

令和 6 年 5 月 29 日現在

機関番号：22604

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2020～2023

課題番号：20H02525

研究課題名（和文）気相小分子を転換するための光電気化学プロセスと活性種制御に関する研究

研究課題名（英文）Study on the photoelectrochemical process for the conversion of small molecules in the gas phase by controlling the active species

研究代表者

天野 史章（Amano, Fumiaki）

東京都立大学・都市環境科学研究科・教授

研究者番号：10431347

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 14,000,000円

研究成果の概要（和文）：ガス拡散性の多孔質な酸化タングステン光触媒を用い、プロトン交換膜を固体電解質とした光電気化学セルによるメタン変換反応を検討した。加湿したメタン気流下で波長453 nmの青色光を照射したところ、60%以上の選択性でエタンが生成し、その生成速度は照射光強度の増加に伴って増加した。一方、紫外光照射下においては、二酸化炭素の生成が支配的であり、エタン生成の選択性は30%程度に低下した。電解液フロー型の電子スピン共鳴測定を行い、ヒドロキシルラジカル生成のファラデー効率を光電流値から求めた結果、紫外光照射下に比べて可視光照射下では活性種としてのヒドロキシルラジカルがより効率的に生成することが分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

再生可能エネルギーの有効活用を目的とし、光や電気を使って気相中の小分子を燃料に転換するPower to Fuel技術が注目されている。光電気化学反応は、液相中での物質転換反応には有効であるが、気相中の小分子の転換への応用は難しかった。本研究では、三相界面を適切に設計した全固体型の光電気化学システムの開発によって気相反応の評価を可能とし、水蒸気やメタンの光電解反応プロセスについて研究開発を行った。半導体電極や反応条件の検討によって、メタン分子を室温で活性化するための活性種が明らかとなり、光電解システムの耐久性を向上させるための学術的知見を得ることができた。

研究成果の概要（英文）：We investigated methane conversion reactions using a photoelectrochemical cell with a gas-diffusion tungsten trioxide (WO<sub>3</sub>) photoanode and a proton exchange membrane as a solid polymer electrolyte. When irradiated with blue light (with a wavelength of approximately 453 nm) in the presence of a humidified methane stream, ethane was produced with selectivity exceeding 60%, and the production rate increased with increasing incident light intensity. In contrast, under UV light irradiation, carbon dioxide production was dominant, and the selectivity for ethane production was reduced to be 30%. Electrolyte flow-type electron spin resonance measurements were performed to determine the Faradaic efficiency (current efficiency) of hydroxyl radical based on the photocurrent density value, and it was found that hydroxyl radicals as an active species are generated more efficiently under visible light irradiation compared to ultraviolet light irradiation.

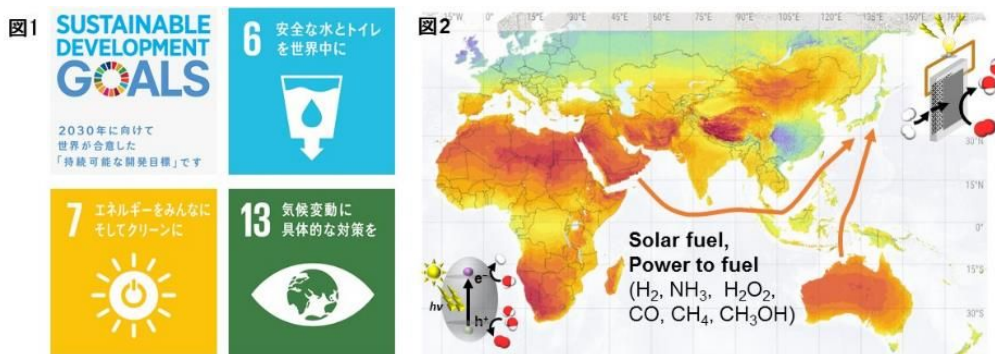
研究分野：光電気化学

キーワード：光電気化学 半導体電極 光触媒 水分解 メタン変換 水素製造

## 様式 C - 19 , F - 19 - 1 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

「持続可能な開発目標 (SDGs)」の達成には総合的な取り組みが求められており、その中でも水資源・エネルギー・気候変動が基盤的課題として認識されている (図 1). 太陽光や風力などの再生可能エネルギーは豊富であるものの、その出力には変動を伴うため、二次電池による蓄電や、水素のような燃料への変換・貯蔵・輸送が必要となる。水分解反応 ( $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$ ) によって生成される水素は、 $\text{CO}_2$  を排出せずに発電可能な有望なエネルギー貯蔵体である。国土が狭く再生可能エネルギーが十分ではない日本においては、海外で大規模かつ低コストに製造された水素や炭化水素などの再エネ燃料を、現在の石油や天然ガスなどと同様に輸入する必要があると考えられる (図 2)。



再生可能エネルギーの有効利用を図るためには、気相中の小分子 (水蒸気・窒素・ $\text{CO}_2$  など) を燃料に転換する Power to Fuel 技術が注目されている。光や電気を用いた常温反応プロセスが期待され、光電気化学反応は液相中での物質転換反応には有効である。その一方、気相中の小分子の転換にはこれまで応用が困難であった。研究代表者は、三相界面を適切に設計した全固体型の光電気化学システムを開発し、気相反応の評価を可能とした。これにより、水蒸気やメタンの光電解反応についての研究を進めることができるとして本研究を着想した。

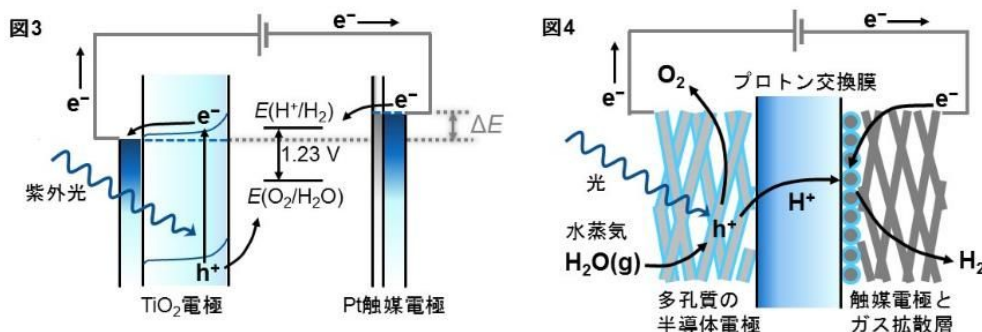
### 2. 研究の目的

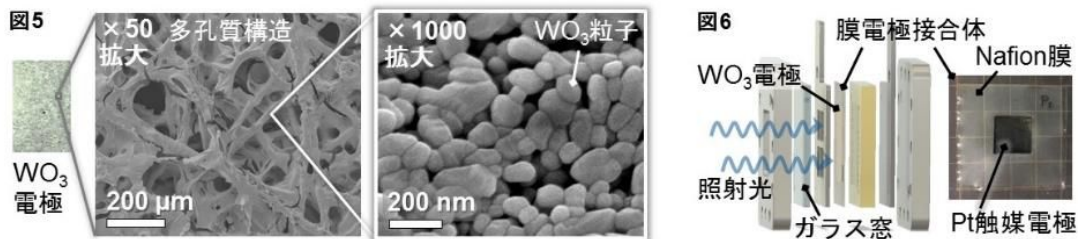
本研究は、気相小分子の転換を目的とした光電気化学反応場の理解に焦点を当て、その反応効率に影響すると予想される活性種に着目したものである。分子レベルでの反応機構および劣化現象の解明に基づき、半導体電極の材料および構造を最適化することにより、メタンを活性化するための中間化学種の種類や密度を制御し、光電変換効率 (量子効率)、ファラデー効率 (反応選択性) およびセル寿命といった電極性能を向上させるための学術的知見を得ることを目指す。

### 3. 研究の方法

本研究は、半導体の光起電力を化学反応に利用するものであり、これは本多-藤嶋効果として知られている (図 3). n 型半導体である  $\text{TiO}_2$  電極を電解質水溶液中に浸し、紫外光を照射すると、バンド間遷移によって生成された正孔 ( $\text{h}^+$ ) により水が酸化分解される ( $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ , 標準電位  $E^\circ = +1.23 \text{ V}$ , SHE 基準). 一方、伝導帯の励起電子 ( $\text{e}^-$ ) は、光電流として外部回路を移動し、対極の Pt 触媒電極で水素イオンを還元する ( $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ ,  $E^\circ = 0 \text{ V}$ ). このような半導体電極を使った光電気化学セルを短絡させたものが、半導体光触媒による水分解反応に他ならない。光電気化学反応の特徴は、両極間に外部電圧 ( $\Delta E$ ) を印加できること、および酸化と還元反応場が分離されていることである。

通常的光電気化学反応が電解質水溶液中で行われるのに対し、気体分子を反応物とする場合、電解質は固体である必要がある (図 4). 室温においてイオン伝導性を示す固体電解質としては、固体高分子形燃料電池で広く使用されているプロトン交換膜が適用候補となる。





さらに、反応物や生成物となる気相小分子の拡散を妨げないようにするため、半導体電極は多孔質化する必要がある。光・電子・イオン・気体分子などの複数の物質流れを同時に制御するためには、ミクロな材料物性や界面構造だけでなく、多孔質の電極構造（図5）やマクロな光電解セル（図6）に至るまでの階層的な設計が求められる。

液体の水が存在しない場合、半導体電極のプロトン伝導が律速となるが、パーフルオロスルホン酸（PFSA）系アイオノマー薄膜で電極表面を被覆することにより、プロトン共役電子移動を介する気相光電解反応が促進される。このように、半導体、気体、および電解質が隣接する「三相界面」の組み合わせにより、水蒸気およびメタンの光電解反応を検討する。

## 4. 研究成果

### 4.1 メタンの光電解反応

ガス拡散性の多孔質  $\text{WO}_3$  半導体電極を用い、プロトン交換膜を固体電解質とした光電気化学セルによるメタン変換反応を検討した。図7(a-d)に、青色LEDを光源としたときの光電流密度に対する印可電圧の影響を示す。対極では  $\text{H}_2$  発生反応が生じるため、印加した電圧は可逆水素電極（RHE）基準の電位に近い値となる。電位走査時の光電流応答は掃引方向に依存し、光電流のオンセット電位に差が生じた。印可電圧が0.8 Vの場合には、光照射時にスパイク的な過渡電流が発生し、定常状態の光電流は小さかった。一方、電圧1.2 Vでは光照射直後から定常的な光電流が得られた。

メタン変換の主生成物は  $\text{CO}_2$  および  $\text{C}_2\text{H}_6$  であり、0.8 Vにおける炭素基準の選択率は  $\text{CO}_2$  が33%、 $\text{C}_2\text{H}_6$  が60%であった。各生成物のファラデー効率は、 $\text{CO}_2$ （ $8e^-$ 生成物）が70.5%、 $\text{C}_2\text{H}_6$ （ $2e^-$ 生成物）が15.8%、 $\text{CO}$ （ $6e^-$ 生成物）が11.3%であった。印可電圧を1.2 Vにすると、炭素基準の選択率は  $\text{CO}_2$  が39%、 $\text{C}_2\text{H}_6$  が54%となり、逐次的な酸化分解反応が進みやすくなった。

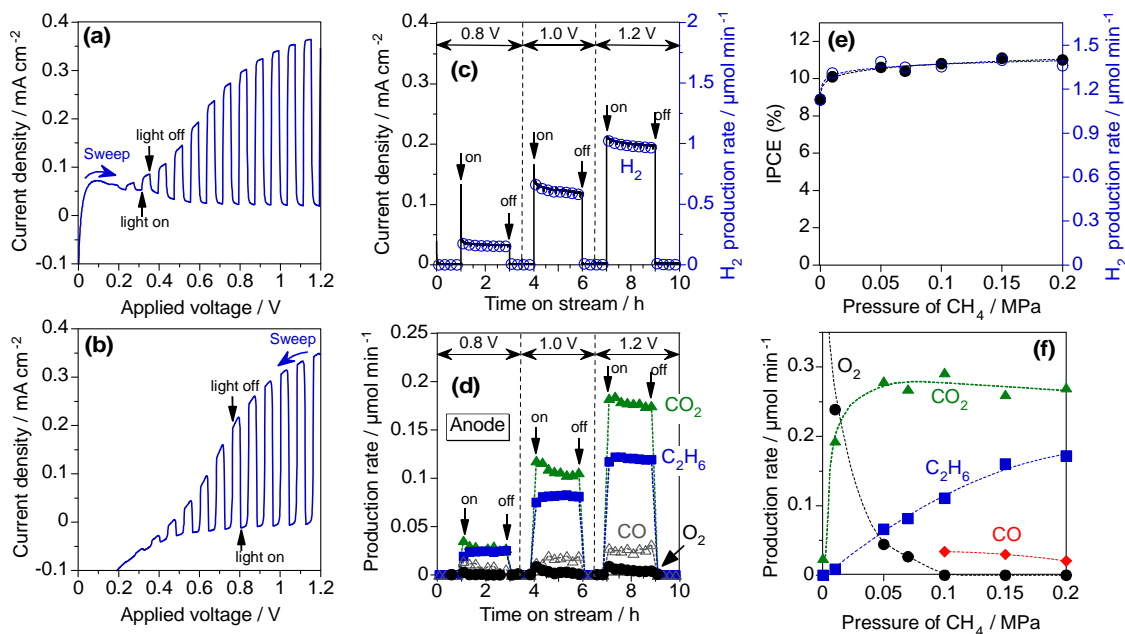


図7 (a, b) Current-potential curve of the surface-functionalized porous  $\text{WO}_3$  photoanode in the gas-phase photoelectrochemical cell under blue LED, which was turned on and off with a periodicity of 2 s. The applied voltage was swept in the positive (a) and negative (b) directions at a rate of  $20 \text{ mV s}^{-1}$ . (c, d) Effect of the applied voltage on the photocurrent responses with the rate of  $\text{H}_2$  produced on the cathode (c) and the rate of products formed on the  $\text{WO}_3$  photoanode in humidified methane flow (d). (e, f) Effect of methane pressure on incident photon-to-current conversion efficiency (IPCE) and  $\text{H}_2$  production rate (e) and the production rate on the photoanode (f) at 1.2 V (vs cathode). Irradiation conditions were a wavelength of 453 nm, an irradiance of  $7 \text{ mW cm}^{-2}$ , and an irradiation area of  $16 \text{ cm}^2$ .

図 7(e, f)に示すように、メタン分圧依存性を調査した結果、光電変換効率 (IPCE) は加湿アルゴン中での 8.9% から、メタンの存在によって 10.1% に上昇した。メタンが存在しないときは、水蒸気の酸化によって  $O_2$  が生成したが、少量のメタンを導入すると  $CO_2$  が主生成物となり、 $O_2$  発生は減少した。メタン分圧の増加に伴って  $C_2H_6$  の生成が始まり、 $C_2H_6$  のファラデー効率は 0.10 MPa で 9.9%、0.20 MPa で 14.9% に上昇した。

図 8(a, b)に水蒸気分圧依存性を示す。両極の水蒸気圧を低下させると IPCE 値が徐々に低下した。これは、プロトン交換膜および PFSA 系アイオノマーの乾燥により、プロトン伝導度が低下したためである。そこで、カソード側の水蒸気分圧を 3 kPa に保持しながら、光電極側の水蒸気分圧を制御したところ、IPCE 値は水蒸気濃度に依存しなかった。 $C_2H_6$  生成については、水蒸気分圧を 0.2 から 2.3 kPa に増加すると、ファラデー効率が 5.2% から 8.5% に増加した。これにより、水蒸気が  $C_2H_6$  形成の促進に寄与することが示唆される。

次に  $WO_3$  光電極への PFSA 系アイオノマーの最適担持量を調査した (図 8(c, d))。1.2 V の青色光照射下において、アイオノマー未修飾時の光電流値は小さかったが、アイオノマーの担持量を  $2.2 \text{ mg cm}^{-2}$  とすると IPCE は約 10% となり、約  $1.2 \text{ } \mu\text{mol min}^{-1}$  の  $H_2$  生成速度が得られた。 $C_2H_6$  生成はアイオノマー担持量  $1.0 \text{ mg cm}^{-2}$  で最大となり、さらに過剰にアイオノマーを共存させると  $O_2$  発生が促進された。アイオノマーを修飾していないときの主生成物は  $CO_2$  であり、 $C_2H_6$  のファラデー効率は低かった。アイオノマーによる表面機能化が反応選択性の向上に寄与することがわかった。

メタン光電解反応における照射光波長の影響を図 8(e, f)に示す。波長 365 nm の紫外光 ( $3.0 \text{ mW cm}^{-2}$ ) 照射下では、 $CO_2$  選択率が 60.2%、 $C_2H_6$  選択率が 30.5% であった。紫外光強度を増加させても  $C_2H_6$  生成速度は向上せず、 $6.0 \text{ mW cm}^{-2}$  での  $C_2H_6$  選択率は 23.7% に減少した。一方、青色光 (453 nm) では、照射光強度の増加に伴って、他の生成物と同様に  $C_2H_6$  の生成速度も増加した。ただし、 $C_2H_6$  選択率は 60.3% ( $3.0 \text{ mW cm}^{-2}$ ) から 56.7% ( $6.0 \text{ mW cm}^{-2}$ ) にわずかに低下した。

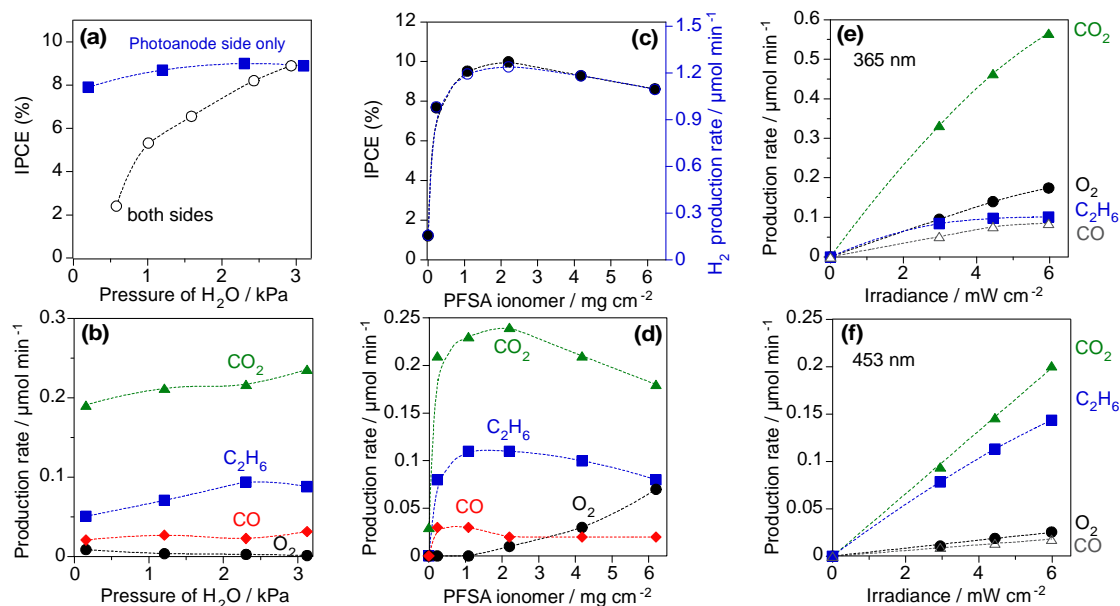


図 8 (a, b) Impact of water vapor pressure on the IPCE (a) and production rate on the  $WO_3$  photoanode (b) in methane flow under 453 nm blue LED ( $7 \text{ mW cm}^{-2}$ ). Water vapor pressure was controlled only on the photoanode side while maintaining the cathode pressure at 3 kPa. When water vapor pressure on both sides was controlled at the same time, IPCE significantly varied with relative humidity. (c, d) Effect of PFSA ionomer loading on the  $WO_3$  photoanode on IPCE and  $H_2$  production rate (c) and the production rates under humidified methane with 3 kPa water vapor (d) and 453 nm blue LED ( $7 \text{ mW cm}^{-2}$ ). (e, f) Production rates as a function of the irradiance of (e) 365 nm UV and (f) 453 nm blue LED illuminations. The gas-phase photoelectrochemical reactions were performed at 1.2 V, an irradiation area of  $16 \text{ cm}^2$ , and a total pressure of 0.10 MPa.

紫外および可視光下での反応選択性の違いを理解するために、光電極反応における活性種を電解液フロー型の電子スピン共鳴 (ESR) 測定システムで分析した。活性種と予想されるヒドロキシルラジカル ( $\cdot OH$ ) は短寿命であるため、電解液にスピントラップ剤として 5,5-ジメチル-1-ピロリン N-オキシド (DMPO) を添加した。この電解液を流量  $25 \text{ mL h}^{-1}$  で光電気化学セルに連続的に流通させ、排出される電解液の ESR スペクトルを繰り返し測定した。

電位 1.2 V vs. RHE での光電流応答と ESR 測定結果を図 9 に示す。波長 453 nm の青色光で、波長 365 nm ( $7.0 \text{ mW cm}^{-2}$ ) と同様の光電流密度を得るには、 $25 \text{ mW cm}^{-2}$  の光強度が必要であった。これはバンドギャップ近傍での波長における光吸収率が大きく異なるためである。453 nm での光電流応答は光強度に比例して増加し、IPCE に光強度依存性は認められなかった。一方、365

nm では、光強度の増加に伴って IPCE が減少した。光誘起キャリアが高密度となり、再結合の割合が増加したことを意味している。

このときのフロー電解液を ESR 測定したところ、 $\cdot\text{OH}$  生成に由来する  $\cdot\text{DMPO-OH}$  スピン付加体のスペクトルが得られた。同程度の光電流値で信号強度を比較すると、365 nm よりも 453 nm で  $\cdot\text{OH}$  が生成しやすいことがわかった。 $\cdot\text{DMPO-OH}$  の生成量としては 365 nm のほうが多かったが、 $\cdot\text{OH}$  生成に寄与した電流の割合であるファラデー効率は 453 nm のほうが高かった。453 nm の可視光の場合、照射強度の増加に伴って  $\cdot\text{OH}$  のファラデー効率は減少したが、いずれの光強度においても紫外光照射下での  $\cdot\text{OH}$  のファラデー効率よりも高い値を示した。 $\cdot\text{OH}$  はメタンを活性化し、生成したメチルラジカルホモカップリングによって  $\text{C}_2\text{H}_6$  が生成すると考えられる。したがって、青色光照射下で  $\cdot\text{OH}$  が生成しやすいという事実と、メタン光電解反応での高い  $\text{C}_2\text{H}_6$  選択率は矛盾しない。

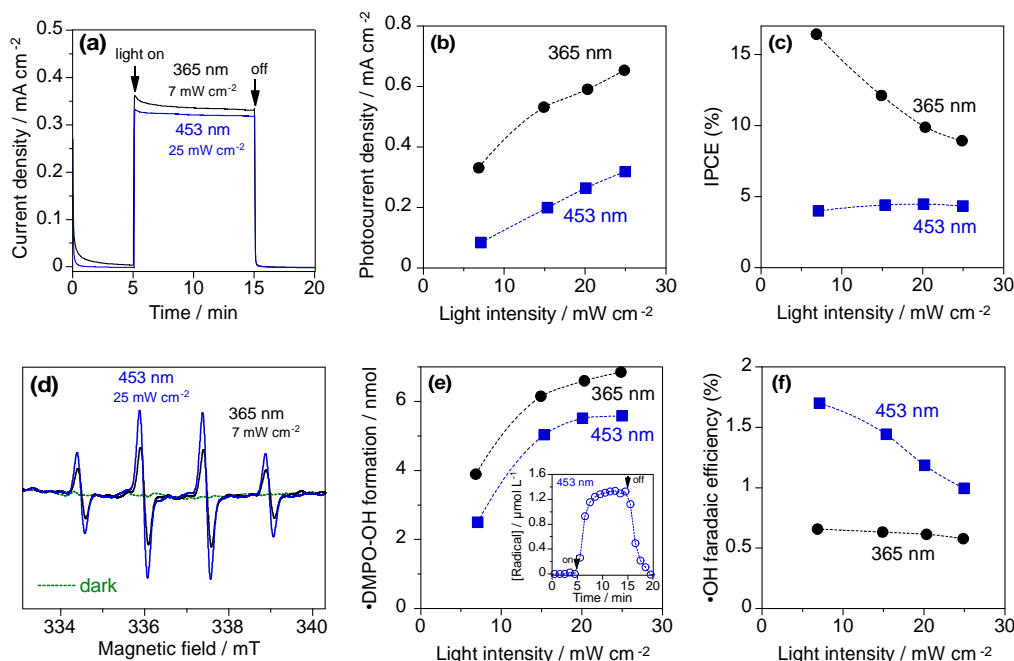


図 9 (a) Photocurrent response of the  $\text{WO}_3$  photoanode at 1.2 V (vs RHE) under 365 nm UV and 453 nm blue light in aqueous  $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  (pH 5.9) with  $8.8 \text{ mmol L}^{-1} \text{ DMPO}$ , flowing at  $25 \text{ mL h}^{-1}$ . Effect of incident light intensity on (b) the photocurrent density and (c) IPCE at 1.2 V under UV and blue light. (d) ESR spectra of the electrolyte through the photoelectrochemical cell before illumination and during photocurrent generation. Effect of incident light intensity on (e)  $\cdot\text{DMPO-OH}$  spin adduct formation and (f) Faradaic efficiency of  $\cdot\text{OH}$  formation during the photoelectrochemical reaction. Inset in (e) shows the time course of the  $\cdot\text{DMPO-OH}$  concentration in the continuous flow ESR measurement.

$\text{WO}_3$  光電極の反応選択性が励起波長に依存する理由について考察する。光アノード反応であるため、正孔の反応性に限定して議論する。 $\text{WO}_3$  のバンドギャップは  $2.7 \text{ eV}$  であり、紫外光 (365 nm,  $3.40 \text{ eV}$ ) による励起では、価電子帯上端から離れた深い準位で正孔が生成される。一方、青色光 (453 nm,  $2.74 \text{ eV}$ ) では、価電子帯上端近傍の浅い準位に正孔が生成される。この違いを考慮すると、価電子帯近傍の正孔が  $\cdot\text{OH}$  生成 (およびそれに付随する  $\text{C}_2\text{H}_6$  生成) に寄与し、深いエネルギー準位に生成された「hot」な正孔が多電子酸化による  $\text{CO}_2$  生成を引き起こすと分類できる。すなわち、正孔が生成するエネルギー位置によって反応選択性が異なることが示唆される。ただし、正孔のエネルギー状態は急速に緩和されるはずあり、反応機構の詳細については今後も議論が必要である。

以上のように、メタン光電解反応における印加電圧、メタン分圧 ( $0.2 \text{ MPa}$  まで)、水蒸気分圧、PFSA 系アイオノマーの担持量、照射波長、照射光強度等の反応条件の影響を調べた結果、メタン光電解による  $\text{C}_2\text{H}_6$  生成の活性種として  $\cdot\text{OH}$  を制御することの重要性が示唆された。紫外光照射下に比べて可視光照射下では  $\cdot\text{OH}$  がより効率的に生成することが明らかになった。

#### 4.2 水蒸気の光電解反応

メタン光電解による  $\text{C}_2\text{H}_6$  生成の活性種として  $\cdot\text{OH}$  の重要性が示唆された。多孔質光電極は PFSA 系アイオノマーで表面機能化する必要があるが、 $\cdot\text{OH}$  によって酸化分解される懸念がある。そこで、高い  $\cdot\text{OH}$  耐久性を示すと予想されるポリオキソメタレートが無機表面電解質として活用した。リンタングステン酸 ( $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ) で修飾された多孔質  $\text{WO}_3$  光電極は、水蒸気供給下で PFSA 系アイオノマーを用いたときと同様の光電流応答を示し、水の酸化分解による酸素発生反応を促進した。さらに、PFSA 系アイオノマーと比べて高い耐久性を示すことも確認された。これは  $\cdot\text{OH}$  に対する  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  の高い酸化耐久性に由来すると考えられる。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計23件（うち査読付論文 23件 / うち国際共著 1件 / うちオープンアクセス 6件）

1. 著者名 Amano Fumiaki, Beppu Kosuke, Sakata Yoshihisa	4. 巻 14
2. 論文標題 Methane Activation through Single-Electron Transfer from Water Molecules to the Surface States of Semiconductor Photocatalysts	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 ACS Catalysis	6. 最初と最後の頁 7788 ~ 7794
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.4c00984	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 Amano Fumiaki, Suzuki Souta, Tsushiro Keisuke, Ito Junji, Naito Tetsuro, Kubota Hiroshi	4. 巻 16
2. 論文標題 Photoelectrochemical Conversion of Methane to Ethane and Hydrogen under Visible Light Using Functionalized Tungsten Trioxide Photoanodes with Proton Exchange Membrane	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 24631 ~ 24640
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acssami.4c02713	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 Amano Fumiaki, Tsushiro Keisuke, Akamoto Chiho	4. 巻 3
2. 論文標題 Gas-fed Photoelectrochemical Reactions Sustained by Phosphotungstic Acid as an Inorganic Surface Electrolyte	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Energy Advances	6. 最初と最後の頁 558 ~ 563
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D3YA00568B	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Amano Fumiaki, Nakayama Satoshi, Suzuki Souta, Yamakata Akira, Beppu Kosuke	4. 巻 7
2. 論文標題 Trapping of Intermediates of a Photocatalytic Oxygen Evolution Reaction in Overall Water Splitting	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 ACS Applied Energy Materials	6. 最初と最後の頁 1398 ~ 1402
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsaem.3c03172	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 Singh Surya Pratap, Beppu Kosuke, Amano Fumiaki	4. 巻 60
2. 論文標題 Pd3Bi Intermetallic Particles Prepared by the Photodeposition Method for Photocatalytic Ethane Production from Methane	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 2673 ~ 2676
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D3CC06121C	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 Amano Fumiaki, Surya Rizki Marcony, Singh Surya Pratap	4. 巻 11
2. 論文標題 Porous Transport Photoelectrodes Fabricated on Felt Substrates and Applications to Polymer Electrolyte Photoelectrochemistry	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 ChemElectroChem	6. 最初と最後の頁 e202300646
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/celec.202300646	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Amano Fumiaki, Tsushiro Keisuke	4. 巻 4
2. 論文標題 Proton Exchange Membrane Photoelectrochemical Cell for Water Splitting under Vapor Feeding	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Energy Materials	6. 最初と最後の頁 400006
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.20517/energymater.2023.77	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Amano Fumiaki, Ishikawa Atsushi, Sato Hiromasa, Akamoto Chiho, Singh Surya Pratap, Yamazoe Seiji, Sugimoto Toshiki	4. 巻 426
2. 論文標題 Facilitating Methane Conversion and Hydrogen Evolution on Platinized Gallium Oxide Photocatalyst through Liquid-like Water Nanofilm Formation	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Catalysis Today	6. 最初と最後の頁 114375 ~ 114375
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cattod.2023.114375	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 Amano Fumiaki, Shintani Ayami, Sakakura Tatsuya, Takatsuji Yoshiyuki, Haruyama Tetsuya	4. 巻 13
2. 論文標題 Photoelectrochemical C-H Activation of Methane to Methyl Radical at Room Temperature	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Catalysis Science & Technology	6. 最初と最後の頁 4640 ~ 4645
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D3CY00632H	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 Apriandanu Dewangga Oky Bagus, Nakayama Satoshi, Shibata Kento, Amano Fumiaki	4. 巻 456
2. 論文標題 Ti-doped Fe2O3 Photoanodes on Three-Dimensional Titanium Microfiber Felt Substrate for Photoelectrochemical Oxygen Evolution Reaction	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Electrochimica Acta	6. 最初と最後の頁 142434 ~ 142434
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.electacta.2023.142434	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 Amano Fumiaki, Nomura Shimpei, Tateishi Chihiro, Nakayama Satoshi	4. 巻 170
2. 論文標題 Clarification of Photoelectrochemical Oxygen Evolution Sites in TiO2 Nanotube Array Electrodes by PbO2 Deposition Method	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of The Electrochemical Society	6. 最初と最後の頁 026501 ~ 026501
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1149/1945-7111/acb4be	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Apriandanu Dewangga Oky Bagus, Nomura Shinpei, Nakayama Satoshi, Tateishi Chihiro, Amano Fumiaki	4. 巻 411-412
2. 論文標題 Effect of two-step annealing on photoelectrochemical properties of hydrothermally prepared Ti-doped Fe2O3 films	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Catalysis Today	6. 最初と最後の頁 113826 ~ 113826
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cattod.2022.06.041	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 Amano Fumiaki, Yamamoto Akira, Kumagai Jun	4. 巻 12
2. 論文標題 Highly Active Rutile TiO <sub>2</sub> for Photocatalysis under Violet Light Irradiation at 405 nm	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Catalysts	6. 最初と最後の頁 1079 ~ 1079
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/catal12101079	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Amano Fumiaki, Akaki Yasukazu, Yamakata Akira	4. 巻 27
2. 論文標題 Effects of Hydroxy Groups in Anthraquinone Dyes on Photocatalytic Activity of Visible-light-sensitized Pt-TiO <sub>2</sub> for Hydrogen Evolution	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Catalysis Surveys from Asia	6. 最初と最後の頁 75 ~ 83
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10563-022-09370-y	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 Amano Fumiaki, Koga Shinichiro	4. 巻 921
2. 論文標題 Electrochemical impedance spectroscopy of WO <sub>3</sub> photoanodes on different conductive substrates: The interfacial charge transport between semiconductor particles and Ti surface	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Electroanalytical Chemistry	6. 最初と最後の頁 116685 ~ 116685
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jelechem.2022.116685	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 Amano Fumiaki, Nakayama Satoshi	4. 巻 10
2. 論文標題 Improvement of Water Splitting Activity of Silver-Excess AgTaO <sub>3</sub> Photocatalysts via Nitric Acid Washing Treatment	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Environmental Chemical Engineering	6. 最初と最後の頁 108089 ~ 108089
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jece.2022.108089	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 Amano Fumiaki, Ishimaru Mizuki	4. 巻 36
2. 論文標題 Hydroxyl Radical Formation on Metal-Loaded Ga2O3 Photocatalysts for Dehydrogenative Coupling of Methane to Ethane with Water	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Energy & Fuels	6. 最初と最後の頁 5393 ~ 5402
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.energyfuels.2c00401	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 Amano Fumiaki, Furusho Yoshiyuki, Yamazoe Seiji, Yamamoto Muneaki	4. 巻 126
2. 論文標題 Structure-Stability Relationship of Amorphous IrO2-Ta2O5 Electrocatalysts on Ti Felt for Oxygen Evolution in Sulfuric Acid	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 1817 ~ 1827
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.1c09775	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 Makarova Marina V., Amano Fumiaki, Nomura Shinpei, Tateishi Chihiro, Fukuma Takeshi, Takahashi Yasufumi, Korchev Yuri E.	4. 巻 12
2. 論文標題 Direct Electrochemical Visualization of the Orthogonal Charge Separation in Anatase Nanotube Photoanodes for Water Splitting	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Catalysis	6. 最初と最後の頁 1201 ~ 1208
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.1c04910	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 Ta Chau Xuan Minh, Furusho Yoshiyuki, Amano Fumiaki	4. 巻 548
2. 論文標題 Photoelectrochemical stability of WO3/Mo-doped BiVO4 heterojunctions on different conductive substrates in acidic and neutral media	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Applied Surface Science	6. 最初と最後の頁 149251 ~ 149251
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.apsusc.2021.149251	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 FURUSHO Yoshiyuki, AMANO Fumiaki	4. 巻 89
2. 論文標題 Effect of Adding Polyethylene Glycol to the Precursor Solution of Amorphous IrO <sub>2</sub> -Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Electrocatalysts for Oxygen Evolution Reaction	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Electrochemistry	6. 最初と最後の頁 234 ~ 238
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.5796/electrochemistry.21-00001	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Ishimaru Mizuki, Amano Fumiaki, Akamoto Chiho, Yamazoe Seiji	4. 巻 397
2. 論文標題 Methane Coupling and Hydrogen Evolution Induced by Palladium-Loaded Gallium Oxide Photocatalysts in the Presence of Water Vapor	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Catalysis	6. 最初と最後の頁 192 ~ 200
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jcat.2021.03.024	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 Ta Chau Xuan Minh, Akamoto Chiho, Furusho Yoshiyuki, Amano Fumiaki	4. 巻 8
2. 論文標題 A Macroporous-Structured WO <sub>3</sub> /Mo-Doped BiVO <sub>4</sub> Photoanode for Vapor-Fed Water Splitting under Visible Light Irradiation	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Sustainable Chemistry & Engineering	6. 最初と最後の頁 9456 ~ 9463
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acssuschemeng.0c02331	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14件 (うち招待講演 9件 / うち国際学会 6件)

1. 発表者名 F. Amano, S. Nakayama, and K. Beppu
2. 発表標題 Activation of Methane Mediated by Water Molecules on the Surface of Semiconductor Photocatalysts
3. 学会等名 The 19th Korea-Japan Symposium on Catalysis, Seoul, Korea (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 F. Amano
2. 発表標題 Proton Exchange Membrane Photoelectrochemical Cell and Gas-Diffusion Photoanodes for Vapor-Fed Water Splitting
3. 学会等名 The Annual Nanotechnology Conference 2023, Warsaw, Poland (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Fumiaki Amano
2. 発表標題 Photocatalytic Dehydrogenative Coupling of Methane in the Presence of Water Vapor
3. 学会等名 Post Symposium of TOCAT9, 60th Aurora seminar, The 9th International Symposium of Institute for Catalysis (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 天野史章
2. 発表標題 気相中の小分子変換を志向した光電気化学系の開発
3. 学会等名 触媒学会(西日本支部)第60回触媒研究懇談会(招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 天野史章
2. 発表標題 光電気化学触媒とメタン転化
3. 学会等名 2022年度高難度選択酸化反応研究会シンポジウム(招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Fumiaki Amano
2. 発表標題 Vapor-Fed Photoelectrochemical Water Splitting by Gas Diffusion Photoelectrodes
3. 学会等名 The 9th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT9) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Fumiaki Amano
2. 発表標題 Gas-Phase Photoelectrochemical Reactions using W03 Photoanode Decorated with Tungsto(VI) Phosphoric Acid
3. 学会等名 The 73rd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (ISE) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Dewangga Oky Bagus Apriandanu, Shinpei Nomura, Satoshi Nakayama, Kento Shibata, Fumiaki Amano
2. 発表標題 Fe2O3 Photoanodes on Different Conductive Substrates for Photoelectrochemical Oxygen Evolution Reaction
3. 学会等名 The 73rd Annual Meeting of the ISE (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 天野史章・中山智志・別府孝介
2. 発表標題 半導体光触媒表面上での水分子を介したメタンの活性化
3. 学会等名 第131回触媒討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 天野史章
2. 発表標題 気相小分子の光電解反応
3. 学会等名 第437回触媒科学研究所コロキウム（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 天野史章
2. 発表標題 ガス拡散半導体電極の開発と光電気化学的な水蒸気分解による水素製造
3. 学会等名 日本化学会 第102春季年会 イノベーション共創プログラム（CIP）（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 天野史章
2. 発表標題 気相小分子を転換するための光電解反応プロセス
3. 学会等名 2020年 日本化学会九州支部 秋期研究発表会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 天野史章
2. 発表標題 酸化物光触媒の設計と光電解プロセスへの応用
3. 学会等名 2020年度 第4回人工光合成研究拠点 講演会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 天野史章
2. 発表標題 光エネルギーを利用した気相小分子の転換反応
3. 学会等名 日本化学会 第101春季年会 (2021) (招待講演)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 天野史章	4. 発行年 2023年
2. 出版社 シーエムシー・リサーチ	5. 総ページ数 9
3. 書名 メタンと二酸化炭素～ その触媒的化學変換技術の現状と展望 ～第4章第2節「光駆動型メタンカップリング反応」	

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>ナノ構造光電極の電荷分離機構を実空間で可視化 ～ 太陽光水分解の材料開発を促進～  <a href="https://nanolsi.kanazawa-u.ac.jp/post-19160/">https://nanolsi.kanazawa-u.ac.jp/post-19160/</a>          ナノ構造光電極の電荷分離機構を実空間で可視化 ～ 太陽光水分解の材料開発を促進～  <a href="https://www.jst.go.jp/pr/announce/20220107-2/index.html">https://www.jst.go.jp/pr/announce/20220107-2/index.html</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

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
---------	---------