

「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 環境部
-----	----------------------------------

－目次－

・ 概要	Ａ－ 1
・ 用語集	用語集－ 1
I. 事業の位置付け・必要性について	
I.1 NEDO の関与の必要性・制度への適合性	
I.1.1 NEDO が関与することの意義	I－ 1
I.1.2 実施の効果(費用対効果)	I－ 6
I.2 事業の背景・目的・位置付け	I－ 6
II. 研究開発マネジメントについて	
II.1 事業の目標	II－ 1
II.2 事業の計画内容	II－ 4
II.2.1 研究開発の内容	II－ 4
II.2.2 研究開発の実施体制	II－ 8
II.2.3 研究開発の運営管理	II－ 9
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	II－10
II.3 情勢変化への対応	II－11
II.4 評価に関する事項	II－12
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	III.1－ 1
III.1.2 中間目標達成状況	III.1－ 2
III.1.3 成果の意義	III.1－ 3
III.1.4 知的財産の取得	III.1－ 4
III.1.5 成果の普及	III.1－ 4
III.1.6 最終目標達成の可能性	III.1－ 6
III.1.7 成果物	III.1－ 7
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	III.2.1.1－ 1
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
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
IV. 実用化に向けての見通し及び取り組みについて	IV－ 1
(添付資料)	
① プロジェクト基本計画	
1. 経済産業省 H24.10	添付資料①－ 1
2. NEDO H27.11	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 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 H24.5 ……添付資料②-2
 - 3. NEDO プロジェクト概要 H26.1 ……添付資料②-3
 - 4. NEDO 事前評価書 H26.1 ……添付資料②-4
 - 5. NEDO POST 結果 H26.2 ……添付資料②-5

- ③ 論文、学会発表、特許等のリスト 添付資料③

概要

最終更新日 2016年 9月 2日

プログラム（又は施策）名	—		
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-現在 環境部 環境化学グループ</p> <p>経済産業省 担当者氏名 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 PM または担当者氏名 主任研究員 山野 慎司 2014.04-2016.04 主任研究員 吉澤 由香 2016.05-現在 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-現在 主査 橋高 節生 2015.04-現在 PM 服部 孝司 2015.04-現在</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 16%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） 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）</p> <p>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>		
I. 事業の位置付け・必要性について	<p>本事業については、平成 23 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」としている。また、第 112 回内閣府総合科学技術会議（平成 25 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」（平成 26 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」（平成 27 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」（平成 28 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。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る。</p> <p>また、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、及び経済産業省、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「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）」として位置付けられている。</p>		

	<p>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。</p> <p>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とあり、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。</p>
<p>II. 研究開発マネジメントについて</p> <p>事業の目標</p>	<p>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。</p> <p>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。</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）」[開発期間10年間]</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</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</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）」[開発期間5年間]</p> <p>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、平成26年度（事業開始から通算して3年目）、28年度（同5年目）、31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、平成26年度（同3年目）に中間評価を実施し、28年度（同5年目）に最終評価を実施する。</p> <p>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。</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>【最終目標（平成33年度末）】</p> <ul style="list-style-type: none"> （光触媒）・光触媒等のエネルギー変換効率10%を達成する。 <ul style="list-style-type: none"> ・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。 <p>【中間目標（平成26年度末）】</p> <ul style="list-style-type: none"> （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。 <ul style="list-style-type: none"> ・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。 <p>【中間目標（平成28年度末）】</p> <ul style="list-style-type: none"> （光触媒）・光触媒等のエネルギー変換効率3%を達成する。 <ul style="list-style-type: none"> ・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。 <p>【中間目標（平成31年度末）】</p> <ul style="list-style-type: none"> （光触媒）・光触媒等のエネルギー変換効率7%を達成する。 <ul style="list-style-type: none"> ・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。

	<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>【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>【中間目標（平成 26 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 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	H24fy	H25fy	H26fy	H27fy	H28fy	H29fy	H30fy	H31fy	H32fy	H33fy	H34fy	
	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			▼ 事後評価
	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						
開発予算 (会計・勘定別に 事業費の実績額 を記載) (単位：百万円)	会計・勘定	H24fy	H25fy	H26fy	H27fy	H28fy	H29fy	H30fy	H31fy	H32fy	H33fy	合計	
	一般会計	1,400	1,438										
	特別会計（需給）			1,450	1,500	1,320							
	加速予算 (成果普及費を含む)				135								
	総予算額	1,400	1,438	1,450	1,635	1,320	(1450)	(1450)	(1450)	(1450)	(1450)	(14,500)	
開発体制	経産省担当原課	製造産業局化学課											
	プロジェクトリーダー	三菱化学株式会社 執行役員・フェロー 瀬戸山 亨											
	委託先（*委託先が 管理法人の場合は 参加企業数および 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：6社+1団体） ・参画企業 H24.10-現在 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、富士フイルム(株)、 住友化学(株)（住友化学(株)は H25.4 から本事業を開始） H25.06-現在 TOT0(株) ・共同実施先 H24.11-現在 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 H25.04-現在 産業技術総合研究所、富山大学、明治大学 H25.04-H28.03 信州大学											
情勢変化への対応	平成 26 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。												
評価に関する事項	事前評価	-											
	中間評価	平成 26 年度 中間評価実施											

<p>III. 研究開発成果について</p>	<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、現時点では以下の成果を得た。</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</p> <p>光触媒（酸化物系、酸窒化物系、酸硫化物系、カルコゲナイド系）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。また光照射2時間後も、太陽エネルギー変換効率3%が得られた。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以上1%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。</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</p> <p>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。</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>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、プロセス検証のステージに入った。</p> <table border="1" data-bbox="403 1218 1481 1361"> <tr> <td data-bbox="403 1218 630 1256">投稿論文</td> <td data-bbox="630 1218 1481 1256">「査読付き」23件</td> </tr> <tr> <td data-bbox="403 1256 630 1301">特許</td> <td data-bbox="630 1256 1481 1301">「出願済」97件、「登録」2件、「実施」0件（うち国際出願30件）</td> </tr> <tr> <td data-bbox="403 1301 630 1361">その他の外部発表（プレス発表等）</td> <td data-bbox="630 1301 1481 1361">138件</td> </tr> </table>		投稿論文	「査読付き」23件	特許	「出願済」97件、「登録」2件、「実施」0件（うち国際出願30件）	その他の外部発表（プレス発表等）	138件
投稿論文	「査読付き」23件							
特許	「出願済」97件、「登録」2件、「実施」0件（うち国際出願30件）							
その他の外部発表（プレス発表等）	138件							
<p>IV. 実用化の見通しについて</p>	<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て、新規化学プロセスにおける実証レベルの技術を確認することを実用化と定義し、開発を進めている。</p> <p>平成28年度に研究開発が完了する「オレフィン合成触媒」技術は、まず化石資源からの水素と二酸化炭素を用いたオレフィン製造実証の検討を先行して実施し、二酸化炭素からのオレフィン製造の実用化を図る。また、「高効率なソーラー水素製造用光触媒」、「水素/酸素分離膜」は、プロジェクト完了後にベンチプラント検討や触媒量産技術の検討等の実証プロジェクトを引き続き進めると共に、併せて低コスト化や段階的なスケールアップ検討を進める。</p> <p>ソーラー水素の製造が可能となった時点で、二酸化炭素からのオレフィン製造とあわせて、ソーラー水素と二酸化炭素を用いたオレフィン製造の実用化を図る。</p>							
<p>V. 基本計画に関する事項</p>	<p>作成時期</p>	<p>H26年2月制定</p>						
	<p>変更履歴</p>	<p>H26年9月プロジェクトリーダーの委嘱に伴う改訂。 H27年2月評価制度の見直しに伴う改訂。 H27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。 H27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。</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。
ABPE	applied bias photon-to-current 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。 $\eta_{ABPE} = \frac{J [A/m^2] \times (1.23 - E) [V_{RHE}]}{P [W/m^2]}$
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。 $\eta_{HC-STH} = \frac{J [A/m^2] \times (1.23 - E) [V_{RHE}]}{P [W/m^2]}$
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	フッ素をドーパした酸化スズで、代表的な透明電極の一つ。

用語	英文表記	用語の説明
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。
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く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。

用語	英文表記	用語の説明
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。
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。

用語	英文表記	用語の説明
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。
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。
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種である。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。
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。

【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 ₂ O 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。
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。
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。
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。
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。

用語	英文表記	用語の説明
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、 $\text{mol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ の単位で表している。
バッフル	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。
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。

用語	英文表記	用語の説明
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、高压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。
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

I.1 NEDO の関与の必要性・制度への適合性

I.1.1 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23%と大きな割合を占めている。

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。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。本事業はこれら技術の確立を目指すものであり、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である。

本事業は、図 I.1.1-1 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）

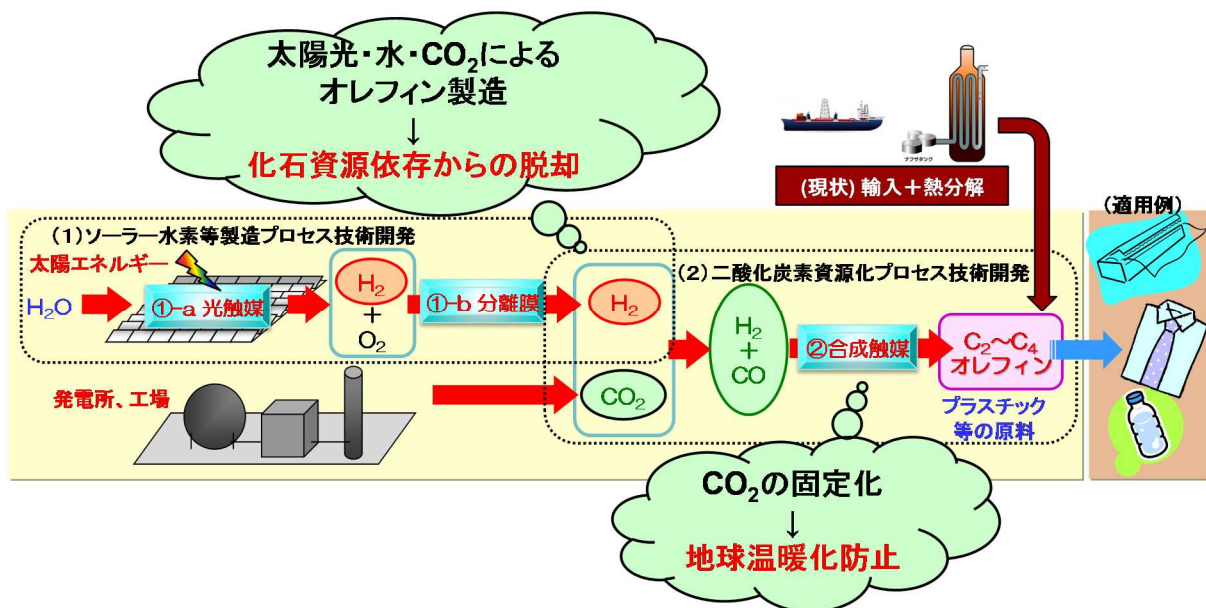


図 I.1.1-1 本事業の目的と実施内容

光触媒開発においては、目標とする効率を植物の 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。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、平成 23 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（平成 25 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」（平成 25 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.1.1-2 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」（平成 26 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」（平成 27 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」（平成 28 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（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、追加されている。（図 I.1.1-3 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。

(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

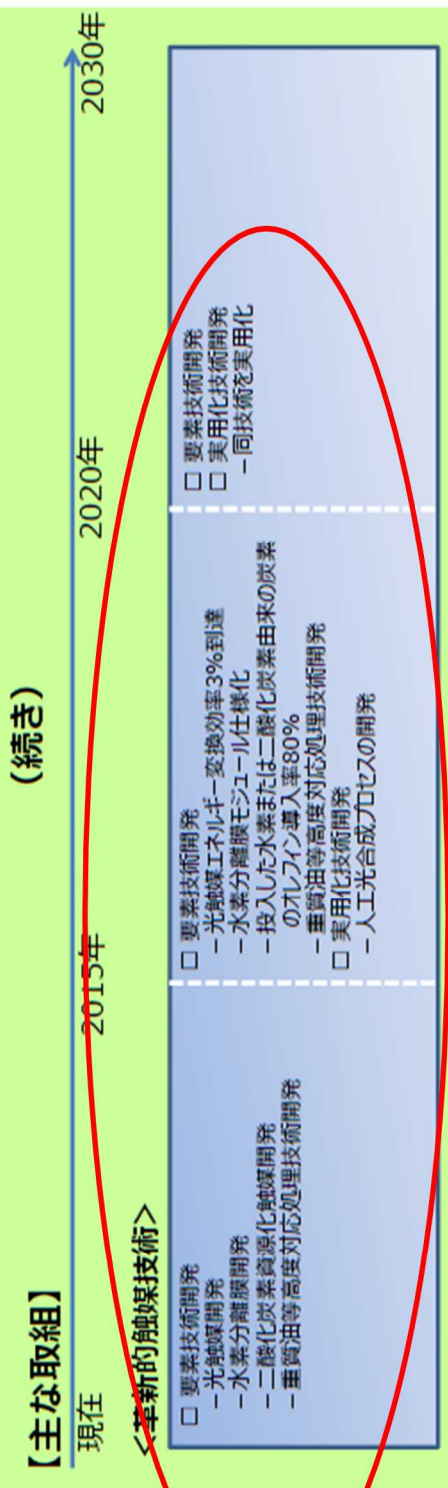
- ・メタンハイドレートについては、平成30年度を目標に、商業化の実現に向けた技術の整備を行う。その際、平成30年代後半に、企業が主導する商業化のためのプロジェクトが開始されるよう、国際情勢をにらみつつ、技術開発を進める。
- ・次世代海洋資源開発技術の確立
- ・革新的触媒技術により石油利用量を削減

【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年度を目標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

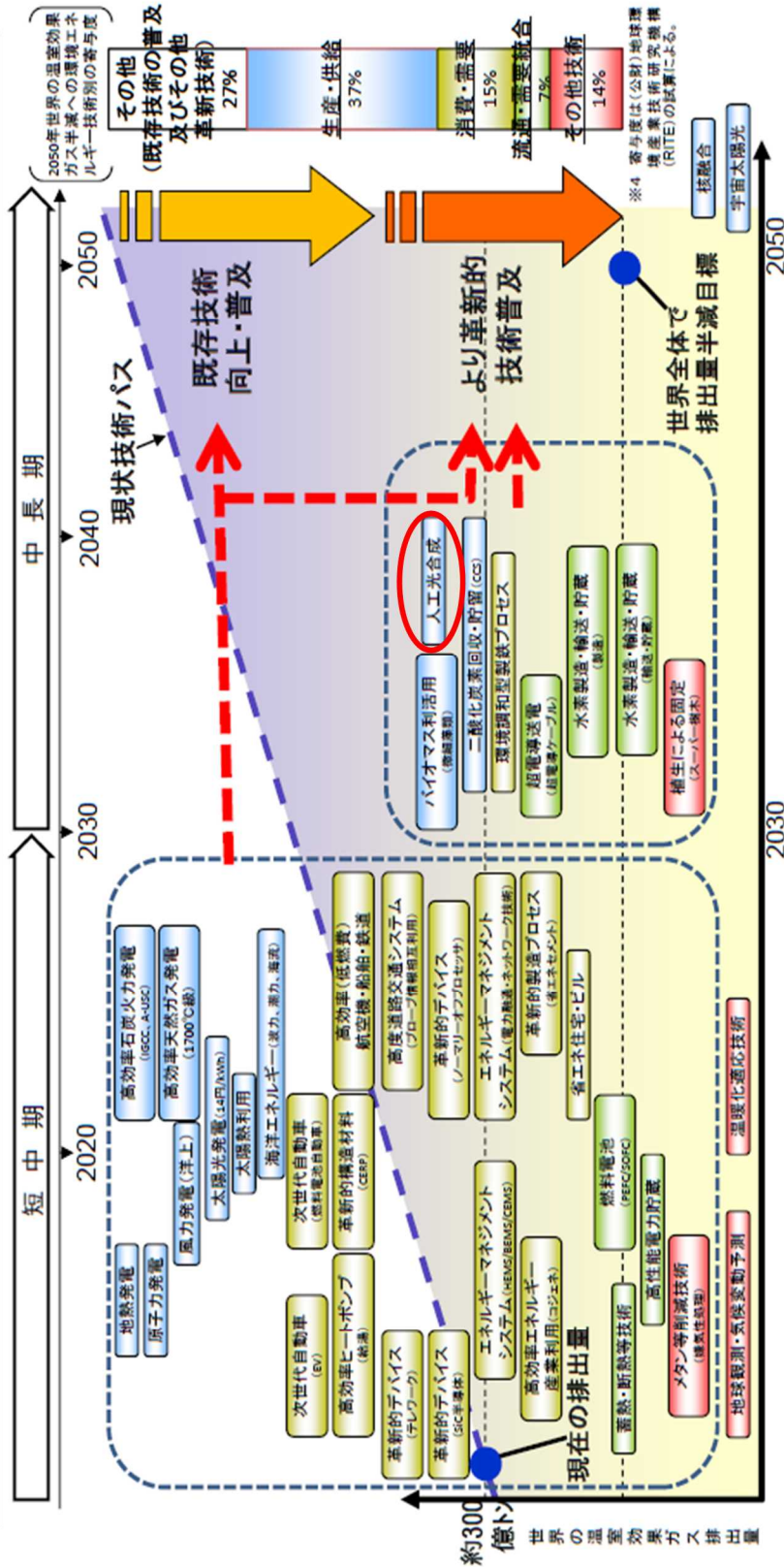


出典：科学技術イノベーション総合戦略（平成25年6月6日）工程表

図 I.1.1-2 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.1.1-3 環境エネルギー技術革新計画(改定案)における位置付け

I.1.2 実施の効果（費用対効果）

1) 事業費

事業費の推移を表 I.1.2-1 に示す。

表 I.1.2-1 事業費の推移

(単位：百万円)

	H24 年度*1	H25 年度*1	H26 年度	H27 年度	H28 年度	H24-28 年度総額	10年間の 総額(予定)
当初 予算	1,450	1,450	1,450	1,500	1,320	7,305	14,500
加速 予算	—	—	—	135	—	上記予算 に合算	
繰越	—	—	—	—	—	—	
実績	1,400	1,438	1,450	1,635	(1,320) *2	(7,243) *2	

*1：経済産業省の直執行 *2：カッコ表示は見込み額

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、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0.095kL/トンと試算され、日本の化学産業の省エネルギーに大きく寄与する。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、省エネルギー量の原油換算として年間23.8万kLの削減に相当し、省エネルギーと二酸化炭素の原料化により二酸化炭素排出量が約848万トン/年削減できる。この二酸化炭素削減量は2014年の化学産業における二酸化炭素排出量の11%に相当する。

I.2 事業の背景・目的・位置付け

日本の化学産業は、経済産業省の平成26年の工業統計表「産業編」データによると、出荷額約43兆円、従業員数約86万人を擁する我が国の一大産業であり、図I.2-1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.2-2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.2-3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.2-4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 23%と大きな割合を占めており、その値は約 7,600 万トンである。

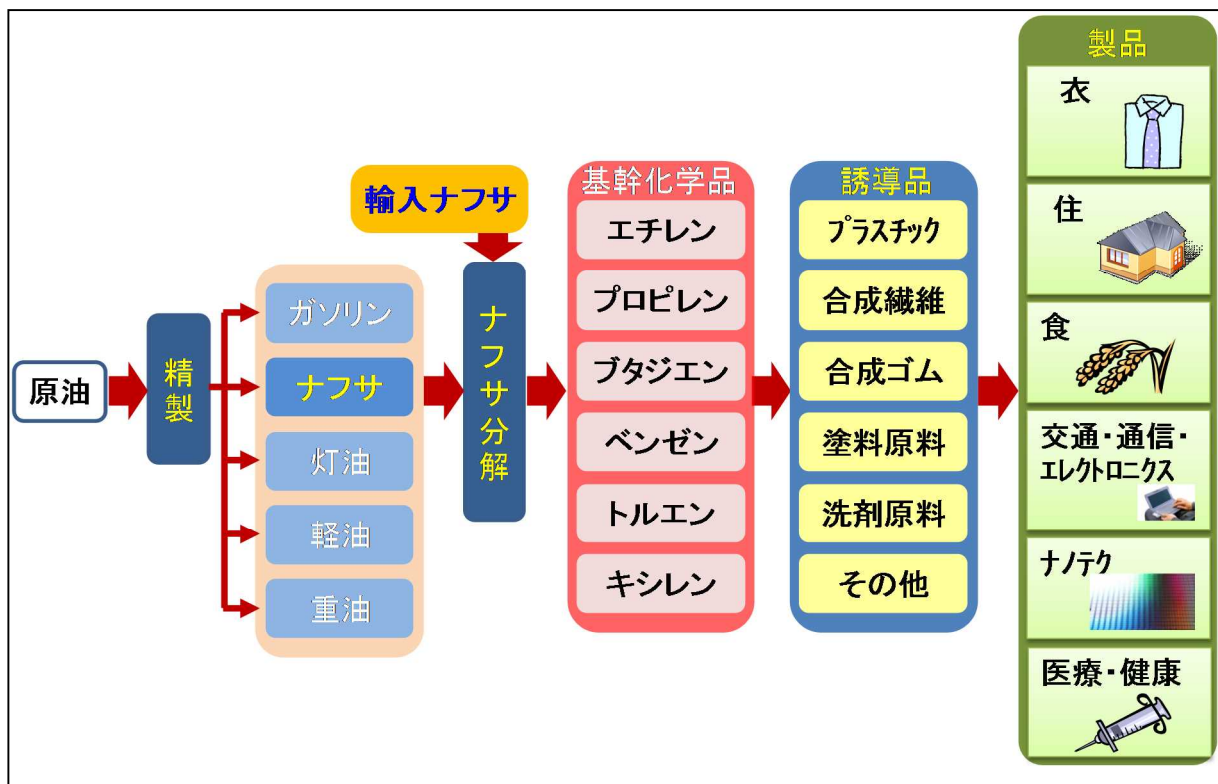


図 I.2-1 日本の化学産業が製造する化学品

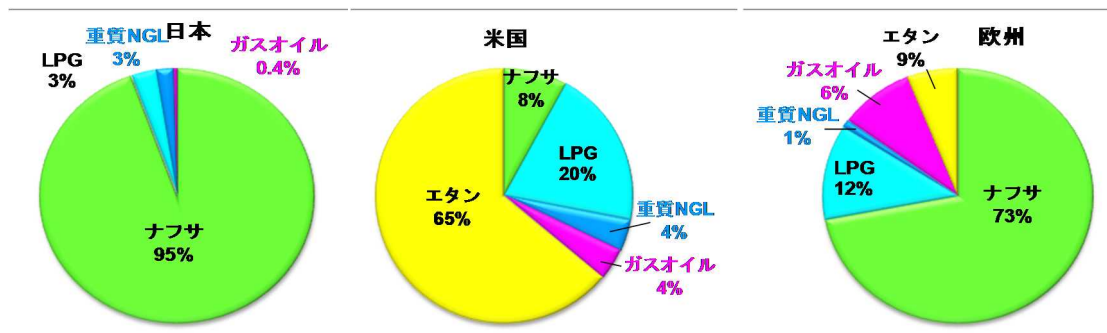


図 I.2-2 主要国におけるエチレン原料 (2011年)
(石油化学工業会ホームページのデータより NEDO が再編集)

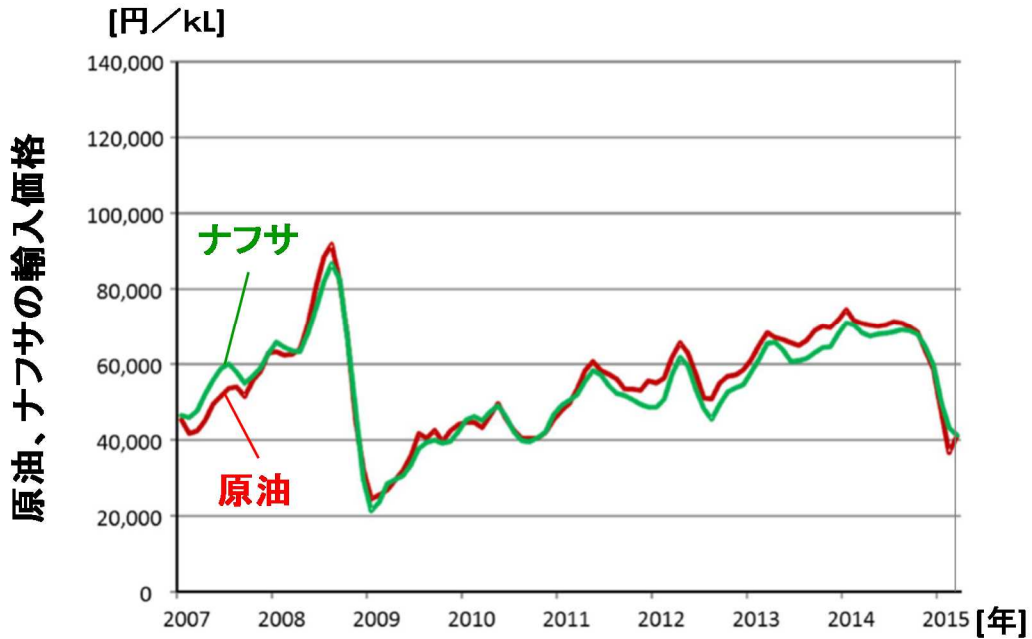


図 I.2-3 原油、ナフサの輸入価格推移
 (平成 27 年度 NEDO 調査事業成果報告書「化学品原料として利用可能な水素製造技術に関する検討」より抜粋。財務省貿易統計データより。)

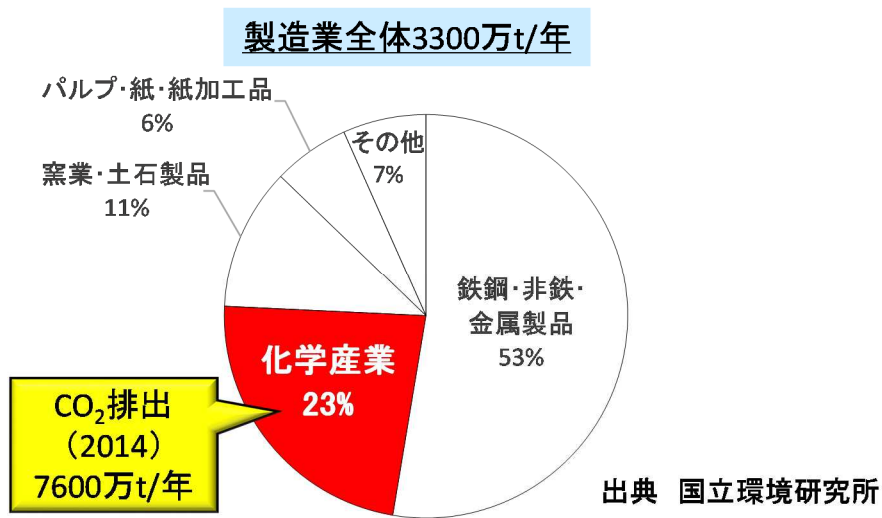


図 I.2-4 日本の製造業における二酸化炭素排出量 (2014 年)

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いるものである。

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、同国エネルギー省の「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) 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) がある。

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。

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.2-5 参照)。本事業は、平成 24 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 年後となる平成 33 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 JCAP、欧州の FP7 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) 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。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、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。

なお今回の中間評価の段階で、事業開始 5 年目の中間目標である変換効率 3%の達成見込みが得られている。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を投じた結晶基板を用いない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、太陽エネルギーだけで有機物を合成する場合と比較して十分に実用化を想定しており、汎用性も高いと言える。

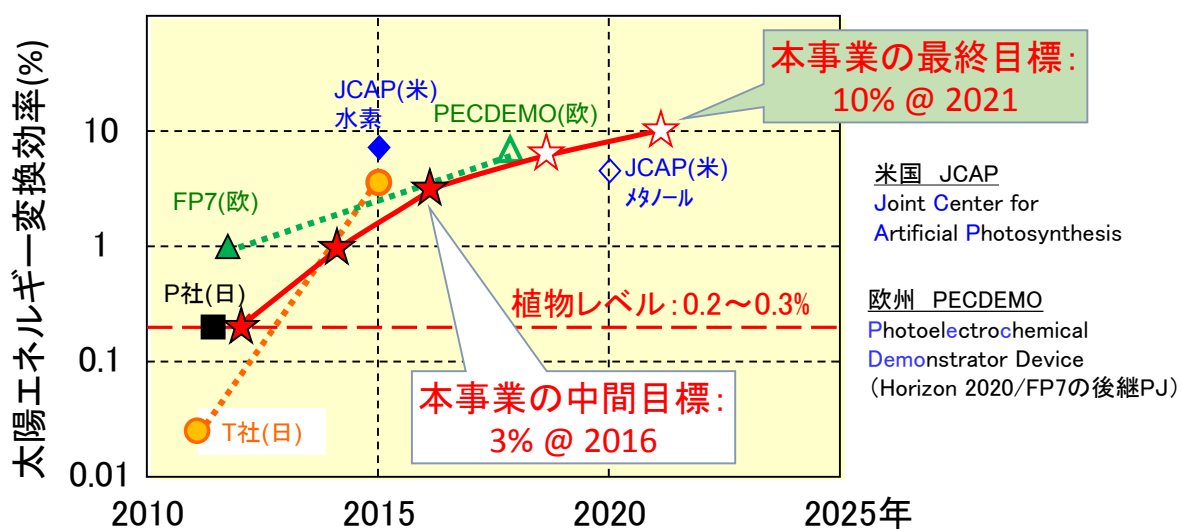


図 I .2-5 世界における光触媒の開発計画

II. 研究開発マネジメントについて

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。

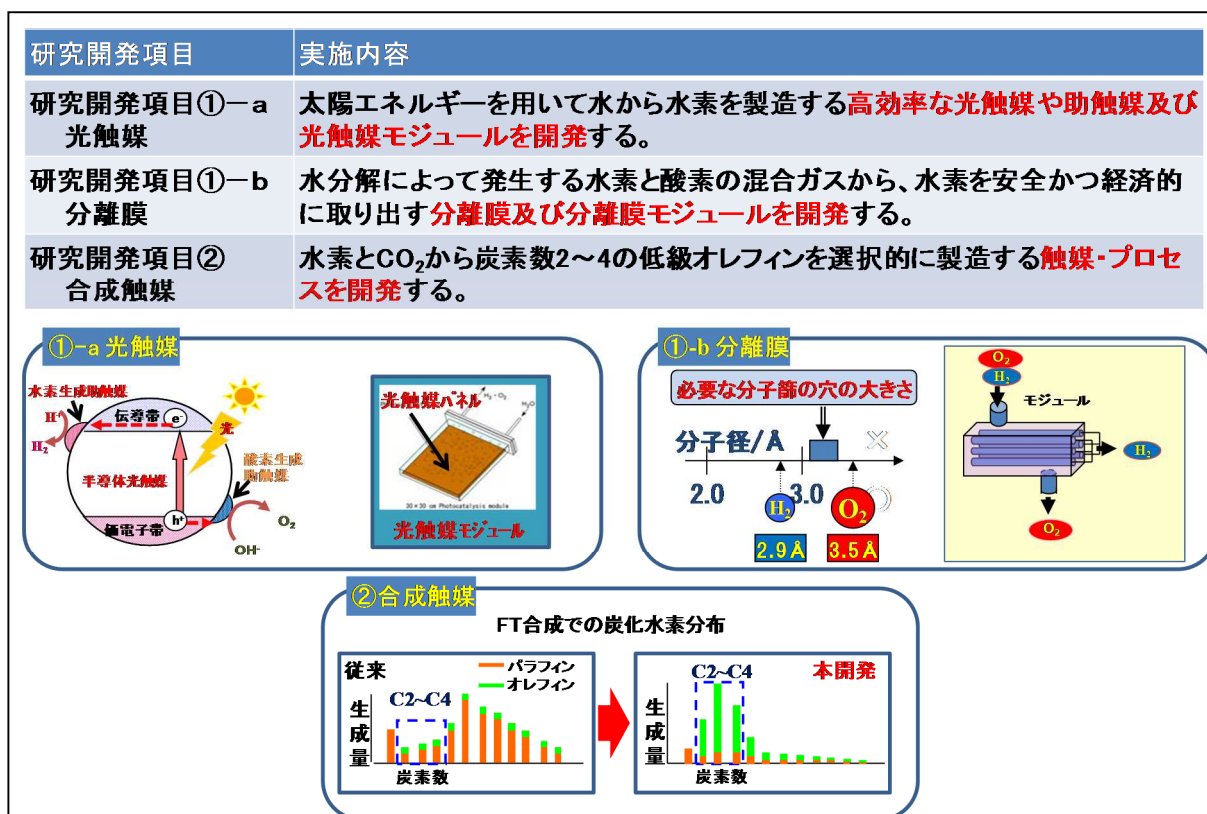
①-b: 水素分離膜及びモジュール化技術等の研究開発(略称: 分離膜)

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)」(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。



図Ⅱ.1-1 研究開発項目及び実施内容の概略

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については、平成 26 年度（事業開始から通算して 3 年目、平成 26 年 8 月 18 日に実施済み）、28 年度（5 年目）、31 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 年の研究開発項目については、平成 26 年度（3 年目、平成 26 年 8 月 18 日に実施済み）に中間評価を実施し、平成 28 年度（5 年目）に最終評価を実施する。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（平成 33 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（平成 26 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（平成 28 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（平成 31 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（平成 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。

【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。

今回の平成 28 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（平成28年度の間目標）と根拠

研究開発項目 (個別テーマ)	研究開発目標 (平成28年度の間目標)	根拠
①-a 光触媒	<ul style="list-style-type: none"> 光触媒等の太陽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。 	<ul style="list-style-type: none"> 本PJでは、水素製造の従来技術と競合可能なレベルの変換効率10%を最終目標とし、段階的に変換効率を上げる計画。5年目の平成28年度は、PJ開始時の変換効率0.2~0.3%の約10倍となる3%を目標とした。 光触媒モジュールでは光触媒材料に依存しない共通な技術課題があり、H28年度に光触媒候補の絞り込みと並行して、モジュール化の個別要素技術を開発する。
①-b 分離膜	<ul style="list-style-type: none"> 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。 	<ul style="list-style-type: none"> 光触媒からは、爆発性のある水素/酸素の混合気体が生成することから、それを安全に取り扱える環境を整えた後、水素/酸素系及び安全で取扱い容易な水素/窒素系を用いて分離膜性能を確認し、分離膜を確定する。 爆発性のある水素/酸素を安全に分離するために、爆発安全性を担保できる方式、構造の検討を行い仕様を明確にする。
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。 	<ul style="list-style-type: none"> 本PJの技術で製造するオレフィンコストが現在の市場コストと競合可能なレベルとしてオレフィン収率80%(最終目標)を設定した。 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、メタノール合成/MTO反応の小型パイロットプラントを設置して、データを取得する。

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氧化物系、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。以下に前回の平成26年度の間目標（開始から3年目）以降の通算で4年目、5年目となる平成27年度から28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＞

光触媒の吸収波長の長波長化を目指して、候補となる材料系(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)に対し、異種元素添加、元素置換といった組成制御の効果を検討するとともに、その組成制御に適した合成方法の探索を行う。同時に、各材料系において、合成法、後処理法、表面処理法の検討を行い、光触媒の低欠陥化の指針を得る。このとき、各材料系における欠陥の評価として光励起キャリアの動的挙動が得られるキャリアダイナミクス評価を併用し、低欠陥化の検討に反映させる。これらの検討によって、平成28年度の間目標である太陽エネルギー変換効率3%の達成を目指す。また、光触媒活性劣化の要因についての解析を継続し、平成27年度に策定した光触媒寿命の目標を達成する。また、本事業の後半5年間(平成29-33年度)での光触媒モジュール化を視野に入れ、重点的に研究開発を行う光触媒材料系の抽出を図る。

＜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行う。助触媒の材料系として、固体系助触媒及び錯体系助触媒の二種類を検討する。固体系助触媒では、新規に水素生成・酸素生成に有効な材料系を探索すると同時に、既知の助触媒材料のナノ粒子化及び高分散担持法等を検討する。錯体系助触媒では、中心金属及び配位子等の探索による高活性化を検討するとともに、光触媒への担持法の検討を行う。また、光触媒と助触媒との良質界面形成のために、コンタクト層を含めた構造、プロセスの検討を実施し、光触媒材料開発と合わせて平成28年度の間目標である太陽エネルギー変換効率3%の達成を目指す。

＜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つ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、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。平成28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。

①ー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。なお、爆発性のある水素／酸素の混合気体を安全に取り扱える環境が整うまで、水素／窒素の混合ガスを用いて膜材料の開発を行う。平成27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。

＜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。分離方式として、水素と酸素を含む爆発範囲外の混合ガスから水素を分離膜により分離する爆発範囲外方式と、水素／酸素の混合ガスでの爆発が拡大しない安全機構を備える装置を使い、水素を分離膜によって分離する着火非拡大方式の2種類について検討する。平成27年度までに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。

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。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する。メタノール合成

／MTO 触媒プロセスについては、プロセスの改良と合わせて、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の製作及び設置を完了し、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。

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競合しており、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想定している。具体的には、光触媒の分野では5年目となる平成28年度末を目途に光触媒の候補材料を絞り込む予定である。合成触媒の分野においては、前回の平成26年度の間中間評価結果を踏まえて、平成26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、小型パイロットプラント設備での検討を行うこととした。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、毎年14.5億円、10年間で145億円を想定している。なお図Ⅱ.2.1-1の平成24年度から平成28年度には予算の実績を示した（平成28年度は見込み）。

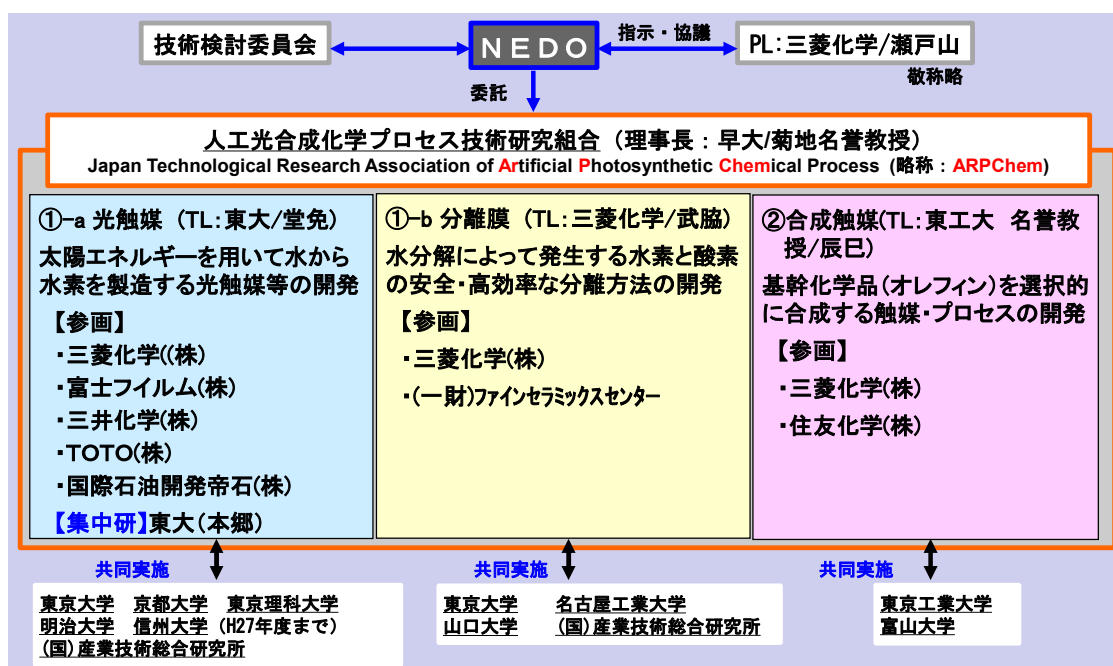
	H24 2012	H25 2013	H26 2014	H27 2015	H28 2016	H29 2017	H30 2018	H31 2019	H32 2020	H33 2021
		変換効率1%		変換効率3%			変換効率7%		変換効率10%	
①-a 光触媒	光触媒の開発／合成法の探索			光触媒材料候補の絞り込み／合成法の見極め		光触媒材料系の大量合成方法の検討／光触媒の高効率化の検討			光触媒材料系の実用的合成プロセスの検討／光触媒の高効率化と長寿命化の検討	
	助触媒の開発／光触媒への担持法の検討			助触媒の開発／光触媒への担持法の確立		光触媒・助触媒界面の最適化検討			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・仕様の明確化		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膜性能の向上		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、仕様の明確化		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	
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						
予算(億円)	14.0	14.38	14.5	16.35	13.20	14.5	14.5	14.5	14.5	14.5

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：ARPCChem、以下、「ARPCChem」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化学、富士フイルム、国際石油開発帝石、住友化学、三井化学、TOTO、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（平成27年度まで）、（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ARPCChem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、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ARPCChemとの共同実施体制となっている。

平成24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。平成26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化学の瀬戸山亨執行役員・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、ARPCChem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、平成 26 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として、技術検討委員会の開催回数を年二回に増やすこととした。以下の表 II.2.3-1 に本事業における技術検討委員会の開催の状況を示す。

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	平成24年度	H25/2/26	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	平成25年度	H26/2/14	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	平成26年度 (第1回)	H26/11/4	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	平成26年度 (第2回)	H27/2/12	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	平成27年度 (第1回)	H27/11/2	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	平成27年度 (第2回)	H28/1/29	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

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、平成26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。

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	井上 晴夫	首都大学東京 大学院 都市環境科学研究科	特任教授	光触媒
委員	安保 正一	大阪府立大学 福州大学国際学院	教授 名誉教授	光触媒
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
委員	松方 正彦	早稲田大学 理工学術院 先進理工学研究科 応用化学専攻	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

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

平成26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。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。さらに集中研に関しては、設立当初、スペースの関係もあり、東京大学の本郷キャンパス、柏キャンパスの2か所になってしまったが、研究の一層の効率化を図るため、平成28年6月に東京大学本郷キャンパス集中研を集約した。

また平成26年度の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、平成27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、平成 27 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、平成 24 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为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、平成 26 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。

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、平成24年度に経済産業省直執行として開始されたが、3年目となる平成26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、 <u>アカデミアから企業の研究員にPLを承継した。</u>
平成27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、平成28年6月に東大の本郷に集中研を集約化した。

Ⅱ.4 中間評価結果への対応

平成26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

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。

II.5 評価に関する事項

本事業は、平成 24 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、平成 26 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（平成 24 年度）から通算して 3 年目（平成 26 年 8 月 18 日に実施済み実施済み）、5 年目（平成 28 年度）、8 年目（平成 31 年度）にそれぞれ中間評価を実施し、事業終了年度（平成 33 年度）の次年度に事後評価を実施する。また研究開発項目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）」については、研究開発期間が 5 年間であるため、3 年目（平成 26 年 8 月 18 日）に中間評価を実施した。また、5 年目（平成 28 年度）に事後評価を行う。

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

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。

III.1.2 中間目標達成状況

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）

中間目標		達成状況	達成度	課題と解決方針
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）3%を達成する。	タンデムセルにより最大 3%超を達成。 寿命 2 時間の自主目標を達成。	◎	・最終目標 10%を見据えた、さらに高活性のモジュールの構築。 ・モジュールの安定性についての自主目標の達成。
	光触媒等のモジュール化の個別要素技術を確立する。	タンデムセル、粉末型触媒シートセル等のスケールアップのための個別要素技術を確立。	◎	・高活性・高安定度モジュールのスケールアップのための課題解決と、モジュール、パネルの試作・試運転。

中間目標		達成状況	達成度	課題と解決方針
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。	酸素含有系評価装置を作成し、水素／酸素の分離性能を確認した。 水蒸気含有での透過性能の6時間後の自主目標値を達成し、候補膜を確定した。 安全に分離可能なモジュール基礎仕様を確定した。	○	<ul style="list-style-type: none"> ・水蒸気含有系での分離性能、耐久性の向上。／表面処理等による耐水性向上と前処理による水分除去。 ・安全に分離可能なモジュールによる水蒸気含有系での性能確認。／安全性についての詳細データ取得とそれに対応したモジュール設計

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）

中間目標		達成状況	達成度	課題と解決方針
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。	ラボでの試験検討により、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）を達成した。	○	<ul style="list-style-type: none"> ・触媒、反応条件の最適化 ・量産化を見据えた触媒等の製造技術の確立 	
小型パイロット規模でのプロセスを確立する。	ラボ試験検討結果に基づき、小型パイロットプラントを設計・導入し、運転検討を開始した。	○ (H29年3月達成予定)	<ul style="list-style-type: none"> ・長期連続運転試験による触媒反応プロセスの検証 ・大型パイロット装置等の設計に必要な基礎データの取得とシミュレータの作成 	

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立し、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、H28 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。

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。

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 ー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ー

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—

(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”

(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”

(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

(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

III.1.6 最終目標達成の可能性

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）

研究開発内容	最終目標 (平成 33 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%を達成する。	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。
	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。	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ることにより、最終目標達成の見通しは十分にある。
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を設計する。	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。

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）

研究開発内容	最終目標 (平成 28 年度末)	研究課題
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オレフィンへの導入率として 80%(ラボレベル)を達成する。	触媒や反応条件等の更なる最適化により、副生物の削減および低級オレフィン選択率の向上を図ることで、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	小型パイロット規模でのプロセスを確立する。	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
H24FY	3件	0件	0件	0	0	0件	3件	0件
H25FY	10件	1件	3件	2	0	15件	1件	0件
H26FY	25件	0件	5件	7	0	43件	2件	1件
H27FY	20件	7件	10件	12	0	60件	約50件	1件
H28FY	9件	3件	1件	2	0	18件	約10件	0件

Ⅲ.2 研究開発項目毎の成果

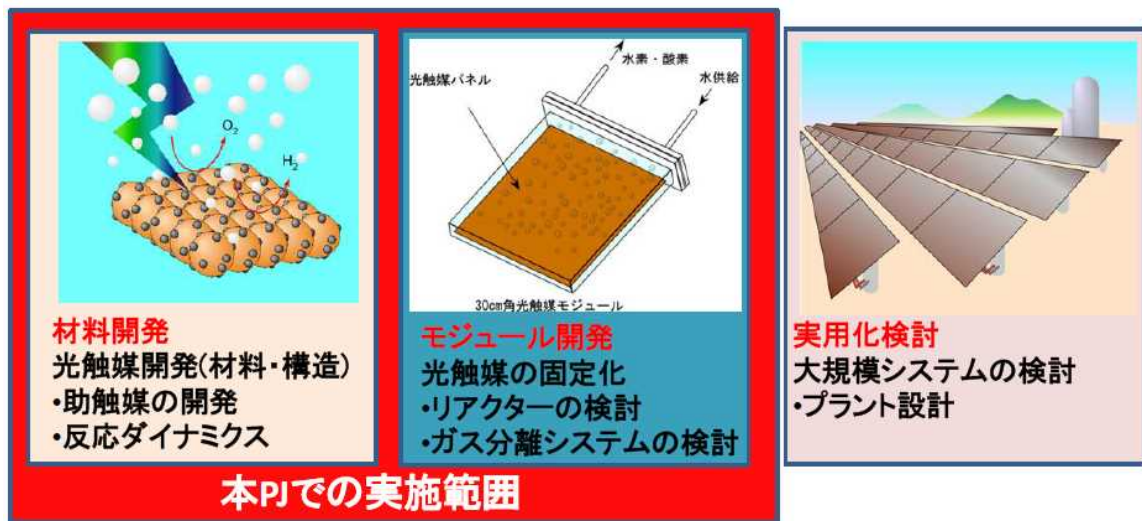
Ⅲ.2.1 ソーラー水素等製造プロセス技術開発（革新的光触媒）

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

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、平成 27 年度～平成 28 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、平成 28 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、平成 27 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つつ安全性を考慮した構造と構成の検討を継続する。平成 28 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。

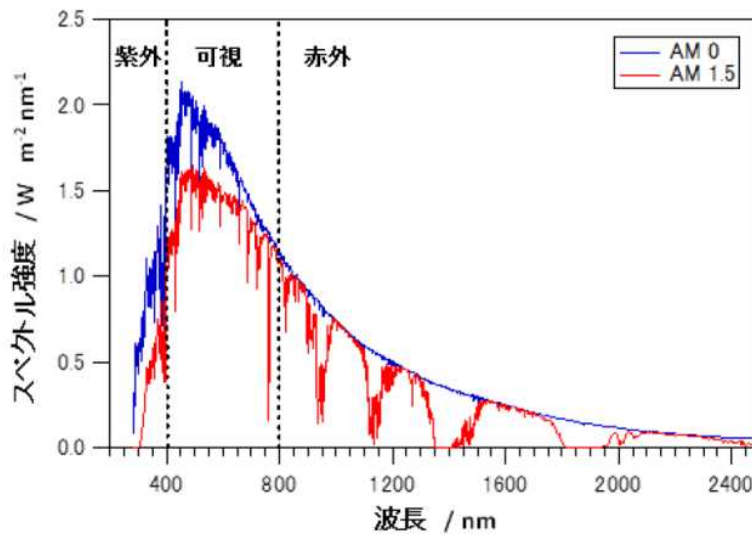
以下、光触媒や助触媒及びこれらのモジュール化技術等の研究開発について、これまでの成果、特に平成 26 年 7 月の前回中間評価時点から平成 28 年 8 月までの開発の進捗と成果を中心に述べる。

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

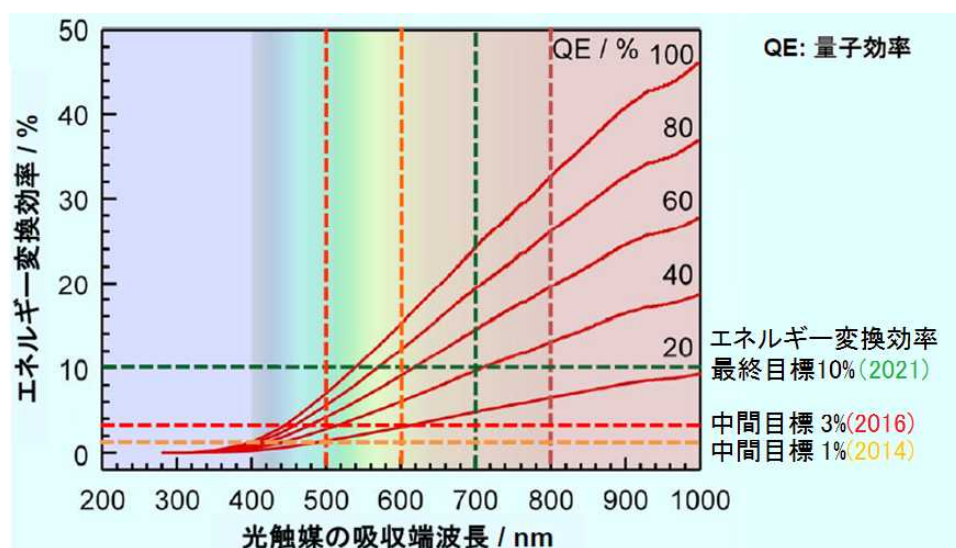
地表における太陽光スペクトルは、可視光領域の波長約 500nm で極大を持ち、赤外領域に長く尾をひく形である（図Ⅲ.2.1.1.2-1）。太陽光エネルギーを効率よく水素エネルギーに変換するためには、紫外光から可視光に至る幅広い波長の光を吸収し、効率よく水素エネルギーへと変換することが必要不可欠である。しかし、従来の光触媒は、吸収端波長

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。



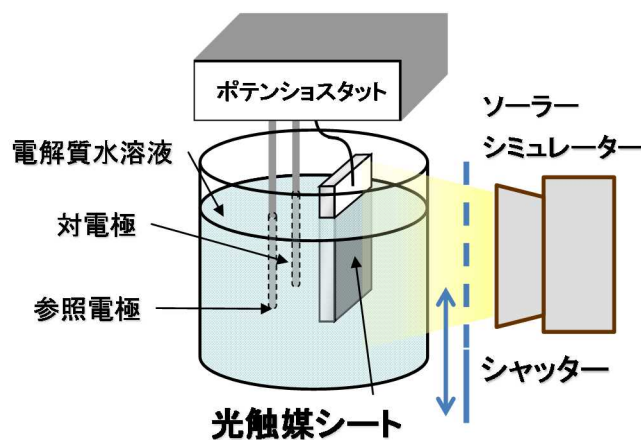
図Ⅲ.2.1.1.2-1 太陽光エネルギースペクトル（波長分布）
 （出典：<http://rredc.nrel.gov/soler/spectra/am1.5>）

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を読み取ることができる（図Ⅲ.2.1.1.2-2）。本PJにおいては、このエネルギー変換効率を、PJ開始となる平成24年度から3年後（平成26年度末）に1%、5年後（平成28年度末）に3%、10年後（平成33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。



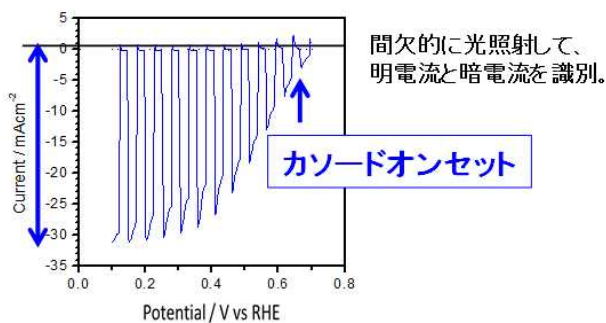
図Ⅲ.2.1.1.2-2 光触媒の吸収端波長・量子収率と太陽光エネルギー変換効率
 (<http://rredc.nrel.gov/soler/spectra/am1.5> より算出)

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.2.1.1.2-3に光電気化学測定装置を、図Ⅲ.2.1.1.2-4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。

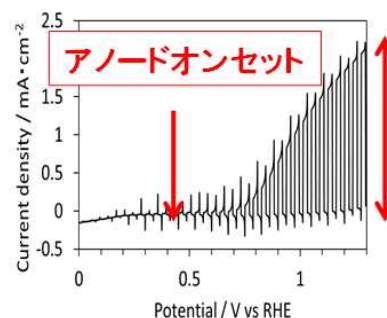


図Ⅲ.2.1.1.2-3 水素及び酸素発生用光触媒の性能評価装置

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

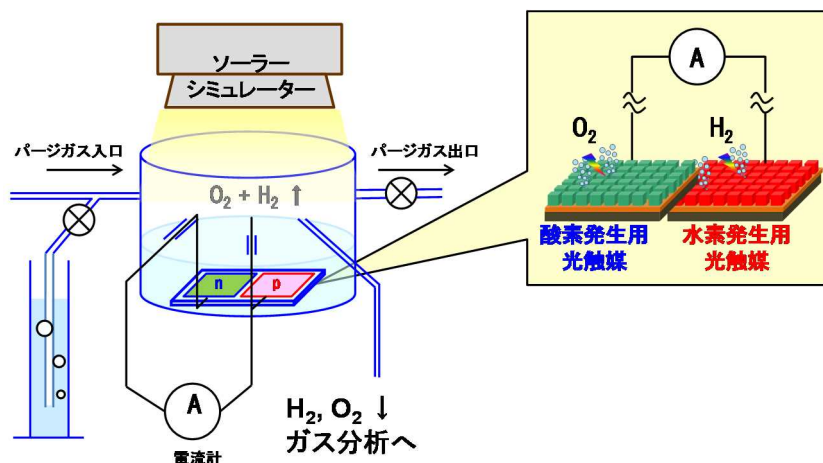


光照射で酸化電流が流れ、酸素が発生する：
n型材料、酸素発生用光触媒



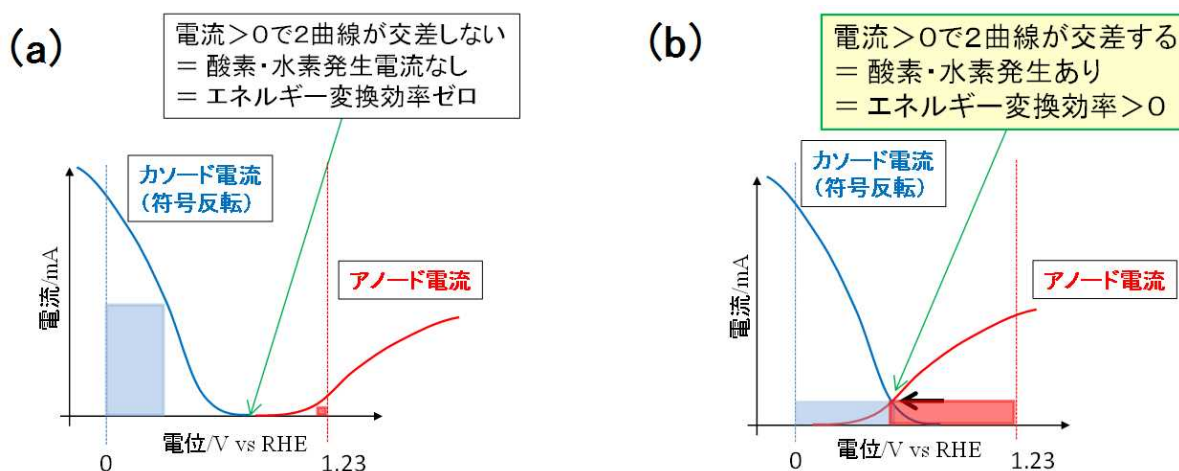
図Ⅲ.2.1.1.2-4 光触媒シートの電流-電位特性

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.2.1.1.2-5）。



図Ⅲ.2.1.1.2-5 水分解定量システムの付属した平行セルの模式図

図Ⅲ.2.1.1.2-6 (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。



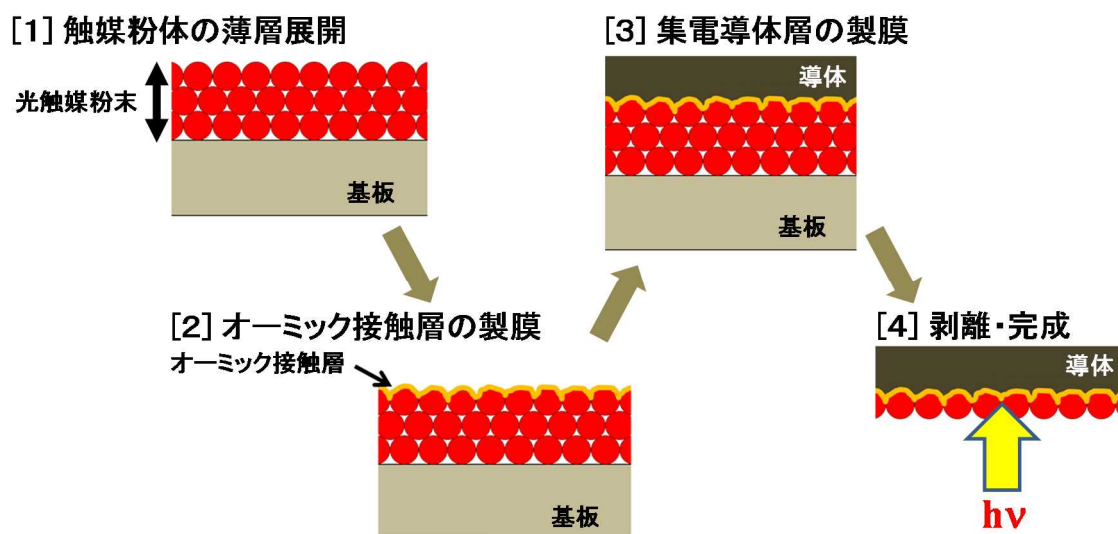
図Ⅲ.2.1.1.2-6 光電気化学特性曲線のクロスオーバー

図Ⅲ.2.1.1.2-6 (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.2.1.1.2-7 にその工程図を示す。



図Ⅲ.2.1.1.2-7 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.2.1.1.2-1）。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

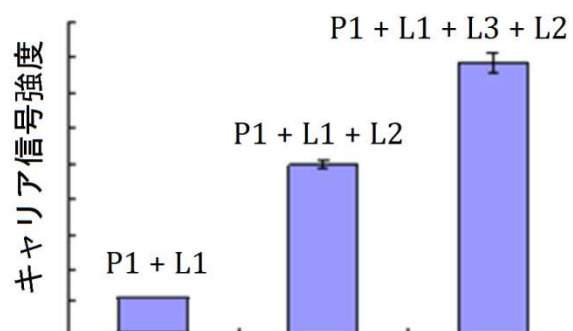
み合わせる場合に想定される作用電位（0.6V）における HC-STH は 6.0% を達成した。多成分から構成される化合物 P1 の薄膜は、H24 年度の予算で導入した多元薄膜作製装置を用いて作製される。しかし、各々の成分の組成を正確に制御することは困難であるため、化合物 P1 の光触媒性能の再現性を確保することは容易ではなかったが、組成モニター機構等の部品増設を行ったことで、化合物 P1 の薄膜作製時に、リアルタイムで元素組成や膜厚の精密制御を行うことが可能となった。このことにより、多元素から構成される化合物 P1 の薄膜を再現性良く作製できるようになり、研究が加速した。

表Ⅲ.2.1.1.2-1 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.2.1.1.2-8 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.2.1.1.2-8 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、 $\text{HC-STH}=1.7\%$ 、オンセット電位 1.0 vs. RHE を達成した (図 III.2.1.1.2-9)。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。

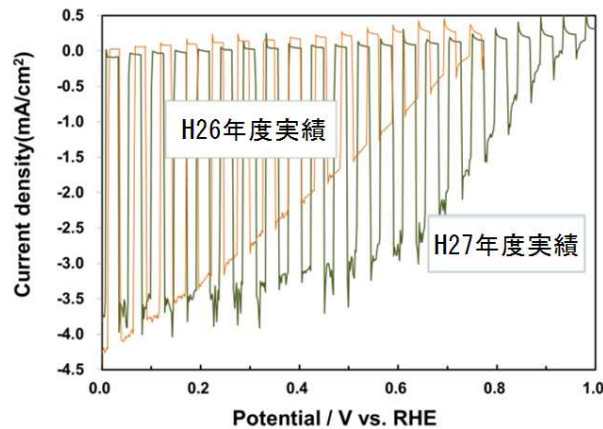


図 III.2.1.1.2-9 化合物 P2 の光電気化学特性

4) 酸素発生用光触媒

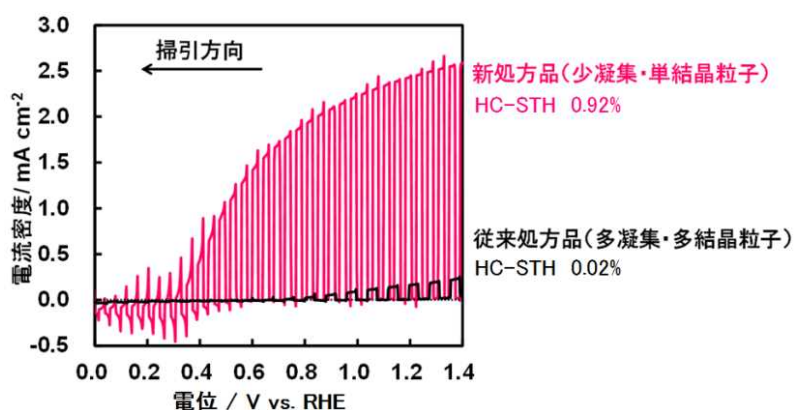
酸素発生用光触媒に関しては、酸化物、(酸)窒化物、カルコゲナイド系、硫化物系等の材料を検討した (表 III.2.1.1.2-2)。このうち、代表的な 2 つの化合物 N1 と N3 について説明する。

表 III.2.1.1.2-2 検討中の酸素発生光触媒

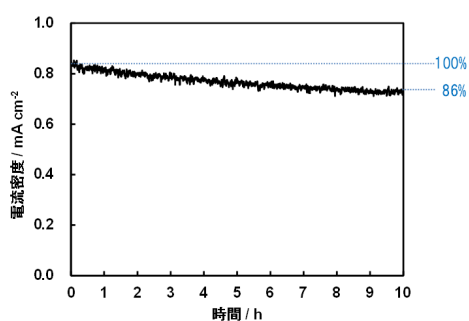
化合物	吸収端波長	光電流	寿命	特徴
化合物 N1	500nm 以上	△	×	低オンセット電位
化合物 N2	600nm 以上	○	×	—
化合物 N3	500nm 以上	○	○	低オンセット電位
化合物 N4	600nm 以上	△	×	安価
化合物 N5	600nm 以上	△	△	—
化合物 N6	700nm 以上	×	×	—

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.2.1.1.2-10)。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.2.1.1.2-11)。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。

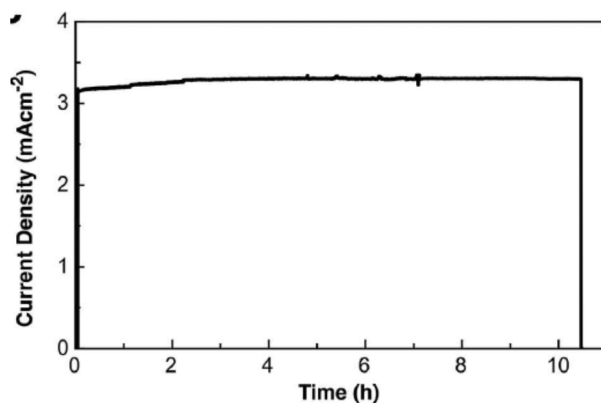


図Ⅲ.2.1.1.2-10 化合物 N1 光触媒電極の光電気化学特性



図Ⅲ.2.1.1.2-11 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、H26 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。H27 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.2.1.1.2-12）。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.2.1.1.2-12 化合物 N3 電極の 0.6 V_{RHE} での光電流の時間変化.

5) 光触媒の低欠陥化

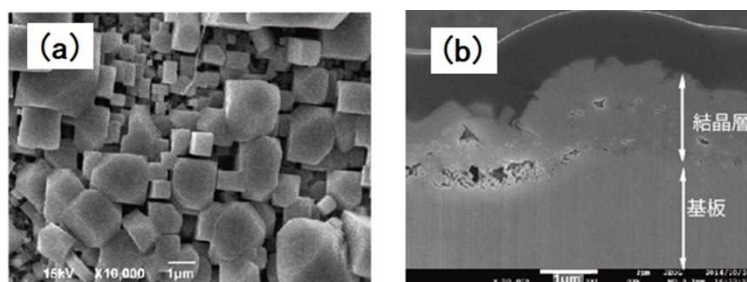
(1) フラックス法

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、等の利点があると言われ、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(表Ⅲ.2.1.1.2-2)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.2.1.1.2-13に示す。



図Ⅲ.2.1.1.2-13 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.2.1.1.2-13 (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.2.1.1.2-13 (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。

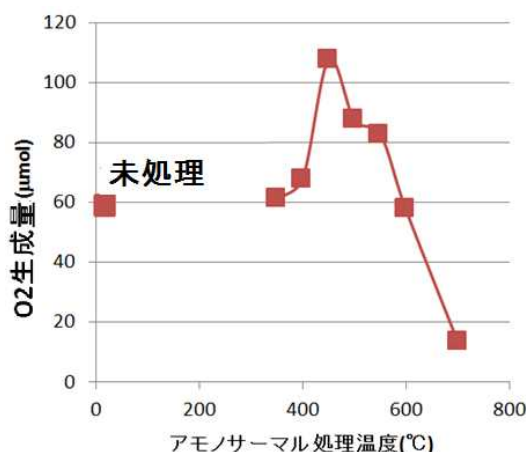
(2) アモノサーマル法

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.2.1.1.2-2 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.2.1.1.2-14)。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。

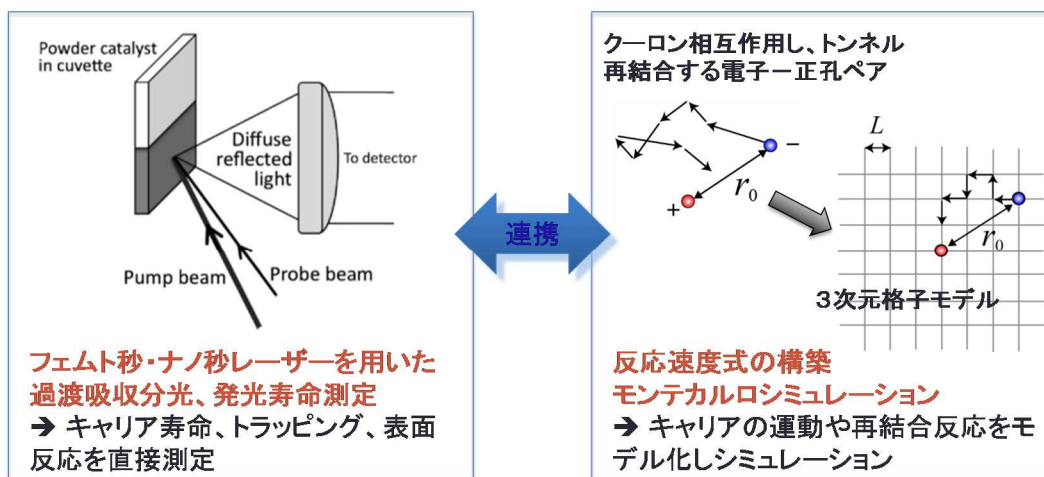
現在、既存の装置よりも高圧条件下でアモノサーマル処理が可能な装置を設計・導入し、光触媒の低欠陥化に関する、更なる検討を開始中である。



図Ⅲ.2.1.1.2-14 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

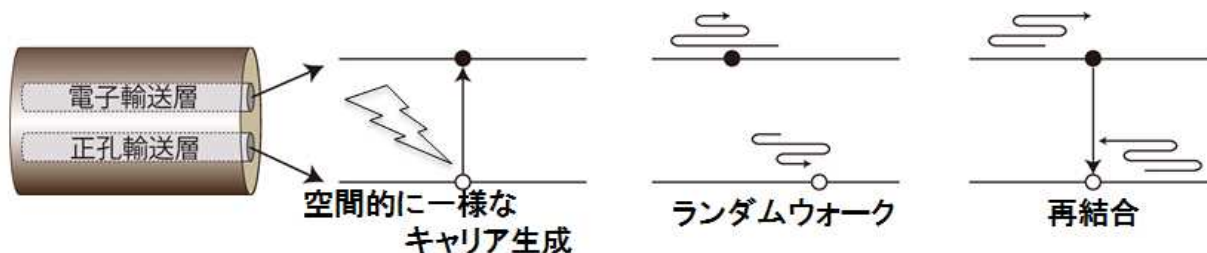
現在開発されている光触媒材料の欠陥の評価法構築を目指し、フェムト秒・ナノ秒時間分解レーザー分光を利用した光過渡吸収分光・発光寿命測定により、キャリア寿命、トラッピング、表面反応を追跡し、計算的手法（理論解析、シミュレーション）を連携させ、励起キャリア（電子、正孔）の固体内での振る舞いの解明に取り組んだ。図Ⅲ.2.1.1.2-15に、キャリアダイナミクス実験と理論的解析の連携による本評価の骨格を模式的に示した。この解析を通じて、各触媒材料の問題点の定量的な明確化を実現し、高性能化への指針を提示することをめざした。



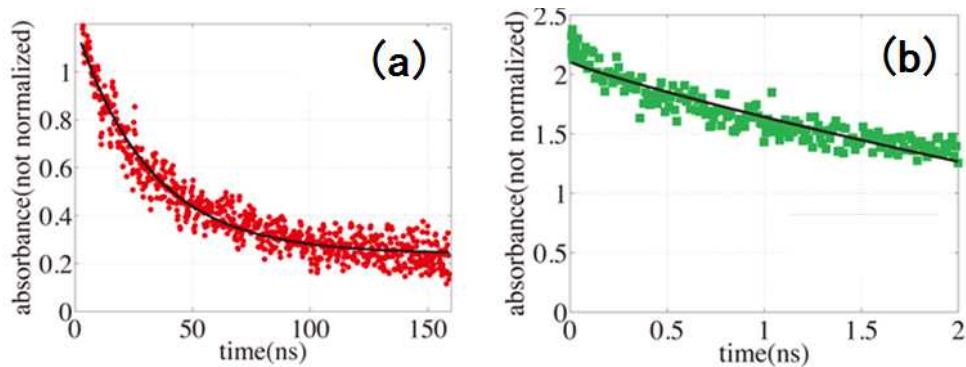
図Ⅲ.2.1.1.2-15 光触媒材料の欠陥の評価法構築
 （キャリアダイナミクス実験と理論的解析）

化合物 P3（表Ⅲ.2.1.1.2-1）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。H26 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一次元拡散すると見なし（図Ⅲ.2.1.1.2-16）、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.2.1.1.2-17）。



図Ⅲ.2.1.1.2-16 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.2.1.1.2-17 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

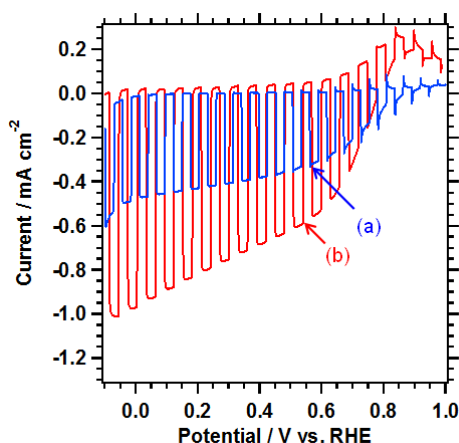
その結果、キャリア寿命として 32ns 、キャリア拡散係数として $0.56\text{ cm}^2\text{ s}^{-1}$ 、長寿命のキャリアの割合として 12% 、化合物 P3 と金属界面のキャリア移動速度定数は 10^5 cm s^{-1} 以上という値を得た。キャリア寿命、拡散係数、長寿命キャリア種の値は、粉末半導体材料としては良好であり、例えば拡散係数は酸化チタンと同程度である (表Ⅲ.2.1.1.2-3)。但し、化合物 P3 の物性としては、キャリア密度の向上が望まれる。更に、金属接触した化合物の実験の解析に基づき、裏面導電層の材質や製膜法を変更し、化合物 P3 と裏面導電層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.2.1.1.2-3 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> , <u>75</u> , 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> , <u>97</u> , 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.2.1.1.2-18 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.2.1.1.2-18 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

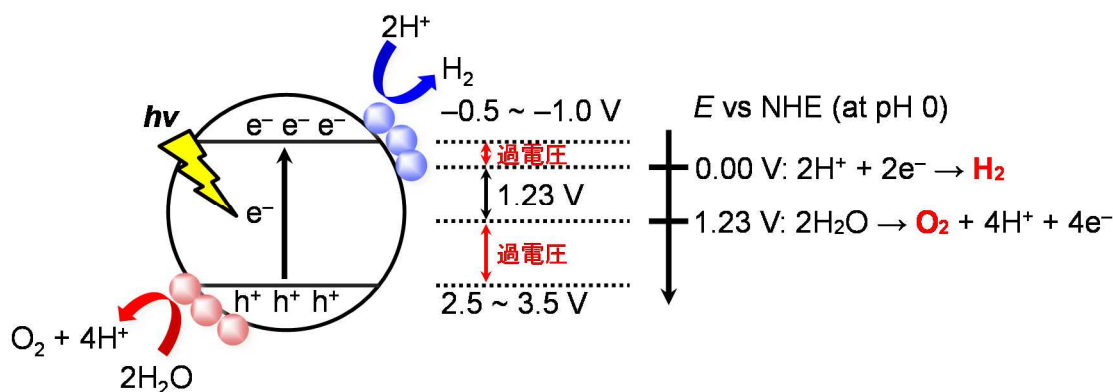
太陽光エネルギーを用いて水を分解する光触媒はほとんどの場合、これまで述べてきたように、光を吸収する母材である化合物半導体の光触媒表面に水素発生及び酸素発生を促進する助触媒物質をそれぞれ分散担持して用いる。より高い太陽光エネルギー変換効率を得るために光触媒と助触媒の界面の設計等は重要なポイントであり、助触媒物質の選定及びその光触媒表面への担持法について、光触媒材料そのものの開発と並行して取り組んでいる。

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。

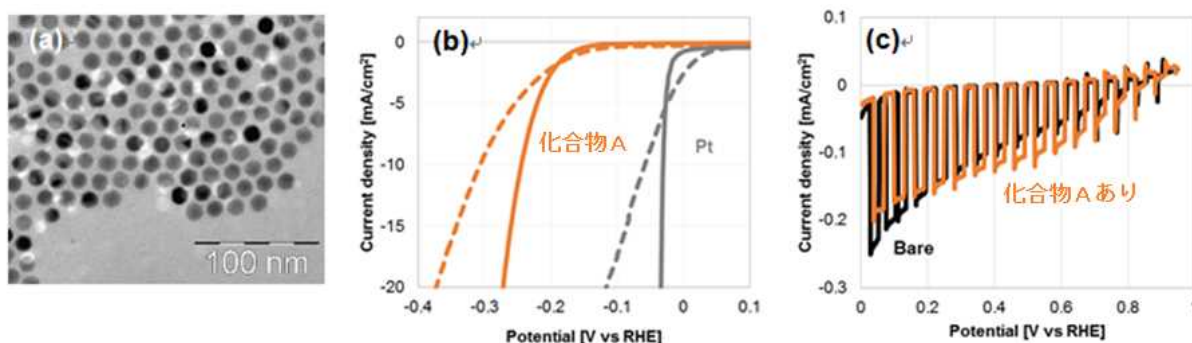
1) 固体系助触媒：材料系の探査とナノ粒子化・高分散担持法検討

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.2.1.1.3-2 (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.2.1.1.3-2 (b))。また、表Ⅲ.2.1.1.2-1 に示した化合物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.2.1.1.3-2 (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.2.1.1.3-2 (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

H27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表Ⅲ.2.1.1.2-2に示した化合物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.2.1.1.3-3)。

	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.2.1.1.3-3 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20μA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、H26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、含浸法で表 III.2.1.1.2-2 に示した化合物 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.2.1.1.3-4 (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.2.1.1.3-4 (b))。

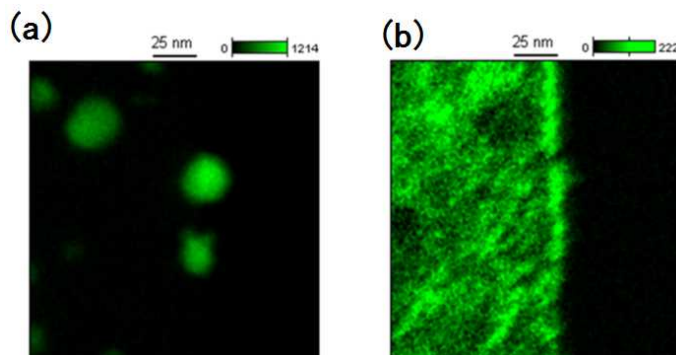


図 III.2.1.1.3-4 化合物 N4 表面に担持された助触媒 B の TEM-EDS (エネルギー分散型 X 線分光法) によるマッピング像 (a) 含浸法により担持、(b) 新手法により担持

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 (mA/cm²) から 1.50 (mA/cm²) に増加することを確認した。このことは、H26 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。

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。

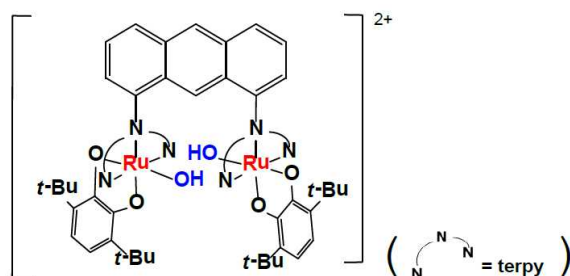
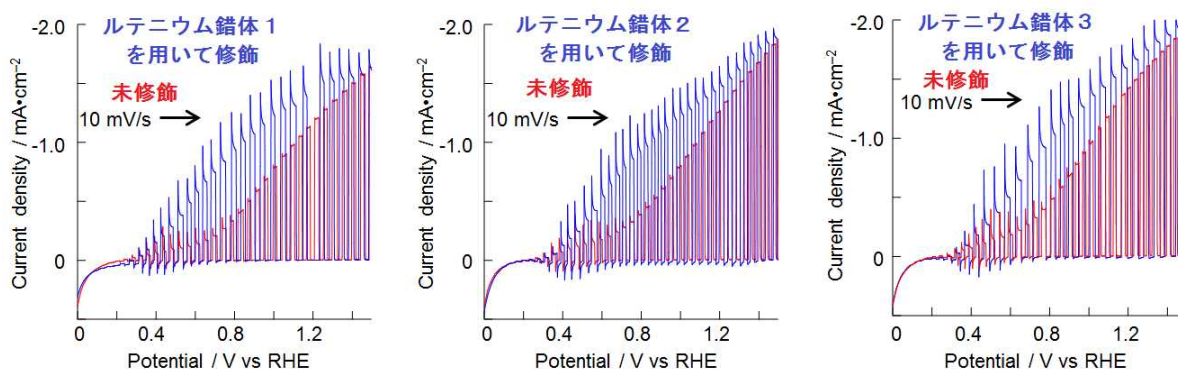


図 III.2.1.1.3-5 酸素発生 2 核ルテニウム錯体の構造

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。



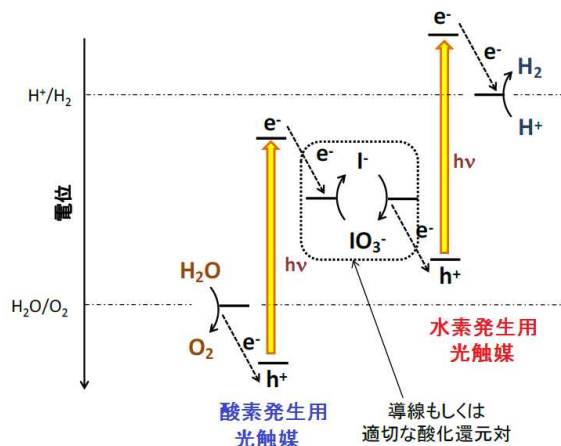
図Ⅲ.2.1.1.3-6 ルテニウム錯体修飾前後の酸素発生触媒 N3 の光電気化学挙動

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

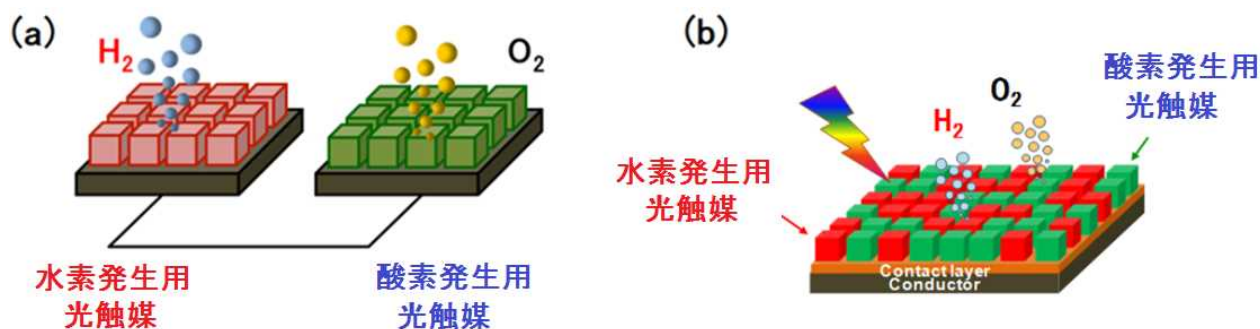
本 PJ では、様々な水素発生用光触媒および酸素発生用光触媒を開発している。これらを別々に選んで、両者を導線もしくは酸化還元対で電気的に接触させた状態で光照射を行った場合、水素生成用光触媒表面で生成した電子が水素を生成し、酸素生成用光触媒表面で生成した正孔が酸素を生成する。水素生成用光触媒中で生成した正孔と酸素生成用光触媒中で生成した電子は、導線を通じて結合する（図Ⅲ.2.1.1.4-1）。

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

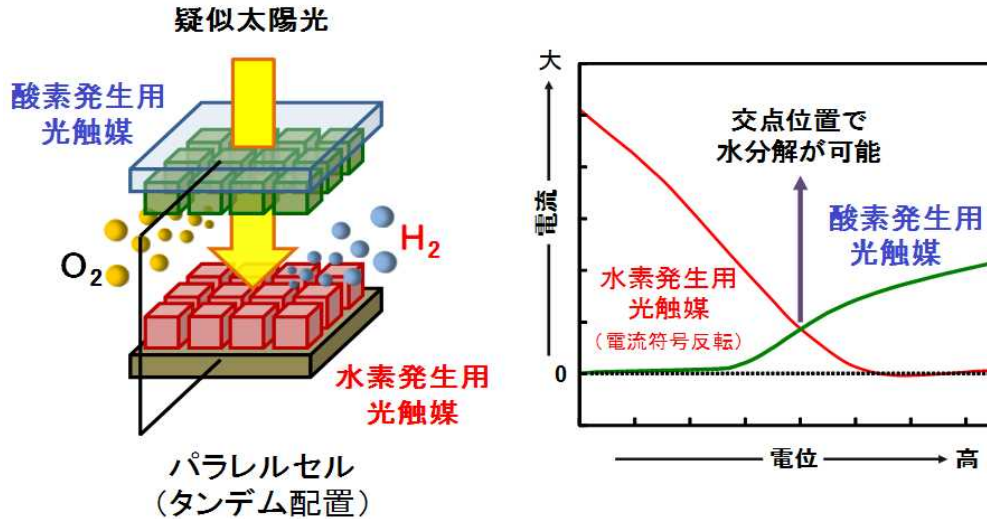
このようなシステムを構築するため、本PJでは、水素発生用光触媒電極と酸素発生用光触媒電極を導線でつないだタイプである「パラレルセル」(図Ⅲ.2.1.1.4-2(a))、および、導電性基板上に水素発生用光触媒粉末と酸素発生用光触媒粉末を配置した「混合粉末型光触媒シート」(図Ⅲ.2.1.1.4-2(b))、の2つの系について検討を行った。



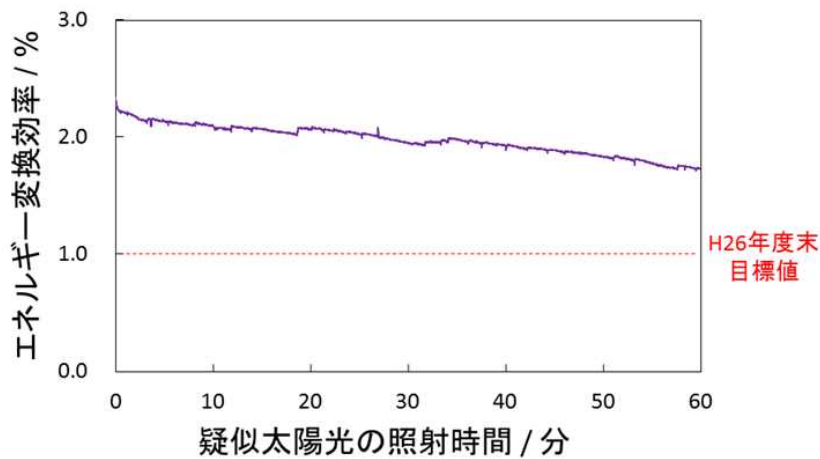
図Ⅲ.2.1.1.4-2 パラレルセル (a)、および混合粉末型光触媒シート (b) の模式図

1) パラレルセルの試作

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.2.1.1.4-3にその概念図を示したタンデム配置したパラレルセルを作製し、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、H26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.2.1.1.4-4)。この値は、H26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。

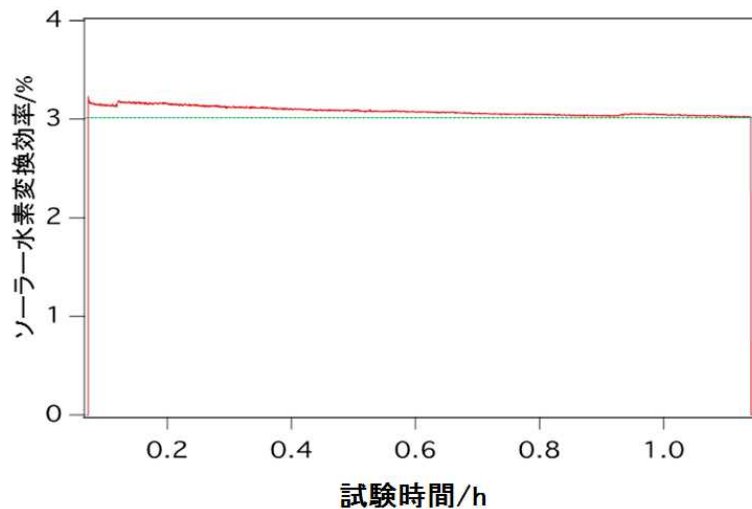


図Ⅲ.2.1.1.4-3 平行セルを用いた光触媒による水分解の概念図



図Ⅲ.2.1.1.4-4 水素発生用光触媒 P1 電極および酸素発生用光触媒 N3 電極からなる平行セル (タンデム配置) のエネルギー変換効率の時間依存性

更に、この平行セル (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 H28 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)。

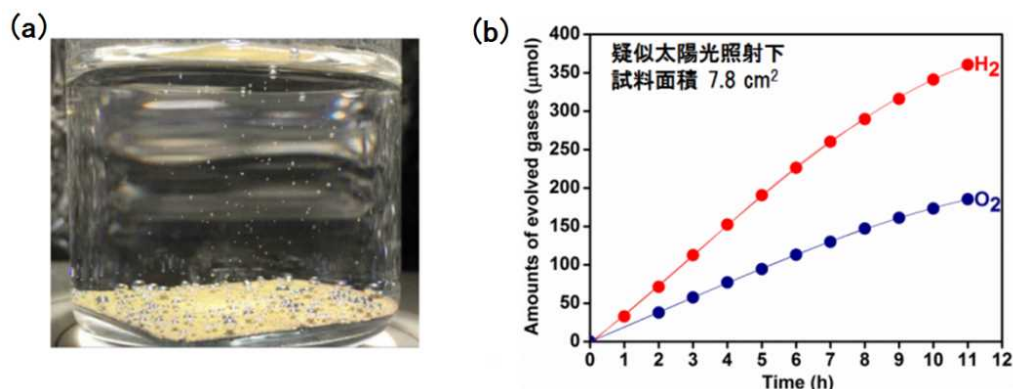


図Ⅲ.2.1.1.4-5 水素発生用光触媒 P1 電極、および酸素発生用光触媒 N3 電極から構成される、改良された平行セル（タンデム配置）の太陽エネルギー変換効率の経時変化

2) 混合粉末型光触媒シートの試作

平行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

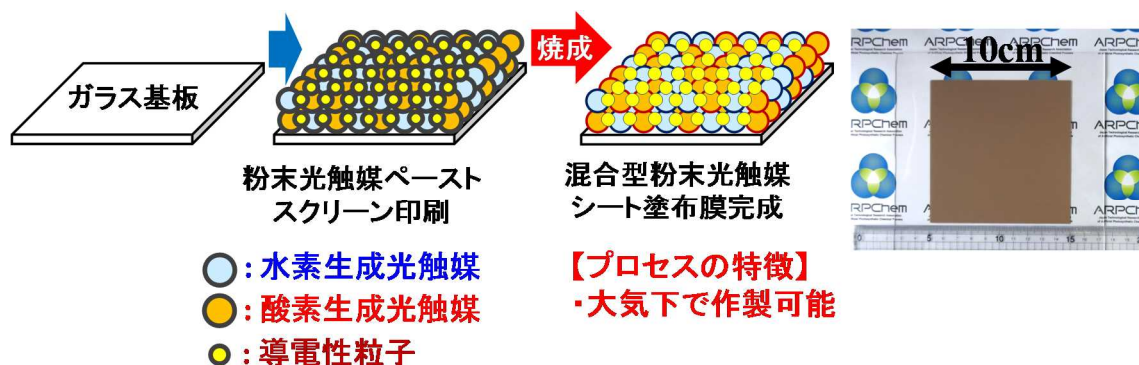
（420nm）を達成した。更に、処理条件等を最適化することで、本シートを用いて1.1%の太陽光エネルギー変換効率を達成した。本システムでは、長時間にわたり水素と酸素が2：1の割合で生成していることが確認され、水の全分解が起こっていることが示された（図Ⅲ.2.1.1.4-6）。開発した混合粉末型光触媒シートは、水中に沈めて太陽光を当てるだけで、水を分解して水素と酸素を発生させることができ、非常にシンプルな構造で、大面積化と低コスト化に適しているため、安価な水素を大規模に供給できる可能性を持っている。



図Ⅲ.2.1.1.4-6 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.2.1.1.4-7)。現在、30cm角の光触媒シートの作製に成功している。

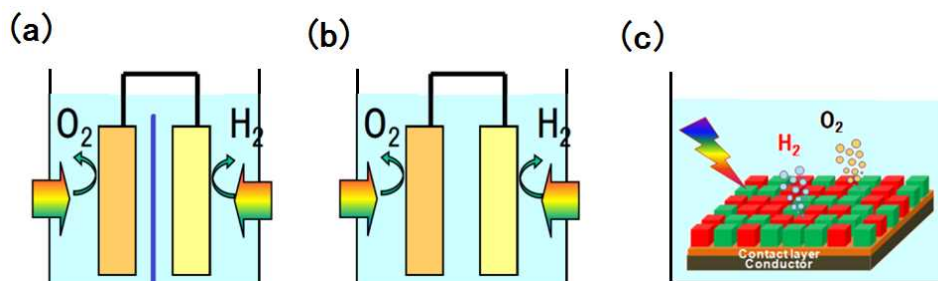
混合粉末型光触媒シートのコンセプトでは高性能光触媒粉末の塗布コストが製造コストに直接反映されるため、今回のようなスクリーン印刷を用いる作成方法は大幅な製造コストの削減が期待でき、圧倒的に安価な水素製造のための水分解光触媒モジュールへの転換点となる可能性のある研究成果である。



図Ⅲ.2.1.1.4-7 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)

3) 光触媒パネル・モジュールの開発

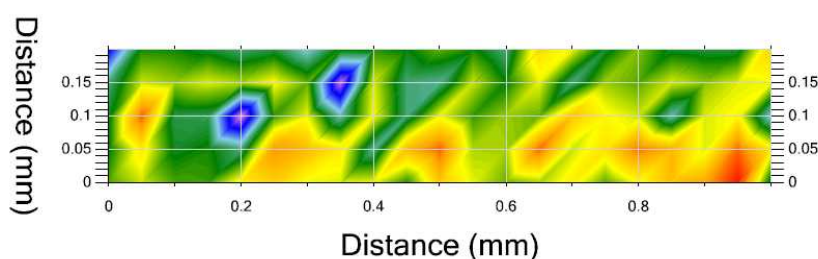
太陽光水分解の光触媒反応器(光触媒パネル)構造は、大きく2種類に分類される。1つは、水素ガスと酸素ガスが生成する場所を隔膜等によって2室に区切る『分離生成型』であり、基本的には水の電気分解装置と同様の構造である。もう1つは、水素ガスと酸素ガスが生成する場所を区切らず、混合ガスとして生成させる『混合生成型』である。『分離生成型』は、生成ガスを分離するためのプロセスが不要である利点はあるが、パネルやモジュールの構造や構成が複雑となるため、高コストとなる可能性がある。『混合生成型』は、爆発回避技術と水素酸素分離技術を構築できれば、パネルやモジュールの構造や構成が単純となり、低コストを実現することが期待される。



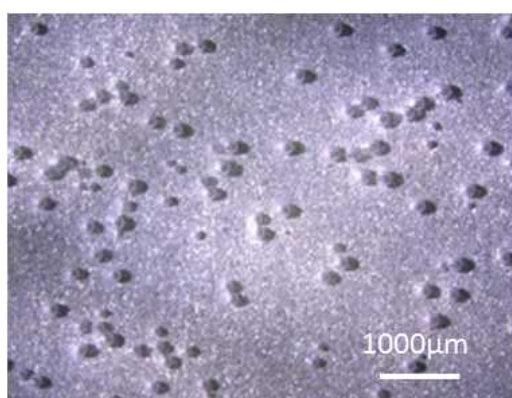
図Ⅲ.2.1.1.4-8 光触媒反応器(光触媒パネル)の構造

(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.2.1.1.4-9 電極近傍における電流分布の二次元マッピング



図Ⅲ.2.1.1.4-10 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。

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、平成26年7月の前回中間評価時点から平成28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、平成28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、平成28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（H28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（H28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。

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】

〔中間目標（H31年度末）〕

光触媒等のエネルギー変換効率7%を達成する。

〔最終目標（H33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】

〔中間目標（H31年度）〕

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。

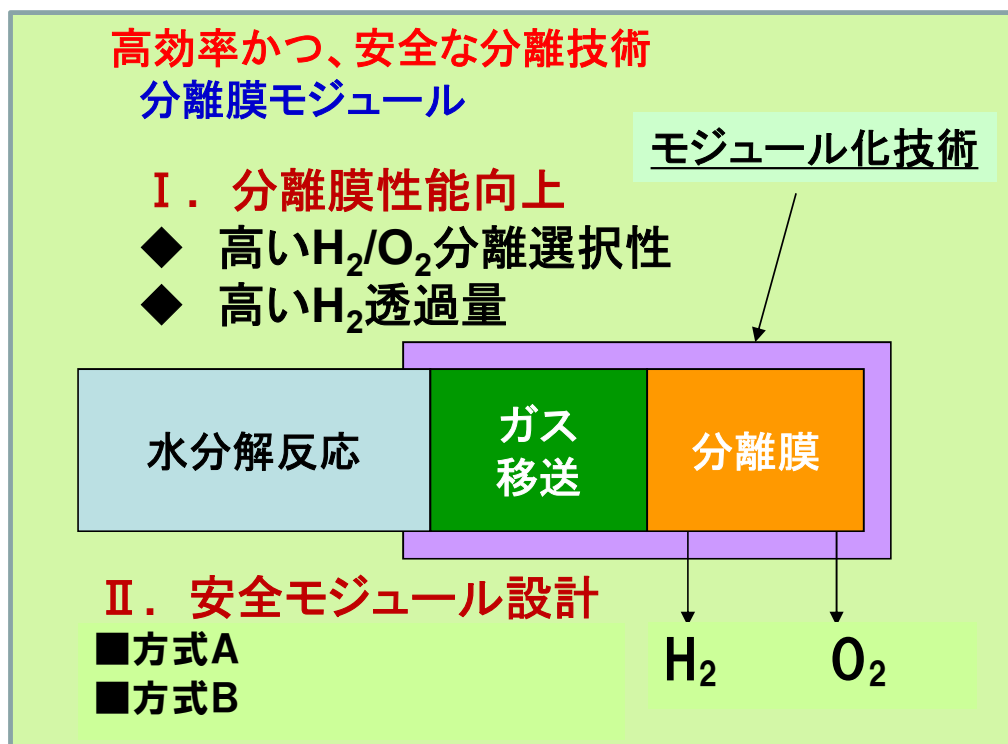
〔最終目標（H33年度末）〕

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

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。

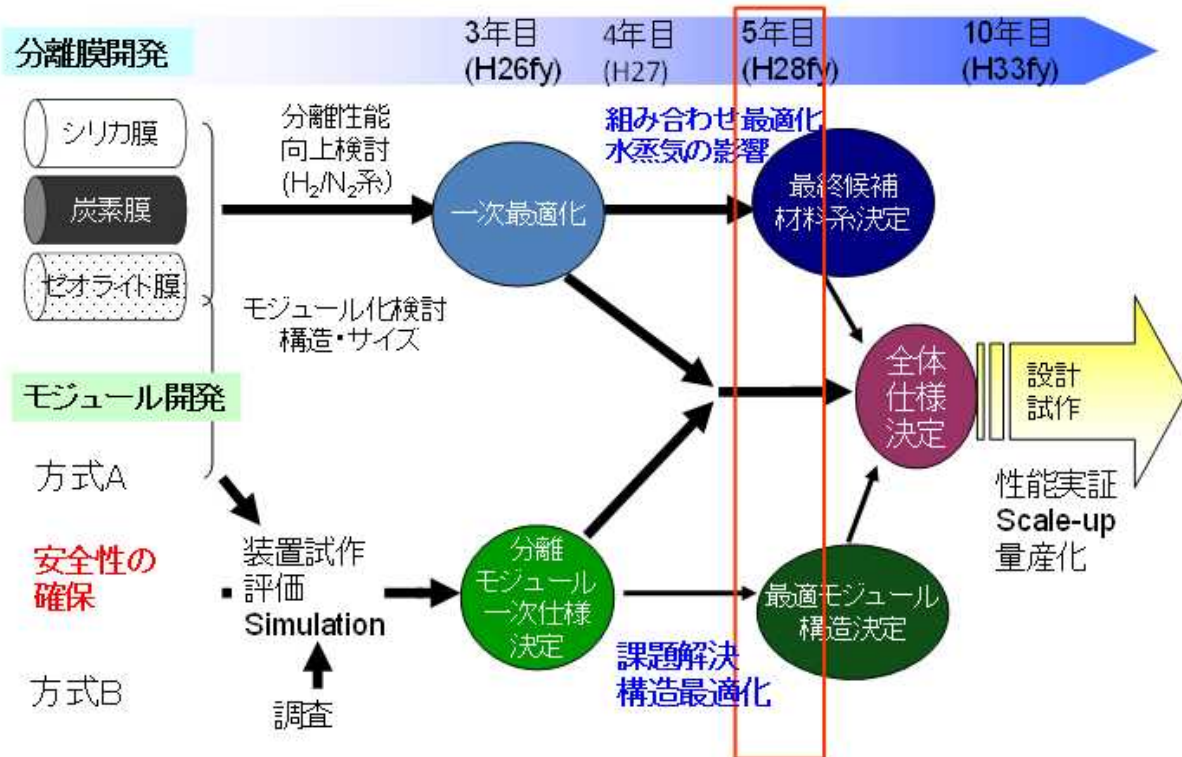
シリカ膜：支持体上にシリカネットワークを形成して膜化したものである。ネットワークのミクロ孔を水素が通過するのに対して、酸素は分子の直径からミクロ孔を通過できずに欠陥であるメソ孔を Knudsen 拡散的に通過していると考えられる。このため、温度を上げると水素の透過速度は上昇するが、酸素の透過速度はあまり上がらないために、高温では水素の透過性能、分離性能共に上がる。現状のシリカ膜では 100°C の透過において水素と窒素の理想分離係数が 900 の膜が開発されている。分離性能は非常に高いが、水素透過量としてはポリマー膜と同程度である。高温にすれば水素の透過量は上昇するが、分離において外部から熱を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、平成27年度～平成28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、平成27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。

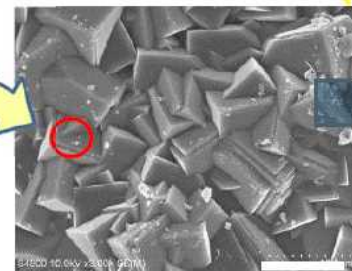
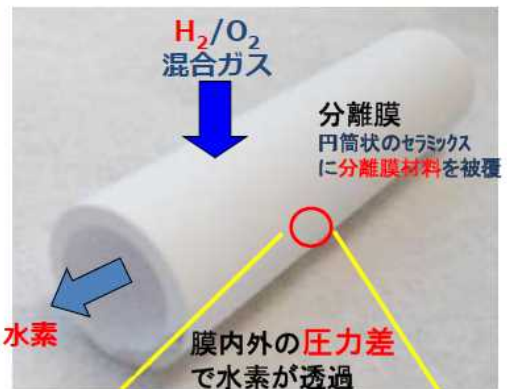
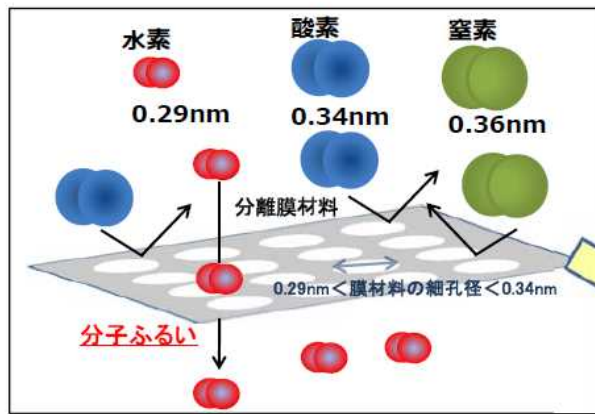
分離膜のモジュール化技術については、方式A及び方式Bの2つの分離方式に関して、昨年度まで検討を行ってきたモジュール基本形状等に、分離膜候補材料の性能を反映させる。それにより安全に水素と酸素の混合気体を分離できるモジュール構造及び仕様の明確化を図る。

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

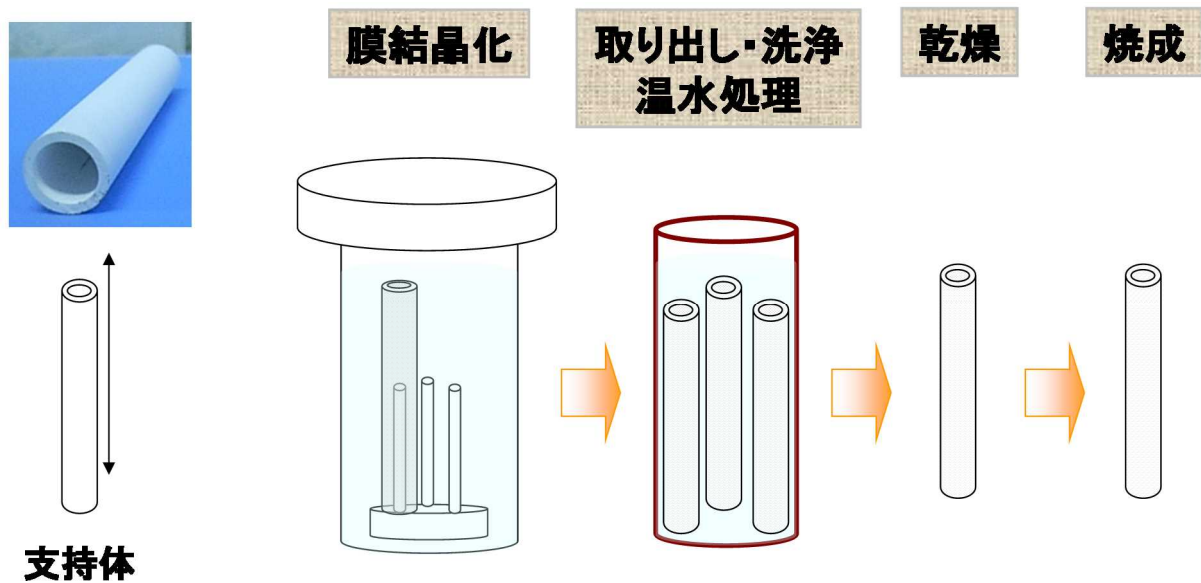


- ・水素のパーミエンス(透過量)が大きく、酸素に対する水素のパーミエンス比が大きい材料を開発中。
- ・H27年度は、水素／酸素混合ガスではなく、安全性の高い水素／窒素混合ガスを使用して分離膜性能を評価。

図Ⅲ.2.1.2-3 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。

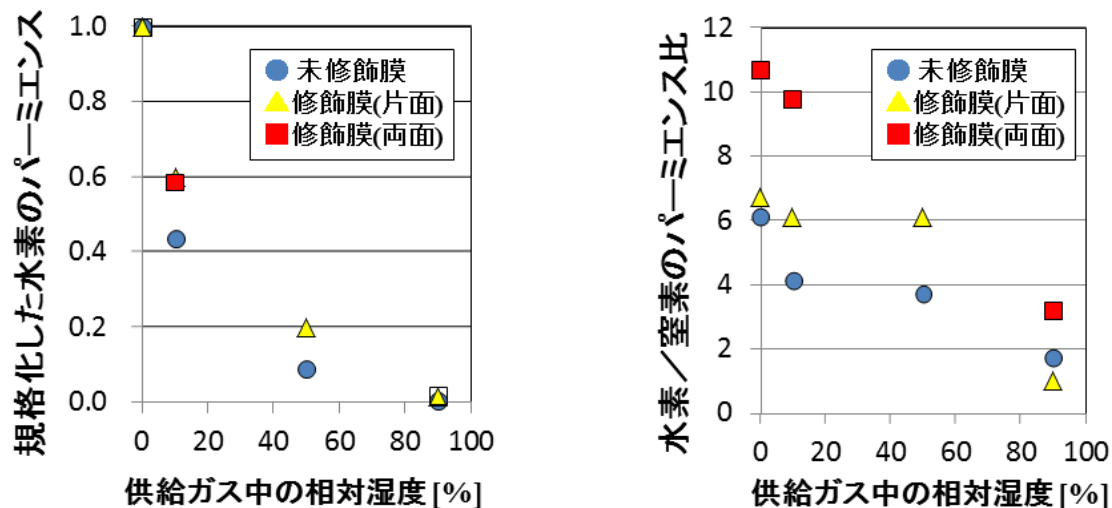
ゼオライト膜及び表面修飾は、12mmφ、80mm長さの円筒状アルミナ製支持体の外表面に、高温高压の熱水の状態で結晶成長が行われる水熱合成法により合成した。その合成方法のフローを図Ⅲ.2.1.2-4に示す。



図Ⅲ.2.1.2-4 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。

H27 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。



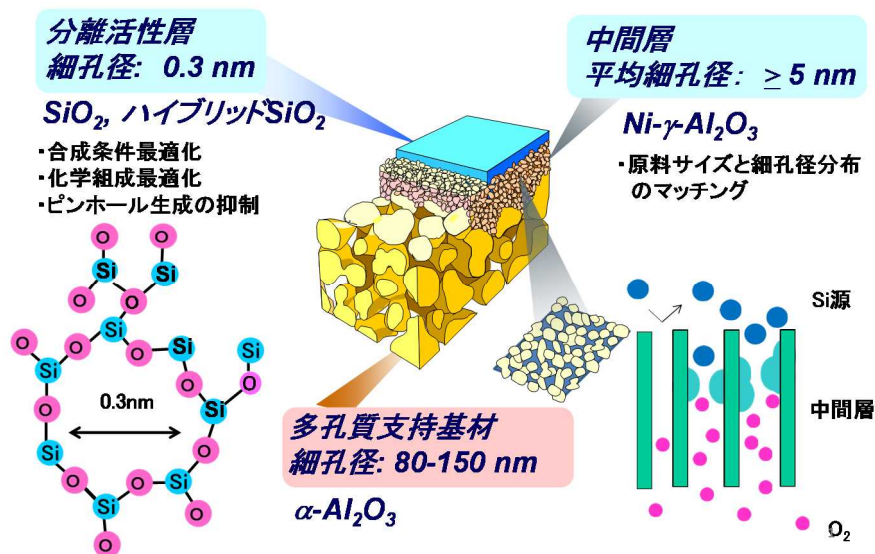
図Ⅲ.2.1.2-5 水蒸気存在下におけるゼオライト膜の表面修飾効果

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。

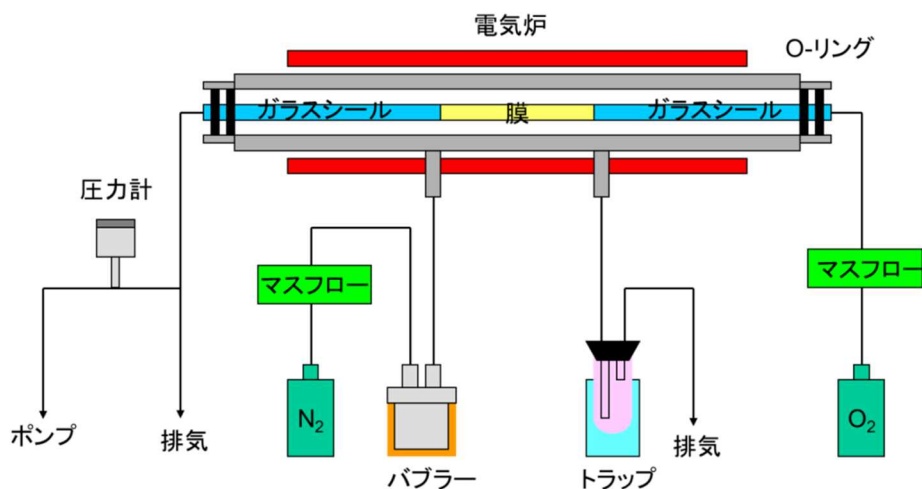
シリカ膜では既に、100℃において水素と窒素の理想分離係数が 900 の膜が開発されているが、水素透過性能は、水素分離膜として従来から知られているポリマー膜と同程度である。高温にすれば水素の透過量は上昇するが、分離において外部から熱を加えることはエネルギーロスになるので、低温において高い分離性能を維持しながら水素透過性能を上げることができれば、非常に有望な水素分離膜となることが期待される。このような観点から以下に示す方法でシリカ膜の製造を行った。

図Ⅲ.2.1.2-6 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℃、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.2.1.2-6 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。

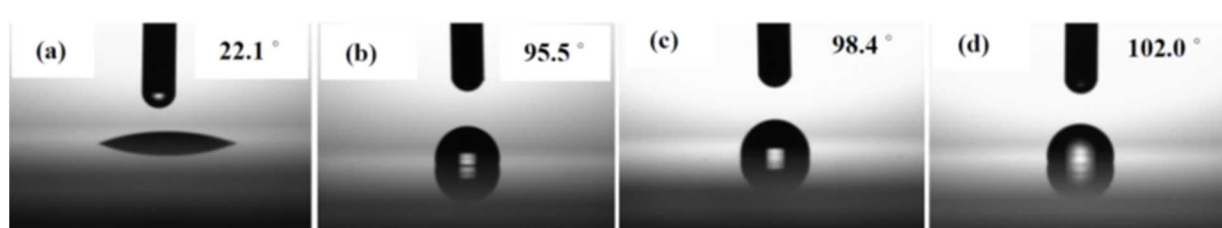


図Ⅲ.2.1.2-7 対向拡散 CVD 装置の模式図

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

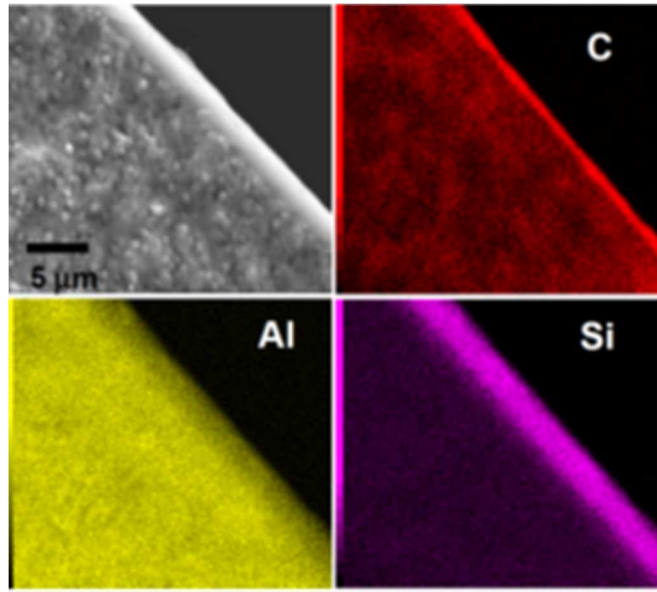
件について検討した（図Ⅲ.2.1.2-6）。その結果、CVD の合成条件を最適化することで、80℃における最も高い水素／窒素分離選択比が得られた。また、膜欠陥低減処理と膜合成条件の精密制御を組み合わせることにより、水素透過性能と水素／窒素分離選択を同時に向上させることが可能であることを見出し、H26年度の自主目標を達成した。H27年度以降は、実性能に大きな影響を与える、水蒸気存在下での水素分離膜の検討に着手した。更に、基材のスケールアップに対応した成膜技術の検討を行い、長尺基材及び複数本同時成膜に対応可能な CVD 装置の構造を提案した。

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、いずれの処理を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。



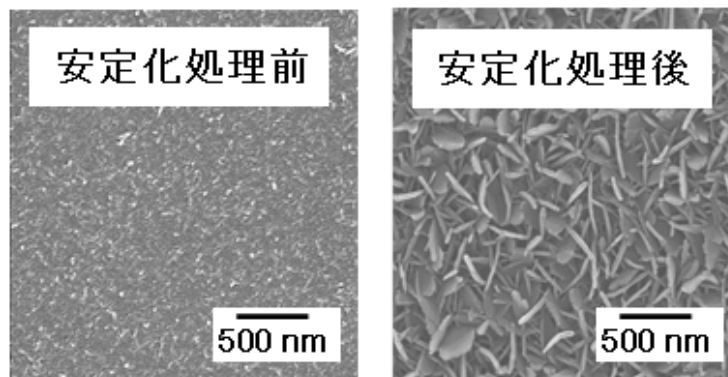
図Ⅲ.2.1.2-8 表面処理したシリカガラスプレートの水の接触角。
(a)親水化処理、(b)シリカ薄膜層形成、(c)シリカ系ハイブリッド薄膜層形成、(d) Si-C-O-H 系ハイブリッド薄膜層形成

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.2.1.2-9 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.

H27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.2.1.2-10 安定化処理前後の中間層の微構造変化

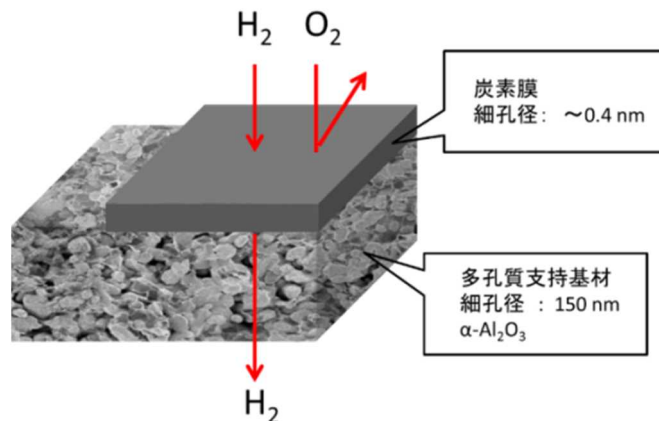
疎水性を有する無機・有機ハイブリッド系分離膜についても、水蒸気存在下での水素分離膜特性の検討を開始した。その結果、Si-C-O-H系ハイブリッド膜が、水蒸気存在下に於いて高い疎水性と水素選択透過性を有することを確認した。

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.2.1.2-11 炭素膜の模式図

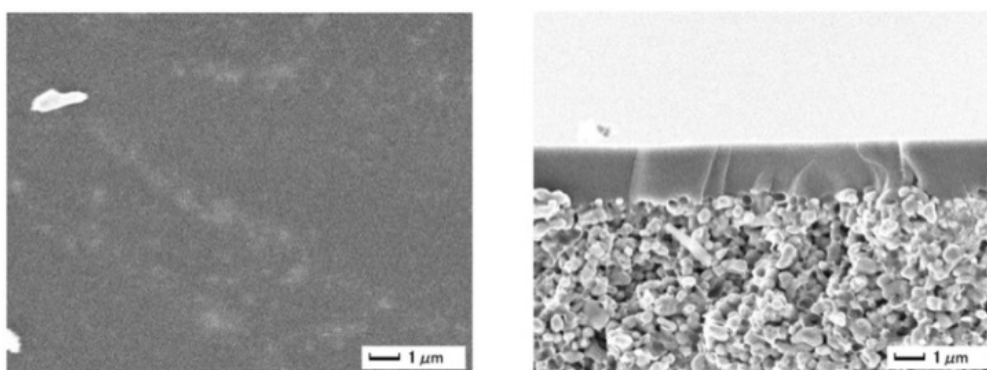
炭素膜の作製手順を図Ⅲ.2.1.2-12に示す。多孔質 α -アルミナチューブ（外径 3ϕ 、長さ5cm）をアセトンで洗浄、乾燥後、図に示す手順で、ディップコーティング法により、支持体に前駆体溶液をコーティングした。次いで溶媒を除去するため、乾燥・真空乾燥を行った後、高周波誘導加熱装置を用いて焼成を行った。



図Ⅲ.2.1.2-12 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。

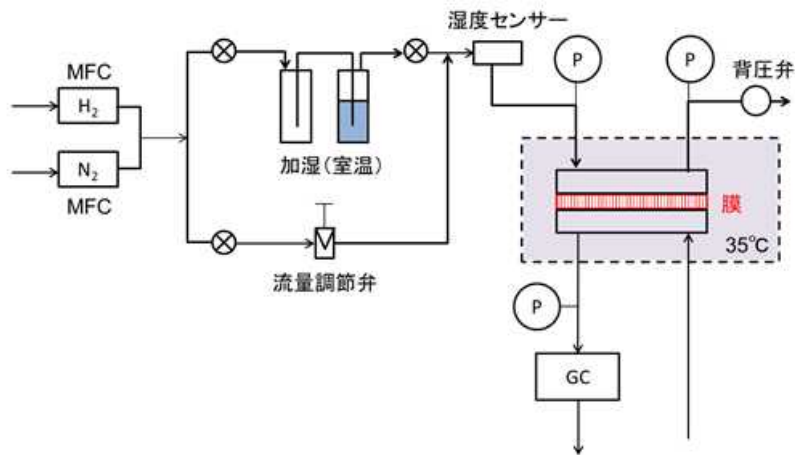
高性能膜の更なる薄膜化を検討するとともに、膜構造を解析して透過機構を解析し、水分子共存下での分離性能の確認を行った。透過性・分離性ともに自主目標値を達成できたハンノキ木由来タール前駆体に着目し、支持体への浸み込みを抑えて1マイクロン以下のさらなる薄膜化を検討した。支持体への浸み込みの抑制を目的として、前駆体溶液の粘度・濃度の最適化を行った結果、水素透過速度が更に向上した炭素膜（図Ⅲ.2.1.2-13）の作製に成功した。



図Ⅲ.2.1.2-13 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。

H27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。

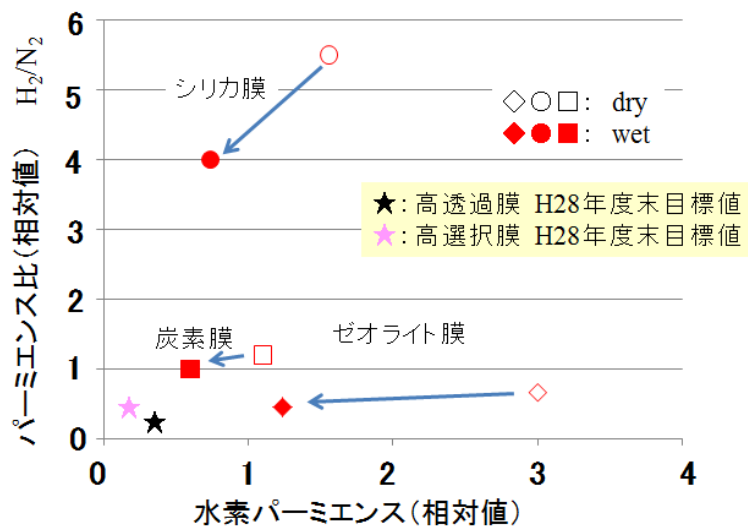


図Ⅲ.2.1.2-14 湿度センサーを組み込んだ混合ガス透過分離実験装置

4) 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.2.1.2-15 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：

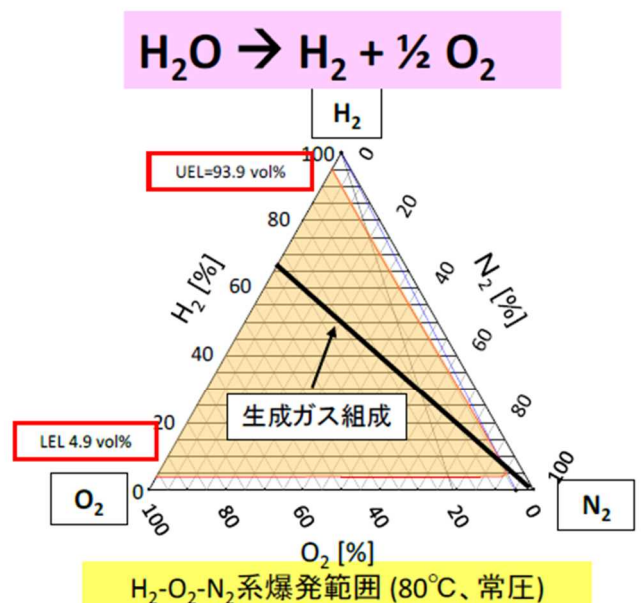
最も高い選択性を示す膜材料の開発に成功した。今後、高選択膜の候補材料として、耐久性の改善を目指す。

- ・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。

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）。



出典：水素保安技術ハンドブック

混合気	爆発範囲	爆轟範囲
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.2.1.2-16 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、H26 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。H27 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.2.1.2-17 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。H27 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.2.1.2-18 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

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、平成 26 年度の前回中間評価時点から平成 28 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、平成 28 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、平成 28 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（H28 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。

今後、以下の目標達成に向け、研究開発に取り組む。

〔中間目標（H31 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。

〔最終目標（H33 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）

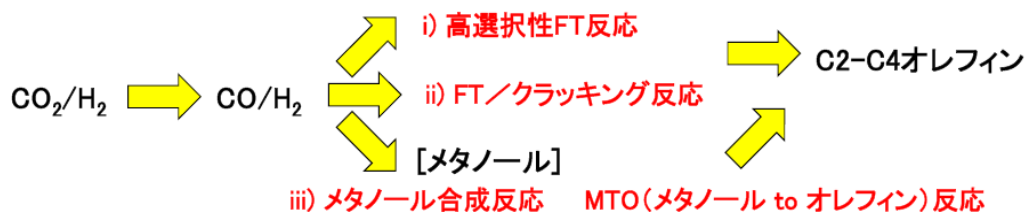
Ⅲ.2.2.1 はじめに

H24年度～H28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、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、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、H28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

H26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 H26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、平成27年度～平成28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。

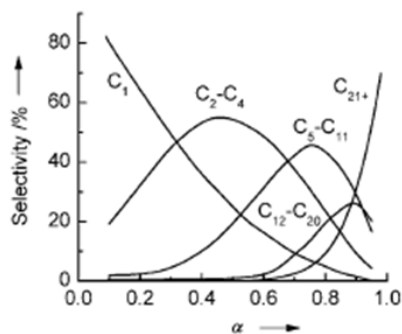
メタノール合成/MTO方式については、プロセスの改良と併せて、工業化を考慮した触媒の大量製造方法の改良を行うとともに、小型パイロット設備を設置し、次期パイロットプラントの設計に有用なデータの取得及びプロセス評価を完了する。

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

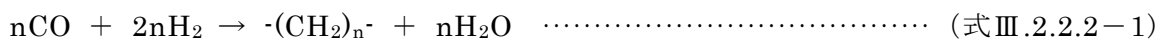
一方、この Fe 系触媒は、FT 合成反応で副生する水と反応原料である一酸化炭素（「CO」と略す）との反応（水性ガスシフト（「WGS」と略す）反応）により二酸化炭素（「CO₂」と略す）が大量に副生する為、本触媒系の開発においては、該水性ガスシフト反応による CO₂ 副生反応を如何に抑制するかが課題となる。更に、本研究開発目標達成においては、工業触媒として触媒寿命や摩耗強度の改善等が必要となる。

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。

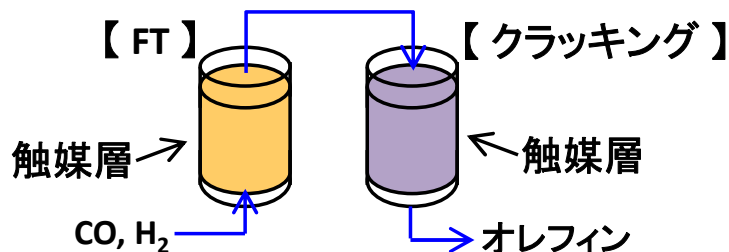
本プロセスに関しては、後述するように、抜本的な CO₂ 低減手法として、分離膜の適用をシミュレーションにより検証し、反応系中から副生水を抜き出すことにより水性ガスシフト反応による CO₂ の副生が抑制されることを確認した。一方、本触媒系においては、触媒劣化が問題となることが明らかとなったため、触媒劣化抑制方法の開発を継続した。

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。

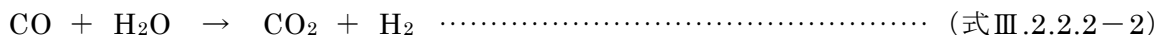


そこで、FT/クラッキング触媒プロセスは、FT 反応にてオレフィン性の高い炭化水素を生成させ、炭素数 5 以上の炭化水素に関してはクラッキング反応で高選択的に切断させることで、トータルとして低級オレフィンを高収率で製造することを目指す。



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。

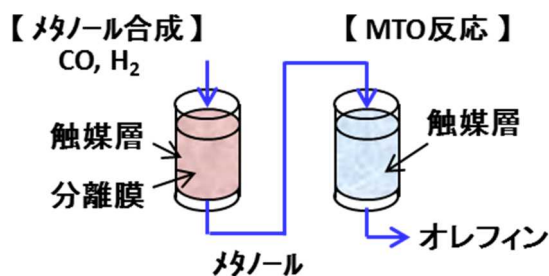


本プロセスにおける Fe 系 FT 触媒の改良としては、CO₂ 副生抑制に主眼をおき検討を行った。その結果、触媒中間体の後処理工程の最適化により、高いオレフィン選択性を保持したまま CO₂ 副生率の低減が可能な触媒系を見出すことに成功した。同触媒系について、更に幾つかの作業仮説に基づき改良検討を行った結果、CO₂ 副生率がより低減された複数の触媒を見出すと共に、CO₂ 副生率の低減は見られなかったもののオレフィン選択性がより向上した触媒についても見出すことができた。クラッキング触媒に関しては、副反応および触媒劣化を抑制し、かつ炭素数 5 以上の炭化水素を高選択的に切断し、低級オレフィン選択性に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、H28 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。

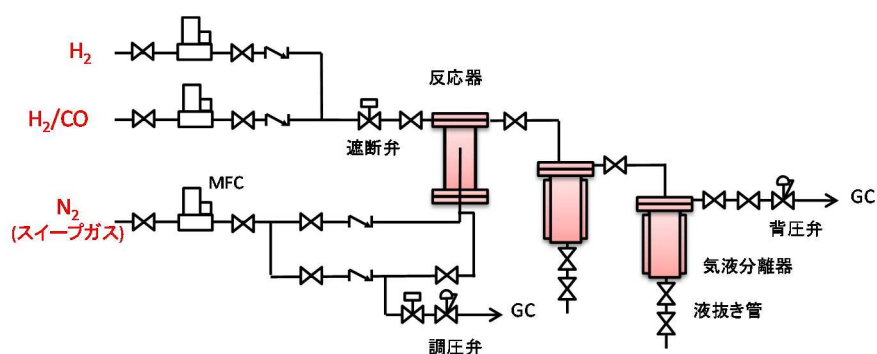


図 III.2.2.2-4 スイープガス流通設備を備えた流通反応装置の概略図

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

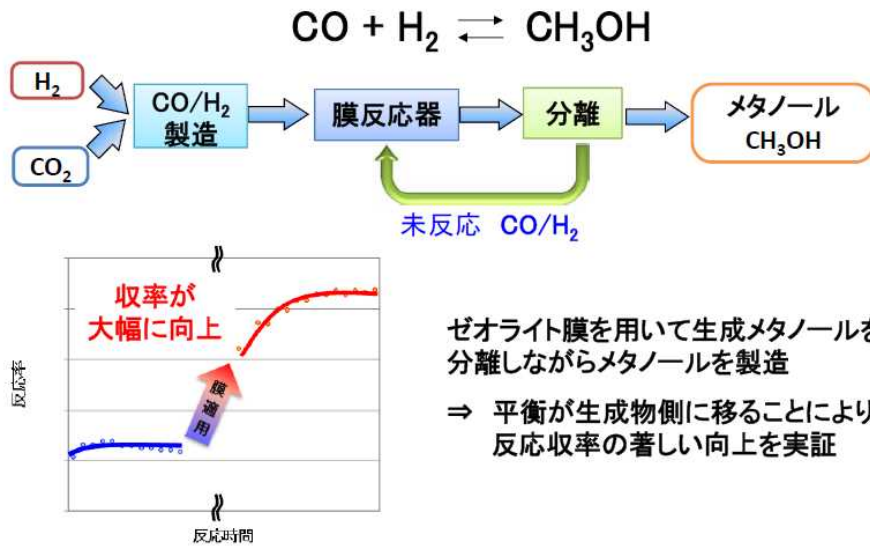


図 III.2.2.2-5 分離膜を用いた平衡制約回避のコンセプト

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、H28 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)。

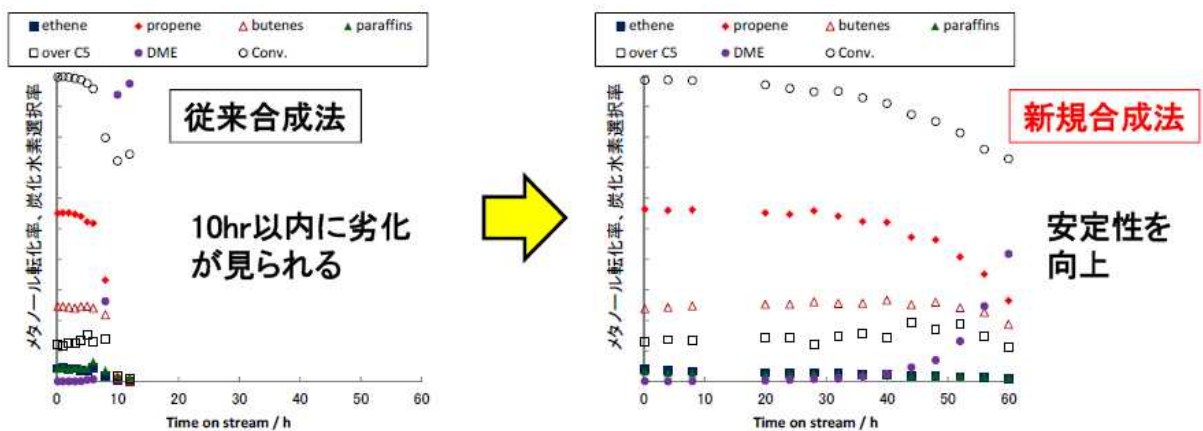


図 III.2.2.2-6 従来合成法と新規合成法により得られたゼオライト触媒の MTO 反応試験結果

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

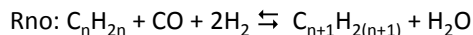
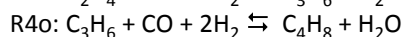
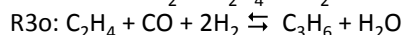
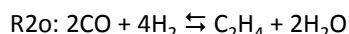
FT 合成反応は、合成ガスから一段で炭化水素を合成する技術である。この FT 合成反応においては、Ⅲ.2.2.1 1) で説明したように、「メチレン基 (-CH₂-) の重合」「生成するオレフィンの水素化」等の反応が並行して生じるため、一般に、生成物はメタン、パラフィン、オレフィンの混合物となる他、生成物の炭素数はメチレン基の連鎖成長確率により一定の ASF 分布を有する (図Ⅲ.2.2.2-1)。

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。

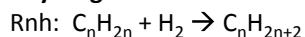
前者の課題に対しては、触媒組成のみならず、反応条件や反応に用いる溶媒など、低級オレフィン選択性に影響を及ぼす要因が多数存在する。目的とする低級オレフィン収率の最大化を図るためには、詳細な反応速度解析によりそれらの作用機構を理解すると共に、反応シミュレーターを用いて最適な反応条件等を設定することが重要である。

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。

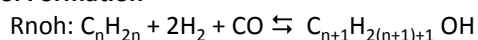
□ Olefins Formation



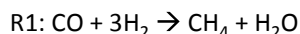
□ Olefins Hydrogenation



□ Alcohol Formation



□ CH₄ Formation



□ Water-Gas Shift Equilibrium

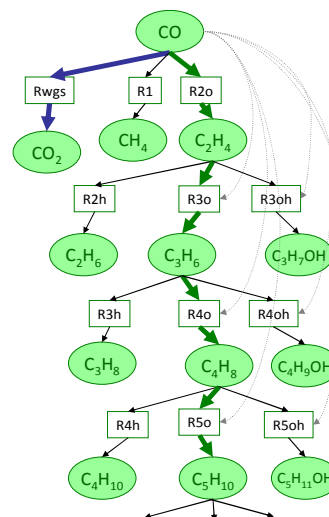
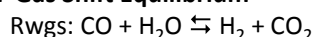


図 III.2.2.3-1 FT 触媒反応の反応経路

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

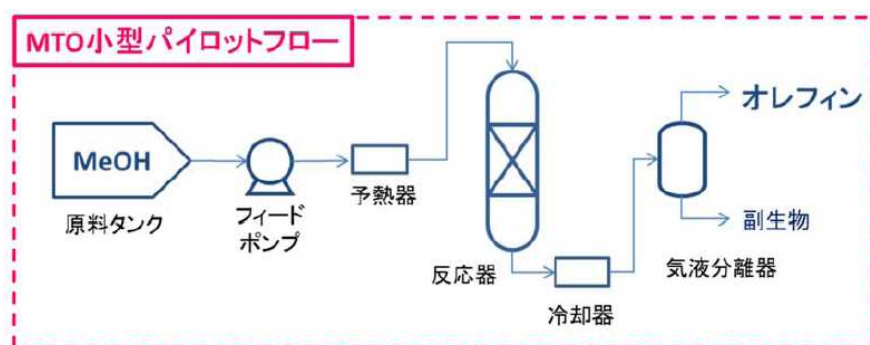
緩和し、高効率で低級オレフィン合成を可能にするコスト競争力の高いメタノール合成／MTO 合成反応一貫プロセスを構築すべく検討を進めた。メタノール合成反応における平衡制約の緩和手段としては、分離膜の反応プロセスへの導入を採用し、プロセスシミュレータによりメタノール合成プロセスへの分離膜の適用効果を見積った。プロセスシミュレーターは、ラボ及びベンチスケールでの実験データを用いて精度を高めた。

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

H26 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。

H27 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、H28 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。H28 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 H28 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、平成 26 年 7 月の前回中間評価時点から平成 28 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、平成 28 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（H28 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。H28 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。

IV 実用化に向けての見通し及び取り組み

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。これに従い、以下に説明する。

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連している課題は、“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二酸化炭素（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（Intergovernmental Panel on Climate Change：国連気候変動に関する政府間パネル）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国連気候変動枠組み条約第21回締約国会議（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。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。

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有利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（solar H₂）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。

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、「高効率なソーラー水素製造用光触媒」、「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

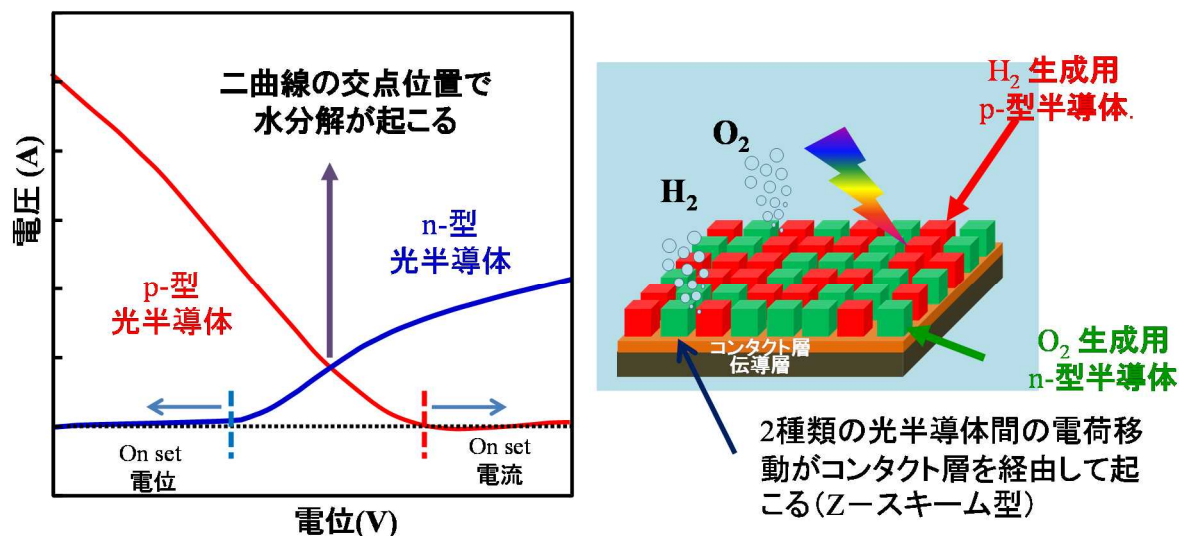
スにおける実証レベルの技術を確立することを目標とする。しかしながら、本事業の実用化の観点からは、本事業完了時と実用化時の姿には規模において大きな隔たりがあり、本事業完了後に数百倍から数万倍のスケールアップが必要となる。特に光触媒・分離膜ではベンチプラント検討および水素の一部を市場に供給しながら実施するプラント実証等、本事業終了後に「実証プロジェクト」を引き続いて実施する必要がある。スケールアップには工業的光触媒製造（光触媒製造のスケールアップ）、大面積光触媒モジュール製造技術開発のほか、モジュールの低コスト化検討が不可欠である。本事業においては、これらへの対応の見通しをつける予定である。一方、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て2017年度以降に建設する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する予定である。

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スケジュールは計画通りに遂行可能であると考えられる。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、今後とるべき課題の設定、研究開発のとるべき方針案について以下に議論する。

IV.1.3.1 Solar-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 solar-水素製造システムが数多く提案されてきている。これらにおいて前述の1.5～2.0万円/m²の光触媒モジュールコストは達成可能だろうか？ 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）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、エピタキシャル成長法などで多接合を形成させる必要があり、この場合の高温・超低温の真空プロセスによる薄膜形成であり安価には成り得ない。大型製膜装置を使用してもスパッタ法等での製膜コストは2万円/m²を下回ることはないと推測している

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は、図IV.1.3.1-1に示すようなp型光半導体とn型光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（Zスキーム型）となっている。この構造は、p型半導体・n型半導体それぞれを独立して設計できるという特徴を有するため、設計の自由度・選択肢が広がるという利点がある。さらに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。



図IV.1.3.1-1 光触媒シート概念図

IV.1.3.2 Solar-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になるだろうか？太陽光変換効率 (STH) :10%、光触媒シート面積 5km^2 、触媒厚さ： $2\mu\text{m}$ 、比重 3.0 という仮定を用いて考えてみる。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／酸素の分子サイズを認識する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) と、安全に分離可能なモジュールの基礎仕様については、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ているが、研究開発を通じて明らかになりつつあるモジュール設計における阻害要因を結果的に最小化することが今後、必要になってくるだろう。

これまで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、プロジェクトの全期間の折り返し地点が近づき、基礎的な知見がかなり蓄積されてきたので、水分解反応と水素／酸素の分離を一体化したような“可視光水分解触媒反応分離”システムとして、両者を統合したような検討が必要になってきている。過去 4 年間で蓄積された基盤要素技術の応用展開として実装可能なモジュールを作るという視点では、いろいろな構造があるはずである。但し、触媒の種類によって取りうる構造に限界がある場合があるので、そこを同時に考慮する必要がある。今後、いろいろな方式について、精力的に検討を実施する予定である。

光触媒の性能向上検討は、単独で今後も検討すべきだが、光触媒モジュール設計については、光触媒シート化検討チームと分離チームが統合したチームを編成する必要がある。

IV.1.3.3 Solar-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、solar-水素の製造がどのような設備になるのか、そしてその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。

表IV.1.3.3-1 単位面積あたりの日照量

日本国内	:	1,400 kWh/Y・m²、1,900 h/Y
サンベルト地域	:	2,600 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1.3km²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

	H ₂ 製造量(t/y)			H ₂ 製造量(t/y)			
	20	100	500	1,000	1万	5万	10万
反応器面積 (ヘクタール)	0.5	2.4	11.8	0.1	1.3	6.3	12.7
日本国内 ($\eta=10\%$, 1,400 kWh/Y, 1,900 h/Y)				赤道直下 サンベルト地帯 ($\eta=10\%$, 2,600 kWh/Y, 4,000 h/Y)			

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 4.3kg-H₂/m²・年、サンベルト地帯では 7.9kg-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4.3kg-H₂/m²・年×350円/m²×10年=1.51万円とな

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円/kg程度と見積もることができる。

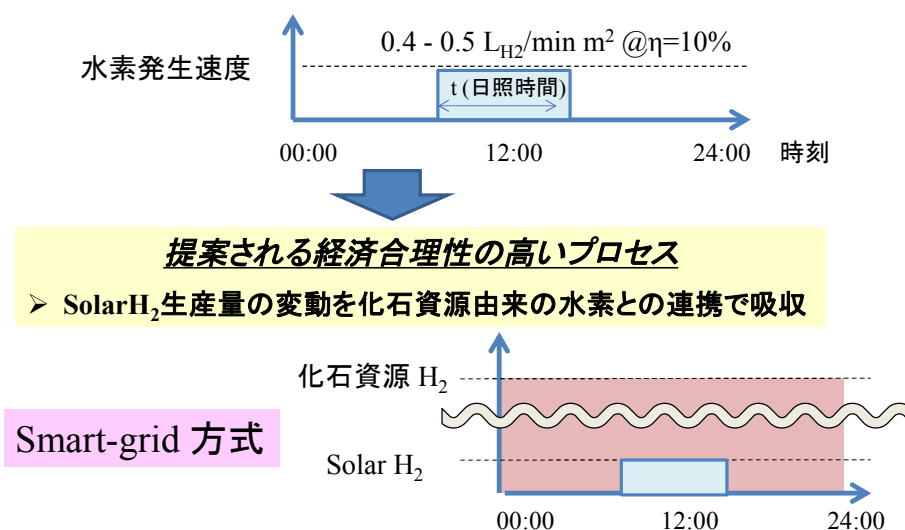
IV.1.4. Solar 水素の導入方法（水素製造量の変動吸収）と化石資源原料の水素利用技の連携

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表現してみたい。以下に列举していく。

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



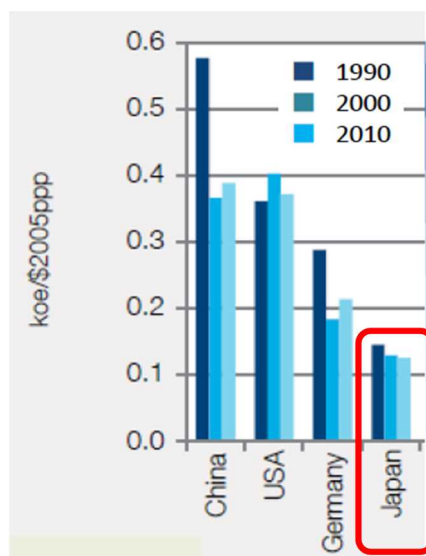
図IV.1.4-1 Smart-Grid 方式による Solar 水素の導入

メタン (CH₄) と CO₂ を原料とするオレフィン 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。Solar-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。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、ナフサクラッカーに対する 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おいた事業戦略の結果である。



図IV.1.4-2 化学産業の Energy Intensity 比較

CO₂ を資源化するという事は、この Energy-Intensity を更にもう一段下げるということである。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、化石資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。

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、

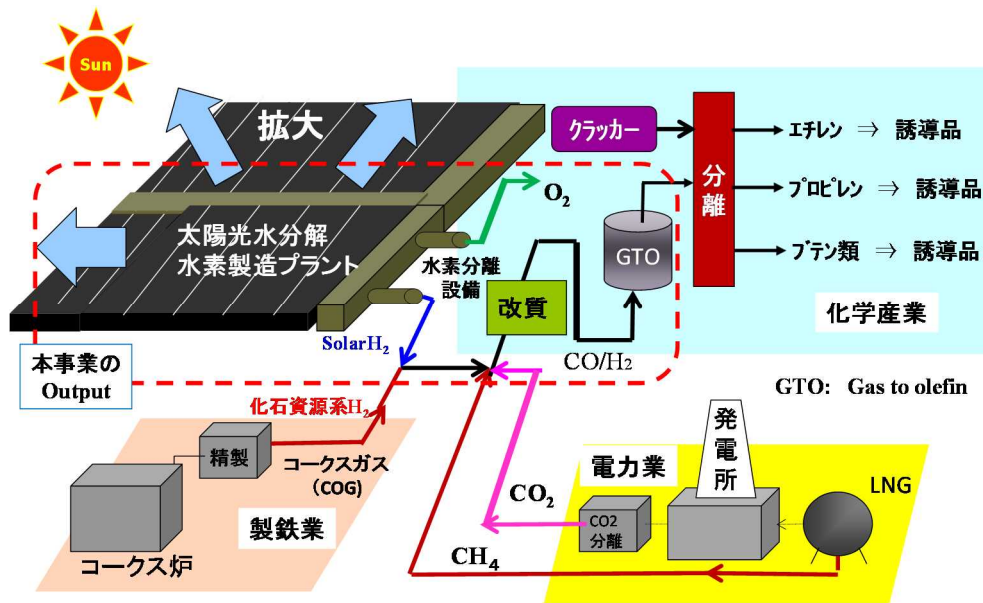
① メタノール合成+MTO

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開発フェーズにある。

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。

これを、イメージ化したものをIV.1.5-1に示す。

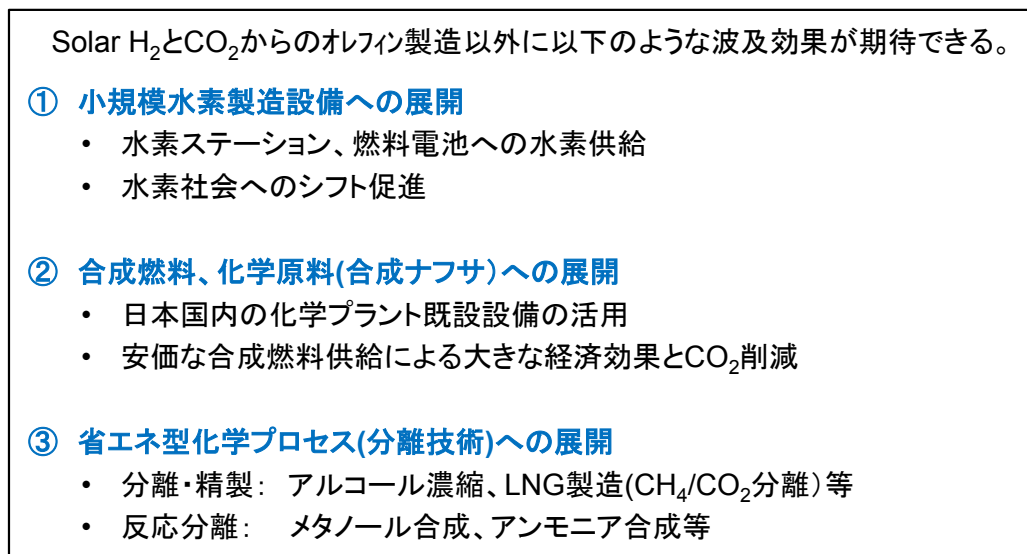


図IV.1.5-1 排出CO₂とsolar水素を原料とした人工光合成実用化シナリオ

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。

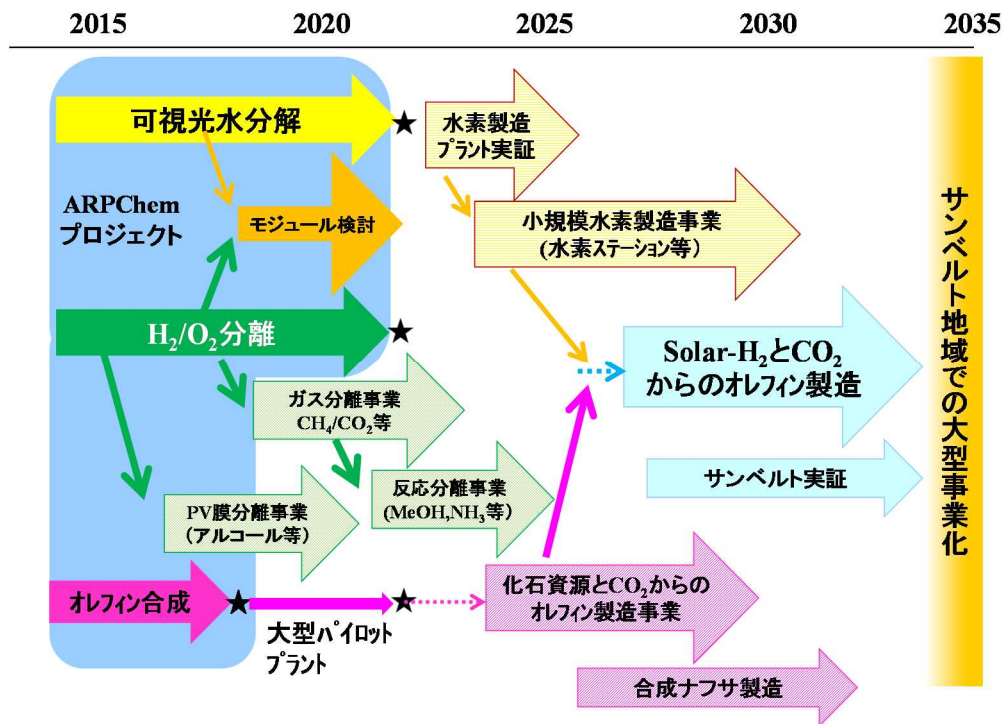
IV.2 実用化に向けた具体的取り組み

本事業の成果は、solar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.2-1）。



図IV.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および波及効果について図IV.2-2 にロードマップ的なまとめを示す。



図IV.2-2 事業化への具体的な取り組み・波及効果とロードマップ

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な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。

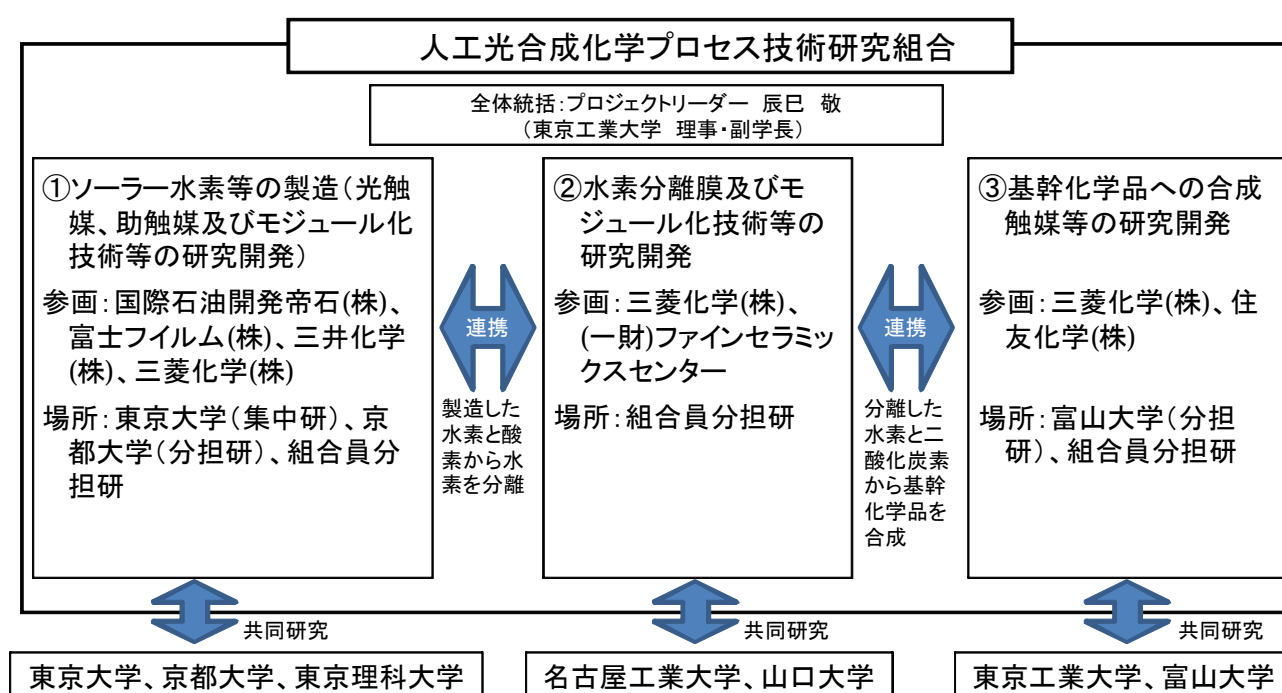
（ii）二酸化炭素資源化プロセス技術開発（プラスチック原料等基幹化学品への変換触媒）

【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

環境部

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17%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」(平成25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」(平成25年6月6日、内閣府総合科学技術会議)において、クリーンで経済的なエネルギーシステム実現のために重点的に取り組むべき技術開発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、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、更にソーラー水素と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】

研究開発項目①ソーラー水素等製造プロセス技術開発

【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。

【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。

【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。

研究開発項目②二酸化炭素資源化プロセス技術開発

【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。

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800万トン/年の削減が期待される。

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

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、平成24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、平成24年度から委託により実施されている。平成26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、平成25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）として三菱化学株式会社の瀬戸山亨 執行役員・フェローを選定し、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。

②技術調査の実施

NEDOは、本技術開発に関する調査を実施し、その調査結果を適宜研究開発に反映させる。これにより、研究開発がより有効なものになるように、本事業の運営管理を行うこととする。

3. 研究開発の実施期間

本プロジェクトの実施期間は平成26年度から平成33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、平成24年度から平成25年度までは経済産業省により実施したが、平成26年度からNEDOの事業として実施する。

研究開発項目①：平成26年度より8年間とする。

研究開発項目②：平成26年度より3年間とする。

4. 評価に関する事項

NEDOは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：平成26年度、平成28年度、平成31年度

研究開発項目②：平成26年度

[事後評価]

研究開発項目①：平成34年度

研究開発項目②：平成28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. 基本計画の改訂履歴

- (1) 平成26年2月、制定。
- (2) 平成26年9月、プロジェクトリーダーの委嘱に伴う改訂。
- (3) 平成27年2月、評価制度の見直しに伴う改訂。
- (4) 平成27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。
- (5) 平成27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。

(別紙) 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（ CO_2 ）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 CO_2 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。

CO_2 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ついたばかりであり、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（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。

【最終目標（平成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。

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。

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。

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（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。

【最終目標（平成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。

「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 泠	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、その徹底活用を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（性能を何ヶタあ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－溶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－溶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)

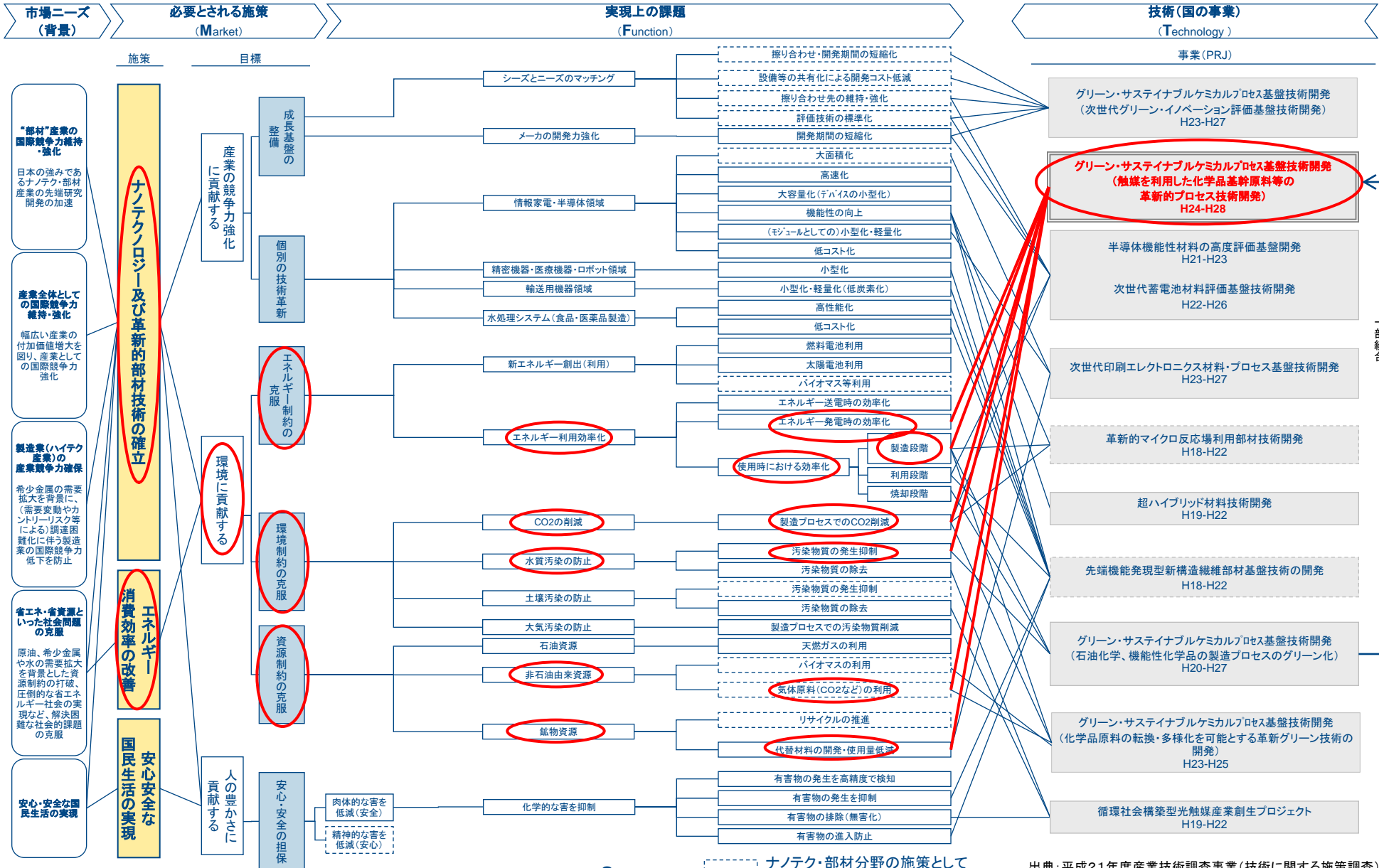
既存技術の延長線上にない、夢のある非連続型の技術革新によって日本再生を果たすべく、国が研究開発で新たな道を切り開く分野を絞り込み、研究開発投資を重点化すべきである。指摘も踏まえ、産学官の関係者が入る強者連合等を活用し、最大限の効果を得られるよう事業に取り組む。

新規要求事業の位置付け

別添

トップダウン

ボトムアップ



ナノテク・部材分野の施策として着手されていない課題

出典:平成21年度産業技術調査事業(技術に関する施策調査)、委託先:アーサー・D・リトル(ジャパン)株式会社

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

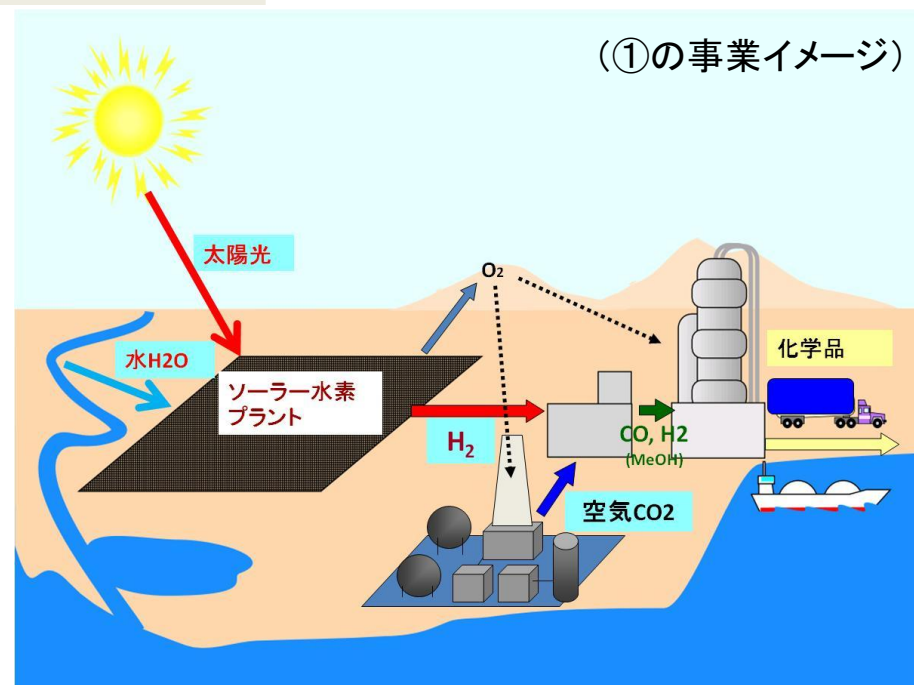
○グリーン・サステナブルケミストリー(GSC)は、化学品原料、石油化学、機能性化学、材料評価までの川上～川下までを通じ、人と環境への負荷を低減する概念であり、いわばグリーン・イノベーションを化学技術で実現していくものです。

○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



○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

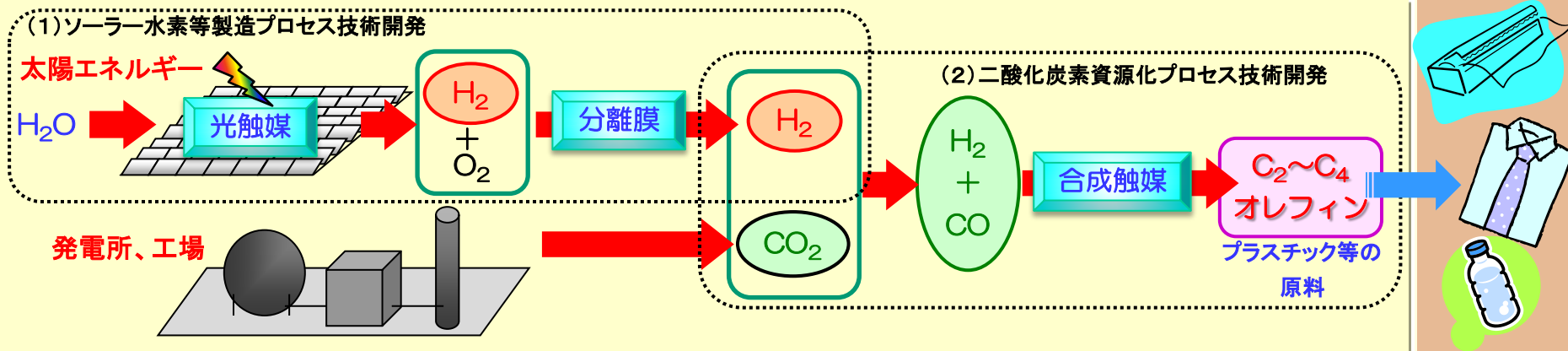
(2)二酸化炭素資源化プロセス技術開発

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研等を行う。

<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



(適用例)

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)		
(1) 概要		
1) 背景		
<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>		
2) 目的		
<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>		
3) 実施内容		
<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

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。

以上より、本PJの目的は妥当であると考ええる。

(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

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。

(2) プロジェクトの運営マネジメントについて

1) 成果目標の妥当性

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。

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。

i) 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（平成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期間化学品への変換触媒）

【最終目標（平成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。

2) 実施計画の想定と妥当性

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。

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

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

添付資料③ 論文、学会発表、特許等のリスト

【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	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
H24FY	3件	0件	0件	0	0	0件	3件	0件
H25FY	10件	1件	3件	2	0	15件	1件	0件
H26FY	25件	0件	5件	7	0	43件	2件	1件
H27FY	20件	7件	10件	12	0	60件	約50件	1件
H28FY	9件	3件	1件	2	0	18件	約10件	0件

【論文】

番号	発表者	所属	タイトル	発表誌名、頁番号	査読	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 740nm	Energy Environ. Sci.,2013,6, 3595-3599	有	2013/9/30
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	有	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	The Effect of Preparation Conditions for a BaNbO ₂ N Photocatalyst on Its Physical Properties	ChemSusChem.,2014,7, 2016-2021	有	2014/4/29

番号	発表者	所属	タイトル	発表誌名、頁番号	査読	発表年月日
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	Enhancement of Solar Hydrogen Evolution from Water by Surface Modification with CdS and TiO ₂ on Porous CuInS ₂ Photocathodes Prepared by Electrodeposition-Sulfurization Method	Angew. Chem. Int. Ed., 2014,53, 11808-11812	有	2014/9/10
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	Trapped State Sensitive Kinetics in LaTiO ₂ N Solid Photocatalyst: With and Without Cocatalyst Loading	J. Am. Chem. Soc., 2014, 136(49), 17324-17331	有	2014/11/14
6	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	Site-selective photodeposition of Pt on a particulate Sc-La ₅ Ti ₂ CuS ₅ O ₇ photocathode: evidence for one-dimensional charge transfer	Chem. Commun. 2015, 51, 4302-4305.	有	2015/2/4
7	植田紘一郎 嶺岸 耕 J. Clune 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 Photoanodes Prepared by Particle Transfer Method	J. Am. Chem. Soc., 2015, 137(6), 2227-2230	有	2015/2/4

番号	発表者	所属	タイトル	発表誌名、頁番号	査読	発表年月日
8	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	Kinetics of Distance-Dependent Recombination between Geminate Charge Carriers by Diffusion under Coulomb Interaction	J. Phys.Chem. C,2015, 119, 5364-5373	有	2015/2/19
9	M. Zhong 久富隆史 Y. Kuang J. Zhao M. Liu 岩瀬顕秀 Q. Jia 西山 洋 嶺岸 耕 中林麻美子 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 東京理科大学	Surface Modification of CoO _x Loaded BiVO ₄ Photoanodes with Ultrathin p-Type NiO Layers for Improved Solar Water Oxidation	J. Am. Chem. Soc., 2015, 137(15), 5053-5060	有	2015/3/24
10	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 ARPCHEM	Efficient Solar Hydrogen Production From Neutral Electrolytes Using Surface-Modified Cu(In,Ga)Se ₂ Photocathodes	J. Mater.Chem. A, 2015, 3, 8300-8307	有	2015/5/12
11	坂本雅典 L. Chen 岡野真人 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, 11100-11105	有	2015/5/21

番号	発表者	所属	タイトル	発表誌名、頁番号	査読	発表年月日
12	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 perhydropolysilaz ane chemically Modified with alcohols	Microporous and Mesoporous Materials,201 5,215,183-190	有	2015/5/29
13	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	有	2015/6/4
14	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 AIST	Photoanodic and photocathodic behaviour of La ₅ Ti ₂ CuS ₅ O ₇ electrodes in the water splitting reaction	Chem. Sci., 2015, 6, 4513-4518.	有	2015/6/11
15	川島健太 H.Mirabbos 我田 元 湯蓋邦夫 J.J.M.Vequi zo 大石修治 堂免一成 手嶋勝弥	信州大学 東京大学	NH ₃ -Assisted Flux-Mediated Direct Growth of LaTiO ₂ N Crystallites for Visible-Light- Induced Water Splitting	J.Phys.Chem. C,2015,119(2 8), 15896-15904	有	2015/6/15
16	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 Discuss. 2015,181, 355-364	有	2015/7/7

番号	発表者	所属	タイトル	発表誌名、頁番号	査読	発表年月日
17	H.Mirabbos 湯蓋邦夫 J.JM.Vequizo 大石修治 堂免一成 手嶋勝弥	信州大学 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(9),4663-4671	有	2015/7/27
18	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 photocathodes operating at positive potentials during photoelectrochemical hydrogen evolution under irradiation of up to 710 nm	Energy Environ. Sci.,2015,8, 3354-3362	有	2015/9/22
19	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	A Front-Illuminated Nanostructured Transparent BiVO ₄ Photoanode for > 2% Efficient Water Splitting	Adv. Energy Mater., 2016,6, 1501645	有	2016/1/21
20	岩瀬顕秀 伊藤 Q.Jia 工藤昭彦	東京理科大学	Solar-Driven BiVO ₄ Photoanodes Prepared by a Facile Screen Printing Method	Chemistry Letters,2016, 45, 152-154	有	2016/2/5

番号	発表者	所属	タイトル	発表誌名、頁番号	査読	発表年月日
21	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.Sharp 工藤昭彦 山田太郎 堂免一成	東京大学 東京理科大学 ARPCHEM	Scalable water splitting on particulate photocatalyst sheets with a solar-to-hydrogen energy conversion efficiency exceeding 1%	Nature Mater., 2016, 15, 611-615	有	2016/3/7
22	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	Amount of Tungsten Dopant Influencing the Photocatalytic Water Oxidation Activity of LaTiO ₂ N Crystals Grown Directly by an NH ₃ -Assisted Flux Method	Catal. Sci. Technol., 2016, 6, 5389-5396	有	2016/5/14
23	M.Zhong 久富隆史 嶺岸 耕 西山 洋 山田太郎 堂免一成	東京大学	Bulky crystalline BiVO ₄ thin films for efficient solar water splitting	J. Mater.Chem. A,2016,4, 9858-9864	有	2016/5/25

【外部発表】

(a) 学会発表、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
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パ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 (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

番号	発表者	所属	タイトル	会議名	発表年月日
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 Photoelectrochemica l Water Oxidation	日本化学会 第 94 春季年会	2014/3/27
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 への窒素注入に關す る研究	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
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 (Electrochemical 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
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

番号	発表者	所属	タイトル	会議名	発表年月日
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
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

番号	発表者	所属	タイトル	会議名	発表年月日
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
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 Nanotechnolog y (Ha Long City, Vietnam)	2014/11/2

番号	発表者	所属	タイトル	会議名	発表年月日
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. J ia 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 吳 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 ARPCChem	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

番号	発表者	所属	タイトル	会議名	発表年月日
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
50	H.Mirabbos 我田 元 大石修治 手嶋勝弥	信州大学	Flux Growth of Zn-, Y-, Cd-, 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

番号	発表者	所属	タイトル	会議名	発表年月日
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
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

番号	発表者	所属	タイトル	会議名	発表年月日
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
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

番号	発表者	所属	タイトル	会議名	発表年月日
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-CONTAINING 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
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

番号	発表者	所属	タイトル	会議名	発表年月日
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 機有機ハイブリット 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
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

番号	発表者	所属	タイトル	会議名	発表年月日
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 ARPCHEM	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

番号	発表者	所属	タイトル	会議名	発表年月日
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
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

番号	発表者	所属	タイトル	会議名	発表年月日
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
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 La ₅ Ti ₂ Cu _{1-x} Ag _x S ₅ 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 La ₅ Ti ₂ Cu(S _{1-x} Se _x) ₅ 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 La ₅ Ti ₂ (Cu,Ag)S ₅ O ₇ 光 カソードと BaTaO ₂ N 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 BaMg _x Ta _{1- x} O _{2+3x} 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

番号	発表者	所属	タイトル	会議名	発表年月日
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
119	秋山誠治 山田太郎 堂免一成	ARPCHEM 東京大学	Convenient and Efficient Surface Reforming of LaTiO_2N 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 $\text{La}_5\text{Ti}_2(\text{Cu,Ag})\text{S}_5\text{O}_7$ Photocathode and BaTaO_2N 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 $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{CuS}_5\text{O}_7$ の解析	日本コンピュータ化学会 2016 春季年会	2016/6/2

番号	発表者	所属	タイトル	会議名	発表年月日
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 $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{CuS}_5\text{O}_7$ 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	$\text{La}_5\text{Ti}_2\text{Cu}_{0.9}\text{Ag}_{0.1}\text{S}_5\text{O}_7$ 光 カ ソ ード と BaTaO_2N 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
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	Challenges 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	ARPCHEM	耐水蒸気性ガス分離 膜用メソポーラス中 間層の開発	2016 JFCC 研 究成果発表会	2016/7/1

番号	発表者	所属	タイトル	会議名	発表年月日
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	La ₅ Ti ₂ Cu _{1-x} Ag _x S ₅ O ₇ solid solutions for solar hydrogen production under irradiation of up to 710 nm	The 16th International Congress on Catalysis	2016/7/4
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	La ₅ Ti ₂ Cu(S _{1-x} Se _x) ₅ 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 La ₅ Ti ₂ CuS ₅ O ₇ photocathodes for efficient and stable solar hydrogen production	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
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

(b) 新聞・雑誌等への掲載（代表例）

番号	所属	タイトル	掲載誌名	発表年月日
1	ARPCChem	夢ではない「光合成」	東京新聞	2013/8/10
2	ARPCChem	人類の夢！「人工光合成」研究が加速	日経ビジネスオンライン	2013/10/7
3	ARPCChem	「人工光合成」温暖化防げ	読売新聞	2014/4/15
4	ARPCChem	【革新！温暖化対策#01】 “夢の技術”人工光合成の開発進む	日刊工業新聞	2015/11/15
5	ARPCChem	水槽に太陽光を当てるだけで水素が発生 光触媒シート	日本経済新聞	2016/3/14

【その他】（代表例）

番号	公表形式	公表機関	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	パネル 討論会	文部科学省科学研究費補助金新学術領域研究	「フォーラム：人工光合成」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」	2013/10/25
3	パネル 討論会	日本化学会学術研究活性化委員会	「水素社会と人工光合成」	2015/3/27
4	プレス発表	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
5	シンポジウム	Innovation for Cool Earth Forum	Artificial Photosynthesis	2015/10/8
6	シンポジウム	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－」	2015/12/9

7	シンポジウム	Gordon Research Conference	Renewable Energy: Solar Fuels -Challenges for Building Integrated Systems: New Architectures for Hierarchical Structures-	2016/2/28
8	プレス発表	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―	2016/3/10
9	パネル討論会	日本化学会第96春季年会	第6回人工光合成フォーラム	2016/3/24
10	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