(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015 年 3 月 26 日(26.03.2015)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2015/040988 A1

(51) 国際特許分類:
C25B 15/02 (2006.01) *C25B 15/08* (2006.01)
C25B 1/00 (2006.01) *H02S 10/10* (2014.01)
C25B 3/04 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/071407

(22) 国際出願日: 2014 年 8 月 13 日(13.08.2014)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2013-192115 2013 年 9 月 17 日(17.09.2013) JP

(71) 出願人: 株式会社 東芝 (KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA) [JP/JP]; 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目１番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 小野 昭彦 (ONO, Akihiko); 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目１番１号 株式会社 東芝 知的財産室内 Tokyo (JP). 御子柴 智 (MIKOSHIBA, Satoshi); 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目１番１号 株式会社 東芝 知的財産室内 Tokyo (JP). 工藤 由紀 (KUDO, Yuki); 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目１番１号 株式会社 東芝 知的財産室内 Tokyo (JP). 北川 良太 (KITAGAWA, Ryota); 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目１番１号 株式会社 東芝 知的財産室内 Tokyo (JP). 田村 淳 (TAMURA, Jun); 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目１番１号 株式会社 東芝 知的財産室内 Tokyo (JP). 黄 静君 (HUANG, Chingchun); 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目１番１号 株式会社 東芝 知的財産室内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 蔵田 昌俊, 外 (KURATA, Masatoshi et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目三番二号 虎勧銀不二屋ビル六階 鈴榮特許綜合事務所内 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) **Title**: CHEMICAL REACTION DEVICE

(54) 発明の名称 : 化学反応装置

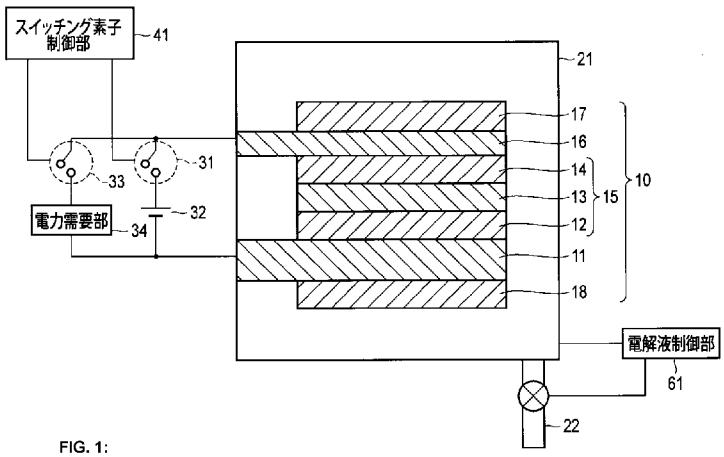


FIG. 1:
34 Power demand unit
41 Switching element controller
61 Electrolyte solution controller

(57) **Abstract**: This chemical reaction device is equipped with: an electrolysis tank (21) containing an electrolyte solution (23); a laminate (10) contained inside the electrolysis tank, and provided with a first electrode (16) situated on the light incidence side, a second electrode (11) situated on the opposite side from the light incidence side, and a photovoltaic power layer (15) formed between the first electrode and the second electrode, for carrying out charge separation through light energy; an external power supply (32) electrically connected through a first switching element (31) to between the first electrode and the second electrode; a power demand unit (34) electrically connected through a second switching element (33) to between the first electrode and the second electrode, and connected in parallel to the external power supply; and a switching element controller (41) for on/off control of the first switching element and the second switching element.

(57) 要約: 本実施形態の化学反応装置によれば、電解液２３を収容する電解槽２１と、電解槽内に収容され、光照射側に配置された第１電極１６と、光照射側とは反対側に配置された第２電極１１と、第１電極と第２電極との間に形成され、光エネルギーにより電荷分離を行う光起電力層１５と、を備える積層体１０と、第１電極と第２電極との間に、第１スイッチング素子３１を介して電気的に接続される外部電源３２と、第１電極と第２電極との間に、第２スイッチング素子３３を介して電気的に接続され、外部電源とは並列に接続される電力需要部３４と、第１スイッチング素子および第２スイッチング素子のオン／オフを制御するスイッチング素子制御部４１と、を具備する。

WO 2015/040988 A1

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

— 補正された請求の範囲（条約第 19 条(1)）

明　細　書

発明の名称 ： 化学反応装置

技術分野

[0001] 本発明の実施形態は、化学反応装置に関する。

背景技術

[0002] エネルギー問題や環境問題の観点から、再生エネルギーが急速に増加している。特に、
ＥＵでは、スウェーデンのようにエネルギーの５０％を再生エネルギー（自然エネルギー）が占める国が存在する。

[0003] ところで、消費電力（電気エネルギー）は人間の生活行動によって常に変動しているため、需要と供給とのバランスは悪くなる。消費電力を補うために出力調整が困難な原子力エネルギーと不規則な自然エネルギーとを組み合わせる場合、消費電力量に合わせられず余剰電力の発生が増加することが懸念される。今後、再生エネルギーが増加すると、出力調整を火力エネルギーで行うには限界がある。

[0004] この余剰電力を電力不足の地域に送電することが考えられるが、送電によるエネルギーロスやコスト等の問題が生じる。このような問題に対して、現在行われている対策として、揚水発電による水のくみ上げや蓄電池による蓄電が挙げられる。しかし、揚水発電可能なダムの設置に適した土地は限られ、蓄電池はコストが高いといった問題がある。

[0005] このように、電気エネルギーには蓄電および送電に関する問題が存在する。一方、貯蔵および輸送可能な再生エネルギーとして、人工光合成システムが提案されている。

[0006] 人工光合成は、植物のように光エネルギーによって化学燃料（化学エネルギー）を生成する技術である。植物は、Ｚスキームと呼ばれる光エネルギーを２段階で励起するシステムを用いる。これにより、植物は、太陽エネルギーを利用することで、水を酸化して電子を得て、二酸化炭素を還元してセル

ロースや糖類を合成する。人工光合成では、人工的な光化学反応によって、この植物の光合成反応を可能にする。

[0007] 特許文献１では、光触媒の表面に二酸化炭素（CO_2）還元触媒が設けられる。そして、このCO_2還元触媒は別の光触媒と電線を介して接続される。別の光触媒は、光エネルギーによって電位を得る。CO_2還元触媒は、電線を介して別の光触媒から還元電位を得ることで、CO_2を還元してギ酸を生成する。このように、特許文献１では、可視光を用いて光触媒でCO_2の還元を行うのに必要な電位を得るために、２段励起を用いている。しかしながら、その太陽光から化学エネルギーへの変換効率は、０．０４％と非常に低い。これは、可視光で励起する光触媒のエネルギー効率が低いことに原因がある。

[0008] 特許文献２では、反応の電位を得るためにシリコン太陽電池を用いて、その両面に触媒を設けて反応を起こす構成が考えられている。非特許文献１では、反応の電位を得るためにシリコン太陽電池を重ねた構成を用いて、その両面に触媒を設けることで水（H_2O）の電解反応を行っている。これらにおける太陽光エネルギーから化学エネルギーへの変換効率は、４．７％と非常に高いものである。

[0009] しかし、この人工光合成システムであっても、太陽電池の太陽光エネルギー変換効率を超えるには至らない。言い換えると、太陽電池による電荷分離によって起電力を得るため、太陽電池の太陽光エネルギー変換効率を超えることは不可能である。

[0010] このため、これらの人工光合成システムは、余剰電力がある場合においては有効に機能するが、電力不足の場合においては有効に機能しない。すなわち、電力不足の場合、これらの人工光合成システムによって太陽光エネルギーを化学エネルギーへと変換させ、この化学エネルギーを電気エネルギーへと変換させるよりも、太陽電池を用いて直接太陽光エネルギーを電気エネルギーへと変換させたほうが効率がよい。このため、電力不足時においては、人工光合成システムを用いて化学エネルギーを生成するよりも、太陽電池を用いて電気エネルギーを生成したほうが効率的である。

[0011] 余剰電力がある場合および電力不足の場合の両方の問題を解決するために、人工光合成システムおよび太陽電池をいずれも設置することが考えられる。しかし、人工光合成システムおよび太陽電池を設置することで、設置面積が少なくとも２倍以上必要になってしまう。

[0012] また、余剰電力がある場合であって太陽光エネルギーが小さい場合、人工光合成システム以外に、電源を用いた通常の電解システムによって、電気エネルギーを化学エネルギーに変換する方法がある。しかしながら、太陽電池と電解システムとの接続や、不安定な自然エネルギーに追従するように装置を運用しなければならないといった問題がある。

[0013] このように、余剰電力の有無および太陽光エネルギーの有無等の条件に応じてエネルギー変換効率が高くなるように、人工光合成システム、太陽電池、および電解システムが適宜動作する一体型のデバイスは存在しない。

先行技術文献

特許文献

[0014] 特許文献1：特開２０１１－０９４１９４号公報

特許文献2：特開平１０－２９００１７号公報

非特許文献

[0015] 非特許文献1：S. Y. Reece, et al., Science. vol.334. pp.645 (2011)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0016] 諸条件に応じてエネルギー変換効率が高くなるように、人工光合成システム、太陽電池、または電解システムとして適宜動作する一体型の化学反応装置を提供する。

課題を解決するための手段

[0017] 本実施形態による化学反応装置は、電解液を収容する電解槽と、前記電解槽内に収容され、光照射側に配置された第１電極と、光照射側とは反対側に配置された第２電極と、前記第１電極と前記第２電極との間に形成され、光

エネルギーにより電荷分離を行う光起電力層と、を備える積層体と、前記第１電極と前記第２電極との間に、第１スイッチング素子を介して電気的に接続される外部電源と、前記第１電極と前記第２電極との間に、第２スイッチング素子を介して電気的に接続され、前記外部電源とは並列に接続される電力需要部と、前記第１スイッチング素子および前記第２スイッチング素子のオン／オフを制御するスイッチング素子制御部と、を具備する。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]第１の実施形態に係る化学反応装置の構成例を示す概略構成図。

[図2]第１の実施形態に係る化学反応装置の人工光合成システム動作を示す図。

[図3]第１の実施形態に係る化学反応装置の電解システム動作を示す図。

[図4]第１の実施形態に係る化学反応装置の太陽電池動作を示す図。

[図5]第１の実施形態に係る化学反応装置の太陽電池動作の変形例を示す図。

[図6]第１の実施形態に係る化学反応装置における動作を示すフローチャート。

[図7]第１の実施形態に係る化学反応装置の第１の変形例の構成を示す概略構成図。

[図8]第１の実施形態に係る化学反応装置の第２の変形例の構成を示す概略構成図。

[図9]第２の実施形態に係る化学反応装置の構成例を示す概略構成図。

[図10]第２の実施形態に係る化学反応装置の人工光合成システム動作を示す図。

[図11]第２の実施形態に係る化学反応装置の電解システム動作を示す図。

[図12]第２の実施形態に係る化学反応装置の太陽電池動作を示す図。

[図13]第２の実施形態に係る化学反応装置の太陽電池動作の変形例を示す図。

[図14]第２の実施形態に係る化学反応装置の第１の変形例の構成を示す概略構成図。

[図15]第２の実施形態に係る化学反応装置の第２の変形例の構成を示す概略構成図。

[図16]第３の実施形態に係る化学反応装置の構成例を示す概略構成図。

[図17]第３の実施形態に係る化学反応装置の人工光合成システム動作を示す図。

[図18]第３の実施形態に係る化学反応装置の電解システム動作を示す図。

[図19]第３の実施形態に係る化学反応装置の太陽電池動作を示す図。

[図20]第３の実施形態に係る化学反応装置の太陽電池動作の変形例を示す図。

[図21]第３の実施形態に係る化学反応装置の第１の変形例の構成を示す概略構成図。

発明を実施するための形態

[0019] 本実施形態を以下に図面を参照して説明する。図面において、同一部分には同一の参照符号を付す。また、重複した説明は、必要に応じて行う。

[0020] １．第１の実施形態

以下に図１乃至図８を用いて、第１の実施形態に係る化学反応装置について説明する。

[0021] 第１の実施形態に係る化学反応装置では、第１電極１６、光起電力層１５、および第２電極１１を含む積層体１０と、積層体１０を収容する電解槽２１と、積層体１０に電気的に接続または遮断可能な外部電源３２および電力需要部３４と、で構成される。これにより、化学反応装置は、積層体１０と外部電源３２とを電気的に接続することで電解システムとして機能し、積層体１０と電力需要部３４とを電気的に接続することで太陽電池として機能し、積層体１０と外部電源３２および電力需要部３４とを電気的に遮断することで人工光合成システムとして機能することができる。したがって、諸条件に応じて適宜動作する一体型の化学反応装置を提供することができる。以下に、第１の実施形態について詳説する。

[0022] １－１．第１の実施形態の構成

図１は、第１の実施形態に係る化学反応装置の構成例を示す概略構成図である。なお、図１において、積層体１０および電解槽２１は、その断面構成を示している。

[0023] 図１に示すように、第１の実施形態に係る化学反応装置は、積層体１０、電解槽２１、外部電源３２、電力需要部３４、スイッチング素子制御部４１、および電解液制御部６１を備える。

[0024] 電解槽２１は、その内部に積層体１０を収容する。また、電解槽２１は、積層体１０を浸漬するように、その内部に電解液２３を収容する。電解液２３は、例えばH_2Oを含む溶液である。このような溶液としては、任意の電解質を含むものが挙げられるが、H_2Oの酸化反応を促進するものであることが望ましい。また、電解液２３は、例えばCO_2を含む溶液である。電解槽２１の上面は、光透過率の高い例えばガラスまたはアクリルからなる窓部が設けられる。照射光は、電解槽２１の上方から照射される。この照射光によって、積層体１０は、酸化還元反応を行う。

[0025] また、電解槽２１には、配管２２が接続される。配管２２は、電解槽２１内に電解液２３を注入する、または、電解槽２１内から電解液２３を排出する。

[0026] 電解液制御部６１は、電解槽２１内の電解液２３を制御する。より具体的には、電解液制御部６１は、電解槽２１内の電解液２３の量を測定し、配管２２による電解液２３の注入および排出を制御する。これにより、電解液制御部６１は、人工光合成システムおよび電解システムとして用いる場合に、十分な電解反応が起こるように電解槽２１内を電解液２３で充填させる。また、電解液制御部６１は、太陽電池として用いる場合に、電解液２３中に電気が流れないように電解槽２１内から電解液２３を排出して電解槽２１内を空気で充填させる。また、空気に限らず、導電率の低い物質であれば、ガス、液体であってもよい。

[0027] 積層体１０は、第１電極１６、光起電力層１５、第２電極１１、第１触媒１７、および第２触媒１８を有する。積層体１０は、平面に拡がる平板状で

あり、第２電極１１を基材（基板）として順次形成される。なお、ここでは、光照射側を表面（上面）とし、光照射側の反対側を裏面（下面）として説明する。

[0028] 第２電極１１は、導電性を有する。また、第２電極１１は、積層体４１を支持し、その機械的強度を増すために設けられる。第２電極１１は、例えばＣｕ、Ａｌ、Ｔｉ、Ｎｉ、Ｆｅ、またはＡｇ等の金属板、もしくはそれらを少なくとも１つ含む例えばＳＵＳのような合金板で構成される。また、第２電極１１は、導電性の樹脂等で構成されてもよい。また、第２電極１１は、ＳｉまたはＧｅ等の半導体基板、イオン交換膜で構成されてもよい。

[0029] 光起電力層１５は、第２電極１１上（表面上（上面上））に形成される。光起電力層１５は、第１光起電力層１２、第２光起電力層１３、および第３光起電力層１４で構成される。

[0030] 第１光起電力層１２、第２光起電力層１３、および第３光起電力層１４はそれぞれ、ｐｉｎ接合半導体を使用した太陽電池であり、光の吸収波長が異なる。これらを平面状に積層することで、光起電力層１５は、太陽光の幅広い波長の光を吸収することができ、太陽光エネルギーをより効率良く利用することが可能となる。また、各光起電力層は、直列に接続されているため、高い開放電圧を得ることができる。

[0031] より具体的には、第１光起電力層１２は、第２電極１１上に形成され、例えば下部側から順に形成されたｎ型のアモルファスシリコン（ａ－Ｓｉ）層、真性（intrinsic）のアモルファスシリコンゲルマニウム（ａ－ＳｉＧｅ）層、およびｐ型の微結晶シリコン（μｃ－Ｓｉ）層で構成される。ここで、ａ－ＳｉＧｅ層は、７００ｎｍ程度の長波長領域の光を吸収する層である。すなわち、第１光起電力層１２は、長波長領域の光エネルギーによって、電荷分離が生じる。

[0032] また、第２光起電力層１３は、第１光起電力層１２上に形成され、例えば下部側から順に形成されたｎ型のａ－Ｓｉ層、真性（intrinsic）のａ－ＳｉＧｅ層、およびｐ型のμｃ－Ｓｉ層で構成される。ここで、ａ－ＳｉＧｅ層

は、６００ｎｍ程度の中間波長領域の光を吸収する層である。すなわち、第２光起電力層１３は、中間波長領域の光エネルギーによって、電荷分離が生じる。

[0033] また、第３光起電力層１４は、第２光起電力層１３上に形成され、例えば下部側から順に形成されたｎ型のａ－Ｓｉ層、真性（intrinsic）のａ－Ｓｉ層、およびｐ型のμｃ－Ｓｉ層で構成される。ここで、ａ－Ｓｉ層は、４００ｎｍ程度の短波長領域の光を吸収する層である。すなわち、第３光起電力層１４は、短波長領域の光エネルギーによって、電荷分離が生じる。

[0034] このように、光起電力層１５は、各波長領域の光によって電荷分離が生じる。すなわち、正孔が陽極側（表面側）に、電子が陰極側（裏面側）に分離する。これにより、光起電力層１５は、起電力を発生させる。

[0035] 第１電極１６は、光起電力層１５のｐ型半導体層（ｐ型のμｃ－Ｓｉ層）上に形成される。このため、第１電極１６は、ｐ型半導体層とオーミック接触が可能な材料で構成されることが望ましい。第１電極は、例えば、Ａｇ、Ａｕ、ＡｌまたはＣｕ等の金属、もしくはそれらを少なくとも１つ含む合金で構成される。また、第１電極１６は、ＩＴＯ、ＺｎＯ、ＦＴＯ、ＡＺＯ、またはＡＴＯ等の透明導電性酸化物で構成されてもよい。また、第１電極１６は、例えば金属と透明導電性酸化物とが積層された構造、金属とその他導電性材料とが複合された構造、または透明導電性酸化物とその他導電性材料とが複合された構造で構成されてもよい。

[0036] また、本例において、照射光は、第１電極１６を通過して光起電力層１５に到達する。このため、光照射側（図面において上部側）に配置される第１電極１６は、照射光に対して光透過性を有する。より具体的には、光照射側の第１電極１６の光透過性は、照射光の照射量の少なくとも１０％以上、より好ましくは３０％以上であることが好ましい。または、第１電極１６は、光を透過することができる開口部分を有する。すなわち、第１電極１６の形状は、薄膜状に限らず、格子状、粒子状、またはワイヤー状であってもよい。開口率は、少なくとも１０％以上、より好ましくは３０％以上である。

[0037] なお、上記において、３つの光起電力層（第１光起電力層１２、第２光起電力層１３、および第３光起電力層１４）の積層構造で構成される光起電力層１５を例に説明したが、これに限らない。光起電力層１５は、２つまたは４つ以上の光起電力層の積層構造から構成されてもよい。または、光起電力層の積層構造の代わりに、１つの光起電力層を用いてもよい。また、前述ではｐｉｎ接合半導体を使用した太陽電池について説明したが、ｐｎ接合型半導体を使用した太陽電池であってもよい。また、半導体層として、ＳｉおよびＧｅで構成される例を示したが、これに限らず、化合物半導体系、例えばＧａＡｓ、ＧａＩｎＰ、ＡｌＧａＩｎＰ、ＣｄＴｅ、ＣｕＩｎＧａＳｅで構成されてもよい。さらに、単結晶、多結晶、アモルファス状の種々の形態を適用することができる。また、第１電極１６および第２電極１１は、光起電力層１５の全面に設けられてもよいし、部分的に設けられてもよい。

[0038] 第１触媒１７は、第１電極１６の上面上に形成される。第１触媒１７は、第１電極１６の表面付近における化学反応性（酸化反応性）を高めるために設けられる。電解液２３として水溶液、すなわち、H_2Oを含む溶液を用いた場合、第１電極１６はH_2Oを酸化してO_2とH^+を生成する。このため、第１触媒１７は、H_2Oを酸化するための活性化エネルギーを減少させる材料で構成される。言い換えると、H_2Oを酸化してO_2とH^+を生成する際の過電圧を低下させる材料で構成される。このような材料として、酸化マンガン（Ｍｎ－Ｏ）、酸化イリジウム（Ｉｒ－Ｏ）、酸化ニッケル（Ｎｉ－Ｏ）、酸化コバルト（Ｃｏ－Ｏ）、酸化鉄（Ｆｅ－Ｏ）、酸化スズ（Ｓｎ－Ｏ）、酸化インジウム（Ｉｎ－Ｏ）、または酸化ルテニウム（Ｒｕ－Ｏ）等の二元系金属酸化物、Ｎｉ－Ｃｏ－Ｏ、Ｎｉ－Ｆｅ－Ｏ、Ｌａ－Ｃｏ－Ｏ、Ｎｉ－Ｌａ－Ｏ、Ｓｒ－Ｆｅ－Ｏ等の三元系金属酸化物、Ｐｂ－Ｒｕ－Ｉｒ－Ｏ、Ｌａ－Ｓｒ－Ｃｏ－Ｏ等の四元系金属酸化物、もしくは、Ｒｕ錯体またはＦｅ錯体等の金属錯体が挙げられる。また、第１触媒１７の形状としては、薄膜状に限らず、格子状、粒子状、またはワイヤー状であってもよい。また、第１電極１６にある金属と透明導電性酸化物とが積層された構造における金属部、

または金属とその他導電性材料とが複合された構造における金属部に触媒性能を設けてもよい。また、電極金属自体が触媒性能を有してもよい。これにより、構造を簡略化することができる。

[0039] 第２触媒１８は、第２電極１１の下面上に形成される。第２触媒１８は、第２電極１１の裏面付近における化学反応性（還元反応性）を高めるために設けられる。電解液２３としてCO_2を含む溶液を用いた場合、CO_2を還元して炭素化合物（例えば、ＣＯ、ＨＣＯＯＨ、CH_4、CH_3OH、C_2H_5OH、C_2H_4）等を生成する。このため、第２触媒１８は、CO_2を還元するための活性化エネルギーを減少させる材料で構成される。言い換えると、CO_2を還元して炭素化合物を生成する際の過電圧を低下させる材料で構成される。このような材料として、Ａｕ、Ａｇ、Ｃｕ、Ｐｔ、Ｃ、Ｎｉ、Ｚｎ、Ｃ、グラフェン、ＣＮＴ（carbon nanotube）、フラーレン、ケッチェンブラック、またはＰｄ等の金属、もしくは、それらを少なくとも１つ含む合金、あるいは、Ｒｕ錯体またはＲｅ錯体等の金属錯体が挙げられる。また、電解液２３としてCO_2を含まない水溶液、すなわち、CO_2を含まないH_2Oを用いた場合、H_2Oを還元してH_2を生成する。このため、第２触媒１８は、H_2Oを還元するための活性化エネルギーを減少させる材料で構成される。言い換えると、H_2Oを還元してH_2を生成する際の過電圧を低下させる材料で構成される。このような材料として、Ｎｉ、Ｆｅ、Ｐｔ、Ｔｉ、Ａｕ、Ａｇ、Ｚｎ、Ｐｄ、Ｇａ、Ｍｎ、Ｃｄ、Ｃ、グラフェンといった金属もしくはそれらを少なくとも一つ含む合金が挙げられる。また、第２触媒１８の形状としては、薄膜状に限らず、格子状、粒子状、ワイヤー状であってもよい。

[0040] なお、光起電力層１５の積層構造を反対にし、第１触媒１７および第２触媒１８による第１電極１６および第２電極１１の過電圧の低下作用を逆転させてもよい。

[0041] 外部電源３２は、第１電極１６と第２電極１１との間に、第１スイッチング素子３１を介して電気的に接続される。言い換えると、外部電源３２と第１電極１６または第２電極１１との間に、第１スイッチング素子３１が形成

される。そして、第１スイッチング素子３１をオンにすることで、第１電極１６と第２電極１１とは外部電源３２を介して電気的に接続される。一方、第１スイッチング素子３１をオフにすることで、第１電極１６と第２電極１１とは外部電源３２を介して電気的に遮断される。また、外部電源３２の陽極側に第１電極１６が接続され、陰極側に第２電極１１が接続される。詳細は後述するが、余剰電力がある場合において、外部電源３２は、第１電極１６および第２電極１１に電力を供給する。

[0042] 電力需要部３４は、第１電極１６と第２電極１１との間に、第２スイッチング素子３３を介して電気的に接続される。また、電力需要部３４は、外部電源３２とは並列に接続される。言い換えると、電力需要部３４と第１電極１６または第２電極１１との間に、第２スイッチング素子３３が形成される。そして、第２スイッチング素子３３をオンにすることで、第１電極１６と第２電極１１とは電力需要部３４を介して電気的に接続される。一方、第１スイッチング素子３１をオフにすることで、第１電極１６と第２電極１１とは電力需要部３４を介して電気的に遮断される。詳細は後述するが、余剰電力がない場合において、電力需要部３４に光起電力層１５から電力が供給される。電力需要部３４は、例えば電力を溜める蓄電池、または電力を消費する領域である。

[0043] スイッチング素子制御部４１は、電力需要部３４の需要を越える余剰電力の有無および太陽光エネルギーの有無等の条件に応じて、第１スイッチング素子３１および第２スイッチング素子３３のオン／オフを制御する。

[0044] より具体的には、スイッチング素子制御部４１は、余剰電力がある場合であって、太陽光エネルギーがある場合、第１スイッチング素子３１および第２スイッチング素子３３をオフにする。これにより、第１電極１６と第２電極１１とが光起電力層１５のみを介して電気的に接続される。その結果、光起電力層１５による起電力によって第１電極１６および第２電極１１において電解が行われて化学エネルギーが生成される。すなわち、化学反応装置は、人工光合成システムとして機能する。

[0045] 一方、スイッチング素子制御部４１は、余剰電力がある場合であって、太陽光エネルギーがない場合、第２スイッチング素子３３をオフにし、第１スイッチング素子３１をオンにする。これにより、第１電極１６と第２電極１１とが外部電源３２を介して電気的に接続される。その結果、外部電源３２による起電力によって第１電極１６および第２電極１１において電解が行われて化学エネルギーが生成される。すなわち、化学反応装置は、電解システムとして機能する。

[0046] また、スイッチング素子制御部４１は、余剰電力がない場合、第１スイッチング素子３１をオフにし、第２スイッチング素子３３をオンにする。これにより、光起電力層１５と電力需要部３４とが電気的に接続される。その結果、光起電力層１５による起電力によって電力需要部３４に電力が供給される。すなわち、化学反応装置は、太陽電池として機能する。

[0047] また、太陽光の不足時において、人工光合成システムは、外部から調整された電気的装置を介して電流を補うことで、ハイブリッドの動作をすることが可能である。また、人工光合成システムは、生成物の需要などに応じて、外部から調整された電気的装置を介して電圧および電流を調整することで生成物を変化させても良い。

[0048] １－２．第１の実施形態の動作

図２は、第１の実施形態に係る化学反応装置の人工光合成システム動作を示す図である。人工光合成システムは、主に余剰電力がある場合であって、太陽光エネルギーがある場合に用いられる。

[0049] 図２に示すように、人工光合成システムとして用いる場合、スイッチング素子制御部４１は、第１スイッチング素子３１および第２スイッチング素子３３をオフにする。これにより、第１電極１６と第２電極１１とが外部電源３２を介して電気的に遮断される。また、第１電極１６と第２電極１１とが電力需要部３４を介して電気的に遮断される。

[0050] また、電解液制御部６１は、第１電極１６および第２電極１１が電解液２３に浸漬されるように、電解槽２１内の電解液２３の量を制御する。これに

より、電解槽２１内に配管２２を介して電解液２３が注入され、電解槽２１内は電解液２３で充填される。なお、電解槽２１内が電解液２３で充填されなくてもよく、少なくとも第１電極１６および第２電極１１の一部が電解液２３に浸漬されていればよい。

[0051] この状態で上方から光が照射されると、照射光は第１電極１６を通過し、光起電力層１５に到達する。光起電力層１５は、光を吸収すると、電子およびそれと対になる正孔を生成し、それらを分離する。すなわち、各光起電力層（第１光起電力層１２、第２光起電力層１３、および第３光起電力層１４）において、ｎ型の半導体層側（第２電極１１側）に電子が移動し、ｐ型の半導体層側（第１電極１６側）に電子の対として発生した正孔が移動し、電荷分離が生じる。これにより、光起電力層１５に起電力が発生する。

[0052] 光起電力層１５内で発生し、陰極側の電極である第２電極１１に移動した電子は、第２電極１１の裏面付近（第２触媒１８付近）における還元反応に使用される。一方、光起電力層１５内で発生し、陽極側の電極である第１電極１６に移動した正孔は、第１電極１６の表面付近（第１触媒１７付近）における酸化反応に使用される。より具体的には、電解液２３に接する第１電極１６の表面付近では（１）式、第２電極１１の裏面付近では（２）式の反応が生じる。

[0053] $$2H_2O \rightarrow 4H^+ + O_2 + 4e^- \quad \cdots (1)$$

$$2CO_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2CO + 2H_2O \quad \cdots (2)$$

（１）式に示すように、第１電極１６の表面付近において、H_2Oが酸化されて（電子を失い）酸素（O_2）と水素イオン（H^+）が生成される。そして、第１電極１６側で生成されたH^+は、第２電極１１側に移動する。

[0054] （２）式に示すように、第２電極１１の裏面付近において、CO_2と移動したH^+とが反応し、一酸化炭素（ＣＯ）とH_2Oが生成される。すなわち、CO_2が還元される（電子を得る）。

[0055] このとき、光起電力層１５は、第１電極１６で生じる酸化反応の標準酸化

還元電位と第２電極１１で生じる還元反応の標準酸化還元電位との電位差以上の開放電圧を有する必要がある。例えば、（１）式における酸化反応の標準酸化還元電位は１．２３［Ｖ］であり、（２）式における還元反応の標準酸化還元電位は－０．１［Ｖ］である。このため、光起電力層１５の開放電圧は、１．３３［Ｖ］以上の必要がある。なお、より好ましくは、開放電圧は過電圧を含めた電位差以上の必要がある。より具体的には、例えば（１）式における酸化反応および（２）式における還元反応の過電圧がそれぞれ０．２［Ｖ］である場合、開放電圧は１．７３［Ｖ］以上であることが望ましい。

[0056] なお、（２）式に示すCO_2からCOへの還元反応だけでなく、CO_2から$HCOOH$、CH_4、C_2H_4、CH_3OH、C_2H_5OH等への還元反応も生じさせることが可能である。また、第２溶液８２に用いたH_2Oの還元反応も生じさせることが可能であり、H_2の発生も可能である。また、溶液中の水分（H_2O）量を変えることによって、生成されるCO_2の還元物質を変えることができる。例えば、$HCOOH$、CH_4、CH_3OH、C_2H_5OH、またはH_2等の生成割合を変えることができる。

[0057] このように、人工光合成システムでは、太陽光エネルギーによって光起電力層１５に起電力が生じ、この起電力によって酸化還元反応（電解反応）が起こり、化学エネルギーが生成される。すなわち、太陽光エネルギーを化学エネルギーに変換することができる。

[0058] 図３は、第１の実施形態に係る化学反応装置の電解システム動作を示す図である。電解システムは、主に余剰電力がある場合であって、太陽光エネルギーがない場合に用いられる。例えば、電解システムは、夜間に用いられ得る。

[0059] 図３に示すように、電解システムとして用いる場合、スイッチング素子制御部４１は、第１スイッチング素子３１をオンにする。これにより、第１電極１６と第２電極１１とが外部電源３２を介して電気的に接続される。一方、スイッチング素子制御部４１は、第２スイッチング素子３３をオフにする

。これにより、第１電極１６と第２電極１１とが電力需要部３４を介して電気的に遮断される。

[0060] また、電解液制御部６１は、第１電極１６および第２電極１１が電解液２３に浸漬されるように、電解槽２１内の電解液２３の量を制御する。これにより、電解槽２１内に配管２２を介して電解液２３が注入され、電解槽２１内は電解液２３で充填される。なお、電解槽２１内が電解液２３で充填されなくてもよく、少なくとも第１電極１６および第２電極１１の一部が電解液２３に浸漬されていればよい。

[0061] この状態で外部電源３２に起電力が発生すると、外部電源３２の陽極側に接続された第１電極１６側に正孔が移動する。一方、外部電極３２の陰極側に接続された第２電極１１側に電子が移動する。陰極側の電極である第２電極１１に移動した電子は、第２電極１１の裏面付近における還元反応に使用される。一方、光起電力層１５内で発生し、陽極側の電極である第１電極１６に移動した正孔は、第１電極１６の表面付近における酸化反応に使用される。より具体的には、電解液２３に接する第１電極１６の表面付近では（１）式、第２電極１１の裏面付近では（２）式の反応が生じる。

[0062] （１）式に示すように、第１電極１６の表面付近において、H_2Oが酸化されて（電子を失い）O_2と水素イオン（H^+）が生成される。そして、第１電極１６側で生成されたH^+は、第２電極１１側に移動する。

[0063] （２）式に示すように、第２電極１１の裏面付近において、CO_2と移動したH^+とが反応し、ＣＯとH_2Oが生成される。すなわち、CO_2が還元される（電子を得る）。

[0064] このとき、光起電力層１５は、第１電極１６で生じる酸化反応の標準酸化還元電位と第２電極１１で生じる還元反応の標準酸化還元電位との電位差以上の開放電圧を有する必要がある。例えば、（１）式における酸化反応の標準酸化還元電位は１．２３［Ｖ］であり、（２）式における還元反応の標準酸化還元電位は－０．１［Ｖ］である。このため、光起電力層１５の開放電圧は、１．３３［Ｖ］以上の必要がある。なお、より好ましくは、開放電圧

は過電圧を含めた電位差以上の必要がある。より具体的には、例えば（１）式における酸化反応および（２）式における還元反応の過電圧がそれぞれ０．２［Ｖ］である場合、開放電圧は１．７３［Ｖ］以上であることが望ましい。

[0065] なお、（２）式に示すCO_2からCOへの還元反応だけでなく、CO_2から$HCOOH$、CH_4、C_2H_4、CH_3OH、C_2H_5OH等への還元反応も生じさせることが可能である。また、電解液２３に用いたH_2Oの還元反応も生じさせることが可能であり、H_2の発生も可能である。また、溶液中の水分（H_2O）量を変えることによって、生成されるCO_2の還元物質を変えることができる。例えば、$HCOOH$、CH_4、CH_3OH、C_2H_5OH、またはH_2等の生成割合を変えることができる。

[0066] また、光起電力層１５を構成する半導体層が有するダイオード特性により、半導体層の構成の向きに応じて流れる電流が少なくてもよい。

[0067] このように、電解システムでは、余剰電力の電気エネルギーによって外部電源３２に起電力が生じ、この起電力によって酸化還元反応（電解反応）が起こり、化学エネルギーが生成される。すなわち、電気エネルギーを化学エネルギーに変換することができる。

[0068] 図４は、第１の実施形態に係る化学反応装置の太陽電池動作を示す図である。図５は、第１の実施形態に係る化学反応装置の太陽電池動作の変形例を示す図である。太陽電池は、主に余剰電力がない場合に用いられる。

[0069] 図４に示すように、太陽電池として用いる場合、スイッチング素子制御部４１は、第１スイッチング素子３１をオフにする。これにより、第１電極１６と第２電極１１とが外部電源３２を介して電気的に遮断される。一方、スイッチング素子制御部４１は、第２スイッチング素子３３をオンにする。これにより、第１電極１６と第２電極１１とが電力需要部３４を介して電気的に接続される。

[0070] このとき、第１電極１６と第２電極１１との間において、電解液２３を介してイオンの移動は起こらないほうがよい。すなわち、電解液２３を介して

電流が流れないほうがよい。これは、光起電力層１５による発電と同時に電力需要部３４に放電するためである。このため、電解液制御部６１は、第１電極１６および第２電極１１が電解液２３に浸漬されないように、電解槽２１内の電解液２３の量を制御する。これにより、電解槽２１内から配管２２を介して電解液２３が排出され、電解槽２１内は空気で充填される。

[0071] なお、電解槽２１内が空気で充填されなくてもよく、少なくとも第１電極１６の一部または第２電極１１の一部が電解液２３に浸漬されていなければよい。このとき、図５に示すように、上述した人工光合成システムまたは電解システムによって生成された気体（例えばO_2等）で電解槽２１内の一部を充填させてもよい。この場合、配管２２を介して、電解槽２１内から電解液２３を排出する必要はない。すなわち、配管２２に備えられるポンプ等を用いる必要がなく、エネルギーロスを少なくすることができる。また、この場合、第１電極１６を重力とは反対側に配置することが好ましい。また、イオン移動が行われない隔壁によって酸化電極（第１電極１６）と還元電極（第２電極１１）とを隔てても良い。

[0072] また、配管２２を介して、配管２２に接続される電解液貯蓄タンクに排出された電解液２３を貯蓄してもよい。また、電解槽２１内はガスでなく、非導電性の液体で充填されてもよい。

[0073] この状態で上方から光が照射されると、照射光は第１電極１６を通過し、光起電力層１５に到達する。光起電力層１５は、光を吸収すると、電子およびそれと対になる正孔を生成し、それらを分離する。すなわち、各光起電力層（第１光起電力層１２、第２光起電力層１３、および第３光起電力層１４）において、ｎ型の半導体層側（第２電極１１側）に電子が移動し、ｐ型の半導体層側（第１電極１６側）に電子の対として発生した正孔が移動し、電荷分離が生じる。これにより、光起電力層１５に起電力が発生する。この光起電力層１５によって発生した起電力によって、電力需要部３４に電力を供給することができる。

[0074] このように、太陽電池では、太陽光エネルギーによって光起電力層１５に

起電力が生じ、この起電力によって電気エネルギーが生成される。すなわち、太陽光エネルギーを電気エネルギーに変換することができる。

[0075] 図６は、第１の実施形態に係る化学反応装置における動作を示すフローチャートである。

[0076] 図６に示すように、まず、ステップＳ１において、化学反応装置は、電力需要部３４の需要を越える余剰電力があるか否かを確認する。

[0077] ステップＳ１において余剰電力がない場合、ステップＳ２において化学反応装置は太陽電池として機能する。より具体的には、余剰電力がない場合、スイッチング素子制御部４１は、第１スイッチング素子３１をオフにし、第２スイッチング素子３２をオンにする。これにより、光起電力層１５と電力需要部３４とが電気的に接続され、光起電力層１５による起電力によって電力需要部３４に電力が供給される。

[0078] ステップＳ１において余剰電力がある場合、ステップＳ３において化学反応装置は太陽光エネルギーがあるか否かを確認する。

[0079] ステップＳ３において太陽光エネルギーがない場合、ステップＳ４において化学反応装置は電解システムとして機能する。より具体的には、太陽光エネルギーがない場合、スイッチング素子制御部４１は、第２スイッチング素子３３をオフにし、第１スイッチング素子３１をオンにする。これにより、第１電極１６と第２電極１１とが外部電源３２を介して電気的に接続され、外部電源３２による起電力によって第１電極１６および第２電極１１において電解が行われて化学エネルギーが生成される。

[0080] ステップＳ３において太陽光エネルギーがある場合、ステップＳ５において化学反応装置は人工光合成システムとして機能する。より具体的には、太陽光エネルギーがある場合、スイッチング素子制御部４１は、第１スイッチング素子３１および第２スイッチング素子３３をオフにする。これにより、第１電極１６と第２電極１１とが光起電力層１５のみを介して電気的に接続され、光起電力層１５による起電力によって第１電極１６および第２電極１１において電解が行われて化学エネルギーが生成される。

[0081] このように、化学反応装置は、諸条件に応じて人口光合成システム、太陽電池、および電解システムとして適宜動作する。

[0082] なお、化学反応装置の動作は、上記に限らない。例えば、製造する化学物質の需要が高い時は、余剰電力がなくても電解運転することができ、電力ではなく化学物質を製造してもよい。さらに、外部のバッテリーなどの充電具合または揚水発電の貯留水などの状況に応じて、適宜なバランスで種々の反応を行ってもよい。

[0083] １－３．第１の実施形態の効果

上記第１の実施形態によれば、化学反応装置は、第１電極１６、光起電力層１５、および第２電極１１を含む積層体１０と、積層体１０を収容する電解槽２１と、積層体１０に電気的に接続または遮断可能な外部電源３２および電力需要部３４と、で構成される。すなわち、積層体１０と外部電源３２との接続、および積層体１０と電力需要部３４との接続は切り替え可能である。また、外部電源３２および電力需要部３４のいずれにも積層体１０を電気的に接続しない（遮断する）ことも可能である。

[0084] これにより、積層体１０と外部電源３２とを電気的に接続することで、化学反応装置を電解システムとして機能させることができる。また、積層体１０と電力需要部３４とを電気的に接続することで、化学反応装置を太陽電池として機能させることができる。さらに、積層体１０と、外部電源３２および電力需要部３４と、を電気的に遮断することで、化学反応装置を人工光合成システムとして機能させることができる。これらの接続は、余剰電力の有無および太陽光エネルギーの有無によって決定される。

[0085] すなわち、第１の実施形態によれば、余剰電力の有無および太陽光エネルギーの有無等の諸条件に応じて、エネルギー変換効率が高くなるように、人工光合成システム、太陽電池、または電解システムとして適宜動作する一体型の化学反応装置を提供することができる。

[0086] １－４．第１の実施形態の変形例

図７は、第１の実施形態に係る化学反応装置の第１の変形例の構成を示す

概略構成図である。

[0087] 図７に示すように、第１の実施形態に係る化学反応装置の第１の変形例では、第２電極１１が電解槽２１を第１電解槽２５と第２電解槽２６とに物理的に分離する。

[0088] 第１電解槽２５は、第１電極１６の表面（第１触媒１７）を浸漬するように、その内部に第１電解液２３ａを収容する。第１電解液２３ａは、例えばH_2Oを含む溶液である。このような溶液としては、任意の電解質を含むものが挙げられるが、H_2Oの酸化反応を促進するものであることが望ましい。第１電解槽２５の上面は、光透過率の高い例えばガラスまたはアクリルからなる窓部が設けられる。照射光は、第１電解槽２５の上方から照射される。

[0089] また、第１電解槽２５には、配管２２ａが接続される。配管２２ａは、第１電解槽２５内に第１電解液２３ａを注入する、または、第１電解槽２５内から第１電解液２３ａを排出する。なお、２つの配管２２ａがあってもよい。その場合、一方の配管２２ａを注入用とし、他方を排出用としてもよい。

[0090] 第２電解槽２６は、第２電極１１の裏面（第２触媒１８）を浸漬するように、その内部に第２電解液２３ｂを収容する。第２電解液２３ｂは、例えばCO_2を含む溶液である。第２電解液２３ｂは、CO_2の吸収率が高いことが望ましく、H_2Oを含む溶液として、$NaHCO_3$、$KHCO_3$の水溶液が挙げられる。また、第１電解液２３ａと第２電解液２３ｂとは同じ溶液でもよいが、第２電解液２３ｂはCO_2の吸収量が高いほうが好ましいため、第１電解液２３ａと第２電解液２３ｂとは別の溶液を用いてもよい。また、第２電解液２３ｂは、CO_2の還元電位を低下させ、イオン伝導性が高く、CO_2を吸収するCO_2吸収剤を有することが望ましい。このような電解液として、イミダゾリウムイオンまたはピリジニウムイオン等の陽イオンと、BF_4^-またはPF_6^-等の陰イオンとの塩からなり、幅広い温度範囲で液体状態であるイオン液体もしくはその水溶液が挙げられる。または、電解液として、エタノールアミン、イミダゾール、またはピリジン等のアミン溶液もしくはその水溶液が挙げられる。アミンは、一級アミン、二級アミン、または三級アミンの

いずれでもかまわない。一級アミンとしては、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ペンチルアミン、またはヘキシルアミン等が挙げられる。アミンの炭化水素は、アルコールやハロゲン等が置換していてもかまわない。アミンの炭化水素が置換されたものとしては、例えば、メタノールアミン、エタノールアミン、またはクロロメチルアミン等が挙げられる。また、不飽和結合が存在していてもかまわない。これら炭化水素は、二級アミン、三級アミンも同様である。二級アミンとしては、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジメタノールアミン、ジエタノールアミン、またはジプロパノールアミン等が挙げられる。置換した炭化水素は、異なってもかまわない。これは、三級アミンでも同様である。例えば、炭化水素が異なるものとしては、メチルエチルアミン、またはメチルプロピルアミン等が挙げられる。三級アミンとしては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリヘキシルアミン、トリメタノールアミン、トリエタノールアミン、トリプロパノールアミン、トリブタノールアミン、トリプロパノールアミン、トリエキサノールアミン、メチルジエチルアミン、またはメチルジプロピルアミン等が挙げられる。イオン液体の陽イオンとしては、１－エチル－３－メチルイミダゾリウムイオン、１－メチル－３－プロピルイミダゾリウムイオン、１－ブチル－３－メチルイミダゾールイオン、１－メチル－３－ペンチルイミダゾリウムイオン、または１－ヘキシル－３－メチルイミダゾリウムイオン等が挙げられる。また、イミダゾリウムイオンの２位が置換されていてもよい。イミダゾリウムイオンの２位が置換されたものとしては、例えば、１－エチル－２，３－ジメチルイミダゾリウムイオン、１，２－ジメチル－３－プロピルイミダゾリウムイオン、1－ブチル２，３－ジメチルイミダゾリウムイオン、１，２－ジメチル－３－ペンチルイミダゾリウムイオン、または１－ヘキシル－２，３－ジメチルイミダゾリウムイオン等が挙げられる。ピリジニウムイオンとしては、メチルピリジニウム、エチルピリジニウム、プロピルピリジニウム、ブチルピ

リジニウム、ペンチルピリジニウム、またはヘキシルピリジニウム等が挙げられる。イミダゾリウムイオン、ピリジニウムイオンはともに、アルキル基が置換されてもよく、不飽和結合が存在してもよい。アニオンとしては、フッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン、BF_4^-、PF_6^-、CF_3COO^-、CF_3SO^{3-}、NO^{3-}、SCN^-、$(CF_3SO_2)_3C^-$、ビス（トリフルオロメトキシスルホニル）イミド、ビス（トリフルオロメトキシスルホニル）イミド、またはビス（パーフルオロエチルスルホニル）イミド等が挙げられる。また、イオン液体のカチオンとアニオンとを炭化水素で連結した双生イオンでもよい。

[0091] また、第２電解槽２６には、配管２２ｂが接続される。配管２２ｂは、第２電解槽２６内に第２電解液２３ｂを注入する、または、第２電解槽２６内から第２電解液２３ｂを排出する。なお、２つの配管２２ｂがあってもよい。その場合、一方の配管２２ｂを注入用とし、他方を排出用としてもよい。

[0092] 電解液制御部６１は、第１電解槽２５内の第１電解液２３ａおよび第２電解槽２６内の第２電解液２３ｂを制御する。より具体的には、電解液制御部６１は、第１電解槽２５内の第１電解液２３ａおよび第２電解槽２６内の第２電解液２３ｂの量を測定し、配管２２ａによる第１電解液２３ａおよび配管２２ｂによる第２電解液２３ｂの注入および排出を制御する。これにより、電解液制御部６１は、人工光合成システムおよび電解システムとして用いる場合に、十分な電解反応が起こるように第１電解槽２５内を第１電解液２３ａで充填させ、第２電解槽２６内を第２電解液２３ｂで充填させる。また、電解液制御部６１は、太陽電池として用いる場合に、第１電解液２３ａまたは第２電解液２３ｂ中に電気が流れないように、第１電解槽２５内から第１電解液２３ａまたは第２電解槽２６内から第２電解液２３ｂを排出して第１電解槽２５内または第２電解槽２６内を空気で充填させる。

[0093] 第２電極１１は、電解槽２１を第１電解槽２５と第２電解槽２６とに物理的に分離する。第２電極１１の裏面は、第２電解槽２６側に配置され、第２電解槽２６に収容される。このとき、第２電極１１の表面は第１電解槽２５

側に配置されるが、第２電極１１の表面に図示せぬ絶縁層を形成することで第２電極１１と第１電解液２３ａとを電気的に絶縁させてこれらの反応を抑制することができる。また、第１電解液２３ａを非導電性の液体または気体に置き換えることで反応を抑制させてもよい。また、第２電極１１と第１電解液２３ａとを絶縁していなくても、触媒の反応電位を調整することで反応を抑制することができる。すなわち、触媒の反応電位を第２電極１１と第１電解液２３ａとで反応の起こらない電位とすればよい。特に、後述する複数の酸化電極および還元電極などを設ける場合、触媒の反応電位をそれぞれ調整することで上記を実現することができる。

[0094] また、第２電極１１は、その露出部分にイオン移動経路を有する。イオン移動経路は、例えばその表面から裏面まで貫通する複数の細孔である。細孔は、第１電解槽２５における第１電極１６の酸化反応により生成されたイオン（例えばＨイオン（H^+））のみを選択的に第２電解槽２６に通過させる。細孔を通過したイオンは、第２電解槽２６の第２電極１１で還元反応によりO_2、H_2、または有機化合物等に変換される。

[0095] また、細孔は、イオンが通過する大きさであればよい。例えば、細孔の直径（円相当径）の下限は、０．３ｎｍ以上であることが好ましい。また、複数の細孔の総面積Ｓ１とイオン透過部材２１ａの面積Ｓ２との面積比Ｓ１／Ｓ２は、機械強度を損なわないように、０．９以下、好ましくは０．６以下である。また、細孔の形状は円形状に限らず、楕円形状、三角形状、または四角形状であってもよい。細孔の配置構成は四角格子状に限らず、三角格子状、ランダムであってもよい。また、細孔にイオン交換膜１９を充填してもよい。イオン交換膜としては、例えばナフィオンまたはフレミオンのようなカチオン交換膜、ネオセプタまたはセレミオンのようなアニオン交換膜が挙げられる。また、細孔にガラスフィルタや寒天を充填してもよい。

[0096] なお、第２電極１１は、細孔の代わりに、その表面から裏面まで貫通し、かつイオン交換膜１９が充填された複数のスリットを有してもよい。スリットは、第１電解槽２５における第１電極１６の酸化反応により生成されたイ

オン（例えばＨイオン（H^+））のみを選択的に第２電解槽２６に通過させる。

[0097] また、イオン移動経路にポンプを設けることで、イオンの移動を促進させてもよい。

[0098] また、イオン移動流路に弁を設けることで、電解槽（第１電解槽２５および第２電解槽２６）毎に電解液が充填される状態と、電解液で充填されない（空気で充填される）状態とを構成することができる。

[0099] 第１の変形例では、電解槽２１を第１電解槽２５と第２電解槽２６とに分離することにより、各電解槽において反応しやすい異なる電解液（第１電解液２３ａおよび第２電解液２３ｂ）を充填することができる。また、電解槽２１を第１電解槽２５と第２電解槽２６とに分離することにより、第１電解槽２５側で酸化反応が行われ、第２電解槽２６側で還元反応が行われる。その結果、酸化反応による生成物（例えばO_2）を第１電解槽２５で回収し、還元反応による生成物（例えばＣＯ）を第２電解槽２６で回収することができる。すなわち、酸化反応よる生成物と還元反応による生成物を分離して回収することができる。

[0100] さらに、電解システムとして使用する際と人工光合成システムとして使用する際とで、第１電解槽２５および第２電解槽２６内の電解液を変えて異なる反応を起こすことができる。これにより、光強度や余剰電力量などによって異なる反応電流密度に対して、最適な反応を起こすことができる。

[0101] 図８は、第１の実施形態に係る化学反応装置の第２の変形例の構成を示す概略構成図である。

[0102] 図８に示すように、第１の実施形態に係る化学反応装置の第２の変形例では、第１電極１６と第２電極１１との間に、センサ部４２，４３が電気的に接続される。

[0103] センサ部４２は、第１電極１６と第２電極１１との間に、スイッチング素子３１および外部電源３２を介して電気的に接続される。言い換えると、センサ部４２と第１電極１６または第２電極１１との間に、第１スイッチング

素子３１が形成される。そして、第１スイッチング素子３１をオンにすることで、第１電極１６と第２電極１１とは外部電源３２およびセンサ部４２を介して電気的に接続される。一方、第１スイッチング素子３１をオフにすることで、第１電極１６と第２電極１１とは外部電源３２およびセンサ部４２を介して電気的に遮断される。すなわち、化学反応装置が主に電解システムとして用いられる場合に、センサ部４２が機能する。

[0104] センサ部４３は、第１電極１６と第２電極１１との間に、第３スイッチング素子３５を介して電気的に接続される。言い換えると、センサ部４３と第１電極１６または第２電極１１との間に、第３スイッチング素子３５が形成される。そして、第３スイッチング素子３５をオンにすることで、第１電極１６と第２電極１１とはセンサ部４３を介して電気的に接続される。一方、第３スイッチング素子３５をオフにすることで、第１電極１６と第２電極１１とはセンサ部４３を介して電気的に遮断される。すなわち、化学反応装置が主に人工光合成システムとして用いられる場合に、センサ部４３が機能する。

[0105] センサ部４２は、例えば電解システムの場合に外部電源３２の起電力を利用し、電解液２３と第１電極１６および第２電極１１との反応によって得られる電気信号を捉える。これにより、センサ部４２は、電解システムの場合において、電解液２３のｐＨ、電解液２３の濃度、電解液２３の組成、電解槽２１内の圧力、電解槽２１内の温度、および光の強度等を測定する。

[0106] センサ部４３は、例えば人工光合成システムの場合に光起電力層１５の起電力を利用し、電解液２３と第１電極１６および第２電極１１との反応によって得られる電気信号を捉える。これにより、センサ部４３は、人工光合成システムの場合において、電解液２３のｐＨ、電解液２３の濃度、電解液２３の組成、電解槽２１内の圧力、電解槽２１内の温度、および光の強度等を測定する。センサ部４３は、光起電力層１５の起電力を利用するものであるため、電源レスで動作することができる。さらに、図７に示すように２種の電解液で反応させる場合、センサ部４３はその液間電位を用いてもよい。ま

た、センサ部４３は、液間電位からｐＨ、および電解液の濃度などの情報を得ることができる。また、センサ部４３は、液間電位を電源として用いることができる。

[0107] なお、人工光合成システムとして用いる場合に、光強度が弱くて光起電力層１５の起電力によってセンサ４３が機能しないことが考えらえる。この場合、一時的に外部電源３２によってセンサ部４２を機能させて、種々の要件を測定してもよい。一方、電解システムとして用いる場合も同様である。すなわち、電解システムとして用いる場合に、一時的に光起電力層１５の起電力によってセンサ部４３を機能させて、種々の要件を測定してもよい。

[0108] 特に、センサ部４２，４３は、反応によって光を発生するもの、光によって反応が起こるもの、および光によって反応が変化するようなものに適している。なお、光は可視光に限らず、光起電力層１５に作用する電磁波、または放射線であってもよい。センサ部４２，４３は、電気信号を捉えることにより、反応による光の吸収の変化または反応により発生する光および放射線等に応じた電解液２３の状況（ｐＨ、濃度、および組成）および反応の進行具合を検知することも可能である。

[0109] 第２の変形例では、センサ部４２，４３により、電解液２３のｐＨ、電解液２３の濃度、電解液２３の組成、電解槽２１内の圧力、電解槽２１内の温度、および光の強度等を測定する。これにより、電解反応を促進させるための電解液２３および電解槽２１の状況を適宜調整することができる。

[0110] なお、その他の変形例として、以下の構成を適用してもよい。

[0111] 人工光合成システムにおける光起電力層１５による起電力によって、光エネルギーを物質の還元体として蓄えてもよい。言い換えると、光エネルギーによって、物質を還元し、その還元された物質を還元エネルギーとして蓄えてもよい。ここで、還元体とは、還元力を有するものを示す。言い換えると、還元体とは、自身が酸化されて電子を失い、その電子を他の物質に与えて他の物質を還元するものを示す。光エネルギーを還元エネルギーに変換する例としては、光エネルギーによる鉄の３価イオン（Fe^{3+}）から２価イオン

（Fe^{2+}）への変換、光エネルギーによるヨウ素の１価イオン（I^-）から３価イオン（I_3^-）への変換等が挙げられる。また、還元体としてH^+を蓄えてもよい。

[0112] このように、人工光合成システムで得られた還元体を電解システムにおける外部電源３２による起電力によって、さらに還元してもよい。これにより、よりエネルギー密度の高い還元体に変換させることができる。

[0113] また、人工光合成システムで得られた還元体を酸化させて元に戻す反応を行うことによって、還元エネルギーから電気エネルギーを得てもよい。すなわち、蓄電機能を有する人工光合成システムとなる。また、通常の電池のように、電解質にリチウムのような化合物を用いて、電極間との相互作用によって蓄電機能を備えることもできる。

[0114] また、燃料電池として用いることも可能である。より具体的には、光エネルギーによって、水を分解して水素と酸素を生成する。この得られた酸素と水素によって少なくとも１つの電極を共有することで、水素と酸素とで水を生成する。これにより、電力を得ることができる。すなわち、人工光合成システムに燃料電池を一体化させることができる。なお、通常の燃料電池のように電解槽２１内に流路を設けることで、反応の効率を向上させることができる。また、固体高分子形燃料電池に用いられる固体高分子膜が、第１電極１６と第２電極１１の間に形成されてもよい。さらに、このときの発電に伴う熱、または太陽光によって暖められた電解質の熱を利用媒体としてもよい。熱の利用媒体としては、電解質に限らず、他の熱媒体を第２電極１１上または電解液２３中の図示せぬ銅配管上に設けることで用いてもよい。

[0115] ２．第２の実施形態

以下に図９乃至図１５を用いて、第２の実施形態に係る化学反応装置について説明する。

[0116] 第２の実施形態に係る化学反応装置では、電解槽２１内に、第１電極１６、光起電力層１５、および第２電極１１を含む積層体１０だけでなく、第２電極１１に離間して対向する第３電極５１が配置される。そして、第２電極

１１と第３電極５１との間に外部電源３２を電気的に接続し、第２電極１１、第３電極５１、および外部電源３２によって電解システムとして機能することができる。以下に、第２の実施形態について詳説する。

[0117] なお、第２の実施形態において、上記第１の実施形態と同様の点については適宜説明を省略し、主に異なる点について説明する。

[0118] ２－１．第２の実施形態の構成

図９は、第２の実施形態に係る化学反応装置の構成例を示す概略構成図である。なお、図９において、積層体１０、第３電極５１、および電解槽２１は、その断面構成を示している。

[0119] 図９に示すように、第２の実施形態に係る化学反応装置において、第１の実施形態と異なる点は、第１電極１６および第２電極１１だけではなく、第３電極５１が設けられる点である。

[0120] 第３電極５１は、電解槽２１内に収容され、第２電極１１に対して光照射側とは反対側に離間し、かつ対向して配置される。第３電極５１は、例えばＣｕ、Ａｌ、Ｔｉ、Ｎｉ、Ｆｅ、またはＡｇ等の金属板、もしくはそれらを少なくとも１つ含む例えばＳＵＳのような合金板で構成される。また、第３電極５１は、導電性の樹脂等で構成されてもよい。また、第３電極５１は、ＳｉまたはＧｅ等の半導体基板で構成されてもよい。

[0121] 第３電極５１は、光照射側とは反対側に配置されるため、光透過性および形状等において特に制限はない。

[0122] また、第３電極５１の表面上に、図示せぬ第３触媒が形成されてもよい。第３触媒は、第３電極５１の表面付近における化学反応性（酸化反応性）を高めるために設けられる。電解液２３として水溶液、すなわち、H_2Oを含む溶液を用いた場合、第３電極５１はH_2Oを酸化してO_2とH^+を生成する。このため、第３触媒は、H_2Oを酸化するための活性化エネルギーを減少させる材料で構成される。言い換えると、H_2Oを酸化してO_2とH^+を生成する際の過電圧を低下させる材料で構成される。このような材料として、Ｍｎ－Ｏ、Ｉｒ－Ｏ、Ｎｉ－Ｏ、Ｃｏ－Ｏ、Ｆｅ－Ｏ、Ｓｎ－Ｏ、Ｉｎ－Ｏ、またはＲ

ｕ－Ｏ等の二元系金属酸化物、Ｎｉ－Ｃｏ－Ｏ、Ｎｉ－Ｆｅ－Ｏ、Ｌａ－Ｃｏ－Ｏ、Ｎｉ－Ｌａ－Ｏ、Ｓｒ－Ｆｅ－Ｏ等の三元系金属酸化物、Ｐｂ－Ｒｕ－Ｉｒ－Ｏ、Ｌａ－Ｓｒ－Ｃｏ－Ｏ等の四元系金属酸化物、もしくは、Ｒｕ錯体またはＦｅ錯体等の金属錯体が挙げられる。また、第３触媒の形状としては、薄膜状に限らず、格子状、粒子状、またはワイヤー状であってもよい。

[0123] 外部電源３２は、第２電極１１と第３電極５１との間に、第１スイッチング素子３１を介して電気的に接続される。言い換えると、外部電源３２と第２電極１１または第３電極５１との間に、第１スイッチング素子３１が形成される。そして、第１スイッチング素子３１をオンにすることで、第２電極１１と第３電極５１とは外部電源３２を介して電気的に接続される。一方、第１スイッチング素子３１をオフにすることで、第２電極１１と第３電極５１とは外部電源３２を介して電気的に遮断される。また、外部電源３２の陽極側に第３電極５１が接続され、陰極側に第２電極１１が接続される。詳細は後述するが、余剰電力がある場合において、外部電源３２は、第２電極１１および第３電極５１に電力を供給する。

[0124] スイッチング素子制御部４１は、電力需要部３４の需要を越える余剰電力の有無および太陽光エネルギーの有無等の条件に応じて、第１スイッチング素子３１および第２スイッチング素子３３のオン／オフを制御する。

[0125] より具体的には、スイッチング素子制御部４１は、余剰電力がある場合であって、太陽光エネルギーがある場合、第１スイッチング素子３１および第２スイッチング素子３３をオフにする。これにより、第１電極１６と第２電極１１とが光起電力層１５のみを介して電気的に接続される。その結果、光起電力層１５による起電力によって第１電極１６および第２電極１１において電解が行われて化学エネルギーが生成される。すなわち、化学反応装置は、人工光合成システムとして機能する。

[0126] 一方、スイッチング素子制御部４１は、余剰電力がある場合であって、太陽光エネルギーがない場合、第２スイッチング素子３３をオフにし、第１ス

イッチング素子３１をオンにする。これにより、第２電極１１と第３電極５１とが外部電源３２を介して電気的に接続される。その結果、外部電源３２による起電力によって第２電極１１および第３電極５１において電解が行われて化学エネルギーが生成される。すなわち、化学反応装置は、電解システムとして機能する。

[0127] また、スイッチング素子制御部４１は、余剰電力がない場合、第１スイッチング素子３１をオフにし、第２スイッチング素子３３をオンにする。これにより、光起電力層１５と電力需要部３４とが電気的に接続される。その結果、光起電力層１５による起電力によって電力需要部３４に電力が供給される。すなわち、化学反応装置は、太陽電池として機能する。

[0128] なお、人工光合成システム、電解システム、および太陽電池のそれぞれが単独で動作することに限らない。人工光合成システム、電解システム、および太陽電池のそれぞれは、バランスを持って同時に動作（ハイブリッド動作）することが可能である。これらは、例えば、人工光合成反応をしながら電気を得ること、または外部電源および太陽光によって人工光合成システムと電解システムとをハイブリッド動作させることなど、任意の組み合わせで動作することができる。このとき、これらの電圧および電流を電気的に調整しながら動作させる装置が必要である。また、これらは、複数の酸化電極および複数の還元電極が存在する場合、さらなる組み合わせが可能である。また、同時に２つの反応をさせることも可能である。例えば、人工光合成システムでギ酸を生成し、同一電解質かつ別の電極間において外部電源からの供給によって人工光合成システムで生成されたギ酸をメタノールに変換することができ、このような生成反応の組み合わせも任意である。

[0129] ２－２．第２の実施形態の動作

図１０は、第２の実施形態に係る化学反応装置の人工光合成システム動作を示す図である。人工光合成システムは、主に余剰電力がある場合であって、太陽光エネルギーがある場合に用いられる。

[0130] 図１０に示すように、人工光合成システムとして用いる場合、スイッチン

グ素子制御部４１は、第１スイッチング素子３１および第２スイッチング素子３３をオフにする。これにより、第２電極１１と第３電極５１とが外部電源３２を介して電気的に遮断される。また、第１電極１６と第２電極１１とが電力需要部３４を介して電気的に遮断される。

[0131] また、電解液制御部６１は、第１電極１６および第２電極１１が電解液２３に浸漬されるように、電解槽２１内の電解液２３の量を制御する。これにより、電解槽２１内に配管２２を介して電解液２３が注入され、電解槽２１内は電解液２３で充填される。なお、電解槽２１内が電解液２３で充填されなくてもよく、少なくとも第１電極１６および第２電極１１の一部が電解液２３に浸漬されていればよい。

[0132] この状態で上方から光が照射されると、上記第１の実施形態と同様の反応が生じる。すなわち、電解液２３に接する第１電極１６の表面付近では（１）式、第２電極１１の裏面付近では（２）式の反応が生じる。

[0133] （１）式に示すように、第１電極１６の表面付近において、H_2Oが酸化されて（電子を失い）O_2とH^+が生成される。そして、第１電極１６側で生成されたH^+は、第２電極１１側に移動する。

[0134] （２）式に示すように、第２電極１１の裏面付近において、CO_2と移動したH^+とが反応し、ＣＯとH_2Oが生成される。すなわち、CO_2が還元される（電子を得る）。

[0135] このように、人工光合成システムでは、太陽光エネルギーによって光起電力層１５に起電力が生じ、この起電力によって第１電極１６の表面および第２電極１１の裏面において酸化還元反応（電解反応）が起こり、化学エネルギーが生成される。すなわち、太陽光エネルギーを化学エネルギーに変換することができる。

[0136] 図１１は、第２の実施形態に係る化学反応装置の電解システム動作を示す図である。電解システムは、主に余剰電力がある場合であって、太陽光エネルギーがない場合に用いられる。例えば、電解システムは、夜間に用いられ得る。

[0137] 図１１に示すように、電解システムとして用いる場合、スイッチング素子制御部４１は、第１スイッチング素子３１をオンにする。これにより、第２電極１１と第３電極５１とが外部電源３２を介して電気的に接続される。一方、スイッチング素子制御部４１は、第２スイッチング素子３３をオフにする。これにより、第１電極１６と第２電極１１とが電力需要部３４を介して電気的に遮断される。

[0138] また、電解液制御部６１は、第２電極１１および第３電極５１が電解液２３に浸漬されるように、電解槽２１内の電解液２３の量を制御する。これにより、電解槽２１内に配管２２を介して電解液２３が注入され、電解槽２１内は電解液２３で充填される。なお、電解槽２１内が電解液２３で充填されなくてもよく、少なくとも第２電極１１および第３電極５１の一部が電解液２３に浸漬されていればよい。

[0139] この状態で外部電源３２に起電力が発生すると、外部電源３２の陽極側に接続された第３電極５１側に正孔が移動する。一方、外部電極３２の陰極側に接続された第２電極１１側に電子が移動する。陰極側の電極である第２電極１１に移動した電子は、第２電極１１の裏面付近における還元反応に使用される。一方、光起電力層１５内で発生し、陽極側の電極である第３電極５１に移動した正孔は、第３電極５１の表面付近における酸化反応に使用される。より具体的には、電解液２３に接する第３電極５１の表面付近では（１）式、第２電極１１の裏面付近では（２）式の反応が生じる。

[0140] （１）式に示すように、第３電極５１の表面付近において、H_2Oが酸化されて（電子を失い）O_2）とH^+が生成される。そして、第３電極５１側で生成されたH^+は、第２電極１１側に移動する。

[0141] このとき、第３電極５１と第２電極１１とは、主に互いに対向して形成されるため、その距離は比較的小さい。このため、第３電極５１から第２電極１１へとH^+が移動する距離は小さい。したがって、効率的にH^+を第３電極５１から第２電極１１へと拡散させることができる。

[0142] （２）式に示すように、第２電極１１の裏面付近において、CO_2と移動し

たH$^+$とが反応し、ＣＯとＨ$_2$Ｏが生成される。すなわち、Ｃ$Ｏ_2$が還元される（電子を得る）。

[0143] このとき、光起電力層１５は、第３電極５１で生じる酸化反応の標準酸化還元電位と第２電極１１で生じる還元反応の標準酸化還元電位との電位差以上の開放電圧を有する必要がある。例えば、（１）式における酸化反応の標準酸化還元電位は１．２３［Ｖ］であり、（２）式における還元反応の標準酸化還元電位は－０．１［Ｖ］である。このため、光起電力層１５の開放電圧は、１．３３［Ｖ］以上の必要がある。なお、より好ましくは、開放電圧は過電圧を含めた電位差以上の必要がある。より具体的には、例えば（１）式における酸化反応および（２）式における還元反応の過電圧がそれぞれ０．２［Ｖ］である場合、開放電圧は１．７３［Ｖ］以上であることが望ましい。

[0144] このように、電解システムでは、余剰電力の電気エネルギーによって外部電源３２に起電力が生じ、この起電力によって酸化還元反応（電解反応）が起こり、化学エネルギーが生成される。すなわち、電気エネルギーを化学エネルギーに変換することができる。

[0145] 図１２は、第２の実施形態に係る化学反応装置の太陽電池動作を示す図である。図１３は、第２の実施形態に係る化学反応装置の太陽電池動作の変形例を示す図である。太陽電池は、主に余剰電力がない場合に用いられる。

[0146] 図１２に示すように、太陽電池として用いる場合、スイッチング素子制御部４１は、第１スイッチング素子３１をオフにする。これにより、第２電極１１と第３電極５１とが外部電源３２を介して電気的に遮断される。一方、スイッチング素子制御部４１は、第２スイッチング素子３３をオンにする。これにより、第１電極１６と第２電極１１とが電力需要部３４を介して電気的に接続される。

[0147] このとき、第１電極１６と第２電極１１との間において、電解液２３を介してイオンの移動は起こらないほうがよい。すなわち、電解液２３を介して電流が流れないほうがよい。これは、光起電力層１５による発電と同時に電

力需要部３４に放電するためである。このため、電解液制御部６１は、第１電極１６および第２電極１１が電解液２３に浸漬されないように、電解槽２１内の電解液２３の量を制御する。これにより、電解槽２１内から配管２２を介して電解液２３が排出され、電解槽２１内は空気で充填される。

[0148] なお、電解槽２１内が空気で充填されなくてもよく、少なくとも第１電極１６および第２電極１１の一部が電解液２３に浸漬されていなければよい。このとき、図１３に示すように、上述した人工光合成システムまたは電解システムによって生成された気体（例えばO_2等）で電解槽２１内の一部を充填させてもよい。この場合、配管２２を介して、電解槽２１内から電解液２３を排出する必要はない。すなわち、配管２２に備えられるポンプ等を用いる必要がなく、エネルギーロスを少なくすることができる。また、この場合、第１電極１６を重力とは反対側に配置することが必要である。また、第１電極１６と第２電極１１との間において、電解液２３を介してイオンの移動が起こらないように隔壁で隔てても良い。一方、第１電極１６と第２電極１１との間にイオン移動が可能な配管を設けて電極自体を隔て、配管中にバルブ状のものを設けてもよい。

[0149] この状態で上方から光が照射されると、照射光は第１電極１６を通過し、光起電力層１５に到達する。光起電力層１５は、光を吸収すると、電子およびそれと対になる正孔を生成し、それらを分離する。すなわち、各光起電力層（第１光起電力層１２、第２光起電力層１３、および第３光起電力層１４）において、ｎ型の半導体層側（第２電極１１側）に電子が移動し、ｐ型の半導体層側（第１電極１６側）に電子の対として発生した正孔が移動し、電荷分離が生じる。これにより、光起電力層１５に起電力が発生する。この光起電力層１５によって発生した起電力によって、電力需要部３４に電力を供給することができる。

[0150] このように、太陽電池では、太陽光エネルギーによって光起電力層１５に起電力が生じ、この起電力によって電気エネルギーが生成される。すなわち、太陽光エネルギーを電気エネルギーに変換することができる。

[0151] ２－３．第２の実施形態の効果

上記第２の実施形態によれば、第１の実施形態と同様の効果を得ることができる。

[0152] さらに、第２の実施形態によれば、電解槽２１内に、第１電極１６、光起電力層１５、および第２電極１１を含む積層体１０だけでなく、第２電極１１に離間して対向する第３電極５１が収容される。そして、第２電極１１と第３電極５１との間に外部電源３２を電気的に接続することで、電解システムとして機能することができる。

[0153] このとき、第３電極５１と第２電極１１とは、互いに対向して形成されるため、その距離は比較的小さい。このため、第３電極５１で生成されたH^+が第２電極１１へと移動する距離は小さい。したがって、第２電極１１の反応に用いられるH^+を効率的に第３電極５１から第２電極１１へと拡散させることができる。

[0154] また、第３電極５１は、光起電力層１５に対して光照射側とは反対側に配置される。このため、第３電極５１の材料として透過性を考慮する必要はなく、また、その形状も特に限定されない。すなわち、第３電極５１の材料および形状は、反応効率のみを考慮して設定することができる。

[0155] また、人工光合成システムとして機能する場合と電解システムとして機能する場合とで異なる反応電流密度などに応じて、第２触媒１８および第１触媒１７とは異なる第３電極５１表面の図示せぬ第３触媒を用いることができる。

[0156] なお、第３電極５１は、第２電極１１に離間して対向することに限らない。第３電極５１は、構造上の問題などに応じて、第２電極１１に対して垂直に配置されてもよい。

[0157] また、外部電源３２の余剰電力に応じて、外部電源３２を第２電極１１と第３電極５１との間に接続するだけではなく、第２電極１１と第１電極１６との間にも接続してもよい。すなわち、外部電源３２と種々のスイッチング素子との接続の組み合わせは本例に限らない。

[0158] ２－４．第２の実施形態の変形例

図１４は、第２の実施形態に係る化学反応装置の第１の変形例の構成を示す概略構成図である。

[0159] 図１４に示すように、第２の実施形態に係る化学反応装置の第１の変形例では、電解槽２１は、第２電極１１によって第１電解槽２５と第２電解槽２６とに物理的に分離され、イオン交換膜１９ａによって第２電解槽２６と第３電解槽２７とに物理的に分離される。

[0160] 第１電解槽２５は、第１電極１６の表面（第１触媒１７）を浸漬するように、その内部に第１電解液２３ａを収容する。第１電解液２３ａは、例えばH_2Oを含む溶液である。このような溶液としては、任意の電解質を含むものが挙げられるが、H_2Oの酸化反応を促進するものであることが望ましい。第１電解槽２５の上面は、光透過率の高い例えばガラスまたはアクリルからなる窓部が設けられる。照射光は、第１電解槽２５の上方から照射される。

[0161] また、第１電解槽２５には、配管２２ａが接続される。配管２２ａは、第１電解槽２５内に第１電解液２３ａを注入する、または、第１電解槽２５内から第１電解液２３ａを排出する。

[0162] 第２電解槽２６は、第２電極１１の裏面（第２触媒１８）を浸漬するように、その内部に第２電解液２３ｂを収容する。第２電解液２３ｂは、例えばCO_2を含む溶液である。第２電解液２３ｂは、CO_2の吸収率が高いことが望ましく、H_2Oを含む溶液として、$NaHCO_3$、$KHCO_3$の水溶液が挙げられる。また、第１電解液２３ａと第２電解液２３ｂとは同じ溶液でもよいが、第２電解液２３ｂはCO_2の吸収量が高いほうが好ましいため、第１電解液２３ａと第２電解液２３ｂとは別の溶液を用いてもよい。また、第２電解液２３ｂは、CO_2の還元電位を低下させ、イオン伝導性が高く、CO_2を吸収するCO_2吸収剤を有することが望ましい。このような電解液として、イミダゾリウムイオンまたはピリジニウムイオン等の陽イオンと、BF_4^-またはPF_6^-等の陰イオンとの塩からなり、幅広い温度範囲で液体状態であるイオン液体もしくはその水溶液が挙げられる。または、電解液として、エタノー

ルアミン、イミダゾール、またはピリジン等のアミン溶液もしくはその水溶液が挙げられる。アミンは、一級アミン、二級アミン、または三級アミンのいずれでもかまわない。一級アミンとしては、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ペンチルアミン、またはヘキシルアミン等が挙げられる。アミンの炭化水素は、アルコールやハロゲン等が置換していてもかまわない。アミンの炭化水素が置換されたものとしては、例えば、メタノールアミン、エタノールアミン、またはクロロメチルアミン等が挙げられる。また、不飽和結合が存在していてもかまわない。これら炭化水素は、二級アミン、三級アミンも同様である。二級アミンとしては、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジメタノールアミン、ジエタノールアミン、またはジプロパノールアミン等が挙げられる。置換した炭化水素は、異なってもかまわない。これは、三級アミンでも同様である。例えば、炭化水素が異なるものとしては、メチルエチルアミン、またはメチルプロピルアミン等が挙げられる。三級アミンとしては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリヘキシルアミン、トリメタノールアミン、トリエタノールアミン、トリプロパノールアミン、トリブタノールアミン、トリプロパノールアミン、トリエキサノールアミン、メチルジエチルアミン、またはメチルジプロピルアミン等が挙げられる。イオン液体の陽イオンとしては、１－エチル－３－メチルイミダゾリウムイオン、１－メチル－３－プロピルイミダゾリウムイオン、１－ブチル－３－メチルイミダゾールイオン、１－メチル－３－ペンチルイミダゾリウムイオン、または１－ヘキシル－３－メチルイミダゾリウムイオン等が挙げられる。また、イミダゾリウムイオンの２位が置換されていてもよい。イミダゾリウムイオンの２位が置換されたものとしては、例えば、１－エチル－２，３－ジメチルイミダゾリウムイオン、１，２－ジメチル－３－プロピルイミダゾリウムイオン、1－ブチル２，３－ジメチルイミダゾリウムイオン、１，２－ジメチル－３－ペンチルイミダゾリウムイオン、または１－ヘキシル－２，３－ジメチ

ルイミダゾリウムイオン等が挙げられる。ピリジニウムイオンとしては、メチルピリジニウム、エチルピリジニウム、プロピルピリジニウム、ブチルピリジニウム、ペンチルピリジニウム、またはヘキシルピリジニウム等が挙げられる。イミダゾリウムイオン、ピリジニウムイオンはともに、アルキル基が置換されてもよく、不飽和結合が存在してもよい。アニオンとしては、フッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン、BF_4^-、PF_6^-、CF_3COO^-、CF_3SO^{3-}、NO^{3-}、SCN^-、$(CF_3SO_2)_3C^-$、ビス（トリフルオロメトキシスルホニル）イミド、ビス（トリフルオロメトキシスルホニル）イミド、またはビス（パーフルオロエチルスルホニル）イミド等が挙げられる。また、イオン液体のカチオンとアニオンとを炭化水素で連結した双生イオンでもよい。

[0163] また、第２電解槽２６には、配管２２ｂが接続される。配管２２ｂは、第２電解槽２６内に第２電解液２３ｂを注入する、または、第２電解槽２６内から第２電解液２３ｂを排出する。

[0164] 第３電解槽２７は、第３電極５１を浸漬するように、その内部に第３電解液２３ｃを収容する。第３電解液２３ｃは、第１電解液２３ａと同じ液体であり、例えばH_2Oを含む溶液である。このような溶液としては、任意の電解質を含むものが挙げられるが、H_2Oの酸化反応を促進するものであることが望ましい。

[0165] また、第３電解槽２７には、配管２２ｃが接続される。配管２２ｃは、第３電解槽２７内に第３電解液２３ｃを注入する、または、第３電解槽２７内から第３電解液２３ｃを排出する。

[0166] 電解液制御部６１は、第１電解槽２５内の第１電解液２３ａ、第２電解槽２６内の第２電解液２３ｂ、および第３電解槽２７内の第３電解液２３ｃを制御する。より具体的には、電解液制御部６１は、第１電解槽２５内の第１電解液２３ａ、第２電解槽２６内の第２電解液２３ｂ、および第３電解槽２７内の第３電解液２３ｃの量を測定し、配管２２ａによる第１電解液２３ａ、配管２２ｂによる第２電解液２３ｂ、および配管２２ｃによる第３電解液

２３ｃの注入および排出を制御する。

[0167] これにより、電解液制御部６１は、人工光合成システムとして用いる場合に、十分な電解反応が起こるように第１電解槽２５内を第１電解液２３ａで充填させ、第２電解槽２６内を第２電解液２３ｂで充填させる。また、電解液制御部６１は、電解システムとして用いる場合に、十分な電解反応が起こるように第２電解槽２６内を第２電解液２３ｂで充填させ、第３電解槽２７内を第３電解液２３ｃで充填させる。また、電解液制御部６１は、太陽電池として用いる場合に、第１電解液２３ａまたは第２電解液２３ｂ中に電気が流れないように、第１電解槽２５内または第２電解槽２６内から第１電解液２３ａまたは第２電解液２３ｂを排出して第１電解槽２５内または第２電解槽２６内を空気で充填させる。

[0168] 第２電極１１は、電解槽２１を第１電解槽２５と第２電解槽２６とに物理的に分離する。第２電極１１の裏面は、第２電解槽２６側に配置され、第２電解槽２６に収容される。このとき、第２電極１１の表面は第１電解槽２５側に配置されるが、第２電極１１の表面に図示せぬ絶縁層を形成することで第２電極１１と第１電解液２３ａとを電気的に絶縁させてこれらの反応を抑制することができる。また、第１電解液２３ａを非導電性の液体または気体に置き換えることで反応を抑制させてもよい。また、第２電極１１と第１電解液２３ａとを絶縁していなくても、触媒の反応電位を調整することで反応を抑制することができる。すなわち、触媒の反応電位を第２電極１１と第１電解液２３ａとで反応の起こらない電位とすればよい。特に、後述する複数の酸化電極および還元電極などを設ける場合、触媒の反応電位をそれぞれ調整することで上記を実現することができる。

[0169] また、第２電極１１は、その露出部分にイオン移動経路を有する。イオン移動経路は、例えばその表面から裏面まで貫通する複数の細孔である。細孔は、第１電解槽２５における第１電極１６の酸化反応により生成されたイオン（例えばＨイオン（H^+））のみを選択的に第２電解槽２６に通過させる。細孔を通過したイオンは、第２電解槽２６の第２電極１１で還元反応により

O_2、H_2、または有機化合物等に変換される。

[0170] また、細孔は、イオンが通過する大きさであればよい。例えば、細孔の直径（円相当径）の下限は、０．３ｎｍ以上であることが好ましい。また、複数の細孔の総面積Ｓ１とイオン透過部材２１ａの面積Ｓ２との面積比Ｓ１／Ｓ２は、機械強度を損なわないように、０．９以下、好ましくは０．６以下である。また、細孔の形状は円形状に限らず、楕円形状、三角形状、または四角形状であってもよい。細孔の配置構成は四角格子状に限らず、三角格子状、ランダムであってもよい。また、細孔にイオン交換膜１９を充填してもよい。イオン交換膜としては、例えばナフィオンまたはフレミオンのようなカチオン交換膜、ネオセプタまたはセレミオンのようなアニオン交換膜が挙げられる。また、細孔にガラスフィルタや寒天を充填してもよい。

[0171] なお、第２電極１１は、細孔の代わりに、その表面から裏面まで貫通し、かつイオン交換膜１９が充填された複数のスリットを有してもよい。スリットは、第１電解槽２５における第１電極１６の酸化反応により生成されたイオン（例えばＨイオン（H^+））のみを選択的に第２電解槽２６に通過させる。

[0172] また、イオン移動経路にポンプを設けることで、イオンの移動を促進させてもよい。

[0173] イオン交換膜１９ａは、電解槽２１を第２電解槽２６と第３電解槽２７とに物理的に分離する。イオン交換膜１９ａの表面は第２電解槽２６側に配置され、イオン交換膜１９ａの裏面は第３電解槽２７側に配置される。イオン交換膜１９ａは、第３電解槽２７における第３電極５１の酸化反応により生成されたイオン（例えばＨイオン（H^+））のみを選択的に第２電解槽２６に通過させる。イオン交換膜１９ａを通過したイオンは、第２電解槽２６の第２電極１１で還元反応によりO_2、H_2、または有機化合物等に変換される。イオン交換膜１９ａとしては、例えばナフィオンまたはフレミオンのようなカチオン交換膜、ネオセプタまたはセレミオンのようなアニオン交換膜が挙げられる。

[0174] 第１の変形例では、電解槽２１を第１電解槽２５と第２電解槽２６と第３電解槽２７に分離することにより、各電解槽において反応しやすい異なる電解液（第１電解液２３ａ、第２電解液２３ｂ、および第３電解槽２３ｃ）を充填することができる。また、電解槽２１を第１電解槽２５と第２電解槽２６と第３電解槽２７とに分離することにより、第１電解槽２５および第３電解槽２７で酸化反応が行われ、第２電解槽２６で還元反応が行われる。その結果、酸化反応による生成物（例えばO_2）を第１電解槽２５および第３電解槽２７で回収し、還元反応による生成物（例えばＣＯ）を第２電解槽２６で回収することができる。すなわち、酸化反応よる生成物と還元反応による生成物を分離して回収することができる。

[0175] また、例えば反応電流密度、電極、または反応によって電解液を変化させてもよい。例えば、第１電解液２３ａおよび第３電解液２３ｃはH_2Oの酸化反応を行うが、第３電解液２３ｃは外部電源３２による反応である。このため、第３電解液２３ｃにおける反応電流密度は、任意に変化させることができる。したがって、その反応電流密度に応じて、最適な電解液を選択することが可能である。例えば、第１電解液２３ａは半導体層（光起電力層１５）を浸漬するため、半導体層を侵食しないものがよい。一方、第３電解液２３ｃではその制限はないため、第３電解液２３ｃとして異なる電解液を用いてもよい。

[0176] 図１５は、第２の実施形態に係る化学反応装置の第２の変形例の構成を示す概略構成図である。

[0177] 図１５に示すように、第２の実施形態に係る化学反応装置の第２の変形例では、第１電極１６と第２電極１１との間にセンサ部４２が電気的に接続され、第２電極１１と第３電極５１との間にセンサ部４３が電気的に接続される。

[0178] センサ部４２は、第２電極１１と第３電極５１との間に、スイッチング素子３１および外部電源３２を介して電気的に接続される。言い換えると、センサ部４２と第２電極１１または第３電極５１との間に、第１スイッチング

素子３１が形成される。そして、第１スイッチング素子３１をオンにすることで、第２電極１１と第３電極５１とは外部電源３２およびセンサ部４２を介して電気的に接続される。一方、第１スイッチング素子３１をオフにすることで、第２電極１１と第３電極５１とは外部電源３２およびセンサ部４２を介して電気的に遮断される。すなわち、化学反応装置が主に電解システムとして用いられる場合に、センサ部４２が機能する。

[0179] センサ部４３は、第１電極１６と第２電極１１との間に、第３スイッチング素子３５を介して電気的に接続される。言い換えると、センサ部４３と第１電極１６または第２電極１１との間に、第３スイッチング素子３５が形成される。そして、第３スイッチング素子３５をオンにすることで、第１電極１６と第２電極１１とはセンサ部４３を介して電気的に接続される。一方、第３スイッチング素子３５をオフにすることで、第１電極１６と第２電極１１とはセンサ部４３を介して電気的に遮断される。すなわち、化学反応装置が主に人工光合成システムとして用いられる場合に、センサ部４３が機能する。

[0180] センサ部４２は、例えば電解システムの場合に外部電源３２の起電力を利用し、電解液２３と第２電極１１および第３電極５１との反応によって得られる電気信号を捕らえる。これにより、センサ部４２は、電解システムの場合において、電解液２３のｐＨ、電解液２３の濃度、電解液２３の組成、電解槽２１内の圧力、電解槽２１内の温度、および光の強度等を測定する。

[0181] センサ部４３は、例えば人工光合成システムの場合に光起電力層１５の起電力を利用し、電解液２３と第１電極１６および第２電極１１との反応によって得られる電気信号を捕らえる。これにより、センサ部４３は、人工光合成システムの場合において、電解液２３のｐＨ、電解液２３の濃度、電解液２３の組成、電解槽２１内の圧力、電解槽２１内の温度、および光の強度等を測定する。センサ部４３は、光起電力層１５の起電力を利用するものであるため、電源レスで動作することができる。

[0182] なお、人工光合成システムとして用いる場合に、光強度が弱くて光起電力

層１５の起電力によってセンサ４３が機能しないことが考えらえる。この場合、一時的に外部電源３２によってセンサ部４２を機能させて、種々の要件を測定してもよい。一方、電解システムとして用いる場合も同様である。すなわち、電解システムとして用いる場合に、一時的に光起電力層１５の起電力によってセンサ部４３を機能させて、種々の要件を測定してもよい。

[0183] 第２の変形例では、センサ部４２，４３により、電解液２３のｐＨ、電解液２３の濃度、電解液２３の組成、電解槽２１内の圧力、電解槽２１内の温度、および光の強度等を測定する。これにより、電解反応を促進させるための電解液２３および電解槽２１の状況を適宜調整することができる。

[0184] ３．第３の実施形態

以下に図１６乃至図２１を用いて、第３の実施形態に係る化学反応装置について説明する。

[0185] 第３の実施形態は、上記第２の実施形態の変形例である。第３の実施形態に係る化学反応装置では、積層体１０（第２触媒１８）の裏面上に、イオン交換膜１９ｂを介して第３触媒５２および第３電極５１が形成される。そして、第２電極１１の内部に第２電解槽流路２６ａが形成され、第３電極５１の内部に第３電解槽流路２７ａが形成される。これにより、第２電解槽流路２６ａにおいて還元反応を行い、第３電解槽流路２７ａにおいて酸化反応を行うことができる。以下に、第３の実施形態について詳説する。

[0186] なお、第３の実施形態において、上記各実施形態と同様の点については適宜説明を省略し、主に異なる点について説明する。

[0187] ３－１．第３の実施形態の構成

図１６は、第３の実施形態に係る化学反応装置の構成例を示す概略構成図である。なお、図１６において、積層体１０、第３電極５１、第３触媒５２、イオン交換膜１９ｂ、および容器９０は、その断面構成を示している。

[0188] 図１６に示すように、第３の実施形態に係る化学反応装置において、第１の実施形態と異なる点は、積層体１０の裏面上（第２触媒１８の裏面上）に、イオン交換膜１９ｂ、第３触媒５２、および第３電極５１が形成され、第

２電極１１内に第２電解槽流路２６ａが形成され、第３電極５１内に第３電解槽流路２７ａが形成される点である。

[0189] 第２電極１１は、容器９０を第１電解槽２５と槽２８とに物理的に分離する。

[0190] 第１電解槽２５は、容器９０の第２電極１１の表面側であり、第１電極１６の表面（第１触媒１７）を浸漬するように、その内部に第１電解液２３ａを収容する。第１電解液２３ａは、例えばH_2Oを含む溶液である。このような溶液としては、任意の電解質を含むものが挙げられるが、H_2Oの酸化反応を促進するものであることが望ましい。第１電解槽２５の上面は、光透過率の高い例えばガラスまたはアクリルからなる窓部が設けられる。照射光は、第１電解槽２５の上方から照射される。

[0191] また、第１電解槽２５には、配管２２ａが接続される。配管２２ａは、第１電解槽２５内に第１電解液２３ａを注入する、または、第１電解槽２５内から第１電解液２３ａを排出する。

[0192] 槽２８は、第２電極１１の裏面側であり、第２触媒１８、イオン交換膜１９ｂ、第３触媒５２、および第３電極５１を収容する。槽２８は、その内部に電解液を収容せず、例えば空気で充填される。

[0193] 第２電極１１は、容器９０を第１電解槽２５と槽２８とに物理的に分離する。第２電極１１の裏面は、槽２８側に配置され、槽２８に収容される。このとき、第２電極１１の表面は第１電解槽２５側に配置されるが、第２電極１１の表面に図示せぬ絶縁層を形成することで第２電極１１と第１電解液２２ａとを電気的に絶縁させてこれらの反応を抑制することができる。

[0194] また、第２電極１１は、その露出部分にイオン移動経路を有する。イオン移動経路は、例えばその表面から裏面まで貫通する複数の細孔である。細孔は、第１電解槽２５における第１電極１６の酸化反応により生成されたイオン（例えばH^+）のみを選択的に第２電解槽流路２６ａに通過させる。細孔を通過したイオンは、第２電解槽流路２６ａの第２電極１１で還元反応によりO_2、H_2、または有機化合物等に変換される。

[0195] また、細孔は、イオンが通過する大きさであればよい。例えば、細孔の直径（円相当径）の下限は、０．３ｎｍ以上であることが好ましい。また、複数の細孔の総面積Ｓ１とイオン透過部材２１ａの面積Ｓ２との面積比Ｓ１／Ｓ２は、機械強度を損なわないように、０．９以下、好ましくは０．６以下である。また、細孔の形状は円形状に限らず、楕円形状、三角形状、または四角形状であってもよい。細孔の配置構成は四角格子状に限らず、三角格子状、ランダムであってもよい。また、細孔にイオン交換膜１９を充填してもよい。イオン交換膜としては、例えばナフィオンまたはフレミオンのようなカチオン交換膜、ネオセプタまたはセレミオンのようなアニオン交換膜が挙げられる。また、細孔にガラスフィルタや寒天を充填してもよい。

[0196] なお、第２電極１１は、細孔の代わりに、その表面から裏面まで貫通し、かつイオン交換膜１９が充填された複数のスリットを有してもよい。スリットは、第１電解槽２５における第１電極１６の酸化反応により生成されたイオン（例えばH^+）のみを選択的に第２電解槽流路２６ａに通過させる。また、細孔の代わりに、容器９０の外部に配管を接続し、配管の一部にイオン交換膜が充填されてもよい。また、配管中にバルブ等を設けることで、太陽電池として利用する際にバルブによってイオン移動を停止させる動作を行っても良い。

[0197] 第２電極１１の裏面上に、第２触媒１８が形成される。第２触媒１８は、イオン移動経路に接するように形成される。第２触媒１８は、多孔質であり、電解液の原料、水（H_2O）、CO_2、およびイオン（例えばH^+）を通過させる。また、第２電極１１と第２電解槽流路２６ａとの間に図示せぬガス拡散層が形成されてもよい。ガス拡散層は、多孔質であり、撥水性を有する。これにより、物質拡散速度を高めることができ、水（H_2O）およびCO_2を蒸気（気体）として第２触媒１８に供給することができる。これにより、第２触媒１８における反応効率を上昇させることができる。

[0198] イオン交換膜１９ｂは、第２触媒１８の裏面上に形成される。イオン交換膜１９ｂは、第３電解槽流路２７ａにおける第３電極５１の酸化反応により

生成されたイオン（例えばH^+）のみを選択的に第２触媒１８を介して第２電解槽流路２６ａに通過させる。イオン交換膜１９ａを通過したイオンは、第２電解槽２６の第２電極１１で還元反応によりO_2、H_2、または有機化合物等に変換される。イオン交換膜１９ｂとしては、例えばナフィオンまたはフレミオンのようなカチオン交換膜、ネオセプタまたはセレミオンのようなアニオン交換膜が挙げられる。

[0199] 第３触媒５２は、イオン交換膜１９ｂの裏面上に形成される。第３触媒５２は、多孔質であり、電解液の原料、水（H_2O）、CO_2、およびイオン（例えばH^+）を通過させる。また、第３電極５１と第３電解槽流路２７ａとの間に図示せぬガス拡散層が形成されてもよい。ガス拡散層は、多孔質であり、撥水性を有する。これにより、物質拡散速度を高めることができ、水（H_2O）およびCO_2を蒸気（気体）として第３触媒５２に供給することができる。これにより、第３触媒５２における反応効率を上昇させることができる。

[0200] 第３触媒５２は、第３電極５１の表面付近における化学反応性（酸化反応性）を高めるために設けられる。第３電解液２３ｃとして水溶液、すなわち、H_2Oを含む溶液を用いた場合、第３電極５１はH_2Oを酸化してO_2とH^+を生成する。このため、第３触媒５２は、H_2Oを酸化するための活性化エネルギーを減少させる材料で構成される。言い換えると、H_2Oを酸化してO_2とH^+を生成する際の過電圧を低下させる材料で構成される。このような材料として、Ｍｎ－Ｏ、Ｉｒ－Ｏ、Ｎｉ－Ｏ、Ｃｏ－Ｏ、Ｆｅ－Ｏ、Ｓｎ－Ｏ、Ｉｎ－Ｏ、またはＲｕ－Ｏ等の二元系金属酸化物、Ｎｉ－Ｃｏ－Ｏ、Ｎｉ－Ｆｅ－Ｏ、Ｌａ－Ｃｏ－Ｏ、Ｎｉ－Ｌａ－Ｏ、Ｓｒ－Ｆｅ－Ｏ等の三元系金属酸化物、Ｐｂ－Ｒｕ－Ｉｒ－Ｏ、Ｌａ－Ｓｒ－Ｃｏ－Ｏ等の四元系金属酸化物、もしくは、Ｒｕ錯体またはＦｅ錯体等の金属錯体が挙げられる。また、第３触媒の形状としては、薄膜状に限らず、格子状、粒子状、またはワイヤー状であってもよい。また、図示せぬガス拡散層に第３触媒を設け、ガス拡散層が導電性を有することでガス拡散層において化学反応を起こしても良い。

[0201] 第３電極５１は、第３触媒５２の裏面上に形成される。第３電極５１は、例えばＣｕ、Ａｌ、Ｔｉ、Ｎｉ、Ｆｅ、またはＡｇ等の金属板、もしくはそれらを少なくとも１つ含む例えばＳＵＳのような合金板で構成される。また、第３電極５１は、導電性の樹脂等で構成されてもよい。また、第３電極５１は、ＳｉまたはＧｅ等の半導体基板で構成されてもよい。また、第３電極５１は、カーボンまたは多孔体カーボンで構成されてもよい。

[0202] 第２電解槽流路２６ａは、第２電極１１内に形成される。より具体的には、第２電解槽流路２６ａは、第２電極１１の裏面に形成された溝部として形成される。言い換えると、第２電解槽流路２６ａは、第２電極１１と第２触媒１８との界面における空洞部分に形成される。このため、第２電解槽流路２６ａは、第２電極１１および第２触媒１８に接して形成される。すなわち、第２電解槽流路２６ａ内に第２電解液２３ｂが充填されることで、第２電解液２３ｂは第２電極１１および第２触媒１８に接する。

[0203] 第３電解槽流路２７ａは、第３電極５１内に形成される。より具体的には、第３電解槽流路２７ａは、第３電極５１の表面に形成された溝部として形成される。言い換えると、第３電解槽流路２７ａは、第３電極５１と第３触媒５２との界面における空洞部分に形成される。このため、第３電解槽流路２７ａは、第３電極５１および第３触媒５２に接して形成される。すなわち、第３電解槽流路２７ａ内に第３電解液２３ｃが充填されることで、第３電解液２３ｃは第３電極５１および第３触媒５２に接する。

[0204] 電解液制御部６１は、第１電解槽２５内の第１電解液２３ａ、第２電解槽流路２６ａ内の第２電解液２３ｂ、および第３電解槽流路２７ａ内の第３電解液２３ｃを制御する。より具体的には、電解液制御部６１は、第１電解槽２５内の第１電解液２３ａ、第２電解槽流路２６ａ内の第２電解液２３ｂ、および第３電解槽流路２７ａ内の第３電解液２３ｃの量を測定し、配管２２ａによる第１電解液２３ａ、第２電解槽流路２６ａに接続される図示せぬ配管による第２電解液２３ｂ、および第３電解槽流路２７ａに接続される図示せぬ配管による第３電解液２３ｃの注入および排出を制御する。

[0205] ３－２．第３の実施形態の動作

図１７は、第３の実施形態に係る化学反応装置の人工光合成システム動作を示す図である。人工光合成システムは、主に余剰電力がある場合であって、太陽光エネルギーがある場合に用いられる。

[0206] 図１７に示すように、人工光合成システムとして用いる場合、スイッチング素子制御部４１は、第１スイッチング素子３１および第２スイッチング素子３３をオフにする。これにより、第２電極１１と第３電極５１とが外部電源３２を介して電気的に遮断される。また、第１電極１６と第２電極１１とが電力需要部３４を介して電気的に遮断される。

[0207] また、電解液制御部６１は、第１電極１６が第１電解液２３ａに浸漬されるように、第１電解槽２５内の第１電解液２３ａの量を制御する。これにより、第１電解槽２５内に配管２２ａを介して第１電解液２３ａが注入され、第１電解槽２５内は第１電解液２３ａで充填される。なお、第１電解槽２５内が第１電解液２３ａで充填されなくてもよく、少なくとも第１電極１６の一部が第１電解液２３ａに浸漬されていればよい。

[0208] 一方、電解液制御部６１は、第２電極１１が第２電解液２３ｂに浸漬されるように、第２電解槽流路２６ａ内の第２電解液２３ｂの量を制御する。これにより、第２電解槽流路２６ａ内に図示せぬ配管を介して第２電解液２３ｂが注入され、第２電解槽流路２６ａ内は第２電解液２３ｂで充填される。なお、第２電解槽流路２６ａ内が第２電解液２３ｂで充填されなくてもよく、少なくとも第２電極１１の一部が第２電解液２３ｂに浸漬されていればよい。

[0209] なお、第３電解槽流路２７ａ内には、第３電解液２３ｃが充填されていても、充填されていなくてもよい。

[0210] この状態で上方から光が照射されると、第１電解液２３ａに接する第１電極１６の表面付近では（１）式、第２電解液２３ｂに接する第２電極１１の裏面付近では（２）式の反応が生じる。

[0211] （１）式に示すように、第１電極１６の表面付近において、H_2Oが酸化さ

れて（電子を失い）O_2とH^+が生成される。そして、第１電極１６側で生成されたH^+は、第２電極１１側に移動する。より具体的には、第１電極１６側で生成されたH^+は、イオン交換膜１９および多孔質の第２触媒１８を通過して、第２電解槽流路２６ａ内に移動する。

[0212] （２）式に示すように、第２電極１１の裏面付近（第２電解槽流路２６ａ）において、CO_2と移動したH^+とが反応し、ＣＯとH_2Oが生成される。すなわち、CO_2が還元される（電子を得る）。

[0213] このように、人工光合成システムでは、太陽光エネルギーによって光起電力層１５に起電力が生じ、この起電力によって第１電極１６の表面および第２電極１１の裏面において酸化還元反応（電解反応）が起こり、化学エネルギーが生成される。すなわち、太陽光エネルギーを化学エネルギーに変換することができる。

[0214] 図１８は、第３の実施形態に係る化学反応装置の電解システム動作を示す図である。電解システムは、主に余剰電力がある場合であって、太陽光エネルギーがない場合に用いられる。例えば、電解システムは、夜間に用いられ得る。

[0215] 図１８に示すように、電解システムとして用いる場合、スイッチング素子制御部４１は、第１スイッチング素子３１をオンにする。これにより、第２電極１１と第３電極５１とが外部電源３２を介して電気的に接続される。一方、スイッチング素子制御部４１は、第２スイッチング素子３３をオフにする。これにより、第１電極１６と第２電極１１とが電力需要部３４を介して電気的に遮断される。

[0216] また、電解液制御部６１は、第２電極１１が第２電解液２３ｂに浸漬されるように、第２電解槽流路２６ａ内の第２電解液２３ｂの量を制御する。これにより、第２電解槽流路２６ａ内に図示せぬ配管を介して第２電解液２３ｂが注入され、第２電解槽流路２６ａ内は第２電解液２３ｂで充填される。なお、第２電解槽流路２６ａ内が第２電解液２３ｂで充填されなくてもよく、少なくとも第２電極１１の一部が第２電解液２３ｂに浸漬されていればよ

い。

[0217] 一方、電解液制御部６１は、第３電極５１が第３電解液２３ｃに浸漬されるように、第３電解槽流路２７ａ内の第３電解液２３ｃの量を制御する。これにより、第３電解槽流路２７ａ内に図示せぬ配管を介して第３電解液２３ｃが注入され、第３電解槽流路２７ａ内は第３電解液２３ｃで充填される。なお、第３電解槽流路２７ａ内が第３電解液２３ｃで充填されなくてもよく、少なくとも第２電極１１の一部が第２電解液２３ｂに浸漬されていればよい。

[0218] なお、第１電解槽２５内には、第１電解液２３ａが充填されていても、充填されていなくてもよい。

[0219] この状態で外部電源３２に起電力が発生すると、第３電解液２３ｃに接する第３電極５１の表面付近では（１）式、第２電解液２３ｂに接する第２電極１１の裏面付近では（２）式の反応が生じる。

[0220] （１）式に示すように、第３電極５１の表面付近（第３電解槽流路２７ａ）において、H_2Oが酸化されて（電子を失い）O_2とH^+が生成される。そして、第３電極５１側で生成されたH^+は、第２電極１１側に移動する。より具体的には、第３電極５１側で生成されたH^+は、多孔質の第３触媒５２、イオン交換膜１９、および多孔質の第２触媒１８を通過して、第２電解槽流路２６ａ内に移動する。

[0221] このとき、第３電極５１と第２電極１１とは、互いに対向して形成されるため、その距離は比較的小さい。このため、第３電極５１から第２電極１１へとH^+が移動する距離は小さい。したがって、効率的にH^+を第３電極５１から第２電極１１へと拡散させることができる。

[0222] （２）式に示すように、第２電極１１の裏面付近（第２電解槽流路２６ａ）において、CO_2と移動したH^+とが反応し、COとH_2Oが生成される。すなわち、CO_2が還元される（電子を得る）。

[0223] このように、電解システムでは、余剰電力の電気エネルギーによって外部電源３２に起電力が生じ、この起電力によって酸化還元反応（電解反応）が

起こり、化学エネルギーが生成される。すなわち、電気エネルギーを化学エネルギーに変換することができる。

[0224] なお、人工光合成システムと電解システムとを同時に反応させてもよい。すなわち、第１電解槽２５内に第１電解液２３ａ、第２電解槽流路２６ａ内に第２電解液２３ｂ、第３電解槽流路２７ａ内に第３電解液２３ｃを充填させる。そして、光を照射させるとともに、スイッチング素子３１をオンにする。これにより、第１電極１６と第３電極５１とを第２電極１１に対して並列に接続させた状態で、第１電解槽２５、第２電解槽流路２６ａ、および第３電解槽流路２７ａのそれぞれで各反応を生じさせることができる。

[0225] 図１９は、第３の実施形態に係る化学反応装置の太陽電池動作を示す図である。図２０は、第２の実施形態に係る化学反応装置の太陽電池動作の変形例を示す図である。太陽電池は、主に余剰電力がない場合に用いられる。

[0226] 図１９に示すように、太陽電池として用いる場合、スイッチング素子制御部４１は、第１スイッチング素子３１をオフにする。これにより、第２電極１１と第３電極５１とが外部電源３２を介して電気的に遮断される。一方、スイッチング素子制御部４１は、第２スイッチング素子３３をオンにする。これにより、第１電極１６と第２電極１１とが電力需要部３４を介して電気的に接続される。

[0227] このとき、第１電極１６と第２電極１１との間において、第１電解液２３ａまたは第２電解液２３ｂを介してイオンの移動は起こらないほうがよい。すなわち、第１電解液２３ａまたは第２電解液２３ｂを介して電流が流れないほうがよい。これは、光起電力層１５による発電と同時に電力需要部３４に放電するためである。このため、電解液制御部６１は、第１電極１６が第１電解液２３ａに浸漬されないように、第１電解槽２５内の第１電解液２３ａの量を制御する。または、第２電極１１が第２電解液２３ｂに浸漬されないように、第２電解槽２６ａ内の第２電解液２３ｂの量を制御する。これにより、第１電解槽２５内から配管２２ａを介して第１電解液２３ａが排出され、第１電解槽２５内は空気で充填される、または、第２電解槽２６ａ内か

ら図示せぬ配管を介して第２電解液２３ｂが排出され、第２電解槽２６ａ内は空気で充填される。

[0228] なお、第１電解槽２５内が空気で充填されなくてもよく、少なくとも第１電極１６が第１電解液２３ａに浸漬されていなければよい。このとき、図２０に示すように、上述した人工光合成システムまたは電解システムによって生成された気体（例えばO_2等）で第１電解槽２５内の一部を充填させてもよい。この場合、配管２２ａを介して、第１電解槽２５内から第１電解液２３ａを排出する必要はない。すなわち、配管２２ａに備えられるポンプ等を用いる必要がなく、エネルギーロスを少なくすることができる。また、この場合、第１電極１６を重力とは反対側に配置することが好ましい。また、上述したように、電解層２５内を導電性の低い物質で満たしてもよい。また、電解層２５内を光起電力層１５、第１電極１６、または触媒層１７などで隔て、電解層２５の外部を図示せぬ配管等で接続してもよい。また、配管をバルブ等で遮断させてもよい。

[0229] また、第２電極１１が導電性材料で構成される場合、第２電極１１と第２触媒１８との間（接触点）に図示せぬ絶縁層を設けてもよい。そして、第２電解槽流路２６ａ内の第２電解液２３ｂを排出して、第２電解槽流路２６ａ内を絶縁性の液体または気体で満たす。これにより、第１電解槽２５内の第１電解液２３ａを排出する必要がなくなる。したがって、第１電解液２３ａの出し入れに伴う煩雑さがなく、エネルギー効率を向上させることができる。

[0230] この状態で上方から光が照射されると、照射光は第１電極１６を通過し、光起電力層１５に到達する。光起電力層１５は、光を吸収すると、電子およびそれと対になる正孔を生成し、それらを分離する。すなわち、各光起電力層（第１光起電力層１２、第２光起電力層１３、および第３光起電力層１４）において、ｎ型の半導体層側（第２電極１１側）に電子が移動し、ｐ型の半導体層側（第１電極１６側）に電子の対として発生した正孔が移動し、電荷分離が生じる。これにより、光起電力層１５に起電力が発生する。この光

起電力層１５によって発生した起電力によって、電力需要部３４に電力を供給することができる。

[0231] このように、太陽電池では、太陽光エネルギーによって光起電力層１５に起電力が生じ、この起電力によって電気エネルギーが生成される。すなわち、太陽光エネルギーを電気エネルギーに変換することができる。

[0232] ３－３．第３の実施形態の効果

上記第３の実施形態によれば、第２の実施形態と同様の効果を得ることができる。

[0233] さらに、第３の実施形態によれば、積層体１０（第２触媒１８）の裏面上に、イオン交換膜１９ｂを介して第３触媒５２および第３電極５１が形成される。そして、第２電極１１の内部に第２電解槽流路２６ａが形成され、第３電極５１の内部に第３電解槽流路２７ａが形成される。第３の実施形態における第２電解槽流路２６ａおよび第３電解槽流路２７ａは、第２の実施形態における第２電解槽２６および第３電解槽２７よりも容量が小さく形成される。これにより、第２電解槽流路２６ａ内および第３電解槽流路２７ａ内で生成された生成物を、第２の実施形態よりも容易に回収することができる。

[0234] ３－４．第３の実施形態の変形例

図２１は、第３の実施形態に係る化学反応装置の第１の変形例の構成を示す概略構成図である。

[0235] 図２１に示すように、第３の実施形態に係る化学反応装置の第１の変形例では、第１電極１６と第２電極１１との間にセンサ部４２が電気的に接続され、第２電極１１と第３電極５１との間にセンサ部４３が電気的に接続される。

[0236] センサ部４２は、第２電極１１と第３電極５１との間に、スイッチング素子３１および外部電源３２を介して電気的に接続される。言い換えると、センサ部４２と第２電極１１または第３電極５１との間に、第１スイッチング素子３１が形成される。そして、第１スイッチング素子３１をオンにするこ

とで、第２電極１１と第３電極５１とは外部電源３２およびセンサ部４２を介して電気的に接続される。一方、第１スイッチング素子３１をオフにすることで、第２電極１１と第３電極５１とは外部電源３２およびセンサ部４２を介して電気的に遮断される。すなわち、化学反応装置が主に電解システムとして用いられる場合に、センサ部４２が機能する。

[0237] センサ部４３は、第１電極１６と第２電極１１との間に、第３スイッチング素子３５を介して電気的に接続される。言い換えると、センサ部４３と第１電極１６または第２電極１１との間に、第３スイッチング素子３５が形成される。そして、第３スイッチング素子３５をオンにすることで、第１電極１６と第２電極１１とはセンサ部４３を介して電気的に接続される。一方、第３スイッチング素子３５をオフにすることで、第１電極１６と第２電極１１とはセンサ部４３を介して電気的に遮断される。すなわち、化学反応装置が主に人工光合成システムとして用いられる場合に、センサ部４３が機能する。

[0238] センサ部４２は、例えば電解システムの場合に外部電源３２の起電力を利用し、第２電解液２３ｂと第２電極１１との反応、および第３電解液２３ｃと第３電極５１との反応によって得られる電気信号を捕らえる。これにより、センサ部４２は、電解システムの場合において、第２電解液２３ｂおよび第３電解液２３ｃのｐＨ、第２電解液２３ｂおよび第３電解液２３ｃの濃度、第２電解液２３ｂおよび第３電解液２３ｃの組成、第２電解槽流路２６ａ内および第３電解槽流路２７ａ内の圧力、第２電解槽流路２６ａ内および第３電解槽流路２７ａ内の温度、および光の強度等を測定する。

[0239] センサ部４３は、例えば人工光合成システムの場合に光起電力層１５の起電力を利用し、第１電解液２３ａと第１電極１６との反応および第２電解液２３ｂと第２電極１１との反応によって得られる電気信号を捕らえる。これにより、センサ部４３は、人工光合成システムの場合において、第１電解液２３ａおよび第２電解液２３ｂのｐＨ、第１電解液２３ａおよび第２電解液２３ｂの濃度、第１電解液２３ａおよび第２電解液２３ｂの組成、第１電解

槽２５内および第２電解槽流路２６ａ内の圧力、第１電解槽２５内および第２電解槽流路２６ａ内の温度、および光の強度等を測定する。センサ部４３は、光起電力層１５の起電力を利用するものであるため、電源レスで動作することができる。

[0240] なお、人工光合成システムとして用いる場合に、光強度が弱くて光起電力層１５の起電力によってセンサ４３が機能しないことが考えらえる。この場合、一時的に外部電源３２によってセンサ部４２を機能させて、種々の要件を測定してもよい。一方、電解システムとして用いる場合も同様である。すなわち、電解システムとして用いる場合に、一時的に光起電力層１５の起電力によってセンサ部４３を機能させて、種々の要件を測定してもよい。

[0241] 第１の変形例では、センサ部４２，４３により、第１電解液２３ａ、第２電解液２３ｂ、および第３電解液２３ｃのｐＨ、第１電解液２３ａ、第２電解液２３ｂ、および第３電解液２３ｃの濃度、第１電解液２３ａ、第２電解液２３ｂ、および第３電解液２３ｃの組成、第１電解槽２５内、第２電解槽流路２６ａ内、および第３電解槽流路２７ａ内の圧力、第１電解槽２５内、第２電解槽流路２６ａ内、および第３電解槽流路２７ａ内の温度、および光の強度等を測定する。これにより、電解反応を促進させるための電解液および電解槽の状況を適宜調整することができる。

[0242] 本発明のいくつかの実施形態を説明したが、これらの実施形態は、例として提示したものであり、発明の範囲を限定することは意図していない。これら新規な実施形態は、その他の様々な形態で実施されることが可能であり、発明の要旨を逸脱しない範囲で、種々の省略、置き換え、変更を行うことができる。これら実施形態やその変形は、発明の範囲や要旨に含まれるとともに、特許請求の範囲に記載された発明とその均等の範囲に含まれる。

符号の説明

[0243] １０…積層体、１１…第２電極、１５…光起電力層、１６…第１電極、２１…電解槽、２３…電解液、３１…第１スイッチング素子、３２…外部電源、３３…第２スイッチング素子、３４…電力需要部、４１…スイッチング素

子制御部、５１…第３電極、６１…電解液制御部。

請求の範囲

[請求項1] 電解液を収容する電解槽と、

前記電解槽内に収容され、光照射側に配置された第１電極と、光照射側とは反対側に配置された第２電極と、前記第１電極と前記第２電極との間に形成され、光エネルギーにより電荷分離を行う光起電力層と、を備える積層体と、

前記第１電極と前記第２電極との間に、第１スイッチング素子を介して電気的に接続される外部電源と、

前記第１電極と前記第２電極との間に、第２スイッチング素子を介して電気的に接続され、前記外部電源とは並列に接続される電力需要部と、

前記第１スイッチング素子および前記第２スイッチング素子のオン／オフを制御するスイッチング素子制御部と、

を具備することを特徴とする化学反応装置。

[請求項2] 前記電力需要部の需要を越える余剰電力がない場合、前記スイッチング素子制御部は、前記第１スイッチング素子をオフにし、前記第２スイッチング素子をオンにすることで、前記光起電力層による起電力によって前記電力需要部に電力が供給されることを特徴とする請求項１に記載の化学反応装置。

[請求項3] 前記第１電極および／または前記第２電極は、前記電解液に浸漬されないことを特徴とする請求項２に記載の化学反応装置。

[請求項4] 前記電力需要部の需要を越える余剰電力がある場合であって、前記光エネルギーがない場合、前記スイッチング素子制御部は、前記第２スイッチング素子をオフにし、前記第１スイッチング素子をオンにすることで、前記第１電極および前記第２電極付近において前記外部電源による起電力によって電解が行われて化学エネルギーが生成されることを特徴とする請求項１に記載の化学反応装置。

[請求項5] 前記第１電極および前記第２電極は、前記電解液に浸漬されること

を特徴とする請求項４に記載の化学反応装置。

[請求項6] 前記電力需要部の需要を越える余剰電力がある場合であって、前記光エネルギーがある場合、前記スイッチング素子制御部は、前記第１スイッチング素子および前記第２スイッチング素子をオフにすることで、前記第１電極および前記第２電極付近において前記光起電力層による起電力によって電解が行われて化学エネルギーが生成されることを特徴とする請求項１に記載の化学反応装置。

[請求項7] 前記第１電極および前記第２電極は、前記電解液に浸漬されることを特徴とする請求項６に記載の化学反応装置。

[請求項8] 前記電解槽内の前記電解液の量を制御する電解液制御部をさらに具備することを特徴とする請求項１に記載の化学反応装置。

[請求項9] 電解液を収容する電解槽と、

前記電解槽内に収容され、光照射側に配置された第１電極と、光照射側とは反対側に配置された第２電極と、前記第１電極と前記第２電極との間に形成され、光エネルギーにより電荷分離を行う光起電力層と、を備える積層体と、

前記電解槽内に収容され、前記第２電極に対して光照射側とは反対側に対向して配置された第３電極と、

前記第２電極と前記第３電極との間に、第１スイッチング素子を介して電気的に接続される外部電源と、

前記第１電極と前記第２電極との間に、第２スイッチング素子を介して電気的に接続される電力需要部と、

前記第１スイッチング素子および前記第２スイッチング素子のオン／オフを制御するスイッチング素子制御部と、

を具備することを特徴とする化学反応装置。

[請求項10] 前記電力需要部の需要を越える余剰電力がない場合、前記スイッチング素子制御部は、前記第１スイッチング素子をオフにし、前記第２スイッチング素子をオンにすることで、前記光起電力層による起電力

によって前記電力需要部に電力が供給されることを特徴とする請求項９に記載の化学反応装置。

[請求項11] 前記第１電極および／または前記第２電極は、前記電解液に浸漬されないことを特徴とする請求項１０に記載の化学反応装置。

[請求項12] 前記電力需要部の需要を越える余剰電力がある場合であって、前記光エネルギーがない場合、前記スイッチング素子制御部は、前記第２スイッチング素子をオフにし、前記第１スイッチング素子をオンにすることで、前記第２電極および前記第３電極付近において前記外部電源による起電力によって電解が行われて化学エネルギーが生成されることを特徴とする請求項９に記載の化学反応装置。

[請求項13] 前記第２電極および前記第３電極は、前記電解液に浸漬されることを特徴とする請求項１２に記載の化学反応装置。

[請求項14] 前記電力需要部の需要を越える余剰電力がある場合であって、前記光エネルギーがある場合、前記スイッチング素子制御部は、前記第１スイッチング素子および前記第２スイッチング素子をオフにすることで、前記第１電極および前記第２電極付近において前記光起電力層による起電力によって電解が行われて化学エネルギーが生成されることを特徴とする請求項９に記載の化学反応装置。

[請求項15] 前記第１電極および前記第２電極は、前記電解液に浸漬されることを特徴とする請求項１４に記載の化学反応装置。

[請求項16] 前記電解槽内の前記電解液の量を制御する電解液制御部をさらに具備することを特徴とする請求項９に記載の化学反応装置。

補正された請求の範囲
[2015年1月14日(14.01.2015) 国際事務局受理]

[請求項１]　電解液を収容する電解槽と、

前記電解槽内に収容され、光照射側に配置された第１電極と、光照射側とは反対側に配置された第２電極と、前記第１電極と前記第２電極との間に形成され、光エネルギーにより電荷分離を行う光起電力層と、を備える積層体と、

前記第１電極と前記第２電極との間に、第１スイッチング素子を介して電気的に接続される外部電源と、

前記第１電極と前記第２電極との間に、第２スイッチング素子を介して電気的に接続され、前記外部電源とは並列に接続される電力需要部と、

前記第１スイッチング素子および前記第２スイッチング素子のオン／オフを制御するスイッチング素子制御部と、

を具備することを特徴とする化学反応装置。

[請求項２]　前記電力需要部の需要を越える余剰電力がない場合、前記スイッチング素子制御部は、前記第１スイッチング素子をオフにし、前記第２スイッチング素子をオンにすることで、前記光起電力層による起電力によって前記電力需要部に電力が供給されることを特徴とする請求項１に記載の化学反応装置。

[請求項３]　前記第１電極および／または前記第２電極は、前記電解液に浸漬されないことを特徴とする請求項２に記載の化学反応装置。

[請求項４]　前記電力需要部の需要を越える余剰電力がある場合であって、前記光エネルギーがない場合、前記スイッチング素子制御部は、前記第２スイッチング素子をオフにし、前記第１スイッチング素子をオンにすることで、前記第１電極および前記第２電極付近において前記外部電源による起電力によって電解が行われて化学エネルギーが生成されることを特徴とする請求項１に記載の化学反応装置。

[請求項５]　前記第１電極および前記第２電極は、前記電解液に浸漬されることを特徴とする請求項４に記載の化学反応装置。

[請求項６]　前記電力需要部の需要を越える余剰電力がある場合であって、前記光

エネルギーがある場合、前記スイッチング素子制御部は、前記第１スイッチング素子および前記第２スイッチング素子をオフにすることで、前記第１電極および前記第２電極付近において前記光起電力層による起電力によって電解が行われて化学エネルギーが生成されることを特徴とする請求項１に記載の化学反応装置。

[請求項７] 前記第１電極および前記第２電極は、前記電解液に浸漬されることを特徴とする請求項６に記載の化学反応装置。

[請求項８] 前記電解槽内の前記電解液の量を制御する電解液制御部をさらに具備することを特徴とする請求項１に記載の化学反応装置。

[請求項９] 電解液を収容する電解槽と、

前記電解槽内に収容され、光照射側に配置された第１電極と、光照射側とは反対側に配置された第２電極と、前記第１電極と前記第２電極との間に形成され、光エネルギーにより電荷分離を行う光起電力層と、を備える積層体と、

前記電解槽内に収容され、前記第２電極に対して光照射側とは反対側に対向して配置された第３電極と、

前記第２電極と前記第３電極との間に、第１スイッチング素子を介して電気的に接続される外部電源と、

前記第１電極と前記第２電極との間に、第２スイッチング素子を介して電気的に接続される電力需要部と、

前記第１スイッチング素子および前記第２スイッチング素子のオン／オフを制御するスイッチング素子制御部と、

を具備することを特徴とする化学反応装置。

[請求項１０] 前記電力需要部の需要を越える余剰電力がない場合、前記スイッチング素子制御部は、前記第１スイッチング素子をオフにし、前記第２スイッチング素子をオンにすることで、前記光起電力層による起電力によって前記電力需要部に電力が供給されることを特徴とする請求項９に記載の化学反応装置。

[請求項１１] 前記第１電極および／または前記第２電極は、前記電解液に浸漬されないことを特徴とする請求項１０に記載の化学反応装置。

[請求項１２] 前記電力需要部の需要を越える余剰電力がある場合であって、前記光エネルギーがない場合、前記スイッチング素子制御部は、前記第２スイッチング素子をオフにし、前記第１スイッチング素子をオンにすることで、前記第２電極および前記第３電極付近において前記外部電源による起電力によって電解が行われて化学エネルギーが生成されることを特徴とする請求項９に記載の化学反応装置。

[請求項１３] 前記第２電極および前記第３電極は、前記電解液に浸漬されることを特徴とする請求項１２に記載の化学反応装置。

[請求項１４] 前記電力需要部の需要を越える余剰電力がある場合であって、前記光エネルギーがある場合、前記スイッチング素子制御部は、前記第１スイッチング素子および前記第２スイッチング素子をオフにすることで、前記第１電極および前記第２電極付近において前記光起電力層による起電力によって電解が行われて化学エネルギーが生成されることを特徴とする請求項９に記載の化学反応装置。

[請求項１５] 前記第１電極および前記第２電極は、前記電解液に浸漬されることを特徴とする請求項１４に記載の化学反応装置。

[請求項１６] 前記電解槽内の前記電解液の量を制御する電解液制御部をさらに具備することを特徴とする請求項９に記載の化学反応装置。

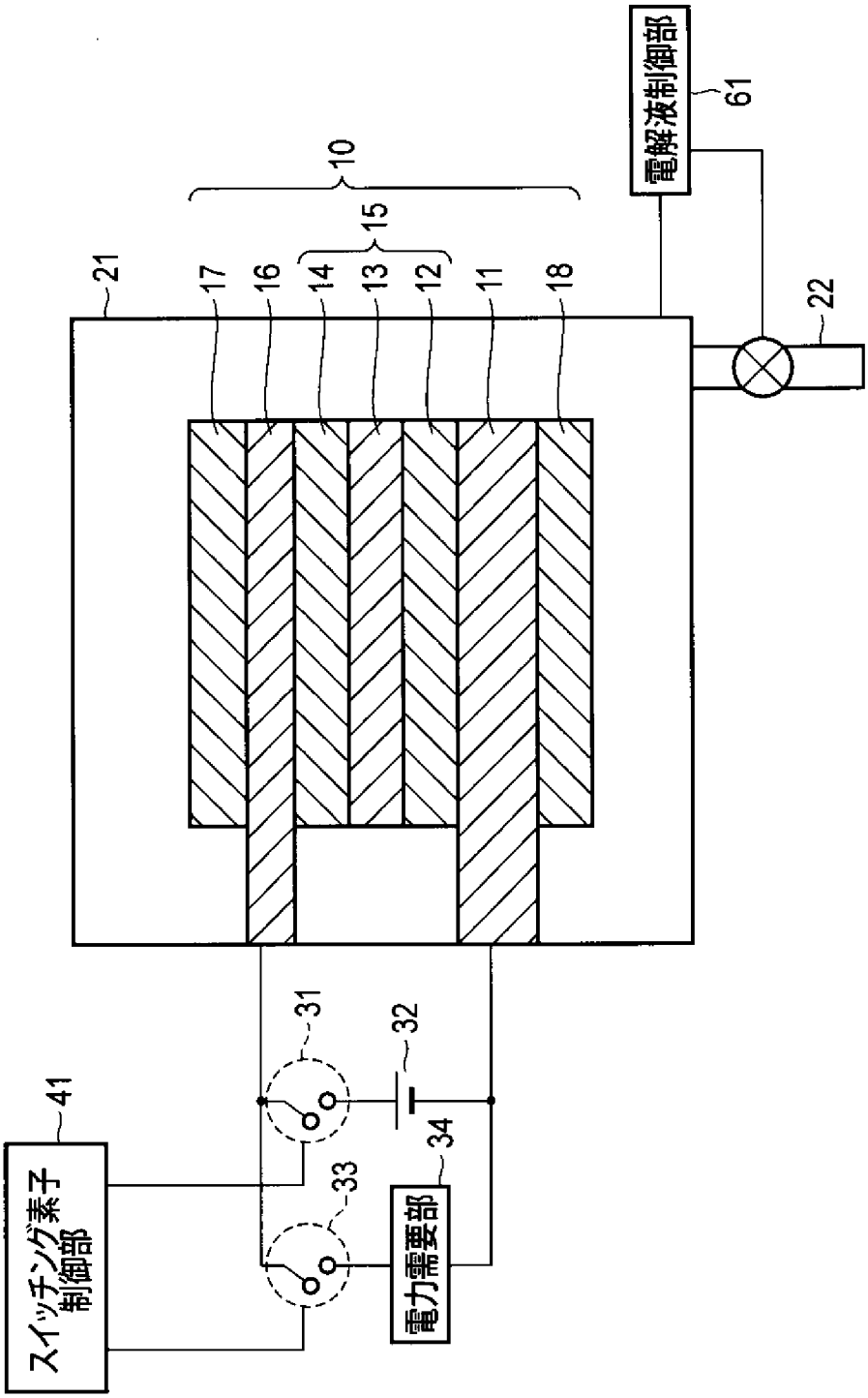
[請求項１７] （追加）前記積層体は、前記第１電極に接して形成される第１触媒をさらに備えることを特徴とする請求項１に記載の化学反応装置。

[請求項１８] （追加）前記積層体は、前記第１電極に接して形成される第１触媒をさらに備えることを特徴とする請求項９に記載の化学反応装置。

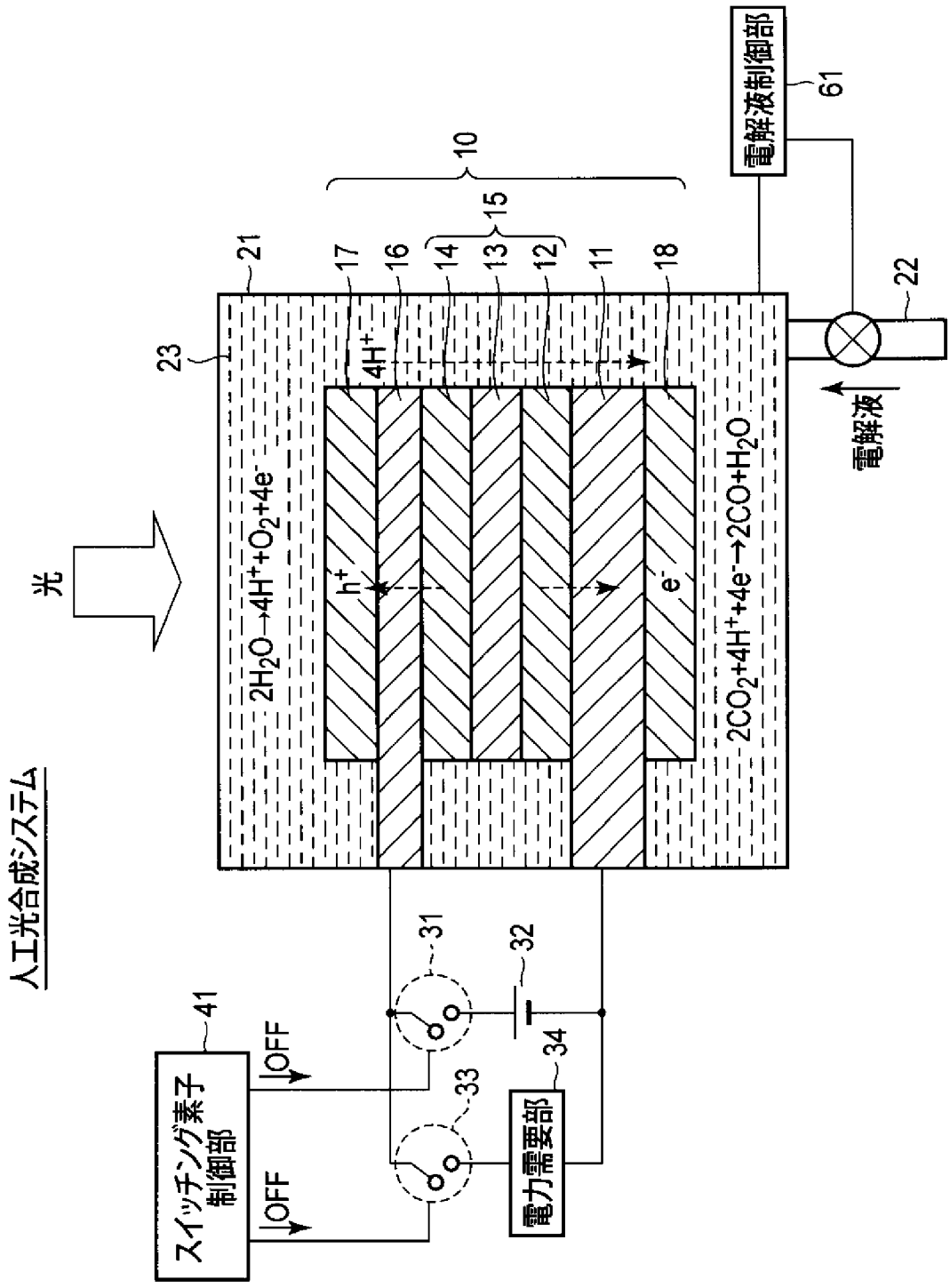
[請求項１９] （追加）前記電解液制御部は、前記電解槽内の少なくとも一部に前記電解液とは導電性が異なる物質を注入することで前記電解槽内の導電性を制御することを特徴とする請求項８に記載の化学反応装置。

[請求項２０] （追加）前記電解液制御部は、前記電解槽内の少なくとも一部に前記電解液とは導電性が異なる物質を注入することで前記電解槽内の導電性を制御することを特徴とする請求項１６に記載の化学反応装置。

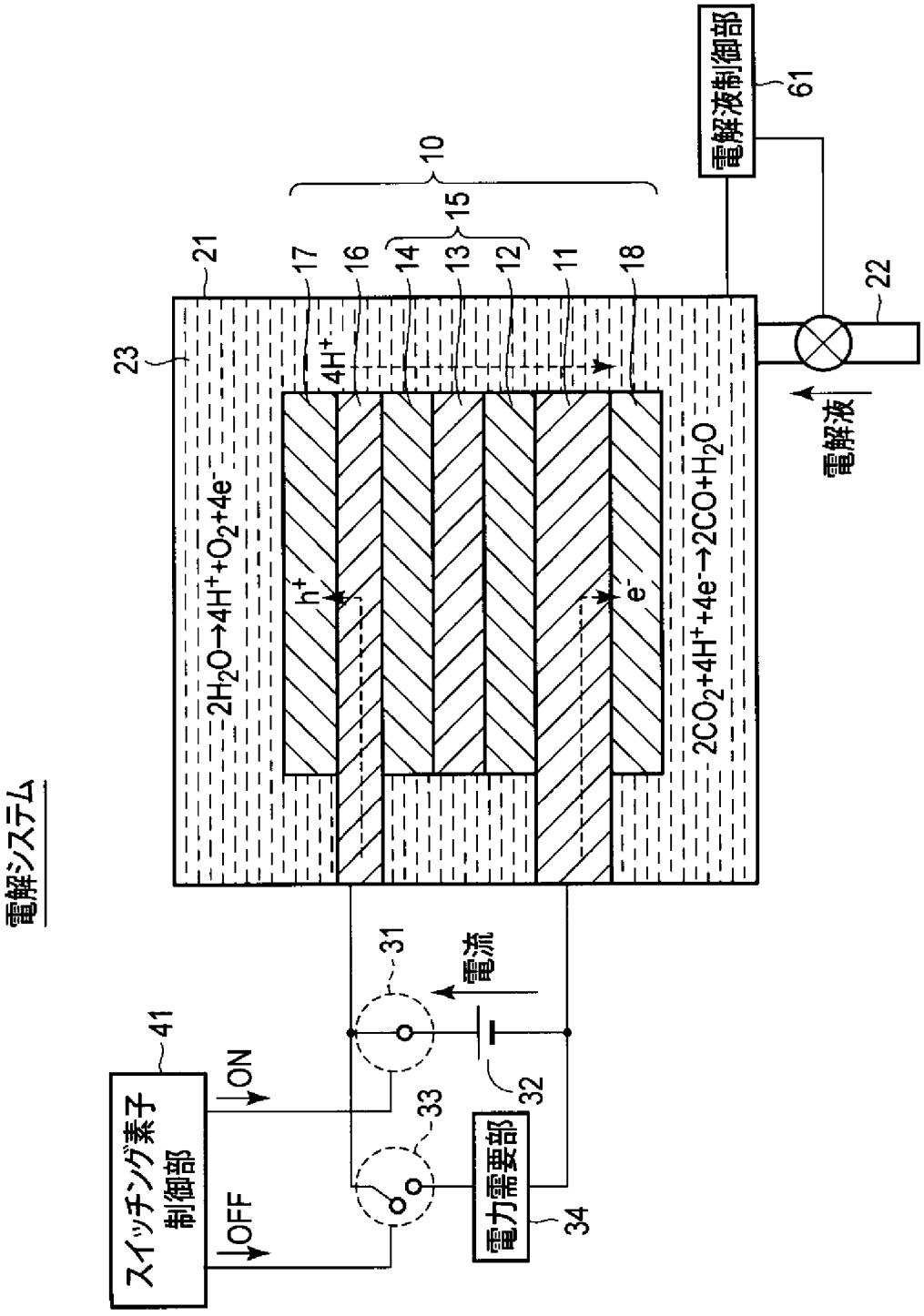
[図1]


電解液制御部
61
10
15
21
17
16
14
13
12
11
18
22
31
32
41
スイッチング素子
制御部
33
34
電力需要部

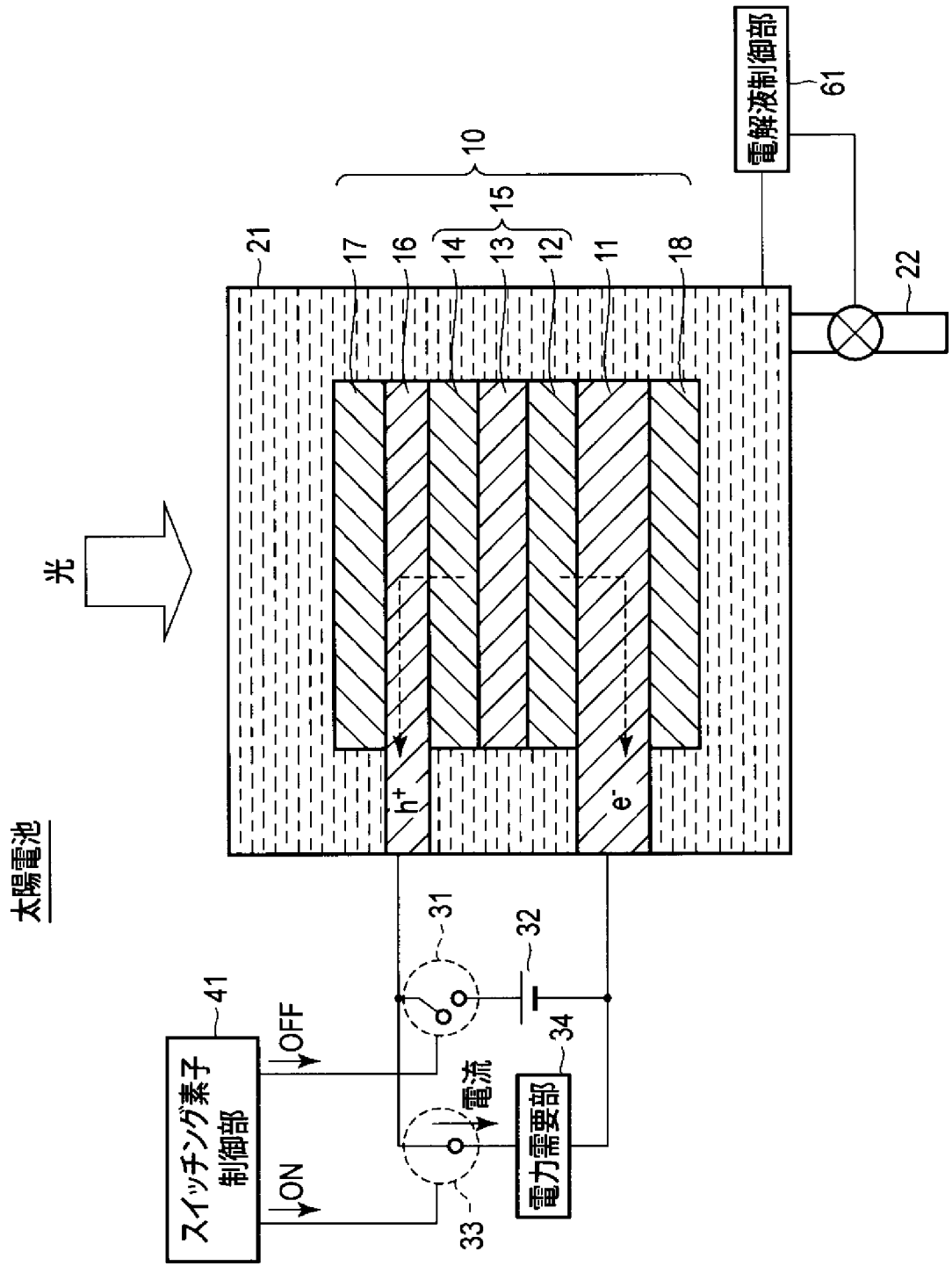
[図2]


人工光合成システム
光
23
21
17
16
14
13
12
11
18
10
15
$2H_2O \rightarrow 4H^+ + O_2 + 4e^-$
$4H^+$
h^+
e^-
$2CO_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2CO + H_2O$
電解液制御部
61
22
電解液
31
32
33
34
41
OFF
OFF
スイッチング素子制御部
電力需要部

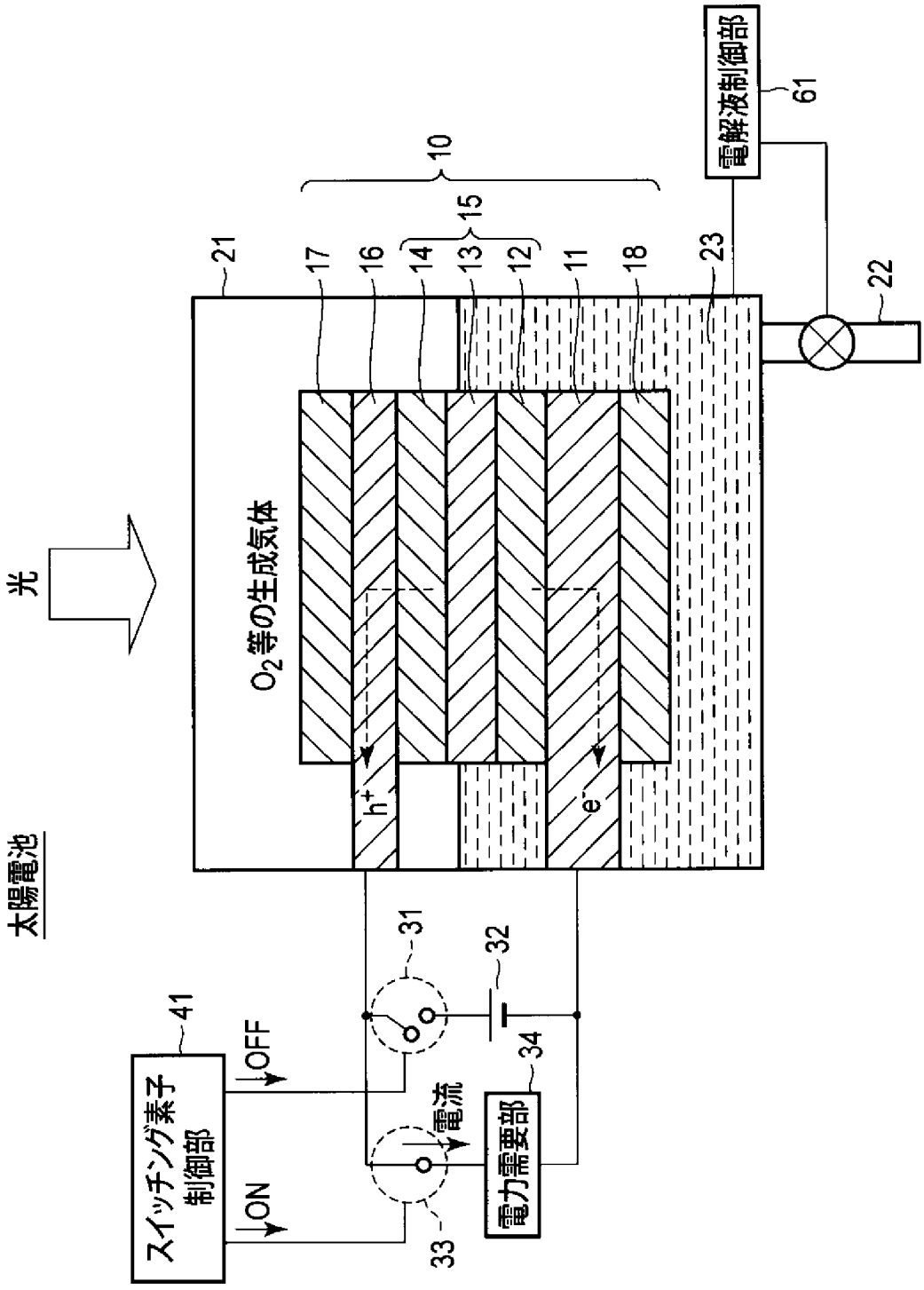
[図3]


電解システム
電解液制御部
61
10
15
21
17
16
14
13
12
11
18
22
23
4H+
h+
e-
電解液
2H2O→4H++O2+4e-
2CO2+4H++4e-→2CO+H2O
31
電流
41
ON
OFF
33
32
スイッチング素子
制御部
電力需要部
34

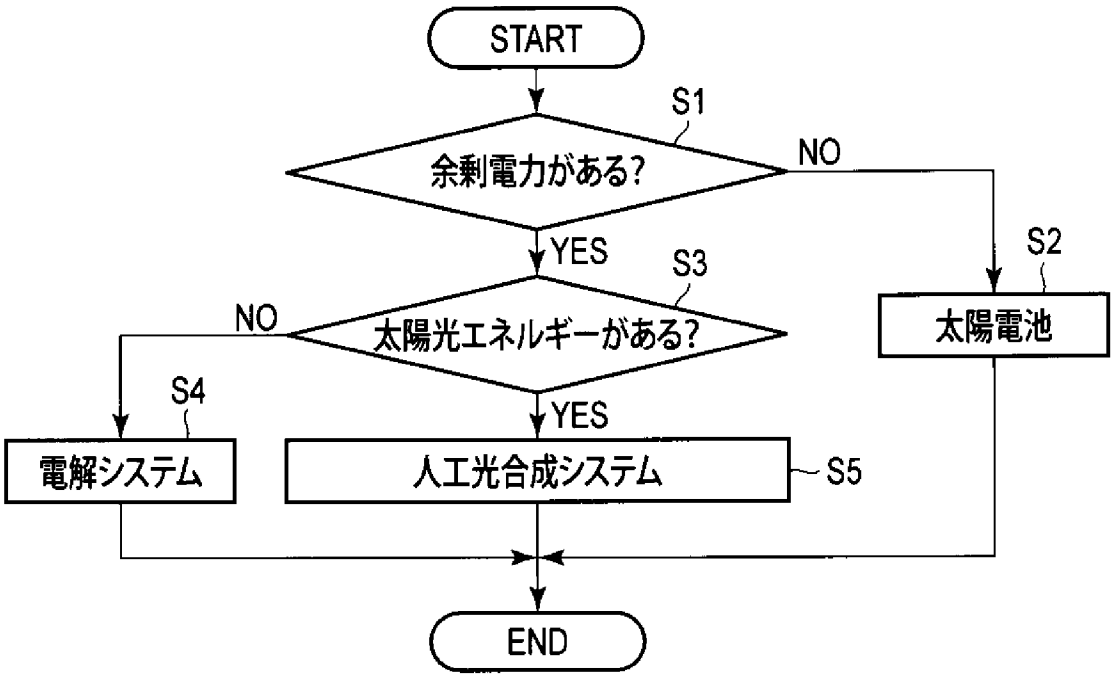
[図4]


太陽電池
光
21
17
16
14
13
12
11
18
10
15
22
電解液制御部
61
h+
e-
31
32
34
33
41
OFF
ON
電流
スイッチング素子
制御部
電力需要部

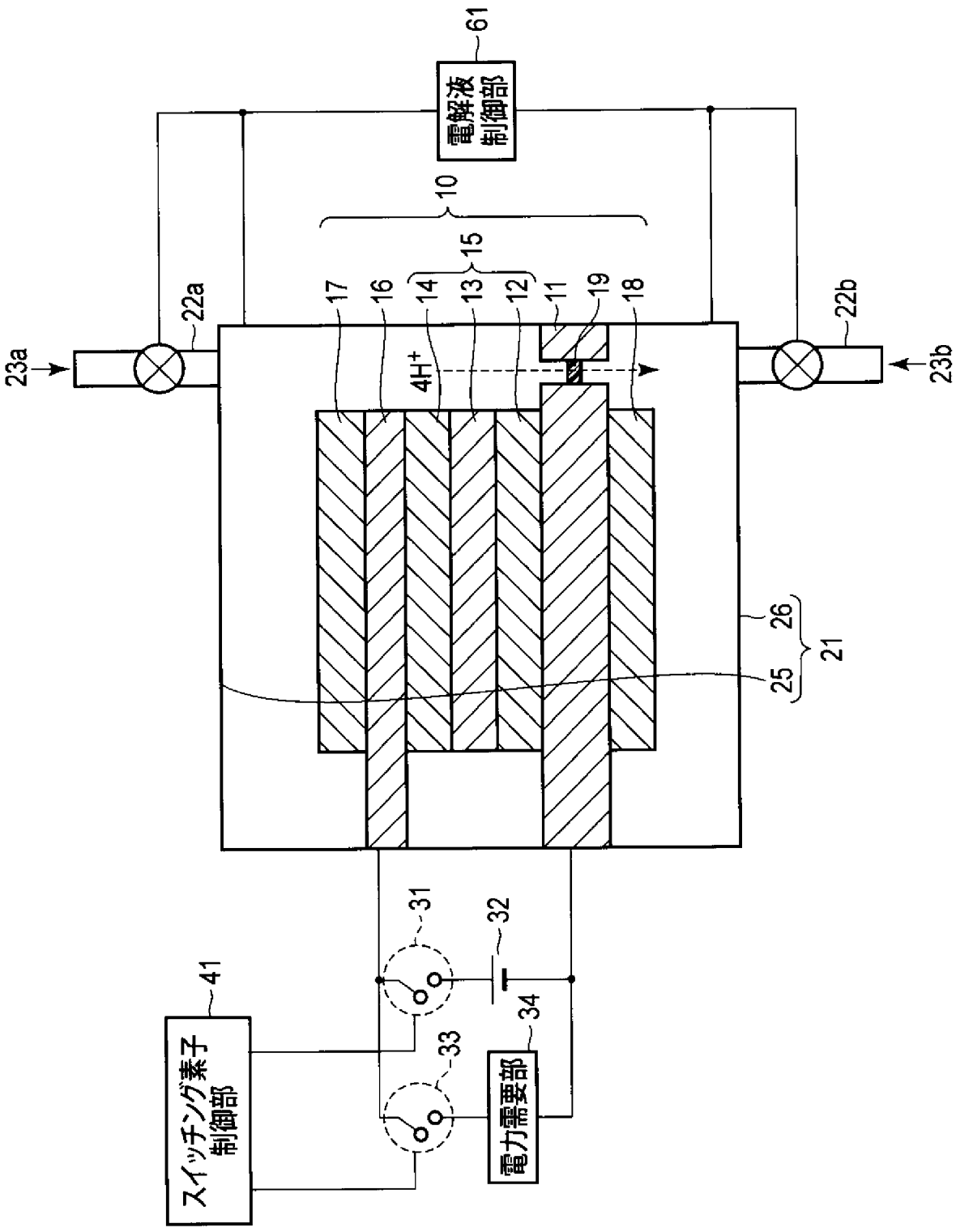
[図5]


太陽電池
光
O_2等の生成気体
電解液制御部
61
10
15
21
17
16
14
13
12
11
18
23
22
h^+
e^-
31
32
34
33
41
OFF
ON
電流
スイッチング素子
制御部
電力需要部

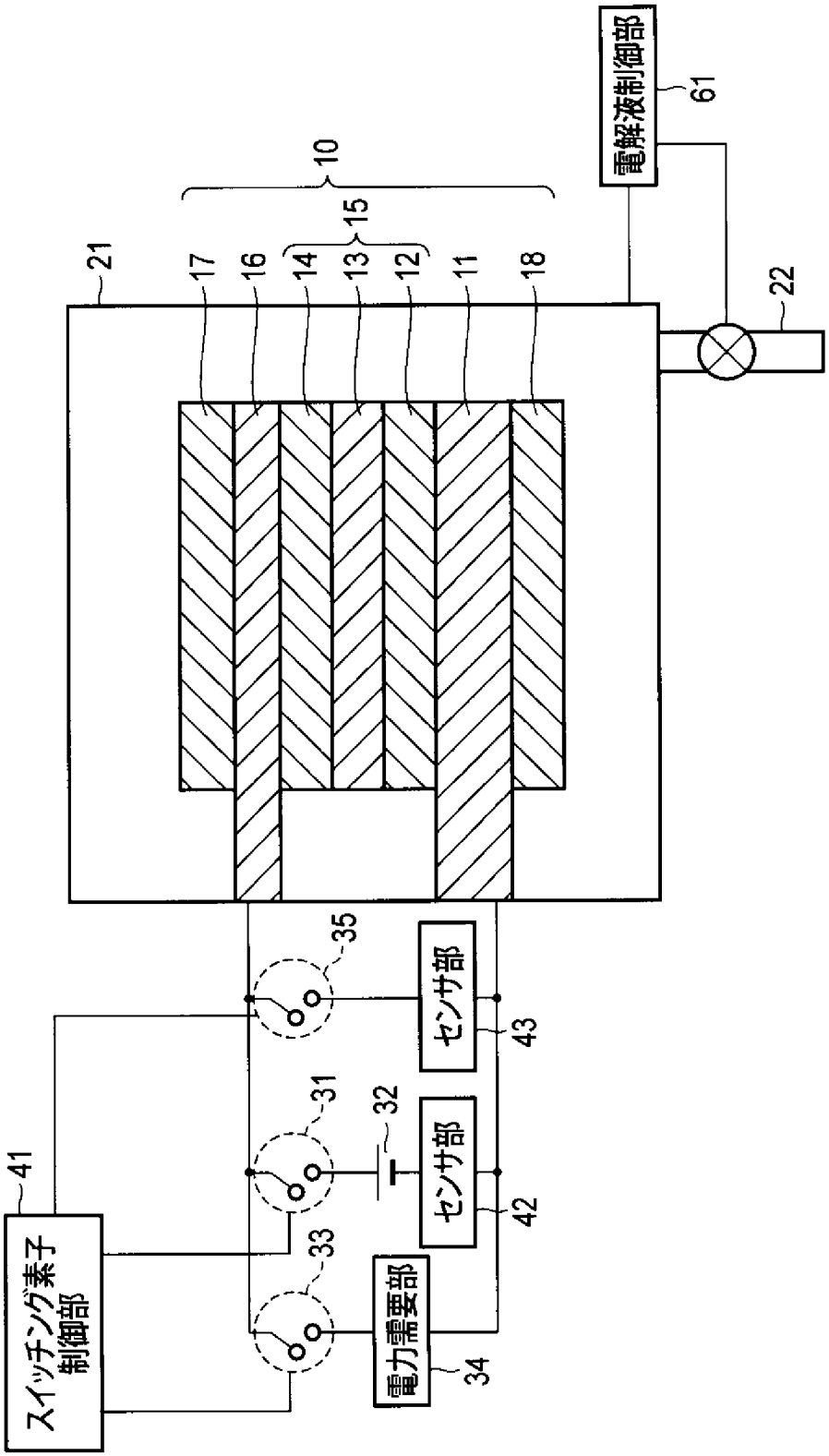
[図6]


START
S1
余剰電力がある?
NO
YES
S2
S3
太陽光エネルギーがある?
NO
太陽電池
S4
YES
電解システム
人工光合成システム
S5
END

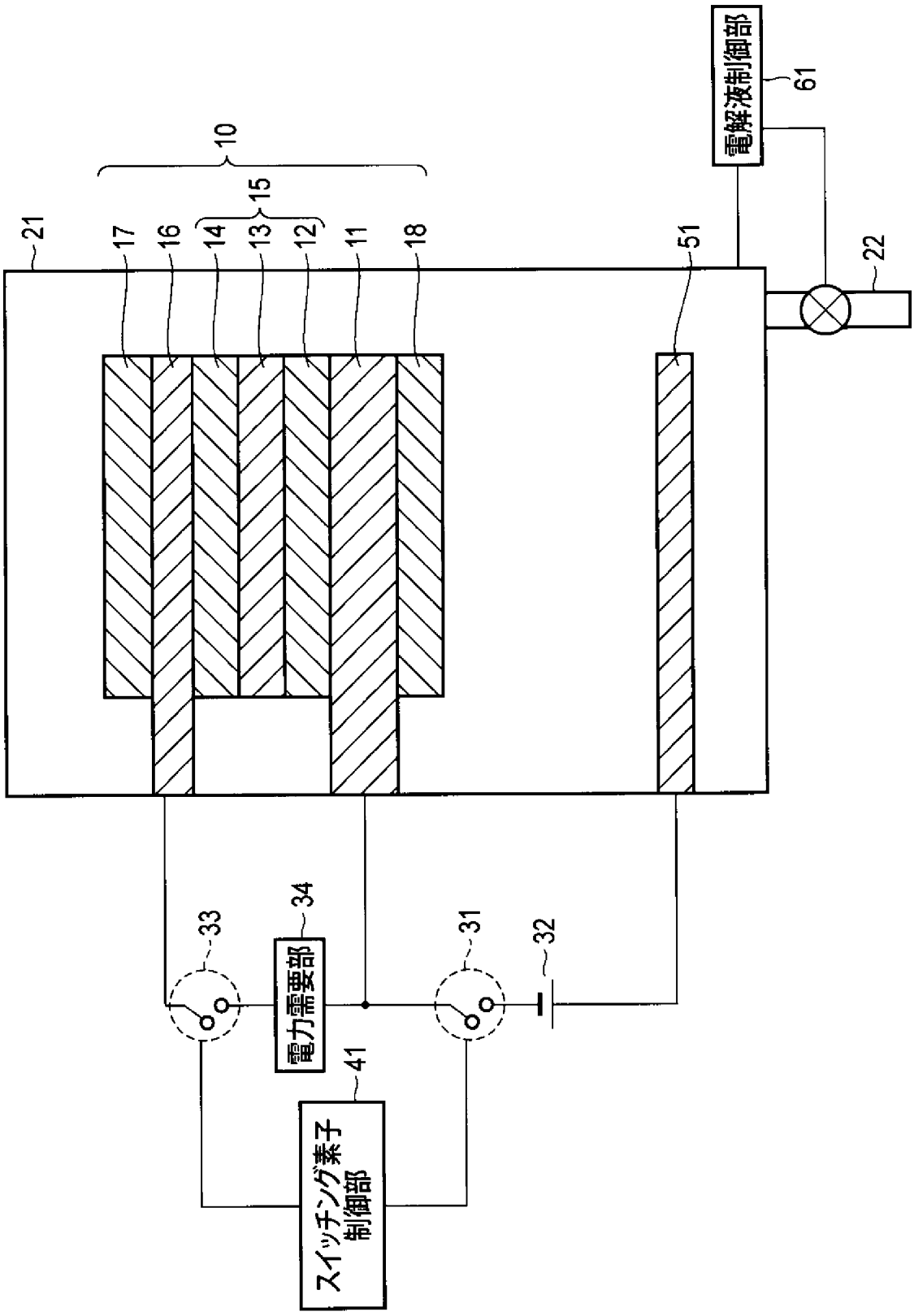
[図7]


61
電解液制御部
10
15
17
16
14
13
12
11
19
18
22a
22b
23a
23b
4H+
26
21
25
31
32
41
34
33
スイッチング素子制御部
電力需要部

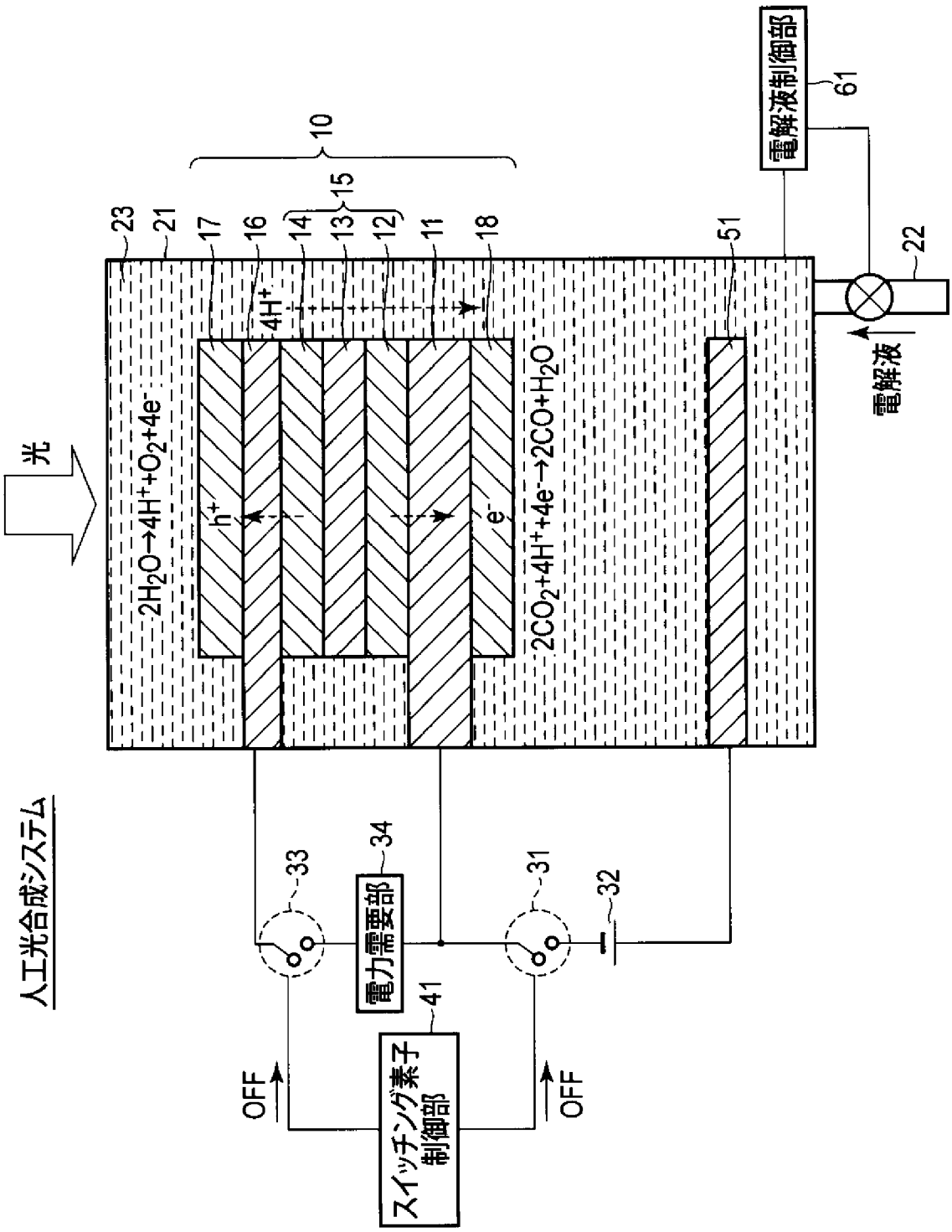
[図8]


電解液制御部
61
10
15
21
17
16
14
13
12
11
18
22
35
センサ部
43
31
32
センサ部
42
41
スイッチング素子
制御部
33
電力需要部
34

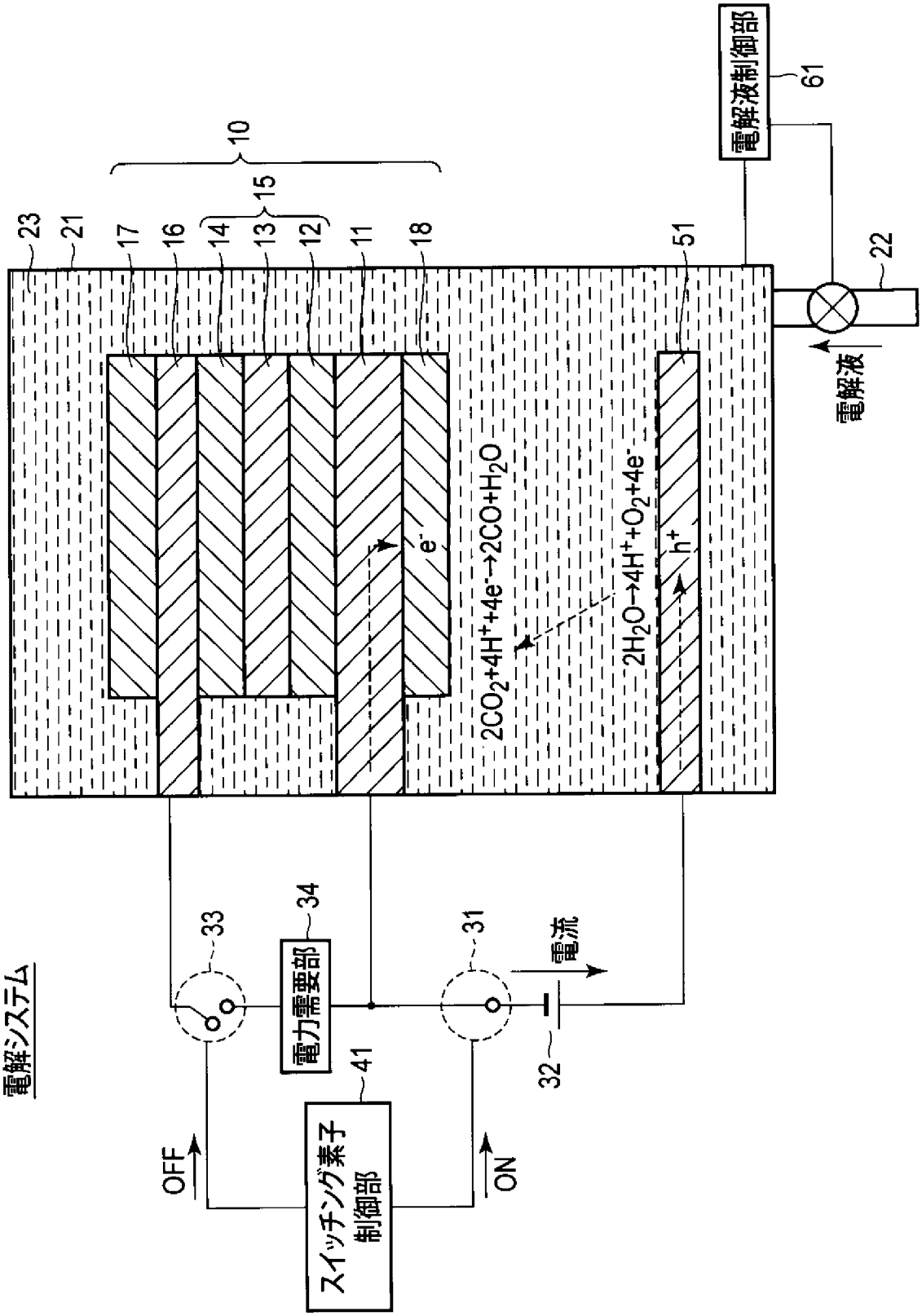
[図9]


電解液制御部
61
10
15
21
17
16
14
13
12
11
18
51
22
33
34
電力需要部
31
32
41
スイッチング素子
制御部

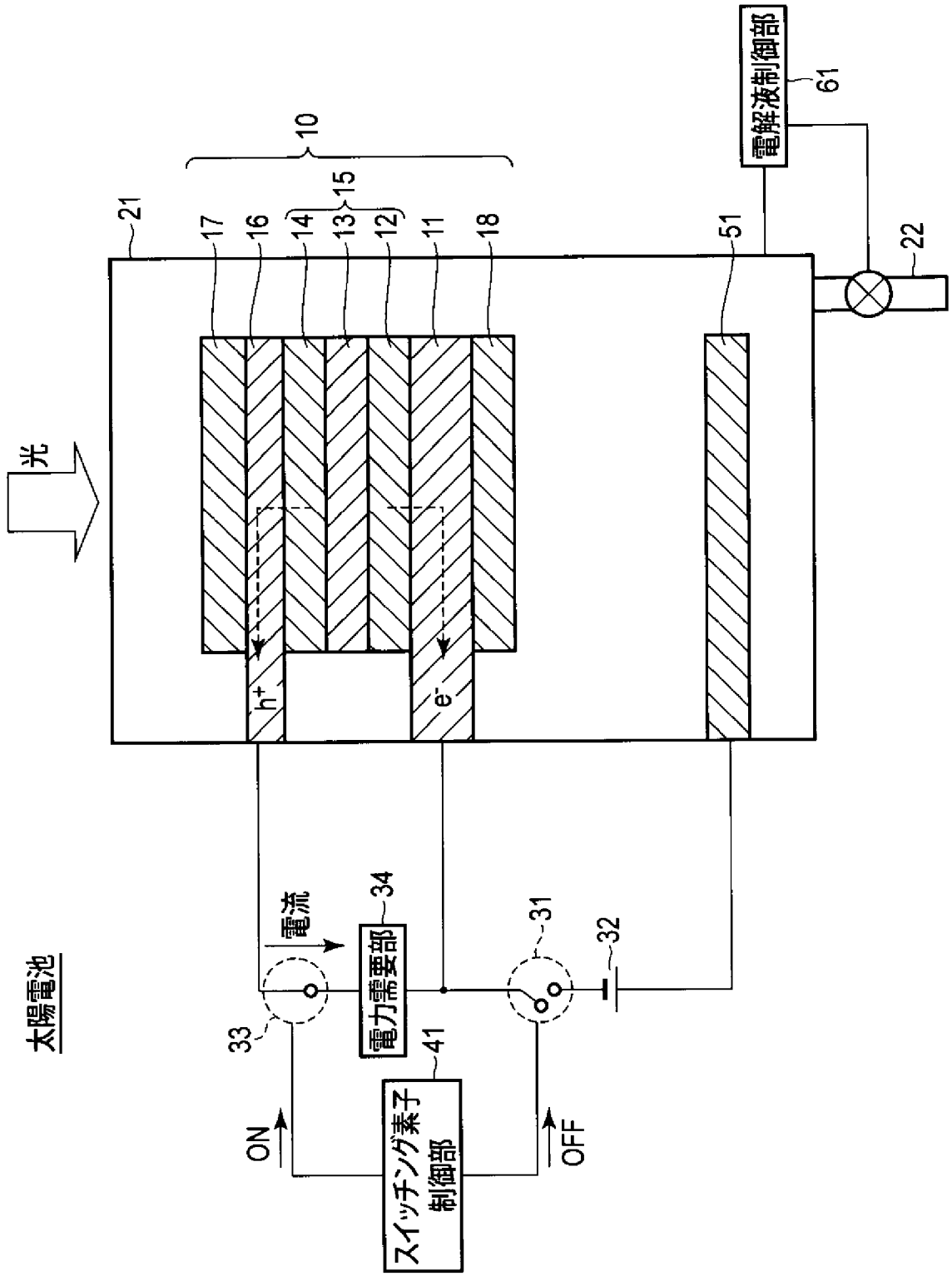
[図10]


人工光合成システム
光
$2H_2O \rightarrow 4H^+ + O_2 + 4e^-$
$2CO_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2CO + H_2O$
$4H^+$
h^+
e^-
10
15
23
21
17
16
14
13
12
11
18
51
22
61
電解液制御部
電解液
33
34
31
32
41
電力需要部
スイッチング素子制御部
OFF
OFF

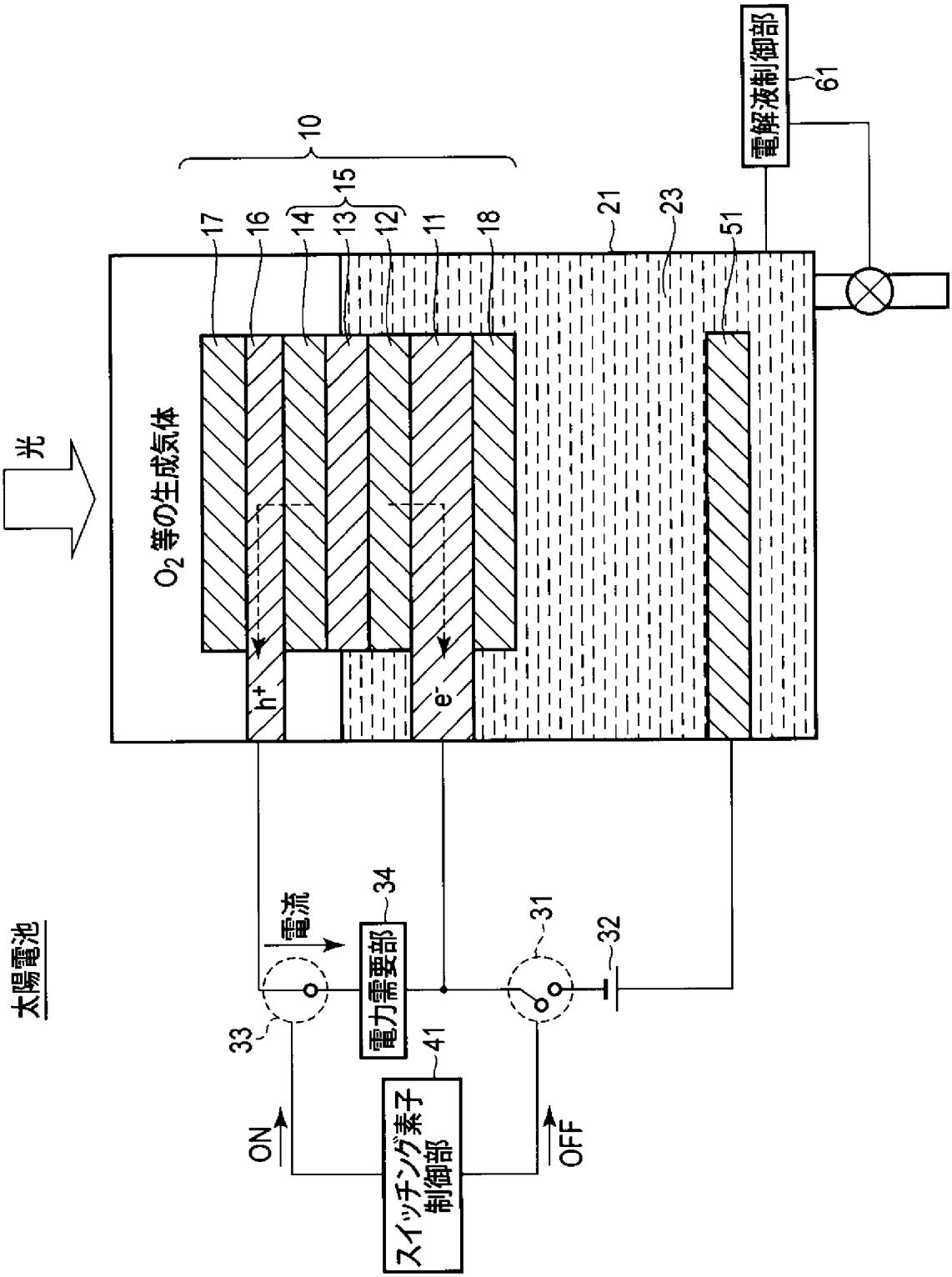
[図11]


電解システム
電解液制御部
61
10
15
23
21
17
16
14
13
12
11
18
51
22
電解液
$2CO_2+4H^++4e^-\rightarrow 2CO+H_2O$
$2H_2O\rightarrow 4H^++O_2+4e^-$
e^-
h^+
33
34
31
電流
32
41
スイッチング素子
制御部
OFF
ON
電力需要部

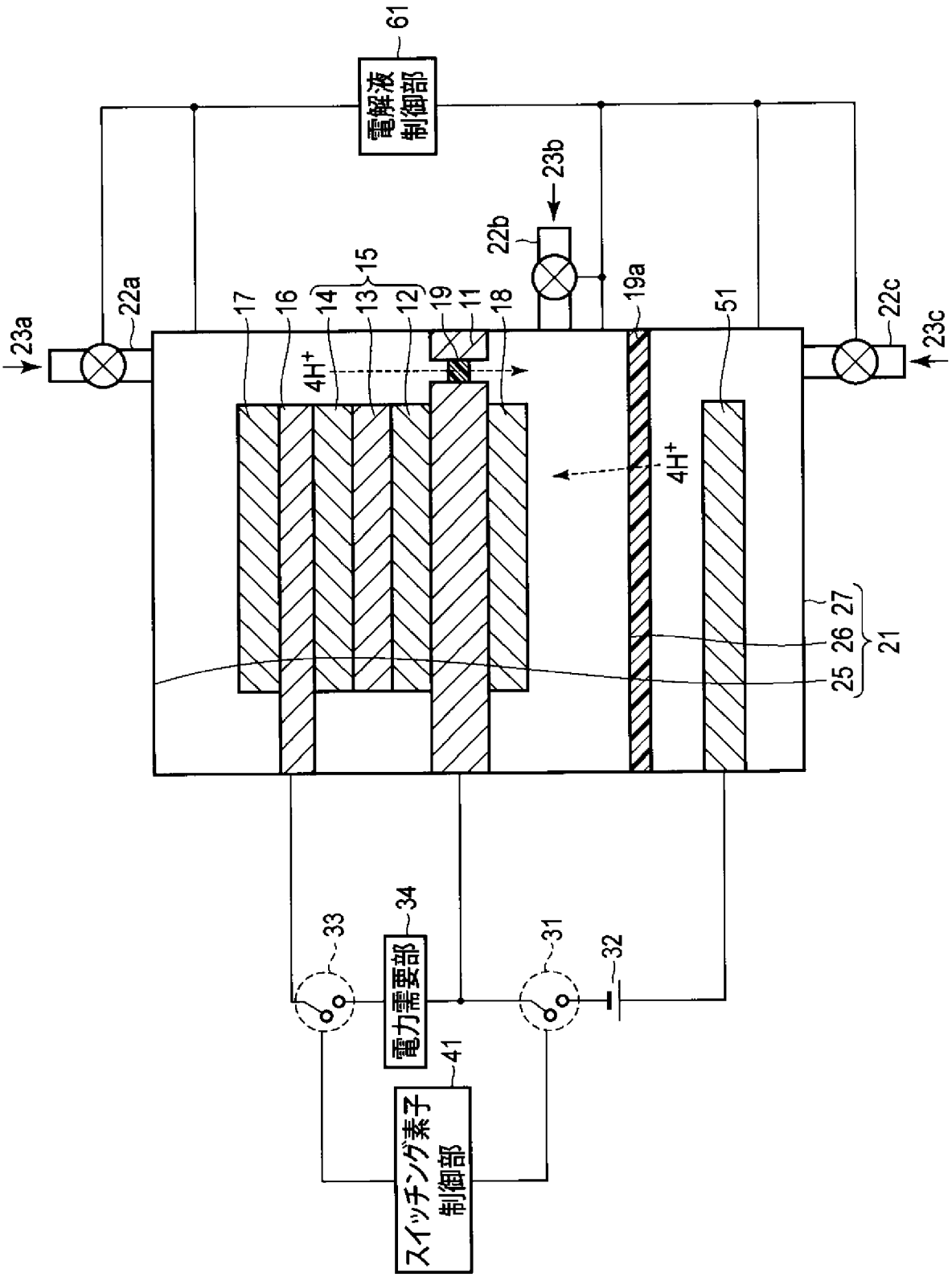
[図12]


太陽電池
光
10
15
21
17
16
14
13
12
11
18
51
22
電解液制御部
61
h+
e-
電流
34
31
32
33
41
電力需要部
スイッチング素子
制御部
ON
OFF

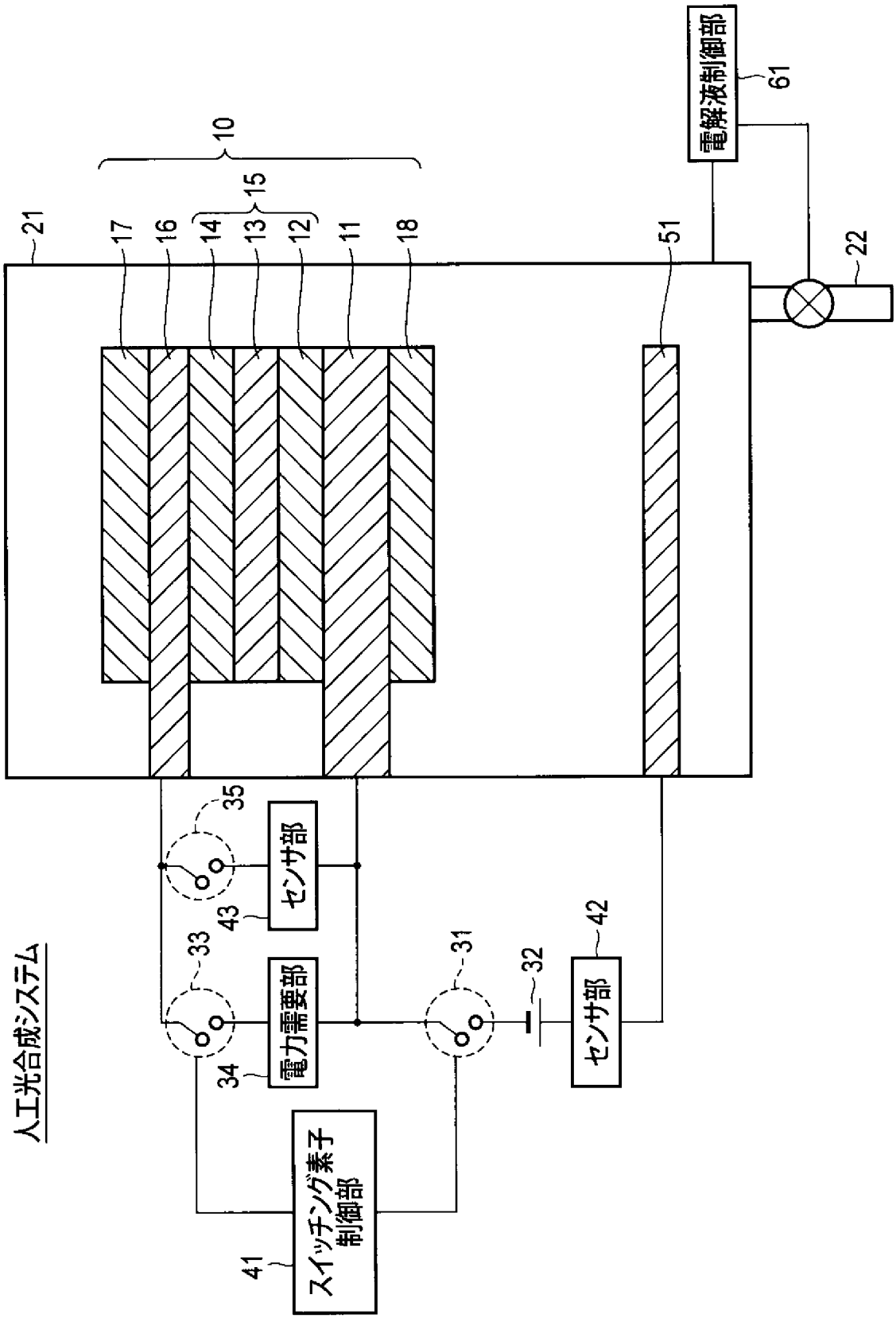
[図13]


太陽電池
光
O_2等の生成気体
10
15
17
16
14
13
12
11
18
21
23
51
61
電解液制御部
h^+
e^-
電流
34
電力需要部
31
32
33
41
スイッチング素子
制御部
ON
OFF

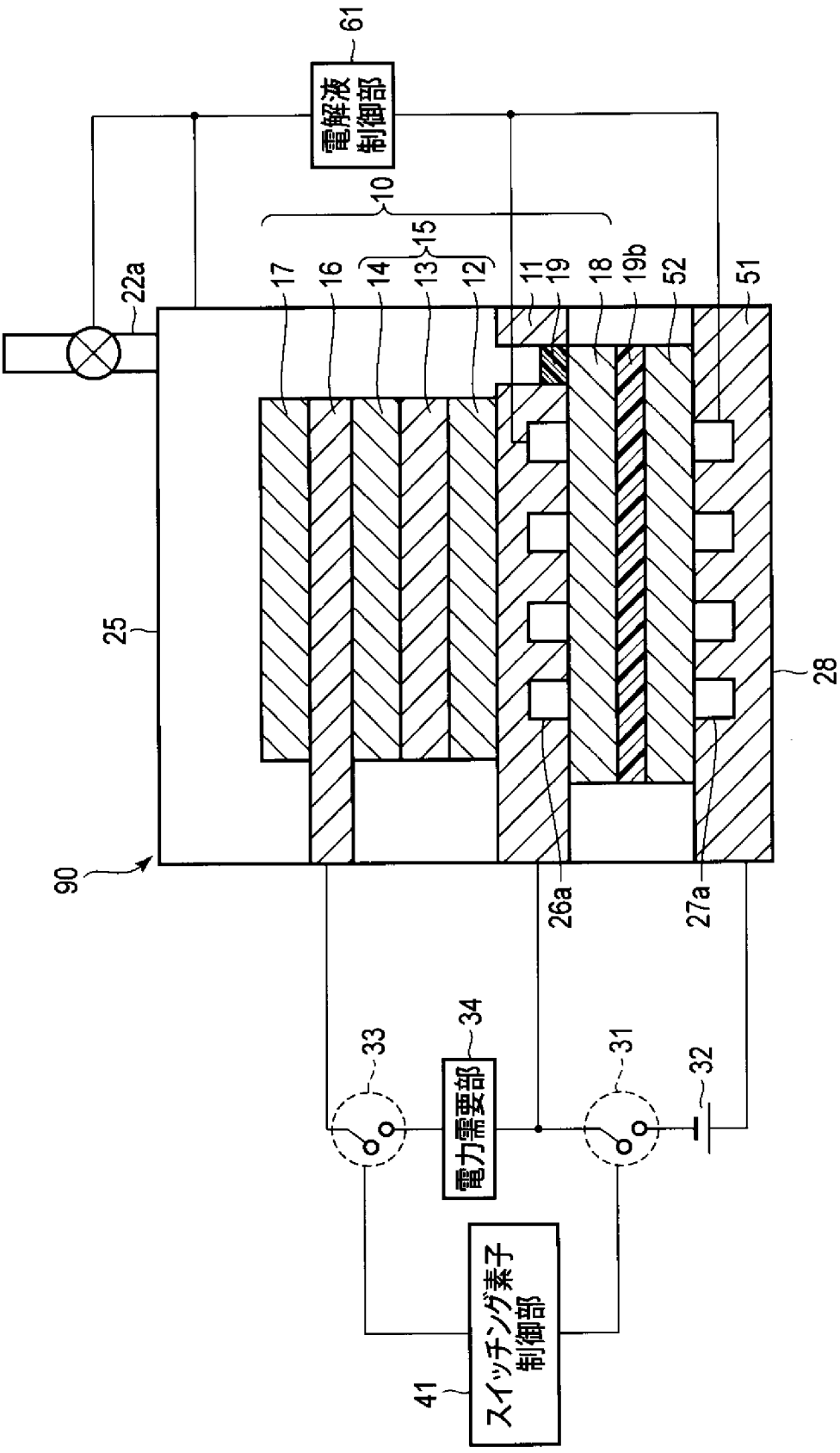
[図14]


61
電解液制御部
23b
22b
22a
23a
15
17
16
14
13
12
19
11
18
19a
51
22c
23c
4H+
4H+
27
26
21
25
33
34
電力需要部
31
32
41
スイッチング素子制御部

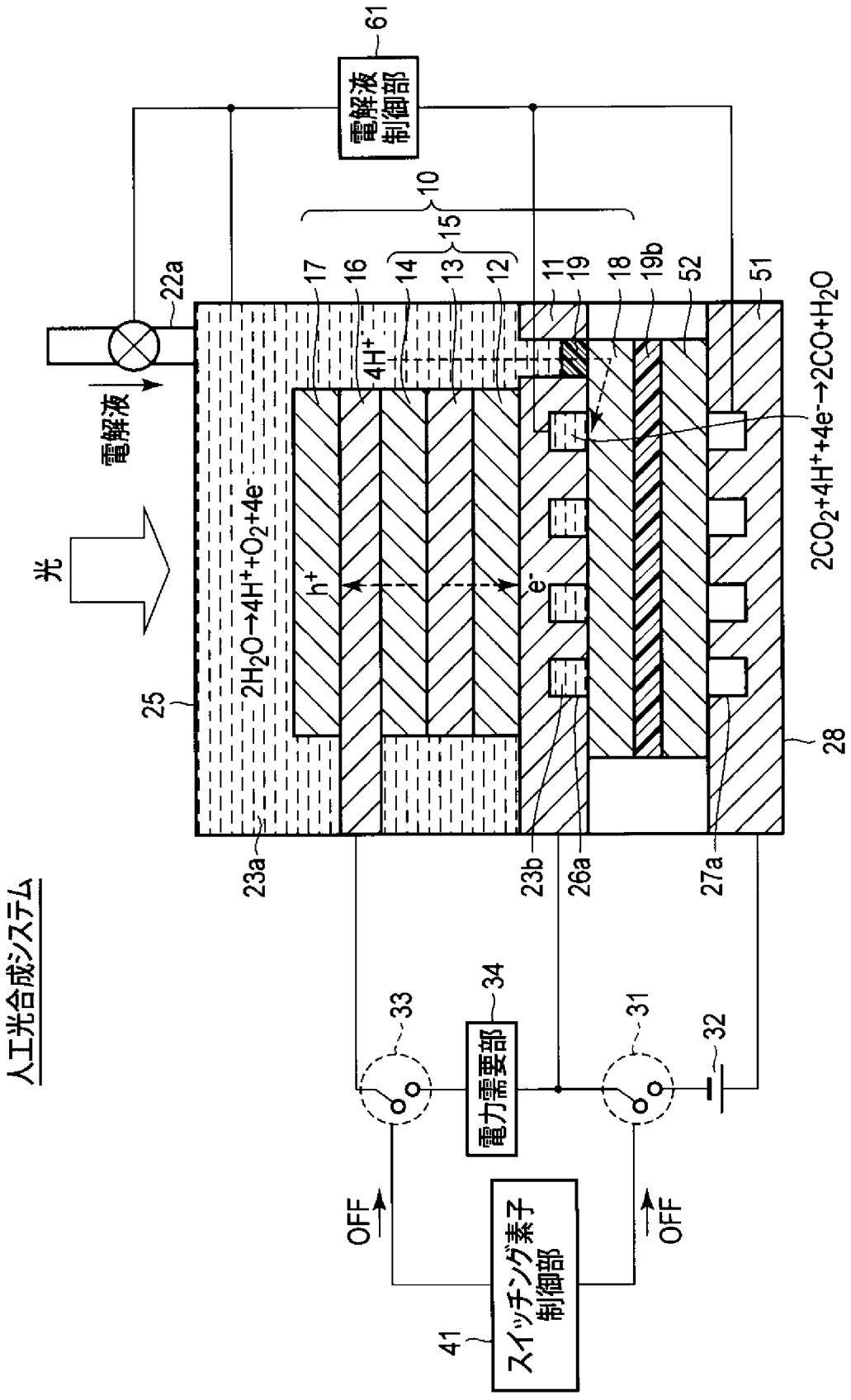
[図15]


人工光合成システム
10
15
21
17
16
14
13
12
11
18
51
22
電解液制御部
61
35
センサ部
43
33
電力需要部
34
31
32
42
センサ部
41
スイッチング素子
制御部

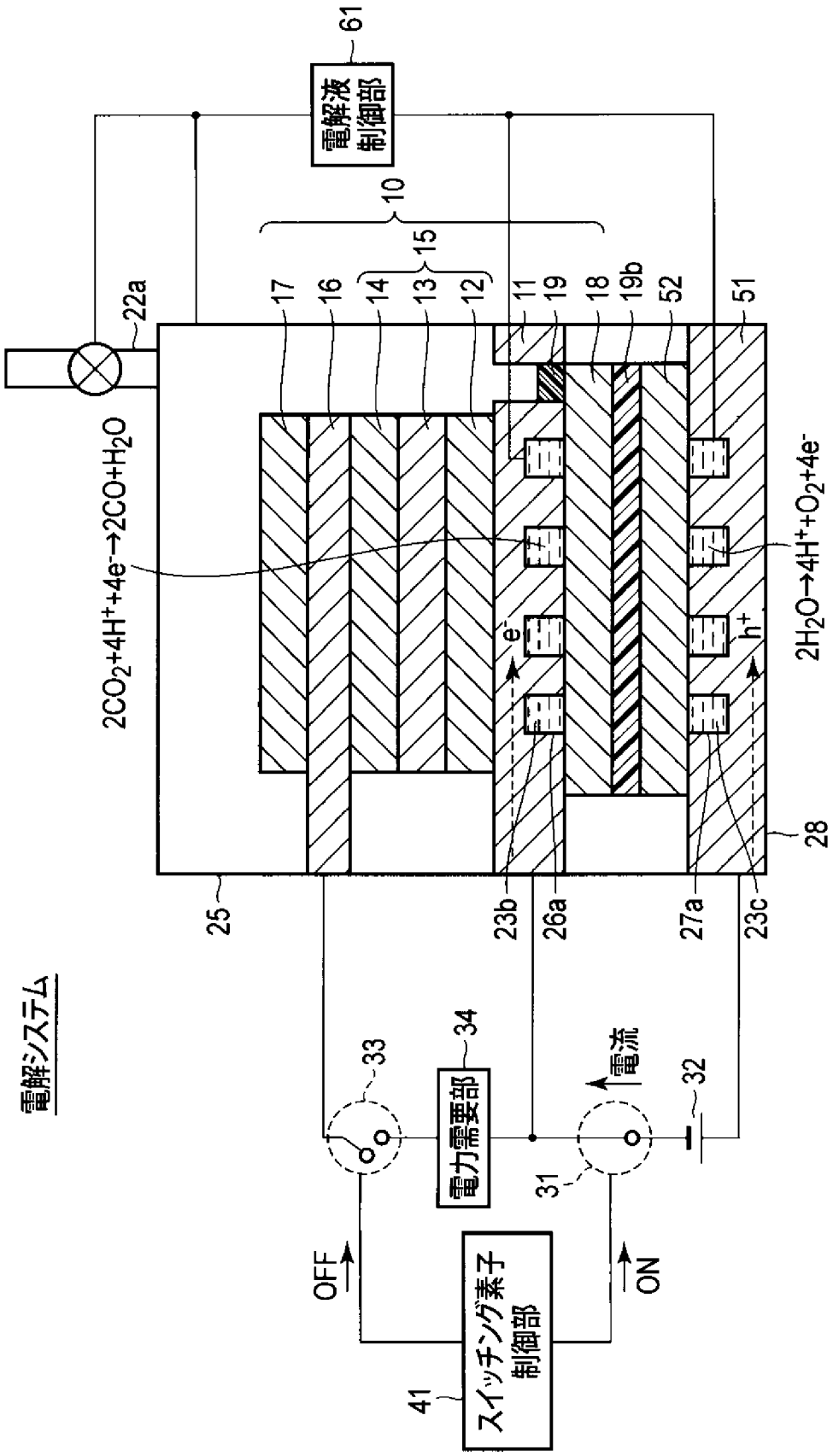
[図16]


61
電解液制御部
10
15
17
16
14
13
12
11
19
18
19b
52
51
22a
25
28
90
26a
27a
33
34
電力需要部
31
32
41
スイッチング素子制御部

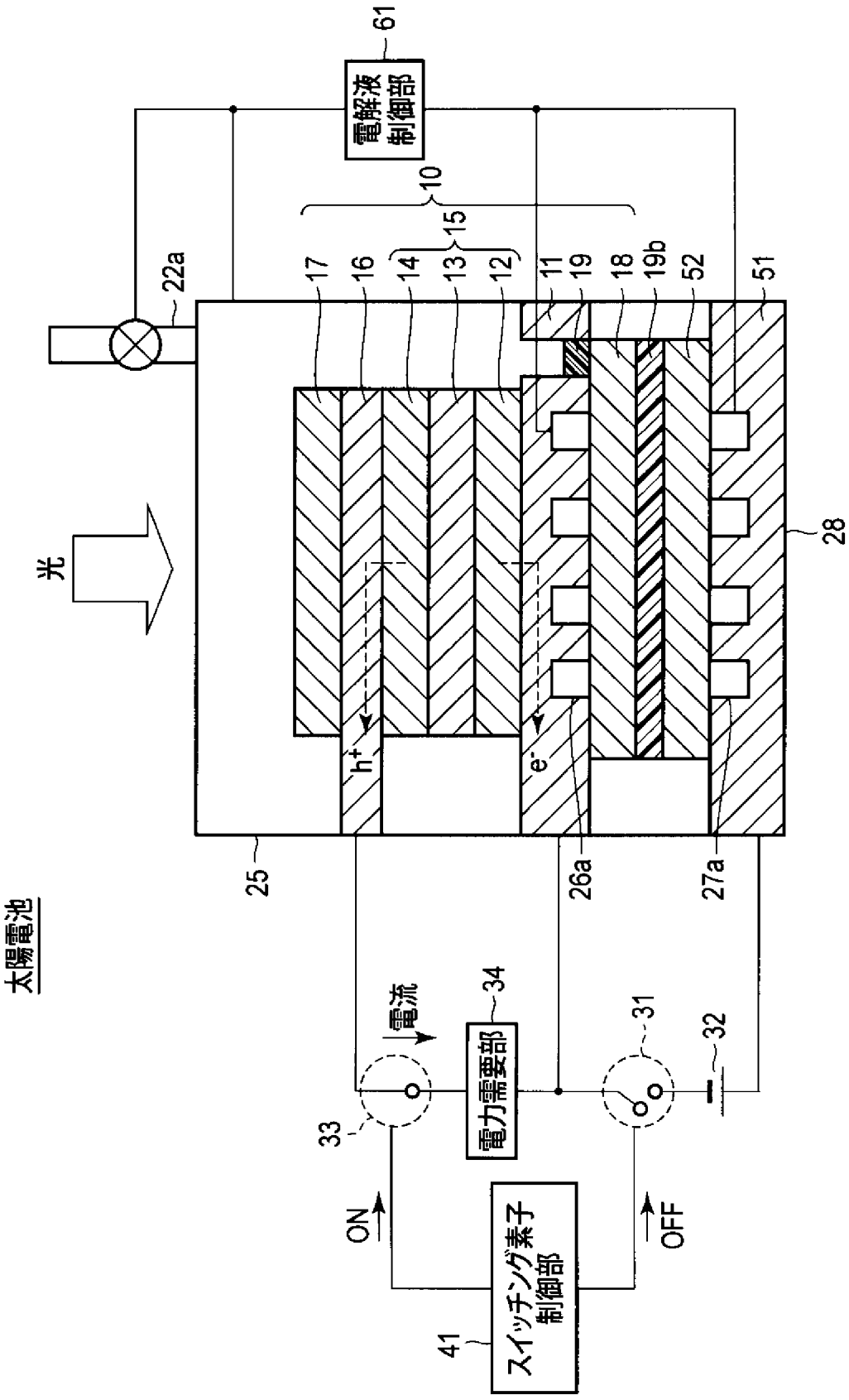
[図17]


人工光合成システム
光
電解液
電解液制御部
61
10
15
17
16
14
13
12
11
19
18
19b
52
51
22a
25
28
23a
23b
26a
27a
$2H_2O \rightarrow 4H^+ + O_2 + 4e^-$
$4H^+$
h^+
e^-
$2CO_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2CO + H_2O$
33
34
31
32
電力需要部
OFF
OFF
スイッチング素子制御部
41

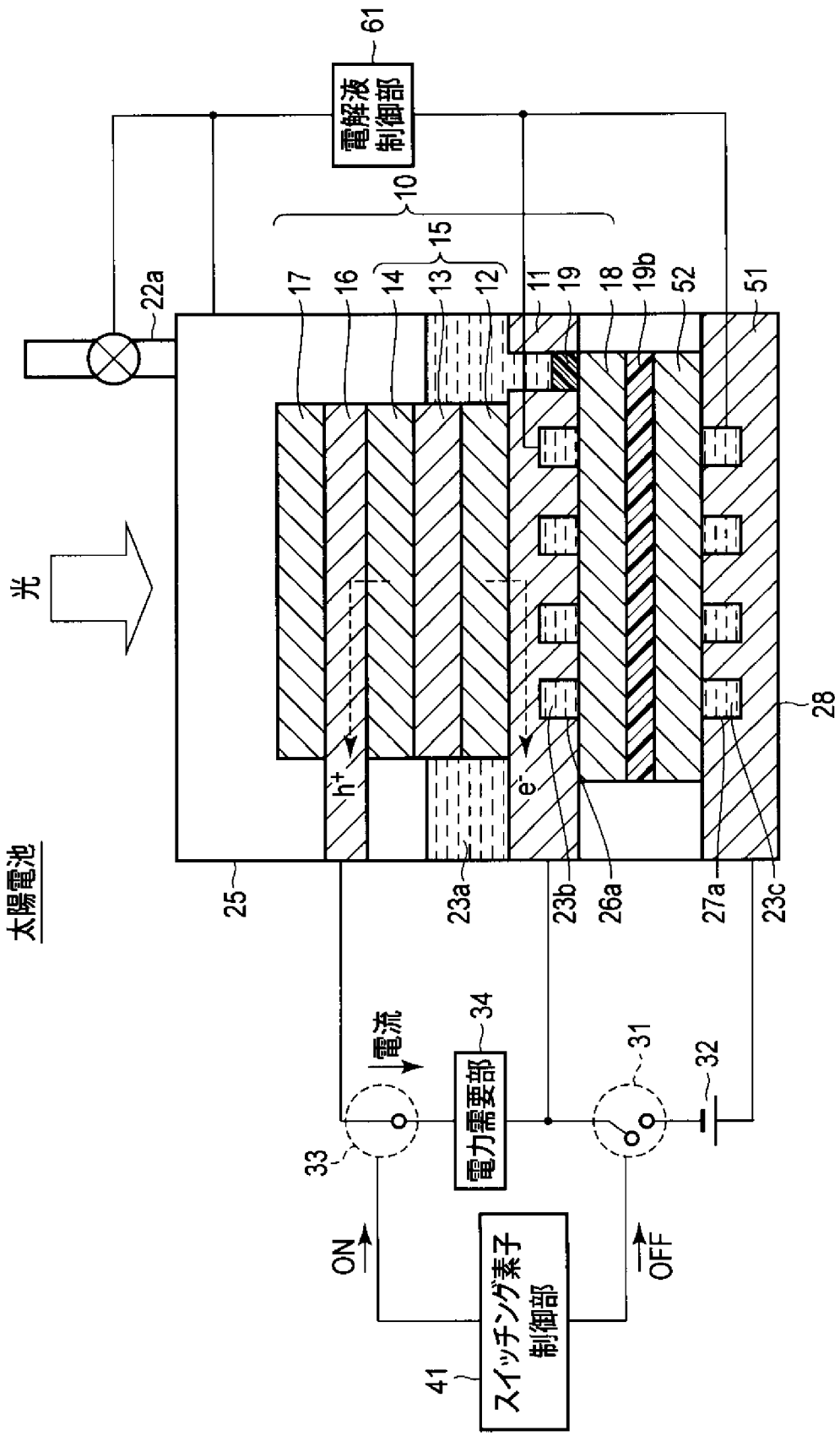
[図18]


電解システム
電解液制御部
61
10
15
17
16
14
13
12
11
19
18
19b
52
51
22a
$2CO_2+4H^++4e^-\rightarrow 2CO+H_2O$
$2H_2O\rightarrow 4H^++O_2+4e^-$
e⁻
h⁺
28
25
23b
26a
27a
23c
33
34
電力需要部
電流
32
31
OFF
ON
スイッチング素子制御部
41

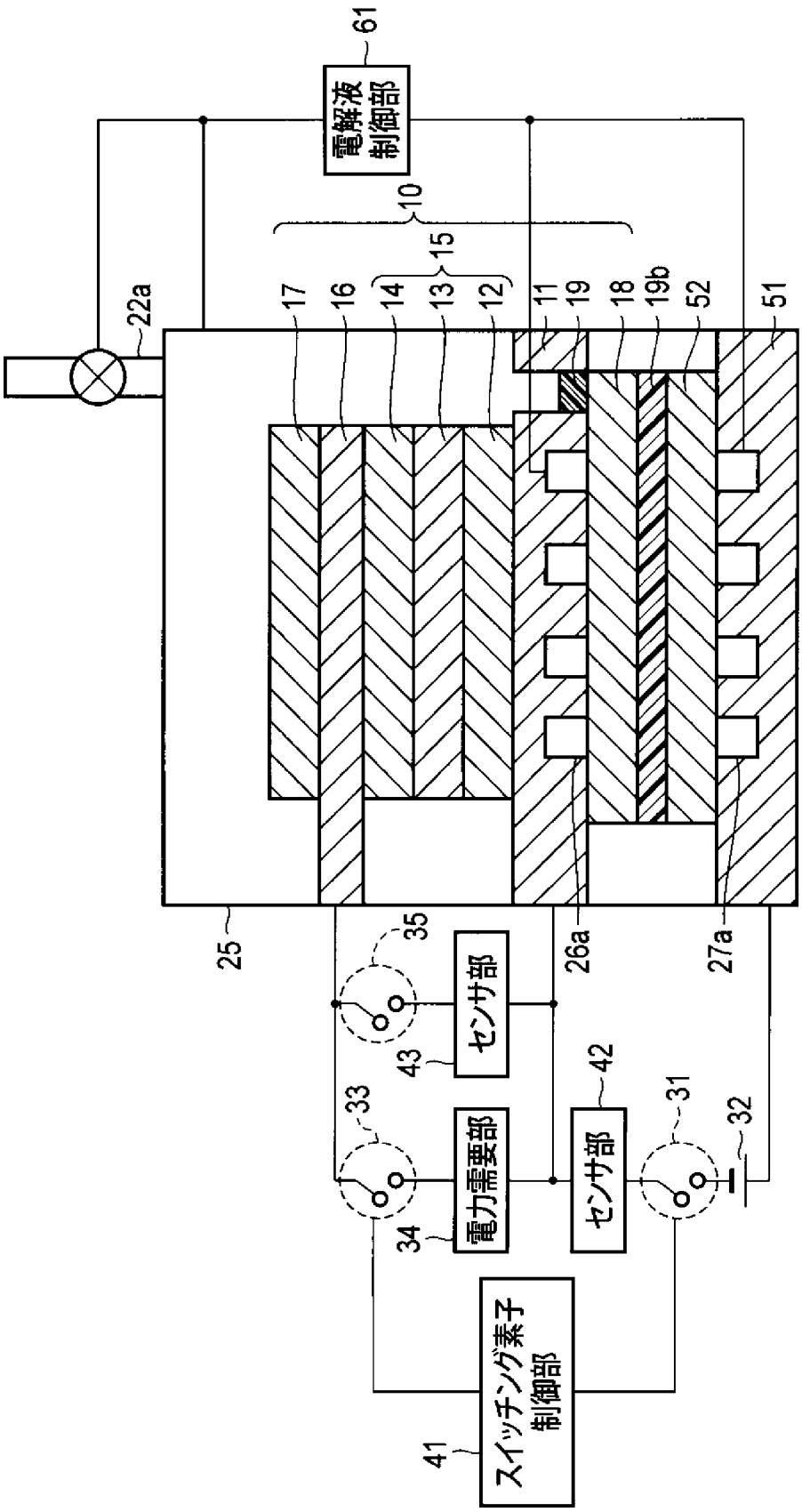
[図19]


太陽電池
光
電解液制御部
61
10
15
17
16
14
13
12
11
19
18
19b
52
51
22a
28
h+
e-
25
26a
27a
電流
34
電力需要部
31
32
33
ON
OFF
スイッチング素子制御部
41

[図20]


太陽電池
光
電解液制御部
61
10
15
17
16
14
13
12
11
19
18
19b
52
51
22a
28
25
23a
23b
26a
27a
23c
h+
e-
電流
34
電力需要部
31
32
33
ON
OFF
スイッチング素子制御部
41

[図21]


61
電解液制御部
10
15
22a
17
16
14
13
12
11
19
18
19b
52
51
25
35
センサ部
43
26a
27a
42
33
電力需要部
34
センサ部
31
32
スイッチング素子制御部
41

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/071407

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C25B15/02(2006.01)i, *C25B1/00*(2006.01)i, *C25B3/04*(2006.01)i, *C25B15/08*(2006.01)i, *H02S10/10*(2014.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C25B15/02, C25B1/00, C25B3/04, C25B15/08, H02S10/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2014 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	WO 2011/145406 A1 (Sharp Corp.), 24 November 2011 (24.11.2011), paragraphs [0023] to [0026], [0067] to [0068], [0084] to [0089]; fig. 10, 16, 17 & JP 2012-1420 A & US 2013/0068296 A1 & EP 2573209 A1 & CN 102985597 A	9-11,16 1-8,12,13 14,15
Y A	G.H.LIN, M.KAPUR, R.C.KAINTHLA, J.O'M.BOCKRIS, One step method to produce hydrogen by a triple stack amorphous silicon solar cell, Appl. Phys. Lett., 1989, 55, 386-387	1-8 9-16
Y A	JP 2006-265697 A (Sharp Corp.), 05 October 2006 (05.10.2006), fig. 1, 2 and the explanation thereof (Family: none)	1-8 9-16

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
21 October, 2014 (21.10.14)	28 October, 2014 (28.10.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/071407

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2013/073271 A1 (Sharp Corp.), 23 May 2013 (23.05.2013), fig. 13, 14 & JP 2013-105630 A & JP 2013-105631 A & JP 2013-105632 A	1-8,12,13
A	JP 2005-133174 A (Toyota Motor Corp.), 26 May 2005 (26.05.2005), fig. 1, 2 and the explanation thereof (Family: none)	1-16

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０７１４０７

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C25B15/02(2006.01)i, C25B1/00(2006.01)i, C25B3/04(2006.01)i, C25B15/08(2006.01)i, H02S10/10(2014.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C25B15/02, C25B1/00, C25B3/04, C25B15/08, H02S10/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１４年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X Y A	WO 2011/145406 A1（シャープ株式会社）2011.11.24, ［００２３］－［００２６］、［００６７］－［００６８］、［００８４］－［００８９］、図１０，１６，１７ & JP 2012-1420 A & US 2013/0068296 A1 & EP 2573209 A1 & CN 102985597 A	9-11,16 1-8,12,13 14,15
Y A	G.H.LIN, M.KAPUR, R.C.KAINTHLA, J.O'M.BOCKRIS, One step method to produce hydrogen by a triple stack amorphous silicon solar cell, Appl. Phys. Lett., 1989, ５５，３８６－３８７	1-8 9-16

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 ２１．１０．２０１４	国際調査報告の発送日 ２８．１０．２０１４
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｅ　３９４９ 大塚　徹 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４２５

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y A	JP 2006-265697 A（シャープ株式会社）2006.10.05，図１，２およびその関連説明箇所等（ファミリーなし）	1-8 9-16
Y	WO 2013/073271 A1（シャープ株式会社）2013.05.23，図１３，１４ & JP 2013-105630 A & JP 2013-105631 A & JP 2013-105632 A	1-8,12,13
A	JP 2005-133174 A（トヨタ自動車株式会社）2005.05.26，図１，２およびその関連説明箇所等（ファミリーなし）	1-16