

(独)科学技術振興機構
戦略的創造研究推進事業
チーム型研究(CREST)
追跡評価用資料

研究領域「エネルギーの高度利用に向け
たナノ構造材料・システムの創製」
(2002-2007年度)

研究総括 藤嶋 昭

2013年10月

目次

要旨	1
第 1 章 追跡調査概要.....	2
1.1 研究領域概要.....	2
1.1.1 戦略目標	2
1.1.2 研究領域概要.....	2
1.1.3 研究総括	2
1.1.4 領域アドバイザー.....	2
1.1.5 研究課題および研究代表者.....	3
1.2 研究領域終了後の進展と波及効果.....	6
1.2.1 研究成果の発展状況や活用状況.....	6
1.2.2 研究成果の科学技術的および社会・経済的な波及効果.....	6
第 2 章 追跡調査	9
2.1 追跡調査について.....	9
2.1.1 調査の目的.....	9
2.1.2 調査の対象.....	9
2.1.3 調査の方法.....	9
2.2 アウトプット概要.....	11
2.2.1 研究助成金.....	11
2.2.2 論文	13
2.2.3 特許	15
2.3 アウトカム.....	29
2.3.1 科学技術的アウトカム.....	29
2.3.2 社会・経済的アウトカム.....	30
第 3 章 各研究課題の主な研究成果および波及効果.....	31
3.1 2002 年度採択課題	31
3.1.1 高次規則配列複合構造体を用いたエネルギー変換デバイスの創製(金村聖志) 31	
3.1.2 高機能ナノチューブ材料の創製とエネルギー変換技術への応用(木島剛) 36	
3.1.3 可視光水分解を目指したナノ構造体光触媒の創製(工藤昭彦)..... 39	
3.1.4 電界効果型ナノ構造光機能素子の集積化技術開発(鯉沼秀臣)..... 44	
3.1.5 ナノブロックインテグレーションによる層状酸化物熱電材料の創製(河本邦仁)48	
3.1.6 光機能自己組織化ナノ構造材料の創製(佐々木高義)..... 52	
3.1.7 界面ナノ制御による高効率な太陽光水分解システムの創製(中戸義禮)..... 56	
3.1.8 ナノ組織制御による高臨界電流超伝導材料の開発(松本要)..... 60	
3.1.9 ナノ構造単位材料から構成される電力貯蔵デバイスの構築(山木準一)..... 64	

3.2 2004 年度採択課題	68
3.2.1 電極二相界面のナノ領域シミュレーション(池庄司民夫)	68
第 4 章 科学技術イノベーションに資する研究成果の状況	72
4.1 研究領域からの研究成果事例	72
4.1.1 高次規則配列複合構造体を用いたエネルギー変換デバイスの創製(金村聖志) 72	
4.1.2 可視光水分解を目指したナノ構造体光触媒の創製(工藤昭彦)	75
4.1.3 ナノブロックインテグレーションによる層状酸化物熱電材料の創製(河本邦仁) 78	
4.1.4 光機能自己組織化ナノ構造材料の創製(佐々木高義)	81
4.2 まとめ	84

要旨

本資料は、戦略的創造研究推進事業のチーム型研究 CREST の研究領域「エネルギーの高度利用に向けたナノ構造材料・システムの創製」(2002-2007 年)において、研究終了後一定期間を経過した後、副次的効果を含めて研究成果の発展状況や活用状況等を明らかにし、独立行政法人科学技術振興機構(JST)事業及び事業運営の改善等に資するために、追跡調査を実施した結果をまとめたものである。

本研究領域は、「環境負荷を最大限に低減する環境保全・エネルギー高度利用の実現のためのナノ材料・システムの創製」を戦略目標とし、ナノテクノロジーを活用した高効率のエネルギー変換・貯蔵技術、環境調和型の省エネルギー・新エネルギー技術を創製し、環境改善・環境保全に資する研究、および、ナノオーダーで構造・組織等を制御することにより、省エネルギーを達成し、エネルギーの高度利用に資するこれまでにない高度な物性を有する機能材料・構造材料・システム等を創製する研究等を対象として進められた。具体的な本研究領域のテーマとしては、電池等(リチウムイオン電池、燃料電池、キャパシタ)、太陽光水分解(水素発生)、電界効果型ナノ構造光機能素子、熱電材料、ナノシート、超伝導材料、第一原理計算など研究課題は広範であり、それらを達成するためのアプローチは多岐に渡る。

本研究領域終了後における研究領域全体の発展としては、電池、次世代エレクトロニクス材料、コンビナトリアル材料化学技術の分野で進展がみられる。三次元規則配列した多孔質ポリイミドセパレータや固体電解質はリチウムイオン電池の安全性・性能の向上、さらに次世代リチウムイオン電池であるリチウム金属電池の実現にもつながる有用性が見出されている。また厚さが分子レベルの二次元結晶からなるナノシートは、世界最高の誘電率を有する高誘電体ナノシートや次世代ゲート絶縁膜として有望であり、次世代のナノエレクトロニクス材料、ポストグラフェン材料として注目されている。またコンビナトリアル材料化学実験装置の発明は多くのナノ構造光機能素子の創製に有用性が見出され、実験装置の市販にまで至っている。併せて、これらの研究成果が、二つの大学発のベンチャーの創立に至ったことも注目される。

更に、ナノブロックインテグレーションにより量子効果を活用した高性能で安定作動の熱電変換材料の創製、太陽光水分解による水素発生用触媒の合成、更にリチウムイオン電池の安全性向上につながる水を電解質とした電池や電極材料でも新たな成果が得られた。また第一原理計算においても、方法論の更なる改良により対象範囲を拡大し、燃料電池の電極、高分子電解質膜、および、それらの界面のプロトン移動の要因を解明する等の成果を得た。

また CREST の特徴である多研究機関の共同研究という意味において、本研究領域期間終了後も、その共同研究が続いている研究課題のグループが多くみられることも波及効果の一つと考えられる。

第 1 章 追跡調査概要

1.1 研究領域概要

1.1.1 戦略目標

環境負荷を最大限に低減する環境保全・エネルギー高度利用の実現のためのナノ材料・システムの創製

1.1.2 研究領域概要

本研究領域は、ナノテクノロジーを活用した高効率のエネルギー変換・貯蔵技術、環境調和型の省エネルギー・新エネルギー技術を創製し、環境改善・環境保全に資する研究、および、ナノオーダーで構造・組織等を制御することにより、省エネルギーを達成し、エネルギーの高度利用に資するこれまでにない高度な物性を有する機能材料・構造材料・システム等を創製する研究等を対象とする。

具体的には、エネルギー効率の極めて高い、高効率・高選択的物質変換プロセスや循環型エネルギーシステムを実現するためのナノ機能材料・システム、熱電変換素子等の創製を目指す研究、新しい太陽電池・燃料電池あるいは熱線反射材料・セルフクリーニング材料等の環境調和型の新エネルギー・省エネルギーに係わるナノ機能材料・システム等の創製を目指す研究、エネルギーの高度利用に資するナノオーダーで材料組成・組織構造・表面界面等を制御した高機能ナノ構造材料の創製に係わる研究、および、これらの構築に必要となるプロセス技術や評価技術に係わる研究等が含まれる。

なお、本研究領域は戦略目標「情報処理・通信における集積・機能限界の克服実現のためのナノデバイス・材料・システムの創製」および「非侵襲性医療システムの実現のためのナノバイオテクノロジーを活用した機能性材料・システムの創製」にも資するものとなる。

1.1.3 研究総括

藤嶋 昭(東京理科大学 学長、東京大学 名誉教授)

1.1.4 領域アドバイザー

本研究領域のアドバイザーは、戦略目標に見識の深い、基礎研究分野(光化学、電気化学、理論化学など)、材料分野(有機及び無機機能性材料など)のトップレベルの研究者、及び各分野を横断的、相対的に総合判断できる企業の経営者などで構成された。

表 1-1 に、領域アドバイザーの一覧を記す。

表 1-1 領域アドバイザー

領域アドバイザー	所属	役職	任期
井上 晴夫	首都大学東京	教授・学部長	2002年11月～2008年3月
朴 鐘震	東邦大学	訪問教授	2002年11月～2008年3月
小久見 善八	京都大学	教授	2002年11月～2008年3月
平尾 公彦	東京大学	教授・副学長	2002年11月～2008年3月
塚本 桓世	東京理科大学	理事長	2002年11月～2008年3月
岩科 季治	(株)関電工	副社長	2002年11月～2008年3月
庄野 晋吉	日本板硝子(株)	特別顧問	2005年4月～2008年3月
能村 卓	太陽工業(株)	取締役	2005年4月～2008年3月
土井 利明	東海旅客鉄道(株)	常務執行役員	2002年11月～2005年3月
小川 建	東陶機器(株)	技術顧問	2002年11月～2005年3月

(註)所属と役職は本研究領域終了時点

1.1.5 研究課題および研究代表者

研究課題(研究者)の公募は2002年度から3年間、3期にわたり、総計10件の研究課題を採択した。表1-2に各期の研究課題、研究代表者、採択当時の所属機関と役職、終了時の所属と役職ならびに現在の所属と役職を示した。

表 1-2 研究課題と研究代表者

採択年度	研究課題	研究代表者	採択時の 所属・役職	終了時の 所属・役職	追跡調査時の 所属・役職
2002年度	高次規則配列複合構造体を用いたエネルギー変換デバイスの創製	金村 聖志	東京都立大学大学院 工学研究科 教授	首都大学東京大学院 都市環境科学研究科 教授	首都大学東京大学院 都市環境科学研究科 都市環境科学環 分子応用化学域 教授
2002年度	高機能ナノチューブ材料の創製とエネルギー変換技術への応用	木島 剛	宮崎大学工学部 教授	宮崎大学工学部 教授	宮崎大学 名誉教授
2002年度	可視光水分解を目指したナノ構造体光触媒の創製	工藤 昭彦	東京理科大学理学部 助教授	東京理科大学理学部 応用化学科 教授	東京理科大学理学部 応用化学科 教授
2002年度	電界効果型ナノ構造光機能素子の集積化技術開発	鯉沼 秀臣	東京工業大学応用セラミックス研究所 教授	東京大学大学院新領域創成科学研究科 客員教授	筑波大学北アフリカ研究センター 客員教授
2002年度	ナノブロックインテグレーションによる層状酸化物熱電材料の創製	河本 邦仁	名古屋大学大学院工学研究科 教授	名古屋大学大学院工学研究科 教授	名古屋大学大学院工学研究科 化学・生物工学専攻 無機材料・計測化学講座 教授
2002年度	光機能自己組織化ナノ構造材料の創製	佐々木高義	(独)物質・材料研究機構 物質研究所 主席研究員	(独)物質・材料研究機構 物質研究所 ナノスケール物質センター センター長	(独)物質・材料研究機構 フェロー
2002年度	界面ナノ制御による高効率な太陽光水分解システムの創製	中戸 義禮	大阪大学大学院基礎工学研究科 教授	関西学院大学大学院理工学研究科 客員教授	大阪大学産業科学研究所 特任教授
2002年度	ナノ組織制御による高臨界電流超伝導材料の開発	松本 要	京都大学大学院工学研究科 助教授	九州工業大学大学院工学研究科 教授	九州工業大学大学院工学研究院 物質工学研究系 教授

採択年度	研究課題	研究代表者	採択時の 所属・役職	終了時の 所属・役職	追跡調査時の 所属・役職
2002年度	ナノ構造単位 材料から構成 される電力貯 蔵デバイスの 構築	山木 準一	九州大学機能物 質科学研究所 教授	九州大学先導物質化 学研究所 教授	京都大学 産官学連 携拠点 特任教授
2004年度	電極二相界面 のナノ領域シ ミュレーション	池庄司民夫	産業技術総合研 究所 計算科学研 究部門長	(独)産業技術総合研 究所 研究部門長	東北大学金属材料研 究所 客員研究員 産業技術総合研究所 名誉リサーチャ

1.2 研究領域終了後の進展と波及効果

1.2.1 研究成果の発展状況や活用状況

本研究領域の戦略目標達成のための具体的なアプローチは、リチウムイオン電池や燃料電池のような電池における材料の構造制御による性能向上、次世代エレクトロニクス材料、熱電材料、超電導材料におけるナノ材料制御による高エネルギー効率化、太陽光による水分解における触媒材料、コンビナトリアル材料化学技術のナノ構造光機能素子への適用による性能向上、第一原理計算技術の上記のような材料研究への適用による効率化、新規視点の導入である。これらのうち、電池、次世代エレクトロニクス材料、コンビナトリアル材料化学技術の分野で確実な進展がみられる。例えば、研究代表者金村の三次元規則配列した多孔質ポリイミドセパレータや固体電解質は、リチウムイオン電池の安全性・性能の向上に有用性が見出されるとともに、リチウム金属電池の実現にもつながる成果が得られている。また研究代表者佐々木の厚さが分子レベルの二次元結晶からなるナノシートは、世界最高の誘電率を有する高誘電体ナノシートや次世代ゲート絶縁膜として有望であり、次世代のナノエレクトロニクス材料、ポストグラフェン材料として注目されている。さらに研究代表者鯉沼のコンビナトリアル材料化学実験装置の発明は、多くのナノ構造光機能素子の創製に有用性が見出され、実験装置の市販にまで至っている。

1.2.2 研究成果の科学技術的および社会・経済的な波及効果

(1) 科学技術の進歩への貢献

本研究領域の戦略目標達成のためのアプローチは、上記の様に多岐にわたるが、いずれも本研究領域期間中の成果をもとに、以下の様に科学技術の進歩への貢献がみられる。

まず、電池における材料の構造制御による性能向上に関しては、リチウムイオン電池の安全性の向上とリチウム金属電池の実現につながる金村の成果が挙げられる。現在広く用いられているリチウムイオン電池は、既存の電池の中では電気容量が最も大きいという特徴はあるものの、例えば自動車に搭載して東京一大阪間を充電なしで走行するには、電気容量や充放電特性の点で未だ不十分であり、有機化合物の電解質を用いているために発火、火災といった安全性の問題がある。また、高容量とするためにはリチウム金属を用いることが有効とされているが、この場合には使用中に dendrite 状態のリチウム金属が発生し、ショートがおこるといった問題があった。この問題に対し金村は、本研究領域期間中に燃料電池用として開発した、三次元規則配列多孔構造を有するポリイミドセパレータをリチウムイオン電池に適用することにより、安全性・性能の向上(電流密度分布の平準化、耐熱性ポリイミドの使用により高温時でも発火のおそれがない)、更にはリチウムイオン金属電池の実現にもつながる(電池容量の増大、dendrite 状リチウム金属の析出抑制)ことを見出した。

次に、次世代エレクトロニクス材料につながる発展として、鯉沼のナノ構造光機能素子の創製につながる進展、佐々木の高誘電体ナノシートの開発が挙げられる。これまでのナノ構造光機能素子の創製の研究においては、構成層の形成、表面・界面の創製、チャンネル

形成等のステップ的に行っていたために、長時間が必要とされるとともに、試料環境、雰囲気制御が困難という問題があった。そこで鯉沼は、これらの操作ステップの実行と、構成層の厚み等、各種パラメータを変化させる実験とを同時に one pot で行うことを可能とする装置を開発した。これにより、TiO₂ 光触媒の量子サイズ効果の発見など、新たな知見をもたらした。佐々木は、ナノシートとよばれる厚さが1原子分であるような二次元ナノ物質を創製し、種々の組成のナノシートを組み合わせることにより、新たな特性を有するナノシートを創製できることを見出し、この手法を種々の特性を持ったナノシートに適用した。その典型的な例は、世界最高の誘電率を有する高誘電体ナノシートの創製であるし、またチタン含有ナノシートの光親水化触媒(紫外線照射による接触角の低下)や太陽光水分解触媒としての可能性も注目すべき発見である。

太陽光による水分解における触媒材料の研究においては、工藤の可視光による水分解効率の向上が挙げられる。これまでの触媒材料は種類が限られ、また可視光で動作する触媒が少なく、水分解効率向上の検討が困難であった。そこで工藤は本研究領域期間中に得られた、バンドギャップエンジニアリング、水の可視光全分解光触媒系-Z スキーム系の構築、硫化物固溶体光触媒の開発—固溶体形成による高活性化、をベースに、水素ガス発生により高い量子収率を与える材料を見出した。

池庄司の第一原理計算によるナノ領域シミュレーションにおいては、これまでのシミュレーションが複雑な系を扱えない等の問題を、本研究領域期間中に得られた成果—方法論の進歩とコンピュータの並列性能の向上—と更なる改良により克服し、燃料電池の電極、高分子電解質膜、および、それらの界面のプロトン移動の要因を解明する等の成果を得た。

河本の高エネルギー効率の熱電材料の研究においては、理論研究者の予測(電子をナノ空間に閉じ込めると自由度がなくなり量子効果が出現し熱電変換性能が向上する)に基づき、空気中で安定な酸化物を用い、ナノブロックインテグレーションあるいはナノキューブ集積というコンセプトのもとに、優れた性能を有する SrTiO₃ の二次元超格子、三次元超格子を創製し高く安定した熱電性能を達成した。

(2) 社会・経済的波及効果

本研究領域の戦略目標は、電力の貯蔵、水素エネルギー社会、利用されていない低温熱エネルギーの回収、エネルギー輸送におけるロス低減等を期待するものである。本研究領域では、これらの目標を達成するという方針を具現化し、下記のように企業との共同研究等を進め、明確に将来の事業化を目指した研究が目立っている。

電池の研究においては金村により、三次元規則配列多孔構造を有するポリイミドセパレータや固体電解質の有用性が確認され、前者については2011年9月に大学発ベンチャーシリーズダム(3DOM)テクノロジー株式会社が創立され、該社と民間企業において生産技術開発が進められており、後者については先端的低炭素化技術開発(ALCA)の中で生産技術を開発中である。

また鯉沼のナノ構造光機能素子への適用による性能向上においては、同時に種々の条件で実験を行えるコンビナトリアルナノ材料科学のための装置が開発された。本装置により、革新的な機能材料が飛躍的短期間で創出されることが期待される。本研究の成果を社会的、経済的に普及させるために、本研究の成果であるコンビナトリアル技術装置が、2007年に

設立した物質・材料研究機構(NIMS)発ベンチャー企業である株式会社コメントを通じて販売されている。

佐々木のナノシートを用いた次世代エレクトロニクス材料においては、薄膜での誘電性能に着目した企業との共同研究や絶縁膜に係わる米国大学との共同研究等、ナノエレクトロニクス、ポストグラフェンへの応用が図られると共に、フォトルミネッセンス特性を有する水酸化ナノシートや、チタン含有ナノシートの光親水化触媒(紫外線照射による接触角の低下)や太陽光水分解触媒としての可能性等も見出されており、幅広い展開の可能性がある。また、工藤の光触媒を用いた水分解、特に水素の生成技術は、水素を核とした新しいエネルギー供給システム(燃料電池、水素電池、水素エンジン自動車等)の実現に寄与するものであり、新たな未来開拓研究本研究領域の重要な研究課題として採択に至っている。更に池庄司による第一原理計算を用いたシミュレーション技術の進歩は、研究のスピードアップおよび新たな観点の提供等により、戦略目標の早期達成に資するものであると共に、スーパーコンピュータ「京」の戦略的展開にも寄与した。

河本による酸化物系熱電材料は、ナノ構造へ電子を閉じ込めることによって量子効果を出現させ高い熱電変換性能を達成したものであり、大気中で安定、かつ低コストで高性能を示すものとして今後の企業との共同研究が期待されている。

第 2 章 追跡調査

2.1 追跡調査について

2.1.1 調査の目的

追跡調査は、本研究領域終了から一定期間を経過した後、副次的効果を含めて研究成果の発展状況や活用状況を明らかにし、科学技術振興機構 (JST) の事業および事業運営の改善に資するために行うもので、本研究領域終了後の研究代表者の研究課題の発展状況等を、JST 資料「平成 21 年度 戦略的創造研究推進事業 (ナノテクバーチャルラボ (NTVL)) に係る成果論文展開調査」も含めて調査した。

2.1.2 調査の対象

本追跡調査は CREST 研究領域「エネルギーの高度利用に向けたナノ構造材料・システムの創製 (2002～2007 年度)」の研究代表者全員を対象とする。表 2-1 に調査対象と調査対象期間を示す。

表 2-1 調査対象と調査対象期間

採択年度	本研究領域期間	本研究領域終了後調査対象期間	研究課題数
2002 年度	2002 年 11 月～2008 年 3 月	2008 年 4 月～2012 年 9 月	9
2004 年度	2004 年 10 月～2008 年 3 月	2008 年 4 月～2012 年 9 月	1

2.1.3 調査の方法

(1) 研究助成金

本研究領域終了以降に、研究代表者が代表もしくはそれに相当する立場 (総括研究者、プロジェクトリーダー等) で獲得した外部研究資金を調査した。

対象となる外部研究資金と調査方法は以下の通りである。

① 科研費

KAKEN 科学研究費助成事業データベース (<http://kaken.nii.ac.jp/>) から、研究代表者が代表となっている研究課題を検索した。さらに、本研究領域の規模から継続・発展が図られているかという観点から、大型 (1 千万円/件 以上) のものを抽出した。

② JST 事業

本研究領域終了以降に研究代表者が代表となって採択された事業もしくは本研究領域 (研究総括あるいは領域総括としての関与は含まない) を抽出した。

③ NEDO プロジェクト

NEDO ホームページ (<http://www.nedo.go.jp/>) のサイト内検索、および成果報告書デー

データベース (<https://app5.infoc.nedo.go.jp/disclosure/Login> 利用には ID とパスワードが必要) から、研究代表者の情報を検索し、プロジェクト終了以降に代表者、もしくはプロジェクトリーダー等として実施しているプロジェクトの有無を確認した。

④ 最先端・次世代研究開発支援プログラム

最先端研究開発支援プログラム (FIRST プログラム) のホームページ (<http://first-pg.jp/about-us/about-30.html>) および最先端・次世代研究開発支援プログラムのホームページ (<http://www.jsps.go.jp/j-jisedai/life.html>) から、研究代表者の採択実績を確認した。

(2) 論文

本研究領域期間中および本研究領域終了以降の研究代表者の発表論文について、Scopus (Elsevier) の名寄せ機能を用いて検索を行った。

終了以降の論文のうち、著者名だけでは研究代表者の論文と特定できない場合には、抄録を確認し、所属機関の情報や内容から絞り込みを行った。

次に、本研究領域期間中および本研究領域終了以降の論文数を求めた。本研究領域終了以降の論文については Article と Review に絞り込み、さらに研究代表者が筆頭著者 (1st Author) もしくは責任著者 (Last Author) となっている論文 (以下「責任著者論文」) の数を求めた。

(3) 特許

本研究領域期間中出願特許の成立および海外出願の状況と、本研究領域終了以降の国内・海外出願特許について調査した。国内特許の出願・成立状況の検索・確認には、国内特許公報 ATMS を、海外 (国際) 出願・成立状況の検索・確認には、欧州特許庁の esp@cenet を用いた。

本研究領域期間中に出願特許については、まず国内出願特許の成立状況を国内特許公報 ATMS で確認した。次に、その出願を優先権とする国内・海外 (国際) 出願と成立状況を esp@cenet で確認した。

本研究領域終了以降の出願特許については、研究代表者が発明者に含まれる国内出願特許を検索し、成立状況を確認した。海外 (国際) 出願と成立状況については、本研究領域期間中出願特許の確認方法に準じ、esp@cenet を用いて行った。

2.2 アウトプット概要

2.2.1 研究助成金

研究助成金の獲得は、研究者にとって大幅な研究推進を図るために必須の要件であり、同時に研究内容の重要性や実現性が外部から認められた証左と考えられる。各研究代表者の本研究領域期間終了後の研究活動状況の重要な指標として、研究助成金の獲得状況を表 2-2 に示す。

大方の研究者は、本研究領域終了後も継続的に助成金を獲得して研究活動を続けている。本研究領域終了後に獲得した大型の助成金としては、JST CREST の研究代表者に 2 名(河本、佐々木)、ALCA に 2 名(金村、松本)が採択されている。また科研費では、新学術領域に 1 名(工藤)、基盤研究(A)に 2 名(工藤、鯉沼)、特定領域に 1 名(工藤)、基盤研究(S)に 1 名(松本)が採択されている。また NEDO の産業技術研究助成事業には 1 名(金村)が採択されている。

なお、鯉沼は新規なテーマとして、「サハラを起点とするソーラーブリーダー研究開発」を進めていることが注目される。このテーマは本研究領域期間中のテーマ「電界効果型ナノ構造体光触媒の創製」とは目標は異なるが本研究課題の研究成果がベースとなって立ち上がったものと推察される。

表 2-2 研究代表者の研究助成金獲得状況

採択年度	研究代表者	研究費名称	研究テーマ名	開始年度	終了(予定)年度	年度												金額 (百万円)		
						■ : 科研費 ■ : JST ■ : NEDO ■ : その他														
						00	01	02	03	04	05	06	07	08	09	10	11		12	
2002	金村 聖志	NEDO 次世代自動車用高性能蓄電システム技術開発/次世代技術開発	構造規制型新規金属負極の研究開発	2007	2012															
				JST 先端的低炭素化技術開発(ALCA)	バイポーラ式全固体型リチウム金属電池のための基礎的研究	2010	未定													
2002	木島 剛	研究領域終了以降に1千万円以上のデータなし																		
2002	工藤 昭彦	JST 研究成果最適展開支援プログラム (A-STEP) FS ステージ (シーズ顕在化)	層状ペロブスカイト化合物型光触媒を用いた廃水中の硝酸性窒素の分解除去の確立	2010	2011															
				科研費 基盤研究(A)	人工光合成型二酸化炭素固定化反応のための新規光触媒の開発	2012	2015													15.3
				科研費 新学術領域研究(研究領域提案型)	水素発生光触媒機能を有する人工光合成システム	2012	2016													
2002	鯉沼 秀臣	科研費 基盤研究(A)	モジュール集積型デスクトップ超クリーンラボラトリーシステムの開発	2006	2008															
				JST SATREPS	サハラを起点とするソーラーブリーダー研究開発	2010	2015													
2002	河本 邦仁	JST CREST 「二酸化炭素排出抑制に資する革新的技術の創出」	高効率熱電変換材料・システムの開発	2008	2013															
				JST 戦略的国際科学技術協力推進事業「日本-中国(MOIST)研究交流(気候変動)」	二酸化炭素排出抑制に向けた光・熱ハイブリッド太陽電池の先端技術開発	2009	2012													
2002	佐々木 高義	JST CREST 「ナノ科学を基盤とした革新的製造技術の創成」領域	無機ナノシートを用いた次世代エレクトロニクス用ナノ材料/製造プロセスの開発	2008	2013															
2002	中戸 義禮	研究領域終了以降データなし																		
2002	松本 要	JST シーズ発掘試験A(発掘型)	低コスト2軸配向金属基板を用いた高性能次世代超伝導線材の開発	2008	2009															
				JST 戦略的低炭素化技術開発(ALCA) 太陽電池および太陽エネルギー利用システム	原子レベル制御による120K級超伝導線材の開発	2010	未定													
				科研費 基盤研究(S)	量子化磁束のダイナミクス制御と物質科学への展開	2011	2015													
2002	山本 準一	JST 戦略的国際科学技術協力推進事業「日本-インド研究交流」	情報・通信機器に用いるリチウムイオン電池用高性能電極材料の開発	2008	2011															
				JST シーズ発掘試験A(発掘型)	ヘテロ結合した活物質微粒子の新規液相合成と長寿命・ハイパワー電池の開発	2009	2010													
2004	池庄司 民夫	研究領域終了以降データなし																		

2.2.2 論文

原著論文発表数の推移は、研究者の研究活動状況を示す最も確かつ重要な指標の一つであると考えられるため、表 2-3 に、各研究代表者別に本研究領域研究開始時から現在までの原著論文数を期間等で分類して示した。表中、本研究領域期間中の全論文数を①に、うち研究代表者の論文数を②に、本研究領域終了後の研究代表者の論文数を③に、うち研究代表者が責任著者である論文数を④に示した。

本研究領域期間中の全論文数は、終了報告書に記載のある論文のうち、2009 年に行った NTVL 成果論文展開調査で、データベース(使用データベースは Web of science)に収録のあるものをカウントした。一方、本研究領域終了以降の論文については、研究代表者のものについてのみ検索を行った。検索データベースには Scopus (Elsevier) を用い、対象とするドキュメントタイプは Article と Review に絞りカウントし(③)、Conference Paper 等は含んでいない。

本研究領域期間中の全論文数①は 1205 報であり、うち研究代表者の論文数②は 666 報である。本研究領域終了後の研究代表者の論文数③は 416 報であり、②と③を比較すると大きく低下している。大きく変化している原因は鯉沼の論文数の低下であり、202 報が 28 報に激減している。これは前述した新規な研究テーマである「サハラを起点とするソーラーブリーダー研究開発」においては、鯉沼が研究者というよりテーマ全体をマネージする立場で参画しているため本人の論文が少ないことに起因すると考えられる。一方、池庄司のグループは本研究領域終了後の方が論文数が多くなっているが、これは、本本研究領域の研究により研究環境が整備され研究がより活発に推進されるようになったためではないかと推察される。他の大方の研究者については、②と③はほぼ同程度の数値を示しており、本研究領域終了後も本研究領域期間中と同様に活発に研究が行われていることを示唆している。

表 2-3 研究者の論文(原著論文)数

採択年度	研究課題	研究代表者	① 本研究領域 期間中の 論文数	② ①のうち 研究代表者 の論文数	③ 本研究領域 終了後の 研究代表者 の論文数	④ ③のうち 責任著者 論文数
2002 年度	高次規則配列複合構造体を用いたエネルギー変換デバイスの創製	金村 聖志	109	51	62	40
2002 年度	高機能ナノチューブ材料の創製とエネルギー変換技術への応用	木島 剛	52	17	8	7
2002 年度	可視光水分解を目指したナノ構造体光触媒の創製	工藤 昭彦	86	45	44	25
2002 年度	電界効果型ナノ構造光機能素子の集積化技術開発	鯉沼 秀臣	218	202	28	12
2002 年度	ナノブロックインテグレーションによる層状酸化物熱電材料の創製	河本 邦仁	118	40	52	38
2002 年度	光機能自己組織化ナノ構造材料の創製	佐々木 高義	193	111	89	72
2002 年度	界面ナノ制御による高効率な太陽光水分解システムの創製	中戸 義禮	169	49	13	10
2002 年度	ナノ組織制御による高臨界電流超伝導材料の開発	松本 要	106	96	56	6
2002 年度	ナノ構造単位材料から構成される電力貯蔵デバイスの構築	山木 準一	143	52	41	36
2004 年度	電極二相界面のナノ領域シミュレーション	池庄 司 民夫	11	3	23	15
合 計			1,205	666	416	261

データ取得日

①、②は 2009 年 10 月 (NTVL 成果論文展開調査)

③、④は 2012 年 9 月

2.2.3 特許

特許出願件数は、研究から産業への、ひいては社会への貢献度を示す重要な指標の一つであると考えられる。中でも、特許成立数は、独創性、進歩性、産業への活用の可能性を客観的に認められたものであり、特に重要な産業への貢献度を示す指標と考えられる。表 2-4 に、本研究領域期間中、および本研究領域終了後の研究代表者の特許出願件数と成立件数を、国内出願と国際出願に分けて示した。

領域全体では、国内出願件数が本研究領域期間中の 104 件に対し本研究領域終了後は 77 件と 7 割強であり、国際出願件数は本研究領域期間中の 35 件に対し本研究領域終了後は 11 件(3 割強)であったが、グループによりこの傾向は大きく異なっている。

特許出願件数において目を引くのが金村で、本研究領域期間中よりも本研究領域終了後の出願件数が多いこと(国内 3 件が 31 件に、海外 1 件が 11 件に、それぞれ増加)、また海外出願件数の割合が大きいこと(国内 31 件、海外 11 件)、更に企業との共同出願が多いこと(国内 31 件中 26 件)が特徴であり、本研究領域期間中の研究成果をベースに研究の次のステップに着実に進んでいることを示唆している。

鯉沼は、本研究領域期間中の出願件数が多く(領域内比較で、国内は 2 位、海外は 1 位)、かつ成立割合が国内 50%以上、海外 90%と非常に高いことが注目される。これは鯉沼グループの研究の新規性、進歩性を示すと共に、研究目標「新規な測定手法の創製」をより明確にしていることに起因するものと考えられる。

佐々木のグループは本研究領域終了後も本研究領域期間中と同様の多くの特許出願を行っている。これは、高度な研究手法を手中に収め対象分野を拡大しているために、広い分野で新規性、進歩性が認められていることを示唆している。

表 2-4 研究代表者の本研究領域期間中・終了以降の特許出願・登録状況

採択年 度	研究代表者	本研究領域期間中の特許出願				本研究領域終了後の特許出願			
		出願件数		成立件数		出願件数		成立件数	
		国内	海外 (国際)	国内	海外 (国際)	国内	海外 (国際)	国内	海外 (国際)
2002 年度	金村聖志	3	1	2	0	31	11	2	0
	木島剛	18	3	11	0	4	0	0	0
	工藤昭彦	8	0	5	0	3	0	0	0
	鯉沼秀臣	16	9	11	10	4	0	1	0
	河本邦仁	2	2	1	1	3	0	0	0
	佐々木高義	33	8	16	2	22	0	0	0
	中戸義禮	3	3	0	0	0	0	0	0
	松本要	7	2	5	4	1	0	0	0
	山木準一	14	7	3	5	9	0	2	0
2004 年度	池庄司民夫	0	0	0	0	0	0	0	0
	領域全体	104	35	54	22	77	25	5	0

データ取得日：2012 年 9 月

表 2-5 本研究領域本研究領域期間中・期間後の研究代表者の成立特許

金村 聖志

区分	出願番号	公開番号	登録番号	発明の名称	出願人	発明者	国際公開番号	海外での成立
期間中	2005 -074936	2006 -260886	5031193	金属製の多孔質負極及びそれを用いたリチウム二次電池	独立行政法人科学技術振興機構	金村聖志 獨古薫 伴明彦		
	2005 -074937	2006 -260887	4615339	多孔質固体電極及びそれを用いた全固体リチウム二次電池	独立行政法人科学技術振興機構	金村聖志 獨古薫 芥川奈緒		
終了以降	2008 -043436	2009 -200013	4963675	リチウム二次電池，その正極活物質およびその製造方法	古河電池株式会社、公立大学法人首都大学東京	阿部英俊 鈴木智統 金村聖志 獨古薫		

木島 剛

区分	出願番号	公開番号	登録番号	発明の名称	出願人	発明者	国際公開番号	海外での成立
期間中	2004 -223809	2006 -045582	4487067	白金ナノ粒子及びその製造方法	国立大学法人宮崎大学	木島剛 酒井剛		
	2004 -253108	2006 -069824	4671216	マイクロ孔を有するメソポーラスシリカナノ粒子及びその製造方法	国立大学法人宮崎大学	木島剛 森寛		
	2005 -037405	2006 -228450	4934799	スポンジ状白金ナノシートをカーボンに担持せしめてなる白金-カーボン複合体とその製造方法	国立大学法人宮崎大学	木島剛 酒井剛	W02006 087928	

期間 中	2005 -313412 (優先権 2005 -057159)	2006 -278312	4728093	固／液界面に形成された吸着ミセル膜を反応場として形成される単結晶質の貴金属超薄膜ナノ粒子及びその製造方法	独立行政法人科学技術振興機構	木島剛 川崎英也	W02006 093317	
	2005 -071148	2006 -247813	4861633	カーボン／酸化スズナノコンポジットの製造方法	独立行政法人科学技術振興機構	木島剛 魚田将史		
	2005 -223140	2007 -039263	4899041	レゾルシノール系ポリマー粒子を前駆体とした球状炭素及びその製造方法	国立大学法人宮崎大学	木島剛 藤川大輔		
	2005 -223142	2007 -039264	4899042	レゾルシノール系ポリマーを前駆体としたワイヤー状炭素粒子とその製造方法及び用途	国立大学法人宮崎大学	木島剛 藤川大輔		
	2006 -084311	2007 -254243	4887489	レゾルシノール系ポリマーを前駆体とした中空状炭素粒子の製造方法	国立大学法人宮崎大学	木島剛 藤川大輔		
	2007 -037200	2008 -201602	5004163	白金架橋ナノワイヤ粒子担持カーボン及びその製造方法	国立大学法人宮崎大学	木島剛 酒井剛 林祐一 魚田将史		
	2007 -059935	2008 -222463	5011535	レゾルシノール系ポリマーを前駆体とした高比表面積炭素とその製造方法及び用途	国立大学法人宮崎大学	木島剛 藤川大輔		

期間 中	2007 -230284	2009 -062571	4958109	ナノホールを有するシート状白金ナノ粒子及びその製造法	国立大学法人宮崎大学	木島剛 酒井剛 長友優		
---------	-----------------	-----------------	---------	----------------------------	------------	-------------------	--	--

工藤 昭彦

区分	出願番号	公開番号	登録番号	発明の名称	出願人	発明者	国際公開番号	海外での成立
期間 中	2003 -052203	2004 -255355	4312471	可視光照射下で硫黄化合物を含む水溶液から水素を発生させるための AgGaS ₂ からなる光触媒	独立行政法人科学技術振興機構	工藤昭彦 長根聖 小林久芳	—	
	2004 -008746	2005 -199187	4803414	新規 Z-スキーム型可視光活性な水の完全分解用光触媒系及び前記触媒を用いた水の完全分解方法	学校法人東京理科大学	工藤昭彦 加藤英樹 今田涼子 下平祥貴	—	
	2004 -275529	2006 -088019	4528944	硝酸イオン存在下の酸化的雰囲気において Ir 酸化物系助触媒を担持させた光触媒およびその製造方法	学校法人東京理科大学	工藤昭彦 岩瀬頭秀 加藤英樹 細木康弘	—	
	2004 -365794	2006 -167652	4608693	可視光を全吸収する水素生成のための黒色光触媒	学校法人東京理科大学	工藤昭彦 青野成彦 長根聖 辻一誠 加藤英樹	—	

期間中	2005 -341952	2007 -144304	4915719	硫黄化合物を含む水溶液から太陽光照射下で水素生成に高活性を示すZnS-CuX固溶体光触媒	学校法人東京理科大学	工藤昭彦 辻一誠 加藤英樹	—	
-----	-----------------	-----------------	---------	--	------------	---------------------	---	--

鯉沼 秀臣

区分	出願番号	公開番号	登録番号	発明の名称	出願人	発明者	国際公開番号	海外での成立
期間中	2003 -077151	2004 -288767	4388294	単結晶基板の熱処理方法	独立行政法人科学技術振興機構、旭硝子株式会社、株式会社信光社	鯉沼秀臣 松本祐司 山本雄一 望月圭介 福士大吾		
	2004 -150881 (優先権 2003 -144085)	2005 -001987	4612340	ビスマスを構成元素に含む多元系酸化物単結晶の製造方法	独立行政法人科学技術振興機構	鯉沼秀臣 松本祐司 高橋竜太	W02004 104276	US744225 2 (B2) KR100713 866 (B1) CN100334 262 (C)
	2003 -209150	2005 -072068	4358567	有機薄膜の成膜方法	独立行政法人科学技術振興機構	鯉沼秀臣 伊高健治 山城貢		
	2004 -054035	2005 -243532	4587276	液晶高分子からなる膜の製造方法	独立行政法人科学技術振興機構、株式会社クラレ	鯉沼秀臣 伊高健治 新井圭一郎	W02005 083147	US772768 6 (B2) CA255248 8 (C)
	2004 -085232	2005 -272179	4172040	固相フラックスエピタキシー成長法	独立行政法人科学技術振興機構	鯉沼秀臣 松本祐司 高橋竜太	W02005 090649	US750729 0 (B2) KR100781 202 (B1) CN100497 752 (C)

期間 中	2004 -88077			有機薄膜を有する基板及びそれを用いたトランジスタ並びにそれらの製造方法	独立行政法人科学技術振興機構	鯉沼秀臣 伊高健治 山城 貢	W02005 091377	US769218 4 (B2)
	2004 -230529	2006 -045021	4742533	B i 層状化合物ナノプレート及びその配列体並びにその製造方法とそれを用いた装置	独立行政法人科学技術振興機構	鯉沼秀臣 松本祐司 高橋竜太	W02006 013826	US791192 7 (B2)
	2004 -251150	2006 -063432	467862 0	成膜装置用マルチソース機構	独立行政法人科学技術振興機構	鯉沼秀臣 松本祐司 伊高健治 片山正士		
	2004 -251151	2006 -063433	4766416	マスキング機構及びそれを備えた成膜装置	独立行政法人科学技術振興機構	鯉沼秀臣 松本祐司 伊高健治 片山正士		
	2005 -084264	2006 -265613	4858939	サファイア基板上への窒化物薄膜の製造方法	独立行政法人科学技術振興機構、 国立大学法人静岡大学	角谷正友 福家俊郎	W02006 100956	
	2005 -258588		4775801	分子性物質の成膜方法及びその装置	独立行政法人科学技術振興機構	鯉沼秀臣 松本祐司 伊高健治 柳沼誠一郎	W02007 029743	
	2005 -358050	2007 -165478		光電面及び光検出器	国立大学法人静岡大学、浜松ホトニクス株式会社	角谷正友 福家俊郎 二橋得明 萩野實	US2007 132050	US752513 1 (B2)

期間 中	2006 -202634	2008 -025017	4505553	真空プロセス用 装置	独立行政法 人物質・材 料研究機 構、国立大 学法人東京 大学	角谷正友 ミック リップマー 大西剛 藤本英司 鯉沼秀臣	W02008 012956	
	2007 -080250	2008 -244011	4873726	酸化亜鉛薄膜の 形成方法	独立行政法 人物質・材 料研究機構	角谷正友 藤本英司 渡邊賢司 ミック リップマー 大西剛 鯉沼秀臣		
				基板上への窒化 物薄膜の成長方 法及び窒化物薄 膜装置	独立行政法 人科学技術 振興機構	角谷正友 福家俊郎 高部本規	W02005 004213	US782024 6 (B2)
期間 後	2008 -082208	2009 -238962	4993211	真空搬送機構及 びそれを備えた マルチチャンバ システム	独立行政法 人科学技術 振興機構	鯉沼秀臣 伊高健治 佐藤利弘		

河本 邦仁

区分	出願番号	公開番号	登録番号	発明の名称	出願人	発明者	国際公開 番号	海外での 成立
期間 中	2004 -331756		4762911	熱電変換材料及 び熱電変換材料 の製造方法	独立行政法 人科学技術 振興機構、 国立大学法 人名古屋大 学	細野秀雄 平野正浩 太田裕道 河本邦仁	W02006 054550	
	2006 -133179			熱電変換材料、 赤外線センサ及 び画像作製装置	国立大学法 人名古屋大 学	太田裕道 河本邦仁 宗 頼子	W02007 132782	US787225 3 (B2)

佐々木 高義

区分	出願番号	公開番号	登録番号	発明の名称	出願人	発明者	国際公開番号	海外での成立
期間 中	2003 -017070	2004 -262675	4041883	水和ナトリウム コバルト酸化物 とその製造方法	独立行政法 人物質・材 料研究機構	高田和典 櫻井裕也 室町英治 佐々木高義	W02004 067450	EP159584 8(B1)
	2003 -048420	2004 -255684	3726140	高品位チタニア ナノシート超薄 膜とその製造方 法	独立行政法 人物質・材 料研究機構	田中智博 佐々木高義 海老名保男 渡辺遵		
	2003 -192577	2005 -028575	3772217	多孔質酸化物超 薄膜および該超 薄膜をシェル、 ポリマーをコア とするコア・シ ェル粒子と該コ ア・シェル粒子 から誘導されて なる多孔質中空 酸化物シェル構 造体およびこれ らの製造方法	独立行政法 人物質・材 料研究機構	佐々木高義 王連洲 海老名保男 高田和典		
	2003 -379852	2005 -139051	4065953	アルミニウム水 酸化物架橋構造 を有する層状マ ンガン酸化物多 孔体とその製造 方法	独立行政法 人物質・材 料研究機構	佐々木 高義 王連州 海老名 保男 高田和典		
	2003 -420562	2005 -181578	4051446	エレクトロクロ ミック装置	独立行政法 人物質・材 料研究機構	佐々木高義 坂井伸行 海老名保男 高田和典		

期間 中	2004 -133154	2005 -314152	4674347	層状二酸化マン ガンナノベルト 及びその製造方 法	独立行政法 人物質・材 料研究機構	板東義雄 佐々木高義 ルンチィ・マ		
	2004 -176062	2005 -350331	4370382	水和ナトリウム コバルト酸化物	独立行政法 人物質・材 料研究機構	高田和典 佐々木高義 櫻井裕也 室町英治		
	2004 -215604	2006 -035498	4639364	ナノ複層膜とそ の製造方法	独立行政法 人物質・材 料研究機構	ルンチィ・マ 佐々木高義 板東義雄		
	2004 -285812	2006 -096897	4635250	蛍光材料、その 製造方法および 発光デバイス	独立行政法 人物質・材 料研究機構	佐々木高義 ハオシン ルンチー マ 海老名保夫		
	2005 -015492	2006 -199556	4831595	磁気光学材料、 磁気光学材料の 製造方法、及び 磁気光学材料を 用いた磁気光学 素子	独立行政法 人物質・材 料研究機構	長田実 佐々木高義		
	2005 -208249	2007 -022856	5030076	酸化マンガナ ノメッシュとそ の合成方法	独立行政法 人物質・材 料研究機構	佐々木高義 小栗雅史 福田勝利 中井泉 海老名保男		

区分	出願番号	公開番号	登録番号	発明の名称	出願人	発明者	国際公開 番号	海外での 成立
期間 中	2006 -111947	2007 -284277	4701459	酸化タンタルナ ノメッシュとそ の合成方法並び にその用途	独立行政法 人物質・材 料研究機構	佐々木高義 福田勝利 中井泉 海老名保男		
	2006 -347520			誘電体素子とそ の製造方法	独立行政法 人物質・材 料研究機構	長田実 海老名保男 佐々木高義	W02008 078652	US818442 6(B2)
	2007 -158290	2008 -310077	5019964	偏光変換素子及 び積層型偏光変 換素子	株式会社リ コー、独立 行政法人物 質・材料研 究機構	桂川忠雄 佐々木高義 長田実		
	2007 -158291	2008 -310078	4953933	磁性膜及びその 製造方法、並び に磁気光学素子	株式会社リ コー、独立 行政法人物 質・材料研 究機構	桂川忠雄 佐々木高義 長田実		
	2007 -162112	2009 -001441	4941980	酸化タングステ ンナノシート、 および、その製 造方法	独立行政法 人物質・材 料研究機構	福田勝利 佐々木高義 海老名保男		
				磁性人工超格子 とその製造方法	独立行政法 人物質・材 料研究機構	長田実 佐々木高義	W02007 069638	

松本 要

区分	出願番号	公開番号	登録番号	発明の名称	出願人	発明者	国際公開 番号	海外での 成立
期間 中	2004 -061414	2005 -251592	4455902	酸化物超伝導薄 膜およびその製 造方法	国立大学法 人 東京大 学、財団法 人電力中央 研究所、独 立行政法人 科学技術振 興機構	堀井滋 向田昌志 松本要 一瀬中 吉田隆 岸尾光二 下山淳一		
	2003 -351165	2005 -116408	4559720	酸化物超伝導薄 膜およびその製 造方法	独立行政法 人科学技術 振興機構、 財団法人電 力中央研究 所	吉田隆 松本要 向田昌志 一瀬中 堀井滋 高井吉明		
	2003 -308019	2005 -079350	4571789	高臨界電流超電 導素子	独立行政法 人科学技術 振興機構、 財団法人電 力中央研究 所	向田昌志 松本要 吉田隆 一瀬中 堀井滋		
	2003 -308020	2005 -078939	4495426	超伝導膜および その製造方法	独立行政法 人科学技術 振興機構、 財団法人電 力中央研究 所	松本要 向田昌志 吉田隆 一瀬中 堀井滋	W02005 022562	US814830 0(B2) US777215 7(B2) KR100755 943(B1) CN184287 8(B)
	2003 -308021	2005 -079351	4523249	結晶軸の面内回 転高臨界電流超 伝導配線	独立行政法 人科学技術 振興機構、 財団法人電 力中央研究 所	向田昌志 松本要 吉田隆 一瀬中 堀井滋		

山木 隼一

区分	出願番号	公開番号	登録番号	発明の名称	出願人	発明者	国際公開番号	海外での成立
期間中	2003 -434559	2005-187 304	3979994	リチウム複酸化 物超微粒子の製 造方法	独立行政法 人科学技術 振興機構、 九州大学長	川村哲也 山木準一 牧寺雅巳 岡田重人		
	2005 -193301	2007-012 491	5011518	二次電池用正極 材料の製造方 法、および二次 電池	国立大学法 人九州大学	岡田重人 白土友透 山木準一		
	2005 -274120			正極活物質及び その製造方法並 びに正極活物質 を含む正極を有 する非水電解質 電池	関東電化工 業株式会 社、国立大 学法人九州 大学	飯塚晋司 大前理 末藤 久美子 島田武 岡田重人 岩永朋子 白土友透 山木準一	W02007 034821	US796411 8 (B2) CN101283 465 (B)
	2005 -274236			正極活物質の製 造方法およびそ れを用いた非水 電解質電池	関東電化工 業株式会 社、国立大 学法人九州 大学	岡田重人 白土友透 岩永朋子 山木準一 飯塚晋司 大前理 末藤久美子 島田武	W02007 034823	EP193995 9 (B1) CN101268 572 (B)

区分	出願番号	公開番号	登録番号	発明の名称	出願人	発明者	国際公開番号	海外での成立
期間中	2005 -274236			正極活物質の製造方法およびそれをを用いた非水電解質電池	関東電化工業株式会社、国立大学法人九州大学	岡田重人 白土友透 岩永朋子 山木準一 飯塚晋司 大前理 末藤 久美子 島田武	W02007 034823	EP193995 9 (B1) CN101268 572 (B)
	2005 -328749	2007-134 279	4991996	非水電解液二次電池	パナソニック株式会社、国立大学法人九州大学	山木準一 岡田重人 石田謙太 土井貴之	US2007 122694	
	2006 -311126	2008-130 265		表面コートフッ化金属電極活物質	国立大学法人九州大学、三菱重工業株式会社	岡田重人 西嶋学 土井貴之 山木準一	W02008 059961 CN101558 518	CN101558 518 (B)

2.3 アウトカム

2.3.1 科学技術的アウトカム

(1) 受賞

受賞は、研究者の成果に対する外部からの評価を図る上で重要な指標と考えられる。表 2-5 に、本研究領域終了以降の研究代表者の受賞歴を記した。

10 名の研究代表者のうち、本研究領域終了以降に何らかの受賞歴が確認されたのは過半数の 6 名であった。

受賞件数が最も多かったのが工藤昭彦(3 件) であり、いずれも太陽光を利用した水からの水素生成法の確立、およびそのための光触媒の開発が評価されているものである。佐々木の 2 件の受賞(日本化学会学術賞、つくば賞) は、いずれもナノシートの開発が評価されているものである。河本と鯉沼は、科学技術の進歩に顕著な貢献を果たしたとして文部科学大臣表彰(科学技術賞) を受賞した。鯉沼は「コンビナトリアル固体化学の創成とナノ材料機能探索の研究」、河本は「生物に学ぶセラミックス低温合成法の研究」の業績がそれぞれ評価された。また鯉沼は、学会活動に顕著な貢献を果たしたとして、応用物理学会のフェロー表彰を受けた。

表 2-5 受賞リスト

研究代表者	賞の名称	受賞年
工藤 昭彦	光化学協会賞	2009
	第 10 回グリーン・サステイナブル ケミストリー(GSC)賞	2011
	ENEOS 水素基金設立五周年記念顕彰	2011
鯉沼 秀臣	文部科学大臣表彰(科学技術賞)	2008
	応用物理学会フェロー	2008
河本 邦仁	文部科学大臣表彰(科学技術賞)	2008
	応用物理学会論文賞 受賞論文: Thermal Stability of Giant Thermoelectric Seebeck Coefficient for SrTiO ₃ /SrTi _{0.8} Nb _{0.2} O ₃ Superlattices at 900 K)	2010
佐々木 高義	日本化学会学術賞	2012
	茨城県科学技術振興財団第 19 回つくば賞	2008
山木 準一	九州大学 研究・産学官連携活動表彰	2008
池庄司 民夫	第 14 回日本物理学会論文賞 受賞論文:「第一原理からの電極反応ダイナミクス」	2009

(2) 学会・研究会への貢献

河本邦仁が 2011-2012 年度の無機マテリアル学会副会長、金村聖志が同学会・年度の理事となっている。また金村は、2012 年度の電池技術委員会幹事、日本無機リン化学会の 2012- 2013 年度の会長も務めている。

(3) 共同研究・技術指導等

金村は、自動車メーカ、窯業メーカ、セメント会社など、すでに 50 社近い会社と共同研究を進め、これらの企業と多くの特許を共同で出願している。

松本は、国内外の多くの大学・研究機関と共同研究を行い、共著論文を発表している。

山木は 2012 年度から、京都大学産官学連携拠点の特任教授として、NEDO の革新型蓄電池先端科学基礎研究(RISING) 事業における 4 つのグループのうちのグループリーダーとして、革新型蓄電池開発グループを率いている。

2.3.2 社会・経済的アウトカム

(1) 新聞報道等

金村の研究成果である、ポリイミドセパレータを用いたリチウム金属電池の性能に関する記事が、2009 年 11 月 25 日付、および 2012 年 1 月 23 日付の日経産業新聞に掲載された。

工藤の研究成果である、二種の光触媒に可視光を照射して水から水素を生産する方法(Z スキーム)は、水素を分離する作業が不要なため、水を供給するだけで水素の大量生産が可能になる手法として新聞報道された(2009 年 1 月 15 日、日経産業新聞)。

鯉沼の成果であるコンビナトリアル技術装置が、2007 年に設立した NIMS 発ベンチャー企業であるコメントを通じて販売されていることが 2010 年 9 月 8 日付の日本経済新聞(地方経済面 茨城)で取り上げられた。また、この実績が地域の経済にも貢献していることが新聞報道で報じられた(2009 年 6 月 29 日、日経産業新聞)。

佐々木の開発した高誘電性ナノシートは、小型化と大容量化と同時に実現する高性能薄膜コンデンサ素子の開発につながる成果として、NIMS と JST の共同でプレスリリースされた(2011 年 7 月 14 日)。

(2) アウトリーチ活動

鯉沼は、サハラ砂漠の砂中に含まれる二酸化シリコンから精製により高純度シリコンを得て太陽電池とし、液体窒素温度で作動する超伝導ケーブルにより、電気を供給するという構想(サハラソーラーブリーダー計画)を日本学術会議で発表し、注目を集めた。そして、現在、前述の JST SATREPS「サハラを起点とするソーラーブリーダー研究開発」を実際に進めている。

工藤が太陽光を受けて水を分解する触媒などの研究動向を解説することが 2012 年 1 月 16 日付の日経産業新聞において紹介されており、社会への啓蒙活動もうかがえる。

第 3 章 各研究課題の主な研究成果および波及効果

3.1 2002 年度採択課題

3.1.1 高次規則配列複合構造体を用いたエネルギー変換デバイスの創製(金村聖志)

(1) 研究のねらいと研究期間中の達成状況

① 研究のねらい

電気化学反応を利用したエネルギー変換デバイス(リチウムイオン電池、スーパーキャパシター、燃料電池)を全固体で構築するために必要不可欠な高次規則配列複合構造体に関する要素技術を確立する。

② 期間中の研究成果

(i) セラミックス系三次元規則配列多孔体を利用した全固体リチウム電池および燃料電池の創製

鋳型法を用いて固体電解質 $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ の三次元規則配列多孔体の作成方法を確立し、この電解質内に電極活物質 (LiMn_2O_4 や $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) を充填して、三次元規則配列複合構造体を作成(図 3-1)すると共に、リチウム電池用電極として機能することを実証した。また電極活物質の球状粒子の合成法を確立し、焼結式多孔性電極を作成すると共に、この電極内部にポリマー電解質を充填して全固体型複合電極とすることにより全固体型リチウム電池の室温駆動に成功した。更に三次元的に規則配列した孔を有するシリカおよびポリイミドの多孔質膜にプロトン伝導性の電解質を導入した燃料電池用のプロトン伝導性コンポジット膜を作成した。

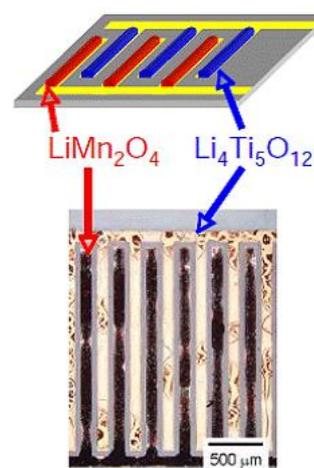


図 3-1 三次元規則配列複合体

(ii) 新規イオン液体・イオンゲルの開発と、高次規則配列多孔性電極を用いたナノ構造規制された電極/電解質界面の創製

新規イオン液体を開発し、このイオン液体とポリマーを複合化することにより、固体薄膜化することに成功した。この固体電解質はリチウムイオン二次電池の電解質として良好に機能することを確認した。

超強プロトン酸のビス(トリフルオロメタンスルフォニル)イミド HTFSI と種々の有機アミンからイオン液体を創製した。このイオン液体は 100°C 以上の温度領域で良好なプロトン伝導性を示すことから、無加湿中温領域($100\sim 130^\circ\text{C}$)で H_2/O_2 燃料電池発電が可能であることを明らかにした。

③ 研究成果に関連した主な成果論文リスト(3報以内)

- 1) Kanamura K, Akutagawa N, K Dokko, “Three dimensionally ordered composite solid materials for all solid-state rechargeable lithium batteries.”, *Journal of Power Sources*, **146**, 86-89 (2005)
- 2) Kanamura K, Mitsui T, Munakata H, “Preparation of Composite Membrane between Uniform Porous Silica Matrix and Injected Proton Conductive Gel Polymer.”, *Chemistry of Materials*, **17**, 4845-4851 (2005)
- 3) Susan M A B H, Kaneko T, Noda A, Watanabe M, “Ion Gels Prepared by in situ Radical Polymerization of Vinyl Monomers in an Ionic Liquid and Their Characterization as Polymer Electrolytes.”, *Journal of the American Chemical Society*, **127**, 4976-4983 (2005)

(2) 本研究領域終了後の継続と発展状況

本研究領域終了後、NEDO「次世代自動車用高性能蓄電システム技術開発／次世代技術開発」における「構造規制型新規金属負極の研究開発」(2007～2012年度)、ALCAにおける「バイポーラ式全固体型リチウム金属電池のための基礎的研究」(2010年度～)といった事業を通じ、本研究領域本研究領域期間中の成果をもとに電池関係の研究を継続している。

① 科学技術の進歩への貢献

- (i) セラミックス系三次元規則配列多孔体のリチウム金属2次電池、リチウムイオン電池、スーパーキャパシター、燃料電池への適用

金村のグループは、NEDO「次世代自動車用高性能蓄電システム技術開発／次世代技術開発」における「構造規制型新規金属負極の研究開発」(2007～2012年度)において、本研究領域本研究領域でコンポジット膜に適用するために作製したセラミックス系三次元規則配列多孔体をリチウムイオン電池のセパレータに応用した。

このセパレータは図3-2の様な三次元規則配列多孔構造を有し、孔径は200nm程度、空孔が均一に設定されている。加えて、ポリイミドで作製されているために機械的な強度も三次元的に強く、デンドライト状態のリチウム金属の発生を機械的および電気化学的に抑制し、その結果、従来、繰り返し使用の難しかったリチウム金属負極の充放電特性を改善することができる。このセパレータを用いて充放電を行うと、3,000回近くの充放電を実用レベルの電流と容量で行うことが出来ると共に、ポリイミドの優れた耐熱性により、高温環境下においても電池の安全性を確保することが出来、発火や爆発することのない電池を作製できることを見出した。

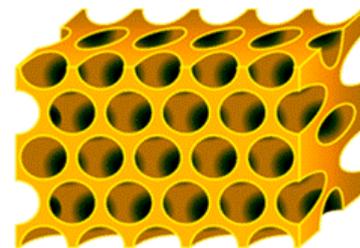


図3-2 ポリイミドセパレータ
(公立大学法人首都大学東京 新技術説明会資料)

なお、ポリイミドセパレータは、当初は燃料電池用として研究されていたが¹⁾その後リチウムイオン二次電池用として研究したものであり、三次元規則配列多孔体の電池一般への有用性を示した。

さらに金村のグループは、電池の高容量化、放電特性の改良のために、本研究領域期間中に続き三次元規則配列多孔性電極の研究を行い発展させている。例えば、コロイダル結晶鑄型法により調製したメソポーラスな内壁を有する三次元規則配列多孔構造マクロポーラスカーボン電極(図3-3)²⁾を用いたスーパーキャパシターは、 4 A g^{-1} という高い電流密度で、 109 F g^{-1} という非常に高い電気容量を示すことを見出した。

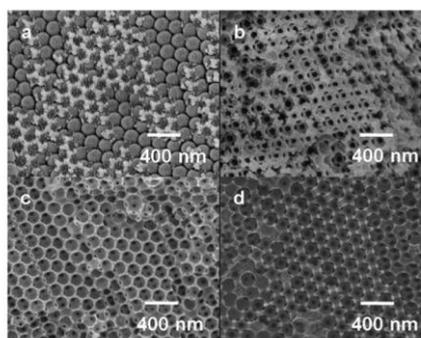
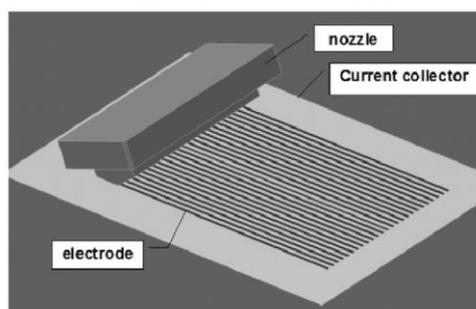
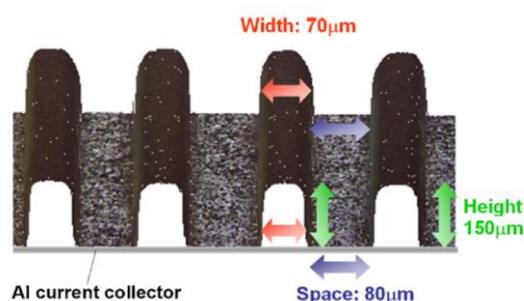


図3-3 SEM 観察結果
a. 鑄型、b. 熱処理後鑄型
c. 複合体、d. 電極

以下の様に良好な特性を示す三次元規則配列多孔構造を有する電極等の生産技術の検討も行い、マイクロ印刷技術による三次元パターン化 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 電極の加工(図3-4)³⁾により得たリチウムイオン電池が、従来法と同等以上の充放電特性を示した。



マイクロ印刷装置



レーザー顕微鏡観察像

図3-4 ミクロ印刷技術による電極の加工³⁾

更にリチウムイオン電池の安全性を向上させる重要な技術の一つである全固体型電池についても研究を続け、マイクロ相分離構造を有する星形高分子電解質、三次元規則配列多孔質 LiMn_2O_4 正極と三次元規則配列多孔質 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 負極および高分子電解質とからなる全固体電池の作動⁴⁾を報告した。

この様に金村は活発に電池関係の研究を進め、本研究領域の成果を更に発展させており、その展開・発展状況は本研究領域終了後に投稿された多くの論文(金村が著者の一人である論文：62報、責任著者論文：40報)に示されている。

② 社会・経済的波及効果

ポリイミドセパレータの開発に伴い、2011年9月に大学発ベンチャースリーダム(3DOM)テクノロジーを創立し、該社によるポリイミドセパレータと金属リチウムを使用した電池の実用化研究を進めている。すでに50社近い会社との共同研究を行ってきており、2010年度も20社以上と共同研究あるいは技術指導を行ってきている(JST産官学連携ジャーナ

ル2010年6月号より)。本研究領域終了後の特許出願は31件、内国際出願は11件、企業との共同出願は16件と非常に多く、ポリイミドセパレータを用いた電池の早期の実用化を目指している。

金村らの研究成果について、以下の様な新聞報道がなされている。まずリチウムイオン電池の性能向上に関しては、2009年2月6日付の日経産業新聞で「リチウムイオン電池、電極新材料、安全性高く」の見出しのもとに、金村らの開発した水熱合成法によるマンガンリン酸塩リチウムについて取り上げられた。この方法で合成されたマンガンリン酸塩リチウムは結晶構造が制御されており、これをリチウムイオン電池の正極に用いると、従来用いられてきたコバルト酸リチウムと同等の性能が得られたこと、リンと酸素の結合が強いため酸素を放出せず、電池が発火する危険がほとんどないこと、さらにレアメタルであるコバルトを使用しないことで、材料コストが10分の1にできることを報じている。これを受けて、2009年3月6日付の日本経済新聞では、「リチウムイオン電池、新たな用途」の見出しのもとに、従来の用途である携帯電話やパソコンに加え、産業用途の大型電源としてもリチウムイオン電池の実用化にめどがついたとする古河電池(金村と共同研究を行っている)の見解が報じられた。

リチウム金属電池に関する成果では、2009年11月25日付の日経産業新聞は、「リチウムイオン電池、容量3倍、長期使用可能に——首都大、負極にリチウム金属」との見出しのもとに「充放電を繰り返すことでリチウムが電極上に析出してショートするという問題点を、改良したセパレータにより解決できることを基礎実験で明らかにした」と報じている。更に2012年1月23日付の日経産業新聞では、「蓄電容量、2倍以上に、首都大、金属リチウム充電電池開発——ナノ構造の絶縁体採用」の見出しで、「直径が約200nmの多孔構造を有するポリイミドセパレータを用いることによって、金属リチウムのデンドライトの析出が防止され、結果として金属リチウム負極を使うことが可能となり、従来品の2倍以上の性能を達成した。」と報じられた。

③ 上記、継続と発展状況を示す研究成果に関連した主な成果論文リスト(4報以内)

- 1) Munakata H, Yamamoto D, Kanamura K, “Three-dimensionally ordered macroporous polyimide composite membrane with controlled pore size for direct methanol fuel cells.” , *Journal of Power Sources*, **178**, 596-602 (2008)
- 2) Woo S-W, Dokko K, Nakano H, Kanamura K, “Preparation of three dimensionally ordered macroporous carbon with mesoporous walls for electric double-layer capacitors.” , *Journal of Materials Chemistry*, **18**, 1674-1680 (2008)
- 3) Izumi A, Sanada M, Furuichi K, Teraki K, Matsuda T, Hiramatsu K, Munakata H, Kanamura, K, “Development of high capacity lithium-ion battery applying three-dimensionally patterned electrode.” , *Electrochimica Acta*, **79**, 218-222 (2012)
- 4) Kotobuki M, Isshiki Y, Munakata H, Kanamura K, “All-solid-state lithium battery with a three-dimensionally ordered $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ electrode.” , *Electrochimica Acta*, **55**, 6892-6896 (2010)

④ その他

本研究領域参加研究者の昇進、ポスト獲得状況等については以下の通りである。

- ・ 獨古薫(本研究領域期間中は首都大学東京助教)が同大学准教授に昇進した。
- ・ 棟方裕一(本研究領域期間中は CREST 研究員として参加)が首都大学東京都市環境科学研究科分子応用化学域の助教のポストに就いている
- ・ 濱上寿一(本研究領域期間中は首都大学東京助教)が久留米工業高等専門学校材料工学科の准教授となっている。
- ・ 上野和英(本研究領域期間中は横浜国立大学博士課程)が横浜国立大学の産学連携研究員となっている。
- ・ 竹岡敬和(本研究領域期間中は横浜国立大学 助教)が名古屋大学准教授となっている。
- ・ 川野竜司(本研究領域期間中は横浜国立大学 博士研究員)が神奈川科学技術アカデミーの常勤研究員となっている。
- ・ 富中悟史(本研究領域期間中は早稲田大学博士課程)が物質・材料研究機構国際ナノアーキテクトゥクス研究拠点(MANA) MANA 独立研究者として採用され、「超小型エレクトロニクス用オンチップ燃料電池の創製」の業績で 2012 年に船井研究奨励賞を受賞した。

3.1.2 高機能ナノチューブ材料の創製とエネルギー変換技術への応用(木島剛)

(1) 研究のねらいと研究期間中の達成状況

① 研究のねらい

木島らが独自に開発した複合界面活性剤鋳型法等による、高性能触媒・プロトン伝導性・高誘電性・水素貯蔵等の機能を有する新規ナノチューブの創製と、電極、高分子電解質、大容量電気二重層キャパシタへの応用と素子化のためのチューブ集積技術の開発を行う。

② 期間中の研究成果

二種の界面活性剤(ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート Tween60 およびノナエチレングリコールドデシルエーテル $C_{12}EO_9$)から成るヘキサゴナル液晶を鋳型とした白金塩を還元する際に、還元法の種類によってナノチューブ(図 3-5)、ナノグループ(図 3-6)、ナノワイヤ(図 3-7)の生成をコントロールできることを見出した。また界面活性剤の種類の変更によりナノホールが、また Tween60 の半円筒ミセルからナノシートが生成することを見出した。

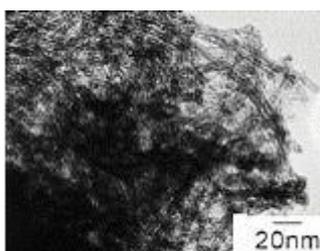


図 3-5 白金ナノチューブ

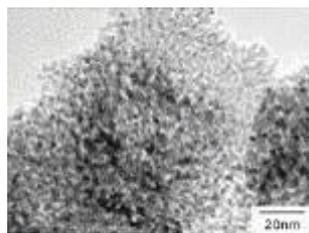


図 3-6 白金ナノグループ

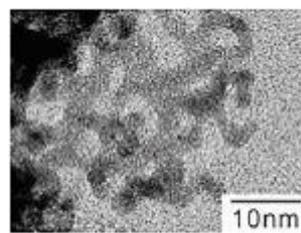


図 3-7 白金架橋ナノワイヤ

白金ナノグループ担持カーボンを作用極としたサイクリックボルタンメトリー測定を行った結果、ナノ構造形成時の還元触媒量が特性に大きな影響を与え、市販品(I40wt%)よりも優れた特性を示す場合もあることが分かった(図 3-8)

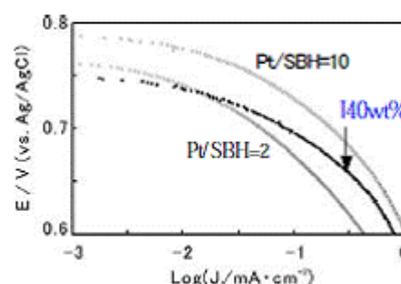


図 3-8 白金ナノグループ/Cによる酸素還元反応のTafelプロット

③ 研究成果に関連した主な成果論文リスト(3報以内)

- 1) Kijima T, Yoshimura T, Uota M, Ikeda T, Fujikawa D, Mouri S, Uoyama S, “Noble Metal Nanotubes (Pt, Pd, Ag) from Lyotropic Mixed Surfactant Liquid-Crystal Templates.”, *Angewandte Chemie International Edition*, **143**, 228-232 (2004)
- 2) Sakai G, Yoshimura T, Isohata S, Uota M, Kawasaki H, Kuwahara T, Fujikawa D, “Synthesis of Nanogroove-Network-Structured Platinum Nanosheets and Their Carbon-Supported Forms Using a Mixed-Surfactant Templating Approach.”,

Advanced Materials, **19**, 237-241 (2007)

- 3) Fujikawa D, Uota M, Sakai G, Kijima T, “Shape-Controlled Synthesis of Nanocarbons from Resorcinol-Formaldehyde Nanopolymers Using Surfactant-Templated Vesicular Assemblies.” , *Carbon*, **45**, 1289-1295 (2007)

(2) 本研究領域終了後の継続と発展状況

① 科学技術の進歩への貢献

本研究領域終了後においては、木島のグループは科研費萌芽研究から挑戦的萌芽研究「分子鋳型法による高分子およびナノヘリックスの合成と特性」(2007～2009年度)を得て、下記4テーマの研究を行っている。そのうちの下記(i)～(iii)は木島の最も得意とする界面活性剤を鋳型材として用い、微細な内部構造を形成させる技術を適用したものであり、いずれもナノレベルで高次構造を制御する基礎技術を報告した。また下記(iv)においては、実用的な二次電池として普及しているニッケル水素電池等の正極材料として用いられる水酸化ニッケルのプロセス面からのナノ構造制御の基礎技術を報告した。

(i) 電気二重層キャパシタ用電極としてのナノカーボン材料の研究

本研究領域期間中の研究を更に発展させるため、木島らは、レゾルシノールとホルムアルデヒドの重合反応系の鋳型としてセチルトリメチルアンモニウムブロマイド、トリメチルベンゼン等を用い、NaOHを触媒とした反応で球状ナノポリマー/活性剤複合体を得た。この複合体に、1000°C、N₂雰囲気下、BaO₂を添加して焼成して、マイクロメソポーラスのカーボンナノ球体を得た。これを用いた電気二重層キャパシタンスは最高の表面積を有する炭素材と同等であった。

(ii) 白金ナノワイヤー、白金ナノシート

ポリオキシエチレン(20)ソルビタンモノオレエート界面活性剤からなるリオトロピック液晶を鋳型として六角形のナノ孔を有する白金ナノシートを得た。また同様な方法で白金ナノワイヤーを得た。いずれも酸素の還元や高分子電解質燃料電池の正極物質として高い性能を示すことを見出した。

(iii) 希土類酸化物ナノ・パノスコピック(階層)構造体の鋳型合成と特性評価¹⁾

ドデシル硫酸ナトリウム、Y(NO₃)₃、EuCl₃、尿素および水の混合溶液を反応させると、成分比により層状等の構造を持つナノ複合体が生成すること(図9)、さらに、1000°Cで焼成した生成物の配位構造の変化がEu発光強度の驚異的増大をもたらすことを見出した。発光素子への応用を目指している。

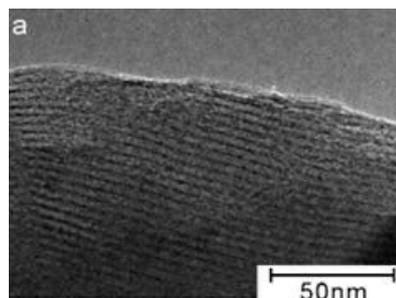


図 3-9 ナノ階層構造体

(iv) 高表面積 β -Ni(OH)₂ の合成と水熱処理によるナノシートへの変換²⁾

このテーマは鋳型利用の技術ではないが、Ni を用いた二次電池への使用が注目されている高表面積 β -Ni(OH)₂ の新規な合成法(急速加水分解法)と、更に水熱処理によってナノシートやナノディスクに変換できることを見出した。Ni 使用二次電池への応用を目指している。

② 社会・経済的波及効果

ナノレベルで高次構造を制御する技術を発展させることで、電気二重層キャパシタ、燃料電池、発光素子¹⁾ 二次電池²⁾ の分野で革新素材の創出に資する。これにより、高効率のエネルギー変換・貯蔵技術、高効率発光技術等の環境調和型の省エネルギー・新エネルギー技術を創製し、省エネルギー社会の創出に寄与できる。

本研究課題の成果につき、レゾルシノールを原料とするキャパシタに関する1件の特許出願および β -Ni(OH)₂ のナノシートに関する3件の特許出願が行われている。

③ 上記、継続と発展状況を示す研究成果に関連した主な成果論文リスト(4報以内)

- 1) Kijima T, Shinbori T, Sekita M, Uota M, Sakai G, “Abnormally enhanced Eu³⁺ emission in Y₂O₂SO₄:Eu³⁺ inherited from their precursory dodecylsulfate-templated concentric-layered nanostructure.” , *Journal of Luminescence*, **128**, 311-316 (2008)
- 2) Sakai G, Miyazaki M, Kijima T, “Synthesis of β -Ni(OH)₂ hexagonal plates and electrochemical behavior as a positive electrode material” , *Journal of the Electrochemical Society*, **157**, A932-A939 (2010)

④ その他

本研究領域参加研究者の昇進、ポスト獲得状況等については以下の通りである。

- ・ 酒井剛(本研究領域期間中は宮崎大学准教授)が同大学教授に昇進している。また木島の定年に伴い、研究室を引き継いでいる。
- ・ 魚田将史(本研究領域期間中はCREST 研究員)がDIC(旧大日本インキ化学工業)研究員、物質・材料研究機構先端的共通技術部門表界面構造・物性ユニットの外来研究員となっている。
- ・ 田島大輔(本研究領域期間中は宮崎大学博士課程)が宮崎大学IR推進機構の特任助教となっている。

3.1.3 可視光水分解を目指したナノ構造体光触媒の創製(工藤昭彦)

(1) 研究のねらいと研究期間中の達成状況

① 研究のねらい

ソフト溶液合成プロセス等を活用してナノ構造体を構築することにより、電荷分離や反応場の形成・分離が制御された光触媒を開発すると共に、これを太陽光による水からの水素の発生用触媒に応用する。その結果、社会的な問題となっている地球規模でのエネルギー・環境問題に貢献できる。

② 期間中の研究成果

(i) 光触媒ライブラリーの構築

独自のバンドエンジニアリングを利用して、表 3-1 に示す数多くの可視光応答性光触媒を開発した。Ni, Rh, Ir, Mn などの遷移金属ドーピングにより、ワイドバンドギャップ光触媒である TiO_2 や SrTiO_3 の可視光応答化に成功した。なかでも、 $\text{SrTiO}_3:\text{Rh}$ は、水素生成反応に対して可視光応答性を持つ稀な酸化物光触媒であることがわかった。また、 $\text{SrTiO}_3:\text{Ir}$ が、犠牲試薬存在下ではあるが、水素または酸素生成反応に約 600~700nm までの可視光応答を示すことを見いだした。さらに、 TiO_2 系光触媒では、電荷補償のための共ドーピングが有効であることが、いくつかの系で確認された。これらの結果は、今まで遷移金属ドーピングでは可視光応答化においてネガティブな結果しか得られていなかったことに対して、遷移金属ドーピングが工夫次第では可視光応答化に有用であることを示した。価電子帯制御による光触媒開発においては、 Ag_3VO_4 , $\text{Ag}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{TiO}_3$, SnNb_2O_6 などの可視光応答性光触媒を見出した。

表 3-1 新しく開発された光触媒

H_2	O_2
SnNb_2O_6	Ag_3VO_4
$\text{SrTiO}_3:\text{Ni}, \text{Sb}$	SnNb_2O_6
$\text{SrTiO}_3:\text{Rh}, \text{Sr}_2\text{TiO}_4:\text{Rh}$	$\text{PbMoO}_4:\text{Cr}$
$\text{SrTiO}_3:\text{Ir}$	$\text{Ag}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{TiO}_3$
$\text{NaNbO}_3:\text{Ir}, \text{NaTaO}_3:\text{Ir}$	$\text{TiO}_2:\text{Ni}, \text{Nb}$
$\text{Ag}_2\text{ZnGeS}_4$	$\text{TiO}_2:\text{Rh}, \text{Sb}$
$\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$	$\text{SrTiO}_3:\text{Ir}$
$\text{Ag}_2\text{ZnSnS}_4$	$\text{SrTiO}_3:\text{Mn}$
$\text{ZnS}-\text{CuCl}$	$\text{NaNbO}_3:\text{Rh}, \text{Ba}$
$\text{Cu}_4\text{TiS}_4, \text{Cu}_3\text{TaS}_4$	
$\text{AgGaS}_2, \text{CuGaS}_2$	
CuInS_2	
$\text{CuInS}_2-\text{AgInS}_2-\text{ZnS}$	
$\text{CuInS}_2-\text{AgInS}_2$	
$\text{Cu}_3(\text{V}, \text{Nb}, \text{Ta})\text{S}_4$	
$\text{ZnGa}_{2-x}\text{In}_{2(1-x)}\text{S}_4$	
$\text{Zn}_{1-2x}(\text{CuGa})_x\text{In}_2\text{S}_4$	
BaLaCuS_3	
$\text{Cu}_6\text{SnMoS}_8$	
$\text{Cu}_6\text{GeWS}_8, \text{Cu}_6\text{SnWS}_8$	

(ii) 水の可視光全分解光触媒系 Z スキーム系の構築

水素生成光触媒である $\text{SrTiO}_3:\text{Rh}$ と酸素生成光触媒である BiVO_4 , Bi_2MoO_6 , WO_3 を組み合わせ、電子伝達系として $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ を介在させることにより、可視光照射下での水の酸素と水素への完全分解に成功した(図 3-10)。次に Pt にかわる助触媒を探索した結果、 RuO_x が有効であることを見出した。

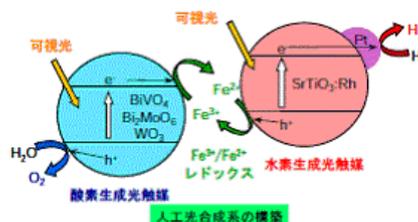


図 3-10 水の可視光全分解の達成

この助触媒を用いることにより逆反応が抑制され、長時間安定な活性が得られた。しか

し、固相法により合成した SrTiO₃:Rh を用いた場合には、約 0.3%の量子収率しか得られなかった。そこで、この光触媒系の高活性化を図るために、SrTiO₃:Rh の合成法を検討した。その結果、ソフトプロセスである錯体重合法や水熱合成法を利用すると、固相法よりも粒界の少ない微結晶が得られ、ナノ酸化物(数 100nm のサイズを持つ SrTiO₃:Rh と BiVO₄)を用いた光触媒系は、520nm までの可視光を利用でき、420nm で量子収率 3.9%を与えた。さらに、疑似太陽光照射下(AM-1.5)においても水の完全分解が進行することが確認された。太陽光エネルギー変換効率としては、0.1%の効率が得られた。

(iii) 太陽光照射下で効率良く働く水素生成のための硫化物固溶体光触媒の開発 固溶体形成による高活性化

固溶体形成を基礎とした材料設計により、硫黄系の還元剤を含む水溶液からの水素生成反応に高活性な硫化物固溶体光触媒 CuInS₂-AgInS₂-ZnS を開発した。その合成条件、固溶比、助触媒、反応溶液を検討した結果、Ru/(CuAg)_{0.15}In_{0.3}Zn_{1.4}S₂ 光触媒を用いると、疑似太陽光(AM-1.5)照射下で K₂SO₃+Na₂S 水溶液から 8L/h・m² の水素生成速度が得られた。この活性は、従来この反応に高活性を示すことが知られている Pt/CdS よりも高かった。さらに、830nm までの全可視光および近赤外光の利用が可能な黒色硫化物光触媒 (Black Photocatalyst) の開発にも成功した(図 3-11)。



図 3-11 Black photocatalyst を用いた水素生成

③ 研究成果に関連した主な成果論文リスト(3 報以内)

- 1) Konta R, Ishii T, Kato H, Kudo A, “Photocatalytic Activities of Noble Metal Ion-doped SrTiO₃ Under Visible Light Irradiation.”, *Journal of Physical Chemistry B*, **108**, 8992-8995 (2004)
- 2) Tsuji I, Kato H, Kudo A, “Visible-Light-Induced H₂ Evolution from an Aqueous Solution Containing Sulfide and Sulfite over a ZnS-CuInS₂-AgInS₂ Solid Solution Photocatalyst.”, *Angewandte Chemie International Edition*, **44**, 3565-3568 (2005)
- 3) Kato P H, Sasaki Y, Iwase A, Kudo A, “Role of Iron Ion Electron Mediator on Photocatalytic Overall Water Splitting under Visible Light Irradiation using Z-Scheme Systems.”, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **80**, 2457-2464 (2007)

(2) 本研究領域終了後の継続と発展状況

本研究領域期間中の研究成果、すなわち光触媒ライブラリー、水の可視光全分解光触媒系—Z スキーム系の構築、硫化物固溶体光触媒の開発—固溶体形成による高活性化、をベースに、ガス発生の高い量子収率を得るために用いる触媒の合成方法、触媒系構成方式等

を中心とした研究が下記の様に活発に行われている。

① 科学技術の進歩への貢献

工藤らは、科研費特定領域研究「水を還元剤とした硝酸イオンの還元反応に活性な光触媒の開発」(2008～2009年度)、JST 研究成果最適展開支援プログラム(A-STEP)FS ステージ(シーズ顕在化)「層状ペロブスカイト化合物型光触媒を用いた廃水中の硝酸性窒素の分解除去の確立」(2010～2011年度)を獲得した。また、科研費基盤研究(A)「人工光合成による太陽光エネルギーの物質変換：実用化に向けての異分野融合」(科研費 新学術領域研究2012～2015年度)に、計画班 A03「水素発生光触媒機能を有する人工光合成システム」の研究代表者として、科研費新学術領域研究(研究領域提案型)「水素発生光触媒機能を有する人工光合成システム」(2012～2016年度)を実施している。工藤が著者の一員である論文は44報、責任著者論文数は25報である。また、二種の光触媒に可視光を照射(Zスキーム)して水から水素を生産する方法についての記事が日経産業新聞に掲載された。

(i) Zスキーム(二種類の光触媒の組み合わせ)における効率決定因子

工藤のグループは、本方式におけるガス生成の効率を支配する因子につき研究を行い、光触媒の結晶構造や結晶化度、触媒合成時の硝酸の存在、水分解系のpH等が、効率に大きな影響を与えることを見出した。例えば、酸素生成光触媒である BiVO_4 を用いた系について、合成時の焼成温度が結晶構造や結晶化度、そして酸素ガス発生量に影響を与え(図3-12、a熱処理なし、b, c, d, e, fはそれぞれ473, 523, 573, 673, 773K)、発生量は $e > d > f > a > b$ であり、実用的な性能の決定因子が多数存在することを見出した。

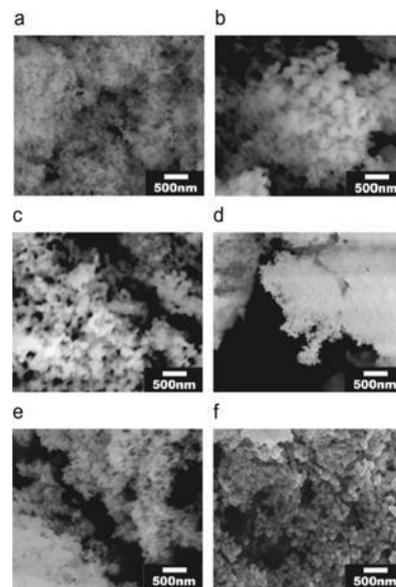


図3-12 焼成温度とTEM結果¹⁾

(ii) 硫化物固溶体光触媒関係—高効率の水素発生

本研究領域期間中の硫化物固溶体の知見に基づき、層状金属硫化物 $\text{CuGa}_2\text{In}_3\text{S}_8$ や $\text{AgGa}_2\text{In}_3\text{S}_8$ が可視光(560nmおよび460nm)による高効率の H_2 の発生(見かけの量子収率15%)を示すことを見出した(図3-13)。

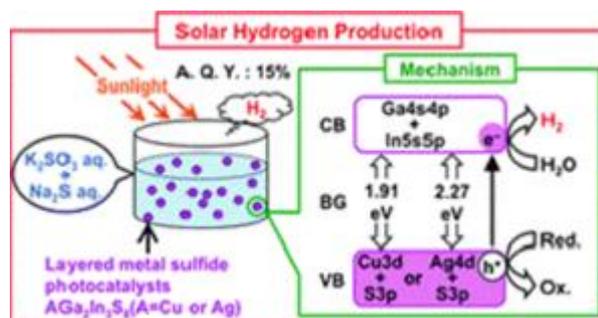


図3-13 太陽光による H_2 発生²⁾

また平面波基準密度関数理論計算により予測されたバンドギャップから、スタナイト構造を有する複合硫化物型光触媒 $AI_2-Zn-AIV-S_4$ ($AI=Cu, Ag, AIV=Sn, Ge$)、 ZnS が可視光による水からの H_2 発生に有効であることを見出した(図 3-14)。更に、名古屋大学のグループと良く連携して $AgInS_2$ 、 $AgInS_2-ZnS$ 系の研究も行った。

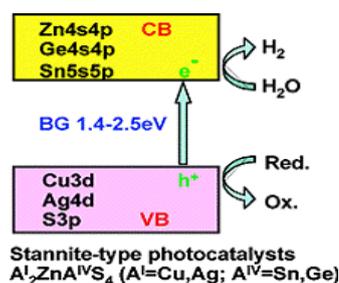


図 3-14 硫化物型光触媒使用³⁾

(iii) 可視光動作触媒系の種類の拡大—バンドギャップエンジニアリングとドーピング
 バンドギャップが大きいために紫外領域でしか動作しない材料について本研究領域期間中のバンドエンジニアリングの成果を基に、他の金属成分をドーピングしてバンドギャップを小さくし可視光で動作する試みも行った。例えば、第一原理計算に基づく TiO_2 への Cr/Sb 共ドーブ⁴⁾、 $NaMO_3$ ($M: Nb, Ta$) への Ir のドーピング、アルカリ土類金属の $NaTaO_3$ へのドーブ(助触媒である NiO の添加で更に活性向上)、タングステンブロンズ型構造を有する $KM_2Nb_5O_{15}$ ($M: Sr, Ba$) や $K_2LnNb_5O_{15}$ ($Ln: La, Pr, Nd, Sm$) への遷移金属のドーピング等多くの研究を報告し、これにより可視光光触媒の種類を増大させた。

② 社会・経済的波及効果

本研究は、光触媒の設計・合成技術、ナノ粒子製造技術、電子構造制御・計算技術の発展を通して、「太陽光による水素や酸素の発生」に関する新規な材料、システムの創出に資するものであり、環境調和型のエネルギー技術を創製し、環境調和型社会の実現を目指している。特許出願国内 3 件中 2 件は企業との共願であり、実用化が期待される。

また新聞等への発表として、2009 年 1 月 15 日付日経産業新聞に「東京理科大、水から水素、効率生産—2 種の光触媒に可視光を照射、分離作業不要に」との見出しで、ビスマス化合物およびストロンチウム化合物の二種類の光触媒を用い、ビスマス化合物は可視光にて水から酸素と水素イオン、電子を生み出し、ストロンチウム化合物は可視光と電子を使って水から水素と水酸イオンを発生させる、という研究の内容が報道されている²⁾。「太陽光を利用して水を分解する触媒などの研究動向」に関する工藤の講演会の開催が 2012 年 1 月 16 日付の日経産業新聞において紹介されており、社会への啓蒙活動もうかがえる。

③ 上記、継続と発展状況を示す研究成果に関連した主な成果論文リスト(4 報以内)

- 1) Yu J, Zhang Y, Kudo A, “Synthesis and photocatalytic performances of $BiVO_4$ by ammonia co-precipitation process.”, *Journal of Solid State Chemistry*, **182**, 223-228 (2009)
- 2) Kaga H, Saito K, Kudo A, “Solar hydrogen production over novel metal sulfide photocatalysts of $AgA_2In_3S_8$ ($A = Cu$ or Ag) with layered structures.”, *Chemical Communications*, **46**, 3779-3781 (2010)
- 3) Tsuji I, Shimodaira Y, Kato H, Kobayashi H, Kudo A, “Novel stannite-type

complex sulfide photocatalysts AI_2 -Zn-AIV- S_4 (AI=Cu and Ag; AIV=Sn and Ge) for hydrogen evolution under visible-light irradiation”, *Chemistry of Materials*, **22**, 1402-1409 (2010)

- 4) Valentin C D, Pacchioni G, Onishi H, Kudo A, “Cr/Sb co-doped TiO_2 from first principles calculations.”, *Chemical Physics Letters*, **469**, 166-171 (2009)

④ その他

上記業績に対して工藤は、光化学協会賞(2009年)、第10回グリーン・サステイナブルケミストリー(GSC)賞環境大臣賞(2011年)、および ENEOS 水素基金設立五周年記念顕彰(2011年)を受賞している。

本研究領域参加研究者の昇進、ポスト獲得状況等については以下の通りである。

- ・ 加藤英樹(本研究領域期間中に東京理科大学助手から東京工業大学講師へ昇進)が全国共同研究拠点東京工業大学応用セラミックス研究所セラミックス機能部門特任講師を経て、東北大学多元物質科学研究所講師、そして現在は准教授となっている。
- ・ 齊藤健二(本研究領域期間中は東京理科大学助教)が新潟大学工学部テニュアトラック助教となり、JST さきがけ「ナノシステムと機能創発」の2期生に採択されている(採択課題名:「ナノ細線状半導体光触媒システムの開発」、2009~2012年度)。
- ・ 岩瀬顕秀(本研究領域期間中大学院生)が工藤研究室の助教となっている。
- ・ 富田恒之(本研究領域期間中にCREST 研究員→東海大学助教)が東海大学理学部化学科講師となっている。
- ・ 末廣隆之(本研究領域期間中は東北大学助教)が物質・材料研究機構環境・エネルギー材料部門サイアロンユニットサイアロングループの主任研究員となっている。
- ・ 鎌田 海(本研究領域期間中は熊本大学助教)が長崎大学工学部の准教授となっている。
- ・ 高田 剛(本研究領域期間中は東京工業大学助教)が物質・材料研究機構中核機能部門-ナノ材料科学環境拠点太陽光利用分野光化学エネルギー変換グループ NIMS 特別研究員となっている。

3.1.4 電界効果型ナノ構造光機能素子の集積化技術開発(鯉沼秀臣)

(1) 研究のねらいと研究期間中の達成状況

① 研究のねらい

不純物のドーピングという欠陥の誘起を伴う方法に代わり、電界効果による電荷制御を従来の半導体を超える各種材料(ワイドギャップ酸化物、 π 共役有機固体)に拡張し、構成層の厚みや幅、表面・界面、チャンネルのナノサイズ制御による新エネルギー利用システム(太陽電池、透明トランジスタ、発光素子、光触媒)を構築する。同時に世界最先端の集積化ナノ合成・評価システムの設計・開発によるスピードと革新性を獲得する。

② 期間中の研究成果

高温超伝導薄膜研究の産物として開発したセラミックスのナノテクノロジーを、創薬で産声をあげたコンビナトリアルの概念と結合し、エレクトロニクスの集積技術と融合させることで、世界に先駆けるコンビナトリアルナノ材料化学を創成した。さらに、一括X線回折、走査型SQUID、SR光電子分光などの高速計測手法と組み合わせることで、材料の構造と機能を多面的、定量的にスクリーニングする最先端ナノ材料探索ツールを提供した。また、このツールを用いて、例えばTiO₂ベースの室温透明磁石を発見(図3-15)した。この研究成果はその起源に関する基礎物理、磁気メモリ等への応用研究を誘起した。また有機・分子エレクトロニクス研究への展開では、n型 π 共役半導体では世界最高の移動度を示す単分子層バッファC60電界効果トランジスタが得られた。

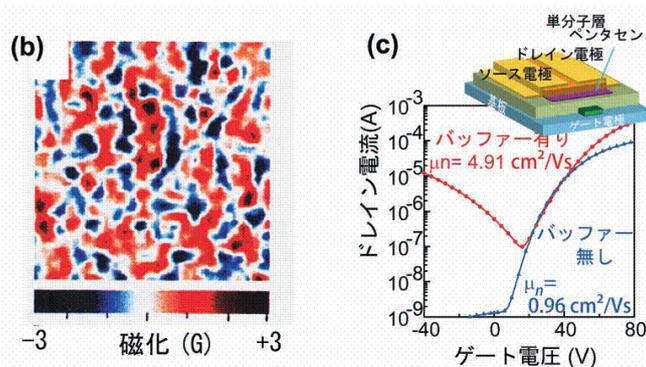


図 3-15 室温透明磁石

③ 研究成果に関連した主な成果論文リスト(3 報以内)

- 1) Itaka K, Yamashiro M, Yamaguchi J, Haemori M, Yaginuma S, Matsumoto Y, Kondo M, Koinuma H, "High-mobility C60 field-effect transistors fabricated on molecular-wetting controlled substrates.", *Advanced Materials*, **18**, 1713 (2006)
- 2) Katayama K, Ikesaka S, Kuwano J, Yamamoto Y, Koinuma H, Matsumoto Y, "Field-effect transistor based on atomically flat rutile TiO₂.", *Applied Physics Letters*, **89**, 242103 (2006)
- 3) Tsukazaki A, Ohtomo A, Onuma T, Ohtani M, Makino T, Sumiya M, Ohtani K, Chichibu

S F, Fuke S, Segawa Y, Ohno H, Koinuma H, Kawasaki M, “Repeated temperature modulation epitaxy for p-type doping and light emitting diode based on ZnO.”, *Nature Materials*, 4, 42 (2005)

(2) 本研究領域終了後の継続と発展状況

本研究領域期間中の成果を踏まえて、コンビナトリアルナノ材料科学の研究が続けられており、レーザー分子線エピタキシー技術、減圧並びに加圧コンビナトリアル反応器の開発、およびこれらを用いた研究が行われた。

① 科学技術の進歩への貢献

本研究領域終了後、科研費基盤研究(A)「モジュール集積型デスクトップ超クリーンラボラトリーシステムの開発」(2010～2012年度)、科研費萌芽研究を経て挑戦的萌芽研究「半導体レーザーアブレーションによるバイオ薄膜の作製」(2008～2009年度)、JST SATREPS「サハラを起点とするソーラーブリーダー研究開発」(2010～2015年度)を得た。本研究領域終了後の鯉沼の名前が含まれている論文 28 報、うち責任著者論文数が 12 報である。本研究領域終了後の特許出願数は 4 件、成立件数は 1 件であるが、本研究領域期間中の国際出願件数が国内出願の半分以上であり、更に成立率が国内、国際出願共に 5 割以上と極めて優れた実績を示した。

鯉沼らのグループの本研究領域終了後の主な研究成果は、以下に示す様にレーザー分子線エピタキシー技術を用いた傾斜材料作成の初めての実証、ならびに該技術ならではの多くの新規な知見と進歩、TiO₂光触媒の量子サイズ効果の新発見である。

(i) レーザー分子線エピタキシーの利用

・連続波レーザー分子線エピタキシー¹⁾

本法を用いた傾斜材料の作成(ペンタセンと 6, 13-ペンタセンキノン)を初めて実証した(図 3-16)。有機機能材料とデバイスの短期間での最適化を可能とした。

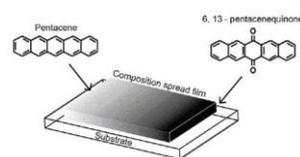


図 3-16 傾斜材料作成

・その他

(a)超平滑ルチル TiO₂(110) ウェハー上に形成した Co ドープルチル TiO₂(110) 試料からの磁化誘起光第二高調波発生²⁾、(b)Nd_{1-x}Sr_xMnO₃(NSMO) 薄膜の形成と in situ 光電子放出測定³⁾、(c)チオフェンとピリジンをベースとしたブロックコオリゴマーによる電界効果型トランジスタ、(d)遷移金属ドープ TiO₂ 薄膜のフェルミ準位シフトの傾向、(e)Co、Li 共ドープ NiO 薄膜のナノ構造の研究、等により多くの新規な知見を蓄積し、レーザー分子線エピタキシー技術を進歩させた。

(ii) 減圧および加圧コンビナトリアル反応器の応用⁴⁾

高真空度コンビナトリアルレーザー分子線エピタキシー装置を用いて TiO₂ 薄膜の厚みを変えたライブラリーを作成し、TiO₂ 光触媒の量子サイズ効果を示す新現象を見出した(図 3-17)。また、CO₂ とエポキシドを共重合させ生分解型のポリカーボネートを得るための新

規触媒と最適反応条件探索のために加圧型コンビナトリアル反応器を作成し、亜鉛化合物を触媒として図 3-18 の様にポリ(プロピレンカーボネート)を得た。

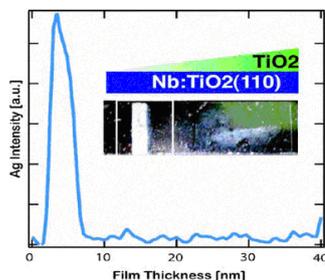


図 3-17 光触媒活性の厚み依存性

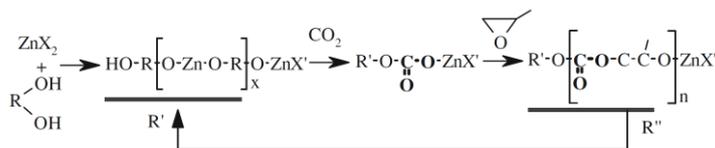


図 3-18 CO₂の固定化

(iii) その他

パルスレーザー堆積法による単結晶 NdBa₂Cu₃O_{6.65} 薄膜(1 μ m厚)を作成し、ジョセフソン効果(超伝導特性)の測定等を報告した。

② 社会・経済的波及効果

本研究領域は、同時に種々の条件で実験を行えるコンビナトリアルナノ材料科学のための装置の開発を進め、また該装置を用いた薄膜、ナノ試料の合成・分析技術を発展させ、結果として革新的な機能材料を飛躍的な短期間で創出することができる製造技術の構築に資するものである。研究成果の社会普及として、本研究領域の成果であるコンビナトリアル技術装置が、2007年に設立した NIMS 発ベンチャー企業であるコメットを通じて販売されている。これについては、2010年9月8日付の日本経済新聞紙上に「新素材開発を支援—多彩な分析で期間短縮」との見出しのもとに、その活動が報道され、地域(茨城県)の経済に貢献している。すなわちその活動は、コンビナトリアル技術装置の販売(製造は地元企業に発注)、そしてこの技術装置を用いた新規機能材料薄膜の受託製造などである。これらの事業は、2010年下期には黒字化の見込みとされており、今後の発展が地元からも期待されている。

さらに鯉沼は、近年ではサハラ砂漠を太陽発電基地とする構想を下記のように積極的に提案している。2009年6月29日付日経産業新聞においては、「砂漠を太陽発電基地に、日本学術会議、世界に超伝導送電」との見出しで(鯉沼秀臣特別顧問)、また2011年8月25日付の日本経済新聞では「砂漠で太陽電池計画 自然エネフォーラムで報告」との見出しで(中心メンバー鯉沼教授)報道されている。これはサハラ砂漠の砂中に含まれる二酸化シリコンから精製により高純度シリコンを得て太陽電池とし、液体窒素温度で作動する超伝導ケーブルにより、電気を供給するという壮大な提案であり、現在大きな世界的課題となっている再生可能エネルギーの供給拡大に大きく寄与することを目指している。

③ 上記、継続と発展状況を示す研究成果に関連した主な成果論文リスト(4報以内)

- 1) Yaginuma S, Itaka K, Matsumoto Y, Ohnishi T, Lippmaa M, Nagata T, Chikyow T,

- Koinuma H, “Composition-spread thin films of pentacene and 6,13-pentacenequinone fabricated by using continuous-wave laser molecular beam epitaxy.” , *Applied Surface Science*, **254**, 2336–2341 (2008)
- 2) Watanabe R, Yuasa M, Yahata Y, Mizutani G, Suzuki T, Segawa Y, Matsumoto Y, Yamamoto Y, Koinuma H, “Magnetization-induced optical second harmonic generation from the surface of Co-doped rutile TiO₂(110).” , *Surface and Interface Analysis*, **40**, 1692–1695 (2008)
- 3) Wadati H, Maniwa A, Chikamatsu A, Ohkubo I, Kumigashira H, Ohshima M, Fujimori A, Lippmaa M, Kawasaki M, Koinuma H, “In Situ Photoemission Study of Pr_{1-x}Ca_xMnO₃ Epitaxial Thin Films with Suppressed Charge Fluctuations.” , *Physical Review Letters*, **100**, 026402 (2008)
- 4) Koinuma H, Itaka K, Matsumoto Y, Yoshida Y, Aikawa S, Takeuchi K, “Vacuum and Pressured Combinatorial Processings for Exploration of Environmental Catalysts.” , *Topics in Catalysis*, **53**, 35–39 (2010)

④ その他

上記のような活躍を踏まえて、鯉沼は2008年に文部科学大臣表彰(科学技術賞)を受賞、さらに同年、応用物理学会フェローに選出されている。

本研究領域参加研究者の昇進、ポスト獲得状況等については以下の通りである。

- ・ 山本剛久(本研究領域期間中は東京大学准教授)が名古屋大学工学部教授に昇進している。
- ・ 伊高健治(本研究領域期間中はCREST 研究員)が物質・材料研究機構 特別研究員、東京大学新領域創成科学研究科特任助教を経て、2010年より弘前大学 北日本新エネルギー研究所准教授に昇進している。
- ・ 岡崎壮平(本研究領域期間中はCREST 研究員)が神奈川科学技術アカデミーの常勤研究員となっている。
- ・ 片山正士(本研究領域期間中はCREST 研究員)が東京大学化学システム工学科の特任准教授となっている。
- ・ 福元博基(本研究領域期間中は東京工業大学助教)が茨城大学工学部准教授に昇進している。
- ・ 山口勲(本研究領域期間中は東京工業大学助教)が島根大学総合理工学部の准教授に昇進している。
- ・ 安田琢磨(本研究領域期間中は東京工業大学博士課程)が九州大学未来化学創造センター准教授となっている。JST さきがけ「エネルギー高効率利用と相界面」領域の1期生として採択されている(採択課題名:「液晶半導体のメゾスコピック超構造を活用した有機電子デバイスの開発」、2011～2014年度)。

3.1.5 ナノブロックインテグレーションによる層状酸化物熱電材料の創製(河本邦仁)

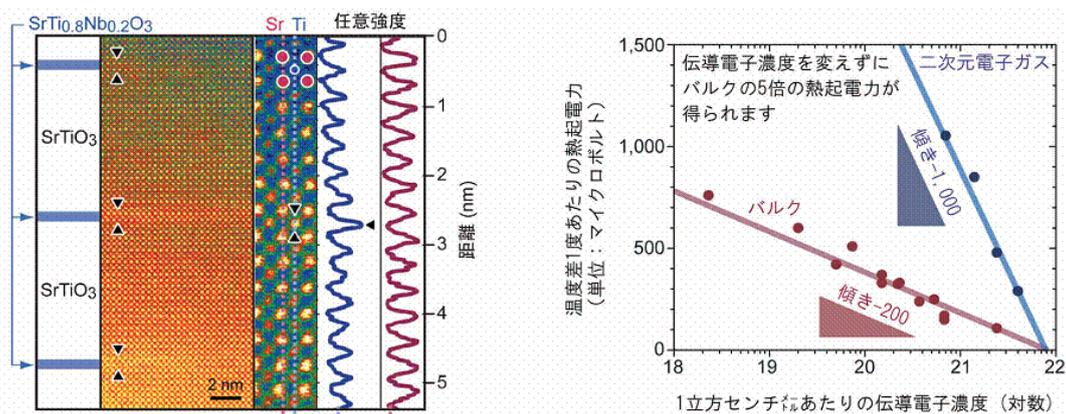
(1) 研究のねらいと研究期間中の達成状況

① 研究のねらい

原子・クラスターのナノレベルで設計された酸化物機能ブロックのインテグレーションにより、従来の熱電材料では達成不可能であった複合物性を実現し、次世代の高度エネルギー利用社会に資する高効率熱電変換材料を創製する。

② 期間中の研究成果

研究チームは、パルスレーザー堆積法と呼ばれる精密、超薄成膜技術により伝導電子を生成させた厚さ 0.4nm の $\text{SrTi}_{0.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_3$ 超極薄シートを、3.6nm の厚さの絶縁体 SrTiO_3 でサンドイッチした構造とすることで電子をため込むことに成功した(図 3-19)。その結果、量子サイズ効果が顕著となり二次元電子ガスの熱起電力はバルクのチタン酸ストロンチウムの 5 倍に、また、熱電変換性能指数はバルクの重金属の約 2 倍を達成した。これにより、多くの用途への幅広い応用が期待できる。



(左) SrTiO_3 ・二次元電子ガスの SEM 写真

(右) 起電力

▼で示した厚さ 0.4nm の部分が二次元電子ガス層

図 3-19 SrTiO_3 超極薄シート使用高性能熱電変換素子(従来比 2 倍)

③ 研究成果に関連した主な成果論文リスト(3 報以内)

- 1) Ohta H, Kim S-W, Mune Y, Mizoguchi T, Nomura K, Ohta S, Nomura T, Nakanishi Y, Ikuhara Y, Hirano M, Hosono H, Koumoto K, “Giant Thermoelectric Seebeck Coefficient of a Two-dimensional Electron Gas In SrTiO_3 .” , *Nature Materials*, **6**, 129 (2007)
- 2) Funahashi R, Urata S, Mizuno K, Kouuchi I, Mikami M, “ $\text{Ca}_{2.7}\text{BiO}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_9/\text{La}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{NiO}_3$ thermoelectric devices with high output power density.” , *Applied Physics Letters*, **85**, 1036 (2004)
- 3) Satake A, Tanaka H, Ohkawa T, Fujii T, Terasaki I, “Thermal conductivity of the thermoelectric layered cobalt oxides measured by the Harman method.” , *Journal*

(2) 本研究領域終了後の継続と発展状況

① 科学技術の進歩への貢献

河本は、本本研究領域終了後、新たな CREST 研究領域「二酸化炭素排出抑制に資する革新的技術の創出」の研究課題「高効率熱電変換材料・システムの開発」(2008-2013 年度) および JST 戦略的国際科学技術協力推進事業「日本-中国 (MOST) 研究交流(気候変動)」 「二酸化炭素排出抑制に向けた光・熱ハイブリッド太陽電池の先端技術開発」(2009~2012 年度) に参加し、以下の様な研究を展開している。本研究領域終了後の河本が著者の一人となっている論文は 52 報、責任著者論文数は 38 報である。

本研究領域終了後の本研究の成果は、熱電変換性能指数を向上させるためのナノ構造設計コンセプトの妥当性が確認できたこと、太陽電池/熱電ハイブリッド発電デバイスを構築しエネルギー変換効率 13.8% を達成したことである。

(i) 3D 人工超格子 SrTiO₃(STO) セラミックスの創製^{1), 2)}

河本は、量子ナノ構造熱電変換材料開発のために、先ず平均粒径 55-80nm の緻密セラミックスを作成し熱電変換性能指数に大きく影響を与える熱伝導率(κ)が粒径の減少により大きく低減できることを確認した(図 3-20)。また最少 κ は粒径 10nm で達成できることを実験結果に基づいた計算によって得た。これらの結果を踏まえ、STO 粒子の合成(ナノキューブ、ナノ板状、ナノロッド)を検討し(図 3-21)、各種形状の作成に成功した。併せてナノキューブを集積して三次元超格子構築のためのプロセス検討を行った。こうして得られた知見を集積し、熱電変換性能指数を向上させるためのナノ構造設計コンセプトの妥当性を確認した。

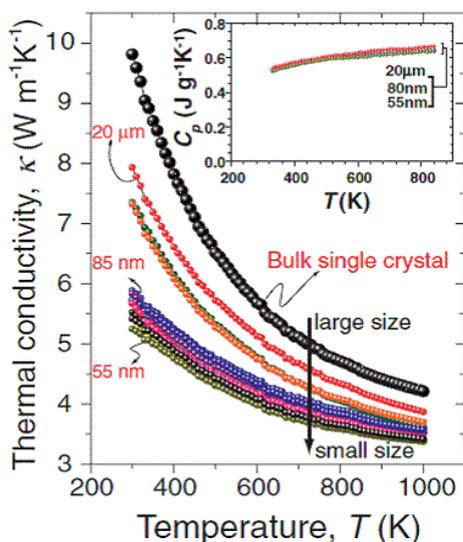


図 3-20 粒径と熱伝導率

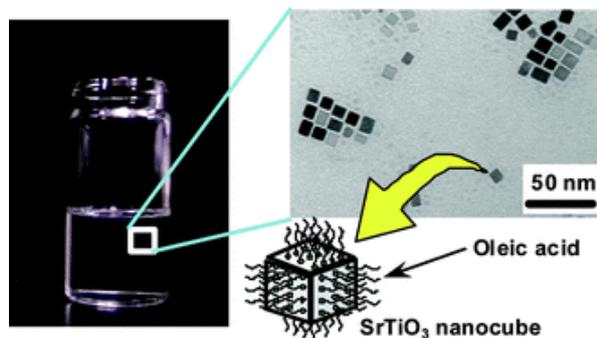


図 3-21 ナノキューブ集積による三次元超格子構築

(ii) エネルギー変換効率 13.8%の太陽電池/熱電ハイブリッド発電デバイスの構築と評価
河本は、材料開発とは別に TiO₂系色素増感太陽電池フィルムと BiTe 素子で構成される市販熱電モジュールを組み合わせた面積 6.25mm² のハイブリッドデバイスで、エネルギー変換効率 13.8%を達成した。

② 社会・経済的波及効果

本本研究領域は、ナノレベルの構造制御、粒径制御および熱電変換材料のポイントとなる熱伝導率の制御に関する技術の進歩を通して、革新的高効率熱電変換材料の創製に資するものである。河本のグループは本研究領域終了後 3 件の国内特許出願を行っているが、いずれも企業との共願であり、将来の実用化を目指している。

成果の公表については、2012年8月17日付の日経産業新聞に、「温度差発電の素子併用、太陽電池の効率5割向上、名大・中国の大学、赤外線熱使う」との見出しのもとに、太陽電池の下に熱電素子を貼り合わせた高効率光熱変換デバイスが報道された。このデバイスでは、太陽光中の紫外線と可視光線によって太陽電池が発電し、通り抜けた赤外線は熱電素子によって有効利用され更に発電が行われる。その結果、太陽電池のみの場合に比較して1.5倍に変換効率が向上する。さらに2012年8月27日の日経産業新聞が「熱電効果の利用、新材料で実用化近づく、廃熱発電や太陽電池、効率向上へ研究進む」の見出しのもと、熱電変換の効率がBi-Te合金よりも高い素材をSrとTiの酸化物を用いて開発したことを報道している。

③ 上記、継続と発展状況を示す研究成果に関連した主な成果論文リスト(4報以内)

- 1) Wang Y, Fujinami K, Zhang R, Wan C, Wang N, Ba Y, Koumoto K, “Interfacial Thermal Resistance and Thermal Conductivity in Nanograined SrTiO₃.” , *Applied Physics Express*, **3**, 031101 (2010)
- 2) Fujinami K, Katagiri K, Kamiya J, Hamanaka T, Koumoto K, “Sub-10nm strontium titanate nanocubes highly dispersed in non-polar organic solvents” , *Nanoscale*, **2**, 2080-2083 (2010)
- 3) Wan C, Wang Y, Norimatsu W, Kusunoki M, Koumoto K, “Nanoscale stacking faults induced low thermal conductivity in thermoelectric layered metal sulfides.” , *Applied Physics Letters*, **100**, 101913 (2012)

④ その他

上記のような業績を背景に河本は、文部科学大臣表彰(科学技術賞)(2008年)、応用物理学会論文賞(2008年)を受賞している。

本研究領域参加研究者の昇進、ポスト獲得状況等については以下の通りである。

- ・ 太田裕道(本研究領域期間中は名古屋大学准教授)が北海道大学電子科学研究所教授に昇進している。
- ・ Wunderlich, Wilfried(本研究領域期間中はCREST研究員)が東海大学工学部材料科学科准教授を経て、2012年より同教授となっている。
- ・ 増田佳文(本研究領域期間中は名古屋大学助教)が産業技術総合研究所先進製造プロ

セス研究部の主任研究員となっている。

- 野尻能弘(本研究領域期間中は九州大学博士課程)が九州大学水素利用技術研究センター特任助教を経て、現在は佐世保高専物質工学科の助教となっている。
- 菅原徹(本研究領域期間中は九州大学博士課程)が大阪大学産業科学研究所の助教となっている。
- 藤井武則(本研究領域期間中は CREST 研究員)が東京大学低温センター助教となっている
- 中野智仁(本研究領域期間中はCREST 研究員)が新潟大学工学部の助教となっている。

3.1.6 光機能自己組織化ナノ構造材料の創製(佐々木高義)

(1) 研究のねらいと研究期間中の達成状況

① 研究のねらい

独自の2次元ナノ物質を用いてこれらの自己組織化反応を活用して階層的もしくは傾斜的に集積する技術、機能性分子などと精密にナノ接合する技術を確立し、これにより新型太陽電池につながる高効率の光エネルギー変換、貯蔵機能の実現や省エネルギーに役立つ高感度セルフクリーニング薄膜等を開発する。

② 期間中の研究成果

様々な層状化合物を単層剥離することにより、厚さが分子レベルの2次元結晶であるナノシートを合成し、ナノスケール物質の新しいジャンルとして確立した。

得られた酸化物および水酸化物ナノシートは組成、構造に依存して、優れた光触媒性、強磁性、誘電性、超伝導性を示すことを明らかにし、これらの物性発現が1nm前後の極めて薄い厚みと究極の2次元性に基いていることを示した。このような知見から、応用として(a)酸化チタンナノシートをコーティング後、加熱して得られるアナターゼ膜の光誘起親水化特性、(b)酸化チタンナノシートを電極基板上に精密累積した多層薄膜の高い比誘電率、(c)鉄、コバルトを含む2種類の酸化チタンナノシートの交互積層体の高い磁気光学効果、を見出した。

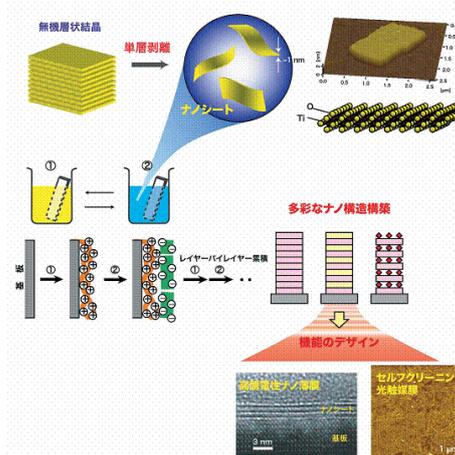


図 3-22 ナノシートを用いた機能性材料の創製研究のダイアグラム

③ 研究成果に関連した主な成果論文リスト(3報以内)

- 1) Takada K, Sakurai H, Takayama-Muromachi E, Izumi F, Dilanian R A, Sasaki T, “Superconductivity in Two-Dimensional CoO_2 Layer.” , *Nature*, **422**, 53-55 (2003)
- 2) Omomo Y, Sasaki T, Wang L Z, and Watanabe M, “Redoxable Nanosheet Crystallites of MnO_2 Derived via Delamination of a Layered Manganate.” , *Journal of the American Chemical Society*, **125**, 3568-3575 (2003)
- 3) Sakai N, Ebina Y, Takada K, Sasaki T, “Electronic Band Structure for Titania Semiconductor Nanosheets Revealed by Electrochemical and Photoelectrochemical Studies” , *Journal of the American Chemical Society* , **126**, 5851-5858 (2004)

(2) 本研究領域終了後の継続と発展状況

① 科学技術の進歩への貢献

佐々木のグループは、JST の CREST 研究領域「ナノ科学を基盤とした革新的製造技術の創成」における研究課題「無機ナノシートを用いた次世代エレクトロニクス用ナノ材料／製造プロセスの開発」に 2008 年度に採択された。この新規採択の研究領域期間中の目標は、(a)層状化合物を層 1 枚にまでバラバラに剥離して得られる無機ナノシートを 2 次元機能ブロックとして基板表面に精密累積し、ナノ薄膜や超格子を形成する液相プロセスを開発すること、(b)この製造技術を用いて、従来のバルク材料では実現が困難な革新的な性能を有する誘電体薄膜や透明磁性薄膜などを創製すること、(c)ガラスなど各種基材上に機能性結晶薄膜を配向成長させる技術を開発すること、(d)これらの実現により、電子・情報通信技術の発展に貢献すること、である。

本研究領域終了後の責任著者論文数が 72 報という数字にも表わされるように活発に研究が継続されその成果が報告されている。本研究領域終了後における典型的な成果は下記に述べる世界最高の誘電率を有する高誘電体ナノシートである。

(i) 高誘電体ナノシート¹⁾

高誘電性が期待される新規酸化物ナノシートの創製のために、Nb を含有する層状ペロブスカイト系酸化物に着目し前駆体の合成から研究をすすめてきた。これらを単層剥離して $\text{Ca}_2\text{NaN}_{n-3}\text{Nb}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n=3-7$)、 LaNb_2O_7 、 TiNbO_5 、 Ti_2NbO_7 等種々のナノシートを合成してきたが、Ti と Nb を含有するナノシート系においては Nb-O の八面体(図 3-23 の緑色)の連鎖様式はその組成により大きく変わり、Nb30% 程度の添加系において、膜厚 5-10nm レベルの薄膜で世界最高の誘電率 320 を有することを見出した(図 3-24)。

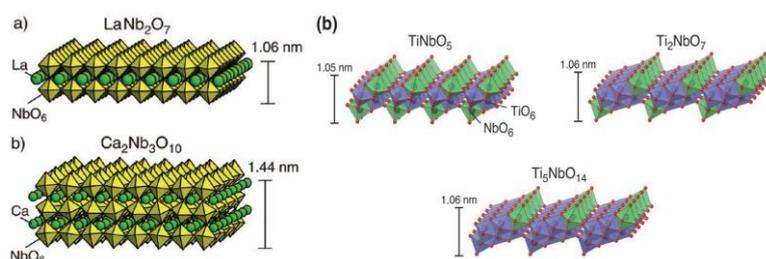


図 3-23 各種化合物の結晶構造

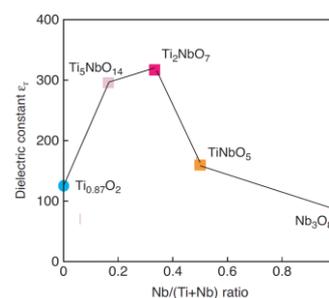


図 3-24 Nb/Ti 比と誘電率

(ii) 水酸化物ナノシート

非常に多くの新規水酸化物ナノシートの創製と物性に関する論文も報告している。例えば、(a)アニオン交換能(NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3^-$ 等)とフォトルミネッセンスを示す新規希土類水酸化物 $\text{RE}(\text{OH})_{2.5}\text{Cl}_{0.5} \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$ (RE: Eu, Tb, etc.) の発見、(b)Eu 水酸化物ナノシートの合成、(c) SO_4^{2-} によって強固にピラリングされた層状 $\text{Ln}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Ln = Pr to Tb; n = 2) の合成(図 3-25)と、赤(Eu)および緑(Tb)のフォトルミネッセンス特性、(d)2-ヒドロキシエタンスルホン酸をインターカレーション化合物として含有する複合層状複水酸化物は水を加えると同時に膨潤・ゲル化し水の追加によって半透明のコロイド状となることから強力な層状剥離剤となること、(e)層状複水酸化物のトポケミカル合成における三ヨウ化物イオンの特異な効果などである³⁾。特に層状剥離剤に関する発見は実用化のプロセスとして重要である。

(iii) その他

この他に、チタン含有酸化物ナノシートの光親水化触媒(紫外線照射による水滴接触角の低下)や太陽光水分解触媒の可能性、ナノシート化に伴う大きな物性変化(光ルミネッセンス増大)⁴⁾、異種ナノシート間の相互作用による高い磁気光学効果の発現原因、更にはナノシートシード層技術やナノシートのレイヤーバイレイヤー精密累積技術等、新規な発見を多数報告している。

② 社会・経済的波及効果

本本研究領域は、無機ナノシートからの液相プロセスによるナノ薄膜や超格子創製技術や、機能性結晶薄膜を基板上に配向成長させる技術を創製、発展させることにより、これまでのバルク材料では実現が困難であった飛躍的に高性能を有する誘電体、透明磁性体を創出し、電子・情報通信技術分野の革新に資するものである。佐々木のグループは今回の調査対象期間中に 22 件の特許出願を行っており、うち企業との共願は 7 件であり、将来の工業化を目指している。

更に Ti_2NbO_7 ナノシート等を用いた高性能ナノ誘電体膜については、NIMS および JST からプレスリリースされている(2011年7月14日)。

③ 上記、継続と発展状況を示す研究成果に関連した主な成果論文リスト(4報以内)

- 1) Osada M, Takanashi G, Li B-W, Akatsuka K, Ebina Y, Ono K, Funakubo H, Takada K, Sasaki T, “Controlled Polarizability of One-Nanometer-Thick Oxide Nanosheets for Tailored, High- κ Nanodielectrics”, *Advanced Functional Materials*, **21**, 3482–3487 (2011)
- 2) Liang J, Ma R, Geng F, Ebina Y, Sasaki T, “ $\text{Ln}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Ln=Pr to Tb; n~ 2): A New Family of Layered Rare-Earth

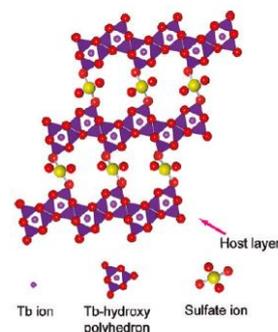


図 3-25 $\text{Tb}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の推定構造²⁾

Hydroxides Rigidly Pillared by Sulfate Ions.” , *Chemistry of Materials*, **22**, 6001–6007 (2010)

- 3) Ma R, Liang J, Takada K, Sasaki T, “Topochemical Synthesis of C-Fe Layered Double Hydroxides at Varied Fe/Co Ratios: Unique Intercalation of Triiodide and Its Profound Effect” , *Journal of the American Chemical Society*, **133**, 613–620 (2011)
- 4) Ozawa T C, Fukuda K, Akatsuka K, Ebina Y, Kurashima K, Sasaki T, “Enhancement of Host Excitation-Mediated Photoluminescence and Preferential Quenching of Direct Photoactivator Excitation-Mediated Photoluminescence by Exfoliation of Layered $\text{KLa}_{0.90}\text{Sm}_{0.05}\text{Nb}_2\text{O}_7$ into $\text{La}_{0.90}\text{Sm}_{0.05}\text{Nb}_2\text{O}_7$ Nanosheets.” , *Journal of Physical Chemistry C*, **113**, 8735–8742 (2009)

④ その他

佐々木は、一連のナノシート開発の業績が評価され、2008年に茨城県科学技術振興財団第19回つくば賞を、また2012年には日本化学会学術賞を受賞した。

本研究領域参加研究者の昇進、ポスト獲得状況等については以下の通りである。

- ・ 福田勝利(本研究領域期間中はCREST 研究員)が信州大学Nano-FIC 助教を経て、2011年より京都大学産官学連携本部特定准教授となっている。
- ・ 入江寛(本研究領域期間中は東京大学講師)が東京大学大学院工学系研究科准教授を経て、2009年より山梨大学クリーンエネルギー研究センターの教授に昇進している。
- ・ 保倉明子(本研究領域期間中は東京理科大学助教)が東京電機大学の准教授に昇進している。
- ・ 佐藤久子は(本研究領域期間中はCREST 研究員)がJST さきがけ研究領域「界面の構造と制御」の1期生として採択課題名「キラル金属錯体ネットワーク膜の製造とVCD/RAS コンカレント測定法の開発」が採択された。2006～2008年度はさきがけ専任研究者、2009年より愛媛大学大学院理工学研究科(理学系)の准教授兼任となり、2010年より同教授に昇進している。

3.1.7 界面ナノ制御による高効率な太陽光水分解システムの創製(中戸義禮)

(1) 研究のねらいと研究期間中の達成状況

① 研究のねらい

高効率・低コストの太陽エネルギー変換を目的として、安価な多結晶シリコン薄膜と微粒子二酸化チタン薄膜の組み合わせによる太陽光水分解において、金属ナノ粒子の担持、表面アルキル化などの界面ナノ制御技術の駆使により、10%以上の高効率を達成する。

② 期間中の研究成果

(i) Si/GaP 複合電極による高効率太陽光水分解

図 3-26 に示す複合電極は 2.3V という大きい光起電力を示す。この電極と白金対極とからなる電気化学セルでは外部バイアスなしに太陽光のみによる水の分解が可能であり、太陽エネルギーから化学エネルギーへの変換効率として 2.3-3.5%を得た。

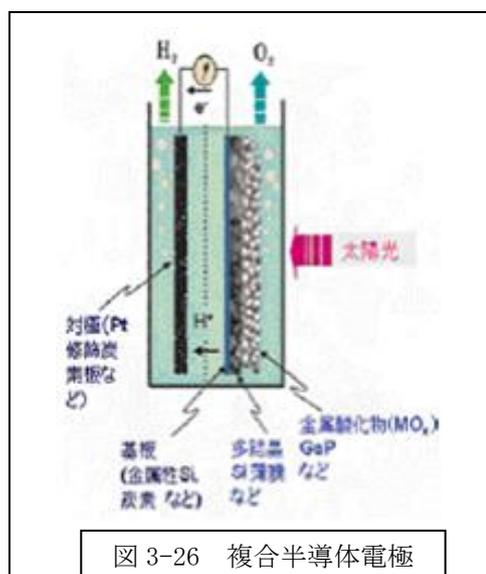


図 3-26 複合半導体電極による太陽光水分解

(ii) 太陽光による HI の H₂ と I₂ への分解

本研究では、高効率・低コストを目標に検討を進め、変換効率は、単結晶 Si 電極系で 7.4%、多結晶 Si ウェハ電極系で 5.4%、微結晶 Si 薄膜電極系で 2.3%であった。

(iii) 太陽光水分解の高効率化のための要素技術開発

(a)高性能微結晶 3C-SiC:H 薄膜、(b)Si 表面の修飾法(末端二重結合含有アルキル基によるアルキル化)、(c)理想的な n-Si/p-CuI ヘテロ接合、(d)多結晶 Si ウェハ表面の処理法(高効率な反射防止、シアン処理)、(e)新規高効率可視光応答性金属酸化物合成、光エッチング、など多数の技術が開発された。

③ 研究成果に関連した主な成果論文リスト(3 報以内)

- 1) Takabayashi S, Nakamura R, Nakato Y, "A nano-modified Si/TiO₂ composite electrode for efficient solar water splitting." , *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*, **166**, 107-113 (2004)
- 2) Yae S, Kobayashi T, Abe M, Nasu N, Fukumuro N, Ogawa S, Yoshida N, Nonomura S, Nakato Y, Matsuda H, "Solar to chemical conversion using nanoparticle modified microcrystalline silicon thin film photoelectrode." , *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **91**, 224-229 (2007)
- 3) Imanishi A, Okumura T, Ohashi N, Nakamura R, Nakato Y, "Mechanism of Water Photooxidation Reaction at Atomically Flat TiO₂ (Rutile) (110) and (100) Surfaces

- Dependence on Solution pH”, *Journal of the American Chemical Society*, 129, 11569-11578 (2007)

(2) 本研究領域終了後の継続と発展状況

① 科学技術の進歩への貢献

中戸を研究代表者とする研究グループは、本研究領域終了後も光による水の分解等の研究を継続しており、本研究領域終了後の研究成果は、電気化学的触媒活性の結晶型依存性、電極表面の吸着特性の表面構造依存性、触媒二成分系の O_2 ガス発生量への影響、電極の表面修飾法としてのヒドロシリル化の有効性、を下記の様に明らかにしたことがあげられる。

(i) RuO_2 使用電極関連¹⁾

図 3-27 のような複合半導体電極を太陽光による水の分解のために製作した。太陽光からの化学変換効率は 2.3% と計算された。また RuO_2 薄膜の水からの酸素発生に関する電気化学的触媒活性はアモルファス型の方が結晶型よりも大きいことを見出した。

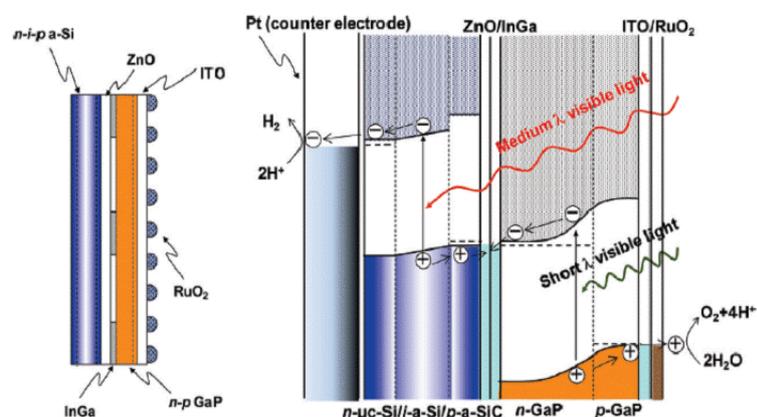


図 3-27 n -Si/ p -CuI/ n -i- p a-Si/ n - p GaP/ RuO_2 複合電極

(ii) TiO_2 系

n - TiO_2 ルチル表面の吸着特性の前処理依存性を研究した。HF 前処理表面の量子効率が単純なアニールのみの処理に比べて大きいのは、構造欠陥がドラスティックに減少するためと考えられた。更に染料分子の TiO_2 表面への吸着に対する光エッチングの影響は HF 処理よりも大きかったが、これは吸着した染料分子の特異的モルフォロジーによると考えられた。

(iii) $BiZn_2VO_6$ 系²⁾

$TiCl_4$ 水溶液による前処理により、 $BiZn_2VO_6$ 粒子薄膜電極の水の酸化に伴う光電流の増加と、原因として粒子形状の変化を報告した。更に TiO_2 と $BiVO_4$ との組み合わせた $Bi_xTi_yV_xO_{4x+2y}$ が高性能を示すことを見出した。

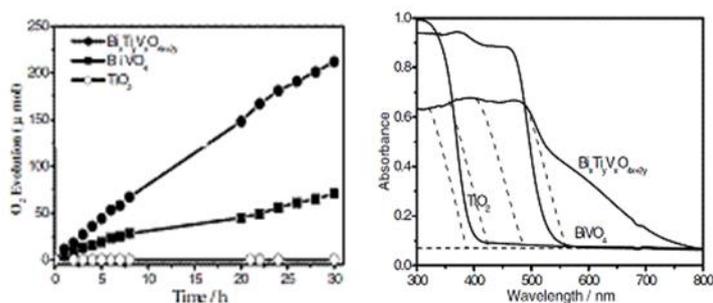


図 3-28 酸素発生量 (λ 420nm 以上) と各触媒の吸光度

(iv) Si 系³⁾

図 3-29 に示す様な構成の太陽電池は非常に高い開放電圧 (0.67V) を示し、また p-型 CuI がソフトなモルフォロジーであることと共に、H 又は CH₃ 末端 Si (111) の表面準位が低密度であることが、この高電圧の原因であることを見出した。また、Si の Si-H 末端を利用した表面修飾法として α 、 β 不飽和化合物の -20~63°C でのヒドロシリル化反応を見出した。

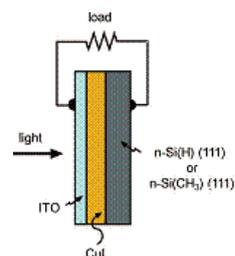


図 3-29 ITO/p-CuI/n-Si 太陽電池

② 社会・経済的波及効果

太陽光水分解のための触媒の設計・合成および複合型電極設計技術の進歩により、革新的に高効率な太陽光水分解デバイスの創出に資する。これによりエネルギー問題が重要視される中、再生可能エネルギーのコスト低減に結び付けることができる。すなわち、自然エネルギーの典型である太陽光を用いて普遍的に存在する水を光分解することにより、水素と酸素とを得ることが出来れば、水素は燃焼しても水を生成するのみであることから、環境に負荷を与えずに、熱源、電気エネルギー源(水素燃料電池等)として使用可能であることから、究極のエコエネルギー源となる。

③ 上記、継続と発展状況を示す研究成果に関連した主な成果論文リスト(4 報以内)

- 1) Yamane S, Kato N, Kojima S, Imanishi A, Ogawa S, Yoshida N, Nonomura S, and Nakato Y, "Efficient solar water splitting with a composite "n-Si/p-CuI/n-i-p a-Si/n-p GaP/RuO₂ semiconductor electrode.", *Journal of Physical Chemistry C*, **113**, 14575-14581 (2009)
- 2) Liu H, Imanishi A, Nakamura R, Nakato Y, "Highly active photocatalyst Bi_xTi_yV_xO_{4x+2y} (x≈y) for oxygen evolution under visible-light illumination.", *Physica status solidi (b) Basic Research*, **245**, 1807-1815 (2008)
- 3) Iimori H, Yamane S, Kitamura T, Murakoshi K, Imanishi A, Nakato Y, *Journal of Physical Chemistry C*, **112**, 11586-11590 (2008)

④ その他

中戸の大阪大学大学院基礎工学研究科の研究室は、教授の福井賢一、准教授の今西哲士の研究室となっているが、今西が中戸と論文の共著者となっており、研究の内容は今西に引き継がれている。

本研究領域参加研究者の昇進、ポスト獲得状況等については以下の通りである。

- ・ 大竹才人(本研究領域期間中は CREST 研究員)が愛知工科大学工学部機械システム工学科の准教授となっている。
- ・ 夏原大宗(本研究領域期間中は岐阜大学博士課程大学院生)が岐阜大学工学部電気電子工学科の助教となっている。
- ・ 傍島靖(本研究領域期間中は岐阜大学博士課程大学院生)が大阪大学大学院基礎工学研究科の助教となっている。

- 飯田民夫(本研究領域期間中は岐阜大学博士課程大学院生)が岐阜工専電気情報工学科の助教となっている。
- 中西周次(本研究領域期間中は大阪大学助教)が東京大学先端科学技術研究センターの特任准教授となっている。
- 鷹林将(本研究領域期間中は大阪大学博士課程大学院生)が東北大学電気通信研究所の研究員となっている。
- 大橋理人(本研究領域期間中は CREST 研究員)が大阪大学大学院工学研究科(応用化学専攻)の専任講師となっている。
- 村上能規(本研究領域期間中は長岡技術科学大学助教)が八戸工業高等専門学校総合科学科の准教授となっている。
- 村越敬(本研究領域期間中は大阪大学助教授)が北海道大学大学院理学研究科(化学専攻)教授となっている。
- 劉海梅(Liu Haimei)(本研究領域期間中は CREST 研究員)が State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology 研究員となっている。
- 中村龍平(本研究領域期間中は大阪大学大学博士課程大学院生)が東京大学大学院工学研究科(応用化学専攻)助教となっている。
- 深見一弘(本研究領域期間中は大阪大学大学博士課程大学院生)が京都大学エネルギー理工学研究所助教となっている。
- 辻悦司(本研究領域期間中は大阪大学大学修士課程大学院生)が北海道大学大学院工学研究科(物質化学専攻)助教となっている。

3.1.8 ナノ組織制御による高臨界電流超伝導材料の開発(松本要)

(1) 研究のねらいと研究期間中の達成状況

① 研究のねらい

高温超伝導線材の実用化には臨界電流密度の数倍の向上が必要とされている。本研究ではナノ組織制御によって人工ピンニング点(APC)を超伝導体中に導入し、量子化磁束の集団を効果的にピンニングして臨界電流密度の飛躍的向上を目指す。

② 期間中の研究成果

高温超伝導体の実用化のために必須であるゼロ抵抗の臨界電流の向上のためには、磁束粒子のしっかりとしたピン止めが最重要課題である。本研究課題のアプローチは、粒界のないエピタキシャル高温超伝導薄膜に、人工的に設計されたナノスケールの結晶欠陥・ナノ組織を導入し、これらを人工ピンとすることである。ポイントは、基本的な超伝導部分は粒界のない単結晶とし、その中に人工ピンを高密度に導入することである。図3-30は人工ピンの概念図であり、次元性が重要である。図3-31は作成した人工ピンの電子顕微鏡写真であり、液体窒素温度(77K)の磁場下で実用 NbTi 超伝導線材の臨界電流値を上回る電流値が得られた。

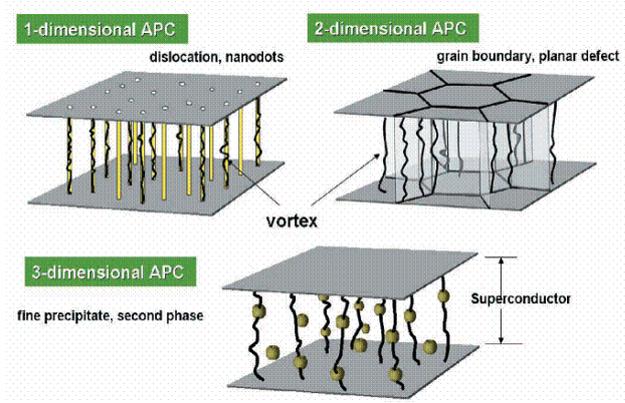


図 3-30 人工ピンのナノ構造

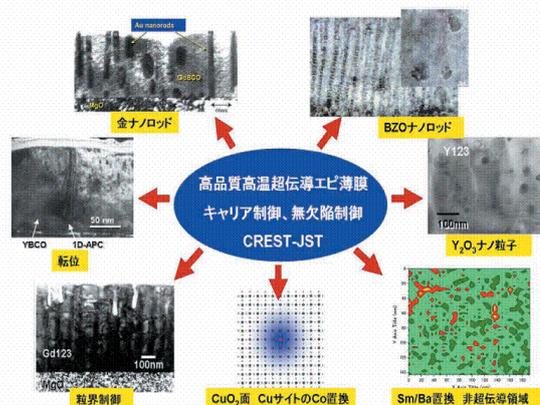


図 3-31 実際に作製した人工ピンの例

③ 研究成果に関連した主な成果論文リスト(3 報以内)

- 1) Matsumoto K, Horide T, Osamura K, Ichinose A, Mukaida M, Yoshida Y, Horii S, “Enhancement of Critical Current Density of YBCO Films by Artificial Pinning Centers due to the Distributed Nano-Scaled Y_2O_3 Islands on Substrates.” , *Physica C*, **412-414**, 1267-1271 (2004)
- 2) Mukaida M, Ito M, Kita R, Horii S, Ichinose A, Matsumoto K, Yoshida Y, Saito A, Koike K, Hirose F, Ohshima S, “Reduction of surface resistance of $ErBa_2Cu_3O_y$ films by $BaZrO_2$ nano-particle inclusion.” , *Japanese Journal of Applied Physics*, **43**, p.1623-1325 (2004)
- 3) Yoshida Y, Matsumoto K, Miura M, Ichino Y, Takai Y, Ichinose A, Horii S, Mukaida

M, “High-Critical-Current-Density $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ Films Induced by Surface Nanoparticles.”, *Japanese Journal of Applied Physics*, **44**, L546-548 (2005)

(2) 本研究領域終了後の継続と発展状況

① 科学技術の進歩への貢献

松本は、JST シーズ発掘試験 A(発掘型)「低コスト二軸配向金属基板を用いた高性能次世代超伝導線材の開発」(2008~2009 年度)、ALCA 太陽電池および太陽エネルギー利用システムの「超伝導システム」中の「原子レベル制御による 120K 級超伝導線材の開発」(2010 年度~)、並びに科研費基盤研究(S)「量子化磁束のダイナミクス制御と物質科学への展開」(2011~2015 年度)、の研究助成金を得て研究を行っている。

JST シーズ発掘試験 A(発掘型)では、高温超電導体を実用化させるために必要な技術の開発が主と考えられる。ALCA では、原子レベルからのキャリア制御・ナノ構造制御・ピン止め制御、等々という新しいコンセプトに基づいて、銅酸化物超伝導体(Hg 系、Bi 系、RE123 系等々、RE=希土類)の臨界温度、不可逆磁場、および臨界電流密度を同時に向上させる新規技術を開拓する。更にこの技術を用いて、現状の銅酸化物超伝導線材の特性を超えて、より高温・高磁場中において使用可能な 120K 級超伝導線材を実現することを目指している。また、基盤研究(S)では、物質相や秩序相、異種結晶界面や局所ひずみ、結晶構造や電子状態の急峻な変化・パターン、等々をエピ膜中に作り出すことを目的としている。併せて、相固有の研究として、ナノ複合・ヘテロエピタキシャル薄膜技術を発展させ、超伝導電流の上限を理論限界近傍にまで高めるための道筋を明らかにする。こうして得られた知見を用いて様々な機能性材料への展開も目指している。

本研究領域期間中のほとんどの研究が本研究領域終了後も継続され、後述の④項に示す様に複数の研究機関との共同で活発な研究が行われている(本研究領域終了後の松本が著者の一人となっている論文は 56 報、責任著者論文は 6 報である)。

これまでに開発されている超伝導物質の性能は図 3-32 の通りであり、77K で動作する人工ピン止め点導入 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (YBCO) をコーティングした伝導体である(ちなみに上記松本が著者の論文 56 報中、52 報がこの RE(RE=Y etc.)BCO に関するものであった)。

作動温度を 120K にするためには臨界電流値を大きく増加させなければならないが、そのために解決しなければならない問題は粒界の影響である。この問題に関して臨界電流値の角度依存

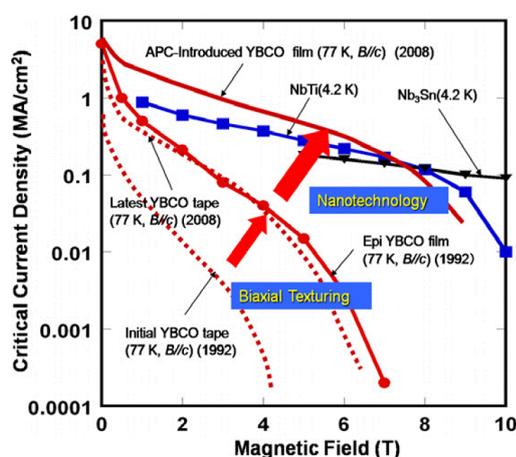


図 3-32 臨界電流密度の開発推移¹⁾

性の測定と解析を行い、粒界の密度と分布の制御によりコーティングタイプの臨界電流値を増加させることが可能であること、すなわち電流方向にほとんど平行な粒界が高密度に

存在する構造が目指すべき構造であると提案した²⁾。

この他に、(a) RE リッチ粒子の添加が三次元ピン止め点として作用することによる臨界電流値の増大、薄膜製造法が臨界電流値に与える影響(パルスレーザー堆積法(PLD)とスパッタリングを比較すると PLD が優れる)、(c) PLD による $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜形成時の酸素濃度が結晶性と臨界温度に与える影響、等を本研究領域終了後の成果として報告している。

② 社会・経済的波及効果

本研究は、原子レベルの制御技術の発展により、臨界温度のより高温化に資するものである。本技術が実用化されれば、現在使用されている液体 He 温度はもちろんのこと、更に高温超電導体と呼ばれる 77K(液体 N_2 温度作動)に比較して必要とされる冷却エネルギーが十分に低くなることが予想される。すなわち、本研究の進展は、今後の低エネルギー消費システムの構築に極めて重要な役割を持つ。

超伝導体の応用としては送電線やリニア新幹線があげられ、前者については、最近液体 He 温度の超伝導体を用いた超伝導ケーブルの実証試験(NEDO)の開始が報じられている(2012年10月29日、日本経済新聞)。また後者についても JR 東海による建設計画が動き出しており、高温超伝導体の開発は、このような動きを加速することを期待して研究がすすめられている。

本研究の成果に関して、本研究領域期間中に申請された特許が、国内 5 件、海外 4 件成立すると共に、本研究領域終了後も 1 件の特許出願が行われている。

③ 上記、継続と発展状況を示す研究成果に関連した主な成果論文リスト(4報以内)

- 1) Matsumoto K, Mele P, “Artificial pinning center technology to enhance vortex pinning in YBCO coated conductors.”, *Superconductor Science and Technology*, **23**, 014001 (2010)
- 2) Horie T, Matsumoto K, “Evaluation of vortex pinning across low angle grain boundary in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ film.”, *Applied Physics Letters*, **101** (11), 112604 (2012)

④ その他

本研究領域終了後の松本の名前が記載されている論文は 58 報であるが、一つの研究機関の論文は松本の在籍する九州工大の 2 報のみで、他は全て他の研究機関との共著である。具体的には、九州工業大学、電力中研、九州大学、名古屋大学、東京大学、静岡大学、東北大学、熊本大学、京都大学、首都大学東京、高知工科大学、日本原子力研究開発機構、物質科学研究機構、東海大学、ルーマニアの研究機関、オランダの研究機関などが挙げられる。

プロジェクト参加研究者の昇進、ポスト獲得状況等については以下の通りである。

- ・ Paolo Mele(本研究領域期間中は CREST 研究員)が広島大学サステナブル・ディベロップメント実践研究センター(学際融合領域研究部門)の第 1 期テニユアトラック講師として 2011 年 3 月に着任した。
- ・ 吉田隆(本研究領域期間中は名古屋大学准教授)が名古屋大学大学院の教授に昇進している。

- 一野祐亮(本研究領域期間中は名古屋大学准教授)が上記吉田研究室の准教授となっている。
- 寺西亮(本研究領域期間中は九州大学助教)が九州大学工学府材料物性工学専攻の准教授に昇進している。
- 堀井滋(本研究領域期間中は九州大学助教)が高知工科大学物質・環境システム工学科の准教授に昇進している。
- 三浦大介(本研究領域期間中は首都大学東京助教)が首都大学東京 理工学研究科電気電子工学専攻の准教授に昇進している。
- 足立大樹(本研究領域期間中は京都大学助教)が兵庫県立大学工学部の准教授に昇進している。

3.1.9 ナノ構造単位材料から構成される電力貯蔵デバイスの構築(山木準一)

(1) 研究のねらいと研究期間中の達成状況

① 研究のねらい

リチウムイオン電池やキャパシタに代表される電力貯蔵デバイスの性能は、単にその電極材料のマクロな化学組成から一意的に決まるのではなく、電極を構成する活物質の粒径や空孔構造といったナノ構造に大きく影響される。本研究では、このようなナノ構造の新規構築と制御により、新規機能の発現の学術的解明と電力貯蔵デバイスの性能向上を目指した。

② 期間中の研究成果

(i) リチウムイオン電池の研究

正極活物質のナノサイズ化(現行品は $5\mu\text{m}$)し表面積の増大することで、活物質内のイオンの拡散距離が短くなり高出力化が可能となる。これを実現するため現在使用されている LiCoO_2 のナノサイズ化の研究に取り組み、その粒径や空孔構造に関する制御技術の構築を進めた。その結果として、 25nm 程度の粒径を得ることに成功した(図 3-33)。この LiCoO_2 を正極として用いた電池の出力特性は粒径に依存し、 25C の大電流放電で容量は小電流放電の 80% を維持できるようになった(図 3-34)。

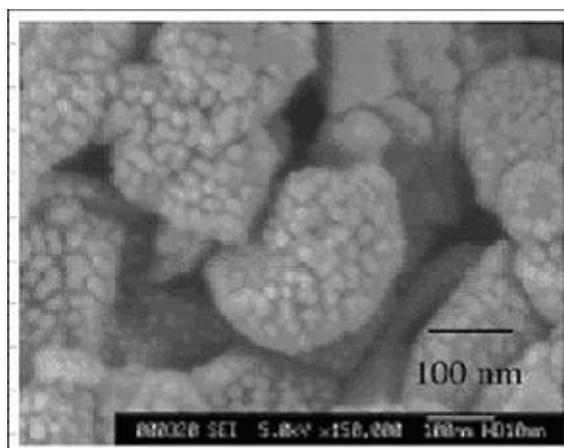


図 3-33 合成した LiCoO_2 の SEM 画像 ($\times 13$)

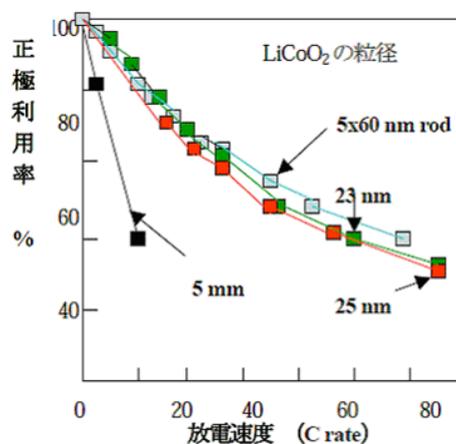


図 3-34 正極利用率の放電速度依存性

(ii) 電気化学キャパシタの研究

電気化学キャパシタの場合、電極表面形態のナノサイズ化による表面積の増大に伴って出力向上のみならず容量そのものの増加が期待される。そこで種々の方法で作成した種々のナノ粒子を用いて電極薄膜を電析法により作成した。その結果従来法で作成した試料に比べ $1.4\sim 1.6$ 倍の比容量が得られること、また Co 系材料ではニッケルとの 2 成分系とすることにより、単独成分の場合の 2 倍近い約 800F/g の高い比容量を得た。

③ 研究成果に関連した主な成果論文リスト(3 報以内)

- 1) Kawamura T, Makidera M, Okada S, Koga K, Miura N, Yamaki J, “Effect of nano-size LiCoO₂ cathode powders on Li-ion cells.” *Journal of Power Sources*, **146**, 27-32 (2005)
- 2) Hang B T, Okada S, Yamaki J, “Fe₂O₃-filled carbon nanotubes as a negative electrode for an Fe-air battery.” , *Journal of Power Sources*, **178**, 394-401 (2008)
- 3) Gupta V, Gupta S, Miura N, “Potentiostatically deposited nanostructured Co_xNi_{1-x} layered double hydroxide as electrode materials for redox-supercapacitors.” , *Journal of Power Sources*, **175**, 680-685 (2008)

(2) 本研究領域終了後の継続と発展状況

① 科学技術の進歩への貢献

本研究領域終了後も責任著者論文 36 報が公表されており活発に研究が行われている。これは山木(2012年3月定年退官)が JST 戦略的国際科学技術協力推進事業「日本—インド研究交流」「情報通信機器に用いるリチウムイオン電池用高性能電極材料の開発」(2008~2009年度)、JST シーズ発掘試験 A(発掘型)「ヘテロ結合した活物質微粒子の新規液相合成と長寿命・ハイパワー電池の開発」(2009~2010 年度)に参加し、他に共同研究者の岡田重人(2012年4月より教授)も多くのプロジェクトに参加して研究を進めている。幅広く行っているためと考えられる。そのため、下記のように様々なアプローチによる研究成果が報告され、化学工業日報による報道 2 件、日刊工業新聞による報道 2 件が行われている。

本研究領域終了後の研究成果は、(i)種々の合成手段を駆使した新規電極材料のナノ、ミクロ構造の制御、および、電極材料のとの関連の研究からサイズ並びに分散状態が電池性能に与える影響、(ii)フッ化物電極材料の熱安定性と放電容量のサイズ依存性、(iii)水を電解質としたリチウムイオン電池、ナトリウムイオン電池の試作と評価、(iv)全固体リン酸塩対称電池(放電容量は 92 mAh g⁻¹ at 22 μA cm⁻² at 80 °C)の試作と評価である。

(i) 充放電特性、電気容量改良のための新規正極材料の種類、サイズ、分散状態と電池性能の関連の研究

NEDO の次世代自動車用蓄電池技術開発研究(2009 年度)の一環として、均一なナノサイズ(約 7nm)とミクロンレベルサイズの正極材料の充放電特性との関連の研究(図 3-35)を実施した。高い充放電特性を実現するためには、リチウムイオンの速い移動が必要であり、これを達成するためには良好に分散したナノサイズの活物質が必要であることを明らかにした。

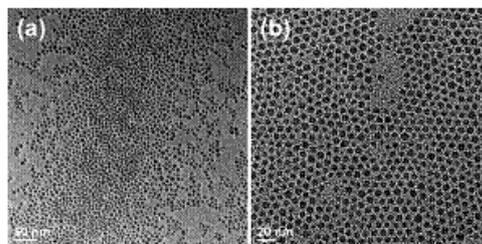


図 3-35 粒子 TEM 写真¹⁾

(ii) 熱安定性の改良とフッ化物

金属フッ化物はリチウムイオン電池の高温での熱安定性に寄与すると共に、粒径が小さ

いほど放電時の放電容量が大きいことを明らかにした。

(iii) 水を電解質とした電池

$\text{LiMn}_{0.05}\text{Ni}_{0.05}\text{Fe}_{0.9}\text{PO}_4$ を正極、 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ を負極、飽和 Li_2SO_4 水溶液を電解質とした構成の電池を製作し、サイクル電圧範囲を制御することにより、酸素ガスや水素ガスの発生はみられなかったこと、またこのような構成の電池は安価で安全、かつ高速充電ができる可能性について報告した²⁾。また Na_2TiPO_4 を水性ナトリウムイオン電池の負極とした最初の例も報告した³⁾。

(iv) 他の電極材料使用電池

全固体リン酸塩対称電池(放電容量は 92 mAh g^{-1} at $22 \text{ } \mu\text{A cm}^{-2}$ at $80 \text{ } ^\circ\text{C}$)の研究開発を進めた。

② 社会・経済的波及効果

本研究は LiCoO_2 の研究で蓄積されたナノサイズ制御技術を新しい活物質にも展開し、リチウムイオン電池の高性能化、低コスト化、高い安全性の実現を可能にするものである。

本研究の成果に関して下記の様な新聞発表が行われ、研究の進歩、成果が社会に周知されるよう広報活動が行われている。

まず化学工業日報 2009 年 4 月 23 日付において、「リン酸鉄リチウム、三井造船早期事業化狙う」との見出しのもとに、九州大学先導研(山木・岡田研)と三井造船の 2001~2004 年度共同研究(リチウムイオン電池用リン酸鉄リチウム系正極の性能向上に関する研究)の成果として三井造船が量産化を検討していることが報道された。また同紙 2009 年 11 月 19 日付に「住化と共同でリン酸鉄」との見出しのもと、山木・岡田研究室がコストパフォーマンスに優れるリチウム電池用正極材料リン酸鉄 LiFePO_4 を開発したことを報じている。更に、日刊工業新聞 2011 年 3 月 3 日付において「ナトリウムイオン電池、二次電池のダークホース？」との見出しのもとに、Na イオン電池は希少金属である Li を使わないため資源リスクが小さく、また正極材の鉄酸化物もコストが低くできること、そして九州大学、山口大学と住友化学の三者が共同でこのナトリウムイオン電池を開発していることを報じた。これに加えて、同紙 2011 年 11 月 10 日付において「ナトリウムイオン二次電池 電解質に水溶液 試作成功」の見出しのもと、九州大学のグループが開発中の水系ナトリウムイオン二次電池は、Na、Mn と 0 からなる化合物が負極として使用できること、コストが 4 分の 1 となる可能性があること、さらに室温作動に成功したことを報道した。

また知的財産権についても国内出願 9 件、国際出願 2 件を出願すると共に、日本碍子、住友化学、トヨタ自動車との産学連携も進めており、種々の用途での実用化を目指している。

③ 上記、継続と発展状況を示す研究成果に関連した主な成果論文リスト(4 報以内)

- 1) Doi T, Yatomi S, Kida T, Okada S, Yamaki J, “Liquid-Phase Synthesis of Uniformly Nanosized LiMnPO_4 Particles and Their Electrochemical Properties for Lithium-Ion Batteries.”, *Crystal Growth & Design*, **9**, 4990-4992 (2009)

- 2) Liu X-H, Saito T, Doi T, Okada S, Yamaki J, “Electrochemical properties of rechargeable aqueous lithium ion batteries with an olivine-type cathode and a Nasicon-type anode.” , *Journal of Power Sources*, **189**, 706-710 (2009)
- 3) Park S II, Gocheva I, Okada S, Yamaki J, “Electrochemical Properties of $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ Anode for Rechargeable Aqueous Sodium-Ion Batteries.” , *Journal of the Electrochemical Society*, **158**, A1067-A1070 (2011)

④ その他

上記の活動から、山木は2008年に九州大学研究・産学官連携活動表彰を受けている。更に、山木は2012年3月定年退官後、2012年4月からは京都大学特任教授に着任、革新型電池開発グループリーダーとなっている。山木の退官後、研究室は准教授の岡田が教授として引き継ぎ、文部科学省、JST、NEDO等の研究助成金を得て研究を継続している。

本研究領域参加研究者の昇進、ポスト獲得状況等については以下の通りである。

- ・ Bui Thi Hang(本研究領域期間中はCREST 研究員)がハノイ大学(ベトナム)の講師となっている。

3.2 2004 年度採択課題

3.2.1 電極二相界面のナノ領域シミュレーション(池庄司民夫)

(1) 研究のねらいと研究期間中の達成状況

① 研究のねらい

燃料電池の実用上の特性を向上させるために解明すべきキーファクターは、出力電圧ではなく、出力電流すなわち電極触媒の活性であり、その重要な因子は電極-溶液の二相界面、そのナノ領域での構造や反応性(電子も含めた動力学)である。最近の方法論の進歩とコンピュータの並列性能の向上で複雑な系のシミュレーションが可能となったことから、これを用いて上記因子を明らかにする。

② 期間中の研究成果

本研究課題においては電池の電流電位曲線を決定する要素を主に第一原理的なシミュレーションから研究した。すなわち、電極上での電子移動反応、電極表面ナノ構造、電解質膜内のイオン移動、など電極二相界面を対象とした分子・原子オーダーからのナノ領域シミュレーションであり、特に固体高分子形の水素燃料電池を対象に研究を進めた。

(i) 電極上での電子移動反応

この検討のための計算手法を開発し、有限温度での電圧バイアス下でのウェットな電極反応の第一原理シミュレーションを世界で初めて可能とした。第一原理計算には密度汎関数法(DFT)の標準的な第一原理分子動力学計算プログラムである STATE(一般化密度勾配近似(GGA)、擬ポテンシャル、平面波基底)を用いた。

(ii) 電極表面ナノ構造と反応活性

燃料電池の電極の活性向上のための電極表面の設計指針を第一原理シミュレーションから得た。本研究課題では有効遮蔽体(ESM)を用いる方法を開発した。

(iii) 電解質膜内のイオン移動

これまで電解質膜のような不均一な場でのプロトン伝導の予測は無理であったが、今回の研究により、プロトン伝導度と水の含有量との関係などを明らかにした。

(iv) ナノからマクロへの階層的なシミュレーション

燃料電池の電流電位曲線を第一原理から次の手順で求めた。

水素極と酸素極の電子移動反応の交換電流密度を算出する⇒白金-炭素間の性質を第一原理計算で得てそれをもとに Phase Field 法で電極表面の有効な白金形状を決定する⇒プロトンの伝導度を第一原理分子動力学計算で得て、それから LBM でナフィオン膜の有効的な伝導度を求める⇒最後にマクロな拡散・流動問題を解く。

前記 i) ~ iii) で求めたパラメータが最終的に燃料電池の性能にどのように影響するか

を階層的なシミュレーションで明らかにできた。

③ 研究成果に関連した主な成果論文リスト(3 報以内)

- 1) Otani M, Hamada I, Sugino O, Morikawa Y, Okamoto Y, Ikeshoji T, “Electrode Dynamics from First Principles”, *Journal of the Physical Society of Japan*, **77** (2), 024802 (2008)
- 2) Otani M, Sugimoto O, “First Principles calculations of charged surfaces and interfaces: A plane-wave nonrepeated slab approach.” *Physical Review B*, **73**, 115407 (2006)

(2) 本研究領域終了後の継続と発展状況

研究代表者の池庄司は、2010 年に産業技術総合研究所を定年退職後も、東北大学金属材料研究所客員研究員、産業技術総合研究所名誉リサーチャーとして、さらに 2010 年 4 月に設立された技術研究組合 FC-Cubic を通じて、電池の計算科学の研究を継続している。

本研究領域の主要な成果である「電場下での第一原理計算手法」を、NEDO の「固体高分子形燃料電池実用化推進技術開発」(2010～2014 年度)といったプロジェクトを通じて、燃料電池計算の現実系に展開している。この NEDO の燃料電池プロジェクトでは、テーマ a ～ h の課題の中で、

テーマ e : 酸化物系非貴金属触媒(分担：東京大学物性研究所 杉野修)

テーマ f : MEA 材料の構造・反応・物質移動解析(分担：産業技術総合研究所 大谷実、土田英二、崔隆基、池庄司民夫)

に本本研究領域のメンバーが多数参加している。特にテーマ f では、電極反応と高分子電解質の 2 課題のシミュレーションを行っており、池庄司はこの 2 課題の指導的立場関わっている。実験も含めた電極反応課題全体の代表は、本本研究領域での共同研究者でもあった大谷実が務めている。

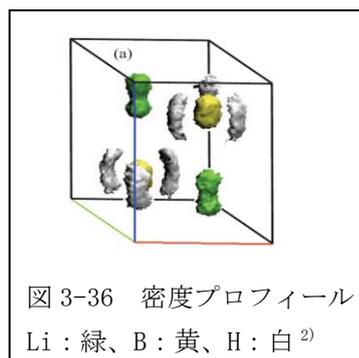
① 科学技術の進歩への貢献

(i) H₂O/Pt 界面の構造に関する研究

H₂O/Pt 界面の構造の分子動力学計算を行い、表面が中性の場合には O 原子を表面に向けた接触層が形成されること、表面が陰性であれば H 原子が表面に向けた構造が作られること、更に強くバイアスがかかれば接触層内に疎水性二重層が形成されることを明らかにした。更に Pt 電極が正に帯電している場合の計算により、酸素一電極反応や水の電気分解の様な反応は活性化エネルギーが低いことを明らかにした¹⁾。

(ii) LiBH₄ 中の Li イオン伝導

超イオン性伝導の解明のための第一原理計算により、高温相においては Li と B のサイトが二重にスプリットすると共にディフューズとなっていることを見出した(図 3-36)。また Li のホッピングと H の移動を見出した。



また、高イオン電導性は、 Li^+ イオンと三つの BH_4^- イオンに囲まれたサイトでの準安定状態の Li^+ の発生に起因していることを見出した²⁾。

(iii) 高分子電解質膜中のプロトン移動

燃料電池のセパレータとしてナフィオンや炭化水素系の高分子電解質膜が使われている。第一原理計算を用いてこれら高分子電解質膜のプロトン伝導メカニズムを明らかにし燃料電池の性能改善に資するため検討を行った。濃度勾配による拡散と静電力による移動がプロトン移動の要因と考えられ、計算により得られた空間平均伝導度は、スルホン酸基の分布に依存して、バルクの値とは異なることを見出した^{3), 4)}。

(iv) スーパーコンピュータ「京」の戦略プログラムへの展開

文部科学省次世代スーパーコンピュータ戦略委員会の中で、エネルギー関連の戦略分野として燃料電池計算が取り上げられ、文部科学省「革新的ハイパフォーマンス・コンピューティング・インフラ(HPCI)の構築」の戦略プログラム分野2「新物質・エネルギー創成」の中の戦略課題小委員会 第4部会「エネルギー変換」(代表:物性研 杉野修)に池庄司のほか、本本研究領域のメンバーが数多く参加している。

化学電池関係の課題は以下の2課題があり、その両方で本本研究領域メンバーが代表となっている。

重点課題1: 燃料電池関連物質における基礎過程の大規模計算による研究

(代表:物性研 杉野修)

サブ課題3: 高性能リチウムイオン電池の開発に向けた基礎的研究

(代表:産総研 大谷実)

② 社会・経済的波及効果

新たな系(電場下)での第一原理計算手法の開発と、より高速な計算プログラム、アルゴリズムの開発・改良により、実験を行わなくてもシミュレーションによって電極での反応等複雑な反応のメカニズムを推定することが可能となった。電池に適用することで、エネルギー問題の解決に向けた電池(燃料電池、リチウム電池などの二次電池)開発に寄与する。

③ 上記、継続と発展状況を示す研究成果に関連した主な成果論文リスト(4報以内)

- 1) Ikeshoji T, Otani M, Hamada I, Okamoto Y, "Reversible redox reaction and water configuration on a positively charged platinum surface: first principles molecular dynamics simulation.", *Physical Chemistry Chemical Physics*, **13**, 20223-20227 (2011)
- 2) Ikeshoji T, Tsuchida E, Morishita T, Ikeda K, Matsuo M, Kawazoe Y, Orimo S, "Fast-ionic conductivity of Li^+ in LiBH_4 .", *Physical Review B*, **83**, 144301 (2011)
- 3) Choe Y-K, Tsuchida E, Ikeshoji T, Ohira A, and Kidena K, "An Ab Initio Modeling Study on a Modeled Hydrated Polymer Electrolyte Membrane, Sulfonated

- Polyethersulfone (SPES)”, *Journal of Physical Chemistry B*, **114** (2010) 2411-2421
- 4) Choe Y-K, Tsuchida E, Ikeshoji T, Yamakawa S and Hyodo S, “Nature of proton dynamics in a polymer electrolyte membrane, nafion: a first-principles molecular dynamics study”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **11** (2009) 3892-3899

④ その他

池庄司は、「第一原理からの電極反応ダイナミクス」で2009年に日本物理学会論文賞を受賞している。(大谷、濱田、岡本、森川、杉野との共同)

本研究領域参加研究者の昇進、ポスト獲得状況等については以下の通りである。

- ・ 秋永宣伸(本研究領域期間中はCREST 研究員)が神戸大学大学院 システム情報学研究科特命助教を経て、理化学研究所計算科学研究機構 量子系分子科学研究チームの研究員となっている。
- ・ 胡春平(本研究領域期間中はCREST 研究員)が物質・材料研究機構(NIMS) 研究員を経て2010年より東京理科大学理学部物理学科(渡辺一之研究室)の助教となっている。
- ・ 森川良忠(本研究領域期間中は大阪大学准教授)が大阪大学大学院工学研究科(精密科学・応用物理学専攻)教授に昇進している。
- ・ 濱田幾太郎(本研究領域期間中はCREST 研究員)が東北大学原子分子材料科学高等研究機構理論研究室の助教となっている。
- ・ 大谷実(本研究領域期間中は東大物性研の助教)が、2008年に産総研計算科学研究部門の研究員(任期付であるが正規職員)となり、2010年にグループ長、2011年に任期無しとなっている。
- ・ 吉本芳英(本研究領域期間中は東大物性研の助教)が、2010年に鳥取大学准教授となっている。
- ・ 兵頭志明(本研究領域期間中は豊田中央研究所研究室長)が、2011年に兵庫県立大学の教授となっている。
- ・ 倉本圭(本研究領域期間中は豊田中央研究所グループリーダー)が、兵庫県立大学の准教授となっている。

第 4 章 科学技術イノベーションに資する研究成果の状況

4.1 研究領域からの研究成果事例

追跡調査時点において、科学技術イノベーション創出に資する展開をしていると思われる事例について、研究代表者にインタビューを行い、基礎研究からの展開について本章でまとめた。

4.1.1 高次規則配列複合構造体を用いたエネルギー変換デバイスの創製(金村聖志)

4.1.1.1 研究の概要

(1)各研究テーマの状況

本研究課題の成果とその後の進展(企業化を目指した流れ)を下図 4-1 に示す。

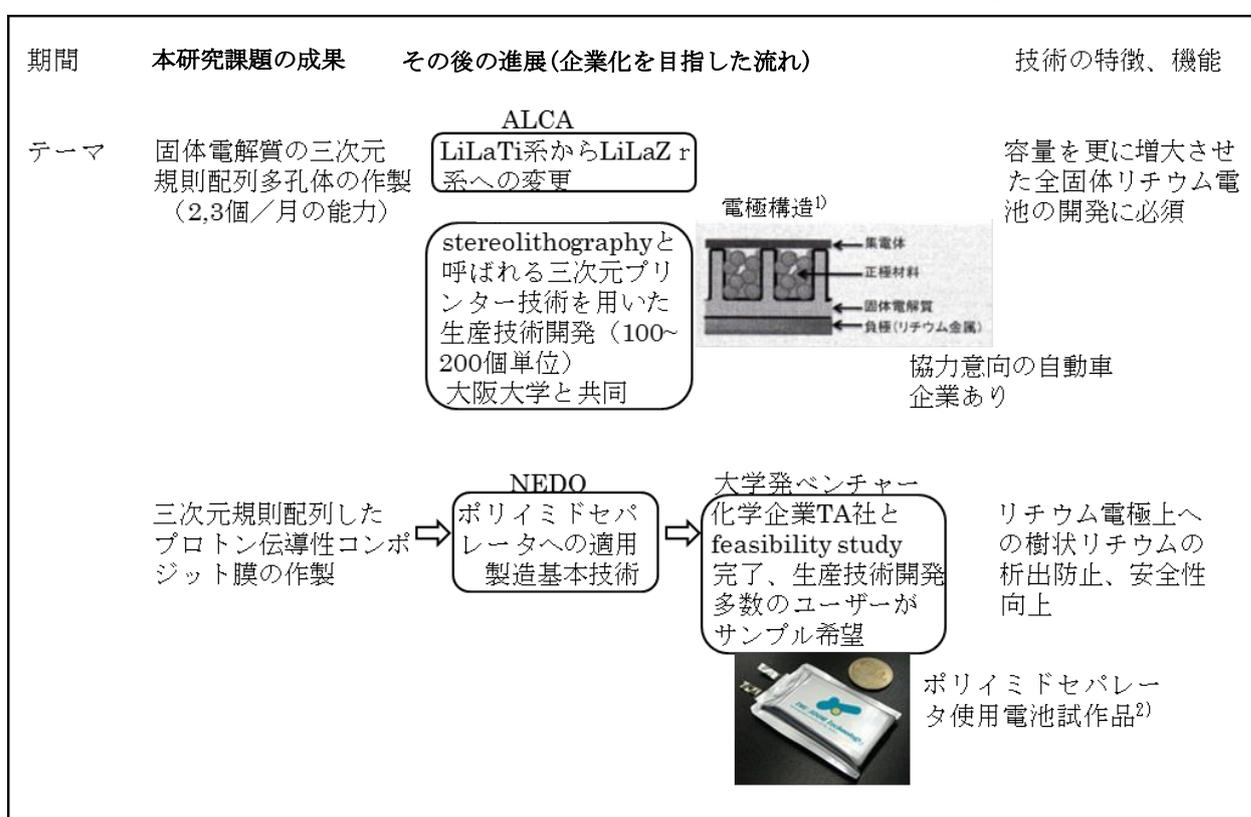


図 4-1 本研究課題の成果とその後の進展

4.1.1.2 研究成果の波及と展望

(1)科学技術への波及と展望

本研究課題期間中の研究のコンセプトである「三次元規則配列複合構造体」技術が、特にリチウムを用いた電池の安全性向上、容量増大に極めて有効であることが示されている点については、3.1.1 に示した通りである。

(2) 社会経済への波及と展望

①ポリアミドセパレーター

特筆すべきは、三次元規則配列構造多孔体としてのポリアミドセパレーター(3.1.1 参照)の開発である。図 4-1 に示す様に、本研究領域期間中の知見のセパレーターへの適用のアイデアとその効果の確認、その後の NEDO のプロジェクトにおける研究室レベルにおける製造法の開発によって、大学の研究室における研究は完了した。現在、新規エネルギー開発に興味を持つ投資家が投資し、松下電池に勤務していた技術者が 3 名程度勤務する大学発ベンチャースリーダム(3DOM)テクノロジーが、民間企業 TA 社とフィージビリティスタディーを終え、ロール法による生産技術開発を行っている。この技術はリチウム電極上への樹状リチウムの析出を防ぎ、安全性を向上させる点で、今後リチウム金属を負極に用いて電池容量を大きくする時に必要なものであり、ロール状の製品を供給することが出来れば、供給先が全世界に広がる可能性がある。既に、ロールプロセスによるサンプルの要望を総合電機メーカーの TOS 社、SA 社、L 社、更に電池メーカーから、またアメリカの PC 関連会社の A 社から、サンプル供給の要望を受けており、出口に関して明確なイメージが得られている。

②固体電解質の三次元規則配列多孔体

本研究領域期間中に LiLaTi 系の固体電解質について作成法が開発されたが、この素材では Li 金属に対して不安定なため電圧が低下することが分かった。そこで、図 4-1 に示す様に、ALCA の研究で組成を LiLaZr 系に変更すると共に、孔の形状やサイズの最適化(蜂の巣状、数 $10\mu\text{m}$)を行ってきた。本技術は、更に容量の大きい全固体リチウム電池の開発に重要な技術であるが、作成が困難であり、月に 2、3 個の電池が得られるのみであった。しかし、ALCA の一環として採択されることにより、大阪大学接合研究所の桐原准教授のグループでプロセス技術が開発されている(予算 7~8,000 万円)。これは stereolithography と言われる三次元プリンター技術を用いるものであり、これによって月に 100 個から 200 個の単位で電池が製造可能であり、今後飛躍的な開発の進歩が期待される¹⁾。プレス発表された電極構造¹⁾を図 4-1 に示すが、世界中で Zr 化合物の焼結技術を有するのは金村研究室のみであり、大手民間企業の T0 社も参加してくれる意向である。

③その他の進捗状況

この他、今回明らかになった内容として、大日本スクリーンと共同開発している三次元電池(3.1.1 参照)は、出口として JAXA の人工衛星への応用の要望があり、小さくしてもエネルギー密度が低下しないという特徴がある。また高価なコバルトを使用する必要のないマンガンリン酸塩リチウム電池は、古河電池との共同研究プレス発表³⁾がきっかけで、セメント企業において開発されたものである。同社のプロセス技術により 20%程度の性能向上も併せて達成され、安価で電気容量が大きいという特徴を持ち、近い将来での事業化が期待される段階である。燃料電池用イオン交換膜については、メタノールの直接使用は劣化が激しいことが判明したため、現在はバイオマスで作られたメタノール等の改質(水素製造)をターゲットとして研究が進められている。

このように、本本研究領域は期間中の研究成果をベースに、事業化等の収穫期を視野に入れつつあると言えるが、これは金村の、「材料のみに限定するのではなく、電池まで作って評価することにまでシフトすることによってニーズを把握していく」という考え方と、「自分の力を得意技術に投入し、そうでない部分は他者に託して一緒になって研究する」哲学が、人に先んじたテーマ設定と、研究のスピードアップをもたらしたためではないかと考えられる。

4.1.2 可視光分解を目指したナノ構造体光触媒の創製(工藤昭彦)

4.1.2.1 研究の概要

(1)各研究テーマの状況

太陽光による水分解の研究の全世界的動向と本研究の位置付けを図 4-2 に示す。本多-藤嶋効果の発見後、日本の研究者の地道な努力を経て 2000 年代に至って研究結果の蓄積に基づく新たなアプローチが工藤等により行われ、エネルギー変換効率の改良が報告されるにつれ、全世界的に本分野の研究が盛んとなってきている。

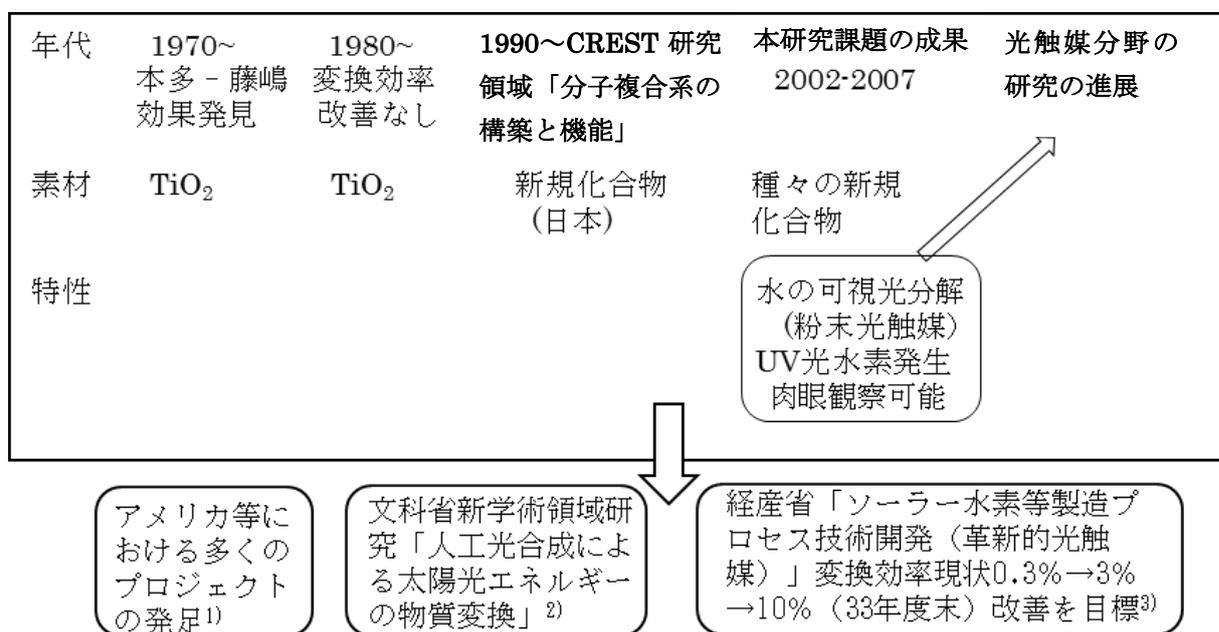


図 4-2 光水分解研究の流れと本研究の位置付け

4.1.2.2 研究成果の波及と展望

(1)科学技術への波及と展望

本研究課題は、光触媒の研究分野が世界的には低迷期であった 1990 年代に開始された CREST 研究領域「分子複合系の構築と機能」(工藤は堂免チームにグループリーダーとして参画)を引き継ぐものであり、粉末光触媒による可視光を用いた水分解の実証、また紫外光をタンタル酸ナトリウム粉末照射に伴う水分解生成物の気泡発生の実証ができたこと(それまでは効率が低く肉眼では確認できなかった。)を中心とし、更にバンドエンジニアリングを利用した光触媒ライブラリーの構築、水の可視光全分解光触媒系(Z スキーム系)、硫化物固溶体触媒等に関する蓄積を行った(3.1.3 項参照)。このような本研究課題の成果は、光触媒分野の研究の進展に大きく貢献していると言える。これは工藤等のレビュー⁷⁾の被引用件数の 1208 件(Scopus にて 2013 年 9 月現在)という高い数字にも現れている。また、各種触媒による水分解性能の例を表 4-1⁷⁾に示す。更に特許庁による「平成 24 年度特許出

願技術動向調査—人工光合成⁸⁾」によれば、2000年から2011年間の発表件数比率は、日本が1位、これに続いて中国、米国であり、この間の発表件数の増加は10倍以上である(図4-3)。

【研究者所属機関国籍別発表件数推移】

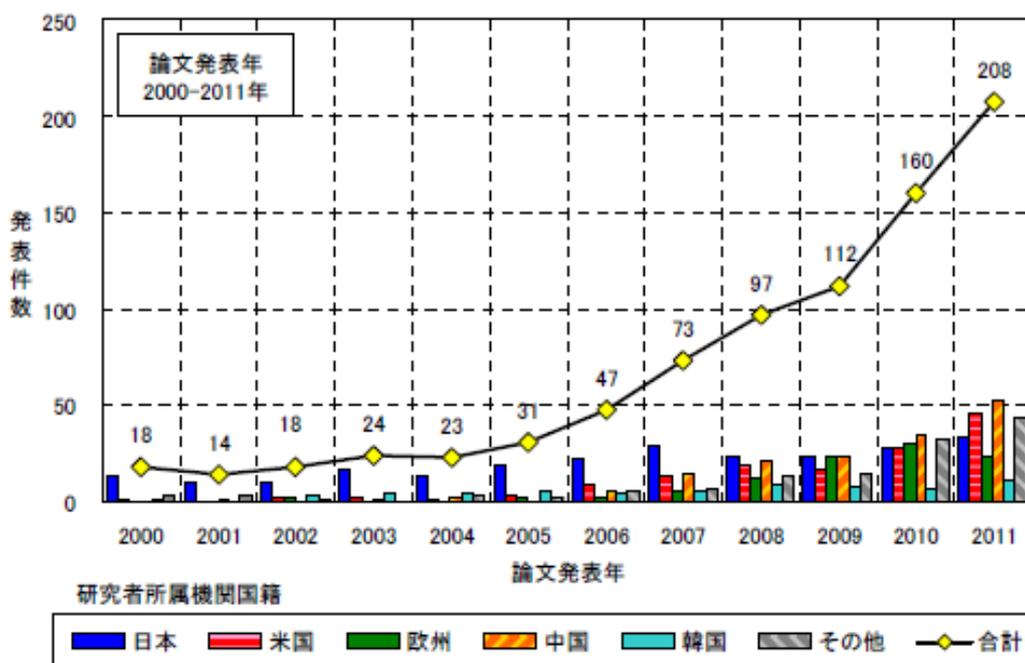


図4-3 水の光分解による水素製造論文発表⁵⁾

表4-1 d⁰金属イオンベース酸化物光触媒の性能の例(UV光水分解)⁷⁾

光触媒	結晶構造	助触媒	光源	反応液	活性 (H ₂) μmol h ⁻¹	量子収率 (%)	報告年	著者
TiO ₂	anatase	Rh	Hg-Q	水蒸気	449	29	1985	佐藤ら
K ₂ La ₂ Ti ₃ O ₁₀	layered perovskite	NiOx	Hg-Q	0.1M KOH	2186		1997	堂免ら
La ₂ Ti ₂ O ₇ :Ba	layered perovskite	NiOx	Hg-Q	純水	5000	50	2005	Oh et al
Ba ₅ Nb ₄ O ₁₅	layered perovskite	NiOx	Hg-Q	純水	2366	7(at 270nm)	2006	工藤ら
K ₃ Ta ₃ B ₂ O ₁₂	tungsten bronze	—	Hg-Q	純水	2390	6.5(at 254nm)	2006	工藤ら
NaTaO ₃ :La	perovskite	NiO	Hg-Q	純水	19800	56(at 270nm)	2000	工藤ら
NaTaO ₃ :Sr	perovskite	NiO	Hg-Q	純水	9500		2004	工藤ら

(注)Hg-Q: 400 - 450W 水銀灯と石英セルの組み合わせ

このように本分野の研究の有望性が再確認された結果、アメリカ等では既に多くの本研究領域が発足し、アグレッシブに研究が行われている。一方、日本はようやく昨年、文部

科学省科学研究費補助金新学術領域研究「人工光合成による太陽光エネルギーの物質変換：実用化に向けての異分野融合」が発足し⁵⁾研究が開始された(工藤も A03 班班長として参画している)。

上記新学術領域研究においては、本分野の研究方針として、物理、化学そして計測分野を融合した研究が重要であること、またエネルギー変換効率向上の一つのポイントである可使用波長領域拡大のために、新規な触媒材料の開発、既存のスキームの進化、電極への応用検討等に加えて、計算化学やコンビナトリアルケミストリーの活用等、総合的なアプローチの必要性があげられている。

(2) 社会経済への波及と展望

① 特許動向

上記特許庁報告によれば、日本国籍出願人は出願件数が多いばかりでなく、高性能に対応する高評価得点を得ており、本研究の貢献を示唆している。

② 産官学による技術開発への波及

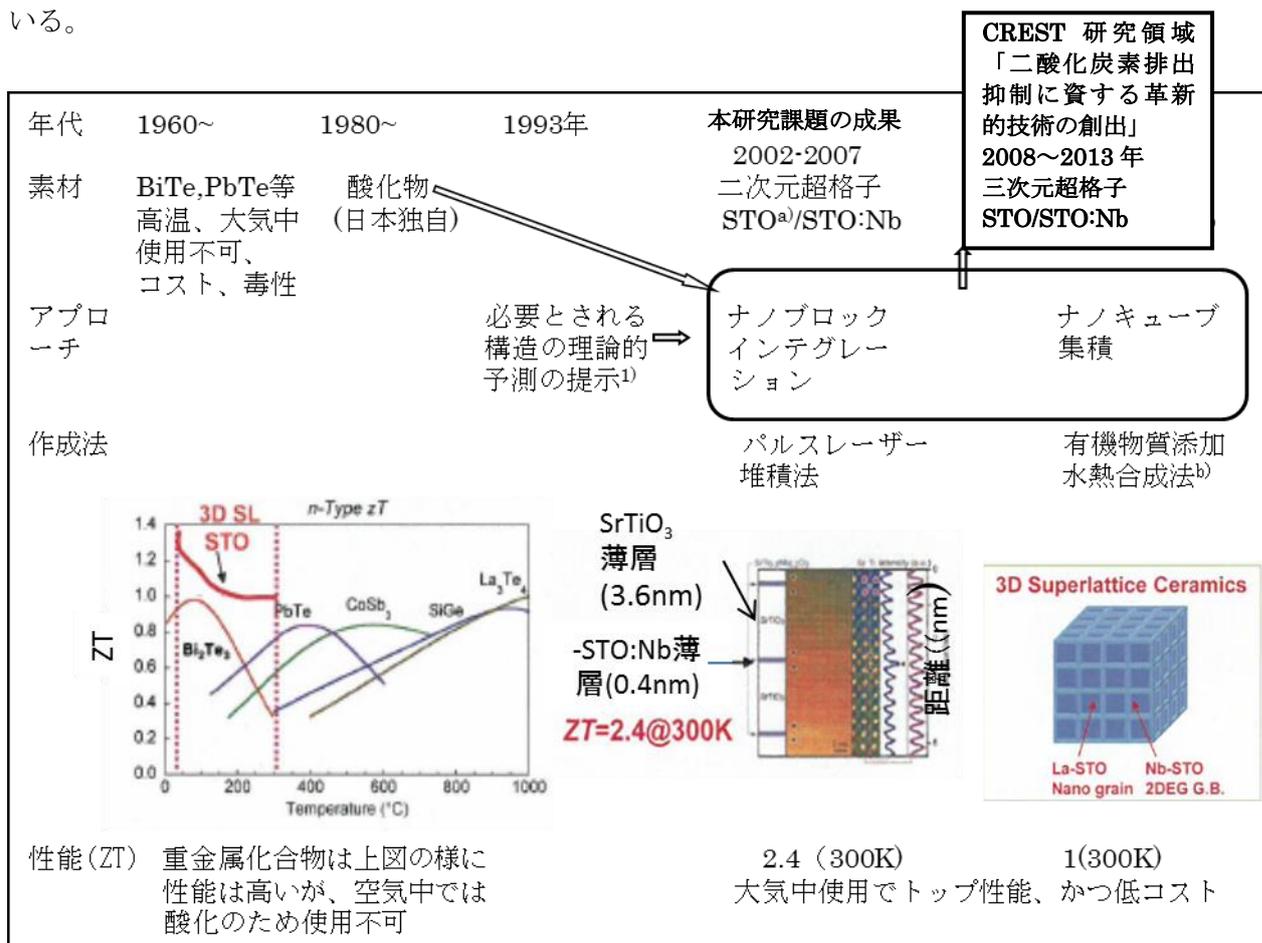
2012年10月、経済産業省は、未来開拓研究本研究領域「グリーン・サステイナブルケミカルプロセス基盤技術開発(革新的触媒)」を発表しており、この中に「ソーラー水素等製造プロセス技術開発(革新的光触媒)」が取り上げられている⁶⁾。この計画では現在0.3%程度のエネルギー変換効率を2016年度末に3%、33年度末に10%とすることを目標としている。これに参加する大学は、東京大学、京都大学、東京理科大学、企業は国際石油開発帝石株式会社、富士フィルム株式会社、三井化学株式会社、三菱化学株式会社であり、工藤も参画している。

4.1.3 ナノブロックインテグレーションによる層状酸化物熱電材料の創製 (河本邦仁)

4.1.3.1 研究の概要

(1) 各研究テーマの状況

熱電材料研究の流れを図 4-4 に示す。この分野の研究は、Bi-Te 系、Pb-Te 系等の材料から始まったが、使用している材料が高価、毒性を有するという問題や、大気中で酸化しやすいという問題が早くから指摘されていた。これに対して日本の研究グループは 1990 年代初頭から酸化物に着目して研究を行ってきたところ、1993 年に Dresselhaus¹⁾等が熱電材料に必要とされる構造について新しい理論的コンセプト(熱電材料を極端に薄くすると電子が閉じ込められ自由度がなくなり量子効果が発現する。その結果、熱電性能が飛躍的に向上する)を発表するに至って研究の転機を迎えた。河本は本研究領域で酸化物系の熱電材料の二次元超格子により超薄膜構造を実現し本理論の正しいことを世界に先駆け実証した。また、引き続き採択された CREST 研究領域「二酸化炭素排出抑制に資する革新的技術の創出」においては三次元超格子を実現し実用レベルの優れた性能を実現することに成功している。



a) STO : SrTiO₃ の略称。 b) 2013 年 8 月 29 日、特許出願済み。

図 4-4 熱電材料の研究の流れと本研究の位置付け

(2) 研究メンバーの活動状況

これまでの業績に対して河本は 2013 年春の紫綬褒章を受章している。また、本研究領域参加研究者の昇進、ポスト獲得状況等については、以下の通りである。

- ・寺崎一郎早稲田大学理工学術院先進理工学部応用物理学科教授が、2010 年より名古屋大学大学院理学研究科物質理学専攻教授となっている。
- ・宮崎謙東北大学工学研究科応用物理学専攻准教授が 2012 年より教授となっている。
- ・大瀧倫卓九州大学総合理工学研究院准教授が 2013 年より教授となっている。

4.1.3.2 研究成果の波及と展望

(1) 科学技術への波及と展望

河本等は、酸化物の使用と Dresselhaus 等によるナノ構造の提言を受け、ナノブロックインテグレーションというコンセプトで物理及び化学の分野の研究者が共同で研究を行い、本研究領域期間中 SrTiO₃ 及び Nb 添加 SrTiO₃ を用いた二次元超格子が優れた性能を示し、大気中、300° K で世界トップ性能を有することを見出した(3.1.5 項参照)。更に本研究領域に続く CREST 研究領域「二酸化炭素排出抑制に資する革新的技術の創出」においては、三次元超格子を創製するために、ナノキューブ集積というコンセプトによった。この研究にあたっては先に述べた物理並びに化学・材料分野の研究者の共同研究を行い、実験のみならず実験結果に基づいた計算も含めてナノ構造設計の妥当性を確認しつつ、バイオミメティックあるいはバイオインスパイアードな手法を用いて、研究を進めた。その結果、ナノキューブを合成するための特殊な水熱合成法を見出し、これらを集積した素子が、温度が上昇してもその性能が低下しにくいことを見出した(図 4-4)。この製法は 2013 年 8 月 29 日に特許出願されている。

上記の材料は 300K 付近が最適温度領域であるが、河本、舟橋等はより高温(600K)であっても高性能を示す材料を見出した。これは酸化物ではないが、Mn₃Si₄Al₂ 中の Mn の一部を Cr に置換することにより、実用条件(中温域、大気中使用等)でトップクラスの性能を有している(図 4-5)¹¹⁾。

(2) 社会経済への波及と展望

河本は、上記三次元超格子の熱電性能は優れたものであるが、更にその性能(ZT)が 1.5 程度を超えれば、本来酸化物系熱電材料の優れた点(大気中で使用可能、原料コストが低い)から熱電変換システムの需要が広がり、大量生産の結果として、太陽電池をはるかに上回るコストパフォーマンスを期待できる可能性があると考えている。既に民間企業数社から今後の共同開発への打診があると言われる。また商品化にあたっては、ナノキューブを高度に集積化したデバイスとすることが考えられている。

これらの成果を踏まえ、経産省の「未利用熱エネルギー革新的活用技術研究開発」本研究領域が発足し、図 4-4 に示す様な機関が参加し、河本らも産総研グループと共同で参加する計画である。なお、熱電変換技術研究組合の構成員は、日本サーモスタット株式会社、

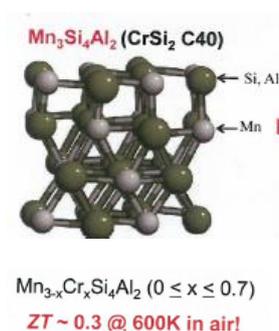


図 4-5 中温域高性能材料¹¹⁾

ユニオンマテリアル株式会社、昭和 KDE 株式会社、東レ・ダウコーニング株式会社、東京理科大学(4 企業、1 大学)である¹²⁾。

4.1.4 光機能自己組織化ナノ構造材料の創製(佐々木高義)

4.1.4.1 研究の概要

(1)各研究テーマの状況

本研究課題の成果とナノシートの発見と研究の流れを下図 4-6 に示す。本研究課題の成果である自己組織化反応を活用したナノシートの創製は CREST 研究領域「ナノ科学を基盤とした革新的製造技術の創成」に引き継がれナノシートの精密累積による超格子の創製を実現した。その結果として、小型セラミックコンデンサー、次世代ゲート絶縁膜等のナノエレクトロニクスデバイスへの応用展開が期待されている。

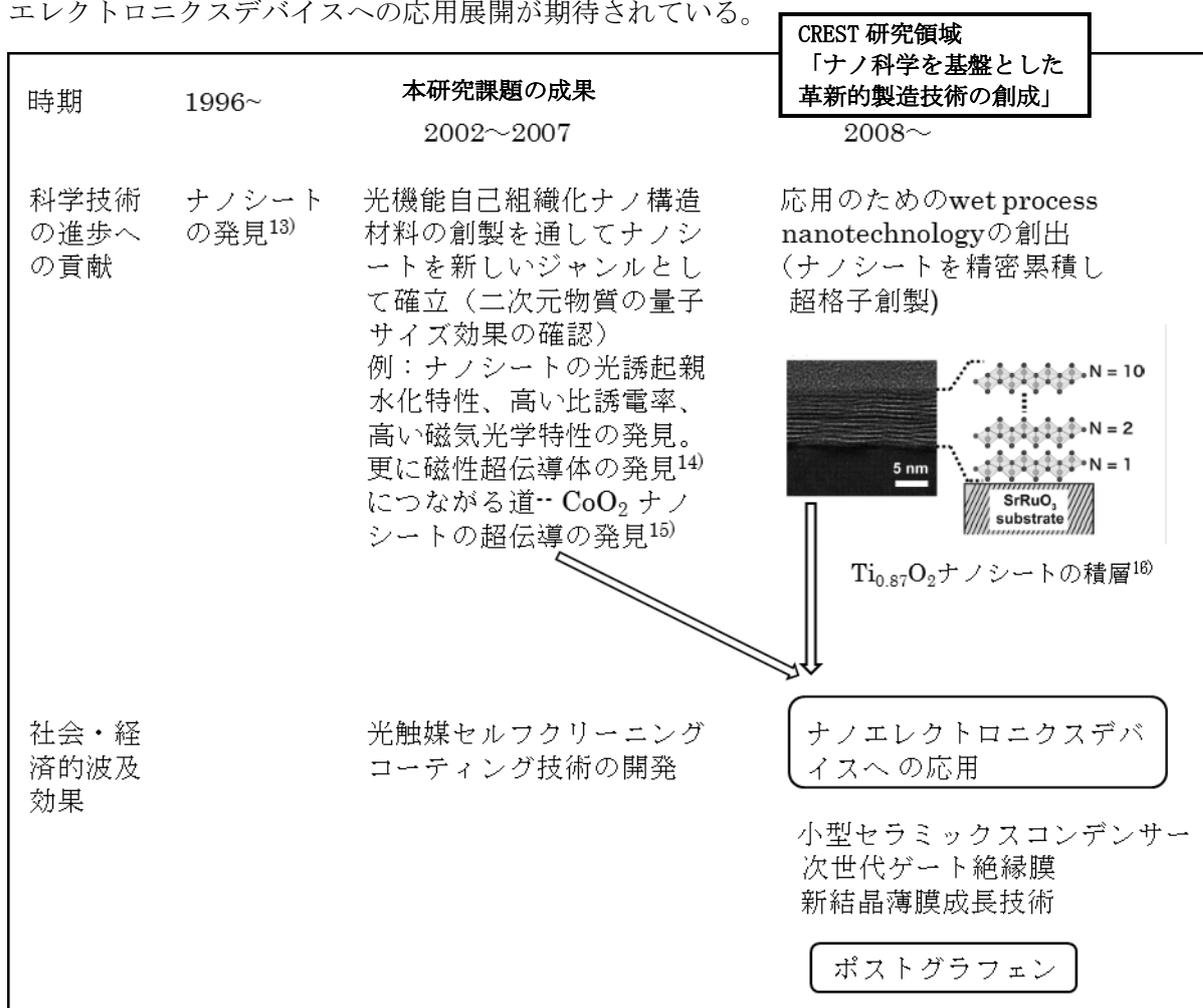


図 4-6 ナノシートの発見と研究の流れ

4.1.4.2 研究成果の波及と展望

(1)科学技術への波及と展望

酸化チタンナノシートは佐々木によって 1996 年に世界に先駆けて発見された、極めて高い二次元異方性を示す物質であり、厚さは 0.5~3nm に対して横方向はマイクロメートルの

レンジの大きさである。本研究課題期間中の光機能自己組織化ナノ構造材料の創製を目指した研究により、得られた酸化物及び水酸化物ナノシートが優れた光触媒性、強磁性、誘電性、超伝導性等の特性を示すことが明らかにされるにつれて、2004年からのグラフェン研究とあいまってナノシートをキーワードとする論文数は図4-7に示す様に極めて急激に増大し、この分野への研究者の関心が極めて高くなっている。この結果、現在ナノシートは「ポストグラフェン」「ビヨンドグラフェン」における注目すべき材料とみなされるに至っている。なお、CoO₂シートの超伝導に関する文献¹⁵⁾の被引用件数は1,100件以上に達する。

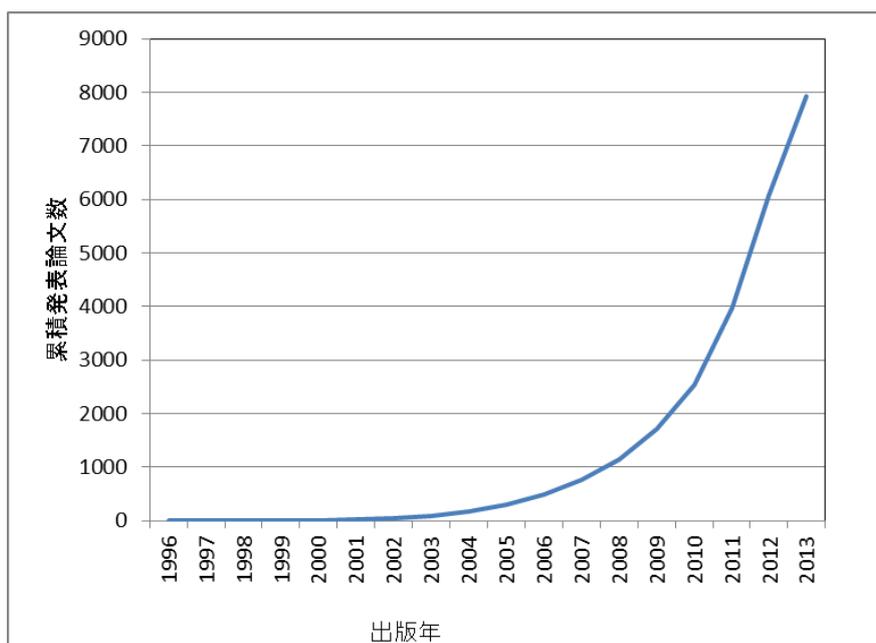


図4-7 ナノシートに関する累積発表論文数

(2) 社会経済への波及と展望

①高誘電体ナノシート

3.1.6項において述べられたように膜厚5~10nmレベルの薄膜で世界最高の誘電率320を有するTiとNbを含有するナノシートについて、次世代のナノエレクトロニクスに必要なとの観点から注目され、小型のセラミックスコンデンサーやトランジスターのゲート絶縁膜等の用途について複数の民間企業や国内外の大学、研究機関との共同研究が行われている。本ナノシートはサイズ効果フリーであり、誘電率は薄さ(小型化)に影響されないなど、多くの利点を有する。実用化のためには、多くのシートをきちんと精密累積する技術が必要であり、この技術はCREST研究領域「ナノ科学を基盤とした革新的製造技術の創成」において研究開発が進められている。

②ナノシートを用いた結晶薄膜成長技術

高品質の結晶薄膜作製に対する要求に応えるために通常は高価な単結晶を基板にしてエピタキシャル成長が行われている。一方、無機酸化物系ナノシートは安価に製造可能であ

り、これをベースとすることでガラス、プラスチックなどの汎用基板上で高品質の結晶薄膜作製が可能となるため民間企業からの引き合いがある。透明導電膜(ITO膜)代替、強誘電体結晶膜代替が考えられている。例えば現在のITO膜の生産においてはレアメタルであるインジウムが用いられ、更に単結晶をベースとしているが、徹底的コストダウンのためにベースを無機ナノシート、導電材料にTiO₂やZnOという組み合わせが検討されている。

③その他のプレス発表

酸化チタンナノシートを用いると光の照射によってラジカル重合が起こることを利用したヒドロゲル作製¹⁷⁾や巨大な膨潤特性を示す材料¹⁸⁾についてプレス発表が行われ、多くの反響を得ている。

④今後の展望

グラフェンからポストグラフェン、ビヨンドグラフェンということが今非常に注目されている。佐々木等の作製したナノシートは多くの機能を有する種々の材料を提供できることから、今後の発展や広がりが期待される。ポストグラフェンとしては現在硫化物、カルコゲナイド系のものに焦点があたっているが、現状では均質なサンプルを大量に得る技術は未完成である。一方、酸化物ナノシートは組成、構造の多様性に富み多大なポテンシャルを持つ上に、層剥離によってほとんど均一なものが得られるので、応用展開上非常に有望である。

4.2 まとめ

今回インタビューした4名の代表研究者の研究は、いずれも本研究領域の研究成果が起点となってその後着実に、また、大きく発展している。但し、それらの研究の終了後の発展状況については、それぞれに異なる。具体的には、研究の大きな流れの中での本研究領域の研究が進展のキーファクターとなった工藤テーマ、また理論的予測を自らの研究に取り入れ新しいアプローチによって新たな地平を切り開いた河本テーマ、更に、世界に先駆けて日本で発見された研究成果を引き続き創設されたCREST研究領域「ナノ科学を基盤とした革新的製造技術の創成」で大きくはぐくむことが出来た佐々木テーマがあった。また本研究領域の中で研究基盤が構築され、その後、研究コンセプトの妥当性が評価され、それがNEDO、ALCA等の中で順調に成長し花開こうとしている金村テーマもあった。これらは時間軸は異なるもののCRESTの機能(課題達成型基礎研究の推進)が科学技術イノベーションの創出に向けてうまく活用された例である。

[引用文献等]

- 1) 「リチウムイオン電池新構造で全固体に、首都大東京、エネルギー密度 1.5 倍超」(2013 年 2 月 25 日付日刊工業新聞)
- 2) 「明日の電池の実用化を促し、今日の電池の安全性を飛躍的に高める革新セパレーター、現わる」<http://www.toyokeizai.net/ad/120625sangakukan/tmu3.html>
- 3) 「技術ウォッチ、リチウムイオン電池新たな用途、古河電池、材料費 10 分の 1」(2009 年 3 月 6 日付日本経済新聞朝刊)
- 4) NEDO 海外レポート「エネルギー・イノベーション・ハブへ 3 億 6,600 万ドルの投資(米国)」 「太陽光による燃料生産」ハブ、「人工光合成ジョイントセンター北がオープン(米国)」
<http://www.nedo.go.jp/content/100105977.pdf>,
<http://www.nedo.go.jp/content/100156337.pdf>
- 5) 文部科学省科学研究費助成金 新学術領域研究「人工光合成による太陽光エネルギーの物質変換：実用化に向けての異分野融合」
<http://artificial-photosynthesis.net/>
- 6) 未来開拓研究本研究領域「グリーン・サステイナブルケミカルプロセス」
<http://www.meti.go.jp/press/2012/11/20121128003/20121128003-3.pdf>
- 7) A. Kudo and Y. Miseki, “Heterogeneous Photocatalyst Materials for Water Splitting”, *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 253-278 (2009).
- 8) 平成 24 年度 特許出願技術動向調査 -人工光合成-
<http://www.jpo.go.jp/shiryoku/pdf/gidou-houkoku/24kogosei.pdf>
- 9) L.D.Hicks and H.S.Dresselhaus, “Effect of Quantum-well Structures on the Thermoelectric Figure of Merit”, *Phys. Rev. B*, **47(19)**, 12727 (1993).
- 10) 経済産業省「未利用熱エネルギー革新的活用技術研究開発」に関する採択情報
<http://www.meti.go.jp/information/publicoffer/saitaku/s130807002.html>
- 11) R. Funahashi, Y. Matsumura, H. Tanaka, T. Takeuchi, W. Norimatsu, E. Combe, R.O.Suzuki, Y.Wang, C.Wan, S.Katsuyama, M.Kusunoki, K.Koumoto, “Thermoelectric Properties of n-type $Mn_{3-x}Cr_xSi_4Al_2$ in Air”, *J. Appl. Phys.*, **112**, 073713 (2012).
- 12) 熱電変換技術研究組合(略称：熱電)の概要
http://www.meti.go.jp/policy/tech_promotion/kenkyuu/saishin/24.pdf
- 13) T. Sasaki, M. Watanabe, H. Hashizume, H. Yamada, H. Nakazawa, “Macromolecule-like Aspects for a Colloidal Suspension of an Exfoliated Titanate. Pairwise Association of Nanosheets and Dynamic Reassembling Process Initiated from It”, *J. Am. Chem. Soc.*, **118** (35), pp 8329–8335 (1996).
- 14) Y. Kamihara, H. Hiramatsu, M. Hirano, R. Kawamura, H. Yanagi, T. Kamiya, H. Hosono, “Iron-Based Layered Superconductor: $LaOFeP$ ”, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**(31), 10012-10013 (2006).
- 15) K.Takada, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, F. Izumi, R.A. Dilanian, T. Sasaki,

- “Superconductivity in Two-Dimensional CoO₂ Layer”, *Nature*, **422**, 53-55(2003).
- 16) K. Akatsuka, M. Haga, Y. Ebina, M. Osada, K. Fukuda, T. Sasaki, “Construction of Highly Ordered Lamellar Nanostructures through Langmuir-Blodgett Deposition of Molecularly Thin Titania Nanosheets Tens of Micrometers Wide and Their Excellent Dielectric Properties”, *ACS NANO*, **3**(5), 1097–1106 (2009).
- 17) M. Liu, Y. Ishida, Y. Ebina, T. Sasaki, T. Aida, “Photolatently Modifiable Hydrogels Using Unilamellar Titania Nanosheets as Photocatalytic Crosslinkers”, *Nat. Commun.*, **4**, ncomms3029.
- 18) F. Geng, R. Ma, A. Nakamura, K. Akatsuka, Y. Ebina, Y. Yamauchi, N. Miyamoto, Y. Tateyama, T. Sasaki, “Unusually Stable ~100-fold Reversible and Instantaneous Swelling of Inorganic Layered Materials”, *Nat. Commun.*, ncomms2641.