

日本—中国 国際共同研究「環境・エネルギー分野」 2021 年度 年次報告書	
研究課題名（和文）	未来環境エネルギー研究開発イノベーション拠点
研究課題名（英文）	Japan-China Energy-Environmental CORE (Japan-China E2C)
日本側研究代表者氏名	佐宗 章弘
所属・役職	東海国立大学機構 名古屋大学 副総長
研究期間	2019 年 4 月 1 日～ 2024 年 3 月 31 日

## 1. 日本側の研究実施体制

ワークパッケージ No. 1	C1 反応のためのヘテログラフェン光触媒の合成と評価	
氏名	所属機関・部局・役職	役割
齋藤 永宏	名古屋大学・未来社会創造機構・教授	研究リーダー
松尾 豊	名古屋大学 未来社会創造機構 教授	実験・解析
川角 昌弥	名古屋大学 未来社会創造機構 特任教授	実験・解析
ワン シャオヤン	名古屋大学・未来社会創造機構・特任助教	実験・解析
Zhao Yelin	名古屋大学・未来社会創造機構・特別研究員	実験・解析
Junguo Ma	名古屋大学・未来社会創造機構・特別研究員	実験・解析

ワークパッケージ No. 2	熱マネジメント部材開発とエクセルギーに基づく LCA 評価	
氏名	所属機関・部局・役職	役割

北 英紀	名古屋大学・工学研究科・教授	研究リーダー
山下 誠司	名古屋大学・工学研究科・助教	実験・解析
窪田 光宏	名古屋大学・工学研究科・助教	実験・解析

ワークパッケージ No. 3	水素化と急速熱分解から成るシーケンシャル転換法によるバイオマスからオレフィンの高選択製造	
氏名	所属機関・部局・役職	役割
則永 行庸	名古屋大学・工学研究科・教授	研究リーダー
町田 洋	名古屋大学・工学研究科・助教	水素化実験
安田 啓二	名古屋大学・工学研究科・准教授	熱分析実験

ワークパッケージ No. 4	チタン酸ナトリウムの高い吸着性能を用いた分離・浄化技術	
氏名	所属機関・部局・役職	役割
市野 良一	名古屋大学・未来社会創造機構・教授	研究リーダー
神本 祐樹	名古屋大学・未来社会創造機構・准教授	実験・解析

ワークパッケージ No. 5	超臨界流体によるバイオ燃料の生産と、超臨界流体とプラズマによるナノコンポジット材料の創製	
氏名	所属機関・部局・役職	役割
後藤 元信	名古屋大学・工学研究科・教授	研究リーダー
高見 誠一	名古屋大学・工学研究科・教授	材料調整統括
林 瑠美子	名古屋大学・環境安全衛生管理室・准教授	反応実験統括
神田 英輝	名古屋大学・工学研究科・助教	バイオ燃料統括
本田 真己	名城大学・理工学部・助教	分析統括

ワークパッケージ No. 6	ナノ複合材料の合成と表面機能化	
氏名	所属機関・部局・役職	役割
近藤 博基	名古屋大学・低温プラズマ科学研究センター・准教授	研究リーダー

堤 隆嘉	名古屋大学・低温プラズマ科学研究センター・助教	解析統括
------	-------------------------	------

ワークパッケージ No. 7	ガス浄化用マイクロポラス分離膜と吸着材の開発	
氏名	所属機関・部局・役職	役割
萩尾 健史	名古屋大学・未来社会創造機構・助教	研究リーダー
永岡 勝俊	名古屋大学・工学研究科・教授	触媒開発

ワークパッケージ No. 8	新規ヘテロカーボン・セラミックス電池ナノ材料の開発と電池高性能化	
氏名	所属機関・部局・役職	役割
齋藤 永宏	名古屋大学・未来社会創造機構・教授	研究リーダー
関 隆広	名古屋大学・工学研究科・教授	研究リーダー
ナラプラワッポン リンヤラット	名古屋大学・未来社会創造機構・特任助教	実験・解析

ワークパッケージ No. 9	種元素ドーブカーボンと機能性遷移金属酸化物からなる酸素発生・還元用複合触媒材料の開発	
氏名	所属機関・部局・役職	役割
石崎 貴裕	芝浦工業大学・工学部・教授	研究リーダー
芹澤 愛	芝浦工業大学・工学部・准教授	異種元素ドーブカーボンと酸化物ナノ粒子からなる複合触媒材料の合成と評価

ワークパッケージ No. 10	光-電気-微生物処理の融合による高度汚染水処理システムの創製	
氏名	所属機関・部局・役職	役割
寺島 千晶	東京理科大学 理工学部 教授	研究リーダー
鈴木 孝宗	東京理科大学 総合研究院 講師	光触媒・水中プラズマを用いた浄水
近藤 剛史	東京理科大学 理工学部 准教授	BDD電極を用いた浄水
手嶋 勝弥	信州大学 学術研究院 教授	イオン交換結晶を用いた浄水

## 2. 日本側研究チームの研究目標及び計画概要

エネルギー有効利用技術（電池、触媒）、環境中の粒子等を除去する技術（浄化）、地球温暖化の原因となる二酸化炭素の回収・固定化技術等（地球温暖化対策技術）の開発を進める。個々の技術シーズを深化させるとともに、産業界のニーズに基づき、各技術の融合を行う。中国サイトとなる上海連携拠点にテクニカルプロデューサーを配置し、両国の産業界との共同研究を推進する。

## 3. 日本側研究チームの実施概要

2021年度はワクチンの接種効果が表れ状況が収束するまで、現地往来での活動が困難であると予測し、オンライン活用でライブ実験等の支援を進めた。この結果、各WPにおける当初予定とした目標を概ね達成することができた。

一方、2021年度内2回（8月名古屋大、1月上海交通大）想定していた国際シンポジウムとワークショップ（1月上海交通大学）はCOVID-19の収束状況を観ながら集会での開催を検討していたが、8月分は9月末に名古屋大拠点のオンライン国際シンポジウムへ変更し、日中各拠点での進捗紹介による活発な意見交換が行われた。2022年1月現在、COVID-19のオミクロン株が世界的に流行拡大の様相を呈しており、1月開催予定であった上海交通大でのシンポジウムは3月以降に延期予定である。

企業連携においては、WP4では中国企業（**Chinese times prospect co. LTD**）とのコラボレーションを開始した。社会実装実現のためには、中国企業のニーズを理解する必要があり、早い段階からの中国企業との共同検討が望まれる。日本、中国における研究・企業協力、知的財産権、輸出管理等のルールに従い進めている。

### <研究>

- ※ 本プロジェクトでは、エネルギー分野（WP1 と WP2、WP5、WP 6、WP 8、WP9）と環境分野（WP3 と WP4、WP7、WP10）に分類している。

## エネルギー分野

WP1： 省エネルギーでCO<sub>2</sub>またはメタンを改質しメタノールに変換するC1反応のための新規ナノ材料開発を目的としている。これまでに、生体模倣による光トラッピングのための表面形状の最適化モデルに基づいて作製されたCommercial TiO<sub>2</sub> (P25) の表面上に、ソリューションプラズマ(SP)法を用いてヘテログラフェンを装着した光触媒システムを開発した。ジメチルホルムアミドと水の混合液中でSPプロセスを介して精製されたNドープグラフェン（SP-P25 / NG）で装飾された光触媒は、欠陥の導入と光吸収能力の向上により、未修飾のSP-P25およびP25よりも0.9μmolg<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup>の高い光触媒活性を示した。しかし、二酸化炭素をメタノールに変換することは達成できておらず、新しいC1光触媒システムを導入予定。引き続き、Nドープグラフェンでコーティングされた金属酸化物のコア@シェル構造について、相互作用面積を増やし、光触媒活性を向上させる取組みを行っている。

WP2： 熱マネジメント用部材として、熔融状態でも形状を維持できる「自立型溶融塩PCM（phase change material）」を開発し、これまでの成果である廃ケイ素由来のSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>で作成したシェルに内包し、新奇なマルチマテリアル高温蓄熱用コアシェル複合体を研究している。また、LCA評価として、独自に開発したソフトにより、複数の窒化ケイ素製造のプロセスシステムのエクセルギー解析を進めている。コア部においてはセラミックスを用いた高

性能蓄熱部材開発の早期実用化、及びエクセルギー消費に基づくその環境影響の定量化を進めている。自己組織化内部ネットワーク構造による安価な原料で構成された自立型PCMをベースに展開し自己組織化の機構解明の検討を行った。この自立型PCMを利用することでこれまで実用化のネックとなっていたシール方法も含めたシェルとの一体化構造化が各段に容易となり、潜熱を利用したエネルギー密度の高いEPCMが可能となる。シェル部においては薄肉のシェルを作成した。コアシエルの一体化のためにSJTU側で進めている設計に基づき、コアシェル型の蓄熱球を製作し、性能評価を行い、窒化ケイ素シェル内への内包可能性と、繰り返しの加熱においても可逆的に蓄放熱が可能であることを確認した。廃ケイ素を利用した窒化ケイ素合成に関わるエクセルギー解析を実施し、現行プロセスとの比較を行い、従来に比べてエクセルギー消費を大幅に削減できるプロセス条件を明らかにした。

#### WP 5 :

1) 超臨界流体とプラズマによるナノコンポジット材料の新技術確立のために、前年度の回分反応器に加えて、流通式プラズマ反応器を作製し、染料の分解反応の他に、スターチで安定化した $\text{CeO}_2$ ナノ粒子を調製し、各種反応条件の影響を調べた。また、高圧力下で流通式反応が可能な反応器を作製し、プラズマ反応に対する圧力影響を評価した。

2) 超臨界アルコール中でのバイオ燃料の合成における固体触媒の効果については、昨年度までに触媒が効率的に働き反応温度を低下できることが分かっており、超臨界二酸化炭素あるいは亜臨界水を溶媒として各種植物からの有用物質の抽出とその成分の抽出過程での反応を検討した。特にリンゴ果皮に多く含有されているポリフェノール（プロシアニジン、カテキン類、アントシアニン類）の効率的な抽出方法について、果実の成熟度、部位、抽出温度の観点から詳細に検討したところ、従来の有機溶媒を用いる方法の代わりに亜臨界水のみを用いて効率的な抽出が可能であった。また、超臨界二酸化炭素を溶媒としてリチウムイオン電池の正極材料からの金属（コバルト、ニッケル、リチウム等）の回収技術について検討し、有機錯体形成剤を用いることで、金属含有水溶液から、有機金属錯体の形成と二酸化炭素による抽出が可能であることを示した。半回分法ならびに流通式向流接触塔による金属の選択的抽出実験を行った。

WP 6 : 非平衡大気圧プラズマおよびSP法を用いてナノ複合材料合成の超高速合成技術、選択合成技術および高活性非白金触媒合成技術の確立を目的とし、ナノグラフェン合成機構の解明を進めている。本年度は、特に窒素添加による触媒活性発現機構の解明と、更なる高機能化に取り組んだ。具体的には、放電ガスとしてArに $\text{N}_2$ を添加し、近藤らのグループが得意とするプラズマ気相診断技術を駆使し、気液プラズマの変化が合成材料の機能性に及ぼす効果を明らかにした。これまでに、SPを用いたナノグラフェン合成における原料であるアルコール原料に、Feフタロシアニンやヘミンを添加することにより、酸素還元反応における触媒活性を発現することを見出している。Feフタロシアニンの添加量の増大に伴って、ピリジン型窒素と触媒活性が増大するのに対し、ヘミンの添加量の増大に対してはピリジン型窒素と触媒活性は減少する。これらの結果は、ピリジン型窒素が触媒発現に寄与することを示唆している。一方、ピリジン型窒素以外の窒素（ピリジニック型、グラファイト型、Fe-N）の効果などは不明確な点も多く、異なる窒素添加方法との組み合わせが期待される。放電ガスとして、従来のArに加え、 $\text{N}_2$ を加えたAr/ $\text{N}_2$ プラズマを検討したところ、対象のプラズマ発光スペクトルとXPSの結果から、Feフタロシアニン（FePc）やヘミンなど窒素原料の選択や添加量だけに依らない、更なる制御性向上の可能性を見出すことができた。

WP8：世界最高性能の全固体リチウムイオン電池（SSLIB）を実現するために、SSLIBの電子伝導パスを形成するための添加材料としてのヘテロカーボンのSP技術を用いた合成と評価を実施している。SP法を用いて、カチオン窒素ドープカーボンで単層カーボンナノチューブをラッピングしたカチオン窒素ドープカーボンラッピング単層カーボンナノチューブの高導電性ヘテログラフェン材料を合成し、電池材料に用いるために導電率の改善を進めた。導電率を向上させるためには、SWCNTと最終製品CN-C@SWCNTの結晶化度を向上させる必要がある。SWCNTからアモルファスカーボンと不純物を除去しSWCNTの結晶化度を上げるため、SP放電を介してSWCNTを $\text{CCl}_4$ で処理した。その後、SWCNT-Clを使用してCN-C@SWCNTを合成した。この結果、SWCNT-Clを使用したCN-C@SWCNTの導電率は $660 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ となり、前年度達成値 $330 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ の2倍、初年度達成値 $180 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ の3.6倍の導電率を持つCN-C@SWCNTが作製できた。今後、さらなる改善を図ると共に、サンプルを電極と固体電解質を準備しているSJTUへ移し、SSLIBのプロトタイプを試作により、パフォーマンス評価を行う。

WP9：酸素発生・還元反応(OER・ORR)を効率的に発生させることが可能な複合触媒材料を液相プロセスにより開発し、それを用いたLi空気電池を構築させ、特性評価・電池構造最適化を目的とする。0.1 M KOH中でのORR性能が $8 \text{ mA/cm}^2 @ -0.5 \text{ V}$ 、ORRに対する反応電子数は3.5以上、OER性能はその開始電位が1.6V、 $10 \text{ mA/cm}^2$ での電位が1.75V、電池としての性能は放電容量が $20,000 \text{ mAh/g}$ 以上、充電過電圧3.5V以下の性能を引き出せる触媒創製を目指す。

#### 1) 異種元素ドープカーボン材料の合成技術の開発

P源に50% Phytic Acid Solutionを、N源に1-メチル-2-ピロリドンを用いたSPにより、PおよびNドープしたカーボン材料を合成する技術を確認した。Nについては約10 at.%、Pについては約4 at.%含有するカーボン材料を合成した。NドープカーボンのORRに対する触媒特性は、酸素還元反応(ORR)の開始電位が0.75 V vs. RHE、限界電流密度が $2.47 \text{ mA/cm}^2$ であり、PドープカーボンのORRに対する触媒特性は、ORRの開始電位が0.75 V vs. RHE、限界電流密度が $3.92 \text{ mA/cm}^2$ であった。

#### 2) Co-Sn系(水)酸化物ナノ粒子合成技術の開発

Sn源として $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、Co源として $\text{CoCl}_2$ を用い調整した水溶液を前駆体に用いたSPにより、 $\text{CoSn}(\text{OH})_6$ を合成するための条件最適化を行った。pHを10以上にすることで、結晶性のペロブスカイト型の $\text{CoSn}(\text{OH})_6$ (CSO)を合成できた。合成したCSOの酸素発生反応(OER)に対する触媒特性は、OERの開始電位が1.60-1.68 V vs. RHE、 $10 \text{ mA/cm}^2$ での電位が1.90-1.92 V vs. RHEであった。OERの開始電位については、結晶性の優れたCSOを利用することで、目標値に到達できることがわかった。

#### 3) Li空気電池の構築と特性評価

正極材にケッチェンブラック、負極材にLi箔、セパレーターにガラスフィルター、電解液に深共晶溶媒を用いたLi空気電池を構築した。最大の放電容量は、 $8,000 \text{ mAh/g}$ を超えており、従来の電解液よりも優れた放電性能を示した。

## 環境分野

WP3：プラスチック素材等の原料となる基幹化学品であるオレフィン（エチレンやプロピレン）を、再生可能資源であるバイオマスから石油化学の生産速度に匹敵するスループットで製造するための新規転換反応スキームの開発と、バイオマス由来原料の有価物への転換利用プロセス開発を目的としている。

## 1) 水素化バイオマスの急速熱分解特性

アルカリリグニン（AL）を原料とした電気化学的水素化反応により水素化の度合いが異なる試料を調整した。調整後の溶液にHCl水溶液を添加してpH1に調整することにより水素化リグニンを沈殿させ、64～82 wt%の水素化リグニン（HAL）を回収した。元素分析、TGA、FT-IR分析により構造変化と熱分解反応性を確認し、電気化学的リグニン水素化が有効であることを明らかにした。HALの熱分解時生成ガスを定量した結果、ラネーニッケルをローディングしたNiフォーム電極を用いると、Niフォーム電極を用いた場合と比べオレフィン収率が3倍増加した。

## 2) テトラヒドロフルフリルアルコールの製造

医薬用溶媒、工業用樹脂、燃料添加剤等幅広く利用されているテトラヒドロフルフリルアルコール（THFA）を製造するために、フルフラールを水素化する遷移金属触媒を開発した。Ni-Cu-Al触媒は水素化反応に高い反応性を持ち、フルフラールが完全に転換した。Ni:Cu:Al=1:1:1の場合、中間生成物であるフルフリルアルコール（FAL）がさらにTHFAに転換し、最も高いTHFAの選択度が得られた。加えて、圧力を30barに上げるとTHFA収率が92mol%であった。

WP4： 工業廃水に含まれる亜鉛等の重金属の分離・回収能に優れた高機能な吸着材を創製することを目指し、特に、電気めっき業などで適用される亜鉛の新排水基準を満たし得る実廃液中で高い亜鉛吸着特性を有するチタン酸ナトリウムの開発を進めている。実際のめっき排水には亜鉛を液中で安定化する錯化剤が含まれるため、亜鉛の吸着が阻害される。2021年度は、昨年度コロナで遅延しためっき排水に含まれると想定される亜鉛以外の金属イオン種の影響を調査するとともに、吸着材の処理後の回収を容易にするための、磁性体との複合化について検討し、磁性体を複合した場合でも目標の2mg/L以下まで亜鉛が除去できるか検討した。

チタン酸ナトリウムを合成するための前駆体溶液に磁性体を添加して水熱合成を行ったところ、結晶性の低下は見られたものの3種類の構造のチタン酸ナトリウムと磁性体の複合材料を合成することに成功した。亜鉛単成分吸着を行ったところ、いずれの結晶相でも目標の2mg/L以下まで吸着除去できることが確認できた。一方、金属多成分共存下での吸着を行ったところ、磁性体の有無に関わらず、序列に大きな違いは見られなかった。亜鉛選択性が最も高かったチタン酸ナトリウム種の条件で磁性体添加量を変更し、得られた磁性体複合チタン酸ナトリウムを水中に分散して磁石で回収したところ、固液分離に十分な磁気分離能が付与されたことが確認された。

WP7： 細孔のサイズや形状および表面性状等を制御することで、排気ガスから大気汚染物質である微小粒状粒子(PM2.5)や酸性ガス(CO<sub>2</sub>、SO<sub>x</sub>、NO<sub>x</sub>)の分離・浄化能に優れた高機能な吸着材・フィルターを創製することを目的とする。PM2.5除去性能はWHO基準の年平均値10μg/m<sup>3</sup>を下回ること、酸性ガスはCO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>系における高分子膜のガス透過性能と分離性能のトレードオフラインを上回ることを目指す。また、NO<sub>x</sub>分解能付与も目指す。ミクロ多孔体の細孔サイズや形状および表面性状等のコントロールを通して、分離・浄化能に優れた高機能な吸着材およびゼオライトフィルターを創製する。

これまでに、CO<sub>2</sub>分離に適すると思われる細孔径のミクロポーラス材料3種類の膜合成を緻密な膜状に形成するのに成功した。構造規定剤除去工程前の段階で、目標のN<sub>2</sub>透過量1 nmol/m<sup>2</sup>・s・Pa以下を達成した。また、合成時間や構造規定剤を除去するための焼成温度の影響を調査した。膜の均質化を図るために合成・焼成条件の最適化を進める。合成した各種ゼオライト膜のガス透過特性の調査では、いずれもゼオライト細孔より大きい六フッ化硫黄

(SF<sub>6</sub>)が一定量透過していることから焼成時に欠陥が生成していることが確認された。作製した3種の膜の改良を開始し、いずれもCO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>分離性能10以上の発現を確認した。今後欠陥を解析し、更なる欠陥低減を図り、高性能化を目指す。

WP10： 光-電気-微生物処理の融合による水処理システムの創製を目的としている。光触媒、水中プラズマおよびイオン交換結晶、微生物燃料電池、光電気触媒反応を活用した水処理システムを完成させる。

2021年度は、大規模な系を想定した水処理に着手した。具体的には、安価なポリマー製ネットに酸化チタンなどの光触媒を担持させ、水面に浮遊させるだけで太陽光を利用した1次処理を可能にする光触媒担持メッシュ材の開発を中心に取り組んだ。系統的な調査により、光触媒活性が最大となるコーティング液の組成を見だし、実用途を見越した野外での浄水試験を行った。作製した光触媒ネット（250 cm<sup>2</sup>）を有機色素であるメチレンブルー（MB）の水溶液（1L; 20 μmol/L）に浮遊させ、野外暴露により太陽光を照射させたところ、90%以上のMBが分解された。一方、光触媒ネットを用いない対照試験においては35%のMB分解に留まったことから、光触媒ネットが水処理手法として有効であることを明らかにした。

また、光触媒とボロンドープダイヤモンド（BDD）電極による電気化学的処理（高電圧下での水の電気分解に伴う活性酸素種（ROS）生成）を組み合わせた水処理も継続して実施した。分解対象物質には、実際の河川・湖沼水中での残留が報告されているスルファメトキサゾール(SMX)を選択した。深紫外線（波長222nm）、メソ多孔性TiO<sub>2</sub>/BDD光触媒（15 mm × 15 mm）およびBDD（15 mm × 15 mm）電極を組み合わせた系で水処理を行った。光触媒反応（および光分解反応）においては、1時間ほどで90%以上のSMXが分解された。しかし処理液は黄色く変色し、8時間処理後も変色したままであったことから、SMX由来のフラグメントの残存が疑われた。全有機体炭素（TOC）はほとんど低下しておらず、SMX由来のフラグメントの残存が確認できた。一方、BDD電極による電気化学的処理においては、8時間処理によりTOCを水道法の基準値（3 mg/L）以下にでき、SMXの完全分解を達成した。

光触媒とBDD電極による電気化学的処理を併用した場合、昨年度見いだした相乗効果（促進酸化）により、処理時間を3時間に短縮することに成功した。

### <拠点形成>

共同研究拠点の契約を2021年12月に1年延長処理した（1年毎に延長契約が必要）。上海交通大学内に設置した本プロジェクトの拠点の活用についてはコロナ禍の影響を受け、渡航・往来ができる状況ではない。リモート会議を駆使し、コミュニケーションを確保している。（2020年10月以降、オンライン・シンポジウム2回、オンライン個別ミーティング（例えばWP4,WP7について）：24回）

本研究期間終了後の拠点の持続的発展については、上海連携拠点が日中民間企業の積極的な研究開発投資を誘導するようにする。本学の次期中期計画では、本学が有する中国交流センターの機能（教育、交流）と本プロジェクトで設置する拠点機能（研究開発・産学連携）を統合し、上海交通大学内の全中国向けの常設機関として発展させることを掲げる。