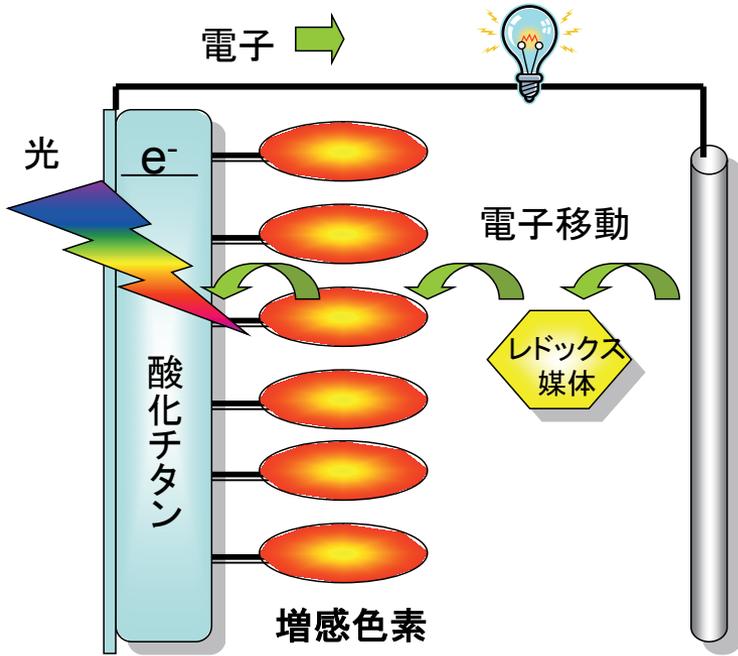


# トピックス講演

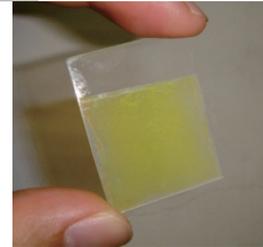
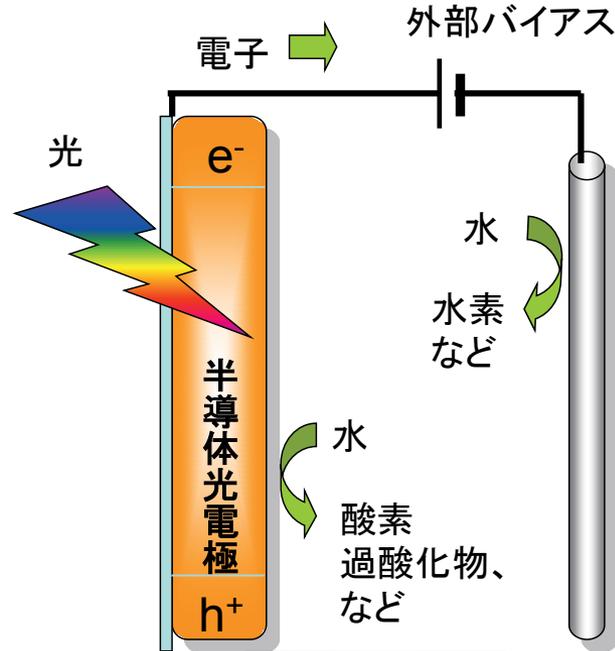
## 人工光合成技術の現状と 太陽光発電との融合

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

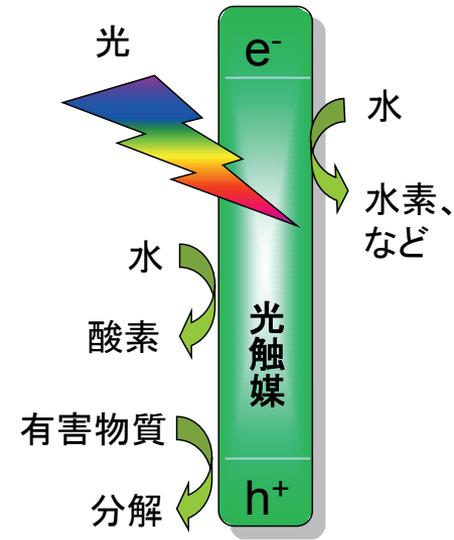
# 色素増感太陽電池



# 半導体光電極



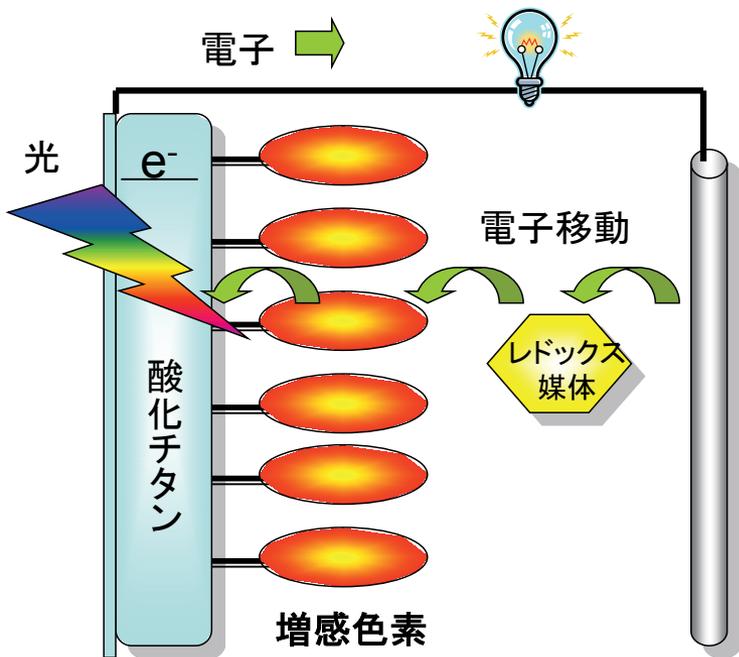
# 光触媒



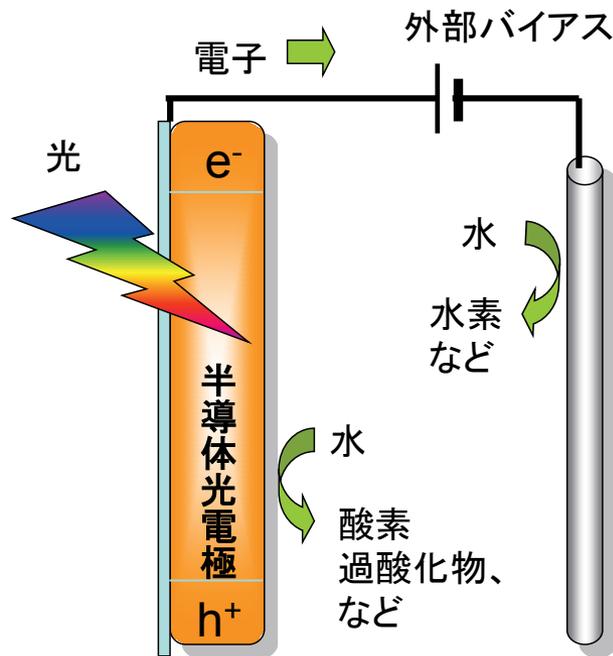
歴史的背景や材料、研究手法なども類似

- **人工光合成とは何か？ その意義は？**
- **何故、人工光合成の研究を  
太陽光発電研究センターで行うのか？**
- **人工光合成の現状と将来展望は？**

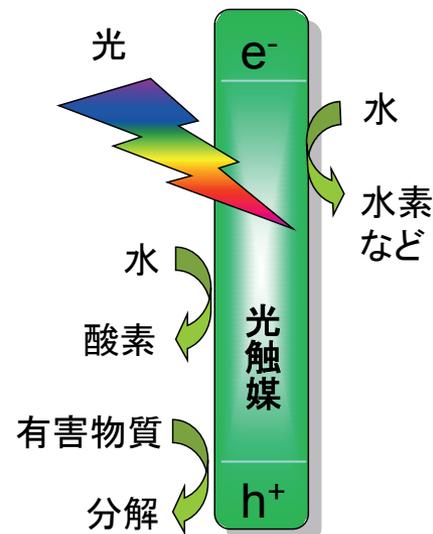
# 色素増感太陽電池



# 半導体光電極



# 光触媒



## 人工光合成

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

# 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**

**水素は二次エネルギー**

**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。

2015年4月6日（2016年4月13日改訂）

## 2030年に向けた経団連・低炭素社会実行計画 (フェーズⅡ) -経済界のさらなる挑戦-

### 4. 革新的技術開発

参加業種は、産学官による連携も活用しながら、2030年以降も見据えた中長期で、革新的技術の開発・実用化に積極的に取り組む。

具体的な技術としては、例えば以下が挙げられる<sup>6</sup>。

#### (1) 省エネ設備・プロセス・機器等の開発

省エネ型セメント製造プロセス<sup>7</sup>、人工光合成<sup>8</sup>、

環境調和型製鉄プロセス(COURSE50)<sup>9</sup>、二酸化炭素回収・貯留(CCS)

#### (2) 燃料転換

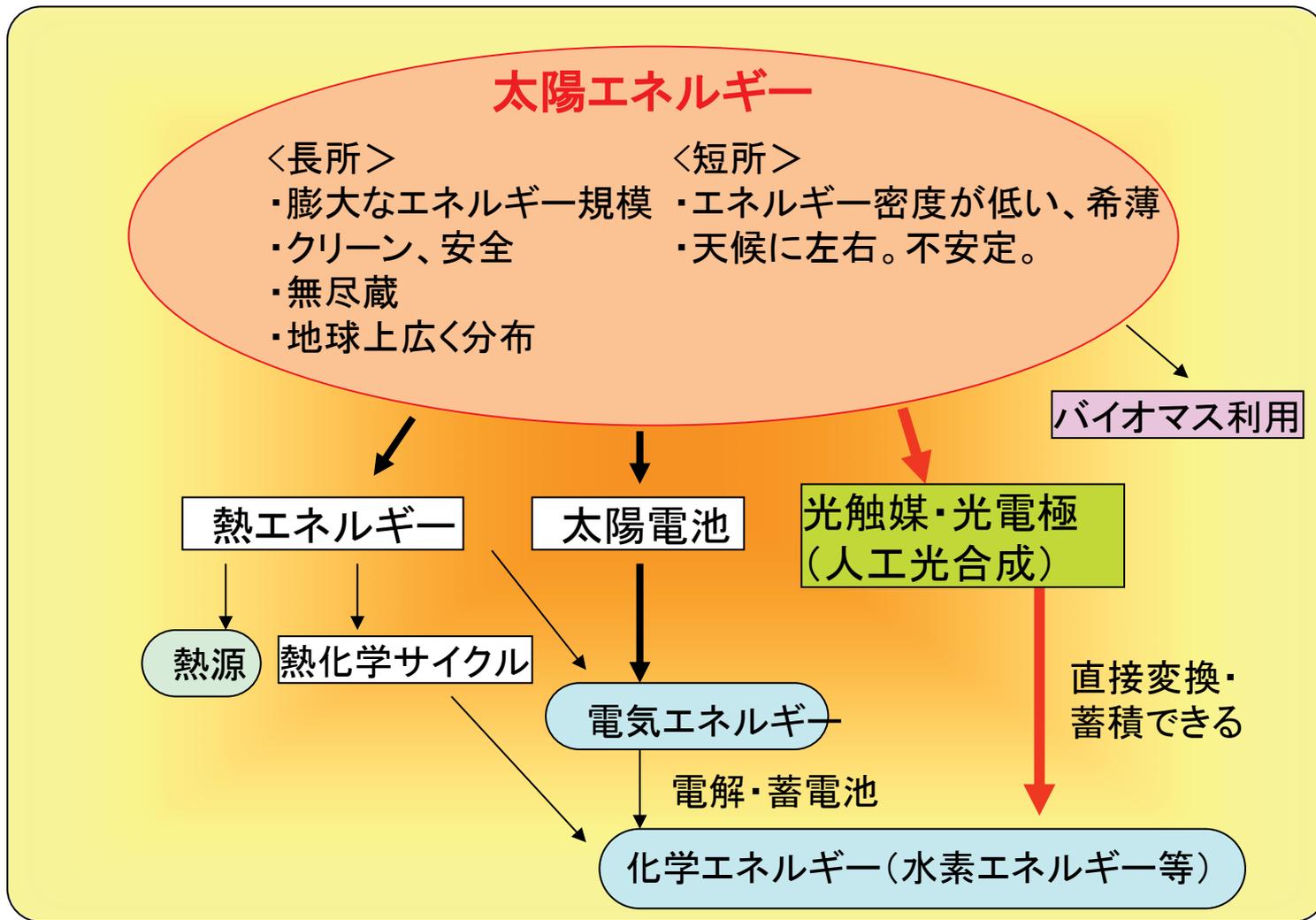
バイオ燃料、水素エネルギー

#### (3) 低炭素製品・サービスの開発

革新的材料(バイオマス利活用<sup>10</sup>も含む)、ZEB・ZEH<sup>11</sup>、次世代自動車(リチウムイオン電池や燃料電池の高性能化・低コスト化等)、ITS<sup>12</sup>、超電導ケーブル<sup>13</sup>

[https://www.keidanren.or.jp/policy/2015/031\\_honbun.pdf](https://www.keidanren.or.jp/policy/2015/031_honbun.pdf)

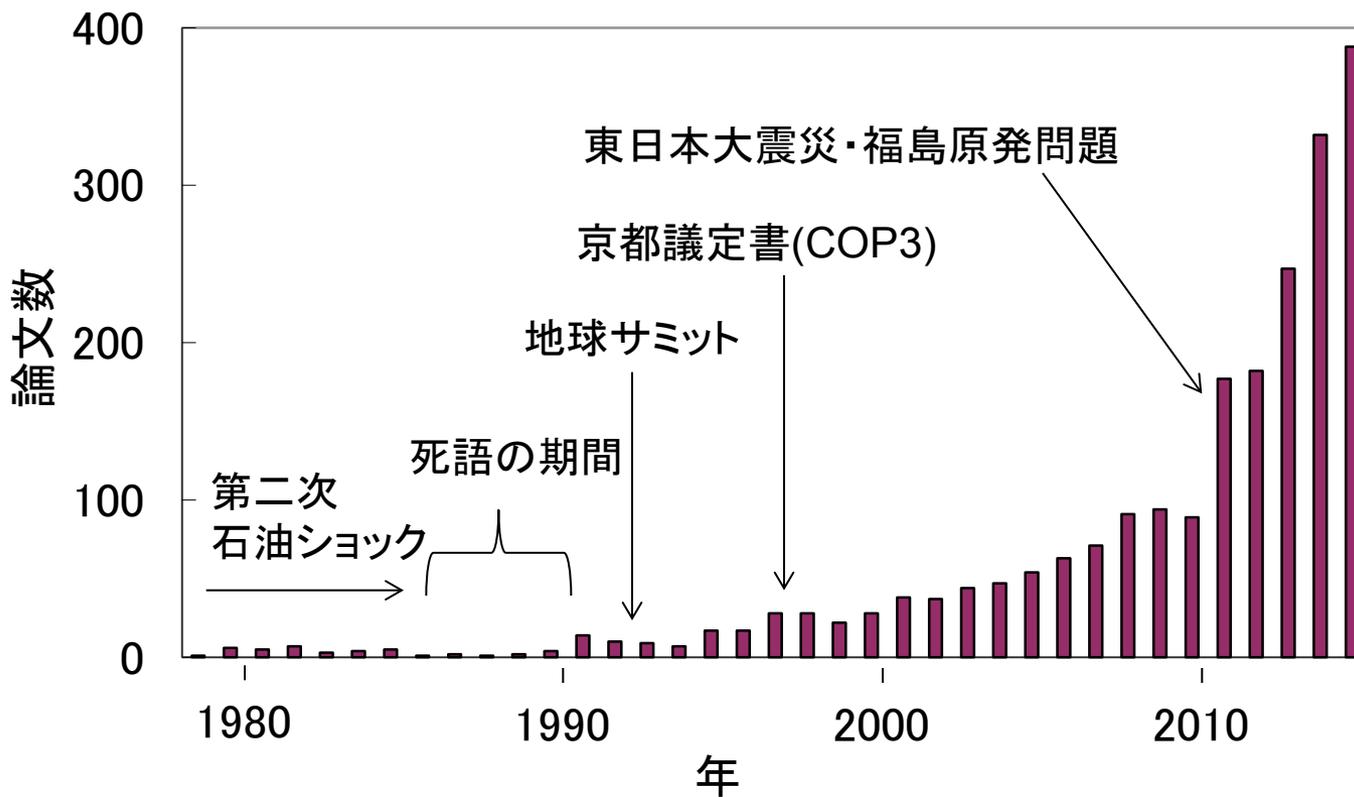
# 太陽エネルギーの特徴と利用技術



太陽エネルギーを利用できる技術があまりにも少ない。

→ 第四の選択肢:人工光合成技術(直接エネルギー貯蔵もできる)

# 「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

# 人工光合成とは？ → 定義は不明確

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)



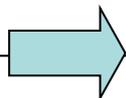
複雑な光合成の仕組みをそのまま模倣するのは困難。  
その機能を単純化して、学術指向ではなく、目的指向で再定義すべき。



- ・太陽エネルギーを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 (太陽光水素製造)
- ・ 酸化体(Ox) + 水 → 還元体(Red) + 酸素 (レドックス反応)



今後は大面積できる現実的な反応系を目指すべき

# 人工光合成の概念



## 光合成



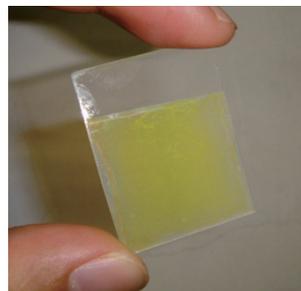
葉緑体

酸素  
糖

炭酸ガス、  
水

太陽光で酸素と糖を作り、貯蔵

## 人工光合成



半導体光電極や  
光触媒粉末

酸素

有機物、  
有用化学品  
高エネルギー媒体

水素

炭酸ガス、水  
塩

太陽光で高いエネルギーを持つ  
化学物質(水素など)を作り、貯蔵

●日本:大型研究が2012年度から進行中。

- ・経産省(NEDO)未来開拓PJ:人工光合成研究組合(三菱化学、東大、富士フィルム、等)にて、ソーラー水素製造で10%効率が目標。
- ・文科省「人工光合成」新学術領域:基礎研究から応用へ。
- ・JST ACT-C等。民間ではパナソニックや東芝、豊田中研、マツダなど。

●米国:

・The Joint Center for Artificial Photosynthesis (JCAP)という集中研究所をLBNLとCaltechに置く。作物の10倍の太陽エネルギー変換効率達成が目標。

・DOEとNFSのジョイントプロジェクトのソーラー水素製造  
水素1kg当たり\$2~4の製造コスト(ガソリンコスト並、約30円/Nm<sup>3</sup>)が目標。

●スイス:EPFLを中心にPECHOUSE2プロジェクト

●ドイツ・オランダ:PEC-DEMOプロジェクト、Bio-Solar-Fuelプロジェクト

●スウェーデン・英国:人工光合成の基礎研究

●韓国:Center for Artificial photosynthesis の10年プロジェクト。2009-2019

## 用語説明

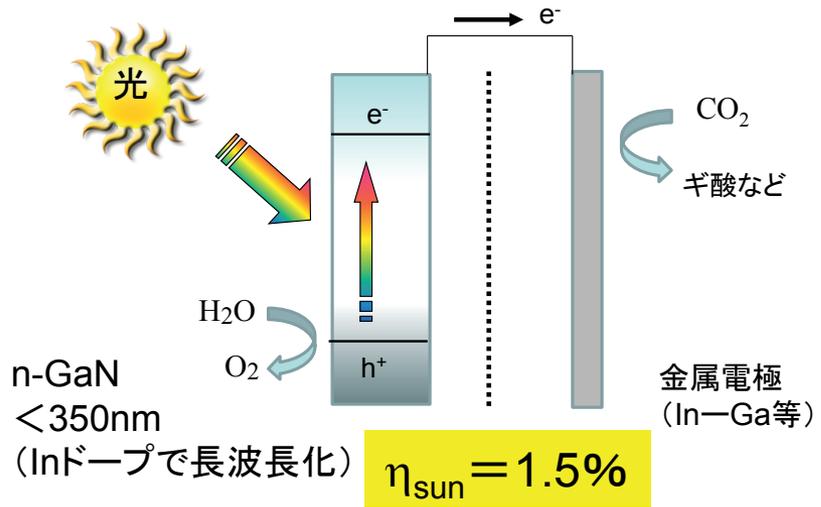
- 太陽エネルギー変換効率( $\eta_{\text{sun}}$ ) =  
(Solar to Hydrogen: STH)

生成した化学物質(水素や糖等)の持つエネルギー  
太陽エネルギー全体(100mW/cm<sup>2</sup>)

(市販のシリコン太陽電池で15~20%程度と同じ)

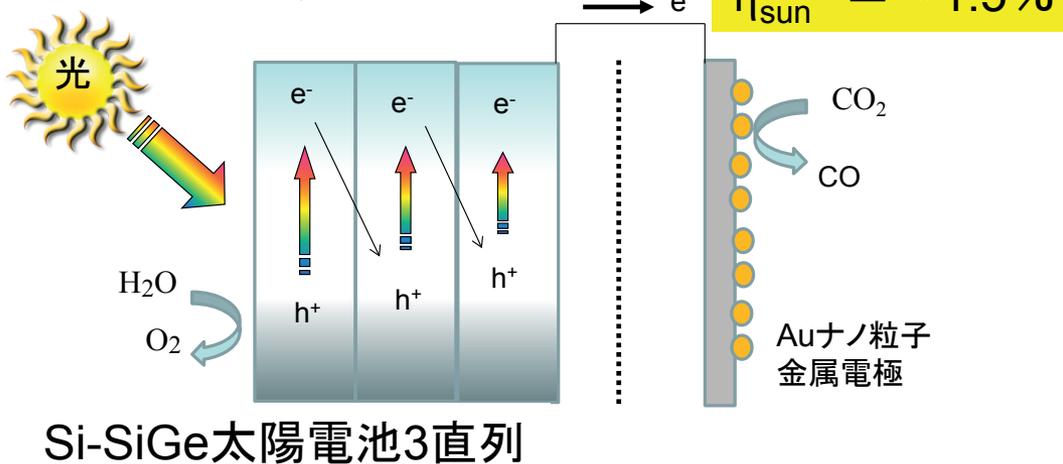
★光電極では片方の電極のみでの太陽エネルギー変換効率として、ABPE(Applied bias photon-to-current efficiency) または HC-STC(Half cell solar-to-chemical efficiency) という表記を用いる場合がある。

## ★パナソニックのギ酸製造

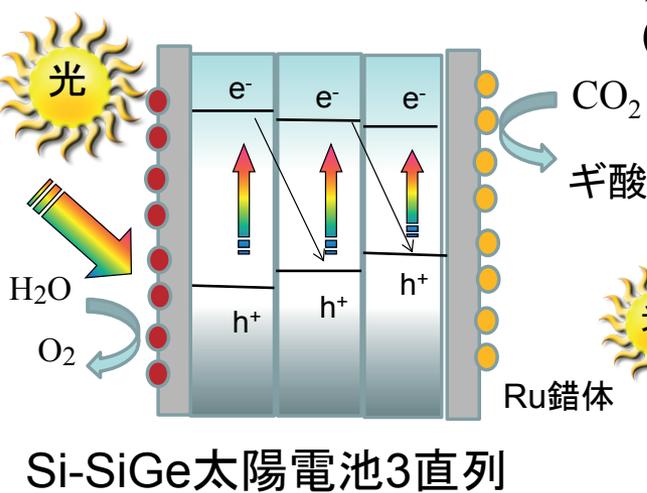


## 太陽エネルギー変換効率: $\eta_{sun}$ またはSTH

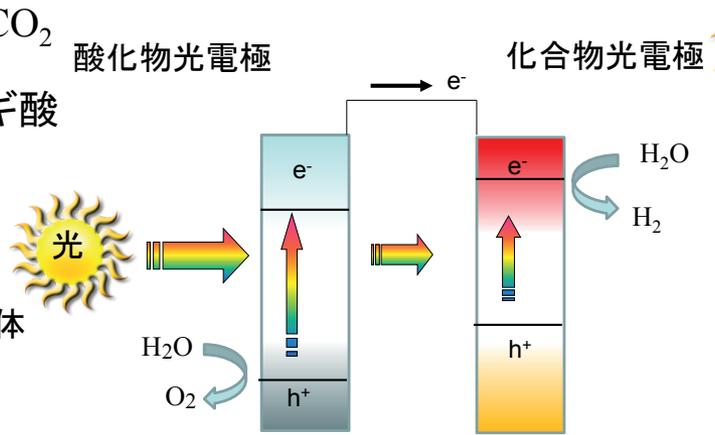
## ★東芝のCO製造



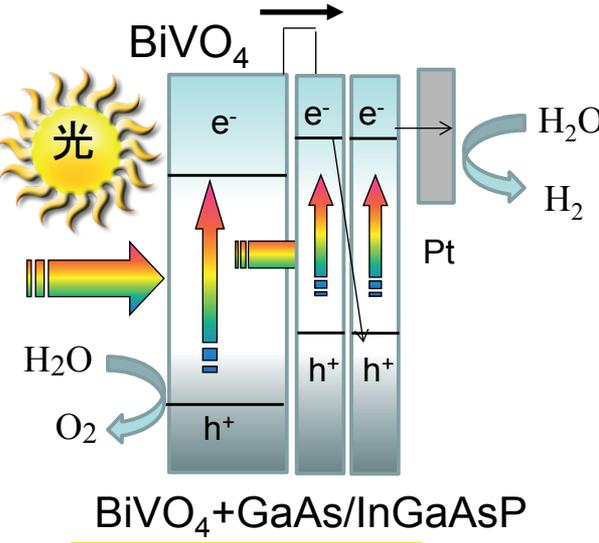
## ★豊田中研のギ酸製造



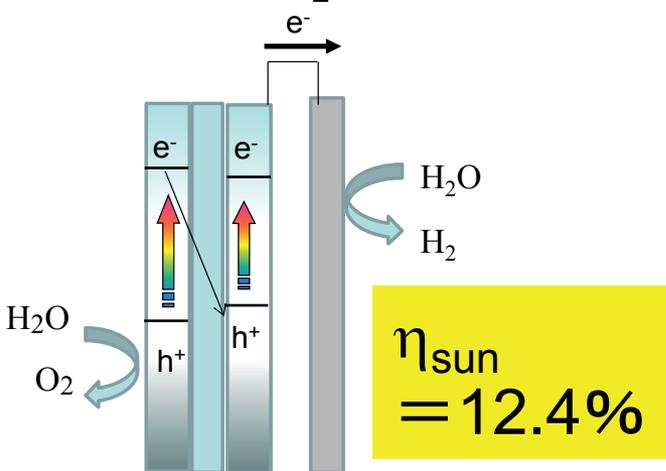
## ★ NEDO: 人工光合成研究組合 (三菱化学、東大等) の水素製造



## ★東大・産総研水素製造

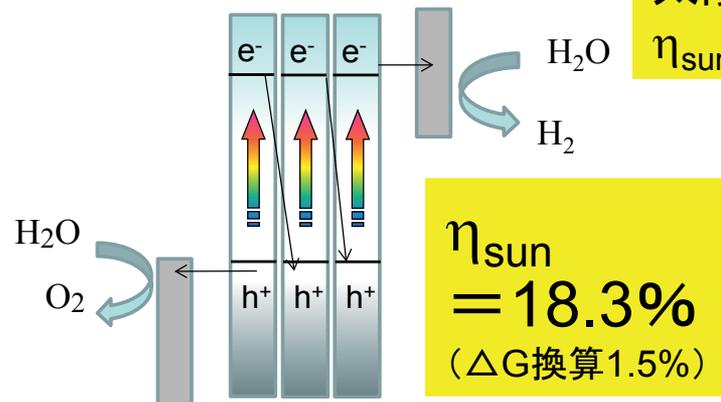


## GaAs-InGaP<sub>2</sub>-2直列



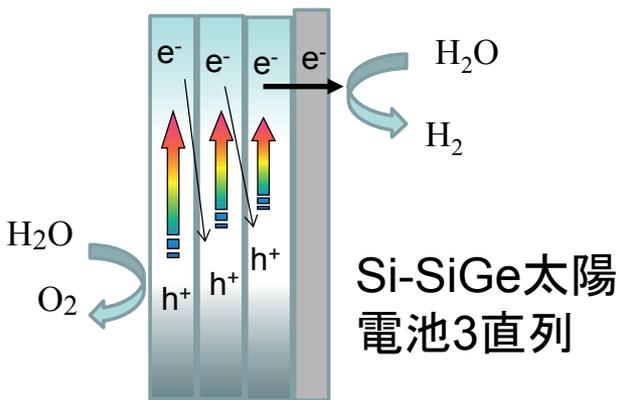
J. Turner, et al. Science 280, 425, 1998.

## AlGaAs/GaAs/Si-3直列



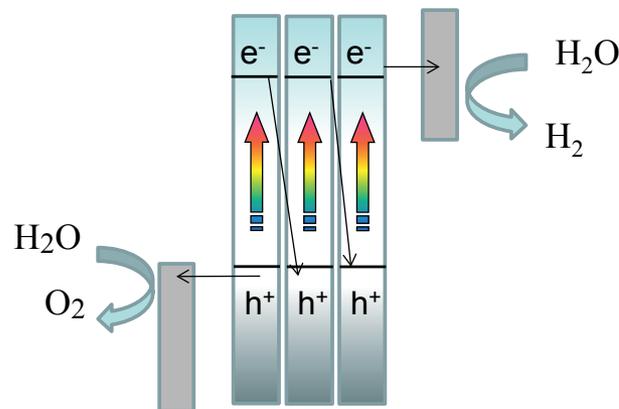
S. Licht, M. Umeno, et al., J. Phys.Chem., 104, 8920, 2000.

太陽エネルギー変換効率：  
 $\eta_{\text{sun}}$  または STH



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

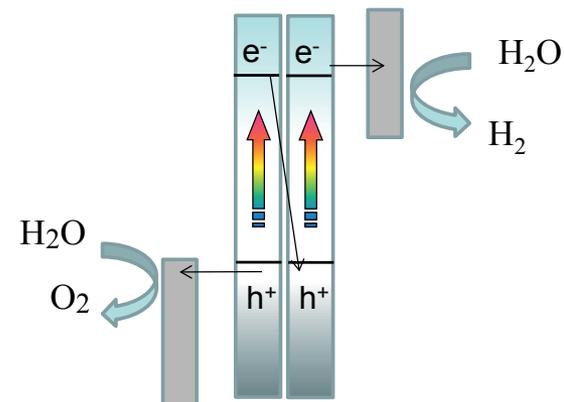
D. Nocera et al., Science, 334, 645, 2011



## CIGS太陽電池並列3直列

$\eta_{\text{sun}} = 10\%$

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



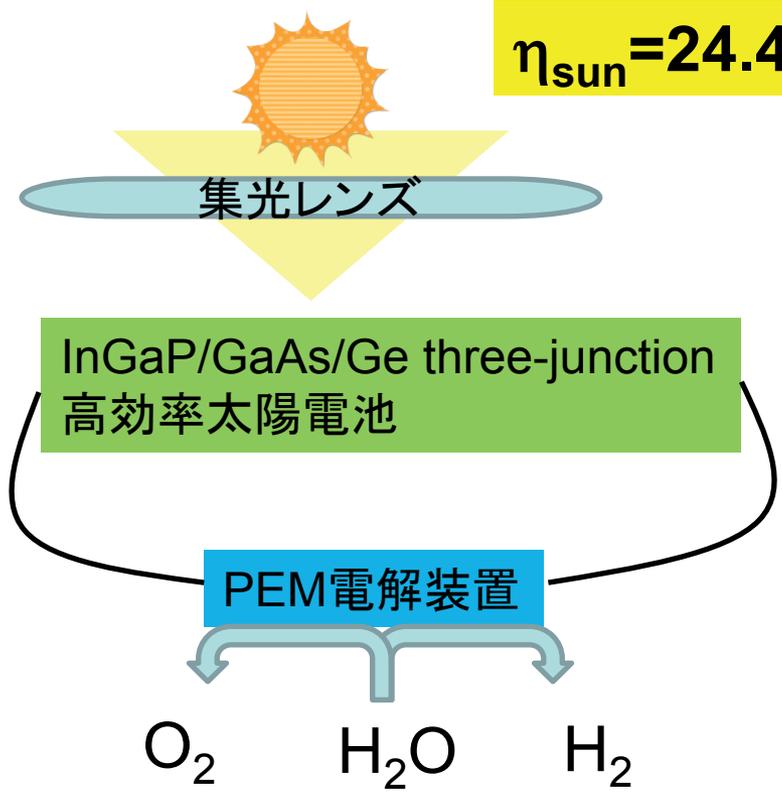
## ペロブスカイト太陽電池並列2直列

$\eta_{\text{sun}} = 12.3\%$

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

## 集光型PV(31%)と電解装置の単純な接続のソーラー水素製造

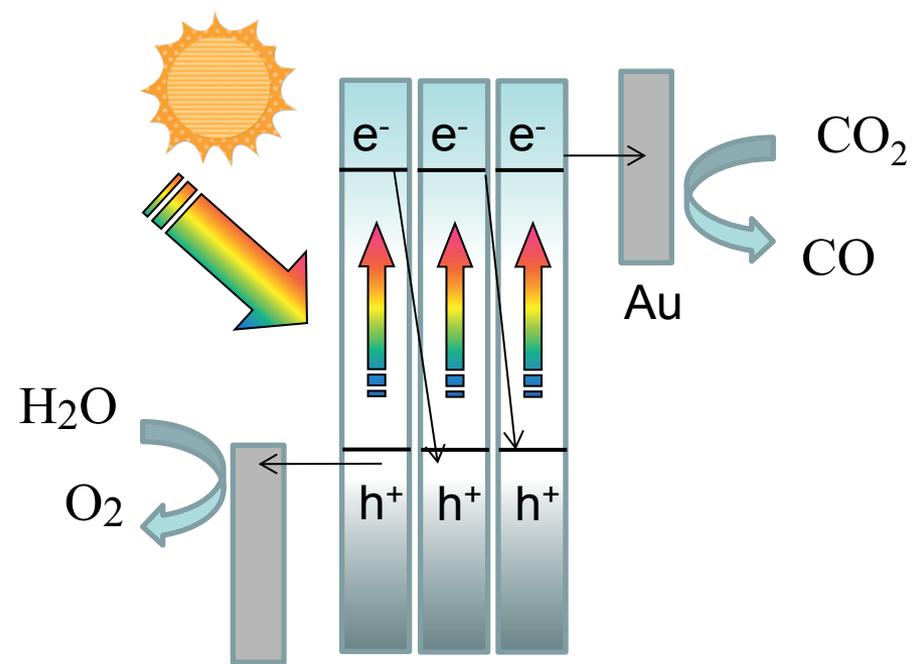
$\eta_{\text{sun}} = 24.4\%$



K. Fujii, M. Sugiyama et al., Applied Physics Express, 8, 107101, 2015

## ペロブスカイトと電極触媒の単純な接続のソーラーCO<sub>2</sub>還元

$\eta_{\text{sun}} (\text{Solar-to-CO}) = 6.5\%$



IrO<sub>2</sub>-ペロブスカイト3直列接合 -Au

Graetzel et al., Nature Commun., 6, 7326, 2015

効率競争はそろそろ終演へ?

# 水素製造コストの比較

出典資料：  
資源エネルギー庁

		製造コスト (円/Nm <sup>3</sup> )	
化石資源	副生水素	苛性ソーダ	20
		鉄鋼	24~32
		石油化学	20
	目的生産 (既存設備)	石油精製	23~37
		アンモニア	N.A.
各種電力源	目的生産 (新規設備)	化石燃料等改質	31~58 <small>(※)ランニングのみ</small>
		水電解	84(系統電力) 76~136 <small>(風力~太陽光) (※)ランニングのみ</small>

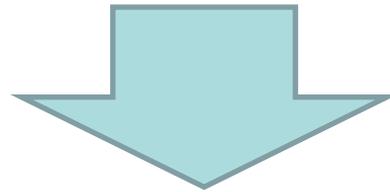
化石資源

30円/Nm<sup>3</sup>  
前後

各種電力源

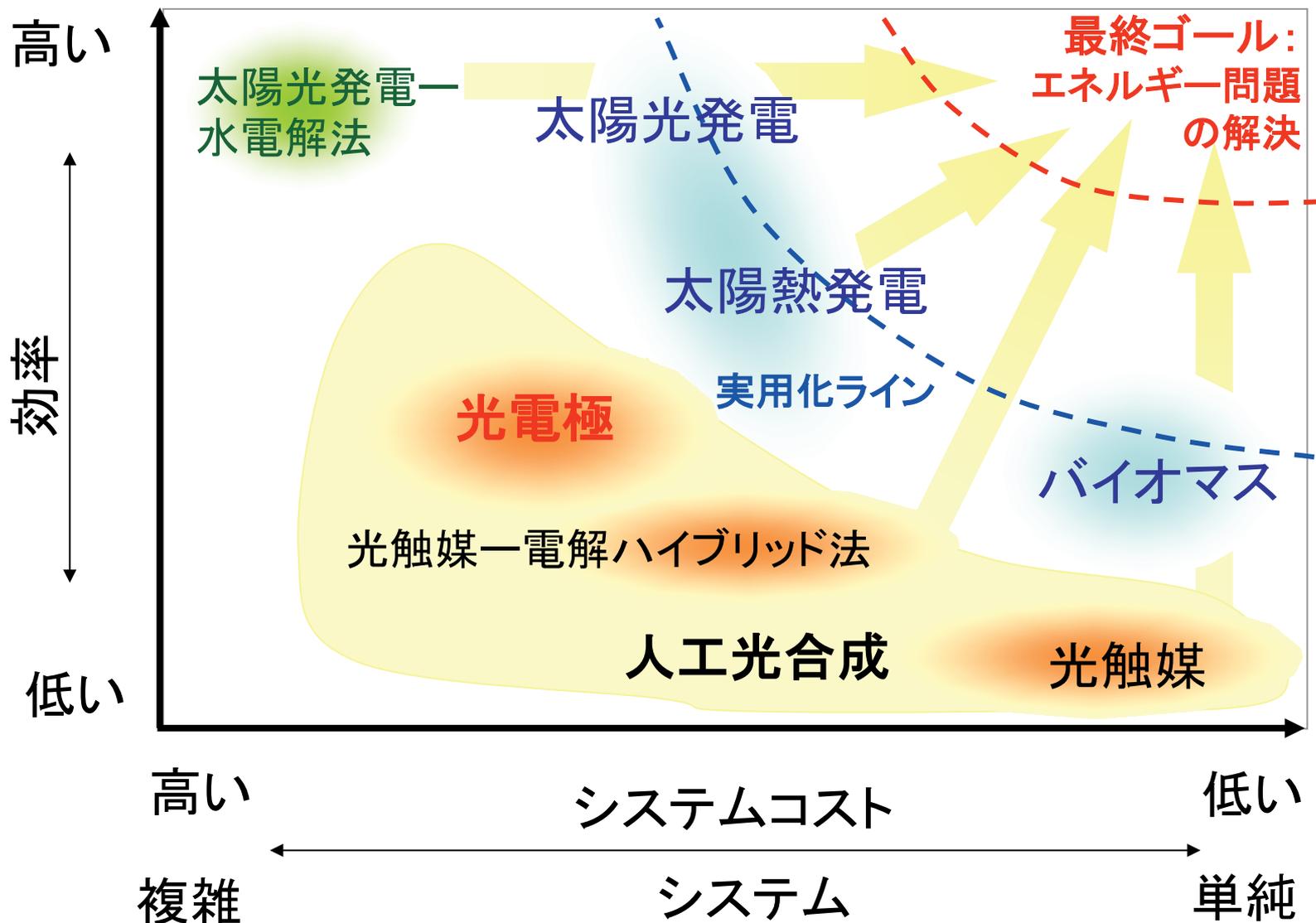
電力コスト(PV  
は26.8円/kWh  
で計算)のみで  
も高い!

太陽エネルギー変換効率以外の指標が必要では？

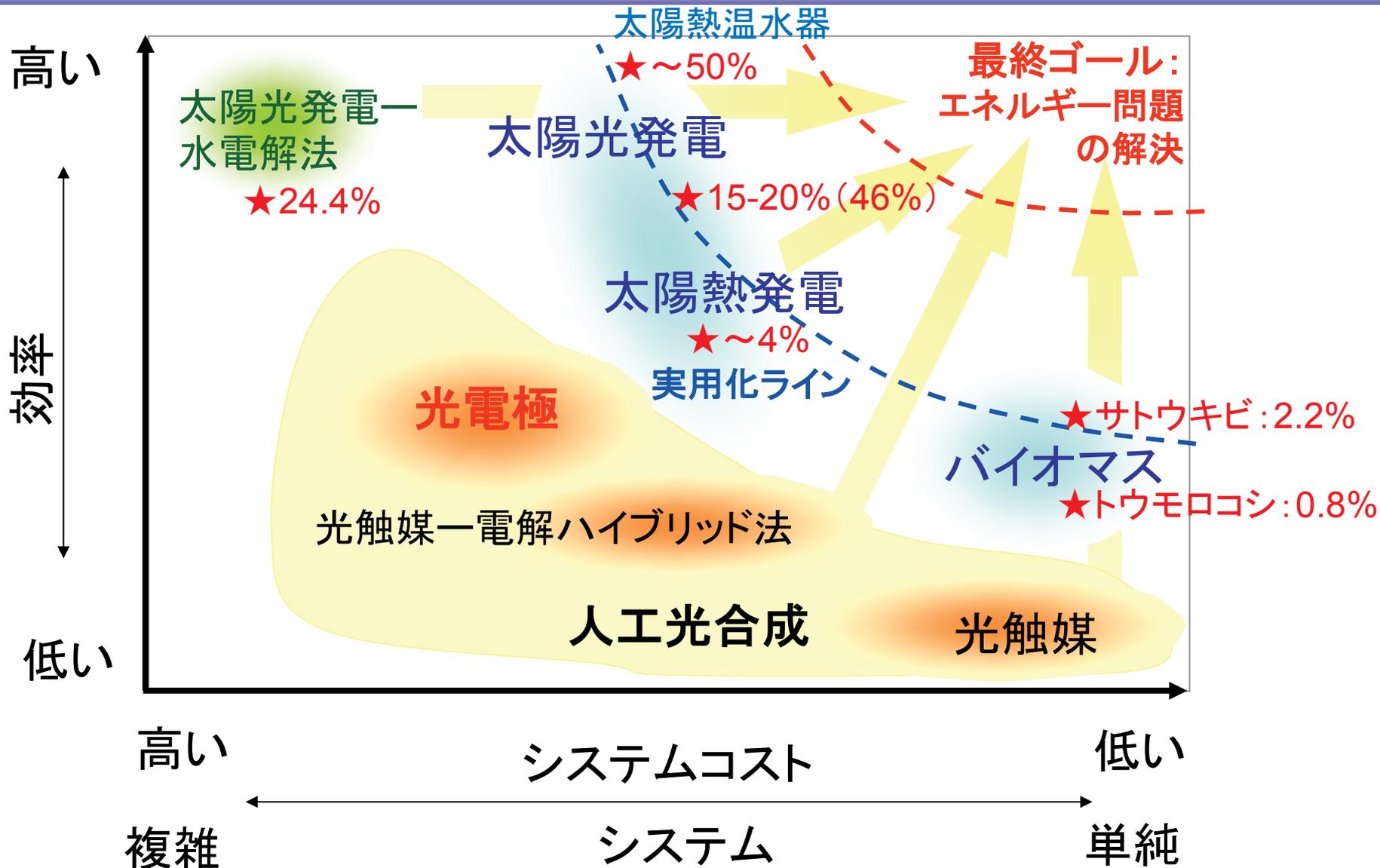


# 人工光合成の意義 — 経済合理性を考察 —

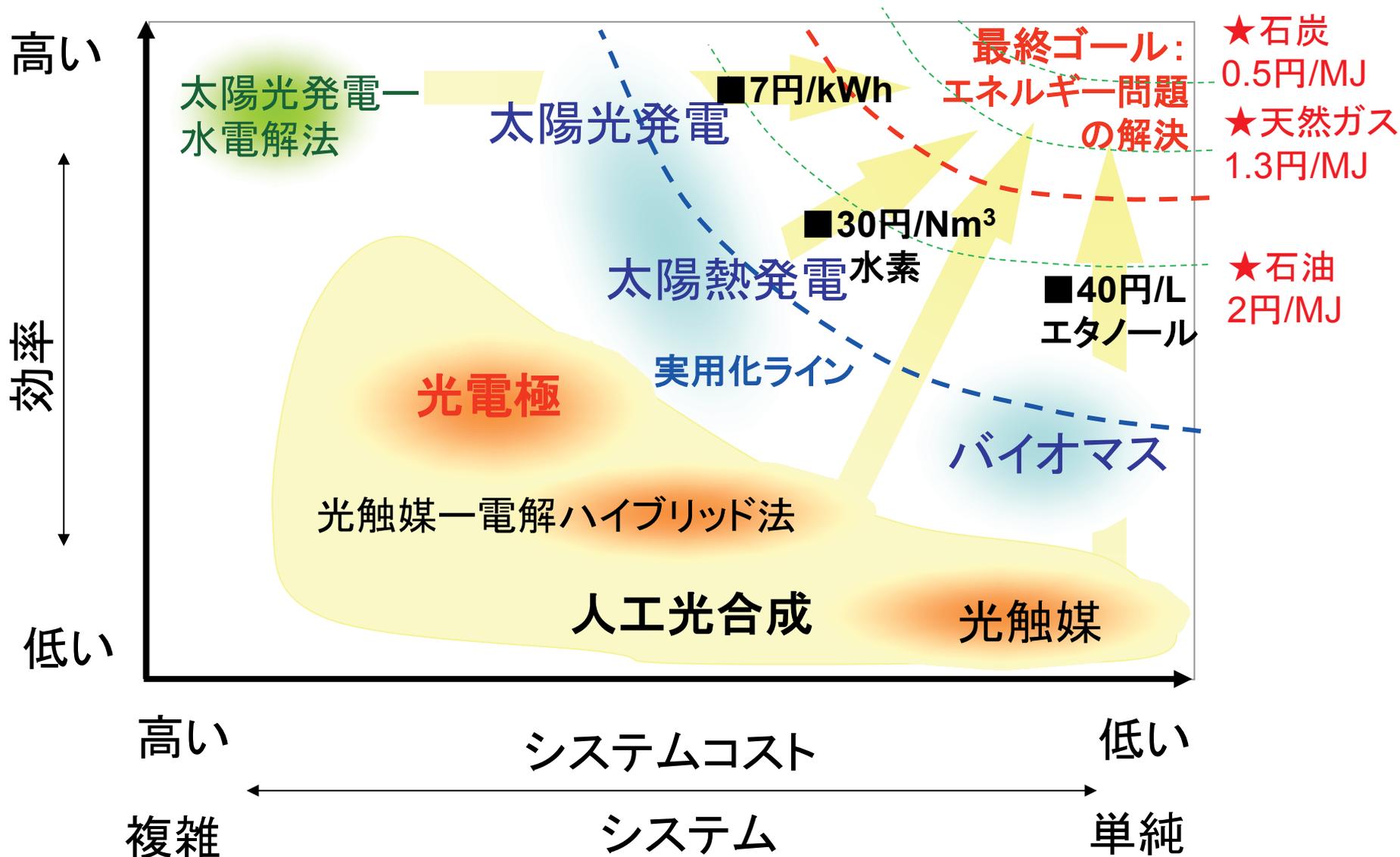
# 様々な太陽エネルギー変換利用の技術マップ



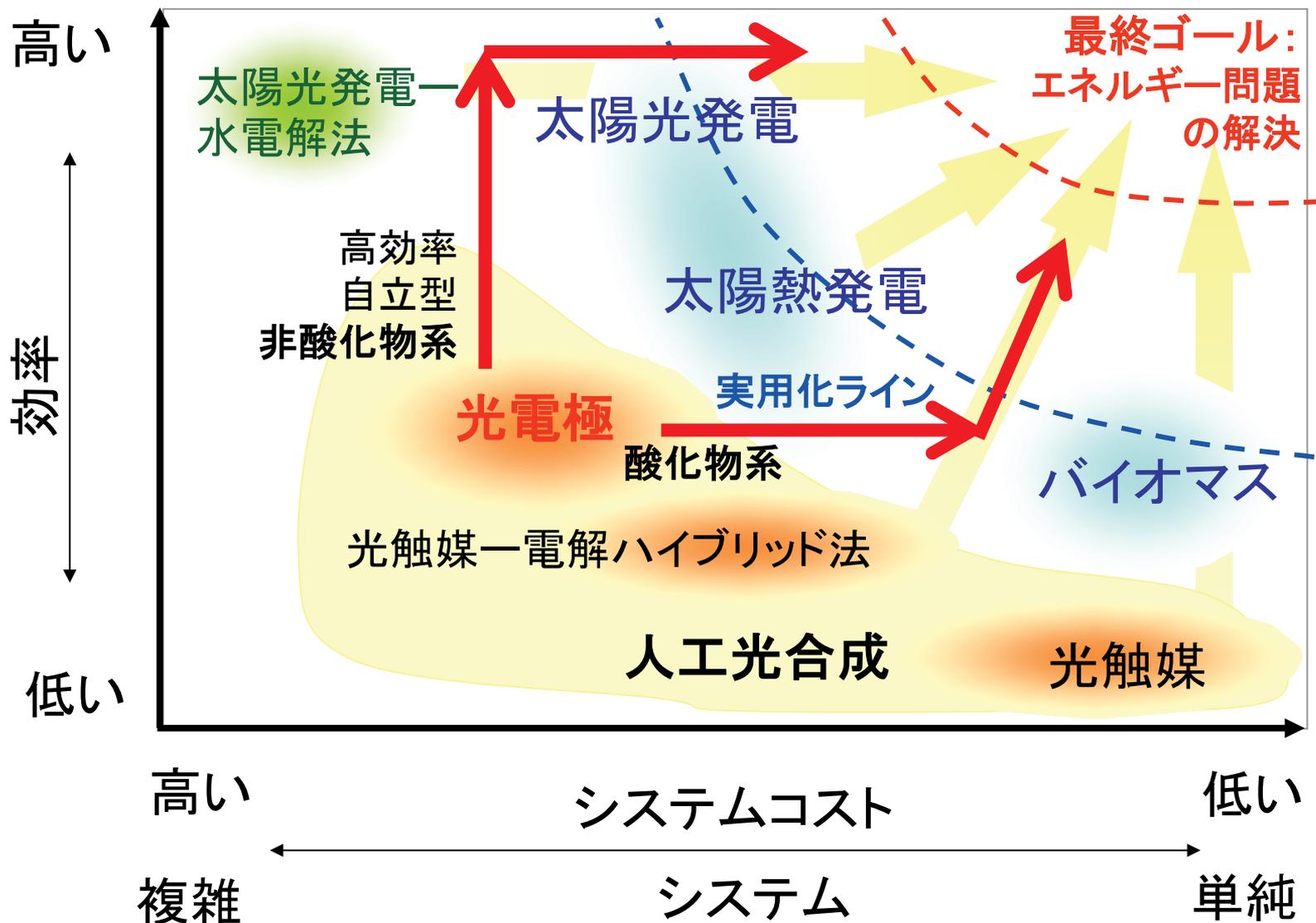
# 様々な太陽エネルギー変換利用の技術マップ



# 人工光合成の目標設定と経済合理性？ (→円/MJで比較)



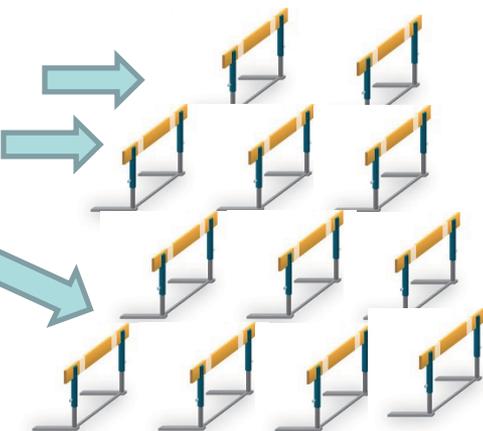
# 様々な太陽エネルギー変換利用の技術マップ



# 太陽光発電やバイオマスには回り道がある

時間・開発軸

人工光合成  
(基礎研究)



**最終目標:**  
地球温暖化・エネルギー問題の解決

太陽光発電

- ・モバイル電源
- ・インドア電源
- ・宇宙用電源

・大規模発電

■7円/kWh

中間的な実用化

バイオマス利用

- ・食料・医薬品
- ・サプリメント

・バイオ燃料

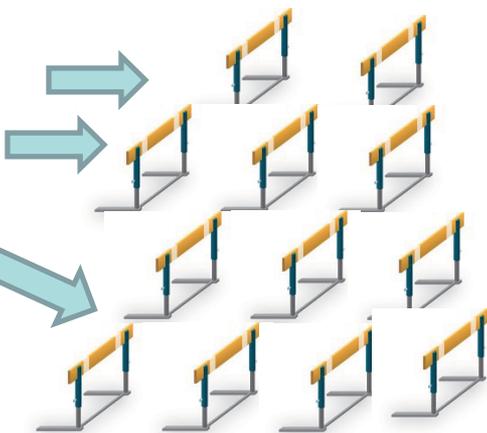
■40円/L  
エタノール

人工光合成の徐々に展開するシナリオやシステムの未来像は？

# より短期間で経済性の壁を越えて実用化するには？

時間・開発軸

人工光合成  
(基礎研究)



経済性  
の壁  
2円/MJ

■ 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

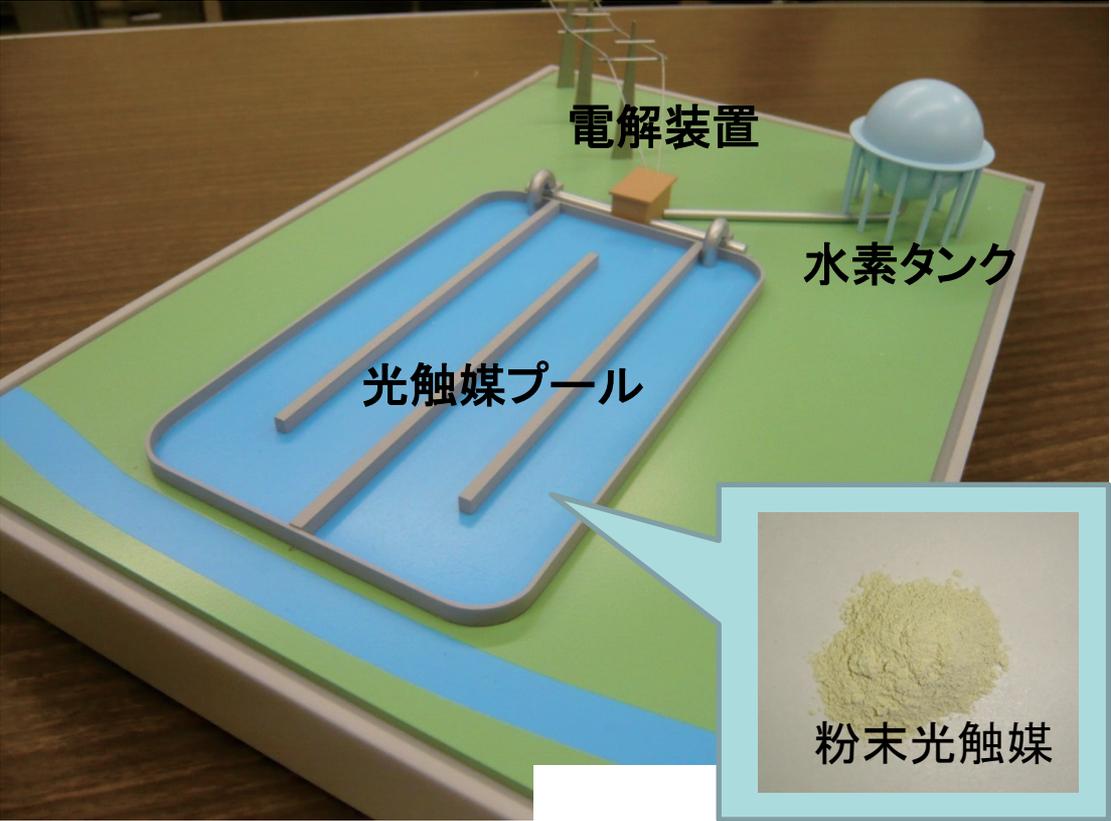
①レドックス媒体を用いた光触媒反応

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

①②は見かけの電解効率を100%以上(理論電解電圧以下で反応)にできる技術

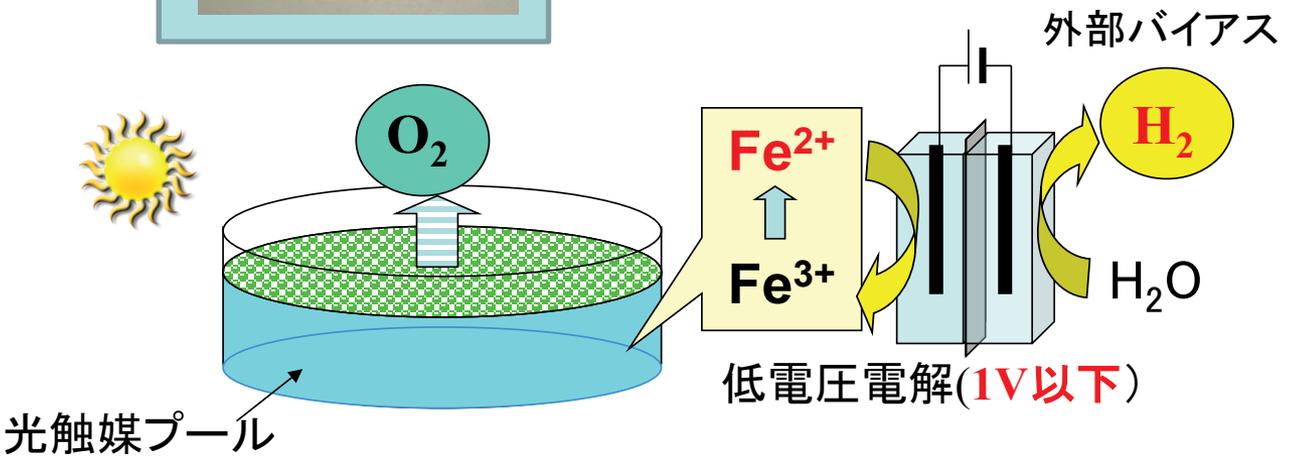
光触媒-電解ハイブリッドシステムの水素製造

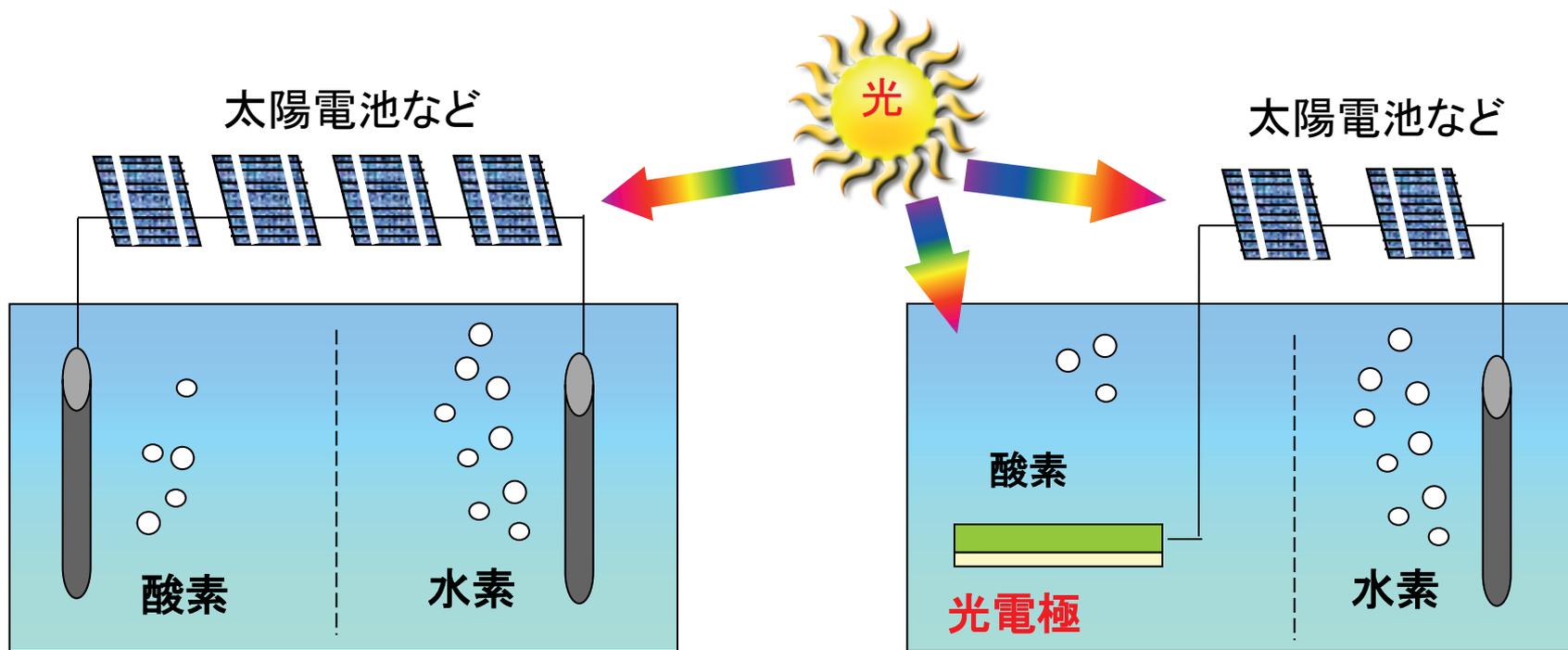
佐山、三石、シンセシオロジー、7 (2014) 81  
 Synthesiology, 7 (2014) 79.



- ・レドックス媒体を用いた光触媒で世界最高の太陽エネルギー変換効率(0.65%)
  - ・電解電圧を通常の水電解より半減可能: ( $Fe^{3+/2+}$ 電解電圧: 0.77V)
  - ・蓄エネルギー(タイムシフト)が簡単にできる
- ↓
- 太陽エネルギー変換効率3%でも、<math>30円/Nm^3</math>は可能と試算

三石:  
 トピックス講演、  
 ポスター



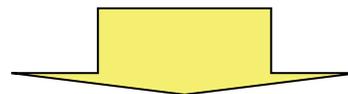


## 太陽電池を用いた通常の電解水素製造

× : 過電圧を含めて高い直列電圧 (>1.6V) 必要。

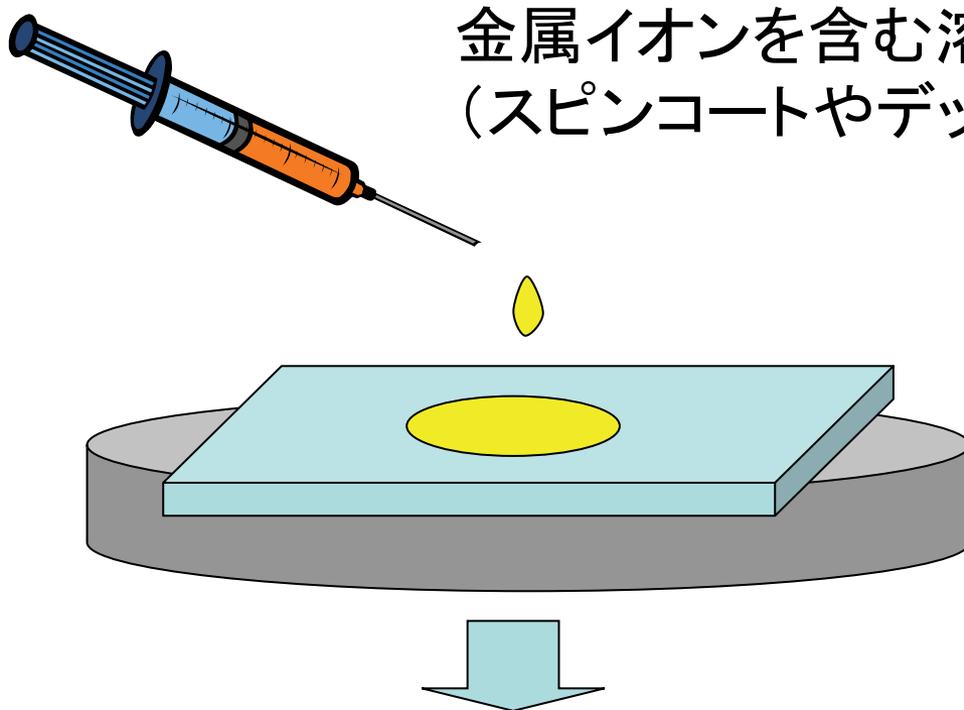
## 光電極による水素と過酸化物製造

◎ : 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。



- ・見かけの電解効率100%にでき、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。
- ・素子として一体化して低コストする研究が加速。

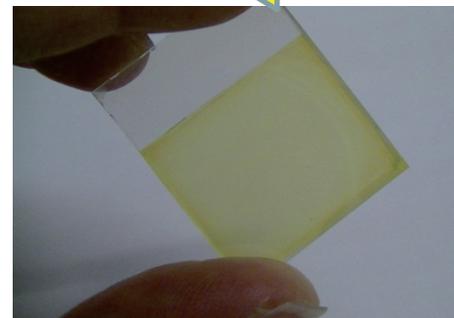
# 湿式で調製する酸化物光電極



金属イオンを含む溶液の成膜法  
(スピコートやデップコートなど)

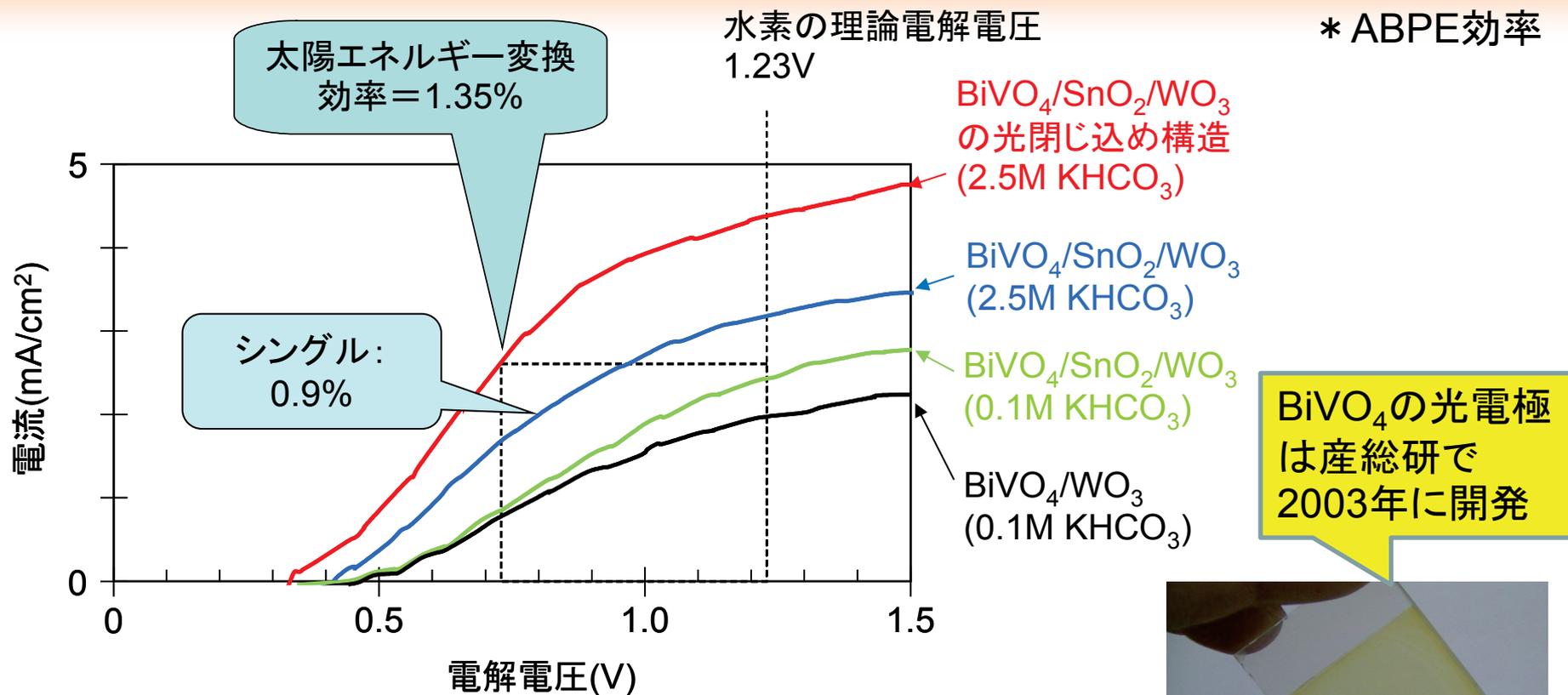
空気中で焼成

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



- ・調製法がシンプルなので大面積化に有利
- ・電解電圧を理論値(1.23V)以下にできる(見かけの電解効率を100%以上にできる)。
- 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



- (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

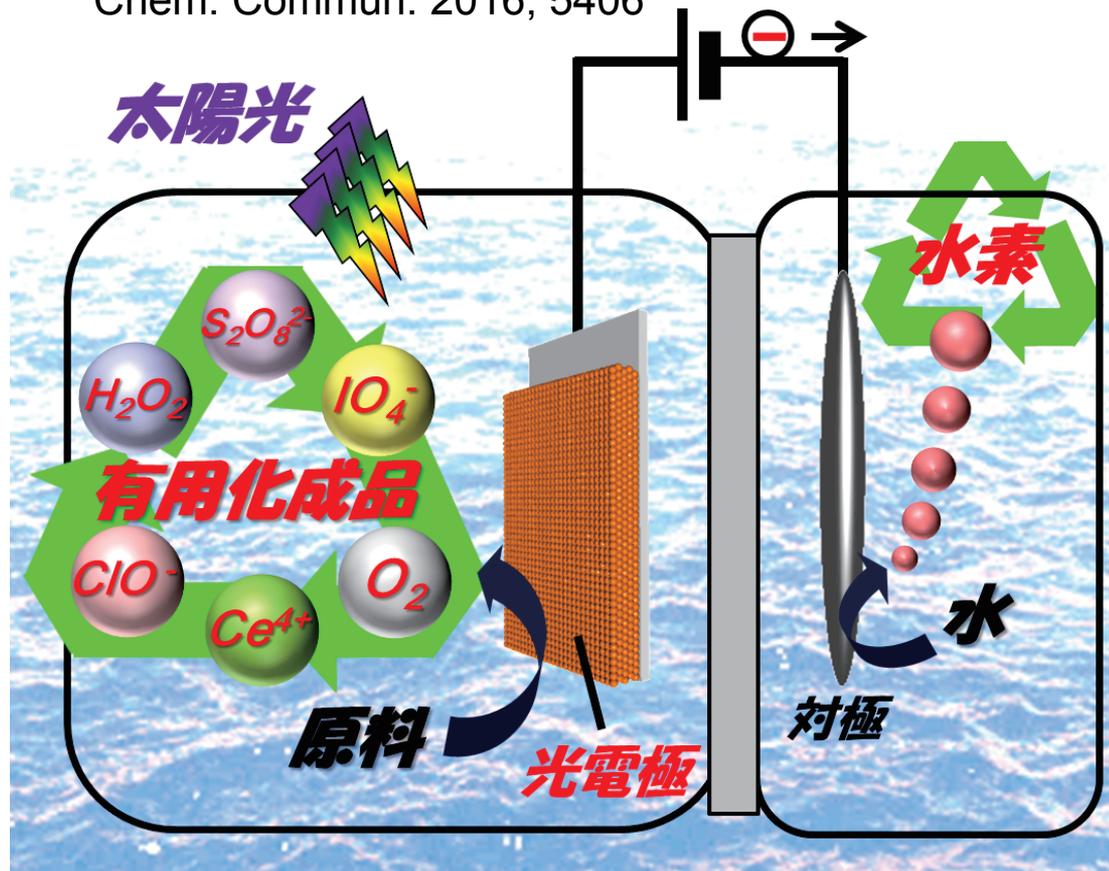
## ②塗布で簡易製造した光電極による水素と有用化成品の同時製造

平成27年3月6日プレス発表

K.Fuku, K.Sayama, et al., ChemSusChem, 2015, 1593  
Chem. Commun. 2016, 5406

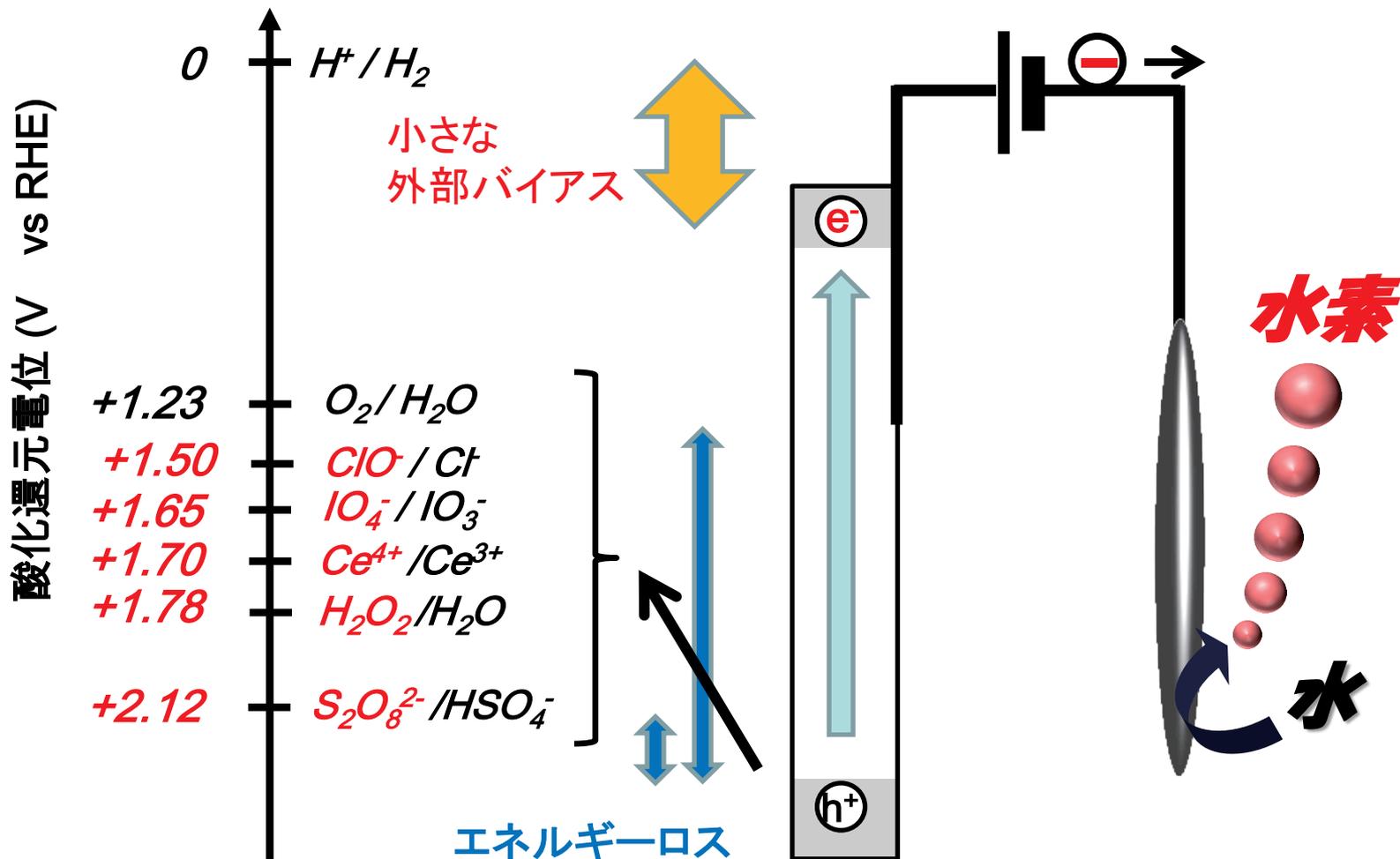
### 化成品の作用

- ・ 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。

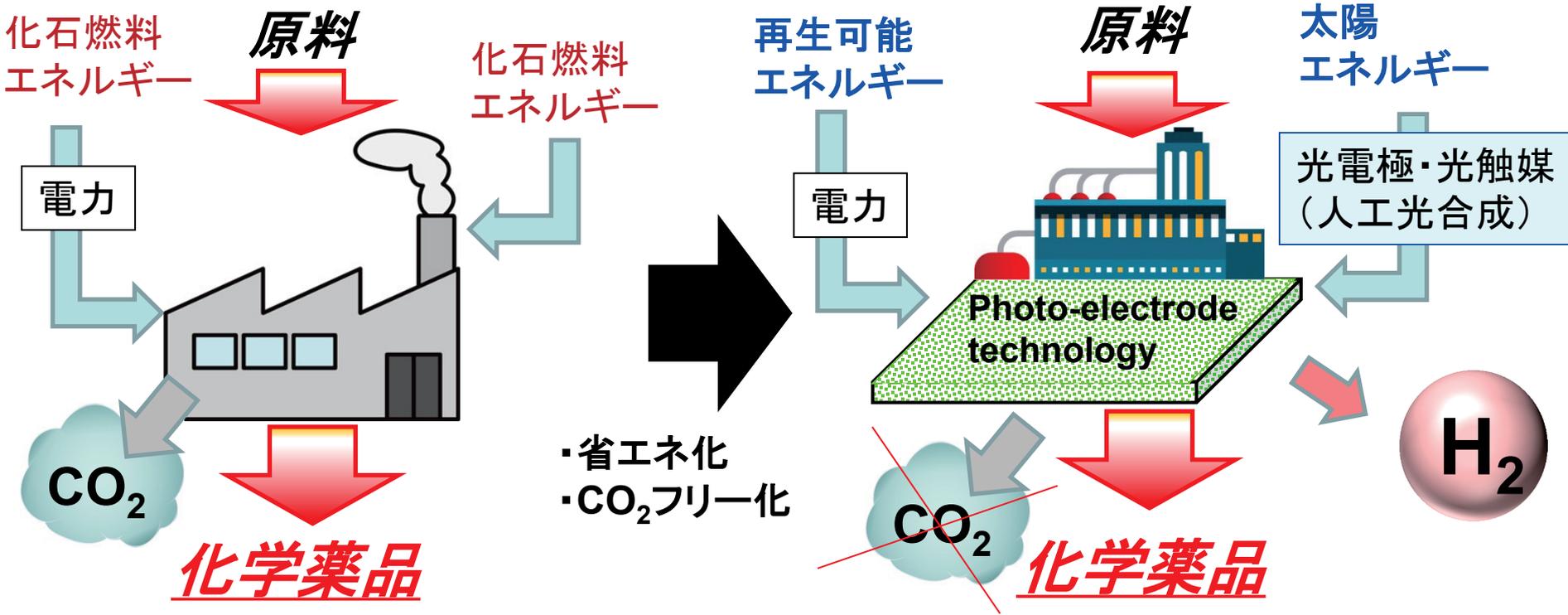
# 光電極を用いた酸化剤と水素の同時製造の原理と意義



- ・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！

# 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)

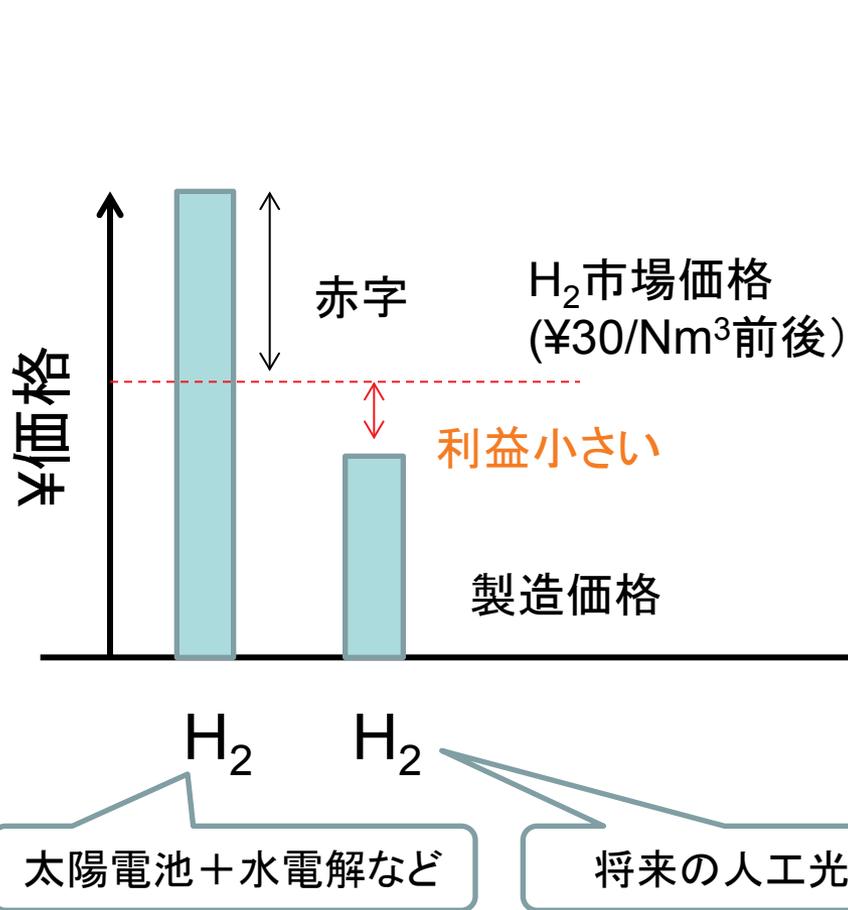


(a)現状の化学薬品製造プロセス

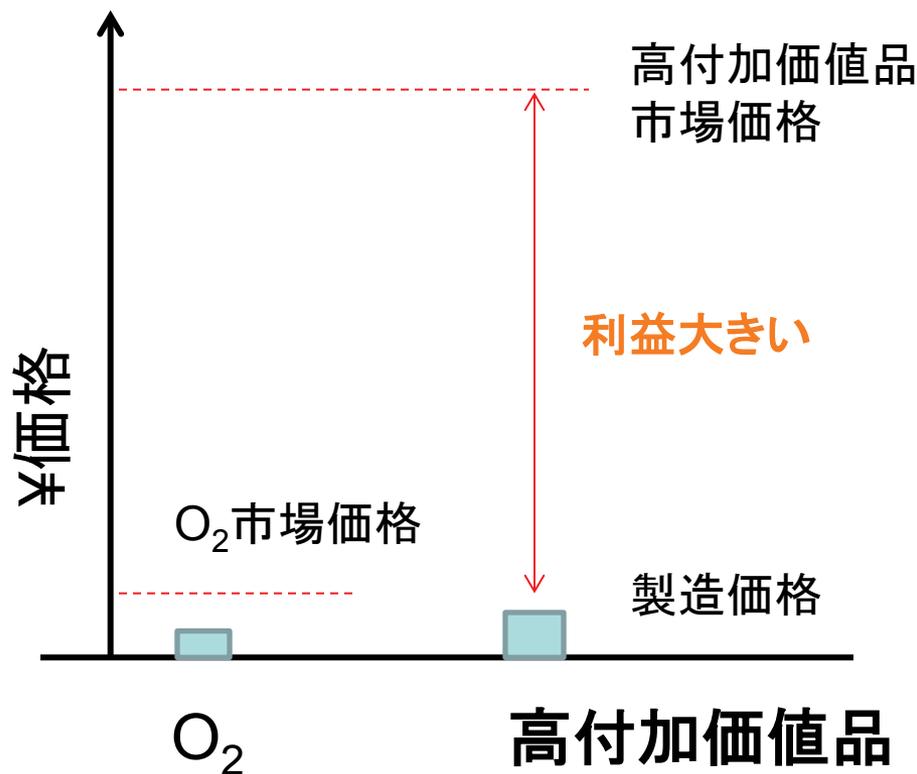
(b)持続可能な再生可能エネルギー社会  
における化学薬品製造プロセスの将来像

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

### ★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(価格およびCO<sub>2</sub>削減効果)がある化成品を製造することで経済性と環境性を確保

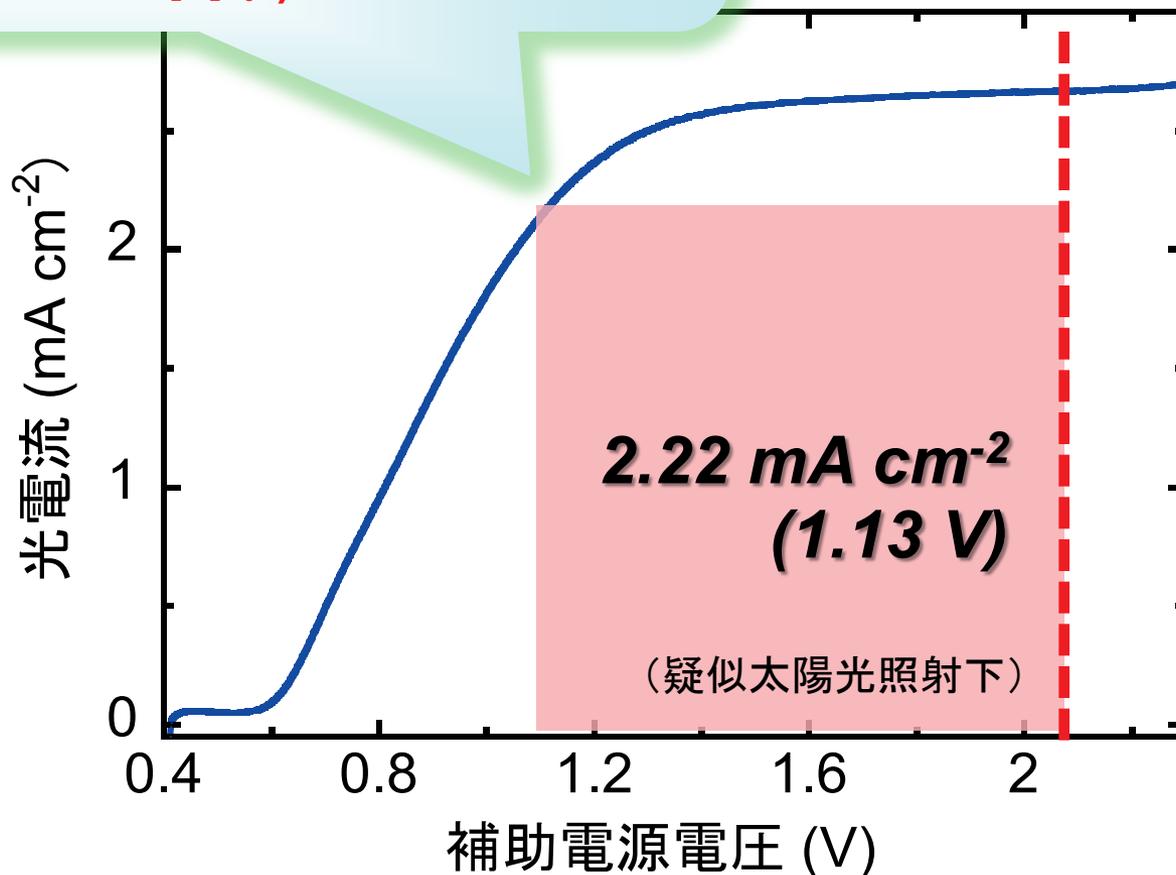
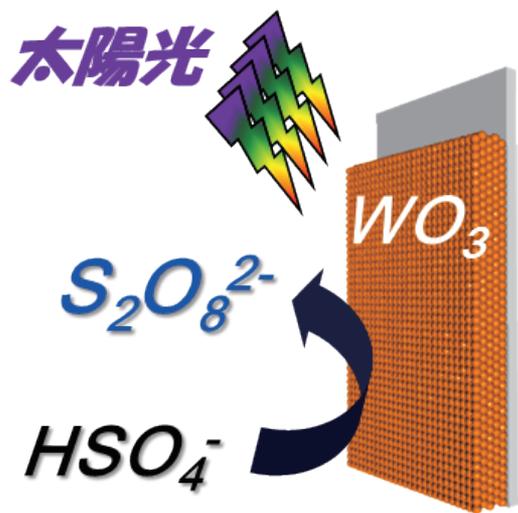
K. Fuku, K. Sayama, et al., ChemSusChem, 2015, 8, 1593.

過硫酸生成のための選択性: > 99%

太陽光エネルギー変換効率: 2.2%

世界最高効率(HC-STC<sub>H<sub>2</sub>,S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup></sub>)注

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**

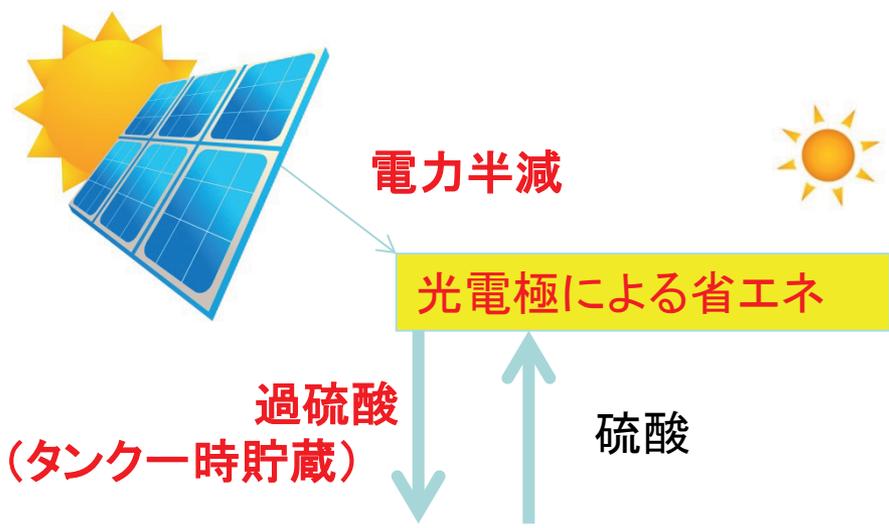


高濃度 (>9wt%)  
まで蓄積

## 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。

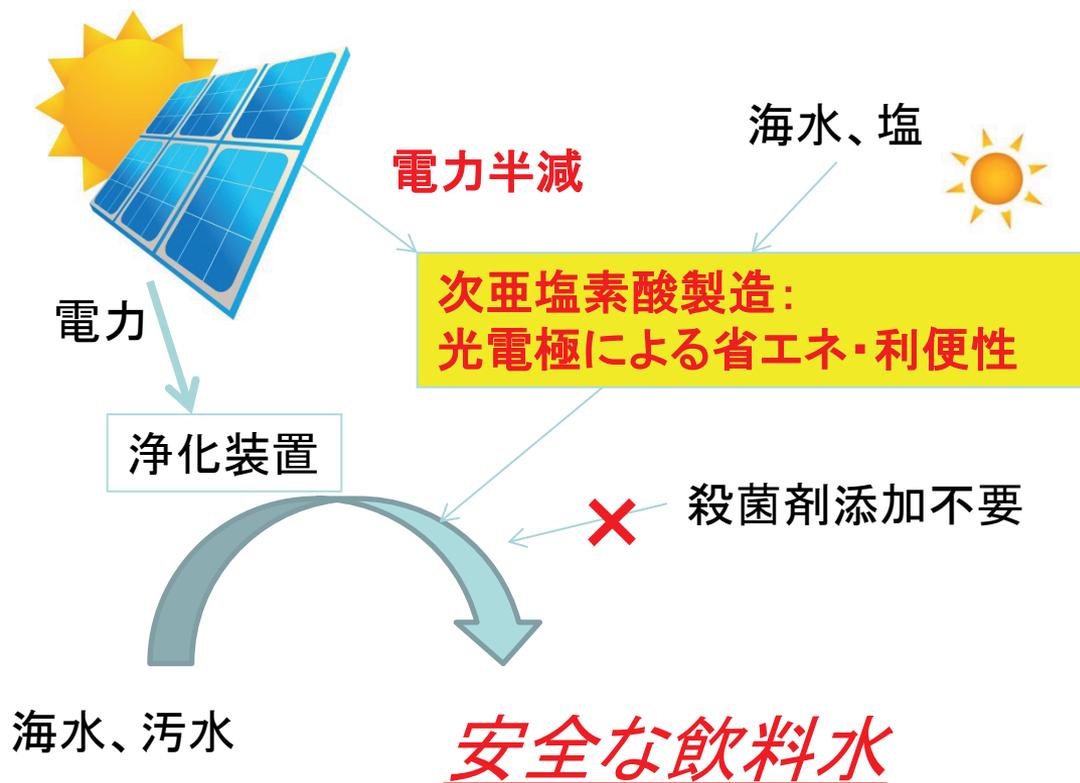
→ 光電極で電力を半減できる。



- ・半導体ウエハ洗浄
- ・レジスト剥離

## 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。



# 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→70
WO <sub>3</sub>	KCl	50→60
BiVO <sub>4</sub> /WO <sub>3</sub>	NaCl	46→64
BiVO <sub>4</sub> /WO <sub>3</sub>	KCl	50→70

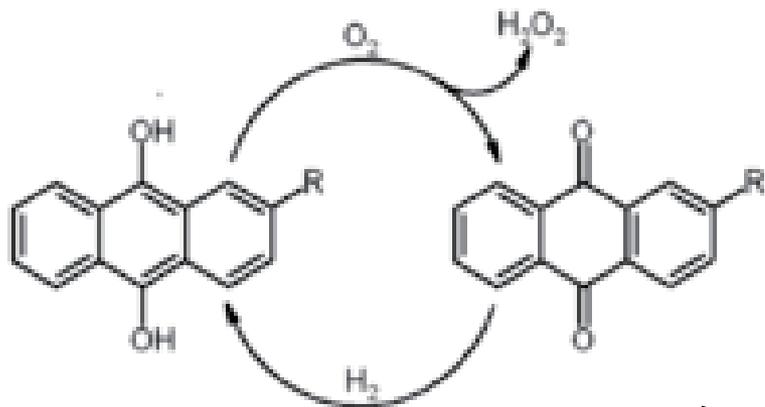
- ・Ce<sup>4+</sup>生成: WO<sub>3</sub>光電極での電流効率: ~50%
- ・IO<sub>4</sub><sup>-</sup>生成: WO<sub>3</sub>光電極での電流効率: ~50%
- ・H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>生成: BiVO<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub>光電極での電流効率: ~54%  
アルミナなどの表面処理 → 70%以上に向上

**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**

・例えば、過酸化水素製造 (H25国内生産量: 17万トン) を還元的だけでなく酸化的の両方で可能。(O<sub>2</sub>還元を行えばバイアスほぼゼロも可能)

→ 光電極で電力を大幅削減できる。

現状: アントラキノン法

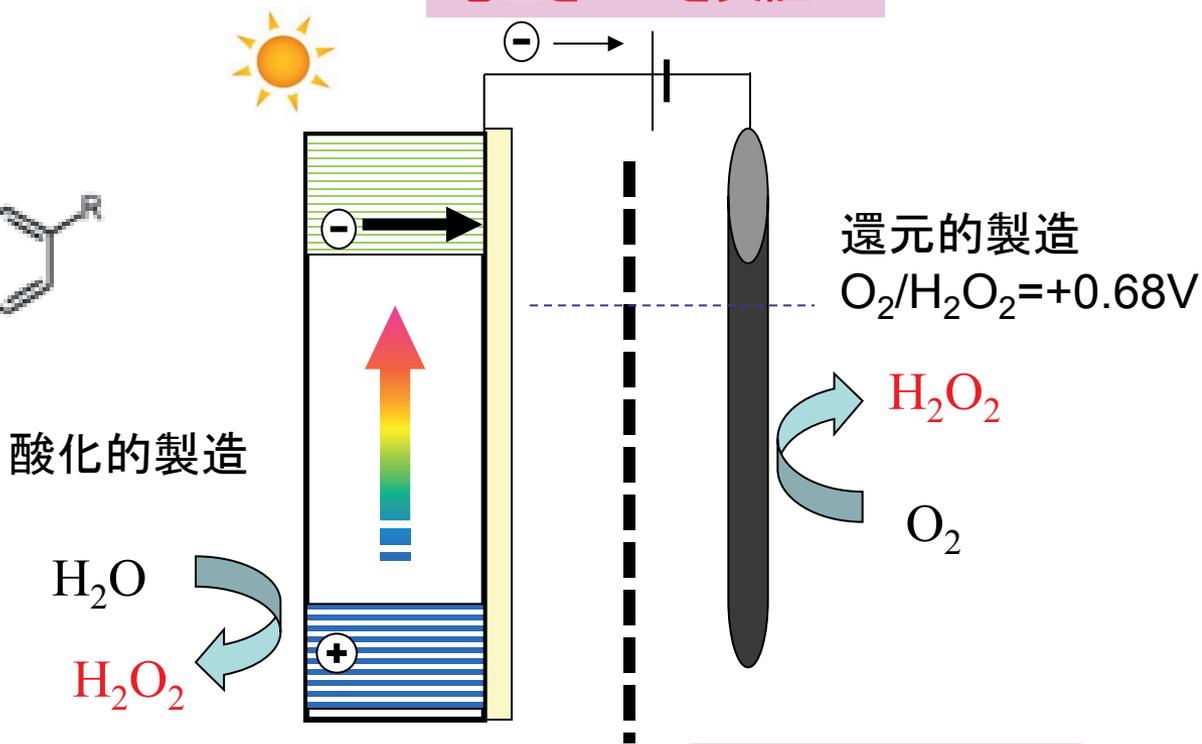


問題点

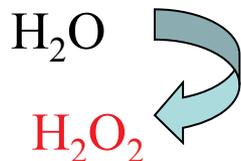
- ・水素を大量に使用。
- ・アントラキノンの副反応
- ・有機溶媒を使用。

光電極による炭酸塩水溶液系でのH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>製造

電圧をゼロを実証!



酸化的製造



還元的製造

O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=+0.68V



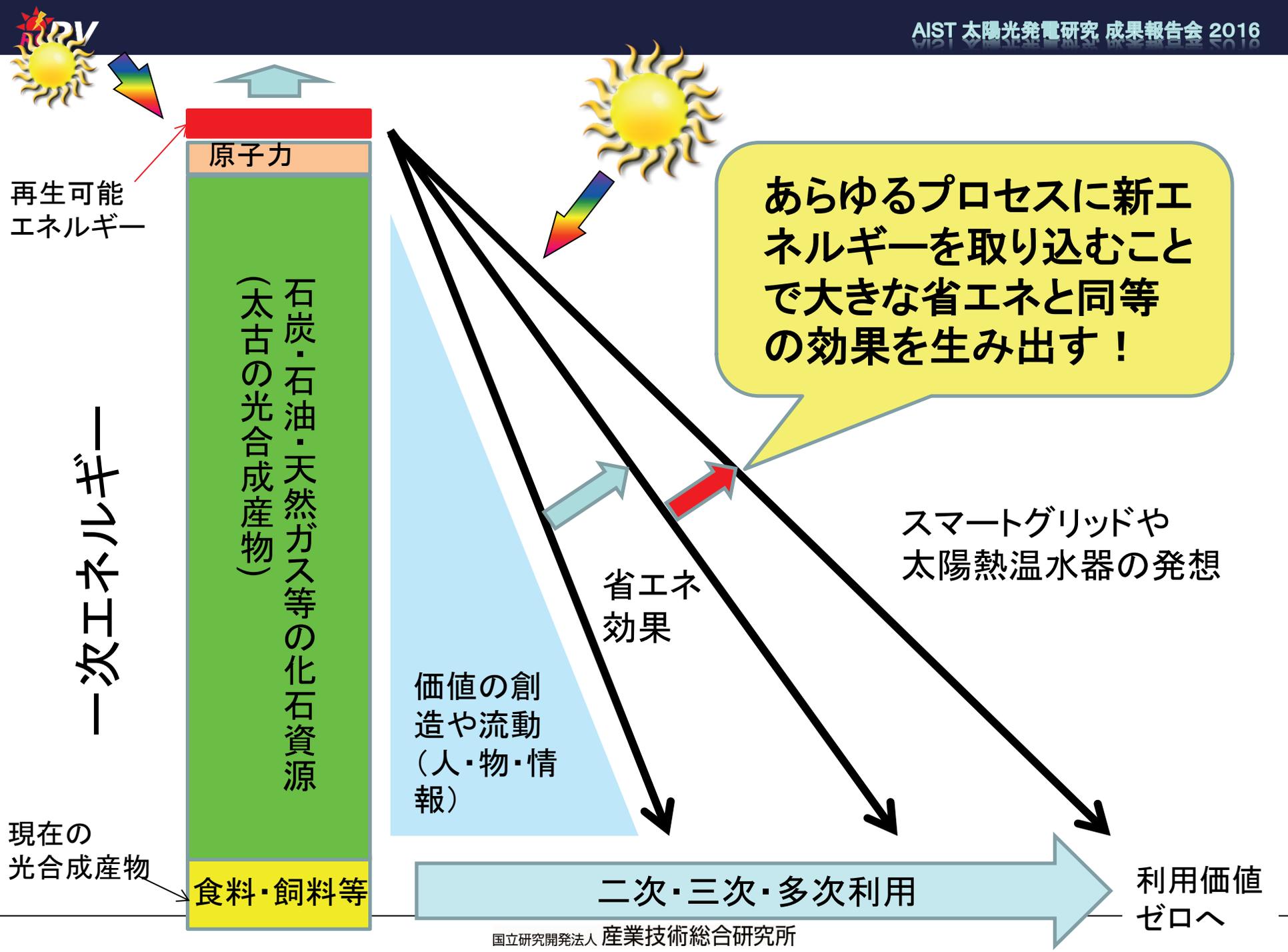
BiVO<sub>4</sub>系:  
電流効率: 54~70%以上

電流効率: >90%

- ・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(+水電解)はライバルではなく、「協力相手」。→経済性のある太陽エネルギーの変換・貯蔵の達成と利用拡大へ。(自立システムとして外部バイアスに太陽電池の利用も。)

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



再生可能エネルギー

原子力

石炭・石油・天然ガス等の化石資源  
(太古の光合成産物)

一次エネルギー

食料・飼料等

現在の光合成産物

二次・三次・多次利用

利用価値  
ゼロへ

あらゆるプロセスに新エネルギーを取り込むことで大きな省エネと同等の効果を生み出す!

スマートグリッドや  
太陽熱温水器の発想

省エネ  
効果

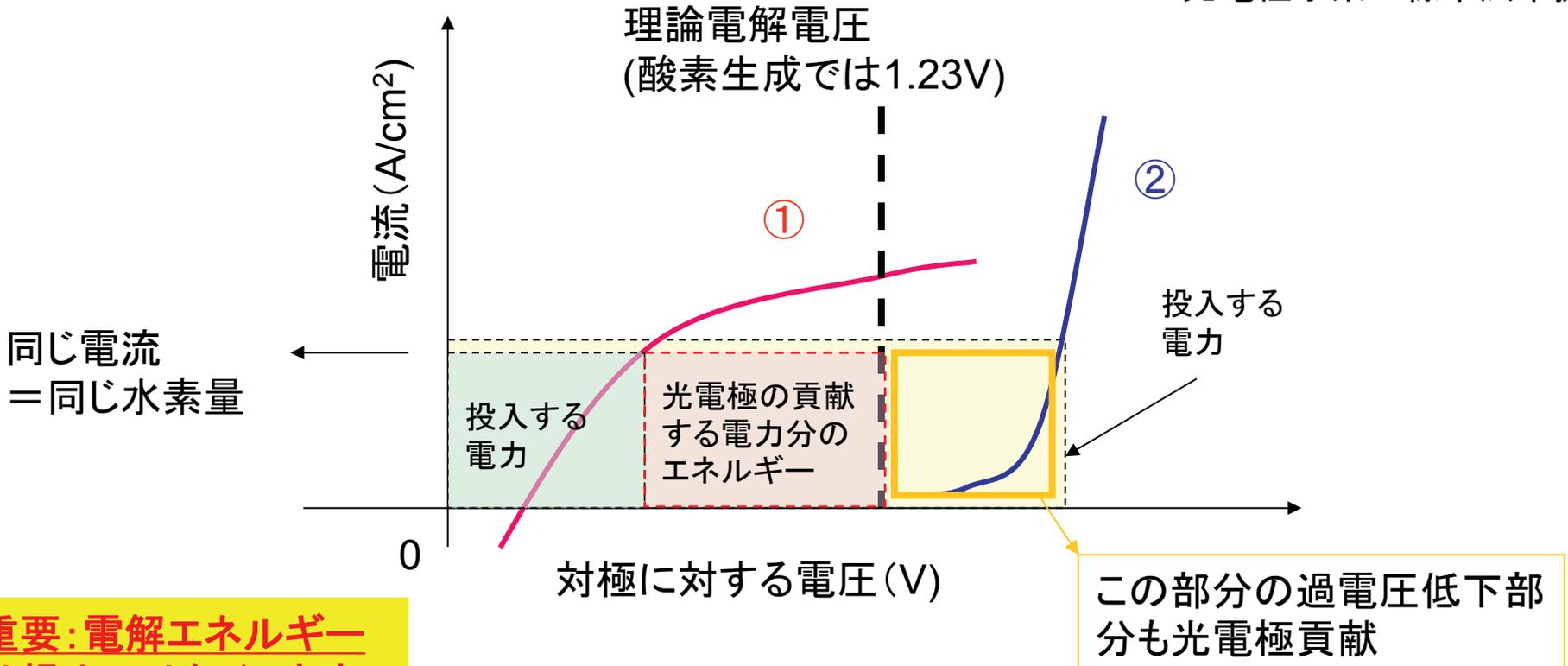
価値の創造や流動  
(人・物・情報)

ご清聴ありがとうございました

# 補足資料

IEA水素実施協定：  
光電極水素の標準法準拠

# 太陽エネルギー変換効率(ABPE またはHC-STC)の計算法



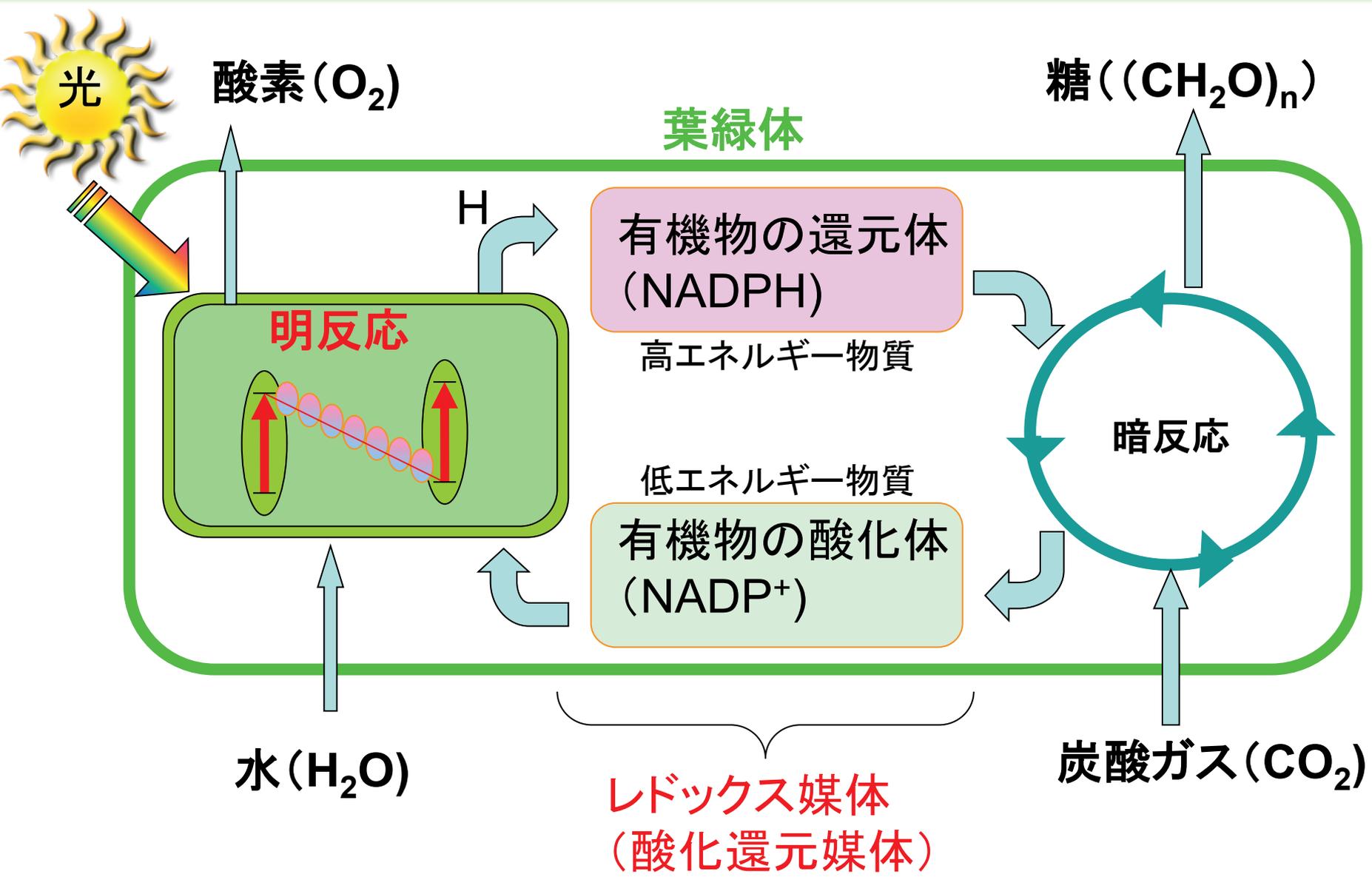
**重要: 電解エネルギーは損失ではなく、水素に蓄積! (過電圧分が真の損失)**

**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

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

# 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

