

# 研究分野紹介 人工光合成技術

太陽光発電研究センター  
機能性材料チーム チーム長  
佐山和弘

# 産総研における人工光合成の位置づけ

2011年4月～

太陽光発電  
研究センター

2015年4月～

太陽光発電工学研究センター

革新材料チーム(兼務)

太陽光発電研究センター

機能性材料チーム

エネルギー技術研究部門  
太陽光エネルギー変換グループ

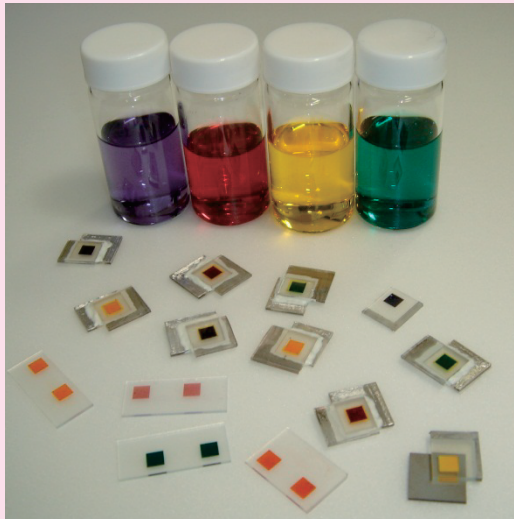
## 研究テーマ:

- ・色素増感太陽電池
- ・人工光合成技術(太陽光水素製造、CO<sub>2</sub>固定)
- ・環境浄化用の可視光光触媒



# 太陽光発電研究センター・機能性材料チームの研究テーマ

## 色素増感太陽電池 ペロブスカイト太陽電池



機能  
模倣

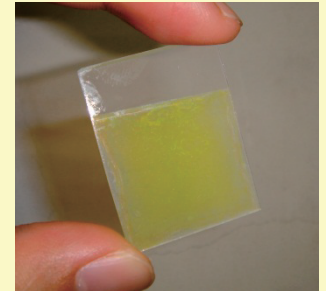


機能  
模倣

## 人工光合成技術

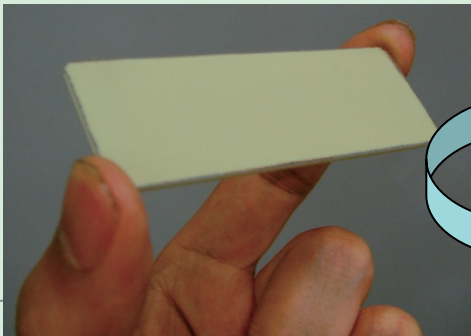


半導体光触媒



半導体光電極

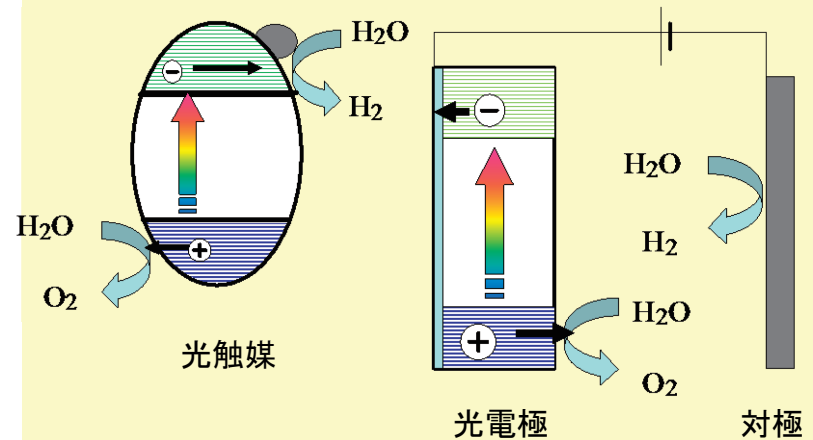
## 環境浄化用の可視光光触媒 (CuO-WO<sub>3</sub>、Pd-WO<sub>3</sub>)



有害物質  
悪臭物質

CO<sub>2</sub>

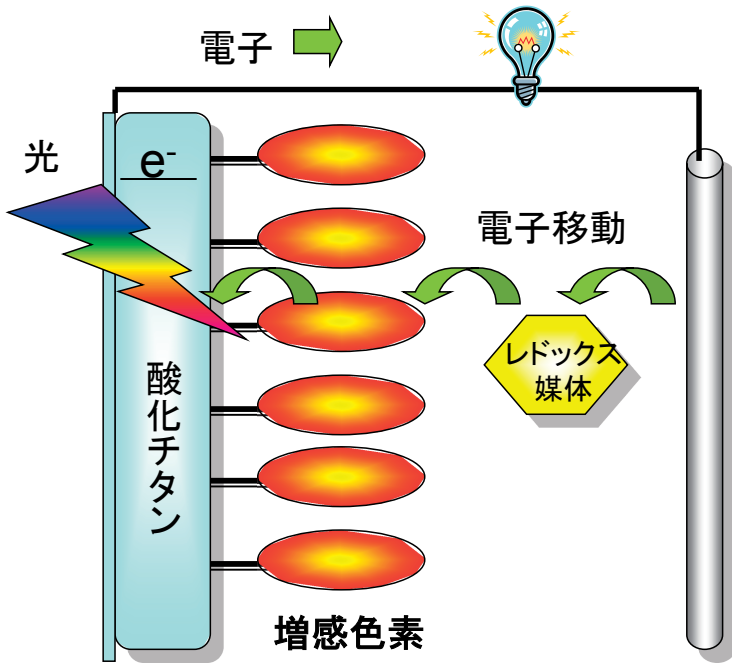
応用  
展開



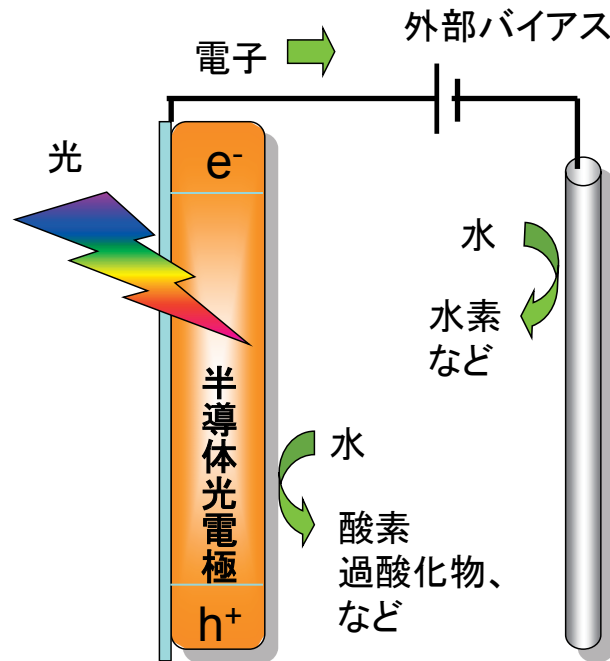
炭酸ガス固定用の錯体触媒  
(水素化→ギ酸合成)

# 原理・反応機構

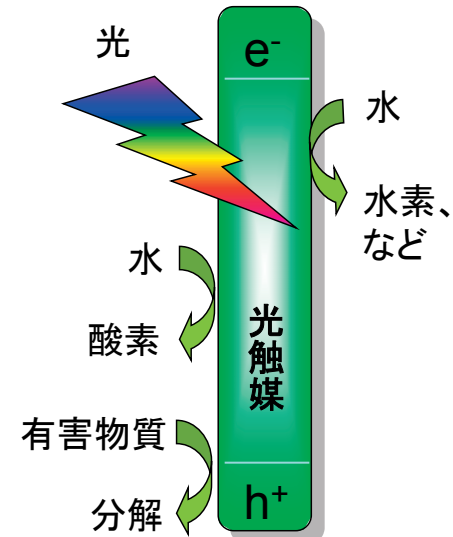
## 色素増感太陽電池



## 半導体光電極



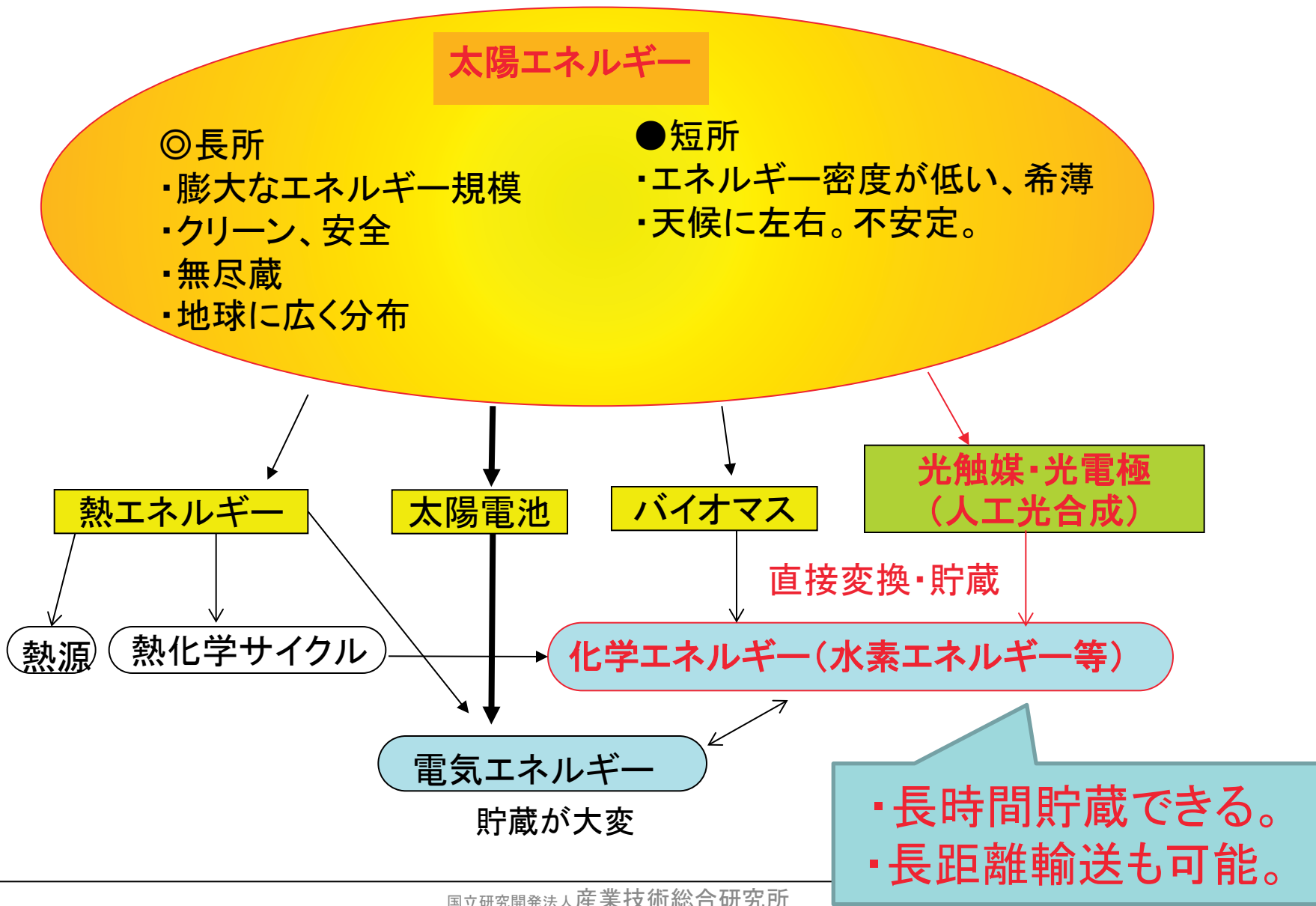
## 光触媒



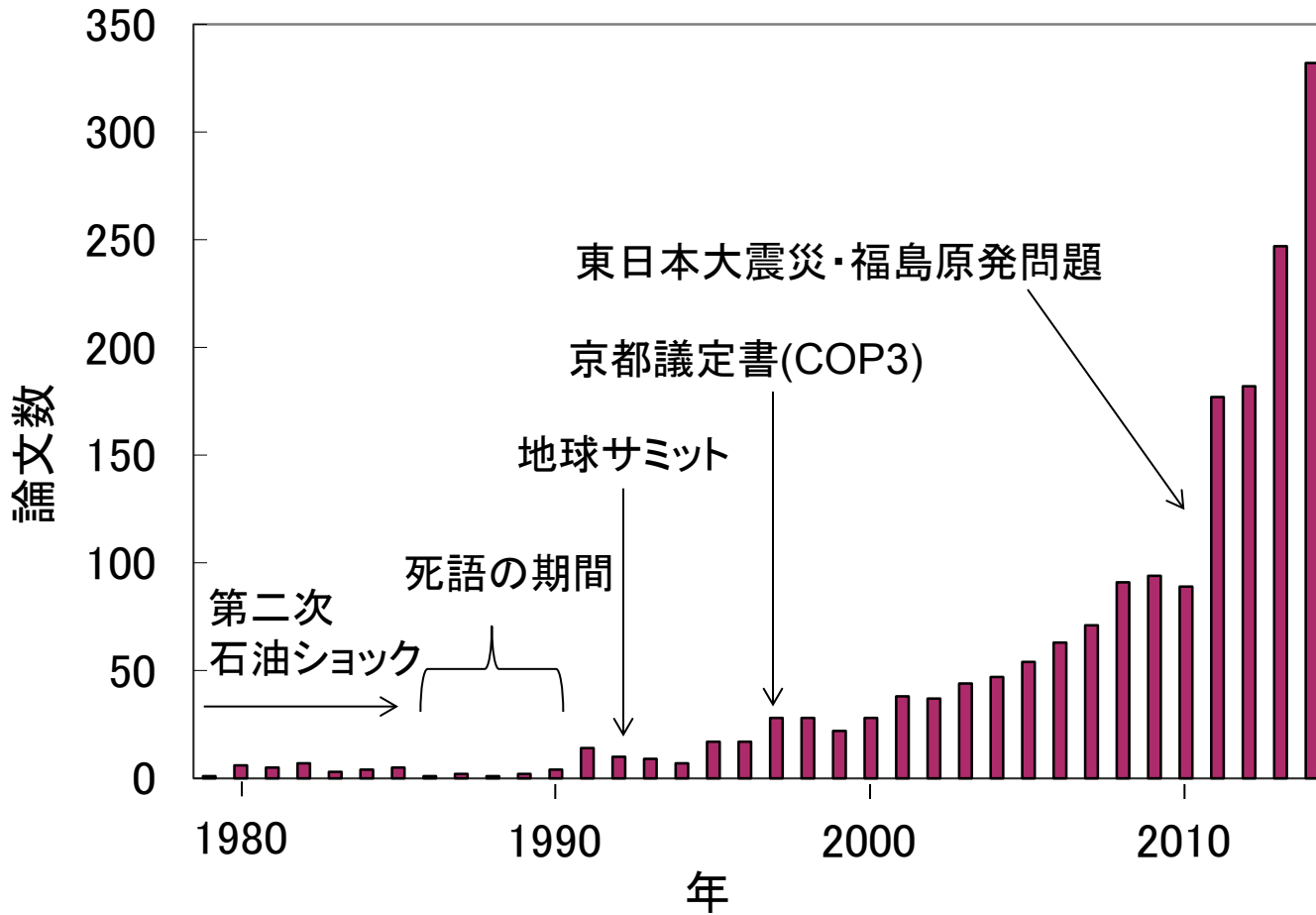
歴史的背景や材料、研究手法なども類似

更なる高効率化には？ → 他の太陽電池の高効率化技術と融合

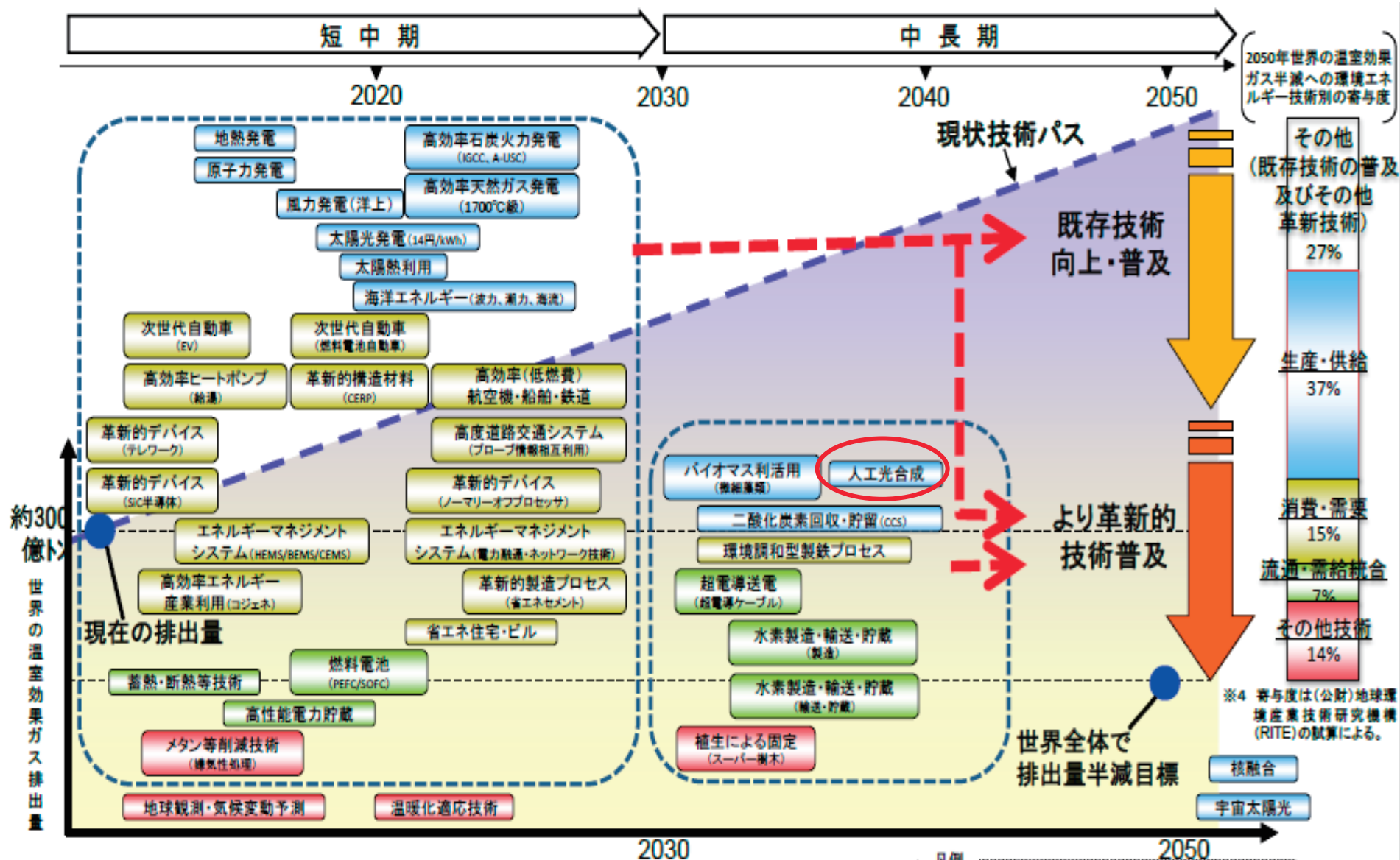
## 重要視されている太陽エネルギー変換技術だが、選択肢は少ない



# 「人工光合成 (Artificial Photosynthesis)」の論文要約検索での使用回数



人工光合成への関心が高まり、研究が加速している



# エネルギー基本計画

平成26年4月11日閣議決定

## 3. “水素社会”の実現に向けた取組の加速

- (1) 定置用燃料電池(エネファーム等)の普及・拡大
- (2) 燃料電池自動車の導入加速に向けた環境の整備
- (3) 水素の本格的な利活用に向けた水素発電等の新たな技術の実現
- (4) **水素の安定的な供給に向けた製造、貯蔵・輸送技術の開発の推進**

**太陽光を用いて水から水素を製造する光触媒技術・人工光合成**などの中長期的な技術開発については、これらのエネルギー供給源としての位置付けや**経済合理性等を総合的かつ不断に評価**しつつ、技術開発を含めて必要な取組を行う。



# 人工光合成とは？

光合成の仕組みを理解して、それを一部模倣すること。(広義)

複雑な光合成の仕組みをそのまま模倣するのは困難で、時間がかかる。  
その機能を単純化して、学術指向ではなく、目的指向で再定義すべき。

人類のエネルギー問題を解決するために、

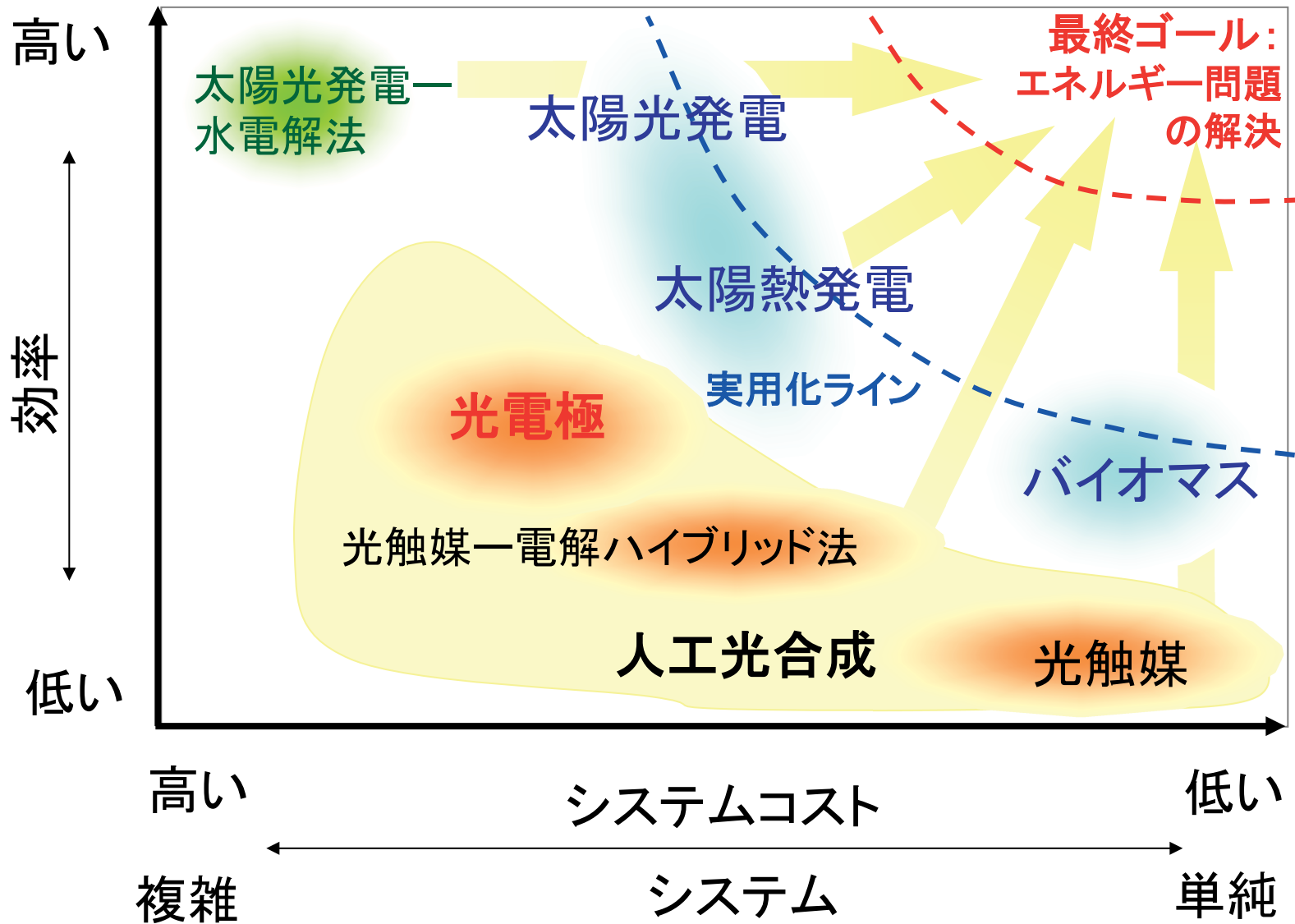
- ・太陽エネルギーを直接化学エネルギーに変換・蓄積すること。  
(人工光合成反応=アップヒル反応)
- ・その化学エネルギーが二次利用し易いこと。

## <人工光合成反応の例>

- ・ 炭酸ガス + 水 → 有機物 + 酸素 (光合成模倣)
- ・ 水 → 水素 + 酸素 (ソーラー水素製造)
- ・ 酸化体(Ox) + 水 → 還元体(Red) + 酸素 (レドックス反応)

→ 今後は大面積化できる現実的な反応系を目指すべき

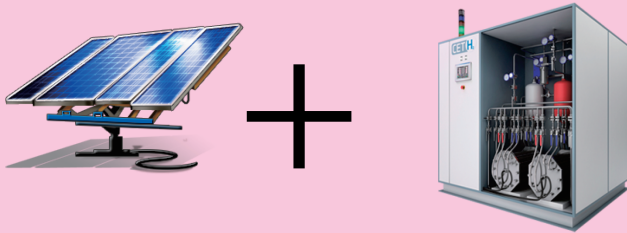
# 様々な太陽エネルギー変換利用の技術マップ





# 太陽光発電・水電解と人工光合成の関係

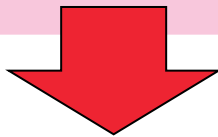
## 太陽光発電+水電解



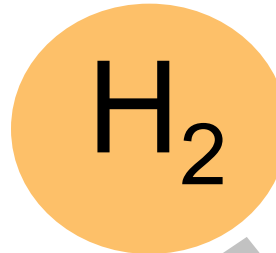
- \* 効率高い
- \* ほぼ完成された技術



- \* 現状で非常に高価な水素

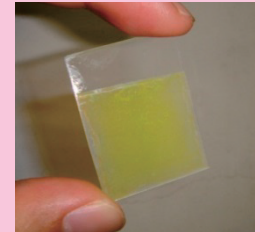


低価格化の限界？



または

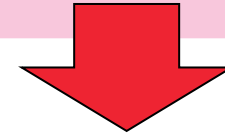
## 人工光合成(ソーラー水素製造)



- \* 効率低い
- \* 発展途上技術



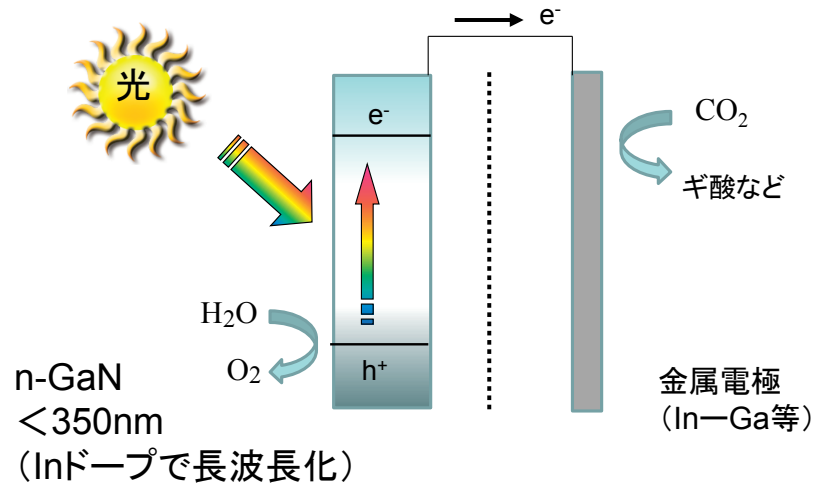
- \* 単純・大面積化容易



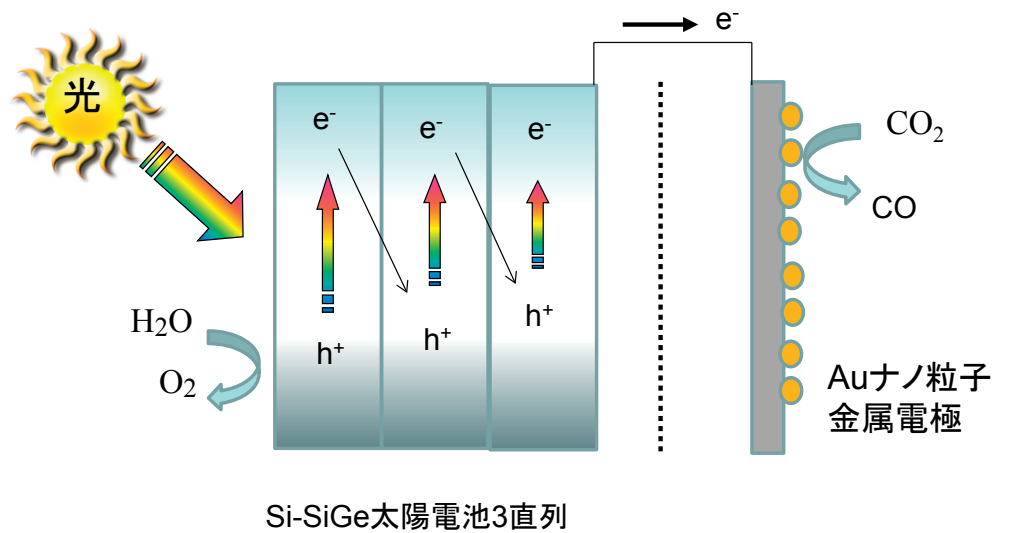
単独で実用化困難？

- ・目標に対して最終的な将来像は異なる。
- ・両者はライバルではなく、「協力相手」。→ 安価(<30円/Nm<sup>3</sup>)な水素製造へ。

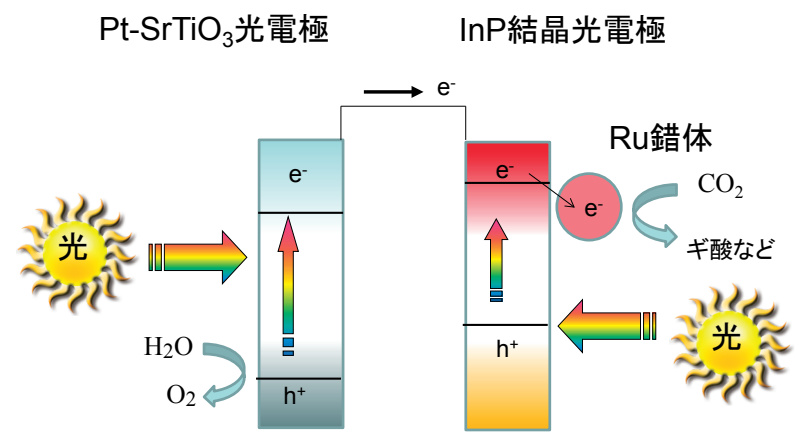
## ★パナソニックのギ酸製造



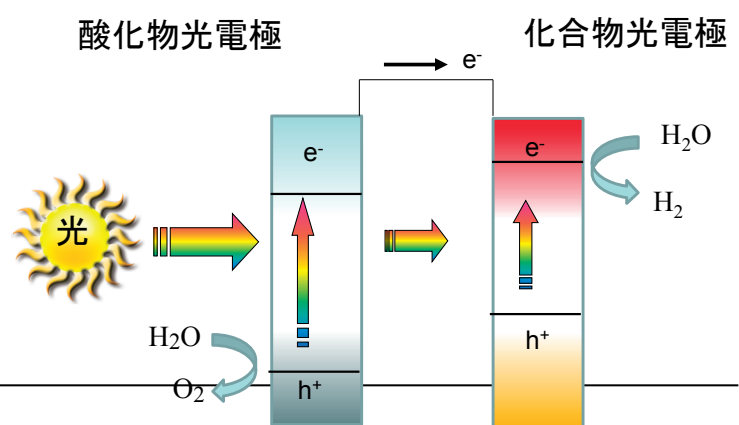
## ★東芝のCO製造

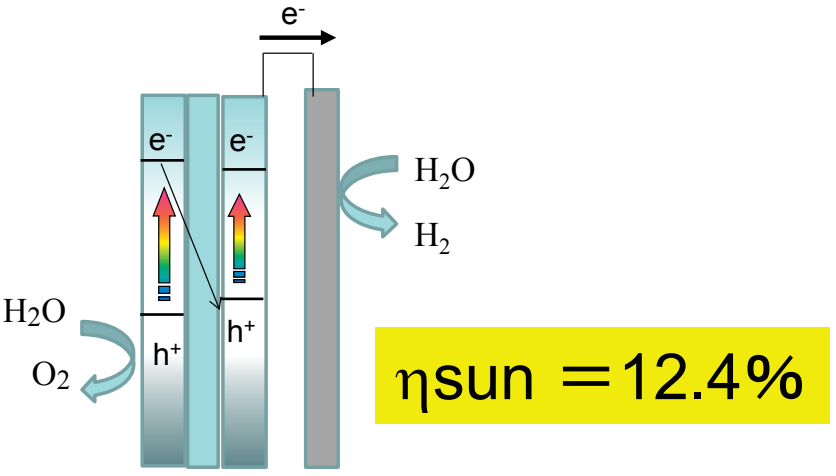


## ★豊田中研のギ酸製造

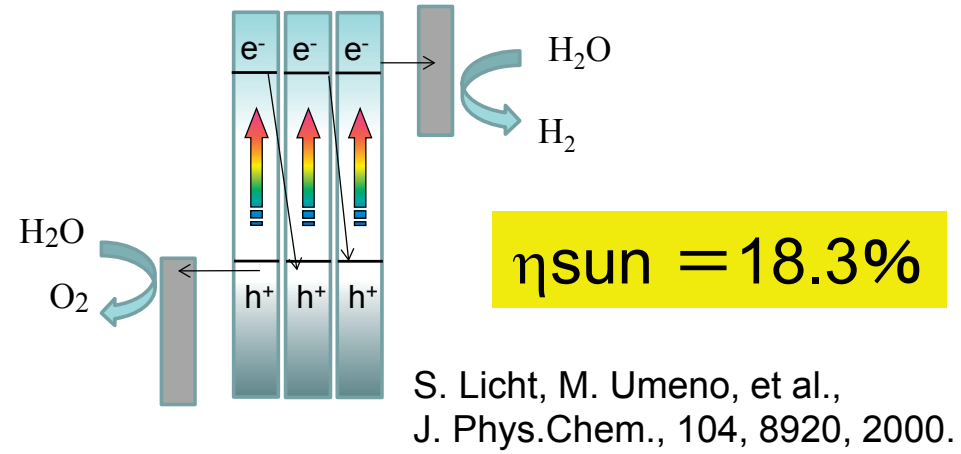


## ★ NEDO:人工光合成研究組合 (三菱化学、東大等)の水素製造

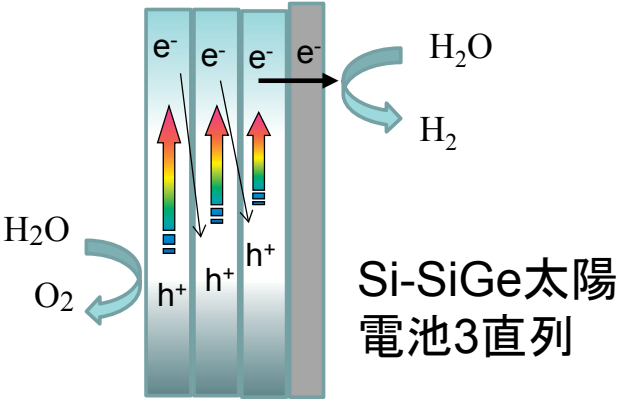




GaAs-InGaP<sub>2</sub>-2直列  
J. Turner, et al. **Science** 280, 425, 1998.

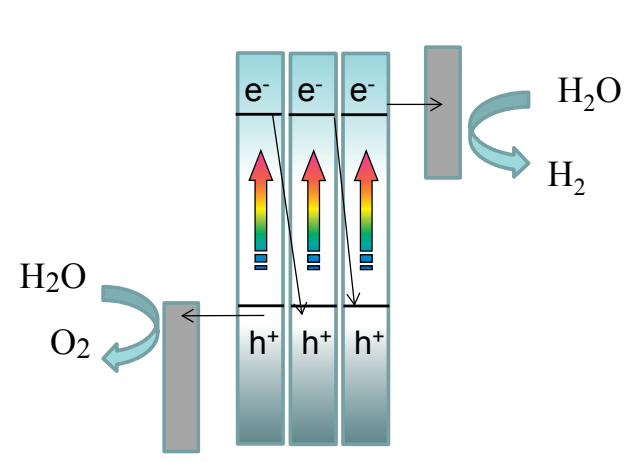


AlGaAs/GaAs/Si-3直列



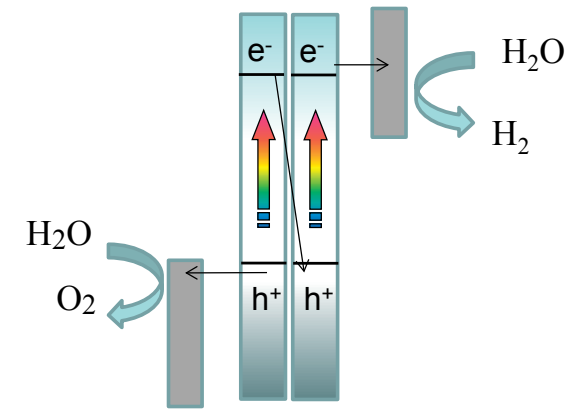
$\eta_{sun} = \sim 4.7\%$

D. Nocera et al., **Science**, 334, 645, 2011



$\eta_{sun} = 10\%$

T. Jacobsson et al., **Energy Environ. Sci.**, 6, 3676, 2013



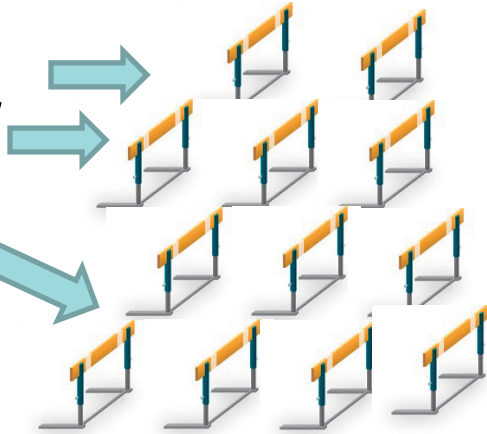
$\eta_{sun} = 12.3\%$

Graetzel et al., **Science**, 345, 1493, 2014

# より短期間で実用化するには？

時間・開発軸

人工光合成  
(基礎研究)



経済性  
の壁

■ 30円/Nm<sup>3</sup>  
水素

■ 40円/L  
エタノール

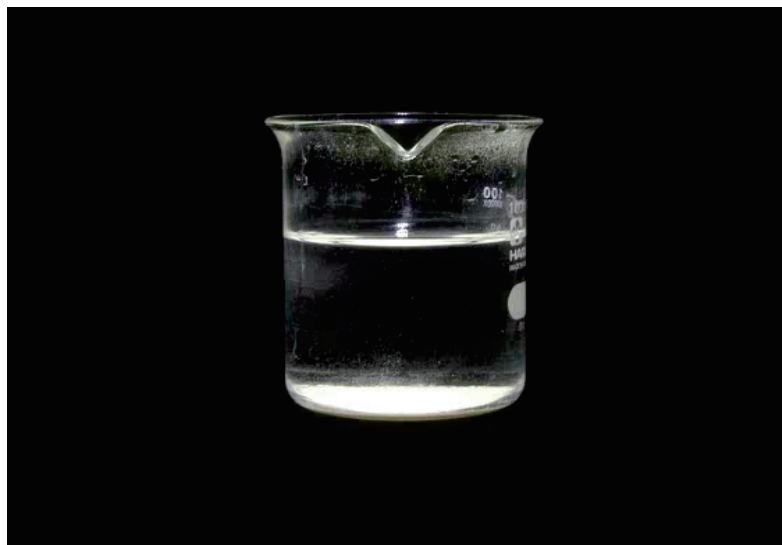
**最終目標:**  
地球温暖化・エネルギー問題の解決

超高効率の  
光触媒水分解

①レドックス媒体を用いた光触媒反応

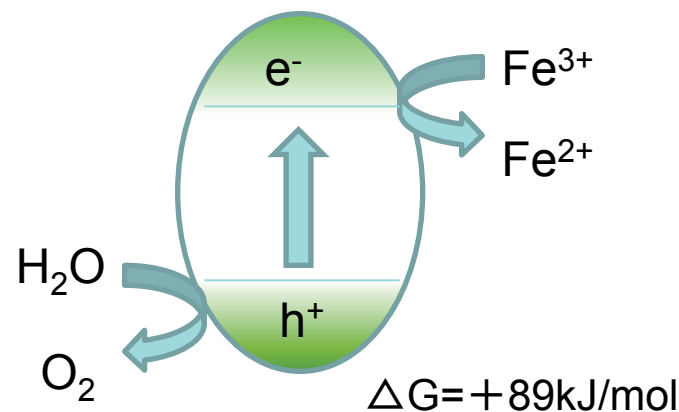
②塗布で簡易製造した光電極による水素と有用化成品の同時製造

ハードルの少ない、近未来の実用化像が欲しい



沈降したCs-WO<sub>3</sub>光触媒の鉄レドックス反応によるO<sub>2</sub>発生  
の泡  
(疑似太陽光照射下)

- ・反応機構は光合成のSPIIと同じ
- ・Cs-WO<sub>3</sub>: 太陽エネルギー変換効率:  
0.38% (トウモロコシの半分)
- ・理論限界効率: 24%
- ・高価な助触媒不要
- ・長期間非常に安定
- ・Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>以外も利用可能



- ・酸化物粉末を鉄水溶液にばらまくだけで太陽エネルギーがFe<sup>2+</sup>として蓄積される。
- ・300円/m<sup>2</sup>→理想的な人工光合成の形  
10年寿命と仮定。0.38%効率→1.8円/MJ。 3%効率→石炭並に(0.2円/MJ)。

## 光触媒反応槽の将来イメージ

藻の養殖池の写真



## $Fe^{2+}$ の二次利用の形態

水素発生光触媒とのZ-スキーム型  
水素製造

光触媒-電解ハイブリッドシステムの  
水素製造 佐山ら、09/028495(US)、3198298(JP)等

$Fe^{2+}$ -空気-燃料電池の電力変換

$Fe^{2+}$ -レドックスフロー電池の電力変換

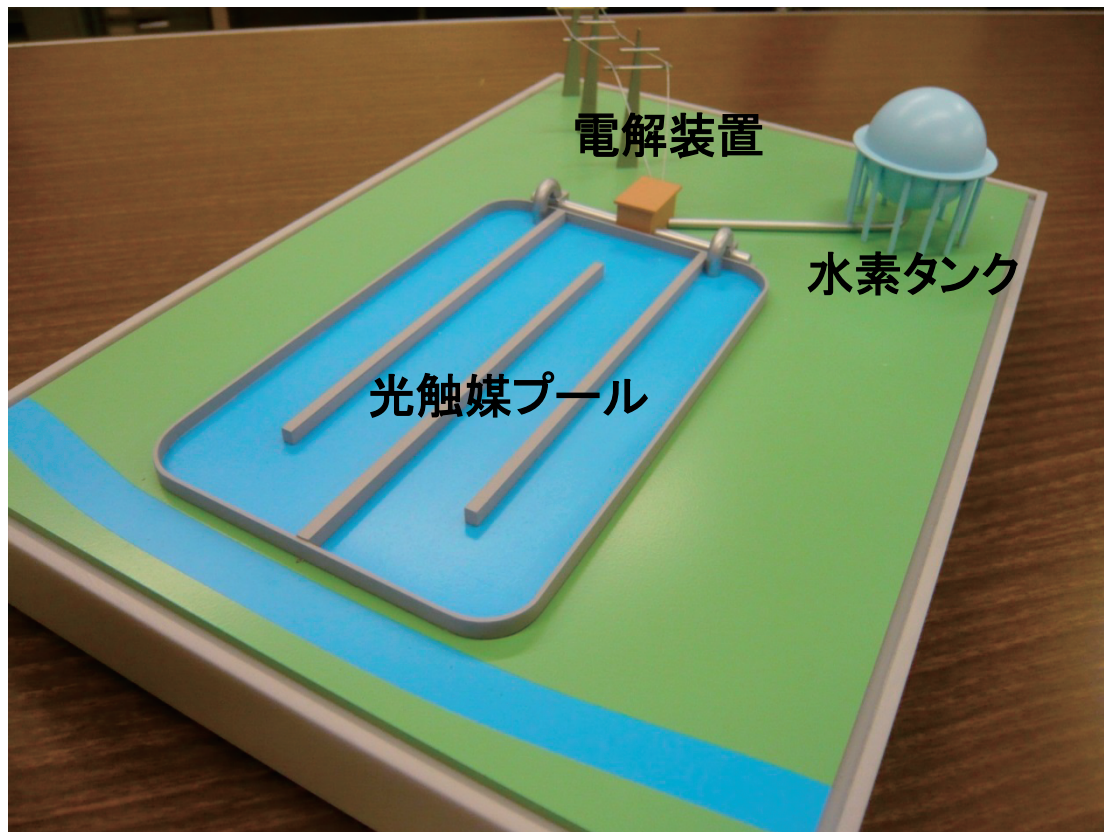
低電圧苛性ソーダ製造  
佐山ら、特願2014-151704

- ・酸化物粉末を鉄水溶液にばらまくだけで太陽エネルギーが $Fe^{2+}$ として蓄積される。
- ・300円/m<sup>2</sup>→理想的な人工光合成の形  
10年寿命と仮定。0.38%効率→1.8円/MJ。 3%効率→石炭並に(0.2円/MJ)。

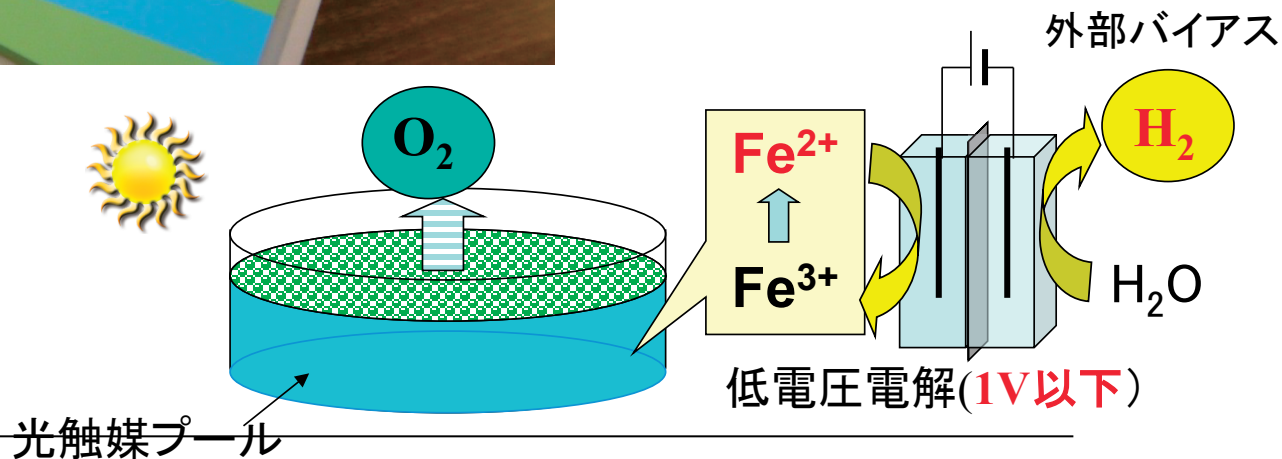


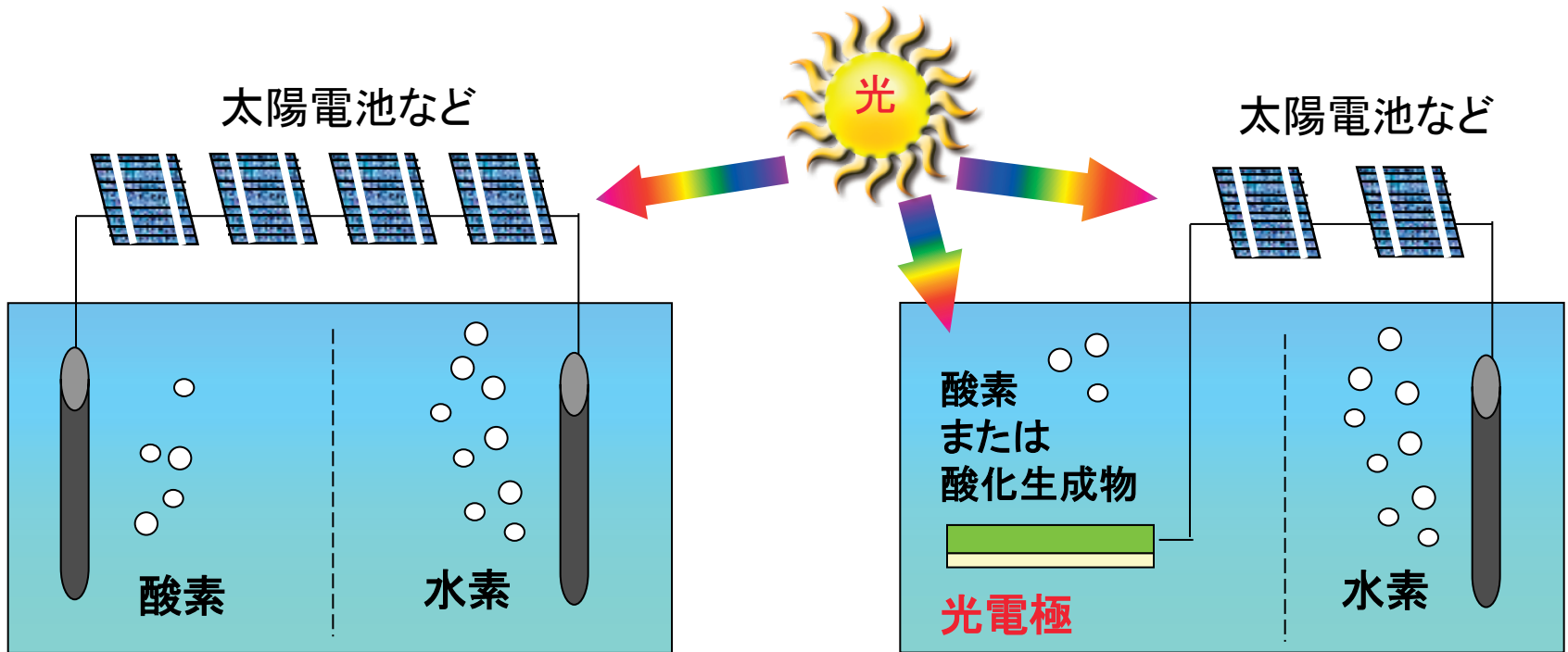
光触媒-電解ハイブリッドシステムの水素製造

佐山、三石、シンセシオロジー、7 (2014) 81  
 Synthesiology, 7 (2014) 79.



電解電圧を通常の  
 水電解より半減可能  
 ↓  
 3%でも < 30円/Nm<sup>3</sup>  
 可能



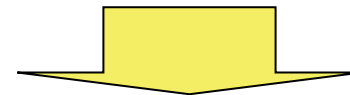


### 太陽電池を用いた通常の電解水素製造

× : 過電圧を含めて高い直列電圧 (>1.6V) 必要。

### 光電極による水素と過酸化物製造

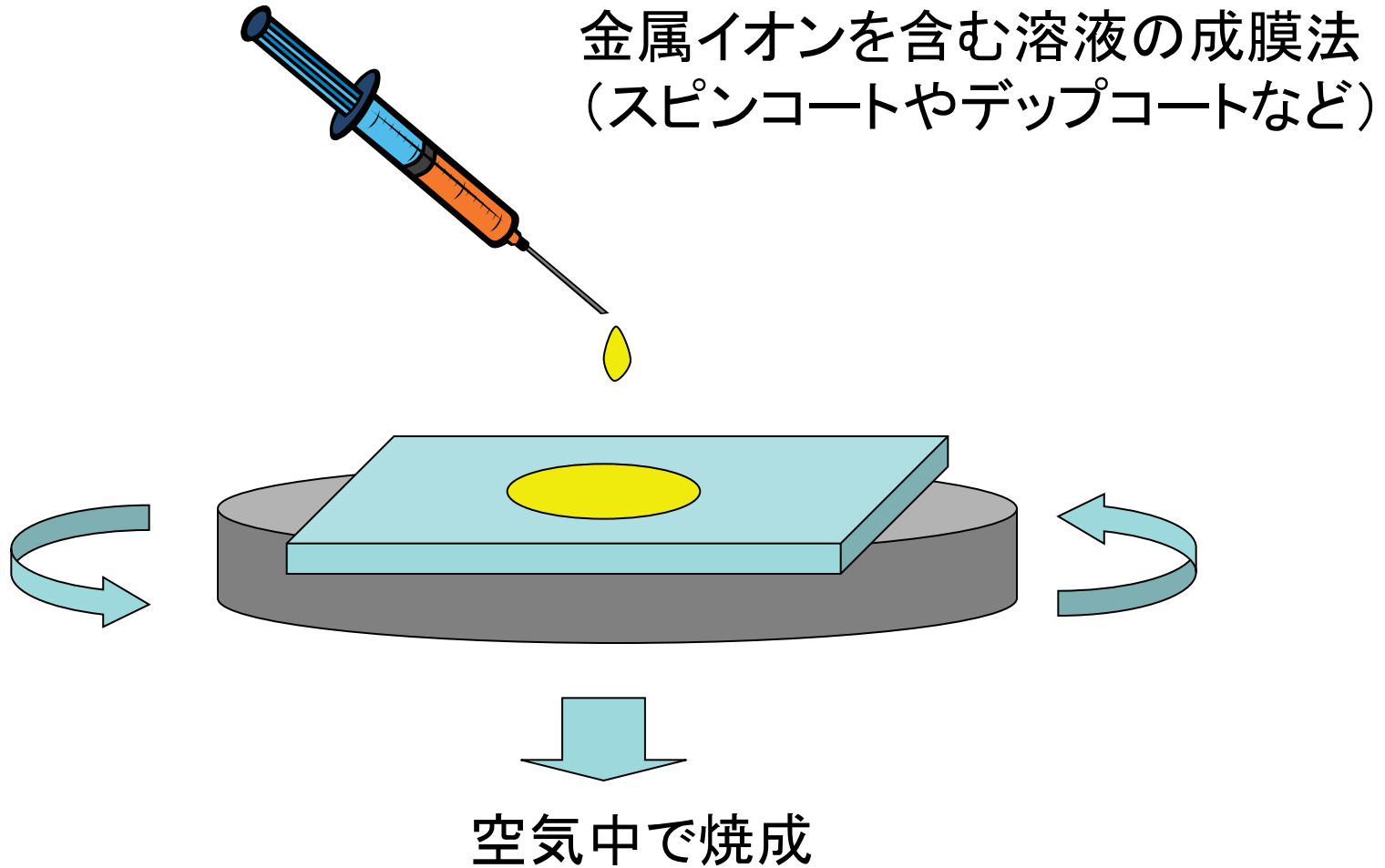
- ◎ : 補助電源電圧を少なくすることができるので太陽電池を少なくできる。
- ◎ : 付加価値の高い過酸化物などの製造を同時にできる。



単なる太陽電池水電解よりもシステム全体でコスト削減できる。

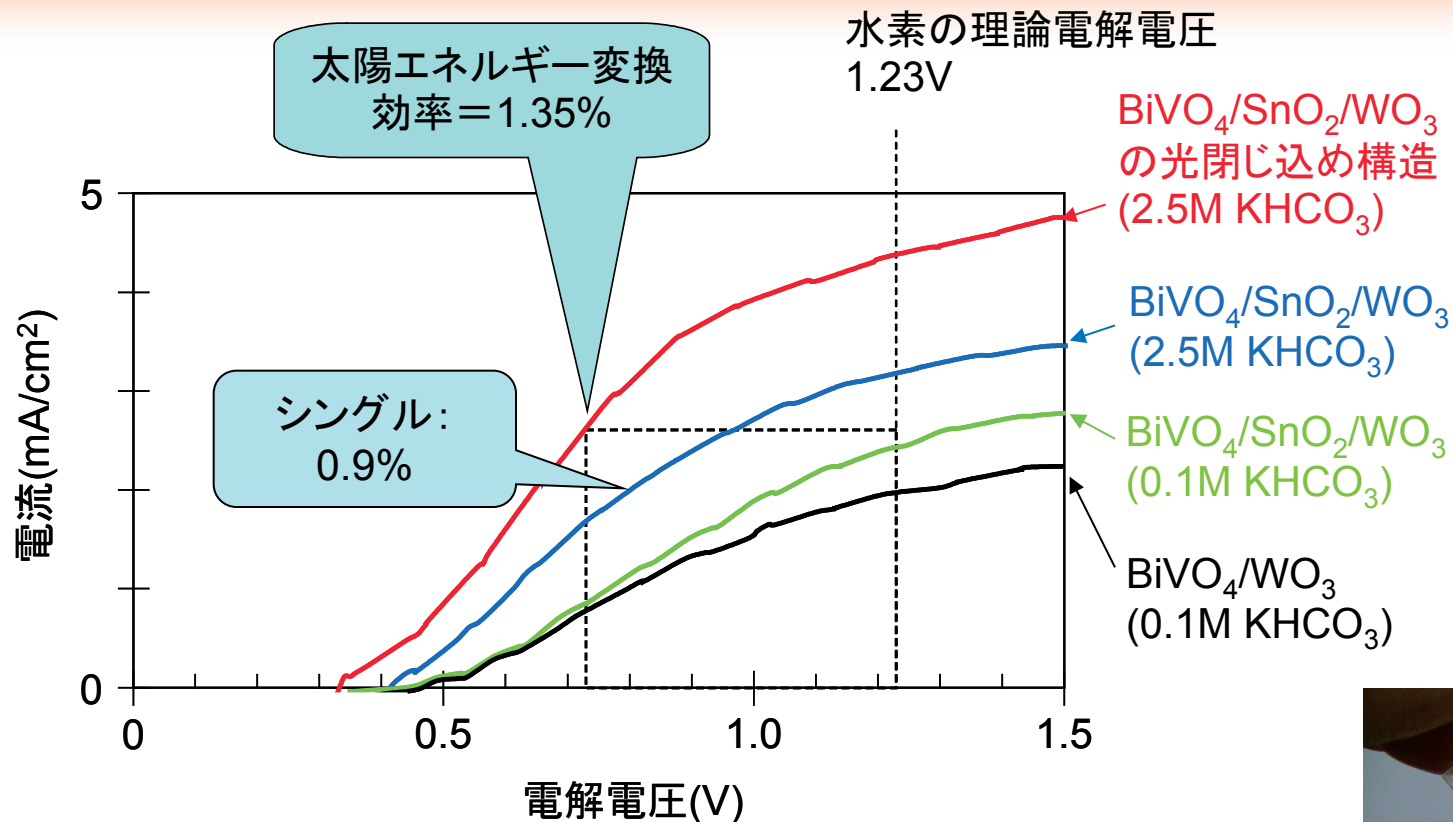


## 湿式で調製する酸化物光電極



- ・調製法がシンプルなので大面積化に有利
- ・低コスト水素製造が期待

# 酸化物光電極を用いた水分解による水素製造の世界最高効率を達成



\* ABPE効率

BiVO<sub>4</sub>の光電極  
は産総研で  
2003年に開発



- (I) 3種類の半導体膜の積層効果
- (II) 2つの光電極と裏面拡散反射板による光閉じ込め効果
- (III) 高濃度炭酸塩電解液の効果

n型酸化物光電極で現状1.7% (~2%)まで向上  
→水素製造・販売だけで経済性を成立させるのは大変

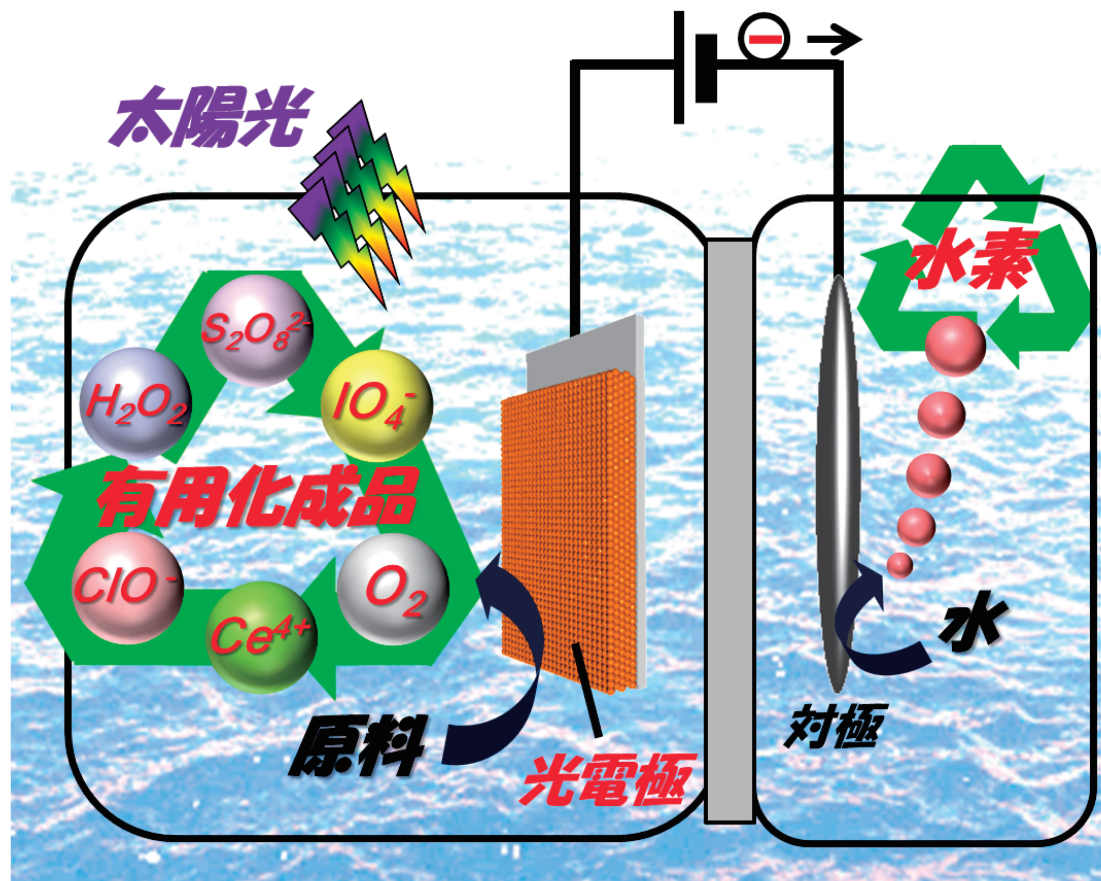
## ②塗布で簡易製造した光電極による水素と有用化成品の同時製造

平成27年3月6日プレス発表

K. Fuku, K. Sayama, et al., ChemSusChem, in press.

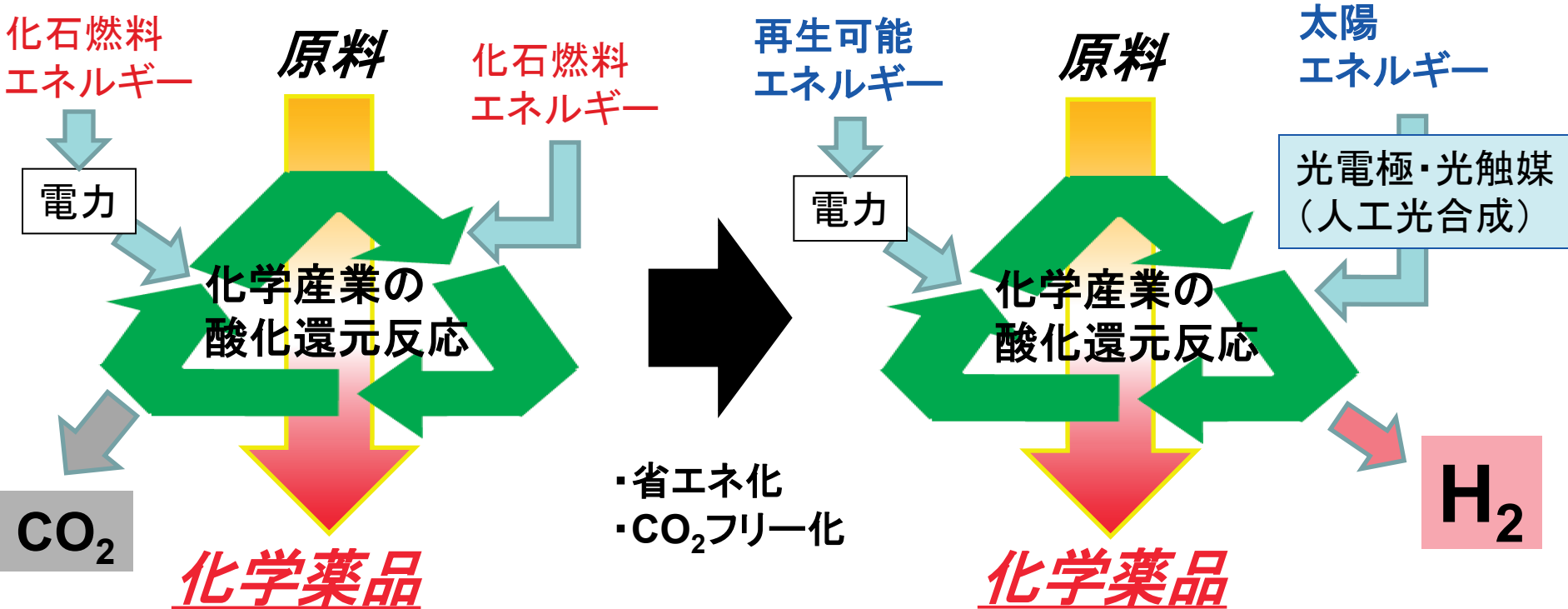
### 化成品の作用

- ・ 有機汚染物質の浄化
- ・ 排水処理
- ・ 殺菌、消毒
- ・ 漂白、洗浄
- ・ 選択的有機変換
- ・ 純酸素ガスの集中捕集



多様な化成品を、様々な光電極で、効率良く製造できることがわかった。

# 光電気化学コンビナートの新規概念 (人工光合成コンビナート)

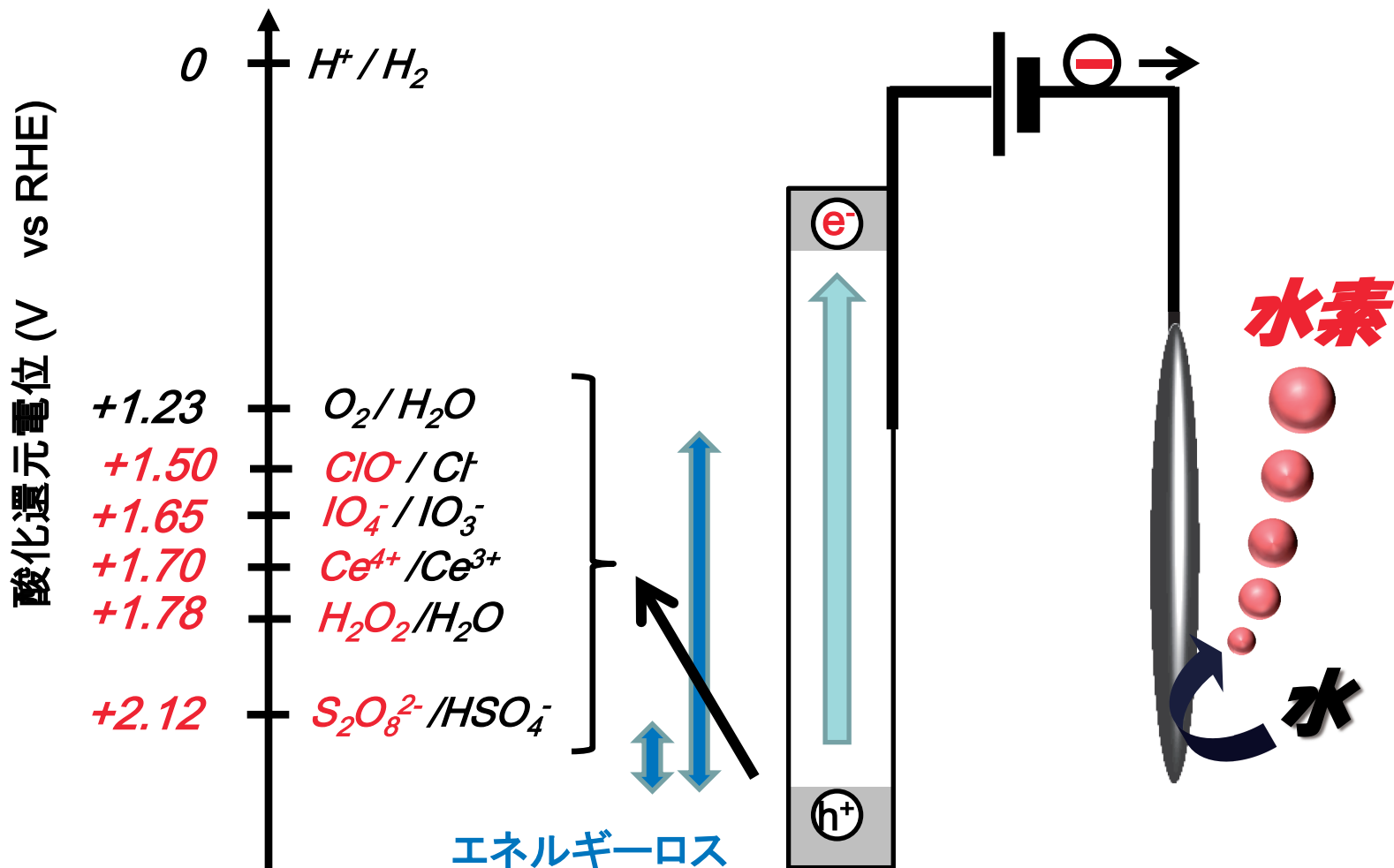


(a)現状の化学薬品製造プロセス

(b)持続可能な再生可能エネルギー社会  
における化学薬品製造プロセスの将来像

化学産業の省エネ化・CO<sub>2</sub>フリー化しながら太陽エネルギーを取り込みつつ、経済性確保

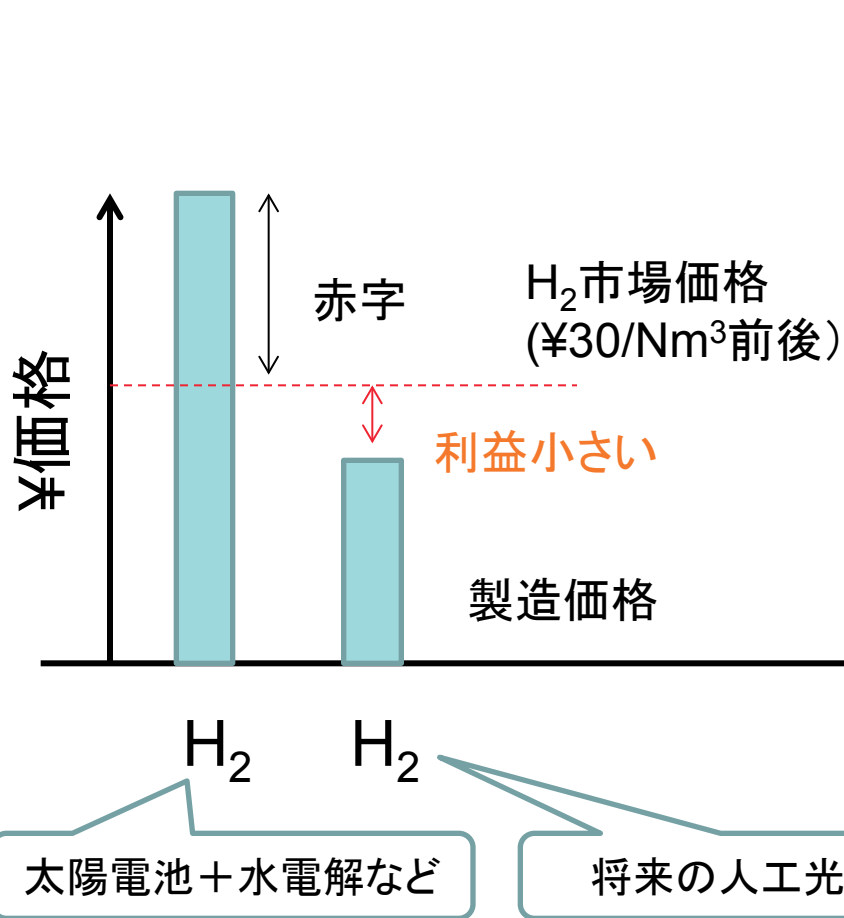
# 光電極を用いた酸化剤と水素の同時製造の原理と意義



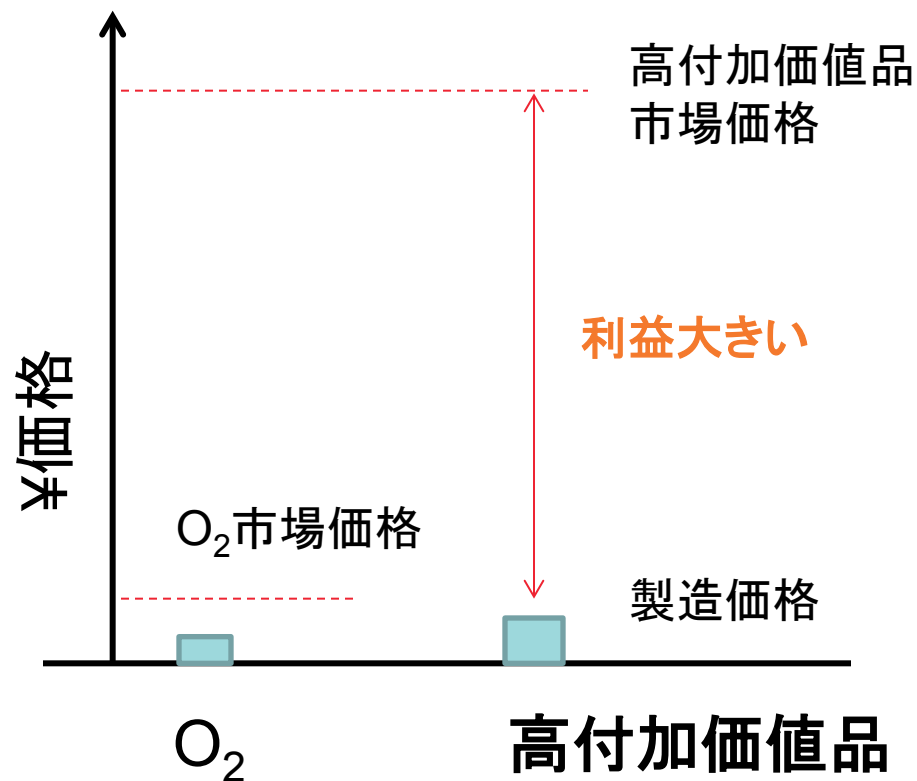
- ・高付加価値の酸化剤を水素と同時に製造することで経済性向上
- ・太陽エネルギーの変換・貯蔵される効率が著しく高くなる
- ・酸素が必要なら別な場所で集中捕集

一石三鳥！

## ★還元生成物:



## ★酸化生成物

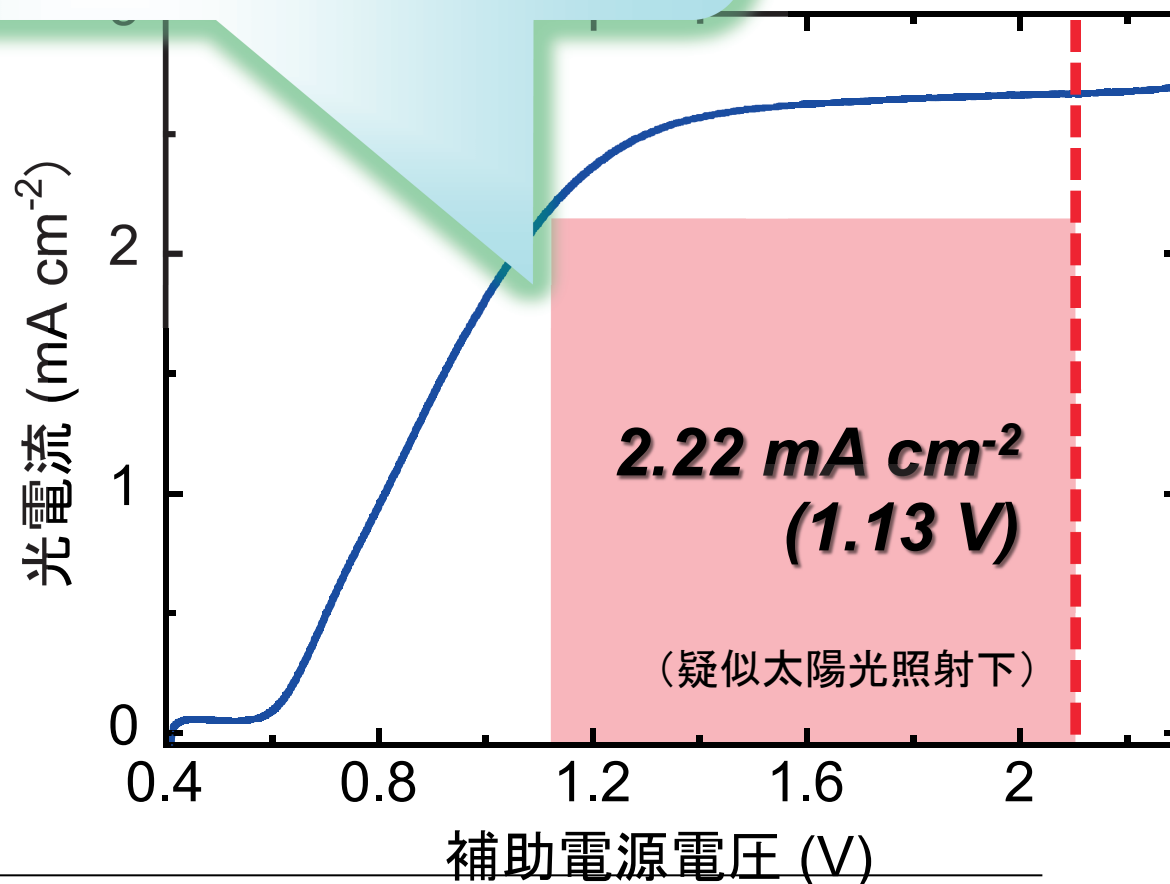
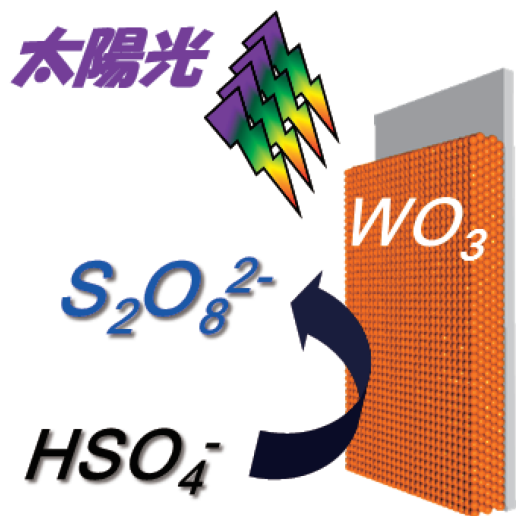


1電子当たり酸素より百～数千倍(水素より数十倍)の価値がある化成品を製造することで経済性確保

K. Fuku, K. Sayama, et al., ChemSusChem, in press.

過硫酸生成のための選択性: &gt; 99%

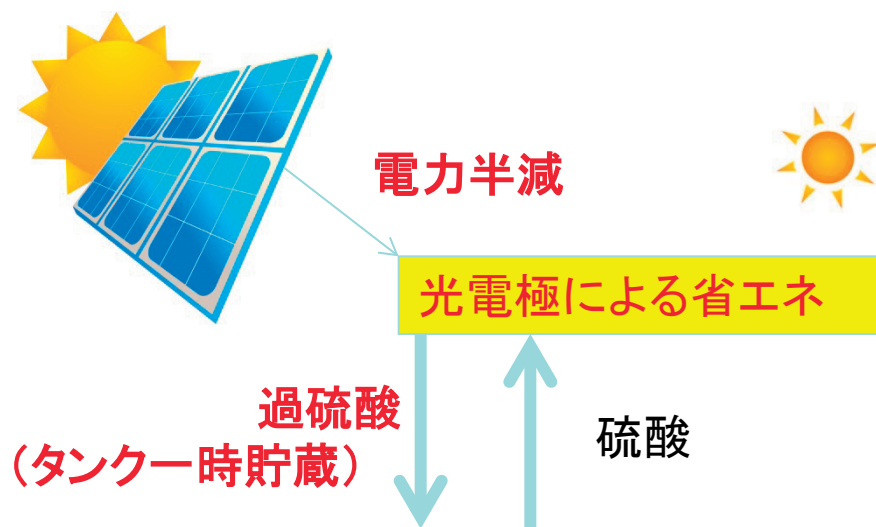
太陽光エネルギー変換効率: 2.2%

世界最高効率(ABPE<sub>H<sub>2</sub>,S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup></sub>)<sup>注</sup>理論電解電圧  
(S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>/HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>)  
2.12 V

## 近い実用化イメージ: 過硫酸

例えば、半導体工場のウエハの洗浄に過硫酸がオンサイト製造されている。

→ 光電極で電力を半減できる。



- ・半導体ウエハ洗浄
- ・レジスト剥離



## 多様な酸化剤の生成

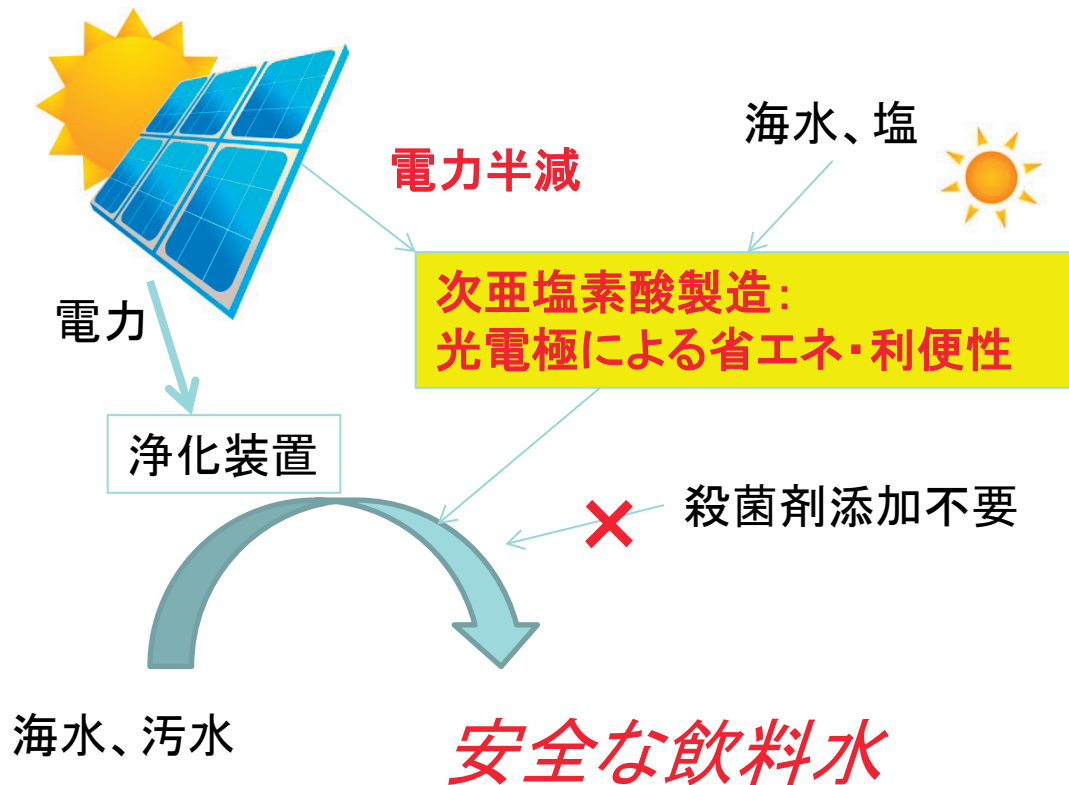
光電極	反応溶液	次亜塩素酸生成 電流効率%
WO <sub>3</sub>	NaCl	44
WO <sub>3</sub>	KCl	50
BiVO <sub>4</sub> /WO <sub>3</sub>	NaCl	46
BiVO <sub>4</sub> /WO <sub>3</sub>	KCl	50

- ・Ce<sup>4+</sup>生成: WO<sub>3</sub>光電極での電流効率～50%
- ・IO<sub>4</sub><sup>-</sup>生成: WO<sub>3</sub>光電極での電流効率～50%
- ・H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>生成: BiVO<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub>光電極での電流効率～54%

H<sub>2</sub>と同時に、多様な化成品を、様々な光電極で、効率良く製造

## 近い実用化イメージ: 次亜塩素酸

例えば、僻地(離島、砂漠地帯、発展途上国、紛争地帯、災害地域)の小型オンサイトの浄水設備、殺菌溶液製造などの設備で実用化できる。



- 人工光合成は太陽エネルギーを化学エネルギーに直接変換・貯蔵する技術。
- 太陽電池と類似の材料を用いた光電気化学的研究が急拡大し、異分野融合が進展中。
- 学術的な基礎研究段階から経済合理性を有する応用研究へシフトする必要。
- 長期的なシナリオだけでなく、多くの種類の短期的な実用化像の構築が急務。
- 太陽光発電はライバルではなく、「協力相手」。→ 経済性のあるエネルギー貯蔵へ

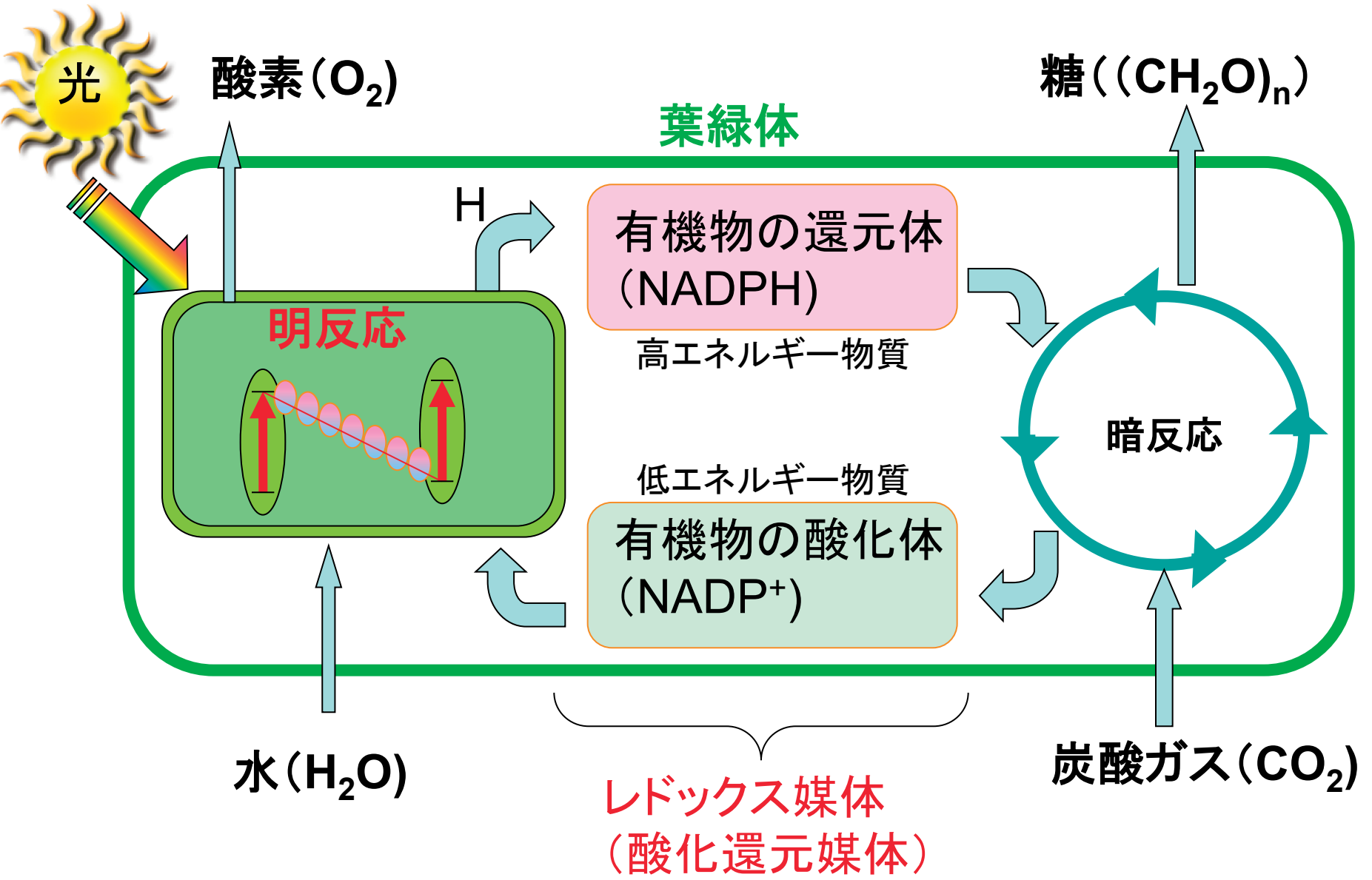
①レドックス媒体を用いた光触媒反応

②塗布で簡易製造した光電極による水素と有用化成品の同時製造

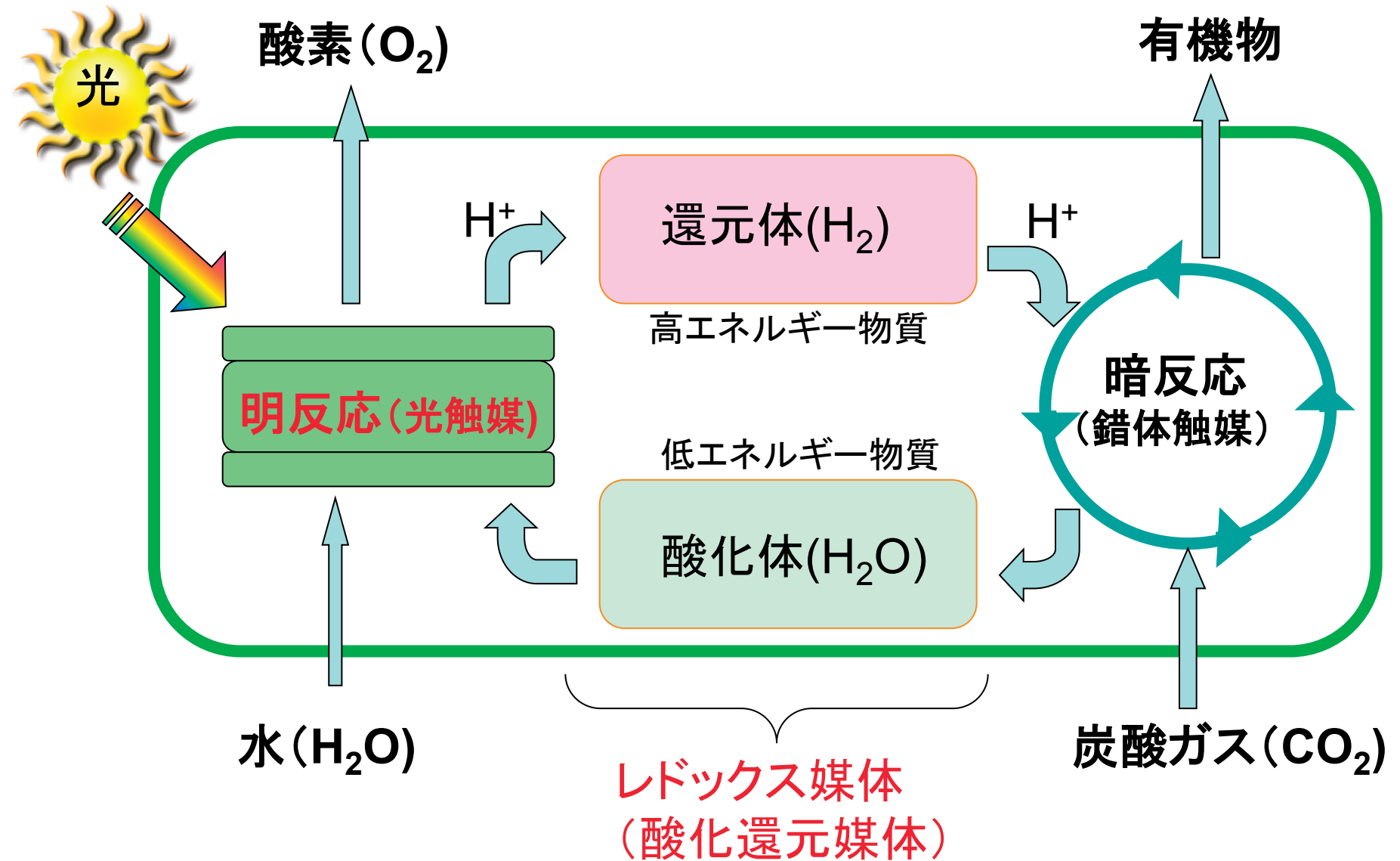
以下、参考資料

---

# 光化学系(明反応)とカルビン・ベンソン回路(暗反応)のしくみ



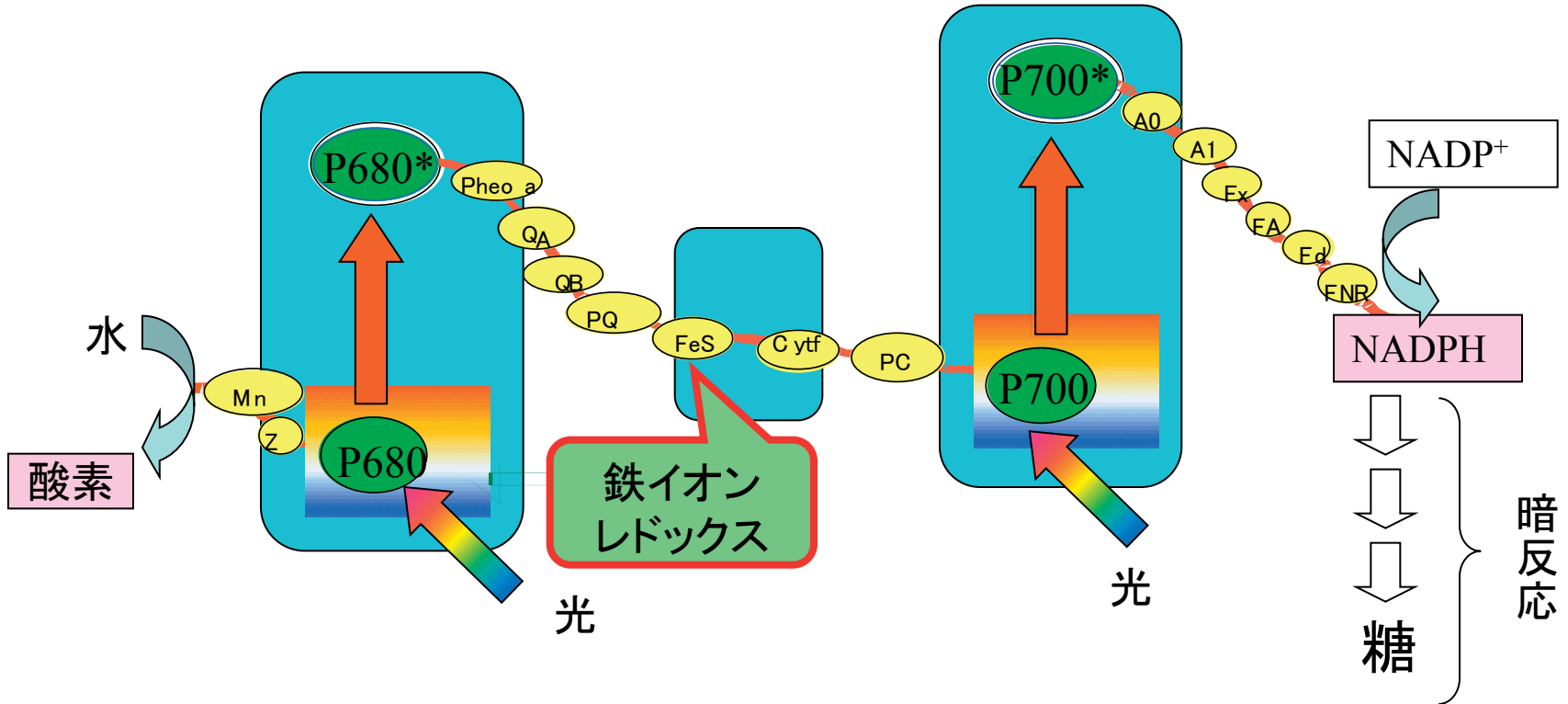
# 人工光合成



# 植物の光合成の明反応機構 (Z-スキーム機構)

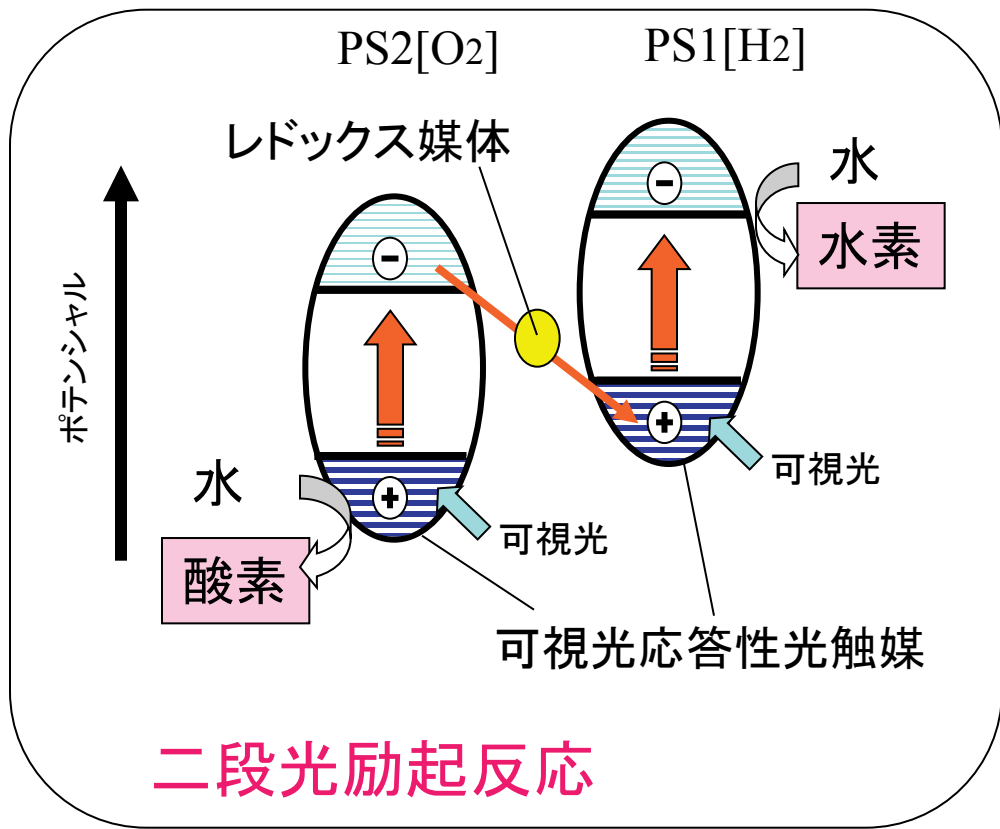
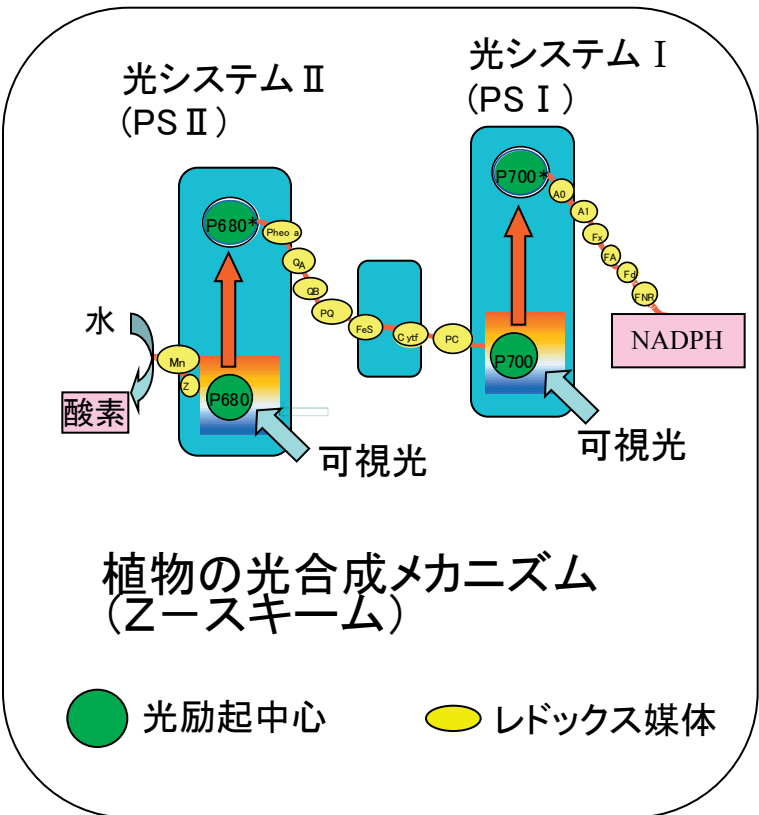
光システム II  
(PS II)

光システム I  
(PS I)



● 光励起中心(クロロフィル)      ● レドックス媒体(キノンなど)  
 NADPH      ニコチンアミドアデニンジヌクレオチドリン酸の還元体

植物の光合成メカニズムを模倣した研究(人工光合成)



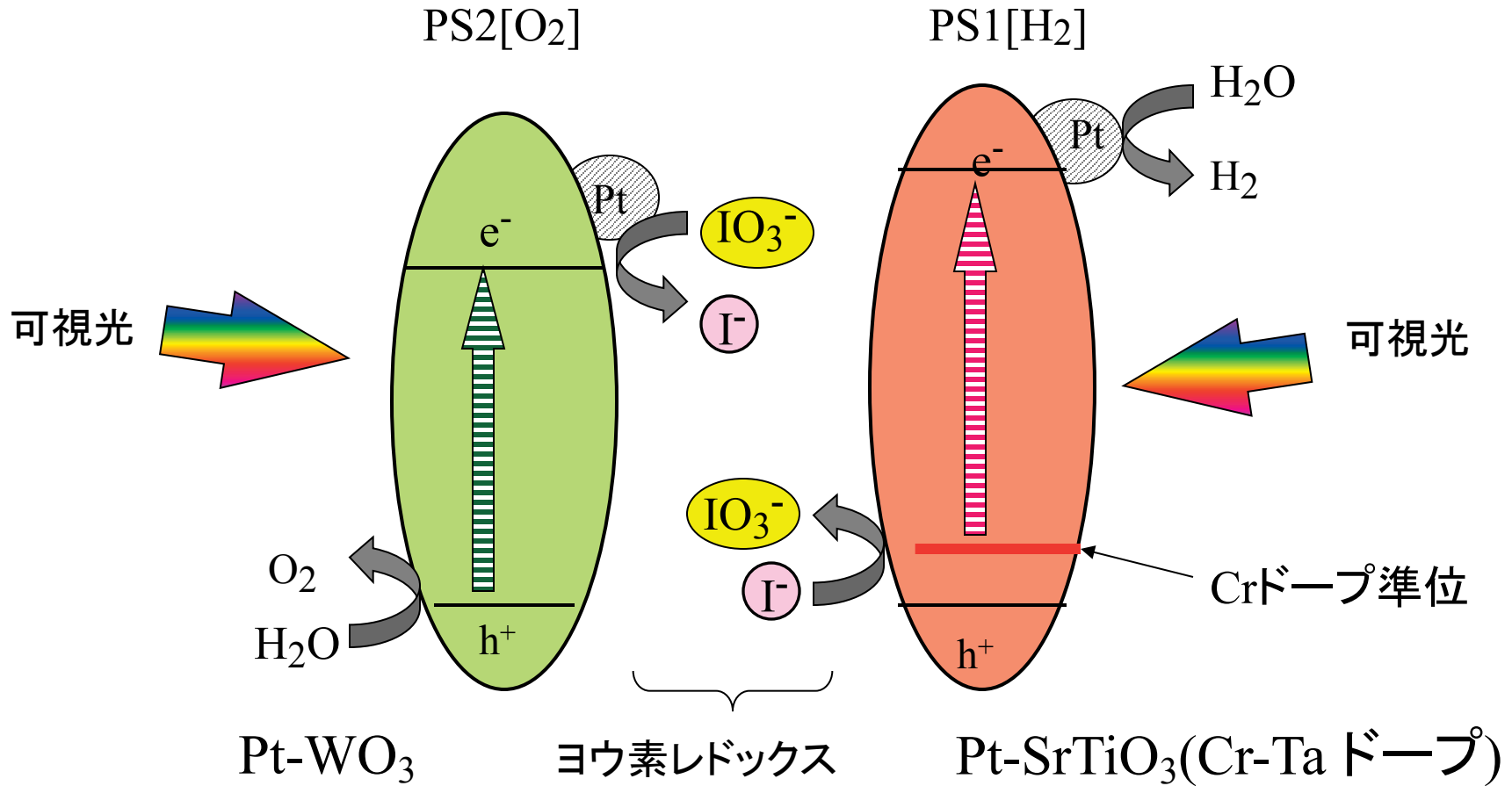
人工光合成システム(Z-スキーム型の二段光励起反応)

- \* 励起エネルギーを2つに分けるので、可視光応答性の光触媒を利用しやすい。
- \* 水素と酸素を分離発生できる。



植物の光合成を模倣した可視光での水の完全分解

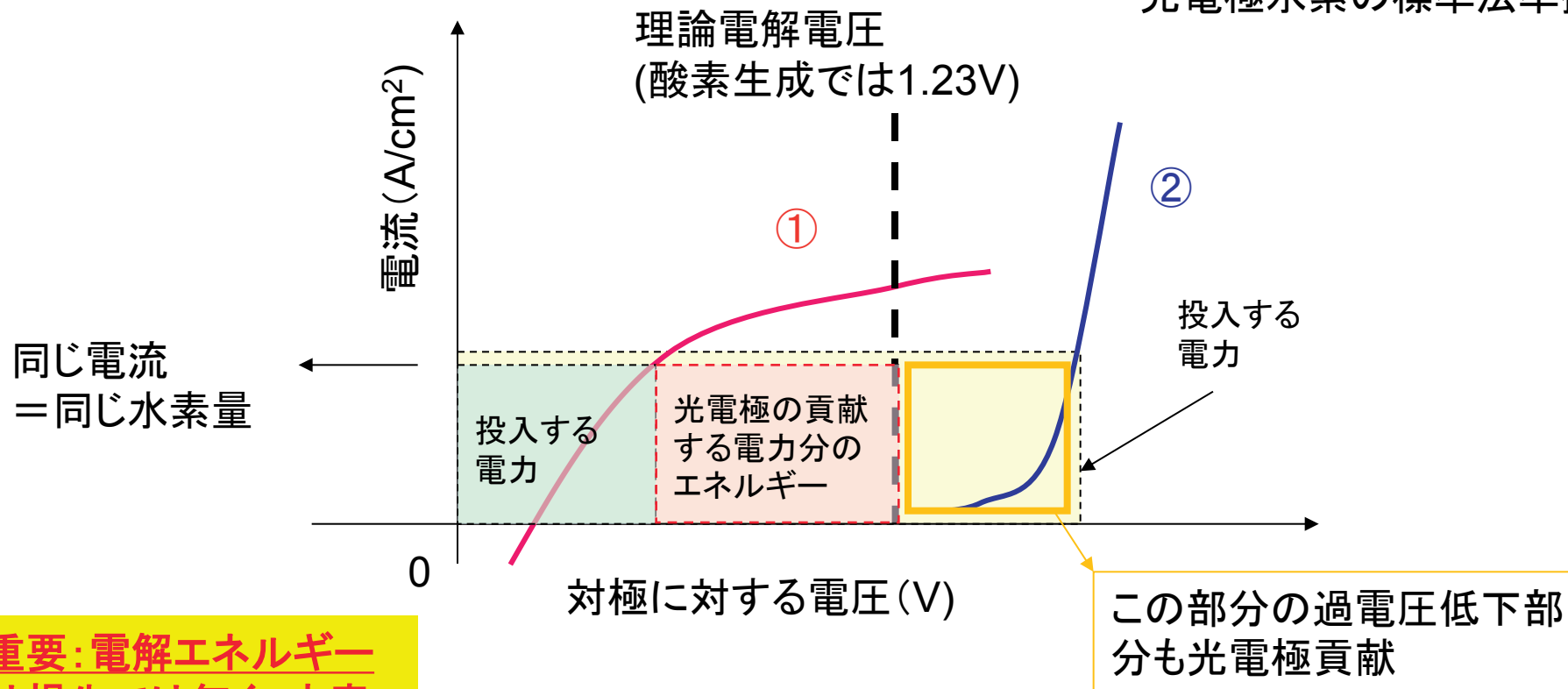
K. Sayama, et al., Chem. Commun. 2001, 2416



産総研は可視光での水の完全分解を世界で初めて達成

# 太陽エネルギー変換効率(ABPE または $\eta_{\text{sun}}^{\text{ex}}$ ) の計算法

IEA水素実施協定：  
光電極水素の標準法準拠



**重要：電解エネルギーは損失ではなく、水素に蓄積！（過電圧分が真の損失）**

**①光電極の場合**  
光 + 電力 → 水素

**②通常の電気分解の場合**  
電力 → 水素

$$\text{ABPE または } \eta_{\text{sun}}^{\text{ex}} = \frac{\text{光電極の貢献する電力分のエネルギー (図のピンク部分)}}{\text{光電極に入射した疑似太陽光のエネルギー (100mW/cm<sup>2</sup>)}$$