

令和 5 年 5 月 30 日現在

機関番号：12501

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02834

研究課題名(和文)合金ナノ粒子-超薄層半導体複合表面でのCO<sub>2</sub>光多電子還元と同位体標識種時分割追跡研究課題名(英文) Multielectron reduction of CO<sub>2</sub> by light and monitoring of isotope-labelled species over alloy nanoparticle-ultrathin semiconductor hybrid surface

研究代表者

泉 康雄 (Izumi, Yasuo)

千葉大学・大学院理学研究院・教授

研究者番号：50251666

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,700,000円

研究成果の概要(和文)：CO<sub>2</sub>を光照射によりメタン、エタン、プロパン、エチレン、プロピレンを選択合成する光触媒を見出した。Ni-ZrO<sub>2</sub>光触媒のCO<sub>2</sub>からのメタン光活性は0.98 mmol/h/g(cat)に達した。一方、Co-ZrO<sub>2</sub>光触媒はCO<sub>2</sub>からはメタン、エタン、プロパンを、COからはエチレン、プロピレンを選択光合成した。

これらの光反応経路には、ZrO<sub>2</sub>表面酸素欠陥サイトが深く関与しており、近傍にM字型に吸着したCO<sub>2</sub>がOCOH種となり、酸素欠陥サイトと反応して、COH種ができた。その後の生成経路を決定するのが、還元された金属状NiおよびCo表面で、多段階水素化過程を制御しながら、各光生成物を作り分けた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

CO<sub>2</sub>に紫外可視光照射することにより、光還元する研究・開発は世界中で広く行われているが、コストに見合う、実用に足りる活性の光触媒、および持続可能な用途に沿った各化合物を作り分けることが求められている。

本研究ではメタンを光触媒的に高速生成するNi-ZrO<sub>2</sub>光触媒を見出した。Niナノ粒子の還元状態が鍵であり、紫外可視光照射によるZrO<sub>2</sub>内での電荷分離に伴うCO<sub>2</sub>の2電子還元反応と、反応種がNi表面に移行した多電子還元過程が光エネルギーを基にする加温(394 K)により進むことを広域X線吸収微細構造および密度汎関数理論計算等により明らかにした。さらにCo-ZrO<sub>2</sub>で、各光選択生成物の範囲を拡張した。

研究成果の概要(英文)：Photocatalysts were found to selectively synthesize methane, ethane, propane, ethene, and propene from CO<sub>2</sub> irradiated under light. The activity of photocatalytic methane formation from CO<sub>2</sub> reached 0.98 mmol/h/g(cat) using Ni(0)-ZrO<sub>2</sub> photocatalyst. On the other hand, methane, ethane, and propane were selectively formed from CO<sub>2</sub> while ethene and propene were selectively formed from CO using Co(0)-ZrO<sub>2</sub> photocatalyst irradiated under light.

Surface O vacancy sites were closely related to these photocatalytic reduction pathway from CO<sub>2</sub>. CO<sub>2</sub> adsorbed in M-shape neighboring to O vacancy site transformed into OCOH species, and then formed COH species by the reaction with O vacancy site. The following photo-products were chosen by the metallic Ni or Co surface previously reduced before photocatalytic tests. Ni(0) or Co(0) surface controlled the multiple hydrogenation steps to selectively form each hydrocarbon product.

研究分野：触媒化学、X線分光、表面化学、持続可能化学

キーワード：CO<sub>2</sub> 光触媒 酸化ジルコニウム ニッケル コバルト X線吸収微細構造 密度汎関数理論

## 1. 研究開始当初の背景

CO<sub>2</sub>を持続可能な方法で燃料に変換できれば、新たなカーボンニュートラルサイクルを構築することができる。持続可能エネルギーの内、1時間あたりに地球に届く太陽光エネルギーは、1年間に地球上で人類が消費するエネルギーに等しく、太陽光エネルギーをいかに利用するかが問題である<sup>1,2</sup>。

固体光触媒では半導体を利用して、安定した光触媒作用が期待できるが、CO<sub>2</sub>からの光生成物はCOである報告が多く、また電荷分離に続く反応機構が不明であることも多く、持続可能な用途開発の足枷となっている現状である。

## 2. 研究の目的

CO<sub>2</sub>から固体光触媒を用いて種々の光還元生成物を探る。光生成過程を調べるためには、<sup>13</sup>CO<sub>2</sub>およびD<sub>2</sub>、D<sub>2</sub>Oを用いて<sup>13</sup>CO<sub>2</sub>光還元反応試験や<sup>13</sup>CO<sub>2</sub>交換反応試験を行い同位体識別追跡する他、光生成物が選択的に得られたら、その光反応経路をフーリエ変換赤外 (FTIR) 分光、広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS)、密度汎関数理論 (DFT) 計算で調べた。光触媒としては、金属酸化物半導体と金属ナノ粒子を組み合わせた複合体を基にして、本研究を開始する以前に調べた Ag-ZrO<sub>2</sub><sup>3</sup>および Au-ZrO<sub>2</sub> 光触媒<sup>4</sup>のように、各成分が光還元作用および光酸化作用のどの過程を進めるのかを見極めて、体系的に光生成物を選んで合成したり、高活性化してゆくことを目指した。

## 3. 研究の方法

Ni-ZrO<sub>2</sub> および Co-ZrO<sub>2</sub> 光触媒は液相還元法により合成した。CO<sub>2</sub> 光還元試験は主に石英反応器中に光触媒 (0.020–0.100 g) を入れ、真空中および H<sub>2</sub> ガスで前処理してから、<sup>13</sup>CO<sub>2</sub> (2.3 kPa), H<sub>2</sub> (21.7 kPa), H<sub>2</sub>O (2.3 kPa) から所定のガスを閉鎖系中に導入後、キセノンアーク灯から光照射して行った。反応ガスおよび生成ガスの一部をオンラインでガスクロマトグラフ-質量分析計 (GC-MS) にサンプリングし、経時変化を追跡した。

FTIR は同様に処理した光触媒ディスクにキセノンアーク灯から光ファイバーを経て紫外可視光照射して測定した。EXAFS は光触媒および反応ガスを満たしたセルを高エネルギー加速器研究機構 Photon Factory および Photon Factory Advanced Ring のビームラインに持ち込み、キセノンアーク灯から光ファイバーを経て光照射しながら、放射光 X 線エネルギーを掃引して測定した<sup>5</sup>。DFT 計算はインテル製 192 コア linux 計算機に VASP 6.2.1 をインストールし、吸着構造最適化した後、climbing image-nudged elastic band (NEB) 法で反応経路追跡し、活性化エネルギーを求めた<sup>6</sup>。

## 4. 研究成果

Ni-ZrO<sub>2</sub> 光触媒を 723 K で水素処理後に <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> 光還元反応試験を行った (Figure 1)。メタンを選択的に生成したが、<sup>12</sup>CH<sub>4</sub> も 4.3% 含まれ、反応ガス中の <sup>12</sup>CO<sub>2</sub> の割合 (1%) とは合致しなかった。これは空気中から ZrO<sub>2</sub> の表面酸素欠陥に吸着した CO<sub>2</sub> が還元された分、表面酸素欠陥サイトが CO<sub>2</sub> 光還元経路の鍵となったことを示す<sup>3-5</sup>。

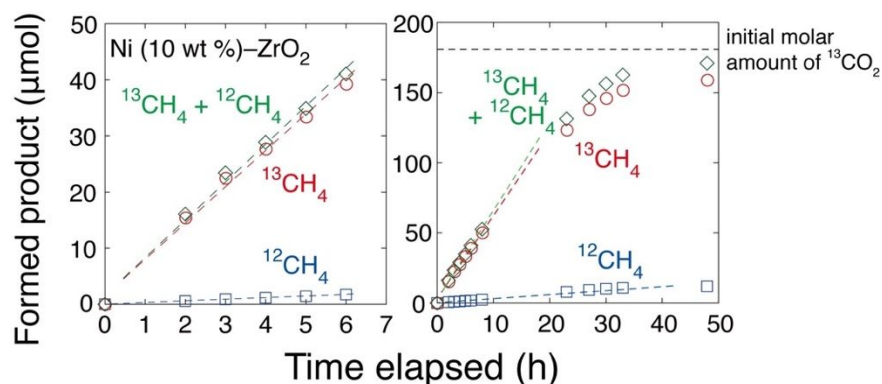


Figure 1. 紫外可視光照射下で <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> (2.3 kPa) および H<sub>2</sub> (21.7 kPa) を反応ガスとし 723 K で水素処理した Ni (10 wt %)-ZrO<sub>2</sub> 光触媒 (0.020 g) を用いた反応経時変化。

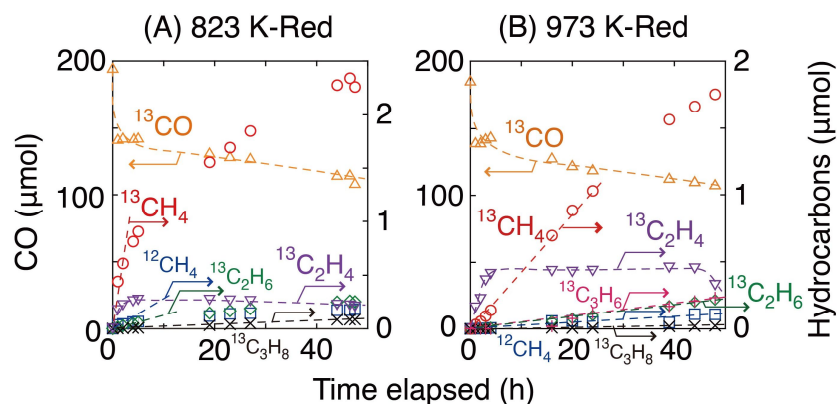
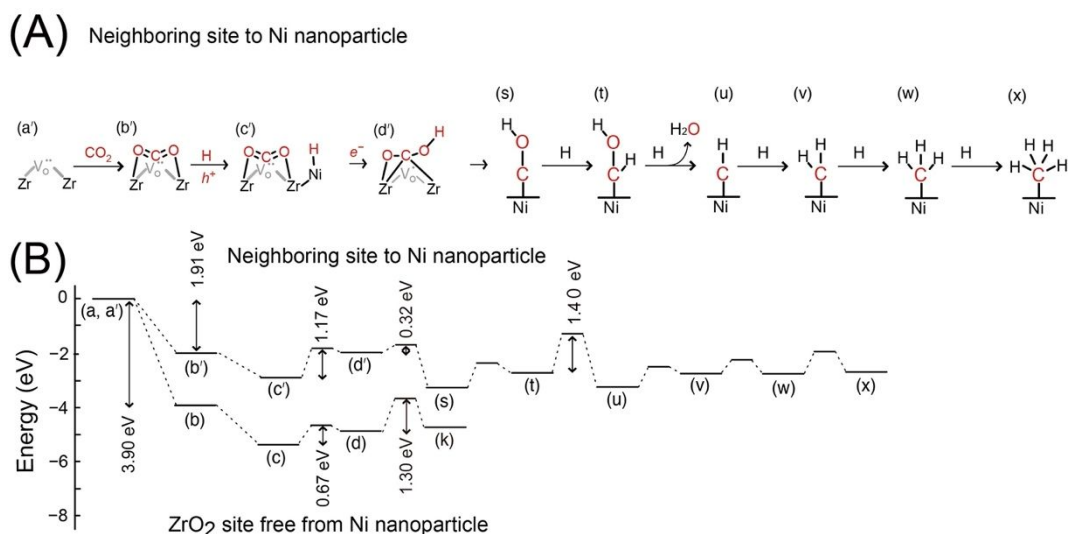
Ni 10 wt % が最適で、使用したアーク灯の光量を Figure 1 での  $142 \text{ mW cm}^{-2}$  から  $186 \text{ mW cm}^{-2}$  (新品使用時) にするとメタン光生成速度は  $0.98 \text{ mmol h}^{-1} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$  に達した。なお、Figure 1 右で 22 時間以降活性が落ちてきているように見えるのは、光触媒の失活ではなく、原料の  $^{13}\text{CO}_2$  が反応系中で無くなってきたためである。

723 K で水素処理すると、Ni は金属状 0 価に還元されていることが EXAFS より分かり、 $\text{ZrO}_2$  表面で  $\text{CO}_2$  から 2 電子還元された種が Ni(0) ナノ粒子表面で多段階還元され、 $\text{CH}_3$  種が FTIR により検出された。Ni K 吸収端 EXAFS の Debye-Waller 因子を相関デバモデルで解析することにより、 $\text{CO}_2$  光還元試験条件では光エネルギー由来で Ni が 394 K まで加温されていたことが分かり、多段階水素化を進めた<sup>5</sup>。

Ni-ZrO<sub>2</sub> 光触媒を用いた  $\text{CO}_2$  から  $\text{CH}_4$  への反応経路について DFT 計算を行った (Scheme 1)。ZrO<sub>2</sub> 表面酸素欠陥サイト近傍に M 字型に吸着した  $\text{CO}_2$  (Scheme 1b') がヒドロキシカルボニル (OCOH) 種となり (Scheme 1d') 酸素欠陥サイトと反応して、COH 種ができた (Scheme 1s)。COH 種は ZrO<sub>2</sub> 表面でも生成したが、Ni ナノ粒子との界面では COH 種が Ni(0) 表面にホップすることで、Scheme 1B-d' から s まで安定化する分有利となった。具体的にはヒドロキシメチン (HOCH) 種がメタンと水に解離する過程 (活性化エネルギー 1.4 eV; Scheme 1t, u) が d' から u へのまとまった 1 経路とみなすと、見かけの活性化エネルギーは 0.67 eV となり、界面サイトの有利さを示唆した。

さらに光触媒サイクルを満たすためには、OCOH 種から解離して酸素欠陥サイトを埋めた O を還元して酸素欠陥サイトを再生しなければならない。酸素欠陥サイトへの  $\text{CO}_2$  吸着エネルギーは 3.9 eV と第一周期遷移金属酸化物についての値より有意に大きく、水の脱離エネルギー 5.6 eV の一部をこの吸着エネルギーが補償することで表面酸素欠陥サイトを生成しうることが示された。

**Scheme 1.** Ni ナノ粒子が隣接した  $\text{ZrO}_2(111)$  表面で考えられる、表面酸素欠陥サイト ( $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet}$ ) によりエネルギー的に有利になった  $\text{CO}_2$  光反応経路 (A) とそのエネルギー変化図 (B)



**Figure 2.** 紫外可視光照射下で  $^{13}\text{CO}$  (2.3 kPa) および  $\text{H}_2$  (2.3 kPa) を反応ガスとし (A) 823 K および (B) 973 K で水素処理した Co (7.5 wt %) -  $\text{ZrO}_2$  光触媒 (0.020 g) を用いた反応経時変化。

Ni-ZrO<sub>2</sub> 光触媒とは対照的に、Co-ZrO<sub>2</sub> 光触媒は CO<sub>2</sub> から光触媒的に CH<sub>4</sub> だけでなく、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> も生成した。これまでの研究で、CO<sub>2</sub> から光触媒的に CO へ変換することは容易になっているが、CO, H<sub>2</sub>, Co-ZrO<sub>2</sub> 光触媒存在下で光触媒反応試験を行うと、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> および C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> を選択生成した (Figure 2)。特に Co が全て金属状 0 価に還元された 973 K 水素処理した場合に C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 選択的 (Figure 2B)。4 時間程度の繰り返し試験ではオレフィン選択的な光触媒的還元を繰り返すことができた<sup>7</sup>。

#### 引用文献

- (1) Izumi, Y. Recent Advances in Photocatalytic Conversion of Carbon Dioxide into Fuels with Water and/or Hydrogen Using Solar Energy and Beyond. *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 171–186.
- (2) Izumi, Y. Recent Advances (2012–2015) in the Photocatalytic Conversion of Carbon Dioxide to Fuels Using Solar Energy: Feasibility for a New Energy, in ACS Books "Advances in CO<sub>2</sub> Capture, Sequestration, and Conversion", Volume 1194, F. Jin, L.-N. He, and Y. H. Hu, Eds., Chapter 1, pp 1–46.
- (3) Zhang, H.; Itoi, T.; Konishi, T.; Izumi, Y. Dual Photocatalytic Roles of Light: Charge Separation at the Band Gap and Heat via Localized Surface Plasmon Resonance To Convert CO<sub>2</sub> into CO over Silver–Zirconium Oxide. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 6292–6301.
- (4) Zhang, H.; Itoi, T.; Niki, K.; Konishi, T.; Izumi, Y. Dual Origins of Photocatalysis: Light-Induced Band-Gap Excitation of Zirconium Oxide and Ambient Heat Activation of Gold to Enable <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> Photoreduction/Conversion. *Catal. Today* **2020**, *356*, 544–556.
- (5) Zhang, H.; Itoi, T.; Konishi, T.; Izumi, Y. Efficient and Selective Interplay Revealed: CO<sub>2</sub> Reduction to CO over ZrO<sub>2</sub> by Light with Further Reduction to Methane over Ni<sup>0</sup> by Heat Converted from Light. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 9045–9054.
- (6) Hara, K.; Nozaki, M.; Hirayama, R.; Ishii, R.; Niki, K.; Izumi, Y. Adsorbed CO<sub>2</sub>-Mediated CO<sub>2</sub> Photoconversion Cycle into Solar Fuel at the O Vacancy Site of Zirconium Oxide. *J. Phys. Chem. C* **2023**, *127*(4), 1776–1788.
- (7) Loumisi, T.; Ishii, R.; Hara, K.; Oyumi, T.; Zhang, H.; Hirayama, R.; Niki, K.; Itoi, T.; Izumi, Y. Precise Switching of the Reaction Pathway from CO<sub>2</sub> to C<sub>1-3</sub> Paraffins versus from CO to Ethene and Propene Using Co<sup>0</sup>-ZrO<sub>2</sub> Photocatalyst, under review for *J. Am. Chem. Soc.* (submitted on May 19, 2023).

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計28件（うち査読付論文 15件 / うち国際共著 5件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Chao Zhang, Jiwon Yang, Keisuke Hara, Rento Ishii, Hongwei Zhang, Takaomi Itoi, and Yasuo Izumi	4. 巻 413
2. 論文標題 Anchoring and reactivation of single-site Co-porphyrin over TiO <sub>2</sub> for the efficient photocatalytic CO <sub>2</sub> reduction	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Catalysis	6. 最初と最後の頁 588-602
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cat.2022.07.006	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 Keisuke Hara, Misa Nozaki, Rumiko Hirayama, Rento Ishii, Kaori Niki, and Yasuo Izumi	4. 巻 127
2. 論文標題 Adsorbed CO <sub>2</sub> -Mediated CO <sub>2</sub> Photoconversion into Solar Fuel at the O Vacancy Site of Zirconium Oxide	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 1776-1788
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.2c06048	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 Diana R. Eddy, Annisa Luthfiah, Muhamad D. Permana, Yusi Deawati, M. Lutfi Firdaus, Iman Rahayu, and Yasuo Izumi	4. 巻 8
2. 論文標題 Rapid Probing of Self-Cleaning Activity on Polyester Coated by Titania-Natural Silica Nanocomposite Using Digital Image-Based Colorimetry	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 7848-7867
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.2c07606	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 該当する
1. 著者名 原 慶輔, 泉 康雄	4. 巻 33
2. 論文標題 両極に遷移金属酸化物ベースの光触媒を用いた高電圧太陽電池	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 光アライアンス	6. 最初と最後の頁 54-59
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
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 泉 康雄	4. 巻 29
2. 論文標題 光触媒を駆使したカーボンニュートラルの研究	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan	6. 最初と最後の頁 390-396
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
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 大弓知輝, 山本直弥, 原 慶輔, 泉 康雄	4. 巻 32
2. 論文標題 CO2資源化用光触媒の活性をエタノール処理で3.6倍に向上	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 クリーンエネルギー	6. 最初と最後の頁 7-10
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
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 泉 康雄, 原 慶輔, 佐久間広夢, 漆館和樹	4. 巻 39
2. 論文標題 両極に遷移金属酸化物ベースの光触媒を用いた高電圧太陽電池	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Microoptics News微小光学研究会機関誌	6. 最初と最後の頁 19-24
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
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 Keisuke Hara, Chao Zhang, Jiwon Yang, and Yasuo Izumi	4. 巻 39
2. 論文標題 Anchoring and reactivation of single-site Co-porphyrin over TiO2 for the efficient photocatalytic CO2 reduction	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Photon Factory Activity Report 2021	6. 最初と最後の頁 2020G676
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
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 Tarik Loumissi, Tomoki Oyumi, Jingwei Yu, Rento Ishii, and Yasuo Izumi	4. 巻 39
2. 論文標題 Debye-Waller factor analysis of CoO site on ZrO <sub>2</sub> under UV-visible light irradiation for CO <sub>2</sub> photoconversion	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Photon Factory Activity Report 2021	6. 最初と最後の頁 2019G141
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
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 泉 康雄	4. 巻 -
2. 論文標題 薬品の管理に認知症対策用の器具を活用	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 千葉大学サステナビリティレポート2022	6. 最初と最後の頁 58
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
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 Fukuhara Daiki, Joseph Moses Tuhafeni, Loumissi Tarik, Zhang Chao, Itoi Takaomi, Zhang Hongwei, Izumi Yasuo	4. 巻 125
2. 論文標題 Local Silver Site Temperature Critically Reflected Partial and Complete Photooxidation of Ethanol Using Ag-TiO <sub>2</sub> as Revealed by Extended X-ray Absorption Fine Structure Debye-Waller Factor	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 14689 ~ 14701
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.1c04076	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 泉 康雄	4. 巻 30
2. 論文標題 CO <sub>2</sub> を光の力で燃料に再生！ - 光触媒による「CO <sub>2</sub> 光燃料化」反応経路を初めて解明	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 クリーンエネルギー	6. 最初と最後の頁 47-50
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
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 Hongwei Zhang, Takaomi Itoi, Takehisa Konish, and Yasuo Izumi	4. 巻 38A
2. 論文標題 Efficient and Selective Interplay of Ni and ZrO <sub>2</sub> for CO <sub>2</sub> Photoconversion into CH <sub>4</sub> Revealed by Extended X-Ray Absorption Fine Structure Debye-Waller Factor	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Photon Factory Activity Report 2020 (Highlights)	6. 最初と最後の頁 22-23
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	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 張 宏偉, 泉 康雄	4. 巻 -
2. 論文標題 CO <sub>2</sub> をCOに光還元する銀-酸化ジルコニウムにおける電荷分離の寄与	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 千葉ヨウ素イノベーションセンター 分析機器・研究紹介	6. 最初と最後の頁 15-15
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
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 泉 康雄	4. 巻 -
2. 論文標題 二酸化炭素 (CO <sub>2</sub> ) を光の力で燃料に再生! 「CO <sub>2</sub> 光燃料化」反応経路を初めて解明	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 千葉大学環境報告書2021	6. 最初と最後の頁 17-17
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
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 Chao Zhang, Keisuke Hara, and Yasuo Izumi	4. 巻 38
2. 論文標題 Structural Change of Metal Ion Ligated by Carboxyphenylporphyrin Anchored to TiO <sub>2</sub> for Efficient Photocatalytic CO <sub>2</sub> Reduction into CO	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Photon Factory Activity Report 2020	6. 最初と最後の頁 2020G676
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	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 Tarik Loummissi, Hongwei Zhang, and Yasuo Izumi	4. 巻 38
2. 論文標題 Valence and structural analysis of cobalt nanoparticles on ZrO <sub>2</sub> for CO <sub>2</sub>	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Photon Factory Activity Report 2020	6. 最初と最後の頁 2019G141
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	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 Zhang Hongwei, Itoi Takaomi, Konishi Takehisa, Izumi Yasuo	4. 巻 60
2. 論文標題 Efficient and Selective Interplay Revealed: CO <sub>2</sub> Reduction to CO over ZrO <sub>2</sub> by Light with Further Reduction to Methane over NiO by Heat Converted from Light	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 9045 ~ 9054
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202016346	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 Zhang Hongwei, Itoi Takaomi, Niki Kaori, Konishi Takehisa, Izumi Yasuo	4. 巻 356
2. 論文標題 Dual origins of photocatalysis: Light-induced band-gap excitation of zirconium oxide and ambient heat activation of gold to enable 13CO <sub>2</sub> photoreduction/conversion	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Catalysis Today	6. 最初と最後の頁 544 ~ 556
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cattod.2020.02.040	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 Urushidate Kazuki, Hara Keisuke, Yoshiba Mao, Kojima Takashi, Itoi Takaomi, Izumi Yasuo	4. 巻 208
2. 論文標題 Optimization of high voltage-type solar cell comprising thin TiO <sub>2</sub> on anode and thin Ag-TiO <sub>2</sub> photocatalysts on cathode	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Solar Energy	6. 最初と最後の頁 604 ~ 611
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.solener.2020.08.033	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 Shi Li, Wang Pei, Wang Qi, Ren Xiaohui, Ichihara Fumihiko, Zhou Wei, Zhang Hongwei, Izumi Yasuo, Cao Ben, Wang Shengyao, Chen Hao, Ye Jinhua	4. 巻 8
2. 論文標題 Efficient photocatalytic CO2 reduction mediated by transitional metal borides: metal site-dependent activity and selectivity	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry A	6. 最初と最後の頁 21833 ~ 21841
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0TA07072F	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 該当する

1. 著者名 Shi Li, Ren Xiaohui, Wang Qi, Li Yunxiang, Ichihara Fumihiko, Zhang Hongwei, Izumi Yasuo, Ren Long, Zhou Wei, Yang Yang, Ye Jinhua	4. 巻 16
2. 論文標題 Stabilizing Atomically Dispersed Catalytic Sites on Tellurium Nanosheets with Strong Metal/Support Interaction Boosts Photocatalysis	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Small	6. 最初と最後の頁 2002356 ~ 2002356
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/smll.202002356	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 該当する

1. 著者名 Ren Xiaohui, Shi Li, Li Yunxiang, Song Shuang, Wang Qi, Luo Shunqin, Ren Long, Zhang Hongwei, Izumi Yasuo, Peng Xinsheng, Philo Davin, Ichihara Fumihiko, Ye Jinhua	4. 巻 12
2. 論文標題 Single Cobalt Atom Anchored Black Phosphorous Nanosheets as an Effective Cocatalyst Promotes Photocatalysis	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ChemCatChem	6. 最初と最後の頁 3870 ~ 3879
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cctc.202000546	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 該当する

1. 著者名 Li Yunxiang, Wang Shengyao, Wang Pei, He Yu, Wang Xusheng, Chang Kun, Lin Huiwen, Ding Xing, Chen Hao, Zhang Hongwei, Izumi Yasuo, Kako Tetsuya, Ye Jinhua	4. 巻 76
2. 論文標題 Targeted removal of interfacial adventitious carbon towards directional charge delivery to isolated metal sites for efficient photocatalytic H2 production	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Nano Energy	6. 最初と最後の頁 105077 ~ 105077
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.nanoen.2020.105077	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 該当する

1. 著者名 原 慶輔, 漆館和樹, 泉 康雄	4. 巻 75(7)
2. 論文標題 低コストな光触媒式太陽電池の実用化に向けて - 光触媒結晶の分極率と光触媒活性が電池性能向上の鍵	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 化学	6. 最初と最後の頁 12-15
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
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 Keisuke Hara, Kazuki Urushidate, and Yasuo Izumi	4. 巻 37
2. 論文標題 Monitoring of active site in BiOCl used on photocathode at pH 1.0-2.0	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Photon Factory Activity Report 2019	6. 最初と最後の頁 2018G649
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
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 Hongwei Zhang, Takehisa Konishi, and Yasuo Izumi	4. 巻 37
2. 論文標題 Monitoring the role of gold combined with ZrO <sub>2</sub> for CO <sub>2</sub> photoconversion irradiated by light	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Photon Factory Activity Report 2019	6. 最初と最後の頁 2019G141
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
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 Kazuki Urushidate, Jifu Li, Keisuke Hara, Takashi Kojima, and Yasuo Izumi	4. 巻 8
2. 論文標題 Polarizability and Catalytic Activity Determine Good Titanium Oxide Crystals but Not Homogeneity in Solar Cells Using Photocatalysts on Both Electrodes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Sustainable Chemistry and Engineering	6. 最初と最後の頁 1406&#8211;1416
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acssuschemeng.9b05576	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23件（うち招待講演 10件 / うち国際学会 5件）

1. 発表者名 Tarik Loumissi, Keisuke Hara, Hongwei Zhang, Rento Ishii, Rumiko Hirayama, Takaomi Itoi, Kaori Niki, and Yasuo Izumi
2. 発表標題 Tuning toward Cx (x > 1) Products in the Photocatalytic CO <sub>2</sub> /CO Reduction Using Cobalt-Zirconium Oxide
3. 学会等名 ACS National Meeting & Exposition ACS Fall 2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Keisuke Hara, Rumiko Hirayama, Misa Nozaki, Tarik Loumissi, Kaori Niki, and Yasuo Izumi
2. 発表標題 Electron Transfer Process and Reaction Mechanism of CO <sub>2</sub> Photoreduction in metal nanoparticle supported on ZrO <sub>2</sub>
3. 学会等名 ACS National Meeting & Exposition ACS Fall 2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Keisuke Hara, Rumiko Hirayama, Misa Nozaki, Tarik Loumissi, Kaori Niki, and Yasuo Izumi
2. 発表標題 Electron Transfer Process and the Reaction Mechanism of CO <sub>2</sub> Photoreduction in/on Metal nanoparticle supported on ZrO <sub>2</sub>
3. 学会等名 22nd International Vacuum Congress (IVC-22) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 泉 康雄
2. 発表標題 CO <sub>2</sub> をメタンに変える光触媒
3. 学会等名 時代を刷新する会 科学技術部会 新エネルギー委員会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 泉 康雄
2. 発表標題 CO <sub>2</sub> 光燃料化(人工光合成)によるメタン合成とその可能性
3. 学会等名 CO <sub>2</sub> の燃料資源への変換技術、その高効率化、市場性と可能性 技術情報協会(招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 平山瑠海子・原 慶輔・野崎美沙・二木かおり・泉 康雄
2. 発表標題 DFT法によるCo, Ni-ZrO <sub>2</sub> でCO <sub>2</sub> を光還元する酸素欠陥サイト・CO解離サイト・CC連鎖過程の検討
3. 学会等名 第130回触媒討論会A予稿集
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 石井蓮音・ルミシ タリク・原 慶輔・大弓知輝・泉 康雄
2. 発表標題 コバルト金属ナノ粒子を担持した酸化ジルコニウム光触媒によるCO <sub>2</sub> 及びCOの光還元反応と価数依存性
3. 学会等名 第130回触媒討論会A予稿集
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 原 慶輔・平山 瑠海子・石井 蓮音・二木 かおり・泉 康雄
2. 発表標題 コバルト金属ナノ粒子担持ZrO <sub>2</sub> を用いたエチレン/プロピレンへのCO/CO <sub>2</sub> 光変換反応機構
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Hongwei Zhang, Takaomi Itoi, Takeshi Konishi, and Yasuo Izumi
2. 発表標題 Efficient inteplay of ZrO <sub>2</sub> and NiO for photocatalytic CO <sub>2</sub> conversion into methane monitored using <sup>13</sup> C <sub>2</sub> O <sub>2</sub> and EXAFS
3. 学会等名 ACS National Meeting & Exposition ACS Fall 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 泉 康雄
2. 発表標題 光エネルギーを利用してCO <sub>2</sub> を燃料化する反応 (CO <sub>2</sub> 光燃料化)
3. 学会等名 第3回産学連携クリーンテック技術展オンライン (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 泉 康雄、原 慶輔、佐久間広夢、漆館和樹
2. 発表標題 両極に遷移金属酸化物ベースの光触媒を用いた高電圧太陽電池
3. 学会等名 微小光学研究会「CO <sub>2</sub> 削減と光」(招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 泉 康雄
2. 発表標題 ニッケル光触媒による人工光合成CO <sub>2</sub> 還元
3. 学会等名 日本化学会R&D懇話会「カーボンニュートラル(4) 人工光合成」(招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 泉 康雄
2. 発表標題 セラミックを駆使したCO2の光燃料化
3. 学会等名 日本セラミックス協会関東支部研究発表会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 泉 康雄
2. 発表標題 カーボンニュートラル時代の人工光合成（CO2 光燃料化）
3. 学会等名 カーボンニュートラルと光・レーザー技術セミナー（OPIE ' 21併設セミナー）（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 泉 康雄
2. 発表標題 CO2の光燃料化
3. 学会等名 大人が楽しむ科学教室、千葉市科学館（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 泉 康雄
2. 発表標題 質量クロマトグラム・赤外分光・広域X線吸収構造によるCO2光燃料化の反応経路の追跡
3. 学会等名 カーボンリサイクルに貢献する人工光合成技術の最前線、オプトロニクス社開催（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 原 慶輔・平山瑠海子・石井蓮音・野崎美沙・二木かおり・泉 康雄
2. 発表標題 紫外光照射によるZrO <sub>2</sub> 上でのCO <sub>2</sub> からCOへの解離機構および金属ナノ結晶を加えた光燃料化過程の考察
3. 学会等名 第128回触媒討論会A
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 ルミシ タリク・張 宏偉・泉 康雄
2. 発表標題 コバルトナノ結晶担持酸化ジルコニウム光触媒表面での二酸化炭素のメタン化反応
3. 学会等名 第128回触媒討論会A
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 原 慶輔・平山 瑠海子・ルミシ タリク・野崎 美沙・二木 かおり・泉 康雄
2. 発表標題 ニッケル、コバルト金属ナノ粒子担持ZrO <sub>2</sub> におけるCO <sub>2</sub> 光還元への反応機構及び電子移行過程の考察
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 ルミシ タリク・張 宏偉・原 慶輔・平山 瑠海子・二木 かおり・泉 康雄
2. 発表標題 コバルトナノ粒子を担持したジルコニア表面での二酸化炭素のC <sub>1</sub> -C <sub>3</sub> 光燃料化反応
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2021年



1. 発表者名 Hongwei Zhang, Takaomi Itoi, Takehisa Konishi, and Yasuo Izumi
2. 発表標題 Dual Photocatalytic Roles of Light: Charge Separation at the Band Gap and Heat via Localized Surface Plasmon Resonance To Convert 13CO <sub>2</sub> into 13CO over Silver- or Gold&-Zirconium Oxide
3. 学会等名 17th International Congress on Catalysis (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 泉 康雄, 漆館 和樹, 原 慶輔
2. 発表標題 両極に遷移金属酸化物ベースの光触媒を用いる高電圧型太陽電池
3. 学会等名 第81回 応用物理学会秋季学術講演会 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 張 宏偉・糸井貴臣・小西健久・泉 康雄
2. 発表標題 ZrO <sub>2</sub> 系光触媒を用いたCO <sub>2</sub> のメタン化反応
3. 学会等名 第126回触媒討論会A
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計2件

1. 著者名 泉 康雄	4. 発行年 2022年
2. 出版社 エヌ・ティー・エス	5. 総ページ数 348
3. 書名 二酸化炭素有効利用技術 ~DACから物質合成、産業利用まで~	

1. 著者名 泉 康雄、他	4. 発行年 2020年
2. 出版社 シーエムシー出版	5. 総ページ数 375
3. 書名 脱石油に向けたCO2資源化技術 - 化学的・生物学的利用法を中心に	

〔出願〕 計3件

産業財産権の名称 光触媒、及び炭化水素の製造方法	発明者 泉 康雄、ルミシ タ リク、張 宏偉、石井 蓮音	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2023-009696	出願年 2023年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 光触媒、及び炭化水素の製造方法	発明者 泉 康雄、ルミシ タ リク、張 宏偉	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2022-009694	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 二酸化炭素還元用の光触媒、及びメタンの製造方法	発明者 泉 康雄、張 宏偉	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2020-172619	出願年 2020年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

<p>二酸化炭素 (CO2) を光の力で燃料に再生！『CO2光燃料化』反応経路を初めて解明  <a href="https://www.nanonet.go.jp/sp/topics.php?view=ntj&amp;mode=article&amp;article_no=5482">https://www.nanonet.go.jp/sp/topics.php?view=ntj&amp;mode=article&amp;article_no=5482</a>          有機物質の光酸化経路の分かれ道をX線ビームで解明 光エネルギーによる物質変換制御へ前進  <a href="https://news.biglobe.ne.jp/economy/0705/prt_210705_6844306050.html">https://news.biglobe.ne.jp/economy/0705/prt_210705_6844306050.html</a>          有機物質の光酸化経路の分かれ道をX線ビームで解明 光エネルギーによる物質変換制御へ前進  <a href="https://prtimes.jp/main/html/rd/p/000000503_000015177.html">https://prtimes.jp/main/html/rd/p/000000503_000015177.html</a>          有機物質の光酸化経路の分かれ道をX線ビームで解明 光エネルギーによる物質変換制御へ前進  <a href="https://www.chiba-u.ac.jp/others/topics/info/202107xray.html">https://www.chiba-u.ac.jp/others/topics/info/202107xray.html</a>          泉 康雄と表面化学グループのウェブサイト  <a href="http://cat.chem.chiba-u.jp/index.html">http://cat.chem.chiba-u.jp/index.html</a>          表面化学研究グループのウェブサイト  <a href="http://cat.chem.chiba-u.jp">http://cat.chem.chiba-u.jp</a>          表面化学研究グループの原著論文  <a href="http://cat.chem.chiba-u.jp/Pages/Papers.html">http://cat.chem.chiba-u.jp/Pages/Papers.html</a>          千葉大学・研究成果ニュース  <a href="https://www.chiba-u.ac.jp/others/topics/info/post_949.html">https://www.chiba-u.ac.jp/others/topics/info/post_949.html</a>          国立環境研究所・研究紹介ニュース  <a href="https://tenbou.nies.go.jp/news/jnews/detail.php?i=31251">https://tenbou.nies.go.jp/news/jnews/detail.php?i=31251</a></p>
--

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
研究 分 担 者	小西 健久  (Konishi Takehisa)  (40302525)	千葉大学・大学院理学研究院・准教授   (12501)	

6. 研究組織（つづき）

	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
研究分担者	系井 貴臣  (Itoi Takaomi)  (50333670)	千葉大学・大学院工学研究院・教授    (12501)	

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		
中国	中国農業科学院バイオガス科学 研究所		