

令和元年6月18日現在

機関番号：13601

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2015～2018

課題番号：15H05494

研究課題名(和文) 可視光水分解反応に活性な自立型光触媒反応系の構築と高性能化の検討

研究課題名(英文) Development and activation of stand-alone photocatalyst systems for visible-light-driven water splitting

研究代表者

久富 隆史 (Hisatomi, Takashi)

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・准教授(特定雇用)

研究者番号：00637481

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 18,400,000円

研究成果の概要(和文)：水素生成光触媒と酸素生成光触媒を導電層上に固定化し、粉末光触媒からなる系として世界最高レベルの太陽光水素エネルギー変換効率で二段階光励起水分解反応を進行させる粉末光触媒シートを開発した。各種解析の結果、光電極として優れた性能を示す光触媒と導電層を組み合わせることや導電層上での逆反応を抑制することが、光触媒シートの水分解活性の向上に重要であることがわかった。また、表面修飾した粉末光触媒を光触媒シートに応用することで、600 nmまでの可視光を利用可能な光触媒材料のみを用いて水を分解することが可能となった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究課題で開発した光触媒シートは、二種類の光触媒粒子が導電層上に物理的に強固に固定されているため、光触媒粒子表面の化学的性質によらず様々な材料を応用できる。また、活性を阻害する恐れのある添加物を用いる必要がない。そのため、従来の光触媒反応システムの課題は本質的に克服されている。今後、水分解用光触媒材料の改良が進めば、大規模で高効率に太陽光水分解反応を駆動する光触媒シートを作製することが可能となり、持続可能な水素製造プロセス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)：Particulate photocatalyst sheets showing one of the highest solar-to-hydrogen energy conversion efficiencies among particulate photocatalyst systems via the two-step excitation overall water splitting reaction were developed by fixing hydrogen evolution photocatalysts and oxygen evolution photocatalysts onto conductive layers. Through various analyses, it was revealed that combining photocatalysts and conductive materials that yielded superior performance as photoelectrodes and suppressing backward reactions occurring on the conductive layer were essential for the improvement of the water splitting activity of photocatalyst sheets. Moreover, it became possible to split water by using photocatalytic materials that could utilize visible light up to 600 nm alone by applying surface-modified particulate photocatalysts to the photocatalyst sheet system.

研究分野：物理化学

キーワード：粉末光触媒 水分解 太陽エネルギー 水素 半導体 光触媒シート Zスキーム 耐久性

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

半導体光触媒・光電極による水の分解反応は太陽エネルギーを大面積で捕集して水素として貯蔵する技術として注目されている。光触媒系は 5% 以上、光電極系は 10% 以上の太陽光水素エネルギー変換効率 (STH) を達成することができれば、半導体上での水の光分解による水素製造は十分な経済的競争力を有すると評価されており、水分解反応を高効率に駆動する光触媒・光電極の開発が国際的に社会的関心の高い研究分野となっている。上記の STH を達成するには 600 nm よりも長波長側の光を水分解反応に利用できる光触媒・光電極の開発が必須である。また、外部からの電圧印加を前提とした光電極系は構成要素の精緻な加工が必要となり、コストが高いと想定される。そのため、外部からのエネルギー入力を必要としない自立型の光触媒・光電極系の開発が望まれ、大面積展開が比較的容易と想定される粉末半導体光触媒を高機能化することが特に好ましい。

水素生成光触媒 (hydrogen evolution photocatalyst, HEP) と酸素生成光触媒 (oxygen evolution photocatalyst, OEP) を組み合わせる二段階励起水分解反応系 (Z スキーム系) は、水素生成反応あるいは酸素生成反応のいずれかに活性な粉末光触媒を使用することが可能である。また、それぞれの反応を駆動するのに必要なエネルギーは一段階励起水分解反応の場合に比べて小さいため、様々な長波長応答光触媒材料を応用しやすい。従来、HEP と OEP で生じる余剰の電荷を再結合させるために、可逆的に反応する電子伝達剤を添加する、HEP と OEP を静電引力で凝集させる、HEP と OEP を調製段階において複合化するなどの手法が検討されてきた。しかし、電子伝達剤の逆反応が水の分解よりも進行しやすい、物理的な粒子の凝集では電気的導通が十分に得られない、それぞれの光触媒の最適合成条件が一致しない等の理由により、いずれも水分解活性を十分に引き出すことができなかった。

研究開始当初、研究代表者が所属する研究グループにおいて、接触抵抗が小さく化学的処理を必要としない粉末光触媒電極の作製法として粒子転写法が発明されていた (Minegishi *et al.*, *Chem. Sci.* **2013**, 4, 1120)。そこで、研究代表者は粒子転写法を利用して金属膜上に HEP と OEP の粉末を固定化してパネル状にし (図 1)、それぞれの光触媒粒子の特性を損なうことなく良好な導通を得ることを試みた。以前の研究課題で開発した La,Rh 共ドーブ SrTiO₃ (SrTiO₃:La,Rh, Wang *et al.*, *Chem. Mater.* **2014**, 26, 4414) と BiVO₄ を HEP, OEP として金属薄膜上に固定化してパネル状の光触媒 (以下、光触媒シート) に加工したところ、この光触媒シートは従来の懸濁光触媒系に比べて Z スキーム型水分解反応に優れた活性 (STH で 0.2%) を示すことがわかった (Wang *et al.*, *J. Catal.* **2015**, 328, 308)。このことから、粒子転写法を用いて長波長応答光触媒材料を光触媒シートに加工することで、高効率に水分解反応を進行させることが可能になると期待された。

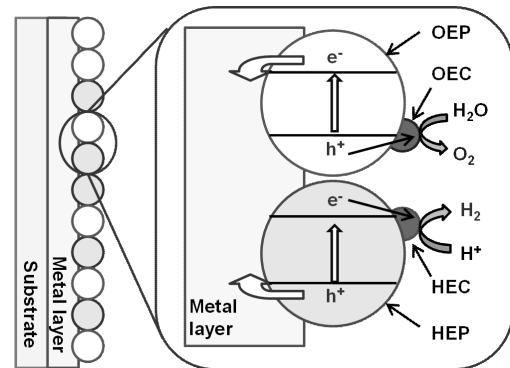


図 1. 光触媒シートの模式図と動作原理。

2. 研究の目的

レドックス対や粒子の物理的凝集を利用した従来の二段階励起型水分解反応の問題を解消し、高効率な水分解反応を実現する自立型光触媒反応系として、HEP, OEP, 及び導電性基板からなる光触媒シートは有望である。しかし、光触媒材料や導電材の物性が光触媒シートの反応特性に及ぼす影響は不明であった。そこで、本研究は、光触媒パネルの水分解活性に各種光触媒の物性が及ぼす影響を解析し、反応速度や耐久性などの性能を向上させる指針を導き出すこと、600 nm 程度以上の長波長側まで反応に利用できる粉末光触媒を水分解用光触媒パネルに応用可能とすることを目的に実施した。

3. 研究の方法

HEP として SrTiO₃:La,Rh と La₅Ti₂Cu_{0.9}Ag_{0.1}S₅O₇ (LTCA) を、OEP として Mo ドーブ BiVO₄ (BiVO₄:Mo) と LaTiO₂N を主に用い、組成や表面修飾法を検討した。HEP と OEP を金 (Au) や炭素 (C) 薄膜に粒子転写法を用いて固定化し、光触媒シートを作製した。いくつかの光触媒シート試料にはアニーリング処理を行い、接触抵抗の低減を行った。また、逆反応を抑制するために Cr₂O₃ や TiO₂ 層による表面処理を施した。さらに、接合特性や逆反応の影響を検討するために、単一の光触媒材料が固定化された試料や導電性薄膜のみからなる試料も作製した。Z スキーム型水分解反応の活性は閉鎖循環系を用いて測定した。電流電位特性の計測には三極式電気化学セルとポテンシostatを用いた。

4. 研究成果

(1) 太陽光水分解反応を高効率に駆動する光触媒シートの開発

SrTiO₃:La,Rh と BiVO₄:Mo が Au 薄膜に固定化された光触媒シートの作製法を最適化した結果、粉末光触媒を用いた水分解反応としては、既往の研究 (STH0.2%) を大幅に上回る 1.1% の STH を達成した (雑誌論文 5)。研究の過程で、光触媒シートのアニーリング処理により光触媒と Au 薄膜の接触抵抗が低減され、水分解活性がおよそ 2 倍に向上することがわかった (図 2)。また、光触媒シートの水分解活性が液温や反応圧力に依存することを明らかにした。見かけの活性化エネルギーは 18 kJ mol⁻¹ であり、加温することで活性はやや向上した。また、反応圧力が高くなるにつれて水分解活性は低下した。無酸素雰囲気下でのメタノール水溶液からの水素生成活性は反応圧力にはほとんど依存しなかった。したがって、水分解活性の圧力依存性は、Ru 助触媒や Au 薄膜上で酸素還元などの逆反応が進行するためであると考えられた。そこで、既往の研究をもとに、光触媒シートを逆反応の抑制に効果的な非晶質酸化物で修飾したところ、水分解活性の圧力依存性が抑制された。最適化した光触媒シートは、疑似太陽光照射下で水素と酸素の気泡を勢よく生成することができた。また、暗中には気体の生成が起こらないことを視覚的にも確認することができた。

上述の光触媒シートに対し、導電材として Au 薄膜の代わりに C 薄膜を用いると、水分解活性の圧力依存性が一層軽減されることがわかった (図 3, 雑誌論文 4)。炭素材料は金と同程度に大きな仕事関数を持つために、SrTiO₃:La,Rh と BiVO₄:Mo の粒子と良好な接合を形成する。そのため、炭素を導電層とした光触媒シートは金を導電層とした光触媒シートの 8 割の水分解活性を減圧下で示した。特筆すべきことに、この光触媒シートは常圧付近でも高い水分解活性を維持することができた。これは、炭素が酸素還元反応に対して活性が低いためであることを電気化学的手法による計測から明らかにした。さらに、この光触媒シートに対して酸素還元反応の抑制に効果的な表面修飾を行うことで、水分解反応活性の圧力依存性をいっそう抑制することが可能であり、ほぼ常圧下での太陽光水分解反応で 1.0% の STH を達成することができた。

(2) 長波長の可視光に反応する非酸化物光触媒からなる光触媒シート

(1) で記した SrTiO₃:La,Rh と BiVO₄:Mo はおよそ 500 nm 程度までの可視光しか吸収しない。将来的に 10% の STH を実現可能とするために、長波長光に反応可能な HEP と OEP の開発に取り組んだ。その結果、LTCA と LaTiO₂N がそれぞれ 710 nm、600 nm までの可視光を吸収し、光触媒シートの HEP と OEP として利用できることがわかった。

Al をドーピングした La₅Ti₂CuS₅O₇ (LTC) は吸収端波長が 650 nm であり、裏面電極として Au を用いると +0.9 V vs. RHE の電位から水素発生に帰属される光カソード電流を発生する。しかし、光電流値が低いという課題があった。一方、La₅Ti₂AgS₅O₇ (LTA) は吸収端波長が 570 nm であり、懸濁液として用いると LTC よりも高い水素生成活性を示すが、n 型半導体であるために光カソードとしては機能しなかった。ここで、LTC に対して LTA を 10% 固溶させると光カソード電流が数倍向上し (図 4)、吸収端波長も 710 nm まで長波長化することがわかった (雑誌論文 7)。これは、価電子帯を卑な電位にシフトさせる Cu 3d 軌道の寄与が十分に維持されたまま、格子定数が大きくなるためである。さらに、光電気化学的水素生成反応の外部量子効率が各波長において向上し、半導体物性

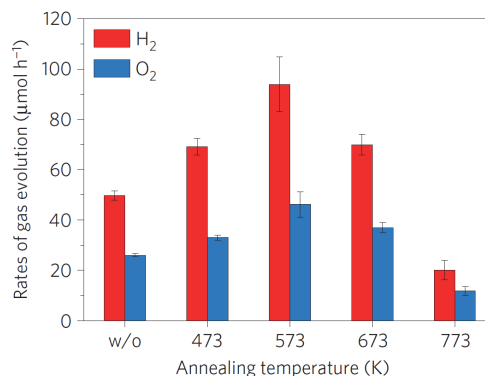


図 2. 各温度で加熱処理した光触媒シートの可視光水分解活性。雑誌論文 5 より許可を得て転載。Copyright © 2016, Springer Nature.

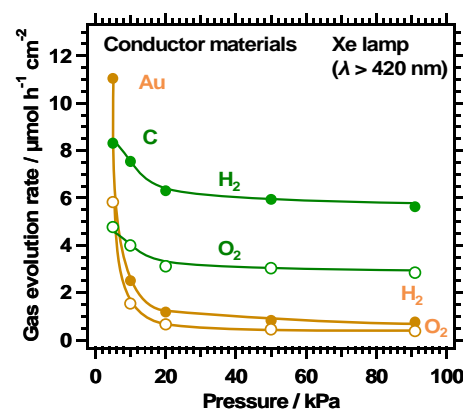


図 3. 金 (Au) 及び炭素 (C) を裏面導電層とする光触媒シートの可視光水分解活性の圧力依存性。

これは、炭素が酸素還元反応に対して活性が低いためであることを電気化学的手法による計測から明らかにした。さらに、この光触媒シートに対して酸素還元反応の抑制に効果的な表面修飾を行うことで、水分解反応活性の圧力依存性をいっそう抑制することが可能であり、ほぼ常圧下での太陽光水分解反応で 1.0% の STH を達成することができた。

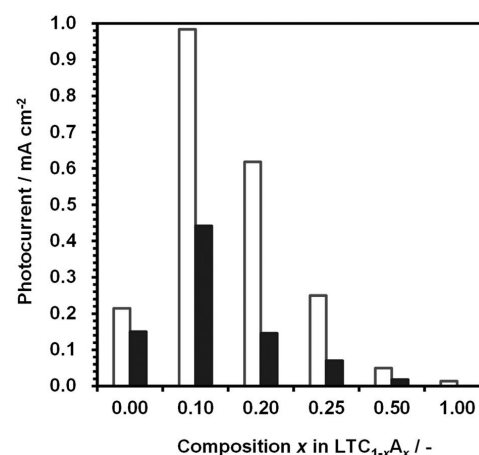


図 4. Al ドープ LTC-LTA 固溶体の疑似太陽光照射下における光カソード電流と組成の関係。白、黒の棒は 0, +0.6 V vs. RHE における値を表す。雑誌論文 7 より許可を得て転載。Published by The Royal Society of Chemistry.

も改善されたことも示唆された。様々なドーパントを検討した結果、 Ti^{4+} に Ga^{3+} をドーピングすると特に良好な光カソード応答が得られることがわかった。東京大学尾嶋正治教授らとの微細X線光電子分光法を利用した共同研究により、 Ga^{3+} のドーピングによってLTCが真性半導体から弱いp型半導体に変化することがわかり(雑誌論文6)、このことが光カソード応答の改善につながったと考えられる。

開発したLTCAと $BiVO_4$ を用いて、Auを導電層とする光触媒シートを作製したところ、適切な表面修飾を施すことで可視光及び疑似太陽光照射下で水を水素と酸素に分解できることがわかった(雑誌論文3)。表1にLTC-LTA固溶体と $BiVO_4$ からなる光触媒シートの可視光水分解活性を示す。HEP, OEP, 導電性材料を全て含む光触媒シート(Entry 1)はZスキーム型水分解反応を進行させることが可能であった。特に、HEPとして光カソード特性に優れるGaドーピングLTCA(Ga-LTCA)を用いると水分解活性が4.7倍に向上した(Entry 2)。この時、粉末懸濁系において電子伝達に用いられる鉄イオンやヨウ素系のレドックス対を添加すると、水分解活性は著しく低下した(Entry 3,4)。これは、レドックス対が存在することで逆反応やGa-LTCAの劣化が起こるためである。さらに、HEP, OEP, 裏面導電層のいずれを欠いた光触媒シート(Entry 5-7)はいずれも水分解活性を示さなかった。このことは、HEPとOEP両方の光励起とAu薄膜を介した電子移動によりZスキーム型水分解反応が進行していることを示している。比較のため、粉末懸濁系による水分解反応を検討したが、レドックス対の添加の有無にかかわらず反応は進行しなかった。以上のことより、レドックス対による逆反応や化学的劣化に敏感な非酸化光触媒材料であっても、光触媒シートに加工して金属薄膜を介した電荷移動を可能とすることで、Zスキーム型水分解反応に応用できることが示された。さらに、Ga-LTCAの代わりにLTAを用いたところ、光触媒シートは水分解反応活性を示さなかった。一連の分析結果を踏まえると、光触媒シートは、HEPとOEPからなる微小な光カソードと光アノードが、導電性薄膜を介して短絡し、粒子の大きさ(サブミクロンからミクロン)程度の距離を隔てて配列された光電気化学セルとみなすことができる。したがって、水分解活性を向上させるには、光カソードとして用いた時に貴な電位域で高い光カソード電流を発生するHEPと、光アノードとして用いた時に卑な電位域で高い光アノード電流を発生するOEPを、共通の電位域で動作させることを可能とする導電材と組み合わせることが必要であることが明らかとなった。

表1. LTCAと $BiVO_4$ からなる光触媒シート及び粉末懸濁液のZスキーム型可視光水分解反応における活性^a

Entry	Photocatalysts		Conductor	Redox mediator	Activity ($\mu\text{mol h}^{-1}$)	
	HEP	OEP			H ₂	O ₂
1	LTC	$BiVO_4$	Au	pure water	4.7	2.3
2	Ga-LTCA	$BiVO_4$	Au	pure water	22.0	11.0
3	Ga-LTCA	$BiVO_4$	Au	Fe^{2+}/Fe^{3+c}	0.1	n.d. ^b
4	Ga-LTCA	$BiVO_4$	Au	I_3^-/I^-e	0.4	0.1
5	LTC	$BiVO_4$	-	pure water	n.d. ^b	n.d. ^b
6	Ga-LTCA	-	Au	pure water	0.3	n.d. ^b
7	-	$BiVO_4$	Au	pure water	n.d. ^b	n.d. ^b

^a 照射面積: 8 cm²。いずれも助触媒として Cr_2O_3/Rh を担持し、光源としてXeランプ($\lambda > 420$ nm)を使用。^b 検出せず。

より長波長の可視光を有効に利用可能とするために、 $BiVO_4$ の代わりに $LaTiO_2N$ をOEPとして光触媒シートを作製した。しかし、この光触媒シートは水分解反応活性を示さなかった。電位特性を計測したところ、 $LaTiO_2N$ 光アノードは仕事関数の小さなTiを裏面導電層とした場合には光アノード電流が生じたが、仕事関数の大きなAuを用いた場合には光アノード電流がほとんど流れず、Ga-LTCA/Au光カソードと共通の電位域で光電流を生じないことがわかった。各種検討の結果、 $LaTiO_2N$ に酸化コバルト(CoO_x)微粒子を担持すると、Auを裏面導電層とした場合でも、十分に卑な電位から光アノード電流が生じることが見出された。通常、 CoO_x 微粒子は酸素生成助触媒、すなわち正孔の反応サイトとして機能すると考えられているが、本研究の結果は、 CoO_x 微粒子を介して $LaTiO_2N$ 粒子からAu薄膜へ電子が注入されている可能性を示唆している。この発見を利用して、Ga-LTCAと $CoO_x/LaTiO_2N$ をAu薄膜に固定化して光触媒シートを作製したところ、この光触媒シートは可視光水分解反応に活性を示した(雑誌論文2)。つまり、波長600 nmまでの可視光を利用可能な光触媒のみからなる光触媒シートを用いて可視光水分解反応を進行させることが可能となった。

この他、圧力と温度を同時に制御し、かつ連続的に水分解活性を計測可能な流通式反応装置を作製した。本装置を用いることで助触媒の担持条件が水分解活性と耐久性に与える影響を長期間評価することが可能となり、継続的な疑似太陽光照射下で1300時間にわたり0.3-0.4%のSTHを維持する光触媒パネルを開発することができた(雑誌論文1)。

以上のとおり、粒子転写法を利用してHEPとOEPを同一の導電層上に固定化することが二

段階光励起による水分解反応の高効率化に極めて有効であることが示され、結果として世界最高レベルのSTHで太陽光水分解を駆動する自立型粉末光触媒系を開発することができた。光触媒シートでは、二種類の光触媒粒子が導電層上に物理的に強固に固定されているため、光触媒粒子表面の化学的性質によらず様々な材料を応用できる。また、逆反応の原因となる電子伝達剤を添加する必要がない。そのため、従来のZスキーム型水分解反応の問題点を克服することができ、高活性な水分解光触媒反応系の構築が可能になった。各種解析の結果、光電極として優れた性能を示す光触媒と導電層を組み合わせることや裏面導電層上での逆反応を抑制することが、光触媒シートの水分解活性を向上させるうえで重要であることがわかった。また、光触媒粒子表面を予め修飾しておくことで、HEPとOEPの両方に好ましい接合を形成できる可能性が示された。これにより、長波長応答する非酸化物系光触媒材料のみからなる光触媒シートの構築が可能となった。今後も光触媒材料合成法の改良、複数の導電性材料との接合特性の解明、逆反応の抑制に効果的な表面修飾法の開発を継続して行うことで、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。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計49件)

1. 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 SrTiO₃ 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)
2. **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)
3. Song Sun, Qian Wang, **Takashi Hisatomi**, Shanshan Chen, Guijun Ma, Jingyuan Liu, Swarnava Nandy, Tsutomu Minegishi, Masao Katayama, Kazunari Domen. Efficient Redox-Mediator-Free Z-Scheme Water Splitting Employing Oxy sulfide Photocatalysts under Visible Light. *ACS Catalysis* **2018**, *8*, 1690-1696. DOI: 10.1021/acscatal.7b03884. (査読有)
4. 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)
5. Qian Wang, **Takashi Hisatomi**, Qingxin Jia, Hiromasa Tokudome, Miao Zhong, Chizhong Wang, Zhenhua Pan, Tsuyoshi Takata, Mamiko Nakabayashi, Naoya Shibata, Yanbo Li, Ian Sharp, Akihiko Kudo, Taro Yamada, Kazunari Domen. Scalable water splitting on particulate photocatalyst sheets with a solar-to-hydrogen energy conversion efficiency exceeding 1%. *Nature Materials* **2016**, *15*, 611-615. DOI:10.1038/nmat4589. (査読有)
6. Enju Sakai, Naoka Nagamura, Jingyuan Liu, **Takashi Hisatomi**, Taro Yamada, Kazunari Domen, Masaharu Oshima. Investigation of the enhanced photocathodic activity of La₅Ti₂CuS₅O₇ photocathodes in H₂ evolution by synchrotron radiation nanospectroscopy. *Nanoscale* **2016**, *8*, 18893-18896. DOI: 10.1039/C6NR06541D. (査読有)
7. **Takashi Hisatomi**, Shintaro Okamura, Jingyuan Liu, Yuki Shinohara, Koichiro Ueda, Tomohiro Higashi, Masao Katayama, Tsutomu Minegishi, Kazunari Domen. La₅Ti₂Cu_{1-x}Ag_xS₅O₇ Photocathodes Operating at Positive Potentials during Photoelectrochemical Hydrogen Evolution Under Irradiations of up to 710 nm. *Energy & Environmental Science* **2015**, *8*, 3354-3362. DOI: 10.1039/C5EE02431E. (査読有)

[学会発表](計31件)

1. **Takashi Hisatomi**. Heterogeneous Photocatalysts and Reaction Systems for Renewable Hydrogen Production via Water Splitting. International Symposium on heterogeneous catalysis for sustainable energy and chemical production, Sapporo, Japan, February 4, **2019**. (invited)
2. **Takashi Hisatomi**, Kazunari Domen. Operando XAFS measurements of water splitting photocatalysts. The 2018 MRS Fall Meeting & Exhibit, Boston, United States of America, November 30, **2018**, CM03.20.03. (invited)
3. **Takashi Hisatomi**, Kazunari Domen. Particulate Photocatalyst Systems for Sunlight-driven Water Splitting. 233rd ECS MEETING, Seattle, United States of America, May 16, **2018**, I05-1891 (invited).
4. **久富隆史**. 太陽光水分解反応を目的とした粉末半導体光触媒の開発. 第112回触媒討論会, 2G13, 北海道札幌市, 2018年9月27日. (依頼講演)
5. **Takashi Hisatomi**, Swarnava Nandy, Yosuke Goto, Yosuke Moriya, Guijun Ma, Masao Katayama, Tsutomu Minegishi, Kazunari Domen. Development of La₅Ti₂Cu(S_{1-x}Se_x)₅O₇ photocatalysts for

hydrogen evolution from water under visible light irradiation. The 8th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT8), Yokohama, Japan, August 8, 2018, IA306 (invited).

6. **Takashi Hisatomi**, Shintaro Okamura, Jingyuan Liu, Yuki Shinohara, Koichiro Ueda, Tomohiro Higashi, Masao Katayama, Tsutomu Minegishi, Kazunari Domen. $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{S}_5\text{O}_7$ solid solutions for solar hydrogen production under irradiation of up to 710 nm. *16th International Congress on Catalysis*, Beijing, China, June 7 2016. OE16.
7. **久富隆史**, 岡村晋太郎, 劉婧媛, 篠原雄貴, 植田紘一郎, 東智弘, 片山正士, 嶺岸耕, 堂免一成. $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{S}_5\text{O}_7$ 固溶体粉末の合成と可視光照射下における光電気化学的水分解反応への応用. 第117回触媒討論会, 1B01, 堺, 2016年3月.

〔図書〕(計5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7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

名称：光触媒の製造方法及び水素生成方法
発明者：渡邊友亮, 岩瀬元希, 堂免一成, **久富隆史**, 徳留弘優
権利者：明治大学, 東京大学, TOTO, 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 2016-115497
出願年：2016年
国内外の別：国内

※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。