

科学技術未来戦略ワークショップ
「中低温域作動の革新的反応と材料ワークショップ」
報告書

平成26年10月10日（金）開催



独立行政法人科学技術振興機構 研究開発戦略センター
Center for Research and Development Strategy Japan Science and Technology Agency

エグゼクティブサマリー

化学品合成など、燃焼以外の化学反応を固体イオニクスによる電気化学反応に適用する研究開発はまだ緒についたばかりであり、研究事例も限定的な状況にある。化学品合成における化学反応では反応速度のみならず、目的生成物への高い反応選択性が求められることや、吸熱反応のように自発的に進まない反応も存在することなど、燃料電池分野のように完全酸化という発熱反応を利用した電気化学反応とは異なる課題が存在する。これらの課題は、反応速度および反応選択性を両立できる中低温域で電気化学的反応と触媒反応を適切に融合し利用することで対応できる可能性が考えられる。しかしながら現状、中低温域で作動する固体イオニクス材料が実用化されておらず、このような研究はほとんど手付かずの状況にある。

本ワークショップでは、この空白となっている研究領域に着目し、触媒化学、電気化学、固体イオニクス研究分野において、複数の分野に精通した専門家の方々より、触媒反応と電気化学反応を融合させたこの新しい化学反応方法の可能性、さらにはその方法を確立するために推進すべき基盤技術に関しての話題を提供していただき、技術的ポテンシャルや課題を明らかにすることを試みた。さらには化学品合成やエネルギー変換・利用などさまざまな化学反応に利用できると考えられるこれらの化学反応方法について、産業界専門家の方々よりニーズや期待、具体的な化学反応プロセスに関する話題およびコメントをいただき、応用開発の方向性を議論した。またこのような研究テーマを推進する際の、研究領域の融合・拡大の必要性、国として主導すべき研究推進体制についても議論した。

以上の結果、本ワークショップで確認された共通認識や一致した意見は以下の通りである。

○触媒反応の高機能化などの新たな化学反応方法の可能性について

- ・固体イオニクスによる電気化学的反応の適用で化学反応時のエンタルピー変化を電気(仕事)と熱とに分けて相互的に利用できる化学反応が可能となる。
- ・触媒化学と電気化学を融合させた化学反応により外部からの電位操作で触媒反応を制御し、これまでにない反応を選択的に起こすことが期待できる。
- ・触媒反応を活用する上で中低温域での電気化学的反応は重要であり、たとえば酸化反応の場合、部分酸化で反応抑止が可能となり、さまざまな化合物の合成への適用が期待できる。
- ・表面で起こる触媒作用に関して、分析技術、計算科学等を含めた基礎研究を推進することで現象を解明し、反応設計を可能にすることで、常識を打ち破る電気化学反応が可能になることが期待できる。

○中低温域作動の固体イオニクス材料について

- ・現状、作動温度が 100℃以下のプロトン伝導体は 300℃程度までの高温化の可能性があるが、これ以上の温度域拡大については学理的に新たな理論や材料によるアプローチが必要。
- ・現状、作動温度 600℃以上の酸素イオン伝導体では異常原子価状態の安定化の考え方により 400℃程度あるいはそれ以下の低温化の可能性を秘めている。
- ・温度域拡大の別な方法として材料の薄膜化技術開発による対応も考えられる。

○新規化学反応への期待やニーズなどについて

- ・ 究極の目的として、CO₂を原料とし、余剰の再生可能な電気に排熱を取り込みながらメタンなどの燃料を製造することを狙う必要がある。
- ・ 現時点では貴重な電気を利用することから、最初から規模の大きいエネルギー利用を狙うのではなく、燃料よりも付加価値がありかつ量も期待できる化学原料(オレフィン、芳香族)を狙うべきである。これによりまずは技術の確立を目指すことが必要である。
- ・ 化学品合成では一連の反応が発熱反応と吸熱反応との組み合わせが多く、これら反応を同じ温度域につなげる、あるいは同時に反応させることができればメリットは大きい。また高圧反応の圧力緩和ができれば設備簡素化による費用削減メリットは大きい。
- ・ 新しい化学反応方法の工業的な価値としては、反応一つ一つではなく、プロセス全体でのLCA的な視点からメリットを考える必要がある。たとえば、化学原料製造では安定な低級アルカンを活性化するために従来は高温が必要だったものを、電気によるアシストで低温化できれば複数の反応をつなげやすくなり、プロセス全体の効率向上の可能性はある。

○分野融合による研究コミュニティの拡大や分析

- ・ 触媒化学、電気化学、固体イオニクスにはイオンと電子の電荷移動現象という共通研究領域があり、本テーマが推進されることで研究領域の拡大、融合、そして新たな学際領域の形成が期待できる。
- ・ 表面・界面の分析技術(最先端の分光技術など)が非常に重要な役割を果たすため、国内で分析、計算科学の分野を含めたチームをまず組織することが必要である。また分析技術は日進月歩で進展が続いており、国際的には戦略的な研究協力、連携も必要である。

今回のワークショップで得られた新しい化学反応方法およびその材料開発などの可能性に基づき、関連した研究開発領域・課題やその研究体制など、国として推進すべき研究開発課題を整理し、戦略提言につなげる予定である。

目 次

エグゼクティブサマリー	i
1. ワークショップ開催趣旨	1
1.1 はじめに	1
1.2 趣旨説明/ワークショップ課題設定	1
2. セッション1 革新的化学反応・材料の技術に関する話題提供	4
2.1 エネルギー物質の電気化学的変換 ～熱力学的考察と関連する材料開発 状況について～ 菊地隆司	4
2.2 触媒反応と電気化学の融合による新電気化学プロセスの開拓 山中一郎	11
2.3 中低温排熱を利用する高効率電解技術と物質転換 石原達己	19
2.4 表面プロトニクス/電気化学的選択反応を利用した触媒機能の革新 山口周	27
3. セッション2 化学反応・材料に関するニーズ・期待などの コメント/話題提供	33
3.1 論点整理	33
3.2 排熱のエクセルギー 鹿園直毅	34
3.3 鉄鋼業における省エネルギーへの取り組み 鷺見郁宏	36
3.4 中低温域作動の革新的反応の意義はどこにあるか？ 瀬戸山亨	37
3.5 中低温域作動の革新的反応へのコメント 土肥英幸	40
3.6 エネルギーキャリアにおける電気化学的手法の活用 矢加部久孝	41
3.7 燃料電池材料・反応への期待 吉田利彦	44
4. 総合討議	45
5. まとめ	49
付録	51
付録1 ワークショップ開催概要・プログラム	51
付録2 ワークショップ参加者リスト	52

1. ワークショップ開催趣旨

1.1 はじめに

科学技術振興機構（JST）研究開発戦略センター（CRDS）では、JSTの研究開発戦略を立案するとともに、今後我が国が取り組むべき重要な研究開発領域、研究課題、研究開発システム等について広く提言を行っている。この提言は、JST 戦略的創造研究推進事業における研究開発領域の設定などに活用されるとともに、政府の各種施策にも反映されている。こうした提言をまとめるにあたり、CRDS では技術分野の俯瞰を目的とした「俯瞰ワークショップ」や、重要テーマの研究開発戦略を検討する「科学技術未来戦略ワークショップ」を開催しており、本ワークショップ「中低温域作動の革新的反応と材料」は、上記「科学技術未来戦略ワークショップ」に位置づけられる。

1.2 趣旨説明/ワークショップ課題設定

本ワークショップ開催の目的は、化学品合成やエネルギー変換・利用における化学反応について、電気化学、触媒化学、固体イオニクスを融合させた新しい化学反応方法を導入していくことの意義や役割を認識することである。また、専門家との議論を通じて、化学反応に係る研究領域の現状や、国として研究投資を重点的に行うべき課題を広く俯瞰するとともに、研究を支援する際の方策について検討することである。

化学反応は化学品合成などの物質生産のみならず、燃料製造や燃焼などのエネルギー変換・利用など、我々の生産・消費活動のいたるところに存在する基本的な現象である。この化学反応を適切に制御・操作することは非常に重要であり、これを実現するための研究開発が持続的に行われてきた。

近年目覚ましい成果が見られる燃料電池は燃焼に固体イオニクスによる電気化学反応を用いることで化学エネルギーを直接電気として取り出す新しいエネルギー利用であり、国の研究開発や実用化への支援策がうまく機能した事例と言える。その一方で、化学品合成など燃焼以外のさまざまな化学反応、たとえば化学品合成の反応などに固体イオニクスによる電気化学反応を適用する研究開発はまだ緒についたばかりであり、研究事例も水電解など限定的なものとなっている。化学品合成などの化学反応においては反応速度のみならず、目的生成物への高い反応選択性が求められることや、吸熱反応のように必ずしも自発的に進まない反応が存在するなど、熱力学的平衡や反応速度論的制約による課題がある。これらの技術課題は燃料電池分野のように大きな発熱反応で自発的に完全酸化まで進む反応を利用する場合とは異なるものである。

工業的に主流である固体触媒を用いた化学反応では低温の場合、反応速度が遅いことが問題となり、高温の場合、熱力学的平衡に近づき反応選択性に問題がでてくる。このため反応速度と反応選択性の両立の観点からは一般的に反応条件が中低温領域であることが望ましい。このことから上記の技術課題については、中低温域で触媒化学反応と電気化学反応を融合させた化学反応方法により触媒機能を最大限活用するとともに、自発的に進まない反応については熱のみならず電気化学的に反応を駆動させることで解決できることが考えられる。またこのような化学反応方法がさまざまな化学反応に適用可能になれば、化学品合成における効用のみなら

ず、吸熱反応を利用して熱を化学エネルギーとして貯蔵できるなど、エネルギー高度利用における熱・電気間の相互変換技術として活用できることも考えられる。しかしながら現時点ではこのような研究はほとんど行われていないのが現状である。この研究空白領域の最大の理由は中低温域で作動する固体イオニクス材料が実用化されていないことによる。

本ワークショップのテーマは、CRDS が発行した「環境・エネルギー分野の俯瞰報告書(2013)」に記載されている以下の3つの研究開発領域に由来する。

- ①革新的電気化学的反応器の基盤技術
- ②吸熱反応による排熱回収のための低温作動型触媒
- ③中低温熱利用基盤技術

ここでは、産業界における膨大に存在する中低温排熱を吸熱反応により化学エネルギーとして物質変換して回収し、再利用することで低炭素社会へ貢献することを目的としている。吸熱反応は自発的に進みにくい反応であることから、なるべく低温でも反応が進みやすい反応を選ぶとともに、高活性の触媒開発、電気化学的な方法による反応駆動のアシストなどが必要となる。このためには、前述の触媒化学と電気化学が融合した化学反応方法の確立が必要となると考えられる。

以上のことから本ワークショップでは、この研究開発の空白領域に対して、以下の着目すべき課題を設定した。

- 1) 固体イオニクスによる電気化学反応での触媒作用の高性能、高機能化に関する技術ポテンシャルと基礎的研究課題
- 2) 中低温域作動の固体イオニクス材料の研究開発状況およびその研究課題
- 3) 新規化学反応方法への期待や今後考えられるニーズと課題
- 4) 新規化学反応器による吸熱反応を用いた中低温熱の利用(エクセルギー再生)へのニーズと課題
- 5) 研究コミュニティの候補となる人材

本スコープでは、触媒化学、電気化学、固体イオニクスの研究領域が深く関係している。これらの研究領域は全て、界面・表面におけるイオンと電子の電荷移動という現象についての研究領域であり、共通した研究対象となっている。このため、本テーマの研究を進めるにあたっては、触媒化学、電気化学、固体イオニクスの研究領域の融合とそれによる研究促進も重要になると考えられる。このため本ワークショップでは、上記課題に加え、これら研究領域の融合の可能性、研究を推進する上での分析技術等についても議論する。

本ワークショップについて

「中低温域作動の革新的反応と材料」

1

- 目的
 - 化学品合成やエネルギー変換・利用時における化学反応について、電気化学、触媒化学、固体イオンクスを融合させた新たな化学反応方法を導入していくことの意義・役割の認識
 - 化学反応に係わる研究領域の現状、また国として研究投資を重点的に行うべき課題を、専門家との議論を通じて広く俯瞰し整理する
 - 研究を支援する場合の内容や方策を整理

本ワークショップのスコープ(テーマ)

「中低温域作動の革新的反応と材料」について

2

- 環境・エネルギーユニット俯瞰報告書(2013年発行)で、重点開発領域として挙げられた以下の3領域に関連したテーマ
 - 革新的電気化学的反応器の基盤開発
 - 吸熱反応による排熱回収のための低温作動型触媒の開発
 - 中低温熱利用基盤技術

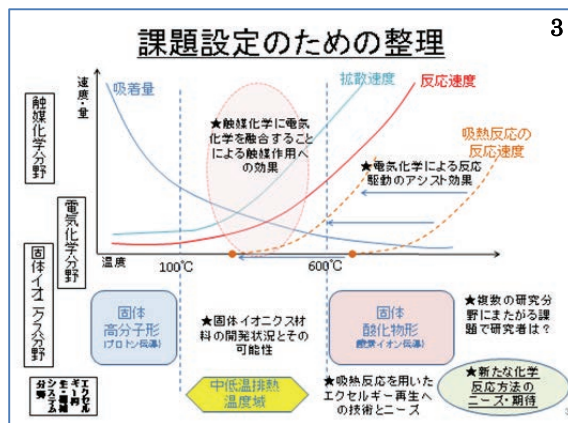
スタート時のスコープ

電気化学的反応器
・ 触媒活性・選択性向上
・ 熱+電気による反応駆動

吸熱反応による排熱回収
・ エクセルギー再生
・ 熱+電気変換技術

省エネルギー・高効率システム化による低炭素社会への貢献

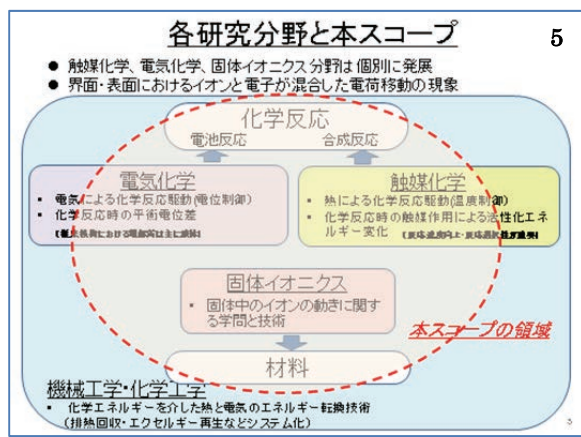
膨大な中低温排熱(産業界で1EJ程度)の存在



課題設定

4

- 本スコープにおける課題設定
 - 電気化学、固体イオンクスを融合させることによる触媒作用の高性能、高機能化に関する技術ポテンシャルと基礎的研究課題
 - 中低温域作動の固体イオンクス材料の研究開発状況およびその研究課題
 - 新規化学反応方法への期待や今後考えられるニーズと課題
 - 新規化学反応器による吸熱反応を用いた中低温熱の利用(エクセルギー再生)へのニーズと課題
 - 研究コミュニティの候補となる人材



2. セッション1 革新的化学反応・材料の技術に関する話題提供

2.1 エネルギー物質の電気化学的変換

～熱力学的考察と関連する材料開発状況について～

菊地隆司（東京大学大学院工学系研究科 化学システム工学専攻 准教授）

私はエネルギー変換の材料を扱っており、その中でどういう反応が電気化学的に進めるとエネルギーの面で得になるかということを考えてきた。燃料電池というのはイオンが通る電解質と電気化学的反応が起きる電極がその両端にあり、水素と酸素から燃焼の自由エネルギー変化分を発電する。 $\Delta G + T\Delta S = \Delta H$ という式を考えると、自由エネルギー変化 ΔG は電力として取り出せるが、 $T\Delta S$ のエントロピー項は熱で出入りする。通常燃焼してから発電を行うと最初に熱エネルギーになり、その段階で仕事に変換できる部分は減る。以下エネルギー変換ダイアグラムを使って話を進めたい。

反応というのは温度が上がると速度が向上し平衡に近づくため、選択性を出すのが非常に難しい。低い温度だと反応速度が小さく、反応しにくい。よってちょうどいい温度のところで反応させたい。化学反応の ΔG を仕事として取り出せるが、これを通常の触媒反応で進めると自由エネルギーの項とエントロピーの項が一緒になって ΔH の熱が出入りする。電気化学的に反応させるとこの ΔG というのは仕事として取り出せて、熱は仕事とは別に出入りできるため、電気化学的に行う意味がある。

エネルギー変換ダイアグラムにおいて、燃料電池発電と水電解、すなわち発電とその逆の反応を考える。まず発電のほうから説明すると、水素と酸素が量論比の2:1であるときの発熱量が286 kJ/molである。環境状態になるまでに発電できる量は ΔG が237 kJ/molであり、水素酸素の燃料電池だと、この ΔG が電気として取りだせる最大値になる。したがって、エクセルギー率としては237を286で割った0.82くらいの値になる。電力はエクセルギー率が1であり、すべて仕事に変えられる。環境温度にある水に電力を与えて電気分解し、水素と酸素に戻すというのはこの反対の方向になる。この際、温度を変えることで投入すべき電力量が変わる。25℃で水を電気分解する場合は、電力としては237 kJ/molが最小となるが、高温で水電解をすると、それだけ電力が少なくて済む。温度が変わったときにどのように取り出せる仕事が変わるかというのがGT線図である。 ΔH と ΔS の符号の組み合わせによって4種類に分かれる。 ΔG が負になると自発的に反応が進み、水の電気分解では ΔH は正のため低温では反応が進まず、 ΔS は正であるので温度を上げていくと分解するようになる。つまり、水電解の場合は温度を上げていくと ΔG で加える仕事が減少する。

このような観点でエネルギー物質の変換についても考えることができる。一つの例としてメタンを完全燃焼よりも少ない酸素の量と反応させて、一酸化炭素と水素の混合ガス、すなわち合成ガスと呼ばれる混合ガスをつくるケースを考える。これは ΔH がマイナスであるので発熱反応である。エネルギー変換ダイアグラムから見ると、メタンと酸素は環境状態から考えて890 kJ/molの熱量を持っていて、そのうち832 kJ/molが仕事として使えることになる。部分酸化反応により一酸化炭素と水素に変化すると熱量は35 kJ/mol減り、エクセルギーは87 kJ/mol減少する。この場合、エクセルギーの変化量の方が熱量の変化よりも大きいので、任

意の温度の熱エネルギーとしてこの熱量の変化を発生させることができる。例えば $1,000^{\circ}\text{C}$ の熱として発生したとすると、 $1,000^{\circ}\text{C}$ の熱エネルギーはエクセルギー率が 55% くらいなので、このうちの 55% が仕事として取り出せる熱エネルギーとなる。もし、より低温で発熱反応を行うと、出てくる熱エネルギーのエクセルギー率が低いことになり、エクセルギーから見て損失が大きくなる。したがって、発熱反応はできるだけ高温に進めた方がよい。一方、電気化学的に行う場合、酸化物イオン伝導体を使って酸化物イオンでこのメタンを部分酸化することができる。すると、発電もできて電気も取り出せて熱エネルギーも吸熱できるということになる。九州大学の石原先生が $1,000^{\circ}\text{C}$ でメタンの電気化学的部分酸化を発表しており、かなり電流密度も大きい結果となった。出力として 700 mW cm^{-2} 位が出ており、温度が上がっていった酸化物イオン伝導性が上がると転化率も上がるという興味深い結果を報告している。このように得られた合成ガスから FT とかメタノール合成をして燃料に変えた場合、発熱反応であり、そんなに温度が高くないので、この熱エネルギーをうまく組み合わせて吸熱させると、メタンと酸素の酸化反応で電気を取り出しつつ液体燃料も作ることができる。ここで用いる酸化物イオン伝導体というのは非常に活性化エネルギーが大きい分子であるから、温度が低くなっていくと伝導度が大きく下がる。最近アパタイト系などで伝導度が高いものが報告されている。Goodenough などの報告だと 500°C とか 600°C で 400 mW cm^{-2} といった性能が出ており、燃料電池として動いている。

アンモニアの合成は、工業的にはハーバーボッシュ法で窒素と水素からつくられるが、直接窒素と水蒸気から電解してつくるという検討もある。この場合プロトン伝導体を使うが、対極側に水蒸気を供給してプロトンが電解質を通過し、電極で窒素の水素化が進む。触媒反応では非常に高圧が必要であり、また温度が上がっていくと ΔG が正のほうに増加し電気化学的に進めようとする電解電圧が高くなってしまいうため、できれば $200^{\circ}\text{C} \sim 400^{\circ}\text{C}$ くらいの温度で行いたい。現在はプロトン伝導型電解質で皆が行っているが、アンモニア生成速度が $10^{-9}\text{ mol s}^{-1}\text{ cm}^{-2}$ のオーダーで低い。この反応に適した温度域で作動できる電解質がないことがネックとなっている。 $200^{\circ}\text{C} \sim 400^{\circ}\text{C}$ くらいで作動する電解質の候補として、硫酸塩やリン酸塩、ヘテロポリ酸塩などが考えられる。これらの電解質よりも温度が高いところでは、リン酸が 1 個縮合したようなピロリン酸塩などが候補となる。電極触媒も現在はパラジウムとか銀であり、おそらく電極の反応サイトが少ないために生成速度が遅いので、適した電極触媒を用いることでより高い生成速度が期待される。最近報告があったエレクトライド担体にルテニウムを担持した触媒の場合、担体の電子がルテニウムの粒子の表面の電子状態を変えたり、それからルテニウム表面を被覆している水素を抜く機構があるといわれる。よって、電気化学的に例えば電位を変えて電極表面のポテンシャルを変えたり、電流を変えたり、触媒の表面の状態を制御することで、何か特異的な効果が出ないかと期待される。

質疑

Q：メタンの部分酸化から C_1 合成のところで、例えばメタンの部分酸化でメタノール合成を低温で一段で可能なのか？

A：それだとメタノールと熱が出るという絵しか描けない。電気化学的にやったときにうまくいスキームになるかはわからない。

Q： CO_2 と水蒸気から水素化で一段でメタンが合成できないか？

- A：トライはされているが、余り成績はよくない。過電圧が大きくなることによる損失も大きくなる。電気化学的に行うなら、水電解で作った水素と CO_2 を反応させれば触媒的に簡単で非常に速い。
- Q： CO_2 、 H_2O で一段でメタノール合成、メタン合成を進めようとする、当然 CO とか副生成物もあるが、何か電極を選ぶと電極の特殊な触媒反応とか、吸着を選択的にできるなどの可能性はあるか？
- A：すでに我々が触媒的には実証してきた。 CO が吸着するのは金属の表面なので、 CO の反応速度が速くなれば生成物はすべてメタンになる。逐次反応の中の律速段階を変えようような触媒をデザインすると全部メタンになるような触媒は可能である。よって電極でも同様のことが狙える。
- Q：普通のナフィオンとかを使った燃料電池も実は起電力の 1.25 V を出すのが難しい。電極の表面反応が、吸着種の安定層をつくっているため損をしているとか、あるいは 4 電子反応が同時にできず逐次反応になるのでエネルギーの損とか得とかができるといわれる。従来 1 電子反応しかできなかったものを数電子反応を一遍にやる電気化学反応の世界というのはおもしろいと思う。
- A：おっしゃるとおりである。吸熱反応のいいところは、そういった過電圧分を、例えば電流が流れると出るジュール熱を反応系の中で吸熱させて、といったことも可能である。
- Q：非ファラデー電気化学的触媒活性（NEMCA）というのは、いわゆる電流は流れないのか？
- A：現象論としてはファラデー則に従わずに流した電流よりたくさんの分子が反応する。反応している中間の状態が、例えば反応で越えなければならない活性化エネルギー、要はかさ上げしたような状況になって、通常の触媒反応だと越えなくてはいけない活性化エネルギーよりも小さくなって非常に反応速度が上がる。自己触媒反応が起こっているなどが提唱されるが、統一的な理解は進んでいない。電気化学的に大量のフラックスが流れているところで起こる表面の再構築が重要といった議論が起こり始めていて、ある特定のイオンだけが大量に流れるような状況に置くと、表面の状況が普通の熱的平衡とは違った状態になって、それが非常に活性の高い表面をつくるという議論が出始めてきている。触媒反応の場合、平衡状態まで到達できるくらい反応速度が速ければ何も問題がないが一般には速度が遅いので、その遅い中でさらに律速段階にあるものをどうやって引っ張り上げるかということにポイントがある。
- Q：過電圧については、実際にやはり工業化するとなると多分そこが非常に大きな問題となるのではないかと。触媒とプロセスはアプローチする土壌から考え方が違い、この辺の融合をしていかないと実際に非常に大きな装置をつくる際のハードルが上がるのではないかと。
- A：固体イオニクスの研究者と触媒の研究者のコミュニケーションが重要である。固体イオニクス分野で、例えばエネルギー変換のような非常に扱う量が多い領域にも目が向くとよいのではないかと。
- Q：部分酸化において酸素を酸化剤に使った話が出ているが、 CO_2 を使った部分酸化、ドライリーフォーミングなどは例がないか？ CO_2 を資源化するというのは多分結構大きなインパクトになる。ほとんどエネルギーの出入りがなく、例えばメタンの使用量を減らし

て CO_2 も資源化して有用なケミカルをつくることは計算上可能である。

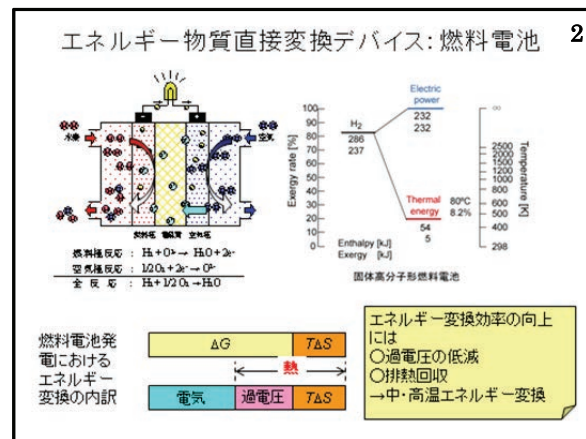
A：現在のところ検討していない。 CO_2 の場合だと、酸化物イオン伝導体を用いることになり、酸素が引き抜かれる電極側でカーボン析出が起こりやすくなる方向になるので、やはりプロトン伝導体で CO_2 を還元し、さらに化学反応を進行させてという方向でやっていかないといけない。

1

エネルギー物質の電気化学的変換

～熱力学的考察と関連する材料開発状況について～

東京大学大学院工学系研究科
化学システム工学専攻 菊地隆司



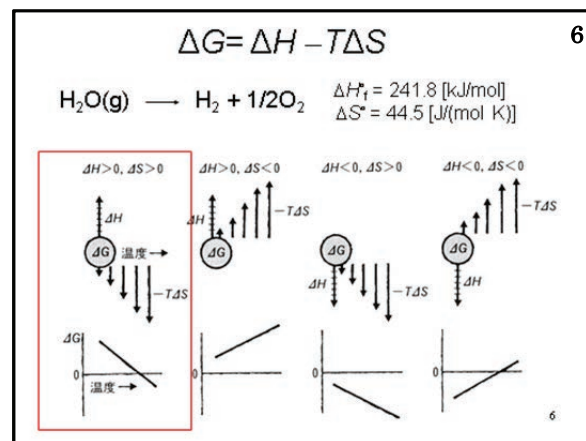
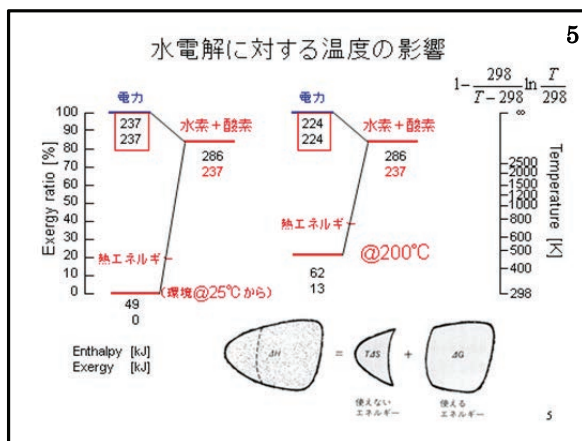
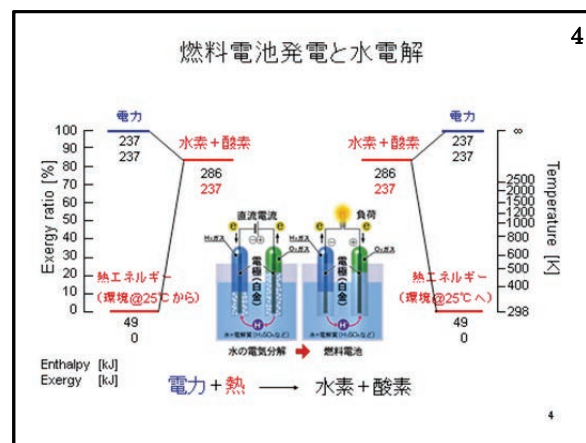
3

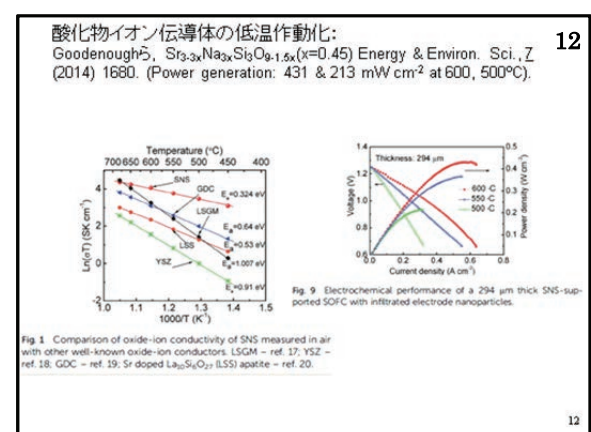
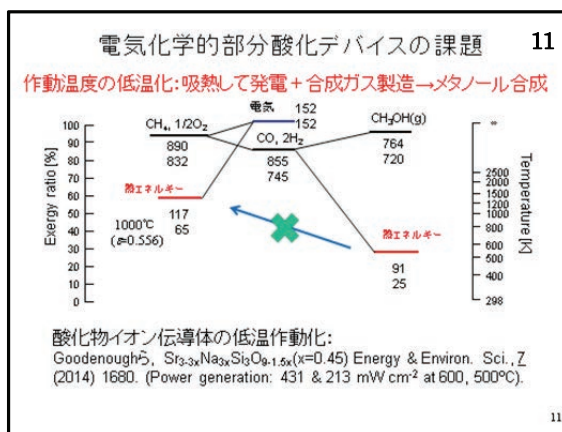
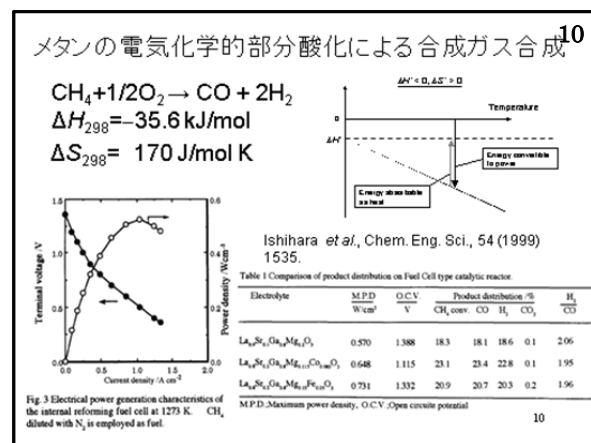
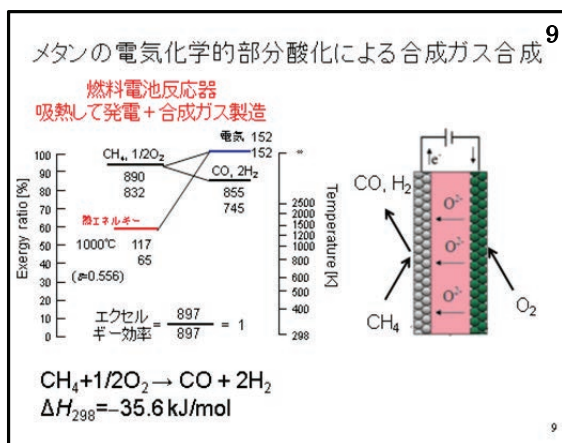
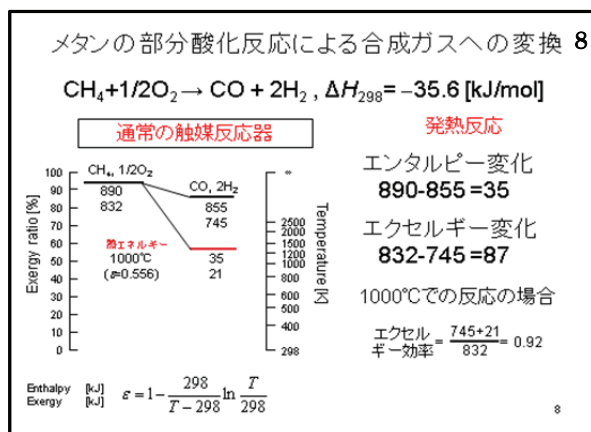
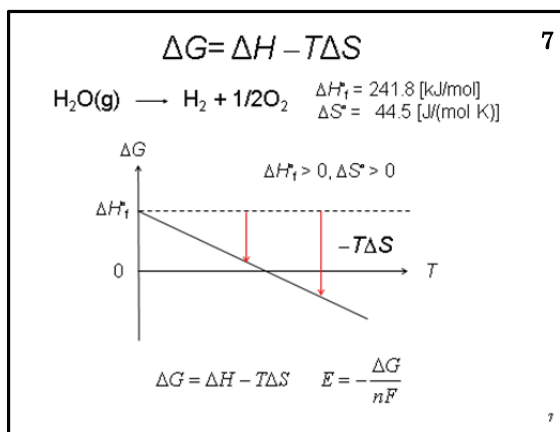
中温領域での電気化学的変換の意義

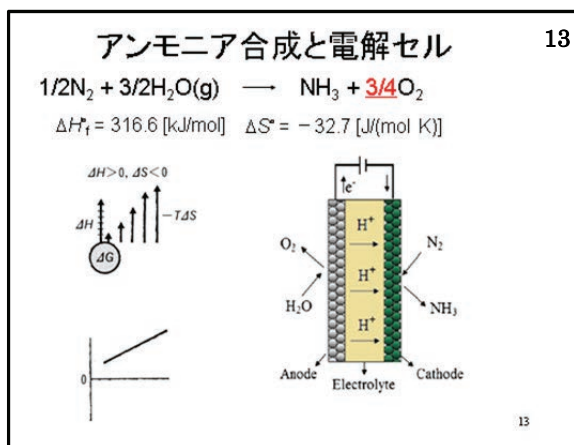
カソード 電解質 アノード

多孔質電極

- 化学反応の ΔG と $T\Delta S$ を制御
- 高温では反応は平衡に達してしまい、選択的に反応を行うのは困難
- 触媒の速度論的効果の影響が大きい
- NEMCA効果(非ファラデー電気化学的触媒活性化)





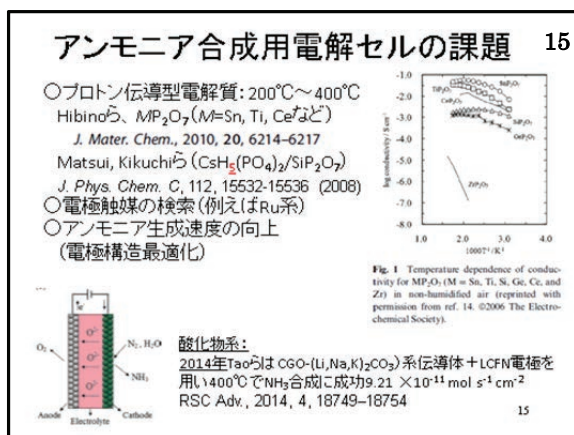


アンモニア電解合成レビュー

IA. Aksamov et al., J. Solid State Electrochem. 13 (2011) 1845-1859

Proton Conductor	Electrolyte Cell	Temperature (°C)	NH ₃ Formation rate (mol s ⁻¹ cm ⁻²)	Reference
Protonic type	H ₂ , Pd (BCV), Pd, N ₂ , NH ₃ , H ₂	570	4.5 × 10 ⁻⁶	[12]
	SCV	570	1.6 × 10 ⁻⁶	[14]
	SCV	570	9.1 × 10 ⁻⁷	[17]
	BCVN	620	1.42 × 10 ⁻⁶	[15]
	BCZN	620	1.82 × 10 ⁻⁶	[16]
	BCNN	620	2.16 × 10 ⁻⁶	[15]
	BCS	620	5.23 × 10 ⁻⁶	[15]
	BCNS	620	5.82 × 10 ⁻⁶	[15]
	LSGM	520	3.37 × 10 ⁻⁶	[13]
	LSGM	520	1.6 × 10 ⁻⁶	[16]
Phosphate type	H ₂ , Ag-Pd (LSGM), Ag-Pd, N ₂ , NH ₃	520	2.53 × 10 ⁻⁶	[16]
	LSGM	520	2.04 × 10 ⁻⁶	[16]
	LSGM	520	1.89 × 10 ⁻⁶	[16]
	BCOO	480	4.63 × 10 ⁻⁶	[14]
	BCVO	480	6.2 × 10 ⁻⁷	[16]
	BCVO	480	3.09 × 10 ⁻⁶	[15]
	BCV	500	2.1 × 10 ⁻⁶	[16]
	BCV	500	4.1 × 10 ⁻⁶	[16]
	BCV	500	3.75 × 10 ⁻⁶	[16]
	BCV	480	2.89 × 10 ⁻⁶	[16]
Polymer type	H ₂ , Ag-Pd (ECG), Ag-Pd, N ₂ , NH ₃	520	2.0 × 10 ⁻⁶	[14]
	ECG	520	1.3 × 10 ⁻⁶	[16]
	ECG	520	2.0 × 10 ⁻⁶	[16]
	ECG	520	2.0 × 10 ⁻⁶	[16]
	ECG	520	2.0 × 10 ⁻⁶	[16]
	ECG	520	2.0 × 10 ⁻⁶	[16]
	ECG	520	2.0 × 10 ⁻⁶	[16]
	ECG	520	2.0 × 10 ⁻⁶	[16]
	ECG	520	2.0 × 10 ⁻⁶	[16]
	ECG	520	2.0 × 10 ⁻⁶	[16]

14



2.2 触媒反応と電気化学の融合による新電気化学プロセスの開拓

山中一郎（東京工業大学大学院 理工学研究科物質科学専攻 教授）

固体触媒を中心に研究してきた私の師匠の元で、電気化学をやり始めた。つまり触媒から電気化学に転向した経緯があり、現在の私の専門は電気化学がメインになっているが発想や考え方は固体触媒に基づいている。有機電解合成という分野があり、これは有機化学反応を酸化試薬だとか還元剤の代りに電気化学ポテンシャルを使うものである。これらは H 型セルというガラスセルを使って、作用極と対極、それから溶媒を使って電位をかけて電解合成する。この際、電極自体は板や棒、線といった固体を電極として使う。一方電気化学でも燃料電池では、ナフィオンとか酸素イオン伝導体といった電解質膜の両面に電極をつけて燃料電池反応を行う。実はこの同じ電気化学の分野でも両方の領域の研究者はほとんど接点がない。

燃料電池のセルを見たときに単に水素と酸素を反応させるのではなく、ここの電極と電解質の接合体、つまり電気化学ユニットが成立しているので、水素酸素以外のガスを流したらいろいろな有機合成反応が進むのではないかと、溶媒を用いずに単純に純粋な基質を持ってきたら電気化学反応が進むのではないかと考えた。エチレンと酸素を反応させてアセトアルデヒドをつくる反応は、塩化パラジウムと塩化銅、これがレドックス触媒で反応することで部分酸化が進むことが知られる。パラジウムの 0 価と 2 価、銅の 1 価と 2 価の酸化還元が回ることによってエチレンが酸化されアセトアルデヒドとなり、電子が流れて酸素と反応して水になる。抜けてきたプロトンは、水溶液中を移動する。こういったメカニズムで考えたときに、パラジウム電極を設置し、エチレンと水、酸素を入れてエチレン酸素の燃料電池を組み立てると部分酸化が進んで、アセトアルデヒドが選択率 95%以上で生成する。この際に電極の触媒特性の差が明確に出る。プロピレンで同じことを行くとアクロレインができ、さらに電位を高くするとアセトン選択性が上がる。このように電位を変化させることでワッカー反応と π アリル酸化反応をスイッチングすることができることを見出した。電極上のパラジウムがちょっとバイアスをかけると 2 価が安定になり、ワッカー反応によってアセトンが出てくる。回路短絡の場合には 0 価が安定なので、 π アリル酸化でアクロレインが出てくる。

プロピレンのエポキシ化については、リン酸膜を使って電圧をかけて、水の電気分解を進める際に、うまく電位をコントロールすると中間の酸化状態の酸素が発生し、これがプロピレンと反応してプロピレンオキシドとアセトンが生成する。

このようなことが一度実証できるといろいろな反応への適用が可能となる。アルカンの酸化だとかアルコールのカルボニル化、ベンゼンからフェノールとか、あるいは水素酸素からの過酸化水素合成、それから CO_2 の還元、メタン、あるいは一酸化炭素の選択合成、こういうことが可能になる。

重要なのは電極触媒と電解質の選択である。メタノールのカルボニル化反応においては、触媒反応と同じようにやはりパラジウムが有効で、パラジウム電極を使うと電気化学的に炭酸ジメチルが優先的に生成するが、金を使うと炭酸ジメチルが出来ずにシュウ酸ジメチルが生成する。この当時、金電極にメタノールのカルボニル化活性があることは知られておらず、金の触媒作用について研究を行った。金を活性炭に担持したアノードを使い、メタノールのカルボニル化を行ったときの電位と生成物の生成速度を検討した場合、 CO の選択性から見ると電位を変えることで大きく選択性をコントロールできた。この際、電位が低いときには金は 0 価のま

までメタノールがカルボニル化し 2 分子間の反応でシュウ酸ジメチルが出てくるが、電位を高くすると金粒子の一部が 3 価に酸化され、量論的な反応が起きて炭酸ジメチルが生成する。電位の制御で担持金属の酸化状態の制御が可能であり、それがダイレクトに生成物の選択性に効いてくる実証例だ。

こういった反応が今まで、なぜ見つかっていなかったかと言うと、電気化学の研究者は粉体触媒を電極に用いることはなく、パラジウムの棒や線、つまり異常に巨大なパラジウムを使っていたためにこの反応が進まなかった。このことは還元温度を変えて金属粒子径を変えた場合の結果からも実証済みである。

有機物の活性化だけではなくて酸素分子自体を電極で活性化して、中間的な酸素の状態を電極の上につくることができたら、酵素反応と同じことが進むはずである。ベンゼンからフェノールだとか、あるいは究極的にメタンからメタノールだとか、そういった反応を起こせる可能性がある。

他の例として、シクロヘキサンの酸化では、シクロヘキサノールが選択的に生成する。また、工業的に非常に重要な酸化剤である過酸化水素をダイレクトにつくこともできる。過酸化水素は工業的にはヒドロアントラキノンと酸素を反応させて化学量論的に過酸化水素をつくり、その後生成したアントラキノンに水素で水添して元に戻す形でつくっている。材料は水素と酸素だけだが、大量の物質循環を伴い莫大なエネルギーを消費している。我々は、水素と酸素をセパレートしたまま電極を工夫すれば過酸化水素が生成すると考え、燃料電池セルで片方に塩酸水溶液を入れて反応させた。過酸化水素を酸で安定化させたかったためである。その結果、初期の選択性は 100% であるが、過酸化水素が溜まってくると効率が下がり、24 時間反応させて最大濃度 0.2%、電流効率、水素の選択率は 20% 程度であった。次にカソード側にイオン交換水を使い、かつ電極をわざと半分だけ露出させると過酸化水素が出やすいことを見つけた。電極のほうもコバルト TPP というポルフィリンを熱分解した触媒が効くことを見つけた。0.05 重量% の TPP のカーボンファイバー、これを 1,073 K で熱分解した触媒を使うと、効率もまだ十数% であるがかなり意味のある速度で過酸化水素がたまる。ここで水は必要なのかということを考えて、水がない場合、両方水を張った場合、反対側に水を張った場合と比較したら、ケースによっては過酸化水素の生成速度が 5 倍以上に上がり、濃度も優に 10% を超えて効率も 40% くらいと高いことがわかった。この手法でもって触媒の最適化を行うと、触媒調製の温度に過酸化水素の生成速度、それから電流効率が大きく依存した。1,023 K という非常に高い温度で熱分解しコバルトの担持量を 0.05% と非常に少ない量にすると過酸化水素が多量に生成した。この際にコバルトと窒素の配位数は本来の 4 から 2 に低下し、コバルト NN という活性種が活性点として働いている。この上で選択的に酸素が 2 電子還元されて過酸化水素が生成する。プロトンが流れるときに配位水と一緒に移動してくる。ここで過酸化水素が生成するが外に流れ出ないと分解してしまう。よってこの水は分解抑制として重要である。今現在、21 重量%、効率で 68% くらいの純過酸化水素水をダイレクトにつくことに成功している。

電極触媒と電解質をうまく使い、酸化剤と還元剤を組み合わせることによっていろいろな有用な有機合成の燃料電池反応を起こすことができる。また電位制御することによって触媒の酸化数を制御でき、結果的に反応生成物の選択性を制御可能なことが実証できた。酸素から過酸化水素も生成できるし、非常に反応性の高い活性酸素種をうまくつくることができる。また部分水素

化反応、それから CO₂ の還元に関しても適用が可能である。今後の課題としては、やはり電解質が限られていることである。中温域で使える電解質があれば、もっとおもしろい反応が実現できると考える。

質疑

- Q：水を半分セルに入れたら成績が向上するとのことだったが、加湿したガスでやったらどうか？
- A：思ったほど効果は出なかった。活性点上で過酸化水素は選択的に生成している。一番いいのは両方何も入れない条件であるが、生成した過酸化水素をいかに電極からリリースさせるのか、仕掛けが必要であり、これが課題である。
- Q：ナフィオンの場合、乾燥を避けて水をキャリアとして保持しておかないといけないので、それによる分極が大きい。電位で全部制御されているなら、アノード分極曲線とカソード分極曲線を分けて考え、それぞれの生成物に対して触媒がどのように作用しているかを混成電位で考えてはどうか。3端子法で電気化学測定をして、触媒電極の何が効いているかを議論されると非常にプラスになると思う。
- A：3端子法で、両方の電位の測定をしてどういう形になるのかというのはデータとしては持っている。過酸化水素合成に関しては圧倒的に酸素の反応のほうが遅いので、カソードの電位だけで速度と選択性は決まってくる。一番速度が大きく効率よく出るのは、水素発生が起きる手前であり、電位を下げていくとどうしても水素発生が避けられない。
- Q：ナフィオンの pH がものすごく低く、強酸性なので、むしろ pH が高いほうの電解質でやるとこういったことは改善されて、カソードの分極が小さくなってもっとたくさん反応する可能性はないか？
- A：おっしゃるとおりである。実際に電極のカーボンに塩基性の物質を混ぜたりすると、過酸化水素の選択性がよくなる。ただ、塩基性のものを電解液として用いるとナフィオンとの中和が起こるため、電解質自体をいじることができればこの反応は良い方向に進む可能性がある。過酸化水素合成に関してはアニオン交換膜を使ったことがあり、反応が進むが過酸化水素がアニオンになってイオン交換膜を透過してしまう。ナフィオンを使った際のメリットとしては、過酸化水素自体の透過がかなり抑えられることである。また、NaOH 電解質とかを使うと 8%とか 10%くらいで固体のパeroxideが析出してくる。
- Q：電流密度がどのくらいまでいくと工業的に有意義になるのか？例えば 1 桁上げればいいのかそういう話だったら十分にまだ反応場の設計で可能な気がするが。
- A：速度としてはもう十分である。電流密度で 200 mA/cm² くらいの電流が流れた状況で過酸化水素ができ効率 70%くらいであるため、計算上は工業的に全然問題ない。問題はスケールアップである。普通の触媒反応はスケールメリットがあるが、膜反応はスケールメリットがほとんどないので、結局ナンバリングとなる。そこに踏み込めるかどうかがかギである。
- Q：膜の中に電極を分散させればいいのか？
- A：電極の 3 次元構造というのは私たちは手を出せない。触媒はベースの電極としてカーボ

ンファイバーの電極があり、その上にコーティングしている。そのコーティングした面とナフィオン膜を接着しているので、ごく界面だけで反応がいく。ただその界面の縦方向というか3次元の構造をちゃんと制御すればもっと速度が上がるはずである。

C：恐らく膜の中にも電位分布があって、燃料電池の場合だと膜の中で実は過酸化水素が出てきているというのが最近定説になっていて、白金が膜の中に溶結されたものが析出して、そこがコアになって反応するといわれる。

2014.10.10

1

「中低温域作動の革新的反応と材料ワークショップ」JST-CRDS

触媒反応と電気化学の融合による
新電気化学プロセスの開拓

東京工業大学
大学院理工学研究科 物質科学専攻 教授

山中 一郎

2

1. 燃料電池・三相界面電解法の特徴

多孔質電極(ガス拡散電極)を用いた三相界面電解法

a. 溶液がいらぬ
b. 生成物の分離が容易
c. 気体も反応電極である
d. 電位の制御により無触媒反応が進行
e. 触媒との組み合わせが容易

3

2. オレフィン酸化 (ワッカー反応)

$C_2H_4 + H_2O + PdCl_2 \rightarrow CH_3CHO + 2HCl + Pd^0$
 $Pd^0 + 2CuCl_2 \rightarrow PdCl_2 + 2CuCl$
 $2CuCl + 1/2O_2 + 2HCl \rightarrow 2CuCl_2 + H_2O$
 $C_2H_4 + 1/2O_2 \rightarrow CH_3CHO$
 全世界: 250万トン/年

ワッカー触媒
 Pd^{2+} によるエチレン酸化
 (O_2 は直接エチレンを酸化していない)
 O_2 は Cu^+ を酸化

4

2.1 燃料電池反応によるオレフィン酸化

Diagram of the Wacker oxidation mechanism

Idea of the Wacker oxidation by using fuel cell

5

2.2 Pd酸化数制御

$H_2C=CH-CH_3 + O_2 \rightarrow H_2C=CH-CHO + H_2O$
 $H_2C=CH-CHO + H_2O \rightarrow H_3C-C(=O)-CH_3$

Pd^0 : ワッカー酸化
 アノード電位(+0.2 V): 1.05 V
 $Pd^{2+}/Pd^0 = 1.0$ V
 アノード電位(short): 0.9 V
 Pd^0 : α アルド酸化

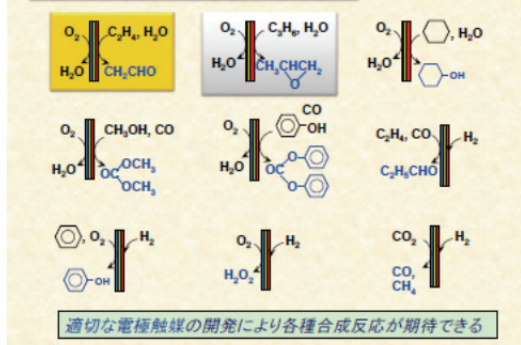
6

2.3 プロピレンのエポキシ化

Electrolysis of H_2O

2.4 燃料電池型合成反応の可能性

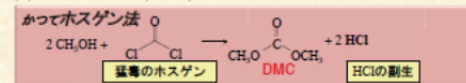
7



3. アルコール類のカルボニル化

8

(1) 炭酸ジメチル(DMC)：カルボニル化剤、ポリマー合成原料

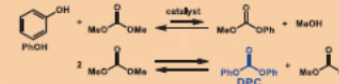


(2) 炭酸ジフェニル(DPC)：ポリカーボネート原料

(i) ホスゲン法



(ii) エステル交換法



3.1 メタノールカルボニル化 (Auアノードの発見)

9

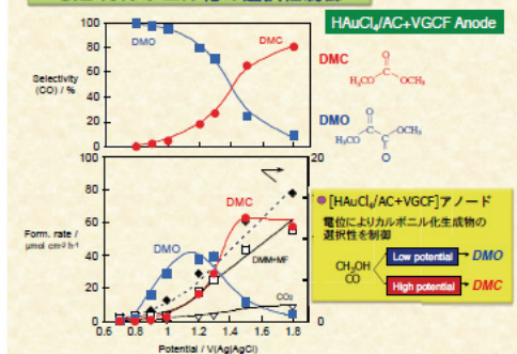
Formation rate of products / $\mu\text{mol cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ (curr. eff. / %)

M/AC + VGCF	DMC	DMO	I_a / mA cm^{-2}
PdCl ₂	58.6 (67.7)	0.2 (0.2)	4.6
HAuCl ₄	2.3 (5.1)	29.6 (65.1)	2.4
RhCl ₃	0 (0)	0 (0)	1.2
RuCl ₃	0 (0)	0 (0)	5.0
IrCl ₃	trace	trace	1.5
CuCl ₂	0 (0)	0 (0)	1.1
AC+VGCF	0 (0)	0 (0)	1.5

anode potential: 1.0 V (Ag/AgCl), CO 101 kPa.

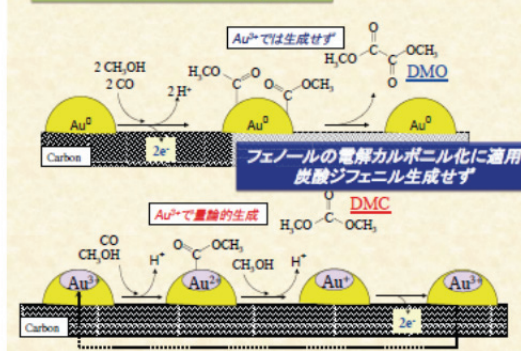
3.2 カルボニル化の選択性制御

10



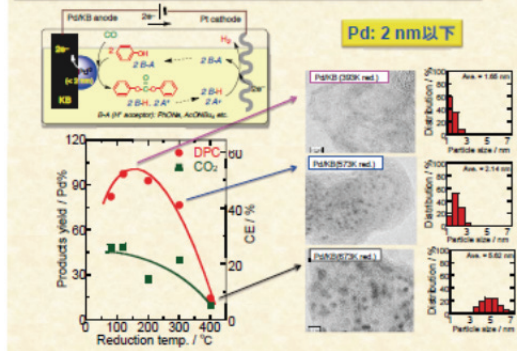
3.3 Au電極触媒の酸化数制御

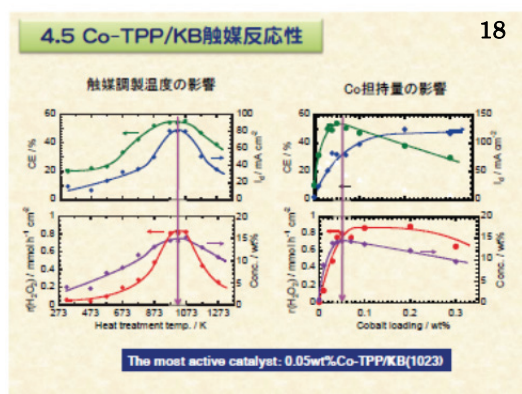
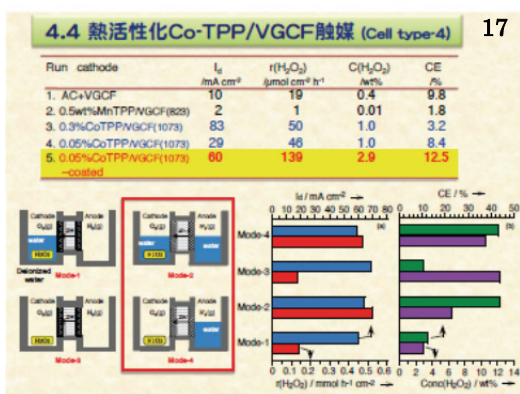
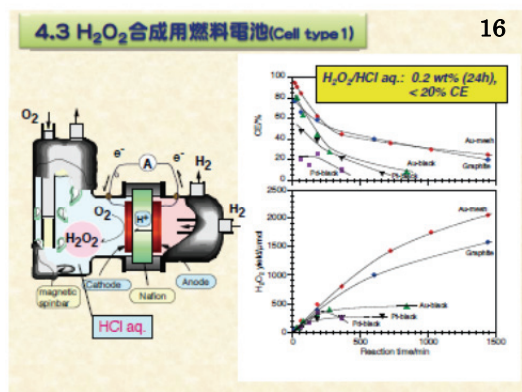
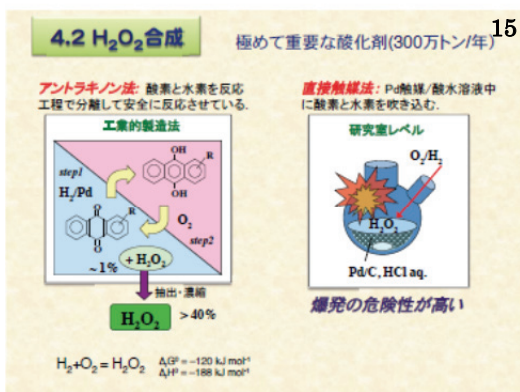
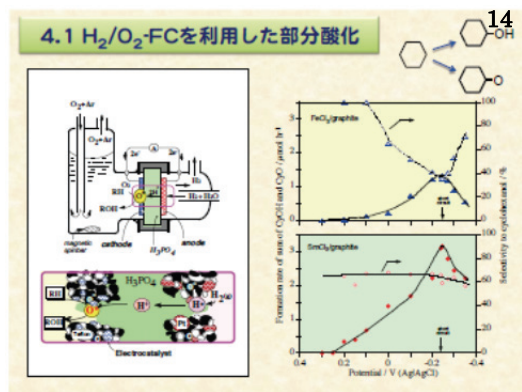
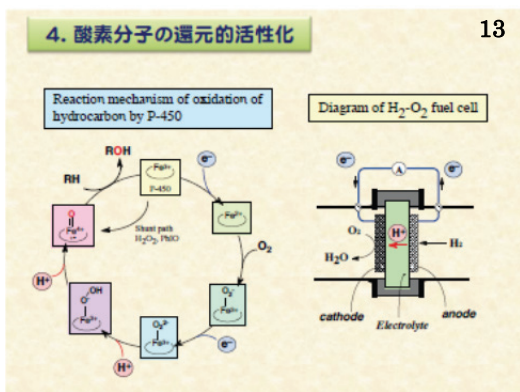
11

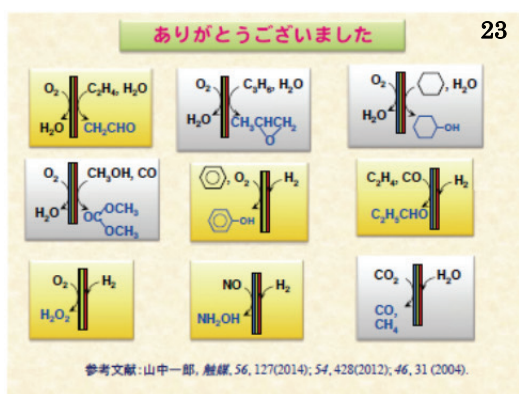
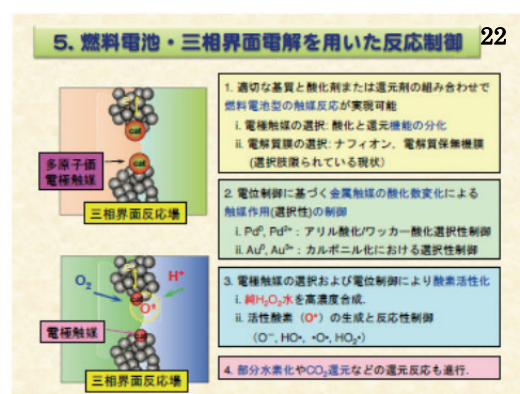
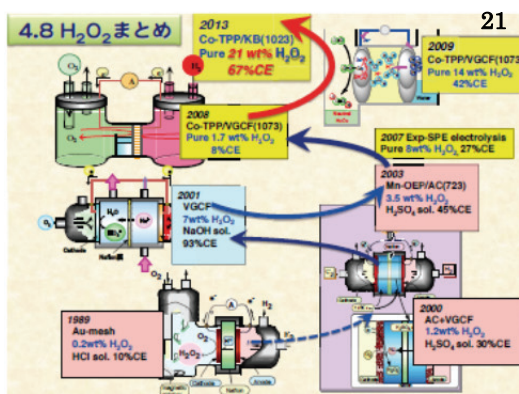
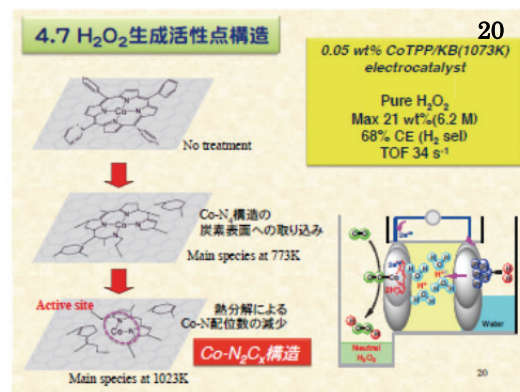
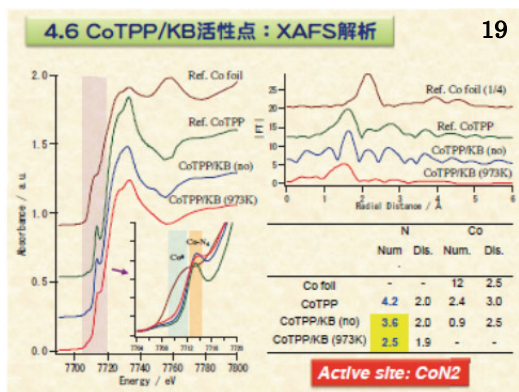


3.4 フェノールカルボニル化 (Pd/KB調製温度の効果)

12







2.3 中低温排熱を利用する高効率電解技術と物質転換

石原達己（九州大学大学院工学研究院 応用化学部門 主幹教授）

多くのエネルギーを日本は輸入しているが実際使われているのは 36.5%しかない。排熱の回収を等温プロセスで行うことができるとエネルギー損失が減るという点から、電解技術に注目してきた。製鉄所での熱の発生を例に考えると、捨てられている熱というのは中低温熱だけではなくて、高温の熱も結構有効に使われてなくて排出されている。高品位の熱があっても、熱の発生が間欠的であったり、次に使うステップが余りなくて使えないといった状況である。また、排熱が発生する箇所が分散していて、排熱を回収するにはコストが高過ぎるため捨てたほうが安いケースもある。これらの解決策として理想的なのは、小さくて分散型で熱をある程度とっておけるようなプロセスである。等温プロセスで回収して、それを別な形の化学エネルギーとしてとっておけるようなプロセスができるといい。

水蒸気電解とは、水を電解して酸素と水素をつくるだけだが、結構難しい技術である。太陽光から得られるような密度の低い電気エネルギーをうまく利用して、水蒸気を水素と酸素に転換して利用できればおもしろい。水蒸気電解の $T\Delta S$ と ΔG の関係（注： $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$ ）において、 $T\Delta S$ の項に環境排熱を取り込めれば、その分だけ消費電気エネルギーが減る。600℃ぐらいの熱を回収すると大体 30%ぐらいのエネルギーを排熱から回収して持ってくることになるので、水素をエネルギーキャリアとして考えれば、熱をキャリアする媒体にすることができる。

一方で熱源となる燃焼炉では、空気を使って燃料を燃やしているが空気中の酸素の 21%濃度からわずか 10%程度酸素濃度を上げただけで、燃焼効率が格段に向上することが知られる。水蒸気電解で同時に生成する酸素を用いて酸素富化燃焼を行うと、燃焼器の効率が向上し省エネ効果大きい。できれば 600℃以下ぐらいの排熱を利用して水蒸気電解をして、それで水素と酸素を高効率につくるようなセルができないかと研究している。電力は電流×電圧であるから、良い酸素イオン伝導体があれば電圧の低いところで電解でき、電解の電力を減らせる。使えなくなった熱が使えるようになり、出てくる酸素も使え、水素から電力などを得ることもできるため、エネルギーを時間と空間を越えて輸送することができる。従来の電解技術で検討されてきたイットリア安定化ジルコニアとホタル石型の酸素イオン伝導体の作動温度というのは 1,000℃と高く、原子力の高温ガス炉くらいしか使えない。一方我々は最近、鉄が入ったようなランタンガレート系のような材料で 500℃ぐらいでも十分な伝導が得られることを見出した。触媒の影響も非常に大きく、ニッケルに鉄を入れたような系はカソード性能がよくて、ファラデー則から考えた電流効率はほぼ 1 で水素と酸素をつくることができる。

温度が高くなればなるほど $T\Delta S$ の比は大きくなるので、低い電位で電解することができる。水の電気分解は理論的には 1.25 V で起こるが、それよりもはるかに低いところで電流が流れており、これは外部から熱を取り込んでいることによる。このような材料を 40 μm ぐらいの薄膜にすると、燃料電池としては発電性能がずっとよくなり、ほぼ理論電力がちゃんと出て、500℃ぐらいでも従来の現状の商用化されているセルとほぼ同じぐらいの出力を出すことができる。同じ材料で可逆的にセルは動き、電流密度が低いときには吸熱反応となるが、電流密度が大きくなると I^2R で熱が出て、出てくる熱と吸う熱が大体バランスする温度、つまり熱自立する温度があり、それが大体 1.35 V ぐらいになる。セルがいわゆる効率 100%でどのぐ

らの電流まで水素をつくることができるかを考えると、500℃で 0.2 A/cm² ぐらい、600℃で 0.6 A/cm² ぐらいであるから、従来のこの辺の電解技術で使われているセルと比べればはるかに性能が良い。そのまま CO₂ を水素化してメタンにしても有益である。メタンとして運んでメタンとして燃やせば $T\Delta S$ はほぼゼロであるので、損をするものが何もない。こういうやり方で仮にメタンというエネルギーキャリアに転換して運んで用いることができれば、損失が少なく有用である。高温では水素と CO のほうが熱力学的に安定だが、温度が下がってきて 400℃から 300℃ぐらいになってくると、メタンとしてセルから排出してくるので、低い温度でやる価値が出てくる。

低い温度で酸素イオン伝導を起こさせるというのがこれからは一つのキーワードになると思う。酸化物を薄膜にしていくと材料の中の構造において表面の影響が強くなって、本来のバルクとはちょっと違う構造をとる。そういう構造は、格子定数が伸びており、異常原子価が成立するため引張応力がかかったように見える。この結果酸素イオン伝導が上がるかということがイットリア安定化ジルコニアで理論的に予想されている。酸素イオン伝導は格子にたった 4% の引張応力をかけると大体 4 桁ぐらい伸びるという計算結果がある。最近イオニクスの分野ではこういう引張応力をかけてそれで格子を無理やりバルクからひずませて起こる酸素イオン伝導について注目されている。

Pr₂NiO₄ という欠陥ペロブスカイトにサマリウムドーブセリアをそれぞれ 100 nm の膜にして積層した場合、Pr₂NiO₄ に比べてサマリウムドーブセリアは格子定数が少し小さくて、積層されたサマリウムドーブセリアは格子が引っ張られる。結果として、どんどん薄くしていくと引張応力が大きくなり、酸素イオン伝導が上がっていく。従来材料に比べ約 2 桁～3 桁伝導度が上がっていて、酸素イオンは 300℃でも動くということを電気化学的に示唆する結果が得られている。4 層と 10 層を並べたセルをつくり、片方をセラミックの接着剤で封止して、それで電流を横方向に流し、イオン輸率を見積もった。その結果、ほぼ 1 の酸素イオン輸率が見積もられた。低温ではほぼ純粋な酸素イオン伝導が起こり、上から ¹⁸O を拡散させて酸素の拡散するイメージを深さ方向に SIMS で分析した結果、300℃にもかかわらず、膜の中は酸素で飽和しており、たった 30 分の酸素の拡散条件でも膜の中は酸素で十分満たされた。セリアは従来この低い温度ではほとんど酸素イオンが拡散しないが、このように引張り効果により低温でも非常に高速に酸素イオンが拡散する。サマリウムドーブセリアにおいても、ひずみをかけた膜というのは非常に酸素が拡散しやすくなった。この際に表面で O₂ の O への解離反応という反応が非常に高まっている。この膜の中ではセリアは 3 価が非常にふえて、酸素の解離活性が高いということと、それに伴い導入された欠陥の中を通して酸素が高速に拡散することがわかった。環境触媒で DPF でトラップしたパティキュレートマターの酸化除去では、ディーゼルの場合は排ガス温度が 250℃ぐらいで低いため、良い酸化触媒がない。現状はたまったものを酸化するのに燃焼温度を上げて酸化しているが、実は格子の酸素が動き回る材料を使うと、非常に効果がある。セリウム系の材料にランタムプラセオジウムを入れて酸素を拡散しやすくした材料のように、低温で酸素が動き回るような材料ができると、格子酸素は非常に完全酸化能が強くて、中温域では酸化反応を高速に進める触媒として機能する。もっと低い温度で使うと部分酸化に使うことができ、普通の反応では起こらなかったような新しい酸化反応触媒を起こすことができる。

低温での酸素イオン移動を実現するためには、ナノ薄膜を利用した異常原子価状態の酸素イ

オン伝導体というのは極めて有効で、興味ある現象が起こっている。低温で酸素イオン伝導が実現できると、燃料電池の高出力化のみではなく、多くの触媒反応や物質変換に興味ある展開が行え、新しい概念の触媒反応が実現できる。今後の展開が大いに期待できる状況にある。エクセルギーの再生にも適用できる反応系を組み立てることができると思う。

質疑

Q：スケラビリティはどうか？環境触媒とか小さい用途にはすごく使いやすいという気はするが、酸素の製造とかメタンをつくるとかそういうスケールでこういう材料系が組めるのか？

A：多分いきなりこれを鉄鋼分野とか、何万 m^2 という膜面積という世界に展開しようという無理があるが、燃料電池に使うようなスケールであれば既に薄膜型のものでかなりのところまでの大型化というのはできる。その技術をうまく展開してやればある程度の大きさのものまでは対応できる。

Q：中小型のエネルギー関係のプロセスか、環境関係の小型プロセスなら適用が可能と理解しているがそれより大きいところはどうか？

A：今のところは小さいところか。ただ、SOFC も数 MW というクラスが議論されてきており、モノづくりとしては不可能とは言えない。

Q：中低温の排熱としては、 400°C ぐらいは使える熱で、 300°C を切って 200°C とかの辺りは大量にあるが、どうしてもなく使えない熱で、使おうとするとコストばかりかかる。オンサイトで使えなくてほかだったらニーズがあるが、熱輸送のコストからどうしても難しい。水素の形でなかなか搬送・活用ができない部分をメタネーションしてメタンにすることによって、今のインフラをそのまま利用でき、非常に利用価値が向上する。いわゆるグリッドの電気というのは高く、とてもそれを使って水電解して水素、もしくは水蒸気電解して水素をつくと高く使えないので、使えないもしくは余剰電力みたいなものを使うとなると、オフサイトというか再生可能エネルギーが余っている地区でつくってまた搬送というのが出てくる。

SOFC がセラミクスということもあって、大きくしていくところに課題がある。紹介のあった技術はオンサイトで割と小スケールで使えるとは思いますが、実際には大型化していくときに、今いわゆる SOFC の世界でも課題になっているのは、セラミクスをつくるのはセラミクス屋さんで、利用するのは別のメーカーさんという組合せになる。

A：ご指摘のとおりで、こういう固体のリアクター、触媒反応器を考えたときに最大の問題は何かというと、材料をつくるのはセラミクス屋である。実際に反応器のプロセスをつくるのは化学プラント屋さんが主な興味を持ってくれればいい。そのマッチングがとれてない。メタンを部分酸化して、発電しながら CO と水素をつくるというようなこういうプロセス、これは実はすごくおもしろいが、実際やろうとすると現実にはその企業間のマッチングが重要で、なかなか形になりにくい現状がある。スケール感から言うと、セラミックの基板は金属に置き換えることも可能になっており、一体成型で大きなものをつくって、あとはディップコートで担持することも可能である。そうすると大きなものもある程度スケール感が見えてくる。

Q：歪みを使って酸素イオン伝導性を上げる際には薄膜形成をしているが、実用化に向けて

はどうか。

- A：きれいな系ということできちっと効果が分離できる系を紹介したが、実はひずみを入れるというのは何も積層膜にする必要はなく、例えばナノサイズの金を高分散で入れると焼結したときには金は組織の中に入り温度を下げてくると熱膨張で、金は早く縮むため、多くのひずみが入り、これで伝導度が数桁上がる。大きな材料で、短絡しない程度に金をナノ分散で入れてやればイオン伝導が上昇可能である。こういった材料なら従来材料と同じような使い方できる。
- Q：鉄鋼業では千数百℃の大きな固体が動き回るため、高温の熱も必ずしもなかなか使えておらず困っている。
- A：セルを 600℃で動かそうとするとジュール熱が出る。一般的な場合はサーマルニュートラルの必ず外で使うはずである。小型機でなるべくたくさん水素が欲しいというニーズからは、サーマルニュートラルポイントはわずか 1.3 V であるから、必ず 1.5 V とか 1.6 V とか引加すると思う。そうすると実はむしろ冷やさなきゃいけないという現状になっている。150℃ぐらいの熱に放り込めば、自分の中の熱でこのぐらいの温度まで上がる。よって 150℃でもメリットはないわけではない。
- Q：中低温の排熱利用というのはやはり非常に大きなニーズがある。 $T\Delta S$ を使ってアシストするという考え方は、実用上の過電圧を考えると、工業用の製品というのはやはりどうしてもコストというのが非常に重要になってくるため、結果電流を引っ張ることになる。非常にハードルの高い吸熱反応を非ファラディックなところでアシストし、熱のまま化学エネルギーに変えうる、ボリュームが全体の中で大きいところにすごく価値がある。そうすれば熱回収そのものがメインの目的になるような系が組める。
- A：水蒸気電解の一番おもしろい点は、100℃を境に潜熱が入るので、この潜熱を回収するという意味で考えていただければいい。潜熱というのは莫大な量があり、要するに水蒸気になっているか水の状態かというのは全然違うので、水蒸気の状態のものを電解するということに意義がある。どの電流密度で運転するかによって水蒸気電解セルというのは局面が大きく変わり、サーマルニュートラルの中で運転すれば熱をガンガン放り込めるし、電流をうまく制御しながら吸熱の場面には吸熱にするし、熱が落ちたときにはむしろ発電にすぐ持っていくみたいな使い方をすれば間欠的に出てくる熱源に対しても対応できる。

1

中低温排熱を利用する高効率電解技術と物質転換

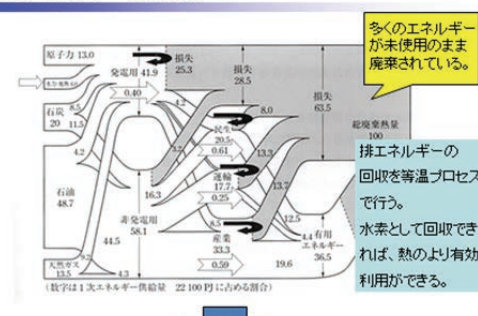
石原達己
九州大学大学院工学研究院応用化学部門



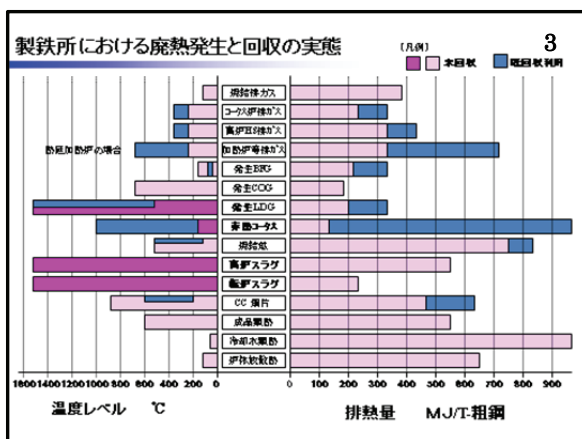
 

2

現在のエネルギー利用状況



エネルギーと物質を交換しながら蓄積と再利用を行うシステムの確立



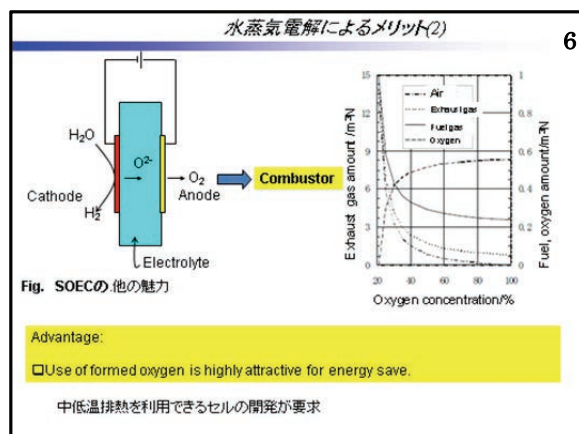
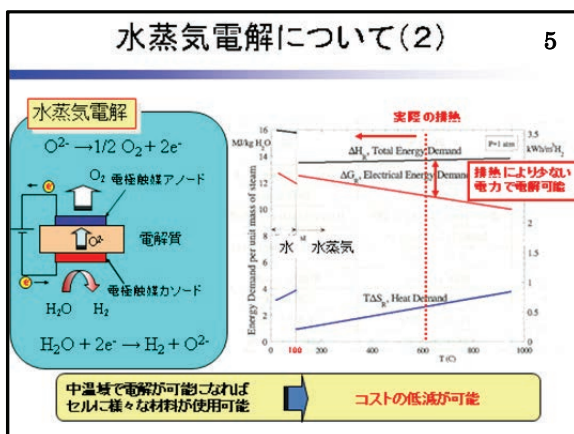
4

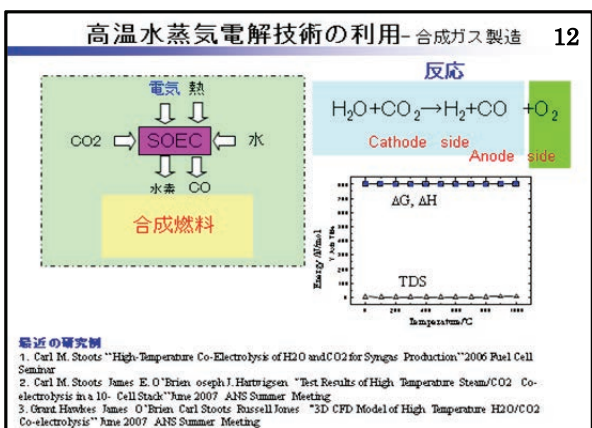
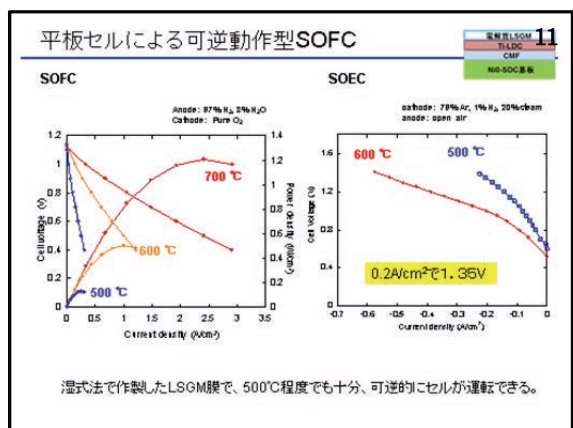
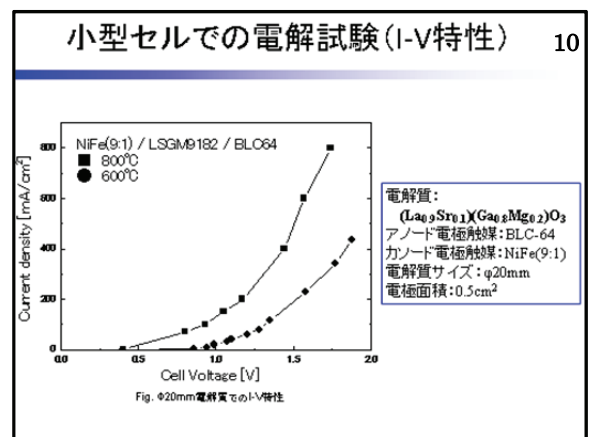
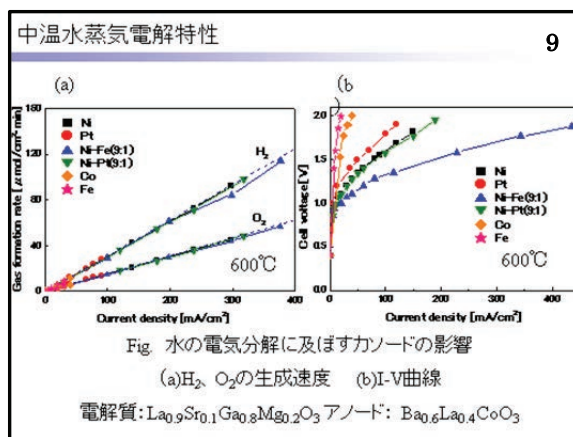
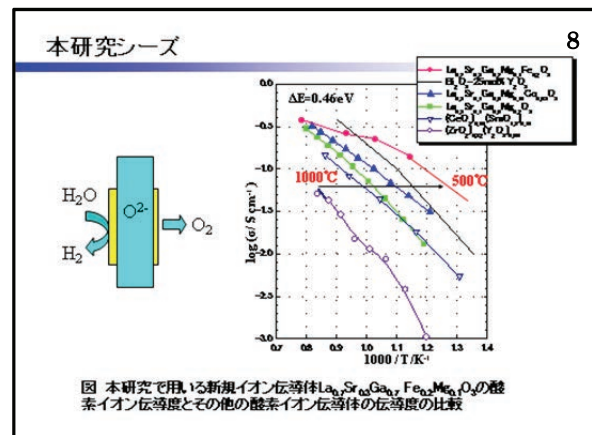
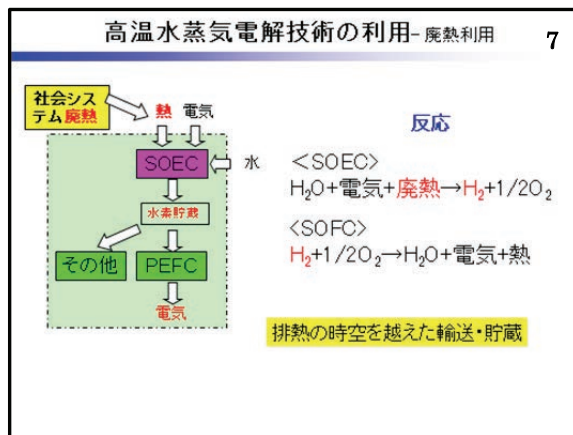
現在の排熱利用が有効に進まないわけ

- 1) 高品位の排熱があるが、熱の発生が間欠的
- 2) 断熱プロセスにより排熱回収するので、排熱回収後に温度が大きく低下
- 3) 排熱を発生する箇所が分散しており、排熱を回収するコストが高すぎる。
- 4) 排熱を利用する加熱プロセスが周辺にない。
- 5) 排熱回収するには熱源が小さすぎる。

etc.

等温プロセスによる化学エネルギー、とくに水素と酸素としての回収





13

ナノイオックス効果の発現と低温酸素イオン伝導性材料の創出

低温での酸素イオン伝導体のために

14

イオン伝導体と混合伝導体の接合

高酸化物イオン伝導体を用いて混合伝導体中の電子をブロック

ナノサイズ効果による伝導度の向上と合わせて、高い純酸素イオン伝導性の発現を期待

混合伝導体: $\text{Pr}_2\text{Ni}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{O}_{2.5}\text{Ga}_{0.05}\text{O}_4$ (PNCG)
イオン伝導体: $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ (SDC)

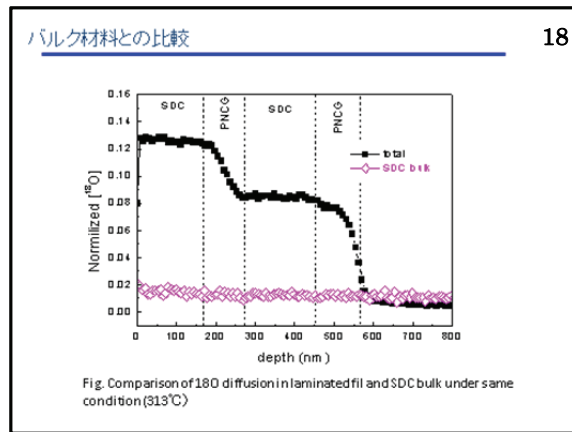
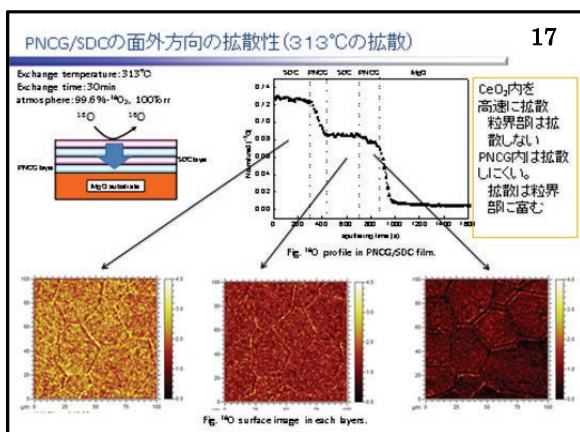
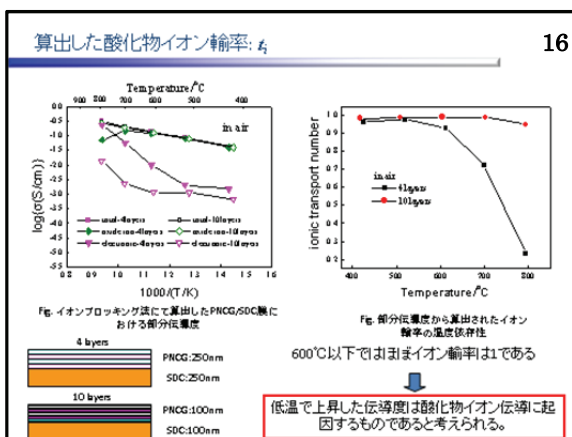
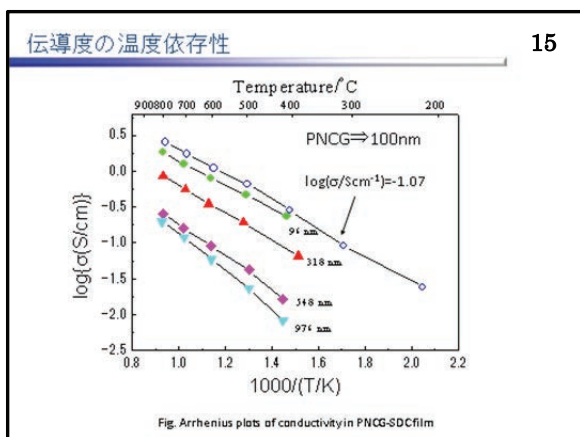
PNCGとSDCを積層した膜について
膜にかかる応力とイオン伝導の変化を検討

Relative diffusivity

Tensile strain

YSZが受ける引っ張り応力と酸素拡散のシミュレーション結果

Kusihira et al. J. Mater. Chem., 2010, 10, 4809-4819





2.4 表面プロトニクス/電気化学的選択反応を利用した触媒機能の革新

山口 周（東京大学大学院工学系研究科 マテリアル工学専攻 教授）

固体イオニクスをずっとやってきた中で、最近表面のプロトニクスと担持触媒の機能の関係に非常に興味を持っている。触媒の上では、アノード的な反応とカソード的な反応の組合せがたまたま空間的な近接位置で起こっており、腐食と同様に外から積極的に電流を流したり電圧を加えなくても連続的に起こる。ここに電気化学的駆動力を加えてこの電気化学セルを分極させることにより、電気化学触媒として電圧や電流をうまく制御して、これまでにない特殊で特異な反応を選択的に起こすことが可能であると思っている。さらに、この電気化学的駆動力と光電気化学反応を連結させることにより、全く新しい反応系を構成できるのではないかと期待している。選択的な夢の反応例としては、NO の吸着・自己解離反応、すなわち NO が N_2 と O_2 に分解される反応があるが、これを例に取ってみるとアノード的な反応とカソード的な反応がちょうど電流で釣り合う、混成電位で両方の反応が起こる。これは実際の触媒の上で起こっている現象と同一である。（スライド 1、2 参照）

また、未だに不思議な現象である NEMCA（非ファラデー則電気化学触媒化学反応）現象というのがあり、これを積極的に利用することで、これまでの常識を打ち破る新しい電気化学反応を起こさせることが可能ではないかと思っている。NEMCA 現象は未だにメカニズムが全然わかっていない。通常の金属触媒や酸化物担持触媒とは全然メカニズムが違うものと思われる。（スライド 3、4 参照）

ごく最近の報告では、単純な YSZ の膜の両側に白金をつけて電圧をかけてやると、上部電極のわきから混合伝導性の領域が現れてきて、その部分が高い触媒活性を持っているようだとの報告がある。これは、YSZ に電流を流すことによって、酸素空孔の増加による表面の還元とそれに伴う再構築が起こり、熱還元とは異なる電気化学的分極にともなう非常に活性な領域ができると考えられている。こういった新しい現象に関する研究は、アメリカの異分野の若い研究者が積極的に協同して取り組み、このような新しい発見をどんどん発表していて非常に強い。現状では日本はシステムティックな基礎研究が少なく余り強くない。

電気化学反応は何のメリットがあるかという、電位の制御によって異なるアノード反応やカソード反応を生じさせることが可能なことであり、電位的には不利な反応も、これを選択的に分極して反応速度を上げることにより異なる酸化還元反応に切り替えることができる。反応サイトをどうやって設計するかが重要な課題であるが、その設計指針はまだまだ確立したとは言いがたい状況にある。これまでは往々にして酸化還元ばかりに目が向いていたが、実は酸塩基反応もすごく重要であり、表面の酸塩基点の調製が重要であり、これらを総合的に考えて電気化学システムを組まなければいけない。水溶液系でも Pourbaix 図で酸塩基と酸化還元を考えているのと同じことを酸化物表面でも考えなければいけない。また、表面反応と一口に言うが、その速度論も重要であり、素過程に関するもっと深く切り込んだ研究が酸化物表面の反応過程に関しても重要である。

酸化物表面の例として、SOFC のカソード表面における酸素還元反応は、表面反応律速だと一般的にはいわれているが、どの素過程が本当の意味で律速かというのは全然分かっていない。表面におけるパーオキサイドイオン (O_2^{2-}) が酸素空孔 (V_o) と反応するところが律速段階らしいということが第一原理計算などで最近やっとわかってきた。その起源は表面の酸化物

と吸着体バンド構造に由来し、近接してくる酸素吸着体の軌道準位と酸化物表面の軌道準位のバンドアライメントが重要である。(スライド5、6参照)

表面に吸着した二座配座パーオキサイドイオンというのは実は全然動けなくて、酸素空孔が来るのを表面で待っており、これらが出会う確率が反応速度を支配している。酸素空孔量とか移動度は制約があるので、どうやって O_2^{2-} の濃度を上げるかが全体の速度にとって最も重要である。実は表面のパーオキサイドイオンは飽和吸着していないと考えられており、おそらく水蒸気の影響が強く表れるものと予想している。さらに O_2^{2-} の濃度には O の安定性が寄与しているということがわかった。 O が安定な酸化物表面であるということは、塩基性の高い表面であることを意味しており、そのような表面では電子移動によってパーオキサイドイオンが非常に安定になるらしい。これを XPS と XAS を組合せて解析評価すると、電子移動過程に重要な酸化物表面の O や O_2^{2-} のローカルな電子の準位がどう変わるかがわかる。このように電子構造を調べたりしないとやはり反応メカニズムはわからない。

中温度域におけるプロトン伝導体の開発が期待されている。俗に言われるノルビープロットと言われるプロトン伝導体がどんな導電性を示すかということをもとに考えると、中温度では良い材料がなく、この領域をノルビーギャップと呼ぶ。低温では酸の水溶液や固体酸は非常に高い伝導度を示すが、これは固体酸ではプロトンの非局在化が非常に容易であるが、高温だと不安定化して壊れてしまうためである。逆に、高温側では塩基である OH のプロトンが動き始めるが、低温では全然動かない。要するに中間温度帯で使えるプロトン伝導体は今のところ全然ない。これは水の性質に支配されており、低温では配位子から解離して動くが、高温だと OH からも遊離イオンになる。このちょうど中央域のところでは、水分子は非常に安定で電離しない。またプロトンというのは非常に小さくて動きやすいと思いがちであるけれども、実は非常にイオン半径が小さいので電荷密度が大きいために、容易にマイナスの電荷を持った配位子イオンにくっついて動かなくなることが最大の欠点である。中温で作動するプロトンコンダクターを探して有益な結果が得られるかという、残念ながらどうも極めて悲観的である。(スライド7、8参照)

プロトンにこだわるよりも、もっと電荷密度の小さいイオンを動かすことを考えたほうが良い。例えば、アンモニウムイオンが動くものだったらできるかもしれない。要するにイオンが大きくて、電荷密度が小さくて非局在化しやすいものを、いろいろな構造が作れる MOF や無機系のチャンネル構造体に入れて働かせるというのはより可能性が高く、実用的にもメリットが大きい。大きく低電荷密度という点では H は未踏領域として可能性があり、最近日本の研究者が先導して研究が進んでいる。非常に強い還元性を持っており、これを使うと例えばアンモニアを引き抜きながら反応効率を上げるとか、これを直接 H の強い還元性を使って合成をすることも可能となる。最近ではいろいろな人たちがヒドライドイオン輸率の高いものを見つけており、高温では不安定だが、こういう考え方というのはあり得るだろうと思う。

我々が知っている固体塩基の表面というのは実は全部 OH でターミネートされていると思ったらそうではなくて、 OH_2 が結構存在している。オントップで吸着するものと二座配座した酸素につくようなものの比率は実は酸塩基の定数で決まっていて、平均的な塩基度というのはそれぞれのサイトの2つの酸定数で決まる等電点である。プロトン伝導を起こすには、プロトンのソースとプロトンがホップしていく相手方がちゃんとペアであればよい。これらを増やすには、2つの酸定数の差を狭めてやればよいし、酸定数をうまく調整することによって実

はこの距離はいくらでも変えられると思う。(スライド 9、10 参照)

アルコール合成触媒においては、 ZnO に銅を担持した触媒が用いられ、皆、銅の機能に注目しているが、 ZnO は酸点と塩基点を持っている。塩基点は炭酸ガスを吸着して吸着炭酸塩生成し、水素が銅粒子条からスピルオーバーしてプロトンとなってこれを水素化していると想像される。人工的に制御した酸塩基点を利用して、塩基点に固定化した炭酸塩に電気化学的にプロトン供給を行うことによって、非常に効率的に水素還元・炭化水素化を進めることができる。こういうことをイオニクス、表面のプロトン移動を使った方法で設計したらきっとすばらしいものができるのではないかと、実はそう思っている。(スライド 11 参照)

千葉大のグループがナフィオンに WO_x と、塩基性の層状の複合水酸化物を使って、光を当てたらメタノールができたとして 2014 年に発表した。ここでは、強い塩基点で炭酸ガスをつかまえてギ酸にして、それをさらにプロトン付与反応でメタノール化している。固体の酸化物表面でのイオン移動に電気化学的なフラックスを加えることによって NEMCA 的なメディエーションができれば、夢のような反応が可能になるかもしれない。前述のように、その際に酸化還元をどうしても考えがちだが、酸塩基もちゃんと考えて反応設計すべきであるというのが私の今の考え方である。(スライド 12、13 参照)

出口としては汎用的な CO_2 のフューエル（燃料）化による固定化・循環利用をターゲットとすべきである。この際に計算科学の支援が絶対的に必要であるし、最先端の分光技術などを使って表面がどんなふうになっているのかというのを *in-situ*、さらには *operando* の条件でやるべきだが、装置的制約から日本ではチャンスが少ない。また電気化学的なフラックスによって表面の再構築が制御できるようになると、NEMCA などいろいろなことができるようになる。

質疑

Q： CO_2 の水素化というのは、実際もう 20 年ぐらい前に検討されたが収率がどうしても上がらない、要するに生産性という意味で 2 桁上がるとものすごく有意義な反応になるはずだ。電気化学でも光電気化学でもどちらでもよいが、そういう電場でアシストすることによって反応を促進するというような視点でとらえれば、答えはいくらでもあるのではないかと？

A：酸塩基という視点を取り入れることが重要であり、より定量的に議論を進めていきたい。

Q：表面のプロトンに興味があるが、燃料電池で水がいなくともプロトンを走らせることは可能か？起電力が普通 1 ボルトぐらいしか出ない。

A：プロトンが表面で直接ホッピングするケースでは、水素結合、OH 基、もしくは酸素があって、これらがプロトンを引っ張って解離しやすくするという機能がないといけない。よって水じゃなくてもよいが、そういう機能を増すような物質がないとやはり難しい。

不均質触媒活性の起源 1

$$\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$$

$$\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$$

$$\frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$$

■担持触媒:

1. 反応が同じ (近接) 位置
2. 自然に電子移動ができる空間的位置 (電子の結合/リーク)
3. 反応物の連結 (荷電粒子である必要がない)

■電気化学触媒:

1. 空間的に遠隔
2. 外部回路などにより電子移動を駆動
3. イオン (電解質) 回路で連結

高活性反応場(電極)の創成 2

・ **NEMCA** (Non-Faradaic Electrochemical Modification of Catalytic Activity)

(輸送イオンが形成するラジカル触媒活性)

・ 自己触媒的反應活性

・ 経験的・定性的理解

・ メカニズム?

高活性反応場(電極)の創製 3

・ 「nano-NEMCA」電極 ← 表面の特異性を利用

・ ナノスペース設計による制御

・ 高い反応活性 協奏的触媒機能

高選択性分極型電極の設計 4

・ Red/Ox反応 → ナノ空間で分離

$\text{NO}(\text{ad}) + 2\text{e}^- \rightarrow 1/2\text{N}_2 + \text{O}^{2-}$

$+ 1/2\text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$

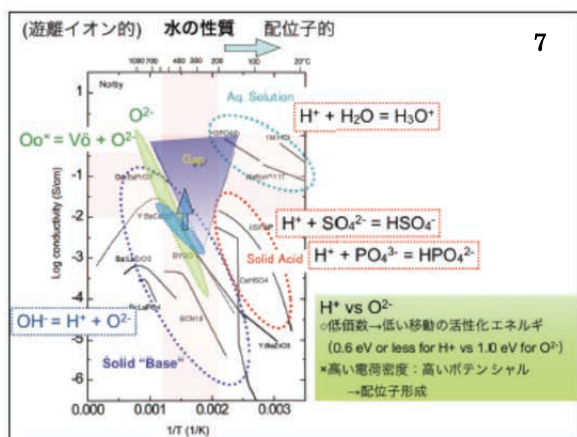
$\text{NO}(\text{ad}) \rightarrow 1/2\text{N}_2 + 1/2\text{O}_2$

Elementary steps for ORR on oxide cathode 5

$$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet} \rightarrow 2\text{O}_\text{O}^{\times} + 4\text{h}^{\bullet}$$

$$\bar{k}_{\text{ORR}} \propto [\text{O}_2^{\bullet-}(\text{ad})] \cdot [\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}] \cdot D_\text{V}$$

Why electron transfer is fast? 6



触媒機能を革新するための電気化学リアクタ 8

メンブラン型 (選択的イオン反応)

- NEMCA
- 選択活性 (イオン選択膜: 非プロトン系/カチオンコンプレックス・リガンド型)

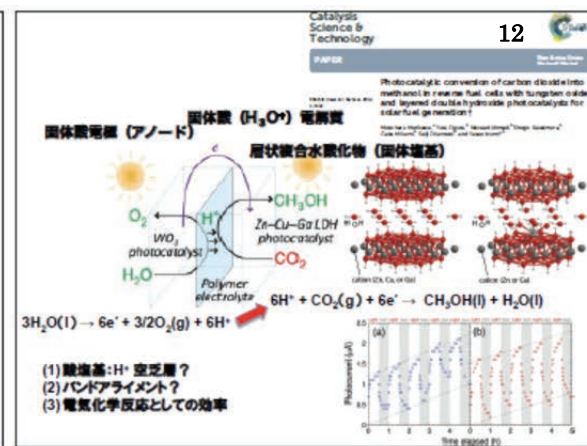
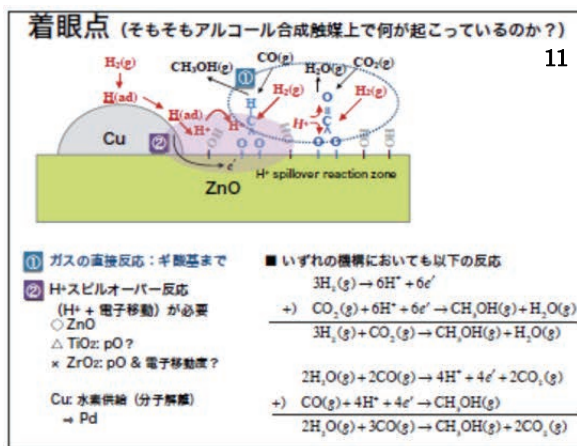
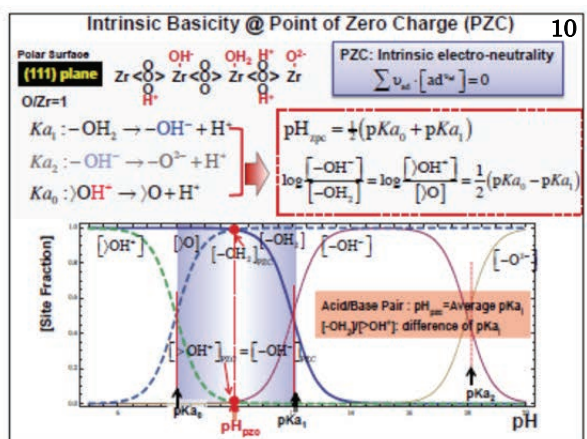
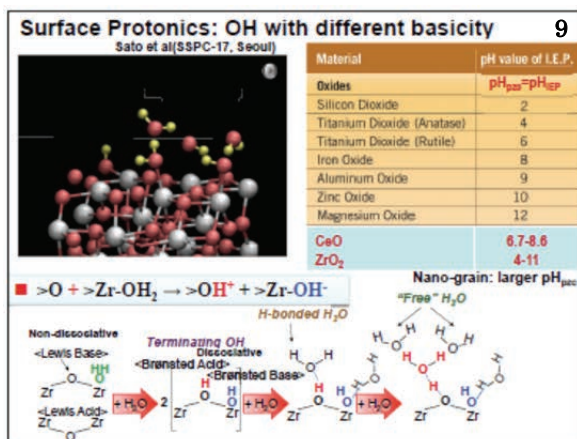
$$1/2N_2(g) + 2H_2(g) \xrightarrow{NH_4^+} NH_4^+ + e^- \rightarrow 1/2N_2(g) + NH_3(g)$$

$$1/2H_2(g) + e^- \rightarrow H^-$$

$$1/2H_2(g) + e^- \rightarrow 3/2N_2(g) + H^- \rightarrow NH_3(g) + e^-$$

表面イオニクス (プロトンクス) 活性: 気固反応の革新

- 選択活性 (酸点・塩基点とプロトンメディエータ)
- 酸塩基 (HSAB) 反応と酸化還元 (RedOx) 活性点
- ⇒ Pourbaix型ポテンシャル図
- 光化学との融合: 電気化学リアクタ→光電気化学リアクタ



イオン機能を利用した触媒機能の革新 13

- **メンブラン型（選択的イオン反応）**
 - NEMCA
 - 選択活性（イオン選択膜：非プロトン系/カチオンコンプレックス・リガンド膜）
- **表面イオニクス（プロトニクス）活性：気固反応の革新**
 - 選択活性（酸点・塩基点+プロトンメディエータ）
 - 酸塩基（HSAB）反応+酸化還元（RedOx）活性点
⇒ Pourbaix図+ポテンシャル図
 - 光化学との融合：電気化学リアクタ→光電気化学リアクタ
- **表面科学に基づくイオン/電荷移動を伴う表面反応化学の革新**
 - 具体的な出口目標：CO₂-to-Fuel
 - 酸塩基+RedOx反応の総合的理解（化学、物理、材料）
 - 再構築表面の電気化学ポテンシャルによる制御
 - 第一原理計算化学の支援：単なるDFTは×、電子移動も取り扱うプロセス解析
 - 最先端表面分析・電子構造解析→プロセスの解析
 - 国際的競争と協力・協同（優れた若手研究者との国際的コラボ）

3. セッション2 化学反応・材料に関するニーズ・期待などのコメント/話題提供

3.1 論点整理

- 触媒化学反応において電気化学によるアシストあるいはハイブリッドということを考えると、質の高いエネルギーである貴重な電力を使用する視点からの産業界としての意見。特に系統の場合と小規模の再生可能、変動が大きく地域偏在がある再生可能の電力というのは大分異なることも含めた意見
- 電気化学の側から見ると、選択性が高くて面白い反応も可能な反面、規模拡大の課題をどうするかといった視点
- 付加価値を高めていく化学反応という点でどんな化学反応が期待できるか
- 高温の触媒化学をたとえば低温化していく、低温作動のプロトン伝導形の電気化学を中温域にもっていくこと、さらには高温作動の酸素イオン伝導体を低温化するなど、中温域の化学反応のメリットが全体のアウトプットとしてどのような形で想定できるか
- それらを含めて最終的な産業界での利用イメージが描けるか

3.2 排熱のエクセルギー

鹿園直毅（東京大学生産技術研究所 教授／CRDS 特任フェロー）

我が国全体の排熱量は非常に多いと言われているが、実態としてどのぐらいの量がどれだけの温度で排出されているのか、そのうち使えるものがどのぐらいあるのかということ、これが定量化されていないことが問題である。エネルギー需給を一目で分かりやすく表示したのが、通称スパゲティ図であり、図中の数字は1次エネルギー総量に占めるパーセンテージを表している。次のスライドは、省エネルギーセンターが10年近く前に出したデータであるが、このようなデータはこれしか無く、皆このデータを使っているのが実情である。もうすぐ経産省の技術組合であるサーマットからアップデートした数字が出てくる予定である。横軸は温度で、赤い棒が排ガス、紫色が温排水である。100℃程度の排熱が圧倒的に多く、400℃ぐらいになると非常に少なくなる。この省エネセンターのデータの良いところは、全排熱量のうち回収できる量が示されているところで、総量の約5分の1しか回収できない。さらに、この回収できる熱のエクセルギー量を示すと右下の図のようになる。同じ縦軸なので非常に少量に見えるが、これを電力換算すると我が国の総発電電力量の2～2.5%程度の量となり、これは水力を除いた再生可能エネルギーによる発電電力量と同程度である。それなりの量は残っており、これを回収する意義はあると考えている。一方で、コストが課題であり、仮にこのエクセルギーをランキンサイクル等の熱機関で回収した場合の熱交換器材料費を見積もってみると、温度差5℃で総額1,000億円程度になる。稼働率60%を仮定すると、キロワット単価で熱交換器だけで数万円になる。横軸の熱交換温度差を大きくすれば、当然安くはなるが、それでも普通の感覚で言うとは相当に高い。現時点での最高の伝熱促進技術を適用すれば、コストを1/4程度に出来る可能性があるが、ファウリング等の問題があり、実際に適用できるところは限られてくる。結局、熱を集めてくるところで実は相当にコストがかかってしまう。

コージェネレーションのような分散配置される機器だと、ガスエンジンやガスタービン等の主動力源はコスト構成のうち1/4から1/5しか占めておらず、ほとんどが補器とか設置の費用となっている。熱交換器等の補機コストが大きく、こういうところで実際の導入が阻まれている。こういうところに排熱利用の難しさがある。

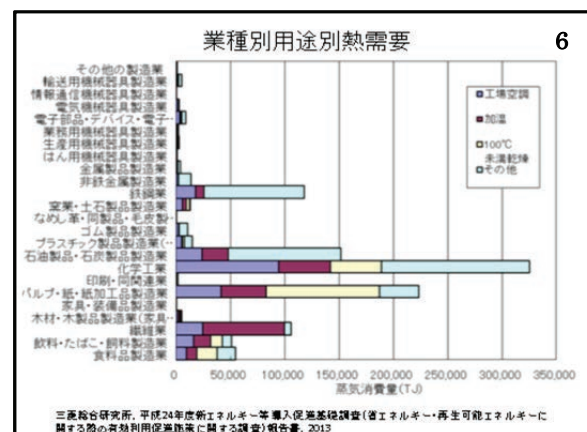
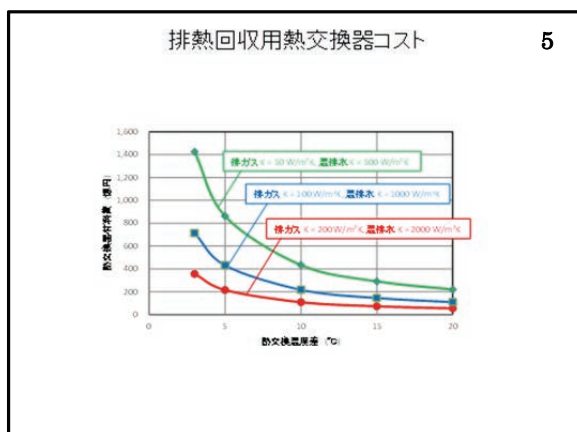
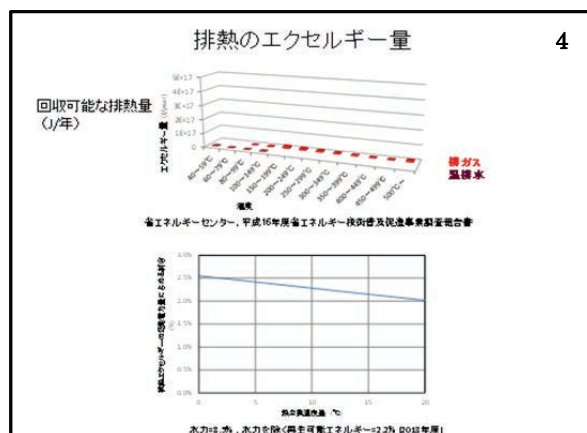
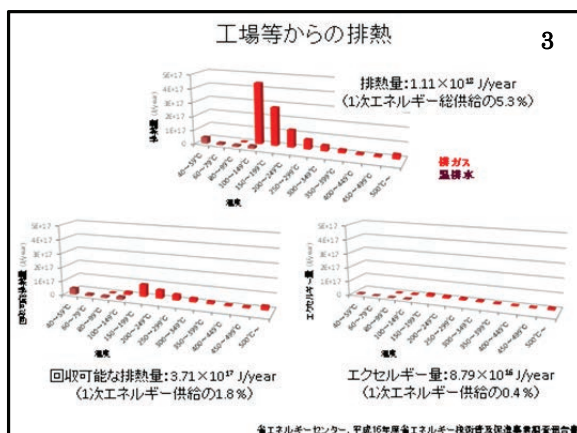
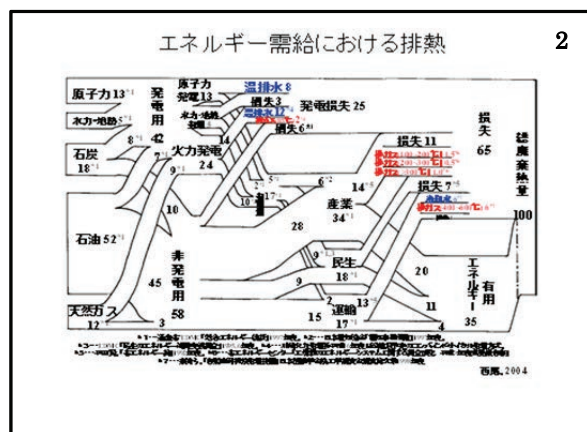
排熱量イコール加熱量なので、排熱が多いということは加熱量自体が膨大ということになる。回収するのはもちろん大事であるが、やはり加熱しないということがまずは重要となる。最後の図は、様々な産業における熱需要を示しているが、工場空調、加温、乾燥といった温度の低い熱需要が非常に多い。その他のところについても、そもそも利用温度自体が低ければ、加熱量も減らせるはずである。排熱を回収するというのと同時に、プロセス温度を下げて加熱量を減らすことが重要であろう。中低温で活性な反応とかを実現する意義は、エネルギーから見ても非常に大きいと考えられる。

1

排熱のエクセルギー

鹿園直毅

東京大学 生産技術研究所



3. セッション2 化学反応・材料に関する
ニーズ・期待などのコメント)話題提供

3.3 鉄鋼業における省エネルギーの取り組み

鷲見 郁宏（JFE スチール(株) スチール研究所環境プロセス研究部 部長）

鉄鋼業における省エネルギーの取り組み、特に排熱利用およびその課題を中心に紹介する。鉄鋼業は化学同様、エネルギーの多消費産業（産業界の3割を消費）のため、省エネ対策が重要であり、特に、第一次オイルショック以降、継続的に対策を実施してきた。その結果、日本鉄鋼業の省エネ水準は世界一であり、極めて高いレベルにある。また至近では地球温暖化対策も重要視され、省エネに加え CO₂ 削減策にも注力している。

JFE スチールでは、京都議定書の第1約束期間での平均 CO₂ 排出量は、粗鋼生産量が16%増加しているにもかかわらず約10%削減している（1990年対比）。これは省エネなどによる約20%にも及ぶ CO₂ 原単位の削減に起因している。また、1973年の第一次オイルショック以降、大型の排熱回収設備や工程連続化を図り、90年代では廃プラ、都市ガスの利用、2007年からは CO₂ 対策にも注力することで、エネルギー原単位を1973年比で3分の2まで削減した。鉄鋼の高炉プロセスで主にエネルギーを使う工程は、原料（石炭、鉄鉱石、石灰石）を高炉で製錬し、溶鉄を成分調整して下工程に流す部分である。現在の製鉄所のエネルギーバランスの一例として製品あたりの入力エネルギーを32 GJ/t とすると、そのうち製品に10 GJ/t が使用される。また、コークス炉、高炉、転炉から発生する大量の副生ガス（主成分は CO、H₂）など12 GJ/t は回収して有効利用している。しかしながら、依然として3分の1相当の約10 GJ/t が排熱として捨てられているのが現状であり、省エネの取り組みを継続している。日本鉄鋼連盟で実施している Course50（国プロ）では、CO₂ 削減を目的として、排ガスから水素を分離増幅し水素を利用して還元効率を上げる技術や排出される CO₂ を分離回収する技術などの開発を行っている。CO₂ 分離には排熱による化学吸収法（吸収液の温度差で吸収、脱着）、物理吸着法を用いており、化学吸収法では、これまで利用が困難であった排熱、たとえば製鋼スラグの排熱を回収利用している。これは製鋼スラグを、冷却ロール、コンベアを經由させ、数十 mm 程度のスラグ片にし、熱回収炉にて熱交換による排熱回収を行う方法である。また、新規技術として、連続鑄造設備に熱電発電技術を適用し、スラブからの輻射熱による利用率の高い発電方法も試みている。このように鉄鋼業では現在使用できていない排熱を有効利用するため、新規技術の開発を鋭意進めている。

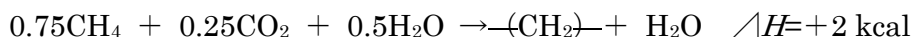
3.4 中低温域作動の革新的反応の意義はどこにあるか？

瀬戸山 亨（三菱化学(株) 執行役員）

本日のテーマは高温の化学反応が中低温反応に置き換わった場合、どんなメリットが出るかという話ということであるが、これは基本的に反応がいろいろ動いてきて、結果的にエネルギーの効率向上とか温度低下による材質負荷の低減などに行き着くことかと思う。

たとえば、温度ではなく圧力に着目する視点がある。多くのプロセスが加圧系であり、特に大きいものとしてアンモニアの反応とメタノール合成がある。アンモニアの反応条件は 350℃、250 気圧のため、設備費の 9 割超が圧縮機と圧力容器に掛かっている。仮に圧力条件を下げることであれば設備費や電気代のコストが大幅に下がる。さらに反応温度も下がれば、平衡収率も上がる。実際の工業プロセスでは製品収率が 40%を切り、残りをリサイクルしているため、反応温度が 250℃程度に下げることができると平衡収率が大幅に向上し、リサイクル量も大幅低減できる。このためこれにより大幅なエネルギー消費削減が期待できる。メタノール合成もアンモニアの反応ほどではないがほぼ同じことが言える。世界全体でみてこの 2 つのプロセスが大きく、上記のことは Green-Sustainable ケミストリーに寄与する。

2 つ目として、非常に高温であることが問題の反応が挙げられる。たとえば改質反応では工業的に 900℃以上の条件が必要になる。これが 500℃以下まで下げることができれば FCV の水素ステーションなど小規模改質での経済性が高まる。また反応温度が 300℃～500℃であるフィッシュートロプシュ反応や MTO（メタノール to オレフィン反応）につなげる場合、つなげやすくなる。このように改質反応を CO₂ではなくて CO+2H₂とし、さらにオレフィンをつくるまで持っていくことを一遍に実現しようとする、反応温度を 500℃以下が必要になる。また NEDO の人工光合成では以下の反応もやっている。



この反応も CO+2H₂を経由してオレフィンまで持っていくと、熱収支はほぼゼロとなる。こちらの反応ではメタンを 0.75 mol 使って、CO₂が入ることから、コストも大幅に下がる。

さらに次に今一番価値がある反応と思われるものとしてメタンのカップリング反応がある。(2CH₄ + O₂ → CH₂=CH₂ + 2H₂O ΔH=-70kcal) この反応は 750℃以上の発熱反応であるが、逐次酸化が起きやすく完全燃焼してしまう。反応を低温化できれば燃焼が抑止され、選択率を高くでき、大きな価値がでる。

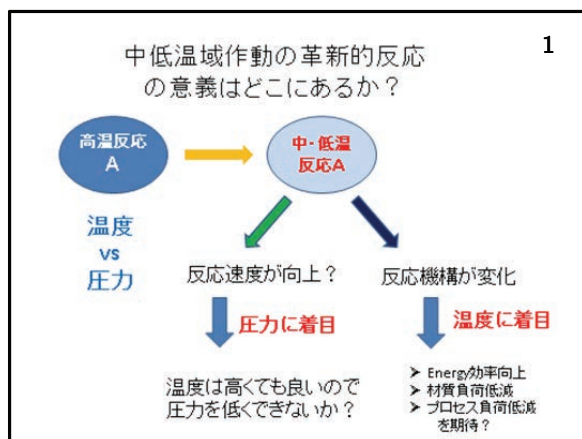
また熱分解であるナフサクラッキング (900℃程度)、エタンクラッキング (800℃程度) を 500℃以下で触媒反応を使うことができれば、エチレンプロピレン比などの選択性を変えることができる。プロパン脱水素 (PDH) の低温化も収率向上などに価値がでる。

さらに、それほど高温ではないが実は問題もある反応としては、たとえば MTO が挙げられる。この反応は工業的には触媒の長寿命化のため 400℃～450℃としているが、反応速度が遅いため、大量の触媒を用いることで反応速度を補っている。この大量の触媒は圧力損失を発生させ加圧条件下となり、これによる選択率の低下が問題である。一方、500℃以上であれば触媒量 10 分の 1 になるが、コーキングやスチームによる触媒劣化が問題になる。このため 500℃以上の性能を 400℃程度でできるようになると非常に価値が出る。

自動車排ガスの NO_x 低減のための尿素を用いる SCR 触媒 (ゼオライト系) においても低温化ができれば触媒耐久性で望ましい。

またほとんどの気相酸化反応は部分酸化で生成物が得られることから、逐次酸化、完全酸化を低温化で抑止できれば選択率が向上することになる。

触媒の観点からは以上であるが、触媒よりもさらに重要なことは工業的インパクトが大きい分離精製を含むプロセスとかモジュール構成、すなわちプロセスからみることにある。このため LCA 評価や CO₂ 排出量の視点も必須となる。反応が変わるということはプロセス全体の仕組みも変わる。このためこういう中低温領域で反応させることと同時に、それがプロセスとしてどうなるか、モジュールとしてどうなるか、そういう視点でいろいろやっていくことが必要である。



2

圧力が高いことによるプロセス負荷が大きい反応

> NH_3 合成 : $\sim 350^\circ\text{C}$ $> 25\text{MPa}$
* : 設備費の9割超が圧縮機 + 圧力容器

> MeOH 合成 : $220\sim 250^\circ\text{C}$ $> 7\text{MPa}$
* : 温度はそのまま3MPa以下にする
= 高圧機器の負荷を減らす

⇔ $> 7\text{MPa}$ でも良いので温度を下げる
= 平衡収率向上でrecycle減らす

3

非常に高温であることが問題の反応

> CH_4 の改質反応: $> 900^\circ\text{C}$, $\sim 2\text{MPa}$
500°C以下まで下かれば、小規模改質でも経済性高まる
水素Stationに使いやすい
FT, MTOにつなげやすい
 $\text{CH}_4 + 0.5\text{O}_2 = (\text{CH}_2) + \text{H}_2\text{O} \quad \Delta H = -46\text{Kcal}$

> CH_4 の酸化的二量化: $> 750^\circ\text{C}$ だと燃焼の併発が避けられない。低温化による燃焼抑制。

> Naphtha, EthaneのCracking :
 $\sim 500^\circ\text{C}$ で触媒が使えれば選択性を変えられるはず

> PDH(プロパン脱水素): 低温化で収率向上、触媒劣化抑制

4

それほど高温でないが、実は問題のある反応

> MTO反応 : 400°C 程度なら長寿命
 $> 500^\circ\text{C}$ だと速度↑ coking↑ Steam劣化 ↑
⇒ 400°C くらいで速度が上がらないか？
触媒層高が短くなるので $\Delta P \downarrow$ ⇒ 選択率↑

> SCR触媒反応 : そもそも水の入った尿素で高温でゼオライト触媒でやるか？

> 殆どの気相酸化反応
基本的に殆ど部分酸化反応が主反応であり、逐次酸化、完全燃焼を抑制できれば選択率は向上するはず

3.5 中低温域作動の革新的反応へのコメント

土肥 英幸（JX 日鉱日石エネルギー(株) 中央技術研究所 システム研究所長）

冒頭にあったセッションについて、エネルギーを扱う上で普段考えている点からコメントする。

この取り組みの最終ゴールは CO₂ から燃料をつくることにあり、そのときのエネルギーとして再生可能エネルギーか排熱を使うことが究極の形と思う。その際にエネルギー設備として少し考えなければいけない点がある。

一つは、まず再生可能エネルギーの余剰分を利用する場合は、常時ではないので、効率よりも設備投資のほうが重要になる。つまり、電力のピーク発電機用に発電効率は低くても設備投資が低い設備が必要になると考える。たとえば電気を使って最終的に化学エネルギーにするときの効率が比較的低くても、いわゆる電流密度を思いっきり上げて kW 単価の安い設備をつくる、多分そういう考え方になるのではないかな。

もう一つ重要なことは、エネルギー分野では装置の規模が非常に大きくなるため、いきなりエネルギー分野の利用ではハードルが非常に高い。特にこういったものを大型化するには、実社会の経済原則の中で使われることによって、装置側の仕組みも磨かれ改良される。このため化学品の合成などに適用し実用化するといった中間的なゴールが必要と考える。

またこの中温領域が目指すところというのは低温域でできないハードルの高い反応を目指すべきであり、ある程度の温度と電気のアシストがあって初めてできる、そういったところで価値を見出すべきとの印象を持っている。

さらに、いわゆる排熱の利用の場合で一番期待するのは非ファラデー、すなわち電気をエネルギーとして使わない方法が確立されればいくらかでも利用価値がある。もちろん反応温度を下げることもあるし、いわゆる低温排熱を化学エネルギーに変えるなどもある。化学エネルギーに変換することは単なるエネルギーのコストの議論だけではなくて、いわゆる貯蔵するという価値を持つ。これは非常に大きな価値になる。これも含めて考えると、比較的低温で化学エネルギーに変換できるというのは非常に大きな価値を持つのではないかな。

3.6 エネルギーキャリアにおける電気化学的手法の活用

矢加部 久孝（東京ガス(株) 基盤技術部エネルギーシステム研究所 所長）

エネルギーキャリアにおける電気化学的手法の活用について、エネルギー屋の観点から紹介する。

昨今、特にヨーロッパ、ドイツの北部における余剰な風力発電の再生可能エネルギーを使って水素をつくり、そのまま水素もしくは水素をメタンまで転換して、ガスパイプラインに入れて活用しようといういわゆるパワー-to ガスと呼ばれる取組が活発化している。

一方日本でも戦略的イノベーション創造プログラム（SIP）でエネルギーキャリアのプロジェクトが府省連携の下、スタートしている。この水素・エネルギー導入のシナリオでは化石燃料や再生可能エネルギーから水素をつくり、水素を中間媒体に変換し、輸送、貯蔵し、需要地で実際に使う過程で脱水素して使う、あるいは直接使うことを想定している。検討内容は化石燃料を改質などで水素に変える技術、再生可能エネルギーの場合には水電解、水蒸気電解及び熱分解である。また SIP では液体水素、有機ハイドライド（メチルシクロヘキサン）、アンモニアの3つの中間媒体が主な対象であり、最終的には脱水素して FCV への利用や水素タービン、水素エンジンでの発電などを検討している。

ビジネスの一例としては海外での風力発電や国内の洋上風力による余剰電力を水素、さらには何らかの燃料媒体にした後輸送し、再び脱水素もしくはメタン化してガスパイプラインに入れて利用することが考えられる。水素は天然ガスのパイプラインの中にある程度までなら入れることは可能である。ただし、数%程度は混合（ハイタンと呼ばれる）できるものの、燃焼上ガス器具に悪影響を及ぼすことや計量が難しいなど使い勝手が悪いことから、できればメタネーションでメタンまで変えて既存のインフラをそのまま使いたいという希望がある。

水素のエネルギーキャリアパスを見るとそれぞれのプロセス、過程を経るごとにエネルギーロスが積み重なる。最初水素をつくるのはすべて吸熱であり、中間媒体をつくるのはすべて発熱になる。また中間媒体からの脱水素では吸熱となる。本来であれば中間媒体からの脱水素時の吸熱はエネルギーの増熱として利用できるはずであるが、実際には熱ロスが生じる。エネルギープロセス上の無駄の例として、例えば、有機ハイドライドの例を取ると、トルエンを水素化してメチルシクロヘキサンを合成するが、通常は 300℃程度の反応温度であり、発熱（ $\Delta H = -205 \text{ kJ}$ ）となる。現地でこの合成をやるため、その熱はほとんど使われずに放散される。一方、脱水素は吸熱のため、増熱として利用できるが、一方で熱ロスなどがあり、入れた分のエネルギーはほとんど捨ててしまうということになる。アンモニアの場合も多少割合が低いものの脱水素プロセスの過程で熱ロスが発生する。さらにハーバーボッシュなどのロスを含めると最終的には入れている再生可能エネルギーの 20%ぐらいしか利用できないという結果になる。このため、できれば途中の中間プロセスを省略し、水素を介さず直接中間媒体ができないか、メタノールやメタンをつくる時も水素を介さず、何らかの手法で再生可能エネルギーから直接合成できないか、特に電気化学的な手法でこれができないかということが期待される。また最後の利用の部分でも、脱水素して発電するのではなく、SOFC などで直接発電できないかということもある。

実際に検討されている方法としては、トルエンからメチルシクロヘキサンへの変換を電気化学的に直接合成し、さらにエネルギーを取り出すところも電気化学的に発電しながらメチルシ

クロヘキサンをまたトルエンに戻すことも検討され始めている。このように途中のいろいろなプロセスをなるべく省略し、変換過程でのロスを少なくして効率的にエネルギー利用することが重要になる。

最終的なエネルギー収支を見ることが重要で、個々の技術の一つ一つの優位性だけを論議しても仕方がなく、プロセス全体、エネルギーバリュー、エネルギーパス全部を見て、本当にそれが役に立つのか、どれぐらいの効率になるのかという事を精査する必要があると考える。

たとえば、アンモニアを低温低压で合成する方法の利点が主張されているが、仮に低温低压で合成しても、輸送のことを考えると液化することになり、結局は液化のために圧力をかけることから、余分なエネルギーが必要となり、そのエネルギーロスまで考えると最終的には高压合成と同じレベルになることも考えられる。トータルで考え、どういうパスをとってどれぐらいエネルギーが失われていくかということはよくよく考えながら、その上で一つ一つの技術を検証していく必要がある。

もう一つは、効果の大きさの問題である。やはり技術の実用化という意味ではエネルギーの問題はスケールを上げないと、個々に小さいことをやってもなかなか解決しない。CO₂の問題というのはマスの問題で、ある一定規模のことをやっていく必要がある。水素技術も日本国内の再生可能エネルギーを利用するというだけではなくて、大量に海外の再生可能エネルギーを日本に持って来るという視点で検討されている。CO₂についてもどこから取ってきてどういうふうに使うのか、をよくよく考える必要がある。CO₂の分離技術はある程度確立はしているが、一方、貯留の問題は未解決のままである。CO₂をなにがしかの形で利用するにしても、CO₂の回収も運搬もスケールが小さくなればなるほど余計なエネルギーとコストが積み重なる。マスが見込める、かつ効率的な方策の一つとして、たとえば国内の洋上風力で電解により水素と酸素を作り、酸素炊きの石炭火力（IGCC）に用い、出てきたCO₂を今度はメタネーションに利用して、メタンにして導管で配送するなども考えられる。

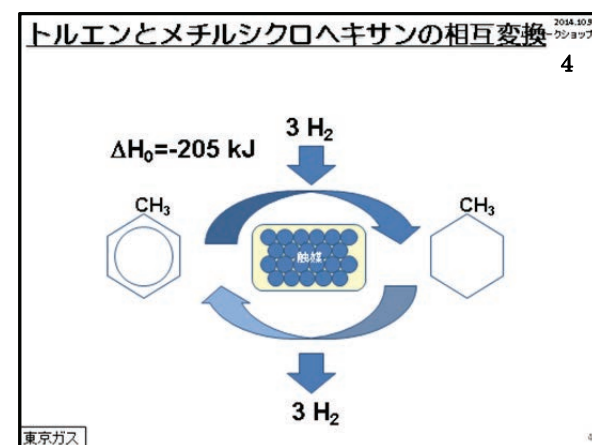
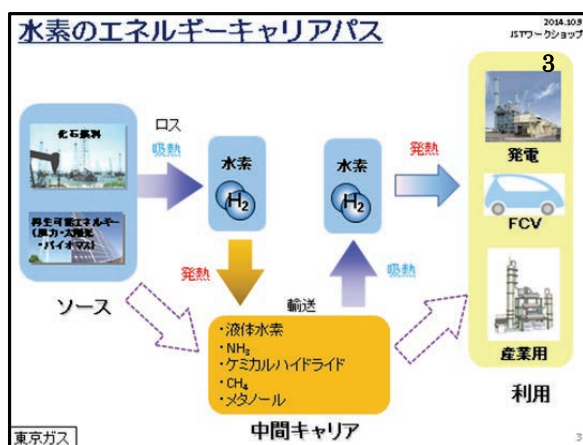
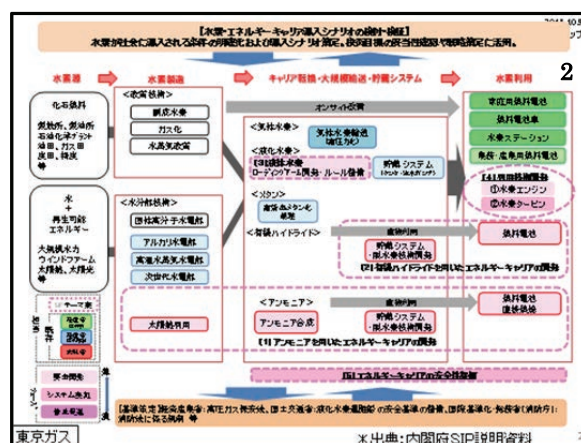
2014.10.9
JSTワークショップ

1

エネルギーキャリアにおける 電気化学的手法の活用

東京ガス株式会社

東京ガス



3. セッション2「化学反応・材料に関する
ニーズ・期待などのコメント」話題提供

3.7 燃料電池材料・反応への期待

吉田 利彦（トヨタ自動車(株) FC 開発部 主査）

トヨタでは、今年度中に燃料電池車を販売するに際して、2008 年に出した FCV の値段の 20 分の 1 ぐらいに下げている。私は東富士研究所で次の燃料電池の開発を行っており、さらにコスト削減に向けた検討を行っている。

まずさらなるコスト削減のために燃料電池に何が求められているかということについて、簡単に説明する。燃料電池のコスト削減のために検討していることは、部品の簡素化（加湿モジュールの省略、タンクの本数を削減）、量産部品を使う（ハイブリッド車のモーター利用など、現状は他社比較で競争力あり）、さらには部品の構造簡素化とか材料費の低減である。材料費の低減のためには高出力密度にして性能を上げようとしている。高出力密度とは燃料電池の特性として同じセル電圧でも電流密度を高く取れることであり、理論電圧から下がる分となる過電圧を下げる必要がある。過電圧の原因は電気抵抗の部分、材料の抵抗の部分、それと反応場へのガス拡散の部分となる。また燃料電池の使用温度が、80℃以下のため水も存在する。液体の水が変なところにたまとそのガス拡散をさらに悪くするので、水のマネジメントが必要になる。

隠れた問題として開放電圧（OCV）の部分がある。理論的には 25℃で 1.25 ボルトであるにもかかわらず、1 ボルト程度しかでない。高密度出力にするために OCV を上げることで全体をかさ上げすることを考えており、このため OCV で 1.25 ボルトに上げる方法およびその低下の理由を探索している。最近スタンフォードの研究チームが XAFS による測定で、燃料電池の表面で水がないと両方の電圧が上がるという報告をしており、触媒の表面で反応するときに水がプロトンの周りがあるために電圧低下するという話を聞いている。また SOFC では OCV が問題ないことも含めると、水がないと OCV が上がるのではないかと考えており、水のないプロトン伝導性の物質はできないかということに関心がある。また水素とプロトンと酸素のイオン反応が一遍に起これば理論的な OCV が出るので、そんな反応があったらありがたいと考えている。

4. 総合討議

● 化学反応に関する質疑・コメント（Q：質問 A：回答 C：コメント）

Q：SIP のエネルギーキャリアのテーマ以外で、従来吸熱反応と発熱反応が独立に並んでいるところを一つのプロセスでワンパスにすると効果があるといった反応例はあるか？あるいは新しい社会的ニーズへの可能性はあるか？

A：2020 年に BASF がアメリカでメタンと CO₂ を利用して 50 万 t のプロピレンのプラントをつくるが、吸熱反応であるドライリフォーミングの後に、大きな発熱反応の MTO 反応が来るプロセスである。今回の電場アシスト型の反応を入れることで、温度バランスがとれると全体の効率が全然違ってくる。すなわち、安定な低級アルカンを活性化するために、従来は高温が必要だったものを、電場アシストを用いて低温で活性化できればストーリーが全部変わる。

Q：触媒反応プラス電解合成の方法で何かおもしろい反応系ができるか？

A：電解質材料が限られている中で電極触媒の工夫だけでもいろいろなことできる。その中でももう少し高い温度でプロトンあるいは酸素イオンが自由に流れる材料があれば、性能がさらに良くなると考えられる。また水がない条件でプロトン種、水素種が流れる材料があれば、さらに反応系のデザインができる。その意味で新しい電解質材料の開発は極めて重要。

A：酸素イオン伝導体で電気を投入してメタンから直接アルコールにする反応やベンゼンからフェノールへの反応など、温度を下げることで部分酸化で止まる反応ができればおもしろい。

● イオン伝導体など材料に関する質疑コメント

Q：中低温域作動のイオン伝導体材料開発の可能性は？

A：プロトン伝導体の場合、300℃ぐらいから 400℃の間の温度域のプロトン伝導体が全くない。固体酸でも固体塩基でもだめである。そこはむしろ無機化学よりは有機系のリガンドを使う、あるいは無機系と有機系を融合させるなど新しい考え方が必要。

A：酸素イオン伝導体の場合、たとえばナトリウムチタネート系など新しい材料が幾つか見つかってきており、可能性はある。

Q：イオニックメディアみたいなものの可能性はどうか。たとえばイミダゾール塩などを介したイオン伝導体は？

A：結果的には移動度があまり上がらず性能がでない。むしろ固体系、たとえば四面体構造をとるリン酸塩などでは四面体のプロトンがリンクされておらず自由に回転できることから、その回転の自由度をうまく使ってプロトンを風車のように投げるというメカニズムの方が可能性ある。ただ低温では回らず、高温で回り過ぎると壊れてしまう。このため、有機合成的な発想をもって新たに設計しなければいけない。非常に難しい。

A：ピロリン酸塩を用いると、酸性質としては弱いですが、界面に新しいプロトンのホッピング

サイトのようなものができ、伝導度も大きく上昇し、300℃ぐらいまで可能となる。固体酸化形で言うと 280℃～300℃ぐらいがちょうど上限。

A：プロトン伝導はバルクでは限界があるが、界面とか表面での伝導ならば十分可能性がある。界面の特異性がいまだに開拓されていないため、NEMCA（非ファラデー電気化学的触媒活性）の影響あるいは表面の酸点、塩基点の調整などはほとんどやられていない。時間が掛かるが基礎的にはそこを研究すると可能性はある。

Q：プロトン伝導体は今ギリギリ 300℃上限、酸素イオン伝導体は 400℃ぐらいの下限が見えてきていることかと思うが、学理的にクロスオーバーできる可能性はあるか？

A：プロトン伝導体は、低温側ではプロトンが水を介して動き、高温側は水からできたプロトンが動くが、300℃ぐらいから 400℃の間の温度域は両側の機構がうまく働かない領域である。このため材料からみれば革新的な材料を原理も含めて見つけないとできない状況。一方酸素イオン伝導体では、異常原子価状態を安定化すれば、限界はあるものの可能性はある。

また別な方法としてイオン伝導体は距離を短くする、すなわち薄い膜をつくれば、そこそこ性能は出る。最近の薄膜技術の進展で従来は不可能だった温度で動かすことができる。

A：酸化物の酸素イオンとプロトンではなくて、もっと違うイオンを使う方法がある。ただし酸素水素のイオン積の結合の強さは非常に大きいので、それに勝るものが必要であり、イオンの電荷密度を下げて移動度を上げるなど発想を変えなければいけない。

A：プロトンと酸素イオン以外のイオン伝導体としては、たとえば有機ペロブスカイトのような発想で、非常に大きいイオンのものを人工的につくることで新しいイオン伝導体ができる可能性はあると思う。

Q：電極触媒の研究は？

A：リン酸塩などの固体酸の場合、触媒電極でうまくマッチングするものがなく、貴金属を使うケースが多いが、逆に電解質を分解するような方向に作用する。このため、固体酸系での触媒電極の設計は共通課題である。

A：個々の素材の性能が高くてセルとして組み合わせると全く性能が出ないケースがある。プロトンの空乏層ができないように設計することや酸性度のような基礎的なことも考える必要がある。

A：触媒の世界では酸化物表面だけ注目して、酸定数の差は全然考慮していない。レドックス反応だけでなく酸化物表面の酸塩基反応も含めた全体像を調べることで新しいことができる可能性がある。また酸化物表面はさまざまであり、ナノ粒子とマクロ的では全然違う。ナノ粒子特有のダングリングボンドができるため強い酸点、塩基点ができ、それによりいろいろなことができる。触媒機能の革新につなげるためにもっともっと深く考える筋道を構築する必要がある。たとえばナノ粒子で表面をすり出すとプロトンが表面で動くが、半導体のようなものをすり出すと、表面にエレクトロンの空乏層ができて、表面はプロトン伝導だが、中は半導体みたいなものができ、そういうものの組合せで新しい機能を出すことなどは面白い分野になると思う。

● 表面界面の分析技術に関する質疑コメント

Q：表面の科学機構の解明には *in-situ* かつ *operando* な分析が非常に重要だが、かなり手法に限られる。分析技術に対する期待は？

A：分析の知識は日進月歩。材料のプロセス開発する人たちと、本当の意味での観察をする人と、シミュレーション計算で支援する人が一体となって初めてできることが多い。単に高い装置があればいいというわけではなく、それを全体としてまとめてある有効な結論を出すための仕組みが必要。日本の場合、SPring-8 も含めて良い装置があるが、そういうトータルなパッケージとしての仕組みができていない。シンクロトロンやSACLA を使った瞬間を見る手法など新しいことを使いこなし、実験ができる環境があるといい。特に表面の科学機能の解明と開発には絶対に必要であり、チームをつくってやることが必須。

Q：この分野は分析にお金がかかり、広がりが大きくなりにくい。分析等も含めて日本全体がまとまりコミュニティを確立していくことが重要では？

A：国際的な競争と協同が同時に必要。固体イオニクスの分野ではアメリカが目覚ましいが、新しい観察技術などについていろいろなチームをつくり、それがとても機能している。それに比べると日本の場合、特に表面の反応、対イオンの移動を含むような反応で考えたときには弱い。このため人材育成も含めて強力なフレームワークを推進するためには国内だけに限らず、国際的なコミュニティ、ネットワークができないと難しい。

● 化学反応に電気を用いることの課題

Q：電力を使って化学反応を制御することに対する期待感と抵抗感、さらには電気と化学との融合性、親和性などへ意見は？

A：たとえば再生可能な水素が CIF 価格 30 円/Nm³ としても天然ガス火力と比べて倍の値段になり、石炭火力と比べればさらに差が広がる。炭素税で補うにしてもトン 4 万円も必要。このため再生可能エネルギーであっても、その価値をそのままエネルギーとして適用するのは難しい。付加価値のある化学材料合成に使って出発するのがいいと思う。

A：付加価値を上げていけば量は出なくなるのでジレンマがある。やはりそれなりの量が必要。化学原料の価格は燃料の大体 1.5 倍であり、この価格差は大きいので化学原料から使うことが比較的やりやすい。あるいはバイオケミカルに近いものからやるのが答えの一つではないのか。それが普及し、償却が終わった段階でエネルギーのほうに移り変わっていくことが良いと思う。

A：再生可能エネルギーは、CO₂ の価値まで含めて経済的に成り立つときは蓄電池を入れたりして系統側で受け入れられると思うが、それでも将来的には捨てる電気というのがあふれ、ただみたいになる。狙うべきはバルクのケミカルで、少なくともエネルギーよりは価値のあるものであり、そこで信頼性など装置をしっかりと鍛えることでエネルギーとしてのコストに耐え得るようなものになってくるのでは。

A：設備費などメリットさえあれば電気を使うことに特段抵抗感はない。ただし、先行きの電気代が不透明であり、電気を全面的に使うのは業界として難しいと思う。ただ、排熱を使った熱発電とか、別の再生可能エネルギーとか自前で準備できるような外の影響

を受けない電気というのを開発できれば、問題がなくなると思う。

● 本テーマを提案としてまとめる上での意見

Q：このテーマの目的として、分野を超えて、物理屋、計測屋を巻き込んだようなネットワークの場をつくることも重要と考える。人が集まるためにはいろいろと選択できる課題があれば良いと思うが、これを新たなプロポーザルにするために何が一番求められているか？

A：今の国プロはターゲットがはっきりしていると集まってくる。何かすごくいいターゲット、具体的でそれなら自分もできるみたいなわかりやすさが伴っていると自然と集まってくると思う。

A：基礎的なところは大学がやるとしても、エネルギー効率あるいは LCA など基準となる評価方法を持ち、その尺度で化学反応のプロセス技術について価値の評価を行う作業が必要と考える。

・ その他コメント

C：中国では石炭化学が強くなっており、メタノールの製造単価は国際市況から比べて 4 割も安い。オレフィンをつくった場合で、日本のオレフィンを 100 としてみたら、中国国内のオレフィンは 60 程度でそれが多分数年後には世界市場に流れる。そういう社会変化も含めて考えないと、技術が優先だけでは社会実装にはつながらない。

C：新しい良い材料は出てきてもそれを使いこなす仕組み、プロセスまで考えないと、基本的に導入されない。

C：日本の国内の化学産業では戦略的に日本が外へ出て行くということをもってエネルギーをつくる、ケミカルを海外でやるということを前提に考えるべき。

5. まとめ

本ワークショップで確認された共通認識や一致した意見は以下の通りである。

○触媒反応の高機能化などの新たな化学反応方法の可能性について

- 固体イオニクスによる電気化学的反応の適用で化学反応時のエンタルピー変化を電気(仕事)と熱とに分けて相互的に利用できる化学反応が可能となる。
- 触媒化学と電気化学を融合させた化学反応により外部からの電位操作で触媒反応を制御し、これまでにない反応を選択的に起こすことが期待できる。
- 触媒反応を活用する上で中低温域での電気化学的反応は重要であり、たとえば酸化反応の場合、部分酸化で反応抑止が可能となり、さまざまな化合物の合成への適用が期待できる。
- 表面で起こる触媒作用に関して、分析技術、計算科学等を含めた基礎研究を推進することで現象を解明し、反応設計を可能にすることで、常識を打ち破る電気化学反応が可能になることが期待できる。

○中低温域作動の固体イオニクス材料について

- 現状、作動温度が 100℃以下のプロトン伝導体は 300℃程度までの高温化の可能性はあるが、これ以上の温度域拡大については学理的に新たな理論や材料によるアプローチが必要。
- 現状、作動温度 600℃以上の酸素イオン伝導体では異常原子価状態の安定化の考え方により 400℃程度あるいはそれ以下の低温化の可能性を秘めている。
- 温度域拡大の別な方法として材料の薄膜化技術開発による対応も考えられる。

○新規化学反応への期待やニーズなどについて

- 究極の目的として、CO₂を原料とし、余剰の再生可能な電気に排熱を取り込みながらメタンなどの燃料を製造することを狙う必要がある。
- 現時点では貴重な電気を利用することから、最初から規模の大きいエネルギー利用を狙うのではなく、燃料よりも付加価値がありかつ量も期待できる化学原料(オレフィン、芳香族)を狙うべきである。これによりまずは技術の確立を目指すことが必要である。
- 化学品合成では一連の反応が発熱反応と吸熱反応との組み合わせが多く、これら反応を同じ温度域につなげる、あるいは同時に反応させることができればメリットは大きい。また高压反応の圧力緩和ができれば設備簡素化による費用削減メリットは大きい。
- 新しい化学反応方法の工業的な価値としては、反応一つ一つではなく、プロセス全体での LCA 的な視点からメリットを考える必要がある。たとえば、化学原料製造では安定な低級アルカンを活性化するために従来は高温が必要だったものを、電気によるアシストで低温化できれば複数の反応をつなげやすくなり、プロセス全体の効率向上の可能性はある。

○分野融合による研究コミュニティの拡大や分析

- 触媒化学、電気化学、固体イオニクスにはイオンと電子の電荷移動現象という共通研究領域があり、本テーマが推進されることで研究領域の拡大、融合、そして新たな学際領域の形成が期待できる。

- 表面・界面の分析技術(最先端の分光技術など)が非常に重要な役割を果たすため、国内で分析、計算科学の分野を含めたチームをまず組織することが必要である。また分析技術は日進月歩で進展が続いており、国際的には戦略的な研究協力、連携も必要である。

付録

付録1 ワークショップ開催概要・プログラム

●開催日時：平成26年10月10日（金） 12:30～17:30

●開催場所：JST 東京本部別館2Fセミナー室

●プログラム（敬称略）

総司会 鈴木 至（CRDS フェロー）

12:30～13:00 開会挨拶 佐藤 勝昭（CRDS フェロー）

開催趣旨説明、WS 課題設定 尾山 宏次（CRDS フェロー）

セッション1

※発表各20分、質疑応答各10分

13:00～15:00

司会：佐藤 勝昭（CRDS フェロー）

話題提供

- ・菊地 隆司（東京大学大学院工学系研究科 化学システム工学専攻 准教授）
 - ・山中 一郎（東京工業大学大学院理工学研究科 物質科学専攻 教授）
 - ・石原 達己（九州大学大学院工学研究院 応用化学部門 主幹教授）
 - ・山口 周（東京大学大学院工学系研究科 マテリアル工学専攻 教授）
- （休憩 20分）

セッション2

※発表各10分以内

15:20～16:30

司会：関根 泰（早稲田大学理工学術院 先進理工学部応用化学科 教授／CRDS フェロー）

コメンテータから話題提供・コメント

・コメンテータ

瀬戸山 亨（三菱化学(株) 執行役員）

矢加部 久孝（東京ガス(株) 基盤技術部エネルギーシステム研究所 所長）

吉田 利彦（トヨタ自動車(株) FC 開発部 主査）

土肥 英幸（JX 日鉱日石エネルギー(株) 中央技術研究所 システム研究所長）

鷺見 郁宏（JFE スチール(株) スチール研究所環境プロセス研究部 部長）

鹿園 直毅（東京大学生産技術研究所 教授／CRDS 特任フェロー）

16:30～17:25

モデレータ：関根 泰

総合討議

17:25～17:30

まとめ・閉会挨拶

付録2 ワークショップ参加者リスト（事前登録分、敬称略）

氏名	所属	役職
講演者・コメンテータ（五十音順）		
石原 達己	九州大学大学院工学研究院 応用化学部門	教授
菊地 隆司	東京大学大学院工学系研究科 化学システム工学専攻	准教授
鷲見 郁宏	JFEスチール株式会社 スチール研究所 環境プロセス研究部	部長
瀬戸山 亨	三菱化学株式会社	執行役員
土肥 英幸	JX日鉱日石エネルギー株式会社 中央技術研究所システム研究所	所長
矢加部 久孝	東京ガス株式会社 基盤技術部 エネルギーシステム研究所	所長
山口 周	東京大学大学院 工学系研究科 マテリアル工学専攻	教授
山中 一郎	東京工業大学大学院理工学研究科 物質科学専攻	教授
吉田 利彦	トヨタ自動車株式会社 FC開発部	主査
研究開発戦略センター 環境・エネルギーユニット関係者		
尾山 宏次	環境・エネルギーユニット	フェロー
佐藤 勝昭	ナノテクノロジー・材料ユニット	フェロー
鹿園 直毅	環境・エネルギーユニット／東京大学 生産技術研究所	特任フェロー／教授
鈴木 至	環境・エネルギーユニット	フェロー
関根 泰	環境・エネルギーユニット／早稲田大学 理工学術院	フェロー／教授
山田 直史	環境・エネルギーユニット	フェロー
斎藤 広明	環境・エネルギーユニット	フェロー
福田 哲也	環境・エネルギーユニット	フェロー
松本 麻奈美	環境・エネルギーユニット	フェロー
府省関係者		
梶田 信	内閣府 グリーンイノベーショングループ	科学技術政策フェロー
原田 千夏子	文部科学省 研究開発局 環境エネルギー課	
科学技術振興機構関係者		
私市 光生	研究開発戦略センター 政策ユニット	上席フェロー
田中 康裕	戦略研究推進部 グリーンイノベーショングループ	主任調査員
栗原 健二	戦略研究推進部 研究評価グループ	主任調査員
林 義則	研究プロジェクト推進部	専門役

■ワークショップ企画メンバー■

総括責任者	笠木 伸英	副センター長・上席フェロー	(環境・エネルギーユニット)
	尾山 宏次	フェロー	(環境・エネルギーユニット)
	佐藤 勝昭	フェロー	(ナノテクノロジー・材料ユニット)
	鹿園 直毅	特任フェロー	(環境・エネルギーユニット)
	鈴木 至	フェロー	(環境・エネルギーユニット)
	関根 泰	フェロー	(環境・エネルギーユニット)
	山田 直史	フェロー	(環境・エネルギーユニット)

※お問い合わせ等は下記ユニットまでお願いいたします。

CRDS-FY2014-WR-11

科学技術未来戦略ワークショップ

「中低温域作動の革新的反応と材料ワークショップ」 報告書

平成26年10月10日（金）開催

平成27年1月 January 2015

ISBN 978-4-88890-417-9

独立行政法人 科学技術振興機構 研究開発戦略センター 環境・エネルギーユニット
Environment and Energy Unit, Center for Research and Development Strategy
Japan Science and Technology Agency

〒102-0076 東京都千代田区五番町 7 K's 五番町
電 話 03-5214-7481 (代表)
ファックス 03-5214-7385
<http://crds.jst.go.jp/>
©2015 JST/CRDS

許可無く複写／複製することを禁じます。
引用を行う際は、必ず出典を記述願います。

No part of this publication may be reproduced, copied, transmitted or translated without written permission.
Application should be sent to crds@jst.go.jp. Any quotations must be appropriately acknowledged.

