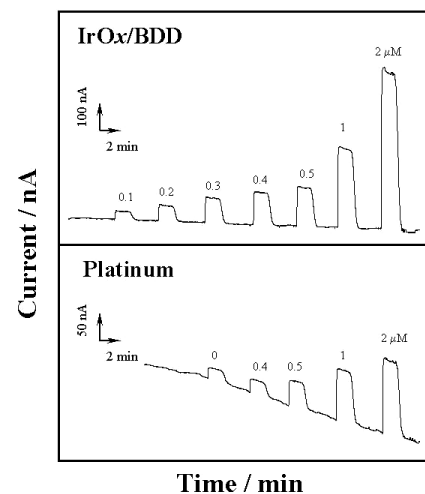


Figure 4. Amperometric flow injection peaks for various concentrations of 1mM H₂O₂ at IrOx-modified diamond and a bulk Pt metal sheet at an applied potential of 0.65 V vs Ag/AgCl.

分散した状態にすることが必要であることがわかった。

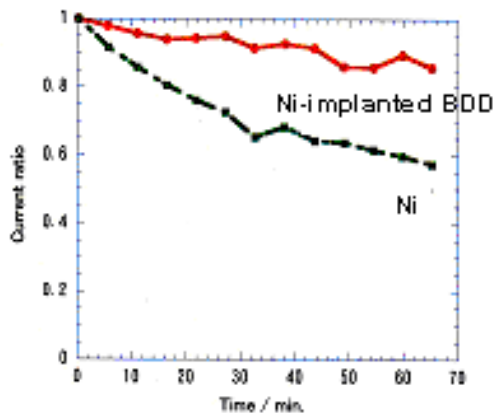


Fig. 5. Comparison of current stability at Flow Injection Analysis at Ni and Ni-implanted diamond electrode.

イオン注入を用いた金属 - ダイヤモンド複合電極は、上記の複合電極に比べ、安定性が高いという点で注目されている。というのも、超音波洗浄を含めても金属が剥離することなく利用でき、しかも金属の分散性という点でも優れている。Ni をイオン注入したダイヤモンド電極を用いてグルコースの検出を行ったところ、金属のニッケル電極に比べて検出感度の高い結果が得られた。また、安定性を測定したところ、定常的な測定後もその活性は保たれていることがわかる (図 5)。

3.3 ダイヤモンド電極を用いた電気化学的応用

いくつかの電気化学的応用を志向した研究を行った。電気化学的分析には、本研究では特に、FIA(フローインジェクション分析) HPLC や電気泳動などの方法を用いた。NADH、ヒスタミン、セロトニン、尿酸、サルファ剤といった生体、医療関連物質の微量検出が可能であることを示すデータを多く得た。ダイヤモンド電極は、これらの化学種に対して検出限界が極めて小さいセンサーとして利用できることがわかった。ここには一つの例としてテオフィリンの検出に成功した例を示す。

メチルキサンチン誘導体であるカフェインやテオフィリンは飲料に含まれており、広く、喘息、新生児の無呼吸、気管支喘息などの疾患薬として利用されている。しかしながら、これらの物質は、利尿作用をもたらす、過剰摂取により多くの副作用が発生する。震え、心臓鼓動の上昇や胃腸への影響である。それゆえ、食物、飲料中や薬物中のこれらの化合物の正確な濃度を知ることが重要である。本研究では、HPLC を利用して分離した後、ダイヤモンド電極を用い、アンペロメトリック検

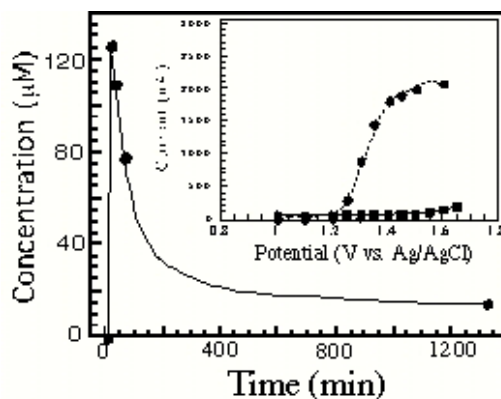


Fig. 6 Time dependence of theophylline concentration in rabbit serum after injection at 0 min. Theophylline was detected using diamond after HPLC separation. Applied potential was 1.5 V vs Ag/AgCl. Inset shows the hydrodynamic voltammogram.

出を行った。図 6 に、ウサギの血清にテオフィリンを注入後の時間に対して測定した濃度を示す。Ag/AgCl に対して 1.5V の印加電圧での測定が挿入図として示されている。本プロジェクトでは、本結果をはじめとして、ダイヤモンド電極がさまざまな生体関連物質の分析に有用であるという例を数多く報告した。

また、もう一つの重要な応用例としては、環境汚染物質などの有毒物の分析に有効であるということである。クロロフェノール、グルタチオンをはじめとする環境汚染物質についても微

量分析に効果をあげた。さらにオゾン発生への利用、水処理への応用等、数々の電気化学的応用について成果があった。

5. 結論 および 6. 今後の展望

本プロジェクトを通じ、ダイヤモンド電極の基礎的評価、化学修飾、構造制御したダイヤモンド電極、それらを用いた電気化学分析への応用に関して多くの成果を得た。それらの特性は、従来の電極である白金、ニッケル、あるいはグラッシーカーボンに比べ、材料の安定性のみならず、微量分析への応用という点ではるかに良好なものであった。

溶液中での物質の微量検出、測定に関しては、従来法によっても測定できるが、電気化学的分析手法は、前処理が不要である点や繰り返し測定への有用性などがあり、簡便な手法として期待されている。しかし、電極材料自身の劣化や物質の吸着により繰り返し利用により効果が減少するなどの問題点があった。本プロジェクトにより検討したダイヤモンド電極は、それらの問題を解決しうる、次世代の電気化学的微量分析電極として大いに期待できる。本プロジェクトにより、血液中の生体関連物質の微量分析、環境水中における汚染物質の微量分析が簡便に、しかも高感度で可能であることを示すことができたため、今後は、実試料における測定のための実用電極システムの構築が急がれる。

また、環境汚染物質の直接酸化を利用し、実際の水処理への応用も期待できる。この場合、大面積でのダイヤモンド薄膜が必要となり、そのような電極を安価に作製できる技術の確立が急がれる。いずれにしても、今後ダイヤモンド電極を新規電極材料としてその適用範囲は格段に広がって進むものと思われる。

謝辞

本研究は NEDO 国際共同研究助成事業により行われた。

引用文献

1. K. Honda, M. Yoshimura, R. Uchikado, D. A. Tryk, A. Fujishima, *Electrochim. Acta* 47, 4373 (2002).
2. K. Honda, M. Yoshimura, T.N. Rao, A. Fujishima, *J. Phys. Chem. B* 107, 1653 (2003).
3. T. Kondo, Y. Einaga, B.V. Sarada, D. A. Tryk, A. Fujishima, *J. Electrochem. Soc.*, 149, E179 (2002).
4. H. Olivia, B. V. Sarada, K. Honda and A. Fujishima, *Electrochimica Acta* 49, 2069 (2003).
5. T.N Rao, T. A. Ivandini, C. Terashima, B. V. Sarada, A. Fujishima, *Diamond Relat. Mater. Tech* 13, 79 (2003).
6. T. A. Ivandini, B. V. Sarada, T. N. Rao and A. Fujishima, *Analyst* 128, 924 (2003).
7. C. Terashima, T. N. Rao, B. V. Sarada, N. Spataru, A. Fujishima, *J. Electroanal. Chem.* 544, 65 (2003).
8. R. Uchikado,, T.N. Rao, D.A. Tryk, A. Fujishima, *Chem. Let.* 2, 144 (2001).

9. C. Terashima, T. N. Rao, B. V. Sarada, D. A. Tryk, A. Fujishima, *Anal. Chem.* 74, 895 (2002).
10. K. Ohnishi, Y. Einaga, H. Notsu, C. Terashima, T. N. Rao, S-G. Park, A. Fujishima, *Electrochem. Solid-State Lett.* 5, D1 (2002).
11. A. Fujishima, T. N. Rao, *Diamond Relat. Matter.* 10, 1799 (2001).
12. T. A. Ivandini, B. V. Sarada, C. Terashima, T. N. Rao, D. A. Tryk, H. Ishiguro, Y. Kubota, A. Fujishima, *J. Chrom. B*, 791, 62 (2003).
13. N. Spataru, B. V. Sarada, D. A. Tryk, A. Fujishima, *Electroanalysis* 14, 721 (2002).
14. D. C. Shin, B. V. Sarada, D. A. Tryk, A. Fujishima, *Anal. Chem.* 75, 530 (2003).
15. N. Spataru, K. Tokuhiko, C. Terashima, T. N. Rao, A. Fujishima, *J. Applied Electrochem.* 33, 1205 (2004).
16. M. Mitadera, N. Spataru, A. Fujishima, *J. Applied Electrochem.* 34, 294 (2004).
17. J. F. Zhi, H. B. Wang, T. Nakashima, T. N. Rao, A. Fujishima, *J. Phys. Chem. B* 107, 13389 (2004).

**本研究テーマによる代表的な発表論文、特許 等のリスト
論文 (20 編選択しました)**

1. H. Notsu, T. Fukazawa, T. Tatsuma, D. A. Tryk and A. Fujishima, Hydroxyl Groups on Boron-Doped Diamond Electrodes and Their Modification with a Silane Coupling Agent, **Electrochem. Solid-State Lett.**, 4(3), H1-H3 (2001).
2. N. Spataru, B. V. Sarada, E. Popa, D. A. Tryk and A. Fujishima, Voltammetric Determination of L-Cysteine at Conductive Diamond Electrodes, **Anal. Chem.**, 73(3), 514-519 (2001).
3. H. Masuda, T. Yanagishita, K. Yasui, K. Nishio, I. Yagi, T. N. Rao, and A. Fujishima, Synthesis of Well-Aligned Diamond Nanocylinders, **Adv. Mater.**, 13(4), 247-249 (2001).
4. K. Ohnishi, Y. Einaga, H. Notsu, C. Terashima, T. N. Rao, S-G. Park, A. Fujishima, Electrochemical Glucose Detection Using Nickel-implanted Boron-doped Diamond Electrodes, **Electrochem. Solid-State Lett.**, 5, D1-D3 (2002).
5. Lee J, Tryk DA, Fujishima A, Park SM, Electrochemical generation of ferrate in acidic media at boron-doped diamond electrodes, **Chem. Commun.**,(5): 486-487 2002
6. Terashima C, Rao TN, Sarada BV, Tryk DA, Fujishima A, Electrochemical oxidation of chlorophenols at a boron-doped diamond electrode and their determination by high-performance liquid chromatography with amperometric detection, **Anal. Chem.**, 74, 895-902, 2002.
7. S.C. Eaton, A.B. Anderson, J.C. Angus, Yu.E. Evstefeeva, Yu.V. Pleskov, Co-Doping of Diamond with Boron and Sulfur, **Electrochem. and Solid State Lett.**, p. G65, v. 5, 2002
8. Yu.V. Pleskov, Yu.E. Evstefeeva, M.D. Krotova, V.Ya. Mishuk, V.A. Laptev, Yu.N. Palyanov, Yu.M. Borzdov, Effect of crystal structure on the behavior of diamond electrodes: electrochemical characteristics of individual crystal faces., **J. Electrochem.Soc.**, 149, E260 (2002).
9. T. N. Rao, B. H. Loo, B. V. Sarada, C. Terashima, and A. Fujishima, Electrochemical Detection of

- Carbamate Pesticides at Conductive Diamond Electrodes, **Anal. Chem.**, 74, 1578-1583 (2002).
10. K. Tsunozaki, Y. Einaga, T. N. Rao, and A. Fujishima, Fabrication and Electrochemical Characterization of Boron-Doped Diamond Microdisc Array Electrodes, **Chem. Lett.**, 5, 502-503, (2002).
 11. T. Kondo, Y. Einaga, B. V. Sarada, T. N. Rao, D. A. Tryk, and A. Fujishima, Homoepitaxial Single-Crystal Boron-Doped Diamond Electrodes for Electroanalysis, **J. Electrochem. Soc.**, 149 (6), E179-E184, (2002).
 12. S. Okuyama, S. I. Matsushita, and A. Fujishima, Periodic Submicrocylinder Diamond Surfaces Using Two-Dimensional Fine Particle Arrays, **Langmuir**, 18, (22), 8282-8287, (2002).
 13. J. F. Zhi, H. B. Wang, T. Nakashima, T. N. Rao and A. Fujishima, Electrochemical Incineration of Organic Pollutants on Boron-doped Diamond Electrode. Evidence for Direct Electrochemical Oxidation Pathway, **J. Physical Chemistry B** 107 (48), 13389-13395 (2003)
 14. N. Spataru, C. Terashima, K. Tokuhira, I. Sutanto, D. A. Tryk, S. M. Park and A. Fujishima, Electrochemical Behaviour of Cobalt Oxide Films Deposited at Conductive Diamond Electrodes., **J. Electrochemical Society** 150 (7), E337-E341 (2003)
 15. T. N. Rao, T. A. Ivandini, C. Terashima, B. V. Sarada, and A. Fujishima, Application of Bare and Modified Diamond Electrodes in Electroanalysis., **New Diamond and Frontier Carbon Technology** 13 (2), 97-108 (2003)
 16. C. Terashima, T. N. Rao, B. V. Sarada, Y. Kubota, and A. Fujishima, Direct Electrochemical Oxidation of Disulfides at Anodically Pretreated Boron-doped Diamond Electrodes., **Analytical Chemistry** 75 (7), 1564-1572 (2003)
 17. K. Honda, M. Yoshimura, T.N. Rao and A. Fujishima, Electrogenated Chemiluminescence of the Ruthenium Tris (2,2)bipyridyl/amines system on a Boron-doped Diamond Electrode, **J. Physical Chemistry B** 107 (7) 1653-1663 (2003).
 18. D. C. Shin, B. V. Sarada, D. A. Tryk, and A. Fujishima, Application of Diamond Microelectrodes for End-column Electrochemical Detection in Capillary Electrophoresis., **Analytical Chemistry** 75 (3), 530-534 (2003).
 19. Alfred B. Anderson, Lubomir N. Kostadinov and John C. Angus, Hydrogen Atom Pairs in Diamond Bulk and the Surface: Hybrid Density Functional Theory and Cluster Models, **Physical Review B**, 67, 233402 (2003).
 20. L. Ouattara, I. Duo, T. Diaco, A. Ivandini, K. Honda, T.N. Rao, A. Fujishima and Ch. Comninellis, Electrochemical oxidation of ethylenediaminetetraacetic acid on BDD: Application to wastewatwe treatment, **New Diamond and Frontier Carbon Technology**, 12(2),97-108 (2003)

口頭発表 (7 件を選択しました)

1. A. Fujishima, Recent Progress in Diamond Electrochemistry—Sensing Systems and Water Treatment—, 7th International Mini-Symposium on Diamond Electrochemistry, Keio University, Japan.,

March 30 2004.

2. J. C. Angus, Role of Interstitial Hydrogen and Substitutional Boron in H₂ Evolution on Diamond Surfaces, Electrochemical Society, Paris, France, April 29, 2003
3. Y. Pleskov, Vacuum-Annealed Undoped Polycrystalline CVD Diamond: a New Electrode Material, International Society of Electrochemistry 54th ISE Meeting, Sao Pedro, Brazil, August 31-September 5, 2003.
4. C. Cominellis, Electrochemical hydroxylation using boron doped diamond anodes, 7th International Mini-Symposium on Diamond Electrochemistry, Keio University, Japan., March 30 2004
5. C. Levy-Clement, Mechanism of electrochemical reduction of nitrate at boron-doped diamond electrodes, Electrochemical Society, Paris, France, 27/04-02/05/2003.
6. S.-G. Park, Decomposition of Toxic Organics by Boron-Doped Diamond Electrode, Electrochemical society, Paris, France, April 27-May 2, 2003.
7. Y. Einaga and A. Fujishima, Electrochemical application of Conductive Diamond Electrodes, International Society of Electrochemistry 54th ISE Meeting, Sao Pedro, Brazil, August 31-September 5, 2003.

特許(4件を選択しました)

1. 「水道水中の鉛イオン濃度の測定法」藤嶋昭ほか 2001年9月17日
2. 「被検化合物の検出方法、およびそれに用いるダイヤモンド電極および装置」藤嶋昭ほか 2001年10月12日
3. 「導電性ダイヤモンド電極を用いた被検物質濃度の測定方法およびそのための装置」藤嶋昭ほか 2002年9月11日
4. 「導電性ダイヤモンド電極を用いた電解発光分析による検出器」藤嶋昭ほか、2003年2月28日