

Energy Outlook

International Institute for Carbon-Neutral Energy Research

OCTOBER
2014

夢の技術 「人工光合成」の現状と今後

～その実用化を見据えたロードマップについて～

Special Interview

首都大学東京 大学院都市環境科学研究科
人工光合成研究センター センター長 特任教授

井上 晴夫

九州大学理学研究院化学部門教授
カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所主任研究者 理学博士

酒井 健

人工光合成をめぐる 様々なアプローチ

酒井健(以下・酒井) 人工光合成は、人類の未来を左右する重要な研究領域として、現在様々なアプローチから研究が進められていきます。太陽光燃料の製造・貯蔵として考えるなら、ハードな金属酸化物の半導体を使う方法と、井上先生が専門とされる比較的ソフトな有機物の触媒を使う方法があります。それぞれの長所、短所について、先生はどのようにお考えでしょうか？

井上晴夫(以下・井上) 人工光合成については、もう一つ、植物そのものの光合成を利用する方法があります。植物に人工的な改変を加え、エネルギー変換効率を高めて利用するのです。それぞれにメリット・デメリットがありますが、半導体などの無機物を使う場合と、有機物を使う場合を比べてみましょう。無機物を材料に使えば、空気中でも酸化されることがないため機能が長持ちします。これに対して有機物は劣化しやすいのが欠点です。一方、経済合理性で判断するならば、無機物の場合は製造に多くのエネルギーが必要となるため、エネルギー収支やトータルでのコスト収支が合わない可能性もあります。これに対して有機合成なら、製造に必要なエネルギーコストを低く抑えることができます。

酒井 無機物、有機物のメリット・デメリット

Special. Interview

Ken SAKAI
Haruo INOUE

夢の技術「人工光合成」の現状と今後

～その実用化を見据えたロードマップについて～

植物は光のエネルギーを使い、水と二酸化炭素からグルコース類と酸素を作る。この優れたメカニズムを再現する人工光合成は、人類を救う夢の技術として期待されている。近い将来、枯渇が懸念される化石燃料の代替エネルギーとして、しかも地球温暖化に歯止めをかけるカーボンフリーなエネルギーとして、期待が集まる人工光合成。その実用化に向けたマイルストーンを仮に2030年とすると、現在の進捗状況と今後の課題は何だろうか。

酒井 健

九州大学理学研究院化学部門教授
カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所(ICNER)主任研究者
理学博士

1991年、早稲田大学修士課程修了、93年、早稲田大学、理学博士。2003年、東京理科大学助教授を経て、2004年から九州大学理学研究院化学部門教授、2012年からカーボンニュートラル・エネルギー国際研究所主任研究者を務める。錯体化学、光化学、触媒化学を専門分野とし、生体中で機能する金属タンパク質に匹敵する人工触媒システムの開発に携わる。「An Apple」(文部科学省科学研究費補助金新学術領域研究「人工光合成」;井上晴夫領域代表)計画班員としても活動。



井上 晴夫

首都大学東京 大学院都市環境科学研究科
人工光合成研究センター センター長 特任教授

1969年、東京大学工学部工業化学科卒業。
72年、同大学大学院工学系研究科を修了し、
東京都立大学工学部の助手となる。83年、博
士取得、東京都立大学講師、同大学助教授を
経て、1991年同教授、2013年から現職。JST
CREST「水を電子源とする人工光合成システム
の構築」研究代表者、JST さきがけ「光エネル
ギーと物質変換」領域研究総括、「An Apple」
(文部科学省科学研究費補助金 新学術領域
研究「人工光合成」)領域代表者。



はまさにトレド・オフの関係にあると
言えそうですね。では先生がご専門とさ
れる有機物を使う研究は、例えば植物の
光合成を100とした時、どのレベルま
で進んでいるのでしょうか。
井上 植物は、光合成において水から電
子を引き抜いて酸素を作っています。
一つのシステムを約100万回使い、新
しいシステムに代謝しているのです。こ
の代謝は約30分ごとに行われており、1
サイクルを回すのにかかる時間は2ミリ
秒弱程度。有機物や金属錯体で100万
回も触媒として使えるようなものは、
現時点ではありません。

酒井 となると、できる限り安い材料
を用いた使い捨てシステムが重要な
ターゲットとなりますね。
井上 ポイントは費用対効果をどう考え
るかです。例えばエネルギー変換効率
が高まってきているシリコンを使った太
陽電池を例に考えてみましょう。この場
合、実は電池本体の耐用年数よりも、配
線やパネル自体を収めるプラスチックの

ケースの方が宇宙線や気象の影響などで
はるかに早く劣化します。であるなら、
当初から長期間メンテナンスフリーでの
利用を考えるのではなく、数年サイクル
で交換していく選択肢もあり得ます。要
するに新たな技術を社会に実装する際
は、投入コストをどのような価値基準で
判断するかが重要な論点となるのです。
**2030年をメドとした
技術開発の進捗状況**

井上 水分解に使う触媒開発はどれぐら
いまで進んでいるとお考えでしょうか。
井上 山登りに例えて、正直にお答えす
るなら、現状はまだせいぜい2合目ぐら
いでしょう。例えば量子収率、つまり
一つの光子で取り出せる水素の量は、
エネルギーの大きな紫外線を使う場合
は、100%にかなり近づいて来ました。
けれども、もう一つの重要な指標となる
エネルギー変換効率でみれば1%以下に
なってしまう。なぜなら紫外線は太陽光
全体の数%程度しかないためです。新た
な技術を社会に実装する際には、トータル
なエネルギー変換効率が問われるので、
まだ先は長いと言わざるを得ないのです。
井上 紫外線と可視光線以外の波長の
太陽光を使う研究も進められていますね。
井上 もちろん長波長の光、近赤外線か
ら赤外線までを含め、だいたい1000
ナノメートル以下ぐらいの波長をうまく

使い、エネルギー変換効率を高めるため
の研究に取り組んでいます。

酒井 人工光合成も、いずれは基礎研究
の段階から実用化を視野に入れる
タイミングに移行していくはずで、そ
の時期をどう捉えておられますか。

井上 新しい科学技術を実用化する際の
判断は極めて難しく、実際には見切り
発車でゴーサインが出されているケー
スがほとんどでしょう。研究が100%ま
で進んだから、社会に導入しようなんて
ことはまずありません。新エネルギーの
場合は、インプットしたエネルギーを上
回るアウトプットが得られる段階で、
ゴーサインが出ることとなります。しか
もエネルギーに関しては、石油資源の
枯渇とCO₂抑制を計算に入れて急ぐ必
要があります。個人的には2030年頃
には社会実装を意識したパイロット
プラントが立ち上がり、2050年には
全エネルギーの3分の1ぐらいをまかな
うようにしなければならぬと考えてい
ます。

今後の課題と 展望について

酒井 新たなエネルギー源開発という意味
では、人工光合成以外のアプローチもあ
り得ます。そんな中で人工光合成の将来
性や、今後の課題などについてはどのよ
うにお考えでしょうか。

井上 なかなか答えにくい質問ですね（笑）。例えば太陽電池で発電し、水を電気分解して水素を作り、エネルギーとして使う。このシステムは既に人工光合成の3周先ぐらいを走っています。効率もかなり上がってきていますが、多くの企業がかみだ様子見の姿勢を崩していません。化石燃料は枯渇すると言われ続けていますが、依然としてなくならない上に、シエールガスという新たな選択肢も出てきた。仮に原油を使って水素を作り、その過程でCO₂を捕獲して大気中には排出しない技術が確立されればどうなるでしょうか。

酒井 見方を変えれば、人工光合成についてもブレイクスルーが起こる可能性があると言えますね。

井上 それこそ酒井先生が研究されている金属錯体を使うモデルには期待がかかります。重要なのは全分野の基礎科学を見通しながら研究を進める姿勢です。自分の研究に没頭すると、どうしても他の領域が見えなくなりますが、そこは一步引いた視点から見ることが必要です。その上で我々科学者の役目としては、現状を正確に伝えていくことです。2030年を一つのゴールと定めて、過小評価も過大評価もすることなく、ここまですんでいるのだということを広く社会に発信することが重要です。

酒井 それが井上先生が主宰されている

「フォーラム人工光合成」の社会的意義ですね。フォーラムでは、一般市民から行政や企業の担当者、更には科学技術政策の決定に関与している専門家までが加わり、活発な議論がなされていますね。

井上 科学技術の成果に対しては、国民

I²CNERでは次の次を担う人材創出を

酒井 I²CNERは、WPI拠点の中で唯一エネルギーをテーマとする世界トップレベル研究拠点です。同じエネルギー関



はもとより政府も性急になりがちです。研究を着実に進めるためにも、実像を正しく知ってもらうことが重要だと考えています。

連科学の専門家として、我々の拠点に対するご意見、ご要望などをお聞かせください。

井上 私は大学が果たすべき役割は、大きく二つあると考えています。一つは最先端の研究を進めて、その成果を社会

に還元することです。もう一つ、忘れてはならないのが人材育成です。世の中を動かしているのは、企業です。我々が開発した技術を企業が本気で取り入れた時には、驚くほどのスピードでものごとが動いていくわけです。

酒井 確かに革新的技術を実用化に導く際のキープレイヤーは企業です。

井上 では、企業内で実用化を判断する人物は誰でしょうか。おそらくは大学などの研究機関で、本物の教育を受けた人材です。最先端の研究に携わり、必死の思いをしてマスターやドクターを取った人物が、企業での目利き役に就くでしょう。官庁で科学技術政策の決定に携わる人物にも、同じ能力が求められます。

酒井 そうした人材の育成機関となることも、我々の使命ですね。

井上 その意味で極めて重要なのが、2050年を担う人材の育成です。つまり今の高校生ぐらいの若者を、こうした研究分野にいかに向導するか。その意味でI²CNERの活動内容は高く評価しています。

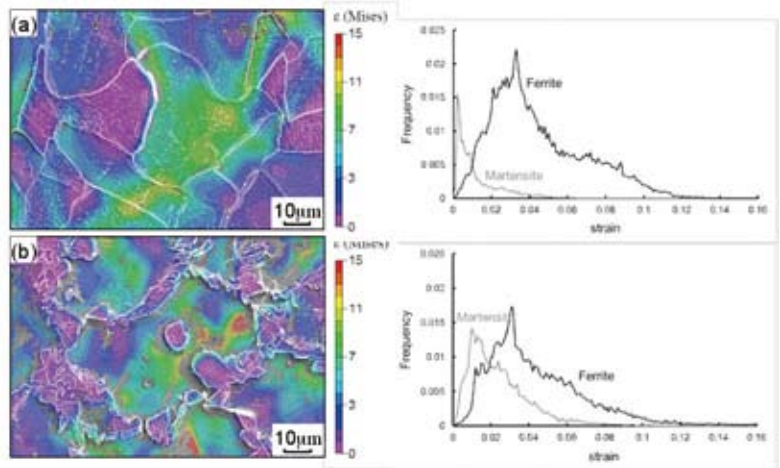
酒井 高校生に向けて科学研究の醍醐味を伝えることは、まさに我々が重視している活動の一つです。今日は貴重なご意見をお聞かせいただきありがとうございました。



1 二相鋼のひずみ硬化と延性破壊挙動に及ぼすマルテンサイト分布の影響

Kyosun Park, Masato Nishiyama, Nobuo Nakada, Toshihiro Tsuchiyama and Setsuo Takaki
Materials Science and Engineering A, 604 (2014), 135-141.
DOI: 10.1016/j.msea.2014.02.058

より安全で安心な構造物の創製には、その環境に適した高性能な材料開発が不可欠である。本研究では、高強度鋼(二相鋼)の機械的性質を改善する手法として、硬質マルテンサイト組織の分布の制御に着目し、二通りのタイプの二相鋼を製造した。一つは塊状のマルテンサイト粒を別個に分散させた「孤立型」、もう一つはマルテンサイトをネットワーク状に繋いだ「連結型」である。両者の特性を比較した結果、強度と延性を同時に高めるには、孤立型よりも連結型が有効であり、かつ結晶粒径を微細に制御した組織が最も優れた強度-延性バランスを示すことが明らかとなった。また、その変形メカニズムについて相間のひずみ分配を可視化するDIC法(画像相関法)によって解明した(右図)。このような組織制御指針は、私達がI²CNERで目指している水素環境用材料の高強度化にも応用できると思われる。



5%の引張変形を与えた孤立型二相鋼(a)及び連結型二相鋼(b)における相当ひずみマップとひずみヒストグラム

2 ハイブリッド二分子膜内の組み込まれた銅触媒のプロトンスイッチングによる酸素還元反応の制御

Christopher J. Barile, Edmund C. M. Tse, Ying Li, Thomas B. Sobyra, Steven C. Zimmerman, Ali Hosseini and Andrew A. Gewirth
Nature Materials 13, 619-623 (2014)
DOI: 10.1038/nmat3974

一般的に分子プロセスの制御には分子スイッチングを用いるが、本研究ではpH変化に対応して、触媒活性を可逆的にスイッチングできる新たな触媒システムを開発した。本研究ではアルキルリン酸と銅触媒の役割が重要となる。アルキルリン酸は、脂質二分子膜の一部として銅触媒へのプロトン移動の制御を行い、酸素還元反応を触媒する銅触媒は、金表面に自己組織化膜を形成できる性能をもつ。これらは、今回本研究によって初めて合成された。銅触媒を金表面で自己組織化膜として機能させ、さらにこの自己組織化膜とアルキルリン酸を含む脂質二分子膜を混合することで、本研究でデザインした新たな触媒システムが形成された。この複合的なシステムは、銅触媒へのプロトン移動を熱力学的、反応速度論的に精密にコントロールすることができる。本研究のアプローチは、非白金触媒系として燃料電池の触媒開発に重要な意味を成すだけでなく、燃料電池のエネルギー変換のメカニズムの理解に大いに活用される。

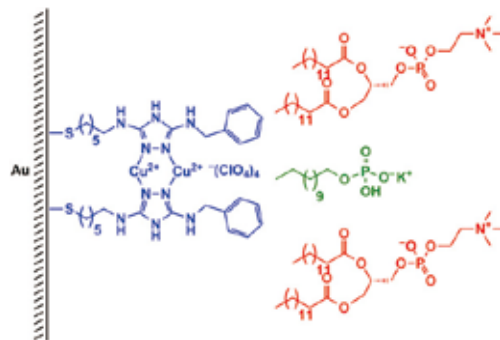


図1 開発された複合膜のイメージ。触媒システムは、銅触媒(青)、脂質膜(赤)、アルキルリン酸プロトン伝導体(緑)から形成される。

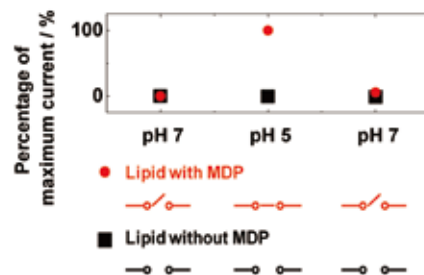


図2 プロトンスイッチの評価。通常の脂質(四角)とpHの変化に対応する脂質(丸)をもつ銅触媒の酸素還元活性の比較(Ag/AgCl電極に対して-0.5Vでの電流の比)

3 氷点下起動時に燃料電池内部で生成する生成水の過冷却現象の理論解析

Yuji Ishikawa, Masahiro Shiozawa,
Masaaki Kondo and Kohei Ito
International Journal of Heat and Mass Transfer
DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2014.03.038

固体高分子形燃料電池(PEFC)の氷点下起動時の生成水は直に凍らず、過冷却状態を一定期間維持する。しかしながら、何が冷却度を決め、あるいは何が過冷却の期間を決めるのかなど定量的な理解が得られていない。そこで本研究では電池材料のパラメーターであるぬれ性を不均一核生成理論に組み込み、過冷却現象を解析可能な物理モデルを構築し、モデルを基礎に数値解析を行った。解析結果が別途可視化実験で得た過冷却期間と整合するなどモデルの信頼性を確認するとともに、一連の解析をとおして細孔径やぬれ性が過冷却現象に与える影響を捉えることができた。以上、本研究は過冷却現象の定量的な理解を狙ったものであるが、成果を基礎に氷点下起動時のPEFC設計、運転指針の構築へも展開が可能となり、例えば氷点下時の電池材料の機械的破壊を回避し、補機動力を抑制するなど実用的な展開も期待できる。本成果はこのようにPEFCの高耐久化、高効率化に発展し、²CNER燃料電池研究部門のロードマップとも整合する。

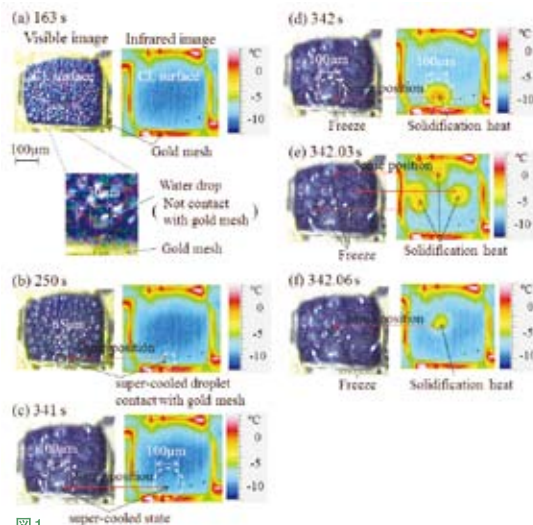


図1 氷点下起動(-10℃, 0.5V定電位)の生成水の過冷却とその解除の可視化

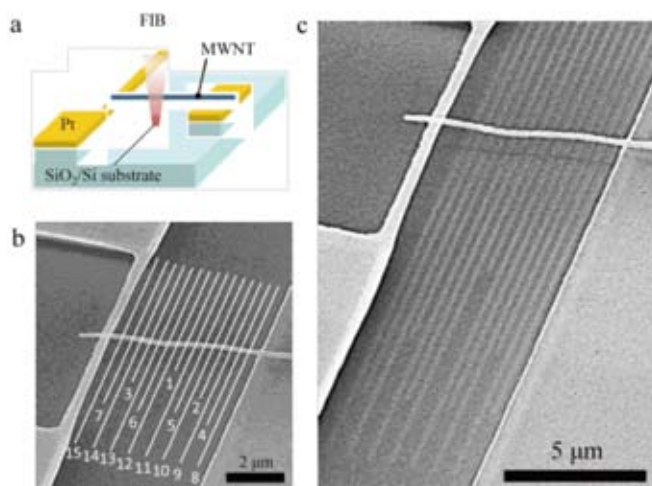
Temperature (°C)	Control voltage (V)	Supercooled state release time (s)	
		$t_{0,exp}$	$t_{0,theory}$
-10	0.5	342.0	344.5
-10	0.3	340.5	342.5
-20	0.5	109.5	92.0
-20	0.3	73.5	64.5
-30	0.5	less than 1.0	2.5×10^{-11}

図2 過冷却解除時間の実験結果と理論モデルによる予測の比較

4 多層カーボンナノチューブの弾道的熱輸送の直接的評価

Hiroyuki Hayashi, Koji Takahashi, Tatsuya Ikuta,
Takashi Nishiyama, Yasuyuki Takata and Xing Zhang
Applied Physics Letters, 104, 113112 (2014)
DOI: 10.1063/1.4869470

多層カーボンナノチューブ(MWNT)に代表されるナノ材料の中には冷却液のフィラー等として熱輸送性能を高める働きが期待されているものが多いが、そのサイズがフォノン(量子化された格子振動)の平均自由行程と同程度の場合には熱伝導率がサイズによって変化してしまうことが知られている。これは弾道的熱輸送と呼ばれ、ナノ材料を用いたシステムにおける熱設計の不確実性を高めて、結果として冷却のためのエネルギーを余計に消費することに繋がる。そこで本研究では、1本のMWNTを等分割するように集束イオンビーム(FIB)を照射しながらそのMWNTの熱コンダクタンスを測るという手法を開発し、MWNTの弾道的熱輸送がそのフォノンの自由行程よりもずっと長い4.8ミクロン程度まで現れることを明らかにした。この実験手法は熱伝導率の長さ依存性の計測を各種ナノ材料に対して可能とするものであり、温度管理のためのエネルギーの最小化への一歩と位置付けられる。



a 実験概略図:多層カーボンナノチューブをPtセンサー(左)とヒートシンク(右)の間に懸架した状態で、集束イオンビームを照射しながら熱コンダクタンスを計測
b 照射前のSEM像と照射場所の順番
c 照射後のSEM像



5

異なるナノ構造をもつマグネシウム系材料の水素吸蔵ならびに熱伝導特性

Huaiyu Shao, Weigang Ma, Masamichi Kohno, Yasuyuki Takata, Gongbiao Xin, Shigenori Fujikawa, Sayoko Fujino, Sean Bishop and Xingguo Li
International Journal of Hydrogen Energy, 39 (2014) 9893-9898.
DOI: 10.1016/j.ijhydene.2014.02.063

I²CNER 水素貯蔵研究部門では水素貯蔵システムを様々なタイプのエネルギー貯蔵システム(車載式や定置式)への適用を目指している。本研究は I²CNER の4部門(水素貯蔵、熱科学、CO₂分離・転換、燃料電池)と中国を代表する大学である北京大学・清華大学の研究者が参加し、定置式水素貯蔵システムの性能向上を図るために、新規マグネシウム系材料の開発を目指したものである。

水素貯蔵材料には反応速度及び熱力学的特性の向上が求められるが、材料ナノ構造を最適化することによって反応速度の向上が期待されるものの、一方で熱伝導率の低下を招く問題がある。本研究では材料のナノ構造が反応速度及び熱伝導率に及ぼす影響をX線回折やサーモフレクタンス法などで検討し、反応速度を向上させると同時に熱伝導率の低下を抑える材料のナノ構造を提案した。

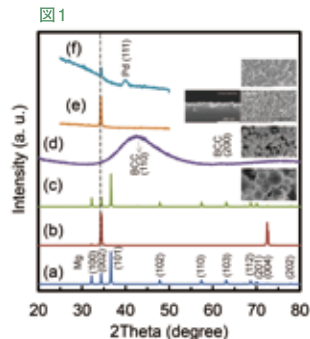


図1 本研究で用いた材料のXRD解析結果
(a) マグネシウム粉末 325メッシュ
(b) c軸に配向した単結晶マグネシウム
(c) マグネシウムナノ粒子
(d) Mg₅₀Co₅₀BCC合金
(e) マグネシウム薄膜
(f) Pdをキャップ層にしたマグネシウム薄膜

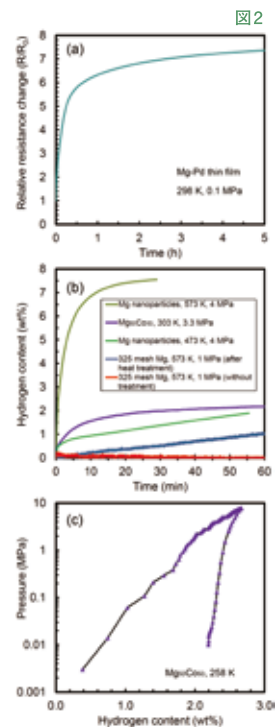


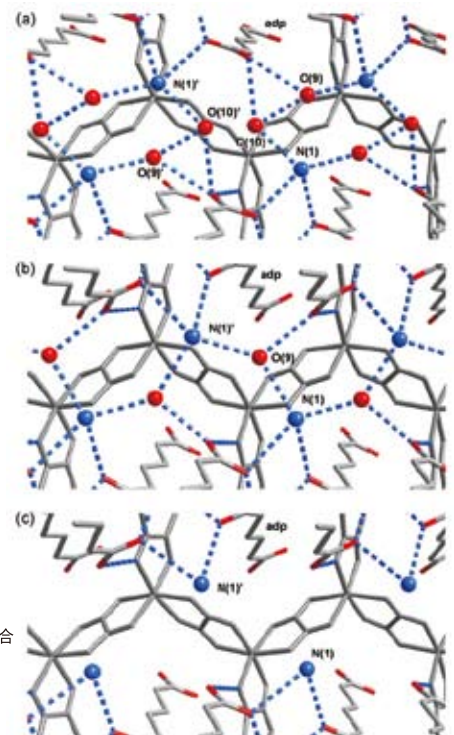
図2 (a) Pdをキャップ層にしたマグネシウム薄膜の水素吸収過程における相対抵抗の変化(水素圧力0.1MPa, 雰囲気温度298K)
(b) 水素圧力・雰囲気温度を変化させて計測したマグネシウムベース材料の水素吸収曲線
(c) 258KにおけるMg₅₀Co₅₀BCC合金の圧力-組成等温線

6

配位高分子中での結晶性水素結合ネットワークの構造転移によるプロトン伝導性の制御

Masaaki Sadakiyo, Teppei Yamada, Kyohei Honda, Hiroshi Matsui and Hiroshi Kitagawa
Journal of the American Chemical Society
DOI: 10.1021/ja5022014

燃料電池は高効率なエネルギー変換デバイスとして重要であり、その電解質にはプロトン伝導体がいられる。室温領域での効率的なプロトンの伝播には一般的に水分子が媒体として必要であり、例えば強酸性有機ポリマー電解質は加湿により伝導度が向上することが知られている。しかし、これらは非晶質であるため、物質内で水分子が形成している水素結合ネットワークの存在及びその組み換えと伝導度の変化との関連について直接明らかにすることは困難であった。本研究では、新規に合成したプロトン伝導性配位高分子の細孔内で、湿度に誘起される結晶転移によって発現する異なる三種の水素結合ネットワークの構造を単結晶X線構造解析で決定することに成功した(右図)。また、伝導度は水素結合ネットワークの構造変化のみによって、10⁻¹² ~ 10⁻² S cm⁻²の広範囲で制御可能であることを見出した。本研究の成果は、電解質中での現象解明に寄与し、高性能なイオン伝導体の設計・合成に貢献する。



配位高分子内の水素結合ネットワークの構造
(a) 加湿状態
(b) 中間状態
(c) 乾燥状態



AWARDS

平成26年度 文部科学大臣表彰
若手科学者賞

古山 通久 教授

(エネルギーアナリシス研究部門)

「機能性多孔体のマルチレベル計算手法に関する研究」の成果が萌芽的かつ独創的視点に立った研究として顕著な業績をあげたと認められ、若手科学者賞を受賞しました。(2014年4月7日)

2014 Society for Information Display
(SID) Fellow Award

安達 千波矢 教授

(水素製造研究部門 主任研究者)

有機発光デバイスに関する研究など情報ディスプレイ分野への特別な貢献を称えられ、著名な研究者として SID Fellow Award を受賞しました。(2014年6月2日)

Department of Energy (DOE) Hydrogen and
Fuel Cells Program Achievement Award

Brian Somerday 博士

(水素適合材料研究部門長 主任研究者)

水素ぜい化に関する学際的な研究や水素適合材料における顕著な業績を称えられ、Annual Merit Review and Peer Evaluation Meeting にて DOE Hydrogen and Fuel Cells Program Achievement Award を受賞しました。(2014年6月17日)

Christian Friedrich Schönbein
Contribution to Science Medal

Helena Tellez-Lozano 博士

(水素製造研究部門 外国人特別研究員)

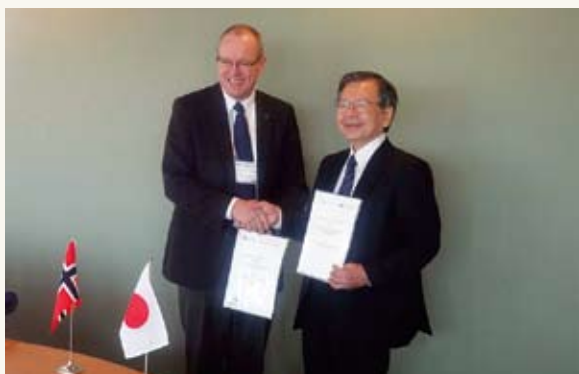
「Decrease of the electrochemically active surface in mixed ionic-electronic conductors (MIECs) by impurity segregation」に関する研究が優れた業績をあげたと認められ、11th European SOFC & SOE Forum 2014 において Best Scientific Contribution メダルを受賞しました。(2014年7月4日)



Agreements

ノルウェー科学技術大学と
学術交流協定を締結

2014年3月17日(月)、I²CNERはノルウェー科学技術大学(NTNU: Norwegian University of Science and Technology)と学術交流協定を締結しました。両機関の研究者は、2007年から水素材料先端科学研究センターにより開催されている「国際エネルギー開発フォーラム」等において交流を図ってきましたが、2012年11月にソフロニス所長を含むI²CNERの研究者がNTNUを訪問し、より包括的かつ発展的に交流を推進すべく、協定締結の可能性を探ることになりました。今回の協定締結により、より活発な研究者の相互派遣・交流をとおり、関連分野の新技术開発や技術移転の活性化が期待できます。



NTNU Gunnar Bovim 学長(左)とI²CNER 船木支援部門長(右)

イリノイ大学アーバナ・シャンペン校と
学術交流協定を締結

2014年5月26日(月)、九州大学は米国イリノイ大学アーバナ・シャンペン校(UIUC)と学術交流協定を締結しました。世界トップレベル研究拠点プログラム(WPI)へのI²CNERの採択に伴い、UIUCのソフロニス教授を所長として招へいしました。また、I²CNERはUIUCにサテライトを置き、研究者の相互派遣や共同研究等をとおり継続的に交流を深めていたところですが、全学的な交流を促進するため大学間学術交流協定を締結しました。今後は研究者同士の交流のみならず、学生交流の促進による教育の高度化・グローバル化や、両校共同での図書館システムの開発等さらなる発展的な交流が期待できます。



イリノイ大学アーバナ・シャンペン校