

## 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25年度)

本様式の内容は一般に公表されます

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。将来性の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鉛系、クロム系、銅系など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、ドーピング、積層構造、格子欠陥、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。取得した実験データと水素製造コストの試算を基に、太陽エネルギーの化学エネルギーへの変換技術の将来像を明確化する。

### 2. 研究の実施状況

多孔質半導体光電極の高性能化に関しては、本質的な半導体特性を制御するために各種金属ドーピングを行い、Mo や W の共ドーピングによる光電流の向上効果を見いだした。 $V^{5+}$ を高価数元素に置換することによりキャリア密度の増加や電荷分離の促進、導電性向上に寄与したと推察される。光電気化学的手法による新規半導体の探索に関しては、可視光照射下での電荷分離能力の高いn型およびp型の半導体の探索を継続して行い、Fe系やCu系など電荷分離能力の高い新規材料群を見だし、7件の特許出願を行った。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に関しては、表面に Cs-W 複合酸化物を形成した  $WO_3$  光触媒を過塩素酸アニオンの鉄系レドックス媒体中で用いると、量子収率が大幅に向上することを見いだした。レドックス媒体に変換蓄積される太陽エネルギー変換効率としては世界最高の 0.38%を達成した。また、 $TiO_2$  粉末系光触媒のレドックス反応において太陽光に含まれる光での 50%以上の世界最高量子収率を達成できた点も重要である。ごく少量の Au 助触媒を担持すると強い光量でも高い量子収率が維持できる効果を見いだしている。光触媒—電解ハイブリッドシステムについて水素製造コスト試算を詳しく行った。鉄レドックスを用い、太陽エネルギー変換効率が 3%まで向上した場合の水素製造コストは 25 円/ $Nm^3$  程度になることがわかった。このコストは太陽光発電と水電解の単なる組み合わせよりも低コストの水素製造を実現できる将来性を示している。

3. 研究発表等

<p>雑誌論文 計 6 件</p>	<p>(掲載済み一査読有り) 計 3 件</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・S. Fujimoto, N. Wang, R. Saito, Y. Miseki, T. Gunji, K. Sayama, WO<sub>3</sub>/BiVO<sub>4</sub> composite photoelectrode prepared by improved auto-combustion method for highly efficient water splitting, <i>Int. J. Hydrogen Energy</i>, 39, (2014) 2454-2461 (ISSN: 0360-3199)</li> <li>・Y. Miseki, K. Sayama, High-efficiency water oxidation and energy storage utilizing various reversible redox mediators under visible light over surface-modified WO<sub>3</sub>, <i>RSC ADVANCES</i>, 4, (2014), 8308-8316 (ISSN: 2046-2069)</li> <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>, 3, (2013), 1750-1756 (ISSN: 2044-4753)</li> </ul> <p>(掲載済み一査読無し) 計 2 件</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・三石 雄悟、佐山 和弘、夢の技術“人工光合成”を実現するために、月刊 OPTRONICS, 32, (2013), 127-131. (ISSN: 0286-9659)</li> <li>・佐山 和弘、光触媒および光電極による太陽エネルギーの化学エネルギーへの変換、<i>化学工業</i>, 64, (2013) 29-35.(ISSN: 0451-2014)</li> </ul> <p>(未掲載一査読有り) 計 1 件</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・佐山 和弘、三石 雄悟、ソーラー水素製造の研究開発ー 独創的な光触媒-電解ハイブリッドシステムの実現を目指して ー、<i>Synthesiology (シンセシオロジー)</i>, in press. (ISSN: 1882-6229)</li> </ul>
<p>会議発表 計 17 件</p>	<p>専門家向け 計 17 件</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・ H<sub>2</sub> Production Using Multi-Composite Semiconductor Photoelectrodes, 佐山 和弘, The Second International Conference on Photocatalysis and Solar Energy Conversion (PASEC-2), 京都, 2013/07/11</li> <li>・ WATER SPLITTING USING MULTI-COMPOSITE SEMICONDUCTOR PHOTOELECTRODES AND PHOTOCATALYSTS, 佐山 和弘, International Conference on Hydrogen Production (ICH2P-2014), 九州大学, 2014/02/03</li> <li>・各種レドックス媒体を用いた光触媒反応および酸化物半導体光電極による水分解水素製造, 佐山 和弘、齊藤 里英、三石 雄悟, 光機能材料研究会第 44 回講演会, 東京, 2013/05/16</li> <li>・レドックス媒体を用いた光触媒反応および酸化物系半導体光電極による水素製造, 佐山 和弘, 光が関わる触媒化学シンポジウム, 東京, 2013/06/14</li> <li>・光触媒および光電極を用いたソーラー水素製造, 佐山 和弘, エネルギー総合工学研究所講演会, 東京, 2013/11/29</li> <li>・WO<sub>3</sub>/BiVO<sub>4</sub> 積層光電極を用いた水分解水素製造の高性能化, 藤本 一正、齊藤 里英、wang nini、福 康二郎、三石 雄悟、郡司 天博、佐山 和弘, CSJ 化学フェスタ 2013, 東京, 2013/10/22</li> <li>・酸化鉄光触媒によるヨウ素酸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, CSJ 化学フェスタ 2013, 東京, 2013/10/22</li> <li>・Highly Efficient WO<sub>3</sub>/BiVO<sub>4</sub> Composite Photoanode for Solar Water Splitting, 藤本 一正、wang nini、齊藤 里英、福 康二郎、三石 雄悟、郡司 天博、佐山 和弘, 第 23 回日本 MRS 年次大会, 横浜, 2013/12/09</li> <li>・Au担持TiO<sub>2</sub>光触媒上での高効率な鉄イオンの還元および水の酸化反応, 寺島 直宏、三石 雄悟、郡司 天博(東京理科大学)、佐山 和弘, 第 23 回日本 MRS 年次大会, 横浜, 2013/12/09</li> <li>・Photocatalytic water oxidation utilizing reversible redox ion over modified Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> photocatalyst, 間島 悠、三石 雄悟、郡司 天博、佐山 和弘, 第 23 回日本 MRS 年次大会, 横浜, 2013/12/09</li> <li>・Efficient water oxidation reaction utilizing redox reagent over surface modified WO<sub>3</sub> photocatalyst by excellent undesirable-reaction inhibition, 三石 雄悟、藤吉 聡、郡司 天博、佐山 和弘, 第 23 回日本 MRS 年次大会, 横浜, 2013/12/09</li> <li>・複合型 BiVO<sub>4</sub> 薄膜光電極を用いた高効率水分解のための支持電解質の影響, 齊藤 里英、三石 雄悟、佐山 和弘, 第 20 回シンポジウム光触媒反応の最近の展開, 東京大学生産技術研究所コンベンションホール, 2013/12/13</li> </ul>

様式19 別紙1

	<ul style="list-style-type: none"> <li>・高性能 WO<sub>3</sub>/BiVO<sub>4</sub> 積層光電極による太陽光水分解, 藤本 一正、wang nini、斉藤 里英、福 康二郎、三石 雄悟、郡司 天博、佐山 和弘, 日本化学会第 94 春季年会, 名古屋、2014/3/27</li> <li>・ Au 担持 TiO<sub>2</sub> 光触媒上での高効率な鉄イオンの還元及び水の酸化反応, 寺島 直宏、三石 雄悟、郡司 天博、佐山 和弘, 日本化学会第 94 春季年会, 名古屋、2014/3/29</li> <li>・Fe 系複合酸化物による可逆レドックス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 94 春季年会, 名古屋、2014/3/28</li> <li>・効率的な水素製造を目指した WO<sub>3</sub>/BiVO<sub>4</sub> 光電極の設計、福 康二郎、藤本 一正、wang nini、斉藤 里英、三石 雄悟、佐山 和弘, 日本化学会第 94 春季年会, 名古屋、2014/3/29</li> <li>・ 自動半導体探索装置を応用した水分解用光電極 BiVO<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub> の安定性評価, 斉藤 里英、三石 雄悟、wang nini、佐山 和弘, 電気化学会第 81 回大会, 関西大学、2014/3/31</li> </ul>
<p>図書</p> <p>計 1 件</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・佐山和弘、トピックス執筆、『改訂版 フォトサイエンス生物図録』、数研出版、・高等学校理科の科目「生物」の資料集、2014 年、総ページ数 280、 ISBN: 978-4-410-28145-7</li> </ul>
<p>産業財産権 出願・取得状 況</p> <p>計 7 件</p>	<p>(取得済み) 計 0 件</p> <p>(出願中) 計 7 件</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・可視光応答性組成物とこれを用いた光電極、光触媒、光センサー, 草間仁、佐山和弘、wangnini、三石雄悟, 特願 2013-136924、2013/06/28</li> <li>・可視光応答性組成物とこれを用いた光電極、光触媒、光センサー, 草間仁、佐山和弘、wangnini、三石雄悟, 特願 2013-136925、2013/06/28</li> <li>・可視光応答性組成物とこれを用いた光電極、光触媒、光センサー, 草間仁、佐山和弘、wangnini、三石雄悟, 特願 2013-136926、2013/06/28</li> <li>・可視光応答性組成物とこれを用いた光電極、光触媒、光センサー, 草間仁、佐山和弘、wangnini、三石雄悟, 特願 2013-136927、2013/06/28</li> <li>・可視光応答性組成物とこれを用いた光電極、光触媒、光センサー, 草間仁、佐山和弘、wangnini、三石雄悟, 特願 2013-256282、2013/12/11</li> <li>・可視光応答性組成物とこれを用いた光電極、光触媒、光センサー, 草間仁、佐山和弘、wangnini、三石雄悟, 特願 2013-256283、2013/12/11</li> <li>・可視光応答性組成物とこれを用いた光電極、光触媒、光センサー, 草間仁、佐山和弘、wangnini、三石雄悟, 特願 2013-256284、2013/12/11</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/slecg.htm">http://unit.aist.go.jp/energy/groups/slecg.htm</a></p>
<p>国民との科 学・技術対話 の実施状況</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・「人工光合成 太陽光水素製造」, 第 8 回再生可能エネルギー世界展示会(RE2013)、2013/07/24-2013/07/26、東京ビッグサイト、展示会への来場人数は 3 日間で 45,000 名。本展示会は再生可能エネルギーに興味を持つ一般の人に対しての最適なアピール機会である。太陽光水素製造に関するパネルや光触媒-電解ハイブリッドシステムの模型、光電極の水分解のビデオなどを展示した。</li> <li>・FIRST エキスポ(2014/3/1)において、ポスターにより成果を発表した。</li> <li>・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。</li> </ul>
<p>新聞・一般雑 誌等掲載</p> <p>計 3 件</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・Newton Highlight(韓国語版), 人工光合成 実現にいどむ, 福住俊一、佐山 和弘、姫田 雄一郎, ニュートン出版、2013/06/10</li> <li>・ニュートン別冊『社会を一変させる新素材 100 注目のスーパーマテリアル』, 人工光合成 実現にいどむ, 福住俊一、佐山 和弘、姫田 雄一郎, ニュートンプレス、2014/02/15</li> <li>・日本経済新聞社 日経ヴェリタス、2013/11/3、 15 面、「人工光合成 ～プラスチック・脱石油は夢じゃない～」</li> </ul>
<p>その他</p>	

4. その他特記事項

## 実施状況報告書(平成25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	89,500,000	36,500,000	0	0
間接経費	37,800,000	26,850,000	10,950,000	0	0
合計	163,800,000	116,350,000	47,450,000	0	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	3,844,640	36,500,000	0	40,344,640	40,326,933	17,707	0
間接経費	0	10,950,000	0	10,950,000	10,950,000	0	0
合計	3,844,640	47,450,000	0	51,294,640	51,276,933	17,707	0

## 3. 当該年度の執行額内訳

(単位:円)

	金額	備考
物品費	31,240,930	ソーラシミュレータ、TCO基板(UV膜)等
旅費	63,920	光触媒と太陽エネルギー変換の国際会議(PASEC-2)の招待講演と情報収集等
謝金・人件費等	8,064,488	特別研究員、テクニカルスタッフ人件費
その他	957,595	学会参加費、分光放射照度計のオーバーホール等
直接経費計	40,326,933	
間接経費計	10,950,000	
合計	51,276,933	

## 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
ソーラシミュレータ	XES-40S1 三永 電機製作所	1	945,000	945,000	2013/5/28	独立行政法人産業 技術総合研究所
導電性ガラス (TCO)基板	1.8tx113mmx 40mm 1000枚	1	840,000	840,000	2013/5/29	独立行政法人産業 技術総合研究所
半導体表面形状解 析装置	島津製作所 走 査型プローブ顕 微鏡	1	7,843,500	7,843,500	2013/8/1	独立行政法人産業 技術総合研究所

光触媒反応活性評価装置	閉鎖循環系、硝子排気ライン、ガス導入ライン 圧力センサー、ガス自動サンプリング装置	1	6,791,400	6,791,400	2013/8/28	独立行政法人産業技術総合研究所
自動比表面積／細孔分布測定装置	日本ベル製、BELSorpII	1	3,486,000	3,486,000	2013/9/13	独立行政法人産業技術総合研究所
太陽分光放射計	型式:S-2440(ひだまりmini)	1	977,550	977,550	2013/10/15	独立行政法人産業技術総合研究所
疑似基準太陽電池セル	リファレンスPVセル AK-120 リファレンスPVセル AK-300	1	777,000	777,000	2013/10/24	独立行政法人産業技術総合研究所
光電気化学反応評価装置	BAS製電気化学特性評価装置660E	1	3,412,500	3,412,500	2013/11/15	独立行政法人産業技術総合研究所