

戦略的国際科学技術協力推進事業

日本－中国 研究交流

研究課題

「環境低負荷型浄化技術及び太陽光利用水素製造技術に関わる高機能光触媒材料の研究」

研究終了報告書

研究交流期間 平成20年1月～平成23年3月

研究代表者：葉 金花

(物質・材料研究機構 光触媒材料
センター センター長)

1. 研究・交流の目的

本研究・交流の目的は、世界的な環境・エネルギー問題を解決する切り札として知られている光触媒材料技術の高度化に向けた戦略的な国際協力研究である。具体的には、日中双方がこれまでに光触媒の研究開発において蓄積してきた研究実績を踏まえ、双方がそれぞれ得意とする材料設計・開発とナノ構造制御に関する技術と経験を最大限に発揮しながら、有機的な国際研究協力を遂行し、高機能光触媒材料の研究開発を行うことを目的とする。本研究によって、日中両国における光触媒に関する国際協力の活性化を促し、環境低負荷型浄化技術及び太陽光利用水素製造技術に貢献できる光触媒材料技術の創出を目指す。

2. 研究・交流の方法

本プロジェクトがスタートして間もなく、キックオフ会議を兼ねた「第一回日中高機能光触媒材料シンポジウム」(2008年2月20～23日)が日本側において開催された。ここでは、日中双方の参画者が一堂に会し、それぞれが得意としてきた研究について発表し、討議を深めると共に、各研究担当者が、本研究の目的に沿って各自の研究構想の位置付けを確認した。このキックオフ会議を通じ、本研究プロジェクトの目指す目標をプロジェクト参画者全員で再確認し、また研究方法、交流計画など今後の研究協力についても提案書をベースに、具体的な取り組みや役割分担について細部に亘って議論をした。さらに、研究交流の活性化を図るために、研究者の相互派遣に止まらず、日本側と中国側が交互に「日中高機能光触媒材料シンポジウム」を毎年開催することと、年度途中には可能な限り、中間報告会を設けることでプロジェクト研究を推進することに合意した。

研究開発に関しては、提案書やこれらの議論に基づき、ある程度臨機応変に対応をしながら、日本側は主に、理論計算を取り入れたバンド構造設計・制御による新たな高機能光触媒材料の開発と活性評価、さらにメカニズム解明などの研究を推進し、中国側は主に各種溶液法を駆使したナノ構造設計・制御手法の開発と光触媒材料への適応による高比表面積・高活性材料の創製、さらに光触媒の新たな応用開拓を進めてきた。互いの進捗状況について上記の交流機会を利用し、タイムリーな情報交換を行った。また、期間中に得られた研究成果の整理、課題・問題点等の把握・対策の検討に関しても上記交流機会が非常に重要な役割を果たした。

一方、研究開発を促進するために、日中両国の光触媒及び関連分野に関する応用技術開発現状及び応用市場規模等の調査研究も並行して行われた。その結果、日本における光触媒材料の市場規模は景気悪化の影響もあり、年間500億円程度で近年伸び悩み、期待されている規模の十分の一にも達しないことが分かった。市場の飛躍的な拡大には新しい高機能な可視光応答型材料の開発・実用化が必要不可欠である。それとは対照的に、近年中国国内における光触媒材料技術の研究開発が非常に盛んであることも明らかとなった。特に水質や大気汚染問題の対応、ナノテクの開発・応用、水分解による水素製造に関する研究開発が論文・特許数の両方においても日本を上回っていることが判明した。また温暖化問題が危惧される中、光触媒の還元力を利用した二酸化炭素のメタン等の化学資源への変換研究が両国において静かなブームとなっていることも分かった。本研究期間においてはこれらの調査研究の結果を参考にしながら、社会のニーズにタイムリーに対応できるよう高機能光触媒材料の研究開発を推進してきた。

3. 研究・交流実施体制

3. 1 日本側

氏名	所属	役職	学位	役割
(リーダー) 葉 金花	物質・材料研究 機構 光触媒 材料センター	センター長	理博	新規材料開発 &総括
山田 裕久	同上	グループリーダー	理博	新規材料開発 &評価
松下 明行	同上	グループリーダー	工博	メカニズム研 究(実験)
押切 光丈	同上	主任研究員	工博	メカニズム研 究(理論)
加古 哲也	同上	主任研究員	工博	新規材料開発 &評価
菊川 直樹	同上	主任研究員	理博	新規材料開発 &評価
梅澤 直人	同上	主任研究員	理博	メカニズム研 究(理論)
王 徳法		ポスドク研究 員	工博	新規材料開発 &評価
欧陽 Shuxin	同上	ポスドク研究 員	工博	新規材料開発 &評価
陳 曉清	同上	NIMSジュニア研究 員	修士	新規材料開発 &評価

3. 2 相手国側

氏名	所属	役職	学位	役割
(リーダー) 鄒 志剛	南京大学 環 境材料及び再 生可能エネル ギー研究セン ター	センター長 教授	理博	表面ナノ構造 制御&総括
余 涛	同上	教授	理博	表面ナノ構造 制御
王 瑛	同上	教授	理博	表面ナノ構造 制御
李 朝生	同上	准教授	工博	光触媒応用調 査研究
黄 先礼	同上	ポスドク研究 員	工博	光触媒応用調 査研究
Kou 佳恵	同上	助教	工博	光触媒応用調 査研究
羅 文俊	同上	ポスドク研究 員	理博	表面ナノ構造 制御

李 国強	同上	大学院生	修士	表面ナノ構造制御
欧陽 Shuxin	同上	大学院生	修士	表面ナノ構造制御
張 明竜	同上	博士課程学生	修士	実用テスト
趙 宗彦	同上	博士課程学生	修士	実用テスト

4. 研究成果

4. 1 研究成果の自己評価

- 計画以上の成果がでた 計画通りの成果がでた
 計画とは異なるが有益な成果がでた 計画ほどの成果はでなかった
 いずれでもない

4. 2 研究成果の自己評価の根拠

本プロジェクト期間中の研究成果として、新規高効率可視光応答型光触媒材料を多数開発したと共に、高機能化を図るための微粒子作製技術の開発・応用にも成功した。さらに光触媒の反応メカニズム研究に関してはバンド構造と光触媒活性との関連究明など、高機能光触媒材料の開発に重要な指針を与えた。これらの研究成果は日中両側共著の原著論文として *Nature Materials*, *Angew Chem* などの国際著名誌に計 22 報、また、日本側単独の原著論文として計 36 報、さらに国際・国内学会において 150 件におよぶ口頭・ポスター発表として公表されてきた。

これらの研究成果の中でも特筆すべき研究成果として以下の 2 件について説明する。いずれも相手国との研究協力に伴う相乗効果として得られた成果であり、また、当該研究分野へ大きなインパクトを与える新しい知の創造であり、画期的な科学技術の進展に繋がる成果と期待される。

I) 90%の量子収率を誇る画期的な酸化力を持つ光触媒材料 Ag_3PO_4 を開発 (*Nature Materials*, 2010 に掲載)

日本側チームにおいて理論計算を取り入れたバンド構造の設計・制御による新規光触媒の開発を行ったところ、植物の光合成の量子効率に迫る画期的な酸化力を示す新規可視光応答型材料光触媒 Ag_3PO_4 の開発に成功した。この材料は 420nmの可視光照射において、水から酸素を発生する量子収率が 90%にも達し、従来材料の活性を大きく凌いだ。また、可視光照射下での各種色素の分解においても従来材料より数十倍高い活性を示し、環境浄化への応用が期待される。

一方、この材料の伝導帯の位置が低いため、水から水素を取り出すためには若干のバイアスがかかる必要がある。そこで、中国側研究チームにおいては、 Ag_3PO_4 薄膜電極材を作製し、光電変換特性の研究を行った。その結果、非常に高い光電変換効率を得られ、太陽光エネルギー変換材料として応用できる可能性が示唆された。

なお、この研究は人工光合成の実現に繋がる成果として、朝日新聞、読売新聞、毎日新聞など新聞各社に紹介され、また、NHKのイブニングニュースや元日特番にも取り上げられ、一般社会からも大きな関心を集めた。

II) メソポア構造光触媒材料の常温作製および二酸化炭素の光還元・資源化に成功 (Angew. Chemie, 2010 に掲載)

二酸化炭素は地球温暖化の原因物質として排出削減や固定化が強く求められている。光触媒の還元力によって、二酸化炭素をメタノールや炭化水素などの化学資源に変換し、地球温暖化の抑制に貢献するのみでなく、新たな資源創出にも繋がることが期待されている。

本研究においては日本側チームが光触媒材料の設計と評価設備の確立を担当し、中国側チームは二酸化炭素の吸着特性を向上させるために有効と思われる多孔性ナノ・メソポア構造光触媒材料の常温における作製法の開発、表面助触媒担持による多電子反応の制御を担当した。協力研究を進めた結果、RuO₂を担持したメソポーラス構造を有するZnGa₂O₄光触媒においては、8電子反応が促進され、二酸化炭素がメタンに優先的に還元されることが分かった。本研究では環境に低負荷なメソポーラス構造の作製法を開発したのみならず、温暖化原因物質の二酸化炭素を有用な化学資源であるメタンに変換することに成功し、二酸化炭素の再利用に新たな可能性を示した。今後は日中両チームで引き続き光還元反応プロセスの研究、バンド構造及び表面構造の最適化研究を進めることによって、二酸化炭素の還元反応の高効率化を図り、地球温暖化問題の解決に革新的な技術創出を目指していく。

4. 3 研究成果の補足

5. 交流成果

5. 1 交流成果の自己評価

- 計画以上の交流成果がでた 計画通りの交流成果がでた
- 計画ほどの交流が行われなかったが成果はでた
- 計画ほど交流成果がでなかった
- いずれでもない

5. 2 交流成果の自己評価の根拠

派遣：

日本側から中国側：計22回、延べ131日。

中国側から日本側：計24回、延べ210日。

シンポジウム・ワークショップ開催：

- 1) 第1回日中高機能光触媒シンポジウム (平成20年2月、日本福島にて日本側主催)
- 2) 第2回日中高機能光触媒シンポジウム (平成21年2月、中国南京にて中国側主催)
- 3) 2009年中国材料学会 光触媒の基礎と応用セッション (平成21年10月、中国蘇州にて中国側主催)
- 4) 日中高機能光触媒ワークショップ (平成21年11月、日本草津にて日本側主催)

- 5) 第3回日中高機能光触媒シンポジウム (平成22年2月、日本つくばにて日本側主催)
- 6) IUMRS-ICA2010 Sumposium C: 「Photocatalytic Materials and Applications on Energy and Environment」 (平成22年9月、中国青島にて日中共催)
- 7) 第4回日中高機能光触媒シンポジウム (平成23年1月、日本福島にて日本側主催)
- 8) 中国材料学会 光触媒分科会 (平成23年5月、中国北京にて中国側主催予定)

なお、本研究交流事業においては若手の人材育成にも力を入れ、大学院生の数名が期間途中・終了後に学位を取得し、中国の大学に講師や准教授の職に着いた。また、ポスドク研究員の一名は教授の職に着いた。さらに、中国側の参画者であった博士課程学生の一名が学位取得後、日本側チームにポスドク研究員として参画し、日中両チームの橋渡し役となった。

さらに、本事業を端緒とした中国との研究交流が、中国側代表チームに止まらず、他の研究機関の研究者との研究交流にも発展し、新たな国際連携 MOU の締結に繋がった。また、本研究交流をきっかけに、中国側代表チームの所属機関と、日本側チームの所属機関の間では、超伝導など他の材料分野での新たな研究交流に発展している。その結果、両機関 (南京大学と物質・材料研究機構) の間に包括的な国際連携がH20年11月に締結され、今後更なる国際研究交流の増加/持続的発展が期待できる。

5. 3 交流成果の補足

6. 主な論文発表・特許出願

論文 or 特許	・論文の場合： 著者名、タイトル、掲載誌名、巻、号、ページ、発行年 ・特許の場合： 知的財産権の種類、発明等の名称、出願国、出願日、 出願番号、出願人、発明者等	特記 事項
論文	Zhiguo Yi, Jinhua Ye, Naoki Kikugawa, Tetsuya Kako, Shuxin Ouyang, Hilary Stuart-Williams, Hui Yang, Junyu Cao, Wenjun Luo, Zhaosheng Li, Yun Liu and Ray L Withers, "An orthophosphate semiconductor with photooxidation properties under visible light irradiation", <i>Nature Mater</i> 9 , 559-564 (2010).	
論文	S. C. Yan, S. X. Ouyang, J. Gao, M. Yang, J. Y. Feng, X. X. Fan, L. J. Wan, Z. S. Li, J. H. Ye, Y. Zhou and Z. G. Zou. "A Room-Temperature Reactive-Template Route to Mesoporous ZnGa ₂ O ₄ with Improved Photocatalytic Activity in Reduction of CO ₂ ", <i>Angew. Chemie</i> 49 , 6400-6404 (2010).	
論文	S. Ouyang, N. Kikugawa, D. Chen, J. Ye, Z. Zou, "A Systematical Study on Photocatalytic Properties of AgMO ₂ (M=Al, Ga, In): Effects of Chemical Compositions, Crystal Structures, and Electronic Structures", <i>J. Phys. Chem.C</i> , 113 (4), 1560-1566 (2009).	