

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 31 日現在

機関番号：32660

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26288109

研究課題名(和文) 二酸化炭素と海水を原料とした有用有機物質の電気化学的創出

研究課題名(英文) Electrochemical production of useful organic chemicals from CO<sub>2</sub> and seawater

研究代表者

中田 一弥 (Nakata, Kazuya)

東京理科大学・理工学部・准教授

研究者番号：70514115

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、電気化学的還元(電解還元)法に着目し、エネルギー源として太陽光を用いて、二酸化炭素と海水を原料として、電解還元法で有用物質を生成する技術を確立した。具体的には、導電性ダイヤモンドを電極、二酸化炭素を溶解させた海水を電解液として用いた、太陽光発電を駆動力とした電解還元システムを構築し、有用有機物質を高効率・高選択的に生成することに成功した。また下記の成果が得られた。(1)ダイヤモンド電極にアミン修飾を行うことでギ酸の生成効率が向上した。(2) NaCl濃度が3.0%の際に最も効率よく有機物が生成された。(3)ダイヤモンド電極とGa<sub>2</sub>Nを用いたCO<sub>2</sub>光電解還元システムを構築した。

研究成果の概要(英文)：In this work, we focused on electrochemical reduction using CO<sub>2</sub> and seawater as starting chemicals and solar light as an energy to produce useful organic chemicals. We actually used conductive diamond as an electrode, seawater as an electrolyte, and solar cell or photocatalyst as photo-energy conversion materials. Furthermore, we obtained below results: (1) Amine modified diamond electrode showed higher yield production of formic acid. (2) Optimum concentration of NaCl as a electrolyte is 3% for electrochemical reduction to produce useful chemicals. (3) We constructed a system comprising diamond electrode and Ga<sub>2</sub>N electrode as a photocatalyst.

研究分野：電気化学

キーワード：二酸化炭素排出削減

## 1. 研究開始当初の背景

世界的なエネルギー消費の増加に伴い化石燃料の需要は益々高まっているが、一方でその枯渇が懸念されている。このような背景から、脱化石燃料に向けて、石油消費の最終廃棄物である二酸化炭素を還元して石油代替物に変換することで、持続的かつ発展的な社会を構築することが求められている。しかしながら、これまでに検討されてきた二酸化炭素還元(固定化)技術は、効率性や長期安定的な供給能力、希少元素の使用等に課題があり、実用性に乏しかった。そのため、ありふれた元素からなる材料を使い、二酸化炭素を効率良く、長期安定的に有用物質へと変換する新たな技術が強く求められてきた。

これまで我々のグループでは、電解還元法によって二酸化炭素をアルコール等の有機物に変換できることを報告してきた。電解還元法は、電極上で物質を電気化学的に還元する方法であり、電気エネルギーを用いるために安定的に二酸化炭素を有機物質に変換する方法である。しかし、変換効率や反応選択性が低く、かつ電解還元用電極は、多くの場合に希少元素を使用し、長期的な電解還元によって電極が劣化する等、課題が多く、研究の余地が十分に残されていた。

一方、導電性ダイヤモンド電極が最近注目されている。導電性ダイヤモンド電極はホウ素などをドーピングして導電性を高めたダイヤモンドからなる電極であり、化学的に非常に安定で広い電位窓をもつために、二酸化炭素を溶解した溶液中での電解還元においては副反応である溶媒の電気分解が起こりにくく、二酸化炭素の電解還元に適していると予想される。さらに導電性ダイヤモンド電極は主に炭素から出来ており、希少あるいは有害な元素を使用しない。そこで、導電性ダイヤモンド電極を用いた二酸化炭素の電解還元を行うことで、上述の問題を克服し、二酸化炭素を固定化する基盤技術として提案できるのではないかと考えた。実際にボロンをドーピングしたダイヤモンド電極(p型半導体)を用いて実験を行った結果、MeOH電解液中でホルムアルデヒドが高効率かつ高選択的に生成したことを報告した。電解還元によるホルムアルデヒドの生成はこれまでにほとんど報告がなく学術的に極めて興味深いだけでなく(従来の金属電極表面ではこのような反応は極めて起きにくく、ダイヤモンド電極表面の特異的な反応である)、ホルムアルデヒドはプラスチックの原料(メラミン樹脂等)や化学原料として工業的に非常に重要な物質であり、応用面への期待も非常に高い。

## 2. 研究の目的

本研究では、導電性ダイヤモンド電極表面の組成制御や表面修飾を行うことで、ダイヤモンド電極表面に特有の電解反応メカニズムを解明し、それに基づく電解還元のさらなる高効率化や生成物の種類の制御(選択性)の検討を計画した。具体的には、ドーパント濃度やsp<sup>3</sup>炭素の割合を制御することや(組成制御)、金属微粒子・金属イオンや、二酸化炭素と錯形成するイオン液体などを表面修飾する(表面修飾)。例えば分子修飾においては、導電性ダイヤモンド電極の表面は通

常、水素または酸素末端であるが、他の分子種で置換することにより反応性が変化することが大いに期待される。

さらに、二酸化炭素の還元にはプロトン源と電子源が必要となる。通常、それらは電解液に由来する。水は電解液として手に入りやすいが、導電性を確保するためにNaCl等の電解質を溶解させる必要がある。今回、資源として最も手に入りやすい海水に着目し、電解液として利用できるのではないかと考えた。一般的に金属電極等では腐食の可能性があるため海水を用いた電解還元は不可能であるが、ダイヤモンド電極は腐食に強く、電解還元が可能であると考えられる。

最後に、上記の電解還元を太陽光をエネルギー源としたシステムを作製することを計画した。

## 3. 研究の方法

[1] ダイヤモンド表面の特異的反応のメカニズム解明と、高効率化、選択性制御の検討

酸化ホウ素をアセトン、メタノール混合溶液(=9:1 v/v)に加えた原料溶液(B/C=10000 ppm)を用いて、プラズマ出力 5500 W、水素下 90 tor、製膜時間 4 時間の条件において、マイクロ波プラズマ CVD 法により Si 基板にダイヤモンド電極を製膜した。表面修飾は次の方法で行った。まず、製膜したダイヤモンド電極を UV-オゾンクリーナー内で 1 時間処理しダイヤモンド電極表面を酸素系末端にした。次にアリルアミンによってダイヤモンド電極電極表面全体を覆い、窒素雰囲気下で UV (254 nm) を 10 h 照射することで表面修飾を行った。電極の評価はラマン分光法、サイクリックボルタンメトリー(CV)、自動接触角計による濡れ性の評価によって行った。

CO<sub>2</sub> 電解還元の装置は、作用極にダイヤモンド電極、対極に Pt メッシュ、参照極に Ag/AgCl 電極を用い、二室セルの間はイオン交換膜 (Nafion®) で隔て、電解液はダイヤモンド電極側に 0.5 M KCl 水溶液を、対極側に 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液をそれぞれ 40 mL 入れた。ダイヤモンド電極側に窒素ガスを 1 h バブリング後、二酸化炭素ガスを 30 min バブリングした。ダイヤモンド電極側に -1.4 ~ -1.7 V vs. Ag/AgCl の電位を印加して、二酸化炭素バブリング下で 2 h 電解還元を行った。生成物の定性、定量は、液相は高速液体クロマトグラフィー(HPLC)、気相はガスクロマトグラフィー(GC)を用いた。

[2] 海水をベースとする電解液の検討

ダイヤモンド電極はマイクロ波プラズマ CVD 法により Si 基板上に成膜したのち、ダイヤモンド電極と銅線を銀ペーストで固定し、その回りを UV 硬化樹脂で覆い電極とした。電解は電極間に Nafion を挟んだ二室型 H 型セルで行った。作用極をダイヤモンド電極電極、対極を Pt 電極、参照極を Ag/AgCl 電極とし、ポテンショスタットを介して電位の印加や電流の観測を行った。電解後のサンプルを 2,4-ジニトロフェニルヒドラジン(DNPH)で誘導化し、HPLC で測定・定量したのち、観測された電流量からファラデー効率を算出した。

### [3] 太陽光エネルギーを駆動力とした電解還元システムの構築

太陽電池パネルと電解還元セルの電源を接続し、太陽光をエネルギー源として、太陽電池を用いてその電力を供給する装置を構築した。一方、太陽電池を用いず、直接に太陽光エネルギーを利用できる系も構築した。詳細は下記の手順で行った：電解セルはnafion®で隔てられた二槽型セルを用いて、電解液にはダイヤモンド電極側に0.5 M KCl水溶液を40 mL、光触媒として利用できるGaN側に1 M NaOH水溶液を45 mL入れた。参照極にはHg/HgO電極を用いた。光源は200 W Xeランプ(U-VIX社)を用いて、照度は100 mW/cm<sup>2</sup>とした。ダイヤモンド電極側にN<sub>2</sub>ガスを1 hバブリング後、CO<sub>2</sub>ガスを1.5 hバブリングした。光触媒電極側に-0.5 V vs. Hg/HgOの電位を印加して、CO<sub>2</sub>バブリング下で2 h電解還元した。電解生成物の定性、定量には液相側にHPLC、気相側にGC(検出器はTCDまたはMS)を用いた。

## 4. 研究成果

### [1] ダイヤモンド表面の特異的反応のメカニズム解明と、高効率化、選択性制御の検討

まず、ダイヤモンド電極への表面修飾がCO<sub>2</sub>還元に対する影響について調べた。アミンを電極上に滴下後、UV照射を各時間行い、XPSによって電極の評価を行った。UV照射時間を4 h行った場合と6 h行った場合でN/C比がほとんど変化していない事が分かった。アミン修飾後のダイヤモンド電極電極のXPSスペクトルを測定した。その結果、400 eV付近にN1sのピークが観測されたことから、ダイヤモンド電極表面がアミン修飾されていることを確認した。また、アミン修飾前後のダイヤモンド電極について接触角測定を行ったところ、修飾後のダイヤモンド電極では修飾前に比べて約15~20°程度、接触角が減少していることが観測された。これはダイヤモンド電極表面の官能基が親水性のアミンに改質されたからであると考えられる。

次に、アミン修飾ダイヤモンド電極電極におけるCO<sub>2</sub>の還元効率の評価を行うため、未修飾および修飾後のダイヤモンド電極電極を用いてCO<sub>2</sub>を飽和させた0.1 M過塩素酸テトラブチルアンモニウム(TBAP)のメタノール溶液中で定電位電解を行い、GC,HPLCにより還元生成物の同定を行った。電解電位-1.5 V (vs. Ag/Ag+)で2 h電解を行った結果、アミン修飾ダイヤモンド電極電極の場合ではギ酸の生成効率が8.8%と計算され、未修飾のダイヤモンド電極電極で電解を行った場合の生成効率(4.9%)と比較して約1.8倍に生成効率が向上していた。アミン修飾ダイヤモンド電極が修飾前に比べてギ酸の生成効率が向上した理由は、電極表面の官能基であるアミンが電極表面近傍のCO<sub>2</sub>を吸収したためではないかと推測される。

### [2] 海水をベースとする電解液の検討

各NaCl濃度と各印加電圧におけるHCHOのファラデー効率を算出した。今回の条件下ではNaCl濃度3.0%、印加電圧-1.5 V vs. Ag/AgClのときに最も効率良くHCHOが生成

した(ファラデー効率42.9%)。NaCl濃度の影響は電解液の導電性に表れるが、一般的に電解質濃度の増加に伴って電気抵抗率は低下する。NaClも同様な傾向を示すが、NaClが高濃度となるとCO<sub>2</sub>還元の競争反応である水素が優先的に生成してしまうため、HCHOのファラデー効率は低い値となった。NaCl濃度3.0%というのは海水のNaCl濃度と近い値であるため、実際に海水を電解液として用いるとき、希釈することなく利用できるという有利性がある。

### [3] 太陽光エネルギーを駆動力とした電解還元システムの構築

本研究ではアノードに窒化ガリウム(GaN)をベースとした光触媒電極を用いて、光エネルギーのアシストにより電解に要する外部バイアスの軽減を検討した。CO<sub>2</sub>還元に必要な外部バイアスを測定するためN<sub>2</sub>またはCO<sub>2</sub>バブリング後にダイヤモンド電極カソードを作用極、アノードを対極かつ参照極とし、リニアスイープボルタンメトリーを行った。GaNをアノードに用いることでPt, TiO<sub>2</sub>と比較してCO<sub>2</sub>還元由来のピーク電位が正側にシフトしているのが分かった。この電位は作用極-対極の電極間電位に相当していることから、CO<sub>2</sub>還元に必要な外部バイアスが軽減されていることが示唆された。

次に電解還元を行ったところ、主成分としてギ酸と水素が生成し一酸化炭素とメタンが微量に生成した。また、ギ酸がCO<sub>2</sub>還元生成物であることを簡易的に調べるためにCO<sub>2</sub>をバブリングせず、N<sub>2</sub>をバブリングしながら電解を行ったところ、ギ酸、一酸化炭素およびメタンは検出されなかった。したがって、これらの化合物はCO<sub>2</sub>が還元されて生じていることが示唆された。ギ酸および水素生成のファラデー効率を図3に示した。本実験条件では副反応である水素生成が抑制され、CO<sub>2</sub>還元生成物であるギ酸が優先的に生成していることが分かった。

本研究では、ダイヤモンド電極カソードとGaNアノードを用いたCO<sub>2</sub>の光電解還元を行った。GaN電極を用いることで、PtやTiO<sub>2</sub>と比較してCO<sub>2</sub>還元に必要な外部バイアスを軽減できることが示唆された。またCO<sub>2</sub>の光電解還元において、副反応である水素生成よりもCO<sub>2</sub>の還元反応が優先的に進み、ギ酸、一酸化炭素、メタンが生成することを確認した。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計8件)

1. N. Ikemiya, K. Natsui, K. Nakata, Y. Einaga, "Effect of alkali-metal cations on the electrochemical reduction of carbon dioxide to formic acid using boron-doped diamond electrodes" *RSC Adv.*, 7, 22510-22514, **2017**, DOI: 10.1039/C7RA03370B, 査読有
2. N. Roy, Y. Shibano, C. Terashima, K.-i. Katsumata, K. Nakata, T. Kondo, M. Yuasa, A. Fujishima, "Ionic-Liquid-Assisted Selective and Controlled Electrochemical CO<sub>2</sub>

- Reduction at Cu-Modified Boron-Doped Diamond Electrode" *ChemElectroChem*, 3, 1044-1047, **2016**, DOI: 10.1002/celec.201600105, 査読有
- P. K. Jiwanti, K. Natsui, K. Nakata, Y. Einaga, "Selective Production of Methanol by the Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub> on Boron-Doped Diamond Electrodes in Aqueous Ammonia Solution" *RSC. Adv*, 6, 102214-102217, **2016**, DOI: 10.1039/c6ra20466j, 査読有
  - N. Roy, Y. Hirano, H. Kuriyama, P. Sudhagar, N. Suzuki, K.-i. Katsumata, K. Nakata, T. Kondo, M. Yuasa, I. Serizawa, T. Takayama, A. Kudo, A. Fujishima, C. Terashima, "Boron-doped diamond semiconductor electrodes: Efficient photoelectrochemical CO<sub>2</sub> reduction through surface" *Sci. Rep.*, 11, 38010-1-38010-9, **2016**, DOI: 10.1038/srep38010, 査読有
  - 中田一弥, 寺島千晶, 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資源化" *光機能材料研究会報「光触媒」*, 43, 66-72, **2014**, 査読無
  - 中田一弥, 寺島千晶, 藤嶋昭, 栄長泰明, "解説:二酸化炭素と海水でプラスチック原料を合成!!" *月刊「化学」*, 69, 12-15, **2014**, 査読無
  - 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" *クリーンエネルギー*, 23, 46-49, **2014**, 査読無
  - 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*, 30, 7-9, **2014**, 査読無
- [学会発表](計43件)
- 夏井敬介, 池宮範人, 富崎真衣, 岩川ひとみ, 中田一弥, 栄長泰明, ダイヤモンド電極を用いた CO<sub>2</sub> 還元によるギ酸生成, 電気化学会第 84 回大会, 東京・首都大学東京南大沢キャンパス, 2017 年 3 月 26 日.
  - 平野裕衣里, ロイニティッシュ, 栗山晴男, 中林志達, 寺島千晶, 鈴木孝宗, 中田一弥, 勝又健一, 近藤剛史, 湯浅真, 藤嶋昭, 銀担持ダイヤモンド光電極を用いた二酸化炭素の還元に関する研究, 電気化学会第 84 回大会, 東京・首都大学東京南大沢キャンパス, 2017 年 3 月 25 日.
  - N. Roy, C. Terashima, N. Suzuki, K.-i. Katsumata, K. Nakata, A. Fujishima, Boron doped diamond semiconductor electrode: Surface modification and utilization for efficient photoelectrochemical CO<sub>2</sub> reduction, International Conference on Advances in Materials Science (ICAMS 2016), India・Raje Ramrao College, 2016 年 12 月 7 日.
  - Y. Sakurai, Y. Harada, C. Terashima, H. Uetsuka, N. Suzuki, K. Nakata, K.-i. Katsumata, T. Kondo, M. Yuasa, A. Fujishima, Rapid synthesis of boron-doped diamond by using in-liquid plasma, International Conference on Advances in Materials Science (ICAMS 2016), India・Raje Ramrao College, 2016 年 12 月 7 日.
  - 栗山晴男, R. Nitish, 平野裕衣里, 寺島千晶, 鈴木孝宗, 中田一弥, 勝又健一, 芹澤和泉, 藤嶋昭, 銀担持 BDD を用いた紫外線照射による二酸化炭素の光電解還元, 第 23 回シンポジウム「光触媒反応の最近の展開」, 東京・東京理科大学葛飾キャンパス, 2016 年 12 月 2 日.
  - 平野裕衣里, N. Roy, 栗山晴男, 寺島千晶, 鈴木孝宗, 中田一弥, 勝又健一, 近藤剛史, 湯浅真, 藤嶋昭, 銀担持ダイヤモンド光電極を用いた二酸化炭素の光電気化学的還元, 第 30 回ダイヤモンドシンポジウム, 東京・東大駒場リサーチキャンパス, 2016 年 11 月 18 日.
  - P. K. Jiwanti, K. Natsui, K. Nakata, Y. Einaga, CO<sub>2</sub> Reduction on Boron-Doped Diamond Electrode in Aqueous Ammonia Solution, PRiME 2016, Honolulu・Hawai'i Convention Center, 2016 年 10 月 4 日.
  - C. Terashima, N. Roy, Y. Hirano, N. Suzuki, K. Nakata, K. Katsumata, T. Kondo, M. Yuasa, A. Fujishima, Photoelectrochemical Reduction of Carbon Dioxide at Silver Modified Diamond Semiconductor, SIEMME'22, Suzhou・Element Suzhou Science and Technology Town, 2016 年 9 月 23 日.
  - H. Jiang, K. Katsumata, C. Terashima, K. Nakata, N. Matsushita, A. Fujishima, Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> over Cu<sub>2</sub>O modified Zn-Cr layered double hydroxides, SIEMME'22, Suzhou・Element Suzhou Science and Technology Town, 2016 年 9 月 23 日.
  - N. Chikamori, K. Nakata, C. Terashima, K.-i. Katsumata, N. Suzuki, H. Sakai, K. Natsui, Y. Einaga, A. Fujishima, Photoelectrochemical Reduction of CO<sub>2</sub> Using GaN Anode and BDD Cathode, SIEMME'22, Suzhou・Element Suzhou Science and Technology Town, 2016 年 9 月 22 日.
  - N. Roy, Y. Hirano, H. Kuriyama, C. Terashima, K. Nakata, A. Fujishima, One electron transfer CO<sub>2</sub> photoelectrochemical reduction at metal modified boron doped diamond electrode, Carbon Capture and Storage Faraday Discussion, UK, University of Sheffield, 2016 年 7 月 18 日.
  - プラステイカ・クリスマス・ジワソニティ, 夏井敬介, 中田一弥, 栄長泰明, CO<sub>2</sub> Reduction in Aqueous Ammonium Hydroxide Solution, 電気化学会第 83 回大会, 大阪・大阪大学吹田キャンパス, 2016 年 3 月 29 日.
  - ロイニティッシュ, 平野裕衣里, 栗山晴男, 寺島千晶, 中田一弥, 藤嶋昭, Efficient One Electron Transfer CO<sub>2</sub> Reduction at Modified BDD Photoelectrode, 電気化学会第 83 回大会, 大阪・大阪大学吹田キャンパス, 2016 年 3 月 29 日.
  - 平野裕衣里, 栗山晴男, ROY・NITISH, 寺島千晶, 中田一弥, 勝又健一, 近藤剛史, 湯浅真, 藤嶋昭, 二酸化炭素還元のためのダイヤモンド光電極の開発, 日本化学会第 96 春季年会, 京都・同志社大学京田辺

- キャンパス, 2016年3月26日.
15. N. Chikamori, K. Nakata, C. Terashima, Y. Einaga, A. Kudo, H. Sakai, K. Sakai, A. Fujishima, Photo-electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> using photocatalyst anode-boron doped diamond cathode hybrid system, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015, ホノルル・ハワイコンベンション・センター, 2015年12月16日.
  16. K. Nakata, Reduction of carbon dioxide at boron-doped diamond, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015, ホノルル・ハワイコンベンション・センター, 2015年12月15日.
  17. 松本義規, 近森紀誉, 中田一弥, 寺島千晶, 勝又健一, 栄長泰明, 酒井健一, 酒井秀樹, 藤嶋昭, アミン修飾 BDD 電極による CO<sub>2</sub> の電気化学的還元, 第 22 回シンポジウム「光触媒反応の最近の展開」, 千葉・東京理科大学野田キャンパス, 2015年12月4日.
  18. 平野裕衣里, 栗山晴男, N. Roy, 寺島千晶, 中田一弥, 勝又健一, 近藤剛史, 湯浅真, 藤嶋昭, ダイヤモンド半導体を用いた二酸化炭素の光電気化学的還元, 第 22 回シンポジウム「光触媒反応の最近の展開」, 千葉・東京理科大学野田キャンパス, 2015年12月4日.
  19. 近森紀誉, 中田一弥, 寺島千晶, 勝又健一, 栄長泰明, 酒井健一, 酒井秀樹, 藤嶋昭, 光触媒アノードとポロンドープダイヤモンドカソードのハイブリッド化による CO<sub>2</sub> の光電気化学的還元, 第 22 回シンポジウム「光触媒反応の最近の展開」, 千葉・東京理科大学野田キャンパス, 2015年12月4日.
  20. 栗山晴男, 寺島千晶, R, Nitish, 平野裕衣里, 池北雅彦, 中田一弥, 芹澤和泉, 藤嶋昭, 紫外線照射による二酸化炭素の光電解還元, 第 22 回シンポジウム「光触媒反応の最近の展開」, 千葉・東京理科大学野田キャンパス, 2015年12月4日.
  21. N. Roy, 平野裕衣里, 栗山晴男, 寺島千晶, 中田一弥, 藤嶋昭, 表面修飾ダイヤモンドナノ粒子による選択的な CO<sub>2</sub> 光還元, 第 22 回シンポジウム「光触媒反応の最近の展開」, 千葉・東京理科大学野田キャンパス, 2015年12月4日.
  22. 岡田成美, 近藤剛史, 栗山晴男, P. Sudhagar, 中田一弥, 寺島千晶, 藤嶋昭, 相川達男, 湯浅真, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ナノダイヤモンド光触媒の作製と CO<sub>2</sub> 還元反応の高活性化の検討, 第 29 回ダイヤモンドシンポジウム, 東京理科大学葛飾キャンパス, 2015年11月17日.
  23. 原愛我, 寺島千晶, 中田一弥, 勝又健一, 近藤剛史, 湯浅真, 藤嶋昭, ポロンドープダイヤモンド電極を用いた CO<sub>2</sub> 電解酸化による過炭酸化合物の合成, 第 29 回ダイヤモンドシンポジウム, 東京理科大学葛飾キャンパス, 2015年11月17日.
  24. N. Chikamori, K. Nakata, C. Terashima, T. Endo, K. Sakai, H. Sakai, Y. Einaga, A. Fujishima, Photoelectrochemical Reduction of CO<sub>2</sub> Using Photocatalyst Anode - Boron Doped Diamond Cathode Hybrid System, First International Symposium on Recent Progress of Energy and Environmental Photocatalysis, Chiba・Tokyo University of Science, 2015年9月3日.
  25. D. Luo, K. Nakata, C. Terashima, Y. Einaga, A. Fujishima, Extending Research on Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub> on Boron-Doped Diamond Electrodes, First International Symposium on Recent Progress of Energy and Environmental Photocatalysis, Chiba・Tokyo University of Science, 2015年9月3日.
  26. C. Terashima, K. Nakata, A. Fujishima, Photocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction by Diamond Nanoparticles, 7th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials, Nagoya・Nagoya University, 2015年3月28日.
  27. 中田一弥, ポロンドープダイヤモンドによる CO<sub>2</sub> 還元, 日本化学会第 95 春季年会, 千葉・日本大学理工学部 船橋キャンパス / 薬学部, 2015年3月27日.
  28. 近森紀誉, 中田一弥, 寺島千晶, 栄長泰明, 工藤昭彦, 酒井健一, 酒井秀樹, 阿部正彦, 藤嶋昭, 光触媒アノードとポロンドープダイヤモンドカソードのハイブリッド化による CO<sub>2</sub> の光電気化学的還元, 電気化学会第 82 回大会, 横浜・横浜国立大学, 2015年3月15日.
  29. Y. Hirano, H. Kuriyama, N. Roy, C. Terashima, K. Nakata, K. Katsumata, T. Kondo, M. Yuasa, A. Fujishima, Photoelectrochemical Reduction of Aqueous Carbon Dioxide Using Boron-Doped Diamond, Second International Symposium on Advanced Water Science and Technology (ISAWAT-2), Nagoya・Nagoya University, 2015年2月15日.
  30. 中田一弥, 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・東京大学駒場リサーチキャンパス, 2015年1月16日.
  31. 中田一弥, 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, ACT-C CO<sub>2</sub> 還元・資源化ワークショップ, 東京・富士ソフト アキバプラザ, 2015年1月13日.
  32. 近森紀誉, 中田一弥, 寺島千晶, 栄長泰明, 工藤昭彦, 酒井秀樹, 阿部正彦, 藤嶋昭, 光触媒アノードとポロンドープダイヤモンドカソードのハイブリッド化による CO<sub>2</sub> の光電気化学的還元, 第 21 回シンポジウム「光触媒反応の最近の展開」, 東京・東京大学生産技術研究所コンベンションホール, 2014年12月12日.
  33. 栗山晴男, 寺島千晶, P. Sudhagar, 池北雅彦, 中田一弥, 芹澤和泉, 藤嶋昭, 紫外線照射による二酸化炭素の光還元と光触媒還元, 第 21 回シンポジウム「光触媒反応の最近の展開」, 東京・東京大学生産技術研究所コンベンションホール, 2014年12月12日.
  34. 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, 多孔質ホウ素

- ドーブダイヤモンド電極を用いた二酸化炭素電解還元, 第 21 回シンポジウム「光触媒反応の最近の展開」, 東京・東京大学生産技術研究所コンベンションホール, 2014 年 12 月 12 日.
35. 瀧澤大, 近森紀誉, 中田一弥, 寺島千晶, 酒井秀樹, 藤嶋昭, ボロンドーブダイヤモンド(BDD)電極を用いた CO<sub>2</sub> 還元の高効率化, 第 21 回シンポジウム「光触媒反応の最近の展開」, 東京・東京大学生産技術研究所コンベンションホール, 2014 年 12 月 12 日.
  36. K. Nakata, C. Terashima, Y. Einaga, A. Fujishima, High yield electrochemical production of formaldehyde from CO<sub>2</sub> and seawater at boron-doped diamond electrode, ICARP2014, 淡路, 2014 年 11 月 26 日.
  37. 児玉泰孝, 栗山晴男, 近藤剛史, 湯浅真, P. Sudhagar, 中田一弥, 寺島千晶, 藤嶋昭, ダイヤモンドナノ粒子を用いた光触媒効果による CO<sub>2</sub> の資源化, 第 28 回ダイヤモンドシンポジウム, 東京電機大学・東京千住キャンパス, 2014 年 11 月 20 日.
  38. K. Nakata, Reduction of CO<sub>2</sub> at Boron-Doped-Diamond Electrode, SIEMME'20, 中国・成都, 2014 年 9 月 22 日.
  39. C. Terashima, P. Sudhagar, H. Kuriyama, T. Kondo, M. Yuasa, K. Nakata, A. Fujishima, Photocatalytic Conversion of Carbon Dioxide Using of Diamond Powder, The 20th China-Japan Bilateral Symposium on Intelligent Electrophotonic Materials & Molecular Electronics (SIEMME'20), Chengdu, China, 2014 年 9 月 21 日.
  40. 柴野祐太, 寺島千晶, 中田一弥, 近藤剛史, 湯浅真, 藤嶋昭, ダイヤモンド電極を用いた二酸化炭素の電解還元におけるイオン液体添加効果, 電気化学会第 81 回大会, 大阪・関西大学千里山キャンパス, 2014 年 3 月 29 日.
  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ブ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, 名古屋・名古屋大学・東山キャンパス, 2014 年 3 月 27 日.
  42. 中田一弥, Electrochemical production of formaldehyde from CO<sub>2</sub> and seawater, International Symposium on Diamond Electrochemistry, 横浜・慶應義塾大学矢上キャンパス, 2014 年 3 月 18 日.
  43. H. Yamaguchi, K. Nakata, C. Terashima, Y. Einaga, H. Sakai, M. Abe, A. Fujishima, Electrochemical reduction of carbon dioxide at surface modified boron-doped diamond electrodes, International Symposium on Diamond Electrochemistry, 横浜・慶應大日吉キャンパス, 2014 年 3 月 18 日.

〔図書〕(計 1 件)

1. Pitchaimuthu Sudhagar, Nitish Roy, Raman Vedarajan, Anitha Devadoss, Chiaki Terashima, Kazuya Nakata, Akira Fujishima, *Hydrogen and CO<sub>2</sub> Reduction Reactions: Mechanisms and Catalysts*. Springer

International Publishing: 2016, 105-160.

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 4 件)

1.  
名称: 二酸化炭素還元装置および還元方法  
発明者: 寺島千晶, 中田一弥, 藤嶋昭, 池北雅彦, 栗山晴男, 芹澤和泉

権利者: 同上

種類: 特許

番号: 特願 2014-246921

出願年月日: 2014 年 12 月 5 日

国内外の別: 国内

2.  
名称: 二酸化炭素還元装置および還元方法  
発明者: 寺島千晶, 平野裕衣里, 中田一弥, 藤嶋昭, 湯浅真, 近藤剛志, 栗山晴男, 芹澤和泉

権利者: 同上

種類: 特許

番号: 特願 2015-234066

出願年月日: 2015 年 11 月 30 日

国内外の別: 国内

3.  
名称: 二酸化炭素還元装置および還元方法  
発明者: 寺島千晶, 平野裕衣里, ロイニティッシュ, 鈴木孝宗, 中田一弥, 勝又健一, 藤嶋昭, 湯浅真, 近藤剛史, 栗山晴男, 芹澤和泉

権利者: 同上

種類: 特許

番号: 特願 2016-150546

出願年月日: 2016 年 7 月 29 日

国内外の別: 国内

4.  
名称: 導電性ダイヤモンド電極を用いたギ酸製造方法及び装置  
発明者: 池宮範人, 夏井敬介, 栄長泰明, 中田一弥

権利者: 同上

種類: 特許

番号: 特願 2017-037580

出願年月日: 2017 年 2 月 28 日

国内外の別: 国内

○取得状況 (計 0 件)

6. 研究組織

(1)研究代表者

中田一弥 (Kazuya Nakata)

東京理科大学・理工学部・准教授

研究者番号: 70514115

(2)研究分担者

藤嶋昭 (Akira Fujishima)

東京理科大学・学長室・学長

研究者番号: 30078307

寺島千晶 (Chiaki Terashima)

東京理科大学・研究推進機構・准教授

研究者番号: 00596942