横浜国立大学 先端科学高等研究院 先進化学エネルギーセンター 開所記念シンポジウム

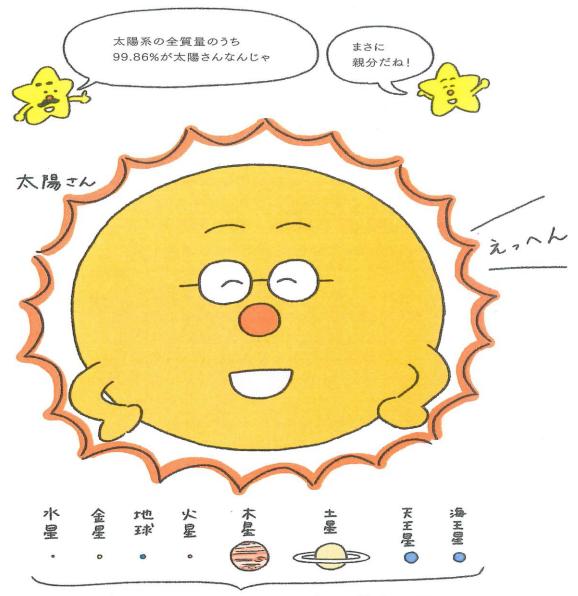
2021年12月11日(土)

# 「環境・ エネルギーのデザイン」

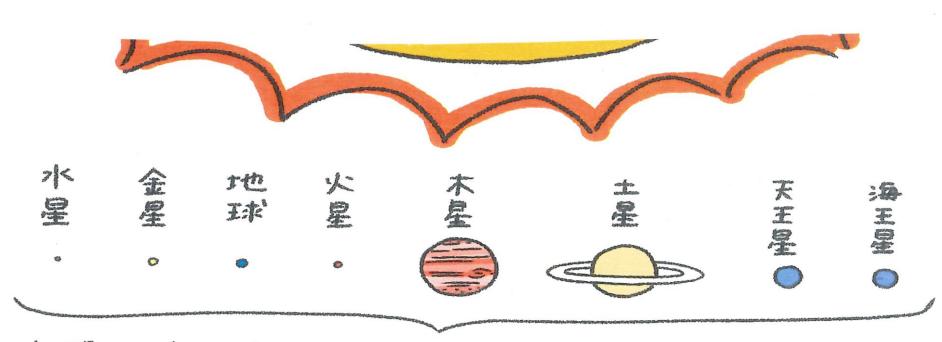
横浜国立大学 東京大学 東京理科大学 KISTEC 名誉博士 特別栄誉教授 前学長 栄誉教授 光触媒グループリーダ

藤嶋昭

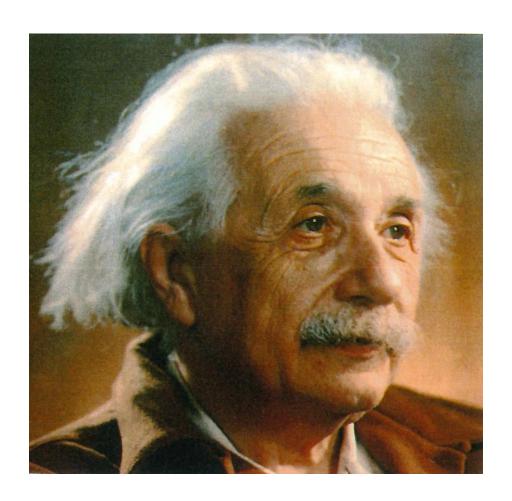
地球上でのエネルギー汽车 太陽环状 バイオ系 太陽電池 A 2031/6 石炭 Tim そながス



太陽以外をすべて合わせても太陽系質量の0.14%



太陽以外をすべて合わせても太陽系質量の0.14%



# 太陽のエネルギー

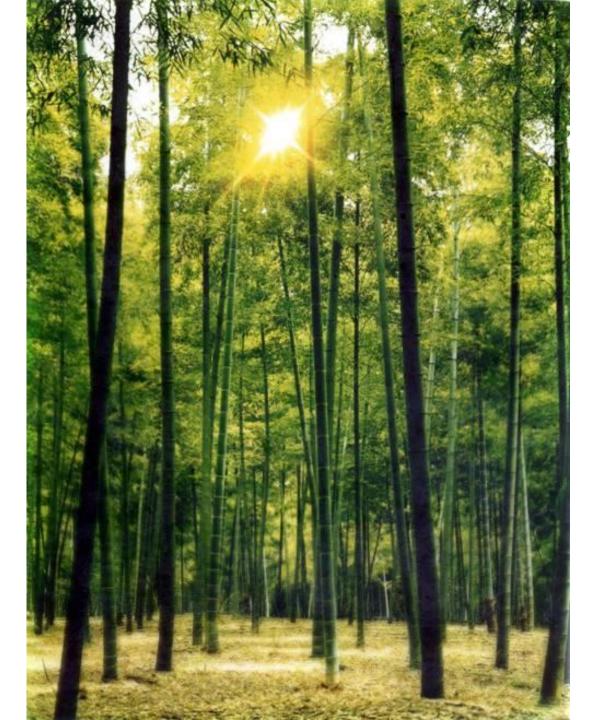
 $E=mc^2$ 

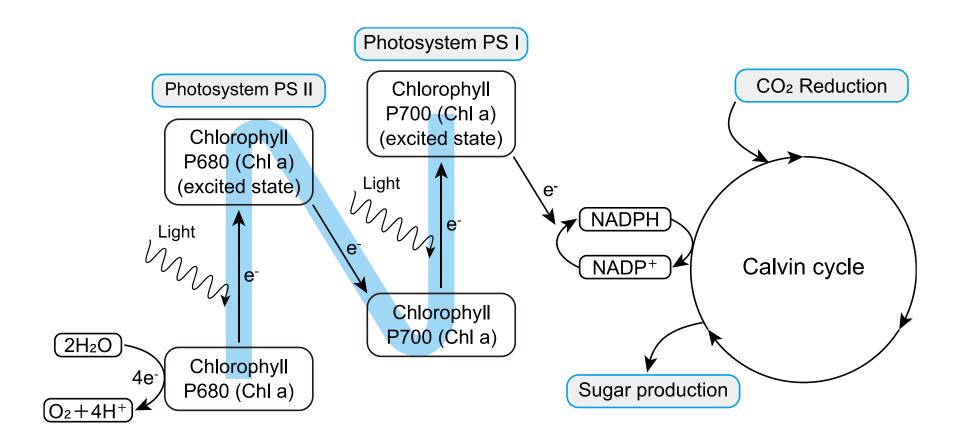
H<sub>2</sub> 6億トン/sec

- ・太陽から22億分の1が地球に!!
- ・1万分の1の利用で、

エネルギー問題解決!!

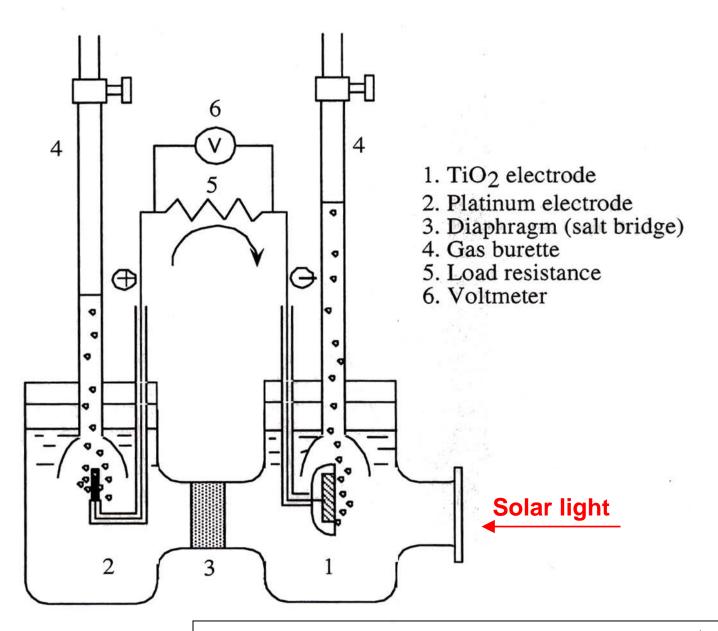
あと50億年はO.K.





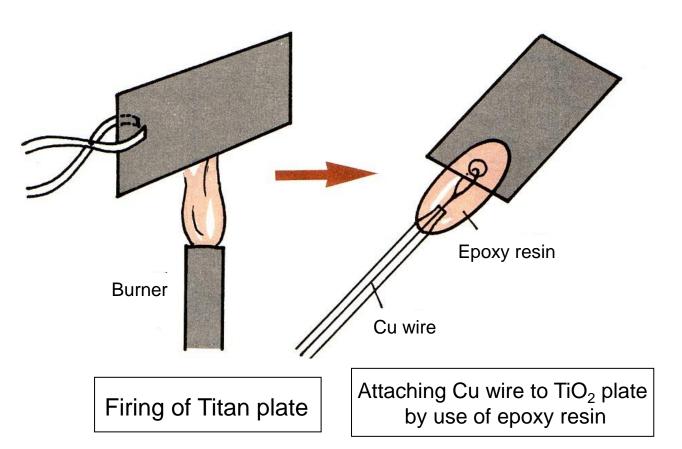
Two light-driven pumps and Calvin cycle produce sugar. Flow of electrons taken from water by light-driven ump PS I and PS II resembles the letter Z (Z-scheme). Electrons were carried to the chemical reaction cycle called Calvin cycle, where sugar is produced from CO<sub>2</sub>.

### Z-scheme and Calvin cycle in photosynthesis



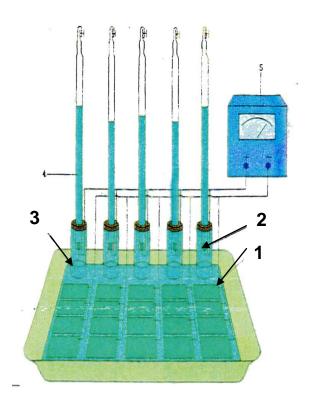
A. Fujishima, K. Honda, Nature (1972)

# Burning of Titanium Metal Plate →TiO<sub>2</sub>



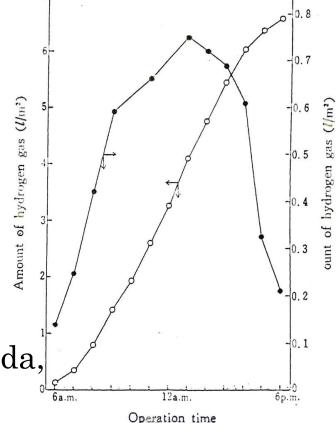


# Investigation of Hydrogen Evolution under Sunlight Irradiation



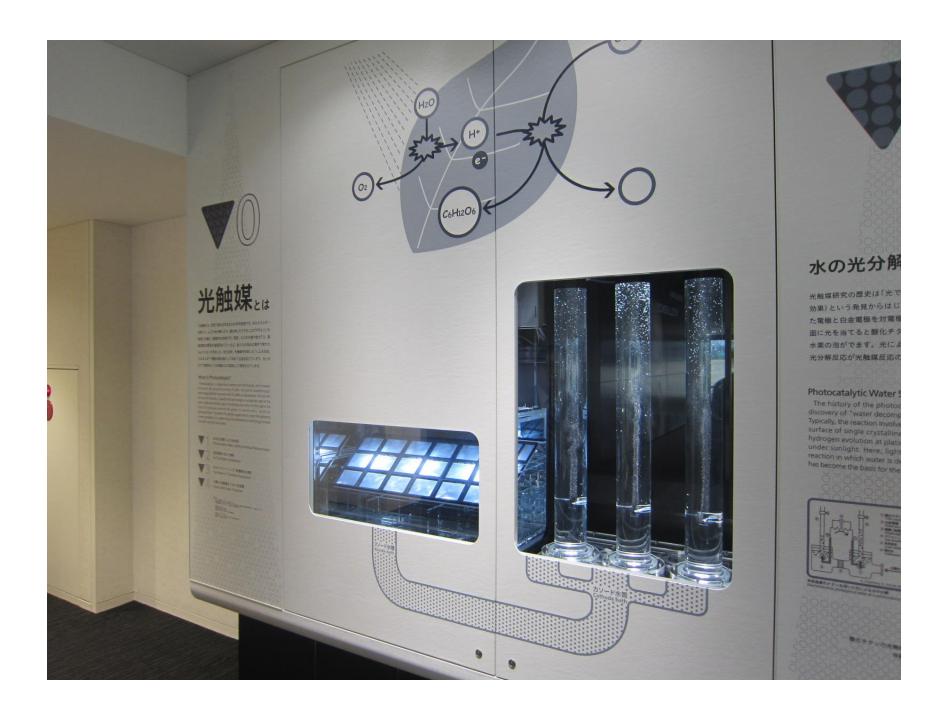
#### Experimental

- 1. TiO2 electrode
- 2. Pt electrode
- 3. Salt bridge



A. Fujishima, K. Kohayakawa, K. Honda,

J. Electrochem. Soc. 1975, 122, 1487.



12 7 2019.9.8

水素の泡が発生(堂免教授の研究室)

国が2012年に始めた「人



# 光触媒で人工光合成

002を生かす。②

光ダイオード(LED)を当て 光ダイオード(LED)を当て

触媒」が働き始めた瞬間だ。 水を水素と酸素に分解する「光

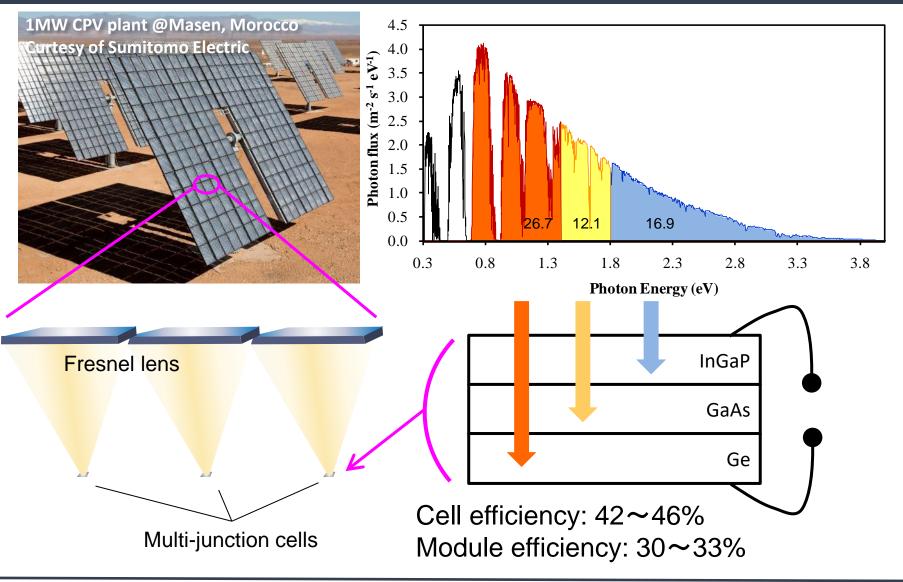
組合」のプロジェクトには、 加する。中核となる技術の一つ 工光合成化学プロセス技術研究 素(CO゚)からエチレンやプ 現したい」と意気込む。 する堂免一成東大教授は「日本 展してきた分野だ。研究を主導 が光触媒だ。日本人が見つけ発 京大学や三菱ケミカルなどが参 ロピレンなどの化学原料の合成 独自の技術で世界に先駆けて実 を目標に掲げる。 割に当たる年250万シの製造 内で9年に生産された量の約2 に作る触媒開発がカギとなる。 研究中だ。狙った物質を効率的 作り、化学原料に変える方法を 水素とCO。からメタノールを 糖を作るのは極めて難しいが、 全国で排出されたCO。の約0 削減量は年868万少、17年に を目指す。実現すればCO。の 太陽光を使って水と二酸化炭 同プロジェクトは30年に、 7%に相当するという。 植物のように 玉

#### 2021年5月9日 日本経済新聞 1面より



水素をつくる光触媒パネル がズラリと並ぶ(茨城県に ある東京大学の研究施設)

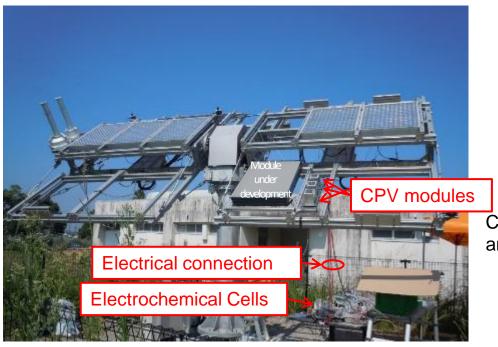
#### Concentrated multi-junction solar cell

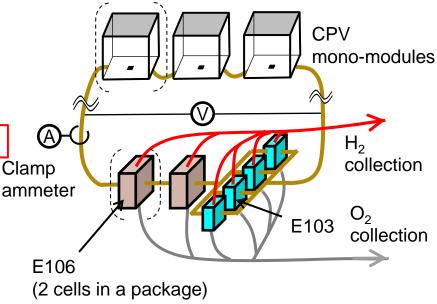


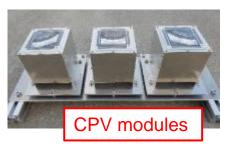


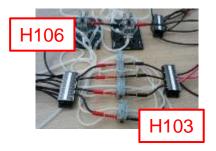
#### Solar light → H<sub>2</sub> Maximizing energy efficiency

#### Direct connection of high efficiency solar cells and electrolysis cells





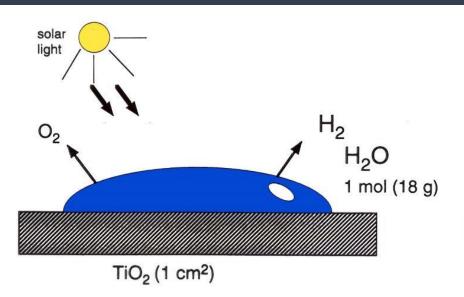


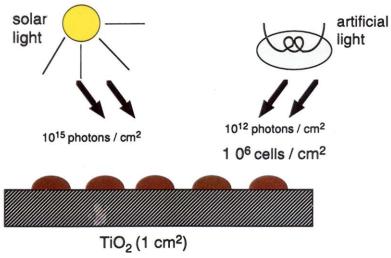


STH efficiency: 24.4% (Demonstrated outdoors in Miyazaki)



## 発想の転換





 $1 cm^2$  の $TiO_2$ 上にある1 molの水(18g)を分解して水素を発生するのに必要な光子数は $6 \times 10^{23}$ 個以上

太陽光は10<sup>15</sup> photons / cm<sup>2</sup>

1cm<sup>2</sup>のTiO<sub>2</sub>上にある大腸菌 10<sup>6</sup>個と比べて、実際の太陽光は非常に強い。蛍光灯でも、大腸菌の数よりも多い。



エネルギー効率を考えると、水素発生に用いるよりも、 細菌などの分解に用いる方が現実的である

## 殺菌性能評価

# Bacteria-killing Effect

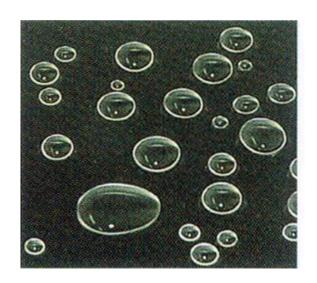
Bactericidal effect

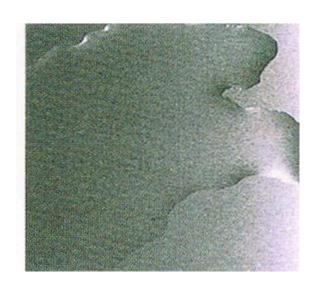
	Ordinary tile	Photocatalytic anti-bacterial tiles
	1000 lux illumination	1000 lux illumination (1 hour.)
E. coli		
Methicillin- resistant <i>Staph</i> . aureus(MRSA)		
Pseudomonas aeruginosa		

工术唯一肉題が 理域及卷入 光解华 Photochysis



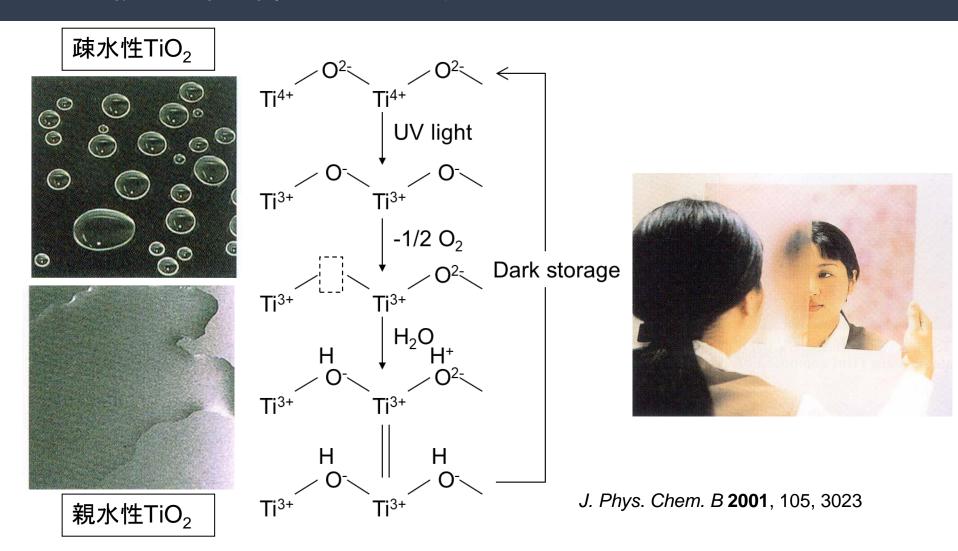








# 超親水性作用の発見カガミがくもらない



Wang, R.; Hashimoto, K.; Fujishima, A. *Nature* **1997**, *388*, 431

# 酸化分解力

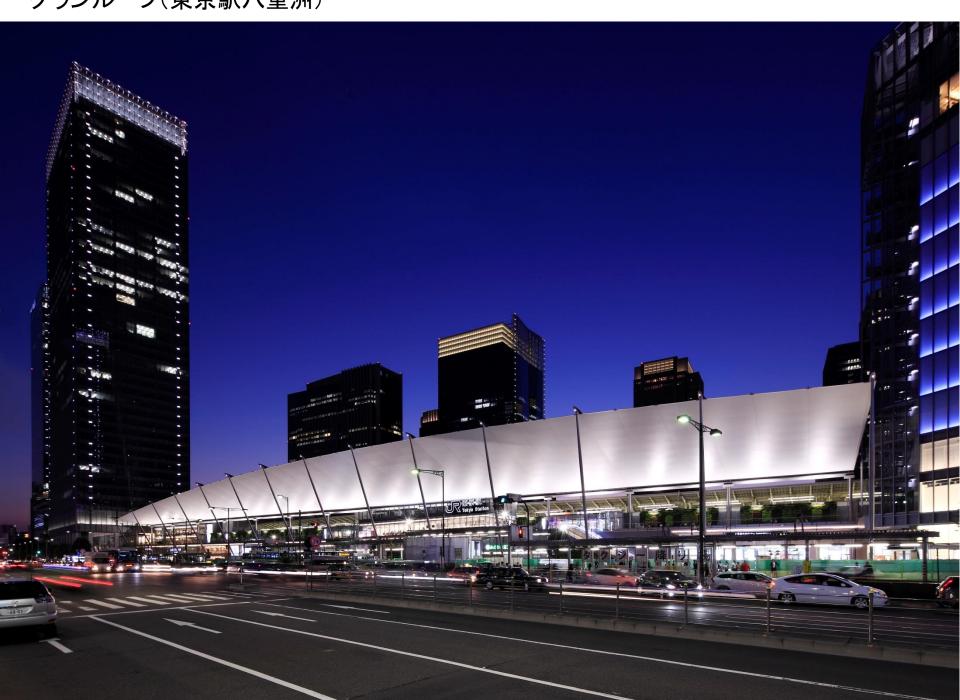
Advanced oxidation process

# 超親水性

Superhydrophilicity



#### グランルーフ(東京駅八重洲)

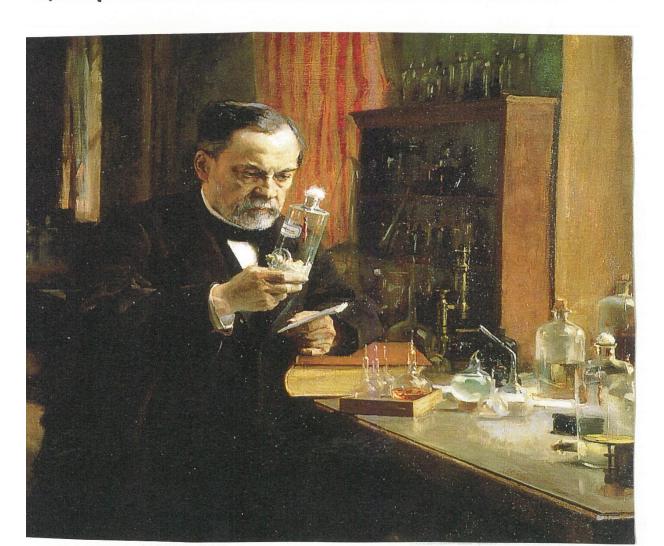


# フランス



**The Louvre Pyramid** 

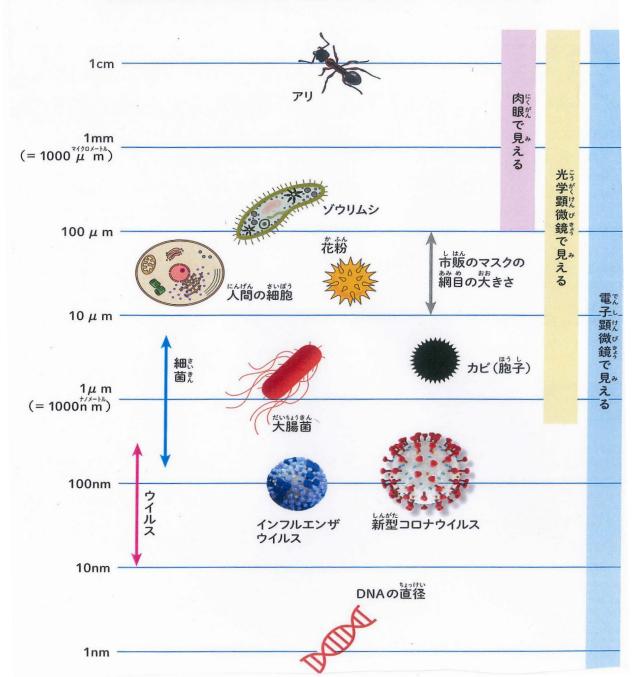
# 基確から応用すごルイパスツール(1822-1895)





ジョゼフ・メイ ステルにワクチ ンをうつ助手を 見まもるパスト ゥール。

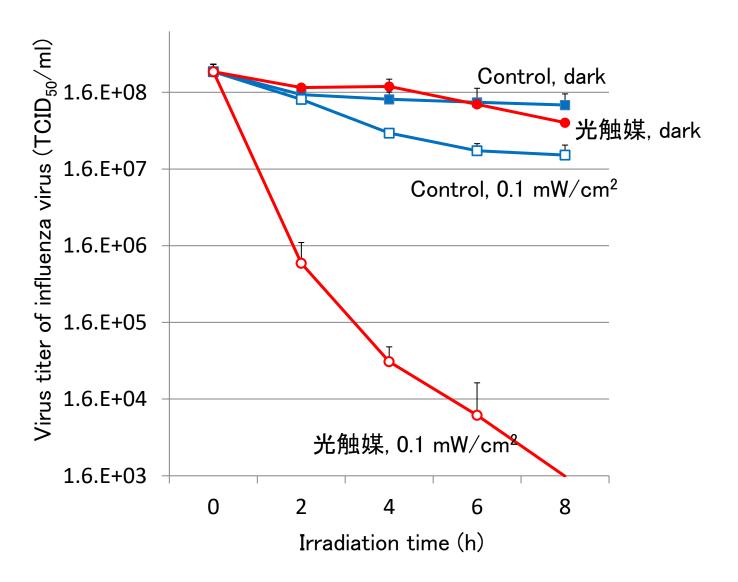
## 微生物などの大きさを比べてみよう



### \*これが新型コロナウイルスの姿だ エンベロープ スパイク 脂質 (油)でできた2重 タンパク質でできた突 の膜になっている。 起のようなもの。侵入する相手の生物の細胞 に結合する。 カプシド タンパク質がらせん状につ らなっていて、らせんの内側 のくぼみ部分には核酸(ウ エンベロープタンパク質 膜タンパク質 イルスの遺伝子)が配置され 新しいウイルスの形成などに ウイルスの構造をまとめる ている。※この図では核酸 関係する。 役割を持つ。 は描かれていない。

コロナウィルス コロナとは 王年(グラウン)のと ギリオ語でコロナとう。 种型コセナウィルスのことを COVID-19とも言う。

#### 光触媒反応特異的なインフルエンザウイルスの感染価の減少



光触媒を塗布していないコントロール及び暗所では、インフルエンザウイルスの感染価の減少が確認されなかったことから、インフルエンザウイルスの不活化は光触媒反応によるものである。

## 光触媒技術を活用 空気清浄機 市に5台寄付



#### 東京・昭島のメーカー

川崎市は9日、光触媒を使ったフィルターに紫外線(UV)の光を照射し、新型コロナウイルスを分解する仕組みの光触媒空気清浄機5台の寄付を受けた。来月始まる新型コロナワクチンの集団接種会場に設置するという。

集団接種会場

寄付したのは、産業機械メーカー のワイエイシイホールディングス (東京都昭島市)。「ブルーゼ」の 商品名で、メーカー希望小売価格は 1台26万円(税別)。適用床面積の目安は最大約40畳(約72平方标)。

同社によると、光触媒フィルターに高出力の紫外線発光ダイオード(LED)ランプを照射し、活性酸素を発生させることで、新型コロナが不活化するとされる。奈良県立医科大学の試験で、同社の光触媒フィルターとUV照射で不活化が認められたという。

市役所でこの日あった感謝状贈呈 式で、同社の百瀬武文社長は「光触 媒の発見者は、川崎市名誉市民の藤 嶋昭先生。その縁で、川崎市に寄付 します」と説明。同席した藤嶋さん は「本当に光栄」と語った。

(石川修巳)

社長(左から2人目)ら=市役所でイエイシイホールディングスの百瀬武文光触媒空気清浄機を川崎市に寄付したワ

日本語著書 2017.11 発行

男かするが

## 光触媒のすべて

Photocatalysis
A to Z
by the leading expert

2017 年度「文化勲章」受章! ノーベル化学賞候補がぜんぶ書きおろした

発見50周年の

永久保

基本から 最新事例まで 完全図解

存 版

ダイヤモンド社

# 光 最新情報をやさしく解説

藏 嶋

昭

鶴濱落石角鈴寺 見田合黒田木島 桃健剛斉勝孝千 子吾

Henrik 鎮金芳

Keiko Alberts Jensen Peterka Franti š ek

> 野 廣

#### Housing Interior 住宅内装 **Housing Exterior** Clothing ・ブラインド Blind 衣類 住宅外装 ・カーテン Curtain ・マスク ・窓ガラス Sofa Mask ・ソファー ・エプロン 外壁タイル Apron Wind pane ·洋服 ・テント Clothes **Exterior** wall tiles Automobile Tent ·外装塗料 Towel components Exterior wall painting 酸化チタン+光 クルマ関連 電気製品 TiO<sub>2</sub> + Light Electrical goods光灯 Door mirror ・ドアミラー Interior deodorant sheet ・車内脱臭シート •空気清浄機 Medical -・ボディコーティング Body coating ・エアコン agricultural goods Road materials Fluorescent light •冷蔵庫 Air purifier Air-conditioner 医療・農業関係 道路資材 Refrigerator ・カテーテル Tunnel lightningンネル照明 Catheter Operation room wall Noise barrier ·遮音壁 ·手術室壁 Culture solution in hydroponics •水耕栽培水処理 Road •道路

#### 国内唯一の「光触媒ミュージアム」

#### ~原理から応用製品まで幅広く展示、実験で実感~





#### 2017年、入館者数10万人達成!

●開設場所 : かながわサイエンスパーク(川崎市高津区坂戸3-2-1) 西棟1階ロビー

●開設時間 : 土日祝日、年末年始を除く 月~金曜日 10:00~17:00

●入場無料

●館長 : 藤嶋 昭 (KISTEC最高顧問・実用化実証事業室長、東京理科大学栄誉教授)

#### 【問い合わせ先】

●光触媒ミュージアム TEL/FAX: 044-814-5096 E-mail: museum@newkast.or.jp

●KISTEC事務局 TEL: 044-819-2034 E-mail: res@newkast.or.jp



造花村光驗釋空気清浄機

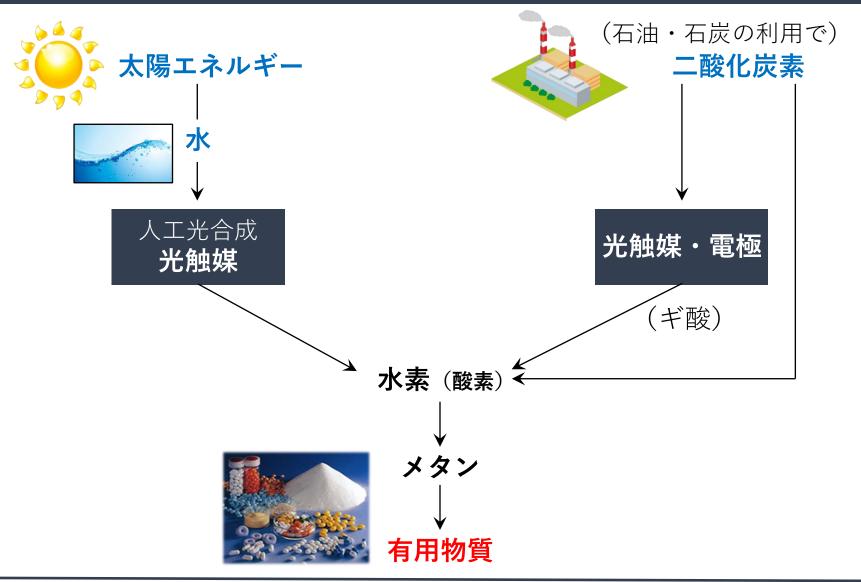
小型環境改氮序化報管 580-2 受触経環境净化器壁 5W-10 89-803-7-7-7-8

等の製品展示

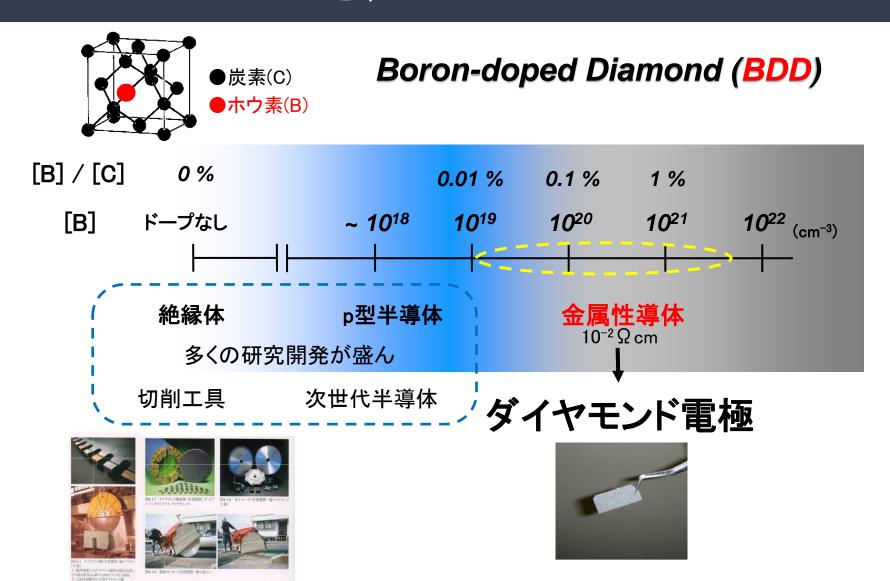
## 人工光合成によるカーボンリサイクルの鍵

効率良く可能か?

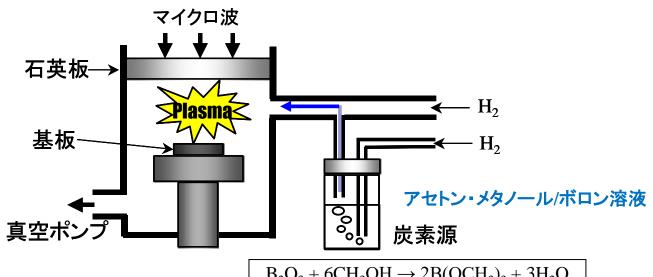
# 提言【概要】



# ダイヤモンド電極

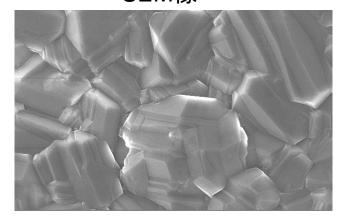


## プラズマCVD法によるダイヤモンド合成

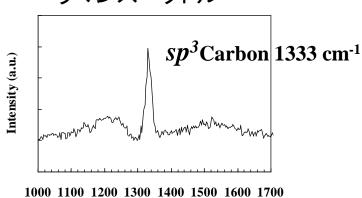


 $B_2O_3 + 6CH_3OH \rightarrow 2B(OCH_3)_3 + 3H_2O$ 

SEM像

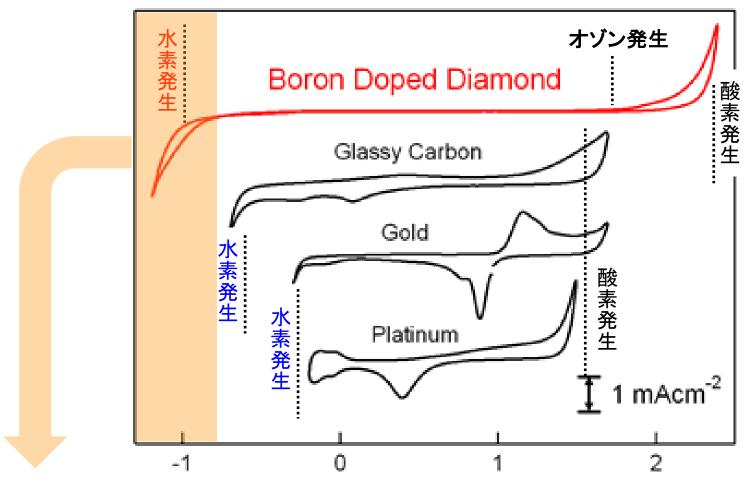


ラマンスペクトル



Raman Shift (cm<sup>-1</sup>)

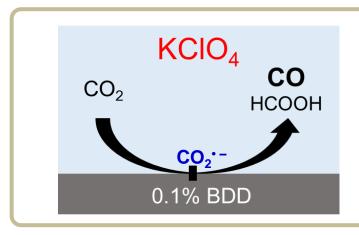
## ダイヤモンド電極の広い還元領域を利用

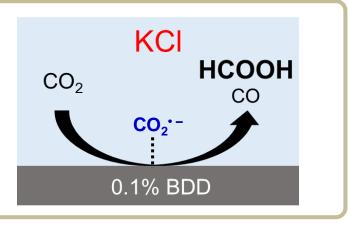


CO2の直接電解による Potential / V vs. Ag/AgCl 選択的な還元が可能

## ダイヤモンドによるCO2還元

#### ●電解質の変更によりCO生成を実現





CO(一酸化炭素)

HCOOH(ギ酸)



80

60

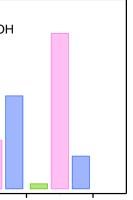
40

20

H<sub>2</sub>

KCIO<sub>4</sub>

Faradaic efficiency (%)



**KCI** 

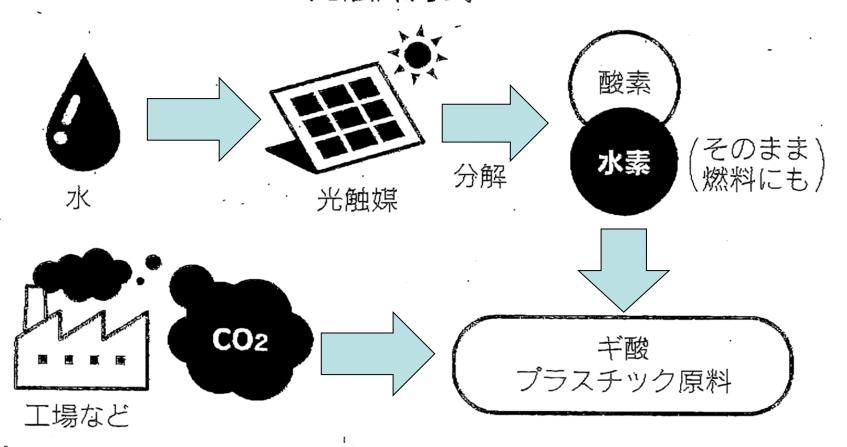
$$CO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow CO + H_2O$$

J. Am. Chem. Soc., 141, 7414 (2019).

#### 現在:

フロー系による物質供給の制御でCO生成のファラデー効率70%まで達成

#### 太陽光と光触媒で水を分解し水素を取り出す 光触媒方式



日本经济新闻2021.10.1

#### **Artificial Photosynthesis Changes CO<sub>2</sub> into Energy**

Fuel can be produced by combining the hydrogen produced from solar energy with greenhouse gases emitted by humans. A method to convert  $CO_2$  into energy has been proposed by Dr. FUJISHIMA Akira, the discoverer of photocatalysis.

t is not widely known that the L glass pyramid in the courtyard of the Louvre Museum in Paris has a transparent coating that exhibits an antifouling effect upon exposure to natural light. Dr. FUJISHIMA Akira, a Japanese researcher, pioneered the discovery of that photocatalysis reaction, which involves the principle of breaking down dirt without using any energy or incurring any cost. Although photocatalysis has been widely developed and put into practical use in the areas of antifouling and antifogging, research on artificial photosynthesis-the process of extracting hydrogen through photocatalysis—has also been garnering significant attention in recent years as a technology with the potential to contribute to a decarbonized society.

Fujishima (left) conducting an experiment with Dr. Honda in 1967. Initially, nobody believed the pair's findings, namely, that water could be broken down with light energy alone.



It was in 1967, while he was at a graduate school under the supervision of the late Dr. HONDA Kenichi, that Dr. Fujishima, alongside his supervisor, discovered the photocatalysis reaction. This phenomenon produces hydrogen and oxygen when titanium oxide is exposed to light under water, in effect

reproducing the redox (or oxidation-reduction) reaction similar to that of photosynthesis in plants. So excited was Dr. Fujishima with his discovery—the knowledge that oxygen could be extracted simply through exposure to light—that he was unable to sleep for some time.

Dr. Fujishima's paper, written jointly with Dr. Honda, was published in the journal Nature in 1972, following which the photocatalysis reaction became known as the Honda-Fujishima effect. Ever since the oil crisis of the 1970s, the process of being able to extract hydrogen through photocatalysis has been greatly anticipated as a source of alternative energy to replace oil, and researchers around the world have been working on an efficient means to extract hydrogen via artificial photosynthesis using that principle.

With the United Nations



Photocatalysis acts as an antifouling and antifogging effect simply by the irradiation of light. It has also been used in the glass covering the pyramid-shaped entrance of the Louvre Museum. The glass maintains its transparent beauty by decomposing dirt.

Sustainable Development Goals (SDGs) aiming to reduce greenhouse gases, research on artificial photosynthesis has been increasingly gaining pace, though many challenges still remain. Dr. Fujishima says, "To achieve the practical applications of hydrogen production using artificial photosynthesis, the high efficiency of hydrogen extraction is, of course, the basic key factor. However, the other key factors are whether we can find a catalyst that satisfies the remaining various conditions; this includes whether the materials used as catalysts can be easily obtained, whether a large surface area photocatalyst can be manufactured, and whether any harmful substances are contained in the material. We are waiting for a breakthrough for those things in the future."

Along with the shift to replace fossil fuels with renewable energies such as hydrogen, another important measure to achieving a decarbonized society is carbon recycling, effectively using CO<sub>2</sub> as a resource. In consideration of that viewpoint, Dr. Fujishima has proposed the



Dr. FUJISHIMA Akira is the director of the Photocatalysis international Research Center at the Tokyo University of Science. He discovered photocatalysis reaction using titanium oxide while errolled at the biviersity of Tokyo Graduate School. That discovery was later called the Honda-Fujishima effect, with research on artificial photosynthesis then being initiated around the world.

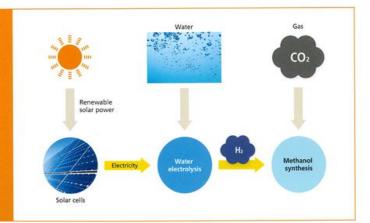
following method; first, extract hydrogen through water electrolysis using the electricity produced from highly efficient solar cells. Next, combine the extracted hydrogen with the CO<sub>2</sub> emitted from power plants and factories to produce methanol, which can be used as an energy source. If this process is realized, gases containing carbon, such as CO<sub>2</sub>, will no longer contribute to the greenhouse effect. Rather, those gases will become "resources" to

replace oil and natural gas.

Dr. Fujishima currently heads the Photocatalysis International Research Center at the Tokyo University of Science, where he is leading research on further progress of photocatalysis in the fields of the environment and energy. "I think it's important for science to contribute to the world," he says. Based on his discovery, a decarbonized society, where even CO2 is used as a resource, will soon be realized. \*\*

#### Converting CO<sub>2</sub> into a resource toward a decarbonized society

Generating new energy from sunlight, water, and CO<sub>2</sub>



# ご清聴いただき ありがとうございました