

戦略的創造研究推進事業
研究領域「低エネルギー、低環境負荷で持続可能な
ものづくりのための先導的な物質変換技術の創出」
(ACT-C)

研究課題
「量子ドットによる二酸化炭素光還元システムの構築」

研究終了報告書

研究期間 平成24年10月～平成30年3月

研究代表者： 宮内 雅浩
(東京工業大学物質理工学院、教授)

目次

§ 1. 研究実施の概要	(2)
(1) 実施概要	
(2) 顕著な成果	
§ 3. 研究実施体制	(3)
(1) 研究体制について	
(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	
§ 4. 研究実施内容	(4)
§ 6. 成果発表等	(7)
(1) 原著論文発表	
(2) その他の著作物	
(3) 国際学会発表及び主要な国内学会発表	
(4) 知財出願	
(5) 受賞・報道等	
(6) 成果展開事例	
§ 7. 研究期間中の活動	(11)
(2) 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	

§ 1. 研究実施の概要

(1) 実施概要

ユビキタス元素からなる助触媒／半導体光吸収相の複合体をベースとし、植物と同様に可視光照射下で水を電子源として二酸化炭素 (CO₂) を還元する光触媒システムを開発した。プロジェクトの前半ではオリジナルな助触媒の開発に取り組んだ。その結果、一酸化炭素 (CO) を選択的に生成する Cu_xO ナノクラスター、更に、ギ酸 (HCOOH) を優先的に生成する Cu-Zn 助触媒を開発した。プロジェクトの後半では、これらの助触媒を光吸収相となる半導体と複合して光触媒システムを開発した。まずはワイドギャップ酸化物である Nb₂O₅ や SrTiO₃ に前記助触媒を担持して紫外線照射下での駆動を確認した後、可視光を吸収する Z スキームへと展開した。Cu-Zn を担持した CaFe₂O₄ 膜を光カソード、WO₃ nanotree 薄膜を光アノードとした二極型セルを組み、両極に可視光を照射することでカソード側では主にギ酸が生成、アノード側ではカソード側で生成した分子の約半数となる酸素の生成を確認した。Cu-Zn 助触媒を担持することで水素生成が抑制され、還元生成物のうちギ酸が 60 % となる選択性を示した。吸収光子数あたりの量子収率 0.14 %、太陽光エネルギー変換効率 0.028 % を示し、助触媒の担持量あたりのターンオーバー数が 1000 を超えても光触媒性能が劣化しないことを確認した。

(2) 顕著な成果

< 優れた基礎研究としての成果 >

1. 新規助触媒材料

CO を優先的に生成する Cu_xO ナノクラスター (*ACS Nano* 2015)、HCOOH を選択的に生成する Cu-Zn ナノ粒子 (*J. Mater. Chem. A* 2017) を、いずれも簡便な溶液プロセスで合成することができた。Cu_xO はこれまで当研究グループにおいて酸素の多電子還元実績があつて (*JACS* 2013, *JPC Lett.* 2016)、ごく近年量産化が確立された助触媒であり、今回 CO₂ 還元にも有効であることを初めて示した。Cu-Zn 合金は各原子が原子レベルで混合したオリジナルな材料で、化学的にも安定で高いギ酸生成選択性を示した。今後、電極触媒や光触媒の分野で使われることが期待できる。

2. 水を電子源、可視光照射で駆動する高選択性 CO₂ 光還元システムへの展開

Cu-Zn を担持した CaFe₂O₄ を光カソード、WO₃ nanotree 薄膜を光アノードとした Z スキーム系を構築することで、次の条件を全て満たす光触媒システムを達成した。

- ① 可視光による駆動 (紫外線をカットしたキセノン光)
- ② 水を電子源として酸素を生成する (犠牲剤を使用しない)
- ③ CO₂ 還元生成物 (ここではギ酸) の選択性 (ファラデー効率) が 50% 以上
- ④ 安定・安価な無機物質で構成される

< 科学技術イノベーション・課題解決に大きく寄与する成果 >

1. Cu-Zn ナノ粒子が分散したインクの開発

Cu-Zn 合金ナノ粒子の「インク」を開発した。Cu-Zn ナノ粒子は溶媒に高度に分散し、スピンコートやディップコート法によって様々な基材や光触媒粉末等に容易に担持することができる。安価な元素を使用し、化学的に安定で汎用性も高いことから、ギ酸生成用触媒のナノインクとして、広く電気化学電極への塗布剤としての応用が期待できる。

§ 3. 研究実施体制

(1) 研究体制について

① 「宮内」グループ

研究代表者： 宮内 雅浩（東京工業大学物質理工学院、教授）

研究項目

- ・助触媒の開発
- ・半導体光吸収相の開発
- ・助触媒／光吸収相を組み合わせた Z スキームの構築

参加した研究者の数（研究員 1 名、研究補助員 0 名、学生 4 名）

(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

●国内の研究者

- ・ 物質・材料研究機構(NIMS) 阿部英樹主幹研究員
→当方の学生をインターンシップとして派遣し、合金助触媒の合成についてご指導頂いた。
§ 2(2)の今後の展開で述べた CREST プロジェクトの代表研究者である。
- ・ 物質・材料研究機構(NIMS) 梅澤直人主任研究員
→当方の学生をインターンシップとして派遣し、第一原理計算を学ばせて光吸収相の開発に役立てた。

●海外の研究者

- ・Manonmaniam Sundaranar University（インド） Dr. Srinivasan Nagarajan 氏
→本 ACT-C プロジェクトで雇用した博士研究員。H28 年 8 月より任期なしの助教として現職に着任。H29 年度 9 月に宮内氏が Nagarajan 氏を訪問し、ACT-C 最終年度の実験の進め方を議論した。

§ 4. 研究実施内容

研究項目 1 (東京工業大学 宮内グループ)

①研究のねらい

選択的 CO₂ 還元助触媒の開発

②研究実施方法

助触媒設計の戦略を考えるにあたっては、電極触媒の設計事例を参考にすることができる。つまり、光触媒が電子正孔対の間に生まれる「光起電力」を元に駆動することは、電極触媒の作動原理と同様とみなすことができる。堀や東らは、CO₂ 還元には有効な電極触媒として、金、銀、銅などの金属材料が有効であることを報告している(Hori et al. *Chem. Lett.* 1987, **16**, 1665, Azuma et al. *J. Electrochem. Soc.* 1990, **137**, 1772.)。ちなみに、プロトン還元には有効な白金やロジウムを使用すると水素生成が優先し、CO₂ 還元は起こりにくい。本研究では、安全・安価で比較的 CO の吸着力の強い銅(Cu)系材料に着目し、これらの触媒材料を膜状に加工して電極触媒として評価して好適な組成をスクリーニングした。特に我々は、多電子還元を誘起するためには助触媒のサイズ設計が重要と考え、電子密度を増大すべくナノクラスター構造を検討した。

③採択当初の研究計画(全体研究計画書)に対する研究達成状況と得られた成果

●CO を選択的に生成する Cu_xO クラスターの開発

→ 計画通り達成、ACS Nano 2015, *Chem. Phys. Lett.* 2016, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2017 に発表

近年、我々は Cu_xO ナノクラスターをベースに室内照明用の環境浄化光触媒を開発したが(例えば、*J. Phys. Chem. Lett.* **7**, 75, 2016)、この Cu_xO クラスターが CO₂ 還元反応にも有効であることを見いだした。元々、Cu_xO ナノクラスターは化学的に安定で励起状態の電子密度が高く、酸素の多電子還元を促進することから、同様に多電子プロセスとなる CO₂ 還元反応に展開することができた。Cu_xO は水溶液中での含漬法で基板や粉末に容易にサイズが数 nm のナノクラスター状で担持させることができる。金属 Ti に担持した電極の CO₂ 還元特性を Fig. 2 に示す。CO₂ バブリング条件下では還元電流のオンセットポテンシャルが低減し、良好な CO₂ 還元活性を示した。Cu_xO の担持量や構造をコントロールし、電気化学特性の性能で最適化をおこなった。

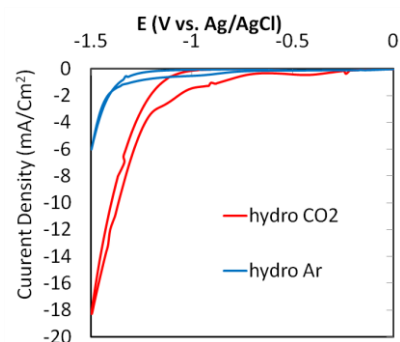


Fig. 2 Cu_xO クラスター電極の電気化学特性

光吸収相として、伝導帯のポテンシャルの高い SrTiO₃ ナノロッド薄膜を用い、その表面に Cu_xO ナノクラスター還元助触媒と酸素生成助触媒としてよく知られるコバルト・リン酸化合物 (CoPi) を共担持した光触媒を合成した (Fig. 3)。SrTiO₃ ナノロッドの表面に 2 種類のナノ粒子の担持が確認でき、EDX の点分析から、大きさが 1~3 nm のナノクラスターが Cu_xO、5~10 nm の粒子が CoPi であった。紫外線照射下での生成物を評価したところ、水素よりも CO が優先して生成し、還元生成物の約半分の量の酸素生成が確認できた (Fig. 3(c))。この結果は、水を電子源として CO₂ を還元していることを示している。水溶液中にはギ酸はほとんど生成せず、選択的に CO₂ を CO に変換していることが確認できた。ここで開発した SrTiO₃ ナノロッド薄膜は簡便な水熱法によって金属チタン上に成膜でき、一枚の「葉」のようなデバイス形状で、印加電圧を加えない条件でも光照射のみで CO₂ を還元した。

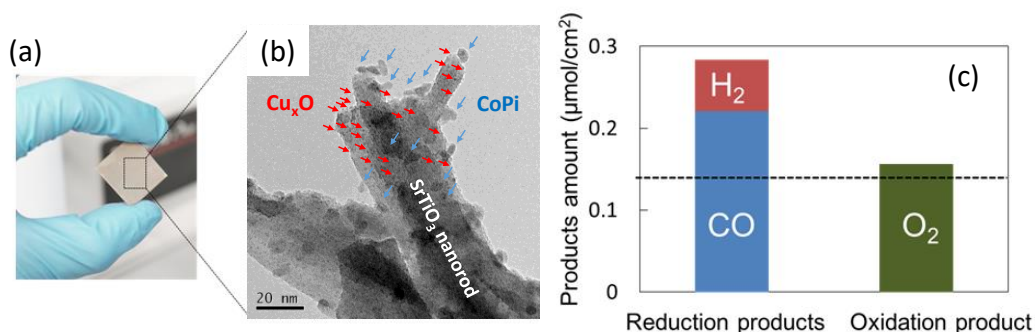


Fig. 3 SrTiO₃ artificial leaf の写真 (a), Cu_xO/CoPi-SrTiO₃ の TEM 像 (b), UV 照射下での生成物 (c)

●HCOOH を選択的に生成する Cu-Zn 合金ナノ粒子の開発

→ 計画通り達成, *J. Mater. Chem. A* 2017 に発表、発行誌のフロントカバーに採用された。

金属銅の薄膜を真空封止した容器内に入れ、加熱して亜鉛蒸気と反応させる化学輸送法により、Cu-Zn 合金薄膜を合成した。加熱温度によって Cu/Zn の組成を制御することができた。CO₂ 還元活性に対する Cu-Zn 合金の組成依存性を Fig. 4 に示したが、亜鉛比が約 6 割のサンプル(結晶構造は Cu₅Zn₈)において、良好な CO₂ 還元活性を示した。XPS の結果において、Cu および Zn 単相と比較して顕著なケミカルシフトが見られたことから、Cu-Zn 合金は原子レベルで混合されていることが示唆された (Fig. 5)。

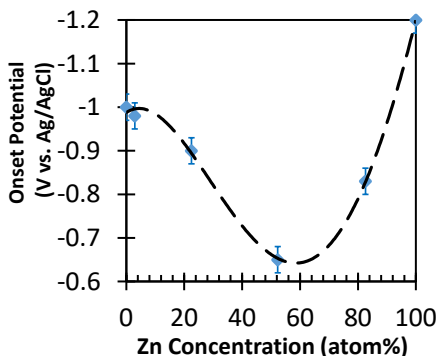


Fig. 4 Cu-Znの組成とCO₂還元のオンセットポテンシャルの関係

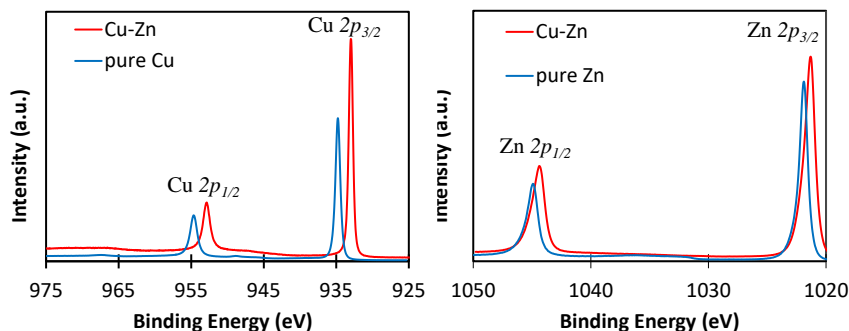


Fig. 5 Cu-Zn合金のXPS (比較として、pure Cu, pure Znを測定)

前記 Cu-Zn 合金薄膜をカソード、光アノードとして SrTiO₃ を使い、紫外線照射下で光電気化学的に CO₂ を還元した (Fig. 6)。この結果、Cu-Zn 電極では水素生成が抑制され、バイアスを印加しない条件においても HCOOH を優先して生成した。このときの HCOOH 生成のファラデー効率は 80%、量子収率は 0.13%、ターンオーバー数は 1180 を記録した。

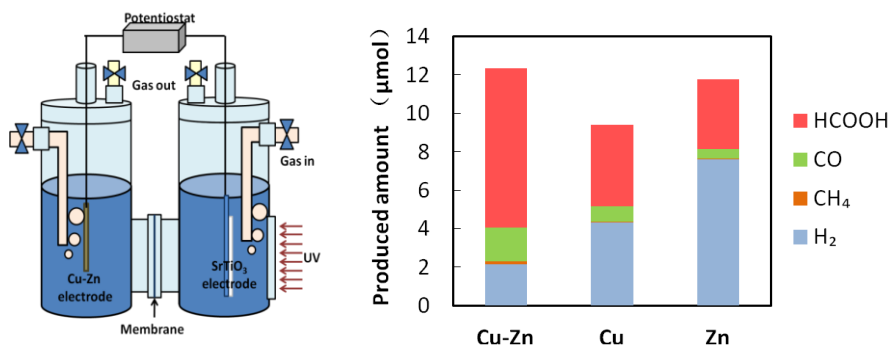


Fig. 6 Cu-Zn電極の光電気化学実験方法と生成物比較

④当初計画では想定されていなかった新たな展開があった場合、その内容と展開状況と得られた成果

Cu-Zn は真空中での化学輸送法で合成していたため、担体は高温加熱や真空に耐えられる材料に制限されてしまい、硫化物などの光吸収相には適用できなかった。また、別の合成方法として、あらかじめ Cu 微粒子を基材にコートし、その後 Zn の蒸気と反応させる方法も検討したが、フリーの亜鉛粒子が基材に担持してしまい、ギ酸生成の選択性を失う難点があった。そこで、溶液プロセスで Cu-Zn 合金のナノ粒子が分散した「インク」を開発し、汎用的に様々な光吸収相にコートできる分散液を開発した (Fig. 7)。Cu と Zn が原子レベルで混合した合金組成物の分散液を合成することができ、様々な光吸収相に展開できるようになった。このインクを用いて、次に報告する Z スキームシステムのフォトカソードに応用した。

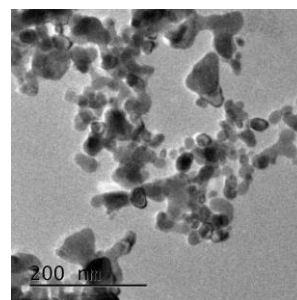


Fig. 7 Cu-Znナノ粒子が分散したインクのTEM像

研究項目 2 (東京工業大学 宮内グループ)

①研究のねらい

以下の要件を全て満たす CO₂ 還元光触媒システムを開発する。

- ・ 可視光による駆動
- ・ 水を電子源として酸素を生成する(犠牲剤を使用しない)
- ・ CO₂ 還元生成物(ここではギ酸)の選択性が 50%以上
- ・ 安定・安価な無機物質で構成

②研究実施方法

前記 Cu-Zn インクを伝導帯のレベルの高い CaFe₂O₄ にコートして光カソードとし、光アノードとして WO₃ nanotree 薄膜を用い、Zスキームを構築した(Fig. 8)。

③採択当初の研究計画(全体研究計画書)

に対する研究達成状況と得られた成果

→ 計画通り達成。

Chem. Commun. 誌に掲載された。

それぞれの電極に可視光を照射した場合の光電気化学特性を評価した結果、Cu-Zn/CaFe₂O₄ 電極は p 型のカソード光電流、WO₃ は n 型のアノード光電流を観測した(Fig. 9)。

両極に可視光を同時に照射した場合の生成物を測定したところ、カソード側の液相にギ酸が優先的に生成し、アノード側では酸素の生成を確認した(Fig. 10)。カソード側の生成物の総量はアノード側の酸素生成の約 2 倍となった。ギ酸、水素の生成とも 2 電子反応、酸素生成は 4 電子反応であることから、我々のシステムは水を電子源として進行していることが明らかになった。Cu-Zn 助触媒を担持することで水素生成が抑制され、還元生成物のうちギ酸が 60 %となる選択性を示した。吸収光子数あたりの量子収率は 0.14 %、太陽光エネルギー変換効率は 0.028%を示し、助触媒の担持量あたりのターンオーバー数が 1000 を超えても光触媒性能が劣化しないことを確認した。既往の可視光型 CO₂ 還元光触媒で、水が電子源であることを示している研究例はごく僅かであり、いずれも水素生成が優先して進行する(例えば、Kudo et al. JACS, 138, 10260, 2016)。石谷らは貴金属有機錯体を使ったシステムで水を電子源とした選択的 CO₂ 還元を達成しているが(Ishitani et al. JACS, 138, 14152, 2016)、全て無機材料で構成されるシステムで、可視光駆動かつ犠牲剤を使わない条件で CO₂ 還元の選択性が 60%以上を達成した報告例は無い。

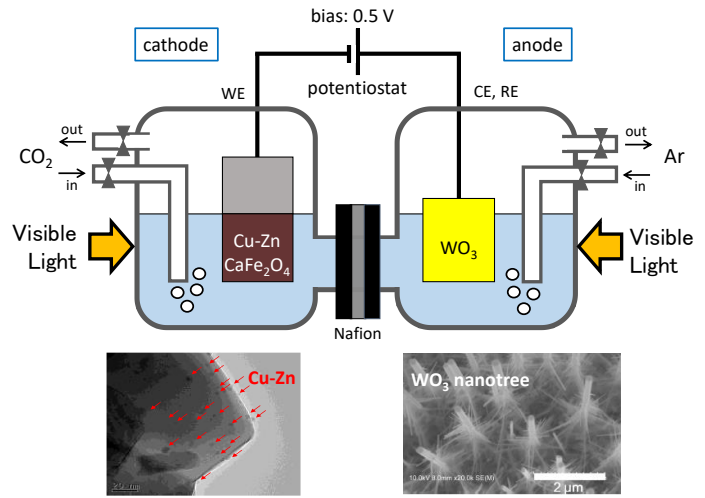


Fig. 8 可視光で駆動するZスキームシステムの模式図

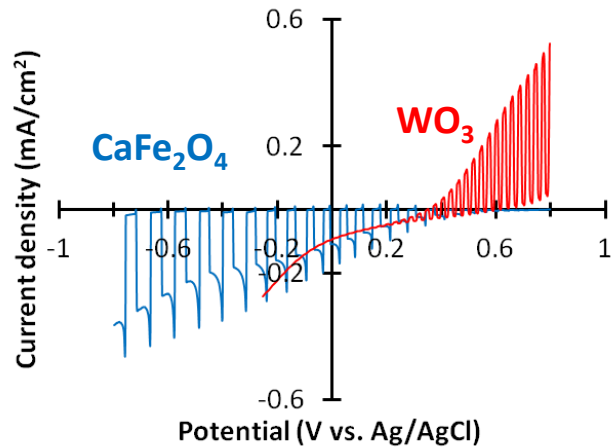


Fig. 9 カソードおよびアノードの光電気化学特性

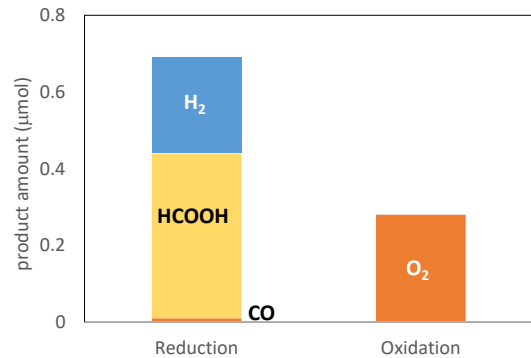


Fig. 10 可視光照射下でのカソードおよびアノードの生成物

§ 6. 成果発表等

(1)原著論文発表 【国内(和文)誌 0件、国際(欧文)誌 17件】

1. M. Miyauchi, Y. Nukui, D. Atarashi, E. Sakai, "Selective Growth of n-Type Nanoparticles on p-Type Semiconductors for Z-Scheme Photocatalysis"; *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5, 9770–9776, 2013 (DOI: dx.doi.org/10.1021/am402929d).
2. C. Huang, L. Zheng, M. Miyauchi, X. Qiu, "A facile one-pot synthesis of Cu-Cu₂O concave cube hybrid architectures"; *CrystEngComm*. 16, 4967–4972, 2014 (DOI: 10.1039/C4CE0025016, 4967–4972D).
3. G. Kato, C. Nishiyama, T. Yabuta, M. Miyauchi, T. Hashimoto, T. Isobe, A. Nakajima, S. Matsushita, "Pore Size Dependence of Self-Assembled Type Photonic Crystal on Dye-Sensitized Solar Cells Efficiency utilising Chlorine e⁶"; *J. Porous Mater.* 21, 165-176, 2014 (DOI: 10.1007/s10934-013-9761-8)
4. M. Liu, X. Qiu, K. Hashimoto, M. Miyauchi, "Cu(II) nanocluster-grafted, Nb-doped TiO₂ as an efficient visible-light-sensitive photocatalyst based on energy-level matching between surface and bulk states"; *J. Mater. Chem. A* 2, 13571-13579, 2014 (DOI: 10.1039/c4ta02211d).
5. G. Yin, M. Nishikawa, Y. Nosaka, S. Nagarajan, D. Atarashi, E. Sakai, M. Miyauchi, "Photocatalytic Carbon Dioxide Reduction by Copper Oxide Nanocluster-Grafted Niobate Nanosheets"; *ACS Nano*, 9, 2111-2119, 2015 (DOI: 10.1021/nn507429e)
6. N. Srinivasan, Y. Shiga, D. Atarashi, E. Sakai, M. Miyauchi, "A PEDOT-Coated Quantum Dot as Efficient Visible Light Harvester for Photocatalytic Hydrogen Production"; *Appl. Catal. B Environ.* 179, 113-121, 2015 (DOI: 10.1016/j.apcatb.2015.05.007).
7. A. Kondo, G. Yin, N. Srinivasan, D. Atarashi, E. Sakai, M. Miyauchi, "Kelvin probe imaging of photo-injected electrons in metal oxide nanosheet from metal sulfide quantum dots under remote photochromic coloration"; *Nanoscale* 7, 12510-12515, 2015 (DOI: 10.1039/c5nr02405f).
8. Y. Nukui, N. Srinivasan, S. Shoji, D. Atarashi, E. Sakai, M. Miyauchi, "Vertically aligned hexagonal WO₃ nanotree electrode for photoelectrochemical water oxidation"; *Chem. Phys. Lett.* 635, 306-311, 2015 (DOI: 10.1016/j.cplett.2015.07.006).
9. T. Gunji, A. J. Jeevagan, M. Hashimoto, T. Nozawa, T. Tanabe, S. Kaneko, M. Miyauchi, F. Matsumoto, "Photocatalytic decomposition of various organic compounds over WO₃-supported ordered intermetallic PtPb co-catalysts"; *Appl. Catal. B Environ.* 181, 475-480, 2015 (DOI: 10.1016/j.apcatb.2015.08.016).
10. M. Miyauchi, H. Irie, M. Liu, X. Qiu, H. Yu, K. Sunada, K. Hashimoto, "Visible-Light-Sensitive Photocatalysts: Nanocluster-Grafted Titanium Dioxide for Indoor Environmental Remediation"; *J. Phys. Chem. Lett.* 7, 75-84, 2016 (DOI: 10.1021/acs.jpcllett.5b02041).
11. R. Inde, M. Liu, D. Atarashi, E. Sakai, M. Miyauchi, "Ti(IV) nanoclusters as a promoter on semiconductor photocatalysts for the oxidation of organic compounds"; *J. Mater. Chem. A* 4, 1784-1791, 2016 (DOI: 10.1039/c5ta08340k).
12. N. Srinivasan, E. Sakai, M. Miyauchi, "Balanced Excitation between Two Semiconductors in Bulk Heterojunction Z-Scheme System for Overall Water Splitting"; *ACS Catalysis*, 6, 2197-2200, 2016 (DOI: 10.1021/acscatal.6b00267).
13. Y. Shiga, N. Umezawa, N. Srinivasan, S. Koyasu, E. Sakai, M. Miyauchi, "Metal sulfide photocatalyst composed of ubiquitous elements for solar hydrogen production"; *Chem. Commun.* 52, 7470-7473, 2016 (DOI: 10.1039/C6CC03199D).
14. S. Shoji, G. Yin, M. Nishikawa, D. Atarashi, E. Sakai, M. Miyauchi, "Photocatalytic reduction of CO₂ by Cu_xO nanocluster loaded SrTiO₃ thin film"; *Chem. Phys. Lett.* 658, 309-314 2016 (DOI: 10.1016/j.cplett.2016.06.062).
15. Ge Yin, Hideki Abe, Rajesh Kodyath, Shigenori Ueda, Nagarajan Srinivasan, Akira Yamaguchi, Masahiro Miyauchi, "Selective electro- or photo-reduction of carbon dioxide to formic acid using a Cu–Zn alloy catalys"; *J. Mater. Chem. A*, 5, 12113-12119, 2017 (DOI: 10.1039/c7ta00353f).
16. S. Shoji, A. Yamaguchi, E. Sakai, M. Miyauchi, "Strontium titanate-based artificial leaf loaded with reduction and oxidation cocatalysts for selective CO₂ reduction using water as an electron donor"; *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 9, 20613-20619, 2017 (DOI: 10.1021/acsami.7b05197).
17. G. Yin, H. Sako, G. V. Ramesh, S. Ueda, A. Yamaguchi, H. Abe, M. Miyauchi, "Cu-Zn nanoparticles promoter for selective carbon dioxide reduction and its application for visible-light-active Z-scheme system using water as electron donor"; *Chem. Commun.* accepted in press, 2018 (DOI: 10.1039/C8CC00535D).

(2)その他の著作物(総説、書籍など)

1. 宮内雅浩, 橋本和仁, 環境浄化用可視光応答型光触媒の開発, 石油学会 ペトロテック, Vol. 36, p.

377, 2013.

2. 砂田香矢乃, 宮内雅浩, 橋本和仁, 生活環境に存在するリスク低減を目指した可視光応答型光触媒の開発, におい・かおり環境学会誌, Vol. 44, p. 174, 2013.
3. 宮内雅浩, 橋本和仁, 光触媒材料の最新研究開発動向と展望, クリーンテクノロジー, Vol. 23, p. 1, 2013.
4. 宮内雅浩, 室内照明で機能を発揮する可視光応答型光触媒の開発とその抗菌・抗ウイルス機能, 抗菌・抗ウイルス材料の開発・評価と加工技術, 技術情報協会, p. 3, 2013.
5. 宮内雅浩, $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$ 可視光応答型光触媒の合成と抗菌・抗ウイルス特性, 抗菌・抗ウイルス材料の開発・評価と加工技術, 技術情報協会, p. 27, 2013.
6. 宮内雅浩, ベトナムの国際空港における光触媒製品の実証試験, 会報光触媒, vol. 43, p. 32, 2014.
7. 宮内雅浩, 地球を長生きさせる材料, Landfall 誌, vol. 84, p. 14, 2015.
8. 宮内雅浩, 二酸化炭素を還元する光触媒の設計と開発, 会報光触媒, vol. 47, p. 24, 2015.
9. 宮内雅浩, 日本が誇る環境浄化材料・光触媒, 日本機械学会誌 7月号, 2017.
10. 宮内雅浩, 東京工業大学物質理工学院宮内研究室の紹介, 触媒技術の動向と展望 2017年版

(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 8件、国際会議 7件)

1. 宮内雅浩, 光触媒の魅力と最新技術動向, 建築・建材展, 東京ビックサイト, 2013年3月5日
2. 宮内雅浩, 可視光対応形光触媒の開発と内装材料へ展開, 第9回建築仕上環境フォーラム, 東京, 2013年3月21日
3. M. Miyauchi, M. Liu, R. Inde, K. Hashimoto, Achieving Visible-Light Quantum Efficiency over 90% based on Nanoclusters grafted TiO_2 Photocatalyst, 20th China-Japan Bilateral Symposium on Intelligent Electrophotonic Materials and Molecular Electronics (SIEMME 20), 中国成都, 2014年9月22日
4. M. Miyauchi, Development of visible-light-sensitive photocatalyst and its indoor application, Committee of Asian Standardization for Photocatalytic Material and Products (CASP2014), Tokyo, 2014年12月4日
5. M. Miyauchi, Novel Visible-Light-Sensitive Photocatalyst for Indoor Environmental Purification, 8th International Conference on Materials Science and Technology (MSAT-8), Bangkok, Thailand, 2014年12月15日
6. M. Miyauchi, Development of Visible-light-active Photocatalyst for Environmental and Energy Issues, International Conference on Frontiers in Materials Processing Applications Research & Technology (FIMPART 2015), Hyderabad, India, 2015年6月15日
7. M. Miyauchi, Photocatalysis for energy and environment, ARCI seminar, Hyderabad, India, 2015年6月17日
8. M. Miyauchi, G. Yin, CO_2 Photo-reduction by Semiconductor Quantum Nanostructure, The 21th China-Japan Bilateral Symposium on Intelligent Electrophotonic Materials and Molecular Electronics (SIEMME'21) 2015, 中国廈門, 2015年9月12日
9. 宮内雅浩, 環境・エネルギーに貢献する光触媒技術, 日本鉱業協会講演会, 東京, 2015年11月19日
10. 宮内雅浩, 室内の環境浄化に向けた可視光型光触媒の開発, 無機マテリアル学会 ものづくりイノベーション, 東京, 2015年12月11日
11. M. Miyauchi, Nanoclusters-grafted Photocatalyst for Environmental Purification and Energy Production, The 21-st International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy (IPS-21), St. Petersburg, Russia, 2016年7月28日
12. 宮内雅浩, 物質材料科学の将来, 第1回学院横断物質科学研究会, 東京工業大学, 2017年1月31日
13. M. Miyauchi, Photocatalyst as a Renewable Energy Material, International Workshop on Renewable Energy Materials (REM2017), 2017年8月29日
14. M. Miyauchi, G. Yin, H. Sako, S. Shoji, A. Yamaguchi, H. Abe, Semiconductors-based Artificial Photosynthesis; Visible-light-driven Selective CO_2 Reduction through Water Oxidation, The 18th International Conference of the Union of Materials Research Societies in Asia (IUMRS-ICA 2017),

2017年11月6日

15. M. Miyauchi, Direct Observation of Interfacial Excitation between Ultrathin CuO Film and Rutile TiO₂ and Its Application for Environmental Remediation, Joint Symposium of the 2nd International Symposium on Recent Progress of Energy and Environmental Photocatalysis & the 23th China-Japan Bilateral Symposium on Intelligent Electrophotonic Materials and Molecular Electronics, 2017年12月3日

② 口頭発表 (国内会議 6件、国際会議 9件)

1. 貫井悠矢, 宮内雅浩, 新大軌, 坂井悦郎, CaFe₂O₄/WO₃系光触媒材料の界面設計, 日本セラミックス協会2013年年会, 東京, 2013年3月17日
2. Y. Nukui, M. Miyauchi, D. Atarashi, E. Sakai, Investigation of Environment Cleaning and Solar Energy Conversion Photocatalyst, 14th Japan-Korea Joint Symposium for Young Scientists on the Construction Materials, 韓国ソウル, 2013年8月
3. M. Miyauchi, G. Yin, Development of CO₂ Reduction System Based on Semiconductor Photocatalysts with Quantum Effect, I2CNER & ACT-C JOINT WORKSHOP, 九州大学, 2014年1月28日
4. G. Yin, D. Atarashi, E. Sakai, M. Miyauchi, CO₂ photoreduction system based on Cu ion nanocluster grafted Nb₃O₈ nanosheet, 電気化学会第81回大会, 関西大学, 2014年3月
5. G. Yin, D. Atarashi, E. Sakai, M. Miyauchi, Utilization of Nb₃O₈- Nanosheets for CO₂ Photoreduction, The IUMRS International Conference in Asia 2014, 福岡, 2014年8月
6. G. Yin, D. Atarashi, E. Sakai, M. Miyauchi, The Development of Photocatalytic CO₂ reduction System Consisted of Copper Ions Nanoclusters and Niobate Nanosheets, The 6th Multidisciplinary International Student Workshop (MISW 2014), 東京工業大学, 2014年8月
7. G. Yin, D. Atarashi, E. Sakai, M. Miyauchi, The Development of Photocatalytic CO₂ reduction System Consisted of Copper Ions Nanoclusters and Niobate Nanosheets, 20th China-Japan Bilateral Symposium on Intelligent Electrophotonic Materials and Molecular Electronics (SIEMME 20), 中国成都, 2014年9月22日
8. G. Yin, M. Miyauchi, Development of Semiconductor based Artificial Photosynthesis System, Asia-Oceania Top University League on Engineering(AOTULE) 2014 Conference, Melbourne, Australia, 2014年11月
9. G. Yin, M. Miyauchi, Photocatalytic carbon dioxide reduction on the basis of copper oxide nanoclusters grafted niobate nanosheets, 第21回シンポジウム光触媒反応の最近の展開, 2014年12月
10. R. Inde, M. Liu, D. Atarashi, E. Sakai, M. Miyauchi, Development of Efficient Photocatalyst based on Nanoclusters-grafted Metal Oxide, STAC-9 & TOEO-9, 筑波, 2015年10月
11. 庄司州作, 新大軌, 坂井悦郎, 宮内雅浩 Cu_xO ナノクラスター助触媒担持 SrTiO₃ ナノロッド薄膜によるCO₂光還元, 第22回光触媒シンポジウム, 東京, 2015年12月
12. G. Yin, N. Srinivasan, H. Abe, E. Sakai, M. Miyauchi, CO₂ Reduction Promoted by Cu-Zn Bimetallic Co-catalyst, 第22回光触媒シンポジウム, 東京, 2015年12月
13. G. Yin, N. Srinivasan, H. Abe, E. Sakai, M. Miyauchi, The Development and Evaluation of a Cu-Zn Bimetallic Catalyst for Carbon Dioxide Reduction., 電気化学会第83回大会, 大阪大学, 2016年3月29日
14. G. Yin, M. Miyauchi, Cu-Zn Intermetallic Nanoparticles Utilized in Catalytic CO₂ Reduction, The 22th China-Japan Bilateral Symposium on Intelligent Electronic Materials and Molecular Electronics (SIEMME), 中国蘇州, 2016年9月23日
15. S. Shoji, D. Atarashi, E. Sakai, M. Miyauchi, CO₂ Photoreduction By Cu_xO Nanocluster Loaded SrTiO₃ Nanorod Thin Film, Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science (PRIME) 2016, Hawaii, USA, 2016年10月5日

③ ポスター発表 (国内会議 4件、国際会議 2件)

1. Y. Nukui, M. Miyauchi, D. Atarashi, E. Sakai, Photocatalytic activity improvement by interfacial modification for CaFe₂O₄/WO₃ Z-scheme system, Seventh International Conference on Science and Technology of Advanced Ceramics (STAC-7), 横浜, 2013年9月
2. 貫井悠矢, 宮内雅浩, 新大軌, 坂井悦郎, CaFe₂O₄/WO₃ ナノコンポジットの界面設計による可視

光型光触媒の開発, 光機能材料研究会第 20 回シンポジウム, 東京, 2013 年 12 月

3. G. Yin, D. Atarashi, E. Sakai, M. Miyauchi, Photoreduction of CO₂ to Carbon Monoxide on Nb₃O₈-Nanosheets with Copper Nanoclusters Co-Catalyst, 8th International Conference on Science and Technology of Advanced Ceramics (STAC-8), 横浜, 2014 年 6 月

4. S. Shoji, D. Atarashi, E. Sakai, M. Miyauchi, Photocatalytic CO₂ Reduction for Fuel Production by Copper Oxide Nanocluster-loaded SrTiO₃ Nanorod Thin Film, STAC-9 & TOEO-9, 筑波, 2015 年 10 月

5. G. Yin, H. Sako, A. Yamaguchi, H. Abe, M. Miyauchi, Selected HCOOH generation by CO₂ photo-reduction under visible light irradiation, Joint Symposium of the 2nd International Symposium on Recent Progress of Energy and Environmental Photocatalysis & the 23th China-Japan Bilateral Symposium on Intelligent Electrophotonic Materials and Molecular Electronics, 2017 年 12 月 2 日

6. S. Shoji, A. Yamaguchi, E. Sakai, M. Miyauchi, Photo-conversion of carbon dioxide by the oxidation and reduction cocatalysts co-loaded photocatalysis system, Joint Symposium of the 2nd International Symposium on Recent Progress of Energy and Environmental Photocatalysis & the 23th China-Japan Bilateral Symposium on Intelligent Electrophotonic Materials and Molecular Electronics, 2017 年 12 月 2 日

(4)知財出願

① 国内出願 (1件:出願予定を含む)

1. 自壊性二酸化炭素発生体および二酸化炭素発生システム, 宮内雅浩、駒木秀明、加藤薫一, 東京工業大学、駒木秀明、株式会社光触媒研究所, 2015/2/2, 特許第 5779288 号(2015 年 7 月登録)、日本

② 海外出願 (0 件)

③ その他の知的財産権 特に無し

(5)受賞・報道等

①受賞

1. Ge Yin, Top 5 Presenters Award in MISW2014, 2014 年 8 月

2. Ge Yin, M. Miyauchi, Award for Encouragement of Research in IUMRS-ICA2014, 2014 年 9 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記入してください。)

特に無し

③その他

(6)成果展開事例

①実用化に向けての展開

・ JST「CREST」事業に採択され、現在実施中 課題名「高効率メタン転換へのナノ相分離触媒の創成」(H28~32)

② 社会還元的な展開活動

・得られた光触媒に関する成果について、エコプロ 2016 という展示会に出展した。

・本研究成果を研究室のインターネットホームページ (URL; <http://www.eim.ceram.titech.ac.jp/index.html>)で公開し、一般に情報提供している。

§ 7. 研究期間中の活動

(2) 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
平成27年1月13日	CO ₂ 還元・資源化ワークショップ	東京	約40名	CO ₂ 還元・資源化に関わる研究者同士の意見交換