


## ■本資料のご利用にあたって(詳細は「利用条件」をご覧ください)

本資料には、著作権の制限に応じて次のようなマークを付しています。  
本資料をご利用する際には、その定めるところに従ってください。

**\*** : 著作権が第三者に帰属する著作物であり、利用にあたっては、この第三者より直接承諾を得る必要があります。

**CC** : 著作権が第三者に帰属する第三者の著作物であるが、クリエイティブ・コモンズのライセンスのもとで利用できます。

 : パブリックドメインであり、著作権の制限なく利用できます。

なし : 上記のマークが付されていない場合は、著作権が東京大学及び東京大学の教員等に帰属します。無償で、非営利かつ教育的な目的に限って、次の形で利用することを許諾します。

- I 複製及び複製物の頒布、譲渡、貸与
- II 上映
- III インターネット配信等の公衆送信
- IV 翻訳、編集、その他の変更
- V 本資料をもとに作成された二次的著作物についての I からIV

ご利用にあたっては、次のどちらかのクレジットを明記してください。

東京大学 UTokyo OCW 学術俯瞰講義  
Copyright 2015, 堂免一成

The University of Tokyo / UTokyo OCW The Global Focus on Knowledge Lecture Series  
Copyright 2015, Kazunari Domen

2015年7月7日:学術俯瞰講義

宇宙・物質・社会—物質の成り立ちから応用まで

人工光合成  
—太陽エネルギーから化学エネルギーへ—

堂免一成

東京大学大学院工学系研究科  
化学システム工学専攻

# 講義内容

- [1] エネルギーと生活
- [2] 光合成と化石資源
- [3] 人工光合成の可能性と  
水素エネルギー
- [4] 光触媒による水からの水素製造

# 講義内容

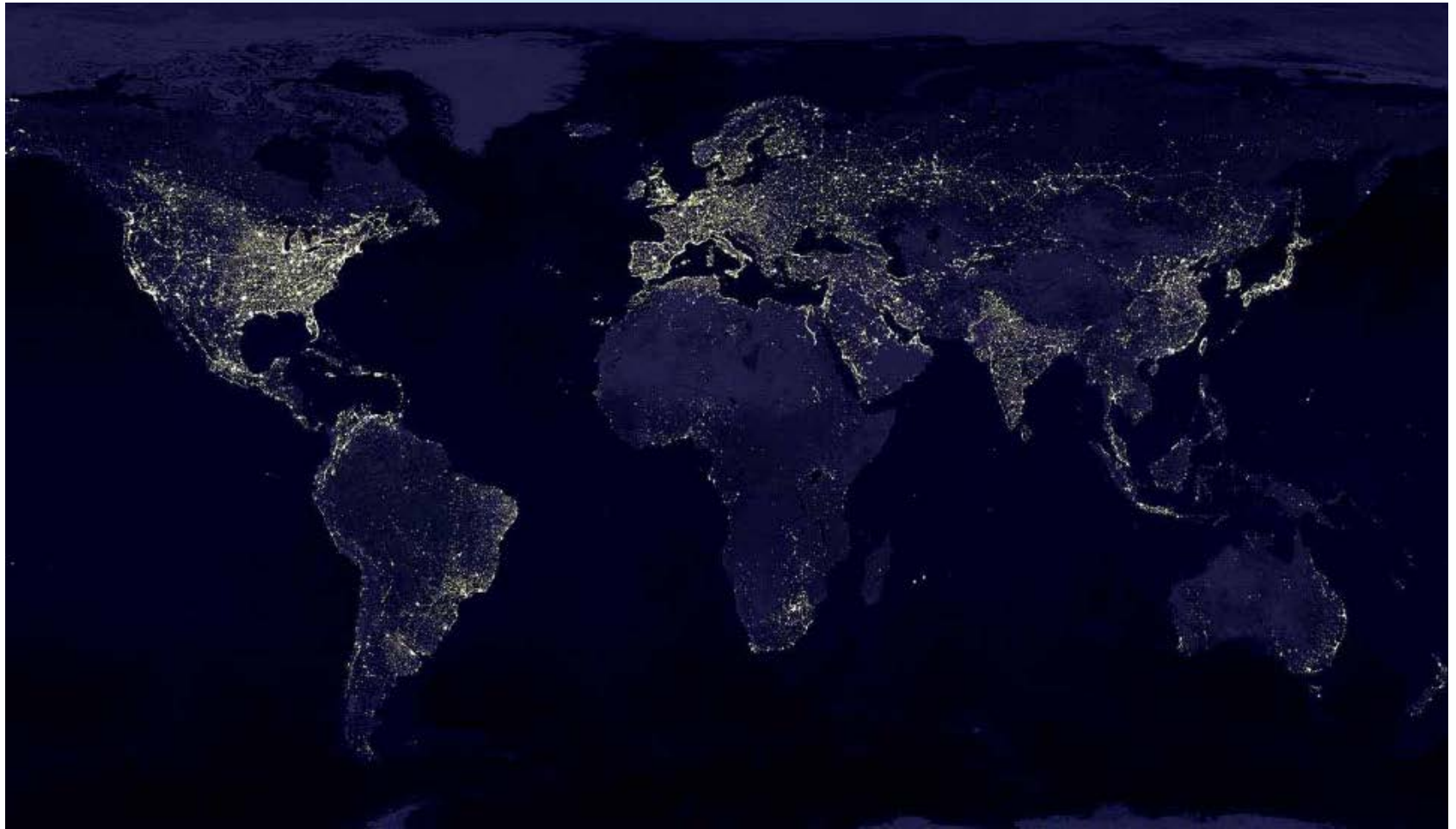
**[1] エネルギーと生活**

**[2] 光合成と化石資源**

**[3] 人工光合成の可能性と  
水素エネルギー**

**[4] 光触媒による水からの水素製造**

# “夜の”地球



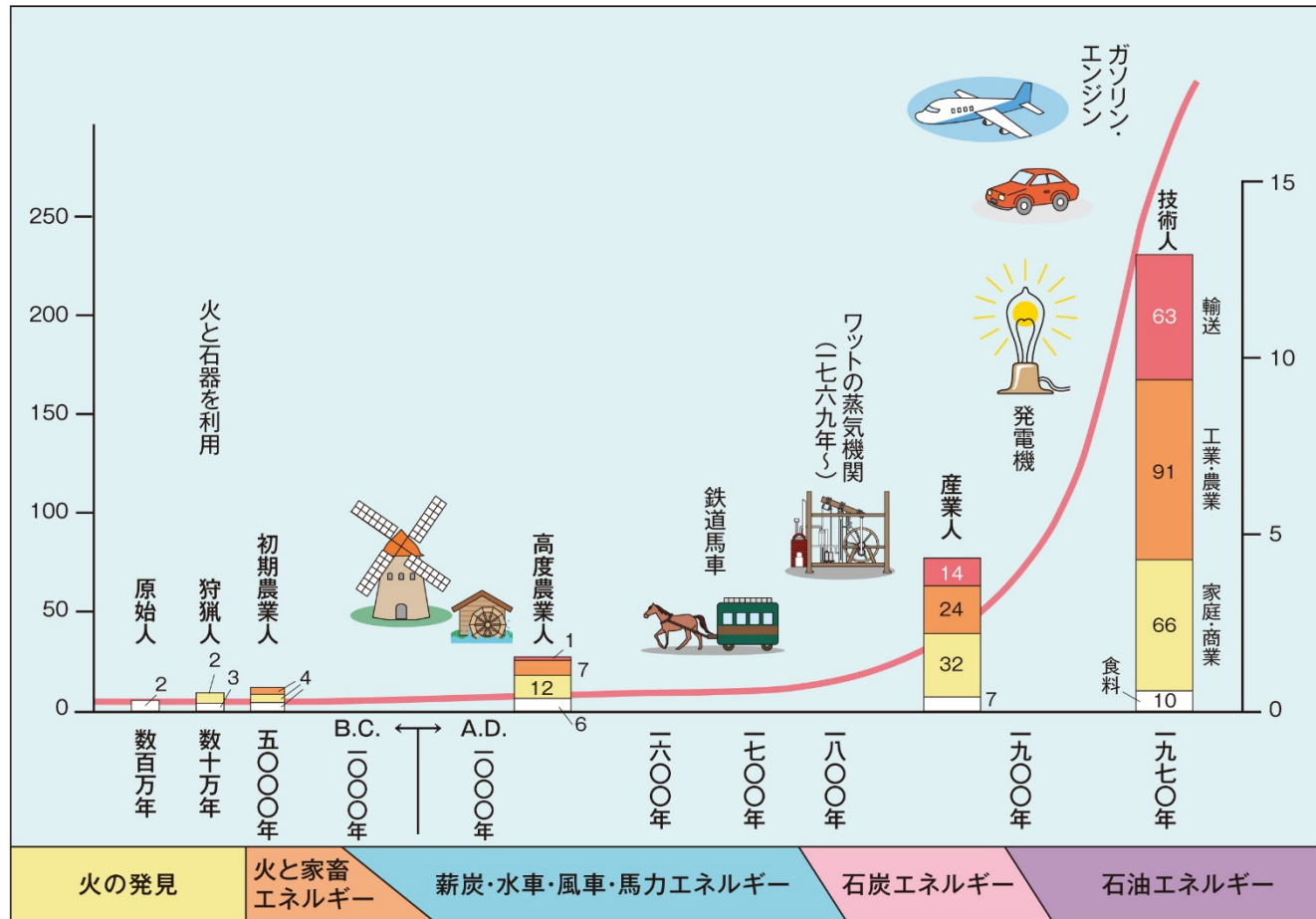
\*

Credit: Data courtesy Marc Imhoff of NASA GSFC and Christopher Elvidge of NOAA NGDC. Image by Craig Mayhew and Robert Simmon, NASA GSFC.

**NASA資料**

# 人類とエネルギーのかかわり

一人あたり消費量(二〇〇〇キロカロリー/日)・棒グラフ



石油換算消費量(二〇〇万キロリットル/日)・曲線グラフ

原始人	百万年前の東アフリカ、食料のみ。	高度農業人	1400年の北西ヨーロッパ、暖房用石炭・水力・風力を使い、家畜を輸送に利用した。
狩猟人	十万年前的ヨーロッパ、暖房と料理に薪を燃やした。	産業人	1875年のイギリス、蒸気機関を使用していた。
初期農業人	B.C.5000年の肥沃三角州地帯、穀物を栽培し家畜のエネルギーを使った。	技術人	1970年のアメリカ、電力を使用、食料は家畜用を含む。



# 我々のエネルギー源

## ・化石資源

石油;天然ガス;石炭 etc.  
→有限、環境問題

## ・原子力

ウラン鉱石（核分裂）  
→有限、安全性の問題

## ・水力 →比較的限られている

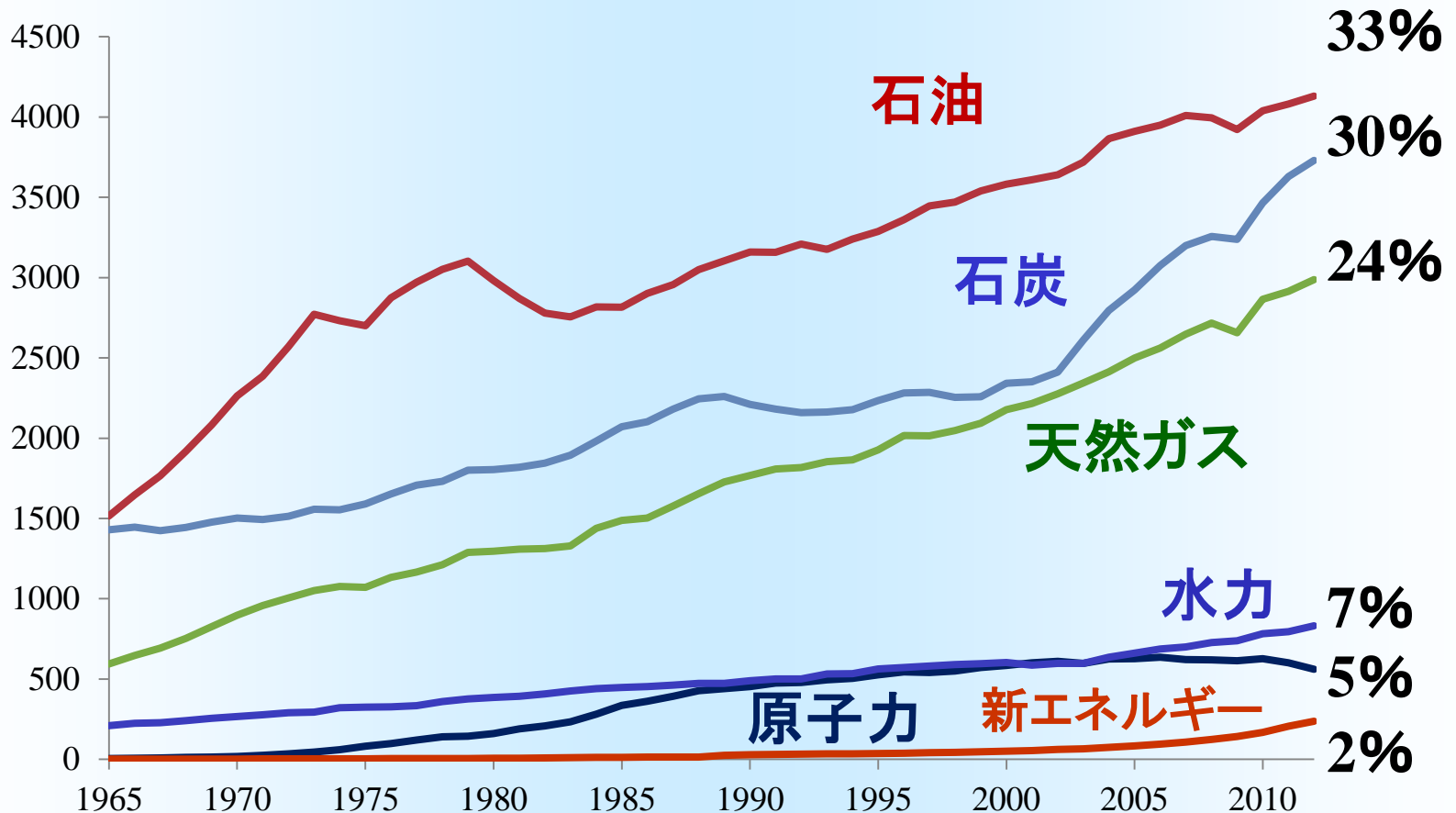
## ・自然エネルギー

太陽エネルギー;風力;地熱 他  
→半永久・定常供給、しかし薄く広く

# 世界の一次エネルギー供給量の推移

石油換算100万トン

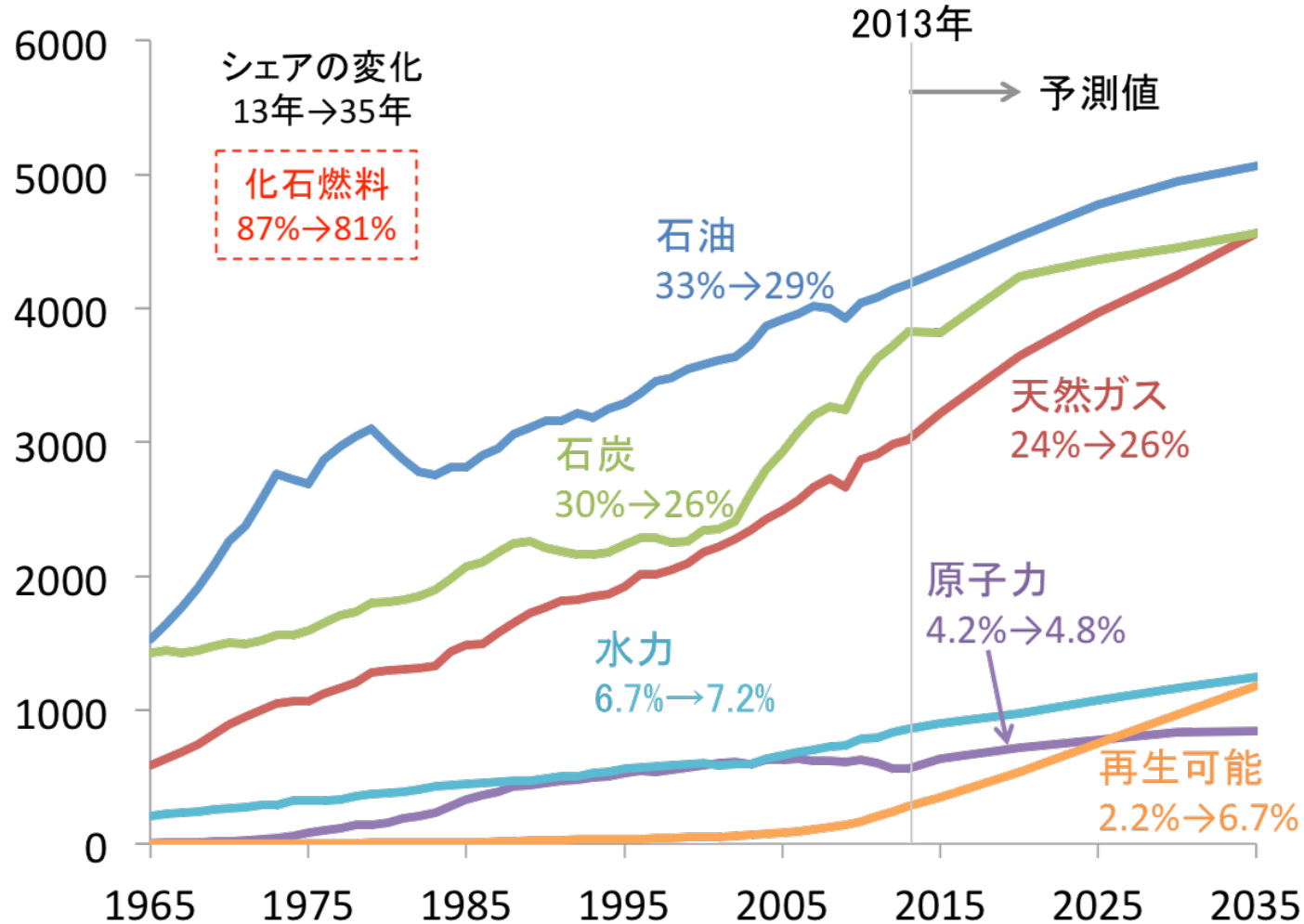
(出所)BP統計



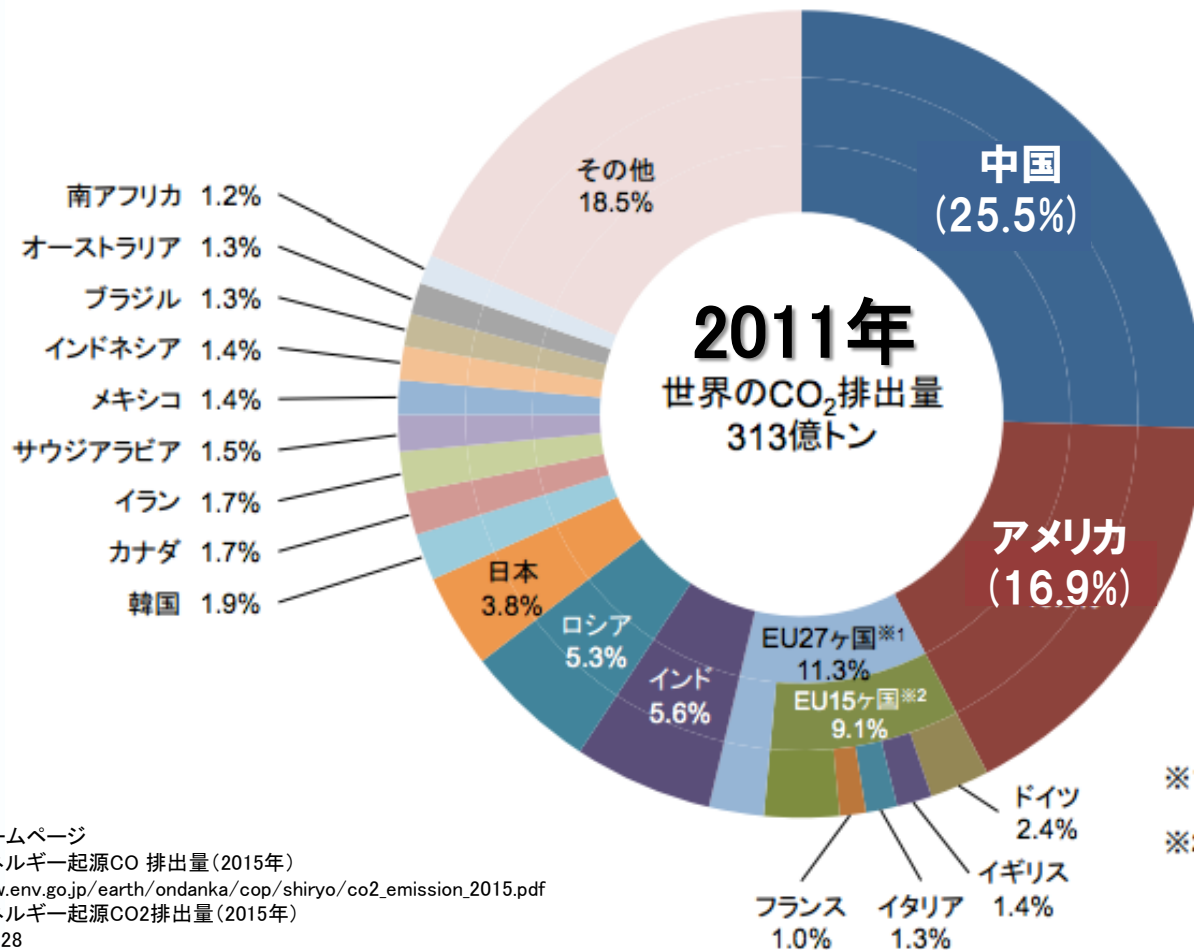
# エネルギー源別一次エネルギー消費

石油換算100万トン

(出所)BP統計



# 世界の二酸化炭素排出量



※1 2013年にEUに加盟したクロアチアは含まれていない。  
※2 EU15ヶ国は、COP3(京都会議)開催時点での加盟国数である。

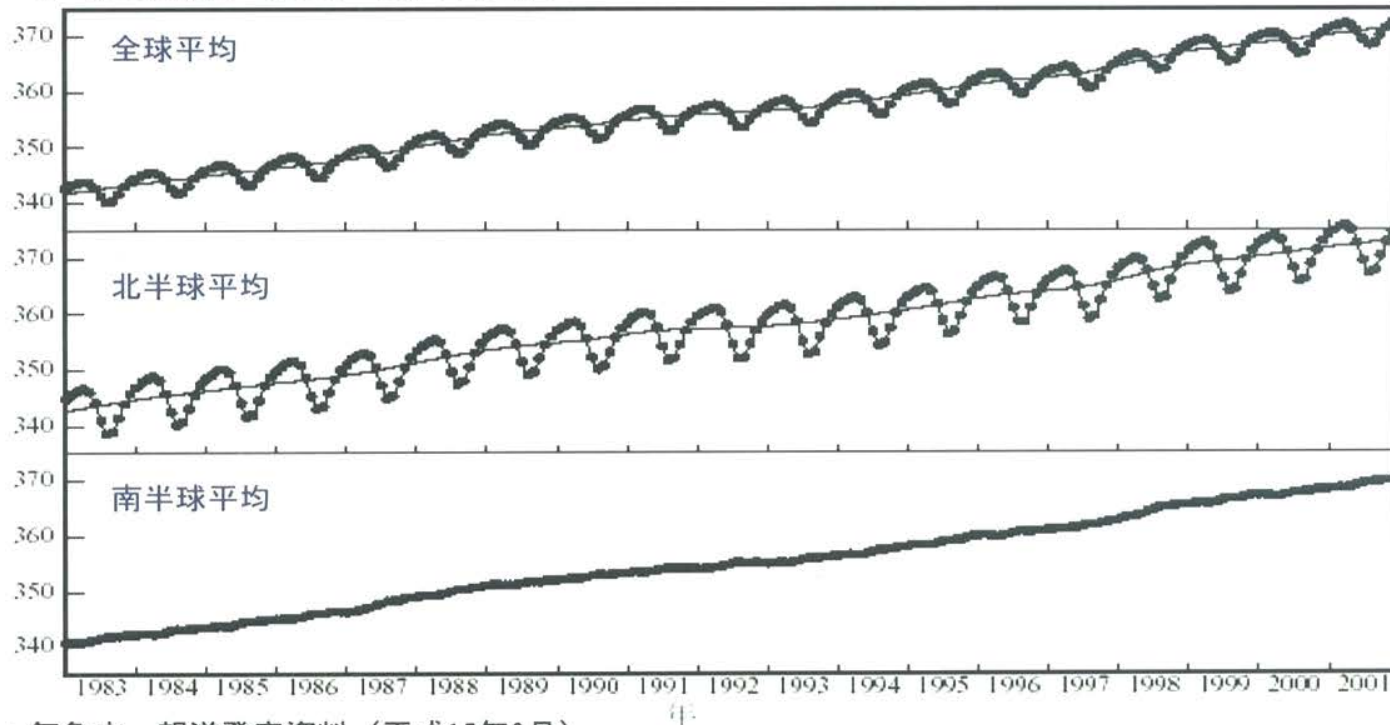
環境省ホームページ  
世界のエネルギー起源CO<sub>2</sub>排出量(2015年)  
[http://www.env.go.jp/earth/ondanka/cop/shiryo/co2\\_emission\\_2015.pdf](http://www.env.go.jp/earth/ondanka/cop/shiryo/co2_emission_2015.pdf)  
世界のエネルギー起源CO<sub>2</sub>排出量(2015年)  
Ref.20180328

\*

出典:IEA「CO<sub>2</sub> EMISSIONS FROM FUEL COMBUSTION」2013 EDITIONを元に環境省作成

# 全球平均の二酸化炭素の変動

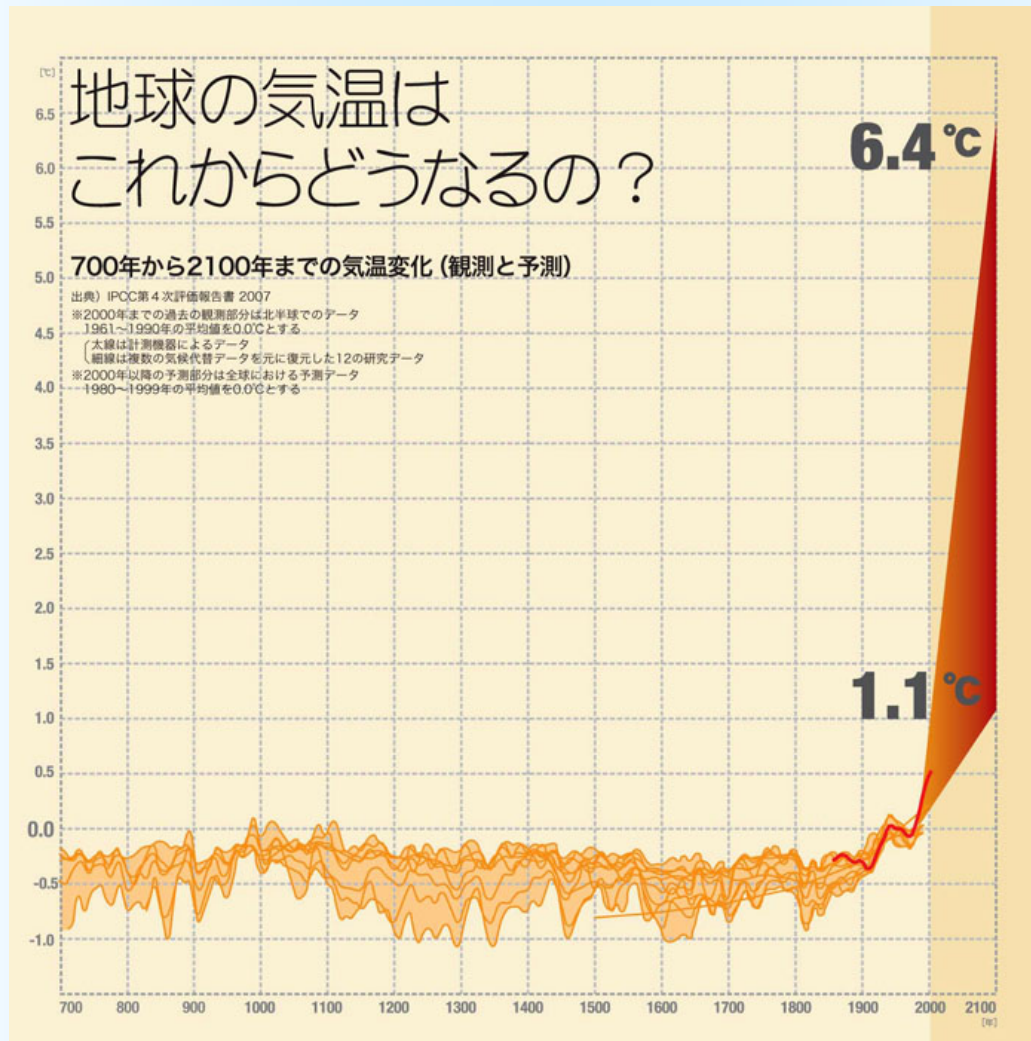
平均CO<sub>2</sub>濃度 (ppm) の経年変化



出典：気象庁 報道発表資料（平成15年3月）

気象庁  
平成15年3月19日 増え続ける大気中の二酸化炭素について【PDF形式:767KB】  
<http://www.jma.go.jp/jma/press/0303/19b/2002co2.pdf>

# 700年から2100年までの気温変動(観測と予測)



\*

出典) IPCC第4次評価報告書  
全国地球温暖化防止活動推進センターウェブサイト  
(<http://www.jccca.org/>)より

Ref.20180328

出典)IPCC第4次評価報告書をもとに JCCCA作成

# 講義内容

[1] エネルギーと生活

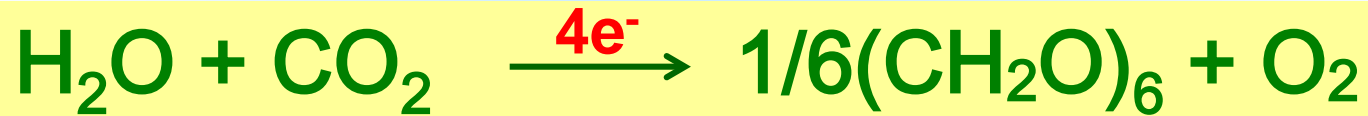
[2] 光合成と化石資源

[3] 人工光合成の可能性と  
水素エネルギー

[4] 光触媒による水からの水素製造

# 光合成

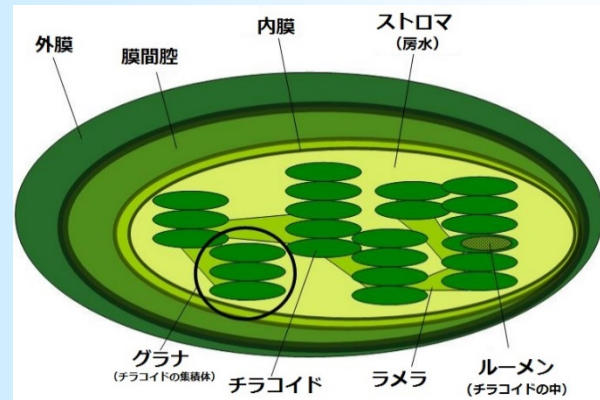
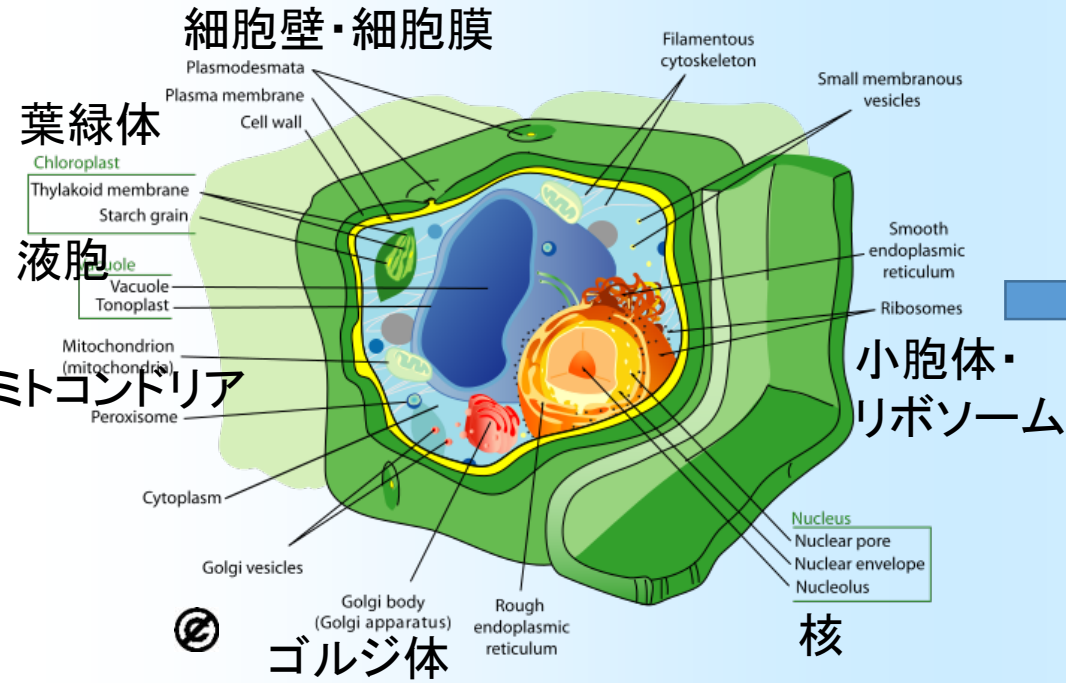
## 太陽エネルギー



$$\Delta G^0 = 479 \text{ kJ/mol}$$

- $2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^-$
- $\text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \longrightarrow \frac{1}{6}(\text{CH}_2\text{O})_6 + \text{H}_2\text{O}$

# 植物細胞の模式図



葉緑体拡大図

# 植物葉緑体のチラコイド膜と 光合成電子伝達系

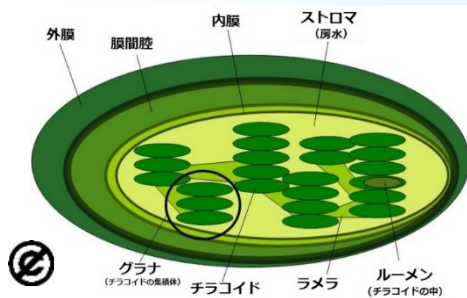
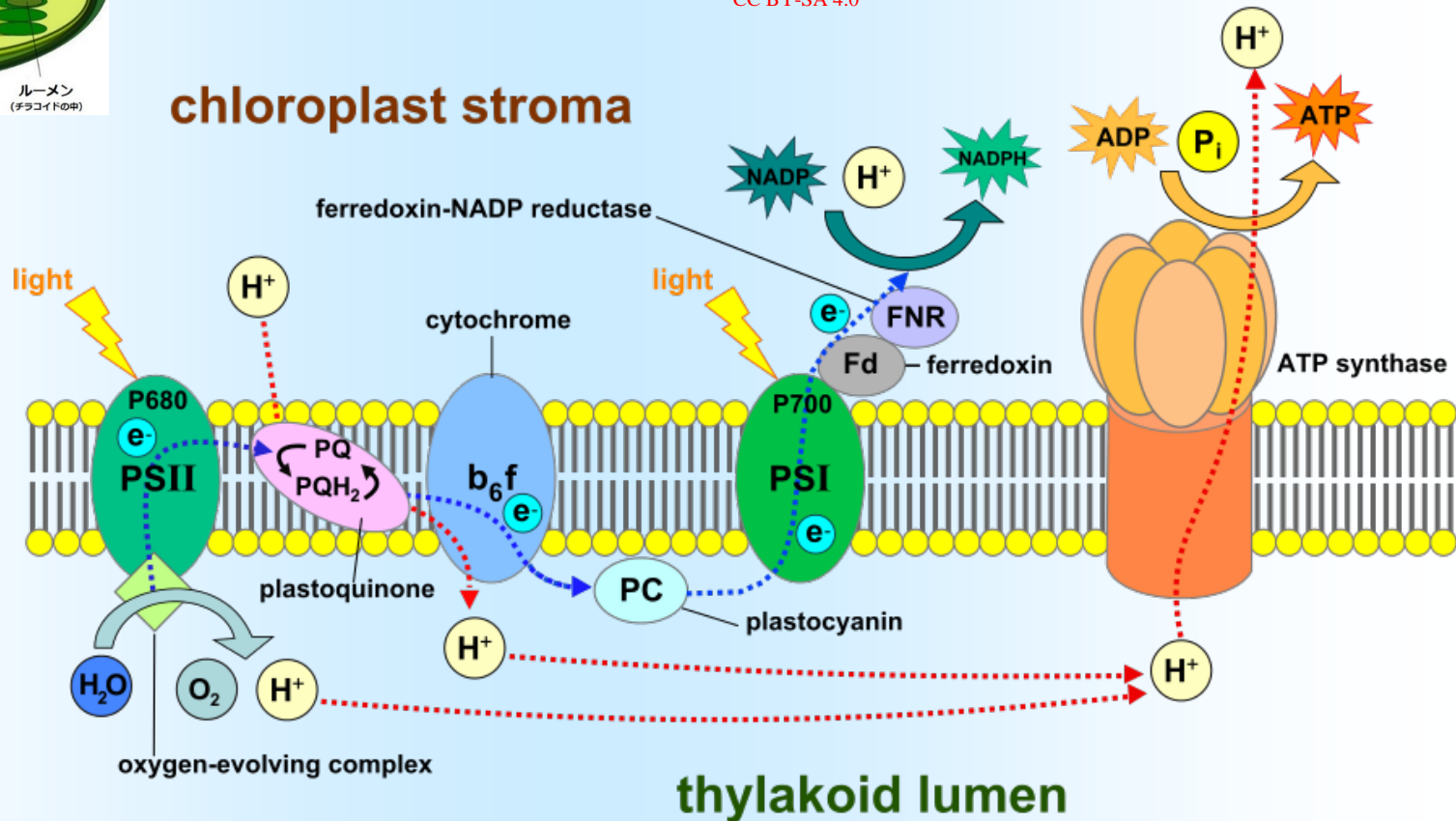
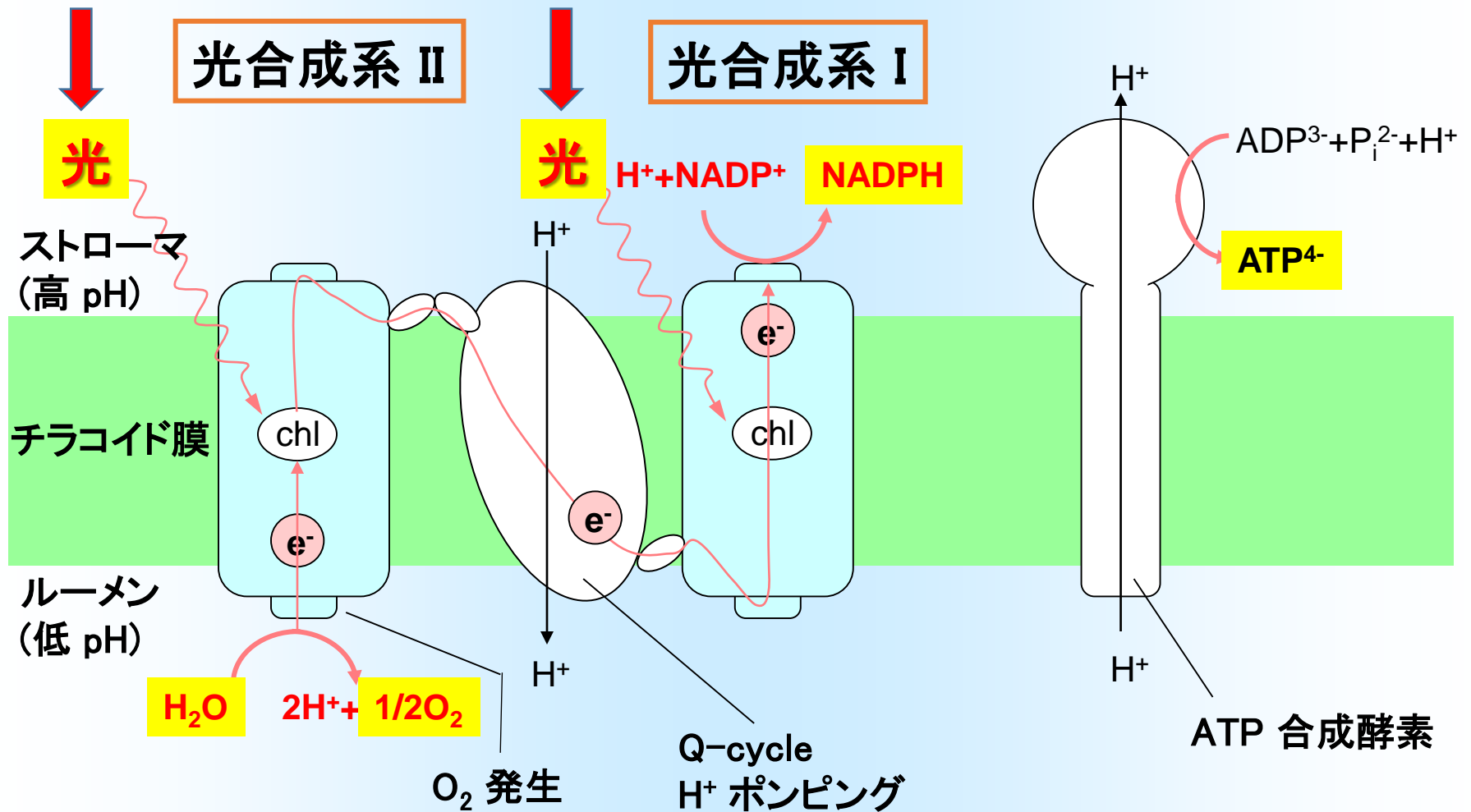


Image by Somepics, from Wikipedia Commons  
[https://ja.wikipedia.org/wiki/%E3%83%81%E3%83%A9%E3%82%B3%E3%82%A4%E3%83%89#/media/File:Thylakoid\\_membrane\\_3.svg](https://ja.wikipedia.org/wiki/%E3%83%81%E3%83%A9%E3%82%B3%E3%82%A4%E3%83%89#/media/File:Thylakoid_membrane_3.svg)  
CC BY-SA 4.0

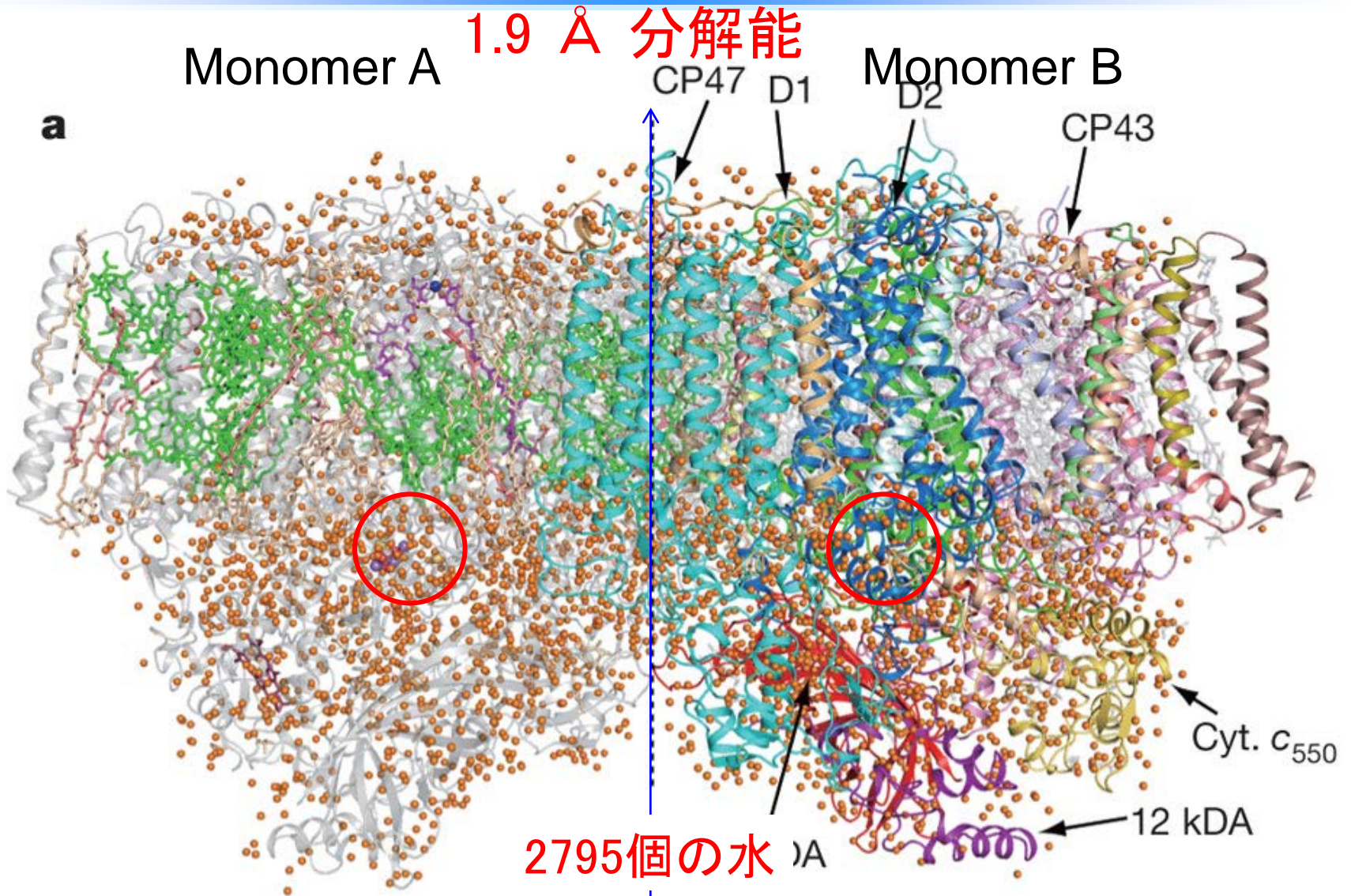
## chloroplast stroma



# 光合成(明反応)のシステム



# PSIIダイマーのX線結晶構造解析



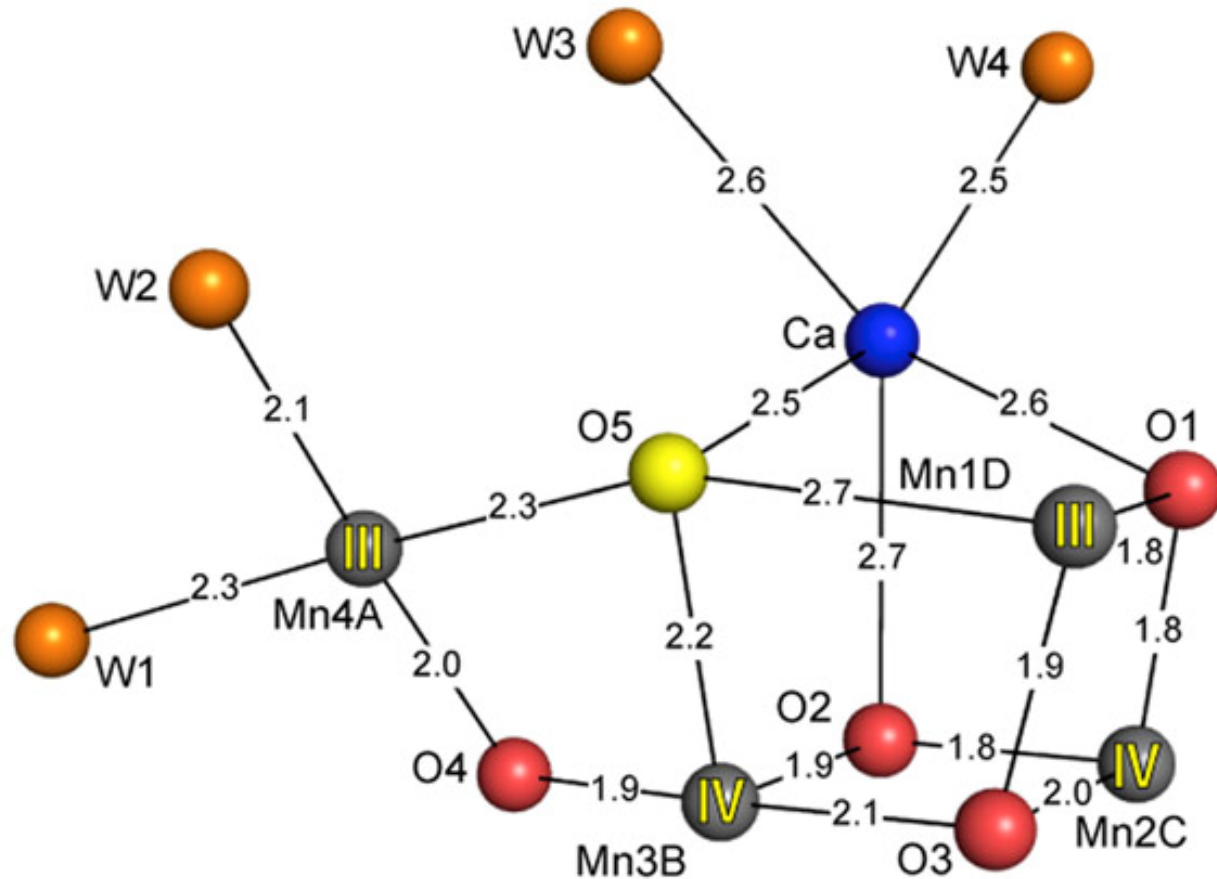
\*

Yasufumi Umena, Keisuke Kawakami, Jian-Ren Shen & Nobuo Kamiya (2011) Crystal structure of oxygen-evolving photosystem II at a resolution of 1.9 Å, Nature 473 (7345): 55–60.

<http://www.nature.com/nature/journal/v473/n7345/full/nature09913.html>doi:10.1038/nature09913

Figure 1: Overall structure of PSII dimer from *T. vulcanus* at a resolution of 1.9 Å

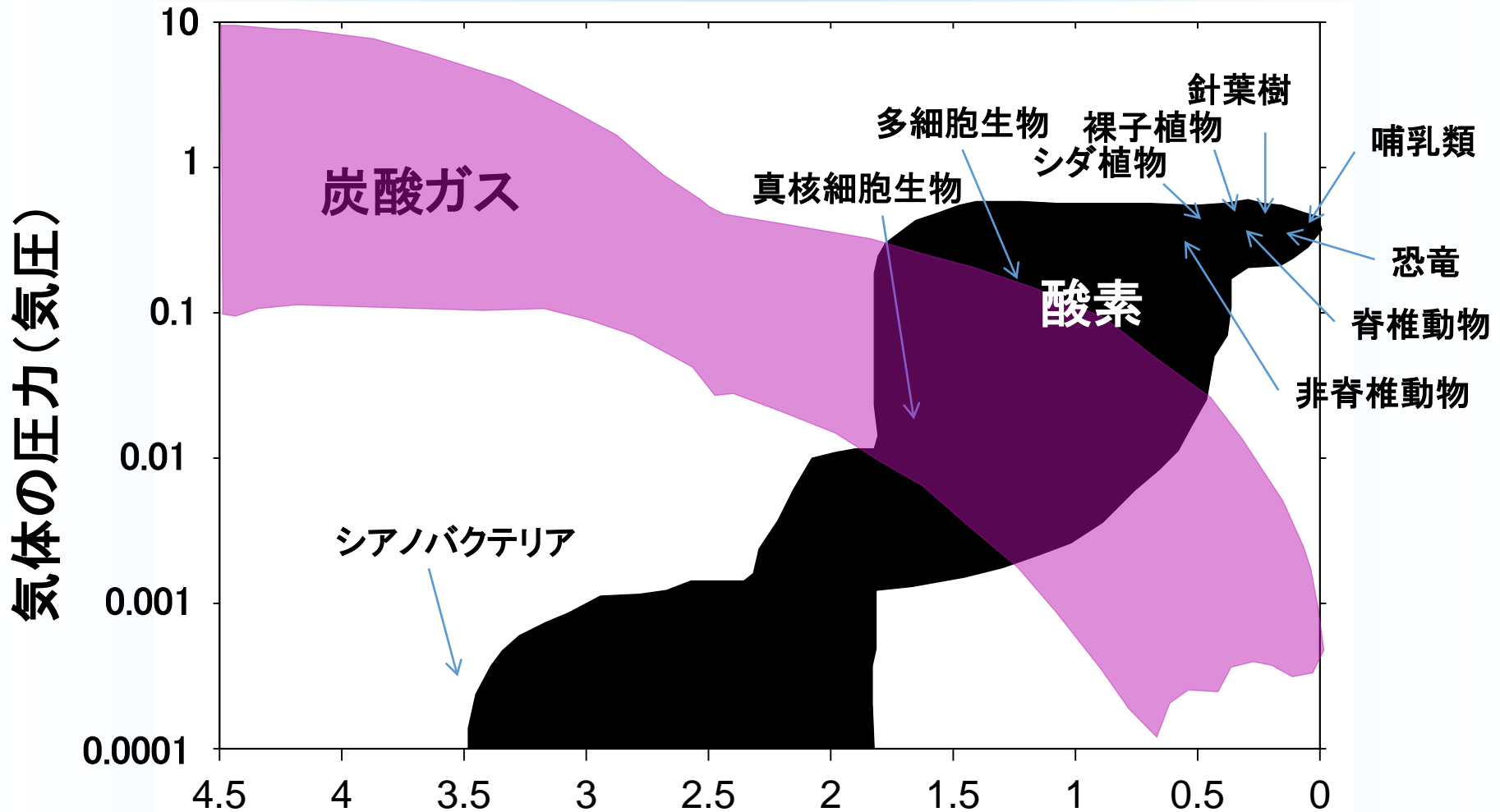
# 水を酸化して酸素を発生する $Mn_4CaO_5$ クラスターの構造



\*

Michihiko Suga, Fusamichi Akita, Kunio Hirata, Go Ueno, Hironori Murakami, Yoshiaki Nakajima, Tetsuya Shimizu, Keitaro Yamashita, Masaki Yamamoto, Hideo Ago & Jian-Ren Shen  
Native structure of photosystem II at 1.95 Å resolution viewed by femtosecond X-ray pulses  
Nature 517, (2015)  
<https://www.nature.com/articles/nature13991>  
Fig1-d

# 光合成による大気中酸素の蓄積

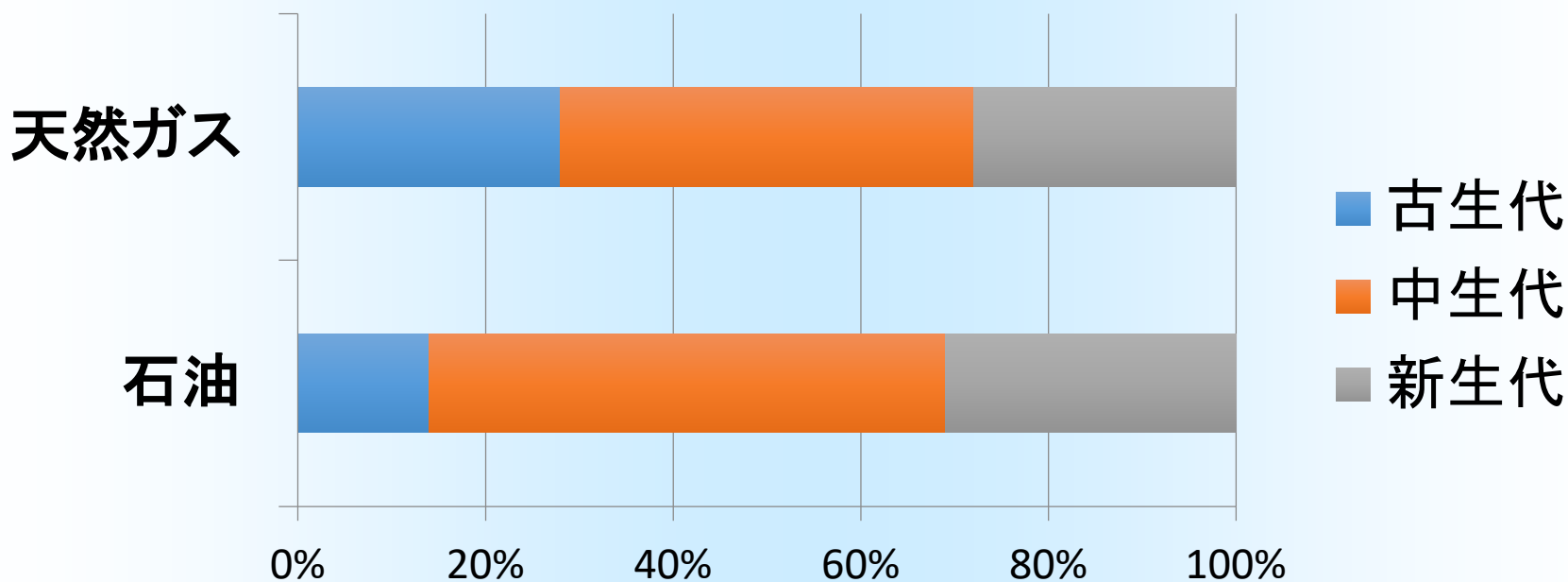


現在からさかのぼった時間(10億年単位)

James F. Kasting (1993) Earth's Early Atmosphere, Science 259(5097):920-926,  
p.922 Fig.2 [CO<sub>2</sub>] and p.923 Fig.4 [O<sub>2</sub>]

<http://www.sciencemag.org/content/259/5097/920.abstract?sid=d38ea70d-4810-46c4-8f64-772fb91aa61a>を元に作成

# 石油・石炭・天然ガスの起源



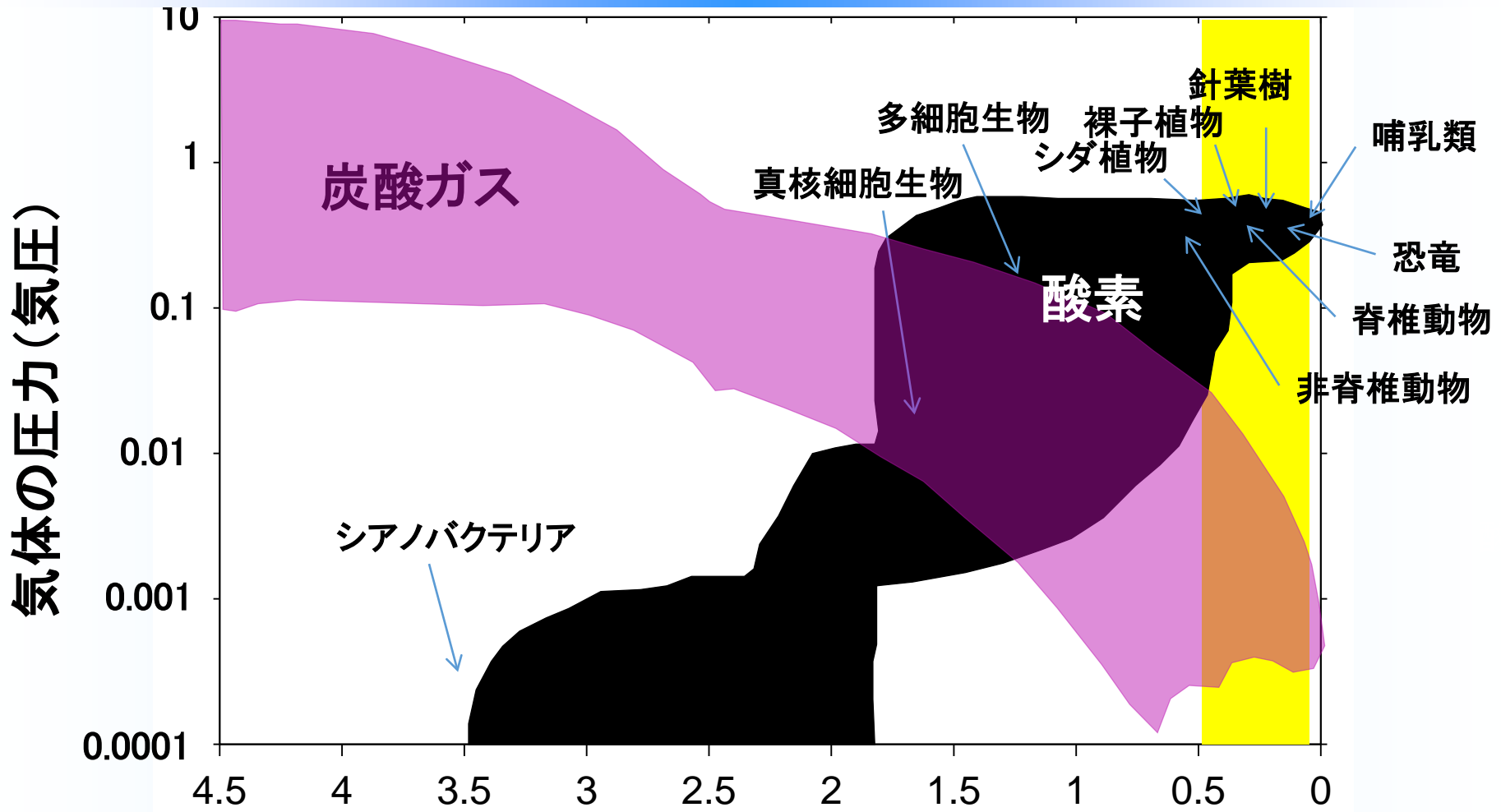
石炭は古生代石炭紀(約3億5千万年前)頃から

古生代: 5~2億年前

中生代: 2億~6600万年前、恐竜生息

新生代第3世紀: 6500万年前~160万年前

# 光合成による大気中酸素の蓄積



現在からさかのぼった時間(10億年単位)

James F. Kasting (1993) Earth's Early Atmosphere, Science 259(5097):920-926,

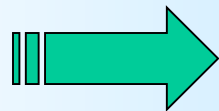
p.922 Fig.2 [CO<sub>2</sub>] and p.923 Fig.4 [O<sub>2</sub>]

<http://www.sciencemag.org/content/259/5097/920.abstract?sid=d38ea70d-4810-46c4-8f64-772fb91aa61a>を元に作成

# 化石資源の生成と消費

- ・5億年～160万年前 : 化石資源の生成  
(石油・天然ガス・石炭など)
- ・20世紀・21世紀の200年間でほぼ消費？

1日に換算すると、0.03秒で使い切る！



地球史上、人類史上  
極めて特殊な時期！

# 講義内容

[1] エネルギーと生活

[2] 光合成と化石資源

[3] 人工光合成の可能性と  
水素エネルギー

[4] 光触媒による水からの水素製造

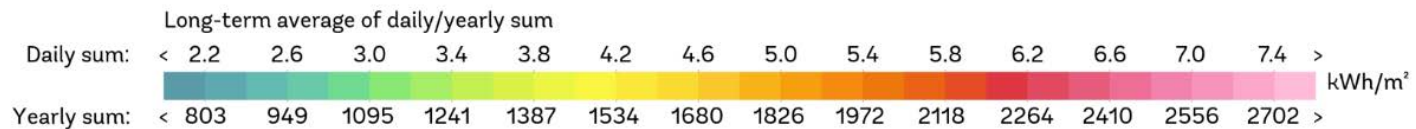
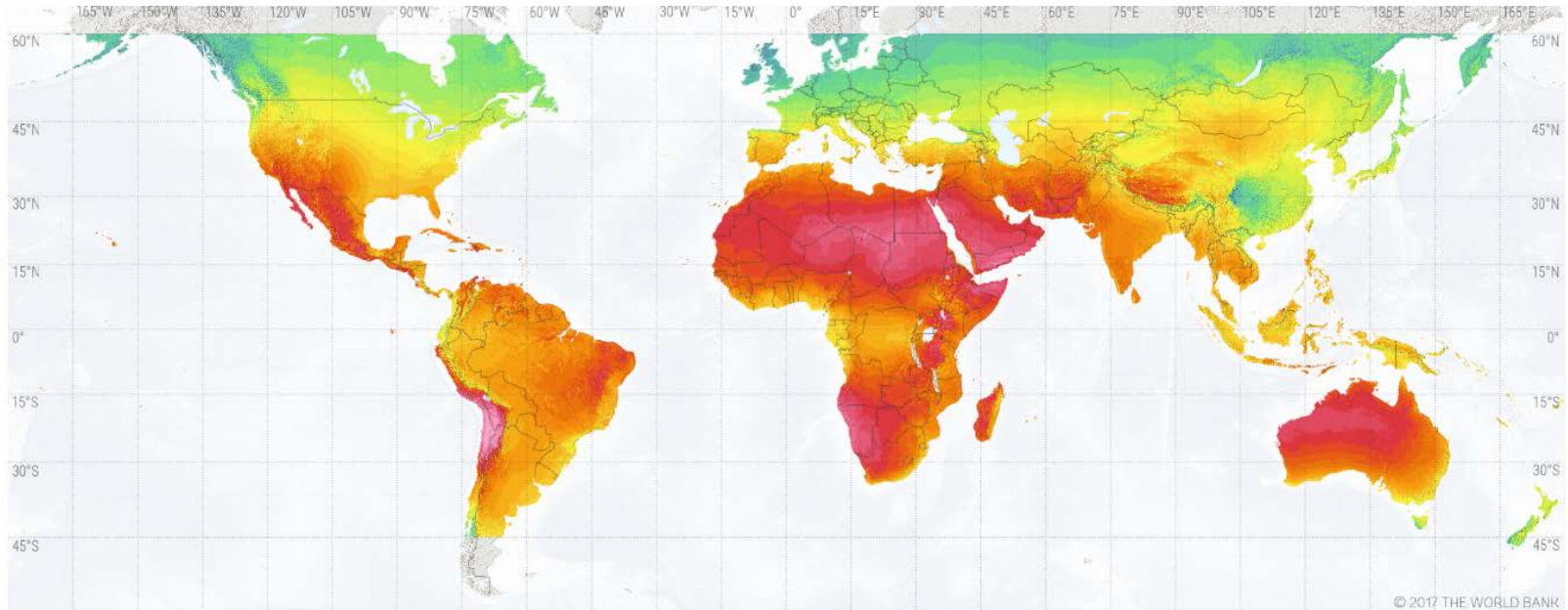
# 太陽エネルギー量(ジュール/年)

- ・地球表面への供給量  $3.0 \times 10^{24}$
- ・人類のエネルギー消費量  $5.5 \times 10^{20}$
- ・地球上の光合成量  $3.0 \times 10^{21}$
- ・全化石資源量 地球表面供給量  $\times 10$ 日

地球上の太陽エネルギーの約0.02%  
を捕らえればよい。

# 太陽エネルギー分布

## SOLAR RESOURCE MAP GLOBAL HORIZONTAL IRRADIATION



This map is published by the World Bank Group, funded by ESMAP, and prepared by Solargis. For more information and terms of use, please visit <http://globalsolaratlas.info>.

© 2017 The World Bank, Solar resource data: Solargis  
CC BY 3.0 IGO

# 光合成と化学工業製品の比較

**光合成**                      **4000 億トン/年**

---

**石油精製**                      **37 億トン/年**

**アンモニア製造**                      **2 億トン/年**

**硫酸製造**                      **2 億トン/年**

# 太陽エネルギーを将来の主要な一次エネルギー源と考えるならば・・・

## ・超大面积に展開可能な技術

例えば2050年に人類の消費エネルギーの  
**1/3**を太陽エネルギーで賄うと仮定し、

太陽エネルギー変換プラント(効率**10%**)を  
 $5 \text{ km} \times 5 \text{ km} = 25 \text{ km}^2$ でつくと考えると

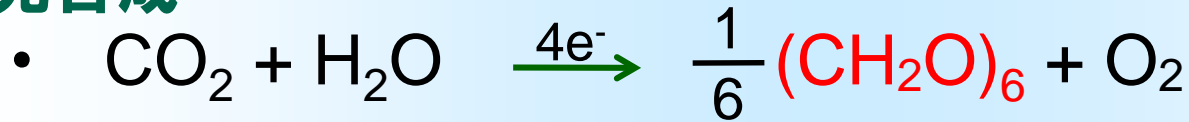
約10,000個つくる必要がある。

## ・輸送・貯蔵可能なエネルギー形態

水素・メタノール・炭化水素(メタン)・アンモニア等  
の化学物質

# エネルギー蓄積型光化学反応(人工光合成)の例

## ・光合成



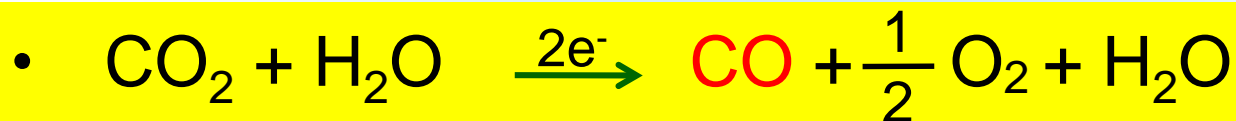
$$\Delta G^0_{298} \\ 479 \text{ kJ/mol}$$

## ・水分解

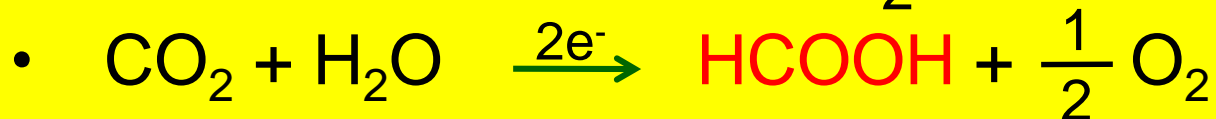


$$237 \text{ kJ/mol}$$

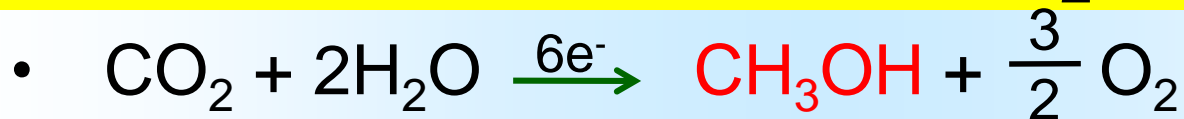
## ・二酸化炭素還元



$$257 \text{ kJ/mol}$$



$$270 \text{ kJ/mol}$$

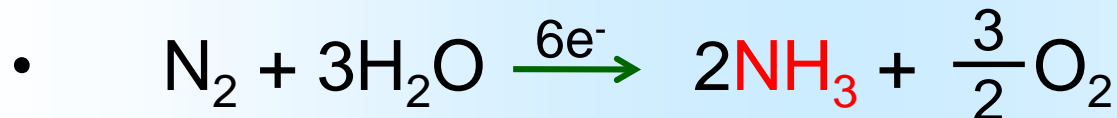


$$702 \text{ kJ/mol}$$



$$818 \text{ kJ/mol}$$

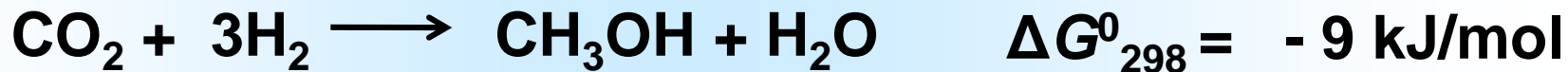
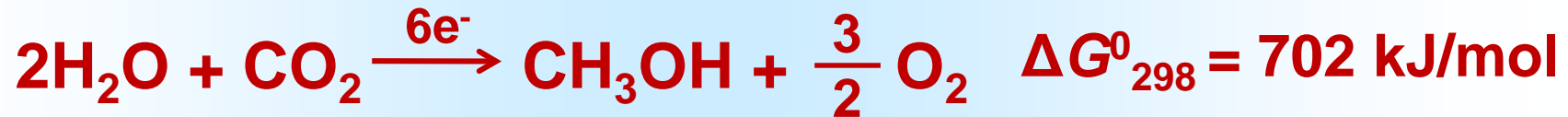
## ・窒素還元



$$678 \text{ kJ/mol}$$

# 人工光合成型反応のエネルギー変化の詳細

## • 二酸化炭素と水からのメタノール合成



# 水素エネルギー



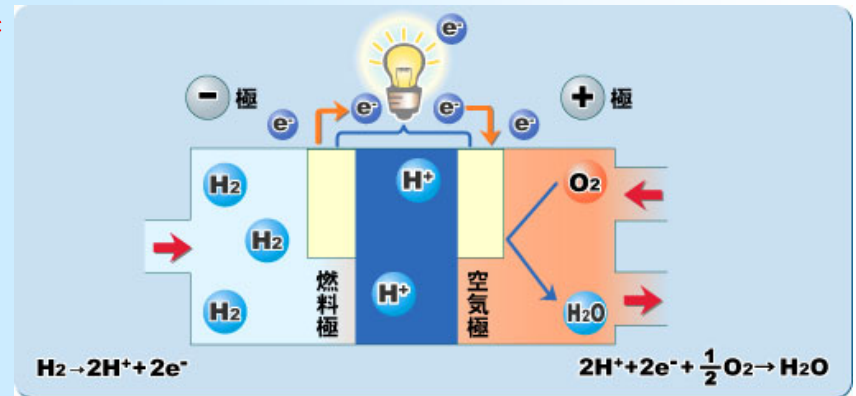
$$\Delta G^0 = 237 \text{ kJ/mol}$$

水素の燃焼によりエネルギーを取り出しても二酸化炭素等は発生せず、もとの水に戻るだけ。

燃料電池.net  
<http://xn--qevu4mf0e768b.net/about/shikumi.html>  
発電の原理 ref.20180328



\*

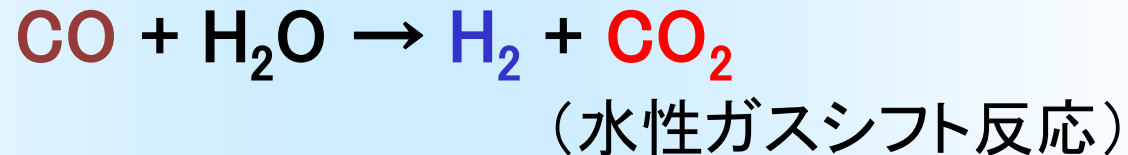
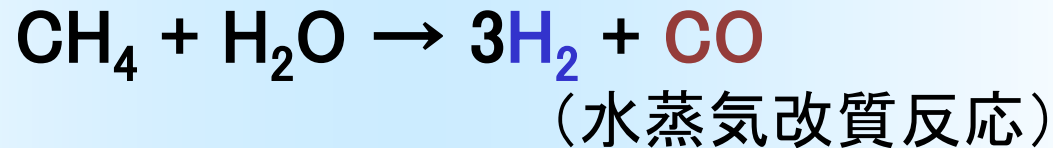
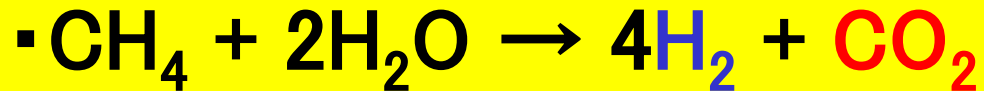


## 燃料電池の原理

# 水素の製造

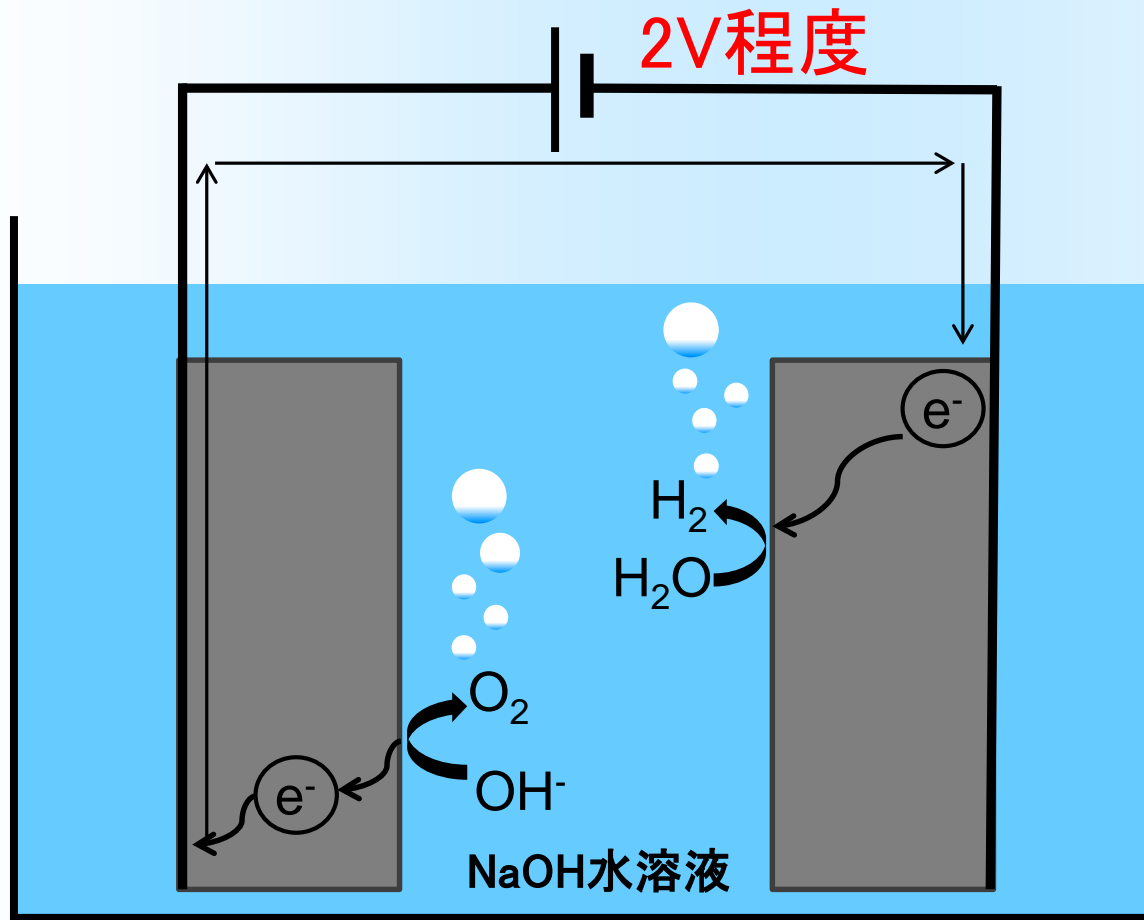
水素は、化石資源ではない！

現状：化石資源由来の水素



地球上でCO<sub>2</sub>を生成しない水素源はH<sub>2</sub>Oだけ

# 水の電気分解



白金電極  
[陽極]

白金電極  
[陰極]

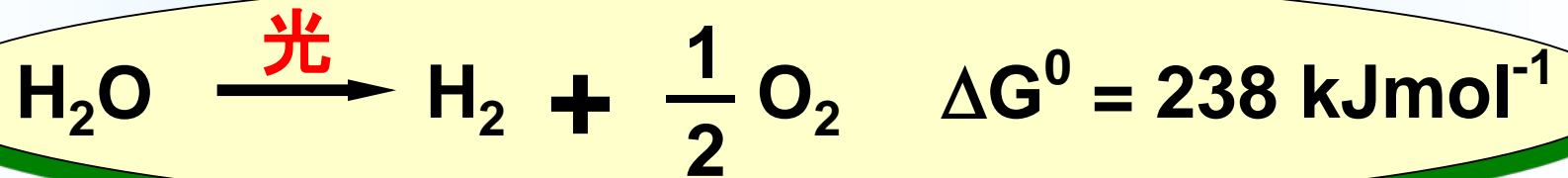
電気エネルギー

火力発電所

原子力発電所

水力発電所

太陽エネルギー？



・ 太陽電池 + 電気分解

# 太陽電池－水電気分解システム(米国:ミシガン) ジェネラル・モーターズ



\*

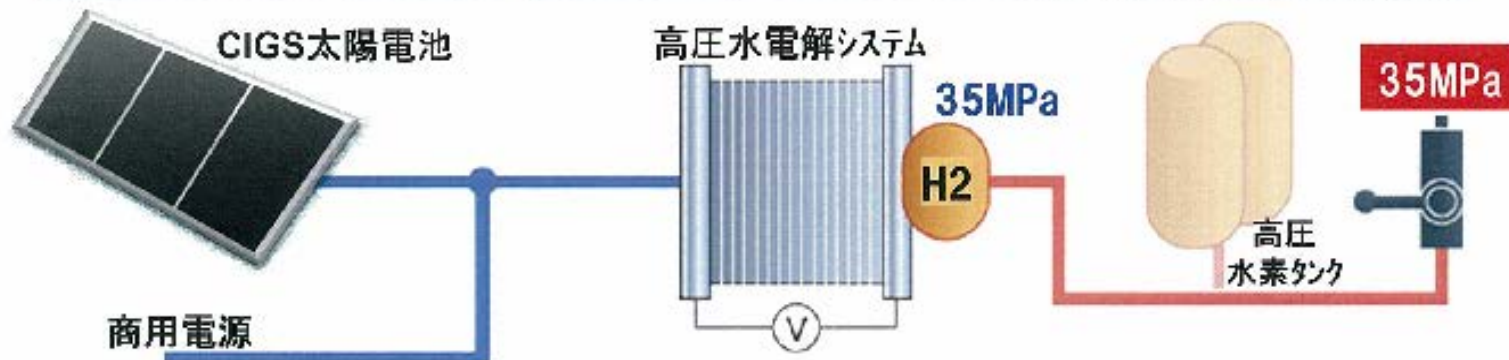
James A. Spearot (GM)

# 太陽電池－水電気分解システム(米国:カリフォルニア) ホンダ

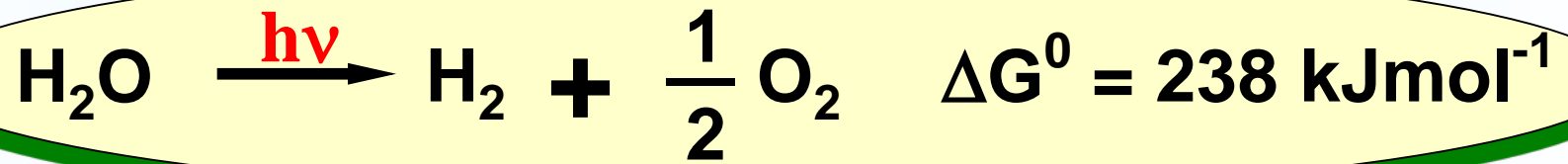
SHS2



Honda R&D Torrance, CA

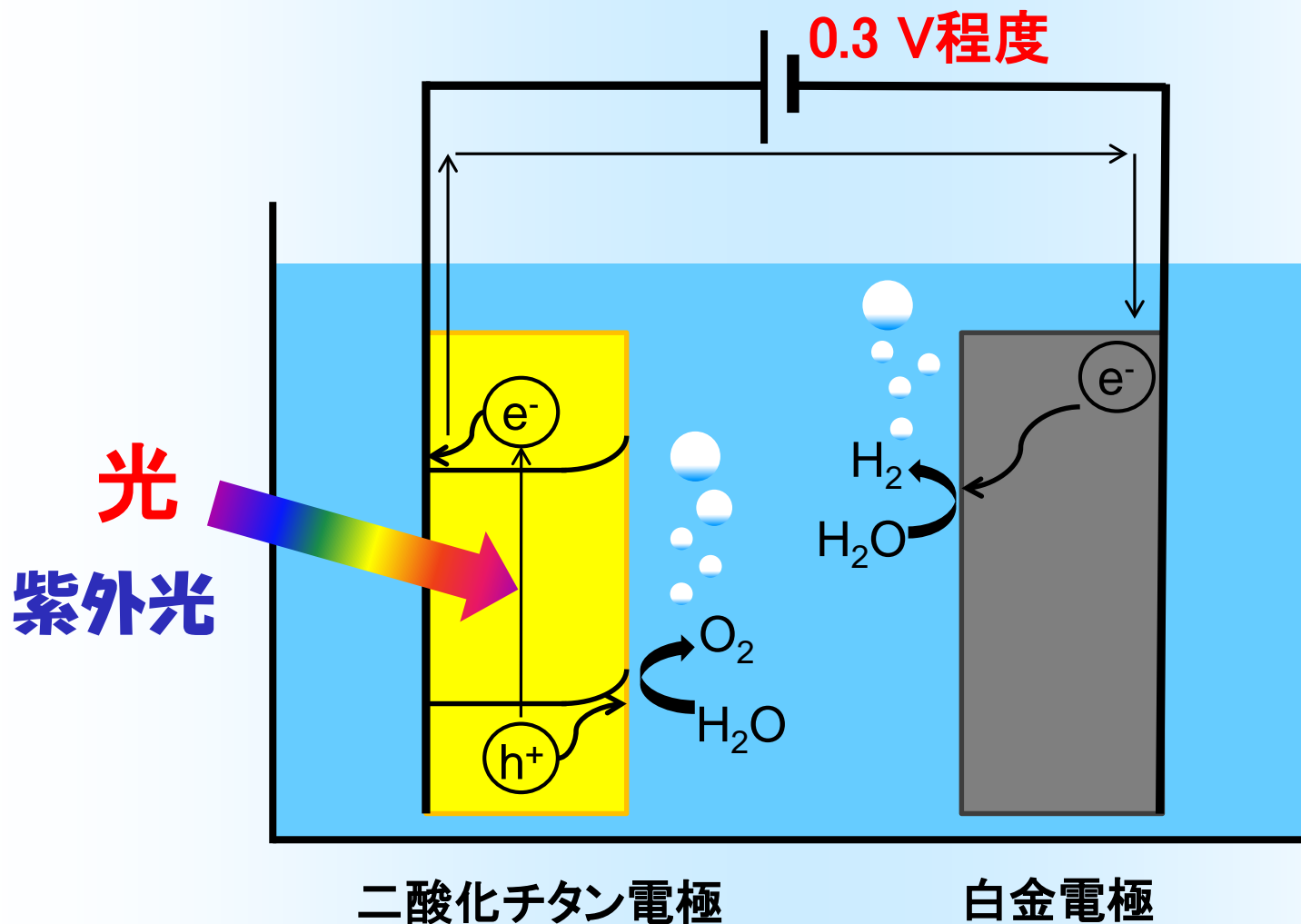


\*

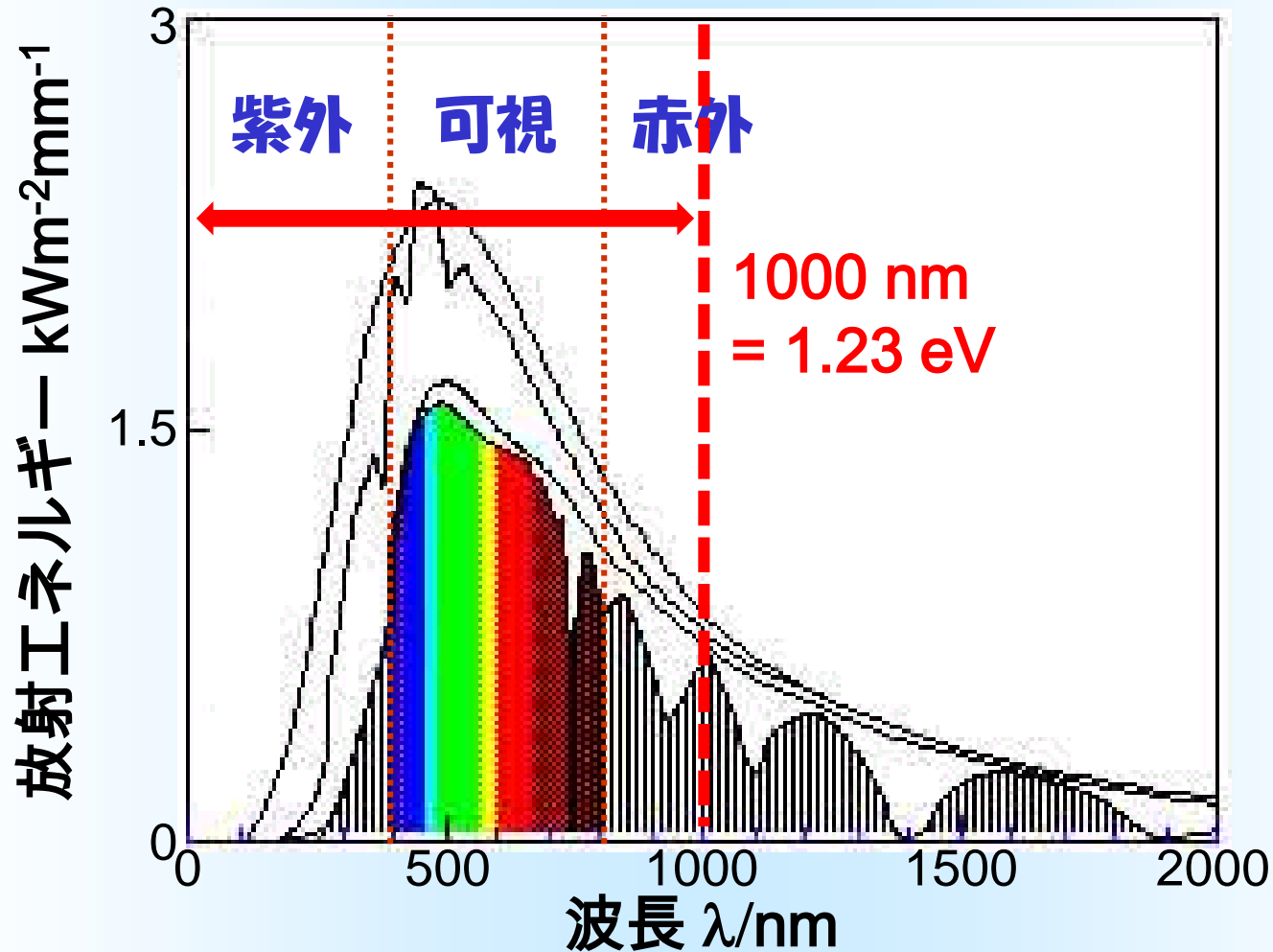


- ・ 太陽電池 + 電気分解
- ・ 光電気化学電池

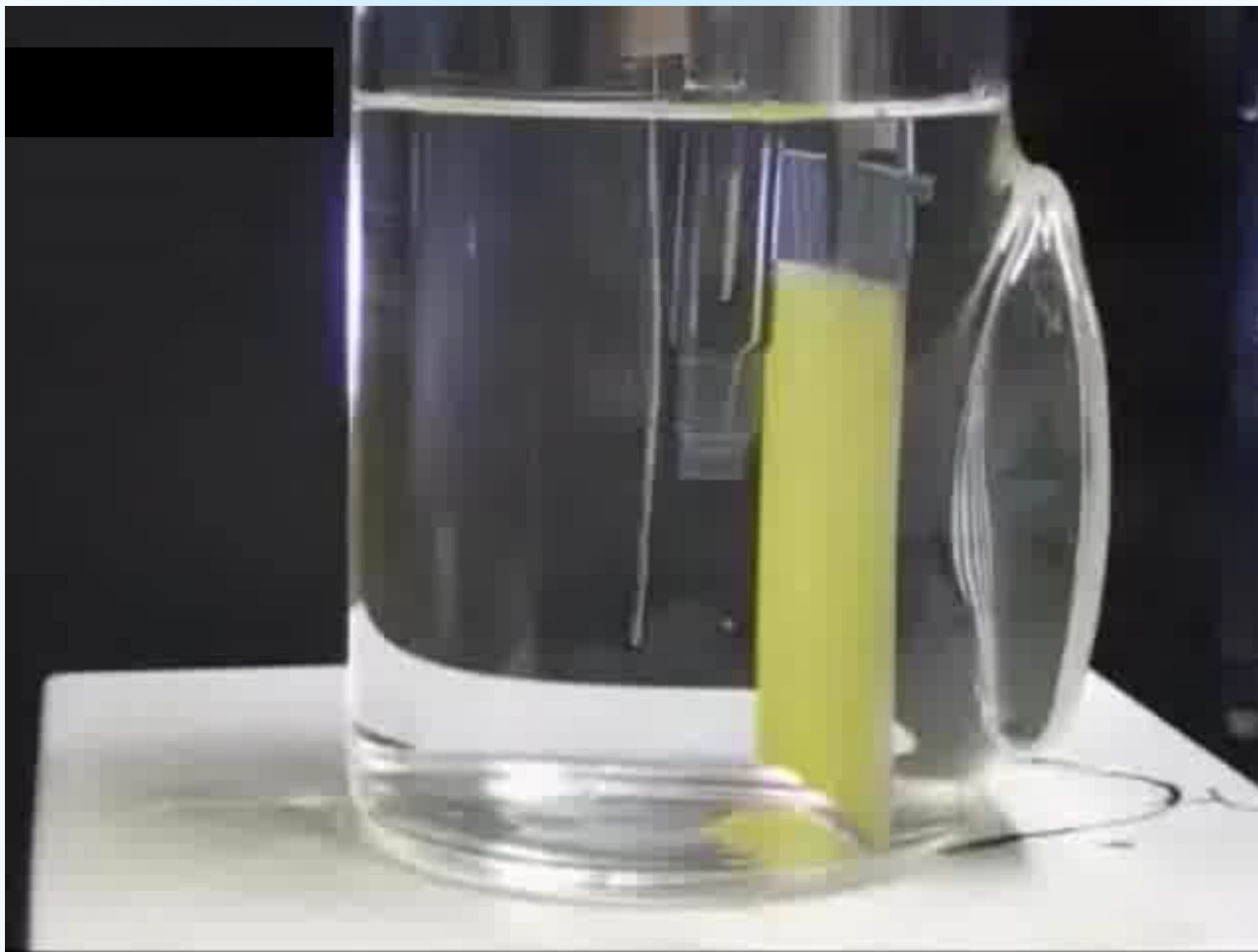
# 水の光電気化学分解 (ホンダ-フジシマ効果)



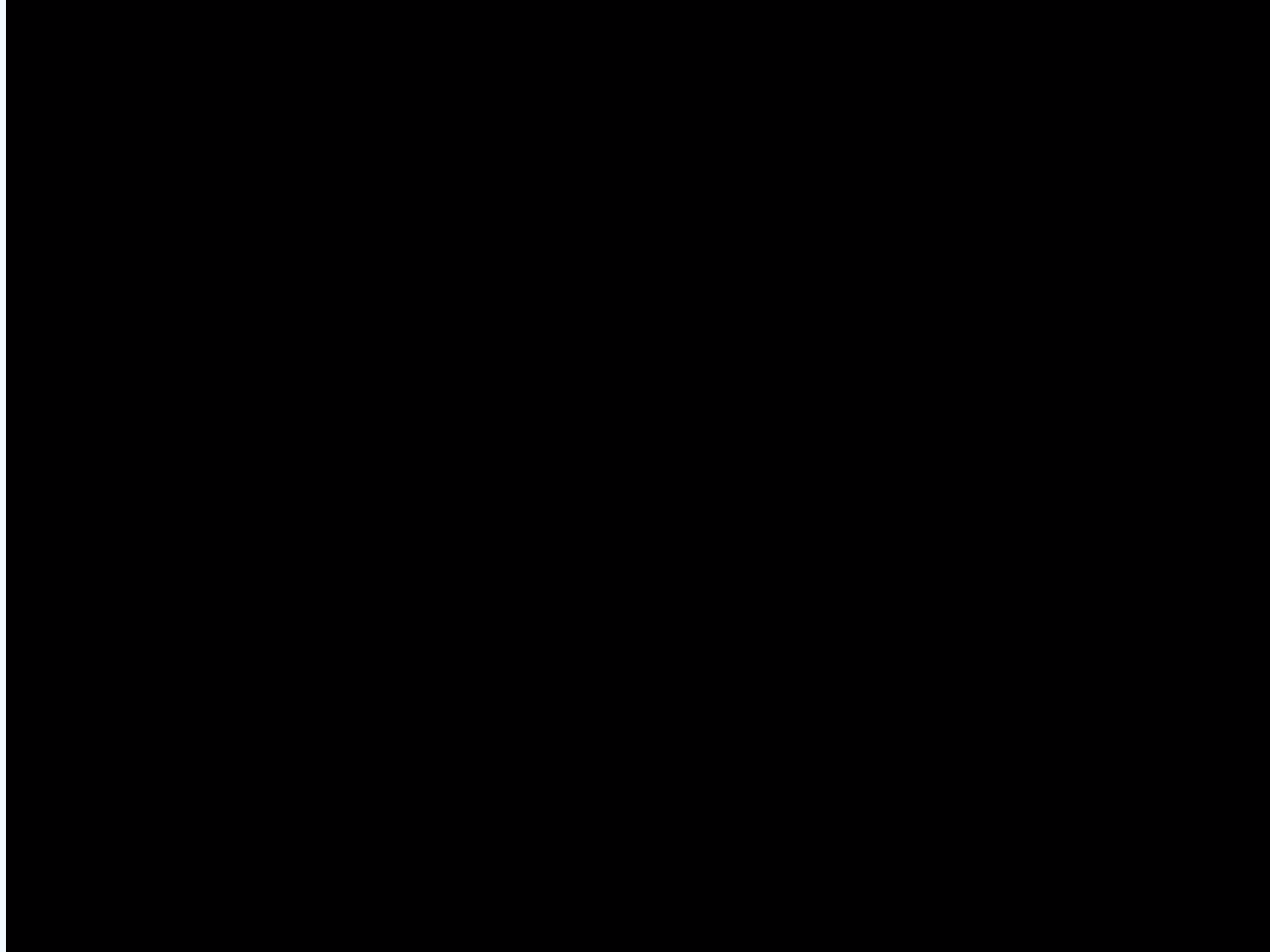
# 太陽エネルギーの分布



# TaON光陽極 + Pt陰極を用いた水の電気分解



# TaON光陽極 + Pt陰極を用いた水の電気分解



\* 京都大学阿部竜氏撮影

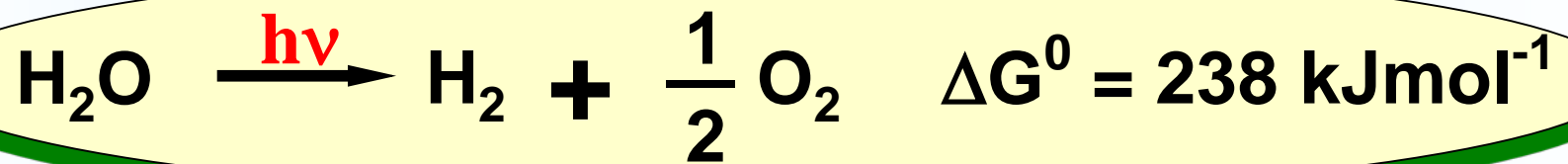
# 講義内容

[1] エネルギーと生活

[2] 光合成と化石資源

[3] 人工光合成の可能性と  
水素エネルギー

[4] 光触媒による水からの水素製造



- ・ 太陽電池 + 電気分解
- ・ 光電気化学電池
- ・ 人工光合成 (光触媒)

無機固体材料

→ 金属錯体

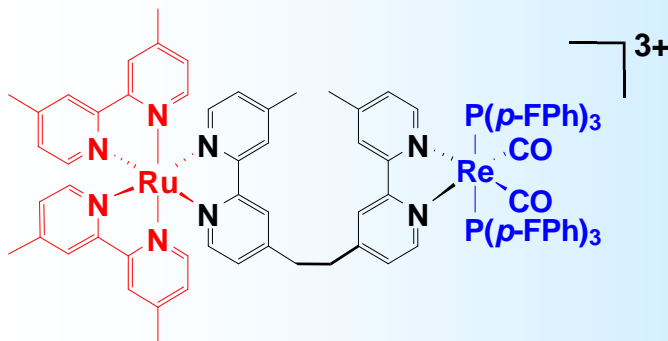
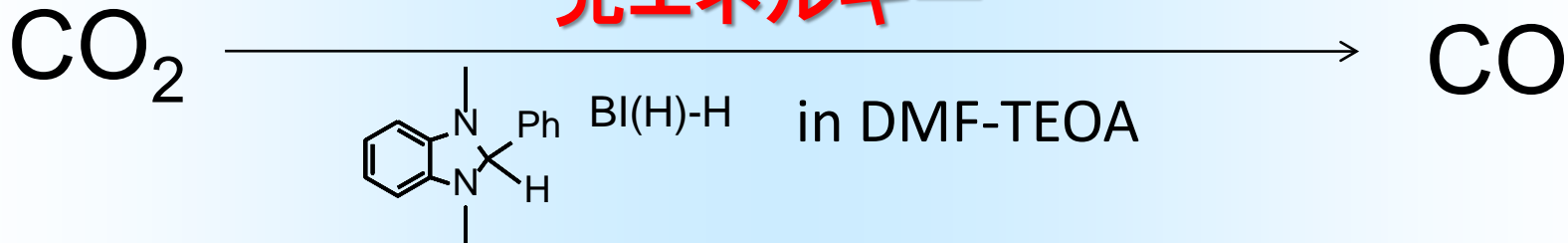
有機物

バイオ材料

→ 現在、世界中で多くの研究

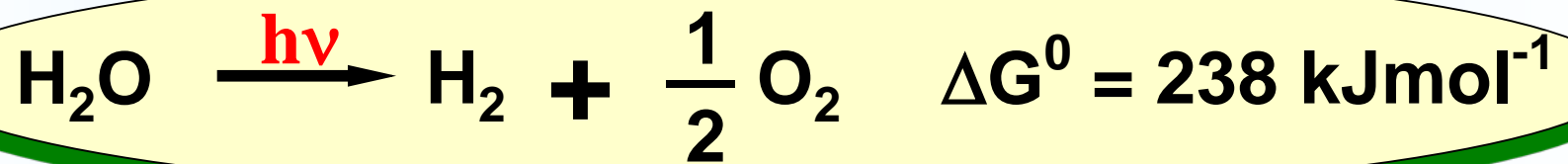
# 金属錯体を用いた二酸化炭素の還元

光エネルギー



東京工業大学  
石谷治先生

J. Catal. 2013, 135, 22.



- ・ 太陽電池 + 電気分解
- ・ 光電気化学電池
- ・ 人工光合成 (光触媒)

無機固体材料

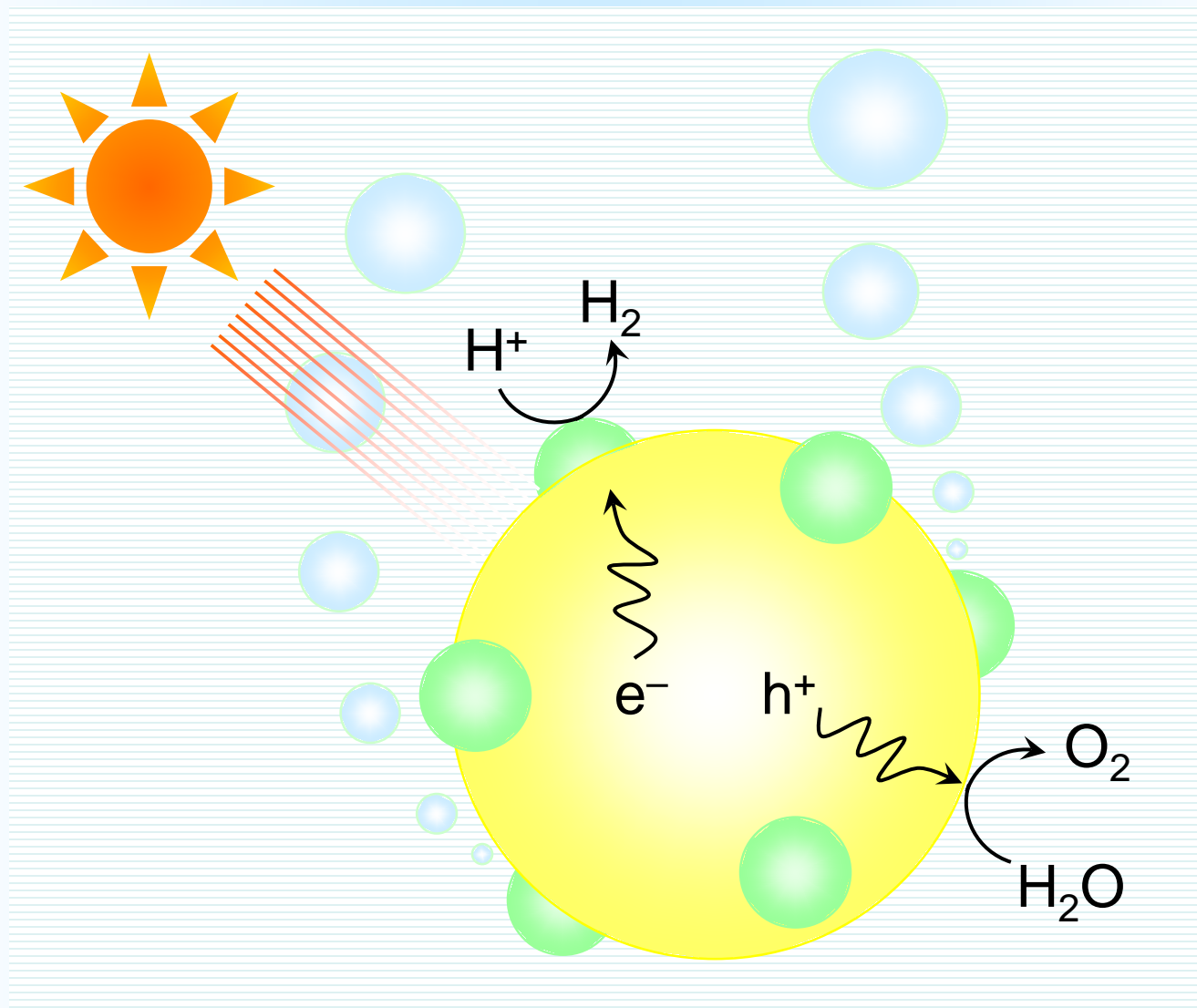
金属錯体

有機物

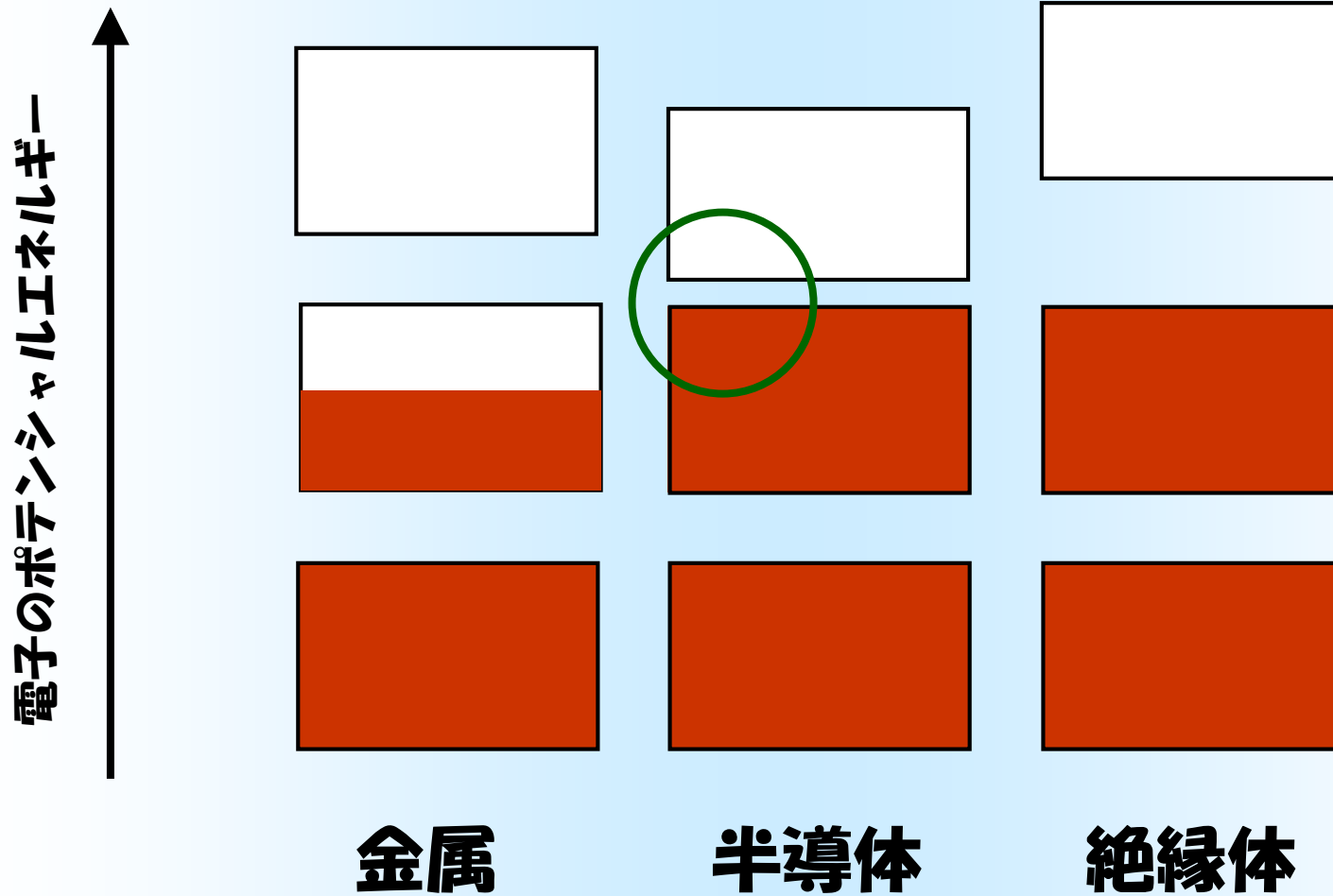
バイオ材料

→ 現在、世界中で多くの研究

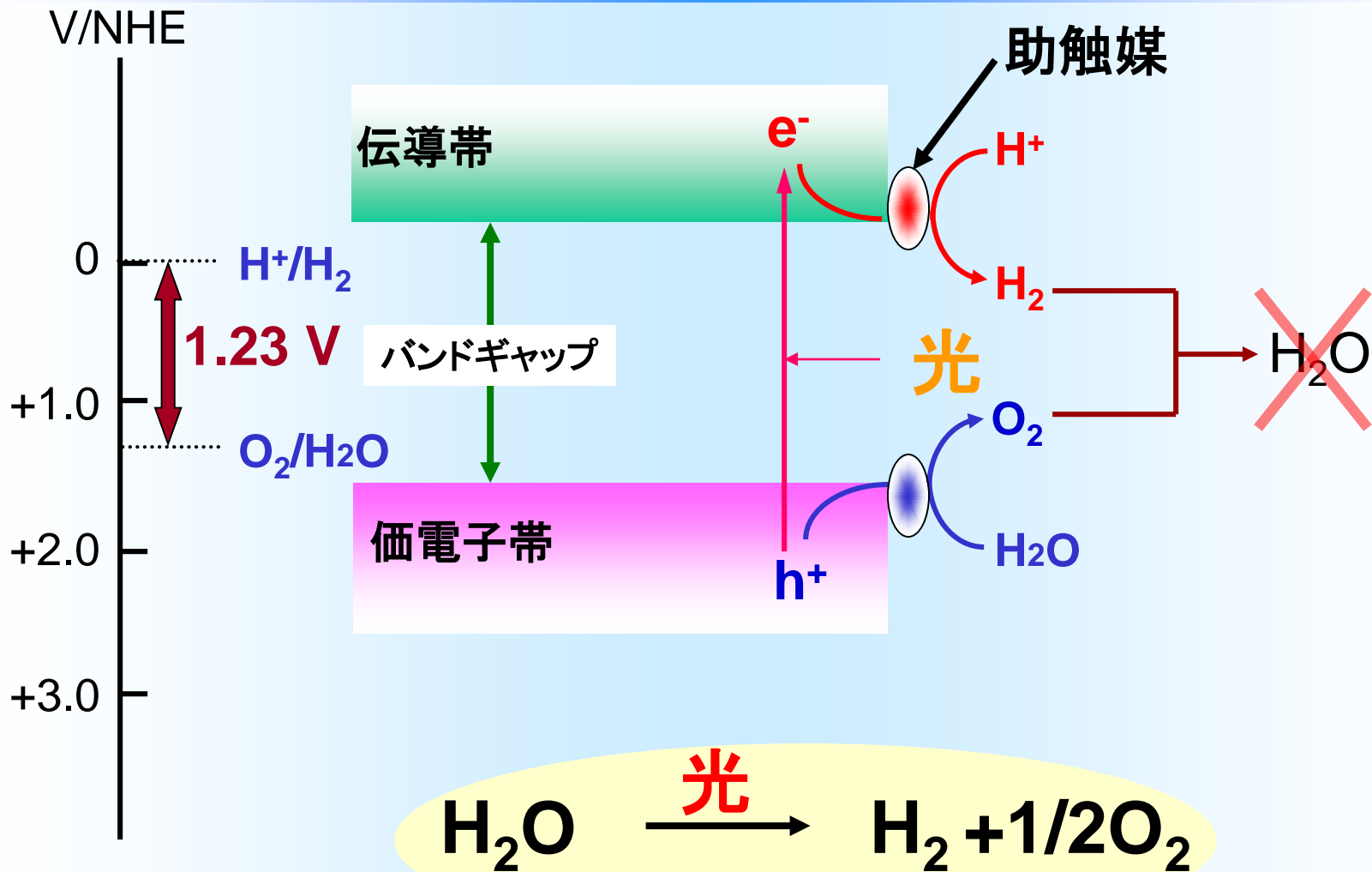
# 水分解光触媒のイメージ図



# 固体の電子バンド

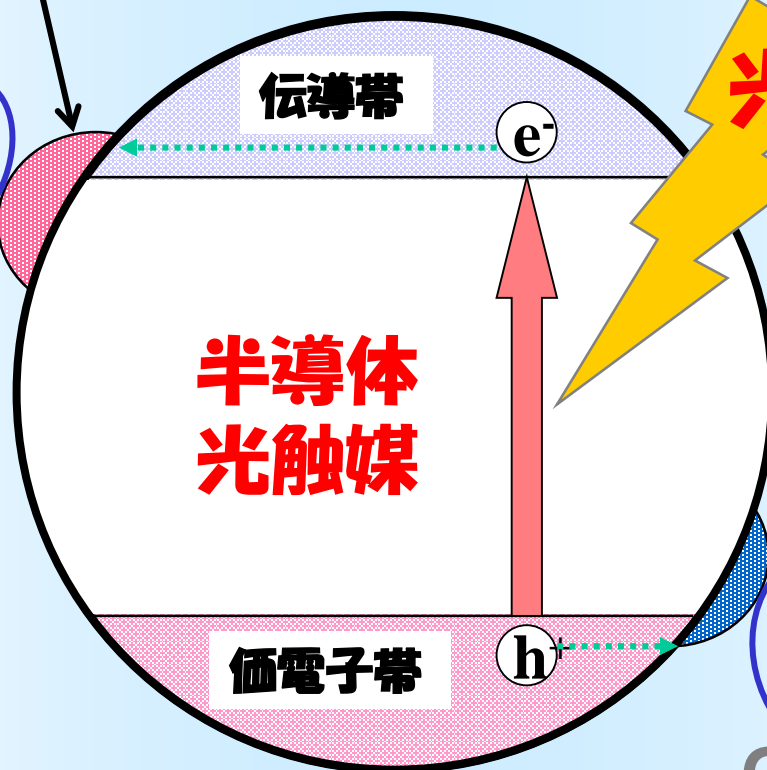
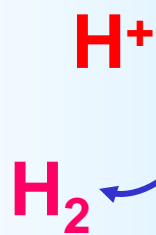


# 水の光触媒分解の基本原理



# 水分解光触媒の模式図

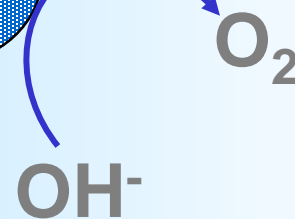
水素生成助触媒



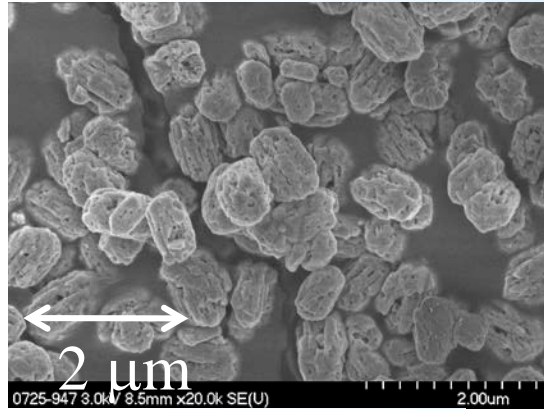
半導体  
光触媒

光

酸素生成助触媒  
(無くても良い)



# 紫外光による水の光分解 ( $\text{Rh}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3/\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Zn}$ )



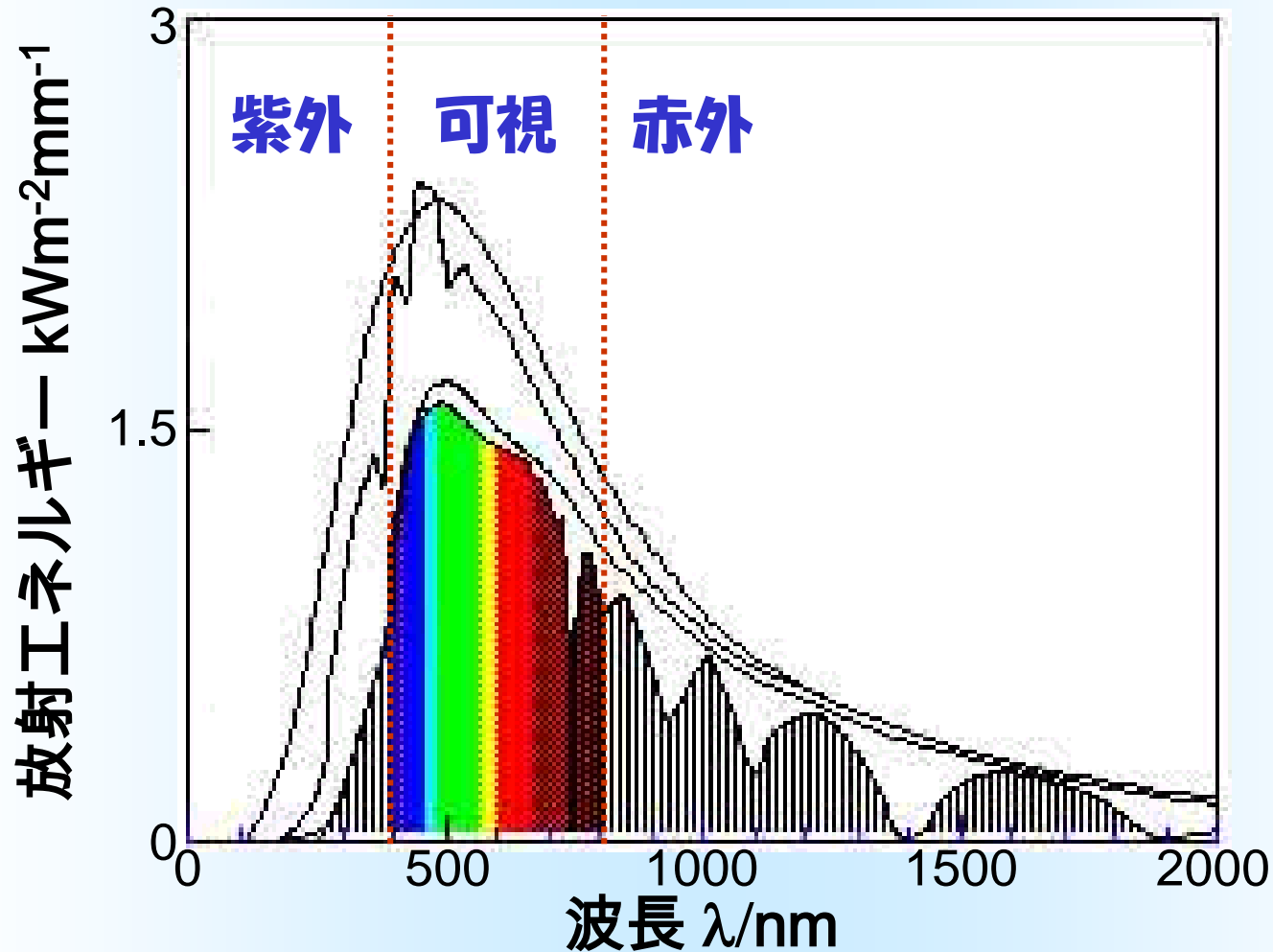
**30 mmolH<sub>2</sub>/h**  
**15 mmolO<sub>2</sub>/h**

**量子収率 =**  
**70 %**  
**at 254 nm**

\*

**酒多喜久先生(山口大)**

# 太陽エネルギーの分布



# 可視光を吸収する光触媒材料



BaTaO<sub>2</sub>N

Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>

LaTaON<sub>2</sub>

LaTiO<sub>2</sub>N

SrTaO<sub>2</sub>N

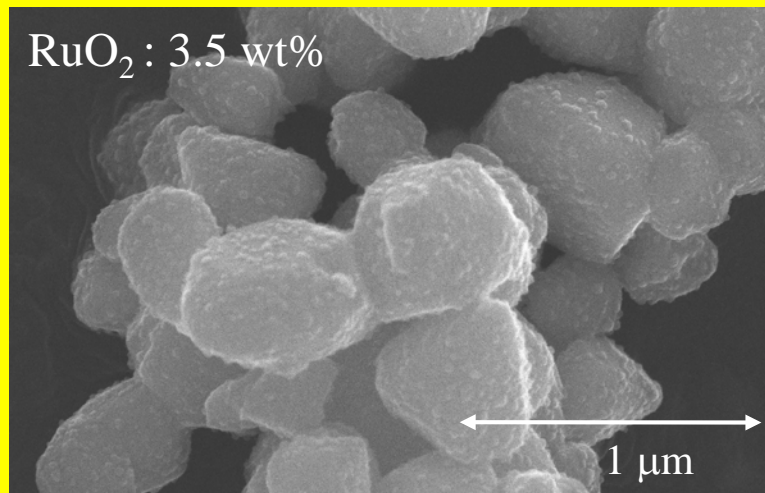
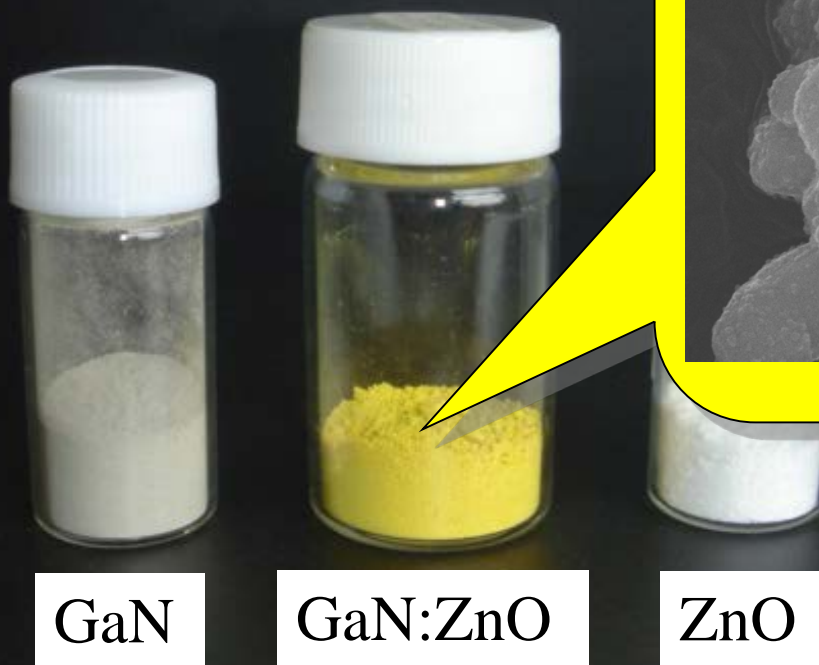
CaTaO<sub>2</sub>N

Li<sub>2</sub>LaTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub>N

CaLaTiON

Oxide

# GaN:ZnO 固溶体光触媒

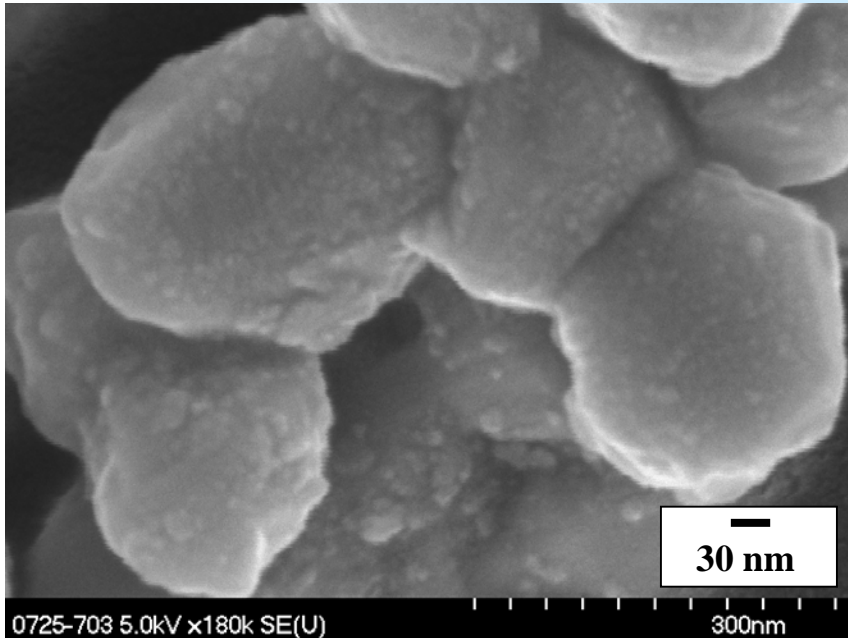


# GaN:ZnO 光触媒の金属酸化物による種々の修飾の効果

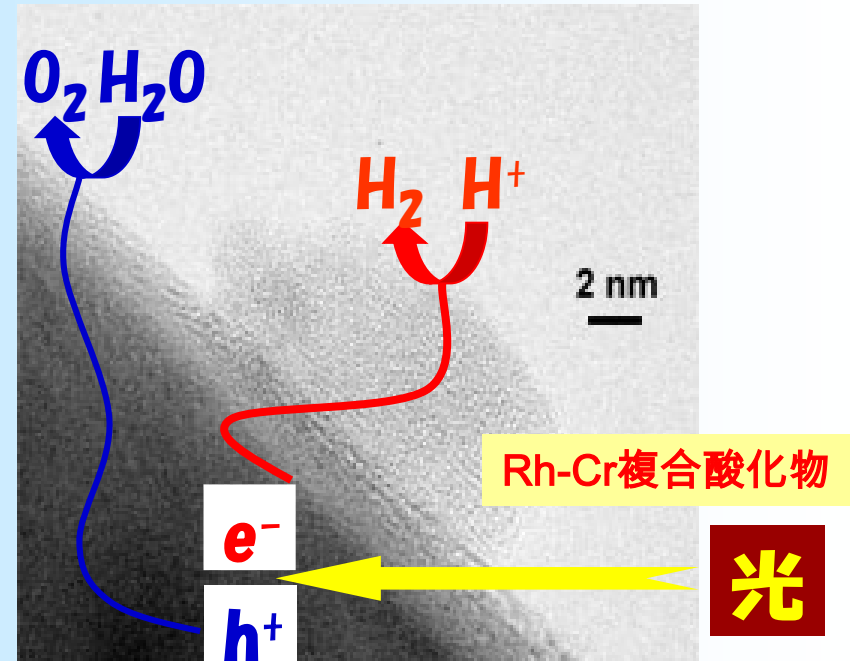
金属酸化物 (1 wt%)	活性/ $\mu\text{mol h}^{-1}$		活性/ $\mu\text{mol h}^{-1}$	
	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
なし	0	0		
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0	<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の共担持</b>	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0	73	36
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	2	0	48	24
NiO	126	57	685	336
CuO	2	0	585	292
RuO <sub>2</sub>	71	27	181	84
Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50	2	3835	1988
PdO	1	0	205	96
Ag <sub>2</sub> O	0	0	11	2.3
IrO <sub>2</sub>	9	3	41	17
PtO	1	0	775	357

# Rh-Cr酸化物共担持GaN:ZnO光触媒の電子顕微鏡写真

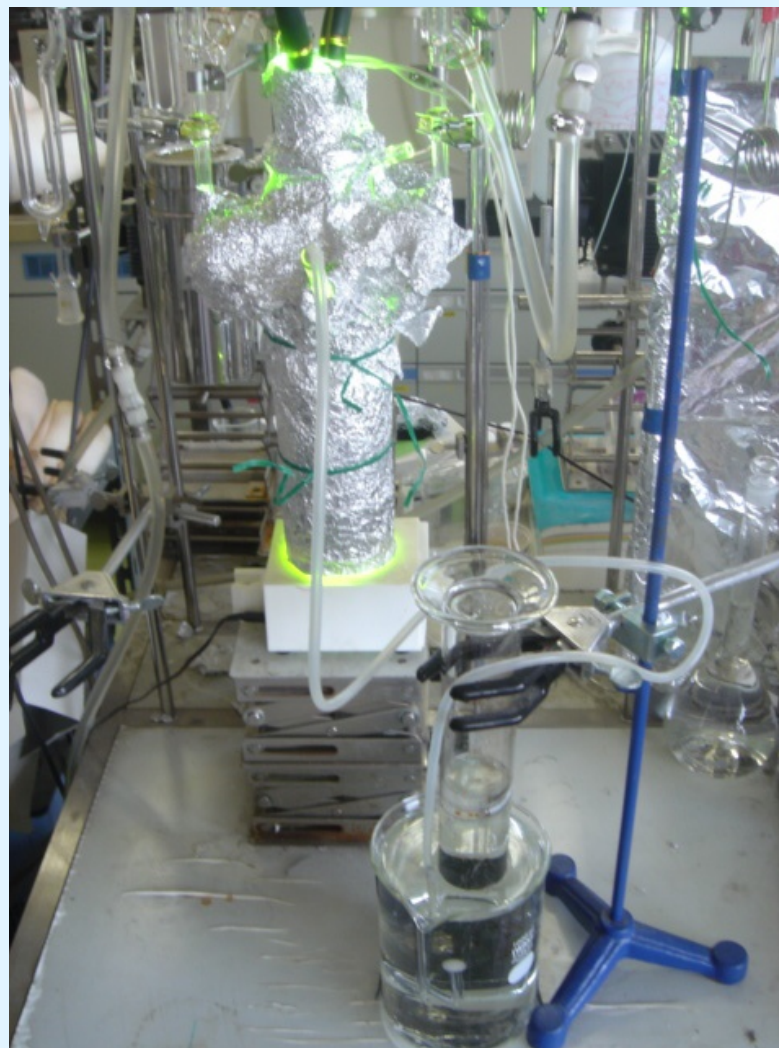
## 走査型電子顕微鏡像



## 透過型電子顕微鏡像

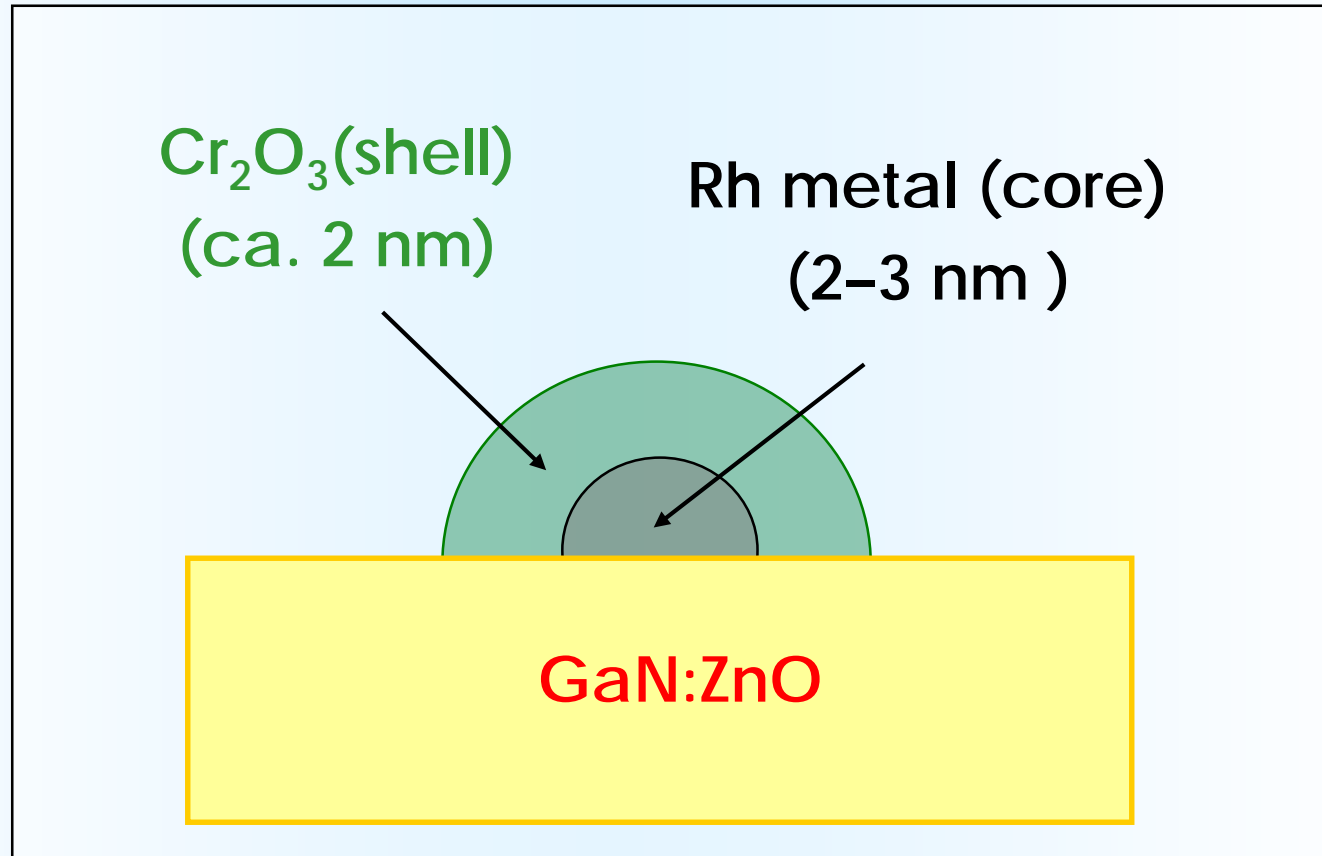


# Rh-Cr酸化物共担持GaN:ZnO光触媒による水分分解

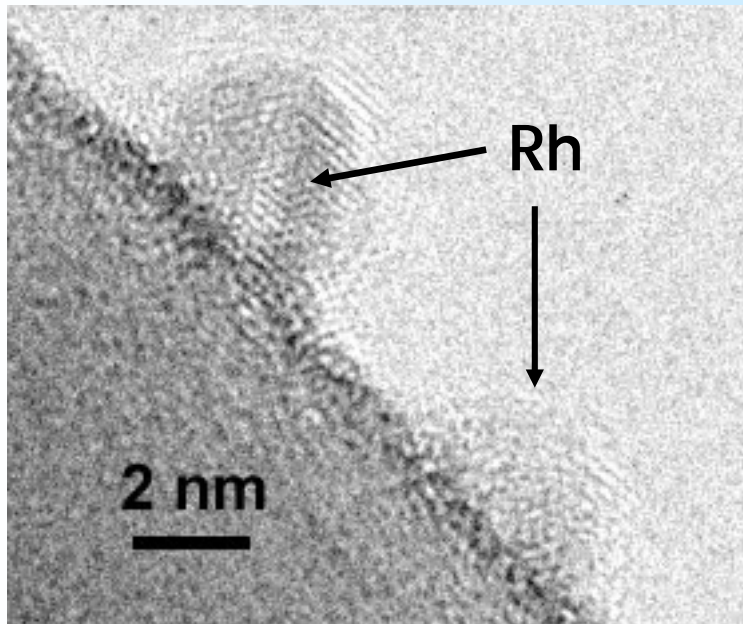




# コア・シェル構造を持つ光触媒 Rh/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-GaN:ZnO

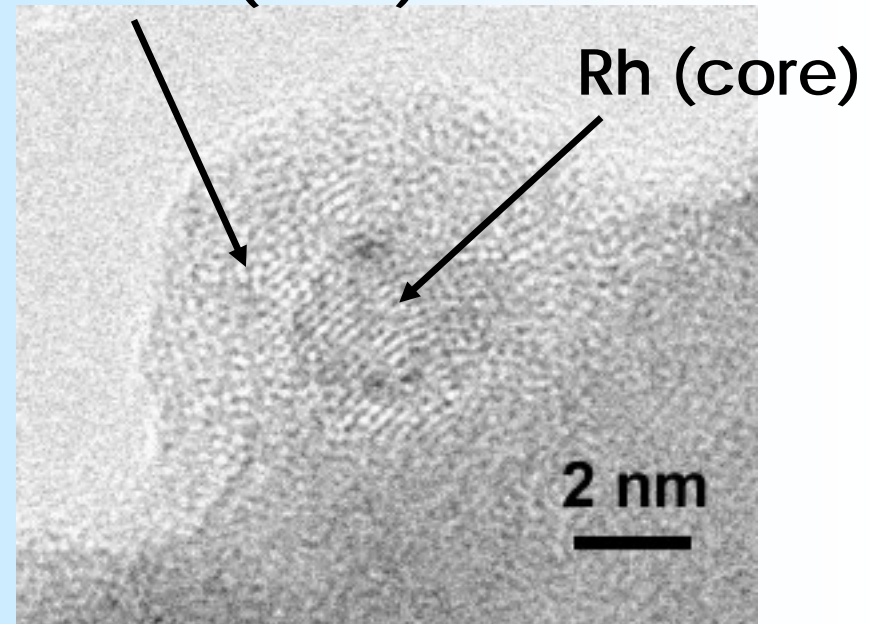


# 高分解能透過電子顯微鏡像



Rh/GaN:ZnO

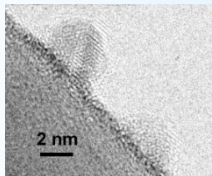
Cr oxide (shell)



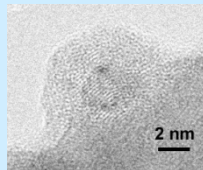
Cr oxide/Rh/GaN:ZnO

# 修飾GaN:ZnOによる水分解反応

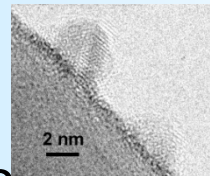
Rh



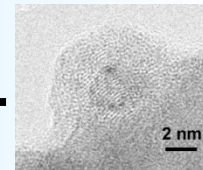
Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Rh



Rh

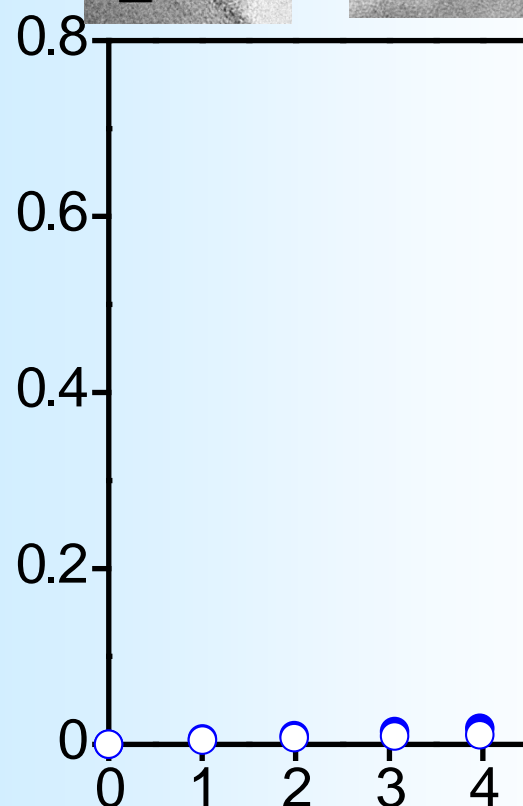
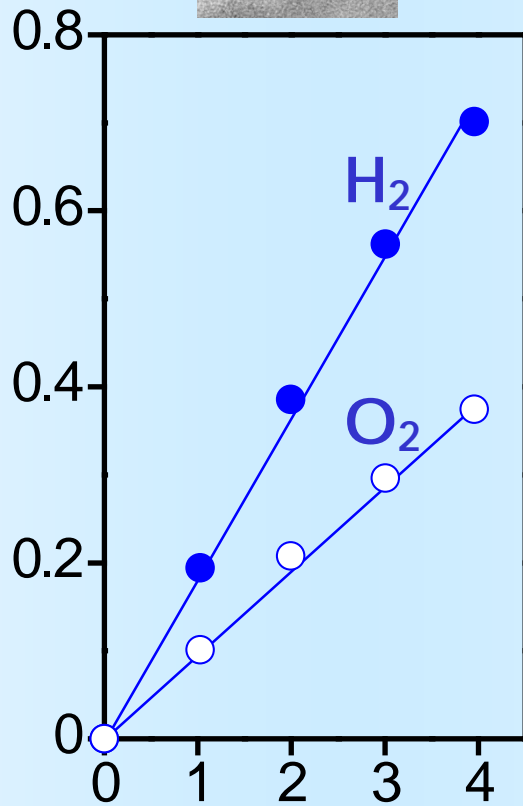
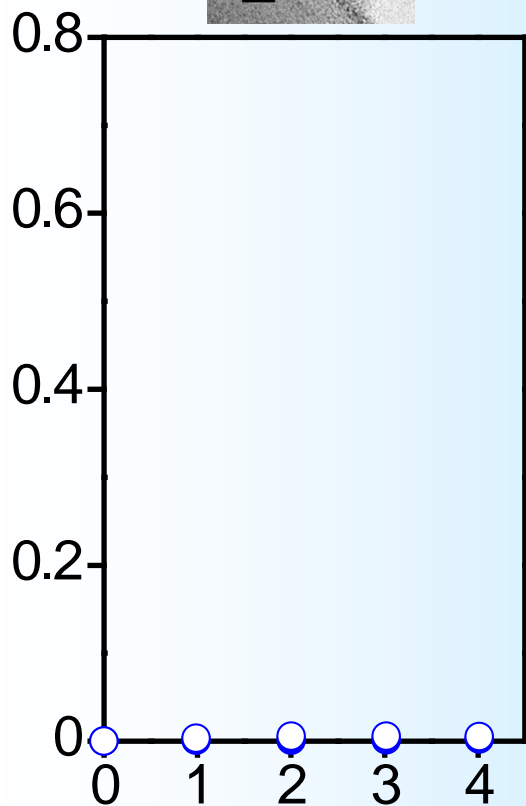


Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Rh

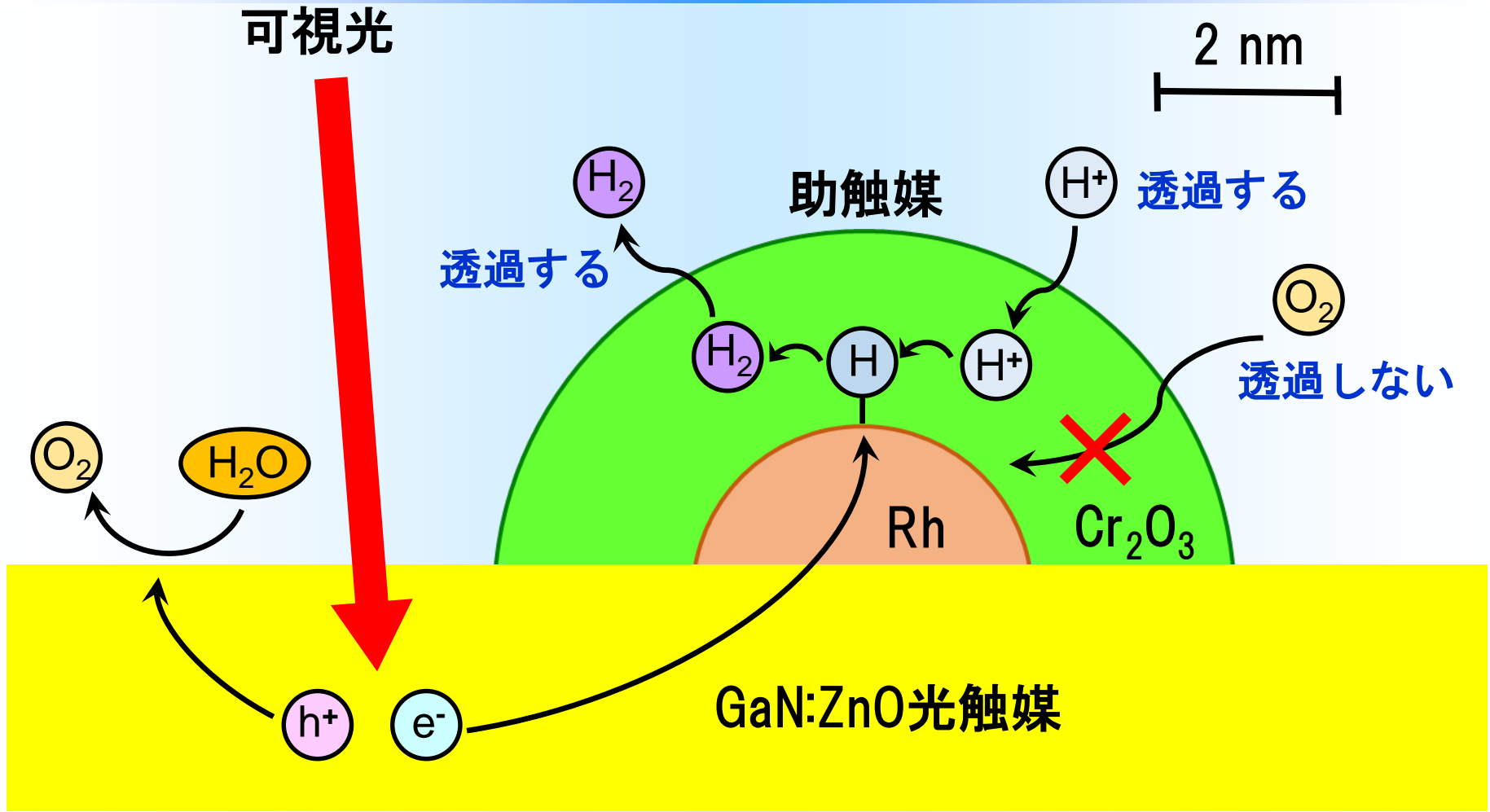


+

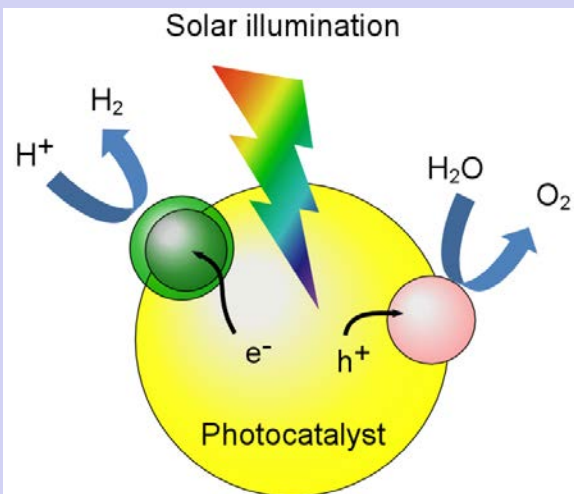
Amount of evolved gases / mmol



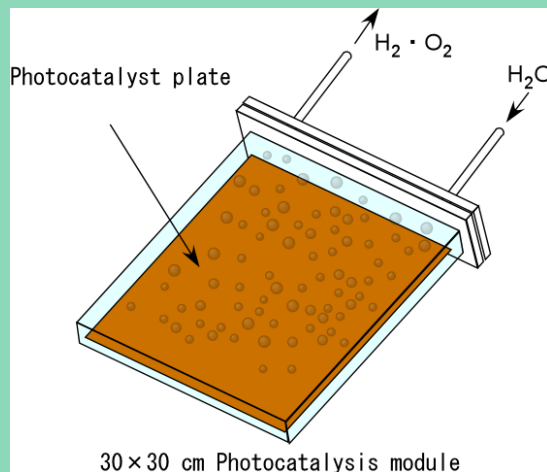
# コア・シェル構造を持つ光触媒 Rh/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-GaN:ZnOの反応機構



# 水分解パネルによる大面積化



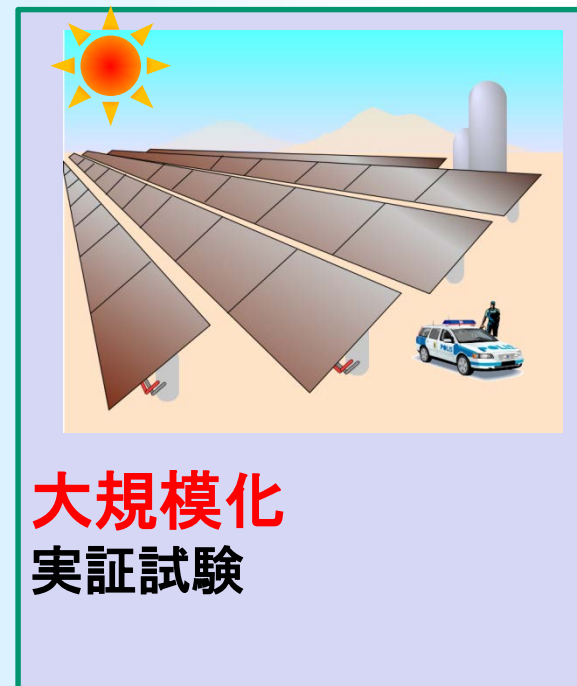
ミクروسケール  
光触媒の開発



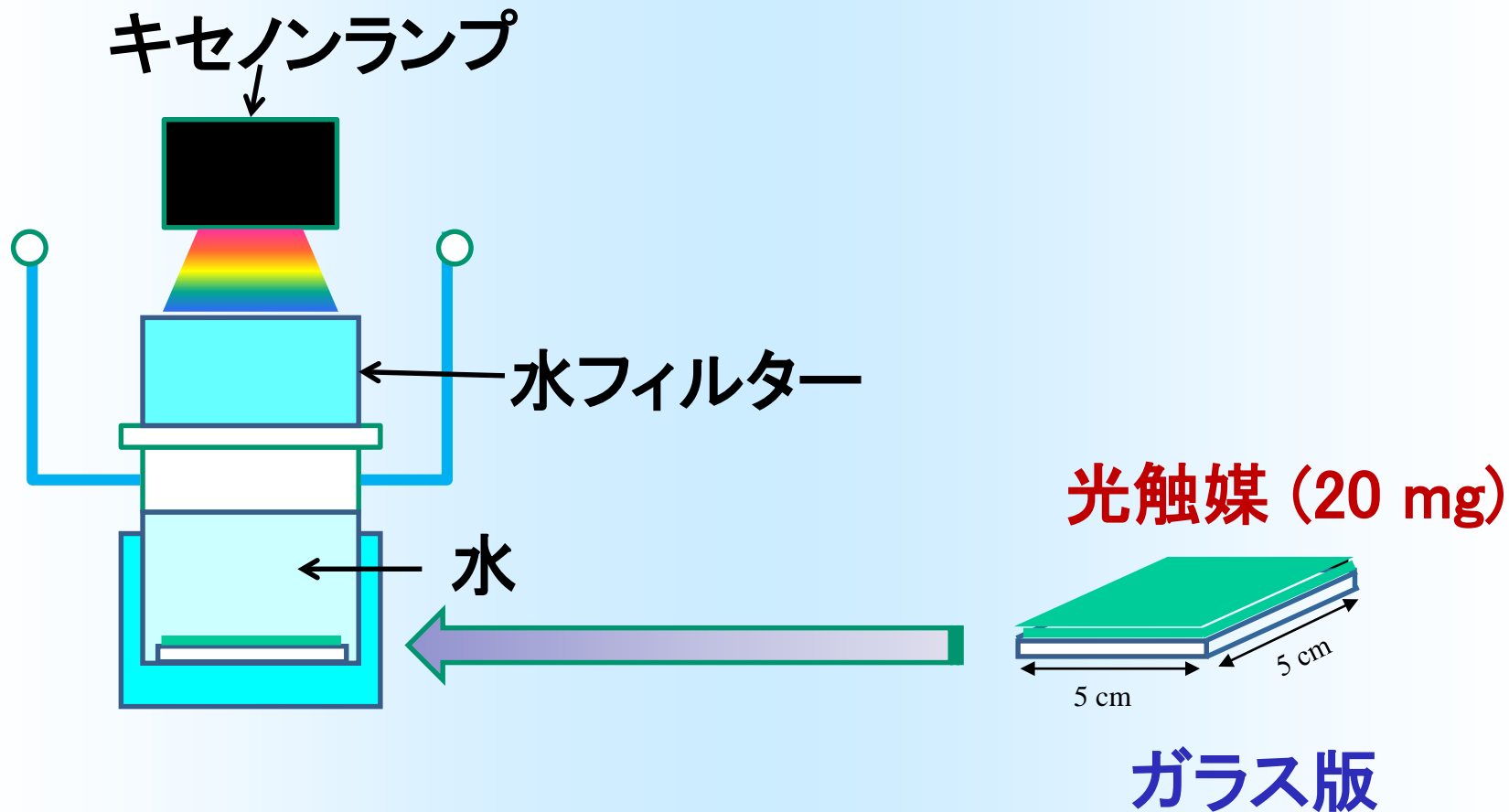
光触媒パネル  
光触媒の固定化

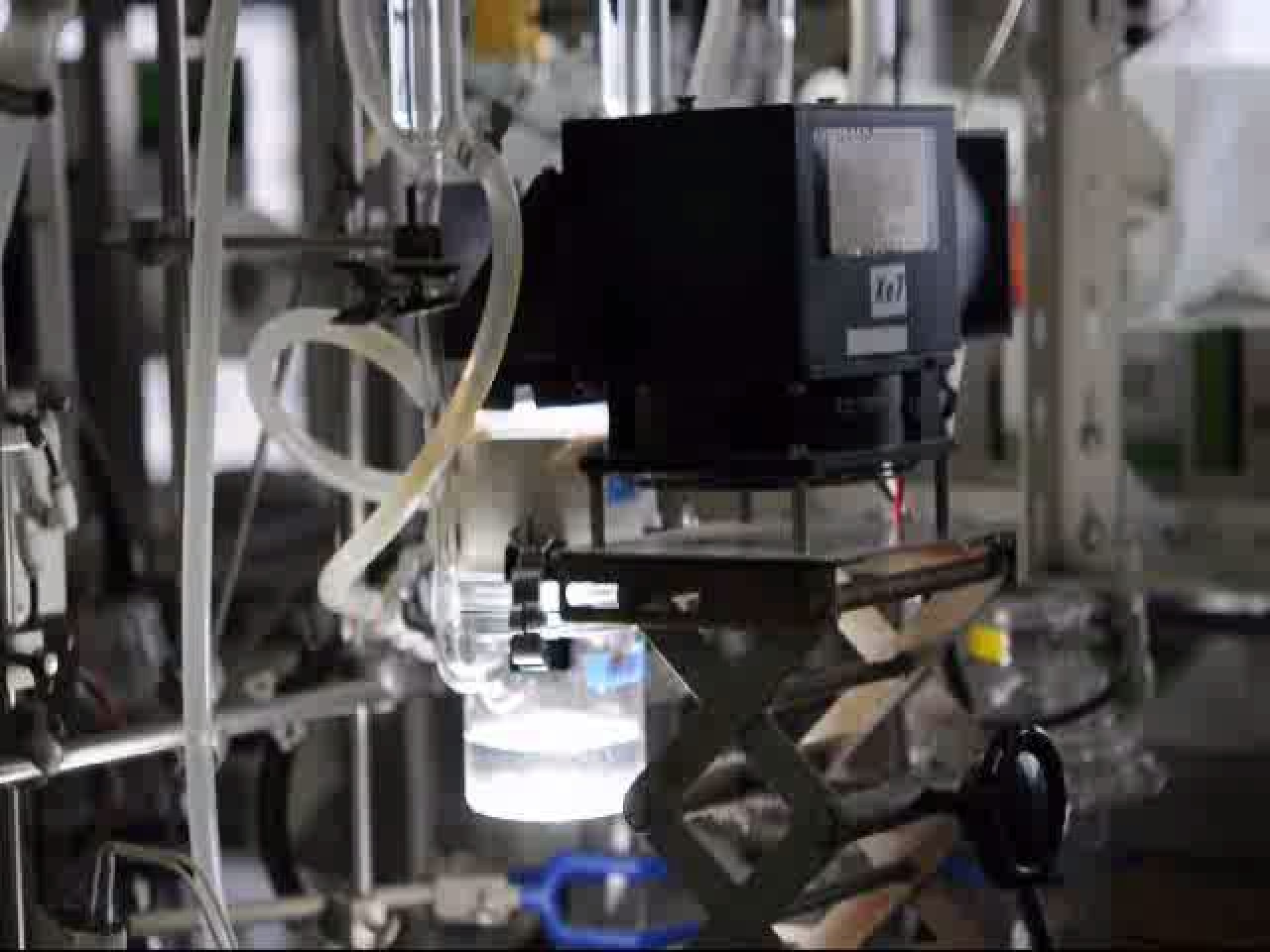
“水分解パネル”

光触媒シート

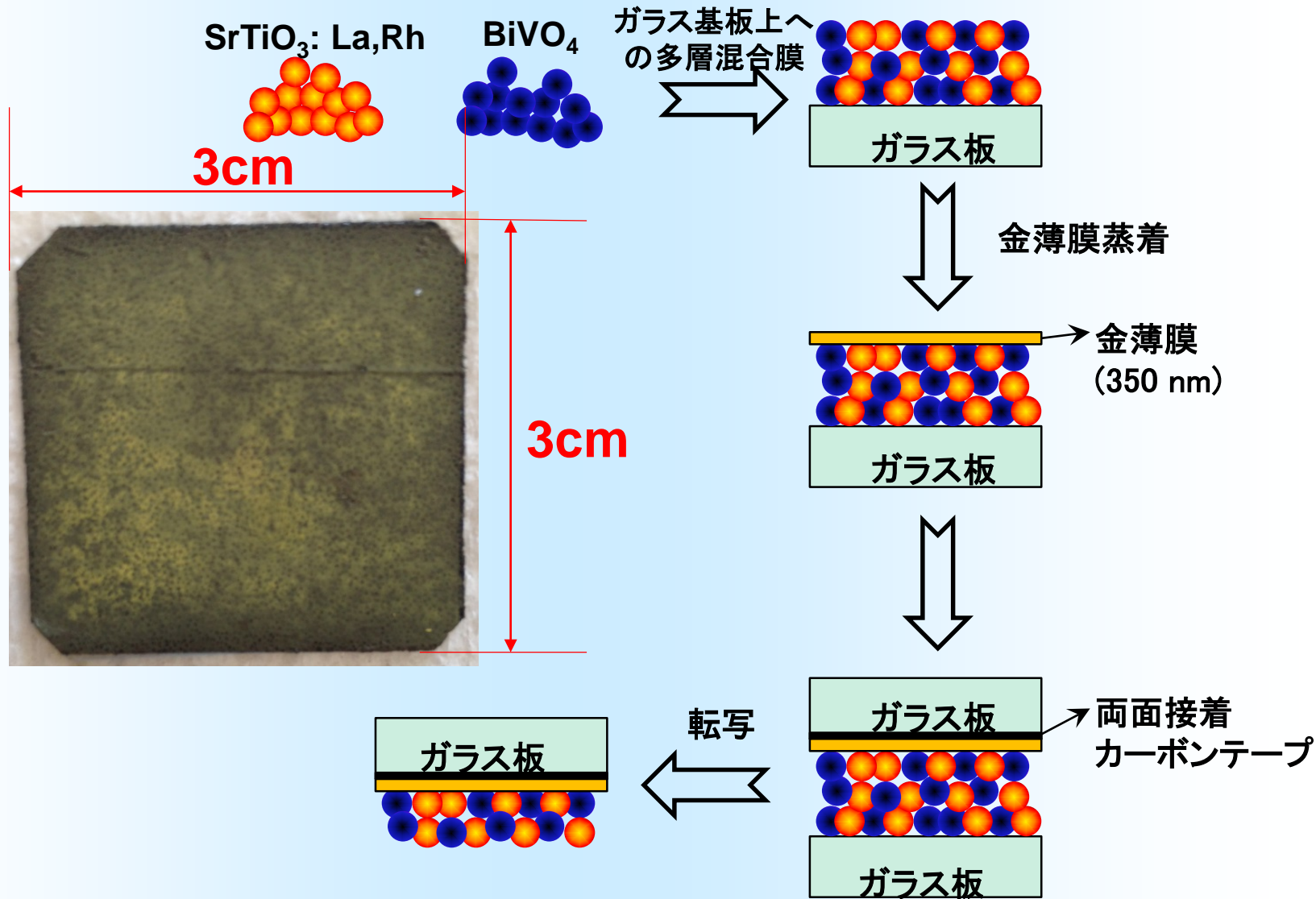


# 光触媒シート

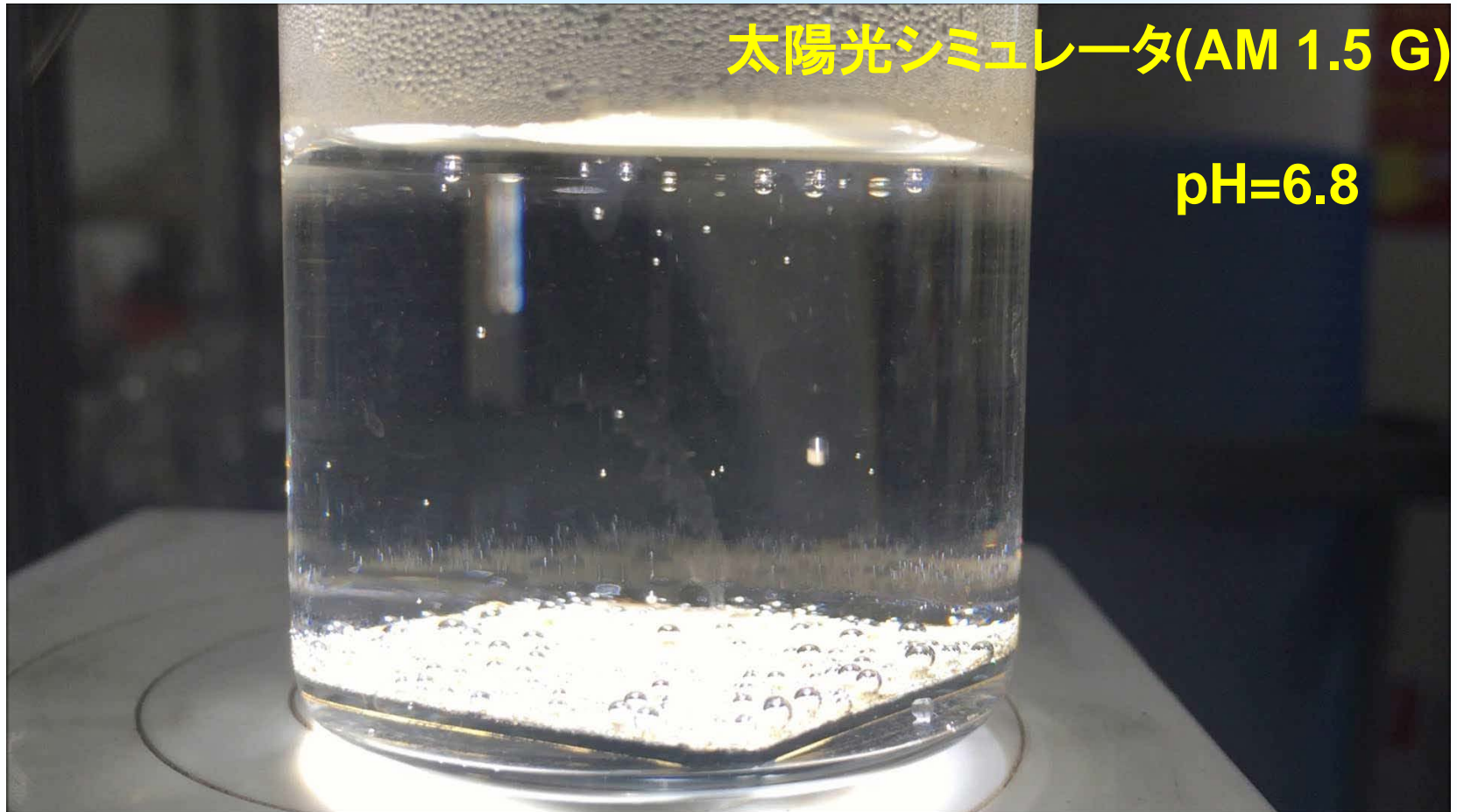




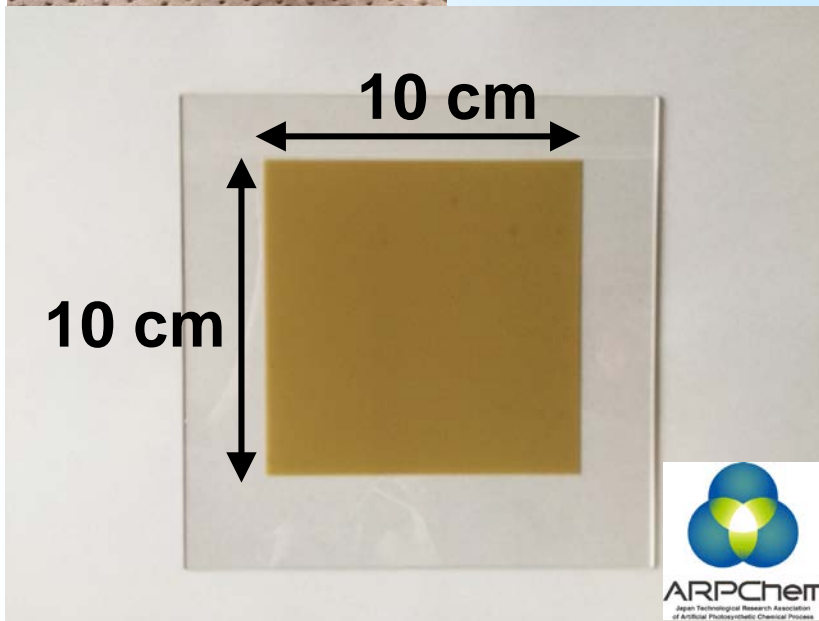
# 2段階水分分解用光触媒シートの作成法



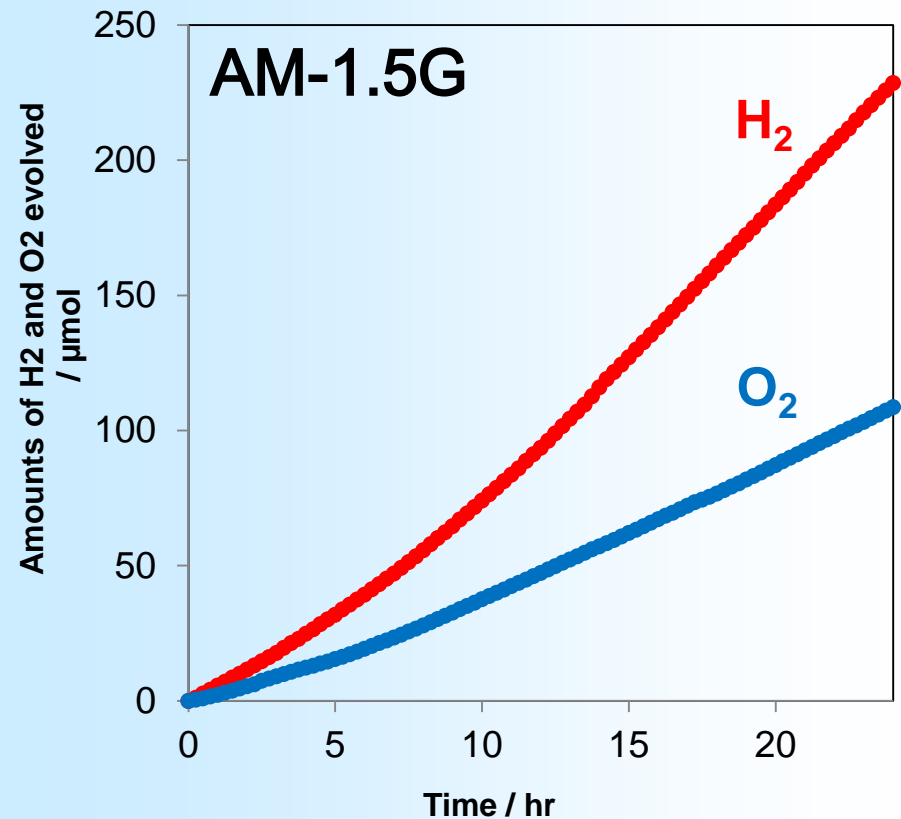
# 光触媒シート上での水分解 ( $\text{SrTiO}_3:\text{Rh}$ , $\text{La}+\text{BiVO}_4$ )



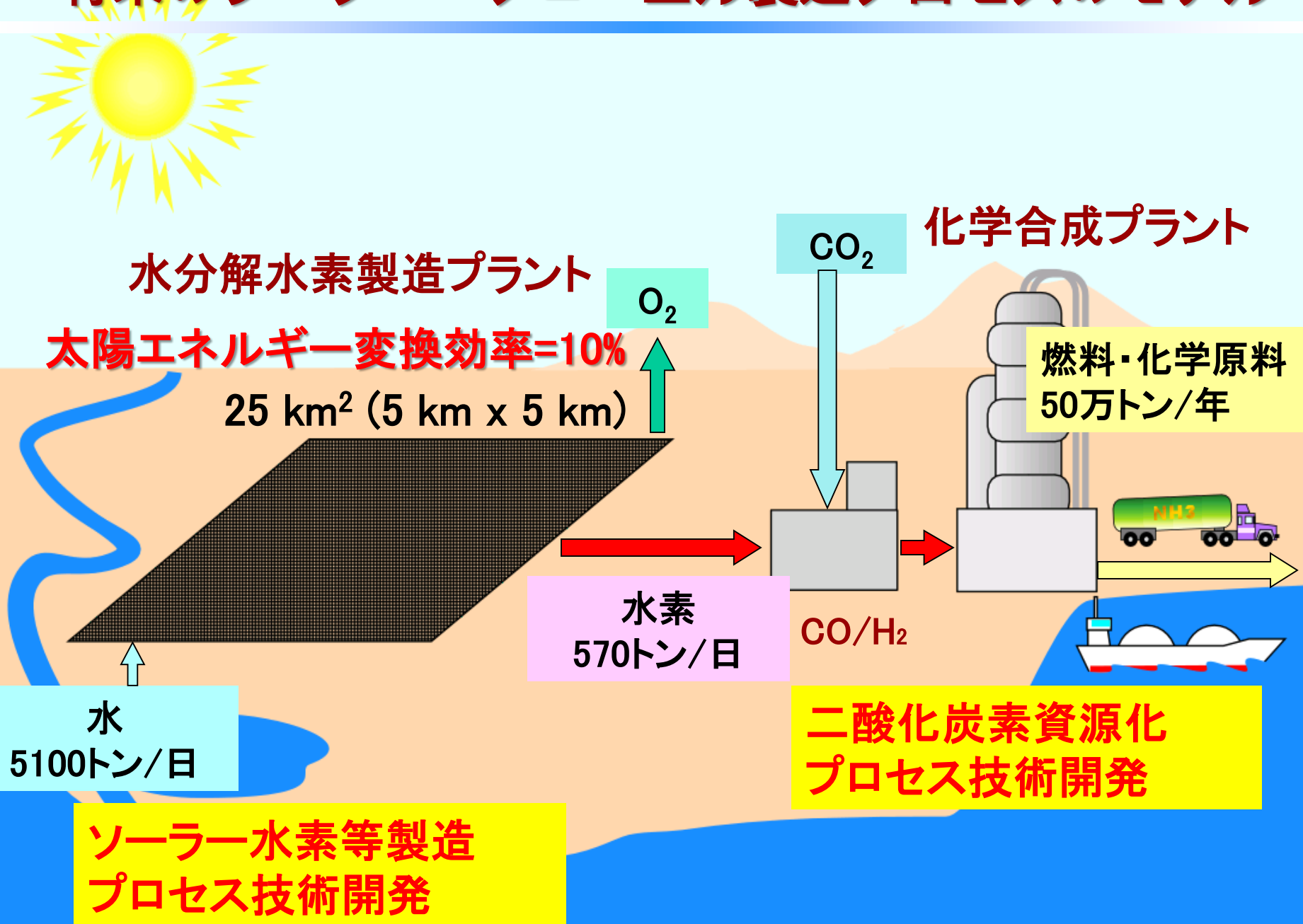
# スクリーンプリンティング法で作成した光触媒シート



膜厚 : 10  $\mu\text{m}$



# 将来のソーラー・フューエル製造プロセスのモデル



## **参考:**

**堂免一成(2014)「エネルギー変換型光触媒  
—太陽エネルギーを化学エネルギーへ—」**

**『The TRC News』(東レリサーチセンター)第119号、2-11**