CRDS-FY2015-WR-07

俯瞰ワークショップ報告書

# 平成27年度エネルギー科学技術分野 最新研究開発動向

国立研究開発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

# はじめに

JST 研究開発戦略センター（CRDS）では、国家的見地に立つ研究開発戦略を検討するプロセスとして、分野の俯瞰、俯瞰した中から戦略的なスコープの抽出、抽出されたスコープの深堀の 3 つの活動を基礎としている。

その活動の一環として、ここでは、環境・エネルギー分野におけるイノベーション創出の基盤となる科学技術の専門家との意見交換や議論を通じて、最新の知見の共有や当該分野の俯瞰の新たな視座や戦略スコープ抽出などの方向性を検討するために、「エネルギーと物理」、「エネルギーと化学」、「エネルギーと生物」の 3 つのワークショップを下記の要領で開催した。

本報告書はこれらの活動の成果を社会・産業・行政の各関係者と共有するために発行するものである。ここで得られた知見は、来年度発行予定の環境・エネルギー分野の研究開発の俯瞰報告書に活用していく。

なお、報告書における各発表の登載順序は必ずしもワークショップの発表順ではなく、読者の理解のため内容を考慮した編集を行っていることを申し添える。

1. 時期

エネルギーと化学：7 月 8 日（水）、22 日（水）
エネルギーと物理：8 月 10 日（月）
エネルギーと生物：9 月

2. 構成

各会につき、最前線でご活躍の研究者に参加いただき、各研究者による自身の研究紹介の後、グローバル・学会レベルで見たトレンドや今後の方向性を俯瞰的な視点で話題提供いただいた。

［参考］話題提供いただいた内容

① ご自身の研究・目標（エネルギー・資源・環境との関連において）
② 分野・コミュニティの国際的な動向（潮流・トレンド・トピックス）および日本の動向（学会や産業界等）
③ 研究環境（現場）の課題や実用に向けて克服すべき研究開発課題
④ 今後国として注目すべき方向性・テーマ（エネルギー・資源・環境との関連において）

# 目　次

1. サマリー …… 1

2. 背景・趣旨 …… 6
エネルギーを取り巻く社会の動向
関根　泰（JST-CRDS）

3. エネルギーと物理（物理・応用物理編）
齊藤英治（東北大学 金属材料研究所 教授）…… 8
スピントロニクスとスピン流
藤田麻哉（産業技術総合研究所 機能磁性材料グループ グループ長）…… 16
室温域における電子相 1 次転移と熱マネジメント
中村優男（理化学研究所 創発物性科学研究センター 上級研究員）…… 25
エネルギー応用を目指した強相関電子系酸化物の界面制御
神原陽一（慶應義塾大学 理工学部 准教授）…… 34
エネルギー材料としての混合アニオン化合物
八井　崇（東京大学 大学院工学系研究科 准教授）…… 43
光子・電子を無駄なく利用する近接場光利用技術
沙川貴大（東京大学 大学院工学系研究科 准教授）…… 51
情報処理の熱力学的エネルギーコスト
野崎智洋（東京工業大学 大学院理工学研究科 教授）…… 58
電子・光反応を利用したフレキシブル炭素・水素・エネルギー循環システム
下谷秀和（東北大学 大学院理学研究科 准教授）…… 67
イオンが作る強電場のデバイス応用
竹延大志（早稲田大学 先進理工学部 教授）…… 74
ナノ材料と有機材料を用いた省エネ・創エネ素子

エネルギーと物理の総合討論…… 82

4. エネルギーと化学（化学・材料編）
➢ 物質・材料化学
陰山　洋（京都大学 大学院工学研究科 教授）…… 91
アニオン化学と機能開拓
山内悠輔（物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクトニクス研究拠点（MANA）
MANA 独立研究者）…… 98
無機メソ空間材料の合成と機能創発
折茂慎一（東北大学 金属材料研究所 教授）…… 106
高密度水素化物の材料科学

宇田哲也（京都大学 大学院工学研究科 教授） …… 111
レアメタルの新製錬法確立への挑戦
➢ 電気化学
杉本　渉（信州大学 繊維学部化学・材料系 教授） …… 118
導電性ナノシートの電気化学応用
吉村和記（産業技術総合研究所 構造材料研究部門 首席研究員） …… 126
スマートウィンドウとその省エネルギー効果
➢ 触媒化学
清水研一（北海道大学 触媒化学研究センター 教授） …… 134
担体の協働作用を利用した金属ナノ粒子触媒の高機能化
吉田寿雄（京都大学 大学院人間・環境学研究科 教授） …… 141
光触媒で可能となる様々な化学反応
伊田進太郎（九州大学 大学院工学研究院 准教授） …… 148
ナノシートを基材に用いた触媒開発
鈴木康介（東京大学 大学院工学系研究科 助教） …… 155
金属酸化物クラスターを基盤とした可視光応答型選択酸化還元触媒の開発
➢ 有機太陽電池
松尾　豊（東京大学 大学院理学系研究科 教授） …… 162
有機薄膜太陽電池の新しい展開 - 炭素豊富な太陽電池 -
但馬敬介（理化学研究所 創発物性科学研究センターチームリーダー） …… 169
高分子系有機薄膜太陽電池の材料開発
➢ 太陽熱利用
兒玉竜也（新潟大学 工学部 教授） …… 179
太陽集熱による発電・燃料製造
➢ バイオマス・化学工学
林潤一郎（九州大学 先導物質化学研究所 教授） …… 189
低品位炭素資源ベースのスマートエネルギー・化学

エネルギーと化学の総合討論…… 193

5. エネルギーと生物（生物・バイオ編）
蓮沼誠久（神戸大学 大学院工学研究科 教授） …… 209
代謝工学に基づくバイオ燃料・バイオベース化学品生産技術の開発
花井泰三（九州大学 大学院農学研究院 教授）…… 217
合成生物学的アプローチによる大腸菌と
シアノバクテリアを用いたバイオアルコール生産
梅津光央（東北大学 大学院工学研究科 教授）…… 224
バイオとナノの融合による新規な機能分子フォーマット：
高効率な糖化酵素の設計を例に

森田友岳（産業技術総合研究所 機能化学研究部門 主任研究員）…… 230
バイオ界面活性剤の生産と利用技術の開発
金子達雄（北陸先端科学技術大学院大学 マテリアルサイエンス研究科 准教授）…… 235
エキゾチックな天然分子を用いた高性能バイオプラスチックの開発
天尾　豊（大阪市立大学 複合先端研究機構 教授）…… 241
エネルギー創製・資源化に資する生体触媒工学
蒲池利章（東京工業大学 大学院生命理工学研究科 教授）…… 248
微生物を用いたメタンメタノール変換
稲垣史生（海洋研究開発機構 高知コア研究所 所長代理）…… 256
海洋・海底下環境における炭素・エネルギー循環と
革新的 $CO_2$ 資源化・利活用技術開発
出村　拓（奈良先端科学技術大学院大学 バイオサイエンス研究科 教授）…… 267
植物の木質形成の分子機構の解明と実用化への取組み
佐塚隆志（名古屋大学 生物機能開発利用研究センター 准教授）…… 275
バイオリファイナリー作物をデザインする

エネルギーと生物の総合討論…… 282

6. 各話題提供のハイライト …… 290

# 1. サマリー

## 1－1. エネルギーと物理

創エネルギーに関する話題提供としては、電子スピンによる熱エネルギーの創出（スピンゼーベック）や強相関系太陽電池が挙げられた。情報制御によるエネルギーの効率的な取り出しに関する理論の話もあった。省エネルギーへ寄与する研究開発としては、磁気冷凍や電気二重層トランジスタなど材料・デバイスの省エネルギー化（高効率化）によって達成する原理のものがあった。いずれも材料、デバイスの高効率化に向けた、電子、スピン、光（フォトン）、フォノンといった量子レベルでの制御が共通の課題といえる。

### 1. 研究開発動向

- 機能性非平衡の制御
  非平衡物理は非常に長い歴史がある。しかし、最近のナノテクや量子物理学の進展によって、理解が深まってきた。これを同じ非平衡と呼ぶのは今の時代にはそぐわないので、暫定的に機能性非平衡と呼ぶ。
  - 相転移と物性（磁気冷凍やモットロニクス（金属 - 絶縁体相転移（モット転移）の活用）
  - 磁気を使って非平衡性をコントロールしようという概念
  - 情報と旧来の熱力学がセットになった新しい熱力学
  - フォノンと電子が別の非平衡性を持っているので、それを上手に制御
  - プラズマの電子分子間非平衡性を使って、化学反応を精密制御（プラズマと触媒の複合反応）
- ナノテクを使った物質機能の創生
  - 普通のバルクで考えられているような選択則ではなく、ナノスケールにすることによって、選択則をより緩和することによって、広いスペクトルの光を使う
  - ナノテクノロジーにより低次元系にすることで、熱電効率をよりよくしていく
  - ナノサイズの制御によりフォノンの伝搬を制御
  - 新デバイス構造によって電場とカップルしやすい新しい有機デバイス
- ミクロな熱の制御
  - 相転移などの非平衡性を使って刺激を与えて対称性を破る、もともと隠れていた反転対称性の破れを出す、次元性を落として空間的な対称性の破れを出す
  - 生物物理的な観点、例えば生体分子モーターなどのエネルギー利用効率に学ぶ
- 個別の動向として、超高圧下ではあるが、190 ケルビン以上で硫化水素（$H_2S$）が超伝導を示すことが、海外機関より報告され話題になっている。近接場光利用による研磨は、直接エネルギー高効率化に繋がらないがダイヤモンド利用エネルギーデバイスへの展開など応用範囲は広い。ドレストフォトン・フォノン（DPP）の視点から人工光合成、$CO_2$ 分解など新しいアイデアで化学との一層の連携が期待される。

### 2. 研究開発の進め方

- 物理は、ある現象の一番重要なファクターが何かということを重要視する学問であるが、エネルギーへの応用を考えるシステム的な視点も不可欠。計算科学、ものとして具現化するために化学、デバイスとの連携も重要。
- 有機トランジスタなど化学におけるテーマとの共通点がある。
- ナノの世界をミクロ、さらにはマクロスケールまで持ってくるには、その製造技術も含めて、非常に時間を要し、全体的に基礎研究といえる。社会実装を考える際に、電気や磁気などの相互作用がどれくらいのエネルギースケールで起きているのか考える必要がある。

## 1－2. エネルギーと化学

二次電池、電極材料、キャパシタ、調光ガラス、触媒、太陽電池、太陽熱、地域分散型エネルギー（バイオマス）などのデバイス・システムに向けた先端の研究開発として、アニオン化合物、メソ多孔体、水素化物（錯体）、レアメタル、クロモジェニック材料、ナノシート、ナノクラスター、CNT、高分子、セラミックスなどの物質・材料の点からの話題提供があった。

### 1. 研究開発動向

- 多くの話題提供は、太陽エネルギーの有効利用に関するテーマが含まれており、下記のような多様な利用形態が提示された。循環的なケミストリーを考えたときに太陽エネルギーの活用は今後ますます重要となる。
  - 太陽電池→電気
  - 太陽電池→電解合成→直接水素キャリア
  - 太陽電池→水電解→水素→水素キャリア
  - 光触媒→水素→水素キャリア
  - 太陽光・熱→直接水素キャリア
  - 太陽光・熱→（光触媒）→新規なあるいは従来反応より低コスト、高選択性の化学反応
  - 太陽光・熱→バイオマス→高付加価値化学品
- 材料がキーテクノロジーとなっている。具体的には、物質・材料の空間制御、表面・界面・欠陥制御、分子制御（分子技術）、ナノシート（二次元薄膜）の制御といった技術が挙げられた。他にも錯体やセラミクスのイオンの制御（イオニクス）や輸送といった技術が挙げられた。
- 個別の動向として、無機材料（セラミックス）はカチオンの多様性を中心に物質探索がなされてきた。さらなる新物質群の探索では、アニオンを中心に考えるなど、視点の変化が求められている。また光触媒をはじめ各種触媒などの反応系の理論、科学的なメカニズムはほとんど解っていない。ナノシートあるいはクラスターのように比較的モデル化しやすいシンプルな構造を持つものを事例として、計算科学を適用することで理論解明につなげることも必要。ナノシートは調製のスケールアップと凝集抑制制御が今後の課題。

### 2. 研究開発の進め方

- ほとんどの物質・材料において、実験と計算科学のコミュニケーションの重要性が主張された。まだまだ計算が適用できない場面も多く、一層の計算科学の進化が求められている。
- 特に材料系の研究者（主に物理系ならびに無機合成化学系）は、物質量や化学工学的な視点は目をつぶってしまうことが多い。デバイスやシステムを考えるのに化学工学との連携が必要。関連して、小規模自立分散型のエネルギーネットワークを考えたときのスケールダウンのエンジニアリングも必要。
- 物理は理論からスタート、化学は実践からスタートする分野との印象。エネルギー関連技術をニーズから捉えて実行するのは化学系が重要。反応を中心に扱っている研究者（主に化学系）は、表面物性や電子状態、理論科学を疎かにしがち。基礎技術を支えるには物理系が重要で、化学と物理の協同が必要。
- ブレークスルーは異分野融合から生まれる可能性が高いが、分野の壁は依然として高い（物理化学、固体化学、電気化学、高分子化学など同じ化学分野の中でさえ）。同じ分野や出口でも扱う材料などによって接点がないことが多い。異なる学会同士が交流する仕組みが必要。また、競争的資金に若手が共同研究提案できるような仕組みがあると良い。
- 欧米では､ムダの多い（投資効率の低い･リスクが大きい）基礎研究はコラボしてオープンで行い、レベルを上げたあとクローズで競争する仕組みが多く見られるようになってきている。
- 触媒や精錬の話において、古典と思い込まれている研究にもまだまだ宝があるとの見解があり、現に海外でそこから近年実用化に結びついているものがある。古くからある研究を地道に深掘して真理追究していくことが欧米やアジアに比べて日本は弱い。

## 1－3. エネルギーと生物

分子生物学、ゲノム科学の遺伝子操作によって特定の機能を持った微生物や植物をつくり、化成品や高エネルギー産生をねらう話題提供がされた。シークエンサーが出てきて、作物のゲノムが全てシークエンスされるようになったことで、この 10 年で状況は一変した。ターゲットとしては、セルロース、二酸化炭素、メタンなどに由来する化成品が主であった。

### 1. 研究開発動向

- 糖化と発酵の高効率化が技術的な課題。木質の場合の糖化では、バイオマスをガス化していくか、一旦、糖をつくっていく、いわゆるシュガープラットフォームかの 2 通り。シュガープラットフォームの場合は前処理で例えば硫酸などを入れて糖に持っていくやり方と、あとはもう少しマイルドに前処理してから酵素とか、バイオロジカルなプロセスで糖に持っていく方法の 2 通りある。
- 細胞の表層と細胞の中をエンジニアリングする技術を使うことによって、バイオマスを使うのに最も適した機能を持った微生物を開発することができる。
- マルチオミックス技術を利用した取り組みを進めている。例えば、代謝物を網羅的に

計測するメタボロミクスや遺伝子発現を網羅的に計測するトランスクリプトミクスを使用し、ボトルネックの部分を代謝物のレベルで見極める。

- 代謝解析システムを築き上げ、解析データを統合していくソフトウエアも開発中である。完成によりビッグデータから代謝状態のモデル構築が可能になる。
- 複数の生体分子、酵素遺伝子を組み合わせ、人工的な代謝経路をつくる。合成代謝経路が合成生物学の領域として研究が進められている。人工遺伝子回路と合成代謝経路が合成生物学を構成する二大要素と考えている。
- 合理的に代謝経路をデザインして遺伝子組換え、発酵生産、培養条件の最適化を行い、さらに出てきたデータを使ってコンピュータシミュレーションをして、ノックアウトの箇所を明らかにする。
- 増殖と生産を分けて菌体をつくることができる。他の生物の仕組みである菌体濃度を感知するセンサを組み込んで菌が自分自身で菌体密度をセンシングして、自分自身が十分増殖したと感じたら、勝手にスイッチが増殖モードから生産モードに切り替わり、生産量を上げることができる。
- プロセスの中でどこまでを植物側で担当し、どこからを酵母で担当するのかというバランスシートの問題がある。セルロースを取り出して糖化するより、初めから植物に糖をつくらせたほうが、コスト的にも、エネルギー的にも有利。
- バイオマスを改変することは、基礎研究の観点からは、木質細胞そのものを改変していく考え方になる。改変する場合に幾つかの方向性があり、細胞の数を増やす、あるいは細胞が持つ二次細胞壁の厚さを変えることがアイデアになる。さらに質を変えることを考える。二次細胞壁のセルロース、ヘミセルロース、リグニン、あるいはリグニンの中でもさらに組成を変えていくことになる。
- 最近は集積されている生物学的データの使用がトレンドである。
- New Breeding Techniques（ゲノム編集）という言葉が盛んに使われるようになってきた。これは従来の遺伝子導入をする GM から一歩進んだ研究手法である。一方でゲノム解析と育種による GM 代替となりうるような技術もかなりのレベルに到達。
- 生物電気化学的なメタン生成で、水の電気分解が起こらないような微小電圧を印加することにより、直接電極からメタン菌が電子を受け取り、メタンを生産する。微生物燃料電池の実用化の段階から、今、アカデミックには物質生産の時代に移行したといっても過言ではない。

## 2. 研究開発の進め方

- エネルギーは、量の大きさが非常に大きな要件になり、また現状コストも安い。大体熱量換算の値段でいうと 1 メガジュール 2 円。したがって、付加価値、あるいはバイオプロダクトをうまく使い、コストを下げる方向が考えられる。
- 現状では、ラボでの実験にとどまっており、量的に見て、バイオからエネルギーを確保することは、かなり時間がかかると思われる。コストに見合うかが、まだそれほど検証されていないため、実用化にはハードルが高い可能性もある。マテリアルバランスや生産速度において化学品生産とどの程度の違いがあるかを検討することも必要。
- 非食物系バイオマスは、現状の 1/5 程度にコストが下がれば、第一世代のバイオエタノールと同程度の値段になると言われている。

- $CO_2$ 還元や、アンモニアからの水素生成については、基幹的な物質のプロセスをまず押さえて、そこから還元プロセスが高度化してくれば、いろいろなリファイナリー技術について連鎖反応的にダウンストリーミング産業が展開されていく。究極の P2G（Power to Gas）というのは生物電気化学利用やバイオリファイナリー技術と考える。
- バイオの研究者と物理化学、界面化学、コロイドの研究者、有機合成、構造解析の研究者の 3 人がグループで研究を進めたことで成功した事例の話題提供があったが、異分野融合が研究を促進する可能性として、生体触媒と固体触媒の組合せ、糖化・発酵だけではなく、後工程の分離・濃縮を含めたプロセス検討、植物化学と微生物化学の連携、化学、電気化学、システム科学との連携などが考えられる。例えば植物科学と化学の融合という観点では、名古屋大学 ITbM や理研の環境資源科学研究センターが研究を進めている。
- 近隣の東南アジア諸国での植物エネルギー由来植物の生産に貢献できる研究が必要。東南アジアで遺伝資源も含めてのバイオ資源を有効利用する研究が考えられる。
- DOE がかなりバイオエネルギーに予算を投入している。アメリカの研究は GM について寛容であり、その中でも GM 樹木が活発化してきている。一例として、今春、ブラジルのある企業が GM ユーカリの商用化の承認を取って研究を進めている。

## 2. 背景・趣旨

○関根　泰（CRDS）

我々、宇宙から見ると物質としては閉鎖系である地球という惑星に住んでいる。夜になると地球というのは自発光している。エネルギーとしては、今は太古の遺産である化石資源を燃やして、太古の遺産を燃やして生き延びている。しかし本来は、外から来る唯一のエネルギーである太陽光をエネルギーの分野では使っていく必要がある、いわゆる「べき論」を考えなくてはならない。またそこに至る期間は、限られた資源を効率よく濃縮して用い、新たな材料開発を進めて高効率エネルギー利用技術を磨いていかなくてはいけない。

エネルギーの統計を見ると、現時点では日本国内で 1 年間に、石油関係で 10 エクサジュールぐらい、石炭と天然ガスで 5 エクサジュールぐらいずつの熱量を持ったエネルギーを使って、燃料と発電というセクターでそれぞれ 8 から 9 エクサジュールという量のエネルギーを消費している。この中で再生可能エネルギーはまだまだ小さく、拡大の必要がある。物質合成のほうの世界にも再生可能資源が取り込まれていく必要がある。

現時点では石炭は安いが $CO_2$ 排出はちょっと多く、再生可能エネルギーはフィード・イン・タリフにおいて現状 0.9 兆円支出しながらエネルギーとして獲得している量としては少ない。こういった現状をまず認識した上で、それぞれのディシプリンの中で、研究開発がどこに最終的な思いを持って進んでいく必要があるかを考えていくことができればよい。

現状の日本のエネルギー利用を俯瞰して、我々環境・エネルギーユニットの中でピックアップした課題は今のところ 7 点ぐらいにフォーカスできる。カントリーリスクを抑えて資源を確保する、電力の効率向上、石油からの物質変換のエネルギーロスの削減、自動車の高効率化、低位熱需要、化学産業高効率化、それから再生可能エネルギーの利用拡大である。これら課題はとりわけ資源の確保といったような、科学技術ではどうすることもできないフェーズのものから、電力の効率を上げる並びに蒸留の効率をよくするとか、内燃機関の効率を上げるとか、ヒートポンプのようなものをうまく使って、低位熱をどうやって供給するかといったものまである。家庭用のお風呂、給湯のような 40℃台の熱というのをわざわざエクセルギー率 100%に近い化石資源からつくっているということは無駄が多い。COP あるいは APF が高い給湯器のようなものを使うとか、あるいは、新しいデバイスで低位熱をうまく取り込んで使うというようなことをすると、化石資源消費量を減らすことができる。さらには、化学産業のエネルギー損失といったところ、再生可能エネルギーの利用の拡大といったところが重要になるのではないか。

エネルギーという点で言うと、電子、電気、あるいは熱のフラックス、それからハイドロカーボンとかアンモニアとかいろいろなものを含めた CHON というものが、最終的にはエネルギーのフローとして見えてくる形になる。さらには燃やさずに使う物質として、例えば化学品としての CHON、あるいは金属、鉄を含め、ケイ素や非鉄の種々の金属といったようなものが使われていく。こういったエネルギーと物質のフローをどう効率よく制御していくかということになるのではないか。

太陽のエネルギーをどう有効に使うかという点では、例えば太陽熱あり、太陽光あり、

そこからバイオマスにいく、あるいはそこから電気をつくる、あるいはいろいろな方法で変換するというところがトピックの中に入ってくる。光を使った化学反応、バイオプロセスというところでも、エネルギー分野で今度、役に立つものに化けて大きくなっていけるか、というあたりもぜひ考えることができれば良い。

また、物質という点でも、化石資源消費をなるべく減らしてクリーナープロダクションとか高効率なものづくりというところは、結果としてエネルギーの世界に大きく寄与できるので、こういった視点も重要である。あるいはそのブリッジングテクノロジーとして低品位な、あるいは未利用な化石資源などをどう生かしていくかというところは、向こう 20 年、30 年というスパンでは重要な技術と考えられる。また太陽光が入ってきて、あるいは資源があって、あるいはある特定の環境があって、そこに $CO_2$ があって、あるいは木質あるいは草本などのバイオマスがあって、そこからどうやってプロダクツにいく、エネルギーにいくという流れをいろいろ考えられればと思う。

このワークショップでは、最先端の研究をしておられる先生方に集まっていただいた。我が国の次世代の研究に対してどういった方向に向いてそれぞれの分野が進んでいくべきかというご提言をいただきたい。エネルギーの視点というのを意識していただきながら、まずはおのおのの研究をご紹介いただいた後に、グローバル、あるいはそれぞれの学会といったコミュニティレベルで見た現在のトレンドとか、今後の方向性というのを大局的、俯瞰的なお立場としてもぜひご紹介いただきたい。もちろん、それぞれの研究について深く面白いところをご紹介いただきながらも、横同士、先生方の異分野の間で連携を図っていく上で今後、何が課題になるのか、今、ご自身が「ここが欲しい」と思っている材料にはどういうものがあるのか、あるいは他の先生方のお話に対して、もし自分の分野でそこを生かすとしたらどんなシナジーが考えられるかといったような、異分野間での新しいシナジーが何か生まれていくことを強く期待している。新しい時代の研究のシーズが生まれてくるような議論ができることを願っている。

## 3. エネルギーと物理（物理・応用物理編）

○齊藤英治（東北大学）
「スピントロニクスとスピン流」

物理分野からエネルギーの問題を考える試みは近年の日本ではあまり例が多くないと思うが、来年「ネイチャー」から発刊される専門誌「ネイチャー・エネルギー」の編集者を見ると物性物理分野の人も相当数入っており、世界的に物理から見たエネルギー問題というのは重要だと考えられていると思う。日本も今、そういう考えを持とうというのが物理業界でも割と広がってきている。物理は根本原理を考えることなので、必要条件は何かということを考えるのが物理の仕事の最重要課題ということだと考える。

さて、スピントロニクスから考えると 2 つの視点が考えられる。省エネルギーともう一つは創エネルギーである。省エネルギーの方は今大型プロジェクト「佐橋 ImPACT」が走っている。スピントロニクスの基本的な考えは、電子が持っている電気だけではなくて、スピンという自転の性質も同時に使うことである。スピンを使うと、狭い領域、ナノ領域にしたときにいろいろなものが省電力という意味で有利になる。実際、メモリという形で学理的には応用が進んでおり、民生品として実用化間近という段階になっている。今、スピントロニクスで目指す省エネには、電流成分をほとんどなくしたような電圧だけでコントロールされるデバイスを作ると、さらに省エネルギーに繋がるというアイデアが検討されている。さらに、今議論され始めていることは、創エネ、即ちエネルギーを生産へ応用するということで、エネルギーハーベスティング技術へどうやって利用しようかということである。これはに光とか電磁波、振動、熱からどういう仕組みで身の回りで使うような電力に変えていこうかという考えである。光だとソーラーセル、電磁波だとメタマテリアル的な整流回路、振動だと振動から圧電装置を使って一旦電気をつくって制御をしていこうという研究がされている。

図 1

その中でも、熱はかなり重要な割合を占める。結局、生産したエネルギーの大部分を熱として捨てているからだ。自動車だと使っているのはわずか 30%ほどで、残りのほとんどは熱として捨てている。その結果、身の回りにある熱というのはほとんどが数百℃以下で、非常に低いエネルギーの熱が大量にあるという状態がつくられている。現在、熱の利用技術として、900℃、1,000℃ほどの高温を蒸気タービンを使って電力に使うというのは十分に確立されているが、より分布量の多いこの辺の熱エネルギーを使う方法はあまりない。

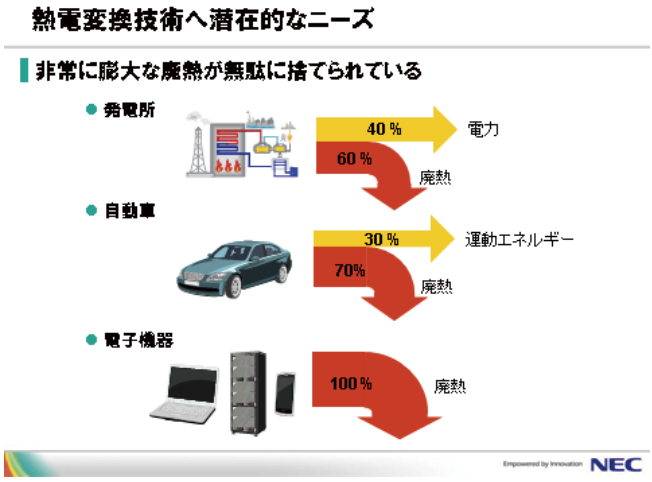



図 2

これは、基本的に蒸気タービンを効率的に使えないということに原因がある。蒸気タービンは低温にすると回らなくなり、さらに小型化すると摩擦によって非常に損になってしまう。カルノー効率は熱力学的に決定されている限界の熱エネルギー変換の効率である。蒸気タービンは高温だと、割とよい効率で変換が可能であるが、温度差がだんだん減ってくると回らなくなってしまう。この低温領域は従来の熱電変換素子が、勝負できると考えられていて徐々に使われ始めてきている。例えば、高級車の中には、熱を使って電気を再利用するというシステムが搭載されてきている。問題は、もっと広く使えるほど安くは作れないということ、あくまでも値段をあまり考えなくてもいい領域だけに使われて始めている。

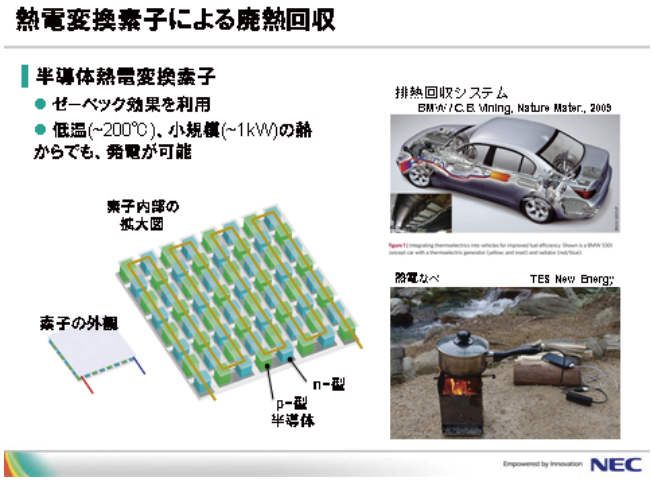



図 3

熱電素子はどこまで性能がよくできるかというのが、かなり長いこと考えられている。熱電変換指数を表現する ZT という無次元量と動作温度の関係が頻繁に議論されてきた。いろんな物質がさまざまな振る舞いをするが、物質ごとに最適温度というのが存在する。こういった振る舞いは大体図 4 の式で表現される。性能がゼーベック係数と呼ばれる係数の 2 乗と電気伝導度を熱伝導度で割ったという式で自由電子が運んでいると考えられる物質では、これが大体よく整合する。これを見ると、熱電素子をよくすることは難しいということが明確である。例えば、熱伝導を悪くすれば、電気伝導も同時に悪くなる。また、電子濃度を増やせば増やすほど、電気伝導度はよくなるが、ゼーベック係数が基本的には下がる。したがって、最適値がどこかにあって、同時によくすることはなかなか難しいく、この性能指数も 1 のちょっと上ぐらいで、物質開発は悩んでいる。

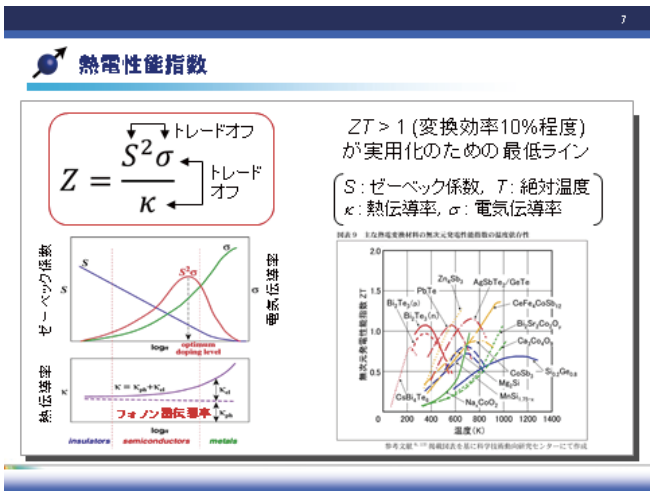



図 4

実はナノテクの進展によって、この状況が変わってきている。基本的には、キャリアを非平衡でセパレートしてあげようという考え方で、電気伝導度と熱伝導度について、電気は電子によって運ばれるが、熱は主にフォノンによって運ばれるという状況を作れる可能性がある。

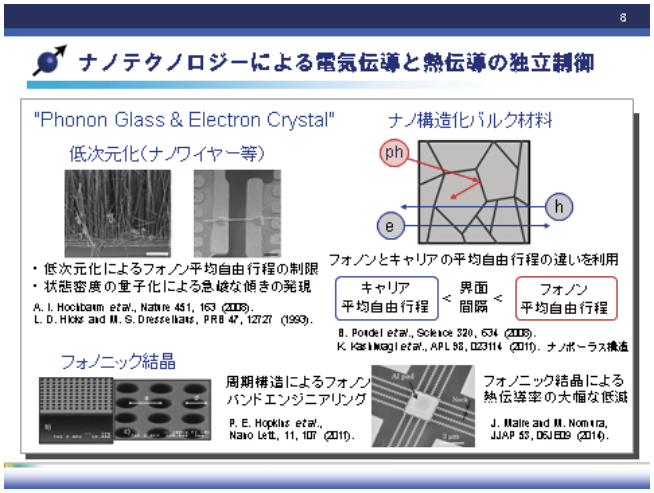



図 5

フォノンの熱伝導がすごく悪い構造を人工的に創成することも可能である。例としては、微小なワイヤー構造を作ると、フォノンは散乱されるが、電子はここからホッピングで進んで電気伝導に寄与できる。また、微細ワイヤーにしておくと、状態密度の詳細な構造をコントロールしやすいので、電子とフォノンを別々にコントロール可能である。また、グレインバウンダリーをつくると、グレインバウンダリーでフォノンだけが優先的に散乱される。こういう周期構造によってフォノンだけが人工的に散乱されやすい構造をつくることが、ナノテクノロジーによってフォノンと伝導電子を別々にコントロールし熱電性能を向上させる原理である。平衡状態は状態密度で決まるが、非平衡な状態をコントロールすることによって、ある程度性能がよくなってきている。ナノの世界に持っていくと、原理的には熱電をある程度よくできるという方向性が見えているが、これは高度なナノ加工になるので、もっと簡単に安く作る方法はないかということで、現在多くの研究者がこの原理をもとにより現実的な実装の方法を探索している。ソーラーセルとか、いろんな競合の手法と比較しても安いものではないが、簡単なプロセスで安く作れれば普及するであろうと考えている。

もう 1 つ考え方として、非平衡をスピンでコントロールするという考え方が最近見つかっている。これがスピンゼーベック効果で、私が助手から講師に上がって、研究室を持ってすぐ見つけた現象で、かつ、JST のファンディングで研究したものである。磁性絶縁体に金属をつけて、熱を加えるだけで電気がつくれるという現象である。これがよく使われるのは磁性ガーネットという絶縁体であるが、別に磁性ガーネットじゃなくても何でもいい。ほとんどの物質でこの性能は観測される。

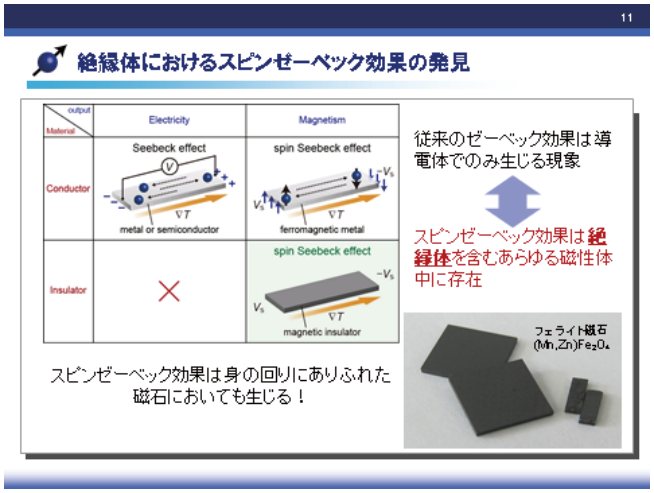



図 6

何が重要かというと、絶縁体であってもいいと言うことである。これは熱電素子にとって割と新しい考えで、従来は、電気を流す以上、伝導体でなければならなかった。スピンを使っているのでスピンさえ流れればよく、電気が流れる必要はないということで、スピンのギャップと電荷励起のギャップを別々に考えようという考え方に基づいている。したがって、従来使いたかったけれども使えなかった磁性絶縁体を熱電発電に使えるというのが非常によい点である。同時に、物質としてはその辺にあるフェライトでよいので、あまり毒性のある物質が要らない。

まず、この現象を理解するために 2 つの効果だけ紹介したい。基本的に、この現象はスピン流というものから生じている。スピン流というのは、基本的に電流のスピンバンドで、電子のうちスピン角運動量だけが流れるというものである。電気の世界は、電磁誘導と電流が磁場をつくるという 2 つの電磁現象からつくられている。これは基本的に電荷保存則からきていて、スピンの世界では電磁誘導のように磁化をぐるぐる回転させると、スピン流が生成されるというスピンポンプという現象がある。また、電流が磁場をつくるように、スピン流は電場をつくる。

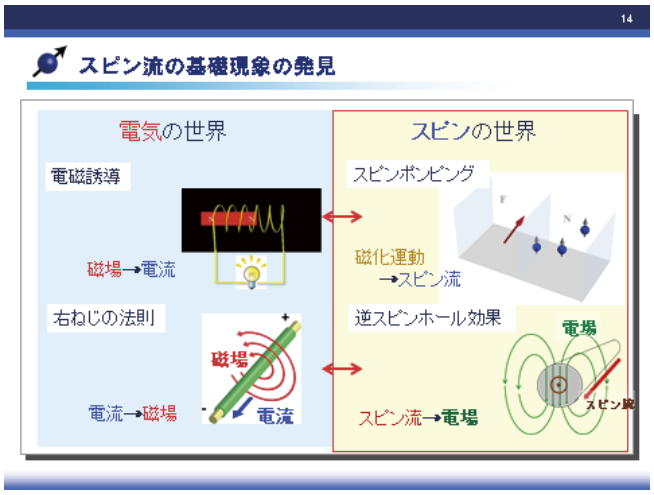



図 7

この 2 つを考えると、不思議なことが生じる。まず、磁性体の中でスピン、磁化はある方向にしか回転しない。これは非常に原理的なことで、スピンが時間反転対称性を破っているということに起因している。熱ゆらぎの層で、熱が磁化をふらふらとさせるとしても、一見ランダムに見えるが、時間平均すると、反時計回りにしか回転していない。そうすると、磁化が回転していると、電磁誘導と同様にスピン流が生じる。電流が磁場をつくるように、スピン流は電場をつくるということは、仕事ができるということである。何か温めておくだけで自動的に電気が作られるという不思議な現象があるはずである。これは熱の第二法則を破ってないか？永久機関にならないか？と一瞬心配になる。そうはなっておらず、これはほとんどファインマンラチェットの問題と同様、ラチェットという、ある方向にしか回転しない回転体を微小につくっておく。分子サイズにしておくと環境から分子が衝突する。衝突するとクルクル回転するが、これはある方向にしか回転しないとしたら、これがぶつかることによって、ある方向の回転が自動的につくられてしまいおかしい。もしもそうなってしまうと、本当に熱力学第二法則を破ってしまう。これはなぜ回らないかというと、環境分子の衝突とラチェットそのものの熱ゆらぎがうまくバランスして、熱平衡では何もしないということになっている。

スピン系も同様で、スピンもある方向にしか回転しない。これは磁性体のスピンは時間反転対称性を有しないからである。電子と相互作用していると、電子からのゆらぎとスピンからの作用がちょうど熱平衡でバランスし合って、何もないときには生じないわけであるが、温度差をつけてれば、スピンのラチェット効果によって電流がつくれる。これによりスピンの非相反性によって非平衡状態をコントロールすることが可能である。基本的にはラチェットをより組織的にしたのが蒸気機関で、蒸気機関はある方向しか回らない回転台とランダムな熱運動のものをくっつけて、ある一方向の回転をつくろうということ。こういう機械仕掛けのかわりに時間反転対称性がないスピンの性質を使って同様な整流をしようとする。何がいいかというと、複雑な仕掛けのかわりに 1 個、磁性体の膜をつけておけばいいので、物質内部でエネルギーの整流という概念をつくれる。そういうことで安くかつ、効率的につくれる、これが設計の自由度を広げている。

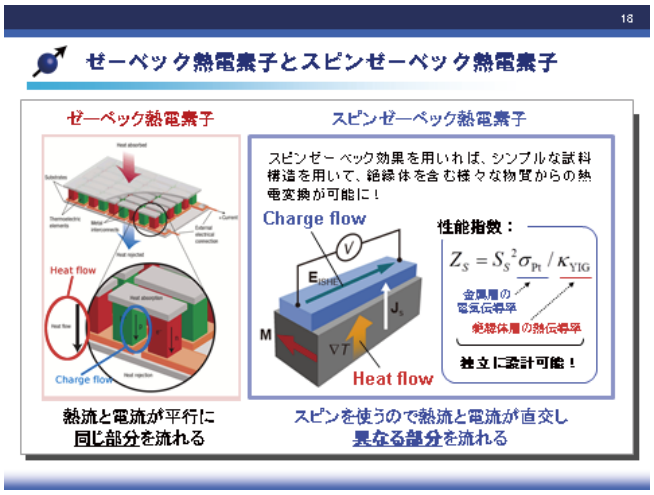



図 8

我々が最初に発見したときの性能は大変悪かったが、現在は大体シリコンと同じぐらい

までよくなっている。この 4 年間で、ZT 換算で数百倍の向上がある。

この現象の発見以降、さまざまな会社がこれをエネルギーハーベスティングに使っていこうという研究をしている。今、論文の世界的なシェアも日本が大部分を握っている分野であるが、去年あたりからドイツの論文数が急に増えてきて、今、単年度で見ると、ドイツに論文数で負けている。

世界的に見ると、この現象だけで大型予算を取ったのがドイツなどを中心としたヨーロッパ陣営である。このスピンを使ったエネルギー変換というプロジェクトとしては、ドイツのスピンカロリックトランスポートやフランスの ANR でのスピンが大型予算で、日本でいう新学術とかの数倍の予算のものが走っている。

さて、我々が提示した考え方は、物理的には、非平衡をどうコントロールするかという機構をつくることが重要で、スピンは、スピンの非相反性を使ってスピンのラチェット性を引き出すことによって整流をしている。これは別に熱でなくてもいい。全てのものがスピン系と電子系の相互作用に差があるので、何かの摂動を与えて、非平衡状態をつくり、そこからスピンの整流性を引き出せる。例えば音を注入しても、同様に整流性によってスピンの信号を測定している。プラズモンによって光をスピン系の励起に変えていることによって、光からスピン流、電流をつくるということに成功している。基本的にエネルギーを使うためには、ランダムのものからある程度整流をする必要がある。それは物理の言葉でいうと、非平衡をどうやってコントロールするか、その仕組みをつくることである。熱電素子が今やっていることは、これをナノテクノロジーを使ってやろうといういうのが今の世界の流れである。物質の設計と同時に、ナノ構造でフォノン、伝導電子、この 2 つのダイナミクスをコントロールするということで、性能を向上させる。問題点としては、構造をつくる以上、値段との勝負になってきそうだということ。我々が提示した「もう一つの方法」は、スピンを使うことによって、その非相反性を使って非平衡をコントロールしようとである。非相反性というのは、時間をひっくり返さないと、ある方向にしか回転しないが、これはある意味、自然が持っている整流性である。この 2 つの考え方が物質中では重要と考えている。

**[質疑応答]**

○スピンゼーベック効果を検出するためには、インバース・スピンホール効果が必要で、ここにはスピンオービットの大きな問題がどうしても必要になる。従来の熱電変換素子が重い元素を使うということの問題を説明してほしい。

○齊藤　スピンゼーベックの変換効率は、スピン電流変換効率が 2 乗で効いている。これを向上させることが非常に重要である。いろいろな戦略を世界中の人は考えていて大きく分けると 2 つある。一つは、高価なスピン軌道相互作用の大きな不純物を安い金属中にドープすることによって実現しようという方法、もう一つは二次元性を使おうということである。スピン変換効率は、電気伝導のスピン流が入る方向と電圧をとる方向の比に比例しているので、電気伝導性が方向によって変わる物質、ある方向に電流が流れやすくて、ある方向に電力が流れにくい物質というのが、必然的によいスピン変換効率を示す。有機物は電気伝導性の異方性があるので、有機物プラス、スピン軌道相互作用のある不純物系というのがより効果があると思っている。また、この目標値を実験室

レベルで達成するにはどういう方法があるかというと、トポロジカルインシュレーター物質は典型的な二次元系で、ある方向には電気が流れにくく、ある方向には流れやすい物質なので、これを使うと、机上ではすごい変換効率をつくれる。ただし、この物質を家庭に使えるかというと、なかなかそういう候補ではないと思うので、現実的に考えると、有機物プラス、スピン軌道相互作用のある不純物系の流れの方ではないかと考えている方が多いと思う。

○音から変換できるというのは、例えば振動とかのエネルギーを使うというとこにも関わってくると思うが、この効率はどのぐらいだと考えられるか。

○齊藤　今だと熱のほうが良い性能を出せる。それは基本的にはスピンが持っている特徴的な振動数に当たり、これはスピンが歳差運動をするスピードで、普通の音の振動数とはかなり離れているため相互作用としてはそれほど強いものではない。熱にすると、その辺の振動数まで十分に含まれるので、そのよい振動数のところで結合してくれるが、音だと、何かの方法でこの振動数を下げるという方法が考えられる。それはドイツのグループが実現していて、共鳴条件で非常によい効率であるということをやっている。

○藤田麻哉（産業技術総合研究所）
「室温域における電子相１次転移と熱マネジメント」

人間の熱マネジメント、打ち水、水をまいて環境を冷やそうというのは、結局、１次相転移、固体－液体、液体－気体の相転移を利用した潜熱の利用である。ここでポイントになるのは、打ち水は、１回水まけば、大気中に水が蒸発してもう１回サイクルは組めない。これをサイクルにするのが冷凍技術、エアコン、冷蔵庫とかいったもの。今、これだけ食料品を輸入する日本で、食料品備蓄あるいはそれを輸送するものに関して、冷凍技術なしでは乗り切ることはできない。さらに、公共施設、病院、家庭あるいは自動車も、これだけ暑い社会でエアコンなしでどうするのかということと。さらに、例えば都市部、JST 東京本部付近の地図を持ってきて、コンビニをプロットしてみると、ワンブロックに１個ある。あの大きな売り場面積の何%かを占めている、コンビニの冷凍ディスプレイがワンブロックに１個置いてある。こんなことをやっているのはほぼ日本だけだと思う。ヨーロッパは石畳の建物が多いので、あの中にフロンの配管を通せなくて、ほとんど入口、大きな会議場でも入口だけ冷やしていて、中は全然冷やしていない。あれは石畳だから一応冷えている。日本は冷蔵冷房大国である。

冷蔵冷房は気体圧縮方式でフロン類を使っている。フロンは当然､環境問題がある。今、オゾン層破壊の方は代替フロンが出てきて、解決されたと言われてきた。ところが、いざふたをあけてみると、代替フロンの温室効果係数が $CO_2$ の数千倍である。頑張って何分の１にしたというが、何千倍もあるものを例えば 1/3 にしたところで、まだ 600 倍ぐらいある。フロン冷媒の転換をしなければならない。それからサイクル効率。気体を圧縮することは、結局、気体が膨らんでそれを押し縮めるということだから、機械的ロスが非常に大きい。もう一つはコンプレッサ騒音。音がうるさいだけでなく機械の振動系が非常に大きい。

要は固体のまま相転移を起こさせればいい。固体のままの相転移を起こす、固体の中の電子が相関により相を形成するという概念が､理研の十倉先生､高木先生がよくおっしゃっている電子相というものである。相がある以上は相転移があるはずなので、氷の融解とか水の蒸発へのアナロジーということが言われている。原子が並んでいると固体、バラバラになると液体であるが、これが電子の状態で起き得る。そういうことが使えると何ができるかというと、電子だけ、電荷だけではなく、当然、スピンや軌道の自由度も利用できる。固体が固体のまま使えることになる。気体−液体の場合、勝手に蒸発したのを戻す必要があるから、コンプレッサで押し縮める。それは外場を与えてサイクルを組むことである。しかし、相転移を起こさせる外場を選べば、静音性や省エネ性の向上が望める。ただし、熱変換の発生源はエレクトロン、スピン、あるいは軌道であるが、それを外に伝える伝熱体は別々に考えなければならない。もう一つは、格子振動に関して、例えば磁気冷凍では、磁気秩序は磁場で制御できるが、当然、格子振動は制御できない。余計な熱源があり、これと闘うという改善すべき点がある。

液体が蒸発して分子がバラバラになる変化をエントロピーとして取り出すのが気体圧縮冷凍である。磁気系の場合は極低温をつくるときに核断熱消磁という方式があり、比熱のデバイモデルのデバイさんが昔々やっていた。当時は何だかダイポールらしいものがあり

エントロピーに効くと考えられていた。ディラックがディラック方程式でスピンというのが量子数であるということを証明する前から、人類はこの何だかあるダイポールのエントロピーを使うと物が冷やせるということを言っていた。

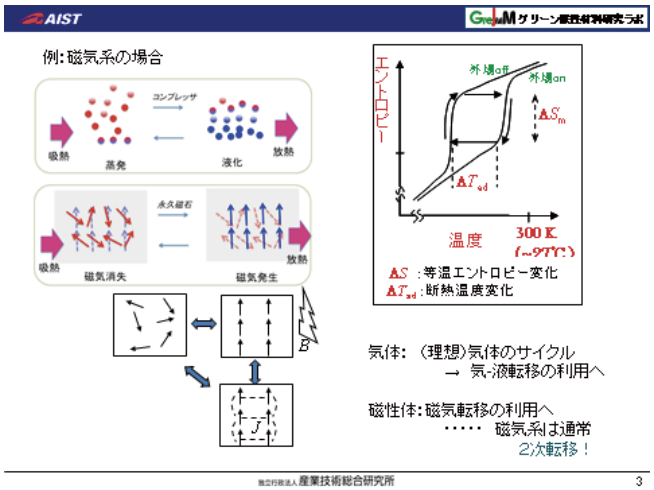



図 1

要は、量子現象としてのスピンが実は巨視的な熱に効く、エントロピーという集団的な乱雑さに効くということである。これを使って、例えばスピン、磁気系で磁気相転移を使って何とかサイクルを組もうとする。ただし、磁気系の場合は、通常は 2 次転移と緩やかな変化をする。沸騰現象や蒸発現象のような潜熱を伴う現象に持っていくためには、1 次相転移でないとだめである。例えばこれは私が今中心になって研究していて、ポスドクのときに見つけた材料で、希土類のランタンに対し遷移金属を 13 個集める La(FeSi)$_{13}$ 化合物というのがあるが、実はランタンと鉄が固溶しないためにシリコンを入れないと化合物ができない。この鉄の比率が小さい間は普通の磁性体だが、鉄を高濃度にすると、一気に強磁性状態から常磁性状態に変化する。磁気を発生している状態から磁気を失う状態にと変わる。ここに外部から磁場を印加すると、もとの磁気を発生する強磁性状態に相転移する。

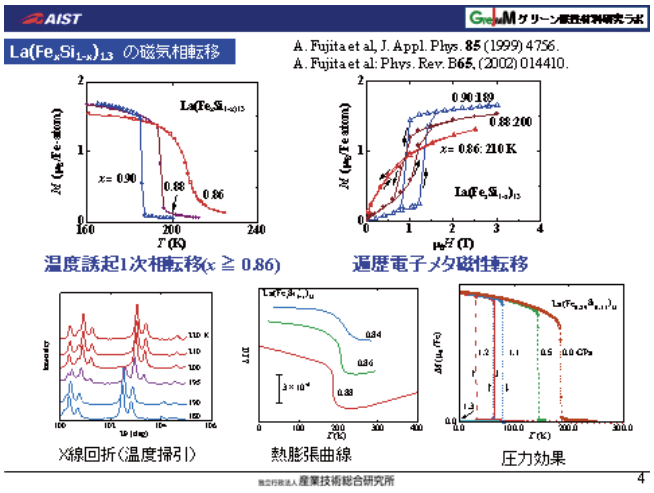



図 2

ここの相転移で変化させてみると、体積変化があるが対称性が変わらない。これは明らかに電子系の相転移になるということで遍歴電子メタ磁性転移と呼んでいる。これは、相転移に伴って磁気が発生すると体積が大きくなるが、逆に外から圧縮すると、転移点を体積に応じて変化させることができるということである。これはあくまで電子系の相転移によるもという証拠をバンド計算を用いてやっている。体積と発生する磁化に対してプロットすると、大きい体積の最小のところの大きい磁化の部分からノーマルの小さい体積の部分に飛ぶということを示すことができる。

その 1 次相転移を示す沸騰現象、蒸発現象のように磁気がスパッとかわる物質、材料というのがごく限られている。これは相転移で分類しているが、アメリカのグループが中心にやっていた $Gd_5Si_2Ge_2$ という物質で、半分以上がガドリニウムで、元素戦略上、非常によくない。アメリカはガドリニウムが出る鉱山を 1 個掘ろうとしたが、国際的な流通で中国がアメリカが掘り始めると大放出して値崩れを起こさせる。それで、遷移金属系でやらなければならないということで、候補に挙がってきたのがマンガンーヒ素、マンガン鉄系が出てくるが、ニクタイド系が主で、ヒ素やリンを使うのは、家庭冷蔵庫でヒ素化物を使う、幾ら安定だといっても、工場でつくるとき、リサイクルするときどうするのかということがどうしてもひっかかってくる。また、ニッケルーマンガン X 系、これはマルテンサイト系と形状記憶系で、形状記憶合金というのはマルテンサイト変態で相変態を起こためサイクルに使えるが、ニッケルーマンガンがベースとなるが、特性を上げようとすると、インジウムなどを入れなければいけなくなる。インジウムはレアメタルであると同時に、昨今、発がん性が大分問題になっていて、希土類のランタンは使っているが、私たちのランタンー鉄ーシリコンは、全体の割合では大部分が鉄とシリコンで、有害性や高価性という意味では避けられる。また、鉄ーロジウム系などもある。

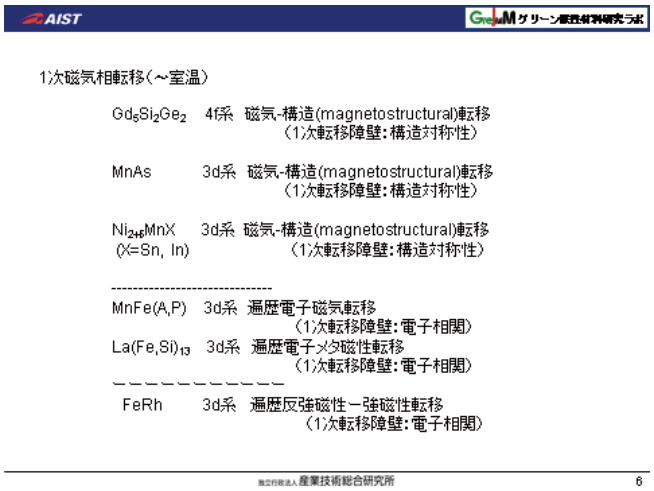



図 3

AIST　GreenMグリーン磁性材料研究ラボ

**磁気冷凍材料の比較**　A. Fujita et al.: Phys. Rev. B **67** (2003) 104416.

| 材料 | 転移温度 (K) | ΔS @0-2T (J/kg K) | ΔT @0-2T (K) | コメント |
|---|---|---|---|---|
| Gd (1) | 294 | -5 | 5.7 | コスト，$T_C$↑× |
| $Gd_5Si_2Ge_2$ (2) | 278* | -14 | 7.3 | コスト、転移履歴 |
| $MnFeAs_{0.45}P_{0.55}$ (3) | 302 | -15 | - | 安全性、転移履歴 |
| MnAs (4) | 318* | -31 | 4.7 | 安全性 |
| $Fe_{49}Rh_{51}$ (5) | 316* | 12 | 8.4 | コスト、サイクル× |
| $La(Fe_{0.90}Si_{0.10})_{13}H_{1.3}$ (6) | 287 | -28 | 7.1 | 作製法 |

*Structural transformation

(1) S.Yu. Dan'kovet al:Phys.Rev. B 57 (1998) 3478
(2) A. O. Pecharskyet al.: J.Appl. Phys. **93** (2003) 4722.
(3) O.Tegus et al.: Physica B **319** (2002) 319.
(4) H. Wada et al.: Cryogenics **39** (1999) 915.
(5) M.P. Annaorazovet al.: J. Appl. Phys. **79** (1996) 1689.
(6) A. Fujita et al.: Phys. Rev. B **67** (2003) 104416.

独立行政法人産業技術総合研究所　6

図 4

指標として、磁場を変化させたときに潜熱のエントロピー変化がある。また、外から熱が加わらないようにする断熱系でも自分自身の温度が変わる。2 テスラぐらいの磁場を放つと試料が 7℃ぐらい変わる。

問題点として、この化合物は作成法が難しい。水素化は転移温度を調整するためにやっているが、鉄が多いので複雑に見えるがランタンがあり、この周りに鉄が二十面体をつくっているようなベース構造に水素を浸入ささせることができて、その体積変化が生じるため、外から水素圧を加えたときと逆効果であり、水素で広げると転移温度が高くなる熱効果が室温以上となる。この水素だけで 339K、工夫すれば 400K 位になると言われている。逆に、プラセオジウムやセリウムなどの違う希土類を入れると、ランタン収縮により格子の収縮が起きる効果が大きい。セリウムの場合は電子状態変化があるため、低温側に持ってくることができる。磁性体で転移温度変化をさせたかったら鉄を入れよということになるが、電子系の相転移のため、例えばコバルトなどを入れると 2 次転移に変わり、キュリー温度は上がる。したがって、1 次相転移を保って転移温度を変化させるためには体積効果が重要である。

キュリー温度や相転移が起きるといういうと強磁性側ばかり注目するが、相転移が重要であるというのは、強磁性のエントロピーと常磁性のエントロピーの差がでてくることである。常磁性側のエントロピーは、逆磁化率におけるキュリー・ワイス則を示めすスピン統計である。相転移に伴う磁化のジャンプが変わると同時に、常磁性キュリー温度 θ P が変わってくる。有効ボーア磁子数も、これをキープして θ P を落とせるほど熱効果が大きくなる。例えば、シリコンに対してアルミを変えてみても、傾きが変化し θ P があまり変化しなくなってくる。このような系では、熱量変化がそれ程強くない。これはいろいろな議論があるところであるが、常磁性側のエントロピー変化も考える必要があるということである。

バンド計算では、常磁性はスピン分極がないというのが常識であり Disordered Local Moment を用いている。例えば、鉄はバンド磁性なのに常磁性の絵を描くときに矢印がバラバラ向いた絵を描く。実はローカルモーメントがあり、それがランダムに変化しているということをバンドで評価しようというのが Disordered Local Moment というバンド計算の手法である。東大の藤森先生に一緒にやっていただいたが、光電子分光で見ると、

交換分裂がキュリー温度の変化があることがわかる。しかし、常磁性側の Tc 上で、Tc の下と同じ程度の大きなモーメントがあり、エントロピーに効いくことになっている。

実際冷えるかということで、アメリカの Astronautics 社で、我々のランタンー鉄ーシリコンを積んで、目安として 2kW くらいで行なった。冷蔵庫は 500 ～ 600W である。ただし、冷蔵庫は室温の大気に放熱しなければいけないため、放熱板は室温より高い温度にする必要がある。冷凍庫の中は 0℃以下であるため、温度差として 40℃程度欲しい。今のところ 20℃であるが、これは一つの材料であるためである。冷凍機は冷凍機自体をカスケードで連結するが、これは材料そのものを並べて伝熱流体を流せばいい。冷凍機の中で材料だけでカスケードができるということで広げることが可能となる。以前、東北大在籍中に東芝と一緒に JST の育成研究を行なったとき、一つの材料で 20℃程度できることを示している。

最近、熱量効果をおこなっている。電子相の相転移を起こさせるためには、何も磁気系に対して磁場を印加するというという共役な関係でなくてもよい。例えばニッケルーマンガンーインジウムやランタンー鉄ーシリコンは､圧力をかければ相転移を生じ熱発生する、圧力熱量効果の研究がおこなわれていた。しかし、そもそも強磁性で無理に圧力かけることはないという発想、磁場に反応しない磁性体に圧力をかければよいということで、反強磁性で、なおかつ 1 次相転移、室温近傍で 1 次相転移を示し非常に体積変化も大きい反強磁性である $MnGa_3N$ に圧力をかけ、潜熱の効果を確認した。圧力で熱サイクルを組める可能性がある。さらに、この化合物が反強磁性ならではのフラストレーション効果があり、それがエントロピーを大きくするということを議論した。この体積変化は、Disordered Local Moment に効くが、フラストレーション系の場合には小さくなるため、変化が大きくなる。

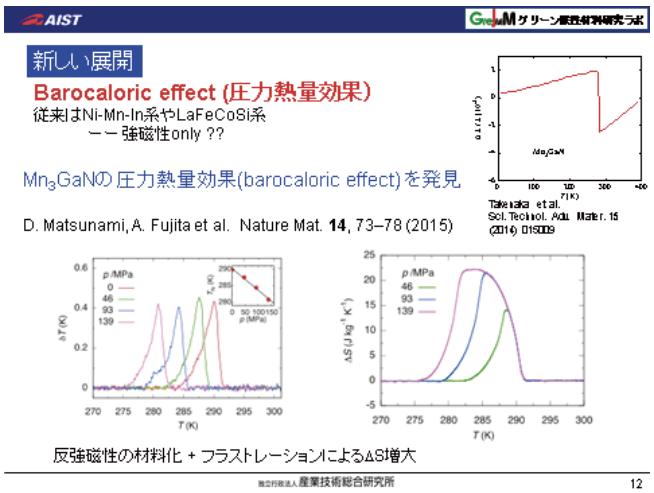



図 5

さらに、最近別のところで電気熱量効果を確認した。電気でも同じ相転移を起こせばいい。ただし、強誘電体、PZT ベースのもので、強誘電体に電圧かけて相転移を起こさせようということであるが、これもこだわる必要はない。例えば、金属絶縁体電位を示すような $VO_2$ やバナジウムーダイオキサイドなどで電場をかけると、20 ～ 30J/kgK のスケー

ルに対して、4 倍ぐらいのエントロピー変化を 2V、3V で出せる。これはスピン・電荷・軌道が全て寄与するためで、高木先生の電子氷の発想あるいは十倉先生のモットロニクスでの話と思っている。私は、先に室温付近で電圧で変えられるもので探しているが、その前に高木先生は電子氷のようなことをやられて、温度変化で相転移が生じれば、蓄熱材として利用できる、大きな潜熱があるということである。スピンも変わる、電荷の移動でも変わる、構造も変わるということで潜熱が非常に大きくなる。しかも、2 ～ 3V でできる。我々のものは、厚みが 0.4 ～ 0.5 ミリで薄膜でなく、十倉先生の表面電荷蓄積などが効いてくる。

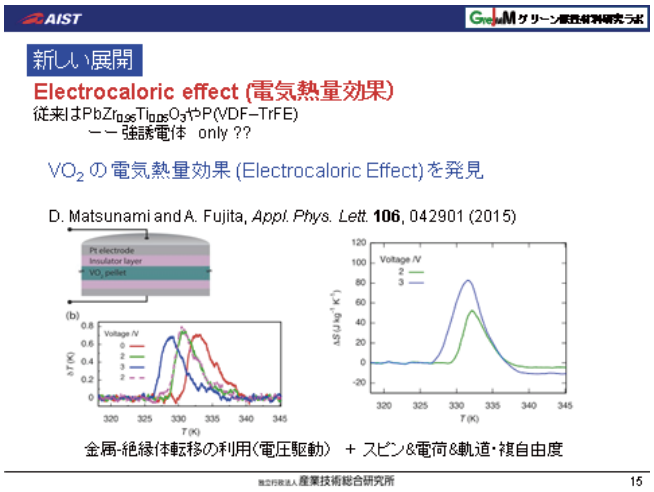



図 6

国際室温磁気冷凍学会があり、当初、我々の材料は私と共同研究者の 2 件しかなかった。今では伸びてきて、世界的にマンガンー鉄ーヒ素ーリンと一騎打ちになっている。ガドリゲルマシリコンなどは元素戦略的な理由がありほとんど消えた。ランタンー鉄ーシリコンは、ドイツのバキュームシュメルツ社（VAC）がカタログに載せカロリー VAC というようなことおこなっており、うかうかしていられない。EU の国プロ状況として、ドイツのフェロイッククーリングは強弾性、強誘電性、など、物理的なことからやろうとしている。オランダは既にやっているし、デンマークでもインター EU のプロジェクトで 1kW 級のヒートポンプをつくろうとしている。IVECO は日本でも消防自動車を輸入したりしている特殊自動車、車両をつくる会社、FIAT、そして Behr はドイツの冷房メーカーがある。ベンチャーでもイギリスではケンブリッジからスピンアウトした Camfridge がある。Cooltech Applications 社は初の商業用磁気冷凍機だと言っている。アストロノーティクスが、中国資本の米国企業ハイアールとワインクーラーを作っている。磁気冷凍は振動が小さくできるので、温度が一定のようなものがやりやすい。最近、GE、サムスンも乗り出してきているという情報がありうかうかしていられない。

日本国内動向としては、日本磁気学会でスピンカロリトロニクス研究会があり、スピン流以外にも異常ネルンスト効果とか磁気転移も入れてもらっている。日本物理学会でも、2015 年秋期大会「複合自由度が生み出す巨大エントロピーとその制御」で、フラストレーション効果、体積効果、軌道・電荷の話もある。ただし、物性物理屋どうしても熱ゆらぎアレルギーがあり、熱ゆらぎのないもので新しい現象を見つけたい。しかし、スピンゆら

ぎは日本のお家芸であり、守谷先生の流れでスピンフラクチュエーションをずっとやっている。ただし、世界的にも鉄のキュリー温度を正確に計算できる人は誰もいない。本当はこれをやる必要がある。海外でも、既にCPA第一原理計算などで熱ゆらぎをやろうとして、ドイツやイギリスで真剣にやっている。彼らは熱力学を自分達がつくったという自負があり、ファニー・サーモダイナミクスという観点からやっている。日本のお家芸であるが、なかなかその分野に向いてくれない。

また、ミクロスコピックな電子相関、物性というのはいいが、それをどうやってマクロな熱工学へ渡すかというバトンゾーン、橋渡し的な発想が、物理と材料であってもなかなか接点が結べないということが問題点と考えている。

**[質疑応答]**

○最初に体積モーメントと磁気モーメントをそろえて断熱、リリースしエントロピーを下げ、温度を動かそうという磁気冷凍のクラシカルな話があり、相転移の潜熱の話があった。両方とも温度を下げることができるが、両方の効果を使っているか、それとも片方にフォーカスしていこうとしているか。

○藤田　例えば磁気冷凍の磁場でスピンエントロピーを変えたとしたときに、格子系で室温と低温で大きな差がある。極低温だと全くなく落ちていき、格子系の格子振動の熱だめが要らないため、低温では相転移を使うよりは、素直にバラバラしたものと磁場でそろえればいい。ところが、室温ではそのようなことをやったら、格子熱負荷に対して変化できるような熱変化がわかって、磁性分はごみみたいなもので潜熱分を使う必要がある。潜熱というのは自発的なエントロピー変化分で、その変化が大きいものを使わないと格子に勝てなくなる。低温では、相互作用がないものに磁場をかけると、バラバラしていたものがそろっていく状態。ダイポールが一個一個で、室温でやろうとすると、自発的なエクスチェンジでそろった状態とバラバラした状態であり、分相転移の分を使わないと大きさでかなわないため、相転移で潜熱を使う。

○高い温度、室温レベルになるとそうせざるを得なくなる。

○藤田　そうである。1テスラかける1ボーア磁子の大きさは、コンマ数Kぐらいエネルギーしかないため、バラバラなものをそろえるだけだと仕事をそのまま冷熱に換算しても微々たるものになる。例えば、理想気体のカルノーサイクルだけで冷凍ができるかというと、できないのと同じ。フロンの蒸発を使わないとできない。相転移を使わないとできないのと全く同じである。

○相転移を使うことで転移温度の潜熱を使って温度を下げる。それは実際の冷凍庫などで、下げたい動作温度とその転移温度との関係はどのように考えられるか。

○藤田　ランタンー鉄ーシリコンでは水素で制御できる。水素を入れないともともと190K、水素を入れてるとキュリー温度を調整できる。例えば、この付近で動作させたければこの材料を持ってくる。

○転移温度を動作温度に合わせる必要があるということか。

○藤田　その通り。ただし、もう一つのポイントは、材料のカスケードがある。気体は2つ並べても混合するのでだめだが、材料だけ並べておいて、熱交換流で流すと、ここからここまで熱交換、できるのでカスケードが組める。こういうことが固体冷凍のメリッ

トになる。

○誘電体もその可能性があるとのことだが、最終的にはどっちがプロミッシングと思ったらいいか。
○藤田　それは使い方が一つある。例えば、強誘電体の場合はどうしてもボルト / メートルで電界を強くする必要があるのでどうしても薄くなってくる。薄くてもいけるところであればそれでもいい。しかし、結局ペルチェと同じ発想になり、かつ、自発的に熱流できないため熱交換の何かを作る必要がある。$VO_2$ をやっているのは、スケールとしてミリスケールまでできる、かつ、低ボルトでできるということであるが、熱は最終的にかさが効いてくる。ナノテクをやらないといけないが、最後に、かさ、目方で勝負する部分がでてくる。

○電子的な転移だけを使うのならいいが、大体、構造相転移を伴ってしまい、サークルで壊れる。これをどのように考えるのか。
○藤田　材料の星取表みたいなことをおこない、例えば鉄－ロジウムもそうだが構造の対称性が変わることが相転移の原因になっているようなものはサイクルを組むともとへ戻らないう問題があったり、マルテンサイト系もひずみがたまっていくと、相転移温度自体がずれるということで、非常に問題となる。3d 系の場合でもそれも出てくるが、この系は等方的なので、水素を入れても変わらない。そういうことや材料調整をおこない、少し鉄を残して壊れにくくするなど材料的なトリックは使う必要がある。

○普通の冷房、空調でのコンプレッサ使用と比べて、エネルギー効率の視点ではどのように考えるのか。
○藤田　エネルギー効率の APF（Annual Performance Factor、エネルギー消費効率）では、パッケージを組まないと評価できない。まだ、プロトタイプの段階なので正確な数字は言えない。ただ、理論 COP で目指すのは 5、6、もっと上もいけるだろうと言われていおり、通常の気体圧縮機より効率がよいい。また、エアコンから冷蔵庫になると、気体系の膨らみ代が縮むので、COP は 1/10 くらいになる。冷凍圧縮機自体は COP があっても、冷蔵庫は家中で使われているので、熱系が自分でぐるぐる回り、実効的な COP は 1 を下回っている。断熱壁で囲っているから何とか効率を保っている。磁気冷凍の場合、冷やしたところで磁気が強くなるわけで、極低温でエントロピーがなくなるような効果がでてこない間は、気体冷凍に比べると低温で非常に強い。したがって、生鮮食料品の液体窒素温度付近をやる場合には磁気冷凍は非常に強い。

○スピンフラクチエーションは日本の研究者が多く研究している分野で非常によい使い方だと考えるが、サイクルの周波数的は原理的にどこまで上げられるものか。
○藤田　効率評価のワットはジュール割る時間なので、周波数を上げれるだけ上げたい。相転移の速度は早いのでついてくるが、熱交換効率、それこそパイプ中に流体を流すときの圧損などが限界になってくる。だから、熱交換と圧損の問題が解決できれば上がるが、実際には 5Hz、10Hz、の世界だと思う。熱交換に関しては、それこそスピン流が使えれば、オールソリッド、オールスピンみたいなことができる話で、将来的にそうい

う方向に行ければ、圧損のような問題は全くなくなってくる。あとは、熱交換だけの問題になってくる。

○中村優男（理化学研究所 創発物性科学研究センター 上級研究員）
「エネルギー応用を目指した強相関電子系酸化物の界面制御」

理研創発物性科学研究センターの強相関物理部門では、強相関電子材料という物質を用い、超低消費電力のエレクトロニクスや超低損失エネルギー輸送、超高効率のエネルギー変換を構築することを目指している。私は特にモットロニクス、強相関太陽電池の開発に関わっている。

現在のエレクトロニクスの主役である半導体エレクトロニクスでは、不純物あるいは欠陥を極限まで取り除いた非常にクリーンな半導体を用意して、そこにごくわずかの電子をドープすることによって、電子の動きを制御している。この場合、ドープされた電子はもともとの半導体の電子構造を変えず、フェルミレベルだけが動いている。一方、強相関電子系では図１のように電子が非常にたくさん存在しており、そのままでは金属となるような物質だが、電子相関によって電子同士が互いに強い斥力を感じた結果、規則的に並んで絶縁体となったような状態である。これは電子の結晶、氷のような状態である。ここに電場や磁場といった外部刺激を与えると、氷が溶けて水になるように電子が動き出して金属になる。このとき、もともと電子構造自体が多体効果によって大きく変化するという相変化が起こる。強相関エレクトロニクスというのはこの相変化を利用するエレクトロニクスといえる。このスイッチングを行う際、初期状態が電子相の相境界、多重臨界点と呼ばれるところに近いほど、小さな外場で高速なスイッチングが可能となる。また、強相関電子系では、電荷やスピン、軌道という電子の持つ異なる自由度の間に強い相関があるので、さまざまな制御因子を用いてこのスイッチングを行うことが可能となる。例えば、スピンに作用する磁場や電荷に作用する電場、軌道に作用する光といったものを用い、スイッチング応答を起こして、大きな応答を得ることができる。

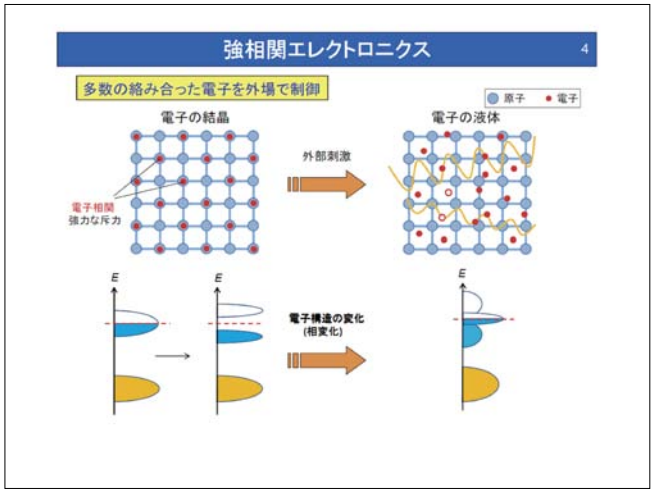



図１

エレクトロニクスデバイスの基本は、異なる物質を接合させたヘテロ接合の界面を外場で制御するということである。そのためにはまずバルク特性を示す薄膜が必要となる。次に、薄膜でヘテロ構造を作り、その界面の状態を知るということが必要になる。これらに関するこれまでの取り組みについて紹介した後、エネルギー関連ということで、強相関へ

テロ接合を用いた太陽電池の開発について紹介する。

まず、バルク特性を示す薄膜作製について説明する。強相関電子系における金属絶縁体転移というのは、格子の変形を伴う 1 次の相転移である。単結晶薄膜というのは一般的に単結晶基板の上に成長させるが、その際に薄膜は下の基板からエピタキシャル応力を受けて、自由な格子変形ができなくなる。実際、ある物質を単結晶薄膜の作製によく用いられるペロブスカイト基板の（001）面に成長させると、1 次相転移が完全に消える。そこで、エピタキシャル薄膜であっても、その 1 次相転移に必要な格子変形を妨げないような結晶面というのを考え、一般的には結晶成長が困難な（110）面に成長させることで、エピタキシャル薄膜であってもバルクと同様の 1 次相転移を起こすことができるということを、10 年ぐらい前に明らかにした。

その手法を用いて、人工超格子を作製した。ここでは、電荷整列絶縁体と金属を製膜中に反射高速電子線の回折強度をモニターしながら、一層一層、5 層ずつ交互積層させて人工超格子を作製した。図 2 は作製した人工超格子の X 線回折パターンで、この超格子が高い結晶性を持つということがわかる。電子構造解析の結果、この超格子では薄膜堆積層方向に沿って、金属と絶縁体が交互に並んだ自発的な相分離構造ができており、強い相競合状態のために温度依存性で大きなヒステリシスが観測された。この相境界の位置は外場の制御に応じて自由に動かすことができ、例えば磁場や電場によってこの相境界位置を動かし、それが定温でメモリされる、可変抵抗メモリ効果があるということを明らかにした。

次に、強相関電子系と半導体のヘテロ接合の界面状態について、さまざまな分光法を用いて明らかにするということを行った。電場変調分光法では、ヘテロ接合に電界をかけることで強相関電子系にキャリアを注入し、そのときの強相関電子系における電子状態の変化を捉えた。また、光電流作用分光法を用いて、半導体と強相関電子系のバンドアライメント、界面のバンド構造を調べ、強相関電子系中に形成される空乏層や少数キャリアの拡散長というものを初めて実験的に求めた。

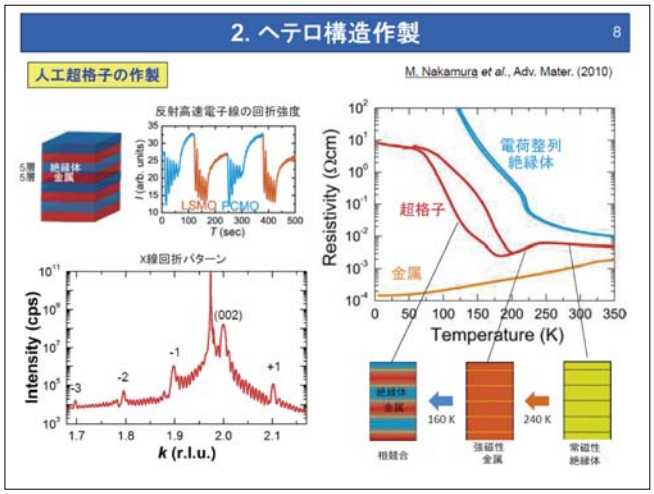



図 2

このような知見をもとに、強相関電子系を用いた太陽電池の開発に近年取り組んでいる。強相関電子系を太陽電池で用いるメリットについて説明する。半導体では光を当てた際、

その光が当たったところにだけキャリアが生じる。一方、強相関電子系では雪崩効果によって、光が当たってないところまで絶縁体金属転移は広がっていく。これは、半導体では 1 つのフォトンは 1 つの電子正孔対だけを生成するので、バンドギャップを超えるフォトンエネルギーというのは、熱として捨てられていることを意味する。その結果、バンドギャップの関数として変換効率を見ていくと、最大でも 40%程度しか変換効率が出ないという Schockley-queisser limit が存在する。一方、この熱として捨てられているエネルギーで他のキャリアを生成することができれば、原理的にはエネルギー損失のない太陽電池が可能になる。

このように 1 つのフォトンから複数のキャリアを生成する過程を多重キャリア生成と呼び、これが最初に提唱されたのは量子ドット太陽電池である。量子ドットでは、光キャリアは狭い空間に閉じ込められることによってキャリア同士の電子相関が強くなった結果、1 つの電子が光で励起されて緩和するときに別の電子をインパクトイオン化で励起するという過程で多重キャリア生成が起こる。この量子ドットに対してポンププローブ測定を行い、1 つのフォトンがどれぐらいの電子を生成しているかを調べると、大体、バンドギャップの 3 倍ぐらいのフォトンエネルギーを与えたあたりから多重キャリア生成が起こっているということがわかっている。ポンププローブ測定を強相関電子系のマンガン酸化物に対して行うと、光を当てる前は絶縁体だが光を当てた瞬間に金属化していることが確認された。この際に生じるキャリア数をカウントすると、1 つのフォトンから 5 個ぐらいキャリアが増えており、強相関電子系で多重キャリア生成が起こるということが確かめられている。

我々はこの強相関電子系と半導体のヘテロ接合を使って、多重生成されたキャリアを電流として取り出すことを試みた。電流として取り出せる光キャリアは接合界面で生成されたキャリアに限られるため、太陽電池の基本構造の界面に図 3 のように金属相と絶縁体相、そして 2 つの相競合状態というものを埋め込んだ接合をそれぞれ作製した。磁場中で光電変換特性を調べた結果、界面に金属相や絶縁体相を埋め込んだ場合は、磁場によって光電流はほとんど変化しないが、界面に相競合状態を埋め込んだ場合のみ、磁場による有意な光電流の変化が観測された。それに加えて、この電流の絶対値を見ると、相競合状態を埋め込んだ場合のみ、この電流値が増えている。これは温度にもよるが、金属状態と相競合状態を比べると、大体 4 倍以上の電流は出ているということがわかる。この原因として、相競合状態が界面にある場合、光によって容易に電荷整列状態から金属状態への相転移が起こり、この際に多重キャリア生成によってキャリアの生成が増幅され、このような電流値が増加するものと考えられる。

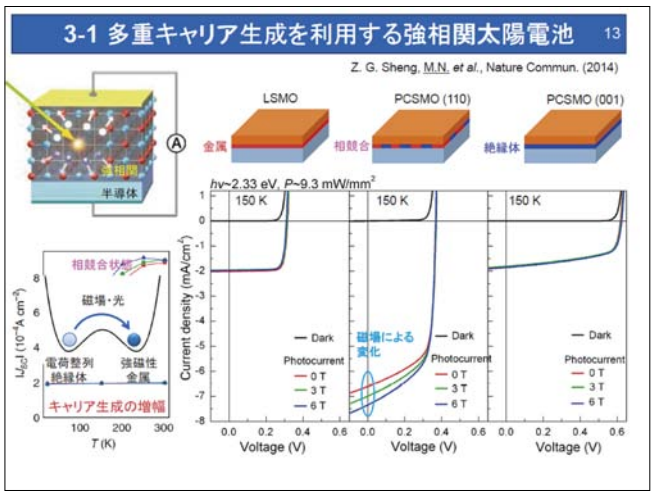



図 3

このように、界面に相競合状態を埋め込むことで光電流が増加することがわかったが、それでも変換効率は非常に低い値にとどまっている。その理由として、光起電力に寄与する界面の活性層は 10 ナノメートル以下しかないためである。これを改善すべく、図 4 のようなナノコンポジット構造を作製して、界面面積を増やすことを試みた。このような構造は有機薄膜太陽電池のバルクヘテロ構造として用いられている。半導体である酸化亜鉛と強相関材料を共蒸着することで、基板上でスピノーダル分解を起こし、自発的にナノピラー構造ができることを見出しており、現在この構造を用いて変換効率の向上に努めている。もう一つの方法は、界面に分極を持った層を埋め込む方法である。分極物質の持つ表面電荷によって電子正孔対の空間分離が促され、有機薄膜太陽電池では、強誘電体層を埋め込むことで変換効率の向上が観測されている。

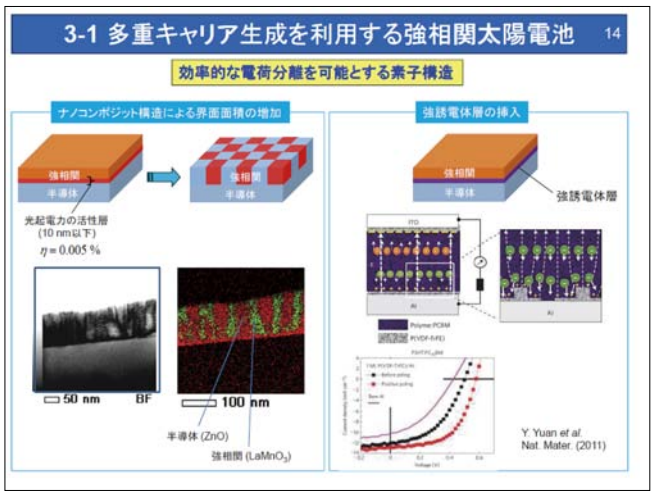



図 4

この界面の分極層の挿入ということに関連して、最近発見した現象について次に紹介する。試料は強相関電子系と半導体（$SrTiO_3$）のヘテロ接合で、強相関電子系として $LaFeO_3$ を用いている。この物質はバルクでは分極を持たない物質である。この接合の作り方だが、終端面の選び方には、$TiO_2$ で終端するか、SrO で終端するかで 2 通りの選択

肢がある。この 2 通りで界面を作り上げた接合の光起電力特性を見た結果、終端面を半元素分ずらしただけで光起電力の符号が反転するという、非常に不思議なことが起こるということを見出した。この原因を探るため、我々は電子線ホログラフィーを観測した。電子線ホログラフィーとは、物質中の静電ポテンシャルの分布を見ることができる手法である。これを用いて接合を観測した結果、終端面を変えることで、$LaFeO_3$ 中の静電ポテンシャルの傾向きが反転していることがわかった。これを解析すると、もともと分極がないはずの $LaFeO_3$ に自発分極が生じており、終端面を変えると、その分極の向きが反転していることがわかった。この自発分極の向きの反転によって、光起電力の向きも反転していることが考えられる。

一般的な p-n 接合で生じる光電流は、p-n 接合の界面に生じる内部電界の方向に沿って光誘起された自由キャリアが走ることで生じるドリフト電流である。一方、分極を持つような物質では､軌道の非対称性を反映したシフト電流が流れる。我々が作製した接合では、このドリフト電流とシフト電流は競合している。膜厚が薄いときはこのドリフト電流が主だが、膜厚を厚くしていくと自発分極が増え、シフト電流が強くなっていく。光電流の膜厚依存性より、膜厚が薄いときは電流は負に出ていてドリフト電流が主で、厚くすると分極由来のシフト電流が強くなる。その途中においては、光の波長によって電流が負に出たり正に出たりと、不思議な現象が起こっている。このシフト電流が出ると何が良いかということだが、図 5 に示すように p-n 接合型の太陽電池では界面の内部電界でドリフト電流が発生しているので、光起電力の発生に寄与するのは界面部分だけで、強相関系のような物質はこの界面の活性層を厚くすることはできない。一方、このような分極型だと、光が当たった所はどこでも電子正孔対の空間分離を起こすことができるので、実効的な活性層の厚さを厚くすることができる。実際、我々はこの強相関系のヘテロ接合で分極を持つものと持たないものの光電変換の量子効率を比べ、その結果、分極を持つものでは大体 1 桁程度高い変換効率を持つことを明らかにしている。

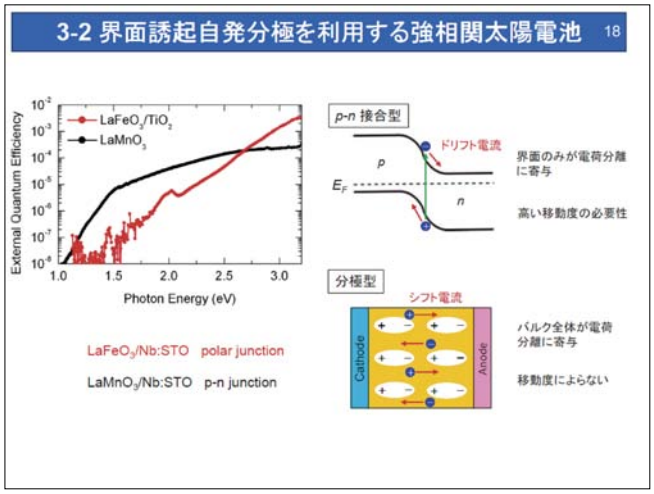



図 5

ここからは強相関酸化物エレクトロニクス分野の国内外の動向について紹介する。半導体エレクトロニクスの発展は、微細化を突き詰めていくことによるムーアの法則に従って発展してきたが、その微細化に限界が見えてきており、次をどうすればよいのかというの

はエレクトロニクス分野の大きな関心である。その方向性としては、”More Moore”と呼ばれる新材料を用いて今の半導体の機能を強化する方法と、”More than Moore”と呼ばれる MEMS などの新技術を用いて半導体チップに新しい機能を付加する方法、それから”Beyond CMOS”と呼ばれる全く新しい概念で、例えば電子相のスイッチや電荷以外の自由度を使うといった方法が挙げられる。特に More Moore と Beyond CMOS に関して、強相関が関連する状況を紹介する。それに加えて、酸化物太陽電池の最近のトピックスについて紹介する。

まず、More Moore の候補としては、超高移動度酸化物界面が挙げられる。界面に分極不連続を持つような酸化物絶縁体の界面において、非常に高い移動度を持つ二次元伝導状態が現れるということが次々報告されている。例としては、$LaAlO_3$ と $SrTiO_3$ の界面の移動度が約 10 万 $cm^2/Vs$ で低温では超電導状態も出るという報告（スタンフォード大 Hwang ら、Nature（2004）、Science（2006）など）があり、この報告来、世界中の多くのグループが研究している。また、酸化亜鉛では移動度 100 万 $cm^2/Vs$ 以上が報告（東大川崎ら、Science（2007）など）されている。これを超える物質は GaAs しかないが、近年の酸化亜鉛の移動度向上を見ると、酸化亜鉛が GaAs を抜く日も近いのではないかと思われる。このような超高移動度の酸化物界面を使った高速のトランジスタが期待される。

Beyond CMOS の候補としては、まず Mott トランジスタが挙げられる。これは電界効果によって強相関電子系の絶縁体と金属相を制御するというものである。現在使われているのは電気二重層トランジスタである。酸化バナジウムは室温付近で絶縁体だが、電気二重層トランジスタを用いることで、完全に金属化することに成功している（Nakano ら、Nature（2012））。一般的なトランジスタでは、電界効果によってゲート絶縁膜の下にキャリアはドープされ、これがチャネルとなって伝導を担うが、Mott トランジスタでは、電界効果で注入されたキャリアがトリガーとなってサンプル全体を金属化するという、強相関太陽電池と同様のキャリア生成の増幅効果が起こる。この増幅効果を使って半導体の微細化の限界を超えようというものである。また、この強相関電子系のマンガン酸化物では両極性動作が報告（Hatano ら、Sci.Reports（2013））されており、これを使うと 1 つの物質で p チャンネルと n チャンネルをつくって CMOS ができるので、Mott トランジスタの省エネルギー化にもつながる。

もう一つの Beyond CMOS の方向性として、スピントロニクスが挙げられる。スピントロニクスの一つの大きな関心は、磁場を使わずにいかにして電場や電流でスピンを制御するかということである。電場で最も制御しやすいのは電気分極なので、いかに電気分極と磁化をカップルさせるかということが問題になる。最も簡単な方法は、強磁性体と強誘電体を接合させるというものだが、これでは界面だけのカップルになってしまうので、エクスチェンジバイアスを電場で動かすという考え方だが、磁場を電場で完全に制御するというところまではまだ至っていない。近年、このような特殊なスピン構造を持つ物質においては、スピン構造が電気分極を誘起するということが発見されている（S.M.Wu ら、Nat.Mater.（2010））。この場合、電気分極の起源は磁化であるので、電場で電気分極を反転させれば、磁化も同時に反転するということになる。実際、この鉄の酸化物において、磁場を一切使わずに電場だけで完全な磁化の制御に成功している。また、このようなマルチフェロイクス物質の単結晶薄膜化についても、我々は研究を行っている。

実用化に最も近い酸化物電子デバイスは抵抗変換メモリ（ReRAM）である。近年、

ReRAM はものすごい勢いで集積化が進んでおり、あと数年で本当に実用化することが期待されている。ReRAM のメリットとして、まず不揮発性なので ReRAM のリフレッシュ動作が要らないということと、動作速度は NAND Flash に比べて約 3 桁程度速いということで、ReRAM と Flash の 2 つの特性を合わせ持ったストレージクラスメモリとして期待されている。ただし弱点として、書き換え回数がまだあまり上がらないという点があり、ユニバーサルメモリとしてはまだ厳しい。ReRAM の原理だが、実用化に近づいているのはタンタルオキサイドを用いたもので、電界効果によってタンタルオキサイド中の酸素イオンが移動したり、酸素欠損部分に戻ったりということで抵抗変換を起こしている。このように酸素イオンが結晶中を動くので、繰り返しの動作によって疲労が生じ、書き換え回数が上げられない。我々は、この酸素イオンの動きではなく、例えば電荷や軌道の秩序状態を使った Mott メモリの方向にいく必要があると考えており、実際、国際半導体ロードマップでも Mott メモリの可能性について議論されている。

酸化物太陽電池について、n 型の酸化物半導体はたくさんあるが p 型の酸化物半導体がほとんど無いということで、これまで太陽電池材料として注目されてこなかった。しかし、p 型の酸化物半導体を探索する試みは細々と続けられており、日本のグループが頑張っている。p 型半導体として最も有名な $Cu_2O$ を使い、金沢工大のグループが 5.3%という非常に高い変換効率を実現しており、我々のグループでもランタンーロジウム系の p 型半導体を報告している。他にα -PbO（東大川﨑ら）や、酸化スズを使った p-n ホモ接合の作製（東工大細野ら）が報告されている。このような一般的な p-n 接合の半導体の他に、強誘電体を使う太陽電池というのが最近流行っている。強誘電体として有名な $BiFeO_3$ のバンドギャップを制御することで、変換効率 8.3%という非常に高い変換効率が報告（ケベック大、Nature Photonics（2015））されている。また、近年注目されているペロブスカイト太陽電池も実はこのような分極を持っており、シフト電流がこの高い変換効率を担っているということが最近明らかになっている。太陽電池に関しては、p 型半導体を探すということと、強誘電太陽電池の効率を上げることの両方に注目していく必要がある。

今後、国として注目すべき方向性としてだが、再生可能エネルギーも含め、使えるエネルギーは全て使うという分散電源とそのエネルギーをネットワークでつなぐという、いわゆるスマートグリッドの方向に日本はいくしかないのではないかと考えている。そのためにはエネルギー変換と貯蔵、輸送、管理、利用、全てを効率化していく必要があると思っている。そのスマートグリッドへ向けて、強相関酸化物分野がどういう貢献ができるかというのを思いつく限り図 6 に示す。赤い部分は私自身がやろうと思っていることである。太陽電池と熱電変換は強相関系の多自由度を使うことで、高い熱電変換が実現できるのではないかと考える。貯蔵に関しては、電子相転移を使い、その潜熱を使った蓄熱というのが完全固体の蓄熱材で可能ではないかと考える。超伝導電線に関しては、第一原理計算を使って候補材料とか制御温度を予測する手法を確立する必要があると考える。それから利用に関しては、エネルギー散逸の少ない新しいメモリやトランジスタを開発していく必要があると考えている。

⑤ 強相関・酸化物分野のエネルギー研究開発課題 30

| | 研究対象 | 研究意義、研究開発課題 | 目標 |
|---|---|---|---|
| 変換 | 酸化物太陽電池 | 意義: Si以外の安価で高効率の太陽電池の開発<br>課題: $Cu_2O$薄膜の高品質化、新しいp型半導体の開拓、狭ギャップの極性材料の開拓 | 現状 η = 5.4 %<br>5年後 10 %, 10年後 20 % |
| | 強相関太陽電池 | 意義: 電子間の相互作用を利用した新原理の高変換効率太陽電池の開発<br>課題: 効率的な電子正孔対の空間分離を可能とする素子構造の確立 | 現状 η = 0.005 %<br>5年後 1 %, 10年後 10 %<br>30年後 40 % |
| | 強相関熱電変換素子 | 意義: 強相関電子の持つ多自由度に伴う高いエントロピーの寄与による高い熱電変換能の実現<br>課題: 超構造低次元化による性能指数の向上 | 現状 ZT = 1 ($NaCo_2O_4$ p型)<br>5年後 ZT > 2 |
| 貯蔵 | リチウムイオン電池正極材 | 意義: リチウムイオン電池の容量増加、コスト削減<br>課題: レアメタルフリーの正極材 | 現状 $LiCoO_2$ 200 Wh/kg<br>10年後 Co free 400 Wh/kg |
| | 強相関蓄熱材 | 意義: 固体(電子液体)-固体(電子固体)相転移系<br>課題: 動作温度の制御、潜熱量の向上 | 現状 190 J/cm³ (60-70℃,$VO_2$)<br>5年後 300 J/cm³ ($H_2O$) |
| 輸送 | 超伝導送電線 | 意義: 送配電時のエネルギー損失を無くす<br>課題: 第一原理計算による候補材料、転移温度の理論的な予測手法の確立 | 現状 超伝導転移温度 155 K<br>○年後 400 K |
| 利用 | マルチフェロイクス・スキルミオン | 意義: 省エネルギー磁気メモリ<br>課題: 薄膜化、デバイス動作の実証 | 現状 室温動作物質の発見<br>1年後 薄膜化 2年後 電流駆動 3年後 メモリセル作製 |
| | モットトランジスタ | 意義: 新原理トランジスタ、脳型回路実現<br>課題: 全固体化、集積化 | 現状 EDLT室温動作<br>1年後 ゲート絶縁膜固体化<br>3年後 集積回路作製 |

図 6

［質疑応答］

○ LSMO 系（LaSrMnO 系）は室温では使えない。しかも相界面で使うということは、ワーキング温度が非常に制限される。したがって、これで実用デバイスを目指すのは難しいのではないかと思う。基礎研究としておもしろい現象があるということはわかるが、どのように考えているか。

○中村　温度的に厳しいというのは、電荷整列温度が低いということだと思うので、例えばビスマスストロンチウム系とか、材料を選べばよい。原子をオーダーさせたものは 500K 以上とかであり、我々も現在研究でやっており、室温以上で多重キャリア生成が起こせるようなことを狙っている。もちろん、それができたからといって、材料的に実用に適しているかどうかはわからないが、基礎研究として試す価値はあると思っている。

○電圧が低い。分極を使えば少し上がるということだったが、数ボルトを、例えば何ボルトに上げるというのは、今のところ見通しがないように思うが。

○中村　開放端電圧はギャップの大きさに結構依存してしまうので、強相関系のようなナローギャップを使っている限りは難しい。しかし、開放端電圧と電流は相反するところがあり、開放端電圧を上げるためにギャップを大きくすると、結局、吸収されない損失が増えてしまうので、それは電圧で稼ぐか電流で稼ぐかという、どちらかの問題になってくる。したがって、この多重キャリア生成が生かせるのは、できるだけナローギャップを使って吸収損失を減らして、かつ、この熱として捨てられている分で新たなキャリアをつくるという方向なので、その場合は電圧を少し犠牲にしても電流で稼ぐという方向にいくのだと思う。

○ MEG（多重励起子生成）にしろマルチキャリアにしろ、変換効率が出ない最大の理由は電圧（Voc）が低いということになのでは。

○中村　取り出すロスの方がもっと大きいと思う。

○半導体太陽電池の変換効率も、太陽光のスペクトラムを見て、1.4 ボルトぐらいのところが最適になっていると思うが、そういうのを考慮して計算しないといけないのでは。

○中村　この場合はなぜでここで最大値を持つかというと、吸収損失と熱損失が両方あり、

またギャップより小さ過ぎても大き過ぎてもいけないという両方の制限があるので、ここに最大値があるのだが、この熱損失がないということになれば、どんどんギャップを減らしていけば、原理的には変換効率は 100%になる。

○オージェプロセスのインパクトイオン化の話があったが、こういう現象というのは、相当高いエネルギーの格子が入ってこないといけないのでは。

○中村　そうです。バンドギャップを小さくする。

○それゆえにゼロになるということだろうが､電気エネルギーとして取り出せないのでは。

○中村　いや、キャリアが生成されれば、取り出すときにロスがなければ、原理的にはできる。

○電圧を限りなくゼロにして、電流だけで取り出すのでは意味がないのでは。

○中村　その積なので、どちらで稼ぐかということだと考える。

○シリコン系の場合はスケーリング則がよくわかっているが、Mott でも微細化は可能なのか。

○中村　どちらかというと、微細化しなくても良い方向に持っていきたい。

○集積回路には使わない、コンピュータはつくらないということか。

○中村　増幅効果を使い、微細化の限界を超えたい。コンピュータとしても、ノイマン型ではなく、ニューロン回路みたいなものにしたい。

○神原陽一（慶應義塾大学）
「エネルギー材料としての混合アニオン化合物」

鉄系超伝導体全般に関すして紹介する。鉄系の超伝導体は非常に多くの化合物で発見されており、それぞれが異なる晶系に属するが、おおむね正方格子を示す結晶である。それから、鉄系超伝導体の中にキャリア源としてフッ素や水素を入れるというトピックは後で述べるが、この水素の働きは電子供給源であることが有力な説である。私どもは四元系 LnFeAsO の酸素の部位に水素を入れたりフッ素を入れたりして、電気的性質を観察している。鉄系超伝導体の母相は反強磁性体金属だが、水素やフッ素などを部分置換されると転移温度 Tc が現れる性質があり、過去に所属していた細野秀雄先生のグループが主に作製、評価した結果、水素とフッ素はマイナスイオンとして、ほぼ同様に働くことが明らかになっている。

エネルギー材料としての混合アニオン化合物の話をする。混合アニオン化合物というのは、1 つのユニットセルの中に 2 種類以上のアニオンが入った結晶構造を持つものに対する総称である。合成するのが多少難しいのか、なかなか合成主体の研究は増えていない。もともと、無機化学的、結晶学的におもしろい構造であるからということで、ドイツの研究者が精力的に化学組成と構造を探索研究したという経緯があり、それらの構造を真似して、いろいろな化学組成の試料を作製している。今のところ、超伝導材料、および熱電材料として役に立ちそうなものも発見されている状況である。これらは同じ空間群、同じ晶系、同じ結晶構造をしている。

超伝導の歴史について説明する。19 世紀の終わりのころ、金属の導体の電気抵抗が低温で如何に変化するかという議論があり、これが超伝導体発見につながるトピックスだった。ケルビン卿（B.　Kelvin）やデュアー（J. Dewar）などにより、導体を低温まで下げていくと、抵抗が増えるのか、減り続けるのかの議論があった。導体を冷やすとある一定値に落ち着いた後はそのまま変わらないという主張もあれば、ケルビンなどは低温に下げていくと電気抵抗は上がると主張した。マティーセン（A. Matthiessen）は、導体は低温まで冷やすと、一定の抵抗値に落ち着くというモデルを立てた。これが高校で習う、電気抵抗は残留抵抗および温度に依存するということである。時代を経て、ブロッホ・グリュナーイゼン・モット・リレーション（Bloch-Grüneisen-Mott relation）という、より複雑なモデル式がでてきて、現在は導体の電気抵抗を表すのはこの式が最も信頼されていると私は考える。実のところ、低温での導体の電気抵抗は、いまだ議論がある状態である。それに比べて超伝導体というのは非常にシンプルで、ある程度低温になれば、ストンと電気抵抗がゼロ Ω cm に落ちる。なぜこの現象が電子に起因して生じるのかということについて、Pairing Symmetry（超伝導電子対の対称性）という考え方で理論的に説明したのが BCS 理論であり、また、Magnetic Flux（磁束）に着目したいわゆる電気屋の考え方で、現象を捉える研究者達もいる。私どもは、超伝導体を材料として捉えている。超伝導体の研究は、まず Onnes がきれいな単体金属で起こるといって研究が始まった。Matthias は元素や合金、金属間化合物で起こるといった。Geballe は、金属や有機物でも起きたといった。秋光純先生は $MgB_2$ で起きたといった。このように材料としての研究対象は増え続けている。

超伝導体の性能の歴史について述べる（図 1）。縦軸が超伝導転移温度（Tc）、横軸が年次である。はじめに水銀で見つかり、金属や金属間化合物では二元系だと $MgB_2$ が最高の Tc を示している。銅酸化物については、1986 年にベドノルツとミューラーが超伝導転移

を発見して以来、現在までにその Tc は 160K 近くにまで上がっている。ただし、これは高圧の超伝導転移が出始めの状態であって電気抵抗はゼロではなかったが、最近、この Tc が、ゼロ抵抗として得られることを産総研の永崎らのグループが発見している。この図の内、私どもの寄与は、鉄系超伝導体として知られている最初の 2 プロットに対してである。鉄系では、NIMS の高野グループにいた藤岡正弥氏が 58K という数値を記録している。これが鉄系では現在の最高の Tc である。

（現在は、超高圧下ではあるが、200 K を超える Tc が水素系化合物で報告されている。図 1 では星印で追記をした。）

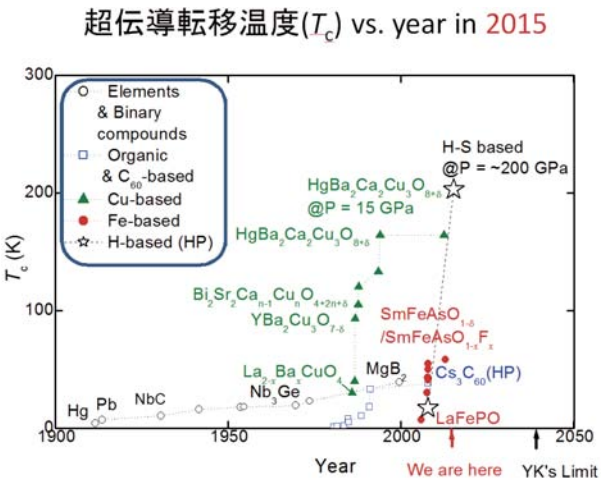



図 1

私の主に知られている仕事は JST の ERATO における成果であり、2008 年に最も引用された論文として、トムソン・ロイターに紹介された。私が実施していることは非常にシンプルである。グローブボックス中で、アルゴンガス雰囲気で原材料粉末を混合破砕し、石英ガラスに詰め、熱処理をして合成し、X 線で結晶構造を見て、電気測定を行うという、古くからの超伝導体の研究方法である。

次に課題を説明する。物理化学分野としての深刻な超伝導体の課題は Tc が室温よりも低いことである。工学上のタフな課題は、超伝導体多結晶中に存在する微小な単結晶同士の界面（インターグレイン）で生じる Weak Link（弱接合）とよばれる現象である。これは超伝導線材をつくる際に超伝導電流が、期待通りの量までうまく流れないという課題である。前者は解決できるかどうかわからない課題、後者はおそらく技術の進歩によって解決できるであろう課題である。はじめに前者の説明をする。元素単体で見ると、図 2 に示すよう全元素中のおおむね半分程度の元素というのは超伝導になる。水色が常圧で超伝導体になる元素、オレンジ色は、高圧下で超伝導体になる元素である。Cr と Pt は米印で緑色にしているが、元論文を読む限り、超伝導を示すかどうかがよくわからないと私が判断した元素である。いずれにしても、元素の Tc は 10K 以下である。化合物では、図 1 のように、Tc が 50K や 100K、液体窒素温度を超えたものは銅酸化物だけだが、多少、現実的に使いやすいものになる。

超伝導体の分類であるが、金属系としては $MgB_2$ があり、また有機物として $C_{60}$ の結晶にセシウムを配位させたもの（$CsC_{60}$）も Tc ＝ 38K の超伝導体になる。あとは、鉄系超伝導

体（$SmFeAsO_{1-x}F_x$, 以下 Sm1111）では Tc ＝ 58K が最大となり、銅酸化物（$HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+d}$）では高圧下で Tc=160K が報告されている。

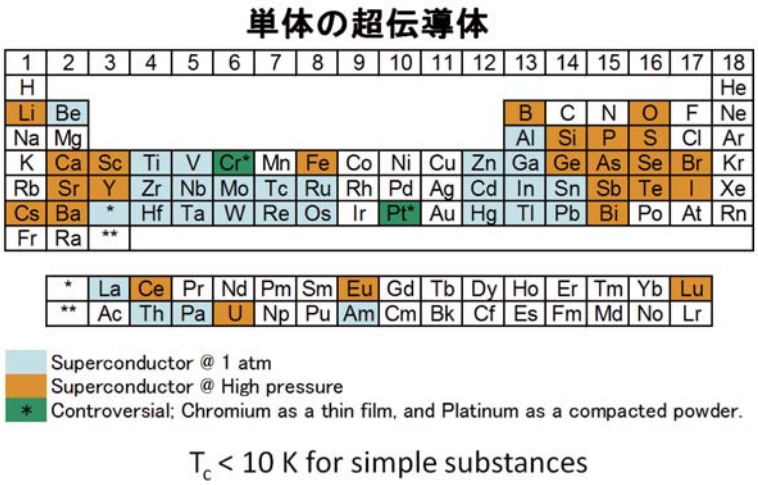



図 2

超伝導体の用途について説明する（図 3）。縦軸は磁束密度（$\mu_0$H）、横軸は温度軸を示す。例えば、液体窒素温度域で使用する場合、パワーケーブルやモーター、トランスに対しては、いずれも銅酸化物の高温超伝導体しか使用できない。また、低温域に関して、例えば核融合炉や NMR、MRI では、回路を閉じても電気抵抗が厳密にゼロになる状態（永久電流モード）が必要であるが、銅酸化物や鉄系ではまだ永久電流モードは実現できてない。したがって、$Nb_3Sn$ や Nb-Ti などが使われている。鉄系に関しては、磁場にも強いので、5 テスラぐらいで 20K から 40K ぐらいで使えるようになるとすれば、JR-Maglev（超伝導リニア）で使用したり、He フリー MRI で使用したりということも考えられる。$Nb_3Sn$ や Nb-Ti などは既に利用されており、応用も進んでいる。したがって基礎研究として、これから開始するならば、鉄系超伝導体、$MgB_2$ および銅酸化物の 3 つが現実的と考えている。それぞれ個性があるが、鉄系超伝導体と銅酸化物の特徴は、磁場に強いこと、および Tc が高いことという 2 点に集約される。

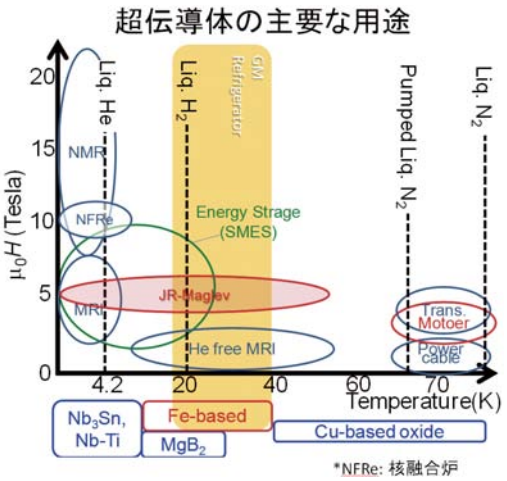



図 3

次に、高温超電導体の相図について説明する。例えば、ランタン－鉄－ヒ素に酸素があって、そこに異物（フッ素）を入れることを考える。ギブスの相律とよばれる F ＝ C － P ＋ 2、（F: 自由度 , C: 成分数 , P: 相の数）の関係式から、LaFeAsO と LaFeAsF の 2 成分と考える。圧力は一定だとすると F が 1 つ減り、F ＝ 3 － P となる。相図を読むときは、相の数（P）が 1 ならば自由度（F）が 2 で、これは組成と温度になる。また相図を描くことは、相境界を決めることと同じ意味であり、この場合は組成 x を決めて、温度 T を求める実験をすることになる。

主要な銅酸化物高温超伝導体である、YBCO（$YBa_2Cu_3O_{7-d}$）およびランタン－ストロンチウム－カッパー－オキサイド（$La_{2-x}Sr_xCuO_4$）の電子状態相図について説明する。$Ln_2CuO_4$ の電子状態相図だが、縦軸が温度、横軸がドーピング濃度で、ネオジウムが $3^+$、セリウムが $4^+$ と考えたときの電子ドープの状態、ランタンが $3^+$、ストロンチウムが $2^+$ と考えたときの正孔ドープの状態をそれぞれ考える。それぞれ元はアンチフェロ（反強磁性: AF）で、ドーピングすることによってそれが消えて超伝導（SC）となる。ただし正孔ドープ型、ここではストロンチウムドープのなされた結晶に関しては、反強磁性相も超伝導相も示さない化学組成領域があり、反強磁性が十分に消えた化学組成において超伝導相が生じる。n 型に関しては、アンチフェロと超伝導のこの相の境界がつながっているという相図が描けている。

YBCO の結晶構造電子状態相図（図 4）であるが、YBCO は $YBa_2Cu_3O_{7-d}$ という化学式で、この x はゼロにはならず、酸素欠陥が必ず入る。そのため、酸素欠陥が少ないものは超伝導を示し、酸素欠陥が増えていくと 0.6 ぐらいから反強磁性が立ち上がるという相図を示す。

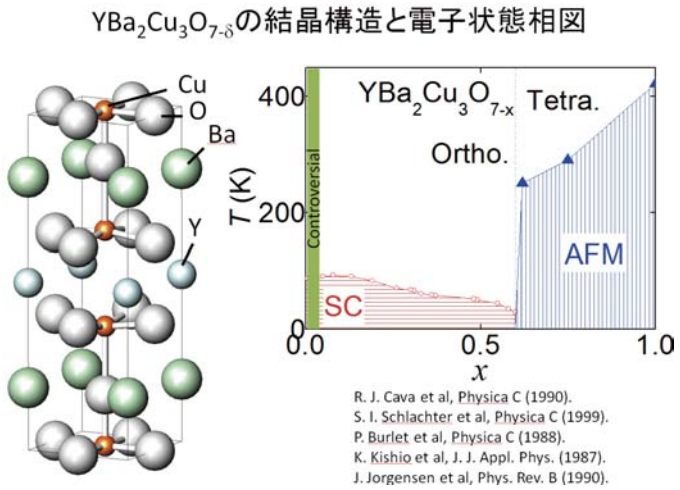



図 4

鉄系の相図について、解説論文等では 122 とよばれる化合物のものがよく紹介されており、Orthorhombic（斜方晶）でアンチフェロというのが母相で、そこにドーピングや圧力をかけていくと超伝導相が出てきて、超伝導相とアンチフェロの相の両方が混在する化学組成が存在する、という説明がされているケースが多い。この特徴は銅酸化物の電子磁気状態相図と比べて異なるため、これが鉄系の特徴だと説明されているケースもあるが、実のところは図 5 に示すように鉄系には 2 種類の相図が存在する。先ほどのケースのよ

うに、ドーピング濃度が上がると反強磁性相が消えて超伝導相が立ち上がるが、そのときに構造相転移なども生き残っており、この辺では 2 つの相が相分離といえる形で混ざっている状態である（図 5 右図）。一つの単結晶中に、反強磁性を示す化学組成の部位と超伝導を示す化学組成の部位が空間的に離れて、分布した状態で存在するならば、この挙動は理解しやすい。実際に、一つの単結晶中であってもドーパントの空間的な偏在（化学組成の分布）は生じ得る。

一方で、図 5 の左図がオキシニクタイドであるが、混合アニオン化合物の酸素サイトに水素、フッ素を部分置換した化学組成に関しては、反強磁性相が消えて、超伝導相が立ち上がる。その間に反強磁性相も超伝導相も示さない化学組成も存在する。オキシニクタイドは、主にこの相図を示すことが、これまでの私どもの実験でわかっている。

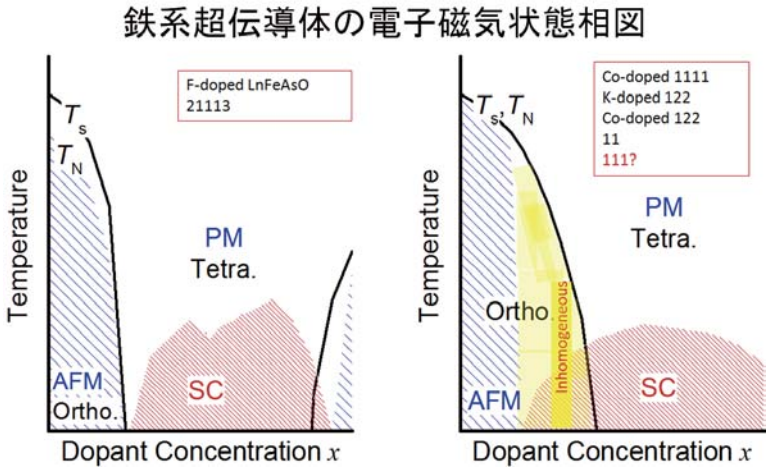



図 5

次に Weak Link について説明をする。一般的に高温超伝導体においては、鉄系、銅酸化物いずれにおいても、深刻な Weak Links が存在する。線材にする方法として、通常、粉末を金属製の筒の中に入れてそれを伸ばすというプロセスが工業的に優れているのでよく使われる。このときに入れる超伝導体の多結晶粉末中にある 1 つのグレイン（粒）を単結晶と仮定すると、その粒同士には粒界（グレインバウンダリー）がある。そのため、1 つの粒子内における超伝導の臨界電流密度（Jc）は $10^5$ A/cm$^2$ 程度あるが、それが粒間（インターグレイン）では、1 桁程度減少し、最終的に線材として機能するときには全体で 3 桁減少になってしまうという問題である。おおむね $10^5$ A/cm$^2$ から後半ぐらいが現在使われている超伝導線材の性能であるので、鉄系超伝導体の内、混合アニオン化合物に関しては、まだ使用できないジャンク品の状態である。

先ほど、超伝導体の使い方では磁場と温度が重要であるという説明したが、Weak Links という考え方を導入すると、磁場下の性能は単純に $\mu_0$H ではなくて、不可逆磁場という物理量が指標として必要になる。不可逆磁場というのは、超伝導体が電気抵抗測定でゼロ抵抗を保つ磁場と考えていただきたい。そうすると、銅酸化物超伝導体の一種である Bi-Sr-Ca-Cu-O（以下、BSCCO）で Tc が 90 K 以上のものと Sm1111 という鉄系超伝導体を比べると、Sm1111 はこれらの銅酸化物に比べて Tc は低いし、$H_{c2}$（上部臨界磁場）も低い。しかし、不可逆磁場に着目すると、BiSr 系に比べて SmFeAs は 40K 付近では、

銅酸化物を超える性能を示している。したがって、この温度領域ならば銅酸化物ではなく鉄系を使うメリットも生じると思われる。

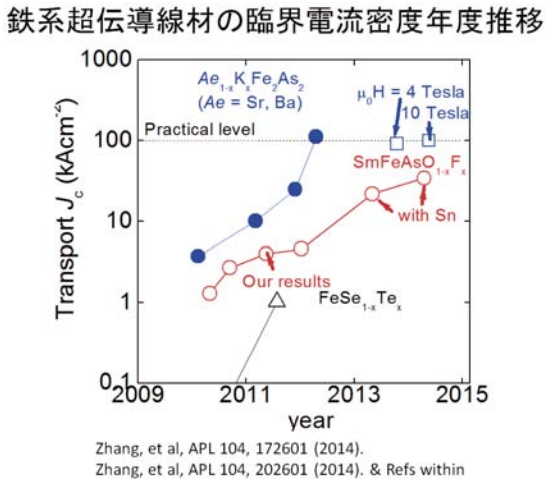



図 6

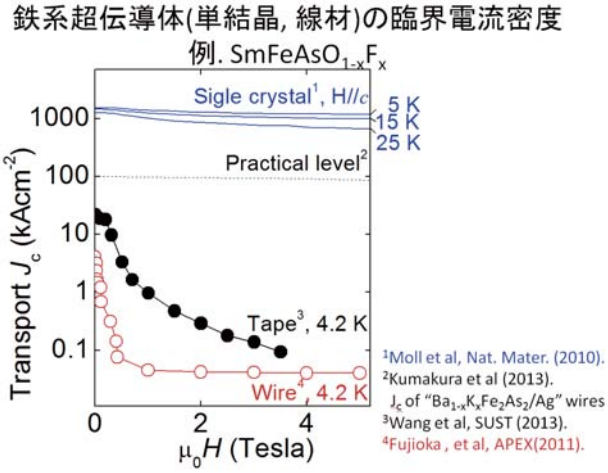


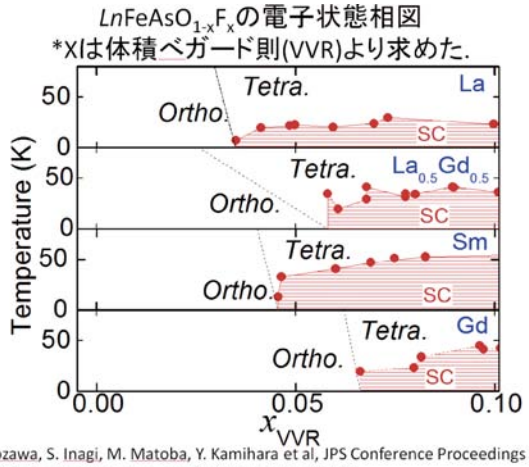

図 7

図 6 は鉄系超伝導体を使用した線材の臨界電流密度の性能向上を示している。AeKFeAs（Ae=Sr, Ba）は 122 系とよばれる物質で、鉄系超伝導体のうちで最も研究が進んでいる化合物である。Sm1111 は私どもが研究している混合アニオン化合物である。FeSe は鉄系超伝導体で一番シンプルな構造のものである。122 系に関しては、短尺線材において既に実用レベルの臨界電流密度に達しており、この物質は磁場に強いので、10 テスラでも 100 kA/cm$^2$ 程度の臨界電流密度を記録している。Sm1111 などの混合アニオン化合物の臨界電流密度はそれよりも 1 桁以上小さいので、まだ実用的な話をする段階ではない。我々の結果は図に示す通りであり、最先端の研究は日本の NIMS のグループと中国のグループで行われている。

図 7 は Weak Links の存在が磁場下でどのように臨界電流密度に影響するかを示したものである。我々のデータは赤いプロットで値はあまり良くない。青い実線は単結晶のデータである。Sm1111 の機能の上限は単結晶のデータである。実用レベルは約 100 kA/cm$^2$

である。我々の成果は、性能は低いが、応用物理学会の英文誌 Applied Physics Express で 2012 年に最も引用された論文の十傑に入り、性能は低くとも先駆的な仕事として注目されている。

それでは鉄系超伝導体の歴史と特徴を説明する。鉄系超伝導体は 2006 年に混合アニオン化合物という物質で発見された LaFePO である。これは希土類と遷移金属と典型元素と格子酸素の結晶の中にいろんな元素が入った化合物である。その電子構造は、3d 遷移金属の 3d 電子が電気伝導になっている。したがって、遷移金属にマンガン、鉄、コバルトが入ると、3d 電子の数がそれぞれ 5、6、7 と増え、フェルミ準位付近の状態密度がせり上がる特徴を持っている。もう一つの特徴は、この LnFeAs の構造だと、さまざまなサイトに置換をすると超伝導相が出現するものである。このような超伝導相を実現する部分置換サイトの多様性は銅酸化物には無い特徴であり、多様なドーピング機構が考えられ、研究対象となりうる化合物は多数存在する。




H. Shiozawa, S. Inagi, M. Matoba, Y. Kamihara et al, JPS Conference Proceedings (2014).
A. Sakurai, Y. Kamihara, et al, LT27@Buenos Aires (2014).

図 8

また電子状態相図（図 8）において、この構造に限ると、いずれも類似の電子状態相図を示しており、同じ程度のフッ素濃度で超伝導相が出現するという挙動を示している。なお、フッ素に関してどうやって決めるのかとの議論があるが、単相試料の仕込み量に体積ベガード則（VVR：Vegard volume rule）を適用して決めたフッ素量と EPMA（Electron Probe Micro Analyzer）で定量したフッ素量だと、大体 2 at.% 程度の差がある。すなわち、2 at. % 程度の信頼性でフッ素濃度の決定が可能である。

超伝導全般の最近の研究動向としては、100K 以上で超伝導を示す鉄ーセレンフィルムを STO 基板上にモノレイヤーで作製したという報告がある。また最近、190K 以上の高圧中で硫化水素が超伝導を示すということがネイチャーなどの論文に掲載された。この 2 つに関しては、まだ日本から追試の報告はない（2015 年 8 月現在）。 超伝導の歴史においては、再現性をよく調べられていない結果を発表した論文が混乱を招くことはよくあるので、おそらく皆さん静観しているのだと思われる。また、その現象を再現しようとすると、巨額な費用を必要とする適切な設備が必須となるので、再現実験にはなかなかの勇気がいる。

最後にアニオン化合物の熱電変換材料について紹介をする。性能のみの話をすると、BiCuSeO が良い熱電材料になるという報告が中国のグループからされており、その性能は 900K で、ZT ＝ 1.5 程度である。その特徴として、格子の熱伝導率が非常に低く、また化学的なドーピングに対しても熱伝導率は増えず、格子の熱伝導率が 0.5 とか 0.6 W/mK 程度で、300K から 900K まで保つ。その原因についてはもう少し議論が必要と思われる。日本でも BiSe を用いた層状混合アニオン化合物の研究がされており、先ほどの BiCuSeO ほどではないが、$LaOBi(S,Se)_2$ を用い、1 ～ 2 W/mK の低い熱伝導率が報告されている。

**［質疑応答］**

○超伝導自身の将来性について線材用途が一番のメインだろうが、エネルギー問題として求められている部分に焦点を当てた場合、一番プロミッシングなのは何か。

○神原　鉄系に関しては線材。温度の縛りがあるので、使用するならば 20 K 以下、液体水素温度以下で使える公算が高い。用途に関しても、永久電流モードが実現できないと高感度な NMR の測定には使えない。そのような技術課題が解決できれば、20K ならば鉄系は使える。

○銅酸化物でも永久電流にならないのはなぜか。物質が悪いのか。

○神原　物質が悪いというより、不可避で基本的な原因があるかもしれない。主因となる現象は Weak Link である。Tc の良く似た金属系超伝導体である $MgB_2$ で永久電流モードができているかできないかは不勉強でわからないが、抵抗測定的に得られる現象から理解するとγという超伝導異方性パラメータというのがあり、これが小さい方が Weak Link は起きづらい。そうすると、銅酸化物のγは 6 とか 21 なので良くない。$MgB_2$ も実は結構大きくて良くない。鉄系に関しては、物質やドーピングにより 1.1 ～ 1.2 ぐらいまで下がるものはある。もう少し原理的な原因として超伝導電子対の性質、クーパー対の対称性がある。S 波や d 波といった対称性があり、銅酸化物は d 波であるため、当然よくない。$MgB_2$ は S 波なので、理論の専門家と線材応用の専門家それぞれに聞かないと正確にはわからないが、かなり希望があると思われる。鉄系に関しては、$s^{\pm}$ とよばれる電子対が今の多数派の主張で、これを受け入れると、もしかしたら銅酸化物とは異なり、永久電流モードを実現しやすいかもしれない。ただし、実験的に得られる臨界電流密度はまだ銅酸化物を利用したものの方が数値も高く、特に、薄膜を利用した二軸配向のテープ材料に関しては、かなり良いものが銅酸化物では存在している。

○永久電流モードというのはどういう意味か。電気抵抗ゼロで電流が流れ続けるということか。

○神原　その考え方で結構である。

○電流が流れ続けないと、MRI に使えないということか。

○神原　使えないというか、測定の精度が落ちる。

○それは Weak link（弱接合）のためか。

○神原　そう思っているが、実際に、商用 MRI 用の線材をつくっている研究者と技術者は別の答えを持っているかもしれない。

○それに対して d 電子はどのように関係してくるのか。

○神原　鉄系超伝導体や銅酸化物では、d 電子が電気伝導に関わっているのは変わらない。それぞれの電子軌道というのは特徴的なフェルミ面をつくることである。そのフェルミ面を議論のスタートとして、今は超伝導電子対の対称性が、S か P か D か、どのタイプが、一番安定で確からしいかという議論が、かなり正確に比較できる状態になっている。鉄系の場合は、$s^{\pm}$、または s でいいだろうと、考えられる。$s^{\pm}$というのは、電子のエネルギーバンド構造があり、それを等エネルギー面で切ると、電気伝導に寄与するフェルミ面というのが幾つか出てきて、そのどことどこの波数ベクトル同士でクーパー対をつくるのかというのを、何らかの指標、おそらく電子状態間の相互作用を全て考慮した相の安定性に対する生成エンタルピーに近い考え方で、理論研究者は超伝導相の安定性を議論可能な物理量に換算しており、それによってどの種類の電子対を取りやすいかというの議論はできる。その際、隣り合う、異なるフェルミ面同士では、電子の位相が反転するケースがあるものを $s^{\pm}$（プラスマイナス）と呼んでいる。

○ d 電子がどうして永久電流モードに関係してくるのか。

○神原　それはいろんな実験結果を元に話題にあげたい。超伝導臨界角度という指標もあり、どんなに超伝導異方性パラメータの悪い超伝導体でも、c 軸配向を持つ超伝導体の単結晶同士を a 軸も揃えて化学的に接合した材料ならば、その材料には単結晶と同じく巨大な超伝導電流が流れる。接合した角度がずれてくると、その電流値は桁落ちしてしまう。その桁落ちが起きるときに、銅酸化物は c 軸のズレが 5 度ぐらいで半分になる。鉄系は 10 度ぐらいで半分なので、多少ましである。

○銅酸化物ではなく、鉄系でやる意義やメリットは何か。

○神原　銅酸化物から将来広く使われる永久電流モードとして実現可能なものが生まれるかどうかというのはわからない。そうすると、鉄系ならば、永久電流モードがひょっとしたら流れるかもしれないとの期待がある。また、パウダー・イン・チューブ法という比較的簡便な方法で鉄系超伝導体は線材化できるが、これは銅酸化物だと、私の知る限りではビスマス系（BSCCO のこと）を高温高圧熱処理することでしか作製できない。例えば磁場中用途で鉄系の安価な線材を作ろうとすると銅系よりは安く作製できるかもしれない。いずれにしても、実用化の条件としてターゲットを絞って、問題設定をしないと鉄系を実用化する道は開けない。

○八井　崇（東京大学）
「光子・電子を無駄なく利用する近接場光利用技術」

近接場光といって、光をファイバー等で集光させて光デバイスをつくることをやっていたが、それを通して、ナノ寸法でのフォトンが非常にユニークな振る舞いをもたらすことがわかってきた。そのような過程を通し、光子を使い尽くす技術ということで、一つは、半導体に光を吸収させるためにはその半導体よりも高いエネルギーの光を使わなければいけないが、そのバンドギャップよりも低いエネルギー、太陽光利用として使われていない赤外線を利用しようという技術を紹介する。もう一つは現在開発している新しい加工技術について紹介する。

まず、近接場光といって、従来、プラズモニクスなどで半導体からどのような光が出るかということはよく研究されているが、ナノ系に光が集中する場合、我々は新しい描像として“ドレストフォトン・フォノン（DPP：Dressed-Photon-Phonon）”という考え方を示している（図 1､図 2）。これはナノ寸法の物質に光が照射されると､物質中の電子やホールといった物質励起と光が結合したような状態、それぞれの相互作用も含めた状態で考えると、自由な光子が周りの電子や正孔を周りにドレストしたような状態と考えることができる。それをフーリエ変換して局在の領域を見ると、数十 nm 程度に局在する、そういった考え方である。また、フォトンが電子正孔対だけはなくて、さらに物質中のフォノンと相互作用してもいいだろうということで、フォトンが周りの電子正孔対、並びにフォノンとの相互作用した状態をつくり出すことができるのではないかと考えている。

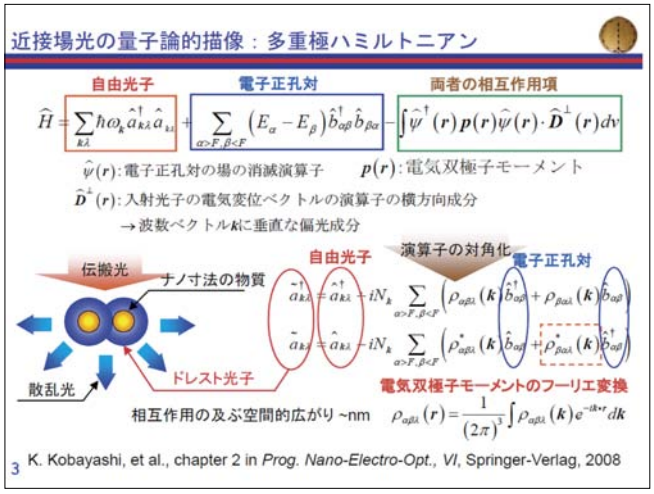



図 1

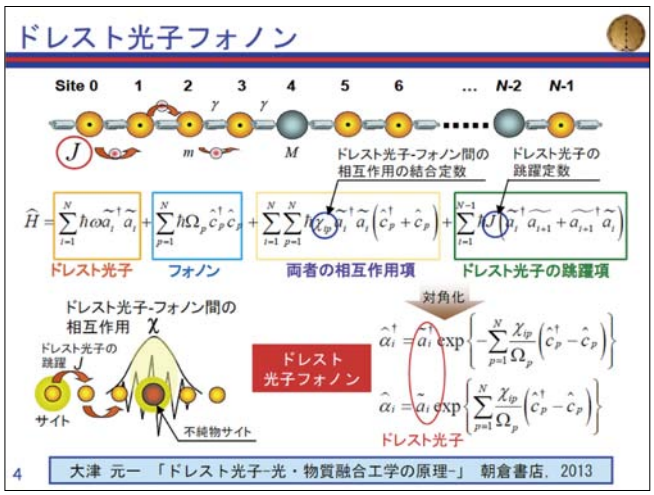



図 2

ドレストフォトン・フォノンの特徴として、ここでフォノンが含まれているが、ドレストフォトン・フォノンの生成消滅演算子というものを真空状態に作用させると、コヒーレントな状態のフォノンをつくり出すことができる。つまり、これは無限個のフォノン状態、コヒーレントなフォノン状態を足し合わせた状態がナノ系に局在しているというような状態で捉えることができる。ドレストフォトン・フォノンを使うと熱になるのではないかとよく言われるが、そういった意味で熱として散逸するといった無駄がなく、使えるのではないかというふうに考えている。

フリーフォトンが周りの電子正孔対やフォノンと相互作用する準粒子として考えると、フリーのフォトンよりもエネルギー的には高い状態にあることができる。したがって、入れたフォトンよりもナノ物質系ではエネルギーが上方変換してもよいだろうということが予想できる。また、ドレストフォトン・フォノンが非常にナノ物質に局在し、強い電場勾配を持つので、本来であると光でアクセスできないようなフォノン準位、通常は光では励起できないので光学禁制と言われているが、そういったものを直接、光で励起することができ、多段階に光を吸収する。通常、二光子吸収というのがあるが、そのように非常に高いパワー密度で起こるものとは違い、低いエネルギーでも多段階遷移が可能になるという意味で、エネルギーを無駄なく使える。

それから、半導体はシリコンが代表されるが、シリコンは間接遷移なので普通は光らない。電子デバイスとしてしか通常使われていないが、ドレスフォトンの考え方を使うと、直接遷移として使うことができるだろうという特徴がある。

このような特徴を利用し、エネルギーの上方変換、使われてない赤外光を有効利用できるだろうということが考えられる。その一つの例として、水の電気分解だが、最近私がやっていることとして、酸化亜鉛の電極をナノワイヤー、ナノロッド状に加工、自己組織的に成長させて作製すると、従来は 400 nm 以下の光を吸収しないと水分解しないが、赤外光でも水分解ができることがわかった。

次に、二酸化炭素の分解では、光のエネルギーに換算したときにどれぐらいの波長が必要かというと、約 150 nm の極端紫外光が必要になる。このような光が太陽から地上に届くのは数%しかないので、大気中に $CO_2$ が残り、温暖化の原因になる。そこで、近接場光の原理を使うと、吸収端波長 200 nm ぐらいになるが、それよりも長波長の光でもこの

二酸化炭素の分解を起こせるのではないかということが考えられる。そこで、先ほどの水分解で使ったナノワイヤーを使い、それを二酸化炭素中に封入する。その吸収体よりも長波長の光を入れて、二酸化炭素の分解を観察した。その結果が図 3 で、ナノワイヤーが無い場合に光を当てた場合では全く二酸化炭素は分解しないが、ナノワイヤーを入れた場合、100 分程度経過すると二酸化炭素が分解されているということがわかった。このように、ナノ構造をうまく光分解に応用すると、本来使われてないエネルギーの光を有効活用できる。

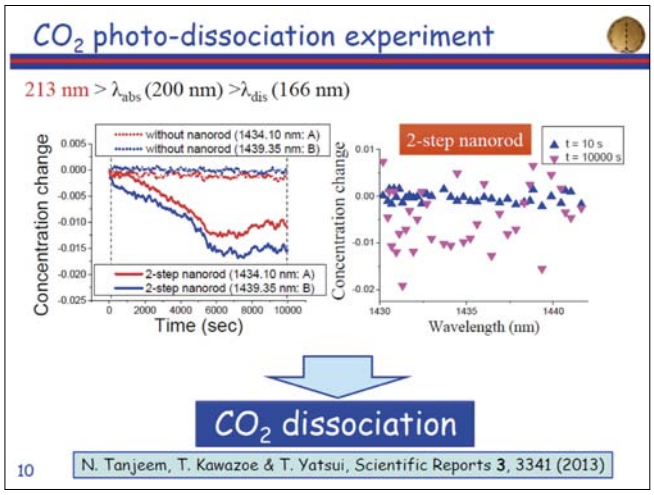



図 3

このような分野では、人工光合成が注目を集めている。3 年前ぐらいのパナソニックの発表や、二酸化炭素をギ酸に変換することが産総研などで研究されているが、水分解プラス二酸化炭素をギ酸に変えるという、トータル的なシステムで産業応用しようということは広がりがある。

また新学術領域において、人工光合成による太陽光エネルギーの物質変換ということで首都大の井上先生が代表されている枠組みがあり、私はこちらの二酸化炭素の光触媒機能の人工光合成システムの研究に参加している。先ほどのように、単に二酸化炭素を炭素と酸素に分解することを近接場でやろうとしているが、さらに我々が準備を進めているのが、酸化亜鉛のナノ電極の表面を水素終端することである。水素終端をすると、これがメタノールに効率よく進むという反応があり、これをこの枠組みの中でできないかということに現在取り組んでいる。

次に、このようなナノ構造で起こる特殊な光反応を利用した新しい加工方法を紹介する。ガリレオ・ガリレイが 400 年ぐらい前に望遠鏡で星を見たという時代以前から、機械的に物を研磨して、平坦化するという研磨加工は行われてきた。最近ではこれを化学的に反応するスラリーと呼ばれる材質を入れ、物を平滑化することが行われている。一時期、この平滑化の溶剤にセリア（酸化セリウム）というレアアースが含まれており、それを低減することでも問題となっていた。たとえ機械的に平坦な面ができたとしても、表面には機械的な研磨傷が残ってしまうので、近接場光でこれを何とか除去することに現在取り組んでいる。

この方法の一例として、ガラスを研磨する場合で説明する。ガラスは完全にフラットにしたと思っていても、ところどころナノ構造の突起がある。ここに塩素分子を入れる。塩素は分子だと酸素とは反応しないが、そこにプラズマなどを立ててラジカル化させるとガラスを削ることができる。そのプラズマのかわりに光を使うというのが本手法である。光を照射すると、これはガスに対して吸収するエネルギーよりも低いエネルギー、つまり長波長の光を当てるのがポイントだが、その場合、ガス中の分子は反応しないが、ナノ構造がある突起部分に近接場光が発生する。ここにエネルギー的に高くなる状態が発生し、その部分では選択的にガス分子を解離させることができる。このラジカル化された分子がナノ構造の突起を選択的にエッチングし、最終的にフラットになると反応が止まる、そういったシナリオである。

これを利用して、ガラスの基板を平滑化させた結果が図 4 である。30 mm φのガラス基板全面にわたって平滑化ができる。この場合、近接場光は表面のナノ構造によって自動的に発生するので、特に光を絞る必要は無く、光を全体的に当てると、自動的に全体が平滑化される。これを利用し、世界最高のレーザー耐性を実現するといったことを光学機器メーカーと一緒にやり発表した。本技術は、GaN などの結晶や、PMMA（Polymethyl methacrylate、ポリメタクリル酸メチル樹脂）などのプラスチックに対しても平滑化ができるプロセスである。

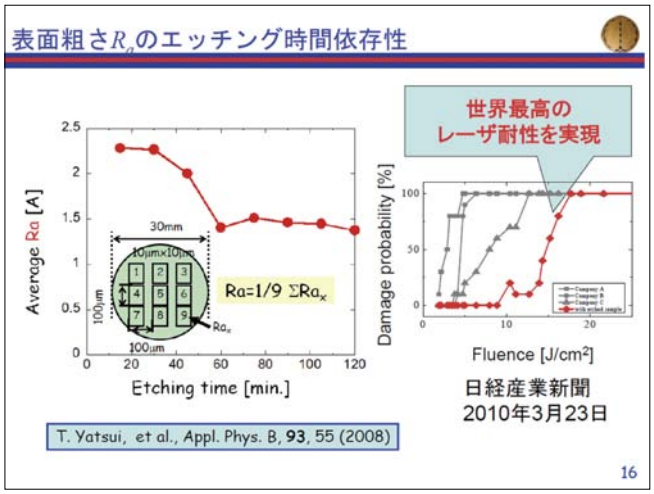



図 4

最近、注目しているのはダイヤモンド基板である。ダイヤモンド基板を削るには通常、ダイヤモンドの研磨パッドを使っているが、その場合には研磨パッドのダイヤモンドよりは平らにならない。そういった機械研磨によって得られたものにこの技術を使うと、原子ステップが見える程度の表面平滑化が可能となった（図 5）。ダイヤモンドにはいろいろな面があるが、（100）面や（111）面といった、そういった面方位に関係なく平滑化できるということがわかっている。平らな基板に対して平滑化できるということで示したが、この非接触な手法を利用すると、立体構造の側面や中空構造の内側を削るということも多分できるということで、いろいろ試している。

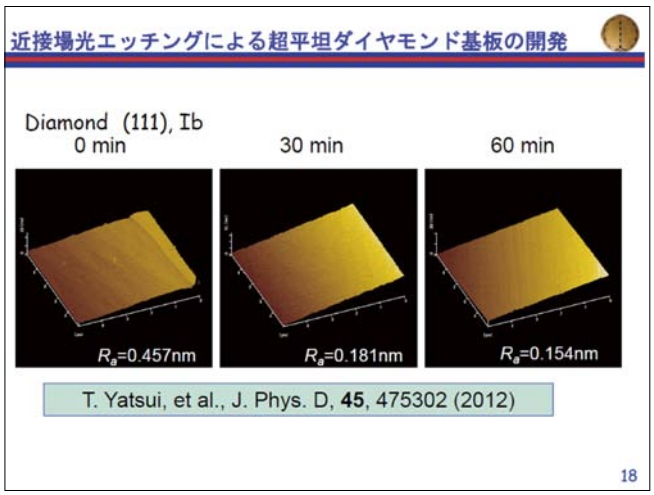



図 5

一例としてダイヤモンドのメサ構造を形成する場合、通常は ICP とかドライプロセスでエッチングするが、エッチングのマスクに使うレジストや、レジストから転写されたいろんなマスク材のパターンを引きずって、ガタガタな側面になる。しかし本手法ならば、平らな表面だけでなく側面もきれいになるということで、シャープな側面ができる。また表面粗さ Ra で 15 nm ぐらいの荒れた面が、数 nm 程度までの平坦になることを実証している。

ダイヤモンドはもともと p 型がつくりやすく、n 型がつくりにくいため、p-n をつくろうとした場合にはメサ構造が必要になる。メサ構造をつくった後に n 型を成長させと、産総研の加藤氏が発見した技であるが、n 型がこの側面に選択的に成長し、横方向の p-n ができることが示されている。メサ構造側面のガタガタは、p-n 接合における特性を劣化させる原因となるため、そのガタガタを低減する必要がある。そこで近接場のエッチングを使用してそのガタガタを低減した。エッチング後に n 型を成長させたのが図 6 の右図、左図はエッチング処理をせずに n 型を堆積した像である。非常に表面がゴツゴツしている左に対して、はるかにきれいなものができていることがわかる。実際に p-n の特性を測ると、ビーク電流で 2 桁程度、特性を改善することができており、近接場光を利用したエッチングが、電子デバイスに対しても有効であることを示している。

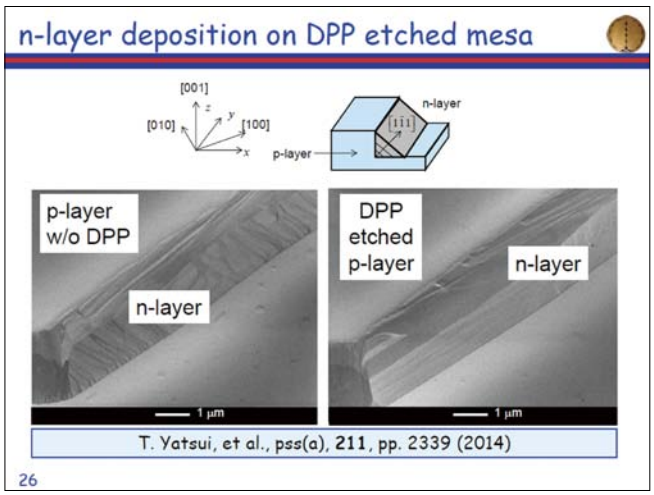



図 6

分野の国際的な動向だが、一例としてヨーロッパの“シナジーグラント（Synergy Grants）”を紹介する。これは 4 年前にはじまって 2 年ごとに出ていて、規模でいうと 6 年間で 15 億円ぐらいであり、ERATO の全ヨーロッパ版ともいえる。全ヨーロッパで 700 件ぐらい応募があり、選ばれたテーマが 11 件で、医療や物理寄りのテーマが並んでいる。この中のテーマの一つに、ノボセロフ氏、グラフェンでガイム氏と一緒にノーベル賞をとった人がやっているものがある。また、JST の領域で二次元関係のプロジェクトのきっかけになっていると思われるプロジェクトもある。さらに、ダイヤモンドのテーマも、700 件中の 11 件の一つに入っている。2013 年にも 13 件通っている。どちらかというとヨーロッパは物理寄りがメインであり、そのようなテーマが多い。ケンブリッジの先生は（スピンゼーベック効果に関して）齊藤先生の所で論文を出されている。そこには全ヨーロッパの中の注目すべきプロジェクトが走っているというのがわかる。特にエネルギーに関してというより、非常に基礎物理に関連したものが選ばれているという印象である。

今後注目すべき方向性・テーマだが、電子やフォトンを無駄なく使うことが省エネに直結するものであるという意味で、ナノ領域での光に注目してやることが重要と思われる。それから、光合成については水の分解や光合成といったことが非常に重要になってくると思う。

さらにパワーデバイスだが、日本では GaN や SiC が注目されており、ダイヤモンドについては平滑化が難しいとか大面積化が難しいということで、近未来のテーマとしてはあまり注目されていない。しかし、近接場光エッチングを使うと、原子オーダーで平らにできて、かつ、本来届かないような三次元構造も平滑化できる。ダイヤモンドが本来の特性で一番良いと思われるので、ダイヤモンドも見直しても良いと思っている。ダイヤモンドなど、こういったパワーデバイスがうまくできるといろいろところで省エネができる。また、創エネとして、日本の島国の地形を生かし、海外線に洋上風力発電を張りめぐらせれば原発が要らなるような莫大なエネルギーを生産することが期待できるので、このようなところにパワーデバイスの活躍の場があるのと思っている。このような用途の場合、使用する電圧は 500 kV という非常に高い電圧になる。そのパワーデバイスをシリコンでやろうとすると、高さ 3 階建てとか 5 階建てぐらいの巨大な構造のパワースイッチになって

しまい、これではたくさんの洋上風力発電を作ることは難しい。その小型化のためにダイヤモンドが使えると考えられており、これは産総研の竹内氏が精力的に研究されている。ダイヤモンドのコンダクションバンドが真空準位よりも上にくるという、負性電子親和力のある非常に有望な材料である。超高電圧をオンオフするような材料として、ダイヤモンドは使える。

最後に、Beyond Silicon、何だかんだ言ってシリコンが一番良いとなるのかもしれないが、特性としてはダイヤモンドが良いはずで、平滑化が難しいという課題を近接場でうまく解決できないかということがある。それから、大面積化が非常に問題で、今は 3 mm とか 5 mm ぐらいの米粒ぐらいのダイヤだが、最近一緒に研究している産総研の方ではシリコンウェハぐらいに大面積化、高品質化できるようになっているので、ダイヤモンドが最終的には有望ではないかと思っている。

あとは、間接遷移が許容になる直接遷移的に振る舞うということができると、ダイヤモンドが発光素子として使え、ダイヤモンドが光る 300 nm 以下の光ならば大腸菌を分解する、水の浄化としてとても良い発光素子になる。エネルギー、環境までの広い意味でも、ダイヤモンドというのは非常に良いのではと考えている。

**[質疑応答]**

○ DPP において、特にエッチングに使うときにのエッチャントは何か。

○八井　ダイヤモンドの場合は酸素を使っている。大気中の酸素を使っており、酸素の吸収端の 240 nm よりもちょっと長い波長である He-Cd レーザーを当てておくだけで平滑化ができる。

○ DPP をうまく起こす波長というのは選択的なのか。また本来、近接場というのはそこのエッジの曲率で決まるわけだが、今の場合それはあまり関係ないのか。

○八井　エッジの曲率もこの場合でも決まる。しかし、従来のプラズモニクスでやられている場合にはリアルにその物質に光を吸収させる必要があるが、この場合はさせる必要がない。どのようなときに反応が起こるかというと、例えばエッチングで使われるガスに対して長波長の光を当てるといったことで局在化によって分解される。

○アップコンバージョンが起きているということか。

○八井　その通り。

○今日は 3 つの話題があった。最初はフォトンとフォノンの相互作用で繰り込まれた粒子がつくれる話、2 番目が化学反応の制御、3 番目が平滑化の話だと思うが、それらはどういった論理関係なのか。

○八井　最初に、フォノンを含めてフォトンと結合できるということを利用して、エッチングも一つの化学反応として考えると、光化学反応の高効率化、本来使われていないフォトンも使えるという意味である。エッチングでいえば、エッチングされる対象のナノ構造にフォノンのフォノンモードを励振させ、それによってアップコンバートされたエネルギーでエッチングガスを分解すると考えている。

○選択則を破っておけば、フォノンではなくても良いといってよいのか。

○八井　あらゆるエクサイテーションというか、物質励起を使うことができる。

○励起しなくても、選択則さえ破っておけばいいということか。

○八井　その通り。選択則を破るので励起できる。

○基板を平坦化する際にレーザーを当てているということだが、基板にはレーザーをスキャンしているのか、それとも広く弱い光を当てているのか。
○八井　絞る必要は無く、30 mm φであれば、30 mm φよりも広げてやっている。最近では、EUV のリソマスクという 160 mm 角があり、それに対して広げてエッチングし、大体 30 分ぐらいで平滑化ができる。もっと速くしようということでいえば、当然、ビームスキャンができるので、例えば 2.5 インチのハードディスクの 1 周 5 秒でエッチングすることはできる。いずれにしろ、近接場というとプローブ顕微鏡のように考えるが、基板のナノ構造が近接場の発生源になっているという考え方である。

沙川貴大（東京大学）
「情報処理の熱力学的エネルギーコスト」

現在、主に理論の研究について、東大理物の上田先生や新学術領域（ゆらぎと構造の協奏）の領域代表の佐野先生と共同研究をやっている。今日は、非平衡統計力学について、前半は私の研究、後半は少し広い観点から全体の展開について話をする。

まず、情報処理の熱力学の話題である。熱力学は産業革命のころの 18 世紀、19 世紀に基本的な物理の理論ができ、熱力学、統計力学が確立された。私の分野は 20 世紀後半ぐらいから、生体分子モーターや非常に小さな熱機関の研究として、主に生物物理との境界領域で盛んに実施され、それと並行して、ミクロな系の熱力学の理論が活発に研究されるようになってきた。私自身はその中でも特に情報と熱力学というものを結びつける研究を行っており、これは元来、基礎的な物理の話で、19 世紀にマクスウェルが考えたものである。そのマクスウェル・デーモンのパラドックスというものがある。これはマクスウェル・デーモンと呼ばれる分子一個一個が見られるものがいるとすると、エントロピーを下げることができ、第二法則を補充すると言われていた。その現代的観点から理解することとし、情報理論と統計力学を組み合わせることで、情報と熱力学を統一的に理解する研究を始めた。その研究から原理的にどれぐらいのエネルギーコストが最低必要かということが明らかにできることがわかってきた。

デモンストレーション的な実験も共同研究で行っており、そこで原理的観点から情報処理と、そのエネルギーコストの研究をやってきた。私が研究を始めたときは、世界で誰もやっている人がいなかったが、今年、「ネイチャー・フィジックス」にレビューを書く程度までメジャーになった。最初に始めたのはマクスウェルであるが、モデルでは、100 年ぐらい前にシラードが考えたシラード・エンジンというものがある。これは非常に基本的な発想を伝えるものである。箱の中に 1 つだけ分子が入っており、これを単一分子の熱機関と考える。最初分子が飛び回っているが、真ん中に仕切りを入れると、どちらにあるかわからなくなる。ここでマクスウェル・デーモンが分子の位置を観測し、左側にあったら左、右だったら右と情報を得る。ここでの情報は、数が 2 通りあるので、1 ビット、自然対数であらわすと log2 の情報を得ることができる。次にフィードバックを行うが、粒子が左側にあったときはこの粒子を動かさずに、粒子が右側にあったときは箱ごと左側に寄せる。それを非常にゆっくりやると、この過程では仕事は必要なく、最終的に箱の体積を 2 倍に膨張させることで、KTlog2 だけの仕事を取り出すことができる。このようにすると正の仕事を取り出しているので、一見すると第二種永久機関ができているように見えることが、不思議なところであった。

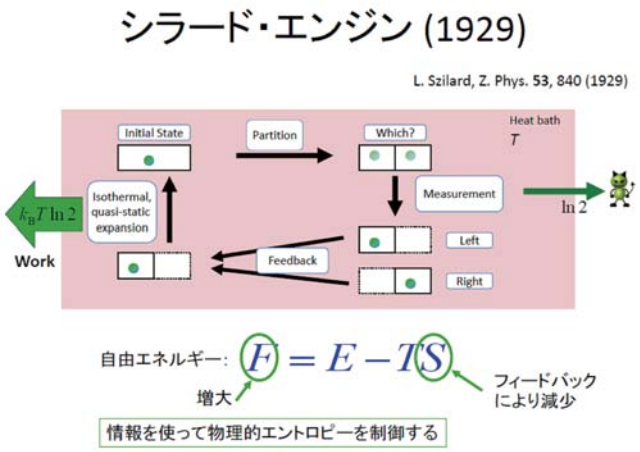



図 1

本質は簡単であり、フィードバックにより測定前は左か右かという 2 通りの状態があり、log2 のエントロピーがあったものが、測定してフィードバックした後の状態は必ず左側に行くことから、測定とフィードバックによってエントロピーを log2 だけ減らすことができる。そのエントロピーが減ったということは、自由エネルギーが KTlog2 分だけ増えたことなので、その自由エネルギーから最終的に仕事を取り出すことができる。すなわち本質的には情報を使って物理的なエントロピーを制御している。つまり情報という一見、抽象的なものと物理的なエントロピーをどういうふうに結びつければよいかという、非常に簡単なトイモデルになっている。

このことが熱力学第二法則に反していないのかとの議論はあるが、最終的には反していない。エンジンを制御するメモリというのは、マクスウェル・デーモン自身に対して何らかのコストが必要であり、全体として熱力学第二法則と整合しているということが現代では完全に理解されている。ただ、これが普通の熱機関と同じかというと、概念的には従来の熱機関と違うところがある。それは、このエンジンに対して直接エネルギーを送り込むことなく、いわば情報のやりとりだけを介してこのエンジンの自由エネルギーを制御することができるという点が違う。普通の第二法則によれば、自由エネルギーを増やしたければ、直接仕事をするしかないが、今回の場合は情報を使って間接的に周りの熱ゆらぎを整流することで、熱から仕事に変えることができる。したがって、従来の熱力学ではできないことを、情報を使ってやれば原理的にはできるということが普通とは違う、新しい概念と思う。

これに関しても我々は現代的な統計力学を使った研究を始めたが、結果の一つとして、情報を取り出してフィードバックをしたときに、取り出せる仕事の上限を理論物理的に証明することができることを示した。測定とかフィードバックが一切なければ、取り出せる仕事の上限というのは熱力学第二法則により自由エネルギーで押さえられる。測定とかフィードバックにより、より多くの仕事を取り出すことができ、その上限がちょうど温度×ボルツマン定数×相互情報量と呼ばれる情報量になることを示すことができた。相互情報量というのは情報理論で通信の容量を特徴づけるために使われる量であるが、そのような量で定量的に上限が与えられるということがわかった。さらに、この不等式は原理的には等号を達成できるので、熱機関の情報を取り入れた効率をあらわす新しい原理のような

ものではないかと考える。

普通の熱機関は、熱を流し、その一部を仕事に変える。その変換効率の上限がカルノーサイクルで与えられている。一方、我々が考えている熱機関は、仕事とか自由エネルギーのリソースは相互情報量と呼ばれる情報量であり、それらを仕事や自由エネルギーに変換することができる。先ほどのシラード・エンジンは、相互情報量が log2 であり、仕事が log2 で、Δ F が 0 なので、等号が達成している。その意味で、シラード・エンジンは古典的な熱力学におけるカルノーサイクルであり、パラレルな役割を果たすような、基本的なものとして理解できると思う。その他、理論的な研究をしており、情報、それぞれで原理的なエネルギー構成の下限はどれぐらいかを統計力学の原理から決定することができるという研究を行っている。

共同研究の中で、マクスウェル・デーモンを実現するという実験を行っている。世界で最初に定量的な解析をした実験というのは、2010 年の論文であるが、最近、もう少し洗練された実験ができたので、それを簡単に紹介する。最初の実験は室温でコロイド粒子を使ったものであるが、最近の実験は、低温で単一電子による、シングルエレクトロンボックスを使ったものであり、概念的にはシラード・エンジンと同じものを、電子を使ってつくることを考えた。少し単純化したシラード・エンジンとして、2 つの場所があり、どちらにいるかという状況を考える。ここで測定をして、電子が左側にあれば、右側のエネルギー準位を無限まで一気に上げる。そのようにすると真ん中に仕切りを入れたようにトンネリングができなくなる状況に対応する。これを一気に上げ、次に徐々に右のエネルギー準位を下げ、最初の状態に戻すことをする。このことは、仕切りを入れて膨張させることに対応し、このサイクルで log2 の仕事を取り出すことができる。この実験についてシングルエレクトロンボックスを使って、フィンランドのグループと共同研究を行った。シングルエレクトロンボックスの右側の電子数 n について、n ＝ 0 は左側、1 は右側に対応させ、測定を行い、その結果に応じてゲート電圧を変えることで、フィードバックを行うことで、ちょうどシラード･エンジンと同じようなことを、電子を使って行うことができる。測定誤差をコントロールしながら、効率を調べた。

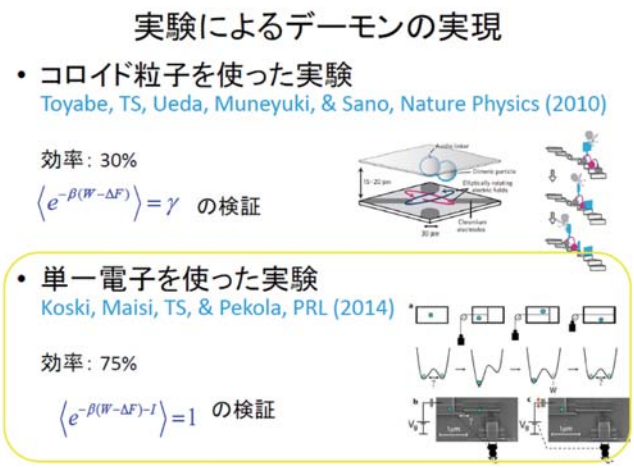



図 2

主な結果が、取り出した仕事、情報量と効率をプロットした図 3 である。緑が測定で

得た情報量、青が測定で得た仕事。赤が効率（仕事 / 情報）であり、最大で 75％程度の効率で、情報から仕事に変換できることがわかる。

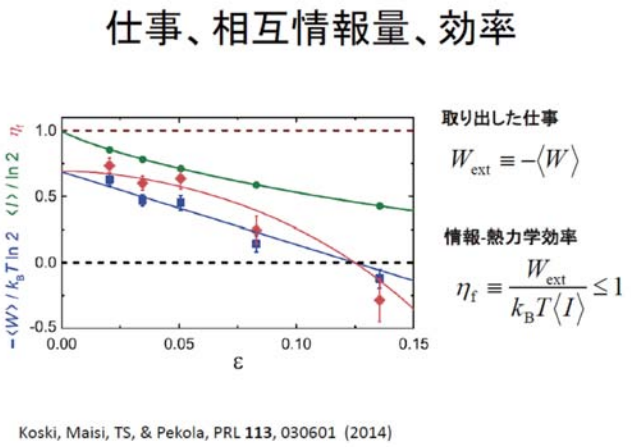



図 3

次に情報と熱力学の話を生物物理で応用するという最近の研究の話をする。大腸菌には、シグナル伝達に関してよく知られているモデルがあるが、それに対して情報熱力学の第二法則の式を適用すると、どのようなことがわかるかという研究である。大腸菌がどのように動くかというと、リガンドという餌があり、それが入ってくると、その情報を一旦このメチル化レベルというところで蓄える。それがキナーゼアクティビティにフィードバックされ、その情報がもう 1 度、メチル化レベルに入るというフィードバック回路がある。このキナーゼアクティビティにべん毛が直接つながっており、そのべん毛を回すことでこの餌のある方向、濃度勾配より高い方向に進むプロセスとなっている。これは実験的にも理論的にもいろいろ研究があるが、フィードバックループが存在することの本質的な理由は、外界からのいろいろなゆらぎをできるだけ圧搾して、できるだけ正確にべん毛を回して餌の方向に行くためであり、ノイズを減らすためにフィードバックループが入っている。ただ、このフィードバックループが実際どれぐらいのパフォーマンスを持っているのかという解析は理論的にもされていなかったので、それを情報の熱力学の式を使うことに着目した研究として、理論的な解析とシミュレーションを行った。結果として、大腸菌は餌の方向にどれぐらい安定的に進むことができるかというロバストネスと、フィードバック回路の中を流れる情報量の間の関係を、情報熱力学を使って明らかにすることができた。例えば、図中のプロットは、赤色が適用のロバストネス、緑色が情報熱力学の第二法則のバウンドである。比較の青は従来の熱力学を使ったバウンドである。これより、情報熱力学は非常に良いバウンドを与えていることがわかる。シグナル伝達の回路というのは、普通の熱機関としてはバウンドから非常に離れており、非常に散逸的であるが、情報熱機関として見ると、バウンドにかなり近づいているので、効率的であるとみなすことができる。このように必ずしも普通の熱機関ではなく、大腸菌のモデルであっても情報熱力学の第二法則を使うことで、散逸と情報の関係が定量的にわかると考えている。

近年の非平衡統計力学の展開についての話をする。基本的なモチベーションとしては、

非常に基礎物理の話であり、平衡から遠く離れた系の基本法則が一番の関心である。応用という観点からは、平衡統計力学ができた Clausius とか Boltzman のころは、基礎物理と産業革命の双方的な発展があったことから、平衡から非常に遠く離れた系について何か新しい基本原理がわかれば、新しい応用に結びつくとのモチベーションがある。最近の話だと 50 年以上前に線形応答の理論というのが確立され、物性物理でいろいろな量を計算する上で基本的なものとなっている。平衡から遠く離れたところで、線形応答の理論ほどのものを見つけたいというのがモチベーションである。東大の佐野先生などの新学術領域研究（ゆらぎと構造の協奏）は、量子凝縮系から生物まで主に 3 つの班に分かれおり、ミクロからマクロまで統一的に見ることのできる普遍法則を探すことがモチベーションである。私の分担は非平衡量子系の輸送ダイナミクスで、阪大の小林先生の班に入っており、いろんな特定の物質の個性を忘れることで､共通の枠組みを考えていくことをやっている。

その一例として、20 年ぐらい前にジャルジンスキー等式が見つかっている。従来の第二法則は不等式であり、線形応答の理論は線形応答の領域でしか成り立たないが、その領域を超えて、平衡から非常に離れた場合においても、非常に高次のゆらぎを全部取り入れると、熱力学第二法則が等式で表現できる。これは線形応答を超えた領域でも必ず成り立つ関係式で、これを展開することで第二法則、線形応答理論あるいはより高次の応答理論を系統的に導くことができるということで非常に注目された。PRL のマイルストーンペーパーは、PRL が 50 周年に 1 年に 1 個、論文を選んでいくというのがあり、大体ノーベル賞の論文が選ばれているが、そこにこの研究が入り注目されてきた。

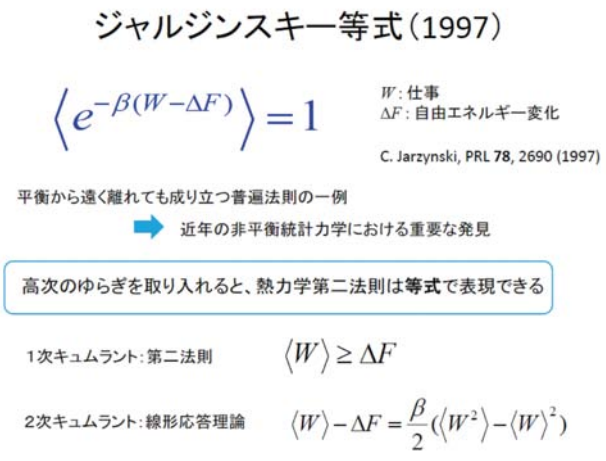



図 4

実際にこれがどういう局面で使えるかというのはいろいろ議論があり、高分子の自由エネルギーの測定に有用とか、あるいは、シミュレーションで自由エネルギーを計算するときに、実験ではなく、シミュレーションで使うと、従来の手法よりも速くなる可能性など使い方に関する研究もされている。ただ、例えば交換モンテカルロ法などの従来の手法に比べて、劇的に速くなるわけではないと最近では思われている。

基本的なモチベーションとしては、線形応答を超えた理論ができるかということ、あるいは情報を取り入れた新しい熱力学の構築、あるいは、生体分子マシンの解析がこの分野で非常に大きなトピックである。熱機関として見たときに非常に柔軟で、かつ原理的には

効率 100%を達成していると言われているような分子マシンの動作原理を解明することによって、そこから何か学ぶことができないかというようなことを考えている。

全体のまとめとしては、情報を取り入れた系統熱力学の理論の確立、あるいはそれの実験による実現、あるいは生体分子への応用である。非平衡統計力学コミュニティ全体の観点に加えて、一番大きなクエスチョンは、平衡から遠く離れた系の統計力学を確立することであり、そこから新しいことがわかると考えている。

**［質疑応答］**

○データセンターでの不確かな情報でもエネルギーに変換できるか。
○沙川　原理的にはできる。
○情報熱機関のイメージは、エンジン側は演算処理のプロセッサーか。
○沙川　そうである。例えば大腸菌だと、キナーゼがエンジンで、メチレーションレベルはデーモンの役割を果たす。そのような中で自律的に処理して、部分的にエントロピーを下げることに、マクスウェル・デーモン的なことは使われているが、実際の実験で人工的にできることは、メモリはすごい大きく、それで単一電子化を制御している形になっているので、これを何かビルトインできたほうが上がると思う。

○非平衡でもいろいろな非平衡があり、定常状態のような非平衡もあるし、散逸的で平衡状態への途中段階もある。この研究は一般的に適用できる理論をつくろうとしているのか、それとも、ある特定の現象に対して有効な理論をつくろうとしているのか。
○沙川　まず一つには、ジャルジンスキー等式は一般的でどんな場合でも成り立つ。ただ、ある程度一般的に、かつ、一般的過ぎると逆に情報がなくなるので、その間で使えるような式の研究もある。
○定常状態は、いろいろな電子デバイスのスイッチで使えるが、この非平衡の話で情報を取り入れた熱力学は、どういう位置づけになっているか。
○沙川　一般的な話をするには、ジャルジンスキー等式とか、非平衡統計の結果を使うといいと考えたのが我々であり、これの流れをベースにし、そこに全然違う考え方を取り入れ、融合させてつくった。

○生体はあまりエネルギーを使わないで仕事をしている。その大部分にこの情報の活用が行われている、ゆらぎを含めた情報の活用が行われていると考えていいのか。
○沙川　おそらくそう思う。
○例えば、確率共鳴はこの範疇の中に入るか。
○沙川　確率共鳴は情報熱力学ではないが、ジャルジンスキー等式などの広い意味での非平衡の話で理解することはできる。

○単一電子デバイスの実験で、最初に準位を断熱的に上げ、準静的に戻す場合、ΔＳゼロがどこまで本当にできるのか。準静的というのはどこまでできるのか、それが完全にできないと、自分自身にエントロピーがたまるため、その分、同じことをやっているということになる。
○沙川　そこが完全ではないのでロスにより 75%ぐらいになる。

○後半の非平衡でオンサガ以降、プリゴジン、自己組織化や自励発振の問題などいろいろあるが、そういうところを何か積極的にデバイス展開していく発想というのはないか。
○沙川　非常におもしろいと思うが、そういうことをやっている人が多いわけではない。

○認識できる情報と認識でき得ない情報は、この巨視的統計力学の中に組み込むことは可能か。
○沙川　情報量の情報理論での定義は、その意味を基本的には無視している。直感的であるが、意味のない情報はうまくフィードバックすることができない、意味のある情報だけはフィードバックにうまく使えると考えると、意味のない情報を得ても、アッパーバウンドまで行かず、散逸してしまう気がする。
○そこは概念的には説明はできても、ある意味、定性・定量的には議論できることではない。
○沙川　情報理論の定量化の方法は全部意味を無視しているので難しい。

○新しい熱エネルギー変換の仕組みがつくれると期待するが、これよりさらに広い枠組みはつくれるか。情報統計、情報熱力学の制限が拡張できるか。
○沙川　最近、理論的にはいろいろ拡張しており、複数のいろいろな系がお互いに情報交換をしているようなときに対しても使える式が出せている。
○原理的なアッパーバウンダリーというのを評価することは一般的な枠組みとして可能か。
○沙川　一般的な枠組みとしては、測定とフィードバックという状況だと、これがアッパーであるが、より一般にすると、状況に応じてより違うバウンドが出てきたする。
○情報センターよりもさらに一般的な枠組みで生体が何かをしている可能性もあるか。
○沙川　あると思う。

野崎智洋（東京工業大学）
「電子・光反応を利用したフレキシブル炭素・水素・エネルギー循環システム」

プラズマの技術を使っていろいろな材料を加工したりすること、例えばプラズマを使って結晶サイズのそろったシリコン量子ドットの合成と太陽電池応用に関する研究を行っているが、今日は再生可能電力を用いたエネルギー、具体的にはメタンや $CO_2$ を転換する技術、研究の話をしたい。

プラズマが今日の発表のキーワードであるが、対比に出すのが超臨界の状態であり、ある圧力の条件下で超臨界と言われる気体と液体の中間のような性質を示すもので、そういう場で材料を加工したり合成したりすると、一般的なプロセスとは違う材料合成や加工ができるのが特徴である。プラズマも同じように、物質の第四の状態と言われており、気体にエネルギーを加えていくと、電離気体と言われる状態になり、この場が非常にユニークであり、その場で材料加工をすると、通常の熱化学的にはできないような材料を作ったり、加工ができる。

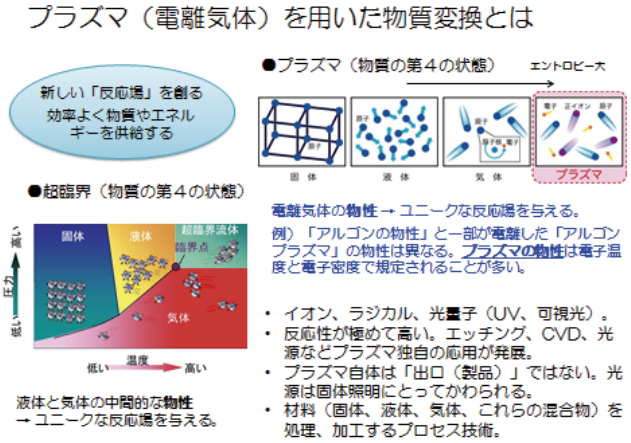



図 1

例えばアルゴンは不活性なガスであるが、数 ppm の濃度で電子やイオンがまざると（すなわちプラズマ状態になると）、非常に反応性が高くなることがわかっている。これを実際に微細加工などに利用しているが、単に場としてのプラズマではなく、超臨界流体の物性のように、プラズマ自体が物性を持っていて、これ自体を材料として使えるのではないかということも最近は言われており、新しいおもしろい研究も行われている。プラズマ（電離気体）は材料としての実態がないため、プラズマ自体を物質と認識されることはあまりないが、物質という捉え方をする場合は、プラズマの電子温度と電子密度を物性にして研究が行われている。

身近な例では、プラズマはプロセス技術に使われており、つい最近までは光源としてプラズマディスプレイパネルも商品化されたりして研究が盛んであったが、固体照明が出てくることになり、プラズマ自体の出口は、ますますプロセス技術という認識が高まっている。核融合あるいは半導体製造に関連してプラズマ物理、そしてプラズマケミストリーの研究が大きく発展してきたが、最近はプラズマを使って、環境やエネルギーなどの安くた

くさんの物質を処理したいところでこのプラズマの応用を見出そうという研究も盛んに行われている。

プラズマを使うと何がおもしろいか、例えばメタンと水からメタノールをつくることを考えたときに、ギブスの自由エネルギーが非常に広い温度範囲で正の値をとるのでこの反応を直接制御することができない。したがって、このような有機化学合成は、例えばメタンが出発原料であれば、これを高温で合成ガスにする。さらにメタノールが欲しいということであれば、今度は低温にして合成ガスからメタノールをつくる。このようにいろいろな過程により化学物質が合成されている。

図 2 は、今の熱化学的な反応の問題点を表している。まず、反応を 2 つに分けてうまくいくのは良いが、それぞれの反応に非常に大きな温度のミスマッチがあり、温度の上げ下げやガスの分離などにたくさんのエネルギーが使われ、技術としては完成しているが、このような熱力学的な制約により、さらなる革新的な改良ができないない現状がある。

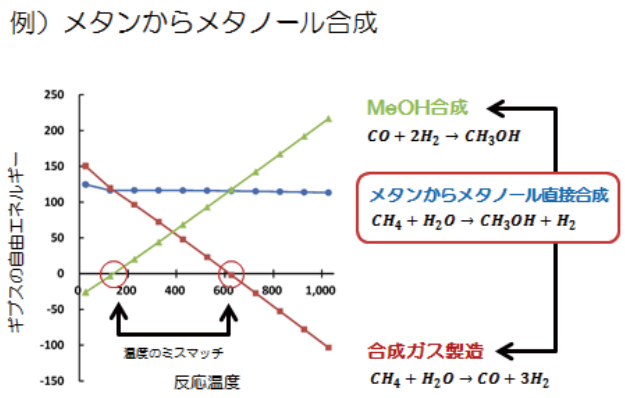



図 2

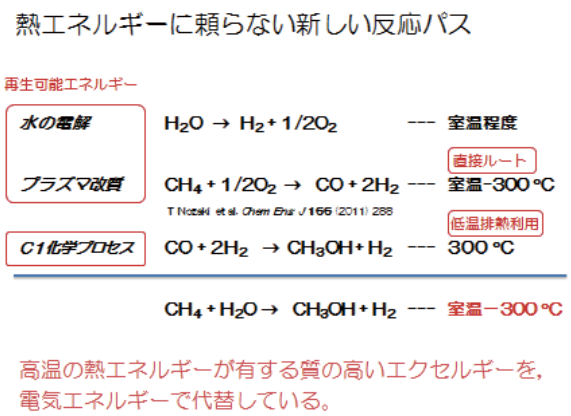



図 3

そこで最近、熱エネルギーに頼らない新しい反応制御として、プラズマや光が関与してくる。プラズマを使って低い温度でメタンと酸素を反応させると、燃焼せずに直接的に合成ガスに変わる。このような合成ガスを従来の C1 ケミストリーを使ってメタノールなどに変えると、温度レベルとして非常に低いところで、メタン、水からメタノールを合成す

ることができるため、電子が関与することで従来の熱だけに頼る反応に比べて、反応温度を下げて、新しい反応ができる。

これを概念的に言うと、例えばメタンと $CO_2$ から合成ガスをつくるときには、熱だけでこの反応を引き起こすためには、900℃の非常に高い温度が必要になるが、その一部のΔ G として、電気などの仕事を使ってエネルギーを入れると、熱の寄与が下がり、その分反応全体の温度を下げられる。また、電気は非常に高価なエネルギーなので、電気の負荷を下げる場合は、可能な範囲で温度の高い、低温熱源を組み合わせれば、電力消費量を下げられるという見方もできる。

ここで低温排熱の温度レベルやどこから熱が出ているかを見ると、150℃以下が非常にたくさんあり、そのほとんどが電力事業から出ている。低温なので熱を給湯などにも利用できるが、ここから電力や仕事を取り出したいというのが一つの大きな課題であり、エクセルギー効率を掛けて約 10%ぐらいの仕事あるいは電力が、150℃以下の低温排熱から得られる可能性がある。これは、2010 年ぐらいを基準にした太陽光発電の 5 倍ぐらいのエネルギーに相当し、例えば吸熱反応を利用して、低質なエクセルギーの排熱のエネルギーを化学エネルギーにポンピングできる。そのような使い方も一つの提案である。これは、電気化学反応、水と電気分解を使って再生可能エネルギーから水素をつくるなどの Power-to-Gas の次の技術として考えている。今日は、プラズマにフォーカスをしているが、それ以外にも光などのエネルギー源を使うことにより、新しい反応のパスができる。一番大きな特徴は、既存の技術（例えば水の電気分解）だと水素と酸素だけであるが、ここに炭素を含む物質を組み合わせることが可能となり、究極的に、例えば石炭やバイオマス資源も効率よく反応させ、水素等々に変換できる可能性がある。できればそこに低温排熱も組み合わせたいところである。

具体的にプラズマを使ってどのように分解するかということは、基本的にプラズマだけでは必ずしも効率が高くない場合があるので、改質触媒の中でプラズマをつくることである。ここにラジカルなど反応活性の高いものを供給することによって、速度論的には少なくとも 1 桁とか、それ以上の速い速度でガスを分解できることを実証している。平衡の制約を打ち破ることは難しいが、そういうところもプロセスの工夫によって克服できないかということが研究されている。

ちなみに、プラズマというと、超高真空なチャンバーが必要で、それだけでかなりコストがかかると思われるが、ここで取り上げるプラズマは、大気圧近くでつくった大気圧非平衡プラズマであり、ガラス管の中に触媒を詰めて、メタンや $CO_2$ を流しながら気体を絶縁破壊させる、それにより水素や一酸化炭素の合成ガスを取り出す反応である。超高真空、すなわち不純物濃度が ppm ～ ppb 以下の超クリーン環境を作るためのプラズマ反応装置ではないため、反応器コスト、エネルギー消費は極めて低く抑えることができる。

$CO_2$ とメタンから合成ガスをつくる反応に関しては、触媒の周りに炭素が析出し、最終的に反応器が閉塞してしまうという大きな問題があり、実用レベルでなかなか広く普及してない。これはテクニカル的であるが、改質中に炭素が析出しても、触媒の活性が劣化する前にメタンの供給を切り、$CO_2$ だけで炭素を取り除く。コンパクトな装置であれば、こういう操作が比較的簡単にできるのもプラズマの特徴の一つであり、それにより炭素の析出により触媒が活性を失うことなく、数時間にわたって改質を行うことができている。

こういう安定な条件で実験をやりながら、プラズマをハイブリッドさせる重要さを探している。

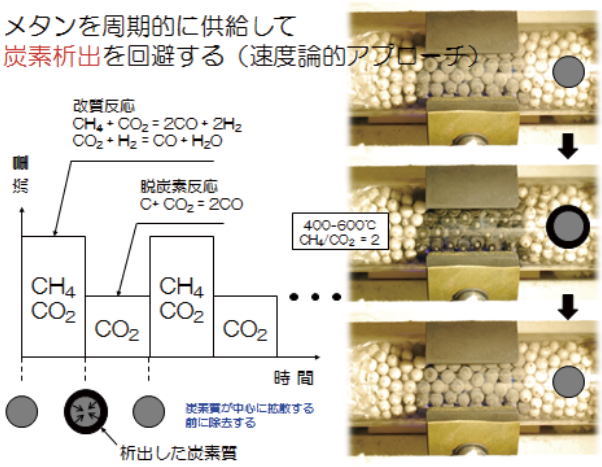



図 4

炭素の析出は避けがたい問題であり、この研究は何十年も前から行われている。炭素と水素と酸素、あとここでは遷移金属としてニッケルを例に挙げているが、900K の温度でこの相図を切ったときの状態を示している。そうすると、$CO_2$ やメタンを入れると、かなりの割合のところで炭素が析出してしまう。かといって、酸素を含んだ $CO_2$ や水を入れ過ぎると、触媒が酸化して活性を失う。このため非常に狭いウインドウ（反応条件）で改質が行われなければならないので、それが実用を阻む大きな課題になっている。プラズマ等をうまくハイブリッドさせ、この領域を広げることもプラズマの重要性の一つである。

実験結果で少しテクニカル的であるが、メタンをパルス状に入れて、メタンが入ったところで水素が出ていき、一酸化炭素も出ていく。この間に炭素が堆積するが、メタンの供給を絶つと $CO_2$ と炭素が反応し、コークが除去され触媒が再生されることを繰り返す。こういう周期定常状態になったところでいろいろな解析を行いながら、プラズマハイブリッドの重要性を探している。

堆積した炭素の量をプラズマの有無で比較すると、原料の転換率でプラズマによって顕著に増加しており、一方で、炭素が析出する選択率は大幅に減っている。したがってこれを繰り返し行うことによって、触媒が本質的に大きく活性を損なうことなく反応を継続できている。触媒は基本的に表面反応であるが、気相反応とも密接な関わりがある。例えばメタンを入れて反応し、メタンを切ると、炭素を取り除く反応が始まるが、ちょうどガスを切りかえた瞬間にだけ気相で $C_2$ ラジカルができる。このラジカルは触媒表面の固体炭素が酸化されていく過程にできる活性種ということがわかっている。したがって、ガスを切りかえてプラズマを照射すると、その瞬間にある特定の反応が促進されているということもわかる。

エネルギー効率は大事であり、プラズマによる消費電力と改質反応を行った吸熱反応で、どれだけの熱エネルギーを吸収したかをまとめている。

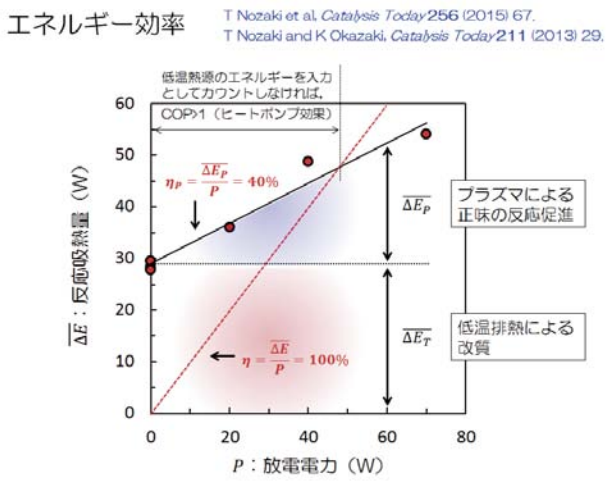



図 5

赤いドットの線が効率 100%のラインになるが、プラズマがなくても低温排熱によって反応が進むので、この部分を差し引いて、投入電力に対して正味の反応促進効果分の効率は約 40%になる（黒い実線）。40%はまだ低いが、非常に小さな実験装置で熱回収等も行ってない条件であることから、もう少しスケールが大きく、工夫することで、効率を 6 割、7 割まで高めるのは本質的にそんなに難しい問題ではないと考えている。

反応促進効果の証拠として、メタンや $CO_2$ をパルス状に入れて、どんなタイミングで水素が出てくるかの反応プロセスを調べると、プラズマの効果がある程度見えてくる。ガスを窒素で大量に希釈し、反応場の温度が大きく変化しないように実験を行うと、基本的に表面反応のため、ガスが吸着、分解し、生成物が脱離していくなど、いろいろなプロセスがステップ・バイ・ステップで起きる。そのためメタンを入れた後に水素の生成が少し遅れる傾向が見られる。特に温度が低いと、その傾向が顕著に出る。メタンを切ると、そこで水素も出てこなくなる。ところが、プラズマがあり、温度が 400℃の場合、まず水素生成の遅れがなくなり、メタンの供給とともに水素も多量に出るし、メタンを切っても、表面に化学種が多量に吸着しており、それがプラズマによって引き続き分解するため、メタンを切った後も水素が少し遅れて出てくることがわかってきている。なぜプラズマによりこのようなことが起きるのかは、まず一つは、プラズマによる分子の非平衡加熱が効いているだろうということ、あと、分子スケールでの温度、分子の加熱が効いているということ、あとは触媒近傍でプラズマによる電場増強効果なども効いていると見ている。

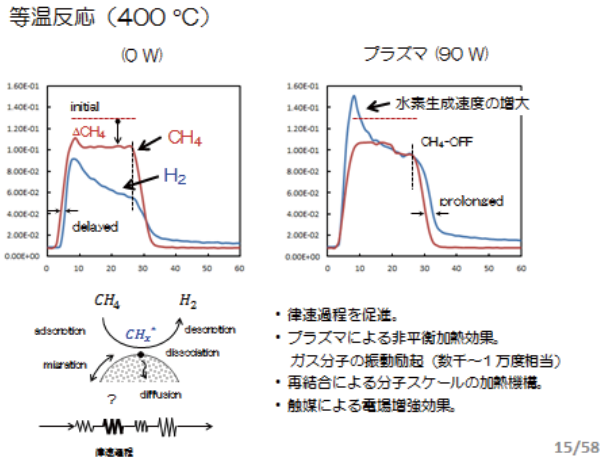



図 6

このコミュニティはまだまだ小さいが、いろいろな研究者がこのような研究をやっている中で、個別事象に対しては、プラズマのポジティブな効果というものがたくさん見られてきている。したがって、次の課題としては、なぜそういうことが起きるのかということを定量的に評価するための基礎研究が必要と考える。ゴールは、非熱作用による反応促進効果がプラズマでどのようにして得られるのか。例えば、これは銀触媒を担持したペレットのところにプラズマをハイブリッドさせたときであるが、銀触媒があると発光が全く変わるという現象がある。これは銀触媒の周りの表面プラズモン共鳴による発光と考えられるが、これは触媒の周りで強い電場増幅効果があるということを表しており、実際こういう場で化学反応を起こすと、反応促進効果が非常に高いこともわかっている。このようなものの原理原則を理解していくことが今後の課題である。

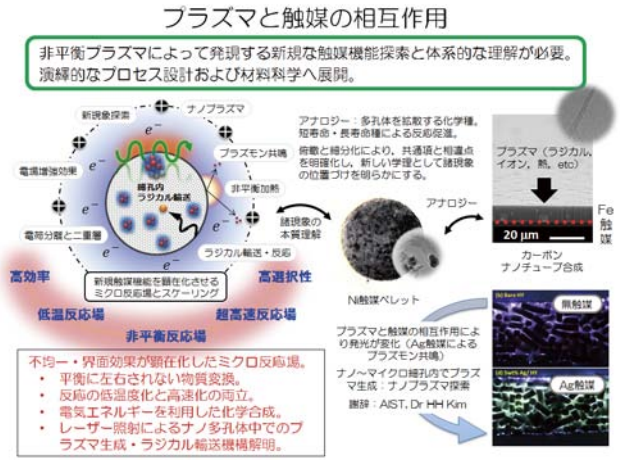



図 7

国際的な動向としては、プラズマを使うとコスト的に見合わないと言われてきたが、最近は再生可能エネルギーを使って化学合成をするという観点から、プラズマをむしろ積極的に使おうという傾向が高まっている。欧州ではプラズマを使った、例えば $CO_2$ 分解の研究が盛んに行われている。遷移金属触媒があり、炭化水素のガスがあり、熱やプラズマ

があるというのは、カーボンナノチューブやグラフェンの合成と非常に系が似ているため、カーボンナノチューブ合成の研究成果に蓄積のあるグループが、$CO_2$ 分解の研究に大きく流れ込んでおり、実験だけではなく、計算化学の分野でも非常に短期間で大きな研究成果を最近出している。ただ、彼らはもともと核融合をやっていたグループであり、触媒開発というよりはプラズマ物理の研究に立脚して、触媒とプラズマとのハイブリッドの研究、さらに、独自の技術としてプラズマだけを使って $CO_2$ を分解する研究を行っている。米国は Fridman（Drexel University）という研究者が非常に有名で、1950 年代ぐらいからずっとプラズマ燃料改質をやっている。最近はシェールガスを直接プラズマ処理し、C3 から C5 の重合物、液体に変える研究もやっているが、最近の学会での成果報告では、まだ大きな研究の進展はないように思われる。

中国はそれほど盛んではないが、韓国では KIMM と KRICT などの国研で、プラズマを使った改質あるいはプラズマ支援燃焼と言われる研究が非常に盛んに行われている。ここの主な使命はテクノロジートランスファーであり、論文を調べて、おもしろいプロセスが出てきたとなると、すぐそれを実際に車に積んでみたり船に積んでみたり、それが本当に使えるのかどうかということを調べている。彼らのミッションから基礎研究より応用研究を先行させているが、フットワークの軽さ、フレキシブルな研究への取り組みには個人的には非常に好感をもって見ている。

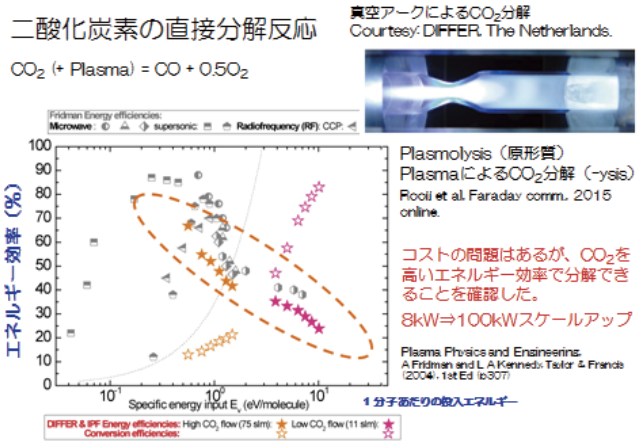



図 8

二酸化炭素の直接分解ということで話をすると、これは先ほどの Eindhoven のグループであるが、キロワットクラスの大きな装置を使って $CO_2$ を分解している。装置コストに課題は残るが、$CO_2$ を分解する効率という観点でいくと、大体 9 割とか 7 割ぐらいの効率で分解することに成功しており、これを 100 キロワットぐらいまでスケールアップして、$CO_2$ を有効利用すると。この電力のもとは再生可能電力を使うということになる。あと 1 つだけ、プラズマと電気化学との融合について、Mohan Sankaran（Case Western Reserve University）も新しいプロセスを提案している。

日本の中では首都大の朽久保先生が、水の電気分解に関連して、塩水を使って水素と塩素が出るが、金属電極をプラズマに置きかえる研究を行っている。冒頭で言ったようにプラズマを一種の材料として使用しており、プラズマを使って改善すると、溶液の反応が非

常に促進することがわかる。このときのプラズマの酸化還元電位は、計測できず難しいが、うまく理解が進めば、プラズマの物性ということに基づいて、例えば貴金属に頼らないような材料開発への発展性、あと、高速で水素を発生するような、そういう新しい技術に展開する可能性があると考えている。

実用化に向けた考え方で、プロセス効率は大事であるが、本当に大事なのは生成速度（反応速度）と考える。水素に関しては、同じ電解質を使っても、電界槽の大きさが 100 分の 1 になって、水素の出てくる速度が 100 倍になったと仮定する。そうすれば、エネルギー効率は同じ 80、70%だとしても、水素の発生量は 10,000 倍になり、水素のコストが大幅に下がることは言うまでもない。原料の転換率、エネルギー効率の上限はいずれも 100%であり、そういった意味でどの技術もかなり成熟度が高く、学術的に価値の高い研究であっても実用的にはブレークスルーにつながりにくい。一方、反応速度に関しては 1 桁、2 桁のオーダーで促進できる可能性が残されている。材料開発とプロセス開発の中で反応速度を上げていくこと、それを実現する新しい技術、あるいは新旧技術の組み合わせの発見が重要なキーワードになると思う。

**［質疑応答］**

○プラズマは、ガスの種類、圧力、温度あるいは電気の形状などで、電子温度やプラズマの状態がかなり違うと思う。そこに対する理解ができていないとうまく整理できないと思うが。

○野崎　熱力学的にいうと、プラズマの温度というのは、全部示強変数ではないので、反応器の大きさや形が変わるだけでも温度が変わってしまう。このためケース・バイ・ケースの議論になっているのが現状。

○ in-situ でプラズマの状態のモニターはできないか。

○野崎　難しい。発光分光分析は簡単で最もよく用いられるが、光らないものは見られない欠点がある。プローブを使う方法では、反応性のないプラズマのみであり、プローブに成膜やエッチングされたりすると、プローブの計測ができなくなる。吸収分光は強力な診断ツールだが高価で難易度が高い。

○触媒の機構で、どのステップでプラズマが効いているか。

○野崎　現状では脱水素の反応が律速で、そこが速められていると理解している。

○何か原理があるか。

○野崎　メタンが振動励起された状態では、吸着速度が非常に速くなると言われている。

○プラズマとラジカルは基本的には近いと思うが、電子を使っているところが違うのか。

○野崎　非平衡な反応場を与えているところがプラズマの特徴と思う。

○分子種としてはラジカルの状態か。

○野崎　弱電離気体では、電子密度は 1%以下である。しかし、ラジカル化している分子は電子密度の約 10 倍、振動励起種などの活性種は電子密度の 100 倍ぐらい。これがうまく反応に寄与すれば、弱電離気体でも多くの分子が反応に関与できることになる。

○ラジカルが働いているのか、それとも場の方が重要なのか。

○野崎　ラジカルは効いている。ただ、電離によりイオンもたくさんあるが、イオンに対する理解はほとんどなく、イオンがあったときの化学反応の理解はあまり進んでいない。

下谷秀和（東北大学）
「イオンが作る強電場のデバイス応用」

有機トランジスタは、シリコンの部分を有機半導体に置き換えたものであるが、有機物の持つ特徴を素子の機能として使うことができる。一つは、非常に軽くてやわらかい。シール状の有機トランジスタを使った RFID タグの例として、曲面のものに貼り付けて使うことができ、プラスチックのため多少の衝撃にも割れないという利点がある。また、有機物は溶媒に溶かす印刷技術により成膜ができるため、大面積化が容易である。有機トランジスタで動かす電子ペーパーのように非常に大きなものをつくれる。もう一つ、有機物は発光効率が良く、光を出す。静電的に有機半導体で p-n 接合をつくったものの界面から、多彩な発光波長の光を出すことができる。3 種類の有機半導体から RGB の 3 色を出すことができる。これはトランジスタと有機 EL が合体したような組織で、発光のスイッチングが一つの素子でできる、あるいは大電流密度を流すことができるので、これを発展させてレーザーを実現化する研究も行われている。このような特色により、今の無機半導体でできない用途に使う、あるいは無機半導体の一部を置きかえることで、有機トランジスタが普及していくと期待されている。

この製造を考えると、シリコンの半導体に比べ、少ないエネルギーで製造できることが期待できる。シリコンを使った半導体では真空や高温が必要になり、付随するエネルギー消費が非常に大きい。半導体製造時のエネルギー消費率は、拡散炉等のヒーターで 12%、真空用のポンプに 7%、あるいはヒーター等を冷やすためのチラーに 7%となる。空調や冷却水などを合わせると、半分以上のエネルギーが真空・高温プロセスに必要となる。これに対して有機半導体では印刷技術によって製造が可能になる。Roll-to-roll 印刷によりプラスチックフィルム上の版型から印刷し、有機半導体の回路を室温の空気中でつくれるため、真空･高温が不要になり大きなエネルギーを必要とする製造プロセスが不要になる。

製造段階では非常に優位であるが、利用する段階では、オン抵抗が非常に高いという問題がある。これは有機トランジスタの模式図で、有機半導体の絶縁層でゲート電極があり、動作電圧は絶縁層部分を薄くすれば数ボルトまで下げることができる。ただし、オン状態での抵抗が 100 キロオームぐらいと非常に大きい。オン状態の抵抗はシリコンの場合、10 ミリオームのオーダーであり、桁が違う。

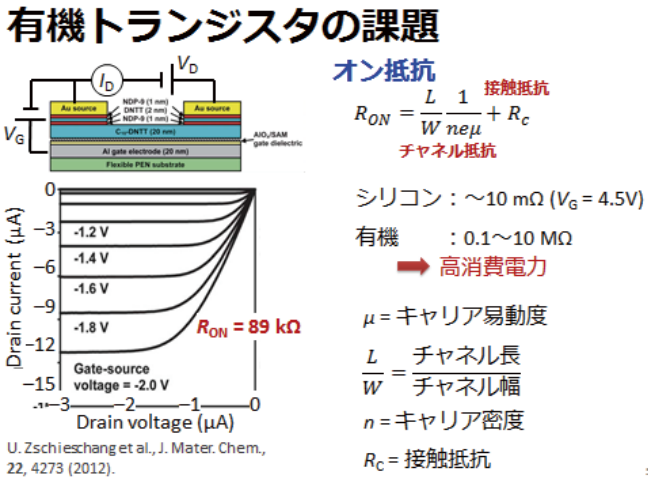



図 1

これは、オン抵抗はチャネル抵抗と接触抵抗に分けることができるが、チャネル抵抗の移動度が有機半導体では小さいために、抵抗が大きくなる問題がある。新材料の開発により移動度を上げようと試みられているが、物理面からのアプローチとしては、キャリア密度を大きくすることで抵抗を下げることができる。研究目的は、有機半導体のチャネル抵抗と接触抵抗を低減することであり、そのためには電気化学界面を使ってキャリア密度を高くする、あるいは界面制御により接触抵抗を小さくすることを考えた。その電気化学界面を使った素子として、電気二重層トランジスタを使う。

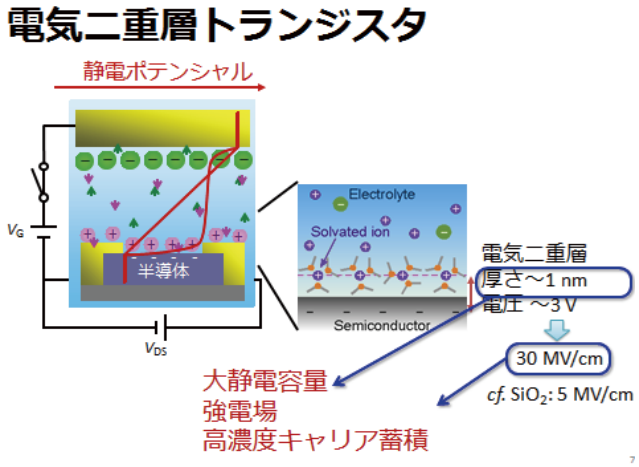



図 2

これは半導体とゲート電極があるのは普通の MOS トランジスタと同じであるが、異なる点は絶縁層で分けるのではなく、電界液でこのゲート電極と半導体をつなげている。電解液であれば、どのようなものでも構わない。ここで半導体とゲート電極の間にゲート電圧を印加すると、ポテンシャルにスロープができ、これにより、この中の陽イオン、陰イオンがそれぞれ逆方向に力を受ける。最終的には半導体表面に、例えばこの場合は陽イオンの層ができる。半導体の表面にはその陽イオンと逆符号の励起された電子の層ができる。こちらは逆に陰イオンの層とイコールのプラス電荷の層となる。この界面では陽イオンの

層とその反対符号の電荷の層ができており、ここに非常に薄いキャパシタが形成されている。この 2 つの電荷の層を合わせて電気二重層というが、分子スケールの厚さでおよそ 1 ナノメートルに 3 ボルトまで、電解液が分解するまでの電圧をかけることができる。電圧は小さいが、厚さが非常に薄いために、非常に大きな電場、この場合、30MV ／ cm の巨大な電場をかけることができる。この大きさは、シリコンの絶縁層に使われる $SiO_2$ の場合、5MV ／ cm で絶縁破壊するため、その 6 倍となる。この電場が大きいことは、このキャパシタに蓄積できる電荷密度が非常に高いことを示している。したがって、この厚さでの静電容量が大きい、電場が非常に大きい、そしてキャリア濃度が非常に大きい、この 3 つの特徴を持ったトランジスタとすることができる。この電気二重層をキャパシタとして使うことは製品化されており、これを電気二重層トランジスタと名づけたい。

実際の製造で有機半導体単結晶を使った例として、気相成長法で単結晶をつくり、それを $SiO_2$ 基板上に張りつけ、電極を蒸着する。電解液は何でも良いが、ポリエチレンオキシドに過塩素酸リチウムを溶解させた液体を用いた。これを配線した半導体を入れたガラス容器の中に注ぐ。白金のコイルがゲート電極になる。これを従来の固体の絶縁層を使った FET と比べると、従来型のものは絶縁層が数百ナノで厚いこともあり、数十ボルトの電圧をかけて、面伝導度が最大でも 3 μジーメンスであるが、電気二重層トランジスタはわずか 1 ボルトの電圧で面伝導度で 4.2 μジーメンスで、それまでよりも非常に低い抵抗を出現することができた。これは一つには、静電容量が非常に大きいため、1 ボルトという低電圧駆動ができ、キャリア密度が高いことから、オン抵抗が低い結果が得られている。接触抵抗も低くなっており、4 端子測定で全抵抗をチャネル抵抗と接触抵抗に分けると、ゲート電圧に対して変化することがわかった。ゲート電圧が大きくなると、キャリア密度が大きくなり、接触抵抗が下がる。これまでのトランジスタよりもキャリア密度を大きくできるため、この低下が非常に大きく、それまでの報告例に比べて数桁小さい接触抵抗を実現することができた。

これは今、単結晶表面のフラットなところに対して使ったが、液体のため、液体中のイオンがキャパシタをつくるため、どんな形状でもキャパシタがつくられるメリットもある。それを利用したのがカーボンナノチューブの薄膜のトランジスタである。カーボンナノチューブが絡み合う膜に対してイオンがしみ込み、それぞれのカーボンナノチューブの周りを覆い、膜全体にゲート電圧をかけることができるようになる。

金属ナノチューブと半導体ナノチューブを分けて、金属ナノチューブの膜をつくったものは、金属ナノチューブでも電界効果により伝導度が 3 倍以上変化する。一番小さいところと大きいところでは 5 倍ぐらい変化する。従来、金属ナノチューブは電界効果を見られないが、非常に大きい電場をかけることにより変化が見られる。吸収スペクトル計測により伝導度の変化するところで、$M_{11}$peak という吸収バンドが減少していることがわかる。これが減っていることは、フェルミ準位がパラボリックバンドまでシフトし、キャリアが詰まっていることを示す。従来はフェルミ準位を動かすだけであるが、非常に大きく動かすことで、金属ナノチューブでも電界効果がでる。この非常に高い密度でキャリア数を変化できるので、これを物性研究にも利用でき、酸化亜鉛の単結晶に対して使った例として、元々温度を下げると抵抗が上がるという絶縁的だったものが、ゲート電圧を上げることでフラットになり、最終的にメタリックになるという、電界で絶縁体から金属への転移を誘起することができた。

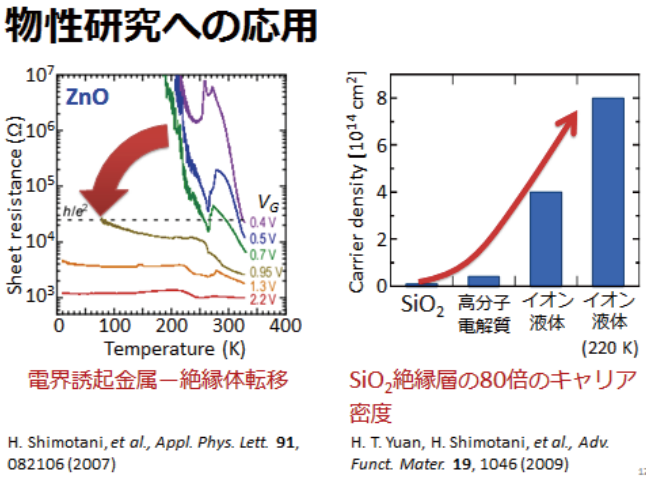



図 3

さらに、電解液を変えると、さらに高い電圧にでき、静電容量を上げることができ、従来の $SiO_2$ に比べると電荷密度を上げることができる。電解液としてイオン液体を用いると融点が 200K ぐらいの非常に低いものがあり、220K でこのトランジスタを動かすことができる。低温にすると電気化学反応が抑制されるので、6V まで印加でき、そうすると、面密度で $8 \times 10^{14}$ $cm^2$ のキャリアを蓄積することができる。

さらに適用できる例を 2 つ挙げる。一つは、電界効果によって、$MoS_2$ であるが、超伝導まで誘起できるようになる。この超伝導転移はほかにも酸化物の STO、あるいは他の層状物質についても見られる。あるいは、キャリア濃度を大きく変化させることで、室温で電界によってコバルトドープの $TiO_2$ の強磁性を誘起することもできる。

ということで、電解液、電気化学界面を使うと有機トランジスタの弱点を克服できるが、電極の問題がある。有機金属界面がショットキー極限になっているので、伝導体に電子を入れようとすると、フェルミ準位の高いものを使わないといけない。そうなると、カルシウムのような電気化学的に不安定な電極を使わざるを得なくなる。その問題を解決するのに、電解液をゲル状にして、電極は有機単結晶表面に蒸着することで触れないようにして、不安定なカルシウム電極を工夫して使っている。ただ、ほかの安定な金属でも使うことの研究を行っており、金からも電子を注入することをやっている。

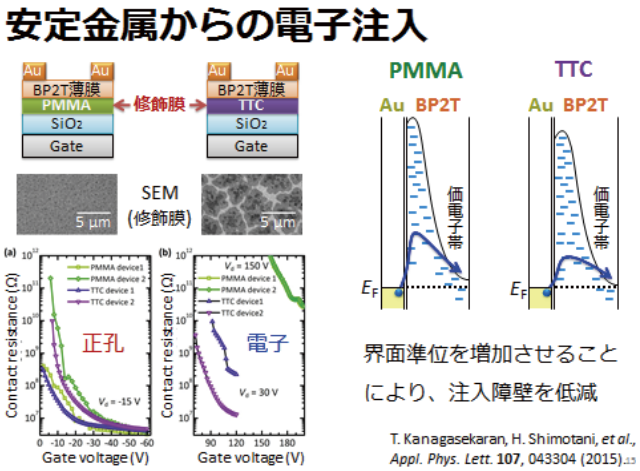



図 4

これは有機反応での薄膜に関するものであるが、薄膜を蒸着で成膜するが、その下地を変えると注入が変わるというものである。こちらは下地にポリメチルメタクリレート PMMA のスピンコート膜、こちらはテトラテトラコンタン TTC という非常に長いアルキル分子の蒸着膜を使ったものである。これはそれぞれ修飾膜の SEM 像であり、こちらは非常に平坦なのに対して、こちらはでこぼこしたものになっている。この違う修飾膜を使って成膜すると、ホールに関してはどちらも同じような非常によい注入が見られたが、電子に関しては、PMMA のデバイスは接触抵抗が非常に高く、$10^{11}$ Ω になっている。一方、TTC のデバイスは、材料は同じあるが、桁で低い接触抵抗となっている。これは何が違うかというと、TTC の方は下地がでこぼこで、上の薄膜の結晶性も悪くなっており、ギャップ内準位の密度が高くなっていると考えられる。金属と半導体の界面はショットキー障壁ができているが、ギャップ内準位があり、ホッピングすることで、実質的に低い障壁で済むと考えられる。このギャップ内準位の数が多いと、より低い経路を通って注入できるため、かえって膜の結晶性を悪くすることにより、注入をよくすることができる。この方法により、金、アルミ、カルシウムいずれも、電子もホールも非常によく注入できることがわかった。

国際的には、素子応用と物性研究が両方行われている。例えば、イオンを使う弱点の一つとして、非常に動きが遅いということがあるが、その対応として、イオンとして非常に軽いプロトンの利用により高速化する試みがなされている。リングオシレータを使うと、まだ遅いが 1 段あたりのリレーが 0.1 ミリ秒のオーダーまでいく。印刷技術では、Aerosol jet を使うことによって、ゲート電極で、ソース・ドレイン電極の金電極の蒸着以外は全て印刷でプラスチック基板上につくることができる。あとは、カーボンナノチューブ膜で、イオン液体を使っても静電的に p-n 接合形成でき、発光素子をつくることができる。赤外であるが発光素子がつくられている。

日本の動向は、全世界の論文数の約 5 分の 1 が日本からであり、それなりの存在感を示している。日本の研究は大学が中心であり、企業はあまり参入していない。素子としての応用の研究よりも、これを使った物性の研究が主になっている。こちらは p 型だけではなく、n 型でも容易に特性を得られるため、p-n がそろうと、インバーなどをつくるこ

とができる。トランジスタの構造を利用し、グラフェンの表面に DNA をつけた、DNA センサなどができている。電荷密度を変えることによってエレクトロクロミズムを変化させたものや、p-n をつくって発光させる素子では円偏光が出るものがある。日本では基礎研究に集中していて、その辺では強いが、実用化のためには、設備、人材、企業の参入が必要であるが、まだ基礎研究の段階として、これが使えるということを示す必要がある。集積化や、電極は安定な金や白金は高いので、低コスト化、とにかく空気中でも速く動くということが必要である。

今後は情報通信機器、特にパソコンやハードディスク等は、使用時の消費エネルギーよりも製造時の消費エネルギーの方が大きいので、室温の空気中で、できればクリーンルームがないところでもつくれるようにしたい。その一つの解が有機であろうと思う。有機の弱点は電気化学をうまく使うことで克服できるのではないかと考えている。

**［質疑応答］**

○生体計測にフレキシブルなものが非常に有用ということが言われているが、有機物は、場合によって生体に悪いものもあると思うが、そのような生体的合成はどうなっているか。

○下谷　確かに有機物は、ものによって変わるが、使うときに封止して使わないといけないので、封止剤をいかに選ぶかによると思う。

○有機酸は非常に注目しているが、LSI プロセスのエネルギーが大きいため、それを下げるという話があったが、用途が違うのではないか。つまり、LSI は CPU やメモリとか、非常に高性能なものを求めるが、エレクトロニクスはどちらかというと他の機能、フレキシブル性とかが大きいので、直接エネルギーを比較することは難しいのではないか。

○下谷　高速演算は今までどおりシリコンと思う。比較的低速でもよい領域で、ディスプレイの駆動ぐらいまでを有機で置きかえるところが限界かと思う。

○応用としてはどういうところが有力と考えているか。

○下谷　一番近いのはやはりセンサだと思っているが、その次は有機 EL の駆動まで行い、全て有機でディスプレイを動かすまではいけると考えている。

○エレクトロクロミズムがあるが、この材料は何か。$VO_2$ か。ゲートをかけることについて、どういう原理か。

○下谷　$VO_2$ である。$VO_2$ は、ゲートをかけることによって電子相関が崩れてキャリアが生じる。それによって赤外の吸収ができて、トランスミッタンスが低下する。

○一番の問題はスピードだと思う。スピードを上げることは、有機物を使っている限りは本質的に無理ではないか。

○下谷　有機半導体は、電界効果移動度が低いところが問題であるが、単結晶化により、移動度が場合によりは $40cm^2$ ／ Vsec までになる。アルモスファスシリコンよりは高いことから、アルモスファスシリコンが担っているような役割はまた十分果たせると考えている。

○基本的に有機物は絶縁性なので、電子を注入したりする電極との関係が一番重要という

ことか。そこが仕事関数だけで議論されていると思うが、ショットキー接合は必ずできているか。

○下谷　ショットキー接合はできている。

○トンネルしているのか、あるいは準位を通しているか。

○下谷　トンネルはしてない。

○プロトンの利用という話があったが、プロトンは束縛が強く、軽い割には遅いが、例えばクロミック材料だと、アンモニウムカチオンなどの可能性あるか。束縛が弱く速いイオンでモビリティの大きいイオンは。

○下谷　リチウムは使われているが、高速化を狙った研究自体、やっている人が少ない。

竹延大志（早稲田大学）
「ナノ材料と有機材料を用いた省エネ・創エネ素子」

キーワードは 4 つあり、ナノ材料と有機材料、さらにそのエネルギーという観点からの省エネルギーと創エネルギーである。

一つは、ナノ材料を用いた創エネルギーとして、ナノ材料を用いた熱電素子の話をする。具体的には、300℃以下の車を中心とする排熱利用が求められている。特にここではイオン液体をゲル化させたイオンゲルを使い、電気二重層トランジスタを作製し、その上で、ナノ材料にどの程度のポテンシャルがあるのかという話をする。有機材料のメリットは液相プロセスが使えるところなので、これを生かすような研究がなされるべきであり、プロセスにおける省エネルギーにつながると思う。出口イメージは有機エレクトロニクスは難しいが、ライトエミティング・エレクトロケミカル・セルが考えられると思う。これは新学術領域のπ造形科学の見解のもとに話をする。私は、ナノ材料、その中でもカーボンナノチューブやグラフェン類似の遷移金属ダイカルコゲナイドのモノレイヤ、それとは別に有機材料と、いろいろな材料を扱っているが、このようなさまざまな材料の動向を説明したい。特に適材適所の材料とデバイスの組み合わせの研究が最も重要と思っており、その結果として、いろいろな機能を実現することが研究の中心である。このため、エネルギーデバイスが必ずしも研究の中心ではないが、その中からエネルギーに近いものを説明したい。現在行っている応用に近いところは、フレキシブルのエレクトロニクスであり、基礎に近いところでは、特に遷移金属ダイカルコゲナイド、こういうバレーフィジックスとかバレートロニクスというような電解質を一つのキーワードに研究を進めている。

私自身の研究目標をエネルギーの観点で切り抜くと、3 つほどある。1 つ目は、材料の特徴を生かした創エネルギー素子として、ナノ材料を用いた熱電素子である。なぜナノ材料なのかというところを説明する。残りのトピックスは、同じように材料の特徴を生かした製造プロセスとして、有機材料の特徴を生かすべく液相プロセスを実現していくことを説明する。関連して、電解質と絡めて発光素子を今現在研究しており、この 2 つのトピックスをまとめてライトエミティング・エレクトロケミカル・セルを説明する。アウトラインとしては、前半はこのナノ材料、特にカーボンナノチューブとグラフェン類似の材料と電解質を組み合わせた熱電素子であり、具体的な電解質を用いた素子としては、電気二重層トランジスタの話をする。

まずはなぜナノ材料を熱電素子として使うのかを説明する。Mott の関係式、これは材料中の電子のドリフトと拡散の 2 つをもとに熱電効果を記述したものである。非常に大ざっぱな議論をすると、この関係式のもと、1K の温度差があったときに何ボルトの電圧が発生するかというゼーベック係数は、伝導度の逆数に比例するところに落ちつく。これとは別に Wiedenmann-Franz 則があり、電気伝導度と熱伝導は基本的には比例する。これを前提条件として、求められるのは、ゼーベック係数が大きいことであるが、キャリア数が単純に増えると、σはキャリア数とともに単純に増加する。ということは、キャリア数が大きい材料では、ゼーベック係数は下がるという関係がわかる。そうなると、電圧は出るが、パワーとしては、電圧の二乗×コンダクティビティとなる。このパワーファクターは、あるところにピークを持つような振る舞いをする。つまり、ここからでは単純に説明できないということを言っている。この関係自体、非常によく知られているが、基本的に

はマテリアルディペンデンスを調べて、いいものを一生懸命探すことが熱電素子の開発状況ではないかとの考えである。

ゼーベック係数を考えるには、コンダクティビティだけはなく、コンダクティビティのエネルギー微分項がかかってくる。ここはコンスタントと考えると、σはキャリア数の変化に比例するものであり、状態密度がエネルギー微分と関係することが議論されている。これは、エネルギー、フェルミレベルに対して、この状態密度の傾きがゼーベック係数を決めているということになるので、三次元の材料に比べて、状態密度の発散を持つ二次元の材料や一次元の材料は、よりすぐれたゼーベック係数を持つはずだとの指摘が 1993 年ごろに Dresselhaus（ドレッセルハウス）のグループからされている。ここでは彼らはビスマス・テルル、最も中心の材料であるが、三次元のバルクでの ZT は、この材料の厚みに関係なくコンスタントであるが、二次元のレイヤーの材料になると、数ナノメートルぐらいの領域では ZT の増幅が得られるはずということを示している。このため単純には低次元材料、ナノスケールの材料を用いれば、高い ZT が得られるはずであり、もともとこういう特徴を持っている。特にビスマス・テルルのような毒性の強い材料ではないものを使えれば、高い ZT を得る指針になるのではないかと考えられる。

整理すると、熱電素子におけるナノテクは大きく分けて 2 種類になる。熱伝導を制御するためにはフォノンの制御、特に今の場合はキャリア数が少ない領域の議論をしているので、電子の熱伝導よりもフォノンの熱伝導のほうが勝っている。これを制御するために、例えば周期的な構造をナノテクノロジーのプロセスを使って導入すると、熱伝導度が抑制されることが最近盛んに研究されている。こちらはナノプロセスを必要とする。一方、量子効果に基づく状態密度の発散を使う場合は、同じ材料であっても、ゼーベック係数を大きくするアプローチであり、こちらは必ずしもナノテクノロジーのプロセスを必要としない。なので、まずはこちらからスタートして、組み合わせもできればなおよしというのが、我々の考えるところである。

2 種類の低次元の材料を選ぶ視点として、1 つ目が遷移金属ダイカルコゲナイドと言われるグラフェン類似の材料になる。この材料の特徴は、図 1 が構造であり、黒丸が遷移金属、黄色いほうがカルコゲンに相当し、例えばこれは $MoS_2$ になる。特徴的なのは、この厚みが 1 ナノメートルを切る、つまり 1 層の材料を持ってくれば、ドレッセルハウスらの理論的な示唆に十分応えられるような、非常に閉じ込められた系の材料になる。

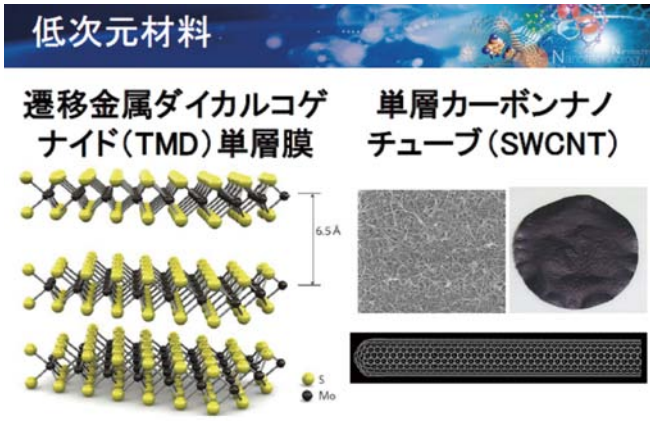



図 1

同じようにカーボンナノチューブの場合は、直径がいろいろあるが直径 1.4 ナノ程度のものを使っており、この 2 つの材料に関しては、特にリソグラフィー等を用いることなく、ナノスケール材料における状態密度の発散のメリットを生かせ、ユビキタスな材料で、毒性も基本的にはない。

前半はまず遷移金属ダイカルコゲナイドの話をしたいが、残念ながらこの遷移金属ダイカルコゲナイドの研究は、グラフェンと同じく、スコッチテープではがし、それを基板に張りつけて 1 層のものができ上がったというのがほとんどである。これは基礎研究としては極めて重要であるが、将来的な出口となる熱電素子には難しいと考え、我々は chemical vapor deposition で合成されたもう少し大きなセンチメートルスケールの膜を使っている。具体的には、$MoS_2$、$MoSe_2$、$WS_2$、$WSe_2$ の 4 つの材料に対して、大体、センチメートルスケールのモノレイヤの膜が chemical vapor deposition で合成できるということを、共同研究者と一緒に見出している。

これらを使って、電解質を使った電気二重層のトランジスタを作製している。横軸が電圧に相当、縦軸がドレインカレントで、これだけが右肩上がりとなる。他のものは全てゼロを挟んで V 字になっている。これは n 型のトランジスタとして駆動している。他のものは全て同極性トランジスタとして駆動している。この材料だけで p と n、両方の特性が得られるため、熱電素子としては大変いい特性だと思う。

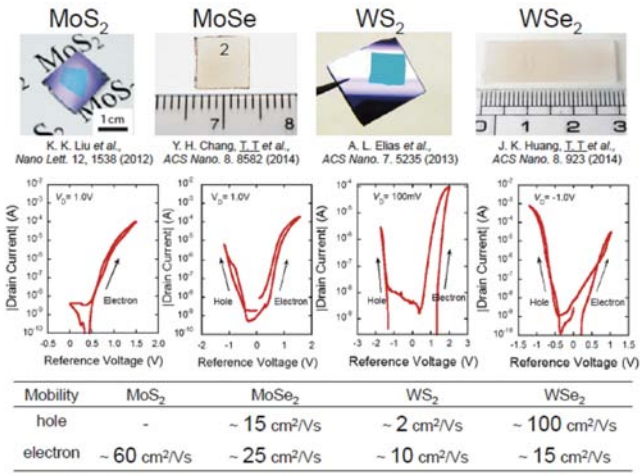



図 2

ここからキャパシタンスの測定をしてモビリティを計算すると、あくまで電解移動度で、イントリンシックな材料のモビリティではない。そうすると、$MoS_2$ の n 型移動度が我々の材料の中では一番高く、$WSe_2$ の p 型の移動度がこの中では一番高いという結果が得られたので、これら材料を使ってゼーベックの測定をした。トランジスタは、サファイア基板上にこの遷移金属ダイカルコゲナイドのモノレイヤ、1 層であるが単結晶ではなく、単結晶がパッチワークのようにつながった、マルチグレインというか、ポリクリスタラインの 1 層のシートになっている。

そういったセンチメートルスケールのものに、電極を蒸着し、その上にイオン液体をポリマーを使ってゲル化させたものをかけて、ゲート電極としてプラチナの板をのせる。ペルチェ素子を使って温度差をつけ、熱電対で温度を測定し、かつ、この電極を使って電圧を測定するという方法を使っている。素子が非常に大きいので、実験としては非常にやりやすい。ペルチェを使って、3K ぐらいの温度差がつくれるので、この間、線形に熱起電力が発生していることを確認している。結果であるが、横軸は印加しているゲート電圧で、キャリア数と思ってもらえればよい。キャリア数を振ると、まず p 型の $WSe_2$ では、伝導度が大きくなる。伝導度の変化とともにゼーベック係数は伝導度が大きいところでは比較的小さくて、伝導度が小さいところでは大きい。この両者がトレードオフになっている振る舞いがよく見える。ここで素晴らしいのは、キャリア数に対してゼーベック係数がスキャンできている。通常は材料のドープの比率を変えて、ゼーベック効果を調べるような地道な研究で得られるプロットであるが、これが単一の材料で得られるというのがこの実験のメリットである。同じように、n 型の材料に対しても行うと、シートコンダクタンスはゲート電圧とともに大きくなる。今度は、ネガティブのゼーベック係数が得られており、伝導度が大きくなると絶対値は小さく、伝導度が小さいときには絶対値の大きいネガティブなゼーベック係数が得られており、この材料が p 型・n 型として正しく機能していることがわかる。

ここから先は少しパフォーマンスの話に入っていくが、今、我々が到達しているこのコンダクティビティの領域でのマキシマムのゼーベック係数は、どちらも 200 μ V／K 程度である。ほかのナノ材料では 100 μ V／K ぐらいの値が得られている。ビスマス・テルルでは、大体 200 μ V／K である。単純にゼーベック係数という意味ではコンパラティ

ブな値が得られている。ただ、重要なのはパワーなので、パワーファクターも同じように調べている。我々は、伝導率も得ており、スキャンしてみると、パワーファクターは 200 μ W/mK$^2$ であり、残念ながらビスマス・テルルに比べると 1 桁程度下の値になっている。これはコンダクティビティの違いがあらわれていると思っている。ただ、タングステンダイセレンはピークが見えておらず、もう少し高い値が期待できるかもしれない。こうようにナノ材料の特性を調べることができている。

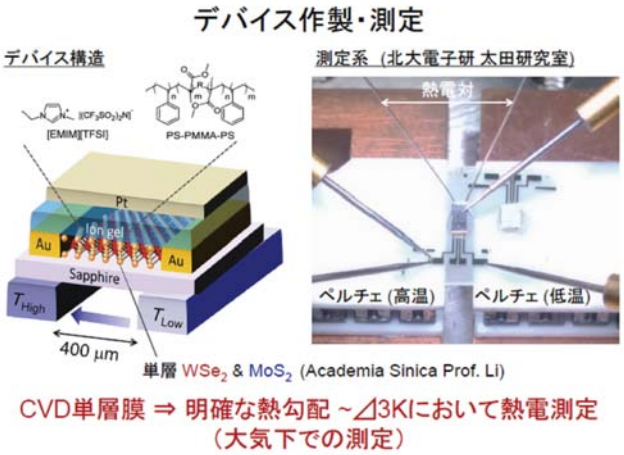



図 3

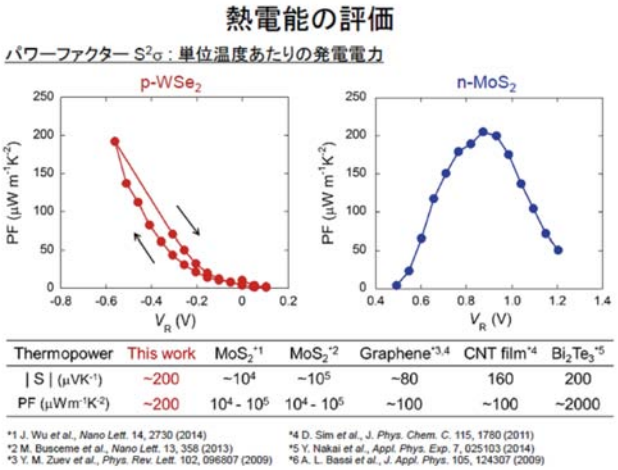



図 4

同じように単層カーボンナノチューブに対しても実験を行うと、p 型と n 型の変化に対して、やはり 100 μ V ／ K 程度のゼーベック係数が得られ、確かにナノ材料を使うと、室温で 100 μ V ／ K ぐらいのゼーベック係数が得られる。しかも、この素子は横型の構造であり、加工がしやすい構造になっている。フォノンエンジニアリングのためのナノ構造の導入がしやすいかもしれない。このようなことは EDLT の一つの特徴だと考えている。

後半の話であるライトエミティング・エレクトロケミカル・セルは、1995 年にアラン・

ヒーガーのグループによって見出されているが、有機 EL に比べると日の目を見ていない。この素子は、電解質と発光する材料を混合し、そこに電圧をかければ発光するという、非常にシンプルなものである。これの良いところは、通常の有機 EL の場合には、ホール輸送層、電子輸送層というドーピング層に相当した部分が必要になるが、それを必要としないところにある。

発光性のポリマーにイオンがまざっていると考えると、電圧をかけると、最初に電気二重層、ポテンシャルの変化によりイオンが移動し、電気二重層が電極表面に形成される。この電気二重層のつくる非常に強い電場により、電荷が電極からこの半導体に注入される。注入された電荷はここに存在しているイオンとカップルして、いわゆるエレクトロケミカル・ドーピングと呼ばれる状態になる。これはポリマーの中で、ここであればプラスの電荷が安定に、こちらであればマイナスの電荷が安定で存在し始める。

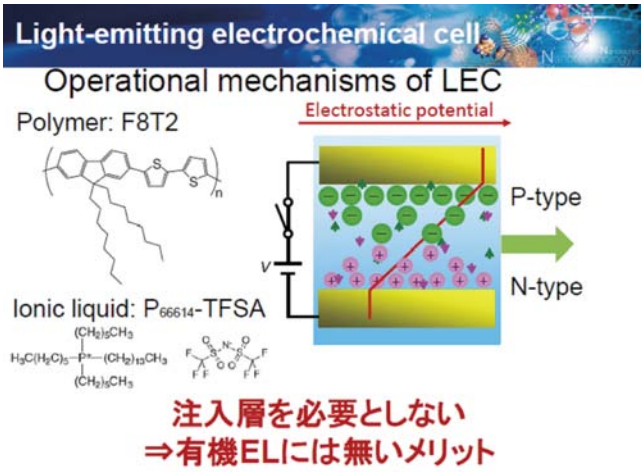



図 5

これは自己組織化的に p-n 接合が形成されたことを意味しており、特にホール輸送層や電子輸送層を設けることなく発光は観測でき、しかも、全て液相プロセスでできる。有機 EL は蒸着法で非常に難しい積層構造をつくることで高い特性を得ているが、これは有機材料が持つ液相プロセスという利点を殺している方向に働いており、我々はこういう液相プロセスに非常にマッチした素子構造を生かす視点に立っている。これがあまり注目されていない理由は、電解質とポリマーをよく混ぜる必要があり、これが非常に難しい。最適な電解質を選択する必要があるが、ケミカルメーカーと取り組んだ結果、少なくともこの 3 色の材料において、通常の EL でも、普通の発光素子で求められる 1 万カンデラぐらいは達成できるところに来ている。

まとめに入っていきたい。ナノ材料のメリットは熱電素子というのが一番の主張である。ただ、材料面の問題が大きなネックになってくる。有機材料に関しては、液相プロセスを生かすためのファンディングがあってもいいと思う。

私が軸足を置いている 3 つの材料の状況を説明する。原子層材料に関しては、国際的な論文は基礎研究に今は特化しているといえる。本当の意味でエネルギーを考えた研究はまだまだ芽生えてない。一方、カーボンナノチューブは多くの研究が行われて、まさにこ

れからというところに来た。金属と半導体の分離技術がやっと確立して、これから本当の意味での応用があると思われる。ITRS でもモアムーアの候補として挙げられており、IBM は最近の状況を見て、30 億ドルの投資をして 7 ナノメートル以下の次世代のトランジスタの候補としてこの材料を使うと明言している。一方で、残念ながら研究資金が急速に衰えており、アメリカ国内でも国からの予算は得られない。日本でも国からの予算は得られないというわけで、ここを少し考えてほしい。

有機材料は、出口イメージがないことに全てに尽きると思う。一時はトランジスタ全盛であり、この数年の動向は太陽電池にかなりシフトしたが、少しトランジスタへ揺り戻しの傾向があると思っている。

それとは別に、企業と話をしていると、液相プロセスに対する根強い要望があると思う。設備投資が非常に小さくすむことは、失敗をしてもいい素子作製ができる。ただ、大きなマーケットを狙った出口イメージにはこれは使いにくい。ただ、小さなマーケットというものは、大きな企業は全く相手にしない。このミスマッチが今、問題を難しくしていると思う。

日本の動向は、原子層に関しては少し出おくれた感が否めないと思う。真のオリジナリティがこれから求められる。カーボンナノチューブに関しては、世界をリードしているが、研究資金と研究者が今、急速に離れていっている。これは基本的にはお金が取れないためである。有機材料に関しては、研究は非常に多様化しており、今までのような有機トランジスタの研究はちょっと違うとの印象を持っている。

研究環境として、原子層であれば比較的恵まれていて、ほかの材料からどんどんと研究者が流れてきている。そのあおりを受けているのがカーボンナノチューブで、どんどん人が離れている。多分、私の印象としては、過去にこのカーボンナノチューブにたくさんの予算を落としてもらったが、その割にはできてないという厳しい批判の上にあると思うが、今こそここが重要なところと個人的には強く申し上げたい。

有機材料に関しては出口イメージの明確化が一番難しく、かつ、液相プロセスが目指せるような小さなマーケットは、大きな企業は研究対象としてはやるが、応用という意味では考えていない。一方、材料メーカーは非常に興味を持っていて、材料メーカーはやりたいけれども、エレクトロニクスメーカーが相手にしてくれないという印象を私個人は受けている。そうすると、特に有機材料に関してはベンチャー企業としてやるしかないのであるが、そのような素地がこの業界になくて、そこが大きな問題になっていると思う。

今後の注目すべき方向として、原子層材料は熱電に非常に向いていると思う。圧電でも実は非常に向いている材料といえる。一層の材料であるが、反転対称性が破れている材料は非常にたくさんある。通常は反転対称性を回復するように層状物質は積層するが、これが破れているので、なおかつ非常に小さい力で変形が起こせるので、圧電には向いているだろう。一方、カーボンナノチューブはその 30 年をもう既にほぼ使い果たしたので、10 年ぐらいあれば勝負できるところにいると思う。有機材料はそういう意味ではかなり成熟しているが、出口イメージがはっきりしない。

**[質疑応答]**

○熱電で、実際に使うときはどのようなイメージになるか。

○竹延　幾つか選択肢がある。一番簡単なのは、もともと室温で固体であるが温度をあげ

ると液体になるような電解質を使えれば、電圧を加えて電荷を誘起してから、それを室温に持ってくるのは、一つの方法である。
○電圧はかけっ放しにしておかないのでは。
○竹延　固化したものは電圧切っても p-n 接合は維持されているということを確認している。別の可能性として、UV 照射で高分子化させ、イオンが動けなくなるなどのトライがされている。

○状態密度の低次元系は有望とのことだが、フェルミレベルによって無限大になり、ゼロになる。
○竹延　原理的にはそうであるが我々が手にする材料とは、欠陥等の問題がある。
○実際にはこのようになってない。
○竹延　個人的にはそう思っている。特に我々の材料はポリクリスタラインの膜なので、バウンダリーの影響も全て含めていると思う。

○ LEC は、エレクトロケミカル・ドーピングで、有機 EL と同じぐらいの照度が出ているということか。
○竹延　輝度は出ている。問題は、ライフタイムである。有機 EL もライフタイムの問題である。

○これはレーザーになるか。
○竹延　ポリマー材料自体は光励起でレーザーになる。いろいろ工夫をすると、1kA/cm$^2$ 以上の大電流も流せる。今、共振器を導入しつつ、大電流を流そうとしている。ただ、レーザーの場合には 3 重項励起子の問題があり、これを解決するためにはパルスで電流を流す必要がある。ここは寄生容量がたくさんあるので、これにいかに排除するかというところが最後の勝負だと思う。
○これは面発光ではないか。
○竹延　面発光も線発光どっちもできる。

○これは電解質だけに電流が流れているのか。
○竹延　電流を流しているのは高分子であり、膜になっている。電解質は言ってみればドーパントである。電気二重層トランジスタの場合は、ポリマーに相当するところは完全な絶縁体で、主には電流が流れないが、今はこれは半導体なのでエレクトロケミカル・ドープ、電気二重層ドーピングをしながら電流が流せる。

## 総合討論

### はじめに

○齊藤コーディネータ　今日の皆様の話題提供を私なりの観点でまとめると、大体 2 グループに分けられると考えた。最初は、ある意味の非平衡のコントロールである。非平衡物理は非常に長い歴史がある。しかし、最近のナノテクや量子物理学の進展により、ある程度人間が制御可能になってきたという状況である。これを同じ非平衡と呼ぶのは今の時代には少しそぐわない気がして暫定的に機能性非平衡と呼んでいる。

まず、藤田先生の講演は、相転移によって熱を制御しようとするものである。基本的には相転移前後の磁気ゆらぎを物質によって制御することにより新しい熱機能をつくる。中村先生のモットロニクスというのは、基本的には相転移を使って 1 電子間以上の効率をつくっていこうという考え方で、相転移と物性材料というコンビネーションである。

私や沙川先生は非平衡をどうコントロールしようかということで、私は基本的にはスピンの非相関性、時間をひっくり返せないという性質を使い、磁気により非平衡性をコントロールしようという概念である。沙川先生はより一般的な構造を作り、情報と旧来の熱力学がセットになると従来のカルノー効率を修正する必要があり、新しい熱力学が作れるのではないかという夢がわいてくる研究だと思う。

非平衡というのは、物質でフォノンや電子など、さまざまなものが別の非平衡性を持っているので、それを上手にコントロールすると熱電等の性能がよくなる。広い意味で熱電が目指しているのはほぼ全てそこなので、神原先生の物質の設計でやっていこうということである。あと、野崎先生は速度論というべきかと思うが、プラズマの非平衡性を使い、化学反応を精密制御して、効率のよい化学反応を作っていこうということである。

もう一つは、ナノテクにより物質機能を作っていこうというものである。普通のバルクで考えられているような選択則ではなくて、ナノスケールにして選択則をより緩和することにより、広いスペクトルの光を使っていこうとか、ナノテクノロジーにより低次元系にすることで、熱電効率をよりよくしていく。または、新デバイス構造によって、電場とカップルしやすい新しい有機デバイスがつくれないか。

それぞれ従来の物理の概念には無かった概念である。非平衡と言っているが、従来の非平衡はどうしようもない非平衡であり、現在は使える非平衡になってきている。分子の設計やナノテクでこの辺りも触れるようになってきたという観点がある。これは新しい進歩である。

### 熱の制御・利用

○物理の方はまず総論、フィロソフィーをまとめて、そこから各論に行こうとするが、工学屋さんは各論がありそこからフィロソフィーやスローガンとしての総論を出そうとする。そのような意味で、熱をどうにかしようとするとき何が難しいかというと、皆さん共通で言っていたのは、熱力学第二法則で、1 回フローしてしまった熱は不可逆であるということ。言うなれば、そこに反転対称が破れているということがある。それに対して共通していたのは、実はもう 1 個隠れていた反転対称性の破れであり、スピンの時間反転対称性もあるし、相転移というのも自発的に対称性の破れである。よって、物理

を捨てておいて、共通項だけ無理につなぐと、何らかの対称性の破れを人為的に起こさないと、熱のエントロピーの反転対称性の破れを闘えない。だから、そこに対して相転移を使うなり非平衡性を使うなりして刺激を与えて対称性を破るとか、非平衡性を使って隠れていた反転対称性の破れを出すとか、次元性を落として空間的な対称性の破れを出すとか、そういう項が何となくあるような気もして、熱が使えなくなってしまうフローであるとか、あるいはエントロピーが高くなってしまったものをもう 1 回使えるエネルギーに戻そうとか、そのようなことなのかということも考えていた。

○熱というのが今後一番重要な制御パラメータではないかと感じた。私は近接場を使った反応と考えているが、そういったところで、従来のインコヒーレントなフォノンではなく、コヒーレント性を持ったフォノンをうまく使えれば、いろいろな化学反応につながるのではないかと考えて、そういったフォノンをいかに無駄にしないかが一番重要かと思ったりもしており、最近、第一原理計算などで、ポスト京のプロジェクトをやっている方々とも協力している。こういった化学反応を第一原理計算からしっかり設計し、物質がデザインできないかということをしており、そういった方との協力が必要と感じた。ナノになると全ての分野が融合しないと難しいと感じた。

○熱力学ですら再考する余地があるということから、熱電は実はわかっているようでわかってない部分がかなり多いのではないかという印象を、自分の研究をしていてもとても感じた。非平衡というものを絡めていくこともすごくおもしろいと思うが、もう少し熱電そのものも再考する余地があると思う。一方で、コストパフォーマンスの問題になると思う。この 300 ℃という温度の熱はたくさん埋もれているのは事実だと思うし、今の太陽光発電と同じような問題になり得ると思うが、コストパフォーマンスとしてメリットが本当にあるのかという議論も必ず並行して行われるべきと思った。

○熱の利用を考えると、どこに熱がありどのように持ってくるというマッチングの話も必要と思った。実際にこの技術がどのように使われていくのかというコメントができる方もいたらよかった。

○機能性非平衡という名称について、根本原理についてさらに変革の余地があるということを沙川さんの論文を読んだときに実感し、熱力学というものに束縛されていて、あまりそこを考えてなかったような気がした。熱力学の概念は非常に抽象的なもの、例えば準静変化とか、そのようなとても難しい抽象的な概念で済ましてしまってわかった気になっているが、熱でなくてもいいが、エネルギー変換をする場合に必ず縛りとして使っていたものがもう少し広く考えられるということが、ここ数年で物理では重要になってくるだろうと考えている。今日、沙川さんが指摘されたように、実は生物はそこを見越して使っているようなものなので、生物の中から熱力学の新しい概念がつくられる可能性も非常にあり、そこから材料化学と結合することによって新しい物質化学がつくられるのではないかと考える。

### 計算科学との連携

○コンピュータを回すタイプの方が本日のメンバーにはいないのではないか。実験やデバイス作成、もしくは理論でも原理に近い人が多く、その間をつなぐ人がざっと見るといない。

○今日の議論の多くは電子構造の計算でカバーできないので今後開発すべきことではない

か。バンド計算ではいかない。それを計算でどう乗せるかはなかなか難しい問題で、どのサイズで物理を見たらいいかよくわからないので、規定をつくれないということがある。分析手法は幸いそろっていて、ちょうど SACLA の時間スケールに乗っている現象だと思うし、レーザーも今は非常によくなっており、そちらが早く使えるようになる。スピンに関して言うと、その時間スケールで見ようという技術はオランダを中心に進展していて、我々のグループでもやっと導入し始めたが、まだまだやり始めたばかりだ。計算の方は物理の視点でいうと宿題という感じがしている。

○現実的な相転移計算は全然役に立っていない。しかも、有限時間でやる相転移なので、無限時間をかける計算上の相転移も現実に全然合わない。一次相転移の場合には、核生成成長という現象があり、そこもできない。実際、実験はどこまでやっているか。有限時間の中で、非平衡な相転移現象として見たときに、例えば氷がどう凍るかもまだまだやっている人がいる。そのようなところが実はまだわかってない。例えば、常磁性の中に強磁性の塊が出た途端に反磁場効果などいろいろ効いてくる。核生成のスタートは、いわゆるエンブリオという磁気的なクラスターが出ている。それが熱現象としてマクロな大きさになるけれども、そこのスケールを全部つなぐ計算がとてもではないが今できない。そういうことにアプローチしていけるとすると期待が大きい。

○モデル化した途端にこのサイズまでのモデルと決まってしまう。そこを柔軟につなぐプロセスが今のところ計算のテクニックとしてもないと思う。

○実際にキュリー温度さえきちんと予言できない。

○まさにその通りで、ゆらぎの問題も全然できていないと思うし、一次相転移に至っては、そのような各論が全然できていない。私は材料屋だが、金属の相転移について考えても、例えばエンブリオができ、それが広がり核となり相ができる。しかし、そのエンブリオを見たことがある人がいない。しかし、教科書にエンブリオができると書いてあり、みんなそれを信じる。エンブリオは核になる前にゆらぎがあって、臨界スケールを超えたら核になるけれども、その手前のところの種がまだあるという。それは誰も見ていない。

○結晶成長でも、融液の中にエンブリオが実際にあるらしいということがわかっているが見たことはない。

○最近、STEM で原子一個一個が見えるので、例えば不純物がかたまるところなどが見えるのではないかとか、SPring-8 でゆらぎを見て、ゆらぎがある瞬間に核に変わる瞬間が見えるのではないかと皆で取り組んでいる。まだまだ見えないところが実際の問題点だと思う。エネルギーと物理ということで、物理とマクロなところを結ぶ橋渡しのチャンスといった話がやりにくいと思っているのが実情である。

○分野の協力ということで、最近、第一計算をやっている方に我々のやっている系について計算していただくようにしている。そのようにできるようになったのも、化学反応についてサブナノ程度のものの光加工や分子との反応を見るようになり、初めて計算と実験が合うようになったと思っていて、計算だけではデバイスやそういった応用には限界がある。よって、ものづくりやデバイス応用に向けて、計算化学の人とのコラボレーションができればいいと思う。それから、最近、我々はずっと光を主にやっていたが、ナノ構造になってくると、今までは見られなかったスピンの効果がどうも出てくるようで、そういったことも含めていろいろな協力をさせていただければと思っている。

### 異分野のコラボレーション

○私は、各界面に強電場を発生させるというテクニックありきで、あとは、どういう物質に適用していくかという話なので、できれば、化学の人も入ってやるともっと話が広げられたかと思う。他のいろいろなテクニックがある人も、物理だけではなく化学との融合で話が進んでいくので、またこういう機会があれば、化学の人も入れていただければと思う。

○私は物理系であり、新しい材料の作成や開発はあまり得意でないので、材料屋さんや化学屋さんなどと一緒に共同研究をするとする。我々は強相関系についてほとんど酸化物しかやってないが、それ以外の、例えばホイスラーの化合物には磁性体も半導体も実はたくさんあるらしい。しかし、結晶成長が容易でないなどの問題があり、研究されていないということがある。私自身もペロブスカイト酸化物だけでは限界があるので、薄膜という軸は外さず、新しい材料に入っていきたいと思っている。例えば、水素化合物などでも強相関材料が結構あるのではないか。酸化物のペロブスカイトでも中に入っている水素イオンというか、プロトンは実は重要な役割を果たしている。高温超伝導体でも水素イオンが重要な役割を果たしているということが知られていて、共同研究をしてそのような新しい材料に入っていきたい。

○他分野との協力という意味では、有機デバイスだと化学との協力が欠かせないわけで、それはかなり進んでいて、我々も化学屋さんと一緒にやっている。まだ足りないところが構造解析の方の進出で、バルクの構造解析は当然できるが、例えばディスオーダーが注入にはいいけれども、伝導には悪い。ただ、実際どのようなディスオーダーができているかというのはよくわからない。あるいは､有機物に有機物をドーピングしたときに、ドーパントはどこにどのようにあるかもよくわからない。その辺りはデバイスとして重要になってくるので、協力が進んでいくとよくわからないところがクリアになってくると思う。

### 非平衡

○ものはつくるが、物質設計自体でいくと、過去の先人たちのつくっていた物質の構造を生かしているケースが非常に多い。実際、二元系の化合物では、計算機では電子状態はわからないが、構造に関しては、構造化学を利用すると、圧力下で近い構造が 2 つある場合にどちらをとるかというのは、ある程度できるようになった。そういったことは一応できるようになりつつあるので、計算機化学屋さんには例えばもう少し広い多元系の材料を研究してもらいたい。

○超伝導は平衡。非平衡だとサイズがある。非平衡じゃないことが本質だと思う。流れは平衡で存在する。量子ホール効果などは全て平衡であらわれている現象が本質。

○非平衡で物質設計する上で、熱は難しい。低い熱伝導率をナノ構造で実現するという物質はあるが、その裏づけは何なのか。答えを類推することもできない。

○非平衡を熱力学の基礎にというのがここ 20 年程度で結構流行っていて、かなり基礎物理の話で応用となると難しい。ただ、そのような研究のもとになっているのは生物物理で、特に生体分子モーターでとても詳しく測るというのは 20 年程度前からやられている。例えば、F1 － ATPase という ATP 合成酵素は、熱力学効率が完全に 100%で、熱電効果的にいうと完全なタイトカップリングを実現しているということが実験的に知ら

れている。それはミクロだからできるのだと思うが、実際に既にあるものから何か原理を抽出していけないかということを考えている。しかし、産業まではるか遠く、予備的な応用を考えるところにも至っていない感じがあるので、その辺りをどう結びつけていけばいいかを考えさせられた。

○プラズマの分野で非平衡というと、大体、電子の温度と分子の温度が違うということか、あるいは、電子のエネルギー分布がボルツマン分布からずれているとか、そういう意味で捉えることが多く、そのような研究は進んでいるが、化学反応から見た非平衡性はほとんど概念にない、あるいはあまり意識されていない。そのようなもののモデル化や計算による実際の解析は、かなり遅れていると思った。あと、プラズマはプロセスの技術で場を与えていると言ったが、プラズマそのものも物質の一つであり、いろいろな機能が出てくる可能性があるという、最先端の非常におもしろい研究だと思うが、どうやったらプラズマを物として捉えることができるのかという計測や計算モデルが十分になく、どうしても試行錯誤的なアプローチになっているのが現状である。プラズマはかなり成熟した分野なので、このような場で材料や化学が専門の方々と一緒に情報交換し、何か新しい未来を切り拓くヒントが出てきたらいいと改めて痛感した。

○非平衡の話をするのはとても難しいが、例えば、熱安定性が優れているので CPU の冷却などにカーボンナノチューブを使いたいということがあり、カーボンナノチューブの集合体、特にカーボンナノチューブのジャンクションのところで熱がどのように流れるか、熱伝導なりフォノンがどのような寄与をしているかの計算はやられている。極めて限定された状況ではあるが、そのようなものが蓄積されつつある状況だと思うので、ある意味では計算が少しずつ存在感を示しつつあるのではないか。

　非平衡のキーワードで対称性の破れという話があったかと思うが、カーボンナノチューブではなく原子層物質の観点で言うならば、今のプロセスの方法で一種類の対称性が破れたものを積み重ねて、通常の方法ではできないような材料を作る試みも非常に多く行われている。熱まで含んだ機能として取り出すまでにどれだけ時間がかかるかと言われると、まだまだ積み重ねが必要だが、それはもしかしたら一つの大きな入り口になり得るのではないかという印象を持っている。

○伝導に関しても、結合状態の遷移過程に関しても、基本的には非平衡な状態であるが、それは材料や化学の観点での非平衡なので、物理の非平衡と概念が違う気がしている。

○物理の非平衡と化学の非平衡の差には何かあるか。

○基本的には、反応過程、例えば、障害過程で何かアンプがあるといったところも非平衡と呼ぶ場合がある。

○何回か物理と化学という話があったと思うが、おそらく物理というのは、ある現象の一番重要なファクターが何かということをすごく重要にする学問だと思っていて、非平衡といっても、要は全て非平衡であるが、非平衡ならではの現象があらわれているときに非平衡と言う。それを使って新しい機能をつくろうというのが機能性ということだろうと。完全な平衡状態はないので、使えて役立つ非平衡という意味かと思っている。

○ $LaNi_5$ というニッケル水素電池に使われている水素化物の中に、ほぼ中性の水素原子が入り安定化している。その状態が非平衡。最安定はランタン水素化物とニッケルに分かれる。しかし、とある温度ではその水素が中性的に振る舞い、その温度領域で安定化している。それが水素貯蔵できている状態。

○それはおそらく物理では準平衡。
○そのような意味で、化学あるいは材料でいう非平衡というのは、準平衡という状態も含まれるかと思う。

**社会実装**

○社会実装を考える際に、相互作用がどれくらいのエネルギースケールで起きているのかということは非常に重要だと思う。水素だと、それなりの高エネルギーなので使えるような現象がある。スピンもかなり高エネルギーで、0.1 エレクトロンは数千℃あるので室温で使える。エネルギーを制御する際も基本、相互作用はそこにあるべきで、電気、磁気というのはポテンシャルとしては有望である。結局、原理を理解するということがまず重要で、日本には素晴らしい材料化学があるので、それらを結合し一連のものとして使えるのではないかという期待を持っている。非平衡はある意味、時間反転ではない状況なので、そういう意味では最初は時間反転、2 つ目は空間反転を制御しているわけで、それほど異なった概念ではない。このようなものがナノテクによって人間が使える段階になったことが物理として見たときの新しい進歩だと考えているので、ぜひ材料、物理、できれば生物や分析、化学とが一体となって進んでいく時代が来たらいい。そのような方向に一体感を作れれば、日本で新しい学術をつくっていけるのではないかと期待している。
○磁気冷凍から圧力熱量効果、電気熱量効果のような話をして、磁気熱量効果は本当に社会実装しようと努力している。現実問題として、「例えばデバイスにしたときにどのぐらいのサイズになりますか、それをつくるのに幾らかかりますか、どれだけ軽量化できますか」とか、「材料はメーカーさんがどれだけ簡単に作ってくれますか」という、本当の先端のところをやらなければならない。いわゆる死の谷があって、それを乗り越えるようなことになる。もう一つは、例えば、先ほど圧力熱量効果という話をして、あれは使えないのではないかと思われたと思うが、例えば、とある会社で機械部品でどうしても摺動部分が出てきて、ぶつかった瞬間に熱を吸ってもらいたいニーズというのはある。私も当分、応用には結びつかないのではないかと思いながらやっていたが、突然、どれだけ使えるかという技術相談も来る。思わぬニーズマッチングがあるので、あきらめずマーケティングをする。もう一つはニーズをきちんとうまく聞き取ることが社会実装の課題だと思う。
○生物の話をしたのはおそらく沙川先生が主であった。理論の方から生物の話が出てくるというのは意外だった。もう少し生物の構造や生物がつくるナノ構造を、この場にいる人が勉強することが実は応用には有用なのではないかと思った。
○統計力学の非常に基礎的な理論は、エネルギーではないが、ディープラーニングに使われているボルツマンマシン、もともとホップフィールドという物理学者が 80 年代ぐらいに考えたもので、あと、シミュレーテッドアニーリングとか、あと、最近流行りの量子コンピュータの Quantum Annealing、東工大の西森先生という統計物理の方が考えたものなど、量子はあまり社会実装になっていないが、ディープラーニングなどの古典はかなり使われている。ただ、歴史的には紆余曲折があり、2010 年あたりから大きな注目を集め、今は流行の最先端だ。そのようなことを考えると、分野は違うが、統計力学の基礎理論を、今すぐには無理でも、30 年で考えると何かできることがあるのでは

ないかと思った。

○触媒もプラズマもよくわかっている分野だが、それらを組み合わせるとわからないことがたくさん出てくるということがある。我々はこれをシーズの顕在化と言っており、単に１＋１だからこんなことが起きるということではないので、それを見逃さないようにして、きちんと体系化していこうということを大学でやっていきたい。社会実装を考えると非常に難しく､例えば論文を書きたいというポスドクや大学に来ている学生には、本当に実用化することに闘志を燃やして専念してくれる人はなかなかいないと思うので､顕在化したシーズを世の中に還元していくような仕組みやそれをサポートする組織、考え方が必要である。研究費を助成しその成果を評価するための制度を作っても、それだけでは社会実装は進まないと常日頃感じている。

○社会実装について、企業で使ってもらおうとすると、必ずこの基板 1 枚を 10 秒で平滑化してください、幾らでやってくださいという要求があり、そこには物理とは違った課題がある。実装するためにプロセスを大きく変えるところで新しい発想が生まれ、実際大面積を短時間で何とかできるようになった。平滑化に関しては NEDO の省エネプロジェクトを幾つか利用させていただき何とか推進することができた。企業と行うある程度の期間とファンドのサポートをいただくことが、死の谷を埋めるために必要になってくる。

○社会実装という点では、既存の技術のごく一部を置きかえるというだけならまだしも、新しい技術に合わせてパッケージとして全体を最適化したものをつくらないといけない場合、物理学者一人で頑張っても手に負えないところがあると思う。工学系や企業の方の協力を得て、チームで対応しないと進まない。ただ、人を呼び込むためにはそれなりに実績を見せないといけないので、まずは原理的にこれはいけるんだというのを見せられるところまで、物理の研究者の手でやっていければと思う。

○社会実装を考え始めると、とてもほらが吹けなくなってしまうというのが、おそらく多くの方の正直なところではないかと思うので､社会実装まで求めないようなステージと、NEDO までは行かないが社会実装に近づくようなステージとを、分けて考えた方がよい。原理原則からスタートして、例えば 5 年で既存のものより桁で優れたプロトタイプを作れと言われると難しい。何でもいいからプロトタイプを作れと言われればもう少し敷居も下がる。この辺りは少し使い分けていただけるとほらを吹く勇気が出る。ほらを吹き続けていると、それが現実になっていくと思うので、最初のところで出鼻をくじくような形にならないシステムがよいと思う。今あるものを置きかえるのであれば比較的やりやすいが、根本的、コンセプチュアルに新しいことをやるときは、企業のプロセスを含めて全て入れ替えるという話になり非常に大きな負担があるので、本当の意味での社会実装にたどりつくまでには、長い研究開発の期間が必要だと思う。企業にもいいときと悪いときがあり、その間ずっとおつき合いいただけるとも限らないので、そのときに誰がどのような形で助けてくれるのかということがとても重要と感じる。

## 終わりに

○齊藤コーディネータ　私は佐藤先生のさきがけと曽根先生の CREST で学ばせていただいたことの一つに、異なる分野の人の研究は最初はわからないけど、遠慮なくどんどん質問をして、分野融合を進めることが重要だ、ということがある。物理だけでは全てを

網羅できず、さまざまな領域の方と相互作用することが非常に重要である。基礎科学と応用の両方がここまで進んでいる国はそれほどなく、単に研究予算が欲しいなら新興国へ行けばいいし、いろいろな国籍で勉強したいならアメリカへ行けばいい。例えばガリウムナイトライドだとか、本当に世界でつくるのが難しいようなものもつくれれば、基礎物理も非常に充実していて、基礎物理の教科書に載っているものが次々とわいてくる日本はすごい。どちらかというと基礎的な方向から、可能な限り社会実装に進んでいきたい、それと同時に、きちんと文化として教科書に載る。それによって次世代の若い人たちや海外の人たちがどんどんこの業界に参入してくる。そういう効果もあると思うので、基礎研究は基礎研究でそれはそれできちんとやる必要があるということで、ぜひ国として両面的な支援をしていただけるとありがたい。

○曽根上席フェロー　非平衡の理論の話が出てきて、その絵に久保先生の写真が出てきたが、私は久保先生・和田先生の研究室出身で、当時は朝から晩まで非平衡の話を聞かされていた。その後、企業に入り、物理を離れて電子工学の世界へ入り、最近は JST へ来て化学屋さんとつき合うことが多い。新しい材料をつくっていくことが現在重要になっており、それがなかなか物理屋さんにはできない。その点では、物理出身としてコンプレックスを感じているが、エネルギーと物理について議論するということで、どんなことを話すのかという楽しみと同時に半分不安な気持ちで参加したが、今日の議論で不安は一掃された。物理は面白いし新しいコンセプトを打ち出す一番コアのところであると認識できた。役割分担で、その部分がなくなると日本として非常に大変なことになる。化学屋さんは各論で多様性を重んじるが、物理屋は 1 個の方程式で宇宙を始め、森羅万象全てを理解しようとする人たちの集団である。原理原則で物を考える、それから今までにないコンセプトを堂々と打ち出す、それは物理屋としての役割であると思う。それから、いろいろな方の議論にあったように、物理屋さんだけでイノベーションを引き起こせるわけではないので、化学屋さん、材料科学の人、情報科学の人など含めて、どう仲間をつくるか。仲間がたくさんいればいるほど、その人の影響力も大きくなるし、イノベーションを引き起こす確率も上がってくる。異分野の人とどうつき合っていくか。そのためには、物理屋はコアだと言ったがそこに閉じこもっているのではなく、自分たちの考えを他の人に興味を持ってもらえるように、あるいは共感を覚えてもらえるように、うまくコミュニケーションできるすべを身につける必要があると思う。それが物理屋としてのキャリアを維持していくためにも、自分の身を守るためにも、とても重要だと思う。是非いろいろな人を巻き込んで、大きなイノベーションにつなげていってほしい。

　先ほど、物とぶつかって熱を吸収するような材料の例があったが、いろいろな人と話すと、とんでもないことがポッと浮き上がることがある。ランタン系のペロブスカイトはなかなか物にならないという話だったが、企業にいた頃、ペロブスカイトの面白い物性、電気特性の相転移が起き、それがコントロールできることを物性屋が話していた時、人工衛星の開発をしている人たちが面白いと反応した。深宇宙か太陽系を向くことで、人工衛星の温度が変わってしまい、そのコントロールに電動式のファンやウインドウを使っている。可動式の部分があるため信頼性の問題や太陽電池のエネルギーを消費してしまう問題がある。ところが、それを使うと輻射をうまくコントロールでき、自動的に

内部の温度を制御できる。結局、人工衛星のタイルとして使われ打ち上げられて効果が実証された。今でもいろいろな熱制御の材料として研究されている。このような応用は純粋科学の人たちには想像もつかない。いろいろな人と話してみると、とんでもないものが落ちている可能性がある。

私自身も非常にインスパイアされ、考えさせられるところも多々あった。新しい戦略なり施策をを打ち出すのは難しいが、今日新しい刺激をいただいたので、それをどうまとめて提言に結びつけていくか考えたい。

# 4. エネルギーと化学（化学・材料編）

○陰山　洋（京都大学）
「アニオン化学と機能開拓」

セラミックス、酸化物や塩化物を中心としたような無機化学の研究は、基本的に金属元素あるいはカチオンを周期表から選んできて、いろいろな比で混ぜるということが中心である。ペロブスカイトという非常にメジャーな構造では、燃料電池、巨大磁気抵抗、触媒や圧電体、それから最近は有機のペロブスカイト、セシウムの代わりに有機物が入ったものが流行っている（図 1）。今まで我々が無機化学、セラミックスでやってきた化学は、カチオンあるいは金属元素をどう周期表からとってくるかといった学問であった。その中にはレアメタルといった稀少金属の問題などがあった。

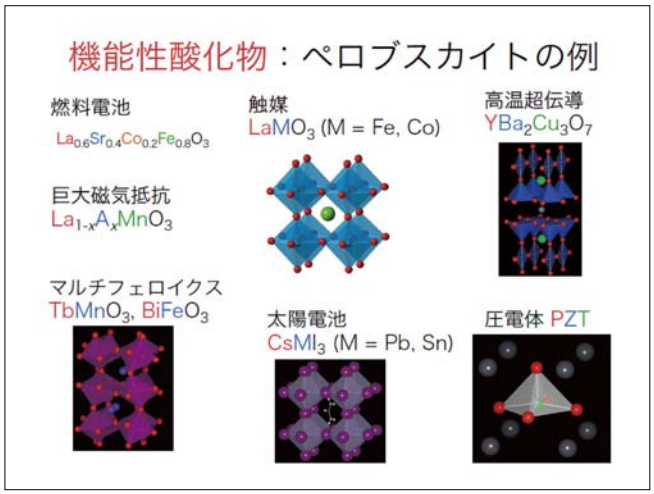



図 1

普通セラミックス、酸化物だと単純に高温で焼けばいいだけで、簡単、簡便であり、それが産業としても非常に発達してきた理由ではあるが、一方で、混ぜればいいだけなので新物質が出尽くした感もある。ここ 20 年発達してきたのはそのプロセシングを、例えば、溶液法でつくるとか、あるいはナノ化するといったものである。それも二元系、単純に酸化物だとか $TiO_2$ とか、単純な酸化物の形をいかに制御するかといった研究が主流であった。新物質の開発は、有機化学や錯体化学と比べると、将来頭打ちの風潮がある。実際、設計性とか精密合成という観点から言うと、有機化学と比べてかなり見劣りしている。それに対して今、私がやっているのは、周期表の中で右側、マイナス電荷をとり得るようなアニオンを中心とした化学である。今まではカチオンの荷数とかスピンの数を考えていたが、アニオンだと荷数も電気陰性度も違うし、圧縮率も全然違うので、新たに物性を設計できないかと考えている。そこから先に、新しいカチオン化学のサイエンスとは違ったものが出る可能性がある（図 2）。

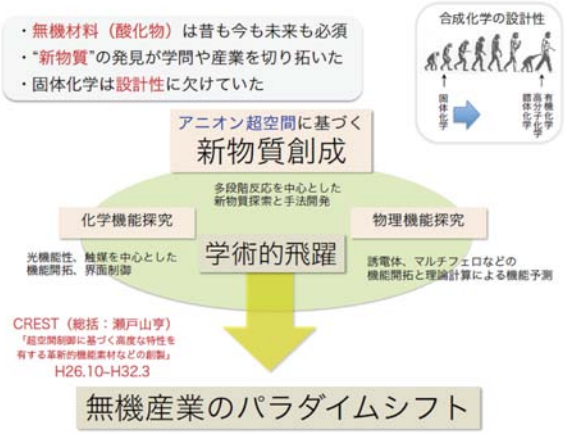



図 2

1 つだけ強調したいのは、アニオンは大きい。サイズだけ考えても、合成するときにどのようにアニオンの通り道をつくるかというのは簡単ではなく、反応を考えた上でつくるというのは非常に大事で、それが難しいことだった。今日の話は空間をどうするかというよりは、そこから得られた物質をどうやってつくるかとか、違った観点から話をしたい。特に話の中心になるのは、反応に関して言うとトポケミカル反応というもので、既存の物質を使って、500℃ぐらいの普通反応しないような温度でも、うまく物質や反応体、反応性を選べば新しい物質ができる。物質の構造を部分的に変えるのでフレームワークは保てる。このような合成は、有機化学では非常に精密な反応であるが、無機化学ではそんなにメジャーではない。リチウム電池は、電気化学を使ってリチウムを無理やり抜いて、そのままにしておけば戻る、といった反応を使っている。ただ、それを電気化学ではなくて化学反応でやろうということである。カチオンのほうが動きやすいと思うかもしれないが、実際は、一般的に言うとアニオンのほうが動きやすい。アニオンは単体では気体だから、割に反応性が高い。だから、サイズが大き過ぎるので難しい部分があるが、一般的に言うと、アニオンのほうが動きやすい。それを操作しようとしている。

8 年ほど前の研究であるが、ペロブスカイトの普通の鉄の酸化物を $CaH_2$ という反応材を使って 200℃程度（普通は絶対反応しない温度であるが）で反応させると、酸素が 3 分の 1 抜けて、鉄が平面状の構造をとる。これは酸素が抜けただけであるが、低温でもこんなに反応が起こるというのはある意味、こういう方法の将来性、おもしろさを表している。もう一つ、同じような例で、先ほどの鉄の代わりにチタン、これは圧電体で皆さん使っている材料で、同じように反応させると、酸素の一部分、最大 20%が水素に置き換わることを 3 年ほど前に発見した（図 3）。無機材料、セラミックスで普通、水素というのはプロトン（$H^+$）だが、ここでは酸素と置き換わっていて、実は負電荷の水素、すなわちヒドリドあるいはハイドライド、$H^-$を持つということで、これは酸化物と水素化物が合わさった酸水素化物ということで、2 種類のアニオンを持っている。

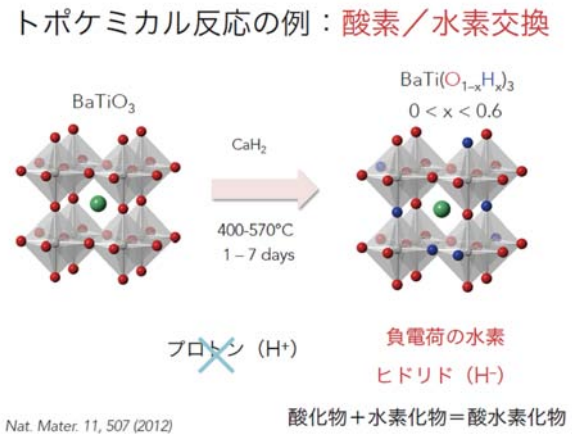



図 3

去年、朝日新聞に取り上げてもらった「マイナス水素の力」、ヒドリドのことで、周期表の「水素は右上にも置くべきだという考えも出てきた」と書いてあるが、すなわち $H^-$ という普通セラミックスでは考えない電荷があってもいいのではないかということを言っている。それがなぜおもしろいかというと、酸化物というと安定だというイメージだが、ここに H が入ったわけで、$H^-$ 自体は非常に活性が高い。そのままにしておけばすぐ壊れてしまう。雰囲気にもよるが 400℃、500℃ぐらいまで安定で、$H^-$ によってある意味活性化された状態（活性酸化物）に変化する。その活性を使って今までの酸化物にないような材料をつくれないかと考えた（図 4）。それを、反応に使おうということで、別の混合アニオン、異種のアニオンを持ったものをつくろうと考えた。機能性に関しては、伝導性のものや、触媒などを開発しようと考えている。

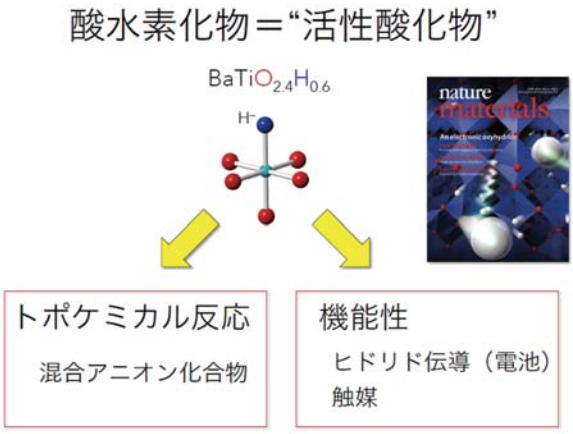



図 4

触媒に関して言うと、アンモニアの合成触媒としては非常に活性が高いことがわかった。チタン酸バリウムは企業が何十トンとつくっているので、これにアンモニア触媒では非常に有名なルテニウムを載せてみた。この触媒のアンモニア活性を見ると、工業的に使われているアンモニア合成の触媒に比べて、何もしなくてもチタン酸バリウム自体かなり活性

が高いということは意外だったが、H を変えただけで、圧倒的に活性が上がることがわかった。これは、酸化物の担体自体が非常に大事な役割をしているということである。この $H^-$の活性が高いので、例えば、$3H_2$ への $N_2$ の強い結合を切断し活性化しているかもしれない。また、これは、水素被毒といった問題もクリアしていると考えている。

それから、ルテニウムの代わりに鉄やコバルトなどの、活性があまりないと言われているものについても調べてみた。その結果、ルテニウムに比べるとかなり見劣りがするが、かなりの活性が得られた。少なくとも今までのチタン酸バリウムと比べても数十倍、数百倍高い活性を示している。$H^-$を持つ酸化物の威力が示されている。

合成に関して言うと、例えば、チタン酸バリウムにアンモニアガスを流しても窒素に置換できない。ところが、これを $H^-$に変えて、つまり活性化酸化物に変えてアンモニアガスを流すと 300℃という非常に低い温度（この温度では、全く反応しない条件である）で、完全に N に置き換わることがわかった。この酸窒化物は 10 年ほど前から誘電体として非常にいいのではないかと言われていたが、いろいろ制約がありなかなか強誘電体が出なかったが、これがバルクで初めて出た例になった。これは PFM という実験で出したものである。これ自体の性能はそんなによくないかもしれないが、例えば、O と N が同じ距離動いたときに、当然電荷は $N^{3-}$が大きいので、より溜まる電荷が大きくなるので、そういった意味ではミックスアニオンを使うと大きな可能性がある。

他にも、例えば、O と H、O と N が混ざったものをつくろうと思ったときに、固体化学者は普通に考えればできないと思ってしまう。これも同じで、アンモニアを流すのは非常に還元率が高いので、すぐメタルまで還元されてしまうからだめだというのが常識だが、高圧合成を使うと、異種のアニオンというのは普通、温度を上げれば活性が高いものはなくなってしまうが、それを閉じ込めることができる。例えば、$O_2N$、マンガン単体で含んでいるが、そういったものができる。今まで酸窒化物は、$d^0$、チタン 4 価といった d 電子が 0 のものがほとんどだったが、このあたりも高圧合成を使うと、要はアンモニアを使わないのでつくれる。そうすると、今まで酸化物のエレクトロニクスにはたくさん研究例があるが、酸窒化物のエレクトロニクスといったものもできるのではないか（図 5）。すなわち d 電子が有限あるので、伝導体としても、あるいは磁性としても使えるのではないかと思っている。

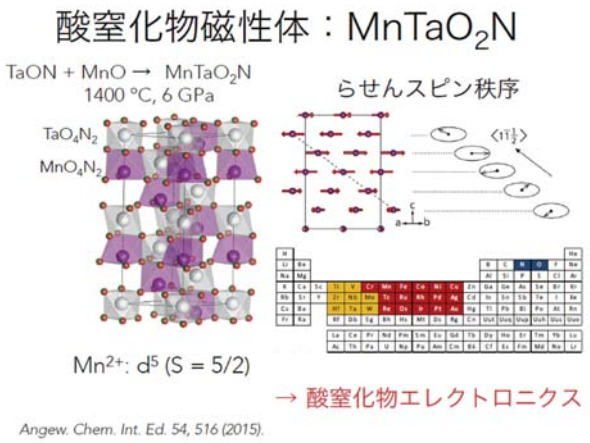



図 5

金属の化学あるいはカチオン化学から今までのカチオンベースの化学とは全く根源的に違うものが出てきてもいいのではないかと思っている。例えば、普通、固体化学あるいは無機化学の教科書では、8 面体での分離を習うが、これをアニオン 1 個変えるだけで、大きく電子状態を変えることができる、あるいはシスとトランスといった問題も出てくる。それから、同じようにアニオンを並べても、もし 2 種類やれば次元性を増加できるといったこととか、光触媒では、バンドギャップを自由に変えるといったことができる（図 6）。

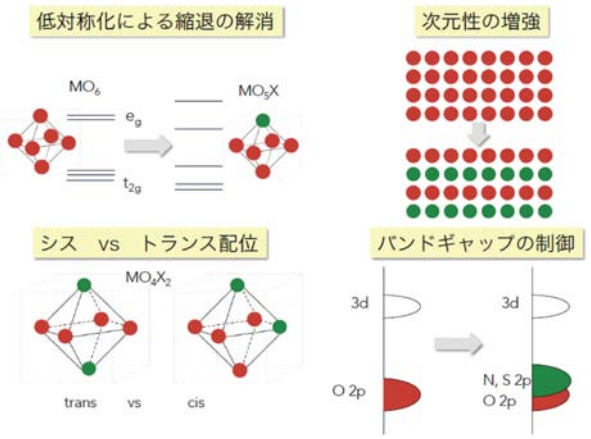



図 6

私以外のところでも混合アニオン化合物、2 種類以上のアニオンを持った化合物はたくさん出ている。例えば、今までは、酸化物は鉱物で出てくるような普通のアニオン 1 個しかないものだけだったが、完全に人工の物質だが窒素酸化物のようなものが 21 世紀から続々と出てきている。

コミュニティに関しても、2015 年、2013 年に Anion-controlled New Inorganic Materials、アニオンで制御した物質（これは混合アニオン化合物がメインのマテリアルだが）、そういったものが最近になって対象になってきている。それから、セラミックス協会では、混合アニオンあるいはカチオンの研究会やシンポジウムを開催している。この分野は日本が非常に強い（図 7）。例えば、NIMS の発見だが、シリコンのオキシナイトライドは非常にいい蛍光剤として売れている。

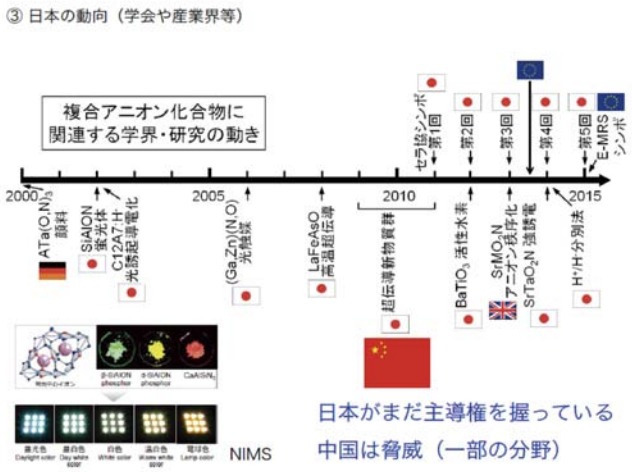



図 7

ところが、例えば、この鉄系の超伝導で言うと、中国の影響が大きくて、ひと度見つかってしまうと調べ尽くされてしまう。それが脅威になってくる。ただ、中国は今、ある特定のエネルギーや超伝導にフォーカスしているので、そこにお金が下りなければ研究しないというところがある。

実用に向けての問題は、やはり合成法が難しいことである。これからの固体化学は有機化学者や錯体化学者が考えてきたように考える必要がある。それから、企業の人と話をするとよく「今このプロセス使えないよね」という話になってしまう。例えば、酸化物は安定だというところでやってしまうと、すぐだめとなる可能性があり、本当にそれでいいのかと思う。

それから今、私がやっているのは、計算科学である。カチオンのパラメータにアニオンのパラメータもあると、わけがわからない状態になる。それを計算科学や遺伝アルゴリズムなどの新しいものを使うと、かなりいけるのではないかと思っている。

今後のエネルギー分野、いろいろ可能性はあると思っている。例えば、電池だと、酸素とフッ素が混ざった酸フッ化物はヨーロッパを中心に研究されている。フッ素はイオン性が強いので、より流れやすくなるといったメリットがあり、もう少し広げることができると思う。それから光機能性も研究している。触媒は、O と H である。これは非常におもしろいと思っているし、超伝導で言うと、細野先生の件もそうだが、昔、広島大学の山中先生が N と Cl で非常に高い超伝導を出されたけれども、若干だが研究成果はある。そういった機能には今までの常識を超える部分はある。また、他の金属を置いておいてカドミウムが入っていくといったことも可能である。しかし、普通こういう有害元素の除去は溶液中で行うが、電子材料だとカドミウムはまだたくさん使われていて、消費量が増えている。こういったものが固相でとることができれば、もしかしたら新しい産業を生むかもしれない。これもアニオンを使うと新しいタイプの機能が出ることを示す一つの例かと思っている。

**[質疑応答]**

○触媒反応の話と、その次に強誘電体の酸窒化物、少し整理したい。ルテニウムとバナジウムチタンオキサイト、これに水素のマイナスのものを加えたものに触媒作用がある。

これは触媒だからそのものは変化しないはず。ところが、その次の話だとアンモニアによって窒素に分かれてしまうというような話をされていたので、そこがちょっとこんがらがっている。

○陰山　ある条件、400℃で $N_2$ と $H_2$ を流すと、実は一部、窒素も中に入る。そういった意味ではこの組成が変わっているわけではなくて、O と H と N と 3 つ存在している状況で、その状況で平衡になる。ただ、触媒としては作用していて全く劣化しない。

○おそらく従来の触媒は水素被毒が一番問題になるところだと思うが、ルテニウムのように水素がくっついて剥がれないというところが酸水素化物だとなぜ水素被毒が抑制できるのか。

○陰山　それについては今、反応を調べていて、まだ完全な答えは出ていない。鉄の例も出したが、それぞれでちょっと違うという印象は持っている。例えば、ルテニウムに $H_2$ がついてきてしまうとまずいというのが水素被毒であるが、この物質の場合は、H があれば流れるので、水素が放出されることも可能と思っている。これ自体、金属をつけなくても触媒活性は若干ある。ただ、かなり下がる。まだちょっと基礎的なことは言えないが、少なくとも水素被毒をかなり防いでいるのは間違いない。

○酸窒化物のエレクトロニクスの話にも出てきたが、p ではなくて d 電子がかなり主役を演じられる。酸化物に対して新しい機能を生み出しているのはそのあたりか。バンドで言うと d 電子とかそういうところも含めて自由度が膨らんで……それが触媒とか超伝導とか、いろいろなところで。

○陰山　今まで酸窒化物は d 電子がないものだったので、いわゆるバンドギャップをいかに制御するかといったことが中心だったが、もし d 電子が入ればいろいろある。ただ「何が」と言われると、まだそれらしいことしか言えないが、例えば、窒素と酸素がレイヤーで並ぶことができれば、強誘電体としてはかなり有望だと思う。それにチャレンジしようとしている。先ほど言ったように電荷が違うので、カチオンも違う影響を受ける。そうすると、今まで教科書に書いていないような効果は出ていいかと思う。結晶構造もだが、電子構造の自由度も大きく変わる。ここでは 4 つ例を挙げたが、例えば、こういった形でより準位を変えられると、もともと相関がなかったものを強相関にすることもできるだろうし、いろいろ可能性はあると思う。

○例えば、NO は直接分解できないとか、難しいとか、あるいはメタンだとか活性化しにくいものがどのような相互作用をしてくれるものなのか、今までと違った活性化の仕方があるのかどうか、そういった特性についてはどのような知見か。

○陰山　CREST で一生懸命やっている。

○山内悠輔（物質・材料研究機構）
「無機メソ空間材料の合成と機能創発」

私はメソスケールの細孔を持っている材料（錯体ではなく無機固体で扱っており）を研究している。何か応用として特定のターゲットがあって研究しているわけではなく、いわゆるメソスコピックな空間材料全般を扱っている。現在、様々な多孔質材料があり、横軸に細孔直径、縦軸にその分布の頻度を表している図 1 を見るとご理解いただけると思う。ポーラスガラス、シリカゲル、活性炭とも、大変ブロードな分布を持っている。一方、ゼオライトとか多孔性錯体高分子（MOF、PCP などと呼ばれている。）は、非常にシャープな細孔径分布を持っていて、2 ナノメートル以下の孔を持っていることから microporous material（マイクロポーラスマテリアル）と言われている。

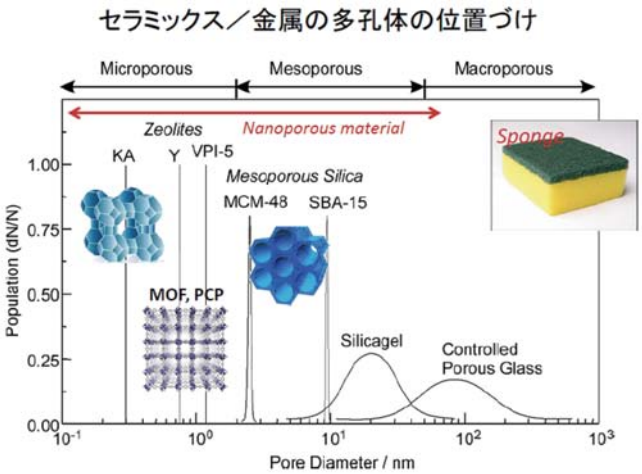



図 1

我々が特に注目しているのは、メソスコピックな領域である。2 から 50 ナノ、最近ではミクロのレベルから全体を扱うということで､ナノポーラスという言い方をしているが、シャープな分布を示すような材料を取り扱っている。

メソ多孔体の合成法は、図 2 のように全部で 3 通りに分けられる。まずは、MCM41。これは、モービルコーポレーションが 1992 年に発表したもので、界面活性剤を自己組織化して、それを無機種で覆って競争的な自己組織を通して細孔をつくるという方法。もう一つは、液晶テンプレート。いわゆる界面活性剤の自己組織化能を用いて、すでにメソ構造が形成しているリオトロピック液晶を作製し、蒸気なり液体から無機種を入れて固める direct templating（ダイレクトテンプレーティング）という方法である。3 番目の方法は、もともとメソポーラスの材料をつくった後に第 2 の組成を入れて、最後に元の鋳型からレプリカを得る方法で、固い鋳型を使った方法ということで、hard templating（ハードテンプレーティング）法と呼ばれているものである。

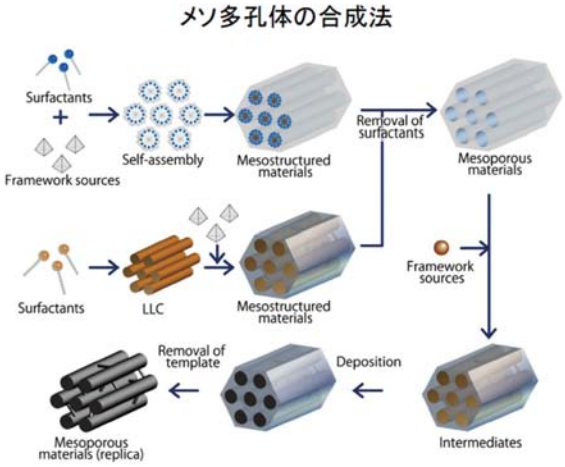



図 2

最近、我々は、これらの分野の歴史を俯瞰すべく、Bull. Chem. Soc. Jpn. に Review を書いた（Bull. Chem. Soc. Jpn. 88（2015）1171、https://www.jstage.jst.go.jp/article/bcsj/88/9/88_20150143/_pdf）（図 3）。1971 年には、US Patent でこのアイデアがすでに出ており、それから JST の国武先生 ERATO が 86 年あたりから 5 年間にわたり、自己組織化による多孔性物質、ラメラ構造体などの発表があった。これは、分子鋳型の構造を無機に転写していることで、先駆的な研究と言える。その後、1992 年のモービル社が MCM シリーズを発表。（早稲田大）黒田氏、（豊田中研）稲垣氏などは、層状ケイ酸塩を用いたルートで、多孔性物質の合成に成功している。最近では、様々なコンセプトが色々出てきており、シリカのみならず、カーボンだったりメタルだったり、様々な組成が現在に至るまで発表されてきた。

図 3

従来のメソ多孔体の研究は、主に骨格がシリカであるが、それを使ってどういうものが研究されてきたのか俯瞰すると、主に、メソポーラシリカの中に何か材料を担持して、触媒とするというものと、分離膜は、細孔径を調整することで目的となるサイズの分子だけをとるというものが挙げられる。こういう従来の研究は、元来、骨格の組成に存在する物性は使われてこなかったと言える。つまり、骨格の組成は何でもよく（あまり深いことを考える必要もなく)、細孔の大きさだったり、メソ空間を単に使っているだけだったりで、いわゆる骨格の有する固体物性に着目した研究があまりされていない。その理由の 1 つとして、骨格にはアモルファスのものが多いということがある。例えば、シリカとかアルミナ等は、いわゆるアモルファスの状態で原子がランダムに配列している。骨格の固体物性を使うというときには、やはり結晶化が必須になってくる（アモルファスのない完全結晶体が最終ゴール)。我々は、図 4 のように、この骨格を結晶化する、そして孔を保持させるというような材料の物質を研究している。金属、炭素系、いろいろあるが、主に金属についてその全体を眺めていきたいと思っている。

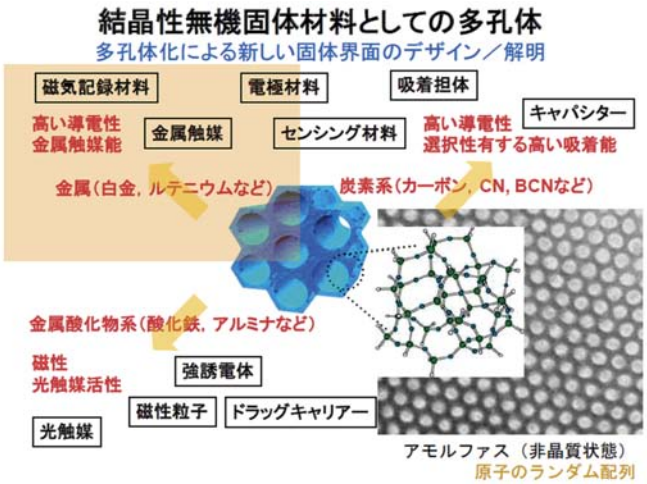



図 4

アモルファスを結晶化させる一番簡単な方法として焼成があるが、焼成するとこのアモルファスが結晶化して、骨格中で結晶成長が起こるため、元の細孔構造や配列が壊れる。我々は、熱的安定性の高い高分子ミセルという新しい鋳型を使い、この保持した鋳型が結晶化によるメソ構造の崩壊をくいとめてくれるというアプローチを提案した。結晶化後も、高分子ミセルのサイズに対応したきれいな細孔を持っていた。我々が使用している高分子ミセルというのは A、B、C のブロックからなるポリマーであり、これは自己組織化して水溶液中で、球状だったり棒状だったり、さらには 3 次元構造などへとディメンジョンを変えて構造をとる（図 5)。

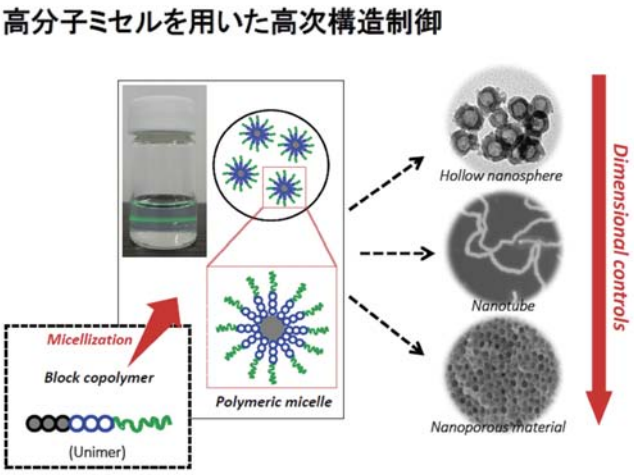



図 5

こういうコンセプトを展開すると各ブロックの組成を自由自在に変えることができ、目的に合った高分子ミセルを作製することができる。すなわち、ターゲットとなる無機種を効果的にミセルの周りに配位させることができる。例えば、PEO のユニットをシェルに持ったミセルでは、この EO グループというのは非常に有効である。例えば、金属塩を水に溶解すると金属のイオンなり、水が配位したアクアコンプレックスになる。その金属イオンに配位した水分子が、EO との水素結合によって効果的に溶解した金属イオンをこのミセルの周りに配位させることができる。SAXS などでも、しっかりとこのミセルの周りに金属イオンが配位していることが確認できている。この溶液に基板を入れて、電解メッキをすると金属イオンが析出する。金属イオンが析出するときには、このミセルが障害となって金属が成長するので、このミセルを取り除くと細孔の整ったきれいな材料ができる。この孔はミセルの大きさによって調整することができる。

細孔のサイズはコントロールできるが、重要なことは、電子線回折を数百平方ナノメートルの領域でとってみると、ほぼスポットが出てくる（若干アーク状ではあるが）。これは単結晶の金属の FCC 構造ということである。細孔があるのに FCC の単結晶とはどういうことなのか、というと、TEM の高分解像からも分かるように、原子配列に起因するフリンジが同じ方向に延びている。詳細にみると、完全な単結晶ではなく、やや歪みなどあるが、ほぼ単結晶と言って間違いないようなデータが出ている。すなわち、別の言い方をすると、単結晶の中に細孔が無数にあるというような状態である。

何が良いのかというと。通常のナノ粒子の合成だと熱的に安定な結晶面（例えば、111）が必ず出てくる。しかし、結晶の骨格を有するメソ空間をつくってあげると、細孔の曲面には非常におもしろい結晶構造が得られる。図 6 のような細孔 1 個の曲面の高分解電子顕微鏡像を見るとわかるが、キンクとステップが規則的に並ぶ。このようなキンク、ステップというのは通常ナノ粒子ではあまり得られない。なぜなら熱的に不安定だからである。けれども、触媒的にはアクティブだとという結論が得られれば面白い。こういうサイトを効果的に出すこと、そしてそれらをうまく使うことで、今までにない応用が実現する。

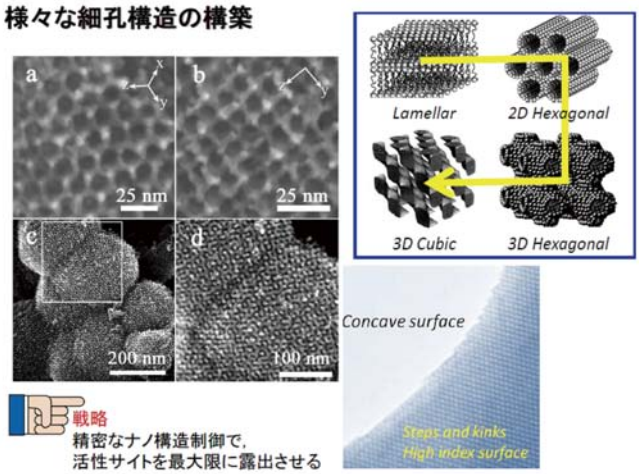



図 6

（私の専門は、無機材料合成であり、電気化学の専門ではないが）メタノール酸化とかORR を独自に調査してみた結果、1 ミリグラム当たりの活性を見てみると、開始電位も含めて電流値で判断すると、かなり活性があるように見える。1 ミリグラム当たりなので、当然表面積が大きい我々の材料（通常の白金担持カーボンに比べて数倍表面積があるため）、こういう結果が得られたのだという誤解があると思うが、これを白金の表面積で規格化しても、二倍三倍、今ではもっといい活性が出ている。いろいろ調べていくと、やはり規則的に出るステップが評価的に効いていることが分かってきた。

私の得意とする無機合成を駆使し、さらに複雑形状の構造にもっていくと非常に美しい共連続構造になる。もっと細孔の曲率を高くすれば高くするほど、これらのキンク、ステップがもっと密度高く出現する。そうなると、MCM41 型の蜂の巣状構造よりも、さらに活性が上がるというデータが出ており、こういうキンク、ステップを有効に使うことが、（表面積だけではない）＋α を生む。それはすなわち、結晶の物質を使って初めてできることでもある。

白金ルテニウム、白金コバルトなど合金触媒も、こういう浴槽の中に二種三種の違う金属イオンを溶存させることで、そしてそれを同時に析出させることで合成可能である。実際の電極触媒としての活性も大幅に向上する。我々の手法を使うとあらゆる金属の多孔化が達成できる。

先にはメタノール酸化を示したが、グルコースの酸化も同じようにうまくいくことがわかってきた。グルコースの酸化反応は、（血中の）グルコース分子を酸化させ、その反応に寄与した電流値で判断する。ポーラス構造にすると 1 μ M のグルコース濃度であっても、十分検出できるレベルになってきた。今では、少量の金属であっても最大の効果が出るということで、ポータブルのキャパシタや燃料電池の開発を行っている。例えば、マイクロチップの中に多孔性の触媒を埋め込めばデバイスができる。

熱的に強い鋳型を使うことで、骨格の結晶化の際に細孔を保持できる。ペロブスカイト型酸化物の一つであるチタン酸バリウムを例に話したい。この結晶のテトラゴナル相からキュービック相への相転移がキュリー点の温度となるわけだが、実はこの多孔性結晶体には歪みが存在しており、マッピングでストレスチェックをすると、かなりのストレスが細孔曲面にかかっている。それらの歪みを有効に使うと、800℃ぐらいまでキュリー点を持っ

ていける酸化物もできる。このようなゾルゲルのアプローチによる酸化物の作製も可能であるが、もともと結晶になっている無機構造体をビルディングブロックとして用いることができる。例えば、ナノシートだが、通常、ナノシートは沈積するとスタッキングしてしまい表面積は余り稼げない。我々のような安定な界面活性剤を使うと、こういうナノシートを構造単位とした多孔性物質も簡単にできる。

分野・コミュニティの国際的な動向だが、メソ多孔体（メソ構造体）の分野は、論文数で言うと指数関数的に上がっている。2015 年は既に世界で 3,000 報出ている。アジアの中では、特に中国・韓国・日本がほとんどの割合を占めている。最近の動向としては、中国・韓国・インドの研究者の多くは、MOF の方にいってしまっているので、今は昔から職人みたいにやっている人しか残っていない（という見方もできる）。しかし、依然として分野としては活発であり、国際会議も 2-3 年に 1 回開催されている。今まで、日本からも、私自身を含め、（早大）黒田氏、（豊田中研）稲垣氏、（阪大）山下氏などが、Plenary や Keynote といった講演をやってきた。JST のサポートにより、空間材料を扱った若手の会議も活発にやっている。トムソンが出した今年のノーベルプライズ（化学）の予想（これはあくまでもサイテーションから見た予想であるが）、米国から 2 名の研究者と韓国 KAIST から 1 名の研究者が選ばれており、彼らもこのメソ多孔体の分野を引っ張ってきた方々である。国内外を問わず化学系の学会を見ていると、MOF の方に移っている印象を受けるが、まだ日本化学会などではメソ多孔体に関する発表は 50 件以上、ゼオライト学会では全体の 30%ぐらいを占める分野となっている。依然として、まだ活発であると言える。

産業会におけるメソ多孔体の利用として、豊田通商株式会社は、株式会社アドマテックス及び太陽化学株式会社と共同で、多孔質･低誘電性新素材メソポーラスシリカ「商品名：アドマポーラス（Admaporous）」を開発し、2008 年 4 月より販売を開始している。シリカ、カーボンのメソ多孔体は、アルドリッチなどでも売り出している。DHC から出ている商品では消臭剤として使用されており、またデシカント空調システムにも使われ始めている。メソポーラスシリカの価格は、1 キロ 10 万円でまだちょっと高い感じもする。もちろんメソポーラスシリカ、カーボンは、従来よりもずっと簡単に大量合成できるようになっているが、さらなる低コスト化が課題と考える。吸着剤、触媒担体としての応用を考えると、表面積などが一番重要な要素である。その点からは、メソポーラス材料を使わなくてもシリカゲル、活性炭でも十分表面積があるのではないかという考え方がある。だからこそ、均一なサイズの細孔が規則正しく並んでいる意味を今後は追及したい。そのためには、とにかく骨格を結晶化することが大事だと思う。目指すは、単なる多結晶（微結晶の集合）ではない、完全結晶の骨格である。

今後の自分自身の課題を含めまとめると、鋳型合成の際の分子技術はやはり重要な要素である。ここでの分子技術というのは、各ブロックを設計し、それらをつなげ合わせて高分子を合成する技術のことを指す。目的となる無機種をミセル上に吸着するため、鋳型を予め設計合成する必要がある。用いる無機種は、なんでもいい。欲しいものを選べばいい。ナノ粒子、ナノシート、なんでもいい。そういう無機の最小構造単位とミセルとを効果的に相互作用させ集積化させなければいけない。最後に、アモルファス状態のものを結晶化させる（あるいは多結晶から単結晶にもっていく）場合には、焼結の技術が必要である。

雰囲気制御など、ここではセラミクスの技術が必要である。「これはおもしろい物性だな」といったときにはそれを解釈する必要があり、やはり物理化学（特に、固体化学のセンス）が必須であると思う。このように様々な分野の融合によって高度集積化に持っていく必要がある（図 7）。

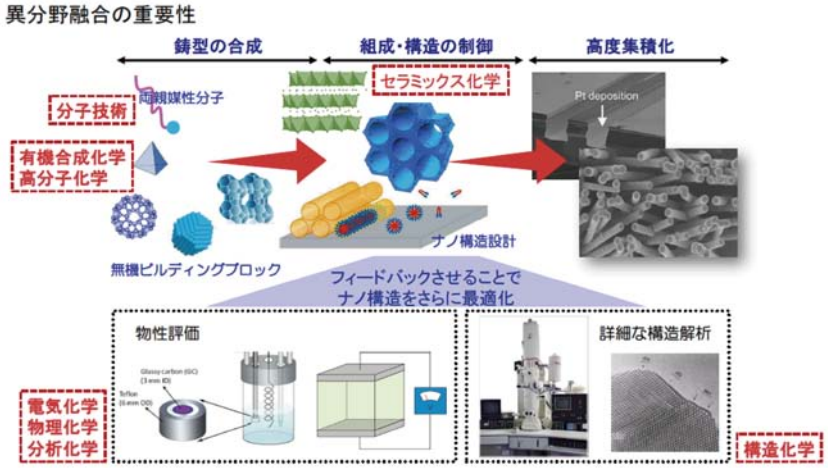



図 7

［質疑応答］

○我々の分野でも、やはり韓国、中国、アジアの論文が増えていて、よく論文数で比較されるが、日本の研究者人口はそう伸びない。中国、韓国の研究者、特に中国とかインドは研究者人口が伸びるから論文も増える。本当に使える論文で見ると、結局プレナリーをやったりとかインバイトで話すのは日本の先生だったりする。研究者の感覚から見て、メソポーラスの中で日本はどういう位置づけに変わってきているのか。

○山内　Yes or No である。要するに、本当に使えるとか（本当にインパクトのある研究）というのが必ず良いジャーナルに載るとは限らない。なので、単純に比較できない現実がある。JACS.Angew Chem.Nature 姉妹誌、Science などのトップジャーナルに限ってみると、日本はある程度いい貢献をしていると思う。量ではなく、質で貢献しているという意味である。その傾向は、欧米とほぼ傾向である。しかし、中国からの論文は数がすごいので、良いジャーナルに載っている論文の割合は中国全体の論文から見ると低いが、良いジャーナルに載っている論文数という意味では、そろそろ追いついてくる（もうすでに追いつかれているかもしれない）。

○キンク、ステップをいっぱい規則的につくれる。熱安定性はどうか。

○山内　結論から言うと、安定である。通常の考えでは、キンク、ステップというのは通常熱的安定性が乏しい。すぐ崩れる。電気化学的な方法で、その結晶面がどの割合で存在し、それが反応中どのように変わったかを見てみると、興味深いことにほとんど変わっていない。2 つ考え方がある。1 つは結晶度である。要するに、融点は全体の結晶度が上がれば上がってくる。だから、数ナノメートルのナノ粒子よりも融点上がる。2 番目の可能性としては、規則的に配列した細孔があるということで、局所的には少しステップが変わったりしているけれども、もともとあった細孔を保持させるためにはどこかし

らそれを別のキンク・ステップで補う必要がある。なので、平均で見たらそれぞれの結晶面の割合は変わない。

○そうするといろいろなアプリケーションが考えられるような気がするが、例えば、耐熱の領域というのはどれぐらいのレンジまであるか。
○山内　白金で言うと、通常ナノ粒子は 300℃ぐらいで凝集が起こる。我々の場合は、450℃まで完全に細孔は残っている。500℃にいってしまうと細孔がやや崩れ出す。

○重量当たりのキンクサイトの数を最大化する視点で見ても、こういう方法の方が微粒子をつくるよりも効率はいいか。
○山内　最近、ナノ粒子の研究の世界でも、すごくキンク・ステップがあるようなものができている。ただ、これらのナノ粒子でも熱的安定性を議論したものはあまりなく、多分すぐ壊れてしまってしまうのではないかと思っている。そういう意味では、単結晶＋細孔という我々のコンセプトは有効と考えている。キンク数は、ハチの巣状構造と比較して共連続構造にすると、理論上 2 倍以上増えることが試算できている。

○それが孔であることの必然性、すなわちブリージング方向というか、そういう方向に外部の熱的エネルギーを吸収できる可能性はあるか。例えば、CNT で言うブリージングみたいな感じの、そういう方向の緩和というのが。
○山内　その可能性はある。緩和があると思う。我々の場合は、多分オストワルトグロースのような粒子と粒子が一方向にくっつくものではないと思う。これは結晶（骨格）があって、その中に細孔があるので、多分、至る所で高温での結晶成長による動きを抑えられるのではないかと思っているが、それをどういう手法で確証していいかがわからない。シミュレーションをとりあえずやってみようと思っている。

○機械的な強度はどうか。どのぐらい強靭な膜ができるのか、薄さ、面積ではどのくらいまでか。
○山内　コントロールできる。普通のメッキ膜のつくり方でつくる。もちろん膜厚というのは、この電解の時間によってコントロールでき、数ナノメートルからミクロンの膜まで。ただ、触媒の先生方に聞くと、粉体が応用には良い言われる。還元剤をこの溶液の中に入れれば粒子ができる。いわゆる化学還元である。このように膜も粒子もどちらでもできる。

○折茂慎一（東北大学）
「高密度水素化物の材料科学」

我々は、多様な水素化物を合成し、その微細構造や表面構造、原子構造や電子構造などを解明する基盤研究を進めている（図 1）。例えば、電子構造の最適化により水素との反応性を高めた水素化物を設計・材料化することで、燃料電池用の新たな水素貯蔵材料を産学共同研究で実施中である。水素貯蔵だけでなく、電気化学反応やイオン伝導、マイクロ波吸収や中性子遮蔽などの機能性にも注目している。例えば、原子構造の最適化により内部のリチウムやナトリウムなどの高速イオン伝導性を実現することで、蓄電デバイスへの応用も目指している。

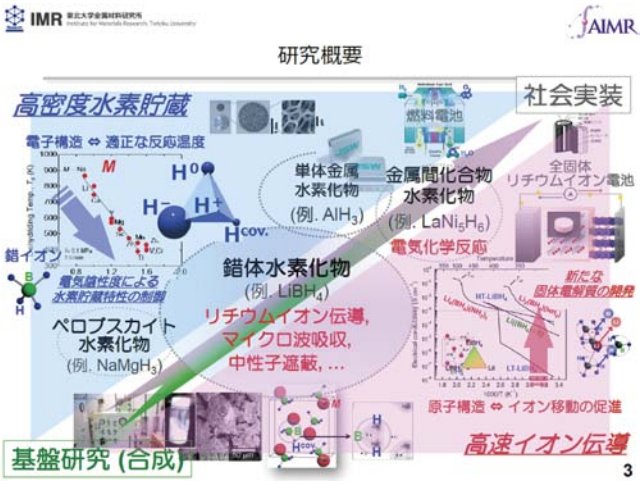



図 1

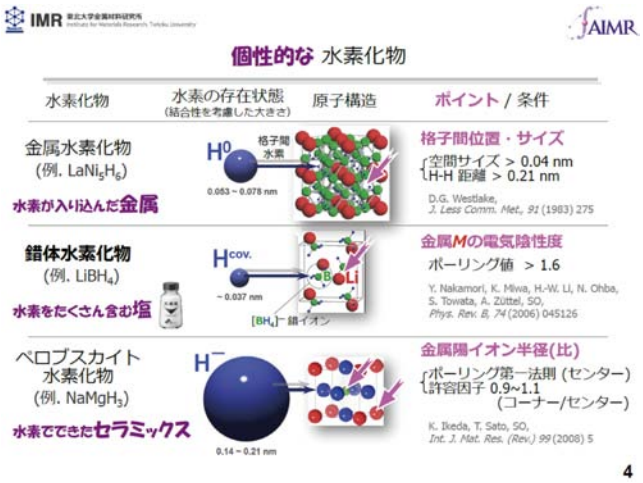



図 2

研究対象としての固体の水素化物は、多様な「個性」を持っている（図 2）。「ほぼ中性の水素が入り込んだ金属」としての金属水素化物、「（酸素イオンと同程度のサイズの水素イオン）$H^-$からできるセラミックス」として扱うことができるペロブスカイト型の水素化物、そして「水素をたくさん含む塩」のような錯体水素化物などである。錯体水素化物

中の水素は、ホウ素・アルミニウム・遷移金属などの最近接元素と共有結合的に安定化して新たな錯イオン（陰イオン）を形成する。これがリチウム・ナトリウム・マグネシウム・遷移金属の金属陽イオンと結合して安定化している。

材料群としての大きな広がりがあるだけでなく、極めて多彩なエネルギー機能があることも最近明らかになっている（図 3）。

一つ目は高密度水素貯蔵。安定な錯体水素化物であっても、加熱・分解に伴い、重量比で金属水素化物の場合の 3 ～ 10 倍にも達する多量の水素が放出される。この放出温度が、錯体水素化物に含まれる金属陽イオンの電気陰性度によって制御できること、また水素を放出した後の分解物を高温・高圧で水素化することで、もとの錯体水素化物に戻る（広い意味での可逆的を示す）こと、なども重要である。

図 3

二つ目はマイクロ波吸収。これにより内部加熱が進み、水素が迅速に放出される。

三つ目はリチウム高速イオン伝導。これはマイクロ波吸収の機構解明を進める中で発見した機能性である。これを拡張し、上述したように、原子構造の最適化により高速イオン伝導性を実現、新たな固体電解質として蓄電デバイスへの応用も目指している。東北大学・原子分子材料科学高等研究機構（AIMR）に日立・次世代革新電池研究部門も設置、錯体水素化物の原料供給や合成プロセスなども含めた社会実装に関する研究開発を広く展開中である。さらに、錯体水素化物を固体電解質として用いることで、究極の電池の一つとされる「リチウム - 硫黄電池」に関する原理実証にも成功した。錯体水素化物は、今後の蓄電デバイス開発におけるキーマテリアルであると考えている。

さらに、理論予測される「水素の超伝導」の観点でも、水素化物の物性・機能性の研究が非常に注目され始めている。

海外動向に関して、固体の水素化物での水素貯蔵技術に関しては、国際エネルギー機関での取り組みが 10 年以上続いており、また JST・CONCERT-JAPAN においても水素貯蔵材料の設計・利用に関する国際共同研究も展開している。また EU を中心に、水素貯蔵技術と蓄電技術の両面から水素化物研究を進めるプロジェクトも実施中である。米国・ボストンでの水素 - 金属系に関するゴードンリサーチ会議（2015 年 7 月）でも、主要な研

究領域の一つとして Transport Phenomena in Hydrides が設定された。上述した錯体水素化物における高速イオン伝導性の発見や蓄電デバイス実証といった我々の研究がこれらの研究領域を先導しているといえる。海外ではさらに、非常に高い超伝導転移温度（203K）を示す水素化物超伝導の研究が大きなトピックスとなっている。

国内動向に関して、今年は水素元年とされ、二次エネルギーとして水素を社会利用する機運が高まっている。水素を社会利用するためには今後も材料開発が必要であるが、その材料開発を支援するための「材料中の水素にかかわる解析技術の高度化」も重要である。産業界からのこのような要望を受け、日本学術振興会・産学協力研究委員会の制度を用いた「材料中の水素機能解析技術委員会（委員長 折茂）」が今年度から設置された。これまでの水素解析技術の優位性・課題を明確化し、さらに複数の計測技術や計算材料科学との融合によって新たな解析技術を提案・実証することで、材料開発の阻害要因を可能な限りのオールジャパン体制で克服することが、この委員会の趣旨である（図 4）。現在、産業界（鉄鋼・素材・分析・家電・エネルギー関連企業）と学界との連携を目指しておよそ 50 名（機関）の研究者・技術者の方々が活動をしている。

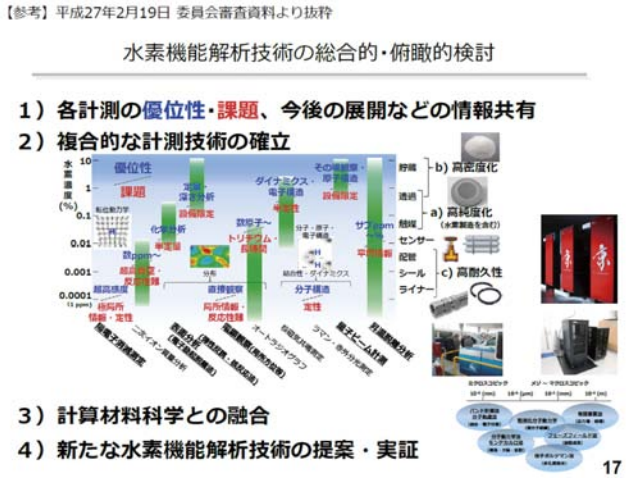



図 4

さらに日本金属学会でも「水素化物にかかわる次世代学術・応用展開研究会（代表世話人 折茂）」を組織、学界を中心として水素化物における革新機能の探求などを目指して現在 70 名程度で活動を進めている。

**［質疑応答］**

○安定性の議論で、ボロハイの中間体ができないほうがいいということだが、方法論として、どうやったらできないで済むか。

○折茂　重要なポイント。添加物により B-H クラスターを含む中間体の生成を抑制する技術、例えば、マグネシウムの添加により、B-H クラスターでなく、層状化合物 $MgB_2$ を生成させるなどがある。

○カーボンとサルファを使ったリチウムイオン電池の、戻ってきたときにイオンがスプリットするのではないかという話であるが、安定性という意味ではどうか。1,400 出る

というのは、どれぐらいサイクル特性が安定なのか。

○折茂　対外的にオープンにしているのは 20 サイクルであるが、数十サイクルは問題なさそうである。界面安定化のためにサルファとカーボンを如何に均質に混ぜるかという、エンジニアリングの観点もポイントである。

○エネルギー密度が大きいのはリチウムサルファ、リチウムボロンハイドライドを固体電解質で使おうと。それは温度的には安定か。

○折茂　これ自体の分解温度は 500 ～ 550K なので、固体電解質として使用する温度域では安定である。ただ湿度に弱いのでドライエアが必要である。

○湿度について、リチウム電池はみんなそういう宿命である。あと、リチウムサルファ、サルファとの界面が気になる。それは、そこにリチウムがトラップされる、あるいは欠乏する、そういうことなくリチウムはリチウムメタルとサルファとの間をフリーに行き来できるか。

○折茂　界面抵抗はある程度大きいが、熱処理をすると界面抵抗が下がる。界面では錯体水素化物が一部分解して安定な B-H クラスターのようなものができる。B-H クラスターが生成してもイオン伝導性が高いのでうまく利用できる。

○出力はどんな感じか。

○折茂　正確には測定していないが、現状では多くの場合 0.05℃（20 時間）での比較的ゆっくりとした反応である。おそらく結晶内でのリチウム伝導性が律速ではなく、界面反応律速であろう。

○超伝導は同位体効果があるということは BCS。BCS で 200℃もいくか。同位体が効いているということはフォノンが介在するということか。

○ BCS ではない。ミーンフィールドの範囲ではなくて、強結合フォノン超伝導である。ポテンシャルというのはフォノンという意味では。

○フォノンの効き方にもいろいろある。ヤーンテラーとか。

○そうですね。BCS でいっているときには、超伝導の凝縮体のサイズが格子よりずっと大きいところにあるので、そうではないということでしょう。

○折茂　おそらく水素の超伝導だけど、何が超伝導を担っているかというのはまだわからない。（＊当時の理解）

○これは物性業界でもよく話題になっている。

○我々、プロトンとしての水素は非常に理解しやすいが、マイナスイオンとしての水素は何となくなじみがなくて、それをリガンドとした錯体というのがやはりかなり普通のリガンドとは違った性質を持つだろうというのは感じるが、もう少し教えてほしい。

○折茂　水素が周りのエレメントと共有結合的に安定化している。金属（イオン）側からのチャージトランスファーによって安定化しているので、金属の電気陰性度を変えることによって、この錯イオンの安定性、すなわち水素化物全体の安定性を制御できる。

○その場合は必ずしもイオンとしての水素じゃない。共有結合している。

○折茂　かなりバウンドされて共有結合に近い状態でいる。一方で、フリーな $H^-$ に近い状態もある。例えば、バリウム水酸化物。膜にすると高速 $H^-$ 伝導をすることも報告されている。

○物理学者に何か貢献ができるか。
○折茂　「水素の検出」の観点で、現状の技術を超える方法があれば。例えば、表面水素の検出で核反応とか弾性反跳分析があるがまだ研究開発途上である。陽電子を打ちこんで材料内部の欠陥を検出する陽電子消滅測定も、今は欠陥濃度だけがわかるが、さらにその欠陥の周りの化学種まで評価する試みも進められている。それはまさに「物理」で、そういった水素の検出の観点で物理（学者）への、産業界からの期待感というのは非常に大きい。

○かなり昔の燃料電池の論文には、$MgH_2$ は非常にエネルギーの密度が高いから良いという説があったが、水素を抜いたり入れたりするのが難しいので着目されなくなったということが書いてあった。先ほどの図でイオンの大きさが描いてあったが、そのことが関連しているか。
○折茂　$MgH_2$ でもできるが、そのときはほぼ Mg2+ と $H^-$ に近い状態だと言われていて、イオニックな結合であり安定なので、300℃ぐらいまで加熱しないと分解して水素が取り出せない。ただ、海外のグループでは 300℃付近の温度でヒートストレージとして、このような安定な水素化物も利用している。

○例えば、電子という物理のエレクトロニクスの世界での理論は、非常に有用性があるが、チャージの担い手が電子なのか、それともイオン伝導なのかは絶えず議論になっていた。それに加えて、水素というポリカチオンではポリアニオンとちょうど電池の間ぐらいのものというのは、また挙動が不明確な点もいろいろあったという経験から、そういう電荷の担い手といったものが何なのかと。それは、こういうエネルギーデバイスにもほかのデバイスにも共通している課題だと感じたことが多々あったので、そういったところをぜひ皆様の英知で深掘りしていただけたらと思う。水素は、実は本当にわかっているようで全然わかっていない。例えば、水素はニュートラルなのか、アニオンなのか、カチオンなのかという部分において、電子のスピンの概念が核のスピンに応用できるかというと、そういったところのロジックすらよくわからない。ちょっとした同じ概念、多体の概念だったとしても、全く頼るべき相手がわからなくなってしまったところで、意外とそこが実は産業の最後を持ち上げるときの障壁となったり、意外と水素というのは有用性であって、また、一方で悪さをするという代表的な物質と感じているところがあったが、観測もできないというところからすると、非常に厄介という印象もあったりする。
　そういったところに一本、串を刺したような形でプロジェクトがあると有益になるのではないか。
○折茂　水素と水素化物の科学を体系的に取り扱い、学術・産業両面に貢献するプロジェクトを、ぜひ立ち上げたい。

○宇田哲也（京都大学）
「レアメタルの新製錬法確立への挑戦」

私は資源・素材学会が主な活動の場であるが、「セイレン」という漢字は「製錬」と「精錬」とある。「製錬」は鉱石からつくるときに用いている。一方、粗金属を得ていてそれをスリーナインとかフォーナインとかもっとアップグレードするときには、リファイニングといった意味で「精錬」を使っている。製錬というのは、元素をそれぞれの 2 つの固相もしくは液相、2 相に分けることである（図 1）。

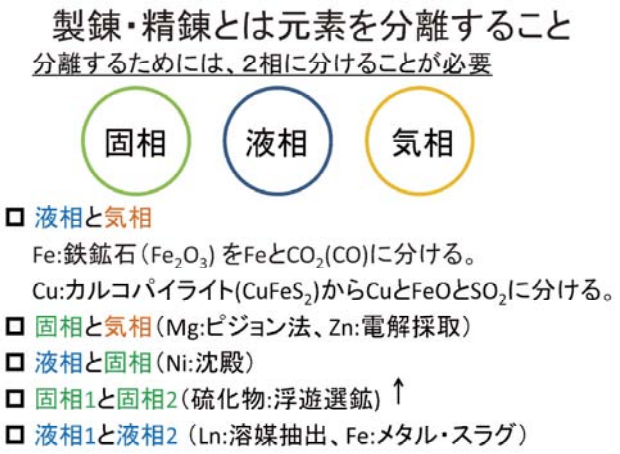



図 1

例えば、鉄は、鉄鉱石を持ってきて鉄―液相と $CO_2$ もしくは CO ―気相に分ける。銅はカルコパイライト、$CuFeS_2$ から Cu は液相、FeO は液相、$SO_2$ は気相、このように分ける。マグネシウムはピジョン法で気相と固相に、亜鉛は電解採取が半分ぐらいでつくられているが、その場合には酸素と固相、ニッケルも同様で液相と固相。固相と固相もある。液相と液相、混じり合わない液相同士に分けるのが溶媒抽出という方法で、液液抽出とも呼ばれる。例えば、これは灯油と水を二相分離させておいて、灯油の中に希土類を抽出するような抽出剤を入れておいて、希土類だけをこっちに持っていく。そのようなことをやって分離していくのが希土類の溶媒抽出である。これは今現在のところ、工業的に、コスト的にペイできる唯一の分離方法だと考えられている。

15 ～ 16 年前、希土類を分離するのは難しいと言われていたので、新しい分離方法の研究をしていた。学生のときに気づいたのは、希土類には 2 価と 3 価がある。普通は 3 価である。2 価と 3 価は蒸気圧が違うことに気がついた。片方の希土類を 2 価にして片方の希土類を 3 価にしたら、蒸気圧が 10 倍から 100 倍違うから、蒸留で固相と気相に分けることができる。例えば、アルミを還元剤として用いると、サマリウムは 2 価になってネオジムはアルミでも還元されずに 3 価のままとどまることが計算されている。そうすると、サマリウムとネオジムの混合物があった場合に、アルミを還元剤にして還元した後に蒸留すれば、2 価と 3 価に分けることができる。それを証明した実験では、サマリウムが 90%、ネオジムが 98%、そのような分離に使用することができる。サマリウムとネオジムは、サマリウムを主体とした磁石とネオジムを主体とした磁石があるので、それを効率

よく分ける方法にも利用できる。

白金と同様に海水中での半永久的な耐食性を有して、しかも超々ジュラルミンをしのぐ比強度を持ち、しかも軽くて強い金属、チタンはステンレス等が錆びる環境でも全く錆びないという特徴を持っている。羽田の新しい D 滑走路は、多摩川にかかっている。ここを埋め立ててしまうと多摩川の流れが妨げられるので、中が空洞になっている。そこのところで金属で覆っているが、ここに錆びないチタンが使われている。瀬戸大橋は錆びる鉄でできていて、ペンキを塗って錆びないようにしている。ペンキは長期間もたないので、毎年 7 億円分（人件費も込み）使用して、ペンキを塗って海水から防食している。全部塗って、また最初から塗り直すということを延々繰り返している。チタンは全く錆びないので、このようなペンキを塗り難い所などに利用すると、腐食による $CO_2$ の排出等を抑制できるのではないかと考えている。あと、チタンは軽くて強い。これは自動車の 1 キロ走行における $CO_2$ 排出量だが、ハイブリッドにすると違うラインに乗ってくるが、結局は車の重さが燃費、$CO_2$ 排出量を決めている。軽い車をつくればつくるほど燃費はよくなってきて、$CO_2$ の排出量が削減される。今のところ飛行機等にはチタンが、15％程度、重量で使われているが、これが自動車や電車、船舶へ利用できないか、そのように利用が進めばいいと思いチタンの研究を行っている。

チタンは鉱物としては豊富にある。例えば、ホームセンターへ行って白いペンキを買うと、そのペンキの 25％は酸化チタンである。鉱物としては非常に廉価な元素であるが、金属にすると非常に高くなる。チタンの製錬法は、酸化チタンを四塩化チタンに変換し、それをマグネシウムに還元してチタンを得るが、バッチ式の容器で行われている。10 トンぐらいのチタンが入るバッチの中でこの還元反応を起こし、チタンを取り出して、それを粉砕する方法で行われているが、1 つのバッチにつき大体 1 回 10 日くらいかかる。チタンというのは室温まで持ってこないと酸素と反応してしまうので、冷えるのを待つという意味合いもあるが、この反応が非常に強い発熱反応なので、ゆっくりと反応させなければいけないということもあって、10 日かかる。10 日かけてできたものを室温まで冷やし、固まりを取り出してクラッシャーで数センチに粉砕したものを、スポンジチタンという。このようなスポンジチタンをもう一度溶かして、そしてインゴットにしてチタンの箔だとか棒などをつくっていく（図 2、3）。

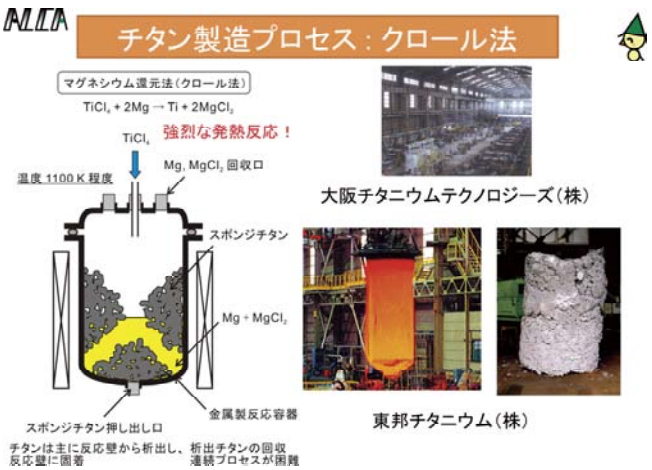



図 2

図 3

それに対して私たちは ALCA のプロジェクトで、このような大きなチタンの固まりをハンドリングしなくていい、冷えるのを待たなくていいというプロセスを提案している。具体的には、現行のチタンの製造法と同じように四塩化チタンをつくっておいて、それからマグネシウムで還元したチタンを得る手法であるが、新しい特徴として、ビスマスというのは融点が 270℃と非常に低くて、チタンをたくさん溶かすことがわかっており、これにチタンを溶かし高温から、鉄鋼製錬のように外に出しておいて、それから偏析、温度を少し冷やすとチタンは軽いから上に浮いてくることを利用するものである。チタンのこういう成分を蒸留に持っていくというプロセスを提案している（図 4）。

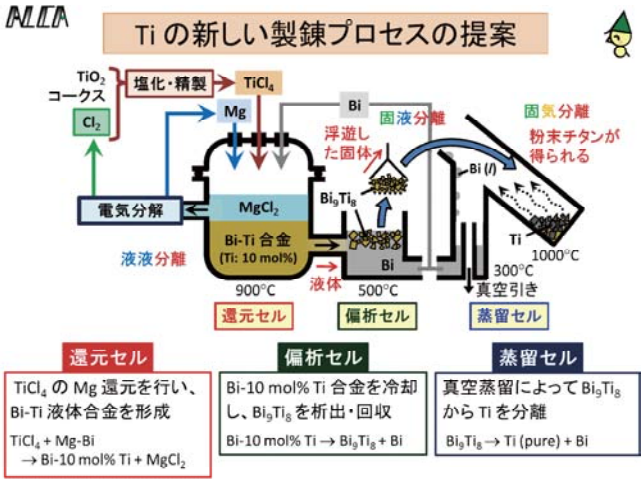



図 4

この手法で濃度 33%程度のチタンができている。これを真空蒸留すると、このような形のものが浮いてくる。それを回収して真空蒸留するとチタン粉末が得られる。チタン濃度は 99.9%で、ほぼ純チタンと考えることができ、これをインゴット溶解するとチタンの融点は 1,668℃と非常に高く、このときのビスマス濃度は 200ppm までできるので、新しいチタン製錬をつくれるのではないかと考えている。エネルギーも既存の方法に比べて 20%削減できるのではないかと考えている。

もう一度強調したいのは、製錬というのは二相に分離することで、分離で使う考え方は、分離させない方法や反応させない方法を考えるときにも使える。今は A と B が 1 つの相にあって、それをそれぞれの相に分離させようと一生懸命頑張っている。分離できなかったものは製錬失敗であるが、逆の見方をすると、AB と混ざっているものが分離できなかったら、いいこともあるのではないかと考えられる。例えば、プロトン伝導体 $CsH_2PO_4$ がある。これは2003年の話であるが、これが非常にいいプロトン伝導体だと主張する先生と、そうでない先生がいた。学説としては、この物質は温度を上げると伝導度が上がるが、このような高い伝導度はこの物質が分解して、その結果、液体が出て伝導度が上がっているという先生と、そうではなくて、相変態があり、そこが超プロトン伝導相―スーパープロトニックフェーズという―になっていると主張する先生がいた。2003 年の実験結果では、どうも 1,000 万気圧のアンビルの中では脱水分解はしないという話で、相変態だけが起こることが知られていた。それで、さきほどの製錬の分解しない考え方で、要はこれが分解しないということは脱水分解を抑えるということだという仮定を立てると、このときの平衡水蒸気分圧を求めればいいことになり、そして、その平衡水蒸気分圧が 1,000 万気圧必要かどうかを求めればいいということになる。要は、右に進めば分離だけれども、左にとどまれば安定、その境目が平衡水蒸気分圧だと。これのギブスエネルギーは報告されていないが、エントロピーはこれまでの経験上、脱水分解のときには氷の昇華のエントロピーと大体一緒だろうと考えている。そのような見当がつくと、1,000 万気圧必要ではなくて 6 気圧ぐらいでいいといったことがわかり、どれぐらいの水蒸気で分解するか実験してみると、0.14 程度であった。要は、雰囲気を 0.14 以上に保っておけば、分解しないということである。そうすると新しい燃料電池もつくることができて、電流を引くこともでき、パワーも 60 ミリワットぐらい出すことができて、新しいタイプの燃料電池を提唱することができた。

あとは、反応させない方法を考えるときにも使える。A と B が AB になってほしくないときもある。そういうときも同じ戦術で考えることができる。今、私の研究室でよく扱っているのは、プロトン伝導体、バリウムジルコネイト、ペロブスカイトの構造物であるが、これとニッケルを反応させたくない。反応させるとニッケルが拡散して、よくないのである。反応させたくないなら NiO の活量、ケミカルポテンシャルを下げればいいではないかと考えた。そうすると、バリウムジルコネイトは、白色を保つようなことができる。NiO の活量を下げるために、酸素とニッケルの両方の活量を下げるということを考えた。そして、この酸素分圧を $10^{-27}$ 程度にまで下げてみると（これはチタンを共存させることによって達成できるが）、反応しないものをつくることができる。このように、製錬学で養われたノウハウ、学問が、機能性材料の合成、活用でも生きてくるのである。

私は 12 年前にアメリカに日本の大学を辞めて行ったが、ドクターは製錬だったので製錬の考え方しか知らなかった。それで、偶然にも手紙を出したカルテックの燃料電池の先生が雇ってくれたが、そのときに、十分やってこられたのは、製錬学できちっとした学問を教えてくれたからである。なので、若い人にもいつも言っている。古くてもロジックが確立された学問は、現代の最先端の機能性材料の研究でも非常に大事である、と。

エアコンの消費電力の話で、1995 年から 2008 年に 40%ぐらい電力が削減された。これができたのは高性能希土類磁石が発見されたからである。3 年ほど前にこれを発見した

佐川先生が日本国際賞を受賞されたときの受賞理由であるが、従来の誘導モーターに比べて小型軽量で高い効率が得られることから、エアコン、冷蔵庫、洗濯機、掃除機、エレベーターなどに応用されて、省エネルギーに貢献している。そのようなことを佐川先生はマテリアルでイノベーションを起こしたが、希土類磁石が普及するためには、プロセス側と一体となった研究が必要で、そのためには効率的な希土類の分離とか環境・工員負荷の小さい希土類金属への還元方法、ディスプロシウムの効率的な分散方法、廃棄磁石からの希土類リサイクル方法などのプロセス開発が求められている。そのようにして、マテリアルとプロセスイノベーションはリンクしていく。

新しい製錬学の使命としては、プロセスイノベーションに立脚したマテリアルもしくはソーシャルイノベーションを起こすことである。従来高価であった物質の廉価なエスケープ製造ルートの提案、もしくは従来どうしてもできなかったもの、そういうものができたらいいなと思われていてもできなかったものの合成をプロセスイノベーションで解決したい。例えば、チタンを私たちがやっているようなプロセスで高級ステンレス並みの値段で提供できるようになったら、世の中から錆びがなくなる。それはちょっと言い過ぎかもしれないが、防食もできるようになるし、車にチタンが普及するようになってくると燃費ももっとよくなる。これは今まで日本がやってきたことでもあるが、環境負荷の小さい製錬プロセスの開発で、これからも世界をリードできたらと思っている。希土類金属の製造では、非常に劣悪な労働環境の中で希土類金属が中国でつくられているが、それでは長く続かない。それに対して、希土類金属をもう少し工員の負荷が小さいところでつくれないかなと思う。あとは、教育。確固たるロジックによって自分で考えることのできる人材の教育。SF や TF を見破る人材の必要性というのは強く感じる。

学会の声だが、どのようなことがイノベーションだと思うか聞いてみた。ロジウムの回収技術というのは難しいらしい。全てのものをとった後の残りがロジウムらしいので、ロジウムだけを回収できる方法があればいいといっていた。あとは、アルミ製錬残渣にはたくさんのガリウム、スカンジウムが含まれているが、それを効率よく回収する技術がないこと。また、最強の還元剤であるカルシウムの廉価な製造法を確立すること。チタンも、酸化チタンをそのままカルシウムと混合すると還元してチタンをつくることができるが、最強の還元剤であるがゆえに、カルシウムをつくるのは大変難しい。それを安価に製造できる方法があればすばらしいという意見もあった。

また、製錬研究と第一原理計算の融合の加速的な促進を行いたいと思っている。実は、製錬の研究をやっていると、マクロな熱力で説明できないことは多い。でも実際は、原子レベルで考えれば熱力学で説明できるはずと思うことが多い。例えば、室温の水溶液中ではわずかな不純物で反応が止まったり、加速したりすることがよく見られる。水分子の大きさになっても溶液の中を見られたらと思うが、今までの製錬学はそこまで行っていない。例えば、気相において、どういう化学種の分子が飛んでいるのかを、1,000℃、1,500℃程度で観察したいが、それがなかなかできない。でも、第一原理計算だったら、これはある程度の精度でできるのではないか。そのようにして予想できるようになってくると、気相をどのようにして考えるかがわかってくる。あとは、初期核生成の理論は、現実はほとんどが現象論であって、後づけ論である。それも計算と融合して理解していけたらと思っている。例えば、これは元素戦略プロジェクトでやっていた話であるが、化学ポテンシャルに立脚した多元系の機能性材料の精密制御というタイトルで研究をしていた。その中で計

算グループと連携したのは、図 5 のようなリン酸塩の結晶中をプロトンがどう移動していくかを計算してもらって、それで私たちの実験と比較することである。彼らの計算結果からは、c 軸が優先的に連動すると。そうしたら c 軸に向いた材料をつくればいいことになる。実際、これは c 軸に向いた単結晶ですけれども、確かに伝導度がよくて、これは c 軸に配向した膜をつくって、そして従来比で 13 倍の伝導度を達成できた。

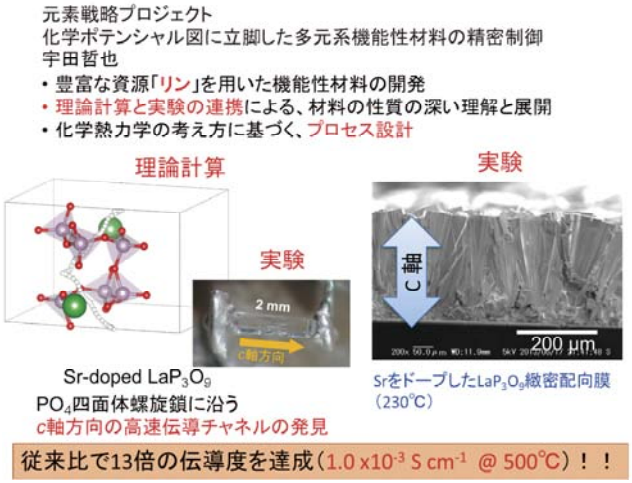



図 5

**[質疑応答]**

○チタンの錆びないというのは大変魅力的な話だが、例えば、高品質のステンレスと比べて価格差はどれぐらいあって、どのぐらい下げればいいか。半分なのか、10 倍なのか。

○宇田　10 倍はいかない、数倍だと思う。ステンレスより少々高くても、ステンレスと比べて高性能であれば売れるのではないかと思っている。

○つくった後の加工性みたいなものが悪くなってプロセスが全然変わってしまうことはあるか。

○宇田　そこら辺も含めて、値段を下げていく。私は製錬のところ、金属にするまでで、次に加工しやすいような形状、例えば、今回、粉末で出るというのが一つの魅力的なところで、粉末でそのまま成型できないかなといったところをやっている。

○溶液の中のプロセス。第一原理計算をそのまま適用すれば何とかなるものなのか、あるいは新しい考え方や手法を導入しないといけないのか。

○宇田　気体のほうは今までの延長線上でいけると思う。固体の固／液界面といった話は第一原理の計算屋さんは余りやりたがらないところで、そこのところはモデルをどのようにしてつくっていくかといった汎用的な考え方でやっていかなければいけない。

○ということは、第一原理計算だけではなくて、何か固／液の界面のところのモデル的なものを入れて、両者を結合させてやるようなことなのか。

○宇田　そのとおり。実験と二人三脚みたいなところがあると思う。それでフィードバックしながらやっていけたらと思っている。計算が出してきた結果に対し、こっちがこうこうこうであなたの言うとおりにはなりませんよと言うと、計算の人たちはまた違う結果を出してくる。そのようにしてキャッチボールした結果、生まれた成果がこれで、結

局のところ、計算だけで最後まで物が発見できるかというとそうではない。例えば、2週間に１回ぐらいミーティングするような感じの濃密な接触を持ってやればうまくいく。

○製錬のフィールドの海外と日本のベンチマークは今どんな状況になっているか。
○宇田　アメリカでは製錬学は一旦なくなった。それが資源戦略みたいな話でまた少し盛り上がっているが、日本の製錬学はトップクラス、圧倒的にリードしている。

○製錬では、エネルギーをたくさん投入する不合理なところもたくさんあるのではないかと思うが、そういったところでいろいろな計算などしながら解決を図っていける、そういうポテンシャルがあると考えていいか。
○宇田　製錬で言うと低品位な熱というのが、今まで積極的に利用されていないところがあり、例えば、300℃以下の熱をうまく利用できるようなことを考えていくことが必要だと思う。

○杉本　渉（信州大学）
「導電性ナノシートの電気化学応用」

酸化物ナノシートの最大の特徴はサイトエンジニアリングのところで、組成を自由に制御できることである。最初の組成物はセラミクスなので、高温プロセス（エネルギー的には不利であるが）、微量な元素を分散させたり、あるいは固めたりすることができる。もう一つは、基本的に全てが表面ということである。酸化ルテニウムナノシートの例を出しているが、八面体 1 つ分の厚みである。当然八面体 1 個のクラスターをつくろうとすると極めて不安定で、こうのようなものだと 1 枚のもので横方向へのエネルギーの安定性が出るので、表面自由エネルギーが高いところは利用しながら材料として扱えるという、マニピュレーションのしやすさがナノシートの大きな特徴である（図 1）。

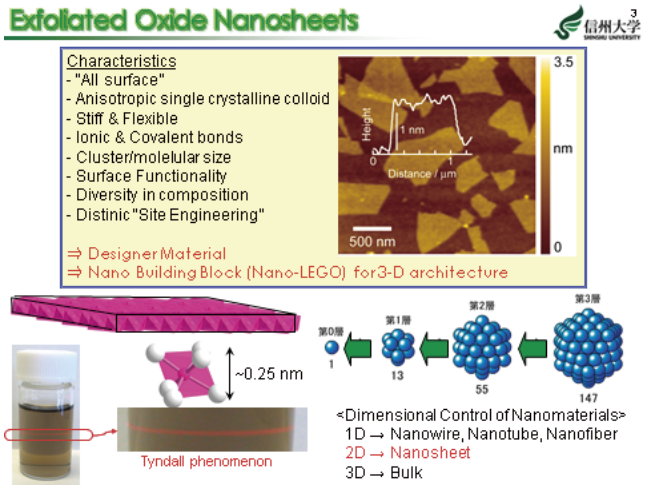



図 1

私どもでやっているのは電気化学応用なので、電気が流れないナノシートにはほとんど興味がない。はじめた当時は、電気が流れるナノシートは酸化マンガンしかなかった。あるアプリケーションを考えたときに、どういう物性を化学的安定性も含めて考えて、結局レパートリーの中から、ないものはつくっていくことになる。この辺が、材料屋さんが登場するところである。現状では、酸化ルテニウムのナノシート 2 種類と酸化イリジウムのナノシート 1 種類、あとはそれを組み合わせた多くのものがあるが、大もとになるのは貴金属酸化物のナノシートである。元素戦略的にはアウトな材料だが、利用する量としては非常に微量なので、アプリケーションに向けてやっている。なぜ酸化ルテニウム、酸化イリジウムなのかというと、これは酸化物の中でメタリックな導電性を常温・常圧で示す数少ないものである。なぜ電気が流れるのかというと、酸化チタンのルチルと同じ構造をとり、$VO_2$ のルチル相と同じように、金属間結合が非常に短いので金属間結合の電子の雲ができて、電気伝導性が生まれるのである。物性以外に、化学的にも耐酸性、耐アルカリ性があるということで、多くのアプリケーションに利用されている。古くは、電解工業の世界で酸化ルテニウム電極あるいは酸化イリジウム電極はガス発生電極として、工場現場で 10 年から 15 年の安定性を持つ非常に安定した材料である。今までボトム電極とか光触媒の助触媒のようなものはあったが、最近では電気化学応用のメインプレーヤーと

して登場しつつある。

NIMS の佐々木先生が開発した酸化チタンのナノシートをつくる方法を酸化ルテニウムに適用してみた。キーポイントとなるのは、酸化ルテニウムを層状でイオン交換性をもつ化合物につくれたかどうかである。当時はこういった化合物は世の中に存在しなかった。最終的には単結晶のナノシートが得られた。これに電気が流れるという証明であるが、AFM で単一ナノシートの抵抗を測った。私の知る限りでは、グラフェンも含めて単一ナノシートの抵抗をこのような単純な方法で測っている唯一の例である。グラフェンの場合は、例えば、基板の上に展開して、その上に端子をつくるようなやり方をしているが、一つ一つねらってつくるやり方だと、AFM のプローブを使うしかない。シート抵抗は、キロオームオーダなので、数字を見ると随分と抵抗が高いなと思うかもしれないが、これはシート抵抗なので抵抗率に換算するとメタリックな領域になる。こういう電子が流れるシート状の物質は、私どもがやっているエネルギー応用以外にも幾つかあるのではないかと期待している。グラフェンとのベンチマークというのは物の値段が全く違うのであまり意味がないが、物性として、少なくともこういうものがつくれるという意味では、この酸化ルテニウムナノシートは期待できる。例えば、ある還元したケミカルグラフェンのつくり方をしたときの、センチメートル当たりの伝導度を見ると、グラフェンの大体 10 から 100 倍抵抗率が低い。これは、もともと酸化ルテニウム自身の抵抗率が低いためである。1 枚当たりの抵抗という形で比較すると、やはりグラフェンに比べても酸化ルテニウムは非常に抵抗率が低いことがわかる。

いわゆる透明電極のような使い道もある。グラフェンとか ITO などが使えないような過酷な環境、酸･アルカリであるとか、そういったところで使えるという意味で興味を持っていただいている。評価は、横軸に抵抗をとり透過率のグラフとそれを処理したものの値を使い、いわゆるフィギュア・オブ・メリットを用いている。交流の伝導度と直流の伝導度の比較をして、物理的につくった CVD グラフェンなどは非常に性能がよい。ケミカルグラフェンに比べると私どものものは、1 桁ぐらい抵抗が低いところで同じ透過率をつくり出せる。

酸化ルテニウムナノシートのキャパシタ応用だが、これは先ほど示した 4 価のルテニウムからなる酸化物ナノシートと違うやり方で合成し、この材料の場合は 3 価と 4 価のルテニウムが少し混じったナノシートをつくっている（図 2)。この面積でどのぐらい電気を表面にためられるかという指標になる電気化学測定をしている。条件としては、面積の変化を 10 万サイクル回し、硫酸中で測定している。この結果から、例えば、リチウムイオン電池はスマホですと 2 年から 3 年しかもたない。これは毎日充電すると 1,000 サイクルでリチウムイオン電池がだめになるので、1 万サイクルになれば当然 10 年もつスマホができる。10 万サイクルだと 100 年もつスマホができる。このように非常に安定に、なおかつ 500 ミリボルト／秒だから 1 周するのに 2 秒。つまりこれは充電サイクルが 2 秒で終わることが求められる高性能なデバイスに使われる。

酸化ルテニウムに限らず酸化物ナノシートは、溶液中に分散して得られるので、いろいろなケミカルな処理が可能である。

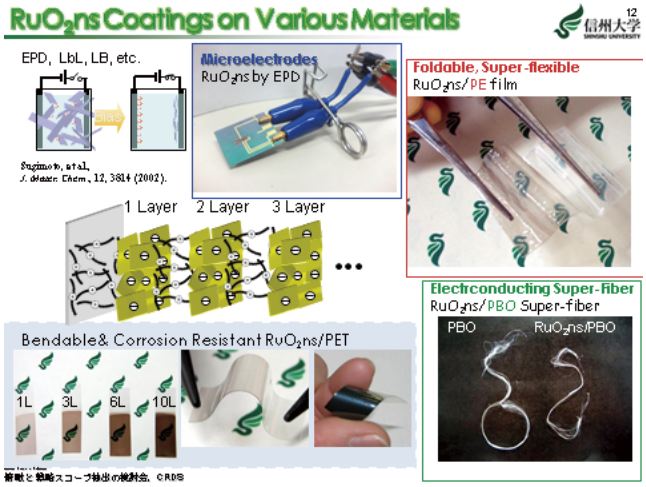



図 2

例えば、電気泳動法を使ってミリメーターサイズの電極に選択的に電析することでマイクロスーパーキャパシタができる。アメリカでは、スマートダストや気象関係であるとか、あるいは小さな虫につけてその虫がどこに飛んでいくのかをモニターするのに小型、軽量で大容量なものが必要だということで、特に米軍を中心に開発が進められている。あるいは、どこの実験室にもあるようなビニール袋の表面にコーティングするとどんなプラスチックでも簡単にスーパーキャパシタになる。例えば、これは PBO ファイバーといって超高強度繊維、最も軽くて最も強度が高い、これに導電層をつけると風合いも色合いも落ちることがない。今後はこういったものを洗濯しても表面層がとれないようにする研究が必要である。従来の透明電極等は、こういったフレキシビリティは PET 等を使えばできるが、例えば、銀であるとかそういった導電層を蒸着しても、変形させれば徐々に剥がれてくる。例えば、このビニール袋も、どこまでグシャグシャすれば抵抗が下がるのか試したところ、5 時間ぐらいでは何も変わらなかった。

電解液は今まで硫酸かアルカリを使うのが世界中の常識であった。私どもの研究の中で、酸・アルカリだとどうしても集電体などで困ることがあって、ずっと有機系の溶媒を探していたが、有機溶媒だとなかなか酸化物電極では大容量にならない。これは理論的にもわかっていた。電池で三重大学の今西先生と共同研究していたときに酢酸・酢酸リチウムという緩衝液、電解液があり、試しに酸化物スーパーキャパシタでもやってみたらこの酢酸・酢酸リチウム電解液は実は硫酸よりもキャパシタンスが大きいという、それまで誰も考えつかなかったことがわかった。このようなものを使い、また、この酸化物の電極と電池反応を併用して、ハイブリッドキャパシタの研究を JST の ALCA のプロジェクトでやっている。酸化物の欠点は、どうしても水系しか使えない、有機溶媒が使えないということで、今までも 1.5 ボルトの電圧しかとれなかった。有機系の場合はイオン液体を使うと 4 ボルト、最近だと 5 ボルト充電ができるようになっている。キャパシタは $1/2CV^2$ でエネルギーが計算されるので、電圧がとれない水系のキャパシタというのはどうしても用途が限定的だった。それを解決するために、酸化物の正極と水系の電解液を使いながら、固体電解質を挟むことによって水系と非水系、あるいは水系とイオン液体を分ける。酸化ルテニウムは、水で充電しながら 3.8 ボルト確保できる唯一のデバイスである。これは正極換算でやっているので、デバイスのエネルギーではないので注意していただきたいのだが、酸化ルテ

ニウム換算で 1,000 ワットアワー／キログラムになる。この値を出せるのはハイブリッドのものだけで、通常の水系でやると 100 ぐらいにしかならない。固体電解質を挟むだけで、10 倍のエネルギー密度が得られる。これは計算上、今のリチウムイオン電池を超える値になっている。

電池を違うところに使ってみようということで、最近は、リン酸緩衝液、生理食塩水、あるいは血清を使うということをやっており、硫酸以上のキャパシタ性能が出ることがわかった。今は、スピンオフしたプロジェクトで、体内に埋め込めるような、電極が 2 つあれば針を刺すだけで電池がつくれるようなものも少しずつ開発を進めている。残念ながら、このような体に埋め込むデバイスというのは日本の企業はあまり興味をもってもらえない。今、海外からの希望にどこまで応えていいのか考えながら研究を進めている。

これがどのようなところに応用できるかを俯瞰すると、スーパーキャパシタ、カーボンを中心にいろいろなところで利用されている。車の中にも回生エネルギー用の大型のものから、小さいものも含めると無数に入っている。スマホにもいっぱい入っている。こういった移動体が大きな市場としてあり、小さいものでいくと、まだたくさんある。多くの場合、電池を置き換えるというより電池と一緒に使って電池の寿命を延ばす、あるいは電池をもっと効率よく使うといった使用方法が主流になっている（図 3）。

図 3

キャパシタの開発は電解液と材料である。材料は、表面積が高くなければいけないので、そこをどういうふうにつくるかということで、カーボン系、導電性高分子、金属酸化物、酸化ルテニウム、ありとあらゆる分野にまたがっている。我々も材料にそれほどこだわらず、カーボンも使うし導電性高分子も使うし、それぞれのアプリケーションに必要なスペックを比較し、何をどのぐらい混ぜるか、どういった正極を使うかという考え方をしている。カーボンに関しては日本が強い。信州大学の遠藤先生をはじめ、日本には研究者は非常に多くいる。酸化物に関しては、私どもを中心に日本がやっているが、今、ヨーロッパも追いかけてきている（図 4）。

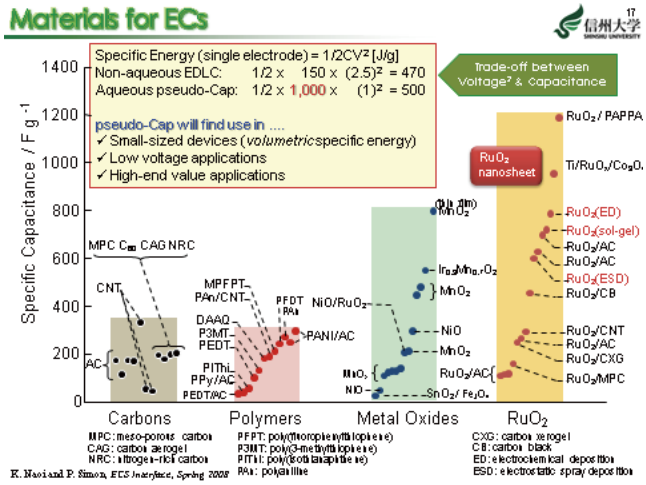



図 4

カーボンも、ありとあらゆるカーボンが二重層キャパシタに使われている。それぞれ特徴があるので、アプリケーションを考えて、多くの研究者がこの分野にも参戦している（図 5）。

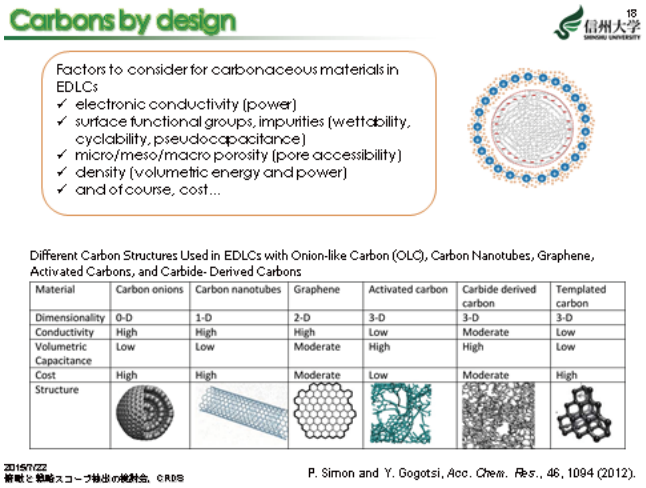



図 5

最近の動向であるが、従来は活性炭を、正極と負極に同じものを使う、いわゆる二重層キャパシタであったが、今は、正極あるいは負極の片方に電池反応を使って、浅い充放電を繰り返すことによって長持ちもするし急速充放電もできるものになっている。反応そのものはキャパシタ反応なので、キャパシタが特徴的な熱損失が少ない領域で 10 秒とか 30 秒ぐらいの充放電を何回も繰り返すというリチウムイオンキャパシタが出ている。これの最大メーカーが日本の JM エナジーでリチウムイオンキャパシタに関しても日本が圧倒的なリードを持っている。ただ、リチウムイオン電池でいつの間にか持っていかれ、液晶も持っていかれ、そういったことを踏まえ、この圧倒的なシェアを保つためには産業界だけではなくて、やはり学協会、学会も大学も参戦してこないと、次のデバイスあるいは次の材料が出てこないという危機感をみんなが持っている。

ハイブリッドキャパシタには水系と非水系に分類され、私どもがやっているのはこの 2 つの組み合わせで、非水と水系である。発表したのが今から 3 年前になるが、すぐにオー

ストラリアのグループが追試で論文を出し、今、ヨーロッパのグループも追試の論文を出している。こういった材料のハイブリッドとデバイスのハイブリッド、さらには電池とキャパシタのハイブリッド、いろいろなところでのいいとこ取りが現在、特徴になっている。

特許庁がまとめた報告書の研究者所属別の上位ランキングで、トップ 5 のうち 1、2、3、4 位が日本。これは平成 22 年の調査なので、5 年たって、今はガラッと変わってしまっているかもしれない。順位もそうだが、韓国、中国がどんどん追いかけてきている。アメリカも最近入ってきていて、一番怖いのがヨーロッパで、フランスのキャパシタコミュニティが 5 年前と比べて 100 倍ぐらいに増えている。巨大な金額を EU の FP7 で投じて、キャパシタの総人口が増えている。もう一回ここでエンジンをかけないと日本のキャパシタ市場は産業界も学協会も危ういと、危機感を持っている。

今後注目すべきテーマ、これはいかなるデバイスもそうだが、材料開発について、ぜひとも支援をいただきたい。当然カーボンの研究者と酸化物の研究者はつくり方も違うしつくる方法も違うので、酸化物もつくりながらカーボンもつくるという研究室はなかなかない。このような人たちが最初から一緒に目標を共有して進めていくことが大事だと思う。最近は、このナノシートをつくった後にどうやってアーキテクチャをつくっていくのかということが増えている。グラフェンのおかげで硫化物やマックシーン（MXene）など二次元の材料が出ていて、これをきちんとマニピュレートすることと、これがロジックとして正しいかどうかを確認することは、大学がきちんと押さえていかないといけないことである。

やはり計算科学手法を持ってこないと、固体と液体の界面というのは分光でわからない世界もある。具体的に言うと二重層の構造をモデルは出ているが誰も見たことがない。これが本当にこのような構造なのかどうかは、やはり計算科学の方々に頼らないとわからないのではないかと思っている。

キャパシタ、あるいは電池も燃料電池もそうであるが、大学単独でやるという世界ではない。デバイス開発、大学でも多少やらないとと思うが、この辺は企業等を中心にやりながら必要なところで大学もやっていかないといけない。材料の開発とデバイスの開発とアプリケーション全部を、最初から企業の方も含めて、やらないといけないのではないか。このフェーズマネジメントをやることが大事なのではないかと思う。ALCA の次世代蓄電池でも、大きなプロジェクトをつくってみんなで材料とかデバイスをシェアしながら、自分の強みを使ってリードしていくという方向性で進みつつあるが、キャパシタの分野はまだそこまで話が盛り上がっていない。このようなやり方は欧米、特にアメリカのチームワークを見ていると、日本は本当にチームワークが下手だとつくづく感じる。

**［質疑応答］**

○キャパシタを評価する上で、どういうキャパシタができたらいいのかという指標があるか。「現状はここまで来ている、あとこれだけ伸びないといけない」というような。

○杉本　安くてたくさん、早くためられればものすごく売れる。現状のスーパーキャパシタはエネルギー密度としては 10 ワットアワー／キログラム。リチウムイオン電池の 10 分の 1 ぐらい。急速充放電の性能だと、リチウムイオン電池の 100 倍ぐらい。10 秒未満の充放電を繰り返すところではスーパーキャパシタを使う。その辺の領域になると電池は熱放出が非常に大きくて、サーマルマネジメントができない。それを例えば、東京

ー大阪片道充電、3 分間の充電で大阪まで行きたい、それを全部スーパーキャパシタでやってくださいといったときに計算すると、出力密度は、実は 50 分の 1 まで落として大丈夫である。ただ、逆にエネルギー密度は今の 10 倍くださいと。そうなってくると、現状の常識の材料とデバイスではできない。あと 20 年ぐらいでこの辺まで持っていけばスーパーキャパシタがメインパワーになるが、そうでなければ補助パワーという使い方になる（図 6）。

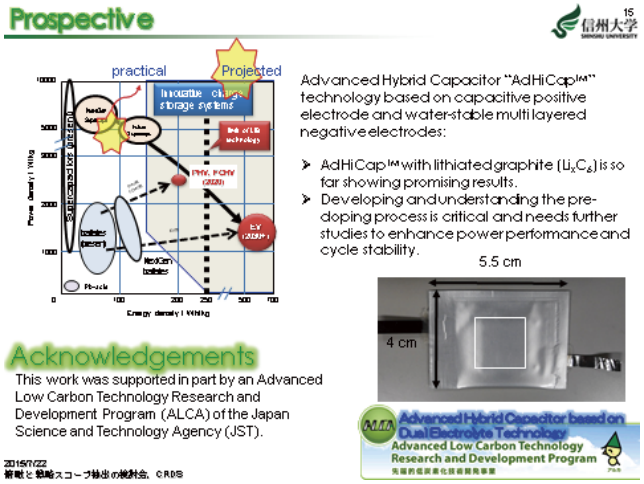



図 6

○ナノシートのルテニウムオキサイド、スーパーキャパシタの電極に使うときのメリットは。つまり、スーパーキャパシタで酸化還元反応が起きていないから、繰り返しは強い。だから 10 万回ということになる。非水系だからコロージョンに対して強いということも 1 つある。でも、エネルギー密度を上げたりする上で、どういうコントリビューションができるか。

○杉本　比較としてキャパシタンス、比静電容量の値では、私どもの材料ですと 1,000 ファラド／グラム程度である。これはもう既に三次元構造、つまり、ナノシートを集めた集積電極になっている。これは多孔質な構造で、ナノシートを再積層させて、シート状のものからスポンジ状の塊に仕上げたもので評価している。これで大体 1,000 だとすると、今の活性炭とかカーボンナノチューブ、グラフェンの値は 100 とか 200 に位置する。

○その差は表面積ということになるか。

○杉本　表面積で言うと、グラフェンと同じような表面利用率である。違うのは、ここの大きな表面での酸化還元反応である。それと界面でどれだけ分極するかという 3 つの要素がある。バルクで反応すると電池で、リチウムやイオンが構造の内部まで入らずに、表面だけについている。

○単にイオンが電解液の中を動くだけではなくて、電極のところで酸化還元を起こしているということか。

○杉本　起こしている。

○メタリックなナノシートができて、かつその中に酸化還元種があればかなりいいものができる。つまり、ナノシートに導電性を持たせてあげて、安い遷移金属があればいいと

いう。

○杉本　相当いいものができる。みんなねらっている。一つの方向性は、カーボンの中に金属をドープするというパターンで、これがマックシーン（MXene）と呼ばれている 2 次元材料で、アメリカを中心にやっている。その他に、例えば、硫化物のナノシートもある。硫化物は重金属を使うので、なかなかグラム当たりのものはとれないけれども、最近体積当たりで非常に大きな容量がとれるということで注目されている。

○吉村和記（産業技術総合研究所）
「スマートウィンドウとその省エネルギー効果」

日本の $CO_2$ 排出量の推移をみると、産業部門や運輸部門では減少に転じているのに対して、民生部門、特に業務部門は大きく増加してきていており、二酸化炭素の排出量削減、もしくは省エネにおいて、この業務部門の排出量をいかに下げるかが重要になってきている。オフィスビルのエネルギー消費をみると、ピーク時ではその半分近くが空調ということで、空調負荷を抑えることが喫緊の課題とされている。シミュレーションで住宅やビルのどこから熱が出入りしているかを調べると、どうしても窓から不必要な熱の出入りが起こって空調負荷に大きく影響しており、窓の省エネルギー性能が非常に重要である。

窓の省エネルギー性能というのは 2 つのパラメータで決まる（図 1）。1 つは断熱性を表す熱貫流率というパラメータ、そして遮熱性を表す日射熱取得係数である。熱貫流率というのは、温度差があるときに移動する熱の流れがどれぐらいあるかということで、これが小さいほど断熱性がいいことを意味する。日射熱取得係数は、窓の外側に到達した日射の何%が室内に入ってくるかを表す量で、これが小さいほど日射をよく遮る。世の中では断熱性と遮熱性をが混同して使われているが、遮熱性と断熱性というのは全く独立したパラメータである。では、冷房負荷と暖房負荷が、この熱貫流率と日射熱取得係数に対してどういう依存性を持っているかをみると、実は冷房負荷と暖房負荷では全く異なり、冷房負荷ではとにかく日射熱取得係数が重要で、つまり日射を遮れば遮るほど冷房負荷はどんどん下がる。それに対し暖房負荷は、むしろ断熱性が重要で、断熱するほど暖房負荷が下がる。また、遮熱性能だけに着目すると、夏の冷房負荷は遮熱すればするほど下がるが、逆に暖房負荷については、遮熱するほど上がってしまう。従って、年間の冷暖房負荷を下げようという場合には、夏はできるだけ遮熱し、逆に、冬はできるだけ通すことが重要で、そのような遮熱性のスイッチングができる材料、これがスマートウィンドウである。

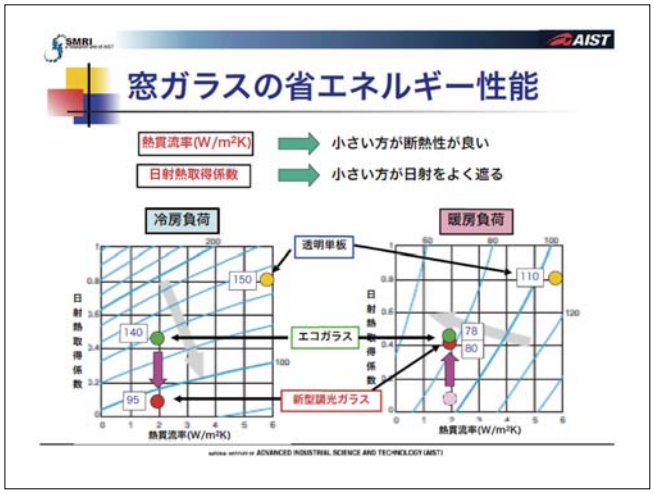



図 1

こういうスマートウィンドウを実現するためには、光学的性質を何らかの物理的な刺激で可逆的に可変できる材料が必要で、我々の分野ではこのような材料を「クロモジェニック材料（色の変わる材料）」と呼ぶ。ただ、何によって変えるかでいろいろ種類があり、

電気的に変えるものはエレクトロクロミック、温度で変わるものがサーモクロミック、紫外線が当たると変わるのがフォトクロミック、周りの雰囲気で変わるのがガスクロミックと呼ばれる。

我々産総研では現在、4 種類のスマートウィンドウを開発しており、本日はその中でも一番力を入れている「調光ミラー」（透明から鏡に変えられる調光ガラス）を紹介する。調光ガラスというのは、実は研究が始まったのはもう 40 年以上前だが、実用化されたのはほんの 3 年ぐらい前で、ボーイング 787 の窓は、最初に実用化されたエレクトロクロミック調光ガラスで、スイッチを押すだけで透明、濃い青色にスイッチングできる。ちょうど同じ頃、アメリカで建物用のエレクトロクロミック調光ガラスの大量生産ができるようになり、現在、建物にも導入が進んでいる。ただ、現在、実用化されているものはいずれも透明から濃い青色にスイッチングするもので、夏用の冷房負荷は、日射を遮れば遮るほど下げることができるが、こういう濃い青色に変わるものは、日射を遮る能力に限界がある。これらは吸収することによって透過する太陽光をコントロールしているが、実は、太陽のエネルギーは黒いものとか色の濃いもので完全に遮蔽することはできない。なぜならこれらの材料が太陽光を吸収して熱くなり、それがまた再放射して室内に入ってくるからで、吸収、再放射という形で結局エネルギーとして通ってしまうからである。従って、吸収でコントロールしようとすると、太陽光のエネルギーは 40%ぐらいまでしか遮ることができない。

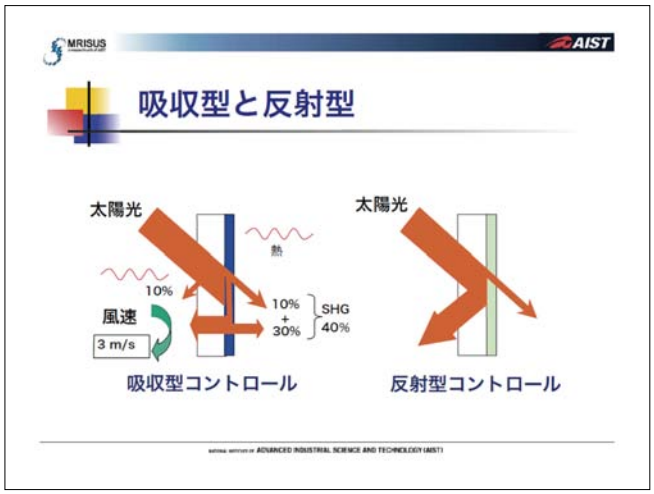



図 2

では、もっと遮るにはどうすればよいかというと、吸収ではなくて反射でコントロールすることができれば可能になる（図 2）。つまり、反射でコントロールするということは、結局、透明から鏡の状態に変えることができれば、もっと日射のエネルギーを遮ることができる。そういうことができる材料として調光ミラー薄膜（switchable mirror thin film）というものに着目して、この材料を何とか反射型の調光ガラスとして実用化するという研究を 14 年前から行っている。

基板としては、ガラス以外でも透明なものであれば何でもよく、マグネシウム・ニッケルの合金薄膜を 40 ナノミリぐらいつけて、その上にパラジウム 4 ナノミリをつけた金属二層膜というのが基本的な構造で、我々のところではスパッタ法で作製している（図 3）。

主な膜はマグネシウム合金なので、これは蒸着直後の状態でピカピカの鏡状態になっている。パラジウムは触媒層で、これを薄い水素を含んだ雰囲気に晒すと、このパラジウムの触媒作用でマグネシウムが水素化されて、金属のマグネシウムからマグネシウムの水素化物に変わる。その水素化物が絶縁体で透明なので透明になる。今度、空気に晒すと空気中の酸素がまたパラジウムの触媒作用で、中に入った水素を水蒸気として引き抜いて、また金属の状態、鏡の状態に戻るということで、周りを薄い水素雰囲気にすると透明になって、周りを薄い酸素雰囲気もしくは空気にすると鏡になるというふうにしてスイッチングできる。このように、周りの雰囲気でスイッチングする方法をガスクロミックと呼んでいる。

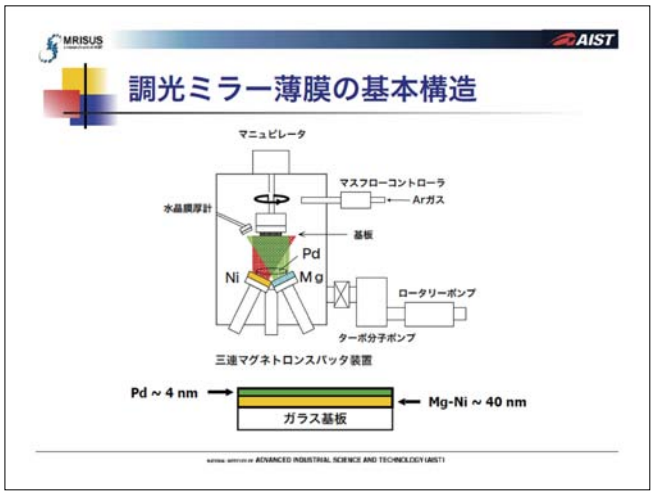



図 3

ただこの材料は、最初のうちは非常に鮮やかに透明・鏡がスイッチングするが、100 回ぐらいスイッチングすると劣化してしまって使えなくなった。もっと耐久性を上げる必要があるということで、それまで主に用いていたマグネシウム・ニッケル系の合金薄膜に対し、マグネシウム・イットリウム系の合金薄膜を使うと耐久性が飛躍的に伸びることを見出した。これは 2 年くらい前にプレス発表したもので、1 万回のスイッチングを達成した。調光ミラーガラスとして実用化するためには、この材料は、耐久性に加えて、透明時の可視光透過率を高くすることが重要だが、このマグネシウム・イットリウム系の合金薄膜は光学的な特性にも優れており、最も外層のパラジウムの上に、さらに反射防止コートをつけることによって、透明時の可視光透過率を 70%以上にする技術を確立し、昨年プレス発表した。この 70 という数字は重要で、応用先として自動車に使う場合、フロントガラスは走行時の可視光透過率 70%以上ないと使えないので、70%を超えることで自動車にも使える可能性が出てきた。

このように、材料的には実用に耐える材料を見出したが、今度は、この材料を、実際に窓として使って、どのようにスイッチングするかが問題になる。実はガスでスイッチングする方式のスマートウィンドウのうち、酸化タングステンを使って透明から濃い青色に変わるガラスはドイツでも研究されている。それはペアガラスにして、中はアルゴンガスを封入しておいて、そして水を電気分解したときに出る水素と酸素をアルゴンに混ぜることによって、この膜を水素化したり脱水素化したりするということでやられていた。この方式だとどうしてもペアガラスにしないといけない。自動車はペアガラスを使えないし、こ

のスペーサーが、例えば、5 ミとしてもこの中の容積は 5 リットルになってしまうので、非常に大量のガスを置換しないといけない。それでは使いにくいだろうということで、我々のところで新しく開発したのは、スペーサーを使わずに、例えば、蒸着したシートをスペーサー無しでガラスにそのまま張る方法である（図 4）。実は、このシートをガラスに押しつけても、小さい隙間は必ず形成され、この狭い隙間を利用したガスクロミックのスイッチングを行うことである。今までのガスクロミックはペアガラスでしか使えなかったものを、ガラスにシートを張るだけで調光ミラーガラスにすることができるという技術を開発した。しかも、ここの空間が狭くなればなるほど、より少量の水素で効率的に早くスイッチングすることができる。

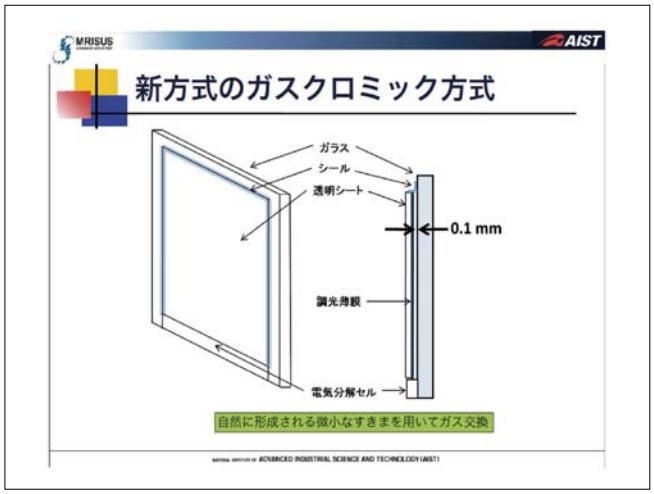



図 4

従来の方式では、液体の水を電気分解して作った水素を水素源にしていたが、この方式では、水素はごく少量でいいので、空気中に含まれる水蒸気、つまり湿気、それを電気分解して水素に変えることでスイッチングを行うことができる。除湿素子という市販されている素子があって、これは湿度を下げるために使われる素子だが、空気中の水蒸気を電気分解することで湿度を下げる。少し工夫をすると、その際、素子の陰極側から水素から取り出すことができ、それをこのシートの間に入れると、この素子を使うだけで鏡・透明がスイッチングできる。戻すときは酸素が必要になるが、素子への電圧印加をやめると、まわりの空気から酸素が進入し、自然に鏡状態に戻る。このようにしてスイッチングを行うと、方式的にはガスクロミックを用いているが、外から加えているのは 3 ボルトの電気分解用の電源だけで、特殊なガスや液体の水を必要とせず、エレクトロクロミックと同様に使うことができる。この方式を用いれば、新しい調光シートとして実用化できそうだということで、現在、何社かの企業と共同で調光ミラーシートを実用化する研究を行っている（図 5）。

図 5

我々のところでは材料だけではなく、透明・鏡がスイッチングできるガラスが実現できたらどれくらい省エネルギーになるかということを実際に測っていて、また、シミュレーションによる評価も行っている。その結果によると、こういう調光ミラーガラスをビルに使ったとして、年間の冷房負荷は 9%ぐらい削減できるという結果が得られている。また、我々の調光ミラーは遮熱のみを行うものだが、冷暖房負荷には遮熱と断熱の双方が重要で、今のところはまだないが、透明で断熱できるようなシートが実現できればさらに大きな省エネルギー効果が得られる。実はこれも筑波の産総研で、現在開発が行われており、この調光ミラーとそういう透明断熱シートを組み合わせれば、年間の冷暖房負荷は 16%ぐらい削減できるといった結果が出ている。

IPCC の第 4 次報告書から、2030 年時点で $CO_2$ 削減の経済的な効果を見ると、建築物の効果は、他の分野に比べても非常に高いと言われており、しかも、その建築物に使ういろいろな技術の中の削減ポテンシャルの中でも、窓や壁が一番重要であると言われている。

国際的な情勢では、調光ガラス、スマートウィンドウの中でも最も代表的なエレクトロクロミック調光ガラスというのが、3 年ぐらい前から実用段階に入った。現在のところ、薄膜型、溶液型、SPD 型、液晶型という 4 つのタイプが用いられている。最も代表的なのが薄膜タイプで、多層薄膜で構成されているが、その中で最も重要な材料は無機酸化物である $WO_3$ である。この酸化物は、ペロブスカイト型の構造を持っており、イオンの出入りで青くなったり透明になったりする。この材料自身は、40 年ぐらい前に見つかっていたが、ようやく、3 年ぐらい前に建物用の調光ガラスとして実用化された。今、これはアメリカの SAGE Electrochromics（現在はフランス Saint-Gbain 社の子会社）というベンチャー企業が製造している。これは現在、世界中で 500 以上の建物に入っていて、日本にも 1 棟だけエレクトロクロミックのガラスが入った建物がある。2.7 メートルの高さの大きなガラスだが、非常にきれいに、濃い青色の状態と透明の状態にスイッチングする。

別のタイプの溶液型エレクトロクロミックは、単に透明導電膜のガラスの間に、溶液を封入しただけの構造で、酸化着色剤と還元着色材が封入されていて、電子が流れるとアクティベートされて青色になって、電流を流すのをやめると透明になる。これはもともと自動車のルームミラーとして使われていたが、これが先ほどのボーイング 787 の窓に使わ

れている。

また、SPD（Suspended Particle Device）型と呼ばれるエレクトロクロミックがあり、これは液晶の液滴がポリマーの中に固定されているもので、電圧がかかっていないときは青く着色した針のようなものがランダムな方向を向いていて、青い色をしているが、100 ボルトをかけると方向が揃ってパッと透明になる。こちらは、例えば、ベンツの SLK タイプのサンルーフ等に使われているし、この窓を使った航空機も幾つかある。

それとは別に液晶を使ったタイプもあり、これは日本板硝子から「UMU」という商品名で、10 年ぐらい前から出ている。こちらも電圧をかけていないときは白濁で、100 ボルトをかけるとパッと透明になる。ただ、実はこの白濁した状態は、光が散乱されるので白くなって向こうは見えないが、エネルギーは通っている。これは、省エネルギー用の窓として使うことはできないが、プライバシー制御に使うもので、用途が異なる。例えば、六甲ライナーという電車で、家の横を通るときだけパッと白くして見えなくするとかそのような目的で、一つのエレクトロクロミックガラスとして使われている。

もう一つ、温度が上がると日射を遮るようなガラスはサーモクロミックガラスと呼ばれるが、こちらも昨年ぐらいからアメリカで商品化されており、アメリカの Pleotinto というベンチャー企業が開発した Suntuitive というガラスがある。これは太陽光が当たって熱くなると青色になるもので、温度が下がると透明になる。

実は我々のところでは、同じくサーモクロミックガラスだが、全く別の材料である酸化バナジウム（$VO_2$）薄膜を使った開発を行っている。$VO_2$ というのは、例えば、ある転移温度でモット転移によって半導体の状態から金属に変わるが、金属に変わると赤外を反射するので日射成分を反射する状態になる。そして温度が下がると日射の熱成分を通す、こういう変化が起こる材料ということで、我々のグループでは以前からこの材料の研究を行っており、最近は酸化バナジウムナノ粒子を作ることができるようになった。このナノ粒子をシートに分散すれば、サーモクロミック特性を持つ調光シートが実現できるため、このようなサーモクロミックシートとして実用化する研究を企業と行っている。世界的に見ても、サーモクロミックも研究が盛んになってきていて、学会等ではかなり発表件数も増えている。

また、液晶を用いたサーモクロミック調光ガラスというのもあり、これらは液晶を高分子の中に分散したもので、液晶は複屈折で屈折率が 2 つあるが、温度が高くなってくるとランダムな方向を向いて 1 つの屈折率になる。この変化を用いて、ある温度より低いときは透明で、ある温度より高くなると白濁するものにすることができる。もう一つ、調光材料に関するトレンドとして、プラズモン調光というのが流行ってきて、これは 2 年前の「ネイチャー」からだと思うが、基本的には ITO のパーティクルに電子を注入して、つまり電子密度によって表面プラズモンの周波数がコントロールできるので、この周波数をコントロールすることで反射が起こり始めるカットオフの周波数を変えようというものである。つまり、これまでの調光材料では普通、吸収のレベル等を変えていたが、こちらはカットオフする波長を変えられる材料ということで、今盛んに研究が行われているが、実用化までにはまだ結構かかるのではないかと思っている。

日本の動向で、スマートウィンドウの研究は 1980 年代、90 年代は大手ガラスメーカー、自動車メーカー、石油メーカーとかいろいろなところで行われていたが、コスト的な見通

しが立たないということで、どこのメーカーも 2000 年ぐらいには全部たたんでしまったという経緯がある。今外国では調光ガラスが実用化されてきていて、このままではまずいということで、日本のいろいろなガラスメーカー、フィルムメーカーを中心に、またスマートウィンドウへの関心が高まってきている。電気学会の中にクロモジェニック研究会という調光材料の研究会が組織されていて、5 年ぐらい前から私が代表をしているが、こちらも 2000 年代ぐらいに非常に数も減ってしまったが、今また活発な議論ができるようになってきた。

将来の課題であるが、この分野では、コストが一番大きなネックになっている。先ほどの建物のガラスの価格は 1 平米当たり 15 万円ぐらいする。これがこのガラスを入れることによって節約できる電気代と比べて、どれぐらいで元がとれるかを計算するとと、大体 150 年ぐらいになってしまい、まずはこれを何とかしないといけない。薄膜を蒸着したシートの値段はスループット（歩留り）で決まる。エレクトロクロミック・シートでは、酸化物 5 層でトータル 1 ミクロン、我々のガスクロミックは金属膜 2 層で 50 ナノメートルなので、膜厚が 20 分の 1 で製膜速度が 5 倍ということは、結局スループットが 100 倍になる。もちろん価格が 100 分の 1 になるわけではないが、これによってかなり下げられるのではないかということで、いろいろとやっている。

遮熱に関しても、可視光、近赤と遠赤を独立に制御するともっといろいろなことができ、我々のところでも今まではむしろ遮熱性に重点を置いてきたが、実は断熱性というのも非常に重要で、もし遮熱性と断熱性をそれぞれ最適にコントロールできれば、もっと高い省エネルギー効果が得られるので、そのようなものを目指していきたい。

**［質疑応答］**

○エレクトロクロミックにおいては、プロトンのカチオンを動かすものとリチウムのカチオンを動かすタイプがあって、最終的にリチウムカチオンが制覇したという話があった。リチウム電池の研究は、日本で非常に精力的に行われているが、これらの研究の成果が、エレクトロクロミック材料の研究に反映されなかったのか。

○吉村　少なくとも日本では、これらは全く異なった分野の研究とされ体系化されなかった。国際的にも、エレクトロクロミック材料の研究は、結構実用オリエンテッドの研究で、つまりプロトン系をやっているところとリチウム系をやっているところがそもそもメーカーでも 2 つに分かれていたが、結局プロトン系をやっていたところがどうしても耐久性が克服できず、プロトンはいろいろ問題がありそうなのでリチウムになったという感じである。プロトン系の一番まずいところはイオン化傾向が低い。つまり普通の金属のほうが高いので、着色側にマイナスをかけてプロトンに出ていってもらうときに、他の金属イオンのほうが出ていってしまい溶けてしまう。それに比べるとリチウムは、やはり一番出て行きやすく、スイッチングに適したイオン種である。

○ $VO_2$ の話で、モット転移の転移温度はどうなっているのか。

○吉村　まず転移温度については、イントリンシックな $VO_2$ の転移温度が 67℃なので、それでは夏と冬のスイッチングには使えないが、そこに少量のタングステン等を入れと転移温度を下げることができ、例えば、その転移温度を 30℃に設定した薄膜材料を使えば夏と冬でスイッチングする。ただし、転移温度が下げるとどうしても調光幅も縮まっ

てきて、あとヒステリシスも大きくなる傾向があって、それをしないように望む転移温度までどう持ってくるかは、いろいろ課題がある。

○色をスパッと変えたほうがいいか。
○吉村　省エネルギーという観点では、夏はできるだけ太陽光を遮り、冬はできるだけ太陽光を通すというその差が大きいほど省エネルギー効果が大きい。ただ、建物の窓に用いる場合には、スイッチングの速度は少々遅くても問題はない。

○清水研一（北海道大学）
「担体の協働作用を利用した金属ナノ粒子触媒の高機能化」

私は、固体触媒を中心にして有機合成、分光、あと自動車触媒みたいなシステム物とまたがって仕事をしている。できるだけ石油が安いうちに高効率なエネルギーの変換技術や無駄が少ない化学品の合成技術体系をつくり上げなければならないという思いでやっている。

高効率なエネルギーの変換技術に間接的にかかわるのがディーゼルの NOx の還元である。ちょうど日本で炭化水素脱硝が見つかった数年後に、卒論テーマから始めて、2007 年までやっていた。まず、赤外の分光等で反応機構を調べたところ、銀とアルミナが両方とも協働するようなメカニズムが見つかった。この機構から発想し、還元剤のプロパンをオクタンに変えたら反応速度がものすごく上がるということを発見した。銀／アルミナを使った高級炭化水素による脱硝が、その後、スタンダードの系の 1 つとなり、実用化を目指した研究が行われてきた。その後、尿素脱硝が実用化され、尿素よりもっとシステムが軽いということで、日野自動車が白金系触媒を使って炭化水素脱硝を実用化した。この反応が 1990 年に発見されてから 20 年後にようやく本格的な実用化である。これは触媒技術の進歩というよりも、社会情勢が変わって、20 年たってようやくこの技術が役に立つようになったのだと思う。

その後も好奇心で、アルミナ上の銀の挙動をいろいろスペクトルで追っていた。還元雰囲気で温度を上げると銀が単核からだんだん大きくなり、酸化雰囲気にすると、大きいものが徐々に再分散してイオンになることを見つけた。その途中で見つかったのがナノクラスター、2 ナノ、3 ナノのクラスターである。確かに横から見ると触媒化学の教科書に活性点と書いてあるコーナーエッジ、尖った部分が見えるので、これはおもしろいだろうということでいろいろ機能を探した（図 1）。

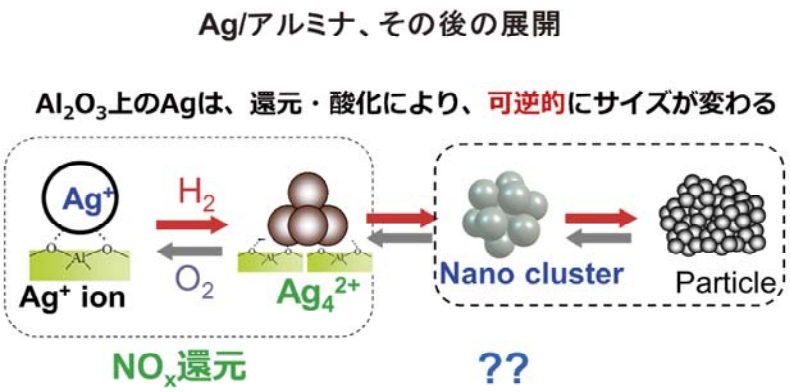



図 1

一つの例は CO 酸化である。金触媒だと 0℃で働くが、銀触媒は 100℃ぐらいで低濃度の CO を $CO_2$ に燃やすことができる。金触媒と挙動も一緒で、粒径が小さくなればなるほど表面あたりの反応速度が上がっていく。これでは「春田触媒とどこが違うんですか」となるが、金は熱をかけるとシンタリングする。なので、金が使えない自動車排ガスへの応用を指向した基礎研究を 1 つした。というのも、自動車会社が 2000 年ぐらいから、

900℃で水素、酸素を繰り返し噴いて、それでも凝集しない触媒でなければ意味がないと言い出したからである。そんな試験に耐えられるのは白金のような高融点のものしかない。だから白金、パラジウム、ロジウムが使われる。そういう意味では融点が 962℃と随分低い銀を使うというのはひどい話のようにも感じるが、我々は基礎研究で大きな銀の塊が酸化的に再分散するという学術的なシーズを持っているので、可能性はなくはない（図 2）。

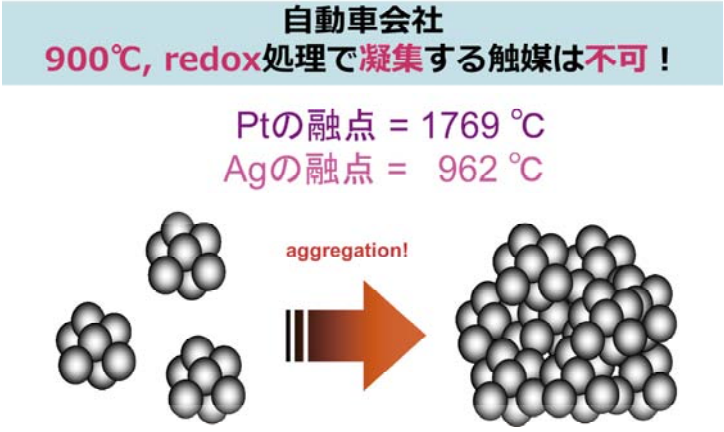



図 2

極端なモデルということで、市販の銀粉（電顕で見ると、2 マイクロメートルの多結晶体）をガンマアルミナと混ぜて、そのものは活性がないが、1000℃で 24 時間かけると分散して活性が出る。ただ混ぜて焼いただけである。何が起こっているかをスペクトルで解析すると、初め 2 マイクロメートルの銀の多結晶体が酸化処理中にアルミナ上に分散して、表面銀アルミネートのようなものになっていた。これだけだと活性がないが、反応中もしくは低温での水素還元で金属のクラスターになって活性が出る。もとがマイクロメートルですから、たとえこの活性ナノクラスターを 900℃水素処理して 100 ナノメートルに太らせても、焼き直せばもう一回単核を経由して活性種に戻る。高温レドックス処理をした後の活性だと既存触媒より活性が高い。非白金族の材料を使ってダイハツのインテリジェント触媒みたいな自己再生触媒を実現したというのは、これが初めての例だと思っている。基礎研究からスピネル相のアルミナ担体が再分散には必須であることもわかっている。その後、排ガス浄化、有機合成、いろいろな反応をやると、全ての系で小さな粒径の銀と特定の担体が必須であることが帰納法的にわかった。

次は、無駄の少ない化学品合成、グリーンケミストリーとかサステイナブルケミストリーと呼ばれる分野の仕事について。有機化学の教科書に書いてあるやり方で化学物質をつくろうとすると、ハロゲンで基質をまず活性化して、その後、2 段階目で反応させるが、この段階でごみが出る。これを一気に、しかも固体触媒でやることができれば理想的である。多段階法を多用する化学品合成の体系を、固体触媒を用いた一段階合成に塗り替えていく必要がある。

いろいろな反応があるが、入手しやすい基質、アルコール、$CO_2$、カルボン酸の 3 つに絞ってみると、Milstein 触媒、野依タイプ触媒等のルテニウム錯体触媒が 1 段階で化学品を合成している。我々は、固体の触媒でもこれらと同様の活性が出ることを実証するこ

とを初めのゴールにした。設計指針の研究も並行して、4 年ぐらい前から行ってきた。

最初の反応は、酸素を入れないでアルコールを酸化、脱水素して、水素とケトンを出すという液相の反応である。液相に水素が出てくる（図 3）。いろいろ試行した末にニッケル／アルミナが Ru 錯体と同レベルの機能を示すことが見つかった。シクロヘキサノールをシクロヘキサノンに変える反応は工業的に特に重要である。

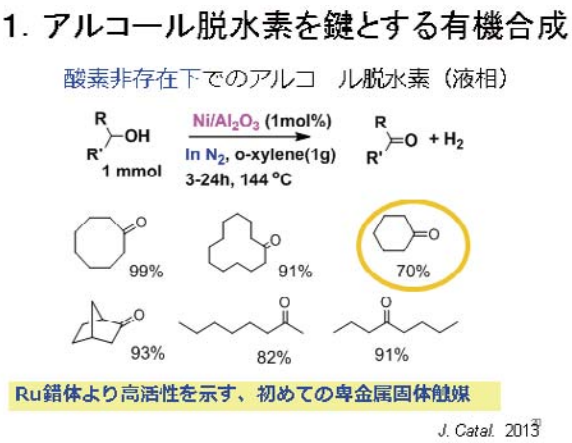



図 3

担体にはアルミナが必要。アルミナ上の塩基点（酸素）がアルコールのプロトンを引き抜く。金属はアルコールの C － H を引き抜く。担体には酸性も必要で、1 回引き抜いた H がプロトン酸性を持っていないと NiH と反応して水素を生成できない。つまり触媒再生ステップに担体の酸性が必要である（図 4）。

このメカニズムは Ru 錯体触媒の設計指針と似ていて、最近のアルコール脱水素触媒を列挙すると全て金属の中心と、隣に塩基点がある。有機金属触媒と固体触媒は設計指針が違うと思い込まれていたが意外と近い。固体の上に類似の反応を設計しようと思うと、担体の酸塩基ペアと金属の界面が重要であることを提案している。まだ仮説の段階だが、仮説が正しければ、白金族錯体が必須と思われている反応に有効な分子設計した固体触媒が設計できるのではないかと考えた。

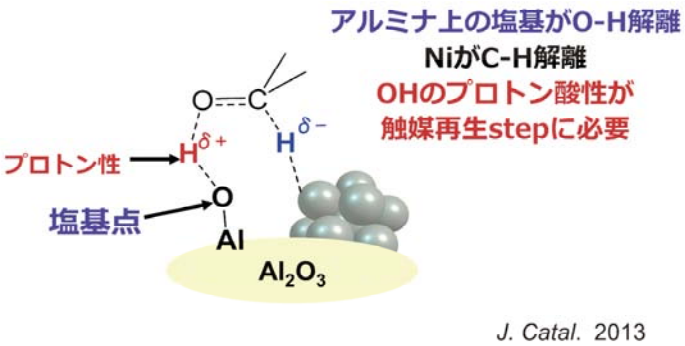



図 4

アルコールを脱水素で生成するカルボニル種と縮合する分子を反応器に共存させておくと、アルコール脱水素、縮合、縮合物の二重結合の還元がワンポットで進行する。アミン

合成を例に挙げると、従来法ではハロゲン化（活性化）したアルキル化剤とアンモニアを反応させてつくる反応を、アルコール原料から直接つくりたいが、アルコールのアンモニアによる置換反応は教科書にない。これを､アルコールを脱水素してアルデヒドに変えて、アルデヒドとアンモニアを反応させてイミンをつくり、これを脱水素でつくった水素種で還元すると、教科書にないアルコールのアミン化が起こったように見える。試行錯誤の結果、ニッケルアルミナがやはりこの反応でも活性で、いろいろなアルコールとアンモニアから 1 級のアミンを選択的につくれることがわかった。同じ方法で、アルコールといろいろな化合物との反応からワンポットで目的物をつくることにも成功した（図 5）。

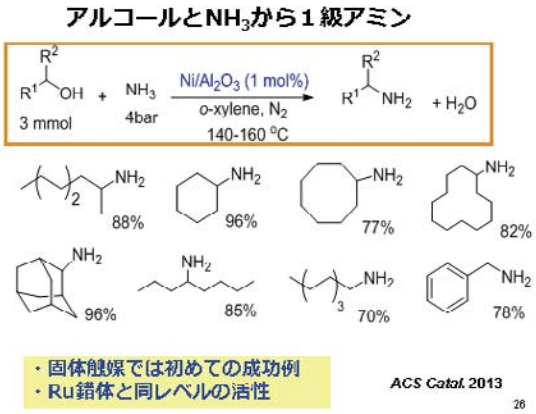



図 5

従来の多段階の合成方法はハロゲン化物を使い、熱力学的に起こりやすい条件でやっている。そのために余分なエネルギーを使っている。反応の非ハロゲン化は、単にグリーンなだけではなくてエネルギー消費の低減にも有効である。ファインケミカルの合成にあまり向いていないと考えられてきた固体触媒でも、金属と担体の協働作用を利用すると分子触媒と似たような機能が出ることがわかってきた。作動原理は似ていると思われる。

次に、脱水素の逆は水素化だということで、水素化に挑戦した。教科書を見るといろいろな CO 二重結合があって、図 6 では右にいくほど難しいと書いてある。

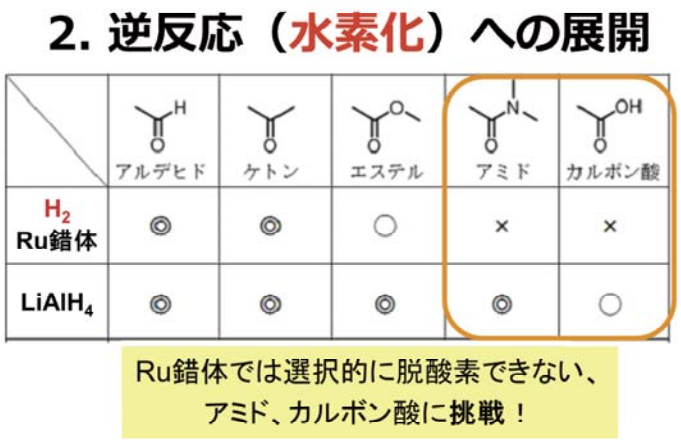



図 6

$LiAlH_4$ という非常に危険な試薬を使うと、アミドとかカルボン酸みたいな難しい基質の C=O の酸素を還元除去することができる。アミドやカルボン酸の還元は、最先端のルテニウム錯体を使ってもなかなか難しい。これはいろいろな担体に 4 ナノメートル前後の白金ナノ粒子を担持した触媒を使ったドデカン酸の液相還元反応で、市販の白金カーボンとかでは全く反応が起きないが、ルイス酸性を持った酸化ニオブ担体に白金を載せると高活性になる。担体依存が顕著で、担体は明らかにプロモーターというよりも必須要素である。同様に、アミドの酸素を除去してアミンをつくる反応で顕著な担体効果が出て、ルイス酸性担体の上に白金のナノ粒子を載せたときに、一番活性が出る。危険で高価な還元剤、$LiAlH_4$ を必要とするような非触媒的な物質合成のプロセスを安価な還元剤である水素を使った触媒法に変えることができる。また、$LiAlH_4$ はルイス酸と原子状水素の協働作用で C=O 基を還元することができる。我々の触媒も担体のルイス酸がアミドのカルボニル基を活性化し、白金で水素を解離して原子状の水素を供与する協働作用で C=O 基を還元する。

海外、日本のトレンドと今後の方向性ということでは、$CO_2$ の化学品への変換、メタン脱水素カップリング、昔流行った反応のリバイバル、高速・無人化といったトピックス 4 つを紹介する。

$CO_2$ の化学品への変換については、メタノール合成やカーボネート合成が継続的に行われていたが、最近のトレンドの 1 つとして、合成ガスやメタノールというメチル化剤の代わりに $CO_2$ と水素の混合ガスを使うのが、錯体触媒分野で報告された。我々も、固体触媒を使ってアミンを $CO_2$ と水素でメチル化できることを、最近見つけた。工業的には石炭や天然ガスから合成ガスをつくって、それからメタノールをつくって、そのメタノールとアミンを反応させてアミンをメチル化するが、それを一気に $CO_2$ でやれる可能性が出てきた（図 7）。

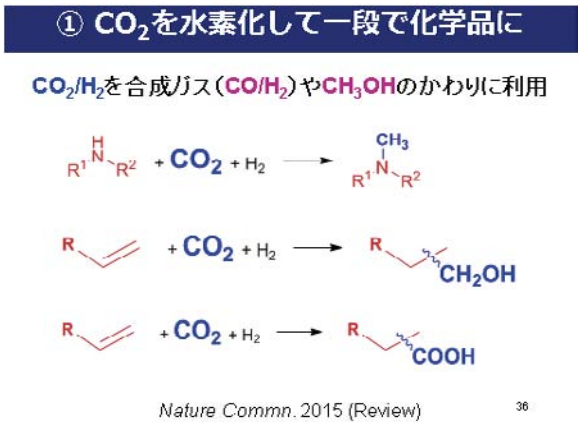



図 7

次は、メタン脱水素カップリング、究極の脱水素カップリング反応である。メタンのカップリングは熱力学的に高温、もしくはエネルギーを投入しないと起きない。海外勢は非常識な挑戦でチャレンジし始めている印象である。有機金属、グリーンケミストリーで有名な、固体触媒分野ではないカナダのグループが、GaN がメタンのベンゼン化を進行させ

たと報告した。意外な材料で反応に挑戦してきたなという印象を持っている。もう一つは、高分散 Fe 触媒でメタンからエチレンとかベンゼンをつくる反応がある。従来はモリブデン／ゼオライトを使って 600℃―700℃ぐらいで研究された。それを超高温、1000℃でやったら、高収率で、しかも触媒劣化がないプロセスが発表された。

3 つ目は、日本では全く流行らなくなった古典分野の復興というのが海外で見受けられることである。アンモニア脱硝などというのは論文では 2000 年台によく出ていて、日本発の触媒に銅／ ZSM5 がある。海外でこれの焼き直し研究を継続してやっていることを傍観していたが、2004 年ぐらいに突然、新しい銅／ゼオライトの特許が出て、海外で実用化してしまった。2010 年ぐらいから論文も一気に出て、論文数では日本は欧、米、中に負けてしまっている。クリーンディーゼルは今後も伸びていくので、市場規模の大きな古典技術の改善を意識した基礎研究も重要なのではないかと提案したい。産業分野では、クリーンディーゼルの開発、触媒も含めて産官学コラボでやる取り組みが去年から立ち上がっている。AICE という組織で、最初に会社に構想・牽引してもらうようである。良い方法だと思う。欧米流の OEM 戦略は、無駄の多い基礎研究部分は競争せずに、みんなでコラボして、土台ができてから競争するのがトレンドである。古典技術の復興第 2 弾、メタノール・トゥー・オレフィン。日本で 80 年代に随分流行って、日本での研究者は少なくなったが、欧米は分光学を使った基礎研究を 20 年ぐらい継続し、複雑な逐次・併発反応の原理を明確化しつつある。中国も、基礎研究から一気に実プラントまで持っていった。これも日本が「こんな反応古いよね」と言ってたら追いぬかれ、今、論文数、引用数では圧倒されている。日本の触媒基礎研究者は新規とか理想系の機構解析はやるが、複雑な古い反応はやりたがらない。工業触媒は本当に複雑なので、その複雑系の機構解析を、ちょっと面倒くさいけれども、美しくないけれどもやろうという人が少なかった。

最後に高速・自動（無人化）である。リール大学の知り合いが、ものすごく高い全自動の装置を使って、触媒研究を人手がほとんどかからないように全自動で全部評価しようとしている。別のグループでは、傾向を解析して予測するところも無人化して、いわゆる機械学習を使って触媒のデータを覚え込ませて、トレーニングセットとプレディクションセットが一致した例もでてきている。

**［質疑応答］**

○有機金属錯体触媒から固体触媒に徐々に置き換えていくのかなとも感じたが、一方で、有機金属錯体を触媒にする際に固定化とか回収とか、そういうトレンドもある。将来、融合があり得るとか、あるいはコミュニティが一緒になっていくとか、そういう可能性はあるだろうか。

○清水　錯体にリンカーを生やせて、固体の上でやって回収できるというのはおもしろいし、伸びていくとは思うが、担持ナノ粒子のように、錯体とは異なる物質のほうが作業仮説のディスカッションはおもしろい。どちらが市場に結び付くかはわからない。異なる物質系でディスカッションできる場が増えるのが理想。今はそれぞれが別の学会にいるのでディスカッションできる場が少ない。

○全自動化の話に関連して、NIMS 等が中心になって無機材料のビッグデータを使ったマイニングで新しい材料開発をしていこうという話があって、材料合成で、例えば、熱

電変換とかそういう分野だといいけれども、サーフェスサイエンスみたいなものが絡んでくる化学反応にはなかなか難しいかなという気がするが、そのあたりどう思われるか。

○清水　素反応を一個一個追っていってモデル化してというのは難しいが、紹介した海外の論文では、触媒金属の原子軌道の関数形のような単純な記述子と統計処理を使い、途中のメカニズムは無視して機械学習させている。そういう思い切ったことをしたら多分、数式化はできると思う。複雑系だから「どうせできないよ」と油断していると、“非常識な”グループが結果を出してくるだろう。

○最後に四つ五つ方向性を示していただいた中で、メタンの反応というのもある意味、昔流行った反応に入れていいのではないかと思うが、何か全く新しい触媒でこの辺のブレークスルーがあるとおもしろいが、さっき話のあったガリウムナイトライドとかはある意味、既知の考え方の延長線上というか、力づくっぽいイメージだと思うが、新奇な活性点をゼロからデザインして、こういう昔流行った反応がもっとすごくなることはあり得るか。例えば、銅／ MFI が、銅／チャバサイトになったというのは確かにそうだが、これは活性点の構造としてはあまり変わっていなくて、モリブデンの触媒の芳香環化も、力ずくという部分ではそうだと思うが。

○清水　従来のスタンダード触媒材料の問題点をよく考え、その材料とは全く違う材料で、その問題を克服しよう、ということを、まだやっていない。それをやり出したらまだまだ新材料はあり得る。

○吉田寿雄（京都大学）
「光触媒で可能となる様々な化学反応」

化学反応というのは反応の前後で物質が変わるわけだが、そのときにハイドロカーボン、燃料の持つ化学ポテンシャル、物質の持つエネルギーを落としながら $CO_2$ や水に変わる。この差分のエネルギーを何らかの形で使っている。こういう化学反応を発エルゴン反応と言い、反応は自発的に進行する。もちろん適切な触媒がないとこの反応は進行しないことが多いが、エネルギーの観点から言えば、必ず化学ポテンシャルは下がる方向にしか進まない。これを用いて熱、動力や電力をもらったりする。一方、水は電気化学的に分解することができ、この場合、水という安定な物質から水素、酸素という化学的にアクティブなものに変換する。このように、エネルギーをその物質系に与えている反応を吸エルゴン反応という。もちろん自発的には進行しない。いろいろな化学反応が起こっているところで、発エルゴン反応ばかりだと当然世の中の化学反応はエネルギーを下げるほうにいってしまうが、植物の光合成あるいは微生物が行う光合成等は吸エルゴン反応を行っているので、何とか地表のケミストリーによるバランスは保たれてきた。今日話をする光触媒反応というものはこの吸エルゴン反応にカテゴライズされる。

例えば、メタンを燃やして $CO_2$ にするときに、触媒化学を使って、酸素を与えて水素を抜いてというふうに順番に酸化させていくと、アルコール、アルデヒド、蟻酸、最後に $CO_2$ というふうにエネルギーが下がるほうに向かっていく。私たちが工業的に使っている化学反応は、この辺をいろいろやって、必ず落ちる方向に進んでいる。こればかりだと循環的なケミストリーは無理なので、化学ポテンシャルが上がる方向の新しい化学（ここでは「アップワードケミストリー」という言葉を充てたが）を考えていかないと、私たちは上手にエネルギーを温存しながら生き延びていくことができない。もちろん太陽エネルギーというのはどんどん降り注いでくるが、なかなかそれを他のエネルギーに変換するのも難しい。

光触媒というのは、光エネルギーを駆動力として化学反応、特に酸化還元反応、電子をやりとりする反応を機軸にして、それを同時に進行させるという非常に珍しい触媒である。1 つは光エネルギーを吸収して物質系に注入することができるという意味で、今も盛んに研究されている人工光合成と呼ばれる光触媒反応で、これによりエネルギー蓄積型の化学反応が可能になる。それから、全く新しいメカニズムなので、これまでどの触媒でもできないような新しい反応が可能になる。そしてグリーンケミストリーと呼ばれるような、副生成物が少なくてダイレクトに目的物質を与えるような反応を温和な条件で進ませることが、難しいけれども、原理的にはできる。最後に、これはもう実用化されているが、酸化チタン光触媒を用いた環境へのアプローチで、汚れにくいといったことで、例えば、清掃にかかるエネルギーの消費という意味ではいろいろ抑えることができる。

人工光合成は、光エネルギーを使って水や二酸化炭素から化学ポテンシャルの高い物質をつくる（図 1）。植物の光合成の場合は水と $CO_2$ を用いて、植物の体をつくる糖をつくっているが、人工的にやる場合には糖は利用範囲が限られるので、そうではなくて水素とか CO とか、そういった物質をつくればいい。もちろんこれらは化学エネルギーが高いから、その差分は光エネルギーが補って、励起された電子、それから電子が元あったところにできるホールというものがそれぞれ還元反応や酸化反応を起こすことによって、トータルで

は、水が分解するとか $CO_2$ が CO に分解するといったことが起こり得る（図 2）。

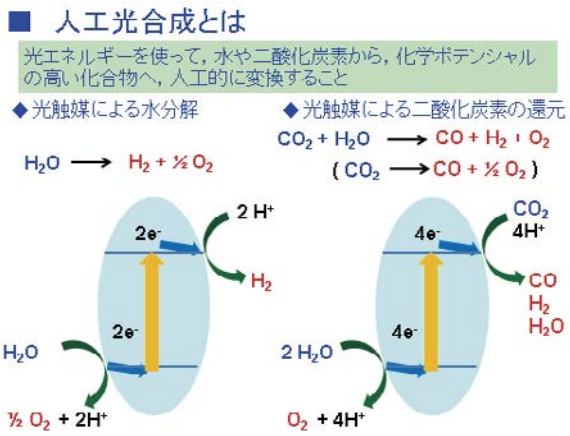



図 1

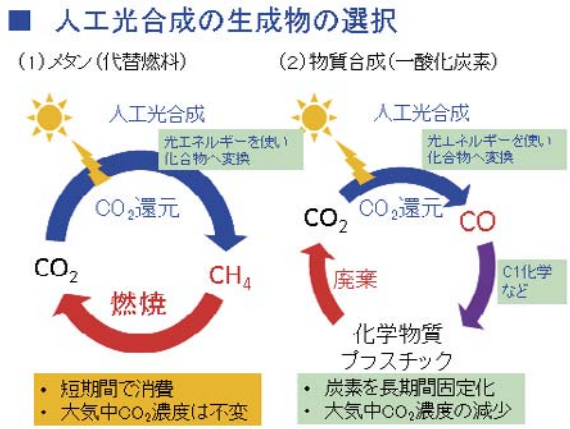



図 2

少し大きな目で考えると、二酸化炭素を還元して何かをつくろうとしたときに、研究グループによっては人工光合成で $CO_2$ をメタン、燃料にしようと研究している。人工光合成で燃料に変えても、このサイクルではすぐに $CO_2$ に戻ってしまう。$CO_2$ を一旦、物質合成に使う CO にすることができれば、これを既存のケミストリーを用いて化学物質、プラスチック等、いろいろなものに使うことができる。これは比較的長期間固体として存在しているから、それが燃焼するまでは $CO_2$ を固定化できるということである。ポイントは、$CO_2$ を削減しようと思えばこの固体として存在する時間スケールを長くすることが肝要である。これは非常に重要な観点で、こういう選択も、全体的なエネルギーフローの中で考えないと効果がない。

私たちも $CO_2$ 還元にチャレンジしており、数年前からやっている。結果、酸化ガリウムに銀を担持した系で、$CO_2$ と水から CO をつくり出すことに成功している。CO はコンスタントに出続けていたので、光触媒的に出ていると考えられるが、問題はこの量で、非常に少ない。この量を多くするために、光を吸収する物質は粉末、初めは酸化ガリウムだったが、現在は、微結晶をつくってチャレンジしている。そうすると、これが光を吸収した

ときに電子が主に出るところとホールが主に出るところをつくり分けることができる。そうなるとそれぞれの反応が別なところで起こるので効率がよくなる。今、さらに反応を促進する助触媒と呼ばれる金属ナノ粒子を担持してチャレンジしている。これは一つの例で、チタン酸カルシウムという非常にありふれた安い材料で、それに銀ナノ粒子をつけた光触媒を使用している。ある程度時間がたったら CO はコンスタントに出てくる（図 3）。

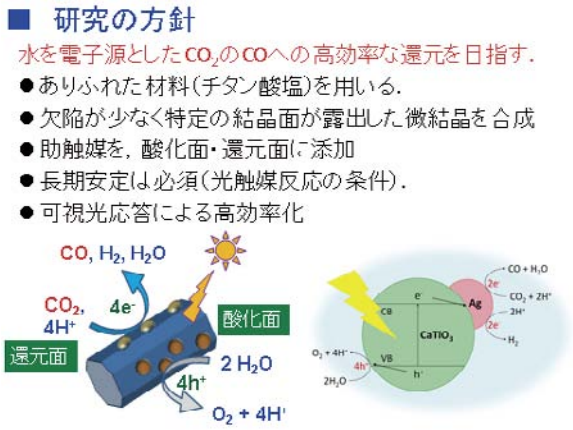



図 3

現在、結晶性のいいチタン酸カルシウムの結晶の大きさに着目している。これはつくり方によって大きいものとか小さいものとかつくり分けができる。また、その大きさと生成速度には、いろいろな物質系で正の相関が得られる。つまり結晶が大きいほうがいいことがわかった。この手の設計指針がわかれば次の視野が開けるので、毎年のように思いついては改良している。

次に 2 つ目のテーマで、メタンの有効利用である。これは燃やすと、たくさんの熱を出しながら $CO_2$ になる。いろいろな動力にも使える。メタンは豊富な地下資源でもあるし、バイオマス等からでもバイオガスという形で出てくる。そのようなものを燃料だけに使うのでなく、炭素資源として、あるいは水素資源として見ようと考えている。水素資源として見た場合、メタンの水素への変換、つまり現状の水素生成法であるメタン水蒸気改質では、高い温度でオペレートしているので化学ポテンシャルは高くなるがその分を周りから熱を補っている。これはアップヒルの反応（吸エルゴン反応）だが、周りでその反応を起こすエネルギーをダウンヒル反応（発エルゴン反応）で補っているから成り立っているのが現状である。さらには $CO_2$ ができるものの、メタンと水を反応させて水素を取り出すことができる。あるいは炭素を大事に利用しようということになると、メタンのカップリング反応、つまりメタンをもう少し炭素鎖の長いものにしていこうという方向性が考えられる。これも圧倒的に化学ポテンシャルが上がる方向の反応で、どのようにやっても必ず上がってくる。というのは、メタンが一番安定だからである。

もう 10 年ぐらいやっているのは、水とメタンを反応させて水素を得るということである。先ほどの水蒸気改質反応は、通常は高い温度での反応だが、これらの光触媒を使えばほぼ常温で、水素と $CO_2$ が出てきて比もちょうど 4 対 1 ということで非常にきれいに反応が進む（図 4）。

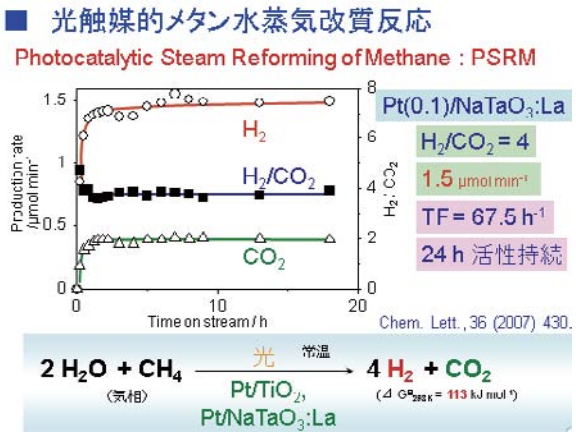



図 4

また、メタンカップリングでは、最近流通系で、メタンを流しながら変換させることを試みていて、今のところ非常にわずかであるが、ちゃんとメタンがエタンに変換することがわかっている。エタンと水素の量がほぼ一定なので､非常にきれいに反応が進んでいく。ここで用いた触媒は、酸化カリウムにパラジウムを添加したものである。このように、化学的にはメタンというのは安定なだけに変換が厄介であるが、光触媒というエネルギーを非常にたくさん使うことのできる触媒を用いれば、このようなことが可能になる。

次に、他の化学反応について。現状の化学プロセスはうまくいっているが、年間 1 件とか 2 件とか事故が起こる。それから、エネルギー消費率が高いとか、副産物として余り欲しくないものを出さざるを得ないとか、不都合なことは多くても経済的にうまくいっているのでそれが採用されている。だから安全でシンプルで余分な原料を消費しない、廃棄物を出さない、そして再生可能エネルギーを使うといったものに変換していければもっといいことになる。光触媒を使うときには化学反応で十分なエネルギーを物質系に与えることができるし、吸熱反応でも OK である。それから、太陽光由来の光エネルギーが使える。また、異なる反応機構なので違うものができるとか、普通だったらこんなの無理だろうという反応も可能性がでてくる。もう一つ、高温で反応する副反応を回避できることがメリットとして挙げられる。あと、光を使う場合、光の強度と波長によっておもしろいことが起こるというのが見つかっている。

例えば、ベンゼンからフェノールをつくる有名なクメン法という工業プロセスでは、ベンゼンにプロピレンを作用させてクメンというものをつくっておいて、酸素で過酸化物をつくって酸で処理するとフェノールができる。しかし、どうしてもアセトンはできてしまう。だから、多段階反応で副生成物ができることが問題であると長年言われている。それでいろいろな人が考えたのは、酸化剤を使っていきなりフェノールにできないかということで、いろいろな論文が出ている。$N_2O$ とか過酸化水素水とか、水素と酸素の混合物を使うといったことで酸化させる。うまくいくが、そもそも高い酸化剤を使うことが経済的にはナンセンスということで、まだ工業レベルには至っていない。それで、光触媒を使う。もちろんこれも工業的に至っていないが、水を光触媒的に活性化させて、ベンゼンに反応させてフェノール類をつくることはできる。ただ、まだまだ効率が少ない。

それから、アルコールの合成である（図 5)。酸反応で水を付加させた形でアルコールをつくるのは、二重結合の末端にプロトンがついて、真ん中にカルボカチオンができて安

定化するので、真ん中に OH が入ると教科書には書いてある。これは、マルコフニコフ型といって、ほとんど 100%これができる。そうでない、端っこに OH をつけたいと思うときにどうするかというと、非常に難しい。反マルコフニコフ型アルコール合成と書いてあるが、一応できるにはできるけれども炭素鎖は増えているし、ちょっと複雑な構造の錯体の触媒を使ってさらに水素化する。これは論文としては前後がスマートで、水だけを使って末端のアルコールをつくる。スマートだが、非常に複雑なものを使っている。そこで、同じように光触媒でできないかということで、やはり水を使って二重結合のあるもの、水を使って末端に入れてみようということでやると、末端にちゃんと入る。これは、これまでの化学ではあり得ない。なぜできるかというと、これは実際には水をラジカル化させて反応させるので、先ほどの機構と反対の方法で OH がつくことになっている。この触媒を使ったときに反マルコフニコフ型のものばかりできるので、選択率を考えると 99%以上できる。おもしろいのは、当てた光を 360 ナノメートル、紫外光のあるところに限ってやるとうまくいく。要らない光まで一緒に当ててしまうと副反応が起こってしまう。

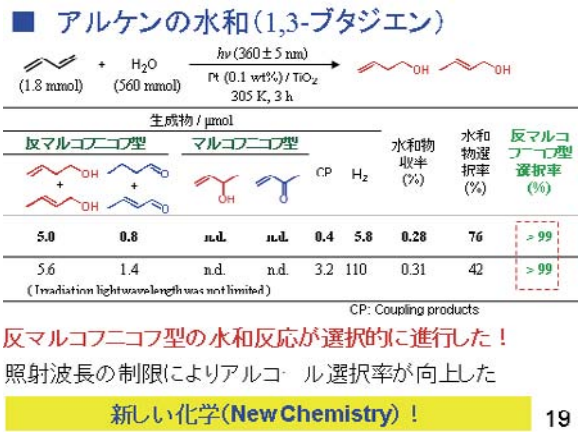



図 5

光触媒を使ってエネルギーとか資源、環境にアプローチできるというのはおわかりいただけたかと思う。太陽エネルギーは地表に当たれば散逸して熱に変わってしまうが、化学エネルギーにできるのであればストックできる。もちろん、太陽電池を使って電力を電池にストックする、これも大事だが、電池の中で化学反応が起こっているので、それを取り出しやすい分子として使うというところがちょっと違う。それから、炭素資源の確保。石油がなくなった後にメタンも大事な炭素資源として注目されるはずで、本当ならメタンは材料に使うのがいいのではないかと思うが、光触媒によりそういうことも可能である。さらには、最後に示したように、これまでにない新しい化学ができる。

光触媒研究の発端となる研究は、有名な本多／藤島効果の研究で、そこから日本が主導してきた。最近人工光合成の研究が盛んで、いろいろなプロジェクトが日本でも幾つかあるし、アメリカとかヨーロッパとかでも進んでいる。それから関連の国際会議も数多くあって、非常に今、盛り上がっている。やり方も、電気化学セル型や粉末型などのアイデアが出てくる。それから、植物の光合成の機構を解明してみようというアプローチもあるし、均一系、不均一系、それらを複合したもの、いろいろなものが出て、今、毎年目が離せな

い状況になっている。触媒学会でも非常に大きな勢力になってきている。

メタンの有効利用。これは研究者が非常に少ない。光触媒を使ってメタンを何とかしましょうというのは、わずかな研究グループがやっているが、見るたびに「あ、それができたか」と思うので、これから相当おもしろいことが起こるような気配がする。

光触媒というと何か、光エネルギーというのは眩しいので何かすごいことになるのではないかみたいなイメージがあるが、太陽からの光子の密度は大したことなくて、例えば、化学物質の 1 モルという多量の分子を変換するための光子を太陽光からまかなうことを考えたら、少ししか降り注いでいない。この程度しかできないということを早く認識して、それに見合ったところを探すことが大事。それから、最近 LED というすごいものができていて、100 ボルトの電源からすごい量の光が出てくるので、光触媒の工業的利用にはこれにも注目していい。

選択と集中と裾野拡大の両立。今、人工光合成に集中しているが、もうちょっと裾野を、別の化学反応のほうにも進めてほしい。人工光合成は、そろそろ本当に実用化の方向か探る段階になってきている。あとは効率が毎年上がっているのでうまくいくと思われる。ただ、どんな原理でどう進めばいいかまだ悩んでいるところなので、もうちょっと仲間が増えてほしい。

今後、注目すべきテーマは、その他の化学反応、いろいろなところで少しでもエネルギーを獲得する反応を、いろいろな手を尽くして考えることである。さらなる知恵を絞って逆方向の反応「アップワードケミストリー」をやっていくべきではないかと思う。

**[質疑応答]**

○アップワードケミストリーというところで、これは光触媒には光が使われるということですけれども、例えば、熱とか電気とコラボした形でというのは、電気は親和性がいいのかもしれませんけれども、熱みたいなものが可能かどうか。

○吉田　可能である。どのような方法でやってもいいが、エネルギーの桁が違うので光で励起するというのは必須で、それを助けるという意味で、熱が助かることはもちろんある。高温でやるというのも、実は高温まで上げていくと光で励起するのと似たようなことが実現できるので、その場、その場に応じて選択していけばいい。まず大きなエネルギーをその物質系に当てたときにどうなるのかということは、光が一番手っとり早い。

○例えば、$CO_2$ を他の物質に変えるときに、水の中でやるのか、あるいは水蒸気みたいな形で当てるのか。

○吉田　現状実験室でやっているのは、水の中に溶けた $CO_2$ をやっている。ガスでもできる。ただ、水のほうが効率がいい。その触媒ではそうだった。原理的にはどちらでも同じ。

○もう一つ、銀とカルシウム／チタン酸化物で結晶サイズが大きいほど効率がいいと、普通考えるとナノ粒子にしたほうがいいのかなと思うが。

○吉田　普通の触媒化学の常識から言うと、全くナンセンスというか、逆のことを言っている。ただ、光触媒の場合は 1 つの粒の中で光をたくさん吸収して電子を、例えば、水の酸化だったら 4 電子、$CO_2$ 還元だったら 2 電子、そこに注入するというマルチの電子が必要だから大きいほうがいいのかなと思ったり、まだ原因はわかっていない。大き

いほうが結晶の質がいいことが原因かもしれない。

○ある特定の面に載るとのことだが、それは結合が大事なのか、ミクロでは原子と原子がどうつながっているかが大事なのか。
○吉田　今は可能性の話しかできないが、結晶の中の欠陥がこのほうが少なくなってということが１つと、面があると、ある面は還元反応が起こりやすいというのは表面の原子の並びによってそういうことが変わるのかもしれないし、もう一つは、大きな粒子であるほうが光を吸収しやすいので、そこで発生した電子が同じところに集まりやすい。
○要は普通の有機触媒というか、錯体等では構造がわかっていて、多分計算もされていると思うが、酸化物に載っている金属の詳細な構造を見ている人が少ない。触媒でも何でもいいが、例えば、酸化物と金属だったり金属と錯体であったり、それが界面でどうつながっているかというか、どういう相互作用をしているかを原子レベルで考えている人もいると思うが、全般的にみるとあまりされていない、あるいはわかっていない気がしているが。
○吉田　まだわかっていない。こうすればうまくいくというけども、例えば、この銀の粒々が、大きなものがいいのか、実はもっと細かい見えていないものがある可能性も否定できない。例えば、反応機構を書くとすっかりわかったような気になっているけれども、実は証明されたところは少ない。チタン酸カルシウムで光励起しているのは確かだろうけど、この電子が本当に銀の上でどのようになっているのかはまだわからない。だけれども、何となくこれが通説になっているというようなことばかりでやってしまうとざっくりした学問で終わってしまう。そこを解明しないと次のステップはないと思っていて、頭打ちになるのではないかと思っている。

○伊田進太郎（九州大学）
「ナノシートを基材に用いた触媒開発」

ナノシートは二次元平面の結晶である。光触媒に用いて理由は、非常に薄い材料でありながら 1 枚は単結晶だからだ。ナノシートは層状化合物を剥離してつくるが、大きさが 200 マイクロメートルぐらいの層状酸化物の単結晶で、10 秒ぐらいで、どんどん増殖する。その間、徐々に層状構造が広がっていく様子がわかる。ときどき 1 枚がポロッと出るところがある。これを揺すると一枚一枚がきれいに剥離していく。ナノシートは構造を制御するのは難しいけれども、この出発の材料をきれいに、例えば六角柱の層状体をつくるときれいに構造制御できる。NIMS の佐々木先生、信州大の杉本先生を始め、この分野は日本が強い。ナノシートから膜をつくる場合、結構隙間だらけなものができるが、例えばきれいな六角形のものを LB 法等でつくると非常に薄いナノシートの膜を最密充填で基板表面上につけることができる。例えば水酸化ニッケルのナノシートを基板表面上につけて焼くと、配向した膜をつくることができる。水酸化ニッケルのナノシートを空気中で焼くと酸化ニッケルになるが、見事な多結晶のピークが出る。それを基板上にきれいに敷き詰めて焼成すると、111 配向した酸化ニッケルの非常に薄い膜をつくることができる。こういう膜は、例えば下地と上が結晶方位が違う。このように結晶方位の違うものを配向を揃えながらつくるのは難しいが、ナノシートを使うとこういうことも可能になってくる（図 1）。

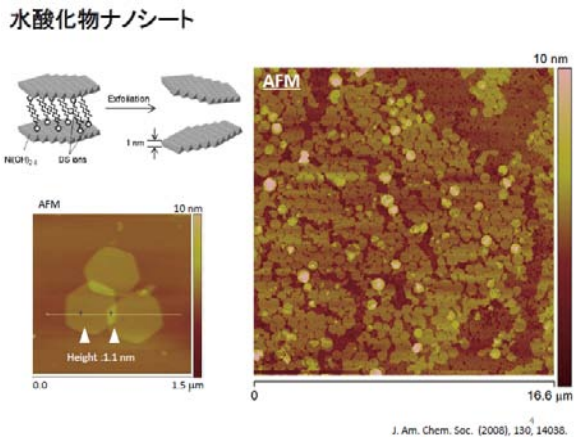



図 1

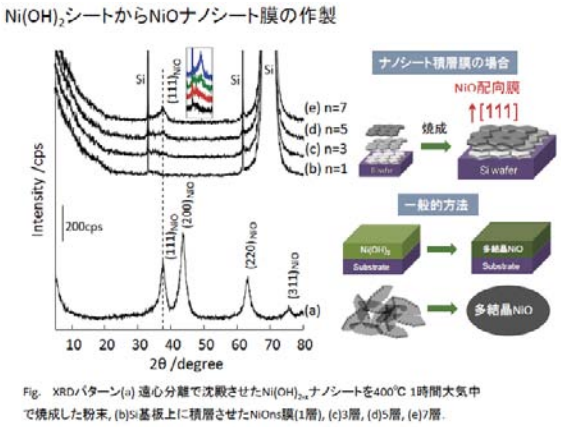



図 2

これまで、主に、光触媒の研究を行ってきた。どのように三次元をナノシートからつくるかを考え、乾燥方法をいろいろ変えた。リチウム空気電池の正極に酸化マンガンのナノシートを応用した場合、ナノシートが乾くコンディションをうまく制御すると、きれいなカードハウス構造のような三次元の構造体をつくることができ、ナノシートから規則的な三次元構造体ができる。(図 2)

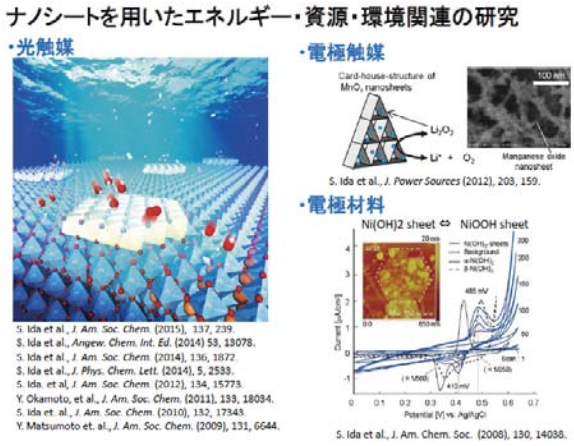



図 3

ナノシートで化学にどういうことが貢献できるかを考えてみる。例えば水酸化ニッケルのナノシートの電気化学反応で、最表面でどういう反応が起こっていくかをいろいろな分子的手法で見ながら物を評価できる。今までわからなかった現象がこのナノシートを使うことでよりクリアになる。つまり、ナノシート自身はすぐ産業には応用できないが、二次元の理想的な構造体をつくって今までわからなかったメカニズムを解明する一つの分析ツールとしてナノシートが使えると考えている。(図 3)

光触媒の研究も、ナノシートを光触媒のメカニズム解明のツールとして使っている。日本では光触媒の研究は今結構盛んに、人工光合成というタイトルで進められており、それなりの活性が出るものが幾つか報告されている。しかし、まだ太陽光エネルギー変換効率は 1%に満たない、もしくは数%前後である。その大きな課題は再結合だと思う。再結合とは、バルク材料に光が当たると電子とホールができて、この表面で電子とホールが反応

する必要があるが、バルク材料では、このバルク内部でできた電子等が反応するためには表面まで移動しなくてはいけない。しかしながら、その中に欠陥があるとそこでトラップされ、そこが再結合中心になる。（図 4）

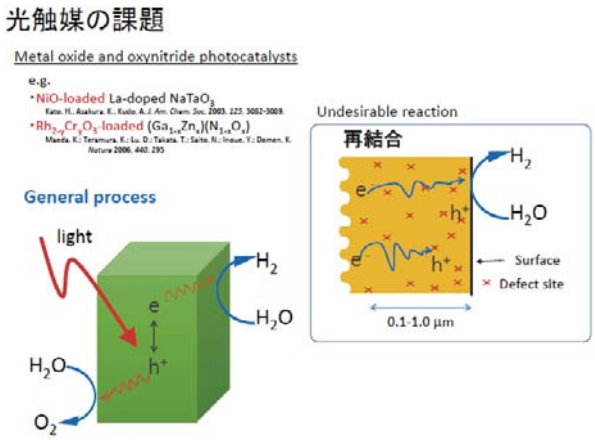



図 4

水の酸化反応を考える場合、4 電子反応が必要になる。ただ、太陽光の光量子束密度は 2,000 マイクロ／モルぐらいの値で、これを 1 個のナノ粒子で吸収しようとする場合、実は 4 電子と衝突するのに 3.3 ミリセックかかる。水の酸化反応に対して 3.3 ミリセックというのはかなり長い反応になる。つまり、結晶性の高いナノ粒子も電子がすぐに外に出られるが、小さ過ぎると光を吸収できない。その点、ナノシートでは、広い面積で光を吸収できる。さらにその中で、吸収した電子は直ちに表面に出ることができるので、多電子反応にも有利である。できた電子は直ちに表面に出られる。つまり、非常に結晶性の高いナノシートだったら再結合を防ぐことができる。

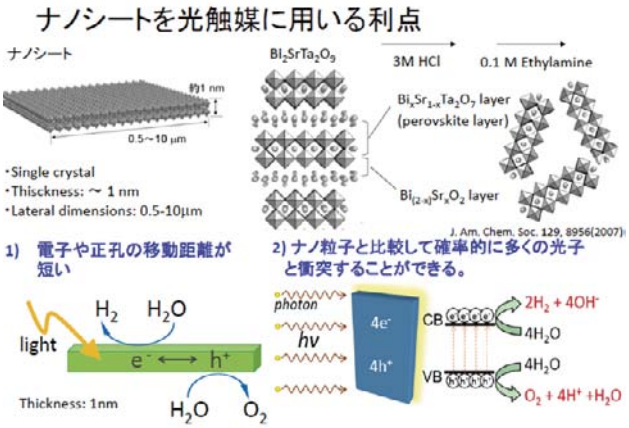



図 5

ナノシートの利点は、例えば光触媒には助触媒というものがよく使われ助触媒がないとほとんど水素が出ない場合もあるが、ナノシートの場合、ドープした材料でも、ドーパントが光触媒として働く可能性があり、バルク触媒にドープしたものは表面に出ていないが、これをナノシートにするとドーパント自身が光触媒の活性中心と働く。従って、貴金属等

の助触媒の担持量を非常に少なくできる可能性がある。実際にドーパントが光触媒として機能するかどうかを見た。層状体であるロジウムをドープしたカルシウムナイオベートのナノシートで、層状体では光触媒の活性は非常に低いが、これをナノシートにすると活性が非常に上がる。この系だと 65%の量子効率を示す。（図 5）

次の利点は、非常に薄い pn 接合をつくることができる。pn 接合を用いると電荷分離が非常にたやすく起こる。今まで粒子同士の pn 接合は提案されていたが、この粒子の界面でキャリアが動いているかがわからない。ただ、最近、p 型と n 型の非常に薄いものができるようになったので、本当に界面で pn 接合が起こっているかを、ナノシートを用いて評価した。具体的には、p 型のニッケルオキサイドと n 型のカルシウムナイオベートのナノシートを積層させて pn 接合をつくり、本当にここで生成した電子やホールが pn ジャンクションを介してセパレートしているかどうかを調査した。大きいところが n 型で、この六角形のところが p 型になる。厚さは、大体 2 ナノになる。そして電子線回折をとると、2 種類の結晶が重なっていることがわった。このように接合部、未接合部をつくると接合部、未接合部と表面で電位勾配ができるので、この表面での電位勾配を利用して、光触媒反応がより進行するのではないかと考えた。粒子だったら点と点の接合なので、なかなか pn 接合によるバンドベンディングが起こっているかはわからないが、シートの場合、面と面で評価できる。こちらは下地に p 型の半導体、上に n 型の半導体を重ねている場合で、表面はカルシウムナイオベートの n 型で、下地に n 型があるところだけ、電位が落ちている。つまり、非常に薄い 1 ナノとか 2 ナノの pn 接合であるが、そこでバンドベンディングが起こっている。実際、酸化還元サイトが離れているかどうかを光堆積反応によって確認した。$Mn^{2+}$ が堆積するところは酸化反応で、銀のプラスが堆積するところが還元反応で、接合箇所が酸化反応で未接合箇所が還元反応と、表面の電位勾配を利用して酸化と還元反応がきれいに分かれていることがわかった。このように、ナノシートを使うと光触媒の反応機構をより明確にできる。

光触媒の活性中心がどういうものかこれまでよくわからなかったので、ナノシートを利用して光触媒の活性中心を議論している。チタニアのナノシートの中にロジウムをドープして TEM 像で見た。実際に作成したサンプルの TEM 像では、チタンサイトにロジウムがドープしている。これは、光触媒の活性中心を直接見た初めての報告と思う。通常の光触媒反応を計算科学で理解する場合は、表面にバルクの、多結晶の粒子が存在して、どういう構造を計算したらいいか難しいが、結晶中にドープされたサイトが反応サイトとして働くことがわかるので、この構造をモデルとして、計算科学を使って反応を議論すればいい。そうすると、ロジウムがドープされたサイトは水がより安定して吸着することがわかった。つまり、こういうナノシートを用いて、今までわからなかった光触媒のメカニズムがわかる可能性がある。

水分解の世界的な動向としては、最近太陽電池と組み合わせて、色素増感系の太陽電池で、水分解をやろうといった取り組みが世界で行われている。日本でも同じような電極系を使い、水素と酸素を別々に取り出そうといった研究がされており、こちらは堂免先生らのプロジェクトで、現在 2%ぐらいの効率が出ると報告されている。粉末の粒子系だと、最近では、新しいランタンマグネシウムタンタルオキシナイトライドという材料で 600 ナノメートルの光が使えるような光触媒も報告されつつある。（図 6）

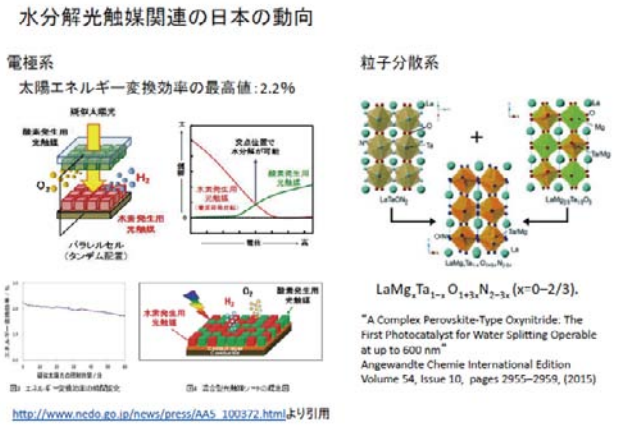



図 6

もう少し大きな立場に立って、水素を作る将来技術として光触媒と IS プロセスがある。やはり将来的にはどのぐらいの価格、で水素ができるかが重要になると思う。価格も考えながら、将来の施策を考える必要がある。今、注目している技術では、この IS プロセスが本当にコスト的に実現可能か考えている。

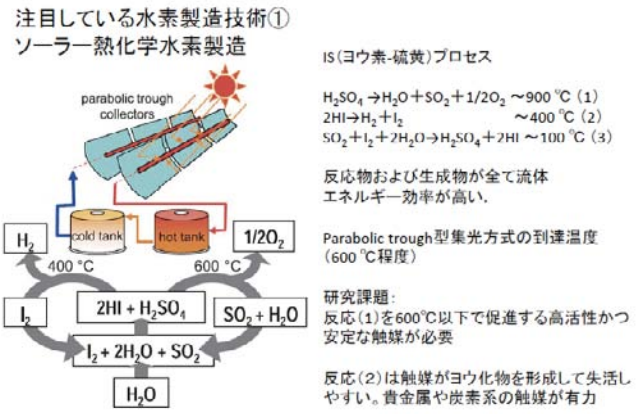



図 7

ソーラー熱化学水素製造プロセスを示す（図 7）。2 種類の 400℃と 600℃の反応温度条件がある。硫酸を分解して水と $SO_2$ が 900℃で生成する。。左側の反応は、HI を $H_2$ と $I_2$ に分解する方法で $I_2$ ができると、硫酸を分解して $SO_2$ と $H_2O$ ができ、それをまた $I_2$ と反応させることでこの反応を繰り返す。この反応で太陽熱を化学反応に利用して水素を取り出すことができる。このように光励起を使わない、熱を使う水素生成の方法も、昔から考えられてきた。これは今、ALCA で進んでいるが、最近熊大の町田先生らの研究で、この 900℃の反応が触媒技術によって大体 600℃でできるようになってきた。温度が低くなると反応器の選択幅が広がる。つまり、昔考えられてだめだと思われていた技術も、最近、化学だけの技術ではなくて他の技術が発展することで、今になったらできるというのもある。

注目しているもう一つの技術が、水蒸気電解の方法である。通常の電気分解と比べて水の電気分解の電圧を低くできる。例えば、横軸が温度で縦軸が Δ G と Δ H の関係で、室

温ぐらいだと水の電気分解と 1.23 ボルトぐらいであるが、温度が上がるとΔ G がどんどん低くなる。つまり、温度をかけるとより少ない電圧で水を電気分解することができる。こういう技術は廃熱を利用した原子炉で注目されてきたが、熱源が常にあるものと仮定すれば、800℃において水を電気分解したときの効率は投入エネルギー分の生成物の化学エネルギーになる。室温の場合では、800℃において最大 130％の電解効率を達成できる。ただし、工場の廃熱では 800℃は高過ぎる。そこで、太陽熱を使う研究に挑戦している。

まとめとして、水分解光触媒は、まだまだ基礎研究が大切で、資源の少ない日本としては、太陽光を利用した水素生成の技術は、長い目で見て基礎研究の支援をしていく必要がある。その他、太陽光を有効に利用するための触媒や材料開発の促進として、水蒸気電解で太陽電池による水の電気分解、IS プロセスなど、昔だめだったが、今はできるようになった技術ももう一度見直す必要がある。

［質疑応答］

○ニッケルの 111 面だけ出せるのは、触媒屋から見ると感動的な仕事で、昔ロストラップ・ニールセン等が言っていたことである。炭化水素の反応では、111 面と 211 面と炭素の出方が全然違ったりする。でも、111 だけ出せると、特定の反応だけプロモートして、それ以外に変な反応は起こさない、そういう新しい触媒化学みたいな方向にも可能性があるのではないか。

○伊田　私は考えていなかったが、特定の配向面を利用した触媒設計が、その他のナノシートでも達成可能だと思うので、選択触媒として非常におもしろい基礎研究ができるかもしれない。

○そういう意味では計算科学とのリンクが非常に大事で、計算科学は最初にモデルをきれいにつくらないといけない。ところが、実用触媒は非常にざっくりで、担持金属の粒子はクラスターのサイズの 1 個の金属というと 1,000 以上の原子が並んでいる。その場合に、クラスターモデルで解こうとしても計算科学の人は「そんなの無理、京に持っていってください」という話になってしまう。こういう非常にきれいな世界で、かつ実用ともつながるような仕事がこれからすごく重要だと感じた。

○伊田　完全分解がどのように進行するかを TEM で測定したデータを用いて計算しているところで、ナノシートを分析用のツールとして使うことを基礎研究の 1 つとして強く支援してもいいのではないか。つまり触媒の効果を、これから二次元の結晶体を使うことによってよりクリア、要は計算科学とリンクできるような材料だと思う。

○ IS プロセスの紹介では、私も似たようなことを考えていた。銅製錬は、硫化物を焙焼して亜硫酸ガスが出てくるので、それをどう処理するかが日本の銅製錬の業界で昭和の課題だった。最後、硫酸にするが亜硫酸がごみだった。その銅製錬から出てくる亜硫酸を使って水素をつくろうと私も頑張っている。それで、水電解というのは非常におもしろいと思うが、先ほど水が 4 電子反応だという話があったが、実際は計算等で考えると、中間生成物がいろいろあって、4 電子反応はないと思うが、その辺はどうお考えか。

○伊田　私の理解では、中間体があるにせよ、4 電子反応がないと水は最終的には酸素にならない。中間体があって、そこで例えば 2 電子で止まってしまえばもとの水に戻ってしまうので、多段階でいっているのか 4 電子へ一気にいっているのか、その辺もま

だわからない点で、ナノ粒子上だったらやはり 4 電子反応というのはフォトンフラックスと電子的には厳しいのではないか。

○それは、モデル実験ができそうな気がしたので、どのような中間体ができてくるのかを知りたい。

○伊田　ナノシートを使うと、もしかしたらできるかもしれない。

○みんなによく聞かれる質問が、横方向を制御できませんかと。それができれば、結晶と結晶の並び方をつくれば単結晶の格子主面を自由に設定できる。これが我々夢だと思うが、日本のナノシート屋さんは、世界中で最も研究が進んでいるにもかかわらずみんな同じ質問をされて、10 年間誰もその質問に対する答えを持っていない。

○伊田　二次元結晶の研究は、グラフェンはヨーロッパが進めるので、日本は酸化物系に集中するのが良いと思う。

鈴木康介（東京大学）
「金属酸化物クラスターを基盤とした可視光応答型選択酸化還元触媒の開発」

近年、可視光を駆動力とする有機合成が非常に注目を集めており、このような光触媒システムを用いることで太陽エネルギーから化学エネルギーに変換できるだけではなく、従来、高温高圧が必要であった反応や非常に強力な酸化剤や還元剤が必要だった反応を、温和な反応条件で高い選択性で進行させることができる。光触媒は日本が世界をリードしている分野であるが、水分解触媒などが主なフィールドであった。その中で近年、世界的に注目を集めているのが、様々な有機合成への利用である。例えば、2011 年にアメリカの研究者によって、ルテニウム触媒と可視光を利用して、芳香族 CH 結合の直接的なトリフルオロメチル化反応が報告された。有機色素や有機金属錯体などの分子性光触媒は、その構造や触媒特性、吸収波長や酸化還元電位などを原子レベルで設計できることから、高い設計性を持つ。一方で、固体酸化物光触媒の分野においても、有機合成反応への利用が検討されており、例えばヘテロ原子をドープした金属酸化物や、金属ナノ粒子を担持して表面プラズモン吸収を利用する触媒を用いた研究が進められている。このような固体酸化物光触媒は、優れた耐久性や再利用特性を有するといった特徴がある。我々は、分子触媒と固体触媒をつなぐような高い設計性、耐久性、さらに触媒活性をあわせ持つような高機能光触媒を開発することが重要であると考えている。（図 1）

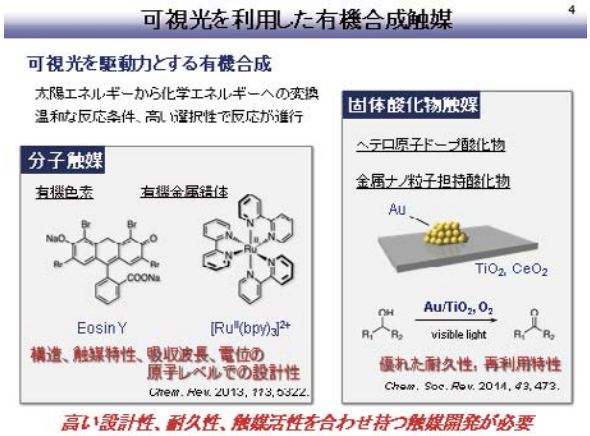



図 1

そこで注目しているのが、分子性金属酸化物ナノクラスターである。この物質は、非常に高い堅固性を有しており、再利用も可能であるという特徴を有している。また、分子内で酸素からタングステンへの電荷移動による光学特性を有していること、分子内に多電子やプロトンを同時に貯蔵できるといった特性を有している。このクラスター構造は、精密合成を行うことにより一原子レベルでその特性を自在に設計することが可能である。

金属酸化物クラスターを用いた光触媒反応として、海外の研究グループからタングステン酸化物クラスターを利用した官能基変換反応や、タンタルを導入したタングステン酸化物クラスターを利用した水素発生反応などが報告されてきた。しかし、酸素からタングステンへの電荷移動はエネルギーギャップが大きいため紫外光による励起が必要であった。量子化学計算より、酸化物クラスターの HOMO（最高被占有軌道）に関しては酸素上に、

LUMO（最低空軌道）はタングステン上に軌道が観測される。このエネルギーギャップは 4.6 eV と大きなものであり、そのため紫外光照射が必要であることが支持される。（図 2）

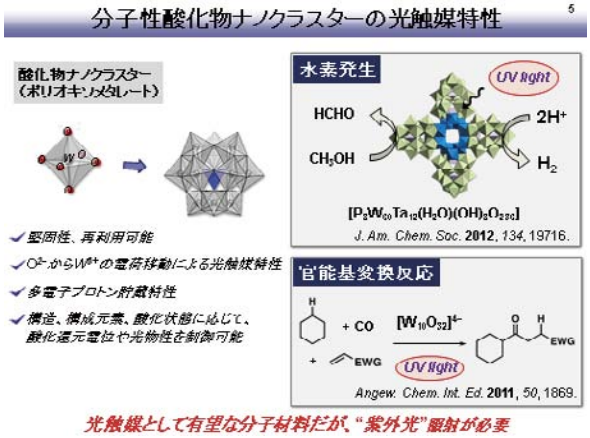



図 2

今回、我々は酸化物クラスターを利用した可視光応答型触媒を開発するに当たり、このクラスターが特異な配位サイトを有しており、様々な金属イオンに配位可能であることに着目した。我々はこれまでにこの配位サイトを利用して金属イオンと複合化することにより、特異な触媒材料や磁性材料の開発を進めてきた。例えば希土類金属イオンを導入することによって希土類のルイス酸性とタングステン酸化物のルイス塩基性を利用した協奏的な触媒作用を示すことを報告した。また、銀の六角のクラスター構造を安定に保持できるリガンドとしても働くことがわかり、シランの酸化反応に利用できることを報告した。（図 3）

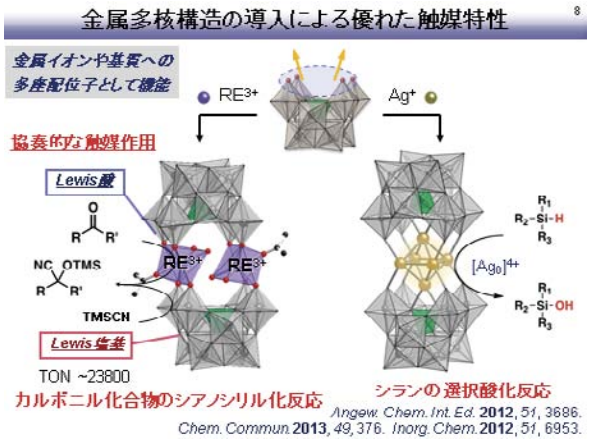



図 3

また、この酸化物クラスターに金属イオンを精密に並べる手法の開発にも成功しており、一段階ずつ金属イオンを導入することにより、全く性質の異なる金属を精密に配列することが可能である。例えば遷移金属イオンとしてコバルトやマンガン、ニッケルを配列することが可能であり、さらにこれまで配列が難しいと言われていた異なる種類の希土類金属を精密に配列したクラスターを合成することも可能である。（図 4）

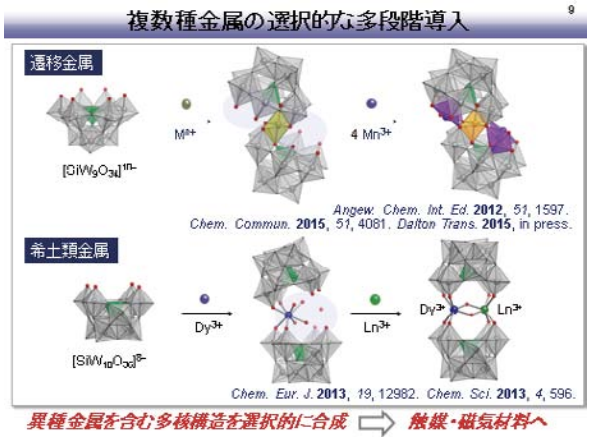



図 4

このような研究背景にもとにして、次の 2 つの可視光応答型触媒の設計戦略に基づいて次の検討をおこなった。① 金属イオンとの複合化による可視光応答化、② 基質の配位により in situ での、すなわちその場での可視光応答化。まず戦略①として、金属イオンを導入することによる可視光応答化について検討した。（図 5）

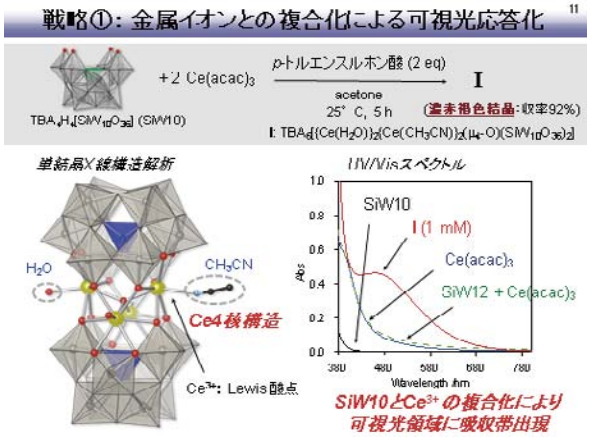



図 5

タングステン酸化物クラスターと金属イオンを混合したところ、セリウムイオンを混ぜた際に、溶液が顕著に赤色に呈色した。単結晶 X 線構造解析や質量分析から、セリウム 4 核クラスターが 2 つのタングステンの酸化物に挟み込まれた構造体が生成したことが分かった。吸収スペクトルでは、480 から 500 nm 付近の可視光領域に新たな吸収帯が観測された。この構造体の量子化学計算の結果、セリウム上に新たに HOMO が観測され、HOMO から LUMO へのエネルギーギャップが 2.4 eV まで小さくなり、可視光による励起が可能であることが示唆された。

そこで、この触媒に可視光を照射して、電荷移動特性を評価した。触媒を溶媒に溶かし、電子ドナーとしてアミンを加えて、波長 400 nm 以上の可視光を照射したところ、赤色溶液が青紫色へと変化した。可視光応答性の電荷移動によりタングステン 5 価種が生成し、タングステン 5 価とタングステン 6 価が分子内に共存することにより、原子価間電荷移動遷移に由来する新たな吸収帯が生成したことを示している。この還元状態に酸素を導入

すると、20 秒後には完全に元の色へと戻る。すなわち酸素を添加することによって、還元体の再酸化が容易に進行することが明らかとなり、酸素を酸化剤とした種々の酸化反応に利用できる可能性を示唆する結果である。実際に、この触媒を利用して種々の酸化反応を検討した。例えば、各種第一級および二級アミンの酸化反応が選択的に進行することを明らかにした。また、医薬品や農薬の合成中間体としても重要な化合物であるα-アミノニトリルを、第三級アミンの酸化的シアノ化反応により合成することもできる。この触媒の特徴として、酸化物であるので分子触媒でありながらも非常に安定であり、触媒を回収した後も再使用が可能である。

戦略②として、基質を酸化物クラスターに配位させることによって、in situ での可視光応答化を検討した。電子豊富なアルコールを酸化物クラスターに加えると、酸化物クラスターの吸収帯が顕著に長波長側にシフトする様子が観測された。一方で、配位サイトを持たない酸化物クラスターとアルコールを混合しても、吸収帯は変化しないことがわかった。これは、基質が酸化物クラスターの配位サイトに配位することによって新たに可視光応答性が発現していることを示している。酸化物クラスターとアルコールを混合した溶媒に光を照射すると、速やかに電荷移動が進行し、1 分程度で青色へと変化する。このような可視光応答型電荷移動システムを利用して還元反応への適用を検討した。ニトロベンゼンを共存させて光を当てると、ニトロベンゼンの 6 電子還元が進行し、アニリンの生成を確認した。

また、この触媒システムは有機硫黄化合物の酸素化および脱酸素化にも利用できることを見出した。例えばスルフィドの選択酸化反応によるこのようなスルホキシドの生成、また、還元状態を利用するとスルホキシドの脱酸素化、すなわち還元反応によるスルフィドの合成が可能である。従来の強力な還元剤を使用すると、スルホキシドだけでなくオレフィンやハロゲンなどの他の還元されうる官能基まで反応してしまう。今回の触媒システムを使うと、その還元電位を自在に調整することができるので、種々の官能基の存在下でも目的の還元反応を選択的に進行させることが可能である。

以上のように、酸化物ナノクラスターの配位サイトを利用した可視光応答型の酸化還元触媒の開発を行った。酸化還元電位や光物性も原子レベルでの制御が可能であるだけでなく、異種金属を配列した構造も設計することが可能である。今後、酸化還元力、反応電子数、触媒活性点構造を設計することによって、多様な触媒反応、特に多電子移動を伴う触媒反応に利用できるのではないかと考えている。

触媒化学の分野でも、この光触媒による水分解反応に関する研究が進められている、有機合成に関しては、アメリカとかヨーロッパで非常に盛んに研究されている。通常の触媒では進行できないような反応を、温和な反応条件で高い選択性で実現することができることがわかってきている。日本国内でも様々な研究者が集まって研究を進められる機会があれば、日本がリードできる分野になるのではないかと考えている。

エネルギー関連研究の最新の話題提供として、メタノールから低温・常圧で水素を生成可能な均一系触媒を紹介する。（図 6）

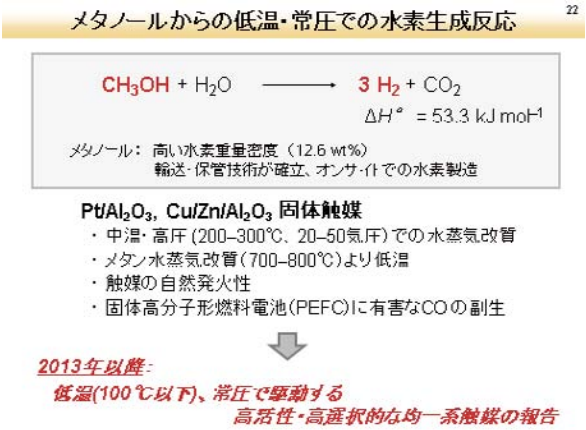



図 6

水素の利用や運搬は近年重要な課題であり、水素キャリアに関する研究が広く進められている。工業的に見ると、メタン等の水蒸気改質で水素が合成されているが、メタノールに関しても水との反応によって 3 分子の水素と $CO_2$ を生成する。メタノールは高い水素重量密度を有していること、輸送や保管技術が確立されている。また、メタノールはメタンの水蒸気改質等と比較して低温、200℃から 300℃ぐらいで反応するので、オンサイトでの水素製造に用いられている。実際に、工業用のオンサイト水素製造では約半数がメタノールを原料としていると言われている。これらの反応には従来、白金や銅、亜鉛をアルミナに担持した固体触媒が用いられた。このような触媒を使うと中温、200℃から 300℃で高圧、20 気圧から 50 気圧で反応が進行する。これは既に実用化されている触媒ではあるが、触媒の自然発火性があることや、反応プロセスを考えると CO が発生する課題がある。この CO が高分子形燃料電池の触媒劣化の原因となるため CO の除去プロセスが必要であり、これが生成しないシステムが求められている。

2013 年以降、均一系の触媒、すなわち錯体触媒の分野でメタノールから低温、100℃以下で常圧で駆動する高活性な水素生成の触媒が幾つか報告された。この低温というのは、例えば 100℃以下であれば工場から排出されるような熱水とか温水でも反応が進行し、従来利用されてこなかった中低温の廃熱などでも使えるのではないかと考えられる。最初に報告されたのは、2013 年のドイツの Beller らのグループの研究である。こちらに示すルテニウム錯体では、メタノールと水から 3 分子の水素と $CO_2$ を生成すると報告された。この触媒はそのままでは触媒作用を示さないが、塩基を用いてプロトンを抜くと、ここの触媒の構造がメタノールに対してルテニウムとアミンが競争的にメタノールに相互作用し、メタノールをトラップすることが可能である。91℃という低温で高効率に水素を生成することが報告されている。触媒回転頻度は、実際の触媒活性を示すパラメータで、1 時間当たり 4,700 回である。触媒回転数は、触媒の耐久性を示すもので、触媒は 35 万回まで耐えることが報告されている。このように、高い触媒活性と耐久性を示す。また、反応メカニズムを考えると、このようにメタノールからホルムアルデヒド、蟻酸、$CO_2$ と水素が生成する機構であり、CO やメタンの副生がないことがメリットである。ただし、一番問題になっているのは高濃度の塩基が必要で、8 M というのは実用化を考えると難しい。一方、この研究の直後にスイスの研究グループにより、今度は塩基を使わないようなシステムが開発された。こちらのルテニウム触媒は、塩基がない場合でも触媒回転頻度は

毎時 54 回、触媒回転数 540 程度で触媒反応が耐えることが報告されている。この触媒では、塩基が不要であるが大量の有機溶媒を使う必要がある。

ここまで紹介した 2 例はルテニウムを用いた触媒であるが、ルテニウムは高価で貴重ということで、資源戦略的な観点から鉄触媒を使った研究も報告もされている。先ほどのルテニウム触媒を鉄に変えた触媒であり、メタノールから水素を生成し、CO をほとんど副生しない。しかし、こちらの触媒も高濃度塩基が必要である。つい最近、京都大学の藤田先生、山口先生らによって報告された研究で、イリジウム錯体を使うと、希薄塩基条件でも目的のメタノールと水からの水素生成が進むことが報告された（図 7）。

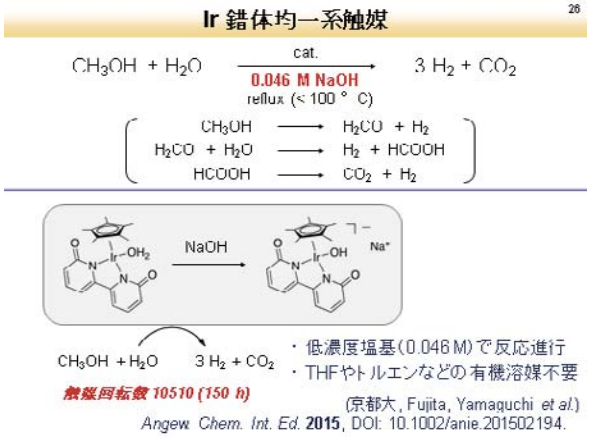



図 7

この触媒を使うメリットとして、THF やトルエンなどの有機溶媒も不要で、先ほどの 2 つ目の研究でのデメリットも解決している。ただし、イリジウムはやはり高価な金属であり、単純計算で、イリジウムは大体 3,000 円／グラムでルテニウムは 300 円、鉄は 0.06 円である。

以上のように、均一系触媒を使ってメタノールから水素を合成できる触媒が報告されてきている。さらに、この逆反応である $CO_2$ と水素からメタノールに戻す反応が均一系触媒でも進行するという報告が最近幾つかあり、これまで固体触媒で高温・高圧で行われていた反応が、このような錯体触媒を使うと低温・常圧で実現できる。もちろん、どこで、どういった用途で使うかによっても本当に使えるかどうかという議論が出てくるので、それは今後、考えなければいけない課題である。まだ基礎研究が開始されたばかりの段階であるので、実際にどの段階での実用化か議論するのはなかなか難しい状況であるが、10 年から 15 年後の実装が目標と考えている。

**[質疑応答]**

○どうしても生成物と $CO_2$ でアルカリ性で使っていくと、炭酸イオンが出てきて炭酸塩が沈殿してくるというアルカリ燃料電池ではもう何十年も昔からの課題が解決されていなくて、いずれは同じ問題にぶち当たるのかなと思って聞いていたが、その辺は触媒としてどうやって解決しようと考えているか。

○鈴木　こちらもやはり塩基を使っていて、炭酸イオンとして出てきていると報告されているが、特に沈殿して途中で出てきてしまっているとかいうことではないようである。

今回、詳細な反応の条件を省いているが、多くの報告ではメタノールが 100%の転化率で反応しているわけではない。こちらに関しては 10%程度が反応している。

○エネルギーキャリアとしてメタノールは非常に重要で、何とか使いこなしたいとみんな思っている。

○最後にちょっと言及された、この逆反応というのがむしろ魅力的なのではないかなと思っている。$CO_2$ を出してしまうような水素製造方法というのは、結局 $CO_2$ どうするのという、量がさばけるような方法がなかなかなくて苦労している。再生可能水素というものはしかるべき時期には使えるものになってくると思うので、この逆反応というのをぜひ多くの先生に手がけていただけたらなと思っているが、これは今、報告の例が幾つかあると。それはどんな感じか。

○鈴木　これも多くは海外からの報告であるが、最初に報告されたのは、2 つの触媒を使って 2 段階で $CO_2$ をメタノールまで変換することができる触媒で、去年ぐらいには、1 つの触媒でメタノールまで戻すことができるといった錯体系が開発された。

○水素をつくるときは、結局は、水素ができても後で貯蔵したり移動させたりする必要があるので、有機ハイドライドのような、要するにキャリアを還元して水とトルエンからメチルシクロヘキサンをつくるとかいう反応であったとしても別に産業上は全然問題ないので、やりやすい系を考えていただいて、水素等価物を生成するという発想でいいのではないかと思う。

○バイオミメティックな考え方、酵素みたいなものがだんだん構造がわかってきて、活性中心がわかってくると、先ほどの錯体とリンクできる部分があるように思う。そういう点で、今後錯体の構造制御がバイオミメティックな世界の触媒開発とリンクできる可能性はあるか。

○鈴木　そこは生物無機という分野になってくるが、やはり日本が強いところだと思う。実際に酵素活性中心のモデル構造を錯体上に抜き出して、そこから触媒活性をどれだけ上げられるのかというような議論まで展開できるようになると、高活性な触媒を開発できる可能性が高くなると思う。

松尾　豊（東京大学）
「有機薄膜太陽電池の新しい展開 - 炭素豊富な太陽電池 -」

有機半導体を使った有機薄膜太陽電池の研究開発が最近、国内外で活発化してきている。有機薄膜太陽電池は有機材料を使うので、軽量でフレキシブルであったり、緑のきれいな色、赤、青いものもつくれて、高い意匠性、デザインに優れている。軽いポリマーの太陽電池なので、人間の服とか動物等につけてデータをとるセンサーを動かす電源だとか、ウェアラブルに対応しやすいという特徴もある。それから、世の中のどこで使われる可能性があるかというと、どちらかというと、今まで無機の太陽電池が使われていなかった部分、例えば窓ガラスとか垂直面等に有機の太陽電池を使う。こういったものを窓に使って発電もする、しかも遮光もできるような窓とか、そういったアプリケーションが考えられている。

太陽の光エネルギーを電気のエネルギーに変換する変換効率は、有機薄膜太陽電池では最高約 10%であり、シリコン太陽電池の半分ぐらいというところが課題の 1 つである。1986 年、今から 30 年ぐらい前、アメリカのコダック社のタンという人がドナー・アクセプター、有機の p 型材料と有機の n 型材料を組み合わせて、ヘテロ型 2 層に接合した有機薄膜太陽電池を発見して、そのときの変換効率が 1%であった。1995 年、ノーベル化学賞を受賞した UC サンタバーバラのヒーガーたちが、ポリマーとフラーレン誘導体を組み合わせたバルクヘテロ接合という、p 型と n 型の材料を混合した、そういった接合を使った有機薄膜太陽電池を発見した。このバルクヘテロ接合という構造は今でもスタンダードな構造で、変換効率が 3%。それから 2005 年あたり、今世紀に入ってから研究が活発になっており、このころに P3HT ―ポリチオフェンと PCBM と呼ばれるフラーレン誘導体で、P3HT がドナー、PCBM がアクセプターを組み合わせた素子がつくられて、これは今でも標準素子として使われているもので、アメリカでもヨーロッパでも日本でも研究が活発になってきている。活発になるちょっと前に、コナルカテクノロジーというアメリカのベンチャー会社が 2001 年に設立されている。ただ、この会社は、2012 年に倒産している。2008 年ぐらいから、このポリチオフェンの代わりにもっとバンドギャップが狭い導電性高分子ポリマーが使われるようになっており、変換効率がぐっと上がって 7%から 10%になってきている。10%になると日本の化学メーカーの研究への参入が活発になり、三菱化学、住友化学、東レ、東芝等々、いろいろな化学メーカーがこぞって研究開発に参画した。ただ、今の時点ではちょっと撤退気味か、あるいは耐えている状況である。最近、2 ～ 3 年前から、ポリマーとフラーレン誘導体の代わりに有機金属ペロブスカイトという材料を使った太陽電池の研究が変換効率の高さからブームになってきている。

有機薄膜太陽電池の課題は、変換効率に加えて耐久性とコストである。無機のシリコンの太陽電池と比べたら耐久性も劣っているし、有機薄膜太陽電池はその塗布プロセスが、印刷プロセスで安く作れるといった謳い文句があるにもかかわらず、現在のところはコストもかかってしまっている。これら 3 つの課題を全て解決しないといけない。そんな中でも現状としては、企業では三菱化学とイデアルスターという仙台にある研究開発ベンチャー企業、この 2 社ぐらいが今、実用化に向けて頑張っている。

いわゆる有機系太陽電池には主に、有機薄膜太陽電池、色素増感太陽電池、ペロブスカイト太陽電池の 3 種類がある（図 1）。有機薄膜太陽電池は変換効率 5%から 12%ぐらいで、

この中では全固体、ポリマーの薄膜太陽電池なので比較的安定。色素増感だと溶液の電解質が必要になるし、ペロブスカイト太陽電池は水分があるとすぐに構造が壊れてしまう。ポリマーとフラーレンの太陽電池は比較的安定と言える。また、用いている材料がカーボンをベースとした材料で、鉛を使ったものに比べたら低環境負荷と言える。現在のところ、ロールツーロールプロセスで連続的に生産するような検討が行われている状態であり、用いる有機半導体にはいろいろカラフルなものがあり意匠性が高い。連続製造が可能になればさらに低コスト化できるといった位置づけになっている。

有機系太陽電池比較

| | 有機薄膜太陽電池 | 色素増感太陽電池 | 有機金属ペロブスカイトハイブリッド太陽電池 |
|---|---|---|---|
| 変換効率 | 5–12% | 10–15% | 15–20% |
| 安定性 | 全固体なので比較的安定 | 電解質溶液の乾燥による劣化が問題 | 鉛ペロブスカイトの水和による劣化 |
| 環境負荷 | 主に有機物を使用最も低環境負荷 | 比較的に低環境負荷 | 鉛を使用改善の余地あり |
| 成膜プロセス | ロールツーロール連続スロットダイ塗布 | セル毎に連続生産可能 | 水が存在すると効率低下，乾燥条件必要 |
| 封止の厳密性 | 酸素に対する高ガスバリア性が望ましい | 乾燥防止のため，厳密な封止が必要 | 水に対する厳密なバリア性が必要 |
| 意匠性 | カラフルな有機半導体意匠性が高い | 酸化チタンスクリーン印刷により描画可能 | 今後の開発課題 |
| コスト | 連続製造が可能になれば低コスト | 高性能の色素が安価に製造されれば低コスト | 今後明らかに |

図 1

この 3 つのうち有機薄膜太陽電池、この OPV のエネルギー変換効率の伸びは、2000 年までは 1%ぐらいだったところ、今世紀に入って 1 度、2005 年ぐらいまでに 5%ほどに伸びて、また最近 10%ぐらいまで伸び、現在のところドイツのヘリアテック社と三菱化学が高い変換効率を達成している（図 2）。

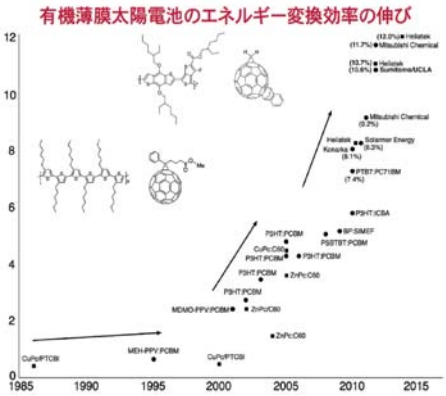



図 2

これは有機薄膜太陽電池の構造（図 3）で、基本的には光電変換活性層がメインで、ここに有機のドナーと有機のアクセプター、つまり p 型材料と n 型材料を混合して使っている。光が当たるとドナーからアクセプターに電子が移動して、プラスとマイナスのチャージができて、それを電子だけを通す層、ホールだけを通す層を経て透明電極と裏面電極で

それらを捕集するという構造になっている。ドナー材料とアクセプター材料は、ポリチオフェンやフラーレン誘導体が使われて、化学をバックグラウンドとしている私たちは、これらの有機半導体材料の研究をしているが、太陽電池をトータルに開発するような取り組みも行っており、ITO の代わりにカーボンナノチューブを用いるといった最近の研究を紹介する（図 4）。

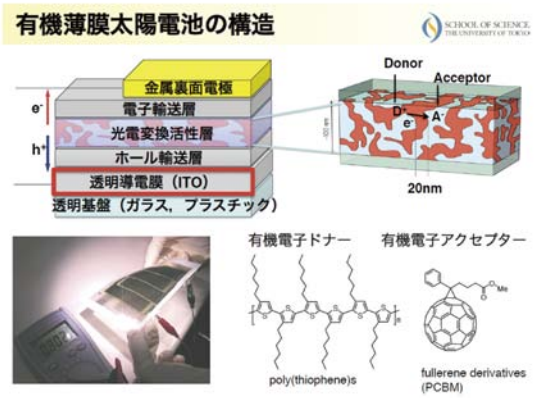



図 3

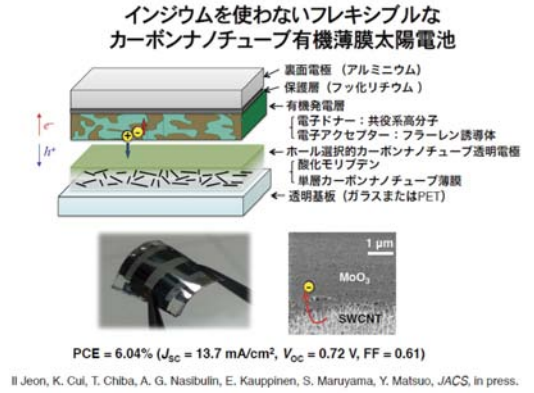



図 4

普段、この透明電極は ITO、インジウム・スズ酸化物を使うが、インジウムを使わなくていい太陽電池になる。ドナーとアクセプターを用いた通常の有機薄膜太陽電池の ITO をカーボンナノチューブに置き換えて、最終的には電子ドナーのポリマーの使用を減らしていって、フラーレン誘導体とカーボンナノチューブだけで炭素リッチな太陽電池ができればブレークスルーが起こるのではないかと研究に取り組んでいる。最近インジウムの値段はそれほど高くなくて、インジウム（を使用して）も問題ないという話はあるが、カーボンナノチューブは機械的にも化学的にも安定で、安価につくれる可能性があるし、非常に優れた材料になるのではないかと期待している。カーボンナノチューブは気相で作っている。まず触媒ガスとしてフェロセンを蒸発させて、それを熱で分解させて鉄の微粒子を出す。そこに一酸化炭素を原料ガスとして入れて、そうすると気相中で触媒からカーボンナノチューブが伸びていって、それをメンブレンフィルターで濾取してカーボンナノ

チューブのネットワークの薄膜をつくる。このカーボンナノチューブも、鉄、すごく安い触媒を使って一酸化炭素を固定しながらつくれる。これまではちょっと汚くて、触媒が中にたくさん残っていたりしたが、最近非常にきれいにつくれるようになってきている。

カーボンナノチューブそのものはそれほどキャリアを流す特性が高くなく、何かでドープして電子を抜いて、カーボンナノチューブの中にホールをつくってやる必要があり、今回の研究では酸化モリブデンを使っている。これは、インジウムを使わない代わりにモリブデンを使っているではないかという話もあるが、ITO は膜厚大体 150 から 200 ナノメートルぐらいで酸化モリブデンの薄膜は数ナノメートルぐらい。酸化モリブデンを蒸着して加熱すると電子がカーボンナノチューブからモリブデンに移って、カーボンナノチューブにホールがドープされる。酸化モリブデンのほうは電子を受け取って、酸素欠損ができて $MoO_3$ から $MoO_x$ になる。その状態で、この酸化モリブデンでホールをドープしたカーボンナノチューブ薄膜というのは、ホールだけを捕集する透明導電膜になる。従って、その上に有機発電層を載せたときにそこからホールだけをとってくれる。そして反対側の裏面電極には電子が捕集される。

つくり方としては、気相でつくったカーボンナノチューブを基板に転写して、そこに酸化モリブデンを蒸着して、それを加熱する。そうすると電子がカーボンナノチューブから酸化モリブデンに移動して、モリブデンのほうは酸素欠損、カーボンナノチューブのほうはホールがドープされる状態になる。そこに PEDOT : PSS を乗せて平らにすることもあるが、メインは有機発電層で、ポリマーとフラーレンを乗せてアクティブレイヤーをつくる。その上に裏面電極をつくってカーボンナノチューブを使った有機薄膜太陽電池を作成する。

変換効率は 6.04％で、カーボンナノチューブの代わりに標準素子として普通の ITO を使ったときには変換効率 7.31％で、83％に減ってしまう。それでも ITO という、無機の神の材料に迫る勢いのところにある。問題になっているのはカーボンナノチューブ薄膜の透過率で、膜厚が薄くて透過率が 90％、膜厚が厚くて透過率が 65％である。どうしても膜厚を厚くしないと直列抵抗を下げることができていなくて、65％のトランスペアレンシーで直列抵抗を 50 ぐらいにしたもので最高の値が出ているが、透過率が高い状態でもっと抵抗を下げることができれば変換効率が上がるものと考えている。

先ほどはガラスの上につくった素子だったが、ガラス基板の代わりにポリイミドのフィルムとか PET のフィルムの上にも太陽電池をつくることができ、例えば PET の上にカーボンナノチューブの薄膜を転写して、その上に有機発電層をつけて電極をつけて太陽電池をつくることができる。変換効率はそこそこ出ており、10 回ぐらい折り曲げたテストの後でも、PET の場合そんなに低下は見られない。ITO だと曲げるといってもちょっとベンドするような感じだが、カーボンナノチューブの薄膜だと、折り畳むような太陽電池も最終的にできると考えている。ここまでのカーボンナノチューブ有機薄膜太陽電池の研究としては、2％ぐらいの変換効率しか報告されていなかった。今回の研究で 6％ぐらいにジャンプアップして、ITO の素子に迫ってきた。

その他に、これは逆型素子といい、有機薄膜太陽電池というのは透明な ITO 電極と金属の裏面電極を使うと言ったが、ITO はそのままで金属の裏面電極をカーボンナノチューブの電極に置き換えたものもできており、その場合は両方透明な電極になる。なので見た目にも透過性の有機薄膜太陽電池ができるし、太陽の光とか室内の光、両方から光を取り

込めるという太陽電池になる。現状の有機薄膜太陽電池は廊下の窓につけたときに、どうしても外側に有機発電層と ITO を向けて、内側に金属の裏面電極を向けるが、中の廊下を歩く人にとっては内側の金属の電極が反射してそんなにきれいではないというところがあるが、その金属の裏面電極をカーボンナノチューブに置き換えると、有機半導体の透明な、きれいな色だけが見えるので、より意匠性の高い太陽電池になる。

それから、最近有機薄膜太陽電池の分野では有機金属ペロブスカイト太陽電池の研究開発がブームであるが、カーボンナノチューブ薄膜の上に有機金属ペロブスカイトを乗せた太陽電池を作成した。この場合に問題となるのは水と油の関係で、有機金属ペロブスカイトは非常に水溶性が高い。カーボンナノチューブは疎水性であり、弾いてうまく密着しないので、そこを工夫する必要があったが、カーボンナノチューブのネットワークを硝酸で処理して親水性を上げて、かつサーファクタントを加えた PEDOT : PSS と呼ばれる材料をちょっと染み込ませて親水性を上げた上にペロブスカイトを積んで、フラーレン誘導体に電子輸送層と電極をつけた太陽電池で 6%の変換効率を得ている。これはフレキシブルなものにも応用している。

新しい太陽電池としてカーボンナノチューブを使った太陽電池の紹介をしたが、私は化学の合成が出身で、それをやる前は電子アクセプタとしてフラーレン誘導体の設計や合成を行う研究をしてきた。カーボンナノチューブはホールを通す材料で、フラーレンは電子を通す材料となる。有機薄膜太陽電池で高い特性を得るために、フラーレン誘導体の分子構造を最適化して、高い解放電圧を得たり、それから小さな付加基を用いることによってフラーレン誘導体の電気が流れやすくなるような状態をつくって高い電流を得たり、フィルファクタという値を増大させたりということで、標準材料となっている P3HT、ポリチオフェンをドナーとする太陽電池では、チャンピオンデータを与えるフラーレン誘導体の開発を行っている。ポリマーは光増感材的に少し使ってというのはいいと思うが、コストを下げるためにはもっと積極的にフラーレンとカーボンナノチューブを使っていったらいいのではないかと考えている。精密な合成ですごく凝った有機半導体分子をつくるのもいいが、フラーレンというのはトルエンを燃やした煤から抽出しているし、カーボンナノチューブは一酸化炭素を炭素源として鉄からビュッと伸ばしてつくる。そういった合成法によってつくられる有機半導体材料を使えば、もっと未来が開けるのではないか。これはドナーとアクセプターの構造をきれいにつくったフラーレンの結晶化を用いてドナーとアクセプターが相互に入り組んだ構造をつくって、変換効率を向上させることに成功したというものである。

このような有機薄膜太陽電池の研究は、応用物理とか、化学の中でも有機合成化学だけではなくて無機半導体も、電気化学も絡んでくるし、いろいろ分野横断的な研究で、それを推進していくことで効率と耐久性とコストの三拍子揃った有機薄膜太陽電池を実現して、産業化していく必要があるのではないかと考えている。有機材料と無機材料と、あえてナノカーボン材料と言ったが、それぞれ長所があり、有機材料は有機色素が豊富にあるので、光を吸収するのは得意。無機材料は電気を流すのが得意。ナノカーボン材料も電子を流すのが得意なので、それぞれの長所を生かして太陽電池をつくっていけば良いと考えている。（図 5）

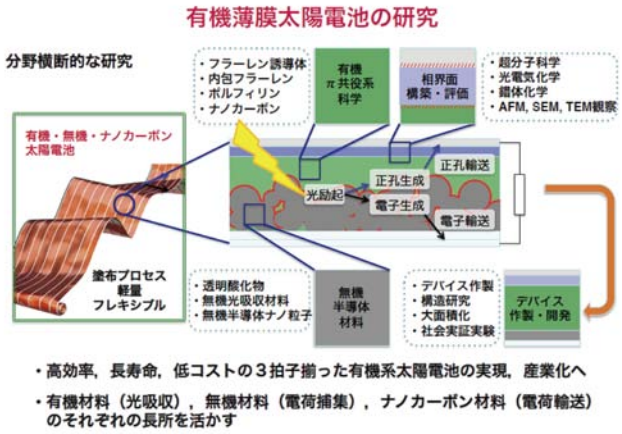



図 5

アメリカではシェールオイルの発見以降ちょっと下火になっているが、現在でも盛んに報告がなされている。ヨーロッパでもいろいろ先駆的な研究がある中で、最近特にドイツのドレスデンにあるヘリアテック社とメルク社、そこは本格的に実用化研究を行っている。有機薄膜太陽電池の研究の最近の例として、2015 年のミラノ万博のドイツパビリオン、メルク社が有機薄膜太陽電池を展示している。日本では三菱化学とイデアルスターが随分頑張っている。イデアルスターがつけた福島駅での有機薄膜太陽電池。それから、最近はドイツのメルケル首相が未来館に来た。

今後、注目すべきテーマとして、革新的なプロセスや化学エネルギーの変換ということで、塗ってつくれる太陽電池や、電気エネルギーに変えるのではなくて化学エネルギーに変えるような仕組みに発展させていければいいのではないかと考えている。

**[質疑応答]**

○私たちは遮熱フィルムをつくるだけでなくて、実際に太陽光に当てて試験等もやっているが、太陽光の紫外線というのはものすごく強くて、そもそも基材のシート自身がやられてしまうが、有機薄膜太陽電池というのは紫外線への対候性はどんな感じか。

○松尾　有機半導体の部分、有機発電層の部分は安定で、それはドナーとアクセプターを混合させているが、そこで電子とホールが発生して、それを捕集できている状態だと余り壊れない。逆に絶縁体の部分、バリアフィルムとか普通のポリマーの部分のほうが壊れていく。

○我々の遮熱フィルムでは、それを避けるためにシートを張る粘着材で紫外線を吸収して、内張りにした場合、フィルム自身には紫外線が当たらないようにするのだが、そういうことをこの有機薄膜太陽電池にやった場合に、紫外線を切ってしまうとやはり効率は下がるか。

○松尾　多少下がると思う。ただ、実用化を目指している三菱化学等では、それは切っていると思う。

○そういう意味では使える光の波長というところで言うと、どういう可能性があるか。

○松尾　短波長のほうは切っていいと思うが、どちらかというと長波長の光の利用が課題になっている。有機半導体では、さっき緑色の太陽電池があったが、800 ナノメートル

とか、よくて 900 ナノメートルぐらいまでしか使えていないので、シリコンの半導体のように 1,100 ナノメートルあたりまで使えるようにする工夫が必要だと考えている。ただ、有機物でバンドギャップが狭くなっていくと安定性が劣ってしまうという問題もあるので、安定性をクリアしつつ、そういった長波長の光を吸収する材料の開発が進んでいる。

○Π共役系の材料でそのあたりがクリアできる可能性はあるか。

○松尾　今までのところΠ共役系の高分子で 900 ナノメートルまであるが、それ以上伸ばすのはそう簡単ではない。そういうところに鉛のペロブスカイトが出てきて、結構、長波長化が進むので効率が高いというところはある。あとはナノカーボン材料と思う。有機で長波長の光を吸うというのは何かパラダイムシフトが必要だと思う。

○但馬敬介（理化学研究所）
「高分子系有機薄膜太陽電池の材料開発」

有機薄膜太陽電池は 2000 年ぐらいから変換効率が向上して盛んに研究されるようになってきた。主な研究モチベーションとしては、無機のシリコン太陽電池等と比べて材料と製造プロセスのコストが低く、うまくやれば塗布だけでつくれるかもしれないという可能性があり、それに応じて大面積化が可能である、そして軽く、フレキシブル化できるというような特徴がある。また、材料が有機物だけだとすれば環境負荷が低いという利点がある。これまでにロール・トゥ・ロールの印刷や塗布で作成可能だということは既に示されている。デンマークの大学からのベンチャー企業が、私が知っている限り有機薄膜太陽電池では唯一の誰でも買える製品で、連続印刷で作成したペラペラなものを出している（http://www.infinitypv.com/）。効率はまだ低いが、このような特徴を持った太陽電池を目指して開発が進んできている。どういうふうに使うかというイメージとして、まずはポータブル電源みたいなもの、あとはスポット的にオフグリッド電源として使う。例えばバス停での夜間の光源のための電源にすることなどが提案されている。

日本では企業が先行していて、特に三菱化学は力を入れて、数年前に外壁ユニット用のモジュールを作成して、大成建設と一緒にビルの外壁材に使うプロジェクトをされていて、つい最近、いわゆるゼロエネルギービルディング、エネルギー収支がゼロになることを達成したというプレスリリースを出されている。この中でどのぐらい有機系の太陽電池が貢献しているかはわからない。シリコン太陽電池は本体もそこそこ重いが、やはりそれを支える架台みたいなものがすごく重くなってしまうので、設置場所が限られるという欠点があるが、有機太陽電池だと今まで使われてこなかった外壁や窓にも使えるようになるということで、純粋にプラスのエネルギーが得られるという利点がある。

有機系太陽電池というのはいろいろな種類がある（図 1）。一番古い歴史を持っているのは色素増感型の太陽電池であり、いわゆる電気化学セルで色素と電解液を使っているようなタイプ。1980 年代から研究されてきて、これは太陽光の変換効率で 12%とかなり高い効率になっているが、最近余り効率は伸びていない。2000 年の初めごろから有機薄膜、真空蒸着型と我々が開発しているようなポリマー型が研究されている。最近はペロブスカイト型の太陽電池の研究が特に盛んである。これを有機系に含めるかどうかは議論があるが、少なくとも材料の一部として有機物が入っている。何よりも製法としてスピンコートとか、あるいは、塗布法や真空蒸着など低コストなプロセスでつくれることから、最近非常に注目されている。効率に関しては、最近、太陽光変換効率 20%という非常に高い値が報告されている。

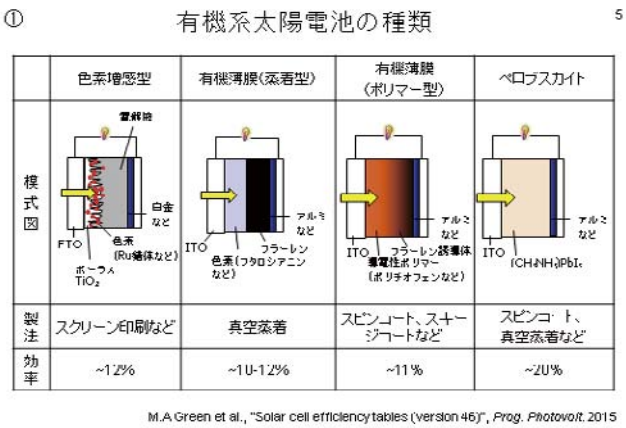



図 1

有機太陽電池は、基本的にはいわゆる電子ドナー（p 型）と言われる有機半導体と、アクセプター（n 型）として主にはフラーレン化合物を使っている（図 2)。これを組み合わせて使うことが動作原理から来る一つの要請で、基本的にはこれをスピンコートなどの塗布法でこれらが混ざった薄膜にする。この膜厚は大体 100 から 200 ナノメートルぐらいで、電極で挟んでサンドイッチタイプにする。発電メカニズムとしては、光がポリマーあるいはフラーレンに吸収された後、その励起エネルギーがドナー／アクセプターの界面に拡散していって、そこでドナーからアクセプターに電子移動することで、電荷分離が達成される。その後､分離した電荷がホールはドナー中を通り､電子はアクセプター側を通っていく。この電荷輸送が効率的に行われないと電流が取り出せない。そして最後に電極界面で収集される。

歴史的なブレークスルーとしては、1995 年にサイエンスの論文にある、ドナー／アクセプターを混合してつくるという手法である。ドナー／アクセプター界面が広くなり、電流が非常に大幅に向上した。またこのようなランダムに混ざったような構造でも、電荷輸送が意外に（薄い膜では特に）効率的に起こることが発見だった。この構造を使って、主にドナー側のポリマーの研究開発によって、変換効率が現在は 10%から 11%ぐらいまで伸びてきている。

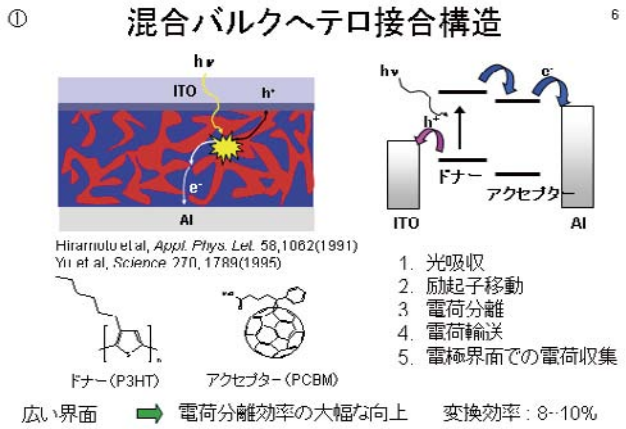



図 2

デバイス構造の模式図は、単純に混ぜただけなので、ある程度相分離はしているが、規則的な構造は見られない混合薄膜になっている。つくり方としては混合溶液、2 つのドナー、アクセプターを混ぜてスピンコート、あるいは最近、連続プロセスであればブレードコーティングなどの方法で薄膜化して、そして金属を蒸着して電極を形成する。これは金属でなくてもいいが、高効率なものは大体、蒸着した金属を使っている。透明電極は ITO/ ガラス、あるいは ITO/PET 基板などが使われている。

2003 年ぐらいから、この分野に高分子合成化学の人が参戦してきた。有機太陽電池では、有機半導体のポリマー自体が光を吸収して、なおかつ電荷分離にもメインの役割を果たし、さらに電流を通してエネルギーとして取り出すという、まさに有機材料が主役となるデバイスである。化学の研究者からすると、合成化学がメインの役割をする電子デバイスという明確なターゲットであり、こういった例はなかなかないと思う。そのためドナー部分のポリマーの開発競争は非常に進んだ。

P3HT は第 1 世代の材料で単純な構造であるが、光吸収を太陽光スペクトルと比べると、やはり 600 ナノメートル以上の長波長の領域の光を使っていないことが明らかだった。そこで 2003 年ごろからの研究では、吸収波長を広域化した新しいポリマーをどんどんつくろうということであった。設計は基本的にはトライ・アンド・エラーで、電子供与性と電子受容性の 2 つのモノマーを組み合わせて、軌道の相互作用を使ってバンドギャップを狭小化するという設計が主に用いられてきた。図 3 はある程度効率が出るものをまとめたもので、この他にも数えきれないほどポリマーが合成されてきた。それらを使って、フラーレンと混ぜて太陽電池をつくることで徐々に効率が上がってきて、11%ぐらいまで来ているという現状がある。

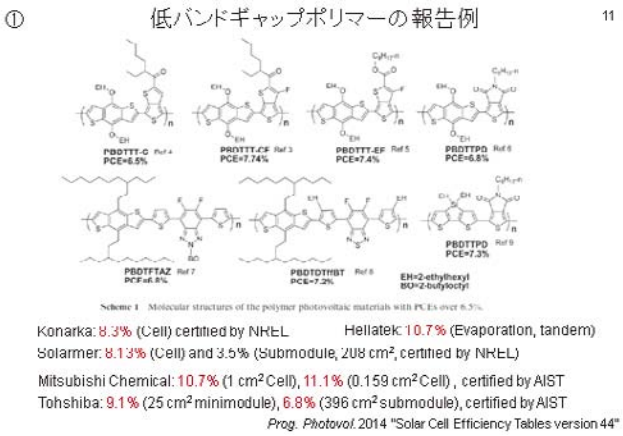



図 3

状況として、材料開発は非常に進んでいる。ドナー、アクセプターの組み合わせを変えると、光吸収を変えるのは比較的簡単である。色素をデザインするという意味では経験的なものもある。1,000 ナノメートルぐらいまで比較的高い光電変換効率を示すようなポリマーをつくることができ、その結果として、電流値が大きく増えた。我々の材料では 24 mA/cm$^2$ 近く値が出ている。このように吸収波長を広くして大きな電流を取り出すことが可能だということは示されてきた。ただ、最高効率になっていないのは、電圧がその分下がるためである。これはある程度根源的な理由があり、例えばエネルギー図で示すと、ド

ナーの吸収を長波長化するということは HOMO、LUMO のバンドギャップを小さくするということで、そうすると Voc、ドナーの HOMO で決まっているホールの電位と電子の電位の差はどんどん小さくなっていくので、原理的にこの電荷分離に必要なエネルギー差が一定だと仮定すれば、ドナーのバンドギャップを小さくすると Voc は下がる。電流値と Voc にはある程度、トレードオフの関係があるというのはわかってきている。そこでそれらを調節してある程度の電流と電圧を両立するような設計をすることで、10%あるいは 11%といった高効率が達成されている。この材料最適化に関しては一段落しているという現状で、今後はむしろ、有機薄膜太陽電池の Voc に存在するロスが何から来ているのか、あるいは電荷分離を 100%起こすために、この LUMO 同士のエネルギー差がある程度必要だと言われているが、その「ある程度」というのはどのぐらいなのか、0.1 eV なのか 0.3 eV なのかを理解する必要があると思う。これらによって有機薄膜太陽電池で得られる限界効率が決まってくるので、それが一体何で決まっているのかというような非常に基礎的な電荷分離のメカニズムにまで踏みこんだような研究にシフトしていく必要がある。つまり闇雲に材料を探索するのではなくて、メカニズムの理解からより高い効率を出すような、ブレークスルーを見つけるというような方向に変化している。

最近、注目されているのは有機薄膜太陽電池の半導体高分子の配向性であり、edge-on、face-on と呼ばれているような、π 平面がどのような向きを向いているかといったものが、電気的な特性、導電性というのを左右するということが言われている（図 4）。これをいかに制御するかというところが次の課題になっている。一例として、同じ理研の尾坂らが報告している研究で、新しいドナー材料を使っていろいろなプロセスを工夫することによって、face-on 配向になるような条件を探し出す、あるいは分子設計してやると、太陽電池で必要なのは薄膜に垂直方向のホール移動度なので、face-on 配向のほうが効率が高くなるということがわかっている。特に厚い膜、100 ナノとか 200 ナノではなくて 300、400 ともっと光吸収できるような膜でも変換効率は落ちないという結果を報告していて、このラインで変換効率 10%以上を達成するということを示している。これからの課題としては、薄膜中で望みの配向性をどのように取らせるかというところで、これは実はかなり難しくて、配向性を制御するというのは基礎的に大きな課題として残っている。

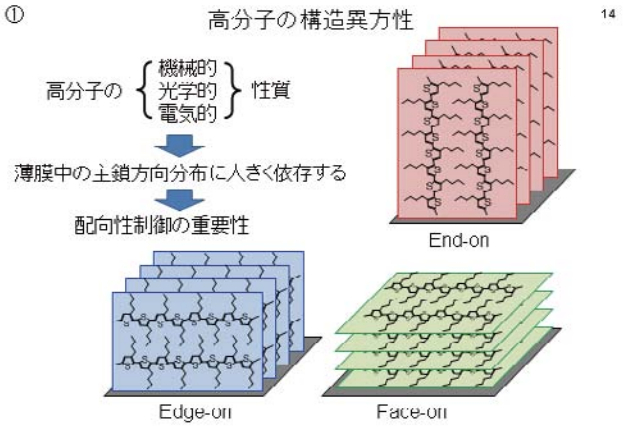



図 4

我々はもうちょっと別の観点から、界面での単分子のエネルギー構造が、電荷分離のド

ライビングフォース、ここの LUMO 差がどのように関係するかをいろいろ調べている。その中でも、カスケード構造と呼ばれるような、LUMO が間に位置するような単分子層を挟んでおくと、非常に効率よく電荷を分離することができることを見出した（図 5）。電圧や FF などのパラメータが大きく改善することがわかった。電荷分離はほとんどこのドナー／アクセプターの界面 1 層で決まっていると言っても過言でないぐらい、非常に大きく影響することを見出している。これを今後どのようにバルクヘテロ接合で実現するかは難しいが、このような界面構造を達成することが次のブレークスルーにつながる大きな鍵ではないかと考えている。

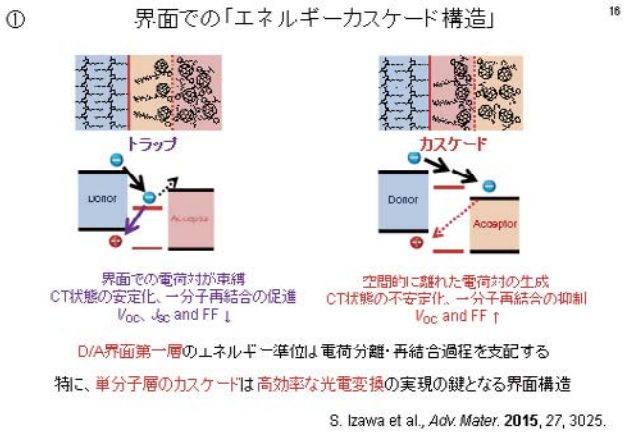



図 5

それとは別に、研究当初から混合でつくるバルクヘテロ接合というのが、本当にこれでいいのかと思っている。ブロックポリマーというドナーのポリマーにアクセプターが直接結合したような、混合ではなくて単一高分子で、ドナー、アクセプターの部位を持つような構造のポリマーを合成してきた。これを使うと、例えば図 6 のようなドメインを横断させたようなバルクヘテロ接合構造を達成することができ、混合でつくるものを超えたような高い効率が達成できるのではないかということでやってきた。今のところ、ブロックコポリマーを使うことで、電荷輸送性能はかなり高くなり、再結合を抑制して一度離れた電荷が再び界面で再結合することをかなり抑制できることもわかってきた。また混合で得られた構造というのは準安定な構造だが、ブロックコポリマーのミクロ層分離構造は熱安定性が高く、高温で置いておいても構造変化しない、あるいはデバイスの性能が落ちないこともわかってきた。このような超分子化学なりナノ材料技術の応用によって界面構造とかナノ構造を制御することが、基礎的な意味もあるし、また、応用を目指した上でも次のブレークスルーにつながるのではないかと考えている。（図 6）

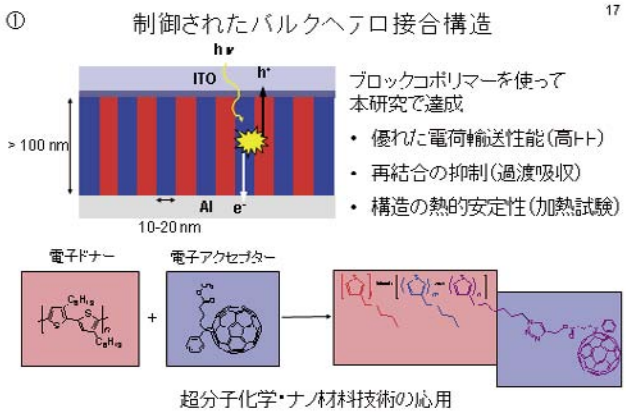



図 6

新しい太陽電池研究分野のトレンドとしては、ペロブスカイトが出てきた 2013 年ぐらいから、先ほど有機でいいと言われている部分は持っていかれてしまった感じはある。論文数では、今年度、毎日のようにペロブスカイトの論文を見るぐらいの勢いで増えている。いろいろなタイプの太陽電池における最高変換効率のここ数年の推移を見ると、有機薄膜系が 10-11% で、色素等はかなり前から 12%ぐらいで頭打ちだが、ペロブスカイトでは初めから有機系の 11%を超える値が報告されていて、最近 20%ということで、変換効率だけから言うと、かなり先をいかれてしまっている現状があり、我々も、どのように研究を進めていくのか悩ましいところである。

一つの方向性としては、有機ではないとできないことをやろうということで、超フレキシブル太陽電池、例えば東大の染谷先生らが発表しているもので、基板をすごく薄くして、少なくとも他のタイプの太陽電池ではできないようなフレキシブル太陽電池がつくれる。これを光センサとして使おうというのが彼らの目標で、いろいろなフレキシブル基板等を使って UV とか可視光を検出できるようなイメージセンサに使おうという研究も国内外でされている。この構造は、基本的には全部太陽電池と同じで、海外でも、フレキシブル性を生かしたり、あるいはこういう形態を生かしたような光センサとしての応用を試したりされている。例えば NIR 領域の光の吸収を、図 7 の例のように指先に OLED と一緒につけておくと血中の酸素濃度を計測したり、あるいは筋肉の動きみたいなものを光検出器で検知するというような、生体関連のデバイスとしての応用も検討されている。やはり太陽電池として使うとどうしても効率競争になってしまって、安定性とかいろいろ問題あるが、やはり高付加価値の使い方のほうもちょっと考えていかなければいけないという現状にある。

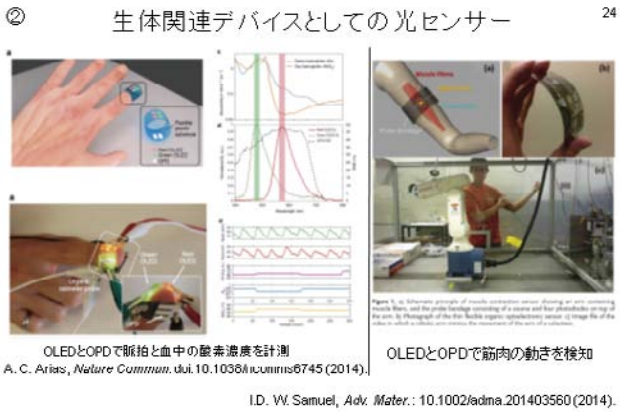



図 7

ペロブスカイト型太陽電池は簡単な反応で作成可能で、非常に効率が高い（図 8）。実は光電変換のメカニズムから考えると有機太陽電池とは全く違っていて、最近の検討ではドナー／アクセプター界面は全く必要ないし、結晶性や結晶粒の大きさが性能に大きく影響することがわかっている。そのため分類的には OPV とか DSSC のような励起子型の太陽電池ではなく、シリコンとか化合物系に近いようなメカニズムだということがわかってきている。メカニズムはともかくとして、エネルギー源としては高効率なものが塗って安くつくれればいいだろうということで、最近の報告例では、ペロブスカイトと同じような有機系のペロブスカイト太陽電池で 20%という、かなり高い変換効率を示すような材料が見出されている。

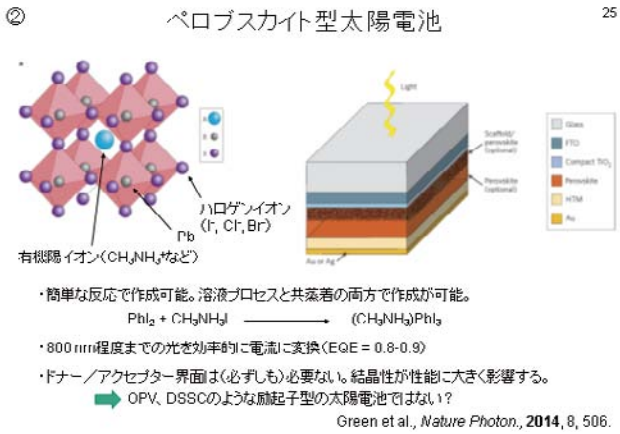



図 8

日本も海外もそうだが、基本的には有機太陽電池の応用に関しては企業が先行していて、もちろん学術的なプロジェクトもいろいろ走っているが、結構ペロブスカイトのほうにシフトしていて、研究者としても、有機材料にあまりこだわりのない人は基本的にペロブスカイトにいってしまった。海外だと、ヘリアテックというドイツの企業とか、あるいは先ほど紹介したデンマークの一応製品化しているようなもの、あとはアメリカ等に、関連材料の販売等はベンチャーとしてたくさんある。国内だと、三菱化学とか住友化学、あと東芝が今のところレコードホルダーで、11%を高分子系で達成している。

最後に、有機薄膜太陽電池の今後としては、もちろん高効率化というのは追い求めなければいけないが、もう単純な材料の探索だけで効率が上がるフェーズは多分終わっているので、次のブレークスルー、界面であるとか構造制御であるとかポリマー配向性であるとか、あと有機半導体のドーピングの技術は非常に重要で、この辺のすごくファンダメンタルなところもやっていかなければいけないと思っている。そうすると太陽電池のブレークスルーにつながるだけでなくて、やはり有機太陽電池というのは有機 LED とかトランジスタのような有機エレクトロニクス研究の一貫として捉えるべきで、そのように進めるべきフェーズに来ている。このような基礎的なニーズは全てのタイプの有機半導エレクトロニクス研究に使えるし、それらの組み合わせによっても、例えば先ほどのフレキシブルセンサとか、いろいろな使い方が見えてくる。現在ちょっと細分化し過ぎたような有機エレクトロニクスの研究を統合して、共通する基礎基盤、技術の研究がある程度必要なのではないか。そのような包括的なプロジェクトみたいなものがあればいいのかなと考える。(図 9)

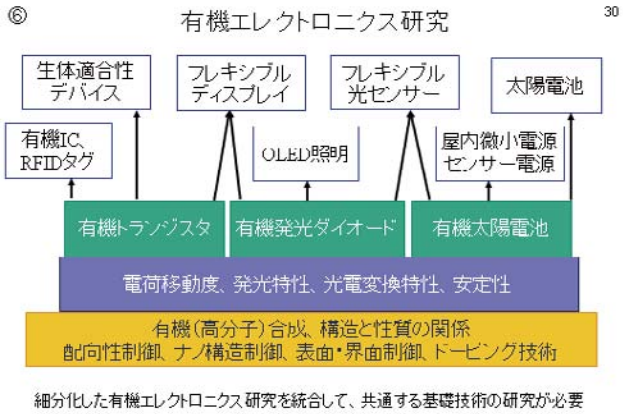



図 9

**[質疑応答]**

○ブロックコポリマーのミクロ層分離で、基板に対して垂直に配向している絵があるが、そういう配向制御は学問的に非常におもしろいと思うが、企業のレベルはこういうことまで研究しているのか。大学とか国の機関等でやることとしては、やはり配向制御というところか。

○但馬　基本的には混ぜて、塗って、例えば熱処理等で材料の結晶性を上げるとか、ミクロではなくていわゆるバルクの層分離をいいところでコントロールするといったアプローチがメインであって、余りこのような分子配向性とか、ドメインの配向みたいなことまでやっている例はほとんどない。太陽電池だけではなく、FET で重要な電荷移動度なども、こういう配向性とかドメインのコネクティビティみたいなものはすごく効いてくるはずなので、全体としてすごく重要な技術になると考える。

○フェースオンとエッジオンとエンドオンで、エンドオンがだめな理由がよくわからなかった。もっと言うと、逆にフェースオンはメイン方向のコンダクティビティは高そうなのになぜホール伝導は縦のほうがいいというところ。縦というか、面間のほうがよくて面内のほうがだめという理由がよくわからなかった。

○但馬　基本的にホールの移動が規定されているのはホッピングの、アルキル鎖を介した分子鎖間の方向のプロセスが入ると極端に遅くなるというイメージ。一番速いのは、当然分子内の分子軌道がつながっている方向。エンドオンは、電荷移動度は高くなることを我々証明しているが、光吸収が小さくなる。ダイポールモーメントがこちら側に沿っているので、太陽電池としては余り有望ではない。

○エンドオンとエッジオンはどうやってコントロールしているか。

○但馬　エンドオンは我々初めて達成したが、これは表面偏析という現象を利用している。半導体ポリマーの片方の末端だけにフルオロアルキル基をつけておくと界面活性剤として働くので、スピンコートなどの薄膜生成時に薄膜表面に偏析する。そのときにつられて半導体主鎖も縦に並ぶ。しかもつられて中のポリマーも同じ方向に結晶化することを見出して、縦方向の移動度も高くなることは示している。今のところ何かのデバイスに使いたいと思っているが、太陽電池に直接使うのはちょっと、光吸収の問題で難しいということがあり、例えば縦型のトランジスタみたいな、縦方向の高い電荷移動度が必要な違うタイプのデバイスには使えるかもしれない。エッジオンは、普通にポリマーをスピンコートすると、これが一番よく出てくる。フェースオンにするのはいろいろな方法があるが、物によってはフェースオンリッチになったりミクスチャーになったりする。

○エッジ・エンド・エッジ・エンドみたいなものはつくれないか。そうしたら、何か電子と両方いきそうな気がする。

○但馬　そうですね。それぞれのドメインの配向性まで別々に制御するようなことができれば、それは多分究極のナノ構造制御による高効率化につながると思うので、そういう方向にいくべきだろうなとは思う。

○有機太陽電池のこの後の方向性も、無機の太陽電池のようにジャンクション構造になっていくか。

○但馬　マルチレイヤーとかタンデム構造にされている研究は幾つかあり、今は 3 層まで有機層だけを使って重ね塗りで達成しているという、かなり血の滲むような努力でやっているものはある。効率も確かにちょっと上がるが、やはり原理的になかなか難しい部分もあって、最高効率で 10%ぐらい。原理的に、タンデムにすれば必ずよくなるはずだが、材料の吸収や電流のマッチングとかそういうものを、デバイスエンジニアリングのほうでやられている状況。手間もかかるしコストも上がってくるということで、有機太陽電池の良さが失われる方向に行っているのではないかと思っている。有機太陽電池で、初めに言ったような利点を生かしていくためには、やはり使い方等まで考えてやる必要はある。また効率で言うとペロブスカイトはかなりよくなっているので、そこをどうすみ分けるか、あるいは用途を全く変えてしまうのかとか、今、そういう転換点に来ているのは確かだ。

○ペロブスカイトの信頼性や寿命性というものは今どんな状況か。

○但馬　ペロブスカイトの問題は、やはり鉛を使っていることと、耐久性あるいは安定性の問題。この 2 点がクリアできれば、少なくとも建材のような、そんなに曲げなくていいような用途ではかなりいい線をいくだろうと思う。安定性がどのぐらいまでよくなるかはちょっと難しいが、これからそこはすごくやらなければいけないところだ。鉛の

代替の研究はやられているが、やはり効率が下がってしまうので、今のところ鉛がベストのようだ。

○兒玉竜也（新潟大学）
「太陽集熱による発電・燃料製造」

太陽光を集光して 800℃から 1,500℃程度の非常に高い熱をとりたい。現在 600℃以下はできているので、600℃以上の高温レシーバー、それから、発電は高温熱を使えば使うほど効率よくなるので、それに向かっていく研究をやっている。もう一つは、この熱を使って直接燃料にするという方向で、特に反応器の部分の開発が私の専門である。太陽熱発電も一旦電気にもっていくと、効率が年間で平均 16%になってしまう。そこから電解すると、太陽光からの燃料というのは 8%、10%ぐらいになってしまう。そうではなくて、集光器は太陽熱発電と同じものが使えるということもあり、直接持ってくるということで、最終的には太陽光から燃料まで、20 ～ 50%いけるのではないかということを研究している。

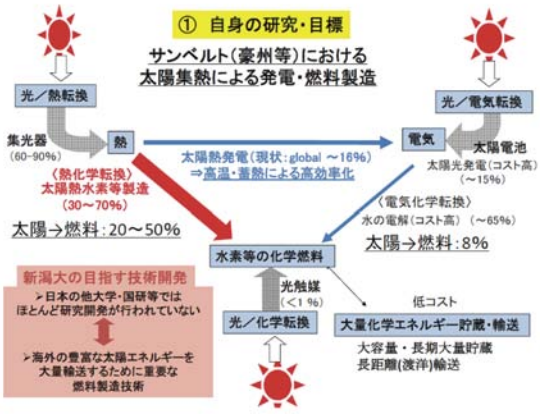



図 1

こういう技術がどこで使えるかというと、サンベルトと言われる中緯度地域で、気流の関係で非常にドライであるということで、むしろ赤道よりもここのほうがいい。実際には発電などはもう実用化されていて、2,000kwh ／ $m^2$ ぐらいを超えているところでないと経済性が得られない。日本にはなかなかそういうところはないので、こういうところから豊富な太陽熱を持ってくる、それには発電よりも燃料化のほうが将来重要なトピックスだと考えている。（図 1）

我々の目指す技術のゴールというと、最近米国で建てた 110 メガワット電力、10 時間の溶融塩蓄熱がついて 24 時間発電できるというプラントである（図 2）。熱は大体これの 5 ～ 6 倍集まっていて、それを電気ではなくて、熱から化学燃料をつくったらということである。

図 2

世界で行われている主なプロセスは、3 つある。1）水の熱分解サイクル、2）石炭あるいはバイオマスといった固体の炭素資源を水とともに反応させてガス化して、一酸化炭素、合成ガスをつくって液体燃料化していくというようなソーラー石炭ガス化またはソーラーバイオマスガス化と言われるプロセス、3）天然ガスを水蒸気と反応させて、水素と CO をつくって、それからまた液体燃料をつくるプロセス。水の熱分解は、1 段階反応でいくと 4,000℃ぐらいの熱になるので、低温化するにはサイクル反応化しなければいけない。現在私の開発したプロセス、例えば 2 段階反応で 1,400℃ぐらいまで落ちてきている。石炭やバイオマスのガス化では、例えば石炭ならやはり 1,200 ～ 1,100℃ぐらいの熱は必要だし、天然ガスは 800℃ぐらい。水の熱分解は水から水素をつくるから 100％ソーラー燃料で、他の 2 つはもともと炭素が化学燃料である。ここに吸熱反応でエネルギーが入るから、吸熱反応が入っただけ熱量が大きくなる。全体で言うと、これを燃やしたときの 33％がソーラー燃料になる。天然ガスでは、同じ原理で 25％がソーラー燃料になる。つまり、下の 2 つは天然ガスと太陽熱を使ってソーラーハイブリッド燃料をつくることになる。（図 3）

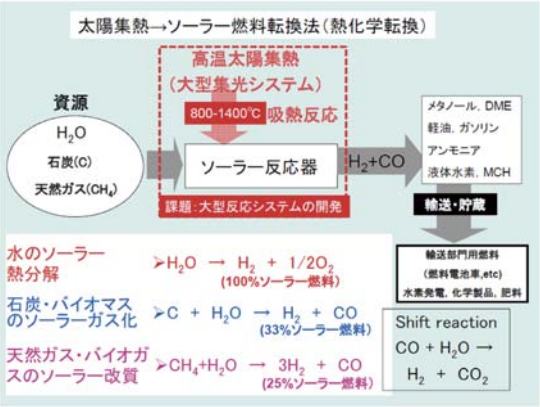



図 3

これには、まず集光器が必要で、タワー型はちょっと小さ過ぎて、小さい反応器をいっぱいつくるのは化学プラント的には非常にコストがかかる。海外ではこのタワーを使う研

究が行われている。我々は地上に反応器が置けないため、ビームダウンというタワーのように地上に鏡があって 1 回上に光を持っていくが、上にもう一度鏡があって反射して、それを地上近くで集光する。（図 4）

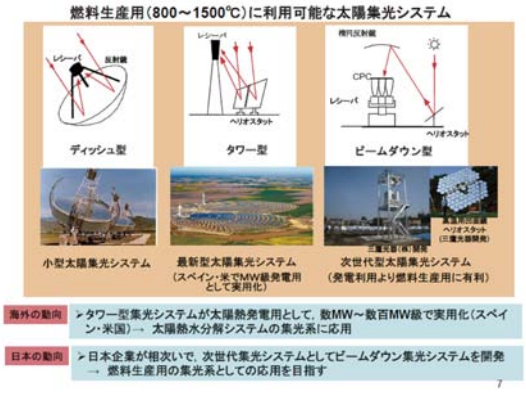



図 4

我々は、2 ～ 3 年前から宮崎大学と協力して、宮崎大学の敷地内に 100 キロワットの熱のビームダウン集光システム、三鷹光器社製を、新潟大、宮崎大、宮崎県の共同出資で建てた（図 5）。大体 100 キロワットの熱がここに集まる。同時に、新潟大学でも世界最大級キセノンアークランプを使って 30 キロワットの太陽光が集まるシミュレータを入れている。これは世界最大で 7 キロワットのランプが 19 灯ついていて、その中で光になる部分が 30 キロワットである。これは水分解をする反応器で、大体 30 キロから 100 キロで今、テストしている。この反応は、反応性セラミックスと言われる金属酸化物が、1,400℃で酸素を出す。この金属酸化物は鉄酸化物あるいはセリアで、酸素を出した後、それが 800℃あるいはそれ以下の温度で戻る二段階反応で水素を出す。こういうものを流動層でやろうとしている。なぜ流動層でやるかは、熱輸送が非常によいからである。光が当たってくる部分はどうしても面で受けなければいけないが、これは太陽光を直接利用するときの宿命で、面で受けたものを反応は体積でやりたいので、そこは体積中への熱輸送が非常によくなければいけない。それを一番できるのが流動層である。金属酸化物やセリアの粒子が入ってぐるぐる回っているところにガスを流して、2 段階の切りかえや、2 筒に分かれるような形で水素、酸素をつくる。

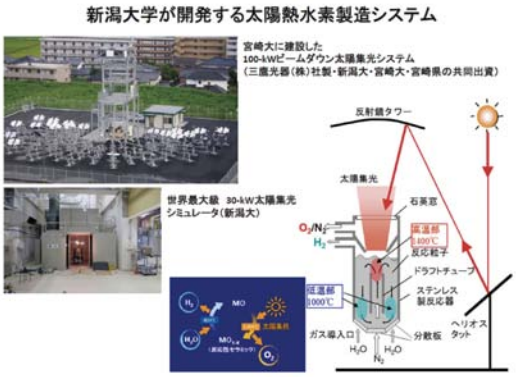



図 5

1,400℃というのはやはりまだ温度が高く、この温度を下げたほうが反応器の材料的にも集光度の負担としても少なくなるので、いろいろなドープをしたり、最近、ペロブスカイト等も良いという報告もある。それから、こういう系は化学蓄熱にも使える。金属酸化物から酸素を抜いた反応の後に、水を入れて水素を出すのではなく、酸素を入れると金属酸化物が燃える反応が起き、この反応が大体 900℃の熱を放出するので、例えばエアレシーバーと言われる空気を 1,200℃に加熱して太陽熱から熱を持ってきて、この反応をやって、その後、酸素が抜けた酸化物にエアをまた通してやると 900℃の熱が出るような仕組みを開発している。それから、さっきエアを加熱して持ってくると言ったが、これも砂が入る流動層を使って、ビームダウンを入れて、砂に光を直接上げて、ここが 1,200℃になる。シミュレータレベルだとそれを通った空気も 1,200℃になって出てくる。熱交換が非常によいので、流動層というのはガスと粒子がほとんど同じになる。このようなエアレシーバー、今度それを蓄熱して夜もやると、800℃以上の蓄熱が必要で、例えば我々の研究室だと金属合金を使った、例えばアルミ／シリコン等を使った潜熱、広域の相変化を使った蓄熱というものをやっている。（図 6）

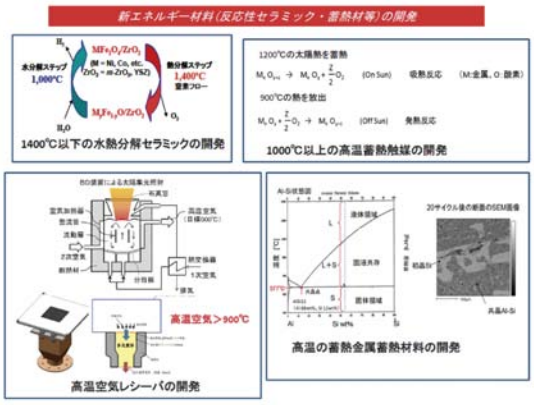



図 6

こういう水分解反応器や、石炭をガス化するというのは砂が流動層で入ったところに石炭の粉を入れる、あるいはコークスとかバイオマスの粉を入れて下から水蒸気を流すと、

ガス化反応がこの 1,200℃の層でできる小型反応器を開発している（図 7）。水分解の後を追って 100 キロワット程度で実証したい。それから、ビームダウンで光が集まってきても、さらに濃縮しないと 1,400℃とか 1,000℃以上の熱は得られないので、CPC と言われる、筒になっていて内側が鏡になっているもので集光してやると真ん中のピークが 1,600kwh ／ $m^2$ となり、太陽光を 1,600 倍に集めた光が宮崎でも得られる。そうすると、例えばエアレシーバーみたいなものに当てれば 1,400 ～ 1,500℃は出るような、発泡体の形のものでやると、従来使われているようなものだと 1,500 ～ 1,600℃は出る。また、メタンをリフォーミングするような反応器も開発している。

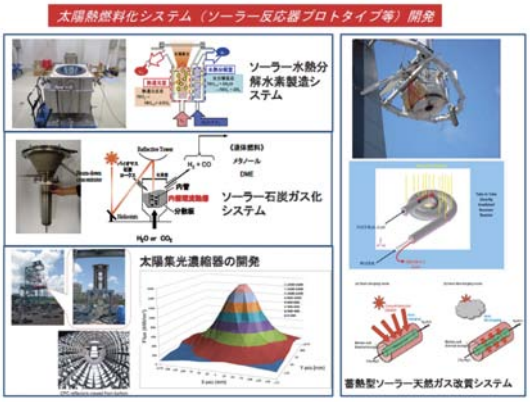



図 7

国際的な動向で、米国、スペイン、豪州、イスラエル、韓国でプレパイロットプラントレベルで 550 ～ 500 キロワットサーマルの太陽熱を光で入れて反応させる反応器の試験が進行中である。ドイツの DLR やスペインのシーマット PSA、米サンディア国立研究所アルバカーキー、イスラエルのヴァイツマン科学研究所、韓国の国立エネルギー研究所というのが中心となる。こういう研究は世界エネルギー機関 IEA の国際パートナーシップ、SolarPACES プログラムのタスク 2、発電がメインのプログラムがタスク A、タスク B で化学燃料をもう十数年にわたり研究されている。最近ではアジアの国で、インド、中国、韓国が加盟している。日本は、オイルショックのときに太陽熱発電の試験をやったときはメンバーだったが、その後やめたという状態で、オフィシャルなミーティングには加われない。それから、最近は豪州の再生可能エネルギー庁、ARENA が太陽集熱によるソーラー燃料のロードマップを作成するプロジェクト、豪ソーラーフューエルロードマップというのをやっていて、今年が最終年度であるが多分延長されると言われている。これは新潟大学もエキスパートパネルとして加わっている。豪州は既に石油輸入国で、これからどんどん石油の輸入が増えていく、それを抑えるために豪州の安価な太陽熱と天然ガス、石炭によりハイブリッドで液体燃料、ディーゼル燃料やメタノール等、あるいは将来を見据えて水素を製造するというようなコンセプトのロードマップをつくっている。南アも同様のロードマップをつくるプロジェクトを開始していて、南アは太陽熱と石炭が特に豊富だという背景がある。

コスト試算であるが、去年、豪州ソーラーフューエルロードマップ、ワークショップで計算されたもので、こういうソフトウェアをいろいろ開発するのもこのロードマップの目

的の 1 つである。豪州では、ギガジュール当たりの原油コスト、LCOF はプラント設計から建設、運営、廃止までの全てのコストを生涯の燃料生産量で割った平均燃料原価。液体燃料で石油の場合はガソリンになる。褐炭はかなり安い。それがソーラーフィールドの高さを補ってくれるので安くなる。それから、液体燃料化した場合で、その手前は合成ガスの段階。それから液体燃料化するとこの値だ。ウォータースプリッティングは水素で、これは化石燃料やバイオマスを使っていない分、高くなる。技術の状況として、天然ガスのソーラーリフォーミングはもう準備がかなりできている。ガスフィケーションはこれに比べてちょっと劣る。水分解のほうはまだである（図 8）。

太陽熱燃料のコスト試算

| Process | Input fuel cost | Solar product gas LCOF | Final fuel LCOF | Technology readiness | GHG intensity |
|---|---|---|---|---|---|
| Conventional crude oil at $100/bbl | $16/GJ | | $20/GJ | Current technology | High |
| Solar gasification of brown coal | $1/GJ | $10/GJ | $18/GJ | Medium | High |
| Solar reforming of natural gas | $10/GJ | $12.4/GJ | $20/GJ | High | Medium |
| Solar gasification of biomass | $10/GJ | $14/GJ | $22/GJ | Medium | Zero |
| Solar water splitting | zero | $50/GJ | $58/GJ | Low | Zero |

Based on 2020 solar field costs estimated at $107/m$^2$ for heliostats. 8% discount rate, 20 year amortisation

豪州ソーラーフューエルロードマッププロジェクトワークショップ
（2014年12月6日（東京）より（新潟大参画））

図 8

海外におけるプロジェクトの例を 2 つ紹介する。これは石炭のガス化のプロジェクトで、スペインのアルメリアの研究所のタワーがある。ヘリオスタットで光が入ってきて、鏡が 45 度の角度でついていて、すぐ下に落ちるようになっている。反応器は、上に SIC のセラミックの板が張ってあって、ここが光を受けて 1,200℃程度になり、それがさらに光を放出して下の、バッチ方式でやる。まだ工業化には問題かと思うが、低品位褐炭やタイヤチップなどを入れてガス化するというもので、熱効率として 30 ～ 50%になる反応器試験が行われている（図 9）。

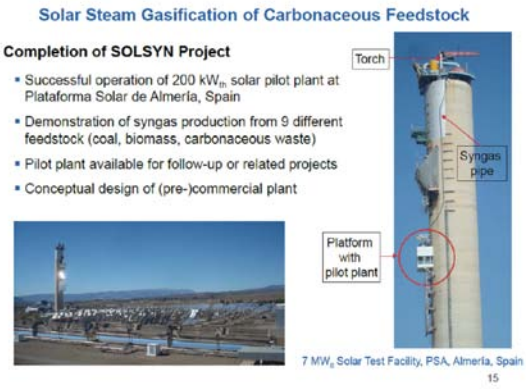



図 9

ヨーロッパでやられた水分解プロジェクトでは、金属酸化物が 2 段階反応するので、タワーの上に SIC のハニカム状の担体に鉄酸化物やセリアを担持したものを 2 つセットにする。ヘリオスタット、つまり地上反射鏡の角度を変えると光が動き、ヘリオスタットはいっぱいあるから、多目と少な目のヘリオスタットを上げれば、高温と低温の温度分布をつくれる。それを光で切り換える。2 段階反応をスイッチしながらやる反応器を 100 キロワットで、タワーの上でデュアルでやっている。実際に大型化するには、このようにクラスター化しなければいけない。

日本の動向としては、経済産業省の水素・燃料電池戦略ロードマップでは 2030 年から海外の未利用エネルギー由来の水素製造、輸送・貯蔵を本格化し、2040 年からはこれを $CO_2$ フリーとすることが目指されている。太陽熱というのは海外の未利用熱として非常に大きなソースだと言える。それから戦略的イノベーション創造プログラム SIP で、650℃程度で太陽熱利用、蓄熱技術の開発が行われている。何年か前までは原研の IS プロセスという水分解のほうがターゲットだったが、最近は水蒸気電解水素を使う方向に転換している。ただ、天然ガス、石炭、バイオマス等とのハイブリッド利用が検討されていないことが問題で、エネルギー効率や経済性の観点からは、やはりこちらのほうが実用化の可能性が大きい。例えば SIP だと、日本まで 30 円／ノルマル $m^3$ で水素を輸送できれば日本での発電利用も可能と計算されているが、豪州のソーラー改質では現状で 25 円ぐらい。SIP だとアンモニア輸送のコストが 8 ～ 13 円だと。だからこれを足すと、ソーラー改質なら今の 15 円を 17 円ぐらいにすると、たとえ 13 円でも 30 円というところをクリアできる。この手法としては、今、太陽熱を利用してソーラー改質から水素をつくるのは、昼間だけ運転するということなので大体 8 時間ぐらいしか運転できないけれども、それだと稼働率が悪い。それを 24 時間にすることで低コスト化できる。

日本では、これを中心に扱う学会がない。私はエネルギー学会にいて新エネ部会の部会長であるが、そこは太陽熱を含むもう少し広いフィールドを見るところで、対応している学会はない。それで、太陽集光技術研究会を創設した。事務局は財団法人エネルギー総合研究所で、会長は新潟大学で、会員は企業 20 社と 3 大学。副会長は千代田化工建設と日立造船、メンバーには日揮とか三菱日立パワーシステムズという企業が入っている。

日本の現場の課題としては、研究者がもっと必要であるが、海外の太陽熱を利用するので、海外との協力を進めていくプロジェクトが必要である。実際には国研がつながると一番いいが、そうでなくても、国際プロジェクト、大型予算が走るといいと思う。それから、IEASolarPACES プログラムに国としてもう一回参加して、そこで共同プロジェクトは立ち上がっていくので、国際連携を推進する必要がある。それから国内、やはりこういう国々と比べると国内のソーラーファシリティ、太陽集光システムが極めて少ないというのが問題で、それをどこかに、国研が有するような形でつくって、そこで企業が試験できればもっと進展していく。ただ、例えば三鷹光器が長野に持っている 300 キロワットのビームダウンシステムを、いつまで 1 企業で維持できるかという問題もある。これは NEDO のプロジェクトでつくったが、せっかくつくったものが消えてしまうと日本で実証試験ができなくなる。

実用化に向けて克服すべき研究課題で、天然ガス、石炭、水分解サイクルそれぞれで違う。まず、要素技術開発というステージが必要。その後、300 キロ程度で中規模のシステ

ムの試験が必要で、それでメガワットスケールにいく。ただ、ここのメガワットスケールが実用化ではないというのが太陽熱の問題で、さらにもう一段、50 メガワット級以上でやらないと実用化にいかない。ここのところで開発コストが非常に要る。ただ、こういうものは段階的に大型化していかないと、なかなか開発がうまくいかない。ただ、天然ガスのソーラーガス化については、うまくいけば 2023 年に実用化に持っていける準備段階にある。石炭は、まだ要素技術開発に 5 年以上は必要である。水分解ならば 10 年以上必要、石炭については 2025 年、水分解については 2030 年以降をターゲットにせざるを得ない。

今後の方向性としては、天然ガス、ハイブリッドのところを最初にやるべきだ。その理由は、同じソーラー設備をサンベルトにつくっても、天然ガスと一緒にやるから、生産物が普通のソーラーから期待するよりも、単純に考えて 5 倍になる。現在の効率で考えると 20 倍になる。つまり、ソーラーフィールドでつくった水素が 20 分の 1 のコストでできるという単純計算になる。それを徐々に、大型のものをつくることによってヘリオスタット、地上反射鏡のコストが下がればだんだん $CO_2$ フリーが水分解のほうにもシフトできる。まずはこのようなものを 2020 年から 25 年ぐらいをターゲットにやるべきだ。24 時間には、こういう溶融塩で熱を持ってきて動かす。こちらの溶融塩の開発や蓄熱、潜熱・化学蓄熱が必要だと思う。

**［質疑応答］**

○サイエンティフィックなところで解決すべき課題は、やはり材料か。例えば高温で使える溶融塩みたいなものは今はないという理解でよいか。

○兒玉　800℃ぐらいまでもつものはかなりできている。ただ、そういうものを使ったときの配管の腐食を抑えないといけないことと、高温の 800℃～ 1,000℃ぐらいの蓄熱技術。そういうものはまだ世の中で工業化されたものはない。今まではΔ T を使った顕熱蓄熱。そうではなくて潜熱技術や化学蓄熱技術でソーラー改質のところに特化して熱を供給するような、高温の蓄熱技術を開発する必要がある。発電と違うのは、発電はΔ T が大きいほどいいが、化学熱ではΔ T が小さいところに多くの熱を入れなければいけない。蓄熱のコンセプトが全く違うわけで、Δ T が大体 100 ～ 150℃に集中的に蓄熱できるような材料が要る。

○太陽熱を使う場合には、おそらくビームダウンでもタワー型でも今、最大で 110 メガワットクラスで、どれくらいを想定されているのかが 1 つ。もう一つはウォータースプリッティングの話で、過去何十年の中で数百ぐらいのプロセスをやって、生き残ったのが IS と UT3 だと理解しているが、また新しい熱化学法のプロセス自体について検討されているかどうか。

○兒玉　まず大きさで、太陽熱として反応器に入ってくる大きさとして、50 メガワットが大体コスト計算のベースになっている。それ以下でやるとコストが高くなる。水分解に関しては、UT3 はちょっと問題があって、今、世界的に検討されているのは IS を電気とハイブリッドしたプロセスである。IS は 3 段階反応という問題があって、太陽熱がいろいろ揺れる中で 3 段階反応をやるのは非常に難しいというのが一般的な考え方である。電解も入れるとそれが 2 段階になるので、それでやっているという方法が 1 つ。もう一つ私がやっているのは金属酸化で、それも 2 段階である。つまり、やはりサイ

クル数が 2 段階ぐらいでないと、太陽熱のようにしょっちゅう揺れるようなところではまずできないだろうというのが世の中の動きで、その 2 つに今、集約されている。

○酸化還元のサイクル温度がもっと低温化できるようなもので、水を使ったレドックスができるような材料ができてくると、より低温で低位な太陽熱でも使える可能性というのは出てくるか。

○兒玉　現在は、1,000℃以下にすればかなり材料的にはもつものも多くあるので、1,000℃以下にはしなければいけない。1,000℃以下になってくると、セラミックの応力というのがあるから、多層のセラミックで応力を逃してやるようなセラミックのライナーで反応器を守ってやる工夫をしなければいけなくなってくる。それはコストが高くなるので、1,000℃以下で、そういうことをせずにやるような反応器になればかなり実用化は近い。それから、1,000℃以上の高温でもつ合金もあるが、そういうものを使うと高くなるので、やはり 1,000℃以下にしないとコスト的にクリアできるような反応器はできないだろう。

○昔あったスチームアイアン法という、レドックスサイクルにハイドロカーボンを使って水素をつくるというプロセスが、鉄の酸化還元とハイドロカーボンを還元剤に使って、水を酸化剤に使ってというのがあった。ああいうものを今、ハイドロカーボンとのハイブリッドシステムみたいなところに入れ込むと、逆に言うともっと低い温度レンジで、太陽熱で駆動できる可能性が出てくるのかなと思った。

○兒玉　トータルな反応をやると改質の反応になる。改質の反応では、そんな面倒くさいことをやらずに 1 段階でやってしまったほうが化学物質的に有利。800℃なので 2 段階にやっても温度はそんなに下がらない。そういう金属酸化物の反応では、やはり 800℃ぐらい要る。

○太陽熱の場合、例えば曇りの日とかフォトン数が減ったときに、目標の温度に達しなかったら反応そのものは全く起こらないか。例えば今、宮崎で試験をやって、動かせる時間は 1 日平均すると何時間ぐらいになるか。

○兒玉　それは蓄熱しないといけない。つまり、蓄熱をしなければ夜も運転できないし、あるいは雨の日も運転できない。それはある意味、ソーラーを使うときの宿命になってしまう。そこのところが、結局は経済性が得られるところがサンベルトに絞られるというところ。つまり、年間の 2,000 あるいは 1,800kwH というところがあれば経済性が得られる。日本には梅雨があるので現実的ではない。宮崎でも 1,000 ～ 1,200kwh にいかないのではないか。そういう意味で、やはり海外でやるべき技術だと思う。

○例えばバイオマスの利用を考えると、最初の乾燥というのはすごく大事なステップで、大した技術ではないように思うが、潜熱は巨大である。そこで、特に ASEAN 地域というのは日光についても割と有利かと思うが、ハイクオリティではなくても、例えば 300℃とか 350℃の熱源をつくるのであれば、ある程度低コストでソーラーシステムを置ける可能性があるのかどうか。

○兒玉　熱媒も溶融塩のような高いものを使わなくてもオイルでも使えるので、それは十分あると思う。特に、褐炭は半分ぐらい燃やさないと水が飛ばせない。そこだけに太陽

熱を入れてもかなりポテンシャルがあるのではないかと思う。ただ、褐炭を乾燥するとそのままでは危ないので、よく油で揚げるような感じで油が褐炭の中に入って、それで安定化するようなこともあったりするが、そこはやはりコストだ。つくったものが結局はソーラーフィールドを入れるだけのコストに見合うかということが問題だと思うが、技術の組み合わせとしては非常にいいと思う。

○林潤一郎（九州大学）
「低品位炭素資源ベースのスマートエネルギー・化学」

キーワードとしてはバイオマス、それから低品位炭、特に褐炭と呼ばれている一番品位の低い石炭が物としての対象になる。それから「スマート化学」と言っているのは、ミッションオリエンテッドというよりは我々ケミカルエンジニアの夢として化学生産のシステムについて、この 2 つの資源を絡めて、地域のエネルギーシステムを含めてお話しできればと思う。

今のところ化学産業は日本の GDP の 10%弱ぐらいを占めている。しかしながら、将来石油がどうなるかという話をすると、やはり夢は、国産のリソースであるバイオマスでこれを支えていくことを考え、どんなシステムがあるのかが当然出てきて、その下にさらにサイエンスとエンジニアリングが入ってくる。バイオマスはこれまで「バイオマス日本」というスローガンも含めていっぱいお金が落ちたが、その結論は端的に言うと、エネルギーはやめたほうがいいということだった。ただ、エネルギーがだめだというのではなくてやり方がまずかった。ごく一部のところでは事業が成立しているが、あとはもう全然だめになっている。

バイオマス、バイオリソースは、古紙のような廃棄物にならざるを得ない部分も含めて地域で分散して発生する。化学プロセスにはある程度熱が必要で、熱も廃熱を含めると地域でバラバラに発生する。ということは、必然的に分散型になっていく可能性がある。もし技術的、システム的に OK であればこの方向はある。しかもちょっと枠を広げて言うと、小規模の化学プラントを全国的に分散化して全国的に生産のシェアをしていく、全国的にマクロ生産を支えるという発想が出てくる。もう一つ、地域でバイオリソースは発生するから、できるだけ動かさずにそこで小規模な化学プロセスを最大限活用して、むしろ小さいことのアドバンテージを徹底的に生かした化学生産をしていく。しかしながら、集中生産がこれまで続けられてきた理由は当然あるので、実質アドバンテージの部分をロジスティックスでどのように解決していくか、これはまさに総合的なエンジニアリングの課題となっていく。だから基礎化学からロジスティックスまで全部含めたトータルの設計、あるいはその設計をみんながやりたくなるようなツールの開発が必要だと考えている。

特に一次産業は今、所得が低いから、一次産業から三次産業（サービス）まで含めて事業レベルで融合化しないとできない。基礎から応用に至るまで非常に難しい課題がたくさんある。例えば、マイクロリアクターも含めて基礎的な工学的知見が大分たまってきたが、小規模な化学生産に適合するリアクターシステムだとか、あと分離システム等々である。だからバイオマスの集積地が小さければプラントが移動してもいいわけである。何も定位置でやる必要はないこともあり、石油化学にいきなりバイオマスがとって変わるなんていうこともあり得ないから、遷移状態をどのように考えるかといえば、いかに石油化学と物の連携をしていくかということである。これはシステムの話と反応プロセスの話が両方入ってくる。

それから廃熱、特に 150℃以下の廃熱は地域に量的にはべら棒に存在していて、ただ使われていないものが多い。有機化学の反応の多くは余り高いと溶媒が使えないので 150℃以下の反応で行われる。そういうことから考えると、廃熱の有効活用という意味でも地域分散というのは十分あり得る。マイクロリアクターは、反応器、分離プロセスなどのプロ

セスシステムが全部収まっている手の平サイズで、これでも速い反応を得られれば年間500 トンぐらいつくれる。積載すると 1 万トンもできる。小さいけれども実は非常にハイスループット。マイクロ流路等々を使うからいいんだというところがあるし、均質でない固体を取り扱うプロセスも、これから小さくないとできないファインな熱化学がトレンドになってくる。このような形でケミストからエンジニア、果ては政策担当者まで見て「こういうことか」と理解を得るようなワイドレンジのダイアグラムを開発しようという動きをやっている。一個一個は小さいので、全国的にマクロ生産を支えるという意味ではいろいろなところの速度マッチングが要ると思う。したがって、反応プロセスから物の動き、情報の動きまで含めた速度マッチングをとる新しい領域の化学技術がこれから大事になってくる。

コストのところで、どのくらいのものがつくれるかを検討した。要素技術に分解したときに、こういうものをきっちりやっていかなければいけないという青写真を考えると、一部についてはもう国内外で検討が進められている。これまでのバイオマスリファイナリーは、せいぜい今の石油化学の基幹ケミカルズがちょっとカーボン数が増えたところを対象にしていたが、ダイレクトパスをどんどんつくるのも一つの反応開発である。あとは反応工学が直結したような研究開発が進めば、産業と連携をとることによって先導的役割を果たせる可能性がある。

学術的に言えば、これからもスケールダウンの工学をやりましょうという話で、最終的に我々は、自然と共生しなければいけないので、そこにどうやって不時着するか、工学や化学産業を考えていくべきである。

エネルギーに関して、将来、少なくとも電力に関しては地産地消という、地域でエネルギーシステムをうまくつくっていくところが必ず必要になるし、どういう形であれ自然エネルギーによる電力を増やしていかなければいけない以上、そういうスタイルになっていく。そのときに、例えば、水素というのは九州大学も一生懸命やっているが、もし地域のエネルギーシステムがあれば、やはり蓄電と水素とうまく使い分けていく。しかもエネルギーだけではなくて、水素というのは化学産業に非常に有効な還元剤で、バイオマスからケミカルズをつくる場合は石油化学とは正味で言うと反対方向が多くて、むしろヘテロをとっていく。ですから、水素というのはものづくりの上で非常に重要になってくるので、地域の化学とエネルギーという観点から見ると水素は重要と思う。

私はもともとガス化の研究を長年やってきた。現状の高温ガス化はもう商用レベルに達している。これは熱化学とか触媒利用はトリックがあり、反応系出口が非常に低いところで化学エネルギー損失を極めて小さくできる一種の気固形のガス化である。しかし、さらにその先では、やはりスケールが大きくないと難しい。スケールの小さいほうがモジュール開発も含めてやりやすいところであれば、化学エネルギー損失が原理的に非常に小さくなる。ちょっと規模が大きい場合は、完全に吸熱的な反応による化学エネルギーのゲインが重要になってくる。

バイオマスとか褐炭、いずれももともと固体で、特に芳香族でのリグニンはアルカリに溶ける。製紙工程の最初のステップである。そして黒液にして、固体から構造を解放してしまえばいろいろな接触反応系ができる。ルテニウム触媒では、水熱環境下でほぼ 100%ガスを合成することができる。化学エネルギーの損失は、原理的にはほぼゼロである。これは電気化学が入ってくる。水電解に非酸化物を入れてしまう。例えばアルカリ性のリグ

ニン溶液や褐炭も可能だが、要するに化学エネルギーと電気エネルギーを統合して水素をつくるという話で、一部フランスの研究者等々でも試みがあったが、固体のカーボンを仮に一緒に統合したら電力 1 に対して水素が 6 出てくる。要するに、6 分の 5 は化学エネルギー由来である。実際リグニンを使った黒液の電解をやると、電気化学的には電力 1 を投入すれば 3 近い水素が一応出てくるので、新しい電気化学的なガス化である。将来、小規模でできるガス化、かつ余剰の電力を水素にしてもいい状況であればこういうやり方もある。

それから、低品位炭素資源。バイオマスであれ褐炭のようなものであれ、例えば乾留熱分解、炭化をするとチャコールという、加熱しても面倒なタールが出てこない割とすっきりした黒い固体が残る。こういうものを流動層を使ったガス化に使う。そこで、なかなか大型化するのが大変な燃料電池と組み合わせる。燃料電池は、例えばアノード・カソードのうちカソードの空気極はむしろ空気を冷却剤に使って一生懸命電極の温度が上がらないようにしている面があるが、その熱を投げ込みヒーター的に全部吸熱反応系に放り込み、しかもガスの分離、それから水蒸気の分離と水素の生成がきっちりできれば、サイクル上はこの燃料電池と、蒸気タービンも加えれば理論効率は実は 88％ぐらいいく。なぜこんなに高いかというと、燃やさないことが大事で、正味燃焼で、複合サイクルを組むことで可能になる。別にスチームタービンがなくても小型のシンプルな吸熱反応器を SOFC と組み立てることによって、将来地域のエネルギーでも使えるような、小さくても効率が高い、操作性がいいガス供給あるいは発電システムをつくっていける。

全体的には、化学生産であれエネルギー変換、発電だとか合成ガス製造であれ、将来の地域ベース、特にある程度一次産業にベースを置いた産業を新しくつくっていくには、これからはスケールダウンの工学だと考えている。その中で、特にエンジニアリングサイドでも新しい工学を展開しなければいけないし、基礎化学、触媒化学、有機化学がきっちり結びつくようなアカデミアの体制をつくるために仕事できればと思っている。

**［質疑応答］**

○バイオマスはエネルギーとして総崩れとあったがなぜそうなったのか。エネルギーの分散化のいろいろな話があったが、それで救済される類のものか。

○林　端的に言うと、分散型のエネルギーシステムの場合に、比較的小規模のバイオマス利用発電だとか燃料製造のプロセスが成立するほどエネルギーがまだ高くない。結局、コスト的に太刀打ちできないのが最大の問題である。唯一成立しているのはごく簡単な、例えば木質チップを燃焼して蒸気をつくったり熱をつくったり、秋田の能代のように、地域によっては大量に廃木材等々が出てくるので、そうであれば OK。しかしながら、スケールの問題を打破するような方向にいかなかった。やはりこれは産業をつくらないとしようがないので、基本的には付加価値のあるものをつくっていく必要がある。石油化学産業もいずれ変わっていかなければいけないことを一緒に考えると、やはりケミカルズというのはエネルギーよりずっと量は少ないが、逆に付加価値はずっと大きいので、少なくともそれを一緒に考えていって、その中のエネルギーシステムでやれば多分あり得る。

○最後の S － IGFC で、究極とおっしゃった。わからないところもたくさんあって、まず、

褐炭ないしバイオマスを入れる仕組み。これを流動層にして、SOFC の熱源でそれを回すということか。

○林　基本的には炭化物で、炭素含有率の高い黒い固体を流動層の中に入れる。水蒸気も入れる。そうすると、水蒸気ガス化と言われる非常に吸熱性の高い反応で、一方、熱供給をどうするかがあって、東大の堤先生が最初にトライアルしたのは、通常、円筒型の SOFC は外側にカソードがあって、アノードが内側に来ている。それを逆に、発熱側のアノードを外側にして、砂によって損傷しないようにして突っ込んでしまう。逆に空気に関してはもう片閉じの状態で、どんどん純粋に酸素が消費されていくといった形でいけば、熱をかなりの割合で流動層に、反応速度が合う範囲内で供給できる。しかしながら、この辺の分離は技術的にはまだできていないところがあるので、非常にチャレンジングかと思うが、発電そのものとしては、サイクル上は成立する。ポイントは、やはり小規模にすることとドカンと燃やすシステムにしないことである。やはり燃やした瞬間エクセルギーロスがものすごく残るので、これを排除するのが一つのポイントと思う。

○バイオマスからのファインケミカルのダイレクトな合成というのがあったが、例えばリグニンを出発原料として、何か触媒を使っていろいろなケミカルをつくるときに、何か欲しいものが選択的にできてくれればいいが、おそらくいろいろなものができてくる。そこから分離するときにコストがかかってしまうと心配するが、そのあたりは何かうまく、欲しいものだけをつくったりうまく分けたり、何かいい方法があったりするか。

○林　古紙みたいなものであれば不純物はあるが、基本的にはセルロース。バイオマスの場合は、やはり最初の一番重要なステップは成分分離、すなわちせいぜいセルロースとヘミセルロースを取り出して、まさに紙をつくる第 1 段階。ただアルカリ蒸解がいいのかクラフト法がいいのかその他の方法がいいのかは、今、技術的な検討がされている途中である。一たんセルロースにしてしまえば、まだまだ検討の余地はあれども、例えば糖だとか無水糖をベースにすれば選択性がかなり高い反応が開発されている。それをどんどんスクリーニングしていって、マイクロスケールでも成立しそうだとか、あるいはちょっと難しいけれどもまだポテンシャルがあるとか、そういう仕分けの作業がまず必要になって、それをいろいろな研究者の方に見ていただいて、また考えていただくようなことになる。

○世界的に見るとどの地域が割とコスト的に低くて、例えば、ガス化に対応できるようなバイオマス燃料で、国際的に安く生産できそうな国はどこか。

○林　意外にまだいける可能性があって実際に幾つか動いているのは欧州地域。オーストリア、あとはデンマークの一部、北欧も入るが、技術的にも一番いろいろなことを考えているのはオーストリアあたり。欧州地域はやはり木を切り出して使うためのロジスティクスがすごくよくできていて、そこは徒党を組んでかなりしっかりやられている。アジア地域で言うと、やはり ASEAN。農業廃棄物ベースだけでいける。ただ、人材育成とインフラの整備がいると思う。

## 総合討論（1 回目）

■はじめに

○関根フェロー　幾つか論点があった。まずは入りと出の話で言うと、メタンを使います、バイオマスを使いますというところが化学反応としてあった。あとは化学品合成というところ。それからアンモニア、水素をつくる、このあたりの反応がフォーカスとして挙がった。もちろん電気をつくるというところも重要であるという指摘があった。また、その中で「材料」というのが非常に重要なキーワードになっている。有機材料、無機材料を初めとして、多くの先生方の反応あるいはそのプロセスにおける材料の有用性というところがあった。また、議題に上がった中では「計算科学」というのがキーワードとして出た。一方で、サイエンスのベーシックなところから言うと、DFT はまだまだ使えない場面が多い、それから、ビッグデータ型の計算が今後どのように使われ展開できるか、この分野にどう役立つか、あるいは材料開発とその応用というあたりは 1 つ議論になる。

　あとは、異分野の垣根をどうやって低くしてイノベーションを実現していくかというところ、お考えをお聞きできるといいと思う。自分の研究において、材料でこういうブレークスルーが欲しい、こんな材料があったらいいのにというような視点で何か、有機でも無機でも温度条件でも、「こういうバンドギャップを持つもの」でも何でもいいが、何かご意見があれば。

■異分野融合、応用研究とサイエンス

○やはり、無機材料というのは新しいものをつくれないというジレンマがあるので、今は違う観点から戦っている。だから、その辺が学問としてうまくいくためには、やはり物をちゃんと理解するところがおろそかになってしまうとどうしても難しい。そういう意味で、有機化学あるいは錯体科学の人たちがもっと無機のことをわかるというか、あるいは物理のことをわかると、逆もあると思うが、それが日本には欠けている。例えば米国だと、錯体とセラミックスというのはかなり近いというか、交流がある。何かそのあたりについて議論できない状況は、基本的なところの理解の不足に基づいているかもしれない。

○関根フェロー　今のディシプリンに基づいた学会がそのまま普通に続いていってもこの垣根はそうそう破れないと思うが、そういう点で、例えばファンディングエージェンシーである JST、あるいはシンクタンクとしての CRDS みたいなところが全体を見ていく中で、国として分野間の融合のためにこういうことがあるといいなみたいなご意見はあるか。ともするとメインの学会が二つ三つあって、そこである部分、コミュニティとして閉じてしまう。そこを破って異分野とバーンを殻を割って話をするために。

○最後に林先生がシステムの話をされたが、やはり使われ方を意識して、その使われ方の中で、手段としての触媒だと思う。無機材料も、手段としての無機材料だし有機材料であっても、要は均一系、不均一系にかかわらず、使われる出口を実現するための手段なので、そこのところを意識することなしに垣根は取り払えなくて、ある目的を実現するのに対して、どうやってそこにアプローチしていくかという視点が必要と思う。

○その「ある目的」が、工学の目的と理学の目的は全然ディメンションが違う。理学的な

目的は、科学技術は何に使うかではない。やはり興味があって真理の探求だから。

○当然メカニズムはやらなければいけない。それと、それを道具にしたときに一体何を汲み上げるのか。例えば林先生のようなシステムがあって、それを実現するには一体どういうことをやっていけばいいのか、そのときにこの触媒がどれぐらいの効率になったら嬉しいとか、どれぐらい全体効率が変わるんだとか、それだったらもっとコンパクトにこういうシステムがつくれますとか、多分そういう提案の中で各先生が持っている強みみたいなものがインストールされると何が起こるという議論ができる場があると、もっと垣根がなくなっていくのかなと。

○何を目的にとかいう話で、例えば、セラミックスの 2 段階反応の開発は、ある程度熱力学で計算しているが、本当の固体化学的な構造から計算科学でアプローチするというやり方は、まだほとんどやられていないので、そういうところに酸化物の酸素が出やすく、さらに出たものが水を分解するようなポテンシャルを持つようなものが計算できるようなことになってくると開発が進む。もう一つ、例えばそういう反応の中で流動層を使っているが、あるいはセリアの流動層を使うときに、そういうものの丸い、球体のセラミックを合成しなければいけない。そういうもののサイズも、ナノメートルサイズだと割とスプレードライとかできるが、なかなか成長しないので、あまり細かいと流動層が飛んでいってしまいうので、ある程度最適な粒径が要る。それも均一のところで 100 マイクロとかの球体の粒子が多くできると流動を制御しやすい。さらに、セリアだけではなくてそういうものにドープしたものでも、例えば、注目されているペロブスカイトでもそういうものができればいいとか。例えばセラミックスの合成のところだと、そういうところが広がってくると進むのではないか。分野を超えるというか、まだセラミックで計算的にやらなければいけないこともあるし、合成的にやらなければいけないこともあるので、そういうところに多く研究者の方が入ってくださるとありがたい。

○触媒化学はまさしく材料と向き合っているが、こんな構造のものをつくったら、例えばアルミナと金属粒子というセットがあったときに、その機能がはっきりしていなくて、光触媒においても反応機構が本当かどうかわからないところで、手探りに今までやられてきた論文の知識をベースに選択して、試してということを繰り返している。では、例えば、メタンのカップリングをしようと思ったときにそこに必要な要素というのは、メタンを入れて光を入れてもその物質自体は還元されずに安定にいなければいけない、でも光触媒の要素も持たなければいけない。いろいろな要素があるときに、では、次にどんなものを選択すればいいかなんて多分誰も知らない。手法もわからないので、結局さっきのマクロの計算、ビッグデータの話もあったが、それを自分の頭でやっているような感じで、総合的に判断して次を選択してトライ・アンド・エラー。それはどう考えてももっさりしている。どうにかしたいなと思いながらも、やはりできていない。

○最近、研究室で、学生さんに発表させると、あたかもこうやればエネルギーは解決するとか、そういう何かネットで都合のいい能書きを引っ張ってきて、それを自分の結論にしてしまう。でもサイエンスというのはそうではなくて、とことんまで考えた上で悩み抜いたりするところもあるし、一方で、例えば違った分野の人たちと話したときに、や

はり息が合う、合わないはある。例えば私は今日、清水先生のお話はすごいなと思って聞いたが、そういう分かち合えるところというのは多分、出口を設定して、そこでやればいいというものではないことが多いかもしれない。

○申請書などを審査していても量的な物質収支が全然合わないのにこれで「$CO_2$ 低減」なんてよく言うなと。そういうものが実際にたくさん採択されている。一方基礎については、やはり自由な発想に基づいた研究に対する経済的サポートというのは本当に考えてほしい。もう一つ、ある社会的課題が与えられたときに、そこから自分の得意だとか基礎である部分に物を落とし込んでいく能力も一緒に問われていて、両方やっていいのではないかなというところはある。私たちは課題が与えられたときに自分の領域にどうやって分解して落とし込んでいくかという能力も問われていて、そこは割と日本の研究者が組織的なトレーニングをできていない部分ではないかと自分も含め思っている。

○例えば先ほど話のあった、頭の中でインフォマティクスやっているみたいなもの、という話も、清水先生のお話の中であったように、何か反応を記述しているかもしれない。そういう何かある特徴量みたいなものがあって、そういうものをわからないけれども 1 回並べて傾向を見てみて、そこからサイエンスに落とし込んでいくというやり方も多分あって、少し間口を広げていろいろな見方ができるようになると、基礎サイエンスに落とし込むところももっと深みが出てくるのかなと思った。わかったことによって何かが生み出されるといいなと思う。

○分野の間の交流の話で、ある出口をキーワードとしていろいろな分野から集まればという話もあったが、出口とは言わず何らかのキーワードでいろいろな分野から集まって、その集まりに対して何かインセンティブがあればいいのかなとも感じた。今回「エネルギー」をキーワードにしていろいろな学会から集まったが、単に「勉強になった」というだけではなくて、それをサポートするような仕組みがあってもいいと思う。ただ、そのメインのエンジンとしては、やはり分野の集まりのエネルギーかと思うが、例えば太陽電池の分野だったら太陽電池の分野、人工光合成なら人工光合成、それぞれの領域があって、そこでエネルギーが出る、それはすごくいい仕組みだと思うが、それに加えて太陽光、人工光合成、他の触媒とかいろいろな分野を横につないだチームをつくって、そこに対して何かサポートするような。

○関根フェロー　それはどういうふうに取っかかりをつくればいいか。これこそオリジナルになるんだからおもしろいじゃないかといってパッと光を当てるという考え方もあってもいいと思うが、そうすると、どうしても科研費で好きにやりなさいということになってしまう。そうすると、分野という形で育っていかないのではないかというところがあって、逆に今日みたいな場でいろいろな分野の方が自由に議論できると、その中で垣根を越えてまた新しいエッヂのところが見えてくるのではないかという思いがある。人工光合成と言った時点で、もうある程度ファンディングされている人たちの集団が見えて、顔が見えて、そして異分野から入ってこられなくなってしまう。

○それはそんなに苦労せずに、しかるべき人が集まればできるのではないかと思う。例えば、私はもともと反応工学なので、例えば光反応で水素ができるのはいいんだけれども、

どれぐらいの濃度のものができるのかとか、これは薄過ぎて無理だとか、こういうことをやれば吸着等々をやって、駆動力を低くしてもどんどん濃縮できるシステムがありますよとか、それで「一緒にやりましょう」とか、そういう話は割としやすいのではないかと思う。それともう一つ、やはりいろいろな分野が入らざるを得ないようなタマというか、そういうものと 2 つ両方、両極端は多分ないと思う。

○関根フェロー　そういう意味で、お話を伺っていて今日のメンバーは実はいろいろなところでつながれる気がする。

○そう思う。助けてほしいところとか役に立ちそうなところがお互いあると思うので、そういう話に少し進めるというのはある。例えば我々みたいな者が集まったら、自分ではだめだけれども自分がいる学会にはこういう人がいますよという、やはりネットワークだと思う。それを常時やっていけるような。

○関根フェロー　今日集まっておられる先生方は、みんな大きなプロジェクトを率いて今までやってこられた先生方で、実績があって、積み上げてこられた上に立っておられるので、そういう先生方が率いて、若い人を後ろに連れて新しい世界を開いていただけると、変わってくるのではないかなと思う。例えば化学工学と光触媒みたいなところは今、全然離れているが、そこがくっついた途端に新しいブレークスルーみたいなものがあると思う。この濃度だったら分離できるとか、そういうものはある意味、学理で、それが使える技術になるというのは出口としての融合になるし、入り口も出口も融合できるような気がする。

○例えば新学術領域で今、インフォマティクスと材料ということで、最初、申請するときは代表の書いている文章が何のことか全然わからず入れていただいた。でも触媒とインフォマティクスの接点というのはこういうことかなということが、まだ研究は動いていないけれども自分で描けるようなところまで来れた。だから、既にそういう場は十分あるなという気はしている。あとはその人がアウェイの中で何か発想する気があるかどうかだけだと思う。

○例えば「化学工学と光触媒」というような領域をつくって、それぞれ半分ずつぐらい入れて、お互いセパレートせずに混ざり合わせるとか、やる気がある人にとっては既にそういう場が、アウェイに飛び込んでいける場があるというのは確かにいいと思う。

○そういう組み合わせはやってみないとわからない。お試しプロジェクトという、今までにそういう発想はあったか。

○ビッグなプロジェクトにする前に、例えばこことここととか、そういう小規模なペアをつくって試してもらうというのは今はない。

○関根フェロー　そこまで恣意的ではなくて、いっぱい遊ばせておいて、その中でこうやって囲っていくみたいな。

○あまりいっぱい遊ばせてしまうとちょっと浮気してしまうから、最初に好き同士で、でも、そこで材料を探している人と機能を探している人が意気投合したけれども、それが当たるかどうかはやってみないとわからないので、どうぞやってくださいというファンドがあるといい。

■分野間のコラボレーション

○関根フェロー　今日一番議論したいのは、各分野の先生方が持っているものすごく光っ

ている研究の根っこが、いろいろな学会のお付き合いがある中で、それぞれのディシプリンの中に眠っている光るもの、すばらしいシーズが、例えば分野の垣根を越えて、違う分野から見ると「それはうちでこんなふうに使ったらいいな」みたいなご意見がどんどん出てくることを期待している。例えば吉村先生が陰山先生のアニオン材料みたいなものを展開していったら、うちだとこんなことができそうだとか、やはり研究者の思いがその中にしっかりあるべきと思っている。

○触媒の光学的な性質で、調光ミラーという膜は、パラジウムの薄膜を触媒として使っていて、触媒作用としてはパラジウムは申し分ないが、問題はパラジウムが金属だということ。例えば我々の使っているパラジウム薄膜は非常に薄くて、厚さ 4 ナノであるが、実はガラスに 4 ナノのパラジウムをつけると光学的透過率は 70%になる。今、欲しているのは透明な水素化触媒である。普段触媒を研究されている方も触媒自身の光学的性質というのは余り気にしていないとは思うが、透明な水素化できる触媒、例えば酸化物でそういう触媒作用を持つものだとか、を教えてもらいたいということがある。分散にするだけではなかなかうまく触媒作用が出ない。

○パラジウムは触媒か、分離材料として使っているのか。

○パラジウムの働きは結構複雑で、1 つは触媒として、もう一つは、その下のマグネシウムの薄膜というのはすごく酸化しやすく、すぐ酸化マグネシウムになってしまって、酸化マグネシウムは全く水素を通さないから、下のマグネシウム層を酸素から守る保護膜のような働きもしている。もう一つ非常に重要なのは、パラジウムというのは実は燃焼触媒でもある。実は膜を水素化するために入れた水素が燃やされてしまって水を発生する。この水は非常によくなくて、マグネシウムが溶けてしまう。だから、我々が求めている理想的な触媒層というのは、透明で水素触媒として働いて、燃焼触媒として働かないもの。我々は触媒の専門家ではないので、そのあたりのところが全くわからない。

■技術課題

○いつも太陽電池等で効率の話が出るが、例えば昼間に充電しておいて夜ずっと光るというのは、何%がいいか。100%でも実は 2 時間しか光らないとか、そういう点はどうか。有機薄膜太陽電池だと、どこをどうすればもっと効率が上がるとか、一番のネックはどのあたりにあるか。

○光らせるものにもよるが、例えば夜間 LED をずっとつけっ放しにしておく程度だったら、現状の 5 ～ 6%の有機薄膜太陽電池でもできている。ちょっと廊下の照明を光らせるとか、それぐらいだと。もっと本格的に発電となると、実用化されているシリコンの太陽電池ぐらいの変換効率が欲しいが、そこまでいかないにしても、シリコン太陽電池が 20%だったら 15%ぐらいはいっておきたいなというところはある。考え方が 2 通りあり、あくまで有機にこだわるか、あるいは有機半導体を捨ててペロブスカイトのような無機材料も組み合わせるか、その 2 つ。有機薄膜で攻めるのならば原理的に効率が 11%、12%ぐらいのところなので、では、無機の太陽電池よりも圧倒的に安くつくれるとか、例えばフラーレンとかカーボンナノチューブのように燃やしてとか生やしてとかつくれるものを使って太陽電池をコスト 3 分の 1 ぐらいでつくるとか、そういうアプローチになる。一方で、やはり効率がないとだめなんだということであれば、ペロブスカイトで。効率はもうシリコンがあるから、有機薄膜にしかできない新たなことをい

ろいろ探っていって、新しい用途も開発しながらやっていくのがおもしろいのではないか。

■国際的に見た日本の位置

○日本は昔は強かったけれども今は全然研究者がいないとか、海外に比べて日本は研究が遅れているという分野が幾つかあった。それはお金をつける側とか、研究費が落ちないので研究ができないというところは大きいのかと思うが、研究者側の立場として、海外に比べてこういうところが日本の研究者は違うからとか何かあれば。

○例えば産業競争力についても、私は必要以上に日本はだめだ、という印象操作論がはびこっていると思う。ただ、例えば最近 IoT が流行りだが、ドイツはインダストリ 4.0 でやっているしアメリカも対抗している。そういう自分からルールをつくり直してうまいところを取っていくというようなずる賢さがないのだと思う。やはり要素、要素はすごく素晴らしくてもビジネスモデルであったりとか、そういうところでは、やはり海外のほうがスマートだなと思うところはあるので、その辺を冷静に分析すべきだし、大学の研究も同じようなところが少しあるのではないか。

○海外の研究者と比べると、特にドクターを取った後の日本の研究者の方は異分野に移っていくとか、異分野にチャレンジしていく人がいないような気がする。海外だと自分の学んだことを使って、同じことをやっていてもしようがないということで、短期間でもいろいろなプロジェクトを渡り歩いてキャリアを積んでいくというのが一般的で、日本はそうはなっていなくて、かなり分野にしがみついているところがある。私のところは、機械と化学の融合をやるような分野だが、海外の方は非常に応募してくるが、日本の方は一人もいなかった。今は韓国の人を入れてやっているが、機械の方を入れて化学の教育をして育てている。システムの問題なのか教育の問題なのかわからないが、そういうところが融合分野があまり進まないというか、研究者が育たない原因なのかなと。

○予算をとるときに、刺激的なタイトルとおもしろさを前面に出さないとお金がもらえないという風潮があると思う。触媒研究の話で、ヨーロッパの方々が分光学で下積みをずっと続けていてやっと花開いたというストーリーが日本では許されない。それで何をやっているかというと、刺激的なタイトルでお金はとっておいて、それで脇で違うことをやる。こういう風潮を続けているから抜かされるんだなという気がする。審査が激化しているからこうなるのかもしれないし、考えるべきところかなという気がする。

○メタノールとオレフィンなんて多分 90 年代、触媒学会で数人しか基礎をやっていなかった。その間に、どこからお金が下りたのか知らないが、北米はずっとメカニズムもやっていた。

○ヨーロッパとアメリカの違いは感じていて、例えばイギリスだと産業はだめだが、学問はずっとしっかりやっているというイメージがあって、むしろ大学は変わらないというのがポリシーとしてあるのかなというイメージはある。お金はついていないが。日本はちょうどいいところにいた気がしていたが、何か今はずっとアメリカのほうにいってしまっていて、これ以上行くといけないなという危機感があった。もともと日本はずっと成功というか、いいところにいたと思うので、あまり振られ過ぎて、何とか COE とかどんどんつくられると、こちらは振り回されてファンシーなことばかり想像して、サイエンスは創造しなくなってしまうというのがある。むしろ、今まで日本はだめだったん

ですかというところがある。

○日本はだめじゃないと思う。それはノーベル賞の数から見てもすごいし、あれは氷山の一角で、あの下にはたくさん、それに匹敵するようないい研究がたくさんある。確かにビジネスば失敗してしまったところがたくさんあって、それは必然のところもあって、インターネットが出てきたりとかICTの様子が変わってきたりとか、その波にうまく乗れなかったところもある。アメリカも一時そうやってボロボロになって、いろいろ必死になって努力して、考えて、もう一回今のポジションをつくってきている。だから我々も努力を惜しまなければ、いい基盤技術を持っているから勝てると思う。あと、全部で勝つ必要はなくて、勝つ場所をよく考えていくというのも重要だと思う。

■終わりに

○曽根フェロー　議論があったように、環境・エネルギーはイノベーションをどこで引き起こすかというと、システムのところと、それからもう一つは、材料のところで起きてくる部分がある。私は専門がエレクトロニクスで、エレクトロニクスというのはデバイス構造や動作原理とかが激しく変わる。例えば新しい動作原理としてスピントロニクスが出てくるとか。エネルギーの分野はそういうところがドラマチックに変わることはなくて、新しいイノベーションというのは、材料の機能や性能に戻ってくるところが多い。今日のテーマを見ても、最後はシステムの話が出てくるが、最初にいろいろな材料等の話があり、今まで蓄積されてきた知識をもう一回見直してみるいいきっかけになったが、最後のほうの話を聞くと、材料とは異なりエネルギーというのはなかなか難しいということを認識した。スケールの話、特に太陽熱の話だとか、最後のバイオマスなどの話、それがトンとかギガとかそういうスケールにどう展開できるのか、コストがどうなるか、グローバルなスケールの中で地域でどうなのか、そういう話になってくると、材料だけではすまない話になってくる。やはり両方のインタラクションが必要だと感じた。いろいろな、異分野の人とのインタラクションが新しいものを生み出す、これは真理で、これに懲りずこういう試みをしていただけたら嬉しい。やはり同じような発想の人が集まっていると、どんな優秀な人の集団でもやがて平衡状態になってイノベーションが起こらない。すごいイノベーションというのはとんでもないところの結合から出発して、それが成立するためには、各々が今、抱えている問題に対して常に深く考えていくと他の分野の人の何気ない話を聞いたときに稲妻のように結びついて、それが異分野であればあるほどとんでもないものが生まれてくるように思う。そういう問題意識を持っていないと、貴重な話も右から左へ突き抜けるだけ。そこは個人個人の研究者として能力そのものが問われているように思う。異分野の人に集まっていただいて、共通の課題が浮き彫りになるとか一緒にできることがうまく抽出できれば、新しい研究テーマにつながっていくのではないかと感じさせる試みだった。

## 総合討論（2 回目）

○関根フェロー　DFT のできること、できないこと、並びにビッグデータとしてのデータ処理。これは一方で、DFT は積み上げていくが、ビッグデータはとにかく集めてスペクトルを拾うというものになるが、その現状と限界、これが材料開発やプロセス開発にどれだけ使えるのか、あるいは使えないのかということが議論になった。

また、有機、無機、物理の対話が重要であろうと。海外だと錯体とセラミクスなんていうのは意外と交流が深いが、日本ではこういうところはもうブツブツと切れていますというような話。他に前回も出たこととしては、システムの組み方が海外の人はうまい、勝手に自分たちでルールをつくってシステムをつくってしまうというようなことも紹介があった。

皆様の間でまず異分野連携・コラボレーション、それから計算科学・実験化学という 2 つのトピックが前回も今回も出てきたので、このあたりも含めて、あるいは自分にとって興味のある材料というあたりで、何かコメントをいただきたい。あるいは今日のお話の中で自分が興味があるコラボレーションの分野とか、こんなことを聞いてみたいとか、シナジーがこうやったら生まれるのではないかとか。

■実験と計算

○外国の方々は、計算と実験の両方やっている方は少ないので、しょっちゅう Skype でやっている。「こんな計算が出た。これは正しいかどうか、実験的には証明できているか」「これは実験的には証明できていないけれども」とか、そういうコミュニケーションが外国の人は日本人より上手だと思う。

○関根フェロー　もう一つの視点として、現在の、例えば Gaussian 09 でも VASP でも何でもいいが、我々が簡単に使える環境の貧困さというか、例えばクラスターモデルをつくって解こうとしても周期境界で解こうとしても、実際に実用に足る大きさで、実用的な環境で解くことができないという歯がゆさがあるのではないかと思う。一方で、では京に持っていけというと、もうほとんどマシンタイムが空いていない状況がある。

○燃料電池の触媒の触媒反応の分野では、計算科学を相当やっている。日本の計算科学の比率を考えると、やはりアメリカは圧倒的に多い。ここに関してはお金にものを言わせているという感覚がある。とにかくノードをふやして計算時間を短縮して、その代わりに 1 ナノメートルの粒子だったものが界面の水を入れたりとか、温度を変えたりとか、電場をかけられるようにするとか、人と金をどんどん計算科学に放り込んでいる印象がある。そこは日本、大分遅れているなという印象がある。計算科学の先生方が自分たちの計算でできるところにとどまってしまっている。例えば「こういう計算を外国でやっているから先生、ここを手伝ってもらえませんか」とお願いすると、「うちにとってこれはオリジナリティがないな」で止まってしまう。そこが一部、社会貢献的なもので新しいものが見つかってきたら「先生、それはおもしろくないですかね」という、おもしろいところを一生懸命がこっちが会話でやっていく、その繰り返し。それで「確かにこういうものが見てきたらおもしろいね」となってくると、やはり計算の方々も参加してくれる。

○計算科学と実験化学の観点から最近考えることがあって、当初、光触媒とか触媒反応の

計算をやりたかったが、計算専門の方は低分子が得意だったりというのがあって、ちょっと複雑な系になるとスペキュレーションがたくさん入ってきて「本当にそうなの？」というのが多かったが、最近、材料と計算がかなり近いところまで来たので、そこを利用してもう少し発展できないかなと考えていて、最近のアクティビティとしては、ここ二、三カ月、キャステップという計算ソフトを使って遷移状態計算をずっとやっている。例えば、金属と酸化物界面に関する触媒反応というのはたくさんあって、そういうもので理論と実験がより近い環境をつくれば、よりこの分野が発展するのではないか。どちらかというと、実験の方からすると計算は難しいなというのがあるので、もしそういうことを JST 等で支援できる場所があるとすれば、計算環境は JST で準備するのであとはそういう興味がある、いいモデルをつくってきて提案するとか。

○今までの計算科学というのは、要するに理論が説明できなかったりそういうときにやる。そのときに、やはり未知数のファクターが多くて、何となく合っているけれど確証できないということが多かった。無機の合成屋としては、やはりベストな構造は初めからある程度的を絞っていただいて、どういう組成でどういう形態がいいかというところをある程度わかっていただければ。今、私がいいのができましたよというのは、あくまでもセレンディピティに頼っているところが多いわけで、それで時間がロスしてしまう。計算科学は、そういうベストなものをある程度予想できる。そういう意味では、最近マテリアルインフォマティクスを JST のさきがけで若手を支援するという意味では、あれは割と計算科学とのコラボレーションを推進するということで、そういう機会を与えてくれて非常にありがたい。私もさきがけやってきたが、さきがけに入ると懇親会とか OB 会、OG 会あるから、割とシングルプレイヤーではない。ねらった人と最初からつるめないけれども、無理やり場が与えられる。そして 1 年に何回も交流しなければならないという、初めは義務のようになるが、やがてそれから発展するケースがあったなと。あとは、若手にはお金はついていない。一極集中、何かそんな感じを受ける。外国人と交流のことは、私は外国人と非常に交流して成果を出すことが多い。私は Skype を使うが、興味のあることはすぐにやってくれる。やはり彼らの場合には、教育に関するエフォートというか、それがないからかわからないが、日本人の先生よりも、割とパッと動いてくれる印象がある。

○計算科学と実験屋の会話ができないという一つの原因が、計算科学の結果が評価されないことにあるのではないか。つまり計算科学の中でのオリジナリティとかノベリティを求めてしまうので、今ある現象を計算科学で解くというものに対して、計算科学の先生方が「それは私にとって何のメリットがあるんですか」という。アメリカ、ヨーロッパに行くと、あるプロジェクトに参画して、そのプロジェクトを成功に導いたということで評価される。その計算科学の結果、仮に「実はこれは違うよ」となっても、それに計算科学の人がちゃんと加わったという事実で評価される。そういうところも日本の評価の考え方あるいはサイエンスがどこに貢献するのかという物の見方が、やはりちょっと数値目標、論文業績主義に偏り過ぎてしまっていて、結果として本当におもしろい、新しい材料が、たまたま転がっているものではなくて、やはり自分でセレンディピティをねらって持っていかないと新しいものはできてこないので、そういう計算科学の方々の評価の見直しというか、評価システムというのもあると、我々も「ぜひ先生、一緒に加わってもらえませんか」と声をかけやすい。

○計算材料化学は非常に重要だと思っている。私のグループは 2 人ほど計算材料化学がいて、例えば、最近ではクロムに 7 つほど水素をひっつけた新しい化合物を計算でまず予測して、高圧合成したという研究事例とか、研究モデルを今そういった計算で予測して合成すると、で、その機能を見るという研究をしている。ですが、限界があって、例えば、一般的な水素貯蔵材料、例えば $LaNi_5$ という、非常に「いろはのい」で、そういった材料においてほぼ中性な水素原子が中に入っていると言われるが、そのほぼ中性な水素原子を計算で表記するというのは非常に難しい。まだできてない。水素が例えばプロトンとか $H^-$ とか、コバレントになったらそれはある程度計算で表記できるが、材料中の中性に近い水素というのが非常に計算では取り扱いが難しい。今後、ぜひコラボレーションできたらと思っている。

■ファンディング、コラボレーション

○昔の古い文献で勉強させられることが多い。だから効率達成とかいうのではなくて、例えば表面に原子がくっつく瞬間を研究している人とか、何かそういったことを研究している人とコラボレーションしたい。

○コラボレーションはねらっていかないとなかなかいいものは生まれないというのが最近の感じるところで、仲間内で何人か集まって何かの共同提案をするという道もあるかと思うが、むしろその道の専門家何人かが集まってクローズドな会議をして、そのクローズドな会議から共同提案をするようなもののほうがアイデアが生まれてくると思う。例えばつくる人、つくれる人とそれを利用する人とつくったものを解析できる人。解析できるというのは理論計算も含めてで、その人たちが 1 つの課題に向かって自分たちがどういう貢献をできるのか。貢献できる人たちがその共同提案に参加していく。今現状で、どうしても社会実装とアプリケーションがまず先にあって、そこに群がる人という企画が多いかと思うが、例えばこういう会合の中で異分野の人たちが「これ、おもしろいね」というところ、まずおもしろいと思わないと共同研究は始まらない。その「おもしろいね」というところを共有することから始まる研究の支援があればそこに加わりたい。最初からおもしろいと思っているものに支援をいただくのではなくて、みんなから出てきた話から一か八か、結果が出るかどうかわからないけれどもという FS 的な共同提案が出てくるといいかなと。エネルギー化学の研究者は日本にうじゃうじゃいるので、その中でもちょっと尖っている人たちを集めて、尖っている人たちがアルプスを形成するような、そういうもののほうが日本は得意なのではないか。

○応用寄りの大型プロジェクトがちょっと大きくなったような気がするので、分野の基礎を日本として将来の応用を考えて深めていくといったテーマが、さきがけ、CREST を含めて一つ二つあってもいいのではないか。もちろんそういうものは科研費でというのがあるかもしれないが、国プロとしても基礎研究を支援してもいいのかなというのはある。

○共同研究に関して、大きなプロジェクトに関しては共同で研究する提案が幾つかできると思うが、若手で何か共同でやりたいというときにお金を取ってくるのはすごく難しくて、若手でも共同研究提案できるような仕組みがあると非常にありがたい。特に独立していない立場にいると、なかなかそういったことは難しい状況であり、例えば科研費だったら若手とか、あと JST だったらさきがけとかやって、ある程度お金を取ってくるこ

とはできるが、共同研究のためというのはなかなか難しい。

○科研費若手をとってもさきがけをとってもシングルプレイヤーになってしまうから。

○あとは、やはり触媒化学の研究をやっていると、結構分野ごとに学会か分かれてしまっている。例えば光触媒に関しても、錯体系の光触媒だったら錯体化学会のほうで発表している人が多いとか、そちらだけで活動している人が多い。固体酸化物だったらもちろん触媒学会だしとか、有機金属系の触媒だったら有機金属学会とか討論会をメインに活動している人が多くて、お互いに共有すべき情報があると思うが、そこが十分交流できていないところがあると感じている。

○アメリカと日本で同じ太陽電池なり有機エレクトロニクスの分野を見ていると、共同研究の仕方が全然違っていて、アメリカだと物をつくる人と、計算科学の人もすごく入っているし、あとキャラクタリゼーションの人、しかも結構有名な人同士が共同でインパクトのある論文を書くというのは多い。日本はほとんどそれがなくて、なぜなのかはよくわからないが、すごく気になっている。なので、共同研究というのは推進しなければいけないが、やはり仕組みが何か必要なのかなと。学会の分断に関しても、私は高分子学会と、あと応用物理学会、両方行っているが、やはり応用物理学会に行くと、高分子からするともっといい材料が幾らでもあるのにというのをやっていたり、応用物理からすると、材料だけつくってデバイスまで行っていないとか、そういう見方だけれども、やはりその断絶というのはすごく大きくて、これはもったいないというか、もうちょっと交流すべきだろうと思うが、なかなかそういう枠組みもないということで、私もさきがけを 3 年間やらせてもらったけれども、これはすごくよかった。やはりさきがけというのはすごく良い仕組みで、そういう学会が違う人同士での交流もできたし、実際そこで共同研究するというのも今も続いているし、若手はもちろんだが、もっと上のレベル、偉い先生同士のところでこれができればアメリカみたいになるのかなという感じはしていて、やはり仕組みが重要かなと思う。

■具体的な研究課題

○ナノシートの話で、原子 1 層でつくるというところ。それは他の、いわゆるナノ粒子等の他の材料系物質群と比べて非常に理解しやすかった。光触媒のところは、今、中国等がナノ粒子で、組成を変えていろいろ水の分解等やってくる中で、ナノシートなり新しい、中国等の組成を変えたりそういう研究と比べて日本の先生なりがやらなければならないことは何か。ナノシートを使う必然性というか、そこを聞きたかった。

○ナノシートを使う必然性に関して、光触媒の活性を今、一番下げている一つの要因は再結合である。大体の先生方がそう思っている。再結合を抑制する上で欠陥をなくす、あとはバルク内でのキャリアの抵抗をより下げるとなったら二次元の単結晶に行き着いた。ただ、今、実際活性が出ている光触媒というのは、実はまだバルクの光触媒のほうが活性としてはたくさん出ているわけで、理想から考える二次元のナノシートというのは、まだどこか目に見えないけれども、単結晶と言っているけれども表面にはディフェクトがちょっとあったりとか、酸素が抜けたりとか、そんなものがもしかしてあるために活性が思うように上がらないこともある。大局的な立場に立てば、光触媒で本当に水素をつくるべきかというところがあるが、研究として太陽光から水素と酸素をつくっていくというのは、別にナノシートだけではなくていろいろな分野がやるべきであって、

ある先生はナノシート、あの先生はナノ粒子、ある先生はバルクということで、そこはまだ余裕を残していいのかなと。

○新物質等に関しては、日本の先生が多分圧倒的に優れている。ただ、粒子、粉末とか分散系。最近中国とかアジアの国からときどき「サイエンス」等に光触媒活性 3%達成とかいうのがあるが、ときどき「あれはデータを間違って出しているんじゃない？」というのはあるので、光触媒もかなり流行っていて、間違った解析で出てしまったという論文もあるので、まだ日本のほうが圧倒的に、材料のバラエティとしては豊富だと思う。ただ、もう少し日本の研究者も、今までやっていなかった材料にどんどん積極的に手を出していくべきかなというのはある。

○例えばシリコンを含め、いろんな材料が実は見えないところにたくさん水素が入っていて、その終端含めて、そういった見えない水素、捉えどころがない水素が実はいろんな機能性あるいは物性を決めているということもあるので、そういった観点で水素を見ていただくということも重要かなと思った。もう一つが、いろんな水素化物での混合アニオンという状況が生まれるので、そういった連携もできたらなと思った。

○関根フェロー　光触媒の話が出るといつもついて回る議論で、太陽光を使って PV で電気をつくって、水電解をして水素をつくって、水素キャリアに入れて運ぶ。これが一つの方法。それから光触媒で水素をつくって、それを水素キャリアに入れて運ぶ、これも 1 つ。それぞれがそれぞれで頑張っていくというのは非常にいいことだし、いずれは商業フェーズまで行ったときにはある程度すみ分けみたいな形になってくると思うが、そのときに、未来は太陽光及び太陽熱からのプロセスを経て直接水素キャリアみたいな世界が、水素をつくって、それを水素化するというポテンシャルの上がって下がってを考えると､水を使って直接水素化みたいなところに太陽光から入っていくみたいなことは、化学反応として魅力があると思うが、そのあたり、例えば電気化学の視点、光触媒の視点、材料の視点というところでどういう可能性があるか。

○今のプロセスの中で電気化学が貢献できるのは、まず、水素製造のところと水素利用のところで、水電解と燃料電池反応だと思う。そこはいろいろな、高温水蒸気もそうだし高分子型、酸性型、いろいろな電解及び逆の燃料電池も必要になってくる。そういった意味では、我々としては、いい太陽電池をつくってくれれば楽だが、同時に、その大きいシステムの中と、では今現在それを我々がやって共同研究先で企業がついたりとか、あるいは国に予算をというときには、なかなか難しい。余りにも先を見過ぎているとよく言われる。なので、とりあえずは例えば家庭用とか、BEMS・HEMS 系、あるいは自動車用に展開していってという流れでやるが、いずれにしても、水電解にしても燃料電池にしても、水素製造、水素利用は現状では問題だらけ。そこを我々は電気科学の分野でしっかり解決しながら、ロードマップも出ているので、しっかりやっていく。材料をつくる人はいい白金触媒をつくったり、あるいは新しいコンセプトをやるというところでやらないといけない。これが化学工学から「間違っていますよ」と言われると、急速に方向転換しないといけないが、「他にこんなものもあるよ」と言われれば、またそれに合わせて物はつくっていく。

○関根フェロー　電解という中では直接電解合成というのが、やはり最終目標になるか。

○蓄電、発電をやっている者は、適材適所だと思っている。太陽光を直接電気で使う場面

もあれば、それをためて水素利用する場面もあれば、水素という形でためずに電池にためて使う場面もある。これはもう地域の特性と、それを利用する目的。例えば電池にためるというやり方で、では車はそれがいいのか、水素をつくったほうがいいのか。どれがベストというよりは、それぞれのアプリケーション、それぞれのスペック、お客様が要望するものに合わせたものを提供できるようにやっていく。ロバスト性を高めるというのは 1 つ大きな課題だと思う。これはこっちにも展開するしあっちにも展開できる、なので量産、効果が出やすいですよという考え方は常に意識してやっている。

○ PV、水電解、水素、水素キャリア、あるいは光触媒、水素、水素キャリア、あるいはもう人工光合成で、ダイレクトにキャリア。未来は太陽熱、太陽光から何かを経て直接水素キャリアに入れる、1 回水素を経由しないような形、そういうものもあるのではないか。そういう中で、PV、水電解、光触媒あるいはいろいろな燃料電池等々のプロセスが重要になってくると思う。

○まだ勝負もついていない、全てのところで可能性を追求して、最後は経済性の問題だろうから、ケース・バイ・ケース、グローバルに地球全体を考えたらいろいろなことが考えられる。でも、我々研究者の責任としては、この科学技術がどこまでいけるのか、それを徹底的に追求するというのは必要。

○必ずしも自分のところだけ見ているわけにはいかないとは思う。全体を見て、いろいろなシステムが考えられる中でトータルとして入ってくる境界条件、出て行く境界条件の中で何が一番効率がよいか、そういう気がした。

○今日お話があったナノシートの話だとか空間、メソポーラスの話、固液界面の話とか、配向性制御だとか分子技術、まさに一通り CREST、さきがけの領域等で立ち上がっているかなと思うが、次を考えとしたら、エネルギーと化学という観点ではどういう括りというか、方向性が考えられるか。太陽光エネルギーの利用拡大にもつながるし、蓄電のデバイスの発展にもつながるしという、そういう共通の枠組みみたいなところで何かコンセプト、アイデアをお持ちでしたらぜひ。

○太陽光をいかにして利用するかというのがポイントで、太陽光を太陽熱に変えるときに、何度で動作させたらいいかというのがあるが、私はエネルギーの専門ではないが、太陽熱を集光して温度に変えて、どの温度で動かしたときに一番熱損失が少ないかというのはわからないので、その辺を、例えば 600℃がいいとしたらその中低温の温度領域に絞って太陽熱を有効利用できる触媒技術とか、水素生成技術といった分野で、例えばその分野には水蒸気電解があったり、先ほどの 100℃よりちょっと付近でのメタンからの水素化等があるので、太陽熱・光をいかに、要はそれを最大限利用できる技術というのは、まだこの中にはないかなと。光と熱を含めたトータルな太陽光の利用ということで、こういうものがあっても……。今その枠内にないとしたら、光の熱の両方利用というものがあってもいいかなと。

○関根フェロー　MIT だったか、熱を光に変えるという研究、材料開発をやっている……「Nature」に出ていた。ああいう分野は日本にはないように思う。あと、材料の開発というのもその中に含まれるのではないか。例えばトラフの場合の温度上限、あとは熱媒の温度上限、電解質の温度上限いろいろあり、大体 600℃というのはもうあっぷあっぷの温度ですから、それを超えてしまうと普通の材料だと耐えられない。

○多分、化石燃料を使うときは、高温になるほどエクセルギー損失が多いので、できるだけ燃やさないほうがいいという話はする。でも、太陽熱の場合はそういう意味では、エクセルギー的に不利になることは基本的にはなくて、あとは、では高温で使った場合にシステムの中で下のところまで使い切れるかというところがポイントになると思う。だから、例えば今の IS プロセスとか熱化学法プロセスは、おそらく上のほうは使うけれども 400℃以下は余る。だから適材適所というか、1 回全体のプロセスもあわせて「こうですよね」ということをもう少し考えていけば、ここの温度域、この温度域ということで使えるシステムが出てくると思う。特に温度域で太陽熱を使おうとした場合には、損失が多いということは余り考えなくてもいいと思う。

○例えば 1,000℃とかで太陽光を温めてしまうと、そこからまた光が出ていて、要は黒体放射がまた。

○もともと IS プロセスというのは高温ガス炉等で 2 段反応ということで、やっと 850℃ぐらいまで落としてきたというイメージがある。ただし、材料の面等で物すごくハードルが高い。

○最近、バナジウム触媒で 600℃ぐらいになった。

○ 850℃で使っているが、では核熱として、例えば水素をつくるときに水素に対して核熱がどれくらい入るかという計算をやると、あまり入っていない。そういう意味では、できるだけハードルを下げようと思うと温度を低いところで回すようなシステムのほうがいいとは思っていて、600℃とかそれぐらいのところで考えるのは非常にリーズナブルだなと。ただ単純に効率考えると、高いほうがいいとは思うが、そのときに一番問題になるのは、やはり下の余った分をどう使うかというところの組み合わせだと思う。

○ただ、高温になると材料の問題が出てくる。SOFC でもそうでしょうし、いろいろなタービン系のブレード等もそうだけれども。

○やはり 700℃になったら金属系の材料はびっくりするほど真っ赤っか。もう溶けるんじゃないかみたいな形で動くので、やはり金属系の材料以外の材料になってくると思う。何かやろうとしたときに、1,000℃で耐え得る金属材料があったらいろいろなシステムが組めるのにというのは昔からよく思っていた。いろいろな熱害の話とか材料の話を含めて言えば、やはり 1,000℃とかいうのは、先々どうなるかわからないが、今のレベルでは考えてはいけないのではないかという気がする。

○例えば二次電池・蓄電池デバイスとか、燃料電池とかそういうアプリケーションを考えて、結局、黄色の枠の中にある分子技術とか界面、プロセス、原子膜、全部使ってデバイスとか応用に持っていく。ところが、学会レベルで言うとそれは全部縦割りになっていて、私自身がこういった蓄電・発電の材料を開発しようとしたらどうなるのかというと、全部の学会に出ないといけない。一方で、こういったものをデバイスに組んでくるときに何がうまくいくか、いかないか、最終的には物質量がネックになることが一番多いと思う。ところが、その物質量とか化学工学的な視点はなかなか皆さん、最後まで目をつぶってしまうことが多い。特に材料を中心にやっている方々は、そこを最初は余り気にされない。多孔質材料などはまさにその例だと思うが、実際に触媒反応をやろうと思ったらクローキングが起こったりガスがたまったり、そういったもので実用化されないことも多いと思う。そういう物質移動に着目した開発がボトルネックだとすると、最

初にそこの学問をきちんと考えた上でということも必要なのではないか。その割にはCREST、さきがけ、そういった物質移動のプロジェクトはないなと。逆に言うと、化工の先生方はいろいろなところに分散して、いろいろなところで使われるが、化工の先生が中心的に「こういう物質動が必要なんです」「この材料をつくってください」そういったことがちょっと日本は弱い、アメリカのほうが強い領域かなという気はしている。

○化学工学で唯一残された聖域は反応工学だと、よく聞くが一番ブラックボックスになっている。

○その反応工学、電解槽工学などもそうだが、電解製錬も含めて。日本で誰が技術を持っているかというと、メーカーさんが圧倒的な技術を持っている。そこに技術があって、そこにノウハウがあるにもかかわらず今の我々世代に全く引き継がれずに、今、そのまま学問領域がなくなってしまいつつある。では結局、今の論文を見ると「こんなの二十年前三十年前にやっているじゃない」というのがうじゃうじゃある。それが「science」「Nature」に載るので腹が立つが、そういうところで日本がもともと産業としてもちゃんと持っていた領域をもう一回再生させてもいいのかなという気はしている。化学工学が今、大分日本で隅に追いやられてしまっていて、ちょっと残念だなという気はする。

○全く同じ意見で、製錬なんて過去の学問とか言われているけれども、今の目でもう一回光を当ててみるといろいろおもしろいことがあるのではないか。

○人材養成という意味もある。あと、できるだけ学会を渡り歩かないようにしている。情報を信じるのではなくて自分の頭を信じようと。学生にも言っているが、考えて考えて理屈でいきましょうと。そういったところをプロジェクトの過程でも大事にできたらと思う。でも、片やお金をもらったら 3 年後には審査がある、そのときは○○%がどうなりましたかという話になってくるので、私がお願いしたいのは、最後の成果報告に「原子が積み上がる様子が理解できました」とか、何かがわかったことを評価対象にしてほしい。評価委員の先生方、評価委員に入ってくるのは、会社の人とか多い。そうなってくるとどうしても、「特許は出しましたか」とよく言われる。

○大賛成だが、少なくとも私がやっていた過去のさきがけでは総括からは、何が君のノベリティで、オリジナルで、学問として開花したのかというのを常に聞かれてきた。最近はちょっと企業の方が増えているので、そういう意味では論文は、特許はというところに重きが。

○曽根上席フェロー　NIMS は材料科学の分野の論文引用件数トップ 10 とかで MIT と競っている。ある時、ヒューレッドパッカードの物理科学の元所長にそのことを言ったら、彼は、「いや、MIT は限界がある。分析、解析のほうに動いていて、あそこからは新しいモノが何も生まれてこない」との返事であった。やはり日本の強さは新しいモノを生み出す力である。逆にアメリカのほうが強いのは、インフォマティクスで、これは実験屋さんと計算屋さんのコラボがないとどうしようもない。その入り口として、巨大なデータベースをつくることが重要だが、そのデータの意味、信頼性も重要になる。「1つの物質のデータをとってきました、この特性はこうでした」と言っても、どんなプロセスでやってきたかで全然意味が違ってくる。そこは実験屋さんとコラボして、このデータにはこういう意味があるよというのを実験屋さんのほうでも情報を与えて、解釈を与えてやらないといけない。そのコラボで非常に価値のあるものが生まれてくる。それと

同時に、ビッグデータを使った新しい領域に対して、「あんなことやって何がおもしろいんですか」と言う人もいる。やはり物理のしっかりした理解の上に物事が把握でき、制御でき、新しい材料が生まれてくる、そういうベースがなければ意味がないとの伝統的な考え方がある。ところが、コンピュータの最近の進歩は恐ろしく、大きな可能性があり、そこのコラボレーションは絶対必要である。

皆さんのお話を伺っていて、異分野の垣根を取り払い、コラボレーションをすることは非常に重要で、それができる人はすごく能力の高い人であると思う。知的ポテンシャルの高い人でないとコラボレーションもできないし異分野とのコミュニケーションもできない。どういう意味かというと、異分野の人と議論して自分なりに彼らの言っていることを理解する、あるいは自分がいつも思っている問題意識の中で、新しい情報が入ってくる。それを自分の頭の中にある問題意識とうまくくっつけることができる。ただ、そのためには訓練も必要で、それがすごくうまい人もいる。世界中のトップの人をうまく巻き込んで、非常に高いレベルの研究をやっている。でも、若い人にはそれはなかなかできない。さきがけ内のコラボレーションをエンカレッジする仕組みをつくってやらないといけない。そこで何かコラボレーションの成果が生まれてくるというダイレクトの利益だけではなくて、そこで訓練をする場としても重要である。若いときに訓練すれば一生の財産になって、それなりに高いレベルに立ってきたときに世界中を味方にしていい研究ができる。異分野の人とコミュニケーションするのは忍耐が必要、忍耐すれば必ずその報酬が返ってくる、その信念でぜひいろいろなコラボレーションを積極的に進めていただきたい。

# 5. エネルギーと生物（生物・バイオ編）

蓮沼誠久（神戸大学）

「代謝工学に基づくバイオ燃料・バイオベース化学品生産技術の開発」

バイオリファイナリーの中でバイオマスを生活に必要な燃料やケミカルに変えていく視点で研究を進めている。原料としては、リグノセルロース系のバイオマスを出発点として、発酵生産物を生成したい。現在、世界中では、未だに糖化・発酵での効率や生産性に改良の余地があり、実用化に達しているとは言えない。多くは糖化・発酵がボトルネックになっている。

ボトルネックになっている理由はリグノセルロースの構造にある。グルコースがβ 1-4 グリコシド結合したβ - グルカンが水素結合により結晶構造をつくり、このセルロースにヘミセルロースとリグニンが付着した強固な構造のため、このまま利用できない。また、リグニンは糖ではないので、普通の発酵では利用することが難しいことが挙げられる。リグノセルロースを利用するためには、まず、前処理で結晶構造を緩和した後、酵素分解等により糖類を生成し、この糖類から微生物の力で各種発酵生成物を生成することになる。この糖化と発酵の高効率化が技術的な課題となっている。

図 1 のように、水熱処理などの前処理をするとセルロースは固体画分、ヘミセルロースは液体画分に分画され、それぞれの画分に酵素が加えられる。大量の酵素添加はプロセスを高コスト化する。

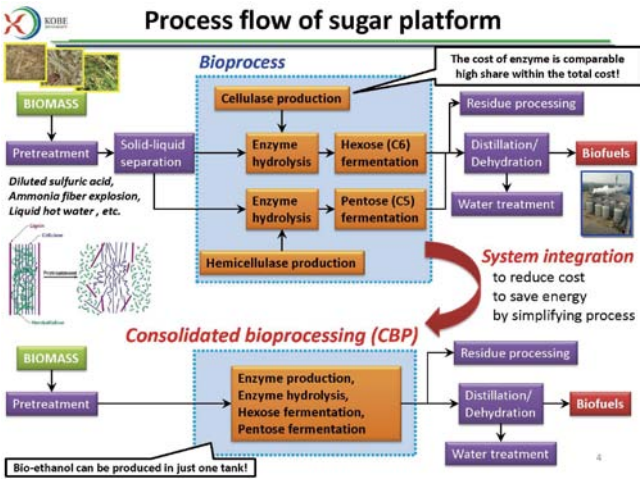



図 1

そこで、我々は、図 2 のような、酵素生産、セルロース分解、発酵の機能を持った微生物をつくる研究を進めている。具体的には細胞の表層にバイオマスを分解する酵素を提示した微生物を遺伝子組換えでつくる。すると、セルロースは表層でグルコースになり、これが細胞の中に入れば、エタノールのようなプロダクトにすることができる。

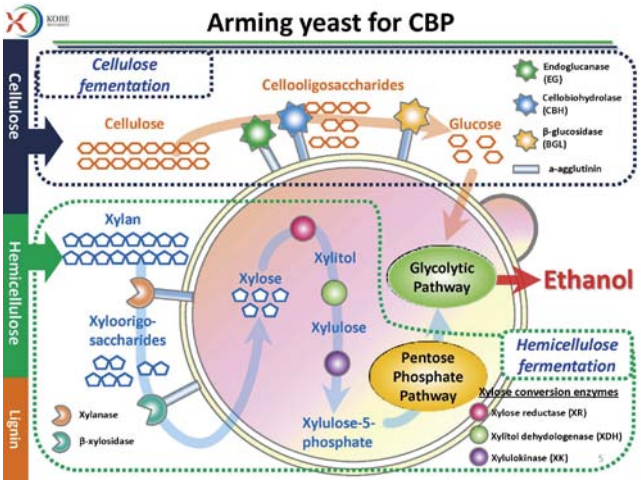



図 2

例えば、稲わらを出発物質として前処理したセルロースの部分に、提示した酵母と野生型酵母を使った場合の比較結果が図 3 になる。野生型酵母の場合は糖化能力を持たないので、培地の中にセルラーゼを試薬として添加する必要がある。セルラーゼ 100FPU で、収率 90%程度である。一方、提示した酵母は、10FPU 程度で、普通の酵母を上回るアルコール生成が可能である。

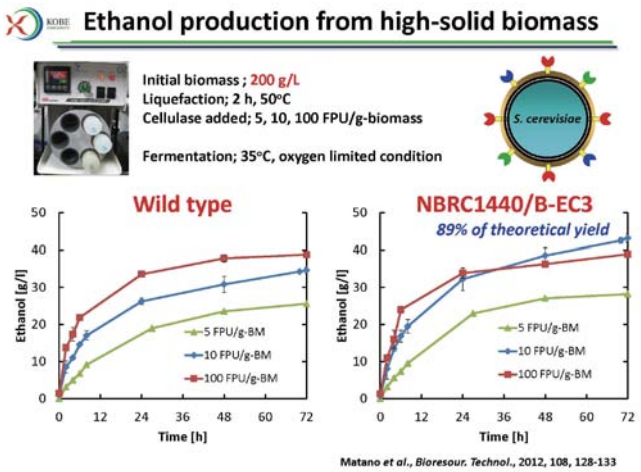



図 3

一方で、リグノセルロース系のバイオマスを使う場合、発酵阻害物が前処理で生成する問題がある。前処理は一般に高温･高圧、化学触媒を使ったシステムで行うため、セルロース、ヘミセルロースが過分解し、酢酸・蟻酸などの酸ができる。これが、その後の糖化・発酵を阻害し、リグノセルロース系材料を使う場合の課題となっている。この阻害メカニズムをまとめたものが、図 4 である。微生物の膜構造の破壊、細胞中の酸性度上昇、代謝反応の阻害など、多種多様なネガティブな効果がある。

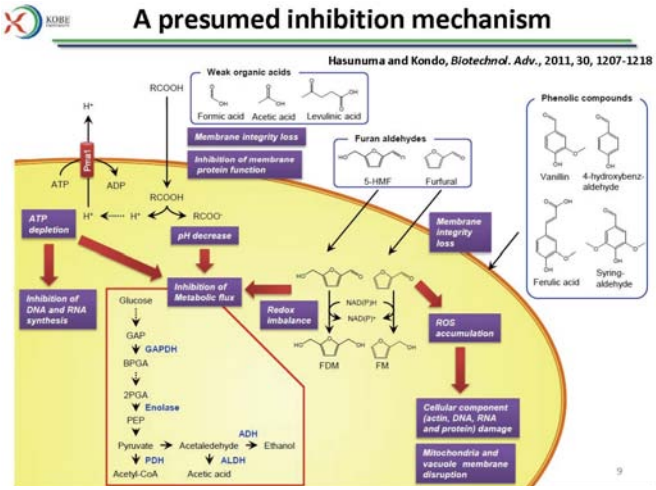



図 4

我々は、一つの解決法として、マルチオミックス技術を利用した取り組みを進めている。例えば、代謝物を網羅的に計測するメタボロミクスや遺伝子発現を網羅的に計測するトランスクリプトミクスを使用し、ボトルネックの部分を代謝物のレベルで見極める。ボトルネックを特定できれば、それを解消するための代謝エンジニアリングができるという戦略を採り、ポジティブな結果をいくつか得ている。

それには、まず、細胞中の代謝物を正確に測定する必要がある。そのために、キャピラリー電気泳動質量分析計（CE-MS）を使用して、細胞の中にある 200 成分以上の代謝物を網羅的に見ることにより、細胞の中の状態を把握するという技術を蓄積した。

これらの結果をもとに微生物を育種し実験を行った。結果が図 5 で、左が育種前、右が育種後である。24 時間の発酵を 5 回繰り返す実験である。青が糖、赤がエタノールである。普通の酵母だと、糖は 24 時間で完全に消費できず、阻害物にさらされている時間も長くなり、エタノールの生成量も落ちてくる。これに対してマルチオミックス技術を使用して育種した酵母では、24 時間で糖はほとんどなくなり、エタノール生産量も落ちなかった。

以上のように、細胞の表層と細胞の中（代謝）をエンジニアリングする技術を使うことによって、バイオマスを使うのに最も適した微生物を開発することができる。現在、より実用化に近づけるための、スケールアップ化に取り組んでいる。

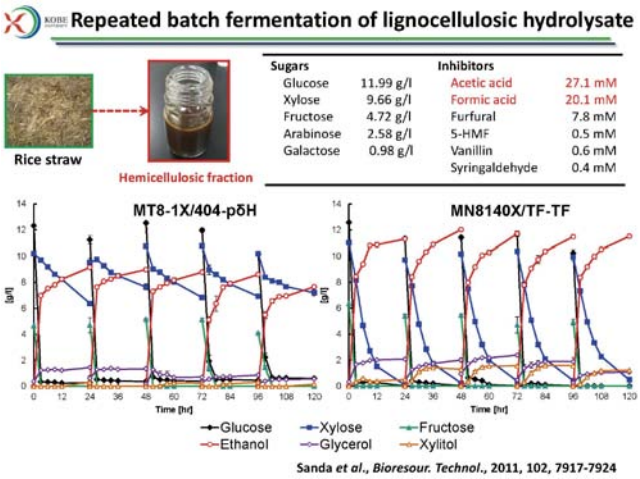



図 5

もう 1 つは、藻類を使った研究である。藻類の場合は $CO_2$ をそのまま油脂やエネルギー物質に変えることができる。藻類は年中回収可能、食料との競合がない、耕作地が不必要といったメリットがある。特に我が国の場合は土地が限られており、海洋をうまく使いこなせば、よりポテンシャルはある。

研究の過程で非常にユニークな藻類を発見し、この藻を一つの研究材料にしている。この藻類は、でん粉を大量に蓄え、これにある刺激を与えると、これが油に変わるという特徴がある。現在、ラボで油脂の生産性を上昇させる培養条件の検討試験を行っている。これについてもスケールアップを検討し、カリフォルニアの 50m$^2$ のレースウエーポンドで実証試験を行っている。

ある刺激とは海水塩である。海水塩を与えると、でん粉が消え去ってオイルのドロップレットが大量にできる。この藻類の油脂生産性は、かなり高いことが確認できている。図 6 では、223 mg/L/d となっているが、現在はこの 1.5 倍ぐらいの 320 mg/L/d 程度の生産性を出している。

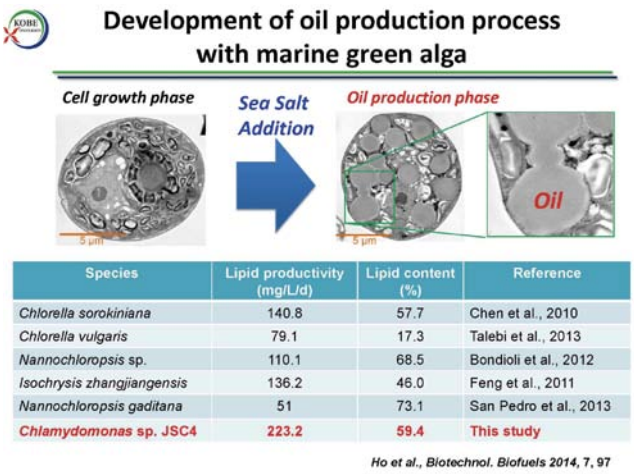



図 6

我々としては、油脂生産のメカニズムを解析することにより、単なる培養条件のアレン

ジだけでは越えられない壁を越える研究をしている。具体的には遺伝子発現や代謝物プロファイルを分析するシステムを用いて油脂生合成の鍵反応を特定し、これを人為的に制御する代謝工学を目指している。

また、独自の代謝解析システムを築き上げ、解析データを統合していくソフトウエアも開発中である。完成によりビッグデータから代謝状態のモデル構築が可能になる。生産性を向上させる育種戦略や培養条件を立案し、ゲノム編集や遺伝子工学を利用して、さらに生産性の高い細胞を開発する研究に取り組んでいる。

図 7 には、バイオテクノロジーで生産される低分子化合物を示している。左は、糖を原料としてバイオロジカルなルートでの生成される物質の俯瞰図である。赤い下線を施した物質は既に商業化されている。一方、バイオマスの高圧処理や触媒作用によって、ソルビトール、フルフラールなどが生産され、商業化もしている。これ以外にも、デュポンの 1,3- プロパンジオール、ジェノマティカの 1,4- ブタンジオール、アミリスのファルネセンなどもあり、バイオ生産の効率化が期待される。

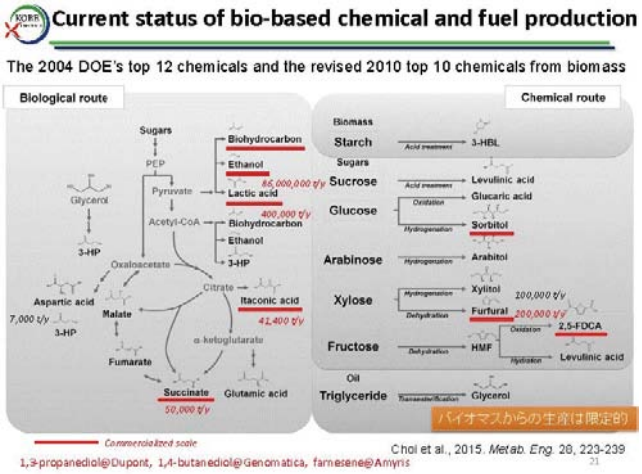



図 7

バイオマスを原料とする場合、大きなハードルがある。微生物を使うとアミノ酸や有機酸を生産できるが、それはあくまでも好適な原料があってこその話である。バイオリファイナリーは米国で進んでいるとはいえ、スケールの多くがパイロットレベルで、実機レベルまで達していない

近年、これまでに集積された生物学的データの活用に注目が集まっている。図 8 は、生物量データの推移である。データは断片的なので、これらをどのようにして統合していくかが課題である。

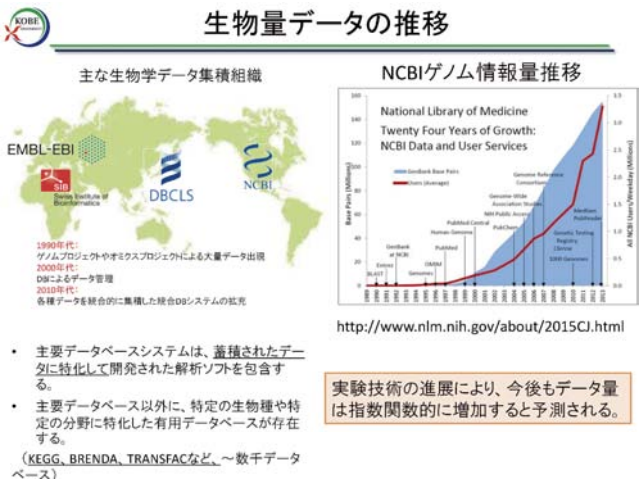



図 8

生物学的データは、遺伝子配列からタンパク質、代謝物と階層の違うデータが混在しているが、繋がりもあるため、情報解析の技術革新が必要である。

ビッグデータの活用についても、米国は先行しており、NGS を積極的に開発している。残念ながら日本は遅れている。欧州もイギリス等で技術開発が進んでいる。例えば、図 9 のような DBTL、テスト結果を機械学習するアプローチがとられている。この過程で人工酵素とか、人工代謝経路とかも取り込み、新しいプロセスが実現できる可能性があると考えている。

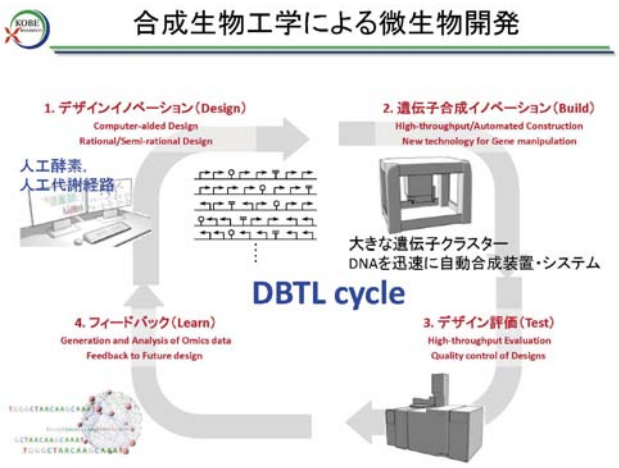



図 9

実用化に向けては、プロセスとマテリアルバランスを把握しなければならない。プロセス全体を意識しないと、ラボの中でのチャンピオンデータをとるだけになる。プロセスが見えてきて、原料費、ユーティリティ、廃棄物の処理費、人員、輸送費、メンテナンス、設備などの話がでてくる。拠点を構築し、プロセスにかかわる英知を結集しないと、実用化は難しい。

藻類に関してはリグノセルロースよりもさらに難しいと思う。そもそも、微生物を使った発酵に比べて情報が著しく不足している。どういった藻類があるのか、また、それら藻

類をどのように評価するのか、このような技術も開発の段階である。

これらは民間企業では全てはできない。もちろんノウハウがあり、管理培養、需要性の評価などができるが、先端的な技術の取り込みは非常に遅れている。それは大学の仕事であり、大学が先端技術を提供して、民間企業は真の課題を抽出して、イノベーションを実現していく必要がある。

我々の戦略は、微生物を解析し、解析した結果に基づいてプロセスを考える。プロセスを考えた上で問題があればフィードバックをかける。そういう工程を経て最終的に多様なものがつくれればいいと考えている。

**[質疑応答]**

○リグノセルロースのモデルとして稲わらを使っているが、シリカが悪影響しないのか。前処理で落ちてしまうのか。それとも、糖化・発酵の段階でもシリカが影響を及ぼす可能性があるのか。

○蓮沼　稲わらにはシリカが 20%以上ある。そのままだと阻害が起こるし、収率が下がるという意味で非常に問題があると思っている。当初、材料の入手しやすさという意味で稲わらを使っていたが、現在では、別のエネルギー作物、例えばバガスなどを検討している。

○シリカのような無機分がこういうバイオプロセスに与える影響みたいなところを総合的に考えると、どれぐらい影響があるのか。それとも、あまり考えなくていいのか。例えば、表面にファウリングして活性を潰してしまうとか。サイクルが回らなくなってしまうことに対して、無機分のコンタミはどれぐらい影響があるものなのか。

○蓮沼　バイオロジカルなインヒビションというのはそんなにないと思う。それよりもハンドリングが悪くなるということ。収率が落ちること。その 2 点だと思う。

○バイオ由来のシリカの使い道がもしあれば。そういう研究はどの程度、進んでいるのか。

○蓮沼　私の知る限り、あまり進んでいないのではないかなと思っている。シリカがあるという時点で、みんな諦めてしまっている。もし、有効活用できると、新たな切り口ができると思う。

○最後の藻類の話で、育種・解析を行い、いいものをつくってとやっていくと。ただ、カリフォルニアのポンドみたいなのを考えたとき、いいものをつくると、バイオハザードとの絡みで、オープンポンドでやれなくなるのではないか。それから、コンタミや外部への影響などとどのようにバランスをとるべきか。

○蓮沼　GMO に関しては基本的に閉鎖系にせざるを得ないと思う。ストラテジーをどうやって適用するかというと変異育種になると思う。変異育種をするためにも、まず、メカニズムがわかっている必要がある。手当たり次第にやるのは非常に効率が悪い。まず、遺伝子組換えで、実証・確認した上で、その結果をもとに変異育種をして、開放系に出していくという流れになると思う。コンタミに関しては、コンタミの原因もある程度わかってきている。基本的には、コンタミ菌よりも先に育ってしまえばいいだけなので、成育の早いものを使うと大分解決できると考えている。

○微生物の変異導入、それを進化という言葉に置きかえていたが、どのぐらいの効率で何

ができているか。

○蓮沼　例えば藻類の場合だと、プラズマを照射する技術を用いて、例えば多糖の含量が 1.5 倍ぐらい増えたとか、増殖が 1.2 倍ぐらいよくなったとか、凝集する能力がついたとか、そういったアウトプットが出ている。

○海外でオープンポンドをつくったとのこと。日本でなくてどうして海外なのか。

○蓮沼　理由は二つある。ここの気候が優れているということ。雨は降らない、温度が高い。非常に藻類を培養するのに適している。もう一つの大きな理由は、我々のコラボレーター EARTHRISE 社が、世界最大の藻類の培養工場を持っていることである。4,000$m^2$ のポンドを 40 個用意しており、かなりノウハウが蓄積している。そこの人たちと共同開発をしたかったというのがある。

○発酵阻害物質耐性酵母の育種戦略について。発酵阻害物質が 200 とか、それぐらいあったときに、どのようにして発酵阻害耐性を酵母に持たせているのか。

○蓮沼　発酵阻害物の種類としては 10 種類程度。これらを入れたときに細胞の中の代謝変化を捉えるのに、細胞の中の有機酸、糖など 200 成分を測定している。測定により、例えば、ある化合物の蓄積量が非常に減少しているときに、その部分の反応が阻害されているという仮説を立てて、遺伝子組換え体をつくり、実証していくような流れで進めている。

○どれだけコンストラクティブにシステム的に回すかの部分の戦略はあるのか。そこを経験的に考えてやるとなると速度がおそくなる。

○蓮沼　そこが一番の課題。その部分をもう少しスマートにするべき。コンピュータを使って状況をインプットすると、キャンディデートを出してくれるような、そういったものができると大分、このサイクルは進んでもっと活性化する。

○多分、同じような考えは薬の方にもある。情報のネットワーク自身がどれだけ本当に生体内の正しさを出しているかは、1 個 1 個のたんぱくのここだけの情報とかのレベルである。もう少しインビトロの本当に純粋なコードとか、たんぱくだけのもっと複雑な構造を解析するデータベースというのが必要なのかと思っている。そうすると、酵素に関して密集した状態だったときに、どのような反応機構が起きるのかとか、そういうところも実は必要なのかと思う。

○蓮沼　そのとおりだと思う。まだ、個別化していて、関連づけができていない部分があるので、そういうのを大規模につくっていくといいのではないか。

花井泰三（九州大学）
「合成生物学的アプローチによる大腸菌とシアノバクテリアを用いたバイオアルコール生産」

近年、生物のゲノム情報が集まり、また、いろいろな生物学実験データも集まっている。このような状況で、複数の生体分子、酵素遺伝子を組み合わせ、人工的な遺伝子発現回路や代謝経路をつくることが行われるようになった。この分野は、合成生物学と呼ばれ、人工遺伝子回路と合成代謝経路と呼ばれる研究が行われている。この研究領域は、2000 年に大きな研究成果が報告され、始まったと言われている。論文もハイインパクトジャーナルに採択されており、世界的にも注目されている研究分野である。

我々は、現在、基本的にはバイオマスから糖類を得て、バイオ燃料を生産するため、特に菌体の改良を中心に研究している。今までは、目的生産物質を生産する菌体を探してきて、菌体の改良や、生産条件の検討が広く行われてきた。しかし、現在は、合成代謝経路の考え方により、代謝経路や菌体を合理的に設計して、物質生産を行うことが可能となっている。

現在、微生物を使ったものづくりでは、代謝工学の考え方に基づいて、生産量の向上を行っている。例えば、図 1 は大腸菌をモデルとした場合の模式図であるが、大腸菌が目的物質を生産するのであれば、特定の酵素遺伝子の量を増やす、あるいは酵素遺伝子を破壊することで生産量を増やすことが行われていた。

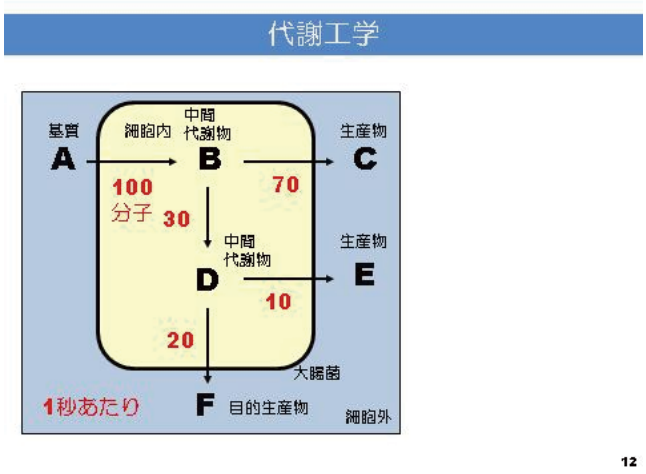



図 1

近年、遺伝子組換え技術の発展や遺伝子配列情報の蓄積により、例えば、図 2 の右の微生物が持つ B から I までの複数の酵素反応を、そのまますべて大腸菌に導入することで、目的生産物 I を大腸菌が元々は生産することができない場合でも、それを大腸菌の中で生産させることが可能となった。これが、合成代謝経路による物質生産である。目的生産物 I を生産することが知られている微生物が、遺伝子組換えしにくい微生物であった場合、その生産量を増やすことは難しいが、その微生物の目的生産物 I を生産する合成代謝経路を遺伝子組換えが容易な大腸菌や酵母に導入することで、生産量の向上が期待できる。なぜなら、大腸菌や酵母などのモデル微生物であれば、ゲノム上の各遺伝子の破壊株のライ

ブラリーが用意されているので、これを利用することで、代謝工学の考え方に基づいて基質を無駄に使う競合する酵素遺伝子を破壊し、目的生産物の収量を増やすことが可能となるからである。

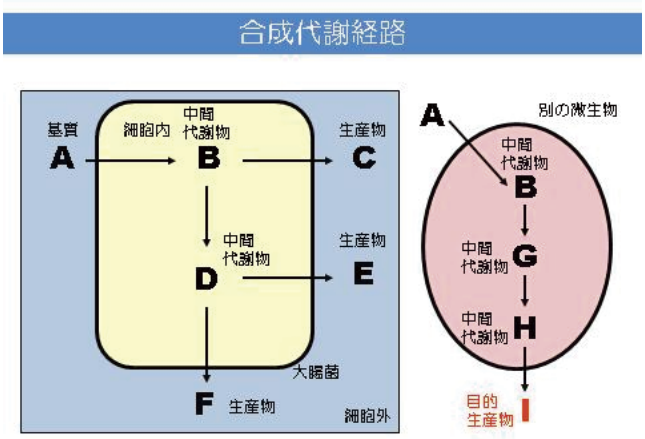



図 2

合成代謝経路の考え方に基づき 1- ブタノールの生産を行った。さらに、1- ブタノール生産と競合する酵素遺伝子を破壊候補として、試行錯誤的に破壊をしていくと、生産量が 2 倍以上に増えることが確認できた。これまで大腸菌では 1- ブタノールは生産できなかったので、この方法論は非常に有効だと考えている。また、合成代謝経路によるイソプロパノール生産にも成功している。この場合、初期の検討で、数 g/L ～ 5g/L 程度の量が生産された。しかし、生産されたイソプロパノールは菌体に対して有害であるので、発酵液から抽出する必要がある。

この他に、微生物による物質生産のシミュレーションも行っている。この際、一つ一つの酵素反応に式を当てはめることで、菌体全体による物質生産の様子がシミュレートできた。このシミュレーションを用いることで、コンピュータ上で、どの酵素遺伝子を破壊すればよいかの優先順位を決めることができる。短時間で、合理的に菌体を改良するためには重要な方法である。

以上のことから、図 3 のように合理的に代謝経路をデザインして遺伝子組換え、発酵生産、培養条件の最適化を行い、さらに出てきたデータを使ってコンピュータシミュレーションして、ノックアウトの箇所を明らかにする。さらにこれを繰り返し行うことで、生産量を早く上げていけると考えている。

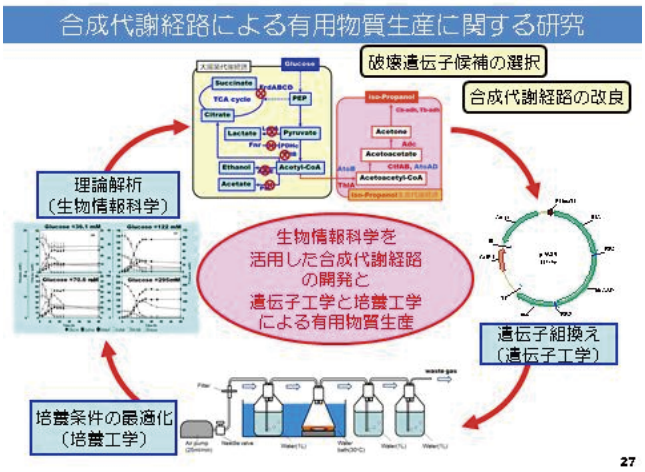



図 3

別の仕組みを使って生産量を向上させる研究例を紹介する。この研究例は、図 4 に示すように、菌体が外的環境要因を感知し、物質生産に有効な遺伝子発現の調整を行う自律生産微生物による物質生産である。これは、冒頭に述べた人工遺伝子回路というのを使う。最も単純なタイプの人工遺伝子回路は、トグルスイッチと呼ばれるものである。

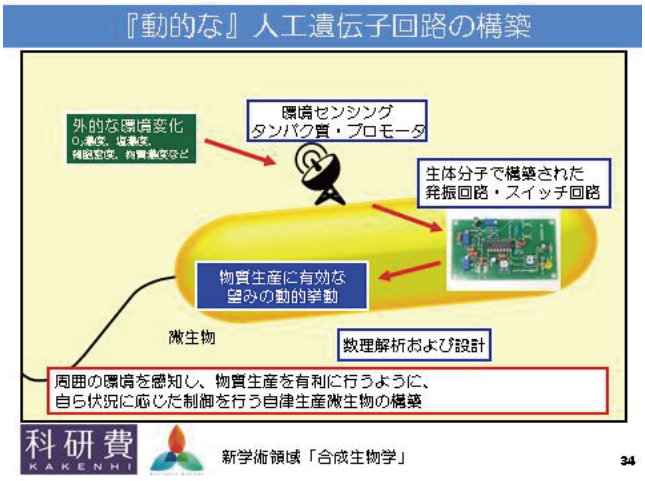



図 4

このトグルスイッチをイソプロパノールの生産に利用する。図 5 のように、イソプロパノール生産合成代謝経路と菌体増殖に重要な TCA 回路という酵素反応群は、両方とも細胞内の Acetyl-CoA というのを利用している。このため、お互いに Acetyl-CoA を奪い合ってしまう。特に細胞増殖終了後でも TCA サイクルは Acetyl-CoA をある程度消費するので、TCA サイクルを細胞増殖後に停止できれば、イソプロパノールの生産量が向上するはずである。

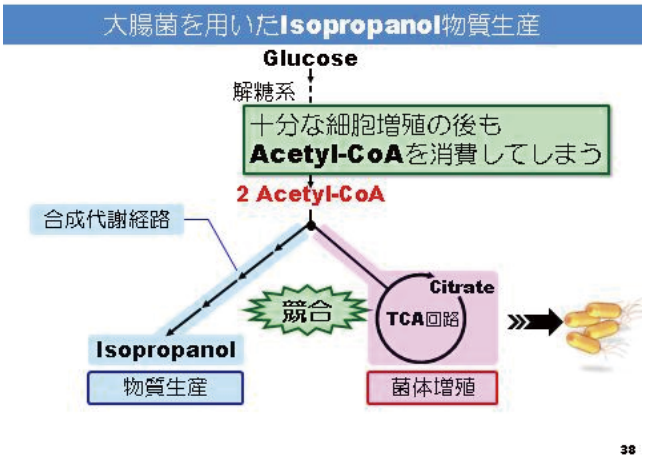



図 5

そこで、人工遺伝子回路であるトグルスイッチを導入して、図 6 のように、細胞増殖時は TCA 回路側で Acetyl-CoA を利用して、十分に細胞が増殖した後、図 7 のように、合成代謝経路のみで Acetly-CoA を利用するように、切りかえて生産量の増加を試みた。その結果、トグルスイッチを導入したものは、しないものに比べて 3 倍以上、生産量を増やすことができた。

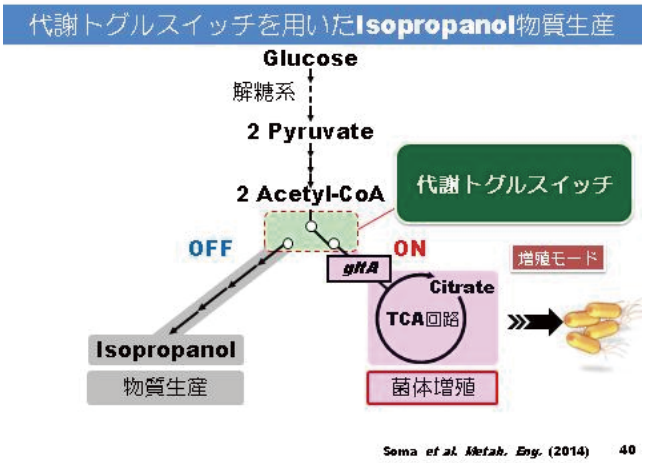



図 6

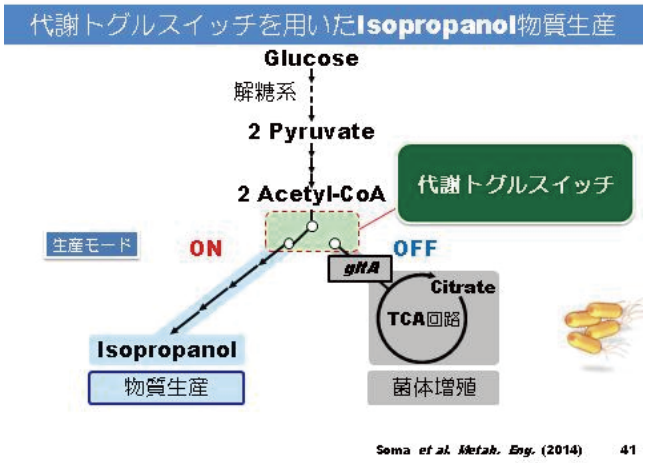



図 7

代謝工学による菌体の改変、特に、遺伝子破壊による改変は、菌体増殖時、物質生産時にかかわらず、破壊された状態が維持される。そのため、菌体増殖から生産まで考慮に入れ、最終的な生産量が多くなるように遺伝子破壊などを行ってきた。よって、目的物質の生産には有利であるが、菌体増殖には不利である遺伝子は破壊の対象とはならない。しかし、トグルスイッチを持った菌体は、増殖に適した菌体の状態と生産に適した菌体状態を、一つの菌体の中でトグルスイッチによって切り替えることができるため、新しい考え方が可能となる。現在では、他の生物が持つ菌体濃度を感知するセンサータンパク質を、トグルスイッチを持つ大腸菌に組み込むことで、大腸菌が自分自身で菌体密度をセンシングして、自分自身が十分増殖したと感じたら、自発的にトグルスイッチを切り換えて、増殖に適した菌体状態から生産に適した菌体状態に切り換えることで、生産量を上げることができるようになっている。

我々の目標は、このように物質生産に関する概念を大きく変えていく方法論を構築し、微生物による物質生産を合理的に早く得るための方法論を確立することである。菌自体が周りの環境を感じて、自分がその環境に最も適するように自分自身を変えていく菌体をつくるのが究極の目標である。

国際的には、炭酸ガスの固定速度がおそいということがあり、バイオマスをガス化して（この場合は一酸化炭素、二酸化炭素、水素などが出てくる）、これをダイレクトに利用して、物をつくるのが一つのトレンドになっている。

注目動向としては、Arpa-e というアメリカのエネルギー高等研究計画局が出している今後の未来のロングレンジのプロジェクトがある。バイオ関連のものはこの三つ。PETRO、REMOTO、Electrofuel。PETRO は、植物を改良して、自分たちの欲しい液体燃料をとるプロジェクト。REMOTO は、Methanotrophic Organisms を使って移動用燃料をつくる。Electrofuel は、Microorganisms for Liquid Transportation Fuel という副題がついている。外から電気エネルギーを与えて、炭酸ガスや水素というものを使って輸送用燃料をつくる。光合成は遅いから光合成を利用しない燃料生産を目指している。

［質疑応答］

○ Arpa-e の Electrofuel は去年、終わったかと思う。MIT とかがバクテリアと電気を使って合成ガスと水素、$CO_2$ あるいは合成ガスからブタノールをつくり、そこから脱水縮合させてガソリンをつくることをやっていたが、その後、全然、成果が出てこないように思う。日本あるいはアメリカでそのような電気化学と生物化学をうまく組み合わせたアウトプットは難しいのか。実プロセスがまだ先というのはいいが、論文ベースでも何も出てきていない。

○花井　5 年、10 年で何かしら大きなプラントが建つのかというと非常に難しいと思う。ただし、外から電気エネルギーで還元力を与えて、今まで糖を利用して微生物物質を生産することとは、全く違うドライビングフォースで物をつくることができるので、革新的なプロセスが生まれる可能性はあると思う。これは UCLA のグループがやっているもの。太陽エネルギーを使って発電して、その電気と炭酸ガス、水素を利用して物をつくるというような形である。論文は出ているが、次々に続報が出る状況ではないと思う。

○ Electrofuel の話でなかなか成果が出ていないという話があったが、今まではアノード側の反応で燃料電池系の開発がされていて、そちらでは既に年間 300 報以上の論文が出ていて産業レベルまでいっている。だが、バイオカソードに関してはまだまだ初発の技術。アメリカでついこの間も大きな学会があったが、各国がやっているレベルは、まだ基礎段階の域を脱していない現状がある。

○ UCLA は電極表面にバクテリアを固定するという方法か。

○花井　固定しているわけではない。生産量自体も複数のアルコールの合計で 140mg 程度、それほど多いものではない。

○ Acetyl-CoA をつくった後、スイッチングで切りかえるのは非常におもしろいアイデアと思う。増殖モードでふえた後に、生産モードでトグルを切りかえるのはわかるが、逆に増殖モードで生産を起こさないパスを切る方法論というのがよくわからない。

○花井　増殖モードで、生産に流れる代謝経路を動かしていないのは、Acetly-CoA が TCA サイクルに十分に回らず、増殖が遅くなると考えたから。また、我々が構築した菌は、TCA サイクル入口の酵素の遺伝子をもともと破壊してあり、それをトグルスイッチで、ある条件だけ入るような状態になっている。薬品を入れると、入口の酵素が切れてなくなるので、そちらに物は流れなくなる。

○スイッチの設計は、かなり上手にいくようになっているが、センシングのところはかなりネックになってくると思うが、どのようなアイデアが考えられるか。

○花井　もともと微生物はクオラムセンシングという仕組みを持っており、菌が増えたときに何かしようとか、増えなくていいよという情報を共有していると理解している。我々は、クオラムセンシングで、最も研究されている微生物の仕組みを利用した。この仕組みでは、細胞の中と外を行き来する小分子をつくっており、それが細胞の周りである濃度以上に達すると特定の遺伝子の発現が ON になる。その仕組みをトグルスイッチの切りかえに利用している。ただし、非常に環境に対して繊細なので、実験室レベルでは上手にできるが、大スケールでの場合、問題が起こるかもしれない。

○我々が要求する分子は必ずしも生体にとっていいものではない場合が多く、毒性の高いものが結構ある。そういう場合に例えば初めはつくらせないで、切りかえた後に毒物を

たくさんつくらせるということもあり得るか。

○花井　あり得ると思う。もともと、細胞にとって毒性があるたんぱく質をつくらせるためにある程度、菌体密度がいってから薬品を加えることで、一気につくらせるというような方法があるので、同じような形でできるのではないかと思う。

梅津光央（東北大学）
「バイオとナノの融合による新規な機能分子フォーマット：高効率な糖化酵素の設計を例に」

医療関係の新しいたんぱく質、モジュール型の抗体たんぱくを研究している。セルロースを分解するセルラーゼの酵素も同じモジュール型のたんぱく質であり、抗体の技術をうまく使えばセルラーゼという酵素を高機能化できるのではないかというところから研究をスタートした。

現在、たんぱく質の新しい構造や機能のデータが年間 1 万件程度見つかっている。その中からいいフォーマットを見つけ、進化工学という方法で機能を向上化させる。そのような新しいたんぱく質をつくり、天然にはない機能を持つ分子をつくっている。図 1 のように、バイオの技術だけではなく、ケミカルシンジゲートのような化学の技術やナノ粒子も中心に使って新しい分子をデザインしている。

バイオマスも非食物系のバイオマスからバイオ燃料、化成品になるようなモノマー成分の研究がなされている。私の研究は、前処理後のバイオマスに関し、糖化をより促進させる酵素開発である。

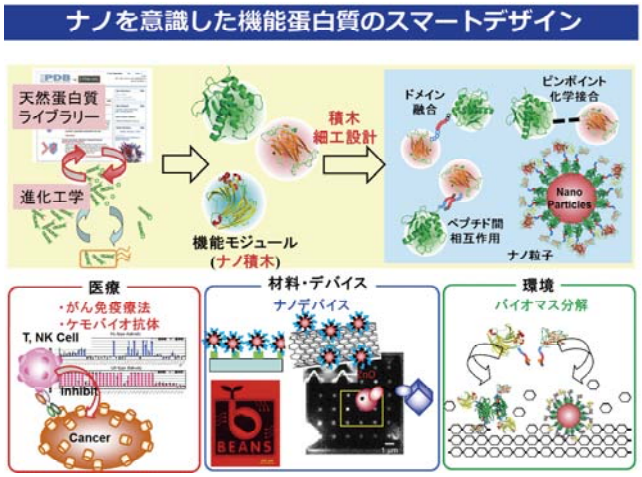



図 1

非食物系バイオマスから糖生産が必要な理由は、バイオ燃料だとサトウキビのような食品から生産されていること。もう一つは、化成品をつくるのに、化石燃料からつくるよりも安くできるなら、経済的には問題がないと考えていることである。あと、トウモロコシは、食料用のものをバイオエタノール用にするので、農薬とかを使うことになり、再度、食料生産に戻すのは非常に困難になる。そのため、食料ではないものからエネルギーを生産する研究は、これからも進めていかなければいけない。その中での私の研究は、ナノ粒子を使って、天然よりも非常に高機能な酵素をデザインすることである。

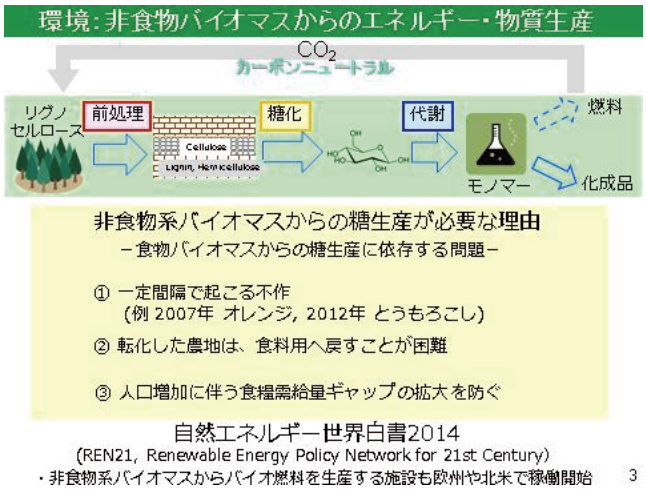



図 2

バイオ燃料技術革新計画では、国内消費ガソリンの 3% 程度を賄う計画だが、それには酵素コストを下げなければいけない。Novozymes 社などがやっており、現状の 1/5 程度にコストが下がれば､第一世代のバイオエタノールと同程度の値段になると言われている。ただ、1/5 になるまで機能を上げるのは難しい。そこで、私は、図 3 のように、ナノ粒子を使って高機能化させる研究をしている。

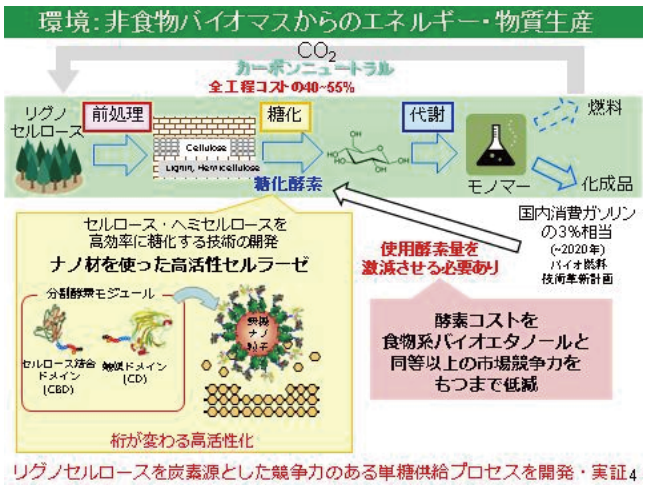



図 3

現在、糖化工程に使う酵素開発で中心に行われているのは、Trichoderma reesei 菌に遺伝子を加えて、酵素の発現量を多くする、もしくは、酵素の機能を上げるということである。しかし、Trichoderma reesei 菌自身が組換えたんぱくの発現系が確立していないために、コンストラクティブにいじることができない。現状では、外来の遺伝子を入れられる箇所は 1 カ所しかない。遺伝子導入も数カ月かかるので、実際に最適化しようと思うと、時間がかかる。

そこで､図 4 のように､Trichoderma reesei 菌などを高機能化させるプロセスを開発し、最適な酵素ブレンド液の生成を研究している。この方法のよい点は、酵素を高機能化するときに汎用的かつ迅速に高速化できる。また、ナノ粒子を使うと磁性粒子になり、磁気回

収ができ、酵素も回収ができることである。

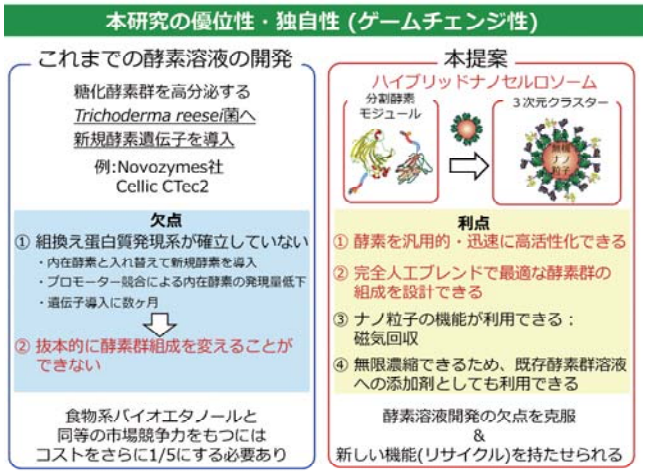



図 4

セルロースを分解するためには、主に三つのセルラーゼが必要である。初めはエンド型のグルカナーゼで、ランダムにセルラーゼを分断させる。その後、エキソ型のセルラーゼが末端にからみついて分解し、二糖をつくる。その後、BGL（β−グルコシダーゼ）で二糖を単糖にする。

次に構造面から見ると、図 5 のように、1,000 種以上のセルロース分解酵素が報告されている。このうちの 30% 程度はセルロース表面に結合するドメインを持っており、積極的にセルロース表面に吸着して分解させる機能がある。残りはセルロソーム型という細胞表面に 100nm 程度の巨大たんぱく質があり、そこにセルロースと結合するドメインがある。そこにセルロールを分解する触媒ドメインが集積された状態になり、クラスター化されたものが効率的にセルロース表面に結合し分解される。これらを安くデザインできれば、より酵素が活性化できると考えている。しかし、完全な組換え体の技術で使うと、ドメインが 1 個増えるだけでたんぱくをつくるのは非常に難しくなる。

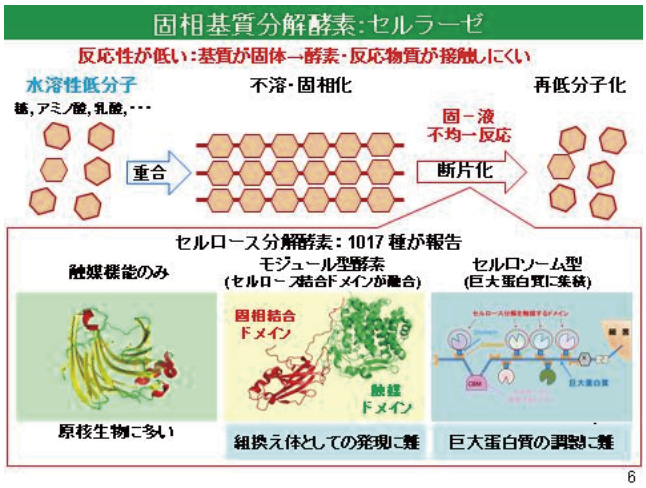



図 5

そこで、巨大たんぱくのかわりにナノ粒子を使う研究をしている。ナノ粒子をクラスター化させると、ナノレベルできれいにナノ粒子を固相に吸着できることがわかった。これらをセルラーゼから変えれば、効率よくセルロースを分解する人工セルロソームができると考えている。

報告されている 1,000 種以上のセルロース分解酵素をドメイン単位で大腸菌を用いてつくる。その末端に 1 個だけビオチンをつける技術を使いステトアビジンというたんぱく質をナノ粒子と混合させる。ステトアビジンとビオチンは非常に強い相互補正をして結合するので、混ぜるだけで簡単に 30 個ぐらいクラスター化したようものがつくれる。これによりたんぱく質の分子量が減るので発現させるコストが下がる。ナノ粒子はたんぱくに比べて非常に安いので、低コストでデザインできる。さらに磁性粒子にすれば回収も可能と考えている。

また、種々のセルラーゼをデータベースからとってきて、たくさんのたんぱく質を発現させて、たんぱく質のライブラリーを作成し、それらをナノ粒子とまぜることによって、1 回に 1,000 種以上のスクリーニングができるシステムも開発した。現在、遺伝子も 1 週間程度でできるような状態になっている。加えて、たんぱく質も 100 種程度は 2 週間あれば必要量が調製できるプロセスも開発した。これにより、ナノ粒子に集積させるセルロースを分解する触媒ドメインの種類とセルロースに結合する結合ドメインの種類について様々な組み合わせを容易に評価できるシステム、スクリーニング法ができる。例えば、図 6 のセルラーゼ EGPh の触媒ドメインの場合は、CBD（セルロースに結合するドメイン）の種類によって活性が大きく変化することが分かる。

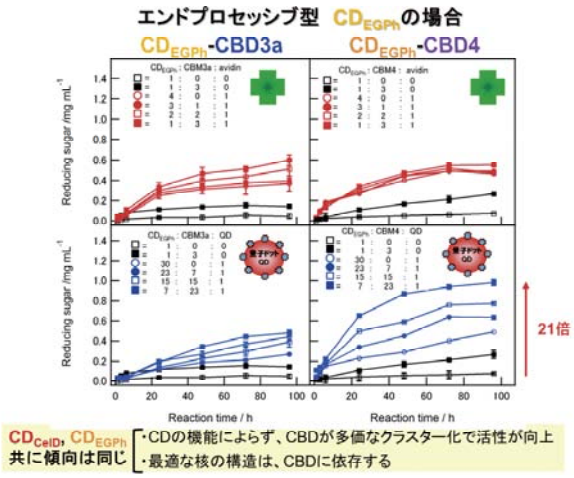



図 6

現在、世界的には合成生物学的な代謝設計が、かなりできるようになっており、国内では NEDO プロジェクトで成果が出ている。Novozymes 社とか、数十年もかけてやってきて、やっと、今、ここまできている状態である。だから、まだ、第一世代のバイオエタノールに勝つにはもっと成果を上げなければいけない。しっかりとした長期戦略が必要である。

単糖は微生物を培養する場合、どうしても炭素源としては値段が高価になる。しかし、高価なので合成物、化成品を高くすればいいという判断があるかもしれないが、そうすると今度は市場規模が小さくなるというジレンマがある。この部分をうまくデザインする必

要があると思う。

今後、国として注目すべきテーマとしては、リグノセルロースはカーボンニュートラルを考えれば枯渇しない炭素資源なので、長期的に継続する意思が必要である。また、有機ポリマーを燃やさずに、モノマーに戻すリサイクルデザインをもっと普及すべきである。そのためにはポリマーの合成機構に酵素もしくは微生物が分解できるような構造ユニットを入れるデザインが必要である。確実な合成生物設計を目指すには、もう少しインビトロでリアルに、物性を簡便に、かつ信頼性のあるものをたくさん測れるような技術構築が必要と考えている。

**［質疑応答］**

○スクリーニングで最適なものを選び込んでいくときに、基質によって効率が変わるということはないか。つまり、セルロースがどういうセルロースであるか、例えば人工基質の場合だとどうだとか、天然でも前処理によっていろいろ変わると思うが。

○梅津　変わったりする。例えば、アビセル（微結晶セルロースの商品名）でやった場合と前処理のバイオマスでやった場合、両方とも向上はするが、その率が変わってくることもある。なので、いろいろなバイオマスでもいろいろな基質でも、酵素ならいろいろな基質も一遍にスクリーニングできるようなものをセットとしてデザインしていく必要がある。そこでパラメータを全部とることが必要と思っている。

○そうするとバイオマスによって最適なものというのは違うということなのか。

○梅津　違う。それによって最適を 1 個 1 個、すぐデザインできる世界をつくらなければいけない。つまり、スクリーニング法が一般に重要だと思う。

○クラスター化することで酵素の反応性がよくなるというのは、密度が高くなるという理解でいいか。

○梅津　酵素間の距離がすごく重要。これは可溶性の基質と固相性の基質では違う。固相性は意外に遠くても大丈夫で、20nm ～ 30nm ぐらいの近さに違った酵素が存在すれば、共役的な効果が出てくることが多い。可溶性だともっと近くないといけない。

○こういう固定化みたいな技術は、ほかにもいろいろ反応場の研究とかがあると思うが、そういうのと比べると何か特徴は。

○梅津　一般問題は固相化するだけではなく密度が重要。よく見ると酵素間の距離がそんなに近くはないものが多い。そこのデザインが結構できていないということが問題。

○ 1 種類のナノ粒子にたくさんつけるのと、別のやつをさらにまぜる手法があったと思うが、酵素の種類でどのようにやるのか。

○梅津　まだデータ的にそろっていないが、可溶性の基質ならば一つの粒子にしたほうがいい。固相の場合、固相に結合する結合力が強い粒子、結合ドメインをたくさん持つものだと別々の粒子でも同じ効果が出る。それは、それだけ粒子同士が近くの状態で基質に固定化できるようになるので、触媒ドメイン間の距離が近くになるほど担保できる。そこのデザイン次第。

○ナノ粒子自身の差異、例えば、シリカの場合とアルミナの場合で違うというのはあるか。

○梅津　今のところ、材質の違いはない。ただ、問題はその表面にどれだけ酵素が密なようなデザインができやすい材料か、材料じゃないか、ナノ粒子か、ナノ粒子じゃないかといところが重要。

○ CBD によってどれくらい結合性が上がるのか。セルラーゼ同士の間のスペースをあけるという効果は、CBD を添加することによってあるのか、ないのかとか、そのあたりはどうか。

○梅津　ナノ粒子表面で、今、使っている最適なのは大体 30 個、たんぱく質を固定化する粒子を使っているが、7 対 23 が今のところ、最適である。7 が触媒ドメイン、23 が結合ドメイン。その分、触媒ドメイン間の距離は遠くなっていると思うが、それよりも固相に結合できるような機能を上げたほうがよい。そういう意味では固相はまだ少し離れていてもどうも効果が出るらしい。粒子を別々にしても、例えば、別の触媒でも別の粒子に固定化させて、セルロースに結合するドメインを全く持たない場合は、ほとんど共役効果を示さない。ただ、どんどんセルロースに結合するドメインの量を一つの粒子で増やしていくと、最終的には大体同じぐらいになる。そういう意味では、結合するほうが優位に働いて、触媒ドメインの距離は、ある程度、固相基質に対しては広くても大丈夫というのが大体の経験である。

○固体基質だと少し動けるスペースがあったほうがいいなという認識か。

○梅津　多分、そうだと思う。

○酵素の使用量と消費量が少なければいい。うまくリサイクルで回せればよいと考えているがどうか。

○梅津　一応、磁性粒子で回収はできるというところまでいっている。ここで少し問題になるのが固相を完璧になくすと回収は 100% いくが、結合力が今、強い状態になっているので、ちょっとでもセルロースが分解で残っていれば、そっちにとられる分でロスがでる。ただ、永久的に回収する必要はないと思う。例えば、5 回まででいいだろうと思う。5 回までで 50% 回収できるような、そういうレベルまで持っていけたらと思う。

　そのときにリグニンの存在、リグニンの吸着があるので、それをいかに抑えていくかというのが現在の課題である。それに対しては、コストパフォーマンスがあるかわからないが、リグニンだけに結合するペプチド分子を開発している、それがあると、セルラーゼがリグニンに結合しにくくなるという結果を、特許と論文で出している。うまく混ぜて、どれだけコストパフォーマンスと見合ったデザインにしていくかを考えている。

○パーティクルの移動性、どのくらい動けるかというのがかなり重要ではないか。

○梅津　この研究は結果が出るまでは、動かなくなるから絶対に失敗すると言われていた。それがなぜか、結合ドメインがふえていったらうまくなったという結果になって、そこからどう解釈するかというのは、まだ答えは出ていない。ただ、これだけたくさんたんぱくができると、CBD の解析も一遍にでき、今、全部の結合力をはかっている。その結果、高機能に出ているセルロースに結合するドメインの結合力はすごく弱いことがわかった。ほとんど吸着しないとは言わないが、かなり弱い。弱いもの同士を混ぜてもだめ、強いもの同士を混ぜてもだめだが、弱いと強いを混ぜるとよりよくなったという結果になっている。

森田友岳（産業技術総合研究所）
「バイオ界面活性剤の生産と利用技術の開発」

界面活性剤は、ものを混ぜるときに使われるものでたくさんの種類がある。図 1 にあるように缶コーヒー、ボールペン、インク、塗料、紙、繊維にも使われており、均一に分散させるという意味でも、界面活性剤は非常に重要である。現在、主に石油系の合成界面活性剤が使われており、以前は、環境負荷が懸念されることもあったが、非常に生分解性がよく安全性の高い合成界面活性剤も開発されている。ここでは、バイオ界面活性剤の生分解性、環境適応や、その機能性について紹介する。

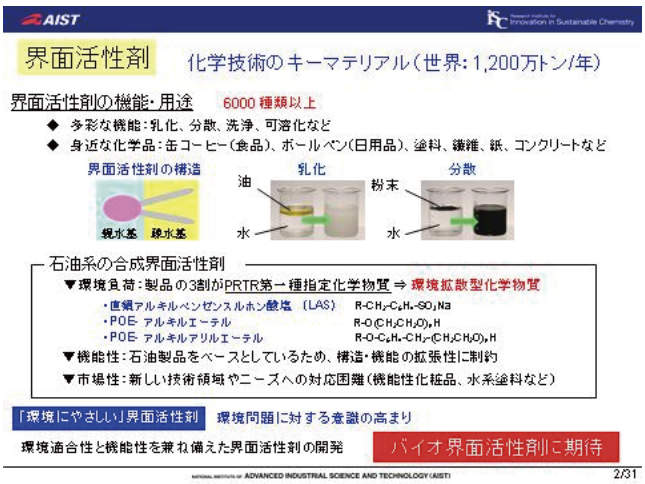



図 1

バイオ界面活性剤、Biosurfactant（BS）は、微生物が生産する両親媒性の物質であり、優れた界面活性を示す。化学合成品とは異なり、細胞内の酵素反応で生合成されるので、分子構造がそろったものができる。バイオ界面活性剤を化学合成で作ると、多段階の反応で同族体が生成され、精製プロセスも複雑になるので実用化は難しい。一方、バイオ界面活性剤は、分子構造が均一であるために少量で優れた界面活性を発揮し、重量当たりの価格が高く、使用量を少なくできる。必要な機能に対して、どれだけの値段なのかを考えることが一つのポイントになる。いずれにしてもコストを下げる。そして、幅広い用途に対応するために、いろんな構造のものをそろえる。あとは物性機能をきちっと解析していく。このようなことが産業利用のための課題と考えている。

我々の研究対象は、図 2 のマンノシルエリスリトールリピッド（MEL）というもので、マンノースとエリスリトールに 2 本の脂肪酸がついた構造の糖脂質である。微生物プロセスで量産でき、100g/L 以上生産できるので、バイオプロセスとしてはかなり優秀である。

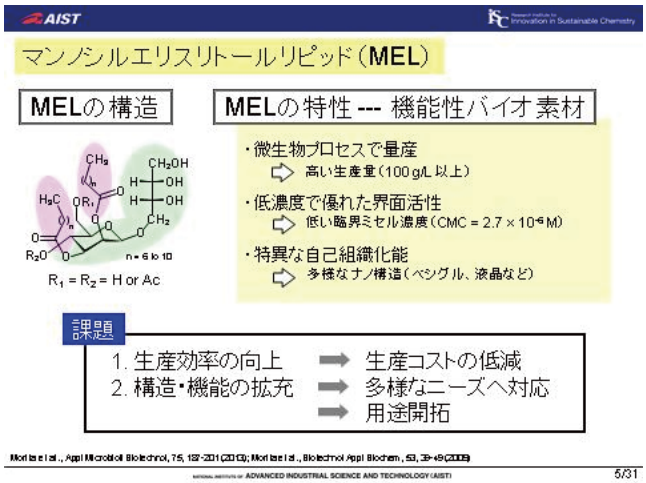



図 2

研究としては、まず、構造のバリエーションを広げるためスクリーニングを行った。図 3 のように、培養液をそのままパラフィルムの上に滴下するという簡単なスクリーニング方法で効率を上げた。

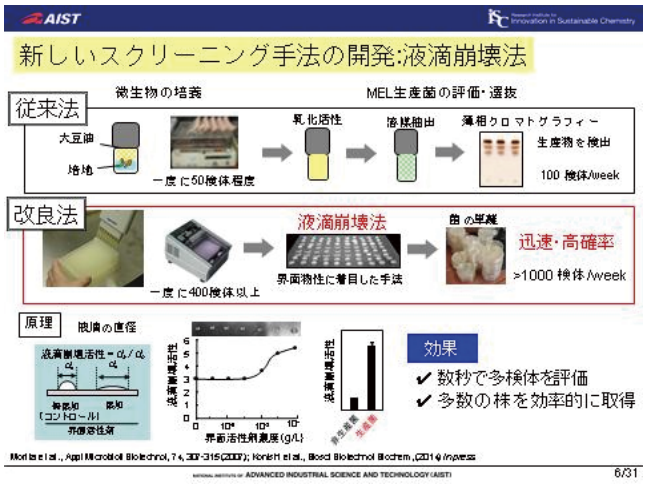



図 3

図 4 のように、MEL には MEL-A、MEL-B、MEL-C というアセチル基のパターンの違うものがある。MEL-A をたくさん生産する酵母は、30 年ぐらい前に発見されていたが、この 10 年ぐらいで MEL-B、MEL-C をたくさん生産する酵母も発見してきた。

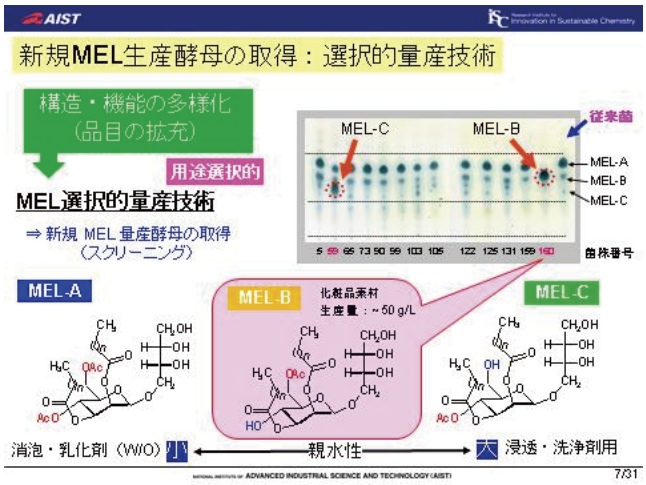



図 4

スクリーニングした結果、MEL-A、MEL-B、MEL-C をつくる微生物は、全て *Pseudozyma* 属に分類される酵母に集約されることがわかった。*Pseudozyma* 属は基本的に葉圏で生きている酵母である。疎水面である葉上で、足場を構築のため生成した界面活性剤をうまく利用していると考えている。さらに、*Pseudozyma* 属の酵母は、MEL を大量に作り続ける性質を持っていることがわかってきている。図 5 のように、現在では A、B、C 以外にも一本鎖型のもの、三本鎖型のもの、あるいは糖アルコールの鎖長が伸びたものなど、構造のバリエーションが広がっている。

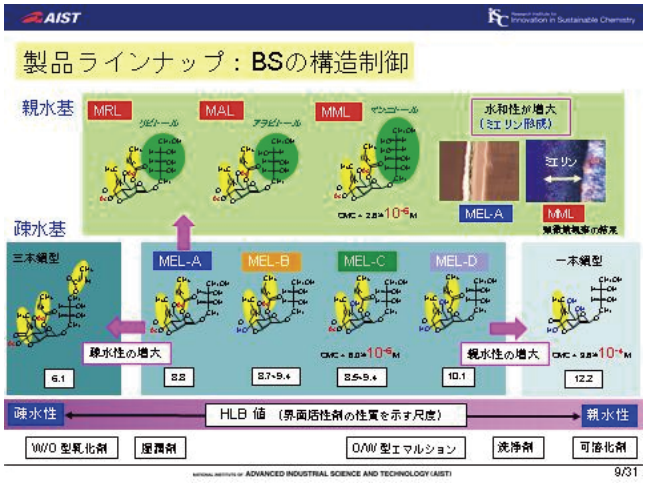



図 5

このように分子種が増えてくると、物性を系統的に比較することも可能となる。いずれも共通して、界面活性は非常によい。MEL-A、MEL-B、MEL-C の臨界ミセル濃度は $10^{-6}$M 程度であり、つまり、少量で優れた界面活性を発揮することができる。

MEL には、保湿作用とともに肌荒れ改善作用もある。また、保湿効果以外にも細胞賦活化作用があり、化粧品などの高付加価値商品への応用が進められている。バイオ界面活性剤の原料は植物油であり、基幹化合物などを経ず、バイオマスから機能性の化学品を発酵培養のみで生産できる点が、実用化を早める要因の一つになっていると考えられる。

ゲノム解析がこの数年で非常に進歩した。ここ 2 ～ 3 年で次世代シークエンサーがすごく発展し、モデル生物でなくてもゲノム情報をあけることができる。そのような情報を使えば遺伝子組換えも、モデル生物を参考にしながら同じ手法でできる。モデル生物のように簡単にはいかないが、研究はできるようになっている。酵母は 700 種類以上知られているが、ほとんどはモデル生物ではない。モデル生物としては、*Saccharomyces cerevisiae*（パン、ビール酵母）など数種が使用されているが、天然に存在するその他のたくさんの酵母はほとんど研究されていない。微生物資源として上手く使えればよいと思う。遺伝子解析をモデル生物と同じフィールドに乗せることができるようになったので、5 年、10 年後には、もっと情報が蓄積され、状況が変わるのではないかと思う。

今後は、実際に産業に役立てようと思うと、用途の方から考えないといけない。例えば、乳化剤、シュガーエステルといっても、いろいろな種類があって、用途によって使い分けることができる。こういうラインナップがあって初めて企業は何をどのように使うか考える。これが 1 種類だと話にならない。界面活性剤の物性はいろいろある。結局、様々な産業ニーズがあって、その先に製品がある。研究のフォーメーションとして、プロセス技術や材料評価などの研究者を入れるのは、バイオ技術を生かすという意味でも重要と思っている。

**［質疑応答］**

○実用化するときの課題としてプロダクトの大量生産が必要との話だが、それは微生物当たりの生産量が低いのか、微生物自体の増殖が低いのかどちらか。培地を安くするとかも含めてか。

○森田　微生物の増殖自体は悪くない。ただ、安い用途に適用させていくためには、もっとたくさんつくって製造コストを下げる必要があると考えている。そのためには、一つは生産速度を速くする。1 週間かかるのを 4 日にするとか。培地の成分に関しては、実用化という意味においては、必要以上に考えなくてよいと思う。実際には、培地のコストだけではなく、人件費や工場のサイクルとか、いろいろな要因がケース・バイ・ケースで存在すると考えている。

○プロセス技術は圧倒的に企業の方が知識も集積されているし、人手もたくさんいると思う。アカデミックなプロセス技術の研究者や材料技術の研究者を巻き込む考え方と、企業の方で知識を持っている人を巻き込んだほうが効率いいという考え方のどちらか。

○森田　両方だと思う。というのは、同じ技術であっても企業の立場からは事業化という目標があり、研究者の立場とは視点や考え方も違うと思うので、両方の視点があれば望ましい。ただ、研究者としては研究者同士でもいいのかもしれない。企業はある程度、クローズドで開発したいかもしれない。

○バイオと化学とダウンストリーム技術のベストミックスが非常によかったということについて。この場合、モチベーションを維持するための努力は。例えば、横にいて、常に話し合って進められるというような環境がよかったというか。

○森田　それぞれの研究者が、研究論文を書いたりして成果を出していけることがモチベーションになっている。具体的には、まず菌をスクリーニングして微生物学の視点で

分析し、培養して生産したプロダクトを解析して化学構造を決めていく。構造と物性との相関などを物理化学的に検証していく。有機化学や物理化学の研究者が構造や機能を解析して成果が出れば、新たに取得した菌にも意味を持たせることができる。当時のグループ長が、組織的に研究を展開するために、テーマを具体的に決めて取り組んだケースと考えている。

○その時点で Biosurfactant というターゲット、MEL というターゲットだったのか。

○森田　ターゲットは MEL。実際には、MEL を表に出しながら、違う物質を対象にして他にもいろいろ研究をしてきた。

金子達雄（北陸先端科学技術大学院大学）
「エキゾチックな天然分子を用いた高性能バイオプラスチックの開発」

ここでエキゾチックと称している分子は、風変わりな天然分子を指しており、具体的には芳香族系の化合物である。もともと、物理学ではエキゾチック物質という言葉は普通に言われている。エキゾチック粒子とか、負の質量を持つ粒子とかは有名である。エキゾチックな天然分子というのは、私が呼んでいるものである。例えば、図 1 にあるようなこの世で最も強いと分類されるポリイミダゾールをつくっていくプロジェクトを立ち上げている。また、桂皮酸系の物質を用いてポリイミドと言われるスーパーエンプラをつくる研究も進めている。桂皮酸の異性体をつくり分けていく研究も進めている。

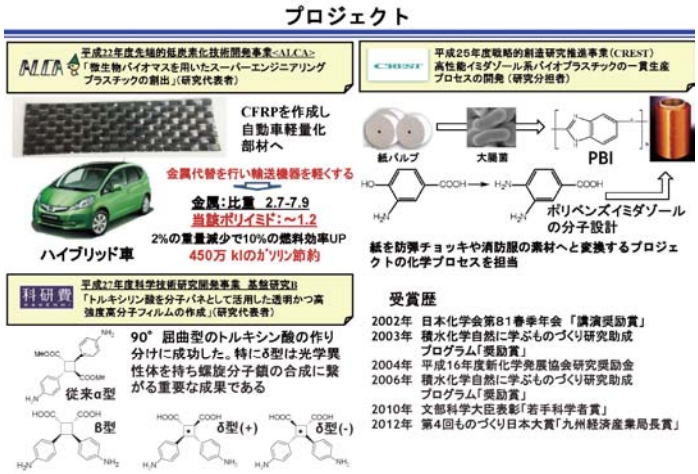



図 1

また、図 2 のようなイタコン酸というエキゾチックでは無いが研究例の少ない天然分子からナイロンをつくる研究もした。イタコン酸を用いれば、変わった構造のヘテロ環を持つナイロンがつくれることがわかった。これは、光を当てると開環するので、光が当たれば水に溶けてしまうものができる。これらを開発すれば、海の生態系を崩す一つの要因である網とか釣り糸などを、自然になじんでいくようなものに変えることができる。また、藍藻のスイゼンジノリから抽出できる新規多糖類に硫酸化ムラミン酸と言われる構成要素からフィルムなどの材料をつくる研究もしている。肌に塗れば抗アレルギー性物質として使用できるため、国内外の医師と共同研究を同時に進めている。

図 2

このポリイミドの研究は、もし、こんな天然分子が微生物からつくれれば、おもしろいことができそうだということを机の上で書くことから始めた。非常に変わったスタイルでプロジェクトを起こした。

アミノ基と酸を導入したエキゾチックとされるアミノ酸をつくることが可能であれば、バイオ由来の芳香族ジアミンをつくることができる。それを用いてポリイミドをつくることができる。これが新規物質になって、この世で最も高耐熱の透明フィルムになる。ポリカーボネイトで大体 150℃ぐらいしかもたないが、図 3 のように、これは 375℃までもつ。全然、違うレベルのものをつくることができる。

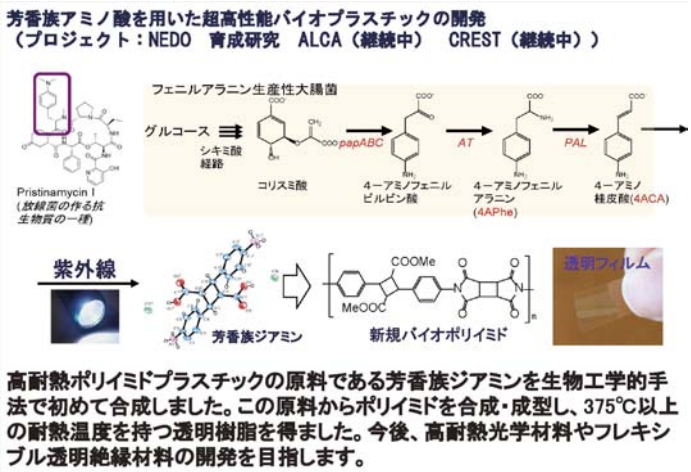



図 3

図 4 は、横軸が値段で縦軸が連続使用の耐熱性のグラフでネットに公開されているものである。左下は汎用プラスチックで値段も安いし、耐熱も低い。右上のところにポリイミド、非常に高耐熱で値段も高い。これがほとんど直線になるのがポイントである。要は耐熱性を上げれば値段が高くなるということである。このグラフから、発酵生産物では、1kg あたり 2,000 円で普通のエンプラ、ポリカとかをつくっても全然ペイしないということになる。ただ、この発酵生産物でポリイミド、ポリアミドイミドを作ることができれば、

これらのエンプラの汎用度を上げ、コストを下げることができる。

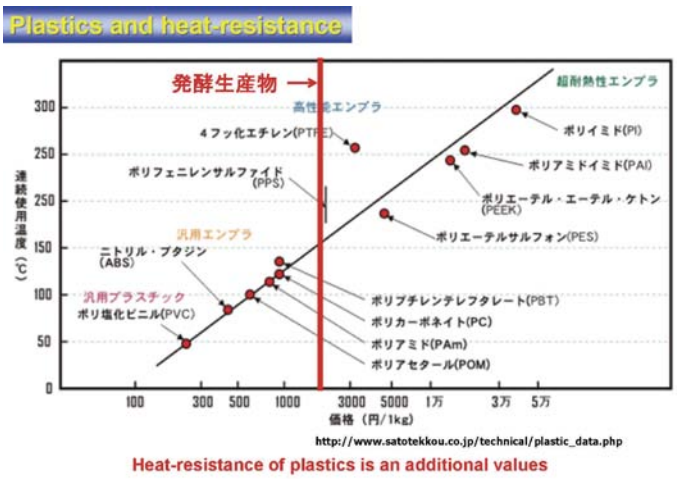



図 4

そこで、私は発酵生産物を用いてポリイミドをつくっていきたいと考えている。ポリイミドだと価格が kg あたり 1 万円を超えてくるが、生産量は 8,700 トンで済む。つくる量が少なくて済み、高くても大丈夫なものである。例えば、フェニルアラニンだと kg あたり 2,000 円で、年間 20 万トンぐらい生産されていることから、このポリイミドは市場に出せることになる。最も高耐熱ポリイミドや透明ポリイミドは、付加価値が高い。図 5 の IBM 社のポリイミドは、フッ素含量が多く、非常に耐熱性が高い。しかし、これを天然からつくるのは非常に難しい。おそらく、フッ素を多く持つ天然分子は存在しないと考えられる。そういう中で、C と H と N と O だけから成るような透明ポリイミドがつくれないかと考えている。

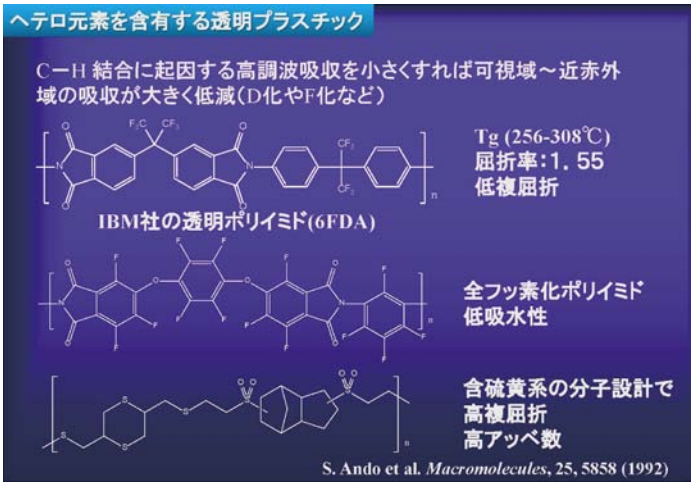



図 5

図 6 の研究例は、4- アミノフェニルアラニンを初めにつくり、それを PAL という変換酵素で変換して 4- アミノ桂皮酸をつくるものであり筑波大学の微生物工学の先生との共同研究成果である。今のところ、4g/L までいっているが、PAL 変換が難しい。

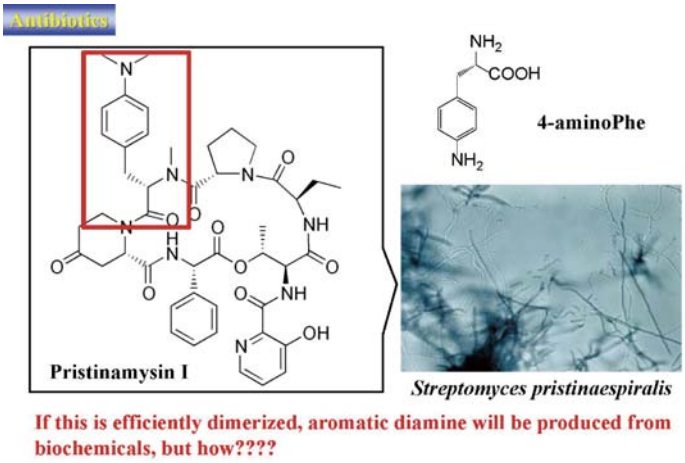



図 6

PAL がうまく効いた株は、二つだけであった。PAL が効いて 4- アミノ桂皮酸ができればいいが、芳香族ジアミンは非常に毒性が高いので、直接、微生物からこれを設計してつくらせることは難しいと考えている。ただ、図 7 のように、光を使えば、光を使っているというエネルギーのロスだけで、物質のロスはほとんどない。

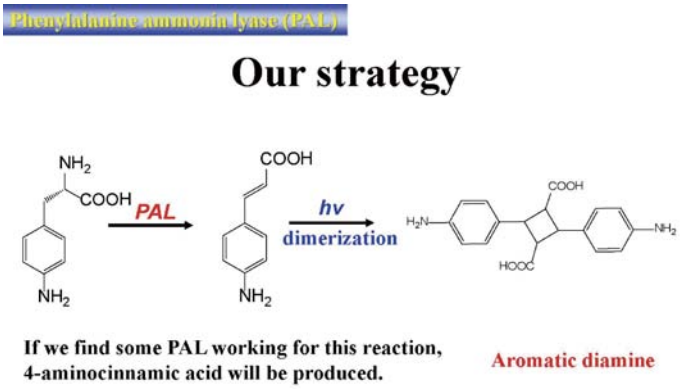
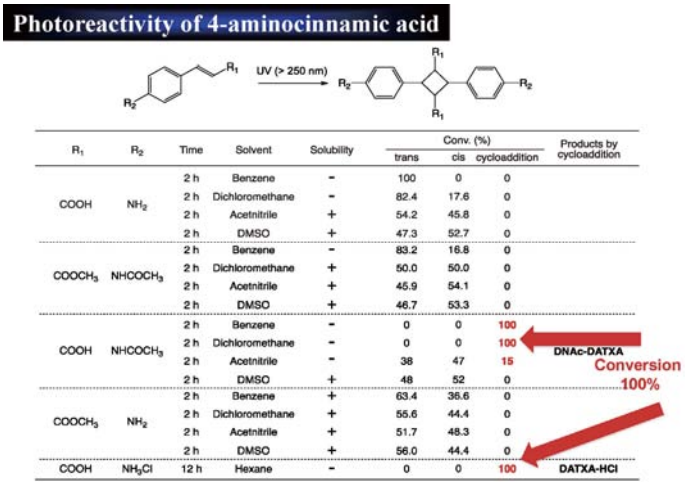



図 7

ただ、石油由来のものだとうまくいくが、微生物由来のものだとうまくいかないことがある。微生物由来の物質から高性能、高付加価値なものをつくるときには、純度が非常に大事である。微生物由来の物質純度を 99% 以上まで高める技術が見つからない。

光二量化に関しては、置換基を変え、光を当てれば、いろんな構造のものができる。図 8 の R1 がカルボン酸で R2 がアミドのとき、ベンゼンまたはジクロロメタン分散系でやれば 100% できる。R2 が塩酸塩で R1 がカルボン酸のものに光を当てれば、ヘキサンに分散させて 100% できる。分散系でできるのは非常にメリットが高く、固体のまま反応させ沈ませて回収できる。だから、100% ということになる。また、結晶体もできるので、単結晶の構造体がどんな構造をしているかもわかる。




| $R_1$ | $R_2$ | Time | Solvent | Solubility | Conv. (%) trans | cis | cycloaddition | Products by cycloaddition |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| COOH | $NH_2$ | 2 h | Benzene | - | 100 | 0 | 0 | |
| | | 2 h | Dichloromethane | - | 82.4 | 17.6 | 0 | |
| | | 2 h | Acetnitrile | + | 54.2 | 45.8 | 0 | |
| | | 2 h | DMSO | + | 47.3 | 52.7 | 0 | |
| $COOCH_3$ | $NHCOCH_3$ | 2 h | Benzene | - | 83.2 | 16.8 | 0 | |
| | | 2 h | Dichloromethane | + | 50.0 | 50.0 | 0 | |
| | | 2 h | Acetnitrile | + | 45.9 | 54.1 | 0 | |
| | | 2 h | DMSO | + | 46.7 | 53.3 | 0 | |
| COOH | $NHCOCH_3$ | 2 h | Benzene | - | 0 | 0 | 100 | |
| | | 2 h | Dichloromethane | - | 0 | 0 | 100 | |
| | | 2 h | Acetnitrile | - | 38 | 47 | 15 | |
| | | 2 h | DMSO | + | 48 | 52 | 0 | |
| $COOCH_3$ | $NH_2$ | 2 h | Benzene | + | 63.4 | 36.6 | 0 | |
| | | 2 h | Dichloromethane | + | 55.6 | 44.4 | 0 | |
| | | 2 h | Acetnitrile | + | 51.7 | 48.3 | 0 | |
| | | 2 h | DMSO | + | 56.0 | 44.4 | 0 | |
| COOH | $NH_3Cl$ | 12 h | Hexane | - | 0 | 0 | 100 | |

図 8

一方、私は、分解も一つの高付加価値を与えるための機能と考えている。コントロールされた分解性があれば、一つの高付加価値になる。普段は使えるが、特殊な光を当てると分解することでケミカルリサイクルできるというケースも確認されている。

ポリイミドに関してもいろいろつくることが可能になっており、溶解性の高いポリイミドもできている。実際､図 9 のようなものができており､フィルム化まで進んでいる。フィルム化したものは、伸びないという欠点があるものの、硬くて強くて軽い、そして、耐熱性もあり、透明度も高いという特徴がある。また、金属やパイレックスガラスより強いプラスチックができている。電子ペーパーとかにも利用できる可能性が高いと思っている。ただ、土壌分解性は全然ない。また、ガラス代替ということでは、車の軽量化ができる。また、プラスチックは断熱効果や紫外線遮断もできる。

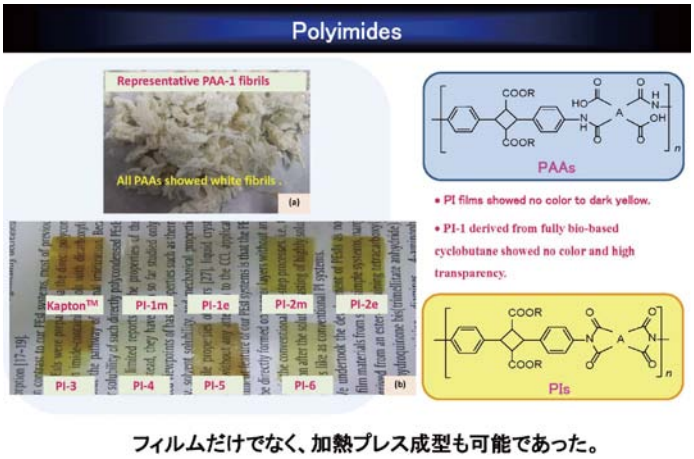



図 9

バイオプラスチックは高付加価値分野でこそ威力が発揮できる。バイオのものは、初めは高いので、付加価値の高いものからつくっていきたい。後で値を下げていけばいい。ほとんど高付加価値のプラスチックは含窒素系であり、私はその中でアミノ酸に注目している。エキゾチックなアミノ酸であれば新しい高付加価値ポリマーができてくる。実際に

4- アミノ桂皮酸で非常に高強度、高耐熱のものができている。

アメリカ DOE の影響で、バイオプラスチックの分野にはあまり研究実績がない芳香族系の桂皮酸類からバイオプラスチックがつくられようとしている。私は、このような新しい展開を日本からしていけばいいと思う。日本で芳香族系の重要物質をつくっていけばいいと思う。

克服すべき課題としては、組織の問題がある。研究分野として若いので、学術分野の体系化が必要である。学術的課題としては、分離精製系分野の人の数が少ないことである。

国は、出口の部分も押さえて欲しい。文科省や学振とか、基礎的課題を掲げているが、企業が本気を出す出口課題が別にありマッチングがよくない。材料化学は実用化されないと意味がないので、本当に研究だけで終わってしまう。特に日本の大企業というのは臆病で、声がかかってくるのは海外ばかりである。法律の問題とか、国の支援が全然海外と比べるとできていないと思う。

**[質疑応答]**

○二つのユニットで、単純にビニル基で重合していく系統と性能的には変わってくるか。

○金子　ビニール系のものは、分解ができないと思っている。非分解性のものをバイオからつくることは、将来、難しくなる可能性がある。そこで、私は、逆に脱水縮合系のものに特化させている。脱水縮合系のものだと 2 種類必要になるが、加水分解で崩すことが可能である。もう一つは、縮合系だと性能が上がりやすい系がほとんどない。

○ PAL は基質ごとに探さなければいけないのか。それとも、この PAL であれば別のアミノ基が入ったエキゾチックなモノマーに対してどうかというのは、やってみなければわからないのか。

○金子　アミノ基が入っていて効くような PAL というのは、結構、オールマイティの可能性があると思う。いろんな桂皮酸があるが、基質特異性が甘いものを使えば、全体として効く PAL である可能性が高いという考えがある。

○ここでは、大腸菌での作成であるが、もっとアミノ酸を作成するものを利用すると、もっと爆発的に何かつくれる可能性があるような気がする。

天尾豊（大阪市立大学）
「エネルギー創製・資源化に資する生体触媒工学」

二つトピックを話す。一つは二酸化炭素から燃料をつくるための人工光合成系をどういうふうに組んでいくか、二つ目は太陽電池の機能を持つようなものに二酸化炭素と燃料変換機能をあわせ持つデバイスの設計と創製である。

人工光合成は、ナチュラルな光合成のいわゆる光がかかわる部分の反応スキームだが、P700 という反応中心があって、光が当たって NADP が NADPH に変換される光化学系 1 と、水を分解して酸素を出すクラスターがついている P680 という光化学系 2 がある。水から電子を引っ張って最終的に NADPH を光エネルギーでつくることが、酸素発生型光合成の光がかかわっている部分である。この NADPH を使って暗反応で $CO_2$ を固定するというのがナチュラルな光合成反応になる。

この一つ一つを再現するのが学術的な人工光合成だが、もう少し簡便化した形で実現できないか。酸素発生型の光合成は複雑過ぎるので、それをできるだけ簡略化すると、光が当たってある還元力をつくり、それを触媒反応で物をつくる形にする。太陽光を使った燃料をつくるための人工光合成は、簡略化すると光増感分子、電子伝達体、触媒からなる。光増感分子へ光が当たると電子が電子伝達体に流れ、最終的には触媒作用で燃料ができる。例えばプロトンが還元されて水素ができる、$CO_2$ が還元されて、新しい有機物になる（図 1）。光増感分子が電子を出しているので、この電子供与分子から電子を得ることによって反応が 1 サイクルする。天然の場合は電子供与分子が水になる。完璧に水分子から、有機色素を使った人工光合成系というのはまだできていない。光触媒を使うと、水を分解して水素をつくるというところは達成できている。

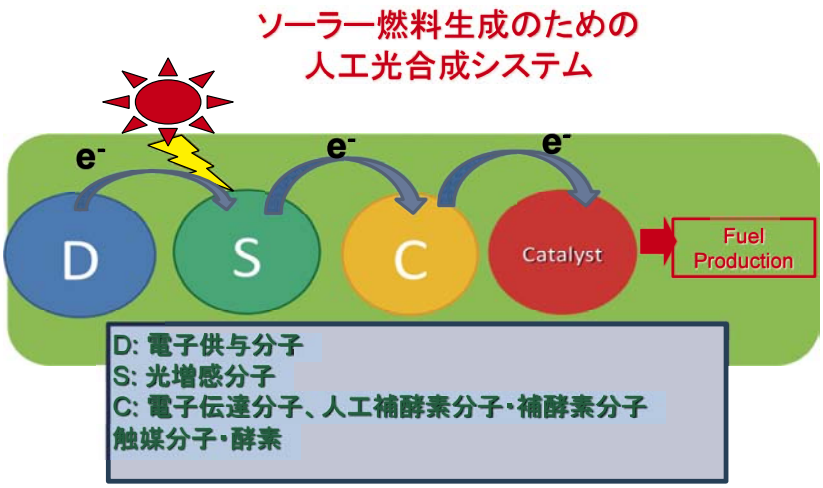



図 1

前職の大分大学では、$CO_2$ の還元の研究を進めてきた。適当な触媒が見つからず、ギ酸脱水素酵素に着目し、$CO_2$ 還元でこの酵素を使っている（図 2）。この酵素は $NAD^+$ という補酵素を使って、ギ酸を $CO_2$ と NADH にするという反応を触媒する。この逆の反応も触媒できるのがギ酸脱水素酵素の特徴である。

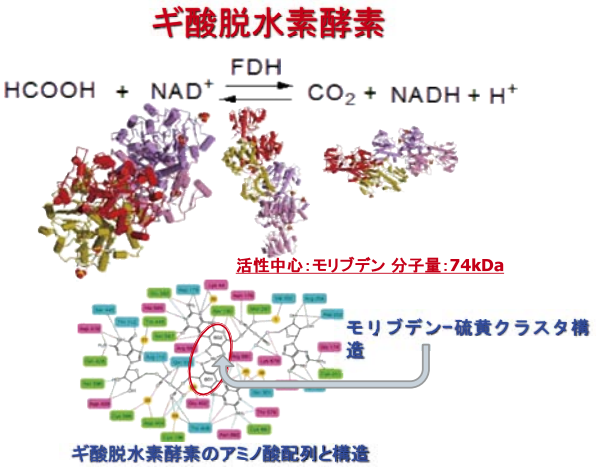
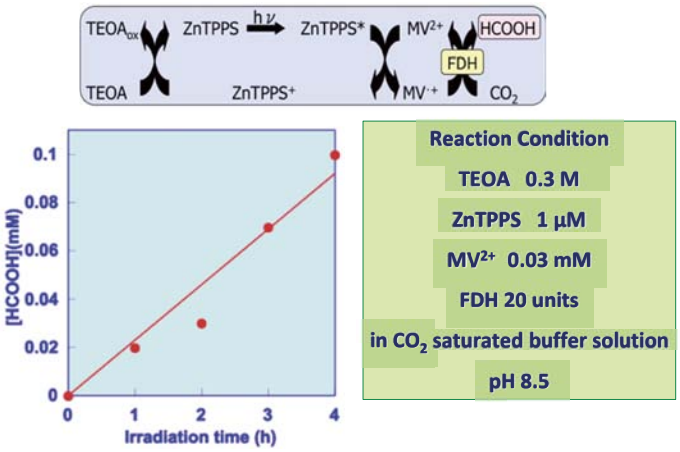



図 2

$CO_2$ からギ酸をつくるという逆反応をうまく抽出できれば良いと考える。ここの NADH に相当する還元力を光エネルギーでつくり、$CO_2$ からギ酸を作れば、人工光合成の一つの手法になると考える。研究の狙いは、構造がわかっているギ酸脱水素酵素の機能を遺伝子操作せずに、酵素を他の人工補酵素で活性化させることである。実験では水溶性の亜鉛ポルフィリン、メチルビオローゲン、ギ酸脱水素酵素（FDH）を用いる。トリエタノールアミンは犠牲試薬で電子供与体になる。これらの試薬を $CO_2$ を飽和させたバッファの中に加え、可視光照射を行うと、時間とともにギ酸が生成して、4 時間の光照射で大体 0.1mM ぐらいのギ酸ができる。還元型のビオローゲンがギ酸脱水素酵素の補酵素として非常に相性が良いことが判った（図 3）。




Time dependence of formic acid formation.

図 3

高級な燃料製造を目指し、$CO_2$ からメタノールをつくろうと考えた。この反応系は 6 電子と 6 個のプロトンを同時に競争的に移動させる必要があるが、一般的に分子触媒で達成できているのは $CO_2$ からギ酸までで、その先の 4 電子、6 電子、8 電子（8 個のプロトン）を同時に動かすというのは非常に難しい。ところが、ギ酸脱水素酵素であれば $CO_2$ からギ酸ができる。NADH が NAD になり、1 個のプロトンと 1 個のヒドリドと 2 個の

電子が移動してギ酸ができる。アルデヒド脱水素酵素を作用させると、ギ酸からホルムアルデヒドができ、ホルムアルデヒドはアルコール脱水素酵素作用でメタノールになる。この三つの酵素を連動させる 6 個の電子と 6 個のプロトンを同時に動かすと還元反応が達成できる（図 4）。

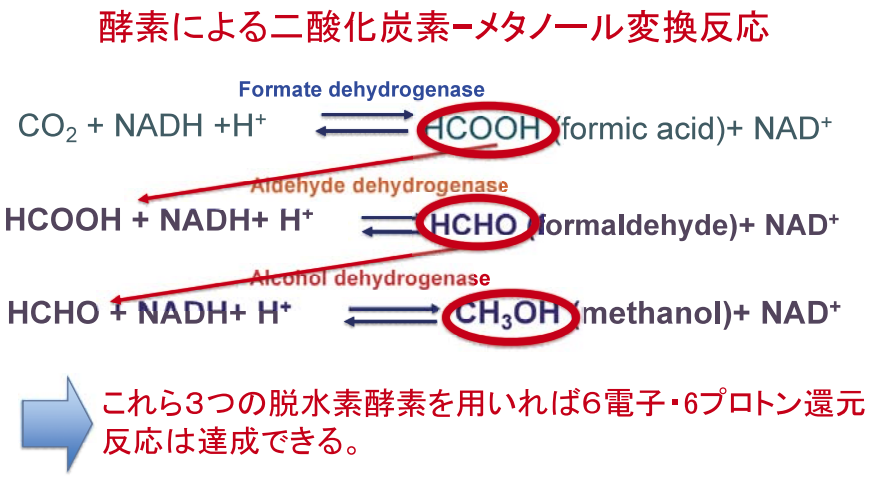
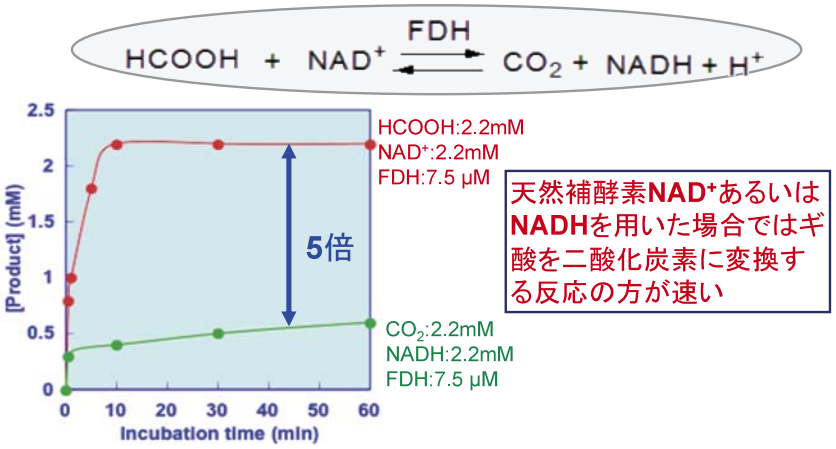



図 4

ところが、NAD を人工光合成系で簡単に NADH に還元できるという系は余りない。これは両方とも安定なので非常に還元が難しい。還元型のビオローゲンが NADH の代わりになれば、それぞれの酵素の人工補酵素として作用するので、$CO_2$ はギ酸になり、ギ酸はホルムアルデヒドになり、ホルムアルデヒドはメタノールになる。メチルビオローゲンは光で簡単に還元できる。トリエタノールアミン、水溶性の亜鉛ポルフィリンとメチルビオローゲンとギ酸、アルデヒド、アルコール脱水素酵素を加え、光を当てると、$CO_2$ がギ酸、ホルムアルデヒドを経て最終的にメタノールになると考え、10 年ほど前に研究に着手した。光を当てないと何も起こらずメタノールはできない。光を当てるとメタノールができる。非常に収率は悪いが、$CO_2$ が少なくともギ酸とホルムアルデヒドを経てメタノールに変換できる系が、初めて光エネルギーを使ってできた。

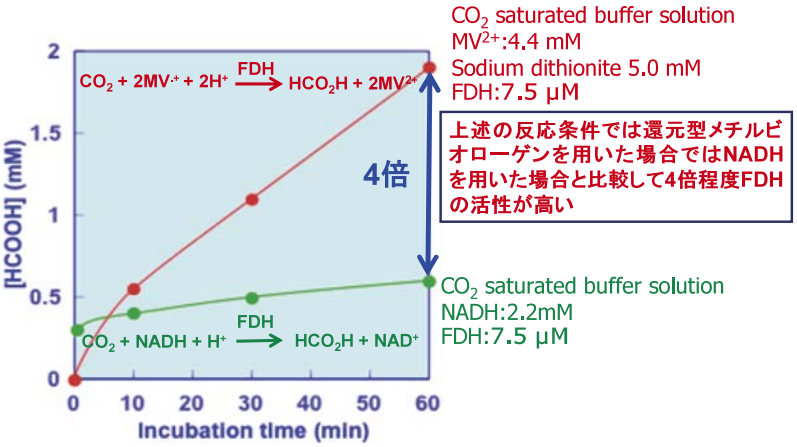
最近は暗反応である触媒反応に研究注力をしている。つまり、光エネルギーを使ってできた還元力、ビオローゲン還元体と触媒との作用はどうなっているのか、ためた電子をいかに触媒を使って燃料に変換するかに注力をしている。最初に天然の補酵素の NAD と NADH を使い、ギ酸脱水素酵素を用いたギ酸から $CO_2$ あるいはその逆反応であり、光は関わらずいわゆる暗反応である（図 5）。赤色はギ酸と NAD とギ酸脱水素酵素を加えて反応させた場合である。この酵素は $CO_2$ を生成する反応を触媒するので、ギ酸から $CO_2$ の反応は非常に速い。




ギ酸あるいは二酸化炭素生成の経時変化

図 5

逆にメチルビオローゲンの 1 電子還元体をつくり、$CO_2$ を飽和した溶液にギ酸脱水素酵素と一緒に加えると、ギ酸は直線的にふえた。メチルビオローゲンを用いると、偶然に還元型が補酵素として効いていたので光反応でうまくいったが、調べてみると、酸化型は全く効かずに還元型だけがこの酵素に効いた。還元型のビオローゲンと NADH の場合は、4 倍ぐらいギ酸の生成速度を上げられる。（図 6）




ギ酸生成の経時変化

図 6

ビオローゲン骨格を持ったものは、確実にギ酸脱水素酵素を活性化できるだろうと考え、ミカエリスーメンテンの解析をした。赤が還元型のビオローゲンで緑が NADH だが、$K_m$、$V_{max}$、$k_{cat}$、$k_{cat}/K_m$ を見ると、$K_m$ は 1/10 ぐらい還元型ビオローゲンのほうが小さく、$V_{max}$ も約 10 倍から 20 倍ぐらい上がるが、この仕組みは未解明である。少なくとも酸化型のビオローゲンは基質として認識しない。だから、ギ酸から $CO_2$ の反応は抑制される。ところが還元型ビオローゲンを用いると $CO_2$ からギ酸ができる。この還元型のビオローゲンでは反応が進む。そうすると、メチルビオローゲンを基準にして、ここの部分にアミノ基を一つあるいは二つ入れる、あるいはカルボキシ基を一つあるいは二つと入れると。この図では上にいくに従って陽イオン性が高くて、下にいくに従って陰イオン性がある。（図 7）

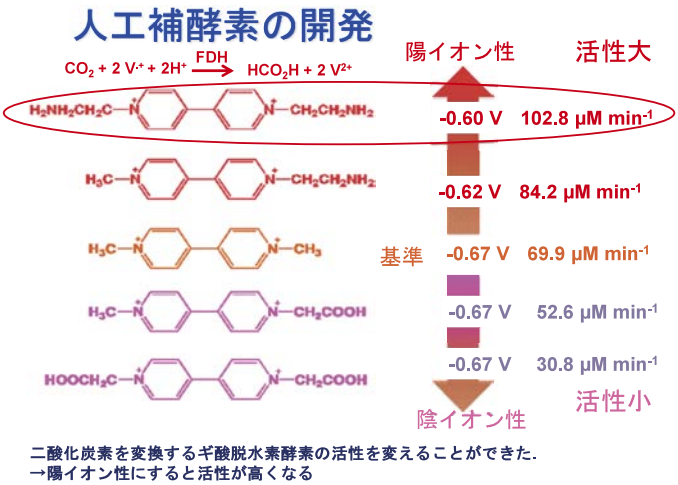



図 7

カルボキシル基が二つあると活性が非常に下がる。アミノ基を 1 個、2 個入れると非常に活性が上がってくる。要はビオローゲン分子のイオン性が効き、カチオン性が高くなればなるほど、ギ酸脱水素酵素というのは活性化されて $CO_2$ からギ酸ができてくる。ミカエリスーメンテンの解析結果から、この分子の値は、メチルビオローゲンのさらに 1/10 ぐらいに小さくなる。

ギ酸脱水素酵素活性のコントロールのキーワードはイオン性である。もう一つはビオローゲン分子内のピリジン環同士の 2 面角である。$K_m$ の小さい順で、ピリジン環同士の傾きが小さいほど NADH との相互作用は強くなる。逆にここがねじれると弱くなる、要するにピリジン環の 2 面角が小さいほど酵素の活性を上げることができる。FDH の触媒効率は還元電位、第一還元電位の順で並び、その設計ができつつある。小分子で一つの酵素で $CO_2$ の還元活性を変えられることが示されている。

二つ目のトピックは、藻類由来光合成器官の電極デバイス化とバイオ燃料変換系への展開である。スピルリナという藻類がある。スピルリナから光合成膜を分離して、それをチタニアの電極の表面に固定をしている。この電極と、$CO_2$ からメタノールをつくるギ酸脱水素酵素を並べ電極デバイス化して、光を当てると光合成膜側から酸素が出て、反対側からは $CO_2$ が還元できる。光照射に伴い電流が流れるので太陽電池になる。電流が光のオン、オフにより応答して、大体 55 $\mu$ A/cm$^2$ ぐらいの電流が流れる（図 8）。

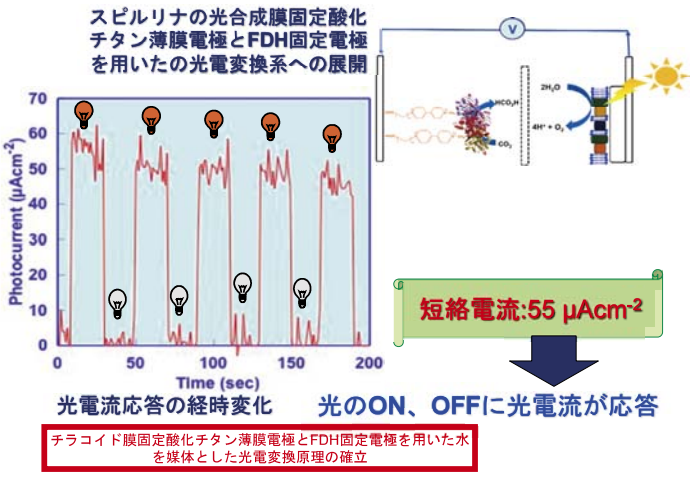



図 8

1 時間、2 時間、3 時間と光を当てて発電させ、ギ酸脱水素酵素固定電極の成分を調べると、ギ酸が生成している。ギ酸と酸素がほぼ 2 対 1 の化学量論比で生成している（図 9）。ファラデー効率は低いが、光を当てて電流が流れて $CO_2$ が資源化されて、有機分子が変換できる。しかも水は分解されて酸素ができる。

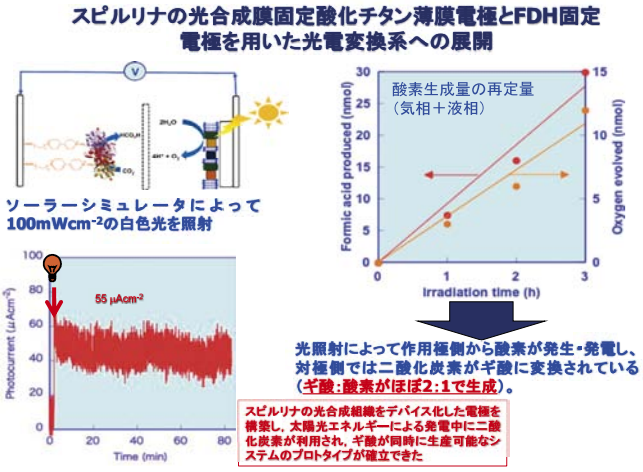



図 9

海外動向では、$CO_2$ の国際会議（ドイツ）に参加した。現地では、生体触媒を利用した研究コミュニティがあり、生体触媒に限らず、$CO_2$ から分子変換する触媒技術確立を目指し、$CO_2$ を高分子、燃料、化成品、医薬原料へ変換することを目標としている。そして、産学官で $CO_2$ の利用に関する研究コンソーシアムがある。この動きに日本はおくれている。EU では $CO_2$ を使う Carbon dioxide utilization（CDU）という強力な研究プロジェクトがあり、日本も CDU プロジェクトが必要と考える。

**［質疑応答］**

○電気化学的にギ酸を生産するという話が非常におもしろい。アノード側にスピルリナの膜をくっつけているが、どうして細胞ではなくて膜なのか？

○天尾　直接バクテリアをくっつけると、すなわちスピルリナを固定すると電流は流れるが、どこから電子が出ているかわからない。膜にするメリットは、膜に方向性があるので電子が流れやすい方向をチタニアのほうに固定したいからである。PS2 まで分離してしまうと、そのたんぱく質の周りの環境が変わるから弱くなる。そのぎりぎりのところで光合成の 1 個の単位で光合成膜というのを考えて、どこから電子が出ているか、中のクロロフィルからなのかを見たいと考え、膜の段階で行っている。

○ビオローゲンのいろんな構造をシリーズでつくり、差を見ているのが非常におもしろい。結論としてメチルが二つ入っているのは良い。2・2 のほうで置換基を入れている場合にはどうなるのか？
○天尾　アミノ基が二つ入っている。イオン性では、カチオン性を上げていけば、活性は上がるだろう。カルボキシル基とか、スルホン基を入れてしまうと、酵素との相互作用はよくならないと思う。現在研究中だが、2・2 のほうが置換基を入れるのが難しく、カルボン酸とアミノ基がくっついたものがあり、トライしているところ。そのねじれとイオン性の両方を明らかにしたい。

○補酵素で FDH は可逆的な酵素である。基本的には反応は酵素がなくても良いが、補酵素は必要か？
○天尾　補酵素は必要である。NADH を使った場合は△ G を計算すると正だが、還元型のビオローゲンを使った場合は、△ G は負なので、放置するとおそらく時間はかかるが、多分 $CO_2$ は還元される。
○ FDH は、もともと、逆反応、順反応があって、ギ酸をつくる微生物を使えば、つくるほうの反応のほうが優先化しそうだ。
○天尾　その通り。それを用いなかった理由は売っていないから。まず、現在手持ちの酵素を小分子で活性化してみるのが目的のひとつである。文献を調べてフォルメートをつくる方策や、遺伝子改変すると NADH のほうがうまく引っつくという例はあるが、まずはある酵素を遺伝子改変に頼らず、こういうもので活性化できないかと考えている。人工光合成がキーであるが、NAD と NADH の酸化還元というのは光で動かすのは難しいので、簡単な分子で動かすという点で進めている。だから、その部分が NADH で、ホルメートをつくるほうが負で、それがメチルビオローゲンの還元体を消費すれば非常によくなる。現状、単純な酵素をまず活性化することが目的で、小分子で動かしている。

○大腸菌につくらせると 1 週間で 100 個だが、NADH は無限に増殖するのではないか？
○天尾　それは、本来の補酵素を使った場合の結果であり、光の系に移管すると再現は難しい。
○ビオローゲンで良いと思うが、酵素そのものをスクリーニングするようにしていく必要がある。
○天尾　一つの研究の手法だと思う。

蒲池利章（東京工業大学）
「微生物を用いたメタン－メタノール変換」

メタン資化細菌というのは、メタンを唯一の炭素源、それから、エネルギー源として生育することのできる微生物で、図 1 に代謝経路の概略を示すが、まずメタンモノオキシゲナーゼがメタンをメタノールへ変換する。その後、各種代謝酵素を経て最終的に二酸化炭素まで酸化する際に還元力、エネルギーを得る。炭素源はメタンに依存しているので、同化経路がある。メタンモノオキシゲナーゼ（MMO）は、分子状酸素を用いてメタンをメタノールへと酸化する。最も困難とされている反応を、微生物はいとも簡単に常温常圧という環境下で進める。この反応には電子が必要。将来的にメタンモノオキシゲナーゼを用いて、メタン－メタノール変換を産業ベースにする際には、電子が重要になると考えている。

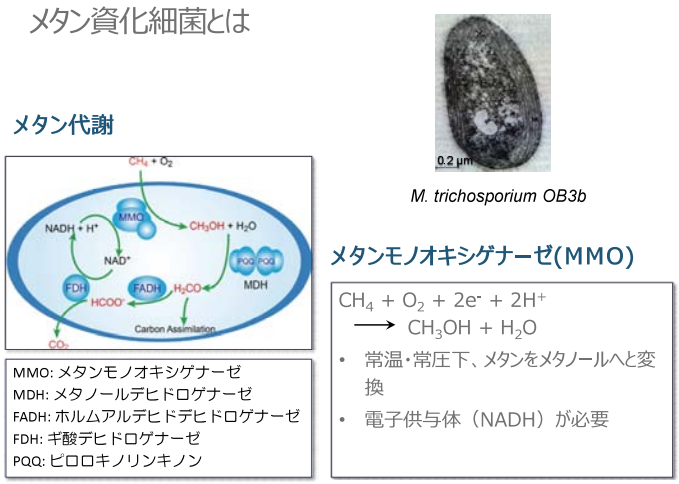
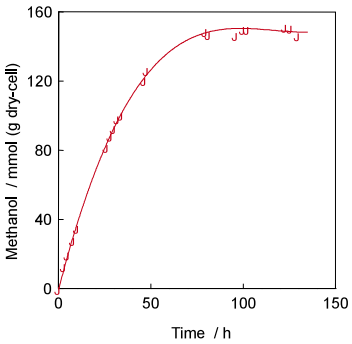



図 1

メタン資化細菌、菌体自身を用いてメタノール生産の研究を行ったときに、最初に考えたのはメタンからバクテリアにとって必要な栄養素であるメタノールへの代謝経路を潰してしまえば、メタノールが得られるであろうから、化学的にメタノールデヒドロゲナーゼ、メタノールを酸化する酵素の阻害を行うこと。メタノールデヒドロゲナーゼには PQQ という補酵素が入っており、これとシクロプロパノールが不可逆的に反応することにより、メタノールデヒドロゲナーゼの阻害が達成できる。

このようにシクロプロパノールで処理した菌体を用いると、反応時間に伴ってメタノールが生成する。100 時間程度で反応がとまってしまう（図 2）。これは菌体を用いているので比較的コストは安定である。100 時間程度では酵素の失活は見られないが、実はメタノールの生産がとまってしまう。

## メタン資化細菌を用いたメタノール生産




| Conditions | |
|---|---|
| Cells | 3.46 x $10^{-2}$ mg dry-cell/mL |
| Sodium formate | 14.3 mM |
| Phosphate buffer (pH 7.0) | 12.9 mM |
| Cyclopropanol | 67.0 nM |
| Temperature | 25° C |

図 2

なぜ、こういうことが起きるか。メタノールは我々人間にとっても非常に毒性の強い化合物であるが、メタンを唯一の炭素源としてメタノールに変換するような微生物であっても、メタノールは毒性が強いということでフィードバック阻害がかかる。従って、メタノール共存下でメタンモノオキシゲナーゼの活性を測定すると、メタノールの濃度が上がれば上がるほど、メタンモノオキシゲナーゼの活性が下がる。つまり、この状態のままではメタノールを高濃度で蓄積する、メタンからメタノールに高濃度に変換するということは達成できない。

セミバッチ方式で生成したメタノールを一定時間ごとに除いてしまえば、効率よく反応がいくだろうと考えた（図 3）。バッチ式の反応システムで底面に膜がある。反応溶液中にはバクテリアと電子源、気相中にメタン、酸素を入れるとメタノールが生成する。数ミリモルたまったところで窒素ガスを導入して全ての溶液をベッセルの下部から回収する。すると、この中にメタノールが含まれている。

## セミバッチ式によるメタノール生産

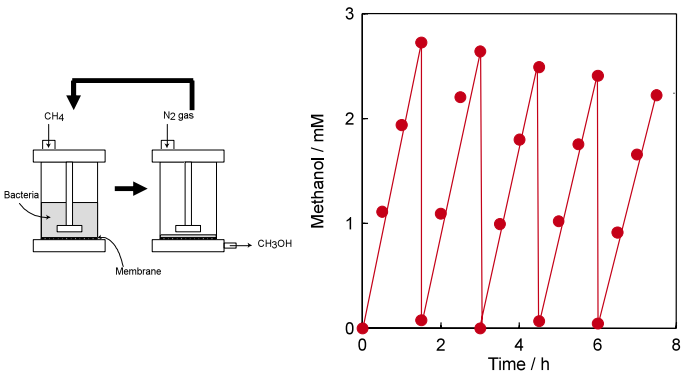



図 3

膜があるためにバクテリアはほぼ全てベッセルの中に残るので、再び溶液とメタン、酸素などを導入してメタノール生産を行うと、このような非常に簡単な方法でほぼメタノー

ルが直線的に生成していることから、メタノールによるフィードバック阻害はない状態でのメタノール生産が、達成できることがわかった。さらに、メタンモノオキシゲナーゼ自身の活性点の構造その他を明らかにしようという研究を進めた。

メタンモノオキシゲナーゼは、可溶性のメタンモノオキシゲナーゼと、膜結合型のメタンモノオキシゲナーゼの 2 種類が存在する（図 4)。2 種類のメタンモノオキシゲナーゼの各々の性質をここに示す。特に可溶性の酵素は比較的安定で、非常に多くの研究発表が行われているので、我々は膜結合型のほうに注目して研究を行った。また、当時、1 分子のメタンモノオキシゲナーゼであれば、膜結合型メタンモノオキシゲナーゼのほうが活性が高いという報告があったので、より活性の高いほうに注目して扱うほうがよいだろうと考え、膜結合型のメタンモノオキシゲナーゼの研究を行っている。

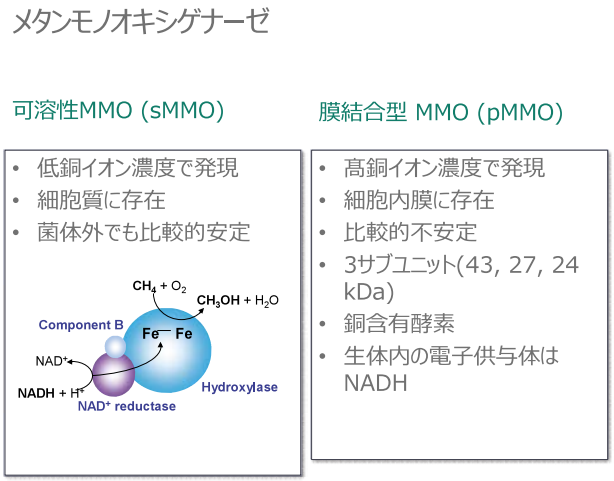



図 4

膜たんぱく質を膜から可溶化して、カラムクロマトグラフィで精製する。このような比較的簡単な方法で高い活性を有する pMMO を精製することができた。精製した pMMO は、典型的な type Ⅱ銅に基づく EPR シグナルを示す。注目すべき g// 値 2 付近は、9 本に分裂した hyperfine splitting というものが観測される。スピン定量などを行うと全ての銅イオンは 2 価であることがわかった。

g//、A// の値から、その活性点の配位環境というものがある程度推測できた。赤い点が先ほどの EPR シグナルから測定された pMMO の A パラレル、g パラレルの値である。銅イオンの配位環境は、四つの窒素あるいは 3 窒素 1 酸素、あるいは 2 窒素 2 酸素というような領域にプロットされることから、窒素原子が多い配位環境にあることが EPR からわかった（図 5)。

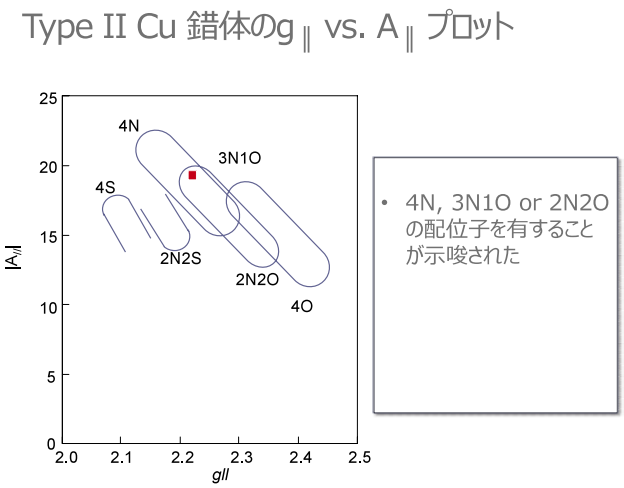



図 5

また、g// 値 2 付近に 9 本の hyperfine structure が観測されるが、これをシミュレーションした結果（図 6）、先ほどの EPR パラメーターから求めた四つの窒素が配位している場合と考えた。hyperfine splitting をシミュレーションした結果が左側、それから、他の菌体由来の pMMO で 3 核銅センターがあるという報告から、3 核銅センターに対応すべくシミュレーションしたものが右側になる。

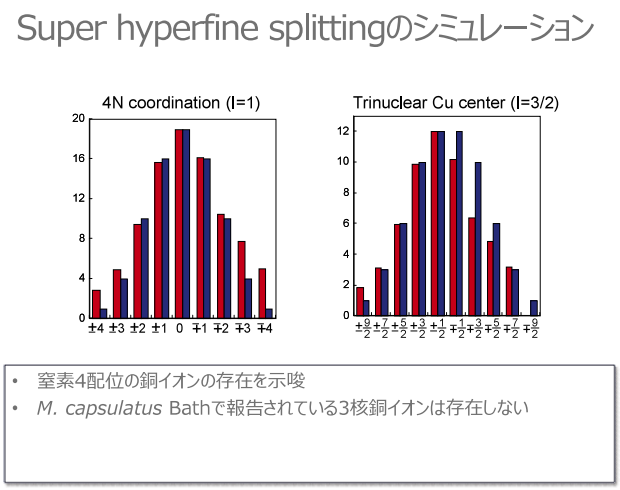



図 6

どちらも少しデビエーションが大きいが、3 核のほうのクラスターでは 10 本に分裂、それから、窒素が 4 配位の場合は 9 個に分裂することで、窒素 4 配位が妥当と考えていたところ、2008 年に Rosenzweig 先生らのグループから、pMMO の構造が X 線結晶構造解析として報告された。pMMO の X 線の構造で、銅イオンがある。こちらは一つのユニット、α、β、γ の 3 量体を取り出したが、銅が 2 個と 1 個の銅イオンがあるということで、銅リッチなたんぱく質である。

活性点のみを拡大すると、2 核のクラスター、単核の銅イオンクラスターがあり、我々の実験結果通り、窒素がリッチな環境にあることがわかった。残念ながら、pMMO の X 線結晶構造解析で報告されたものは pMMO の活性が全くない。この結果が活性を有する

pMMO の正しい構造かどうかはわからない。我々の EPR の結果は非常に活性の高いものを使って測定しているので、少なくとも銅の周りの環境に関しては比較的正しいのではないか、アクティブな酵素でもこのような構造を持っていると思う。

MMO は電子源が必要である。pMMO の膜画分では、生体内でよく使われる NADH という還元剤が電子供給源となるが、精製すると実は NADH が電子供給源として利用できない。精製した pMMO 単独ではキノンの還元型を電子供給源として用いている。このような事実から、pMMO を含む膜画分では NADH から pMMO まで何らかの電子伝達系があることが予想される。

電子伝達系を明らかにするために、ミトコンドリアの電子伝達系の阻害剤として知られるロテノン、カプサイシンあるいはアンチマイシン A を用いた阻害実験を行った。その結果、阻害剤を添加していないのもの、赤色がコンプレックス 1 の阻害剤、青色がコンプレックス 3 の阻害剤で、このような実験を行った結果、コンプレックス 1 の阻害剤のみ NADH から pMMO への電子伝達を阻害するということがわかった（図 7）。

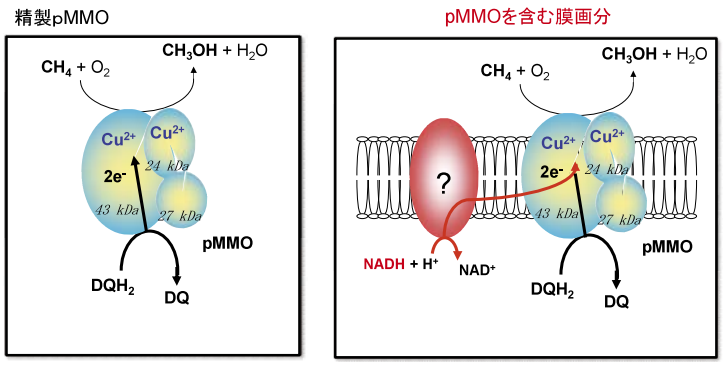



図 7

コンプレックス 1 というのは、NADH- キノンオキシドレダクターゼという酵素で、膜タンパク質であり、NADH からおそらく膜中のキノンに電子が流れ、このキノンから pMMO へ電子が流れることによって、メタンからメタノールが生成することがこれらの結果から予想される。NADH- キノンオキシドレダクターゼを膜から精製すると、2 種類の NADH- キノンオキシドレダクターゼが観測されるので、実際に膜画分中にはこのような酵素があることがわかる。

電子源が必要なので、光を使って水から電子を得るのが最も良い方法だろうと考え、光合成反応中心の反応に注目して、クロロプラストに光照射を行い、水の電子より還元力を得る。この還元力を pMMO まで持っていけば、メタンがメタノールへと変換できる。この反応がきちんと進めば還元力、電子供給源を余り心配せずにメタン－メタノールの変換ができると考えて研究を行った。

光合成反応中心と pMMO を組み合わせた光メタン酸化反応系として、ホウレンソウ由来のクロロプラストと、メタン資化細菌由来の pMMO を含む膜画分を NADH を介してリンクするという系（図 8）を考えた。

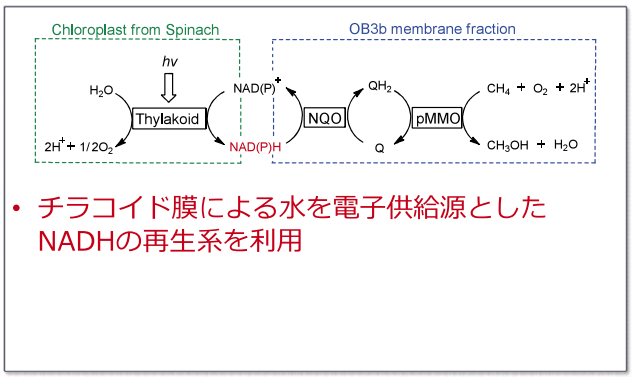



図 8

この結果、光を当てた場合のみ高いメタン－メタノール変換ができることで、水を電子源としたメタン－メタノール酸化がこの系でできたと考えている。

研究内容の総括として、メタン資化細菌を用いたメタノール生産、これはメタノールによる阻害があるので、この阻害を回避する、効率改善のためにメタンモノオキシゲナーゼの酵素化学的な研究を分光学的手法をメインに行い、銅中心の配位環境を解明した。加えて、電子源や電子伝達系が非常に重要なことに将来なってくると考えるので、生体内の電子伝達系の解明を行い、NADH キノンオキシドレダクターゼが、pMMO の電子伝達系に重要な役割をしているということを明らかにした。この研究を踏まえて将来は、電子源は水からとったほうがよい、光を利用すればうまくメタン－メタノール変換が構築できるだろうと考える。

メタンは何らかの形で $CO_2$ になっても、微生物酵素の力をかりれば、また、$CO_2$ からメタンに変換できる系があるので、再生可能なエネルギーとして注目できると考える。

微生物を使ってメタン－メタノール変換を行うときに、どうしてもメタノールのフィードバック阻害というのが大きな問題になってくるが、そのような系はうまくいかない。現在、ALCA のプロジェクトでは、気相微生物反応によるメタン－メタノール変換からメタノールをガス回収するが、生成物阻害をなるべく避けた形で回収する系を研究している（図 9）。

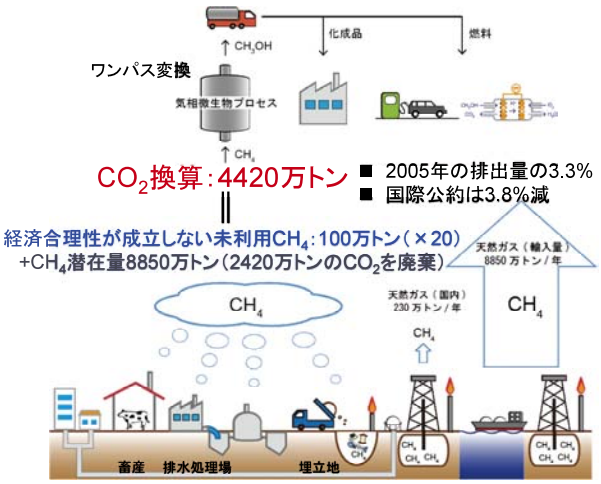



図 9

反応の媒体が気体であるので、微生物を名古屋大学の堀先生の技術で固定化し、温和な条件下で反応させる。気相反応では電子源は気体が理想的だが、非常に難しいので、まず、メタンーメタノールで若干、メタンからの還元力を利用してメタノールに変換することを考えており、一部分を還元力として使っている。メタンーメタノールの理論収率は 6 ～ 7 割ぐらいになる。酵素反応を使い基質としてのメタンの純度はさほど高くなくてもよい。酵素反応を使うため、基質特異性が高いので低質なメタンが使えると考えている。

微生物を使った反応は、触媒系と比べると速度が遅い、あるいは安定性が低いことがあるが、ALCA のプロジェクトの中で速度も改善させ、安定性も向上するよう取り組んでいる。

開発動向の内、競合課題として、アメリカの Arpa-e による GTL プロジェクトがある。触媒反応は随分、温和な条件になってきたが、バイオ研究者の立場では、まだ、温度は高く、濃硫酸中で反応を行うなど過激な条件であり、理論収率は 100% だが、副反応が生じることや、原料、メタン、酸素などは高純度が必要である。微生物からはメタンーメタノールよりも付加価値の製品をつくらないと経済性が厳しいので、Arpa-e のプロジェクトでは、メタノールよりもう少し付加価値の高い製品を製造する。

メタンの生産規模や消費地からの距離というような関係がある。つまり、消費地から近ければパイプラインでガスをそのまま送ればよい、少し距離が離れると圧縮天然ガスとして送る、さらに遠い場合は液化する必要がある。このような大規模な施設でメタンを得て、うまく使うのは化学的なアプローチがどうしても得意な部分である。バイオ利用からならば、どういうアプローチをすべきかを考えると、化学的アプローチで対応できない部分である。生産規模も小さく、大規模消費地から遠いような、これまでに廃棄されているようなメタンをうまく扱う必要がある。ALCA プロジェクトは、メタンからメタノールへのワンパス変換を気相で行うが、対象としているのは、未利用なメタンをうまくメタノールに変換する考えである。メタンもそのまま空気中に放出すれば、温暖化が進む原因の一つになるが、メタノールへ変換できれば $CO_2$ の削減となる。対象とするのが畜産とか廃水処理施設などから出てきているメタン、あるいはメタン発酵からのメタンで、非常に純度が低くて化学的アプローチではなかなか使いづらい場合に、酵素を利用するものと考える。

アメリカの Arpa-e プロジェクトは、バイオエネルギーだけで年間 1 億 5,000 万ドルも

のお金が投入され非常に注目されている。日本から立ち上がっている革新的な新規触媒を利用した有機化学的アプローチはバイオの変換とは認められておらず同プロジェクトの対象外である。Arpa-e の考えは、非常に高いポテンシャルでインパクトのあるエネルギーテクノロジーをサポートし、将来、アメリカのためになるような技術を開発していく目的であり、経済的あるいは国家の安全上、重要となる技術を開発する。Arpa-e は非常に多くのプロジェクトがあり、バイオエネルギーが 19.1% を占める。これは、まだ、会社では開発できないが、将来、アメリカの基幹的技術となり得るとバイオに期待されているからと考える。

化学的な反応を紹介する。1998 年に Periana 先生らが発表した有名な Periana 触媒というものがある。メタン、硫酸、濃硫酸中でメタンースルホン酸をつくって加水分解すると、メタノールができる選択的なメタン酸化反応が報告されたが、不安定であった。最近、2012 年に銅と鉄を組み合わせる ZSM-5 で比較的可溶性のメタンモノオキシゲナーゼに近い反応で、過酸化水素を用いたメタンーメタノールの酸化反応などが報告されている、純粋に触媒だけでメタンーメタノール変換というのはまだまだ難しい技術の一つと思う。

サマリーとして、バイオ技術によるエネルギーの革新的技術開発は、日本では手薄であり、特に企業が開発するにはリスクが高過ぎるので、技術開発に対して今後のエネルギー政策支援が必須である。

**〔質疑応答〕**

○ MMO の活性中心ではいろんな形があると思うが、ピアノ椅子型みたいなのは、どこが良いのかは、わかってきているのか？

○蒲池　まだ、具体的にはわかっていない。もともと、シトクロム P450 という有名な酸化酵素があるが、ヘム酵素で酸素の活性化、基質からの水素の引き抜き、もう一度、水酸基を戻すというメカニズムが報告されて、その後、それありきで反応機構が論じられている。メタンモノオキシゲナーゼを初め、バイオの技術を使った基質の酸化という反応で一番大事なのは酸素の活性化である。実際に触媒で目指しているところのメタンーメタノール変換と、今、バイオで実際に普通に行われているのは、少し反応のメカニズムが違う。CH 結合の反応性を向上させる方法と、酸素を活性化させて基質を酸化する方法の違いがあり、研究方向が少し異なってくると思う。

○セミバッチまではやられたが、通常の連続反応で少しでも商業化が進んでいるか？

○蒲池　あまりにも低い濃度しかできないので、セミバッチまでである。メタノールのフィードバック阻害の理由がわかってきたので、メタンーメタノール変換が有効な形となる系を考えている。

稲垣史生（海洋研究開発機構）

「海洋・海底下環境における炭素・エネルギー循環と革新的 $CO_2$ 資源化・利活用技術開発」

地球の歴史を見ると、約 46 億年前に地球ができて、40 億年前に生命が誕生した。地球に誕生した最も資源的な生物として、メタン菌などの化学合成独立栄養微生物の発生が考えられているが、これは地球の内部エネルギーに依存した一次生産プロセスに他ならない。一方、光合成は、太陽光という地球の外の核融合エネルギーを利用した一次生産プロセスである。これらの地球惑星の内外のエネルギーに依存する二つの一次生産プロセスが、既に 40 億年とか、35 ～ 36 億年前に発生したというところが非常に重要なポイントである。人類が誕生して、地球史を 1 年間の暦にすると、ほんの 2 秒ぐらいしかたっていない。現在のように、人為的な温室効果ガスの急激な増加による地球環境変動に直面したときに、何をどうするかは、40 億年をかけて培われた普遍的な地球環境の調整機能システムの本質を理解し、どう活用するかにかかっていると考える。

まず、地球全体の炭素循環を俯瞰的に捉えることが重要である。地球の生態系もしくは炭素循環を地球表層と地球内部の二つに分けて考える。地球表層の生態系というのは、光合成による有機物の一次生産が生態系における食物連鎖の底辺として存在し、それを土台とした人間活動や産業活動が行われ、その結果として二酸化炭素とかメタンが大気中に放出されて地球環境問題を誘引している。地球表層の生態系活動の残渣はやがて土壌に還元され、圧力や温度というファクターによって化石燃料ができる。我々は、地球表層の生態系が地質学的スケールで蓄積してきた残渣を急激な勢いでエネルギーとして消費し、現在の産業を活性化させてきた。しかし、近年、地球内部にも微生物からなる地下生命圏というのが存在し、天然ガスなどの化石燃料の生成プロセスに重要な役割をしていることが明らかになってきた。ここで、地球表層の生命圏の炭素循環の流れは早く、地球内部の炭素循環の流れは地質学的なプレートの動きに合わせて起きているから非常に遅いことに留意する必要がある。産業革命以降、表層の炭素循環は人為的に急激に加速されているので、このバランスを人為的にどのように調整・マネッジしていくかということが今、我々に問われている。

2012 年に、地球深部探査船「ちきゅう」を使い、青森県八戸市の沖合で、世界最高掘削深度となる海底下約 2,500 メートルまでの科学掘削を行って、約 2,000 万年前の石炭層を採取した（図 1）。生命圏の限界に近い、非常に極限的な地球の内部環境においても、微量な微生物が存在するというのがわかり、今年の 7 月にサイエンスに論文を発表した。天然ガスの化学組成を同位体地球化学の手法を駆使して、さまざまな角度から調べると、現場の地層に生息している微生物群集が、直接そこで有機物を分解し、その最終産物として天然ガスを作っていることが明らかとなった。しかも、それは酢酸開裂型のメタン生成ではなくて、$CO_2$ 還元型のメタン生成だということがわかった。

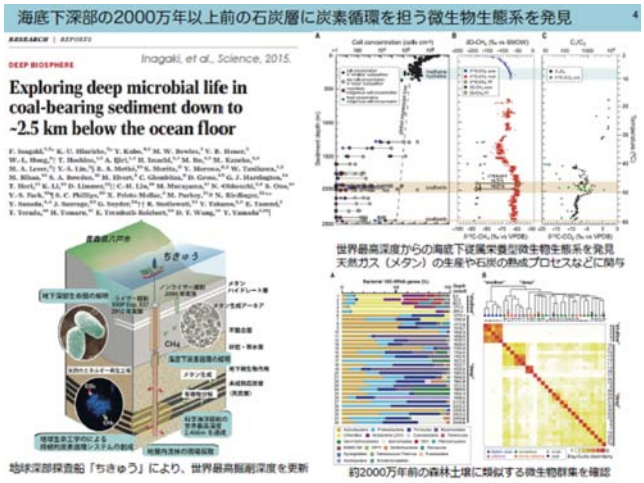



図 1

さらにその微生物群集構造を詳細に調べると、海底下深部の地層にいる微生物は、数百 m までの海底にいる海洋性の地下微生物とは全く違う、陸域の森林土壌によく見られるタイプの固有の系統の微生物であるということがわかった。つまり、約 2000 万年前の森林土壌の生態系が持つ炭素循環機能が地質学的時間スケールで維持され、現在もなお、地球規模の炭素・エネルギー循環に貢献していることが示された。

そもそも、そんなところにいる微生物は生きているのか、培養できるのかといった問題もある。これまでの経験から、閉鎖系でバッチ培養すると、なかなか培養できないことがわかっている。しかし、水質処理工学で用いられている嫌気リアクターを使うと、地下深部の地層に生息する微生物が生育を開始し、培養可能となることが明らかとなった。実際に、海底下約 2km からリアクター培養された微生物が、$CO_2$ を還元もしくは固定しているかどうかについて、$^{13}C$ で安定同位体標識した $CO_2$ を加えて細胞当たりの炭素の取り込み量を超高空間分解能二次元イオン質量分析器 NanoSIMS を使って測定すると、明らかに $^{13}C$ の $CO_2$ を細胞内に取り込んでいることが証明された。しかも堆積物からは、メタン生成にとって必須の生体高分子である補酵素 430 を抽出すると、ポルフィリン環にカルボキシ基がついた完全体のものが検出され、地下の現場環境で実際に生きているメタン菌が活動していることが示された。

では、地球内部で生命圏の限界を規定する環境要因は何か。地下深部の地層中に微生物が長期的に存続し、条件がそろった時にパワーを発揮するには、水とエネルギーの持続的な供給が必要である（図 2）。八戸沖で調査した石炭層は、比較的ガスリッチな環境で、水に乏しいドライな環境であることがわかった。海底下であっても、その地下に水の供給経路がないということは、すなわち酵素を動かす媒体がないということ。つまり、微生物が新しい生合成や、生体高分子の損傷を修復する手立てがなくなるので、この地質環境では海底下約 2.5km で生命圏の限界に達したと考えられる。しかし、リアクター培養で証明されたように、嫌気的な水を連続的に加えてやるだけで微生物が爆発的に増殖していくポテンシャルがある。

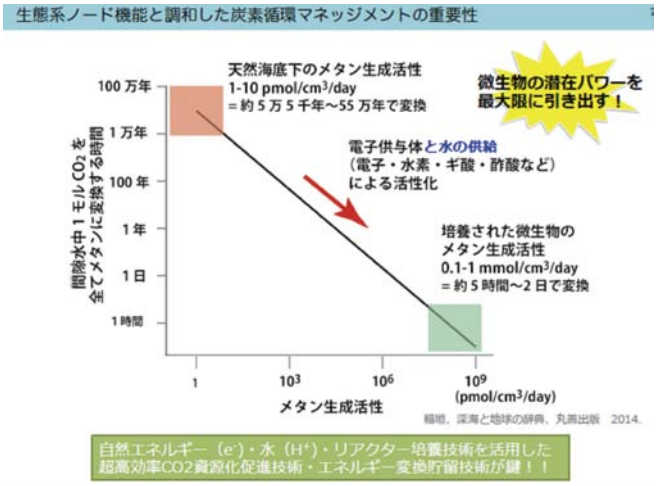



図 2

現場地層中の微生物が、$CO_2$ からメタンをつくる活性を放射性の $^{14}C$ トレーサーで研究をすると、おおよそ活性は数 pmol/cm$^3$/day 程度である。これは、例えば間隙水中に $CO_2$ を入れて、それを全てメタンにするために、自然環境まかせでは 5 万年とか 55 万年かかることを意味している。現在、地層中に $CO_2$ を隔離する CCS が考えられているが、地下の大規模なリザーバータンクを使うという点で大きな可能性があると考える。しかし、$CO_2$ を入れるだけで微生物はメタンをつくるという安易な考えではなく、いかに現場の微生物が $CO_2$ をエネルギー物質に還元するパワーを発揮できる条件を作れるかが重要である。海底下の地層中に生息するメタン菌を、実際に実験室内の理想的な環境で純粋培養して活性をはかると、数 mmol/cm$^3$/day のオーダーになる。これは、現場環境の微生物が、人為的な生育制御によって 10 億倍ぐらいの活性ポテンシャルを示すことを意味している。微生物というのは、こういった地球生態系が関与する炭素循環のノード機能を 40 億年の中で既に確立してきたと言うことだ。

では、それをどのように活かすか、このレベルまで活性化させるかが問われるところ。持続的な水の供給ほかに、微生物が使える電子供与体をいかに低コストで付加し、それをコントロールしていくかが重要と考える。微生物が $CO_2$ を還元するのに、既に産業活動を支えるエネルギーとして使える還元物質を使うのはナンセンスである。例えば、$CO_2$ 還元のメタン生成というのは分子状水素（$H_2$）を 2 分子使って 1 分子のメタン（$CH_4$）をつくるが、分子状水素はクリーンエネルギーであるので、できるかぎり使いたくない。そこで、生物電気化学（バイオエレクトロケミストリー）というものに注目している。直接もしくは間接的に電子を授受するようなすぐれた生体触媒反応機能（図 3）を微生物はそもそも持っているが、その詳細はよくわかっていない。しかし、過去 10 年の工学的な研究によって微生物燃料電池に関しては 100 倍以上の効率を達成し、水素生産の電解セルにおいても約 100 倍の効率を達成するなど、実用化のレベルに到達しつつある。

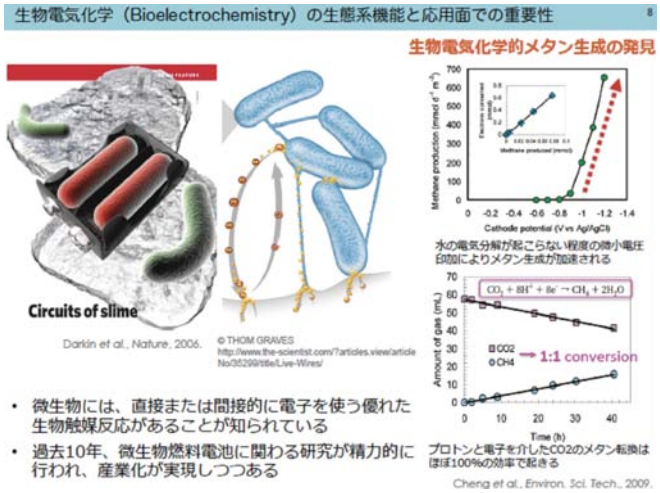



図 3

微生物燃料電池は全てアノード側で発電菌と呼ばれる微生物が電子を直接電極にわたす反応だが、カソード側の電子を食べる反応はどうか。2009 年にペンシルバニア州立大学のブルース・ローガン教授の論文で、メタン菌によるエレクトロメタノジェネシスという現象が発表され、現在世界的な注目が集まっている。これは、分子状水素を必要としない生物電気化学的なメタン生成で、水の電気分解が起こらないような微小電圧を印加することにより、直接カソード電極からメタン菌が電子を受け取り、$CO_2$ と水素イオン（$H^+$）からメタンを生産するものである。電圧を上げるに従って、メタンの生産が促進されることから、人為的にメタン生成・$CO_2$ 還元反応を制御可能であることを示している。また、$CO_2$ とメタンの化学量論比は大体 1 対 1 であり、$CO_2$ がメタンに転換する効率が 96% であることを示している。これは極めて高い値だが、水素イオンと電子を $CO_2$ に効率的にメタンに固定していると捉えることができる。$CO_2$ を水に溶け込ませれば pH が下がり酸性化する、つまり水素イオンが多くなるということだから、それが同時に生物電気化学的な手法で活用されれば、$CO_2$ 削減のみならず酸性化防止にもつながり一石二鳥である。

しかし、カソード反応に関する詳細なメカニズム等々は、ほとんどわかっていない。現在、ペンシルバニア州立大学、スタンフォード大学、ゲント大学など、世界各地で基礎的な研究が行われている。海洋研究開発機構の石井研究員の研究（図 4）では、刺激応答型のオミックス解析によって、電圧引火の有無に応じた遺伝子発現のパターンを解析し、生物電気化学反応の素過程を理解する試みがある。

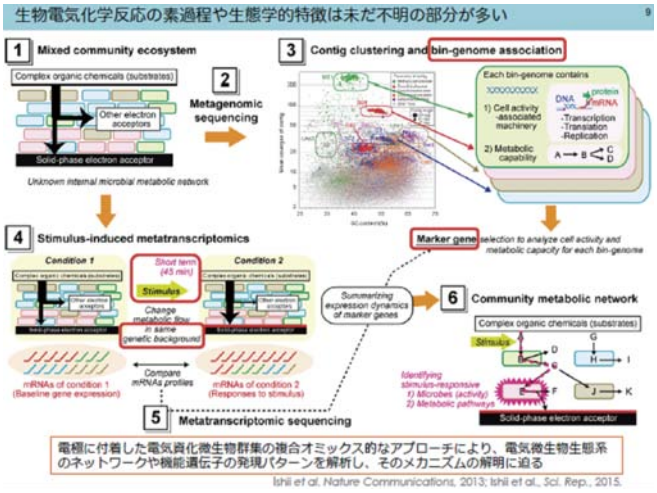



図 4

生物電気化学に関する大きな世界的潮流を見てみると、過去 10 年にわたり精力的に研究が行われてきた微生物燃料電池の研究が実用化のレベルに移行したのに伴い、学術的な研究や基盤的な応用開発は、カソード電極におけるエレクトロトロフ、つまり電子を食べる電気合成微生物による有用物質生産の時代に移行したといっても過言ではない。微生物が電極から直接電子とプロトンを消費する特性を活かして、単一の菌株や合成複合系の中で物質生産をさせる研究の流れに勢いがある。例えば韓国では、大腸菌の遺伝子組換え体で低級アルカンをつくらせることも成功している（図 5）。また、ラルストニア菌の遺伝子組換え体と電気化学的な手法を組み合わせることによって、高効率なブタノール生産に成功した事例も報告されている。

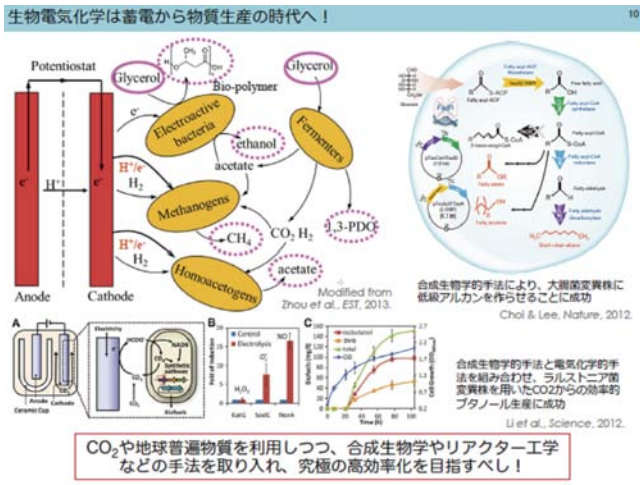



図 5

さらに、合成生物学や水質処理リアクターなどのプロセス工学を組み合わせれば、これは究極の $CO_2$ リファイナリー技術になる可能性を秘めている。さらに効率化を求めるのであれば、アノード側で発電菌によって起電させ、カソード側で電気合成微生物によって物質生産をさせるような、人工電気共生によるハイブリッド型の微生物カセットが良いかもしれない。しかし、膜を介した pH や酸化還元電位のコントロールが必要であり、それ

ぞれの電極で使う微生物やシステムのデザインも必要で、応用開発面で克服すべき点は多い（図 6）。カソード電極側の物質生産性を向上させるためには、高密度なバイオフィルムをつくるとか、合成生物学的なスーパー電気合成微生物をつくるといったことが考えられるが、それだけではなくて、例えば微生物と電極、もしくは細胞–細胞の間の電子キャリアの解明や人工的な強化が必要となってくる。産総研の加藤らは、電気合成における電子のキャリアとして、固体の鉄化合物の微粒子が重要だと報告している。

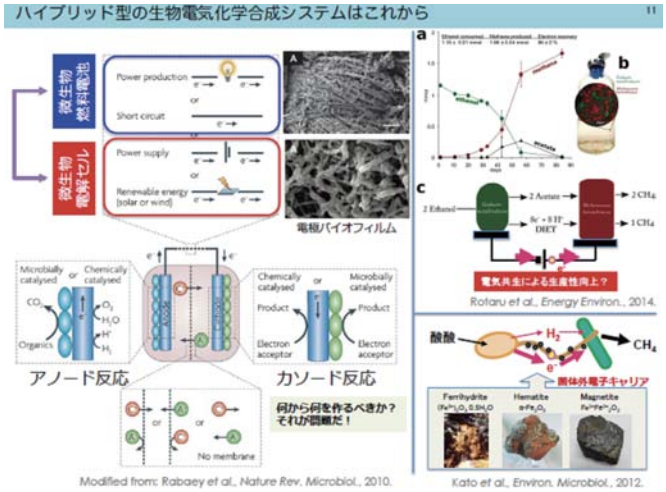



図 6

こういった現象に関わる要素技術や学術的な知見をどのように産業化を意識して展開していくのかというのも、重要なポイントかもしれない。現在、注目しているのはP2G（Power to Gas）である。例えば、風力発電とか太陽電池などの再生可能エネルギーで生じる余剰電力を、どのように効率的に $CO_2$ 資源化に転用するのか、社会需要を上回る発電パフォーマンスを蓄電や送電を介さずどのように利活用するのかである。現在の P2G の主流は、余剰電力を使って水の電気分解を起こし、水素社会に供するという考えである。欧米では、P2G のバイオマス利用が考案されているが、その場合はメタン発酵槽から出てくる余剰の $CO_2$ を、さらにサバティエ反応を介したメタン化を付与することによって、メタンの回収効率を 2 倍に上げるシステムが考案されている（図 7）。

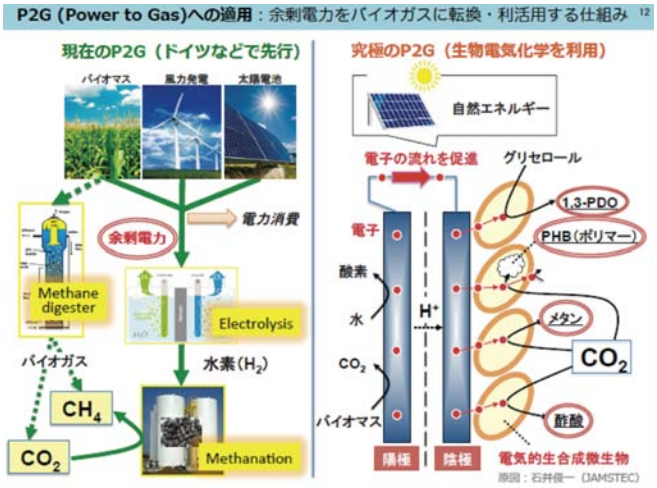



図 7

このシステムは、現在ドイツが先行して商業化まで進んでいる。しかし、サバティエ反応によるメタン化では約 300℃の加熱処理を必要としており、投入エネルギー効率が悪い。このサバティエ反応は、日本の技術だと 150℃後でできるようなので、まだまだ改良余地があるように見える。

しかし、P2G における電気生物反応の転用は、おそらくほとんど考案されていない。将来、究極の P2G を目指すのであれば、生物電気化学やバイオリファイナリー技術の導入は必須であろうと考える。自然エネルギーと生態系のパワーを駆動力として、陽極と陰極、それぞれに生物電気化学のシステムを導入し、バイオリファイナリープロセスと融合させる。そして最終的には、$CO_2$ からさまざまな物質生産が可能となるというのが理想的である。

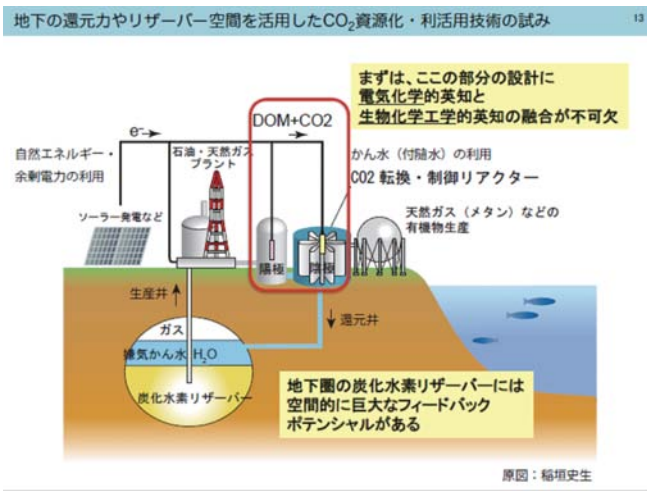



図 8

このように、生物電気化学を利用した $CO_2$ 資源化技術を、既存のエネルギー・物質生産システムに転用するアイデアは多く出てくるだろう。我々人類は、産業革命以降、地中に埋没した有機化石燃料を採掘してエネルギーを確保し、その消費産物である $CO_2$ を大気中に拡散したので問題が起きている。人為的に起きた問題は、知を結集させて人為的に

解決すべきである。その上で、採掘した後の炭化水素のリザーバーの逆利用を考えるのは当然のことである。特に、地下圏というのは、そもそも $CO_2$ 資源化に不可欠な無酸素環境と還元力がある。この地下空間の還元状態と地表の酸化状態の電位差をうまく利用して、大規模で効率的な生物電気化学的な物質生産系の確立を考えるべきである。

図 8 は天然ガスや石油のリザーバープラットフォームの模式図である。必ず炭化水素と一緒に嫌気的なかん水が付随水として出てくる。汲み上げられたかん水は、通常は地下に捨てているが、捨てる前に嫌気のバイオリアクターで処理することで、かん水中に含まれる $CO_2$ や工場からの排出 $CO_2$ を直接もしくは P2G 経由で天然ガス生産やダウンストリーム産業につなげることは不可能ではない。しかし、この種のシステムを設計し、既存のプラットフォームに導入するためには、生物電気化学や、生物化学、プロセス工学、リファイナリーなどを組み合わせたエネルギー収率の試算が必要だが、そもそもの基幹的な部分の伸びしろやポテンシャルといったものを、バックキャスト型の学術研究で見極めることが必要である。

地下には巨大な空間利用ポテンシャルがあり、当然地球規模でのインパクトを考えれば、これを利用する必要がでてくるだろう。そのためには、まずは実験室レベルで現場地層の圧力や物理化学的な条件を再現した実験を行う必要がある。いきなり現場での実験は難しい。例えば、石炭や砂等を嫌気的にカラムに充填して、液体の $CO_2$ と水をミキシングして加えるようなリアクター実験をすることが必要である。そうすると、石炭の中に含まれているコールベースメタンが脱着して出てきたり、添加した $CO_2$ から微生物によって酢酸が生成されたりする現象が確認されている。そういった現象をシステムとしてコントロールするには、微生物と化学、さらに物理特性などの異分野融合型の研究が必要である。

今後、国として注力すべきテーマの一つとして、微生物を利用した革新的な炭素・エネルギー循環システムの創出、そして効率的な $CO_2$ 資源化・利活用技術開発が挙げられるだろう。そもそも、地球生態系が持っている超エコ機能をうまく生かすということが重要である。大気中の $CO_2$ が海洋に溶け込み、水素イオンが増加すれば、それは海洋酸性化を引き起こすことになる。そのような事態は過去の地球環境でも起きていたと考えられるが、海洋の微生物生態系がそれを調節する重要な生態学的な役目を担っていることは明らかである。

政策的な部分とバックグラウンドについて説明する。IPCC の第 5 次報告書の通り、幾つかのシナリオがある。エネルギーバランスにおいて、再生可能エネルギーを 25% にするポジティブシナリオもあれば、ホメオスタシスを超えるようなネガティブシナリオもある。対策は、CCS だけでは困難であることは明らかで、同時進行的に、$CO_2$ に何らかの経済的な価値観を持たせる仕組みを考えていく必要がある。排出権取引などではなく、普及可能な $CO_2$ 資源化技術に実利的な価値が見出されれば、その瞬間に $CO_2$ 革命が起きると思う。おそらく爆発的に世界規模で普及するイノベーショントリガーが必要だろう。現在、そのトリガーを引くのはどの国かが問われており、日本はできると期待している。IEA では、温度上昇を 2℃に抑えるため、2050 年における排出削減目標の 14% を CCS に期待している。それを受けて日本では、地球温暖化対策基本法案やエネルギー基本計画で CCS 実証試験などの事業が進んでいる。しかし、今、日本で 1 億トン規模の CCS を行っても、それを自国の領土内で、毎年継続できるのかと言えば、それはおそらく非現実的であり、そうすると期待される 14% は達成できない。つまり、当然、CCS や再エネの普及

は必要と考えているが、それ以外の $CO_2$ の転換・利活用システムを考える必要がある。現在、各国で、本格的な $CO_2$ 利活用手法、つまり $CO_2$ Capture and Utilization（CCU）が議論されはじめてきた。その際、太陽光とや空気、水、ミネラルのような地球普遍物質とバイオの力を使って産業基幹物質を作り、そこからダウンストリーム産業を活性化させるというシナリオがある。これは 2014 年から始まった世界的な徴候だが日本は出遅れている。それを可能とする枠組みや予算体系をつくる必要があるだろう。

日本は世界第 6 位の排他的経済水域を持つ。広大な海洋環境とその下の地下空間、Marine Geo-Space を「うみちか」と呼び、「うみちか」をどのように生かすかを考えている。海洋研究開発機構はこれまで基礎科学を中心にやってきた。それをどのように産業社会や地球環境が求める人類的課題やニーズにフィードバックしていくか。これは海洋研究開発機構が持つ「ちきゅう」や「しんかい 6500」などの調査インフラを生かして、タックスペイヤーにどんな科学的成果を還元するのかといったタスクでもある。それを問うために、6 月 24 日に「地球環境とエネルギーの未来」という公開シンポジウムを開催した。参加者の興味がバイオ、無機物、実環境の 3 つのカテゴリーに均等に分かれたのは驚きであったが、それだけ、国民の期待が大きく幅広いことの表れだと理解している。その後、経産省の考え方にも CCU というのが登場し、次世代火力発電の協議会の中間報告書には、CCU には藻類バイオ、人工光合成等、さまざまな要素技術が出てくるから、随時見直して、開発方針を検討していくべきとの記述がある。

国家百年の計・千年の夢（図 9）は、目の前の投資リターンにとらわれずに大局を考える上で、非常に重要である。出口を見据えた研究をやれという示達があり、企業と話をするとアウトプットは何かとよく言われるが、国家百年の計・千年の夢というのを忘れるべからずという意見もある。現在の産業社会は、化学プロセスを主体とする物質生産系で、化学プロセスでは作れないものを生物プロセスでつくるという体系になっている。これは、高エネルギー消費・低循環型の産業社会と言える。一方、将来像としては、低エネルギー消費・高循環型の産業社会を目指す必要がある。究極の $CO_2$ リファイナリーや創エネルギー技術が確立されれば、将来的には生物プロセスを主体とする物質生産系に移行し、生物がつくれないものを化学プロセスによって補う体系になる。低エネルギー消費だから単価コストが小さくなる。そのかわり、物質消費をどんどん循環再生系で回すことで全体パフォーマンスは向上するような仕組みになる。生物プロセスを基軸とする物質生産系に移行すれば、新しい産業やダウンストリーム産業が発生し、結果として新しい産業成長フェーズが見えてくると思う。

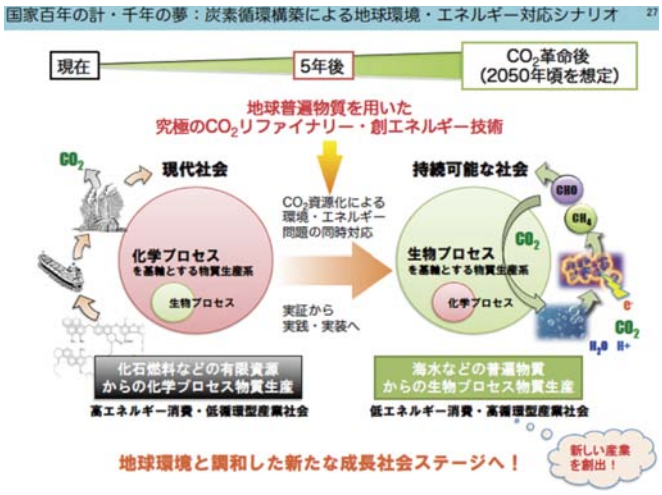



図 9

［質疑応答］

○よくバイオプロセスで、細胞で今回のように電気をつくるときに、単位面積当たりに細胞をどれだけ置き、細胞 1 個当たりがどれだけ実際にエレクトロンをつくれるのかを考えると、かなり面積が大きくなる問題が出てくる。

○稲垣　その通りである。結局、大規模な $CO_2$ マネジメントができるかという点においては､その転換効率を最大化していく必要がある。そこは基礎科学が担う役割が大きく、企業の問題というよりは、現段階では学術的な課題である。例えば電気合成微生物が、どのように電子伝達経路を使っているのか、合成生物学やオミックス手法を駆使した基礎研究がなければ、本質的な現象の理解につながらないし、結果として高効率な良いシステムがつくれない。良いシステムがつくれれば、あとは企業に普及してもらう必要がある。紹介した合成生物学的なスーパー微生物の利用や､電子キャリアとの組み合わせ、膜化学や高密度バイオフィルムをどう使うかは、大学や国研などのアカデミアが企業とタイアップすることで、いいプロダクツができると考える。

○地下の微生物は非常に少ないと思う。もっとエンハンスして地下でどんどんメタンを生成するようなことの可能性もあるという認識でよいか？

○稲垣　バイオリアクターを使って水を加えるだけで、爆発的に微生物が増加する現象を捉えたのは大きな驚きだった。地下微生物の活性化を考える上では、水は極めて重要なファクターである。しかし、それをマネジメントするという観点では、水以外のさまざまな物理化学的･地球化学的ファクターが関与してくるので、最適環境の維持を含めて、環境をコントロールすることは容易ではない。そのためにも、まずは陸上で再現試験などを行い、試算をした上で、地下の現場環境で実施するようなストラテジーが重要と思う。

○地下の空洞を使って大型化することのアイデアについて、他国の動向を教えていただきたい。

○稲垣　$CO_2$ 資源化や他の物質生産系を含めても、学術的な見地からの前例はほとんどないと思う。それだけ、施策としては先端的だということ。しかし、最近では、ドイツ

やアメリカなどで CCS の二次的な利活用技術が議論されているところ。リザーバーを持つ石油業界は非常に注目している。業界では、$CO_2$ を入れて地中にある残留オイルやガスを効率的にとる EOR（Enhanced Oil Recovery）という技術が実践段階あるので、それらに組み合わせて環境や物質生産をどうマネージできるかという視点で見ている。

出村　拓（奈良先端科学技術大学院大学）
「植物の木質形成の分子機構の解明と実用化への取り組み」

バイオマスとは、再生可能な生物由来の有機性資源であり、樹木の木質（セルロースとヘミセルロースとリグニン、総称してリグノセルロース）を主成分とするバイオマスを木質バイオマスという。在来から木質バイオマスは、紙パルプ、建材、薪炭、それから、木質チップ等に使われてきたが、それに続く次世代の木質の利用法として、バイオケミカル（原料、燃料）やバイオマテリアルが注目されている。この次世代の木質利用に植物科学がどのように貢献ができるかが課題と思う。

では、実際に植物が木質をつくることを考える。動物細胞と植物細胞を比較したときに幾つかの違いがあり、重要なのは、植物は光合成をすること、葉緑体を持っていることが挙げられる、そして、植物細胞壁を持っている点がポイントになる。実際には植物細胞壁の成分そのものが木質であると考えれば良い。植物は一次細胞壁と呼ばれて伸展性のある細胞壁を持ち、それをもとに生育している。その細胞がある程度、成長を終えた後にさらに厚みのある細胞壁をつくり出す。この厚みのある細胞壁のことを二次細胞壁と呼び、特に二次細胞壁の主成分であるセルロール、ヘミセルロース（特にキシラン）、そしてリグニンを指して木質と呼ぶ（図 1）。

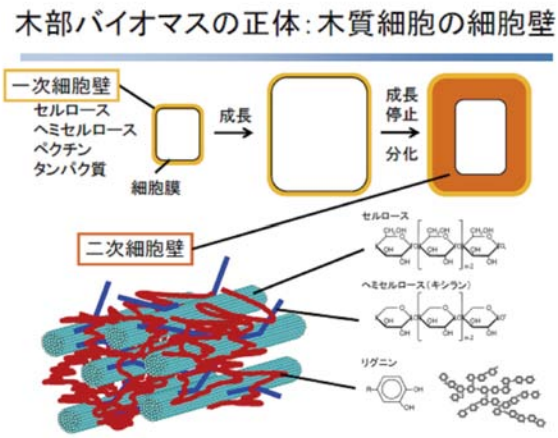



図 1

木質を持った細胞を木質細胞と呼ぶが、実際に植物の中で木質を持つ細胞で、一番メインになるのは樹木の細胞である。特に繊維細胞と呼ばれる細胞と道管が木質を持っている。紙は繊維細胞が原材料であり、道管はその間に埋まっている細胞で、これは水を運ぶ細胞である（図 2）。

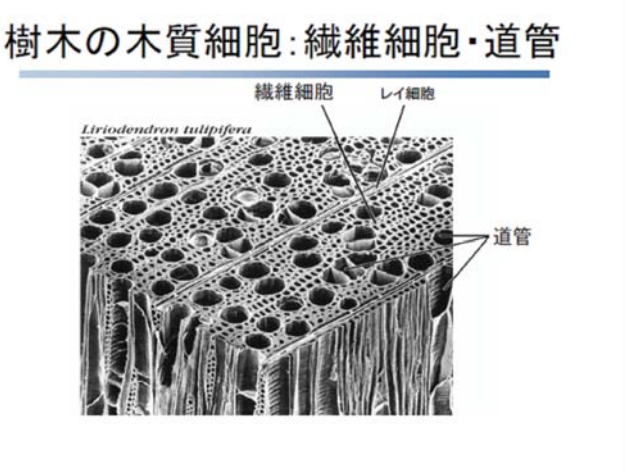



図 2

産業上有利なバイオケミカルやバイオマテリアルを作るうえで、必要に応じて木質バイオマスを改変することが重要になる。バイオマスを改変することは、基礎研究の観点からは、木質細胞そのものを改変していく考え方になる。改変する場合に幾つかの方向性があり、重要なポイントは量を制御することである。細胞の数をふやす、あるいは細胞が持つ二次細胞壁の厚さを変えることがアイデアになる。さらに質を変えることを考える。二次細胞壁のセルロース、ヘミセルロース、リグニンの比率、あるいはリグニンそのものの組成を変えていくことになる。これを実現するために必要な基礎研究は、木質あるいは木質細胞ができる仕組みをしっかり理解することである。

研究は非常に進んでおり、リグニンの生合成経路というのはこの 20 年ぐらいの間に非常によくわかってきた。フェニルアラニン（PAL）をスタートにして、植物のフェニルアラニンアンモニアリアーゼを使ってケイヒ酸がつくられた後、さまざまな経路を経て、H リグニン、G リグニン、S リグニンという 3 種類のタイプのリグニンが合成されるが、これらの比率が植物の種類ごとに多少ずつ異なる。例えばイネ科植物はこの三つを持っている。裸子植物は G リグニンだけを持っている。このようなことが実際に植物の中で起こるために、どの酵素、どの遺伝子がどのように働いているのかを、植物科学者は明らかにするために研究している。その結果、実際に植物で人為的に特定の酵素を強めたり弱めたりすることで、リグニンの組成を変えることが可能になってきた。例えば、リグニン代謝経路酵素を一部抑制したポプラ（樹木）がすでに作出されている。CAD という酵素を抑制したポプラ、CCR を抑制したポプラの例がある（図 3）。この経路の中で CAD、CCR を抑制することは、全体的にリグニンの量を減らすことを念頭に置いた研究であるが、実際にはリグニンそのものの量が大きく変わることは余りなく、何らかの色の変化、例えば赤色が出ているが、このような特殊な変化が起こることが見られる。

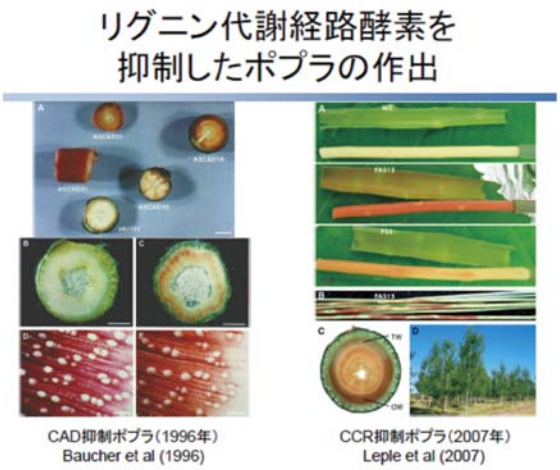



図 3

比較的最近、これについてベルギーやフランスで非常に詳しい解析が行われ、このCCR を抑制したポプラの糖化効率を調べた結果、得られるエタノール収量が非常に多くなることがわかった（図 4)。

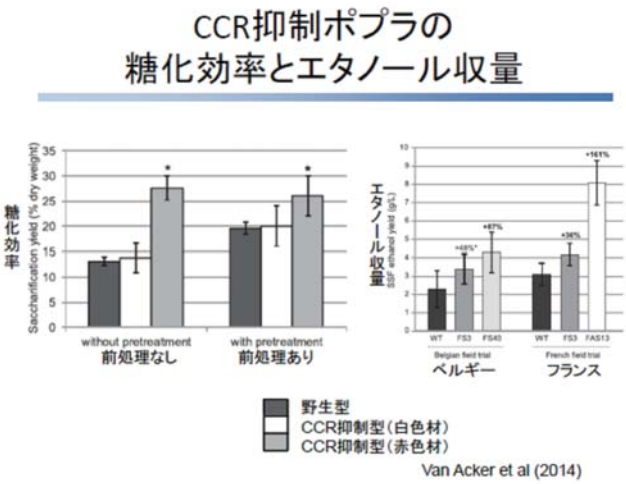



図 4

次に、リグノセルロースの中で一番重要な成分あるセルロースの合成の仕組みは、これまで余りよくわかっていなかった。ロゼットと呼ばれる構造のセルロース合成酵素がある。六量体が六つそろった状態でユニットをつくり、セルロースのファイバーを吐き出すことでセルロースが合成される。実際には六つが 1 種類のセルロース合成酵素ではなくて、幾つかのセルロース合成酵素の複合体になっていることや、幾つかの別の重要なタンパク質があり、これらがセルロース合成を助けていることも、この 10 年から 5 年ぐらいでわかった（図 5)。

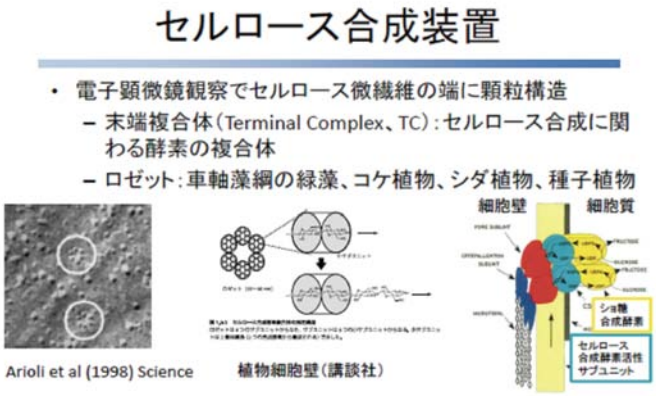



図 5

私たちの研究の対象は、道管がどのようにできるかだが、この道管そのものは二次細胞壁を持つ細胞である。死亡した細胞を取り出しても成分しかわからない。私たちの研究は培養系や誘導系の生きた細胞を使っている。この場合はモデル植物のシロイヌナズナの培養細胞を使い、特定の処理をすることで道管と同じ性質を持つ細胞をつくる実験系を開発した。そして、いわゆるオミックス解析、特にトランスクリプトーム解析を経ることで、重要な遺伝子を探し出している。

セルロース、セミセルロース、リグニンにかかわる酵素は、2005 年あるいはもう少し前の研究からかなり見つかってきている。それらが実際に成分合成にどのようにかかわっているかの研究が進んでいる。そしてそれ以外に、とても重要な鍵となる遺伝子が見つかっている。NAC 型の転写制御因子である VND6 と VND7 はそれぞれ後生木部と原生木部と呼ばれるそれぞれ特徴的な形をした道管をつくるときに鍵になる遺伝子である。このような鍵遺伝子が見つかると、人為的な二次壁形成あるいは木質形成が可能になってくる。例えばシロイヌナズナの根において VND6、VND7 を強制発現させた場合に、もともとは木質を持っていない細胞に強制的に木質をつくることができる。このような発見から、この遺伝子群がどのような働きをしているかを詳細に見ることができる。例えば VND7 遺伝子の下流に他の転写因子が存在して、MYB 型の転写因子がセルロース、ヘミセルロース、リグニンの合成を微調整していることがわかった。あるいは、道管と同様に木質を持つ繊維細胞では、VND 遺伝子と非常によく似た別の NAC 型転写制御因子である NST1 と SND1 が木質の形成を制御していることがわかった（図 6）。

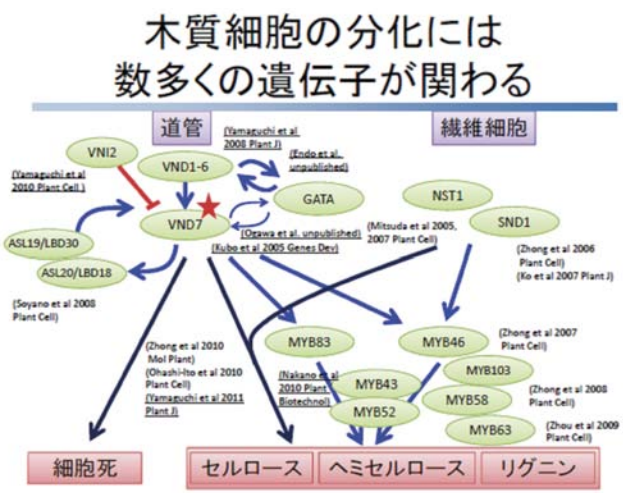



図 6

セルロースの合成の仕組みはまだよくわかっていないが、このような鍵遺伝子を利用することで､植物の表面で木質の形成を追跡でき､経時的に観察することもできるようになった。カナダのブリティッシュコロンビア大学との共同研究の成果として、木質形成過程のセルロース合成そのものを非常に詳細に可視化することに成功し、昨年、サイエンスに発表した。セルロースそのものがどういうふうにできるのかを知ることで、将来どう利用していくのかを考えることができる（図 7）。

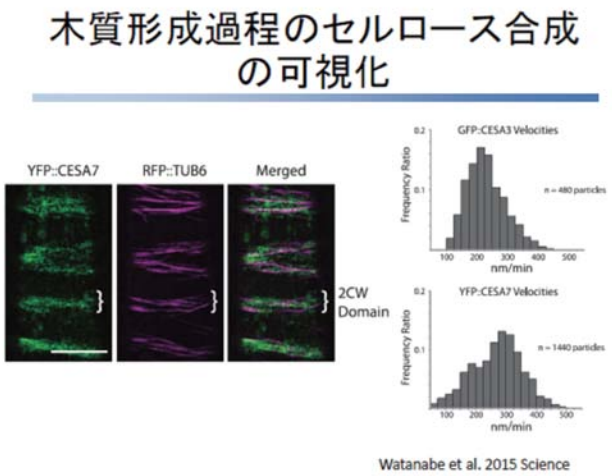



図 7

植物は非常に進化の早い段階で木質形成や水を運ぶ機能を手に入れた。それに迫る研究が、種々の植物のゲノムを見る方法で盛んになっている。例えばコケ植物のヒメツリガネゴケは、2007 年にゲノムが解読され、その結果、非常に種々の研究が盛んになってきた。

私たちの研究の成果では、先ほどの VND 遺伝子の祖先に当たるような遺伝子のうち 3 つの役割を解析し、三重の変異体をつくったところ、野生型に比べると非常に乾燥に弱くなり、75% という軽い乾燥条件でも、しおれてしまうことがわかった。じっさいにはこの変異体コケの中では、水を運ぶ細胞と植物体の体を支えるために木質を持った細胞に異常があった。このように、植物の進化の中でどのようなことが起こってきたのかというこ

とも、特定の遺伝子の発見から見えてきた。

このようにして得られた情報を実用化する方向性として樹木の改変が考えられる。樹木としてはポプラが有効な研究材料になる。現時点ではポプラの木質形成を部分的に抑制したポプラや、木質形成を亢進したポプラを作出できるようになった。例えば、野生型に比べると VND6、VND7 抑制型に変えることで赤い色が少し減ってくる（図 8）。赤はリグニンを示しているので、リグニンが減ったポプラを作ることが出来たということになる。あるいは MYB 型転写因子の MYB46 や SND1 の機能を高めることによって、野生型の細胞壁の厚さと比べると倍以上の厚さの二次細胞壁をつくることができるようになった。これは同じ大きさの樹木で倍程度の量の木質をつくることができるということを指している。

このようなポプラは遺伝子組換え（GM）なので、産業化までにはいくつかの関門がある。まずはしっかりと、野外での生育などをテストしていくことが必要である。例えば、私たちは環境ストレス耐性の遺伝子を使った実例として、現在、中国の南京林業大学のジョイントラボの中でポプラを作出して、野外圃場での試験に持ち込むことを考えて研究を進めている。

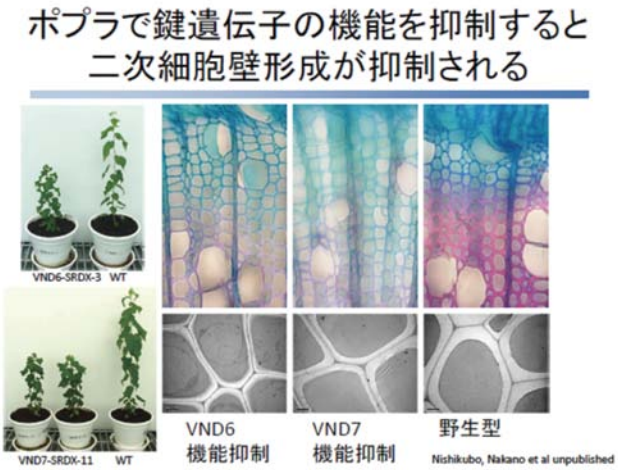



図 8

国際的な動向としては、アメリカの DOE がかなりバイオエネルギーに予算を投入している。その中で、分解微生物の研究が融合する形で、三つの DOE のバイオエナジーセンターがある。そこが 2 期目、3 期目の研究に入るところであり、非常に大きな力を持った研究をしている。植物細胞壁、要は木質形成の研究者がかかわっていることが非常に印象的である。いわゆる基礎研究から応用研究、モデル植物から実用植物への流れがアメリカでは非常に強い。そして、アメリカの研究は GM について非常に寛容であり、その中でも GM 樹木が活発化してきている。アメリカ以外では、今春、ブラジルのある企業が GM ユーカリの商用化の承認を取って研究を進めている。今後の GM 樹木の研究は、世界的な流れでは認められる方向だろう。

一方、日本の動向は、基礎研究は科研費のおかげで他国に比べて非常に充実していると思える。応用を見据えた研究のサポートもある。例えば、植物生産力を量的あるいは質的に向上させるために光合成の能力を変えたり、発生とか代謝を変えることを目指した研究

プロジェクトがある。今年から CREST では実験室内からフィールドに出て、実際に現場で何が起こっているかを理解するという新しい研究プロジェクトも始まっている。

New Breeding Techniques という言葉が盛んに使われるようになってきた。これは従来の遺伝子導入をする GM から一歩進んだ植物の育種の技術全体をさしていて、その中で、ゲノム編集、すなわちゲノムに積極的に狙ったところに傷を与える手法が開発されている。日本でも今、ゲノム編集が高い注目を集めていて、様々な研究が行われている。

融合という言葉が非常に重要になっている。例えば植物科学と化学の融合という観点では、名古屋大学の ITbM や理研の環境資源科学研究センターが研究を進めている。

また、研究環境や実用に向けた課題では、次世代シークエンサーの充実が重要と考えている。できるだけ多くの研究者が自由にアクセスできる研究環境を考える必要がある。そしてデータ量が非常に膨大になってきて、そのデータ解析にエネルギーがかかっている点は大きな問題である。他の研究現場の問題としては、実用植物あるいは GM 植物を栽培する施設が非常に不足していることや、直接的な応用の場である産業（農業や林業）との連携の不足が挙げられる。東南アジアとの連携をうまく行うことにより、日本の技術を利用していくことも重要と考える。人材登用の問題として、ラボにいるポスドクやドクターの学生の就職先がないことが挙げられる。

実用に向けた課題としては、企業のニーズと大学のシーズの関係がうまくとれていない、企業と組んだ場合には、研究開発目標が利益に向けているので、なかなか、植物科学という非常に長い視点での研究をやりにくい。昔の日本の植物科学の研究は、公的研究機関においてイネを交配育種したものを一般に配るという研究があったが、今はそれが少なくなった。

今後、注目すべきテーマとして、近隣の東南アジア諸国での植物エネルギー由来植物の生産に貢献できる研究が必要である。東南アジアで遺伝資源も含めてのバイオ資源を有効利用する研究が考えられる。日本との Win-Win の関係づくり、さらに重要なのは、東南アジアから若手の非常に優秀な研究者を日本に呼び寄せて、教育をして、帰国後に活躍できる流れを作る必要がある。

**［質疑応答］**

○リグニンの生合成系の遺伝子で CCR を抑制すると、糖化効率が上がったとの報告があったがその理由は？

○出村　基本的にはリグニンの蒸解性という分離がしやすくなったからである。それ以上は、論文としては発表されていない。

○そうすると、外から入れたセルラーゼがよりセルロースにアクセスしやすくなっていることで、リグニンの構造が変わり得るのか？

○出村　起こり得る。それに近い研究は、例えばアルカリを分解する前処理をするが、通常は存在しないリグニンの前駆体を改変して、引き剥がしやすいような性質を持ったものをつくるという研究が 2014 年のサイエンス誌に発表されている。

○リグニンの糖化効率よりも最終的なアルコールの生成効率のほうがはるかに高かった。その理由は？

○出村　論文で、そこは具体的に言及していない。

○公的研究機関におけるイネの交配育種というのが長年、続けられてきて、それが配布されるとのことだが、現在、樹木の研究ではそういう流れはないということか。
○出村　樹木だけではなく、植物科学が置かれている現状は、そういう研究につながっていないというイメージである。
○つまり、大学を中心としたアカデミアと農水省等の研究機関との間がうまくつながっていないということか？つなぐために何をすれば良いのか？共同研究の機会を持つとか。
○出村　多くの研究者が現場をしっかりと見ることができていない。企業ははっきり利益目標がしっかりしているので、企業と組めば何をしなければならないかということがよくわかる。農業の現場と研究者とのつながりが薄いのが一番の問題と思う。

佐塚隆志（名古屋大学）
「バイオリファイナリー作物をデザインする」

農学系の地球規模の研究課題として、エネルギー問題、低炭素社会の問題、砂漠化などの問題があり、一方、国内では新規産業をどう創出するのか、また耕作放棄地の問題もある。これら課題に対して我々は何ができるのかを考え研究を進めている。

文科省の GRENE NC-CARP プロジェクトでは、バイオリファイナリーによるバイオベースの製品をつくる研究をしている。そこでは、セルロース、ヘミセルロースあるいはリグニンを取り出して糖化して、それを基幹物質に変換し、様々な高付加価値のバイオ製品を作るための研究を進めている。

一例として、ZYLON という繊維がある。これは 3.4-AHBA という基幹物質のポリマーであるが、この 3.4-AHBA も植物由来の糖から発酵によって作ることができるようになった。そこで我々は、作る原料に最適な作物や品種は何かを考えた。しかし、そのような最適化された作物や品種はない。なぜなら、これまでの農学や育種学の中において、そういった発想（あるいは育種目標）というものが全くなかったからである。しかし、こういうことを考えなければならない状況になってきた。

植物からバイオ高機能品を作るときに、どこがボトルネックになるのか。それは、セルロースなどを糖化するプロセスである。このプロセスの改良では、原料となる植物の改良、及び原料を糖化するステップの改良がある。植物の改良で言えば、セルロースを取り出して糖化するより、初めから植物に糖を多く作らせた方が、コスト的にも、エネルギー的にも有利である。ところが、それがなかなか広まらなかったのは、サトウキビを使った糖のバイオエタノール生産が食料問題や砂糖の価格に大きな影響を与え、大きな問題になったからである。食用ショ糖のほとんどがサトウキビやテンサイを原料として生産されているため、この二つの作物は市場に非常に大きな影響力を持つ。逆に言うと、他の作物であれば、あまり影響がないことになる。

そこで、我々はソルガムというイネ科の作物に注目した。ソルガムに注目した理由は、この作物の系統の中には幾つか重要な形質を持った系統が含まれるからである。その一つは高バイオマス型の系統群（高バイオマスソルガム）であり、例えば一部の系統は 4m を超える大型の草姿になる。一方で、稈の搾汁液が甘い品種群（スイートソルガム）もある。これらはサトウキビ同様に稈に糖液を蓄積する性質があり、もともとアメリカでシロップ用として品種育成されてきたが、現在ではほとんど栽培されていない。そこで、これらの系統を活用することを考えた（図 1）。

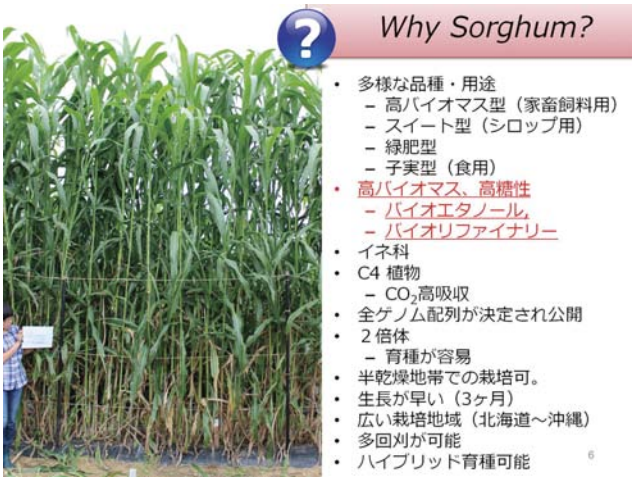



図 1

また、その他にもソルガムの利点として次のことが挙げられる。イネ科作物であるため、イネの研究成果が応用できる。$C_4$ 植物でもあり生育が旺盛である。5 月播種で 8 月には収穫できるという成長の早い作物でもある。二倍体なので遺伝学に基づいた育種が可能である。そして、半乾燥地帯など限界耕作地での栽培も可能である。サトウキビやテンサイのように栽培地域が限られず、札幌から沖縄まで、さらに赤道直下まで栽培可能である。このようなことから、ソルガムにはエネルギー作物、バイオリファイナリー作物としての将来展望があると考え、これを材料に研究を始めた。

バイオリファイナリーを考える上で、原料となる作物の糖収量がポイントである。ソルガムの糖収量は三つの要素から成り立ち、バイオマス量×搾汁率×糖度で表される（図 2）。

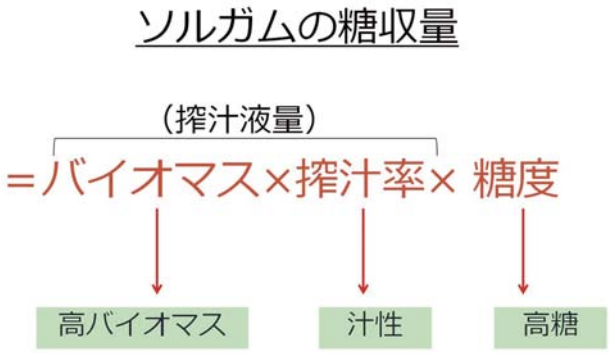



図 2

バイオマスは植物生重（植物体生重量）で表され、搾汁率は植物生重のうちの搾汁液重、糖度は搾汁液の糖含有率である。これらを掛け合わせた数字が糖収量となることから、この三つの要素が重要である。これらの要素はそれぞれ別々の遺伝子にコントロールされていると考えられる。したがって、この三つ要素に関わる遺伝子を一つの品種に集積すれば、高糖収量系統ができるはずである。しかし現在は、高バイオマス品種と高糖性汁性の品種は別の品種である。大きくて甘い、高糖性高バイオマスを併せ持つ品種は、育種家のすぐれた観察力、豊富な経験、直感に頼ったとしても、これまで育成されていなかった。その

理由は、高糖性や高バイオマスという形質はいわゆる量的形質であり、環境要因、あるいは多数の遺伝子に支配されているため、単純な遺伝をしないため育種が困難だったためである。しかし、最近のゲノム育種的手法の発展により、このような量的形質についても遺伝学的解析を行えるようになった。

そこで、このような最先端のゲノム育種学的手法を最大限活用して、高バイオマスと高糖性、そして搾汁液の絞りやすさに重要な形質である汁性を一つの系統に集積することを育種目標に掲げた（図 3）。このような新系統が育種開発されれば、必ず高い糖収量を示すはずであり、バイオリファイナリーの原料に最適であると考えたのである。

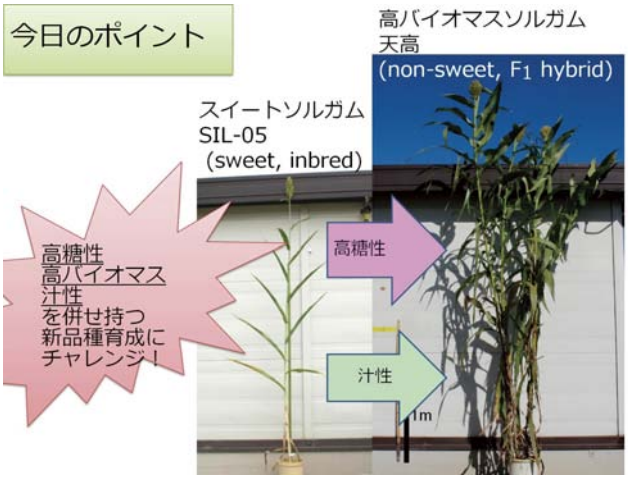



図 3

このような目標において高バイオマス作物を選択する場合、ソルガムは本当に適しているだろうか。草本作物の中では一番大きいバイオマスを得ることができるのはネピアグラス、二番目はサトウキビ、三番目がソルガムである。ネピアグラスは栽培放棄した場合の強雑草化が問題になり、またサトウキビは高次倍数体のため、遺伝学に基づく育種が難しい。つまりソルガムは、目的の材料として十分適していると考えた。それではソルガムのどの品種が適しているだろうか。日本で品種育成された主要品種を名古屋大学の研究圃場に展開し、バイオマスの評価を行った結果、最も高いバイオマスを示した品種は「天高」であった。天高は草丈が 4m を超える巨大な品種である。これを材料に育種を進める上で、天高という品種はなぜ大きいのかという疑問が生まれた。天高はいわゆる $F_1$ 品種である。$F_1$ とは、両親である種子親と花粉親の品種があり、その雑種一代のことを指す。$F_1$ 品種は、親と比較し高バイオマスになることが多々見られることから、実際の農業では広く利用されており、例えば食用野菜では多くの $F_1$ 品種が存在する。このように $F_1$ が高バイオマスを示す現象は遺伝学では雑種強勢と呼ばれる。天高で言えば、お父さんとお母さんが 1m 程度なのに、その子どもは 4m を超えるという現象である。この現象については、その分子遺伝学的な仕組みはこれまで明らかにされてこなかった。それゆえ、$F_1$ 品種を育種デザインするということは困難であった。それでは、仕組みが不明にも関わらず、育種家はこれまでどのように育種してきたのだろうか。それは確率と運に頼った、組合せ検定という手法によって行われてきた。この手法ではまず、種子親の一系統を決めておき、国内外から花粉親の候補系統を多数導入し、それらを種子親と一つずつ交配することで全ての組

合せの $F_1$ 種子を得る。これらを育成すると、高バイオマスから低バイオマスまで様々な $F_1$ が得られる。その中から高バイオマスになる組合せを選抜するわけである。つまり、どの染色体のどの遺伝子座が重要なのかという遺伝学が考慮されていない、確率任せの方法であった。しかし、この 10 年で状況は一変した。次世代シークケンサーの登場に伴うゲノム科学の発展と低コスト化による汎用化の時代が到来したのである。このことにより、様々な作物の様々な品種の全ゲノム配列が明らかになりつつある。この潮流はソルガムにも影響を与え、ソルガム主要品種の全ゲノム配列が次々と明らかになってきた。そこで、我々はこのような手法をいち早く導入し、その膨大なゲノム情報を基に、天高の高バイオマス性について全ゲノム配列のどこが重要なのかということを調べることにした。

この過程では、いわゆる QTL（Quantitative trait locus、量的遺伝子座）解析を行った。解析材料として、天高（$F_1$）の後代 200 個体を研究圃場に展開した。個体別に全個体の DNA を採取し、全染色体をカバーする約 150 遺伝子座について、各遺伝子座の染色体がどちらの親から由来しているか（あるいは双方から由来しているか）を解析し明らかにした。一方で、全ての個体について草丈などのバイオマス関連形質を評価した。そして、この遺伝子型情報と表現型を統計的に解析した。その結果、6 つの遺伝子座が天高の高バイオマスに極めて重要であることがわかった。つまり、この 6 つの遺伝子型は雑種強勢の必要条件であった。このことは、新しい品種を遺伝学的にデザインできる可能性を秘めていた。つまり、これまでの $F_1$ 育種は前述のように確率と運に頼っていたが、この結果は、6 遺伝子座における種子親品種の遺伝子型と父親品種の遺伝子型を調べておけば、その個体を育成せずとも高バイオマスになるかどうか、高い確率で推定できるという育種デザインの新しいアプローチを手中に収めたのである。

次に、スイートソルガム（搾汁液が甘い性質を有する系統）の高糖性遺伝子に注目した。糖を産生する作物のランキングでは、一番がテンサイ、二番がサトウキビ、三番がスイートソルガムと言われている。ソルガムの糖収量は、テンサイ、サトウキビに匹敵し、エタノール収量に換算しても、このほぼ同じであることから、スイートソルガムは高糖性高バイオマス育種の材料に適していると考えた。この実験では、甘いスイートソルガム品種と甘くない子実型ソルガム品種を掛け合わせ、その後代の雑種後代（$F_2$）集団を材料に QTL 解析を行った。前述のバイオマスの QTL 解析と同様に全ての個体の遺伝子座の遺伝子型を調べた。一方、今回は全ての個体の糖度を調べ、どの遺伝子座が糖度に重要なのかを統計的に算出した（図 4）。その結果、染色体の特定の領域がスイートソルガムから由来すると搾汁液が甘くなることがわかった。我々は現在、分子生物学的手法によって、この遺伝子の同定を進めている。

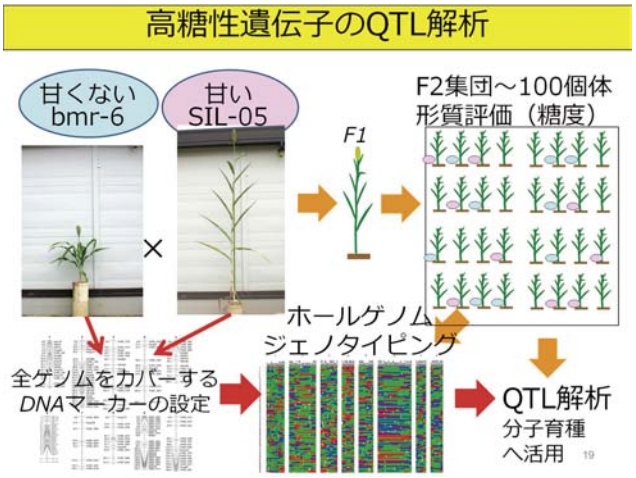



図 4

スイートソルガムの高糖性を司る染色体断片を天高に導入することは、最初に述べたように、バイオリファイナリーに最適化した高糖性高バイオマス品種を育成するために重要である。これまでは、その遺伝子座が不明であったので不可能であったが、これが明らかになったことから可能になった。運がよいことに、最初の方で説明した高バイオマスを生み出す 6 個の遺伝子座とこの高糖性 QTL は、染色体上の位置が異なっていた。つまり、この遺伝子座をスイートソルガム由来の染色体断片に入れ替えれば、高糖性高バイオマス品種の育種が達成できるはずである。さらにスイートソルガムの持つ搾汁率（汁性）の遺伝子も、6 遺伝子の座乗位置とは異なったので、スイートソルガム由来の染色体断片に置きかえることが可能であった。以上の結果を礎として現在、高糖性高バイオマス品種の育種開発を進めている。

最初に ZYLON の話をしたように、私たちは最近、神戸大学との共同研究によってソルガム搾汁糖液から 3,4-AHBA の発酵生産に成功した。開発中の高糖性高バイオマス新品種は、この原料として最適であり、バイオリファイナリーを基盤とした産業の活性化につながると考えている。

また、ソルガムは家畜飼料としての利用が盛んである。牧場でロールベールという白いビニールにくるまれた牧草を見ることがあると思うが、これはソルガムなどの牧草をロールベール中で乳酸発酵し、牛の飼料としているものである。このことは、新品種を用いた循環型利用に重要である。つまり、ソルガムを絞った残渣は乳酸発酵によって家畜飼料に利用することができる。それは牛を経由して堆肥を産生し､最後に畑の土に戻るのである。バイオリファイナリーには空気中の二酸化炭素の炭素が資源となり、ほかの元素は全て土に戻る。これは理想的な循環型利用であり、この観点からも、ソルガム新品種の利用は非常に有望だと考えられる（図 5)。

図 5

このようなバイオリファイナリーに最適化した品種を、どのような地域で栽培するかも重要な点である。国内の耕作放棄地への展開も可能性があり、また海外では限界耕作地、耕作不適地などへの展開も可能性がある。キーワードは社会実装である。エネルギー作物を標榜する作物は多数あるが、このように社会実装まで想定できるものは限られている。実際に農家が栽培したいのは、自分の畑を荒らさない栽培実績のある作物である。その点、ソルガムは家畜飼料や雑穀として日本を含めた世界の農家で栽培実績がある。

最近の育種学の動向について少しコメントすると、このようなゲノム育種の分野は国際的にも国内的にも大きく分けて二つの手法がある。一つは、実績の多い QTL ピラミディングという方法である。重要な遺伝子座を決めておき、それを積み上げて一つの品種にするという今日ご紹介した手法である。もう一つは、植物では新しい試みであるゲノミックセレクションという方法である。例えば CREST プロジェクトでは、東大のグループ中心になってこの手法によるソルガムの育種を進めている。

循環型利用システムを前提にバイオリファイナリーや家畜飼料としての利用も考えると、農工連携、農畜工連携も重要な点である。

**[質疑応答]**

○改良型で大きくなったというが、栽培するときは大量の肥料が要るとか、すごく何かに弱くなるとか、そういう欠点みたいなものはあるのか？

○佐塚　特別ない。もともと、これだけ大きい植物なので堆肥は大量に必要であるが、今回提案しているように、ソルガムの循環利用システムでは、必要な堆肥は残渣を家畜飼料とする農畜連携で循環再利用される。

○繰り返し戻し交雑でいい品種がつくるのは、どれぐらいのマンパワーをかけるのか。

○佐塚　交配は年に 3 回できる。一回の戻し交雑で、染色体は 1/2 ずつ戻し交雑親のゲノムに戻っていく。確率の問題として 5 交配すればほぼもとの品種に戻ることから、最低 2 年半必要になる。

○交配を年に 3 回できるのは、播種時期をずらし、花が咲くタイミングをずらすことで、名古屋でも 3 回できるという意味か？

○佐塚　名古屋で 3 回交配するには、早生の品種である必要がある。早生の品種は約 3 カ月で花が咲く。5 月播種で 7 月下旬に花が咲く。咲いた直後に交配を行い、8 月下旬にすぐ播種すれば 11 月くらいに次の種がとれる。それを温室で育成し数ヶ月後に交配すれば、次の 4 月までに種が取れるというスケジュールになる。一番種が取りにくいのは 6 月から 12 月の間である。また 12 月～ 3 月は温室で暖房や補光が必要となり、温室設備や暖房の費用が必要である。

## 総合討論

はじめに

全体論として、この分野というのはどうしても課題が先にあり、$CO_2$ がふえている、温暖化が進んでいる、石油資源は枯渇する、そういったところにどう対応していくか、そこがまず大きな問題で、その場合にはコストがどのぐらいなのかということとエネルギーバランス、結局、エネルギーの投入量が多くて実際に実装できないという状況にならないかということ、あと、LCA（ライフサイクルアセスメント）という手法で一貫プロセスを考えたときに、トータルで見ると $CO_2$ を利用したかったのに結局、$CO_2$ が出てしまった、そういうことにもなりかねない。社会的期待に対して応えるべき未解決な技術というのは何かというところ、あと、個々の科学技術は非常にカッティングエッジなものが多いと思うが、それをどうつないでいけば最大の効果が得られるような体制になるのか。あとはこういったさまざまな分野が共同していかなければいけないところで、多くのステークホルダーの方が国内にも国外にもいる。こういった研究を進めていく上で、どういった政策的な体制があればいいのか、サポートがあればいいのか。あと、例えば大学であるとか、研究所だとか、そういうセクターごとに日常的に望まれるような支援というのはどういったものなのか。例えば研究者は研究のことに集中して、それで、それ以外の特許とか、それ以外でもいろいろな研究以外のやらなければいけないことって、こういった仕事の場合には多数あると思うが、そういったところにどういうふうなサポートがあると、円滑に研究と技術開発が進むのかといったあたりについてもご議論いただきたい。

工程のフロー、技術のつなぎ

○特に科学技術というところのディシプリンの視点からいうと、おのおのの技術というのは非常にとがったところというのはよくもちろんだが、例えば国内あるいは国外というところで太陽光がある、あるいは何がしの資源がある、あるいは海底でもどういう環境でもいいが、ある環境が設定されている。出口側としてこれだけの物質が必要、あるいはエネルギーが必要というような中に技術がある。例えば、木質バイオマスでいうと生育があって、そして、そこには育種の技術、生育、そして前処理があって、多糖類が得られて、リグニンを捨てて例えば単糖化して、そして発酵させてプロダクツに持っていくといういろんな流れがある。全部、バイオプロセスでつなぐことはできるが、場合によっては例えば単糖にするところというのは硫酸法、あるいは固体触媒みたいなプロセスも提案されている。あるいはリグニンを含めてセルロースをガス化してしまって、合成ガスにしてから使う考え方もないわけではない。糖化をバイオプロセスでやるメリットは、温度が非常に低い温度でコントロールしやすいとか、副生成物をうまくコントロールしやすい点。一方で、工業的な酸を使うとか、アルカリを使うとか、そういう抽出とか、熱分解あるいは触媒による分解というのは、温度が高くて生成物の選択性が低くて、速度は大きいけれども、全体として見るとごみがいっぱい出てしまうというようなところもある。そうした中でバイオプロセスが持つ優位性、全体のつなぎというところのイメージをいろいろご意見いただければと思う。

○糖化にフォーカスした話で、バイオマスを利用する場合ガス化していくか、一旦、糖をつくっていく、いわゆるシュガープラットフォームか、どっちかということがまず木質

の場合はあると思うが、シュガープラットフォームの場合は前処理で例えば硫酸とかを入れて糖に持っていくやり方と、あとはもうすこしマイルドに前処理してから酵素とか、バイオロジカルなプロセスで糖に持っていくのと 2 通りある。まず、硫酸やアルカリとかを入れてやる方法というのは、さんざん試されていて、糖ができること自体はいいが、そこから今度、中和しないといけない。中和したときにまた新たな塩ができてしまうというような問題があって、結局、今、流れとしてはそこはできるだけマイルドに、ただ、マイルドといっても、どういうふうにやっていくのがいいのかというのはまだ決めかねていて、例えば爆砕でいく、水熱分解でいくとか、その辺りはまだ結論が出ていないところで、難しいところだと思う。ただ単に前処理だけを切り出せばいいわけではなく、糖化でさらにその先の発酵まで見た上で、どういう組み合わせがいいのかというのを今、いろいろ探っているという状況だと認識している。

○例えば酵素ではなく、他の触媒、固体触媒という流れがある。そのもの自身のコスト及び安定性を考えたら、それでやれるなら多分それにこしたことはない。ただ現状、そこまできちんと生体が利用されるような糖がたくさんつくれるとか、そこまではいっていない。特に、セルロースに関していうと、固体対固体になるので、接触面積が稼げない問題も出てくる。その二つのハイブリッドが将来的にあってもいいと思う。逆にそこの二つが共通に比較できるような研究がされるような環境というのは必要だと思う。これは新しい流れだ。

○例えば北大の福岡先生がやっているようなセルロースを分解するような固体触媒、もちろん、反応温度が高いということとか、固体、固体でなかなか収率が稼げないなど、いろいろ問題はあるように思うので、全体としてのオペレーショナルなところでの熱エネルギーの投入やいろんなプロセスの副生成物のようなところも全部加味して考えたときに、優位性というのがしっかり見えるといい。

○固体触媒はすごく重要な技術で、ただ糖化できればいいわけではなくて、糖化、発酵して、最後にできたプロダクトの濃度が高濃度でないと、そこに濃縮という新たなプロセスが生まれてしまう。濃縮をできるだけスキップあるいはマイルドにするためにも固体触媒のようなできるだけ固体やスラリーのようなものを次のステップに回せるといった技術を探っていかないといけない。

○触媒という話でレブリン酸をセルロールから直接つくるということをやっている。かなり効率よくいくそうだ。問題点としてはある程度、触媒が残り、発酵の原料にするには少し毒性というか、生育阻害みたいなのがあるかもしれないなどまでやらなければいけない。そういう意味では、グルコースでなく、レブリン酸であるが、そこから何か派生して基幹化合物をつくるということもある。

○レブリン酸自体はできるが、そこから先、有用物質にある程度のコストでもって安くつくるということは難しい。どうしても基幹化合物なので、実用するためにはもう少し高付加価値のものでないと、まだペイしない。

○初発的で F/S 的な研究を必要とする発見に対して、日本の企業は臆病だという話があった。同意見だが、何かを生み出すようなシーズが出てきたときに、それに投資する敏感さとかモチベーションが、特に国策として主導される大型予算の選定プロセスに足りないような気がしている。例えば、ゲント大学などが中心となって進めているバイオエコノミーでは、電気化学などの新しいバイオプロセス研究に巨額な研究投資がされている

し、大変な勢いで研究開発が進んでいるが、日本は既存の枠組みがないものに対して投資しない傾向があり、F/S だね、というので 3 番目、4 番目になってしまう。結局は、欧米に先を越されて､実際は独創性を持つ部分の権利化ができず､イノベーションのシーズを過ぎた応用開発ものに投資されているケースが多いようにも見られる。そのあたりの先端科学から生まれるシーズを見る目みたいなものを、もう少しじっくり話して養うことが大事であると思う。

LCA

○日本の全体の国内のエネルギー消費を考えると、今、22 エクサジュールぐらい輸入している。鉄鉱石が約 1 億トンのプロダクツ、プラスチックスは今、国内で大体 1,000 万トンぐらいの生産量がある。個々のプライオリティを見ていくと、多いもので 300 万トン / 年強であり、エンプラになると 10 万トンオーダーになる。さらにファインなものになると量が少なくなる。確かに量の小さいところは付加価値の高いものであり、バイオ由来のものは、最初にマーケットに入っていきやすくなるというのはわかりやすい。一方で、エネルギーは非常にマスが大きくて、例えば製紙産業とペトケミがとんとんであり、それより大きいエネルギーの世界とマスのバランスがとれる植物由来の資源産業というのが今のところない。このことを考えたときに、例えば紙パの産業の何十倍という規模で植物を持ってこないと、例えばバイオマスだけでエネルギーを賄うことはできない。そういう意味で、エネルギーの世界にバイオがどれぐらい入り得るかというのを量のインパクトとして見ると、ある程度考えておく必要がある。

○地球環境の維持・修復に関わる、非常に大きなスケールの課題に対して、挑戦していくような大命題が必要。特に、炭素・エネルギー循環は重要だが、その上でネックになっているのは、循環のノードになっている部分のバイオプロセス研究が欠落していることだろう。例えば、バイオプロセスによって $CO_2$ を効率的に還元させる、アンモニアから水素を生成させるといった基幹的な物質の転換プロセスをまず押さえる必要がある。それを起点として還元プロセスが高度化してくれば、いろいろなリファイナリー技術がコンビナート的に生かされ、連鎖的にダウンストリーミング産業が展開され、イノベーションにつながる。今、バイオリファイナリー技術はかなりの部分で進化してきたが、地球環境を変えるような大きな規模で元素循環を考えた場合、その根っこの部分の研究開発がまだ弱いというような気がしている。その基礎的な部分を学術面からクリアして応用開発につなげると、大分、世の中の物質生産の仕組みや意識が変わってくる。異分野融合が新しい潮流やものの味方を作り出すのは指摘があったとおりだが、バイオリファイナリーを中心とした応用生物工学をやっている方々と、微生物生態学や電気化学などの基盤的な微生物学をやっている人とかがミックスしたストラテジーを議論するのが重要だと思う。

○植物の研究がエネルギーという観点の中にどこまで貢献できるか、日本で育てるにしても、海外で育てるにしても、限られた部分では有効であるが、全体的に見るとマスは少ない。ブラジルのバイオエタノールの例を見る限りでは、広く薄く存在するエネルギーをきちんと利用できれば、地球全体として考えたときにはあり得ることとは思う。それが日本という閉じた空間の中で考えた場合には、非常に難しいというのがまず前提である。ただ、少ない中で例えば、紙パルプでブラジルのユーカリ、あるいはゴムなども見

ていると、個々の現場では 10% の生産性の向上というのは、かなりのインパクトがある。今、例えば、個別の高付加価値のものをはめ込んでいく見方をすれば成立するところもある。

○数年前の米国の化学工学会で、例えば中国やブラジルがこのまま発展し、その分のエネルギーを例えばエタノールベースのバイオ燃料ですべて補おうと考えた場合、材料となるバイオマスを得るだけで水が足りなくなるということが議論されていた。バイオ燃料生産の研究は行われるべきと考えているが、このように、トータルで考えれば難しいことがあるので、研究の目標や前提などは、きちんと考える必要があると思っている。生産コストに関しては、私があるアルコールをつくっていたときに某企業の方が見えて、できるのはわかった、値段が現在のものと一緒だったら買うと言われた。もし、生産コストがほぼ同じであるならば、国が資金を投入し、研究しなくても、企業さんがお金を投入して開発すると思う。そのため、国には、なかなか生産コストがすぐに下がらないような研究に対して、長いビジョンで支援していただけるように期待したい。ARPA-E は、例えば炭酸ガスを大幅に削減するということであれば、炭酸ガスを利用するしかないという発想で、短期的には生産量やコスト問題の解決が難しそうなテーマを選定したと思う。日本でも、そういう大きなビジョンで、最終的なコストとエネルギーバランスを考えつつ、将来的にコストが下がる可能性があるとか、石油の値段が上がってきてコストが競争できると見込まれるのであれば、積極的にビジョンを示されてお金を投入していただけるといいと思う。

分野融合

○つなぎという観点で、今、リファイナリーや糖化とかという中で微生物を使った研究の中で、言葉としては木質と言っているが、そこのつなぎはほぼない。文科省の NC-CARP というプロジェクトがあるが、その中で我々が一緒にやる中で、そういったものが多少見えてきてはいるが、現実的にそこのつながりがないというところははっきりしている。先ほど一例として植物科学と微生物の研究者が一緒に何かをやるという例を挙げたが、そういったつなぎをかなり意識して、場合によっては無理やり異なる分野の研究者が集まるグループをつくってでも始めるということが、技術同士をつなげるという一つのポイントになる。

○植物科学と微生物の研究者というのは、まだ連携できていないというが、アメリカでうまくいって、日本でうまくいっていないのはなぜか。ファンディングでそういうスキームがないのか、あるいはコミュニティ同士の壁なのか。

○アメリカの例ではそれを無理やりつくって、それによって成功しているかどうか、まだ、検証し切れていないが、現実的には微生物学者が求める植物像というのを見ながら植物をつくる、植物のいろんな材料を提供したときに、それに合わせた微生物を設計するというような流れは、バイオプロセスとか、木質あるいは糖でもいいが、そこをベースにスタートするということであれば必要になってくる。非常に近い方々が学会が違いそこで壁があるから、見えなくてもしかたがないのかとは思うが、今、いろんなファンディング、例えば今、CREST でフィールド研究者と実験室研究者、あるいは数学的な研究者とが組める状態をつくったというのは画期的な部分だと思う。我々も随分、自発的にやろうとしているが、なかなか難しいので、ファンディングとしてそういうことを、多

分、トップに立つ人が計画をし、グループリーダーの方が計画をしたものに乗せていくような感じである。もちろん、提案型というものも重要かとは思うが、上からそれを見ていくというのは絶対に必要である。

○そもそも､バイオリファイナリーというのがオイルリファイナリーに対してできたので、考え方としてまずオイルリファイナリーがどういうふうになっているのか、現状の石油製品はどれだけの値段で、どれだけできているのかというのを、きちんとできる人がいて、その上でバイオの人にアプローチするようなことである。ノーベル賞を受賞するような研究でも、生き物相手に化学でアプローチする技術が出てきているとの記事も最近見たが、結局、いろいろ技術が進歩して、我々は微生物だが、生物学と化学の知識、物理も大事になってくるので、そういう学問の壁をできるだけ取り払うような上からの力というか、引っ張る力がすごく大事になる。個別ではなかなか難しい。

○地球科学の分野で科学海洋掘削のプロジェクトがあるが、いろんな分野の人が掘削の機会をレアなチャンスとして研究をしている。そこには、物理化学や地質学、生物学、地球化学もある。どうしていろんな分野の人が集まるかというと、システム科学を目指した総合プロジェクトだからである。異分野の人たちが話し合うと驚くのは、化石の人が地層年代を推定したり、地球化学の人がメタン濃度や間隙水の化学成分の濃度プロファイルを出したり、微生物の人が細胞数を出したあと、かなりの割合で合理的に説明できるプロファイルになる。それは、いろんな分野の人が一つの大きな命題や研究対象のもとに集まっているプロジェクトだからできる。ところが、科研費などの細分化され過ぎた項目で議論される個別研究は、あまりに要素技術や分野に偏ってしまい、そういうシステム科学的なところまで行き着けないというのが現状だと思う。世の中の仕組みや地球環境を変えるような大きな課題に取り組む研究を促進させるには、JST が主導する統合プロジェクトとしての大きな目標を立てて、その下に様々な分野や要素技術をもった研究者が集まるという体制が有効と思う。

○研究機構は学部ではないので、小さなユニットであるが、ある種、そういう連携がとれる。そうすると、まさに光触媒で問題になっていること、生体触媒で問題になっていることが、言葉はわからないが、議論の対象になっていて進むことは進む。今、私のメーンは触媒、石油であるが、酵素ならば、酵素工学研究会があり、そこは同じようなことをやっている。結局、触媒学会とは全くつき合いがないので、そういうところも必要になってくる。どこかから、何かお題が来ると、人工光合成を動かすためといって近い人を採用すると、そのまま狭い方向に行ってしまうが、思い切って光触媒の人を採用すると幅が広がるので、アイデアも出てくるし、動き方も変わってくる。$CO_2$ の還元触媒はヨーロッパが非常に進んでいるのを痛感したので、その辺りも含めて生体触媒と生物の方というものの連携が必要かと思う。

○確かに短期である予算を投入して、そういう融合ができる研究のグループをつくって、そこで融合するというのは大事だと思う。私は生命理工という工学系と理学系を融合させて、バイオの学科をつくろうということで、学生のころからそこにいたが、一番思うのはなかなか融合しない。枠をつくってもなかなか融合しない。特に第一世代、F0 はなかなか融合しない。ただ、その枠組みの中にいた次の世代というのは非常にうまく融合している。一世代、世代がかわれば全ての言葉がわかる、全ての領域を理解した上で自分の本当の専門の分野である分野に向かって研究ができるかと思う。短期でのサポー

トももちろんであるが、長い意味でのサポート、本当にこういう分野が大事だよというところを国の政策として見極めて、5 年、10 年のサポートではなく、世代がかわるぐらいまでのサポートをやってもらえると、本当に新しい意味での融合的な基盤技術がつくれるのではないか。なので、最先端のところへのサポート、それから、10 年後の実装にできる分野としてのサポート、もう少し長い意味でのサポートというところに段階を区分けして、本当に日本が進むべき道というものをきちんと示して、サポートしてもらえると、本当の意味での新しい分野がつくれると思っている。

社会受容　遺伝子組み換えと育種

○個々の技術同士のつなぎということでいうと、例えばいろいろな GM、育種、遺伝子改変､そういう我々人間がコントロールできるものという話がいろいろ出てきた。一方で、社会受容性では、ケースによっては野外の圃場でできないというようなケースもあるように思うし、その辺、バイオの世界で性能を上げていくということと、一方で、社会がそれを受容できるかどうか、社会というのは一般市民と意味ではなくて、単純にシステムとしてそれを受容できるかどうかということと、ある意味、その辺りのバランス、社会システムと個々の技術をつなぐというところが気になる。、例えば、とことん性能を上げていったときに、バイオプロセスはどれぐらい社会システムに入り得るのか。

○遺伝子組換えはまだいろんな問題など引っかかるところがあるかとは思うが、世界的に見ても特に食用じゃないところから入っていくことに関しては、まだまだ、チャンスがあるし、実際にアメリカとかを見ていても普通に起こっていることで、そこに貢献できるものというのは考えていける。

○ 7 年間ぐらい合成生物学で世界のトップを走っているアメリカの研究所にいた。そこで感じたことは、生物学は思った以上に人為的に制御可能だということ。企業や化学の方は、生物は制御できないと思っている方が多い。しかし、彼らが想像する以上に、全てレギュレーションなどコントロールが可能な技術が出てきた。産業界で実際にプラント設計やプロセス工学をやっている方に、生物反応もプロセスの中に入れても十分制御可能で回るということを伝えることが重要。それによって、うまいつなぎができるような気がする。アメリカでは、合成生物学とか遺伝子変換でつくったものを実際に環境で使うという合理的な意図が先に出ている。また、あるファンディング機関などは、逆に遺伝子変換した微生物を環境中に出して目的を達成した後に、どうやってそれらを殺せるかといった自己致死のシステムをつくる、複合系に合成微生物を混入して効率化を図る場合、それは他の微生物とのエネルギー拮抗などの競争が生じた場合に勝てるのかといった課題が議論されている。どのようにシステム制御し、それを環境中で大規模に生かすかというところに投資するのが今のアメリカの状況だ。

○農業の世界だと、例えばモンサントのラウンドアップみたいな雑草を根こそぎするものに対して育種でラウンドアップレディというのが出てきて、ラウンドアップで根こそぎ死ぬけれども、うちのダイズは死にませんということになり、それはそれで、人間にとってプラスになると思うが、生物多様性みたいな視点で物を考えたときに、人間のプロフィットが重要だと考えるのか、多様性というのはどこまで担保する必要があるのか。

○一般的にモンサントが利益として、それを進めたことが周りの国の反発を招いたというのが一番で、アメリカは自国でやっていることなので気にしないという観点だ。本当に

遺伝子組換えそのものが毛嫌いされているのかというと、そうではないし、理屈を言えば確かに多様性の問題も出てくるが、多分、そうではないと思う。だから、これから本当にベネフィットがあるし、現場の人間にベネフィットのある組換えであれば、多少、虫が死んだとしても、ある程度は許容されるというのが現場にいる人間の感じである。

○頑張って育種でここに寄せるというのと組み換えてしまうというのは、最終的な出口だけ見ると科学者的視点では同じ。

○ NBT の話が出た。農学の分野でも育種の分野では革新的な技術であって、あれは DNA 組換えかどうかが検出できない。組換えの痕が残らない。つまり、この操作で変異を入れたとしても、自然突然変異と区別がつかない。きちんとした国では、そのプロセスを研究者は開示するだろうし、そもそも NBT のゲノム編集でつくった生物を GM としての扱う国もあるだろう。しかし、そういう国だけではない。今後、NBT でつくられた作物が世の中に氾濫するのは間違いない。というのは検証ができないからである。いくら法律で規制しても、自然突然変異で得た、あるいは変異源処理して作出した変異体ですと言い切ったときに、誰も証明ができない。DNA マーカー育種のような遺伝子組換えではない手法で育種を進めているというのは、社会からの受け入れがよい。このような手法であれば、当然、問題なく日本の国土であれ、どこの国の国土であれ栽培できるわけで、社会実装を考えたら社会から受け入れやすい。DNA マーカー育種が育種の主流になりつつあるのは、社会実装を念頭に置いて DNA 組換えを使わないからである。NBT は社会にどのように受け入れられるのか。そこはかなり政策の面でも意識しておかなければいけない。

○ NBT の新種と DNA 組換えでない育種の線引きというのは、科学技術としてはどうしたらいいか。

○それは何度も何度も議論していたと思うが、難しいポイントである。NBT による組換え体も従来どおりの DNA 組換え申請が必要であり、DNA 組換え扱いとして取扱っているが、現実は先ほど話したように区別ができない。国によっても扱い方がかなり違っている。寛容な国もあるし、プロセスで組換え操作を利用していれば組換え体、と提案をする厳しい国もあると聞いている。法的にどういう線引きをするかは課題だと思うし、現実はその方向の流れを意識せざるを得ない。例えばイネは、当然、そういった系統が海外から間近に出てくるだろう。水際作戦で押さえるということはおそらくできない。区別ができないものをいくら法で縛っても難しい。

○制度としてどうこうということがあっても、サイエンスとして何かやるということは特に残っていないということか。

○植物研究者からすると、かなり大きなうねりがやってくるのは間違いない中で、それを前提としたときに、どういうことを考えていかなければいけないのか、ということを意識している。

○私はメイン学会が触媒学会だが、生体もやっていて、大学では人工光合成研究センターというのは産学連携の施設を運営していて、あるメーカーが入っている。人工光合成という名のつくものをつくろうとしていたときに、バイオ水素でまずある部分を動かそうとした。そのときに普通にある光合成細菌では水素が足りないので、当然、そこで遺伝子改良して水素発生の能力を増強する。けれども、そうなった時点で今の法でいくと、それは外へは出せない。実験棟であればいいが、思わぬところからそういう産業が生ま

れると思うので、$CO_2$ の還元の部分もあるところへつけるが、メインはどうしても燃料となると水素になる。今のところは動かせないので、結局、太陽光発電で水を分解して水素をつくる話になるとそれでは付加価値がない。今、糖類がかなり多い場所で研究を進めている。それを餌にしてある種、食わせて育てて水素をつくるが、結局、酵素のところで遺伝子改変しなければいけない。そういうものができて、チャンピオンデータは出るが、フラスコのところでとまってしまう。したがって、産業界も含めてその辺りがどの程度、許容されるようになるか、それを産業に合わせて考えていく道筋というのがもう少し必要になってくる。

終わりに

○齊藤フェロー（CRDS）　さまざまな学会の枠を超えた先生方の登壇によって、本当にいろいろな幅広い分野の話を聞かせていただけたことに、改めて御礼を申し上げるとともに、エネルギーというところをバイオでどうするのかという大きなお題を持ったときには、かなり複雑で、多岐にわたる力の結集が必要だということを痛感した。CRDS で調査をしていて思うのが、日本のアカデミアなり研究所なりというのは、なかなか横のつながりというのを持ちにくいというような印象を日々強めている。それを超えるためには何をすればいいかというのを私たちが考えるところだが、先ほどの長期的なサポート、あと、二世代目は大丈夫だというような話を伺うと、若い時代からの交流なり、大学院の教育プログラム的なところに、そういうのを落とし込むとか、そういった試みを長い時間続けるような、資金、忍耐力も必要で、そこにどういった人材がいけばいいのかというところも、よくよく考えないといけない。分野の壁が高くて、省庁の壁もなかなか厳しくて橋渡しが難しい、という結論になってしまわないように、どうにかオールジャパンの智恵を絞って、この問題に取り組んでいけたらと思っている。

# 6. 各話題提供のハイライト

## 6－1. エネルギーと物理

● 「スピントロニクスとスピン流」（齊藤英治・東北大学）
スピントロニクスから考えると 2 つの視点が考えられる。省エネルギーと創エネルギーである。従来の熱電変換素子は性能指数 $ZT$ が 1 を大きく上回れず、物質開発は悩んでいたが、ナノテクの進展によって、この状況が変わってきている。キャリアを非平衡でセパレートしてあげようという考え方で、電気伝導度と熱伝導度を考えた場合、電気伝導は電子によって運ばれるが、熱のほうは主にフォノンによって運ばれるという状況をつくってあげられる。ナノの世界に持っていき非平衡な状態をコントロールしてあげることによって、原理的にはある程度よくできるという方向性は見えているが、簡単に安くつくるという方法はなかなかない。物理的には非平衡をどう作るかということで、スピンの非相反性を用いることが重要である。従来は、電気を流す以上、伝導体でなければならなかったが、スピンを使ってあげれば、磁性絶縁体を熱発電に使えるというのが非常によい点である。現在は大体シリコンと同じぐらいまで性能が出ている。すべてのものがスピンと電子の相互作用に差があるので、スピンの整流性を引き出せる。

● 「室温域における電子相 1 次転移と熱マネジメント」（藤田麻哉･産業技術総合研究所）
固体の中の電子が相を形成するという電子相という概念が提案されている。状態が変わるロス分を減らした固体のままの相転位や、電子だけでなく、スピン・軌道の自由度を利用することが考えられている。当然、相転位を引き起こすのを抑える必要があるから、コンプレッサでぐっと押し縮めた環境で行う。その際に相転位を起こさせる外場を選べば、静音性とか省エネ性の向上が望める。磁気冷凍の場合は核断熱消磁によって極低温をつくる検討がされてきた。量子現象としてのスピンを巨視的には熱として捉えることができ、これを使って、例えばスピン、磁気系で磁気相転位を使ってサイクルを組むことができる。1 次相転位を示す沸騰現象のように磁気を制御できる材料というのは限られている。この中で、ランタンー鉄ーシリコンは、世界的にはマンガンー鉄ーヒ素ーリンと一騎打ちになっている。磁気だけでなく、圧力熱量効果、電気熱量効果のように圧力や電気でも同じ相転位を起こさせることもできる。ミクロスコピックな電子相関、物性というのはいいが、それをマクロな熱工学へ渡す橋渡し的な発想が、物理と材料であってもなかなか接点が結べないところが問題点である。

● 「室温域における電子相 1 次転移と熱マネジメント」（中村優男・理化学研究所）
強相関電子系は､多数の絡みあった電子を外場で制御して相変化を起こすものであり、多重臨界点近傍でスイッチングすれば高速応答が可能となる。その研究開発のためには、強相関電子系のバルク特性を示す薄膜を作製し、ヘテロ構造を作って界面状態を把握することが重要である。また、強相関系太陽電池は多重キャリア生成が可能で、

原理的にはエネルギー損失の無い電池が期待される。有機薄膜太陽電池の強誘電体層を埋め込むことでも変換効率向上が可能となる。
研究の今後の方向性として、まず MoreMoore の候補として超高移動度酸化物界面が挙げられる。$LaAlO_3$ ／ $SrTiO_3$ の界面移動度が約 10 万 $cm^2/Vs$ となる報告例や、また GaAs を越えうる酸化亜鉛が期待される。次に Beyond CMOS の候補として Mott トランジスタ（電界効果により強相関電子系絶縁体と金属相を制御）やスピントロニクスが挙げられる。また、抵抗変換メモリ（ReRAM）は高速応答などのメリットがあって実用化が近いが、書き換え耐性向上が課題である。そのため Mott メモリの可能性が議論されている。酸化物太陽電池は p 型酸化物半導体の探索が鍵であり、また強誘電体を使う太陽電池が最近の流行である。国として目指すべき方向性は、分散電源と繋ぐエネルギーネットワークであり、エネルギー変換、貯蔵、輸送、利用それぞれの効率化が必要と考えられる。

● 「エネルギー材料としての混合アニオン化合物」（神原陽一・慶應義塾大学）
鉄系超伝導体では、反磁性の母相に水素やフッ素をキャリア源として入れ、超伝導を発現させる。超伝導体の課題は、超伝導転移温度（*Tc*）が室温より低いこと、及び粒子間の弱接合（Weak Link）である。*Tc* については、金属系では $MgB_2$ が最高値を持ち、また化合物系では銅酸化物が 160 K、鉄系で 58 K が現在の最高値である。超伝導体の用途として、例えば NMR や MRI ではゼロ抵抗モードが必要で、現在は液体 He 温度域において $Nb_3Sn$ や Nb-Ti を使用している。銅酸化物や鉄系は磁場に強いので、もし永久電流モードが実現できれば、20 ～ 40 K 程度で He フリーの MRI などの可能性が拡がる。また弱接合を用いて、単結晶粒子を線材に加工すると電流密度が単結晶に比べて 3 桁低下する。なお、アニオン化合物を用いた熱電変換材料として、BiCuSeO が 900 K で $ZT = 1.5$ を達成したなどの報告がある。 最近の超伝導の研究トピックスとしては、*Tc* が 100 K 以上の Fe-Se 単層膜を作製した報告や、超高圧ながら 190 K 以上で硫化水素が超伝導を示す報告などがあげられる。

● 「光子・電子を無駄なく利用する近接場光利用技術」（八井 崇・東京大学）
ドレストンフォトン・フォノン（DPP）は、ナノ物質に光照射し、物質中の電子やホールと光が結合し、光子が電子やホールを覆った状態という考え方である。DPP により、通常は光で励起できない低いエネルギーからの多段階遷移を可能とする。太陽光で使えていない波長域の有効利用が可能となる。応用例として、ZnO ナノワイヤー電極を用い、赤外光による水分解や 200 nm 程度の長波長光による二酸化炭素分解などが可能である。また、ナノ構造突起部で発生する近接場光による光反応を用いた超平坦化加工技術を開発しており、特にダイヤモンド基板表面の平坦化への適用が期待される。これは非接触で加工するため、pn 特性の改善等に繋がる。欧州 ERC の研究プロジェクト「シナジーグラント（Synergy Grants）」では基礎物理や医療に重点をおいたテーマが多く採択されている。
今後の方向性として、ナノ領域の光に注目したもの、光合成による水分解、ダイヤモンドパワーデバイス、大腸菌分解や水浄化のために 300 nm 以下の光を放出するダイヤモンド発光素子が挙げられる。

● 「情報処理の熱力学的エネルギーコスト」（沙川貴大・東京大学）
情報処理の熱力学として、情報理論と統計力学を組み合わせて統一的に理解する研究を始めている。情報をフィードバックすることで熱機関のようにエネルギーを取り出すことができる。情報により間接的に周りの熱ゆらぎを整流することで、情報の持つ自由エネルギー分を仕事に変えることができ、原理的な仕事量の上限は温度×ボルツマン定数×相互情報量となる。マクスウェル･デーモンを実現するための実験として、単一電子を使った共同実験を行っている。また生物物理への応用も可能である。
近年の非平衡統計力学の展開としては、平衡から遠く離れた系の基本法則の確立が一番の関心である。新学術領域（ゆらぎと構造の協奏）は、ミクロからマクロまで統一的に見ることのできる普遍法則を探すことが目的である。最近では、平衡から非常に離れた場合でも、高次のゆらぎを全部取り入れることで、熱力学第二法則が等式で表現できるジャルジンスキー等式が見つかっている。またこの分野でのトピックスは線形応答を超えた理論、情報を取り入れた新しい熱力学の構築、生体分子マシンの解析である。

● 「電子・光反応を利用したフレキシブル炭素・水素・エネルギー循環システム」（野崎智洋・東京工業大学）
プラズマの技術を使った材料加工、例えばプラズマを使って結晶サイズのそろったシリコンと量子ドットをつくることを行っているが、ここでは再生可能電力利用を念頭においてエネルギー、具体的にはメタンや $CO_2$ を転換する技術、研究をとりあげる。メタンの改質において、改質触媒の中でプラズマをつくり、ラジカルなど反応活性の高いものを供給すると、速度論的には 1 桁以上の速い速度でガスを分解できる。プラズマ利用においては反応速度が重要であり、この非熱作用による反応促進効果の原理原則を理解することが今後の課題である。国際的な動向としては、欧州では再生可能電力利用を念頭にプラズマを使った $CO_2$ 分解の研究が盛んに行われている。米国でもプラズマの改質、最近はシェールガスを直接プラズマ処理し、$C_3$ から $C_5$ の重合物、液体に変える研究を行っている。韓国ではプラズマを使った改質あるいはプラズマ支援燃焼と言われる研究が盛んである。日本では首都大の朽久保先生が、水の電気分解として、電極をプラズマに置きかえる研究を行っている。

● 「イオンが作る強電場のデバイス応用」（下谷秀和・東北大学）
有機トランジスタは、軽くてやわらかく、印刷技術で成膜ができる、発光効率が良いなどの特長がある。一方、課題はオン抵抗が高いことにある。オン抵抗はチャネル抵抗と接触抵抗がある。電気化学界面を使った素子として、電気二重層トランジスタにより低い抵抗を実現することができた。このトランジスタは静電容量が大きい、電場が大きい、キャリア濃度が大きいという 3 つの特徴を持つ。電極については、薄膜の結晶性を悪くすることで界面準位を増加させ、注入障壁を低減できることがわかった。
国内外動向として、国際的には、素子応用と物性研究の両方が行われている。イオンの動きの高速化として軽いプロトン利用の試みがある。印刷技術では、エアロゾルジェットで半導体、電解質、ゲート電極を印刷することが行われている。また静電的

に pn 接合形成で赤外の発光素子がつくられている。世界の論文数の約 5 分の 1 が日本であり、一定の存在感があるが、大学が中心である。主に物性の研究であり、基礎研究に集中している。企業はあまり参入していない。

● 「ナノ材料と有機材料を用いた省エネ・創エネ素子」（竹延大志・早稲田大学）
エネルギーの観点から、ナノ材料を用いた熱電素子とライトエミティング・エレクトロケミカル・セルを考えたい。熱電素子としては量子効果に基づく状態密度の発散を持つ二次元材料や一次元材料が、三次元材料に比べてゼーベック係数を大きくできる。このためナノ材料としては遷移金属ダイカルコゲナイドや炭素カーボンナノチューブを用いて、電解質を使った電気二重層のトランジスタにより、熱電素子として良い特性が得られている。一方、ライトエミティング・エレクトロケミカル・セルは電解質と発光するものを混ぜ、電圧をかければ発光するシンプルなものであり、液相プロセスに非常にマッチしている。課題は、電解質とポリマーの混合が難しいことであるが、現在は 1 万カンデラぐらいは達成できている。
原子層材料に関する国内外動向としては、国際的な論文は基礎研究に特化しており、エネルギーを考えた研究は芽生えてない。一方、カーボンナノチューブは応用段階にある。有機材料は、出口イメージがないことが課題である。原子層材料に関する日本の動向は、出おくれ感がある。カーボンナノチューブに関しては、世界をリードしているが、研究資金と研究者が急速に離れている。有機材料に関しては、研究は多様化している。

## 6－2. エネルギーと化学

● 「アニオン化学と機能開拓」（陰山洋・京都大学）
従来、セラミックス、酸化物、塩化物を中心としたような無機化学の研究は、基本的に金属元素、あるいはカチオンを価数とかスピンの数を考えて周期表から選んできて、いろいろな比で混ぜるということが中心で新物質が出尽くした感がある。アニオンだと価数も違うし電気陰性度も違う、圧縮率も全然違うので、こちらを軸に物性を設計できる。高圧合成を使うと混合アニオン化合物も作ることができるが、合成法が課題となっている。電池（酸素とフッ素）、光機能性（酸素と窒素）、触媒（酸素と水素）、電子材料、超伝導（窒素と塩素・酸素かフッ素とヒ素）、環境浄化（Cd を捕集できるチタンテルル P）への応用が考えられる。例えば NIMS のシリコンのオキシナイトライドは非常にいい蛍光剤として売れている。堂免先生（東大）のところで「ネイチャー」に出た光触媒、細野先生（東工大）の鉄系高温超電導体も知られ、日本が強みを有している。

● 「無機メソ空間材料の合成と機能創発」（山内悠輔・物質・材料研究機構）
従来のメソ多孔体の研究では骨格がシリカで、メソポーラシリカの中に何か材料を担持して、触媒とするというものや、分離膜で孔をチューニングすることでターゲットとなるサイズだけをとるというものが多い。これらの研究は、骨格がアモルファスで

あり、フレームワークの組成まで考慮した物性は使われてこなかった。本研究では、高分子ミセルを使った新しい鋳型を使い、フレームワーク自体を結晶化し、きれいな孔を保持することに成功。各ブロックの組成をチューニングすることができ、ありとあらゆる多孔化ができる。これを用いるとメタノール酸化などの触媒活性が劇的に向上する。グルコース検出センサなどにも応用可能である。課題としては、簡単にできるようになってきたシリカ、カーボンであってもまだまだ低コスト化が必要であること。世界的に活発な分野だが、日本も含め、中国、韓国もほとんど MOF のほうにいっている。分子技術が必要で、さらにこれを無機のビルディングブロック、ナノ粒子、金属のブロックをインタラクションさせて集積化させていくことが必要。

● 「高密度水素化物の材料科学」（折茂慎一・東北大学）

3 種の固体水素化合物があり、それぞれに個性を持っている。1 つ目はほぼ中性の水素が入り込んだ金属として扱うことができる金属水素化合物、2 つ目に酸素イオンと同じようなサイズとしての $H^-$ からできるセラミックスとして扱えるようなペロブスカイト型の水素化合物、3 つ目として、水素をたくさん含む塩のような錯体水素化合物である。特に、この錯体水素化合物に関するエネルギー機能の研究を進めている。一つは、高密度の水素貯蔵という機能である。また、例えば、水素化合物の原子構造の最適化によって、中に入っているリチウム、ナトリウム、マグネシウムといった陽イオンを非常に高速で伝導させるということができる。そういった機能性に関しては、いろんな蓄電デバイスに応用していく他、マイクロ波吸収、中性子遮蔽、電気化学反応などいろいろな機能が期待されている。

理論予測される水素の超伝導が現実化するかという観点でも、水素化合物の物性研究あるいは機能性の研究が注目されている。$SH_2$ や $SH_3$ で、超高圧環境下では、200 K を超えるようになってきている。材料中に水素が入った場合、非常に解析が困難になる。解析技術をいかに高度化していくかというのが今後、エネルギーとしての水素が社会で使われるというところで非常に重要である。

● 「レアメタルの新製錬法確立への挑戦」（宇田哲也・京都大学）

チタンの製錬法は、酸化チタンを四塩化チタンに変換して、それからマグネシウムで還元してチタンを得るが、バッチ式の容器で行われている。10 日かけてできたものを室温に冷やして、固まりを取り出してクラッシャーで数センチの固まりに粉砕したスポンジチタンをもう一度溶かして、そしてインゴットにしてチタンの箔だとか棒だとかをつくっていく。本研究の新しい特徴として、ビスマスというのは融点が 543 K と非常に低くて、チタンをたくさん溶かす。チタンを溶かしておいて高温から、鉄のように外に出しておいて、それから温度を少し冷やすとチタンは軽いから上に浮いてくる。チタンのこういう成分を上流に持っていくことで、従来より早く安くできるのではないかというプロセスを提案している。希土類磁石が普及するためには、プロセス側と一体となった研究が必要で、そのためには効率的な希土類の分離とか環境負荷の小さい希土類金属への還元方法、ディスプロシウムの効率的な分散方法、廃棄磁石からの希土類リサイクル方法などのプロセス開発が求められている。そのようにして、マテリアルとプロセスイノベーションはリンクしていく。今後、Rh の回収技術の革

新やアルミ精錬残渣からの Ga、Sc の回収技術の確立、最強の還元剤である Ca の廉価な製造法なども課題として挙げられる。手法としては、製錬研究と第一原理計算の融合の加速的な促進を行いたい。

● 「導電性ナノシートの電気化学応用」（杉本　渉・信州大学）
ナノシートは 1 枚で横方向へのエネルギーの安定性が出るので、表面自由エネルギーが高いところは利用しながら材料として扱えるというマニピュレーションのしやすさが大きな特徴である。始めた当時は、電気が流れるナノシートは酸化マンガンしかなかった。現状では、酸化ルテニウム 2 種類と酸化イリジウム 1 種類、あとはそれを組み合わせた多くのナノシートがある。今までボトム電極とか光触媒の助触媒のような補助材料はあったが、最近では電気化学応用のメインプレーヤーとして登場しつつある。グラフェンに比べても酸化ルテニウムは非常に抵抗率が低い（電子移動度が高い）ことが特徴である。グラフェンや ITO が使えない酸・アルカリ環境で、透明薄膜電極などにできるし、ビニール袋の表面にコーティングするとどんなプラスチックでも簡単にスーパーキャパシタになる。キャパシタの開発は電解液と材料が肝要である。酢酸・酢酸リチウム緩衝液を用いて、Li ハイブリッドキャパシタを作れ、すごく性能が良い。材料は、表面積が高くなければいけないので、カーボン系、導電性高分子、金属酸化物、酸化ルテニウム、ありとあらゆる分野にまたがっている。グラフェンのおかげでカルコゲナイドなどのいろいろな二次元の材料が出てきて、これをきちんとマニピュレートすることが期待されている。

● 「スマートウィンドウとその省エネルギー効果」（吉村和記・産業技術総合研究所）
住宅やビルでは窓から不必要な熱の出入りが起こっており、これが原因で、空調負荷に大きく影響してくる。この窓の工学的性質（熱貫流率と日射熱取得係数）を物理的な刺激で可逆的に改変することができ、このような材料をクロモジェニック材料と呼ぶ。電気的に変えるエレクトロクロミック、温度で変わるサーモクロミック、光が当たると変わるフォトクロミック、周りの雰囲気で変わるガスクロミック等がある。ボーイング 787 の窓はエレクトロクロミック調光ガラスで、スイッチを押すことによって透明、濃い青色がスイッチングできる。調光ミラー薄膜の従来のマグネシウム・ニッケル系の合金薄膜に対し、マグネシウム・イットリウム系の合金薄膜を使うと耐久性が飛躍的に伸びることを見出した。また今までのガスクロミックはペアガラスでしか使えなかったものを、シートを張るだけで調光ミラーシートにすることができる技術を開発した。調光ガラス（スマートウィンドウ）の中でも最も代表的なエレクトロクロミック調光ガラスが、3 年ぐらい前から実用段階に入った。現在のところ違うタイプのものが 4 種類あり、薄膜型、溶液型、SPD 型、液晶型がある。最も代表的なのが薄膜タイプで、多層薄膜にして用いるが、その際に最も重要な材料は無機酸化物である $WH_3$ である。イオンの出入りで青くなったり透明になったりするタイプのものがある。課題としては、低コスト化が一番大きなネックになっている。

● 「担体の協働作用を利用した金属ナノ粒子触媒の高機能化」（清水研一・北海道大学）
ディーゼルの NOx 還元では、1173 K でレドックス加速処理、還元ガス、酸素を繰

り返し噴いて、それでも凝集しない触媒ということで、高融点の白金パラジウム、ロジウムが使われる。白金アルミナ系を使った炭化水素脱硝が実用化された。それに対し、本研究では還元で雰囲気を強くしていくと銀が単核からだんだん大きくなるが、雰囲気を変えると、大きいものがだんだん再分散してイオンになることを見つけた。企業と一緒に銀／アルミナを世に出そうとしている。有機金属錯体触媒を用いた多段階法による化学品合成の体系を、固体触媒を用いた一段階合成に塗り替えていくということを考えている。例えば、アミンの合成（アルコールとアンモニアの置換反応）は今まではルテニウムの錯体でしかいかなかったが、固体触媒でいくようになった。今後の方向性として、二酸化炭素からの化学品生成（メチル化剤として使うと、アミンのメチル化を $CO_2$ と水素で進められる）、メタンの脱水素カップリング（メタンから GaN でベンゼンも）、昔はやった反応の復興・実用化（メタノールからのオレフィンは日本で 80 年台に流行ったものが最近実用化）、高速化・自動化・無人化（データマイニング）が考えられる。

● 「光触媒で可能となる様々な化学反応」（吉田寿雄・京都大学）
光触媒というのは、光エネルギーを駆動力として化学反応、特に酸化還元反応を同時に進行させるという珍しい触媒である。1 つは光エネルギーを吸収して物質系に注入することができるという意味で、今盛んに研究されている人工光合成と呼ばれる蓄積型の化学変化が可能になる。それから、全く新しいメカニズムなので、これまでどの触媒でもできないような新しい反応が可能になる。グリーンケミストリーと呼ばれるような、副生成物が少なくてダイレクトに目的物質を与えるようなものを温和な条件で進ませることが、原理的にはできる。具体例としては、一つ目が二酸化炭素の還元反応である。メタン（代替燃料）を作る場合は、短期間で消費され $CO_2$ に戻るため濃度は変わらないが、物質合成（CO などを経由したプラスチック等）に用いることができればある程度のスパンで保持することができる。2 つ目にメタンのカップリング反応。3 つ目として、多段階反応で副生成物ができるベンゼンからフェノールやアルコールの合成にも取組んでいる。

● 「金属酸化物クラスターを基盤とした可視光応答型選択酸化還元触媒の開発」（鈴木康介・東京大学）
これまで触媒反応としては、有機色素であるとか有機金属錯体といったものが多く使われてきた。分子触媒を使うと、構造や触媒特性、あと吸収波長や酸化還元電位などを原子レベルで設計でき、高い設計性を持つ触媒となりうる。一方、固体触媒を使うと、優れた耐久性や再利用特性を有するといった特徴がある。ナノクラスターは非常に高い堅固性を持っていて、再利用も可能である。クラスター構造は、いろいろ無機合成、精密合成が可能であり、一原子一原子いろいろ変えていくと、その特性を自在に設計することが可能であるといった特徴を有している。本研究では、酸化物のナノクラスターを触媒として用い、可視光を駆動力とすることで、従来高温高圧、強力な酸化剤・還元剤が必要だった反応を低温・マイルドな環境で実施可能となる。このクラスターが金属イオンへ配位可能であることに着目し、分子触媒と固体触媒の特徴をあわせもつような触媒を設計できる。

代表例として有機硫黄化合物の酸素化及び脱酸素化にも利用できる。他にも、メタノールからの低温・常圧での水素生成反応への応用が相次いで報告されている。課題としては資源制約や、コストなどの課題が大きい。

● 「ナノシートを基材に用いた触媒開発」（伊田進太郎・九州大学）
ナノシートは二次元平面の結晶であり、非常に薄い材料でありながら 1 枚は単結晶である。ナノシート自身はすぐ産業には応用できないが、二次元の理想的な構造体をつくって今までわからなかったメカニズムを解明していく、一つの分析ツールとして使える。その一つとして光触媒の機構解明に応用できる。現在、人工光合成の太陽光エネルギー変換効率は 1%に満たない、もしくは数%前後である。その大きな課題の 1 つは再結合だ。例えばバルク材料だと、バルク内部でできた電子等が反応するためには表面まで移動しなくてはいけない。しかしながら、その中に欠陥があるとそこでトラップされ、そこが再結合中心になる。非常に結晶性の高いナノシートだったら再結合を防ぐことができる。
本当に界面で pn 接合が起こっているかどうか、ナノシートを用いて評価できた。その他、電極触媒（カードハウス構造）、電極材料などへの応用が考えられる。
水素製造の方法論としては、IS プロセス（ソーラー熱化学水素製造）や水蒸気電解にも注目している。前者では、最近熊大の町田先生らが従来 1173 K が必要だった硫酸の分解反応が、触媒技術によって大体 873 K でできるようになった。温度が低くなってくると反応器が選べるようになる。水蒸気電解は、太陽熱を組み込むことで、太陽電池単独の効率を大きく上回ることができる。

● 「高分子系有機薄膜太陽電池の材料開発」（但馬敬介・理化学研究所）
有機太陽電池は軽くて低コスト、大面積化可能、フレキシブル、環境負荷が小さいという特徴がある。今まで使われてこなかった窓や外壁にも使えるという利点がある。種類としては、色素増感・蒸着・ポリマー・ペロブスカイトの 4 つがある。ドナー、アクセプターの材料開発というのは非常に進んで一段落している。今後は太陽光とのマッチングとか、電圧が電子のエネルギーとホールのエネルギーとで決まっているが、有機薄膜太陽電池の VOC にはロスが存在していることがわかっていて、そのロスが何から来ているのかなど電荷分離のメカニズムにまで踏みこんだような非常にファンダメンタルな研究にシフトしていく。
本研究では、半導体高分子の配向性の制御により、電気的な特性、導電性を効率化している。バルクヘテロ接合の打破や、超分子化学なりナノ材料技術の応用によって界面構造とかナノ構造を制御することが、次のブレークスルーにつながるのではないか。今後ものすごく薄くしてフレキシブルな光センサに用いることや、生体関連デバイスとしての応用などが期待されている。

● 「有機薄膜太陽電池の新しい展開 - 炭素豊富な太陽電池 -」（松尾　豊・東京大学）
有機系の太陽電池は、色素増感だと溶液の電解質が必要になるし、ペロブスカイト太陽電池は水分があるとすぐに構造が壊れてしまう。ポリマーとフラーレンの太陽電池は比較的安定。太陽光エネルギーを電気のエネルギーに変換する変換効率は最高約

10%であり、シリコン太陽電池の半分ぐらい。有機薄膜太陽電池の課題は、変換効率に加えて耐久性とコストである。ドナー材料とアクセプター材料は、ポリチオフェンとかフラーレン誘導体が使われているが、太陽電池をトータルに開発するような取り組みも行っており、ITO の代わりにカーボンナノチューブを用いる研究を紹介したい。これによりガラス基板の代わりにフィルムの上にも太陽電池をつくることができ、例えば PET の上にカーボンナノチューブの薄膜を転写して、その上に有機発電層をつけて電極をつけて太陽電池をつくることができる。最近有機薄膜太陽電池の分野では有機金属ペロブスカイト太陽電池の研究開発がブーム。有機材料は有機色素が豊富にあるので、光を吸収するのは得意。無機材料は電気を流すのが得意。ナノカーボン材料も電子を流すのが得意なので、それぞれの長所を生かして太陽電池をつくっていけばいい。

● 「太陽集熱による発電・燃料製造」（兒玉竜也・新潟大学）
太陽光を集光して 1073-1773 K の熱を集めると発電や燃料合成に用いることが期待される。現在 873 K 以下はできているので、873 K 以上の高温レシーバーが必要である。サンベルトと言われる非常にドライである中緯度地域での使用が考えられる。太陽熱というのは海外の未利用熱として非常に大きなソースだと言える。発電よりも燃料化のほうが将来重要なトピックスと考える。太陽熱による化学プロセスは　①水の熱分解サイクル（二段階で 1673 K）　②バイオマスや石炭（1373 K くらい）のガス化　③天然ガスの改質（1073 K くらい）の 3 つが可能性あり。反応性セラミックスと言われる金属酸化物が、1673 K で酸素を出す。この金属酸化物は鉄酸化物あるいはセリアで、酸素を出した後、それが今度は 1073 K あるいはそれ以下の温度で戻るという二段階反応で水素を出す。この温度を下げたほうが反応器の材料的にも集光度の負担としても少なくなるので、いろいろなドープをしたり、ペロブスカイト等の利用が考えられている。米国、スペイン、豪州、イスラエル、韓国の国立研究所で試験が進行中である。海外の太陽熱を利用するので、海外との協力を進めていくようなプロジェクトが必要である。

● 「低品位炭素資源ベースのスマートエネルギー・化学」（林潤一郎・九州大学）
バイオマス、バイオリソースは、古紙のような廃棄物にならざるを得ない部分も含めて地域で分散して発生する。熱も廃熱を含めると地域でバラバラに発生する。小規模の化学プラントを全国的に分散化して全国的に生産のシェアをしていく、全国的にマクロ生産を支えるんだという発想が出てくる。もう一つ、地域でバイオリソースは発生するから、できるだけ動かさずにそこで小規模な化学プロセスを最大限活用して、むしろ小さいことのアドバンテージを徹底的に生かした化学生産をしていく。
マイクロリアクターは､反応器と分離プロセスとか伝熱､熱を抜いたり等が全部集まっている手の平サイズで、うまく積算型にすれば年産 1 万トンも可能である。小さいけれども実は非常にハイスループットだ。マイクロ流路等々を使うからいいというところがあるし、均質でない固体を取り扱うプロセスや、小さくないとできないファインな熱化学というのがトレンドになってくる。地域分散型の化学産業・エネルギー産業づくりがひとつの視点である。特にエンジニアリングサイドでもダウンスケーリン

グの新しい工学を展開しなければいけないし、そこと基礎化学、触媒化学と有機化学、そのあたりがきっちり結びつくようなアカデミアの体制をつくることが必要である。

## 6－3. エネルギーと生物

● 「代謝工学に基づくバイオ燃料・バイオベース化学品生産技術の開発」（蓮沼誠久・神戸大学）
リグノセルロース系のバイオマスから発酵生産物を生成するには、前処理で結晶構造を分解した後、糖化により糖類を生成し、この糖類から微生物の力で各種発酵生成物を生成することが必要になる。この糖化と発酵の高効率化が技術的な課題である。そこで、これら一連の全ての機能を持った微生物をつくり、エタノールのような物質を生成することを考えているが、発酵阻害物が前処理段階で出てくる問題がある。この問題の一つの解決法として、マルチオミックス技術を利用した取り組みを進めている。また、遺伝子発現や代謝物の分析計を使ってリピッドバイオシンセシスのキーリアクションを特定して、これを強めるような代謝工学をやりたいと考えている。さらに、独自の代謝解析システムを築き上げ、解析データを統合していくソフトウエアも開発中であり、これによりビッグデータから代謝状態のモデル構築が可能となる。

● 「合成生物学的アプローチによる大腸菌とシアノバクテリアを用いたバイオアルコール生産」（花井泰三・九州大学）
複数の生体分子、酵素遺伝子を組み合わせ、人工的な代謝経路をつくる、この合成代謝経路が合成生物学の研究領域として研究が進められている。人工遺伝子回路と合成代謝経路が合成生物学を構成する二大要素と考えている。基本的には合成代謝経路の考え方により、合理的に設計して遺伝子組換えで菌体の改良を行い、バイオ燃料をつくる研究を進めている。また、人工遺伝子回路を用いて菌自体が周りの環境を感じ、自分がその環境に最も適するように自分自身を変えていく（自律的）菌体をつくるのが究極の目標である。生物工学では、炭酸ガスの固定速度がおそいということがあり、バイオマスのガス化による物質生成が一つのトレンドになっている。

● 「バイオとナノの融合による新規な機能分子フォーマット：高効率な糖化酵素の設計を例に」（梅津光央・東北大学）
現在、たんぱく質の新しい構造や機能のデータが年間 1 万件程度見つかっており、その中のフォーマットから進化工学で機能を向上化させることが可能となっている。そのような新しいたんぱく質をつくり、天然にはない機能を持つ分子をつくる。バイオの技術だけではなく、ケミカルシンジゲートのような化学の技術やナノ粒子も使って天然よりも高機能な酵素をデザインしている。ここでは、セルロース分解酵素の中でも、高効率でセルロースを分解する高活性ハブリッドナノセルロソームの設計を行った。今後は、リグノセルロースを枯渇しない炭素資源として長期的に継続した研究が必要である。また、有機ポリマーを燃やさずに、モノマーに戻すリサイクルデザインをもっと普及すべきである。そのためにはポリマーの合成機構に酵素もしくは微生物

が分解できるような構造ユニットを入れるデザインが必要である。

● 「バイオ界面活性剤の生産と利用技術の開発」（森田友岳・産業技術総合研究所）
バイオ界面活性剤は、微生物が生産する界面活性剤である。化学合成品との違いは、細胞内の酵素反応で合成されるので、分子構造がそろったものができる。化学合成では同族体が出てくるので、精製プロセスが必要となる。また、バイオ界面活性剤は、分子構造が均一であるため、少量で界面活性を発揮し、重量当たりの価格が高くても使用量は下げられる。経済効果としては､バイオ界面活性剤導入による省エネ効果が、年間 8.5 kL の石油代替に相当すると試算されている。今後は、遺伝子組み換えによるモデル生物以外でのバイオ界面活性剤の生産が可能となると思われる。産業化を推進するためには、コストを下げることが重要である。いろいろな用途に対応するために、いろんな構造のものをそろえることが必要であり。これらが今後の課題となる。

● 「エキゾチックな天然分子を用いた高性能バイオプラスチックの開発」（金子達雄・北陸先端科学技術大学院大学）
ここでのエキゾチックと称している分子は、風変わりな天然分子を指しており、具体的には芳香族系の化合物である。その中の一つであるポリイミドからバイオプラスチックをつくる研究は、「もし、こんな分子が天然微生物からつくれれば、おもしろいことができそうだ」とのいうことを机の上に全部書いて始めた。高耐熱ポリイミドや透明ポリイミドは、付加価値が高い。また、溶解性の高いポリイミドや、分解性の高いものもできてきている。これらポリイミドを、発酵生産物を用いてつくることを考えている。ただ、これらバイオプラスチックは、初めは高いので、高いものからつくっていき、後で値を下げていけばいい。これらは有望な材料ではあるが、余り研究実績がないので、日本から重要物質を作っていくべきである。ただ、微生物由来のものだとうまくいかないことがある。純度が非常に大事である。微生物由来の物質純度を 99%以上まで高める技術が見つかっていない。

● 「エネルギー創製・資源化に資する生体触媒工学」（天尾 豊・大阪市立大学）
太陽光を使って $CO_2$ からメタノールをつくる人工合成反応系を研究している。蟻酸脱水素酵素に着目し、NAD という酵素を使って、$CO_2$ と NADH にする。この逆の反応もできるのが蟻酸脱水素酵素の特徴である。NAD を人工光合成系で簡単に NADH に還元できるという系はない。これは両方とも安定なので非常に還元が難しい。蟻酸とホルムアルデヒドを経て $CO_2$ がメタノールに変換できる系が、初めて光エネルギーを使ってできたが、収率が低いことが課題である。海外動向は、ドイツでは、生体触媒を利用した研究コミュニティがあり、生体触媒に限らず、$CO_2$ から分子変換する触媒技術確立を目指し、$CO_2$ を高分子、燃料、化成品、医薬原料への変換を目標としている。そして、産学官で $CO_2$ の利用に関する研究コンソーシアムがある。EU では $CO_2$ を使う Carbon dioxide utilization（CDU）という強力な研究プロジェクトがある。

● 「微生物を用いたメタン－メタノール変換」（蒲池利章・東京工業大学）

メタン資化細菌（メタンモノオキシゲナーゼ（MMO））を用いてメタノールを生産する研究を行っている。メタン資化細菌を用いたメタノール生産ではメタノールによる阻害があるので、この阻害を回避し、効率改善するためにメタンモノオキシゲナーゼの酵素化学的な研究を行い、銅中心の配位環境を解明した。生体内の電子伝達系の解明を行い、NADH キノンオキシドレダクターゼが、pMMO の電子伝達系に重要な役割をしていることを明らかにした。微生物を使った反応は、触媒系と比べると安定性が低いことが課題。海外動向では、アメリカの arpa-e プロジェクトがあり、これまでに廃棄されているようなメタンをうまく扱うバイオエネルギーの研究が、大規模予算を得て進む。最近、銅と鉄を組み合わせる触媒 ZSM-5 で比較的可溶性のメタンモノオキシゲナーゼに近い反応で、過酸化水素を用いたメタン－メタノールの酸化反応の報告があるが、触媒を用いる化学的アプローチが適用困難な場合に、バイオの利用が必要となる。

● 「海洋・海底下環境における炭素・エネルギー循環と革新的 $CO_2$ 資源化・利活用技術開発」（稲垣史生・海洋研究開発機構）
世界最高深度となる海底下深部 2500 メートルの掘削を行い、2000 万年前の石炭層に炭素循環を担う微生物生態系を発見した。その微生物群集構造は、陸にいる微生物とは全く違う系統の微生物であり、水質処理工学で用いられているリアクターを使い育成させると、成長できることが判った。微生物によってメタン合成できるようなハイブリッド型の微生物生物を発見することが必要だ。これには、海洋研究開発機構の持つ「ちきゅう」、「しんかい」などを活用する考えである。海外動向は、生物電気化学が注目され、バイオによるメタン生産のメカニズムが研究されている。生物電気化学は微生物燃料電池の実用化の段階から、今、アカデミック的には物質生産の時代に移行したといえる。太陽光や空気とか、水、ミネラルのような地球普遍物質とバイオの力を使って、産業基幹物質をつくってダウンストリーム産業を活性化させる。これは 2014 年から始まった世界的な兆候だが、日本は遅れている。

● 「植物の木質形成の分子機構の解明と実用化への取り組み」（出村 拓・奈良先端科学技術大学院大学）
産業上有利なケミカルをつくるには、必要な木質バイオマスを改変することが重要になる。バイオマスを改変することは、基礎研究の観点からは、木質細胞そのものを改変していく考え方になる。そのために必要な研究は、木質あるいは木質細胞ができる仕組みをしっかり理解することで、導管がどのようにしてできるかを、死んだ細胞ではなく培養系や誘導系の生きた細胞を用いて研究している。実用植物や GM 植物を栽培する施設が不足していることが課題である。海外動向は、米国 DOE には分解微生物の研究では木質形成の研究者が融合し、有力な研究を行っている。New Breeding Techniques という言葉が盛んに使われるようになってきた。これは従来の遺伝子導入をする GM から一歩進んだ研究手法だが、ゲノム編集という考え方で、ゲノムに積極的に狙ったところに傷を与える研究である。これは日本の研究の中でも今、非常に多く行われている。
今後の方向性は、近隣の東南アジア諸国での植物エネルギー由来植物の生産に貢献で

きる研究が必要である。東南アジアで遺伝資源も含めてのバイオ資源を有効利用する研究が考えられる。日本との Win-Win の関係づくり、さらに重要なのは、東南アジアから若手の非常に優秀な研究者を日本に呼び寄せて、教育をして、帰国後に活躍できる流れを作る必要がある。

- 「バイオリファイナリー作物をデザインする」（佐塚隆志・名古屋大学）
  セルロース、ヘミセルロースあるいはリグニンを取り出して糖化して、それを基幹物質に変換し、バイオリファイナリー向けの高付加価値の作物をつくる研究を行っている。ソルガムというイネ科の作物があり、ある大きい品種と他の甘い品種からゲノム科学を利用する手法で、これを一つの品種にするデザイン研究に成功した。従来は、母親と多数の父親系統を全部掛け合わせて、良い品種を選抜する県の試験場が行う運任せの手法であった。課題は、植物研究者もマテリアルバランス、エネルギーバランスを考えることだ。海外の動向では、ゲノム育種の分野に、重要な遺伝子座を決めておき、それを組み合わせて積み上げて一つの品種にする本研究で採用した QTL ピラミディング法と、重要の有無などは考えず、とにかく全部を雑多に全部積み上げて 1 個 1 個の遺伝子のことは気にせずに全部トライするゲノミックセレクション法がある。今まで品種化が成功したのは全て QTL ピラミディング手法である。

■ワークショップ報告書 編纂メンバー■

| | |
|---|---|
| 笠木　伸英 | 副センター長／上席フェロー（～ 2015 年 7 月） |
| 倉持　隆雄 | センター長代理／上席フェロー（2015 年 8 月～） |
| 緒方　　寛 | フェロー |
| 尾山　宏次 | フェロー |
| 斎藤　広明 | フェロー（～ 2015 年 12 月） |
| 鹿園　直毅 | フェロー |
| 島津　博基 | フェロー |
| 鈴木　康史 | フェロー |
| 関根　　泰 | フェロー |
| 松田　一夫 | フェロー（2015 年 10 月～） |
| 松本麻奈美 | フェロー |

※お問い合わせ等は下記ユニットまでお願いします。

CRDS-FY2015-WR-07

俯瞰ワークショップ報告書

# エネルギー科学技術分野　最新研究開発動向（平成27年度）

平成 28 年 3 月

国立研究開発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
※ 2015 年 4 月から法人名称が変更となりました。
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
ファックス 03-5214-7385
http://crds.jst.go.jp/
© 2016　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.

ISBN 978-4-88890-484-1