

課題番号	GR100
------	-------

**先端研究助成基金助成金(最先端・次世代研究開発支援プログラム)  
実施状況報告書(平成24年度)**

本様式の内容は一般に公表されません

研究課題名	太陽エネルギーの化学エネルギーへの革新的変換技術の研究
研究機関・ 部局・職名	独立行政法人産業技術総合研究所・エネルギー技術研究部門・研究グループ長
氏名	佐山 和弘

1. 当該年度の研究目的

最終年度である本年度の目的としては、光触媒および光電極の太陽エネルギー変換効率向上とともに、太陽光発電と水電解の単純な組み合わせよりも低コストに水素製造が将来実現できるかどうかについて検証する。理論限界効率試算や上記検証に必要な各種実験データを取りこぼし無く取得する。具体的には、昨年度までに見出した鉄系や銅系の新規半導体材料や積層型調製法を活かして改良しながら、光触媒および光電極の高性能化の指針検討およびその調製条件へのフィードバックを行い、太陽エネルギー変換効率の更なる向上を行う。様々な助触媒を探索したり、表面処理、反応溶液などの条件を変えることで性能に影響を及ぼす因子を解明し、高性能化の指針を立てる。この指針を基に最適化した半導体光触媒および光電極の評価を行う。特に、半導体の結晶性や結晶構造、格子欠陥、表面露出面、粒子径、モルフォロジーなどの制御に関して注力して検討する。このような一連の調製条件・反応条件の改良により量子収率や太陽エネルギー変換効率がどこまで向上できるかを見極める。新規半導体探索については、これまでに改良した高速自動半導体スクリーニング装置を引き続き有効利用し、長波長の波長を効率的に吸収して反応できる半導体を開発し、光触媒および光電極の高性能化に展開していく。

2. 研究の実施状況

酸化物半導体の光電極による水分解水素製造に関して、前年度までに  $\text{BiVO}_4$  や  $\text{WO}_3$  膜の多層構造化や炭酸塩電解液効果により、太陽エネルギー変換効率(外部バイアスロス考慮済み: Applied bias photon-to-current efficiency: ABPE)を向上することができた。この光電極を2枚重ねると効率は向上できるが、コストが約2倍になる問題があった。そこで平成24年度は半導体膜の調製法を工夫して光閉じ込め効果を発現させることや膜厚を大きくしても電荷の拡散長が伸びない多孔質構造を制御することで、光電極1枚でも高い効率が得られる現実的な光電極を目指した。 $\text{BiVO}_4$  半導体膜を調製する前駆体溶液に界面活性剤と多量の酸化剤を同時に添加することで、低温で結晶性が高く且つ高表面積の多孔質膜を合成することができた。その結果、効率は約5割向上し、酸化物光電極としては世界最高の太陽光エネルギー変換効率(ABPEは0.86%→1.28%へ向上)を更新することに成功した。高速自動半導体スクリーニング装置を活用した高性能な半導体探索については、新規な銅系p型半導体や鉄系n型半導体組成などを多数見出した。光電極の高性能化だけでなく安定化するための保護膜形成技術を開発し、いくつかの特許を出願した。高速自動半導体スクリーニング装置で見出した鉄系半導体は600nmまでの長波長光を利用できる高性能光触媒として働くことを確認できた。また、レドックス媒体を用いる光触媒—電解ハイブリッドシステムのための光触媒反応系開発に関しては、表面処理した  $\text{WO}_3$  半導体の表面に  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  レドックスを固定すると、 $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$  イオン対のレドックス反応が著しく促進される効果を見出した。この複数のレドックス媒体と光触媒とを組み合わせる活性が向上する新規な反応機構はこれまで成功例が無かったものであり、光合成明反応のメカニズムと類似している点で興味深い。

3. 研究発表等

<p>雑誌論文 計7件</p>	<p>(掲載済み一査読有り) 計2件</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・Y Miseki, H Kusama, K Sayama, Photocatalytic energy storage over surface modified WO<sub>3</sub> using V<sup>5+</sup>/V<sup>4+</sup> redox mediator, <i>Chemistry Letters</i>, <b>41</b>, (2012) 1489–1491. (ISSN: 0366-7022)</li> <li>・R Saito, Y Miseki, K Sayama, Photoanode characteristics of multi-layer composite BiVO<sub>4</sub> thin film in a concentrated carbonate electrolyte solution for water splitting, <i>Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry</i>, <b>258</b>, (2013) 51–60. (ISSN 1010 – 6030)</li> </ul> <p>(掲載済み一査読無し) 計4件</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・斉藤 里英、三石 雄悟、佐山 和弘, 酸化物半導体光電極および光触媒を用いた水分解水素製造, セラミックス誌, 47-, pp.674–678, 2012.</li> <li>・佐山 和弘、三石 雄悟、斉藤 里英, BiVO<sub>4</sub> 光電極による水分解水素製造, 会報光触媒, 38-7, pp.58–61, 2012.</li> <li>・佐山 和弘, 人工光合成の可能性と今後の展望, 研究開発リーダー, 9-9, pp.4–7, 2012.</li> <li>・佐山 和弘、斉藤 里英、三石 雄悟、人工光合成実現を目指した酸化物光電極および光触媒による水分解水素製造、光技術コンタクト、50, pp.4–10, 2012.</li> </ul> <p>(未掲載: 査読有り) 計1件</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・Y Miseki, S Fujiyoshi, T Gunji, K Sayama, Photocatalytic water splitting under visible light utilizing I<sub>3</sub><sup>-</sup>/I<sup>-</sup> and IO<sub>3</sub><sup>-</sup>/I<sup>-</sup> redox mediators by Z-scheme system using surface treated PtO<sub>x</sub>/WO<sub>3</sub> as O<sub>2</sub> evolution photocatalyst, <i>Catalysis Science &amp; Technology</i>, in press. (ISSN · 2044-4753) DOI: 10.1039/C3CY00055A (Web 掲載済み)</li> </ul>
<p>会議発表 計22件</p>	<p>専門家向け 計19件</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・H<sub>2</sub> Production Using Multi-Composite Semiconductor Photoelectrodes and Photocatalysis-Electrolysis Hybrid System, 佐山 和弘、三石 雄悟、斉藤 里英, International Workshop on Solar-Chemical Energy Storage (SolChES2012), 仙台、2012/07/27</li> <li>・BiVO<sub>4</sub>光電極による水分解水素製造, 佐山 和弘、三石 雄悟、斉藤 里英, 第12回光触媒研究討論会, 東京、2012/07/10</li> <li>・Significant carbonate ion effect in electrolyte on photoelectrochemical water splitting using thin film photoanode of BiVO<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub> multi composite, 佐山 和弘、斉藤 里英、藤本 一正、三石 雄悟、郡司 天博, 19th International Conference on the Conversion and Storage of Solar Energy (IPS-19), 米国、カリフォルニア工科大学、2012/07/31</li> <li>・Highly Efficient Photoelectrochemical Water Splitting using a Thin Film Photoanode of BiVO<sub>4</sub> in Carbonate Electrolyte, 斉藤 里英、三石 雄悟、wang nini、藤本 一正、佐山 和弘, The 19th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, Pasadena, California, Caltech Campus、2012/07/30</li> <li>・Photocatalytic energy storage over surface modified WO<sub>3</sub> using V<sup>5+</sup>/V<sup>4+</sup> redox mediator, 三石 雄悟、草間 仁、佐山 和弘, 19th International Conference on the Conversion and Storage of Solar Energy, California Institute of Technology (Caltech)、2012/08/01</li> <li>・光触媒および光電極を用いた水分解水素製造、佐山 和弘、触媒学会・触媒道場、岐阜、2012/8/24</li> <li>・クロム系複合酸化物光触媒によるFe<sup>3+</sup>還元反応, 間島 悠、三石 雄悟、郡司 天博、佐山 和弘, 第110回触媒討論会, 九州大学 伊都キャンパス、2012/09/25</li> <li>・V<sup>4+</sup>を電子供与剤とした光触媒による水分解水素生成, 藤吉 聡、三石 雄悟、郡司 天博、佐山 和弘, 第110回触媒討論会, 九州大学 伊都キャンパス、2012/09/26</li> <li>・多層複合型 BiVO<sub>4</sub> 薄膜光電極による高効率水分解, 斉藤 里英、三石 雄悟、wang nini、藤本 一正、佐山 和弘, 第110回触媒討論会, 九州大学伊都キャンパス、2012/09/26</li> <li>・強酸性中におけるFe(III)イオン存在下でのWO<sub>3</sub>光触媒による酸素生成反応, 三石 雄悟、佐山 和弘, 第110回触媒討論会, 九州大学 伊都キャンパス、2012/09/26</li> <li>・水分解水素製造のための高性能 WO<sub>3</sub>/BiVO<sub>4</sub> 積層光電極の研究, 藤本 一正、斉藤 里英、三石 雄悟、郡司 天博、佐山 和弘, 第2回CSJ化学フェスタ2012, 東京工業大学 大岡山キャンパス、2012/10/15</li> </ul>

様式19 別紙1

	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ クロム系複合酸化物光触媒による可視光照射下での <math>Fe^{3+}</math>還元および酸素生成反応, 間島 悠、三石 雄悟、郡司 天博、佐山 和弘, 第2回 CSJ 化学フェスタ2012, 東京工業大学 大岡山キャンパス、2012/10/15</li> <li>・ <math>V^{5+}/V^{4+}</math>レドックス剤を用いた光触媒による水の完全分解反応, 藤吉 聡、三石 雄悟、郡司 天博、佐山 和弘, 第2回 CSJ 化学フェスタ2012, 東京工業大学 大岡山キャンパス、2012/10/15</li> <li>・ 人工光合成実現の現状と展望、佐山 和弘, 有機エレクトロニクス材料研究会、新宿、2013/01/25</li> <li>・ 太陽光と光触媒による水分解水素製造, 佐山 和弘, IEA/HIA 水素実施協定活動報告会, 東京、2013/02/22</li> <li>・ 自動半導体探索装置を応用した光電極の安定性評価, 齊藤 里英、藤本 一正、wang nini、三石 雄悟、佐山 和弘, 日本化学会第93春季年会(2013), 立命館大学びわこ・くさつキャンパス、2013/03/22</li> <li>・ 表面処理を施した酸化物半導体光触媒による <math>I_3^-</math>を電子補足剤とした水の酸化反応, 三石雄悟・藤吉聡・佐山和弘、日本化学会第93春季年会(2013), 立命館大学びわこ・くさつキャンパス、2013/03/23</li> <li>・ 高性能 <math>WO_3/BiVO_4</math> 積層光電極を用いた太陽光水分解, 藤本 一正、WANG Nini、齊藤 里英、三石 雄悟、郡司 天博、佐山 和弘, 日本化学会第93春季年会(2013), 立命館大学びわこ・くさつキャンパス、2013/03/22</li> <li>・ 異種元素ドーブ <math>Fe_2O_3</math> 光触媒による可視光照射下における <math>AgNO_3</math> 水溶液からの酸素生成反応, 間島悠・三石雄悟・郡司天博・佐山和弘, 日本化学会第93春季年会(2013), 立命館大学びわこ・くさつキャンパス、2013/03/22</li> </ul> <p>一般向け 計3件</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・ 太陽エネルギーを蓄積する人工光合成の可能性, 佐山 和弘, フード・フォーラム・つくば、つくば市農研機構、2012/5/29</li> <li>・ 半導体光触媒および光電極を用いた人工光合成, 佐山 和弘, 筆頭・登壇, 「神奈川県R&amp;D推進協議会光エネルギー研究部会」公開フォーラム ～人工光合成研究の現状と将来～, 横浜、2012/09/28</li> <li>・ 人工光合成—植物のメカニズムで光エネルギーを蓄積, 佐山 和弘, Smart City Week 2012、横浜、2012/11/2</li> </ul>
<p>図書</p> <p>計1件</p>	<p>・ 佐山和弘(分担執筆)、「人工光合成 実用化に向けた最新技術」、情報機構、2013年、総ページ数 278、ISBN: 978-4-86502-006-9</p>
<p>産業財産権 出願・取得状況</p> <p>計3件</p>	<p>(取得済み) 計0件</p> <p>(出願中) 計3件</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・ 可視光応答性の半導体光電極の安定化方法及び該方法を用いた水分解反応装置, 佐山和弘、齊藤里英、wangnini、三石雄悟, 国内特許出願、産総研、特願 2012-152505、2012/07/06</li> <li>・ 可視光応答性半導体光電極, 佐山和弘、齊藤里英、wangnini、三石雄悟, 国内特許出願、産総研、特願 2012-152506、2012/07/06</li> <li>・ 可視光応答性半導体光電極の製造方法、並びに可視光応答性半導体光電極及び該電極を用いた水分解反応装置, 佐山和弘、三石雄悟, 国内特許出願、産総研、特願 2012-163422、2012/07/24</li> </ul>
<p>Webページ (URL)</p>	<p>研究者・研究グループの Web ページ</p> <p><a href="http://unit.aist.go.jp/energy/groups/slegc.htm">http://unit.aist.go.jp/energy/groups/slegc.htm</a></p>
<p>国民との科学・技術対話の実施状況</p>	<p>太陽の光で水から水素を ～エネルギー問題解決を目指す人工光合成～, 2013/03/08、つくば市(カフェベルガ)、産総研サイエンスカフェ、一般向け、30名。エネルギー問題解決を目指す人工光合成の話題提供と議論、実験実演を行った。今後どのような太陽エネルギー変換や人工光合成技術が重要なのか一般市民の人と話し合いを行った。また、前述の会議発表記載の一般向け講演会を3件行った。さらに後述の新聞や一般雑誌において積極的に研究意義や成果を広く発信した。</p>
<p>新聞・一般雑誌等掲載</p> <p>計5件</p>	<p>新聞 3件</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・ 日刊工業新聞社 2012/6/6、14面、「人工光合成 中 実用化の可能性と課題」</li> <li>・ 日刊工業新聞社 2012/9/26、22面、「水素製造 低コスト化に道、酸化物半導体光電極」</li> <li>・ 北海道新聞 2012/10/6、7面「人工光合成」進む研究 変換効率 植物に匹敵」</li> </ul>

様式19 別紙1

	<p>一般雑誌 2件</p> <ul style="list-style-type: none"><li>・ ユナイテッド航空機内誌 Leader's Review, 人工光合成, 68, pp.20-23, 2012/11</li><li>・ Newton, 人工光合成 実現にこだむ, pp.96-101, ニュートンプレス, 2012/06</li></ul>
その他	

4. その他特記事項

## 実施状況報告書(平成24年度) 助成金の執行状況

本様式の内容は一般に公表されます

## 1. 助成金の受領状況(累計)

(単位:円)

	①交付決定額	②既受領額 (前年度迄の 累計)	③当該年度受 領額	④(=①-②- ③)未受領額	既返還額(前 年度迄の累 計)
直接経費	126,000,000	43,000,000	46,500,000	36,500,000	0
間接経費	37,800,000	12,900,000	13,950,000	10,950,000	0
合計	163,800,000	55,900,000	60,450,000	47,450,000	0

## 2. 当該年度の収支状況

(単位:円)

	①前年度未執 行額	②当該年度受 領額	③当該年度受 取利息等額 (未収利息を除 く)	④(=①+②+ ③)当該年度 合計収入	⑤当該年度執 行額	⑥(=④-⑤) 当該年度未執 行額	当該年度返還 額
直接経費	17,743,967	46,500,000	0	64,243,967	60,399,327	3,844,640	0
間接経費	0	13,950,000	0	13,950,000	13,950,000	0	0
合計	17,743,967	60,450,000	0	78,193,967	74,349,327	3,844,640	0

## 3. 当該年度の執行額内訳

(単位:円)

	金額	備考
物品費	49,678,452	X線回折装置、半導体膜合成装置、試薬、等
旅費	1,356,162	太陽エネルギー変換国際会議成果発表旅費、等
謝金・人件費等	8,407,658	博士研究員・テクニカルスタッフ人件費、等
その他	957,055	学会参加費、電子顕微鏡依頼分析費、等
直接経費計	60,399,327	
間接経費計	13,950,000	
合計	74,349,327	

## 4. 当該年度の主な購入物品(1品又は1組若しくは1式の価格が50万円以上のもの)

物品名	仕様・型・性能 等	数量	単価 (単位:円)	金額 (単位:円)	納入 年月日	設置研究機関 名
純水製造装置他	オートステル WA200 ヤマト科	1	676,200	676,200	2012/6/22	独)産業技術総 合研究所
自動半導体膜合成 システム	FREEDOM EVO75 テカン製	1	18,868,500	18,868,500	2012/8/9	独)産業技術総 合研究所
多試料自動解析用 X線回折装置	PANalytical製 X 線解析装置	1	14,626,500	14,626,500	2012/8/20	独)産業技術総 合研究所
ソーラーシミュレー タ(キセノンランプ )	XES-40S1 三永 電機製作所	1	945,000	945,000	2012/9/10	独)産業技術総 合研究所
クセノンイルミネー ターシステム	Cermax イーグル エンジニアリング	1	847,350	847,350	2012/12/19	独)産業技術総 合研究所
高速自動光電流評 価装置	光電流測定装置 東方技研	1	4,636,800	4,636,800	2013/3/28	独)産業技術総 合研究所