

戦略的国際科学技術協力推進事業 (CONCERT-Japan)

1. 研究課題名：「太陽光を用いる光触媒反応によるエネルギーの創出 Solar Fuel」
2. 研究期間：平成25年4月～平成27年3月
3. 支援額： 総額9,780,000円
4. 主な参加研究者名：

日本側（研究代表者を含め6名までを記載）

	氏名	所属	役職
研究代表者	大谷文章	北海道大学・触媒化学研究センター	教授
研究者	Ewa Kowalska	北海道大学・触媒化学研究センター	准教授
研究者	高瀬舞（2014年12月まで）	北海道大学・触媒化学研究センター	助教
研究者	Anais Lehoux	北海道大学・触媒化学研究センター	博士研究員
研究者	堀晴菜	北海道大学・環境科学院	博士課程3年
研究者	魏志順	北海道大学・触媒化学研究センター	博士研究員
研究期間中の全参加研究者数 9名			

相手側（研究代表者を含め6名までを記載）

	氏名	所属	役職
研究代表者	Sven Rau	Institute of Inorganic Chemistry, Ulm University	Professor
研究者	Shuaizhi Zheng	Institute of Inorganic Chemistry, Ulm University	Ph. D. student
研究者	Katharina Monczak	Institute of Inorganic Chemistry, Ulm University	Ph. D. student
研究者	Baris Karabiyik	Institute of Inorganic Chemistry, Ulm University	Ph. D. student
研究者	Markus Braumueller	Institute of Inorganic Chemistry, Ulm University	Ph. D. student
研究者			
研究期間中の全参加研究者数 5名			

	氏名	所属	役職
研究代表者	Remita Hynd	Laboratory of Physical Chemistry, University of Paris-Sud	Professor
研究者	Christophe Colbeau-Justin	Laboratory of Physical Chemistry, University of Paris-Sud	Associate Professor
研究者	Maria	Laboratory of Physical	Ph. D.

	Guadalupe Mendez Medrano	Chemistry, University of Paris-Sud	student
研究者	Olivier Henrotte	Laboratory of Physical Chemistry, University of Paris-Sud	Ph. D. student
研究者	Amoïn Natalie Koume	Laboratory of Physical Chemistry, University of Paris-Sud	Ph. D. student
研究者	Barneja Baskaran	Laboratory of Physical Chemistry, University of Paris-Sud	Ph. D. student
研究期間中の全参加研究者数 6名			

5. 研究・交流の目的

本研究は太陽光による水素製造のための可視光応答性光触媒系の構築を目的とする。太陽光は無尽蔵のクリーンなエネルギーであるが、これを利用するときの大きな問題点は、その密度が低いことと、含まれる光の波長分布が紫外光から赤外光までときわめて広いことである。光化学反応は材料ごとに異なる特定の波長範囲の光が有効であるため、太陽光のような広い波長範囲の光を有効に利用するのは難しい。本研究では、紫外光を吸収する酸化チタン、近紫外光（紫外光よりやや波長が長い可視光）を吸収する金属錯体およびさらに長い波長の可視光を吸収する貴金属ナノ粒子を組み合わせた「ハイブリッド光触媒」を調製し、広い波長範囲の光を吸収させて水素を製造する光触媒反応系を構築することを目的とした。3種類の材料として、酸化チタンは日本側チーム、金属錯体はドイツ側チームおよび貴金属ナノ粒子はフランス側チームが得意とする材料であり、ハイブリッド光触媒反応系を想定してそれぞれが最適なものを調製し、それを持ち寄ることによって国際共同研究とする。実際の交流では、大学院生や博士研究員などの若手研究者を相互に派遣し、比較的長期間滞在させて実地の研究を行い、議論をつくすことによってそれぞれのチームがもつ研究スキルと方法論を体得させ、それを持ち帰って所属チームの研究向上をめざす。

6. 研究・交流の成果

6-1 研究の成果

「新しい知の創造/画期的な科学技術の進展/新分野の開拓」として、初期の目的どおり、従来の単機能の光触媒ではなく太陽光の広い波長領域をカバーするハイブリッド型光触媒を開発した。この過程で、酸化チタン光触媒上への金属錯体・貴金属ナノ粒子の最適担持法を明らかにし、さらに、光触媒の特性と活性の解析結果にもとづいて、酸化チタン系無機金属酸化物光触媒の活性支配因子の解明と作用スペクトル解析と逆二重励起光音響分光法による光触媒の特性解析法を確立することができた。

「相手側との協力による研究への相乗効果」として、日本側で調製した酸化チタン光触媒についてのフランス側のマイクロ波光伝導度測定により活性との相関を解明することができた。これは、従来なかった光触媒中の活性種である励起電子や正孔の挙動の観察ができたことを示す。また、金属酸化物光触媒中の光励起電子の役割について、日本側の逆二重励起光音響分光法による電子トラップ密度の解析とフランス側のマイクロ波光伝導度測定結果とつぎ合わせることによって従来のものを超える仮説を提唱することができた。さらに、ドイツ側の金属錯体の配位子構造制御により酸化チタンへの固定化メカニズム、

フランス側の貴金属ナノ粒子による可視光誘起光触媒反応のメカニズムを日本側チームとの共同研究によりそれぞれ解明した。新たな展開として、これまで注目されつつ調製が困難であった金属ビスマス微粒子担持法をフランス側の協力で開発し、酸化チタン光触媒の高活性化に成功した。

「当該研究の今後の展開見込、社会への波及効果」として、単一の光触媒で、たとえば波長が350 nmの紫外光から700 nmの赤色光へと吸収を可視光化した場合に光吸収が増加すると同時に利用できるエネルギーが低下（350 nm → 700 nmでは50%）する問題を、ハイブリッド光触媒を利用することによって原理的に回避できることを提唱した。

6-2 人的交流の成果

「相手側との研究交流につながる人材育成」として、二重励起光音響分光法による電子トラップ密度のエネルギー分布解析をテーマとする日本側大学院生がフランスに滞在して研究を行うことによって、当該研究が進展したと同時に酸化チタンなどの金属酸化物以外にも適用が可能であることが明らかになった。日本側チームの大学院生（当時＝現在は博士研究員）がフランス側チームで行った解析にもとづいて光触媒活性の支配因子についての本質的解明につながった。また、フランス側チームの大学院生が日本に1～2か月滞在し、光触媒活性の解析、とくに作用スペクトル解析に精通するレベルまで学習して帰国、ドイツ側チームの大学院生が日本に1～3か月滞在し、光触媒活性の解析の問題点を熟知し、帰国後のチーム内で共有した。さらに、日本側チームのひとりがフランス側チームとのディスカッションにもとづく成果などをもとにして昇進転出した。

「当該事業を端緒とした相手側との研究交流の増加/持続的発展の可能性」について、これまで注目されつつ調製が困難であった金属ビスマス微粒子担持法をフランス側の協力で開発し、酸化チタン光触媒の高活性化に成功し、これにもとづいた新たな共同研究が進行中である。金属酸化物光触媒中の光励起電子のダイナミクスについて、相補的ともいえる日本側の逆二重励起光音響分光法による電子トラップ密度の解析とフランス側のマイクロ波光伝導度解析を組み合わせる共同研究がこの研究が契機となってはじまった。さらに、ドイツ側チームで調製した金属錯体と金属酸化物のハイブリッド化に関する議論の過程で生まれた「表面錯体（＝金属酸化物表面に異種金属を埋め込み、それに電子伝達系となる配位子を結合させる）」の概念を実現する共同研究を計画している。

7. 本研究交流による主な論文発表・主要学会での発表・特許出願

論文 or 特許	・論文の場合： 著者名、タイトル、掲載誌名、巻、号、ページ、発行年、DOI ・特許の場合： 知的財産権の種類、発明等の名称、出願国、出願日、出願番号、出願人、発明者等	特記事項
論文	Kowalska, E.; Rosa, L.; Rau, S.; Juodkazis, S.; Ohtani, B., Mono- and bi-metallic plasmonic photocatalysts for degradation of organic compounds under UV and visible light irradiation, <i>Catal. Today</i> , 230 , 131-137 (2014). 《10.1016/j.cattod.2013.11.022》	相手側との共著
論文	Kowalska, E.; Wei, Z.; Karabiyik, B.; Herissan, A.; Janczarek, M.; Markowska-Szczupak, A.; Remita, H.; Ohtani, B., Silver modified titania with enhanced photocatalytic and antiseptic properties under UV and visible light irradiation, <i>Catal. Today</i> , in press.	相手側との共著
論文	Kowalska, E.; Yoshiiri, K.; Wei, Z.; Zheng, S.; Kastl, E.; Remita, H.; Ohtani, B.	相手

	Rau, S., Hybrid Photocatalysts Composed of Titania Modified with Plasmonic Nanoparticles and Ruthenium Complexes for Decomposition of Organic Compounds, <i>Appl. Catal. B: Environ.</i> , in press.	側との共著
論文	Kowalska, E.; Wei, Z.; Karabiyik, B.; Janczarek, M.; Endo, M.; Wang, K.; Rokicka, P.; Markowska-Szczupak, A.; Ohtani, B., Development of plasmonic photocatalysts for environmental application, <i>Adv. Sci. Tech.</i> , 93 , 174–183 (2014).	相手側との共著
論文	Ohtani, B., Revisiting the Fundamental Physical Chemistry in Heterogeneous Photocatalysis: Its Thermodynamics and Kinetics, <i>Phys. Chem. Chem. Phys.</i> , 16 , 1788–1797 (2014). 《 http://dx.doi.org/10.1039/c3cp53653j 》	トップレベル雑誌の招待論文