

「二酸化炭素原料化基幹化学品 製造プロセス技術開発」

事業原簿【公開】

担当部	国立研究開発法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構 材料・ナノテクノロジー部
-----	---

目次

・概要	1
・用語集	6
I. 事業の位置付け・必要性について	
I.1 事業の背景・目的・位置付け	15
I.2 NEDOの関与の必要性・制度への適合性	
I.2.1 NEDOが関与することの意義	20
I.2.2 実施の効果(費用対効果)	30
II. 研究開発マネジメントについて	
II.1 事業の目標	32
II.2 事業の計画内容	36
II.2.1 研究開発の内容	36
II.2.2 研究開発の実施体制	40
II.2.3 研究開発の運営管理	41
II.2.4 研究開発成果の実用化に向けたマネジメントの妥当性	44
II.3 情勢変化への対応	45
II.4 中間評価結果への対応	46
II.5 評価に関する事項	48
III. 研究開発成果について	
III.1 事業全体の成果	
III.1.1 事業全体の成果の概要	49
III.1.2 最終目標達成状況	50
III.1.3 成果の意義	51
III.1.4 知的財産の取得	51
III.1.5 成果の普及	52
III.1.6 今後の見通し	55
III.1.7 成果物	58
III.2 研究開発項目毎の成果	
III.2.1 ソーラー水素等製造プロセス技術開発(革新的光触媒)	
III.2.1.1 光触媒や助触媒及びこれらのモジュール化技術等の研究開発	59
III.2.1.2 水素分離膜及びモジュール化技術等の研究開発	88
III.2.2 二酸化炭素資源化プロセス技術開発(プラスチック原料等基幹化学品への変換触媒)	95
IV. 実用化に向けての見通し及び取り組みについて	103
(添付資料)	
① プロジェクト基本計画	
1. 経済産業省 2012(H24).10	添付資料①-1
2. NEDO 2021.03	添付資料①-2
② 事前評価関連資料	
1. 経済産業省 事前評価資料 2011(H23).7	添付資料②-1
2. 経済産業省 パブリックコメント結果 2012(H24).5	添付資料②-2
3. NEDO プロジェクト概要 2014(H26).1	添付資料②-3
4. NEDO 事前評価書 2014(H26).1	添付資料②-4
5. NEDO POST 結果 2014(H26).2	添付資料②-5
③ 対外発表・特許リストと2019年時の事業原簿	
論文、学会発表、特許等のリスト	添付資料③-1
III.1 事業全体の成果(2019年中間評価版)	添付資料③-2

III.2.1.1	光触媒とモジュール化技術開発(2019 年中間評価版) ……………	添付資料③-3
III.2.1.2	分離膜とモジュール化技術開発(2019 年中間評価版) ……………	添付資料③-4
III.2.2	二酸化炭素資源化プロセス技術開発(2019 年中間評価版)……………	添付資料③-5

概要

最終更新日 2022年 10月 4日

プロジェクト名	二酸化炭素原料化基幹化学品製造プロセス技術開発	プロジェクト番号	P14002
担当推進部/PM または担当者	<p>担当推進部 2012.10-2014.03 経済産業省 製造産業局 化学課機能性化学品室 2014.04-2018.03 環境部 環境化学グループ 2018.04-現在 材料・ナノテクノロジー部 化学グループ</p> <p>経済産業省 担当者氏名 (2012-2013 年度) 課長補佐 (技術担当) 松田 正樹 2012.10-2013.03 課長補佐 (技術担当) 五嶋 俊一 2013.04-2014.03 技術係長 山田 智也 2012.10-2013.05 技術企画・調査係長 岡野 泰久 2013.06-2014.03</p> <p>環境部/材料・ナノテクノロジー部 PM または担当者氏名 (2014 年度以降) 主任研究員 山野 慎司 2014.04-2016.04 主任研究員 吉澤 由香 2016.05-2018.04 主任研究員 山野 慎司 2018.05-2020.03 主任研究員 尾畑 英格 2020.04-2022.02 主査 土屋 裕子 2014.04-2015.03 主査 並木 泰樹 2014.04-2015.03 主査 池田 洋子 2014.06-2016.06 主査 橘高 節生 2015.04-2017.03 主査/PM 服部 孝司 2015.04-2018.03 主査/PM 小川 宗成 2017.04-2019.03 主査 山田 浩 2017.07-2019.03 主査/PM 佐川 雅一 2018.04-2020.03 主査/PM 山本 祥史 2019.04-2019.12 主査/PM 土井 隆志 2019.12-2021.11 主査 内山 博幸 2020.04-2022.02 主査 奥 智行 2021.10-2022.02 主査 結城 究 2021.10-2022.02 主査 伊藤 智行 2021.12-2022.02</p>		
0. 事業の概要	<p>日本の化学産業は高い国際競争力を誇る製品を多数生み出しているが、その一方で、主要な原料として化石資源のナフサを大量に消費しており、価格及び供給安定性の面で課題を有する。また、化石資源を原料にしていることで、二酸化炭素排出量は日本の製造業の約 22%と大きな割合を占めている。</p> <p>本事業は、従来のナフサに代えて、水と二酸化炭素を原料に再生可能エネルギーである太陽エネルギーを利用して基幹化学品を製造するための基盤技術を開発するものであり、次の 3 つの研究開発を実施する。</p> <p>研究開発項目①「ソーラー水素等製造プロセス技術開発 (革新的光触媒)」 ①-a: 光触媒や助触媒及びこれらのモジュール化技術等の研究開発 (略称: 光触媒) ①-b: 水素分離膜及びモジュール化技術等の研究開発 (略称: 分離膜)</p> <p>研究開発項目②「二酸化炭素資源化プロセス技術開発 (プラスチック原料等基幹化学品への変換触媒)」 (略称: 合成触媒) 光触媒開発 (①-a) においては、目標とする効率を植物の 30 倍に当たる 10%に設定し、世界最高効率を目指すとともに、光触媒のモジュール化を実施する予定である。分離膜開発 (①-b) においても、これまで世界で実用化されていない水素と酸素の分離を爆発の危険が無い安全な状態で行う必要があり、分離膜そのものとモジュールを開発する。さらに、合成触媒 (②) においては、これまでに実用化されていない低級オレフィン (炭素数 2-4 のオレフィン) の合成を高効率で実施する触媒とそのプロセス開発を実施する。</p>		
1. 事業の位置付け・必要性について	<p>本事業については、2011 年 7 月 29 日の総合科学技術会議における「科学技術に関する基本政策について」に関する意見具申において、グリーンイノベーションの推進における重要課題達成のための施策の推進として、本事業を含む「革新的触媒技術に関する研究開発を推進する」こととしている。また、第 112 回内閣府総合科学技術会議 (2013 年 6 月 6 日) で策定された「科学技術イノベーション総合戦略」において、クリーンで経済的なエネルギーシステムの実現のために重点的に取り組むべき技術開発 (二酸化炭素等多様な原料から効率的にエネルギー・化学品の生産を図る革新的触媒技術) として、位置付けられている。本事業については、その後も引き続き「科学技術イノベーション総合戦略 2014」(2014 年 6 月 24 日閣議決定)、「科学技術イノベーション総合戦略 2015」(2015 年 6 月 19 日閣議決定) に記載され、「科学技術イノベーション総合戦略 2016」(2016 年 5 月 24 日閣議決定) において、エネルギーシステム全体を横断して各分野の機能を維持・向上し、大幅な省エ</p>		

エネルギーへ貢献する技術として、「革新的な材料・デバイス等への幅広い分野への適用」の中で重要な課題として位置付けられている。さらに本事業は、第114回内閣府総合科学技術会議（平成25年9月13日）で策定された「環境エネルギー技術革新計画（改定案）」において、環境・エネルギー制約の解決と経済成長に必要な推進すべき革新的技術の一つとして、新たに追加されたところであり、また、「科学技術イノベーション総合戦略2017」（2017年4月21日、内閣府総合科学技術・イノベーション会議、2017年6月2日、閣議決定）において、エネルギーシステム全体を横断して各分野の機能を維持・向上し、大幅な省エネルギーへ貢献する重要な技術に位置付けられるものである。

また、経済産業省のグリーン・サステナブルケミストリー分野の技術マップ2010、及び経済産業省、NEDOのグリーン・サステナブルケミストリー分野の技術マップ2011において、研究開発項目①「ソーラー水素等製造プロセス技術開発（革新的光触媒）」については「高効率水素製造」として、研究開発項目②「二酸化炭素資源化プロセス技術開発（プラスチック原料等基幹化学品への変換触媒）」については、「非枯渇性資源の化学品・材料化（化学品原料の転換・多様化）」として重要テーマに位置付けられている。

パリ協定に基づく成長戦略としての「地球温暖化対策計画」（2016年5月13日、閣議決定）にて、最終到達時点として「脱炭素社会」を掲げ、それを野心的に今世紀後半のできるだけ早期に実現することを旨とするともに、2050年までに80%の削減に大胆に取り組むとされている。その中で、第2章：各分野のビジョンと対策・施策の方向性、2. 産業：脱炭素ものづくり に貢献する重要な技術に位置付けられるものである。

「カーボンリサイクルロードマップ」（2019年6月7日、経済産業省策定）にて、エネルギーアクセス改善と気候変動問題の二つの課題を同時解決するため、あらゆる技術的な選択肢を追求しつつ、化石燃料から排出されるCO₂の問題に正面から取り組むものとされている。具体的には、カーボンリサイクル技術のイノベーションを加速するため、①CO₂を資源として利用可能な物資毎に、技術の現状、コスト低減に向けた課題を明確化、技術進展のステップを記載し、②既存製品と同等のコストを目指し、2030年・2050年のコスト目標を設定し、カーボンリサイクルに貢献する重要な技術に位置付けられるものである。

2020年10月、菅総理(当時)は「2050年カーボンニュートラル」を宣言した。温暖化への対応を経済成長の制約やコストとする時代は終わり、成長の機会と捉える時代に入らつつある。こうした中、「経済と環境の好循環」を作っていく産業政策として「2050年カーボンニュートラルに伴うグリーン成長戦略」が2021年6月18日に日本政府により策定された。本戦略の水素の成長戦略「工程表」の中で光触媒は水素製造における将来の革新的技術の1つと位置付けられ、2030年代半ばまで開発・実証を行いそれ以降に導入を支援する計画となっている。また、カーボンリサイクル・マテリアル産業の成長戦略「工程表」においても人工光合成によるプラスチック原料の製造技術が代表事例として記載されており、今後の大規模実証と社会実装を最適に進めていくための保安・安全基準の検討必要性にも言及されている。

上述の通り本事業は政策に合致しており、実施する内容は、従来のナフサに代えて、水と二酸化炭素を原料として基幹化学品を製造するための基盤技術を開発するものであり、求められる研究開発の難易度は非常に高い。また、光触媒や分離膜は基礎的な材料開発から実用化を念頭に置いたモジュール化検討の実施といった広範囲に亘る技術開発が必要なことから、産官学の知見を結集して研究開発を実施する必要がある。民間活動のみでは達成できないと考えられる。また、本事業は、日本の基幹化学品の製造原料である化石資源の代替として二酸化炭素を原料とするため、輸入に依存している化学原料の転換に貢献できると同時に、国家的課題である二酸化炭素排出量の削減にも貢献可能であるため、社会的必要性は大きいと言える。基幹化学品やその誘導品といった石油化学製品は、プラスチック、繊維、ゴムといった工業の原料となり、これらを部材として様々な製品が製造されている。従って、本事業で開発するソーラー水素と二酸化炭素を原料とした革新的な基幹化学品製造プロセス基盤技術は、化学産業のみならず日本の全産業に波及するものであると同時に、国際的にみて日本の化学産業の競争力強化に貢献可能である。さらに、本事業は、産官学の知見を結集して10年間という長期にわたって基盤技術から実用化を念頭に置いた技術開発までを実施することから、開発リスクが高いだけでなく投資規模も大きくなる。このように、本事業は技術的な内容を含むプロジェクトマネジメントの難易度が極めて高く、効率的に事業を実施するためには、NEDOの技術的な知見とプロジェクトマネジメントの経験が必須である。

以上より、本事業は、NEDOが持つこれまでの知見、実績を活かして推進すべきものと考えられる。

2. 研究開発マネジメントについて

事業の目標

本事業では、高効率の光触媒を用いて太陽エネルギーにより水から水素（ソーラー水素）を製造し、高効率分離膜により生成する水素を分離・生成して、更にソーラー水素と二酸化炭素を原料として高効率合成触媒を用いてプラスチック原料等の基幹化学品を製造する一連のプロセスを想定し、その触媒及び分離膜、反応プロセス等を研究開発する。これらの開発により、二酸化炭素排出量の削減や化石資源に依存しない原料による基幹化学品の製造に大きく貢献する。

本事業の実施内容は大きく2つの研究開発項目に分けられ、以下の3つの研究開発を実施する。研究開発項目①「ソーラー水素等製造プロセス技術開発（革新的光触媒）」[開発期間10年間]

①-a：光触媒や助触媒及びこれらのモジュール化技術等の研究開発

①-b：水素分離膜及びモジュール化技術等の研究開発

研究開発項目②「二酸化炭素資源化プロセス技術開発（プラスチック原料等基幹化学品への変換触媒）」【開発期間 5 年間】

本事業において、実施期間が 10 年である研究開発項目①では、2014 年度（事業開始から通算して 3 年目）、2016 年度（同 5 年目）、2019 年度（同 8 年目）にそれぞれ中間目標を設定し、中間評価を実施する。また、実施期間が 5 年の研究開発項目②では、2014 年度（事業開始から通算して 3 年目）、2016 年度（同 5 年目）、2019 年度（同 8 年目）にそれぞれ中間目標を設定し、中間評価を実施する。

本事業における最終目標及び中間目標は以下のとおりである。

研究開発項目①「ソーラー水素等製造プロセス技術開発（革新的光触媒）」

【最終目標（2021 年度末）】

（光触媒）・光触媒等のエネルギー変換効率 10%を達成する。

- ・小型フロー式でエネルギー変換効率を最大限引き出し、長期耐久性も兼ね備えたモジュールを設計する。

」:

（分離膜）・水素を安全に分離可能な長期耐久性も兼ね備えたモジュールを設計する。

【中間目標（2014 年度末）】

（光触媒）・光触媒等のエネルギー変換効率（太陽エネルギーが水素等の生成に寄与する率）1%を達成する。

- ・光触媒等のエネルギー変換効率を最大限引き出すモジュール化に向けた技術課題の抽出を行う。

（分離膜）・水素と窒素系で高い透過係数を持つ複数の分離膜を開発し、水素・酸素分離膜候補を抽出する。

【中間目標（2016 年度末）】

（光触媒）・光触媒等のエネルギー変換効率 3%を達成する。

- ・光触媒等のモジュール化の個別要素技術を確立する。

（分離膜）・水素・酸素系での分離膜性能を確認し、分離膜を確定する。また、安全に分離できるモジュールの仕様を明確にする。

【中間目標（2019 年度末）】

（光触媒）・光触媒等のエネルギー変換効率 7%を達成する。

- ・小型バッチ式でエネルギー変換効率を最大限引き出すモジュールを設計する。

（分離膜）・モジュールベースで水素を安全に分離する技術を確立する。

研究開発項目②「二酸化炭素資源化プロセス技術開発（プラスチック原料等基幹化学品への変換触媒）」

研究成果の実用化及び更なる二酸化炭素削減の推進を目的に、目標を高度化して研究開発を継続するため、2016 年 6 月に研究開発項目②を開発内容拡充した。2017 年度から 5 年間計画で、高収率のメタノール合成及び目的とする単独オレフィンを高選択的に製造するため、合成触媒、合成プロセス及び合成プロセス用の反応分離膜の研究開発を実施することになり、中間目標（2019 年度末）及び最終目標（2021 年度末）を設定した。

【最終目標（2021 年度末）】

・投入された水素又は二酸化炭素由来の炭素の目的とする炭素数 2、3、4 の単独オレフィンへの導入率として、それぞれ 70%（ラボレベル）を達成する。

- ・目的とする単独オレフィン製造用の小型パイロット規模のプロセスを確立する。

【中間目標（2019 年度末）】

・投入された水素又は二酸化炭素由来の炭素のオレフィンへの導入率として、それぞれ 50%（ラボレベル）を達成する。

- ・コストシミュレーションによる反応プロセスの最適化を行い、目的とする単独オレフィン製造用の小型パイロットの仕様を確定する。

【最終目標（2016 年度末）】

・投入された水素又は二酸化炭素由来の炭素のオレフィンへの導入率として 80%（ラボレベル）を達成する。

- ・小型パイロット規模でのプロセスを確立する。

【中間目標（2014 年度末）】

・投入された水素又は二酸化炭素由来の炭素のオレフィンへの導入率として 70%（ラボレベル）を達成する。

- ・プロセスのコストシミュレーションによる反応プロセスの最適化を行い、小型パイロットの仕様を確定する。

事業の計画内容	主な実施事項	2012 _{fy}	2013 _{fy}	2014 _{fy}	2015 _{fy}	2016 _{fy}	2017 _{fy}	2018 _{fy}	2019 _{fy}	2020 _{fy}	2021 _{fy}	2022 _{fy}
	研究開発項目① ソーラー水素等製造プロセス技術開発(革新的光触媒)	←			▼ 中間評価		▼ 中間評価			▼ 中間評価		
研究開発項目② 二酸化炭素資源化プロセス技術開発(プラスチック原料等基幹化学品への変換触媒)	←		▼ 中間評価			▼ 事後評価	←		▼ 中間評価			▼ 事後評価
事業費推移 (会計・勘定別にNEDOが負担した実績額を記載) (単位:百万円)	会計・勘定	H24fy	H25fy	H26fy	H27fy	H28fy	H29fy	H30fy	H31fy/R1fy	R2fy	R3fy	合計
	一般会計	1,400	1,438									
	特別会計(需給)			1,450	1,500	1,320	1,500	1,430	1,370	1,680	1,680	
	加速予算 (成果普及費を含む)				135		139			110		
	総予算額	1,400	1,438	1,450	1,635	1,320	1,639	1,430	1,370	1,790	1,680	15,042
開発体制	経産省担当原課	製造産業局化学課、素材産業課										
	プロジェクトリーダー	三菱ケミカル株式会社 エグゼクティブフェロー 瀬戸山 亨										
	プロジェクトマネージャー	環境部 服部 孝司 (2015.04-2018.03) 材料・ナノテクノロジー部 小川 宗成 (2018.04-2019.03) 材料・ナノテクノロジー部 山本 祥史 (2019.04-2019.12) 材料・ナノテクノロジー部 土井 隆志 (2020.01-2021.11)										
	委託先 (組合が委託先に含まれる場合は、その参加企業数及び参加企業名も記載)	委託先 人工光合成化学プロセス技術研究組合(参画:5社+1団体) ・参画企業 2012.10-2022.02 三菱化学(株)、三井化学(株)、国際石油開発帝石(株)、(一財)ファインセラミックスセンター、富士フィルム(株) 2013.04-2017.03 住友化学(株) 2013.06-2022.02 TOTO(株) ・共同実施先 2012.11-2022.02 京都大学、東京工業大学、東京大学、東京理科大学、名古屋工業大学、山口大学 2013.04-2022.02 産業技術総合研究所、明治大学 2013.04-2017.03 富山大学 2013.04-2016.03、2017.06-2022.02 信州大学 2017.04-2022.02 早稲田大学										
情勢変化への対応	2014年度に本事業を経済産業省直執行からNEDOに移管した。それに伴い、実用化を見据えた研究開発の取り組みを強化するために、アカデミアから企業の研究員にプロジェクトリーダーを承継した。											
中間評価結果への対応	指摘事項に対しては、実施方針及び実施計画書に反映させることにより、対応を図った。特に、3つの研究テーマの連携の強化と実用化に向けた想定に関する検討の深化に注力した(2014年度中間評価)。 研究成果の実用化及び更なる二酸化炭素削減の推進を目的に、目標を高度化して研究開発を継続するため、研究開発項目②を開発内容拡充した。2017年度から5年間計画で、高収率のメタノール合成及び目的とする単独オレフィンを高選択的に製造するため、合成触媒、合成プロセス及び合成プロセス用の反応分離膜の研究開発を実施する(2016年度 中間評価)。 光触媒よりも実用化に近い技術(メタノール合成とMTO)は単独でも早期実用化すべく技術ライセンスも見据え特許出願を行っており、後継のGI基金事業ではステージを上げ社会実装を目指した研究開発を加速させる。(2019年度中間評価)											
評価に関する事項	事前評価	-										
	中間評価	2014年度 中間評価実施、2016年度 中間評価実施、 2019年度 中間評価実施										

		事後評価	2022年度 事後評価実施
3. 研究開発成果について	<p>本事業で研究開発を進める3つの研究開発項目について、以下の成果を達成した。</p> <p>研究開発項目①「ソーラー水素等製造プロセス技術開発（革新的光触媒）」</p> <p>① -a：光触媒や助触媒及びこれらのモジュール化技術等の研究開発 水素発生用光触媒シート及び酸素発生用光触媒シートを組み合わせたパラレルセルを作成し、最終目標である太陽エネルギー変換効率 10%を達成した。また、吸収した太陽光エネルギーをほぼ 100%の効率で水素エネルギーに変換可能な紫外光吸収光触媒を世界で初めて開発した。更に、この光触媒を用いて、世界最大となる 100m²規模の光触媒パネル反応器と市販の分離膜モジュール（水蒸気除去用のものを水素酸素分離に転用）を用いたフィールドテストを行い、水素濃度が約 94%の透過ガスを約 73%の回収率で分離可能であることを実証した。</p> <p>① -b：水素分離膜及びモジュール化技術等の研究開発 高透過であるシリル化 CHA 膜と高選択であるシリカ膜を連結したモジュールを試作し、透過側水素濃度 98.0%、水素回収率 90.4%を達成した。これらは、「プロセス上の期待性能」、すなわち、透過側水素濃度を 96%超として爆轟範囲を回避しつつ、水素回収率も 90%超として高効率化することのいずれも満足する結果であった。また、爆発安全性に関する検討を行い、万が一、着火が起こっても火炎が伝播しない消炎構造についての最適化を行った。</p> <p>研究開発項目②「二酸化炭素資源化プロセス技術開発（プラスチック原料等基幹化学品への変換触媒）」</p> <p>メタノール合成に関しては、従来よりもはるかに高性能の反応分離用分離膜を見出したことで、従来プロセスと比較して、建設費・変動費を低減したプロセスでのメタノール合成が可能となることを明らかにした。MTO 合成用ゼオライト触媒に関しては、C₂、C₃、C₄ オレフィンのいずれについても、本PJの最終目標であるリサイクル収率 70%を達成可能な触媒を見出した。特に C₂ オレフィン（エチレン）および、C₃ オレフィン（プロピレン）については、ワンパス収率で 70%以上を達成可能な触媒の開発、という大きな成果が得られた。これは、実用されている MTO 触媒と比較して優れた特性である。</p> <p>反応混合物として生成するオレフィンを分離・精製するプロセス開発については、高性能のオレフィン分離用分離膜を開発した。更に、プロセスシミュレーションにより、従来の精留塔のみを用いた分離方式に対し、精留塔とオレフィン分離膜を組み合わせた分離方式を適用することで、オレフィン分離精製に必要なエネルギーを大幅に削減可能であることを提案した。</p>		
	投稿論文	「査読付き」115 件	
	特 許	「出願済」国内 160 件、外国 57 件、PCT33 件、「登録」国内 44 件、海外 28 件、「実施」0 件	
	その他の外部発表（プレス発表等）	約 400 件（プレス発表 11 件）	
4. 成果の実用化に向けた取組及び見直しについて	<p>本事業では、研究開発で確立した「高効率なソーラー水素製造用光触媒」、「水素/酸素分離膜」、「オレフィン合成触媒」の3つの基盤技術を用いた新規化学プロセスについて、工業化を目的とした大型実証等の試験設備の設計に必要な基盤技術を確認することを実用化と定義し、開発を進めた。</p> <p>本プロジェクトで達成された研究成果の社会実装を目的として、グリーンイノベーション基金（GI 基金）事業プロジェクトの一環として、（CO₂等を用いたプラスチック原料製造技術開発／アルコール類からの化学品製造技術の開発／「グリーン水素（人工光合成）等からの化学原料製造技術の開発・実証」および「CO₂等を原料とする、アルコール類及びオレフィン類へのケミカルリサイクル技術の開発」が採択され、2022年3月より、実用化に向けた取り組みを開始した。</p>		
5. 基本計画に関する事項	作成時期	2013年2月制定	
	変更履歴	<p>2014年9月プロジェクトリーダーの委嘱に伴う改訂。 2015年2月評価制度の見直しに伴う改訂。 2015年6月「技術調査の実施」の追加、法人名称等の変更に伴う改訂。 2015年11月研究開発項目②の事後評価時期の変更に伴う改訂。 2017年1月研究開発項目②の研究開発内容の拡充に伴う改訂。 2017年5月プロジェクトリーダーの所属機関名変更に伴う改訂。 2018年4月NEDO担当部署の変更及びプロジェクトマネージャー変更に伴う改訂。データ・数値の更新。 2019年9月プロジェクトマネージャー変更に伴う改訂。プロジェクトリーダー役職名、所属変更に伴う改訂。データ・数値の更新、和暦を西暦表記に変更。 2021年3月プロジェクトマネージャー変更に伴う改訂。</p>	

【光触媒関係】

用語	英文表記	用語の説明
ITO	indium tin oxide	酸化インジウムスズ。代表的な透明電極。
アモノサーマル法	ammonothermal method	高温・高圧のアンモニア流体を利用して物質を合成する方法。他の方法に比べて低温での合成が可能であり、実際の光触媒活性も高いことが知られている。
RHE	reversible hydrogen electrode	可逆水素電極。測定対象と同じ pH の電解質を用いた水素電極。
EDX	energy dispersive X-ray spectroscopy	エネルギー分散型 X 線分光法。エネルギー分散型の X 線検出器を用い、試料から放出される特性 X 線を分析することによる元素分析手法。
移動度	mobility	固体中で電子や正孔の移動のしやすさを示す量。
AM1.5	air mass 1.5	日本付近の緯度の地上における太陽光のスペクトル。赤道直下に比べて透過する空気層が 1.5 倍の厚さとなることからこの様な名称となった。日本で光触媒を実用化する場合、この条件で評価する必要がある。地表からの照り返しを含む AM1.5G と、直射日光のみの AM1.5D が存在する。
HC-STH	half cell solar to hydrogen energy conversion efficiency	光触媒の水分解活性を評価する単位であり、照射された光エネルギーがどれだけ水分解反応による水素生成に使われたかを表す指標である。下式で定義される。ここで、 J : 電極電流密度(単位電極面積あたりの電流)、 E : 電極電位、 P : 入射光強度(単位時間、単位電極面積あたりの全受光エネルギー)である。 $\eta_{\text{HC-STH}} = \frac{J [\text{A/m}^2] \times (1.23 - E) [\text{V}_{\text{RHE}}]}{P [\text{W/m}^2]}$
エピタキシャル成長	epitaxial growth	基板上に薄膜を成長させた際に、基板の配向性(結晶方位)と薄膜の配向性が一定の関係を保っている成長様式。
FTO	fluorine doped tin oxide	フッ素をドーピングした酸化スズで、代表的な透明電極の一つ。
MOCVD	metal organic chemical vapor deposition	化学気相堆積法。薄膜作製法の一つで、気相で供給される有機金属を原料として用い、基板上での化学反応を伴う手法。
n 型半導体	n-type semiconductors	電気伝導に主に寄与する多数キャリアが電子である半導体。水分解光触媒においては酸素発生光電極に適した性質の材料となる。
オーミック接合	Ohmic contact	固固界面等で、電流-電圧の関係がオームの法則に従う接合。

用語	英文表記	用語の説明
価電子帯	valence band	絶縁体や半導体において、電子によって満たされたエネルギーバンドのこと。水分解においては酸素発生に関与する正孔が存在するエネルギーバンドとなる。
カルコゲナイド	chalcogenide	VI族の元素、硫黄(S)、セレン(Se)、テルル(Te)を含む化合物。
疑似太陽光	simulated sunlight	太陽光スペクトルに高近似させた実験用光源。ソーラーシミュレータとも言う。
犠牲試薬	sacrificial reagent	水分解反応において、水の還元や酸化よりも反応が進行しやすかつ不可逆的に反応が進行するメタノールや銀イオンなどの電子供与体や電子受容体のこと。
キャリアダイナミクス	carrier dynamics	電子、正孔の固体内での振る舞い。本プロジェクトでは特に励起キャリアに着目し、フェムト秒・ナノ秒時間分解レーザー分光を利用して光過渡吸収分光・発光寿命測定を測定し、キャリアダイナミクスについて検討している。
キャリア数	carrier density	電子または正孔の濃度のこと。
空乏層	depletion layer	固固界面や固液海面において多数キャリアが欠乏している領域のこと
クラーク数	Clarke number	地球表層の元素存在度を重量%で表したもの
欠陥	lattice defect	本プロジェクトでは格子欠陥のことであり、結晶状態の不完全な部分を指す。光触媒においては、光変換効率を低下させる電子と正孔の再結合の原因となる。
コンビナトリアルケミストリー	combinatorial chemistry	化合物合成において、組合せ論に基づき組成等の一連のパラメータを系統的に変化させることによって、多数の化合物群を合成し、効率的に目的化合物を探索する手法。
XANES	X-ray absorption near edge structure	X線吸収端近傍構造。X線の吸収を用いて、電子状態等の情報を得る手法。
紫外光電子分光	Ultraviolet photoelectron spectroscopy	固体に紫外線を照射し、光電効果によって生じる光電子を分析することによって、固体中の電子状態に関する情報を得る手法。
蒸着法	vacuum evaporation	金属や酸化物などを蒸発させて、素材の表面に付着させる表面処理あるいは薄膜を形成する方法の一種。真空にした容器の中で、蒸着材料を加熱・気化して、離れた位置に置かれた基板の表面に付着させ、薄膜を形成する。
助触媒	cocatalyst	光触媒本体と組み合わせることで触媒反応を促進する物質。本プロジェクトでは、光触媒に光を照射した結果生じた電子と正孔を用いた水素発生又は酸素発生を促進するよう機能する材料を指す。

用語	英文表記	用語の説明
スクリーン印刷	screen printing	孔版印刷ともいわれ、スクリーン(網)状の版を利用した印刷。非印刷部はスクリーンの小孔をふさぎ、印刷部はインクが透過するように加工されている。スクリーンの片面全体にインクを押し広げ、押圧によって下の印刷基材に印刷する方法。
スパッタ法(スパッタリング)	sputtering	真空蒸着に類する薄膜製造の代表的な方法の1つ。真空チャンバー内に薄膜としてつけたい金属等をターゲットとして設置し、高電圧をかけてイオン化させた希ガス元素(普通はアルゴンを用いる)や窒素(普通は空気由来)を衝突させる。するとターゲット表面の原子がはじき飛ばされ、基板に到達して製膜することが出来る。
正孔	hole	半導体(または絶縁体)において、(本来は電子で満たされているべき)価電子帯の電子が不足した状態を表す。
SEM	scanning electron microscope	走査型電子顕微鏡。電子線を絞って電子ビームとして対象に照射し、対象物から放出される二次電子を検出する事で対象形状等を観察する。
ソーラーシミュレータ	solar simulator	擬似太陽光を人工的に発生させる光源装置のこと。光触媒の水分解活性を評価する時に、太陽光を使った場合と同じように測定できるよう、照射光の強度が波長ごとに調節されている。
対極	counter electrode	電気化学計測は少なくとも2つの電極が必要である。目的対象の電気化学反応を起こさせる電極が作用電極、これの対となるのが対極である。
DRS	diffuse reflectance spectrum	拡散反射スペクトル。粉末試料など、表面が平坦ではない試料に対して入射した光は、透過・散乱・反射を繰り返して、出射する。これらの過程を考慮した光学測定法。
電子	electron	原子を構成する素粒子の一種。負の荷電を有する。
伝導帯	conduction band	絶縁体や半導体において、電子が入っていないエネルギーバンドのこと。水分解においては水素発生に関与する電子が存在するエネルギーバンドとなる。
TEM	transmission electron microscope	透過型電子顕微鏡。観察対象に電子線をあて、それを透過してきた電子が作り出す干渉像等を拡大して観察するタイプの電子顕微鏡のこと。
ドーピング(ドーピング)	doping	結晶の物性を変化させるために少量の不純物を添加すること。特に半導体で重要な操作で、不純物の添加により電子や正孔(キャリア)の濃度を調整する他、禁制帯幅などのバンド構造や物理的特性などを様々に制御するのに用いる。
パネル	panel	板状の構造体。本プロジェクトでは、板状支持体に光触媒等の材料を塗設した部材(電極光触媒シート)を指す。

用語	英文表記	用語の説明
パラレル型セル	parallel type cell	アノードとカソードを面内に配置し、導電体で接続した電極。酸素発生触媒と水素発生触媒を適切に組み合わせると、バイアス電圧を印加せずに光照射のみで水の完全分解(酸素と水素の同時発生)ができる。
バンドギャップ	band gap	半導体のエネルギー状態において、電子に占有された最も高いエネルギーバンド(価電子帯)の頂上から、最も低い空のバンド(伝導帯)の底までの間のエネルギー準位(およびそのエネルギーの差)を指す。禁制帯ともいう。
PLD	pulsed laser deposition	パルスレーザー堆積法。薄膜作製法の一つで、パルス状のレーザー光を原料ターゲットに照射することによって、原料を気化させる手法。
p型半導体	p-type semiconductors	電気伝導に主に寄与する多数キャリアが正孔である半導体。水分解光触媒においては水素発生光電極に適した性質の材料となる。
光触媒	photocatalyst	光を照射することにより触媒作用を示す物質の総称。本プロジェクトでは、光照射により水を水素と酸素に分解する反応を促進する物質を指す。
光電流	photocurrent	光触媒に光照射した結果発生した光電子および正孔による電流。
フラックス法	flux method	フラックス法とは液相を介する結晶育成技術の一つである。フラックス(=融剤、溶媒。主に熔融した酸化物、ハロゲン化物、塩、金属などを使用)に溶質を溶解させ、溶液の冷却やフラックスの蒸発による過飽和度の変化を駆動力として、結晶が成長する。物質の融点よりも低い温度で高品質な単結晶を育成する方法。本プロジェクトでは、塩化物などを溶媒として光触媒の結晶育成が行われている。
フラットバンドポテンシャル	flat band potential	固液界面において、固体中にバンドの曲がりが生じなくなる電位
ポテンシオスタット	potentiostat	作用電極の電位を参照電極に対して一定にする保つ装置。作用電極と対極間の電流を正確に測り、参照電極には電流を流さないようにする仕組みになっている。光触媒の電気化学特性を評価するときに使用する。
マイクロ波	microwave	波長 1m から 100 μ m、周波数 300MHz から 3THz の電波(電磁波)。物質に吸収され発熱する性質を利用して電子レンジ等で実用化されている。
モジュール	module	本プロジェクトでは、光触媒を担持した電極(パネル)等を組み合わせた構造体(システム)のことを指す。具体的には、支持体上に光触媒、助触媒等の材料が担持された電極、水を供給する流路、発生したガスを安全に取り出す部分等が含まれた構造体。

用語	英文表記	用語の説明
Motto-Schottky プロット	Motto-Schottky plot	電気化学的に安定な半導体は、半導体/電解液界面の容量 C と電位との間に Motto-Schottky の関係式が成り立つため、 $1/C^2$ と電位の関係をプロットすることによって、フラットバンドポテンシャル等の情報を得ることができる。
粒子転写法	particle transfer method	光触媒電極シート作製方法の一種。まず基板上に光触媒粒子を堆積させ、その上にスパッタ法や蒸着法を用いてコンタクト層を形成し、オーミックコンタクトを形成する。さらにその上に導体層を形成して最後に基板を剥離し、余分な粒子を超音波等により除去することで光触媒微粒子からなる光電極光触媒シートを得る。
量子収率	quantum yield	光化学反応において、吸収した光子の数に対する目的の反応に利用された光子の数の割合。1 段階の水分解反応の場合、水素 1 分子を生成するのに 2 光子、酸素 1 分子を生成するのに 4 光子必要となる。光触媒のバンドギャップ波長以下の太陽エネルギーを積分し量子収率を乗じたものが太陽光変換効率として算出される。
レドックス対	redox couple	一对の酸化還元対。水分解光触媒反応では $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ や I_3^-/I^- 等が使用されることが多い。
ロールプレス	rolling press	一对のロール間に材料を通すことで、加圧し、圧延成型する手法。

【分離膜関係】

用語	英文表記	用語の説明
アモルファスネットワーク構造	amorphous network structure	結晶ではなく、ガラス状の構造のこと。シリカガラスは SiO_4 四面体が強固な Si-O-Si 結合によってランダムに連結した三次元ネットワーク構造を有し、分離膜として活用できる。
アルミナ	Alumina	アルミニウムの酸化物 (Al_2O_3)。本プロジェクトでは、円筒状アルミナが分離膜の支持体として使用されている。
MSM-1	MSM-1	三菱化学が開発した CHA 型ゼオライト。欠陥(ピンホール)が無く、分離膜として活用できる。
気孔率	porosity	材料の全体積中に占める空隙の割合。
クヌーセン拡散	Knudsen diffusion	細孔内の拡散において、径が大きい細孔では分子同士の衝突(分子拡散)が支配的となる。これに対して、径が小さい細孔では分子と細孔壁の衝突が分子同士の衝突よりも支配的となり、これはクヌーセン拡散として知られている。
クリストバライト	crystalite	二酸化ケイ素 (SiO_2) の結晶多形の一つで、石英の高温結晶形。方珪石(ほうけいせき)とも呼ばれる。
ケルビン径	Kelvin diameter	大気が、ある相対湿度である時に円管内の水に対する相対湿度が 100% となって、蒸発も凝縮もしない平衡状態となる円管の半径。種々の吸着材料でその相対圧力で毛细管凝縮が起きるときの細孔半径として求められる。
CHA 型ゼオライト	CHA zeolite	ゼオライトの一種で、酸素原子数基準で 8 員環構造を有する。細孔径が水素/酸素分離に適している。
CVD	chemical vapor deposition	化学蒸着。さまざまな物質の薄膜を形成する蒸着法のひとつで、石英などで出来た反応管内で加熱した基板物質上に、目的とする薄膜の成分を含む原料ガスを供給し、基板表面あるいは気相での化学反応により膜を堆積する方法である。
消炎径	quenching diameter	可燃性ガスに引火したとき、爆発が伝搬するために必要とされる空間の大きさ。消炎径以下の空間の場合一箇所で爆発が発生しても他の場所に伝搬しない。
シリカ	silica	二酸化ケイ素 (SiO_2)、もしくは二酸化ケイ素によって構成される物質の総称。アモルファスネットワーク構造を有し、高い水素/酸素分離能を有する。
シリカゾル	silica-sol	コロイダルシリカ。 SiO_2 の微粒子(直径 1-100nm)が水や有機溶媒に分散された組成物。
シリル化	silylation	水酸基を OSiR_3 基にする反応。本プロジェクトでは、ゼオライト表面の水酸基にシリル化剤を反応させ、表面修飾を行っている。
水熱合成	hydrothermal synthesis	高温高压の熱水の存在下で行われる化合物の合成あるいは結晶成長のこと。ゼオライト合成で使われる。

用語	英文表記	用語の説明
ゼオライト	zeolite	アルミノケイ酸塩のなかで結晶構造中に比較的大きな空隙を持つものの総称。分子ふるい、イオン交換材料、触媒、吸着材料として利用される。本プロジェクトでは水素、酸素分離膜材料の他、合成触媒としても検討されている。
疎水的	hydrophobic	水に対する親和性が低い、すなわち水に溶解しにくい、あるいは水と混ざりにくい物質または分子(の一部)の性質。親油性。
炭素	carbon	本プロジェクトでは、フェノール樹脂、リグニンまたは木タールを焼成して得られる膜を水素/酸素分離膜材料として使用している。
窒素吸着法	nitrogen adsorption method	物質の比表面積を測定する方法の一種。粉体粒子の表面に吸着占有面積のわかったガス分子を吸着させ、その量から試料の比表面積を求めたり、ガス分子の凝縮から細孔分布を測定する。
中間層	intermediate layer	シリカ分離膜において、支持体(多孔質支持基材)と分離活性層の中間に位置する層で、細孔径が 4-8nm のγアルミナを使用している。
ディップコーティング	dip-coating	塗布方法の一種。塗布液中に塗布対象(支持体)を浸漬し、その後引き上げ、乾燥することで塗布膜を形成する。塗布液の粘度や表面張力により塗布量を調整することができる。
動力的直径	kinetic diameter	分子の大きさを表す単位。水蒸気(0.265)、酸素(0.346)、窒素(0.364)、炭酸ガス(0.330)、ヘリウム(0.260)、水素(0.289)(単位は nm)
パーミエンス	permeance	透過速度。単位面積・時間・圧力当たりの物質(気体)の透過量。本プロジェクトでは、水素等の分離膜を透過する速度であり、mol/m ² ・s・Pa の単位で表している。
バップル	baffle	水流、気流などをそらせる、方向を変える、運動を妨げる等の機能を有する隔壁。
フーリエ変換赤外分光装置	Fourier transform infrared spectrometer	測定対象の物質に赤外線を照射し、透過(あるいは反射)光を分光することでスペクトルを得て、対象物の分子構造を知る装置に、フーリエ変換という数学的手法を導入してより精度を高めたもの。
フェノール樹脂	phenol resin	フェノールとホルムアルデヒドを原料とした熱硬化性樹脂の一つで、ベークライトとも呼ばれている。硬化させた樹脂は、3次元的な網目構造を持つ。
分離活性層	separation active layer	三層構成のシリカ系分離膜において、最終的に水素を分離する層であり、細孔径は約 0.3nm である。

用語	英文表記	用語の説明
分子篩	molecular sieve	粒子表面に均一な細孔をもち、その大きさ以下の分子のみを吸着するので、各種の分子をふるい分ける作用を示す物質。合成ゼオライトなど。乾燥剤・脱水剤に利用。モレキュラーシーブ。
分離係数	separation coefficient	複数の物質の混合物から特定の物質を分離する能力を示す尺度。本プロジェクトでは、水素／酸素混合ガスから水素を分離する指標として使われる。
ホモジナイザー	homogenizer	固体と液体、液体と液体の 2 相流に激しい機械的作用を加えて、均一で安定した分散物、乳化物をつくる機械装置の総称。高速の回転羽根の強いかくはん作用を利用する方法、高圧流体を狭いギャップを通して流し、その際受ける強いせん断作用を利用する方法などがある。
メソ孔	mesoporous	メソポーラス。直径 2-50 nm の細孔。IUPAC (国際純正および応用化学連合) の細孔の分類で定義されている。
木タール	wood tar	木炭を作るために木材を加熱(乾留)することによって得られる抽出物のうち水蒸気が冷えて水状となった上澄み部分(木酢液)を除いた油状の部分。
モルフォロジー	morphology	物質の形態。結晶の大きさや形状、層構造などを表す概念的な単語。
リグニン	lignin	高等植物の木化に関与する高分子のフェノール性化合物であり、木質素とも呼ばれる。複雑な 3 次元網状構造を有する。
リグノクレゾール	lignocresol	リグニン誘導体。常温常圧下で、木粉に p-クレゾールと硫酸を反応させることにより得られる。

【合成触媒関係】

用語	英文表記	用語の説明
FT 反応	Fischer-Tropsch reaction	フィッシャー・トロプシュ反応。天然ガスや石炭などから製造された合成ガス(一酸化炭素と水素の混合ガス)を、圧力 1-50 気圧、温度 200-300℃の条件下で、鉄、コバルトなどの触媒を用いて、炭化水素を生成する反応を指す。その反応式は、以下のとおりである。 $\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow (\text{CH}_2)_n + \text{H}_2\text{O}$
MTO	methanol to olefin	メタノールを出発原料としてオレフィンを合成するプロセスのこと。既に工業化されている技術で、ゼオライト系触媒が使われる。
MTD	methanol to dimethyl ether	メタノールを出発原料としてジメチルエーテルを合成するプロセスのこと。既に工業化されている技術で、固体酸触媒が使われる。
クラッキング反応	cracking reaction	分子量の大きい有機分子を分解して分子量の小さい有機分子に転化する反応。石油化学において重質留分を分解して付加価値の高い製品へ転化する反応を指す。
合成ガス	synthesis gas	一酸化炭素と水素の混合ガスのこと。合成ガスを原料として様々な化学基幹材料(アンモニア、メタノール、炭化水素)を合成する。
水性ガスシフト反応	water gas shift reaction	WGS 反応。一酸化炭素と水蒸気から二酸化炭素と水素を生成する反応。 $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ 本プロジェクトでは、この反応による CO ₂ 副生の抑制が課題となる。
前駆体	precursor	ある化学物質について、その物質が生成する前の段階の物質のことを指す。
低級オレフィン	lower olefin	炭素数の少ないオレフィン(二重結合を一つ含む炭化水素)。例えば、エチレン、プロピレン、ブテン(それぞれ炭素数 2、3、4 個を有する)などがある。
転化率	conversion ratio	化学反応において、反応により消失した反応物質の供給量に対する割合。
バッチ反応	batch reaction	回分式反応。投入、反応、回収の工程が順番にひとつずつ行われ、それらをセットとして回数として数えられる反応。これに対し連続式反応があり、これは投入、反応、回収を全て同時に行い、操作に途切れ目のない反応のことを指す。
パラフィン	paraffin	炭化水素化合物(有機化合物)の一種。アルカン(一般式が C _n H _{2n+2} の鎖式飽和炭化水素)の総称。
ワンパス	one-pass	化学反応において、原料が全て反応せずに残った場合、残ったものをリサイクルして収率を上げることがあるが、これを行わず一回の反応で完了すること。

I. 事業の位置付け・必要性について

※2021 改訂版：前回 2019 年度中間評価以降の追記・修正点を赤字で記載

I.1 事業の背景・目的・位置付け

日本の化学産業は、2020 年産業別統計表(概要版)によると、出荷額約 46 兆円、従業員数約 95 万人を擁する我が国の一大産業であり、図 I.1-1 に示すように、基幹化学品から機能性化学品まで様々な高い国際競争力を誇る製品を多数生み出している。日本におけるこれらの化学品の原料は、図 I.1-2 に示すように、ほぼ全量を輸入に頼る原油を精製したナフサや輸入ナフサであり、米国や欧州などナフサ以外の原料を持つ国と比べて、その比率は突出して高い。また、その価格は図 I.1-3 に示すように大きく変動しており、加えて原油は中東等の特定地域に限定されることから安定供給の面でも課題がある。さらに、ナフサ等の化石資源を原料にしていることで、図 I.1-4 に示すように、二酸化炭素排出量においても日本の製造業分野の約 18.6%と大きな割合を占めており、その値は約 6018 万トンである。このうち、ナフサ分解による C2~C4 オレフィン製造で排出される CO₂ 量は 40%弱の約 2260 万トン、ベンゼン等の BTX を含めると 3100 万トンで化学産業全体の約半分を占めている。以上の背景より、化石資源への依存度を大幅に下げる革新技术の開発が日本の化学産業の競争力向上と低炭素社会実現のために有効な解決策となる。

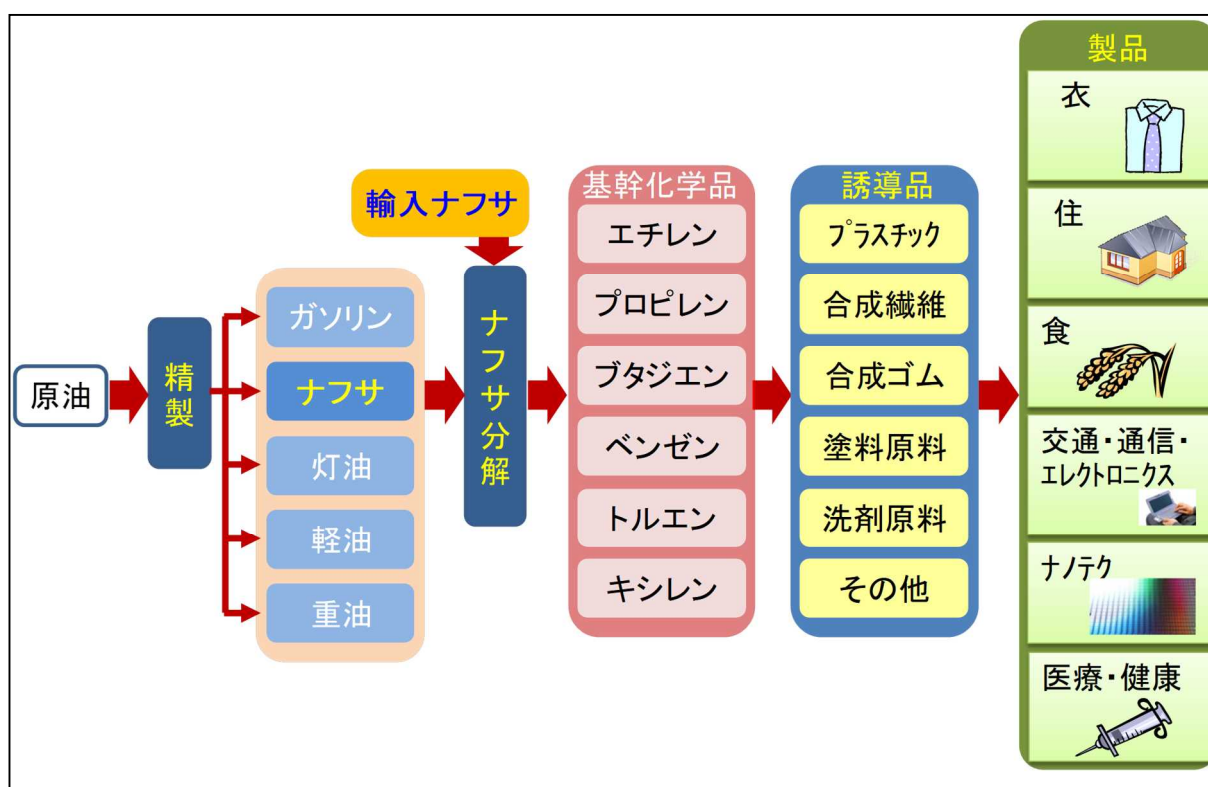
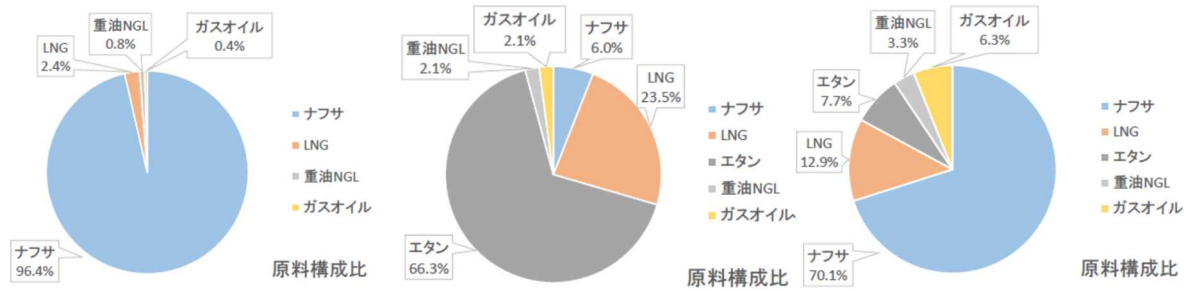


図 I.1-1 日本の化学産業が製造する化学品



日本（2017年）

米国（2012年）

欧州（2012年）

図 I.1-2 主要国におけるエチレン原料構成比

（経済産業省、石油化学工業協会ホームページのデータより NEDO が再編集）

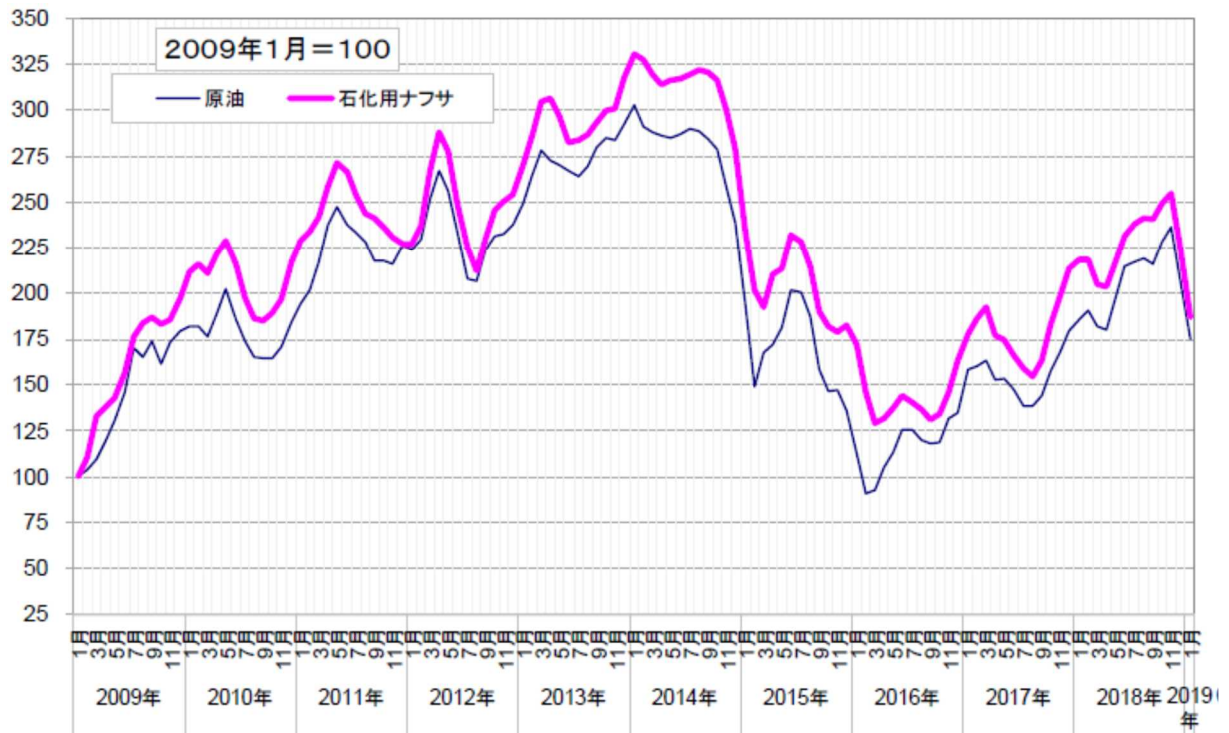


図 I.1-3 原油、ナフサの輸入価格推移

（2019年度経済産業省「世界の石油化学製品の今後の需要動向（総論）」より抜粋。財務省貿易統計データより。）

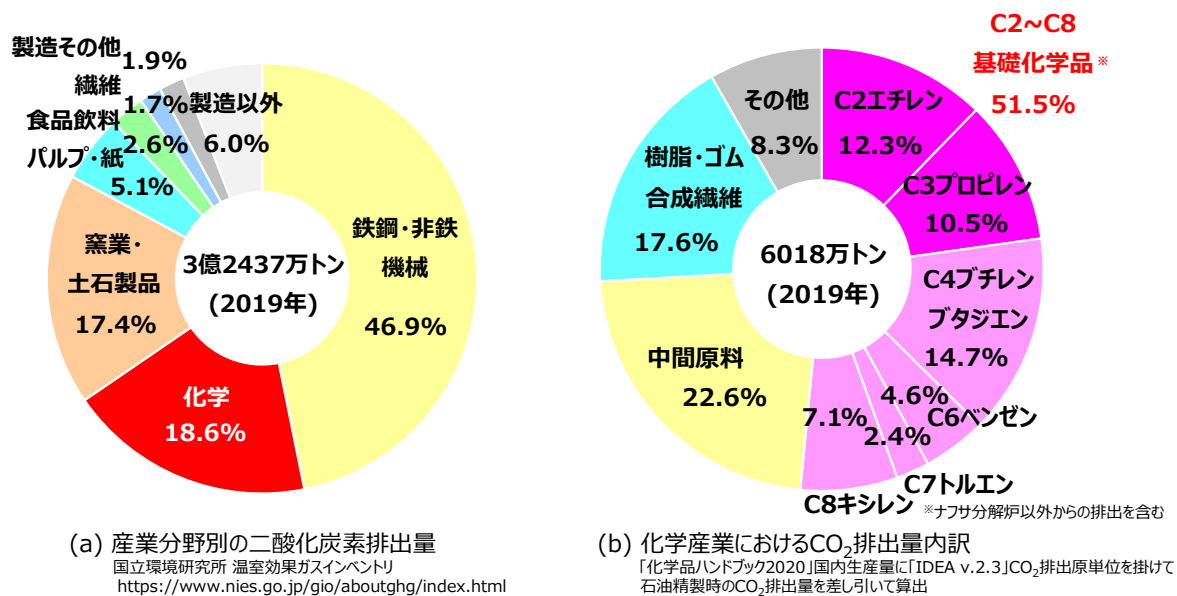


図 I.1-4 産業分野別の二酸化炭素排出量と化学産業の内訳（2019年）

（カーボンリサイクル関連プロジェクト（化学品分野）の研究開発・社会実装の方向性（2021年9月13日，経産省製造産業局）より）

地球温暖化が懸念され、輸入に頼る石油の価格上昇や枯渇リスクに直面する中、化学品製造における革新的イノベーションの実現により、こうした課題を乗り越えていくことが急務になっている。将来的に化石資源の供給リスクを克服し、かつ、持続可能な低炭素社会を実現していくためには、太陽エネルギー等の再生可能エネルギーを活用し、化石資源に頼らない化学品の製造技術が必要であるが、本事業はこれら技術の確立を目指すものであり、我が国化学産業の将来の成長の糧となるイノベーションを創出する未来開拓研究プロジェクトの一つとして実施されてきた。

人工光合成は、太陽光の光エネルギーを光触媒等によって化学エネルギーに変換するプロセスと、更に化学エネルギーを有機物等の貯蔵物質に変換するプロセスの二つから成る。化学エネルギー変換プロセスでは、我が国において世界に先駆けて1969年に酸化チタン電極への紫外線照射で水が水素と酸素に分解されるという“本多-藤嶋効果”が見出されて以降、光エネルギーから化学エネルギーへの変換効率の向上を目指した光触媒材料の研究開発が実施されている。また、人工光合成の貯蔵物質変換プロセスとしては、近年、光エネルギーから変換された化学エネルギーの媒体である水素イオンや電子等を用いて二酸化炭素を還元し、ギ酸、メタン、メタノール等の有機物の高効率な合成を目指した研究が実施されている。

海外においても、長期的視野に立って、人工光合成プロセスの実用化により化石資源からの脱却を目指した研究開発が進められている。米国では、同国エネルギー省(DOE)が光触媒を用いた水分解における太陽エネルギー変換効率の目標値として2015年に1%、2020年に5%、将来の最終目標として10%を設定しており、「エネルギー・イノベーション・ハブ」プログラムの下、The Joint Center for Artificial Photosynthesis (JCAP)がCalifornia Institute of Technology (Caltech)を中心に2010年に設立され、太陽エ

エネルギーと水と二酸化炭素から燃料を作る新規で効率的な技術を目指した研究開発が開始されている。JCAP のプログラムは、JCAP1：水素を目的として、太陽エネルギー変換効率 2%を目指したもの、予算約 29 億円/年（2010～2015 年）と、それに続く、JCAP2：メタノール以上の分子量の炭化水素化合物を目的として、太陽エネルギー変換効率 5%を目指したもの、予算約 18 億円/年（2015～2019 年）がある。なお、本プロジェクトは既に終了しており、現在は太陽光、水、二酸化炭素から燃料を製造する DOE 主導の国家プロジェクトが主体となっている。

欧州においても、欧州委員会における 2007 年から 2013 年の FP7（7th Framework Programme）の後継のフレームワークプロジェクトとして、2014 年から 2020 年の Horizon2020 の中で、PECDEMO：Photoelectrochemical Demonstrator Device にて、大学を中心に研究開発が行われている。PECDEMO では、太陽電池／光電気化学のハイブリッドタンデムデバイスにより、水素への太陽エネルギー変換効率 8～10%で、サイズ 50cm² 以上、1000 時間以上の安定性を目標としている。PECDEMO の期間は、2014 年から 2017 年で、予算は約 14 億円/年である。最終年度の 2017 年に 3 接合シリコン HIT 型太陽電池を利用したシステムで水分解による水素生成において変換効率 6.6%を報告している。また、2021 年 6 月に設立された Processes4Planet(P4P)では、人工光合成も研究テーマの 1 つとして挙げられており、再生可能電力に依存しない低 CO₂ 排出で CO₂ から化学物質や低炭素燃料を生産する事を目的に、2050 年までに TRL9 を目指して総額約 3.8 億€(約 494 億円)の予算が計画されている。

ここ 5 年間で中国において光触媒の研究規模が拡大し論文数・特許出願件数が激増している。研究主体は大学および国の研究機関である。国家プロジェクトとしては科学技術部による「人工光合成太陽燃料基礎」が 2016 年からスタートしており大学と研究機関の共同で光触媒材料開発とシステム開発を行っている。全般的に現段階では実験室レベルの基礎研究が多いが今後の動向は注視していく必要がある。

日本の関連する国家プロジェクトについて述べる。文部科学省による戦略的創造研究推進事業 先導的物質変換領域(ACT-C、2012～2018 年)では水分解の酸素発生において天然の光合成系に匹敵する活性を示す鉄錯体触媒、半導体と金属錯体触媒をハイブリッド光電極化した板状素子(通称「人工の葉」)による CO₂ と水からのギ酸合成等に取り組み成果を挙げている。同じく文部科学省の新学術領域研究「人工光合成による太陽光エネルギーの物質変換」(2012～2016)、「光合成分子機構の学理解明と時空間制御による革新的光-物質変換系の創製」(2017～2021)では天然光合成等との異分野融合による研究領域発展を目指しており、一部の研究テーマでは光触媒による水の全分解にも取り組んでいる。環境省の「二酸化炭素の資源化を通じた炭素循環社会モデル構築促進事業」(2018～2022)では、太陽電池と電極触媒を活用したシステムで CO₂ と水から合成ガス等の製造技術開発に取り組んでいる。

人工光合成プロセスに関する技術開発は、世界的に見てもまだ要素技術の基礎研究の段階である。実用化の際に重要なポイントの一つとなる光触媒の太陽エネルギー変換効率については、本プロジェクトの開始当初の 2012 年頃は、植物の効率 (0.2～0.3%) と同程度であった (図 I.1-5 参照)。本事業は、2012 年度の開始当初に植物と同等の 0.2-0.3%であった光触媒の太陽エネルギー変換効率を段階的に上昇させ、10 年後となる

2021年度の事業終了時点において、植物の約30倍となる10%にすることを目標の一つとする。この変換効率10%で水素を発生させるという目標値は、水素製造における従来技術と比較した際に本技術が製造コストの観点で競争力を持てるべく設定した値であり、詳細は「Ⅲ.研究開発成果について」で後述するが、同様にソーラー水素発生を目指す海外の他プロジェクト（例として米国のDOE提唱のロードマップ、欧州のPECDEMO等が想定される）と比較しても遜色がなく、十分に高いと言える。

現状の効率を見ると、JCAPでは、水素生成の太陽エネルギー変換効率8.6%（2015年）、日本のT社ではギ酸での太陽エネルギー変換効率4.6%（2015年時点）、10.5%（2021年）というものがある。しかしながら、これらは多接合の化合物（ガリウム／ヒ素）半導体や結晶シリコン半導体からなる太陽電池を中核とした用いたものであり、高コストのため、現実的には実用化が難しいと考えられる。本事業では、実用的な太陽エネルギー変換効率の目標とともに、大面積化、太陽電池を用いない低コスト化を当初から意識した最先端の研究開発を実施している。実用化を念頭に置いた光触媒シート開発を行っているのは今のところ世界の中でも本事業のみである。

なお今回の事後評価の段階で、図I.1-5に示すように、本事業最終年度の2021年にタンデム型光電極セル用の酸素発生用光電極としてSTH=10%に相当する触媒材料の開発に成功している。また、本事業では他機関のように、高コストで、その製造にも大量のエネルギー投入が必要な結晶基板を用いる技術ではなく、安価で大型化が容易な光触媒シート化技術を開発していることから、本事業における研究開発のレベルは世界トップクラスと言える。

また本事業においては、太陽エネルギーの利用はソーラー水素の製造に注力し、従来の知見を活用して開発する要素技術を用いて二酸化炭素の還元に対応するオレフィン合成を行う。具体的な要素技術として、水の光分解で発生する水素と酸素の混合ガスから水素を取り出す分離膜、及び二酸化炭素から合成ガスを経由してオレフィンを合成する触媒とプロセスが挙げられ、これらの研究開発も世界トップレベルである。

このように本事業は、太陽エネルギーを利用したソーラー水素製造に関する基盤技術と他の要素技術を融合して基幹化学品の合成を目指すものであり、新規性、先進性があるだけでなく、十分に実用化を想定した研究開発を行っているため、汎用性も高いと言える。本事業は実現性の高い技術開発の観点で世界をリードしている。

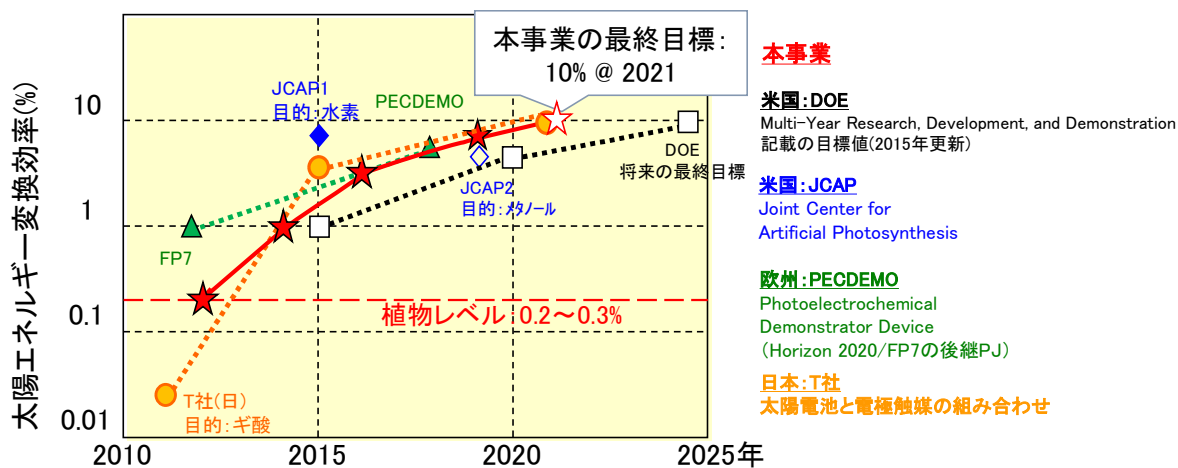


図 I.1-5 国内外における光触媒の開発計画

I.2 NEDO の関与の必要性・制度への適合性

I.2.1 NEDO が関与することの意義

1) 事業概要と NEDO が関与する意義

日本の化学産業は、基幹化学品から機能性化学品まで様々な高い国際競争力を誇る製品を多数生み出している。その一方で、日本の化学産業は、主要な化石資源原料としてナフサを大量に消費しており、価格及び供給安定性の面で課題を有する。また、ナフサ等の化石資源を原料にしていることで、日本の製造業における二酸化炭素排出量においても、約 22% と大きな割合を占めている。2050 年カーボンニュートラル達成に向けて CO2 排出の大幅削減あるいは CO2 の炭素資源利用に貢献できる革新技術が求められている。

本事業は、図 I.2.1-1 に示すように、従来のナフサに代えて水と二酸化炭素を原料として再生可能エネルギーである太陽エネルギーを利用して基幹化学品を製造するための基盤技術を開発するものであり、次の三つの研究開発を実施する。

研究開発項目①「ソーラー水素等製造プロセス技術開発（革新的光触媒）」

- ・①-a 太陽エネルギーを利用して水を分解する光触媒開発（略称：光触媒）
- ・①-b 生成した水素と酸素を安全かつ高効率で分離する分離膜開発（略称：分離膜）

研究開発項目②「二酸化炭素資源化プロセス技術開発（プラスチック原料等基幹化学品への変換触媒）」

- ・水素と二酸化炭素から炭素数 2-4 のオレフィン（低級オレフィン）を製造する合成触媒の開発（略称：合成触媒）

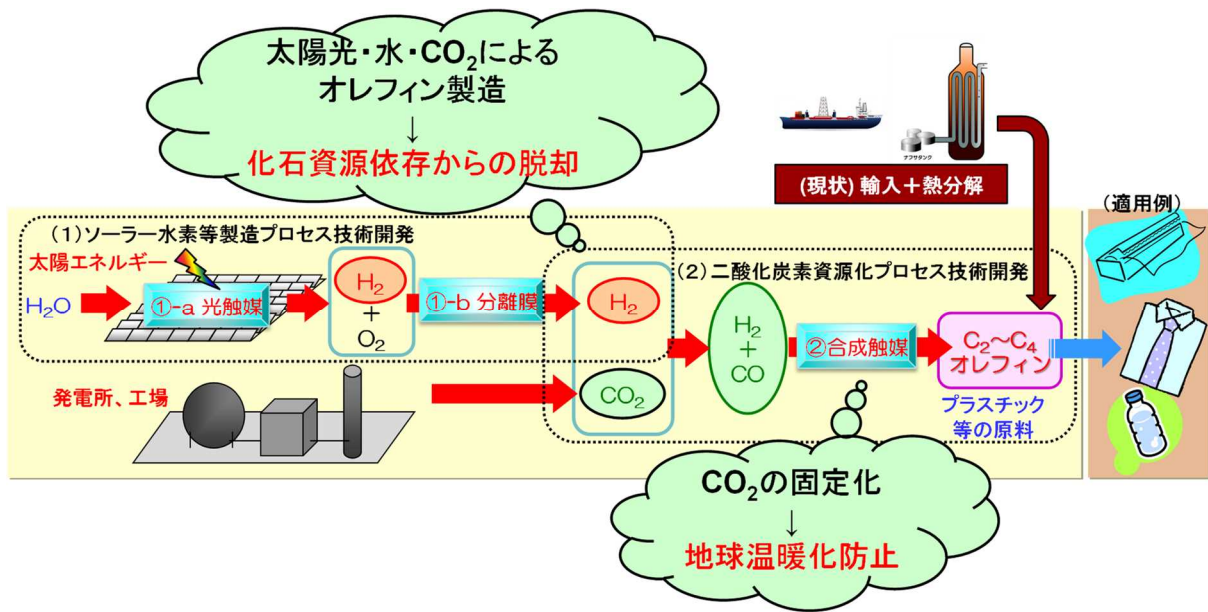


図 I. 2.1-1 本事業の目的と実施内容

光触媒開発においては、目標とする効率を植物の約 30 倍に当たる 10%に設定し、世界最高効率を目指すとともに、光触媒のモジュール化まで実施する予定である。分離膜開発においても、今まで世界で実用化されていない水素と酸素の分離を爆発の危険が無い安全な状態で実施する必要がある、分離膜そのものとモジュール化までを含めて開発する。さらに、今までに事業化されていない低級オレフィンの合成を高効率で実施する触媒とそのプロセス開発まで実施する。

上記のように、本事業が実施する内容は、従来のナフサに代えて水と二酸化炭素を原料として基幹化学品(水素、オレフィン類)を製造するための基盤技術を開発するものであり、求められる研究開発の難易度は非常に高い。また、光触媒や分離膜は基礎的な材料開発から実用化を念頭に置いたモジュール化検討の実施といった広範囲に亘る技術開発が必要なことから、産官学の知見を結集して研究開発を実施する必要がある、民間活動のみでは達成できないと考えられる。また、本事業は、日本の基幹化学品の製造原料として化石資源の代替として二酸化炭素を原料とするため、輸入に依存している化学原料の転換に貢献できると同時に、国家的課題である二酸化炭素排出量の削減にも貢献可能であるため、社会的必要性は大きいと言える。基幹化学品やその誘導品といった石油化学製品は、プラスチック、繊維、ゴムといった工業の原料となり、これらを部材として様々な製品が製造されている。従って、本事業で開発するソーラー水素と二酸化炭素を原料とした革新的な基幹化学品製造プロセス基盤技術は、化学産業のみならず日本の全産業に波及するものであると同時に、国際的にみて日本の化学産業の競争力強化に貢献可能である。とりわけ、光触媒による水分解は日本が世界をリードしている分野である。さらに、本事業は、産官学の知見を結集して 10 年間という長期にわたって基盤技術から実用化を念頭に置いた技術開発までを実施することから、開発リスクが高いだけでなく投資規模も大きくなる。このように、本事業は技術的な内容を含むプロジェクトマネジメントの難易度が極めて高く、効率的に事業を実施するためには、NEDO の技術的な知見とプロジェクトマネジメントの経験が必須である。以上より、本事業は、NEDO が持つこれまでの知識、実績を活かして推進すべきものと考えられる。

2) 本事業に関連する経済産業政策

本事業については、2011年7月29日の第98回内閣府総合科学技術会議における「科学技術に関する基本政策について」に関する意見具申において、グリーンイノベーションの推進における重要課題達成のための施策の推進として、本事業を含む「革新的触媒技術に関する研究開発を推進する」こととしている。その後、内閣府総合科学技術会議（2013年6月6日）で策定された「科学技術イノベーション総合戦略」（2013年6月7日閣議決定）において、クリーンで経済的なエネルギーシステムの実現のために重点的に取り組むべき技術開発（二酸化炭素等多様な原料から効率的にエネルギー・化学品の生産を図る革新的触媒技術）として、位置付けられた。（図 I.2.1-2 参照）さらに本事業については、その後も引き続き「科学技術イノベーション総合戦略2014」（2014年6月24日閣議決定）、「科学技術イノベーション総合戦略2015」（2015年6月19日閣議決定）に記載され、「科学技術イノベーション総合戦略2016」（2016年5月24日閣議決定）において、エネルギーシステム全体を横断して各分野の機能を維持・向上し、大幅な省エネルギーへ貢献する技術として、「革新的な材料・デバイス等への幅広い分野への適用」の中で重要な課題として位置付けられている。また本事業は、第114回内閣府総合科学技術会議（2013年9月13日）で策定された「環境エネルギー技術革新計画（改定案）」において、環境・エネルギー制約の解決と経済成長に必要な推進すべき革新的技術の一つとして、追加されている。（図 I.2.1-3 参照）

さらに経済産業省のグリーン・サステイナブルケミストリー分野の技術マップ2010、及びNEDOのグリーン・サステイナブルケミストリー分野の技術マップ2011における、「高効率水素製造」及び「非枯渇性資源の化学品・材料化（化学品原料の転換・多様化）」に、研究開発項目①「ソーラー水素等製造プロセス技術開発（革新的光触媒）」及び研究開発項目②「二酸化炭素資源化プロセス技術開発（プラスチック原料等基幹化学品への変換触媒）」は、それぞれ資する技術であり重要テーマである。

水素・燃料電池戦略協議会では、水素社会の実現に向けて、2014年にロードマップを策定し、2016年に改訂したが、水素基本戦略（2017年12月）、第5次エネルギー基本計画（2018年7月）及びTokyo Statement（東京宣言）（2018年10月）が策定、発表されたことを踏まえ、将来のCO₂フリー水素の活用として、「水素・燃料電池戦略ロードマップ」が新たに策定された。（図 I.2.1-4 参照）

革新的環境イノベーション戦略(2020年1月21日、統合イノベーション戦略推進会議)において、人工光合成技術を用いたプラスチック製造の実現により2050年までに化石燃料由来基礎化学品と同等コストと世界全体でCO₂削減量約15億トンを目指す目標を掲げている。メタン分解、水電気分解技術に対し、人工光合成は将来技術としてナショナルプロジェクトでの要素技術開発を継続する位置付けで記載されている。

2020年10月、菅総理(当時)は「2050年カーボンニュートラル」を宣言した。温暖化への対応を経済成長の制約やコストとする時代は終わり、成長の機会と捉える時代に突入しつつある。こうした中「経済と環境の好循環」を作っていく産業政策として「2050年カーボンニュートラルに伴うグリーン成長戦略」が2021年6月18日に日本政府により策定された。本戦略の水素の成長戦略「工程表」の中で光触媒は水素製造における将来の革

新的技術の 1 つと位置付けられ、2030 年代半ばまで開発・実証を行い、それ以降に導入を支援する計画となっている(図 I. 2. 1-5)。また、カーボンリサイクル・マテリアル産業の成長戦略「工程表」においても人工光合成によるプラスチック原料の製造技術が代表事例として記載されており、今後の大規模実証と社会実装を最適に進めていくための保安・安全基準の検討必要性にも言及されている(図 I. 2. 1-6)。

「カーボンリサイクル技術ロードマップ」(2019 年 6 月 7 日経産省策定、2021 年 7 月改訂)にて、エネルギーアクセス改善と気候変動問題の二つの課題を同時解決するため、あらゆる技術的な選択肢を追求しつつ、化石燃料から排出される CO₂ の問題に正面から取り組むものとされている。具体的には、カーボンリサイクル技術のイノベーションを加速するため、①CO₂ を資源として利用可能な物資毎に、技術の現状、コスト低減に向けた課題を明確化、技術進展のステップを記載し、②既存製品と同等のコストを目指し、2030 年・2050 年のコスト目標を設定し、カーボンリサイクルに貢献する重要な技術に位置付けられるものである。(図 I. 2.1-7 参照)

(3)エネルギー源・資源の多様化

【社会像】 エネルギー自給率の向上とエネルギーセキュリティが確保された社会

【目標】 エネルギー源の多様化実現への貢献

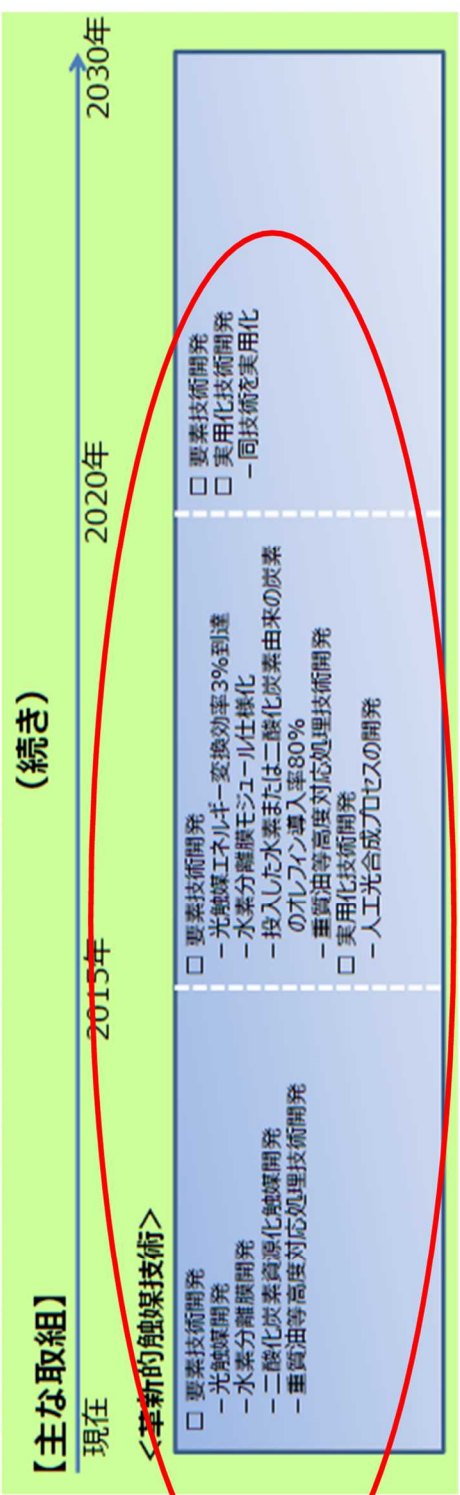
- ・メタンハイドレートについては、平成30年度を目途に、商業化の実現に向けた技術の整備を行う。その際、平成30年代後半に、企業が主導する商業化のためのプロジェクトが開始されるよう、国際情勢をにらみつつ、技術開発を進める。
- ・次世代海洋資源開発技術の確立
- ・革新的触媒技術により石油利用量を削減

【社会実装に向けた取組】

- 海底環境の影響評価実施
- 海洋資源開発を支える環境整備（活動拠点整備、海洋権益の保全等）

中間段階において達成しておくべき姿（2020年頃）

- メタンハイドレート
 - 2018年度を目途に商業化の実現に向けた技術を整備
- 革新的触媒技術
 - 要素技術の確立

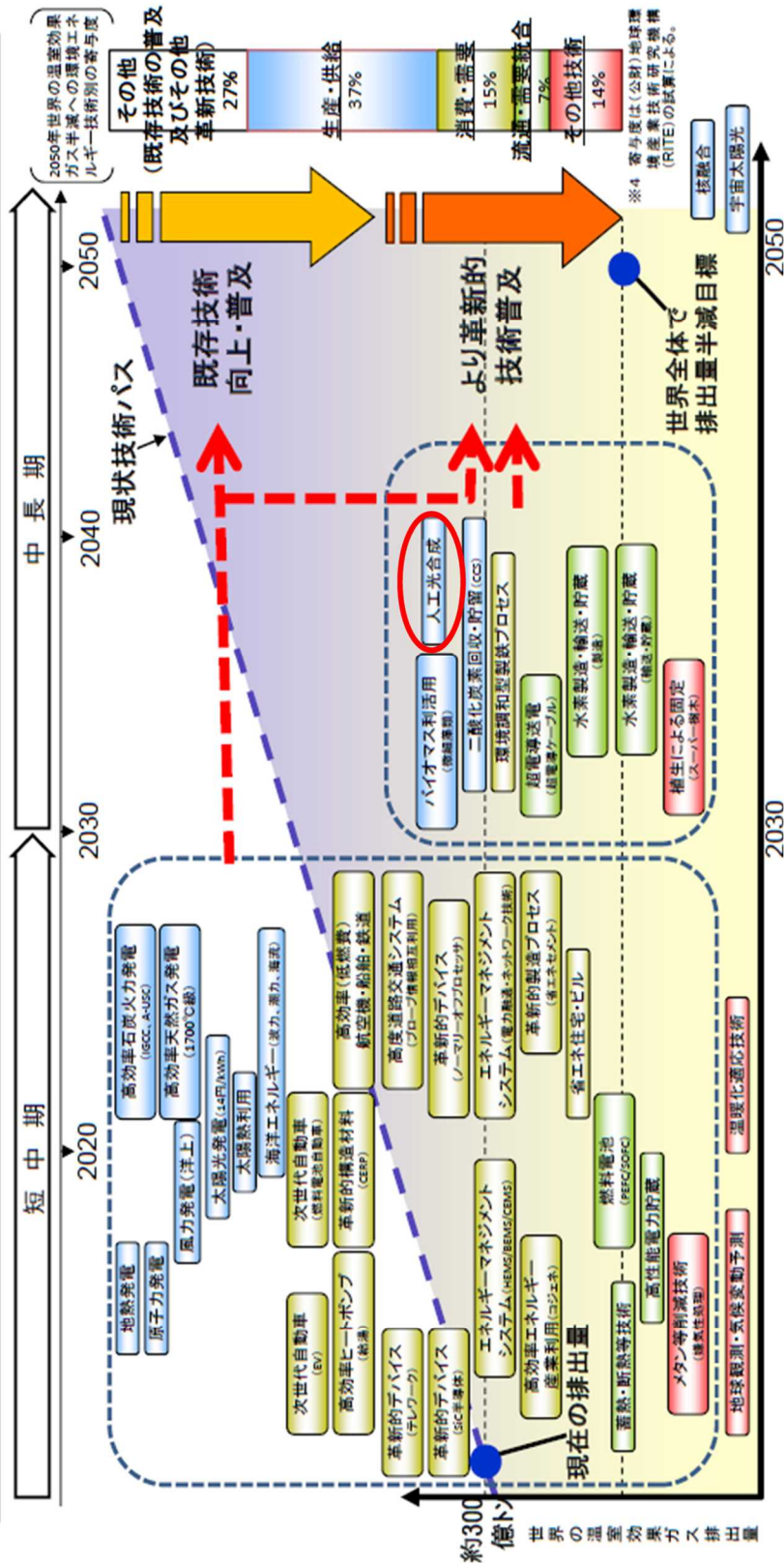


出典：科学技術イノベーション総合戦略（平成25年6月6日）工程表

図 I.2.1-2 科学技術イノベーション総合戦略工程表における位置付け

我が国の環境エネルギー技術の世界への貢献

我が国は、優れた環境エネルギー技術を、短中期、中長期と切れ目なく開発を進め、世界に普及することにより、2050年までに世界全体で温室効果ガスを半減する目標達成に貢献する。既存技術の向上・普及だけでは限界があることから、中長期的により革新的な技術開発を推進する必要がある。



出典：総合科学技術会議「環境エネルギー技術革新計画(改定案)」(平成25年9月13日)

図 I. 2.1-3 環境エネルギー技術革新計画(改定案)における位置付け

アクションプランのポイント③<その他水素利用・グローバルな水素社会実現>

赤字は新規目標等

水素利用先の拡大のため、市場の開拓・深掘り／グローバルな水素社会実現のため、日本リードの国際連携

目指すべきターゲット

ターゲット達成に向けた取組

● 2030年頃の水素発電の商用化に向けた技術の確立

✓ 既設火力発電での水素混焼発電の導入条件明確化

✓ 2020年までに水素専焼発電での発電効率向上 (26%→27%)
※1MW級がターゲット

● 限界混焼率、事業性等に関するF&S調査の実施
● 高効率な燃焼器等の開発

● 将来的なCO2フリー水素の活用

● 経済合理性の見通しが得られたプロセスから順次CO2フリー水素の利用を検討

● 各産業プロセスにおけるCO2フリー水素の活用・供給ポテンシヤル調査の実施
● カーボンサイクル技術の実用化に向けた検討

エネアーム

● 2020年頃の自立化、2030年までに530万台

● 2020年頃までにPEFC型80万円、SOFC型100万円を実現

● 2030年頃までに投資回収年数を5年とする

業務・産業用燃料電池

● 2025年頃に排熱利用も含めたグリッドバリエーションの実現

〔低圧：機器50万円/kw、発電コスト25円/kwh〕

〔高圧：機器30万円/kw、発電コスト17円/kwh〕

● 発電効率、耐久性の向上

〔2025年頃に55%超→将来的には65%超〕

〔9万時間→2025年頃に13万時間〕

水素利用

グローバル水素社会実現・国民理解等

● 水素閣僚会議で発表した東京宣言の実現を図る

✓ 基準や規制の標準化やハーモナイゼーションの促進

✓ 国際的な共同研究開発の推進

✓ 水素利用のポテンシヤル調査

✓ 水素受容性向上のための教育・広報活動の推進

● 米・独・仏等との規制の比較、事故情報の共有
● 日本のサプライチェーン実証の成果共有による資源国の巻き込み

● 2020年オリパラ、2025年大阪万博等のあらゆる機会を捉え、最先端水素技術を発信
● 革新的な技術開発の実施

図 I . 2.1 - 4 経済産業省の「水素・燃料電池戦略ロードマップ（概要）」
<https://www.meti.go.jp/press/2018/03/20190312001/20190312001.html>

②水素・燃料アンモニア産業 (水素)の成長戦略「工程表」

●導入フェーズ： 1. 開発フェーズ 2. 実証フェーズ 3. 導入拡大・コスト低減フェーズ 4. 自立商用フェーズ

●具体化するべき政策手法： ①目標、②法制度（規制改革等）、③標準、④税、⑤予算、⑥金融、⑦公共調達等

●地域	2021年	2022年	2023年	2024年	2025年	～2030年	～2040年	～2050年
●利用						★目標(2030年時) コスト:30円/Nm ³ 量:最大300万t		★目標(2050年時) コスト:20円/Nm ³ 以下、 量:2000万t程度
●輸送	自動車、船舶、航空機及び、物流・人流・土木インフラ（鉄道）産業の実行計画を参照							
●発電	大型専焼発電の技術開発 水素発電の実機実証（燃料電池、タービンにおける混焼・専焼） エネルギー供給構造高度化法等による社会実装促進							
●製鉄	国内外展開支援（燃料電池、小型・大型タービン） COURSE50（水素活用等でCO ₂ ▲30%）の大規模実証 導入支援 脱炭素水準として設定							
●化学	水素還元製鉄の技術開発 技術確立 導入支援 水素等からプラスチック原料を製造する技術の研究開発 大規模実証 導入支援							
●燃料電池	革新的燃料電池の技術開発 革新的燃料電池の導入支援 多用途展開、生産設備の投資支援、導入支援							
●輸送等	国際輸送の大型化に向けた技術開発 大規模実証、輸送技術の国際標準化、商用化・国際展開支援 港湾において輸入・貯蔵等が可能となるよう技術基準の見直し等 商用車用の大型水素ステーションの開発・実証 導入支援 水素ステーションへの規制改革等によるコスト削減・導入支援							
●製造	水電解装置等の大型化等支援・性能評価環境整備 海外展開支援（先行する海外市場の獲得） 余剰再エネ活用のための国内市場環境整備（上げDR等）等を通じた社会実装促進 卒FIT再エネの活用等を通じた普及拡大							
●革新的技術	革新的技術（光触媒、固体酸化物形水電解、高温ガス炉等の高温熱源を用いた水素製造等）の研究開発・実証 導入支援							
●分野横断	福島や発電所等を含む港湾・臨海部、空港等における、水素活用実証 再エネ等の地域資源を活用した自立分散型エネルギーシステムの実証、移行支援・普及 クリーン水素の定義等の国際標準化に向けた国際連携 資源国との関係強化、需要国の積極的な開拓を通じた国際水素市場の確立 インフラ等の整備に伴う全国への利活用拡大 洋上風力、カーボンリサイクル・マテリアル及び、ライフスタイル関連産業の実行計画と連携							

図 I. 2.1-5 水素に関わる研究開発から社会実装までの工程表

2050年カーボンニュートラルに伴うグリーン成長戦略(2021年6月18日)より

<https://www.meti.go.jp/press/2021/06/20210618005/20210618005.html>

	現状と課題	今後の取組
人工光合成によるプラスチック原料	<p>大規模化に向けた技術的課題あり</p> <ul style="list-style-type: none"> 基礎研究（ラベル）は成功、実証予定。（※光触媒を用いて太陽光によって水から水素を分離し、水素とCO₂を組み合わせたプラスチック原料を製造） 現状の光触媒では太陽光の変換効率が限定的で、生産性が低い。ため、コスト高 日本企業に技術力。主要な海外競合企業なし。 	<p>変換効率の高い光触媒の開発を加速、実用化</p> <ul style="list-style-type: none"> コスト目標として、2030年に、変換効率の高い光触媒を開発、製造コスト2割減を目指す。大規模実証を実施し、2050年に、既存のプラスチック製品と同価格（=100円/kg）を目指す。 人工光合成の大規模実証や社会実装を実施するため、水素と酸素を分離する際の安全性確保の観点から、先見性のある新たな保安・安全基準の策定、高压ガス保安法等の関連規制の対応等に取り組む。
カーボンリサイクル化学品	<p>CO₂排出量の大幅削減が必要</p> <ul style="list-style-type: none"> 廃プラスチックや廃ゴムは燃やすとCO₂が排出されるため、対策が必要。 機能性化学品についてもCO₂排出量削減に加えて、軽量化等の付加価値化が必要。 ナフタ分解炉において必要とされる熱源への対応も今後重要。 	<p>廃プラスチック・廃ゴムやCO₂のプラスチック原料化技術の確立</p> <ul style="list-style-type: none"> CO₂を原料とする機能性化学品（ポリカーボネイト等含酸素化合物）やバイオマス・廃プラスチック由来化学品等については、2030年に製造技術確立し、2050年に既存製品と同価格を目指す。 耐熱性や耐衝撃性、軽量化といった機能性の更なる向上により、同価格で現行よりも高い付加価値を有する製品（自動車や電子機器等）を実現する。 同時に、熱源のカーボンフリー化等によるナフタ分解炉の高度化も検討する。 市場規模は、2050年時点で、世界市場で数百兆円規模、日本市場だけでも10兆円規模を見込む。
廃プラスチック・廃ゴムやCO ₂ 直接合成等のプラスチック原料	<p>商用化に向けた要素技術の確立が課題</p> <ul style="list-style-type: none"> バイオマス資源を原料とするバイオものづくりは、既存の化学品に比べてコストが高いこと、生産できる化学品の種類が限定されていることが課題。 大気中のCO₂を原料とするバイオものづくりは、効率的な物質生産が可能な微生物の開発や培養技術など、基盤技術の確立が課題。 	<p>バイオものづくり技術の確立</p> <ul style="list-style-type: none"> バイオマス資源を原料とするバイオものづくりについては、ゲノム編集等による産業用微生物等の開発や生産プロセスの開発・実証などにより、2035年までに既存製品と対抗し得る水準の低コスト化と商業ベースで生産可能な化学品の種類・機能の拡大を目指す。 大気中のCO₂を原料とするバイオものづくりについては、培養に適した微生物株の開発等により基盤技術確立し、2040年頃からの実用化を目指す。
バイオものづくり技術の活用	<p>市場獲得に向けた分離回収技術の低コスト化が課題</p> <ul style="list-style-type: none"> EOR（CO₂注入による石油生産増）や化学用途向けに、発電所からの高濃度CO₂の分離回収設備は、既に生産段階。（日本企業がCO₂回収プラント実績において、トップシェア。日本の産学の特許数が多い。） 様々な濃度や特性を持つCO₂排出源から低コストでの回収技術が、今後の開発課題。 	<p>低コスト化を通じた需要拡大</p> <ul style="list-style-type: none"> 市場規模として、2030年時点で、世界で約6兆円/年、2050年には約10兆円/年にまで拡大を見込む。 2030年に、分離回収技術の更なる低コスト化と、EOR以外の用途への拡大実現を目指す。 低コスト化につながる高効率なCO₂分離回収技術を開発。 分離回収の標準評価技術の確立後、国内外への展開を加速するため、国際標準化を検討。 実証に当たっては2025年日本国際博覧会等の場の活用も検討。 2050年に、世界の分離回収市場で年間10兆円の3割シェア実現（約25億CO₂トンに相当）を目指す。
分離回収設備	<p>（参考）大気中からのCO₂直接回収（Direct Air Capture）</p> <p>現状と課題</p> <ul style="list-style-type: none"> 世界的にも要素技術開発段階。国内でも、ラベルでの開発を2020年に開始。 エネルギー効率が低く、大気中からの回収コストが高い。 	<p>今後の取組</p> <ul style="list-style-type: none"> 大気中からの高効率なCO₂回収方法について技術開発を進め、低コスト化、2050年実用化を目指す。

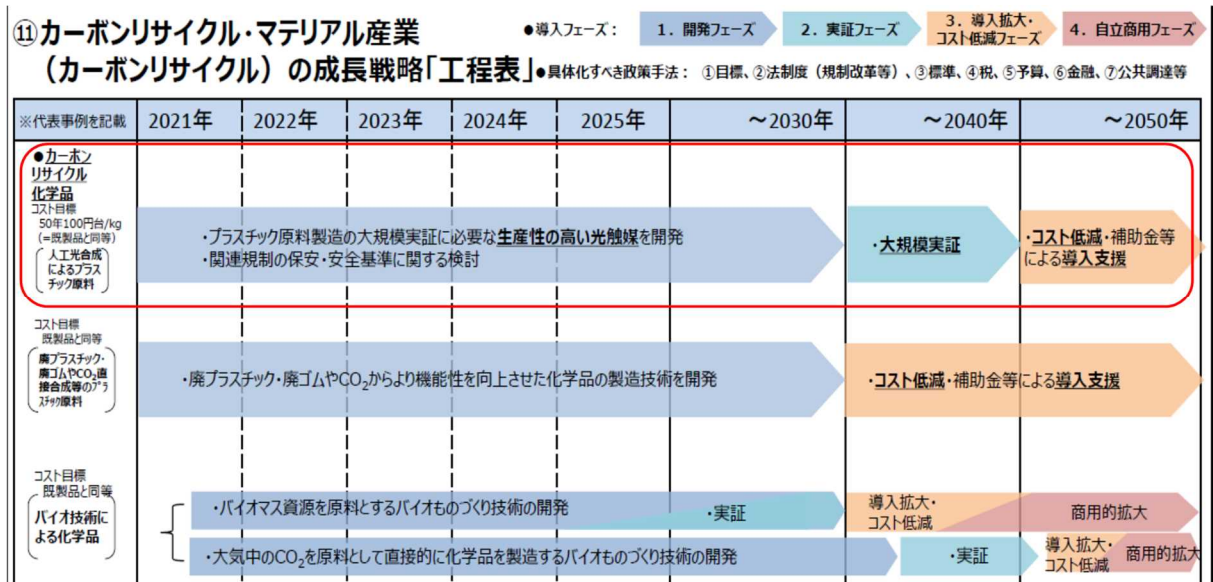


図 I. 2.1-6 人工光合成によるプラスチック原料製造の現状と目標、研究開発から社会実装までの工程表

2050年カーボンニュートラルに伴うグリーン成長戦略(2021年6月18日)より

- カーボンリサイクル：CO₂を資源として捉え、これを分離・回収し、鉱物化によりコンクリート等、人工光合成等により化学品、メタネーション等により燃料へ再利用し、大気中へのCO₂排出を抑制。
- カーボンリサイクルは、CO₂の利用（Utilization）について、世界の産学官連携の下で研究開発を進め、非連続的イノベーションを進める取り組み。
- 省エネルギー、再生可能エネルギー、CCSなどとともにカーボンリサイクルは鍵となる取り組みの一つ。

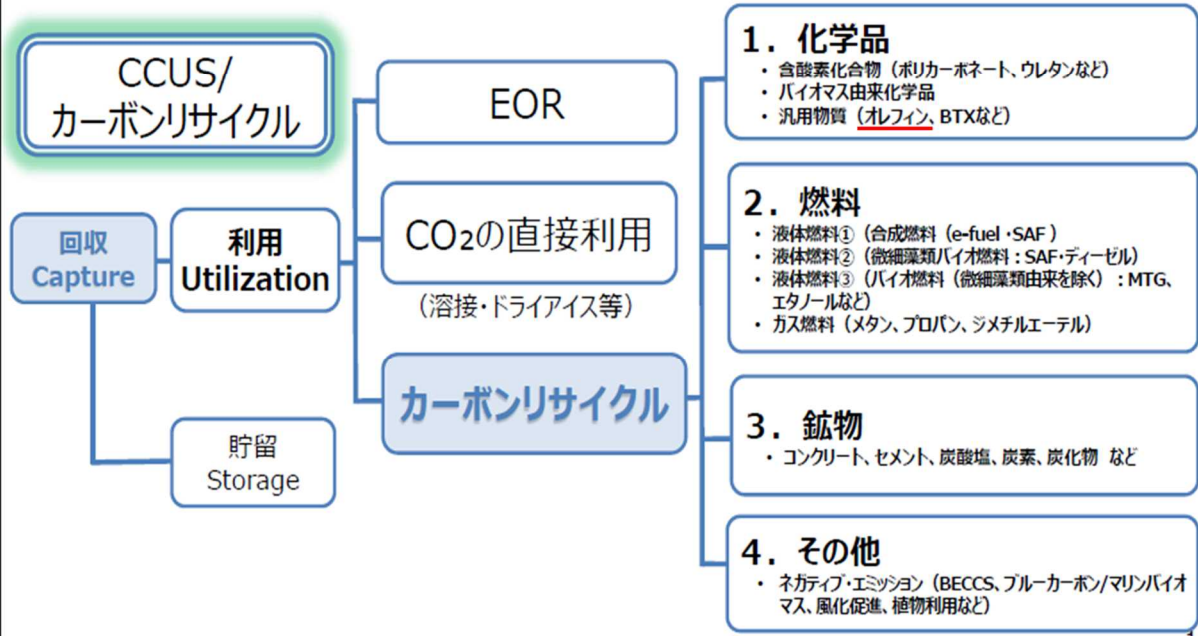


図 I . 2.1-7 カーボンリサイクル技術ロードマップから抜粋(2021年改訂版に更新)

<https://www.meti.go.jp/press/2021/07/20210726007/20210726007.html>

カーボンリサイクル技術によるCO₂の原燃料化など

⑱ 人工光合成を用いたプラスチック製造の実現

【目標】

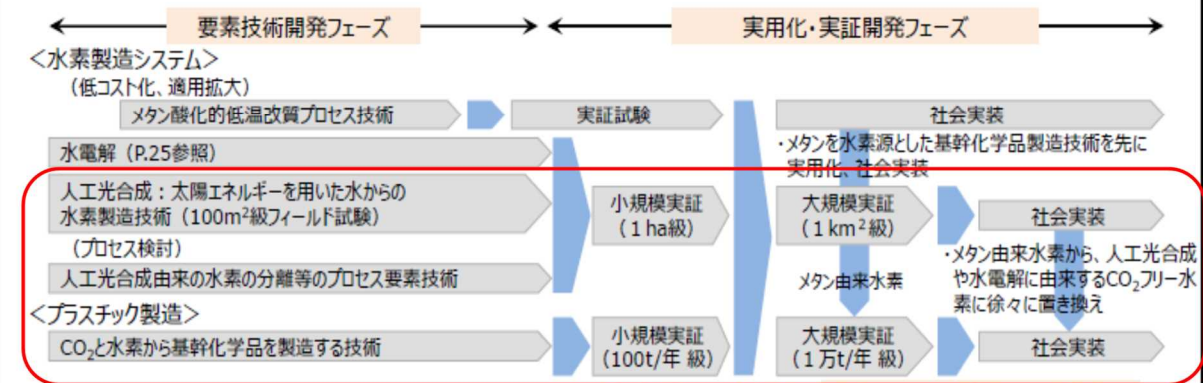
・人工光合成によるプラスチック製造に関して、2050年までに化石燃料由来基幹化学品と同等コスト（製造コストを1/10以下）を目指す。世界全体におけるCO₂削減量は基幹化学品合計で約15億トン。¹⁾

【技術開発】

・産業プロセス中の排ガス等から分離回収したCO₂を人工光合成により得られる水素等を原料とすることにより基幹化学品を製造するための要素技術開発を進め、2030年までに技術を確立する。具体的には、2020年から100m²規模の水素製造パネルを用いたフィールド試験を開始するとともに、2021年から社会実装を見据えたメタン改質等の水素製造システムの実証に着手する。人工光合成等のCO₂フリー水素製造技術は要素技術開発レベルにあり、引き続き、基礎基盤研究を進めるとともに、変換効率向上のための材料設計や、分離プロセスなどを含むプロセス検討を、官民共同の下ナショナルプロジェクトでの実施を行う。

（実施体制）

・化学メーカー、プラントメーカー、大学、公的研究機関が一体となり、サプライチェーンを意識した体制を構築する。



1) IEA資料（The Future of Petrochemicals）を基に、NEDO TSCで試算。 ・化学プラントへの一部適用 サプライチェーンの構築についても検討 41

図 I.2.1-8 革新的環境イノベーション戦略(2020年1月21日)から抜粋

https://www.meti.go.jp/shingikai/energy_environment/kankyo_innovation/index.html

I.2.2 実施の効果（費用対効果）

1) 事業費

事業費の推移を表 I.2.2-1 に示す。

表 I.2.2-1 事業費の推移

（単位：百万円）

	2012年度*1	2013年度*1	2014年度	2015年度	2016年度	2017年度	2018年度	2019年度	2020年度	2021年度	10年間の総額
当初予算	1,450	1,450	1,450	1,500	1,320	1,500	1,430	1,370	1,680	1,680	14,830
加速予算	—	—	—	135	—	139	—	—	110	0	384
繰越	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
実績	1,400	1,438	1,450	1,635	1,320	1,639	1,430	1,370	1,790	1,570	15,042

*1：経済産業省の直執行

2) 効果

本事業を完遂することにより、二酸化炭素排出量の削減と化石資源に依存しない原料による基幹化学品の製造に大きく貢献する。

また、水と二酸化炭素と太陽エネルギーを用いて基幹化学品である低級オレフィンを製造する際の消費エネルギーは、現行の原油を輸入し石油精製して製造したナフサの熱分解するプロセスと比較して、プロセス変換によりオレフィン1トン製造あたりに削減されるエネルギー量(単位あたり省エネ量)は、原油換算で0.126kL/トンと試算される。本事業成果を日本のオレフィン生産量の2割となる250万トン/年に適用したとすれば、既存プロセスに比べて、省エネルギー量は原油換算として年間31.5万kLの削減に相当する。加えて、従来のナフサから二酸化炭素の原料化により二酸化炭素排出量が約868万トン/年削減できる。この二酸化炭素削減量は2019年の化学産業における二酸化炭素排出量の14%に相当する。

[CO₂削減量の計算指針]

- ・ 従来プロセスによる CO₂ 排出量 : (A)+(B)
 - (A) 石油精製プラントでオレフィン 100 万トン相当ナフサ製造あたりの CO₂ 排出量
→ 原油採掘・輸送、石油精製、ナフサ輸送の CO₂ 発生原単位にナフサ必要量(化学会社実績)を乗じて算出。
 - (B) ナフサ分解によるオレフィン 100 万トン製造あたりの CO₂ 排出量
→ 石油化学会社の既存ナフサクラッカーにおけるエネルギー原単位をもとに算出

- ・ 新製造プロセス(反応収率 80%)における CO₂ 排出量 : (C) + (D) + (E)
 - (C) オレフィン 100 万トン製造に必要なソーラー水素製造あたりの CO₂ 排出量
→ シミュレーション結果と電力の排出係数(全電源平均 0.512kg-CO₂/kWh)をもとに計算
 - (D) 化学プラント排ガスから CO₂ を分離する際に排出される CO₂ 量
→ 既存 CO₂ 回収プラントのエネルギー原単位と蒸気消費に伴う CO₂ 発生原単位(石油化学会社社内データ)から算出
 - (E) CO₂+H₂ からのオレフィン 100 万トン製造あたりの CO₂ 排出量
→ MeOH/MTO プロセスのシミュレーション結果をもとに CO₂ 排出量を算出

- ・ CO₂ 固定化による CO₂ 削減量(オレフィン製造 100 万 t あたり)
100 万 t × [44(CO₂ 分子量)/14(オレフィン分子量)] = 314 万 t

[(従来プロセスによる CO₂ 排出量) - (新製造プロセス(反応収率 80%)における CO₂ 排出量) + CO₂ 固定化による CO₂ 削減量] × 250 万トン/100 万トン、で算出。

原油換算の省エネルギー量は CO₂ 排出削減量と原油の排出係数 2.62t-CO₂/kL より算出。

II. 研究開発マネジメントについて

※2021 改訂版：前回 2019 年度中間評価以降の追記・修正点を赤字で記載

II.1 事業の目標

本事業では、高効率の光触媒を用いて太陽エネルギーにより水から水素(ソーラー水素)を製造し、高効率分離膜により生成する水素を分離・生成して、更にソーラー水素と二酸化炭素を原料として高効率合成触媒を用いてプラスチック原料等の基幹化学品を製造する一連のプロセスを想定し、その触媒及び分離膜、反応プロセス等を研究開発する。これらの開発により、二酸化炭素排出量の削減や化石資源に依存しない原料による基幹化学品の製造に大きく貢献する。

本事業の研究開発項目と実施内容の概略を図 II.1-1 及び以下に示す。本事業の実施内容は二つの研究開発項目に分けられる。第一は、研究開発項目①「ソーラー水素等製造プロセス技術開発(革新的光触媒)」であり、具体的には以下の項目を実施する。なお、この研究開発項目は光触媒や分離膜の素材から研究開発を進めるため、開発期間は 10 年間である。

研究開発項目①「ソーラー水素等製造プロセス技術開発(革新的光触媒)」

①-a : 光触媒や助触媒及びこれらのモジュール化技術等の研究開発(略称: 光触媒)

無尽蔵な太陽エネルギーを用いた水の分解によって水素(ソーラー水素)を製造する高効率な「光触媒」や「助触媒」及び「光触媒モジュール」を開発する。

①-b : 水素分離膜及びモジュール化技術等の研究開発(略称: 分離膜)

水分解によって発生する水素と酸素の混合ガスから、水素と酸素の動的な分子サイズの差を利用した分子篩効果によって水素を安全かつ経済的に取り出す「分離膜」及び「分離膜モジュール」を開発する。

本事業における第二の実施内容は、研究開発項目②「二酸化炭素資源化プロセス技術開発(プラスチック原料等基幹化学品への変換触媒)」(略称: 合成触媒)であり、具体的には以下の項目を実施する。なお、この研究開発項目は基盤技術の応用展開であり、早期に実用化を図るために開発期間を 5 年間としていた。中間評価(2016 年 9 月 28 日)にて、2016 年度終了の研究開発項目②は、概ね目標が達成されており、先行実用化の支援 PJ を早期に立ち上げる取組が必要との意見があった。

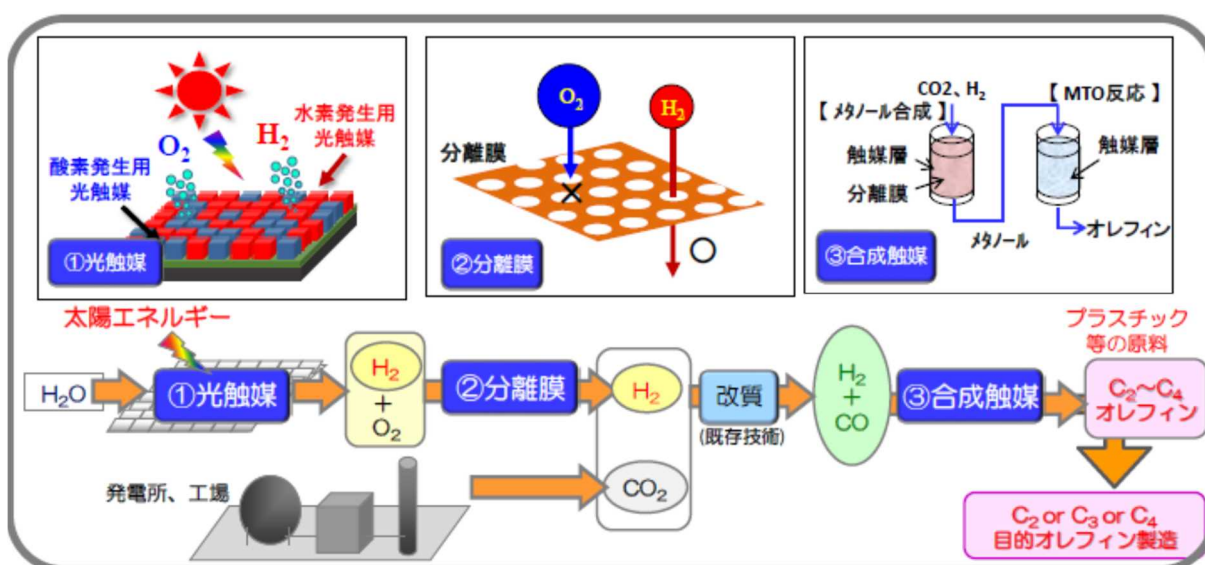
研究成果の実用化および更なる二酸化炭素削減の推進を目的に、3 つのプロセス候補のうち最も収率が高く実用化の可能性が高いメタノール合成/MTO プロセスについて目標を高度化して研究開発を継続するため、2016 年 6 月に研究開発項目の内容拡充し、2017 年度から 5 年間計画で、高収率のメタノール合成および目的とする単独オレフィンを選択的に製造するため、合成触媒、合成プロセスおよび合成プロセス用の反応分離膜の研究開発を実施した。

研究開発項目②「二酸化炭素資源化プロセス技術開発(プラスチック原料等基幹化学品

への変換触媒)」(略称：合成触媒)

「光触媒」及び「分離膜」によって製造・精製されたソーラー水素と、工場排ガス等から回収された二酸化炭素、又は二酸化炭素を元に製造された一酸化炭素(CO)を原料として、炭素数2-4のオレフィン(低級オレフィン)といったプラスチック原料等の基幹化学品を高選択的かつ低コストで製造できる合成触媒の開発やプロセスの設計を行う。さらに、シミュレーション等による反応プロセスの最適化の検討や小型パイロットによる実証を行う。

研究開発項目	実施内容と最終目標(2021年度末)
①ソーラー水素等製造プロセス技術開発	①-a 光触媒 ・光触媒等のエネルギー変換効率10%を達成する。 ・小型フロー式でエネルギー変換効率を最大限引き出し、長期耐久性も兼ね備えたモジュールを設計する。
	①-b 分離膜 ・水素を安全に分離可能な長期耐久性も兼ね備えたモジュールを設計する。
②二酸化炭素資源化プロセス技術開発	・投入された水素又は二酸化炭素由来の炭素数2、3、4の単独オレフィンへの導入率として70%(ラボレベル)を達成する。 ・目的とする単独オレフィン製造用の小型パイロット規模のプロセスを確立する。



図Ⅱ.1-1 研究開発項目と実施内容概略

本事業においては、上記の実施内容を踏まえて、実施期間が10年である研究開発項目①については、2014年度(事業開始から通算して3年目、2014年8月18日に実施済み)、2016年度(5年目)、2019年度(8年目)にそれぞれ中間評価を実施する。実施期間が5年の研究開発項目②については、2014年度(3年目、2014年8月18日に実施済み)に中間評価を実施し、2016年度(5年目)に最終評価を実施した。研究開発項目②について、2017年6月よりメタノール合成及びメタノールからC2、C3、C4オレフィンを高選択的に目的別に合成する触媒・プロセスの開発として研究開発項目②を継続した。①②ともに中

間評価（2019年度）と事業終了年度（2021年度）の次年度に事後評価を実施する。

研究開発項目①「ソーラー水素等製造プロセス技術開発（革新的光触媒）」

【最終目標（2021年度末）】

- （光触媒）・光触媒等のエネルギー変換効率 10%を達成する。
 - ・小型フロー式でエネルギー変換効率を最大限引き出し、長期耐久性も兼ね備えたモジュールを設計する。
- （分離膜）・水素を安全に分離可能な長期耐久性も兼ね備えたモジュールを設計する。

【中間目標（2014年度末）】

- （光触媒）・光触媒等のエネルギー変換効率（太陽エネルギーが水素等の生成に寄与する率）1%を達成する。
 - ・光触媒等のエネルギー変換効率を最大限引き出すモジュール化に向けた技術課題の抽出を行う。
- （分離膜）・水素と窒素系で高い透過係数を持つ複数の分離膜を開発し、水素・酸素分離膜候補を抽出する。

【中間目標（2016年度末）】

- （光触媒）・光触媒等のエネルギー変換効率 3%を達成する。
 - ・光触媒等のモジュール化の個別要素技術を確立する。
- （分離膜）・水素・酸素系での分離膜性能を確認し、分離膜を確定する。また、安全に分離できるモジュールの仕様を明確にする。

【中間目標（2019年度末）】

- （光触媒）・光触媒等のエネルギー変換効率 7%を達成する。
 - ・小型バッチ式でエネルギー変換効率を最大限引き出すモジュールを設計する。
- （分離膜）・モジュールベースで水素を安全に分離する技術を確立する。

研究開発項目②「二酸化炭素資源化プロセス技術開発（プラスチック原料等基幹化学品への変換触媒）」（合成触媒）

【最終目標（2021年度末）】

- ・投入された水素又は二酸化炭素由来の炭素の目的とする炭素数 2、3、4 の単独オレフィンへの導入率として、それぞれ 70%（ラボレベル）を達成する。
- ・目的とする単独オレフィン製造用の小型パイロット規模のプロセスを確定する。

【中間目標（2019年度末）】

- ・投入された水素又は二酸化炭素由来の炭素の目的とする炭素数 2、3、4 の単独オレフィンへの導入率として、それぞれ 50%（ラボレベル）を達成する。

- ・コストシミュレーションによる反応プロセスの最適化を行い、目的とする単独オレフィン製造用の小型パイロットの仕様を確定する。

【最終目標（2016年度末）】

- ・投入された水素又は二酸化炭素由来の炭素のオレフィンへの導入率として80%（ラボレベル）を達成する。
- ・小型パイロット規模でのプロセスを確立する。

【中間目標（2014年度末）】

- ・投入された水素又は二酸化炭素由来の炭素のオレフィンへの導入率として70%（ラボレベル）を達成する。
- ・プロセスのコストシミュレーションによる反応プロセスの最適化を行い、小型パイロットの仕様を確定する。

今回の2019年度中間評価の目標を表Ⅱ.1-1に再掲した。また目標の設定根拠についても記述した。人工光合成プロセスに関する技術開発は、世界的に見てもまだ要素技術の基礎研究の段階である。本事業は、光触媒の太陽エネルギー変換効率を実用化が可能となる10%に高めることを目標の一つとし、同時に開発する他の要素技術も融合して、太陽エネルギーによる水分解で得られる水素と二酸化炭素を原料とした基幹化学品の合成プロセスの開発を実施するものである。各研究開発項目における目標は、本事業における基盤技術の研究開発を段階的に進めていけるようにマイルストーンとして設定した。

表Ⅱ.1-1 研究開発目標（2021年度の最終目標）と根拠

研究開発項目 (個別テーマ)	研究開発目標 (2021年度の最終目標)	根拠
①-a 光触媒	<ul style="list-style-type: none"> ・光触媒等のエネルギー変換効率10%を達成する。 ・小型フロー式でエネルギー変換効率を最大限引き出し、長期耐久性も兼ね備えたモジュールを設計する。 	<ul style="list-style-type: none"> ・本PJでは、水素製造の従来技術と製造コスト面で競合可能なレベルの変換効率10%を最終目標とする。ただし、基盤的研究開発のため光触媒システムの方式は問わない。 ・光触媒モジュールでは光触媒材料に依存しない共通の技術課題がある。実用化を見据えフロー式で長期の安定性能・安定運転可能なモジュール設計が必要。
①-b 分離膜	<ul style="list-style-type: none"> ・水素を安全に分離可能な長期耐久性も兼ね備えたモジュールを設計する。 	<ul style="list-style-type: none"> ・光触媒から爆発性のある水素/酸素の混合気体が生成するので、実用化を見据え水素を長期間安全かつ安定して分離する分離膜と、爆発安全性を担保できるモジュール設計が必要。
②合成触媒	<ul style="list-style-type: none"> ・投入された水素又は二酸化炭素由来の炭素数2、3、4の単独オレフィンへの導入率として70%（ラボレベル）を達成する。 ・目的とする単独オレフィン製造用の小型パイロット規模のプロセスを確立する。 	<ul style="list-style-type: none"> ・既存MTO技術と同等以上のオレフィン収率を達成するため、メタノール合成 + MTOの一貫収率で各オレフィン収率70%を最終目標に設定。 ・長期寿命評価、大型パイロット規模装置設計に必要な基礎データ取得のためにメタノール合成/MTO反応の小型パイロット試験が必要であるため。

II.2 事業の計画内容

II.2.1 研究開発の内容

本事業における研究開発の内容は二つに分けられる。以下にそれぞれの概要を述べる。

研究開発項目①「ソーラー水素等製造プロセス技術開発（革新的光触媒）」

太陽エネルギーにより水からソーラー水素を製造することを目的に、光触媒や助触媒、水素分離膜、及びこれらのモジュール化技術等の研究開発を行う。具体的には、光触媒の材料系として酸化物系、酸窒化物系、窒化物系、カルコゲナイド系、硫化物系等を用いて、光触媒のバンド準位の制御による吸収波長の長波長化や、欠陥の少ない触媒の合成、光触媒と助触媒の界面の設計等の研究開発を行うほか、大表面積と物質拡散性を両立する光触媒モジュールの設計等を行う。この際、将来の水素製造プラント等を想定した大規模な展開を考慮して、希少金属の使用を減らした元素戦略的な触媒設計、並びにコストを意識した触媒及びモジュール設計を目指す。また水素分離膜については、水素の選択性を向上可能なより小さい開孔径を有する薄膜の生成機構の解明や、それを踏まえた薄膜合成法等の研究開発、さらに水素を安全に分離可能なモジュールの設計を行う。これにより、研究開発項目②「二酸化炭素資源化プロセス技術開発」に必要な水素等を低コストで安全に製造するプロセス基盤技術を確立する。以下に前回の2019年度の間評価（開始から8年目）以降の通算で9～10年目となる2020年度から2021年度までの2年間の計画の概略を示す。

①－a 光触媒や助触媒及びこれらのモジュール化技術等の研究開発」（略称：光触媒） ＜光触媒の吸収波長の長波長化及び光触媒の低欠陥化＞

比較的短波長に応答する材料により得られた開発指針を取り入れつつ、更なる変換効率向上が期待できる波長600nm以上に吸収端を持つ材料系（酸化物系、酸窒化物系、窒化物系、カルコゲナイド系、硫化物系）を中心に、合成法、組成制御等を検討し、高品質化による高効率化の検討を継続する。これにより、2021年度最終目標である太陽エネルギー変換効率10%達成を目指す。光触媒活性劣化の要因についての解析を継続し、寿命の自主目標を達成する。また、重点的に研究開発を行う光触媒材料系の抽出を図り、本事業の最終年度での光触媒モジュール設計を目指す。

＜光触媒と助触媒の界面の設計等＞

光触媒等によるソーラー水素の製造では、光励起で生成したキャリア（正孔と電子）を効率的に反応サイトである助触媒に導くことで、水素発生に関する量子収率、ひいては太陽エネルギー変換効率の向上が可能となる。助触媒の高性能化はエネルギー変換効率向上の要因の一つであるため、新規な高性能助触媒材料の開発を行うと同時に、助触媒の性能を最大限発揮できる光触媒と助触媒との界面設計を継続して行う。最終的には候補となる光触媒と助触媒との界面、表面構造の精密制御により、エネルギー変換効率10%達成を目指す。

＜大表面積と物質拡散性を両立するモジュールの設計等＞

光触媒によるソーラー水素製造を大面積に展開するため、光触媒モジュールとしては、基板等へ光触媒等を固定したパネル型のモジュールの開発が主体となる。そこでの開発課題としては、水素の安全な取り出し方法、発生する気体の捕集法、水供給法、生成するイオンの拡散性等がある。また光触媒モジュールの最小単位となる光触媒パネル及びパネルを装着した反応器全体について、光触媒の性能を維持しかつ安全性を考慮した構造と構成の検討を継続する。光触媒モジュールの設計等については、引き続き、高効率モジュール開発に向けた各種要素技術の検討を継続して実施する。合わせて分離膜モジュールとの連結整合性についての検討を継続し、光触媒パネルを装着した反応器全体の構造及び構成についての検討を、装置試作を含めて継続する。さらに、モデル触媒を用いたソーラー水素生成システムの100m²級のプロトタイプによる実環境下での運転試験を行い、運用面や安全面を含む技術課題を抽出し、解決策を提案する。

①－b 水素分離膜及びモジュール化技術等の研究開発（略称：分離膜）

＜水素と酸素を分離できる開孔径を有する薄膜材料及びその合成方法の開発＞

光触媒の水分解によって得られる水素と酸素について、これらの分子の動力的直径差を利用した分子篩機能を持つ分離膜材料を開発する。具体的な分離膜材料として、ゼオライト系、シリカ系、炭素系の3種類を対象とし、各材料系のそれぞれの膜材料系について、単独使用又は組合せ使用の双方を考慮して抽出した高い水素透過係数と高い水素／酸素分離選択性を有する候補材料を更なる高性能化のために継続して改良を行う。実際の使用条件に近い水蒸気存在下における分離性能の自主目標を達成する分離膜材料を開発する。またモジュール化を念頭においた製膜方法の検討を継続する。

＜水素を安全に分離可能なモジュールの設計等＞

光触媒による水分解により、水素と酸素が体積比2対1の混合ガスとして発生する。この混合ガスは爆発性を持つために、本事業では水素を安全に分離可能な分離膜モジュールの開発を行う。2019年度までの検討を踏まえ、安全に水素を分離可能な構造を持ち、高透過膜と高選択膜を組み合わせた経済性を配慮した小型のプロトタイプモジュールを作製する。また、最適化した脱湿プロセスを組み合わせ、データを取得し想定した性能が出ることを確認する。

ソーラー水素製造に関しては、社会実装を視野に入れ、文献、特許情報を含む技術動向調査、戦略立案をまとめる。海外立地も含めたF/Sに関しては、候補地に関する調査を完了する。これらの知見を基に、コストの検討を完了する。

研究開発項目②「二酸化炭素資源化プロセス技術開発（プラスチック原料等基幹化学品への変換触媒）」（合成触媒）

水素と二酸化炭素から、プラスチック原料等の基幹化学品を高選択的に製造することを目的に、「合成触媒」及び「反応プロセス」の研究開発、小型パイロットでの実証試

験等を行う。具体的には、触媒の組成探索による炭素数 2-4 のオレフィン選択性の高い合成触媒の研究開発、プロセスのコストシミュレーションによる反応プロセスの最適化の検討及び、小型パイロットでの連続運転による触媒寿命の長期化等の検証を行う。以上により、研究開発項目①「ソーラー水素等製造プロセス技術開発（革新的光触媒）」でのソーラー水素製造プロセスの研究開発と組み合わせることで、化石資源に依存しない二酸化炭素と水素を原料としたプラスチック原料等の基幹化学品を製造するプロセス基盤を確立する。

本研究開発項目では、低級オレフィンを高選択的かつ低コストで製造できるプロセスとして、低級オレフィン高選択性 FT 触媒プロセス、FT/クラッキング触媒プロセス、メタノール合成/MTO 触媒プロセスという 3 種類の候補がある。先述のように第 1 期である 2016 年度までの成果として、低級オレフィン高選択性 FT 触媒プロセス、FT/クラッキング触媒プロセスの 2 つの方式については、副生する CO₂ の抑制による収率向上を目指した触媒及びプロセスの改良を継続し、実証化計画時に有用な触媒及びプロセス技術として、その基盤技術を確立し研究終了となった。メタノール合成/MTO 触媒プロセスについては、3 つのプロセス候補のうち最も収率が高く CO₂ 削減期待効果が大きく実用化の可能性が高いため、目標を高度化して 2017 年度から 5 年間の研究開発継続となった。2019 年度までの実績として、オレフィン収率に関してはラボレベルのワンパス収率で C₂, C₃ は 50%以上を、C₄ は 40%以上を達成。プロセス開発のための小型パイロット仕様の確立については、小型試験装置ベースでのシミュレータ構築まで実施していた。

2020年から2021年度までの研究計画を記載する。メタノール合成については、引き続き小型パイロット試験に向けたゼオライト反応分離膜のスケールアップの検討、ならびにスケールアップしたゼオライト反応分離膜の接合・シール技術の検討を行い、小型パイロットで実証し、その技術を確立する。さらに小型パイロット試験の結果を踏まえ、ゼオライト反応分離膜の更なる改良、解析を実施する。上記の検討結果を踏まえ、超コンパクト膜モジュールの設計を行う。

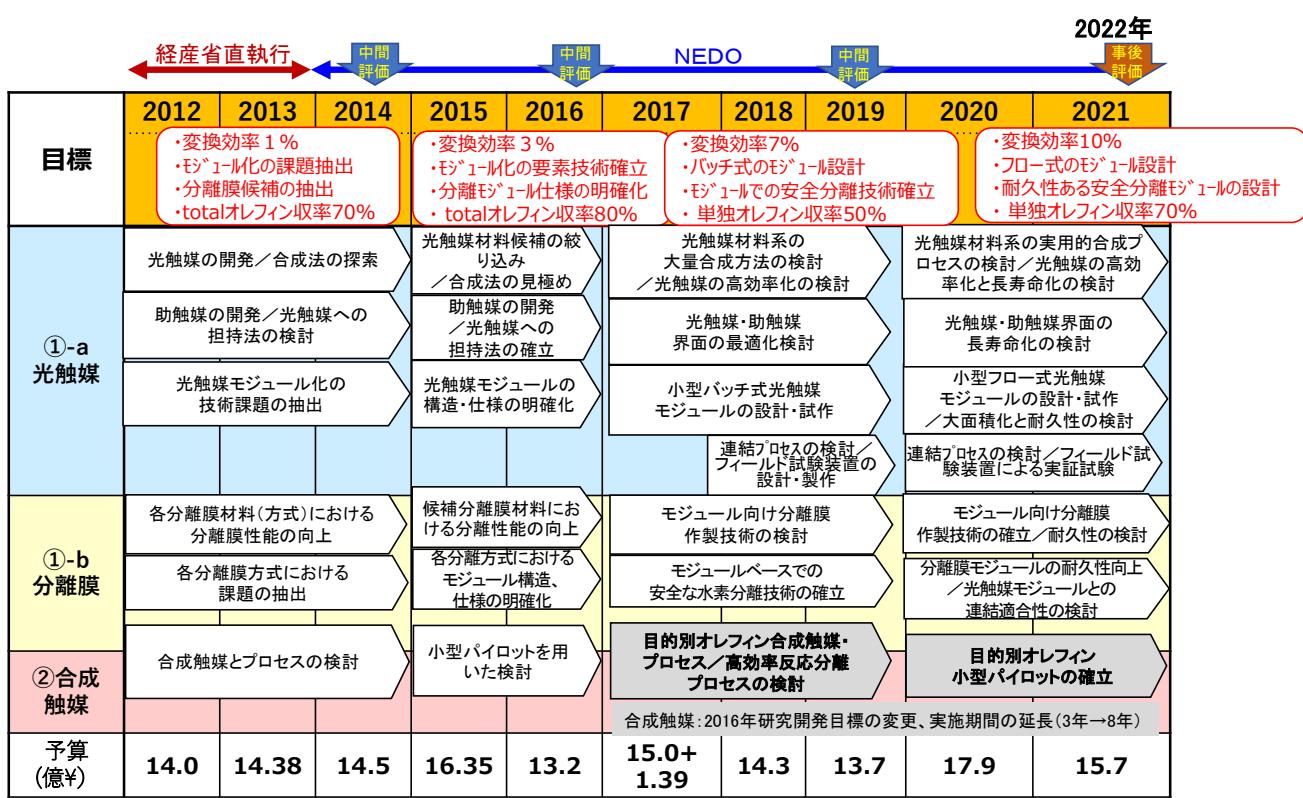
MTO反応プロセスについては、各プロセスの候補触媒の改良及び反応条件の最適化により、リサイクルを加味した各オレフィンの収率70%（ラボレベル）を達成する。また触媒のスケールアップ及び成形・造粒検討を実施し、小型パイロット及びラボスケール流動床評価設備での試験結果を踏まえ、高効率な触媒合成法について最適化する。MTO 反応プロセスの分離・リサイクルに適用可能なゼオライト膜の更なる性能向上と耐久性の向上を目指し、分離・リサイクル系プロセスの最適化と省エネルギー性及び経済性の評価を実施する。

さらに、小型パイロット装置を用いて連続運転を実施し、小型パイロット規模での技術の実証を行う。シミュレーション検討を組み合わせることにより、目的とする単独オレフィン製造用の小型パイロット規模のプロセスを確立する。小型パイロットの運転データを基礎として、前年度に実施した経済性評価の精度を向上し、一定の前提条件の下で既存技術と比較する。また、大型パイロット設計のためのデータを取得し、大型パイロットのプロセスを提案する。

本事業における研究開発計画（スケジュール）と開発予算を図Ⅱ.2.1-1に示す。この図のように、本事業の各研究開発項目における実施内容は、段階的に研究開発難度を上げ、また各研究開発項目が相互連携し、事業期間の終了時点で統合化された基盤技術となるように計画した。

なお、本事業での光触媒及び合成触媒分野においては、委託先である人工光合成化学プロセス技術研究組合と共同実施先で触媒やプロセスの候補が複数存在して協力しており、中間評価のタイミングにおいてそれぞれの進捗度と目標達成の可能性等の技術的な観点から、絞り込みを実施することを継続している。具体的には、光触媒の分野では8年目となる2019年度末を目途に光触媒の候補材料を絞り込む。合成触媒の分野においては、2014年度の間中間評価結果を踏まえて、2014年度末に複数あるプロセス候補のうちのメタノール合成/MTO触媒プロセスについて、目標を高度化して研究開発を継続し、2017年度から5年間計画で、高収率のメタノール合成および目的とする単独オレフィンを選択的に製造するため、合成触媒、合成プロセスおよび合成プロセス用の反応分離膜の研究開発を実施する。光触媒分野と分離膜分野におけるモジュール化は、複数の要素技術を総合する必要があるため、組合と共同実施先が協調して実施する。

研究開発予算としては、表Ⅰ.2.2-1と図Ⅱ.2.1-1に示すように当初予算148.3億円に対し実績150.42億円であった。

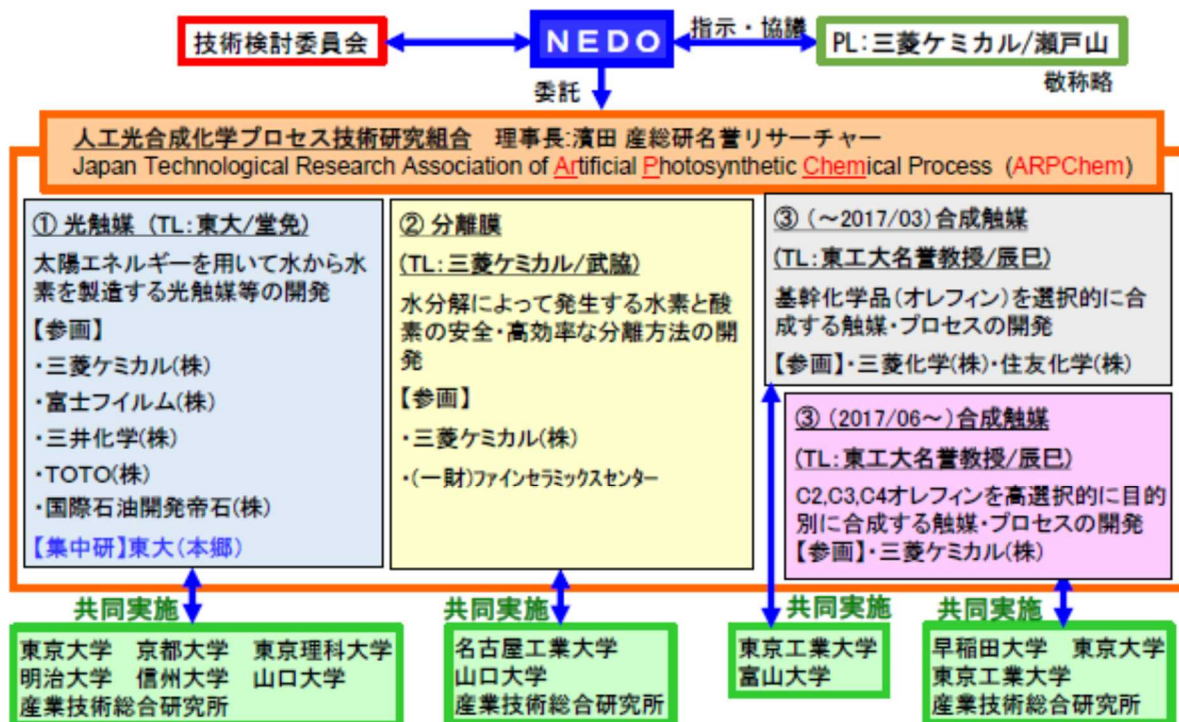


図Ⅱ.2.1-1 本事業における研究開発計画（スケジュール）と開発予算

II.2.2 研究開発の実施体制

本事業における研究開発の実施体制を図II.2.2-1に示す。本事業の委託先は、人工光合成化学プロセス技術研究組合（Japan Technological Research Association of **Artificial Photosynthetic Chemical Process**、略称：ARPChem、以下、「ARPChem」という。）一者である。この技術研究組合には国内の主要企業である三菱ケミカル(株)、富士フイルム(株)、国際石油開発帝石(株)、三井化学(株)、TOTO(株)、及び(一財)ファインセラミックスセンターが参画している。さらに光触媒分野では、同研究のトップランナーである東京大学や東京理科大学を始めとして、京都大学、明治大学、信州大学、(国研)産業技術総合研究所等の大学・研究機関が共同実施先として参画し、東京大学に集中研を設置して産学連携の下に研究を進める体制をとっている。また、分離膜分野では、無機材料の有力な研究機関である名古屋工業大学、山口大学、(国研)産業技術総合研究所等のアカデミアとARPChemが共同で研究開発を進める共同実施体制をとっている。合成触媒分野の研究開発では、当初5年計画（2017年3月末）で、ゼオライト触媒やFT合成の第一人者である東京工業大学、富山大学とARPChemとの共同実施体制となっていた。C2、C3、C4オレフィンを高選択的に目的別に合成する触媒・プロセスの開発は目的を高度化して実用化に向けて継続するため、2017年度から5年間計画で、高収率のメタノール合成およびMTO反応で目的とする単独オレフィンを選択的に製造するための合成触媒、合成プロセスおよび合成プロセス用の反応分離膜の研究開発を行った。この分野の有力な研究機関である東京工業大学、東京大学、早稲田大学、(国研)産業技術総合研究所等のアカデミアとARPChemとの共同実施体制となっている。

2012年度に経済産業省の直執行プロジェクトとして本事業を開始した際、東京工業大学の辰巳 敬 副学長をプロジェクトリーダー（PL）として研究開発を実施した。2014年度に本事業がNEDOに移管された際、実用化を見据えた研究開発の取り組みを強化するために三菱ケミカル(株)の瀬戸山 亨 エグゼクティブフェローにPLを承継した。また本事業を構成する三つの研究開発項目において、各分野の主要な研究者をテーマリーダー（TL）とし、TLの下で連携かつ競争しながら研究開発を推進する体制となっている。特に材料検討から開始する光触媒分野については、東京大学に集中研を設け、ARPChem参画企業からの研究員と大学研究者が同じ場所で頻繁に意見交換しながら研究開発を進めている。



図Ⅱ.2.2-1 本事業における研究開発の実施体制

以上のように、本事業では、研究の先駆者である大学及び産総研等と国内の有力企業が連携して、産官学によるオールジャパンの最適な研究開発体制となっている。また、大学との共同実施及び光触媒分野における集中研の設置等により、本事業での成果、課題、解決策を速やかに共有しており、本事業での基盤技術開発の効率的な推進が可能な実施体制をとっている。

Ⅱ.2.3 研究開発の運営管理

NEDO は本事業全体の管理・執行に責任を有し、経済産業省及び PL 等と連携を図り、国内外の類似する研究開発の把握に努め、本事業の目的及び目標に照らして適切な運営管理を行っている。具体的には、PL や委託先及び共同実施先等からのヒアリングにより、研究開発目標に対する達成度状況や課題等を把握し、運営管理に反映している。その他にも、NEDO は外部有識者から成る技術検討委員会を設置し、実施内容や研究開発計画等について外部有識者から得られた助言を基に、本事業の実施内容や実施体制を最適化する等の効果的な事業推進を図っていくこととしている。なお、技術検討委員会は本事業が経済産業省の直執行であった際にも、以下の開催履歴に示すように NEDO が事務局となって年一回開催し、外部有識者の意見を経済産業省と連携して運営管理に反映していた。なお、2014 年度の本事業の NEDO 移管を機に、進捗状況や外部情勢の変化等を適切に反映した研究開発マネジメントを行うことを目的に、技術検討委員会の開催回数を年二回に増やした。

表Ⅱ.2.3-1 技術検討委員会の開催状況

通算回数	年度	開催日時	開催場所	参加法人等
1	2012年度	2013/2/26	経済産業省	経済産業省、NEDO (委託先)ARPChem、(共同研究先)東京大学、京都大学、東京工業大学、名古屋工業大学、山口大学、東京理科大学
2	2013年度	2014/2/14	経済産業省	経済産業省、NEDO (委託先)ARPChem、(共同研究先)東京大学、京都大学、東京工業大学、名古屋工業大学、山口大学、東京理科大学、信州大学、富山大学、明治大学、産業技術総合研究所
3	2014年度 (第1回)	2014/11/4	東京大学	経済産業省、NEDO (委託先)ARPChem、(共同研究先)東京大学、京都大学、東京工業大学、名古屋工業大学、山口大学、東京理科大学、信州大学、富山大学、明治大学、産業技術総合研究所
4	2014年度 (第2回)	2015/2/12	NEDO	経済産業省、NEDO (委託先)ARPChem、(共同研究先)東京大学、京都大学、東京工業大学、名古屋工業大学、山口大学、東京理科大学、信州大学、富山大学、明治大学、産業技術総合研究所
5	2015年度 (第1回)	2015/11/2	NEDO	経済産業省、NEDO (委託先)ARPChem、(共同研究先)東京大学、京都大学、東京工業大学、名古屋工業大学、山口大学、東京理科大学、信州大学、富山大学、明治大学、産業技術総合研究所
6	2015年度 (第2回)	2016/1/29	東京大学	経済産業省、NEDO (委託先)ARPChem、(共同研究先)東京大学、京都大学、東京工業大学、名古屋工業大学、山口大学、東京理科大学、信州大学、富山大学、明治大学、産業技術総合研究所

通算回数	年度	開催日時	開催場所	参加法人等
7	2016年度 (第1回)	2016/10/25	東京大学/ NEDO	経済産業省、NEDO (委託先)ARPChem、(共同研究先)東京大学、京都大学、東京工業大学、名古屋工業大学、山口大学、東京理科大学、信州大学、富山大学、明治大学、産業技術総合研究所
8	2016年度 (第2回)	2017/2/7	NEDO	経済産業省、NEDO (委託先)ARPChem、(共同研究先)東京大学、京都大学、東京工業大学、名古屋工業大学、山口大学、東京理科大学、信州大学、富山大学、明治大学、産業技術総合研究所
9	2017年度 (第1回)	2017/10/13	三菱ケミ/ 横浜研究所	経済産業省、NEDO (委託先)ARPChem、(共同研究先)東京大学、京都大学、東京工業大学、名古屋工業大学、山口大学、東京理科大学、信州大学、早稲田大学、明治大学、産業技術総合研究所
10	2017年度 (第2回)	2018/2/9	NEDO	経済産業省、NEDO (委託先)ARPChem、(共同研究先)東京大学、京都大学、東京工業大学、名古屋工業大学、山口大学、東京理科大学、信州大学、早稲田大学、明治大学、産業技術総合研究所
11	2018年度 (第1回)	2018/10/5	NEDO	経済産業省、NEDO (委託先)ARPChem、(共同研究先)東京大学、京都大学、東京工業大学、名古屋工業大学、山口大学、東京理科大学、信州大学、早稲田大学、明治大学、産業技術総合研究所
12	2018年度 (第2回)	2019/2/8	NEDO	経済産業省、NEDO (委託先)ARPChem、(共同研究先)東京大学、京都大学、東京工業大学、名古屋工業大学、山口大学、東京理科大学、信州大学、早稲田大学、明治大学、産業技術総合研究所

通算回数	年度	開催日時	開催場所	参加法人/企業等
13	2019年度 (第1回)	2019/11/1	NEDO	経済産業省、NEDO (委託先)ARPCHEM、(共同研究先)東京大学、京都大学、東京工業大学、名古屋工業大学、山口大学、東京理科大学、早稲田大学 三菱ケミカル、JFCC、TOTO、富士フイルム、INPEX、三井化学
14	2019年度 (第2回)	2020/2/19	NEDO	経済産業省、NEDO (委託先)ARPCHEM、(共同研究先)東京大学、京都大学、東京工業大学、名古屋工業大学、山口大学、東京理科大学、信州大学、早稲田大学 三菱ケミカル、JFCC、TOTO、富士フイルム、INPEX、三井化学
15	2020年度 (第1回)	2020/9/3	NEDO	経済産業省、NEDO (委託先)ARPCHEM、(共同研究先)東京大学、京都大学、東京工業大学、名古屋工業大学、山口大学、東京理科大学、早稲田大学、明治大学、産業技術総合研究所 三菱ケミカル、JFCC、TOTO、富士フイルム、INPEX、三井化学
16	2020年度 (第2回)	2021/1/19	NEDO	経済産業省、NEDO (委託先)ARPCHEM、(共同研究先)東京大学、京都大学、東京工業大学、名古屋工業大学、山口大学、東京理科大学、早稲田大学、産業技術総合研究所 三菱ケミカル、JFCC、TOTO、富士フイルム、INPEX、三井化学
17	2021年度 (第1回)	2021/11/19	NEDO	経済産業省、NEDO (委託先)ARPCHEM、(共同研究先)東京大学、京都大学、東京工業大学、名古屋工業大学、山口大学、東京理科大学、早稲田大学、産業技術総合研究所 三菱ケミカル、JFCC、TOTO、富士フイルム、INPEX、三井化学

また、以下の表Ⅱ.2.3-2 に本事業における技術検討委員会の委員（外部有識者）リストを示す。また、本事業の NEDO 移管を踏まえて、2014 年度より光触媒分野及び分離膜分野の外部有識者をそれぞれ一名ずつ増員した。2017 年 6 月より、委員の一名が実施者となったため、委員改選した。

表Ⅱ.2.3-2 技術検討委員会の委員リスト (敬称略)

区分	氏名 (敬称略)	所属	役職	専門分野
委員長	御園生 誠	東京大学	名誉教授	触媒化学
委員	安保 正一	大阪府立大学 福州大学国際学院	特任教授	光触媒
委員	井上 晴夫	首都大学東京 大学院 都市環境科学研究科	教授 名誉教授	光触媒
委員	都留 稔了	広島大学 工学部 応用化学科	教授	分離膜
委員	野村 幹弘	芝浦工業大学 工学部 応用化学科	教授	分離膜
委員	藤元 薫	一般財団法人HiBD研究所 東京大学 北九州市立大学	代表理事 名誉教授	触媒化学

NEDO と ARPCHEM との定期的な情報交換の場として、原則、毎月定例会を行い技術の進捗状況の共有やプロジェクト運営に関わる相談事項の協議等を行っている。従来、各拠点を最低 1~2 回/年訪問して、技術打ち合わせ及び研究施設見学を行ってきたが、この 2 年間

はコロナのため拠点訪問は実施できず、代わりにオンラインで技術討議を実施した。また、毎年年度末には次年度の実施計画について NEDO と事業者で深い議論を行い、それを元に実施計画の修正を行っている。

II.2.4 研究開発成果の実用化に向けたマネジメントの妥当性

1) 実用化につなげる戦略

2014 年度の本事業の NEDO 移管を機会として、アカデミアの PL から、企業の研究員に PL を承継し、実用化を見据えた研究開発の強化を図っている。

本事業における光触媒分野は基盤技術開発的な要素が大きい。このため、東京大学の本郷キャンパスと柏キャンパスに集中研を設置し、将来の実用化を担う組合参画企業から若手研究員を派遣して大学研究者と共同で研究開発を実施することにより、情報及び成果の共有化を図っている。参考までに、東大集中研の 2021 年 4 月実績として、企業関係者が約 4 割であり、将来の実用化を念頭に大学関係者と密にコミュニケーションを取りながら研究業務を遂行している。このように、初期段階から企業の視点を交えた研究開発を実施することによって、企業側にとって新規材料に関する知見を深められると同時に、新規な材料及びこれを使ったプロセスを取り扱うことによる研究開発上の課題及びリスクを早期に把握することが可能となる。このように、集中研での企業とアカデミアの産学連携によるシナジー効果によって、実用化を目指した効率的な成果創出を図っている。さらに設立当初、スペースの関係もあり、東京大学では本郷キャンパス、柏キャンパスの 2 か所になっていたが、研究の一層の効率化を図るため、2016 年 6 月に東京大学本郷キャンパスに集中研として集約した。

また 2014 年度の中間評価の指摘として、「今後、3 つの研究テーマの成果をつなげていくことが重要である。そのためには、実用化から要求される各テーマのプロセス条件を考えた目標設定や研究グループ間の密接な情報交換が必要である。」というものがあつた。それを受けて、特に密接な関係がある光触媒と分離膜について、モジュール化検討における装置イメージの情報の共有化とより明確な目標設定のための研究を強化することとした。その具体的な対応として、2015 年度より、モジュールのワーキンググループを設置し、光触媒と分離膜の研究者が共同でモジュール化に向けた検討を行う体制とした。

さらに光触媒モジュールに関しては、2015 年度より、光触媒のテーマに参画の 2 つの企業内に分担研を設置して、光触媒モジュールの具体的な検討や大面積化に向けての検討を開始した。

2) 知財マネジメント

研究開発における経済産業省及び NEDO の委託事業では、日本の技術競争力の強化や世界的な市場の獲得を目指して、各々の事業の特徴を活かし、研究開発の成果である知財の創生を重要視した知財マネジメントを実施している。以下に本事業における知財マネジメントについて述べる。

本事業は、2012 年度に未来開拓研究プロジェクトの一つとして経済産業省の直施行で開

始した。「未来開拓研究プロジェクトの実施に関する基本方針」（経済産業省 平成 24・03・21 産第 5 号）の「別添 2」において、「未来開拓研究プロジェクトにおいては、参加者のシナジー効果の発揮等によるプロジェクトの目的（研究開発の成功と成果の事業化による国益の実現）達成を確実にするため、知的財産について適切な管理を行う。」との記載があり、未来開拓研究プロジェクトでは従来の国家プロジェクトよりも綿密な知財の取り扱いが定められている。具体的には、プロジェクトで発生する知的財産が、原則として参加者に帰属することを前提に、プロジェクトの推進を阻害する要因を防止し、プロジェクトごとの事情に応じた適切な措置を講ずることとされている。そこで本事業においては、経済産業省の指導を基に、「事業の参加者は、非参加者よりも有利な条件で知的財産権を実施する」、「参加者の脱退や、第三者による買収での知的財産権実施等の障害を防止する」、「大学への不実施補償は行わない」等を定めている。

また本事業は、2014 年度に NEDO へ移管された際に NEDO の定める「NEDO プロジェクトにおける知財マネジメント基本方針」（略称：NEDO 知財方針）の適用事業の認定を受け、未来開拓研究プロジェクトの知財方針に加えて NEDO 知財方針にも基づいた知財マネジメントを実施している。具体的には、委託先の技術研究組合において、「知的財産権取扱規程」（知財合意書に相当）及び、「情報管理規程」を見直し、技術研究組合の内部組織である発明小委員会において、研究開発成果に基づく知財化の検討、知的財産権の帰属の決定、組合員及び非組合員に対する実施許諾等の実務を行っている。

知財戦略としては、中国はじめ世界的に研究が盛んな光触媒自体の開発は基礎研究に近いことから主に大学が担当し特許出願による公知化と実施可能性国における権利化による他者牽制を推進（オープン戦略）。一方、モジュール開発並びに水素回収システムの安全設計技術、メタノール合成の反応分離に必須の無機分離膜シール技術など工業化に必須となる要素技術はノウハウとして秘匿（クローズ戦略）、という方針で進めている。

以上のように、本事業では知財マネジメントに関して体制が整えられており、知財創生に関して効率的な運用が図られている。

II.3 情勢変化への対応

情勢の変化に対して、いくつかの対応を行った。それらの対応の主なものを表 II.3-1 にまとめた。

表Ⅱ.3-1 情勢の変化への対応

情勢	対応
本PJは、2012年度に経済産業省直執行として開始されたが、3年目となる2014年度からNEDOに移管された。	実用化を見据えた研究開発の取組を強化するために、 アカデミアから企業の研究員にPLを承継した。
2015年度から、モデルガス(水素/窒素混合ガス)に代えて、実条件に近い爆発性の水素/酸素混合ガスを徐々に使用することとしていた。水素/酸素混合ガスを用いた研究開発では、爆発性混合ガスの知見とそれを安全に取り扱える特殊な実験装置が不可欠であった。	水素/酸素混合ガスの爆発回避技術に関し、国内において専門的な知見、研究設備及び実績を有する唯一の機関である (国研)産業技術総合研究所/安全科学研究部門を共同実施先として追加した。
研究の進捗に伴い、光触媒の表面層に酸化物材料を複合化することで、電荷分離と表面保護の観点で性能向上ができる可能性があることがわかった。そこで、新たに酸化物系材料、条件の探索や最適化が必須となった。	独自開発のコンビナトリアル手法により、酸化物材料の組成等を変えたライブラリーを一度に作成し、それを走査して評価する高速材料スクリーニング技術を有する (国研)産業技術総合研究所/太陽光発電研究センター機能性材料チームを共同実施先として追加した。
産学連携によるシナジー効果を出すため、光触媒について、集中研を東大内に設置。当初、スペースの関係もあり、東大の本郷、柏の2か所に別れていた。研究の進捗に伴い、移動時間や意思疎通が問題になった。	研究のシナジー効果と効率化のために、2016年6月に東大の本郷に 集中研を集約化した。

情勢	対応
2016年度の技術検討委員会にて、高活性な水分解光触媒の開発に際して、(酸)窒化物光触媒並びに前駆体酸化物等の結晶制御や(酸)窒化物結晶の結晶面に関する検討が必要との指摘。	2017年6月、共同実施先に、当該分野の基盤技術を有する 信州大学を加え光触媒の吸収波長の長波長化および光触媒の低欠陥化の実施内容を充実。
2018年度の技術検討委員会にて、ラボスケールでの光触媒評価から光触媒パネル作成技術の検討及び水素/酸素分離能を有する分離膜をモジュール化し、その性能を検討することが研究開発項目①「ソーラー水素等製造プロセス技術開発」に必要なとの指摘。	光触媒パネルの大面积化及び分離モジュール性能検討のため、2019年度から 東京大学柿岡研究教育施設(茨城県石岡市)にフィールドテスト試験装置の設計・製作している。

情勢	対応
2019年度の技術検討委員会にて、光触媒系と分離膜系を連結し実際に水素を安全に分離回収できることをある程度の長期間に渡り実証し、太陽電池+水電気分解に対抗できる技術であることを示してほしい、との指摘	2019～2021年に東大・柿岡研究設備(屋外)に100m ² の光触媒パネルと生成ガスの分離・回収システムを設置し、将来の実用化を見据えての課題抽出と屋外実証を実施。約1年に渡り継続して水分解と高純度水素の回収が出来る事、適切に設計されたシステムにより混合ガスを安全に取り扱える事を確認した。
2020年度の技術検討委員会にて、最終年度に向けて各テーマの技術ポイント、予定、目標や成果の形を明確にして欲しい、との指摘。	2020年度第2回の検討委員会にて左記項目をプレゼン使用に織り込み、21年度の研究計画に反映。

II.4 中間評価結果への対応

2014年8月18日に行った中間評価での評価結果の指摘に対する対応を行った。それらの指摘及び対応を表II.4-1にまとめた。

表II.4-1 情勢の変化への対応（2014年8月18日中間評価）

指摘		対応
1	今後、3つの研究テーマの成果をつなげていくことが重要である。そのためには、実用化から要求される各テーマのプロセス条件を考えた目標設定や研究グループ間の密接な情報交換が必要である。	将来のあるべき姿から求められる3テーマ間のニーズや研究方針等の情報を共有し、互いに融合した研究を強化推進する。具体的には、特に密接な関係がある光触媒と分離膜について、モジュール化検討における装置イメージの情報の共有化とより明確な目標設定のための研究を強化した。光触媒開発においては寿命に係る目標を、分離膜開発においては分離性能の目標を新たに設定した。
2	実用化の検討は、立地条件の異なる複数のケースや、各研究開発テーマ成果の個別活用など、幅広く行う必要がある。	実用化に向けて想定される立地ケース・プラント規模等の詳細検討を更に進め、より実現性の高い実用化方法を検討中である。また、個々の成果の他用途への展開を検討し、波及効果の創出も検討中である。

2016年9月28日に行った中間評価での評価結果の指摘に対する対応を行った。それらの指摘及び対応を表II.4-2にまとめた。

表II.4-2 情勢の変化への対応（2016年9月28日中間評価）

指摘	対応
中間評価(2016年9月28日)にて、下記の指摘。 平成28年度終了の研究開発項目②は、概ね目標が達成されており、先行実用化の支援PJを早期に立ち上げる取組が必要との指摘。	継続して市場の変化等にも対応可能なCO ₂ 削減プロセスの開発を行うため、 研究開発項目②の事業終了を研究開発項目①と合わせて2021年度末とし、高収率のメタノール合成及び合成プロセス用反応分離膜の研究開発を実施。
中間評価(2016年9月28日)にて、下記の指摘。 ・光触媒性能の劣化および寿命という観点からの研究にも力を入れること。 ・実用化の観点から、触媒、材料の耐久性(寿命)や大面積化、大量合成に関する検討を加速して進めるべきとの指摘。	開発促進財源投入(加速予算獲得)した。 件名、金額、目的と成果等は次スライドへ。

2019年10月2日に行った中間評価での評価結果の指摘に対する対応を行った。それらの指摘及び対応を表II.4-3にまとめた。

表 II.4-3 情勢の変化への対応（2019年10月2日中間評価）

指摘	対応
<p>中間評価(2019年10月2日)にて、下記の指摘。 今後の科学技術の世界的発展や、本技術開発から得られる公共の利益を考慮すると、国内外の若手研究者・技術者の養成も重要である一方、技術開発の国外への流出の懸念もあり、柔軟な対応が望まれる。</p>	<p>従来より光触媒材料開発とノウハウを含むシステム開発を分担配置する等の技術流出防止を意識した対応を行って来た。具体的には前者は主に大学が担当し(外国人ポスドクも参加)、育成も兼ねて積極的に対外発表を行ったが、後者のモジュールと安全システム開発は日本人のみが担当し重要な部分はノウハウ秘匿とした。</p>
<p>中間評価(2019年10月2日)にて、下記の指摘。 トータルシステムとしての実用化は目指すべき目標であるが、実用化に近い技術は、それ単独でも早期に実用化に移されることが望まれる。</p>	<p>各要素技術成果を単独で実用化していくことも念頭に入れて研究開発を実施した。特に後段のメタノール合成とMTOについては将来の技術ライセンスも見据え特許出願を行っており、後継のGI基金事業では早期の社会実装を目指して研究を加速させる予定。</p>

II.5 評価に関する事項

本事業は、2012年度に経済産業省の直執行プロジェクトとして開始するにあたり、経済産業省において事前評価及びパブリックコメントを実施した。また、2014年度に本事業をNEDOに移管する際、NEDO環境部にて事前評価及びパブリックコメント(NEDO POST)を実施し、NEDOの実施する事業として適切であると判断した。

またNEDOは、技術評価実施規程に基づき、技術的及び政策的観点から、研究開発の意義、目標達成度、成果の技術的意義及び将来の産業への波及効果等について、外部有識者による中間評価及び事後評価を実施する。本事業の研究開発項目①「ソーラー水素等製造プロセス技術開発(革新的触媒)」では、経済産業省の直執行事業の開始年度(2012年度)から通算して3年目(2014年8月18日に実施済)、5年目(2016年9月28日に実施済)、8年目(2019年10月2日に実施済)にそれぞれ中間評価を実施し、事業終了年度(2021年度)の次年度に事後評価を実施する。

研究開発項目②「二酸化炭素資源化プロセス技術開発(プラスチック原料等基幹化学品への変換触媒)」については、研究開発期間が5年間であるため、3年目(2014年8月18日)に中間評価を実施した。また、5年目(2016年度)に事後評価したところ、研究成果の実用化及び更なる二酸化炭素削減を推進することが必要となった。そのため、当該研究開発項目について公募を行い、2017年6月より目標を高度化して研究開発項目②を継続した。高収率のメタノール合成及び合成プロセス用反応分離膜の研究開発を実施し、中間評価(2019年度)と事業終了年度(2021年度)の次年度に事後評価を実施する。

III. 研究開発成果について(2021年作成版。2019年中間評価版は添付資料に掲載)

III.1 事業全体の成果

III.1.1 事業全体の成果の概要

本事業では、以下の項目について研究開発を行った。

研究開発項目① ソーラー水素等製造プロセス技術開発（革新的光触媒）

①-a ソーラー水素を製造するために重要な要素技術である光触媒や助触媒、水素分離膜、及びこれらのモジュール化技術（略称：光触媒）

①-b 水分解で発生した水素と酸素を安全に分離する分離膜及びモジュール化技術（略称：分離膜）

研究開発項目② 二酸化炭素資源化プロセス技術開発（プラスチック原料等基幹化学品への変換触媒）

水素と二酸化炭素を反応させて基幹化学製品である低級オレフィンを合成する触媒とプロセス技術（略称：合成触媒）

光触媒の開発では、以下の2つのテーマに関し、それぞれ最終目標を達成した。(1) 高性能光触媒の開発に関しては、透明 Ta₃N₅ 光アノード（酸素発生光触媒）と二直列 CIGS 光カソード（水素発生光触媒）からなるタンデムセルを開発し、最終目標である STH（太陽エネルギー変換）=10%を達成した。また、Z-スキーム型光触媒シートを、世界で初めて開発した（STH=1.2%）。更に、水の全分解が可能な可視光吸収光触媒を複数見出すとともに、量子収率~100%で水分解が可能である粉末型光触媒（Al: SrTiO₃：紫外光吸収）を、世界で初めて見出した。(2) 光触媒モジュールの開発に関しては、世界最大規模となる 100 m² の受光面積を持つ常圧型水分解・水素製造システムを作製し、フィールドテストの結果、水素/酸素を安全に発生させることが可能であることを実証した。

分離膜の開発では、以下の2つのテーマに関し、それぞれ最終目標を発生した。(1) 高性能分離膜の開発に関しては、ゼオライト膜およびシリカ膜が、自主目標性能（水素透過速度、水素/酸素透過速度比）を達成し、それらを組み合わせることで更なる高性能化が可能であることを実証するとともに、長尺化（ゼオライト膜:40cm、シリカ膜：20cm）にも成功した。(2) 水素分離システムの開発に関しては、水素/酸素分離時に問題となる同伴水蒸気を除去するシステムの開発に成功するとともに、水素/酸素混合ガスの最適な消炎素子を見出し、機器の配置・レイアウトの検討に基づき、最適な安全プロセスを提示した。

合成触媒の開発では、以下の3つのテーマに関し、それぞれ最終目標を発生した。(1) メタノール合成に関しては、40cm 長の反応分離膜の合成法確立に目途をつけるとともに、1,000hr 以上の耐久性を有する接合技術を確立した。(2) MTO 合成に関しては、メタノール合成+MTO の一貫収率で、各オレフィンの収率として、最終目標である 70%以上を達成した。さらに、高速流通合成により CON 合成に成功するとともに、Ag-BEA より性能の高い Ag-X 膜でプロピレン/プロパン流通条件において 10,000hr 以上の耐久性を確認した。(3) 小型パイロットプラントに関しては、MeOH, MTO それぞれの小型パイロットの連続運転を実施した。また、既存技術、市況オ

レフィンコストとの比較を実施するとともに、大型パイロットプロセスの概念設計によるH₂/CO₂からの一貫プロセスを提案した。

III.1.2 最終目標達成状況

光触媒

研究開発項目	最終目標 (2021年度末)	成果	達成度
① 光触媒の吸収波長の長波長化及び光触媒の低欠陥化	太陽エネルギー変換効率:STH(太陽エネルギーから水素エネルギーへの変換効率) 10%を達成する	・透明Ta ₃ N ₅ 光アノードと二直列CIGS光カソードのタンデムセルで、最終目標のSTH=10%に到達 ・Al-SrTiO ₃ 微粒子光触媒で近紫外光において、量子収率~100%を達成 ・単一光触媒で650 nmまで用いて水分解達成	○
② 光触媒と助触媒の界面の設計等		・Z-スキーム型で1.2%の太陽エネルギー変換(STH)達成	○
③ 大表面積と物質拡散性を両立するモジュールの設計等	光触媒モジュール化における個別要素技術の確立	・加圧型モジュール(1m ²)の試作 ・100 m ² の受光面積を持つ常圧型水分解・水素製造システムの試作終了	○



分離膜

プロジェクトの目標

最終期待性能：爆発危険性を回避できる“透過水素濃度96%以上、水素収率90%以上”の性能だが、支持体等の価格で分離膜コストが大きく動くので、膜性能にpointを絞って目標値を記載

- 単膜性能 (脱湿後) 乾燥H₂/O₂混合ガス系、透過減圧環境100時間保持時性能
高透過膜：H₂透過速度 2.5 × 10⁻⁷ mol / (m² · Pa · s)
H₂/O₂透過速度比 15
高選択膜：H₂透過速度 0.8 × 10⁻⁷ mol / (m² · Pa · s)
H₂/O₂透過速度比 100
- 脱湿 (前処理) プロセス
50°C飽和水蒸気含むH₂/N₂混合ガスを脱湿モジュール経由で分離膜に供給し、膜特性が乾燥ガス供給時とほぼ同等であることを実証。
- 長尺化
シリル化CHA膜、シリカ膜の長尺化を検討。課題抽出とその解決方針を確立。
- 連結膜モジュール
安全なH₂分離可能な高透過膜と高選択膜を組み合わせた連結膜モジュールを作製。H₂/O₂混合ガス系での透過性能を実測し、想定性能達成を確認。
- 水素/酸素混合ガスを安全に分離するための最適な安全プロセスを提案する

成果 自主目標値を超える性能を達成 ○

- 単膜性能 (◎)
シリル化CHA膜：H₂透過速度 2.82 × 10⁻⁷ mol / (m² · Pa · s)
(Z膜) H₂/O₂透過速度比 20:4
シリカ膜 H₂透過速度 1.01 × 10⁻⁷ mol / (m² · Pa · s)
(S膜) H₂/O₂透過速度比 153
- 脱湿 (前処理) プロセス (◎)
50°C飽和水蒸気を含むH₂/N₂混合ガスを、独自設計したシリカゲル充填脱湿モジュールを介してZ膜、S膜に供給。それぞれの膜特性が乾燥ガス供給時とほぼ同等であることを実証。
- 長尺化 (◎)
Z膜：40cmのCHA膜のシリル化を実現。膜長さ17.3cmのZ膜単膜で、透過減圧における供給圧依存性確認。20KPa(G)~100KPa(G)で透過H₂濃度96.7%~95.6%、H₂収率80.7%~96.9%を確認。
S膜：20cm長尺で高性能膜を実現。
- 連結膜モジュールによる最終性能 (◎)
A) Z膜+Z膜 (膜連結)
透過H₂濃度：96.0% H₂収率：91.0%
B) Z膜+S膜 (膜連結)
透過H₂濃度：98.0% H₂収率：90.4%
- H₂/O₂混合ガスにおいての最適な消炎素子を見出し、機器の配置、レイアウトを検討し、最適な安全プロセスを提示した。(○)

合成触媒

	実施計画	達成状況	達成度	今後の課題
高収率メタノール合成用反応分離膜&反応分離プロセスの開発	<ul style="list-style-type: none"> 反応分離膜スケールアップ検討及び技術確立。接合・シール技術の確立 反応分離膜の更なる改良、解析 コンパクト膜モジュールの設計 	<ul style="list-style-type: none"> 40cm長の反応分離膜の合成法確立に目途 1,000hr以上の耐久性を有する接合技術を確立 支持体改良により透過性能向上 複数本膜モジュール、大型反応器構造を提案 	○	<ul style="list-style-type: none"> 分離膜の工業的合成法確立及び製造コスト低減 分離膜の長期寿命試験 大型反応器詳細設計、及び工業的接合技術の開発
目的別オレフィン製造用触媒、分離膜&分離プロセスの開発	<ul style="list-style-type: none"> リサイクルを加味した各オレフィンの収率70%（ラボレベル）を達成 触媒スケールアップ及び成形・造粒検討 高効率な合成法の最適化 リサイクル系適用可能なゼオライト膜の更なる性能向上と耐久性の確認 リサイクル系プロセスを最適化、省エネルギー性及び経済性を評価 	<ul style="list-style-type: none"> メタノール合成+MTOの一貫収率で、各オレフィンの収率70%以上を達成 バインダ検討により成型触媒の長寿命を実現 高速流通合成によりCON合成に成功 Ag-BEAより性能の高いAg-X膜でプロピレン/プロパン流通条件において10,000hr以上の耐久性を確認 各オレフィンの分離プロセスを最適化し、省エネ化の達成を確認。MTPケースで変動費削減を確認 	○	<ul style="list-style-type: none"> MTP：触媒コスト削減、高効率合成法スケールアップ MTE：コーキング抑制・寿命向上 工業的触媒成型技術の確立 分離膜の合成のスケールアップ及び製造コスト削減
反応プロセスの最適化及び小型パイロットでの触媒の長寿命化等の検討	<ul style="list-style-type: none"> 小型パイロット装置での連続運転 経済性評価の精度向上、一定の前提の元に既存技術と比較 大型パイロットのプロセスの提案 	<ul style="list-style-type: none"> MeOH, MTOそれぞれの小型パイロットの連続運転を実施 既存技術、市況オレフィンコストとの比較実施 大型パイロットプロセスの概念設計によるH₂/CO₂からの一貫プロセスを提案 	○	<ul style="list-style-type: none"> パイロットスケールでのリサイクルを含めた運転実証 流動床プロセスの確立及びスケールアップ

○ 大きく上回って達成、○達成、△達成見込み（中間）／一部達成（事後）、×未達

III.1.3 成果の意義

事業化に向けた取り組み：人工光合成の価値とビジネスモデルの基本的根拠

- 2050年頃のカーボンneutralの実現に向けて、日本政府も**2030年の実用化を見据えた革新的技術開発**を支援する政策・仕組み作りを急いでいる。
- カーボンneutralの実現には**カーボンnegativeな燃料・原料、及びその革新的製造法が必要**。
- ➔ **グリーン水素とCO₂からの化学原料・燃料製造技術**は、カーボンnegativeに寄与できる有用な次世代技術である。
- **PV+電気分解によるグリーン水素は、電力原単位と付帯設備の大きさ等により製造コスト削減限界が存在する**。2円/KWhの電力が使用できても、20円/Nm³-H₂と見込まれる。
- ➔ **光触媒シートは大面積化に繋がる少設備投資・破壊的な低コストのグリーン水素を目指す革新プロセス**に繋がる最もインパクトの大きい革新技術に発展できる可能性が高い。
- グリーン化学原料としての**メタノール**、グリーン燃料として期待される**アンモニア**は共に発熱を伴う平衡反応であり、**高圧・リサイクル必須のエネルギー多消費型プロセス**である。
- ➔ **反応分離プロセスはメタノール、アンモニア等を水素キャリア**として考えた場合に、従来技術では成しえない**低圧化・高収率化による日本独自の革新技術**となりうる。
- 日本の化学産業は、**高付加価値化によりEnergy Intensity（売上高当たりのエネルギー使用量）を世界最低水準**にしている一方、クラッカーによる**連産品呪縛**から逃れられていない。
- ➔ **On-demandオレフィン合成は、原料・製品のグリーン化は更なる高付加価値化とEnergy Intensityの低下が両立**し、経済的観点/LCA的観点で日本の化学産業の更なる成長に繋がる。

III.1.4 知的財産の取得

発明が成された場合、速やかに発明届出書を技術組合に提出すること、学会発表等の外部公表

についても事前に技術組合に許可願を提出することになっており、発明が特許出願される前に公表されることを防いでいる。その結果、10年間で、160件の国内特許出願、外国特許出願57件、PCT出願33件が成された。このうち、登録特許は、国内で44件、海外で28件である（2022年2月末現在）。

Ⅲ.1.5 成果の普及（代表例）

プレス発表

番号	公表形式	公表機関	タイトル	公表年月日
1	ニュースリリース	NEDO	人工光合成の水素製造で世界最高レベルのエネルギー変換効率2%を達成 —化石資源に依存しない基幹化学品製造基盤技術を確立へ—	2015/3/31
2	ニュースリリース	NEDO	人工光合成を実現する混合粉末型光触媒シートを開発 —太陽エネルギー変換効率1.1%を達成— (Nature Materials, 15, 611 (2106).)	2016/3/10
3	ニュースリリース	NEDO	助触媒の自己再生機能を有する光触媒シートを開発 —酸素発生機能1100時間以上へ飛躍的向上— (Nature Energy, 2, 16191 (2017).)	2016/12/21
4	ニュースリリース	NEDO	超高耐久性ゼオライト触媒を開発—CO ₂ を資源とする化学品製造の実現に大きく前進—	2017/3/16
5	ニュースリリース	NEDO	大面積化・低コスト化を実現する新しい光触媒パネル反応器を開発 —水深1mmの反応器で水分解を実現— (Joule, 2, 509 (2018).)	2018/1/19
6	ニュースリリース	NEDO	非単結晶光触媒で世界最高の水素生成エネルギー変換効率12.5%を達成 —人工光合成による環境に優しいモノづくりの実現を目指す— (Energy Environ. Sci., 11, 3003 (2018).)	2018/8/27
7	ニュースリリース	NEDO	世界初、太陽の可視光を吸収して水を分解する窒化タンタル光触媒を開発 —人工光合成による環境に優しいモノづくりの実現を目指す— (Angew. Chem. Int. Ed. 58, 2300 2019,)	2018/9/4
8	ニュースリリース	NEDO	窒化タンタルからなる赤色透明な酸素生成光電極を開発	2019/1/25

			—世界トップレベルの太陽光エネルギー変換効率 5.5%を達成 (Nature Catalysis, 1, 756 (2018).)	
9	ニュースリリース	NEDO	世界初、可視光を利用して水を分解する酸化硫化物光触媒を開発 —安価な水素製造プロセスの実現に期待— (Nature Materials, 18, 827 (2019).)	2019/7/3
10	ニュースリリース	NEDO	世界初、100%に近い量子収率で水を分解する光触媒を開発 —収率低下要因を完全に抑える高活性な光触媒の設計指針— (Nature, 581, 411 (2020).)	2020/5/29
11	ニュースリリース	NEDO	世界初、人工光合成により 100m ² 規模でソーラー水素を製造する実証試験に成功 —ソーラー水素の安全な製造と分離・回収技術を確認、大規模化へ前進— (Nature, 598, 304 (2021).)	2021/8/26
12	ニュースリリース	信州大学	酸化窒化物光触媒を用いた可視光水素生成反応の効率を飛躍的に向上させる表面修飾法を発明 (Nature Communications, 12, 1005 (2021),)	2021.02.15
13	ニュースリリース	産業総合研究所	可視光で水から水素を生成する粉末光触媒の変換効率向上の条件を明確化 —定量的な測定と理論解析により細粒化やドーピングの効果を予測— (Nature Communications, 12, 7055 (2021).)	2021/12/07

TV 放送

番号	公表形式	TV 局	タイトル	公表年月日
1	テレビ放送	NHK クローズアップ現代	二酸化炭素が資源に！ 夢の人工光合成”	2013/6/17
2	テレビ放送	BS 朝日 (北海道テレビ)	「とけてゆく スイス 氷河×光×地球の未来」	2016/6/29
3	テレビ放送	フジテレビ FNN プライムニュース デイズ	世界が目目！ 温室効果ガスを削減する夢の技術 日本発の「人工光合成」	2018/12/13
4	テレビ放送	テレビ朝日 ANN ニュース	G20 で“水素”をアピール 日本は主	2019/6/16

			導権握れるか	
5	テレビ放送	NHK おはよう日本	純度高い水素取り出す大規模実験に成功「光触媒」の働き活用	2021/10/16
6	テレビ放送	NHK 視点・論点	カーボンニュートラルを目指して ～人工光合成への期待～	2021/10/27
7	テレビ放送	TBS 日曜版 N スタ	水素を取り出す実験に成功！ 鍵は“光触媒”	2021/12/12

その他、代表例のみ抽出

番号	公表形式	公表機関	内容	公表年月日
1	国際学会	ICEF2015 (2nd Annual Meeting)	Artificial Photosynthesis における招待講演	2015/10/8
2	国際学会	Gordon Research Conference	Renewable Energy/Solar Fuels における招待講演	2016/2/28
3	国際学会	Artificial Photosynthesis: Faraday Discussion	基調講演および招待講演	2017/2/28～ 2017/3/4
4	政府関係	内閣府 ボトルネット課題研究会	二酸化炭素の有効利用及び派生技術における招待講演およびパネルディスカッション	2018/2/14
5	政府関係	G20 イノベーション展	ポスター展示、光触媒パネルを用いた水分解の実演	2019/6/14
6	政府関係	カーボンリサイクル産学官国際会議 2019	招待講演および成果物展示	2019/9/25
7	政府関係	第 48 回総合科学技術・イノベーション会議（首相官邸）	人工光合成技術の社会実装に関する講演、光触媒パネルを用いた水分解の実演	2020/1/23
8	企画展示	(一財)高度技術社会推進協会 TEPIA 先端技術館	人工光合成	2017/4～ 2018/3
9	成果物展示	世界水素技術会議 (WHTC) 2019	Artificial Photosynthesis Project	2019/6/4
10	成果物展示	RD20 (Research and Development 20 for clean energy technologies)	Artificial Photosynthesis Project	2019/10/11
11	成果物展示	World Future Energy Summit 2020 (アブダビ)	Artificial Photosynthesis Project	2020/1/15～18

12	成果物展示	第19回国際ナノテクノロジー総合展	nano tech 大賞 2020 プロジェクト賞 受賞	2020/1/27~29
13	書籍	講談社 ブルーバックス	夢の新エネルギー「人工光合成」とは何か (分担執筆)	2016/8/18
14	書籍	専門書出版社 エヌ・ティー・エス	光触媒/光半導体を利用した人工光合成 ~最先端科学から実装技術への発展を目指して~ (分担執筆)	2016/12/26
15	書籍	日経 BP 総研	「世界水素ビジネス全動向」人工光合成の可能性 (分担執筆)	2020/7/31
16	広報誌	Focus NEDO 59号	特集「人工光合成 太陽エネルギーを利用して 水と二酸化炭素で プラスチックや合成繊維をつくる」	2016/1
17	広報誌	Focus NEDO 73号	特集「炭素循環社会の切り札 人工光合成」	2019/5
17	広報誌	Focus NEDO 83号	特集「世界初、人工光合成によるソーラー水素製造に初めて成功」	2021/12

Ⅲ.1.6 今後の見通し

2022年2月18日、カーボンニュートラルを実現する上で欠かせないコスト低減や用途開発のための技術を確認し社会実装を目指すこと、さらにカーボンリサイクルプラスチック原料の製造技術を国際標準化しライセンスビジネスによる海外展開を通して新興国などの新規需要獲得につなげることを目的として、グリーンイノベーション基金（GI 基金）事業の一環として、「CO₂等を用いたプラスチック原料製造技術開発」プロジェクト（予算総額 1234 億円）に着手することが NEDO より発表された。本プロジェクトでは、日本が高い競争力を持つカーボンリサイクル技術を活用し、ナフサ分解炉の高度化技術や廃プラスチック・廃ゴムからの化学品製造技術、CO₂からの機能性化学品製造技術、アルコール類からの化学品製造技術の4項目に取り組む。

二酸化炭素原料化基幹化学品製造プロセス技術開発（略称：人工光合成プロジェクト、FY2012～FY2021）の研究成果は、上記プロジェクトの中の「アルコール類からの化学品製造技術／人工光合成型化学原料製造事業化開発」に引き継がれ、2022年3月1日より、社会実装を目指した検討を開始した。

「CO₂等を用いたプラスチック原料製造技術開発」プロジェクト

実施予定先一覧

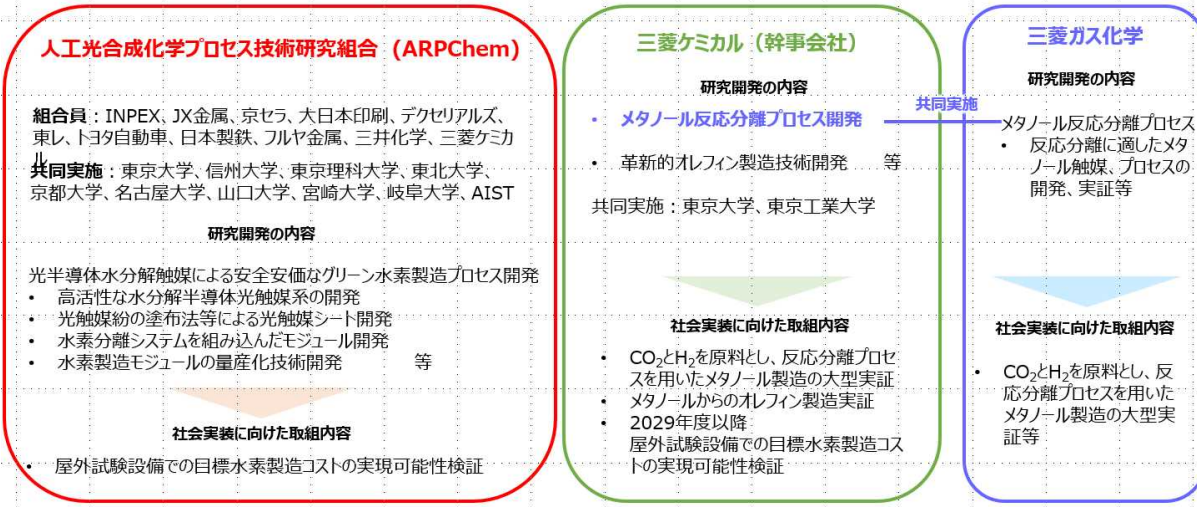
研究開発項目	採択テーマ	実施予定先
1 ナフサ分解炉の高度化技術の開発	アンモニア燃料のナフサ分解炉実用化	三井化学株式会社(幹事企業) 丸善石油化学株式会社 東洋エンジニアリング株式会社 双日マシナリー株式会社
2 廃プラ・廃ゴムからの化学品製造技術の開発	使用済タイヤ(廃ゴム)からの化学品製造技術の開発	株式会社ブリヂストン(幹事企業) ENEOS 株式会社
	炭素資源循環型の合成ゴム基幹化学品製造技術の開発	日本ゼオン株式会社(幹事企業) 横浜ゴム株式会社
	廃プラスチックを原料とするケミカルリサイクル技術の開発	住友化学株式会社(幹事企業) 丸善石油化学株式会社
3 CO ₂ からの機能性化学品製造技術の開発	CO ₂ を原料とする機能性プラスチック材料の製造技術開発	東ソー株式会社(幹事企業) 三菱瓦斯化学株式会社
	多官能型環状カーボネート化合物の大量生産工程確立および用途開発	浮間合成株式会社
4 アルコール類からの化学品製造技術の開発	人工光合成型化学原料製造事業化開発	① グリーン水素(人工光合成)等からの化学原料製造技術の開発・実証 三菱ケミカル株式会社(幹事企業) 人工光合成化学プロセス技術研究組合
	CO ₂ 等を用いた基礎化学品製造技術の開発・実証	② CO ₂ からの基礎化学品製造技術の開発・実証 三菱ケミカル株式会社(幹事企業) 三菱瓦斯化学株式会社
	CO ₂ 等を原料とする、アルコール類及びオレフィン類へのケミカルリサイクル技術の開発	住友化学株式会社

社会実装に向けての活動 : GI基金 : Post人工光合成PJ

アルコール類からの化学品製造技術の開発

① グリーン水素(人工光合成)等からの化学原料製造技術の開発・実証

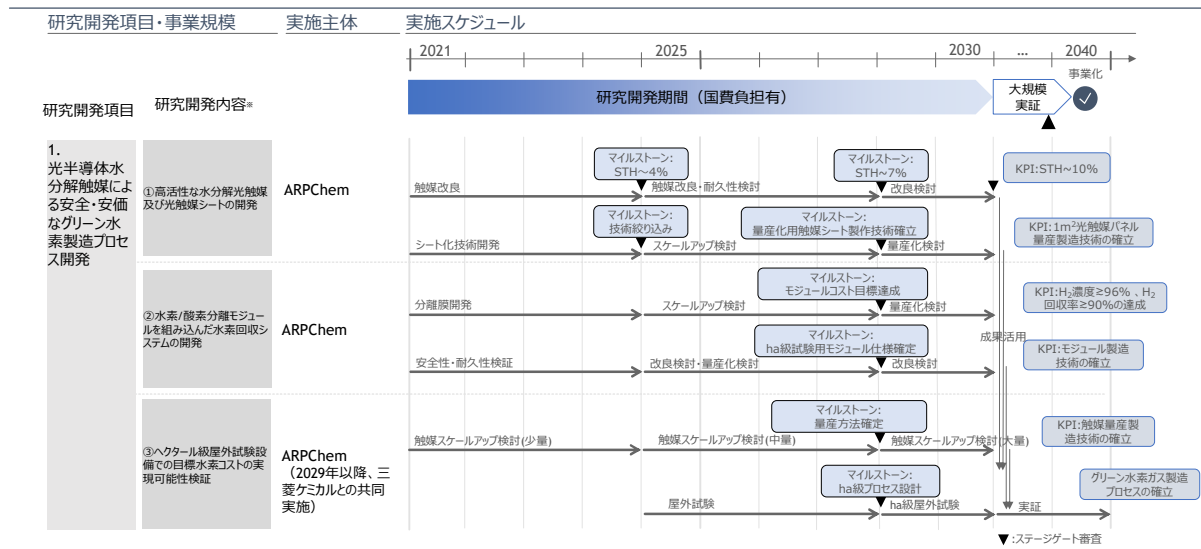
② メタノール、エタノール等からの基礎化学品製造技術の開発・実証



CO₂とグリーンH₂を原料とした化学品の製造の実現

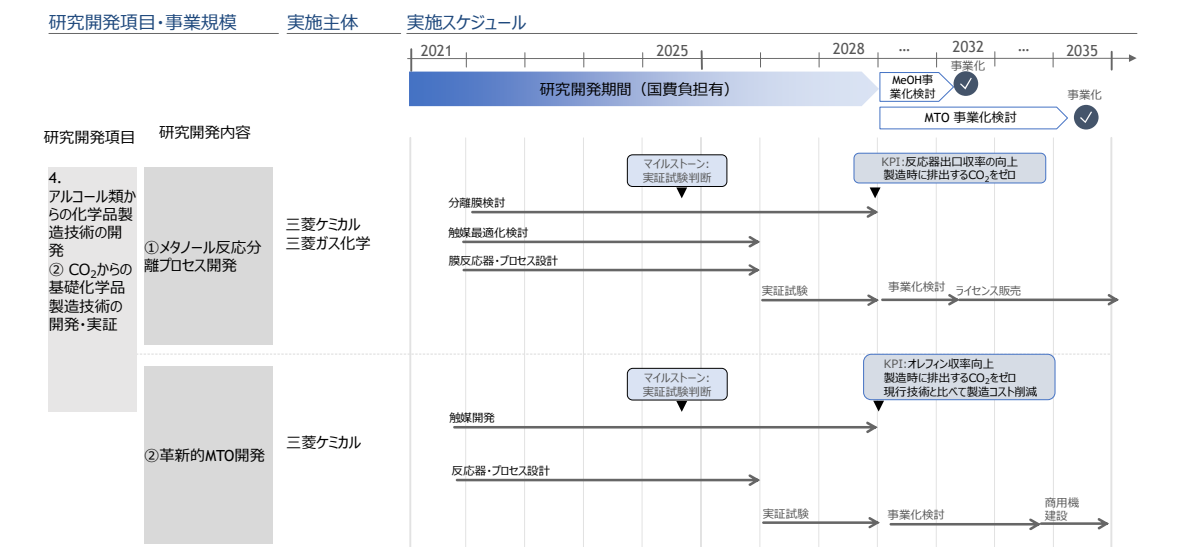
研究開発計画／実施スケジュール

複数の研究開発を効率的に連携させるためのスケジュールを計画



研究開発計画／実施スケジュール

複数の研究開発を効率的に連携させるためのスケジュールを計画



Ⅲ.1.7 成果物

【特許、論文、学会発表等の件数（2022年2月末現在）】*

区分 年度	特許出願*			論文		その他外部発表		
	国内	外国	PCT 出願	査読付き	その他	学会発 表・講演	新聞・雑誌等 への掲載	TV 放送
2012	3件	0件	0件	0報	0報	0件	3件	0件
2013	10件	1件	3件	2報	0報	15件	1件	1件
2014	25件	0件	5件	12報	0報	43件	2件	0件
2015	20件	8件	10件	13報	0報	60件	約50件	0件
2016	19件	9件	6件	20報	3報	70件	約50件	1件
2017	18件	6件	3件	16報	3報	43件	約50件	0件
2018	18件	11件	5件	13報	2報	59件	約60件	1件
2019	17件	8件	1件	11報	1報	28件	約60件	1件
2020	10件	13件	0件	14報	4報	16件	約60件	0件
2021	20件	1件	0件	14報	5報	33件	約80件	3件
合計	160件	57件	33件	115報	18報	367件	約400件	7件

*登録件数 国内:44件、外国:28件

注)

本事業原簿において、前回（2016年）作成した部分の「三菱化学」「横浜研究所」の記載はそれぞれ、「三菱ケミカル」*1「Science & Innovation Center」*2 に読み替える（*1 2017年4月1日に社名変更、*2 2019年4月1日に組織変更）。「国際石油開発帝石株式会社」は「INPEX」に読み替える（2021年4月1日に社名変更）。

III. 2 研究開発項目毎の成果 (2021 年作成版。2019 年中間評価版は添付資料に掲載)

III. 2. 1 ソーラー水素等製造プロセス技術開発 (革新的光触媒)

III. 2. 1. 1 光触媒や助触媒及びこれらのモジュール化技術等の研究開発

III. 2. 1. 1. 1 はじめに

1969年の酸化チタンを用いた光電気化学的水分解 (いわゆるホンダ・フジシマ効果) の発見以来、光触媒による水分解に関する研究が精力的に続けられている。従来は、酸化チタンに代表される、紫外光のみが利用可能な光触媒による水分解に関する研究が主流であったが、2006年には GaN:ZnO を用いた光触媒で、可視光照射下において実験室レベルの水分解が実現可能であることが、本プロジェクトの光触媒チームリーダーである堂免一成教授 (東京工業大学: 現東京大学/信州大学) らにより報告されている。本技術は、再生可能エネルギーである太陽光の、紫外光のみならず可視光領域のエネルギーも用いて水から水素を生成できる (ソーラー水素を生成可能) という観点で、画期的な技術である。

可視光応答型光触媒を実用化するためには、光触媒活性の向上及び大面積展開に向けた技術開発が必要である。高効率でソーラー水素等を製造できる大面積に展開可能な光触媒システムを開発することが出来れば、経済性の観点からもソーラー水素等の製造がより現実的なものになると見込まれる。また、水分解によるソーラー水素等の製造には酸素発生も伴うため、爆発を避け安全に水素を取り出す技術開発も必要となる。



図III. 2-1-1-1-1. 可視光応答型光触媒を実用化するための取り組み

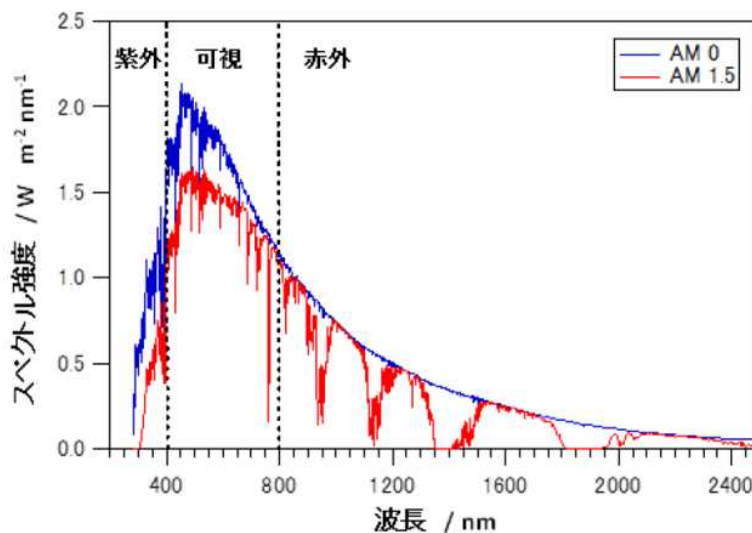
太陽エネルギーによりソーラー水素等を製造するためには、光照射により電子と正孔の対から成る光励起キャリアを生成する「光触媒」と、光励起キャリアが触媒表面に到達してから水の分解反応等に利用されることを助ける働きをする「助触媒」が必要である。太陽エネルギー変換効率の向上を図るためには、光触媒において「吸収波長の長波長化」と、「量子効率の向上 (入射した光子がソーラー水素等生成反応に使われる効率)」を両立する必要がある。地上に届く太陽光の強度は波長 400nm から 800nm の範囲の可視光領域が最も強いため、長波長の光を吸収可能な光触媒開発が必要となる。また従来の多くの光触媒は、その結晶中の欠陥や光触媒/助触媒界面が

光励起キャリアの再結合中心として働き、量子効率の低下を招いていると考えられる。そこで本研究開発では、光触媒等の太陽エネルギー変換効率を向上するために、材料の探索や合成手法の開発によって吸収波長を長波長化した光触媒を開発すると同時に、この長波長応答型光触媒の高品質化（低欠陥化）を行う。さらにソーラー水素等の製造において重要な役割を果たす助触媒の材料開発を併せて実施し、助触媒と光触媒の界面を設計等によって最適化する。

光触媒等を大面积に展開するためのモジュール開発は、基板等へ光触媒等を固定した「光触媒パネル」の開発が主体となる。光触媒等を基板に固定する方法は、光触媒材料系及びその合成法等に強く依存するため、用いる長波長応答型光触媒材料系に最適な固定方法を開発する。また、光触媒パネルでは光触媒等が基板に固定されているため、水中の光触媒粒子が攪拌によって移動できる実験系とは異なり、水分解反応等の原料となる水や、反応生成物である水素等、様々な物質の拡散性を確保する必要がある。さらに、水分解によって水素と酸素の混合気体が生成することから、爆発を回避して安全に分離膜モジュールに生成気体を運ぶ構造等の開発が必要となる。

III. 2. 1. 1. 2 エネルギー変換効率の高い光触媒の開発

地表における太陽光スペクトルは、可視光領域の波長約 500nm で極大を持ち、赤外領域に長く尾をひく形である（図III. 2-1-1-2-1）。太陽光エネルギーを効率よく水素エネルギーに変換するためには、紫外光から可視光に至る幅広い波長の光を吸収し、効率よく水素エネルギーへと変換することが必要不可欠である。しかし、従来の光触媒は、吸収端波長が紫外領域から 500nm 程度に相当するものが大部分であった。

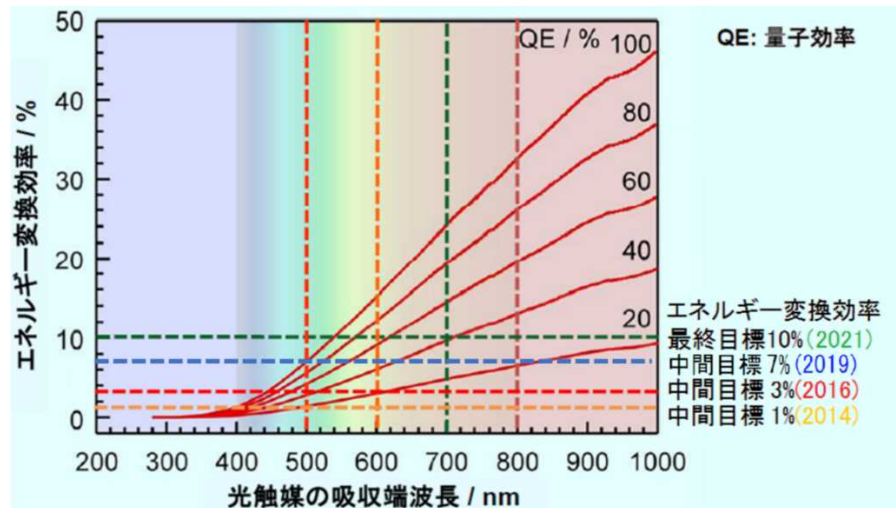


図III. 2-1-1-2-1. 太陽光エネルギースペクトル（波長分布）

（出典：<http://rredc.nrel.gov/soler/spectra/am1.5>）

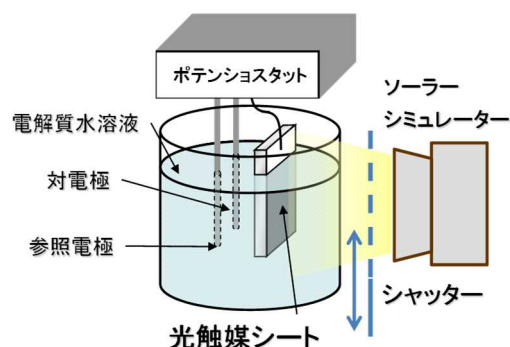
光触媒の吸収端波長と達成される量子収率を仮定すると、その光触媒のエネルギー変換効率（STH：Solar to Hydrogen Energy Conversion Efficiency）を読み取ることができる（図III. 2-1-1-2-1-2）。本プロジェクトにおいては、このエネルギー変換効率を、PJ 開始となる 2012 年度から 3 年後（2014 年度末）に 1%、5 年後（2016 年度末）に 3%、8 年目（2019 年度末）に

7%、10年後（2021年度末）に10%に到達させるとの目標を掲げて、光触媒開発を進めた。図Ⅲ. 2-1-2-1-2より、本PJの最終目標（太陽光エネルギー変換効率10%）へと到達するには、量子収率100%を仮定した場合には520nm、量子収率60%を仮定した場合には600nm、量子収率40%を仮定した場合には700nmの吸収端を有する光触媒を開発することが必要となる。



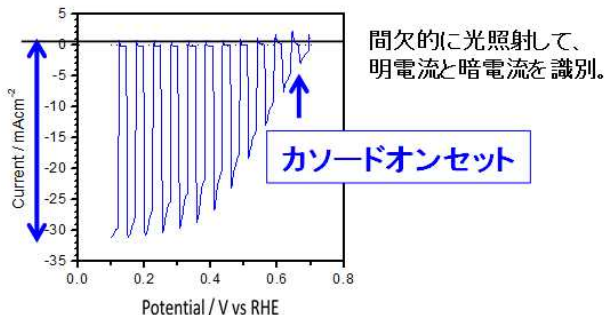
図Ⅲ. 2-1-2-1-2. 光触媒の吸収端波長・量子収率と太陽光エネルギー変換効率
(<http://rredc.nrel.gov/soler/spectra/am1.5> より算出)

開発した光触媒は、シート化（電極化）して光電気化学測定を行うことで、太陽エネルギー変換効率を評価した。図Ⅲ. 2-1-2-1-3に光電気化学測定装置を、図Ⅲ. 2-1-2-1-4に、典型的な光触媒シートの電流-電位特性を示す。光照射に伴う光電流（明電流）と、光照射に依らない暗電流とを識別できるように、間欠的に光照射を行っている。p型材料の水素発生用光触媒では、光照射によって水素発生に由来する還元電流が流れている。太陽光エネルギー変換効率は、還元電流値の大きさに比例するため、還元電流が大きな光触媒を見出す必要がある。この例の場合、0.65V vs. RHE以下の電位で光電流が得られており、光電流が得られ始める0.65V vs. RHEをカソードオンセットとよぶ。一方、n型材料の酸素発生用光触媒では、光照射によって酸素発生に由来する酸化電流が、この場合は0.45V vs. RHEから流れ始めており、その0.45V vs. RHEをアノードオンセットとよぶ。

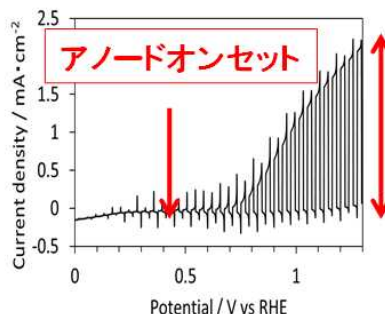


図Ⅲ. 2-1-2-1-3. 水素及び酸素発生用光触媒の性能評価装置

光照射で還元電流が流れ、水素が発生する：
p型材料、水素発生用光触媒

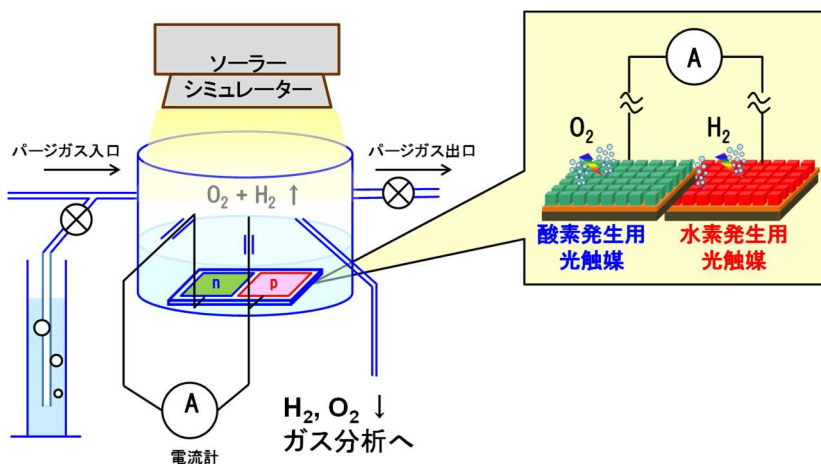


光照射で酸化電流が流れ、酸素が発生する：
n型材料、酸素発生用光触媒



図Ⅲ. 2-1-2-1-4. 光触媒シートの電流-電位特性

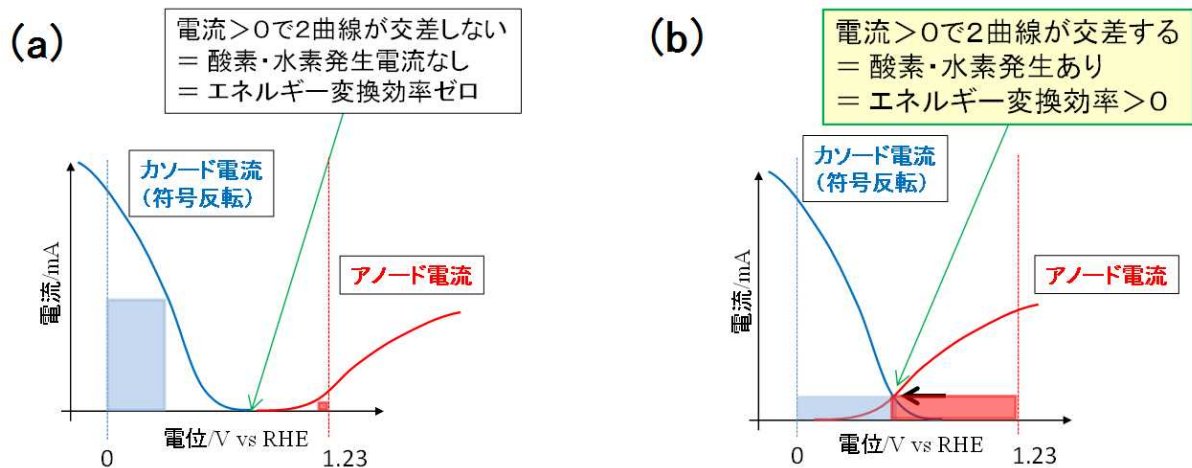
酸素発生用光触媒シートと水素発生用光触媒シートを導線でつないだ2電極セルに対し、ソーラーシミュレータを用いて疑似太陽光を照射し、生成した水素と酸素をガスクロマトグラフで定量すると同時に電極間に流れる電流も計測することで、太陽エネルギー変換効率の定量的評価が可能となる(図Ⅲ. 2-1-2-1-5)。



図Ⅲ. 2-1-2-1-5. 水分解定量システムの付属した2電極セルの模式図

図Ⅲ. 2-1-2-1-6 (a)には、光触媒シートの電位-電流曲線が示されており、青の曲線が水素発生用光触媒シート(カソード: 符号を反転してプラス側に表示)、赤の曲線が酸素発生用光触媒シート(アノード)である。青の矩形は、カソード電流曲線と電流=0の直線と電位=0の直線で囲まれた図形に内接する面積最大の矩形である。この矩形の面積の大きさが、水素発生用光触媒のHC-STH(Half-cell Solar-to-Hydrogen Efficiency: 半反応太陽光水素変換効率)を表す。赤の矩形はアノード電流曲線と電流=0Vの直線と、水の電気分解に必要な電位=1.23Vの直線で囲まれた図形に内接する面積最大の矩形である。この矩形の面積の大きさが、酸素発生用光触媒のHC-STHをあらわす。ここに例示された水素発生用光触媒の最適動作電位は0.3V vs. RHE

付近であり、酸素発生光電極の最適動作電位は 1.1V vs. RHE 付近である。これら 2 電極を組み合わせると 2 電極セルを作製した場合、両者が 0 でない有限値をとる電位範囲が存在しない。このような 2 電極セルに光を照射しても電流は流れず、水素も酸素も発生しない。このように、光電流値のみならず光電流の交点の位置を制御することが重要である。

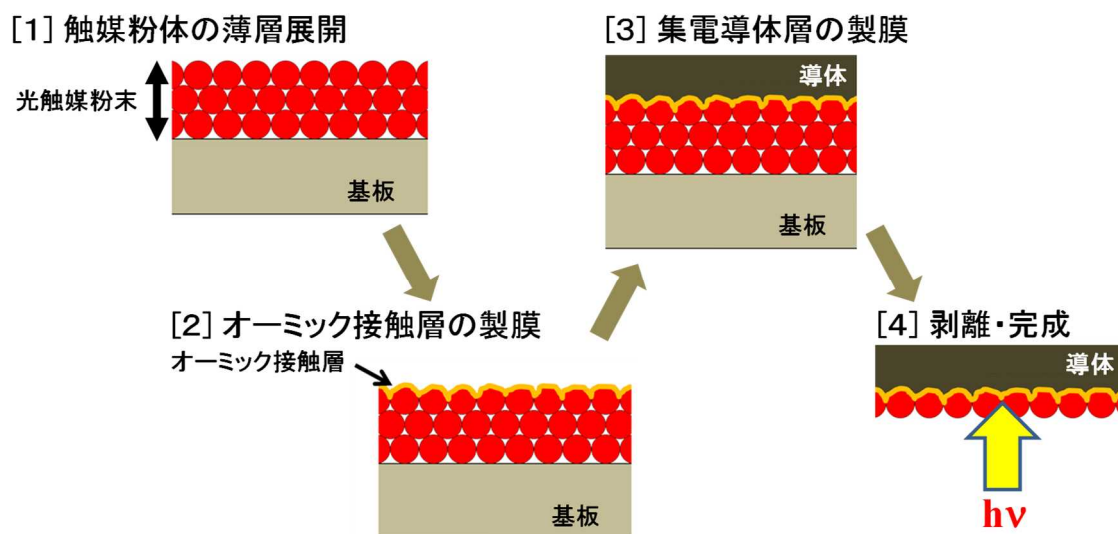


図Ⅲ. 2-1-2-1-6. 光電気化学特性曲線のクロスオーバー

図Ⅲ. 2-1-2-1-6 (b) のように酸素発生光触媒のアノードオンセットがマイナス側にシフトした場合、この図では 0.5V vs. RHE 付近が交点となり、両者がともに 0 でない有限値を取る電位範囲が生じる。このような場合、両電極を電気的に接続して光を照射すると、水分解が起こって水素と酸素が発生する。そして、水素発生光触媒に残された正孔と、酸素発生光触媒に残された電子が再結合することで、両曲線の交点に相当する電流が流れる。このとき、図中に示した青と赤の矩形の面積の平均がエネルギー変換効率となる。

このように、交点における電流値（すなわち水素・酸素の発生量）を増加させるためには、酸素発生用光触媒および水素発生用光触媒の照射時の電流値を上げるとともに、酸素発生用光触媒のアノードオンセットをマイナス側にシフトさせること、および水素発生光触媒のカソードオンセットをプラス側にシフトさせることが極めて重要となる。

光触媒は、粉体で得られる材料系が多いため、これらの活性評価には粒子転写法で作製した光触媒シートを用いる。粒子転写法の詳細は以下である。まず基板上に光触媒粒子を堆積させ、その上にスパッタ法や蒸着法を用いてコンタクトをとるためのオーミック接触層を形成する。さらにその上に導体層を形成して最後に基板を剥離し、余分な粒子を超音波等により除去することで光触媒微粒子からなるシートを得る。図Ⅲ. 2-1-2-1-7 に、その工程図を示す。



図Ⅲ. 2 - 1 - 2 - 1 - 7. 粒子転写法による光触媒電極の作製法

Ⅲ. 2. 1. 1. 3 水素発生用光触媒の開発

本PJでは、水素発生用光触媒に関して、カルコゲナイド系、酸硫化物系、等の様々な材料を検討した。代表的な水素発生光触媒とその到達性能を表Ⅲ. 2 - 2 - 1 - 3 - 1 に示す。(NEDO 人工光合成PJ 成果報告会資料)

表Ⅲ. 2 - 2 - 1 - 3 - 1. 本PJで検討した代表的な水素発生光触媒

光触媒材料	吸収端 波長/nm	表面 修飾材料	電流密度		耐久性		進捗度 評価
			2016年度 中間評価時	2021年度	2016年度 中間評価時	2021年度	
Cu(In,Ga)Se₂	1100	Pt(助触媒) CdS(多層構造)	15 mAcm ⁻² @0.6 V _{RHE}	20 mAcm ⁻² @0.6 V _{RHE}	1日程度	1日程度	◎
ZnSe: Cu(In,Ga)Se₂	900	RuO ₂ /CdS	5.5 mAcm ⁻² @0.6 V _{RHE} (Pt)	2.9 mAcm ⁻² (RuO ₂) @0.6 V _{RHE}	数時間 (Pt)	2日程度 (RuO ₂)	○
Cu_{0.8}Ga_{0.8-x} In_xZn_{0.4}S₂ (CGISZ)	900	Pt(助触媒) CdS(多層構造)	3.3 mAcm ⁻² @0.6 V _{RHE} (粉末)	4.7 mAcm ⁻² (粉末) 7 mAcm ⁻² (薄膜) @0.6 V _{RHE}	数時間	数時間	○

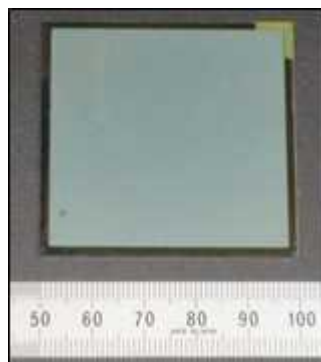
これらの水素発生光触媒の中で、最も高性能を示した Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ (以下、CIGS と省略) に関し、以下に説明する。(NEDO ニュースリリース 2018 年 8 月 27 日)

本プロジェクトでは、長波長の光を吸収する光触媒材料の一つとして、カルコゲナイド系材料の開発を進めた。中でも CIGS は、赤外領域までの太陽光 (x の組成比により 750nm ~1230nm まで変化) を利用できるという特徴を持ち、既に太陽電池材料としてメートルスケールの製造技術が確立されている材料である。この CIGS は p 型半導体であり、その表面に n 型半導体を成膜し pn 接合を構成することで、光照射により CIGS 固体内で生成した電子と正孔を効率的に分離し、再結合を抑制させることで高い量子効率を得られることが知られていた。本研究では、これらの知見を参考にした上で、以下の 2 つの工夫により、CIGS 中で光照射により生じた電子を用いて、水から高効率で水素を生成させることに成功した。

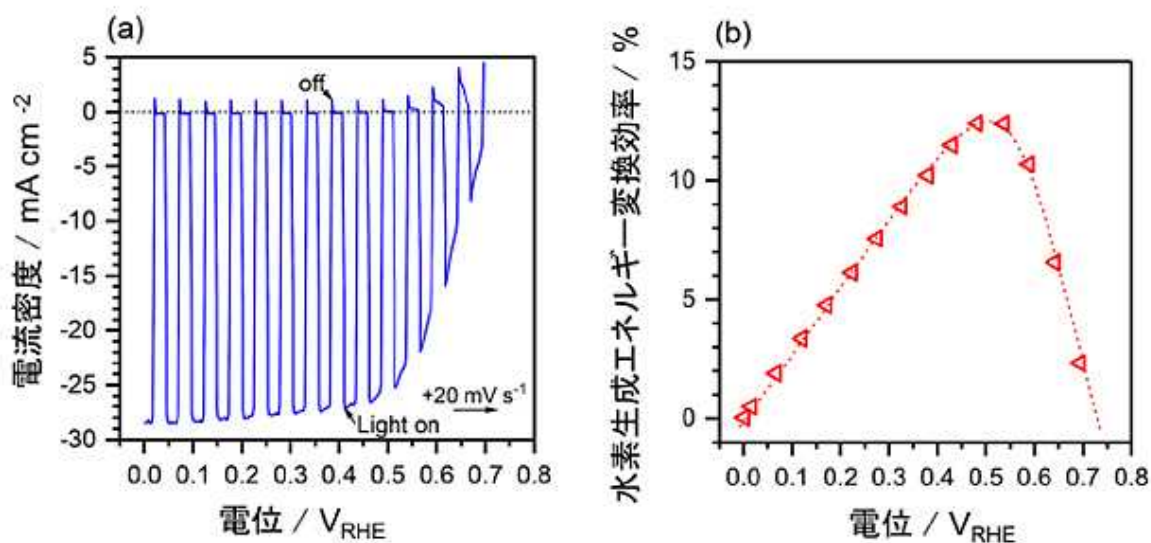
1) 高負荷条件では CIGS と n 型半導体の間の障壁が原因で電子が注入されにくくなり、結果的に効率が顕著に低下していた。本研究では、新規組成の CIGS を開発することにより障壁の問題を解消、世界最高性能の水素生成反応を達成した。

2) 大電流密度で水分解反応を進行すると、液相側の電気抵抗をはじめとした効率低下要因が顕在化していた。本研究では、電解液の成分等を最適化することにより、効率的に水素が得られるようになった。

この 2 つの工夫により、水素生成エネルギー変換効率 (HC-STH) は、最大で 12.5% (20 mA/cm² @ 0.6V_{RHE}) を達成した。この変換効率は、非単結晶の水素生成光触媒の中で、世界最高の特性である。



図Ⅲ. 2-2-1-3-1. 本PJで開発した CIGS をベースとした水素生成光触媒電極 (5cm×5cm)



図Ⅲ. 2-2-1-3-2. 最適組成の電解液中における、開発した CIGS をベースとした水素生成光触媒の、

(a)電流電位曲線、および (b) 水素生成エネルギー変換効率

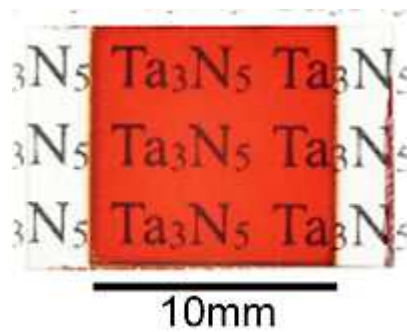
Ⅲ. 2. 1. 1. 4 酸素発生用光触媒の開発

酸素発生用光触媒に関しては、酸化物、(酸)窒化物、カルコゲナイド系、硫化物系等の材料を検討した。代表的な水素発生光触媒とその到達性能を表Ⅲ. 2-1-1-4-1に示す。(NEDO 人工光合成 PJ 成果報告会資料)

表Ⅲ. 2-1-1-4-1. 本 PJ で検討した代表的な酸素発生光触媒

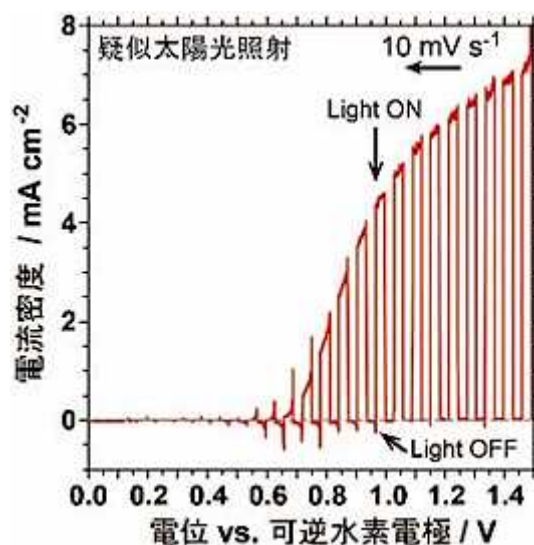
光触媒材料	吸収端波長 /nm	助触媒	最大電流密度		耐久性		進捗度評価
			2016年度 中間評価時	2021年度	2016年度 中間評価時	2021年度	
SnNb ₂ O ₆ 粒子転写	520	CoO _x	1.5 mAcm ⁻² @0.6V _{RHE}	*	1日程度	*	*
Ta ₃ N ₅ 薄膜	600	CoPi	6 mAcm ⁻² @1.23V _{RHE}	8.7 mAcm ⁻² @1.23V _{RHE}	1日程度	1日程度	○
Ta ₃ N ₅ 透明薄膜	600	NiFeO _x	-	7.4 mAcm ⁻² @1.23V _{RHE}	-	数十分程度	◎
Ta ₃ N ₅ ナノロッド	600	NiFeO _x	-	10 mAcm ⁻² @1.23V _{RHE}	-	数十分程度	◎
BaNbO ₂ N粒子転写	750	CoO _x CoFeO _x	1.4 mAcm ⁻² @1.23V _{RHE}	5.2 mAcm ⁻² @1.23V _{RHE}	-	数十分程度	○

これらの酸素発生光触媒の中で、最も高性能を示した Ta₃N₅に関し、以下に説明する。(NEDO ニュースリリース 2019年1月25日)



図Ⅲ. 2-1-1-4-1. 開発した窒化タンタル (Ta_3N_5) 光触媒からなる赤色透明な酸素生成光電極

酸素生成用光触媒である窒化タンタル光触媒は、400nm から 600nm までの可視光を吸収し、光触媒的に水を分解できる材料として知られており、これまでに、窒化タンタルをベースとした酸素生成用光触媒の研究開発が、国内外で精力的に進められている。本PJでは、この窒化タンタルを成膜する導電性基板として、透明で低抵抗、かつ耐熱性に優れた $\text{GaN}/\text{Al}_2\text{O}_3$ を適用するとともに、スパッタリングによる成膜条件を最適化し、温和な条件での窒化により赤色透明な酸素生成光電極を開発することで、高効率に水から酸素を生成することに成功した（2018年度の成果）。この酸素生成光電極を電解液に浸して疑似太陽光を照射し、外部電源から電位を印加すると、光電極上で水の酸化反応が起こり、酸素が生成される。水の酸化反応は理論的には 1.23V vs. RHE よりも高い電位で起こるが、光のエネルギーを利用することで、より低い電位から水の酸化反応が可能となり、酸素を生成する。本PJで開発した酸素生成光電極は、0.6V vs. RHE 近辺から水の酸化反応が起こり、1.23V vs. RHE で 6.3mA cm^{-2} の光電流を発生し、疑似太陽光の照射下における窒化タンタル光触媒の理論最大電流値の 50% に迫る性能を達成した。



図Ⅲ. 2-1-1-4-2. 開発した窒化タンタル光触媒をベースとする酸素生成光電極の電流-電位曲線

この酸素生成光電極は、赤色透明という大きな特徴を持っており、600nm よりも長波長の光を背面に透過させることが可能となる。透過吸収スペクトル測定の結果から、600nm よりも長波長側の光透過率は 70%以上であることが確認された。これにより、600nm よりも長波長側の光を水分解に利用できる水素生成光電極と組み合わせることで、後述する 2 段型の水分解用タンデムセルの 1 段目（前面）として利用することが可能となる。

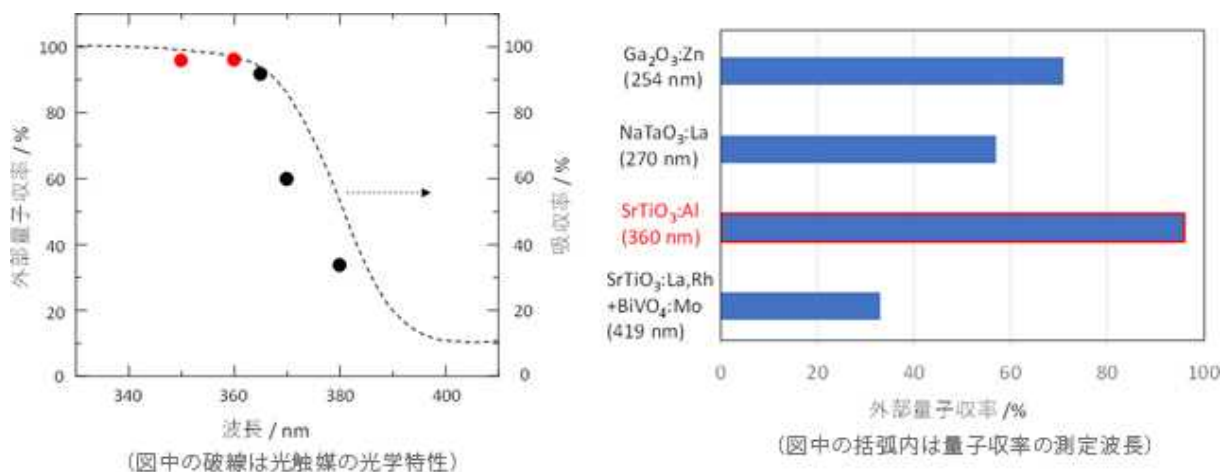
本 PJ では、2019 年度以降も Ta₃N₅ 電極の更なる高性能化を推進し、プロジェクト終了時には、Ta₃N₅ 透明薄膜で 7.4 mA/cm²@1.23V_{RHE}、Ta₃N₅ ナノロッド電極で 10mA/cm²@1.23V_{RHE} を達成した（2021 年度の成果）。

III. 2. 1. 1. 5 単独で水の全分解が可能な光触媒の開発

本 PJ では、Al ドープ SrTiO₃ が、100%に近い量子収率で水の全分解を実現できることを世界で初めて見出した（NEDO ニュースリリース 2020 年 5 月 29 日）。また、可視光を吸収可能な Ta₃N₅ 単結晶（吸収端波長 600nm）、および Y₂Ti₂O₅S₂（吸収端波長 640nm：以下 YTOS と省略）が、単独で水の全分解が可能な光触媒であることを世界で初めて見出した。本節では、水全分解が可能な、これら 3 つの粉末型光触媒について説明する。

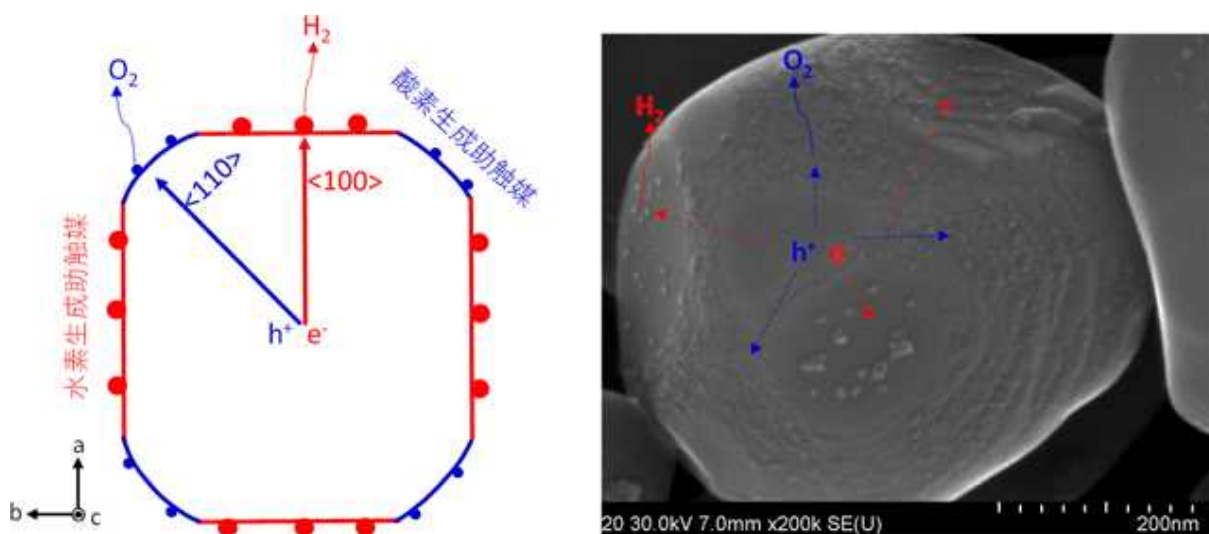
半導体光触媒による水の水素と酸素への分解は、可逆的で多電子移動を含む光化学反応である。そのため、再結合や逆反応などの機会を多く含み、必然的に反応効率低下は避けられない。このような反応において、従来は、100%に近い量子収率の反応は実証されていなかった。光触媒内で何らかの“特別な機能”が作用しなければ、そのような効率で水分解反応は進行し得ない。現に、これまでに開発された水分解光触媒では、紫外光励起を必要とするバンドギャップの大きな酸化物でも、多くの場合 10%以下の量子収率しか得られておらず、50%以上の量子収率で水分解が進行したのは、わずか数例に過ぎなかった。

本 PJ では、“100%に近い量子収率で水分解は実現できる”ということ、世界で初めて実証した（2020 年度の成果）。代表的な酸化物光触媒である Al ドープ SrTiO₃ 微粒子の表面に、Rh/Cr₂O₃ からなる水素生成助触媒と CoOOH からなる酸素生成助触媒を光電着法により担持することで、従来の含浸法で助触媒を担持した場合と比較して水分解活性が向上し、350~360nm の波長範囲では、外部量子収率（照射した光子数に対する反応に利用された光子数）は 96%に達した。この場合、光触媒に吸収された光のほぼ 100%を反応に利用できている計算となる。



図Ⅲ. 2-1-1-5-1. 本PJで開発したAlドープSrTiO₃光触媒における外部量子収率の波長依存性(左図)と既存の高活性光触媒との比較(右図)

この高活性な光触媒の構造を調べることで、その“特別な機能”を明らかにした。用いた半導体光触媒は、フラックス法で合成した結晶癖のある微粒子で、{100}面、{110}面という異なる特定の結晶面が露出している。このような半導体微粒子において、光によって励起された電子と正孔がそれぞれ{100}面、{110}面に選択的に移動する異方的電荷移動という現象が起こり、これが効果的に利用されている。光電着法では、光により励起された電子が到達する結晶表面に水素生成助触媒が還元的に、正孔が到達する別の結晶表面に酸素生成助触媒が酸化的に、それぞれ析出一担持される。これは、半導体微粒子内で電位勾配があり、その整流作用により、励起された電子と正孔を異なる方向に移動させ、空間的に電荷分離できていることを意味する。電子と正孔が、光電着法で担持した助触媒により水素および酸素生成反応で速やかに消費されることで、再結合がほぼ完全に抑えられ、100%に近い量子収率での水分解反応が達成可能となった。



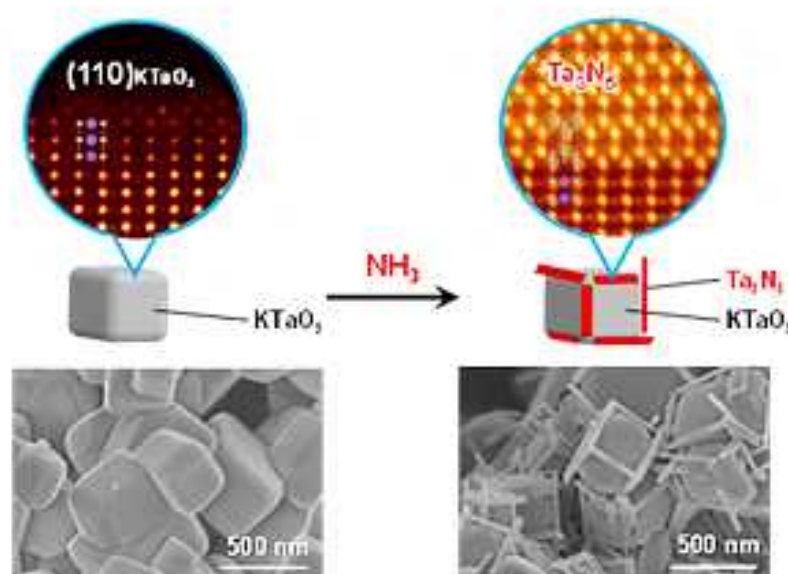
図Ⅲ. 2-1-1-5-2. 空間的電荷分離機能による高効率水分解光触媒の反応モデルと構造

光エネルギー変換の最も重要な要素は、光励起された電子と正孔を一定の方向に移動させるこ

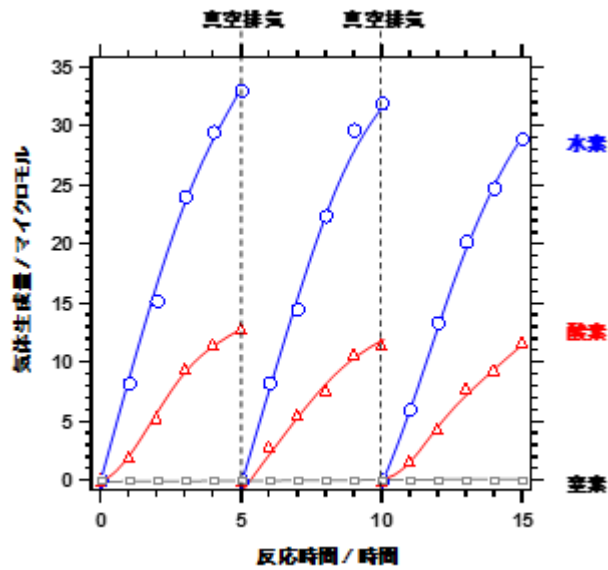
とであり、本研究によって開発された光触媒は、その原理を具現化したものとなっている。植物の光合成においても、電荷移動を一方通行にすることで高い量子収率が得られているが、それは複雑な蛋白質構造によって可能となり、それを人工的に再現することは非現実的である。本PJで開発した光触媒は、簡易構造で人工的に作り出すことが可能であり、高効率なソーラー水素製造技術実現に不可欠な高活性光触媒の明確な設計指針となる。

このように、Al ドープ SrTiO₃ は、吸収した光のエネルギーを、ほぼ 100% の効率で水素エネルギーへの変換可能という性質を持つ、世界で初めて見出された光触媒である。一方、Al ドープ SrTiO₃ は、紫外光しか吸収できないという特性を有するため、STH は 1% 弱にとどまる。それゆえ、より長波長まで吸収可能な粉末型光触媒の開発が望まれていた。このような要請を満たす光触媒として、本PJでは、吸収端波長が 600nm である Ta₃N₅ 単結晶 (NEDO ニュースリリース 2018 年 9 月 4 日)、および、吸収端波長が 640nm である YTOS (NEDO ニュースリリース 2019 年 7 月 3 日) を見出している。

Ta₃N₅ は、600nm までの波長範囲の紫外光および可視光を吸収し、水を水素と酸素に分解することが可能なバンド構造を有することが 2000 年頃に判明した。しかし、従来の合成手法では、原料の酸化物をアンモニア気流中で長時間加熱していたために、良質な窒化物微粒子の合成が困難で、Ta₃N₅ 光触媒を用いた水の全分解は実現できていなかった (酸素のみを発生可能)。そこで本PJでは、既存の窒化物合成手法とは異なる原料の選定と合成条件を検討した結果、複合酸化物 (タンタル酸カリウム、KTaO₃) 微粒子を、従来の 1/10 以下の短時間で窒化することで、複合酸化物微粒子上に Ta₃N₅ 単結晶を直接形成し、さらに水素生成反応を促進する助触媒を担持させることで、光励起された電子と正孔を水分解反応に有効利用することが可能となり、水の全分解を達成した。

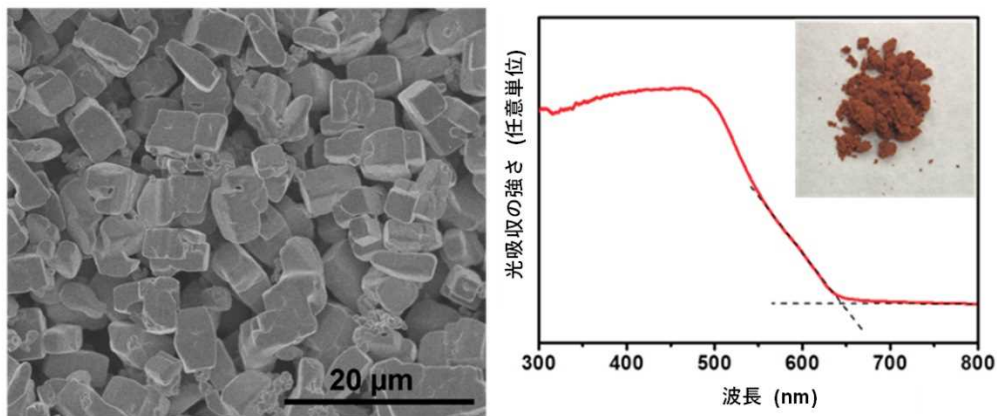


図Ⅲ. 2-1-1-5-3. Ta₃N₅ 単結晶の合成



図Ⅲ. 2-1-1-5-4. Ta₃N₅単結晶による疑似太陽光下での水分解反応

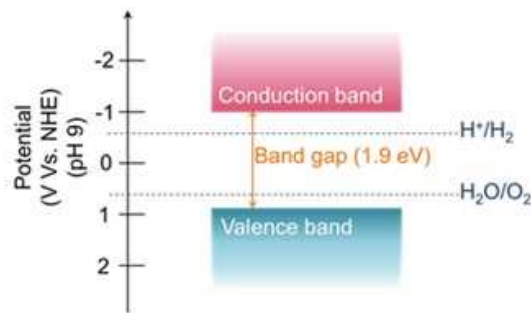
酸化物半導体材料の酸化物イオン (O²⁻) の一部が硫化物イオン (S²⁻) に置換された酸硫化物半導体材料は、2000 年ごろから可視光を吸収して弱アルカリ性の水を水素と酸素に分解できる可能性を持つ光触媒材料として注目されてきた。しかし、水中で光照射すると、S²⁻イオンが酸化されやすいために、光触媒材料自身が分解しやすいという問題があり、水から水素と酸素を同時かつ持続的に発生させることはできなかった。本 PJ では、より安定した酸硫化物光触媒材料の探索とともに、水分解反応の条件や、水素生成反応と酸素生成反応を効率よく進行させる助触媒の研究を進めた結果、水の全分解が可能な YTOS を見出した。



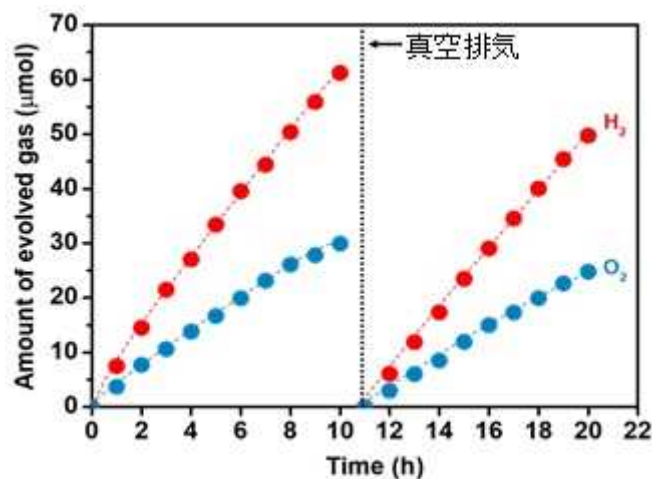
図Ⅲ. 2-1-1-5-5. YTOS の電子顕微鏡写真 (左) と吸収スペクトル (右)

YTOS は、波長 640nm 以下の太陽光を吸収し、弱アルカリ性水溶液中で水を水素と酸素に分解することが可能なバンド構造を有している (図Ⅲ. 2-1-1-5-6)。本 PJ では、YTOS 光触媒に、水素生成用助触媒として Cr₂O₃ で被覆された Rh 微粒子、酸素生成用助触媒として IrO₂ 微粒子、の両者を担持する手法を開発した。さらに、反応溶液の pH 値を調整することで、光励起

された電子と正孔を水分解反応に有効利用できるようになり、可視光による水分解が可能な酸硫化物光触媒の開発に成功した。従来の酸硫化物光触媒は、酸素を発生することが不可能であったが、YTOS 光触媒は、20 時間にわたって持続的に水を水素と酸素に 2 : 1 の比率で分解できることを確認した (図Ⅲ. 2-1-1-5-7)。この光触媒は、水中に微粒子として分散することで、波長 640nm 以下の太陽光、および疑似太陽光を吸収して水を分解することが可能である。



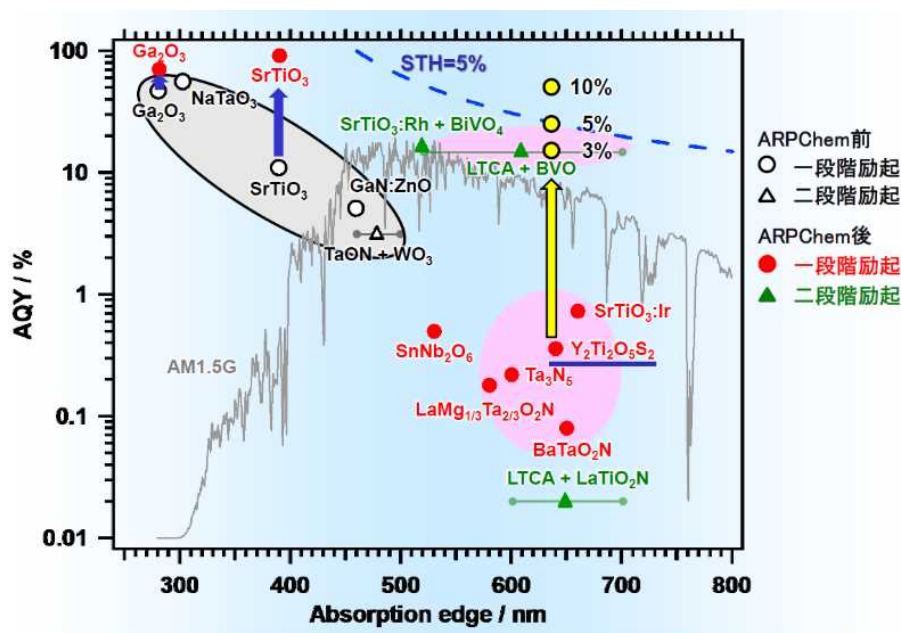
図Ⅲ. 2-1-1-5-6. YTOS のバンドギャップのエネルギー準位



図Ⅲ. 2-1-1-5-7. YTOS 光触媒による可視光下で安定した水分解を実証

このように、本 PJ では、可視光を吸収し水の全分解が可能である粉末光触媒として、Ta₃N₅ 単結晶 (吸収端波長 600nm)、および YTOS (吸収端波長 640nm) を見出した。しかし、これらの光触媒は、現時点ではまだ、吸収した光を水素に変換するための量子収率が低いため、STH は 1%弱に留まっている。今後は、Al ドープ SrTiO₃ で見出された、吸収した光のエネルギーを、ほぼ 100%の効率で水素エネルギーへと変換するための光触媒設計指針を参考にして、実用レベルである STH ≥ 5%に向け、Ta₃N₅ 単結晶や YTOS に代表される、可視光吸収が可能な粉末型光触媒の STH を向上させてゆく。このためには、Al ドープ SrTiO₃ で有効であった、①酸素発生に有効な結晶面と水素発生に有効な結晶面を併せ持つ光触媒結晶の形成、②適切な結晶面への酸素発生用助触媒と水素発生用助触媒の導入、③光励起によって生成した電子とホールが再結合しないための光触媒の粒子径制御、④電子、ホールのトラップとなる欠陥が存在しない光触媒結晶の生成、等の知見を応用することで、Ta₃N₅ 単結晶や YTOS の STH と触媒寿命を向上させてゆくこ

とが、今後の課題となる。

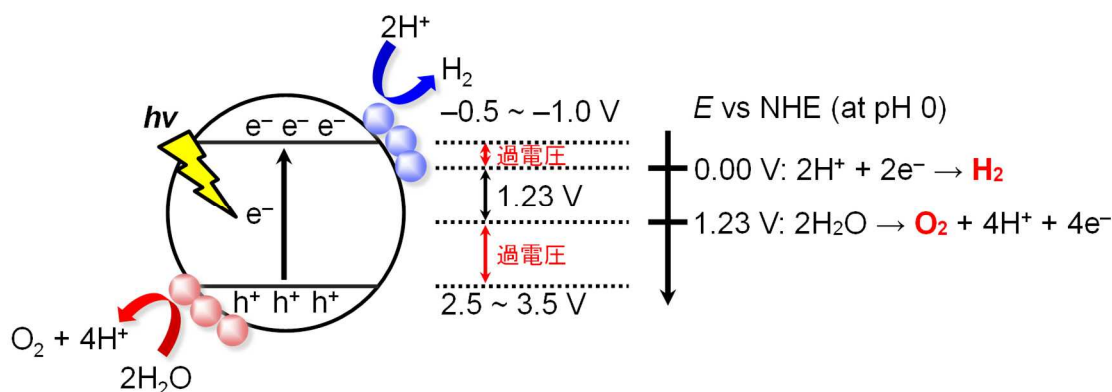


図Ⅲ. 2 - 1 - 1 - 5 - 8. 実用レベル(STH \geq 5%)の水分解光触媒開発の可能性

Ⅲ. 2. 1. 1. 6 助触媒開発の意義

光触媒による水の完全分解は、光吸収によって励起され電荷分離状態にある電子及び正孔を、それぞれ水素発生及び酸素発生反応に用いることで進行する。ところが、光触媒自体には、水素または酸素を発生する能力が備わっていないことが多いため、励起された電子または正孔を受け取って水素または酸素発生を行う「助触媒」が必要となる。

水の完全分解に必要なエネルギーは、熱力学的には 1.23 eV である。ところが、水の分解反応には活性化エネルギーが必要であるため、実際には 1.23 eV のエネルギーを反応系に注入しても反応は進行しないか、あるいは極めて遅く、活性化エネルギー分の過電圧が必要である。現在までに開発されている光触媒のエネルギーギャップは、理論的に水の分解に必要なエネルギーよりもはるかに大きい。例えば、代表的な光触媒である酸化チタンのエネルギーギャップは 3.2eV であり、従来は過電圧についてあまり考慮する必要がなかった (図Ⅲ. 2 - 1 - 1 - 6 - 1)。



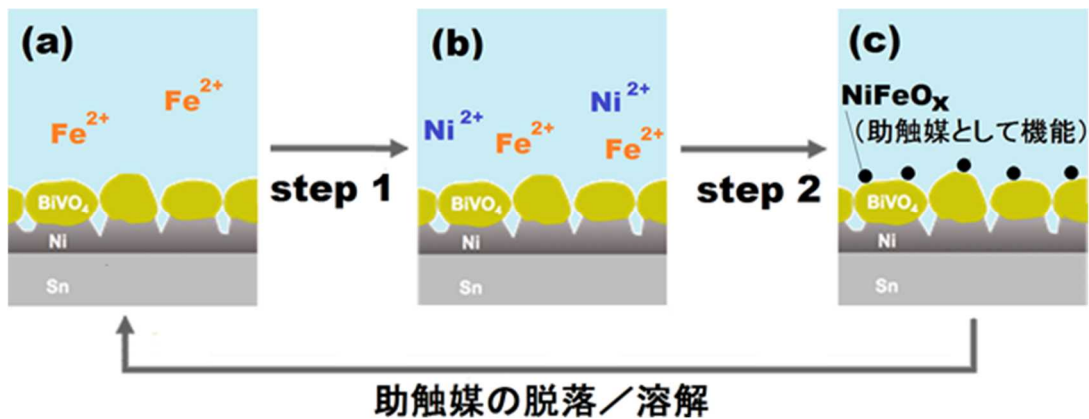
図Ⅲ. 2-1-1-6-1. 光触媒及び助触媒の概念図

しかしながら、太陽光の変換効率 10%以上で水の分解反応を達成するためには、なるべく幅広い太陽光の波長成分を利用する必要があり、光触媒の長波長化は必要不可欠である。長波長化に伴い、光触媒の有するエネルギーギャップは小さくなるため、必然的に助触媒の得られる過電圧は小さくなる。そのため、目的達成のためには、なるべく小さな過電圧で水を分解する助触媒の開発が必要と考えられる。

このような観点から、本PJでは、固体系助触媒（ナノ粒子助触媒）に関する検討、および、その長寿命化に関する検討を行った。本成果報告書では、代表的な研究成果として、助触媒の長寿命化について説明する。

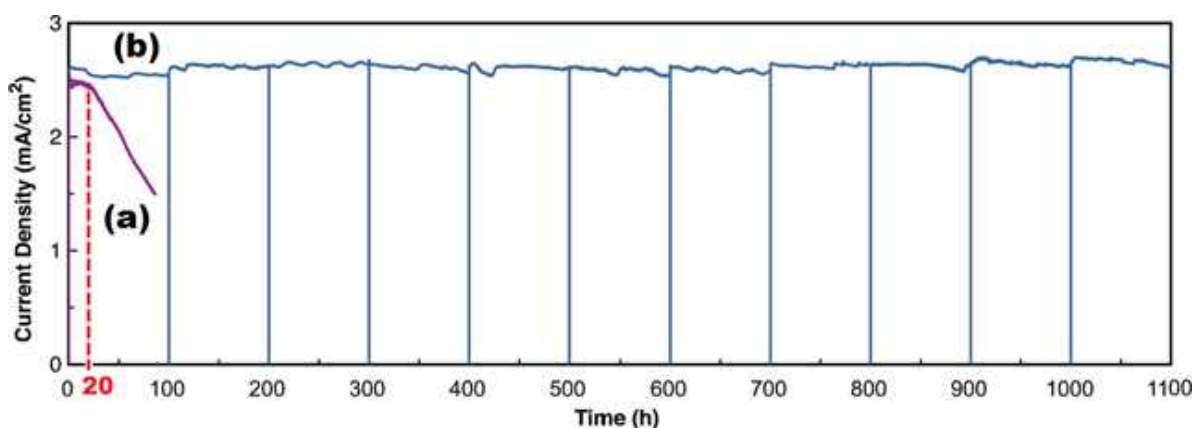
Ⅲ. 2. 1. 1. 7 助触媒の長寿命化の検討

水素発生用助触媒としては白金やロジウム等の貴金属が用いられ、酸素発生用助触媒としては鉄、ニッケル、コバルトなどの酸化物が用いられるが、これら助触媒は、通常は厚さ数 10nm 以下の薄膜または同様のサイズの微粒子として、スパッタ等を用いて光触媒上に固定化されるが、水分解反応を長時間行う過程で助触媒が水中に脱落、溶解してしまい、光触媒の長寿命化を妨げる要因の一つとなる場合が多い。本課題を解決するために、世界最高水準の酸素発生機能を有する可視光応答性光触媒である BiVO_4 の粉末をガラス基板上に塗布し、その上に導電層としてニッケルとスズを蒸着、その後、導電層および光触媒層を剥離する粒子転写法プロセスにより、酸素発生機能を有する光触媒シートを開発した（図Ⅲ. 2-1-1-7-1）。得られた光触媒シートは、光触媒である BiVO_4 とスズとニッケルの導電層が強固に接合されている。さらに、本光触媒シートを水中に入れた場合（図Ⅲ. 2-1-1-7-1 (a)）、導電層から Ni^{2+} イオンが微量に水中に溶出し（図Ⅲ. 2-1-1-7-1 (b)）、水中に微量溶解している鉄イオン (Fe^{2+}) とともに混合酸化物として光触媒表面に固定化されること（図Ⅲ. 2-1-1-7-1 (c)）、このニッケル鉄混合酸化物 (NiFeO_x) が光触媒の助触媒として機能することを見出した。



図Ⅲ. 2-1-1-7-1. 助触媒の水中生成と再生のメカニズム

従来法で助触媒を固定した BiVO_4 光触媒シート、および、本手法で助触媒を固定した光触媒シートをホウ酸緩衝液中に浸漬し、光照射を行った場合の酸素発生に基づく光電流の測定結果を図Ⅲ. 2-1-1-7-2に示す。従来法で助触媒を固定した光触媒シートでは、酸素発生機能を最大とさせる動作条件の場合、光照射開始から 20 時間後程度から助触媒の脱落・溶解に起因する活性低下が始まってしまう (図Ⅲ. 2-1-1-7-2 (a))。これに対して、本手法によって作製した光触媒シートでは、1,100 時間経過しても全く活性が低下しないことが確認された (図Ⅲ. 2-1-1-7-2 (b))。本手法によって助触媒が固定された光触媒電極表面では、助触媒である NiFeO_x が光触媒表面から脱落・溶解しても、図Ⅲ. 2-1-1-7-1 の Step1、Step2 のメカニズムにより、導電層から微量に溶出した Ni^{2+} イオンと、水中にコンタミレベルで溶解している Fe^{2+} イオンから助触媒が自己再生される。このメカニズムにより、1,100 時間という長寿命を達成することが可能となった (2016 年度の成果)。

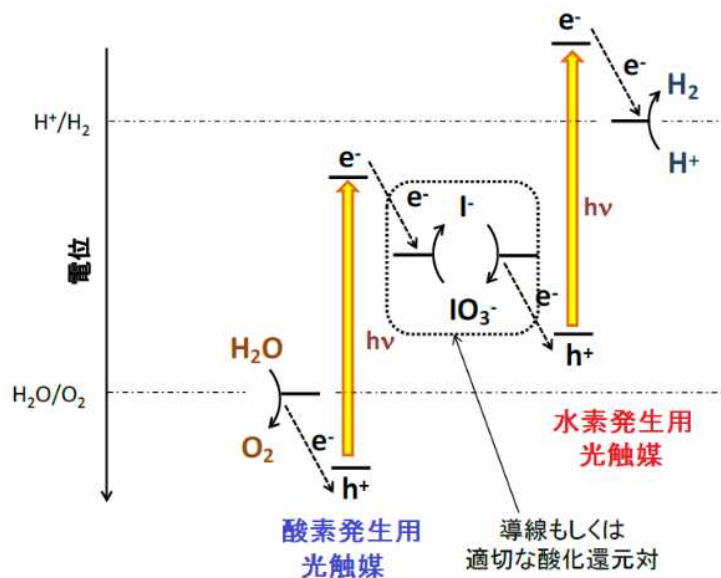


図Ⅲ. 2-1-1-7-2. バナジウム酸ビスマス光触媒シートに水中で光照射した場合の、酸素発生に基づく光電流の時間変化 (a) 従来法で作製、(b) 本手法で作製 (100 時間おきに、ホウ酸緩衝液と光源を交換)

Ⅲ. 2. 1. 1. 8 水素発生触媒と酸素発生触媒の組み合わせによる水の全分解

本PJでは、様々な水素発生用光触媒および酸素発生用光触媒を開発した。これらを別々に選んで、両者を導線もしくは酸化還元対で電気的に接触させた状態で光照射を行った場合、水素生成用光触媒表面で生成した電子が水素を生成し、酸素生成用光触媒表面で生成した正孔が酸素を生成する。水素生成用光触媒中で生成した正孔と酸素生成用光触媒中で生成した電子は、導線を通じて結合する（図Ⅲ. 2-1-1-8-1）。

本システム（Zスキームと呼ばれる）は、単一材料で水の完全分解反応を行う場合と比較して、バンドギャップが狭い光触媒（長波長に吸収を有する光触媒）を利用できるうえ、材料選択の多様性が広がるため、極めて有効なシステムととらえることが可能である。



図Ⅲ. 2-1-1-8-1. 2種類の光触媒を用いた2段階水分解反応

このようなシステムを構築するため、本PJでは、水素発生用光触媒電極と酸素発生用光触媒電極を導線でつないだタイプである「タンデム型2電極セル」（図Ⅲ. 2-1-1-8-2 (a))、および、導電性基板上に水素発生用光触媒粉末と酸素発生用光触媒粉末を配置した「混合粉末型光触媒シート」（図Ⅲ. 2-1-1-8-2 (b))、の2つの系について検討を行った。



図Ⅲ. 2-1-1-8-2. (a) タンデム型2電極セル、および、(b) 混合粉末型光触媒シートの模式図

III. 2. 1. 1. 9 タンデム型 2 電極セル

本 PJ では、2014 年の時点で、酸素発生光触媒として BiVO_4 透明電極を、水素発生光触媒として CIGS 電極を用いたタンデム型 2 電極セルを作製し、STH の最高値 2.2%、1 時間平均値で 1.95% を達成した。この値は当時の世界最高レベルとなった (NEDO ニュースリリース 2015 年 3 月 31 日)。更に、 BiVO_4 電極と CIGS を高性能化することで、タンデム型 2 電極セルの STH を 3.7% まで向上させた (NEDO ニュースリリース 2018 年 8 月 27 日)。

2018 年度は、酸素発生光触媒である Ta_3N_5 の透明光電極を 1 段目 (前面) に、 CuInSe_2 (1,100 nm まで光吸収可能) からなる水素生成光電極を 2 段目 (背面) に、それぞれ配置した 2 段型のタンデムセルを作製し、疑似太陽光の照射下における水の全分解反応を検討した。その結果、太陽光を用いた水の分解反応による水素・酸素製造において、STH5.5% を達成した (NEDO ニュースリリース 2019 年 1 月 25 日)。

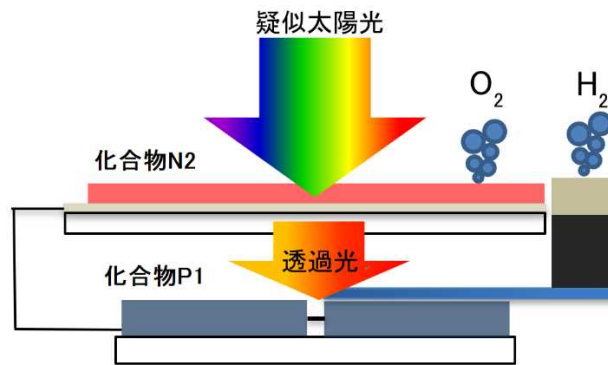


図 III. 2 - 1 - 1 - 9 - 1. Ta_3N_5 光触媒をベースとする酸素生成光電極と、 CuInSe_2 をベースとする水素生成光電極とからなるタンデム型 2 電極セルの模式図

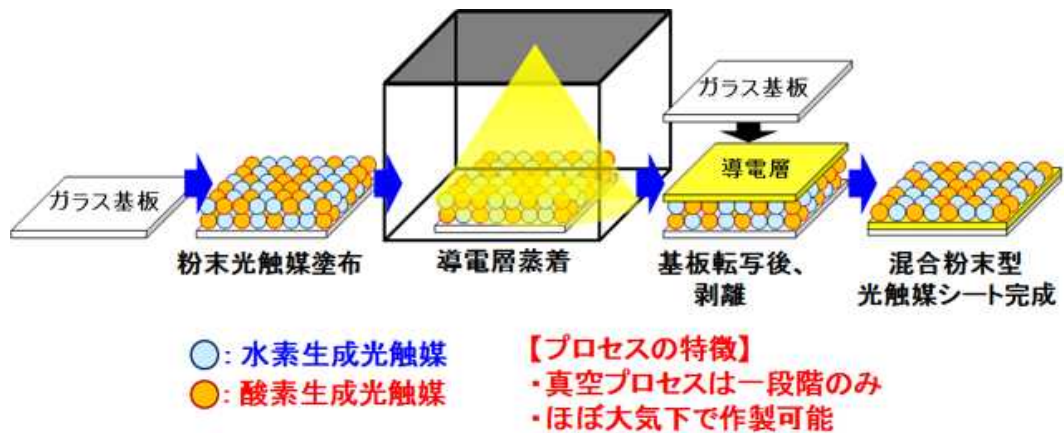
2021 年度には、図 III. 2 - 1 - 1 - 9 - 1 に示したタンデム型 2 電極セルを改良し、酸素発生光触媒として Ta_3N_5 ナノロッド電極を適用することで、本 PJ の最終目標である STH10% を達成した (NEDO 人工光合成 PJ 成果報告会資料)。

このように、タンデム型 2 電極セルを用いることで本 PJ の最終目標を達成し、実験室レベルで高性能化が可能であることを実証した。しかし、タンデム型 2 電極セルは複雑な構造を有しているため、「デバイス自体の安価製造および大面積化が困難である」という本質的課題を有する。それゆえ、次のステップである「人工光合成技術の社会実装」を見据えた場合に必要となる「安価な水素製造」を考えた場合、タンデム型 2 電極セルには課題が残っている。

III. 2. 1. 1. 10 混合粉末型光触媒シート

本 PJ では、可視光を吸収する水素および酸素発生用の 2 種類の光触媒の粉末を混合してガラス基板の上に塗布し、その上に導電層を蒸着して形成し、その後、導電層および光触媒層を剥離する粒子転写法プロセスにより、混合粉末型光触媒シートを開発した (NEDO ニュースリリース 2016 年 3 月 10 日)。この構造により、光触媒と導電層の接触抵抗を、比較的容易に軽減すること

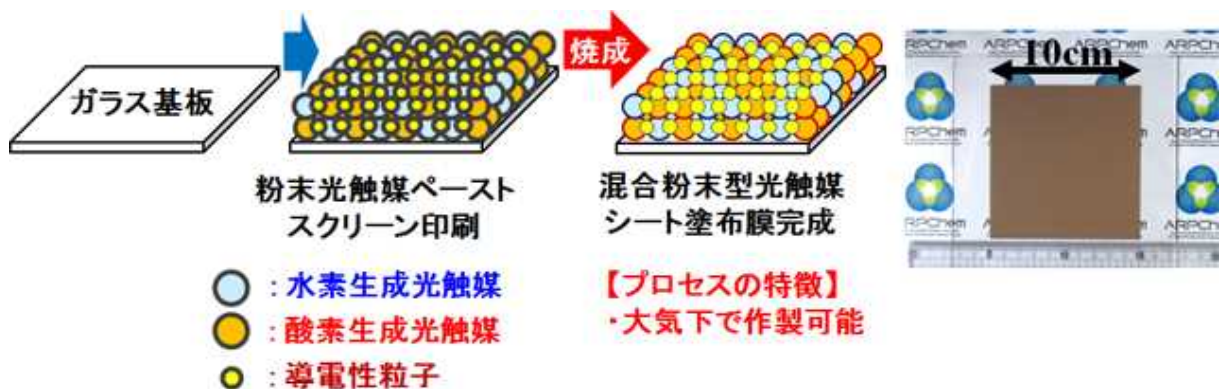
が可能となった。水素発生用光触媒粒子としては、Rh, La ドープ SrTiO₃ を、酸素発生用光触媒粒子としては Mo ドープ BiVO₄ を、導電層としては Au を用いて検討した。



図Ⅲ. 2-1-1-10-1. 粒子転写法を用いた混合粉末型光触媒シートの作製方法

この混合粉末型光触媒シートは、シンプルな構造かつ補助電力等を使わず、水中で太陽光を照射するだけで水を分解することが可能である。また、同一面上で水素と酸素を生成することができるため、高性能を維持したまま大面積に拡張可能であることも特徴である。今回、この混合粉末型光触媒シートを用いて、太陽エネルギーを利用した水からの水素製造において、1.1%の太陽エネルギー変換効率を達成した。これは、422nm における量子収率 33.4%に対応しており、極めて高い効率で、吸収した光エネルギーが水素エネルギーへと変換できたことを意味している。

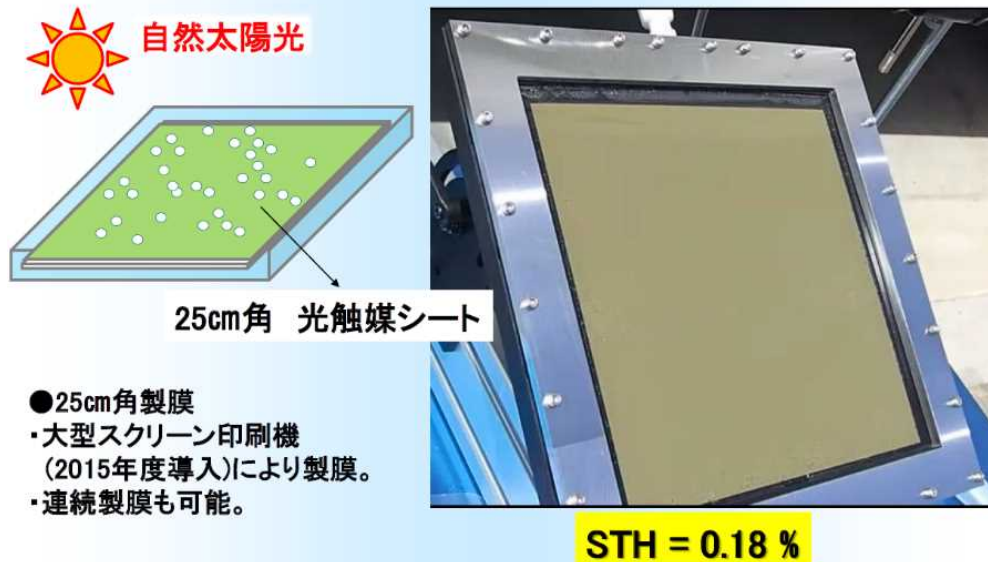
将来の実用化の際に必須となる大量生産への展開を図るべく、上記の混合粉末型光触媒シートのコンセプトに基づき、導電性粒子として Au ナノ粒子を用いることで、簡便なスクリーン印刷による塗布型化にも成功し、水素および酸素の定常的な発生を確認した。



図Ⅲ. 2-1-1-10-2. スクリーン印刷による混合粉末型光触媒シートの作製方法（左）と 10cm 角の混合粉末型光触媒シート（右）

本 PJ では、大型スクリーン印刷機を用いた混合粉末型シートの大面積化についても検討し、

太陽光照射下において水素・酸素発生を目視で観察可能な 25cm 角の光触媒シートを得ることが可能となった。(NEDO 人工光合成 PJ 成果報告会資料)

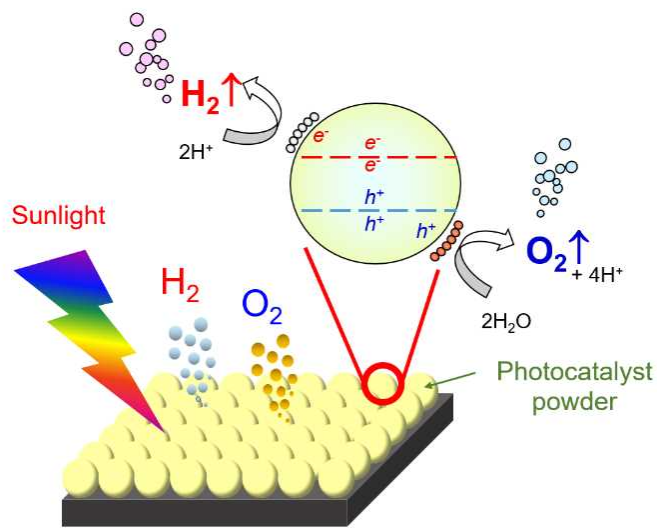


25cm角シートのリアクター搭載⇒自然太陽光下での気泡生成確認。

図Ⅲ. 2-1-1-10-3. 大型スクリーン印刷機を用いて作製された混合粉末型光触媒シート

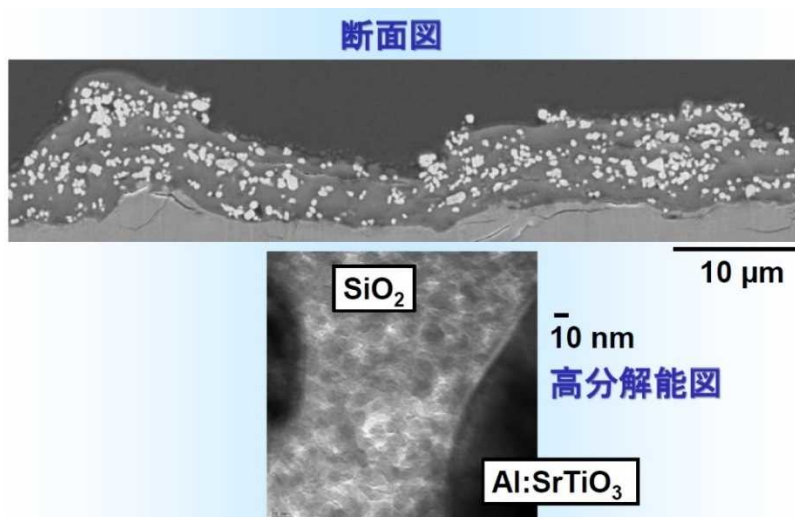
Ⅲ. 2. 1. 1. 11 水の全分解が可能な光触媒を用いた光触媒シートの開発

水の全分解が可能な光触媒 (Ⅲ. 2. 1. 1. 5) は、単一の化合物のみで、水から水素と酸素を同時に生成することが可能である。それゆえ、このような化合物を塗布した光触媒シートは、タンデム型光触媒電極 (Ⅲ. 2. 1. 1. 9) のみならず、混合粉末型光触媒シート (Ⅲ. 2. 1. 1. 10) と比較しても、その構成要素や構造が圧倒的にシンプルとなるため、相対的に安価に製造することが可能となると期待される。このことは、水全分解型単一光触媒シートを利用した光触媒リアクターを用いた場合、極めて安価なソーラー水素を製造し得る可能性があることを示唆している。



図Ⅲ. 2-1-1-1-1-1. 水の全分解が可能な光触媒を塗布した光触媒シートの構造、および、水分解に基づく水素・酸素混合ガスの発生

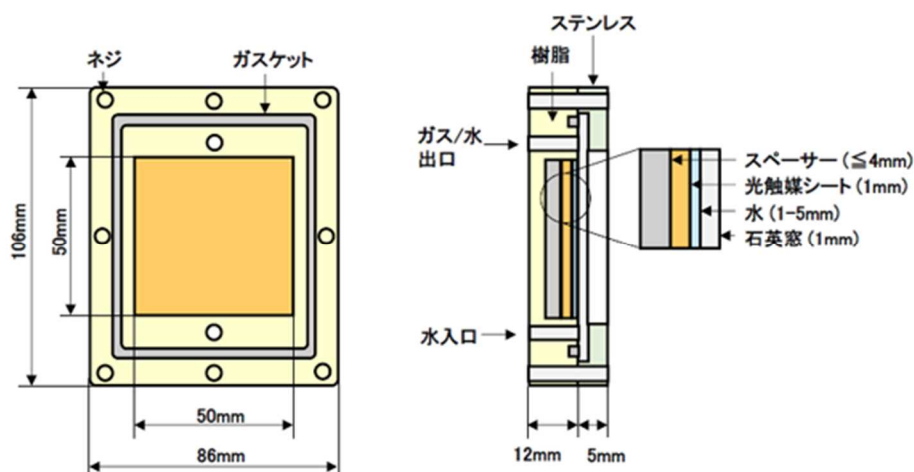
このような観点から、水の全分解が可能な Al ドープ SrTiO₃ を用いた光触媒シートを作製した。数百ナノメートルのサイズの Al ドープ SrTiO₃ とシリカナノ粒子をスラリー状に分散した後、すりガラス上にスプレーコートすることで、粒子間の空隙にメソポーラスチャネルが形成された光触媒シートを作製することに成功した。(NEDO 人工光合成 PJ 成果報告会資料)



図Ⅲ. 2-1-1-1-1-2. 光触媒シートの断面像と高分解能電子顕微鏡像

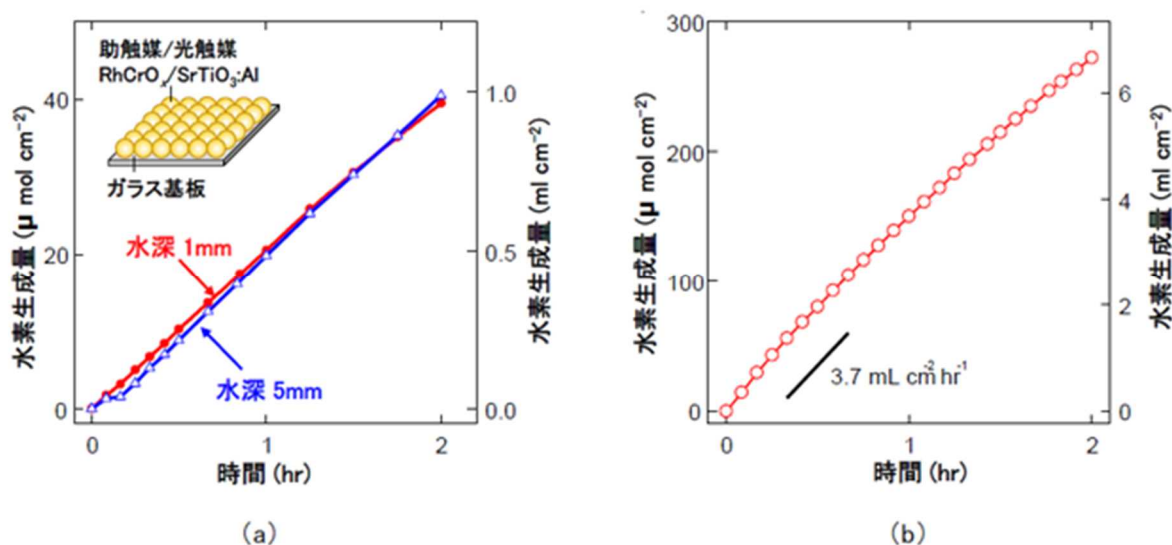
Ⅲ. 2. 1. 1. 12 光触媒パネル・モジュールの開発

2017 年度には、水の全分解が可能な光触媒を用いた光触媒シートを用いて、プロトタイプ的光触媒パネル反応器を設計した (ニュースリリース 2018 年 1 月 19 日)。この光触媒反応器は、50mm 角の Al ドープ SrTiO₃ 光触媒シートが格納され、その上面の紫外光が当たる面は透明な石英の窓となっており、その間から、数ミリメートルの水深で水が供給される。

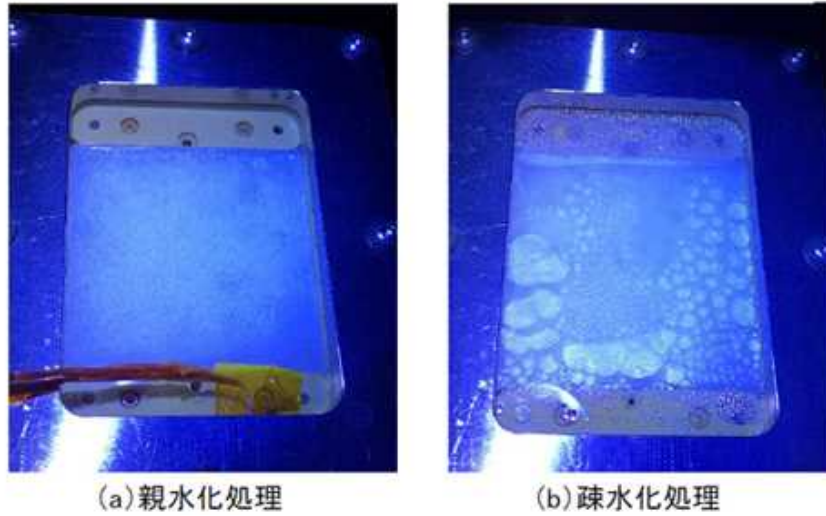


図Ⅲ. 2-1-1-1 2-1. 小型光触媒パネル反応器 (86mm×106mm)

小型光触媒パネル反応器に、実験的に紫外光を照射した場合に生成される水素と酸素のうち、水素の量を図Ⅲ. 2-1-1-1 2-2 (a) に示す。水深が 5mm の場合と 1mm の場合で大きな差は見られず、水深がわずか 1mm であっても光触媒シートの水分解活性が 2 時間以上維持され、物質の拡散の律速などに起因する損失が生じないことが確認された。また、水深が 1mm の場合に、紫外光の強度を上げて、STH10%に相当する状態の検討を行った結果 (図Ⅲ. 2-1-1-1 2-2 (b))、対応する水素生成量である 3.7ml (1cm²で、1 時間あたり) を支障なく生成できることが確認された。水深が 1mm の場合に、窓材を (a) 親水化処理した場合と (b) 疎水化処理した場合の水素と酸素の気泡の発生する様子を観察した結果 (図Ⅲ. 2-1-1-1 2-3)、窓材を親水化処理した場合には、細かい気泡となって連続的に流れていくことで、気泡の滞留を効果的に防止できることが明らかとなった。

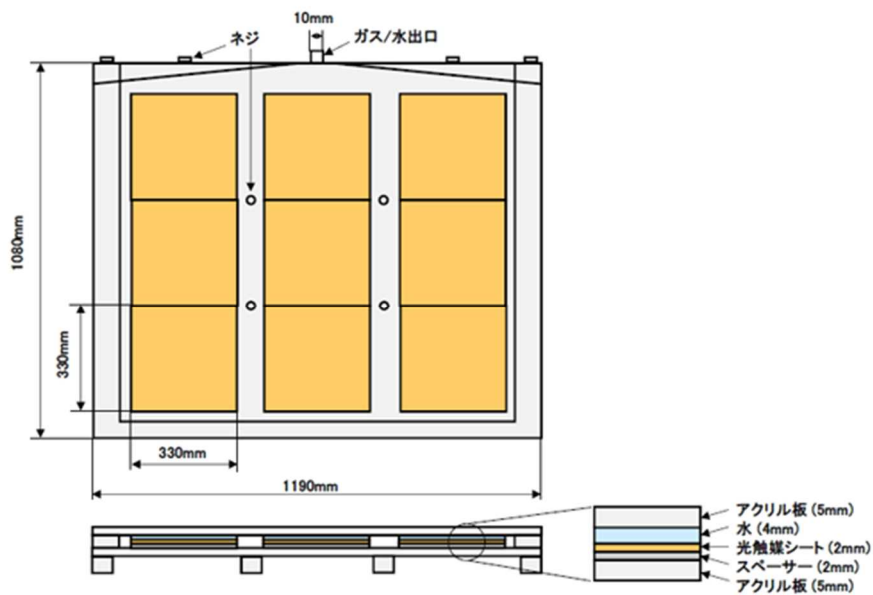


図Ⅲ. 2-1-1-1 2-2. 光触媒シートを格納したパネル反応器の紫外光照射下における水素生成量 (a)、STH=10%相当となる紫外光を照射した場合の水素生成量 (b)

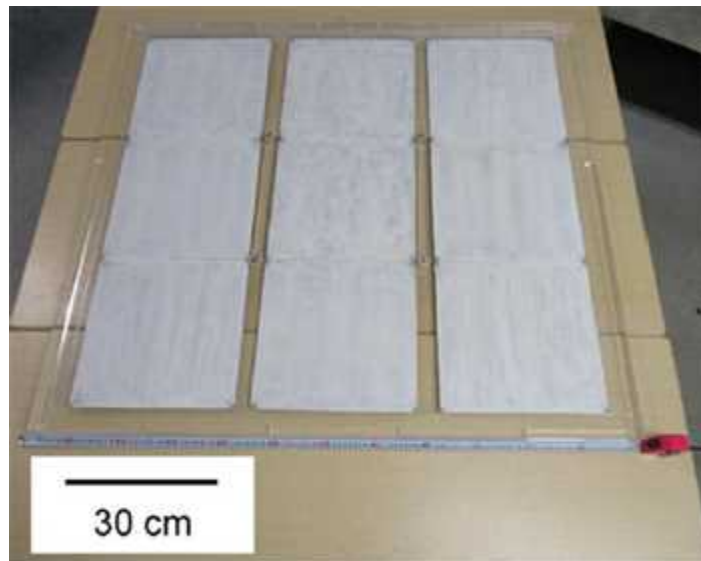


図Ⅲ. 2-1-1-12-3. 窓材の処理を変えた場合の発生する気泡の様子

次に、塗布により基板上に形成した 33cm 角の Al ドープ SrTiO₃ 光触媒シート 9 枚をパネル反応器に格納した 1m² スケールの大型光触媒パネル反応器の試作も行った。その構造を図Ⅲ. 2-1-1-12-4 に、実物の外観の写真を図Ⅲ. 2-1-1-12-5 に示す。ここでは、水深を 4mm とした。水深 4mm の水の重量は、1m² あたり 4kg であり、従来の大容量の水を用いるものと比較して、軽量化されている。この大型のパネル反応器を用いて、0.4% の太陽エネルギー変換効率で自然太陽光により水を水素と酸素に分解することを確認した。

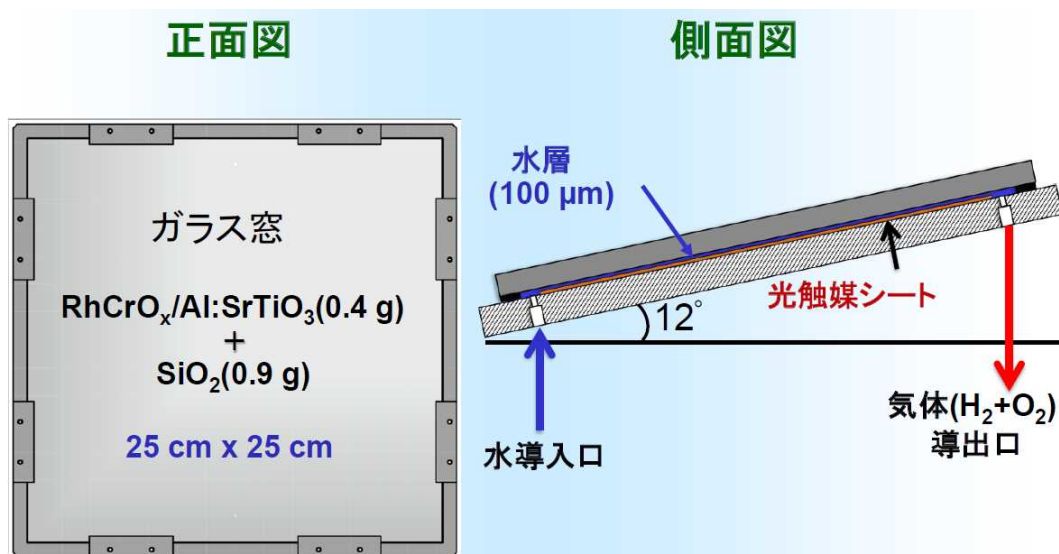


図Ⅲ. 2-1-1-12-4. 1m² スケール大型光触媒パネル反応器の構造



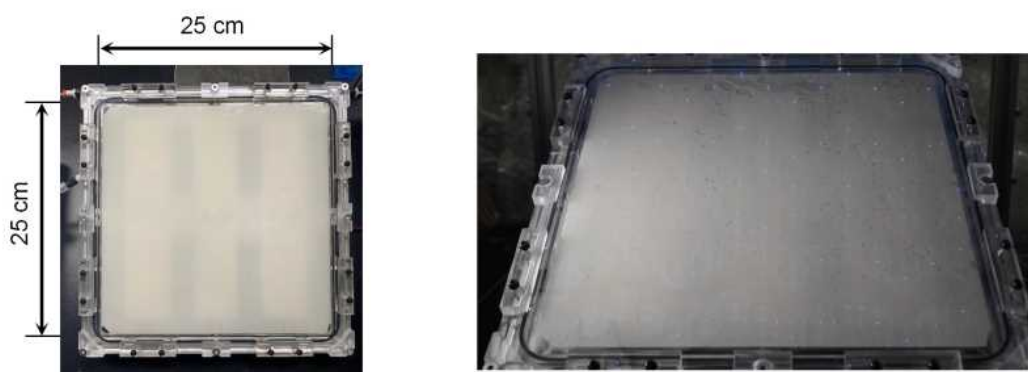
図Ⅲ. 2-1-1-12-5. 1m²スケール大型光触媒パネル反応器の外観

2019年度は、このプロトタイプで得られた知見をもとに、25cm角の光触媒シートを収納できる、連結可能な光触媒パネルを設計した。(NEDO 人工光合成 PJ 成果報告会資料)



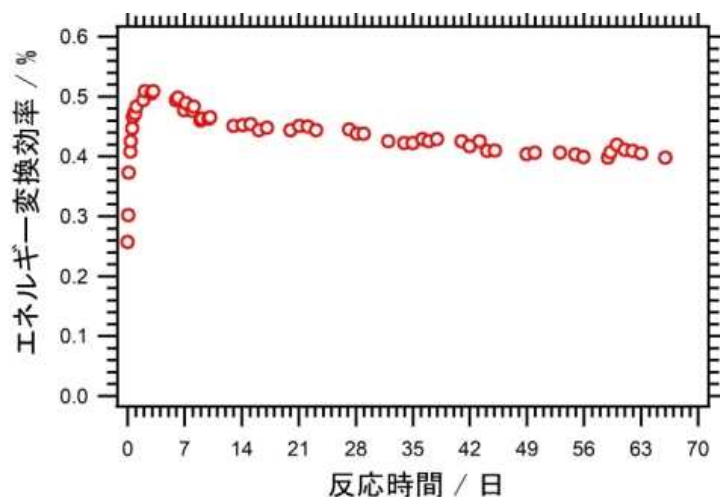
図Ⅲ. 2-1-1-12-6. 25cm角の光触媒シートを収納できる、連結可能な光触媒パネル

この反応器の上面は透明なガラス製で、中に25cm角のAlドープSrTiO₃を塗布した光触媒シートを格納している。光触媒シートとガラス窓の間には0.1mmのわずかな隙間があり、そこへ水を供給して反応させる。



図Ⅲ. 2-1-1-12-7. 光触媒パネル反応器の基本単位（左）と紫外光照射時の水分解反応時の様子（右）

開発した光触媒パネル反応器に紫外光を照射すると、生成する水素と酸素の気泡がスムーズに反応器上方に移動し続け、光触媒シート表面は濡れた状態を維持（図Ⅲ. 2-1-1-12-7（右））するため、高い水分解効率を保つことが可能であった。また、気泡が速やかに移動して合一していくために、気泡による光散乱の影響もほとんど生じないことも確認された。この光触媒シートに実験室環境下で疑似太陽光を連続的に照射し続けて水分解活性の長期耐久性を測定した結果、初期活性の8割以上の活性を2カ月以上維持できることを確認した（図Ⅲ. 2-1-1-12-8）。これは、日本の屋外試験の条件下に置き換えると、約1年の耐久性に相当する。



図Ⅲ. 2-1-1-12-8. 疑似太陽光を昼夜連続照射したときの活性の時間変化

新たに開発した光触媒パネル反応器 1,600 個を連結することで、世界最大となる 100m² 規模の光触媒パネル反応器を組み立てた（図Ⅲ. 2-1-1-12-9：NEDO ニュースリリース 2021 年 8 月 26 日）。それぞれのモジュールには自動的に水の供給量を制御する機構が組み込まれている。



図Ⅲ. 2-1-1-12-9. 100m²規模の光触媒パネル反応器の外観

光触媒パネル反応器は、屋外環境で継続して1年程度水素と酸素の混合気体が発生することを確認した。光触媒パネル反応器から生成した混合気体が勢い良く吹き出る様子を観察することができ(図Ⅲ. 2-1-1-12-10)、夏の日照条件が良好な時期には、最大0.76%の太陽光エネルギー変換効率(STH)を達成した。

今回用いた光触媒は紫外光しか吸収しないため、太陽光エネルギー変換効率は1%未満と低い値にとどまっているが、今後数年以内に可視光と紫外光の両方を吸収できる光触媒を開発し、5~10%の達成を目指している。

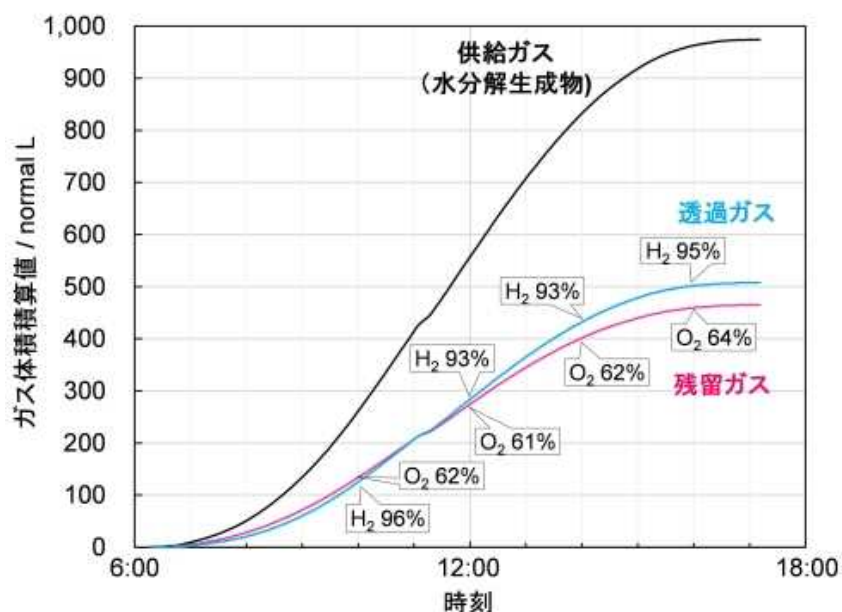


図Ⅲ. 2-1-1-12-10. 100m²規模の光触媒パネル反応器から生成した水素と酸素の混合気体

水分解反応で生成した水素と酸素の混合気体を、光触媒パネル反応システムのガス分離モジュ

ールに導入し、水素だけを分離・回収する実証試験を行った。光触媒パネル反応器からガス分離モジュールに供給されるガスの成分は水素と酸素が 2:1 で、これを 1 日分離すると平均で、水素濃度が約 94% の透過ガスと酸素濃度が 60% 以上の残留ガスに分離される (図Ⅲ. 2-1-1-1 2-1 1)。類似の実験を複数回実施し、天候・季節によらず約 73% の回収率で水素を分離できることを確認した。

今回の実証試験では、本 PJ で開発中の無機分離膜ではなく、市販のポリイミド中空糸分離膜 (水分除去用途) を用いており、水素が透過ガスに、酸素が残留ガスにそれぞれ濃縮される。ガス分離モジュールには混合気体を一時的に貯留するタンクを設け、分離膜に供給される気体の量を一定にして分離性能を安定化させる機構を備えた。



図Ⅲ. 2-1-1-1 2-1 1. 100m² 規模の光触媒パネル反応器に接続されたガス分離モジュールの性能

ソーラー水素製造プロセスでは、生成物である水素と酸素の混合気体の安全性が課題とされている。水素は可燃性ガスで、1 気圧の混合気体中の水素濃度が 4~95% の範囲で着火すると爆発する。しかし 1 年以上にわたる屋外試験の間、一度も自然着火・爆発は発生しないことを確認した。

今後の実用化に向けて爆発のリスクを確認するため、混合気体が存在している光触媒パネル反応システムの各構成部に意図的に着火し、どのような影響が生じるかを調査した。その結果、光触媒パネル反応器、ガス捕集用配管、中空糸分離膜を含むガス分離モジュールのいずれも、破損や性能劣化は確認されなかった。混合気体を貯留するタンク (容積 3L) も、タンク内に適切な仕切りを設けることで着火による破壊が起こらなくなることも確認した。一連の結果は、爆発性の高い混合気体であっても、適切に設計されたシステムを用いることで安全に取り扱えることを示している。今後は、より厳密な安全性試験を行っていく予定である。

今回開発した光触媒パネル反応システムは、100m²の大面积でも太陽光による水分解が可能であり、生成した混合気体から長期間安全にソーラー水素を分離・回収できることを実証した。本成果により、将来的にはさらに大規模で高効率なソーラー水素を製造する光触媒パネル反応システムの構築が期待される。

III. 2.1 ソーラー水素等製造プロセス技術開発（革新的光触媒）

III. 2.1.2 水素分離膜及びモジュール化技術等の研究開発

III. 2.1.2.1 分離膜の開発の全体概要

光触媒による水分解によって化学量論組成 2:1 で同時発生する水素と酸素の混合気体は爆発性がある為、安全に効率よく分離する必要がある。そのためには高性能な分離膜の開発と、分離膜モジュールの安全設計が必要となる。高性能な分離膜の要件としては、高い水素/酸素分離選択性と高い水素透過量があげられる。また水素と酸素を安全に効率よく分離するモジュール設計としては、爆発が伝播しないような設計が必要となる。

水素分離膜としてはポリマー膜が知られており、水素の透過速度としては十分でなく、ゼオライト膜の 1/10 以下であるものが一般的である。また有機物である点から、安全性の点でも課題が残る。そこで本 PJ の分離膜の開発において、有望な材料系として、ゼオライト膜、シリカ膜、炭素膜の 3 種類を対象に研究開発を進めた。膜の種類として、高透過膜と高選択膜に分けて、それぞれの課題を解決する方針で検討を進めた。高透過膜としては、ゼオライト膜であり、水素の透過性は高いが、水素/酸素の分離選択性が不十分であるので、主に選択性向上の検討を行った。高選択膜としては、シリカ膜、炭素膜があげられ、これらは、水素/酸素の選択性は比較的高いが、水素透過性が低いので、主に水素透過性を向上させる検討を行った。これらのコンセプトを図 III. 2-1-2-1-1 に示した。また、水蒸気に対する耐性を高めるという点で、主にシリカ膜用の表面修飾剤として疎水的なハイブリッド材料についても検討を行った。

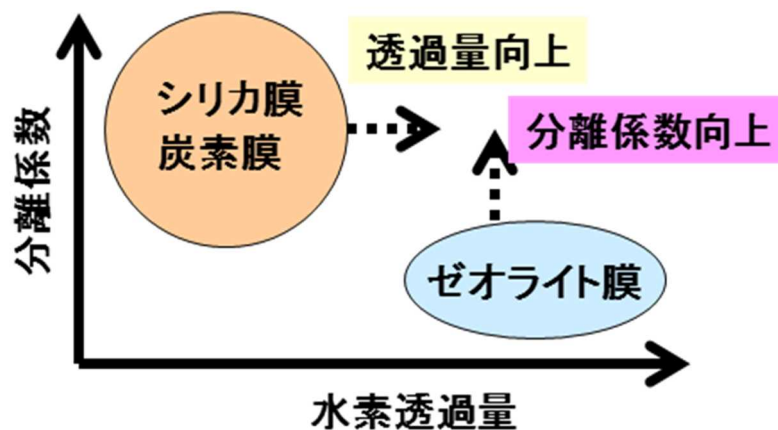


図 III. 2-1-2-1-1. 分離膜開発のコンセプト

本 PJ では、分離膜の性能に関し、以下の自主目標を掲げて研究開発を行った。

a) 水素酸素混合ガスによる膜性能評価と自主目標達成の実証

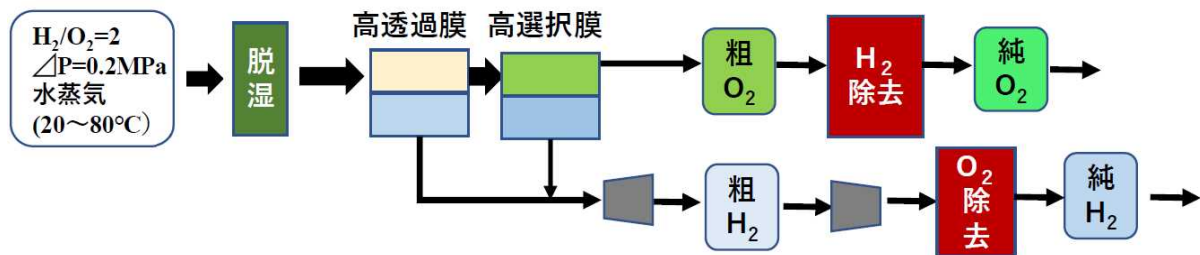
○ 単膜性能の実証

2020 年度に完成させた水素酸素混合ガス分離装置を用いて、透過減圧環境下にて 100 時間連続分離後に膜性能を評価し、以下の達成を実証する。

高透過膜：水素透過速度 $2.5 \times 10^{-7} \text{ mol/ (m}^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s)}$
 水素／酸素透過速度比 15
 高選択膜：水素透過速度 $0.8 \times 10^{-7} \text{ mol/ (m}^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s)}$
 水素／酸素透過速度比 100

○ 膜連結時のモジュール性能確認

水素分離可能な高透過膜と高選択膜を組み合わせて膜連結モジュールを作製し、これを用いた水素酸素混合ガスの分離実験で、前記特性から想定される分離性能の達成を確認する。

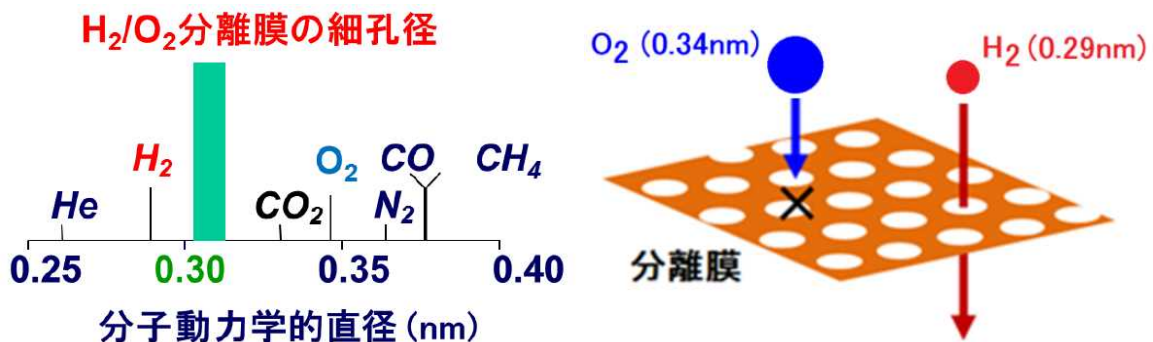


図Ⅲ. 2-1-2-1-2. 膜連結モジュールによる、水素酸素分離

これらについては、本PJ終了時に、すべて十分に達成することができた。これについて、以下に説明する。(2022年3月8日、「第15回日本化学連合シンポジウム」発表内容)。

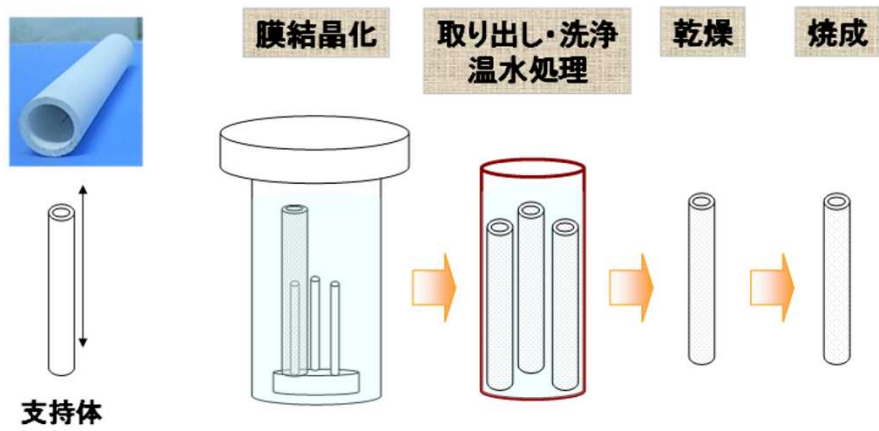
Ⅲ. 2. 1. 2. 2 分離膜開発のコンセプト

高性能な水素分離膜の要件としては、「高い水素透過性能」と「高い水素／酸素分離選択性」との両立が必要である。このような条件を満たす分離膜として、本プロジェクトでは、水蒸気の吸収に基づく可塑化の懸念が無く、分子ふるい効果(図Ⅲ. 2-1-2-1-2：直径0.29nmの水素分子は透過でき、直径0.34nmの酸素分子は透過できない)による高い水素／酸素分離選択性が期待される、3種類の無機分離膜(ゼオライト膜、シリカ膜、炭素膜)を対象として、研究開発を進めた。

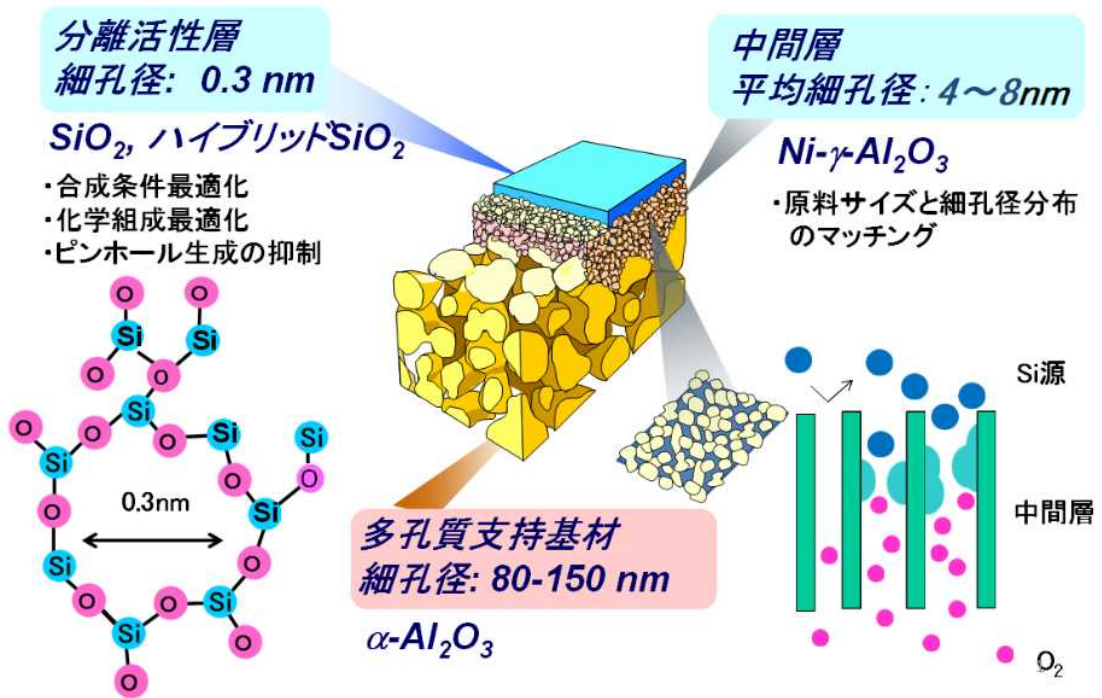


図Ⅲ. 2-1-2-2-1. 種々のガスの直径(分子動力的直径)と、分子ふるい効果を有す

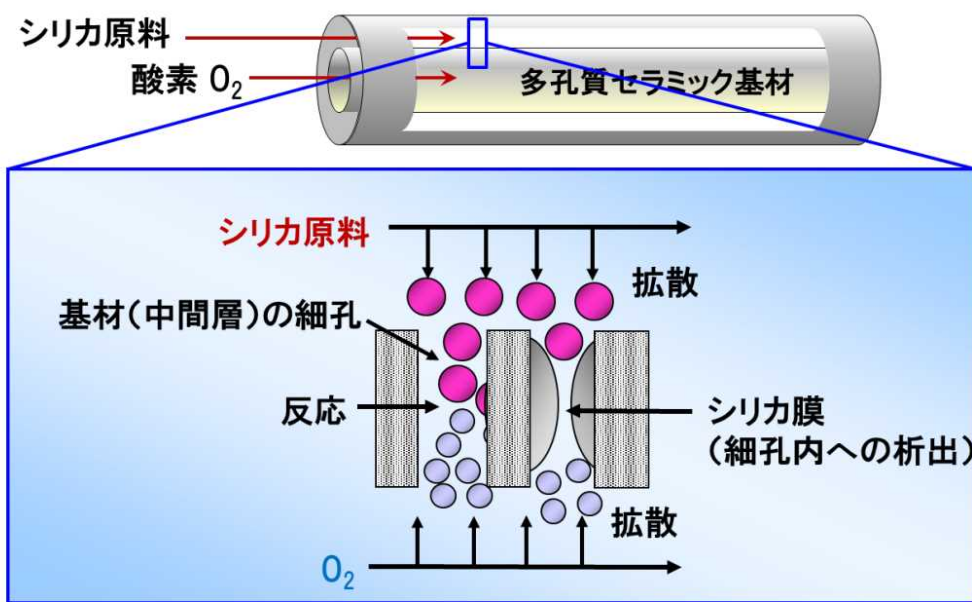
る分離膜の模式図



図Ⅲ. 2-1-2-2-2. ゼオライト膜の合成方法



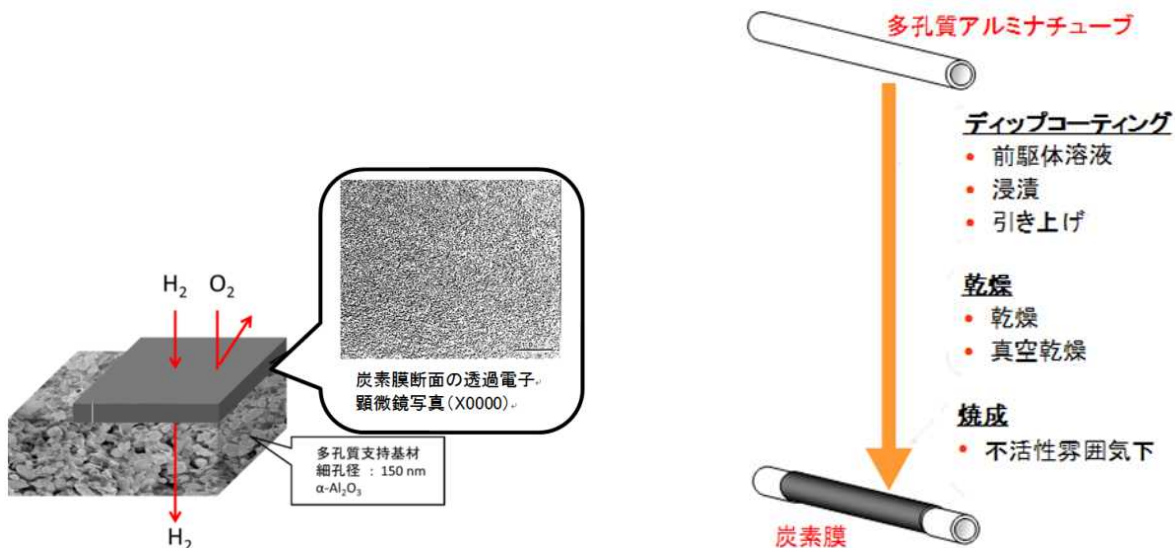
図Ⅲ. 2-1-2-2-3. シリカ膜の開発方針



シリカは基材細孔内に形成され、反応は自動的に停止

→ 高性能膜(高透過性、高選択性)が均質かつ再現性よく製膜できる

図Ⅲ. 2-1-2-2-4. 対向拡散 CVD 法によるシリカ膜の作製法の原理

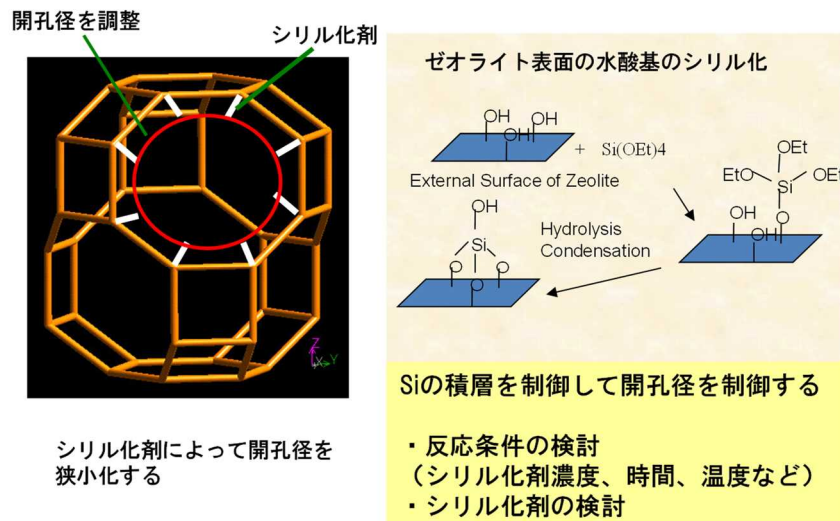


図Ⅲ. 2-1-2-2-5. 炭素膜の模式図と、その製膜手順

Ⅲ. 2. 1. 2. 3 得られた分離膜の単膜性能の実証

高透過膜のゼオライト膜としては、3次元細孔を有し、かつ骨格密度が小さいCHA構造のゼオライト膜を選定した。CHA膜は、透過量は高く優れているが、分離性能としてはCHA構造の細孔径(3.8Å)が酸素の大きさ(3.4Å)に近いため十分ではない。そこで、このCHA構造のゼオライト膜の表面修飾をすることにより、細孔径を制御し、水素の透過量が大きく、かつ水素と酸

素の分離を効率よくできる可能性があると考え検討を進めた。膜表面の修飾は、シリル化原料としてポリメトキシシロキサンを用いた。図Ⅲ. 2-1-2-3-1 にシリル化によるゼオライト開孔径制御の模式図を示した。



図Ⅲ. 2-1-2-3-1. シリル化によるゼオライト開孔径制御の模式図

表面修飾シリル化 CHA 膜を用いて、100 時間超の昼夜連続水素酸素分離実験を行った。供給圧は 0.1MPa(G)、透過圧は約0.1MPa(G)の減圧とし、またモジュール温度は 50℃とした。表 1 に、高透過膜の目標値、連続分離試験時の平均値、100 時間分離試験後（101 時間目）の値をまとめた。表Ⅲ. 2-1-2-3-1 から明らかなように、実験に使用したシリル化 CHA 膜が、本 PJ の最終目標の性能を達成している事を実証した。

表Ⅲ. 2-1-2-3-1. シリル化 CHA 膜に関する 100 時間連続分離実験時のまとめ

	目標値	平均値	101時間目
水素透過速度 mol/ (m ² · Pa · s)	2.5×10 ⁻⁷	2.82×10 ⁻⁷	2.83×10 ⁻⁷
水素/酸素透過速度比	15	20.4	20.9

高選択膜のシリカ膜は、アルミナ支持体にアルミナの中間層を作り、その上に対向拡散 CVD 法でシリカ膜を合成する。中間層の合成条件、CVD 条件、不純物を取り除くための後処理などにより、高透過化、高耐久化の検討を行い、最適化した。このシリカ膜を用いて、100 時間超の昼夜連続水素酸素分離実験を行った。分離は前述の標準条件で実施した。表Ⅲ. 2-1-2-3-2 に、

高選択膜の目標値、連続分離試験時の平均値、100 時間分離試験後（101 時間目）の値をまとめた。表Ⅲ. 2-1-2-3-2 から明らかなように、実験に使用した対向拡散 CVD 法で製膜されたシリカ膜が、PJ 終了時の目標性能を超えていることを実証できた。

表Ⅲ. 2-1-2-3-2. シリカ膜に関する 100 時間連続分離実験時のまとめ

	目標値	平均値	101時間目
水素透過速度 mol/ (m ² · Pa · s)	0.8×10 ⁻⁷	1.01×10 ⁻⁷	1.02×10 ⁻⁷
水素／酸素透過速度比	100	153	153

Ⅲ. 2. 1. 2. 4 膜連結時のモジュール性能確認

高透過であるシリル化 CHA 膜 (Z 膜) と、高選択である対向拡散 CVD 法によるシリカ膜 (S 膜) を膜連結し、これを 1 つの分離膜モジュール内に配置することで、水素酸素混合ガスを安全かつ高効率に分離できる可能性がある。具体的には、透過側を爆轟範囲外とするために水素濃度を 96%以上とし、かつ、水素回収率も 90%以上とすることが期待される。

そこで、「Z+S 膜連結モジュール」の試作と評価を行った。膜連結時には、前段に Z 膜を配置し、後段には S 膜を配置した。当該膜連結型モジュールを用いた水素酸素分離実験は前述の標準条件下で実施した。この結果、透過側水素濃度 98.0%、水素回収率 90.4%を達成できた。また、実験結果はプラグフローモデルを用いたシミュレーション結果と比較的よく一致した。これらは、「プロセス上の期待性能」、すなわち、透過側水素濃度を 96%超として爆轟範囲を回避しつつ、水素回収率も 90%超として高効率化することのいずれも満足する結果であった。

Ⅲ. 2. 1. 2. 5 シリル化 CHA 長尺膜のモジュール性能確認

長尺化した表面修飾 CHA 膜を合成し、水素酸素分離実験を行った。

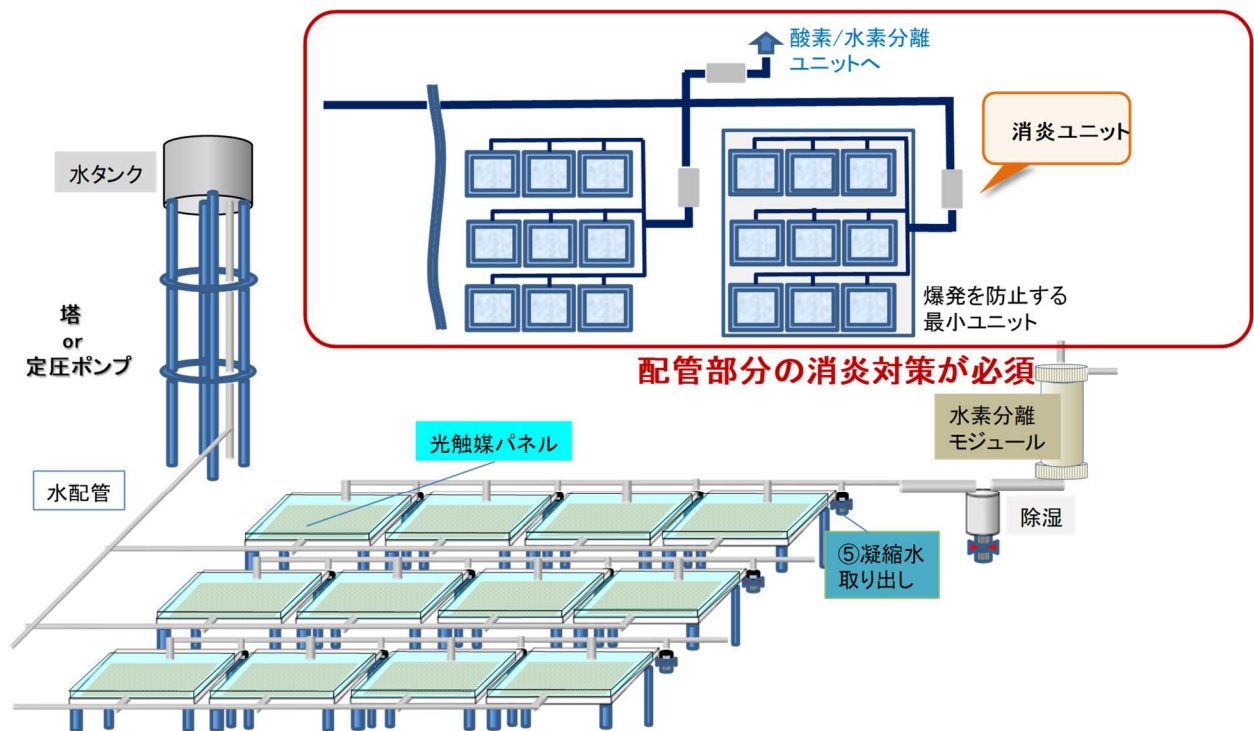
分離実験用の長尺 Z 膜は、膜性能をさらに α (H₂/O₂) が高くなるようにして準備した。ガス分離実験においては、供給圧を+60kPa(G)とした以外は標準条件での分離を行ったところ、透過側水素濃度は 96.1%と爆轟範囲を外れ、かつ、水素回収率は 91.7%と高い水準であった。また、プラグフローモデルを用いた計算結果とも比較的よく一致した。シリル化の処理条件を適正に制御し、不均質性の抑制等も図ることで、膜連結モジュールを用いたガス分離プロセスの期待性能である「透過側水素濃度 96%以上、水素回収率 90%以上」を、ゼオライト膜単膜のみでも超える事ができた。これは特筆すべき結果であった。

Ⅲ. 2. 1. 2. 6 爆発安全性評価

光触媒により量論組成の水素／酸素を発生させ分離するプロセスにおいて、爆発危険性の高い

酸水素量論ガスを安全に取り扱う技術の開発は極めて重要である。

横浜分担研では爆発安全性に関する検討として、「温度、圧力、ガス組成などの爆発に影響する因子と消炎条件についての基礎データ取得」及び「実プロセスを想定した配管、モジュールパーツなどの爆発試験装置を用いた様々な消炎機構の検討、データ取得」を実施した。実プロセススケールの爆発試験は産業技術総合研究所の試験場所で実施した。その結果、万が一、着火が起こっても火炎が伝播しない消炎構造についての最適化を行うことができた。安全プロセスのイメージを図Ⅲ. 2-1-2-6-1に示した。



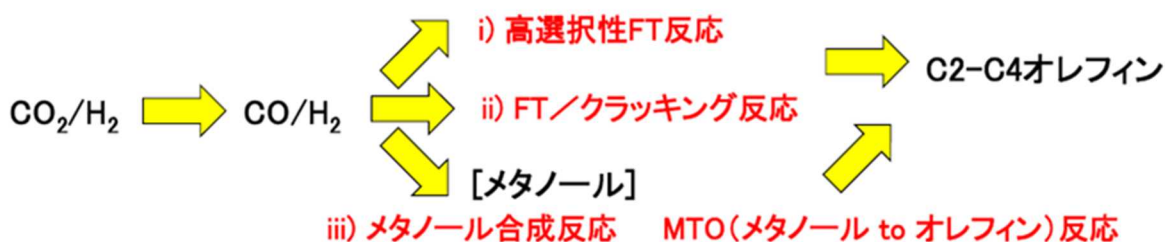
図Ⅲ. 2-1-2-6-1. 光触媒プロセスのイメージ図

III. 2. 2 二酸化炭素資源化プロセス技術開発（プラスチック原料等基幹化学品への変換触媒）

III. 2. 2. 1 研究開発の必要性

本開発項目は、水と二酸化炭素（CO₂）から太陽エネルギーを利用して基幹化学品を製造する本プロジェクトの中で、最終製品である基幹化学品を製造する触媒とプロセスを開発するものであり、本開発により、前段のソーラー水素等製造プロセス技術開発により製造される水素の用途が開拓されるとともに、CO₂の固定化が図られる重要なプロセスである。水素とCO₂から飽和炭化水素を製造することは従来から研究されてきたが、炭素数2～4のオレフィンの製造プロセスの研究は端緒についたばかりであり、世界最先端の開発となる。さらに、CO₂を原料として目的とする単独オレフィンを高収率に製造するプロセスの開発により、更なるCO₂の化学品への固定化が図られる革新的な化学製造プロセスに展開することが期待される。

このような観点から、2014年度までは、3つのプロセス（図III. 2-2-1-1）の検討を並行して行った。その結果、メタノール合成/MTO（メタノール to オレフィン）プロセスが最も優れたオレフィン収率を示すことが明らかとなった（表III. 2-2-1-1）。これらの結果を踏まえ、2016年度には、メタノール合成/MTOプロセスに関し、小型パイロットプラント（図III. 2-2-1-2）を用いた検討を行った。



図III. 2-2-1-1. 2016年度までに検討した、低級オレフィン製造のための、3つの触媒プロセス（FT反応：Fischer-Tropsch反応）

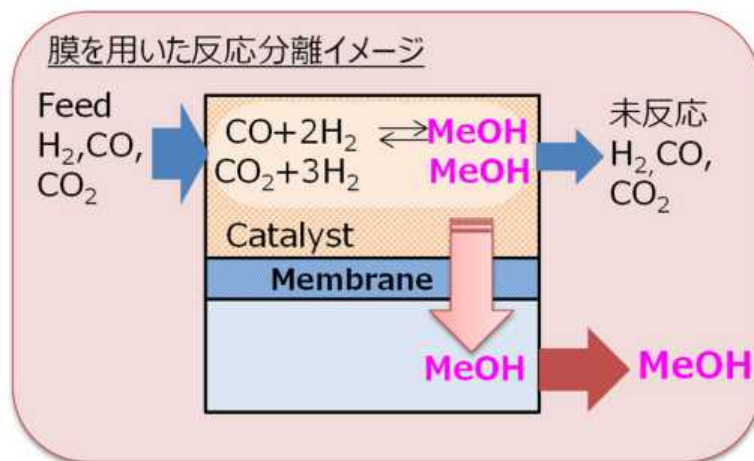
表III. 2-2-1-1. 3つの触媒プロセスの性能比較（2014年度末）

	オレフィン収率 (ワンパス)	オレフィン収率 (リサイクル)	コスト	課題
高選択性FT	×	△	△	CO ₂ 副生量削減→コスト削減 オレフィン収率の更なる向上
FT/クラッキング	△	○	△	CO ₂ 副生量削減→コスト削減 オレフィン収率(ワンパス)の向上
メタノール合成 /MTO	○	◎	○	小型パイロット規模でのプロセス確立 性能の更なる向上



図Ⅲ. 2-2-1-2. 2016年度に検討した小型パイロットプラントの外観
 (左：メタノール合成小型パイロット、右：MTO 小型パイロット)

メタノール合成反応においては、触媒としては、生産性に優れた既存の Cu-Zn 系触媒を用い、反応プロセスにゼオライト分離膜を導入した。メタノールを選択的に透過する分離膜を用いて、生成物のみを反応系外に選択的に取り出すことによって、反応の平衡を移動するプロセス技術を完成させた。具体的には、図Ⅲ. 2-2-1-3 に示すように、反応生成物である CH₃OH は透過し、未反応の CO₂、H₂、CO は透過しない特殊なゼオライト膜を開発・導入し、平衡制約を緩和することで、メタノール合成反応の反応速度を画期的に高めることが可能となった (CO₂ 原料の場合に副生する H₂O は、透過側に分配される)。

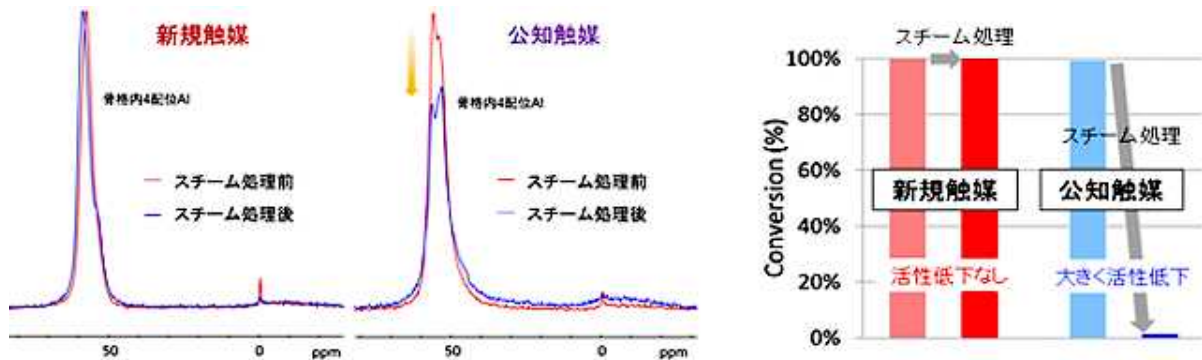


図Ⅲ. 2-2-1-3. ゼオライト膜を用いた反応分離のコンセプト

本 PJ では、高性能の MTO 触媒の開発にも成功している。(NEDO ニュースリリース 2017 年

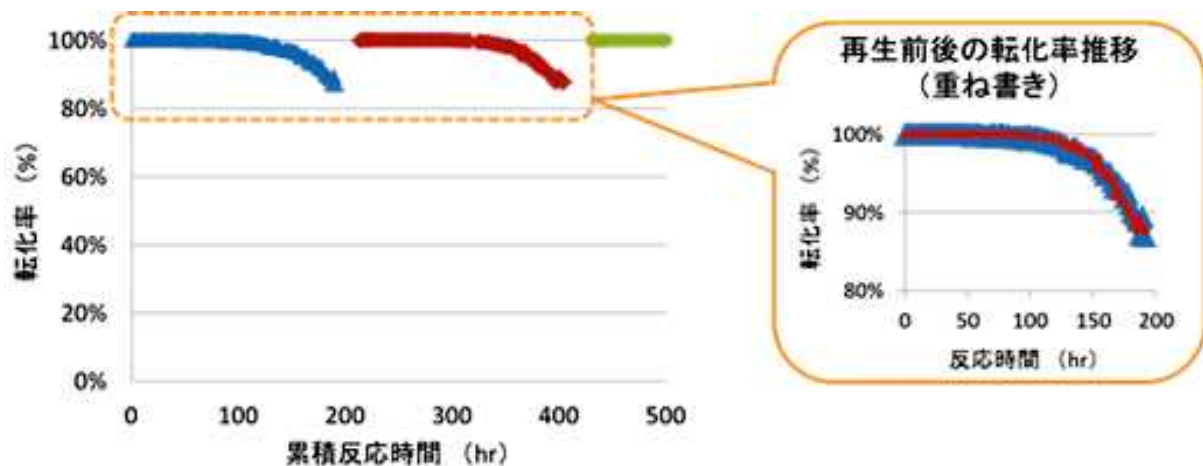
3月16日)。

MTO 反応は、ゼオライト骨格内の 4 配位アルミニウム (Al) に起因する酸点によって進行する。固体 ^{27}Al MAS NMR 解析から、本 PJ で開発された触媒は、公知の触媒とは異なり、高温のスチーム処理後においても、ゼオライト骨格内の 4 配位 Al が安定に存在し (図Ⅲ. 2-2-1-4 左)、触媒活性が維持されていることを確認した (図Ⅲ. 2-2-1-4 右)。



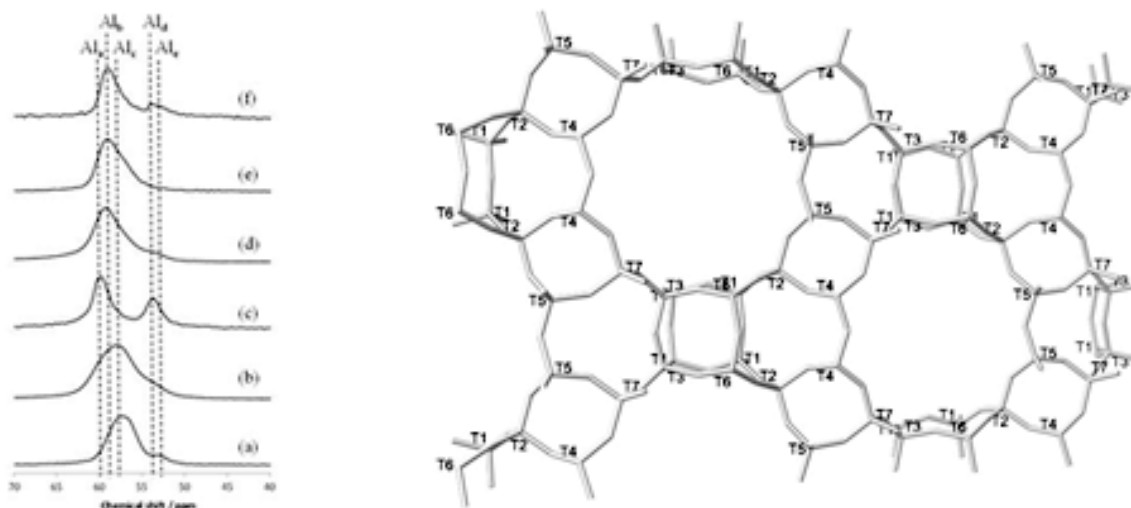
図Ⅲ. 2-2-1-4. 新規触媒と公知触媒の高温スチーム処理前後の ^{27}Al MAS NMR の比較 (左)、高温スチーム処理前後の活性比較 (右)

本 PJ で開発した触媒はスチーム耐性が高く、脱アルミによる永久劣化の程度が非常に小さいため、スチーム分圧が高い、非常に苛酷な条件においても長時間活性を維持することが可能となる。ラボスケールで実施した 500°C での再生繰り返し運転において、公知の触媒の 2 倍以上に相当する 1,500 時間の触媒寿命を達成しており、スケールアップした小型パイロット規模においてもその高耐久性を実証した (図Ⅲ. 2-2-1-5)。本触媒は、反応時に析出したコーク (炭素) の燃焼除去との再生繰り返し操作を行っても触媒性能が変化しないため、長期の触媒寿命が期待される (図Ⅲ. 2-2-1-5. 右)。



図Ⅲ. 2-2-1-5. 小型パイロット設備での実証運転結果

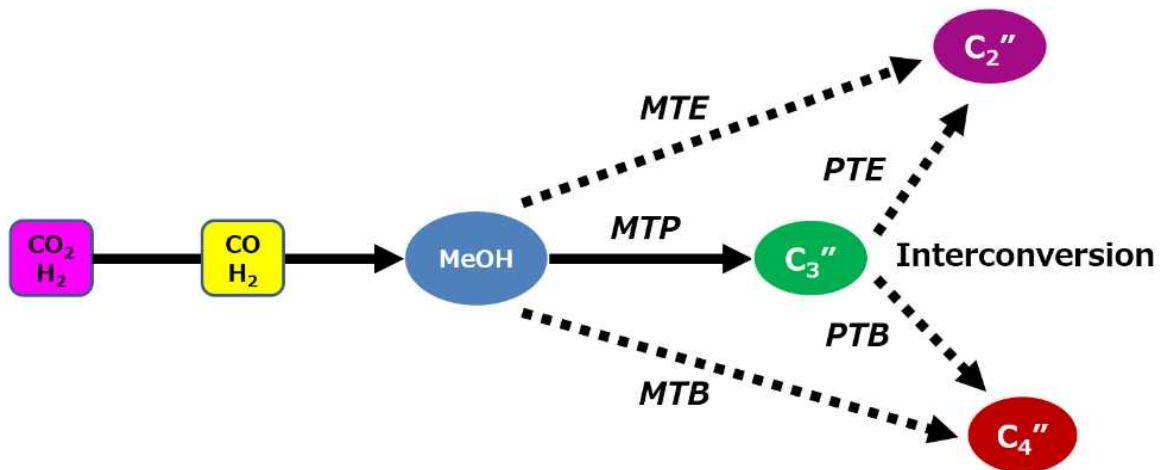
本触媒の基本骨格となるゼオライト構造には、活性点となりうる Al の位置が複数存在する。東京工業大学グループの検討によって、MTO 触媒として好ましい特定の位置にのみ Al を導入する手法が確立されつつあり、また、特定の位置にのみ Al を導入することによって、コーキングにより触媒が失活するまでの時間を延ばす効果があることも確かめられた。



図Ⅲ. 2-2-1-6. 様々な合成法で合成した本触媒の ^{27}Al MAS NMR スペクトル (左)、およびその骨格構造 (右)

さらに、本開発触媒は、金属をドーピングすることにより高温での反応選択性が改善され、 550°C において $\text{C}_2\sim\text{C}_4$ オレフィン収率が 83% に到達することが確認された。この高温反応の実現により、触媒と短い接触時間で反応が完結するため、積載する触媒量の低減が可能となり、これにより、MTO 反応プロセスにおいて高選択性、高生産性を合わせて実現可能である。

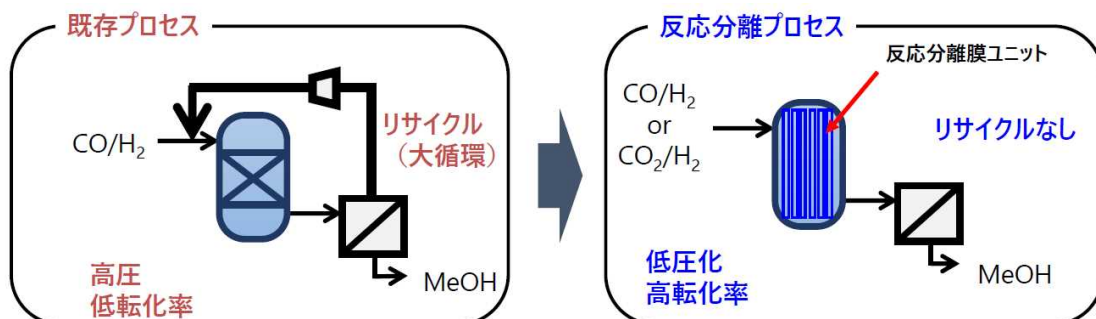
2017 年度からは、水素と CO_2 からプラスチック原料等基幹化学品を高選択的に製造することを目的に、「合成触媒」及び「反応プロセス」の研究開発、小型パイロットでの実証試験等に着手した。具体的には、触媒の組成探索による炭素数 2~4 のオレフィン選択性の高い合成触媒の研究開発やプロセスのコストシミュレーションによる反応プロセスの最適化の検討及び小型パイロットでの連続運転による触媒寿命の長期化等の検証等に着手した。2016 年度までの研究成果に基づき、水素及び CO_2 由来の炭素から、従来以上に高収率なメタノール合成、および、目的とする単独オレフィンの高選択的製造を目的として、「合成触媒」「合成プロセス」「合成プロセス用反応分離膜」の研究開発を行った。



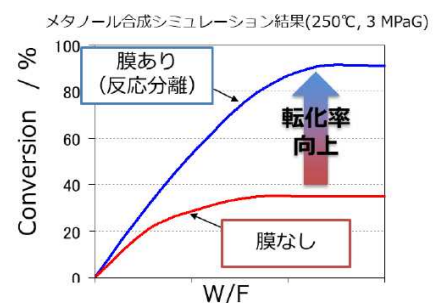
図Ⅲ. 2-2-1-7. 目的別オレフィン製造プロセスフロー

Ⅲ. 2. 2. 2 高収率メタノール合成用反応分離膜／反応分離プロセスの開発

本PJにおける2017年度以降の検討により、メタノール合成に関しては、従来よりもはるかに高性能の反応分離用分離膜を見出した。このことにより、従来プロセスと比較して、反応圧力の低圧化および転化率が大幅に向上し、建設費・変動費を低減したプロセスでのメタノール合成が可能となる(図Ⅲ. 2-2-2-1)。



- 既存プロセス (触媒のみ)
熱力学的平衡により、転化率を高めることができない
→ 平衡収率30-40%で、未反応原料を大量にリサイクル (建設費&変動費大)
- 反応分離プロセス (触媒+膜)
ゼオライト膜を用いて生成物を選択的に抜き出し、平衡以上の転化率を実現
→ 反応圧力の低圧化、転化率の大幅な向上が可能 (建設費・変動費を低減)



図Ⅲ. 2-2-2-1. 既存のメタノール合成プロセスと、本PJで開発したメタノール合成プロセスの比較

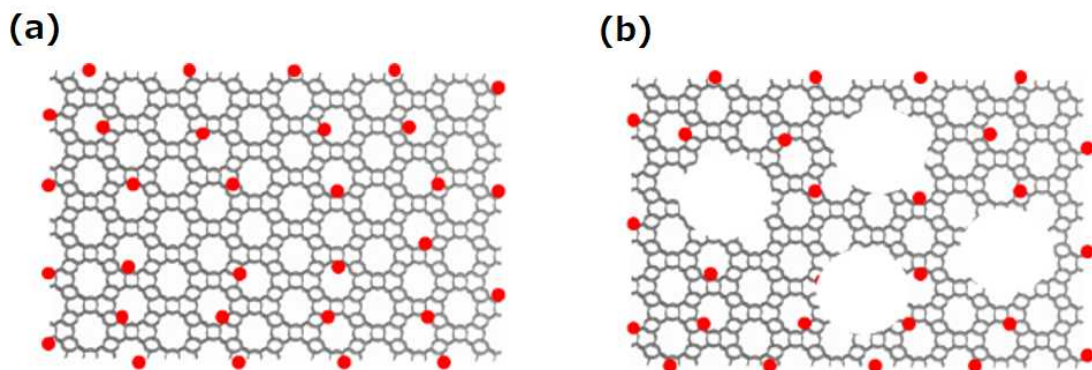
Ⅲ. 2. 2. 3 1段階法によるC₂,C₃,C₄オレフィン合成

2017年度以降の本PJの検討の結果、MTO合成用ゼオライト触媒に関しては、C₂、C₃、C₄オレフィンのいずれについても、本PJの最終目標であるリサイクル収率70%を達成可能な触媒を見出した。特にC₂オレフィン（エチレン）および、C₃オレフィン（プロピレン）については、ワンパス収率で70%以上を達成可能な触媒の開発、という大きな成果が得られた（表Ⅲ. 2-2-3-1）。これは、実用されているMTO触媒と比較して優れた特性であり、人工光合成化学プロセスへの適用のみならず、他のMTOプロセスへの適用の可能性も考えられる。

表Ⅲ. 2-2-3-1. 既存のMTO触媒と本PJで開発したMTO触媒の性能比較

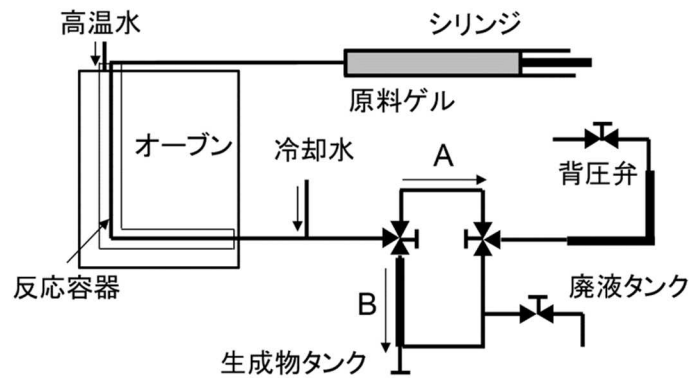
※IHSレポートを元に算出		※ラボワンパス選択率	
既存触媒	反応成績※	開発触媒	反応成績
SAPO-34	エチレン39% プロピレン39%	MTE	エチレン>70%※
ZSM-5	プロピレン65-70%	MTP	プロピレン>75%

本PJでは、C₃オレフィン選択性に優れたMTO合成用CON型ゼオライト触媒の長寿命化に関して検討し、カチオン性界面活性剤であるCTABとNH₄OH含むアルカリ溶液存在下で処理を行うことで、ゼオライト触媒内部にメソ孔が導入され、未処理のゼオライト触媒と比較して、MTO反応に対する長い触媒寿命を有することを見出した。（T. Yokoi, *et al.*, *Catal. Sci. Technol.*, **10**, 4293, (2020).）



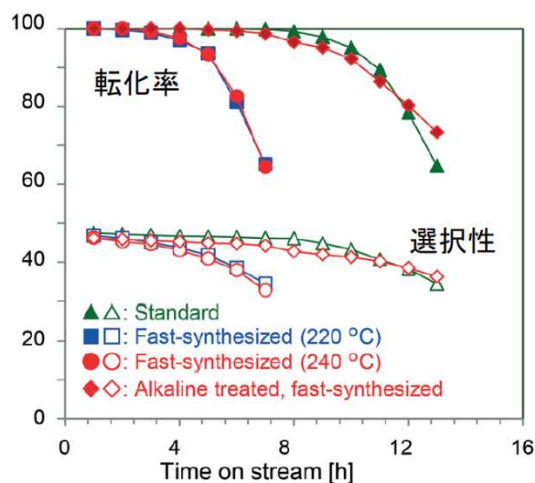
図Ⅲ. 2-2-3-1. 未処理 (a) およびメソ孔が導入されたゼオライト触媒の模式図。

本PJでは、MTO反应用CON型ゼオライトの高速合成についても検討を行った。その結果、ゼオライト合成の高速化に有効である条件（種結晶添加・合成温度制御・加熱方法の変更）を全て組み合わせることで、従来は数日かかっていたゼオライト合成反応を、1時間以内で完結させることが可能であることを実証した。さらに、この条件を用いることで、ゼオライトの流通合成（図Ⅲ. 2-2-3-2）が可能であることを確認した。



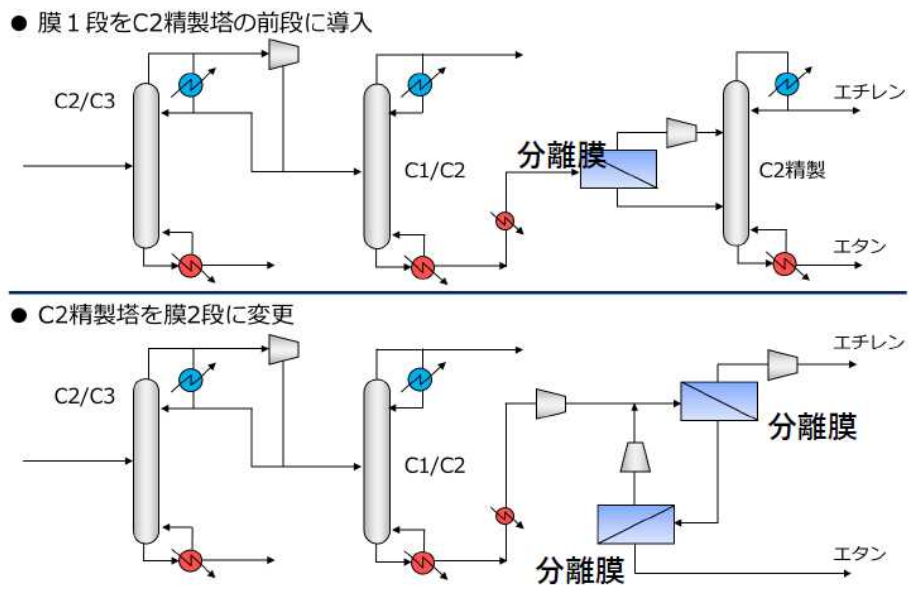
図Ⅲ. 2-2-3-2. ゼオライトの流通式合成装置の概略図

高速合成した CON 型ゼオライト触媒の MTO 触媒活性を検討した結果、通常合成した CON 型ゼオライト触媒と比較して、スチーム条件下における寿命が短かったものの、アルカリ処理を施すことで、従来の触媒と同等の寿命となることも確認された。(T. Wakihara, T. Okubo, *et al.*, *React. Chem. Eng.*, 5, 2260 (2020).)



図Ⅲ. 2-2-3-3. 異なる条件で合成した CON 型ゼオライトの、スチーム条件下における MTO 反応結果

反応混合物として生成するオレフィンを分離・精製するプロセス開発については、高性能のオレフィン分離用分離膜を開発した。更に、プロセスシミュレーションにより、従来の精留塔のみを用いた分離方式に対し、精留塔とオレフィン分離膜を組み合わせた分離方式を適用することで、オレフィン分離精製に必要なエネルギーを大幅に削減可能であることを提案した。(NEDO 人工光合成 PJ 成果報告会資料)



図Ⅲ. 2-2-3-4. 省エネルギーシステムに適用可能な膜分離システム

IV 実用化に向けての見通し及び取り組み（2021改訂版：赤字追記） 公開版

IV.1 成果の実用化の見通し

実用化の見通しを語るには、まず現在、直面している社会環境の大きな変化、それに伴う化学産業の諸課題を正しく理解し、それに対して人工光合成プロジェクトにより開発されるプロセス（人工光合成プロセス）が、どの時期に、どのような形で事業化されるのかを合理的に説明できる論拠が必要であると考えている。2021年度のプロジェクト終了までの成果を記載する。

IV.1.1 直面している社会環境の変化

21世紀の地球が抱えている最も深刻であり、人工光合成プロジェクトにも密接に関係している課題は、“地球規模での気候変動”、いわゆる地球温暖化の問題であると言ってよいだろう。温暖化の主たる原因は、人類の活動によって発生する化石資源の燃焼によるCO₂排出とその蓄積であるという結論に収束しつつある。2013年9月のIPCC*の第五次報告書ではこのまま温暖化が進めば21世紀末には大きな気温上昇、降水量の地域的なインバランスによる自然災害の大幅な増加という破局的な未来が予測されているこのような暗い未来予測を避ける為には、なるべく早い時期に効果的なCO₂低・ゼロ排出技術が大規模に投入し、それを継続していかなければならないとしている。

さらに2014年4月のIPCCの報告書は2030年までにCO₂低・ゼロ排出技術の導入量を25%程度まで高めることによって大気中のCO₂濃度を450ppm程度までに抑制し、その後もそうした技術の導入を継続することによって21世紀末の破局はかろうじて回避できるというシミュレーションによる結果を示している。

この勧告に従えば、革新的なCO₂排出抑制技術が、今後15年程度の間の実用化されなければならないという非常に差し迫った状況にあると解釈することができる。2015年末にパリで開催されたCOP21は世界の190以上の国、地域が気候変動問題に積極的に取り組むことを決議した歴史的な会議であった。

さて2014年との対比とし2040年の世界全体でのエネルギー生産量についての見通しの一例を示す。約25年後においても化石資源がエネルギー原料の主役であり、1.6倍程度にも増加している。これにも関わらずCOP21では2030年時点で、現状に比較して約25%のCO₂排出量削減を掲げている。

その後も大気中のCO₂濃度は上昇を続けており、2021年度の段階でIPCCが予測している21世紀末までの気温上昇は、破局的な世紀末を回避する為の2030,2050年時点でもCO₂削減目標から大きく乖離しており、緊急かつ効果的なCO₂削減策を実施する最後通告であると強い警鐘を鳴らしている。世界各国・地域でもその認識を強めており各種の施策・戦略を打ち出してきている。日本においても2020年末、菅首相(当時)により、2050年のカーボンニュートラルの実現に向けて大胆なCO₂削減目標を掲げ、革新的な技術開発とその社会実装が必要であることから2030年までの10年間のグリーンイノベーション基金（GI基金）を設立することを発表した。

現状の創エネ、省エネ技術では、この数値目標は達成できないことは明らかであり、革新的な創エネ・省エネ技術の実用化が必要である。

人工光合成は1980年頃から注目を集め、ホンダフジシマ効果の発見、堂免の可視光水

分解触媒の発見等、日本の研究が世界の最先端に位置する。しかしながらエネルギー製造、化学品製造への応用はまだ例がなく、非常に高難度の Scientific 課題であるということはい間違いない。気候変動に直面する 21 世紀においては、この Science を Technology として短期間で大規模実用化に結び付けることが求められている。これが人工光合成プロジェクトの解決すべき課題である。

本プロジェクトは将に、グリーンイノベーションの必要性を早い段階で認識、その実現に向けて技術開発を実施してきたものであると言えよう。

IV.1.2 化学産業を取り巻く環境変化

21 世紀に入り、化学産業には大きな変化をもたらす二つの大きな環境変化が起こった。20 世紀の EU 域、アジア域における化学産業は、石油由来のナフサを原料とするナフサクラッカーから供給されるオレフィン類、芳香族成分をさまざまに化学変換し、製品を生み出す石油化学コンビナートを中心とし、これが化学産業全体を支える大きなインフラ（産業基盤）として発展してきた。これに対し 21 世紀に入り、まず中東の産油国が、石油随伴ガスに含まれるエタンを原料とする大型エタンクラッカーの稼働を開始し、安価な原料を武器にした競争力のある化学産業を生業とする国家へと変貌してきている。さらに 2010 年以降に入ると、北米で水圧破壊法により低コストで採掘が可能となったことにより、シェールガスに多量に含まれるエタン、プロパンを原料とした米国化学産業が復興するいわゆる“シェール革命”が起こった。一方、石炭のガス化経由の合成ガス、メタノール製造経由の MTO (Methanol to Olefin) 反応によるオレフィン製造 (CTO : Coal to Olefin = MTO で石炭を原料にしたプロセス) が中国で開始されようとしている。これらの状況下、地域、原料、プロセスに依存したエチレンの製造コストの相対比較を行った。結果を表 IV.1.2-1 に示す。

表IV.1.2-1 地域と製造プロセスによるエチレン製造コストの相対比較

地域	EU, 東アジア	中東	北米	中国	東アジア
原料&プロセス	ナフサクラッカー	エタンクラッカー		石炭 CTO	MTO (メタノール購入)
製造コスト(相対値)	100	10	20	60	90

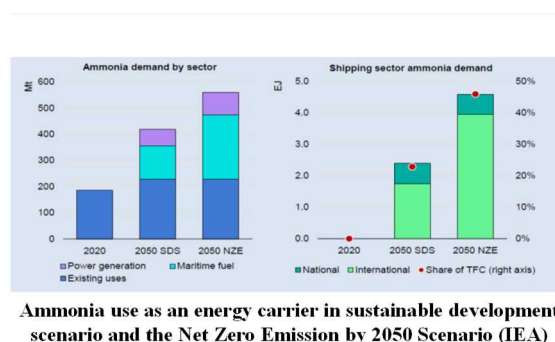
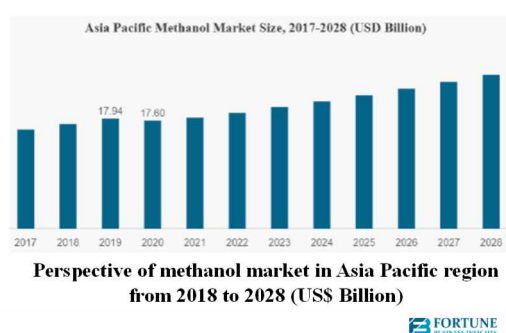
表IV.1.2-1 から明らかなように、日本国内のナフサクラッカーの国際競争力はもはや喪失していると言ってよい。結果的に日本から汎用化学品の大量生産で利益を生み出すという道は閉ざされ、高付加価値（高価格）の機能化学品にシフトせざるを得ない状況に立ち至っている。今後、国内ナフサクラッカーからオレフィン生産削減が進むことが予想されている。実際、2012 年の人工光合成プロジェクトの開始時にもこのことは予想されたが、北米におけるシェールガス、中国における石炭を利用した化学プロセスの実際の本格稼働は 2018 年ごろと想定され(2018 年問題)、国内で生産されたエチレンのうち、これまで海外に輸出されていた部分が行き場を失うことになり、今後クラッカーの統廃合はさらに加速していくと考えられている。こうした環境下において、日本の化学産業は、

➤ 国内における一層の高機能化学品へのシフト
を中心に事業戦略を考えてきたが、化学原料の多様化の進展および気候変動への技術的対応、世界への波及効果という観点で考えれば

➤ 低 CO₂ 排出の観点で石油よりはましな化石資源である天然ガス（メタン）、シェールガス成分（エタン、プロパン）、長期的にはソーラー水素を利用した海外事業展開

といった合理的であり十分な収益性のあるビジネスとなりうると同時に、日本が技術力で世界に存在感を示せるシナリオ・戦略を作ることが必要だろう。

プロジェクト終了時点での世界での汎用化学品/燃料の需給状況として特徴的な例としてメタノール、アンモニアの今後の生産規模の予測の一例を下図に示す。



図IV.1.2.-1 メタノール、アンモニアの需要予測

CO₂ 排出量の少ない石油から天然ガスへの原料転換は確実に進んでおり、2020 年までの 10 年間で世界全体の生産量は倍増しており、その主たる用途は MTBE（メチルターシャリーブチルエーテル）、DME（ジメチルエーテル）等の燃料、MTO（メタノールをオレフィンに転換する触媒プロセス）によるエチレン、プロピレン等の化学原料の製造用途である。またアンモニアは燃焼時に CO₂ を排出しない次世代燃料として期待されている。メタノールにせよアンモニアにせよ、その LCA 的な価値の最大化する為には、ブルー水素（CO₂ 回収を前提にした天然ガス等化石資源から製造された水素）、グリーン水素（再生可能エネルギーを利用した水の分解により製造される水素：太陽光発電/風力発電の電力を用いた水の電気分解、光触媒による太陽光存在下での水の直接分解）が必要であり、その実用化はカーボンニュートラルの実現に大きく貢献することが期待される。

IV.1.3 環境変化を考慮した人工光合成プロジェクトの事業化の姿と課題及び検討の基本方針

本事業においては、「高効率なグリーン水素製造用光触媒」、「水素／酸素分離膜」ならびに「CO₂ と水素からのオレフィン合成触媒」の 3 つの基盤技術を確立し、新規化学プロセスにおける実証レベルの技術を確立することを目標とする。

しかしながら、本事業の実用化の観点からは、本事業完了時と実用化時の姿には規模において大きな隔りがあり、本事業完了後に数百倍から数万倍のスケールアップが必要となる。特に光触媒・分離膜ではベンチプラント検討および水素の一部を市場に供給しながら

ら実施するプラント実証等、本事業終了後に「実証プロジェクト」を引き続いて実施する必要がある。スケールアップには工業的光触媒製造（光触媒製造のスケールアップ）、大面積光触媒モジュール製造技術開発のほか、モジュールの低コスト化検討が不可欠である。本事業においては、これらへの対応の見通しをつける予定である。一方、合成触媒においては、本事業開始から 5 年後となる 2016 年度までに小型パイロット装置の運転を実施した。この 2016 年度の間評価の結果として、オレフィン合成についてもエチレン、プロピレン、ブテン等の単独での高収率化、オレフィンの膜分離、反応分離の高度化等を目指して、更に 5 年の研究開発を継続することになった。2017 年度より新たな課題の設定、スケジュールを設定し開発を実施し、大型パイロットプラントの設計データを取得し、小型パイロット装置からのスケールアップのため、本事業の中で、スケールアップ因子と関係式を把握してきた。

事業規模の拡大については、段階的にスケールアップしていくのが現実的であろう。実際の技術開発の今後の進捗次第ではあるが、小型パイロットプラントでのデータ取得を予定通りに達成し、大型パイロットプラントに繋ぐという当初の計画以外に、シミュレーション技術の進歩の結果として小型パイロットプラントから大型パイロットプラントをスキップして実用化を目指す可能性についても検証してきた。

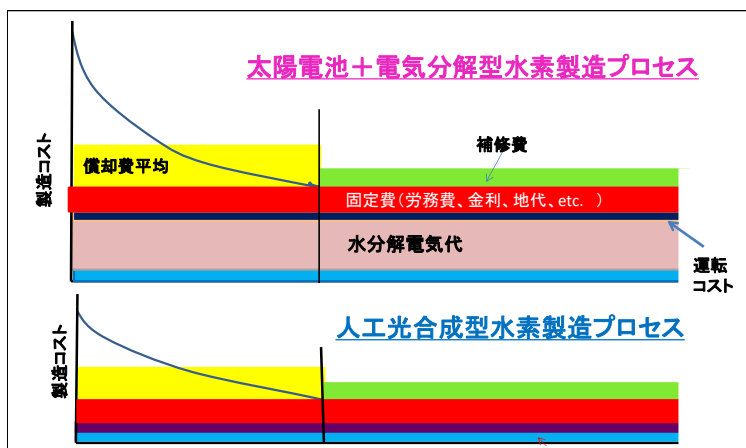
こうした技術開発、事業化を現実のものとする為の問題点の整理と、今後撮るべき課題の設定、研究開発のとるべき方針案について以下に議論する。

2021 年度のプロジェクト終了時点までに、ほぼ予定通りに目標を達成できたと考えている。以下それらについて説明する。

IV.1.3.1 グリーン-水素製造の課題

近年、太陽電池に使用されている多結晶シリコンや、多接合光半導体による光電変換と電気分解を連結する、あるいは光電変換材料に直接、水分解機能をいろいろな手法で付与した形態での広義にとらえれば”人工光合成“といえなくもないグリーン-水素製造システムが数多く提案されてきている。現状ではシリコン半導体の場合は半導体としてチョクラルスキー法(高温熔融状態での単結晶引き上げ)により得られる IC 用の高純度のシリコンから、そこまで純度を必要としない融解・凝固法（不純物が偏析する為、偏析部を除去すれば太陽電池グレードのシリコン半導体得られる一方向凝固法）等への変更によりある程度安価な方向にはなっているが多結晶シリコン系では、p-n 接合を 3 層以上組み合わせる必要がある。また他の III-V 属の光半導体の場合、スパッター法に代表される真空蒸着法においても多接合を形成させる必要があり、高温・超低温の真空プロセスによる超薄膜（数 100nm 程度）でないと、成膜エネルギーコストが大きくなり安価コスト実現の束縛条件になる。2019 年には中東で 8 km² 級の大型太陽光発電所が稼働を開始し、得られる電力コストは 3 円/KWh 以下とされている。この安価な電力を用いて電気分解という手法で水素を製造するというプロセスの場合、太陽電池+電圧調整ユニット+蓄電池ユニット+電気分解装置という複雑なシステム構成になり、更に水の電気分解には 50~KWh/kg-水素の電気代が必要になる。これは不可避のコストであり避けがたい。これに対し光触媒法では太陽エネルギーが直接水分解に利用されるので、光触媒の活性が直接コストに反映する。図IV.1.3.1-1 に二つの比較を示す。本プロジェクトで活性目標が達成できた場合

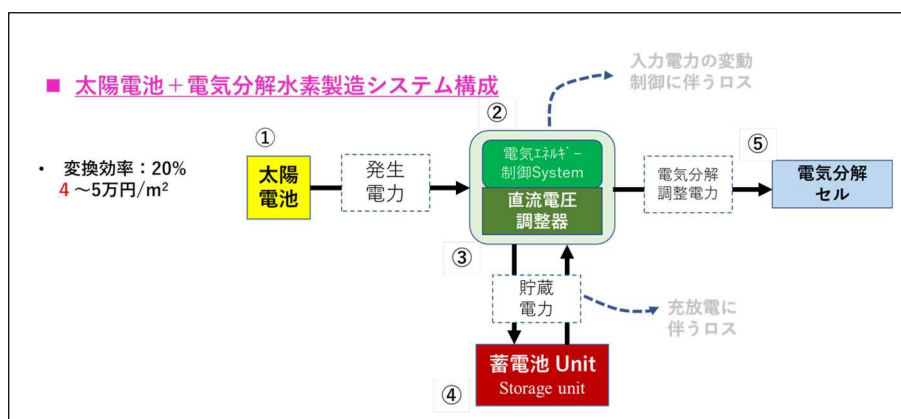
の経済的優位性は明らかだろう。



図IV.1.3.1-1 光触媒法と“太陽電池＋電気分解法”の水素製造コスト構成比較

実際、下図のような構成が太陽光発電の電力を利用した電気分解には必要であると考えられるが、これらの設備の総建設費は太陽光発電設備の、少なくとも2倍以上と推定される。これが直接水素製造コストの中で大きな割合を占める設備償却費に反映される。

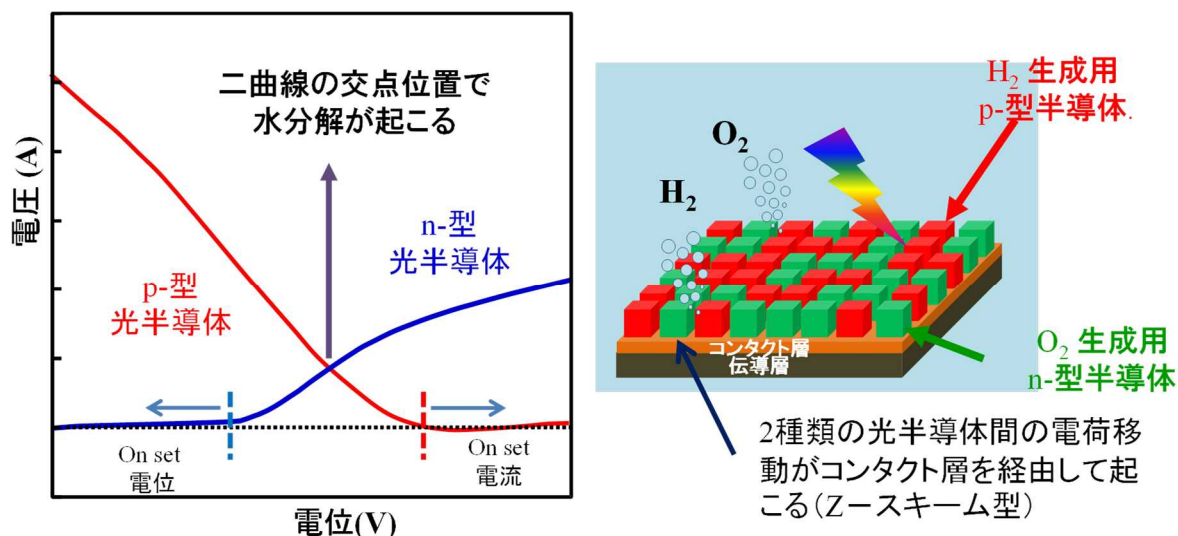
10円/KWhを電力単価とした場合(現状の国内の電力は14円/KWh程度)、電力コストだけで550円/kg-水素(47円/Nm³-水素)となり、その2倍となると100円/Nm³近くとなり、国の目標としている30円/Nm³とは程遠いこととなる。電力単価を2円/KWhとした場合(2021年時点では、中東地域では2円/KWhは実現しているとされる)、20円/Nm³以下の水素が可能と思われるが、日照時間が4000時間/年と日本の2倍近く、またPV導入コストが国内の1/4~1/3程度であるということに基づくものであり、国内で安価な水素製造コストの実現の難易度はかなり高いと思われる。



図IV.1.3.1-2 太陽電池＋電気分解による水素製造システム構成

これに対し、人工光合成プロジェクトにおいて2015年度から検討を開始した光触媒シートの一方式は、図IV.1.3.1-3に示すようなp型半導体とn型半導体の等電位点においてコンタクト層を経由した2段階水分解系となっている。またp型、n型半導体それぞれを独立して設計できる為、設計の自由度・選択肢も広がるという利点がある。

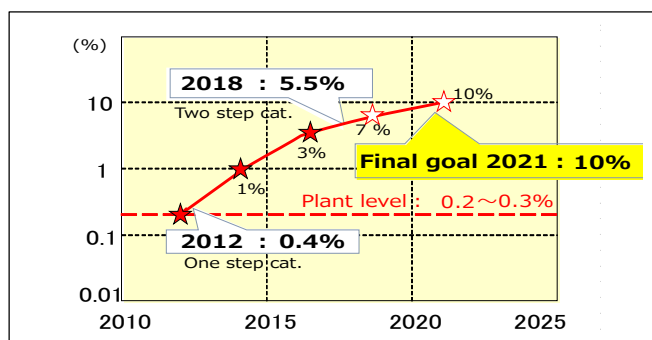
まずこの方式についての達成状況を説明する。



図IV.1.3.1-3 二段型光触媒シート概念図

上図はパレレル配置であり、二種類の触媒がそれぞれ受光する必要があるのに対し、まず透明な n 型半導体で可視光(短波長側)を受光し、透過光を p 型半導体(長波長側)で受光するタンデム型があるが、その場合は必要な受光面積はパレレル配置の 1/2 ですむ。

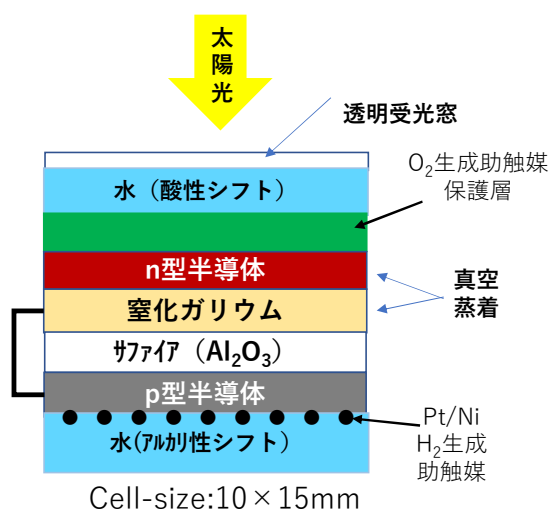
光触媒シートの製造法としては、触媒粉末の水溶液ペーストを塗布・乾燥後、熱処理することを最終的に想定しており安価なモジュールコストが期待できる。これまでの光触媒の性能向上についての実績を図IV.1.3.1-4 に示す。二段型タンデム配置触媒方式を用いた場合において、ほぼ当初の目標・スケジュールに従い、活性向上が実現できた。



図IV.1.3.1-4 光触媒の性能向上推移

2021 年度末のプロジェクト終了時において、この方式においては短時間ながら、太陽光変換効率 (STH :Sun light conversion to hydrogen) 10%超を短時間(1 時間超)ながら達成することはできたが、右図に示すような複雑な構造であり、必要なサファイア基板だけでも数万円/m²であり、構成要素の半導体薄膜はスパッター法等により蒸着する必要がある。更にはその表面に担持する水素および酸素発生用の助触媒をスパッター法ではない湿式法で担持する必要がある。更に水素生成側の水相は酸性側に、酸素生成側はアルカリ性側に動かため、大きな pH 勾配が発生する為に、反応を継続する為には両相を循環させ pH を

ほぼ中性に維持することが必要である。



図IV.1.3.1-5 変換効率>10%を達成した二段型タンデム配置光触媒電極の構成

本プロジェクトの開始時点では高い変換効率を達成可能な触媒系までスコープを広くしていたため、このような太陽電池として実績のあるタンデム二段型構造も検討してきた。しかしながら、このようなスケールアップ上、及び1～2万円/m²程度の低コスト化を目指す上では明らかな限界があり、本方式では数km²規模の大型水分解プロセスへの展開は不相当と結論した。プロジェクトの主たる検討から外し、他の方式を検討することとした。

IV.1.3.2 グリーン-水素製造光触媒の課題と対応策

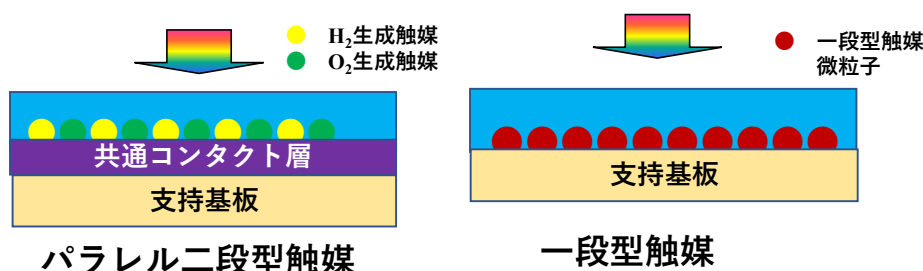
それでは、実際の触媒コストはどれ程を設定すべきだろうか？太陽光変換効率 (STH) :10%、光触媒シート面積 5km²、触媒厚さ：2μm、比重 3.0 という仮定を用いて考えてみる(6g/m²相当)。この場合、計算すると触媒量としては 30 トンにすぎない。現在、光触媒材料として候補に上っている酸窒化物、酸硫化物、カルコゲナイド類は、酸化物触媒の場合と異なり、特殊条件下での製造になる場合が多いので割高になるが、固体照明用に開発されて生産量が拡大している窒化物蛍光体の場合でも 30 トンの製造は既に達成された水準以下であり、現実的な手法による製造技術の開発が必要になるだろう。

一方、触媒モジュールについてはどうであろうか？現在までに得られた諸技術から総合的に判断すると、触媒シートを設置する支持体、触媒に水を供給するシステム、2対1の割合で生成する水素・酸素を安全に分離するシステムと光触媒を組み合わせたモジュールを設計することが必要になる。

プロジェクトの開始後 5年目を迎えた現在において(2016年8月)、水素/酸素を分子サイズの大きさを認識して分離膜の基本的な性能(単位面積あたりの透過速度、水素/酸素の分離選択性、爆発を回避するためのガス流路の構造設計については、プロジェクト開始時に想定した目標値をほぼクリアすることが出来た。

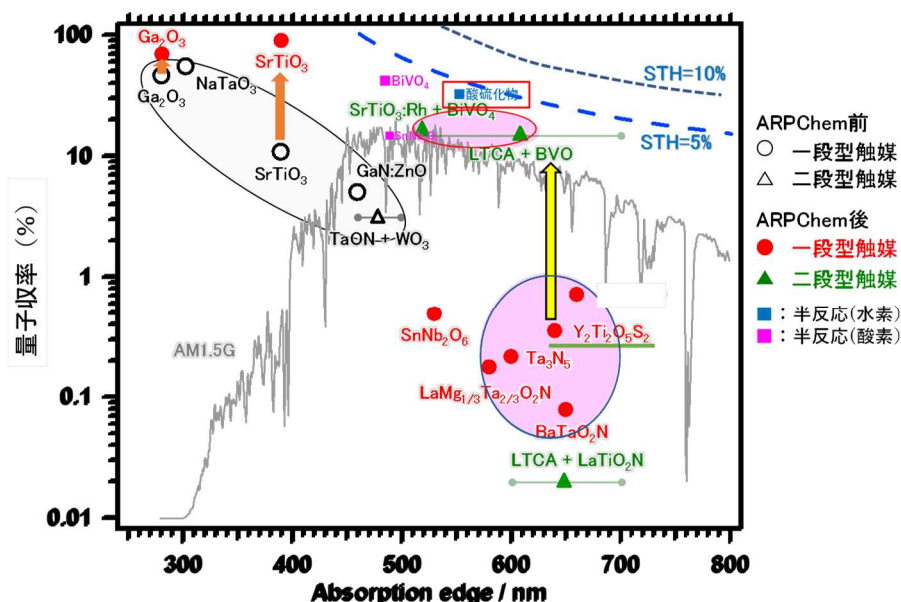
前述のような二段型タンデム配置光触媒電極構造では安価で、スケールアップ容易は触媒システムとはなりえないと判断したので、それに代わる方式として、下図に示すような一段型粉末触媒、及び水素生成用粉末触媒と酸素生成用粉末触媒を組み合わせた二段型触

媒を支持体（シート）に塗布しただけで構成される粉末塗布型触媒シートの開発に検討の主体を移した。



図IV.1.3.2-1 粉末触媒の塗布による光触媒シートの構成

検討の対象は主に酸硫化物、酸窒化物の幾つかの材料に絞った結果、下図に示すようなレベルまで活性を向上させることができた。



図IV.1.3.2-2 プロジェクト終了時点での光触媒性能の達成状況

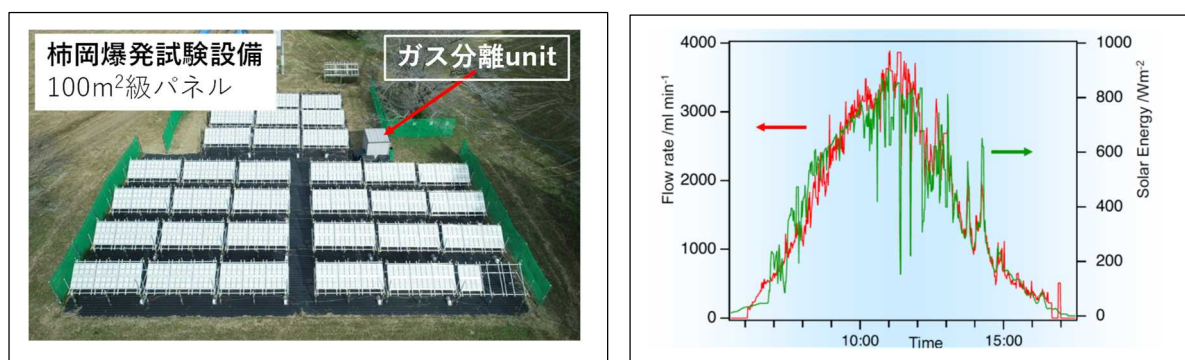
二段型粉末触媒系では触媒シートとして $STH \approx 1.2\%$ 、一段型粉末触媒系では全分解能が期待できる酸硫化物系材料で、水素生成半反応では量子収率 $\approx 30\%$ （酸素生成が不十分だが、水素生成能は、太陽光変換効率（STH）として 5%に近い）を達成できた。最終的な変換効率は、設置場所においては 5%程度でも安価な水素コストが実現できると考えており、それに向けた大きな足掛かりを得ることができた。図中のピンク楕円中にある触媒材料が特に有望だと考えている。

プロジェクト開始後、開発初期段階では光触媒の開発と水素／酸素混合ガスの分離システム開発は別々に進められてきたが、プロジェクトの折り返し地点までで、基礎的な知見がかなり蓄積された。その後、水分解反応と水素／酸素の分離を統合したシステムの検討

を実施してきた。

光触媒の性能向上検討は、単独で今後も検討すべきであるが、光触媒モジュールとしては、触媒の活性レベル、触媒システム構成に応じて経済性は大きく変動する。したがって、不確定要素の大きい組み合わせ（光触媒シート+水素選択分離+ガスの安全取扱い+環境変動）を考慮しながら絞り込みを実施する必要がある。

この課題に対して、本プロジェクトで開発された近紫外光応答(350nm 吸収端)ながら、高い量子収率を与える Al をドーブした SrTiO_3 触媒粉末の塗布により作成した光触媒シートを用いた触媒パネルにより 100m² 規模の光触媒システムによる屋外試験を実施した。これにより 3~5L-水素/分、最大 1.8KL-水素/日の水素を酸素との混合ガスとして生成することを確認し、水素/酸素の安全分離、触媒の安定性、運転上の諸課題を抽出した。下右図に示すように、日照量に完全に追従して水素は生成することが確認できた。これはこの触媒システムの構成の単純さとスケールアップの容易さを強く示唆する結果である。



(a) 100m²の光触媒プラントの外観

(b) 太陽光照射量と水素生成量の関係

図IV.1.3.2-2 100m²光触媒パネルによる屋外試験設備と水分解性能

この一方で、水素/酸素の混合ガスから水素を安全、安価かつ高選択的に分離できる無機分離膜システムについても検討した。実水分解条件では、状況によっては水温が 60℃以上になることも想定される為、発生する水蒸気の前処理、爆発を回避する為の 96%以上の水素濃度達成する為の分離膜単体の性能向上、複数の分離膜を組み合わせたシステムの構成、膜駆動の駆動力である差圧 ΔP : 0.1~0.2MPa 程度での分離モジュールのシステム構成等について検討し、基本的に水素の安全かつ選択的に分離可能な膜性能、システム構成の基本系を設計できた。今後、この構成をベースにシステムの低コスト化を目指す予定である。

IV.1.3.3 グリーン-水素のコスト試算と経済性

人工光合成プロセスの事業化を考えるには、グリーン-水素の製造がどのような設備になるのか、そして製造コストがどれほどになるかが極めて重要である。

そこで先ず、solar-水素製造に必要な地域毎の設備規模について述べる。太陽光の光量はもちろん緯度に依存する。単位面積あたりの日照量は日本国内、サンベルト地域で表 IV.1.3.3-1 に示すようなレベルであり、単位面積あたりの日照量は、国内とサンベルト地域では 2 倍程度違うことが判る。(年間日射量は、日昇、日没、晴天・曇天比率を考慮して 2016 年値の 75%とした。)

表IV.1.3.3-1 単位面積あたりの日照量

日本国内 : 1,050 kWh/Y・m²、1,900 h/Y
 サンベルト地域 : 1,950 kWh/Y・m²、4,000 h/Y

すなわち、同じ量の水素製造を国内で実施する場合、サンベルト地域の約2倍の面積が必要になる。これに基づき国内、サンベルト地域での、太陽光変換効率 $\eta=10\%$ 時の水素製造量とそれに要する照射面積を表IV. 1.3.3-2に示す。国内であれば数ヘクタールの面積で数100トン/年規模の水素製造は可能であり、これを用いて製造できるオレフィン量としても数100トン/年規模が想定可能であるため、大型パイロットプラントあるいは小規模実機プラントとして適度な大きさと言える。一方、サンベルト地域であれば、1万トン/年の水素製造で 1.7km² ということであり、数 km² の面積を確保できれば、本来の目的である大きな CO₂ 削減効果が期待できる。

表IV. 1.3.3-2 水素製造量の立地依存性

	水素製造量(トン/年)				水素製造量(トン/年)		
	20	100	500		1000	1万	10万
反応器面積	0.67ha	3.2ha	15.7ha	反応器面積	0.17km ²	1.7km ²	16.9km ²
日本国内 STH=10%	1050KWh, 1900時間			赤道直下 STH=10%	1950KWh 4000時間		

立地場所における単位面積当たりの水素の年間生産量はどれ程になるだろうか？ 上記の表IV. 1.3.3-2の数字を参考にすると

日本国内では 3.2kg-H₂/m²・年、サンベルト地帯では 5.9kg-H₂/m²・年と計算することが出来る。

化石資源から H₂ が製造できるとすると、化学産業用途で 350 円/kg-H₂ の H₂ に対する競争力を持つには、日本国内の場合で 3.2kg-H₂/m²・年 × 350 円/m² × 10 年 = 1.12 万円となる。これに加え、副生物として、水素生産量の 8 倍の酸素が製造される。酸素価格は 10 円/kg 程度であるが、この分を加え、更に償却費、利益の上乗せを考慮すれば、モジュールコストとして 1.5~2.0 万円/m² という数字が妥当な水準であると言えるだろう。

現在、国内での化学産業で使用されている水素の価格は、原油価格に依存するが、50 ドル/バレルの場合、250~300¥/kg 程度と見積もることができる。

プロジェクト内での様々な製造コストの算出結果が妥当であるかを、客観的に検証する為に、第三者による製造コストの見積もりを実施した。プロジェクトでの具体的な実験に基づく結果、及びプロセスについての基本的な情報を調査機関に提供し、客観的にプロセスを再構築して水素製造コストを見積もること、及び先行する太陽光発電による電力を用いた水素製造コストとの比較を実施した。

下表は、水素製造コストの光触媒性能(変換効率：STH)、光触媒の単位面積設置コスト(機器費+設置費)、立地(赤道直下と日本)への依存性を示す。表から明らかなように、触媒性能として 5%以上、モジュールコスト 1 万円程度であれば、特に赤道直下であれば、償却後、及び償却後を含めた 30 年間の平均製造コストが 10 円/Nm³ 以下が可能であるこ

と。また日照時間とか機器コストとして非常に不利な日本においても変換効率 10%で 1 万円/m²程度であれば、30 円/Nm³以下が可能であることを意味する。1 万円/m²は、現在稼働している UAE の Sweiham 太陽光発電所(7.8km²、1.5GW 出力)のシリコン太陽電池の面積単価 1.5 万円/m²と同レベルである。プロジェクトの水素製造コスト及び設備コストとして、シリコン太陽電池並みで付帯設備無しで同程度のコストを目指すということと、いってよい。逆に PV+電気分解では、2 倍以上の設備コストおよび製造コストが予想され、実際にグリーン水素の製造を事業化する者にとって、低設備投資額で安価なグリーン水素を製造できるという光触媒法の利点を主張できる。

表IV.1.3.1 目標とすべき光触媒の性能、モジュールコスト、水素製造コストの関係

立地(想定)	日本			赤道直下		
年間日射時間と日射量(想定)	2000時間 : 1,050 kWh/m ²			4000時間 : 1,950 kWh/m ²		
太陽光変換効率 STH (%)	$\eta = 4\%$	$\eta = 7\%$	$\eta = 10\%$	$\eta = 4\%$	$\eta = 7\%$	$\eta = 10\%$
水素製造量 (kg/m ² ・年)	1.3	2.3	3.2	2.4	4.1	5.9
設置コスト 20,000円/m ²	償却後(円/Nm ³)	37	21	15	3	2
	30年平均(円/Nm ³)	104	60	42	40	22
設置コスト 10,000円/m ²	償却後(円/Nm ³)	29	17	12	3	2
	30年平均(円/Nm ³)	64	36	26	22	12
設置コスト 5,000円/m ²	償却後(円/Nm ³)	25	15	10	3	2
	30年平均(円/Nm ³)	43	25	18	13	7
水素製造コスト(円/Nm ³)						

※30年平均 = (償却中×17年 + 償却後×13年) ÷ 30年

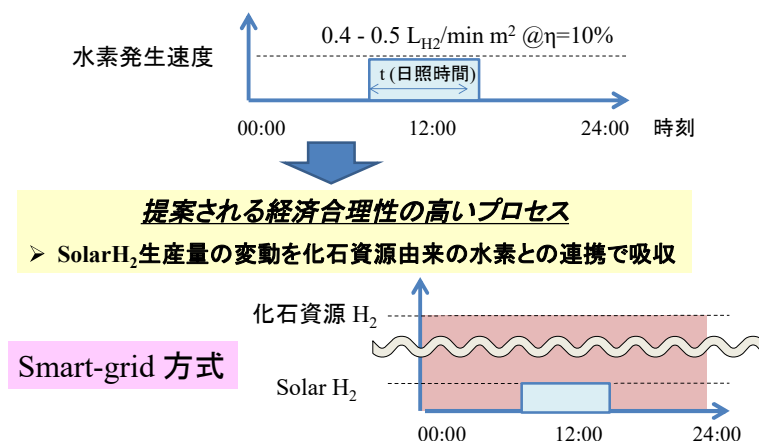
IV.1.4.1 グリーン水素の導入方法（水素製造量の変動吸収）と化石資源原料の水素利用技術の連携

目標性能が達成された場合の人工光合成プロジェクトの工業プロセスとしてのイメージを以下表現してみたい。以下に列挙していく。

太陽光は年間照射量もさることながら天候にも作用される。夜間の照射量がごく少ないことはもちろん、降雨、曇天、気温の変化といった天候が不規則に変わることも大きな問題となる。この問題の回避策であると同時に、最も現実的なあり方として図IV.1.4.1-1に示すような smart-grid 方式が考えられる。

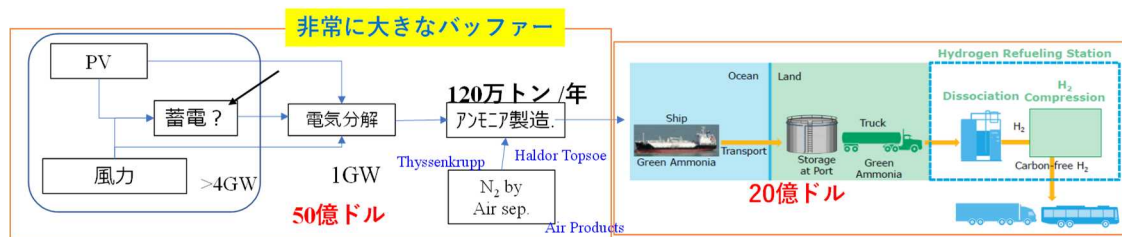
低コストオレフィン製造には、化石資源原料の水素利用技術との連携が必要

- SolarH₂生産量は日照時間、天候に左右されるため、オレフィン製造用の全ての水素源をSolarH₂に求めると、H₂貯蔵設備が必要となり建設費莫大



CH₄とCO₂を原料とするオレフィンには安価なCO₂が資源化されることになりCH₄単独原料の場合よりもかなり安価に製造できる可能性があり、またCO₂削減量も大きい。グリーン水素の導入に先んじて、smart-grid方式の基本プロセスと位置付けるべきであろう。

このようなことを想定せずに、グリーン水素のみで化学品を製造しようとする試みとしてサウジアラビアの再生可能エネルギープロジェクト NEOM がある。下図に示すように1GWの再エネ電力による水の電気分解で製造される水素で120万トン/年規模のアンモニア製造を実施した場合、プロセス安定化のための4GWの発電規模を必要とし、総額50億ドル規模の投資が必要である。天然ガスの改質水素を利用したアンモニア製造であれば、この1/10程度の設備投資であり、再エネ単独でのプロセスが以下に大きな設備投資が必要かを如実に物語っている。



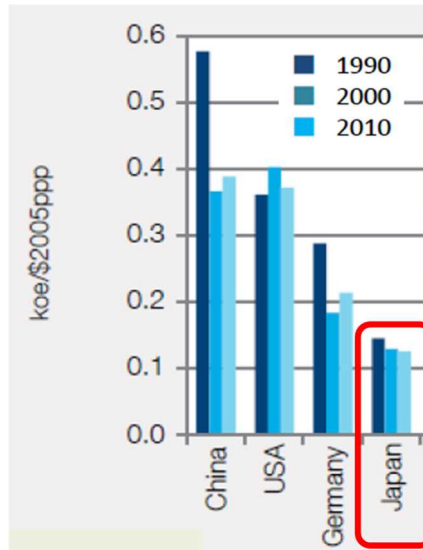
図IV.1.4.-1 サウジアラビア NEOM プロジェクトの概要

CH₄+CO₂の資源化を織り込んだオレフィン合成法は、償却費+固定費を加えて、償却済のナフサラッカーに対する経済的優位性があるかがポイントになる。おそらく固定費（労務費、修繕費、物流費等）は20円/kg-オレフィン程度と考えられ、国内立地は償却費次第だが新設は考えにくい。しかしながら、海外で安価なCH₄使用が可能である地域であれば魅力的な技術であると考えられる。

CO₂とsolar-水素の場合、償却負担は大きいですが、特徴的なこととして、償却完了後、極端に製造コストが下落することである。水とCO₂が原料なので、当然といえばそれまでだが、化石資源の場合、償却後でも石油CH₄の原料コストは厳然と存在するのでこれほど極端に下落することはない。償却期間中のコストをどうやりくりするか？例えば、ナフサラッカーに対するCO₂削減量を3円/kg-CO₂としてカウントする、償却後の利益を前倒しカウントする、他事業で利益がある場合に一括処理するといった手法がとれば、最終的には圧倒的に経済性の優れたプロセスに変貌するのである。

近年、CCSにCO₂の資源化として、U(Utilization)を加えたCCUSが提唱されるようになってきた。UがSに優先して使われることが多い。CO₂を原料として高付加価値品を生産するという意味では、これは極めて魅力的な手法であり事業としての可能性が見えてくる。

日本の化学産業の機能化とCO₂排出量については面白い数字がある。図IV.1.4.1-2のグラフは、世界で化学産業規模の大きい国のEnergy-Intensity（単位売上高当たりのCO₂排出量）の比較を示す。日本の化学産業が図抜けており、他の産業には見られない日本の化学産業の特筆事項である。エチレン生産量700万トン/年規模の化学産業がこれを達成できているのは、機能化学品に軸足を置いた事業戦略の結果である。

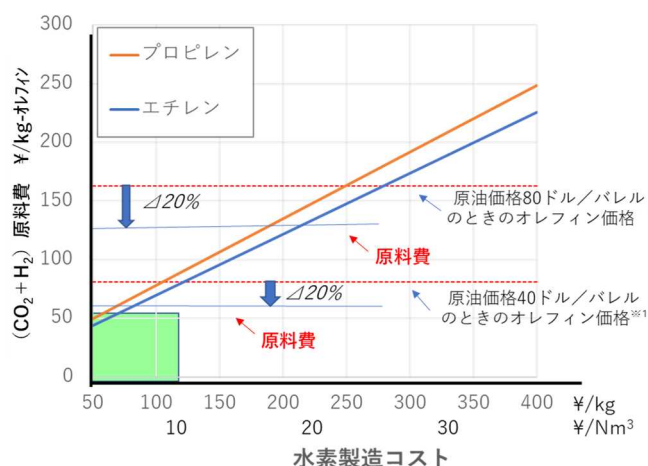


図IV.1.4.1-2 化学産業の Energy Intensity 比較

CO₂を資源化するというはこの Energy-Intensity を更にもう一段下げることである。これは最初に述べた地球温暖化抑制の為の CO₂削減策として非常に魅力的なものになるはずであり、化石強い源を保有する開発途上国にとって、化石資源を活用しながら高付加価値品で利益を得られるという魅力的な抱き合わせとなるだろう。この引き換えとして安価な化石資源の使用権を日本が得ることができれば、世界経済の中で見れば圧倒的に不利な日本国内のエネルギー価格、資源価格についてある程度の効力を及ぼすことができるはずである。

前述の水素製造コストをベースに CO₂と水素からのメタノール経由でのオレフィン製造コストと原油価格 40 ドル/バレル及び 80 ドル/バレル時のナフサクラッカーによるオレフィン製造コスト、及びそれぞれの原料コストの関係を示す。クラッカー方でのオレフィン製造コストはナフサ価格に対して、ほぼ定型式で見積もることができ、同時にそのコストに対する原料コストもおおよそ見積もることが出来る。

今後の原油価格、天然ガスを正確に見積もることはできないが、図に示すような緑色の領域であれば、グリーン水素由来のオレフィン類が経済性を失うことはない。またこれはコストのみの比較であるが、CO₂排出量の大きな削減効果を考えれば、税的な優遇、市場の好感度を考えればさらに競争力は高まると考えることができる。

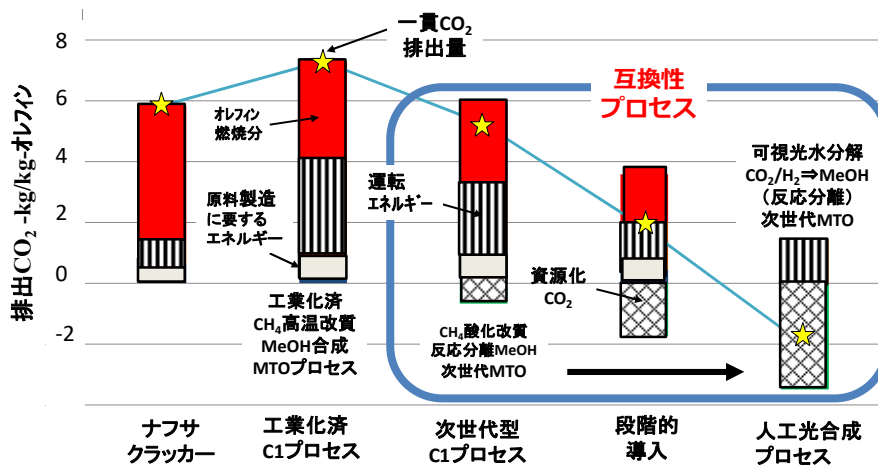


図IV.1.4.1-3 オレフィンコストの水素コスト依存性

以上のように、グリーン水素の徹底的な低コスト化を実現することと、そこからオレフィン製造に至る後段プロセスにおける革新技術の事業化、知財戦略にて、日本発の人工光合成プロセスとして世界に発信できると考えている。

気候変動問題を大きなビジネスチャンスととらえて、世界に波及しうる技術戦略を取るということは日本経済にとって千載一遇のチャンスなのである。図IV.1.4.1-4 にナフサクラッカー、 $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ 、グリーン水素 + CO_2 からオレフィンを作った場合の CO_2 排出量の比較を示す。ナフサクラッカーの場合は既設の工業プロセスにおけるオレフィン製造（エチレン、プロピレン、ブテン類（+ブタジエン））の総量に対する、反応、分離等に必要なエネルギー量を火力発電換算した場合の CO_2 排出量、および化石資源であるため、最終的にはオレフィン燃焼相当の $[\text{CO}_2]/[\text{CH}_2]=3.1\text{kg}$ の CO_2 を加算して一貫 CO_2 排出量を算出している。長年の合理化検討により排出量ミニマムに近くなっており、 CO_2 排出量（Carbon Foot Print）は 4.7kg 程度とした。実際にはクラッキングにより得られる燃料成分は、クラッカーの吸熱分の補給に使うよりは、輸送燃料（ガソリン）等にみなせる為、外販することが経済的には有利であり、クラッカーの吸熱補給には重油、石炭等が使用されることが多く、 CO_2 排出は二重にカウントされる場合が多い様であり、この値は厳密ではないがレベル感としてみれば大きなずれはない。天然ガスを原料とし、改質反応による合成ガス経由でのメタノール合成、メタノールからのオレフィン合成プロセスは工業化されているが、水蒸気改質は大きな吸熱反応であり高温を必要とし、その改良版としての前段に原料天然ガスの燃焼による発熱による高温を利用したオートサーマル法も基本的には吸熱反応の制限を受ける。これに対し、これに対し次世代型 C1 化学プロセスではメタンの酸化的改質： $\text{CH}_4 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$ の小さな発熱反応で合成ガスを製造できるため、最もエネルギー効率のよい合成ガス製造法となる。残念ながら未だ工業化につながる触媒系は提案されていないが、グリーン水素と CO_2 からのオレフィン合成とプロセス整合性/互換性が高い。また次世代 C1 プロセス、人工光合成プロセスは理論値（目的物収率=100%とした場合）に近いオレフィン収率が可能な為、劇的な CO_2 減効果が期待できる。その実現がのぞ

まれる。結果的にそれはグリーン-水素に先行して、 $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ からの化学品製造技術を確立することであり、日本にとって大きな技術戦略となるはずである。



図IV.1.4.1-4 各種オレフィン製造プロセスのCO₂排出量比較

このCO₂排出量見積もりは、プロジェクト終了時点での大きな変更、見直しの必要はない。

IV.1.5 人工光合成プロセス事業化のシナリオ

以上述べてきたように、人工光合成プロセスは償却期間中の不利さえ乗り切れば大きな収益性の高い事業に変貌する特徴がある。その為の有効な戦略について考察する。

これまで述べてきたように smart-grid 方式で人工光合成プロセスの導入を想定すると、その前提として、CO₂を原料の一部とした合成ガスの製造、それを用いたオレフィン合成が solar-水素の導入以前に成立している必要がある。そこで

1. 圧倒的な省エネ、CO₂資源化を可能とする”人工光合成“プロジェクトで開発されたオレフィン製造技術、触媒の実用化、及び化学産業の今後の変化を先取りした”人工光合成“プロジェクトのコンセプトを発展させた新奇触媒プロセスの実用化
2. Solar-水素導入以前で、CH₄、CO₂を原料とするオレフィン (+その誘導品)事業
3. 上記事業への Solar-水素導入

が必要になる。

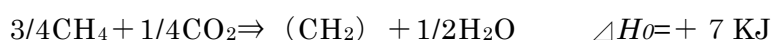
“人工光合成”プロジェクトにおけるオレフィン合成は、基本的にCO₂とsolar-水素を原料とする触媒プロセスの開発であり、

- ① メタノール合成+MTO
- ② FTTO (Fischer-Tropsch To Olefin)

の二つのルートについて検討し、結果的に①のルートについて小型パイロットでの長時間寿命試験を実施し、触媒性能を確認し、さらにエチレン、プロピレン、ブテンの単産用の触媒開発を検討しており、これらのオレフィンを高選択的に製造できる触媒プロセスを開

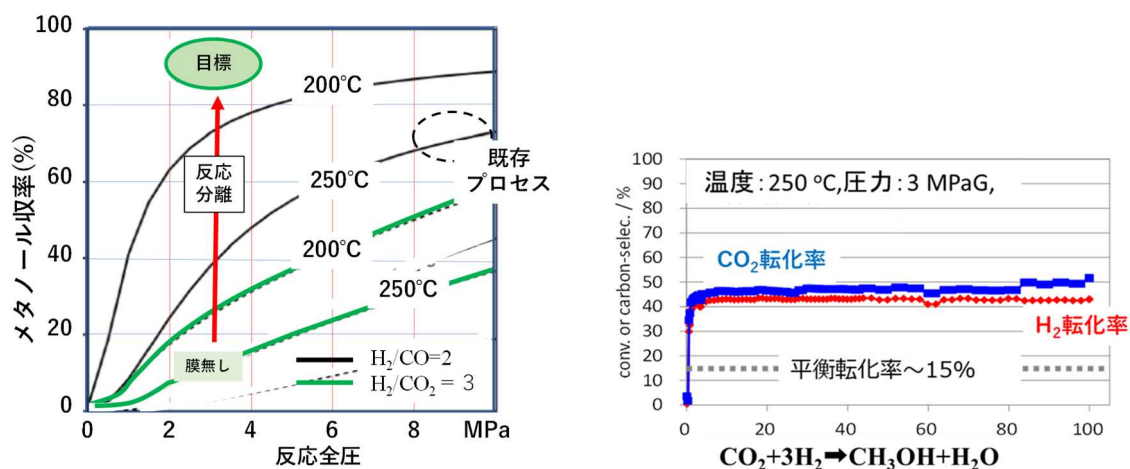
発中である。一方、②についてはオレフィンの選択的製造と CO₂ の副生の抑制の両立は現状では限界があると考えている。

北米においてはシェールガスに含まれるエタン、プロパンを原料としたエチレン、プロピレンの製造プロセス、中国においては石炭原料の CTO プロセスによるオレフィン製造プロセスが 2018 年ごろから本格稼働すると言われているが、天然ガス、シェールガスの主成分であるメタンは基本的に燃料評価である構図は今後数十年間変わらないと考えられる。2016 年においては、北米ではエタン単価がメタン単価と同程度であり、これがエタンクラッカー新設の動機付けになっているが、より豊富に存在し、長期的にみれば安価でありかつ H/C が高いメタンの方が CO₂ 排出を減らせるという視点でも有利である。こうした背景を考慮すれば、本プロジェクトの成果の社会実装を目指した革新的オレフィン合成触媒プロセス CH₄+CO₂ 原料のオレフィン製造を海外で実施することが、solar-水素と CO₂ からのオレフィン製造のインフラ整備にあたるという観点で重要である。実際



と書くことができ、メタンからのオレフィン合成は、理想的にはほぼ重量として等量の CO₂ をほぼエネルギー投入無しに資源化できること意味している。これは一段反応では実現できず、複数の吸熱/発熱反応の熱マネージメントを必要とするが、本プロジェクトで開発を進めているメタノール反応分離、超高 steam 耐久性 MTO 触媒プロセスはこれらの次世代 CH₄ 利用技術と互換性を付与すべく検討を進めてきた。

2021 年度のプロジェクト終了までにこれらに大きく寄与する技術として、水素と CO₂ からのメタノール合成において、下図に示すように生成物中のメタノールをセラミック膜で選択的に反応容器から抜出すことにより、従来プロセスでは熱力学的制約から高压条件下で 60% 程度での収率が限界で、未反応原料を循環する必要のあったものを低压化で高収率を達成することによる反応分離プロセスの分離膜性能の獲得、実反応での高収率の確認、100~500 時間の膜性能の安定性等を確認した。今後、工業化の実現に向けて、分離膜の量産化、除熱・高収率化等を考慮した反応器設計、本プロジェクトでは検討しなかったメタノール合成触媒で実用に耐えるものと分利膜を組み合わせたパイロット規模での技術検証が必要であると考え、計画している。

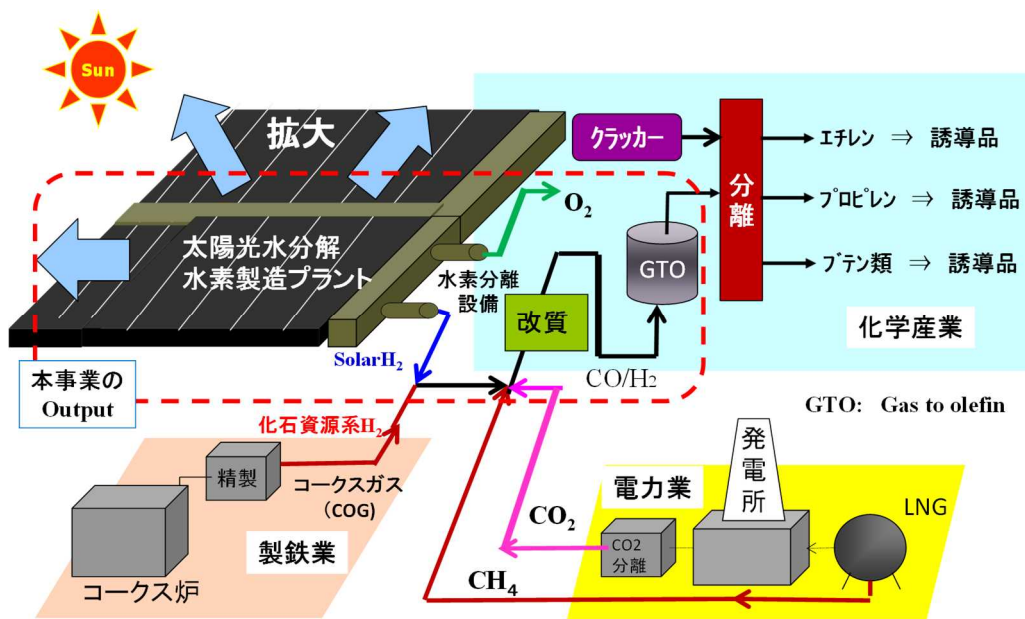


(a) 既存プロセスと反応分離プロセスの比較 (b) 反応分離プロセスによる平衡収率打破

図IV.1.5-1 反応分離法による CO₂ と水素からのメタノール合成

また MTO 合成においては、ナフサクラッカープロセスではエチレン/プロピレン/ブテン類+ブタジエンが併産され、”連産品呪縛型プロセス“と言われることが多かったのに対し生産者の欲しいオレフィンを高収率で生産できる”On-demand 型触媒プロセス”を目指し、エチレンに対しては流動床プロセス、プロピレンに対しては固定床プロセスを利用して、これまで工業化実績のない新規なゼオライトの性能をベンチレベルで確認してきた。今後これらのゼオライト触媒の工業化を想定した製造プロセスの確立、それぞれをパイロット規模設備のプロセスでの実証を予定している。実際、光触媒法によるグリーン水素の実用化に先行し、天然ガス改質+CCS によるブルー水素や、再エネ+水分解によるグリーン水素の利用を計画しているプロジェクトが幾つも発表されており、それらからの化学原料/燃料製造プロセスとして、本プロジェクトの成果は有効であろうと考えている。

これを、イメージ化したものを図IV.1.5-2に示す。



図IV.1.5-2 排出 CO₂ とグリーン水素を原料とした人工光合成実用化シナリオ

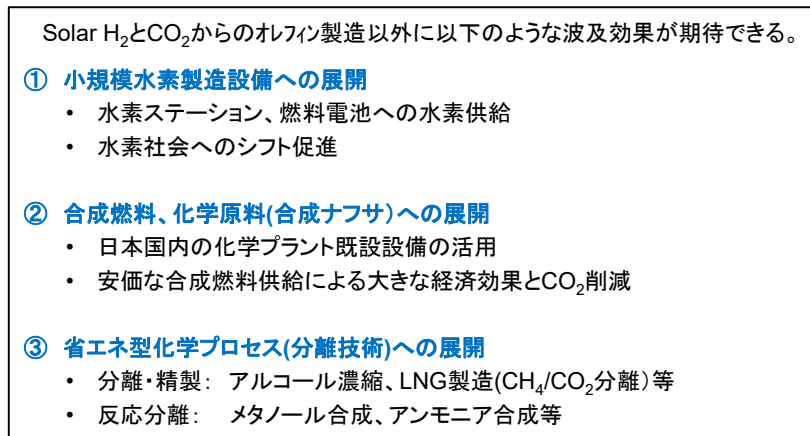
人工光合成プロセスは化学産業の基幹原料であるオレフィン製造をターゲットとしているが、この技術は例えば合成 Diesel 油、合成ガソリンを製造する技術にも展開・発展させることも可能である。化石資源ベースでの比較で、エネルギーとしての使用量は化学資源としての使用量よりも 5 倍程度大きく、それらへの人工光合成プロセスの応用が可能であれば、CO₂ 排出削減への寄与はより大きくなる。燃料価格は、化学品価格と比較して安価である為、経済性という点ではハードルは高いが、償却終了後の人工光合成プロセスへの再投資拡大戦略を用いれば、将来的には再生可能エネルギーとしての CO₂ と solar-水素からの合成ガソリン、合成 Diesel 油製造に繋げることも可能になるだろう。

またアンモニアは燃焼時に CO₂ の副生の無い次世代燃料として、日本の国内外で多くの技術開発プロジェクト、事業化計画が発表されている。ブルーアンモニアやグリーンアンモニアの事業規模のポテンシャルは極めて大きいですが、日本がこの新規事業に参入する為には、既存技術に依存するのではなく、革新的新技術でその実力を示すべきだろう。公知の所謂、ハーバーボッシュ法は反応温度 400℃以上、反応圧力 10MPa 以上にも関わらず収率は 30%程度に過ぎない。多くのブルー水素/グリーン水素は、これらと異なり常圧、常温

に近い温和な製造条件で製造され、これを従来型の反応条件まで過酷化するのは、エネルギー消費型に向かうことであり、好ましいことではない。こうしたことからアンモニア合成においても低温、低圧、高収率化の革新技术を目指すべきである。

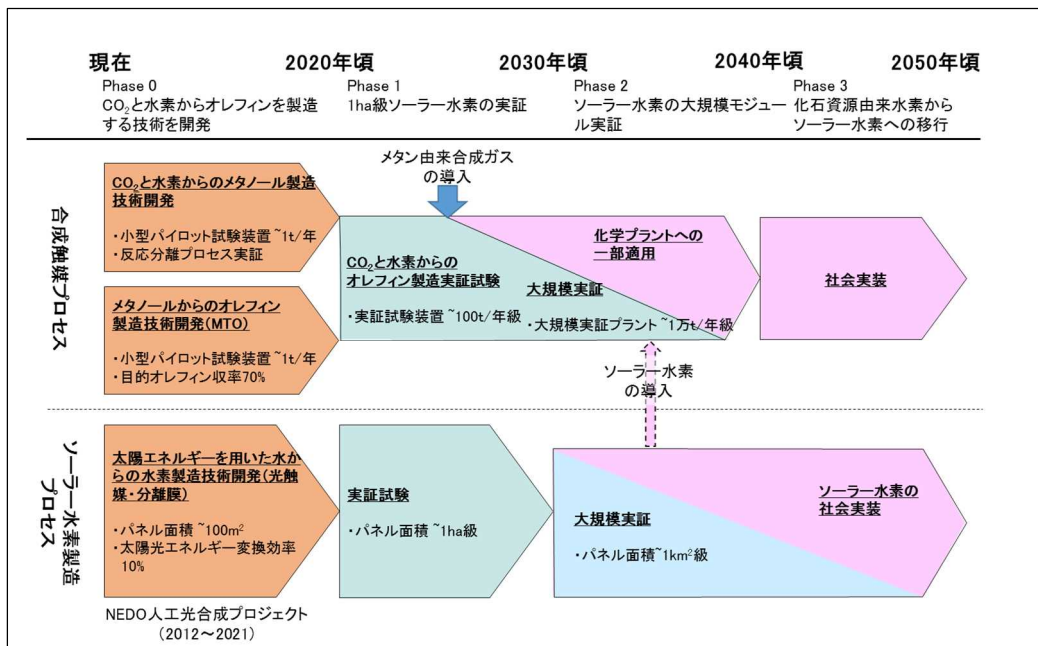
IV.2 実用化に向けた具体的取り組み

本事業の成果は、グリーン水素とCO₂からのオレフィン製造以外に以下のような波及効果が期待できる（図IV.2.2-1）。



図IV.2.2-1 本事業から期待される波及効果

これまで述べてきた事業化のシナリオ、IV.2 で述べた具体的な取り組みについて図IV.2.2-2 にロードマップ的なまとめを示す。



図IV.2.2-2 事業化に向けたロードマップ

2021年度の終了までに、前述のグリーンイノベーション基金（GI基金）に社会実装を

目指した事業化プロジェクトとして、本プロジェクトの成果を分かりやすく発信し、開発に必要なアカデミアの開発体制の再整備、およびプロセスの実用化に寄与しうる企業の参画を募り、新しいプロジェクトを設計し、新プロジェクトとして申請した。(審査の結果、採択され、2021年度末に事業を開始した。)

プロジェクトの事業化計画は上図のロードマップをほぼ踏襲しており、2012年に計画した20年プロジェクトの後段が開始された。

未来開拓研究プロジェクト「グリーン・サステイナブルケミカルプロセス
基盤技術開発（革新的触媒）」実施計画・年度計画（抜粋）

平成24年10月10日
産業技術環境局
製造産業局

1. 未来開拓研究プロジェクトの目標及びその研究開発の内容

(1) 研究開発の概要

化学産業は我が国の一大産業であり、高い国際競争力を誇る製品を多数生み出している。一方で、同産業は化石資源を大量に消費し、二酸化炭素排出量も多い。地球温暖化が懸念され、輸入に頼る石油の価格上昇や枯渇リスクに直面する中、化学品製造の革新的イノベーションの実現により、こうした課題を乗り越えていくことが急務となっている。

太陽エネルギーにより水から水素を製造する光触媒のエネルギー変換効率を10%以上に飛躍的に向上させることにより、二酸化炭素と水を原料に太陽エネルギーでプラスチック原料等基幹化学品の製造が可能となる。これにより、2030年頃にはオレフィンの原料であるナフサを17%程度削減できると推測される。

本プロジェクトでは、無尽蔵な太陽エネルギーを利用して水等（「水等」とは「水」又は「水と二酸化炭素」のことをいう。）の分解により得られる水素等（「水素等」とは「水素」又は「水素と一酸化炭素の混合ガス」のことをいう。）（以下「ソーラー水素等」という。）を高効率で製造する「革新的光触媒」や「分離膜」等を研究開発し、また水素と二酸化炭素等からプラスチック原料等基幹化学品を製造する「合成触媒」及び「反応プロセス」等の研究開発を行うことにより、将来にわたる基幹化学品の持続的な確保を実現する。

(2) 各研究開発テーマの内容

(i) ソーラー水素等製造プロセス技術開発（革新的光触媒）

「水」又は「水と二酸化炭素」を原料に太陽エネルギーによりソーラー水素等を製造することを目的に、光触媒や助触媒、水素分離膜、及びこれらのモジュール化技術等の研究開発を行う。

具体的には、光触媒のバンド準位の制御による吸収波長の長波長化や欠陥の少ない触媒の合成、光触媒と助触媒の界面の設計等の研究開発を行うほか、大表面積と物質拡散性を両立するモジュールの設計等を行う。この際、大規模な展開を考慮して希少金属を使用しない元素戦略的な触媒設計を目指す。また、水素分離

膜については、より小さい開孔径を有する薄膜の生成機構の解明やそれを踏まえた薄膜合成法等の研究開発や水素を安全に分離可能なモジュールの設計等を行う。

これにより、後述（ii）の二酸化炭素資源化プロセスに必要不可欠なソーラー水素等を低コストで安全に製造するプロセス基盤を確立する。

（ii）二酸化炭素資源化プロセス技術開発（プラスチック原料等基幹化学品への変換触媒）

（i）で得られるソーラー水素等を原料として、プラスチック原料等基幹化学品を高選択的に製造することを目的に、合成触媒及び反応プロセスの研究開発、小型パイロットでの実証試験等を行う。

具体的には、触媒の組成探索による炭素数2～4のオレフィン選択性の高い合成触媒の研究開発やプロセスのコストシミュレーションによる反応プロセスの最適化の検討及び小型パイロットでの連続運転による触媒寿命の長期化等の検証等を行う。

これにより、（i）の研究開発と組み合わせることで、石油資源に依存しない二酸化炭素と水を原料とした太陽エネルギーによるプラスチック原料等の基幹化学品を製造するプロセス基盤を確立する。

（3）各研究開発テーマの目標

（i）ソーラー水素等製造プロセス技術開発（革新的光触媒）

【中間目標（28年度末）】

光触媒等のエネルギー変換効率3%を達成する。

光触媒等のモジュール化の個別要素技術を確立する。

水素・酸素系での分離膜性能を確認し、分離膜を確定する。また、安全に分離できるモジュールの仕様を明確にする。

【最終目標（33年度末）】

光触媒等のエネルギー変換効率10%を達成する。

小型フロー式でエネルギー変換効率を最大限引き出し、長期耐久性も兼ね備えたモジュールを設計する。

水素を安全に分離可能な長期耐久性も兼ね備えたモジュールを設計する。

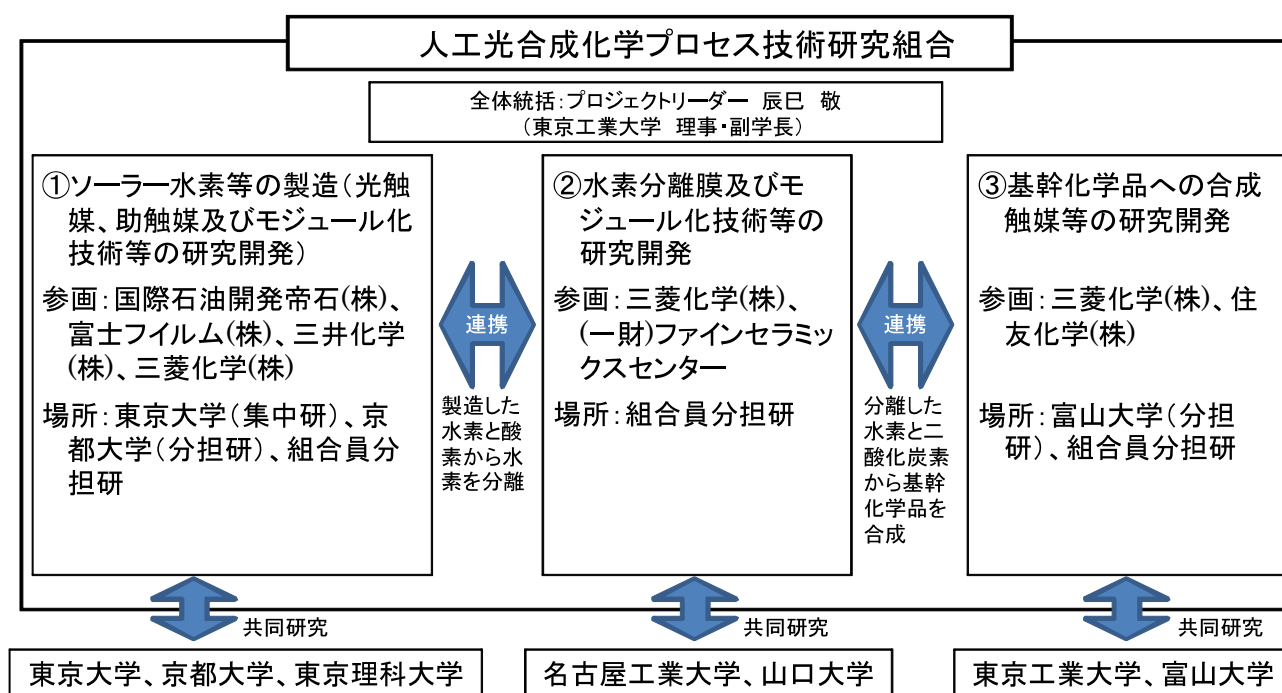
（ii）二酸化炭素資源化プロセス技術開発（プラスチック原料等基幹化学品への変換触媒）

【最終目標（28年度末）】

投入された水素又は二酸化炭素由来の炭素のオレフィンへの導入率として80%（ラボレベル）を達成する。

小型パイロット規模でのプロセスを確立する。

（推進体制）



「二酸化炭素原料化基幹化学品製造プロセス技術開発」基本計画

材料・ナノテクノロジー部

1. 研究開発の目的・目標・内容

(1) 研究開発の目的

①政策的な重要性

日本の化学産業は出荷額約44兆円、従業員数約88万人を擁する我が国の一大産業であり、高い技術力と国際競争力を誇る製品を多数生み出している。その一方で、同産業は基幹化学品から機能性化学品まで様々な化学品の原料としてナフサ等の化石資源を大量に消費し、二酸化炭素(CO₂)排出量においても産業分野の約22%を占めている。近年、地球温暖化が懸念され、輸入に頼る石油の価格上昇や枯渇リスクに直面する中、化学品製造における革新的イノベーションの実現により、こうした課題を乗り越えていくことが急務になっている。将来的に化石資源の供給リスクを克服し、かつ、持続可能な低炭素社会を実現していくためには、太陽エネルギー等の非化石エネルギーを活用し、化石資源に頼らない水素の製造技術やCO₂を炭素源とする化学品の製造技術が必要であり、本事業はこれら技術の確立を目指すもので、我が国の化学産業の将来の成長の糧となるイノベーションを創出する未来開拓研究プロジェクトの一つとして実施されているものである。

このような背景の下、本事業は、「環境エネルギー技術革新計画」(2013年9月13日、内閣府総合科学技術会議)において、環境・エネルギー制約の解決と経済成長に必要な推進すべき革新的技術の一つとして、新たに追加されたところであり、また、「科学技術イノベーション総合戦略2017」(2017年4月21日、内閣府総合科学技術・イノベーション会議、2017年6月2日、閣議決定)において、エネルギーシステム全体を横断して各分野の機能を維持・向上し、大幅な省エネルギーへ貢献する重要な技術に位置付けられるものである。

②我が国の状況

人工光合成は、太陽光の光エネルギーを光触媒等によって化学エネルギーに変換するプロセスと、さらに化学エネルギーを有機物等の貯蔵物質に変換するプロセスの二つから成る。化学エネルギー変換プロセスでは、我が国において世界に先駆けて1969年に酸化チタン電極への紫外線照射で水が水素と酸素に分解されるという“本多-藤嶋効果”が見出されて以降、光エネルギーから化学エネルギーへの変換効率の向上を目指した光触媒材料の研究開発が実施されている。また、人工光合成の貯蔵物質変換プロセスとしては、近年、光エネルギーから変換された化学エネルギーの媒体である水素イオンや電子等を用いてCO₂を還元し、ギ酸、メタン、メタノール等の有機物の高効率な合成を目指した研究が実施されている。

③世界の取組状況

海外においても、長期的視野に立って、人工光合成プロセスの実用化により化石資源からの脱却を目指した研究開発が進められている。米国では、同国エネルギー省の「エネルギー・イノベーション・ハブ」プログラムの下、人工光合成ジョイントセンター（JCAP）が設立され、太陽エネルギーを化学燃料に変換する技術の商用化を目指した研究開発が開始されている。

人工光合成プロセスに関する技術開発は、世界的に見てもまだ要素技術の基礎研究の段階であり、実用化の際に最も重要となる光触媒の太陽エネルギー変換効率については、現段階において植物の効率（0.2～0.3%）と同程度である。本事業は、光触媒の太陽エネルギー変換効率を実用化が可能なレベルとなる10%に高めることを目標の一つとし、同時に開発する他の要素技術も融合して、太陽エネルギーによる水分解で得られる水素とCO₂を原料とした基幹化学品の合成プロセスの開発を実施するものである。

④本事業のねらい

本事業では、高効率の光触媒を用いて太陽エネルギーにより水から水素を製造（ソーラー水素）し、高効率分離膜により生成する水素を分離・精製して、さらにソーラー水素とCO₂を原料として高効率合成触媒を用いてプラスチック原料等の基幹化学品を製造する一連のプロセスを想定し、その触媒及び分離膜、反応プロセス等を研究開発する。これらの開発により、CO₂排出量の削減や化石資源に依存しない原料による基幹化学品の製造に大きく貢献する。

（2）研究開発の目標

①アウトプット目標

本事業の終了時及び中間時点におけるアウトプット目標は以下のとおりとする。

【最終目標】

研究開発項目①ソーラー水素等製造プロセス技術開発

- ・光触媒等のエネルギー変換効率10%を達成する。
- ・小型フロー式でエネルギー変換効率を最大限引き出し、長期耐久性も兼ね備えたモジュールを設計する。
- ・水素を安全に分離可能な長期耐久性も兼ね備えたモジュールを設計する。

研究開発項目②二酸化炭素資源化プロセス技術開発

- ・投入された水素又は二酸化炭素由来の炭素の目的とする炭素数2、3、4の単独オレフィンへの導入率として、それぞれ70%（ラボレベル）を達成する。
- ・目的とする単独オレフィン製造用の小型パイロット規模のプロセスを確立する。

【中間目標】

研究開発項目①ソーラー水素等製造プロセス技術開発

【2014年度末】

- ・光触媒等のエネルギー変換効率（太陽エネルギーが水素等の生成に寄与する率）1%を達成

する。

- ・光触媒等のエネルギー変換効率を最大限引き出すモジュール化に向けた技術課題の抽出を行う。
- ・水素と窒素系で高い透過係数を持つ複数の分離膜を開発し、水素・酸素分離膜候補を抽出する。

【2016年度末】

- ・光触媒等のエネルギー変換効率3%を達成する。
- ・光触媒等のモジュール化の個別要素技術を確立する。
- ・水素・酸素系での分離膜性能を確認し、分離膜を確定する。また、安全に分離できるモジュールの仕様を明確にする。

【2019年度末】

- ・光触媒等のエネルギー変換効率7%を達成する。
- ・小型バッチ式でエネルギー変換効率を最大限引き出すモジュールを設計する。
- ・モジュールベースで水素を安全に分離する技術を確立する。

研究開発項目②二酸化炭素資源化プロセス技術開発

【2014年度末】

- ・投入された水素又は二酸化炭素由来の炭素のオレフィンへの導入率として70%（ラボレベル）を達成する。
- ・プロセスのコストシミュレーションによる反応プロセスの最適化を行い、小型パイロットの仕様を確定する。

【2016年度末】

- ・投入された水素又は二酸化炭素由来の炭素のオレフィンへの導入率として80%（ラボレベル）を達成する。
- ・小型パイロット規模でのプロセスを確立する。

【2019年度末】

- ・投入された水素又は二酸化炭素由来の炭素の目的とする炭素数2、3、4の単独オレフィンへの導入率として、それぞれ50%（ラボレベル）を達成する。
- ・コストシミュレーションによる反応プロセスの最適化を行い、目的とする単独オレフィン製造用の小型パイロットの仕様を確定する。

②アウトカム目標

上記アウトプット目標を達成することにより、CO₂排出量の削減と化石資源に依存しない原料による基幹化学品の製造に大きく貢献する。

本事業の成果を適用し、2030年時点で2009年時の石油由来のC₂～C₄オレフィン製造量の2割である250万トン/年を製造することを想定している。これは、オレフィン出荷額として約3,500億円/年規模に相当する。これにより、原料としてCO₂が固定化され、約868万トン/年の削減が期待される。さらに、目的とする単独オレフィンの高収率化製造技術開

発により、約147万トン／年のCO₂削減が期待される。

③アウトカム目標達成に向けての取組

本プロジェクトで開発した成果を基に、プロジェクト終了後に委託先各企業が実用化に向けた検討を行い、事業化する見込みである。NEDOは、実用化が早期に達成されるよう、本プロジェクトの成果目標が着実に達成されるべく進捗管理を行うとともに、必要に応じて、各企業が主体的に実施する実用化に向けた技術開発への支援を行う。

(3) 研究開発の内容

上記目標を達成するために以下の研究開発項目について、別紙の研究開発計画に基づき研究開発を実施する。

【委託事業】

研究開発項目①：ソーラー水素等製造プロセス技術開発

研究開発項目②：二酸化炭素資源化プロセス技術開発

本研究開発は、実用化まで長い期間を要するハイリスクな「基盤的技術」に対して、産学官の複数事業者が互いのノウハウ等を持ち寄り協調して実施する事業であり、委託事業として実施する。

2. 研究開発の実施方式

(1) 研究開発の実施体制

プロジェクトマネージャーにNEDO材料・ナノテクノロジー部の山本 祥史主査を任命して、プロジェクトの進行全体の企画・管理を担当させ、そのプロジェクトに求められる技術的成果及び政策的効果を最大化させる。本研究開発は、我が国の将来の成長の糧となるイノベーションを創出する未来開拓研究プロジェクト「革新的触媒」において実施されるものであり、2012年度に経済産業省により、企業、大学等（委託先から再委託された研究開発実施者を含む。）から公募によって研究開発実施者が選定され、プロジェクトの推進を目的とする研究開発組織（技術研究組合等）を構築し、2012年度から委託により実施されている。2014年度よりNEDOが本研究開発の運営・管理を承継するに当たっては、2013年度の進捗状況を踏まえた研究開発内容・計画及び実施体制の妥当性について、外部有識者による審議を含めた評価を行った上で最適な研究開発体制を構築し、委託して実施する。

また本研究事業の研究開発項目①「ソーラー水素等製造プロセス技術開発」においては、大学が有する基盤技術を活用するため、集中研を設置し、大学と企業が一体となって研究を推進することとする。

なお、各実施者の研究開発能力を最大限に活用し、効率的かつ効果的に研究開発を推進する観点から、NEDOは研究開発責任者（プロジェクトリーダー）として三菱ケミカル株式会社の瀬戸山 亨エグゼクティブフェロー・Setoyama Laboratory 所長を選定し、各実施者はプロジェクトリーダーの下で研究開発を実施する。

(2) 研究開発の運営管理

NEDOは、研究開発全体の管理、執行に責任を負い、研究開発の進捗のほか、外部環境の変化等を適時に把握し、必要な措置を講じるものとする。運営管理は、効率的かつ効果的な方法を取り入れることとし、次に掲げる項目を実施する。

①研究開発の進捗把握・管理

NEDOは、主としてプロジェクトリーダーを通して研究開発実施者と緊密に連携し、研究開発の進捗状況を把握する。また、外部有識者で構成する技術検討委員会を組織し、定期的に技術評価を受け、目標達成の見通しを常に把握することに努める。

3. 研究開発の実施期間

本プロジェクトの実施期間は2014年度から2021年度までの8年間とし、研究開発項目ごとの実施期間は以下のとおりとする。

なお、本プロジェクトは、2012年度から2013年度までは経済産業省により実施したが、2014年度からNEDOの事業として実施する。

研究開発項目①：2014年度より8年間とする。

研究開発項目②：2014年度より8年間とする。

4. 評価に関する事項

NEDOは技術評価実施規程に基づき、技術的及び政策的観点から、研究開発の意義、目標達成度、成果の技術的意義及び将来の産業への波及効果等について、外部有識者による評価を実施する。

本プロジェクトの中間評価は、経済産業省での事業開始から通算して3、5、8年目に、事後評価を終了年度の次年度に実施する。具体的な評価時期については以下のとおりとする。なお、評価の時期については、当該研究開発に係わる技術動向、政策動向や当該研究開発の進捗状況等に応じて、前倒しする等、適宜見直すものとする。また、中間評価結果を踏まえ必要に応じて研究開発の加速・縮小・中止等の見直しを迅速に行う。

[中間評価]

研究開発項目①：2014年度、2016年度、2019年度

研究開発項目②：2014年度、2016年度、2019年度

[事後評価]

研究開発項目①：2022年度

研究開発項目②：2022年度

5. その他重要事項

(1) 研究開発成果の取扱い

①共通基盤技術の形成に資する成果の普及

研究開発実施者は、研究成果の広範な導入・普及に努めるものとする。NEDOは、研究開発実施者による研究成果の広範な導入・普及を促進する。

②標準化施策等との連携

本研究開発で得られた成果については、標準化等との連携を図るため、標準案の提案等を必要に応じて実施する。

③知的財産権の帰属

本研究開発の成果に関わる知的財産権については、「国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 新エネルギー・産業技術業務方法書」第25条の規定等に基づき、原則として、全て委託先に帰属させることとする。

(2) 基本計画の変更

NEDOは、当該研究開発の進捗状況及びその評価結果、社会・経済的状況、国内外の研究開発動向、政策動向、研究開発費の確保状況等、プロジェクト内外の情勢変化を総合的に勘案し、必要に応じて目標達成に向けた改善策を検討し、達成目標、実施期間、実施体制等、プロジェクト基本計画を見直す等の対応を行う。

(3) 根拠法

本プロジェクトは国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構法第十五条第一号ロ及び第二号に基づき実施する。

6. 基本計画の改定履歴

- (1) 2014年2月、制定。
- (2) 2014年9月、プロジェクトリーダーの委嘱に伴う改訂。
- (3) 2017年1月、研究開発項目②の開発内容の拡充に伴う改訂。
- (4) 2017年5月、プロジェクトリーダーの所属機関名変更に伴う改訂。
- (5) 2018年4月、NEDO担当部署の変更及びプロジェクトマネージャー変更に伴う改訂。
データ・数値の更新。
- (6) 2019年9月、プロジェクトマネージャー変更に伴う改訂。プロジェクトリーダー役職名、所属変更に伴う改訂。データ・数値の更新、和暦を西暦表記に変更。

(別紙1) 研究開発計画

研究開発項目①「ソーラー水素等製造プロセス技術開発」

1. 研究開発の必要性

本開発項目は、水と二酸化炭素(CO₂)等から太陽エネルギーを利用して基幹化学品を製造する本プロジェクトの中で、高効率の光触媒を用いて太陽エネルギーにより水から水素を製造し、高効率分離膜により、生成する水素を分離・精製する技術を開発するものであり、後段に続くCO₂を原料としたプラスチック原料等の基幹化学品の製造に用いられる水素を製造する重要なプロセスである。

CO₂を原料とした基幹化学品の製造に必須な水素を、化石資源に頼らず製造する方法として、太陽エネルギーを利用した水分解による水素の製造は従来から試みられてきたが、変換効率の向上を図ることによって、実用化を目指す研究としては端緒にすぎたばかりであり、世界最先端の開発となる。

2. 研究開発の具体的内容

太陽エネルギーにより水から水素を製造することを目的に、光触媒や助触媒、水素分離膜、及びこれらのモジュール化技術等の研究開発を行う。

具体的には、光触媒のバンド準位の制御による吸収波長の長波長化や欠陥の少ない触媒の合成、光触媒と助触媒の界面の設計等の研究開発を行うほか、大表面積と物質拡散性を両立するモジュールの設計等を行う。この際、大規模な展開を考慮して希少金属を使用しない元素戦略的な触媒設計を目指す。また、水素分離膜については、より小さい開孔径を有する薄膜の生成機構の解明やそれを踏まえた薄膜合成法等の研究開発や水素を安全に分離可能なモジュールの設計を行う。

これにより、研究開発項目②「二酸化炭素資源化プロセス技術開発」に必要な不可欠な水素等を低コストで安全に製造するプロセス基盤を確立する。

3. 達成目標

【中間目標(2014年度末)】

- ・光触媒等のエネルギー変換効率(太陽エネルギーが水素等の生成に寄与する率)1%を達成する。
- ・光触媒等のエネルギー変換効率を最大限引き出すモジュール化に向けた技術課題の抽出を行う。
- ・水素と窒素系で高い透過係数を持つ複数の分離膜を開発し、水素・酸素分離膜候補を抽出する。

【中間目標(2016年度末)】

- ・光触媒等のエネルギー変換効率3%を達成する。
- ・光触媒等のモジュール化の個別要素技術を確立する。
- ・水素・酸素系での分離膜性能を確認し、分離膜を確定する。また、安全に分離できるモジュ

ールの仕様を明確にする。

【中間目標（2019年度末）】

- ・光触媒等のエネルギー変換効率7%を達成する。
- ・小型バッチ式でエネルギー変換効率を最大限引き出すモジュールを設計する。
- ・モジュールベースで水素を安全に分離する技術を確立する。

【最終目標（2021年度末）】

- ・光触媒等のエネルギー変換効率10%を達成する。
- ・小型フロー式でエネルギー変換効率を最大限引き出し、長期耐久性も兼ね備えたモジュールを設計する。
- ・水素を安全に分離可能な長期耐久性も兼ね備えたモジュールを設計する。

研究開発項目②「二酸化炭素資源化プロセス技術開発」

1. 研究開発の必要性

本開発項目は、水と二酸化炭素（CO₂）から太陽エネルギーを利用して基幹化学品を製造する本プロジェクトの中で、最終製品である基幹化学品を製造する触媒とプロセスを開発するものであり、本開発により、前段のソーラー水素等製造プロセス技術開発により製造される水素の用途が開拓されるとともに、CO₂の固定化が図られる重要なプロセスである。

水素とCO₂から飽和炭化水素を製造することは従来から研究されてきたが、炭素数2～4のオレフィンの製造プロセスの研究は端緒についたばかりであり、世界最先端の開発となる。

さらに、CO₂を原料として目的とする単独オレフィンを高収率に製造するプロセスの開発により、更なるCO₂の化学品への固定化が図られる革新的な化学製造プロセスに展開することが期待される。

2016年度までの研究開発において研究開発項目②の合成ガスから炭素数2～4のオレフィンを効率的に製造する反応-分離プロセス及び触媒の研究成果が得られた。その実用化と更なるCO₂削減を推進するためには、炭素数2、3、4のそれぞれの目的とする単独オレフィンを効率的に製造し、各市場ニーズに対応可能な製造技術の確立する技術開発が必要である。

2. 研究開発の具体的内容

水素とCO₂からプラスチック原料等基幹化学品を高選択的に製造することを目的に、「合成触媒」及び「反応プロセス」の研究開発、小型パイロットでの実証試験等を行う。

具体的には、触媒の組成探索による炭素数2～4のオレフィン選択性の高い合成触媒の研究開発やプロセスのコストシミュレーションによる反応プロセスの最適化の検討及び小型パイロットでの連続運転による触媒寿命の長期化等の検証等を行う。

2016年度までの研究成果に基づき、さらに、水素及びCO₂由来の炭素から高収率のメタノール合成及び目的とする単独オレフィンを高選択的に製造することを目的に、「合成触媒」、「合成プロセス」、合成プロセス用の「反応分離膜」の研究開発を行う。

具体的には、水素及びCO₂からメタノール合成を高収率で行うための反応分離膜、反応分離膜プロセスの開発、炭素数2、3、4それぞれの目的とする単独オレフィンの高い選択性を有する合成触媒と反応分離膜開発、シミュレーションによる反応プロセスの最適化検討並びに小型パイロットの連続運転による触媒寿命の長期化等の検証等を行う。

本技術開発により、従来は石油からのみであった化学品原料製造方式にCO₂を原料にした製造方式の多様化にて省エネ、CO₂削減を可能にする炭素数2、3、4のそれぞれの目的とする単独オレフィンを高収率に製造する基盤技術を確立する。

これにより、研究開発項目①のソーラー水素等製造プロセス技術開発の研究開発と組み合わせることで、石油資源に依存しないCO₂と水を原料とした太陽エネルギーによるプラスチック原料等の基幹化学品を製造するプロセス基盤を確立する。

3. 達成目標

【中間目標（2014年度末）】

- ・投入された水素又は二酸化炭素由来の炭素のオレフィンへの導入率として70%（ラボレベル）を達成する。
- ・プロセスのコストシミュレーションによる反応プロセスの最適化を行い、小型パイロットの仕様を確定する。

【中間目標（2016年度末）】

- ・投入された水素又は二酸化炭素由来の炭素のオレフィンへの導入率として80%（ラボレベル）を達成する。
- ・小型パイロット規模でのプロセスを確立する。

【中間目標（2019年度末）】

- ・投入された水素又は二酸化炭素由来の炭素の目的とする炭素数2、3、4の単独オレフィンへの導入率として、それぞれ50%（ラボレベル）を達成する。
- ・コストシミュレーションによる反応プロセスの最適化を行い、目的とする単独オレフィン製造用の小型パイロットの仕様を確定する。

【最終目標（2021年度末）】

- ・投入された水素又は二酸化炭素由来の炭素の目的とする炭素数2、3、4の単独オレフィンへの導入率として、それぞれ70%（ラボレベル）を達成する。
- ・目的とする単独オレフィン製造用の小型パイロット規模のプロセスを確立する。

(別紙2) 研究開発スケジュール

研究開発項目	個別テーマ	2012年度		2013年度		2014年度		2015年度		2016年度		2017年度		2018年度		2019年度		2020年度		2021年度	
研究開発項目① ソーラー水素等製造プロセス技術開発	①-a 光触媒	光触媒の開発／合成法の探索		変換効率1%		光触媒材料候補の絞り込み／合成法の見極め		変換効率3%		光触媒材料系の大量合成方法の検討／光触媒の高効率化の検討		変換効率7%		光触媒材料系の実用的合成プロセスの検討／光触媒の高効率化と長寿命化の検討		変換効率10%					
		助触媒の開発／光触媒への担持法の検討		助触媒の開発／光触媒への担持法の確立		光触媒・助触媒界面の最適化検討		光触媒・助触媒界面の長寿命化の検討													
		光触媒モジュール化の技術課題の抽出		光触媒モジュールの構造・仕様明確化		小型バッチ式光触媒モジュールの設計・試作		小型フロー式光触媒モジュールの設計・試作／大面積化と耐久性の検討													
	①-b 分離膜	各分離膜材料(方式)における分離膜性能の向上		候補分離膜材料における分離性能の向上		モジュール向け分離膜作製技術の検討		モジュール向け分離膜作製技術の確立／耐久性の検討													
		各分離膜方式における課題の抽出		各分離膜方式におけるモジュール構造、仕様明確化		モジュールベースでの安全な水素分離技術の確立		分離膜モジュールの耐久性向上／光触媒モジュールとの連結適合性の検討													
	研究開発項目② 二酸化炭素資源化プロセス技術開発	②合成触媒	合成触媒とプロセスの検討		小型パイロットを用いた検討		目的オレフィン合成触媒・プロセス／高効率反応分離プロセスの検討		目的オレフィン合成触媒・プロセスの確立												

「グリーン・サステイナブルケミカルプロセス
基盤技術開発（触媒を利用した化学品基幹原料
等の革新的プロセス技術開発）」
事前評価報告書

平成23年7月
産業構造審議会産業技術分科会
評 価 小 委 員 会

はじめに

研究開発の評価は、研究開発活動の効率化・活性化、優れた成果の獲得や社会・経済への還元等を図るとともに、国民に対して説明責任を果たすために、極めて重要な活動であり、このため、経済産業省では、「国の研究開発評価に関する大綱的指針」(平成20年10月31日、内閣総理大臣決定)等に沿った適切な評価を実施すべく「経済産業省技術評価指針」(平成21年3月31日改正)を定め、これに基づいて研究開発の評価を実施している。

今回の評価は、グリーン・サステイナブルケミカルプロセス基盤技術開発(触媒を利用した化学品基幹原料等の革新的プロセス技術開発)の事前評価であり、評価に際しては、当該研究開発事業の新たな創設に当たっての妥当性について、省外の有識者から意見を収集した。

今般、当該研究開発事業に係る検討結果が事前評価報告書の原案として産業構造審議会産業技術分科会評価小委員会(小委員長:平澤 冷 東京大学名誉教授)に付議され、内容を審議し、了承された。

本書は、これらの評価結果を取りまとめたものである。

平成23年7月

産業構造審議会産業技術分科会評価小委員会

産業構造審議会産業技術分科会評価小委員会
委員名簿

委員長	平澤 冷	東京大学 名誉教授
	池村 淑道	長浜バイオ大学 バイオサイエンス研究科研究科長 バイオサイエンス学部学部長 コンピュータバイオサイエンス学科 教授
	大島 まり	東京大学大学院情報学環 教授 東京大学生産技術研究所 教授
	太田 健一郎	横浜国立大学 特任教授
	菊池 純一	青山学院大学法学部長・大学院法学研究科長
	小林 直人	早稲田大学研究戦略センター 教授
	鈴木 潤	政策研究大学院大学 教授
	中小路 久美代	株式会社S R A先端技術研究所 所長
	森 俊介	東京理科大学理工学部経営工学科 教授
	吉本 陽子	三菱UFJリサーチ&コンサルティング株式会社 経済・社会政策部 主席研究員

(委員敬称略、五十音順)

事務局:経済産業省産業技術環境局技術評価室

グリーン・サステイナブルケミカルプロセス基盤技術開発
(触媒を利用した化学品基幹原料等の革新的プロセス技術開発)
の事前評価に当たり意見をいただいた外部有識者

大久保 達也 国立大学法人 東京大学 大学院工学系研究科
化学システム工学専攻 教授

佐藤 一彦 独立行政法人 産業総合研究所 総括企画主幹

御園生 誠 国立大学法人 東京大学 名誉教授

(敬称略、五十音順)

事務局：経済産業省製造産業局化学課

グリーン・サステイナブルケミカルプロセス基盤技術開発
(触媒を利用した化学品基幹原料等の革新的プロセス技術開発)
の評価に係る省内関係者

【事前評価時】

製造産業局 化学課機能性化学品室長 山崎 知巳(事業担当室長)

産業技術環境局 産業技術政策課 技術評価室長 秦 茂則

グリーン・サステイナブルケミカルプロセス基盤技術開発
(触媒を利用した化学品基幹原料等の革新的プロセス技術開発)
事前評価

審議経過

- 新規研究開発事業の創設の妥当性に対する意見の収集(平成23年5月)

- 産業構造審議会産業技術分科会評価小委員会(平成23年7月22日)
 - ・事前評価報告書(案)について

目 次

はじめに

産業構造審議会産業技術分科会評価小委員会 委員名簿

グリーン・サステイナブルケミカルプロセス基盤技術開発(触媒を利用した化学品基幹原料等の革新的プロセス技術開発)の事前評価に当たり意見をいただいた外部有識者

グリーン・サステイナブルケミカルプロセス基盤技術開発(触媒を利用した化学品基幹原料等の革新的プロセス技術開発)の評価に係る省内関係者

グリーン・サステイナブルケミカルプロセス基盤技術開発(触媒を利用した化学品基幹原料等の革新的プロセス技術開発)事前評価 審議経過

ページ

第1章 技術に関する施策及び新規研究開発事業の概要

1. 技術に関する施策の概要 1
2. 新規研究開発事業の創設における妥当性等について 1
3. 新規研究開発事業を位置付けた技術施策体系図等 3

第2章 評価コメント 4

第3章 評価小委員会のコメント及びコメントに対する対処方針 6

参考資料 グリーン・サステイナブルケミカルプロセス基盤技術開発(触媒を利用した化学品基幹原料等の革新的プロセス技術開発)の概要(PR資料)

第1章 技術に関する施策及び新規研究開発事業の概要

1. 技術に関する施策の概要

化学産業は、技術面から環境・エネルギー及び安全・安心の問題解決に貢献できるキーテクノロジーを有する産業であり、2009年12月に閣議決定された「新成長戦略（基本方針）」において掲げられた「グリーン・イノベーション（環境・エネルギー分野革新）」及び「ライフ・イノベーション（医療・介護分野革新）」を推進していくことが期待される。

このような背景から、化学分野の研究開発を進める上で、

- I. 原料のグリーン化
- II. 製造工程のグリーン化
- III. グリーン・イノベーションに資する先端ケミカル部材・材料の提供
- IV. 排水、廃棄物等の処理工程のグリーン化
- V. 素材・部材としての化学分野の共通評価基盤の整備

の5つの視点から研究開発を行う。

2. 新規研究開発事業の創設における妥当性等について

化学分野を含むナノテク・部材分野においては、①ナノテクノロジー及び革新的部材技術の確立、②エネルギー消費効率の改善、③安心安全な国民生活の実現、の3つの視点からの施策が必要とされており、このうち①及び②について、「環境に貢献するエネルギー制約の克服」、「環境に貢献する環境制約の克服」及び「環境に貢献する資源制約の克服」が目標として挙げられている（別添「新規要求事業の位置付け」を参照。）。

現状では、化学産業は石油製品の18.9%を原料として使用しているとともに、全産業の約13%、日本全体の約5%のCO₂を排出している。このため、製造段階でのエネルギー利用効率化、製造プロセスでのCO₂削減、バイオマスや気体原料の利用など非石油由来資源への転換といった課題を克服する必要がある。さらに、触媒技術の抜本的高度化により、レアメタルの代替や、水質等の汚染物質の発生抑制の効果も大いに期待されている。

本事業は、具体的には、以下のテーマを実施する予定としている。

- ① 石油化学品の革新的製造プロセス基盤の開発及びこれを更に発展させた太陽光と水と空気から化学品基幹原料を製造する技術開発
- ② 新・機能性化学品の革新的製造プロセス基盤の開発
(スーパー反応場、高機能有機ケイ素反応触媒)
- ③ 微生物触媒を活用した革新的発電プロセス技術の開発

これらのテーマは、エネルギーや資源制約からの脱却、地球温暖化の主要因と考えられるCO₂の排出抑制に貢献するために、触媒を利用した化学品基幹原料等の革新的プロセス技術を開発するものであり、1.のうち「I. 原料のグリーン化」、「II. 製造工程のグリーン化」、「IV. 排水、廃棄物等の処理工程のグリーン化」に該当する。また、別添の体系図における目標との関係が明確で、その目標を達成するために必要不可欠であり、適切にマッチングしていると言える。

(1) 事業の目的及び実施によるアウトプット、アウトカムについて（研究開発の定量的目標、社会的課題への解決や国際競争力強化への対応等）

本事業においては、それぞれのサブテーマごとに、それぞれ以下のような目的をターゲットとして取り組む予定である。

- ① 基幹化学品の製造では、最先端の光触媒技術の開発により、原料の脱石油化（原料は空気中のCO₂と水）を実現する（2030年）。
- ② 機能性化学品の製造では、多段階生産工程をワンパス化し、反応温度の低温下等のプロセスイノベーションを実現し、また、白金触媒を代替する新規触媒開発による製造コストの抜本的な改善と製品性能の高性能化を実現する（2020年）。
- ③ 微生物触媒を活用した発電では、汚泥を原料（えさ）とする微生物触媒により革新的発電プロセスを確立し、下水・排水処理施設の使用電力の削減、自立系システムを確立する（2030年）。

これにより、化学産業の中長期的な競争力強化、更には化学技術を活用した抜本的省エネルギー・省電力化が実現する。

さらに、化学産業の大規模かつ省エネプロセスでの基礎化学品等の製造が可能となるのみならず、フィルム、繊維、ゴム、医薬品、香料等、様々な製品への波及効果も極めて大きい。

(2) 事業の必要性について（出口を見据え成果を社会へ普及させる戦略（研究開発のみならず、実証や性能評価・標準化等を含む実用化に向けた取組等））

本事業は、単に研究成果を挙げることにとどまらず、それぞれ次のような実用化に向けた具体的な取組を想定した上で、プロジェクトをスタートさせる予定である。

- ① 基幹化学品の製造では、プロジェクト期間中の 2016 年度までに中規模パイロットプラントにおける実証を行い、更にその時点での経済環境に応じて、国内外の各社のエチレンプラントに適用してビジネス展開を図る。その間開発された分離膜の製造方法等については、実プラントへ適用される部分で膜モジュールの標準化を行うことで、本技術の普及を図る。
- ② 機能性化学品の製造では、ユーザー企業を巻き込んで、知的財産権と標準化の棲み分けをしつつ、実用化に向けた取組を推進する。
- ③ 微生物触媒を活用した発電では、電極触媒、電極構造、リアクター構成などの各要素技術を確立・パッケージ化して、国内の下水処理場、工場の排水処理工程を始めとするビジネス展開を図る。

(3) 次年度に予算要求する緊急性について

革新的触媒技術は、省エネルギー・省電力の大きな可能性を秘めた未開拓化学技術であり、本年3月に発生した東日本大震災により、電力需給の逼迫が産業空洞化を左右する中においては、その徹底活用に知を集結し着手することにより、化学産業の国内残留、中長期的な競争力強化、抜本的省エネルギー・省電力化を通じた災害対応力の強化に早急に着手する必要がある。

また、2010年の鈴木・根岸両教授のクロスカップリング触媒技術に関するノーベル化

学賞のダブル受賞により、アカデミア、産業界ともに改めて触媒技術に注目が集まっている。このタイミングで革新的触媒技術に着目した非連続型の大規模ナショナルプロジェクトを開始することは、本分野の人材育成、ひいては20年後、30年後にも引き続き国際的に強みを持つ化学技術の基盤を引き続き維持する意味でも極めて重要である。

海外に目を向けてみても、近年、BASF（独）がCO/H₂からオレフィン製造技術の検討を開始し、欧米では太陽光からのエネルギー変換技術開発の大型プロジェクトが幾つもスタートしており、日本リードの本技術分野で急速な追い上げが見られる。また、微生物触媒関連分野については、米国（DOE）は2000年以降、約50億円を投じて研究開発を進めている。

日本は、触媒分野での基本的な技術的強みを有しているが、我が国技術、企業の国際的優位性を確保するため、政府としても早急に取り組む必要がある。

（4）国が実施する必要性について（非連続型研究、民間とのデマケの整理等）

本技術開発は技術面・投資面で民間単独で取り組むにはハードルが高く、基盤技術の確立については国の一定の関与が必要である。さらに、化学品原料を石油資源から非石油由来資源に転換することは、温暖化対策という観点から政策的にも重要な課題であり、基礎化学品、機能性化学品の製造等の基幹産業におけるプロセスの簡素化・省エネルギー等に資する基盤技術の開発は、その技術的波及効果が大きい点からも、国家プロジェクトとして実施する事業として適切であると判断される。

なお、本事業が対象とする技術はリスクが極めて高く、国が支援する必要があるが、個別の製品化への応用については企業単独の取組とすることにより、民間とのデマケを整理している。

（5）省内又は他省庁の事業との重複について

現時点では省内又は他省庁との事業の重複はなく、当面は化学産業特有の技術ということで化学課が研究開発課と連携して研究に取り組んでいく予定である。

特定の応用分野が見えてくるにつれて、当該応用分野の省内担当課や、他省庁との強力な連携体制を取る予定。

3. 新規研究開発事業を位置付けた技術施策体系図等（上記1. 技術に関する施策の体系的整理図）

（別添「新規要求事業の位置付け」を参照。）

第2章 評価コメント

事業の目的・政策的位置付け（新規研究開発事業の創設）の妥当性等に対するコメント

化学関連分野では触媒や微生物など、大きなポテンシャルを有する新しい技術の創出が不可欠である。基礎化学品製造技術、機能性化学品製造技術は重要な柱であり、触媒開発の難易度は高いが、革新的触媒技術によって両者のプロセス革新を同時に国主導で進める本事業は化学産業全体に大きく貢献する。

ソーラー水素は日本が基礎研究で先行しており、これが実現した場合のインパクトは非常に大きく、我が国の優位性を確保するためにも、緊急に予算化し、長期ビジョンを持って取り組むことが極めて重要である。また、微生物発電技術は自立的に下水処理を進めるポテンシャルを有した技術であり、ともに緊急なプロジェクト化が望まれる。

ケイ素系部材開発は、炭素-ケイ素、ケイ素-酸素結合等を精密に構築する触媒技術開発が鍵であり、難易度は高いが、画期的な新機能性材料の開発に繋がる可能性が高い。

なお、全体計画の成否はソーラー水素次第であり、太陽光発電と水電解を組み合わせた水素製造システムとの競合に勝つことが必要。そのための技術課題と実現可能性をより明確にする必要がある。また、微生物発電は、目標に到達するための具体的技術課題とその解決法を明確にすべきである。

○肯定的意見

- ・震災後の今日、長期ビジョンをもった戦略的な取組が、ますます重要になっている。化学関連分野では触媒や微生物など、大きなポテンシャルを有する新しい技術の創出が不可欠である。
- ・GSCは化学産業及びそれを基盤とする様々な産業が持続的に発展するための鍵である。
- ・基礎化学品製造技術、機能性化学品製造技術は重要な柱であり、革新的触媒技術によって両者のプロセス革新を同時に国主導で進める本事業は化学産業全体に大きく貢献する。
- ・ソーラー水素を二次エネルギー源として捉えた取組は増えているものの、化学品原料に用いる検討例は依然として限られており、国として取り組むことは極めて重要である。光触媒関連、ソーラー水素触媒は日本発の、我が国がこれまでに世界をリードしてきた分野であるが、ここ数年で米国や欧州が大きなプロジェクトを次々に発足させている。我が国の優位性を確保するためにも、緊急に予算化し、長期ビジョンを持って取り組むことが極めて重要である。
- ・太陽光／水／空気からの基礎化学品製造技術開発はインパクトが大きく、タイムリーな提案である。触媒開発の難易度は高いが、事業実施により基幹原料のプロセス革新が期待される。
- ・ソーラー水素は日本が基礎研究で先行しており、成績も顕著に改善している。これが実現した場合のインパクトは非常に大きい。技術的課題がある程度具体的になっており、実現可能性が期待される。したがって、長期的・持続的研究課題としてふさわしいと言える。後段のCO₂利用の化学品製造は、要素技術（膜技術、触媒）がかなり進んでいるようなので、実現可能性は十分にある。これについては、ソーラー水素とは別にしても、

十分な意義が見いだせる。

- ・製造プロセスを抜本的に削減することは大きな省エネ・低炭素化につながり、また微生物発電は自立的に下水処理を進めるポテンシャルを有した技術であり、ともに緊急なプロジェクト化が望まれる。
- ・ケイ素系部材開発は、炭素—ケイ素、ケイ素—酸素結合等を精密に構築する触媒技術開発が鍵であり、難易度は高いが、画期的な新機能性材料の開発に繋がる可能性が高い。
- ・スーパー反応場技術による省エネ効果は理解できる。
- ・微生物発電は微生物触媒技術が鍵となる。高難易度ではあるが技術課題も明確である。

○問題点・改善すべき点

- ・Neo Sunshine Project に関しては、触媒技術を中心に据えることは当然であるが、更には反応と分離を組み合わせた技術の開発なども組み込むことで、より大きな展開が期待される。
- ・太陽光／水／空気からの基礎化学品製造技術開発について、出口の一つとして $\text{CO}_2 + \text{H}_2 + \text{オレフィン}$ による機能性化学品製造等も入れたらどうか。
- ・全体計画の成否はソーラー水素次第であり、太陽光発電と水電解を組み合わせた水素製造システムとの競合に勝つことが必要。そのための技術課題と実現可能性をより明確にする必要がある。
- ・スーパー反応場プロジェクトに関しては、高分子反応場の化学的耐久性に関する視点、微生物発電に関しては、下水処理における速度論（出力）に関する視点を加える必要があるのではないか。
- ・高分子担持金属触媒及び類似の触媒には長い研究の歴史があり、これらと比較して、“スーパー反応場”触媒の「オリジナリティー」と「高機能性」を明確に示す必要がある（触媒構造、物性、触媒性能を具体的データで比較。）。解決すべき技術要素をはっきりさせてほしい。
- ・次世代封止材に関する企業ニーズは多いので、ケイ素系部材開発の中でも中心的な位置づけにしてはどうか。
- ・省エネ高機能ケイ素系部材は技術的課題と出口（用途）の具体的説明が不十分に思える。内容を整理して、技術課題と応用の強調点を明確にすることが必要。
- ・微生物発電技術の現状が不明（定量的に示すべき。）。下水処理に応用可能か否かも不明である。まず、現状の性能データと下水処理に必要な性能との比較を定量的に行うべきである。目標値までの距離が相当ありそうだが、どの程度か分からない（性能を何ケタ上げる必要があるのか、基質依存性は大丈夫か、どの程度の規模の装置になるのか、など）。その次に、目標に到達するための具体的技術課題とその解決法を明確にすべき。

第3章 評価小委員会のコメント及びコメントに対する対処方針

本研究開発事業に対する評価小委員会のコメント及びコメントに対する推進課の対象方針は、以下のとおり。

(コメント①)

水素製造触媒による基幹化学品製造技術については、太陽光発電と水分解を組み合わせた既存のシステムに対する優位性を十分検討した上で、技術課題を明確にして取り組むことが必要である。

(コメント②)

微生物触媒による発電技術についても、メタン発酵－熔融炭酸塩型燃料電池による発電等、既存の技術に対する優位性を十分検討した上で、当該構想の実用化に当たっての技術課題を明確にして取り組むことが必要である。

(コメント③)

一般的に、触媒探索のような研究開発は、既にある競争的な技術やプロセスに対抗できる有効な要素技術が未だ不明な段階においては、多額の資金を集中的につぎ込むのではなく、分散的・試行的に取り組んだ上で、有望な物質を絞り込んでいく手法が有効であることから、その実施方法についても十分検討することが望まれる。

(対処方針①)

一般的に、現状の太陽光発電の発電コストは高く、かつ、水素を太陽光発電と水電気分解で作る場合、光触媒により直接水素を製造するよりもプロセスが複雑になる。光触媒を用いた可視光による水の直接分解において、5パーセント超の光エネルギー変換効率が達成できれば、現行プロセス(ナフサクラッカーからオレフィン製造)と比較して経済的に十分な競争力が見込まれるのみならず、省エネ性、CO₂削減効果においても優位性があることから技術開発を行う意義は十分あると考えられる。指摘も踏まえ、技術課題を明確にしつつ、最大限の効果を得られるように事業に取り組む。

(対処方針②)

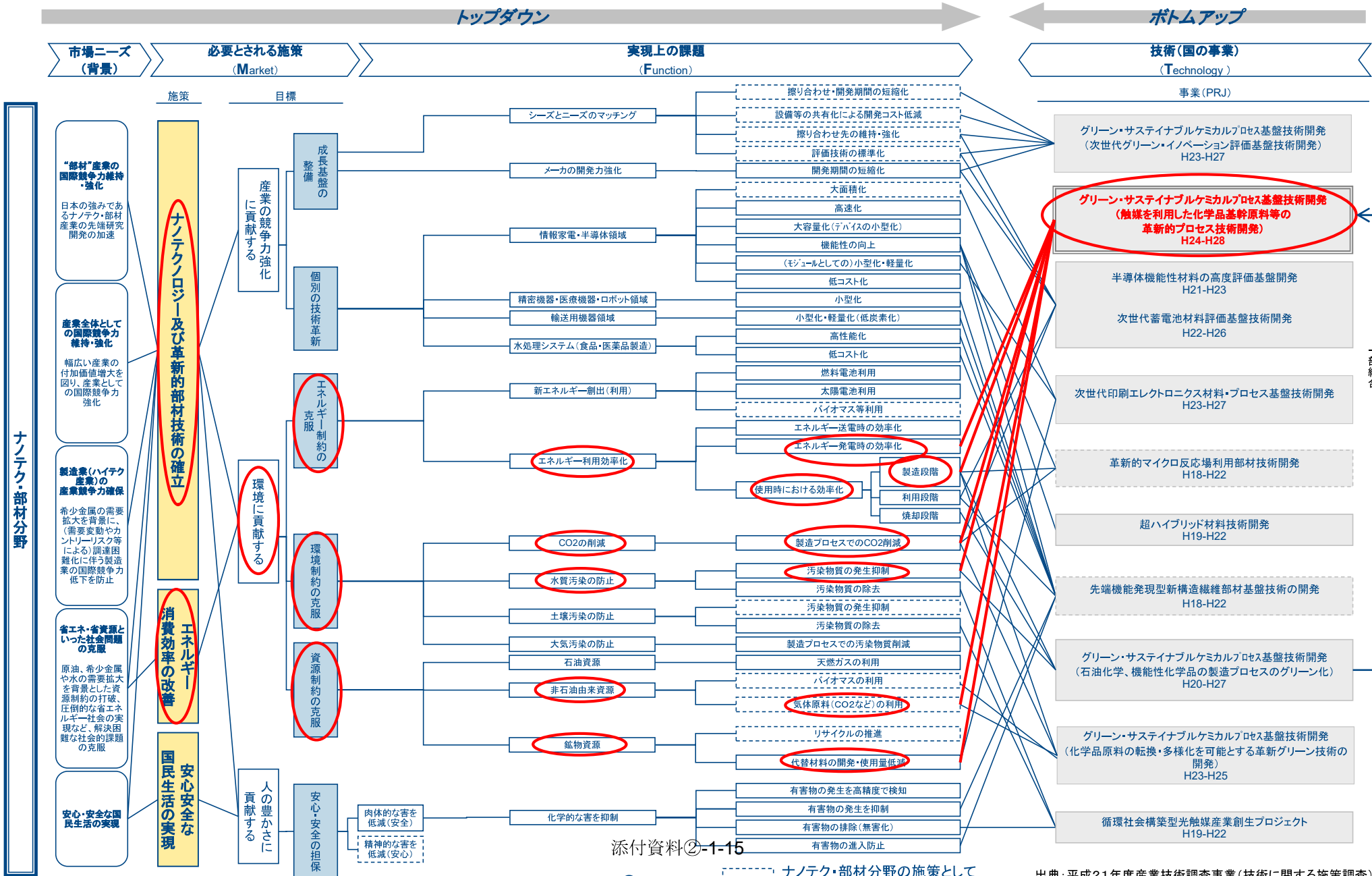
メタン発酵－熔融炭酸塩型燃料電池による発電は、廃棄物から直接電力取り出しが可能な微生物発電システムと比較してプロセスが複雑になってしまう。また、生ごみ及び都市ガスのエネルギーを補足しなければ、エネルギー収支が取れない。他方、微生物触媒による発電は新しい科学的発見を基礎とした革新的プロセスであり、非常にシンプルであり、現状の下水処理場の反応槽に電極を設置するだけでよいため、運転コストの面でも有利と考えられる。技術開発によりシステム効率が向上すれば、自立型の下水処理システムの構築が可能となり、研究開発を行う意義は十分にあると考えられ、指摘も踏まえ、技術課題を明確にしつつ、最大限の効果を得られるように事業に取り組む。

(対処方針③)

既存技術の延長線上にない、夢のある非連続型の技術革新によって日本再生を果たすべく、国が研究開発で新たな道を切り開く分野を絞り込み、研究開発投資を重点化すべきである。指摘も踏まえ、産学官の関係者が入る強者連合等を活用し、最大限の効果を得られるよう事業に取り組む。

新規要求事業の位置付け

別添



グリーン・サステナブルケミカルプロセス基盤技術開発 (触媒を利用した化学品基幹原料等の革新的プロセス技術開発)

参考資料

事業の内容

事業の概要・目的

○グリーン・サステナブルケミストリー(GSC)は、化学品原料、石油化学、機能性化学、材料評価までの川上～川下までを通じ、人と環境への負荷を低減する概念であり、いわばグリーン・イノベーションを化学技術で実現していくものです。

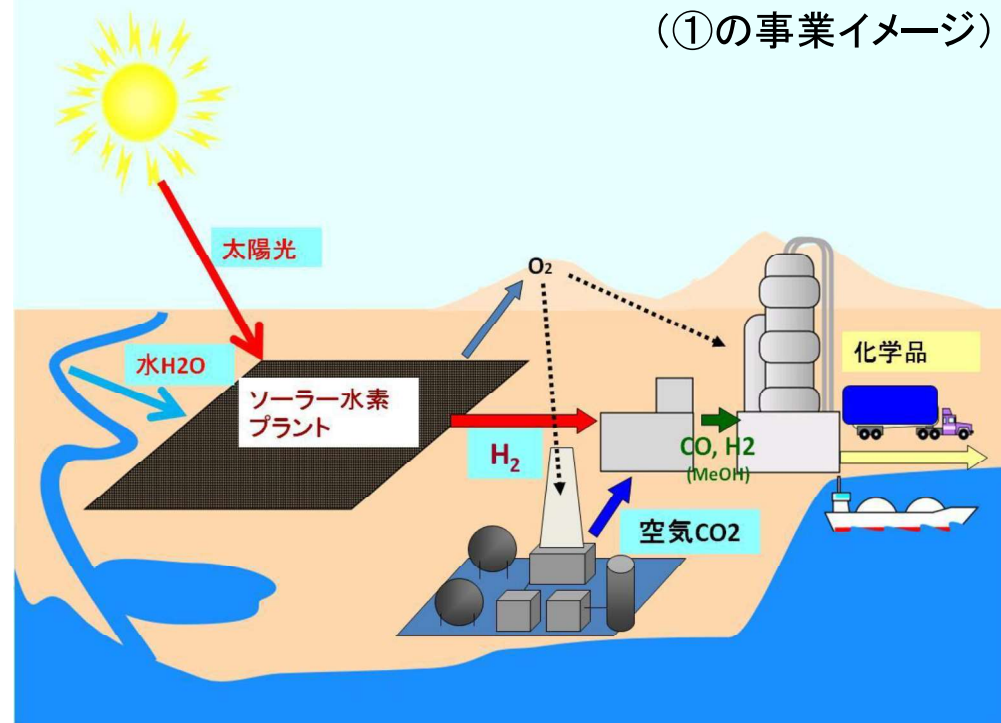
○特に24年度からは、触媒、微生物機能など省エネルギー、省電力の大きな可能性を秘めた未開拓化学技術の徹底活用に着手することにより、化学分野等の抜本的省エネルギー・省電力化を通じた震災対応力の強化を図ることとし、「触媒を利用した化学品基幹原料等の革新的プロセス技術開発」に取り組みます。

条件(対象者、対象行為、補助率等)



事業イメージ

(①の事業イメージ)



○具体的には、以下のテーマを実施。

- ①石油化学品の革新的製造プロセス基盤の開発及びこれを更に発展させた太陽光と水と空気から化学品基幹原料を製造する技術開発
- ②新・機能性化学品の革新的製造プロセス基盤の開発
- ③微生物触媒を活用した革新的発電プロセス技術の開発

「グリーン・サステイナブルケミカルプロセス基盤技術開発（革新的触媒）」
実施計画（案）に対する意見募集の結果について

平成24年5月30日
経済産業省
製造産業局化学課

平成24年4月27日付けで、「グリーン・サステイナブルケミカルプロセス基盤技術開発（革新的触媒）」実施計画（案）に対する意見の募集を行った結果、以下のとおり御意見をいただきました。御意見の概要及び御意見に対する考え方を取りまとめましたので公表いたします。

御協力をいただきありがとうございました。

1. 意見公募の実施期間等

- (1) 募集期間：平成24年4月27日（金）～5月10日（木）
- (2) 実施方法：電子政府の総合窓口（e-Gov）及び
経済産業省ホームページにおける掲載
- (3) 意見提出方法：郵送、FAX、電子メール、e-Govホームページ

2. 御意見の到達件数

3件（1名）

3. 御意見の概要及び御意見に対する考え方

別紙のとおりです。

4. 本件に関するお問い合わせ先

経済産業省 製造産業局 化学課
電話：03-3501-1737

御意見の内容及び御意見に対する考え方

番号	御意見の内容	御意見に対する考え方
1	目標値は、理解できるがそれに要する投資額を合わせて示していただきたい。少なくとも投じられる税金の上限を明らかにしていただきたい。上限のない事業を国の事業とすることには賛同致しかねます。	平成24年度から平成33年度の10年間で、事業規模は170億円程度を想定しております。ただし、中間評価等の結果を勘案し、事業規模・内容は必要に応じて見直すこととしております。限られた予算を活用し、本研究開発を効果的かつ効率的に推進してまいります。
2	現在の太陽電池で生産された電力による電気分解で得られた水素と比較してどの程度高い目標であるのかなど、現在実現可能な技術との優劣を示していただきたい。	現状では、太陽光発電による電気分解では発電コストが高くプロセスが複雑であり、光触媒により直接水素を製造することで効率化が期待されます。光触媒を用いた可視光による水の直接分解において10%の変換効率が達成できれば、現行プロセス（ナフサクラッカーからオレフィンを製造）と比較して経済的に十分な競争力が見込まれるのみならず、省エネ性、CO ₂ 削減効果においても優位性があると考えており、本研究開発においては、更なる将来を見据えた検討を進めてまいります。
3	目標値が達成できなかった場合、他の技術に対して優位性を失った場合の中止の判断基準を示していただきたい。	本研究開発は外部有識者による定期的な評価を行うこととしており、目標と成果に相当程度の乖離が認められるなど、評価結果を踏まえ、実施計画、研究開発の内容、事業化の戦略等について適切な見直しを行ってまいります。



プロジェクト名：二酸化炭素原料化基幹化学品製造プロセス技術開発

研究開発の目的

- ・日本の化学産業は、高い技術力で国際競争力のある製品を生み出しているが、原料として化石資源を大量に消費し、二酸化炭素排出量は産業分野の約17%を占める。
- ・将来的に化石資源の供給リスクを克服し、持続可能な低炭素社会を実現していくためには、太陽エネルギー等の活用による化石資源に頼らない水素の製造技術や、二酸化炭素を炭素源とする化学品の製造技術が必要である。
- ・本事業では、太陽エネルギーを利用した光触媒による水分解で得られた水素と二酸化炭素を原料とする基幹化学品（プラスチック等の原料）の製造プロセスを想定し、触媒、分離膜、及び反応プロセス等の技術開発を行う。

プロジェクトの規模

- ・事業費総額 116億円（予定）
- ・NEDO予算総額 116億円（予定）
- ・実施期間 平成26～33年度（8年間）

※ただし、研究開発の内容（2）：平成26～28年度（3年間）

研究開発の内容

(1)ソーラー水素等製造プロセス技術開発

太陽エネルギーにより水から水素を製造することを目的として、光触媒や助触媒、水素分離膜、及びこれらのモジュール化技術の研究開発を行う。

<ポイント>

- ・光触媒の吸収波長の長波長化、欠陥の少ない触媒の合成、光触媒と助触媒の界面設計
- ・大表面積と物質拡散性を両立する光触媒モジュールの設計
- ・水素分離用として、より小さい開孔径を有する薄膜の開発
- ・水素と酸素を安全に分離可能な分離膜モジュールの設計

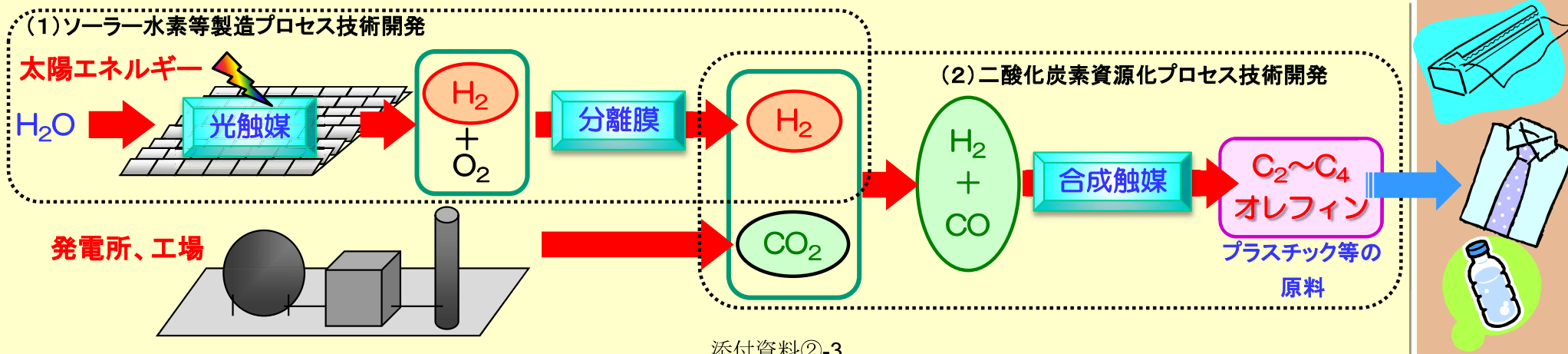
(2)二酸化炭素資源化プロセス技術開発

水素と二酸化炭素から基幹化学品を高選択的に製造することを目的として、合成触媒及び反応プロセスの研究開発、小型パイロットでの実証試験等を行う。

<ポイント>

- ・炭素数2～4のオレフィンを高選択的に得られる合成触媒の開発
- ・コストシミュレーションによる反応プロセスの最適化の検討
- ・小型パイロットの連続運転による触媒寿命の長期化の検証

成果適用のイメージ



事前評価書

	作成日	平成 26 年 1 月 22 日
1. プロジェクト名	二酸化炭素原料化基幹化学品製造プロセス技術開発	
2. 推進部署名	環境部	
3. プロジェクト概要（予定）		
<p>(1) 概要</p> <p>1) 背景</p> <p>化学産業は出荷額約 40 兆円、従業員数約 88 万人を擁する我が国の一大産業であり、高い国際競争力を誇る製品を多数生み出している。一方で、同産業は基幹化学品から機能性化学品まで様々な化学品の原料として化石資源を大量に消費し、二酸化炭素排出量においても産業分野の約 17%（2011 年度実績）を占めている。地球温暖化が懸念され、輸入に頼る石油の価格上昇や枯渇リスクに直面する中、化学品製造における革新的イノベーションの実現により、こうした課題を乗り越えていくことが急務になっている。</p> <p>2) 目的</p> <p>本プロジェクト（PJ）の目的は、太陽エネルギーにより水からソーラー水素（以下、水素と略する）を製造する光触媒のエネルギー変換効率を、現状の 0.3%（AM1.5（標準太陽光）条件）から 30 倍以上である 10% 以上に飛躍的に向上させることにより効率的に水素を発生させ、水と二酸化炭素を原料としてプラスチック原料等の基幹化学品の製造を可能にする新規な基盤技術を開発することである。これにより、基幹化学品の製造において、従来の原料であるナフサの使用量が削減可能となり、化石資源からの原料転換だけでなく二酸化炭素排出量の削減に大きく貢献できる。</p> <p>3) 実施内容</p> <p>本PJの実施内容はテーマ i) とテーマ ii) の 2 つに分けられる。テーマ i) では、①として無尽蔵な太陽エネルギーを利用して水の分解により得られる水素を高効率で製造する「革新的光触媒」及び、②として水分解で発生する水素/酸素の混合ガス系より水素を高効率に分離する「分離膜」等を研究開発する。更にテーマ ii) では、水素と二酸化炭素等からプラスチック原料等の基幹化学品を製造する「合成触媒」及び「反応プロセス」等の研究開発を行うことにより、将来にわたる基幹化学品の持続的な確保を実現する。</p>		

(2) 規模

総事業費（需給）116 億円／8 年（委託）を想定
平成 24、25 年度（経済産業省 (METI) 直執行）予算：各 14.5 億円（一般）
平成 26 年度予算：14.5 億円（需給）

(3) 期間

平成 26 年度～33 年度（8 年間）
[テーマ i)：平成 26～33 年度、テーマ ii)：平成 26～28 年度]
[平成 24、25 年度は METI 直執行。]
[平成 26～33 年度の 8 年間で NEDO 執行予定。]

4. 評価内容

(1) プロジェクトの位置付け・必要性について

1) NEDO プロジェクトとしての妥当性

本PJは、従来のナフサに代えて水と二酸化炭素を原料として基幹化学品を製造するための基盤技術を開発するものであり、求められる技術開発要素の難易度が高い。また、基礎的な材料開発から実用化を念頭に置いたモジュール化やプロセス検討の実施といった広範囲に亘る技術開発が必要なことから研究開発リスクが高く、民間活動のみでは達成できない。また、日本の基幹化学品の製造原料として化石資源を使わず二酸化炭素を用いるため二酸化炭素削減に貢献できるため公共性が高い。

本PJは、我が国が抱える環境・エネルギー制約等の構造的課題を克服するために、国内トップレベルの実施主体による産学連携研究体制で進める長期プロジェクトである未来開拓型研究として平成24年度から経産省直執行プロジェクトとして実施されているものである。また、内閣府総合科学技術会議が策定した、「科学技術イノベーション総合戦略（平成25年6月6日）」において、クリーンで経済的なエネルギーシステムの実現のために重点的に取り組むべき技術開発（二酸化炭素等多様な原料から効率的にエネルギー・化学品の生産を図る革新的触媒技術）として、位置付けられている。

さらに、「独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 第3期中期計画 1. 国民に対して提供するサービスその他の業務の質の向上に関する事項（1）技術開発マネジメント関連業務（カ）技術分野ごとの計画（v）環境・省資源分野(d)環境化学分野」に、「化石資源からの脱却や低炭素社会の実現のためのキーテクノロジーであり、我が国が世界トップレベルの技術を有する触媒技術を活用し、国際的優位性を確保しながら、資源問題・環境問題を同時に解決することを目指して新規なGSCプロセスの技術開発を実施する。」と明記している。

以上のように、本PJは、単一または少数の企業や大学により成し遂げられるものではなく、産学官の多数の実施者が長期にわたって基盤技術から実用化を念頭に置いた技術開発までを実施することから、技術的な内容を含むプロジェクトマネジメントの難易度が極めて高く、効率的に事業を実施するためにはNEDOの技術的な知見とプロジェクトマネジメントの経験が必須である。

2) 目的の妥当性

近年、水と二酸化炭素を原料とした化学品製造という「人工光合成」に関するテーマは、欧米でも政府系ファンドを中心に研究開発が進められている。例えば、光触媒分野では、米国エネルギー省（DOE）のエネルギー・イノベーション・ハブ・プログラムの下、人工光合成ジョイントセンター（JCAP）が設立され、光エネルギーを用いて水と二酸化炭素から液体燃料を製造し、従来燃料の代替を図る計画が進められている。また、オレフィン合成に関しては、BASF（独）がFischer-Tropsch to Olefins (FTTO) プロセスによってオレフィン合成を試みている。しかし、これらのプロジェクトは研究開発途上であったり、実用化に際しての課題が未解決である等、未だ実用化には至っていない。日本では光触媒分野において、世界に先駆けて1969年に酸化チタン電極への紫外線照射で水が水素と酸素に分解されるという“本多-藤嶋効果”が見出されて以降、光触媒の研究開発が盛んに実施されている。また、燃料や化学品等を合成する触媒に関しても、研究開発が盛んである。このように光触媒や合成触媒に関して、文部科学省系や経済産業省系のファンドを用いた先進的な研究開発の蓄積があり、国際的に見ても高い基盤技術がある。本PJは、光触媒で水を分解し水素と酸素を得て、分離膜で水素を取り出し、この水素と二酸化炭素由来の合成ガスからF T反応によって基幹化学品となるC2～C4オレフィンを合成するという3種類の基盤技術を有機的に結び付けることによって人工光合成の実用化を目指すものであり、本PJの役割及びフェーズは適正である。

本PJで得られる成果は、光触媒による水の分解で得られる水素と、二酸化炭素由来の炭素を用いてプラスチック等の原料となる基幹化学品（主として炭素数2～4のオレフィン）を製造するための基盤技術であり、従来の製造方法に代わる新規な技術である。この新規技術は、日本における基幹化学品の製造に貢献できると同時に、基幹化学品より製造される中間原料や高機能材料等の製造も安定するため、日本の化学産業全体に貢献可能である。更に、石油由来のナフサを原料とせず、二酸化炭素を原料とすることで二酸化炭素排出量の削減にも貢献可能であり、本PJは十分に意義がある。このような技術を開発できれば、日本の化学企業が海外で生産する際に欧米系企業より優

<p>位に立つことが可能となるため、日本の化学産業の国際競争力向上への貢献が可能である。</p> <p>以上より、本PJの目的は妥当であると考ええる。</p>
<p>(1) プロジェクトの位置付け・必要性についての総合的評価</p>
<p>本PJは政策的な位置付けも明確であり、石油化学からの脱却や資源問題・環境問題の解決を図ることも可能となるため、その目的も妥当である。本PJの実施によって日本が国際的に強みを有する革新的触媒を用いて化学品を製造する技術の開発が可能となり、日本の産業競争力強化に繋がることから、NEDO事業として実施することは妥当である。</p>
<p>(2) プロジェクトの運営マネジメントについて</p>
<p>1) 成果目標の妥当性</p>
<p>本PJの成果目標は、光触媒を用いて製造した水素と二酸化炭素による基幹化学品原料製造において他の方式よりも経済的に十分な競争力が見込まれることを想定して設定されており、技術動向やコスト等を踏まえた設定となっている。また、本PJでは、成果目標として具体的な変換効率や収率等の数値が設定されており、さらに、それを達成するための具体的な中間目標も設定されている。</p> <p>本PJで設定されている成果目標（最終目標）は以下の通りである。</p> <p>i) ソーラー水素等製造プロセス技術開発（革新的光触媒）</p> <p>【最終目標（平成33年度末）】</p> <ul style="list-style-type: none"> ➤ 光触媒等のエネルギー変換効率10%を達成する。 ➤ 小型フロー式でエネルギー変換効率を最大限引き出し、長期耐久性も兼ね備えたモジュールを設計する。 ➤ 水素を安全に分離可能な長期耐久性も兼ね備えたモジュールを設計する。 <p>ii) 二酸化炭素資源化プロセス技術開発（プラスチック原料等期間化学品への変換触媒）</p> <p>【最終目標（平成28年度末）】</p> <ul style="list-style-type: none"> ➤ 投入された水素又は二酸化炭素由来の炭素のオレフィンへの導入率として80%（ラボレベル）を達成する。 ➤ 小型パイロット規模でのプロセスを確立する。
<p>2) 実施計画の想定と妥当性</p>
<p>本PJの成果目標及び目標達成のためのマイルストーン（中間目標）は以下の通り明確であり、成果目標達成に見合った予算規模が設定されている。</p> <p>また、本PJで実施するいずれの技術開発も新規性が高いため、既存技術の調達によることはできない。いずれの技術も触媒や素材等の開発とそれに基</p>

づくプロセスの開発を行った上で、モジュール化やプロセス実証等の実用化技術開発に進むものであるため、PJの前半で触媒等の開発を実施する予定である。本技術開発はテーマ i) において太陽エネルギーを用いて水素を製造し、テーマ ii) においてその水素と二酸化炭素から基幹化学品を製造するものであり、水と二酸化炭素から化学品を製造する一連の関連プロセスの開発を実施するものである。

本PJ開始時に技術蓄積のある大学、企業等を選定し、また研究開発期間と進め方も適切に設定しており、今後、PJの進捗過程において技術の絞り込みを実施する予定である。テーマ i) では、平成28年度に十数種類程度の光触媒の候補材料系から、変換効率10%が達成可能な3~5種類に絞り込みを実施する予定である。テーマ ii) は平成26年度に複数あるプロセス候補の絞り込みを実施する予定である。

本PJで設定されている中間目標は以下の通りである。

i) ソーラー水素等製造プロセス技術開発（革新的光触媒）

【中間目標（平成26年度末）】

- 光触媒等のエネルギー変換効率（太陽エネルギーが水素等の生成に寄与する率）1%を達成する。
- 光触媒等のエネルギー変換効率を最大限引き出すモジュール化に向けた技術課題の抽出を行う。
- 水素と窒素系で高い透過係数を持つ複数の分離膜を開発し、水素・酸素分離膜候補を抽出する。

【中間目標（平成28年度末）】

- 光触媒等のエネルギー変換効率3%を達成する。
- 光触媒等のモジュール化の個別要素技術を確立する。
- 水素・酸素系での分離膜性能を確認し、分離膜を確定する。また、安全に分離できるモジュールの仕様を明確にする。

【中間目標（平成31年度末）】

- 光触媒等のエネルギー変換効率7%を達成する。
- 小型バッチ式でエネルギー変換効率を最大限引き出すモジュールを設計する。
- モジュールベースで水素を安全に分離する技術を確立する。

ii) 二酸化炭素資源化プロセス技術開発（プラスチック原料等基幹化学品への変換触媒）

【中間目標（平成26年度末）】

- 投入された水素又は二酸化炭素由来の炭素のオレフィンへの導入率として70%（ラボレベル）を達成する。

➤ プロセスのコストシミュレーションによる反応プロセスの最適化を行い、小型パイロットの仕様を確定する。

3) 評価実施の想定と妥当性

本PJでは、テーマ i) については、METI での事業開始から通算して、3、5、8年目に中間評価を実施し、事業終了後に事後評価を行う予定であり、テーマ ii) については、同様に3年目に中間評価を実施し、事業終了後に事後評価を行うこととしている。これらの評価は、NEDO にて作成している「標準的評価項目・評価基準（基礎的基盤的研究開発）」に則して行う予定であり、評価の観点は明確である。

4) 実施体制の想定と妥当性

本PJは、研究の先駆者である大学等と国内の有力企業が連携して、産官学によるオールジャパンの最適な技術開発体制を想定している。

各研究の進め方については、プロジェクトリーダーの下、各々のテーマにテーマリーダーを設定し、各テーマリーダーの下で連携かつ競争しながら研究を推進する体制を、維持することを想定している。特に材料検討から開始する光触媒については大学等に集中研を設け、各企業からの研究員と大学の研究者が同じ場所で頻繁に意見交換しながら研究開発を進めていく体制を想定している。

5) 実用化・事業化戦略の想定と妥当性

本PJ成果の想定市場は石油化学産業であり、PJ製品（基幹化学品）の一部であるエチレンだけでも全世界で年間1.2億トン製造される大きな市場であり、今後もその市場は拡大すると推測されている。他の製品であるプロピレンやブタジエン等についても、エチレン同様に市場の拡大が予想される。現在の基幹化学品原料はナフサや天然ガス随伴ガス等の化石資源であり、地球温暖化問題の深刻化に伴い化石資源からの脱却の必要性から、本PJ成果の需要は大きくなると考えられる。また本PJは二酸化炭素固定化技術であり、今後の地球温暖化対策において有効な技術と想定している。

また、本PJの合成触媒技術は、PJ期間中に小型パイロットにおける実証を行い、PJ終了後の実用化検討を経て、その時点での経済環境に応じて本PJの参画企業により国内外のオレフィン製造プラントに適用するといったビジネス展開を図ることも想定している。

6) 知財戦略の想定と妥当性

委託研究開発の成果に関わる知的財産権については、「産業技術力強化法（平成12年4月19日法律第44号）」第19条及び同法施行令第11条の規定等に基づき、同法令を遵守することを条件に原則として、委託先に帰属させることを想定している。また、本PJにおける知的財産権の取り扱いを適切に

取り扱うための仕組みを作ることとする。

7) 標準化戦略の想定と妥当性

事業戦略と一体となった国際標準化を進めるとともに、諸外国に先んじて国際標準を獲得するため、業界団体等の内部でのコンセンサス形成を必須としない「トップスタンダード制度」を活用する等、必要に応じて、国際標準提案に係る戦略的かつ迅速な国際標準獲得等のための体制を整備する。

(2) プロジェクトの運営マネジメントについての総合的評価

日本が優位にある触媒技術を用いて、競合する技術やプロセス動向を踏まえた目標設定をしており、それに対するマイルストーンを定量的に設定・評価を実施する運営方針としている。また、技術内容によって開発期間を変え、早期の実用化を進める等の状況に見合う運営方針となっている。

本PJでは、世界をリードする企業、大学、公的機関が一体となった研究開発が可能となる実施体制を想定し、連携して研究開発を進めることとしており、効率的な開発を実施する体制の構築が期待できる。また、成果の実用化・事業化想定も明確であり、それを普及させるための知財戦略も想定されている。

(3) 成果の実用化・事業化の見通しについて

1) プロジェクト終了後における成果の実用化・事業化可能性

本PJの具体的なアウトプットとして、太陽エネルギーから水素を製造可能な光触媒及びこれを塗布した光触媒モジュール、発生する水素/酸素の分離膜及びそのモジュール等からなる水素製造プラントを想定している。更に、水素製造プラントと隣接して、本PJの前半で開発した基盤技術に基づくオレフィン製造プラントを建設することによって、水由来の水素と二酸化炭素由来の炭素を原料としたクリーンな基幹化学品製造プラントを想定している。また、波及効果として、様々な産業用途に使用可能な小規模水素製造・分離装置の市販も想定している。

本PJにおいて、実用化・事業化に向けた技術開発における最大の課題は、太陽光を用いた水分解による水素製造に用いる光触媒の変換効率の向上である。この変換効率が10%になれば従来方法による水素製造に対してコスト競争力が出る。変換効率の向上のためには、光触媒材料の選択、光触媒材料の低欠陥化等の方針に沿って研究開発を進め、候補となる材料群から最適な材料系を絞り込んで変換効率10%達成を目指す。

光触媒による水分解で発生する水素/酸素の分離に関しては、爆発性のある水素を取り扱うため、分離膜の材料選択及び高性能化といった技術課題だけでなく、安全性を兼ね備えた分離方法の開発が技術課題となる。このため、水素を含まないモデルガスによる分離膜材料の検討やシミュレータでの検討を実施し、これらの結果を反映させて安全性、耐久性を考慮した分離膜モジ

ジュールの試作を実施する。

オレフィン製造に関しては、炭素数 2~4 のオレフィン収率（低級オレフィン収率）の向上が課題となる。このため、合成プロセスの選定、合成触媒組成等の最適化及びプロセス条件の最適化を実施し、反応シミュレータでのフィージビリティ検討の結果も反映させて小型パイロット試験を実施する。

実用化・事業化までの具体的なマイルストーンを含めたシナリオとしては、以下を想定している。テーマ ii) のオレフィン製造技術に関しては、本 PJ の期間中に合成触媒およびプロセスを開発し、小型パイロット試験を経て低級オレフィン収率 80% となるオレフィン製造基盤技術を確立する。本テーマの開発期間が終了する平成 29 年度（2017 年度）以降、大型パイロットの設計及び建設によってオレフィン製造実証を行う。

革新的光触媒による水素製造に関しては、平成 33 年度（2021 年度）に本 PJ が終了した後、光触媒の量産製造技術の検討及び水素製造のパイロット実証を実施する。その後、先行したオレフィン製造設備にソーラー水素を導入し、平成 42 年（2030 年）に二酸化炭素とソーラー水素を原料とするオレフィン製造の実用化を目指す。

2) 成果の波及効果

関連産業に対する本 PJ 成果の直接的な波及効果として、光触媒モジュールや分離膜モジュールの製造のために大量の部材が必要となるため、部材メーカーの活性化に繋がる。間接的な波及効果として、本 PJ で開発する高性能な水素/酸素のガス分離膜及び分離技術は、分離膜の構造を最適化することによって他の混合ガス系の分離にも応用可能であるため、従来技術よりも省エネ化した分離技術へと展開可能である。

また、本 PJ の当該分野に対する波及効果として、革新的光触媒の開発において、この PJ を実施するにあたり大学や企業の研究者が集中研に集って研究開発を実施することにより、研究開発が加速されるだけでなくシナジー効果が発生する。これによって、大学だけでなく企業においても将来の技術開発を担う人材育成が効果的に図られると考えられる。

(3) 成果の実用化・事業化の見通しについての総合的評価

本 PJ は革新的光触媒による水素製造、分離膜による水素/酸素分離及びオレフィン製造という 3 つの開発項目からなる。各開発項目において技術の完成度を高めることにより、本 PJ の最終目標であるソーラー水素を用いたオレフィン製造基盤技術が十分に確立可能である。PJ 終了後に PJ 参画企業による大型化試験等を経て実用化に向けた課題解決を図るシナリオであり、成果の実用化・事業化についての見通しが明確である。

「二酸化炭素原料化基幹化学品製造プロセス技術開発 基本計画（案）」に対するパブリックコメント募集の結果について

平成26年2月12日
NEDO
環境部

NEDO POSTにおいて標記基本計画（案）に対するパブリックコメントの募集を行いました結果をご報告いたします。

1. パブリックコメント募集期間
平成26年1月30日～平成26年2月12日
2. パブリックコメント投稿数<有効のもの>
計0件

以上

③ 論文、学会発表、特許等のリスト 添付資料③-1

【特許、論文、学会発表等の件数】

区分 年度	特許出願*			論文		その他外部発表		
	国内	外国	PCT 出願	査読付き	その他	学会発 表・講演	新聞・雑誌等 への掲載	TV 放送
2012	3件	0件	0件	0報	0報	0件	3件	0件
2013	10件	1件	3件	2報	0報	15件	1件	1件
2014	25件	0件	5件	12報	0報	43件	2件	0件
2015	20件	8件	10件	13報	0報	60件	約50件	0件
2016	19件	9件	6件	20報	3報	70件	約50件	1件
2017	18件	6件	3件	16報	3報	43件	約50件	0件
2018	18件	11件	5件	13報	2報	59件	約60件	1件
2019	17件	8件	1件	11報	1報	28件	約60件	1件
2020	10件	13件	0件	14報	4報	16件	約60件	0件
2021	20件	1件	0件	14報	5報	33件	約80件	3件

*登録件数 国内:48件、外国:29件

(1) 論文

番号	発表者	所属	タイトル	発表誌名、頁 番号	発表年月日
1	久富隆史 片山千里 守屋映祐 嶺岸 耕 片山正士 西山 洋 山田太郎 堂免一成	東京大学 ARPCHEM	Photocatalytic oxygen evolution using BaNbO ₂ N modified with cobalt oxide under photoexcitation up to 740 nm	Energy Environ. Sci.,2013, 6, 3595-3599	2013/9/30

番号	発表者	所属	タイトル	発表誌名、頁 番号	発表年月日
2	J.Liu 久富隆史 G.Ma 岩永愛季 嶺岸 耕 守屋映祐 片山正士 久保田純 堂免一成	東京大学	Improving the photoelectrochemical activity of La ₅ Ti ₂ CuS ₅ O ₇ for hydrogen evolution by particle transfer and doping	Energy Environ. Sci.,2014, 7, 2239–2242	2014/3/19
3	久富隆史 片山千里 寺村謙太郎 高田 剛 守屋映祐 嶺岸 耕 片山正士 西山 洋 山田太郎 堂免一成	東京大学 ARPCHEM NIMS	The Effects of Preparation Conditions for a BaNbO ₂ N Photocatalyst on Its Physical Properties	ChemSusCh em, 2014, 7, 2016–2021	2014/4/29
4	J.Zhao 嶺岸 耕 L.Zhang M.Zhong Gunawan 中林麻美子 G.Ma 久富隆史 片山正士 池田 滋 柴田直哉 山田太郎 堂免一成	東京大学 ARPCHEM 大阪大学	Enhancement of Solar Hydrogen Evolution from Water by Surface Modification with CdS and TiO ₂ on Porous CuInS ₂ Photocathodes Prepared by an Electrodeposition– Sulfurization Method	Angew. Chem. Int. Ed. 2014, 53, 11808 – 11812	2014/9/10

番号	発表者	所属	タイトル	発表誌名、頁 番号	発表年月日
5	R.B.Singh 松崎弘幸 鈴木洋一 関 和彦 嶺岸 耕 久富隆史 堂免一成 古部昭弘	AIST 東京大学 ARPCChem	Trapped state sensitive kinetics in LaTiO ₂ N solid photocatalyst: With and without cocatalyst loading	J.Am.Chem. Sci.,2014,13 6,17324- 17331	2014/11/14
6	L.Chen 坂本雅典 佐藤良太 寺西利治	京都大学	Determination of a Localized Surface Plasmon Resonance Mode of Cu ₇ S ₄ Nanodisks by Plasmon Coupling	Faraday Discussions, 2015,181,35 5-364	2015/1/6
7	坂本雅典 ,L.Chen 岡本真人 D.M.Tex 金光義彦 寺西利治	京都大学	Photoinduced Carrier Dynamics of Nearly Stoichiometric Oleylamine-protected Copper Indium Sulfide Nanoparticles and Nanodisks	J. Phys. Chem. C 2015, 119(20), 11100- 11105	2015/1/19
8	G.Ma J.Liu 久富隆史 嶺岸 耕 守屋映祐 岩瀬元希 西山 洋 片山正士 山田太郎 堂免一成	東京大学 ARPCChem	In-situ photodeposition of Pt on La ₅ Ti ₂ Cu ₅ O ₇ photocathode: evidence of long-distance two- dimensional charge transfer	Chem. Commun., 2015, 51, 4302-4305	2015/2/4

番号	発表者	所属	タイトル	発表誌名、頁 番号	発表年月日
9	植田紘一郎 嶺岸 耕 J.Cline 中林麻美子 久富隆史 西山 洋 片山正士 柴田直哉 久保田純 山田太郎 堂免一成	東京大学	Photoelectrochemical Oxidation of Water Using BaTaO ₂ N Pho- toanodes Prepared by Particle Transfer Method	J..Am.Chem .Sci., 2015, 137,2227- 2230	2015/2/4
10	鈴木洋一 古部昭弘 R.B.Singh 松崎弘幸 嶺岸 耕 久富隆史 堂免一成 関 和彦	AIST 東京大学 ARPCChem	Kinetics of distance- dependent recombination between geminate charge carriers by diffusion under Coulombic interactions	J. Phys. Chem. C, 2015, 119 (10), 5364- 5373	2015/2/19
11	C.Pan 高田 剛 中林麻美子 松元隆夫 柴田直哉 幾原雄一 堂免一成	NIMS 東京大学 ARPCChem	A Complex Perovskite- Type Oxynitride: The First Photocatalyst for Water Splitting Operable at up to 600 nm	Angew. Chem. Int. Ed., 2015, 54, 2955- 2959.	2015/2/24
12	熊谷 啓 嶺岸 耕 佐藤尚俊 山田太郎 久保田純 堂免一成	東京大学 ARPCChem	Efficient Solar Hydrogen Production from Neutral Electrolyte Using Surface Modified Cu(In,Ga)Se ₂ Photocathodes	J. Mater. Chem. A, 2015, 3, 8300-8307	2015/3/12

番号	発表者	所属	タイトル	発表誌名、頁 番号	発表年月日
13	M.Zhong 久富隆史 Y.Kuang J,Zhao M.Liu 岩瀬顕秀 Q.Jia 西山 洋 嶺岸 耕 柴田直哉 新城 亮 片山千里 柴野秀孝 片山正士 工藤昭彦 山田太郎 堂免一成	東京大学 ARPChem 東京理科大学	Surface modification of the cobalt oxide loaded BiVO ₄ photoanodes with ultrathin p-type NiO layers for efficient and stable solar water splitting	J.Am.Chem. Sci.,2015,13 7,5053-5060	2015/3/24
14	J.Xu C.Pan 高田 剛 堂免一成	NIMS 東京大学 ARPChem	Photocatalytic overall water splitting on the perovskite-type transition metal oxynitride CaTaO ₂ N under visible light irradiation	Chem. Commun. 2015, 51, 7191-7194.	2015/3/20
15	M.N.M.Sokr i 大西崇弘 大幸裕介 本多沢雄 岩本雄二	名古屋工業大 学	Hydrophobicity of amorphous silica-based inorganic-organic hybrid materials derived from perhydropolysilazane chemically modified with alcohol s	Microporous and Mesoporous Materials 215 (2015) 183-190	2015/5/29

番号	発表者	所属	タイトル	発表誌名、頁 番号	発表年月日
16	吉岡真人 横井俊之 辰巳 敬	東京工業大学	Development of the CON-type Aluminosilicate Zeolite and Its Catalytic Application for the MTO Reaction	ACS Catal., 2015, 5 (7), 4268-4275	2015/6/4
17	G.Ma 鈴木洋一 R.B.Singh 岩永愛季 守屋映祐 嶺岸 耕 J.Liu 久富隆史 西山 洋 片山正士 関 和彦 古部昭弘 山田太郎 堂免一成	東京大学 ARPChem AIST	Photoanodic and photocathodic behaviour of La ₅ Ti ₂ CuS ₅ O ₇ photoelectrodes in the water splitting reaction	Chemical Sci.,2015,6,4 513-4518	2015/6/11
18	川島健太 M.Hojamber diev 我田 元 湯蓋邦夫 J.J.M.Vequi zo A.Yamakata 大石修治 堂免一成 手嶋勝弥	信州大学 東北大学 東京大学	An NH ₃ -Assisted Flux- Mediated Direct Growth of LaTiO ₂ N Crystals as a Photoelectrode for Visible-Light-Induced Water Splitting	J.Phys.Che m.C,2015,11 9,15896- 15904	2015/6/15

番号	発表者	所属	タイトル	発表誌名、頁 番号	発表年月日
19	高田 剛 C.Pan 中林麻美子 柴田直哉 堂免一成	NIMS 東京大学 ARPCChem	Fabrication of a Core-Shell-Type Photocatalyst via Photodeposition of Group IV and V Transition Metal Oxyhydroxides: An Effective Surface Modification Method for Overall Water Splitting	J. Am. Chem. Soc., 2015, 137, 9627-9637.	2015/7/10
20	M.Hojamberdiev 湯蓋邦夫 J.J.M.Vequizo A.Yamakata 大石修治 堂免一成 手嶋勝弥	信州大学 東北大学 東京大学	NH ₃ -Assisted Flux Growth of Cube-like BaTaO ₂ N Submicron Crystals in a Completely Ionized Nonaqueous High-Temperature Solution and Their Water Splitting Activity	Cryst. Growth Des., 2015, 15, 4663-4671	2015/7/27
21	久富隆史 岡村晋太郎 J.Liu 篠原雄貴 植田紘一郎 東 智弘 片山正士 嶺岸 耕 堂免一成	東京大学 ARPCChem	La ₅ Ti ₂ (Cu _{1-x} Ag _x)S ₅ O ₇ Photocathodes Operating at Positive Potentials during photoelectrochemical Hydrogen Evolution under Irradiation of Up to 720 nm	Energy Environ.Sci., 2015,8,3354-3362	2015/9/22

番号	発表者	所属	タイトル	発表誌名、頁 番号	発表年月日
22	Z.Pan 久富隆史 Q.Wang 中林麻美子 柴田直哉 C.Pan 高田 剛 堂免一成	東京大学 ARPChem NIMS	Application of LaMg _{1/3} Ta _{2/3} O ₂ N as a hydrogen evolution photocatalyst of a photocatalyst sheet for Z-scheme water splitting	Appl. Catal. A, 2016, 521, 26-33.	2015/11/2
23	Y.Kuang Q.Jia 西山 洋 山田太郎 工藤昭彦 堂免一成	東京大学 ARPChem 東京理科大学	A Front-illuminated Nanostructured Transparent BiVO ₄ Photoanode for >2% Efficient Water Splitting	Adv.Energy Mater.,2016 ,6,1501645	2015/11/24
24	岩瀬顕秀 H.Ito, Q.Jia 工藤昭彦	東京理科大学 ARPChem	Solar-Driven BiVO ₄ Photoanodes Prepared by a Facile Screen Printing Method	Chemistry Letters,2016 ,45,152-154	2015/11/28
25	C.Wang 久富隆史 嶺岸 耕 Q.Wang M.Zhong 片山正士 久保田純 堂免一成	東京大学 ARPChem	Synthesis of Nanostructured BaTaO ₂ N Thin Films as Photoanodes for Solar Water Splitting	J. Phys. Chem. C, 2016, 120 (29), 15758– 15764	2016/1/20
26	C.Pan 高田 剛 熊本和訓 S.S.K.Ma 植田紘一郎 嶺岸 耕 中林麻美子 松元隆夫 柴田直哉	NIMS 東京大学 ARPChem,	Band engineering of perovskite-type transition metal oxynitrides for photocatalytic overall water splitting	J. Mater. Chem. A, 2016,4, 4544-4552.	2016/2/25

番号	発表者	所属	タイトル	発表誌名、頁 番号	発表年月日
	幾原雄一 堂免一成				
27	Q.Wang 久富隆史 Q.Jia 徳留弘優 M.Zhong C.Wang Z.Pan 高田 剛 中林麻美子 柴田直哉 Y.Li I.D.Sharp 工藤昭彦 山田太郎 堂免一成	東京大学 ARPCHEM 東京理科大学	Scalable water splitting on particulate photocatalyst sheets with a solar-to- hydrogen energy conversion efficiency exceeding 1%	Nature Materials,2 016,15,611	2016/3/7
28	川島健太 M.Hojamber diev 我田 元 M.Nakayam a 湯蓋邦夫 大石修治 堂免一成 手嶋勝弥	信州大学 東北大学 東京大学	Amount of Tungsten Dopant Influencing the Photocatalytic Water Oxidation Activity of LaTiO ₂ N Crystals Grown Directly by An NH ₃ -Assisted KCl Flux Method	Catal.Sci.Te chnol.2016,6 ,5389	2016/5/14

番号	発表者	所属	タイトル	発表誌名、頁 番号	発表年月日
29	C.Wang 久富隆史 嶺岸 耕 中林麻美子 柴田直哉 片山正士 堂免一成	東京大学 ARPCChem	Thin film transfer for the fabrication of tantalum nitride photoelectrodes with controllable layered structures for water splitting	Chem. Sci., 2016, 7, 5821-5826.	2016/5/25
30	M.Zhong 久富隆史 嶺岸 耕 西山 洋 片山正士 山田太郎 堂免一成	東京大学 ARPCChem	Bulky crystalline BiVO ₄ thin films for efficient	J. Mater.Chem .A,2016. 4,9858-9864	2016/5/25
31	鈴木洋一 R.B.Singh 松崎弘幸 古部昭弘 G.Ma 久富隆史 堂免一成 関 和彦	AIST 東京大学 ARPCChem 徳島大学	Rationalizing Long- lived photo-excited carriers in photocatalyst(La ₅ Ti ₂ Cu S ₅ O ₇) in terms of one- dimensional carrier transport	Chem.Phys., 2016,476,9- 16	2016/7/18
32	Q.Wang 久富隆史 嶺岸 耕 中林麻美子 柴田直哉 片山正士 堂免一成	東京大学 ARPCChem	Effects of interfacial layers on the photoelectrochemical properties of tantalum nitride photoanodes for solar water splitting	J. Mater. Chem, A, 2016, 4, 13837- 13843.	2016/8/9

番号	発表者	所属	タイトル	発表誌名、頁 番号	発表年月日
33	Z.Pan 久富隆史 Q.Wang S.Chen 岩瀬顕秀 中林麻美子 柴田直哉 高田 剛 片山正士 嶺岸 耕 工藤昭彦 堂免一成	東京大学 ARPChem NIMS 東京理科大学	Photoreduced Graphene Oxide as a Conductive Binder to Improve the Water Splitting Activity of Photocatalyst Sheets	Adv. Func. Mater., 2016, 26, 7011-7019.	2016/8/16
34	秋山誠治 中林麻美子 柴田直哉 嶺岸 耕 朝倉裕介 M.Abdulla- Al-Mamun 久富隆史 西山 洋 片山正士 山田太郎 堂免一成	東京大学 ARPChem	Highly Efficient Water Oxidation Photoanode Made of Surface Modified LaTiO ₂ N Particles	Small., 2016, 12, 5468-5476	2016/8/24
35	J.Seo 守屋映祐 小寺正徳 久富隆史 嶺岸 耕 片山正士 堂免一成	東京大学 ARPChem	Photoelectrochemical Water Splitting on Particulate ANbO ₂ N (A = Ba, Sr) Photoanodes Prepared from Perovskite-Type ANbO ₃	Chem. Mater., 2016, 28 (19), 6869- 6876	2016/9/12

番号	発表者	所属	タイトル	発表誌名、頁 番号	発表年月日
36	Z.Pan 久富隆史 Q.Wang S.Chen 中林麻美子 柴田直哉 C.Pan 高田 剛 片山正士 嶺岸 耕 工藤昭彦 堂免一成	東京大学 ARPChem NIMS 東京理科大学	Photocatalyst Sheets Composed of Particulate LaMg _{1/3} Ta _{2/3} O ₂ N and Mo-Doped BiVO ₄ for Z- Scheme Water Splitting under Visible Light	ACS Catal., 2016, 6 (10), pp 7188– 7196	2016/9/17
37	G.Ma S.Chen, Y.Kuang 秋山誠治 久富隆史 中林麻美子 柴田直哉 片山正士 嶺岸 耕 堂免一成	東京大学 ARPChem	Visible Light-Driven Z- scheme Water Splitting Using Oxysulfide H ₂ Evolution Photocatalysts	J. Phys. Chem. Lett., 2016, 7, 3892-3896.	2016/9/21
38	東 智弘 篠原雄貴 大西 厚 J.Liu 植田紘一郎 岡村晋太郎 久富隆史 片山正士 西山 洋 山田太郎 嶺岸 耕 堂免一成	東京大学 ARPChem	Sunlight-Driven Overall Water Splitting by the Combination of Surface-Modified La ₅ Ti ₂ Cu _{0.9} Ag _{0.1} S ₅ O 7 and BaTaO ₂ N Photoelectrodes	ChemPhoto Chem, 2017, 1, 167-172.	2016/11/10

番号	発表者	所属	タイトル	発表誌名、頁 番号	発表年月日
39	久富隆史 堂免一成	東京大学 ARPChem	Introductory lecture: Sunlight-driven water splitting and carbon dioxide reduction by heterogeneous semiconductor systems as a key process of artificial photosynthesis	Faraday Discuss., 2017,198, 11-35	2016/12/7
40	新城 亮 高野祐一 Q.Jia 山口真治 岩瀬顕秀 Y.Kuang 嶺岸 耕 山田太郎 堂免一成 工藤昭彦	ARPChem 東京大学 東京理科大学	A CoOx-modified SnNb2O6 photoelectrode for highly efficient oxygen evolution from water	Chem. Commun., 2017, 53, 629-632.	2016/12/12
41	Y.Kuang Q.Jia G.Ma 久富隆史 嶺岸 耕 西山 洋 中林麻美子 柴田直哉 山田太郎 工藤昭彦 堂免一成	東京大学 ARPChem 東京理科大学	Ultrastable low-bias water splitting photoanodes via photocorrosion inhibition and in situ catalyst regeneration	Nature Energy,2016 ,2,16191	2016/12/19

番号	発表者	所属	タイトル	発表誌名、頁 番号	発表年月日
42	J.Liu 久富隆史 D.Murthy M.Zhong 中林麻美子 東 智弘 鈴木洋一 松崎弘幸 関 和彦 古部昭弘 柴田直哉 片山正士 嶺岸 耕 堂免一成	東京大学 ARPChem AIST 徳島大学	Enhancement of Charge Separation and Hydrogen Evolution on Particulate La ₅ Ti ₂ CuS ₅ O ₇ Photocathodes by Surface Modification	J. Phys. Chem. Lett., 2017, 8 (2), 375-379	2016/12/29
43	Q.Wang 久富隆史 鈴木洋一 Z.Pan J.Seo 片山正士 嶺岸 耕 西山 洋 高田 剛 関 和彦 工藤昭彦 山田太郎 堂免一成	東京大学 ARPChem AIST 東京理科大学	Particulate Photocatalyst Sheets Based on Carbon Conductor Layer for Efficient Z-Scheme Pure-Water Splitting at Ambient Pressure	J.Am.Chem. Soc.,2017,13 9,1675-1683	2017/1/6
44	Q.Wang 久富隆史 片山正士 嶺岸 耕 工藤昭彦 山田太郎 堂免一成	東京大学 ARPChem 東京理科大学	Particulate photocatalyst sheets for Z-scheme water splitting: advantages over powder suspension and photoelectrochemical systems and future challenges	Faraday Discuss., 2017,197,49 1-504	2017/2/6

番号	発表者	所属	タイトル	発表誌名、頁 番号	発表年月日
45	S.Nandy 久富隆史 G.Ma 嶺岸 耕 片山正士 堂免一成	東京大学 ARPCChem	Enhancement of the H ₂ evolution activity of La ₅ Ti ₂ Cu(S _{1-x} Se _x) ₅ O ₇ photocatalysts by coloaded Pt and NiS cocatalysts	J. Mater. Chem. A, 2017, 5, 6106-6112	2017/3/2
46	M.Zhong 久富隆史 佐々木豊 鈴木清香 手嶋勝弥 中林麻美子 柴田直哉 西山 洋 片山正士 山田太郎 堂免一成	東京大学 ARPCChem 信州大学	Highly Active GaN-Stabilized Ta ₃ N ₅ Thin-Film Photoanode for Solar Water Oxidation	Angew. Chem. Int. Ed., 2017, 56, 4739-4743	2017/3/21
47	S.Nandy 後藤陽介 久富隆史 守屋映祐 嶺岸 耕 片山正士 堂免一成	東京大学 ARPCChem	Synthesis and photocatalytic activity of La ₅ Ti ₂ Cu(S _{1-x} Se _x) ₅ O ₇ solid solutions for H ₂ production under visible light irradiation	ChemPhoto Chem, 2017, 1, 265-272.	2017/3/30
48	岩瀬元希 中林麻美子 柴田直哉 伊澤千尋 片山正士 山田太郎 井上泰宣 堂免一成 渡邊友亮	明治大学 東京大学 ARPCChem	Molten salt flux synthesis of La ₅ Ti ₂ CuS ₅ O ₇ towards elongated single crystallites	Jpn. J. Appl. Phys., 2017, 56, 055503	2017/4/10

番号	発表者	所属	タイトル	発表誌名、頁 番号	発表年月日
49	阪田薫穂 久富隆史 後藤陽介 B.Magyarik Kope P.Deak 山田太郎 堂免一成	東京大学 Stanford 大学 Bremen 大学	Ab initio density functional theory calculation of La ₅ Ti ₂ Cu _{1-x} Ag _x S ₅ O ₇ solid solution semiconductor photocatalysts for water splitting	J. Phys. D, 2017, 50, 234004	2017/5/16
50	S.Kim 西野俊夫 猿山雅亮 坂本雅典 小林宏之 秋山誠治 山田太郎 堂免一成 寺西利治	京都大学 東京大学 ARPCHEM	Formation of Layer-by- Layer Assembled Cocatalyst Films of S ₂ - Stabilized Ni ₃ S ₄ Nanoparticles for Hydrogen Evolution Reaction	ChemNano Mat,2017,3, 764-771	2017/8/23
51	鈴木洋一 D.Murthy 松崎弘幸 古部昭弘 Q.Wang 久富隆史 堂免一成 関 和彦	AIST 東京大学 徳島大学	Rational Interpretation of Correlated Kinetics of Mobile and Trapped Charge Carriers: Analysis of Ultrafast Carrier Dynamics in BiVO ₄	J.Phys.Che m.C,2017,12 1(35),19044- 19052	2017/8/29
52	Y.Kuang 山田太郎 堂免一成	東京大学	Surface and Interface Engineering for Photoelectrochemical Water Oxidation	Joule, 2017,1(2),50 9-520	2017/9/27

番号	発表者	所属	タイトル	発表誌名、頁 番号	発表年月日
53	後藤陽介 嶺岸 耕 影島洋介 東 智弘 兼古寛之 Y.Kuang 中林麻美子 柴田直哉 石原仁志 林 利生 工藤昭彦 山田太郎 堂免一成	東京大学 東京理科大学 ARPChem	A particulate (ZnSe) _{0.85} (CuIn _{0.7} Ga ₀ .3Se ₂) _{0.15} photocathode modified with CdS and ZnS for sunlight-driven overall water splitting	J. Mater. Chem. A, 2017, 5, 21242- 21248	2017/9/28
54	東 智弘 兼古寛之 嶺岸 耕 小林宏之 M.Zhong Y.Kuang 久富隆史 片山正士 高田 剛 西山 洋 山田太郎 堂免一成	東京大学 ARPChem	Overall Water Splitting by Photoelectrochemical Cells Consisting of (ZnSe) _{0.85} (CuIn _{0.7} Ga ₀ .3Se ₂) _{0.15} Photocathodes and BiVO ₄ Photoanodes	Chem. Commun., 2017, 53, 11674- 11677	2017/10/4
55	朝倉裕介 東 智弘 西山 洋 小林宏之 中林麻美子 柴田直哉 嶺岸 耕 久富隆史 片山正士 山田太郎 堂免一成	東京大学 ARPChem	Activation of particulate Ta ₃ N ₅ water-oxidation photoanode with GaN hole-blocking layer	Sustainable Energy & Fuels,2018, 2,73-78	2017/10/13

番号	発表者	所属	タイトル	発表誌名、頁 番号	発表年月日
56	J. Su 嶺岸 耕 影島洋介 小林宏之 久富隆史 東 智弘 片山正士 堂免一成	東京大学 ARPCHEM	CdTe-Based Photoanode for Oxygen Evolution from Water under Simulated Sunlight	J. Phys. Chem. Lett., 2017, 8, 5712-5717	2017/11/7
57	J.Seo 西山 洋 山田太郎 堂免一成	東京大学	Visible - light - responsive Photoanodes for Highly Active, Stable Water Oxidation	Angew. Chem. Int. Ed. 2018,57,853 0-8550	2017/12/18
58	鈴木洋一 関 和彦	AIST	Possible influence of the Kuramoto length in a photo-catalytic water splitting reaction revealed by Poisson- Nernst-Planck equations involving ionization in a weak electrolyte	Chem.Phys., 2018,502,39 -49	2018/1/10

番号	発表者	所属	タイトル	発表誌名、頁 番号	発表年月日
59	G. Ma Y. Kuang D. Murthy 久富隆史 J. Seo S. Chen 松崎弘幸 鈴木洋一 片山正士 嶺岸 耕 関 和彦 古部昭広 堂免一成	東京大学 AIST 徳島大学	Plate-Like Sm ₂ Ti ₂ S ₂ O ₅ Particles Prepared by a Flux-Assisted One- Step Synthesis for the Evolution of O ₂ from Aqueous Solutions by Both Photocatalytic and Photoelectrochemical Reactions	J.Phys.Che m.C,2018,12 2(25),13492- 13499	2018/1/11
60	S. Sun 久富隆史 Q. Wang S. Chen G. Ma J. Liu S. Nandy 嶺岸 耕 片山正士 堂免一成	東京大学	Efficient Redox- Mediator-Free Z- scheme Water Splitting Employing Oxysulfide Photocatalysts under Visible Light	ACS Catal., 2018, 8 (3), 1690–1696	2018/1/12

番号	発表者	所属	タイトル	発表誌名、頁 番号	発表年月日
61	後藤陽介 久富隆史 Q. Wang 東 智弘 石切山巧樹 T. Maeda 酒多喜久 奥中さゆり 徳留弘優 片山正士 秋山誠治 西山 洋 井上泰宣 武脇隆彦 瀬戸山徹 嶺岸 耕 高田 剛 山田太郎 堂免一成	東京大学 ARPChem 山口大学	A Particulate Photocatalyst Water- Splitting Panel for Large-Scale Solar Hydrogen Generation	Joule, 2018,2(3),50 9-520	2018/1/17
62	吉永泰三 猿山雅亮 A.Xiong Y.Ham Y.Kuang 新城 亮 秋山誠治 坂本雅典 久富隆史 堂免一成 寺西利治	京都大学 東京大学 ARPChem	Boosting Photocatalytic Overall Water Splitting by Co doping into Mn ₃ O ₄ Nanoparticles as Oxygen Evolution Cocatalyst	Nanoscale, 2018,10,104 20-10427	2018/3/12

番号	発表者	所属	タイトル	発表誌名、頁 番号	発表年月日
63	林 利生 新城 亮 石原仁志 山口真治 Q. Jia Y. Kuang 東 智弘 岩瀬顕秀 嶺岸 耕 山田太郎 堂免一成 工藤昭彦	ARPChem 東京大学 東京理科大学	Powder-based (CuGa _{1-y} In _y) _{1-x} Zn _{2x} S ₂ solid solution photocathode with a largely positive onset potential for solar water splitting	Sustainable Energy Fuels, 2018,2,2016-2024	2018/3/24
64	猿山雅亮 S.Kim 西野俊夫 坂本雅典 H.Haruta H.Kurata 秋山誠治 山田太郎 堂免一成 寺西利治	京都大学 ARPChem 東京大学	Phase-Segregated NiP _x @FePyO _z Core@Shell Nanoparticles: Ready-to-Use Nanocatalysts for Electro- and Photo-Catalytic Water Oxidation through in-situ Activation by Structural Transformation and Spontaneous Ligand Removal	Chem.Sci.,2018,9,4830-4836	2018/4/30

番号	発表者	所属	タイトル	発表誌名、頁 番号	発表年月日
65	J. Seo 久富隆史 中林麻美子 柴田直哉 嶺岸 耕 片山正士 堂免一成	東京大学	Efficient Solar-Driven Water Oxidation over Perovskite-Type BaNbO ₂ N Photoanodes Absorbing Visible Light up to 740 nm	Adv. Energy Mater., 2018,8,1800 094	2018/6/26
66	E.Nurlaela 佐々木豊 中林麻美子 柴田直哉 山田太郎 堂免一成	東京大学	Towards zero bias photoelectrochemical water splitting: onset potential improvement on Mg:GaN modified- Ta ₃ N ₅ photoanode	J.Mater.Che m A,2018,6,15 265-15273	2018/7/13
67	小林宏之 佐藤尚俊 折田政寛 Y. Kuang. 兼古寛之 嶺岸 耕 山田太郎 堂免一成	ARPCHEM 東京大学	Development of highly efficient CuIn _{0.5} Ga _{0.5} Se ₂ - based photocathode and application to overall solar driven water splitting	Energy Environ. Sci., 2018,11,300 3-3009	2018/7/31
68	山田太郎 堂免一成	東京大学	Development of Sunlight Driven Water Splitting Devices towards Future Artificial Photosynthetic Industry	Chem.Engin ieering, 2018,2(3),36	2018/8/13

番号	発表者	所属	タイトル	発表誌名、頁 番号	発表年月日
69	Z.Wang 井上泰宣 久富隆史 石川 亮 Q.Wang 高田 剛 S.Chen 柴田直哉 幾原雄一 堂免一成	東京大学 ARPChem	Overall water splitting by Ta ₃ N ₅ nanorod single crystals grown on the edges of KTaO ₃ particles	Nature Catalysis, 2018,1,756- 763	2018/9/3
70	Q.Wang 奥中さゆり 徳留弘優 久富隆史 中林麻美子 柴田直哉 山田太郎 堂免一成	東京大学 ARPChem	Printable photocatalyst sheets incorporating a transparent conductive mediator for efficient and extensible Z- scheme water splitting	Joule,2018,2 (12),2667- 2680	2018/9/4
71	D.H. K. Murthy 松崎弘幸 Q.Wang 鈴木洋一 関 和彦 久富隆史 山田太郎 工藤昭彦 堂免一成 古部昭広	AIST 東京大学 東京理科大学 徳島大学 ARPChem	Revealing the role of Rh valence State, La doping Level and Ru cocatalyst in determining the H ₂ evolution efficiency in doped SrTiO ₃ photocatalysts	Sustainable Energy Fuels,2019. 3.208-218	2018/10/16

番号	発表者	所属	タイトル	発表誌名、頁 番号	発表年月日
72	兼古寛之 嶺岸 耕 小林宏之 Y.Kuang 堂免一成	東京大学 ARPCChem	Suppression of poisoning of photocathode catalysts in photoelectrochemical cells for highly stable sunlight-driven overall water splitting	J. Chem. Phys.,2019, 150, 041713	2018/12/7
73	東 智弘 西山 洋 鈴木洋一 佐々木豊 久富隆史 片山正士 嶺岸 耕 関 和彦 山田太郎 堂免一成	東京大学 信州大学 AIST	Transparent Ta ₃ N ₅ Photoanode for Efficient Oxygen Evolution toward Development of the Tandem Cell	Angew. Chem. Int. Ed., 2019, 58,2300-2304	2018/12/12
74	H.Lyu, 久富隆史 後藤陽介 吉田真明 東 智弘 片山正士 高田 剛 嶺岸 耕 西山 洋 山田太郎 酒多喜久 朝倉清隆 堂免一成	東京大学 信州大学 山口大学 北海道大学	An Al-doped SrTiO ₃ photocatalyst maintaining sunlight-driven overall water splitting activity for over 1000 h of constant illumination	Chem.Sci.,2019,10,3196-3201	2019/1/2

番号	発表者	所属	タイトル	発表誌名、頁 番号	発表年月日
75	岩瀬元希 中林麻美子 柴田直哉 松崎弘幸 小林久芳 山田太郎 堂免一成 渡邊 友亮	明治大学 東京大学 AIST 京都工芸繊維 大学 信州大学 ARPCChem	One-dimensional Anisotropic Electronic States in Needle- shaped La ₅ Ti ₂ CuS ₅ O ₇ Single Crystals Grown in Molten Salt in Bridgman Furnace	Cryst. Growth Des., 2019, 19 (4),2419– 2427	2019/3/4
76	S.Chen G.Ma Q.Wang S.Sun 久富隆史 東 智弘 Z.Wang 中林麻美子 柴田直哉 Z.Pan 林 利生 嶺岸 耕 高田 剛 堂免一成	信州大学 東京大学 ARPCChem	Metal selenide photocatalysts for visible-lightdriven Z- scheme pure water splitting	J.Mater.Che m.A,2019,7, 7415-7422	2019/3/11
77	D.H.K.Murt hy 松崎弘幸 Z.Wang 鈴木洋一 久富隆史 関 和彦 井上泰宣 堂免一成 古部昭広	AIST 信州大学 東京大学 ARPCChem 徳島大学	Origin of the overall water splitting activity of Ta ₃ N ₅ revealed by ultrafast transient absorption spectroscopy	Chem.Sci.,2 019,10,5353 -5362	2019/4/25

番号	発表者	所属	タイトル	発表誌名、頁 番号	発表年月日
78	D.H.K.Murthy 松崎弘幸 J.Liu 鈴木洋一 久富隆史 関 和彦 堂免一成 古部昭広	AIST 信州大学 東京大学 徳島大学	Transient Absorption Spectroscopy Reveals Performance-Limiting Factors in Narrow Bandgap Oxysulfide La ₅ (Ti _{0.99} Mg _{0.01}) ₂ CuS ₅ O _{6.99} Photocatalyst for H ₂ Generation	J.Phys.Chem.,C,2019,123,23,14246-14253	2019/5/23
79	Y.Luo 鈴木清香 Z.Wang 湯蓋邦夫 J.J.M. Vequizo 山方 啓 椎葉寛将 久富隆史 堂免一成 手嶋勝弥	信州大学 東北大学 豊田工業大学 東京大学	Construction of Spatial Charge Separation Facets on BaTaO ₂ N Crystals by Flux Growth Approach for Visible-Light-Driven H ₂ Production	Appl.Mater. Interfaces, 2019,11,25,22264-22271	2019/5/31
80	Q.Wang 中林麻美子 久富隆史 S.Sun 秋山誠治 Z.Wang Z.Pan X.Xiao 渡邊友亮 山田太郎 柴田直哉 高田 剛 堂免一成	信州大学 東京大学 明治大学 ARPCHEM	Oxysulfide photocatalyst for visible-light-driven overall water splitting	Nature Materials, 2019,18,827-832	2019/6/17

番号	発表者	所属	タイトル	発表誌名、頁 番号	発表年月日
81	X.Xiao 岩瀬元希 G.Yin 中林麻美子 東 智弘 柴田直哉 堂免一成 渡邊友亮	明治大学 東京大学	Upscaling of Temperature-Sensitive Particle Photocatalyst Electrodes: Fully Ambient and Scalable Roll Press Fabrication of Ta ₃ N ₅ Photoelectrodes on Metal Substrate	ACS Sustainable Chem.Eng., 2019,7,24,19 407-19414	2019/11/9
82	Y.Luo Z.Wang 鈴木清香 湯蓋邦夫 仮屋伸子 久富隆史 堂免一成 手嶋勝弥	信州大学 東北大学 ARPChem 東京大学	Fabrication of Single- crystalline BaTaO ₂ N from Chloride Fluxes for Photocatalytic H ₂ Evolution under Visible Light	Cryst. Growth Des. 2020, 20, 1, 255-261	2019/11/27
83	S.Kim 水野弘樹 猿山雅亮 坂本雅典 治田充貴 倉田博基 山田太郎 堂免一成 寺西利治	京都大学 東京大学	Phase segregated Cu _{2-x} Se/Ni ₃ Se ₄ bimetallic selenide nanocrystals formed through the cation exchange reaction for active water oxidation precatalysts	Chem.Sci.,2 020,11,1523 -1530	2019/12/19
84	久保美和子 小寫美佐子 真野稜大 大幸裕介 本多沢雄 岩本雄二	名古屋工業大 学	A hydrostable mesoporous γ-Al ₂ O ₃ membrane modified with Si-C-H organic- inorganic hybrid derived from polycarbosilane	J.Membrane Sci.,2020,59 8,117799	2019/12/28

番号	発表者	所属	タイトル	発表誌名、頁 番号	発表年月日
85	西前真治 三島雄二 西山 洋 佐々木豊 中林麻美子 井上泰宣 片山正士 堂免一成	ARPCHEM 東京大学	Fabrication of BaTaO ₂ N Thin Films by Interfacial Reactions of BaCO ₃ /Ta ₃ N ₅ Layers on a Ta Substrate and Resulting High Photoanode Efficiencies During Water Splitting	Solar RL,2020,4,1 900542	2020/1/22
86	E.Nurlaela 中林麻美子 小林雄二 柴田直哉 山田太郎 堂免一成	東京大学	Plasma-enhanced chemical vapor deposition Ta ₃ N ₅ synthesis leading to high current density during PEC oxygen evolution	Sustainable Energy Fuels, 2020,4, 2293-2300	2020/2/27
87	東 智弘 西山 洋 大塚由紀 川瀬雄大 佐々木豊 中林麻美子 片山正士 嶺岸 耕 柴田直哉 高鍋和弘 山田太郎 堂免一成	東京大学	Efficient Water Oxidation Using Ta ₃ N ₅ Thin Film Photoelectrodes Prepared on Insulating Transparent Substrates	ChemSusCh em, 2020,13, 1974-1978	2020/3/3

番号	発表者	所属	タイトル	発表誌名、頁 番号	発表年月日
88	S.Chen J.J.M.Vequi zo 久富隆史 中林麻美子 L.lin Z.Wang 山方 啓 柴田直哉 高田 剛 山田太郎 堂免一成	信州大学 東京大学	Efficient photocatalytic hydrogen evolution on single-crystalline metal selenide particles with suitable cocatalysts	Chem.Sci.20 20,11,6436- 6441	2020/4/1
89	Y.Pihosh 嶺岸 耕 V.Nandal 東 智弘 片山正士 山田太郎 佐々木豊 関 和彦 鈴木洋一 中林麻美子 杉山正和 堂免一成	東京大学 AIST	Ta ₃ N ₅ -Nanorods enabling highly efficient water oxidation via advantageous light harvesting and charge collection	Energy Environ.Sci. ,2020,13,151 9-1530	2020/4/4
90	V.Nandal 鈴木洋一 小林宏之 堂免一成 関 和彦	AIST 慶応大学 ARPCHEM 東京大学	Theoretical perspective of performance-limiting parameters of Cu(In _{1-x} Gax)Se ₂ - based photocathodes	J. Mater. Chem. A, 2020,8, 9194-9201	2020/4/21

番号	発表者	所属	タイトル	発表誌名、頁 番号	発表年月日
91	S.Park 佐藤楽爾 小野塚博暁 堤内 出 小池正和 黒田一幸 H.Gies 野村淳子 横井俊之	東京工業大学 ARPChem 早稲田大学	Development of mesopore-containing CON-type zeolite with unique acidic and catalytic properties	Catal.Sci.Te chnol.2020,1 0,4293-4304	2020/5/21
92	高田 剛 J.Junzhe 酒多義久 中林麻美子 柴田直哉 V.Nandal 関 和彦 久富隆史 堂免一成	信州大学 山口大学 東京大学 AIST	Photocatalytic water splitting with a quantum efficiency of almost unity	Nature,2020 ,581,411- 414	2020/5/27
93	西野俊夫 猿山雅亮 Z.Li 長妻良枝 中林麻美子 柴田直哉 山田太郎 高畑 遼 山添誠二 久富隆史 堂免一成 寺西利治	京都大学 東京大学 信州大学	Self-activated Rh-Zr mixed oxide as a nonhazardous cocatalyst for photocatalytic hydrogen evolution	Chem.Sci.,2 020,1,6862- 6867	2020/6/19
94	奥中さゆり 亀重裕由 池田 猛 徳留弘優 久富隆史	ARPChem 東京大学	Z - Scheme Water Splitting under Near - Ambient Pressure using a Zirconium Oxide Coating on	ChemSusCh em,2020,13, 4906-4910	2020/7/22

番号	発表者	所属	タイトル	発表誌名、頁 番号	発表年月日
	山田太郎 堂免一成		Printable Photocatalyst Sheets		
95	久保美和子 真野稜大 小嶋美佐子 難波研一 大幸裕介 本多沢男 E.Inonescu S.Bernard R.Riedel 岩本雄二	名古屋工業大 学 Darmstadt 大 学 Limoges 大学	Hydrogen Selective SiCH Inorganic- Organic Hybrid/ γ - Al ₂ O ₃ Composite Membranes	Membranes, 2020,10,258	2020/9/25
96	A.Chokkalin gam 伊與木 健太 星川直樹 小野塚博暁 W.Chaikitti silp 堤内 出 武脇隆彦 脇原 徹 大久保達也	東京大学 ARPCHEM	Optimized Ultrafast Flow Synthesis of CON- type Zeolite and Improvement of Its Catalytic Properties	React.Chem .Eng.,2020,5 ,2260-2266	2020/10/3
97	久保美和子 沖林浩平 小嶋美佐子 真野稜大 大幸裕介 本多沢男 S.Bernard 岩本雄二	名古屋工業大 学 Limoges 大学	Superhydrophobic polycarbosilane membranes for purification of solar hydrogen	Separation and Purification Technology ,2021,258(1) ,117998	2020/11/7

番号	発表者	所属	タイトル	発表誌名、頁 番号	発表年月日
98	Z.Pan 吉田紘章 L.Lin Q.Xiao 中林麻美子 柴田直哉 高田 剛 久富隆史 堂免一成	信州大学 三菱ケミカル 東京大学	Synthesis of Y ₂ Ti ₂ O ₅ S ₂ by thermal sulfidation for photocatalytic water oxidation and reduction under visible light irradiation	Research on Chemical Intermediat es,2021,47,2 25-234	2021/1/5
99	猿山雅亮 佐藤良太 寺西利治	京都大学	Transformations of Ionic Nanocrystals via Full and Partial Ion Exchange Reactions	Acc.CheM.R es.,2021.54, 4,765-775	2021/2/3
100	Z.Wang Y.Luo 久富隆史 J.J.M.Vequi zo 鈴木清香 S.Chen 中林麻美子 L.Lin Z.Pan 仮屋伸子 山方 啓 柴田直哉 高田 剛 手嶋勝弥 堂免一成	信州大学 東京大学 三菱ケミカル	Sequential cocatalyst decoration on BaTaO ₂ N towards highly-active Z-scheme water splitting	Nature Communica tions,2021,1 2,1005	2021/2/12

番号	発表者	所属	タイトル	発表誌名、頁 番号	発表年月日
101	Z.Wang 久富隆史 R.Li 佐山和弘 G.Liu 堂免一成 C.Li L.Wang	Queensland 大学 信州大学 AIST 東京大学	Efficiency Accreditation and Testing Protocols for Particulate Photocatalysts toward Solar Fuel Production	Joule,2021,5 ,1-16	2021/2/17
102	川瀬雄大 東 智弘 片山正士 堂免一成 高鍋和広	東京大学	Maximizing Oxygen Evolution Performance on a Transparent NiFeO _x /Ta ₃ N ₅ Photoelectrode Fabricated on an Insulator	Appl.Mater. Interface 2021,13,163 17-16325	2021/4/2
103	東 智弘 佐々木豊 川瀬雄大 西山 洋 片山正士 高鍋和広 堂免一成	東京大学	Surface-Modified Ta ₃ N ₅ Photoanodes for Sunlight-Driven Overall Water Splitting by Photoelectrochemical Cells	Catalysts,20 21,11(5),584	2021/4/30
104	川瀬雄大 東 智弘 堂免一成 高鍋和広	東京大学	Recent Developments in Transparent Photoanodes for Tandem Cells Driving Solar Water Splitting	Adv.Energy Sustainabili ty Res.,2021,21 00023	2021/5/5
105	酒井 求 堀 隼太 松方正彦	早稲田大学	Self-defect-healing of silicalite-1 membrane for hydrocarbon separation in alkaline aqueous solution with surfactant	Mater.Adv., 2021,2,3892 -3897	2021/5/18

番号	発表者	所属	タイトル	発表誌名、頁 番号	発表年月日
106	Z.Pan Q.Xiao S.Chen Z.Wang L.Lin 中林麻美子 柴田直哉 高田 剛 久富隆史 堂免一成	信州大学 東京大学	Synthesis of a Ga-doped La ₅ Ti ₂ Cu _{0.9} Ag _{0.1} O ₇ S 5 photocatalyst by thermal sulfidation for hydrogen evolution under visible light	J.Catalysis, 2021,399,23 0-236	2021/5/19
107	V.Nandal Y.Pihosh 嶺岸 耕 山田太郎 関和彦 杉山正和 堂免一成	AIST 東京大学	Probing fundamental losses for predictive efficiency roadmap of nanostructured Ta ₃ N ₅ based photoanodes	Energy Environ.Sci. ,2021, 14,4038- 4047	2021/6/4
108	大須賀遼大 竹内隆志 沢田真人 国武勇佑 松本 剛 保田修平 小野塚博暁 堤内 出 野村淳子 H.Gies 横井俊之	東京工業大学 三菱ケミカル	Fabrication of AEI-type aluminosilicate with sheet-like morphology for direct conversion of propene to butenes	Catalysis Science and Technology, 2021,11,583 9-5848	2021/6/5
109	海老原誠 池田 猛 奥中さゆり 徳留弘優 堂免一成 片山建二	TOTO 中央大学 東京大学	Charge Carrier Mapping for Z-scheme Photocatalytic Water Splitting Sheet by Categorization of Microscopic Time- resolved Image Sequence	Nature Communica tions ,2021,12,371 6	2021/6/17

番号	発表者	所属	タイトル	発表誌名、頁 番号	発表年月日
110	J.Xiao J.J.M. Vequizo, 久富隆史 J.Rabeah 中林麻美子 Z.Wang Q.Xiao H.Li Z.Pan M.Krause N.Yin G.Smith 柴田直哉 A.Brückner 山方 啓 高田 剛 堂免一成	信州大学 東京大学 Global Advanced metals	Simultaneously Tuning the Defects and Surface Properties of Ta ₃ N ₅ Nanoparticles by Mg–Zr Codoping for Significantly Accelerated Photocatalytic H ₂ Evolution	J. Am. Chem. Soc. 2021, 143, 27, 10059– 10064	2021/7/1
111	S.Chen J.JM. Vequizo Z.Pan 久富隆史 中林麻美子 L.Lin Z.Wang 加藤康作 山方 啓 柴田直哉 高田 剛 山田太郎 堂免一成	信州大学 東京大学 豊田工業大学	Surface Modifications of (ZnSe) _{0.5} (CuGa _{2.5} Se ₄ 25) _{0.5} to Promote Photocatalytic Z- Scheme Overall Water Splitting	J. Am. Chem. Soc. 2021, 143, 28, 10633– 10641	2021/7/8

番号	発表者	所属	タイトル	発表誌名、頁 番号	発表年月日
112	西山 洋 山田太郎 奥中さゆり 徳留弘優 中林麻美子 山口真治 黒宮康子 成島良一 前原佳紀 秋山誠治 渡辺友亮 柴田直哉 高田 剛 久富隆史 堂免一成	東京大学 信州大学 明治大学 ARPCChem	Photocatalytic solar hydrogen production from water on a 100 m ² -scale	Nature,2021 ,598,304- 307	2021/8/25
113	Q.Xiao J.Xiao J.J.M. Vequizo 久富隆史 中林麻美子 S.Chen Z.Pan L.Lin 柴田直哉 山方 啓 高田 剛 堂免一成	信州大学 東京大学 豊田工業大学	Cocatalyst engineering of a narrow bandgap Ga- La ₅ Ti ₂ Cu _{0.9} Ag _{0.1} O ₇ S 5 photocatalyst towards effectively enhanced water splitting	J. Mater. Chem. A, 2021,9, 27485- 27492	2021/11/18
114	V.Nandal 東海林良太 松崎弘幸 古部昭広 L.Lin 久富隆史 堂免一成 関和彦	AIST 徳島大学 東京大学 信州大学	Unveiling charge dynamics of visible light absorbing oxysulfide for efficient overall water splitting	Nature Communica tions,2021,1 2,7055	2021/12/7

番号	発表者	所属	タイトル	発表誌名、頁 番号	発表年月日
115	松本 剛 澤田真人 大須賀遼大 保田修平 S.Park Y.Wang 野村淳子 小野塚博暁 堤内 出 横井俊之	東京工業大学 三菱ケミカル	Surfactant-assisted direct crystallization of CON-type zeolites with particle size and acid- site location controlled	Ind. Eng. Chem. Res.,2022,61 ,4,1733- 1747	2022/1/21

(3) 研究発表・講演

番号	発表者	所属	タイトル	会議名	発表年月日
1	R.B.Singh 古部昭弘 松崎弘幸 鈴木洋一 関 和彦 嶺岸 耕 久富隆史 堂免一成	AIST 東京大学	Charge-carrier dynamics in solid photocatalysts studied by transient absorption spectroscopy	光化学討論会(光 化学協会)	2013/9/11
2	鈴木洋一 関 和彦 R.B.Singh 古部昭弘 山田太郎 堂免一成	AIST 東京大学	光触媒におけるキャリアダイ ナミクスの理論的研究	光化学討論会(光 化学協会)	2013/9/11
3	G.Ma 岩永愛季 G.Liu 守屋映祐 久富隆史 嶺岸 耕 堂免一成	東京大学	La-Ti oxysulfides as photocatalysts and photoelectrodes	Material Research Society (MRS) 2013 Fall meeting And Exhibit	2013/9/15
4	寺西利治	京都大学	Photochemical Behavior of Type-II Semiconductor Heterodimers	3rd International Conference “Nanomaterials: Applications and Properties 2013”	2013/9/16

番号	発表者	所属	タイトル	会議名	発表年月日
5	吉永泰三 熊 諳珂 池田飛展 坂本雅典 前田和彦 堂免一成 寺西利治	京都大学 東京大学	可視光応答型水分解光触媒へのコバルトドーブ酸化マンガンナノ粒子の担持効果	第 64 回コロイドおよび界面化学討論会	2013/9/18
6	小林克彰 魚谷信夫 北川 宏 北川 進 田中晃二	京都大学	CO ₂ 雰囲気下における M ₃ S ₂ クラスター(M = Co, Rh, Ir)を用いた電気化学的触媒反応	錯体化学会第 63 回討論会(錯体化学会)	2013/11/2
7	福島 貴 田中晃二	京都大学	シクロメタル化した NAD ⁺ 型の配位子を持つルテニウム錯体の合成および性質	錯体化学会第 63 回討論会(錯体化学会)	2013/11/4
8	吉永泰三 熊 諳珂 池田飛展 坂本雅典 前田和彦 堂免一成 寺西利治	京都大学 東京大学	Nanoparticulate Cobalt-doped Manganese Oxide as a Novel Cocatalyst for Oxygen Evolution toward Photocatalytic Overall Water Splitting	第 23 回日本 MRS 年次大会	2013/12/9
9	小松 麦 我田 元 是津信行 手嶋勝弥 大石修治	信州大学	フラックスコーティング法による Ta ₃ N ₅ 結晶層の一段階形成とその成長様式の観察	表面技術協会第 129 回講演大会	2014/3/13
10	川崎健太 我田 元 是津信行 手嶋勝弥 大石修治	信州大学	NH ₃ 気流下での KCl フラックス法による LaTiO ₂ N 結晶の一段階育成	日本セラミックス協会 2014 年年会	2014/3/17
11	J.Liu 久富隆史 G.Ma 守屋映祐 嶺岸 耕 堂免一成	東京大学	Characterization of doped La ₅ Ti ₂ CuS ₅ O ₇ for photoelectrochemical hydrogen evolution	日本化学会第 94 春季年会	2014/3/27
12	福島 貴 小林克彰 田中晃二	京都大学	プロトン化により誘発された Ru - C と Ru = C 種間の平衡	日本化学会第 94 春季年会	2014/3/27
13	吉永泰三 熊 諳珂 秋山誠治 坂本雅典 堂免一成 寺西利治	東京大学 京都大学 ARPCHEM	Co-doped Mn ₃ O ₄ Nanoparticles as an Efficient and Stable Cocatalyst for Photocatalytic and Photoelectrochemical Water Oxidation	日本化学会第 94 春季年会	2014/3/27

番号	発表者	所属	タイトル	会議名	発表年月日
14	小寺正徳 久富隆史 守屋映祐 嶺岸 耕 片山正士 久保田純 堂免一成	東京大学	溶融塩処理を用いた BaNbO ₂ N 光触媒の形態 制御と光触媒活性に及ぼ す影響の検討	日本化学会第 94 春季年会	2014/3/27
15	清水 皇 小森文夫 M.Lippmaa 吉信 淳	東京大学	N ₂ +{イオンスパッタ リングによる Nb:SrTiO ₃ (100)基板への 窒素注入に関する研究	日本化学会第 94 春季年会	2014/3/27
16	R.B.Singh 古部昭弘 松崎弘幸 鈴木洋一 関 和彦 嶺岸 耕 久富隆史 堂免一成	AIST 東京大学	Trapped state sensitive kinetics in LaTiO ₂ N solid photocatalyst: With and without cocatalyst loading	225th ECS Meeting (Electrochem ical Society)	2014/5/11
17	久富隆史 片山千里 守屋映祐 嶺岸 耕 片山正士 西山 洋 山田太郎 堂免一成	東京大学 ARPCHEM	Oxygen evolution using BaNbO ₂ N under visible light illumination ($\lambda < 740$ nm)	The Seventh Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT7)	2014/6/1
18	J.Liu 久富隆史 G.Ma 守屋映祐 嶺岸 耕 堂免一成	東京大学	Effect of doping on photocatalytic and photoelectrochemical activity of La ₅ Ti ₂ CuS ₅ O ₇ (temporal)	The Seventh Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT7)	2014/6/1
19	G.Ma Y.Li J.Liu 嶺岸 耕 久富隆史 片山正士 久保田純 山田太郎 堂免一成	東京大学	Solar hydrogen production from water on oxynitrides and oxysulfides	the 5th International Symposium on Structure- Property Relationship in Solid State Materials (SPSSM)	2014/6/23
20	川島健太 我田 元 是津信行 大石修治 手嶋勝弥	信州大学	Fabrication of SrNbO ₂ N Crystal Layers on Niobium Substrate by Flux Coating Method with a Chloride Flux	IUMRS-ICA 2014	2014/8/24

番号	発表者	所属	タイトル	会議名	発表年月日
21	吉岡真人 辰巳 敬 横井俊之	東京工業 大学	Synthesis of CON-type aluminosilicates and their catalytic erformance	6th FEZA (Federation of European Zeolite Associations) conference	2014/9/8
22	川島健太 我田 元 是津信行 大石修治 手嶋勝弥	信州大学	NH ₃ 気流下での KCl フラ ックス法による LaTiO ₂ N 結晶の一段階育成	公益社団法人日本 セラミックス協会 第 27 回秋季シン ポジウム	2014/9/9
23	Y.Kuang 久富隆史 賈 慶鑫 嶺岸 耕 新城 亮 西山 洋 工藤昭彦 山田太郎 堂免一成	東京大学 東京理科 大学 ARPCChem	Development of efficient particle-type BiVO ₄ photoanodes modified with a novel Co-based cocatalyst for stable water splitting	第 114 回触媒討 論会(触媒学会)	2014/9/18
24	M.Zhong 趙 嬌 久富隆史 賈 慶鑫 劉 敏 嶺岸 耕 西山 洋 工藤昭彦 山田太郎 堂免一成	東京大学 東京理科 大学	Surface modification of the BiVO ₄ and LaTiO ₂ N photoanodes with p-type NiO for stable and efficient solar water splitting	第 114 回触媒討 論会(触媒学会)	2014/9/18
25	植田紘一郎 久富隆史 片山正士 嶺岸 耕 西山 洋 久保田純 山田太郎 堂免一成	東京大学	粒子転写法により作製した BaTaO ₂ N 光アノードの光 電流安定性	第 114 回触媒討 論会(触媒学会)	2014/9/18
26	久富隆史 片山千里 守屋映祐 片山正士 嶺岸 耕 西山 洋 山田太郎 堂免一成	東京大学 ARPCChem	助触媒で修飾された BaNbO ₂ N の光触媒活性	第 114 回触媒討 論会(触媒学会)	2014/9/18

番号	発表者	所属	タイトル	会議名	発表年月日
27	田中啓介 柴田祐介 村田 誠 石山 武 東村秀之 吉田智哉 大河原貴之 小林 碧 米山嘉治 椿 範立	富山大学 ARPCChem	二酸化炭素添加合成ガスを用いた Fischer-Tropsch/クラッキング二段反応	第 114 回触媒討論会(触媒学会)	2014/9/18
28	田中啓介 柴田祐介 村田 誠 石山 武 東村秀之 吉田智哉 大河原貴之 米山嘉治 椿 範立	富山大学 ARPCChem	Fischer-Tropsch 反応における合成ガスへの二酸化炭素の添加効果	第 114 回触媒討論会(触媒学会)	2014/9/18
29	小松 麦 我田 元 是津信行 手嶋勝弥 大石修治	信州大学	アンモニアアシストフラックス法による Ta ₃ N ₅ 結晶層の作製とその結晶表面形状制御	表面技術協会第 130 回講演大会	2014/9/22
30	寺西利治	京都大学	π -Metal Orbital Coupling in a Porphyrin-Gold Cluster System	Taishan Academic Forum 2014	2014/9/24
31	大西崇弘 M.N.M Sokri 大幸裕介 本多沢雄 岩本雄二	名古屋工業大学	Synthesis and characterization of polymer-derived hydrophobic amorphous silica-based materials for hydrogen separation membrane	6th International Workshop on Advanced Ceramics	2014/9/29
32	清水 皇 小森文夫 M.Lippmaa 吉信 淳	東京大学	The formation of oxynitride and visible light photoresponse of Nitrogen-implanted Nb:SrTiO ₃ (100) substrate by N ₂ ⁺ ion sputtering	The 7th International Symposium on Surface Science (ISSS-7)	2014/9/26
33	清水 皇 新城 亮 小森文夫 M.Lippmaa 吉信 淳	東京大学 ARPCChem	PLD 法で作製した BiVO ₄ 薄膜の構造と電子状態評価	日本表面科学会	2014/9/26

番号	発表者	所属	タイトル	会議名	発表年月日
34	寺西利治	京都大学	Carrier Density-dependent Plasmonic Properties of Inorganic Nanoparticles	The 7th International Workshop on Advanced Materials Science and Nanotechnology (Ha Long City, Vietnam)	2014/11/2
35	寺西利治	京都大学	Structure-Dependent Photo-Induced Charge Separation in Type-II Semiconductor Heterodimers	Vietnam Malaysia International Chemical Congress (VMICC) 2014 (Hanoi, Vietnam)	2014/11/7
36	吉岡真人 辰巳 敬 横井俊之	東京工業大学	CON 型アルミノシリケートの合成条件の検討	第 30 回ゼオライト研究発表会(ゼオライト学会)	2014/11/27
37	寺西利治	京都大学	Nanoplasmonics in Inorganic Nanoparticles	Pioneers in Photonic Nanostructures and Nanophotonics (The Korean Academy of Science and Technology)	2014/12/5
38	M.Zhou J.Zhao 久富隆史 Q.Jia M.Liu 嶺岸 耕 西山 洋 工藤昭彦 堂免一成	東京大学 東京理科大学	Particle-transferred BiVO ₄ and LaTiO ₂ N photoanodes for stable and efficient solar water splitting	第 24 回日本 MRS 年次大会 (日本 MRS)	2014/12/10
39	坂本雅典 吉永泰三 熊 諳珂 呉 欣倫 Y.Kuang 新城 亮 秋山誠治 久富隆史 堂免一成 寺西利治	東京大学 京都大学 ARPCHEM	Cobalt-doped Manganese Oxide Nanoparticles as a Cocatalyst for Efficient Photocatalytic Water Oxidation	第 24 回日本 MRS 年次大会 (日本 MRS)	2014/12/10
40	吉住年弘 坂本雅典 寺西利治	京都大学	Synthesis of Cobalt Oxide Nanoparticle Cocatalysts for Photocatalytic Oxygen Evolution from Water	第 24 回日本 MRS 年次大会 (日本 MRS)	2014/12/10

番号	発表者	所属	タイトル	会議名	発表年月日
41	金 成元 吉住年弘 坂本雅典 寺西利治	京都大学	Synthesis of Nickel Sulfide Nanoparticle Cocatalysts for Photocatalytic Hydrogen Evolution from Water	第 24 回日本 MRS 年次大会 (日本 MRS)	2014/12/10
42	小松 麦 我田 元 手嶋勝弥 堂免一成 大石修治	信州大学 東京大学	フラックス変換により作製した Ta ₃ N ₅ 結晶層構造に及ぼす前駆体 NaTaO ₃ 結晶層の影響	第 9 回日本フラックス成長研究発表会	2014/12/11
43	川崎健太 我田 元 H.Mirabbos 手嶋勝弥 大石修治	信州大学	NH ₃ アシスト KCl フラックス育成時の LaTiO ₂ N 結晶成長過程の観察	第 9 回日本フラックス成長研究発表会	2014/12/11
44	鈴木洋一 関 和彦 R.B.Singh 古部昭弘 G.Ma 久富隆史 山田太郎 堂免一成	AIST 東京大学	光触媒 La ₅ Ti ₂ CuS ₅ O ₇ におけるキャリアダイナミクスの理論的研究	第 33 回固体・表面光化学討論会	2014/12/16
45	Md.Abdulla-Al-Mamun	東京大学	Improvement the Photoelectrochemical Efficiency by Back and Surface Modifications of LaTiO ₂ N Electrode	3rd International Symposium on Chemistry for Energy Conversion and Storage	2015/1/18
46	Y.Kuang 久富隆史 賈 慶鑫 新城 亮 西山 洋 工藤昭彦 山田太郎 堂免一成	東京大学 東京理科大学 ARPCHEM	Development of efficient particle-type BiVO ₄ photoanodes modified with a novel Co-based cocatalyst for stable water splitting	3rd International Symposium on Chemistry for Energy Conversion and Storage	2015/1/18
47	我田 元 手嶋勝弥	信州大学	Flux Fabrication of Visible-Light-Active Photocatalyst Crystals	The 15th International Symposium on Biomimetic Materials Processing (BMMP-15)	2015/1/23
48	寺西利治	京都大学	ヘテロ構造ナノ粒子の光誘起電荷分離特性	電気学会 光・量子デバイス研究会 (電気学会)	2015/1/26
49	小松 麦 我田 元 手嶋勝弥 大石修治	信州大学	SrTiO ₃ (100)基板表面への Ta ₃ N ₅ 結晶層のフラックスコーティング形成	表面技術協会第 131 回講演大会	2015/3/4

番号	発表者	所属	タイトル	会議名	発表年月日
50	H.Mirabbos 我田 元 大石修治 手嶋勝弥	信州大学	Flux Growth of Zn ²⁺ , Y, Cd ²⁺ , and Nd-Containing Early Transition-Metal Oxide Crystals and Their Phase Transformation under a High-Temperature NH ₃ Atmosphere	日本セラミック ス協会 2015 年 年会	2015/3/6
51	熊谷 啓 嶺岸 耕 久保田純 堂免一成	東京大学	Photoelectrochemical properties of Cu chalcogenide based photocathodes for sunlight-driven water splitting	Solarfuel15 (Solar Fuel Conference)	2015/3/11
52	植田紘一郎 嶺岸 耕 久富隆史 西山 洋 片山正士 久保田純 山田太郎 堂免一成	東京大学	Photoelectrochemical Properties of BaTaO ₂ N Photoanodes Prepared by Particle Transfer Method	Solarfuel15 (Solar Fuel Conference)	2015/3/11
53	Y.Kuang 西山 洋 山田太郎 堂免一成	東京大学	Improving Front- Illumination Water Splitting Efficiency Of Nano-porous BiVO ₄ Photoanode By Sophisticated Morphology Control And Ultra-Thin NiOOH Coating From Deposited Ni	International Conference on Light Driven Water Splitting Using Semiconductor Based Devices (SolarFuel15)	2015/3/12
54	鈴木洋一 関 和彦 R.B.Singh 古部昭弘 G.Ma 久富隆史 山田太郎 堂免一成	東京大学 AIST	拡散制御反応の観点 から、光触媒 La ₅ Ti ₂ CuS ₅ O ₇ における 電荷キャリアダイナミクスを 考える	日本物理学会第 70 回年次大会	2015/3/21
55	我田 元 小松 麦 D.Kim 堂免一成 手嶋勝弥 大石修治	信州大学 東京大学	フラックスコーティング法に よる Ta ₃ N ₅ 光電極の作製 とその光電気化学特性	触媒討論会	2015/3/23
56	熊谷 啓 嶺岸 耕 久保田純 堂免一成	東京大学	水分解用 Cu カルコゲナ イド系光カソードの光電気 化学特性に与える表面修 飾の影響	日本化学会第 95 春季年会(日本化 学会)	2015/3/28

番号	発表者	所属	タイトル	会議名	発表年月日
57	吉住年弘 坂本雅典 寺西利治	京都大学	Photocatalytic Activities of Transition Metal Oxide Nanoparticles for Water Oxidation	日本化学会第95春季年会(日本化学会)	2015/3/28
58	金 成元 吉住年弘 坂本雅典 寺西利治	京都大学	Photoelectrochemical Properties of Ni ₃ S ₄ Nanoparticle as a Cocatalyst	日本化学会第95春季年会(日本化学会)	2015/3/28
59	我田 元 是津信行 手嶋勝弥 大石修治	信州大学	Ammonia Assist Flux Growth of Nitride and Oxyniride Crystals for Photocatlaytic Water Splitting	E-MRS Spring Meeting	2015/5/11
60	嶺岸 耕 堂免一成	東京大学	光触媒による太陽光水素生成の現状と展望	第2回水素エネルギー講演会「再生可能エネルギーと水素が実現する持続可能なエネルギーシステム」	2015/5/11
61	我田 元 是津信行 手嶋勝弥 大石修治	信州大学	Recent Advances in Flux Growth of Functional Crystals toward Energy and Environmental Applications	ICMAT2015 & IUMRS-ICA201 (8th International Conference on Materials for Advanced Technologies of the Materials Research Society of Singapore & 16th International Conference in Asia)	2015/6/28
62	小松 麦 我田 元 手嶋勝弥 大石修治	信州大学	Two-Step Flux Coating of Ta ₃ N ₅ Crystal Layers on Ta Substrate and their Photoelectrochemical Performance	ICMAT2015 & IUMRS-ICA201 (8th International Conference on Materials for Advanced Technologies of the Materials Research Society of Singapore & 16th International Conference in Asia)	2015/6/28

番号	発表者	所属	タイトル	会議名	発表年月日
63	吉岡真人 辰巳 敬 横井俊之	東京工業 大学	Structural and catalytic properties of [Al,B]-CON-type zeolites	International Symposium on Zeolites and Microporus Crystals 2015	2015/6/28
64	久富隆史 Q.Wang A.Xiong 久保田純 堂免一成	東京大学	Preparation of standalone photocatalyst plates for overall water splitting	the 7th International Conference on Green and Sustainable Chemistry (GSC-7) and 4th JACI/GSC Symposium (Japan Association for Chemical Innovation)	2015/7/5
65	鈴木洋一 関 和彦 R.B.Singh 松崎弘幸 古部昭弘 G.Ma 久富隆史 堂免一成	AIST 東京大学	Charge Carrier Dynamics on La ₅ Ti ₂ CuS ₅ O ₇ : Theoretical Analysis of Time-Resolved Diffuse Reflectance Spectroscopy	NIMS Conference 2015 最先端計測が切り 拓くマテリアルイノ ベーション(物質・ 材料研究機構)	2015/7/14
66	我田 元 是津信行 手嶋勝弥	信州大学	Frontier of Clean Energy Devices: Challenge of Materials Development by Nature-Mimetic Flux Method	IMRD2015 (XXIV International Materials Research Congress)	2015/8/16
67	我田 元 H.Mirabbos 手嶋勝弥 大石修治	信州大学	FLUX-MEDIATED GROWTH OF ISOMETRIC CRYSTALS OF CADMIUM-CONTAI NING TRANSITION METAL (Ti ⁴⁺ , Nb ⁵⁺ , AND Ta ⁵⁺) OXIDES AND THEIR (OXY)NITRIDE DERIVATIVES	IMRD2015 (XXIV International Materials Research Congress)	2015/8/16
68	鈴木洋一 秋山誠治 関 和彦 D.Murthy 松崎弘幸 古部昭広 M.Liu 久富隆史 嶺岸 耕 山田太郎 堂免一成	AIST 東京大学 ARPCChem	Ultrafast Spectroscopic Study of Carrier Dynamics in LaTiO ₂ N and TaON Mixture Photocatalyst	光化学討論会	2015/9/9

番号	発表者	所属	タイトル	会議名	発表年月日
69	久富隆史 Q.Wang 中林麻美子 柴田直哉 久保田純 堂免一成	東京大学	水の完全分解反応のための 光触媒デバイスの開発	化学工学会 第 47 回秋季大会 (化学 工学会)	2015/9/9
70	小松 麦 我田 元 鈴木清香 大石修治 手嶋勝弥	信州大学	フラックスコーティング法による NaTaO ₃ 結晶層形成と窒 化 (Ta ₃ N ₅)	表面技術協会第 132 回講演大会	2015/9/9
71	小松 麦 我田 元 鈴木清香 大石修治 手嶋勝弥	信州大学	アンモニア気流下で の NaCl-Na ₂ CO ₃ フラ ックスコーティング 法による Ta ₃ N ₅ 結晶 層/Ta 集電極の作製 と光電極性能評価	表面技術協会第 132 回講演大会	2015/9/9
72	沖村浩平 M.N.M Sokri 大西崇弘 大幸裕介 本多沢雄 岩本雄二	名古屋 工業大学	化学改質した Perhydropolysilazane を前駆体としたアモルファ スシリカ系無機有機ハイブ リッド材料の合成と評価 (Amorphous silica- based inorganic-organic hybrid materials derived from perhydropolysilazan e chemically modified with alcohols)	日本セラミックス協 会第 28 回秋季シ ンポジウム	2015/9/18
73	我田 元 川島健太 H.Mirabbos 手嶋勝弥 大石修治	信州大学	フラックス育成プロセスに 依存した LaTiO ₂ N 結晶 の光触媒活性変化	日本セラミックス協 会第 28 回秋季シ ンポジウム	2015/9/18
74	我田 元 小松 麦 鈴木清香 手嶋勝弥 大石修治	信州大学	水分解用光電極応用を目 指した Ta ₃ N ₅ /集電極複 合体の一括フラックスコー ティング形成	日本セラミックス協 会第 28 回秋季シ ンポジウム	2015/9/18
75	植田紘一郎 久富隆史 片山正士 嶺岸 耕 山田太郎 堂免一成	東京大学	粒子転写法で作製した BaTa _{1-x} Mg _x O _{2+3x} N _{1-3x} 光 アノードの光電気化学特 性	第 116 回触媒討 論会 (触媒学会)	2015/9/18
76	佐藤直也 植田紘一郎 嶺岸 耕 堂免一成	東京大学	粒子転写法で作製し た BaTaO ₂ N 光アノ ードの光電気化学特性 への表面・裏面修飾の 効果	第 116 回触媒討 論会 (触媒学会)	2015/9/18

番号	発表者	所属	タイトル	会議名	発表年月日
77	福島 貴 小林克彰 田中晃二	京都大学	Covalent Immobilization of Ruthenium Complexes Aimed at Water Oxidation on an ITO Electrode	錯体化学会第 65 回討論会 (錯体化学会)	2015/9/22
78	M.Zhong J.Zhao Q.Wang 西山 洋 山田太郎 堂免一成	東京大学	Scalable synthesis of semi-transparent BiVO ₄ thin films via a facile electrodeposition process for solar water oxidation	9th Symposium on Transparent Oxide and Related Materials for Electronics and Optics (T. Kamiya, Tokyo Technology)	2015/10/19
79	村田幸紀 山田哲也 我田 元 手嶋勝弥	信州大学	フラックス法による高品質 BaNbO ₂ N 結晶の育成と可視光応答型光触媒への応用	第 45 回結晶成長国内会議(日本結晶成長学会)	2015/10/19
80	寺西利治	京都大学	Visible to Near-infrared Nanoplasmonics in Disk-shaped Nanocrystals	KITPC Program "Plasmonic Nanogaps and Circuits" (Kavli Institute for Theoretical Physics China at the Chinese Academy of Sciences)	2015/10/28
81	吉岡真人 辰巳 敬 横井俊之	東京工業大学	CON 型ゼオライトの Al 位置制御と触媒反応特性	第 31 回ゼオライト研究発表会	2015/11/26
82	村田幸紀 山田哲也 我田 元 大石修治 手嶋勝弥	信州大学	Controlling shape and size of Ba ₅ Nb ₄ O ₁₅ Crystals by Flux Growth Processes and their Nitridation to BaNbO ₂ N Crystals	International Symposium on Ecotopia Science 2015	2015/11/27
83	鈴木洋一 関 和彦 D.Murthy 松崎弘幸 古部昭広 Q.Wang 久富隆史 堂免一成	AIST 東京大学	光触媒 BiVO ₄ におけるキャリアダイナミクスの理論的研究	第 34 回 固体・表面光化学討論会	2015/12/3

番号	発表者	所属	タイトル	会議名	発表年月日
84	Y.Kuang Q.Jia 西山 洋 山田太郎 工藤昭彦 堂免一成	東京大学 東京理科大学	Cost-efficient flexible photoanodes from Mo-doped BiVO ₄ particles with self-generating and self-repairing oxygen evolution co-catalyst for > 1000 hour stable water splitting	第 25 回日本 MRS 年次大会 (日本 MRS)	2015/12/9
85	篠原雄貴 東 智弘 大西 厚 植田紘一郎 岡村晋太郎 J.Liu 久富隆史 片山正士 嶺岸 耕 堂免一成	東京大学	2-step water splitting under visible light driven by the combination of La ₅ Ti ₂ (Cu,Ag)S ₅ O ₇ photocathode and BaTaO ₂ N photoanode	第 25 回日本 MRS 年次大会 (日本 MRS)	2015/12/9
86	村田幸紀 山田哲也 我田 元 手嶋勝弥	信州大学	助触媒異方担持に向けた立方晶系 BaNbO ₂ N 光触媒結晶の板状化の検討	第 10 回日本フラックス成長研究発表会	2015/12/11
87	村田幸紀 山田哲也 我田 元 大石修治 手嶋勝弥	信州大学	BaCl ₂ フラックス育成した Ba ₅ Nb ₄ O ₁₅ 結晶の窒化による BaNbO ₂ N 結晶の作製とその犠牲試薬存在下での水の光触媒酸化反応	第 10 回日本フラックス成長研究発表会	2015/12/11
88	鈴木清香 我田 元 嶺岸 耕 堂免一成 大石修治 手嶋勝弥	信州大学 東京大学	BaNbO ₂ N 結晶層 / Nb 集電極のフラックスコーティング作製と界面観察	第 10 回日本フラックス成長研究発表会	2015/12/11
89	我田 元 柳井みのり 大石修治 手嶋勝弥	信州大学	NH ₃ アシスト NaCl フラックスコーティング法による Ta 基板への窒化タンタル結晶層形成と Na ₂ CO ₃ 添加の影響調査	第 10 回日本フラックス成長研究発表会	2015/12/11
90	我田 元 柳井みのり 大石修治 手嶋勝弥	信州大学	NH ₃ アシスト KCl フラックス法による W ドープ LaTiO ₂ N 光触媒結晶の育成とその光酸素生成反応	第 10 回日本フラックス成長研究発表会	2015/12/11

番号	発表者	所属	タイトル	会議名	発表年月日
91	鈴木洋一 関 和彦 R.B.Singh 松崎弘幸 古部昭弘 久富隆史 嶺岸 耕 堂免一成	AIST 東京大学	Experimental and Theoretical Studies on Transient Kinetics of Carriers in LaTiO ₂ N Solid Photocatalyst affected by Trap States	The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem)	2015/12/17
92	鈴木洋一 関 和彦 R.B.Singh 松崎弘幸 古部昭弘 久富隆史 嶺岸 耕 堂免一成	AIST 東京大学	Ultrafast Spectroscopic Study of Trapped State Sensitive Kinetics in LaTiO ₂ N Solid Photocatalyst	The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem)	2015/12/17
93	Q.Wang 久富隆史 Q.Jia 工藤昭彦 山田太郎 堂免一成	東京大学 東京理科大学	Development of photocatalyst plates for Z-scheme water splitting and the factors determining their activity	The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem)	2015/12/17
94	G.Ma J.Liu 久富隆史 嶺岸 耕 西山 洋 片山正士 山田太郎 堂免一成	東京大学	La-Ti oxysulfides as a photoelectrode for water splitting	The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem)	2015/12/17
95	山田太郎	東京大学	Designing water splitting devices composed of photocatalysts	The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem)	2015/12/17
96	西山 洋 Y.Kuang 佐藤尚俊 小林宏之 M.Zhong Q.Jia 嶺岸 耕 久富隆史 山田太郎 堂免一成	東京大学 ARPCChem	A high performance photoelectrolysis tandem cell system for solar hydrogen production	The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem)	2015/12/17

番号	発表者	所属	タイトル	会議名	発表年月日
97	M.Zhong 佐々木豊 西山 洋 山田太郎 堂免一成	東京大学	Ta ₃ N ₅ -based photoanodes for solar-light-driven water splitting	The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem)	2015/12/17
98	大河原貴之 吉田智哉 米山嘉治 椿 範立 田中啓介 柴田祐介 村田 誠 石山 武 東村秀之	富山大学 ARPCChem	Effect of carbon dioxide addition on Fischer-Tropsch synthesis using Fe-based catalyst	The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem)	2015/12/17
99	吉岡真人 辰巳 敬 横井俊之	東京工業大学	Effect of boron content in the CON-type aluminosilicate zeolite on the activity in the MTO reaction	The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem)	2015/12/17
100	植田紘一郎 久富隆史 片山正士 嶺岸 耕 山田太郎 堂免一成	東京大学	Durable water oxidation under simulated sunlight using BaTaO ₂ N photoanodes prepared by particle transfer method	The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem)	2015/12/17
101	H.Mirabbos 我田 元 大石修治 堂免一成 手嶋勝弥	信州大学 東京大学	Effect of Cross-Substitutional Doping of Niobium on Visible-Light-Induced Water Splitting Activity of BaTaO ₂ N Crystals	International conference on nanoscience and nanotechnology	2016/2/7
102	朝倉裕介 植田紘一郎 秋山誠治 久富隆史 嶺岸 耕 片山正士 山田太郎 堂免一成	東京大学 ARPCChem	ソルボサーマル条件下での助触媒担持によるLaTiO ₂ N 光アノードの安定性の向上	日本セラミックス協会 2016 年年会	2016/3/14
103	村田幸紀 山田哲也 我田 元 大石修治 手嶋勝弥	信州大学	Ba ₅ Nb ₄ O ₁₅ 結晶のフラックス育成を利用したBaNbO ₂ N 結晶の形状・サイズ制御とその可視光応答型光触媒への応用	日本セラミックス協会 2016 年年会	2016/3/14

番号	発表者	所属	タイトル	会議名	発表年月日
104	篠原雄貴 東 智弘 大西 厚 植田紘一郎 岡村晋太郎 J.liu 久富隆史 片山正士 嶺岸 耕 堂免一成	東京大学	La ₅ Ti ₂ (Cu,Ag)S ₅ O ₇ 光カソードと BaTaO ₂ N 光アノードの組み合わせによる 2 段階水分解反応系における表面修飾の効果	第 117 回触媒討論会	2016/3/21
105	久富隆史 岡村晋太郎 J.Liu 植田紘一郎 東 智弘 片山正士 嶺岸 耕 堂免一成	東京大学	La ₅ Ti ₂ Cu _{1-x} Ag _x S ₅ O ₇ 固溶体粉末の合成と可視光照射下における光電気化学的水分解反応への応用	第 117 回触媒討論会	2016/3/21
106	山本貴博 Q.Wang 久富隆史 嶺岸 耕 片山正士 堂免一成	東京大学	LaTiO ₂ N 及び La,Rh 共ドーピング SrTiO ₃ からなる光触媒シートを用いた水分解反応の検討	第 117 回触媒討論会	2016/3/21
107	浅村竹彦 Q.Wang 久富隆史 嶺岸 耕 片山正士 堂免一成	東京大学	SrTiO ₃ :La,Rh 及び Ta ₃ N ₅ からなる光触媒シートを用いたミスの完全分解反応の検討	第 117 回触媒討論会	2016/3/21
108	我田 元 柳井みのり 大石修治 手嶋勝弥	信州大学	NaCl フラックスコーティングによる Ta ₃ N ₅ 結晶層の形成と結晶形状への Na ₂ CO ₃ 添加効果	表面技術協会第 133 回講演大会	2016/3/22
109	鈴木清香 我田 元 嶺岸 耕 堂免一成 大石修治 手嶋勝弥	信州大学 東京大学	BaNbO ₂ N 結晶層の塩化物フラックスコーティング形成と光電気化学特性評価	表面技術協会第 133 回講演大会	2016/3/22
110	坂井延寿	東京大学	D-nanoESCA による La ₂ Ti ₅ MS ₅ O ₇ (M=Cu, Ag)のピンポイント電子状態解析	第 63 回春季学術講演会(応用物理学会)	2016/3/22
111	Z.Pan 久富隆史 Q.Wang 高田 剛 工藤昭彦 堂免一成	東京大学 東京理科大学	A photocatalyst sheet consisting of LaMg _{1/3} Ta _{2/3} O ₂ N and BiVO ₄ for Z-scheme water splitting	日本化学会第 96 春季年会	2016/3/24

番号	発表者	所属	タイトル	会議名	発表年月日
112	J.Liu 久富隆史 篠原雄貴 東 智弘 片山正士 嶺岸 耕 堂免一成	東京大学	Effect of surface modifications on photoelectrochemical hydrogen evolution on $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{S}_5\text{O}_7$ photoelectrodes	日本化学会第 96 春季年会	2016/3/24
113	S.Nandy 後藤陽介 守屋映祐 J.Liu 久富隆史 片山正士 嶺岸 耕 堂免一成	東京大学	Synthesis and hydrogen evolution activity of $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{Cu}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_5\text{O}_7$ solid solutions	日本化学会第 96 春季年会	2016/3/24
114	東 智弘 篠原雄貴 大西 厚 植田紘一郎 J.Liu 岡村晋太郎 久富隆史 片山正士 西山 洋 山田太郎 嶺岸 耕 堂免一成	東京大学	吸収端を 650 nm 以上に持つ $\text{La}_5\text{Ti}_2(\text{Cu},\text{Ag})\text{S}_5\text{O}_7$ 光カソードと BaTaO_2N 光アノードによる水の全分解反応	日本化学会第 96 春季年会	2016/3/24
115	植田紘一郎 嶺岸 耕 東 智弘 高田 剛 久富隆史 片山正士 山田太郎 堂免一成	東京大学	粒子転写法で作製した $\text{BaMg}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_{2+3x}\text{N}_{1-3x}$ 固溶体電極の光電気化学特性	日本化学会第 96 春季年会	2016/3/24
116	Z.Wang 久富隆史 G.Ma M.Zhong 片山正士 嶺岸 耕 山田太郎 堂免一成	東京大学	Enhancement of the photoanodic property of $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{CuS}_5\text{O}_7$ for water oxidation by doping	日本化学会第 96 春季年会	2016/3/24
117	福島 貴 小林克彰 田中晃二	京都大学	水の酸化触媒能を持つルテニウム錯体と ITO 電極の共有結合による複合化	日本化学会第 96 春季年会	2016/3/24
118	佐山和弘	AIST	光電気化学的な水素と有用化学品の同時製造の実用化への展望	2016 年春季電気化学会	2016/3/31

番号	発表者	所属	タイトル	会議名	発表年月日
119	秋山誠治 山田太郎 堂免一成	ARPCChem 東京大学	Convenient and Efficient Surface Reforming of LaTiO ₂ N Photocatalyst: Poly(4-styrenesulfonic acid) Treatment and Microwave Assisted CoO _x Deposition	229th ECS Meeting, poster	2016/5/29
120	山田太郎	東京大学	Improving Efficiency and Durability of Dual-Photoelectrode Water-Splitting Devices	229th ECS Meeting, poster	2016/5/29
121	東 智弘 大西 厚 久富隆史 嶺岸 耕 片山正士 西山 洋 山田太郎 堂免一成	東京大学	Overall Water Splitting by Series-connected La ₅ Ti ₂ (Cu,Ag)S ₅ O ₇ Photocathode and BaTaO ₂ N Photoanode Utilizing Visible Light up to 650 nm	229th ECS Meeting, poster	2016/5/29
122	阪田薫穂 久富隆史 後藤陽介 Blanka Magyari-Kope Peter Deak 山田太郎 堂免一成	東京大学	第一原理計算による水分解用光触媒カソード材料 La ₅ Ti ₂ CuS ₅ O ₇ の解析	日本コンピュータ化学会 2016 春季年会	2016/6/2
123	J.Liu 久富隆史 東 智弘 片山正士 嶺岸 耕 堂免一成	東京大学	Modification of La ₅ Ti ₂ CuS ₅ O ₇ photocathodes with oxide overlayers for efficient and stable solar hydrogen production	第 35 回光がかかわる触媒化学シンポジウム	2016/6/10
124	東 智弘 篠原雄貴 大西 厚 J.Liu 植田紘一郎 岡村晋太郎 久富隆史 片山正士 西山 洋 山田太郎 嶺岸 耕 堂免一成	東京大学	La ₅ Ti ₂ Cu _{0.9} Ag _{0.1} S ₅ O ₇ 光カソードと BaTaO ₂ N 光アノードからなる複合型光電極を用いた可視光照射による水の全分解反応	第 35 回光がかかわる触媒化学シンポジウム	2016/6/10

番号	発表者	所属	タイトル	会議名	発表年月日
125	S.Nandy 後藤陽介 守屋映祐 J.Liu 久富隆史 嶺岸 耕 片山正士 堂免一成	東京大学	Synthesis of $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{Cu}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_5\text{O}_7$ solid solutions for photocatalytic hydrogen production using visible light irradiation above 650 nm	第 35 回光がかか わる触媒化学シン ポジウム	2016/6/10
126	工藤昭彦	東京理科大学	2Challenges on selective reactivity	Lorentz Center Workshop	2016/6/14
127	吉岡真人 辰巳 敬 横井俊之	東京工業大学	Control of Al sites in the CON-type aluminosilicates and their catalytic performance	18th International Zeolite Conference	2016/6/19
128	東 智弘 篠原雄貴 大西 厚 J.Liu 植田紘一郎 岡村晋太郎 久富隆史 片山正士 西山 洋 山田太郎 嶺岸 耕 堂免一成	東京大学	Overall Water Splitting by Photoelectrochemica l Cell Composed of $\text{La}_5\text{Ti}_2(\text{Cu},\text{Ag})\text{S}_5\text{O}_7$ Photocathode and BaTaO_2N Photoanode under Simulated Sunlight	Pre-symposiu m of 16th International Congress on Catalysis	2016/6/30
129	佐藤功二 永野孝幸 久保美和子	ARPCChem	耐水蒸気性ガス分離膜用 メンポラス中間層の開発	2016 JFCC 研究 成果発表会	2016/7/1
130	永野孝幸 佐藤功二 久保美和子 山田恭子 石川由加里	ARPCChem	ガス分離膜の低欠陥成膜 手法	2016 JFCC 研究 成果発表会	2016/7/1
131	関 和彦 鈴木洋一	AIST	Theoretical Study on Ionic Currents at the Semiconductor-Aque ous Interface Under Photo-catalytic Water Splitting Reactions	International Union of Material Research Societies-Inter national Conference on Electronic Materials	2016/7/1
132	久富隆史 岡村晋太郎 J.Liu 篠原雄貴 植田紘一郎 東 智弘 片山正士 嶺岸 耕 堂免一成	東京大学	$\text{La}_5\text{Ti}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{S}_5\text{O}_7$ solid solutions for solar hydrogen production under irradiation of up to 710 nm	The 16th International Congress on Catalysis	2016/7/4

番号	発表者	所属	タイトル	会議名	発表年月日
133	Q.Wang 久富隆史 Q.Jia 工藤昭彦 山田太郎 堂免一成	東京大学 東京理科大学	Particulate photocatalyst sheets for efficient water splitting under sunlight	The 16th International Congress on Catalysis	2016/7/4
134	S.Nandy 後藤陽介 守屋映祐 J.Liu 久富隆史 片山正士 嶺岸 耕 堂免一成	東京大学	$\text{La}_5\text{Ti}_2\text{Cu}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_5\text{O}_7$ solid solutions for photocatalytic hydrogen production under visible light irradiation above 650 nm	The 16th International Congress on Catalysis	2016/7/4
135	J.Liu 久富隆史 篠原雄貴 東 智弘 片山正士 嶺岸 耕 堂免一成	東京大学	Surface modification of $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{CuS}_5\text{O}_7$ photocathodes for efficient and stable solar hydrogen production	The 16th International Congress on Catalysis	2016/7/4
136	G.Ma 鈴木洋一 R.B.Singh 嶺岸 耕 久富隆史 片山正士 関 和彦 古部昭広 山田太郎 堂免一成	東京大学 AIST	Photoelectrochemical water splitting on particulate $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{CuS}_5\text{O}_7$ electrodes with different back contact layers	The 16th International Congress on Catalysis	2016/7/4
137	油屋吉宏 長手 弘 小林宏之 吉田 智 西見大成 西山 洋 山田太郎 堂免一成	東京大学 ARPChem	100mm \square BiVO ₄ 光触媒膜を用いた z スキーム型タンデム方式による水の可視光分解に関する研究	化学工学会第48回秋季大会	2016/9/6
138	秋山誠治 嶺岸 耕 久富隆史 片山正士 山田太郎 堂免一成	東京大学 ARPChem	マイクロウェーブ法による金属(酸)窒化物への助触媒直接担持法の開発	化学工学会第48回秋季大会	2016/9/6
139	H.Mirabbos 川島健太 我田 元 湯蓋邦夫 堂免一成 手嶋勝弥	信州大学 東京大学	Nitrided Layered Dion-Jacobson Phase $\text{CsBa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ and Ruddlesden-Popper Phase KLaTiO_4 and $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ Crystals: Water Oxidation Activity and	日本セラミックス協会 第29回秋季シンポジウム	2016/9/7

番号	発表者	所属	タイトル	会議名	発表年月日
			Fabrication of Their Nanosheets		
140	福嶋貴 小林克彰 田中晃二	京都大学	Covalent Immobilization of Ruthenium Complexes Aimed at Water Oxidation on an ITO Electrode	錯体化学会第 66 回討論会	2016/9/10
141	工藤 昭彦	東京理科大学	光触媒材料を用いた光エネルギー変換反応	第 77 回応用物理学会秋季学術講演会	2016/9/15
142	Z.Pan 久富隆史 Q.Wang S.Chen 岩瀬顕秀 中林麻美子 柴田直哉 高田 剛 片山正士 嶺岸 耕 工藤昭彦 堂免一成	東京大学 東京理科大学	Effect of reduced graphene oxide incorporation on the water splitting activity of photocatalyst sheets	第 118 回触媒討論会	2016/9/21
143	J.Liu 久富隆史 D.Murthy 中林麻美子 柴田直哉 松崎弘幸 鈴木洋一 関 和彦 古部昭彦 片山正士 嶺岸 耕 堂免一成	東京大学 AIST	Effect of oxide overlayers on the photoelectrochemical properties of La ₅ Ti ₂ Cu _{1-x} Ag _x S ₅ O ₇ photoelectrodes	第 118 回触媒討論会	2016/9/21
144	Q.Wang 久富隆史 片山正士 嶺岸 耕 工藤昭彦 山田太郎 堂免一成	東京大学 東京理科大学	Scalable water splitting on particulate photocatalyst sheets	第 118 回触媒討論会	2016/9/21
145	東 智弘 篠原雄貴 大西 厚 劉婧媛 植田紘一郎 久富隆史 片山正士 西山 洋 山田太郎 嶺岸 耕 堂免一成	東京大学	La ₅ Ti ₂ (Cu,Ag)S ₅ O ₇ 光カソードと BaTaO ₂ N 光アノードの組合せによる水の水全分解反応	第 118 回触媒討論会	2016/9/21

番号	発表者	所属	タイトル	会議名	発表年月日
146	後藤陽介 兼古寛之 久富隆史 片山正士 嶺岸耕 山田太郎 堂免一成	東京大学	粒子転写法により作製した ZnSe-Cu(In,Ga)Se ₂ 固 溶体光カソードの光電気 化学的特性	第 118 回触媒討 論会	2016/9/21
147	大場翔平 小寺正徳 岩瀬元希 久富隆史 嶺岸 耕 片山正士 渡邊友亮 堂免一成	東京大学	新規粉末光触媒電極作製 プロセスの検討	第 118 回触媒討 論会	2016/9/21
148	鈴木洋一 D.Murthy 松崎弘幸 古部昭彦 Q.Wang 久富隆史 山田太郎 堂免一成 関 和彦	AIST 東京大学	BiVO ₄ におけるキャリアダ イナミクスの理論的解析: 過渡吸収分光実験におけ る電子・ホール減衰機構 の考察	2016年光化学討 論会	2016/9/21
149	鈴木洋一 D.Murthy 松崎弘幸 古部昭彦 Q.Wang 久富隆史 山田太郎 工藤昭彦 堂免一成 関 和彦	AIST 東京大学 東京理科大学	Origin of Rh Valence State and La Doping Level Dependent H ₂ Evolution Efficiency in Doped SrTiO ₃ Photocatalyst	2016年光化学討 論会	2016/9/21
150	秋山誠治 嶺岸 耕 久富隆史 片山正士 山田太郎 堂免一成	東京大学 ARPCChem	ポリスチレンスルホン酸に よる LaTiO ₂ N の表面処 理法の開発	第 118 回触媒討 論会	2016/9/21
151	徳留弘優 Q.Wang Q.Jia 久富隆史 山田太郎 堂免一成	東京大学 ARPCChem	金コロイドを電子メディエ ータとして用いた光触媒複 合膜における可視光 Z ス キーム水分解	第 118 回触媒討 論会	2016/9/21
152	永野孝幸	ARPCChem	JFCC における無機膜研 究	無機膜センター産 業化戦略協議会	2016/9/23
153	H.Mirabbos 我田 元 湯蓋邦夫 大石修治	信州大学 東京大学	Flux Growth and Photocatalytic Water Oxidation Activity of Ta-Substituted	Materials Science and Engineering Congress	2016/9/27

番号	発表者	所属	タイトル	会議名	発表年月日
	堂免一成 手嶋勝弥		BaNbO ₂ N Crystals		
154	川島健太 H.Mirabbos 我田 元 湯蓋邦夫 大石修治 堂免一成 手嶋勝弥	信州大学 東京大学	Nitrided Layered Ruddlesden–Popper Phase KLaTiO ₄ and K ₂ La ₂ Ti ₃ O ₁₀ Crystals: Photocatalytic Water Oxidation Activity and Fabrication of Their Nanosheets	Materials Science and Engineering Congress	2016/9/27
155	工藤昭彦	東京理科大学	Photoelectrochemical water splitting and CO ₂ fixation using powdered photocatalyst materials	Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science	2016/10/4
156	永野孝幸	ARPCChem	水素分離・精製 ～セラミック膜のポテンシャルと可能性～	ファインセラミックスシンポジウム 2016	2016/10/7
157	工藤昭彦	東京理科大学	Photocatalytic and photoelectrochemical water splitting and CO ₂ fixation using powdered metal oxide and sulfide materials	The 5th International Symposium on Solar Fuels and Solar Cells	2016/10/13
158	工藤昭彦	東京理科大学	Inorganic materials for photocatalytic water splitting and CO ₂ reduction	Inorganic Chemistry Journal Symposium	2016/10/28
159	鈴木洋一 D.Murthy 松崎弘幸 古部昭彦 Q.Wang 久富隆史 山田太郎 堂免一成 関 和彦	AIST 東京大学	光触媒 BiVO ₄ における過渡吸収分光および電子・ホール減衰機構の理論解析	第35回 固体・表面光化学討論会	2016/11/1
160	徳留弘優	ARPCChem	エネルギー変換効率 1%を超える人工光合成による水素製造	第 6 回 CSJ 化学フェスタ 2016	2016/11/15
161	永野孝幸	ARPCChem	水素エネルギーがもたらす低炭素社会	東海化学工業会セミナー	2016/11/25
162	佐山和弘	AIST	人工光合成による水素と有用化学品の製造	東海化学工業会セミナー	2016/11/25
163	吉岡真人 辰巳 敬 横井俊之	東京工業大学	CON 型アルミノシリケートの合成と触媒反応特性	第 32 回ゼオライト研究発表会	2016/12/1
164	工藤昭彦	東京理科大学	人工光合成の研究動向とエネルギー変換型光触媒材料の開発	光触媒シンポジウム	2016/12/2
165	鈴木洋一 D.Murthy 松崎弘幸	AIST 東京大学 東京理科大学	Transient absorption study of Doped SrTiO ₃ Photocatalyst: Effect	9th Asisn Photochemistry Conference	2016/12/4

番号	発表者	所属	タイトル	会議名	発表年月日
	古部昭彦 Q.Wang 久富隆史 山田太郎 工藤昭彦 堂免一成 関 和彦		of Rh Valence State and La Doping Level		
166	工藤昭彦	東京理科大学	再生可能エネルギーからの 水素製造と人工光合成 の現状と今後 光触媒材 料を用いた人工光合成— 水素製造および二酸化炭 素固定を目指して	石油学会触媒シン ポジウム	2016/12/14
167	猿山雅亮 坂本雅典 秋山誠治 山田太郎 堂免一成 寺西利治	京都大学 東京大学 ARPCHEM	Synthesis of Nickel Phosphide @ Iron Oxide Core @ Shell Nanoparticles for Oxygen Evolution Catalyst	第 26 回日本 MRS 年次大会	2016/12/19
168	吉岡真人 辰巳 敬 横井俊之	東京工業大学	Synthesis of CON-type aluminosilicates with Al sites in the framework controlled and their catalytic performance	3rd EAZC	2017/1/22
169	工藤昭彦	東京理科大学	ソーラー水分解のための 粉末光触媒と光電極の開 発	新学術領域研究 「人工光合成によ る太陽光エネルギ ーの物質変換 第 5 回最終公開シン ポジウム	2017/1/29
170	庄野信浩	ARPCHEM	人工光合成による光触媒 水素製造技術の取組み	水素・燃料電池関 連製品等開発促進 セミナー	2017/2/8
171	Q.Wang 久富隆史 工藤昭彦 山田太郎 堂免一成	東京大学 東京理科大学	FEATURES OF PARTICULATE PHOTOCATALYST SHEETS FOR Z- SCHEME WATER SPLITTING COMPARED TO POWDER SUSPENSION AND PHOTOELECTROCHE MICAL SYSTEMS	2017 International Conference on Artificial Photosynthesis	2017/3/2
172	Q.Wang 久富隆史 Q.Jia 徳留弘優 工藤昭彦 山田太郎 堂免一成	東京大学	DEVELOPMENT OF PARTICULATE PHOTOCATALYST SHEETS FOR SCALABLE AND EFFICIENT WATER SPLITTING UNDER SUNLIGHT	2017 International Conference on Artificial Photosynthesis	2017/3/2

番号	発表者	所属	タイトル	会議名	発表年月日
173	G.Ma S.Chen Y.Kuang 久富隆史 片山正士 嶺岸 耕 堂免一成	東京大学	VISIBLE LIGHT- DRIVEN Z-SCHEME WATER SPLITTING USING OXYSULFIDE AS A H ₂ EVOLUTION PHOTOCATALYST	2017 International Conference on Artificial Photosynthesis	2017/3/2
174	工藤昭彦	東京理科大学	Photocatalytic water splitting and CO ₂ reduction using metal oxide and sulfide materials	The 2nd International Workshop on Graphene and C ₃ N ₄ -based Photocatalysts	2017/3/14
175	東智 弘 篠原雄貴 大西 厚 J.Liu 植田紘一郎 久富隆史 片山正士 西山 洋 山田太郎 嶺岸 耕 堂免一成	東京大学	Photoelectrochemical Water Splitting by a Combination of Surface Modified La ₅ Ti ₂ Cu _{0.9} Ag _{0.1} S ₅ O 7 and BaTaO ₂ N Photoelectrodes	日本化学会第 97 春季年会	2017/3/16
176	今井康介 大西 厚 兼古寛之 久富隆史 片山正士 嶺岸 耕 堂免一成	東京大学	多源蒸着法による La ₅ Ti ₂ CuS ₅ O ₇ 薄膜作 製の検討	日本化学会第 97 春季年会	2017/3/16
177	阪田薫穂 佐々木豊 西山 洋 片山正士 山田太郎 堂免一成	東京大学	スパッタ法による Ta ₃ N ₅ 薄膜光アノード特性と基板 材料に関する検討	日本化学会第 97 春季年会	2017/3/16
178	鈴木洋一 D.Murthy 松崎弘幸 古部昭彦 Q.Wang 久富隆史 山田太郎 堂免一成 関 和彦	AIST 東京大学	光触媒 BiVO ₄ における キャリアダイナミクスの理論 的解析	第 72 回年次大会 (日本物理学会)	2017/3/17
179	J.Seo 久富隆史 片山正士 堂免一成	東京大学	Photoelectrochemical Water Splitting Using Perovskite-type BaNbO ₂ N Absorbing Visible Light above 700 nm	日本化学会 第 97 春季年会	2017/3/16
180	三石雄吾	AIST	コンビナトリアル技術を利	2017 年電気化学	2017/3/17

番号	発表者	所属	タイトル	会議名	発表年月日
	W.Nini 佐々木豊 草間 仁 山田太郎 堂免一成 佐山和弘		用した水の酸化反応のための複合助触媒の開発	会第 84 回大会	
181	工藤昭彦	東京理科大学	人工光合成フロンティア 2017 可視光による高効率水素生成	日本化学会 第 97 春季年会	2017/3/16
182	猿山雅亮 坂本雅典 秋山誠治 山田太郎 堂免一成 寺西利治	京都大学	遷移金属リン化合物ベースコア@シェルナノ粒子の合成と酸素生成触媒活性	日本化学会 第 97 春季年会	2017/3/16
183	久富隆史 王謙 高田剛 片山正士 嶺岸耕 山田太郎 工藤昭彦 堂免一成	東京大学	粉末光触媒シートを用いた高効率二段階励起水分解反応	第 119 回触媒討 論会	2017/3/21
184	大土井翔 和田 博 佐々木豊 嶺岸 耕 山田太郎 堂免一成	東京大学	カーボンシートを基板とする Ta ₃ N ₅ 薄膜光アノードの表面修飾の検討	第 119 回触媒討 論会	2017/3/21
185	大場翔平 兼古寛之 後藤陽介 岩瀬元希 久富隆史 嶺岸 耕 片山正士 渡邊友亮 堂免一成	東京大学 明治大学	ZnSe::Cu(In,Ga)Se ₂ 固溶体粉末光カソード作製プロセスの検討	第 119 回触媒討 論会	2017/3/21
186	G.Ma S.Chen Y.Kuang 久富隆史 片山正士 嶺岸 耕 堂免一成	東京大学	VISIBLE LIGHT- DRIVEN Z-SCHEME WATER SPLITTING USING OXYSULFIDE AS A H ₂ EVOLUTION PHOTOCATALYST	第 119 回触媒討 論会	2017/3/21
187	Q.Wang 久富隆史 工藤昭彦 山田太郎 堂免一成	東京大学 東京理科大学	A comparison of various modes for Z-scheme water splitting	第 119 回触媒討 論会	2017/3/21
188	工藤昭彦	東京理科大学	人工光合成開発の現状と	第 119 回触媒討	2017/3/22

番号	発表者	所属	タイトル	会議名	発表年月日
			将来展望	論会	
189	Q.Wang 久富隆史 工藤昭彦 山田太郎 堂免一成	東京大学 東京理科大学	Scalable and Efficient Pure-Water Splitting on Particulate Photocatalyst Sheets	16th Korea- Japan Symposium on Catalysis & 3rd International Symposium of Institute for Catalysis	2017/5/15
190	三石雄悟 N.Wang 佐々木豊 草間仁 山田太郎 堂免一成 佐山和弘	AIST 東京大学	コンビナトリアル技術を利用 した水の酸化反応のため の複合助触媒の開発	AIST 太陽光発電 研究 成果報告会 2017	2017/6/14
191	工藤昭彦	東京理科大学	光触媒材料を用いた人工 光合成 ー水素製造および二酸化 炭素固定を目指してー	第 162 回研究会 (電子セラミック・プ ロセス研究会)	2017/6/23
192	坂本尚之 仮屋伸子 堤内 出	ARPCHEM	ソーラー水素を用いた二 酸化炭素資源化プロセス の開発	第 6 回 JACI/GSC シンポ ジウム	2017/7/4
193	東 智弘 兼古 寛之 大西 厚 久富 隆史 片山 正士 西山 洋 山田 太郎 嶺岸 耕 堂免 一成	東京大学	複合型光電極を用いた太 陽光による水の全分解反 応	第 6 回 JACI/GSC シンポ ジウム	2017/7/4
194	東 智弘 兼古寛之 嶺岸 耕 篠原雄貴 大西 厚 久富隆史 片山正士 西山 洋 山田太郎 堂免一成	東京大学	Solar Water Splitting by Photoelectrochemical Cells Consisting of Photocathode- Photoanode Combination	The 1st BK21+ International Conference on Biomimetic Microreactor for Photoconversion Chemistry, Research Team of “Biomimetic Microreactor for Photoconversion from Carbon Dioxide to Fuel (BK21+)”	2017/7/6
195	工藤昭彦	東京理科大学	CO2 reduction over metal oxide and sulfide photocatalysts using water as an electron donor	2017 Catalyst and Catalysis Forum	2017/8/4
196	工藤昭彦	東京理科大学	Photocatalyst Materials for Artificial	2017 International	2017/8/12

番号	発表者	所属	タイトル	会議名	発表年月日
			Photosynthesis	Symposium on Energy Conversion and Storage Materials	
197	岩瀬元希 堂免一成 渡邊 友亮	明治大学 東京大学	ロールプレス機を使用した Ta ₃ N ₅ 粉末/Ti 電極作製 と性能評価	2017 年 光化学 討論会	2017/9/4
198	鈴木洋一 M.Dharmapura 松崎弘幸 古部昭弘 Q.Wang 久富隆史 堂免一成 関 和彦	AIST 東京大学	光触媒 BiVO ₄ における 光励起キャリア減衰機構 の理論的解析:電子、正孔 減衰の相関	2017 年電気化学 会秋季大会	2017/9/10
199	東 智弘 兼古 寛之 嶺岸 耕 小林 宏之 M.Zhong 久富隆史 片山正士 西山 洋 山田太郎 堂免一成	東京大学	(ZnSe) _{0.85} (CuIn _{0.7} Ga _{0.3} Se ₂) _{0.15} 光カソードと BiVO ₄ 光アノードからなる 光電気化学セルを用いた 水の全分解反応	2017 年電気化学 会秋季大会	2017/9/10
200	W.Zhao Z.Wang 久富隆史 高田 剛 井上泰宣。 堂免一成	東京大学	Physical properties and photocatalytic activity of Ta ₃ N ₅ prepared from (Na,K)TaO	第 120 回触媒討 論会	2017/9/12
201	H.Lyu T.H.Chiang 久富隆史 高田 剛 嶺岸 耕 堂免一成	東京大学	Effect of cocatalysts on the activity and stability of Al-doped SrTiO ₃ photocatalyst for water splitting	第 120 回触媒討 論会	2017/9/12
202	阪田薫穂 佐々木豊 西山 洋 片山正士 山田太郎 堂免一成	東京大学	スパッタ法による Ta ₃ N ₅ 薄膜光アノード特性と基板 材料に関する検討	第 120 回触媒討 論会	2017/9/12
203	Z.Wang 井上泰宣 Q.Wang J.Seo S.Chen 久富隆史 高田 剛 堂免一成	東京大学	Overall water splitting by Ta ₃ N ₅ nano-crystals grown on KTaO ₃	第 120 回触媒討 論会	2017/9/12

番号	発表者	所属	タイトル	会議名	発表年月日
204	東 智弘 兼古 寛之 嶺岸 耕 小林 宏之 M.Zhong Y.Kuang 久富隆史 片山正士 高田 剛 西山 洋 山田太郎 堂免一成	東京大学 ARPCChem	(ZnSe) _{0.85} (CuIn _{0.7} Ga _{0.3} Se ₂) _{0.15} 光カソードと BiVO ₄ 光アノードの組み 合せによる水の全分解反 応	第 120 回触媒討 論会	2017/9/12
205	工藤昭彦	東京理科大学	水分解および二酸化炭素 還元を高活性を示す半導 体光触媒系の構築	第 120 回触媒討 論会	2017/9/12
206	阪田薫穂 久富隆史 後藤陽介 B.Magyari- Köpe P.Deák 山田太郎 堂免一成	東京大学	Ab-initio DFT Calculation of La ₅ Ti ₂ Cu _{1-x} Ag _x S ₅ O ₇ Solid Solution Semiconductor Photocatalysts for Water Splitting	The 2017 E-MRS Fall Meeting and Exhibit	2017/9/18
207	真野稜大 沖林浩平 大幸裕介 本多沢雄 岩本雄二	名古屋工業大 学	ソーラー水素製造システム への応用を目的としたケイ 素系無機有機ハイブリッド 水素分離膜の合成と評価	日本セラミックス協 会秋季シンポジウ ム	2017/9/18
208	阪田薫穂 久富隆史 後藤陽介 B.Magyari- Köpe P.Deák 山田太郎 堂免一成	東京大学	Ab initio DFT Calculation of La ₅ Ti ₂ Cu _{1-x} Ag _x S ₅ O ₇ Solid Solution Semiconductor Photocatalysts for Water Splitting	Meeting in University of Bremen	2017/9/22
209	山田太郎 佐々木豊 鈴木清香 M.Zhong 手嶋勝弥 堂免一成	東京大学	GaN-stabilized Ta ₃ N ₅ thin film as a photoanode for solar water splitting	64th International Symposium of American Vacuum Society	2017/10/2
210	工藤昭彦	東京理科大学	Photocatalytic and Photoelectrochemical Water Splitting and CO ₂ reduction as Artificial Photosynthesis	232th Electrochemical Society (ECS) Meeting	2017/10/2
211	徳留弘優 奥中さゆり	ARPCChem	塗布プロセスによる光触媒 パネルを用いた人工光合 成水素製造	技術情報センター 主催セミナー	2017/10/20
212	西山 洋 山田太郎	東京大学	Solar hydrogen production from water	IUMRS-ICA 2017	2017/11/5

番号	発表者	所属	タイトル	会議名	発表年月日
	堂免一成		on high performance photocatalysts		
213	工藤昭彦	東京理科大学	Photocatalytic water splitting and CO2 reduction using metal oxide and sulfide materials	Mini-International Symposium on Energy Materials	2017/11/9
214	佐藤楽爾 朴成植 野村淳子 横井俊之	東京工業大学	using metal oxide and sulfide materials	第47回石油・石油化学討論会	2017/11/16
215	鈴木洋一 D. Murthy 松崎弘幸 古部昭広 Q. Wang 久富隆史 堂免一成 関和彦	AIST 東京大学 徳島大学	バンド構造に基づいた、混合粉末型光触媒シートの水分解機構の考察	第36回 固体・表面光化学討論会	2017/11/21
216	東 智弘 佐々木豊 大西 厚 嶺岸 耕 久富隆史 片山正士 西山 洋 山田太郎 堂免一成	東京大学	Sunlight-Driven Water Splitting by Ta3N5 Thin-Film Photoanode and BaTaO2N Particulate Photoanode	9th International Symposium on Group Five Elements	2017/11/22
217	徳留弘優 奥中さゆり 亀重裕由 中村俊夫 Q. Wang Q. Jia 久富隆史 堂免一成	ARPCHEM 東京大学	Large scale fabrication of Z-scheme type photocatalyst panels using a nanoparticulate ITO electron mediator for solar water splitting	2017 MRS fall meeting & exhibits	2017/11/30
218	奥中さゆり 徳留弘優 Q. Wang Q. Jia 久富隆史 堂免一成	ARPCHEM 東京大学	Z-scheme type photocatalyst panels covered with amorphous oxide layer for efficient water splitting under ambient pressure	2017 MRS fall meeting & exhibits	2017/11/30
219	工藤昭彦	東京理科大学	水分解および二酸化炭素還元活性を示す金属酸化物および金属硫化物光触媒の開発	第36回エレクトロセラミックスセミナー「人工光合成および半導体光触媒の最近の展開」	2017/11/30
220	工藤昭彦	東京理科大学	Water Splitting and CO2 Reduction using Photocatalyst and Photoelectrode Systems aiming at Artificial	第8回 日中環境触媒ワークショップ	2017/12/6

番号	発表者	所属	タイトル	会議名	発表年月日
			Photosynthesis		
221	青島敬之	三菱ケミカル	人工光合成プロジェクトの取り組みと実用化に向けた課題	エネルギーの高効率な創出、変換・貯蔵、利用の新規基盤技術の開発」: 第1回実験・産業との連携シンポジウム&第4回公開シンポジウム(分子科学研究所 ポスト「京」重点課題5	2017/12/11
222	鈴木洋一 D.Murthy 松崎弘幸 古部昭弘 Q.Wang 久富隆史 堂免一成 関 和彦	AIST 徳島大学 東京大学	光触媒 BiVO ₄ の過渡吸収分光測定結果とその理論解析	光合成分子機構の学理解明と時空間制御による革新的光 - 物質変換系の創製第一回公開シンポジウム	2018/1/16
223	工藤昭彦	東京理科大学	Artificial Photosynthesis using Photocatalyst Materials	The International Conference on Nanoscience and Nanotechnology (ICONN 2018)	2018/1/31
224	光川陽奈子 真野稜大 沖林浩平 大幸裕介 本多沢雄 岩本雄二	名古屋工業大学	光触媒による水素製造システムへの応用を目的とした Si-C-H 系無機有機ハイブリッド水素分離膜の合成と評価	日本セラミックス協会 2018 年年会	2018/3/15
225	工藤昭彦	東京理科大学	金属酸化物・硫化物を用いた人工光合成光触媒の開発	日本セラミックス協会 2018 年年会	2018/3/15
226	安藤 宗徳 岩瀬 顕秀 工藤 昭彦	東京理科大学	溶液合成法で作製した Z スキーム型光触媒薄膜を用いた可視光水分解	日本化学会 第 98 春季年会	2018/3/20
227	工藤昭彦	東京理科大学	半導体光触媒を用いる水分解および二酸化炭素還元	日本化学会第 98 春季年会	2018/3/20
228	阪田一真 東 智弘 岩瀬 元希 久富 隆史 片山 正士 嶺岸 耕 西山 洋 山田 太郎 渡邊 友亮 堂免 一成	東京大学 明治大学	ミリメートルオーダーの長さを持つ La ₅ Ti ₂ CuS ₅ O ₇ 単結晶粒子の半導体特性および光電気化学挙動	日本化学会第 98 春季年会	2018/3/20
229	山田太郎 堂免一成	東京大学	Solar hydrogen production by catalytic photoelectrochemical	225th American Chemical Society National	2018/3/22

番号	発表者	所属	タイトル	会議名	発表年月日
			devices for water splitting	Meeting	
230	Q.Wang 久富隆史 堂免一成	東京大学	Particulate Photocatalyst Sheets for Scalable and Efficient Pure-Water Splitting Under Sunlight	European Advanced Energy Materials and Technology Congress	2017/3/25
231	Y.Pihosh 片山正士 山田太郎 佐々木豊 堂免一成	東京大学	Fabrication of Core-shell Ta/BaTaO ₂ N Nanorods for Efficient Solar Water Splitting	European Advanced Energy Materials and Technology Congress	2017/3/25
232	山田太郎 堂免一成	東京大学	Development of overall photocatalytic water splitting systems towards mass production of hydrogen and oxygen	Materials Research Society 2018 Spring Meeting	2018/4/2
233	工藤昭彦	東京理科大	水分解および二酸化炭素還元 に活性な希土類を構成元素とする光触媒材料	第34回希土類討論会	2018/5/16
234	東 智弘 佐々木 豊 西山 洋 阪田 薫穂 久富 隆史 片山 正士 嶺岸 耕 山田 太郎 堂免 一成	東京大学	Ta ₃ N ₅ 薄膜光アノードを用いた太陽光による水分解反応	第7回 JACI/GSC シンポジウム	2018/6/14
235	工藤昭彦	東京理科大	Development of Photocatalyst Systems for CO ₂ Reduction Using Water as an Electron Donor	Gordon Research Conference on Solar Energy Conversion	2018/6/20
236	東 智弘 西山 洋 鈴木 洋一 佐々木 豊 久富 隆史 片山 正士 嶺岸 耕 山田 太郎 堂免 一成	東京大学	Ta ₃ N ₅ 透明光アノードによる太陽光照射下での酸素発生反応	第37回 光がかかわる触媒化学シンポジウム	2018/7/6
237	工藤昭彦	東京理科大	水分解および二酸化炭素還元 に活性な光触媒の開発	第37回 光がかかわる触媒化学シンポジウム	2018/7/6
238	永野孝幸 佐藤功二 山田恭子 久保美和子	JFCC ARPCHEM	気相合成ガス分離膜のスケールアップ	2018年 JFCC 研究発表会	2018/7/6

番号	発表者	所属	タイトル	会議名	発表年月日
239	佐藤功二 永野孝幸 久保美和子	JFCC ARPCChem	分離膜用非対称型多孔質 基材の開発	2018年JFCC研 究発表会	2018/7/6
240	Yuriy Pihosh 片山正士 山田太郎 佐々木豊 堂免一成	東京大学	Development of a Core- Shell Heterojunction Ta-NRs/BaTaO ₂ N Photoanode for Efficient Solar Hydrogen Production	2018 The 5th International Conference on Energy and Environment Research	2018/7/23
241	S.Chen G.Ma Q.Wang S.Sun 久富隆史 東 智弘 Z.Wang Z.Pan 林 利生 嶺岸 耕 堂免一成	信州大学 東京大学 ARPCChem	Selenide-based Photocatalyst Sheet for Overall Water Splitting	22nd International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy	2018/7/30
242	工藤昭彦	東京理科大	Artificial Photosynthesis using Photocatalytic and Photoelectrochemical Systems	22nd International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy	2018/7/30
243	Q.Wang 久富隆史 工藤昭彦 山田太郎 堂免一成	東京大学 東京理科大学	Efficient and scalable water splitting on particulate photocatalyst sheets	The 8th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology	2018/8/5
244	坂本尚之 堤内 出 瀬戸山亨	ARPCChem	Methanol synthesis by zeolite membrane assisted reactive separation technology	The 8th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology	2018/8/5
245	小野塚博暁 原 雅寛 堤内 出 瀬戸山亨	ARPCChem	Novel MTO catalyst having a remarkable stability under severe steaming conditions	The 8th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology	2018/8/5
246	Z.Wang 井上泰宣 久富隆史 高田 剛 堂免一成	信州大学 ARPCChem	Growth of rod-like Ta ₃ N ₅ single crystal on KTaO ₃ towards visible- light-driven overall water splitting	The 8th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology	2018/8/5
247	X.Xiao Q.Wang 久富隆史 堂免一成 渡邊友亮	明治大学 東京大学	Low-Cost Roll-Press Fabricated Particulate Photocatalyst Sheets Based on Metal Substrates for Large- Area Pure-Water Splitting Under Visible	The 8th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology	2018/8/5

番号	発表者	所属	タイトル	会議名	発表年月日
			Light		
248	佐藤楽爾 朴成植 野村淳子 横井俊之	東京工業大学	Methanol-to-olefins reaction over Ga-containing CON-type material	The 8th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology	2018/8/5
249	佐藤楽爾 朴成植 野村淳子 横井俊之	東京工業大学	Comparison of acidic properties of CON-type metallosilicates	International Symposium on Zeolites and Microporous Crystals (ZMPC) 2018	2018/8/5
250	佐藤公則 武脇隆彦 大坪才華 林幹夫	三菱ケミカル	人工光合成化学プロセス研究組合 (Arpchem) の概要と水素分離膜の進捗状況	International Symposium on Zeolites and Microporous Crystals (ZMPC) 2018	2018/8/5
251	西山 洋 山田太郎 堂免一成	東京大学	Photoelectrochemical materials for sunlight-driven water splitting devices	2nd International Conference of Renewable Energy and Resources	2018/8/27
252	X.Xiao Q.Wang 久富隆史 堂免一成 渡邊友亮	明治大学 東京大学	Fabrication of an Efficient Particulate Photocatalyst sheets for Large-Scale Water splitting Using a Low-Cost Roll-to-Roll Method	日本セラミックス協会秋季シンポジウム	2018/9/5
253	G.Yin 渡邊友亮 堂免一成	明治大学 東京大学	窒化タンタル光電極の表面改質プロセスの開発及びその物性評価	日本セラミックス協会秋季シンポジウム	2018/9/5
254	工藤昭彦	東京理科大学	Photocatalytic and Photoelectrochemical Water Splitting and CO2 Reduction aiming at Artificial Photosynthesis	AEM2018 1st International Conference on Catalysis and Energy Materials	2018/9/10
255	工藤昭彦	東京理科大学	Photocatalytic water splitting and CO2 reduction	The 2nd International BK Plus KU Symposium on Solar Cells and Solar Fuels	2018/9/18
256	林 利生 新城 亮 石原仁志 山口真治 Q. Jia Y. Kuang 東 智弘 岩瀬顕秀	ARPCHEM 東京大学 東京理科大学	Cu, Ga, In, Zn を含む金属硫化物光触媒を用いた可視光水分解	第 122 回触媒討論会	2018/9/26

番号	発表者	所属	タイトル	会議名	発表年月日
	嶺岸 耕 山田太郎 堂免一成 工藤昭彦				
257	S.Chen G.Ma Q.Wang S.Sun 久富隆史 東 智弘 Z.Wang Z.Pan 林 利生 嶺岸 耕 堂免一成	信州大学 東京大学 ARPCChem	Visible-light-driven Z-scheme Pure-water Splitting Based on Selenide Photocatalysts	第 122 回触媒討論会	2018/9/26
258	Y.Park W.Qian 久富 隆史 高田 剛 堂免 一成	信州大学 東京大学	酸硫化物粉末光触媒の水分解反応活性の検討	第 122 回触媒討論会	2018/9/26
259	Z.Wang 井上泰宣 久富隆史 高田 剛 堂免一成	信州大学 東京大学 ARPCChem	Effects of precursor materials on the water splitting activity of Ta ₃ N ₅ photocatalysts	第 122 回触媒討論会	2018/9/26
260	高田 剛 久富隆史 片山正士 西山 洋 秋山誠治 堂免一成	信州大学 東京大学 ARPCChem	ソーラー水分解光触媒パネルのコンパクトデザイン	第 122 回触媒討論会	2018/9/26
261	木村達哉 吉田真明 酒多喜久	山口大学	アルカリ土類アミドを利用して調製したタンタル酸窒化物の光触媒特性	第 122 回触媒討論会	2018/9/26
262	平町雄一 吉田真明 酒多喜久	山口大学	バリウム-チタン混合酸化物の H ₂ O 分解反応に対する光触媒特性	第 122 回触媒討論会	2018/9/26
263	徳留 弘優 奥中 さゆり Q.Wang 久富隆史 中林麻美子 柴田直哉 山田太郎 堂免 一成	ARPCChem 東京大学	ITO コロイドを導電性メディエーターとして用いた塗布型光触媒シートによる Z スキーム水分解	第 122 回触媒討論会	2018/9/26
264	Yuriy Pihosh, 片山正士 山田太郎 佐々木豊 Masahiro Tosa 堂免一成	東京大学	Improvement of the Onset Potential on Boron Doped-Ta ₃ N ₅ Photoanodes by Co-sputtering Process for Efficient Photoelectrochemical Water Splitting	14th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures	2018/10/21

番号	発表者	所属	タイトル	会議名	発表年月日
				in conjunction with 26th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy	
265	東 智弘 佐々木豊 西山 洋 久富隆史 片山正士 嶺岸 耕 山田太郎 堂免一成	東京大学	Photoelectrochemical Water Splitting Reaction using Ta ₃ N ₅ Thin-Film Photoanode and BaTaO ₂ N Particulate Photoanode	International Congress on Pure & Applied Chemistry Langkawi	2018/11/1
266	工藤昭彦	東京理科大学	Photocatalytic CO ₂ Reduction using Water as an Electron Donor	International Conference on Emerging Advanced Nanomaterials (ICEAN)	2018/11/2
267	工藤昭彦	東京理科大学	Photocatalytic water splitting and CO ₂ reduction	Ewha Chemistry and Nanoscience International Symposium (ECNIS) 2018	2018/11/15
268	千川直起 伊與木健太 堤内 出 C.Watcharop 武脇隆彦 大久保達也 脇原 亨	東京大学	Fast synthesis of CON-type zeolite	13th Korea-Japan Symposium on Materials and Interfaces	2018/11/22
269	関和彦 D. Murthy 鈴木洋一 松崎弘幸 古部昭広 Z.Wang 井上泰宣 久富隆史 Q.Wang 高田剛 S.Chen 堂免一成	AIST 東京大学 徳島大学	Transient absorption and theoretical studies of the effect of Nitridation time on carrier dynamics of Ta ₃ N ₅ Photoelectrodes for overall water splitting	2018 MRS Fall meeting	2018/11/25
270	徳留弘優 奥中さゆり 大冨慎吾 Q.Wang 久富隆史 堂免一成	ARPCChem 東京大学	Loading Effect of Various Metal Oxide Colloids as an Electron Mediator on Visible-light-responsive Photocatalyst Particles in Photocatalyst Panels for Z-scheme Water Splitting	2018 MRS Fall meeting	2018/11/25
271	奥中さゆり	ARPCChem	Improvement of Z-	2018 MRS Fall	2018/11/25

番号	発表者	所属	タイトル	会議名	発表年月日
	徳留弘優 Q.Wang 久富隆史 堂免一成	東京大学	scheme Water Splitting Activity on Nano ITO-mediated Printable Photocatalyst Panels by Loading Co-catalyst	meeting	
272	東 智弘 西山 洋 大塚 結貴 佐々木 豊 久富 隆史 片山 正士 嶺岸 耕 山田太郎 堂免一成	東京大学	水分解用タンデム型セルの構築に向けた透明 Ta ₃ N ₅ 光電極の開発	第 38 回水素エネルギー協会大会	2018/11/29
273	小林宏之 佐藤尚俊 折田政寛 Y.Kuang 兼古寛之 嶺岸耕 山田太郎 堂免一成	ARPCChem 東京大学	Cu(In,Ga)Se ₂ 光触媒水素生成電極の高効率化	第 38 回水素エネルギー協会大会	2018/11/29
274	佐藤楽爾 朴成植 野村淳子 横井俊之	東京工業大学	CON 型メタロシリケート触媒の合成と MTO 反応への応用	第 34 回ゼオライト研究発表会	2018/11/29
275	工藤昭彦	東京理科大学	半導体光触媒による水を電子源とした二酸化炭素還元反応	第 24 回シンポジウム「光触媒反応の最近の展開」東京理科大学 光触媒研究推進拠点平成 29 年度研究成果報告会	2018/11/30
276	工藤昭彦	東京理科大学	金属酸化物および硫化物光触媒を用いた水分解および二酸化炭素還元 — 人工光合成を目指して—	平成 30 年度 応用物理学会 多元系化合物・太陽電池研究会	2018/11/30
277	工藤昭彦	東京理科大学	Development of Photocatalyst Materials for Water Splitting and CO ₂ Reduction of Artificial Photosynthesis	The 10th Asian Photochemistry Conference	2018/12/19
278	工藤昭彦	東京理科大学	資源・エネルギー・環境問題を解決する人工光合成系の構築— 水分解および二酸化炭素還元に関与する光触媒材料の開発 —	高分子学会 水素・燃料電池材料研究会（高分子学会 水素・燃料電池材料研究会）	2019/2/1
279	北崎 聡	TOTO	TOTO のイノベーションへの取り組み	九州オープンイノベーションセンター構想研究会	2019/2/20
280	V.Nandal	AIST	シミュレーションによる	2019 年応用物理	2019/3/9

番号	発表者	所属	タイトル	会議名	発表年月日
	関 和彦 小林宏之 堂免一成	ARPCChem 東京大学	CuIn _{1-x} GaxSe ₂ 光カソード電極の性能特性に及ぼす主要因子の抽出	学会春季講演会	
281	工藤昭彦	東京理科大学	資源・エネルギー・環境問題を解決する人工光合成—光触媒を用いた水分解と二酸化炭素還元—	化学工学会第84年会	2019/3/14
282	久富隆史 Z.Wang 秋山誠治 山田太郎 高田 剛 堂免一成	信州大学 東京大学 ARPCChem	可視光水分解反応に活性な Y ₂ Ti ₂ S ₂ O ₅ 光触媒	日本化学会 第99春季年会	2019/3/16
283	Y.Park V.Polliotto Q.Wang 吉田紘章 久富隆史 高田剛 堂免一成	信州大学 ARPCChem	Y ₂ Ti ₂ S ₂ O ₅ の光触媒活性向上に効果的な助触媒の探索	日本化学会 第99春季年会	2019/3/16
284	高田 剛 姜 君哲 酒多喜久 堂免一成	信州大学 山口大学 東京大学	限界量子収率での水分解実証例	日本化学会 第99春季年会	2019/3/16
285	東 智弘 西山 洋 佐々木豊 大塚結貴 久富隆史 片山正士 嶺岸 耕 山田太郎 堂免一成	東京大学	GaN 基板上に成膜した透明 Ta ₃ N ₅ による光電気化学的水分解反応	日本化学会 第99春季年会	2019/3/16
286	大塚結貴 東 智弘 佐々木豊 西山 洋 片山正士 嶺岸 耕 山田太郎 堂免一成	東京大学	低抵抗 Ta ₃ N ₅ 薄膜電極を用いた太陽光による酸素発生反応	日本化学会 第99春季年会	2019/3/16
287	S.Chen 久富隆史 Z.Wang 高田 剛 堂免一成	信州大学	Enhancement of Hydrogen Evolution Over Selenide Photocatalysts by Co-loading Cocatalysts	第123回触媒討論会	2019/3/20
288	Z.Wang Y.Luo 久富隆史 鈴木清香 高田 剛 手嶋勝弥	信州大学	Effect of cocatalyst loading on Z-scheme overall water splitting using BaTaO ₂ N as a H ₂ evolution photocatalyst	第123回触媒討論会	2019/3/20

番号	発表者	所属	タイトル	会議名	発表年月日
	堂免一成				
289	今井康介 Z.Pan 吉田紘章 Y.Park 東智弘 久富隆史 片山正士 嶺岸耕 堂免一成	東京大学 信州大学 ARPCHEM	硫化法による Y ₂ Ti ₂ O ₅ S ₂ 光触媒の合成と活性化手 法の検討	第 123 回触媒討 論会	2019/3/20
290	工藤昭彦 吉野隼矢 土谷太一 宇田川雄平 高橋侑紘 山口 小笠原 松本 岩瀬顕秀	東京理科大学	Z-scheme photocatalyst systems employing Rh- and Ir-doped metal oxide materials for water splitting under visible light irradiation	Artificial Photosynthesis Faraday Discussion (Royal Society of Chemistry)	2019/3/26
291	工藤昭彦	東京理科大学	光合成と人工光合成	日本学会会議公開 シンポジウム	2019/4/12
292	武脇隆彦 佐藤公則 林幹夫	三菱ケミカル	人工光合成の概要と表面 修飾ゼオライト膜による水 素分離	膜学会 第49年会	2019/5/10
293	佐藤楽爾 朴成植 野村淳子 横井俊之	東京工業大学	Methanol-to-olefins reaction over Ga- containing CON-type metallo-silicate zeolite	17th Korean- Japan Symposium on Catalysis	2019/5/20
294	工藤昭彦	東京理科大学	Photocatalytic Water Splitting and CO ₂ Reduction of Artificial Photosynthesis	International Conference on Photocatalysis and Photoenergy- 2019	2019/5/24
295	坂本尚之 松尾 聡 堤内 出 青島敬之 瀬戸山亨	三菱ケミカル	Reactive separation technology assisted by zeolite membrane for hydrogen utilization	The 8th World Hydrogen Technologies Convention	2019/6/2
296	武脇隆彦 佐藤公則 林 幹夫	三菱ケミカル	人工光合成化学プロセス 研究組合 (Arpchem) の 概要と水素分離膜の進捗 状況	The 8th World Hydrogen Technologies Convention	2019/6/2
297	高田 剛 久富隆史 姜 君哲 酒多喜久 堂免一成	信州大学 山口大学 東京大学	SrTiO ₃ 光触媒を例とした 水分解活性向上の軌跡	第 38 回光がかか わる触媒化学シン ポジウム	2019/6/21
298	星川直樹 伊與木健太 C.Watcharop 大久保達也	東京大学	Fast synthesis of CON- type zeolite	The 19th International Zeolite Conference	2019/7/7

番号	発表者	所属	タイトル	会議名	発表年月日
	脇原 徹			(IZC'19)	
299	武脇隆彦 佐藤公則 林幹夫	三菱ケミカル	人工光合成化学プロセス 研究組合 (Arpchem) の 概要と水素分離膜の進捗 状況	The 19th International Zeolite Conference (IZC'19)	2019/7/7
300	工藤昭彦	東京理科大学	Photocatalytic Materials for Water Splitting and CO2 Reductio	2019 International Symposium on Energy Conversion and Storage Materials	2019/8/2
301	工藤昭彦	東京理科大学	Photocatalytic Materials for Artificial Photosynthesis	The 8th International Conference on Nanoscience and Technology, China	2019/8/18
302	三石雄悟 N.Wang 佐々木豊 奥中めぐみ 草間仁 山田太郎 堂免一成 佐山和弘	AIST 東京大学	複合助触媒を担持した Ta ₃ N ₅ 光電極による水の 酸化反応	2019 年電気化学 秋季大会	2019/9/5
303	Y.Pihosh 嶺岸 耕 片山正士 山田太郎 東 智弘 佐々木豊 堂免一成	東京大学	Enhanced photocatalytic water splitting on a single crystalline Ta ₃ N ₅ nanorods	2019 E-MRS Fall Meeting	2019/9/16
304	Y.Pihosh 嶺岸 耕 片山正士 東 智弘 山田太郎	東京大学	Enhanced Photocatalytic Water Splitting on a Single Crystalline Ta ₃ N ₅ Nanorods Prepared by	Solar Fuels	2019/10/12

番号	発表者	所属	タイトル	会議名	発表年月日
	佐々木豊 堂免一成		Glancing Angle Deposition Technique		
305	工藤昭彦	東京理科大学	Photocatalytic and Photoelectrochemical Water Splitting and CO2 Fixation aiming at Artificial Photosynthesis	The 5th International Symposium on Energy Chemistry & Materials	2019/10/20
306	工藤昭彦	東京理科大学	Photocatalyst materials for artificial photosynthesis	The 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies	2019/10/31
307	谷 忠昭 西見大成	ARPCChem	光触媒による水の光分解 －電子構造の分析と性能 向上に関する考察－	画像関連学会連合 会第 6 回秋季大 会	2019/10/31
308	徳留弘優 奥中さゆり 大冨慎吾 池田 猛 堂免一成	ARPCChem 東京大学	Enhancement of Z- scheme Water Splitting Activity on Printable Photocatalyst Sheets by Controlling Electronic Properties of a Transparent Conductive Colloid	nanoGe fall meeting 2019	2019/11/5
309	V.Nandal D.H.K. Murthy 鈴木洋一 松崎弘幸 古部昭広 岩瀬顕秀 工藤昭彦 堂免一成 関 和彦	AIST 徳島大学 東京理科大学 東京大学	Theoretical Investigation of Ultrafast Carrier Dynamics in Ir doped SrTiO3 Particulate System	ICARP2019	2019/11/20

番号	発表者	所属	タイトル	会議名	発表年月日
310	関和彦 D.Murthy 鈴木洋一 松崎弘幸 古部昭広 Z.Wang 井上泰宣 久富隆史 堂免一成	AIST 徳島大学 ARPCHEM 信州大学 東京大学	水の全分解反応を示す可 視光応答粉末系光触媒 Ta ₃ N ₅ のキャリアダイナミ クス	第 38 回固体・表 面光化学討論会	2019/11/21
311	工藤昭彦	東京理科大学	Semiconductor Photocatalysts for CO ₂ Reduction using Water as an Electron Donor	3rd International Solar Fuels Conference / International Conference on Artificial Photosynthesis- 2019	2019/11/22
312	工藤昭彦	東京理科大学	Powder-based Photocatalysts for CO ₂ Reduction using Water as an Electron Donor	The 3rd International Symposium on Recent Progress of Energy and Environmental Photocatalysis	2019/11/30
313	伊與木健太 千川直起 C.Watcharop 大久保達也 脇原徹	東京大学	CON 型ゼオライトの高速 合成	第 35 回ゼオライト 研究発表会	2019/12/5
314	徳留弘優 奥中さゆり 大冨慎吾 池田 猛 堂免一成	TOTO	Effect of Electronic and Structural Properties of Transparent Conductive Colloid Mediator on Z-scheme Water Splitting over	MRS fall meeting 2019	2019/12/5

番号	発表者	所属	タイトル	会議名	発表年月日
			Printable Photocatalyst Sheets		
315	工藤昭彦	東京理科大学	光触媒材料を用いた人工光合成	第5回「ゼロエミッションを目指したC1 化学触媒システム開発研究会」	2019/12/10
316	三石雄悟 W.Nini 佐々木豊 奥中さゆり 草間仁 山田太郎 堂免一成 佐山和弘	AIST 東京大学	一水分解による水素製造と二酸化炭素の資源化一	AIST 太陽光発電研究 成果報告会 2019	2019/12/17
317	工藤昭彦	東京理科大学	人工光合成を目指した水分解および二酸化炭素還元光触媒材料の開発	先進触媒シンポジウム	2020/3/5
318	工藤昭彦	東京理科大学	半導体光触媒を用いた水分解と二酸化炭素還元	日本化学会第100春季年会	2020/3/23
319	Y.Luo 鈴木清香 手嶋勝弥	信州大学	Flux Growth of BaTaO ₂ N Crystals with Spatially Charge-Separation Facets for Visible-Light-Driven H ₂ Production	2020 MRS Spring Meeting	2020/4/13
320	久保美和子 沖林浩平 真野稜大 小嶋美佐子 大幸裕介 本多沢雄 岩本雄二	名古屋工業大学	Polymer-derived H ₂ -selective SiCH organic-inorganic hybrid membranes for solar hydrogen production via photoelectrochemical water-splitting	The 16th International Conference on Inorganic Membranes (ICIM 16)	2020/6/29

番号	発表者	所属	タイトル	会議名	発表年月日
321	河瀬 侑大 東 智弘 品川 竜也 堂免 一成 高鍋 和広	東京大学 信州大学	酸素生成用窒化タンタル 光電極の特性評価と表面 修飾法の開発	第 126 回 触媒討 論会	2020/9/16
322	高田 剛 J.Junzhe 酒多喜久 中林麻美子 柴田直哉 V.Nandaal 関 和彦 久富隆史 堂免一成	信州大学 山口大学 東京大学 AIST	量子収率約 100%で水を 分解する光触媒の構造と 機能	第 126 回 触媒討 論会	2020/9/16
323	久富隆史 ジャダーブシュ ラッター 長谷川柊太 堂免一成	信州大学 グアナフアト 大 東京大学	ペロブスカイト型酸化物前 駆体から合成した BaTaO ₂ N 粉末の光触媒 活性.	第 126 回 触媒討 論会	2020/9/16
324	海野優樹 山方 啓 酒多喜久	山口大学 豊田工業大学	H ₂ O 分解反応に対する Na ₂ Ti ₆ O ₁₃ の光触媒特 性	第 126 回 触媒討 論会	2020/9/16
325	酒多喜久	山口大学	H ₂ O 分解反応に高効率 で作用できる酸化物光触 媒の開発	第 11 回触媒科学 研究発表会	2020/11/5
326	河瀬 侑大 東 智弘 品川 竜也 岸本 史直 片山 正士 堂免 一成 高鍋 和広	東京大学 信州大学	酸素生成用窒化タンタル 透明光電極の安定性向上 に向けた表面修飾法の開 発	第 39 回光がかか わる触媒化学シン ポジウム	2020/11/27
327	東 智弘 西山 洋 佐々木 豊 河瀬 侑大	東京大学 信州大学	透明基板上に成膜した高 性能 Ta ₃ N ₅ 光電極によ る酸素生成反応	第 39 回光がかか わる触媒化学シン ポジウム	2020/11/27

番号	発表者	所属	タイトル	会議名	発表年月日
	高鍋 和広 堂免 一成				
328	海野優樹 山方 啓 酒多喜久	山口大学 豊田工業大学	トンネル構造を有する酸化 物 Na ₂ Ti ₆ O ₁₃ の H ₂ O 分解反応に対する光触媒 特性	第 39 回光がかか わる触媒化学シン ポジウム	2020/11/27
329	山田太郎 西山 洋 堂免一成	東京大学	Solar hydrogen evolution by a large scale water-splitting system empowered by an Al:SrTiO ₃ -based photocatalyst	The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2020)	2020/12/2
330	Y.Pihosh V.Nandal 関 和彦 堂免一成	東京大学 AIST	1D Nanostructure Materials for the Energy Conversion	IEEE International Conference on “Nanomaterials: Applications & Properties	2020/11/9
331	谷 忠昭 西見大成 内田孝幸 山口友一 工藤昭彦	日本写真学会 ARPCHEM 東京工芸大学 東京理科大学	光触媒による水の全分解: Z スキーム系の電子構造 の研究	第 39 回固体・表 面光化学討論会	2020/11/13
332	谷 忠昭 西見大成 内田孝幸 山口友一 工藤昭彦	日本写真学会 ARPCHEM 東京工芸大学 東京理科大学	全水分解用光触媒 Z スキ ームシステムの電子構造 の研究	2020 年度日本写 真学会 秋季大会	2020/12/10
333	岩本雄二	名古屋工業大 学	Polymer-derived ternary SiCH inorganic-organic hybrid membranes for	ICACC 2021	2021/1/11

番号	発表者	所属	タイトル	会議名	発表年月日
			purification of solar hydrogen		
334	高田 剛 堂免一成	信州大学 東京大学	量子収率約 100%で水を分解する光触媒の開発	第 81 回光機能材料研究会	2021/3/1
335	岩本雄二	名古屋工業大学	ソーラー水素精製用有機・無機ハイブリッド膜の合成と評価	2020 年度 膜工学 春季講演会	2021/3/9
336	久富隆史 Z.Wang Y.Luo J.J.Vequizo 鈴木清香 山方啓 高田剛 手嶋勝弥 堂免一成	信州大学 豊田工業大学 東京大学	フラックス法で合成した BaTaO ₂ N の光触媒活性と反応条件の検討	第 127 回触媒討論会	2021/3/16
337	海野優樹 山方 啓 酒多喜久	山口大学 豊田工業大学	トンネル構造を有する Na ₂ Ti ₆ O ₁₃ の H ₂ O 分解反応に対する光触媒活性	第 127 回触媒討論会	2021/3/16
338	工藤昭彦	東京理科大学	Photocatalytic water splitting and carbon dioxide reduction of artificial photosynthesis using metal oxide and sulfide materials	The 8th International Congress on Ceramics	2021/4/25
339	岩本雄二	名古屋工業大学	A Hydrostable Mesoporous Gamma Alumina Membrane Modified with Polymer-Derived Si-C-H Organic-Inorganic Hybrid	8th International Congress on Ceramics	2021/4/29

番号	発表者	所属	タイトル	会議名	発表年月日
340	岩本雄二	名古屋工業大学	Polymer-Derived SiCH Ternary Inorganic-Organic Hybrid Membranes for Solar Hydrogen Production via Photoelectrochemical water-splitting	8th International Congress on Ceramics	2021/4/29
341	岩本雄二 久保美和子 S.Bernards 本多沢雄 大幸祐介	名古屋工業大学 Limoges 大学	Polymer-derived SiCH organic-inorganic hybrid membranes for solar hydrogen production via photoelectrochemical water-splitting	14th International Conference on Solid State Chemistry	2021/6/16
342	Y.Pihosh 堂免一成	東京大学	1D Nanostructure Materials for the Energy Conversion	Webinar on Energy Materials and Technology	2021/6/25
343	工藤昭彦	東京理科大学	Water splitting and carbon dioxide reduction using photocatalysts	The 19th International Nanotech Symposium & Exhibition	2021/7/7
344	永野孝幸	JFCC	水素分離膜の高透過率化	2021 年 JFCC 研究発表会	2021/7/15
345	谷 忠昭 西見大成 内田孝幸 山口友一 工藤昭彦	日本写真学会 ARPCHEM 東京工芸大学 東京理科大学	全水光分解用光触媒 Z スキームシステム: 固体物性的評価	2021 年度日本写真学会年次大会	2021/7/21
346	C.M.Pelicano 猿山雅亮 寺西利治	京都大学	Colloidal PtRu Bimetallic Nanoparticles as Efficient Cocatalysts for Photocatalytic H ₂ Evolution	International solar fuels conference 2021	2021/7/26

番号	発表者	所属	タイトル	会議名	発表年月日
347	V.Nandal 東海林良太 松崎弘幸 古部昭広 L.Lin 久富隆史 堂免一成 関 和彦	AIST 徳島大学 信州大学 東京大学	Charge carrier kinetics of oxysulfide photocatalyst: Design routes for efficient overall water splitting	International Solar Fuels Conference 2021	2021/7/26
348	Y.Pihosh 堂免一成	東京大学	1D Nanostructure Materials for the Energy Conversion	International Solar Fuels Conference 2021	2021/7/26
349	工藤昭彦	東京理科大学	人工光合成を目指した光 触媒開発	2021 年電気化学 秋季大会	2021/9/8
350	谷 忠昭 西見大成 内田孝幸 山口友一 工藤昭彦	日本写真学会 ARPCChem 東京工芸大学 東京理科大学	光触媒 Z スキームによる 水の光分解: 光誘起電荷 移動過程	2021 年光化学討 論会	2021/9/14
351	東海林良太 V.Nandal 松崎弘幸 関和彦 古部昭広 L.Lin 久富隆史 堂免一成	AIST 徳島大学 信州大学	過渡吸収分光法を用いた 可視光吸収酸硫化物光触 媒のキャリアダイナミクスの 解明	2021 年光化学討 論会	2021/9/14
352	堤内 出	三菱ケミカル	人工光合成型化学プロセ スの実現に向けた取り組 み	日本金属学会 2021 年秋季大会	2021/9/15
353	徳留弘優 池田猛 大図慎吾 奥中さゆり 堂免一成	TOTO 東京大学	キャリア制御した導電性コ ロイドを含む塗布型光触 媒シートにおける可視光 Z スキーム水分解	第 128 回触媒討 論会	2021/9/15

番号	発表者	所属	タイトル	会議名	発表年月日
354	澤田真人 松本 剛 保田修平 野村淳子 横井俊之	東京工業大学	界面活性剤共存下における CON 型ゼオライトの合成と MTO 触媒特性	第 128 回触媒討論会	2021/9/15
355	工藤昭彦	東京理科大学	Artificial photosynthesis using powdered photocatalyst materials	The 4th Energy Future Conference	2021/10/18
356	徳留弘優	TOTO	光触媒印刷膜を利用したソーラー水素製造	第 11 回 CSJ 化学フェスタ	2021/10/19
357	C.M.Pelicano 猿山雅亮 寺西利治	京都大学	Bimetallic synergy in RuNi solid-solution alloy cocatalyst for highly efficient photocatalytic H ₂ production	nanoGe Fall Meeting	2021/10/21
358	工藤昭彦	東京理科大学	光触媒を用いた人工光合成	第 13 回スマートエネルギー技術研究センターシンポジウム	2021/10/28
359	工藤昭彦	東京理科大学	Photocatalytic water splitting and carbon dioxide reduction as artificial photosynthesis	The 11th Asian Photochemistry Conference	2021/11/1
360	澤田真人 松本 剛 保田修平 野村淳子 横井俊之	東京工業大学	CON 型ゼオライト合成における界面活性剤の共存効果と MTO 触媒特性	第 51 回石油・石油化学討論会	2021/11/11
361	永野孝幸	JFCC	人工光合成 ～水素／酸素分離膜の開発～	2021 年第 10 回 JFCC 技術研究委員会	2021/11/11

番号	発表者	所属	タイトル	会議名	発表年月日
362	V.Nandal Y.Pihosh 東 智弘 関和彦 堂免一成	AIST 東京大学	Determining Fundamental Losses in Ta ₃ N ₅ -nanorods Photoanodes for Efficient Solar Water Oxidation	The 9th International Symposium on Surface Science	2021/11/28
363	西見大成	ARPCChem	光触媒を利用した CO ₂ フ リー水素の製造	日本写真学会・光 機能性材料セミナ ー	2021/12/1
364	東海林良太 V.Nandal 松崎弘幸 関和彦 古部昭広 L.Lin 久富隆史 堂免一成	AIST 徳島大学 信州大学	可視光で水の全分解可能 な酸硫化物系粉末光触媒 のキャリアダイナミクス	第 40 回固体・表 面化学討論会	2021/12/1
365	堤内 出	三菱ケミカル	人工光合成の実現に向け た取り組み	SPE 日本支部講 演会	2021/12/10
366	永野孝幸	JFCC	人工光合成 ～水素／酸 素分離膜の開発～	2021 年 JFCC 研 究技術等報告会	2021/12/16
367	澤田真人 松本 剛 大須賀遼太 野村淳子 横井俊之	東京工業大学	Direct crystallization of CON-type aluminosilicate zeolite in the presence of surfactant and its physicochemical and catalytic properties	The International Chemical Congress of Pacific Basing Societies 2021	2021/12/16
368	工藤昭彦	東京理科大学	Artificial photosynthesis using heterogeneous photocatalysts and photoelectrodes	The International Chemical Congress of Pacific Basing Societies 2021	2021/12/19
369	工藤昭彦	東京理科大学	CO ₂ reduction using water over semiconductor metal	The International Chemical	2021/12/19

番号	発表者	所属	タイトル	会議名	発表年月日
			oxide and sulfide photocatalysts	Congress of Pacific Basing Societies 2021	
370	徳留弘優	TOTO	光触媒印刷膜を利用したZスキーム水分解によるソーラー水素製造	技術情報協会主催セミナー「人工光合成を利用した資源・エネルギー変換システムの開発」	2022/1/26
371	小寺正徳 三石雄悟 小西由也 佐山和弘	AIST	ロボットを用いた酸素生成用助触媒の高速スクリーニング	日本化学会 第102 春季年会	2022/3/23
372	C.M.Pelicano 猿山雅亮 寺西利治	京都大学	水分解光触媒用 PtRu 合金ナノ粒子助触媒の開発	日本化学会 第102 春季年会	2022/3/23
373	西山 洋 山田太郎 堂免一成	東京大学	太陽光による 100m ² 大規模光触媒リアクターからの酸水素ガス生成	第 129 回触媒討論会	2022/3/28
374	堤内 出	三菱ケミカル	人工光合成の実現に向けた取り組み	日本液体清澄化技術工業会	2022/5/19
375	西山 洋 山田太郎 堂免一成	東京大学	A 100m ² scale photocatalytic solar hydrogen production system from water	TOCAT9	2022/7/24
376	S.Nandy S.Chen H.Li 久富隆史 高田 剛 堂免一成	信州大学	Photocatalyst sheets employing oxysulfides for Z-scheme water splitting at ambient pressure	TOCAT9	2022/7/24
377	武脇隆彦	三菱ケミカル	人工光合成化学プロセスPJの概要と水素分離膜の開発	第 15 回日本化学連合シンポジウム	2022/3/8

契約管理番号：	14100349-0
---------	------------

Ⅲ. 研究開発成果について(2019 年中間評価時版)

Ⅲ.1 事業全体の成果

Ⅲ.1.1 事業全体の成果の概要

本事業では、以下の項目について研究開発を行っている。

研究開発項目① ソーラー水素等製造プロセス技術開発（革新的光触媒）

- ①-a ソーラー水素を製造するために重要な要素技術である光触媒や助触媒、水素分離膜、及びこれらのモジュール化技術（略称：光触媒）
- ①-b 水分解で発生した水素と酸素を安全に分離する分離膜及びモジュール化技術（略称：分離膜）

研究開発項目② 二酸化炭素資源化プロセス技術開発（プラスチック原料等基幹化学品への変換触媒）

水素と二酸化炭素を反応させて基幹化学製品である低級オレフィンを合成する触媒とプロセス技術（略称：合成触媒）

光触媒の開発では、各材料系において組成制御と高品質化の検討を行った。特に波長 600-700nm に吸収端を持つ材料系（酸化物系、酸窒化物系、酸硫化物系、カルコゲナイド系）について、合成法、後処理法、表面処理法の検討を行い、更に光触媒表面及び助触媒との界面の低欠陥化を実施した。助触媒の開発では、助触媒の材料系として固体系および錯体系の 2 種類について、材料探索や性能向上と、光触媒との良質界面形成の検討を行い、変換効率向上に貢献する系を見出した。水素発生用光触媒シート及び酸素発生用光触媒シートを組み合わせたパラレルセルを作成し、中間目標である太陽エネルギー変換効率 3% を達成した。また、1100 時間以上安定運用可能な光酸素発生シートを試作した。更に、製造コストに優れる粉末光触媒シートを試作し、太陽エネルギー変換効率 1% 以上を達成した。光触媒等のモジュール化の個別要素技術の確立に関しては、スケールアップに向けて各種のセル、パネル、モジュールを試作した。

分離膜の開発では、水素と窒素の混合ガス系で高い透過係数を持つ複数の分離膜を開発し、単独使用、または組み合わせ使用の双方を考慮して水素・酸素分離材料候補を抽出した。分離膜材料としてゼオライト膜、シリカ膜、炭素膜の 3 種類を並行して検討した結果、いずれの材料においても、水蒸気存在下においての水素／窒素混合ガスの 6 時間流通後の透過性能の自主中間目標値を達成した。また分離膜モジュールの検討では、安全流路設計を目的とした、実機想定の水素／酸素混合ガスを用いた検討のフェーズに入った。

合成触媒の開発では、低級オレフィンを選択的に製造するために、3 種類の新たな触媒及びプロセスの検討を継続した。第一は、低級オレフィン高選択性 FT (Fischer-Tropsch) 触媒プロセスであり、第二は FT/クラッキング触媒プロセス (FT 合成反応で生成した炭素数 5 以上の炭化水素のクラッキング反応を組み合わせた低級オレフィン製造プロセス) であり、第三はメタノール合成/MTO (Methanol to Olefins) 触媒プロセス (メタノール合成反応と MTO 合成反応を連続的に実施可能な触媒プロセス) である。検討の結果、

メタノール合成／MTO 触媒プロセスと FT／クラッキング触媒プロセスについて、中間目標であるオレフィンへの水素又は炭素の導入率 80%（ラボレベル）を達成した。更に、既存の触媒をはるかに超える耐スチーム性を有するゼオライト触媒を見出した。反応プロセスの最適化及び小型パイロットでの実証等に関しては、メタノール合成／MTO 触媒プロセスを選択し、小型パイロットプラントを設計・導入し、プロセス検証のステージに入った。

今後、本事業の成果を実用化するためには、以下の視点での重点的な研究開発が必要と考えられる。

- ◆ 光触媒
 - ・光触媒及び助触媒の更なる改良・複合化・高品質化・長寿命化。
 - ・モジュールの高効率化・安定化・大型化。
- ◆ 分離膜
 - ・水蒸気存在下における酸素含有系での安全なモジュールによる性能確認。
- ◆ 合成触媒
 - ・商業スケールの前段階となる大型パイロット実証へ向けたスケールアップ。

2019 年 8 月時点における、各テーマの達成状況は、以下のとおりである。

光触媒の開発は、比較的短波長に応答する材料により得られた開発指針を取り入れつつ、更なる変換効率向上が期待できる波長 600nm 以上に吸収端を持つ材料系を中心に、合成法、組成制御等による高品質化の検討を継続した。これにより、2018 年度に太陽エネルギー変換効率 5.5%を達成した。2019 年度中間目標である太陽エネルギー変換効率 7%も、年度末までに達成見込みである。助触媒については、太陽エネルギー変換効率 7%の達成候補となる光触媒材料系に対して最適な助触媒材料系の探索や性能向上を行った。助触媒と光触媒の界面の設計等については、候補となる光触媒と助触媒との良質界面形成や電荷分離に有効なコンタクト層の探索及びプロセス検討を継続した。さらに光触媒や助触媒の表面や界面への修飾薄膜の導入等により、助触媒も含めた光触媒の安定性向上を図った。これにより、光触媒寿命の数値目標の達成に向けての検討を継続した。特筆すべき成果として、助触媒の自己再生機能を持たせることで、1,100 時間の耐久性を有する助触媒系の構築に成功した。触媒モジュールの設計等については、2019 年度に試作するモジュール方式の決定に向けて、光触媒材料系に依存しない技術課題への対応策の検討を実施し、数多くの有益な知見を得た。合わせて分離膜モジュールとの連結整合性についての検討を行い、光触媒パネルを装着した反応器全体の構造及び構成について有益な知見を得た。これらの知見を基に光触媒モジュールを試作し、フィールドテストを開始した。

分離膜の開発は、ゼオライト系、シリカ系、炭素系のそれぞれの膜材料系について、実際の使用環境等を想定した条件での更なる高性能化が達成された。更に、モジュール化を念頭においた製膜方法が検討され、有益な知見が得られた。分離膜のモジュール化技術については、方式 A および方式 B の 2 つの分離方式に関して、実際の使用環境等を想定した条件下において、安全に分離できるモジュールの構造及び仕様が検討され、有益な知見が

得られた。更に、光触媒モジュールとの連結整合性についての課題の抽出が行われた。

合成触媒の開発は、メタノール合成プロセスについては、反応分離膜モジュールのコンパクト化に向け、膜支持体の形状・材料、製膜条件の探索検討を継続し、有益な知見を得た。また膜の接合法・シール技術の開発も進めた。MTO反応プロセスについては、炭素数2、3、4の目的別オレフィン合成触媒の開発、その触媒の大量合成技術及び成形・造形成技術開発を進めた。さらに以上の各合成・反応プロセスを、シミュレーターを用いたケーススタディーにより、最適化検討を継続し、小型パイロット改造の基礎検討を行い、有益な知見を得た。

今後、本事業の成果を実用化するためには、2021年度の本PJの終了に向けて、以下の視点での重点的な研究開発が必要と考えられる。

- ・ 光触媒の開発に関しては、光触媒シートとしての高性能化、寿命の確認。生成ガスの移送を含めたモジュール構造の設計・試作・大型化。
- ・ 分離膜の開発に関しては、水蒸気存在下における酸素含有系での安全なモジュールによる性能確認。
- ・ 光触媒シート＋分離ユニット一体型パネルの試作に関しては、フィールドテスト・実機化での課題把握（性能、製造コスト、プロセス最適化等）に関し、重点的な研究開発。
- ・ 合成触媒の開発に関しては、商業スケールの前段階となる大型パイロット実証へ向けたスケールアップ。

III.1.2 中間目標達成状況

研究開発項目 (個別テーマ)	研究開発目標 (2019年度の間目標)	成果 (現時点)	達成度	今後の課題と 解決方針
①-a 光触媒	・光触媒等のエネルギー変換効率7%の達成	・タンデムセルで $\eta = 5.5\%$ を達成	△	光アノードの光電流向上、動作電位最適化での年度内目標達成
	・小型バッチ式でエネルギー変換効率を最大限引き出すモジュールの設計	・加圧型モジュール、常圧型水分解パネルを試作	○	実触媒シートを導入しての評価
①-b 分離膜	・モジュールベースで水素を安全に分離する技術の確立	・水素/酸素混合ガス分離のための概略プロセスを設計	○	光触媒シート＋分離一体型モジュールでの評価
② 合成触媒	・投入二酸化炭素由来炭素の目的とする炭素数2、3、4の単独オレフィンへの導入率として、それぞれ50%（ラボレベル）の達成	・ラボレベルにおいて、目的オレフィン収率(1パス) C2:59%, C3:60%, C4:43%を達成	△	・修飾法等によるC4収率向上 ・リサイクルを含めた実プロセス想定条件での評価
	・コストシミュレーションによる反応プロセスの最適化を行い、目的とする単独オレフィン製造用の小型パイロットの仕様を確立	・小型試験装置ベースでのシミュレータを構築	△	・経済性評価による最適なプロセスの選定

◎ 大きく上回って達成、○達成、△2019年度末に達成見込み、×未達

Ⅲ.1.3 成果の意義

化学産業は我が国の一大産業であり、高い国際競争力を誇る製品を多数生み出している一方で、化石資源を大量に消費し、二酸化炭素排出量も多い。地球温暖化が懸念され、輸入に頼る石油の価格上昇や枯渇リスクに直面する中、化学品製造の革新的イノベーションの実現により、こうした課題を乗り越えていくことが急務となっている。

革新的イノベーションとして位置付けられる人工光合成の研究は 20 世紀中盤ころから注目を集め、ホンダフジシマ効果、堂免の可視光水分解触媒の発見等、日本が世界の最先端に位置するが、TiO₂ 触媒による有機物の分解が環境触媒に応用、実用化されている以外、エネルギー製造、化学品製造への応用はまだ例がなく、非常に高難度の scientific な研究であるが、これを実現することで上記課題を解決するものである。

具体的には、二酸化炭素と水を原料に太陽エネルギーでプラスチック原料等の基幹化学品を製造する革新的技術を確認し、太陽エネルギーにより水から水素を製造する光触媒のエネルギー変換効率の 10%以上への飛躍的向上等を図る。それにより、2030 年に既存のオレフィン製造量の 20%を本技術により代替し、オレフィン製造のエネルギーを原油換算で 23.7 万 kl/年削減し、省エネルギーと二酸化炭素の原料化により、排出される二酸化炭素を 848 万トン/年削減するなど、将来にわたる基幹化学品の持続的な確保を実現する。

現在までの研究の結果、水素生成用光触媒材料・酸素生成用光触媒材料については順調に高性能化が進展中であり、これらを組み合わせたパラレルセルにおいて、中間目標である太陽エネルギー変換効率 3%を達成した。また、水中に沈めて太陽光を当てるだけで、水を分解して水素と酸素を発生させることが可能な混合粉末型光触媒シートの開発にも成功し、太陽エネルギー変換効率の 1.1%を達成した。混合粉末型光触媒シートは非常にシンプルな構造を有しており、大面積化と低コスト化に適しているため、安価な水素を大規模に供給できる可能性が示された。

分離膜については、検討して来た 3 種類の材料について、水蒸気存在下における自主中間目標を達成した。分離膜モジュールの検討では、実機想定の水素/酸素混合ガスを用いた検討のフェーズに入った。このように、実使用条件に近い条件下での検討を進めることで、実用化に向けた研究が加速した。

合成触媒については、2016 年度末の最終目標である水素または二酸化炭素由来の炭素の低級オレフィン収率 80% (ラボレベル) を達成した。小型パイロット設備での実証試験により、次期大型パイロット装置等の設計に必要な基礎データを取得し、スケールアップへ向けたプロセスシミュレーターを完成させることにより、小型パイロット規模でのプロセス確立を確立する。

前回中間評価 (2016 年 10 月 17 日) 以降における成果の意義は、以下のとおりである。

本プロジェクトにおける「実用化の考え方」は、「当該研究開発で確立した「高効率なソーラー水素製造用光触媒」、「水素/酸素分離膜」、「オレフィン合成触媒」の 3 つの新規化学プロセスについて、工業化を目的とした試験設備での実証を可能とする技術を確認する

こと」と定義される。この定義に基づき、2017年以降に得られた成果の意義は、以下の「実用化に向けた戦略」に反映される。すなわち、「国内での小型実証後（ソーラー水素自身及びブルー化学品）、世界市場において、ケミカルを作るのではなく、革新的CCUプロセス、省エネ技術を提供・利用する事業を展開し、気候変動問題に貢献する」。具体的には、

- ・原料はメタン、CO₂、ソーラー水素。原料転換を主体とし、後段は既設製造ライン。
- ・機能化学品に△CO₂の価値の最大化を加える（利益率の向上）。
- ・エネルギーユニットは、火力発電から太陽光/風力発電＋蓄電への転換
- ・エネルギー多消費プロセスの超省エネプロセスへの転換
 (例) 分離技術：蒸留 ⇒ 分離膜 平衡制約反応 ⇒ 反応分離プロセス
 酸素製造用深冷分離 ⇒ 排熱利用 PSA

各テーマから得られた研究成果の、実用化の見通しを以下に示す。

	課題	対応
光触媒・分離膜	<ul style="list-style-type: none"> ➢ 工業的光触媒製造 →光触媒製造のスケールアップ →大面積光触媒モジュール製造技術 ➢ 工業的分離膜製造 →大面積製膜・モジュール製造技術 	本事業の中で対応方法の見通しを付ける。
	<ul style="list-style-type: none"> ➢ 光触媒シート＋分離ユニット一体型モジュールの設計、実証運転 	一体化モジュールのフィールドテストの実施、実用化時の問題点把握
合成触媒	<ul style="list-style-type: none"> ➢ 小型パイロットプラントからのスケールアップ ➢ コンパクト膜モジュールの開発 	本事業の中で、スケールアップ因子と関係式を把握する。
全体	<ul style="list-style-type: none"> ➢ 全体設備投資額の抑制 ➢ 実用化実施者の選定、具体的な取り進め 	<ul style="list-style-type: none"> ➢ CH₄原料互換プロセスの確立によるCO₂原料起点の形成 ➢ 協業希望企業、国と交渉中

これらの技術の波及効果としては、以下のものが考えられる。

● 製品イメージ等

➤ 小規模水素製造設備への展開

- 水素ステーション、燃料電池への水素供給
- 水素社会へのシフト促進

➤ 省エネ型化学プロセス(分離技術)への展開

- 分離・精製： アルコール濃縮、LNG製造(CH₄/CO₂分離)等
- 反応分離： メタノール合成、アンモニア合成等

III.1.4 知的財産の取得

発明が成された場合、速やかに発明届出書を技術組合に提出すること、学会発表等の外部公表についても事前に技術組合に許可願を提出することになっており、発明が特許出願される前に公表されることを防いでいる。その結果、現在までに光触媒関係で 55 件、分離膜関係で 9 件、合成触媒関係で 3 件の国内特許出願が成された。また、光触媒関係で 19 件の PCT 出願、11 件の外国出願が成された。このうち国内特許 1 件、外国特許 1 件が成立済みである。

本プロジェクトの目標である「我が国産業の成長に貢献すること」に鑑み、競合となる外国（含新興国）に対する優位性を確保するため、極力全ての発明について外国出願をする方針とする。

前回中間評価（2016年10月17日）以降

2016年度は19件、2017年度は18件、2018年度は18件、2019年度は3件（8月時点）の国内特許出願が成された。また重要特許に関しては外国出願を行っており、外国出願、PCT出願の数はそれぞれ、2016年度は9件および6件、2017年度は6件および3件、2018年度は10件および4件、2019年度（2019年8月時点）は1件および0件である。また、現時点における特許登録は、国内26件、海外12件である。

III.1.5 成果の普及（代表例）

(1)NEDOによるプレス発表

2015年3月31日 人工光合成の水素製造で世界最高レベルのエネルギー変換効率2%を達成 —化石資源に依存しない基幹化学品製造基盤技術を確立へ—

2016年3月10日 人工光合成を実現する混合粉末型光触媒シートを開発 —太陽エネルギー変換効率1.1%を達成—

前回中間評価（2016年10月17日）以降

- 2016年12月21日 助触媒の自己再生機能を有する光触媒シートを開発
- 2017年3月16日 超高耐久性ゼオライト触媒を開発
- 2018年1月19日 大面積化・低コスト化を実現する新しい光触媒パネル反応器を開発
- 2018年8月27日 非単結晶光触媒で世界最高の水素生成エネルギー変換効率12.5%を達成
- 2018年9月4日 世界初、太陽の可視光を吸収して水を分解する窒化タンタル光触媒を開発
- 2019年1月25日 窒化タンタルからなる赤色透明な酸素生成光電極を開発
- 2019年7月3日 世界初、可視光を利用して水を分解する酸硫化物光触媒を開発

(2)テレビ放送

- 2013年6月17日 NHK クローズアップ現代 “二酸化炭素が資源に！ 夢の人工光合成”
- 2016年6月29日 BS朝日（北海道テレビ） ”とけてゆく スイス 氷河×光×地球の未来”

前回中間評価（2016年10月17日）以降

- 2018年12月13日 フジテレビ FNNプライムニュース デイズ ”世界が注目！ 温室効果ガスを削減する夢の技術 日本発の「人工光合成」“

(3)新聞、インターネット

- 2013年8月10日 東京新聞 “夢ではない「光合成」”
- 2013年10月7日 日経ビジネスオンライン “人類の夢！「人工光合成」研究が加速 「光合成の最大の謎」解明が後押し“
- 2014年4月15日 読売新聞 “「人工光合成」温暖化防げ”
- 2015年11月15日 日刊工業新聞 ”【革新！温暖化対策#01】“夢の技術”人工光合成の開発進む”
- 2016年3月14日 日本経済新聞 “水槽に太陽光を当てただけで水素が発生 光触媒シート”

前回中間評価（2016年10月17日）以降で代表的なもの

- 2016年12月2日 日本経済新聞 “人工光合成 日本が先陣 温暖化対策の切り札 エネの効率生成課題”

2017年5月19日 日本経済新聞電子版 “CO₂ から有機物 「人工光合成」植物超えの高効率も”

2017年5月 日経エコロジー “人工光合成 CO₂ を高付加価値の材料に2030年の実用へ効率上げる”

2017年6月、7月 コンバーテック “人工光合成プラント実現に向けた光触媒技術の開発”

2017年8月 配管技術 “NEDO 人工光合成プロジェクトの概要と最新の研究開発成果”

2017年10月 日経エレクトロニクス “人工光合成 大規模プラントから住宅まで2030年前後の稼働を目指す”

2017年11月23日 日刊工業新聞 “脱炭素技術 世界をリードする日本 人工光合成”

2017年12月18日 日本経済新聞 “資源生み出す「人工光合成」 プラ原料など応用広がる”

2018年1月24日 日経テクノロジーオンライン “大面積化できる「光触媒パネル反応器」自然太陽光で水素生成”

2018年4月 触媒 “CO₂の化学原料としての有効利用：LCA 的見地及び経済的見地からの妥当性”

2018年9月 自動車技術 “人工光合成技術を利用した CO₂ フリー水素の製造”

2018年8月30日 東洋経済オンライン “日本発の夢技術「人工光合成」はここでも来た 太陽光と水から水素を作る”

2018年9月24日 SankeiBiz “三菱ケミカル、TOTO、東大など人工光合成でプラスチックやゴム製造”

2018年10月 Fine Ceramics Report “NEDO 人工光合成プロジェクトのコンセプトと開発状況”

2018年10月17日 日経産業新聞 “CO₂ から樹脂原料作る 人工光合成、光触媒を開発 “

2018年12月 化学工学 “ソーラー水素と CO₂からのオレフィン合成：光半導体触媒による可視光水分解を起点として”

2019年5月 Focus NEDO “炭素循環社会の切り札 人工光合成”

(4)シンポジウム

2015年10月8日 Innovation for Cool Earth Forum “Artificial Photosynthesis”に瀬戸山 PL・堂免 TL が招待講演者として参加

2015年12月9日 日本学術会議公開シンポジウム「人工光合成研究の最前線－資源・環境・エネルギー課題解決と新産業創成のための革新的科学技術開発－」に、瀬戸山 PL・堂免 TL・工藤教授・佐山主席研究員が招待講演者として参加

2016年2月28日 Gordon Research Conference “Renewable Energy: Solar Fuels Challenges for Building Integrated Systems: New Architectures for Hierarchical Structures” に瀬戸山 PL が招待講演者として参加

前回中間評価（2016年10月17日）以降で代表的なもの

2017年2月28日～3月2日 Artificial Photosynthesis: Faraday Discussion において、堂免 TL が Introductory Lecture

2019年6月5日 世界水素技術会議（WHTC）2019において、堂免 TL が Keynote Lecture

2019年9月25日 カーボンリサイクル産学官国際会議 2019において、瀬戸山 PL が招待講演

(5) パネル討論会

2013年10月25日 文部科学省科学研究費補助金新学術領域研究主催「フォーラム：人工光合成」におけるパネル討論「わが国の今後のエネルギー関連基礎研究の進路を考える」に辰巳 PL がパネリストとして参加

2015年3月27日 日本化学会学術研究活性化委員会主催「水素社会と人工光合成」に瀬戸山 PL がパネリストとして参加

2016年3月24日 日本化学会第96春季年会「第6回人工光合成フォーラム」に瀬戸山 PL がパネリストとして参加

前回中間評価（2016年10月17日）以降で代表的なもの

2018年2月14日 内閣府 ボトルネック課題研究会「二酸化炭素の有効利用及び派生技術」におけるパネル王論会において、瀬戸山 PL、早稲田大 松方教授がパネリストとして参加

(5) 成果物の展示

2019年6月4日～5日 世界水素技術会議（WHTC）2019において、本プロジェクトの概要説明のポスター（A0×4枚）、本PJ紹介の動画、および光触媒パネル（30cm角）を展示

2019年6月14日～16日 G20 イノベーション展において、「太陽エネルギーを用いて水から水素を製造するプロセスのデモンストレーション装置（人工光合成プロジェクト）」と題し、水の全分解（30cm角の光触媒パネルにLED照射）を実演。世耕大臣ほか、G20 関係閣僚に対し、瀬戸山 PL が説明を行った。水の全分解の様子は、当日のニュース番組でも全国放送された。

2019年9月25日 カーボンリサイクル産学官国際会議 2019において、光触媒パネルの展示

III.1.6 最終目標達成の可能性

研究開発項目	最終目標 (2021年度末)	達成見通し
光触媒や助触媒及びこれらのモジュール化技術等の研究開発	光触媒等のエネルギー変換効率10%を達成。	水素生成用光触媒材料、酸素生成用光触媒材料に関して、順調に高性能化が進展中であり、最終目標達成は十分可能である。
光触媒や助触媒及びこれらのモジュール化技術等の研究開発	小型フロー形式でエネルギー変換効率を最大化し、長期耐久性も兼ね備えたモジュールを設計。	現在取得中の光触媒パネルに関する様々のパラメータを用いた設計により、最終目標達成は十分可能である。
水素分離膜及びモジュール化技術等の研究開発	水素を安全に分離可能な長期耐久性も兼ね備えたモジュールの設計。 光触媒+分離膜一体型モジュールの評価・実証(記載なかった)	水蒸気存在状態での膜の最適化等と分離膜モジュールの構造最適化を進め、両者を組み合わせて耐久テスト等を行うことにより、最終目標の達成が可能である。100m ² 級の一体型モジュールパイロットでのフィールドテストにより、実機想定プロセスの各種課題の抽出は完了できる見込み。
合成触媒の開発	投入された水素又は二酸化炭素由来の炭素の目的とする炭素数2、3、4の単独オレフィンへの導入率として、それぞれ70%(ラボレベルの達成)。	触媒や反応条件等の最適化、副生物の削減、目的外生成物のリサイクル(実機想定)により、低級オレフィン収率向上が見込める。その実証により目標を上回る性能達成は可能である。
反応プロセスの最適化及び小型パイロットでの実証等	目的とする単独オレフィン製造用の小型パイロット規模プロセスの確立。	小型パイロット設備での実証試験により、次期大型パイロット装置等の設計に必要な基礎データを取得し、スケールアップへ向けたプロセスシミュレーターを完成させることにより目標達成は可能である。

III.1.7 成果物

区分 年度	特許出願			論文		その他外部発表		
	国内	外国	PCT	査読付き	その他	学会発表・講演	新聞・雑誌等掲載	プレス発表
2012FY	3件	0件	0件	0報	0	0件	3件	0件
2013FY	10件	1件	3件	2報	0	15件	1件	0件
2014FY	25件	0件	5件	12報	0	43件	2件	1件
2015FY	20件	8件	10件	13報	0	60件	約50件	1件
2016FY	19件	9件	6件	20報	0	70件	約50件	2件
2017FY	18件	6件	3件	16報	0	43件	約50件	1件
2018FY	18件	10件	4件	13報	0	59件	約60件	3件
2019FY*	8件	1件	0件	4報	0	11件	約20件	1件

*2019年8月19日現在

注)

本事業原簿において、前回(2016年)作成した部分の「三菱化学」「横浜研究所」の記載はそれぞれ、「三菱ケミカル」*1「Science & Innovation Center」*2 に読み替える。

(*1 2017年4月1日に社名変更、*2 2019年4月1日に組織変更)

Ⅲ.2 研究開発項目毎の成果

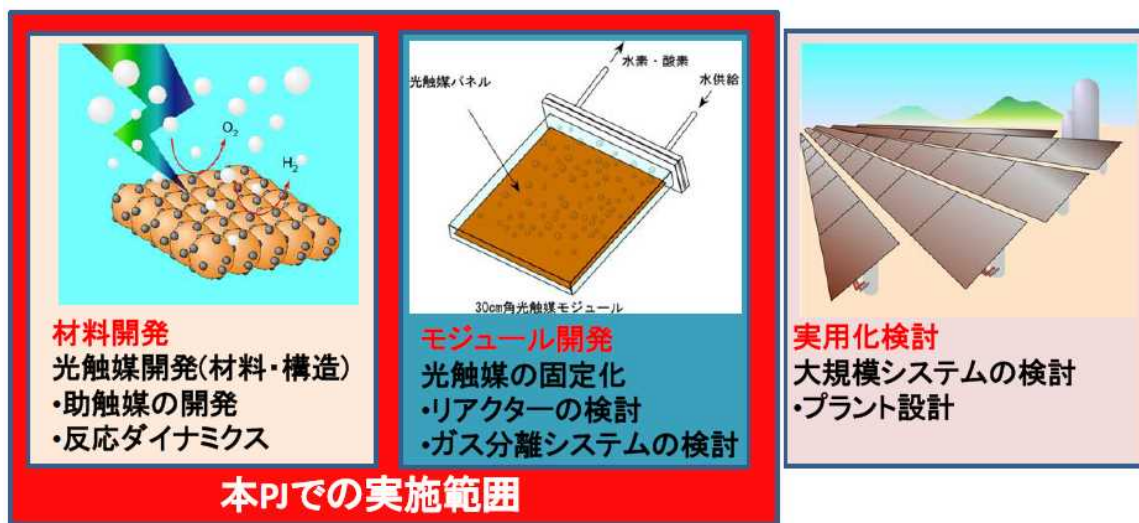
Ⅲ.2.1 ソーラー水素等製造プロセス技術開発（革新的光触媒）（2019 年中間評価時版）

Ⅲ.2.1.1 光触媒や助触媒及びこれらのモジュール化技術等の研究開発

Ⅲ.2.1.1.1 はじめに

1969 年の酸化チタンを用いた光電気化学的水分解（いわゆるホンダ・フジシマ効果）の発見以来、光触媒による水分解に関する研究が精力的に続けられている。従来は、酸化チタンに代表される、紫外光のみが利用可能な光触媒による水分解に関する研究が主流であったが、2006 年には GaN:ZnO を用いた光触媒で、可視光照射下において実験室レベルの水分解が実現可能であることが、本 PJ の光触媒チームリーダーである堂免一成教授（東京大学）らにより報告されている。本技術は、再生可能エネルギーである太陽光の、紫外光のみならず可視光領域のエネルギーも用いて水から水素を生成できる（ソーラー水素を生成可能）という観点で、画期的な技術である。

可視光応答型光触媒を実用化するためには、光触媒活性の向上及び大面積展開に向けた技術開発が必要である。高効率でソーラー水素等を製造できる大面積に展開可能な光触媒システムを開発することが出来れば、経済性の観点からもソーラー水素等の製造がより現実的なものになると見込まれる。また、水分解によるソーラー水素等の製造には酸素発生も伴うため、爆発を避け安全に水素を取り出す技術開発も必要となる。



図Ⅲ.2.1.1.1-1 可視光応答型光触媒を実用化するための取り組み

太陽エネルギーによりソーラー水素等を製造するためには、光照射により電子と正孔の対から成る光励起キャリアを生成する「光触媒」と、光励起キャリアが触媒表面に到達してから水の分解反応等に利用されることを助ける働きをする「助触媒」が必要である。太陽エネルギー変換効率の向上を図るためには、光触媒において「吸収波長の長波長化」と、「量子効率の向上（入射した光子がソーラー水素等生成反応に使われる効率）」を両立する必要がある。地上に届く太陽光の強度は波長 400nm から 800nm の範囲の可視光領域が最も強いため、長波長の光を吸収可能な光触媒開発が必要となる。また従来の多くの光触媒は、その結晶中の欠陥や光触媒／助触媒界面が光励起キャリアの再結合中心として働き、量子効率の低下を招いていると考えられる。そこで本研究開発では、光触媒等の太陽エネ

ルギー変換効率を向上するために、材料の探索や合成手法の開発によって吸収波長を長波長化した光触媒を開発すると同時に、この長波長応答型光触媒の高品質化（低欠陥化）を行う。さらにソーラー水素等の製造において重要な役割を果たす助触媒の材料開発を併せて実施し、助触媒と光触媒の界面を設計等によって最適化する。

光触媒等を大面積に展開するためのモジュール開発は、基板等へ光触媒等を固定した「光触媒パネル」の開発が主体となる。光触媒等を基板に固定する方法は、光触媒材料系及びその合成法等に強く依存するため、用いる長波長応答型光触媒材料系に最適な固定方法を開発する。また、光触媒パネルでは光触媒等が基板に固定されているため、水中の光触媒粒子が攪拌によって移動できる実験系とは異なり、水分解反応等の原料となる水や、反応生成物である水素等、様々な物質の拡散性を確保する必要がある。さらに、水分解によって水素と酸素の混合気体が生成することから、爆発を回避して安全に分離膜モジュールに生成気体を運ぶ構造等の開発が必要となる。

光触媒や助触媒及びこれらのモジュール化技術等の研究開発における、2015年度～2016年度の実施内容は、以下のとおりである。

光触媒については、各材料系において組成制御と高品質化の検討を行う。具体的には、波長 500～600nm に吸収端を持つ材料系の知見を利用して、波長 600～700nm 以上に吸収端を持つ材料系の検討、最適化を継続し、2016年度の間目標である太陽エネルギー変換効率3%を達成する。また、光触媒活性劣化の要因についての解析を継続し、2015年度に策定した光触媒寿命の自主目標を達成する。さらに、モジュール化を視野に入れて、重点的に研究開発を行う材料系候補を絞り込む。

光触媒と助触媒の界面の設計等については、候補となる光触媒材料系に対して最適な助触媒材料系の探索や性能向上を検討すると同時に、コンタクト層を含めた光触媒への助触媒材料の担持方法を確立する。

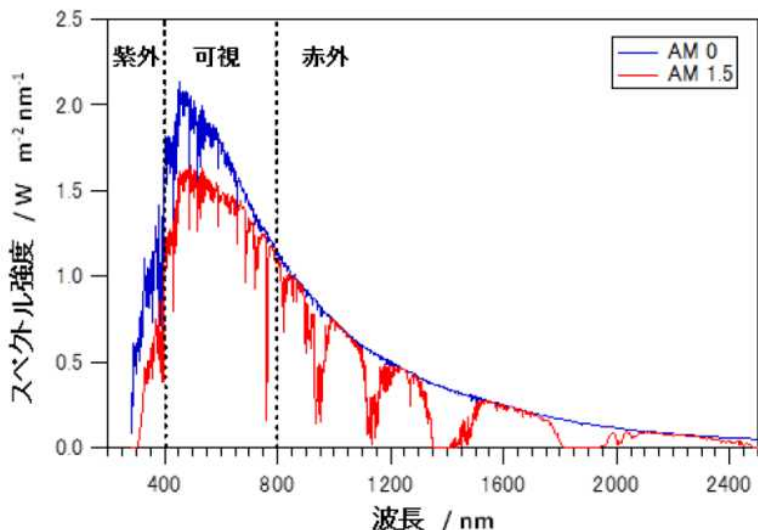
光触媒モジュールの設計等については、分離膜モジュールとの連結整合性を考慮して研究開発を進める。具体的には、光触媒モジュールの最小単位となる光触媒パネル及びパネルを装着した反応器全体について、光触媒の性能を維持しかつ安全性を考慮した構造と構成の検討を継続する。2016年度末までにモジュール化のための個別要素技術を確立し、小面積モジュールを試作する。

以下、光触媒や助触媒及びこれらのモジュール化技術等の研究開発について、これまでの成果、特に2014年7月の前回中間評価時点から2016年8月までの開発の進捗と成果を中心に述べる。

Ⅲ.2.1.1.2 光触媒の吸収波長の長波長化及び光触媒の低欠陥化

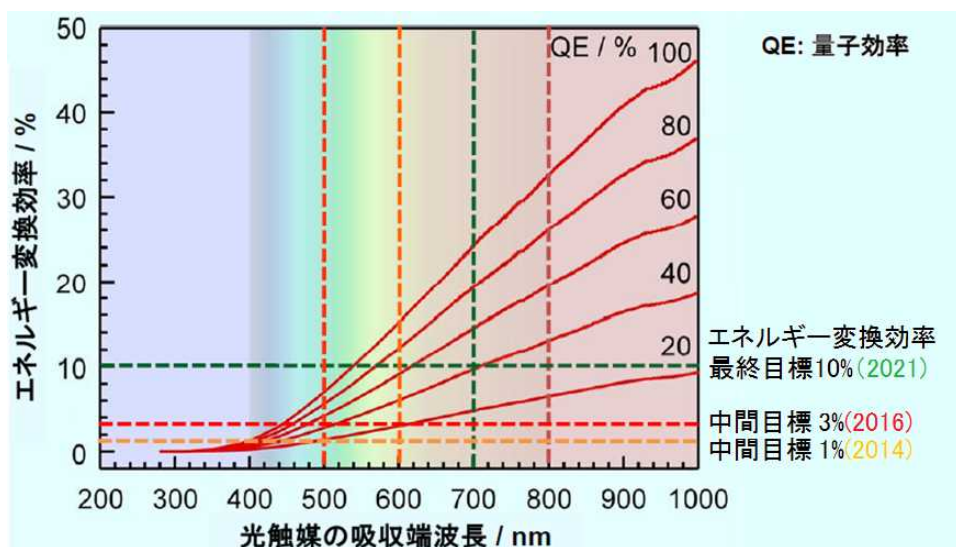
1) エネルギー変換効率の高い光触媒の開発方針

地表における太陽光スペクトルは、可視光領域の波長約 500nm で極大を持ち、赤外領域に長く尾をひく形である（図Ⅲ.2.1.1.2.1-1）。太陽光エネルギーを効率よく水素エネルギーに変換するためには、紫外光から可視光に至る幅広い波長の光を吸収し、効率よく水素エネルギーへと変換することが必要不可欠である。しかし、従来の光触媒は、吸収端波長が紫外領域から 500nm 程度に相当するものが大部分であった。



図Ⅲ.2.1.1.2.1-1 太陽光エネルギースペクトル（波長分布）
 （出典：<http://rredc.nrel.gov/soler/spectra/am1.5>）

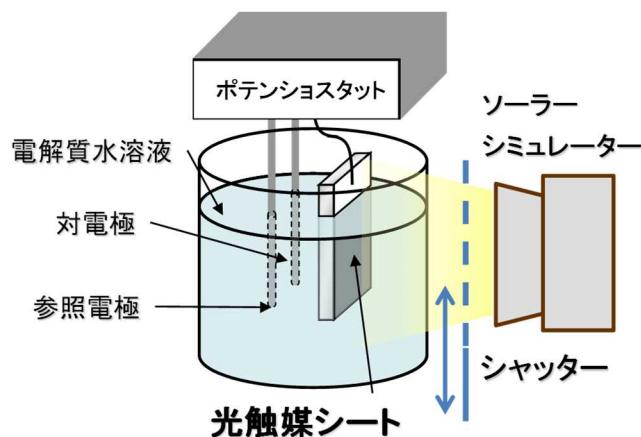
光触媒の吸収端波長と達成される量子収率を仮定すると、その光触媒のエネルギー変換効率を読み取ることができる（図Ⅲ.2.1.1.2.1-2）。本PJにおいては、このエネルギー変換効率を、PJ開始となる2012年度から3年後（2014年度末）に1%、5年後（2016年度末）に3%、10年後（2021年度末）に10%に到達させるとの目標を掲げて、光触媒開発を進めている。図Ⅲ.2.1.1.2-2より、本PJの最終目標（太陽光エネルギー変換効率10%）へと到達するには、量子収率100%を仮定した場合には520nm、量子収率60%を仮定した場合には600nm、量子収率40%を仮定した場合には700nmの吸収端を有する光触媒を開発することが必要となる。



図Ⅲ.2.1.1.2.1-2 光触媒の吸収端波長・量子収率と太陽光エネルギー変換効率
 （<http://rredc.nrel.gov/soler/spectra/am1.5> より算出）

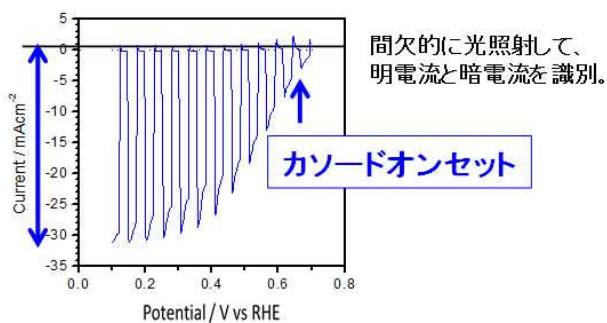
開発した光触媒は、シート化（電極化）して光電気化学測定を行うことで、太陽エネルギー変換効率を評価する。図Ⅲ.2.1.1.2.1-3に光電気化学測定装置を、図Ⅲ.2.1.1.2.1-4

に、典型的な光触媒シートの電流－電位特性を示す。光照射に伴う光電流（明電流）と、光照射に依らない暗電流とを識別できるように、間欠的に光照射を行っている。p型材料の水素発生用光触媒では、光照射によって水素発生に由来する還元電流が流れている。太陽光エネルギー変換効率は、還元電流値の大きさに比例するため、還元電流が大きな光触媒を見出す必要がある。この例の場合、0.65 V vs. RHE 以下の電位で光電流が得られており、光電流が得られ始める 0.65V vs. RHE をカソードオンセットとよぶ。一方、n型材料の酸素発生用光触媒では、光照射によって酸素発生に由来する酸化電流が、この場合は 0.45V vs. RHE から流れ始めており、その 0.45V vs. RHE をアノードオンセットとよぶ。

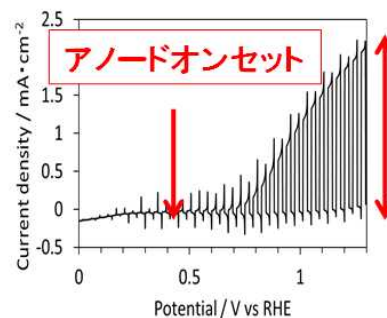


図Ⅲ.2.1.1.2.1-3 水素及び酸素発生用光触媒の性能評価装置

光照射で還元電流が流れ、水素が発生する：
p型材料、水素発生用光触媒

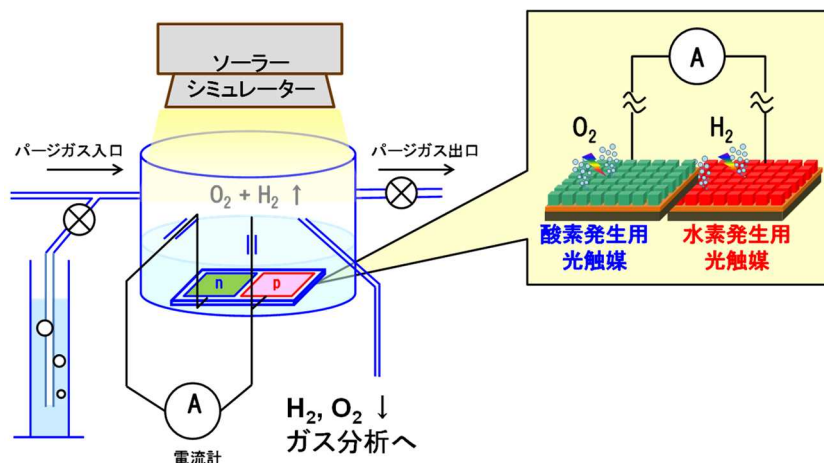


光照射で酸化電流が流れ、酸素が発生する：
n型材料、酸素発生用光触媒



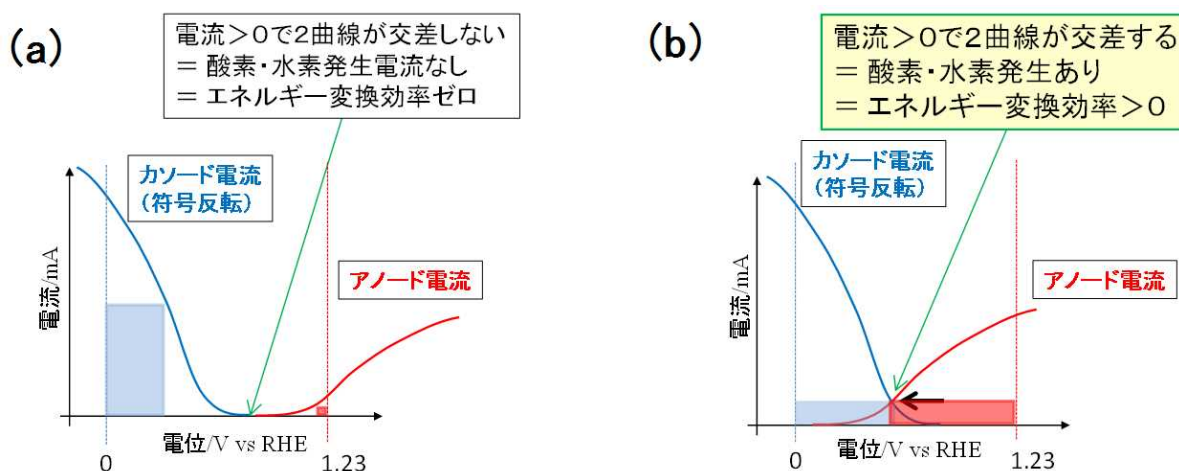
図Ⅲ.2.1.1.2.1-4 光触媒シートの電流－電位特性

酸素発生用光触媒シートと水素発生用光触媒シートを導線でつないだパラレルセルに対し、ソーラーシミュレータを用いて疑似太陽光を照射し、生成した水素と酸素をガスクロマトグラフで定量すると同時に電極間に流れる電流も計測することで、太陽エネルギー変換効率の定量的評価が可能となる（図Ⅲ.2.1.1.2.1-5）。



図Ⅲ.2.1.1.2.1-5 水分解定量システムの付属した平行セルの模式図

図Ⅲ.2.1.1.2.1-6 (a) には、光触媒シートの電位-電流曲線が示されており、青の曲線が水素発生用光触媒シート（カソード：符号を反転してプラス側に表示）、赤の曲線が酸素発生用光触媒シート（アノード）である。青の矩形は、カソード電流曲線と電流=0の直線と電位=0の直線で囲まれた図形に内接する面積最大の矩形である。この矩形の面積の大きさが、水素発生光触媒の HC-STH（Half-cell Solar-to-Hydrogen Efficiency：半反応太陽光水素変換効率）を表す。赤の矩形はアノード電流曲線と電流=0の直線と、水の電気分解に必要な電位=1.23の直線で囲まれた図形に内接する面積最大の矩形である。この矩形の面積の大きさが、酸素発生光触媒の HC-STH をあらわす。ここに例示された水素発生光触媒の最適動作電位は 0.3V vs. RHE 付近であり、酸素発生光電極の最適動作電位は 1.1V vs. RHE 付近である。これら 2 電極を組み合わせると平行セルを作製した場合、両者が 0 でない有限値をとる電位範囲が存在しない。このような平行セルに光を照射しても電流は流れず、水素も酸素も発生しない。このように、光電流値のみならず光電流の交点の位置を制御することが重要である。



図Ⅲ.2.1.1.2.1-6 光電気化学特性曲線のクロスオーバー

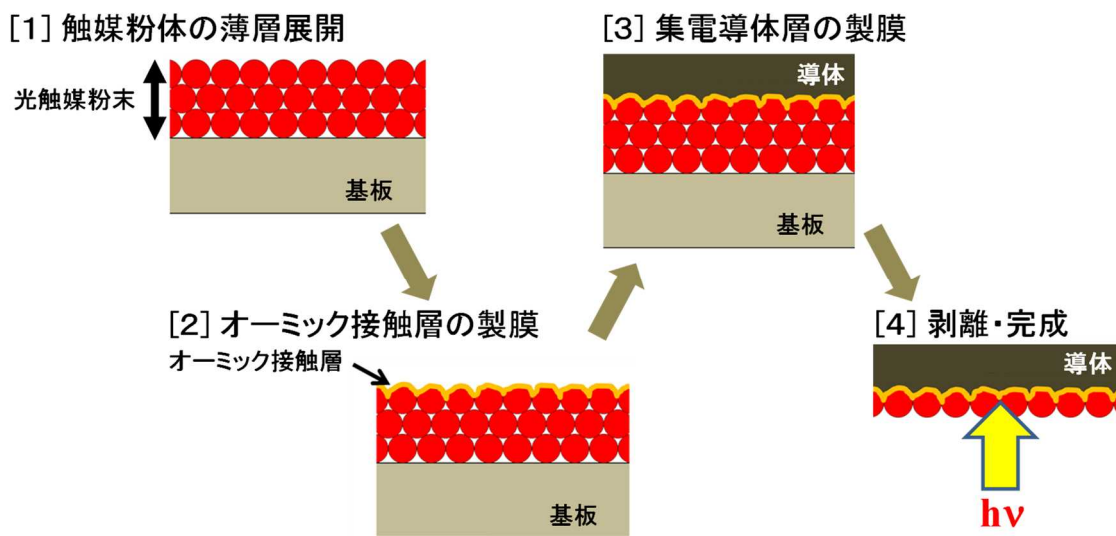
図Ⅲ.2.1.1.2.1-6 (b) のように酸素発生光触媒のアノードオンセットがマイナス側にシフトした場合、この図では 0.5V vs. RHE 付近が交点となり、両者がともに 0 でない有

限值を取る電位範囲が生じる。このような場合、両電極を電氣的に接続して光を照射すると、水分解が起こって水素と酸素が発生する。そして、水素発生光触媒に残された正孔と、酸素発生光触媒に残された電子が再結合することで、両曲線の交点に相当する電流が流れる。このとき、図中に示した青と赤の矩形の面積の平均がエネルギー変換効率となる。

このように、交点における電流値（すなわち水素・酸素の発生量）を増加させるためには、酸素発生用光触媒および水素発生用光触媒の光照射時の電流値を上げるとともに、酸素発生用光触媒のアノードオンセットをマイナス側にシフトさせること、および水素発生光触媒のカソードオンセットをプラス側にシフトさせることが極めて重要となる。

2) 粒子転写法

光触媒は、粉体で得られる材料系が多いため、これらの活性評価には粒子転写法で作成した光触媒シートを用いる。粒子転写法の詳細は以下である。まず基板の上に光触媒粒子を堆積させ、その上にスパッタ法や蒸着法を用いてコンタクトをとるためのオーミック接触層を形成する。さらにその上に導体層を形成して最後に基板を剥離し、余分な粒子を超音波等により除去することで光触媒微粒子からなるシートを得る。図Ⅲ.2.1.1.2.2-1にその工程図を示す。



図Ⅲ.2.1.1.2.2-1 粒子転写法の概要

3) 水素発生用光触媒

水素発生用光触媒に関しては、カルコゲナイド系、酸硫化物系、等の材料を検討した（表Ⅲ.2.1.1.2.3-1）。このうち、代表的な2つの化合物 P1 と P2 について説明する。

化合物 P1 は、本 PJ における以前の検討で、水素生成用光触媒として機能することを見出している。化合物 P1 と他の化合物を多層薄膜化した光触媒電極を用い、作用させる電解質溶液の検討を行った結果、最適電位における HC-STH は 11.6%を、酸素発生電極と組み合わせる場合に想定される作用電位（0.6V）における HC-STH は 6.0%を達成した。多成分から構成される化合物 P1 の薄膜は、2012 年度の予算で導入した多元薄膜作製装置を

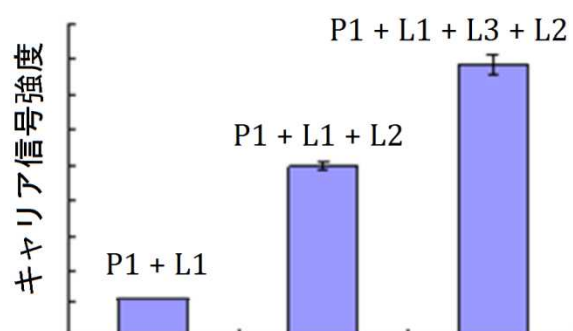
用いて作製される。しかし、各々の成分の組成を正確に制御することは困難であるため、化合物 P1 の光触媒性能の再現性を確保することは容易ではなかったが、組成モニター機構等の部品増設を行ったことで、化合物 P1 の薄膜作製時に、リアルタイムで元素組成や膜厚の精密制御を行うことが可能となった。このことにより、多元素から構成される化合物 P1 の薄膜を再現性良く作製できるようになり、研究が加速した。

表Ⅲ.2.1.1.2.3-1 検討中の水素発生用光触媒

化合物	吸収端波長	光電流	寿命
化合物 P1	1000nm 以上	◎	△
化合物 P2	800nm 以上	○	×
化合物 P3	600nm 以上	△	×
化合物 P4	500nm 以上	△	×

化合物 P1 の更なる性能向上を目的として、表面への機能層導入による固液界面での電荷分離促進を検討した。本 PJ ではこれまでに、化合物 P1 表面における電荷分離を促進するために機能層 L1 を導入しているが、更なる電荷分離の促進を目的として機能層 L2・機能層 L3 を導入した場合の、光励起時間分解マイクロ波伝導度法 (TRMC) の測定を行った。TRMC 測定により、キャリア信号強度 (=移動度 μ × キャリア発生数 N) を測定することが可能となる。

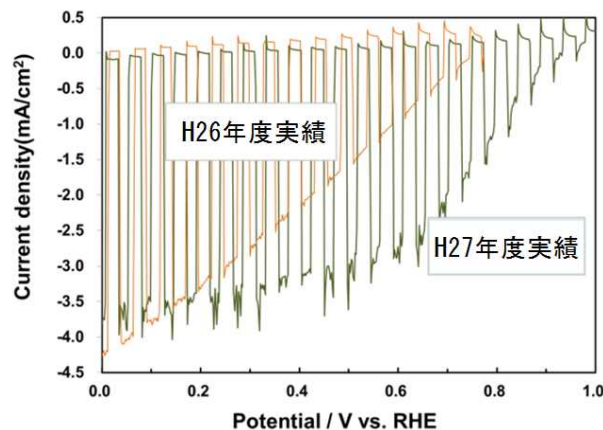
図Ⅲ.2.1.1.2.1-1 に示すように、「化合物 P1+機能層 L1」と比較して、「化合物 P1+機能層 L1+機能層 L2」は約 5 倍、「化合物 P1+機能層 L1+機能層 L3+機能層 L2」は約 8 倍のキャリア信号強度が得られた。化合物 P1 は同一のものを使用しキャリア発生数 N は同一であることから、信号強度の違いは移動度 μ の変化に対応すると考えられる。このことは、適切な機能層の設計により表面へのドリフトすなわち効率的な電荷分離が促進される、と考察される。更に、機能層導入により長寿命化という効果が得られることも確認された。今後は、化合物 P1 の更なる安定化を目指して、機能性層の素材および形成条件を検討する。



図Ⅲ.2.1.1.2.3-1 種々の機能層を導入した場合の化合物 P1 のキャリア信号強度

化合物 P2 は、吸収端波長 $\geq 700\text{nm}$ を有するため、極めて高い太陽光エネルギー変換効率を狙える水素発生用化合物である。本化合物の組成の最適化によるオンセット電位の改善、および合成処方最適化による電流値の向上に成功し、HC-STH=1.7%、オンセット

電位 1.0 vs. RHE を達成した (図Ⅲ.2.1.1.2.3-2)。今後は、組成の更なる最適化・触媒高品位化・成膜検討等により、化合物 P2 の更なる性能向上を目指す。



図Ⅲ.2.1.1.2.3-2 化合物 P2 の光電気化学特性

前回中間評価 (2016 年 10 月 17 日) 以降の研究成果は、以下のものである。

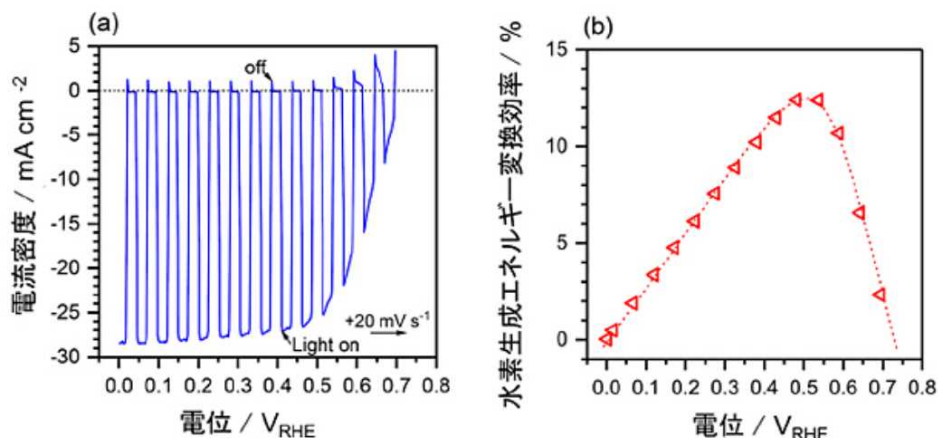
表Ⅲ.2.1.1.3-2 検討中の水素発生用光触媒

化合物	吸収端波長	光電流	寿命
化合物 P1	1000nm 以上	◎	△
化合物 P2	800nm 以上	○	△
化合物 P3	600nm 以上	○	△
化合物 P4	500nm 以上	○	△

化合物 P1 は、電極化し、以下の 2 つの工夫を行うことで、水中で光照射により生じた電子を用いて、水から高効率で水素を発生させることに成功した。

- 1) 従来は、高負荷条件で化合物 P1 と n 型半導体の間の障壁が原因で電子が注入されにくくなり、結果的に効率が顕著に低下していたが、化合物 P1 の組成を調整することで障壁の問題を解消し、世界最高性能の水素生成を達成。
- 2) 従来は、大電流密度で水分解反応を進行すると、液相側の電気抵抗をはじめとした効率低下要因が顕在化していたが、電解液の成分等を最適化することで、効率的な水素生成を実現。

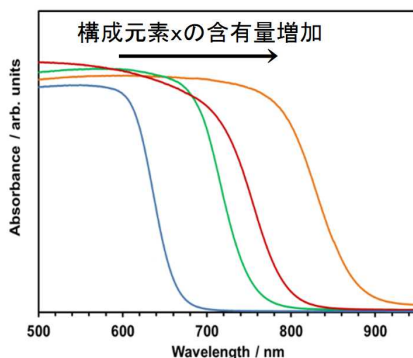
この 2 つの工夫により、水素生成反応におけるエネルギー変換効率は、最大で 12.5% を達成した (図Ⅲ.2.1.1.2.3-3)。この変換効率は、単結晶を除く全ての水素生成光触媒の中で世界最高の特性が得られることを確認した。



図Ⅲ.2.1.1.2.3-3 最適組成の電解液中における、開発した化合物 P1 をベースとした水素生成光触媒の、(a)電流電位曲線、および (b) 水素生成エネルギー変換効率

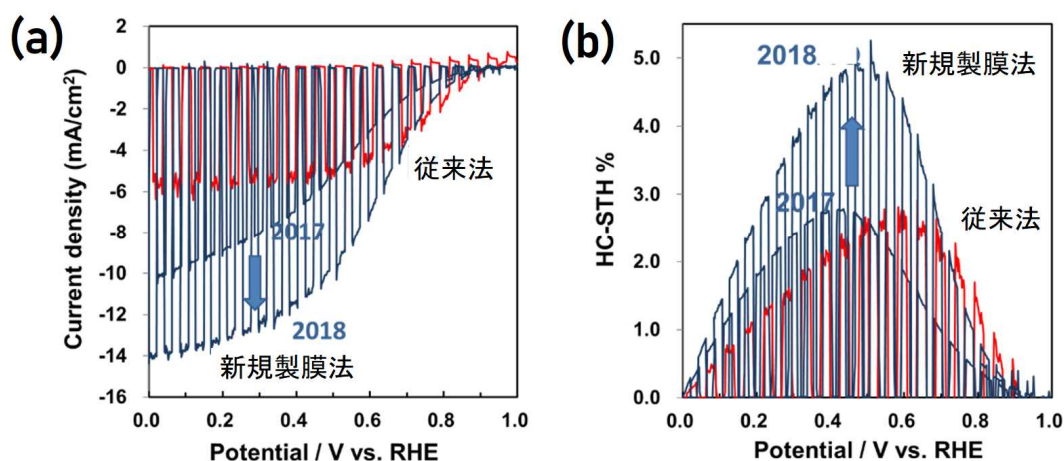
化合物 P1 の光触媒性能に与える欠陥の影響に関し、理論計算を行った。化合物 P1 は 4 つの元素から構成されているが、このなかの 2 つの元素の成分比に着目し、光学シミュレーションと半導体方程式とを組み合わせることで計算した結果、表面およびバルクの欠陥が光触媒性能に与える影響を定量的に把握することが可能となった。

化合物 P2 は、吸収端波長 $\geq 670\text{nm}$ を有するため、変換効率 $\geq 7\%$ を狙えるカソード材料である。2016 年度は本化合物を電極化し、水素生成反応におけるエネルギー変換効率 2.7% を達成している。2017 年度は、化合物 P2 の構成元素の組成比を制御することで、吸収端波長が 670nm から 900nm まで変化することを確認した (図Ⅲ.2.1.1.2.3-4)。



図Ⅲ.2.1.1.2.3-4 構成元素の比率を制御した場合の、化合物 P2 の吸収スペクトル変化

2018 年度は、従来の粒子転写法から、真空蒸着装置を用いた新規作製法の製膜条件を最適化することで、水素発生光触媒性能を 2 倍程度向上させることに成功した (図Ⅲ.2.1.1.2.3-5)。



図Ⅲ.2.1.1.2.3-5 化合物 P2 の光電気化学特性 (a)、およびエネルギー変換効率 (b)

4) 酸素発生用光触媒

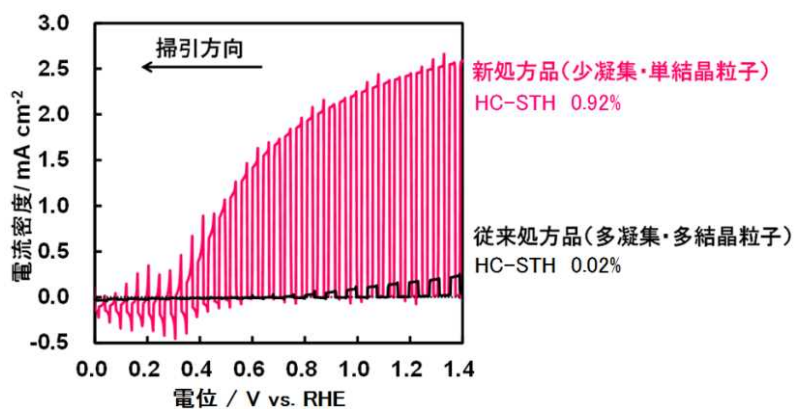
酸素発生用光触媒に関しては、酸化物、(酸)窒化物、カルコゲナイド系、硫化物系等の材料を検討した(表Ⅲ.2.1.1.2.4-1)。このうち、代表的な2つの化合物 N1 と N3 について説明する。

表Ⅲ.2.1.1.2.4-1 検討中の酸素発生光触媒

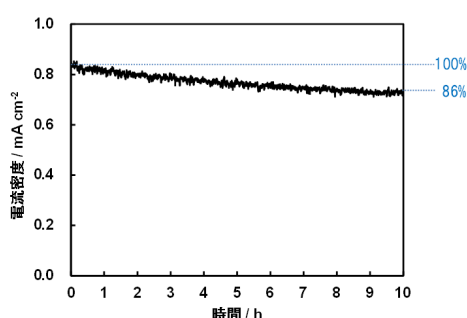
化合物	吸収端波長	光電流	寿命	特徴
化合物 N1	500nm 以上	△	×	低オンセット電位
化合物 N2	600nm 以上	○	×	—
化合物 N3	500nm 以上	○	○	低オンセット電位
化合物 N4	600nm 以上	△	×	安価
化合物 N5	600nm 以上	△	△	—
化合物 N6	700nm 以上	×	×	—

化合物 N1 は、本 PJ における従来の検討において、酸素発生能を有する光触媒であることを見出している。化合物 N1 は粉末として合成されるため、粒子転写法により光触媒電極を作製し、光電気化学測定を行った。

粒子転写法により得られた化合物 N1 の光触媒電極の光電気化学測定では、研究開始当初における HC-STH は 0.02%であったが、粒子合成法や助触媒等を工夫することで、HC-STH が 0.92%へと向上した(図Ⅲ.2.1.1.2.4-1)。得られた光触媒電極は安定性に優れており、光照射開始 10 時間後でも、光照射開始直後の 86%の活性を維持していることを確認した(図Ⅲ.2.1.1.2.4-2)。今後、化合物 N1 の組成制御と高品質化により、更なる高性能化を検討する。

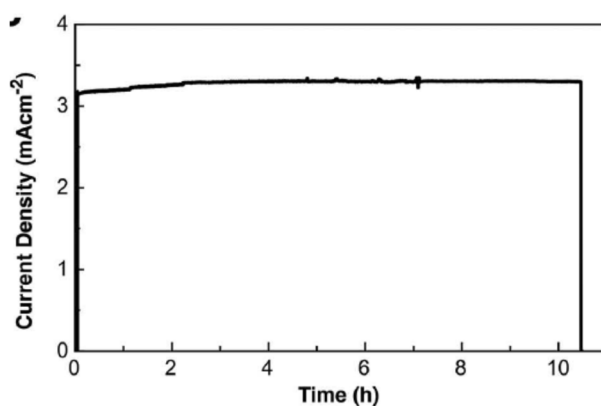


図Ⅲ.2.1.1.2.4-1 化合物 N1 光触媒電極の光電気化学特性



図Ⅲ.2.1.1.2.4-2 化合物 N1 光触媒電極の安定性評価

化合物 N3 は現時点で最高性能を示す酸素発生触媒であり、2014 年度は、タンデムセルおよび光触媒シートの酸素発生用光触媒として適用した。2015 年度は、化合物 N3 の更なる高効率化および安定性向上を目的とした検討を行った。触媒調製法の検討により化合物 N3 ナノ構造のサイズおよび形態を制御し、さらに金属系の表面修飾を行うことで、化合物 N3 からなる光触媒電極から 10 時間以上安定に光電流（酸素発生量に対応）が観察されることを確認した（図Ⅲ.2.1.1.2.4-3）。更に、助触媒の工夫により、1100 時間安定に運用可能な光触媒シートの開発にも成功した。



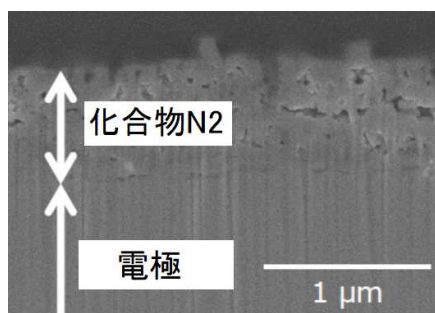
図Ⅲ.2.1.1.2.4-3 化合物 N3 電極の 0.6 V_{RHE} での光電流の時間変化。

前回中間評価（2016 年 10 月 17 日）以降の研究成果は、以下のものである。

表Ⅲ.2.1.1.2.4-2 検討中の酸素発生光触媒

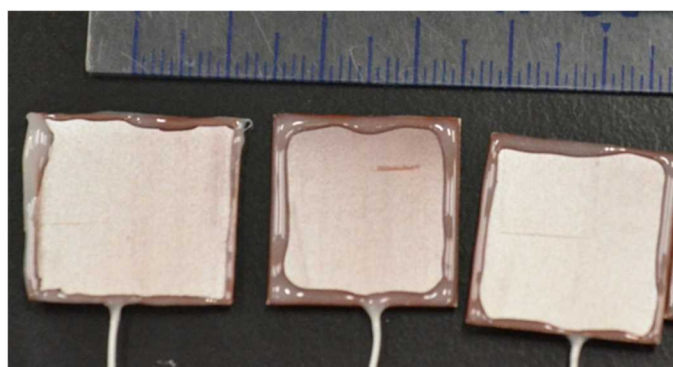
化合物	吸収端波長	光電流	寿命
化合物 N1	500nm 以上	△	×
化合物 N2	600nm 以上	○	○
化合物 N3	500nm 以上	○	◎
化合物 N4	600nm 以上	○	×
化合物 N5	600nm 以上	△	△
化合物 N6	700nm 以上	△	×

フラックス法を応用した、化合物 N2 粒子の高品質化に関する検討にも着手した。フラックス法により電極表面に化合物 N2 を成長させる場合、化合物 N2 が多結晶状態で成長すること（図Ⅲ.2.1.1.2.4-9）、合成温度・時間の制御により電極表面と化合物 N2 結晶面の接合状態が変化すること、N2 結晶層の緻密さが光電気化学特性に大きく影響することが確認された。



図Ⅲ.2.1.1.2.4-9 電極上で成長した化合物 N2 の断面写真

圧延法を用いた、化合物 N2 の電極作製に関しても検討した。電気泳動法と圧延法とを組み合わせることで、高性能の光触媒電極を、cm サイズで金属基板上に再現性良く作製可能であることを確認した（図Ⅲ.2.1.1.2.4-10）。



図Ⅲ.2.1.1.2.4-10 圧延法で作製した、化合物 N2 電極

2018年度は、透明で低抵抗かつ耐熱性に優れた導電性基板を用い、化合物 N2 の製膜条件を最適化することで、温和な条件での窒化により赤色透明な酸素生成光電極を開発し、高効率に水から酸素を生成することに成功した。今回開発の酸素生成光電極は、疑似太陽光の照射下における化合物 N2 の理論最大電流値の 50% に迫る性能を達成した（図 III.2.1.1.2.4-11）。この酸素生成光電極は、赤色透明という大きな特徴を持っており、600nm よりも長波長の光を背面に透過させることが可能となる。透過吸収スペクトル測定の結果から、600 nm よりも長波長側の光透過率は 70% 以上であることを確認した。

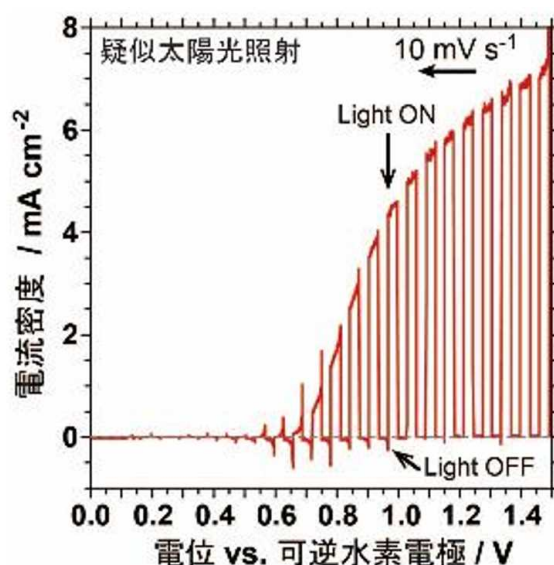


図 III.2.1.1.2.4-11 化合物 N2 をベースとする酸素生成光電極の電流 - 電位曲線

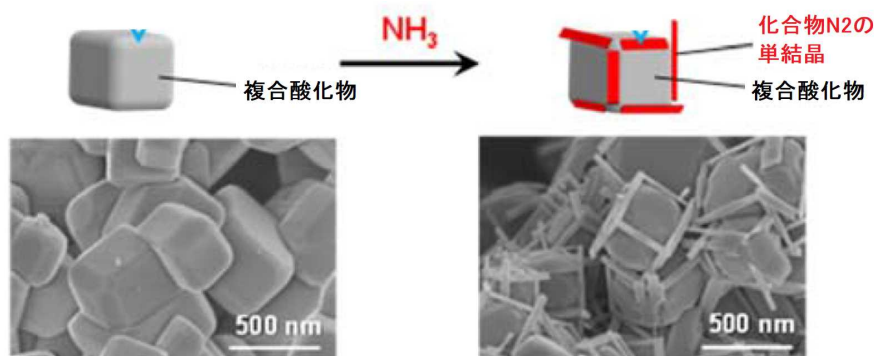
化合物 N4 に関しては、フラックスの種類の変更により、露出結晶面が異なる化合物 N4 の結晶を作り分けることに成功し、触媒活性が露出結晶面の違いに大きく依存することを確認した。最も光触媒活性の高い結晶を用いて、助触媒の担持法を最適化することで、2017年度と比較して、化合物 N4 の光触媒活性を 10 倍以上高活性化させることに成功した。

5) 単独で水の全分解が可能な光触媒

2017年度までの検討から、化合物 PN1（紫外光のみ吸収可能）は、単独で水の全分解が可能な光触媒であることが明らかとなっている。2018年度は、化合物 PN1 光触媒に対して表面修飾法を工夫することで、疑似太陽光連続照射下において、初期活性の 80% 以上の水分解活性を 1,000 時間の以上持続可能であることを確認した。更に、助触媒の担持法を最適化することで、水の全分解反応の見かけの量子効率を 90% 近くまで向上させることが可能であることを確認した。

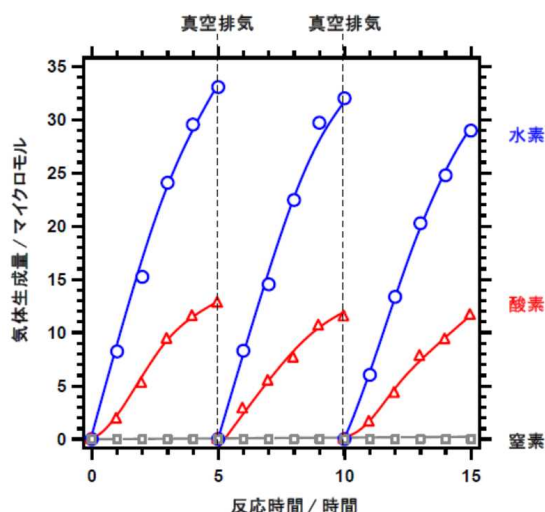
化合物 PN2 は、単独で水の全分解（水素と酸素の同時生成）が可能なバンド構造を有することが 2000 年頃に判明している。しかし、従来の合成手法では良質な窒化物微粒子の合成が困難であり、化合物 N2 は酸素のみを生成可能な光触媒として機能していた。2018年度は、複合酸化物微粒子上に化合物 PN2 単結晶を直接形成する、という新たな作製法を

開発した（図Ⅲ.2.1.1.2.4-1）。



図Ⅲ.2.1.1.2.4-1 化合物 PN2 の単結晶作製法

単結晶として生成した化合物 PN2 上に、水素生成反応を促進する助触媒を担持させた結果、光励起された電子と正孔を水分解反応に有効利用することが可能となり、初めて水の全分解（水素と酸素の同時発生）が達成された（図Ⅲ.2.1.1.2.4-2）。



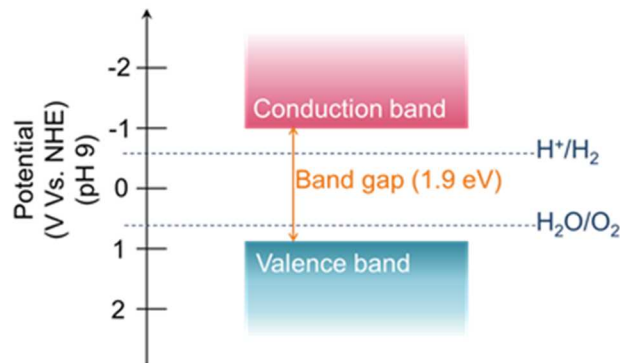
図Ⅲ.2.1.1.2.4-2 化合物 N2 の単結晶微粒子光触媒による疑似太陽光下での水分解反応

化合物 PN2 単結晶に関し、過渡吸収スペクトル測定結果に基づくキャリアダイナミクスの検討を行った。窒化処理時間の増加に伴い、電子に対するトラップサイトと正孔に対するトラップサイトの濃度が増大し、水の水分解の効率低下を引き起こすことが結論された。

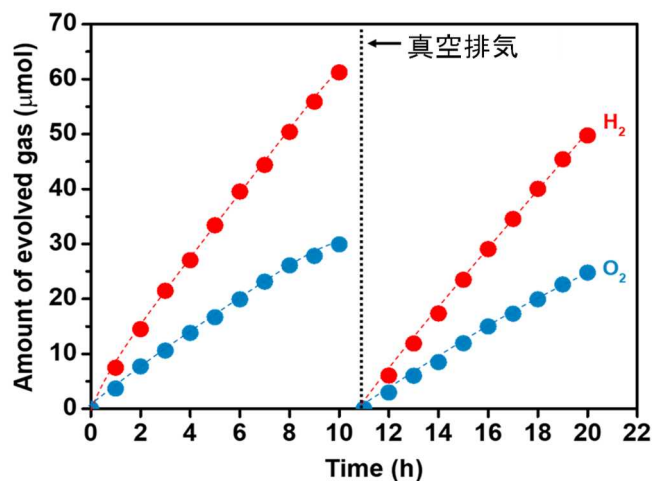
酸化物半導体材料の酸化物イオン (O^{2-}) の一部が硫化物イオン (S^{2-}) に置換された酸硫化物半導体材料は、2000 年頃から可視光を吸収して弱アルカリ性の水を水素と酸素に分解できる可能性を持つ光触媒材料として注目されてきた。しかし、水中で光照射すると、 S^{2-} イオンが酸化されやすいため、光触媒材料自身が分解しやすいという問題があり、従来は、水から水素と酸素を同時かつ持続的に発生させることはできなかった。

2019 年度、我々は、酸硫化物半導体である化合物 PN3 が、水の水分解が可能であることを世界で初めて見出した。化合物 PN3 は波長 640 nm 以下の太陽光を吸収し、弱アルカ

リ性水溶液中で水を水素と酸素に分解することが可能なバンド構造を有している（図 4）。今回、化合物 PN3 粒子の表面に、水素生成反応を促進する助触媒および酸素生成反応を促進する助触媒の両方を担持する手法を開発しました。さらに、反応溶液の pH 値を調整することで、光励起された電子と正孔を水分解反応に有効利用できるようになり、可視光照射により、20 時間にわたって持続的に水を水素と酸素に 2 : 1 の比率で分解できることを確認した。



図Ⅲ.2.1.1.2.4-3 化合物 PN3 のバンドギャップのエネルギー準位図



Ⅲ.2.1.1.2.4-4 PN3 を用いた、可視光下照射下における安定した水分解挙動

6) 光触媒の低欠陥化

(1) フラックス法

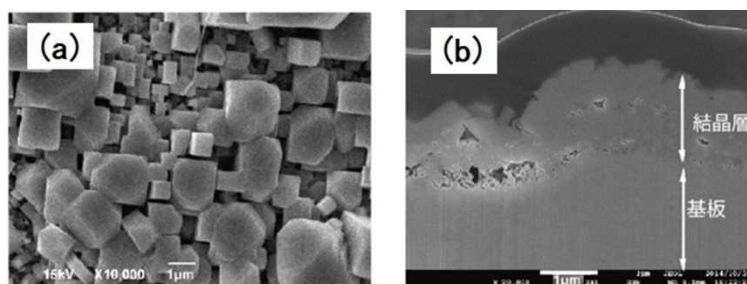
フラックス法とは液相を介する結晶育成技術の一種である。フラックス (= 融剤、溶媒。主に溶融した酸化物、ハロゲン化物、塩、金属などを使用) に溶質を溶解させ、溶液の冷却やフラックスの蒸発による過飽和度の変化を駆動力として、結晶が成長する。一般に、目的物質の融点以下の温度でその単結晶を育成できる、熱歪みや欠陥の少ない高品質な結晶を育成できる、自形 (結晶本来の形) の発達した結晶を育成できる、等の利点があるとされ、結晶の高品質化による光触媒性能の向上や、結晶形状制御による助触媒の異方修飾に期待できる方法である。

一方で、酸窒化物や窒化物の光触媒結晶の一般的な作製方法のひとつとして、目的となる元素を含む酸化物前駆体を窒化する方法がある。この場合、前駆体の結晶形状をフラッ

クス法によって制御することで、最終目的の酸窒化物や窒化物の形状を制御できる。

そこで本事業では、窒化物あるいは酸窒化物の酸素発生用光触媒の合成において、光触媒結晶の欠陥低減・高品質化および形状制御を目的として、前駆体素材の改質や窒化プロセスを含めてこのフラックス法を幅広く利用し、高品位な酸窒化物および窒化物光触媒結晶を育成することを試みた。

酸素発生光触媒である化合物 N2 の高品質化を目指し、フラックス法による基板上への化合物 N2 の直接合成について検討した。得られたサンプルの表面および断面の電子顕微鏡観察像を図Ⅲ.2.1.1.2.6-1 に示す。



図Ⅲ.2.1.1.2.6-1 基板上に直接成長させた化合物 N2 の表面 (a) および断面 (b) の SEM 像

表面 SEM 像 (図Ⅲ.2.1.1.2.6-1 (a)) および XRD 測定結果から、基板表面で化合物 N2 の結晶が成長していることが確認された。一方、断面写真 (図Ⅲ.2.1.1.2.6-1 (b)) からは、基板と結晶層との間に隙間が生じていることが明らかとなった。このような隙間が存在する部分では、光触媒内部で生じたキャリア (電子と正孔) が基板表面に到達しないため、光触媒性能が低下してしまう。この課題を解決するために、フラックスの供給方法の工夫による基板表面における結晶成長を検討した結果、結晶/基板界面に明確な空隙が観察されないサンプルを作製することに成功した。得られたサンプルの XRD 測定から化合物 N2 が単相で得られること、SEM 観察から多数の柱状結晶から成る結晶層となることを確認した。

(2) アモノサーマル法

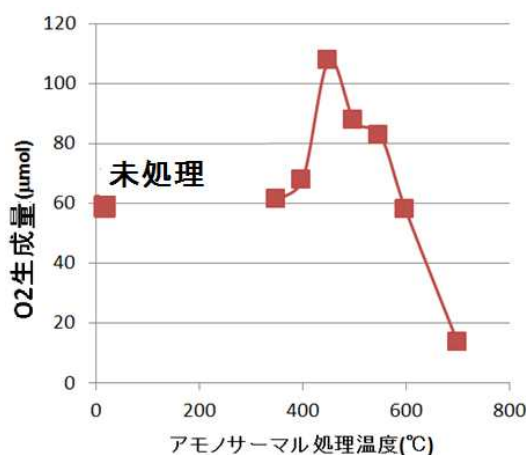
金属窒化物は古くから高温材料や各種コーティングなど、耐環境性材料として広く研究されてきた。近年になって、青色 LED やそのほか高機能な半導体材料として窒化ガリウム (GaN) が世界的に注目され、多くの研究者が高品位な結晶作製に注力して激しい競争を繰り広げているのが現状である。しかし窒化物を例えば蛍光体・光触媒などの機能性材料として考えた場合、バルク物性の平均値よりも結晶中の格子欠陥などの局所的な構造の影響が非常に大きくなってくる。このように窒化物を従来のような耐環境性材料から、新しく機能性材料としての研究に移行する場合、従来の窒化物合成の方法論をもう一度はじめから見直す必要があると考えられる。

本事業では、これら光触媒材料として用いられる金属窒化物系に高圧超臨界アンモニア流体を利用したアモノサーマル法を応用することにより、欠陥を抑制した高活性窒化物光触媒の低温合成を目指した検討を実施する。アモノサーマル法は溶液相からの結晶成長法

の一つであり、一般的な窒化物・酸窒化物の合成法であるアンモニア気流下での加熱処理と比較して、平衡に近い状態での結晶成長が可能であるため、結晶欠陥生成の抑制が期待される。しかし、試料に接触するアンモニアの温度を均一にすることは難しく、合成物質の均質化や再現性の向上が望まれている。

表Ⅲ.2.1.1.2.6-2 に示した酸素発生能を有する光触媒である化合物 N2 について、この化合物の高品質化を目的として、アモノサーマル処理の効果を検討した（図Ⅲ.2.1.1.2.5-2）。酸素生成量はアモノサーマル処理温度に大きく依存し、450℃付近の処理により、未処理のサンプルと比較して2倍程度の酸素発生を示し、最高性能となることがわかった。さらに温度を上げた500℃以上の処理では酸素発生量が減少してゆくことが確認された。

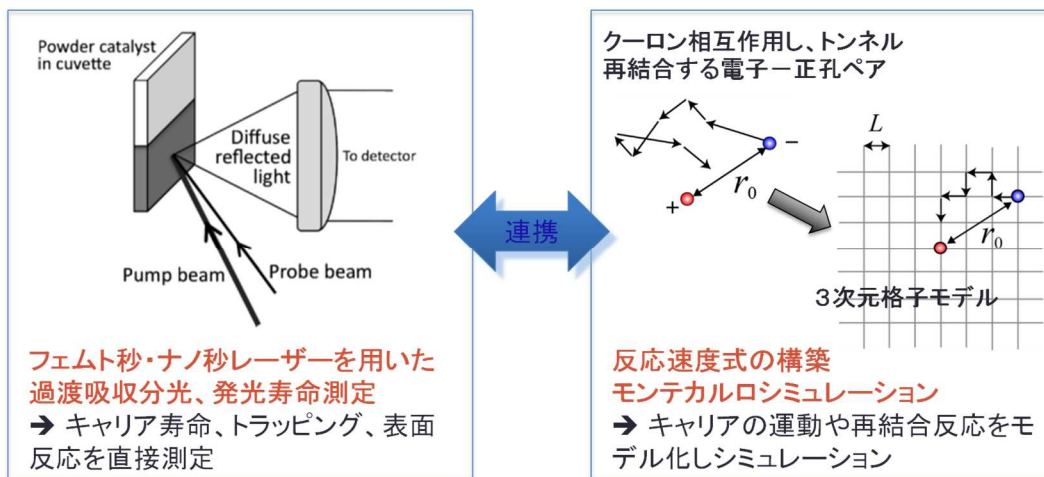
現在、既存の装置よりも高圧条件下でアモノサーマル処理が可能な装置を設計・導入し、光触媒の低欠陥化に関する、更なる検討を開始中である。



図Ⅲ.2.1.1.2.6-2 種々の温度でアモノサーマル処理温度した化合物 N2 の酸素発生量（1時間）

(3) キャリアダイナミクス解析

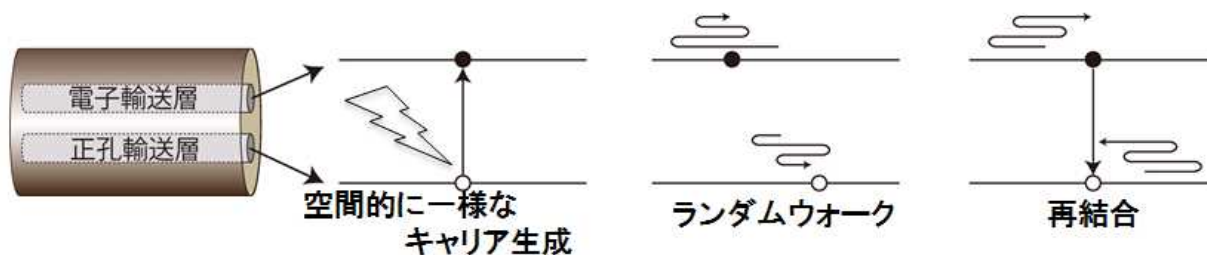
現在開発されている光触媒材料の欠陥の評価法構築を目指し、フェムト秒・ナノ秒時間分解レーザー分光を利用した光過渡吸収分光・発光寿命測定により、キャリア寿命、トラッピング、表面反応を追跡し、計算的手法（理論解析、シミュレーション）を連携させ、励起キャリア（電子、正孔）の固体内での振る舞いの解明に取り組んだ。図Ⅲ.2.1.1.2.6-3 に、キャリアダイナミクス実験と理論的解析の連携による本評価の骨格を模式的に示した。この解析を通じて、各触媒材料の問題点の定量的な明確化を実現し、高性能化への指針を提示することをめざした。



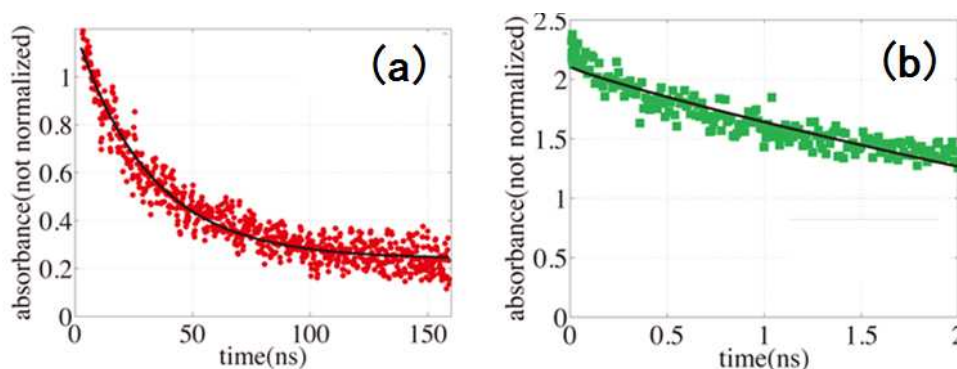
図Ⅲ.2.1.1.2.6-3 光触媒材料の欠陥の評価法構築
(キャリアダイナミクス実験と理論的解析)

化合物 P3 は、水素生成用触媒として機能することを見出している。化合物 P3 は、その結晶構造とバンド構造から、一次元的導電性を持つと考えられている。2014 年度は、化合物 P3 内部でのキャリアダイナミクス(光励起により生じた電子と正孔の挙動)について、過渡吸収測分光および数理モデルによる解析を行った。

化合物 P3 の粒子は針状構造を有しているため、その長軸に沿って、電子と正孔がランダムウォークや再結合をしながら次元拡散すると見なし(図Ⅲ.2.1.1.2.6-4)、その挙動を数理モデル化した。更に、時間分解過渡吸収分光計測により測定された、粉末および電極上における化合物 2 の光励起キャリアの減衰挙動を数理モデルに従って解析することで、キャリアダイナミクスにかかわる各種パラメータを抽出した(図Ⅲ.2.1.1.2.6-5)。



図Ⅲ.2.1.1.2.6-4 化合物 P3 の粒子中における光励起キャリアの移動モデル



図Ⅲ.2.1.1.2.6-5 粉末 (a) および電極上 (b) における
化合物 P3 の過渡吸収分光の測定結果と理論曲線

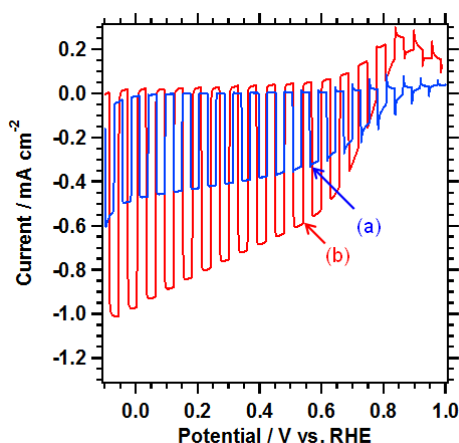
その結果、キャリア寿命として 32ns、キャリア拡散係数として $0.56 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 、長寿命のキャリアの割合として 12%、化合物 P3 と金属界面のキャリア移動速度定数は 10^5 cm s^{-1} 以上という値を得た。キャリア寿命、拡散係数、長寿命キャリア種の値は、粉末半導体材料としては良好であり、例えば拡散係数は酸化チタンと同程度である(表Ⅲ.2.1.1.2.6-1)。但し、化合物 P3 の物性としては、キャリア密度の向上が望まれる。更に、金属接触した化合物の実験の解析に基づき、裏面導電層の材質や製膜法を変更し、化合物 P3 と裏面導電層の界面の特性を改善することで光電流値を向上させることが可能であると考察した。

表Ⅲ.2.1.1.2.6-1 各種粉末半導体のキャリア拡散係数

化合物	拡散係数	参考文献
Si	$35.0 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	Kittel, "Introduction to Solid State Physics Sixth ed."
CdS	$8.8 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	R. Memming, "Semiconductor Electrochemistry 2 nd ed."
ZnO	$5.2 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	R. Memming, "Semiconductor Electrochemistry 2 nd ed."
化合物 P3	$0.56 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	本研究
TiO ₂ (アナターゼ単結晶)	$0.52 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	L. Forro, <i>et al.</i> , <i>J. Appl. Phys.</i> , 75 , 633 (1994).
SrTiO ₃ (Nb ドープ)	$0.16 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	S. Ohta, <i>et al.</i> , <i>J. Appl. Phys.</i> , 97 , 034106 (2005).

本仮説を検証するために、種々の裏面金属を有する化合物 P3 の光触媒電極を、粒子転写法により作製し、光電気化学測定を行った。従来の製法により作製した光触媒電極、および裏面金属を変更した場合の光電気化学特性を図Ⅲ.2.1.1.2.6-6 に示す。

従来の手法で作製された光触媒電極が示す HC-STH は 0.17%であるのに対し、裏面金属の種類を最適化することで、HC-STH が 0.32%まで向上することを確認した。更に、種々の裏面金属の効果を確認した結果、裏面金属の種類によって、化合物 P3 が水素発生用光触媒として機能する場合と、酸素発生用光触媒として機能する場合がある、という興味深い現象を見出した。



図Ⅲ.2.1.1.2.6-6 従来の裏面金属 (a) および新たな裏面金属 (b) を用いて作製した化合物 P3 の光触媒電極の光電気化学特性

Ⅲ.2.1.1.3 光触媒と助触媒の界面の設計等

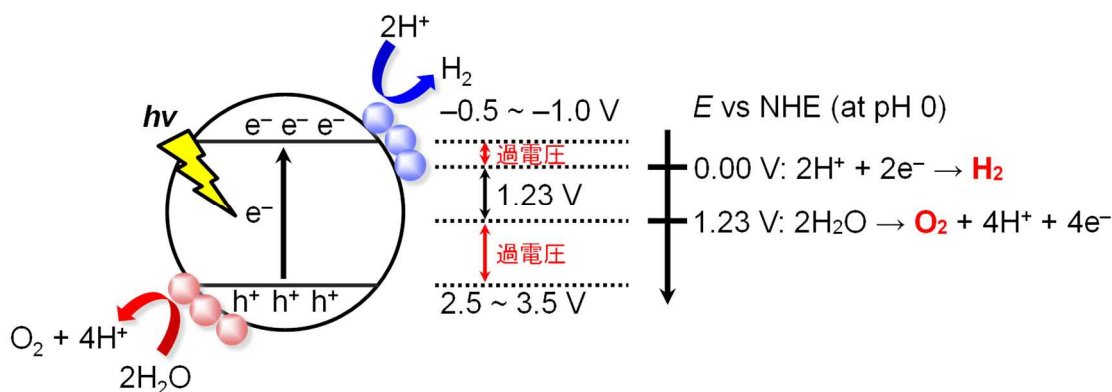
太陽光エネルギーを用いて水を分解する光触媒はほとんどの場合、これまで述べてきたように、光を吸収する母材である化合物半導体の光触媒表面に水素発生及び酸素発生を促進する助触媒物質をそれぞれ分散担持して用いる。より高い太陽光エネルギー変換効率を得るために光触媒と助触媒の界面の設計等は重要なポイントであり、助触媒物質の選定及びその光触媒表面への担持法について、光触媒材料そのものの開発と並行して取り組んでいる。

助触媒物質の選定とその光触媒表面への担持法は、光触媒基材ごとに各論的に試行錯誤で吟味して最適化を図り水素・酸素生成活性を向上させるアプローチをとっていく必要がある。前項Ⅲ.2.1.1.2 のなかでも各々の光触媒基材ごとに既存の助触媒担持後の最高の光触媒活性が示されている。

一方、新しいアイデアに基づき、各種の光触媒基材物質に対して横断的に活性を高め得るものとして、①固体系助触媒（ナノ粒子助触媒）と、②錯体系助触媒のそれぞれの開発について取り組んでいる。

光触媒による水の完全分解は、光吸収によって励起され電荷分離状態にある電子及び正孔を、それぞれ水素発生及び酸素発生反応に用いることで進行する。ところが、光触媒自体には水素または酸素を発生する能力が備わっていないことが多いため、励起された電子または正孔を受け取って水素または酸素発生を行う「助触媒」が必要となる。

水の完全分解に必要なエネルギーは、熱力学的には 1.23 V である。ところが、水の分解に限らず化学反応には活性化エネルギーが必要であるため、実際には 1.23V のエネルギーを反応系に注入しても反応は進行しないか、あるいは極めて遅く、活性化エネルギー分の過電圧が必要である。現在までに開発されている光触媒のエネルギーギャップは、理論的に水の分解に必要なエネルギーよりもはるかに大きい。例えば、代表的な光触媒である酸化チタンのエネルギーギャップは 3.2eV であり、従来は過電圧についてあまり考慮する必要がなかった（図Ⅲ.2.1.1.3-1）。



図Ⅲ.2.1.1.3-1 光触媒及び助触媒の概念図

しかしながら、太陽光の変換効率 10%以上で水の分解反応を達成するためには、なるべく幅広い太陽光の波長成分を利用する必要があり、光触媒の長波長化は必要不可欠である。長波長化に伴い、光触媒の有するエネルギーギャップは小さくなるため、必然的に助触媒の得られる過電圧は小さくなる。そのため、目的達成のためには、なるべく小さな過電圧で水を分解する助触媒の開発が必要と考えられる。

このような観点から、①固体系助触媒、②錯体分子系助触媒、の2つのタイプの助触媒系に関する検討を行った。更に、光触媒表面に対する助触媒の担持方法についても検討を行った。

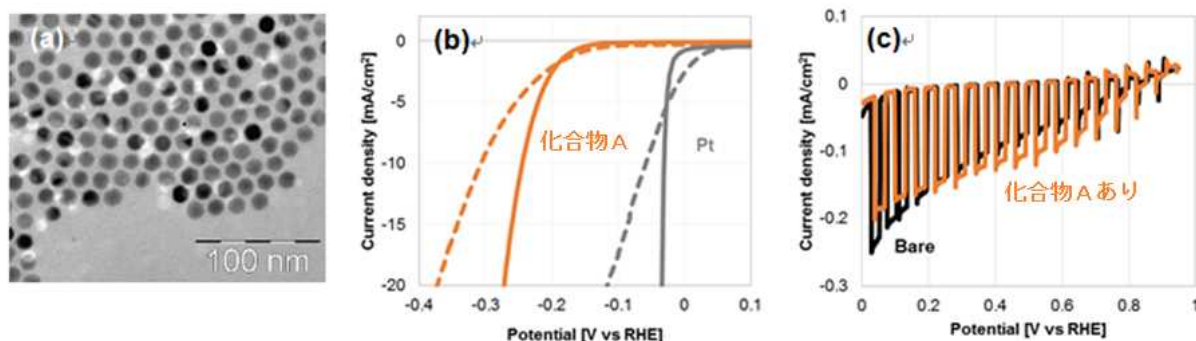
1) 固体系助触媒：材料系の探査とナノ粒子化・高分散担持法検討

光触媒用の固体系助触媒としては、白金 (Pt) やルテニウム (Ru) などの貴金属の微粒子が一般的に使用されている。これらの貴金属微粒子は、光触媒粒子/光触媒電極の表面に担持されることで、水の分解活性を持つ。しかし、これらの貴金属は高価であるため、将来の実用化を考えた場合、より安価な化合物を用いた光触媒用助触媒の開発が極めて重要となる。

このような観点から、光触媒用助触媒として機能することが報告されている金属・合金・金属酸化物・金属硫化物等のナノ粒子化を検討した。これらの化合物をナノ粒子化し、光触媒の助触媒として使用した場合、より大きな粒径を持つ粒子を助触媒として使用した場合と比較して、助触媒の表面積増大、助触媒内部でのキャリアの移動距離の短縮、光触媒の光吸収抑制等の効果を持つため、光触媒のエネルギー変換効率向上につながることを期待される。

本PJでは水素発生用助触媒として結晶性である化合物Aのナノ粒子に着目し、水素生成触媒活性評価および光触媒との複合化を行った。約 14 nm の化合物Aナノ粒子は液相法により合成した (図Ⅲ.2.1.1.3.1-1 (a))。電気化学測定において、化合物Aナノ粒子は 0.5 M H₂SO₄ 中で 245 mV@10 mA/cm²、0.1M KOH 中で 307 mV@10 mA/cm² の水素生成過電圧を示した (図Ⅲ.2.1.1.3.1-1 (b))。また、化合物P3粉末から作製した粒子転写電極上に化合物Aナノ粒子を堆積させたところ、>0.3V vs RHE の高電位側において光電流値の増加がみられた (図Ⅲ.2.1.1.3.1-1 (c))。これは、化合物Aナノ粒子の吸着によって水素生成過電圧が低下したためと考えられる。配位子の除去や担持条件の最適化により、さらな

る活性の向上を検討している。



図Ⅲ.2.1.1.3.1-1 (a) 化合物Aナノ粒子のTEM像、(b) 水素生成触媒活性（実線：0.5 M H₂SO₄中、破線：0.1 M KOH中）、(c)化合物Aナノ粒子を担持した化合物 P3 電極の光電気化学特性

2015年度より、コンビナトリアルケミストリーの手法を用いた新たな助触媒探索を開始した。様々な酸化物膜の電流-電圧特性の測定を行い、助触媒のコンビナトリアルケミストリー探索のための一次候補として、貴金属と同等の酸化電流特性を持つ7つの元素の選定を行った。これらの元素を4つの異なる担持法で化合物 N3 膜上に担持し、光電流向上効果をコンビナトリアルケミストリー技術によって検討した結果、化合物 N3 の助触媒として機能する元素と担持法の組み合わせを見出した（図Ⅲ.2.1.1.3.1-2）。

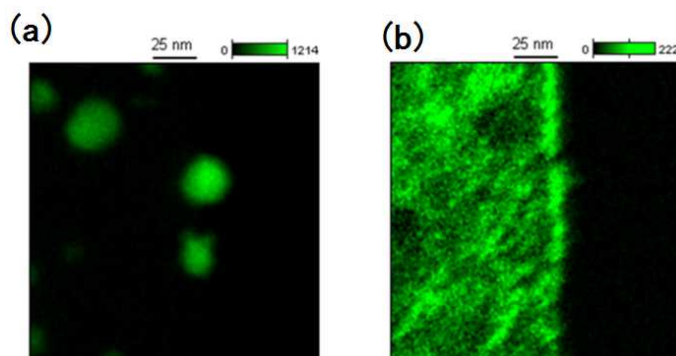
	担持法 1	担持法 2	担持法 3	担持法 4
元素 1				
元素 2				
元素 3				
元素 4				
元素 5				

図Ⅲ.2.1.1.3.1-2 化合物 N3 上の各種助担持量方法・担持濃度と光電流の関係
横軸：右から左へ 0 から 100mM 濃度。縦軸：0 から 20 μA の光電流

固体系助触媒を光触媒表面に担持するための手法としては、一般的に含浸法が行われている。しかし、含浸法により固体系助触媒を光触媒表面に担持した場合、助触媒が光触媒表面に局在した状態で担持されてしまう、という欠点があった。この課題を解決するため、種々の手法を検討した結果、2014年度は、新たな固体系助触媒の担持法を見出すに至った。

助触媒として化合物 B を用い、含浸法で化合物 N4 電極に担持した場合、助触媒は数十

nm の粒子として局在する（図Ⅲ.2.1.1.3.1-3（a））。これに対し、新たに見出した手法では、数 nm の助触媒ナノ粒子が、化合物 N4 の表面全体に均一な状態で担持されていることが確認された（図Ⅲ.2.1.1.3.1-3（b））。



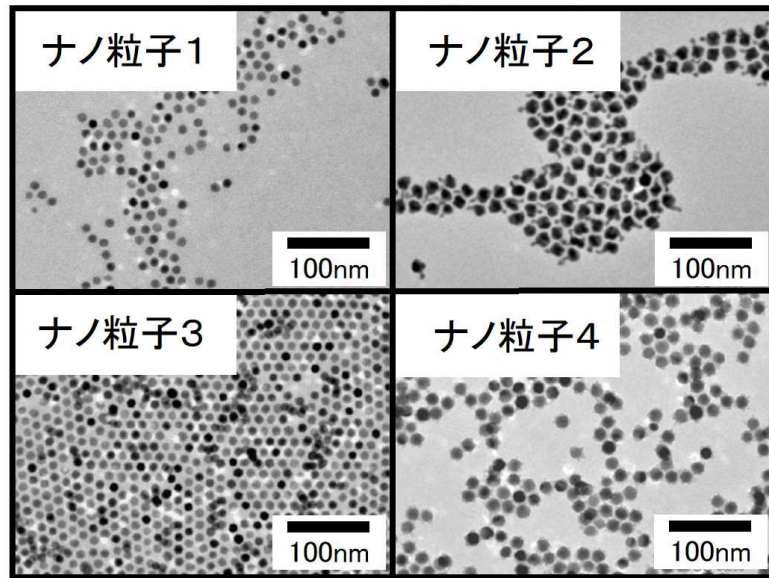
図Ⅲ.2.1.1.3.1-3 化合物 N4 表面に担持された助触媒 B の TEM-EDS（エネルギー分散型 X 線分光法）によるマッピング像（a）含浸法により担持、（b）新手法により担持

2 種類の手法により助触媒を担持した光触媒 N4 を用いて、粒子転写法により光触媒電極を作製し、その光電気化学特性を検討した。その結果、含浸法で助触媒を担持した光触媒電極と比較して、新たな手法で助触媒を担持した光触媒電極は、酸素発生に基づく光電流が $0.92 \text{ (mA/cm}^2\text{)}$ から $1.50 \text{ (mA/cm}^2\text{)}$ に増加することを確認した。このことは、2014 年度に見出した新たな触媒担持法が、触媒と固体系助触媒との良質界面形成に極めて有効であることを意味している。

安価かつ高性能の助触媒の開発は、光触媒の実用化にとって極めて重要なテーマである。固体系助触媒に関する更なる材料探索と性能向上の検討、光触媒と助触媒との良質界面形成に有効なコンタクト層の探索及びプロセス検討を継続する。

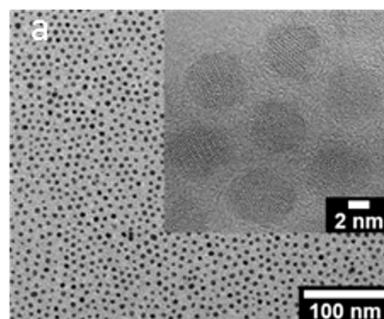
前回中間評価（2016 年 10 月 17 日）以降の研究成果は、以下のものである。

2017 年度は、2 種類の金属元素を含むリン化合物ナノ粒子 1～4（10～20nm）の合成に成功した（図Ⅲ.2.1.1.3.1-4）。これら 4 種のナノ粒子を光触媒表面に担持し、助触媒としての特性を評価した結果、1 種類の金属元素を含むリン化合物ナノ粒子を助触媒として使用した場合と比較して、光触媒特性が向上する場合があることが確認された。



図Ⅲ.2.1.1.3.1-4 2種類の金属元素を含むリン化合物ナノ粒子

光触媒-助触媒界面の接合向上を目的として、金属化合物ナノ粒子を積層するための新たな手法を開発した。助触媒として機能する硫化金属ナノ粒子を合成し（図Ⅲ.2.1.1.3.1-5）、各種金属カチオンで架橋することで、種々の電極表面に、 cm^2 スケールでリガンドフリー金属硫化物フィルムを作製することが可能となった。このフィルムは、有機配位子を含む金属硫化物フィルムと比較して、電気抵抗が小さいことが確認された。



図Ⅲ.2.1.1.3.1-5 新たに合成した硫化金属ナノ粒子

2018年度は、複合金属カルコゲナイド化物からなるナノ粒子を合成し、酸素生成用助触媒としての活性を評価した。金属カルコゲナイドナノ粒子の金属の一部を他の金属に置換することで、2種の金属カルコゲナイドが粒子内で異方的に相分離したナノ粒子を選択的に得ることに成功した（図Ⅲ.2.1.1.3.1-6）。このヘテロ構造ナノ粒子に関し、カーボンに担持した電極のアルカリ水溶液中での酸素生成活性を評価すると、単純な構造の金属カルコゲナイドナノ粒子と比較して高い触媒活性を示すとともに、化学的に安定であることを確認した。

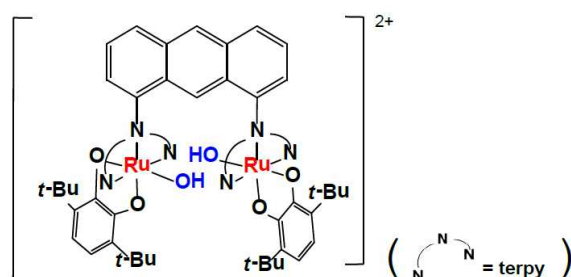


図Ⅲ.2.1.1.3.1-6 金属1カルコゲナイドおよび金属2カルコゲナイドからなるヘテロ構造ナノ粒子の(a)合成スキーム、(b)STEM-EDS元素マッピング像

コンビナトリアルケミストリー技術を用いた新規助触媒探索に関しては、2017年度は、高性能の3元系複合助触媒を見出すことに成功した。2018年度は、化合物N2電極上の複合助触媒効果について検討し、効果的な3元系複合助触媒を見出した。この系を用いた場合、単独系助触媒と比較して、光電流を11.5倍程度向上可能であることを確認した。

2) 錯体系助触媒：高活性化と担持法検討

電解質中で水素発生および酸素発生に活性な金属錯体分子を光触媒表面に固定化することで、光触媒の助触媒として機能させることを目的とした検討を行った。水中における酸素発生可能な金属錯体としては、種々のルテニウム錯体が知られており、特に、図Ⅲ.2.1.1.3-5に示す2核ルテニウム錯体は、分子触媒として世界最高性能を示す電気化学的な酸素発生触媒である。



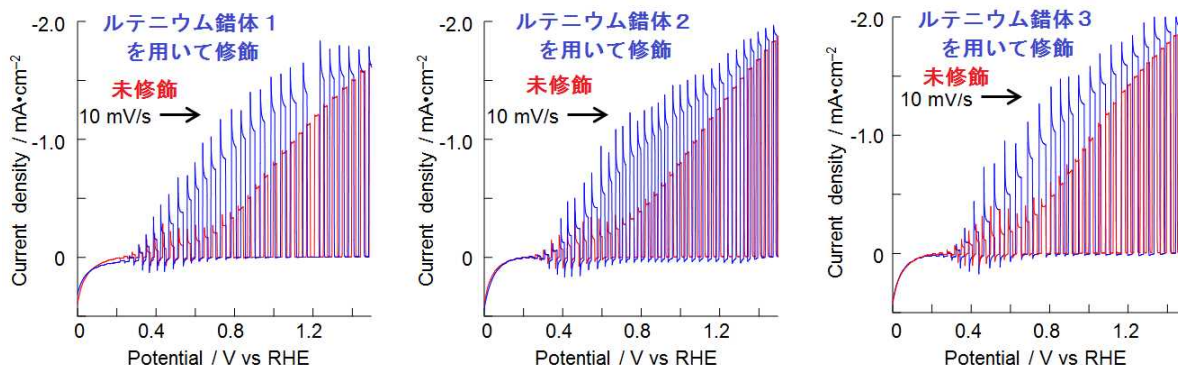
図Ⅲ.2.1.1.3-5 酸素発生2核ルテニウム錯体の構造

このような、酸素発生能を有する金属錯体を光触媒表面に担持し、金属錯体と光触媒の間に電子移動が可能な良質界面を形成することが出来れば、これらの金属錯体は光触媒の良好な酸素発生用助触媒として機能することが期待される。このような観点から、本PJにおいて、酸素発生能を有するルテニウム錯体1～5を見出した。更に、これらのルテニウム錯体を光触媒N3(表Ⅲ.2.1.1.2-2)の上に担持するための様々な手法について検討した。

ルテニウム錯体1～5は水に難溶であるため、疎水性相互作用による光触媒表面への担持が可能であると期待し、検討を行った。しかし、ルテニウム錯体1～5を担持した酸素発生用光触媒N3からは、いずれも酸素発生は確認されなかった。光触媒表面からのルテニウム錯体の剥離、あるいはルテニウム錯体自身の分解、のいずれかが原因であることが

示唆された。

光触媒表面からのルテニウム錯体の剥離を抑制するために、共有結合を用いた結合法を新たに開発した。本手法により、酸素発生用光触媒 N3 表面にルテニウム錯体 1～3 を修飾することに成功した。得られた本光触媒電極の電気化学的挙動を図Ⅲ.2.1.1.3-6 に示す。



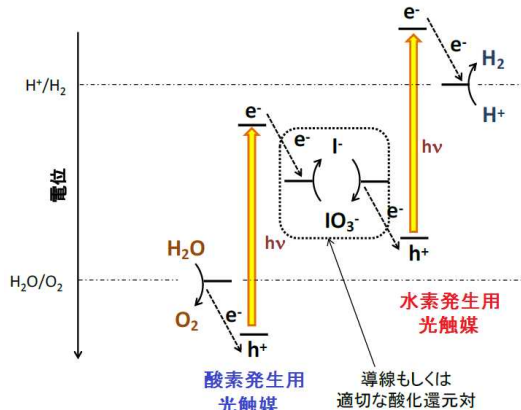
図Ⅲ.2.1.1.3-6 ルテニウム錯体修飾前後の酸素発生触媒 N3 の光電気化学挙動

いずれのルテニウム錯体修飾された光触媒電極においても、光電流値に大きな差は観察されなかった。今後、より過電圧を低減し得るルテニウム錯体を合成するとともに、修飾法の改善により光触媒-ルテニウム錯体間の電気的抵抗を軽減させることで、ルテニウム錯体の助触媒としての機能について確認する。

Ⅲ.2.1.1.4 大表面積と物質拡散性を両立するモジュールの設計等

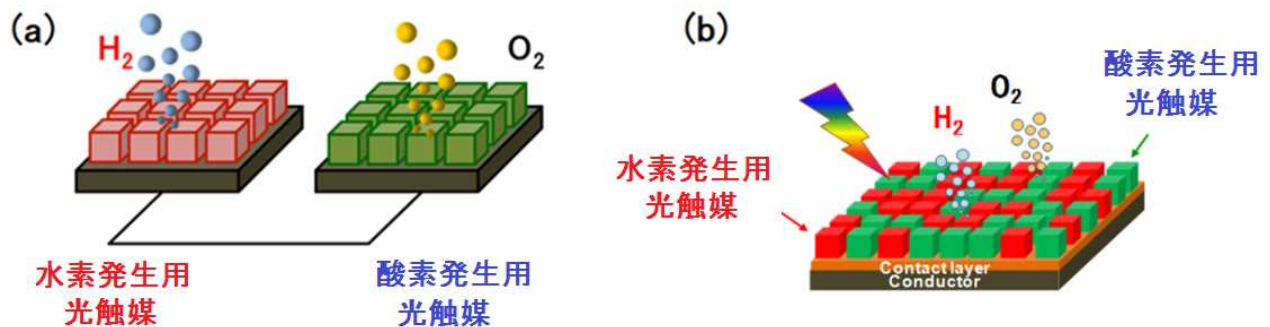
本PJでは、様々な水素発生用光触媒および酸素発生用光触媒を開発している。これらを別々に選んで、両者を導線もしくは酸化還元対で電気的に接触させた状態で光照射を行った場合、水素生成用光触媒表面で生成した電子が水素を生成し、酸素生成用光触媒表面で生成した正孔が酸素を生成する。水素生成用光触媒中で生成した正孔と酸素生成用光触媒中で生成した電子は、導線を通じて結合する（図Ⅲ.2.1.1.4-1）。

本システムは、単一材料で水の完全分解反応を行う場合と比較して、バンドギャップが狭い光触媒（長波長に吸収を有する光触媒）を利用できるうえ、材料選択の多様性が広がるため、極めて有効なシステムととらえることが可能である。



図Ⅲ.2.1.1.4-1 2種類の光触媒を用いた2段階水分解反応

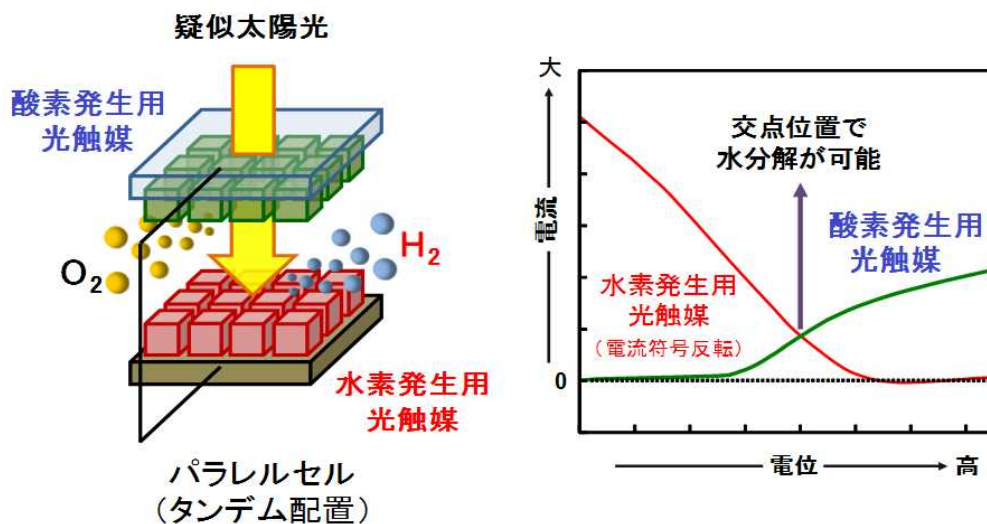
このようなシステムを構築するため、本 PJ では、水素発生用光触媒電極と酸素発生用光触媒電極を導線でつないだタイプである「平行セル」(図Ⅲ.2.1.1.4-2 (a))、および、導電性基板上に水素発生用光触媒粉末と酸素発生用光触媒粉末を配置した「混合粉末型光触媒シート」(図Ⅲ.2.1.1.4-2 (b))、の2つの系について検討を行った。



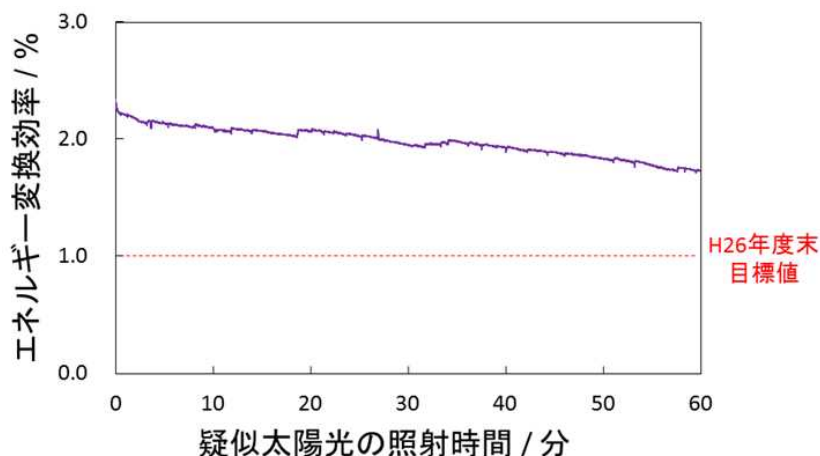
図Ⅲ.2.1.1.4-2 平行セル (a)、および混合粉末型光触媒シート (b) の模式図

1) 平行セルの試作

表Ⅲ.2.1.1.2-1 に示した水素発生用光触媒 P1 電極、および表Ⅲ.2.1.1.2-2 に示した酸素発生用光触媒 N3 電極を用い、図Ⅲ.2.1.1.4.1-1 にその概念図を示したタンデム配置した平行セルを作製し、疑似太陽光照射下における太陽エネルギー変換効率を測定した。その結果、2014 年度末には太陽エネルギー変換効率の最高値 2.2%、1 時間平均値で 1.95% を達成することを確認した (図Ⅲ.2.1.1.4.1-2)。この値は、2014 年度末の目標である太陽エネルギー変換効率 1% を大幅に超えるのみならず、世界最高レベルとなる値である。

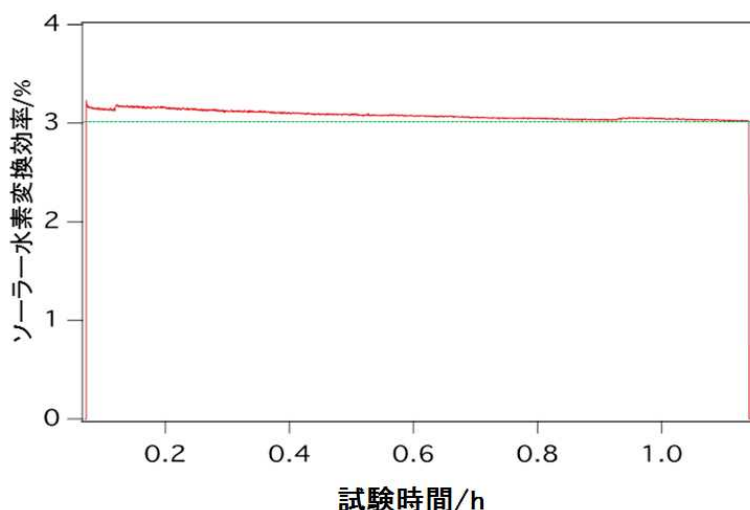


図Ⅲ.2.1.1.4.1-1 平行セルを用いた光触媒による水分解の概念図



図Ⅲ.2.1.1.4.1-2 水素発生用光触媒 P1 電極および酸素発生用光触媒 N3 電極からなる
 パラレルセル（タンデム配置）のエネルギー変換効率の時間依存性

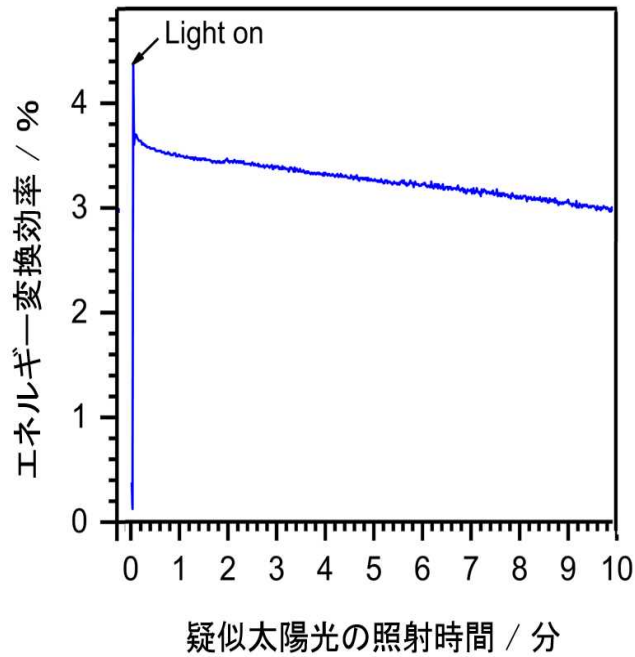
更に、このパラレルセル（タンデム配置）に関して、光触媒材料の形成プロセスの改良とデバイス構造の改良により、太陽エネルギー変換効率が 2016 年度末の目標である 3%を達成し、かつ、従来よりも長寿命化させることに成功した（図Ⅲ.2.1.1.4-5）。



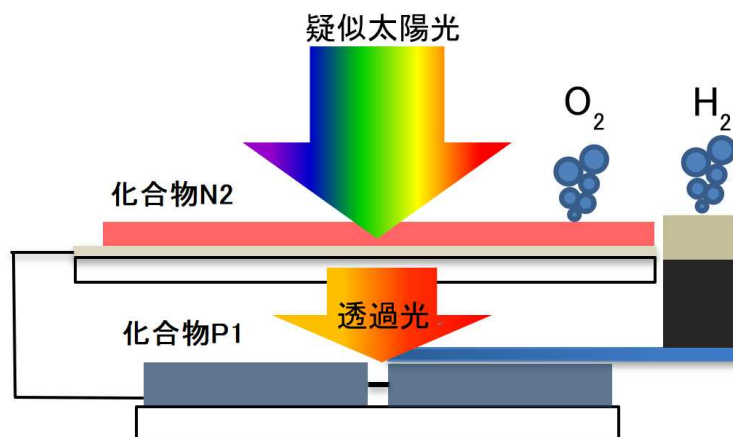
図Ⅲ.2.1.1.4.1-3 水素発生用光触媒 P1 電極、および酸素発生用光触媒 N3 電極から構成される、改良されたパラレルセル（タンデム配置）の太陽エネルギー変換効率の経時変化

前回中間評価（2016 年 10 月 17 日）以降の研究成果は、以下のものである。

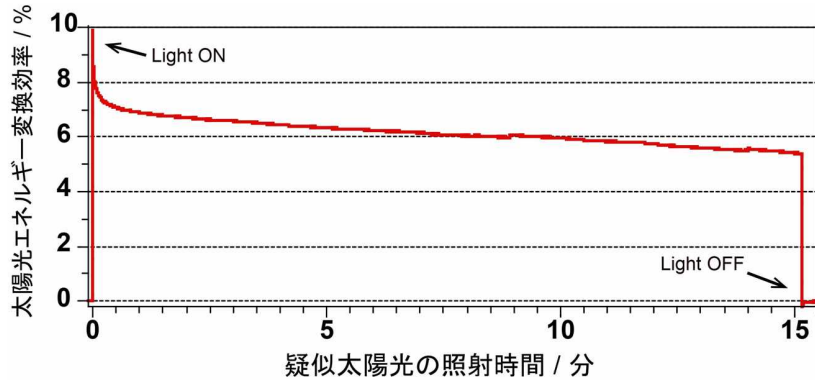
水素発生用光触媒 P1 電極および酸素発生用光触媒 N3 電極を用い、タンデム配置した 2 電極セル（を作製し、疑似太陽光照射下における太陽エネルギー変換効率を測定した。その結果、2104 年度末には $STH=2.2\%$ 、2015 年度は $STH=2.6\%$ 、2016 年度 $STH=3.0\%$ を達成している。2017 年度の検討では、光触媒電極の更なる高性能化を行った結果、 $STH=3.7\%$ を達成した（図Ⅲ.2.1.1.4.1-4）。



図Ⅲ.2.1.1.4.1-4 水素発生用光触媒 P1 電極および酸素発生用光触媒 N3 電極から構成される、改良された 2 電極セル（タンデム配置）の太陽エネルギー変換効率の経時変化
 2018 年度は、化合物 N2 からなる透明な酸素生成光電極を 1 段目（前面）に、化合物 P1（1,100 nm まで光吸収可能）からなる水素生成光電極を 2 段目（背面）に、それぞれ配置した 2 段型のタンデムセルを作製し、疑似太陽光の照射下における水の全分解反応を検討した（図Ⅲ.2.1.1.4.1-5）。その結果、太陽光を用いた水の分解反応による水素・酸素製造において、照射開始 15 分後で 5.5% の太陽光エネルギー変換効率を維持可能であることを確認した（図Ⅲ.2.1.1.4.1-6）。



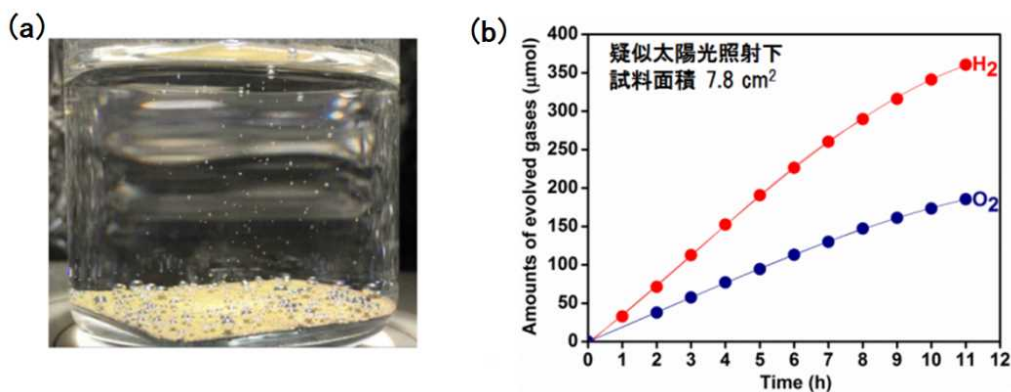
図Ⅲ.2.1.1.4.1-5 化合物 N2 をベースとする酸素生成光電極と、化合物 P1 をベースとする水素生成光電極とからなるタンデムセル（2 段型）の模式図



図Ⅲ.2.1.1.4.1-6 今回開発したタンデムセルに疑似太陽光を照射したときの太陽光エネルギー変換効率

2) 混合粉末型光触媒シートの試作

パラレルセルの開発と並行して、混合粉末型光触媒シートについても検討した。粉末状の水素生成光触媒 P4 (表Ⅲ.2.1.1.2-1) と酸素生成光触媒 N3 (表Ⅲ.2.1.1.2-2) を同一の導電層上に固定化した混合型光触媒シートを純水中に設置し、疑似太陽光を照射する、という極めて簡便な手法で、0.3%の太陽光水素変換効率、10%超の見かけの量子効率 (420nm) を達成した。更に、処理条件等を最適化することで、本シートを用いて 1.1% の太陽光エネルギー変換効率を達成した。本システムでは、長時間にわたり水素と酸素が 2 : 1 の割合で生成していることが確認され、水の全分解が起こっていることが示された (図Ⅲ.2.1.1.4.2-1)。開発した混合粉末型光触媒シートは、水中に沈めて太陽光を当てるだけで、水を分解して水素と酸素を発生させることができ、非常にシンプルな構造で、大面積化と低コスト化に適しているため、安価な水素を大規模に供給できる可能性を持っている。

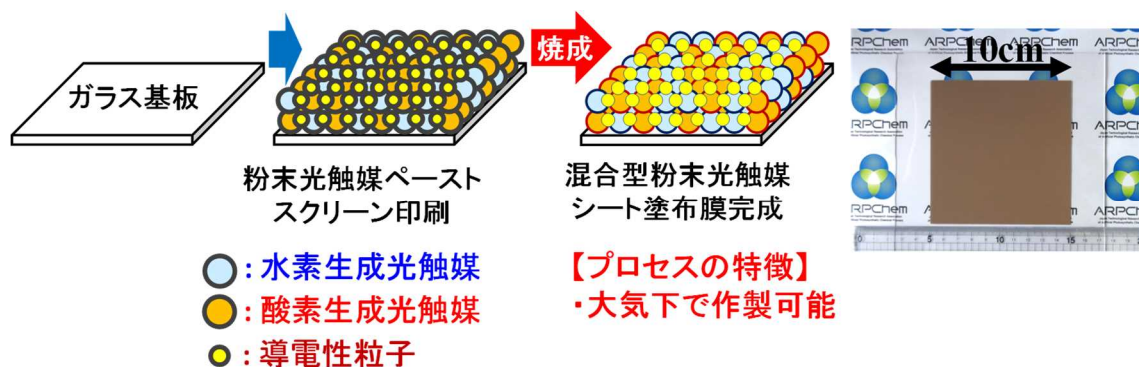


図Ⅲ.2.1.1.4.2-1 水素発生用光触媒 P4 および酸素発生用光触媒 N3 からなる混合型光触媒シートからの、光照射下における水素と酸素の発生 (a) 光照射時の写真、(b) 水素と酸素の発生量の時間依存性

混合粉末型光触媒シートに関しては、実用化を目指したプロセス開発も同時に行い、大量生産可能なスクリーン印刷法を利用した混合粉末型光触媒シートの塗布型化に成功した

(図Ⅲ.2.1.1.4.2-2)。現在、30cm 角の光触媒シートの作製に成功している。

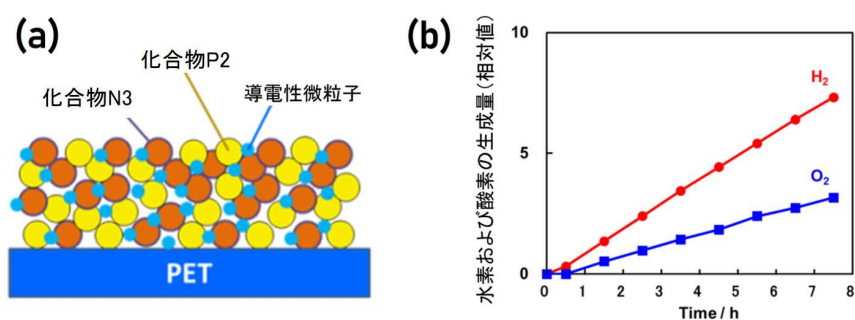
混合粉末型光触媒シートのコンセプトでは高性能光触媒粉末の塗布コストが製造コストに直接反映されるため、今回のようなスクリーン印刷を用いる作成方法は大幅な製造コストの削減が期待でき、圧倒的に安価な水素製造のための水分解光触媒モジュールへの転換点となる可能性のある研究成果である。



図Ⅲ.2.1.1.4.2-2 スクリーン印刷による混合粉末型光触媒シートの作製方法 (左) と 10cm 角の混合粉末型光触媒シート (右)

前回中間評価 (2016年10月17日) 以降の研究成果は、以下のものである。

2017年度は、光触媒シートの簡便な作製法について検討した。化合物 P2 の粉末、化合物 N3 の粉末、導電性微粒子の3成分を有機溶媒中に分散し、PET フィルム上にドロップキャストで成膜した後に加圧することで、混合粉末型光触媒シートを作製した。本手法で作製した混合粉末型光触媒シートは、可視光照射下で水の全分解が可能であることを確認した (図Ⅲ.2.1.1.4.2-3)。



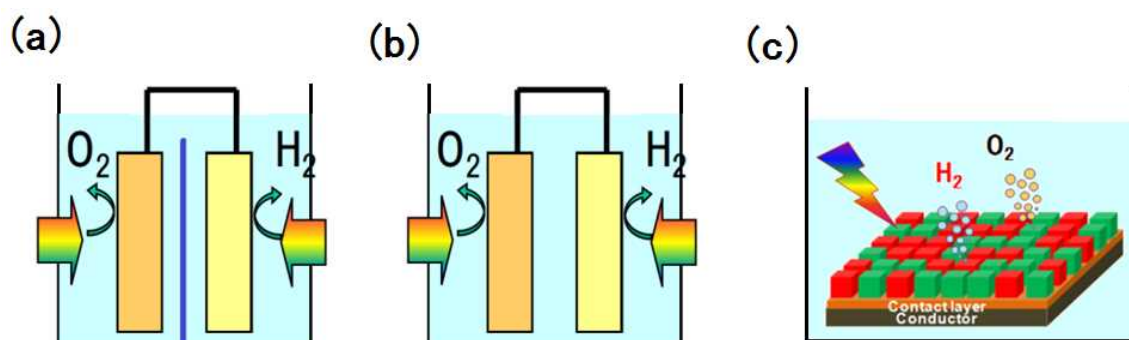
図Ⅲ.2.1.1.4.2-3 (a)新たな手法で作製した混合粉末型光触媒シートの模式図、
(b)光触媒シートを用いた水分解により生成した水素と酸素の発生挙動

2018年度は、圧延法を用いた、化合物 P4 と化合物 N3 からなる金属基板上的混合粉末型光触媒シートについても検討し、化合物 P4 と化合物 N3 を用いてスクリーン印刷法で

作製された光触媒シートと同等の性能を示すことを確認した。

3) 光触媒パネル・モジュールの開発

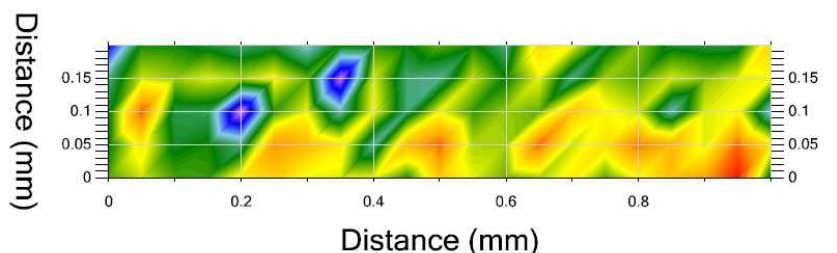
太陽光水分解の光触媒反応器（光触媒パネル）構造は、大きく2種類に分類される。1つは、水素ガスと酸素ガスが生成する場所を隔膜等によって2室に区切る『分離生成型』であり、基本的には水の電気分解装置と同様の構造である。もう1つは、水素ガスと酸素ガスが生成する場所を区切らず、混合ガスとして生成させる『混合生成型』である。『分離生成型』は、生成ガスを分離するためのプロセスが不要である利点はあるが、パネルやモジュールの構造や構成が複雑となるため、高コストとなる可能性がある。『混合生成型』は、爆発回避技術と水素酸素分離技術を構築できれば、パネルやモジュールの構造や構成が単純となり、低コストを実現することが期待される。



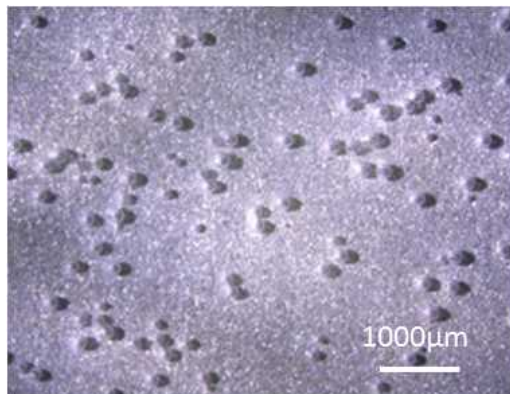
図Ⅲ.2.1.1.4.3-1 光触媒反応器（光触媒パネル）の構造

(a) 分離生成型（光触媒電極タイプ）、(b) 混合生成型（光触媒電極タイプ）、
(c) 混合生成型（粉末型光触媒シートタイプ）

光触媒電極を用いた光触媒パネルの開発に関しては、水素ガスと酸素ガスが生成する場所を隔膜等によって2室に区切る『分離生成型』に関し、光触媒材料系に依存しない技術課題の検討を行った。光触媒電極表面からの水素および酸素発生のモデルとして、通常電極を用いて水の電気分解を行った場合の、電極間距離、電解質流速、隔膜導入の効果、パネル傾斜角度等の影響に関する検討を開始した。走査型電気化学顕微鏡により、モデル電極表面近傍の電解液電流の二次元マッピングが可能となった（図Ⅲ.2.1.1.4-9）。また、電極付着気泡評価装置により、電極表面からの酸素・水素発生の直接観察が可能となった（図Ⅲ.2.1.1.4-10）。これらの装置を有効活用し、光触媒電極・光触媒シート表面からの酸素・水素発生の直接観察とメカニズム解析、光触媒電極の物理的形狀、配置、表面凹凸等の最適化へと展開する。



図Ⅲ.2.1.1.4.3-2 電極近傍における電流分布の二次元マッピング



図Ⅲ.2.1.1.4.3-3 電極付着気泡評価装置により観察された、電極表面で発生した気泡
水素発生触媒粒子と酸素発生触媒粒子とからなる混合粉末型光触媒シート(図Ⅲ.2.1.1.4-8(c))は、その表面から、極めて爆発性の高い、水素：酸素=2:1の混合ガス(爆鳴気)が生成する。それゆえ、光触媒シートを用いた『混合生成型』光触媒パネルを実現するには、爆発回避技術、および、生成する水素・酸素混合ガスから安全に水素のみを取り出す分離技術の開発が必要不可欠である(分離技術に関しては、「分離膜」の項で詳細に説明する)。

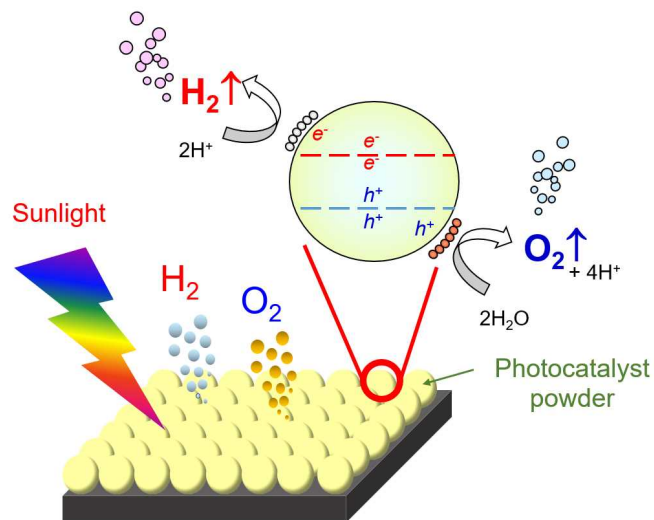
光触媒シートを用いた光触媒パネルの開発に関しては、光触媒材料系に依存しない技術課題として、パネル内の気泡の流動に関する検討に着手した。光照射により水素/酸素混合ガスが発生する光触媒シートのモデルとして、爆発性のないモデルガスの気泡を表面から発生させるモデルシートを作製し、パネル内の気泡の流動をリアルタイムに観察した結果、パネル内における気泡の付着等に関する問題点の抽出が可能となった。更に、水分解反応で生成する爆発性の水素/酸素混合気体を安全に回収し分離膜まで移送可能な光触媒モジュールの設計に向けて、安全にガス移送が可能な新たな方法を提案するとともに、実使用時に想定される種々の課題抽出とモデル実験による解析を行った結果、ガス移送配管の所要サイズが実現可能なスケールであることを確認し、モジュール設計の指針を得た。

前回中間評価(2016年10月17日)以降の研究成果は、以下のものである。

太陽光水分解の光触媒反応器(光触媒パネル)構造は、大きく2種類に分類される。1つは、水素ガスと酸素ガスが生成する場所を隔膜等によって2室に区切る『分離生成型』であり、基本的には水の電気分解装置と同様の構造である(図Ⅲ.2.1.1.4.3-1(a))。もう1つは、水素ガスと酸素ガスが生成する場所を区切らず、混合ガスとして生成させる『混合生成型』である(図Ⅲ.2.1.1.4.3-1(b), (c))。『分離生成型』は、生成ガスを分離するためのプロセスが不要である利点はあるが、パネルやモジュールの構造や構成が複雑となるため、高コストとなる可能性がある。『混合生成型』は、爆発回避技術と水素酸素分離技術を構築できれば、パネルやモジュールの構造や構成が単純となり、低コストを実現することが期待される。

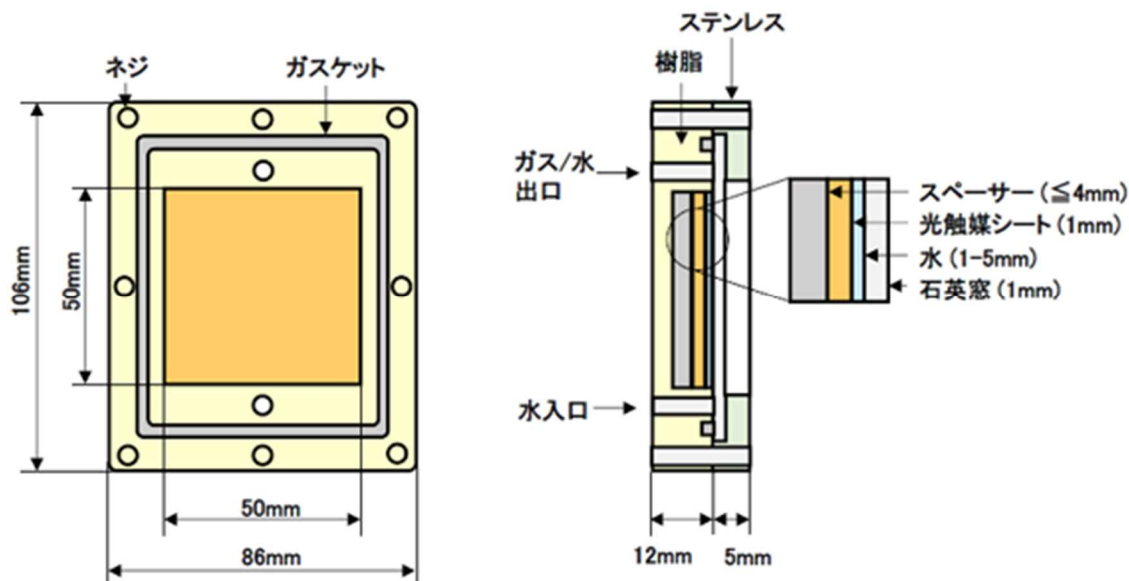
光触媒モジュールを用いて屋外で水分解反応を行う場合、朝から昼にかけては水温が上昇（最大 80℃程度）、昼から夜にかけて水温が低下する。このような観点から 2017 年度は、2 電極隔膜モジュール（図Ⅲ.2.1.1.4.3-1(a)）を用いたガス分離特性の温度依存性に関する検討に着手した。その結果、隔膜を通過して対極側に拡散する水素・酸素濃度の温度依存性に関する基礎的知見を収集することが可能となった。更に、電極表面形状と、電極表面から生成する気泡の大きさとの対応に関する検討に着手した。

混合粉末型光触媒シート（図Ⅲ.2.1.1.4.3-1(c)）に関しては、そのモデルとして、単独で水の全分解が可能な紫外光吸収光触媒をガラス基板上に固定した光触媒シートを製造し、水素酸素混合気体を捕集可能なモジュールの検討を行った。水の全分解が可能な光触媒は、単一の化合物のみで、水から水素と酸素を同時に生成することが可能である。それゆえ、このような化合物を塗布した光触媒シート（図Ⅲ.2.1.1.4.3-4）は、光触媒電極（図Ⅲ.2.1.1.4.3-1(a), (b)）のみならず、混合粉末型光触媒シート（図Ⅲ.2.1.1.4.3-1(c)）と比較しても、その構成要素や構造が極めてシンプルとなるため、相対的に安価に製造することが可能となる。このことは、水全分解型単一光触媒シート（図Ⅲ.2.1.1.4.3-4）を利用した光触媒リアクターを用いた場合、極めて安価なソーラー水素を製造し得る可能性があることを示唆している。



図Ⅲ.2.1.1.4.3-4 水の全分解が可能な光触媒を塗布した光触媒シートの構造
および水分解に基づく水素・酸素混合ガスの発生

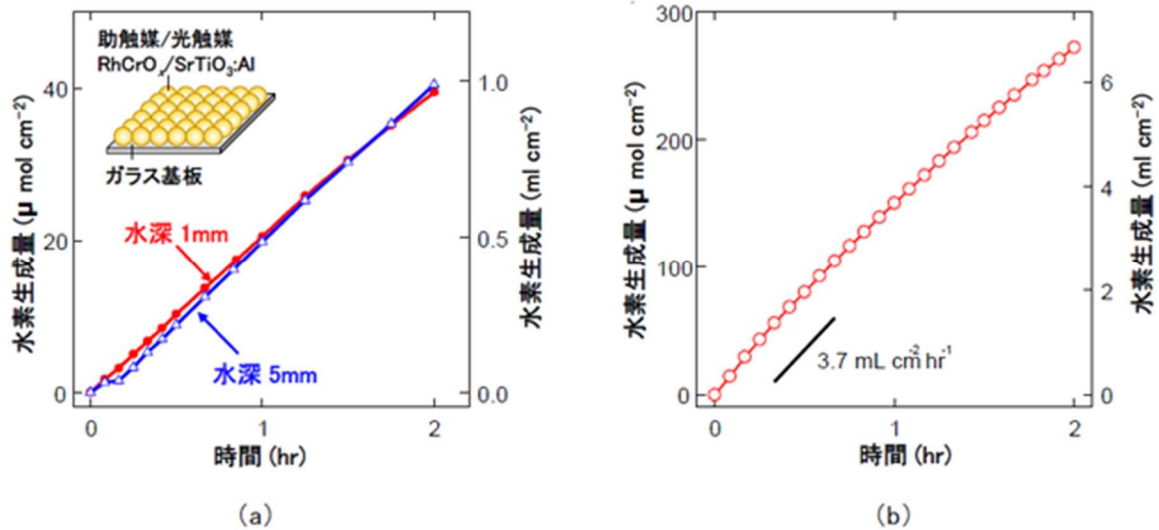
このような観点から、図Ⅲ.2.1.1.4.3-5 に示す小型光触媒モジュール（86mm×106mm）を設計し、水の全分解に基づき発生する水素・酸素混合気体の、モジュール内における挙動を検討した。



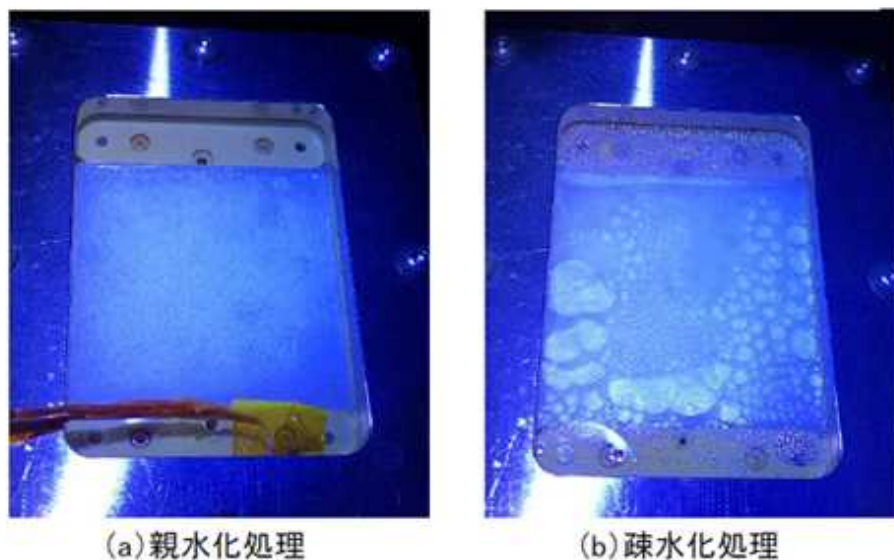
図Ⅲ.2.1.1.4.3-5 小型光触媒モジュール (86mm×106mm)

小型光触媒モジュール (図Ⅲ.2.1.1.4.3-5) に、実験的に紫外光を照射した場合に生成される水素と酸素のうち、水素の量を図Ⅲ.2.1.1.4.3-6 (a) に示す。水深が 5mm の場合と 1mm の場合で大きな差は見られず、水深がわずか 1mm であっても光触媒シートの水分解活性が 2 時間以上維持され、物質の拡散の律速などに起因する損失が生じないことが確認された。

また、水深が 1mm の場合に、紫外光の強度を上げて、水分解速度が実用化時の目標である太陽エネルギー変換効率 10% に相当する状態の検討を行った結果 (図Ⅲ.2.1.1.4.3-6 (b))、太陽エネルギー変換効率 10% の場合の水素生成量である 3.7ml (1cm² で、1 時間あたり) を支障なく生成できることが確認された。図Ⅲ.2.1.1.4.3-7 には、水深が 1mm の場合に、窓材を (a) 親水化処理した場合と (b) 疎水化処理した場合の水素と酸素の気泡の発生する様子を示す。窓材を親水化処理した場合には、細かい気泡となって連続的に流れていくことで、気泡の滞留を効果的に防止できることが確認された。



図Ⅲ.2.1.1.4.3-6 光触媒シートを格納した光触媒モジュールの紫外光照射下における水素生成量

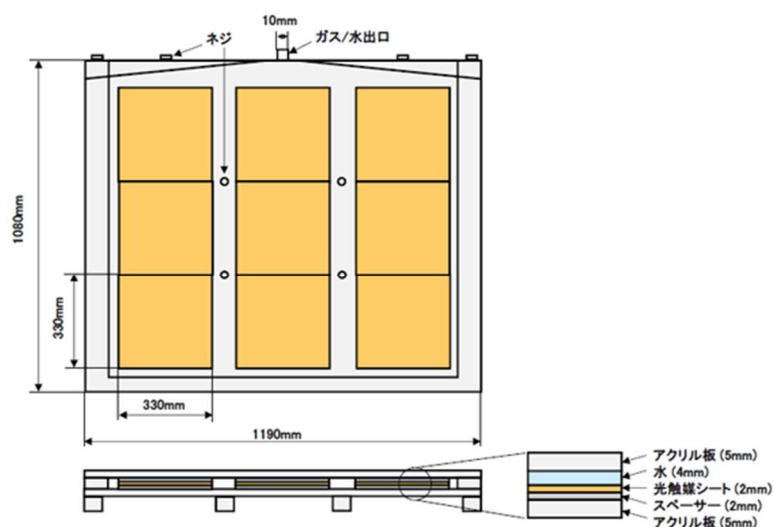


図Ⅲ.2.1.1.4.3-7 窓材の処理を変えた場合の発生する気泡の様子

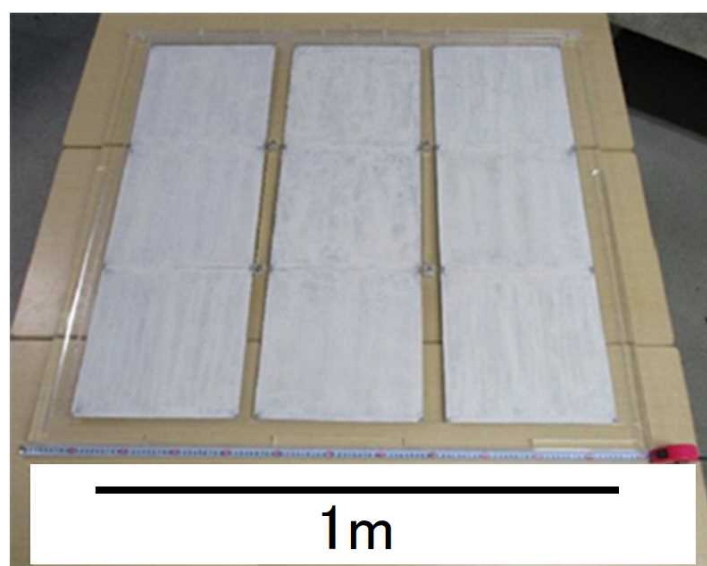
次に、塗布により基板上に形成した 33cm 角の光触媒シート 9 枚を格納した 1m^2 スケールの大型光触媒モジュールの試作を行った。その構造を図Ⅲ.2.1.1.4.3-8 に、実物の外観の写真を図Ⅲ.2.1.1.4.3-9 に示す。ここでは、水深を 4mm とした。水深 4mm の水の重量は、 1m^2 あたり 4kg であり、従来の大容量の水を用いるものと比較して、軽量化されている。この大型光触媒モジュールを用いて、0.4% の太陽エネルギー変換効率で自然太陽光により水を水素と酸素に分解することが確認された。

今回開発した光触媒パネル反応器は、化学物質や電圧印加による外部エネルギーを投入せず、光触媒と自然太陽光のみで、 1m^2 のサイズでも太陽光による水分解が可能であることを初めて実証した。本成果により、将来的にはさらに大面積でかつ軽量であり、廉価なプラスチック材料を用いて大幅に低コスト化した光触媒モジュールを製作できる可能性が

示された。



図Ⅲ.2.1.1.4.3-8 1m²スケール大型光触媒モジュールの構造



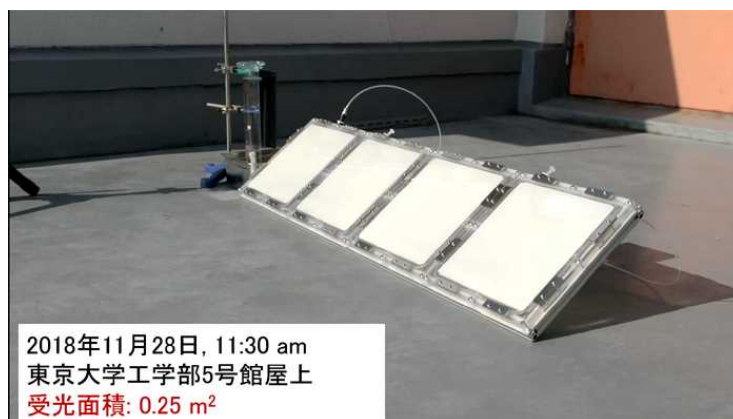
図Ⅲ.2.1.1.4.3-9 1m²スケール大型光触媒モジュールの外観

2018年度は、複数連結することを考慮したリアクターを設計した。このリアクターを4枚連結した実験を行うことで、大面積ソーラー水素製造プラントを構成する場合に生ずることが懸念される諸問題の抽出と、その課題を解決するための手法の探索に着手した。

今回設計した光触媒リアクターは、紫外透過性のガラス窓と射出成型樹脂容器の間に、薄い基板の上に塗布した光触媒（化合物 PN1）膜を挟んで、水の全分解に基づいて生成する水素・酸素混合ガスの排出、および、原料である水の供給のための配管を設けている。この4連リアクターを東大工学部5号館屋上に設置し、太陽光下で水分解反応を実施した結果（図Ⅲ.2.1.1.4.3-10）、太陽光照射時には、STH=0.6%程度のガス発生が数日間以上継続して得られることを確認した。

大量の水素・酸素混合ガスが発生する場合の課題抽出を行うため、強力な発光ダイオード

ド光源を用いて本リアクターに光照射を行い、実質 STH=10%相当の割合で水素・酸素混合ガスを強制的に発生させた場合の挙動を観察した。その結果、STH=10%相当の水素・酸素混合ガスが発生した場合にも、ガスはリアクター内に滞留することなく、パネル上部の排出口から連続的に排出されることを確認した。2019 年度はこのリアクターを複数連消させた状態で、フィールドテストを開始した。



図Ⅲ.2.1.1.4.3-10 水の全分解が可能な化合物 PN1 (STH=0.6%) を用いた
25cm 角 4 連リアクターの太陽光照射試験

光触媒を用いた水の全分解により生成する水素-酸素混合ガスを、分離膜を用いて水素と酸素に分離するためには、圧力差が必要となる。2018 年度は、光触媒モジュールを加圧条件下で使用する場合を想定し、耐圧性に優れる形状の光触媒モジュールを新たに設計・製作し、その動作検証を行った。化合物 PN1 をモデル光触媒として用い、水分解性能および加圧条件下における水分解活性を評価した結果、新たに設計した耐圧性モジュールを用いた場合においても、従来型モジュールを用いた場合と同等の水分解活性が得られることを確認した。

2018 年度は、光触媒パネルと分離膜とを連結し、水の全分解反応により生じた水素・酸素混合ガスから、水素のみを選択的に分離する実験にも着手した。ラボレベルの装置を試作し実験を行った結果、光触媒を用いた水の全分解反応によって生成した水素・酸素混合ガスから、水素のみを高濃度で分離可能であることを実証した。

光触媒モジュールを用いて屋外で水分解反応を行う場合、朝から昼にかけては水温が上昇（最大 80℃程度）、昼から夜にかけて水温が低下する。このような観点から 2018 年度は、2 電極隔膜モジュール（図Ⅲ.2.1.1.4.3-1(a)）を用いたガス分離特性の温度依存性に関する検討を行い、隔膜を通過して対極側に拡散する水素・酸素濃度の温度依存性に関する基礎的知見を収集した。

Ⅲ.2.1.1.5 まとめ

ここまで、光触媒や助触媒及びこれらのモジュール化技術等の研究開発について、2014年7月の前回中間評価時点から2016年8月までの開発の進捗と成果を述べてきた。これらの成果により、2016年度中間目標を達成できる見通しを得た。

以下に、本プロジェクトの光触媒分野における3つの研究開発項目について、2016年度中間目標と現在までの達成状況（成果）をまとめた。

【研究開発項目① 光触媒の吸収波長の長波長化及び光触媒の低欠陥化】 および

【研究開発項目② 光触媒と助触媒の界面の設計等】

〔中間目標（2016年度末）〕

光触媒等のエネルギー変換効率（太陽エネルギーが水素等の生成に寄与する率）3%を達成する。

〔現在の達成状況（成果）〕

光触媒のエネルギー変換効率3%を達成した。

【研究開発項目③ 大表面積と物質拡散性を両立するモジュールの設計等】

〔中間目標（2016年度末）〕

光触媒等のモジュール化の個別要素技術を確立する。

〔現在の達成状況（成果）〕

様々な光触媒モジュールの構造及び構成要素の検討を行い、モジュールに関する課題抽出とこれらを解決可能な要素技術の開発を行い、モジュール設計の指針を得た。更に大面積化に向けた光触媒の固定化方法の検討を実施した。

前回中間評価（2016年10月17日）以降の研究成果は、以下のものである。

【研究開発項目① 光触媒の吸収波長の長波長化及び光触媒の低欠陥化】 および

【研究開発項目② 光触媒と助触媒の界面の設計等】

〔中間目標（2019年度末）〕

光触媒等のエネルギー変換効率（太陽エネルギーが水素等の生成に寄与する率）7%を達成する。

〔現在の達成状況（成果）〕

光触媒については、比較的短波長に応答する材料により得られた開発指針を取り入れつつ、更なる変換効率向上が期待できる波長600nm以上に吸収端を持つ材料系を中心に、合成法、組成制御等による高品質化の検討を継続した。これにより、2018年度に太陽エネルギー変換効率5.5%を達成した。2019年度中間目標である太陽エネルギー変換効率7%も、年度末までに達成見込みである。

助触媒については、太陽エネルギー変換効率7%の達成候補となる光触媒材料系に対して最適な助触媒材料系の探索や性能向上を行った。助触媒と光触媒の界面の設計等については、候補となる光触媒と助触媒との良質界面形成や電荷分離に有効なコンタクト層の探索及びプロセス検討を継続した。さらに光触媒や助触媒の表面や界面への修飾薄膜の導入

等により、助触媒も含めた光触媒の安定性向上を図った。これにより、光触媒寿命の数値目標の達成に向けての検討を継続した。特筆すべき成果として、助触媒の自己再生機能を持たせることで、1,100時間の耐久性を有する助触媒系の構築に成功した。

【研究開発項目③ 大表面積と物質拡散性を両立するモジュールの設計等】

〔中間目標（2019年度末）〕

小型バッチ式でエネルギー変換効率を最大限引き出すモジュールを設計する。

モジュールベースで水素を安全に分離する技術を確立する。

〔現在の達成状況（成果）〕

光触媒モジュールの設計等については、2019年度に試作するモジュール方式の決定に向けて、光触媒材料系に依存しない技術課題への対応策の検討を実施し、数多くの有益な知見を得た。合わせて分離膜モジュールとの連結整合性についての検討を行い、光触媒パネルを装着した反応器全体の構造及び構成について有益な知見を得た。これらの知見を基に光触媒モジュールを試作し、フィールドテストを開始した。

今後、以下の目標の達成に向け、3つの研究開発項目それぞれについて研究開発に取り組む。

【研究開発項目① 光触媒の吸収波長の長波長化及び光触媒の低欠陥化】 および

【研究開発項目② 光触媒と助触媒の界面の設計等】

〔最終目標（2021年度末）〕

光触媒等のエネルギー変換効率10%を達成する。

【研究開発項目③ 大表面積と物質拡散性を両立するモジュールの設計等】

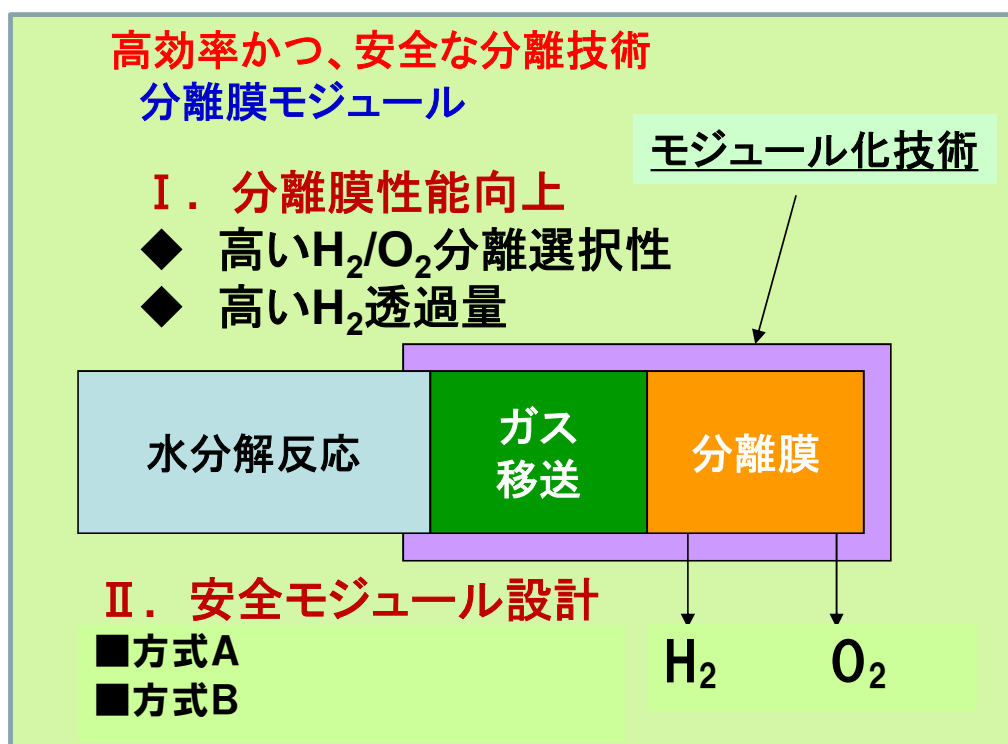
〔最終目標（2021年度末）〕

小型フロー式でエネルギー変換効率を最大限引き出し、長期耐久性も兼ね備えたモジュールを設計する。

Ⅲ.2.1.2 水素分離膜及びモジュール化技術等の研究開発(2019 年中間評価時版)

Ⅲ.2.1.2.1 はじめに

光触媒による水分解によって化学量論組成 2 対 1 で同時発生する水素と酸素の混合気体は爆発性がある為、安全に効率よく分離する必要がある。そのためには図Ⅲ.2.1.2-1 に示したように、高性能な分離膜の開発と、分離膜モジュールの安全設計が必要となる。高性能な分離膜の要件としては、高い水素/酸素分離選択性と高い水素透過量が必要となる。



図Ⅲ.2.1.2-1 分離膜開発の位置づけ

分離膜及び分離膜モジュールの開発の進め方を図Ⅲ.2.1.2-2 に示した。

水素分離膜としてはポリマー膜が知られており、水素/酸素の分離では分離性能を示すパーミエンス比が高い報告例があるが、水素の透過速度としては十分でなく、ゼオライト膜の 1/10 以下であるものが一般的である。また水分解で生成する水素/酸素の分離には水蒸気が含まれることが想定されるが、水蒸気による可塑化によって性能が低下することが指摘されている。そこで本プロジェクトの分離膜の開発においては、有望な材料系としてゼオライト膜、シリカ膜、炭素膜の 3 種類を対象に研究開発を進める。以下に 3 種類の膜を選定した狙いを記載する。

ゼオライト膜：ゼオライト膜は三井造船が 1997 年に世界で最初に実用化した日本発の材料である。この膜は A 型のゼオライト膜であり、結晶粒界が多くゼオライトの細孔が使われないため、ガス分離においては十分な分離性能が出ない。これに対し、高シリカアルミナ比を有する新規な CHA 型ゼオライト膜が開発されており、結晶粒界が少なく、かつ透過速度が速い特徴がある。この優れた特徴は 3 次元細孔を有し、かつ骨格密度が小さい CHA 構造のゼオライトを、配向性を制御して膜化していることによって得られており、既

に特許も公開されている。透過量は高く優れているが、分離性能としては、CHA 構造の細孔径 (3.8Å) が酸素の大きさ (3.4Å) に近いので十分ではない。そこで、この CHA 構造のゼオライト膜の細孔径を制御する、あるいは水素/酸素分離に適した細孔径をもつゼオライトを緻密に膜化することができれば、水素の透過量が大きく、かつ水素と酸素の分離を効率よくできる可能性が考えられる。

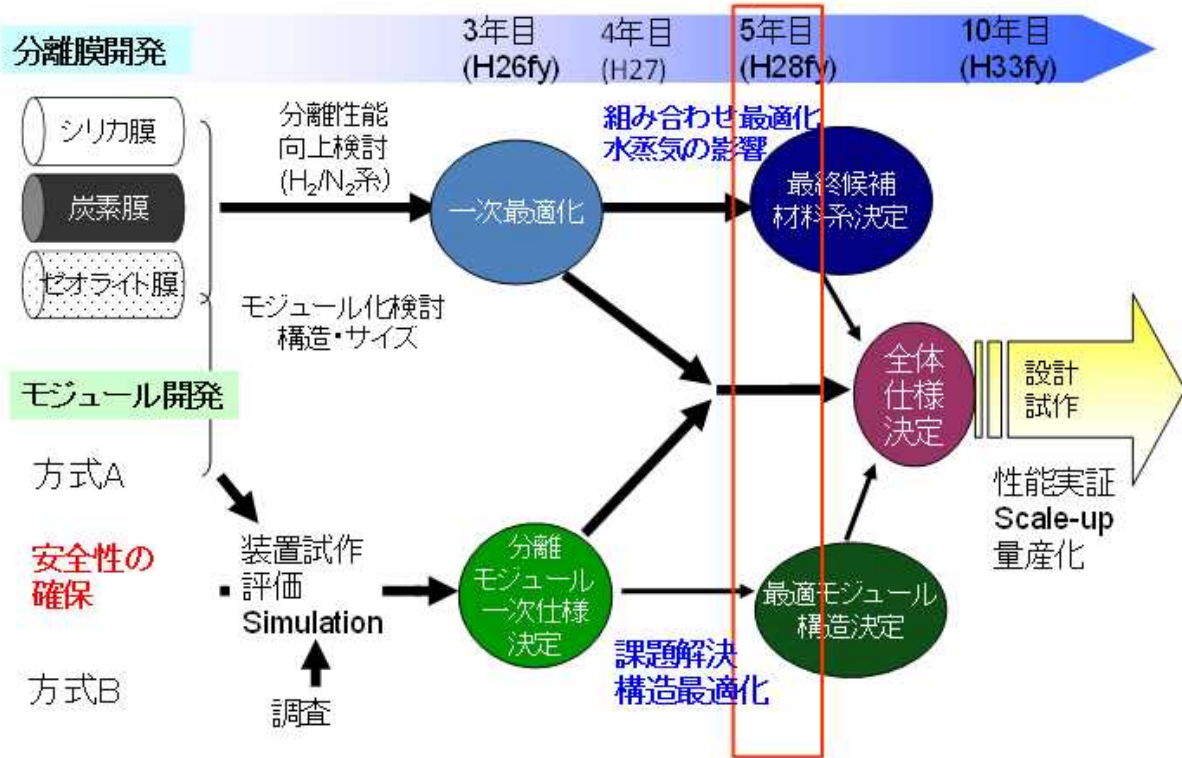
シリカ膜：支持体上にシリカネットワークを形成して膜化したものである。ネットワークのマイクロ孔を水素が通過するのに対して、酸素は分子の直径からマイクロ孔を通過できずに欠陥であるメソ孔を Knudsen 拡散的に通過していると考えられる。このため、温度を上げると水素の透過速度は上昇するが、酸素の透過速度はあまり上がらないために、高温では水素の透過性能、分離性能共に上がる。現状のシリカ膜では 100°C の透過において水素と窒素の理想分離係数が 900 の膜が開発されている。分離性能は非常に高いが、水素透過量としてはポリマー膜と同程度である。高温にすれば水素の透過量は上昇するが、分離において外部から熱を加えることはエネルギーロスになるので、低温において高い分離性能を維持しながら水素透過量を上げることができれば、非常に有望な分離膜となる可能性がある。

炭素膜：通常、ポリマー膜を高温で焼成して得られ、焼成温度によって分離性能が変化する。分離係数が高いものがあるが、水素の透過量が十分でない。ただし、ポリマー膜で起こるような水蒸気による可塑化（膜の劣化）は起こらず、耐久性は優れていると考えられるので、合成条件などにより透過量が増加すれば、高性能な分離膜となる可能性がある。

それぞれの特徴を考慮してプロジェクト開始 3 年目の膜性能の目標値（自主中間目標）を定め、その後、膜の組み合わせを含めた最適化を進める。また、実際の系では水蒸気が存在するため、水蒸気の影響についても検討を進め、5 年目以降に最終候補材料系を決定する。

一方、分離膜モジュールについては、安全性を考慮した 2 つの方式について、プロジェクト開始 3 年目までに、調査とモデルモジュール作成を通じて課題を明確化し、基本モジュール仕様を決めた。その後、課題の解決を通じて最適化を進め、5 年目には分離後の組成が爆発を回避できる方式と最適モジュール構造を決定する。6 年目以降は、最適化された分離膜と分離膜モジュールを組み合わせることで全体仕様を決定し、高効率で安全な分離膜モジュールを完成する。また、分離膜については、長尺化と耐久性についての検討を行い、実際の光触媒系と組み合わせることで実ガスにおける性能の実証、耐久性の確認を経て、分離膜および分離膜モジュールの完成へと進めていく。

今後はロードマップに従い、水蒸気存在状態での膜の最適化等と分離膜モジュールの構造最適化を進め、両者を組み合わせることで、耐久性テスト等を行うことで、最終目標の達成が可能である。



図Ⅲ.2.1.2-2 分離膜及び分離膜モジュールの開発ロードマップ

水素分離膜及びモジュール化技術等の研究開発における、2015年度～2016年度の実施内容は、以下のとおりである。

水素分離膜材料開発では、ゼオライト系、シリカ系、炭素系のそれぞれの膜材料系について、単独使用又は組合せ使用の双方を考慮して抽出した高い透過係数を持つ候補材料の更なる高性能化のための改良を継続して行う。具体的には、2015年度に設定した実際の使用条件に近い水蒸気存在下における分離性能の自主目標を達成する分離膜材料を開発し、分離膜の候補材料を確定する。

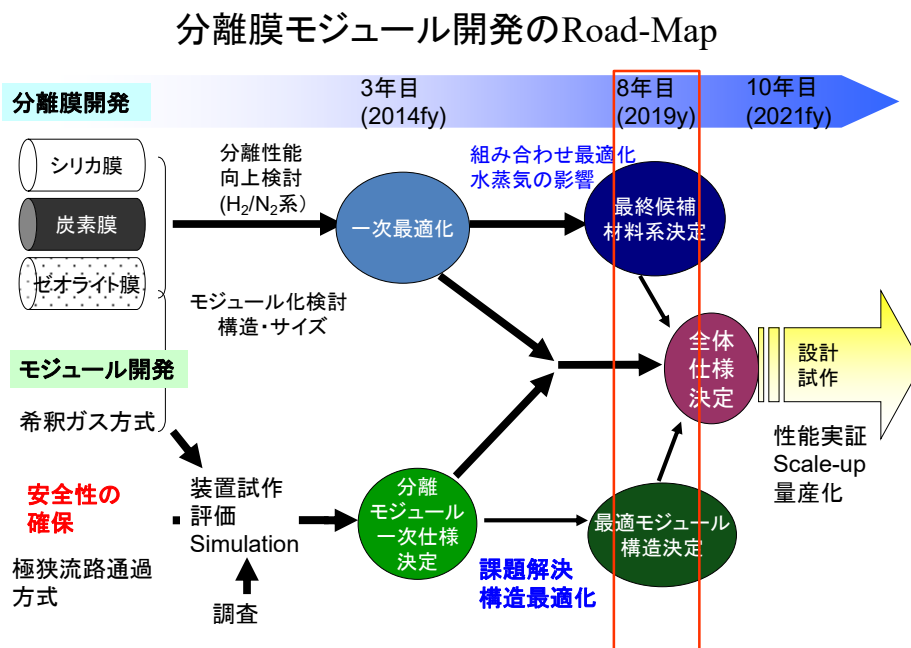
分離膜のモジュール化技術については、方式A及び方式Bの2つの分離方式に関して、昨年度まで検討を行ってきたモジュール基本形状等に、分離膜候補材料の性能を反映させる。それにより安全に水素と酸素の混合気体を分離できるモジュール構造及び仕様の明確化を図る。

前回中間評価（2016年10月17日）以降は、以下のロードマップに従って研究開発を行った。また、水素分離膜及びモジュール化技術等の研究開発における、2017年度～2019年度の実施内容は、以下のとおりである。

水素分離膜については、ゼオライト系、シリカ系、炭素系のそれぞれの膜材料系について、実際の使用環境等を想定した条件での更なる高性能化と、モジュール化を念頭においた製膜方法の検討を継続する。

分離膜のモジュール化技術については、方式A及び方式Bの2つの分離方式に関して、実際の使用環境等を想定した条件において、安全に分離できるモジュールの構造及び仕様を検討し、モジュールベースで水素を安全に分離する技術を確立する。また、光触媒モジ

ユーザとの連結整合性についての検討を継続する。



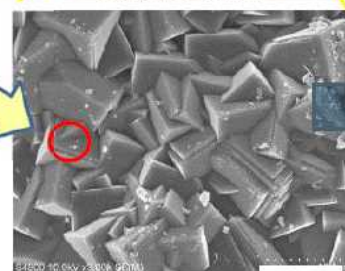
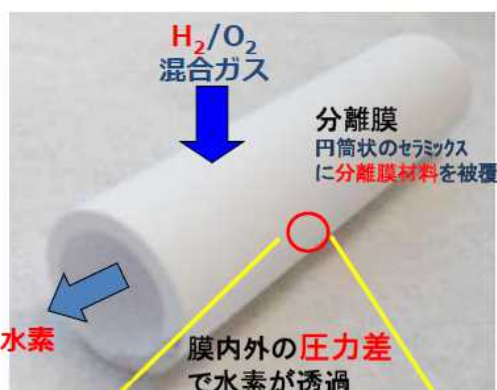
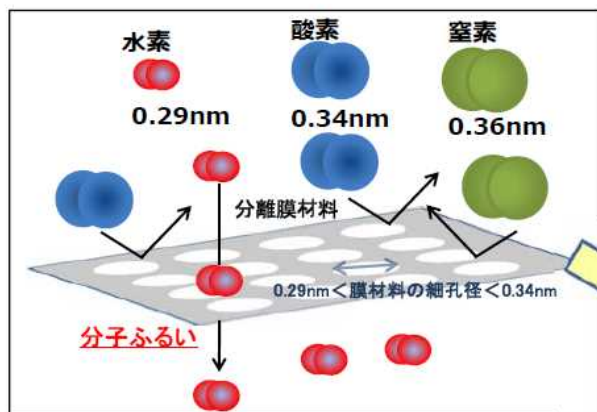
図Ⅲ.2.1.2-3 分離膜及び分離膜モジュールの開発ロードマップ

Ⅲ.2.1.2.2 水素と酸素を分離できる開孔径を有する薄膜材料およびその合成法の開発

1) ゼオライト膜

ゼオライトは、その構造に特有の細孔径を有している（図Ⅲ.2.1.2-3）。そのため、ゼオライトを緻密に膜化することができれば、ゼオライトの細孔径より小さな分子のみの選択的透過（分子ふるい効果）をさせることが可能な分離膜となることが期待される。

分子ふるい効果により、サイズの小さい水素のみを選択的に透過させることが可能

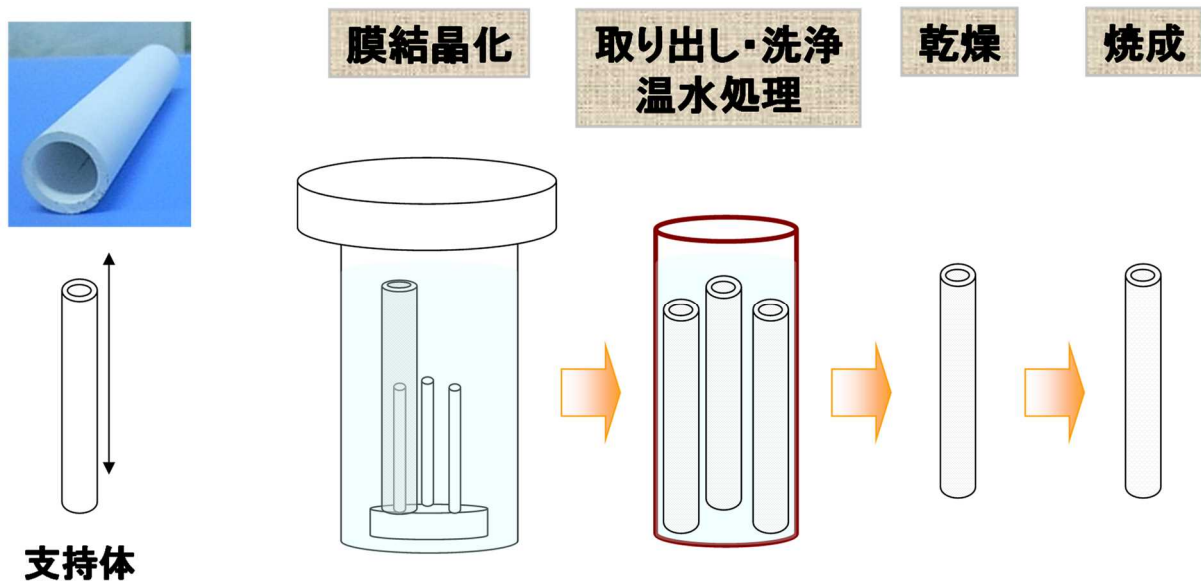


- ・水素のパーミエンス(透過量)が大きく、酸素に対する水素のパーミエンス比が大きい材料を開発中。
- ・H27年度は、水素／酸素混合ガスではなく、安全性の高い水素／窒素混合ガスを使用して分離膜性能を評価。

図Ⅲ.2.1.2.2.1-1 分子ふるい効果を利用したゼオライト膜開発のコンセプト

このような観点から、1997年に世界で最初に、ゼオライト膜が三井造船により実用化された。従来のゼオライト膜は、結晶粒界が多くゼオライトの細孔が使われないため、ガス分離においては十分な分離性能が出ないという欠点があった。これに対し、結晶粒界が少なく、かつ高効率かつ、透過速度が速い特徴をもつ、高シリカアルミナ比を有する新規なCHA型ゼオライト膜が開発された。この優れた特徴は、3次元細孔を有し、かつ骨格密度が小さいCHA構造のゼオライトを、配向性を制御して膜化していることによって得られており、既に特許も公開されている。それゆえ本PJでは、開発されたCHA型ゼオライト膜をプロトタイプとして、水素／酸素分離膜として開発を進めている。

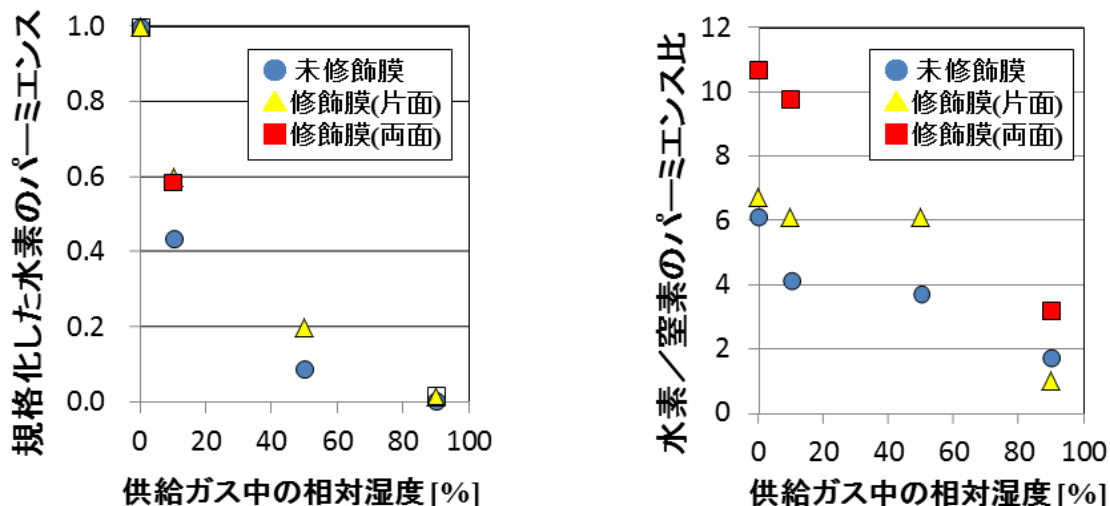
ゼオライト膜及び表面修飾は、12mmφ、80mm長さの円筒状アルミナ製支持体の外表面に、高温高压の熱水の状態で結晶成長が行われる水熱合成法により合成した。その合成方法のフローを図Ⅲ.2.1.2-4に示す。



図Ⅲ.2.1.2.2-2 ゼオライト膜の合成方法

CHA 構造は 8 員環を有しており、その細孔径 (0.38nm) は、酸素の分子径 (0.34nm) よりも大きいため、そのままでは水素・酸素ともに透過してしまい、水素/酸素の分離には不適切である。この問題を解決するために、この CHA 型ゼオライト膜の細孔径の表面修飾による孔径制御を検討した。モデルガス (水素/窒素混合ガス) を用いた検討の結果、水素/窒素選択能が 100 を超える CHA 型ゼオライト膜が得られた。しかし、表面修飾により、水素透過性能自体は低下してしまう。そこで、水素透過量を向上させる手段を検討した結果、水素/窒素選択性は同等で、水素透過速度が 3 倍以上であるゼオライト膜の開発に成功した。

2015 年度より、水蒸気存在下での水素分離膜特性の検討を開始した。想定される温度圧力における供給ガス中の水蒸気濃度を制御し、水素/窒素の混合ガスの透過分離性能を測定した結果、乾燥時と比較して水素透過性能、水素/窒素選択性ともに低下することを確認した (図Ⅲ.2.1.2-5)。更に、ゼオライト膜の表面処理を行った結果、水蒸気共存での水素のパーミエンスの低下、およびパーミエンス比の低下が抑制されることを確認した。



図Ⅲ.2.1.2.2.2-3 水蒸気存在下におけるゼオライト膜の表面修飾効果

前回中間評価（2016年10月17日）以降の研究成果は、以下のものである。

2018年度は、実際の使用環境を想定した条件下における膜の性能向上を試みた。円筒状多孔質支持体表面に種結晶を担持された後、水熱合成・焼成を経て、ゼオライト膜を合成した。このゼオライト膜に対し、シリケート物質を用いて表面修飾することで、ゼオライト孔を狭隘化し、水素/窒素の分離選択性を向上させることが可能である。更に、このゼオライト膜表面を、ハイブリッド膜により疎水化修飾することで（図Ⅲ.2.1.2.2.2-4）、水蒸気存在下でも高性能を発揮する水素分離膜を合成することが可能となる。2018年度は、修飾条件の最適化を進めることで、2016年度に作製したゼオライト膜と比較して、乾燥条件下における分離選択性が約3倍、加湿条件下における分離選択性が約1.5倍となるゼオライト膜を得ることに成功した。



図Ⅲ.2.1.2.2.2-4 ゼオライト膜表面の二重修飾手順と膜の構造

長期安定性に関しては、安全のためモデルガスとして He を用いた検討を行い、2016年度は、水蒸気存在下における6時間の連続性能測定を確認していた。2017年度は、水蒸気存在下における連続性能測定を更に長時間にわたって行い、2,500時間にわたって膜の透過性能は変化しないことを確認した。2018年度は、9,072時間の検討を行い、Heの透過性能がほぼ一定であること、および水素の透過性能の低下が少ない事を確認した。これらの結果から、長期安定性に関し、実用レベルが視野に入ったことが示唆された。

2) シリカ膜

シリカ膜は、約 0.3nm のアモルファスネットワーク構造を有することが知られている。それゆえ、水素（直径 0.29nm）はネットワークのマイクロ孔を通過するのに対して、酸素（直径 0.34nm）はマイクロ孔を通過できず、欠陥であるメソ孔を Knudsen 拡散的に通過していると考えられる。このため、温度を上げると水素の透過速度は上昇するが、酸素の透過速度はあまり上がらないために、高温では水素の透過性能、分離性能共に上がる。

シリカ膜では既に、100°Cにおいて水素と窒素の理想分離係数が 900 の膜が開発されているが、水素透過性能は、水素分離膜として従来から知られているポリマー膜と同程度である。高温にすれば水素の透過量は上昇するが、分離において外部から熱を加えることはエネルギーロスになるので、低温において高い分離性能を維持しながら水素透過性能を上げることができれば、非常に有望な水素分離膜となることが期待される。このような観点から以下に示す方法でシリカ膜の製造を行った。

図 III.2.1.2.2.2-1 にアモルファスシリカ系ガス分離膜のモデル構造を示す。支持基材として細孔径 150nm、気孔率 46%、長さ 400mm の α -アルミナを使用した。基材の細孔径 150nm と膜の細孔径 0.3nm は大きさが違いすぎるため、直接、基材上に膜を成膜するとピンホールが生成する。そのため、支持基材、中間層、分離活性層の三層構造とした。CVD 処理のため、基材は中央の成膜部分 50mm を除いて、両端をガラスシールした。中間層は耐熱性、耐水性を考慮して、5mol%Ni を添加した γ -アルミナをゾルーゲル法にて 2 回コーティングし、大気中、800°C、1h の条件で焼成した。分離活性層は対向拡散 CVD 法にて成膜した。

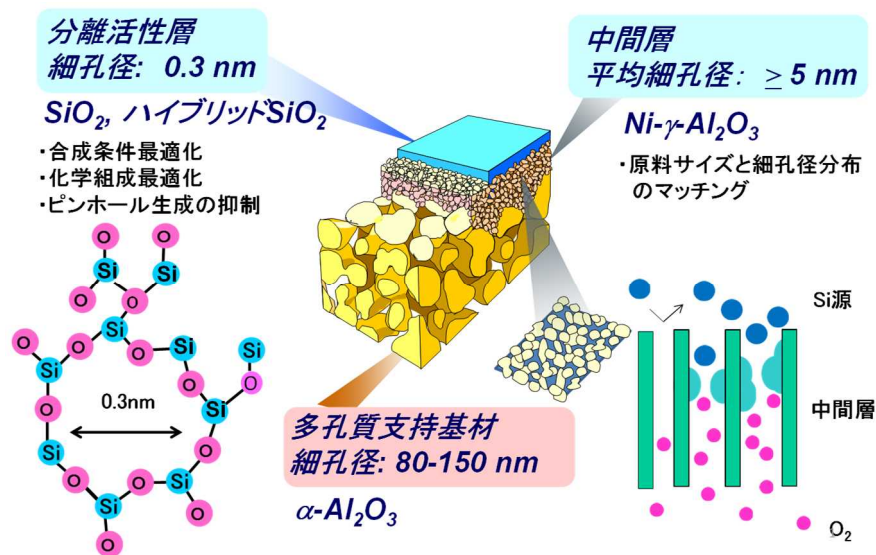
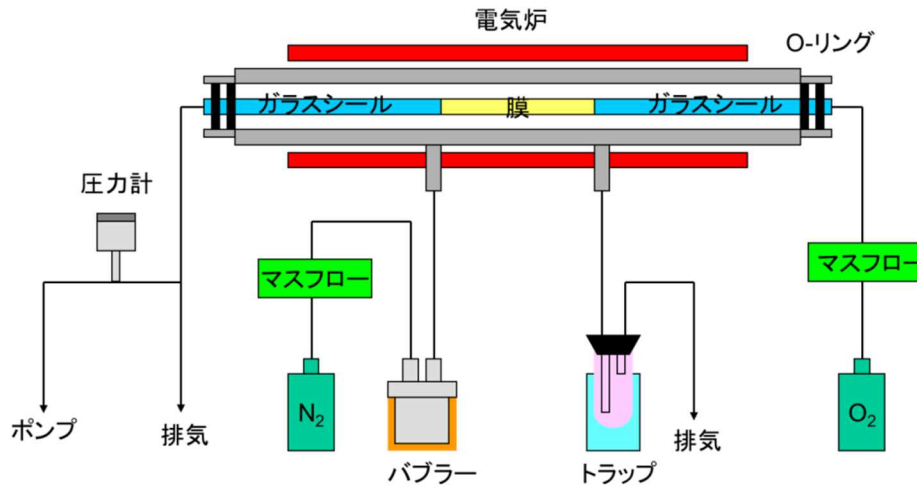


図 III.2.1.2.2.2-1 シリカ膜の開発方針

対向拡散 CVD 装置の模式図を図 III.2.1.2-7 に示す。対向拡散 CVD 装置は反応容器、温調器、電気炉、ロータリーポンプ、バブラー、マスフローコントローラー、コールドトラップから構成されている。基材の両端は O リングで固定し、配管は SUS

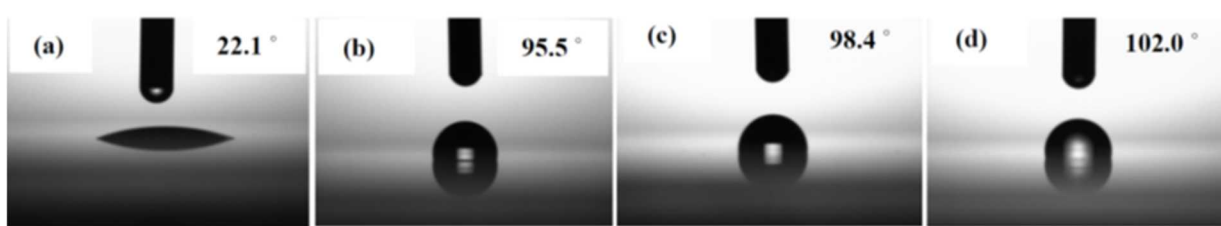
管を使用して、その周囲は配管内での原料の凝縮を防ぐためにリボンヒーターを巻いた。シリコン原料を供給する際は配管を 70℃に加熱した。CVD 法による成膜は基材を成膜温度 (300-650℃) に加熱して、原料ガスを基材の外側から供給し、反応ガスを基材の内側から供給して行った。



図Ⅲ.2.1.2.2.2-2 対向拡散 CVD 装置の模式図

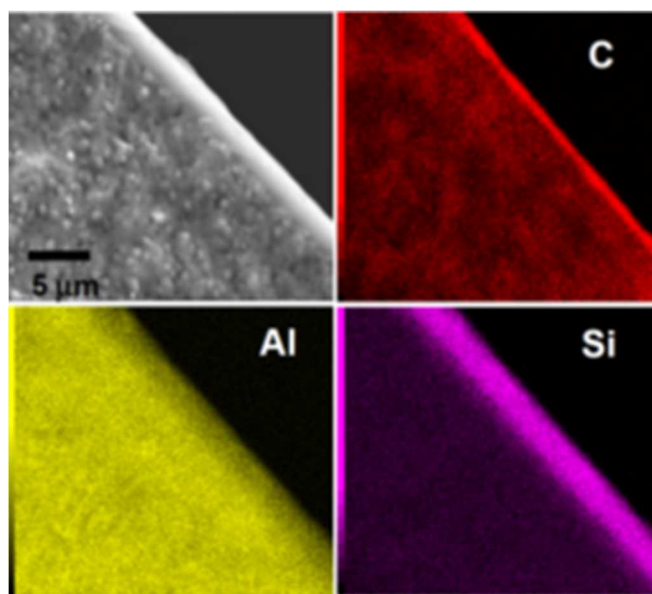
本 PJ では、分離活性層における欠陥生成を抑制するため、原料ガスのサイズと中間層の細孔径のマッチング、シリコン原料及び反応ガスのバランス、ガス流れを含む CVD 条件について検討した (図Ⅲ.2.1.2-6)。その結果、CVD の合成条件を最適化することで、80℃における最も高い水素/窒素分離選択比が得られた。また、膜欠陥低減処理と膜合成条件の精密制御を組み合わせることにより、水素透過性能と水素/窒素分離選択を同時に向上させることが可能であることを見出し、2014 年度の自主目標を達成した。2015 年度以降は、実性能に大きな影響を与える、水蒸気存在下での水素分離膜の検討に着手した。更に、基材のスケールアップに対応した成膜技術の検討を行い、長尺基材及び複数本同時成膜に対応可能な CVD 装置の構造を提案した。

シリカ膜は親水性であるため、水蒸気存在下においては、水の吸着による性能低下の懸念がある。このような観点から、シリカ膜の表面疎水化の検討を行った。原理確認実験として、酸処理して親水性を高めたシリカガラスプレート表面に、シリカ系ハイブリッドおよび Si-C-O-H 系ハイブリッド薄膜層 (いずれも約 500nm) を形成した試料の静的接触角を計測し、水のぬれ性に及ぼす影響を評価した。処理前後のガラスプレート表面の水の状態を図Ⅲ.2.1.2-8 に示す。親水処理をしたシリカガラスプレート (接触角 22.1°) に対し、いずれの処理に行った表面も疎水化されており、その効果は、Si-C-O-H 系ハイブリッドが最も大きかった。



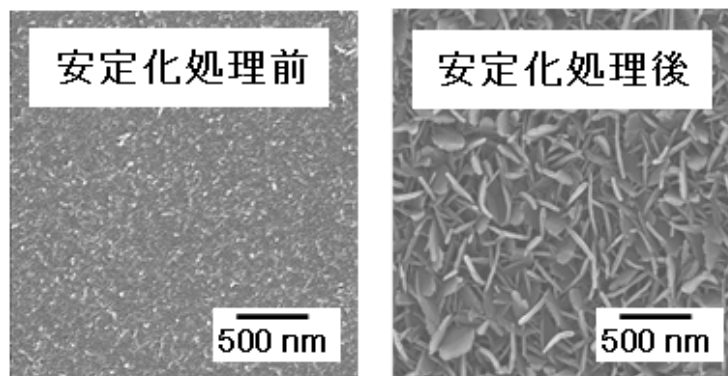
図Ⅲ.2.1.2.2.2-3 表面処理したシリカガラスプレートの水の接触角。
 (a)親水化処理、(b)シリカ薄膜層形成、(c)シリカ系ハイブリッド薄膜層形成、(d) Si-C-O-H 系ハイブリッド薄膜層形成

対向拡散 CVD により作成したシリカ膜に対し、Si-C-O-H 系ハイブリッド膜形成による疎水性付与を検討した (図Ⅲ.2.1.2-9)。シリカ膜表面に 500nm の Si-C-O-H 系ハイブリッド薄膜層を作成した場合、水素透過速度は疎水化処理前と比較して低下するものの、水素/窒素選択性は疎水化処理前よりも高い値が得られることを確認した。



図Ⅲ.2.1.2.2.2-4 Si-C-O-H 系ハイブリット膜により表面改質したシリカ膜の表面構造。

2015 年度からは、水蒸気存在下での水素分離膜特性の検討に着手し、水蒸気は膜の分離活性層のみならず中間層にも大きな影響を与えることを把握した。そこで検討を進め、中間層の安定化処理を行う事により、微構造組織が変化し (図Ⅲ.2.1.2-10)、水蒸気に暴露後も膜性能の変化を抑制可能であることを確認した。

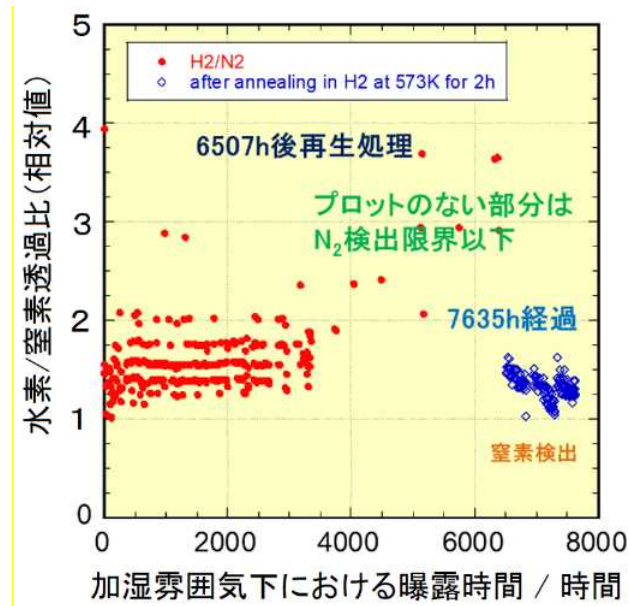


図Ⅲ.2.1.2.2.2-5 安定化処理前後の中間層の微構造変化

疎水性を有する無機・有機ハイブリッド系分離膜についても、水蒸気存在下での水素分離膜特性の検討を開始した。その結果、Si-C-O-H系ハイブリッド膜が、水蒸気存在下に於いて高い疎水性と水素選択透過性を有することを確認した。

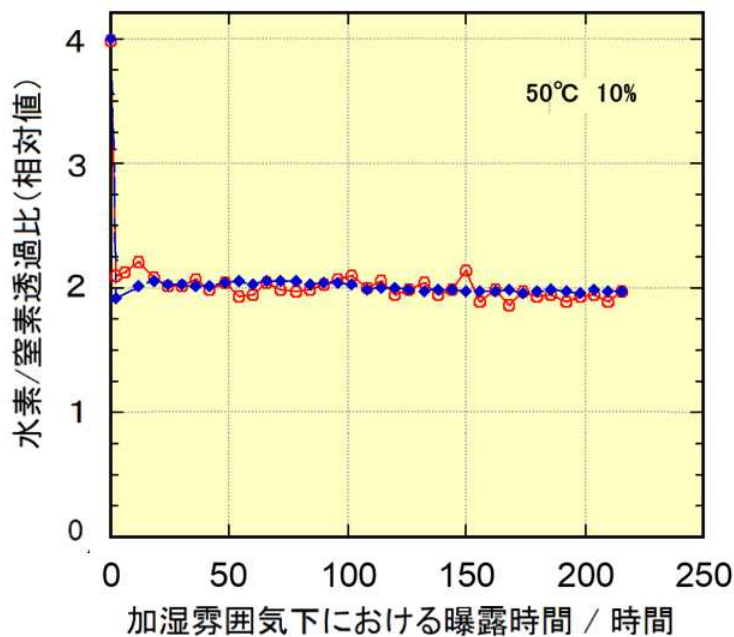
前回中間評価（2016年10月17日）以降の研究成果は、以下のものである。

2017年度は、多孔質支持体に着目した検討を行った。多孔質支持体はディップコート用に適した小さな表面細孔径と高透過率を両立するため、基材表面に近づくにつれて細孔径が小さくなる非対称型の基材を使用している。ガス分離機能を有する分離活性層はピンホールの生成を抑制するため、細孔径4~8nmの中間層内に形成し、その表面を疎水化することで水蒸気の吸着を抑制する構造となっている（図Ⅲ.2.1.2.2.2-1）。非対称型多孔質支持体として、2016年度までは、アルミナ中間層まで形成されている市販品を使用していた。2017年度は、中間層のない市販の支持基材の上に、アルミナ中間層を自作した。自作した非対称アルミナ多孔質支持体は、市販の非対称アルミナ支持基材と比較して、低欠陥かつ窒素透過率が高いことを確認した。自作した非対称アルミナ支持基材を用いて、対向拡散CVD法により骨格強化用元素を導入したシリカ膜を作製し、更にハイブリッド膜により表面疎水化処理を行った結果、加湿雰囲気下で、7,600時間以上、分離膜性能を維持可能であることを確認した（図Ⅲ.2.1.2.2.2-6）。



図Ⅲ.2.1.2.2.2-6 加湿条件下におけるシリカ膜の耐久性試験結果

2018年度は、2017年度に引き続き、多孔質支持体に着目した検討を行った。作製条件を最適化した非対称型多孔質支持体上に表面疎水化シリカ膜を作製した結果、2017年度に作成したシリカ膜と比較して、水素／窒素分離選択性が30%程度向上することを確認した。長期安定性に関しては、加湿雰囲気下において、上記シリカ膜が200時間以上にわたり水素／窒素分離選択性がほぼ一定であることを確認した（図Ⅲ.2.1.2.2.2-7）。

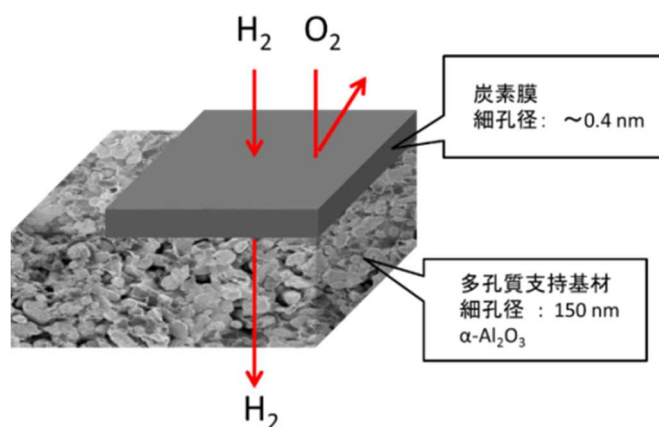


図Ⅲ.2.1.2.2.2-7 加湿雰囲気下におけるシリカ膜の耐久性試験結果

3) 炭素膜

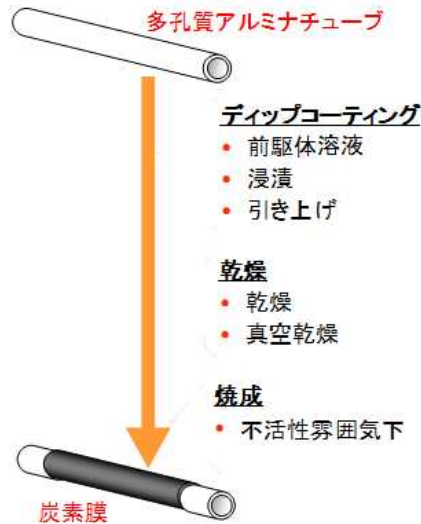
炭素膜は、炭化水素系ポリマー膜を高温で焼成することにより作成され、原料である炭化水素ポリマーの種類や焼成温度等の条件により分離性能が変化することが知られている。炭素膜は、ポリマー膜で問題となる「水蒸気による可塑化（膜の劣化）」は起こらず、耐久性は優れることが期待される。しかし、これまでに報告されている炭素膜では、分離係数が高いものもあるが、水素の透過量が十分でなかった。それゆえ本 PJ では、合成条件の最適化等により水素透過性能を向上させることで、高性能な水素分離膜を得ることを目的として検討を行った。

本 PJ では、フェノール樹脂（高密度な芳香核構造）、リグニン（未利用木質系バイオマス資源）、スギ由来木タール（バイオマスガス化で副生）、ハンノキ由来木タール（黒色火薬の原料となる木炭製造で副生）を多孔質支持体上にディップ製膜し焼成する事により、種々の炭素膜を作成し、得られた炭素膜の構造と水素分離性能を評価した（図Ⅲ.2.1.2-11）。



図Ⅲ.2.1.2.2.3-1 炭素膜の模式図

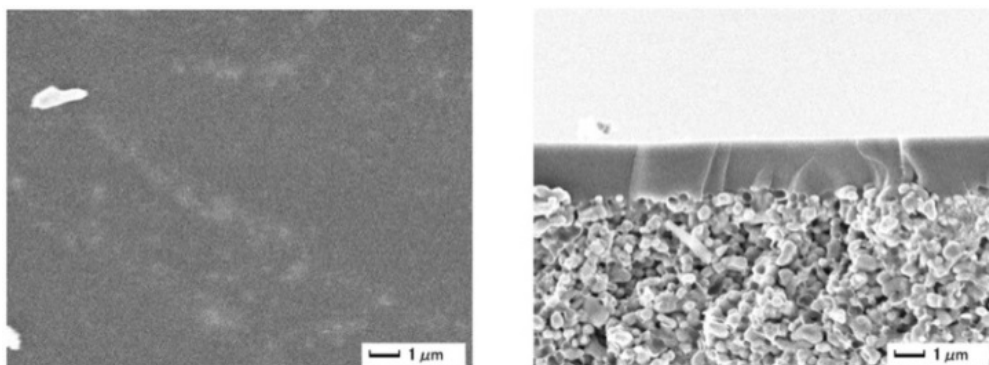
炭素膜の作製手順を図Ⅲ.2.1.2-12に示す。多孔質α-アルミナチューブ（外径3φ、長さ5cm）をアセトンで洗浄、乾燥後、図に示す手順で、ディップコーティング法により、支持体に前駆体溶液をコーティングした。次いで溶媒を除去するため、乾燥・真空乾燥を行った後、高周波誘導加熱装置を用いて焼成を行った。



図Ⅲ.2.1.2.2.3-2 炭素膜の製膜手順

炭素膜による水素分離は、アモルファス構造の数オングストローム以下の細孔による分子ふるい機構に基づくと考えられる。燃焼温度の最適化により、リグニンおよびハンノキ木由来タールを前駆体とする炭素膜は、水素透過性と水素／窒素分離選択性に関する自主目標を達成した。フェノール樹脂を前駆体とする炭素膜は、水素／窒素分離選択性に関する自主目標を達成した。

高性能膜の更なる薄膜化を検討するとともに、膜構造を解析して透過機構を解析し、水分子共存下での分離性能の確認を行った。透過性・分離性ともに自主目標値を達成できたハンノキ木由来タール前駆体に着目し、支持体への浸み込みを抑えて1ミクロン以下のさらなる薄膜化を検討した。支持体への浸み込みの抑制を目的として、前駆体溶液の粘度・濃度の最適化を行った結果、水素透過速度が更に向上した炭素膜(図Ⅲ.2.1.2-13)の作製に成功した。

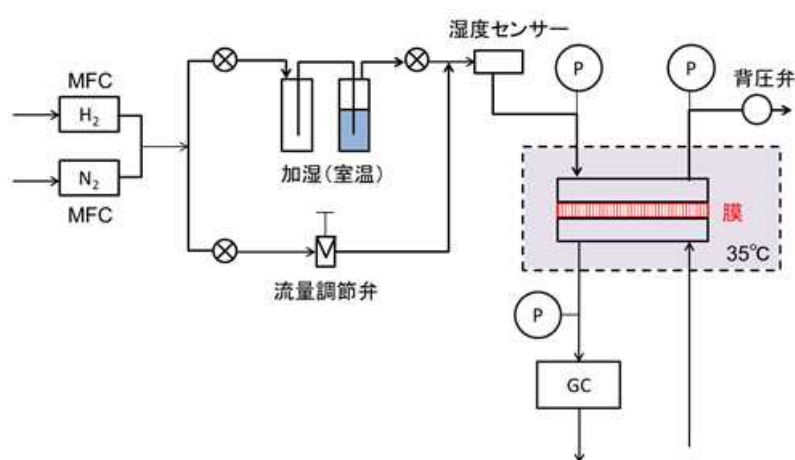


図Ⅲ.2.1.2.2.3-3 得られた炭素膜の表面(左)と断面(右)のSEM写真

各気体透過の見かけの活性化エネルギーは気体分子径の増加とともに大きくなることから、本炭素膜は分子ふるい能をもつ緻密な膜であることが確認された。炭素膜の膜構造をTEM・ラマン分析で評価した結果、熱処理した前駆体を用いて作製した炭素膜は、一部に

結晶らしきコントラストが認められるものの、全体に均一なアモルファス構造を有しており、吸着による細孔径分布評価の結果と合わせて、分子ふるいによる分離機構を示唆した。水蒸気含有条件下での測定結果から、凝縮性の水分子によりマイクロ孔が部分的に閉塞している可能性が示唆された。

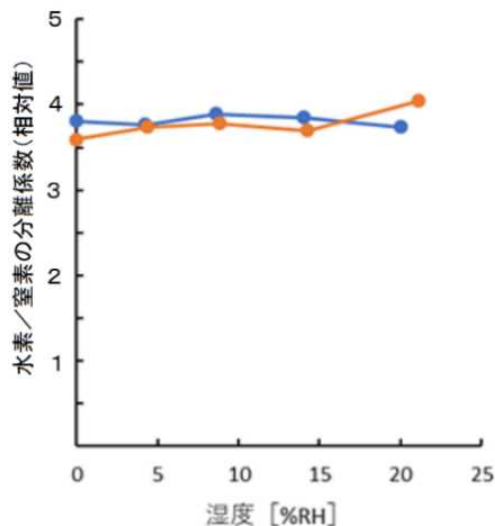
2015年度からは、水蒸気存在下での水素分離膜特性の評価の検討を開始した。混合ガス透過分離実験装置に湿度センサーを組み込むことで、水蒸気存在下での分離膜性能の正確な評価が可能となった(図Ⅲ.2.1.2-14)。本装置を有効活用することで、水素透過速度は水蒸気量の増加とともに減少するものの、乾燥処理により初期性能を回復すること、窒素透過速度は水蒸気量が増加してもほとんど変化しないことを確認した。また、膜構造の詳細な解析からは、膜細孔径分布の確定と高配向性領域の存在を確認した。



図Ⅲ.2.1.2.2.3-4 湿度センサーを組み込んだ混合ガス透過分離実験装置

前回中間評価(2016年10月17日)以降の研究成果は、以下のものである。

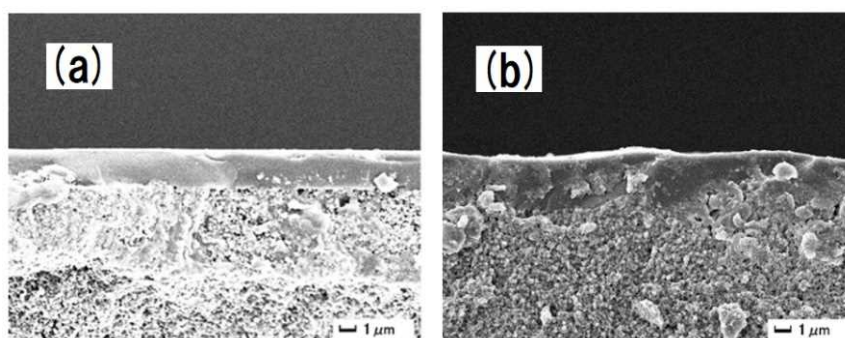
2017年度は、水蒸気存在下での膜性能低下を抑制することを目的として、疎水性ポリマーを用いて炭素膜の表面コートを行った結果、水蒸気存在下における水素の透過速度はコート前と比較して80%程度に減少するものの、水素/窒素の分離係数は変化しないことを確認した。2018年度は、市販の1mの多孔質支持体上に炭素膜を作製し、疎水性ポリマーによる表面修飾を行った。その結果、疎水性ポリマーの修飾の有無にかかわらず、水素/窒素分離係数には湿度依存性がないこと(図Ⅲ.2.1.2.2.3-5)、水素パーミアンスは、加湿により約85%程度に減少することを確認した。



図Ⅲ.2.1.2.2.3-5 疎水性ポリマーによる表面修飾前後の水素/窒素分離係数の湿度依存性
(青色：表面修飾毎、赤色：正面修飾後)

更に、膜表面修飾の検討として、炭素製膜後に有機物を前駆体とする熱分解蒸着膜による表面修飾を行なった結果、分離性能が向上したことを確認した。表面修飾部分の膜断面の透過電子顕微鏡観察とラマン分光分析を行った結果、表面修飾部分は、従来の炭素膜と同様の非晶質炭素構造であることを確認した。

2018年度は、将来の長尺化および低コスト化を視野に入れ、従来(3φ)よりも径の太い多孔質支持体(12φ)上への炭素膜作製を検討した。ラマン分光やTEM観察により、得られた炭素膜はいずれも非晶質炭素構造であるものの、3φ支持体と12φ支持体では、炭素膜層と支持体層間の界面の状態が異なる事(図Ⅲ.2.1.2.2.3-6)、多孔質支持体層の細孔系により炭素膜層と支持体層との界面の状態が変化する事、が明らかとなった。



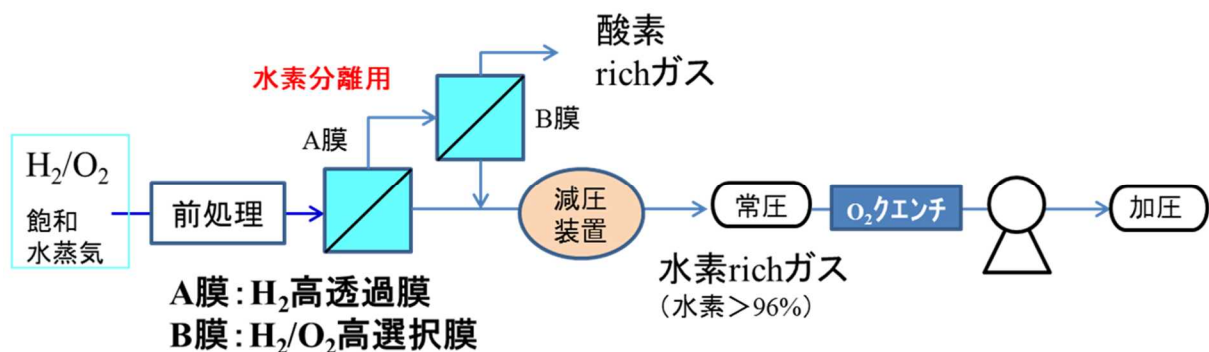
図Ⅲ.2.1.2.2.3-6 異なる支持体上に作製した炭素膜の断面SEM像
(a) 3φ支持体上に作製、(b) 12φ支持体上に作製、

4) 水素/酸素含有混合ガス系の分離に関する検討

2016年度までは、安全性確保の観点から、ゼオライト膜、シリカ膜、及び炭素膜の各種分離膜について、主にモデルガス(水素/窒素混合ガス)系を用いた水素分離性能を評

価した。2018年度からは、ゼオライト膜、シリカ膜、及び炭素膜の各種膜について、実ガス（水素／酸素混合ガス）系を用いた検討を行い、モデルガス系を用いた場合と比較した場合の水素分離性能を検討した。その結果、モデルガス系を用いた場合と実ガスを用いた場合の相関性が明らかとなった。

酸素／水素混合ガスは水を原料として生成するため、太陽光下で稼働させる場合、水素／酸素／水蒸気混合気体として分離膜に供給される。それゆえ、分離膜に到達する前に前処理（脱湿処理）を行うことで水蒸気量を減少させ、効果的な水素・酸素の分離が可能となることが期待される（図Ⅲ.2.1.2.2.4-1）。



図Ⅲ.2.1.2.2.4-1 水蒸気・水素・酸素混合気体の分離プロセス

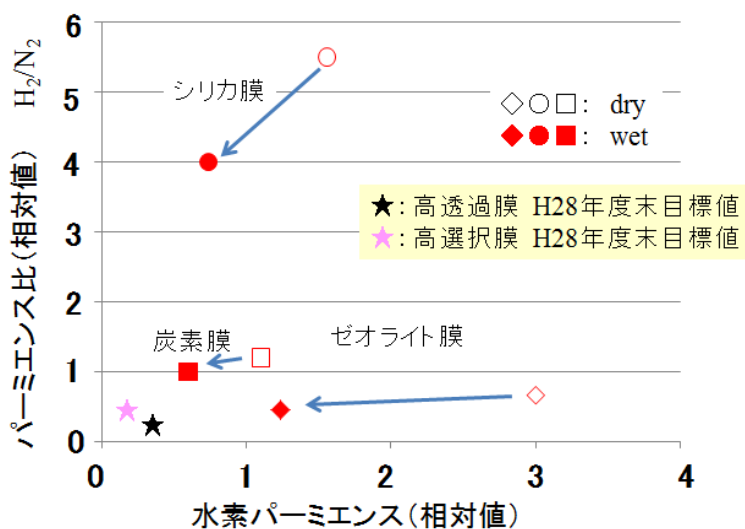
このような観点から 2018 年度は、分離膜表面の疎水化検討と並行して、膜分離プロセスの前処理としての脱湿処理の検討を開始した。複数の脱湿処理法を検討した結果、分離膜モジュールの手前で脱湿処理を行うことにより、乾燥状態とほぼ同等の水素分離能が発揮される可能性が示された。2018 年度は、水蒸気に対する前処理を行うユニットと水素分離を行うユニットの組み合わせに関する課題を抽出した。水蒸気の低減に関する前処理部分については種々の方法があるが、その中から有望な方法を見出した。また、水素分離モジュールに関しては、従来方式よりモジュールをコンパクト化できる新たな方法を見出した。

5) まとめ

ARPCHEM で提案している技術が社会実装される場合、光触媒モジュールで生成した水素／酸素混合ガスは、水蒸気を伴って分離膜モジュールに供給されることが想定される。このような観点から想定される使用条件を精査し、高透過膜および高選択膜に対する水素パーミエンスおよび水素／酸素選択性（H28 年度に関しては水素／窒素選択性）に関する自主目標値を設定した。最終的には、高透過膜と高選択膜とを組み合わせたものを想定している。

ゼオライト膜・シリカ膜・炭素膜の 3 種類の膜に関し、水蒸気存在下でのガス分離挙動や劣化原因・再生挙動について検討した結果、いずれの膜も、dry 状態と比較して水蒸気存在下におけるガス透過性能が低下すること、ゼオライト膜やシリカ膜を表面処理した膜（ハイブリッド膜）は、耐水蒸気性が向上することが確認された。これらの検討とあわ

せて各膜材料の開発を進め、いずれの膜に関しても、水素パーミエンスおよび水素／窒素選択性に関する自主目標値を達成した。(図Ⅲ.2.1.2-15)。



図Ⅲ.2.1.2.2.5-1 各膜の dry と wet 状態での透過性能

以下に、ゼオライト膜・シリカ膜・炭素膜のそれぞれの特徴と、今後の進め方を要約する。

・ゼオライト膜

最も高い水素パーミエンスを示す膜材料の開発に成功した。今後、高透過膜の候補材料として、より高いパーミエンスを目指すとともに、選択性の改善を目指す。

・シリカ膜：

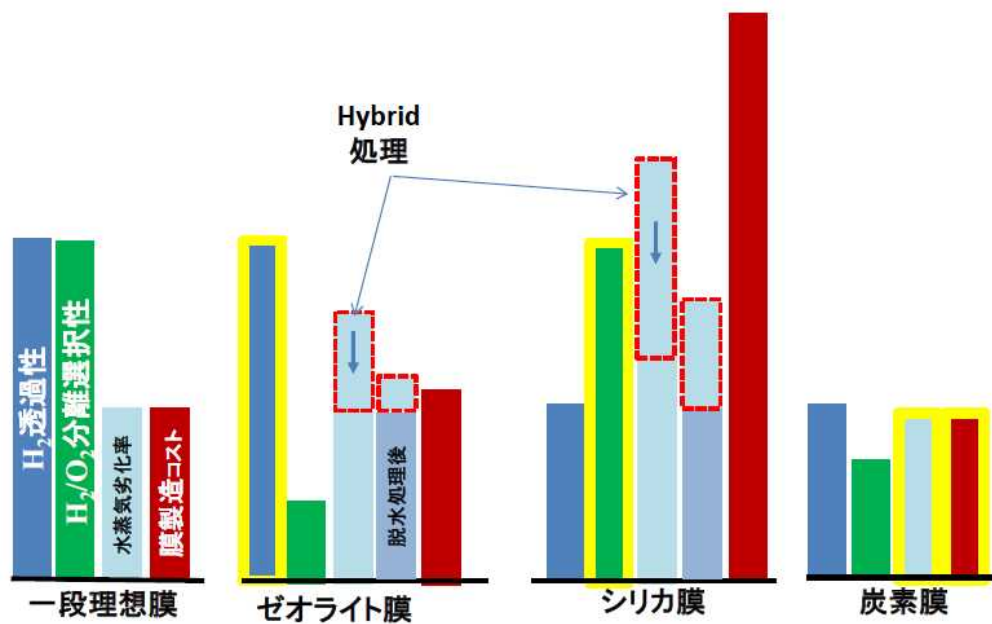
最も高い選択性を示す膜材料の開発に成功した。今後、高選択膜の候補材料として、耐久性の改善を目指す。

・炭素膜：

最も水蒸気の影響を受けにくく、また、再生可能である膜材料の開発に成功した。今後、高選択膜の候補材料として、選択性の改善を目指す。

前回中間評価（2016年10月17日）以降の研究成果は、以下のものである。

ゼオライト膜、シリカ膜、炭素膜それぞれにおいて水蒸気存在下で耐久性を持つ候補膜を決定した。各々の膜の到達性能の相対値を、図Ⅲ.2.1.2.2.5-2に示す。



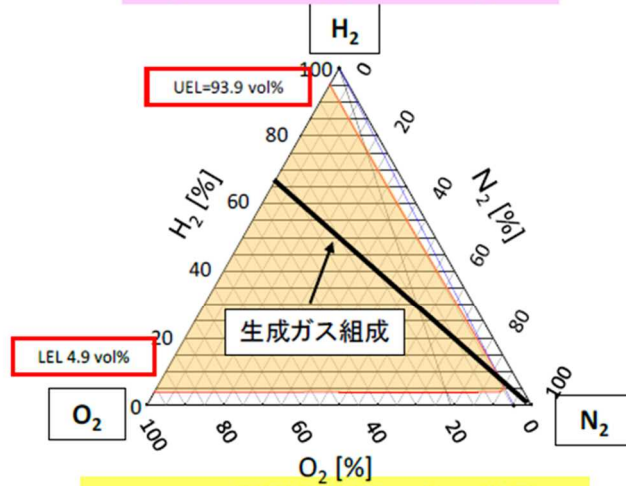
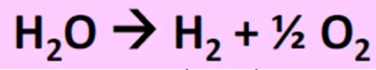
図Ⅲ.2.1.2.2.5-2 一段理想膜に対する、ゼオライト膜・シリカ膜・炭素膜の到達性能の相対値

今後、本事業の成果を実用化するためには、以下の視点での重点的な研究開発が必要と考えられる。

- ・水蒸気存在下における酸素含有系での安全なモジュールによる性能確認。
- ・光触媒シート+分離ユニット一体型パネルの試作。
- ・フィールドテスト。
- ・実機化での課題把握（性能、製造コスト、プロセス最適化等）。

Ⅲ.2.1.2.3 水素を安全に分離するモジュール設計等

光触媒を利用した水分解反応によって製造された水素及び酸素を含む混合ガス（爆鳴気）から水素を安全に分離する方法として、2つのモジュール方式について検討した。但し、爆鳴気である水素/酸素混合ガスの安全な取り扱いについては知見の蓄積が不十分であり、爆鳴気そのものを使用したモジュールの開発は危険が大きい。それゆえ、分離膜の検討と同様、水素/酸素混合ガスではなく、水素/窒素混合ガス（窒素の直径：0.36nm、酸素の直径：0.34nm）をモデルガスとして用いて検討を進めた（図Ⅲ.2.1.2-16）。



H₂-O₂-N₂系爆発範囲 (80°C、常圧)

出典: 水素保安技術ハンドブック

混合気	爆発範囲	爆ごう範囲
水素-空気	5.3-72.5	18.3-59
水素-酸素	4.9-93.9	15.5-92.9

図Ⅲ.2.1.2.3-1 水素/酸素/窒素系の爆発範囲と爆轟範囲

方式 A に関しては、2014 年度までに行った整流タイプの 19 本モジュールに関する検討から、理想的な性能の単管モジュールとほぼ同等の高い性能を示すことが明らかとなった。シミュレーションを実施した結果、単管モジュールの透過実験データで、19 本モジュールの性能予測が可能となった。2015 年度からは、さらに本数を増やした整流タイプの 119 本モジュールを作製した（図Ⅲ.2.1.2-17）。本モジュールを用いて風速を測定した結果、シミュレーションでの予想値とほぼ等しいことを確認した。

今後は、爆発した場合に対応可能な、安全弁や破裂板を考慮したシミュレーションを検討する。



図Ⅲ.2.1.2.3-2 作製したモデルモジュール

方式 B に関しては、安全機構の異なる種々のモデルモジュールを用いてモデルガス（水素／窒素混合ガス）の分離実験を行い、透過性能（水素透過性能、水素／窒素分離選択性）を比較検討した。2015 年度より、産業技術総合研究所 安全科学研究部門 爆発利用・産業保安研究グループを共同実施先として加え、水素／酸素混合ガスを用いた検討を開始した。安全対策が完備されている産業技術総合研究所 安全科学研究部門 爆発利用・産業保安研究グループの設備（最大 1kg 程度の火薬類・高圧ガスの破壊現象の計測が可能）を利用することで、水素／酸素混合ガスを用いた爆発危険性評価試験に基づくデータを獲得した。上記知見を基に、光触媒モジュール開発グループと協力しながら、安全性が担保された分離膜モジュール構造の検討を進めた。



図Ⅲ.2.1.2.3-3 産業技術総合研究所 安全科学研究部門 爆発利用・産業保安研究グループが保有する爆発安全性試験用の設備の外観

前回中間評価（2016年10月17日）以降の研究成果は、以下のものである。

2018年度は、2017年度に引き続き、爆発安全性に関し豊富な知見を有する産業技術総合研究所 安全科学研究部門 爆発利用・産業保安研究グループと共同で、水素／酸素混合ガスを用いた検討を行った。図Ⅲ.2.1.2.3-3に示す、安全対策を完備した産業技術総合研究所 安全科学研究部門 爆発利用・産業保安研究グループの設備（最大1kg程度の火薬類・高圧ガスの破壊現象の計測が可能）を利用し、水素／酸素混合ガスを用いた爆発危険性評価試験を行う事で、様々な混合ガス組成や実験条件下における爆発安全性に関する、より詳細なデータの獲得が可能となった。

2018年度は、光触媒モジュール開発チームと連携し、光触媒と分離膜の両方を組み合わせた一体型モジュール構造の設計を開始した。爆発安全性評価等の実験データと、経済的評価とを並行して行い、モジュールベースでの安全な水素分離技術の確立に対する課題抽出を行った。

Ⅲ.2.1.2.4 まとめ

ここまで、水素分離膜及びモジュール化技術等の研究開発について、2014年度の前回中間評価時点から2016年8月までの開発の進捗と成果を述べてきた。これらの成果により、2016年度中間目標を達成できる見通しを得た。

以下に、本プロジェクトの分離膜分野における研究開発項目について、2016年度中間目標と現在までの達成状況（成果）をまとめた。

〔中間目標（2016年度末）〕

水素・酸素系での分離膜性能を確認し、分離膜を確定する。また、安全に分離できるモジュールの仕様を明確にする。

〔現在の達成状況（成果）〕

水蒸気含有系での自主目標値を達成する透過性能を有する複数の分離膜の開発に成功すると共に、水素／酸素系での分離膜性能の確認を進め、H28年度中の候補膜の確定が可能な見通しを得た。また、モジュールの検討を進め、H28年度中に安全に分離可能なモジュールの基礎仕様を明確にする見通しを得た。

前回中間評価（2016年10月17日）以降の研究成果は、以下のものである。

〔中間目標（2019年度末）〕

モジュールベースで水素を安全に分離する技術を確立する。

〔現在の達成状況（成果）〕

水素分離膜については、ゼオライト系、シリカ系、炭素系のそれぞれの膜材料系について、実際の使用環境等を想定した条件での更なる高性能化が達成された。更に、モジュール化を念頭においた製膜方法が検討され、有益な知見が得られた。

分離膜のモジュール化技術については、方式 A および方式 B の2つの分離方式に関して、実際の使用環境等を想定した条件下において、安全に分離できるモジュールの構造及

び仕様が検討され、有益な知見が得られた。更に、光触媒モジュールとの連結整合性についての課題の抽出が行われた。

今後、以下の目標達成に向け、研究開発に取り組む。

[最終目標 (2021 年度末)]

水素を安全に分離可能な長期耐久性も兼ね備えたモジュールを設計する。

Ⅲ.2.2 二酸化炭素資源化プロセス技術開発（プラスチック原料等基幹化学品への変換触媒）（2019 年中間評価時版）

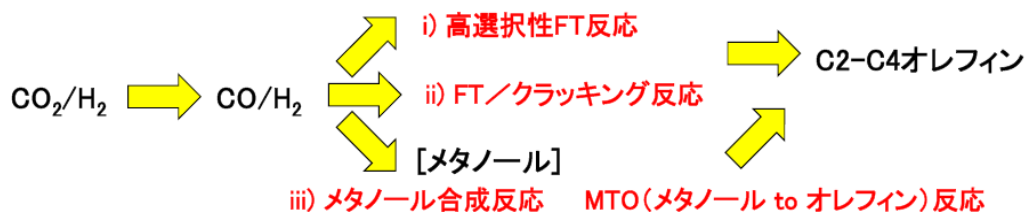
Ⅲ.2.2.1 はじめに

2012 年度～2016 年度の 5 年間で、水素と二酸化炭素から、プラスチック原料等の基幹化学品（C₂～C₄オレフィン）を高選択的に製造することを目的に、合成触媒の開発及び反応プロセスの設計を行い、小型パイロットでの実証試験等を開始した。具体的には、炭素数 2～4 のオレフィン選択性が高く、長期寿命性を備えた合成触媒の開発、コストシミュレーションによる反応プロセスの最適化を行うと共に、小型パイロットでの連続運転による触媒反応プロセスの検証を開始した。これらの研究成果を、ソーラー水素製造プロセスの研究成果と組み合わせることにより、二酸化炭素とソーラー水素を原料としたプラスチック原料等の基幹化学品（C₂～C₄オレフィン）を製造するプロセス基盤を確立する。

CO₂または CO₂から誘導される CO を原料とし、低級オレフィン（C₂～C₄オレフィン）を選択的に製造する合成触媒及び反応プロセスとして、

- i) 低級オレフィン高選択性 Fischer-Tropsch（「FT」と略す）触媒プロセス
- ii) FT/クラッキング触媒プロセス
（FT 合成反応と同合成反応で生成する炭素数 5 以上の炭化水素のクラッキング反応とを組み合わせた、低級オレフィン製造プロセス）
- iii) メタノール合成/メタノール to オレフィン（以下、「MTO」と略す。）触媒プロセス（メタノール合成反応と MTO 合成反応とを連続的に組み合わせた、低級オレフィン製造プロセス）

の 3 種類に関し、新たな触媒及びプロセスの開発を行った。これらの触媒プロセスにおける、水素または二酸化炭素由来の炭素のオレフィンへの導入率（オレフィン収率）に関しては、2018 年度末における最終目標を 80%（ラボレベル）と設定した（目標値は、現在の市場コストと競合可能なレベルとなるために必要なコストから算出した）。



図Ⅲ.2.2.1-1 本PJで検討した、低級オレフィン製造のための3つの触媒プロセス

2014 年度末に、オレフィン収率からフィージビリティ・スタディにより算出された製造コストを比較検証した結果（表Ⅲ.2.2.1-1）、メタノール合成/MTO 触媒プロセスが最も優れていると結論付け、H27 年度以降に小型パイロットプラント建設/実証データの取得を行うプロセスとしては、メタノール合成/MTO プロセスを選択した。

表Ⅲ.2.2.1-1 2014年度末における、3つの触媒プロセスの検討結果

	オレフィン収率 (ワンパス)	オレフィン収率 (リサイクル)	コスト	課題
高選択性FT	×	△	△	CO ₂ 副生量削減→コスト削減 オレフィン収率の更なる向上
FT/クラッキング	△	○	△	CO ₂ 副生量削減→コスト削減 オレフィン収率(ワンパス)の向上
メタノール合成 /MTO	○	◎	○	小型パイロット規模でのプロセス確立 性能の更なる向上

二酸化炭素資源化プロセス技術開発（プラスチック原料等基幹化学品への変換触媒）における、2015年度～2016年度の実施内容は、以下のとおりである。

低級オレフィン高選択性 FT、FT/クラッキングの2つの方式については、副生するCO₂の抑制による収率向上を目指した触媒及びプロセスを継続して改良し、実証化計画時に有用な触媒及びプロセス技術として、その基盤技術を確立する。

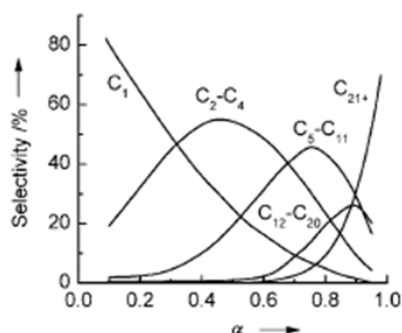
メタノール合成/MTO方式については、プロセスの改良と併せて、工業化を考慮した触媒の大量製造方法の改良を行うとともに、小型パイロット設備を設置し、次期パイロットプラントの設計に有用なデータの取得及びプロセス評価を完了する。

上記取り組みにより、投入された水素または二酸化炭素由来の炭素のオレフィンへの導入率80%（ラボレベル）を達成するとともに、小型パイロット規模でのプロセスを確立する。

Ⅲ.2.2.2 合成触媒等の開発

1) 低級オレフィン高選択性 FT 触媒プロセスの開発

FT 合成反応は、合成ガスから一段で炭化水素を合成する技術である。この FT 合成反応においては、メチレン基 (-CH₂) の重合や水素化等の反応が並行して生じるため、生成物はメタン、パラフィン、オレフィンの混合物となる他、生成物の炭素数はメチレン基の連鎖成長確率により一定の分布 (Anderson-Schulz-Flory (「ASF」と略す) 分布) を有することが知られている (図Ⅲ.2.2.2-1)。また、本研究開発の目標となる高いオレフィン選択性を示す反応プロセスとしては Fe 系触媒の使用が有効であることが提案されている。



図Ⅲ.2.2.2-1 ASF 則による FT 反応の生成物分布予測

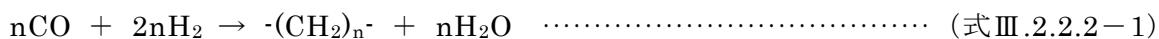
一方、この Fe 系触媒は、FT 合成反応で副生する水と反応原料である一酸化炭素（「CO」と略す）との反応（水性ガスシフト（「WGS」と略す）反応）により二酸化炭素（「CO₂」と略す）が大量に副生する為、本触媒系の開発においては、該水性ガスシフト反応による CO₂ 副生反応を如何に抑制するかが課題となる。更に、本研究開発目標達成においては、工業触媒として触媒寿命や摩耗強度の改善等が必要となる。

そこで、本研究開発においては、特に、FT 合成反応による投入された水素又は二酸化炭素由来の炭素のオレフィンへの導入率（オレフィン収率）を極限まで向上させることを目標として、オレフィン収率として 30%程度の実力を有する Fe 系触媒をベースに金属種や助触媒、担体の種類や構造、触媒の調製条件等の面から触媒の改良を行い、低級オレフィン収率が高く、CO₂ の副生を抑制する FT 触媒の開発を行った。更に、反応圧力、温度、溶媒等の触媒反応条件を最適化すると共に、低級オレフィンの気液平衡等を加味した速度論的解析を実施して生成するオレフィンを効率的に回収できる反応系のプロセスを検証した。

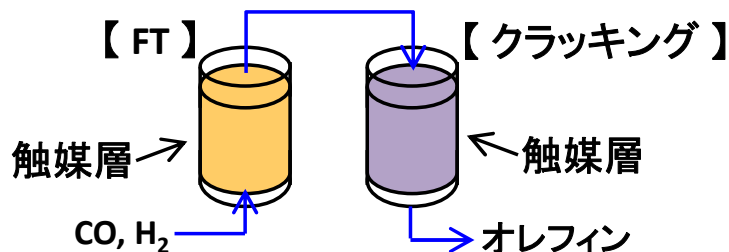
本プロセスに関しては、後述するように、抜本的な CO₂ 低減手法として、分離膜の適用をシミュレーションにより検証し、反応系中から副生水を抜き出すことにより水性ガスシフト反応による CO₂ の副生が抑制されることを確認した。一方、本触媒系においては、触媒劣化が問題となることが明らかとなったため、触媒劣化抑制方法の開発を継続した。

2) FT/クラッキング触媒プロセスの開発

FT 合成反応は式Ⅲ.2.2.2-1 に示されるように合成ガスから一段で炭化水素を合成する技術である。この反応では、メチレン基（-CH₂-）の重合や水素化等の反応が並行して生じるため、生成物はメタン、パラフィン、オレフィンの混合物となる他、生成物の炭素数はメチレン基の連鎖成長率に由来する ASF 分布を有することが知られており（図Ⅲ.2.2.2-1）、これまでに低級オレフィンを選択的に製造することはできていない。

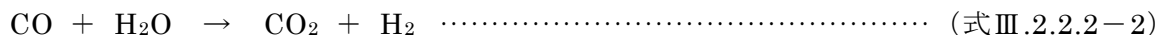


そこで、FT/クラッキング触媒プロセスは、FT 反応にてオレフィン性の高い炭化水素を生成させ、炭素数 5 以上の炭化水素に関してはクラッキング反応で高選択的に切断させることで、トータルとして低級オレフィンを高収率で製造することを目指す。



図Ⅲ.2.2.2-2 FT/クラッキング触媒プロセス

FT 反応においては、オレフィン性炭化水素を選択的に合成することと、式Ⅲ.2.2.2-2で示される水性ガスシフト(WGS)反応による副生 CO₂ の発生を抑制することが課題である。特に従来から用いられている Fe 系 FT 触媒は、オレフィン選択性は高いものの、CO₂ 副生量が多いことが課題であった。

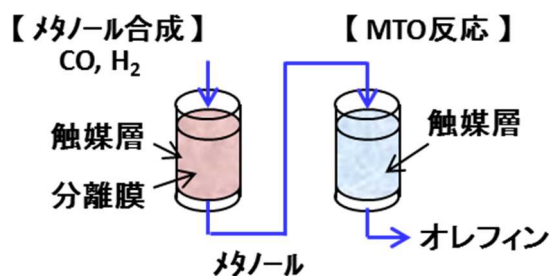


本プロセスにおける Fe 系 FT 触媒の改良としては、CO₂ 副生抑制に主眼をおき検討を行った。その結果、触媒中間体の後処理工程の最適化により、高いオレフィン選択性を保持したまま CO₂ 副生率の低減が可能な触媒系を見出すことに成功した。同触媒系について、更に幾つかの作業仮説に基づき改良検討を行った結果、CO₂ 副生率がより低減された複数の触媒を見出すと共に、CO₂ 副生率の低減は見られなかったもののオレフィン選択性がより向上した触媒についても見出すことができた。クラッキング触媒に関しては、副反応および触媒劣化を抑制し、かつ炭素数 5 以上の炭化水素を高選択的に切断し、低級オレフィン選択性に優れるものを見出す必要がある。これまでに修飾したゼオライト触媒が有望であることを見出しており、同触媒に関し調製条件等について種々検討したところ、より高特性な改良触媒を見出すことができた。上記の改良した FT 触媒およびクラッキング触媒を組み合わせた FT/クラッキング評価を実施した結果、水素または二酸化炭素由来の炭素のオレフィンへの導入率（オレフィン収率、C₁ サイクル想定）は、2016 年度最終目標である 80%を達成した。

3) メタノール合成/MTO 触媒プロセスの開発

メタノール合成反応/MTO 合成反応は、いずれの反応も工業化されている技術であるが、一般に、メタノール合成は平衡制約から 5 MPa 以上、250 °C 程度といった中温・高圧の反応条件が必要である一方、MTO 合成反応は 400 °C 以上、0.3 MPa 程度といった高温・低圧の反応条件が適している。そこで、従来のプロセスでは、各々の反応における収率の最大化を図るため、メタノール合成設備と MTO 設備を別々に設置し、中間生成物であるメタノールを一旦外部に取り出すために反応/精製/貯蔵設備を二式有しているが、上記のように前段と後段との反応条件が大きく異なることからプロセス全体のインシヤルコスト及び設備償却費が大きくなる課題がある。

本研究開発では、前段のメタノール合成反応における平衡制約を緩和し、高効率で低級オレフィン合成を可能にするコスト競争力の高いメタノール合成/MTO 合成反応一貫プロセスを開発することを目的とした（図Ⅲ.2.2.2-3）。



図Ⅲ.2.2.2-3 メタノール合成/MTO 触媒プロセス

具体的には、メタノール合成反応においては、ベースとなる触媒の選択と平衡制約の緩和手段として分離膜の反応プロセスへの導入を検討した。ここでメタノール合成触媒としては生産性に優れた既存の Cu-Zn 系工業化触媒等を検討対象とした。また、分離膜反応プロセスにおいては、分離膜反応プロセスの課題となる分離膜モジュールのガスシール性を向上させるために高温・高圧条件下で使用可能なシール技術を確認すると共に、メタノール及び水を選択的に透過する分離膜を用いて生成物を反応系外に取り出すことによって反応の平衡をずらすプロセス技術を完成させることを目的とした。

上記目的を達成するために、メタノール合成用の固定床反応器に、分離膜を透過したガスを反応器外の分析系まで導くためのスイープガス流通設備を備えた装置（図 III.2.2.2-4）を作製し、評価を行った。

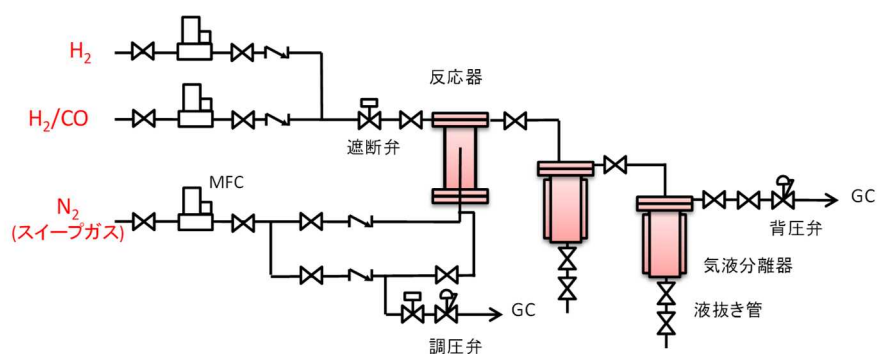


図 III.2.2.2-4 スイープガス流通設備を備えた流通反応装置の概略図

また、本研究開発においては、メタノール合成条件となる高温・高圧条件に耐え得るシール材の開発を行った。その結果、目標を大きく上回る耐久性を示すシール技術を見出し、小型パイロットでの耐久性試験を開始した。一方、メタノール/H₂O 選択透過膜を用いたメタノール合成反応における平衡制約を回避するプロセス開発においては、H₂/CO のみならず H₂/CO₂ 原料を用いた反応においても、平衡転化率を大幅に上回る反応成績が得られることが判明した（図 III.2.2.2-5）。

従来技術： 反応平衡の支配により、理論収率は低い

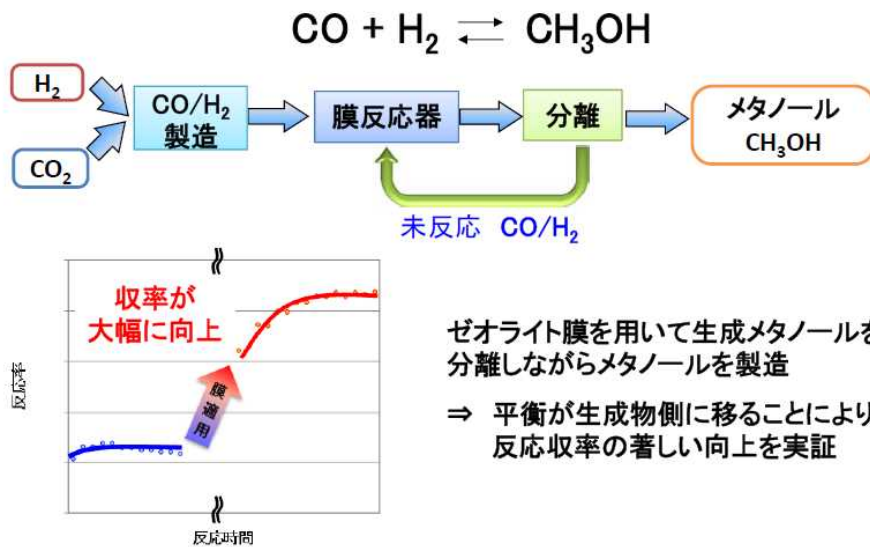


図 III.2.2.2-5 分離膜を用いた平衡制約回避のコンセプト

一方、MTO 反応触媒としては、ゼオライト系触媒に特化し、数十年来、MTO 反応、特にプロピレン製造触媒として追随を許さない ZSM-5 を超える性能を有する新規ゼオライト系触媒の開発を目指した。本研究開発では、近年、構造が確定された 3 次元構造のゼオライトに着目し、その Si/Al 比の適正化や触媒酸点の修飾等により、MTO 反応における低級オレフィン収率向上を目指した。その結果、メタノール合成/MTO プロセスは、2016 年度末の最終目標である水素または二酸化炭素由来の炭素のオレフィンへの導入率 80%を早期に達成した。

更に、本ゼオライト触媒については、回収不能な副生成成分である芳香族化合物を削減し、オレフィン収率を向上させる為、その合成条件や修飾法の適正化を行なった。その結果、従来とは異なる Al サイトを有するゼオライトの合成に成功し、従来法で合成した触媒に比べ触媒寿命が大きく改善される触媒になることを見出した (図 III.2.2.2-6)。

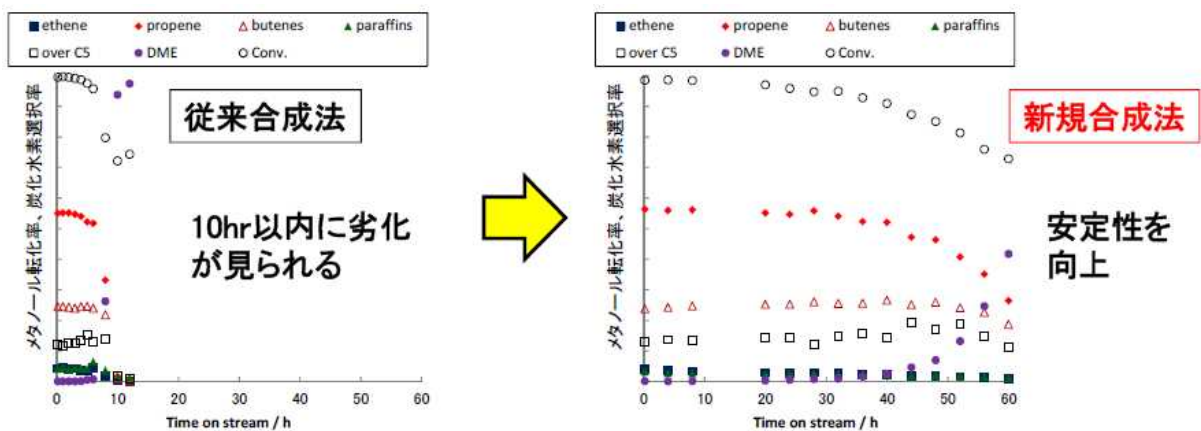


図 III.2.2.2-6 従来合成法と新規合成法により得られたゼオライト触媒の MTO 反応試験結果

MTO 触媒プロセスにおいては、小型パイロットでの検証に向けて、これまでの検討で見出されたゼオライト触媒について、触媒寿命の評価を進めると共に、触媒の大量合成手法の開発を行った。触媒寿命試験では、1000 時間以上の長期間に亘り活性が維持される反応及び触媒再生プロセスの開発に成功した。一方、触媒の量産化については、ラボスケールの検討結果を元にスケールアップ時の合成条件を決定し、約 200 倍のスケールアップに成功した。更に、大量合成したサンプルを用いて成形条件の検討を行い、従来の成形品に比べて圧潰強度を大きく改善させる技術を見出した。

Ⅲ.2.2.3 反応プロセスの最適化及び小型パイロットでの実証等

1) FT 触媒プロセスの開発

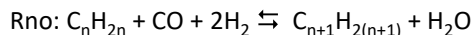
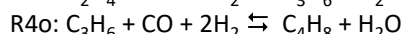
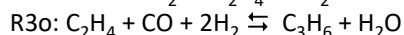
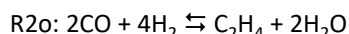
FT 合成反応は、合成ガスから一段で炭化水素を合成する技術である。この FT 合成反応においては、Ⅲ.2.2.1 1) で説明したように、「メチレン基 (-CH₂-) の重合」「生成するオレフィンの水素化」等の反応が並行して生じるため、一般に、生成物はメタン、パラフィン、オレフィンの混合物となる他、生成物の炭素数はメチレン基の連鎖成長確率により一定の ASF 分布を有する (図Ⅲ.2.2.2-1)。

本研究開発の目標となる、高いオレフィン選択性を示す反応プロセスとしては、Fe 系触媒の使用が有効であることが提案されている (既報の方法による低級オレフィン収率は 30%程度)。一方、この Fe 系触媒は、FT 合成反応で副生する水と、反応原料である一酸化炭素 (CO) との反応 (水性ガスシフト (WGS) 反応) により、二酸化炭素 (CO₂) が副生する。従って、本触媒系の開発においては、目的とする低級オレフィン選択性の向上と水性ガスシフト反応による CO₂ 副生反応の抑制が課題となる。

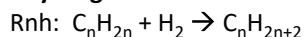
前者の課題に対しては、触媒組成のみならず、反応条件や反応に用いる溶媒など、低級オレフィン選択性に影響を及ぼす要因が多数存在する。目的とする低級オレフィン収率の最大化を図るためには、詳細な反応速度解析によりそれらの作用機構を理解すると共に、反応シミュレーターを用いて最適な反応条件等を設定することが重要である。

このような観点から、図Ⅲ.2.2.3-1 に示した素反応をベースに、気-液二相系での反応成績を推算可能な反応シミュレーターを作成した。更に、FT 流通反応装置を用いて取得した種々のデータにより、反応前後のマテリアルバランスを考慮した補正を行った結果、プロセス開発に有用なレベルのシミュレーションモデルを作成した。

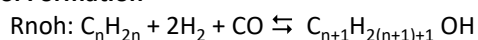
□ Olefins Formation



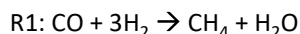
□ Olefins Hydrogenation



□ Alcohol Formation



□ CH₄ Formation



□ Water-Gas Shift Equilibrium

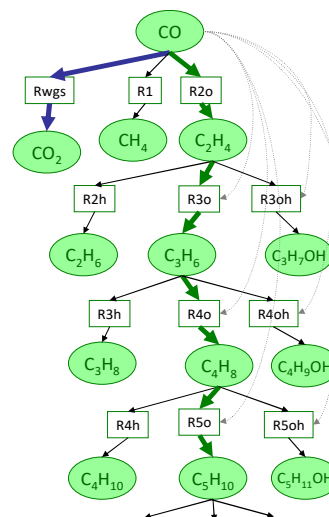
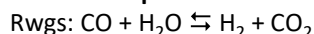


図 III.2.2.3-1 FT 触媒反応の反応経路

一方、プロセスの経済合理性評価を行う目的で、作成したプロセスシミュレーターを用いて、リサイクルを含む条件下での低級オレフィン収率及びコストの試算を行った。尚、検討に使用したシミュレーターは、後述するメタノール合成プロセス開発の中で作成した反応分離シミュレーターに、FT 反応モデルを組み入れる形で作成した。その結果、分離膜により反応系中から副生水を抜き出す手法を用いると、副生する CO₂ 選択率が抜本的に低減され、その結果、リサイクルにかかるコストが大幅に削減される為にコスト競争力のある低級オレフィンの製造が可能となることが判った。

2) FT/クラッキング触媒プロセスの開発

低級オレフィン選択率が最大となるような FT 反応およびクラッキング反応を設計することを目的とし、FT/クラッキング反応のシミュレーターについて検討を行った。FT 反応での ASF 則に基づく連鎖成長確率 (α) で定義される FT 生成物の炭化水素分布を求め、次にクラッキング反応を行った時の最終生成物の分布を予測するシミュレーターを構築することができた。同シミュレーターでの検討の結果、実測の炭化水素分布と関連したシミュレーション結果を得ることに成功し、低級オレフィン選択率が最大となる好ましい FT 生成物分布の感度を得ることができた。

プロセス検討では、C₁成分を原料へサイクルすることを含むプロセスフローを作成し、製造コストのシミュレーションを行った。幾つかのケースにおけるフィージビリティ・スタディを実施し、比較検討を行った結果、適切なプロセス条件の選定と FT/クラッキング反応成績の向上によりプロセス内の CO₂ 量の低減が可能であれば、合理的なコストで低級オレフィンの製造が可能となるというシミュレーション結果を確認した。併せて同シミュレーションにより、各工程の用役等のコスト削減要素に関する結果も得ることができた。

3) メタノール合成/MTO 触媒プロセスの開発

前述のように、本研究開発においては、前段のメタノール合成反応における平衡制約を

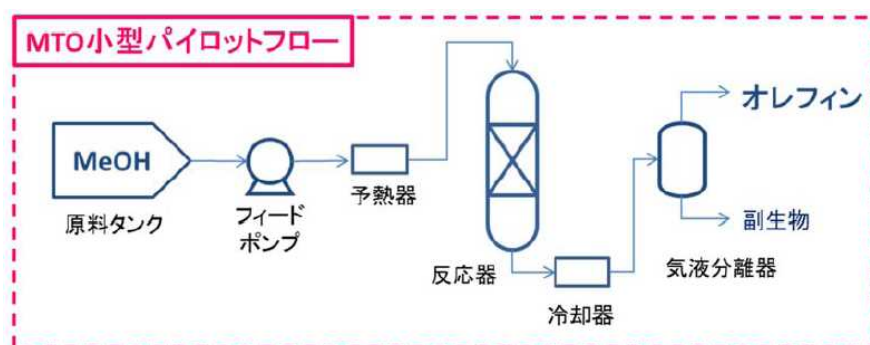
緩和し、高効率で低級オレフィン合成を可能にするコスト競争力の高いメタノール合成／MTO 合成反応一貫プロセスを構築すべく検討を進めた。メタノール合成反応における平衡制約の緩和手段としては、分離膜の反応プロセスへの導入を採用し、プロセスシミュレータによりメタノール合成プロセスへの分離膜の適用効果を見積った。プロセスシミュレーターは、ラボ及びベンチスケールでの実験データを用いて精度を高めた。

また、ラボ及びベンチスケールでの評価結果から、作成したシミュレーターを用いて小型パイロットの評価条件を設定し、小型パイロット設備のプロセスを決定した。現在、小型パイロット設備で取得したデータをフィードバックし、反応シミュレーター及びプロセスシミュレーター精度の更なる向上を図り、商用プラントベースにおけるプロセスの経済性を評価している。

4) 小型パイロットでの連続運転による触媒寿命の長期化等の検証

2014年度末に、低級オレフィン収率からフィージビリティ・スタディにより算出されたコストを比較検討した結果、メタノール合成／MTO 触媒プロセスが最も優れていることが明らかとなり(表Ⅲ.2.2.1-1)、小型パイロットプラント建設／実証データの取得を行うプロセスとしては、メタノール合成／MTO プロセスを選択した。

2015年度は、メタノール合成／MTO プロセスの小型パイロット装置の最終仕様を確定し、ベンダーへの発注・設置に必要な法対応等の手続きを進め、2016年度上期に設置した。更に、本研究開発において量産化技術が確立された MTO 触媒の量産品を用いて触媒反応評価を実施した結果、ラボスケール合成品と同等の反応成績を示すことを確認した。2016年度は、完成した小型パイロット装置を用いて反応データの取得・寿命の評価を行い、低級オレフィン製造プロセスの実用性を実証するとともに、大型パイロット装置等の設計に必要な基礎データを取得する。



Ⅲ.2.2.3-2 MTO 小型パイロットプラントのフロー図

本テーマの最終年度である 2016 年上期には、運転期間 100 時間規模の短期評価において小型パイロットスケールでの反応データを取得し、長期寿命評価を実施するための運転条件や触媒再生条件を設定した。同年下期には、設定した反応条件において 500 時間以上の連続運転を行い、触媒等の劣化度合いの確認や寿命の評価を実施して低級オレフィン製造プロセスを実証するとともに、大型パイロット装置等の設計に必要な基礎データを取得する。

Ⅲ.2.2.4 まとめ

ここまで、二酸化炭素資源化プロセス技術開発（プラスチック原料等基幹化学品への変換触媒）の研究開発について、2014年7月の前回中間評価時点から2016年8月までの開発の進捗と成果を述べてきた。これらの成果により、2016年度最終目標を達成する見通しを得た。

以下に、本プロジェクトの合成触媒分野における研究開発項目について、平成28年度最終目標と現在までの達成状況（成果）をまとめた。

〔最終目標（2016年度末）〕

- ・投入された水素又は二酸化炭素由来の炭素のオレフィンへの導入率として80%（ラボレベル）を達成する。
- ・小型パイロット規模でのプロセスを確立する。

〔現在の達成状況（成果）〕

- ・投入された水素又は二酸化炭素由来の炭素のオレフィンへの導入率として80%（ラボレベル）を達成した。
- ・小型パイロットを建設し、データ取得を開始した。2016年度末までに、小型パイロット規模でのプロセスの確立が可能な見通しを得た。

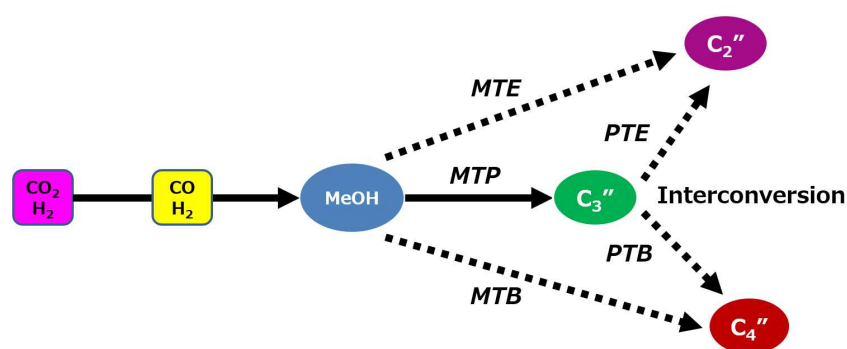
Ⅲ.2.2.5 目的別オレフィン製造プロセスの開発（2017年度～2021年度）

研究開発の具体的内容

水素と CO₂ からプラスチック原料等基幹化学品を高選択的に製造することを目的に、「合成触媒」及び「反応プロセス」の研究開発、小型パイロットでの実証試験等を行う。具体的には、触媒の組成探索による炭素数2～4のオレフィン選択性の高い合成触媒の研究開発やプロセスのコストシミュレーションによる反応プロセスの最適化の検討及び小型パイロットでの連続運転による触媒寿命の長期化等の検証等を行う。

2016年度までの研究成果に基づき、さらに、水素及び CO₂ 由来の炭素から高収率のメタノール合成及び目的とする単独オレフィンを高選択的に製造することを目的に、「合成触媒」、「合成プロセス」、合成プロセス用の「反応分離膜」の研究開発を行う（Ⅲ.2.2.5.1.1-1）。

具体的には、水素及び CO₂ からメタノール合成を高収率で行うための反応分離膜、反応分離膜プロセスの開発、炭素数2、3、4それぞれの目的とする単独オレフィンの高い選択性を有する合成触媒と反応分離膜開発、シミュレーションによる反応プロセスの最適化検討並びに小型パイロットの連続運転による触媒寿命の長期化等の検証等を行う。



図Ⅲ.2.2.5-1 目的別オレフィン製造プロセスフロー

本技術開発により、従来は石油からのみであった化学品原料製造方式に CO₂ を原料にした製造方式の多様化にて省エネ、CO₂ 削減を可能にする炭素数2、3、4のそれぞれの目的とする単独オレフィンを高収率に製造する基盤技術を確立する。

これにより、研究開発項目①のソーラー水素等製造プロセス技術開発の研究開発と組み合わせることで、石油資源に依存しない CO₂ と水を原料とした太陽エネルギーによるプラスチック原料等の基幹化学品を製造するプロセス基盤を確立する。

Ⅲ.2.2.5.1 高収率メタノール合成用反応分離膜及び反応分離プロセスの開発

メタノール合成プロセスにおいては、CO₂ 原料及び CO 原料からメタノール合成を高収率に行うため、反応一分離プロセス用の反応分離膜の評価と開発に着手した。また、メタノール合成プロセスの検討と、小型パイロット改造の基礎検討に着手した（図Ⅲ.2.2.5.1-1）。MTO 反応プロセスにおいては、炭素数2、3、4のオレフィンをそれぞれ目的別に合成するための検討を進めた。具体的には目的とする単独オレフィン合成を行うための触媒

の改良と、MTO 反応プロセス用反応分離膜の評価と開発に着手した。また、MTO 反応プロセスの検討及び小型 MTO パイロット改造の基礎検討に着手した。



図Ⅲ.2.2.5.1-1 2016 年度に検討した小型パイロットプラントの外観
(左：メタノール合成小型パイロット、右：MTO 小型パイロット)

高収率メタノール合成用反応分離膜及び反応分離プロセスの開発では、CO₂ 原料及び CO 原料からメタノール合成を高効率で行うため、反応一分離プロセス用の反応分離膜の開発に着手した。反応分離膜の性能を向上させたことで、CO₂ を直接原料に用いた反応系において、反応分離膜の適用による大幅な反応効率が向上することを確認した。また、単位体積当たりの透過量を増大させることを目的として、押出成型法や機械加工法による高表面積支持体の作製方法を検討し、従来品に比べ表面積が向上した支持体の試作に成功した (図Ⅲ.2.2.5.1-2)。また、新たに作製した高比表面積支持体を用いて製膜条件の検討を行い、ゼオライト種結晶の担持方法を改良することで、反応分離膜の緻密性を向上することに成功した。さらに、反応分離膜の修飾法の探索検討により、水素のリーク量を低減する方法を見出し、より高い選択性でメタノールを透過させる反応分離膜の開発に成功した。

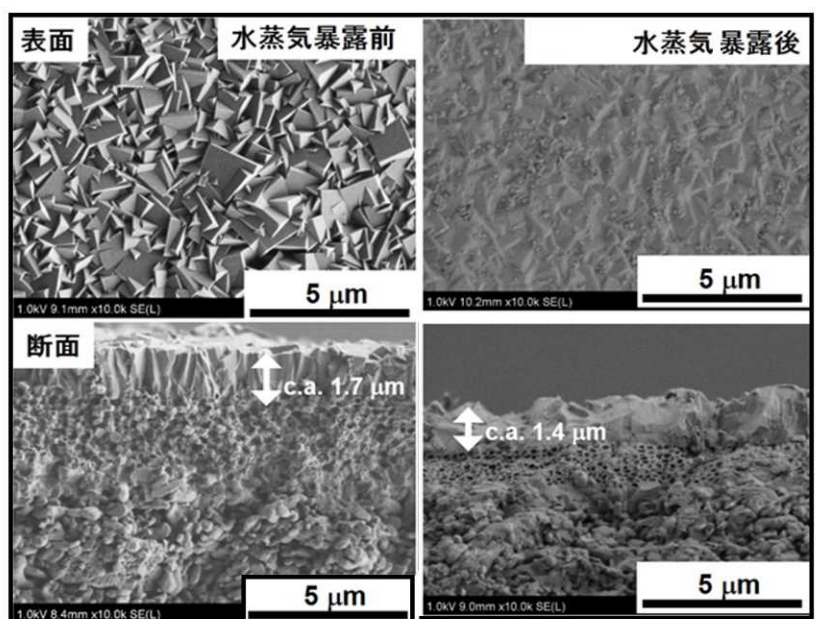


図Ⅲ.2.2.5.1-2 新たに試作した高比表面積支持体

反応分離モジュールの構成要素の一つであるシール技術開発に関しては、新たに見出した新規のシール材について、高温・高圧下でのメタノール暴露試験を実施し、1,000 時間以上の耐久性を有することを確認した。

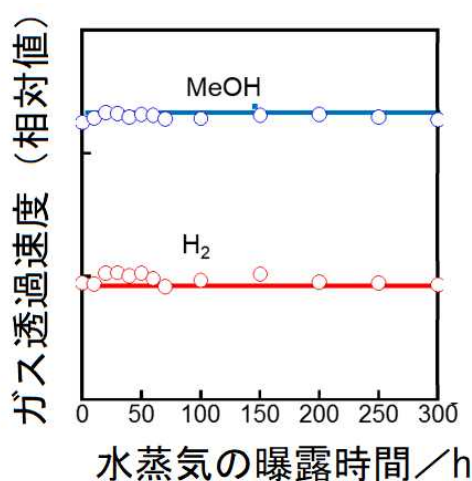
2016 年度までとは異なるゼオライト膜を用いた、メタノール合成用反応分離に関する検討にも着手した。種々の解析法を用いることで、メタノール合成反応時に副生する水の存在下 (水蒸気暴露条件下) におけるゼオライト膜の構造変化に関する基礎的知見を獲得

した（図Ⅲ.2.2.5.1-3）。



図Ⅲ.2.2.5.1-3 水蒸気暴露前後のゼオライト膜の形状

このゼオライト膜を用いて水蒸気に暴露した条件下における耐久性試験を行った結果、300 時間の運転前後でメタノールおよび水素の透過速度に変化はなく、非常に高い安定性を有することが明らかとなった（図Ⅲ.2.2.5.1-4）。この結果より、今回用いたゼオライト膜が、メタノール合成用の反応分離膜として好適であることが示された。



図Ⅲ.2.2.5.1-4 水蒸気に暴露したゼオライト膜のガス透過速度

Ⅲ.2.2.5.2 目的別オレフィン製造プロセス用触媒およびオレフィン分離膜、分離プロセスの開発

2017 年度からは、C₂, C₃, C₄ オレフィンを、それぞれ単独に合成するための技術開発に着

手した。具体的には、

① C₂,C₃,C₄オレフィンを、メタノールから直接合成する方法

(Ⅲ.2.2.5-1、MTE：Methanol to Ethylene、MTP：Methanol to Propylene、MTB：Methanol to Butene)。

② 1stステップとして、メタノールから C₃オレフィンを合成(図3-1-2-1、MTP：Methanol to Propylene)、2ndステップとして、C₃オレフィン→C₂オレフィンに変換(Ⅲ.2.2.5-1、PTE：Propylene to Ethylene)、あるいは、C₃オレフィン→C₄オレフィンに変換(図3-1-2-1、PTB：Propylene to Butene)。本プロセスはインターコンバージョンと呼ばれる。

の2つの方法により、C₂,C₃,C₄オレフィンの単独合成を目指す。投入された水素又は二酸化炭素由来の炭素の、目的とするC₂,C₃,C₄オレフィンの単独オレフィンへ導入率は、ラボレベルで50%(2019年度末)、70%(2021年度末)を目標とする。

Ⅲ.2.2.5.2.1 1段階法によるC₂,C₃,C₄オレフィン合成

2016年度までに開発したMTO合成用ゼオライト触媒(図Ⅲ.2.2.5.2.1-1)については、実用化へ向けた更なる性能向上を目指し、成形法や反応条件の最適化を進めた。具体的には、ゼオライトの成形に用いる成形助剤を見直すことで、触媒のコーキングによる劣化が抑制され、触媒のワンパス寿命を大幅に改善することに成功した。また、反応温度をより高温化することにより、C₃オレフィンの選択性を大きく向上することに成功した。

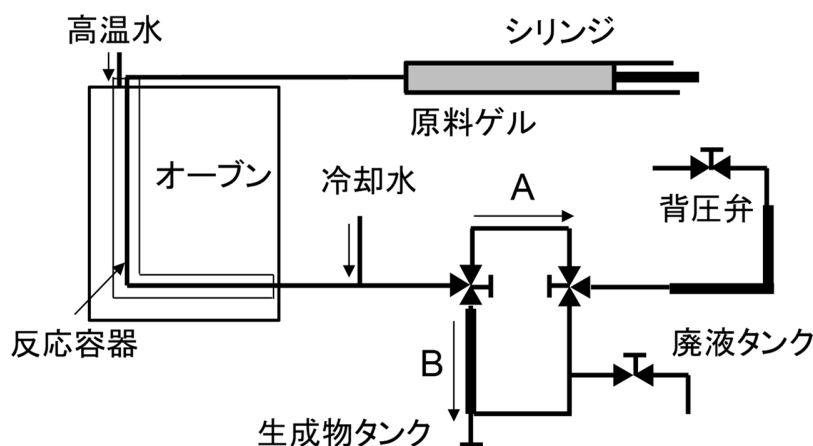


Ⅲ.2.2.5.2.1-1 成形したMTO反応用ゼオライト触媒

Al以外の金属をゼオライト骨格に導入した場合の触媒性能に関する検討にも着手した。導入する金属種により酸強度が異なること、導入した金属種の違いによりMTO反応の生成物の割合が異なることを確認した。見出された好ましい金属を有するゼオライト触媒に対し、コーキング抑制が可能となる構造を付与することで、長寿命化とプロピレン選択率向上が達成された。

MTO反応用ゼオライトの高速合成に関する検討にも着手した。種結晶添加・合成温度制御・加熱方法の変更等により、従来の合成法と比較して、はるかに高速にゼオライトを合成するための足掛かりを得た。高速化に有効である条件をすべて組み合わせた結果、1時

間以内でゼオライト合成が可能であることを見出した。さらに、この条件を用いることで、ゼオライトの流通合成（Ⅲ.2.2.5.2.1-2）が可能であることを確認した。

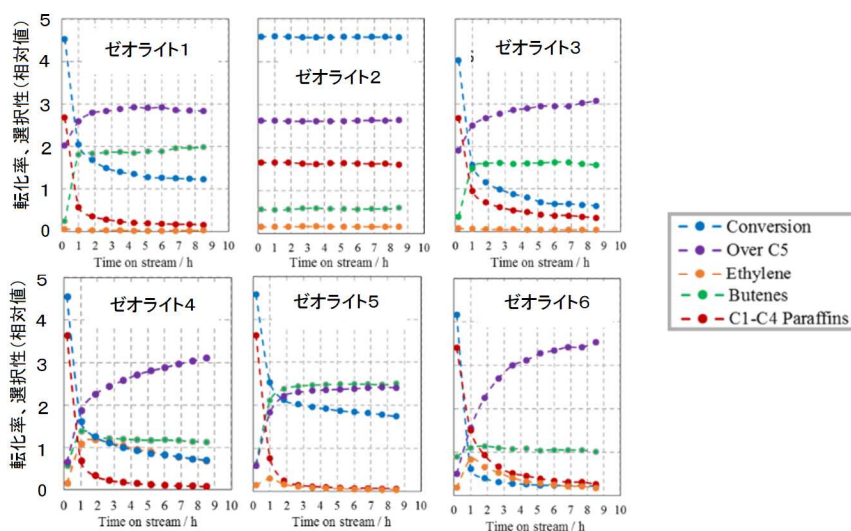


Ⅲ.2.2.5.2.1-2 流通式合成装置の概略図

1段階法による C_2, C_3, C_4 オレフィン合成の手法の一つとして、反応混合物として生成するオレフィンをゼオライト膜により分離・精製するプロセスの開発についても着手した。本目的に適用可能なゼオライト膜の探索とともに、ゼオライト膜を適用したオレフィンの分離・リサイクルプロセスの定常シミュレータの作成を進め、プロセスシミュレーションにより、開発したゼオライト膜を適用したオレフィンの分離・リサイクルプロセスの評価を進めた。更に、プロセスグループから提案された組成の $C_2 \sim C_3$ 混合ガスを用いてプロピレン分離が可能となる分離膜のスクリーニングを行い、従来の分離性能を維持したまま、透過性が約2倍に向上した分離膜の合成に成功した。

Ⅲ.2.2.5.2.2 2段階法による C_2, C_4 オレフィン合成

C_3 オレフィンを起点とする2段階プロセス（図Ⅲ.2.2.5-1、PTE：Propylene to Ethylene、PTB：Propylene to Butene）のためのインターコンバージョン用触媒の探索に着手した。構造の異なる6種類のゼオライトを合成し、プロピレン転換反応の触媒活性を検討した結果、エチレンやブテンを生成するために有効であることが示唆された（図Ⅲ.2.2.5.2.2-1）。

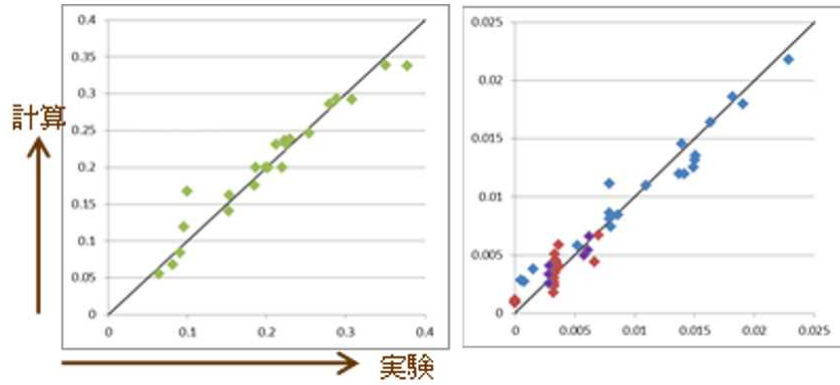


図Ⅲ.2.2.5.2.2-1 各種ゼオライトにおけるプロピレン転換反応結果

更に、新たに数種類のゼオライトについても、プロピレン転換反応の触媒活性について検討した。その結果、C₄オレフィン製造用ゼオライト触媒として有望な数種類のゼオライトを見出すことに成功した。また、熱平衡組成よりも高い直鎖ブテン類収率を与えるゼオライト触媒を見出すことにも成功した。

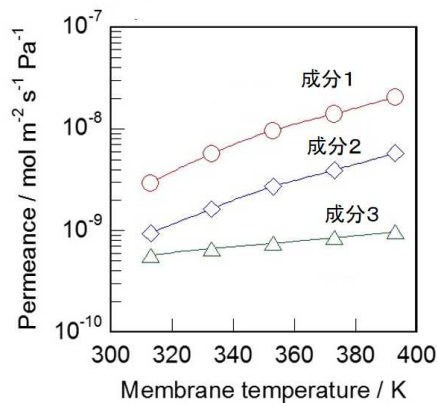
Ⅲ.2.2.5.2.3 高収率メタノール合成／目的別オレフィン製造プロセスのコストシミュレーションによる反応プロセスの最適化の検討

高収率メタノール合成／目的別オレフィン製造プロセスを構築するための主な技術上の課題を抽出するための検討を開始した。具体的には、想定される 5 つのプロセス（図Ⅲ.2.2.5-1）について、2016年度までに作成したメタノール合成／MTO 触媒プロセスのシミュレータをベースに、小型試験装置の実験により得られる反応試験データ等を用いてシミュレータを再構築し、高収率メタノール合成／目的別オレフィン製造プロセスを構築するための主な技術上の課題を抽出した。更に、小型試験装置を用いた実験データを基に各シミュレータの精度アップを行い（図Ⅲ.2.2.5.2.3-1）、作成したシミュレータを用いたケーススタディにより、コストミニマムとなる製造プロセスのさらなる絞り込みを進めた。また、プロセスシミュレーションにより、高収率メタノール合成／目的別オレフィン製造プロセス全体の最適化検討を実施し、触媒設計や反応条件等の検討へフィードバックを行った。



図Ⅲ.2.2.5.2.3-1 実験データとシミュレータによる計算結果の対応

また、プロセスグループと連携し、 C_2 、 C_3 、 C_4 オレフィン単産ケースを想定したモデル分離系を決定し、透過分離試験の準備を進めた。さらに一部のモデル分離系に対して、ゼオライト膜による透過分離性能探索を開始した。その結果、金属置換したゼオライト膜を用いることで、3成分の混合ガスからオレフィン成分を選択的に分離できる可能性を示した（図Ⅲ.2.2.5.2.3-2）。

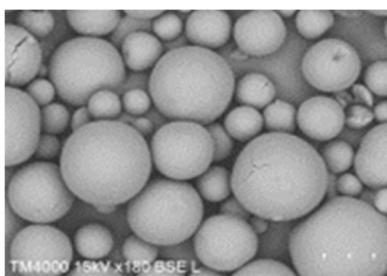


Ⅲ.2.2.5.2.3-2 3成分からなるモデルガスに対する
金属置換ゼオライト膜の透過特性

更に、 C_3 オレフィンの単独生産を対象として、精留塔と分離膜との組み合わせによる省エネルギー性のシミュレーションを進めた。精留塔と分離膜とを組み合わせさせた3つのパターンのシミュレーションから得られた精留塔と分離膜の効果的な組み合わせに関する知見を基に、膜分離の特徴を活かせる分離プロセスの概念設計を行った。実験グループとシミュレーショングループ共同で、分離膜を用いた多成分系分離の性能評価を行い、その実測値を用いてエネルギー消費量を算出した結果、2段階の膜分離プロセスの導入により、蒸留プロセス単独の場合と比較して約49%の省エネルギー化が可能となるというシミュレーション結果が得られた。

Ⅲ.2.2.5.2.4 小型パイロットでの連続運転による触媒の長寿命化等の検討

小型パイロットレベルへのスケールアップにおいては、触媒製造のスケールアップに加え、触媒の成形・造粒技術の開発も必要となることから、触媒の成形・造粒法の検討に着手するとともに、造粒した触媒を評価するため、ラボスケールで使用可能な小型の流動床評価設備を新たに設計し、設置を進めた。ゼオライトの押出成形に用いるバインダーの種類及び量を適正な範囲に調整することで、成形触媒の強度を保ったまま、触媒のワンパス寿命を改善することに成功した。また、新たな手法によるゼオライトの成形方法の検討にも着手し、成形時に陥没の無い中実粒子を得る事に成功した(図Ⅲ.2.2.5.2.4-1)。さらに、ゼオライトの合成過程で用いる種結晶の種類や原料の仕込み組成を検討することで、従来よりもさらに高性能なゼオライト触媒を合成することに成功した。



図Ⅲ.2.2.5.2.4-1 新たな手法により成形されたゼオライト触媒

Ⅲ.2.2.6 まとめ

ここまで、二酸化炭素資源化プロセス技術開発(プラスチック原料等基幹化学品への変換触媒)の研究開発について、2017年6月から2019年8月までの開発の進捗と成果を述べてきた。これらの成果により、2019年度中間目標を達成する見通しを得た。

以下に、本プロジェクトの合成触媒分野における研究開発項目について、2021年度最終目標と現在までの達成状況(成果)をまとめた。

研究開発項目②「二酸化炭素資源化プロセス技術開発」

中間目標(2109年度末)

- ・投入された水素又は二酸化炭素由来の炭素の目的とする炭素数2、3、4の単独オレフィンへの導入率として、それぞれ50%(ラボレベル)を達成する。
- ・コストシミュレーションによる反応プロセスの最適化を行い、目的とする単独オレフィン製造用の小型パイロットの仕様を確定する。

[現在の達成状況(成果)]

- ・メタノール合成プロセスについては、反応分離膜モジュールのコンパクト化に向け、膜支持体の形状・材料、製膜条件の探索検討を継続し、有益な知見を得た。また膜の接合法・シール技術の開発も進めた。MTO反応プロセスについては、炭素数2、3、4の目的別オレフィン合成触媒の開発、その触媒の大量合成技術及び成形・造成技術開発を進めた。さらに以上の各合成・反応プロセスを、シミュレーターを用いたケーススタディーにより、最適化検討を継続し、小型パイロ

ット改造の基礎検討を行い、有益な知見を得た。

今後、以下の目標の達成に向け、研究開発に取り組む。

最終目標（2021年度末）

- ・投入された水素又は二酸化炭素由来の炭素の目的とする炭素数2、3、4の単独オレフィンへの導入率として、それぞれ70%（ラボレベル）を達成する。
- ・目的とする単独オレフィン製造用の小型パイロット規模のプロセスを確立する。