

令和元年6月20日現在

機関番号：13601

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H02417

研究課題名(和文) 高効率水分解光触媒シートの開発とその原理の確立

研究課題名(英文) Development of highly efficient water splitting photocatalyst sheets and establishment of their working principles

研究代表者

堂免 一成 (Domen, Kazunari)

信州大学・先鋭領域融合研究群環境・エネルギー材料科学研究所・特別特任教授

研究者番号：10155624

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 34,700,000円

研究成果の概要(和文)：光触媒微粒子を平面上に固定化した水分解用光触媒シートの作動原理と大規模・低コストに展開できるパネル反応器の研究に取り組んだ。逆反応に対する活性が低く、光触媒と導電材の界面のエネルギー障壁が低くなるような導電材の選択が水分解活性を向上させるうえで特に重要であった。また、光触媒による太陽光の吸収を妨害しない導電材の使用が好ましかった。さらに、1 m<sup>2</sup>のパネル反応器を試作し、大面積展開に適していることを実験的に示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究課題を通じて高効率に水を水素と酸素に分解する光触媒シートの作動原理を明らかにし、人工光合成プロセスの開発に重要な学術的指針を確立することができた。光触媒材料の合成法の改良、各光触媒材料と導電材の間に理想的な接合を形成させるプロセスの確立、逆反応の抑制に効果的な表面修飾法の開発を継続して検討することで、大規模な高効率太陽光水分解反応の実現に向けて前進できると期待される。

研究成果の概要(英文)：The working principles of water-splitting photocatalyst sheets, consisting of particulate photocatalysts fixed on a plane, and panel reactors potentially scalable and inexpensive were studied. It was very important utilizing conductive materials that had low activity against backward reactions and that lowered energy barriers at the interface between photocatalysts and the conductive materials for the improvement of the water splitting activity. The use of conductive materials that did not inhibit sunlight absorption by photocatalysts was also preferable. Moreover, the scalability of panel reactors was experimentally demonstrated using proto-type 1-m<sup>2</sup> panel reactors.

研究分野：触媒化学

キーワード：エネルギー変換プロセス 光触媒 水分解 人工光合成 大面積 パネル エネルギー障壁

## 様式 C-19, F-19-1, Z-19, CK-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

太陽エネルギーを用いて水を分解し水素と酸素を生成する反応は、太陽エネルギーを貯蔵・輸送が容易な化学エネルギーへ変換する、人工光合成のもっとも単純な例と考えられるが、実際に高効率で大規模に展開できる反応系はまだ開発されていない。実用レベルに最も近いのは太陽電池により発電し、電気分解槽により電解する手法であるが、この手法のコストは商業ベースから見るとまだかなり高く、大規模な実用化は現状では困難である。光触媒的手法は基礎研究のレベルであるが、高効率化が実現した場合、最もコスト的に有利で大規模に展開できる可能性があることが、米国エネルギー省 (DOE) やその他の機関の試算で明らかになっている。特に、大規模な太陽光利用を考えた場合、懸濁系よりも「光触媒パネル」の様な構造の方が有利であると考えられる (図 1)。この場合、光触媒微粒子は 2 次元平面に固定化される必要があり、水層の厚さも 1 mm 未満となり、人為的な攪拌は行われない。このように光触媒微粒子を固定化した二次元薄膜を「光触媒シート」と呼ぶ。

研究代表者は水を分解できる種々の半導体光触媒系の開発を行ってきたが、この様な光触媒微粒子を金属等の導電性材料上に平面状に固定化して光触媒シートを作製すると、水分解反応の効率が飛躍的に向上することを見出した。太陽エネルギーから水素エネルギーへの変換効率 (STH) はほぼ 1% に達し (Wang *et al.*, *Nat. Mater.* **2016**, *15*, 611), 予備的な研究により、炭素や導電性酸化物を導電材とした場合にも優れた水分解反応活性が得られることがわかってきた。

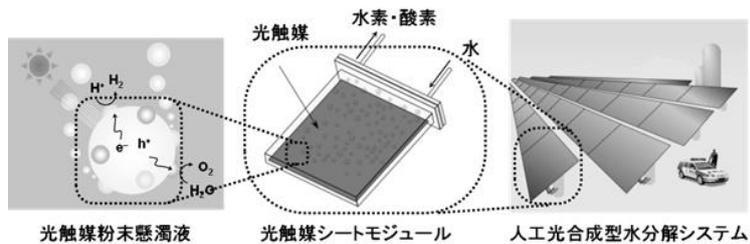


図 1. 大規模展開に向けた光触媒シートのイメージ。

### 2. 研究の目的

本研究は、光触媒シートの作動原理を厳密に解明することにより、大規模・低コストに展開できる人工光合成型水分解システムの実現に向けて確固たる学術的指針を確立することを目的とする。光触媒シートのポイントは単結晶光触媒微粒子 (サイズは数 100 nm 数  $\mu\text{m}$ ) を導電性薄膜上にほぼ単粒子層で固定化することである。これにより、光触媒粒子内での励起電子および励起正孔の分離を促進するとともに、光触媒粒子間での励起電子と励起正孔のコミュニケーションが容易になる (図 2)。これらの光触媒微粒子同士は、 $\mu\text{m}$  程度以下の距離しか離れていないため、水の電気分解や光電気化学的分解の際に問題になる、 $\text{H}^+$  (あるいは  $\text{OH}^-$ ) 濃度勾配による逆バイアスの心配もなく、中性付近の水を攪拌せずに用いても効率よく水を分解できる。しかし、これは作業仮説であり、実際の反応では逆反応や外部圧力依存性の影響、活性化エネルギー等、学術的に解明しなければならない問題が数多く残されている。更に、研究代表者が光触媒シートの実用化を検討できると考えている 5% の STH を達成するには、より広い波長域の可視光を吸収できる光触媒材料を用いた光触媒シートの開発が必要である。そのためには、先に述べた原理的な部分の理解が不可欠である。

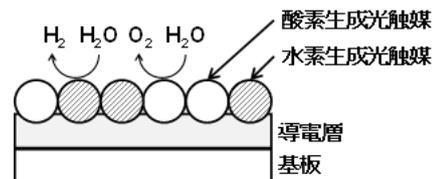


図 2. 粉末光触媒が導電層に固定化された光触媒シートの模式図。

### 3. 研究の方法

光触媒シートとして、水素生成助触媒 (HEP) と酸素生成光触媒 (OEP) を導電材に固定化して、二段階の光励起 (Z スキーム) により水を分解する系と、単独の光触媒により一段階の光励起で水を水素と酸素に分解する系を検討した。Z スキーム型光触媒シートの検討では、主に La, Rh 共ドーパ  $\text{SrTiO}_3$  ( $\text{SrTiO}_3:\text{La,Rh}$ ) と Mo ドープ  $\text{BiVO}_4$  ( $\text{BiVO}_4:\text{Mo}$ ) と主に用い、導電材の導入手法や反応特性が水分解活性に及ぼす影響を、逆反応、圧力依存性、材料の接合特性など幅広い観点から検討した。導電材には金 (Au)、炭素 (C)、インジウムスズ酸化物 (ITO) を、光触媒シートの作製には粒子転写法やスクリーン印刷法を用いた。以下、導電材 M を含む光触媒シートを HEP/M/OEP と表記する。水分解反応活性は閉鎖循環系を用いて測定した。

一段階光励起で水を分解する光触媒シートは様々な材料を開発したが、大面積展開の可能性の実証を念頭に、Al ドープ  $\text{SrTiO}_3$  ( $\text{SrTiO}_3:\text{Al}$ ) を用いた。 $\text{SrTiO}_3:\text{Al}$  は本研究課題で開発された高効率な光触媒の一つであり、近紫外光域 (波長 365 nm) で 50% 以上の見かけの量子効率、0.4-0.6% の STH で水を完全分解することができる (雑誌論文 4)。25  $\text{cm}^2$  あるいは 1  $\text{m}^2$  のパネル反応器を試作して  $\text{SrTiO}_3:\text{Al}$  光触媒シートを格納し、疑似太陽光や自然太陽光を照射した。水上置換法により気体生成速度を算出して STH を求めるとともに、気体生成挙動を観察した。

### 4. 研究成果

- (1) 常圧で太陽光水分解反応を高効率に駆動する Z スキーム型光触媒シート

図3にRu助触媒を担持したSrTiO<sub>3</sub>:La,Rh/Au/BiVO<sub>4</sub>:Mo光触媒シートの可視光水分解活性の圧力依存性を示す(雑誌論文5). Auを導電材とすると圧力が上昇するにつれて水分解活性が著しく低下した. しかし, 反応溶液をメタノール水溶液として無酸素雰囲気下で反応すると, 光触媒活性の圧力依存性は大幅に抑制された. このことから, 光触媒シート上での水分解活性の圧力依存性は酸素分子が関与した逆反応, 具体的には酸素還元反応に起因していると判断した.

図4にAu及びCを導電材とする光触媒シートの可視光水分解活性の圧力依存性を示す(雑誌論文6). ここでは, 逆反応の影響を低減するために, 必要に応じてRu助触媒をCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及びTiO<sub>2</sub>層で修飾した. Ru助触媒を担持したSrTiO<sub>3</sub>:La,Rh/C/BiVO<sub>4</sub>:Mo光触媒シートは, Auを導電材とした光触媒シートと異なり, 91 kPaでも減圧時(5 kPa)の水分解活性の70%を維持した. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>による表面修飾を施すと水分解活性は各反応圧力で向上した. この結果, Cを導電材とする光触媒シートはCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とTiO<sub>2</sub>による表面修飾を施したAuを導電材とする光触媒シートに比べ, 常圧付近で高い水分解活性を発揮した. CはAuに比べて酸素還元反応活性が低いため, 導電材上での逆反応が抑制される. その結果, Cを導電材とすることで, 常圧付近でも効率よく水分解反応が進行したと考えられる. SrTiO<sub>3</sub>:La,Rh/C/BiVO<sub>4</sub>:Mo光触媒シートの作製条件や反応条件をさらに検討した結果, 常圧付近での水分解反応によるSTHを1.0%まで向上させることができた.

検討の過程で, SrTiO<sub>3</sub>:La,RhとBiVO<sub>4</sub>:Moを用いる光触媒シートは, 化学的に安定で仕事関数が大きい材料(Rh, C, Au等)を導電材として用いると高い水分解活性を示すことがわかった. このことは, 半導体光触媒と導電材の接合特性が光触媒シートの動作原理に影響を与えていることを示唆している. そこで, 材料界面のバンド構造と各材料中の電流密度分布を, 仕事関数の大きなC(5.2 eV)及び小さなAg(4.3 eV)を例にデバイスシミュレーターAFORS-HETを用いて解析した(図5). Cを導電材とすると, 暗中ではSrTiO<sub>3</sub>:La,Rhは水と導電材の両方の界面でショットキー型のエネルギー障壁を形成した(図5b). 一方, BiVO<sub>4</sub>:Moは電子密度が10<sup>14</sup> cm<sup>-3</sup>と小さく, 空乏層厚さが粒子径よりも十分に大きくなるためにエネルギー障壁は生じなかった. 照射下では, SrTiO<sub>3</sub>:La,Rhと水の界面近傍で発生した電子は空乏層中の電界によって水側に移動した(図5c). また, 正孔はSrTiO<sub>3</sub>:La,Rh内部に蓄積し, 濃度勾配を駆動力として, エネルギー障壁を介してC層に拡散した(図5d). 一方, BiVO<sub>4</sub>:Mo中では空乏層による電界やエネルギー障壁が無視できるため, 電子と正孔は拡散によりそれぞれC層と水に移動した. これに対し, Agを導電材とするとSrTiO<sub>3</sub>:La,RhとAgの間に大きなエネルギー障壁が生じ, 大部分の励起電子が界面に蓄積した. その結果, 界面における正孔の再結合が促進され, SrTiO<sub>3</sub>:La,RhからAg層への正孔の注入がほとんど起こらなかった. このことから, SrTiO<sub>3</sub>:La,RhとBiVO<sub>4</sub>:Moからなる光触媒シ

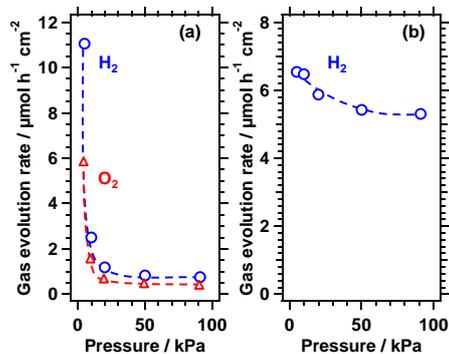


図3. Ru助触媒を担持したSrTiO<sub>3</sub>:La,Rh/Au/BiVO<sub>4</sub>:Mo光触媒シートの光触媒活性. 反応溶液:(a)純水,(b)メタノール水溶液.

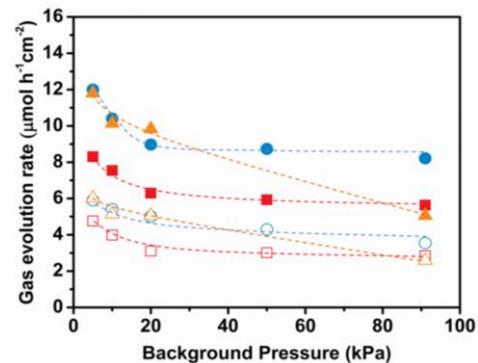


図4. 光触媒シートの可視光水分解活性の圧力依存性. □, ○, △はRu/SrTiO<sub>3</sub>:La,Rh/C/BiVO<sub>4</sub>:Mo, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ru/SrTiO<sub>3</sub>:La,Rh/C/BiVO<sub>4</sub>:Mo, TiO<sub>2</sub>/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ru/SrTiO<sub>3</sub>:La,Rh/Au/BiVO<sub>4</sub>:Moを, 塗り潰し, 白抜き記号は水素, 酸素をそれぞれ表す. 雑誌論文6から許可を得て転載. Copyright © 2017 American Chemical Society.

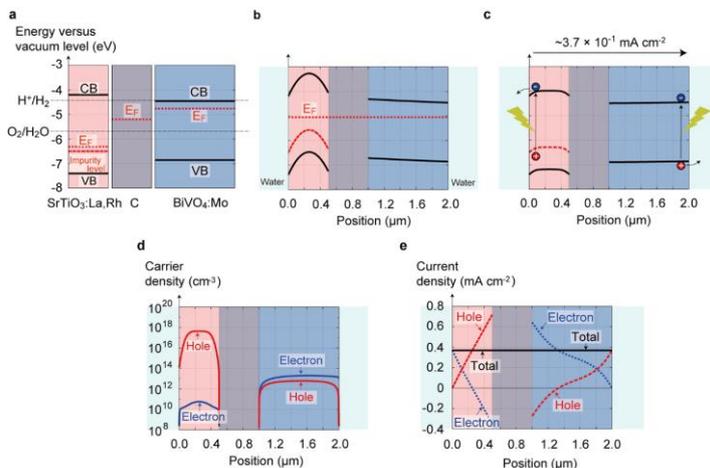


図5. SrTiO<sub>3</sub>:La,Rh/C/BiVO<sub>4</sub>:Mo光触媒シートバンド構造と電流密度分布. 雑誌論文6から許可を得て転載. Copyright © 2017 American Chemical Society.

ートでは、 $\text{SrTiO}_3:\text{La,Rh}$  から導電材への正孔注入が水分解反応活性の発現に重要であり、ショットキー型のエネルギー障壁が低くなるよう仕事関数の小さな導電材を用いる必要があることが明らかとなった。ここで示したモデルは様々な仮定を含んでいるが、光触媒シートの動作原理の本質をとらえていると考えられる。

## (2) 常圧プロセスで作製・駆動可能な塗布型光触媒シート

上記の Z スキーム型光触媒シートは大面積に拡張しても物質拡散や電気抵抗による STH の低下が起こらない。しかし、作製工程で真空プロセスの一種である粒子転写法を用いているため、将来的に大面積の光触媒シートを迅速かつ安価に作製することは難しい。そこで、ITO ナノ粒子 (np-ITO) を導電材とする光触媒インクを調製し、これを常圧でスクリーン印刷することで  $\text{SrTiO}_3:\text{Rh}/\text{np-ITO}/\text{BiVO}_4:\text{Mo}$  光触媒シートを作製した (図 6, 雑誌論文 2)。np-ITO は仕事関数が 5.0 eV と大きい、可視光域の光吸収が弱い、酸素還元反応に対する活性が低い、という特徴を有し、光触媒インクに添加する導電材として好適である。スクリーン印刷法を用いると、30 cm 角の光触媒シートを容易に作製することができた。作製した光触媒シートは可視光照射下で水を水素と酸素に分解した。np-ITO を含まない光触媒シートは水分解活性が 10 分の 1 以下であり、 $\text{SrTiO}_3:\text{Rh}$  あるいは  $\text{BiVO}_4:\text{Mo}$  のいずれか片方しか含まない光触媒シートは水分解反応に不活性であった。このことは、塗布型光触媒シートでは、np-ITO を介した電荷移動が起こるために Z スキーム型水分解反応が進行するといえる。

np-ITO を導電材とする塗布型光触媒シートは np-ITO 含有量を 20 wt% まで増加させると水分解活性が向上した。さらに添加量を増やしても、np-ITO は光吸収が弱く酸素還元反応活性が低いために、光触媒シートの水分解活性にほとんど影響を及ぼさなかった。この光触媒シートは、91 kPa でも減圧時 (5 kPa) の水分解活性の 50% を、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  による表面修飾後には 70% を維持した。これに対し、Au ナノ粒子を導電材とした塗布型光触媒シートは 91 kPa では減圧時の 12% の水分解活性しか維持せず、導電性ナノ粒子の酸素還元反応活性が反映された。光触媒の調製条件や反応条件を検討した結果、 $\text{SrTiO}_3:\text{La,Rh}/\text{np-ITO}/\text{BiVO}_4:\text{Mo}$  塗布型光触媒シートを用いて、常圧付近で 0.4% の STH で水を水素と酸素に分解することができた。これは Au ナノ粒子を導電材とする塗布型光触媒シート (Wang et al., Nat. Mater. 2016, 15, 611) よりも 5 倍ほど高い効率であり、逆反応に対して低活性で透明な導電性ナノ粒子を用いることが効果的であった。本研究の結果、常圧で作製・水分解可能で容易に大面積展開できる塗布型光触媒シートの基礎技術を開発することができた。

## (3) 大面積展開可能な光触媒パネル反応器

光触媒シートを格納可能で大面積展開可能な反応器は未検討であったため、 $\text{RhCrO}_x$  助触媒が担持された  $\text{SrTiO}_3:\text{Al}$  光触媒を用いてパネル反応器を設計・試作した (雑誌論文 4)。25 cm<sup>2</sup> の光触媒シートをパネル反応器に格納して大強度の紫外光を照射したところ、水深を 1 mm まで浅くしても支障なく STH10% 相当の速度で水素・酸素の混合気体を発生させることができた。水素・酸素混合気体は速やかにパネル上方に移動して排出され、光触媒シート表面は濡れた状態が維持されていた。したがって、パネル反応器を用いても物質拡散の律速などに起因する活性低下が起こらないことが確かめられた。続いて、1 m<sup>2</sup> スケールの光触媒パネル反応器 (図 8) を試作して屋外に設置して反応特性を検討した。その結果、自然太陽光照射下で 0.4% の STH で水を水素と酸素に分解された。この STH は、実験室環境で 25 cm<sup>2</sup> のパネル反応器を用いて同一条件で測定した STH と同程度の値であり、光触媒シートやパネル型反応器は本質的に大面積化可能であることを実証することができた。

$\text{RhCrO}_x/\text{SrTiO}_3:\text{Al}$  に  $\text{CoOOH}$  を共担持すると大気圧下での水分解反応時の耐久性が改善されたが、疑似太陽光を 1000 時間連続照射すると水分解活性は 6 割に低下した。ここで、光電着法を用いてこの光触媒を  $\text{TiO}_2$  層で修飾すると、水分解活性を損なうことなく反応耐久性が改善されることがわかった (雑誌論文 1)。改良後の  $\text{TiO}_2/\text{CoOOH}/\text{RhCrO}_x/\text{SrTiO}_3:\text{Al}$  からなる光触媒シートをパネル反応器に格納すると、水分解活性 (STH0.4%) を 1300 時間にわたって、8 割以上

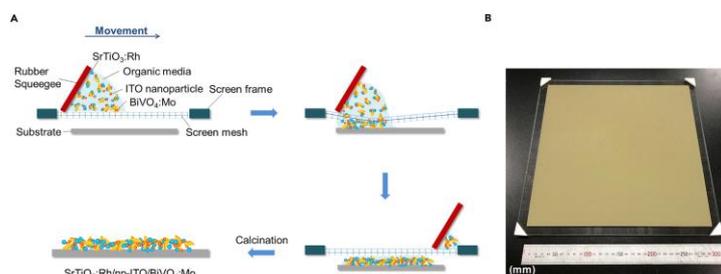


図 6. 塗布型光触媒シートの(a)作製工程と(b) 外観. 雑誌論文 2 より許可を得て転載. Copyright © 2018 Elsevier Inc.

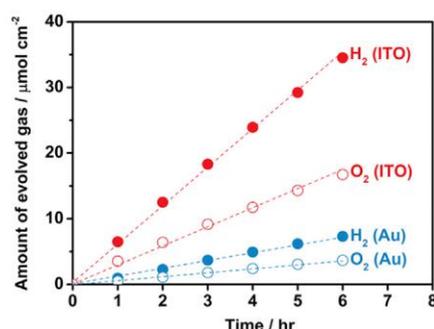


図 7. 塗布型光触媒シートの太陽光水分解反応活性. 導電材として ITO 及び Au ナノ粒子を使用. 反応圧力: 91 kPa. 雑誌論文 2 より許可を得て転載. Copyright © 2018 Elsevier Inc.

維持することができた (図 9)。これは、実際の日照時間を考えるとおよそ 6 か月間に相当する。このことから、適切な表面修飾を施すことで、パネルに格納した光触媒シートを長寿命化できることがわかった。

本研究課題を通じて高効率に水を水素と酸素に分解する光触媒シートの作動原理が明らかになり、明確な学術的指針を確立することができた。Z スキーム型光触媒シートに関しては、逆反応に対する活性が低く、光触媒と導電材の界面に生じるショットキー型エネルギー障壁が低くなるような導電材を選択することが特に重要であった。導電性ナノ粒子を混合した光触媒インクを塗布する場合には、透明で光触媒による太陽光の吸収を妨さない導電材を用いることが好ましい。

人工光合成の大規模実現に向けては、5%以上のSTHと1年以上の寿命を両立させる光触媒シート、及び活性を損なうことなく光触媒シートを格納する安価で大面積展開可能なパネル反応器の開発が必要不可欠である。上記で記した光触媒シートは、利用可能な光が波長 500 nm 程度までの可視光にとどまり、将来的にはより長波長の可視光を利用可能な光触媒を光触媒シートに応用する必要がある。研究代表者は、既に  $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{Cu}_{0.9}\text{Ag}_{0.1}\text{S}_5\text{O}_7$  を HEP、 $\text{LaTiO}_2\text{N}$  を OEP とする光触媒シートを用いて可視光水分解反応を達成している (雑誌論文 3)。今後も光触媒材料の合成法の改良、各光触媒材料と導電材の間に理想的な接合を形成させるプロセスの確立、逆反応の抑制に効果的な表面修飾法の開発を継続することで、大規模な高効率太陽光水分解反応の実現に向けて前進できると期待される。

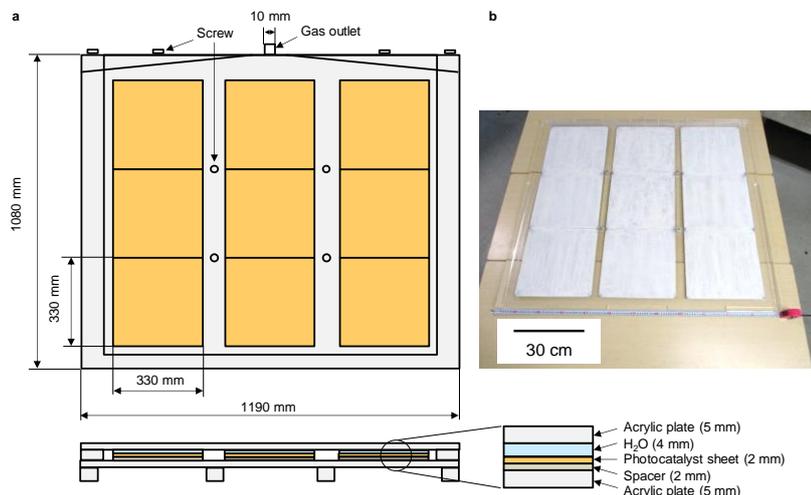


図 8. 1 m<sup>2</sup> 光触媒パネルリアクターの (a) 模式図と (b) 外観。雑誌論文 4 より許可を得て改変引用。Copyright © 2018 Elsevier Inc.

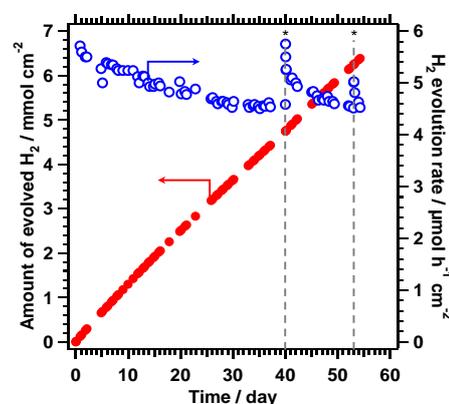


図 9. 25 cm<sup>2</sup> 角  $\text{TiO}_2/\text{CoOOH}/\text{RhCrO}_x/\text{SrTiO}_3:\text{Al}$  光触媒シートの常圧下太陽光水分解活性。\*印は 2 日間光照射を中断した時点を示す。雑誌論文 1 より転載。Published by The Royal Society of Chemistry.

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 58 件)

- Hao Lyu, Takashi Hisatomi, Yosuke Goto, Masaaki Yoshida, Tomohiro Higashi, Masao Katayama, Tsuyoshi Takata, Tsutomu Minegishi, Hiroshi Nishiyama, Taro Yamada, Yoshihisa Sakata, Kiyotaka Asakura, **Kazunari Domen**. An Al-doped  $\text{SrTiO}_3$  photocatalyst maintaining sunlight-driven overall water splitting activity for over 1000 h of constant illumination. *Chemical Science* **2019**, *10*, 3196-3201. DOI: 10.1039/c8sc05757e. (査読有)
- Qian Wang, Sayuri Okunaka, Hiromasa Tokudome, Takashi Hisatomi, Mamiko Nakabayashi, Naoya Shibata, Taro Yamada, **Kazunari Domen**. Printable Photocatalyst Sheets Incorporating a Transparent Conductive Mediator for Z-Scheme Water Splitting. *Joule* **2018**, *2*, 2667-2680. DOI: 10.1016/j.joule.2018.08.003. (査読有)
- Takashi Hisatomi, Takahiro Yamamoto, Qian Wang, Takahiro Nakanishi, Tomohiro Higashi, Masao Katayama, Tsutomu Minegishi, **Kazunari Domen**. Particulate photocatalyst sheets based on non-oxide semiconductor materials for water splitting under visible light irradiation. *Catalysis Science & Technology* **2018**, *8*, 3918-3925. DOI: 10.1039/C8CY00860D. (査読有)
- Yosuke Goto, Takashi Hisatomi, Qian Wang, Tomohiro Higashi, Kohki Ishikiriyama, Tatsuya Maeda, Yoshihisa Sakata, Sayuri Okunaka, Hiromasa Tokudome, Masao Katayama, Seiji Akiyama, Hiroshi Nishiyama, Yasunobu Inoue, Takahiko Takewaki, Tohru Setoyama, Tsutomu Minegishi, Tsuyoshi Takata, Taro Yamada, **Kazunari Domen**. A Particulate Photocatalyst Water-Splitting Panel for Large-Scale Solar Hydrogen Generation. *Joule* **2018**, *2*, 509-520. DOI: 10.1016/j.joule.2017.12.009. (査読有)

5. Qian Wang, Takashi Hisatomi, Masao Katayama, Tsuyoshi Takata, Tsutomu Minegishi, Akihiko Kudo, Taro Yamada, **Kazunari Domen**. Particulate photocatalyst sheets for Z-scheme water splitting: advantages over powder suspension and photoelectrochemical systems and future challenges. *Faraday Discussions* **2017**, *198*, 11–35. DOI: 10.1039/C6FD00184J. (査読有)
6. Qian Wang, Takashi Hisatomi, Yohichi Suzuki, Zhenhua Pan, Jeongsuk Seo, Masao Katayama, Tsutomu Minegishi, Hiroshi Nishiyama, Tsuyoshi Takata, Kazuhiko Seki, Akihiko Kudo, Taro Yamada, **Kazunari Domen**. Particulate photocatalyst sheets based on carbon conductor layer for efficient Z-scheme pure-water splitting at ambient pressure. *Journal of the American Chemical Society* **2017**, *139*, 1675–1683. DOI: 10.1021/jacs.6b12164. (査読有)

〔学会発表〕 (計 134 件)

1. **Kazunari Domen**. Solar hydrogen production by particulate photocatalysts. The 6th International Symposium on Solar Fuels and Solar Cells, Dalian, China, **2018** (invited).
2. **堂免一成**. 光触媒水素製造技術の進展と実用化への課題. 日本化学会第 99 春季年会, 2019 年. (招待講演)

〔図書〕 (計 1 件)

1. Takashi Hisatomi, **Kazunari Domen**. Particulate photocatalyst sheets for efficient and scalable water splitting; Chapter 7 (pp. 183–207) in *Advances in Photoelectrochemical Water Splitting*; edited by van de Krol, R.; Tilley, S.D.; Lany, S., published by Royal Society of Chemistry, published on 12 April 2018. DOI: 10.1039/9781782629863-00183.

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 5 件)

名称：表面に助触媒を担持した光触媒及び該光触媒の製造方法

発明者：**堂免一成**, 久富隆史, オウセイ, 手嶋勝弥, 鈴木清香, ロイン, 仮屋伸子

権利者：信州大学, 三菱ケミカル, 人工光合成化学プロセス技術研究組合

種類：特許

番号：特願 2019-041808

出願年：2019 年

国内外の別：国内

名称：光触媒と、この光触媒を用いた水素及び酸素の製造方法

発明者：**堂免一成**, 王謙, 久富隆史, パクヨハン, 秋山誠治, 吉田紘章

権利者：東京大学, 信州大学, 三菱ケミカル, 人工光合成化学プロセス技術研究組合

種類：特許

番号：特願 2019-031783

出願年：2019 年

国内外の別：国内

名称：光触媒の製造方法及び水素生成方法

発明者：井上泰宣, 西前真治, 巽孝夫, 久富隆史, **堂免一成**, 高田剛, 王征

権利者：東京大学, INPEX, 三菱ケミカル, 人工光合成化学プロセス技術研究組合

種類：特許

番号：特願 2017-160149

出願年：2017 年

国内外の別：国内

名称：光触媒の製造方法及び水素生成方法

発明者：奥中さゆり, 徳留弘優, **堂免一成**, 久富隆史, 王謙, 賈慶鑫

権利者：TOTO, 東京大学, 人工光合成化学プロセス技術研究組合

種類：特許

番号：特願 2017-014702

出願年：2017 年

国内外の別：国内

## 6. 研究組織

### (1)研究協力者

研究協力者氏名：久富 隆史

ローマ字氏名：(HISATOMI, Takashi)

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。