科学研究費助成事業

平成 28年 9月 13日現在

研究成果報告書

機関番号: 82626 研究種目: 若手研究(B) 研究期間: 2014~2015 課題番号: 26810104 研究課題名(和文)高効率な水酸化反応実現のための光触媒表面制御

研究課題名(英文)Surface controlled photocatalyst for realization of high efficient water oxidation

研究代表者

三石 雄悟(MISEKI, YUGO)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・太陽光発電研究センター・主任研究員

研究者番号:70645879

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 2,500,000円

研究成果の概要(和文):本研究では、太陽光を利用した水素製造技術の一つである光触媒に着目し、光触媒粒子の形 状制御により望まれない副反応を抑制できるか検討した。その結果、反応中に生成するFe(II)の再酸化反応は熱力学 的に水の酸化よりも圧倒的に進行しやすく、性能低下の大きな要因の一つであるが、露出結晶面の違いにより、その反 応選択性が劇的に変化することを初めて明らにした。このように、露出する結晶面の精密制御が、高性能な光触媒開発 の指針となることを実証した。さらに、新規酸化物光触媒の開発や既存材料を高性能化手法開発にも合わせて取り組ん だ結果、有望な材料をいくつか見出すことにも成功した。

研究成果の概要(英文): In this research, the suppression effect for undesirable backward reaction has been evaluated using shape controlled photocatalyst particles. As a result, it was found that the reaction selectivity of water and Fe(II) for photo-generated holes is drastically changed depending on the type of the exposed crystal facets, although the Fe(II) oxidation proceeds preferentially instead of the water oxidation due to thermodynamically advantageous. Thus, it has been demonstrated that the control of particle shape can be an efficient method to design high efficient photocatalysts. Moreover, the developments of novel photocatalysts and high performance technologies have been also conducted. We successfully developed various attractive materials.

研究分野:光機能性材料

キーワード: 光触媒 レドックス 水の酸化反応 水素 太陽光エネルギー変換 酸化物半導体



1. 研究開始当初の背景

太陽エネルギーは、その量が膨大なことか ら次世代エネルギー源として期待されてい る。エネルギー安定供給の観点より、化学エ ネルギーへ変換する技術の開発が求められ ている。その有力な候補として、『太陽光発 電―電気分解水素製造』が挙げられるが、水 素の製造コストが高く、化石資源に対抗でき る製造コスト(30円/Nm3程度)の達成には大 きな技術革新が必要不可欠である。このよう な背景から、全く別の革新的な低コスト水素 製造技術の候補として、無機半導体光触媒を 利用した水分解水素製造が研究されている。 光触媒による水分解水素製造では、Fe³⁺/Fe²⁺ イオンなどの電子伝達剤(レドックス)を利 用し、水分解反応を2種類の光触媒反応に分 解し、それを組み合わせた2段階励起型反応 (Z-スキーム型) で可視光の利用を達成し ている。この反応では、光触媒粉末を分散さ せたレドックス水溶液に光照射されるだけ で水素を製造できる。そのため、低コストか つ簡便・単純なシステムを構築できる可能性 がある。しかし、現状の性能は低く高性能触 媒の開発が課題である。太陽光を効率よく利 用するには、より長波長までの幅広い可視領 域を利用可能な光触媒を開発すること、およ び光生成した電子および正孔の反応への利 用効率(量子収率)を向上させる要素技術を 開発することが求められる。

2. 研究の目的

本研究では、露出結晶面の異なる酸化タン グステン(WO₃)粉末を調製し、露出結晶面の 違いが望まれない副反応に与える影響を調 べた。さらに、既存材料の量子収率を向上さ せる要素技術開発や候補材料拡大を目指し た新材料の開発に取り組んだ。

研究の方法

(1) 露出結晶面の異なる WO3の光触媒性能

露出結晶面の制御された WO₃として、ナノ プレート形状の WO₃ 粉末を調製した。30 mL のイオン交換水に、Na,WO4・2H,0 (0.5 g)およ びシュウ酸(0.3 g)を溶解し、10 分間撹拌し た。その後 pH1となるように、6M HC1 を用 いて調整し、さらに 30 分撹拌した。その後 110℃で24時間の水熱処理を行った。得られ たサンプルは、粉末 X 線回折 (XRD) で結晶 構造を確認した後、走査型電子顕微鏡(SEM) で粒子像を観察した。比較サンプルとして高 純度化学製の WO。粉末を用いた。光触媒反応 は閉鎖循環型のバッチ式反応装置で行った。 光触媒粉末を反応水溶液に懸濁させ、反応評 価装置に接続した後に、ロータリーポンプで 気相の排気操作を行った。その後、可視光を 照射し光触媒反応を行った。生成した酸素は ガスクロにより定量した。光源には 300 W Xe ランプを用い、照射波長は各種カットオフフィルターにより制御した。

(2) PbCr04 光触媒による水の酸化反応

PbCr0₄は室温での沈澱法により調製した。 Pb(NO₃)₂ および(NH₄)₂CrO₄ をそれぞれ 1.6 mmol 別々に溶解させ、均一に溶けた前駆体溶 液を一気に混ぜ合わせることで沈澱を得た。 その後 900rpm の条件で 1 時間熟成させた後 空気中 70℃で乾燥させた。必要に応じて Pt 助触媒を化学還元法で担持した。光触媒反応 は(1)と同様の閉鎖循環型のバッチ式反応装 置にて行った。

(3) CoO_x/Fe₂O₃ 光触媒を用いた Z スキーム型
水分解

Fe₂0₃:Ti, Sr 光触媒は既報(Y. Miseki, et al, *Chem. Lett.*, 2014, **43**, 1560.)に従い、 シュウ酸法により調製した。200 mL ビーカー にイオン交換水 10 mL、シュウ酸 1.0 g、 Fe (N0₃)₂・9H₂0 水溶液、SrCl₂水溶液、および Ti [0 (CH₂)₃CH₃]エタノール-水混合溶液を加え、 ホットスターラーを用いて 150°C、300rpm の 条件で蒸発乾固させ、前駆体シュウ酸鉄を得 た。これを 350°Cのマントルヒーターで仮焼 成したのち、700°Cの電気炉で 5 h 焼成し、 Fe₂0₃:Ti, Sr を得た。必要に応じて光電着法で 様々な金属イオンを用いた表面処理を行っ た。光触媒反応は(1)と同様の閉鎖循環型の バッチ式反応装置にて行った。

(4)酸化鉄と酸化インジウムを複合化させた新規光触媒による水の酸化反応

 In_20_3/Fe_20_3 は液相法により調製した。 $In(NO_3)_3$ および $Fe(NO_3)_3$ 水溶液を様々な比率 で混合し、ホットスターラーを用いて 150°C 15分で蒸発乾固させ、前駆体を得た。これを 500°Cで仮焼成したのち、空気中 1000°C10 時 間電気炉で焼成することで、 In_2O_3/Fe_2O_3 を調 製した。光触媒反応は(1)と同様の閉鎖循環 型のバッチ式反応装置にて行った。

(5) BiVO₄の高性能化手法の開発

BiV0₄ 粉末は液固相法により調製した。5 mmo1のBi₂0₃およびV₂0₅粉末を、0.7MのHN0₃ 水溶液(50mL)に溶液温度を制御しながら懸 濁させることで調製した。必要に応じて、調 製溶液に様々な金属イオンを添加した。光触 媒反応は(1)と同様の閉鎖循環型のバッチ式 反応装置にて行った。照射光はL42カットオ フフィルターもしくはBP450バンドパズフィ ルターで制御した。生成したFe²⁺イオンは、 フェナントロリン法にて定量した。

- 4. 研究成果
- (1) 露出結晶面の異なる WO₃の光触媒性能

ナノプレート状 WO₃粒子(以後 NP-WO₃)を調 製できると報告されている手法 (X. Su, et al, Mater. Lett., 2010, 64, 1232) を参考に、 WO₃粉末を調製した。Fig. 1 にその SEM 像を 示す。このように比較的均質なナノプレート WO₃ が得られ、高純度化学製の市販品(以後 Com-WO₃)と比べて露出結晶面を精密制御する ことに成功した。粉末X線回折パターンを測 定することにより、水の酸化反応に高活性な モノクリニック相の単相で調製されている ことを確認した。そこで次に、この露出結晶 面の制御が光触媒性能に与える影響につい て評価した。その結果を Table 1 に示す。Fe³⁺ のみを含む水溶液からの性能は、Com-WO₃の方 が高かった。さらに反応水溶液へ予め Fe²⁺を 0.5mM 添加した場合の性能評価を行ったとこ ろ、Com-WO₃では Fe²⁺添加により性能が 1/2 程 度になったのに対し、NP-WO₃では 1/5 と大き く低下した。さらにこの NP-WO3を様々な温度 で熱処理した結果、500℃程度までの熱処理 ではナノプレート構造を維持していたが、 700℃での熱処理を行うことで Com-WO₃と同 様に様々な結晶面が露出した粒子へと形状 が変化した。その場合の光触媒活性は、粒子 形状に強く相関し、700℃で焼成したナノプ レート由来の WO₃ 粒子の性能は市販品と同程 度となった。このことから、露出結晶面の違 いが、Fe²⁺の再酸化という望まれない逆反応 速度に大きく影響し、初期の光触媒性能にも 影響していることが明らかとなった。反応中 に生成する Fe²⁺は熱力学的に水よりも圧倒的 に酸化されやすい。この熱力学的に不利な状 況下であっても露出結晶面の違いにより、そ の反応の選択性が変化することが明らかと なった。このことから、粒子形状を逆反応が 進行しにくい結晶面のみが露出する形状~



Fig 1. SEM images of (a) NP-WO₃ and (b) Com-WO₃ particles without any thermal treatment

Table 1. Effect of initial Fe^{2+} concentration in reactant solution on photocatalytic O₂ evolution over WO₃

Catalyst	Reactant solution	O_2 evolution rate/ μ molh ⁻¹	
Com-WO ₃	2mM Fe ³⁺	24	
Com-WO ₃	2mM Fe ³⁺ + 0.5mM Fe ²⁺	11	
NP-WO ₃	2mM Fe ³⁺	5.2	
NP-WO ₃	$2mM \ Fe^{3+} + 0.5mM \ Fe^{2+}$	1	
NP-WO ₃ ^(a)	2mM Fe ³⁺	15	
NP-WO ₃ ^(a)	$2mM \ Fe^{3+} + 0.5mM \ Fe^{2+}$	4	
NP-WO3 ^(b)	2mM Fe ³⁺	20	
NP-WO3 ^(b)	2mM Fe ³⁺ + 0.5mM Fe ²⁺	10	

Catalyst: 0.4 g, reactant solution: 300 mL, light source: 300 W Xe-arc lamp attached with L42 cut-off filter. (a): 500C 2h, (b): 700C 2h

と精密制御することができれば、さらに高い 性能を実現できることが強く支持された。

(2) PbCr04 光触媒による水の酸化反応

混合する Pb²⁺/Cr⁶⁺比率および pH を制御す ることで、結晶構造の異なるクロム酸鉛複合 酸化物を作り分けできると報告されている (J. H. Xiang, et al, Cryst. Growth Des., 2014, 4, 1311)。Fig. 2に今回調製した複合 酸化物の XRD パターンを示す。報告されてい る通り、PbCr0₄(斜方晶)、PbCr0₄(単斜晶)、 および Pb₂CrO₅(単斜晶)の単相が調製できた。 Table 2 に今回調製した複合酸化物の水の酸 化反応の結果を示す。吸収スペクトルの吸収 端より、これら複合酸化物のバンドギャップ は 2.1~2.4 eV 程度と見積もられた。硝酸銀 水溶液からの酸素生成反応を評価した結果、 PbCr0₄(斜方晶)および Pb₂Cr0₅(単斜晶)はほ とんど活性を示さなかったが、PbCr04(単斜 晶)のみ比較的高い活性を示した。可逆レド ックスの一つである IO。存在下での水の酸化 反応を評価した結果、助触媒未担持では、全 く活性を示さなかったが、助触媒として Pt を導入した PbCrO₄(単斜晶)が活性を示した。 カットオフフィルターを用いた波長応答性 の評価より、540nm までの長波長領域まで利 用できることも確かめられた。このように、 レドックス媒体を用いた水の酸化反応に 540nm までの幅広い可視光を利用できる数少 ない酸化物新材料の開発に成功した。



Fig 2. XRD patterns of (a) $PbCrO_4$ (orthorhombic), (b) $PbCrO_4$ (monoclinic), and (c) Pb_2CrO_5 (monoclinic).

Table 2. Effect of initial Fe^{2+} concentration in reactant solution on photocatalytic O_2 evolution over WO_3

Catalyst	Band gap	O_2 evolution rate/ μ molh ⁻¹	
	/ ev	AgNO ₃	NaIO ₃
PbCrO ₄ (ortho.)	2.4	1.5	0
PbCrO ₄ (mono.)	2.3	26	0
Pb ₂ CrO ₅ (mono.)	2.1	0	0
Pt/PbCrO ₄ (ortho.)	2.4	1.0	0.2
Pt/PbCrO ₄ (mono.)	2.3	58	9.4
Pt/Pb2CrO5(mono.)	2.1	0	0

Catalyst: 50 mg, reactant solution: 300 mL, light source: 300 W Xe-arc lamp attached with L42 cut-off filter.

(3) コバルトで修飾した Fe₂0₃ 光触媒を用いた Z スキーム型水分解系の構築

Fig. 3a に、可視光照射下における Pt/Fe₂O₃:Ti,SrおよびCoO_x-Pt/Fe₂O₃:Ti,Srの NaIO₃水溶液からの酸素生成を示す。 Pt/Fe₂O₃:Ti, Sr に CoO_x を導入することで、 NaIO₃水溶液からの酸素生成活性が向上した。 Fig. 3b に、可視光照射下における Pt/Fe₂O₃:Ti,SrおよびCoO_x-Pt/Fe₂O₃:Ti,Srの 異なる濃度の NaI を含む NaIO。水溶液からの 酸素生成を示す。CoO、未修飾の Pt/Fe₂O。では 0.25 mM の NaI を共存させると、NaI が存在 しない場合に比べて活性が 5%程度まで激減 した。一方 CoO_x で修飾した Pt/Fe₂O₃ では 36% 程度と、活性が比較的維持された。このこと から、CoO,は、I⁻が再酸化されて IO₃-となる 逆反応を抑制する効果があると考えられる。 また、NaIO₃水溶液だけでなく、逆反応の起こ らない AgNO3 犠牲剤水溶液においても CoOxの 導入により酸素生成活性が向上した。このこ とより、CoO_xは逆反応の抑制だけでなく酸素 生成速度の向上にも効果があるとわかった。 Fig. 4 に水素生成用光触媒に Ru/SrTiO₃:Rh、 酸素生成用光触媒に高性能化した CoO^x-Fe₂O₃:Ti, Sr を用いた Z-scheme 反応の結 果を示す。Ru/SrTiO₃:Rh と組み合わせて、レ





•: $\operatorname{CoO_x-Pt/Fe_2O_3:Ti,Sr}(0.1 \text{ g})$, \bigcirc : $\operatorname{Pt/Fe_2O_3:Ti,Sr}(0.1 \text{ g})$, light source: 300 W Xe lamp ($\lambda > 420 \text{ nm}$)



Fig.4. Overall water splitting into H_2 and O_2 via Z-scheme system. Ru/SrTiO₃:Rh: 0.1 g, CoO_x-Fe₂O₃:Ti,Sr: 0.2 g, reactant solution: aqueous H_2SO_4 solution (300 mL, pH 2.7), light source: 300 W Xe lamp ($\lambda > 420$ nm)

ドックスを用いない固体間での Z-scheme 反応を試みたところ、水の完全水分解に成功した。このように、 Fe_2O_3 光触媒を初めて Z-scheme 反応の酸素生成用光触媒として利用することに成功した。

(4)酸化鉄と酸化インジウムを複合化させた新規光触媒による水の酸化反応

表1に In₂0₃、Fe₂0₃、In_xFe_(2-x)0₃を用いた可 視光照射下における AgNO₃ 水溶液からの酸素 生成活性を示す。1000℃という高温で処理し た In₂O₃および Fe₂O₃はいずれも単独では酸素 生成活性を示さなかった。これに対して、In と Fe を混合して調製した場合には興味深い ことに、比較的高い酸素生成活性が得られた。 波長依存性についても調査したところ、照射 光波長をλ<500 nm の可視光に制限した場合 においても酸素生成反応が進行することが わかった。表1で用いた各触媒の粉末X線回 折パターンを図1に示す。In₂03 由来のピーク (ca. 30.6°)は高角度側、Fe₂O₃由来のピーク (ca. 33.2°)は低角度側にシフトした。この ことから、In203に Fe が、Fe203に In がそれ ぞれ置換していることがわかった。続いて、 どちらが活性種かを同定するために、AgNO。 水溶液中で光触媒反応を行った後の Ag の析 出挙動について、EDX による元素マッピング で評価を行った。その結果、In₂O₃粒子が存在 する位置に Ag が均等に分布しており、Ag⁺の 還元が In₂O₂ 上で起こっていることが示唆さ れた。このことから、活性種はFe ドープ In₂03 であることが分かった。最後に、今回調製し

In:Fe	O ₂ evolution rate	
	/ µmol h ⁻¹	
1:0 (In ₂ O ₃)	0	
91:9	3.2	
87:13	7.9	
75:25	10	
67:33	6.3	
0:1 (Fe ₂ O ₃)	0	

Catalyst: 0.1 g, reaction solution: 20 mM AgNO₃ (300 mL), light source: 300 W Xe-lamp attached with L42.



Fig. 5. XRD patterns of In_2O_3 -Fe₂O₃ complex oxides prepared at 1273K for 10h. In_2O_3 :Fe₂O₃ = (a): 100:0, (b) 91:9, (c) 87:13, (d) 75:25, (e) 67:33, and (f) 0:100.

た Fe ドープ In₂0₃ を酸素生成用光触媒、水素 生成用光触媒に Ru/SrTiO₃:Rh を用いた Z-scheme 型水分解反応を試みた。その結果、 図 3 に示す通り、水素、酸素が化学量論的 (H₂/O₂=2)に生成した。このように、500nm ま での長波長領域を利用できる Fe ドープ In₂O₃ が Z-scheme 型水分解反応の酸素生成用光触 媒として利用できることを明らかにした。



Fig.6. Overall water splitting into H_2 and O_2 via Z-scheme system. Ru/SrTiO₃:Rh: 0.1 g, Fe doped In₂O₃: 0.2 g, reactant solution: aqueous 2 mM V₂(SO₄)₅ solution (300 mL, pH 1.7), light source: 300 W Xe lamp ($\lambda > 420$ nm)

(5) BiVO4の高性能化手法の開発

従来法では、水の酸化反応に活性な scheelite型構造のmonoclinic相を得るため に長時間の撹拌が必要であった(A. Iwase, et al, *J. Sol. Energy Eng.*, 2010, 132, 21106.)。今回、調製時の水温を上昇させる だけで 4 時間程度と比較的短時間で monoclinic 相の単相が得られることがわか った。表1に様々な条件で調製した BiVO₄光 触媒による Fe^{3+} イオンを含む水溶液からの酸

Table 4. Photocatalytic water oxidation in the presence of $Fe(ClO_4)_3$ aqueous solution under visible light over $BiVO_4$ with various preparation condition

Preparation condition		additiva	activity	QY
Temp.	time	additive	$/\mu mol \ h^{-1}$	(%)
RT	48 h	_	185	13
80°C	4 h	_	247	17
80°C	4 h	Ga ³⁺	316	21

Catalyst: 0.4 g, reaction solution: 4 mM $Fe(ClO_4)_3$ (300 mL), light source: 300 W Xe-lamp attached with L42 or BP450.



Fig. 7. SEM images of $BiVO_4$ particles prepared at (a) RT and (b) 80 degree.

素生成活性を示す。調製時の水温を80℃に上 昇させることで、従来法と比べ光触媒性能が 大幅に向上することがわかった。SEM で粒子 観察を行ったところ、従来法の粒子の粒径は 1µm程度であったのに対し、80℃で調製した BiVO₄は 10μm 程度と非常に大きく粒成長し ていた(図1)。更なる性能向上を目指し、 調製時の水溶液中に様々な金属イオンを共 存させて BiVO4 を調製し、その光触媒性能を 評価した。その結果、調製時に Ga イオンを 少量共存させた場合、さらに大幅に性能が向 上することがわかった。450nmの単色光照射 下での量子収率を測定した結果、21%と比較 的高い量子収率が得られた。このように、異 種元素共存下で調製することにより、BiVO₄ 光触媒を大幅に高性能化することに成功し 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1件)

<u>Y. Miseki</u>, K. Sayama, Photocatalytic water oxidation over PbCrO₄ with 2.3 eV band gap in IO₃⁻/I⁻ redox mediator under visible light, *RSC Adv.*, 査読有, **5**, (2015), 1452-1455. DOI: 10.1039/c4ra13049a. 〔学会発表〕(計14件)

(1)藤田佳那,<u>三石雄悟</u>,郡司天博,佐山 和弘, In₂0₃-Fe₂0₃ 複合光触媒による可逆レド ックスを用いた可視光照射下での水の酸化 反応,日本化学会 第 96 春季年会 (2016), 2016/03/25,同志社大学 京田辺キャンパ ス.

(2) 寺島直宏, 三石雄悟, 郡司天博, 佐山和弘, Fe³⁺レドックスイオンを用いた TiO₂ 光触媒による水の酸化反応に対する光量依存性, 日本化学会 第 96 春季年会 (2016), 2016/03/25, 同志社大学 京田辺キャンパス.

(3) <u>Y. Miseki</u>, K. Sayama., Photocatalytic water oxidation over $PbCrO_4$ with 2.3 eV band gap in IO_3^{-}/I^{-} redox mediator under visible light, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015, 2015/12/19, Honolulu, America.

(4)藤田佳那,<u>三石雄悟</u>,郡司天博,佐山 和弘, In₂0₃-Fe₂0₃複合光触媒による可視光照 射下での水の酸化反応,第22回シンポジウ ム「光触媒反応の最近の展開」,2015/12/04, 東京理科大学 野田キャンパス.

(5) 寺島直宏, 三石雄悟, 郡司天博, 佐山 和弘, 光触媒を利用した水の酸化反応の光 量依存性と鉄の特異吸着の関係, 第 22 回シ ンポジウム「光触媒反応の最近の展開」, 2015/12/04, 東京理科大学 野田キャンパ ス.

(6) <u>三石雄悟</u>, 佐山和弘, 水の酸化反応に 活性なBiVO₄への元素置換効果, 第116回 触

媒討論会, 2015/09/16, 三重大学. 三石 雄悟 (MISEKI YUGO) (7) 藤田佳那, 福康二郎, 三石雄悟, 郡司 産業技術総合研究所・太陽光発電研究セン 天博, 佐山和弘, Fe 系複合酸化物光触媒によ ター・主任研究員 る可視光照射下での水の酸化反応,第116回 研究者番号:70645879 触媒討論会, 2015/09/16, 三重大学. (8) 藤田佳那, 間島悠, 福康二郎, 三石雄 (2)研究分担者 悟、郡司天博、佐山和弘、表面修飾した (Fe₂0₃ 光触媒による可視光照射下での水の酸 化反応, 日本化学会 第95春季年会 (2015), 研究者番号: 2015/03/27, 日本大学 理工学部船橋キャン パス. (3)連携研究者 (9) 藤田佳那, 三石雄悟, 郡司天博, 佐山 (和弘, In₂0₃-Fe₂0₃ 複合光触媒による可視光照 射下での水の酸化反応, 第 22 回シンポジウ 研究者番号: ム「光触媒反応の最近の展開」, 2015/12/04, 東京理科大学 野田キャンパス. (10) K. Fujita, Y. Majima, Y. Miseki, T. Gunji, K. Sayama, Water oxidation over surface-modified Fe₂O₃ photocatalyst under visible light, First International Symposium on Recent Progress of Energy and Environmental Photocatalysis, 2015/09/03, Noda city, Tokyo University of Science. (11) Y. Miseki, K. Sayama., Water oxidation accompanied with IO₃⁻ reduction over PbCrO₄ photocatalyst, 2014/12/10, 第 24 回日本 MRS 年次大会, 横浜. (12) <u>三石雄悟</u>, 佐山 和弘, PbCr04 光触媒に よるヨウ素酸イオン存在下での酸素生成反 応, 第114回触媒討論会, 2014/09/27, 広島 大学 東広島キャンパス. (13) Y. Miseki, K. Fuku, T. Funaki, H. Kusama, N. Onozawa, Y. Konishi, O. Kitao, K. Sayama. , Spatial separation of reduction and oxidation reaction sites on WO_{3} particle , $20\,\mathrm{th}$ International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, 2014/07/29, Berlin, Germany. (14) 三石雄悟、間島悠、郡司天博、佐山和 弘, 600nm まで応答可能な光触媒を用いたヨ ウ素酸イオン存在下での水の酸化反応,第 33 回光がかかわる触媒化学シンポジウム, 2014/07/18, 東京理科大学 葛飾キャンパ ス. 〔産業財産権〕 ○出願状況(計1件) 名称:特徴的な吸収バンドを有する半導体光 触媒およびその製造方法 発明者:三石 雄悟, 佐山 和弘 権利者:同上 種類:特許 番号: 特願 2015-23338 出願年月日: 2015年11月30日 国内外の別: 国内 6. 研究組織 (1)研究代表者

)

)