

戦略的創造研究推進事業 CREST  
研究領域「元素戦略を基軸とする物質・材料の  
革新的機能の創出」  
研究課題「革新的環境改善材料としての導電性  
ダイヤモンドの機能開発」

## 研究終了報告書

研究期間 平成23年4月～平成27年3月

研究代表者：栄長泰明  
(慶應義塾大学理工学部、教授)

## § 1 研究実施の概要

### (1) 実施概要

本研究では、革新的機能をもつ新材料として、炭素材料である「導電性ダイヤモンド」に焦点を絞り、特に電極としての界面の基礎物性ととも、その次世代の環境改善材料としての機能の極限性能を明らかにすることがねらいであった。

応用面では、電気化学分析応用に関して新規な測定対象物質を探索し、その性能の最適化を行うとともに、物質分離や少量試料の測定を意識した新システムの構築、また水処理応用やオゾン発生電極としての高機能化、CO<sub>2</sub>還元に関する性能の詳細な検討、さらには医療応用への新展開を目指した、新しい機能開発を目指した。

一方では、ホウ素ドーパダイヤモンドの材料としての基礎物性評価として、新たな分析手法を適用しつつその知見を得ること、あるいは、界面における実空間観察ならびに電子状態評価によって電極性能との相関を明らかにする基礎実験を行うことを目指すとともに、理論計算からのアプローチによって固液界面における反応のメカニズムを解析することにも力を注いだ。

電気化学センサーとしての成果として顕著なものは、生体計測に資するダイヤモンドマイクロ電極を作製し、実際に生体内での物質動態等の計測が可能となったことである。がんの腫瘍マーカーであるグルタチオンは、他電極では計測できないが、ダイヤモンドマイクロ電極により、生体組織内で直接測定することに成功した。がんの診断法への応用で、新たな治療法が期待される。さらに同様に、胃の中の pH を生体内で直接測定することが可能になった。マウスの胃にダイヤモンドマイクロ電極を挿入し、クロノポテンシオメリーにより pH を測定できた。胃の pH を増大させる薬物の投与により、実際に pH の増大を観測することができ、この技術により、胃炎、胃がん、胃酸過多、逆流性食道炎などの胃酸の状態に関連する症状を持つ患者において、リアルタイムに高感度でその pH をモニターすることが可能になると考えられる。その他の展開としては、一滴ほどの少量試料でもセンサーとして利用できるダイヤモンドチップ電極の作製が可能になるなど、将来展望も期待できる。

新規な応用例として、有機電解合成において成果を得た。不安定化学種「メキシラジカル」は、第 1 級から第 3 級まで全ての C-H 結合から水素を引き抜くことができるとされており、そのような高活性な化学種を用事調製的に電気で発生させることができれば、レアメタルを凌ぐ有機反応の開発が可能であると期待されてきた。本研究では、ダイヤモンド電極を用いてメタノールを酸化することにより、効率的に活性種「メキシラジカル」を生成することを直接示すとともに、これを利用した新しい反応開発に成功した。具体的には、安価な原料であるイソオイゲノールをメキシラジカルで酸化することで、抗炎症活性を有するリカリン A の一段階合成に成功した。

もうひとつの新規な応用例として、ダイヤモンド電極による CO<sub>2</sub>還元で顕著な成果を得た。これまで、金属電極を用いて高圧下で CO<sub>2</sub>還元を行った例が報告されていたが、ダイヤモンド電極を用いることにより、常温、常圧にて CO<sub>2</sub>を還元すると、高効率にホルムアルデヒドを生成できることを見出した。さらに、電解液として海水を用いることでも、効率的にホルムアルデヒドを生成できることが分かった。この技術により、CO<sub>2</sub>を回収し、海水中で電解還元してホルムアルデヒドを生成するプラントの創出などが期待される。

さらに、ダイヤモンド電極の基礎物性評価においても、さまざまなことが明らかとなってきた。例えば、ダイヤモンド電極中のホウ素のドーパ量や sp<sup>2</sup>不純物炭素の存在によって、電極特性に違いがあることが明らかとなった。この知見により、それぞれの応用用途に応じて最適な電極創製が期待できることがわかり、今後の詳細な電極設計に指針を与える可能性が示唆された。さらに、ダイヤモンド電極の特徴的な電気化学特性を理解するための理論計算を行うことについて電子状態に関する知見を得た。ホウ素をドーパしたダイヤモンドの界面と物質との相互作用、ダイヤモンド表面終端元素と界面の物質との相互作用などについてエネルギー的考察を行い、電気化学的挙動との相関性などについて知見を得ることができた。

## (2) 顕著な成果

### <優れた基礎研究としての成果>

#### 1.

##### 概要:

ダイヤモンド電極を有機電解合成反応に用いることで新規な反応開拓が可能になった。ダイヤモンド電極でメタノールを酸化することにより、効率的に活性種「オキシラジカル」を生成することを直接示すとともに、これを利用した新しい反応開発に成功した。具体的には、安価な原料であるイソオイゲノールをオキシラジカルで酸化することで、抗炎症活性を有するリカリン A の一段階合成に成功した。

#### 2.

##### 概要:

グルタチオン(GSH)はがん細胞の治療抵抗性に関わる一つの指標として重要なマーカーであるが、従来法では、がん組織から採取した組織を用いる必要があり、組織採取の困難さや前処理に時間がかかるなどの問題点があった。本研究では、ダイヤモンド電極で GSH および酸化型グルタチオン(GSSG)を分離検出できることがわかり、ダイヤモンドマイクロ電極を直接腫瘍組織に挿入することで、生体内においてリアルタイムでそれらの濃度をモニターすることに成功した。

#### 3.

##### 概要:

これまで、金属電極を用いて高圧下で CO<sub>2</sub> 還元を行った例が報告されていたが、ダイヤモンド電極を用いることにより、常温、常圧にて CO<sub>2</sub> を還元すると、高効率にホルムアルデヒドを生成できることを見出した。さらに、電解液として海水を用いることでも、効率的にホルムアルデヒドを生成できることが分かった。この技術により、CO<sub>2</sub> を回収し、海水中で電解還元してホルムアルデヒドを生成するプラントの創出などが期待される。

### <科学技術イノベーションに大きく寄与する成果>

#### 1.

##### 概要:

共同研究企業により試作された「ダイヤモンド電極を搭載した重金属電気化学分析装置」を実際に市場にて販売するために必要な条件について詳細に検討した。試料の前処理条件、ダイヤモンド電極界面における基礎評価の知見を活用することで最適化条件を得、市場における製品化の道筋を示した。本検討以外の測定対象物質への展開が期待される。

#### 2.

##### 概要:

オゾンは残留性のない酸化剤として有用であるが、その濃度を正確かつ簡便・試薬フリーに測定する手段がない。本研究では、ダイヤモンドマイクロ電極によりオゾンの還元電流を測定することで、簡便かつ正確にオゾン濃度を測定できることを明らかにした。共同研究企業により試作品が作製され、実際のオゾン発生装置に組み込む計画で進んでおり、一方で高効率なオゾン発生のためのダイヤモンド電極の機能も明らかになってきていることから、これらを組み合わせたシステムへの展開も期待される。

## § 2 研究実施体制

### (1) 研究チームの体制について

#### ①「栄長」グループ

研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
栄長泰明	慶應義塾大学理工学部	教授	H23.4～H27.3
山本崇史	慶應義塾大学理工学部	講師	H23.4～H27.3
西山繁	慶應義塾大学理工学部	名誉教授	H23.4～H27.3
館山佳尚	物質・材料研究機構国際 ナノアーキテクニクス 研究拠点	グループリーダー	H24.4～H27.3
斉藤 毅	筑波大学国際統合睡眠 医科学研究機構	助教	H25.4～H26.3
Ivandini Tribidasari A.	慶應義塾大学理工学部	特任准教授	H23.4～H27.3
渡辺剛志	慶應義塾大学理工学部	特任助教	H23.4～H27.3
Fierro Stephane	慶應義塾大学理工学部	特任助教	H23.4～H25.9
赤井和美	慶應義塾大学先端科学 技術研究センター	研究員	H23.4～H27.3
Futera Zdenek	慶應義塾大学理工学部	特任助教	H24.4～H27.3
神園知亜	慶應義塾大学先端科学 技術研究センター	研究員	H23.4～H26.3

研究項目

- ・導電性、形状を制御したダイヤモンド電極作製と電気化学特性評価
- ・物質センサー作製とシステム構築
- ・水処理性能最適化と水浄化システム構築
- ・オゾン発生最適化システム構築
- ・環境低負荷型有用物質創製
- ・理論計算による電極界面の解析

#### ②「金」グループ

研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
金 有洙	理化学研究所・Kim 表面 界面科学研究室	准主任研究員	H23.4～H27.3
Hyunseob Lim	理化学研究所・Kim 表面 界面科学研究室	特別研究員	H24.4～H25.12

研究項目

- ・表面状態と電気化学特性の相関の評価
- ・ダイヤモンド表面における水分子挙動と電気化学特性の相関

③「中田」グループ

研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
中田一弥	神奈川科学技術アカデミー	研究員	H23.4～H25.3
落合 剛	神奈川科学技術アカデミー	研究員	H23.4～H25.3

氏名	所属	役職	参加時期
中田一弥	東京理科大学工学部 応用生物科学科	准教授	H25.4～H27.3
近藤剛史	東京理科大学工学部 工業化学科	講師	H25.4～H27.3

研究項目

- ・CO<sub>2</sub>還元性能最適化と還元生成物生産

④「斉藤」グループ

研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
斉藤 毅	筑波大学国際統合睡眠 医科学研究機構	助教	H26.4～H27.3

研究項目

- ・環境低負荷型有用物質創製

(2) 国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について  
(研究チーム外での連携や協働についてご記入ください。ライフ分野では臨床医等を含みます。)

現在行っている共同研究

【産業界】

- 企業 6 社との共同開発

【チーム外大学等】

- 慶應義塾大学工学部物理情報工学科・松本佳宣教授  
：ダイヤモンド電極のマイクロ加工
- 兵庫県立大学・神田一浩教授：NEXAFS 測定によるダイヤモンド電極の解析
- 慶應義塾大学工学部生命情報学科・土居信英准教授：酵素活性センサーの開発
- 慶應義塾大学医学部・佐谷秀行教授：がん腫瘍マーカー、pH 等の生体内測定
- 新潟大学医学部・日比野浩教授：内耳における物質動態解析

(領域内)

- 九州大学大学院工学研究院・松村晶教授  
：電子顕微鏡によるホウ素ドーパダイヤモンドの評価
- 理化学研究所・玉尾皓平総括、岩崎雅彦主任：ミュオンによるホウ素ドーパダイヤモンドの評価

### § 3 研究実施内容及び成果

#### 3.1 高機能導電性ダイヤモンドの創製・評価(慶應義塾大学 栄長グループ)

##### (1)研究実施内容及び成果

##### 電極評価とそれを利用した電極デザイン<sup>[28]</sup>

優れた電気化学特性をもち、さまざまな電気化学応用が期待されるダイヤモンド電極の基礎物性評価手法を確立し、実際に評価を行うことを目的とし、電気化学特性を決定する因子ともいえるいくつかのパラメーター(例えばホウ素濃度、 $sp^2$ 炭素成分、表面終端元素、結晶サイズなど)を系統的に変化させた試料を作製してそれらの評価を行い、それぞれの電気化学応用に最適な電極デザインを行った。

ホウ素ドープダイヤモンド(BDD)薄膜は、マイクロ波プラズマCVD法によりSi基板上に作製した。原料ガス中のホウ素-炭素比は0.1%、1%、5%の条件とし、0.1%の条件では、水素流量を制御することで、 $sp^2$ 炭素量の異なるBDDを作製した(表)。

表 作製したBDD

Electrode	BDD-A	BDD-B	BDD-C	BDD-D
B/C in preparation (%)	0.1	0.1	1	5
B/C from SIMS ( $cm^{-3}$ )	$1.3 \times 10^{20}$	$1.9 \times 10^{20}$	$1.7 \times 10^{21}$	$6.2 \times 10^{21}$
Resistivity ( $\Omega cm$ )	0.47	0.28	$3.1 \times 10^{-3}$	$1.3 \times 10^{-3}$
G-band in Raman spectra	absence	presence	absence	presence

なるBDDを作製した(表)。作製したBDD薄膜は、二次イオン質量分析(SIMS)、ラマン分光法、電気抵抗率

測定、電気化学測定により評価した。

SIMS測定結果より、作製したBDD膜は仕込みホウ素濃度に応じてホウ素がドープされていることが確認された。電気抵抗率とその温度依存性からは、BDD-AとBは半導体的な性質、BDD-CとDは金属的な性質を有することがわかった。また、ラマン分光法によりBDD-BとBDD-DのスペクトルにはGバンドが観測され、 $sp^2$ 不純物炭素が含まれていることを示唆する結果が得られた(表)。陽極酸化後の各BDD電極の0.5M硫酸水溶液中におけるCV測定の結果を図に示す。ホウ素濃度の増加に伴って、電位窓が狭くなる傾向が得られた。またBDD-Dでは、通常のBDD電極に比べ大きなバックグラウンド電流が観測され、グラッシーカーボン(GC)電極に似た性質がみられた。

$[Fe(CN)_6]^{4-/3-}$ 、 $[Ru(NH_3)_6]^{2+/3+}$ のCV測定においては、いずれもBDD-Dが最も速い応答を示し、BDD-Dのみ陽極酸化処理後も可逆な応答を示した。このようなBDD-Dの電気化学特性は $sp^2$ 炭素原子の影響がしていると考えられる。同じく $sp^2$ 炭素を含むBDD-Bにおいては、バルクの半導体的な性質のために $sp^2$ 炭素の影響が小さいと考えられる。したがってBDD-Dの特異な電気化学特性はホウ素と $sp^2$ 炭素の相乗的な効果とも考えることができる。

一方で、グルコースのフローインジェクション分析法(FIA)を用いて、OHラジカルによる有機物分解特性を評価した。BDD-A、B、Cでは2.1V付近よりグルコースの酸化電流が観測されたのに対し、BDD-Dではほとんど観測されなかった。バックグラウンド電流の電位依存性を比較するとBDD-DはGCと挙動が似ており、水の電解による酸素発生のメカニズムが他のダイヤモンド電極と異なり、OHラジカルによる有機物の分解反応が進行しにくいと考えられる。

以上の結果を総括すると、水処理における有機物分解など、OHラジカルを利用した応用には、ホウ素濃度の低いBDD電極や $sp^2$ 炭素の含まれないBDD電極が好ましい。電極の活性が要求される応用には、高濃度BDDへの $sp^2$

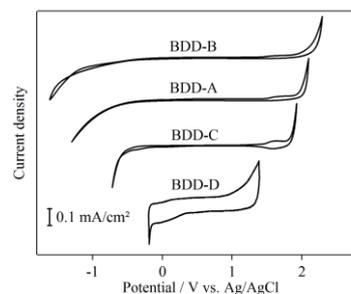
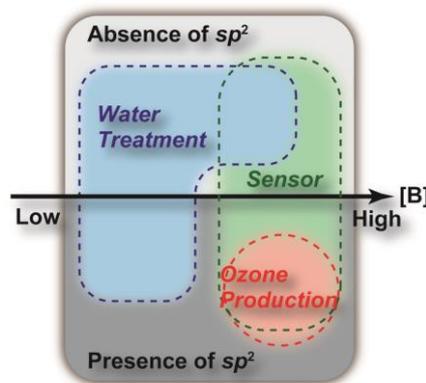


図 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>中でのCV



炭素の不純物添加が有効といえる。sp<sup>2</sup>炭素は、その量が僅かでも、ホウ素濃度の高い BDD の電気化学特性に強く影響するため、電極特性のデザインに利用することができる。このような知見より、それぞれの応用に適するダイヤモンド電極のデザインは図のようにまとめることができる。

### ホウ素ドーパダイヤモンド電極/水溶液界面の電子状態と反応性解析<sup>[26]</sup>

ダイヤモンド電極の特異な電気化学的挙動を理解するため、理論計算による電極界面における電子状態等の知見を得て電極デザインにフィードバックすることを目指した。

具体的には、動作環境下におけるホウ素ドーパダイヤモンド/水界面の電子状態と反応性について、第一原理分子動力学(MD)シミュレーションを実行し、その微視的メカニズムの解明を試みた。ダイヤモンド電極/水界面の電子状態、特にボロンドープ濃度依存性や表面終端依存性、に焦点をあて、第一原理分子動力学(MD)計算を用いて解析した。具体的には、密度汎関数理論(DFT)をベースにした第一原理 MD 法をダイヤモンド表面系およびダイヤモンド/水界面系に適用し、スーパーセルは 256 炭素原子と表面終端基(H, O, OH)および室温密度を再現する水分子を挿入した(図)。

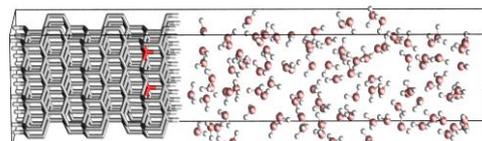


図 水素終端(111)ホウ素ドーパダイヤモンド/H<sub>2</sub>O界面

ボロン挿入位置については可能な組み合わせをほぼ網羅した。表面終端基依存性を調べたところ、通常の酸素分圧では酸素終端が安定であることが分かった。次にボロンドープ効果を(111)面を用いて調べた。ボロン濃度を0%から7%まで上昇させるに従って、ダイヤモンドの価電子帯の上にアクセプターレベルが生じ、さらに縮退してバンドを組むことを確認した。良く用いられる5%程度ではすでに金属的な電子構造を持ち、電極触媒としての利用が可能であることが明らかになった。

また、電子状態に対する終端効果については、H終端の場合水素の1s状態が伝導体下端に生じる一方、O終端では価電子帯頂上に大きな状態密度を持ち、フェルミレベルも酸素2pバンド内にあることがわかった。OH終端はその両者の特徴をあわせもった電子状態を示した。さらに、電極/水溶液界面についても状態密度探索を行ったところ、ダイヤモンドと水のエネルギーバンドの位置関係が表面終端によって著しく異なることが分かった。H終端では表面伝導性を持つ一方で界面は疎水性になる。O、OH終端では逆に親水的な界面を持つことが示された。

## 3.2 界面ナノスケール観察および電子状態評価 (理化学研究所 金グループ)

### (1)研究実施内容及び成果

電気化学反応下においてボロンドープダイヤモンドは被毒が少なく非常に安定な電極である。一方で、CVD(化学気相成長)法で作製されたボロンドープダイヤモンドの表面構造は平坦ではなく、異なる面方位のテラス、粒界、ステップ、欠陥が存在する。また、ドーパされたボロン濃度もそれぞれの表面構造において異なる分布を持つことが予想される。以上のそれぞれの表面構造において、“電気化学反応が表面のどの構造で起こっているのか”を原子レベルで解明し電気化学反応の高効率化につなげる指針を得ることは重要である。本研究では、原子分解能を有する走査トンネル顕微鏡、非接触原子間力顕微鏡法によりボロンドープダイヤモンド表面を原子分解能観察し、表面の原子構造、電子状態、反応性を原子レベルで明らかにすることを目指した。

超高真空・極低温下で動作する、走査トンネル顕微鏡(STM)、水晶振動子型非接触原子間力顕微鏡(ncAFM)装置を用いることにより、長時間にわたり清浄な表面を保持しながら原子分解能で表面構造を観察することが可能となる。本研究では、これらの STM, AFM

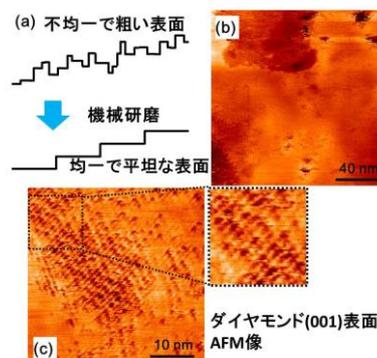


図 機械研磨により平坦化した(a)、ダイヤモンド(001)表面のAFM像、100ナノメートル以上の広範囲に原子層で平坦なテラス構造が形成され(b)、ダイヤモンド表面の再構成原子構造も観察された(c)。

装置を整備して、ボロンドープダイヤモンド表面を原子分解能で観察し微視的な物性を明らかにする。試料には、購入が容易なダイヤモンド(001)単結晶基板を用い、基板表面にボロンドープダイヤモンド薄膜を CVD 法により作製して用いた(ボロンドープダイヤモンド薄膜は栄長グループにて作製)。

### 走査トンネル顕微鏡(STM)による表面の観察

まず、CVD 法により作成し水素プラズマ処理により水素終端化されたボロンドープダイヤモンド(001)単結晶薄膜を超高真空槽へ移送し、超高真空槽内において 700 度で加熱処理した後 STM により表面構造の観察を行った。その際に得られた典型的な STM 像を図に示す。表面は原子数層の粗さの凹凸構造からなり、原子構造は一様ではなく複雑であることがわかる。

### 機械研磨法によるダイヤモンド表面の平坦化

原子レベルでダイヤモンド表面の物性を解明するためには、原子層で平坦で、且つ、一様な表面構造を作成することが理想的である。この目的で、(1)母材であるダイヤモンド単結晶基板を機械研磨法により表面粗さ 1 ナノメートル以下に機械研磨し平坦化する方法、(2)ボロンドープダイヤモンド薄膜を成長後、ボロンドープ膜表面を機械研磨して平坦化する方法を試みた

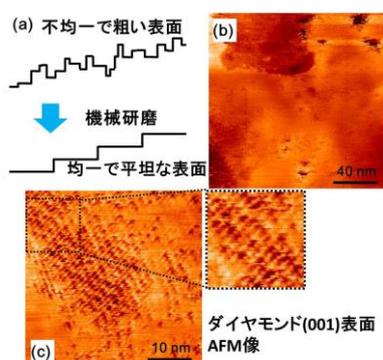


図 機械研磨により平坦化した(a)、ダイヤモンド(001)表面のAFM像、100ナノメートル以上の広範囲に原子層で平坦なテラス構造が形成され(b)、ダイヤモンド表面の再構成原子構造も観察された(c)。

能観察した結果、表面の炭素原子列が二量体を形成したと予想されるダイマー列構造が観測された(左図(c))。

### 機械研磨処理により平坦化されたボロンドープダイヤモンド(001)表面の STM 観察

機械研磨処理によりダイヤモンド結晶表面を平坦化可能なことを実証した。続いて、ダイヤモンド結晶上に成膜されたボロンドープ膜についても機械研磨法により平坦化処理を。この際には、ダイヤモンド(001)単結晶上に数マイクロン以上の厚さのボロンドープダイヤモンド膜を作成した後、機械研磨処理により表面を平坦化し、表面の STM 観察を行った(図)。STM 観察において、表面は原子数層の凹凸を示すが、ボロンドープダイヤモンド表面においても局所的にはダイマー列構造と推測される表面構造が観測された(図)。

ダイヤモンド表面は表面の平坦化と清浄化が確立されていない表面であり、これまでの STM や AFM を用いた原子分解能観察の研究論文報告総数が 10 報程と少ないことの主要因と考えられる。本研究では、ダイヤモンド結晶の平坦化の手法として精細な機械研磨法が有用であり、ダイヤモンド表面を原子一層のレベルで再現性良く、平坦化、且つ、清浄化して作成できることを STM や AFM を用いた原子構造観察により実証し、今後、表面の原子構造、電子状態、反応性等の基礎物性を研究する際の重要な基礎となる。

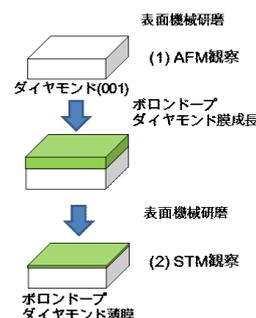


図 機械研磨法により平坦化し、ダイヤモンド(1)、ボロンドープダイヤモンド表面をSTM, AFM観察。

(右図)。この際に、表面は機械研磨後、酸処理により清浄化した後、水素プラズマ処理により水素終

端化することで、超高真空槽内へ搬送する際の大気中への暴露時にも表面は水素終端化により保護される。

### 機械研磨処理により平坦化されたダイヤモンド(001)表面の AFM 観察

左図に機械研磨処理後に AFM により観察されたダイヤモンド(001)単結晶表面を示す。(ダイヤモンド基板は絶縁体であるため AFM を用いて観察を行った。)表面は 100 ナノメートル以上の領域にわたり原子層レベルで平坦化されることが示された(左図 (b))。この表面を高分解

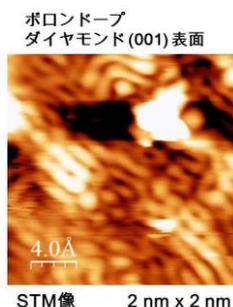


図 機械研磨法により平坦化されたダイヤモンド基板上に成膜されたボロンドープダイヤモンド(001)面の STM像(走査範囲、2ナノメートル)。原子ダイマー列に相当する構造が観測された。

### 3.3 環境改善デバイス創製・物質センサー（慶應義塾大学 栄長グループ・東京理科大学 中田グループ・筑波大学 斉藤グループ）

#### (1)研究実施内容及び成果

電気化学分析応用に関して新規な測定対象物質を探索し、その性能の最適化を行うとともに、物質分離や少量試料の測定を意識した新システムの構築、また水処理応用に関する高機能化、CO<sub>2</sub>還元性能の開拓、環境調和型の有機電解合成による新たな創薬への応用、さらには医療応用への新展開を目指した、新しい機能開発を行うことがねらいである。

#### pH 測定<sup>[1]</sup>

ダイヤモンド電極を用い、水素発生に伴う電解還元反応をクロノポテンシオメリー法によって読み取る簡便な pH 測定法を開発した。妨害成分として考えられるアルカリイオンや、酸化還元種の影響についても考慮し、電気化学的な測定条件を最適化することでそれらの影響を除去できることを見出した(図)。

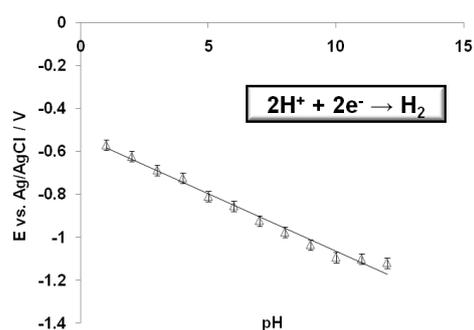


図 ダイヤモンド電極によるpH測定

#### 重金属測定<sup>[2,5]</sup>

ダイヤモンド電極によるストリッピング法を用いることで高感度検出が可能であることを研究開始前までに示してきた。本研究では、カドミウム<sup>[2]</sup>、セレン、6価クロム<sup>[5]</sup>についてそれぞれ検討し、それぞれ定量測定が可能であることを示した。

#### 新規な測定原理による COD 測定<sup>[23]</sup>

簡易かつ正確な COD (化学的酸素要求量) センサーが求められている。本研究では、COD の定義に基づき、有機物を電気化学的に全電解することで電流量から COD 値を得る新しい方法を考案した。ダイヤモンド電極は、高電位を印加しても安定であり、有機物を効率的に電解することが可能であるため、所望のセンサーとして機能する可能性を見出した。

#### 水処理特性<sup>[3,12]</sup>

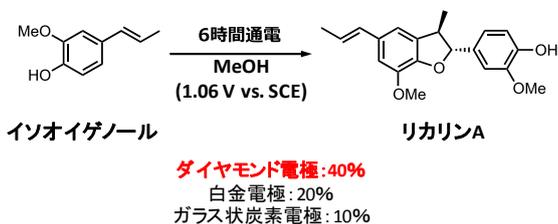
ダイヤモンド電極は有機物の直接酸化に加え、電解により発生する活性化学種(OH ラジカルなど)による酸化も起こる特性があり、水処理応用に期待されている。はじめに、ホウ素のドーパ量を変化させ、水処理に鍵となる活性種 OH ラジカルの生成に関する基礎的なデータを得た。その結果、定電流電解においては、OH ラジカルの生成効率の高い低ドーパの電極が効果的であることが分かった。一方、水の電解により発生した OH ラジカルは強い酸化力をもつが、寿命が短く電極表面でしか反応しないため、有機物を電極付近に供給する必要があり、低濃度の有機物を酸化するときに効率が悪くなってしまうという問題点がある。その一方、硫酸を電解液として使用した時に発生する S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>は、溶液中でも反応できるため、低濃度での有機物分解に効率的に働くと予想される。そこで本研究では、電気化学的に発生させた S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>による有機物分解の挙動を調べた。その結果、有機物濃度の小さい物質移動律速の領域では、S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>による有機物分解が効果的に起こり、低濃度の有機物も効率よく分解できることがわかった。

#### 環境低負荷型有機電解合成<sup>[6]</sup>

酸化/還元過程を含む有機合成反応では、これまで試薬としてパラジウムやクロム、白金などの貴金属や水銀や鉛、スズといった重金属を使用する必要があり、最終生成物への金属残留や金属試薬由来の毒性、爆発性の問題などからメタルフリーな代替手法の開発が望まれている。電気

化学を活用した有機合成は、毒性の高い重金属や爆発の危険性のある酸化剤／還元剤を用いずとも、電流、電位の調整だけで物質を酸化／還元できる環境調和型有機合成反応として期待されている。しかし、使用される電極としては、主に白金やパラジウム、金などのレアメタルも含まれ、完全にはメタルフリーな有機反応ではないという問題点があった。黒鉛やガラス状炭素も炭素電極として良く利用される電極であるが、反応性は金属電極とは異なり、同じ反応を再現することは難しい。そこで斉藤グループでは、非常に広い電位窓と高い耐久性など興味深い電極特性を有するダイヤモンド電極に注目し、有機電解反応の開発を行った。研究開始当初、ダイヤモンド電極は主に汚水の分解や高感度な有機物の検出に利用される電極であり、量的供給を目的とした有機合成反応への応用例は極僅かであった。

ダイヤモンド電極は、電極表面上で水の電気分解が起こることにより高活性なヒドロキシラジカルを発生するために、高感度な分析や有機物の分解を可能にしていることが報告されている。そこで斉藤グループでは、有機溶媒中でも同様の高活性反応種を発生することが出来れば有機合成反応にも利用できるものと考え、有機オキシラジカル種の発生について検討を行った。その結果、溶媒としてメタノールを用いた際にダイヤモンド電極上で「オキシラジカル」が効率的に生成することを明らかとした。その発生効率は白金電極の2倍以上であり、一般的な炭素電極ではオキシラジカル自体がほとんど発生しないことを見出した。また、オキシラジカルを利用した有機合成反応として、安価で容易に入手可能な原料であるイソオイゲノールを、オキシラジカルを介して酸化することで抗炎症活性を有する植物由来の生薬成分であるリカリン A の一段階合成に成功した(図)。さらに、オキシラジカルと被酸化基質の接触効率を高めるためにマイクロフローセルへの応用も行い、高効率でオキシラジカルを基質に付加することに成功した。



**図 イソオイゲノールの電解酸化反応**  
 導電性ダイヤモンドを電極として、イソオイゲノールをメタノール溶媒中通電することでリカリンAを他の電極と比べて高効率で合成できる。

一方、一般的に、陰極還元反応には、水素過電圧が低い水銀、スズ、鉛、亜鉛などの金属が主に利用される。これは、被還元基質の還元電位よりも水素発生電位が高い場合、陰極上は水素に覆われてしまい基質の還元が起こらないためである。sp<sup>2</sup>結合を多く含む炭素電極の水素過電圧は鉛に準ずる値であるが、一般的な炭素電極は電解後にその表面が消耗し再利用に問題があった。そこで、広い電位窓と高い耐久性のあるダイヤモンド電極であれば重金属代替電極として活用できると考えた。モデル反応として、アセトフェノンの電解還元に伴うピナコールカップリング反応を行うと、水銀電極と同等の反応活性を有していることが明らかとなり、電極表面の劣化もほとんど観察されなかった。また、桂皮酸メチルを原料として用いた電解還元反応では、溶媒として含水有機溶媒を用いても水素発生をせずに望む二量化体を85%と高収率で与えることを明らかとした。電解生成物である桂皮酸メチルの二量体は、数工程経ることにより新規炭素骨格を有するネオリグナンへと変換が可能であった。今後これらの方法論を展開することにより、例えば、アルツハイマー症治療薬や生活習慣病改善につながる新しい薬剤の開発などに期待がもたれる。

### オゾン測定<sup>[14]</sup>

オゾンは残留性のない酸化剤として有用であるが、現在その濃度を正確かつ簡便・試薬フリーに測定する手段がない。一方、物理的・化学的に安定かつバックグラウンド電流がダイヤモンド電極は、オゾンの酸化力に耐え各種電気化学測定でその還元電流を正確に観測できることが期待される。そこで本研究では、ダイヤモンド電極を用いた中性条件下でのオゾンの還元電流と濃度の依存性を調べることでオゾンセンサーとし

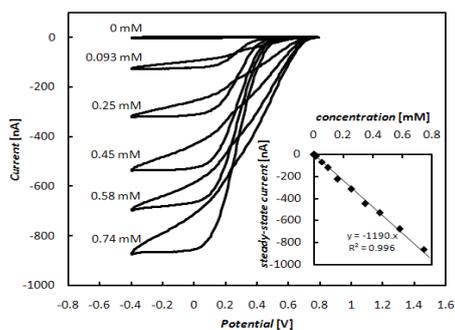


図 ダイヤモンドマイクロ電極を利用したオゾン水濃度測定

ての可能性を検討し、さらに、ダイヤモンドマイクロ電極を用いることで、高精度かつ試薬フリーなオゾン濃度の測定を行うことを目指した。ダイヤモンド平板電極を用いたところ、オゾンの還元反応に由来する還元電流が 200 mV vs. Ag/AgCl に観察され、ピーク電流値はオゾン濃度に比例し、CV 測定でオゾンの定量ができることがわかった。他電極では、オゾンの還元ピークは全く観測されず、ダイヤモンド電極でのみ可能であった。妨害成分として考えられる塩素/次亜塩素酸についても、基本的には影響なく、オゾン濃度の定量が可能な簡便法として利用できることがわかった。さらに、ダイヤモンドマイクロ電極を用いることで、電解質フリーのオゾン水濃度を定量できることも分かった(図)。

### 分離検出測定の新システムおよび少量試料測定システム構築<sup>[10,17]</sup>

重金属の排出規制が厳しくなっており、例えばカドミウムイオンを高感度で測定する手法が求められている。ダイヤモンド電極によるストリッピング法が期待されるが、特定の金属(例えば銅イオン)が共存する場合、アンダーポテンシャル析出(UPD)に伴った溶出電位のシフトが起こり、目的物の濃度を正確に測定することができない。そこで本研究では測定用の電極とは別に妨害物質除去用の電極を備えた 4 電極系を構築し、銅共存下でのカドミウムの検出を試みた(図)。その結果、銅共存下においても、カドミウム単独溶液における測定の検量線に近い検量線を得ることができた。また、カドミウムの濃度を一定にしていれば銅の濃度を変化させてもカドミウムのピークに影響がないことも確認でき、選択性を実現する有効な方法であることを示した。

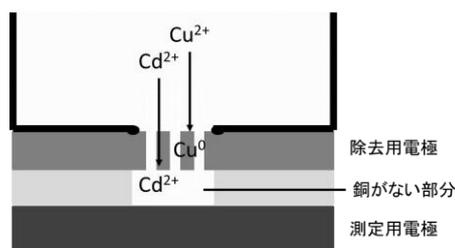


図 4 電極システムによる銅共存下でのカドミウムの測定

また、ダイヤモンド電極の不利な点としては、加工性に乏しいことである。そこで本研究では、一滴ほどの少量試料でもセンサーとして利用できるダイヤモンドチップ電極の作製を試みた。絶縁性の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基板上にホウ素ドープダイヤモンド(BDD)を製膜し、微細加工技術により少量試料測定用の 3 電極系を 1 枚のチップ上に作製することを試みた。具体的には、(1)MPCVD 法による基板上への BDD の製膜、(2) BDD 薄膜上へフォトレジスト(SU-8)による電極パターンの作製、(3) 酸素プラズマによる BDD のエッチング、(4) 残渣レジストの除去、洗浄、(5) 電極面積固定用のマスクの作製、(6) 基準電極としての Ag/AgCl インクを塗布という手順で目的のチップ電極を作製した(図 1)。SEM やラマン分光により、sp<sup>2</sup> 炭素がほとんど含まれていないダイヤモンド構造を有する電極であることを確認し、10 μL の溶液で、電気化学測定を行った。フェロシアン化カリウム水溶液の酸化還元特性を測定したところ、ピーク電流値が走査速度に依存していることから、式(1)が成立していると考えられ、反応物の電極への吸着がなく、電子移動がスムーズに行われていることが分かった(図 2)。

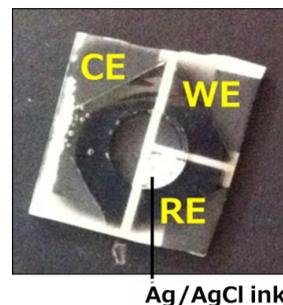


図 1 作製したダイヤモンドチップ電極

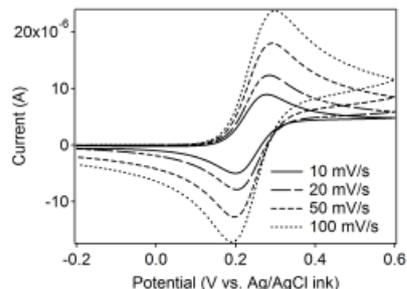


図 2 フェロシアン化カリウム水溶液のサイクリックボルタモグラム

$$I_p = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} v^{1/2} c \quad \dots (1)$$

また、この式から求めるピーク電流値は実験結果のピーク電流値とほぼ等しい値であり、ダイヤモンド電極の特性であるバックグラウンドが小さいという特性を反映している。さらに、シュウ酸を測定した結果、1.35 V vs. Ag/AgCl 付近にシュウ酸の酸化ピークを観測することができ、ダイヤモンド電極の特徴である「広い電位窓」の特性を生かした測定が可能であることも分かった。さらに尿酸の測定を行ったところ、検出限界は 1.03 μM であり、通常の平板 BDD とほぼ変わらない高感度な測定を行うことができることも確認できた。<sup>4)</sup>

### がん腫瘍マーカーの *in vivo* (生体内) 測定<sup>[18]</sup>

グルタチオン(GSH)はがん細胞の治療抵抗性に関わる一つの指標として重要なマーカーであり、腫瘍組織内における濃度や増減を知ることががん治療の効果を判定する上で非常に有用であると期待されているが、従来の方法では、がん組織から採取した組織を用いる必要があるため、組織採取の困難さや前処理に時間がかかるなどの問題点があり、生体内にてグルタチオン量をモニターできる簡便な方法が期待されている。そこで本研究では、ダイヤモンドマイクロ電極を直接腫瘍組織に挿入することで、生体内でのグルタチオン濃度の変化を簡便に検出できることを目指した。その結果、GSHおよび酸化型グルタチオン(GSSG)を分離検出できることがわかり、生体内においてリアルタイムでそれらの濃度をモニターできることがわかった(図)。今後、GSHの含有量を腫瘍組織内にて直接測定することで、放射線や化学療法などががん治療によって濃度動態がどのように変化するかをリアルタイムでモニタリングし、治療効果を迅速に判定することができるようになり、新しい「簡易かつ高感度な病態診断法」として利用されることが期待される。

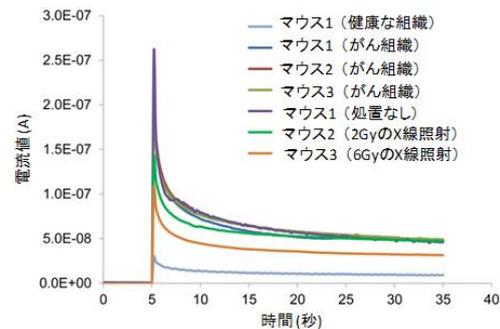


図 マウスのがん放射線を照射した際のがん組織内GSH濃度の変化

### 胃の中における pH の *in vivo* (生体内) 測定<sup>[18]</sup>

生体内における pH 測定ができることを明らかにした。pH の変化は、生体内のさまざまな生理学的状態および病理学的症状に影響を及ぼす。特に、酸を分泌している器官である胃は、その pH が胃の状態や異常を反映するため、pH の変化をリアルタイムでモニターすることは重要である。また、がんなどの腫瘍組織では、代謝の過程で産生される乳酸などの物質によって pH が変化することが知られており、腫瘍の性質や状態を反映する指標となる。そのため、生体にできるだけダメージを与えずに、生体内の pH をモニターする方法の開発が期待されていた。はじめに、ダイヤモンドマイクロ電極を用いてクロノポテンシオメリーにより、-50nA の一定電流を流したときの電位差をモニターしたところ、pH の変化に応じた電位差の検量を行うことを確認した。

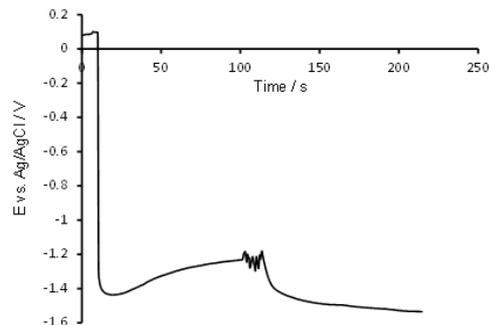


図 健康なマウスの胃におけるクロノポテンシオメリー測定(-50nA)。100秒経過後、胃内部に0.1MPBS (pH=7.45)を注入。

その後、健康なマウスの胃にダイヤモンドマイクロ電極を挿入し、-50nA の一定電流を流し、その間の電圧を測定し、酸性の pH であることを確認した。100 秒経過後、胃内部に少量のリン酸緩衝液 (PBS, pH=7.45) を注入したところ、大きくその電位が変化し、pH が中性側へ変化したことがわかった(図 3)。検量線を用いることで、pH 値を知ることができ、生体内で pH の直接測定、刺激などによる変化をリアルタイムに高感度で測定できることがわかった。また、胃酸分泌を阻害する薬物であるパントプラゾールを投与した際の胃の pH の変化を調べた。5 匹のマウスを 5 日間にわたり体重 1kg 当たり 40mg のパントプラゾールで処置し、未処置のマウスの胃の pH と比較したところ、処置を行ったマウスの胃内の記録された電位が、未処置のマウスの記録された電位の絶対値よりも高いことを観測した。すなわち、パントプラゾールが胃の pH の上昇をもたらしたことも *in vivo* でモニターすることに成功した。この成果は、胃に限らず、食道や十二指腸をはじめ、さまざまな生体組織における pH モニターにも使用されることが期待される。<sup>3)</sup>

## CO<sub>2</sub>還元<sup>[20]</sup>

CO<sub>2</sub>の資源化の観点から、電気化学的還元(電解還元)法はCO<sub>2</sub>をアルコールなどの有用物質に変換できる方法として数多く研究されてきたが、一般的にこの方法に用いられる金属電極はCO<sub>2</sub>の還元効率が低いことが欠点であった。一方、ダイヤモンド電極は電位窓が広く、水素過電圧が高いため、CO<sub>2</sub>還元効率の向上が期待できる。そこで本研究ではダイヤモンド電極を用いたCO<sub>2</sub>の電解還元を行い、電解生成物およびその機構について検討を行った。その結果、ダイヤモンド電極を用いた際には、他電極における結果と大きく異なり、ホルムアルデヒドを高効率で生成できることが分かった(図)。

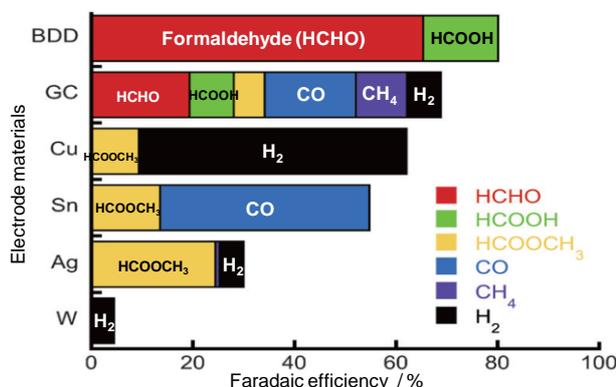


図 CO<sub>2</sub>還元による物質生成

## オゾン発生電極への応用<sup>[16]</sup>

オゾン水はその強力な酸化力や残留性のない物質であるため、除菌・脱臭・脱色など汎用性が大きい。オゾン水の電解生成法は、高濃度で効率良いオゾン水が得られ、酸素・水素しか排出しないクリーンな技術として注目されて

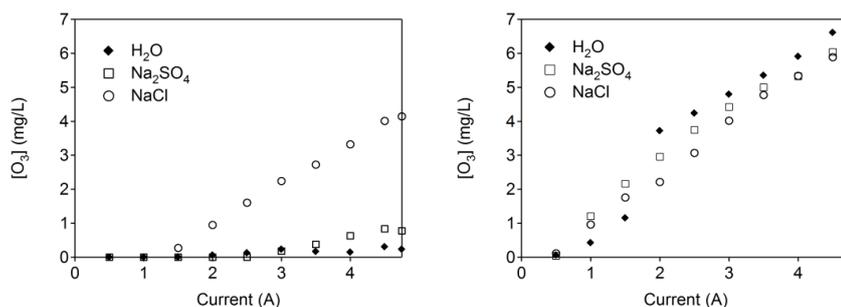


図 オゾン発生量(左:Pt電極、右:ダイヤモンド電極)

いる。現在オゾン水の電解生成法で使われている白金電極はオゾン生成の効率を上げるため、陰極液に食塩水を用い、陰極側に銀塩化銀を導入する必要がある。また、高濃度のオゾン生成には限界がある。そこで本研究では、ホウ素ドープダイヤモンド電極をオゾン水生成のための電極材料として導入し、電解液の要らない高効率化なオゾン生成を目指した。ダイヤモンド電極は穴付きのSi基板上にMPCVD法により製膜した。原料のホウ素炭素比(B/C比)は5%、電解実験には、二室型のフローセルを用いた。2電極系で、陽極・陰極には白金触媒電極、ダイヤモンド電極を使い、陽極液と陰極液は、イオン交換膜(Nafion膜)で仕切った。陽極液には純水を流し、陰極液には0.85 mol/L NaCl溶液、0.85 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液、純水を循環させた。電解実験では、2電極間に定電流(0.5~4.75 A)を印加し、オゾン濃度をモニターした。オゾン濃度は、隔膜ポーラログラフ法を利用したオゾンメーターを陽極液出口に組み込み、観測した。Pt電極とBDD電極それぞれにおいて、印加電流に対する発生したオゾン濃度をさまざまな陰極液を用いて調べた(図4)。その結果、Pt電極では陰極液にNaClを用いた場合、オゾン濃度最大観測値は4.15 mg/Lであったが、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>や純水を用いた場合はほとんどオゾン濃度の上昇は見られなかった。これは陰極側の塩化物イオンがわずかに陽極側に移動し白金表面で錯体を形成し、酸化白金の形成を防いでいるためであると考えられる。一方、ダイヤモンド電極ではそのような傾向は見られず、陰極液に純水を用いた時に6.87 mg/Lを記録した。白金とは異なりダイヤモンド電極は電気化学的に安定であること、副反応の酸素発生が少ないことが原因として考えられる。すなわち、ダイヤモンド電極を用いることにより、電解液の不要な高効率なオゾン生成が可能であることがわかった。<sup>5)</sup>

## § 4 成果発表等

(1)原著論文発表 (国内(和文)誌 0 件、国際 (欧文) 誌 34 件)

1. S. Fierro, N. Mitani, C. Comninellis, Y. Einaga,  
"pH sensing using boron doped diamond electrodes",  
*Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13, 16795-16799 (2011). (DOI: 10.1039/C1CP21962F)
2. S. Fierro, T. Watanabe, K. Akai, M. Yamanuki, Y. Einaga,  
"Highly sensitive detection of Cd<sup>2+</sup> using boron doped diamond electrodes",  
*J. Electrochem. Soc.*, 158, F173-F178 (2011) (DOI: 10.1149/2.080111jes)
3. S. Fierro, K. Abe, C. Comninellis, Y. Einaga,  
"Influence of doping level on the electrochemical oxidation of formic acid on boron doped diamond electrodes",  
*J. Electrochem. Soc.*, 158, F183-F189 (2011). (DOI: 10.1149/2.050112jes)
4. T. Kato, S. Fierro, T. Watanabe, K. Yoshimi, Y. Einaga,  
"Dopamine Detection on Boron Doped Diamond Electrodes Using Fast Cyclic Voltammetry",  
*Chem. Lett.*, 41, 224-226 (2012). (DOI:10.1246/cl.2012.224)
5. S. Fierro, T. Watanabe, K. Akai, Y. Einaga,  
"Highly Sensitive Detection of Cr<sup>6+</sup> on Boron Doped Diamond Electrodes.",  
*Electrochim. Acta.*, 82, 9-11 (2012). (DOI:10.1016/j.electacta.2012.03.030)
6. T. Sumi, T. Saitoh, K. Natsui, T. Yamamoto, M. Atobe, Y. Einaga, S. Nishiyama,  
"Anodic Oxidation on a Boron-Doped Diamond Electrode Mediated by Methoxy Radicals.",  
*Angew. Chem. Int. Ed.*, 51, 5443-5446 (2012). (DOI: 10.1002/anie.201200878)
7. T. A. Ivandini, E. Saepudin, H. Wardah, Harmesa, N. Dewangga, Y. Einaga,  
"Development of a Biochemical Oxygen Demand Sensor Using Gold-Modified Boron Doped Diamond Electrodes",  
*Anal. Chem.*, 84 (22), 9825-9832 (2012). (DOI: 10.1021/ac302090y)
8. S. Fierro, M. Yoshikawa, O. Nagano, K. Yoshimi, H. Saya, Y. Einaga,  
"In vivo assessment of cancerous tumors using boron doped diamond microelectrode",  
*Sci. Rep.*, 2, 901 (2012). (DOI:10.1038/srep00901)
9. S. Fierro, C. Comninellis, Y. Einaga,  
"Simultaneous detection of iodine and iodide on boron doped diamond electrodes.",  
*Talanta*, 103, 33-37 (2013). (DOI: 10.1016/j.talanta.2012.10.002)
10. A. Sugitani, T. Watanabe, T. A. Ivandini, T. Iguchi, Y. Einaga  
"Controlling the Diffusion Profile of Electroactive Species for Selective Anodic Stripping Voltammetry of Cadmium at Boron-Doped Diamond Electrodes",  
*Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15 (1), 142 - 147 (2013). (DOI: 10.1039/C2CP43283H)
11. T. Ochiai, Y. Ishii, S. Tago, M. Hara, T. Sato, K. Hirota, K. Nakata, T. Murakami, Y. Einaga, A. Fujishima,  
"Application of Boron-doped Diamond Microelectrodes for Dental Treatment with Pinpoint Ozone-water Production",  
*Chem. Phys. Chem.*, 14, 2094 - 2096 (2013). (DOI: 10.1002/cphc.201200845)
12. S. Fierro, Y. Honda, Y. Einaga,  
"Influence of supporting electrolyte on the electrochemical oxidation of formic acid on boron doped diamond electrode.",  
*Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 86, 6, 749-754 (2013). (DOI:10.1246/bcsj.20130008)
13. T. Kondo, K. Sakai, T. Watanabe, Y. Einaga, M. Yuasa,  
"Electrochemical detection of lipophilic antioxidants with high sensitivity at boron-doped diamond electrode",  
*Electrochim. Acta*, 95, 205- 211 (2013). (DOI: 10.1016/j.electacta.2013.02.052)
14. Y. Ishii, T. A. Ivandini, K. Murata, Y. Einaga,  
"Development of Electrolyte-Free Ozone Sensors using Boron-Doped Diamond Electrodes",  
*Anal. Chem.*, 85, 4284-4288 (2013). (DOI: 10.1021/ac400043b)

15. K. Natsui, T. Yamamoto, T. Watanabe, Y. Kamihara, Y. Einaga,  
"Modulation of critical current density in polycrystalline boron-doped diamond by surface modification",  
*Physica Status Solidi (b)*, 250, 1943-1949 (2013). (DOI 10.1002/pssb.201349058)
16. Y. Honda, T. A. Ivandini, T. Watanabe, K. Murata, Y. Einaga,  
"An electrolyte-free system for ozone generation using heavily boron-doped diamond electrodes",  
*Diamond Relat. Mater.*, 40, 7-11 (2013). (DOI: 10.1016/j.diamond.2013.09.001)
17. A. Sugitani, M. Katayama, T. Watanabe, Y. Matsumoto, Y. Einaga,  
"Fabrication of Boron Doped Diamond Chip Electrodes for Single Drop Analysis",  
*RSC Adv.*, 3, 25636 -25639 (2013). (DOI: 10.1039/c3ra44090g)
18. S. Fierro, R. Seishima, O. Nagano, H. Saya, Y. Einaga,  
"In vivo pH monitoring using boron doped diamond microelectrode and silver needles: Application to stomach disorder diagnosis",  
*Sci. Rep.*, 3, 3257 (2013). (DOI:10.1038/srep03257)
19. T. A. Ivandini, Y. Einaga,  
"Electrochemical Detection of Selenium (IV) and (VI) at Gold-Modified Diamond Electrodes",  
*Electrocatalysis*, 4, 367-374 (2013). (DOI 10.1007/s12678-013-0169-7)
20. K. Nakata, T. Ozaki, C. Terashima, A. Fujishima, Y. Einaga,  
"High yield electrochemical production of formaldehyde from CO<sub>2</sub> and seawater",  
*Angew. Chem. Int. Ed.*, 53, 871-874 (2014). (DOI: 10.1002/anie.201308657)
21. S. Shibano, T. A. Ivandini, C. Terashima, K. Nakata, Y. Einaga,  
"Synthesis of Biodiesel using a Two-Compartments Electrochemical Cell",  
*Chem. Lett.*, 43, 1292-1293 (2014). (DOI:10.1246/cl.140358)
22. B. Rismetov, T. A. Ivandini, E. Saepudin, Y. Einaga,  
"Electrochemical Detection of Hydrogen Peroxide at Platinum-Modified Diamond Electrodes for an Application in Melamine Strip Tests",  
*Diamond Relat. Mater.*, 48, 88-95 (2014). (DOI: 10.1016/j.diamond.2014.07.003)
23. T. Kondo, Y. Tamura, M. Hoshino, T. Watanabe, T. Aikawa, M. Yuasa, Y. Einaga,  
"Direct Determination of Chemical Oxygen Demand by Anodic Decomposition of Organic Compounds at a Diamond Electrode",  
*Anal. Chem.*, 86, 8066-8072 (2014). (DOI: 10.1021/ac500919k)
24. R. Trouillon, Y. Einaga, M. A. M. Gijs,  
"Cathodic pretreatment improves the resistance of boron-doped diamond electrodes to dopamine fouling",  
*Electrochem. Commun.*, 42, 92-95 (2014). (DOI: 10.1016/j.elecom.2014.07.028)
25. Z. Futera, K. Sodeyama, J. V. Burda, Y. Einaga, Y. Tateyama,  
"Double-QM/MM Method for Investigating Donor-Acceptor Electron Transfer Reactions in Solution",  
*Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16, 19530-19539 (2014). (DOI: 10.1039/C4CP02307B)
26. Z. Futera, T. Watanabe, Y. Einaga, Y. Tateyama,  
"First-principles Calculation Study on Surfaces and Water Interfaces of Boron-Doped Diamond",  
*J. Phys. Chem. C*, 118, 22040-22052 (2014). (DOI: 10.1021/jp506046m)
27. R. Oyobiki, T. Kato, M. Katayama, A. Sugitani, T. Watanabe, Y. Einaga, Y. Matsumoto, K. Hirosawa, N. Doi,  
"Towards High-Throughput Screening of NAD(P)-Dependent Oxidoreductases Using Boron-Doped Diamond Microelectrodes and Microfluidic Devices",  
*Anal. Chem.*, 86, 9570-9575 (2014). (DOI: 10.1021/ac501907x)
28. T. Watanabe, Y. Honda, K. Kanda, Y. Einaga,  
"Tailored design of boron-doped diamond electrodes for various electrochemical applications with boron-doping level and sp<sup>2</sup>-bonded carbon impurities",  
*Physica Status Solidi (a)*, 211, 2709-2717 (2014). (DOI:10.1002/pssa.201431455)
29. T. A. Ivandini, W. P. Wicaksono, E. Saepudin, B. Rismetov, Y. Einaga,

- "Anodic Stripping Voltammetry of Gold Nanoparticles at Boron-Doped Diamond Electrodes and Its Application in Immunochromatographic Strip Tests", *Talanta*, in press (2014).
30. K. Natsui, T. Yamamoto, M. Akahori, Y. Einaga, "Photochromism-Induced Amplification of Critical Current Density in Superconducting Boron-Doped Diamond with an Azobenzene Molecular Layer", *ACS Appl. Mater. Int.*, 7, 887-894 (2015). (Doi: 10.1021/am5074613)
31. W. T. Wahyuni, T. A. Ivandini, P. K. Jiwanti, E. Saepudin, J. Gunlazuardi, Y. Einaga, "Electrochemical Behavior of Zanamivir at Gold-Modified Boron-Doped Diamond Electrodes for an Application in Neuraminidase Sensing ", *Electrochemistry*, in press (2015).
32. T. Kojima, R. Obata, T. Saito, Y. Einaga, S. Nishiyama, "Cathodic reductive coupling of methyl cinnamate on boron-doped diamond electrodes and synthesis of new neolignan-type products", *Beilstein J. Org. Chem.*, 11, 200-203 (2015). (DOI:10.3762/bjoc.11.21)
33. Y. Mukuda, T. Watanabe, A. Ueda, Y. Nishibayashi, Y. Einaga, "Electrochemical properties of phosphorus doped diamond", *Electrochim. Acta.*, in press (2015).
34. T. A. Ivandini, Harmesa, E. Saepudin, Y. Einaga, "Yeast-Based Biochemical Oxygen Demand Sensors Using Gold-Modified Boron-Doped Diamond Electrodes ", *Anal. Sci.*, in press (2015).

(2)その他の著作物(総説、書籍など)

総説

1. 栄長泰明  
「ダイヤモンド電極 ～次世代の革新的環境改善材料～」  
*未来材料*, 12, 29-36(2012)
2. 吉見建二、栄長泰明  
「サル脳内ドーパミン高速検出」  
*NEW DIAMOND*, 105, 39-41 (2012)
3. 栄長泰明  
「ダイヤモンド電極を利用した電気化学分析 ―応用と展望―」  
*ぶんせき*, 5, 243-252 (2012)
4. 栄長泰明  
「ダイヤモンドが電極に!? ―次世代の環境改善ならびに医療応用材料への期待―」  
*化学*, 67, 70-71 (2012)
- 5 斉藤毅、角武法、西山繁、栄長泰明  
「ダイヤモンド電極を用いた環境低負荷型有機電解合成」  
*NEW DIAMOND*, 107, 20-23 (2012)
6. 栄長泰明  
「ダイヤモンドマイクロ電極」  
*NEW DIAMOND*, 111, 29-31 (2013)
7. 寺島千晶、中田一弥、栄長泰明、藤嶋昭  
「ダイヤモンドの電気化学と光電気化学」  
*NEW DIAMOND*, 113, 2-5 (2014)
8. Yasuaki Einaga, John S. Foord, Greg M. Swain,  
“Diamond electrodes: Diversity and maturity”  
*MRS Bulletin*, 39, 525-532 (2014).
9. 中田一弥、寺島千晶、藤嶋昭、栄長泰明  
「二酸化炭素と海水でプラスチック原料を合成!! ―ホウ素ドーパダイヤモンドによる電解

反応」

*化学*, 69, 12-15 (2014)

10. 中田一弥、寺島千晶、藤嶋昭、栄長泰明  
「ダイヤモンド電極を用いた電解還元による CO<sub>2</sub> と海水を原料とした有機物合成」  
*グリーンエネルギー*, 23, 46-49 (2014)
11. 中田一弥、寺島千晶、藤嶋昭、栄長泰明  
「ダイヤモンド電極を用いた二酸化炭素の電解還元」  
*NEW DIAMOND*, 115, 7-9 (2014)
12. 栄長泰明  
「ダイヤモンド電極 次世代の環境改善・医療応用に資する電極材料」  
*化学と工業*, 67, 974-976 (2014)

#### 書籍

1. Yasuaki Einaga and Akira Fujishima,  
"Applications of polycrystalline and modified functional diamond electrodes". in  
"Synthetic Diamond Films: Preparation, Electrochemistry, Characterization and  
Applications", Edited by Enric Brillas  
Wiley (2011).
2. 栄長泰明 (分担執筆) 「リチウム二次電池・機能性電極」  
「これで使える機能性材料パーフェクトガイド」  
大竹尚登監修 (講談社) (2012)
3. Yasuaki Einaga,  
"Electrochemical Applications of Diamond Electrodes". in "Comprehensive Hard  
Materials", Edited by Christoph Nebel et al.,  
Elsevier (2014).
4. Fierro Stephane and Yasuaki Einaga  
"Advances in electrochemical biosensing using boron doped diamond microelectrode"  
Edited by Nanjing Yana et al.,  
Springer (2014).
5. 栄長泰明 (分担執筆) 「ダイヤモンド電極による微量重金属イオンの測定技術」  
「(超)微量成分・不純物の同定・定量ノウハウ —試料前処理からデータ解釈まで—」  
技術情報協会 (2014)

#### (3)国際学会発表及び主要な国内学会発表

① 招待講演 (国内会議 23 件、国際会議 14 件)

1. Yasuaki Einaga (Keio Univ.) "Electrochemical analysis using diamond electrodes",  
International Conference on New Diamond and Nano Carbon (NDNC) 2011, Matsue,  
Japan, May 16-20, 2011.
2. Yasuaki Einaga (Keio Univ.) "Recent development on electrochemical analysis using  
boron-doped diamond electrodes", XXth  
International Materials Research Congress, Cancun, Mexico, August 14-19, 2011.
3. \*Yasuaki Einaga (Keio Univ.) "Recent development on electrochemical analysis using  
boron-doped diamond electrodes",  
ISE (62th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry), Niigata,  
Japan, Sep11-16, 2011.
4. Yasuaki Einaga (Keio Univ.) "Electrochemical Analysis Using Boron-doped Diamond  
Electrodes.",  
The 10th International Symposium on Organic Reactions (ISOR10), Yokohama, Nov. 22,  
2011.
5. 栄長泰明 (慶大) 「ダイヤモンド電極を用いた電気化学応用」  
関西電気化学研究会 2012 年 7 月 7 日 京都

6. 栄長泰明(慶大)「ダイヤモンド電極の展開」  
ダイヤモンドシンポジウム 2012年11月20日 東京
7. \*Yasuaki Einaga (Keio Univ.), "Recent development on electrochemical application of boron-doped diamond electrodes",  
Euromat 2013 (European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes), Sevilla, Spain, Sep. 8-13, 2013.
8. 栄長泰明「ダイヤモンドを電極として使う～環境改善から生体計測まで～」  
慶應義塾大学工学部市民講座 2013年6月15日 横浜
9. 栄長泰明(慶大)「ダイヤモンド電極の最近の展開」  
電気化学会秋季大会 2013年9月27日 東京
10. 栄長泰明「ダイヤモンド電極の展開と生体計測への応用」  
第4回聴覚よろずの会 2013年10月19日 新潟
11. Yasuaki Einaga (Keio Univ.), "Recent development on boron-doped diamond electrodes",  
The 4th Asian Symposium on Advanced Materials (ASAM-4), Taipei, Taiwan, October 22-25, 2013.
12. Yasuaki Einaga (Keio Univ.), "Recent development on electrochemical application of boron-doped diamond electrodes",  
The 11th International Symposium on Organic Reactions (ISOR11), Taipei, Taiwan, Nov. 19-22, 2013.
13. \*Yasuaki Einaga (Keio Univ.), "Recent development on boron-doped diamond electrodes",  
PITTCON 2014, Chicago, USA, March 2-6, 2014.
14. 栄長泰明(慶大)「ダイヤモンドマイクロ電極の生体計測への応用」  
日本化学会第94春季年会 2014年3月29日 名古屋
15. \*Yasuaki Einaga (Keio Univ.), "Recent development on electrochemical application of boron-doped diamond electrodes",  
European Materials Research Society (E-MRS) 2014 Spring Meeting, Lille, France, May 26-29, 2014.
16. 栄長泰明(慶大)「ダイヤモンドマイクロ電極の生体計測への応用」  
第1回生体界面研究会 2014年6月13日 東京
17. \*Yasuaki Einaga (Keio Univ.), "Recent development on boron-doped diamond electrodes",  
ISE (65th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry), Lausanne, Switzerland, September 1-5, 2014.
18. 栄長泰明(慶大)「ダイヤモンド電極の電気化学分析応用展開」  
日本分析化学会第63年会 2014年9月17日 広島
19. 栄長泰明(慶大)「ダイヤモンド電極の展開」  
電気化学会関東支部セミナー 2014年9月19日 東京
20. 栄長泰明(慶大)「ダイヤモンド電極の応用展開」  
日本化学会 CSJ 化学フェスタ 2014年10月15日 千葉
21. 栄長泰明(慶大)「ダイヤモンド電極によるオゾン水および次亜塩素酸水の濃度計測」  
第3回環境応用部会/オゾン水研究会 2014年10月17日 東京
22. 栄長泰明(慶大)「ダイヤモンド電極の基礎と応用展開および機能水への応用」  
第13回日本機能水学会学術大会 2014年10月18日 東京
23. Yasuaki Einaga (Keio Univ.), "Photo-switchable magnetic nanomaterials and diamond electrochemistry",  
PHOTOSWITCH School, Dourdan, France, December 7-10, 2014.
24. 栄長泰明(慶大)「ダイヤモンド電極の電気化学応用」  
第2回東北大学リーディング大学院研究会 2015年2月20日 仙台
25. 栄長泰明(慶大)「ダイヤモンド電極の展開と生体計測への応用」第88回日本薬理学

- 会年会 2015年3月20日 名古屋
26. 栄長泰明(慶大)「ダイヤモンド電極による環境改善への応用」日本化学会第 95 春季年会 2015年3月27日 千葉
  27. 中田一弥(東京理科大)「環境浄化に資する機能性材料の開発と応用」表面技術協会 第129回講演大会 2014年3月13日 千葉
  28. 中田一弥(東京理科大)「光エネルギー変換に資する光機能性材料の創成と応用」講演会及び研究者と会員の交流会(第3回) 2013年9月18日. 東京
  29. K. Nakata (Tokyo Univ. of Science), "Reduction of CO<sub>2</sub> at Boron-Doped-Diamond Electrode", SIEMME'20, 14年9月22日. 中国・成都
  30. 中田一弥(東京理科大)「機能性材料を用いたエネルギー・物質変換」次世代産業カレッジ, 東京 2014年10月24日.
  31. 中田一弥(東京理科大)「ダイヤモンド電極を用いた電解還元による二酸化炭素の資源化」ニューダイヤモンドフォーラム 平成26年度第3回研究会, 東京 2015年1月16日
  32. 斉藤毅(筑波大)、「有機電解反応を活用した天然物合成(ダイアで拓くものづくり)」電気化学会第80回大会、仙台、2013年3月
  33. 斉藤毅(筑波大)「化学で科学する」第9回有機電子移動化学若手の会 2013年6月22日 岡山
  34. T. Saitoh (Univ. of Tsukuba), S. Nishiyama, "Anodic oxidation using BDD electrode in methanol as unique reaction media", International symposium on diamond electrochemistry, Yokohama, 2014/3/19.
  35. \*T. Saitoh (Univ. of Tsukuba), "Anodic oxidation of morphinan skeleton to afford novel opioid derivatives", Electrochemistry 2014, Mainz, 2014/9/23.
  36. 斉藤毅(筑波大)「ダイヤモンド電極を用いた有機電解合成」、ニューダイヤモンドフォーラム平成26年度第3回研究会、東京、2015/1/16.
  37. 館山佳尚(NIMS)「ダイヤモンド電極の化学反応性の第一原理シミュレーション」ニューダイヤモンドフォーラム平成26年度第3回研究会、東京、2015/1/16.

② 口頭発表 (国内会議 30 件、国際会議 30 件)

1. S.Fierro, N.Mitani, Y.Einaga, "pH Sensing using boron doped diamond electrodes" International Conference on New Diamond and Nano Carbons 2011 (NDNC2011), 2011/5/16~5/20 松江
2. M.Yamanuki, R.Fukushima, K.Matsumoto, Y.Einaga, "Development of Heavy Metal Ion Monitor Using Boron-doped Diamond Electrode", International Conference on New Diamond and Nano Carbons 2011 (NDNC2011), 2011/5/16~5/20 松江
3. T.Sumii, T.Saitoh, K.Natsui, T.Yamamoto, Y.Ishikawa, Y.Einaga, S. Nishiyama, "Synthetic Study of Neolignans by Anodic Oxidation Using BDD Electrode", International Conference on New Diamond and Nano Carbons 2011 (NDNC2011), 2011/5/16~5/20 松江
4. K.Natsui, T.Yamamoto, T.Watanabe, Y.Einaga, "Superconductivity in Hydrogen- and Oxygen- Terminated Diamond", The 18th China-Japan Bilateral Symposium on Intelligent Electrophotonic Materials and Molecular Electronics 2011(SIMME'18), 2011/9/16~9/18, Tianjin
5. T.Adachia, K.Nakata, T.Ochiaia, T.Murakamia, A.Fujishima, Y.Einaga, "Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide Using Boron-Doped Diamond Electrode", The 18th China-Japan Bilateral Symposium on Intelligent Electrophotonic Materials and Molecular Electronics 2011(SIMME'18), 2011/9/16~9/18, Tianjin

6. 田村勇介・近藤剛史・渡辺剛・栄長泰明・湯浅 真「ダイヤモンド電極による有機物の高電位電解検出」  
日本化学会第 92 春季年会 2012/3/25～3/28 横浜
7. 中田一弥・安達大雅・尾崎拓也・落合剛・村上武利・栄長泰明・藤嶋昭「ボロンドープダイヤモンド電極を用いた二酸化炭素の電気化学的固定化」  
日本化学会第 92 春季年会 2012/3/25～3/28 横浜
8. 香川智哉・中田一弥・安達大雅・栄長泰明・落合剛・酒井秀樹・村上武利・阿部正彦・藤嶋昭「ポリアニリン修飾ボロンドープダイヤモンド電極を用いた二酸化炭素の電気化学的還元」  
日本化学会第 92 春季年会 2012/3/25～3/28 横浜
9. A.Sugitani, T.Watanabe, Y.Einaga, “Stripping Analysis of Cd<sup>2+</sup> Using Boron-Doped Diamond Electrodes with Dual-Electrode Approach for Elimination of Electrochemical Active Species“,  
The Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy(PITTCON2012), 2012/3/11～3/15 Orland
10. T.Watanabe, Y.Einaga, “Selective Glucose Detection Based on a Design of Diffusion Profiles“,  
The Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy(PITTCON2012), 2012/3/11～3/15 Orland
11. 杉谷藍・渡辺剛志・栄長泰明「ボロンドープダイヤモンド電極を用いた 4 電極系構築による重金属の電気化学検出」  
電気化学会第 79 回大会 2012/3/29～3/31 浜松
12. 本田有紀・Stephane Fierro・渡辺剛志・栄長泰明「ボロンドープダイヤモンド電極による活性種の生成を利用した有機物分解」  
電気化学会第 79 回大会 2012/3/29～3/31 浜松
13. T.A.Ivandini,E.Saepudin,H.Harmesa, N.Dewangga,Y.Einaga, “Development of BOD sensors using gold-modified boron doped diamond electrodes“,  
電気化学会第 79 回大会 2012/3/29～3/31 浜松
14. 安達大雅・中田一弥・落合剛・村上武利・藤嶋昭・栄長泰明「アミン修飾ダイヤモンド電極を用いた CO<sub>2</sub> の電気化学的還元」  
電気化学会第 79 回大会 2012/3/29～3/31 浜松
15. 渡辺剛志・栄長泰明「sp<sup>2</sup> 不純物炭素添加によるホウ素ドープダイヤモンドの電気化学特性改質」  
電気化学会第 79 回大会 2012/3/29～3/31 浜松
16. 尾崎拓也・中田一弥・落合剛・村上武利・藤嶋昭・栄長泰明「BDD 電極を用いた二酸化炭素の電解還元におけるホウ素ドープ量の及ぼす影響」  
電気化学会第 79 回大会 2012/3/29～3/31 浜松
17. T. Sumi, T. Saitoh, K.Natsui, T. Yamamoto, M.Atobe, Y. Einaga, S. Nishiyama, “Application of Methoxy Radical Generation on a Boron-Doped Diamond Electrode“,  
Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science 2012, 2012/10/7～10/12, Honolulu, HI
18. Y. Honda, S. Fierro, C. Comninellis, Y. Einaga, “Influence of Peroxodisulfate Electro-Generation on the Electrochemical Oxidation of Formic Acid on Boron Doped Diamond Electrodes“,  
Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science 2012, 2012/10/7～10/12, Honolulu, HI
19. Y. Einaga, “Recent Development on Electroanalytical Application of Boron-Doped Diamond Electrodes“,  
Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science 2012, 2012/10/7～10/12, Honolulu, HI
20. 渡辺剛志・栄長泰明「ホウ素濃度と sp<sup>2</sup> 炭素導入量の違いに基づくダイヤモンド電極

の電気化学特性デザイン」

第 26 回ダイヤモンドシンポジウム 2012/11/19～11/21 東京

21. 田村勇介・近藤剛史・渡辺剛志・栄長泰明・湯浅真「ダイヤモンド電極による電気化学的酸素要求量測定」  
第 26 回ダイヤモンドシンポジウム 2012/11/19～11/21 東京
22. 石井雄也・T.A.Ivandini・村田和隆・栄長泰明「ダイヤモンドマイクロ電極を用いた試薬フリーなオゾン濃度測定」  
電気化学会創立第 80 周年記念大会 2013/3/29～3/31 仙台
23. 赤堀未来・夏井敬介・山本崇史・栄長泰明「Electro-Click 反応を利用した超伝導ダイヤモンドの光機能化」  
電気化学会創立第 80 周年記念大会 2013/3/29～3/31 仙台
24. 椋田雄・渡辺剛志・植田暁彦・西林良樹・栄長泰明「リンドープダイヤモンドの電気化学特性」  
電気化学会創立第 80 周年記念大会 2013/3/29～3/31 仙台
25. 本田有紀・T.A.Ivandini・渡辺剛志・村田和隆・栄長泰明「高濃度ホウ素ドーパダイヤモンドにおけるオゾン発生」  
電気化学会創立第 80 周年記念大会 2013/3/29～3/31 仙台
26. 杉谷藍・片山道信・渡辺剛志・松本佳宣・栄長泰明「ホウ素ドーパダイヤモンドを用いたチップ電極の作製及び評価」  
電気化学会創立第 80 周年記念大会 2013/3/29～3/31 仙台
27. 中田一弥・尾崎拓也・寺島千晶・落合剛・村上武利・栄長泰明・藤嶋昭「ボロンドープダイヤモンド電極を用いた二酸化炭素の電気化学的還元」  
電気化学会創立第 80 周年記念大会 2013/3/29～3/31 仙台
28. 落合剛・石井雄也・田子祥子・原正幸・佐藤拓也・広田一男・中田一弥・村上武利・栄長泰明・藤嶋昭「導電性ダイヤモンドマイクロ電極を用いたピンポイントオゾン生成ユニットとその歯科医療への応用」  
電気化学会創立第 80 周年記念大会 2013/3/29～3/31 仙台
29. Tribidasari A Ivandini, Wiyogo P Wicaksono, Yasuaki Einaga, “Anodic Stripping Voltammetry of Gold Nanoparticles at Boron-doped Diamond Electrodes for Application in Melamine Immunochromatographic Strip Test”,  
EUROMAT2013, Sep. 8-13, 2013, Sevilla, Spain
30. Miku Akahori, Keisuke Natsui, Takashi Yamamoto, Yasuaki Einaga, “Functionalization of Boron-Doped Diamond by Surface Click Modification,  
China-Japan Bilateral Symposium on Intelligent Electrophotonic Materials and Molecular Electronics (SIEMME’ 19), Sep. 14, 2013, Beijing, China
31. Yuki Honda, Tribidasari A. Ivandini, Takeshi Watanabe, Kazutaka Murata, and Yasuaki Einaga, “An electrolyte-free system for ozone generation using heavily boron-doped diamond electrodes,  
China-Japan Bilateral Symposium on Intelligent Electrophotonic Materials and Molecular Electronics (SIEMME’ 19), Sep. 14, 2013, Beijing, China
32. Yuya Ishii, Tribidasari A. Ivandini, Kazutaka Murata, and Yasuaki Einaga, “Development of Electrolyte-Free Ozone Sensors Using Boron-Doped Diamond Electrodes,  
China-Japan Bilateral Symposium on Intelligent Electrophotonic Materials and Molecular Electronics (SIEMME’ 19), Sep. 14, 2013, Beijing, China
33. Yu Mukuda, Takeshi Watanabe, Akihiko Ueda, Yoshiki Nishibayashi, Yasuaki Einaga, “Electrochemical properties of phosphorus doped diamond”,  
China-Japan Bilateral Symposium on Intelligent Electrophotonic Materials and Molecular Electronics (SIEMME’ 19), Sep. 14, 2013, Beijing, China
34. Ai Sugitani, Michinobu Katayama, Takeshi Watanabe, Yoshinori Matsumoto, and

- Yasuaki Einaga, "Fabrication of Boron Doped Diamond Chip Electrodes for Single Drop Analysis",  
China-Japan Bilateral Symposium on Intelligent Electrophotonic Materials and  
Molecular Electronics (SIEMME' 19), Sep. 14, 2013, Beijing, China
35. 寺島千晶, 安達大雅, 中田一弥, 藤嶋昭, 栄長泰明「イオン液体修飾ダイヤモンド電極による二酸化炭素の電解還元」2013年電気化学秋季大会 2013年9月27日 東京
  36. 矢嶋彩希・河皓平・斉藤毅・栄長泰明・西山繁「糖誘導体の電解反応および不斉炭素構築に関する合成化学的研究」2013年電気化学秋季大会 2013年9月27日 東京
  37. 田村勇介, 近藤剛史, 相川達男, 渡辺剛志, 栄長泰明, 湯浅 真「ダイヤモンド電極を用いた電気化学的酸素要求量測定」2013年電気化学秋季大会 2013年9月27日 東京
  38. 矢嶋彩希・斉藤毅・栄長泰明・西山繁「糖誘導体の電解反応および不斉炭素構築に関する合成化学的研究」第3回日本化学会化学フェスタ 2013年10月23日 東京
  39. 田村勇介, 近藤剛史, 相川達男, 渡辺剛志, 栄長泰明, 湯浅 真「ダイヤモンド電極を用いた高電位電解による有機物の定量分析」第27回ダイヤモンドシンポジウム 2013年11月20-22日 日本工業大学
  40. 今村博文, 中田一弥, 寺島千晶, 近藤剛史, 栄長泰明, 湯浅真, 藤嶋昭「多孔質ボロンドープダイヤモンド電極を用いた二酸化炭素電解還元」第20回シンポジウム 光触媒反応の最近の展開 2013年12月13日 東京大学
  41. 山口廣海, 中田一弥, 寺島千晶, 栄長泰明, 酒井秀樹, 阿部正彦, 藤嶋昭「表面修飾ホウ素ドープダイヤモンドを用いた二酸化炭素の電解還元」第20回シンポジウム 光触媒反応の最近の展開 2013年12月13日 東京大学
  42. 中田一弥, 寺島千晶, 栄長泰明, 藤嶋昭「二酸化炭素と海水を原料とした有用物質の電気化学的産生」第20回シンポジウム 光触媒反応の最近の展開 2013年12月13日 東京大学
  43. Kazuya Nakata, Chiaki Terashima, Akira Fujishima, Yasuaki Einaga, "Electrochemical production of formaldehyde from CO<sub>2</sub> and seawater" International Symposium on Diamond Electrochemistry, March 18-19, 2014, Keio University, Yokohama.
  44. Tsuyoshi Ochiai, Shoko Tago, Kazuo Hirota, Yasuaki Einaga, Akira Fujishima, "Application of boron-doped diamond microelectrodes for dental treatment with pinpoint ozone-water production", International Symposium on Diamond Electrochemistry, March 18-19, 2014, Keio University, Yokohama.
  45. Yoshitaka Tateyama, Zdenek Futera, Takeshi Watanabe, Yasuaki Einaga, "Theoretical study on structures and electronic states of boron-doped diamond electrode / water interfaces" International Symposium on Diamond Electrochemistry, March 18-19, 2014, Keio University, Yokohama.
  46. Takeshi Watanabe, Yasuaki Einaga, "Design of boron-doped diamond with sp<sup>2</sup>-bonded carbon impurities according to the electrochemical applications", International Symposium on Diamond Electrochemistry, March 18-19, 2014, Keio University, Yokohama.
  47. Takashi Yamamoto, Keisuke Natsui, Miku Akahori, Yasuaki Einaga, "Boron-doped diamond as superconductor", International Symposium on Diamond Electrochemistry, March 18-19, 2014, Keio University, Yokohama.
  48. Tribidasari A. Ivandini, Yasuaki Einaga, "Yeast-based BOD sensor development using gold-modified boron doped diamond electrodes", International Symposium on Diamond Electrochemistry, March 18-19, 2014, Keio University, Yokohama.
  49. 山口廣海, 中田一弥, 寺島千晶, 栄長泰明, 酒井秀樹, 阿部正彦, 藤嶋昭「表面修飾ホウ素ドープダイヤモンドを用いた二酸化炭素の電解還元」日本化学会第94春季年会 2014年3月27日 名古屋

50. Takeshi Watanabe, Yasuaki Einaga, “Design on Boron-doped Diamond with sp<sup>2</sup>-bonded Carbon Impurities According to the Electrochemical Applications”, 65th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 31 August-5 September, 2014, Lausanne, Switzerland
51. Takahiro Matsui, Takeshi Watanabe, Yasuaki Einaga, “Influence of Crystal Orientation on the Electrochemical Properties in Boron-doped Diamond Electrodes” SIEMME'20, 21 September-24 September, 2014,
52. Cui-Juan Zhang, Takashi Yamamoto, Yasuaki Einaga, “Design and Synthesis of Layered Photomagnet: Co-Fe Prussian Blue Intercalated into Layered Double Hydroxides” SIEMME'20, Chendu, China
53. Yasuaki Einaga, “Recent development on boron-doped diamond electrodes” SIEMME'20, Chendu, China
54. Takeshi Yamamoto, Miku Akahori, Keisuke Natsui, Yasuaki Einaga, “Reversible Photomodulation of Superconducting Property in Boron-Doped Diamond” SIEMME'20, Chendu, China
55. Shuhei Shibano, Hideto Maeda, Ai Sugitani, Michinobu Katayama, Takeshi Watanabe, Yoshinori Matsumoto, Yasuaki Einaga, “Fabrication of Micro Flow Device using Boron-doped Diamond for Electrochemical Analysis” SIEMME'20, Chendu, China
56. Kazuya Nakata, Chiaki Terashima, Akira Fujishima, Yasuaki Einaga, “Reduction of CO<sub>2</sub> at Boron-Doped-Diamond Electrode” SIEMME'20, Chendu, China
57. 松井 貴裕・渡辺 剛志・栄長 泰明「ホウ素ドーパダイヤモンドの電気化学特性に対する面方位の影響」電気化学会 第 82 回大会 2015 年 3 月 15-17 日 横浜国立大学
58. 柏田 健・渡辺 剛志・栄長 泰明「ホウ素ドーパダイヤモンド電極における電解腐食機構の考察」電気化学会 第 82 回大会 2015 年 3 月 15-17 日 横浜国立大学
59. 星野 仁紀・近藤 剛史・相川 達男・渡辺 剛志・栄長 泰明・湯浅 真「ダイヤモンド電極を用いた電気化学的酸素要求量(ECOD)センサーの開発」電気化学会 第 82 回大会 2015 年 3 月 15-17 日 横浜国立大学
60. 名波 圭祐・渡辺 剛志・栄長 泰明「可視光透過性をもつホウ素ドーパダイヤモンドの作製」電気化学会 第 82 回大会 2015 年 3 月 15-17 日 横浜国立大学

③ ポスター発表 (国内会議 16 件、国際会議 23 件)

1. T.Watanabe, Y.Einaga, “Synergy Effect on Electrochemical Properties in Heavily Boron-doped Diamond CO-doped with sp<sup>2</sup>-bonded Carbon Impurities, International Conference on New Diamond and Nano Carbons 2011 (NDNC2011), 2011/5/16~5/20, 松江
2. T.Kato, K.Yoshimi, T.Kamizono, T.Watanabe, S.Kitazawa, Y.Einaga, “Fabrication and Characterization of Boron-doped Diamond Microelectrodes towards in vivo Dopamine Detection, International Conference on New Diamond and Nano Carbons 2011 (NDNC2011), 2011/5/16~5/20, 松江
3. K.Natsui, T.Yamamoto, T.Watanabe, Y.Einaga, “Superconducting Property of Anodized Boron-Doped Diamond, International Conference on New Diamond and Nano Carbons 2011 (NDNC2011), 2011/5/16~5/20, 松江
4. 加藤太亮・吉見建二・神園知亜・渡辺剛志・北澤 茂・栄長泰明「ダイヤモンドマイクロ電極を用いたドーパミン検出 第 25 回ダイヤモンドシンポジウム 2011/12/7~12/9 筑波
5. 田村勇介・近藤剛史・渡辺剛・栄長泰明・湯浅 真「ダイヤモンド電極による有機物の高電位電解検出」

- 第 25 回ダイヤモンドシンポジウム 2011/12/7~12/9 筑波
6. 尾崎拓也・中田一弥・落合 剛・村上武利・藤嶋 昭・栄長泰明「BDD 電極を用いた CO<sub>2</sub> の電解還元におけるホウ素ドーパ量の影響」  
第 25 回ダイヤモンドシンポジウム 2011/12/7~12/9 筑波
  7. 安達大雅・中田一弥・落合 剛・村上武利・藤嶋 昭・栄長泰明「表面修飾ダイヤモンド電極を用いた CO<sub>2</sub> の電気化学的還元」  
第 25 回ダイヤモンドシンポジウム 2011/12/7~12/9 筑波
  8. 角 武法・斉藤 毅・夏井 敬介・山本 崇史・跡部 真人・栄長 泰明・西山 繁「BDD 電極を用いた陽極酸化による生物活性物質の合成研究」  
新規素材探索研究会第 11 回セミナー 2012/6/8 横浜
  9. 角 武法・斉藤 毅・夏井 敬介・山本 崇史・跡部 真人・栄長 泰明・西山 繁「BDD 電極を用いたマイクロフロー型セルによる生物活性物質の合成研究」  
第 36 回有機電子移動化学討論会 2012/6/21~6/22 東京
  10. A. Sugitani, T. Watanabe, Y. Einaga, “Controlling Diffusion Profile of Electroactive Species for Selective Anodic Stripping Voltammetry of Cd<sup>2+</sup>”,  
Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science 2012, 2012/10/7~10/12, Honolulu, HI
  11. 杉谷藍・渡辺剛志・T.A.Ivandini・井口達雄・栄長泰明「ボロンドープダイヤモンド電極を用いた 4 電極系によるカドミウムの電気化学検出」  
第 26 回ダイヤモンドシンポジウム 2012/11/19~11/21 東京
  12. 石井雄也・村田和隆・T.A.Ivandini・渡辺剛志・栄長泰明「BDD 電極を用いたオゾン濃度の電気化学的測定」  
第 26 回ダイヤモンドシンポジウム 2012/11/19~11/21 東京
  13. 本田有紀・T.A.Ivandini・渡辺剛志・村田和隆・栄長泰明「導電性ダイヤモンド電極におけるオゾン発生の効率化」  
第 26 回ダイヤモンドシンポジウム 2012/11/19~11/21 東京
  14. 尾崎拓也・中田一弥・寺島千晶・落合剛・村上武利・藤嶋昭・栄長泰明 「BDD 電極を用いた二酸化炭素の電解還元」  
第 26 回ダイヤモンドシンポジウム 2012/11/19~11/21 東京
  15. 安達大雅・中田一弥・寺島千晶・落合剛・村上武利・藤嶋昭・栄長泰明「イオン液体修飾ダイヤモンド電極を用いた CO<sub>2</sub> の電気化学的還元」  
第 26 回ダイヤモンドシンポジウム 2012/11/19~11/21 東京
  16. Ai Sugitani, Michinobu Katayama, Takeshi Watanabe, Yoshinori Matsumoto, Yasuaki Einaga, “Fabrication of microdevices using boron-doped diamond for electrochemical analysis”, International Symposium on Diamond Electrochemistry, March 18-19, 2014, Keio University, Yokohama.
  17. Yuya Ishii, Tribidasari A. Ivandini, Kazutaka Murata, Yasuaki Einaga, “Development of electrolyte-free ozone sensors using boron-doped diamond electrodes”, International Symposium on Diamond Electrochemistry, March 18-19, 2014, Keio University, Yokohama.
  18. Taiki Kojima, Keisuke Natsui, Takashi Yamamoto, Yasuaki Einaga, Shigeru Nishiyama, “Cathodic reduction on a boron-doped diamond electrode to synthesize new neolignans”, International Symposium on Diamond Electrochemistry, March 18-19, 2014, Keio University, Yokohama.
  19. Yusuke Tamura, Takeshi Kondo, Tatsuo Aikawa, Takeshi Watanabe, Yasuaki Einaga, Makoto Yuasa, “Electrochemical oxygen demand measurement using diamond electrode”, International Symposium on Diamond Electrochemistry, March 18-19, 2014, Keio University, Yokohama.
  20. Hirofumi Imamura, Kazuya Nakata, Chiaki Terashima, Takeshi Kondo, Yasuaki Einaga, “Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide Using Porous Boron-Doped Diamond Electrodes”, International Symposium on Diamond Electrochemistry, March

- 18-19, 2014, Keio University, Yokohama.
21. Hiromi Yamaguchi, Kazuya Nakata, Chiaki Terashima, Yasuaki Einaga, Hideki Sakai, Masahiko Abe, Akira Fujishima, "Electrochemical reduction of carbon dioxide at surface modified boron-doped diamond electrodes" , International Symposium on Diamond Electrochemistry, March 18-19, 2014, Keio University, Yokohama.
  22. Zdenek Futera, Yoshitaka Tateyama, Yasuaki Einaga, "Investigation of boron doped diamond interfacial reactions by first principle calculations" , International Symposium on Diamond Electrochemistry, March 18-19, 2014, Keio University, Yokohama.
  23. Keisuke Natsui, Takashi Yamamoto, Takeshi Watanabe, Yoichi Kamihara, Yasuaki Einaga, "Modulation of critical current density in superconducting diamond by surface modification" , International Symposium on Diamond Electrochemistry, March 18-19, 2014, Keio University, Yokohama.
  24. Yuki Honda, Tribidasari A. Ivandini, Takeshi Watanabe, Kazutaka Murata, Yasuaki Einaga, "An electrolyte-free system for ozone generation using heavily boron-doped diamond electrodes" , International Symposium on Diamond Electrochemistry, March 18-19, 2014, Keio University, Yokohama.
  25. Miku Akahori, Keisuke Natsui, Takashi Yamamoto, Yasuaki Einaga, "Functionalization of superconducting diamond by click reaction" , International Symposium on Diamond Electrochemistry, March 18-19, 2014, Keio University, Yokohama.
  26. Yu Mukuda, Takeshi Watanabe, Akihiko Ueda, Yoshiki Nishibayashi, Yasuaki Einaga, "Electrochemical properties of phosphorus doped diamond" , International Symposium on Diamond Electrochemistry, March 18-19, 2014, Keio University, Yokohama.
  27. Shuhei Shibano, Tribidasari A. Ivandini, Chiaki Terashima, Kazuya Nakata, Yasuaki Einaga, "Development of electrochemical method for biodiesel production" , International Symposium on Diamond Electrochemistry, March 18-19, 2014, Keio University, Yokohama.
  28. Takahiro Matsui, Takeshi Watanabe, Yasuaki Einaga, "Influence of (100) facets on the electrochemical properties in boron-doped diamond electrodes" , International Symposium on Diamond Electrochemistry, March 18-19, 2014, Keio University, Yokohama.
  29. Leo K. Oyama, Takeshi Watanabe, Yasuaki Einaga, "Development of microwave plasma CVD with quartz tube reactor for diamond film synthesis" , International Symposium on Diamond Electrochemistry, March 18-19, 2014, Keio University, Yokohama.
  30. Bakhadir Rismetov, Tribidasari A. Ivandini, Endang Saepudin, Yasuaki Einaga, "Electrochemical detection of hydrogen peroxide at Pt-deposited boron doped diamond and its application in melamine strip test" , International Symposium on Diamond Electrochemistry, March 18-19, 2014, Keio University, Yokohama.
  31. Miku Akahori, Keisuke Natsui, Takashi Yamamoto, Yasuaki Einaga, "Functionalization of Superconducting Diamond via Electro-Click Chemistry" , 65th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 31 August-5 September, 2014, Lausanne, Switzerland
  32. Yuya Ishii, Tribidasari A. Ivandini, Kazutaka Murata, Yasuaki Einaga, "Development of Electrolyte-Free Ozone Sensors Using Boron-doped Diamond Electrodes" , 65th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 31 August-5 September, 2014, Lausanne, Switzerland
  33. Yu Mukuda, Takeshi Watanabe, Akihiko Ueda, Yoshiki Nishibayashi, Yasuaki Einaga, "Electrochemical properties of phosphorus-doped diamond" , 65th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 31 August-5 September, 2014, Lausanne, Switzerland
  34. Zdenek Futera, Keitaro Sodeyama, Jaroslav Burda, Yoshitaka Tateyama, Yasuaki Einaga "Double QM/MM Method for Donor-acceptor Electron Transfer Reactions in Aqueous Solution" , 65th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 31 August-5 September, 2014, Lausanne, Switzerland

35. 椋田 雄・渡辺 剛志・植田 暁彦・西林 良樹・山本 卓・小泉 聡・栄長 泰明「リンドープダイヤモンドの電気化学特性」第 28 回 ダイヤモンドシンポジウム 2014/11/19-21 東京
36. 柏田 健・渡辺 剛志・栄長 泰明「ホウ素ドーパダイヤモンド電極における電解腐食機構の考察」第 28 回 ダイヤモンドシンポジウム 2014/11/19-21 東京
37. 松井 貴裕・渡辺 剛志・栄長 泰明「ホウ素ドーパダイヤモンドの電気化学特性に対する面方位の影響」第 28 回 ダイヤモンドシンポジウム 2014/11/19-21 東京
38. 柴野 修平・前田 英人・渡辺 剛志・松本 佳宣・栄長 泰明「ホウ素ドーパダイヤモンドを用いた電気化学測定用マイクロデバイスの作製」第 28 回 ダイヤモンドシンポジウム 2014/11/19-21 東京
39. 石井 雄也・渡辺 剛志・Tribidasari A Ivabдини・栄長泰明「ホウ素ドーパダイヤモンド電極を用いたグルコースセンサーの開発」第 28 回 ダイヤモンドシンポジウム 2014/11/19-21 東京

#### (4)知財出願

##### ①国内出願 (9 件)

1. カドミウムの電気化学的測定方法及び装置  
 栄長泰明、ステファンフィエロ、赤井和美、渡辺剛志、小松基張、山貫幹人、福嶋良助、須田昇、松本浩一  
 慶應義塾、東北電力、堀場製作所  
 出願日:2011 年 7 月 22 日、出願番号:特願 2011-161082
2. 試料中の金属を検出するためのマルチ電極式電気化学測定装置  
 栄長泰明、杉谷藍、渡辺剛志、小松基張  
 慶應義塾、東北電力  
 出願日:2012 年 1 月 31 日、出願番号:特願 2012-018278
3. ダイヤモンド微小電極を用いた還元型グルタチオンの測定装置  
 栄長泰明、フィエロステファン、佐谷秀行、永野修  
 慶應義塾  
 出願日:2012 年 03 月 30 日、出願番号:特願 2012-080323
4. ホルムアルデヒドの製造方法  
 中田一弥、藤嶋昭、村上武利、落合剛、栄長泰明、尾崎拓也  
 神奈川科学技術アカデミー、慶應義塾  
 出願日:2012 年 10 月 19 日、出願番号:特願 2012-232358
5. オゾン水濃度測定装置及びオゾン水濃度測定方法  
 栄長泰明、イワンデニトリビダサリアングラニングラム、石井雄也、関口重夫、村田和隆  
 慶應義塾、日科ミクロン  
 出願日:2012 年 11 月 16 日、出願番号:特願 2012-251851  
**登録日:2013 年 05 月 10 日、特許番号:特許第 5265803 号**
6. COD 又は TOC の電気化学的測定方法及び測定装置  
 栄長泰明、渡辺剛志、田村勇介、近藤剛史、湯浅真、加藤明彦、伊東哲、金野裕子  
 慶應義塾、東京理科大学、東亜ディーケーケー  
 PCT/JP2012/083984 の日本国内移行  
 出願日:2012 年 12 月 27 日、出願番号:特願 2013-551844
7. セレンの電気化学的分析方法及び装置  
 栄長泰明、イワンデニリアングラニングラム、渡辺剛志、赤井和美、小松基張、村田道生、山貫幹人

慶應義塾、東北電力、堀場製作所

出願日:2013年05月29日、出願番号:特願2013-113400

8. ダイヤモンドマイクロ電極を用いた生体内 pH 測定装置及び方法

栄長泰明、フィエロステファン、佐谷秀行、永野修、清島亮

慶應義塾

出願日:2013年08月22日、出願番号:特願2013-172401

②海外出願 (5件)

1. COD 又は TOC の電気化学的測定方法及び測定装置

栄長泰明、渡辺剛志、田村勇介、近藤剛史、湯浅真、加藤明彦、伊東哲、金野裕子

慶應義塾、東京理科大学、東亜ディーケーケー

出願国:中国

PCT/JP2012/083984 の中国国内移行

出願日:2012年12月27日、出願番号:201280064359.4

2. COD 又は TOC の電気化学的測定方法及び測定装置

栄長泰明、渡辺剛志、田村勇介、近藤剛史、湯浅真、加藤明彦、伊東哲、金野裕子

慶應義塾、東京理科大学、東亜ディーケーケー

出願国:韓国

PCT/JP2012/083984 の韓国国内移行

出願日:2012年12月27日、出願番号:10-2014-7012305

3. オゾン水濃度測定装置及びオゾン水濃度測定方法

栄長泰明、イワンデニトリビダサリ、石井雄也、関口重夫、村田和隆

慶應義塾、日科ミクロン

出願国:中国

PCT/JP2013/072831 の中国国内移行

出願日:2013年08月27日、出願番号:?

4. オゾン水濃度測定装置及びオゾン水濃度測定方法

栄長泰明、イワンデニトリビダサリ、石井雄也、関口重夫、村田和隆

慶應義塾、日科ミクロン

出願国:米国

PCT/JP2013/072831 の米国国内移行

出願日:2013年08月27日、出願番号:?

5. オゾン水濃度測定装置及びオゾン水濃度測定方法

栄長泰明、イワンデニトリビダサリ、石井雄也、関口重夫、村田和隆

慶應義塾、日科ミクロン

出願国:台湾

出願日:2013年11月12日、出願番号:102141023

③その他の知的財産権

なし

## (5)受賞・報道等

### ①受賞

\*中田一弥・電気化学会進歩賞・佐野賞、2012年3月

\*渡辺剛志・堀場雅夫賞、2013年10月

斉藤毅・有機電気化学奨励賞(電気化学会有機電気化学研究会)2013年3月

### ②マスコミ(新聞・TV等)報道(プレス発表をした場合にはその概要もお書き下さい。)

#### ●プレス発表(2012年4月18日)

レアメタルフリーの新しい有用物質合成法を開発

—ダイヤモンド電極で環境調和型創薬の開発に道—

JST 課題達成型基礎研究の一環として、慶應義塾大学理工学部の栄長泰明教授らは、同大学の西山繁教授と共同で、導電性ダイヤモンドを電極とした有機電解反応による物質合成法を開発し、白金などのレアメタルを使わずに有用物質を合成することに成功しました。

有機合成、特に医薬品合成には、パラジウムやクロム、白金などに代表されるレアメタルを使用していますが、近年その供給不安が問題となっています。そのため、資源リスクに備えたレアメタルフリーな代替手法の開発が望まれていました。有機電解反応は、毒性の高い重金属や爆発の危険性のある酸化剤を用いずとも、電流・電位の調整だけで酸化・還元できる環境調和型有機反応です。しかし従来使用されている電極は、主に白金やパラジウム、金などのレアメタルであり、レアメタルフリーな有機反応ではありませんでした。

本研究グループは、ダイヤモンドにホウ素を加えて導電性を与えたダイヤモンド電極注1)を用いて有機電解反応を行った結果、レアメタルや既存の炭素材料とは異なる反応性を持つことを明らかにし、さらにこの技術を応用することで天然有機化合物や人工抗炎症物質を合成することに成功しました。

この技術により合成される物質は、アルツハイマー症治療薬や生活習慣病改善につながる新しい薬剤の開発に役立つことが期待されます。

本研究成果は、ドイツ科学雑誌「Angewandte Chemie International Edition」のオンライン版で近日中に公開されます。

#### ●新聞掲載

化学工業日報 2012年4月23日「電極にダイヤ利用 慶大 有用化合物を効率合成」

日刊工業新聞 2012年4月19日「ダイヤで有機電解反応 慶大 天然物を高効率合成」

日経産業新聞 2012年4月19日「レアメタル使わず 慶大 医薬品原料の生産技術」

#### ●プレス発表(2012年11月29日)

針状ダイヤモンド電極でがんバイオマーカーを簡便に生体内測定  
ポイント

がんバイオマーカーには組織採取の困難さや前処理時間などの問題点がある  
組織採取なしで簡便な、がんバイオマーカーのマウス生体内検出に成功  
診断法への応用でがんの新たな治療法が期待される

JST 課題達成型基礎研究の一環として、慶應義塾大学 理工学部の栄長泰明教授は、慶應義塾大学 医学部の佐谷秀行教授らと共同で、針状に加工した導電性のダイヤモ

ンドを電極(ダイヤモンド電極)として用いることで、がんのバイオマーカーの1つである還元型グルタチオン(GSH)の濃度をマウスの生体内で直接測定することに成功しました。GSHは、がん細胞の治療抵抗性に関わる重要なバイオマーカーであり、がん組織内における濃度や増減を知ることは治療の効果を判定する上で非常に有用であると期待されています。また、がん組織の中のGSH濃度が低ければ、薬剤や放射線治療の治療効果が上がることが動物実験で明らかになっています。そのため、人でもがん組織中のGSHが低下しているかどうかを見ることで、治療の効果を事前に推定できる可能性もあります。しかし、従来の方法では、がん組織を体内から採取する必要があるため、組織採取の困難さや前処理に時間がかかるなどの問題点があり、医療現場では使われていません。がん治療における有効性の検証や診断技術の開発に向け、生体内でGSH濃度を計測できる簡便な方法が期待されていました。

本研究グループは、ダイヤモンド電極を針状に加工し、直接がん組織に挿入することで、生体内のGSH濃度の変化を簡便に検出できる方法の開発に成功しました。

今後、放射線や化学療法などのがん治療においてGSH濃度をリアルタイムでモニタリングが可能となり治療効果の迅速な判定方法の開発が実現すれば、新しい「簡易かつ高感度な病態診断法」としての利用が期待されます。

本研究成果は、平成24年11月29日(英国時間)に英国オンライン科学誌「Scientific Reports」で公開されます。

#### ●新聞掲載

日経産業新聞 2012年12月6日「針状ダイヤモンドで効果判定 がん治療、慶大が新技術」

日刊工業新聞 2012年11月30日「慶大 がん放射線療法の効き目 針状ダイヤモンド電極で測定」

化学工業日報 2012年11月30日「慶応大 生体内のがんマーカー ダイヤ電極で直接測定」

#### ●プレス発表(2013年11月19日)

針状ダイヤモンド電極でpHの簡便な生体内測定に成功  
ポイント

ダイヤモンド電極は優れた電気化学特性を持ち、センサー、水処理をはじめとした応用が期待されている

針状に加工したダイヤモンド電極を使って、胃のpHをリアルタイムで測定することに成功  
さまざまな生体組織におけるpHモニターに使用されることが期待

JST 課題達成型基礎研究の一環として、慶應義塾大学 理工学部の栄長 泰明 教授らは、慶應義塾大学 医学部の佐谷 秀行 教授らと共同で、針状に加工した導電性のダイヤモンドを電極(ダイヤモンド電極))として用いることで、胃内部の水素イオン濃度指数であるpHを簡便にリアルタイムで測定することに成功しました。

pHの変化は、生体内のさまざまな生理学的状態や病理学的症状に影響を及ぼし、腫瘍組織でのpHの変化は腫瘍細胞の代謝の状態を反映することから、リアルタイムモニタリングが有用であると期待されています。しかし、従来のガラス電極では小型化が難しく壊れやすいなどの面があるため、簡便、迅速かつ高感度で、生体へのダメージが少ないpHモニタリングの方法が求められていました。

本研究グループは、ダイヤモンド電極を針状に加工し、直接胃の粘膜内に挿入することで、生体組織内でのpHを簡便に検出できる方法を開発することに成功しました。

胃炎、胃がん、胃酸過多、逆流性食道炎などの胃酸の状態に関連する症状を持つ患者において、リアルタイムに高感度でそのpHをモニターすることが可能になります。今後は、胃に限らず、食道や十二指腸をはじめ、さまざまな生体組織におけるpHモニターにも使用されることが期待されます。さらに、ワイヤレスのデータ取得システムと組み合わせるこ

とにより、従来電極では実現できないカテーテルに依存しない、患者にやさしい pH モニター法へ展開できると期待されます。

本研究成果は、2013 年 11 月 19 日(英国時間)に英国 Nature 系オンライン科学誌「Scientific Reports」のオンライン速報版で公開されます。

●新聞掲載

科学新聞 2013 年 12 月 20 日「生体内 pH の簡便測定に成功 慶應大研究グループ 針状ダイヤモンド電極で」

●新聞掲載

日本経済新聞 2014 年 2 月 10 日(夕刊 1 面)  
「プラ原料 海水・CO<sub>2</sub> から 慶大など 温暖化対策に活用」

●TBS テレビ

「未来の起源」2014 年 6 月 15 日 ダイヤモンド電極

●新聞掲載

東奥日報 2014 年 6 月 20 日  
「海水中ダイヤモンドに電流 CO<sub>2</sub> 回収 プラ原料に 一石二鳥の技術開発 夢のダイヤ:センサーや医薬幅広い応用期待」

●BS11 テレビ

「報道ライブ 21 INsideOUT」

③その他

●一般紙掲載

環境ビジネス 2012 年 9 月号  
「廃水处理から創薬まで、用途広がる 性能優れるダイヤモンド電極」p126-127

(6)成果展開事例

①実用化に向けての展開

●JST-ACCEL 事業に採択され、現在実施中(2014 年 12 月～)。

②社会還元的な展開活動

●本研究成果は研究室のホームページ  
<http://www.chem.keio.ac.jp/~einaga-lab/index.html>  
で公開し、一般に情報提供している。

## § 5 研究期間中の活動

### 5. 1 主なワークショップ、シンポジウム、アウトリーチ等の活動

年月日	名称	場所	参加人数	概要
2013 年 6 月 15 日	慶應義塾大学理工学部市民講座 (公開)	慶應義塾大学	250 人	一般向けに研究内容を紹介

2013年12月13日	慶應科学技術展 (慶応テクノモール)	東京国際フォーラム	多数	一般向けに研究内容を展示紹介
2014年1月29日	ナノテク展	ビックサイト	多数	一般向けに研究内容を展示紹介
2014年3月18日 ～19日	ダイヤモンド電極国際 シンポジウム (Internation Symposium on Diamond Electrochemistry)	慶應義塾大学	108人	ダイヤモンド電極に関する国際シンポジウムを開催
2014年8月20日	オープンキャンパス	慶應義塾大学	多数	慶應義塾大学理工学部のオープンキャンパスにてダイヤモンド電極の紹介講義
2014年10月7日	高校生研究室見学	慶應義塾大学	8名	東京都立高等学校の生徒8名が研究室見学
2014年11月10日	サイエンスカフェ	慶應義塾大学	30名	慶應義塾大学理工学部のサイエンスカフェにてダイヤモンド電極の紹介講義

## §6 最後に

CVD 装置の購入、博士研究員の雇用、研究スペースの借用料などとしてとても有効に資金を活用させていただきました。おかげさまで、大変充実した研究環境で実施することができ、大変ありがたく思っております。また、総括、アドバイザーの先生方の貴重なご指導もほどよい間隔であり、それらを参考に、基本的には自由に研究活動を行う雰囲気を提供していただき、よりよい方向に進むことができました。おかげさまで、研究成果に関しても、当初の目標に比べて、予想をはるかに上回る興味深い成果を数多く挙げることができました。御礼申し上げます。