

令和 3 年 5 月 20 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H01788

研究課題名(和文)希土類材料によるCO<sub>2</sub>のオンサイト貯蔵および光還元系の構築研究課題名(英文)Development of on-site storage and photoreduciton of CO<sub>2</sub> by rare-earth materials

研究代表者

寺村 謙太郎 (Teramura, Kentaro)

京都大学・工学研究科・准教授

研究者番号：80401131

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,400,000円

研究成果の概要(和文)：H<sub>2</sub>Oを電子源とするCO<sub>2</sub>光還元においては、H<sub>2</sub>O光還元がCO<sub>2</sub>光還元比べて進行しやすいため、CO<sub>2</sub>光還元生成物であるCOに比べてH<sub>2</sub>O光還元生成物であるH<sub>2</sub>の方が多く生成することが多い。本研究では、光触媒にアルカリ土類金属酸化物・希土類酸化物などの固体塩基を添加し、高いCO生成速度とCOへの選択性を実現した。各種キャラクタリゼーションの結果から、光触媒表面上に分散したアルカリ土類金属および希土類にCO<sub>2</sub>が吸着して、その後光照射によって反応中間体となり、COが生成することが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

今後、人類が持続可能な社会を構築するためには、太陽光などの再生可能エネルギーを利用して、人類に必要な資源やエネルギーを作り出していく必要がある。本研究で対象にした「H<sub>2</sub>Oを電子源とするCO<sub>2</sub>光還元」は植物が行っている光合成を模倣しており、CO<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>Oから化学物質を得られる人工光合成技術として注目を浴びている。この化学反応はH<sub>2</sub>Oの光還元による水素生成と競争するためにその制御が求められている。本研究では光触媒への物質修飾によってその問題を解決し、COへの選択率を向上させることに成功した。

研究成果の概要(英文)：The formation rate of CO is normally lower than that of H<sub>2</sub> for the photocatalytic conversion of CO<sub>2</sub> by H<sub>2</sub>O as an electron donor because the redox potential of CO<sub>2</sub> to CO is more negative than the H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub> redox potential. Thus, the reduction of CO<sub>2</sub> competes with the production of H<sub>2</sub> from H<sub>2</sub>O (overall water splitting) even in the presence of CO<sub>2</sub>. In this study, we found that the modification of various photocatalysts with alkaline-earth and rare-earth metal oxides enhanced the formation rate of CO and selectivity toward CO evolution for the photocatalytic conversion of CO<sub>2</sub> by H<sub>2</sub>O. The several characterization techniques revealed that the bicarbonate species (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) adsorbed on the active alkaline-earth and rare-earth metal sites was reduced to CO via the formate species during photoirradiation.

研究分野：触媒化学

キーワード：CO<sub>2</sub> H<sub>2</sub>O 光還元 光触媒

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

H<sub>2</sub>O を電子源とする CO<sub>2</sub> 光還元は植物が行っている光合成を模倣しており、人類が持続可能な社会を構築するためには、いずれ実現しなければならない反応(人工光合成)として注目を浴びてきた。多くの研究グループがこのテーマに参入しているが、科学的に CO<sub>2</sub> が H<sub>2</sub>O を電子源として還元されていることを証明している例はほとんどない。これを証明するには以下の からの事項を確認する必要がある (CO<sub>2</sub> から CO を生成することを想定している)。

$R_{CO} \text{ by MS} = R_{CO} \text{ by GC}$  <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> を基質として用いて、質量分析計で定量した <sup>13</sup>CO の生成速度とガスクロマトグラフで定量した CO の生成速度が等しい。すなわち、基質として用いた <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> が確実に還元されていることを示す。

$e^- = h^+$  電荷分離で生じた電子の量 ( $e^-$ ) と正孔の量 ( $h^+$ ) が等しい。電子の量と正孔の量はそれぞれ還元生成物と酸化生成物の生成速度から計算できる。

$2R_{CO} / (2R_{CO} + 2R_{H_2}) \times 100 > 50\%$  H<sub>2</sub>O の光分解由来の H<sub>2</sub> の生成速度  $R_{H_2}$  に比べて CO の生成速度  $R_{CO}$  の方が大きい。

我々は固体光触媒を用いた CO<sub>2</sub> の光還元において、上記の からの 満たすような光触媒群を見いだしてきた。さらに、固体表面の塩基点への CO<sub>2</sub> の吸着が高効率化のキーステップであることを見出している。すなわち、CO<sub>2</sub> の光還元を促進するには、数多くの CO<sub>2</sub> 分子を活性サイト近傍の塩基点に吸着させる必要がある。反応系に H<sub>2</sub>O が共存する場合は、CO<sub>2</sub> に電子を与えるよりも、H<sup>+</sup> に電子を与える方が進行しやすいため、活性サイトへ速やかに CO<sub>2</sub> を供給する仕掛けを作る必要があると予想できる。光触媒の研究分野においては電荷分離の効率が議論されることが多く、表面反応についてはほとんど議論されていない。我々は光触媒上に CO<sub>2</sub> が吸着可能な吸着サイト(塩基点)を構築することで高効率化が達成できると考えた。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は H<sub>2</sub>O を電子源とした CO<sub>2</sub> の光還元において高い CO の生成速度および CO への選択率を示す触媒設計を確立することである。この目的を達成するには「どのように CO<sub>2</sub> 分子を活性サイト近傍に集めるか?」及び「CO<sub>2</sub> の還元の活性サイトはどこか?」という問いに解を求める必要があると考えられる。本研究では、高い CO 生成速度と CO への選択性を両立させるためにアルカリ土類金属酸化物・希土類酸化物などの固体塩基 (Solid base) に着目した。固体塩基の添加効果について各種のキャラクタリゼーションで明らかにしつつ、得られた結果より反応機構にアプローチし、CO<sub>2</sub> 光還元の活性サイトを明らかにする。

### 3. 研究の方法

Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は一般的な沈殿法によって合成した。前駆体である Ga(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> の水溶液にアンモニア水溶液を pH が 8.9 になるまで滴下した。得られた沈殿物について攪拌、熟成、洗浄を行い、353 K で乾燥させ Ga(OH)<sub>3</sub> を得た。Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は Ga(OH)<sub>3</sub> を 1273 K で 6 時間焼成して得られた。希土類を修飾させた Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は含浸法を用いて調製した。Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を各種希土類の硝酸塩水溶液に分散させ、室温で 1 時間含浸担持を行った。含浸後の Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を 1223 K で 6 時間焼成した。タングステンブロンズ構造を持つ A<sub>2</sub>BTa<sub>5</sub>O<sub>15</sub> は NaCl や KCl を用いたフラックス法で合成した。前駆体とフラックスの混合物を 1423 K で 6 h 焼成した後、洗浄して残存するフラックスを除去した。Ca を修飾した Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ca) はアンモニアを用いた共沈法により合成した。試料中の Ca 含有量は ICP-AES にて定量した。光触媒粉末の物性評価は X 線回折 (XRD)、X 線光電子分光法 (XPS)、走査型電子顕微鏡 (SEM)、透過型電子顕微鏡 (TEM)、紫外可視拡散反射スペクトル測定 (UV-DRS) を用いて行った。光触媒粉末に対し、助触媒である Ag を光電析法・含浸法・化学還元法にて修飾した。光電析法では、光触媒を純水に分散し、Ag の硝酸塩を加えた。Ar ガスを流通させながら、400 W の高圧水銀灯を用いて反応管内部から光照射を行った。電析中の分散溶液における温度及び pH も同時に計測した。得られた Ag を修飾した光触媒は濾過、洗浄、乾燥した後、CO<sub>2</sub> 光還元を用いた。CO<sub>2</sub> 光還元は CO<sub>2</sub> 流通型回分式反応装置を用いて行った。光触媒 0.5 g を 0.1 M NaHCO<sub>3</sub> 水溶液 1.0 L に分散し、CO<sub>2</sub> ガスを 30 mL min<sup>-1</sup> で流通させながら、400 W の高圧水銀灯を用いて反応管内部から光照射を行った。生成物は TCD-GC 及びメタナイザーを取り付けた FID-GC により定量した。

### 4. 研究成果

#### (1) 希土類を修飾した Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を用いた H<sub>2</sub>O を電子源とする CO<sub>2</sub> 光還元

希土類を修飾していない Ag/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を用いて H<sub>2</sub>O を電子源とする CO<sub>2</sub> 光還元を行うと、還元生成物として CO と H<sub>2</sub>、酸化生成物として O<sub>2</sub> が得られた。<sup>1-2</sup> このときの CO 生成速度は 80.7 μmol h<sup>-1</sup> であり、H<sub>2</sub> 生成速度は 169 μmol h<sup>-1</sup> であった。還元生成物の CO への選択率は 32% となった。La と Ce を除く希土類 10 種類 (Y, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Er, Yb, Lu) を修飾すると、CO 生成速度は大幅に向上した。H<sub>2</sub> 生成速度はほぼ変化しなかったため、CO への選択率が 50% 以上に向上した。さらに、化学量論比の O<sub>2</sub> が生成したことから、選択的に H<sub>2</sub>O を電子源とする CO<sub>2</sub> 光還元

が進行したと結論した。 $^{13}\text{CO}_2$ を基質に用いた同位体実験を行ったところ、生成物として $^{13}\text{CO}$ が主生成物として検出された。すなわち、基質として導入した $\text{CO}_2$ が還元されていることを明らかにした。各種のキャラクタリゼーションの結果から、合成後は $\text{RE}(\text{OH})_3$ 及び $\text{RE}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ の混合物が生成していることが示唆された。さらに、 $\text{RE}/\text{Ga}_2\text{O}_3$ を $\text{NaHCO}_3$ 水溶液に浸すとこれらの種は $\text{RE}_2(\text{OH})_{2(3-x)}(\text{CO}_3)_x$ と $\text{RE}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ へと変化し、光照射を行うとほぼすべての希土類種が $\text{RE}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ になった。すなわち、希土類種が光触媒表面上での $\text{CO}_2$ の吸着・濃縮・貯蔵を促進し、その結果として高い $\text{CO}$ 生成速度及び $\text{CO}$ への選択率を示したことが明らかとなった。さらにこの光触媒に $\text{Zn}$ を修飾すると、表面上に $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ が生成するため、 $\text{H}_2$ 生成速度のみが抑制され、結果として $\text{CO}$ への選択率が向上した。

### (2) タングステンブロンズ構造を持つ $\text{A}_2\text{B}\text{Ta}_5\text{O}_{15}$ を用いた $\text{H}_2\text{O}$ を電子源とする $\text{CO}_2$ 光還元

$\text{KCl}$ と $\text{NaCl}$ を55:45で混合したフラックスを用いて合成した $\text{Na}$ 置換型の $\text{Sr}_2\text{KTa}_5\text{O}_{15}$ である $\text{Sr}_{1.6}\text{K}_{0.37}\text{Na}_{1.43}\text{Ta}_5\text{O}_{15}$ は $\text{Sr}_2\text{KTa}_5\text{O}_{15}$ や異なる比のフラックスで合成した $\text{Na}$ 置換型の $\text{Sr}_2\text{KTa}_5\text{O}_{15}$ に比べて $\text{H}_2\text{O}$ を電子源とする $\text{CO}_2$ 光還元の高い活性を示した。 $^{13}\text{CO}$ 生成速度は $94.6 \mu\text{mol h}^{-1}$ であり、還元生成物の $\text{CO}$ への選択率は85.5%であった。X線光電子スペクトルの測定結果から、 $\text{Sr}_{1.6}\text{K}_{0.37}\text{Na}_{1.43}\text{Ta}_5\text{O}_{15}$ の表面 $\text{Sr}/\text{Ta}$ 比は $\text{Sr}_2\text{KTa}_5\text{O}_{15}$ に比べて大きいことが明らかとなった。さらに、in situ フーリエ変換赤外分光法によって表面上に吸着した $\text{CO}_2$ 種を検討した。その結果、 $\text{Sr}_{1.6}\text{K}_{0.37}\text{Na}_{1.43}\text{Ta}_5\text{O}_{15}$ 表面の $\text{Sr}$ 種に $\text{CO}_2$ が吸着してbicarbonate種が生成することがわかった。このbicarbonate種が光還元されてformate種となり、続いて $\text{CO}$ が生成されることが確認された。 $\text{CO}$ 生成速度は表面 $\text{Sr}/\text{Ta}$ 比の増加とともに上昇し、 $\text{Sr}_{1.6}\text{K}_{0.37}\text{Na}_{1.43}\text{Ta}_5\text{O}_{15}$ の $\text{Sr}/\text{Ta}$ 比を頂点として、減少に転じた。表面上の $\text{Sr}$ サイトは $\text{CO}_2$ の吸着点として機能するとともに、過剰な $\text{Sr}$ 種を導入すると不活性な $\text{SrCO}_3$ や $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ が生成するため、活性が低下したと結論した。

さらに、タングステンブロンズ構造のBサイトに希土類を用いた $\text{K}_2\text{RE}\text{Ta}_5\text{O}_{15}$ をフラックスとして $\text{KCl}$ を用いて合成した。希土類として $\text{La}$ ,  $\text{Ce}$ ,  $\text{Pr}$ ,  $\text{Nd}$ ,  $\text{Sm}$ を用いた場合には不純物の含まないロッド状の結晶が得られた。他の希土類を用いた場合には少量の $\text{RE}\text{TaO}_4$ が不純物として生成した。表1は各種 $\text{K}_2\text{RE}\text{Ta}_5\text{O}_{15}$ を用いた $\text{H}_2\text{O}$ を電子源とする $\text{CO}_2$ 光還元の結果である。これらの $\text{K}_2\text{RE}\text{Ta}_5\text{O}_{15}$ の中でイットルビウム( $\text{Y}$ )を導入した $\text{K}_2\text{Y}\text{Ta}_5\text{O}_{15}$ に助触媒として $\text{Ag}$ を修飾すると最も高い $\text{CO}$ 生成速度および $\text{CO}$ への選択率を示した。<sup>4</sup>不純物である $\text{Y}\text{TaO}_4$ は $\text{H}_2\text{O}$ を電子源とする $\text{CO}_2$ 光還元活性を示さなかったことから、 $\text{K}_2\text{RE}\text{Ta}_5\text{O}_{15}$ が光触媒として機能していることを明らかにした。さらに、 $\text{CO}$ 生成速度は前駆体であるイットリウム酸化物とタンタル酸化物に対する $\text{KCl}$ の重量比( $\text{K}/\text{YT}$ )に影響することがわかった。 $\text{K}/\text{YT} = 1.0$ の時に元も高い活性を示し、 $\text{CO}$ 生成速度は $91.9 \mu\text{mol h}^{-1}$ であり、還元生成物の $\text{CO}$ への選択率は84.9%であった。各種キャラクタリゼーションの結果、表面の $\text{Y}/\text{Ta}$ 比が高くなると高い $\text{CO}$ 生成速度を示すことが明らかとなった。

表1 各種 $\text{K}_2\text{RE}\text{Ta}_5\text{O}_{15}$ を用いた $\text{H}_2\text{O}$ を電子源とする $\text{CO}_2$ 光還元

光触媒	重量 / g	生成速度 / $\mu\text{mol h}^{-1}$			電子の選択率 (%)	$e^-/\text{h}^*$ (1 h)	$e^-/\text{h}^*$ (5 h)
		$\text{H}_2$	$\text{O}_2$	$\text{CO}$			
$\text{K}_2\text{LaTa}_5\text{O}_{15}$	3.94	0.5	14.9	44.4	98.8	1.51	1.07
$\text{K}_2\text{CeTa}_5\text{O}_{15}$	2.41	1.8	0.7	0.7	28.0	1.79	1.14
$\text{K}_2\text{PrTa}_5\text{O}_{15}$	3.83	0.8	6.9	21.3	96.6	1.60	1.00
$\text{K}_2\text{NdTa}_5\text{O}_{15}$	3.97	1.1	13.0	33.5	96.9	1.33	0.99
$\text{K}_2\text{SmTa}_5\text{O}_{15}$	3.88	1.4	14.5	36.1	96.2	1.29	1.06
$\text{K}_2\text{EuTa}_5\text{O}_{15}^a$	3.44	4.3	1.1	0.6	12.5	2.23	1.94
$\text{K}_2\text{GdTa}_5\text{O}_{15}^a$	3.87	1.7	32.3	69.5	97.7	1.10	0.98
$\text{K}_2\text{TbTa}_5\text{O}_{15}^a$	3.83	1.7	20.6	62.1	97.3	1.55	1.11
$\text{K}_2\text{DyTa}_5\text{O}_{15}^a$	3.85	3.0	25.6	54.7	94.8	1.13	0.96
$\text{K}_2\text{HoTa}_5\text{O}_{15}^a$	3.87	25.8	48.8	76.7	74.8	1.05	0.99
$\text{K}_2\text{YTa}_5\text{O}_{15}^a$	3.84	16.3	43.2	91.9	84.9	1.25	1.04
$\text{K}_2\text{ErTa}_5\text{O}_{15}^a$	3.85	13.7	39.5	75.8	84.7	1.13	0.94
$\text{K}_2\text{TmTa}_5\text{O}_{15}^a$	3.85	21.0	34.1	61.8	74.6	1.21	0.99
$\text{K}_2\text{YbTa}_5\text{O}_{15}^a$	3.83	4.7	1.1	0.8	14.6	2.50	0.55
$\text{K}_2\text{LuTa}_5\text{O}_{15}^a$	3.84	12.9	15.6	27.8	68.3	1.30	0.96
$\text{K}_2\text{ScTa}_5\text{O}_{15}^b$	-	139.1	90.3	41.2	22.9	1.00	0.92
$\text{Y}\text{TaO}_4$	5.39	2.4	1.1	2.9	0.81	2.41	0.64

<sup>a</sup> Not pure TTb of  $\text{K}_2\text{RE}\text{Ta}_5\text{O}_{15}$  including  $\text{RE}\text{TaO}_4$  (RE = rare-earth elements) phase.

<sup>b</sup> Not pure TTb of  $\text{K}_2\text{ScTa}_5\text{O}_{15}$  including  $\text{ScTaO}_4$  and another unknown phase.

### (3) $\text{Ca}$ を修飾した $\text{Ga}_2\text{O}_3$ を用いた $\text{H}_2\text{O}$ を電子源とする $\text{CO}_2$ 光還元

先にも示したように $\text{Ga}_2\text{O}_3$ や $\text{Ag}/\text{Ga}_2\text{O}_3$ を用いて $\text{H}_2\text{O}$ を電子源とする $\text{CO}_2$ 光還元を行うと $\text{CO}$ ではなく $\text{H}_2$ が主生成物となり、 $\text{CO}$ への選択率が非常に低くなることが問題であった。助触媒である $\text{Ag}$ に $\text{Cr}$ を添加すると $\text{Ag}$ がコア、 $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ がシェル、 $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ がシェルのコアシェル型の $\text{Ag}@\text{Cr}$ が得られ、 $\text{CO}_2$ を選択的に還元する助触媒として機能することが明らかになった。<sup>5-6</sup>反応中は $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ は $\text{Cr}(\text{OH})_x(\text{CO}_3)_y$ へと変化し、 $\text{CO}_2$ を $\text{Ag}$ ナノ粒子近傍に保持できることがわかった。また、 $\text{CO}$ 生成速度及び $\text{CO}$ への

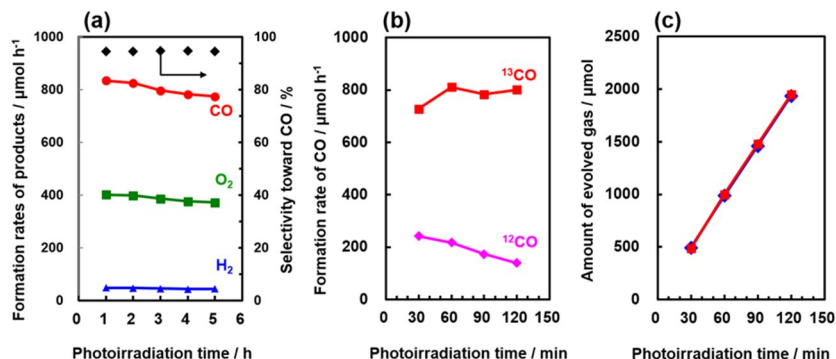


図1 (a)  $\text{Ag}@\text{Cr}/\text{CaO}/\text{CaGa}_2\text{O}_4/\text{Ga}_2\text{O}_3$ を用いた $\text{H}_2\text{O}$ を電子源とする $\text{CO}_2$ 光還元, (b)  $^{13}\text{CO}$ を用いた $\text{H}_2\text{O}$ を電子源とする $\text{CO}_2$ 光還元における $^{13}\text{CO}$ と $^{12}\text{CO}$ の経時変化, (c)  $^{13}\text{CO}$ の経時変化 (赤四角: 質量分析計を用いた定量結果, 青ひし形: ガスクロマトグラフを用いた定量結果)

選択率は  $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  の厚さに依存し、最適な厚さに調整した  $\text{Ag}@\text{Cr}/\text{Ga}_2\text{O}_3$  を用いた場合においては、CO 生成速度は  $525.3 \mu\text{mol h}^{-1}$  に達し、CO への選択率は 85.2%、Ag 当たりの TON 数は 167 であった。このような  $\text{Ag}@\text{Cr}$  助触媒は他の光触媒に修飾した場合でも有効に機能することも明らかにした。

さらに、 $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$  水溶液に少量の  $\text{CaCl}_2$  を溶かして共沈させた  $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Ca}$  に  $\text{Ag}@\text{Cr}$  助触媒を修飾すると  $\text{H}_2\text{O}$  を電子源とする  $\text{CO}_2$  光還元における活性が飛躍的に向上することが分かった。<sup>7</sup> このときの CO 生成速度は  $794.2 \mu\text{mol h}^{-1}$  であり、CO への選択率は 82.0% であった。この光触媒に  $\text{CaO}$  を物理混合すると活性がさらに向上した。図 1 は  $\text{H}_2\text{O}$  を電子源とする  $\text{CO}_2$  光還元における  $\text{H}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、CO の生成速度および  $^{13}\text{CO}_2$  を用いた同位体実験の結果を示している。CO 生成速度は  $835 \mu\text{mol h}^{-1}$ 、CO への選択率は 95.0% に達した。さらに  $^{13}\text{CO}_2$  を用いると  $^{13}\text{CO}$  が種生成物として生成した。物理混合する Ca 種を  $\text{CaO}$  から  $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  に変えて同様の実験を行ったところ、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  を添加した場合に  $\text{CaO}$  と同様に CO 生成速度の向上が見られた。XRD 測定及び ICP-AES 測定では、光電析後の試料からは  $\text{CaO}$  が検出されなかったことから、 $\text{CaO}$  は光電析時に反応溶液へと溶出していると結論した。 $\text{CaO}$  および  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  を混合して光電析を行うと、pH が 11.5 程度に上昇していた。 $\text{NaOH}$  を用いて光電析時の pH を調整した溶液中で、Ag と Cr の光電析を行った光触媒を用いると同様な活性向上が確認された。

#### < 引用文献 >

1. Huang, Z.; Teramura, K.; Asakura, H.; Hosokawa, S.; Tanaka, T., *J. Mater. Chem. A* **2017**, 5, 19351–19357.
2. Tatsumi, H.; Teramura, K.; Huang, Z.; Wang, Z.; Asakura, H.; Hosokawa, S.; Tanaka, T., *Langmuir* **2017**, 33 (49), 13929-13935.
3. Huang, Z.; Yoshizawa, S.; Teramura, K.; Asakura, H.; Hosokawa, S.; Tanaka, T., *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2018**, 6 (7), 8247-8255.
4. Huang, Z.; Teramura, K.; Asakura, H.; Hosokawa, S.; Tanaka, T., *Catal. Today* **2018**, 300, 173-182.
5. Pang, R.; Teramura, K.; Tatsumi, H.; Asakura, H.; Hosokawa, S.; Tanaka, T., *Chemical Communications (Cambridge, United Kingdom)* **2018**, 54 (9), 1053-1056.
6. Pang, R.; Teramura, K.; Asakura, H.; Hosokawa, S.; Tanaka, T., *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2019**, 7 (2), 2083-2090.
7. Pang, R.; Teramura, K.; Morishita, M.; Asakura, H.; Hosokawa, S.; Tanaka, T., *Commun. Chem.* **2020**, 3 (1), 137.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Pang, Rui; Teramura, Kentaro*; Morishita, Masashige; Asakura, Hiroyuki; Hosokawa, Saburo; Tanaka, Tsunehiro*	4. 巻 3
2. 論文標題 6.Enhanced CO evolution for photocatalytic conversion of CO <sub>2</sub> by H <sub>2</sub> O over Ca modified Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Communications Chemistry	6. 最初と最後の頁 137
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s42004-020-00381-2	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Pang, Rui; Teramura, Kentaro; Asakura, Hiroyuki; Hosokawa, Saburo; Tanaka, Tsunehiro	4. 巻 2
2. 論文標題 Role of Bicarbonate Ions in Aqueous Solution as a Carbon Source for Photocatalytic Conversion of CO <sub>2</sub> into CO	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Applied Energy Materials	6. 最初と最後の頁 5397-5405
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsaem.9b00093	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yoshizawa, Sumika; Huang, Zeai; Teramura, Kentaro; Asakura, Hiroyuki; Hosokawa, Saburo; Tanaka, Tsunehiro	4. 巻 11
2. 論文標題 Important Role of Strontium Atom on the Surface of Sr <sub>2</sub> KTa <sub>5</sub> O <sub>15</sub> with a Tetragonal Tungsten Bronze Structure to Improve Adsorption of CO <sub>2</sub> for Photocatalytic Conversion of CO <sub>2</sub> by H <sub>2</sub> O	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 37875-37884
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsaem.9b14671	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Teramura, Kentaro*; Tanaka, Tsunehiro	4. 巻 20
2. 論文標題 Necessary and sufficient conditions for the successful three-phase photocatalytic reduction of CO <sub>2</sub> by H <sub>2</sub> O over heterogeneous photocatalysts	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 8423-8431
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/c7cp07783a	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Pang, Rui; Teramura, Kentaro*; Tatsumi, Hiroyuki; Asakura, Hiroyuki; Hosokawa, Saburo; Tanaka, Tsunehiro*.	4. 巻 54
2. 論文標題 Modification of Ga2O3 by Ag-Cr Core-shell Cocatalyst Enhances Photocatalytic CO Evolution for the Conversion of CO2 by H2O	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 1053-1056
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c7cc07800e	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Huang, Zeai; Yoshizawa, Sumika; Teramura, Kentaro*; Asakura, Hiroyuki; Hosokawa, Saburo; Tanaka, Tsunehiro*	4. 巻 6
2. 論文標題 Photocatalytic Conversion of Carbon Dioxide over A2BTa5O15 (A = Sr, Ba; B = K, Na) Using Ammonia as an Efficient Sacrificial Reagent	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ACS Sustainable Chemistry & Engineering	6. 最初と最後の頁 8247-8255
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acssuschemeng.8b00134	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Huang, Zeai; Teramura, Kentaro*; Asakura, Hiroyuki; Hosokawa, Saburo; Tanaka, Tsunehiro*	4. 巻 300
2. 論文標題 Flux method fabrication of potassium rare-earth tantalates for CO2 photoreduction using H2O as an electron donor	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Catalysis Today	6. 最初と最後の頁 173 ~ 182
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cattod.2017.03.043	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計18件 (うち招待講演 13件 / うち国際学会 11件)

1. 発表者名 森下真成, 寺村謙太郎, 細川三郎, 朝倉博行, 田中庸裕
2. 発表標題 Ag-Cr/Ga2O3:Caを用いた水を電子源とするCO2光還元におけるアルカリ処理の効果
3. 学会等名 第126回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 寺村 謙太郎
2. 発表標題 H2Oを電子源とするCO2の光還元 人工光合成の実現に向けて
3. 学会等名 日本セラミックス協会 第33回秋季シンポジウム(招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 寺村 謙太郎・堀 和貴・長谷川 雄大・寺尾 陽介・巽 浩之・Rui Pang・Zeai Huang・井口 翔之・Zheng Wang・朝倉 博行・細川 三郎・田中 庸裕
2. 発表標題 全固体光触媒を用いたH2Oを電子源とするCO2の光還元
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会 ATP招待講演(招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kentaro Teramura, Kasutaka Hori, Yosuke Terao, Rui Pang, Zeai Huang, Shoji Iguchi, Zheng Wang, Hiroyuki Asakura, Saburo Hosokawa, Tsunehiro Tanaka
2. 発表標題 Modification by an Ag-Cr Core-Shell Cocatalyst for Highly Selective Photocatalytic Conversion of CO2 by H2O
3. 学会等名 235th ECS Meeting, B07: Light Energy Conversion with Metal Halide Perovskites, Semiconductor Nanostructures, and Inorganic/Organic Hybrid Materials(招待講演)(国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 寺村 謙太郎
2. 発表標題 不均一系光触媒を用いたH2Oを電子源とするCO2の光還元
3. 学会等名 第124回触媒討論会(招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kentaro Teramura, Kasutaka Hori, Yudai Hasegawa, Yosuke Terao, Hiroyuki Tatsumi, Shuying Wang, Rui Pang, Zeai Huang, Shoji Iguchi, Zheng Wang, Hiroyuki Asakura, Saburo Hosokawa, Tsunehiro Tanaka
2. 発表標題 Artificial Photosynthesis Using All-Solid-State Photocatalysts-Photocatalytic Conversion of CO <sub>2</sub> by H <sub>2</sub> O as an Electron Donor-
3. 学会等名 JPI-KSIEC Joint Presentation, 49th Annual Meeting for the Japan Petroleum Institute (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kentaro Teramura, Kasutaka Hori, Yosuke Terao, Rui Pang, Zeai Huang, Shoji Iguchi, Zheng Wang, Hiroyuki Asakura, Saburo Hosokawa, Tsunehiro Tanaka
2. 発表標題 Highly Concentrated CO Evolution for Photocatalytic Conversion of CO <sub>2</sub> by H <sub>2</sub> O as an Electron Donor
3. 学会等名 The 8th Asia Pacific Congress on Catalysis - APCAT8, Bangkok (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kentaro Teramura, Kasutaka Hori, Yosuke Terao, Rui Pang, Zeai Huang, Shoji Iguchi, Zheng Wang, Hiroyuki Asakura, Saburo Hosokawa, Tsunehiro Tanaka
2. 発表標題 Highly Concentrated CO Evolution for Photocatalytic Conversion of CO <sub>2</sub> by H <sub>2</sub> O as an Electron Donor
3. 学会等名 17th International Conference on Carbon Dioxide Utilization - ICCDU 2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 寺村 謙太郎
2. 発表標題 水を電子源とする二酸化炭素光還元系構築のための触媒設計
3. 学会等名 触媒学会西日本支部主催 平成30年度触媒技術セミナー (招待講演)
4. 発表年 2018年



1. 発表者名 Kentaro Teramura, Kasutaka Hori, Yosuke Terao, Hiroyuki TATSUMI, Zeai Huang, Shoji Iguchi, Zheng Wang, Hiroyuki Asakura, Saburo Hosokawa, Tsunehiro Tanaka
2. 発表標題 Efficient CO Production from CO <sub>2</sub> and H <sub>2</sub> O by the Aid of Artificial Photosynthesis
3. 学会等名 2nd Osaka-Kansai International Symposium on Catalysis (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 寺村 謙太郎
2. 発表標題 全固体光触媒を用いた水を電子源とする二酸化炭素の光還元
3. 学会等名 2018年度第2回人工光合成研究拠点講演会 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kentaro Teramura
2. 発表標題 Artificial Photosynthesis Using All-Solid-State Photocatalysts-Photocatalytic Conversion of CO <sub>2</sub> by H <sub>2</sub> O as an Electron Donor-
3. 学会等名 Department seminar for Department of Chemical Engineering of National Cheng Kung University (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kentaro Teramura, Hiroyuki TATSUMI, Zeai Huang, Zheng Wang, Hiroyuki Asakura, Saburo Hosokawa, Tsunehiro Tanaka
2. 発表標題 Enhancement of CO Evolution by Modification of Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> with Rare-earth Elements for the Photocatalytic Conversion of CO <sub>2</sub> by H <sub>2</sub> O
3. 学会等名 The 8th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT8) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kentaro Teramura, Kasutaka Hori, Yosuke Terao, Hiroyuki TATSUMI, Zeai Huang, Shoji Iguchi, Zheng Wang, Hiroyuki Asakura, Saburo Hosokawa, Tsunehiro Tanaka
2. 発表標題 Highly Concentrated CO Evolution for Photocatalytic Conversion of CO <sub>2</sub> by H <sub>2</sub> O as an Electron Donor
3. 学会等名 International Symposium on Photochemistry: 27th PhotoIUPAC DUBLIN 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kentaro Teramura, Kasutaka Hori, Yosuke Terao, Hiroyuki TATSUMI, Zeai Huang, Shoji Iguchi, Zheng Wang, Hiroyuki Asakura, Saburo Hosokawa, Tsunehiro Tanaka
2. 発表標題 Highly Concentrated CO Evolution for Photocatalytic Conversion of CO <sub>2</sub> by H <sub>2</sub> O as an Electron Donor
3. 学会等名 2018 International Symposium on Advancement and Prospect of Catalysis Science & Technology (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kentaro Teramura, Kasutaka Hori, Yosuke Terao, Zeai Huang, Shoji Iguchi, Zheng Wang, Hiroyuki Asakura, Saburo Hosokawa, Tsunehiro Tanaka
2. 発表標題 Ag-loaded hydroxide-modified solid-state photocatalysts for photocatalytic reduction of CO <sub>2</sub> by H <sub>2</sub> O as an electron donor
3. 学会等名 233rd ECS Meeting, B07: Inorganic/Organic Nanohybrids for Energy Conversion (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kentaro Teramura, Kasutaka Hori, Yosuke Terao, Zeai Huang, Shoji Iguchi, Zheng Wang, Hiroyuki Asakura, Saburo Hosokawa, Tsunehiro Tanaka
2. 発表標題 Efficient photocatalytic CO production from CO <sub>2</sub> and H <sub>2</sub> O by the aid of artificial photosynthesis
3. 学会等名 233rd ECS Meeting, I05: Renewable Fuels via Artificial Photosynthesis 3 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kentaro Teramura, Kasutaka Hori, Yosuke Terao, Zeai Huang, Shoji Iguchi, Zheng Wang, Hiroyuki Asakura, Saburo Hosokawa, Tsunehiro Tanaka
2. 発表標題 Efficient photocatalytic CO production from CO2 and H2O by the aid of artificial photosynthesis
3. 学会等名 233rd ECS Meeting, I05: Renewable Fuels via Artificial Photosynthesis 3 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------