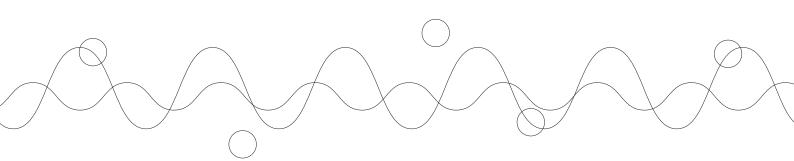
科学技術未来戦略ワークショップ報告書 高度炭素・水素循環に資する革新的反応・分離のための CxHyOz制御科学

平成29年7月31日(月), 11月29日(水) 開催



エグゼクティブサマリー

科学技術振興機構(JST)研究開発戦略センター(CRDS)では、JST の研究開発戦略を立案するとともに、今後我が国が取り組むべき重要な研究開発領域、研究課題、研究開発システム等について広く提言を行っている。この提言をまとめるに際して、重要テーマの研究開発戦略を検討する科学技術未来戦略ワークショップ(以下、WS)を開催している。本報告書「高度炭素・水素循環に資する革新的反応・分離のための CxHyOz 制御科学」は、提案すべき重要テーマとして平成 29 年度に 2 回にわたり開催した WS の結果をまとめたものである。

我が国では COP 21 の合意を受け、温室効果ガス (GHG) について、2030 年 26%削減の必達と 2050 年 80%削減を目指すことが閣議決定している。このうち 2050 年に向けた研究開発については、「エネルギー・環境イノベーション戦略 (NESTI2050)」の中で革新的生産プロセスなどの有望分野が特定され、今後の具体的な施策化を進めている状況にある。一方、欧米の状況を見ると再生可能エネルギーの余剰電力を用いた物質変換、あるいは太陽光を用いて、CO。還元反応から化学品をつくり出す研究開発が始まっている。

本 WS では、このような国内外の状況を鑑み、究極的な目標である持続可能社会のための高度炭素・水素循環を目指す上でも必要になると考えられる電気、光等を活用した革新的反応・分離技術の技術的ポテンシャルについて、各分野の有識者・専門家、計 24 名に参加してもらい、発表、議論を通じて、提案の方向性や産業界のニーズ、研究推進方法などについての意見交換を行った。以下に着目点を示す。

<本プロポーザルにおける着目点>

- ① 反応・分離技術:再生可能エネルギーとして、電気、光などを物質変換に活用した場合の効果や課題
 - ◆ 方法:電気化学(特に固体イオニクス材料を用いた電解合成)、光・電磁波を利用 した反応(光半導体触媒、光金属錯体触媒、マイクロ波化学など)、バイオインス パイアードな反応(生体酵素利用、人工酵素など)
 - ◆ 上記方法に関する新規材料(新規イオニクス材料、触媒、規則性多孔材料など)
 - ◆ 電場・電磁場等による外場効果(反応活性化など)
 - ◆ 反応場分離の活用:反応と分離の同時達成(単独の分離技術は本提案には含まず)
 - ◆ 反応に関するオペランド計測と計算化学の状況
- ② 再生可能な炭素源・水素源の利用課題: CO_2 , H_2O , バイオマス(リグニン、バイオメタン)利用などの課題
- ③ 生産物:狙いとする生産物として何か考えられるか

2回のWSにおける各発表および総合討議を通じて、提案の方向性や推進方法などのまとめを以下に示す。

- 電気化学、光反応、マイクロ波化学など、新たなエネルギー源を用いた化学反応について、大きなエネルギーが必要な吸熱反応等への利用に加え、その制御性の高さを生かした反応など、さまざまな機能や効果を活用した反応になる可能性がある。
- 電気化学においては、例えば中低温域作動のイオニクス材料が創製できれば、多段

の反応が一段にできること、電場の外場効果により表面プロトン移動の加速や反応ルートが変わることで高温高圧条件の反応が大幅に緩和できることなどが示された。また燃料電池や二次電池で開発された知見やデバイス技術の転用により小型で高効率かつ高い反応速度を持つ反応装置になる可能性があること、また反応場分離により分離操作の不要化に加え、非平衡的に反応を進ませることが可能になるなどのさまざまな機能や効果が期待できる。

- 光反応においては、光触媒と太陽光を用いたシンプルな方法で水分解による水素製造や CO₂ 還元反応などが検討されている。また光触媒の課題であったエネルギー変換効率も徐々に高くなってきている。さらに光電気化学は電気化学との親和性が高く、光・電気、熱も含めた融合的な反応を構築できる可能性を持つ。また光利用として生体酵素を活性化させる方法や光触媒などとのハイブリッドなども考えられる。
- マイクロ波を利用した反応はエネルギーを与える物質を特定できるなど、高い制御性を持った高効率な反応を創造できる可能性があり、これによる新規物質の創製も期待できる。また熱的効果以外の非熱効果を期待できる可能性もあり、今後の学理の確立が重要となる。
- 材料開発については、特に中低温作動のイオニクス材料として、格子ひずみ効果を利用した酸素イオン伝導体、プロトン伝導体ガラスなどが見いだされている。また新しいイオンとして還元力の高いヒドリドの伝導体も見いだされており、今後の展開が期待されている。またメソポーラス有機シリカのように金属錯体触媒などの分子触媒を多孔体構造の中に固定できる材料など、人工光合成や人工酵素などへ広く展開が期待できる材料の研究開発も行われている。
- 計算化学やオペランド計測の近年の進展は目覚ましく、化学反応における触媒や化 学種の状態が理解できるようになってきている。これらは学理の柱となる化学反応 の素過程を知るうえで非常に強力かつ必須の方法になっている。また今後の方向性 としてはデータ駆動型アプローチによる材料開発がある。
- 長期にわたる研究開発の推進方法としては、あるマイルストーンを決めて、技術実証的なものを間に入れ、本命の技術であっても派生技術であっても何かしら技術成果を見せることで、次の目標に向けて研究開発を継続していくことが必要になる。このようなやり方の中に長いスパンが必要な基礎研究を取り込みながらに進めることが重要になる。

今回のWSで得られた結果を踏まえて、関連した研究開発領域・その研究体制など、 国として推進すべき研究開発課題を整理し、戦略提言につなげる予定である。

目 次

エグゼクティブサマリー

1.	ワ	ークショップ開催概要	··· 1
2.	趣	旨説明	3
3.	革	新的反応・分離のための C×HyOz 制御科学に関する話題提供	8
	3.1	「固体電解質を用いた C-H-O(-N)選択反応化学の新しい展開」	
		山口 周 (東京大学)	8
(3.2	「実験と計算科学の連携」	
		吉澤 一成 (九州大学)	16
(3.3	「電気化学反応を利用した高効率・高分離システム開発	
		~オペランド解析を用いた機構解明に基づく材料・デバイス開発~」	
		内本 喜晴 (京都大学)	22
(3.4	[Model catalyst studies using surface science techniques	
		-Active sites of Cu/ZnO catalysts for methanol synthesis]	
		中村 潤児 (筑波大学)	29
(3.5	「高度炭素・水素循環に向けた中低温での電気化学的活性化」	
		石原 達己 (九州大学)	37
(3.6	「メソポーラス有機シリカを用いた革新的触媒の開発」	
		稲垣 伸二(豊田中央研究所)	44
(3.7	「生体触媒による二酸化炭素還元・資源化	
		~人工補酵素による生体触媒機能制御~」	
		天尾 豊 (大阪市立大学)	52
(3.8	「植物バイオマス社会に向けた新しいリグニン変換反応と応用展開」	
		渡辺 隆司 (京都大学)	58
(3.9	「人工光合成研究の意義と現状」	
		石谷 治(東京工業大学)	65
(3.1C		
	.	工藤昭彦(東京理科大学)・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	72
(3.11		70
,	240	森川 健志 (豊田中央研究所)····································	79
(3.12	2 「水と電気を用いた化学品合成」	07
,	2 4 0	山中 一郎 (東京工業大学)	87
Ċ	3.13		4 4 0
		河村 純一(東北大学)	112

3.14	4 遍在的なブロトンを操る技術の確立」	
	中井 浩巳(早稲田大学)	101
3.1	5 「触媒反応のオペランド計測」	
	近藤 寛(慶應義塾大学)	112
3.10	6 「マイクロ波技術の現状と展望」	
	和田 雄二 (東京工業大学)	121
4. =	1メンテータからのコメント / 話題提供	130
4.1	多湖 輝興(東京工業大学)	130
4.2	常木 英昭(日本触媒)	133
4.3		136
4.4	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	141
4.5	— · · · · · = · = · · · · · · · · · · ·	142
4.6	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	146
4.7	1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	148
4.8	鈴木 賢(旭化成)	152
5. 総	8合討議	154
6. ‡	₹とめ・·····	159
/ _ _\		100
汀球	ワークショッププログラム/ワークショップ参加者リスト	160

1. ワークショップ開催概要

【はじめに】

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

【背景】

我が国では COP21 合意を受けて、温室効果ガス(GHG)の 2030 年 26% 減の必達と 2050 年 80% 削減目標を掲げて研究開発を推進しているが、2050 年の目標は現行の技術 進化のスピードでは、到達できない。また $2020 \sim 2030$ 年あたりまでのエネルギー利用 に関する研究開発はあるものの、その先を見据えた長期的なエネルギー利用、さらには物質生産に関わる研究開発の戦略が必要な状況にある。一方、欧米では、太陽光・風力の余 剰電力やバイオマスなどの再生可能エネルギーを利用して、低炭素化に向けた高度炭素・水素循環社会を構築するための研究開発が始まっている。また、2016 年 5 月にエネルギー・環境イノベーション戦略が閣議決定されており、ここでは 2050 年に向けた有望分野が特定され、その中には革新的生産プロセス、水素等製造・貯蔵・利用、 CO_2 固定化・有効利用など革新的化学・分離プロセスの必要性が示された。

【目的】

高度炭素・水素循環とは、水素に関わるエネルギー媒体としての化学物質の取り扱い、および炭素源が必要な化学品の生産プロセスの両方について、再生可能エネルギーを用いて化学物質を循環的に利用することを意味している。これを実現するためには、 CO_2 、 H_2O 、 CH_4 、リグニン等(バイオマス)の安定的な化合物を出発点として、 H_2 、 CH_3OH 、化成品などの有用物質への変換技術が重要となる。これらの研究開発は既に個別プロジェクトとして進められているものの、高度炭素・水素循環を実現するには不十分であり、例えばボトルネックとなる熱的平衡制約を打ち破るための速度論的支配による不可逆性や高い選択性を実現する非平衡状態での化学反応・分離技術が重要と考えられる。

論点

本ワークショップにおいては、上記の革新的反応・分離技術を実現するために、以下の3つの観点より有識者からの発表、意見交換を行い、研究開発の方向性を具体化することを目的とする。

- ① CxHyOz^{注1}の化学反応の素過程におけるサイエンスを解明する上で必要なオペランド計測技術や計算科学、ならびにこれらと実験化学との協業について
- ② CxHyOz の反応の制御方法としての新しいアイデアや材料に関する研究開発につい

て(不可逆性や非平衡状態を作り出すための電気化学、光電気化学、反応場分離、 マイクロ波利用などの比較的新しい反応・分離技術の利用など)

③ その他:上記に関連した化学プロセスにおけるシステム的な観点、産業界からのニーズや要望など

注 1) CxHyOz: 炭素 (C)、水素 (H)、酸素 (O) で構成される化合物であり、原料の CO_2 、 H_2O 、 CH_4 、リグニン等 (バイオマス)、およびそれらから生産される化合物を示す。

【開催日時】

第1回目

日程: 2017 年 7 月 31 日 (月) $13:00 \sim 18:00$ 会場: JST 東京本部別館 2 階会議室 A ①

発表者8名/コメンテータ5名(総参加者数:50名)

第2回目

日時: 2017年11月29日 (水) 13:00~18:00

場所:TKP市ヶ谷カンファレンスセンター 7階カンファレンスルーム7C

発表者8名/コメンテータ3名 (総参加者数:42名)

補注:なお、第1回目は俯瞰的な位置づけも含めた内容、第2回目は1回目で不足した 内容の追加とその研究内容の絞り込みを考慮したワークショップになっている。本報告書 では1回目と2回目で、目的は同じであるが開催の位置づけが若干異なるものを一つに まとめた報告書になっていることをお断りしておく。

2 趣旨説明

2. 趣旨説明

我が国では COP 21 の合意を受け、2030 年の温室効果ガス 26%削減の必達のために、具体的な施策を進めており、2030 ~ 2030 年あたりの実現を目標としたエネルギー利用物質に関する研究開発も進められている。一方、長期目標である 2050 年の 80%削減に向けた研究開発については、平成 28 年 4 月にエネルギー・環境イノベーション戦略として有望分野が特定された段階であり、その具体化が進められている状況にある。この中でエネルギー利用や物質変換に関する領域のうち、3 領域、革新的生産プロセス(例えば膜分離、触媒技術への期待)、水素等製造・貯蔵・利用(例えば CO_2 フリー水素、次世代燃料電池に期待)、 CO_2 固定化・有効利用(例えば CO_2 分離回収技術、人工光合成、バイオマス利用に期待)は今回のテーマに関連している。また化学産業のエネルギー消費は、国内一次エネルギー供給量の大体 10%である。そのうち 3 分の 2 は原料として、残りの 3 分の 1 がエネルギー利用分であり、このエネルギー消費を下げることが一つの大きなターゲットになっている。(図 2-2)

一方、欧米では、例えばドイツなどでは再生可能エネルギーが非常に増えており、その余剰電力の一つの方策として、電気を使った物質変換技術、Power-to-Gas、最近ではPower-to-Xとして、いろいろな化学品をつくり出す研究開発が始まっている。アカデミアにおいても米国の例であるが、これに呼応して、例えばイリノイ大学で遷移金属カルコゲナイドの触媒で電力を使った還元反応の研究が進められ、雑誌 Science にも載るようになってきている。(図 2-3)

高度炭素・水素循環社会のイメージは、最終的に持続可能性のある社会を構築することである。これは 2050 年のさらに先になるとは思うが、従来の化石資源依存の流れを転換して、究極的には再生可能エネルギーを利用して炭素、水素から構成される化学物質を循環的に利用する流れに変えていくことが必要になる。最近、再エネ電力で水素をつくる動きも出てきている。またバイオマス資源を炭素源にするという考え方であれば、その賦存量も含めて、あり得る話と考えている。バイオマスを利用する場合、構造の中に酸素が多く含まれるため、それを減らしていくということが必要になる。CHO 制御科学と呼んでいる本提案は、究極的な社会を考慮しながらどのような物質変換を行うかを考えたものになる。(図 2-4)

化学反応のスキームを考えてみると、従来は、化石資源からダウンヒル反応(発熱反応)で物をつくっているのに対して、水や CO_2 などの取り出せるエネルギーがないものから何かつくっていくことが必要になる。水素、メタン、あるいは他の物に変えていく技術が将来的には求められると思う。このようなスキームを考えたときに、熱だけを使う反応では、例えば水を分解するには大きなエネルギーが必要になり、非常に高い温度が必要になる。このため、活性化エネルギーの高い反応に適した電気や光を用いた反応が研究され始めており、これらをうまく使っていくことが今後重要になってくる。(図 2-5)

従来のプログラム、エネルギー問題として SIP でのエネルギーキャリアがあり、 NEDO でも人工光合成プロジェクトで、水素製造のプロジェクトが行われている。また JST エネルギーキャリア、あるいは天然ガス資源からの反応、あるいは CO_2 利用、ホワイトバイオテクノロジー等々を行っている。 JSPS では、H28 年度に終了したが、人工光合成をテーマとして実施していた。ただ、これらの研究開発では炭素・水素循環社会を成

立させるには、不十分と言える。さらにこれらの研究開発においてもう一つの問題は、要素技術の研究開発が個別に実施されており、共通する基礎研究が横展開されていないため、問題意識として深堀の研究が出にくいと考えている。(図 2-6)

再生可能エネルギーの候補は電気、光があり、本提案の調査対象は電気化学に加え、光触媒、あるいは生体模倣、さらにはこれらに使用できる材料等も調査してきた。その他として、マイクロ波も対象としている。また電気や光をエネルギー源としてではなく、電場や電磁波などの外場による反応促進の効果が見つかっており、その外場効果による触媒活性化の可能性についても調べてきた。また、炭素源として、バイオマスや CO_2 についても調査した。なお本調査では分離のみの単独技術は過去に調査済みのため、ここでは反応にフォーカスし、酸化場と還元場が分離していることで反応と同時に分離が起きるような反応場分離による技術に注目している。例えば電解、あるいは光触媒におけるZスキームなどが該当すると考えている。(図 2-7)

図 2-8 は横軸に温度、縦軸に必要な活性化エネルギーを示している。触媒がうまく機能する温度領域は大体 100℃以上から 600℃程度である。室温程度だと選択性は大きくなるが反応速度は小さい、温度が高くなると、反応は速くなるが選択性は悪くなる。熱を利用した反応では、大きなエネルギーが必要な反応では高温条件となるため、ほとんど選択性がない温度領域で反応を進めざるを得ないものがある。一方、光、電気を利用することで、高いエネルギーレベルが必要な反応であっても、低温での反応が可能になる。さらに温度領域を見ると、電気、光を用いた反応では現状全く考慮されていない中温の温度領域もある。最終的にはこの空白の温度領域も含めて、電気、光、熱を組み合わせた反応技術についても目指したい。(図 2-8)

革新的な反応・分離技術創出の例としては、例えば、水蒸気改質やメタン改質など、高温条件が必要な現在のプロセスについて、大幅な低温化・低圧化ができないかということである。このためには、電気、光などを利用できるイオニクス材料、触媒を開発し、それにより活性化エネルギーを大幅に下げることのできる新しい素過程、反応ルートを開拓することにある。このように現状の出口を目指した個別研究に横串的な研究開発を入れたい。特に基礎的な、アカデミアが主体となる研究開発にフォーカスした提案を議論してもらいたい。(図 2-9)

本プロポーザルによる仮説とした論点を図 2-10 に示す。

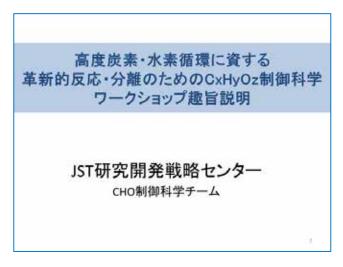
1番目は電気とか光とか低位熱、これでイオンや電子の移動を制御することで、素反応 過程を利用した何か新しい化学反応・分離技術ができるのではないかと考えている。通常 の触媒を用いた場合、電子とイオンが移動する電気化学的反応が近接位置で受動的に起き ている。電気化学的反応は電子もイオンも回路で連結しており、スイッチを切れば反応を 止めることができるような制御性の高い仕組みを使うことができないか。これは電気を利 用する一例であるが、そういうことを考えている。(図 2-11)

2番目は、研究開発において産学官の協力が必要になる中で、アカデミアの役割は特にサイエンスベースの研究とか新規材料の開発である。例えば、反応機構、特に先の外場効果が期待できることから、反応の詳細な素過程などの理解が重要になり、そのためには基礎となる学理をきちんと確立する必要がある。これを実現するためには最近、進展の著しい計算化学、オペランド計測が非常に重要な役割になる。研究開発では基礎的な理学と実学的な工学があるが、現状は必ずしも直接にはつながっていない。これをオペランド計測

と計算化学により理学的な知見を工学的に落とし込むことができるとのではないかということである。(図 2-12) 一例として、アンモニアの合成を理論科学とオペランド計測により、実際の触媒調整も含めて回すことができるような仕組みづくりが必要ではないか。また新規の材料開発においても同様である。(図 2-13)

関連分野の論文の動向を図 2-14 に示す。これは Scopus により 2014-2017 年で、電極 触媒と光触媒、水素製造、固体イオニクスの分野を単純に数で調べた。数の上では中国が 断トツであるが、ここでは米国との比較という観点で比較してみた。その結果としては、固体イオニクスは日本が強みを持っている分野と言える。光触媒は、本多一藤嶋効果が最 初ということで日本のお家芸とも言える分野ではあるが、米国がかなり伸長してきている。 ただ被引用論文では日本は依然多いので、強い分野とは言える。電極触媒は、日本があまり強くない分野である。本提案ではこれらの分野を結集して、進めていくことが重要と考えている。

最後の図はイメージであるが、現在の熱を大量に使うプラントをスマートに、余り熱を 使わずにできるような仕組みづくりができればと考えている。(図 2-15)



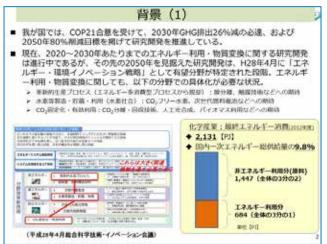


図 2-1

図 2-2

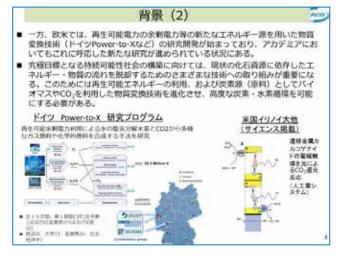


図 2-3

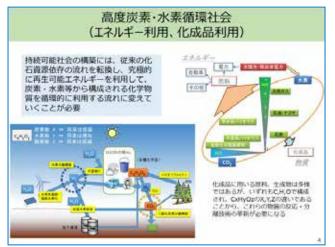


図 2-4

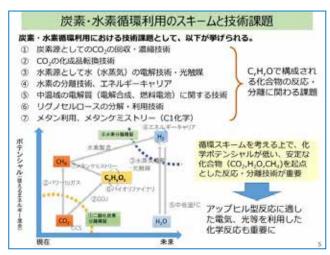


図 2-6

化学反応の温度領域イメージ

空白領域

熱を利用

した反応

验媒概能発現域

速度と裏板性の画立

温度

電気

を利用した

反応

MILTOS

高

選択性:小

(勢力学支配)

反応速度:大

1000°C

大

光を利 用した

反応

人工光台成

電気を

利用した反応

室温

熱:高温 電気:高電の

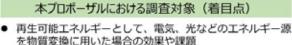
活性化エネルギー

選択性:大

(速度論支配)

反応速度:小

図 2-5



- 電気化学、特に固体イオニクス材料を用いた電解合成
- 光触媒:光半導体触媒、光金属錯体触媒、表面プラズモン共鳴
- 生物模倣:光合成の生体触媒とのハイブリッドや人工酵素など
- 上記に関する新規材料
- その他:マイクロ波利用、外場効果
- 化成品の炭素源としてのバイオマス(特にリグニン)やCO₂ 利用について
- 本調査では反応場分離のように酸化場と選え 場が分離されることで化学反応時に分離が同 時に達成できるものなどに着目
- 分離のみの単独技術ついては、戦略プロボー ザル「分離工学イノベーション」(FY2015-SP-04/2016年3月発行)を提案済み



図 2-7 図 2-8

革新的な化学反応・分離技術の創出

- 例えば高温・高圧条件が必要な反応(水蒸気改質などの吸 熱反応やメタン改質など)について、熱以外の電気・光な どを積極的に利用し、それに適した材料・触媒等を開発
- →新たな素反応過程を取り込むことで、大幅な低温・低圧を 可能とする新しい反応ルートを開拓
- →これにより反応速度と選択性を両立できる革新的化学反応 ・分離技術の実現する _____

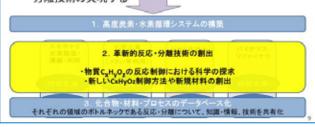
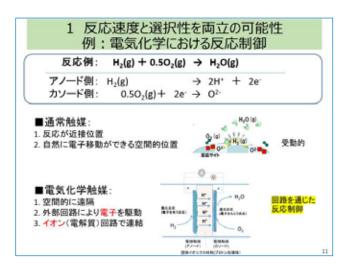


図 2-9

本プロポーザルにおける仮説

- 電気、光(電磁波)、低位熱などを利用し、イオンや電子の 移動を制御することで、新しい素反応過程を利用した反応 ルートが可能になり、反応速度と選択性を両立できる革新 的化学反応・分離技術が可能になるのではないか
- 上記実現のためには、産官学の協力が必要であり、その中でアカデミアの役割として特にサイエンスベースの研究や新規材料の研究開発の推進が必要ではないか
- ① 基礎となる学理:化学反応を制御するためには、電子とイオンが移動することで起こる酸化還元反応機構の詳細を明らかにすることが重要。そのためには計算化学およびオペランド計測との協業が必要
- ② 有用材料の研究開発:電気化学や光化学などを効果的に用いるためのイオニクス材料、電極材料、光触媒など、要の技術となる新規材料の研究開発

図 2-10



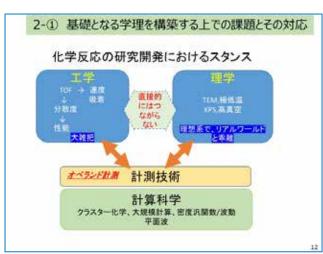


図 2-11

図 2-12

関連分野の論文動向

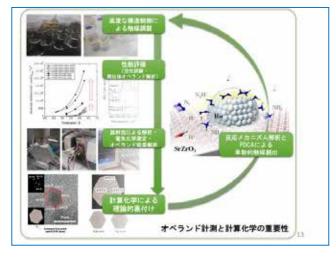




図 2-13

図 2-14

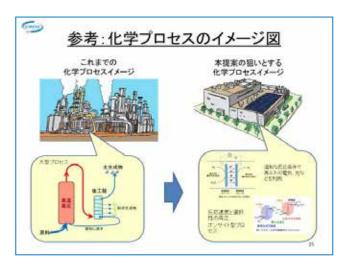


図 2-15

3. 未来エネルギーネットワークと需要科学に関する話題提供

3.1 「固体電解質を用いた C-H-O(-N)選択反応化学の新しい展開」 山口 周 東京大学大学院工学系研究科 マテリアル工学専攻 教授

固体の中でイオンが動く固体電解質の材料を使ってどんなことができるか、あるいはどんなことをしたいのかという話をする。我々のモチベーションは、担持触媒で何が起こっているか、それとイオンの動きがどう関係しているのかが、ということがポイントである(図 3.1-1)。例えば酸化亜鉛の上に銅を担持している触媒を考えたときに、熱化学的な反応が必ずしも同じサイトで起きるとは限らない。例えば、生成したプロトンのスピルオーバーとか、さまざまなイオンの移動が絡んだ反応が起こっていると考えるのが妥当である。これは電解質として作用する物質と電極が構成された局所的な電池構成され、何らかの電子リークによってレドックス反応のペアが働くことによって実質的な熱化学反応が進んでいると考えるのが妥当である。例えば、水素の酸化電極と HC 種の還元種、還元に対する活性を持つ物質を組み合わせて、電気化学的にプロトンを反応させることができると、選択的に CO_2 をメタノールやさらに水素化が進んだ HC に変換できる(図 3.1-2)。このように電解質、電極、ならびに電子伝導体などの複数の層を組み合わせてはじめて機能する触媒になる。また電解質としては、バルクや薄膜などの膜を介したものだけでなく、酸化物表面なども電解質としての機能、すなわちイオン伝導を担うことが最近の研究から判ってきている。

ここのアノード反応とカソード反応の素過程の速度は異なるが、両者の反応による電流 が等しくなる混成電位で反応が進むことになる。したがって、この電位をあるいは電気化 学的ポテンシャルを制御することによって、もともと熱化学的には低い反応速度を高い混 成電位を印加することにより加速することができる。このように熱化学反応も固体電気化 学的な立場からすると、イオンと電子の流れがカップルしたような反応であると考えるの が妥当である。ここをベーシックサイエンスに基づいて開拓していくことが、表面化学あ るいは表面のイオン移動を使った、新しい機能開発によるプロセス開発になると思ってい る。このような局所的な電気化学反応は、担持触媒の電子移動ができる空間において反応 が連結して起こる。電気化学的触媒の場合には、空間的にある程度離れた場所において、 外部回路によって電子とイオン移動を制御して反応を連結することである。これにより メンブレン型の電気化学触媒を構成することによって優先的に CO。を選択的に還元して、 メタノールまで持っていくことができると考えている。ただ、この電気化学リアクターは 利点だけでなく欠点もあり、高品質の電気エネルギーを消費するだけの価値のある高選択 性や、化学エネルギーの一部を電気エネルギーに代替するにふさわしい高品質あるいは他 では実現できない反応を実現できるかが問題である。もちろん、高い選択肢をどうして出 すかとか、遅い反応を本当に加速できるかといったことに加えて、電気化学的に非常に異 常な活性を達成する NEMCA 現象や光電気化学との連結などが課題になる(図 3.1-3)。

こういうことは昔から多くのトライアルがある。これは NO の酸化反応の性能を見た ものである(図 3.1-4)。アノード、カソードとイオン伝導体を混合したコンポジット物質 を用いると触媒機能の活性が高まることが知られている。これを利用した混成電位型のセ ンサーも数多く開発されている。

こういう表面のイオン移動、特にプロトンなどの移動を使った電気化学リアクターを考える場合、重要なのは高い反応選択性である。例えば CO_2 をプロトン高い選択性で還元する場合は、酸化物表面に CO_2 を表面炭酸基として強く吸着させ、そこに選択的にプロトンを供給して表面ギ酸基やメトキシ基に転換することが必要になる。炭酸ガスを表面に強く吸着するには、表面の塩基点の塩基性が高い必要があり、これによって安定化する。このため表面の酸塩基は、レドックスと同様に反応を支配する重要なキーファクタである。

この例としてジルコニア系酸化物表面の吸着体の反応を観察すると、表面の強い塩基性のために簡単に表面でギ酸基が生成するが、その先へ還元できない。また、加水分解反応が進行してギ酸として脱離できないのは、表面の酸塩基反応のためであり、酸塩基の制御がうまくいってないためである(図 3.1-5)。

pH、ある水素分圧、酸素分圧のもとでの CHO 系の安定状態図を示す(図 3.1-6)。これはカーボン、 CO_2 、メタン、メタノール、ギ酸だけを想定して、これらがどういう条件で安定になるかを示している。例えばイオンが伝導する電解質として、プロトン、ヒドリド、OH、酸化物イオンで分極すると、原則的には、例えばヒドリドやプロトン伝導体で分極すると、Nernst 式に従ってこれらのイオンの中性成分である水素の化学ポテンシャルのみを操作することになる。例えば、ヒドリドとプロトン伝導体の場合には、それぞれ

$$E_{
m app} = -rac{RT}{2F} {
m ln} \left(rac{P_{
m H_2}^{
m II}}{P_{
m H_2}^{
m I}}
ight)$$
 、 および、 $E_{
m app} = rac{RT}{2F} {
m ln} \left(rac{P_{
m H_2}^{
m II}}{P_{
m H_2}^{
m I}}
ight)$

となる。一方、酸化物イオン伝導体を使うと酸素の化学ポテンシャルを操作することになり、

$$E_{\rm app} = \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{P_{O_2}^{\rm II}}{P_{O_2}^{\rm I}} \right)$$

となり、OHイオン伝導体だと次のようになる。

$$E_{\text{app}} = \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_{\text{H}_2}^{\text{II}}}{P_{\text{H}_2}^{\text{I}}} \right) + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_{\text{O}_2}^{\text{II}}}{P_{\text{O}_2}^{\text{I}}} \right)$$

イオン伝導体の種類によって化学反応を操作する範囲とその方向が変わるため、それによってユニークな反応を実現できる可能性がある。

表面でプロトンが動くことは、最近では常識になっている(図 3.1-7)。特に、ナノ粒子では多くの水が吸着・水和して、この水和層を介してプロトンが伝導する。これは高温では酸化物イオン伝導体であることが知られている YSZ の電気伝導率を測定したものであるが、低温でのアレニウスプロットはこの直線的関係から偏倚して、逆アレニウス型の挙動を示し低温で高いプロトン活性があらわれる。これはほとんど全ての酸化物のナノ粒子の表面で同じような機構により実現することが判ってきた。YSZ、ポーラスシリカ、ナノチタニアはすべて低温で高いプロトン活性を示すことが知られている。

こういうものを使うと、水和表面の幅広い表面酸塩基性でプロトン伝導が起こる。このプロトン移動を利用した電解質として使う。あるいはバルク電子伝導を示すチタニアに水和表面プロトン伝導を加えると混合導電体として機能し、電子とプロトンの織りなすさまざまな活性を実現することができる。加えてアナターゼ型チタニアのような光活性の酸化物も同時に使うと表面のプロトンを利用した光活性とそれを利用する触媒反応が起こると

考えられる。この表面プロトン伝導を利用する場合、反応の次元制御がより重要になり、 気相、電解質、電極の3層界面だけで反応を起こすのではなく、混合導電体の表面全体で 反応が起こるような新しい反応の次元制御を実現できる触媒活性有する新物質の開発が必 要になっている。

図 3.1-8 は酸化物の表面でプロトン移動を第一原理分子動力学法で観察した様子である。これはルイス酸点であるジルコニア上に塩基として吸着した水が、ブレンステッド酸点となってプロトンを放出し、プロトンを放出した OH との間でプロトンのやりとりにより移動することを示している。これと並行して表面に水素結合で近づいてきた水とのプロトン授受で、プロトン移動が起こる。これが表面 pH の高い状態から低い状態まで、ほぼ同じように起こっている。

図 3.1-9 (導伝率と温度の関係) に表面プロトン伝導を示す。またメンブレン型にする場合には、バルクのプロトン伝導性も高いものを酸素物系で探索している。高いプロトン伝導性を示すスズのリン酸塩は表面のリン酸塩の伝導なので固体とは言えない。また最近、バルクではアルカリイオンをプロトンにイオン交換したガラスや人工的に格子を形成したMOFの中でさまざまなイオンが動くことがわかってきている。今のところ、プロトンや酸化物イオンなど、今まで知られているようなものしかトライがされていないが、後述のように、これからは多様なイオン、特に大きくて分極しやすく移動度が大きなヒドリドが移動する物質系も見つかっており、これらの利用に向けて世界中で競争が起きている。ここ・3年でヒドリドを使った新しい電気化学反応が報告されるものと予想している。

最近ノルウェーのグループはプロトン伝導体を利用したメンブレン型の電気化学触媒は大変衝撃的な結果を報告している。それはプロトン伝導体を使ってメタンから直接、芳香族を高温で合成した結果で、雑誌 Science に掲載されている(図 3.1-10)。これは巧妙なやり方で実現したものであり、メタンから脱水素を電解で行うために比較的高温で働く酸化物形プロトン電解質を使うが、この電解質はわずかに酸素のイオンが動くものであり、プロトンを引き抜きつつ、酸素加えている。脱水素反応で問題なのは炭素析出(コーキング)であるが、導入された活性な酸素がカーボンと反応してコーキングによる失活を防ぐことが出来るため反応がスムーズに進むことがわかってきた。巧妙であるとともに非常に驚く素晴らしい結果だと思う。

ヒドリド伝導体に関する研究は 2000 年代から続けられてきており、 BaH^2 など、複雑な酸水素化物で H が動くことがわかり始めている(図 3.1-11,12)。ヒドリド伝導体の導電率は、まだそれほど高くはないが、持っているポテンシャル(可能性)は非常に高いと思う。ヒドリドは、非常に強い還元性を持っており、いろいろなものを還元できる魅力的なイオンと言える。このヒドリドの強い還元力を生かすかということでは、一つは酸素の還元、もう一つは、窒素の還元が考えられている。窒素は強固な三重結合を持ち、反結合の軌道エネルギーが高いため、電子をなかなか移動させること(還元)できない(図 3.1-13)。アンモニアの合成は、この窒素の開裂反応をどうやって実現して窒素を還元するかというところにかかっている。三重結合さえ切ってしまえば、簡単にアンモニアができることは、NOx にプロトンを与えるだけで容易に高い収率でアンモニアが発生している報告からも既に判っている。ヒドリドを使って三重結合を切ることが出来るのではないか、そうなるとアンモニア合成反応の実現が期待できる。ヒドリドを使ったアンモニア合成としては、ヒドリドや非常に低いワークファンクションを使ったものや Ca アミドを利用するものが

トライされている。具体的には東工大・細野先生のグループによる C12A7 やカルシウム のアミドを使ったような結果が報告されているが、先に述べたようにイオン移動を用いた 選択性やユニークな反応パスを実現できると大変面白い (図 3.1-14)。

もう一つの可能性としては、水素のかわりにリチウムを使う可能性がある。例えば、リチウムのような非常に酸化しやすい物質を使うと、逆に窒素を還元し、アミドやイミドを使ってできる。リチウムイオン伝導体を使い、電気化学的分極をすることにより実現できるのではないか期待して研究を進めている。ヒドリドや窒化物イオン伝導体の生み出す異なる化学ポテンシャル勾配を利用して、成分の化学ポテンシャルの電気化学的操作と次元設計がうまく出来ると新しい分野が開けると期待している。先ほど言及した MOF に注目しているのは、さまざまなアミドのイオンや、アンモニウムイオンなどのコンプレックスイオンを流すことが可能であるという可能性を秘めており、電気化学的駆動力を用いることにより「分子ふるい」を越える新しい反応パスができれば、新しい反応化学が始まるものと期待している(図 3.1-15)。

最後に、最近我々のところで発見したおもしろい現象を話す。非磁性と反強磁性の二種類のNiOの上で酸素ガスの解離吸着反応について第一原理MD計算を行った。常磁性のNiOでは酸素空孔と反応して自発的に(自然に)解離して酸化物イオンへと還元される。ところが、反強磁性の表面で解離過程にエネルギーの山ができて反応が進まなくなる。要するに、酸素還元にスピン選択性が関係していることがわかる。実際、昔にNiO状の酸素ガス吸着を研究した人たちが、ネール点の上下でその異常点を見つけており、反強磁性の表面では非解離の吸着が、非磁性では解離吸着が起こるとしている。これをうまく使うと三重項酸素と一重項酸素を自在に作り分けることが可能性ではないかと考えている。一重項酸素は非常に活性であり、0.6~0.7eVぐらい三重項酸素よりエネルギーが高いと言われている。この非常に活性な酸素を使って、さまざまな部分酸化や、その他の反応利用できる可能性がある。今までは、スピンを使うことは、高温反応では全然考えなかったが、化学反応の低温化が進むと、ネール点やキューリー点が反応温度範囲に入ってくるので、新しい「スピン酸素ケミストリー」という大陸があるのではないかと思っている。

いろいろな可能性を話したが、イオンの動きを、あるいはイオンと電子の動きを使って、新しい反応活性の表面をつくるという新しいメカニズムを基礎から組み上げている必要があると思う(図 3.1-16)。その可能性は高く、インパクトが大きい。

【質疑応答】

Q:電気化学触媒は、混成電位をつくることで、反応のドライビングフォースの自由エネルギーを活性化エネルギーに転換していくことにならないか。

A: そうではなく、山が高いところに電気化学的に駆動力を加えて傾きを変えるわけで、 反応の起こりやすさを変える。そのときに、山の高さが対称でなければ上がったり下 がったりする。それは電気化学での対称性のパラメータで決まり、フォワードリアク ションとバックワードリアクションの起こりやすさで変わってくる。もう一段、ブレ イクダウンして、フォワードリアクションとバックワードリアクションが何なのかと。 それが何によって立証されているのかというのを調べると、その議論が出てくると思 う。

- Q:腐食が容易に起こるのは、反応の自由エネルギーを、過電圧として引っ張っているではないか。過電圧の中身は活性化によるか。
- A:分極したらどっちの向きへ行くかというお話をしましたけれども、あれにオーバーポテンシャルに平衡の達成のしやすさを掛けると曲がってくる。例えばある方向、例えば水素に関する平衡は速いが、酸素に対しては遅いとか、あるいは、いろんな素過程の中でこの反応は速いけれども、この反応が遅いということをやりますと、電圧をかけたときにその電圧のかかり方が変わっていく。このため、遅いところが一番加速されるはずである。

ただ、一番問題なのは、水素発生の過電圧が非常に小さいので、水素発生とは必ず競合になる。このため、触媒的な電極をどう設計するかで、選択的なメタノール合成に行くのか水素発生で終わるのかというのは、決まると思う。

- Q:最近の「アンゲヴァンテ」に、 CO_2 から水素化により非常に高選択率でエタノールが低い温度でできることが載ったが、それは電気化学触媒だと思う。メタノールのフリーエナジーに比べると、エタノールのほうが水素をたくさん使うので、ポテンシャルギャップが非常に大きい。 CO_2 の電気化学反応は、メタノールできないで、エタノールできる。
- A:電気化学反応と思う。昔から、電気化学的に反応を起こさせると、メタノールよりも エタノールができやすいという議論はある。

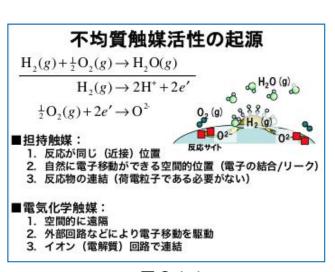
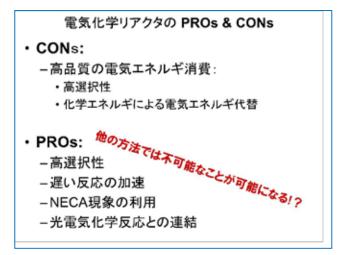


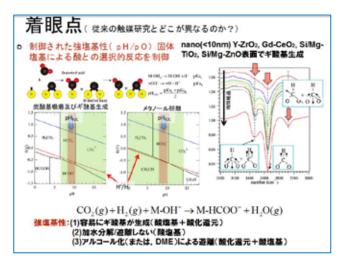
図 3.1-2

図3.1-1



混成電位を利用したデバイス (2) 電気化学触媒 Ionic Conductor | Au (Metal / Alloys) Oxide (NO Absorption) (Q2-) (Electronic / Mixed Conductor) Oxide Metal gas flow 300cc/min NO + 1/2O2 = NO o Hybrid □ Au Δ NCCO ▼ CeO₂ ġ Vol% Oxide ic (Mixed) Temperature /K

図 3.1-3 図 3.1-4



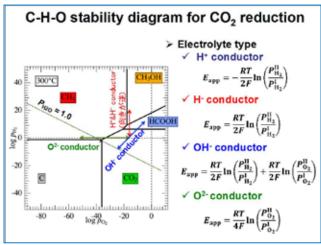
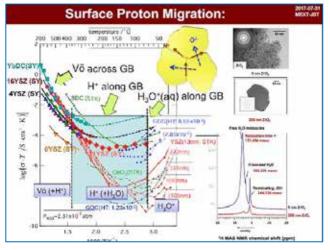


図 3.1-5 図 3.1-6



立方晶ZrO₂ (110)面上のプロトンホッピング輸送[1]

Zr-OH₂及びZr-OH-側の直接的
カフロトンホッピング
機構によるプロトンホッピング **酸的なZr-OH**₂から塩基的なZr-OHへの直接的またはH₂Oを介した
ホッピング輸送

[1] R. Sato et al. J. Phys. Chem. C. 119 (2016) 20925.

図 3.1-7

図 3.1-8

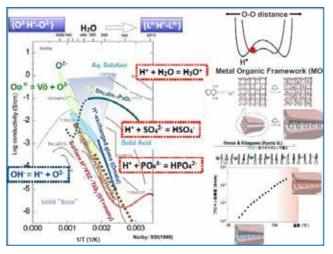


図 3.1-9

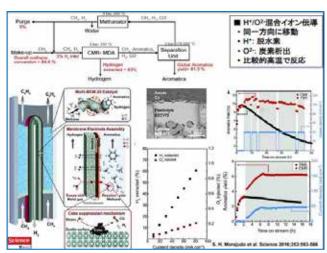


図 3.1-10

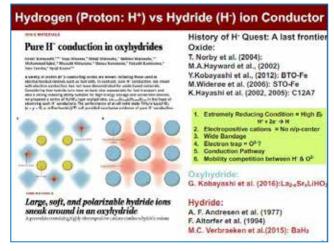


図 3.1-11

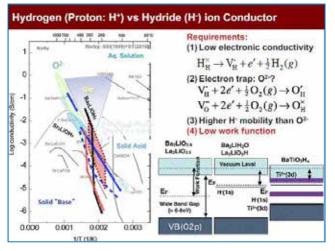
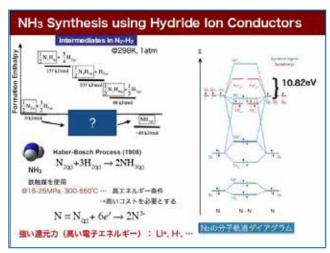


図 3.1-12



NH₃ Synthesis using Hydride Ion Conductors

図 3.1-13

図 3.1-14

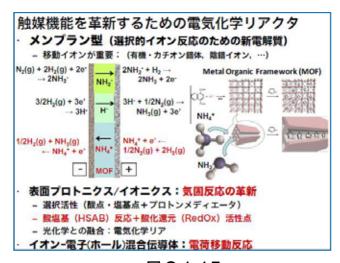


図 3.1-15

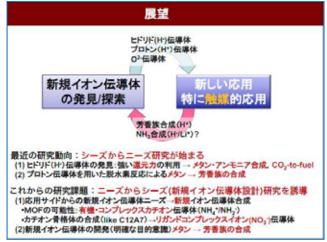


図 3.1-16

3.2 「実験と計算科学の連携」

吉澤 一成 九州大学 先導物質化学研究所 教授

CREST 天然ガス利用における事例をもとに実験と計算科学の連携の可能性について、話をする。

計算量子化学の系譜はシュレーディンガーから始まって、Pauling、Mulliken、私の恩師である福井謙一先生、研究員時代の指導者である Roald Hoffmann 先生と続き、最近では、複雑系の量子科学の方法が開発され、遷移金属とか大規模系なども計算できる(図3.2-2)。

計算プログラム手法の現状として、高精度計算で主に使われているのは、密度汎関数法 (DFT 法) である。これは比較的計算が軽く、系の大きさの 4 乗に比例するので、2 倍の大きさの場合、16 倍となる。一方高い精度のものは 7 乗に比例するので、2 倍の大きさの系は 128 倍の計算を強いられる。このため現実的な計算では、DFT の独断場である。それに対して、大きい系では、中心に DFT を用いて、その周辺には MM やフラグメント MO などを用いる方法がある(図 3.2-3)。また表面反応を扱うために周期的境界条件を足した密度汎関数法は最近、発達している。主にスラブモデル、何層かのスラブをつくり、その上で何か分子を置いて反応させる方法が用いられる(図 3.2-4)。

私の研究室の計算機環境は約250台のコンピュータがある。高精度計算もできるが、 触媒反応ではDFT法で市販のGaussianを主に使っている。大学で開発したプログラム の場合、その先生が退官すると継続されなくなるので、市販プログラムは非常に強い(図 3.2-5)。

現状の計算科学において、反応化学の問題は、予測が複雑で難しいが、実験研究との連携、実験を先導するような理論研究の芽生えがあることを話ししたい(図 3.2-6)。

現在の CREST のテーマとして、メタン酸化触媒の開発、その他には電子移動の理論も行っている。アンモニア合成触媒の理論設計や接着の分子論も行っている。接着現象は古典的であるが、わかっていない。これを量子力学に基づいて、接着現象の学理を追求する研究を行っている(図 3.2-7)。

理論先導型の研究事例を挙げる。単一分子の中で電子がどのように流れるかという問題を、ヒュッケルレベルのフロンティア軌道に近い方法を使うことで、このルートが一番流れるということがわかる。それを検証するために、東大・菅原先生にチオールの合成、阪大・川合先生に測定してもらうことで、理論を検証した事例がある(図 3.2-8)。

アンモニア合成触媒では、東大・西林グループと連携して、研究を進めており、我々の計算の結果も入ったデータが出ている(図 3.2-9)。これは、CRESTの革新的触媒のプロジェクトであるが、メタンを化成品原料やエネルギーへ変換する C1 化学を実現する触媒の創製、低級アルカンを化成品原料やエネルギーへ高効率に変換する触媒の創製、また、物質創生、計測、解析、理論計算によって触媒反応の指導原理の確立というテーマである(図 3.2-10)。

我々の提案は、メタンをメタノールにする触媒を、生体系、表面・酸化物、あるいは金属を含んだゼオライトを使って、当該領域の CREST・さきがけに参画する実験グループと連携して進めていくものである。我々は理論研究コアとして、このような領域に参画す

る先生と共同研究するハブ型連携研究を提案している。(図 3.2-11)

図 3.2-12 はメタンを始めとするアルカンの C-H 結合の解離エネルギーと HOMO-LU-MO ギャップをあらわしているが、メタンは、104 kcal/mol の強い C-H 結合を持っているが、それに対して 1 級、2 級、3 級になるにしたがって、結合エネルギーが落ちていく。ベンゼン環の隣の炭素につくベンジル水素では、80 kcal に落ちる。同じ C-H 結合でも全然違うことを、理解しなければいけない。(図 3.2-12)

これを遷移状態理論により反応速度が予測できる。同じような反応を、水素引き抜きの遷移状態として反応 1 と反応 2 の反応速度が違いを示したものである。遷移状態の高さは、1 kcal/mol 違うだけでも、反応速度は 0.1 ぐらいに落ちる。これは指数関数的なので、3 kcal/mol も違えば、0.006 になる。3 kcal/mol 違えば、エナンチオ選択性という非常にいい触媒ができる。3 kcal/mol ぐらいで良く、5 kcal/mol の違いがあれば反応は全く進まないと考えていい。(図 3.2-13)

実際に東大の佃先生による金ナノクラスター系を DFT で検証した。シクロヘキサンの水酸化反応の C-H 結解離の活性化エネルギーが 12 kcal/mol で、それに対して、プロパンの 2 級の位置では 13.4 に上がる。エタンで 17.4。これは 5 kcal も違うので、絶対起こらない。 さらにメタンでは、24.8 kcal/mol で、この触媒ではメタンは水酸化できないことになる。

水酸化できる系では、主に鉄とかニッケル、銅が活性中心にあるものが有望であり、エタンからメタノールに行く過程では、スピン制御が起こっている。高スピン、低スピンでこの遷移状態が起きる過程で入れ替わることが起こって、反応が進むことがわかっている。(図 3.2-14.15)

メタン・メタノール変換として、単核サイト、または、生体内では鉄二核あるいは銅二核のメタモノシゲナーゼをゼオライトに入れることで、どのような反応過程を示すかという計算を行っている。(図 3.2-16)

新しい方法として、インフォマティクスが注目され、いろいろなプロジェクトが立ち上がっている。人工知能を使えば、人間よりもすぐれた予測能力で何か設計できるのではという期待が持たれているが、触媒反応のような化学反応については、非常に厳しいと思う。材料に比べると複雑である。我々がトライしているのが、メタンからいろいろなものに変換する過程である。C-H 結合を切っていく過程をシミュレーションして、いろんな金属や合金でそういうことを行い、このインフォマティクスの解析をする。(図 3.2-17)

ロジウムの系では、メタンから水素を1個、2個、3個と抜いていくと、ダウンヒル反応で酸化し、反応が進み過ぎてしまう。それに対して、アップヒル反応になれば、反応は望ましい段階で止まると考えて、行っている。先ほどのインフォマティクス的な方法を使うと、そのような設計ができるのではないかと考えている。(図 3.2-18,19)

図 3.2-20 は、新学術で我々が行っている実験の先生との連携研究の紹介である。

【質疑応答】

Q: 遷移状態は電子ボルトでは50、100 m eV 程度であり、このエネルギーを選択的に 注入することで反応を起こすことができる。例えば電気化学的にプロトンだと、電圧 がかけられる可能性があると思うが、水素のかわりにプロトンと電子と考えたときに、 それでモデュレートできるような反応は、結構たくさんあるのか。

A: 水素原子の代わりにプロトンと電子が化学反応に個別に関わるような反応は酵素系で 多くの実例がある。人工的な触媒系でもその可能性について、今後考えてみたい。



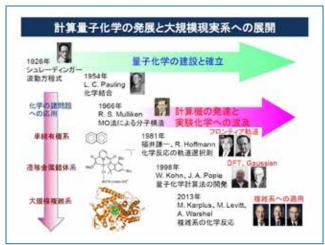
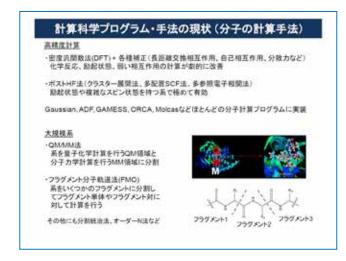


図 3.2-1

図 3.2-2



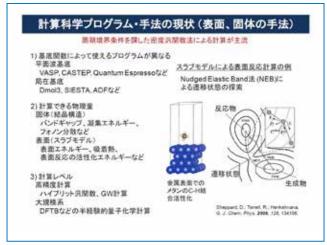


図 3.2-3 図 3.2-4



計算科学(化学)への期待

- 理論と実験の連携研究(自分の経験):
- ✓ Ziegler-Natta触媒によるポリアセチレンの合成
 ✓ 鉄鋼会社(日本鋼管)での応用研究
- ▼ 拡張ヒュッケル法によるメタンモノオキシゲナーゼ活性部位のクラスターモデルの計算(定性的、軌道相互作用)
- ✓ 密度汎関数理論(DFT)による触媒活性部位のクラスターモデルの計算(化学的精度、構造・エネルギーの信頼性)
- ✓ 量子力学と分子力学を組み合わせたQM/MM法による1万原子を超える大規模系の全原子計算(計算ミューテーションの)
- ✔ 錯体や触媒反応で実験研究者と幅広い連携研究

計算科学の現状:

- 化学的問題の予測の困難さ
- 実験研究との連携不足
- 実験を先導する理論研究



図 3.2-5

図 3.2-6

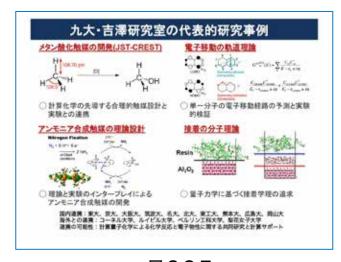


図 3.2-7

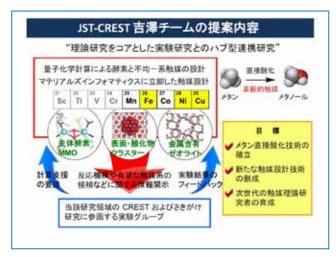
図 3.2-8

著作権の関係上、このスライドは削除しました。



図 3.2-9

図 3.2-10



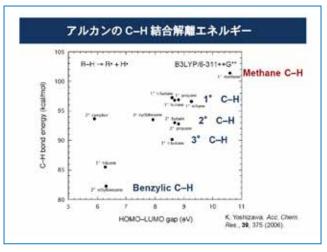
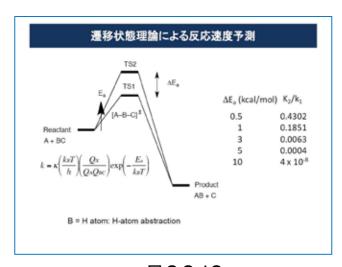


図 3.2-11

図 3.2-12



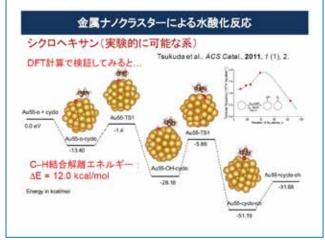
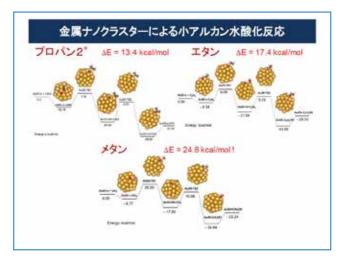


図 3.2-13

図 3.2-14



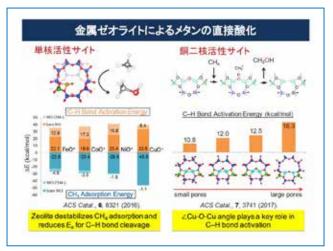
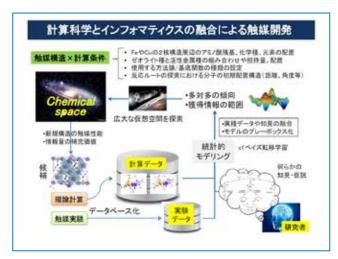


図 3.2-15

図 3.2-16



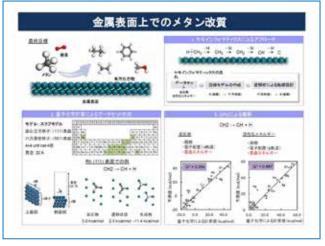


図 3.2-17

図 3.2-18





図 3.2-19

図 3.2-20

3.3「電気化学反応を利用した高効率・高分離システム開発 ~オペランド解析を 用いた機構解明に基づく材料・デバイス開発~ |

内本 喜晴 京都大学大学院 人間・環境学研究科 教授

高度炭素・水素循環に関して、主に電気化学デバイスを使って、システムをどのように 構築するかという観点で話をする。

当然、酸化還元反応をいかに制御するかということであるが、その意味では、反応場を分離した電気化学システムが非常に有用である。水電解や燃料電池反応などのデバイスも、電気化学デバイスが多い。そのための材料開発の方法論として、オペランドでどのような反応が起こっているかを解析しながら、材料設計指針を出して、最終的なデバイスシステムにもっていくことが重要である。

電気化学反応の階層性の話、特に反応場をどういうふうに考えるか。デバイスなので、 最終的なシステムまで考えたときに、どのようなことを考えなければいけないのかという 観点である。材料に関しては、考えている方向性を述べると同時に、解析に関する今後の 方向性を話す。(図 3.3-2)

図 3.3-3 は漫画的であるが、左側が不均一系の触媒であり、局部電池機構で反応が起こっており、混成電位のもとで酸化反応と還元反応が起こる。それを電気化学反応にしたときには、イオン導電体である電解質を介して、アノードで進行する酸化反応とカソードでの還元反応を、完全に位置的に分離することを行っている。電気化学反応の利点は、電子のエネルギー、つまり、電極の電位、電極のフェルミ準位を制御することで、反応の選択性や反応の速さを任意にコントロールできる。電子的なエネルギーを付与することができるわけで、その値は、熱的に加えるエネルギーよりも遙かに大きい。さらに、これに光を当てることによって、光のエネルギーも使うことができる。さまざまな外場を使うことで、新しいシステムができることがメリットである。

もう一つは、反応が分離しているので、例えば水素だけ取り出すとか、酸素だけ取り出すとか、生成物の分離が非常に容易というメリットがある。電子のエネルギーは、1ボルトで1万℃なので、電子のエネルギーは非常に大事である。

このような電気化学反応であるが、反応は電極と電解質の界面でナノメーターオーダーの空間電荷層と呼ばれるところで起こっている。これはバルクの構造とか電子構造とは全く異なった状態の反応場である。これが特殊な場に置かれるので、電極材料自体も、欠陥の生成等が起こって、別の非平衡状態になっている。(図 3.3-4) 水電解で考えると、核発生の反応が起こって水素が発生する。そうすると、その核発生反応をどう考えるのか。例えば水素のバブルが結合して水素ガスになるが、そのときには反応の電流の遮断等を行うので、そのようなマクロなことも考えなければならない。大きな電解槽だとの反応分布も、当然考えなければいけない。

反応機構をきちっと理解しながら材料開発を行う。つまり、材料を試作して、そのときのオペランド解析によって、どのような反応が起こっているのかの計測と理論計算を合わせることで、機構解明を行い、新しい材料デバイスをつくることが効率的な方法である。今までは、材料をつくり、デバイスにして、性能を評価し、さらに要素におけるどの部分がどうなっているかということを明らかにするために解体して、不具合結果を把握して、デバイス改良を繰り返してきた。これは面倒であり、学理に基づくオペランド計測が大事

になる。(図 3.3-5)

一例であるが、図 3.3-6 は電極/電解質界面のモデル図である。電極、電解質があり、電極のフェルミ準位、これが電位であるが、ここの電位は任意に変えることができる。電解質の内部電位があり、ここにポテンシャルのギャップが存在する。これはメリットでもあり、電気化学反応は、この電位を界面にかけることによって、界面だけに反応の駆動力を与えることができる。この意味では、非常にメリットのある電位効果であるが、これが存在することによって、電解質側では電気二重層と呼ばれる領域ができ、電極側に空間電荷層と呼ばれる領域ができ、バルクとは異なった電子構造になっているはずであるが、余りよくわかっていない。

これが反応の活性、あるいは劣化に大きな影響を及ぼすということがわかってきている。図 3.3 は蓄電池の研究の例であるが、例えば界面研究をやろうとすると、電気化学デバイスは、電極と電解質の二次元界面での反応なので、それを擬三次元化するために、ナノ粒子などの粒子を使っているが、これだと界面の現象がわからない。それでアトミックフラットの薄膜の電極をつくり、この電極電解質の界面の挙動をモニターすることによって、界面の電子構造、局所構造が理解できることをやってきている。例えば、理想的な界面をつくり、オペランド計測として放射光や中性子を使うことになる。これは Spring-8 を使った放射光の測定例であるが、入射 X 線を全反射臨界角よりも小さい入射角で入れると、全反射現象が起こり、界面の現象を取り出すことができる。このような方法を使うと、今までわからなかった電極/電解質界面の状況がわかる。もちろん深く入れると、バルクの構造がわかる。これを電場がかかった状態で測定することになる。(図 3.3-8)

図 3.3-9 はリチウム電池の研究例であるが、左側が全反射条件で測定した界面の情報である。右側がバルクの情報であり、バルクは電解質と接触させても、当然、全く変わらないが、界面は大きく電子構造が変化している。つまり、電極/電解質界面で空間電荷層が形成されており、それによって、電位を変えても、界面のところは追随していないという条件が起こっている。つまり、劣化の起点になっている。このように劣化とか反応の活性を考える上で、オペランド計測は非常に大事である。

図 3.3-10 は、PEFC の燃料電池の電極触媒の例であるが、コアシェル触媒、コアとしてパラジウムを使い、シェルの部分だけ白金を使う。こうすると、表面の白金の情報だけ捉えることができる。オペランド計測をすると、酸素の還元活性は、表面の白金ー白金の結合長で決まってくることがわかる。そうすると、最適な白金ー白金結合長を設計することにより、高い酸素還元活性を持つ触媒ができることがわかる。このように、白金ー白金結合長が変わることによって、白金の 5d 電子のバンド構造が変わることが、非常に大事であることがわかる。

もう一つ、デバイスとして考えたときは、いい材料ができても、それをどのように電極にするかが、実用的な問題になる。電気化学反応は界面反応なので、イオン電流と電子電流とどちらも流れなければ、反応が進行しない。そうすると、抵抗の低いところで優先的に反応が進行する、つまり反応の分布ができる。(図 3.3-11)

それを、例えばエネルギーの走査型の共焦点 XRD (図 3.3-12) という、この部分の情報だけ取り出すような位置分解能を有する X線回折法で計測すると、合剤電極の中のイオン導電パスの割合 (空隙率) が少なくなると、反応の不均一性が出てくる。これは、イオン導電によって反応に分布ができることを意味している。これにより、大きな反応分布

が発生する。(図 3.3-13)

材料の設計についても、アニオン中心の設計が今後大事である。従来、酸化物等の材料が多く使われてきた。もちろん、いろいろな産業に使われ、膨大な化合物があるが、同種のアニオンしか使っていないので配位構造は限られている。それを、例えば \mathbf{H} 、 \mathbf{H} 、 \mathbf{H} 、 あるいは \mathbf{N}^{a} 、 \mathbf{F} のようなアニオンを制御することによって、新しい配位構造や電子構造ができる。現在、新学術の複合アニオンで、京大・陰山先生がリーダーのところに参画して、この研究をやっている。従来の金属イオン、カチオン中心の材料設計に対して、アニオン中心の設計が今までやられてなかった。アニオンの電子構造変化やイオン移動を積極的に利用することにより、さまざまな特性が出てくる。(図 3.3-14)

図 3.3-15 は、新規な電子構造を使って、水電解や光水電解の電極触媒、あるいは、本日の主題のカーボンを含む各種の生成触媒をつくっていく。また、局所対称性をうまく利用することにより、H とか F とか、アニオン伝導性の電解質材料をつくっていく。このようなことが大事と思っている。例えば、アニオンで、酸化物イオンをうまく材料設計をすることによって、 \mathbf{O}^2 ではなくて、酸素のところにホールを入れることができるような材料設計ができる。そうすると、リチウム電池の材料例として、普通は $100~\mathrm{m}~\mathrm{A}/\mathrm{g}$ 程度しか容量がないものが、 $300~\mathrm{e}$ 超えるような材料が出てくる。これは JST -ALCA-SPRING のプロジェクトの成果である。

これもリチウム電池の結果であるが、リン酸塩に表面窒化することによって、不純物準位をつくり、表面のところの電荷移動反応を飛躍的に高めることによって、非常にレートがとれるような材料もできる。

また、これは東工大の前田先生との共同研究で、可視光域に吸収をもつ材料で、 O^2 に対して N^3 だけではなくて、F も同時に入れることによって、欠陥を制御することもやっており、いろいろな成果が出つつある。

もう一つ、今後の機構解明であるが、電気化学反応は電流と電位の関係であり、これも膨大なデータがある。しかも直流だけではなく、交流を含めれば非常にたくさんのデジタルなデータがある、そこを、特に劣化とか、今までわからないような現象に関して、膨大な電気化学の電流と電位の関係のデータ、あるいはいろいろなスペクトルのデータを合わせることによって、どのような現象が起こっているのか、どのようなスペクトルが得られれば、どういうふうな電気化学的な特性に影響があるのかということを明らかにしようと思い、そのプラットフォームを構築しようとしている。(図 3.3-16)

【質疑応答】

Q:電気二重層の効果の研究の現状、どのようなことをやられているか。

A:空間電荷層は、電極エネルギー準位と内部電位のところの電位差で発生するが、例えばアニオン種の特異吸着により電極に吸着すると、それによって電気二重層の構造が大きく変わる。例えばアニオンを変えて測定することで、電極表面が特異吸着するような、吸着によって大きく変わるということがわかってきた。それによって反応の形も大きく変わる。特に PEFC の場合は、特異吸着があると、反応の活性点が阻害されるので、そこは非常にクリティカルにきく。

- Q:最近、親水性・疎水性で、不均一系触媒でも水の効果で活性が変わるという話を聞く が、メカニズムがどこまでわかっているのか。モデル系の表面を使うと、わかるので はないか。
- A: そのように思う。今回やっているのが電気化学反応であり、電解質として普通は水溶液を使う。水溶液を使ったときに、その親水・疎水性によってどこまで変わるのかかなり難しくて、今後はちょっとそれについても考えていきたい。
- Q:図3.3-15で窒化の話があり、電子構造の制御という話があるが、これはドナー状態などを入れて、結果的にバンドアライメントを制御してやろうというか。
- A: その通り。
- Q:最後のオペランド計測と情報の統合で一番の難しいところはどこか。
- A:電気化学の情報と、材料の構造、電子構造の情報、デバイスとしての反応分布とかは とれている。膨大なデータはあるが、そこから有意な情報を抽出するのが難しい。情報の先生の力をかりるしかなく共同研究の形でやっていく。

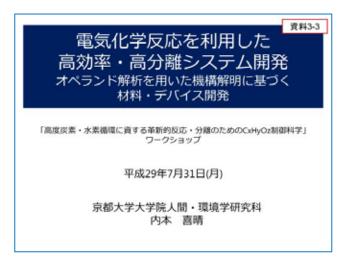


図 3.3-1

本日の講演内容

- 高度炭素・水素循環系への電気化学反応 の適用
- ●電気化学材料開発のためのオペランド解析の重要性
 - 電気化学反応の階層性
 - 電極/電解質界面の解析例と材料開発
 - 反応分布解析例
- ●今後の材料開発の方向性
- 今後の解析の方向性

図 3.3-2

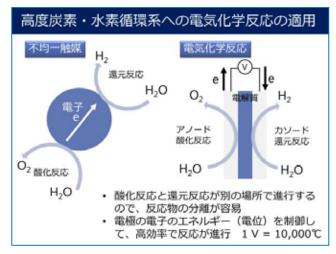


図 3.3-3

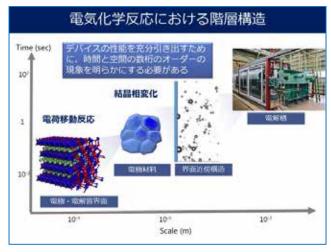


図 3.3-4

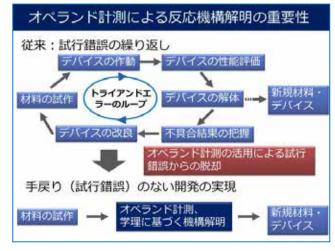


図 3.3-5

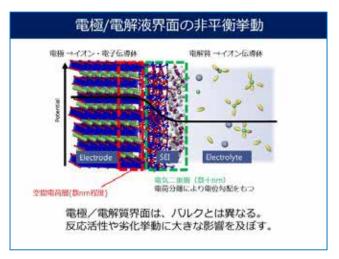


図 3.3-6

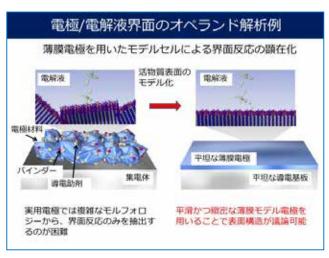


図 3.3-7

図 3.3-8

界面のオペランド解析による材料設計指針例

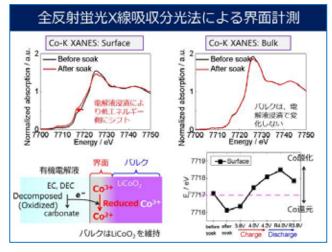


図 3.3-9

図 3.3-10



エネルギー走査型共焦点XRDによる分布計測

Ancident X-ray

Ophroaded X-ray

Ophroaded X-ray

Ophroaded X-ray

Detector

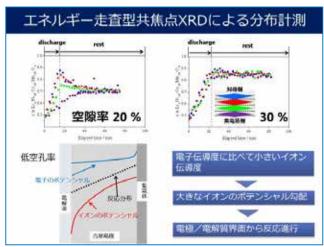
Detector slit

Incident slit

(Channel-cut cryskal)

図 3.3-11

図 3.3-12



第30 % 勝大な化合物 に対していまいイオン 伝導度 従来の金属イオン (カチオン) 中心の材料設計に対して、アニオン中心の設計に転換アニオンの電子構造変化あるいはイオン移動を積極的に利用

様々な機能 発性 発性

従来の酸化物

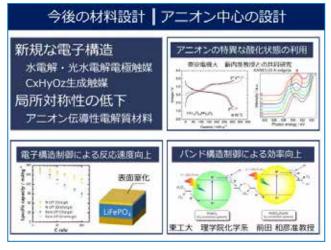
酸化物イオン

図 3.3-13

図 3.3-14

今後の材料設計 アニオン中心の設計

複合アニオン材料



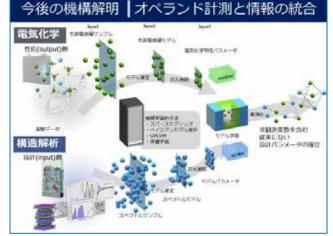


図 3.3-15 図 3.3-16

3.4 「Model catalyst studies using surface science techniques -Active sites of Cu/ZnO catalysts for methanol synthesis」 中村 潤児 筑波大学 数理物質系 教授

私は、複雑な触媒のメカニズムを、表面科学の手法を使って明らかにしたいと考えている。しかし、触媒は粉状で、構造は複雑、成分は多様である。そのため担体の効果や添加物の効果が、さらに複雑になり、それをいかにして表面科学の土俵に持っていき、そのメカニズムをクリアにするかの方法論を確立してきた。(図 3.4-2)

まず、ポイントは、表面と触媒との分野での定量的一致がキーワードになる。まず活性が一致する必要が有る。ターンオーバー・フリークエンシー(TOF:1秒間に活性点1個当たりで何モル生成物ができるかとの概念)を表面科学と触媒で一致できると、モデルを確立できる。そのためには、表面科学の超高真空装置に、高圧の反応セルをつけ、微量の生成物をガスクロで検出する。表面科学といっても、不純物との闘いである。

一旦モデルができると、あらゆる表面科学の手法を使って、メカニズムや素過程、キネティクスを測定できるので、触媒作用の全容がわかってくる。粉(触媒)から一気に理論へはギャップがあるので、表面科学を入れて、理論に結びつけることがベストと考えている。

メタノール合成に関することとして、 CO_2 からメタノールをつくることをやっていたので、今日はその例として、Cu/ZnO のメカニズム研究の話をする。工業的には CO の水素化に CO_2 を入れるが、CO の水素化よりも CO_2 の水素化のほうが、メタノール合成の生成速度が大きい。大事なところは、絶対的な反応速度の測定である。工業的には収率何%の相対的な数値があるが、反応ごとに TOF が違うので、それを全部評価しないと速度的な議論ができない。そのため、メタノール合成の絶対的な速度と Pt での CO の酸化速度とは、どのぐらい違うのかなどの研究をしないと、ベーシックなことはできないと考えている。

メタノール合成の研究は非常に長いが、表面化学では、95年頃に我々が銅と亜鉛の合金が活性になることを言っていた。そのころは、Topsoe 社、Chorkendorff 教授、Norskov 教授というデンマーク工科大のグループが一大拠点であった。彼らは、酸化亜鉛の上の Cu 粒子のモルフォロジーが変わることで活性になるというモルフォロジーモデルを言っていたが、最近、それを転換した。(図 3.4-3,4)

我々は亜鉛、表面合金が活性ということを先に言った。方法論として、粉触媒から学ぶということで、銅とシリカ、亜鉛とシリカを混ぜて水素還元を行うと、高温で ZnO がメタリックになり、移動して銅のところへ来る。真鍮の Cu/Zn 粒子になると、格子定数がふえる。還元温度を上げていくと、銅の格子定数が大きくなると同時に、活性が大きくなる。すなわち、亜鉛が銅に溶け込んで合金をつくって、活性になることが示唆された。 EDXで見ると、銅粒子に亜鉛が入ってきて、活性が大きくなっている。(図 3.4-5)それでモデル触媒として、亜鉛を蒸着して、合金をつくり、これで Cu (111) や Cu (110) のいろいろな表面での活性を調べた。(図 3.4-6)表面の亜鉛濃度が 17%ぐらいで、活性が非常に高くなるが、濃度が高すぎると活性が劣化している。活性点が形成するところと活性点が殺すところを見ると、これが 1 対 1 になる。(110) や (100) は促進効果がない。メタノール合成の速度における活性化エネルギーを調べると、粉触媒と大体同じである。粉とモデ

ル触媒が定量的に一致したので、モデルとして妥当と考えられ、これを調べていけば、いろんなことがわかると考えて研究をしてきた。亜鉛濃度が高いと活性が落ちるのは、 CO_2 で酸化されて、ZnO になるためである。このモデルで、我々は亜鉛の役割はフォーメート中間体を活性化(水素化)することと考えている。(図 3.4-7.8)

最近、雑誌 Science で同じようか論文が掲載されたが、結論が違っている。銅が活性であり、合金ではないと主張している。これから議論になると思う。Science で反論した。(図 3.4-9)

 CO_2 からメタノールに行く間の中間体がフォーメート(HCOO)、メトキシ(CH_3O)、など幾つかの中間体がある。亜鉛がどこを活性化しているのかの素過程を調べてみた。まず、 CO_2 からフォーメートまでを取り出して、速度をはかり、亜鉛の有無で速度がどう変わるかを調べたところ、全く変わらないので、亜鉛はここに寄与しない。ところが、亜鉛をつけたものだと、メトキシができるが、亜鉛をつけてないと、メトキシが出てこないということがわかり、亜鉛はフォーメートからメトキシの間の中間体のどこを活性化しているかをさらに研究している。(図 3.4-10,11)

さらに亜鉛がどういうふうに合金をつくっていくかを調べた。表面合金がバルクより安定であるが、まずエッジに付いて、Cu 原子と交換しながらバルクに拡散する。その速度を測定し、活性化エネルギーを見積もり、どういう表面構造ができるかなどを計算した。また、フォーメートができるまでの中間体は、 CO_2 が水素に直接当たって反応するという Eley-Rideal 型の珍しい機構ということがわかってきて、そのメカニズムを研究している。(図 3.4-12,13,14)

まず、銅の表面をきれいにして、水素分子を加熱したフィラメントに通して流すと、原子状水素が吸着する。そこに CO_2 をぶつけると、表面が冷えていても、 CO_2 にエネルギーを供給するだけで反応する。 CO_2 の活性化は、表面の温度ではなく、分子にエネルギーを供給すると、それで反応することがわかってきている。分子線という細い穴から出てきた分子を、また穴を通して線をつくるが、ヘリウムを混合させたりノズルを加熱したりすると、並進エネルギーと振動エネルギーを独立に制御できることになる。反応にどういうエネルギーが効くかを調べたところ、振動エネルギーが大事なことがわかってきた。普通の一般的な反応は、一旦吸着してから反応するが、吸着しないで直接反応するという例は非常に珍しい。(図 3.4-15,16,17,18)

振動エネルギーがなぜ大事かというと、表面に水素がついており、リニアな分子の CO_2 が近づいてきた場合、酸性の分子なので電子を受け取るわけであるが、反応に寄与するのが LUMO であり、分子が折れ曲がると LUMO が下がる。他の軌道は変わらないが、 sp^2 ライクになるので、LUMO が非常に下がり、銅のヒドリド水素とよく反応する。そういうことで反応が CO_2 のエネルギーによって変わってくる。 CO_2 の最初のステップが非常に遅い。(図 3.4-19)

これから詳細な研究を進めていくが、どうしたらメタノール合成を速くするかというときに、まずフォーメートの生成が非常に遅い。同時に起こる逆水性ガスシフト反応があるが、それよりも遅い。それは理由があり、最初に炭素と水素が反応するので、 CO_2 の真ん中に炭素があるので、反応速度定数の前指数因子がきいている。活性化エネルギーはそんなに高くないが遅い。 CO_2 を活性化させてフォーメートをつくるには、真ん中の炭素に水素をつけることが、それが非常に重要である。我々の条件で CO_2 にエネルギーを供

給すると 10 桁ぐらい速度が速くなる。(図 3.4-20,21,22,23,24)

あとは、フォーメートが室温でできるので、室温でメトキシ、その前にジオキシメチレン、ホルムアルデヒド中間体があるが、そこの触媒設計をすれば、基礎的研究から応用のほうに持っていけると考えており、室温で、フォーメートをメトキシにするパスの触媒設計をしている。

表面の手法を使うと、さまざまな情報が精密に得られる。特に、モデル触媒を一旦確立できれば、細かなことがいろいろわかる。その中で、ものをどうつくるかという次の段階であるが、こういう基礎的研究の中でも得られると思う。

【質疑応答】

Q: 反応機構での DFT 計算でヒドリドが絡むところがあったが、その手前でギ酸ができるところは、 CO_2 が一旦炭素と酸素になって、水素がヒドリド状態で反応するのか。

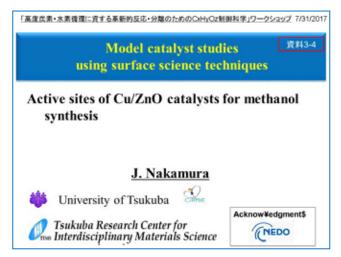
 $A: ヒドリドとの反応性は、<math>CO_2$ が近づいてきて、折れ曲がるところで $C \ge H$ のボンドができ、活性化エネルギーは折れ曲がりのエネルギーとなる。 CO_2 の LUMO の空軌道とヒドリドのロンペアが反応する。

Q:ヒドリドのイオン伝導体があれば、あっという間に反応するか。

 $A: CO_2$ が折れ曲がらないといけない。 CO_2 は電子をもらっても、折れ曲がって CO_2 はすぐできる。折れ曲がった構造のポピュレーションは室温だと大きくない。選択的に何かこういうベンディングだけを励起する光をちょっと当てるとパッと折れ曲がって、電子もらったり、ヒドリドをもらったりすると予想される。

Q:酸化物の上に担持しているが、担体の影響は、どういうふうにメカニズムに関与するか。

A:工業触媒の比活性には全く影響していないと思う。



能離しがちな触媒化学と表面科学の融合(橋渡し)が必要 表面科学の領域 触媒化学の領域 活性評価 モデル触媒の構築 選択性評価 担体効果 (反応圧力1~50 atm) 添加物効果 粒子径依存性 無媒は単結及 大表面精 メカニズム 活性点 活性点 キネティクス 素過程のキネティクス 素過程のキネティクス ダイナミクス 電子状態 装置や電気化学 反応装置 活性刺定がメイン 電子状態

図 3.4-1

図 3.4-2



図 3.4-3

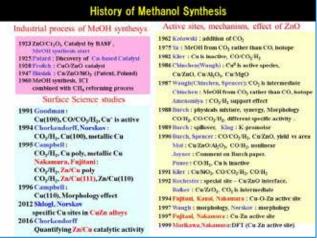


図 3.4-4

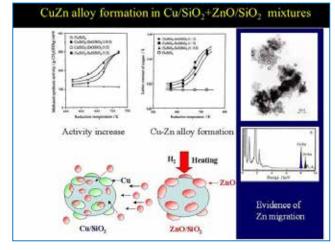


図 3.4-5

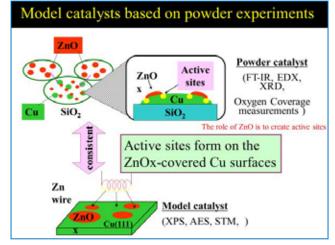
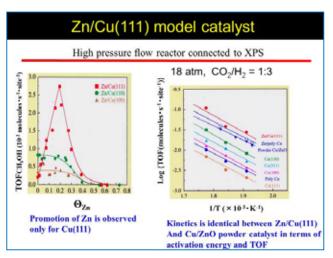


図 3.4-6



Post reaction analysis by XPS

formate on Cu-Zn?

Active sites seem to be Cu-Zn sites

Cu atoms are replaced by Zn atoms

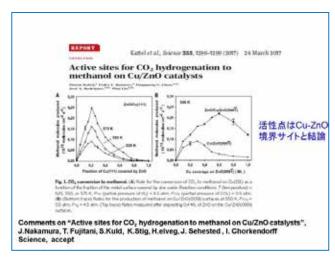
Surface alloy is stable compared to bulk alloy.

STM image of Zn/Cu(111)

annealed at 560 K, $\theta_{2n} = 0.48 \times 40 \text{ A}^2$

図 3.4-7

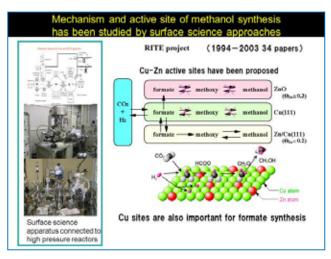
図 3.4-8



Zn promotes hydrogenation of CH₃O to CH₃OH $CO_2 \rightarrow HCOO_a \rightarrow CH_3O_a \rightarrow CH_3OH \text{ on } Zn/Cu(111)$ $CO_2 + \frac{1}{2} H_2 \rightarrow HCOO_a$ No Zn effect 0.3 $0.09 \times 2.008 \times 338 \times 90.01113, 333 \times$

図 3.4-9

図 3.4-10



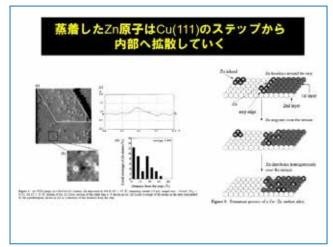
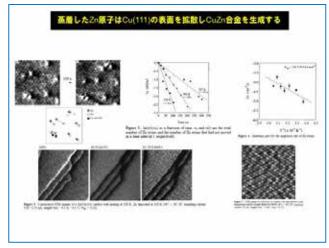


図 3.4-11

図 3.4-12

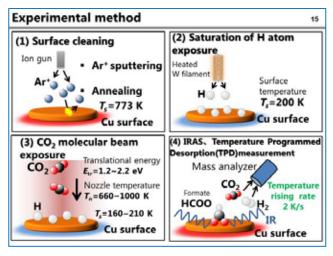


CO₂(g)+1/2H₂(g)

CO₂(g)+

図 3.4-13

図 3.4-14



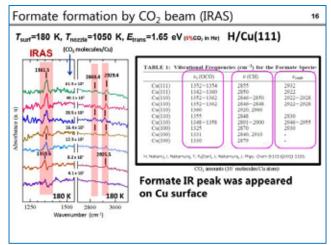
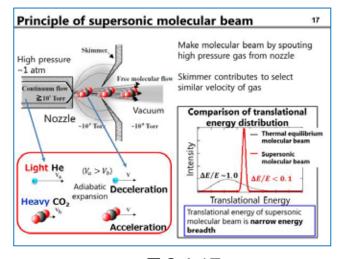


図 3.4-15

図 3.4-16



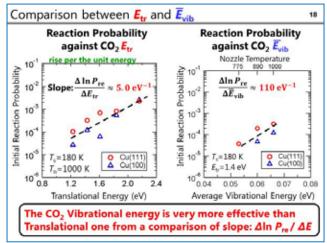
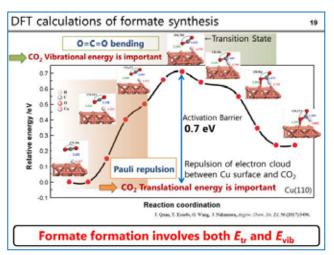


図 3.4-17

図 3.4-18



Cu/ZnO触媒によるメタノール合成のより詳細な研究へ

CO₂ → HCOO₈ → CH₃O₄ → CH₃OH on Zn/Cu(111)

Cu site Cu-Zn site

What is the mechanism, kinetics, and dynamics for 1. formate synthesis on Cu?
2. formate hydrogenation on Cu-Zn?

これが分かればCu/ZnO触媒によるメタノール合成反応の全容を明らかになる

図 3.4-19

図 3.4-20

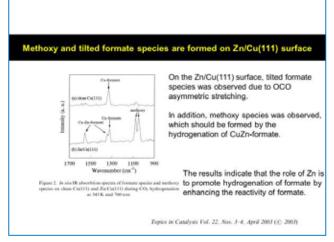


図 3.4-21

Methoxy uptake during CO₂ hydrogenation on Zn/Cu(111) at 348 K and 1 atm (CO₂/H₂=1)

4x10¹² L corresponds to 5714 sec at 760 torr.

TOF of methoxy formation is estimated to be about 10⁻⁴ from the initial slope and the assumption that saturated methoxy coverage of 0.1. The TOF for Zn/Cu(111) is comaparable with TOF measured for (Zn)Cu/SiO₂.

Reaction probability of CO₂ is ~ 10⁻¹² at 348K.

Zn coverage: 0.23

Formate 生成程度の速度

図 3.4-22



図 3.4-23

Solution **Coverage of species on Cu surfaces at 523 K and 18 atm Coverage of atomic hydrogen: ②=0.6 **Coverage of formate: ③=0.1 **Coverage of CO₂: ②=0 **Kinetic balance or catalytic activity **TOF on Zn/Cu at 523 K and 18 atm, methanol synthesis: 2.7 x 10-2 CO formation: 90 formate synthesis: 2.7 x 10-2 CO formation: 0.2 **Formate synthesis is slower than RWGS reasotion. **Apparent activation energy** Methanol synthesis: 0.6-0.8 eV, RWGS reaction: 1 eV, formate synthesis: 0.55 eV, formate decomposition: 1.1 eV, methoxy formation 0.75 eV

図 3.4-24

Summary

- 粉体触媒 (Cu/SiO₂+ ZnO/SiO₂)の結果からZn/Cu(111)モデル触媒を導いた
- CuZn活性表面は金属的であった→ CuZn合金サイトが活性点
- CuZnサイトはformateの水素化を加速(Znの役割)
 Cuサイトではformateが生成(Znは加速しない)

- Cuサイトではformateが生成(Znは加速しない)
 合金表面では、Zn原子はCu原子と置換し、Zn原子同士は隣接しない
 Formate生成はEley-Rideal型反応機構である
 Formate生成は表面温度に依らずCO₂のエネルギー特に変角振動が効く
 Formate生成とFormate水素化の速度は同程度であるが、他の触媒反応に較べると非常に遅い
 Formate生成速度が小さいのは、CO₂直接衝突のため前指数因子が小さくなることが原因
 CO₂と触媒にエネルギーを選別して供給することにより高エネルギー効率のメタノール合成が原理的に可能

図 3.4-25

3.5 「高度炭素・水素循環に向けた中低温での電気化学的活性化」 石原 達己 九州大学工学研究院 応用化学分野 主幹教授

私は電気化学的な還元セルを利用したエネルギーの蓄積と有効な物質への変換を考えている。背景として、現状での水素では、水素社会が仮に構築できたとしても、 CO_2 の削減はほとんどできないが、太陽電池や風力発電のような再生可能エネルギーの場合は、大体 $5\sim15\%$ の過剰電力があり、この過剰電力を利用すれば、現状での CO_2 の排出量の 3% 程度に相当であるが、 CO_2 の削減が期待できる。過剰電力があることを前提に、電力と太陽熱を含む未利用熱を投入することができれば、水蒸気や CO_2 をもう 1 回、有用な化合物に変換してやることができるということである。

メタノールに転換する話は随分前にあったが、いずれも投入するエネルギーがないため、あの当時は成り立たなかったが、現状からいうと、再生可能エネルギーが普及し、再生可能エネルギーには必ず過剰電力があるという前提のもとに考えてやれば、このような反応系が成り立つ可能性があると思う。それで、水蒸気や CO_2 を一旦水素やCOにして、平準化、蓄エネした後に、これをF-T合成やメタノール合成で、水素や液体燃料に転換することが、現状ではソーラー・トゥ・フュエルと名称で、検討、期待されている。実際に、トプソーを中心としたグループが、この大きなプロジェクトを組んでやっている現状がある。

高温電解ということで図 3.5-3 は、 CO_2 の電解の ΔG と $T\Delta S$ 、 ΔH の温度依存性を示している。水素の燃焼熱は温度に対してはほとんど依存しないが、 $T\Delta S$ は分子がふえる反応なの、高温ほどギブズの自由エネルギーが減る。電解に必要なエネルギーはこのギブズの自由エネルギーであるから、高温ほど電解に必要な電力が小さく、削減できることになる。ほぼ同じことが水蒸気電解についても言える。水蒸気電解の場合は、潜熱を持っており、蒸気になった後の電解は、 $T\Delta S$ の寄与を受けて、 ΔG が減る。この $T\Delta S$ の部分は、環境熱であり、高温ほど反応性は吸熱状態になり、少ない電力で電解ができる。(図 3.5-3)

高温での CO_2 電解は、今まで余り検討されてないのが現状であり、水蒸気電解に比べると、研究例は非常に少ない。これは一つの理由があり、 CO_2 を電解したとき、いろいろな電解反応が起こり、各反応に必要な電位が近くて、 CO_2 からカーボンまで行く反応が容易に進んでしまうことにある。すなわち、 CO_2 電解は、カーボン生成との関係があって、難しい技術になる。(図 3.5-4)

共電解の場合には、シフト反応とかブドアード反応が起こるので、その結果として生成物のコントロールが非常に難しく、高温でやれば必ず熱力学的に安定な CO、水素しかでてこなく、低温でやればカーボンが中心になって生成してしまうので、いずれにしても水素ができることになる。

これは従来の研究で、 CO_2 を高温で電解したときの結果を示している。 CO_2 を電解すると、 CO_2 の電解は活性化エネルギーが大きく、電解が難しいが、我々のところでニッケルと鉄を混合した系を使用すると、非常に高い電流域まで CO_2 を電解できる。(図 3.5-5)カーボンが生成する課題に対しては、幾つか解決策がある。ニッケル系の触媒を使用すると、非常に高い電流密度まで CO_2 を電解できるが、カーボンが生成して、電解セルとしては壊れてしまうが、ここにあるいろいろな酸化物を検討すると、電解ができ、特にマンガンを添加した $LaFeO_3$ 系ペロブスカイト系の酸化物を使用すると、電解雰囲気でも酸化

物状態が安定であり、その結果として、高い電流密度でも CO_2 をある程度電解でき、カーボンを生成しないことがわかってきている。(図 3.5-6)

共電解であるが、過剰な電力を使用して、 CO_2 と水蒸気から COと水素をつくって、その COと水素から有用な化合物に転換しようとするのであれば、反応によって必要な COと水素の比が変わる。このため、この生成物比を自由にコントロールした上で、なおかつ高温電解では一旦加熱するので、なるべく原料の利用率を上げるため、電解による転化率を上げることが要求される。

図 3.5-7 は、ニッケル系の触媒を使用して、異なる 2 つの条件下で CO_2 と水蒸気を送入したときの電解曲線を示している。 900° とか 700° Cぐらいの温度域であるが、これぐらいの温度域であると、共電解の条件下でも、 $2A/cm^2$ を超えるくらいの電流密度を引き出すことができ、温度が下がれば下がるほど、電解の電流密度が下がってくるという状況にある。このように共電解はできるが、実際に生成物を分析したのが図 3.5-8 であり、 700° Cで 40%の CO_2 と 20%の水蒸気を電解したときの生成物分布の電流密度依存性を示している。トータルの量はファラデー則に合うが、問題は、 CO_2 の過剰条件でも生成物は水素に富んだものができることである。

仮に水蒸気側をふやすと、ほぼ水蒸気だけの反応が進み、高温ではガスシフト反応が起こるので、水性ガスシフト反応の影響を受け、水素がリッチなガスができる。例えばメタネーションの場合はCOと水素の比は1対3程度なので、これでも良いが、もう少し炭素鎖の長い分子を合成しようとすると、COと H_2 比は1となり、目的生成物に応じてCOと水素の比をある程度制御する必要があるので、もう少し反応非平衡状態で制御することが期待される。同じ電力を投入して、利用率を上げるためには、なるべく、欲しい割合にぴったり沿ったガスができることが期待される。

図 3.5-9 は先ほど紹介した、 CO_2 の電解でカーボンが出ない材料として検討しているもので、ストロンチウムとマンガンを入れたランタン鉄系のペロブスカイトを使用して電解を行った結果である。先ほどのニッケル系に比べると、流せる電流は減るが、この系のおもしろい点として、 CO_2 リッチのガスを提供すると、ほぼ理論値に相当するような CO と水素比の合成ガスができ、また、 CO_2 対水蒸気 1 対 1 程度のものを投入すると、CO 対 H_2 比が 1 対 1 程度のものができる。この触媒系上では、700 C 辺の温度域においても、水性ガスシフト反応が起こりにくく、非平衡状態での生成物の合成ができる。このように電極触媒をうまく設計してやれば、同じ電力を投入しても、生成物をある程度欲しいところで制御ができることが確認できた。

水蒸気と CO_2 を入れて、一旦できた CO、水素を別の反応器で化合物に持っていくことは一つの考え方であるが、このセル自体が、より低温側で作動すれば、そこでいきなり別の化合物に変換できると、非常におもしろいと考えられる。

図 3.5-10 は、水蒸気と CO_2 から CO、水素と酸素、ここの酸素を引き抜いたときの ΔG の温度依存性を示している。できた CO と水素からメタノールや例えばメタンをつく ろうとすると、こういう化合物の安定性から考えると、 $200 \sim 400^\circ$ C あたりの温度域で使 う必要がある。現状、高温で動いている電解セルが、もし仮にこの温度域まで来ると、生成物として直接有用な化合物ができる可能性がある。それで、今、やろうとしていること は、より低温側で、電解セル動かすことができないかというのを期待して、材料を開発しようとしている。

そのための一つのやり方として、従来、酸化物イオン伝導体は、高い温度でのみ酸素が動くが、格子応力を利用することで、低温でも高い酸素イオン伝導が発現できる可能性もある。さらにおもしろいのは、この格子応力が表面の反応性に影響を与えることがわかってきているので、これを利用することで、従来に起こらなかったような反応系への展開ができることが期待される。

図 3.5-11 は、その一つとして、基板の上に異なる格子定数の酸化物イオン伝導体を膜状に析出させると、ここでエビタキシャル成長するので、格子を合わせて、格子定数の変化を利用してイオン伝導性が変わることをイメージ的にあらわしたものである。図 3.5-12 は実際にこれに近いようなものができないかということで、酸化マグネシウムの上に混合伝導体の \Pr_2NiO_4 という欠陥ペロブスカイトと、サマリウムドープセリアの蛍石型構造を、100nm ぐらいで4層積んだような積層膜をつくり、そのときの伝導度をはかっている。セリアを 100nm に固定しておいて、それで析出する \Pr_2NiO_4 の欠陥ペロブスカイトの膜厚を変えていくと、伝導度が上がってきて、100 倍以上の高い伝導度の発現ができる。このときにおもしろいのは、300 という非常に低い温度域であるが、サマリウムドープセリアは引っ張り応力がかかっており、上から下に向かって酸素を拡散させると、表面では非常に大きな酸素分子の酸素イオンへ解離が起こって、酸素の拡散が起こる。従来、セリアだけだと、ほとんど酸素は拡散せず、表面で解離しないが、表面に引っ張り応力をかけてやると、酸素の解離活性も非常に大きく出てくる。なおかつ、180 のイメージングをとると、一番ひずんでいるのは粒界であるが、この粒界の部分を中心として、非常に大きな酸素の拡散が起こることが確認されている。(図 3.5-12)

これは二次元の膜であるが、三次元に展開できないかということで、金属のナノ粒子を材料の中に分散させて金属のナノコンポジットをつくると、熱応力の関係で界面のところに大きな引っ張り応力が出る。こういう引っ張り応力を発生させると、例えば、図 3.5-13は、先ほどの \Pr_2NiO_4 の中で金のナノ粒子を分散させた結果であるが、分散させることにより、ニッケル 3 価が安定化され、異常原子価の状態の元素をつくり出すことができるので、表面の反応性を変えることができる。

実際に先ほどの金を分散させた \Pr_2NiO_4 、これは酸素の透過材料として使われる材料であるが、図 3.5-14 に空気中からヘリウム中への酸素の透過速度の温度依存性を示している。ここに示すように、応力差、熱膨張を利用しているので、熱膨張差がより顕著にあらわれてくるような、低温側で非常に大きな酸素の拡散定数の向上が確認されており、例えば 600° Cぐらいで、従来に比べると 5 倍以上の酸素の透過が起こる。もう少しおもしろいのは、この材料で 18 O を拡散させてやると、表面からの酸素の拡散性が上がるのはもちろんであるが、表面での酸素の解離活性が 3 倍以上向上するので、非常に低い温度でも十分、触媒として酸素を解離させる効果があることがわかる。

このような効果を利用すると、先ほどの系は電気化学的に酸素をポンピングするが、今回は、例えばメタンやベンゼンのような酸素分圧がもともと低い化合物がある場合には、空気中から酸素を透過して有用化合物に部分酸化で変換してやることができる。

図 3.5-15 はこれらの化合物の Δ G の温度依存性を示しているが、これら一連の反応は、例えばメタノールの安定性とかフェノールの安定性を考えると、より低い温度で行う必要がある。従来、このような酸素透過型の材料は、600 C以上の高い温度域でしか酸素を透過できないが、温度が低温側に下がってくることによって、現実性を持って、ここに示す

化合物の合成に展開できる可能性がある。

今後に向けて期待される技術として、過剰電力を有効に利用するということを考えると、電気化学的な膜型反応器の展開が期待できる。特に、低温側で電気化学的に反応すると、熱力学的効果は薄らぐが、直接、生成物として有用なものをつくることができるので、200℃から 400℃で酸素を電気化学的に活性化、供給できる材料や、ナノ薄膜化技術ができると、従来にはなかったような反応を行うことができる可能性がある。最近、ヒドリドや窒素などの新しいイオン伝導体もあるので、こういう材料を利用した新しい反応系というのが期待できる。これらの話は、投入する1次エネルギーとして電気を考えているが、光エネルギーも考えることができて、光エネルギーと電気化学的な活性化の組み合わせというのは、新しいアップヒル型の反応が行える可能性がある。(図 3.5·16)

最近のもう一つの例として、話題提供であるが、バイオ系と無機系の材料のハイブリッド触媒を検討している。一次励起源として、従来の無機型のチタニアのような無機半導体を利用して、これをメチルビオロゲンのようなレドックスメディエーターを使って、直接、大腸菌の中にある遺伝子組換えでつくったヒドロゲナーゼに、細胞をそのままの状態でメチルビオロゲンから電荷を渡してやると、ちゃんと水素が出てきて、しかも 350nm の変換効率として 31%を超えるような非常に高い見かけの量子効率を示すので、アップヒルなおもしろい反応が起こせることができると思っている。

一つの例として、酵母やイースト菌を使えば、 CO_2 から直接、エタノールなどの合成もできる可能性がある。こういう材料は反応速度が遅いが、今後さらに検討することで、社会的に意味があるような反応速度まで上げることができれば、おもしろい反応になると考えている。(図 3.5-17)

【質疑応答】

Q: CO₂ 電解の電力エネルギーはどれぐらいか。過剰電力でも何か使い道があったら、 値段が上がるのではないか。

A:エネルギーは水蒸気電解と同じ程度。過剰電力は、平準化する時に上側に残る電力であり、電池に貯めることもできない電力。これを電気二重層も含めてキャパシタンスを持つ電解槽に全部取り込める。価格動向については、良くわからないが、現状ではあまり見向きされていないので、今後も安いのではないかと考えている。

Q:機械応力での層の剥離とか機械的な破壊の心配はないか。

A:層の剥離が起こると、応力は解放された状態になるので、不可逆的に本来の性質に戻ってしまう。このため上側を薄く作り、ナノのサイズで剥がれないようにする。エピタキシャル成長で格子を整合させてつくることで応力を発生させているので、実験しているような期間でのデグラデーションはほぼ起こらない。金粒子をナノサイズで分散させたナノコンポジットも実際に実測しているような100時間の範囲ではほぼ変化は起こっていない。



図 3.5-1



図 3.5-2

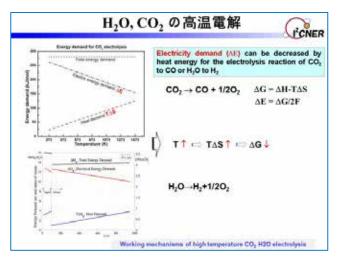


図 3.5-3

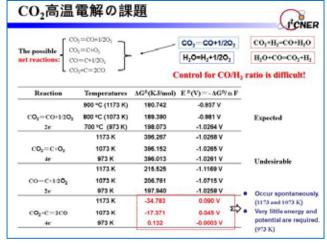


図 3.5-4

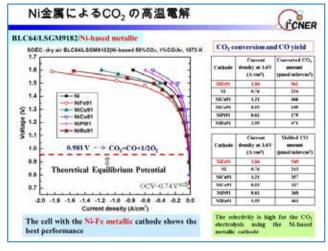


図 3.5-5

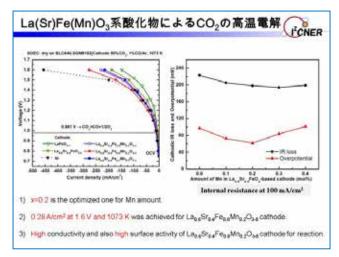
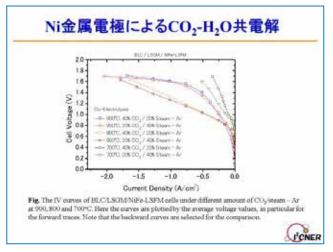


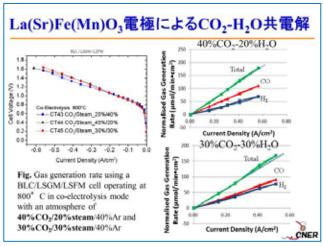
図 3.5-6



Ni金属電極によるCO2-H2O共電解 20%CO2-40%H2O 40%CO2-20%H2O 700°C 700°C 100 Vormalised CO Generation (µmot/min*cm²) CO General Current Density (A/cm²) Current Density (A/cm²) Fig. Gas generation rate using a BLC/LSGM/NiFe-LSFM cell operating at 700° C in co-electrolysis mode with an atmosphere of 40%CO₂/20%steam/40%Ar and 20%CO₂/40%steam/40%Ar J'CNER

図 3.5-7

図 3.5-8



低温作動によるCO2-H2Oからの液体燃料の直接合成 0, CO2+H2O+CO+H2+O2 AG/kJ/mol H2O+CO2 CH4 Or CH₃OH 低温でも活性の高い 共電解の可能性 CO+3H2-CH4+H2O 温度/C I'CNER

図 3.5-9

図 3.5-10

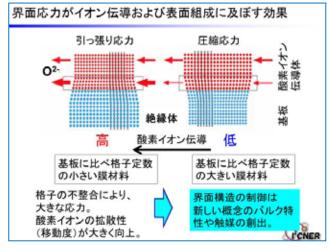


図 3.5-11

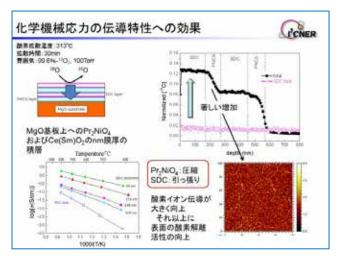


図 3.5-12

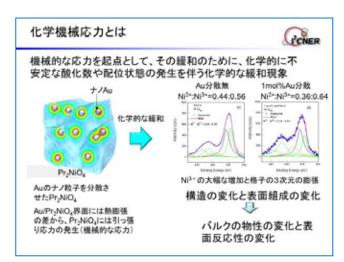


図 3.5-13

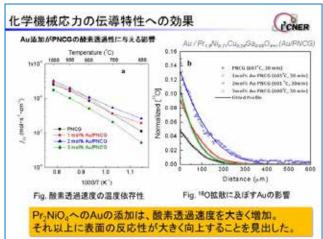


図 3.5-14

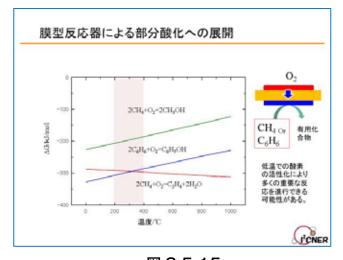


図 3.5-15

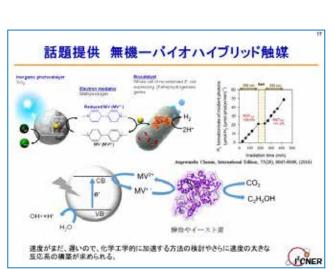


図 3.5-17

今後に向けて期待される技術

2050年のCO2の削減に向けて、現在、必ずしも有効に利用されていない排熱 と再生可能エネルギーから発生する過剰電力を利用する新しい反応を進める 分離膜型反応器の展開が期待。

- 低温で電気化学的に活性化された反応種を利用することで、従来は不可能と 考えられていた反応の進行が期待できる。 例えば、200-400℃でも酸素を電気化学的に活性化、供給量を制御できる材 料やナノ薄膜化技術が求められる。
- まだ、性能は低いものの、ヒドリド(H)や窒素(N¹)などの新しいイオン伝導を 示す材料の報告もあり、これらの新規材料を用いることで、新規な還元型の 有用反応の実現が期待される。

例)温和な条件でのNH₁合成やCO₅からの有用化合物の直接合成など

● 光エネルギーと電気化学的な活性化の組み合わせ、または光エネルギーと生体触媒の組み合わせは新しいアップヒル型の反応を行える可能性がある。
 ★*CNER

図 3.5-16

3.6 「メソポーラス有機シリカを用いた革新的触媒の開発」

稲垣 伸二 (株)豊田中央研究所 稲垣特別研究室 室長・シニアフェロー

省エネ、蓄エネ、 CO_2 固定に関連する課題に関係する取り組みを紹介する。高温高圧プロセスのない革新的な物質変換技術として人工酵素の研究をやっており、実現できれば最少の投入エネルギーで化学変換を実現できる。また、 CO_2 を分離・回収し、炭化水素原料に変換する技術に関しては、人工光合成の研究を行っている。これが実現できれば、究極の CO_2 固定化が可能となる。しかしこれらは、簡単に実現できるものではないので、2050年に向けた長期的な課題となる。我々は世界に先駆けて合成した材料であるメソポーラス有機シリカを利用した独自のアプローチにより、人工酵素、人工光合成の実現を目指して取り組んでいる。最初に、メソポーラス物質について紹介した後に、人工酵素、人工光合成の取り組みについて紹介する。

メソポーラスシリカの合成は、 $1990 \sim 1993$ 年に界面活性剤の自己組織化を利用して、日本と米国の独立した 2 グループより初めて報告された。(図 3.6-2)

日本は早稲田大学の黒田先生と我々のグループ、米国はモービルR&Dであり、偶然にも同じ時期にこの材料の合成を報告した。その後、メソポーラス物質に関連する論文数は年々増加しており、本研究分野が大きく発展したことが分かる。(図 3.6-3)我々は 1999年に、メソポーラスシリカの骨格中に有機基(エタン)を組み込んだメソポーラス有機シリカ (PMO) の合成を初めて報告した。(図 3.6-4)更に、骨格中でベンゼンとシリカが規則的に配列した結晶状メソポーラス有機シリカの合成にも成功した。(図 3.6-5)その後、骨格に導入できる有機基は、エタン、ベンゼンという単純な有機基から、 π 共役系が発達した機能性の高い有機基へと大きく拡張された。(図 3.6-6)有機基が持つさまざまな機能をメソポーラス骨格に付与できるようになり、メソポーラス物質の機能と応用範囲が大幅に拡張された。(図 3.6-7)

似たような多孔材料で、現在、注目されている MOF/PCP がある。MOF も骨格の中に有機基を持っており、骨格の有機基を利用した様々な応用がなされている。しかし、多くの MOF の細孔直径は 1 nm 以下であるが、PMO の細孔直径は $2 \sim 30 \text{nm}$ と一回り大きい。それと、PMO の骨格は共有結合で非常に安定であるのに対し、MOF の骨格は配位結合でできているため、溶媒によっては構造が保てない場合もある。(図 $3.6 \cdot 8$)従来からある代表的な多孔材料にゼオライトがあるが、ゼオライトは基本的には有機基を持たず、多くは細孔径が 1 nm 以下と小さい。(図 $3.6 \cdot 8$)よって、メソポーラス有機シリカは、比較的大きな細孔を有し、有機基を含む共有結合の安定な骨格構造を有することを特徴とする多孔物質である。この特長を活かした応用展開を考えることが重要である。(図 $3.6 \cdot 9$)

次に人工酵素の話をする。最近、骨格有機基として、金属錯体の代表的な配位子である 2,2'-ビピリジンを導入した新規 PMO (BPy-PMO) の合成に成功した。(図 3.6-11) 図 3.6-12 に、BPy-PMO の細孔表面の CG モデルを示した。ビピリジンがシロキサン鎖に挟まれて規則的に配列している。構造シミュレーションより求めたビピリジン間の平均距離は 4.4Å であり、これは芳香環の π スタックの距離 3.5Å よりも長い。よって、ビピリジン同士は π スタックしておらず、両側の Si-C を軸に回転できる自由度を持っている。これにより、ビピリジンは、細孔壁中に固定されているにもかかわらず、金属を配位できる反応性を保

持している。

BPy-PMO は、溶液系と同じように、金属錯体前駆体と反応させることにより、表面に錯体を容易に形成できる。基本的には、ビピリジンを配位子に持つ金属錯体であれば、何でも表面に形成できる。(図 3.6-13)図 3.6-14 には、イリジウム錯体を細孔表面に固定した BPy-PMO の細孔表面の CG イメージを示した。ここで強調したいのは、BPy-PMO を用いると、分子スケールで制御された孤立した触媒サイトを固体表面に容易に形成できる点である。シリカゲルなどの従来の固定化担体では、表面が不均一であるため、均一な触媒サイトの形成は難しかった。

このイリジウム錯体を固定化した BPy-PMO を用いて、ベンゼンの C-H 直接ホウ素化 反応の触媒評価を行った。(図 3.6-15)興味深いことに、この不均一触媒は、均一触媒よりも高い反応活性を示した。更に、イリジウム錯体を従来の固定化担体であるシリカゲルやメソポーラスシリカに分子リンカーにより固定化した触媒は、低い活性しか示さなかった。BPy-PMO に固定化したイリジウム錯体のみが特異的に高い触媒活性を示すことが分かった。更に、触媒の再利用実験を行ったところ、均一触媒とシリカゲル、メソポーラスシリカの固定化触媒が、2回目の反応でほとんど活性を示さず失活していたのに対し、BPy-PMO 固定化触媒は、少なくとも4回目の反応まで使用できることが分かった。(図 3.6-16)BPy-PMO に固定化することにより、イリジウム錯体の耐久性が向上し、繰り返し利用できるようになったと思われる。医薬品の製造では、現在も金属錯体触媒を用いた均一系反応が主流となっているが、高価な金属触媒の回収・再利用と、環境負荷の大きいバッチ反応が課題となっている。BPy-PMO を担体に用いることにより、触媒の活性を損なわずに固定化でき、回収・再利用が容易となると思われる。更に、効率的な流通反応への転換も可能になるため、医薬品の製造コストと低環境負荷の低減に貢献できる可能性がある。

酵素は、身近な小分子から有用物質を常温・常圧で合成する特異な触媒特性を有する。(図 3.6·17) その特異な触媒特性の鍵は、タンパク質内部のナノ空間に金属錯体などの触媒が配置された構造にあると考えられている。タンパク質が、触媒部位と結合して特異な活性を発現している。我々は、タンパク質の代わりにメソポーラス有機シリカを利用して、細孔内に固定した金属錯体の活性化を試みている。細孔表面には多くのシラノール基(Si-OH) が存在しており、その有機修飾により、細孔空間の特性を制御したり、官能基を配置したりできる。また、細孔径や空間の構造を制御することも可能である。これらの細孔の構造と反応活性との相関を調べることで、酵素の特異な触媒活性の秘密を明らかにして行きたい。酵素は、タンパクというなま物できているため、安定性や耐久性が低く工業利用が難しい。安定な PMO を利用することで、酵素を超える性能の人工酵素の構築が期待される。

次に、人工光合成の研究について紹介する。人工光合成の研究アプローチは、半導体系、分子系、生体系の3つに分類することができる。分子系の研究アプローチは、半導体系と比較して、天然の光合成の構造に近いという特徴を有するが、課題が多い。半導体系では、犠牲剤なしでの水の完全分解(水素と酸素の同時生成)が達成されているが、分子系では、還元反応あるいは酸化反応の半反応しか達成されておらず、還元剤あるいは酸化剤の犠牲剤を必要とする。また、分子系の多くは、金属錯体を用いた均一反応系が主体であり、実用化には固体系にする必要がある。更に、分子系の耐久性は一般に低い。

我々は、BPy-PMOを用いて、水素生成と CO_2 還元を行える均一系光触媒の固定化を行った。光増感剤としてルテニウム錯体、触媒としてコロイド白金粒子、そしてメチルビオロゲンを電子メディエータとした均一系水素生成光触媒系が報告されている。BPy-PMOの細孔表面にルテニウム錯体($Ru(bpy)_3^{2+}$)を形成し、更に白金ナノ粒子を担持した固体触媒系を構築したところ、犠牲剤であるトリエタノールアミンの存在下で効率的な水素生成が確認された。(図 3.6-19)興味深いことに、この固体系ではメチルビオロゲンを添加しなくても、水素生成の光触媒機能が発現した。また、光増感剤の($Ru(bpy)_3^{2+}$)を細孔表面に形成した後、フリーのビピリジンにルテニウムカルボニル錯体($Ru(bpy)(CO)_2(CI)_2$)を更に形成した。この固体系は、犠牲剤である BIH の存在下で CO_2 を光還元し、ギ酸、CO、水素を生成した。(図 3.6-20)このことは、BPy-PMO上に、2種類の金属錯体を固定化するだけで、金属錯体同士を電子的にカップリングできることを示している。このように、BPy-PMO を用いることで、均一系の分子光触媒系を容易に固体化できることが分かった。

PMO には、人工光合成の土台としてのもう一つの大きな機能がある。それは、光捕集アンテナ機能である。光捕集アンテナ機能は、天然の光合成のもつ重要な機能の一つであり、太陽光を吸収し、そのエネルギーを反応中心に集める役割を果たす。アンテナの利用により、反応中心の励起頻度を上げ、難しい多電子反応を促進するとともに、複雑な構造の反応中心の数を低減している。我々は、ビフェニル基を骨格に有する PMO の細孔内にクマリン色素をドープしたところ、クマリンからの発光が増強される現象を偶然に見つけた。(図 3.6-21)この発光の増強は、ビフェニル基の吸収極大の波長(280 nm)で励起した時に最大となり、クマリンを直接励起(380 nm)した時には見られなかった。つまり、高密度のビフェニル基により光が効率的に吸収され、その励起エネルギーが少量のクマリン色素に集められることで発光増強が起こった。この発光増強は、細孔壁内に高密度の有機基を有すること、そして細孔直径(3.5 nm)とフェルスター半径(3.2 nm)が同等である PMO の構造的な特徴に基づくものである。

そして、色素の代わりに、光触媒を細孔内に固定化することで、光捕集アンテナと連動した CO_2 還元光触媒系(図 3.6-22)と水の酸化光触媒系(図 3.6-23)の構築に成功した。 さらに、ハニカム状の多孔体だけではなく、ナノチューブもできる。これは界面活性剤の棒状ミセルを鋳型にすることで合成される。ビビリジンを導入したナノチューブの合成と金属錯体の固定化に成功した。(図 3.6-24)

犠牲剤のフリー化を達成するためには、還元系と酸化系を連結しないといけない。ただ、これを直接連結すると逆反応が起こるので、反応場を分離することが必要になる。我々は、PMOナノ粒子あるいはナノチューブの外表面と細孔内に触媒をつけ分けることで、犠牲剤フリー化を達成できると考えている。

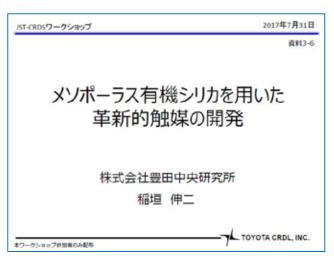
以上の結果をまとめる。メソポーラス有機シリカの登場により、高度な触媒反応場の設計が可能になってきた。具体的には、ビピリジンを導入した PMO では、金属錯体の活性を損なうことなく固定化でき、耐久性の向上や金属錯体同士の電子的カップリングが見られた。また、PMO には優れた光捕集アンテナ機能があり、細孔内に光触媒を固定化することにより、アンテナと連動した CO_2 還元や水の酸化光触媒系を容易に構築できた。PMO の細孔径は、MOF/PCP やゼオライトよりも一回り大きいため、優れた物質拡散性を有することから、触媒担体により適している。ハニカム以外にナノチューブ状の有機シ

リカの合成も可能となり、人工光合成の土台としての活用が期待される。今後は、これらの材料をベースにすることで、究極の省エネルギー技術としての人工酵素と人工光合成の実現が期待される。(図 3.6-25)

【質疑応答】

Q:細孔の中を有機基で修飾するというのがあったが、例えば疎水性・親水性と関連している可能性がないか。またそれが物質拡散につながっている可能性はないか。酵素の場合、活性点付近は疎水性になっていると思うが。また疎水性でないとだめか。

A: その通り。ここが疎水的な環境になっており、それで有機基で表面を疎水化することで、それがうまくきいている。物質の拡散性が問題と考えており、極性基があると、そこにくっついたりする。実際の酵素は巧みに反応場を調整して、高い活性を出していると考えている。



メソポーラスシリカの合成法 自然に構造ができる (自己組織化) シリカ原料 シリカ SPIDE 25-100℃ 界面活性削除去 TEM (焼成550℃) 界面活性剤水溶液 界面活性剤のミセル(液晶) 構造をシリカに転写 - 30 nm KSW-1 Kuroda et al., Bull. Chem. Soc. Jpn, 1990 Kreuge et al., Nature 1992 & Boile et al., J. Am. Chem. Soc. 1992 Inagaki et al., J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1993 (httm://doi.org/10.1016/j.jpn) TOYOTA CRDL, INC.

図 3.6-1

図 3.6-2



図 3.6-3

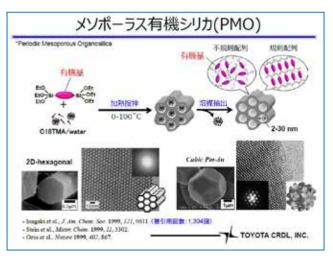
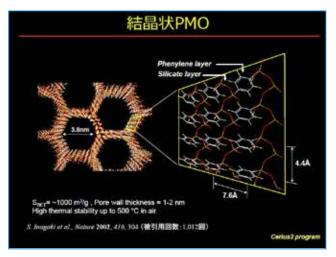


図 3.6-4

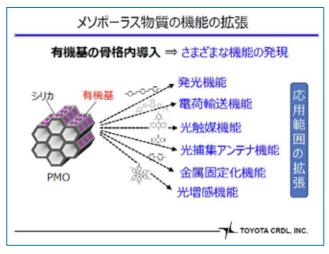


PMO化に成功した原料

A. Ans. Chem. Soc. 2009
A. Ans. Chem. 2019
A. Ans. Chem. Soc. 2009
A. Ans. Chem. 2019
A. Ans. Chem. Soc. 2009
A. Ans. Chem. 2019
A. A

図 3.6-5

図 3.6-6



規則性多孔材料の比較 PMO MOF/PCP ゼオライト 1 nm以下 1 nm以下 細孔径 2~30 nm (2 nm以上もあるが 不安定) 有機基 不安定 安定 安定 安定性 (共有結合) (配位結合) (共有結合) TOYOTA CRDL, INC.

図 3.6-7

図 3.6-8

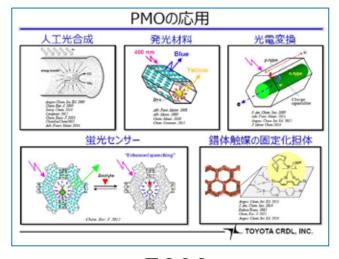
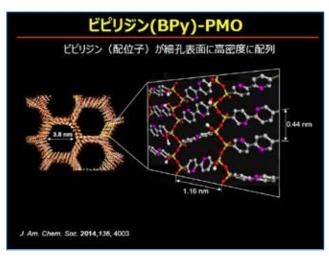




図 3.6-9

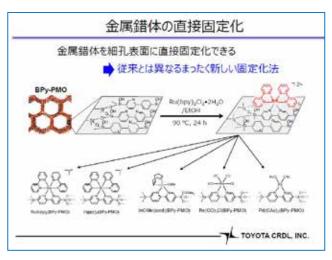
図 3.6-10



BPy-PMOの細孔表面のCGモデル ビビリジン基は骨格中で回転でき、金属との反応性を保持 Rotation C N TOYOTA CRDL, INC.

図 3.6-11

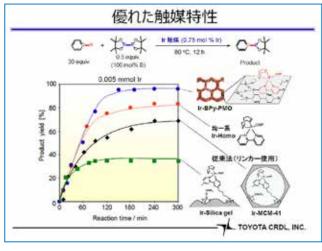
図 3.6-12



Ir-BPy-PMOのCGイメージ
固体表面に分子スケールで制御された触媒
サイトを形成できる

図 3.6-13

図 3.6-14



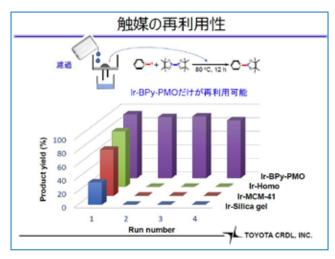


図 3.6-15

図 3.6-16

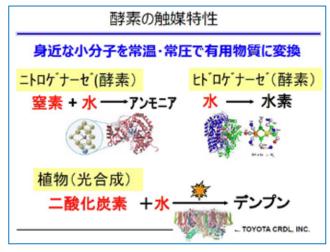
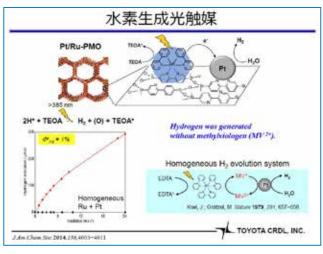


図 3.6-17

図 3.6-18



CO2 定元光伸媒

BPy-PMO

CO2 CO HCOO; H2

BPy-PMO

CO3 CO HCOO; H2

CO3 CO HCOO; H3

BPy-PMO

CO3 CO HCOO; H3

CO3 CO3 CO HCOO; H3

CO3 CO3 CO HCOO; H3

CO3 CO3 CO3 CO3 CO3 CO3

CO3 CO3 CO3 CO3 CO3

CO3 CO3 CO3 CO3 CO3

CO3 CO3 CO3 CO3 CO3

CO3 CO3 CO3 CO3 CO3

CO3 CO3 CO3 CO3 CO3

CO3 CO3 CO3 CO3 CO3

CO3 CO3 CO3 CO3 CO3

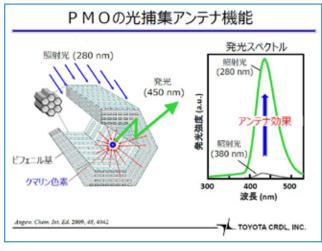
CO3 CO3 CO3 CO3 CO3

CO3 CO3 CO3 CO3 CO3

CO3 C

図 3.6-19

図 3.6-20



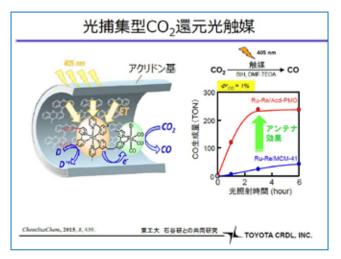
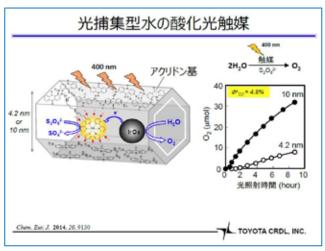


図 3.6-21

図 3.6-22



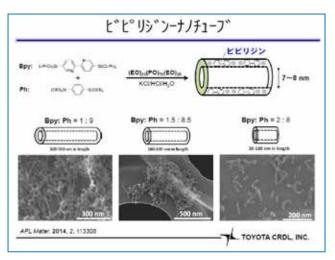


図 3.6-23

図 3.6-24

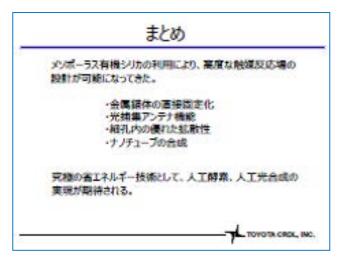


図 3.6-25

3.7 「生体触媒による二酸化炭素還元・資源化 ~人工補酵素による生体触媒機能制御~」 天尾 豊 大阪市立大学 複合先端研究機構 教授

生体触媒を使った CO₂ 還元、資源化の研究を進めている。酵素の構造を変えずに人工酵素で酵素機能を調節する話題提供をする。

きっかけは、人工光合成つまり光レドックス系で CO_2 を還元する研究の触媒に、生体触媒を使っていたことにある。図 3.7-2 は実際の光合成の明反応であり、水を分解して酸素を出す部分、光により $NADP^+$ が NADPH に還元される明反応、NADPH の還元力で CO_2 を固定して糖をつくるという暗反応とが連結して一連の、水と CO_2 からグルコースと酸素をつくる反応が進んでいる。

反応自体は1列で書くと簡単であるが、実際には複雑な電子移動過程があり、光を使って CO_2 を固定している。これを人工的に実現しようとすると複雑過ぎるので光合成を単純化していくと、電子供与体、光増感剤、電子伝達体、触媒が必要要素となる。(図 3.7-3)光が光増感剤に照射され,その後電子が電子伝達体、触媒へと移動し,例えばプロトンが還元されて水素に、 CO_2 が還元されて有機物になり、最終的に電子供与体から電子が光増感剤に戻るサイクルになる。

私たちは、例えば水素をつくる酵素ヒドロゲナーゼの研究も進めていたが、加えてギ酸 脱水素酵素 (FDH) を使って、CO2の固定を進めてきた。これは Candida Boidini 由来 の酵素で、市販されており、水にも溶けやすく、使いやすい酵素である。この酵素自体 は、実際はギ酸を酸化して CO_2 をつくる反応の触媒で、ギ酸を代謝する酵素である.天 然の補酵素 NAD⁺/NADH の場合、NAD⁺ があるとギ酸は酸化されて CO₂ になり、NADH とプロトンがあると、CO。がギ酸に変換される反応を触媒する。光触媒と FDH とを組み 合わせた系で、ロジウム錯体を電子伝達体として用いると NAD⁺と NADH の酸化還元系 が達成でき、最終的に CO_2 還元可能な系が報告されているが、NADHとFDHとの親和 性から判断すると、 CO_2 からギ酸がそんなにたくさんできるはずがない。 $NAD^{\dagger}/NADH$ 系を使ったときの FDH における K_m (ミカエリス・メンテン定数) を調べた。 K_m 値が小 さいほど基質が低濃度で酵素に作用することになるが、FDH では、ギ酸から CO。への酸 化反応の K_m 値が、 CO_2 からギ酸をつくる還元の 40 分の 1 ぐらいの値で、すなわち酸化 反応が40倍ほど速く、還元反応は、反応速度が遅いはずになる。(図3.7-4)このことは NAD+/NADH 系を使う限りでは、FDH の構造を変えない限りは、機能の発揮に限界が あることを示している。酵素は、選択性は良い一方で、触媒化学的には融通が利かず、欲 しい反応が進行しない等があり、FDH に関してみると、ギ酸から CO。への酸化反応が有 利に進行する。この性質を人工の補酵素で変えることが私の研究である。

2000年直前ぐらいに、ビオロゲンの誘導体を使って、FDH を活性化させる研究がされている。ルテニウム錯体を使って、ビオロゲンを還元し、その還元体がこの FDH の補酵素となり、 CO_2 が還元されギ酸ができるという報告がある(図 3.7-5)しかしこの還元された分子と FDH とがどのように相互作用しているかはわかってなかった。そこで、このような簡単な分子により FDH の活性を上げられるのではないかと考えてきた。水溶性のポルフィリンを使い、犠牲試薬としてトリエタノールアミンを用いて、メチルビオロゲンの光還元と FDH を組むと、 CO_2 飽和のバッファ溶液の中でギ酸が生成する。(図 3.7-6)

還元ビオロゲン分子と FDH とがどのように相互作用しているかの問題解決のため、還元されたビピリジン塩と FDH とがどのように相互作用しているかということと、さらに FDH の構造を変えずに、人工補酵素の性質でうまく FDH 活性を制御できないかと思い、酵素反応速度論解析で調べている。人工補酵素としてメチルビオロゲンに加え、2,2 ビピリジンで 2 つの窒素をメチル化したもの、メチレン鎖で架橋したものを合成している。メチレン鎖で架橋すると、2 つのピリジン環がねじれて立体構造を変えることができる、2,2 ビピリジンの場合は、1 第一還元電位が、メチレン鎖数で変えられるので,酸化還元電位と構造との比較、FDH との相互作用が見ることができる。(図 3.7-7,8)

図 3.7-9 は、それぞれの一電子還元体と酵素との相互作用を調べたものである。横軸は補酵素の濃度、縦軸はギ酸生成の初速度である。それぞれ補酵素の濃度が増えるにしたがい、速度が上がるが、メチレン鎖3で架橋したもの、2で架橋したものは(図中の赤色タイプ)の速度が速い。ところが、メチレン鎖4で架橋したものや窒素をメチル基で4級化したものは、極めて反応速度が遅い。また NADH はこれらよりも反応速度が遅く、2,2´-ビピリジンの一電子還元体は天然補酵素を用いた場合に比べて FDH の触媒活性をかなり向上できることがわかる。色々な 2,2´-ビピリジンの立体的構造をみると、酸化型と一電子還元型でピリジン環同士の角度が変わることがわかる。酸化型で、2で架橋したものは14 度、3 で架橋すると 40 度ぐらい、4 で架橋すると 43 度になり、メチル化したものは90 度ぐらいの角度になる。ここに1電子入れると、この2と3のタイプは、角度が小さくなる。それに対して、このメチレン鎖4 で架橋したものとメチル化したものは大きくなる。要するに、還元型の 2,2´-ビピリジンのピリジン環同士の2面角が小さいほど、FDHの中に入りやすいと推測される。(図 3.7-10)

FDH の活性点構造はわかっており、 CO_2 を還元するために 2,2 ービピリジンが 2 分子、必要になる。2,2 ービピリジンの中で FDH 活性が高いものは、酵素のスペースに入り易いのに対して、活性を低下させているものは、2,2 ービピリジン 1 分子が大きすぎるので、2 分子が入ることができず、FDH 活性を低下させていることがわかってきた。

次に 4,4 $^{\prime}$ - ビピリジンについて、ビオロゲンにアミノ基を 1 つ 2 つ入れる、あるいは、カルボキシル基を 1 つ 2 つ入れることで、FDH の触媒活性に対するイオン性の効果を調べると、メチルビオロゲンを基準にすると、アミノ基が 1 個、 2 個と入っていくと、FDH の触媒活性が大きくなる、これに対してカルボキシル基が 1 個、2 個と入っていくと、FDH の触媒活性が小さくなってくる。これら分子の合成は簡単なので、酵素自体の構造は変えなくても、FDH の触媒活性を制御し、ギ酸生成の速度を変えられることがわかる。(図 3.7-11)

酵素反応速度論解析から、例えばアミノ基が 2 つあるものは、 K_m 値が小さく、低濃度で効くことがわかってきた。カルボキシル基を入れると、 K_m 値が上がってくるので、ある程度イオン性能置換基によって、酵素活性を制御できることがわかってきた。(図 3.7-12) 実際にこれら分子を光反応系に展開する場合では、FDH とビオロゲンの一電子還元体との相互作用と、さらに用いている色素によって、どれだけビオロゲンが還元されるかも考慮に入れる必要があり、ビオロゲンの酸化還元電位によってばらつきはあるため、一概に比較できないが、先ほどの酵素反応速度論解析の序列と同じように、2,2 ビピリジンの場合では、メチレン鎖 2 あるいは 3 で架橋したようなひずみの小さいものほどギ酸生成が上がり、ひずみが大きいものほどギ酸の生成効率が下がることがわかってきた。(図

3.7-13

4,4 $^{'}$ -ビピリジンのものでは、図 3.7-14 に示す 1 時間当たりのギ酸生成量で比較すると、NAD+ はこの光反応系では還元できないため、ギ酸は生成しない。アミノ基を 2 つ導入した 4,4 $^{'}$ -ビピリジン(赤)を用いると、ギ酸生成速度がメチルビオロゲン(青)に対して 2 倍になる。なぜ 2 倍しか上がらないかは、アミノ基を 2 つ導入した 4,4 $^{'}$ -ビピリジンの濃度が濃過ぎるためであり、低濃度にすると、この分子の酸化還元の回転率が上がり、ギ酸生成が増加することが期待できる。

以上のように、生体触媒を用いた物質変換で、生体触媒の構造を変えない場合、天然の 補酵素を使う限りでは、酵素との相互作用の度合が変わらないので効率には限界がある。

このため私たちは、生体触媒の構造を変えずに、安くて効率的な人工補酵素をうまく使い、生体触媒の機能を十分引き出すための一つの方策をつくっていく。それが効率的な CO。の還元、水素生成につながることとなる。

今日、話をしたビオロゲンの有効性については、ケミストリーレターズのハイライトレビューに述べているので、ご参考にしていただければと思う。

【質疑応答】

Q: 生体触媒を実用レベルまで持っていくには、速度的にはどれくらいのレベルまで持っていく必要があるか。

A: 実用レベルから離れるかもしれないが、例えば NDAH の天然の補酵素と比較すると、560 倍ぐらい活性が上げられる。ただ、今度はスケールが問題になってくる。また、できたギ酸をどのように水からとるかも問題。均一系触媒を固体担体に固定して、回収する等の方策もあると思う。もう一つは、 CO_2 還元の場合、ガス状 CO_2 を使うか、炭酸水素塩水溶液かであるが、この酵素自体は CO_2 を直接使っておらず、 CO_2 が一旦水の中に溶けて、炭酸水素塩になって反応している。このため、 CO_2 をいかに水の中に溶かして、その炭酸水素塩の形にするかが、必要になってくる。1気圧の CO_2 をバッファ溶液に吹き込むと、大体 77mM ぐらいであり、それに対してギ酸は μ M なので、 CO_2 の変換効率から見ると効率としては低い。酵素自体の構造を変えても、せいぜい活性は 2 倍程度しか上がらないので、むしろこのような小さな分子で、酵素を活性化するのも一つの手段と思う。

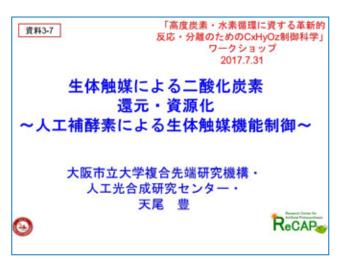




図 3.7-1

図 3.7-2

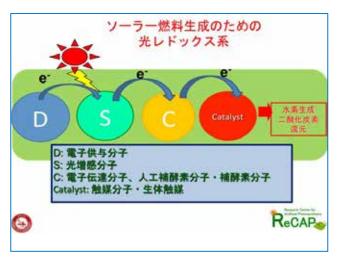
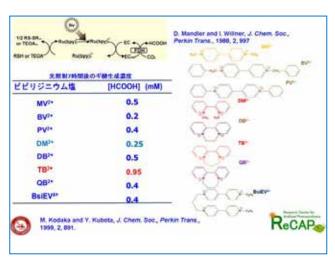




図 3.7-3

図 3.7-4



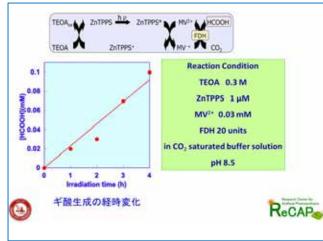
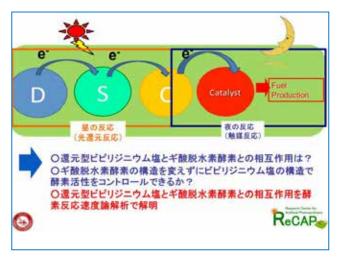


図 3.7-5



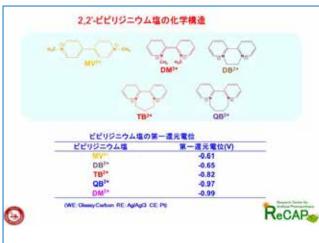
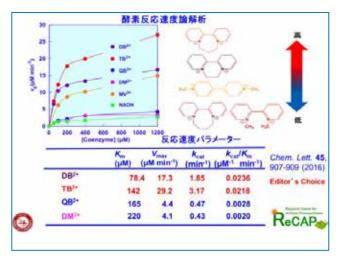


図 3.7-7

図 3.7-8



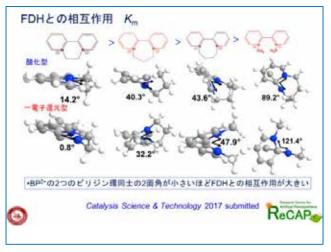
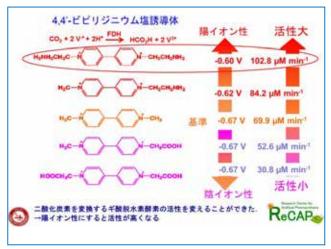


図 3.7-9

図 3.7-10



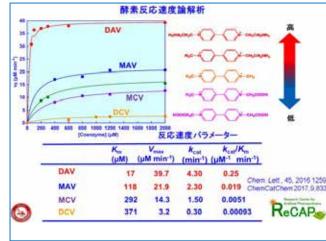
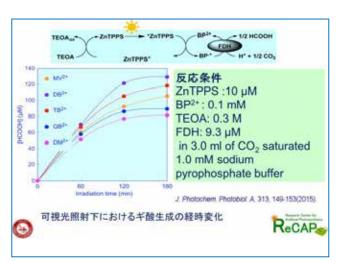


図 3.7-11

図 3.7-12



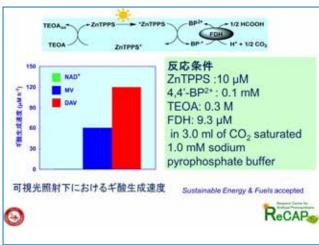


図 3.7-13

図 3.7-14

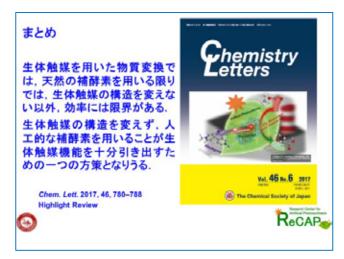


図 3.7-15

3.8 「植物バイオマス社会に向けた新しいリグニン変換反応と応用展開」

渡辺 隆司 京都大学生存圈研究所 教授

私はバイオマス変換を専門としており、バイオマスを利活用する場合の社会との接点に 関連した問題点と、バイオマス利活用の鍵となるリグニンの変換について紹介したい。

バイオマスは、再生可能な「炭素資源」であるところが大きなメリットがあり、それを十分活かす必要がある。バイオマスのうち、植物バイオマス、いわゆる植物細胞壁をつくるものが量的に多いが、それ自身の構造は、多糖類のセルロースとへミセルロース、それに芳香族系高分子のリグニンからなる。リグニンが細胞壁を固めているため、成分の分離や利用が難しい。(図 3.8-2)

植物の細胞壁構成成分は、草でも木でも基本的には大きな違いはなく、多糖類であるセルロースが3割から半分近くあり、ヘミセルロースと呼ばれるセルロースとは構造が異なる細胞壁多糖類が15%~40%程度を占める。リグニン自身は、およそ重量比で15%~35%ぐらいであるが、草本類にも含まれる。セルロースは、地球上で最大の天然高分子であり、リグニン自身は、地球上で最大の再生可能芳香族資源である。生産量では、セルロースがリグニンより大きいが、地球上の蓄積量としては、セルロースに比べて難分解性であるリグニンが一番多いとの議論もある。

セルロースは、古くから紙をはじめ、機能性高分子、最近ではナノファイバー、あるいは糖化・発酵により、バイオ燃料や様々な化学品をつくる研究が活発になされてきた。へミセルロース自身も発酵原料、オリゴ糖、最近では、特に欧米で、たとえばガスバリア材などの機能性高分子として利用する研究が盛んになっている。これに対して、リグニンは、紙をつくる場合に燃やして、エネルギー源として利用しているが、有効な利用法がほとんどなく、莫大な再生可能芳香族資源でありながら、有効に利用されていない。また、糖を利用する場合でもリグニンの分解がボトルネックになっている。(図 3.8-3)

森林を構成する木質バイオマスについては、従来から木造住宅産業や紙パルプをイメージすることが多いが、最近ではエネルギー供給源としての役割も注目を浴びている。大きな視点として、木材利用は森林を育てる原動力であり、森林が生み出す、文化、温暖化防止、災害防止、農業、漁業、生態系サービスなどへの様々な恩恵を尊重し、経済的にもこのメリットを森林育成や利用に還元すべきである。新たにバイオマスから有用な化学品などの機能性物質ができれば、生み出された経済的な恩恵をこれら資源の再生や利用に還元できる。いわゆるエネルギーなどの一面的な尺度だけではなく、様々な森林や木材利用のメリットについて、制度や方策に反映していく必要がある。(図 3.8-4)

植物細胞壁の特徴は、巧妙なアッセンブル構造であり、これを単にエネルギーとして使うと、非常にもったいない。東南アジアをはじめとする熱帯地域には、とりわけ膨大な生物資源があり、計り知れないポテンシャルをもっている。例えば、今の産業林は、建材や紙をつくるために選抜された樹種を栽培しているので、糖化・発酵に適した樹種は選抜されていない。新しいバイオマス産業につながる高度な使い方に適した樹種を選抜・育種する分野は手つかずの状況であり、未利用で有用な植物資源が眠っている。

木材の利用においては、マクロな構造体から、ミクロ、ナノ、分子、エネルギーと、木材のアッセンブル構造から階層的に最大限価値を引き出す使い方が非常に大事である。マ

クロな構造体の代表的な話としては、CLTという構造部材を使って、大規模な木造建築が欧米でも盛んにつくられており、日本でも活発な研究がなされている。マクロな構造体として使用できない部分は、ミクロ、ナノ、分子、エネルギーのレベルでの変換利用を行う。(図 3.8-5)

植物細胞壁を固めるリグニン自身は、もともとフェニルプロパンユニットがラジカル重合してできた高分子であり、構造は C6・C3 ユニットが基本であるが、ラジカルカップリングのため、結合様式にはバリエーションがあり、不規則な高分子である。ユニット同士は基本的にはエーテル結合か炭素・炭素結合でつながっており、構造も不規則である。分解が難しく、分解すると様々な化合物の混合物になることが多いが、適切に反応を設計すれば、かなり選択性が高い分解もできる。我々を含め、高選択的なリグニン分解法の報告が近年増えている。(図 3.8-6)

原油は炭化水素を主成分とするが、その構成は複雑であり、多くの成分を分離しながら変換している。植物由来のリグニンは複雑な構造をもつ高分子であるが、構造多様性を活かす使い方や、選択性の高い分解法もあり、利用において原油の方がいつも有利であるとは言えない。(図 3.8-7)

リグニンの利用には、リグニンの構造を精確に理解しながら、その構造上の特性を活かして高分子体として利用する方法と、選択的な分解により、低分子の芳香族化学品や生理活性物質などに変換して利用する方法がある。リグニン分解や抽出により多糖が分離されるので、多糖を直接利用、あるいは糖化利用するプロセスとリンクすることができる。リグニンの選択的分解においては、再重合や副反応の抑制、触媒への効率的なエネルギーの供与、反応場の制御が重要である。(図 3.8-8)

リグニンを高分子体として利用する例として、CRESTにおける、花王と京都大学生存圏研究所の共同研究の例を紹介する。サトウキビの絞りかすであるバガスから再重合を抑制しながら、分岐が少ないリニア型リグニンを分離した。リニア型リグニンは、分子の広がりが大きく、高い反応性をもつ。応用に関しては、紫外線吸収剤や樹脂の相溶化剤などへの適用性を研究したが、全く新しい特性として、リニア型リグニンは土壌の団粒構造を保持する機能が高く、わずか0.05%を通気性の悪い土壌に加えると、大豆の成長が非常に促進されることを見出した。パルプ廃液から分離されるリグニンスルホン酸にはこの性質がない。リニア型リグニンは、食料生産と CO_2 固定化の両方に寄与するものである。このリグニン自身は、抽出・分離して得たものであり、誘導体化せずに、そのまま使うことにより効果を発揮する。

リグニンを低分子化して利用する際には、再重合、副反応の抑制が大きな鍵になる。様々な分解法があるが、酸分解の場合はエノールエーテルという反応性の高い中間体ができ、中間体の二次的な反応により多様な生成物ができるため、分解物の利用が困難であった。 (図 3.8-9)

日本火薬と京都大学生存圏研究所の共同研究において、この中間体の二次反応をうまく制御するために、少量のアルコールを含むトルエンなどの疎水性有機溶媒中で反応させると、不安定な中間体がアルコールによりトラップされ、二次的な副反応を抑制できることを見出した。反応物の有機溶媒可溶部を GCMS で分析すると、リグニン由来モノマーが高選択的に生成することが明らかとなった。このモノマーからさらに、ガラス転移点が異なる2つのエポキシ樹脂を設計し合成した。これまでリグニンの利用に関しては、構造が

不均一な混合物を誘導体化して、バルクで使う例が多いが、このようにリグニンの選択的な分解を行い、単一構造のモノマーをベースとして、高分子体としての性質を設計して機能性樹脂をつくることが可能となった。(図 3.8-10)

リグニン分解の選択的制御に関しては、最近、国際的にも活発に研究が行われている。例えば、分解により生じる不安定な中間体をホルムアルデヒドでトラップした研究は Science に、ジオールでトラップした研究は JACS で報告されている。

リグニン分解におけるもう一つのファクターである反応効率の増大については、触媒効率を上げることと反応場を制御することが鍵である。バイオマス資源は、複雑なヘテロな構造をしているため、まずはいかにして酵素や触媒をリグニンに効率よく近づかせるかが重要である。

CREST の京大化研・高谷先生と筆者らの共同研究では、リグニンを分解するルテニウム錯体にリグニン親和性ペプチドを結合させて、反応性を高める研究を行った。合成したルテニウムの錯体は酸化活性が強く、過酸化水素存在下でリグニンを室温でも酸化的に分解する。遺伝子工学を用いたファージディスプレイ法により、リグニンに親和性が高いペプチド配列を見つけ、このペプチドを触媒に結合させて、リグニンとの反応性を調べた。合成した触媒は3つあり、アミノ酸やペプチドが結合してないルテニウム錯体、ノルバリンというアミノ酸をつけた錯体、リグニン親和性ペプチドをつけたルテニウム錯体である。粉砕した木材に対して、マイクロ波を照射しながらルテニウム錯体を反応させると、30℃、4分間の反応でリグニンの芳香環が酸化して、1,4・ベンゾキノン類が生成する。3種の触媒を比べると、ノルバリンをつけた錯体触媒では、ベンゾキノンの生成量が増え、さらにリグニン親和性ペプチドをつけた触媒では、ノルバリンをつけた触媒に対しても1.6倍となり、酢酸エチルで抽出される可溶性低分子体の収率は2倍程度大きくなった。(図 3.8-11)

もう一つの特徴は、この触媒がマイクロ波で活性化することである。30 \mathbb{C} 、4分間マイクロ照射した反応と、30 \mathbb{C} 、12時間、マイクロ波をかけない条件での反応を比較すると、酢酸エチルで抽出される低分子物質は、30 \mathbb{C} 、4分の反応が12時間の反応よりも1.9倍分解率が高く、大きく反応が促進された。(図 3.8-12)

この他、帝人と京都大学生存圏研究所の CREST 共同研究では、香料や耐熱性ポリマーの原料になるバニリンが、マイクロ波により通常加熱より 2 倍以上促進され、スギから 3 割程度の高収率で生成することを見出した。空洞共振器で電波と磁場を分離し、電場 max、磁場 max の反応場と、通常加熱の条件で、スギ材を分解すると、特に電場による 反応促進効果が大きく、通常加熱の 3 倍まで反応が促進されることを明らかにした。

このようなマイクロ波によるバイオマス変換研究を通して、様々なバイオマス変換用マイクロ波大型反応装置を日本化学機械製造と共同開発した。先ほどの CREST 研究でも、915MHz の連続式のマイクロ波照射装置を開発し、スギの分解物からバニリンを分離して、耐熱性ポリマーを合成した。スギから製造したポリマーは、石油からつくった構造が同一のポリマーと同じ性質を示した。(図 3.8-12)

リグニンから生理活性物質が生産できると、バイオマス全体の付加価値が上がるため、 抗ウイルス活性物質を生産する分解反応を探索するとともに、活性をもつ物質を同定する 研究を進めている。リグニン由来の様々なフェノール誘導体が、脳心筋炎ウイルスに対し て抗ウイルス活性をもち、置換基の位置や種類によりその活性が大きく異なることを論文 発表した。このように、バルクの製品のみでなく、様々な機能をもつ物質をリグニンやバイオマスから体系的に作り出すことが重要である。(図 3.8-13,14,15)

【質疑応答】

Q:マイクロ波で活性化する理由はわかっているか。

A:様々議論があり、反応系により活性化機構は異なる。一般には、マイクロ波自身が電子の軌道を変えるほどのエネルギーがないと言われているが、マイクロ波がスピン状態に与える影響を精確に解析できれば、マイクロ波が直接的に反応を活性化している例が明らかになるかもしれない。今日ご参加の先生方とそういった詳しい解析もできれば、促進機構に関して踏み込んだ議論ができると考える。

Q: リグニンはモノマー構造からでき上がったものと理解できるのか。かつそのモノマーは植物によって違うのか。

A: リグニンは、C6・C3のフェニルプロパンユニットが重合した高分子である。フェニルプロパンユニットには、メトキシル基が1個のもの、2個のもの、メトキシル基がないものの3種しかなく、それらの重合のパターンが違うことによって構造のバリエーションが出る。フェニルプロパンユニットの構成比によって、リグニンの分解性や性質に大きな違いが現れる。リグニンは、植物中で構造バリエーションがあり、多糖との結合状態も異なる。さらに、分解過程で容易に構造を変えるため、化学構造の理解や分解過程の制御が重要である。

Q:接着において、合成接着剤、エポキシ樹脂は、フェニル基とエーテル基と水酸基で大体できている。リグニンはよく似ており、それで接着剤としての性質があるのか。

A: リグニンには接着剤としての性質があり、細胞壁を固めている。合成樹脂への利用では、エポキシ樹脂材料としてリグニンを硬化剤に使う、あるいはリグニン自身をエポキシ化して利用する研究もある。フェノール樹脂やウレタンの原料としてバルクで使う研究もあるが、モノマーから分子設計をきちんとして、構造設計をしながら合成するルートを開拓することも重要である。



リケース Structure of wood call walls

図 3.8-1

図 3.8-2

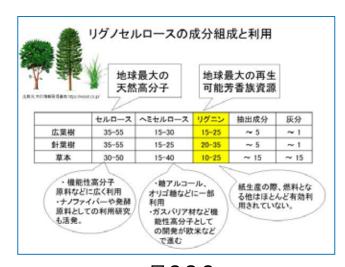
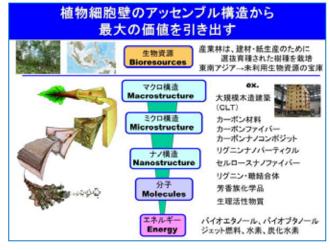




図 3.8-3

図 3.8-4



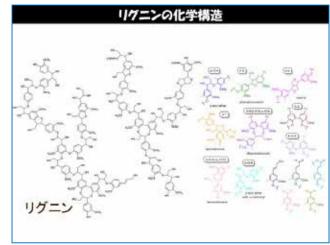


図 3.8-5

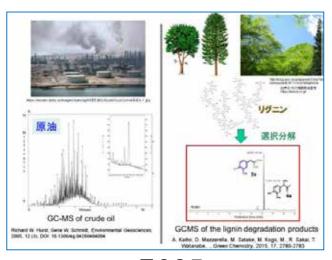


図 3.8-7

リグニン

- 分離リグニンの構造特性を理解し、 高分子体として利用
- 選択的分解により、
 - *芳香族化学品、生理活性物質などを生産 (+多糖の分離・糖化・利用)
 - ⇒ リグニンの選択的高効率分解
 - 再重合、副反応の抑制
 - 触媒への高効率エネルギー供与
 - 反応場の制御

図 3.8-8

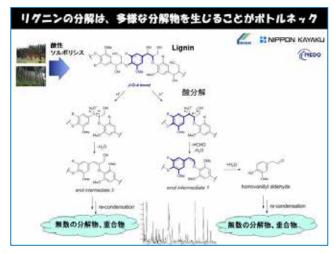


図 3.8-9

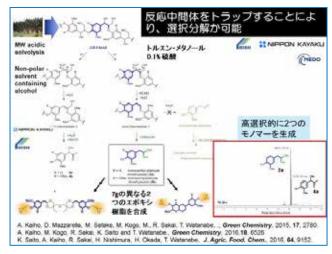


図 3.8-10

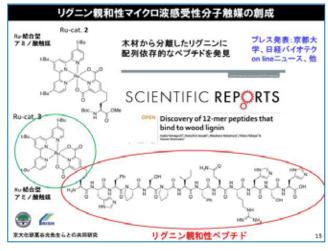


図 3.8-11

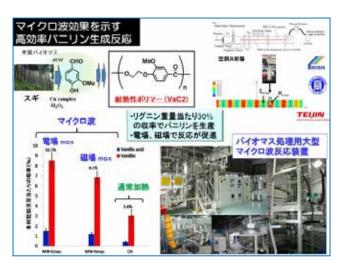
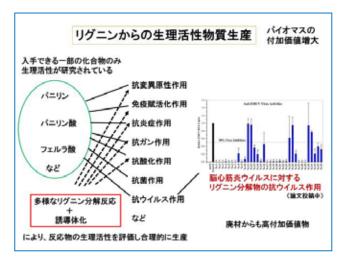


図 3.8-12



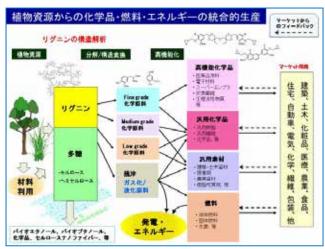


図 3.8-13

図 3.8-14



図 3.8-15

3.9 「人工光合成研究の意義と現状」

石谷 治 東京工業大学理学院化学系 教授

【人工光合成研究の意義】

大震災と津波に伴う福島第1原発の事故は、我が国におけるエネルギー施策の根幹を揺るがす事態を引き起こした。エネルギー源として、化石資源への依存度を上げることは、化学産業の最も重要な原料でもある化石資源の枯渇を早めることにも繋がる。現在でも、石油消費量の20%以上は化学原料として用いられている事実を見逃すことはできない。すなわち、化石資源の枯渇は炭素資源の不足にも直結する。

また、 CO_2 の大気中濃度の上昇を主因とする地球温暖化も大きな問題となっている。 日本は、世界から要求される高い CO_2 排出量削減の要求に対し、その対策案の策定に取りかかっているが、エネルギー問題との鬩ぎ合いのため本質的な解決法を見いだせないでいる。

人類の未来に暗い影を落としているこれら3つの問題、すなわちエネルギー資源の不足、炭素化合物の原料不足、そして地球温暖化の問題は同じ原因、すなわち化石資源に全面的に依存したエネルギー・化学産業の構造によって必然的に引き起こされているのは明らかである。従って、 CO_2 の排出抑制、新エネルギーシステムと新たな炭素原料の開発は、相補的に立案されなくてはならない。

図 3.9-1 に示すように、植物の光合成は炭素循環を構築することで、長期にわたって地球大気成分の安定化に寄与してきた。ところが人類は、有機物が地底に蓄積されることに

地球温暖化 +-- エネルギー問題 +--- 炭素資源の枯渇

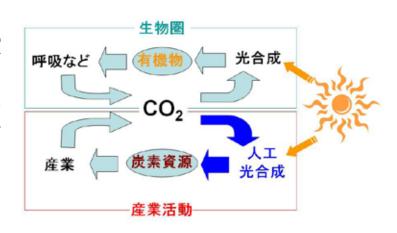


図 3.9-1 光合成と人工光合成図

ある。これは、まさに緑色植物の光合成が行っていることであり、その本質である「光エネルギーを化学エネルギーに変換する」機能を有する人工的なシステムを構築することが望まれている。植物の生育に適さない環境において、太陽光をエネルギー源として用い CO₂を資源として固定化する技術、すなわち人工光合成システムを開発することが、化石資源の枯渇と地球温暖化にたいする理想的な解決法である。

【人工光合成が必要とする機能】

植物の光合成は複雑な器官を融合化したシステムで、それをそのまま人工的に再構築することは難しい。そこで、機能を抜き出し、それらを可能とするシステムの開発を行う手法がとられている。人工光合成を構築する上で必要な機能を以下にまとめた

- 1. 光の高効率捕集:太陽光のフォトンフラックスは低いため、分子光触媒を用いる場合、光を効率よく捕集し、それを集約するシステム(光アンテナ)が必要である。
- 2. エネルギーの比較的低い可視光を活用し、高いエネルギーを必要とする化学反応を 駆動するため Z スキーム型の電子移動を駆動しなければならない。すなわち、2 光 子を順次的に吸収し、電子移動を引き起こすシステムが必要である。
- 3.2分子の水から4つの電子を引き抜くことができる酸化触媒が必要である
- 4. 二酸化炭素の多電子還元を効率よく起こす触媒が必要である。

 CO_2 は、最も酸化された炭素化合物であるため、その活性化には還元が重要となる。人工光合成において重要な素過程である光電子移動反応は、原理的に 1 光子の吸収で 1 電子の移動だけを駆動できる。ところが CO_2 の一電子還元には、-1.9 V vs. NHE という高い電位が必要で、しかも不安定な CO_2 が生成するため、これを行うことは有用ではない。そこで、光化学的な多電子還元システムの構築が試みられてきた。例えば CO_2 の 2 電子還元により、工業的に有用な CO やギ酸を合成することが出来る。その反応の平衡電位は、一電子還元と比べ約 1.3 V も低下する。このように、 CO_2 光還元を実用的に達成するためには、多電子還元を起こすためのシステムが必要である。

金属錯体が光を吸収して得られる励起状態、もしくは還元剤存在下での光反応で生成する金属錯体の一電子還元種は強い還元能を有する。例えば、光励起されることにより、電子移動を駆動するレドックス光増感剤の代表例である $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ (bpy=2,2'-ビピリジン) の場合、基底状態における一電子酸化の電位は $E_{1/2}=+1.53$ V vs. NHE であるが、光励起すると -0.59 V となり、励起エネルギーを得ることにより大幅に還元力が強化される。 CO_2 を光還元固定化するためには、この光電子移動を駆動するレドックス光増感剤に加え、 CO_2 の多電子還元を可能とする触媒が必要となる。

【Re(I) 錯体の光触媒機能】

J.-M. Lehn らは、fac-Re(bpy)(CO) $_3$ Cl (Re-Cl) を含む DMF/ TEOA(5:1 v/v) 溶液に、 CO_2 雰囲気下で光照射を行うと、触媒的な CO 生成が起こることを報告した $^{(1)}$ 。CO 生成の量子収率は 0.14 と、当時としては最も効率の良い CO_2 還元光触媒であった。また、この光触媒系は、水が共存しても、ほとんど水素やギ酸を生成しないという特徴を有している。レニウム錯体 fac-[Re $^{\rm I}$ (bpy)(CO) $_3$ X] $^{\rm nt}$ の光触媒能は単座配位子 X の種類に強く依存して変化する $^{(2)}$ 。例えば、単座配位子 X が SCN (Re-SCN) の錯体は、 CO_2 光還元の量子収率が 0.3 と非常に効率のよい光触媒だが、X=CI の場合 (Re-Cl) 上述したように効率は約半分となり、X=CN (Re-CN) では全く触媒能を示さない。 CO_2 の光還元触媒系は、2種(光増感剤+触媒)を共存させた系がほとんどであるのに比べ、このレニウム錯体は、光増感剤と触媒の機能を兼ね備える特異な光触媒であるため、その反応機構は興味を集め数多くの研究が行われてきた。光触媒反応の初期過程はレーザー分光法により明らかにされた $^{(3)}$ 。すなわち、光吸収により生成するレニウム錯体の 3 重項 MLCT 励起状態が、還元剤により電子移動消光され、レニウム錯体の一電子還元 (OER) 種 [Re $^{\rm I}$ (bpy $^{\rm -}$)(CO) $_4$ XI

が生成する。この OER 種から単座配位子 X^- が脱離し、そこに CO_2 が配位する。Re-CN の場合、その OER 種は比較的安定で CN^- の脱離が全く起こらないことが光触媒能を示さなかった原因である。 CO_2 を CO へと還元するためには、上述したように 2 電子が必要だが、 2 電子目の供給は、もう一分子の OER 種が行う。CO が脱離した後、溶液中に放出されていた単座配位子 X が錯体に再配位することで光触媒が再生する(図 3.9-2)。

Re-SCN が比較的高い光触媒能を示したのは、OER 種からの SCN 配位子の脱離とその再配位がいずれも効率よく進行するためである。一方 Re-Cl の場合、Cl の再配位の効率が低いため光触媒効率の低下が起こった $^{(2)}$ 。

光触媒反応の機構を詳細に解明することは、光触媒の機能を向上させるためには大変貴重な情報を与えてくれることが多い。この結果を基にして、レニウム錯体を光触媒として用いた CO。還元反応の高効率化のために必要な指針が以下のように得られた。

- (1) 光触媒の励起状態を還元剤が高効率に還元しOER 種を生成しなければならない。
- (2) OER 種から配位子が迅速に脱離し CO_2 と反応することが必用である。

生成した CO_2 付加体を、もう一分子の OER 種が迅速に還元できなければならない。

(3) CO 生成後のレニウム中心へ脱離した配位子が再配位することによる初期錯体の再生が高効率に起こらなければならない。

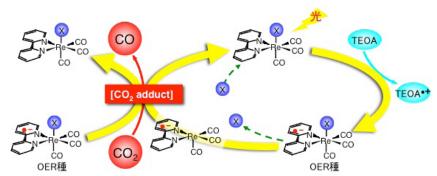


図 3.9-2 二酸化炭素光触媒還元の反応機構

我々は、この光触媒設計指針を基に、高効率に CO_2 を還元する光触媒系の開発を行ってきた。以下いくつかの成功例を紹介する。

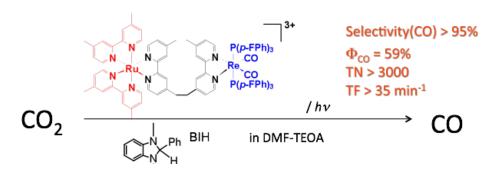
【Re(I)2 種を組み合わせた光触媒系】

上述の条件 2 を満たすためには、OER 種は不安定でなければならない。ところが、OER 種がある程度安定でなければ、条件 3 が成り立たない。我々は、この「矛盾」を解決するため、OER 種の 2 つの役割を分離するシステム、すなわち 2 つのレニウム錯体を混合する光触媒系を考案した。fac- $[Re(bpy)(CO)_3(MeCN)]$ ⁺ の OER 種は容易に単座配位子を脱離する。一方、fac- $[Re\{4,4'-(MeO)_2bpy\}(CO)_3-{P(OEt)_3}]$ ⁺ の OER 種は安定であり、bpy 配位子の 4,4'位に導入した電子供与性のメトキシ基のために強い還元力を有する。これらの錯体を 1:24 のモル比で混合した反応系により、 CO_2 還元光触媒量子収率(F_{co})0.59 を達成した (2)。

このシステムの機能を更に強化するため、可視光に強い吸収を持ち、OER 種の生成量子収率の高いリング状 Re(I) 多核錯体を光増感剤として用いた系を開発した。このときの F_{co} は 0.82 であり、これまで報告された中で最も効率の良い光触媒系である $^{(4)}$ 。

【Ru(II)-Re(I) 錯体超分子光触媒】

可視領域に強い吸収を有する Ru(II) トリスジイミン錯体を光増感剤として用い、架橋配位子を用いて Re(I) 錯体触媒と連結した高効率な可視光駆動型 CO_2 還元光触媒の開発を行った $^{(5)\cdot(8)}$ 。特に、アルキル鎖で 2 つの錯体を連結した Ru(II)-Re(I) 2 核錯体は、犠牲還元剤 BIH 共存下、可視光を照射すると CO をほぼ選択的かつ効率的に生成した(下式)。可視光の照射で CO 生成の量子収率は 59%、光触媒一分子あたり CO の生成量(TN)は 3000 以上、1 分あたりの触媒回転数(TF)も 35 回 / 分以上と高い光触媒特性を示した。



複数の機能を1分子が合わせ持つ、このような多核錯体は超分子光触媒と呼ばれている。 Re(I) 触媒部を、Ru(II) カルボニル錯体に変えた超分子光触媒は、高効率、高耐久性で、 CO_2 をギ酸へと高選択的に還元できる $^{(9),(10)}$ 。

【金属錯体一半導体複合系光触媒】

超分子光触媒を、半導体光触媒と複合化した人工 Z スキーム型光触媒の開発に成功した(図 3.9-3) (11)(12)。銀の微粒子を担持した半導体 TaON の表面に、メチルホスホン酸基をアンカーとして導入した Ru(II)-Ru(II) 超分子光触媒を固定化した。半導体光触媒と、超分子錯体光触媒の光増感部が順次的に

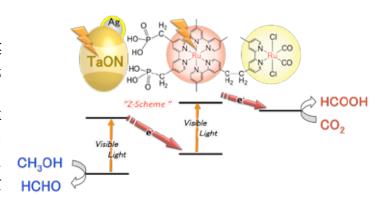


図 3.9-3. 半導体とのハイブリッド光触媒

可視光を吸収することで、 CO_2 の還元によるギ酸の生成が超分子触媒の触媒部で、メタノールの酸化が TaON 上で同時に進行した。

【光捕集機能を有する光触媒】

メソポーラス有機シリカ (PMO) は、数 nm オーダーの規則的な細孔構造を有し、その細孔壁を構成する骨格有機基に応じてユニークな光機能を示す物質群である。アクリドン基 (Acd) を有する AcdPMO は可視光を吸収し、細孔内に固定化した有機色素へと効率良く励起エネルギー移動を起こすことが報告されている (13)(14)。

そこで我々は、Ru(II)-Re(I) 超分子光触媒を AcdPMO 細孔内に導入し、新規複合体の CO_2 還元光触媒能を詳細に検討することとした(図 3.9-4) $^{(15)}$ 。配位子末端にアンカー 部としてホスホン酸基($^{-}PO_3H_2$)を導入した Ru(II)-Re(I) 複核錯体(RuRe)を合成し、AcdPMO と共にアセトニトリル中で撹拌すると、AcdPMO の細孔内に RuRe が固定化さ

れた複合体が生成した。AcdPMO が主に吸収する 400 nm の励起光を用いて、この複合体の発光特性を詳細に検討した結果、RuRe を導入すると Acd 基からの発光は効率よく消光され、新たに Ru 光増感部からの発光が観測された。この結果は、光励起された Acd 基から Ru 光増感部への励起エネルギー移動が進行したことを示している。

この複合体を、還元剤としてベンズイミダゾリン誘導体(BIH)を含む DMF-トリエタノールアミン溶液に懸濁させ、 CO_2 雰囲気下、405~nm の単色光を照射すると効率のよい CO_2 還元が進行し選択的に CO が生成した。光照射 36~時間における CO 生成のターンオーバー数(導入した RuRe を基準とした)は 590~に達した。405~nm に吸収を持たず、光捕集機能を有しないメソポーラスシリカ (MCM41) に RuRe を導入した

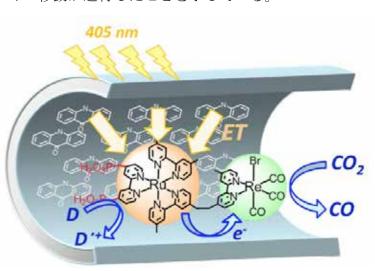


図 3.9-4. 超分子光触媒と AcdPMO 複合体

複合体(RuRe/MCM41)と比べると、RuRe/AcdPMO を用いた方が CO 生成量は約 2.4 倍多かった。この結果は、AcdPMO の光捕集効果によって光が効率良く RuRe に集約されたことで、その光触媒特性が増強されたことを明確に示している。

【分子光触媒を用いた光電気化学セル:水による CO。の還元】

Ru-Re を吸着させた p- 型半導体電極を光カソードに、酸素発生助触媒 $\mathrm{CoO_x}$ を担持した n - 型半導体電極 TaON を光アノードとして用いた $\mathrm{CO_2}$ 還元光電気化学セルの構築に成功した(図 3.9-5) $^{(16)}$ 。この両電極に可視光を照射すると水を還元剤とする $\mathrm{CO_2}$ 還元が触媒的に進行した。



図 3.9-5. 分子光触媒を用いた光電気化学セル

【質疑応答】

Q:基礎学理として、具体的にどこに一番問題があるか。

A:量子収効率が、希少金属のレニウムで82%、一方で銅と鉄では7%程度である。どういう金属とどういう配位子を組み合わせるとCO₂還元にベストになるのかがわかっていない。その根本理由は、反応機構がまだ完全に解明されていないためである。スポット的に高い性能が出ているが、それが一般化できていない。もう一つは触媒をつくったからといって、それを本当に実装できるかは全然違う話。化学工学と全く結びついていない。我々の場合はCOと酸素が同時に発生する状況になり、それをどのように使っていくか。今までと違う化学工学も必要と思う。基礎研究をそこにどうやってつなげていくかは、これからの課題と思う。

 $Q: CO_2$ 源は、何を想定しているか。大気中の 400ppm の CO_2 ではできないのか。

A: レニウム錯体を触媒として用いると、10%程度の CO_2 しか含まれていないガスから CO_2 をほぼ定量的に取り込むことができる反応を見つけたこの CO_2 取り込み反応を 用いると、低濃度の CO_2 を直接還元する事が出来る。・例えば、火力発電所は 10% 程度、製鉄所からの排ガスに含まれる CO_2 濃度は 20%程度であり、それらが対象と なろう。空気中の CO_2 濃度は 400ppm 程度であり、この場合でもレニウム錯体の 10 数%は CO_2 を取り込むことができる。これが 50% を超える状況に持っていくために、 CO_2 との親和性を高くすることを始めている。

C: 濃縮工程でエネルギーがかるため、エミッションを LCA で評価すると、やらないほうがマシなことが多い。このため触媒上で濃縮して選択的に反応できると良い。好ましくは、酸素等が共存していても酸素を還元せずに CO₂ だけ還元できる選択性があると排ガスや大気に拡張できると思う。

A:酸素のことは大きな課題と思う。いろいろな方法が研究されており、例えば MOF を使う。MOF には CO₂ だけを選択的にとるものがある。炭素材料を使う研究があるし、金属錯体自体にその性質を織り込むという方法もある。あとは、溶媒に水を使うことも課題。

【参考文献】

- (1) J. Hawecker, J.-M. Lehn, R. Ziessel, Helv. Chim. Acta, 69 (1986) 1990.
- (2) H. Takeda, K. Koike, H. Inoue, O. Ishitani, J. Am. Chem. Soc., 130 (2008) 2023-2031.
- (3) C. Kutal, A.J. Corbin, G. Ferraudi, Organometallics, 6 (1987) 553.
- (4) T. Morimoto, C. Nishiura, M. Tanaka, J. Rohacova, Y. Nakagawa, Y. Funada, K. Koike, Y. Yamamoto, S. Shishido, T. Kojima, T. Saeki, T. Ozeki, O. Ishitani, J. Am. Chem. Soc., 135 (2013) 13266-13269.
- (5) B. Gholamkhass, H. Mametsuka, K. Koike, T. Tanabe, M. Furue, O. Ishitani, Inorg. Chem., 44 (2005) 2326-2336.
- (6) Y. Tamaki, K. Koike, T. Morimoto, O. Ishitani, J. Catal., 304 (2013) 22-28.

- (7) E. Kato, H. Takeda, K. Koike, K. Ohkubo, O. Ishitani, Ru(ii)-Re(i) binuclear photocatalysts connected by -CH₂XCH₂- (X = O, S, CH2) for CO₂ reduction, Chem. Sci., 6 (2015) 3003-3012.
- (8) A. Nakada, K. Koike, T. Nakashima, T. Morimoto, O. Ishitani, Inorg. Chem., 54 (2015) 1800-1807.
- Y. Tamaki, T. Morimoto, K. Koike, O. Ishitani, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 109 (2012) 15673-15678.
- (10) Y. Tamaki, K. Koike, O. Ishitani, Chem. Sci., 6 (2015) 7213-7221.
- (11) K. Sekizawa, K. Maeda, K. Domen, K. Koike, O. Ishitani, J. Am. Chem. Soc., 135 (2013) 4596-4599.
- (12) A. Nakada, T. Nakashima, K. Sekizawa, K. Maeda, O. Ishitani, Chem. Sci., 7 (2016) 4364-4371.
- (13) T. Yui, A. Kan, C. Saitoh, K. Koike, T. Ibusuki, O. Ishitani, ACS Appl. Mater. Interfaces, 3 (2011) 2594-2600.
- (14) H. Takeda, Y. Goto, Y. Maegawa, T. Ohsuna, T. Tani, K. Matsumoto, T. Shimada, S. Inagaki, Chem. Commun., (2009) 6032-6034.
- (15) Y. Ueda, H. Takeda, T. Yui, K. Koike, Y. Goto, S. Inagaki, O. Ishitani, ChemSusChem, 8 (2015) 439-442.
- (16) G. Sahara, H. Kumagai, K. Maeda, N. Kaeffer, V. Artero, M. Higashi, R. Abe, O. Ishitani, J. Am. Chem. Soc., 138 (2016) 14152-14158.

3.10 「半導体光触媒材料を用いた人工光合成」

工藤 昭彦 東京理科大学理学部応用化学科 教授

私のテーマは、半導体、いわゆる固体光触媒による人工光合成である。

人工光合成は、太陽エネルギーを蓄積可能な化学エネルギーに変換する反応であり、資源・環境・エネルギー課題解決に貢献できる。当然,太陽電池で電気をつくることはできるが、燃料や化学製品などの物質も重要であり、最終的には CO_2 と水を原料としてこういうものをつくるのがいわゆる人工光合成である。その人工光合成において、光触媒、光電極のサイエンスやテクノロジーがキーとなる。

人工光合成の代表的なものは、水を分解して水素をつくる反応、水を水素源・電子源として二酸化炭素を還元していろいろなものをつくる反応、そして水を電子源として窒素を還元してアンモニアをつくる反応である。(図 3.10·1) 今回、水素製造と二酸化炭素還元の反応について話題提供する。

まず水素であるが、図 3.10-2 は水素ができれば何でもできることを示したものである。例えば水素は燃料電池の燃料になる。安くて豊富な水素があれば二酸化炭素を炭素資源としていろいろなものをつくることができる。水素があれば多くの場合、何でもできると言っても過言ではない。その意味で、ソーラー水分解で水素をつくることが重要になる。

水から水素をつくるとき、太陽電池の電気による水分解をすればと言われる。当然できるが、実用化されていないのはコストなどのいろいろな問題があるためである。他の方法として、生物学的な方法、バイオマス的なものがある。しかしバイオマスでは天然の光合成の太陽エネルギー変換効率を超えることは不可能で、最大でも3%であり、10%などの高効率は原理的に望めない。もう一つの方法として、人工光合成がある。(図 3.10-3)

二酸化炭素の資源化においてもいくつかの方法がある。 1番目は、二酸化炭素の水素化であり、 CO_2 と水素を反応させればいろいろなものができる。過去に、 $CO+H_2$ の反応において C1 化学の蓄積があり、触媒化学もかなり確立している分野と思う。ただし、ここで使う水素は化石燃料ではなく、ソーラーでつくった水素を使うことが前提となる。 2 番目は電気化学的反応として二酸化炭素の電気化学的還元反応である。 1980 年代に日本でもかなり研究されており、例えば千葉大・堀先生は銅電極を使うとメタンなどの炭化水素ができることを発見している。これも太陽電池による電気で電解することが前提になる。

3番目が人工光合成、光触媒とか光電気化学、4番目が生物学的プロセスである。(図 3.10-4) いずれも二酸化炭素を有用なものに変える技術だが、それぞれ一長一短がある。 今日の話題は、人工光合成である。

例えば水分解で水素をつくる場合の報告例として、太陽エネルギーからの水素への変換効率が 10 何%と報告されている Nocera が人工の葉っぱで、 $4\sim5$ %の効率を出している。また最近、東大のグループが集光型の高効率な太陽電池に電解槽をつないで、効率 24%を出している。実際、技術の優位性を考える場合、効率も重要であるが、リサイクル性や簡便さなどコストにつながるファクターも必要である。人工光合成のメリットは、例えば金属酸化物だと大量合成も簡単で化学的に安定である。粉末の光触媒は太陽電池と電気化学の反応場を兼ね備えたようなものであり、安価で容易にできる可能性がある。(図 3.10-5.6)たとえば、耳掻き 1 杯分ぐらいの光触媒の粉を塗った基板を水に浸けて光を当てる

と水が分解する。粉と水だけで水が分解する。残念ながらこれは紫外光しか利用できないので、ソーラー水分解には使えないが、この光触媒の発見は、粉の光触媒を用いて高効率な水分解が可能であることをデモンストレーションした例である。(図 3.10-7)

堂免先生のNEDOプロジェクト、ARPChemの成果の1つとして、酸化物粉末ベースの光触媒のシートを使い、太陽エネルギー変換効率1%を達成している。絶対値としてはまだ低いが、粉ベースの材料で太陽エネルギー変換が1%までいったことは、この学問分野では驚異的な値である。

可視光応答性の光触媒材料を使った光電気化学的二酸化炭素還元において、これは電圧かけているのでエネルギー的には問題があるが、光カソードに可視光を当てると還元反応が進行して泡が出る。この泡の成分は水素と CO の混合物、いわゆる合成ガスが簡単にできて、既存の触媒プロセスに持っていける可能性もある。この光電気化学系は、粉の光触媒を塗ったものを電極として使った例である。(図 3.10-8)

我々が開発した紫外光応答型の光触媒に銀の助触媒をつけ、水溶液に光触媒の粉を懸濁させて、 CO_2 は1気圧で、光を当てると二酸化炭素の還元生成物である一酸化炭素が出る。水溶液中であるにもかかわらず水の還元による水素は10%ぐらいで、ほとんどが二酸化炭素の還元である。もう一つ重要なのは、酸素が出ており、水を還元剤として CO_2 が還元されている。水が酸化されて酸素になっていることを確認している。この反応は、粉の光触媒で酸素の共存下でも、うまく反応を行えば二酸化炭素をかなり有利に還元できる。(図 3.10-9)

このようなことが光触媒や光電気化学による人工光合成の一例であるが、光触媒を用いた人工光合成のメリットは非常にシンプルな技術の特徴を持ち、学術的にもおもしろい反応である。最近は社会的要請が強いため、重要な分野となっている。(図 3.10-10) このような技術が確立すれば、社会的なインパクトは強いものになり、純国産のサイエンス、テクノロジーになる可能性がある学問領域、技術領域であると言える。

現状の研究開発としては、基礎研究が着実に進んでおり、いろいろな人工光合成系が開発されてきている。目標は、太陽エネルギー変換効率で10%以上プラス経済性、寿命などを考慮する必要がある。現在は、オリジナルな光触媒材料を使った人工光合成の効率は、まだ3%ぐらいなので、まだ実用化に至る段階ではない。応用研究に加えてさらなる基礎研究がまだ必要な段階である。(図3.10-11)

図 3.10-12, 13, 14 に本日の論点 1 として、光を使うとどんなことができるかを簡単なスライドにまとめた。

光触媒は、光を当てると電気ができて、そのプラス・マイナスで酸化還元反応を行う。 光エネルギーを駆動として酸化還元反応を同時に行うことができるのが特徴である。さら に、エネルギーが蓄積されるアップヒル反応を行うことができる。光エネルギーを化学エ ネルギーに変換できる。さらには、水を反応試薬として温和な条件下でいろいろな反応が できる可能性がある。例えば図 3.10-14 で、水を反応試薬として考えた場合、(1) で水を 水素源や電子源として水素化や還元反応を行うことができる。(2)、(3) として、活性酸素 をつくりいろいろな酸化反応を行う。ただ、この場合は CO_2 になると困るので部分酸化 で止めるという選択性が重要になる。光触媒を使えば水を反応試薬として太陽光を使いな がら、温和な条件下でこういう合成反応ができる可能性がある。

その一つの例として、図 3.10-15 は名古屋大学・斎藤先生との共同研究の結果であるが、

可視光応答性光触媒を使ってアルコールをアルデヒドにする、そしてこの場合、水素をつくる反応も効率良く起こっている。この反応の意義は、水が酸化剤で自分は還元されて水素になり、部分酸化生成物が得られている。これはアップヒル反応なので熱触媒反応では基本的にはいかない反応を、常温常圧で水を媒体とした有機合成ができることが光触媒の特徴である。

光触媒の研究の歴史は長く、1970年代、80年代、本多-藤嶋効果が報告されてから世界中でやられていたが、多くの人は失敗した。そして一時低迷期があったが、2000年代になってまた人工光合成の第2期のブームが来ていると言える。ただし過去の時代と今の時代は全くステージが違う。計測方法にしても計算化学にしても過去と比べて格段に進歩しているので、今の時代では新しい展開ができると考えている。

人工光合成プロジェクトとして、基礎研究としては科研費に「人工光合成による太陽光エネルギーの物質変換:実用化に向けての異分野融合(平成24-28年度)」よるものが昨年度で終わり、今年度は新たな「光合成分子機構の学理解明と時空間制御による革新的光一物質変換系の創製(平成29-33年度)」が始まっている。また NEDO プロジェクト「グリーン・サステイナブルケミカルプロセス基盤技術開発(革新的触媒)」では実用化に向けた研究が走っている。人工光合成の日本における強みは材料開発が強いこと、産官学で取り組んでいるということがある。また企業独自でも取り組んでいるところがある。(図 3.10-16)

半導体光触媒研究開発における課題は、物理系との連携が弱いところにある。ここを強化することにより、この分野は進展していく。具体的には、材料開発が重要である。それと同時に先端計測、例えば SPring-8 とかを使いながら、サイエンスを展開して、この結果をフィードバックするなどのオペランド計測との連携が必要である。実用化プロセスとして、実際どういうふうに物をつくるかは産のほうでやる。ARPChemでも一部研究が進んでいるが、材料開発、先端計測・理論・物性研究、実用化プロセスの3つが連携して、実用的なソーラー水分解システムが開発されていくと考えている。(図 3.10-17)

日本学術会議の触媒化学・化学工学分科会の中の提言として、学会レベルの先端理論化学を連携する必要があることが記載されている。特に化学系、物理系が連携してやればサイエンスも発展する、そういう環境づくりが必要であり、それによりいろいろな幅広い人材が育つ、そういうことでサイエンス的なところを発展させると同時に、実用化に向けた人工光合成研究が加速されるのではないかと考えている。

C×H×O×制御科学に関する話題 革新的反応・分離のための

【質疑応答】

- Q:人工光合成は励起反応と思うが、そうなるとレーザーを使ったほうが、効率が良いのではないか。励起の波長さえわかればそれに合わせてやる方が反応もはっきりするのではないか。
- A: 我々の前提は、エネルギー変換反応なので、投入するエネルギーに対して蓄積される エネルギーがプラスでないと、人工光合成の意味がなくなってしまう。例えば、太陽 電池で電気をつくってレーザーを発信して、そのレーザー光を使って反応させるのは OK だと思うが、電力を大量に使って反応させたときに、エネルギーバランスとして どうなるかがポイントになると思う。また光触媒反応とか光化学反応は、レーザーで 強い光を当てると逆に再結合も促進されるので、反応効率が落ちる可能性もある。
- Q: 光反応は最終的に電子を受け取り、還元反応するわけであるが、そのような光触媒は 電気化学の触媒系として使っても同じと考えて良いか、
- A: 粉末の光触媒に助触媒を表面に担持するが、これは反応場をつけるようなものである。例えば太陽電池で水分解するときに、還元や酸化の電極触媒を使うのと同じである。基本的には電極触媒を光触媒の助触媒として使うことができる。ただ、光触媒の場合少し違うのは、酸素が共存している可能性がある。電気化学系は還元と酸化電極が分離されているので、 CO_2 と水の還元反応だけを考えればよいが、光触媒のようにそれらが分離されていない場合には、共存する酸素の還元反応が起こってしまう可能性がある。その場合には、 CO_2 還元に対する電極触媒能を引き出せない。その意味で、電極触媒を光触媒の助触媒として使うときには、 $+\alpha$ の性能が必要になってくる。

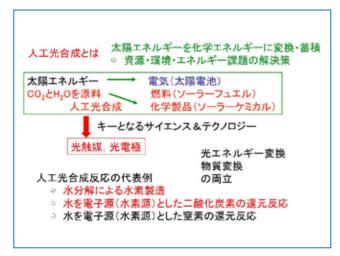


図 3.10-1

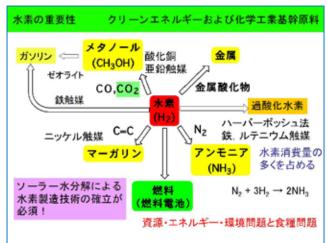


図 3.10-2

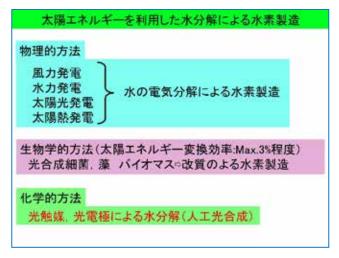


図 3.10-3

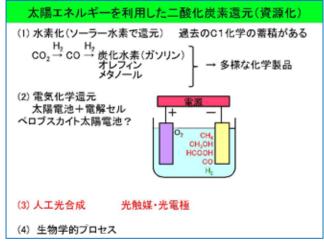


図 3.10-4

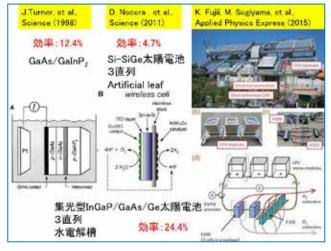


図 3.10-5

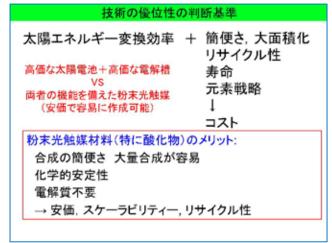


図 3.10-6



図 3.10-7

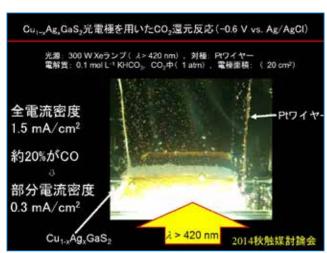


図 3.10-8

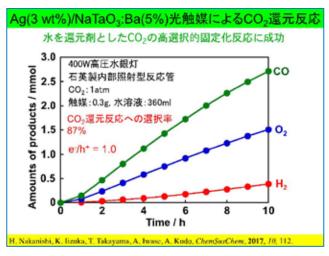


図 3.10-9



図 3.10-10

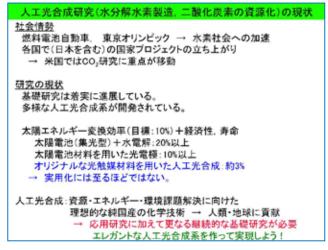


図 3.10-11

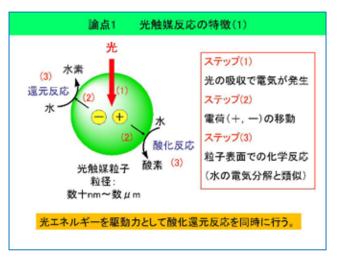


図3.10-12

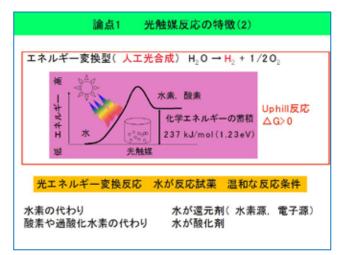


図 3.10-13

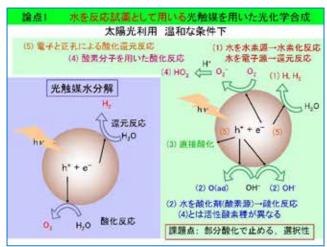


図 3.10-14

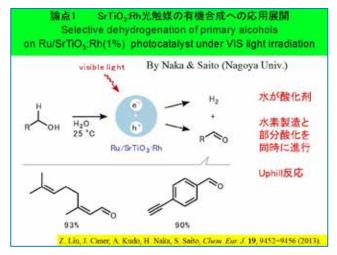


図 3.10-15

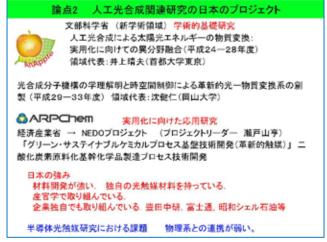


図 3.10-16

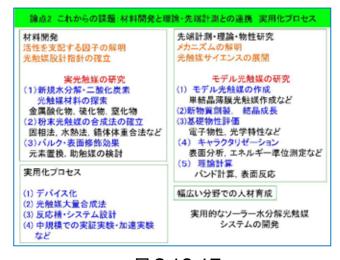


図 3.10-17

3.11 「半導体と分子触媒の複合系による CO₂ の資源化反応 - 光・電気エネルギーを用いた温和な条件下での CO₂ の固定化並びに有機物化 -」

森川 健志 (株)豊田中央研究所 森川特別研究室 室長・シニアフェロー

我々が取り組んでいる CO_2 還元技術の研究について、また我々が自動車関係の企業研究所にありながら CO_2 資源化の研究をなぜ進めているかについて紹介する。最後に、我々が現在直面している課題について述べさせてもらう。それは人工光合成的な CO_2 の資源化技術における今後のサイエンスには何が必要かという話につながると思う。

我々のアプローチは光触媒であり、特に半導体と分子触媒を組み合わせた系で進めている。2008年頃から研究を開始したが、当時の人工光合成への関心事は、いかに水素をつくり、貯め、運び、また場合によっては燃料電池で発電するかというシステムを考えていた状況であった。そこで我々はあくまでも研究所内のチームの視点から、水素社会のさらに先の技術として、人工光合成、すなわち光エネルギーを用いて二酸化炭素と水から液体燃料を合成する技術の基礎研究を始めた経緯がある(図 3.11-2)。 しかし CO_2 は安定な物質でありこれまでに目立った成功例はなかったことから、困難が予想された。

最近になって期待度は少し変わりつつある。2年ほど前にトヨタ自動車本社が公表した環境チャレンジ 2050 では、6 つの重要な環境へのチャレンジの中で二酸化炭素に関わるテーマが 3 つ挙げられている。例えば工場から出す CO_2 をゼロにしたい。それから、自動車をつくってから廃棄するまでのライフサイクルで CO_2 を削減する等々、とにかく CO_2 削減という視点で本腰を入れつつあり、研究所としてはここへも人工光合成技術で貢献できると考える。まだ技術的には未熟だが、人工光合成への関心度は上がっている。現在は電気自動車の話が世界中を席巻しており、この辺の状況は混沌としているものの、我々は CO_2 を資源化する技術はいずれにせよ将来において不可欠だろうと考えている。

まず、我々の技術を簡単に紹介する。

我々の系は、半導体と錯体の機能を組合せた光触媒である。半導体の窒素ドープ酸化タ ンタルに可視光を吸収させて、その励起電子をピコ秒レベルの高速にルテニウム錯体触媒 に移動させることで、CO。還元を得意とする錯体分子の触媒を、光反応系に展開するこ とに取り組んだ。粉末触媒の懸濁系で、可視光の照射時間を横軸に、縦軸に錯体触媒モル 数当たりどれだけの量のギ酸が CO。から合成されるかを測定したところ、錯体だけ、あ るいは半導体だけの存在下では全くギ酸が合成できないのに対して、両者を共存させるこ とによって、可視光照射された半導体から金属錯体触媒への電子移動に起因する CO。還 元反応ができると実証した。(図 3.11-3)1 大半の材料の組合せではこの様な半導体から錯 体への電子移動が生じないものが、この系ではなぜ生じるかの理論検討も行っている。研 究所内の理論計算のチーム、及び南カリフォルニア大との共同研究によって、半導体では、 なぜ窒素を酸化タンタルの材料に入れるとバンド位置がネガティブにシフトして、光励起 電子を他の物質に移動させやすくなる傾向がみられるか、さらには、錯体と半導体を接合 する際にどのようなアンカー配位子が好ましいかなどを計算で検討した。例えば -COOH と ·PO₃H₂では前者の方が速い電子移動となる可能性が示された。その一方で、·COOH を水中で使うと加水分解してしまい半導体表面から脱離してしまうという側面もあり、実 際の系の実現には、計算と実験との両方の視点から釣り合いを意識して研究を進めていく 価値がある。(図 3.11-4)

実験的には電子移動をフェムト秒高速分光により計測している。この系では半導体から 錯体触媒への移動速度は、 CO_2 還元する化学反応の速度よりもずっと速いピコ秒オーダー であるため、安定で連続的な化学反応が成立すると考えている。(図 3.11-5)

これらから総合的に明らかにしたことがある。窒素をドープした酸化タンタルは、酸化タンタル中に窒素を原子数比で 5% 程も大量にドープしている結果、チャージバランスを取るために多くの酸素欠陥が生じてバンドギャップ中のディフェクトが多い。可視光で励起された電子は、錯体へ移動する前にまず半導体のバンドギャップ内の伝導帯に近い欠陥準位にトラップされる。その後深くトラップされたものは半導体内で基底状態に戻ってしまうので CO_2 還元反応に関与しない。一方浅いトラップ準位電子のうちの約 50%は、錯体への電子移動を起こして、 CO_2 反応を還元する。この系における光励起電子移動と CO_2 還元反応の機構の概略はこの様なものと推測している。

 ${
m CO_2}$ の研究は基礎研究も必要ではあるが、我々は企業研究所なので、それを実際に物として見せることをあるタイミングでやらないと、研究開発を継続していくのが厳しい。そこでこの粉末系を電極系に展開した。エレクトロニクス分野でよく使われるリン化インジウムという半導体材料の表面に、フランスのグループが 1990 年代に電気化学触媒として報告した錯体分子をショートチェーンのポリマーとして塗布し、光カソードをつくった。これを、水の分子を光エネルギーで酸化し酸素分子を合成することでよく知られる酸化チタン電極と、銅線でつないでリアクターの中で ${
m CO_2}$ を含んだ水の中へ浸漬すると、これらの電極に太陽光を当てるだけでギ酸ができる事を 2011 年に実証している。(図 3.11-5) 2 0

図 3.11-6 にその構造を示す。左側には酸化チタン、右側に半導体リン化インジウム表面にルテニウム錯体ポリマー触媒を塗布した電極材料を配している。これらを CO_2 が飽和した水溶液中に入れ、太陽光を当てる。酸化チタン側で紫外線を吸収し、可視光線は向こう側に透過する。紫外線のエネルギーで水から酸素をつくり、水分子の電子は銅線を伝わり右側のリン化インジウムに移動し、酸化チタン電極から透過してきた可視光線エネルギーを使い、錯体分子でギ酸をつくるシステムを実現した。 2 両方の電極の間に電流計測器を入れると数十マイクロアンペアの電流が観測された。この電流は水分子から取り出した電子によるもので、これがルテニウムポリマー触媒上で CO_2 の分子と反応してギ酸を生成する。

次いで、この水を電子源とする CO₂ 還元反応が、水の分解による水素合成の変換効率と同じ効率レベルで可能かを実証する視点でデモンストレーションを行った。

2011 年に Sience 誌に MIT の Nocera 教授のグループがシリコン系 3 接合型太陽電池を使って組み上げた一枚の板状素子を用いて、水を全分解して水素を合成する太陽光変換効率 2.5%を発表していた。我々はあえてこの太陽電池を米国から購入した。なぜならば、同じ半導体を用いた場合に CO_2 還元反応の効率がどのレベルまで迫れるかを実証したかったからである。その結果、水分解による水素合成と同等以上の効率で水と CO_2 からギ酸をつくれると示すことができた。(図 3.11-7)³⁾

図 3.11-8 は、この 3 接合型太陽電池の両端に各々 Ru 錯体触媒とイリジウム酸化物触媒を配した一枚の板状デバイスを、 CO_2 を含んだ水の中に入れた状態である。この動画で示す通り、ソーラーシミュレーターの光を当てるとこのように片側から大量の酸素が噴出する。一方その反対側では、ギ酸は無色透明で目視はできないが酸素の約 2 倍量のギ酸が生成している。2 時間の太陽光照射実験では生成したギ酸と水素を足した分子の総モル

数が酸素量のそれのほぼ 2 倍であったことから、化学量論反応である事もわかっている。この様に、常温常圧で、しかも高い効率で化学量論的に水と CO_2 からギ酸ができるところまで実証した。全太陽光エネルギーの化学エネルギーへの変換効率はギブズ自由エネルギーの増分換算で 4.6% と、同じシリコン系 3 接合型太陽電池を使った MIT の水素合成の効率を凌駕しており、 CO_2 の人工光合成の将来実現性はそれほど低いものではないと紹介することができた。(図 3.11-8)

人工光合成技術は、我々だけではなく他のメーカーさんも興味を持たれている。日本だけではなく諸外国でも CO_2 を常温常圧付近で有機物資源化するテクノロジーは注目され始めている。例えばパナソニックさん、東芝さんは、よく知られたインジウムや銅など無機系の材料を用いて、ギ酸やメタンを合成した例を論文報告している。 $^{4.5)}$ 東芝さんは一酸化炭素を金の電極触媒を用いて合成した例を公表している。

マイケル・グレッツェルという色素増感太陽電池で有名な先生は昔、議論させていただいたときに CO_2 還元は絶対やらないと言われていたが、突然論文が出てきたので私も驚いた。これは鉛などを含むペロブスカイト型と言われる太陽電池を用いた二電極の電気分解反応である。 6 触媒はイリジウム酸化物と金なので新しくないが、効率が高い。その後、米国の研究チームがギ酸の合成で 10%の変換効率を出している。 7 ガリウムヒ素系の高い半導体の材料を使いつつ、二電極で、また双方のリアクターの間に pH の差をつけケミカルバイアスをかけて、いわば液体電池の中に電極を入れて測るような複雑なシステムであるが、 CO_2 還元反応もこの効率レベルとなる可能性を示している。米国の他の研究チームも最近、太陽電池を用いた電気分解方式で、ギ酸より大きな分子のアルコールが部分的に合成できると論文発表している。 8

ここまで我々の研究と効率視点での最近の研究事例を紹介した。我々はこれを将来使える技術にできるだけ早く近づけたいと考えているが、様々な課題がある。

今回紹介したのは、CO₂分子の変換に関わる部分だけある。実用的には、CO₂をいかに集めるか、それから、例えば液体有機物を水溶液中で合成した場合、如何に分離するかなど、総合技術の視点で考えなければならないのがそういった視点での議論がほとんど公にならないのが一つの課題である。(図 3.11-9)

 あり、 CO_2 分子への電子移動速度との競争反応でその選択性が決まる可能性も示唆されている。このような反応機構の理解は、今後優れた触媒を創生する上で重要である。

固体触媒の分野では、世界中で銅電極によって蟻酸よりも大きな分子を電気化学的に合成する触媒改質と機構解析の研究が盛んである。ここに示す例では、理論計算の結果なども使いながら、反応条件に依存して生成物はメタン、メタノール、エタノールなども合成可能と述べられている。事実、これらは複数のグループから報告されている。しかし現状、実験でこれらの反応中間体を計測するのが難しいために机上の理論のレベルを超えておらず、今後の研究の進展に期待したいところである。100

人工光合成の将来に重要な他の要素が、反応過電圧の低下である。我々の系では、金属錯体触媒をカーボン多孔体に担持すると、水素生成電位にかなり近いレベル、すなわち CO_2 還元反応の理論電位に近い低電位でもギ酸に変換できることもわかっている。(図 3.11-12)³⁾ これに関しては現在解析中であるが、もう少し詰めていく必要がある。低電圧駆動は、将来の人工光合成システムの実現には非常に重要な要素である。

この様に光励起、光吸収する材料が必要であり、また同時に電子移動を促進するための接合界面近傍でのケミストリーあるいは物理は大切である。触媒反応については選択性等を上げるための触媒設計指針をサイエンスとして深めていく必要がある。(図 3.11-13)

【質疑応答】

- **Q**: このルテニウム錯体系では還元が進んだメタノール、エタノールなどはないのか。サンディエゴの人たちは CO_2 還元で 20 個ぐらいの化合物を全部同定している反応パスを想定していたと思うが。
- A:産物の7~8割はギ酸であり、残りはほとんど一酸化炭素、水素であり、それ以外はほとんど検出できていない。彼らのグループでは同定しているが、私の認識では、ルテニウム錯体系ではどれも同様。また、ギ酸、一酸化炭素合成の反応機構については日本のグループ(石谷先生、北里大の石田先生)らが議論しており、今後の研究に期待。なお、標準的な金属銅電極ではスタンフォード大のグループが CO₂ 還元で 20 個ぐらいの化合物を同定している。
- Q:分離の問題はあるが、液中でエタノール等ができると利用価値が高い。もしそういう ものがマイナープロダクトでも見えているのであれば、そちらに選択性を持っていく と有用になると思うが。
- A: これまでの我々の経験から言うと、錯体触媒では大きい分子はまだできていない。ただ、日本国内でも光エネルギーではないが大きい分子を違う錯体触媒を使って合成されている先生もいるので、不可能ではないと思う。一方、無機系触媒では銅触媒が有名であるが、そのままでは使えないと思う。その理由は、反応が途中で停止するためである。表面付近の pH 等が反応過程で変動するが、そういうネガティブな状況が論文では語られていない印象がある。
- **Q**: 計算結果で、現実離れしているという話があったが、このようなものが出てきたとき に、どのように考えるか。一応参考にするのか。

A: 現時点で正しい、正しくないにかかわらず、こういう情報を使いながら今後よい触媒を合成するために議論が重要。最近、無機系触媒では海外からの論文が増えているが、確かに初期はエタノールが全体の産物の3,4割で出るらしい。大きな分子をつくるためにはカーボンーカーボン間の結合が必要なので、素過程でそれが必要になる。現状は多分、計算する上でのモデルが間違っているだけであり、そこを議論して計算にフィードバックすることで、より正解に近いものが出てくるはずだと思う。論文誌上で出てくる情報がまだ本質を捉えていないようであり、現状は我々実験側の課題として、中間体が捉えられないので議論が進めにくい。

【参考文献】

- 1) S. Sato et al., Angew. Chem. Int. Ed. 2010, 49, 5101-5105.
- 2) S. Sato et al., J. Am. Chem. Soc. 201-933, 15240-15243.
- 3) T. Arai et al., Energy Environ. Sci. 2015, 8, 1998-2002.
- 4) H. Hashiba et al., Applied Physics Express, 2013 6, 097102
- 5) Y. Sugano et al., RSC Adv., 2015, 5, 54246-54252
- 6) M. Schreier, Nat Commun., 2015, 6, 7326.
- 7) X. Zhou, ACS Energy Lett, 2016, 1,4, 764-770.
- 8) Gurudayal et al., Energy Environ. Sci., 2017, 10,10, 2222-2230.
- 9) S. Chardon-Noblat, et al., Inorg. Chem. 1997, 36, 5384-5389.
- 10) R. Kortlever et al., J Phys Chem Lett., 2015, 6, 20, 4073-4082.



図 3.11-1

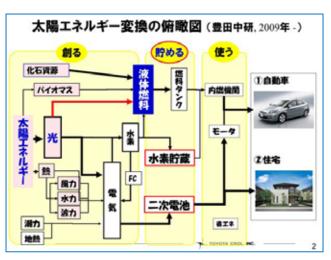


図 3.11-2

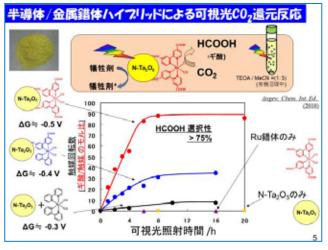


図 3.11-3

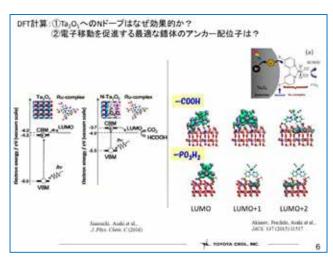


図 3.11-4

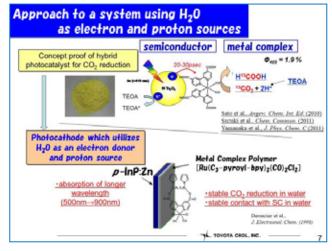


図 3.11-5

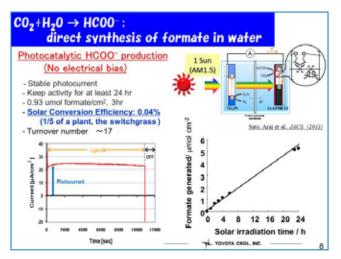
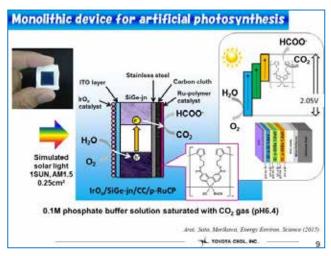


図 3.11-6



Solar formate generation by a monolithic device Solar Conv. Eff.: 4.6 % Front view Formate selectivity 94±5 % 2CO2 +2H20 ⇒ 2HCOOH +0, Side view o'/h'登議反応 o, 254 pm 80 100 120 140 160 180 2

図 3.11-7

図 3.11-8

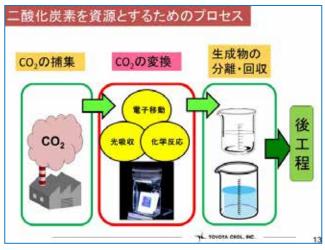


図 3.11-9

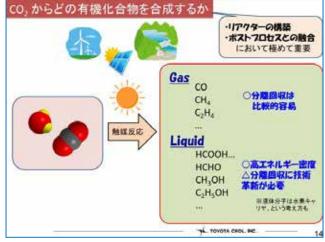


図 3.11-10

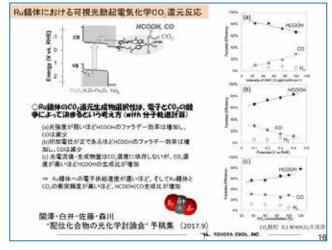


図 3.11-11

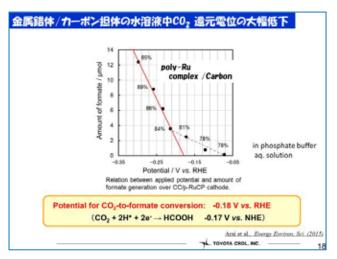


図 3.11-12

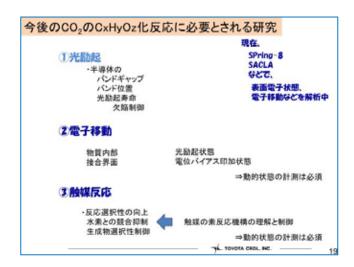


図 3.11-13

3.12 「水と電気を用いた化学品合成」

山中 一郎 東京工業大学 物質理工学院応用化学系 教授

今日は、電気化学反応で工業的に意味のあるものをつくると言う観点の中で、電気で水を酸化剤あるいは還元剤として用いることでどんなパフォーマンスができるかということを話す。

普通の電極反応では H 型セルを用い、間にガラスフィルター等を入れて作用極と対極を分け、溶媒、支持電解質、メディエータなどが用いられている。生成物が出来たとしても、生成物の分離がネックになる。支持電解質は界面活性剤と同じであり、これが大量にあるところからどうやって生成物を取り出すのかという問題があり、エネルギー消費の観点から大きな問題になる。

私は元来、触媒屋であり、固体上の反応に興味があり、燃料電池のセルを電池としてではなく、化学反応のデバイスとしてみている。例えば固体高分子型の燃料電池ではNafion および多孔質の 2 枚の電極がある。通常は水素、酸素の反応を行うが、燃料電池のユニットは電解系が構築されているので、このガスフェーズに水素、酸素以外の気体を持ってくることができる。あるいは気体ではなく、純粋な基質を持ってくることもできる。このような電気化学反応により、いろいろおもしろいことが起きるのではないかと思い、研究している。(図 3.12-2)

ターゲットとして、例えば昔から過酸化水素を狙っている。過酸化水素は重要な化学原料であるが、70年間アントラキノン法でつくられている。これは有機レドックスを使った手法であり、ヒドラアントラキノンを空気酸化することで過酸化水素が自動的にできる。これを別のところでパラジウム触媒で還元する形で循環させる。 1回で1%程度しかできないので、これを循環して40%ぐらいにして、水で抽出する。多量の油を大量の電力を使ってポンプで循環させるので、多くの CO_2 が発生してしまう。(図 3.12-3)

過酸化水素は水素と酸素からできているので、水素と酸素の混合ガスで適切な触媒さえ 使えば過酸化水素は出てくる。このようなアイデアは、企業の方が 40 年も前にパラジウ ム系の触媒で反応することを見つけている。最近では金やパラジウムによる研究が再活性 化している。しかし、この簡単な方法が工業化されない理由は、爆発するためである。爆 発限界を外しても、例えば触媒がはねる、乾くといったちょっとしたきっかけで一気に爆 発する。なおかつ溜まってくるのがパーオキサイドなので、危険な反応操作になる。

我々が考えたことは、燃料電池を使うことである。水素と酸素を混ぜないで反応させれば危険ではない。通常の燃料電池は水ができるので、触媒さえ工夫すれば過酸化水素になるだろうというアイデアである。

図 3.12-4 の燃料電池もどきのシステムで Nafion にアノードとカソードを張り付けて、水素、酸素を導入する。アノード側に半分の高さまでイオン交換水を入れておくことがキーになる。反応温度は5 $\mathbb C$ 、0 $\mathbb C$ である。通常の燃料電池は80 $\mathbb C$ から100 $\mathbb C$ 程度の反応であるが、この反応は低い温度の方がメリットがある。このような状況で、触媒として、例えば混合ガスの触媒で有名なパラジウムカーボンや金を使っても、水が出るだけで過酸化水素は出てこない。ところが、コバルトポルフィリンの錯体をカーボンの上に乗せて、これを活性化することによって酸素が還元されて、純過酸化水素ができる。これは水で薄まっ

ているだけで、他の成分が入っていない。通常の触媒反応ではメタノール溶媒、あるいはいろいろな酸水溶液や塩を使うので、過酸化水素と言っても混合物になる。我々の系は純過酸化水素が出てくる。

図 3.12-4 の右図は、触媒を活性化したときの温度である(反応温度ではない)。298K とはただ乗せただけのものであり、温度を上げて不活性ガス中で触媒を活性化すると、過酸化水素の生成速度が上がっていく。濃度で 15%近くの過酸化水素水が出てくる。この時の電流効率は 40 数%となり、効率よく過酸化水素を合成することができる。

当然、活性点に興味があり、共同研究者に測ってもらい EXAFS で構造解析すると、カーボンの上にコバルトと窒素が 2 つ配位していることがわかった。ただ、カーボンのほうは全く区別がつかないので、図 3.12-5 のようないい加減な構造しか書けないが、このような構造がポルフィリンからできていると考えられ、活性点らしい。こういう構造なので、今まで見つかっていなかっていなかった。

条件を整えたチャンピオンデータとしては、最大の濃度が21%、6.2M、電流効率は68%になる。まだ32%は水になっており、改善しなければならないと思っている。

ここまでは水素、酸素を用いたものであるが、水素が必ずしも簡単に手に入らずに、も し電力さえ自由になるのであれば水電解で同じことができないのかという話をもらった。 実際に水を用いて反応を行ったところかなり効率良く水と酸素から純過酸化水素をつく ることができる。

コバルト系の触媒は酸素の還元に活性があるので、 CO_2 にも活性があると考え、 CO_2 の還元を行った。図 3.12-6 に示したようにイメージとして製鉄所や発電所で濃い CO_2 を集めて電気化学的に還元して、ストックして使うことを考えており、触媒の探索を行った。図 3.12-7 に示すバイデンテートな窒素錯体をコバルトに配位させ、それを不活性のガスの中でアクティベートする。それにより CO の生成ガスが出てくる。我々の系は CO、残りはほとんど水素であり、ごくわずかにメタン、エタン、エチレンが見える。

EAXFS にかけても収束しないので、活性点構造は良くわからないが、窒素とコバルトが要ることは確かである。

もう少し活性を上げるために、窒素の配位子を、バイデンテートなリガンドではなく、窒素が含まれたポリマーで触媒をつくった。ポリ(4-ビニルピリジン)を使ったものが CO_2 の還元活性が高くなっており、これだけが特異的に CO_2 を還元することができる。このときの電位は-0.5V で最適な電位ではないためこの程度であるが、数 10mA の電流密度で反応が進んでいる。(図 3.12-8)

図 3.12-10 は dmbpy(赤)と今回ポリマーからつくった触媒(青)の活性の比較結果である。 CO_2 を還元できるポテンシャルがポジティブなほうに行っており、-0.25V から CO_2 の還元が始まっている。一般的にラジカル経由だと-1.9V、平衡電位自体が 0.11V なので、かなり平衡電位に近いところで CO_2 の還元ができている。活性点については、この系も EXAFS で結果が収束しない。

今日、過酸化水素合成と CO 合成を示した。Nafion の系に限っては水がつきまとうので、

反応生成物の分離を考えたときに、溶けて嬉しい化合物なのか、溶けてはいけない化合物かということを考える必要がある。過酸化水素の場合は水があることで安定化し、過酸化水素水として使えるので良い。一方、一酸化炭素の場合には自動的に分離されるので、これも良い。そのような観点で見ると、例えば工業的に一番の基幹物質であるエチレンをダイレクトに使う、あるいはアンモニア水という形であれば大丈夫と考える。またホルムアルデヒドなどができたら良いと考えている。現在この2つの反応を実証できたが、コバルト窒素2のようなものが良いことはわかるが、本当の活性点がわからない。また、作動状態でどうなっているのかが全然わからない。こういったところで基礎的な研究を行うことで、さらに高活性、高効率な電極触媒の合成ができると考えている。(図 3.12-11)

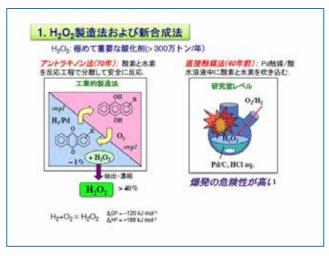
【質疑応答】

- Q: Nafion を使って過酸化水素をつくる話で、燃料電池の経験からすると、わずかに出てくる過酸化水素が Nafion、触媒等を破壊して劣化するということがコンセンサスになっている。今の場合にそれが起こらないのは、なぜか。
- A:条件が違うということである。過酸化水素からヒドロキシラジカルができると Nafion でもカーボンでも酸化する。このためヒドロキシラジカルを出さない条件に設定すれば、十数%のピュアな過酸化水素が取れる。3日間の電解では定常活性を示している。元素分析しても硫酸根やフッ素などは溶け出してきていない。燃料電池の条件は80℃の高い温度なので、過酸化水素からのヒドロキシラジカルの生成速度が指数関数的に上がるため、通常の燃料電池反応では過酸化水素が出ることは命とりになるが、温度を下げてヒドロキシラジカルができないような条件にすると過酸化水素は留まる。
- Q: 反応速度を上げる等のために温度を上げることはだめか。
- A: 温度を上げ過ぎると、過酸化水素はとれない。逐次還元が抑えられない。
- Q:過酸化水素ができるときの過電圧は、どれくらいか。
- A: 平衡電位が 0.7V 程度なので、0.5V ぐらいになる。
- Q: そこは改良する余地があるということか。
- A: その通り。もちろん、速度の遅い場合は電位をポジティブに掛けて反応を進ませることはできる。
- Q:電位は効率だけではなく、中間体にも関与するのではないか。
- A:電解の場合は、特にそうなる。電位により生成物選択性は変わる。燃料電池の過酸化水素合成反応では電流密度で0.1A、0.15Aぐらい出ている。通常の燃料電池の10分の1の能力で過酸化水素をつくっており、生産速度としてはそんなに悪くない。
- Q: 既存の Nafion を使っているものを、例えば中温度領域で作動するような無機系のプロトン伝導膜があれば応用範囲が広がると思うが。もしそういったプロトン伝導膜があったら、どのような広がりを考えているか。
- A: 過酸化水素には、温度が上がると熱分解するので向かない。ただ中温で働くものがあれば、窒素とか、 CO_2 還元には良い。 CO_2 還元は明らかに温度の効果がある。おもしろい反応が起きるのではないか。



図 3.12-1

図 3.12-2



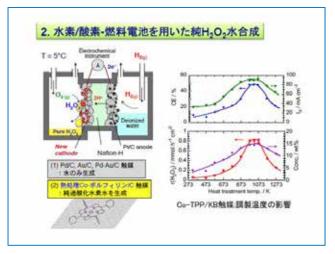


図 3.12-3

図 3.12-4

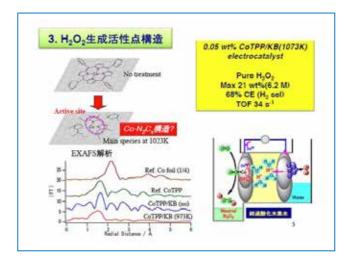
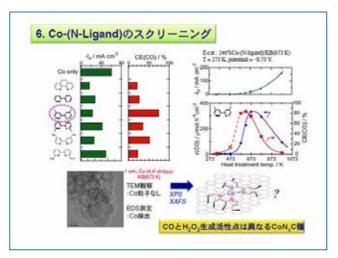




図 3.12-5

図 3.12-6



7. Co-(polymer)/KB(773K)によるCO₂電解還元

Oniconidental

Onicon/Approximation

Co-P4VPyKB

Co-P4VPyKB

Co-P4VPyKB

Co-P4VPyKB

Co-P4VPyKB

Co-P4VPyKB

Co-P4VPyKB

Co-P5VPyKB

Co-P5VKB

Co-P5VPyKB

Co-P5VPyKB

Co-P5VKB

Co-P5VPyKB

Co-P5VPyKB

Co-P5VPyKB

Co-P5VPyKB

Co-P5VPyKB

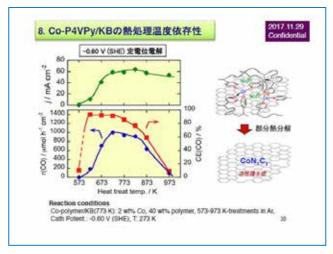
Co-P5VPyKB

Co-P5VPyKB

Co-P5VKB

図 3.12-7

図 3.12-8



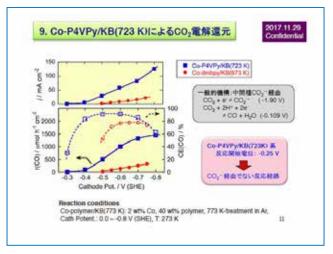


図 3.12-9

図 3.12-10

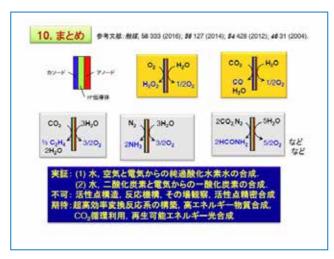


図 3.12-11

3.13 「固体イオニクス材料の動向と光イオニクス」

河村 純一 東北大学 多元物質科学研究所 教授

固体イオニクス材料の動向と光イオニクスの話題を提供する。

最初に、固体イオニクス材料の最近の開発動向として、幾つかの材料を紹介する。去年、レビューを出し、新しい材料等も盛り込んでいるが、書いたのは2年前であり、その2年間に新しい材料が出ているというすさまじい世界である。その中から最近の特筆すべき例として、幾つかプロトン伝導体、ヒドリドイオン伝導体の例を紹介し、その後イオニクスと光の関係として幾つかの例を紹介したい。最後は、in situ の測定技術も大事なので一例だけ話をする。

まず狙いは、反応を高温ではなく、中温程度で光とか電気を利用して効率よく進めるた めに、イオニクス材料が使えるのではないかという話である。では、イオニクス材料はど ういうふうに使うのか。一番簡単な例として、酸化物イオン伝導体、安定化ジルコニアな どがよく使われるが、そういう材料は、固体の中を酸素イオンが透過することができる。 なお化学では酸化物イオンと言っているが、物理では酸素イオンと言っている。その酸素 イオンが透過する材料があり、そこに酸素の分圧が違う条件があると起電力が発生する、 これが酸素濃度センサーとして自動車用などに使われた原理であるが、これを逆に外から 電流を流してやれば、空気中から酸素だけを取り出して酸素製造に使うことができる、あ るいは水素と酸素を使うと、これが反応して水ができるプロセスで電気が発生する、これ が SOFC の基本原理である。これを逆に使うことが研究されており、電気化学反応とし て SOEC などと呼ばれている。例えば、この反応を逆にして、水を分解して水素と酸素 に分ける。外から電流を流すことによって SOFC のセルそのものを使ってできる。実際 は高温なので、水蒸気から水素と酸素をつくる装置として活発に研究されている。そのと きのポイントは最初の酸素センサーの式であり、この起電力が、例えば酸素の場合だと、 両端の酸素分圧の比で決まる。これを活量にすれば良いということになるが、必ずしも酸 素だけではなく、プロトン、水素、リチウムなどいろいろなイオンであっても、両端を行っ たり来たりさせることは、そのイオンの活量を電極表面で変えていることである。このた め、うまくセルが設計できると、電圧もしくは電流により電極表面での原子イオンの活量 を制御することができる。電流を流して動作させる場合もあるし、場合によってはバイア スの電圧をかけるだけで表面の活性が変わり、それが触媒的に働くといったいろいろな工 夫がされている。(図 3.13-3)

図 3.13-4 はわかりやすい研究の例として、メタンガスを流し、外の空気で酸素イオン 導電体によりメタンを酸化し、合成ガスの CO と H_2 になるプロセスができる。実際には、このプロセスでカーボンが発生するなどの問題があり、実用化までいっていないと聞いているが、原理的にはこのような研究が現在、固体イオニクス材料を使って進められている。

図 3.13-5 は、昔、日本で活発に行われたメンブレンリアクターを用いた研究である。 混合イオン伝導体としてプロトンとホールが両方動くものを使うと、例えばメタンと水を 流すと中をプロトンが行き、ホールが戻るプロセスで、酸素が水になり、反対側は選択的 に水素を除去してエチレンとかエタンができる反応が起こる。今は、固体イオニクス分野 ではこのような研究が減ってきており、私も含めてほとんどの人がリチウムイオン電池と 燃料電池関係のほうにシフトしてしまい、前ほどの勢いはないが、このような研究は日本で特に進められていた。

図 3.13-6 は酸素イオンや水素でなくても良いという一例であるが、センサーとして、リチウムイオン伝導体を使い、カソードとアノードに別の材料をつけると、リチウムが外の二酸化炭素と反応し、炭酸リチウムができる平衡反応になる。そして、酸素の活量の差によって起電力が発生する仕組みになっており、間接的であるが、 CO_2 の濃度を検出することができる技術である。これは水崎先生たちが開発した技術であるが、このような発想は固体イオニクスではよく使われ、必ずしも酸素や水素を直接動かすのではなくても、間接的に何かイオンを動かすことができると、このような化学反応を表面で行えば活量をコントロールしたり、あるいは測ったりすることができる。

これからどんなイオン伝導体があるかを紹介する。一番興味があるのは、酸化物イオン伝導体かと思うが、安定化ジルコニア、ビスマス系の材料、ランタンガレート系が現在、酸素イオン導電体として注目の材料となっている。(図 3.13-7) これらは全部結晶メインであるが、図 3.13-8 はガラスとかアモルファスの系である。リン、銅は省略するとして、リチウム系では、ガラスセラミクスがある。これは現在、結晶化ガラスとして世界的に「OHARA ガラス」という名前で通るようになったリチウムイオン伝導体である。伝導度が高いことで、センサー等に使われたが、最近は全固体リチウム電池にまで使われている材料である。室温での伝導度が 10^3 と、酸化物としては非常に高い値を持っている。また最近注目されているのはフッ化物のイオン伝導体である。図 3.13-9 は電気伝導度を温度の逆数に対してプロットしたもので、 10^6 S/cm が最大であり、そこに向かって良い材料が見つかってきている。

リチウムイオン伝導体で、赤印をつけたのは 500 $^{\circ}$ の中温域で使えそうなものである。室温で使えるものは我々もいろいろ研究しているが、高温までもつものはそんなに多くない。これらの酸化物ベースのリチウムイオン伝導体は 500 $^{\circ}$ でも比較的安定であり、現在、研究されている。(図 3.13-10)

一番伝導度が良いサルファイド系の材料が今注目されている。東工大・菅野先生たちのグループが見つけたチオリシコン系の材料は 10^3 であり、最近、 10^2 を超えたということで、トヨタがそれを使ってオリンピックまでに電気自動車を走らせるというような材料である。ただ、これは高温ではもたないので、今回の目的にはちょっと厳しいと思う。

図 3.13-11 はその温度依存性をプロットしたものである。室温付近では良いが、高温になるとリシコン系あるいはリチウム β - アルミナの材料が安定にイオンを流すことができる。これはリチウムに限らず、ナトリウム等も動かせる。

もう一つ、プロトンやハイドライドイオン伝導体がある。プロトン伝導体で、中温域で使えるものは、セシウム硫酸塩系とかリン酸塩とか、そういった Rotator phase の物質がある。ただ、これは相転移があって、室温に戻したり上げたりするのが厳しい材料であるが、中温域でも伝導度が良い。それから β -アルミナの水を含んだ系が、高温でプロトン伝導性を持っているが、そのくらいしか高温まで動かせるものがない。800 から 1,000 のものはたくさん知られているが、中温域のところは未だに良いものがないのが現状である。(図 3.13-12)

酸化物イオン伝導体では YSZ 等の化合物、バリウム系、ランタンガレートが中温域で 使える材料である。(図 3.13-13) 図 3.13-14 はこれをプロットしたものである。

フッ化物イオン伝導体が最近、注目されている。物自身は昔から知られていたが、これが電池をつくれるという話になり、最近はポストリチウム電池の材料として、活発に研究されている。同時に、この物質は低温から高温まで安定に存在し、伝導度も比較的良いので、このフッ素を使ったような反応デバイスは、これまでも誰もやったことがないとは思うが、これはおもしろいということで、紹介している。今のところセンサーぐらいにしか応用されていない。(図 3.13-15)

最後に、動向について 2,3 トピック紹介する。(図 3.13-16) まずプロトン伝導体で、 中温域では良いものがないと言ったが、小俣先生、西井先生が、ナトリウムをプロトンで 置換するという電気化学的な方法でプロトン伝導度がかなり高いものを見つけている。(図 3.13-17)

ヒドリドイオンは H^{\dagger} ではなく H^{\dagger} で動くものである。 H^{\dagger} をレイヤーに入れると軌道が潰れたりして、非常に変わった性質を持っていることの研究も最近出ている。 (図 3.13-18.19)

こういったヒドリドから中性、それからカチオンのプロトンまで自由にコントロールできるということを、東北大・金属材料研の折茂先生が研究をしている。プロトンが動く系ではなくて、ナトリウムが動く系であるが、そのような材料も開発している。(図 3.13-20)また東工大の細野先生の高活性なアンモニア合成触媒の話がある。(図 3.13-21) それから、京大の江口先生はアンモニアをトランスファーの材料にして発電する研究を行っている。(図 3.13-22)

最後に光の話である。昔、リチウムジルコニウムセレナイドの光インターカレーションという現象が報告されている。これは普通の光反応と似ているが、生成物が液相に出るのではなく、固体の中に入ってしまう光インターカレーションという現象である。(図 3.13-24) これはいろいろな方がその後も研究しているが、これを全部固体にする研究もある。薄膜の上に銀を乗せて光を当てると銀が中に入っていく反応がある。これを電気化学的にリバーシブルにもとに戻すことをやったことがあり、このような系も固体イオニクスでやられていることを紹介した。(図 3.13-24,25)

最後に、燃料電池を含めて、高温での反応を in situ で測定する研究が活発に行われている。東北大の雨澤先生は最近いくつかの方法で解析も高度化させており、このような研究もこれから必要になる。(図 3.13-26,27)

【質疑応答】

- Q: 今、どんどん材料が出てくる因子として、計算科学とか人工知能を使った新しい物づくりなど、物を編み出す側の知恵の出し方が変わってきているのか。それとも皆さんの中に持っているものなのか。
- A: 今は過渡期と思っている。菅野先生がいろいろな材料を発見したときは、頭の中で考えて判断していると言われていた。この分野に長年いると、どういう構造でどういうチャンネルならばイオンが動くかを大体イメージできるためであるが、それは限られた人である。米国のセダーたちが第一原理計算で、データベースにある結晶構造について、全部コンピュータに計算すると、菅野先生が予言したものと同じようなものが出てくる。

- **Q**: そうなると、これまで日本の強みだと思っていたところが、そのように取られてしまう恐れがある分野と考えられるのか。
- A: その通りである。今、物材機構などでも人工知能を使って計算をするといったインフォマティクスをやっている。これも日本もやらなければならないと思う。
- Q: 化学反応は構造物をつくるイメージであり、プロトン、酸素とか酸化物イオンを動か すことと考えていたが、リチウムなど動かすとなると、イオンを媒体にして電子を動 かすという意味なのか。
- A: 結果的にはそうなる。電極表面における触媒の電子状態が、リチウムの活量が変わる ことによって影響を受け、反応性が変わる。表面の反応性をモディファイする程度の 反応であれば、例えばリチウム、ナトリウム、他の元素でも可能性はある。
- Q: そうなると、そこに来る他の物質に対して活性を変える可能性はあるということか。
- A: その通りである。例えば NEMCA などがあると思う
- Q: 例えば光と組み合わせたときの紫外可視光に対する安定性など、熱以外のところはどれぐらい検討が進んでいるか。
- A: 固体イオニクス材料は、光との反応は余り研究されていない。やられているのは有機物を使ったような系である。色素増感材料に使っているようなペロブスカイトはやられているし、我々も有機無機複合ガラスの光特性等は調べたことがある。決して安定ではない。それは有機物が入っていることが1つ大きいと思うが、それと同時にイオンが動くので、酸化還元が起こる。
 - 先の銀の系でも、銀が、写真のフィルムの材料と同じで光を受けることにより電子とホールができて、その電子に向かって銀のイオンが集まりコロイドができる。それが出発点の材料なので、そういう意味では光に対してセンシティブで、むしろ安定性は悪い。高温にした場合にどうなるかは誰もやっていないと思う。
- Q: 例えば光電極反応にソリッドステートでイオニクス材料が入り込んできて、メディエータとして使えるものが新たに生まれてきたときに触媒側の機能とイオンを輸送する機能がうまくかみ合うことで、新たな光電極触媒あるいは光触媒が生まれてくるのと思ったが、その辺はどれぐらい協業されているのか。
- A:おもしろいと思うが、ほとんどやられていないと思う。

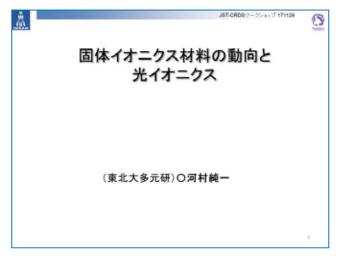


図 3.13-1

図 3.13-2

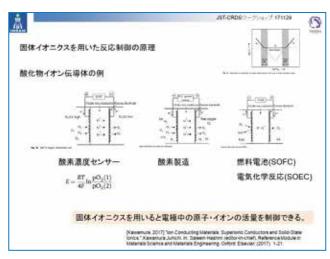


図 3.13-3

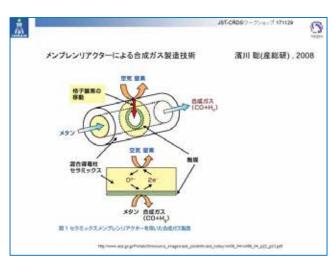


図 3.13-4

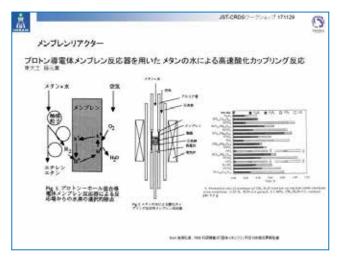


図 3.13-5

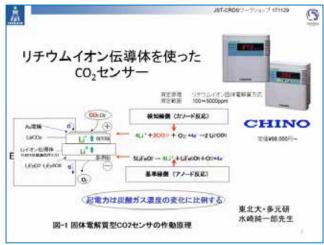


図 3.13-6

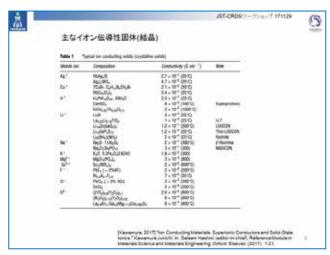


図 3.13-7

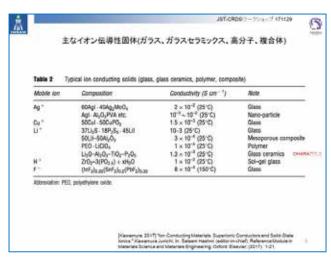


図 3.13-8

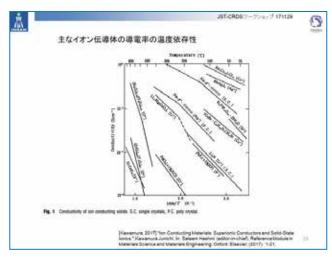


図 3.13-9



図 3.13-10

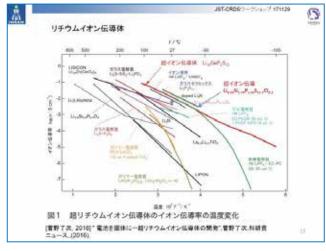


図 3.13-11

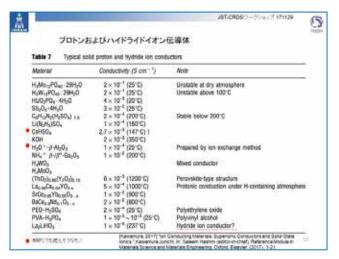


図 3.13-12

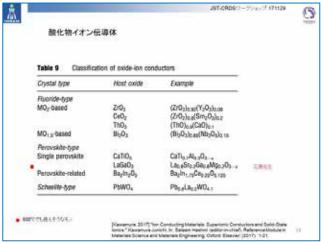


図 3.13-13

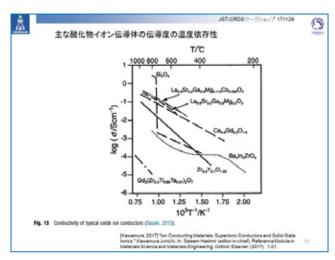


図 3.13-14

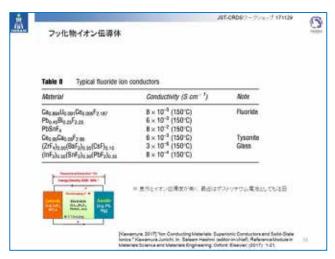


図 3.13-15

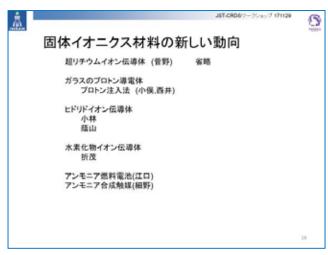


図 3.13-16

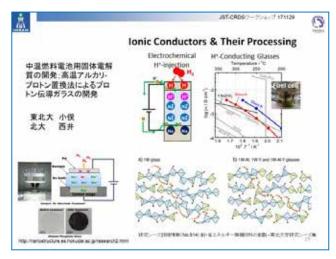


図 3.13-17

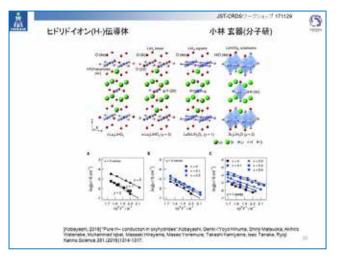


図 3.13-18

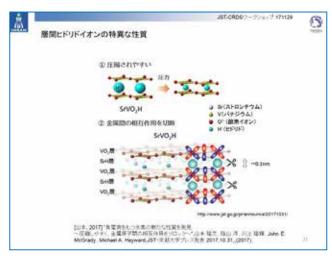
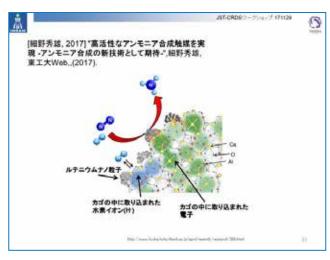


図 3.13-19

図 3.13-20



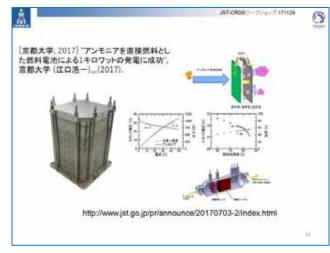
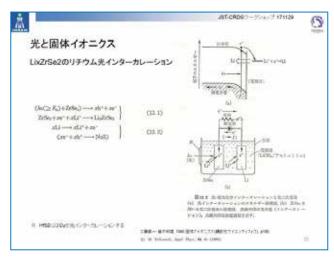


図 3.13-21

図 3.13-22



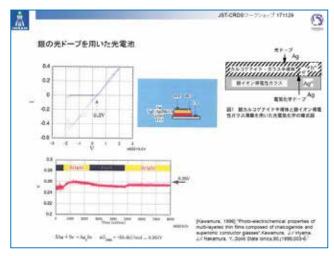
光と個体イオニクス
カルコゲナイドガラスへの観の光ドーブ現象

Agroro2 Get2

Digital Digita

図 3.13-23

図 3.13-24



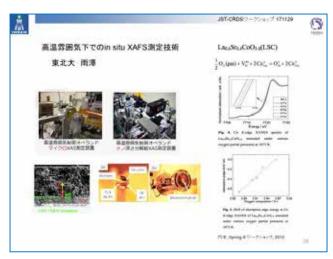


図 3.13-25

図 3.13-26

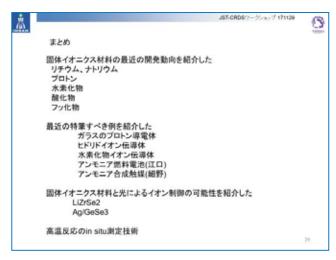


図 3.13-27

3.14 「遍在的なプロトンを操る技術の確立」

中井 浩巳 早稲田大学 先進理工学部化学・生命化学科 教授

今日は、計算科学のこれまでの動向の説明および私の個人的な思いについても話をする。 私は 30 年ぐらい理論化学を行ってきたが、根っこは化学工学で、応用の心が入っている。 プロジェクトとしては、例えば、文科省のプロジェクト京及びポスト京のプロジェクト、あるいは JST・CREST では理論をつくることを行っている。 それと同時に、分担として NEDO プロジェクトの CCS 研究、ポスト京でのターゲットの CCS の担当も行っている。 最近では JST・さきがけのマテリアルズ・インフォマティクスのアドバイザーも行っている。

理論化学のこれまでの動向を簡単に言うと、90年の歴史で実験値を使わなくてもきちんと数字を出せるようになり、さらにコンピュータが発展したことによって、計算化学が定着した。地球シミュレーションが世界一になり、京コンピュータが世界最速になった時代に、計算化学に対してノーベル賞が出ており、さらにその実応用、QM/MMという方法でノーベル賞が出ている状況である。

JST・CRESTでマルチスケール・マルチフィジックスの領域があったが、基本的な量子力学、量子化学が根底にあり、もう少し大きな分子シミュレーション、さらに粗視化、さらに連続体が計算化学によりボトムアップのスキームがある。実際、今までこういうテクニックが使われている。分子動力学法では大きなものは扱えるが、化学反応は扱えない。そこでノーベル賞の QM/MM 法は化学反応が起こる中心だけ量子化学で解いて、その周りの部分は古典力学で解くというアプローチである。バイオ系や活性点がわかっている系など、化学反応がどこで起こっているかわかるときにはこれでよい。

理論の問題点を考えると、まずはモデルに依存している。マルチスケール法において、ボトムアップには経験的なパラメータを含んでおり、そのパラメータの精度が問題となる。非経験的な量子化学でさえも汎関数とか基底関数とか方法論の選択によって精度に違いが生じる。結果として、理論計算の妥当性と実行可能性にはいろいろな差がある。

もう一つ、物質設計の現場でよくあることだが、「理論計算しているなら、何か新しい材料、物質を予測してほしい」と言われる。求められているのは、ある機能を持っている化合物、あるいは、ある物性を示す分子を予測してほしいということである、計算化学では、分子の情報がインプットである。我々は計算する技術は持っているが、インプットとして何をすべきかという知識に乏しい。材料設計でも、材料の知識を多く持っている方であれば、インプットとしてどういうものを用いれば良いかがわかるが、我々はそこが余りない。結果として、逆問題を解かないといけないことになる。材料設計や物質設計にはやはり学理が乏しいので、逆問題を解くということは学理をつくることにもなるであろう。

計算化学は、量子力学あるいは古典力学の基礎方程式をコンピュータで数値的に解く技術であり、量子化学計算、分子シミュレーション、粗視化シミュレーション、連続体シミュレーションに大別され、これらには空間・時間スケールの階層構造があり、相互につながっている。

化学反応を扱えない古典的な分子動力学シミュレーションと化学反応が扱える量子化 学計算の間には非常に大きなサイズのギャップがある。分子動力学ではウイルスなどの 1,000 万原子が扱えるが、量子化学計算ではどう頑張っても数百原子しか扱えない。(図 3.14-3) しかし、おもしろい材料は 1,000 あるいは 1 万原子を超えるところにある。このギャップを何とか埋めたいという思いで、京コンピュータのプロジェクトで我々独自のプログラム(DC-DFTB-MD 法)をつくってきた。今では、水 160 万分子、これは 500 万原子の計算であるが、それが約 90 秒でできるようになった。これは他の量子化学計算に比べて圧倒的に速く、恐らく世界最速である。こういう技術を利用すると、動力学的なシミュレーションでも 10 万原子ぐらいまでは手が届きそうになっている。(図 3.14-4,5)ポスト京では、100 万原子の動力学シミュレーションを達成することを目指している。

そういうものの一つの適用例として、プロトンの拡散を見てきた。

図 3.14-6 は水の中にプロトンがある。プロトンは H_3O^+ であるが、黄色の部分があちこち変わる。これは、水の水素結合ネットワークで H_3O^+ のプロトンが移動して隣の水に移動する。こういう拡散を Grotthuss 拡散と言う。実際、水中では Grotthuss 拡散かあるいは H_3O^+ として Vechicular 拡散の両方が起こっている。

なぜこれを今、問題にしたいかというと、どこでこういうプロトン拡散が起こるかわからないためである。QM/MM 法の対象であれば、この場所で反応が起こっていると言えるが、プロトンの拡散は全ての場所で起こり得る現象である。結果として、古典的な取り扱いではできないし、QM/MM 法でも取り扱えない。さらに、拡散係数を見ると、Grotthuss 拡散は普通の水分子の拡散よりも大きい。これは酸触媒の起源であり、プロトンが存在することですぐにアタックすると考えている。

氷についても、 I_h という氷で基本的な相やその他の相についてプロトンの拡散をそれぞれ調べた。Vechicular タイプの水として拡散することはほとんどないが、Grotthuss 拡散がある。これを見ると、氷のように構造が制御されていると、水よりもプロトンの拡散が起こりやすいことがわかる。(図 3.14-7,8)

京大・北川宏先生がナノチューブをつくり、その中のプロトン拡散はバルクの水よりも少し速いことがわかった。チューブの中の水は構造化しており、我々の計算技術でこのプロトン拡散を調べた。固体の場合の Vechicular は 0 であるが、Grotthuss は水よりも氷のほうが大きい。このナノチャンネルの内側と外側の平均は氷と水の間にあることがわかった。とにかく構造さえうまく制御すればプロトンをうまく輸送することができる。これはもしかしたら燃料電池などの材料設計のヒントになり得るという気がしている。(図 3.14-9,10)

CCS で我々が研究しているのはアミンによる化学吸収法であるが、アミンと CO_2 が反応するとカルバメートあるいは重炭酸イオンができる。(図 3.14-11,12,13) この化学反応シミュレーションを行った。これが CO_2 であり、OH が近くに来ると重炭酸イオンができる。絵で描くと、遠くにあった OH が水の水素結合ネットワークを通してプロトンを移動して、最終的に重炭酸イオンができる。OH では Grotthuss 機構は提案されていなかったが、Grotthuss 型で起こっていることがわかった。カルバメートができるときも同様に Grotthuss 型でいく。(図 3.14-14,15)

今度は逆反応、カルバメートとプロトン化アミンから CO_2 ができる過程では、絵で描くと2つのアニオンとカチオンが直接ぶつかって、プロトンをやりとりし、一旦双性イオンができて、最後は CO_2 を出す。先ほどの吸収過程と全然違うメカニズムで起こっている。(図 3.14-16,17)化学反応式で書くと1つの反応の行きと帰りであるが、微視的に見ると

全然違うことがわかる。(図 3.14-18)

電場印加触媒。アンモニア合成はハーバー・ボッシュでは高温高圧で行われているのに対して、早稲田大・関根先生のグループでは、電場印加触媒を用いることで低温低圧で起きることを見つけた。我々はそれに対して、電場の効果を入れるとプロトンが移動しやすくなり、そして N_2 H+ が生成しやすいことを理論計算により示した。ここでも普通は水素被毒が起こることが、電場印加することでプロトンが動きやすくなり、反応が起こる。(図 3.14-19,20,21)

さらに、バイオ。光合成の問題として、バクテリオロドプシンでは、最初は光を当てたことによって細胞の内側から外側にプロトンを逆に輸送して、その濃度勾配を利用してADPからATPに合成する。(図 3.14-22) これに関して、去年、X線自由電子レーザーで時間分解の構造が決められた。ただ、X線構造解析及びX線自由電子レーザーは時間分解の構造決定ができるが、問題は、最も大事なプロトンが見えないことにある。(図 3.14-23) プロトンの移動を見ているが、プロトンの位置が特定できない。我々は独自の方法論でこの過程をシミュレーションした。これは京コンピュータの計算時間1年分を1カ月で使い切ってしまった重い計算であるが、それでもこういうものに対して自由エネルギー、どのタイミングで起こっているかがわかってきた状況である。(図 3.14-24) ナトリウムイオン、カリウムイオンのイオンポンプ、イオンチャネルでも最近わかってきたのは、イオンを通すときにもプロトンが逆方向に動く、あるいはプロトンがブロックしていたのがなくなることがわかった。これは分離膜のヒントにもなる。(図 3.14-25)

横串をどういう素材で、どういう方法でつなぐかであるが、機械学習であるというのが今回の私の提案である。(図 3.14-26) 図 3.14-27,28,29,30,31,32,33,34 は機械学習の方法論になる。

横串とは、プロトンという素材、プロトン輸送とかプロトンのありとあらゆる性質を横目に見て、それをいろいろデータベース化することによって横展開ができる。もちろんそれぞれのところではそれぞれの重要なデータを集めて、そこから CCS であったり CCUであったり、アウトプットを出すが、大事なことはそういうところで1つできたときに、ブロックを横展開することである。これには転移学習というテクニックがある。(図 3.14-35) そういうものをうまく使うことによって、まさに全く新しい技術につなげられる。これは材料にとらわれない理論、あるいはデータ科学の強みと思っている。転移学習のイメージは、例えば CCS とかで、化学吸収だったものが、例えば固体吸収剤あるいは膜分離に応用することができるのではないかということである。周辺分野も、燃料電池もあるし、水素輸送なども、全て水素の移動というキーワードでうまくつなげられるのではないかと考えている。(図 3.14-36)

【質疑応答】

Q:電場をかけてアンモニア合成のエンハンスメントが起こる話について、実際に計算する場合には、どういうふうに電場をかけるのか。

A:電場をかけたわけではなく、電位をかけているイメージであり、電荷をプラスにした ということである。 Q:電子を減らしていくことか。そうすると電極表面での電子密度が変わり、どこかの軌道の占有状態が変わり、それにより経路が変わるということか。

A: その通りである。

- Q:理論計算と、計測と実験は非常に重要と考えている。例えばポスト京でも人工光合成等がテーマに入っていると思うが、我々も計算の人とに組みたい。ただ、思っていても本当に密な議論ができていないという感じがあるが、計算の方から見てもそういう感じはあるのか。それとも、もう十分実験の人と情報交換しているのか。
- A:まず、光合成系に関しては、できる限りやろうとプロジェクト側は言っている。ただ、 それが密かどうかはわからない。個人的意見として、計算化学からデータ科学にも 展開する際に、実験の人と本当に共同研究を行いたいと思っている。それは論文に出 ているデータはポジティブデータしかなくて、ネガティブデータが欲しいし、実験条 件も全てデータ化してほしい。失敗したデータも包み隠さず、自動的にいただければ、 それをデータ科学及び実際の計算にも使いつつ、反応とか物性、機能につなげたいと 思っている。
- Q: ぜひ、そういう取り組みをしたいが、それにはどうすればいいのかというのがわからない。 見つけるのに 100 個やって 1 個当たればいいぐらいの世界なので、ネガティブデータはたくさんある。逆に言えば、いろいろなファクターがわかっているので、そういうものをうまく計算に組み込めれば非常に良いと思う。
- A: ネガティブデータを追い込むことは余りないので、ネガティブデータが本当のネガティブデータなのか、単に失敗したデータなのかの境界が重要。データ科学は間違えたデータが幾つかあるとデータが汚染される可能性がある。
- C: 固体の場合はいいものでも欠陥があるだけでも変わってしまうとかいうファクターも ある。非常に複雑であるが、逆にやるべきことはたくさんあると思う。

【中井教授からの追加コメント】

- 計算化学を用いれば、実験的に観測が困難な(あるいは、不可能な)現象でも可視化できる。たとえば、触媒の活性点における化学反応を直接『観る』ことができるので、触媒設計に大いに役立つ。
- オペランドも触媒反応進行時の活性点の観測が可能である。オペランドと計算化学は 相補的な技術である。
- 計算プログラムも随分進歩し、計算化学の専門家でなくても、計算化学を使いこなせるようになりつつある。ただ、既存の計算化学の手法で対応できない現象には、やはり計算化学者(あるいは理論化学者)が必要となる。
- 計算化学による材料開発は、候補化合物に対するスクリーニングが一般的である。ただ、候補化合物の選定には、従来は、実験研究者の経験と勘に頼ってきた。データ科学を用いることにより、候補化合物の選定も計算機により可能となるであろう。
- 反応設計、特に、触媒設計では、速度論が重要となる。量子化学計算を用いれば、遷 移状態の構造と反応障壁を計算することができ、遷移状態理論などの統計力学と組み 合わせることにより速度論解析が可能となる。今後は実際の実験条件を加味した速度 論解析が必要となるであろう。

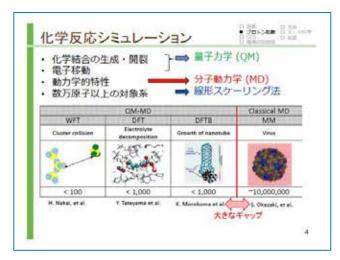
- データ科学、人工知能(AI)、機械学習という言葉は、同義語として使用されることがあるが、相違点もある。データ科学は、まさしくデータ駆動型科学であり、データベース構築からデータ活用を含む。AIは、機械学習などのアルゴリズムのみならず、それらを搭載した物体(車、掃除機など)までも包含する。機械学習は、AI技術に必要なアルゴリズムの一つであり、教師なし学習、教師あり学習、強化学習に分類される。深層学習(deep-learning)は機械学習の一つで、多層ニューラルネットワークを用いるアルゴリズムである。
- データ科学に必要なデータベースの作成には、計測技術が果たす役割は大きい。計算 化学も自動的にデータを取得できる可能性があり、ビッグデータの構築に向いている と思われる。
- データの質によりデータ科学の結果はかなり影響される。論文などで発表されている ポジティブデータだけでなく、廃棄されているネガティブデータの重要性が、今日、 指摘されている。ただ、ネガティブデータは、データの質に差が大きいと予想され、 取り扱いには注意が必要である。
- データ科学に対する期待がかなり先行しているが、まず何ができるかを正しく理解し、 結果に対する見極めが必要となるであろう。データ科学は、「相関」を見つけること が得意であるが、「因果」を明らかにすることは不得意である。「因果」の解明は、科 学の本来の目的である。まずは、データ科学を用いた成功事例を集めるのも一法であ ろう。
- CO₂分離回収を例にとると、化学吸収法、膜分離法、固体吸着法など様々な手法がある。 実験的には、主に、装置の制約から、これらの手法に対する研究は独立したものとなる。一方、計算化学は装置の制約がないため、横断的に検討できるという利点がある。 例えば、化学吸収法の吸収液に使われるアミンの性質と分離膜や固体吸着材に用いられるアミノ基の性質には、化学的には大いに関連がある。また、計算化学あるいは実験化学で得られた知識(知(knowledge)というべき)を他の技術で用いるには、機械学習の一つである転移学習が使えるであろう。
- プロトンが関係する現象は、酸触媒、燃料電池、光触媒、光合成など、様々である。 今後は、個々に対する知を総合的に活用することが必要となるであろう。対象にとら われない計算化学と相互に知を結び付けるデータ科学の活用が、今後ますます重要と なる。



講演内容 背景と提案 プロトン拡散 · CO,分離回収(CCS) · 電場印加触媒 生体中のプロトン移動 データ科学的アプローチ 結言 2

図 3.14-1

図 3.14-2



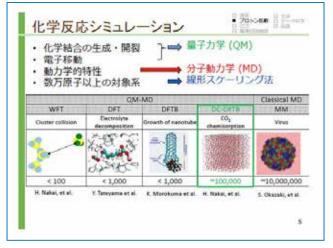
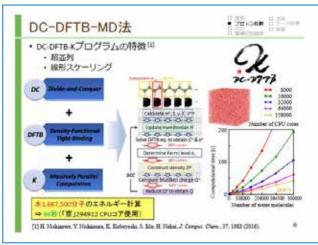
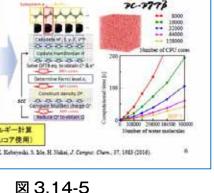


図 3.14-3

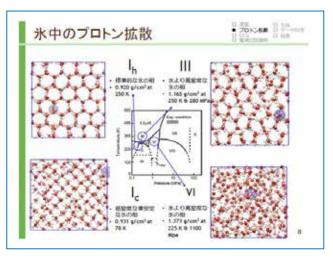
図 3.14-4





■ 7000mm | 1 1 mm 水中のプロトン拡散 プロトンの拡散係数 [Å2/ps] $D_p = D_v + D_G$ 0.19 0.23 D. Da 0.72 0.70 D. 0.91 0.94 イプロトンの速い拡散こそが、 酸触媒の起源ではないか!?

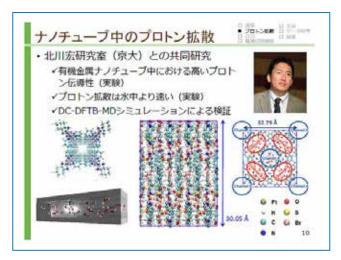
図 3.14-6



1 50 can () 15 cm 氷中のプロトン拡散 氷相(I_b, I_c, III, VI)中の拡散係数 [Å²/ps] D D D, 50 0.00 0.10 0.00 0.00 70 0.00 0.36 0.00 0.32 0.94 0.00 0.72 230 0.00 1.84 0.00 2.04 0.00 0.25 0.36 250 0.00 1.98 0.00 1.14 0.01 0.48 1.00 270 0.00 1.90 0.00 2.28 0.03 0.54 1.21 ✓氷などの固体中ではVehicular拡散はほぼ起こらない ✓氷の相によりGrotthuss拡散の起こりやすさが変化する ⇒構造制御の重要性!

図 3.14-7

図 3.14-8



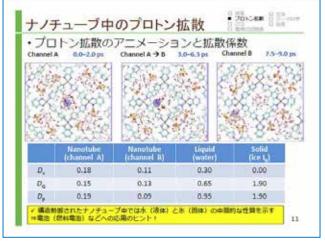


図 3.14-9

図 3.14-10

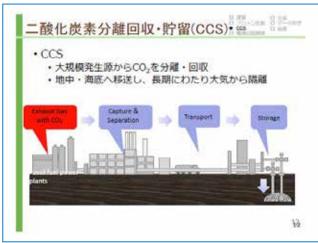


図 3.14-11

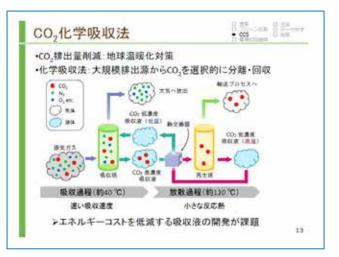
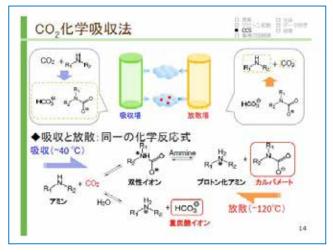


図 3.14-12

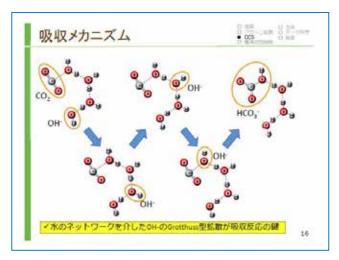


吸収過程のシミュレーション

| 000 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |

図 3.14-13

図 3.14-14



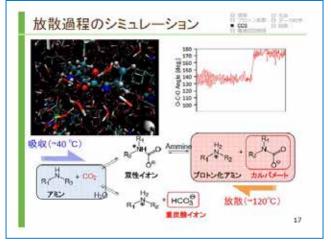
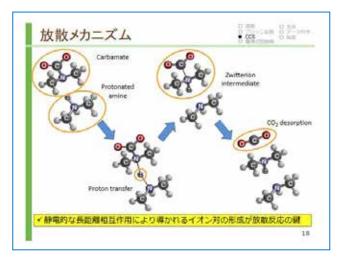


図 3.14-15

図 3.14-16



異なる吸収・放散メカニズム

Absorption: Grotthuss-type mechanism

R₁R₂NH, CO₂, H₂O

R₂R₃NCOO⁻, R₁R₂NH₂, HCO₃

Regeneration: Ion-pair mechanism

Regional and Region (August 1997)

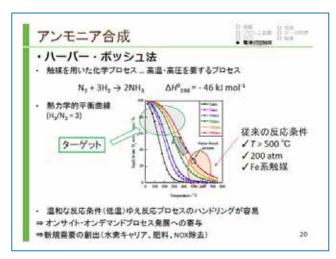
Regional and Region (August 1997)

Regional and Region (August 1997)

Regi

図 3.14-17

図 3.14-18



・関根泰研究室(早大)との共同研究

② 中央の競球上で低温でアンモニアが合成可能
・素キーリアや食種様保護的込むで重要なアンモニアは合成可能
・素素・リアや食種様保護的込むで表現なアンモニアには、温度を含まれてかた。
・ 連携を持ちている。 連携を持ちている。 地域を指
でプロトンがいったングし、振温でもからまなアンモニアを含成することが出来るようになった。 海生可能よるルギーなどを利用してほしいとおけ
にはいてジェアンモニアを作る。 一の後・可能なアンモニア合成などが実現可能になる。

※ 共生可能よるルギーなどを利用してほしいとおけ
にはいてジェアンモニアを含成する。 一の後・可能なアンモニア合成などが実現可能になる。

図 3.14-19

図 3.14-20

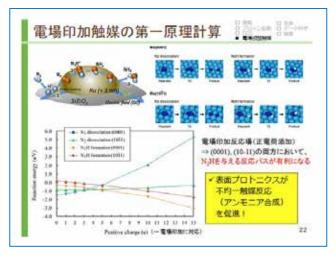


図 3.14-21

図 3.14-22

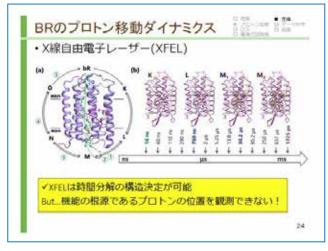


図 3.14-23

図 3.14-24

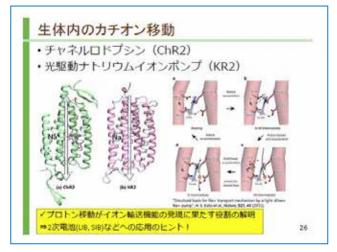


図 3.14-25

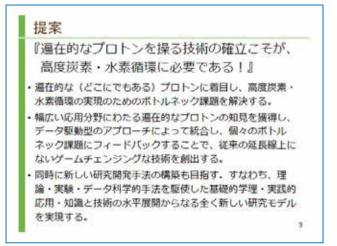


図 3.14-26



図 3.14-27

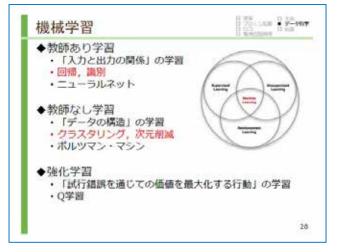


図 3.14-28

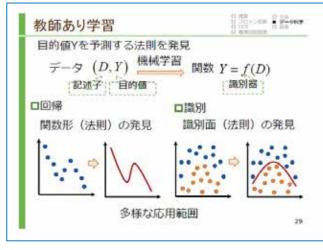


図 3.14-29

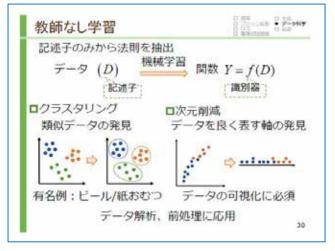


図 3.14-30





図 3.14-31

図 3.14-32



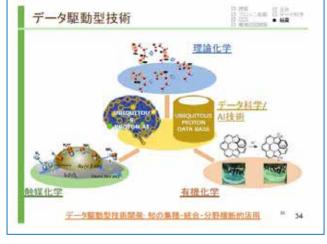


図 3.14-33

図 3.14-34



図 3.14-35



図 3.14-36

3.15 「触媒反応のオペランド計測」

近藤 寬 慶應義塾大学 理工学部化学科 教授

私からは、オペランド計測という観点で話をする。触媒反応に係るオペランド計測はいるいろあるが、今回は電子移動あるいはプロトン移動がかかわるような触媒反応をオペランド観測した時にどんなものが見えるかについて、光電極、水生成反応を例に紹介したい。後半では、放射光を使ったオペランド計測の現状と課題について、自動車触媒、排気ガス触媒を例にして話をする。最後に分光顕微鏡の重要性について触れたい。(図 3.15-2)

初めに、触媒反応にかかわる電子移動の観測であるが、ここでは光電極のオペランド観測を行った例を紹介する。

ニオブドープのチタン酸ストロンチウムを母触媒とし、マンガン酸化物を助触媒とする触媒を用意して光電極とし、そこに紫外光を当て、放射光X線を当てながらマンガン助触媒をオペランド観測することを行っている。(図 3.15-3) 実際にこの助触媒があると青い線から赤い線に活性が上がる。(図 3.15-4)

この活性が上がったところを XAFS によりオペランド観測すると、この酸化物中ではマンガンは最初 3 価の状態であるが、光を当てると 4 価になっていく。つまり光によって生じたホールがマンガン酸化物のほうに移動して、 \mathbf{Mn}^{3+} から \mathbf{Mn}^{4+} に変わっていくことがわかる。(図 3.15-5)

では、このホールがどこに入るのかを $1s \rightarrow 3d$ 遷移に注目して見ると、マンガンは、この助触媒の場合、酸素が周りをオクタヘドラルで囲んでいることから、マンガンの 3d 軌道が t_{2g} と e_g 軌道に分裂している。その 2 つの d 軌道のうち e_g 軌道のほうに選択的にホールが入ってくる様子が見えてくる。(図 3.15-6)

この助触媒をたくさん担持しない状態で観測すると、最初マンガン 3 価からスタートすると 4 価成分も出てくるが、マンガン 2 価、 Mn^{2+} が現れてくる。つまり本来、助触媒はホールを受け取り、水を酸化するはずのものが、助触媒の中には電子を受け取ってしまい酸化ができないものがあることであり、全部が活動しているわけではなく、良いものと悪いものがある。(図 3.15-7) そういうものをきちんと見分けていく必要があり、その場合に、顕微分光の観測が非常に有効になると考えられる。顕微分光については、後で触れる。

もう一つ、プロトン移動がかかわる反応について紹介する。図 3.15-8 は白金上の水の生成反応である。水素と酸素から OH 中間体を経て水ができる反応であるが、生成した水が表面に残るような条件下では自己触媒反応が起こり、猛烈に水が生成してくる。その時に中間体の OH が表面を伝搬する様子が STM によって観測されている。(図 3.15-8)輪のような格好を広がっていくが、この OH の伝搬は水の生成反応が駆動しているものになる。

反応メカニズムを調べるために、酸素を含む O、OH、 H_2O が反応中にどう変わっていくかを酸素 K 端の XAFS でのオペランド観測を解析して、3 つの化学種の被覆率変化として、図 3.15-9 にまとめた。これは最初に酸素をつけておき、そこに水素ガスを流して反応を進めているが、最初はほとんど水が生成してこない誘導期があり、その後、水が生成してくる。それに伴い OH も出てきて、最大になり、その後、減少していき、酸素が完全になくなると OH から H_2O に変換するという、3 つのプロセスが観測される。

こういったプロセスを反応条件に基づいて、キネティック・モンテカルロ・シミュレーションという方法で反応をシミュレーションすると、水の生成は起こるが、途中で停止してしまう。しかも中間体のOHはほとんど出てこない。キネティック・モンテカルロ法で何かが足りないということで調べてみた。

当時の研究で、この白金上の水と OH はどちらもヘキサゴナルな構造をとって吸着することがわかっており、これらがミックスした構造ができたときに、その上でプロトン移動が起こると、見かけプロトン移動が起こっているが、実は OH の上で水が移動することが理論的に予測された。実際、赤外反射吸収スペクトルを測定するとピークがブロードニングすることから、プロトン移動が起こっているらしいということが当時わかった。(図3.15-10)

そこで、本当にプロトン移動が起こっているのかを直接的に調べてみる実験を行った。 OH と H_2O の共吸着層にレーザーアブレーションで穴をつくり、水を吸着させる。 そうすると真ん中に水の帯ができるが、プロトン移動が起こると分布が変わってくるはずである。これを Micro-XPS という空間分解能のある XPS で測定すると、真ん中あたりにあった水は減っていき、最初はなかった OH がだんだん増えていく。これによりプロトン移動が起こっていることが確認できた。(図 3.15-11) このデータを解析して詳しく調べてみると、単純に H_2O から OH に移動するようなプロトン移動に加えて、 H_3O を経由するような 1 つ飛ばしに移動するプロトン移動も考慮しないと、この変化を説明できないことがわかった。 それぞれの拡散係数を求めて、そのホッピング、プロトンの移動する時定数を見積もると、5 ns から 50 ns という比較的速いプロトン移動が起こっていることがわかった。(図 3.15-12)

そこで、こういうプロトン移動をキネティック・モンテカルロ・シミュレーションの中に取り込んでシミュレーションしたものが、図 3.15-13 の右側になる。左側の実測と比較して、定性的ではあるが、水が生成してくる様子が再現できている。そして、OH の部分に注目してみると、輪のようになって広がっていくという STM で観測された OH の伝搬も再現できる。こういったプロトン移動を考慮することによって、初めて水の生成反応を説明できることがわかった。(図 3.15-13)

今、紹介したのは放射光を使ったオペランド観測で、プロトンあるいは電子移動の様子を見ながらオペランド観測しているものである。今の話をまとめると、電子・プロトン移動を観測することができ、それがどんな役割を果たしているのかをある程度推測することができる。まだやっていないが、こういったプロトン移動、電子移動を積極的に制御することで、反応を促進できる可能性があると考えている。こういった移動を伴う現象を追跡するには、やはり分光顕微鏡が必要と考えている。(図 3.15-14)

後半では放射光を使ったオペランド計測の現状と課題について、私たちの話を中心に紹介する。図 3.15-15 は、準大気圧 X 線光電子分光法、XPS であるが、XPS は従来、真空中でしか測定できなかったものを差動排気や電子レンズを工夫して、大気圧まではいかないものの、準大気圧で XPS を測定できるようにしたものである。

これで自動車触媒のモデル触媒としてパラジウムを使い、そこに CO と酸素を導入して酸化反応が活性になった時、あるいはそうでない時にどういう活性種、非活性種ができているのかを調べてみた。図 3.15-16 にその結果をまとめた。活性な時と活性でない時では表面が全く違っており、活性な時にはその時にしかできない表面化学種が生成しているこ

とがわかってきた。

こういったことで、触媒がどういうふうになったときに活性になるのかが見えるようになり、この触媒だけではなく、いろいろな触媒において、世界中のいろいろな放射光施設で研究が展開されているところである。

しかし、問題点は、パラジウム触媒が活性な時の触媒側の情報はある程度わかるようになったが、その上で反応している化学種がどうなっているのかというところは見えないことにある。これは CO が酸化する反応なのに、図 3.15-16 中の C のところでパラジウムのほうは活性種になっているが、CO が見えない。つまり、やってきた CO は一瞬のうちに CO_2 になって出ていくので、表面滞在時間が極めて短い。そういうものは XPS のような遅い手法では見えない。

反応しているものまで見えて初めて反応がわかったことになるので、それを見るのであれば、時間分解的なアプローチが重要になる。これまで SPring-8 の BL07LSU で、時間分解光電子分光 -XPS が立ち上がっている。(図 3.15-17) このアナライザーは超高真空仕様であるが、このアナライザーを準大気圧光電子分光タイプのアナライザーに変えることで、例えばフェムト秒レーザーで励起して反応をドライブし、触媒の反応サイクルが回るところを高速のキネティクスの追跡をすることで、反応にかかわっているものも含めた理解が進むのではないかと期待している。(図 3.15-18)

もう一つ自動車触媒の話を紹介する。NO 還元に有効なロジウム触媒を用いて、CO を還元剤とする NO 還元反応をオペランド観測で追いかけると、単結晶の面方位によって活性も副生成物の生成量も大きく異なり、そのときの表面吸着状態にも明確な違いがあることがわかる。まだ完全にメカニズムはわからないが、そういったデータが画像データあるいはスペクトルデータで得られてくる。こういったものを測定すればデータがどんどん得られるので、このようなモデル触媒のデータを教師データとする深層学習、機械学習を通して畳み込みニューラルネットワークのようなものをつくり、そこに未知の実触媒のデータを入れて解析することで、例えば、未知の実触媒がどういう面方位を主にして反応にかかわるかということを解析的に得ることができ、それに基づいて、この面方位をもっと発達させた触媒を造ろうといったアイデアも出てくるかもしれない。このように観測することと造ることを一体化させてこれらを回すことが、今後インフォマティクスの技術を使って可能になると考えている。(図 3.15-19)

最後、分光顕微鏡についてである。不均一触媒はマルチスケールの不均一性、マクロスケール、メゾスケール、ミクロスケールの不均一性を持っているが、そのマルチスケールの不均一性が触媒反応にどう関与しているかを見る上で、分光顕微鏡は大事な役割を果たすはずである。また、電子とプロトンが移動するので、その移動を伴う反応を調べるには分光顕微鏡が必要となる。(図 3.15·20)

そのための、放射光を使った分光顕微鏡的なアプローチは既にいろいろあるが、例えば最近の例として、図 3.15-21 はビームを数百 nm ぐらいに絞り、酸素の吸蔵と放出をしているセリアを直接観測したものである。こういうもので、酸素の吸脱着がどう起こっているかがその場でわかる。

このときの空間分解能は数百 nm ぐらいのオーダーである。最初に紹介した助触媒の例で、良い助触媒と悪い助触媒を見分けたいときには、この助触媒の大きさを見ると数 nm から数十 nm ぐらいであり、100 nm では足りなくて、もう一桁、あるいはもう二桁ぐら

い空間分解能を上げることが必要となる。(図 3.15-22) このことは集光技術を上げてい けばできるが、ただ、もう一つ問題として、集光するとビームダメージが顕著になること である。だから単純に集光していけばいいということではなく、集光せずに空間分解能 の良いデータがとれれば都合が良い。最近注目されている方法として、大阪大学の高橋 先生たちの方法であるが、コヒーレント回折イメージングという方法に基づいた spectroptychography というものである。これはビームをあまり絞らないが、表面近傍を7×7 ×14、エネルギーも含めて場所を変えながらスキャンし、それを解析すると、空間分解 能は 40 nm ぐらいで撮れる。これはコヒーレントフラクションが 0.1%ぐらいしかない SPring-8 でのデータであり、今後、次世代の放射光施設ができると、コヒーレントフラ クションが10%とか数十%と2桁ぐらい上がるので、空間分解能がずっと良くなる。また、 今、このデータをとるのに1時間ぐらいかかっているが、それをもっと速く測定すること ができる。このデータの良さは、集光して一点一点測るのではなくて、このデータの中に 全てスペクトルができていることになるので、1回、1時間測定すれば全ての点において のスペクトルがこの分解能でとれるところがすばらしい点である。こういうことができる と、プロトン移動あるいは電子移動を伴うような触媒反応の解析に極めて有効になってく ると考えている。

まとめは図 3.15-23 の通りである。

【質疑応答】

Q:我々は水の中で測定したいが、そういう技術も進歩しているのか。

A: 先ほど紹介した光電子分光での準大気圧は1torrぐらいであったが、つい最近、 SPring-8で1気圧まで達成した。水の中はもっとコンデンスであるが。

Q:電子分光よりも、別の光的なものが必要と思うが。

A:光電子分光でも、水と固体の界面を見ることができるようになった。水の層を非常に薄くすることによって観測が可能になっている。そして XAFS を使うようにしたら、水の中でも特に問題なく測定することができる。

C: そうすると、電極触媒的なことが良くわかる。進歩がすごいので、いろいろと活用させていただきたいと思う。

Q: オペランド計測を情報処理によって実際にやると言われているが、そうなると大量の データが必要と思う。このような高度な装置はそんなに簡単に多くのデータがとれる ものなのか。ビームを照射する時の材料を調整するのも簡単なのか。

A: 例えば X 線 spectro-ptychography で、1 つのデータセットをとるのに 1 時間ぐらいであり、準大気圧 X 線光電子分光では $3\sim 4$ 時間ぐらいである。大量のデータをとるには効率化が必要である。試料は単結晶や実触媒でも問題ない。ビームのリソースのほうの問題があり、必ずしも日本には放射光施設が十分とは言えない状況である。やはりそういう点で新しい施設ができてほしい。

Q: 今後の方向性としての質問である。硬X線のほうはいろいろな技術ができ、ある程度 のことができると思っているが、酸素分子、酸素原子の振る舞いなどは、軟X線で表 面の柔らかいところを位置的あるいは時間的な分解能を上げて生け捕りにしたいというニーズが大きいと思うが、その辺の展望はどうか。

A: 言われる通り、硬X線のほうは環境を選ばない測定がいろいろなところで実現されている。先ほど紹介した顕微分光も基本的には硬X線で行われているものである。反応している C とか O とか N とかに直接光を当てて測るためには軟X線が必要となる。軟X線は透過力の点で硬X線に比べて何桁も落ちるので、それを考慮したさまざまな工夫が必要であり、今まさにその工夫が行われているところである。

例えば、水の中で軟 X 線の測定ができるのかという点で言えば、酸素の K 吸収端 XAFS は、今は水を薄くすることで測定できる。軟 X 線のコミュニティだけではなく、 X 線コミュニティ全体で、顕微も含めて、手法の開発を進めている。それがこれからの触媒開発に役に立つようにしたいという状況である。



図 3.15-1

内容

- 触媒反応に関わる電子・プロトン移動の観測 光電極 水生成反応
- ▶ 放射光オペランド計測の現状と課題 排気ガス触媒を例にして 分光顕微鏡の重要性

図 3.15-2

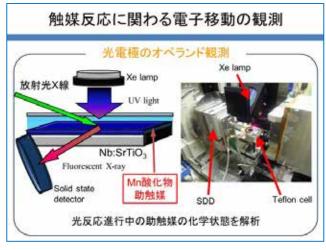


図 3.15-3

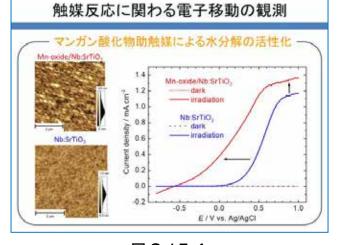


図 3.15-4

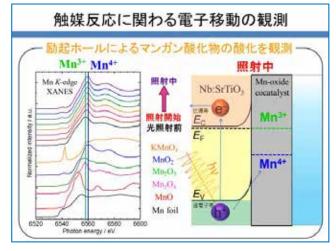


図 3.15-5

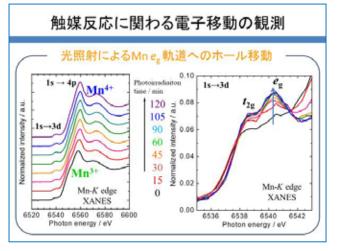


図 3.15-6

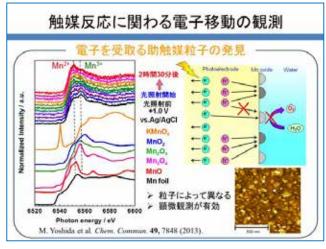


図 3.15-7

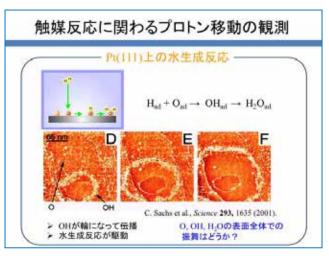


図 3.15-8

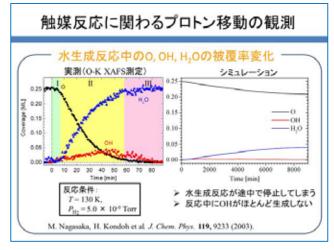


図 3.15-9

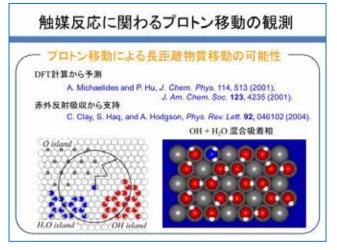


図 3.15-10

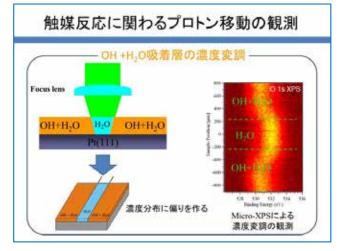


図 3.15-11

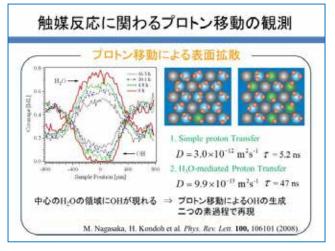


図 3.15-12

触媒反応に関わるプロトン移動の観測

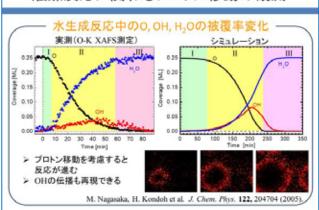


図 3.15-13

触媒反応に関わる電子・プロトン移動

- ▶ 触媒反応に関わる電子・プロトン移動の 観測を通して、その役割を推定できる
- 電子・プロトン移動を積極的に制御することで、反応を促進できる可能性がある。
- 移動を伴う現象を追跡するには、分光顕 微鏡が必要である

図 3.15-14

放射光オペランド計測の現状と課題

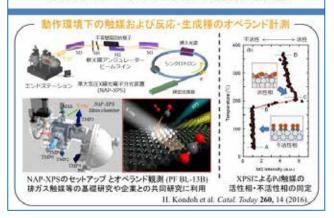


図 3.15-15

放射光オペランド計測の現状と課題

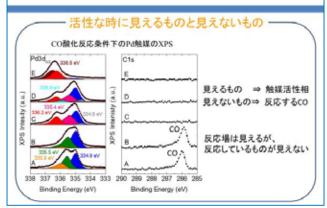


図 3.15-16

放射光オペランド計測の現状と課題

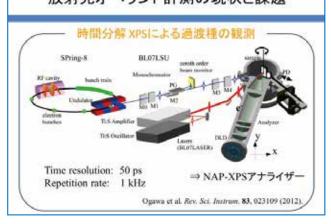


図 3.15-17

放射光オペランド計測の現状と課題

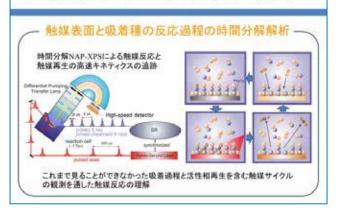


図 3.15-18

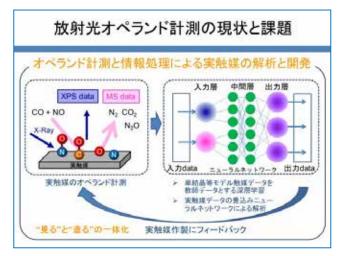


図 3.15-19

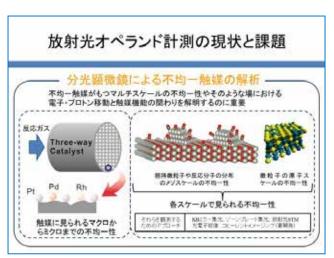


図 3.15-20

放射光オペランド計測の現状と課題 動作環境下の触媒の化学状態の空間分布のオペランド計測 Nano-XAFS ビームサイズ: 400 tam(h), 150 tam(v) (SPring-8 BL350XU) 「Ruorescent X-ruys Pt/Ce,Ze,O, particles を来吸蔵・放出に伴う触媒粒子内部の化学状態変化の追跡 H, Matsui, M. Tada et al. Angen: Chem. Int. Ed. 55, 120022 (2016).

図 3.15-21

図 3.15-22

まとめ

触媒反応に関わる電子・プロトン移動の観測

- 光電極においても水生成反応においても、電子やプロトン移動が反応特性を決める重要な因子になっていることが観測を通してわかる
- 電子やプロトン移動を制御することで触媒能を上げられる可能性がある

放射光オペランド計測の現状と課題

- 活性な触媒相は見えるようになったが、反応しているものは見えない場合がある。
- そのような過渡種を見るためには時間分解測定が必要である
- 活性と表面種に関するオペランド計測のデータを情報処理によって 解析し、触媒作製にフィードバックできる可能性がある
- ・ 不均一性や電子・ブロトン移動が触媒能に果たす本質的な役割や 影響を明らかにするために分光顕微鏡の寄与は大きい
- 放射光オペランド計測における空間分解能は百nmオーダーであり、 さらに空間分解能を上げるためには、集光法だけでなくコヒーレント 回折イメージングの発展が鍵になる

図 3.15-23

3.16 「マイクロ波技術の現状と展望」

和田 雄二 東京工業大学 物質理工学院応用化学系 教授

今日はマイクロ波技術の現状と展望という題で、情報提供する。マイクロ波を用いた化学プロセスがこれから本当に成立するかを考えながら、アカデミアでは研究している。それも含めて、学会は日本電磁波エネルギー応用学会をつくり、日本学術振興会の産学協力研究委員会で電磁波励起反応場第188委員会も動かし、そこでも議論を続けている。

マイクロ波化学のポイントは、基本的に触媒に対する直接的なエネルギー投入が可能なことである。つまり外部に熱を逃がすことなく触媒自身、極端な言い方をすれば活性点に直接エネルギー投入をすることを考えている。マイクロ波照射下では、触媒近傍の局所高温場の反応が促進されることにより、見かけ上の反応温度が下がる、圧力も下げられるなどの反応条件の緩和ができる。3番目に、マイクロ波の損失機構(損失とはマイクロ波の電磁波エネルギーが熱に変わることをいう)を理解し、触媒の活性点だけにエネルギー注入するところへ持っていきたいと考えている。

コンテンツは5つある。1番目が、一番注力しているところである。次に電子移動の現象も加速することから、酸化還元反応を加速できるところまで持っていきたい。3番目は、イオン輸送である。電場が揺れるのでイオンの輸送は速くなり、イオン輸送がかかわる化学反応は何らかの形で促進機構が出る。4番目は、これを反応器に持っていけるか。5番目は、スケールアップの話になる。(図 3.16-3,4)

まずは1番目。機構反応あるいは固一液の反応の中にマイクロ波を投入すると、誘電損失といってマイクロ波を吸収して熱に変えるメカニズムがある。この高い物性を持っているものがマイクロ波を吸収して、発熱する。それを使うことが最初のポイントである。(図 3.16-5)

マルチモード、シングルモートという言葉は基本的にはマイクロ波を入れ込む容器の中に電磁波の定在波をどう立てるかであるが、シングルモードは触媒層に電場の波をマキシマムで乗せることができ、しかもその分布も制御できる。この話をする。(図 3.16-6)

図 3.16-7 は流通系の反応装置であり、マイクロ波の半導体発振器を用いて定在波を立てており、ガスクロマトグラフで生成物の分析している。例えばアルコールから脱水素する反応に使ってみると、マイクロ波の場合、通常加熱で反応しない温度でも反応する。触媒は四酸化三鉄、マグネタイトであり、これに 200℃前後でアルコールの気体を流しても反応しないが、マイクロ波照射下で同じ温度にすると反応が進む。これがマイクロ波の非熱的効果、あるいは特殊効果と呼ばれているものの一つである。

通常の条件では起こらない反応がマイクロ波の照射では起こるというものが結構ある。あるいは一晩かかる合成実験が5分で終わることなどがあるので、化学の研究者はマイクロ波、電子レンジを結構昔から使っている。ただ、仕組みがほとんどわかっておらず、「特殊効果」の言葉で、ある意味ごまかしてきた。それをはっきりさせたいというのが私たちの今の仕事のモチベーションである。例えば活性化エネルギーを測ると、通常加熱に比べるとマイクロ波加熱は下がって見える。ただ、これは見かけであり、新しいメカニズムができたというのは短絡的である。

図 3.16-10 では触媒層をモデリングしたものである。真球の全部同じ形でのモデルになるが、先ほどのマグネタイトの触媒を 2 mmの粒子でモデリングして、マイクロ波を当てるとシミュレータではどうなるか。マイクロ波は、通信の方が徹底的に調べている領域であり、私たちは、マイクロ波を使うときは電磁波の挙動について、マイクロ波工学をやっている人たちと一緒に仕事をして理解していく必要がある。そのときに使うのがシミュレータである。

今はマクスウェルの方程式を数値解で解けるので、これによりマイクロ波の分布が見える。触媒層の中における電場強度は、マグネタイトの粒子の接触点に電場が集まっている。その結果、密度損失により熱発生が起こり、温度分布が出る。真ん中の温度が一番高く、周りに行くに従って放物線状に温度が下がる。こんな温度分布は通常加熱では起こらず、マイクロ波特有である。先ほどの活性化エネルギーが下がって見えた原因の一つはこれである。つまり、温度を外側で測っても、実は中の温度は違う。それは当たり前のことであり、それを補正していかなければならない。

これをさらに推し進めていくと、この温度分布でも説明できないマイクロ波照射による 化学反応の促進効果が見えている。触媒層の中にマイクロ波特有の真ん中だけ熱くなり周 りが少し冷えるという温度分布ができ、さらに粒子の接触点に電場が集中して、熱発生が 起こり、温度は大体 100℃以上、触媒の玉よりも高くなる。

この接触点の部分の反応温度で反応が進んでいると見るべきであり、通常の温度測定では見かけの温度を測っていることになるが、逆に言えば、この局所だけを加熱している系が出来上がっていることになる。直接観測のために、モデルとしてシリコンカーバイドの玉を使ってマイクロ波を当て、そのときの発光を見ると接触点から強い発光が出ており、この温度分布を見ると、周りより100℃から200℃の高温が発生している。シミュレーションで得た温度分布が確かに起こっている。このように固体触媒の系にマイクロ波を当てるとこういった温度分布を発生することを理解した上で使わなければならない。

さらに言うと、全体の温度は 200 度低い。つまり省エネ型で、反応場を接触点に置けば、そこの部分だけにマイクロ波でエネルギー投入して触媒を動かすことができることが見えてくる。接触点だけを加熱することが化学反応でどう見えるか。例えば酸化銅、酸化鉄、四酸化三鉄とグラファイトを混ぜて、アルゴン雰囲気下、マイクロ波照射下で加熱する。炭素によって金属酸化物が還元されるが、マイクロ波を照射しながら、加熱して重量を測る熱重量分析装置 (TG) を見ると、通常に比べて反応温度が 270℃低下する。接触点で炭素による金属酸化物の還元反応が起こり、反応場だけをマイクロ波が加熱をしている系ができている。このため、接触点を反応場にする一番単純な系は、異種の固体の間の反応であり、マイクロ波で加熱すれば数百℃の温度が低下することが見えてくる。(図 3.16·10)

酸化鉄の場合は570℃も低下する。ただしこの場合は下がり過ぎで、ここでは温度だけでは説明できない現象として、電子移動の促進が起こっていることをつかみ始めている。(図3.16-11)図3.16-12は、水をヘマタイト、酸化鉄電極で酸化している。横軸がポテンシャルであるが、水の酸化による酸素発生が起こっている部分でマイクロ波を当てると、酸化電流が増える。これはマイクロ波による水の酸化電流の促進であり、電子移動の促進が起きる。マイクロ波は接触点での反応の促進と電子移動の促進とで、二重に促進する。

例えば光触媒反応は、マイクロ波で速くなる。図 3.16-13 は CdS、硫化カドミウムを使ってメチルビピルジンの誘導体を光還元するような系にマイクロ波を当て、その消光を使っ

て電子移動速度定数を出したデータである。マイクロ波を当てることで電子移動消光が加速されている。(図 3.16-14) 実際に還元されたメチルビピルジン誘導体の濃度を測ると、確かにマイクロ波照射下で速くなる。どんな酸化還元反応でも効果があるかの議論はこれからであるが、ここで示した酸化還元反応については、マイクロ波によって電子移動が数倍促進される。原理が見えてくれば、数十倍、数百倍の促進効果を得ることができると思う。こういう電子移動の加速は、今のところ化合物半導体の表面で起こる電子移動しかつかんでないので、これからもう少し進めたい。

次はイオン輸送についてである。(図 3.16-15) マイクロ波は主に3つ損失機構がある。 導電損失は、イオンが存在するときに電場の振動と一緒にイオンが動くことによる損失で ある。(図 3.16-16) それを化学反応の促進に使う。例えば、ポリオキソメタレートを使っ た水の酸化反応においても、マイクロ波、この場合、水の酸化に対する電流が増えるが、 これはイオン輸送の結果と考えている。

さらに、物質移動による固体の反応がある。(図 3.16-17) 例えば一方的な物質移動がマイクロ波によって促進され、マイクロ波でなければできないものになる。図 3.16-18 は、東北大・滝澤先生の研究で、1 方向の輸送だけがマイクロ波によって促進される。なぜならば、マイクロ波を吸収するのは右側の物質だけだからである。(図 3.16-19)

反応器装置を既につくっている仲間がいる。(図 3.16-20,21) 実際にモジュールで半導体の発信機でのマイクロ波の操作系ができている。(図 3.16-22,23)

大型化、スケールアップについては、さまざま行われており、京大・渡辺先生はバイオマス処理として検討している。(図 3.16-24,25,26,27,28,29,30) 私は大型化よりはコンパクトな工場をつくりたいと思っており、実際にマイクロ波化学という会社がベンチャーで立ち上がっている。(図 3.16-31) これは大阪大学時代に一緒に立ち上げたものであり、今は独立で動いている。工場で、必要なものをオンサイトで、オンデマンドでつくる、これが新しい物質製造の世界と考えている。

【質疑応答】

- Q: 触媒による加速の点であるが、触媒で温度が上がると拡散が変わり、基質との衝突頻度が上がるが、それではないか。
- A: それもあると思う。温度の効果とそれ以外を分離するのが難しく、それをチャレンジ している。
- Q:量子ドットを使ったもので、キャリアライフターが伸びるのは、実際何が起きている のか。浅いトラップのものをエネルギーを入れて持ち上げているだけではないか。
- A:マイクロ波のワンフォトンでは 10⁶ 集めないと可視光領域に近いエネルギーにはならないので、ないと思う。プラズモンに近いものではないかと考えている。表面に存在する電子の波がマイクロ波と相互作用して少し引き出されるようなイメージかなと思っている。
- **Q**:普通に全体を加熱する系と比べて、投入エネルギーに対する反応物の量等は上がっているか。リアクターをつくった場合でも、そういう現象として見られるのか。

A:上がっている。マグネシウム金属を作るピジョン法は、マグネシウムとカルシウムの 複合酸化物をペロシリコン、鉄とシリコンの金属間化合物と混ぜて真空で1,200℃で 作る今の定法であるが、これをマイクロ波でやると省エネ効果は70%、エネルギー は3分の1になる。

Q: IPA の脱水槽でアセトンをつくる反応のように、反応温度が沸点より高い吸熱反応に対して、気化させずに液相のまま反応することはできないか。リアクターにおいて、気化器は厄介なので、もし全部液相でできるとメリットになる。

A:できると思う。マイクロ波であれば系全体を加熱しなくて済むので、粒子の表面だけ 反応に必要な温度まで持っていけるはずである。







図 3.16-2

コンテンツ

- 話題1:マイクロ波非平衡局所加熱を「使う」 「見る」
- 話題2:マイクロ波振動電磁場による固体表面における電子移動加速現象
- ・話題3:イオン輸送促進による新奇な化学反応
- ・話題4:マイクロ波ならではの反応器設計
- 話題5:スケールアップー社会実装に向けて

- 話題1:マイクロ波非平衡局所加熱を「使う」 「見る」
- 話題2:マイクロ波振動電磁場による固体表面における電子移動加速現象
- ・話題3:イオン輸送促進による新奇な化学反応
- ・話題4:マイクロ波ならではの反応器設計
- 話題5:スケールアップー社会実装に向けて

図 3.16-3

図 3.16-4

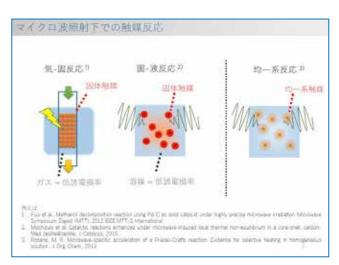


図 3.16-5

図 3.16-6

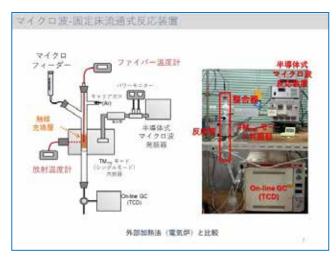


図 3.16-7

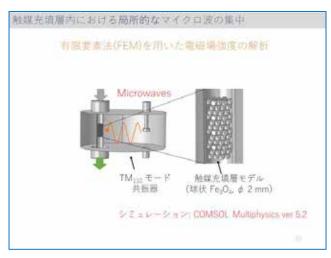


図 3.16-8

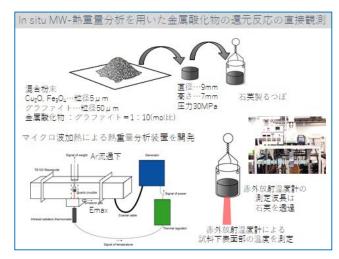


図 3.16-9



図 3.16-10

コンテンツ

- 話題1:マイクロ波非平衡局所加熱を「使う」 「見る」
- ・話題2:マイクロ波振動電磁場による固体表面 における電子移動加速現象
- 話題3: イオン輸送促進による新奇な化学反応
- ・話題4:マイクロ波ならではの反応器設計
- 話題5:スケールアップー社会実装に向けて

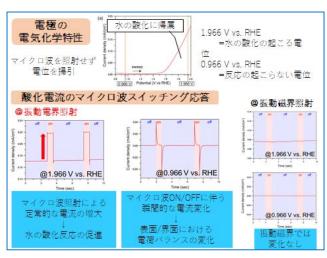


図 3.16-12

図 3.16-11

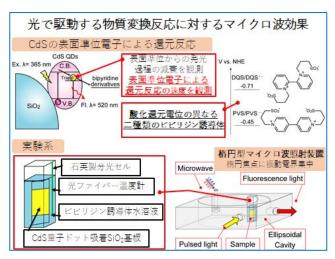


図 3.16-13

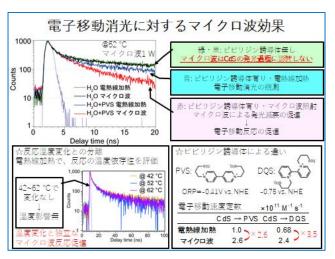


図 3.16-14

- 話題 1:マイクロ波非平衡局所加熱を「使う」 「見る」
- ・話題2:マイクロ波振動電磁場による固体表面における電子移動加速現象
- 話題3:イオン輸送促進による新奇な化学反応
- ・話題4:マイクロ波ならではの反応器設計
- 話題5:スケールアップー社会実装に向けて

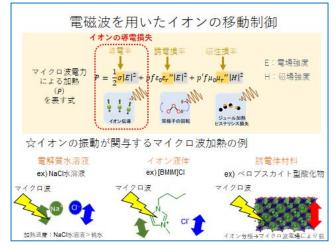
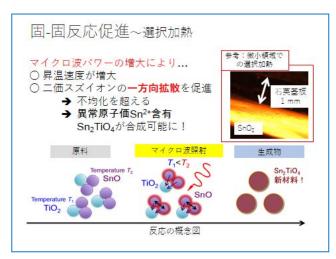


図 3.16-15

図 3.16-16





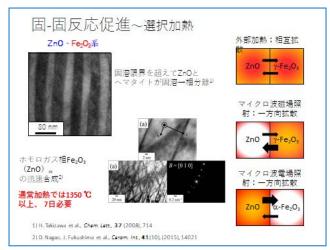


図 3.16-18

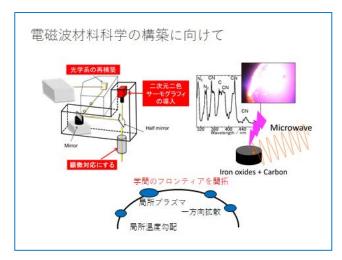


図 3.16-19

- 話題1:マイクロ波非平衡局所加熱を「使う」 「見る」
- ・話題2:マイクロ波振動電磁場による固体表面 における電子移動加速現象
- 話題3:拡散促進による新奇な化学反応
- ・話題4:マイクロ波ならではの反応器設計
- 話題5:スケールアップー社会実装に向けて

図 3.16-20

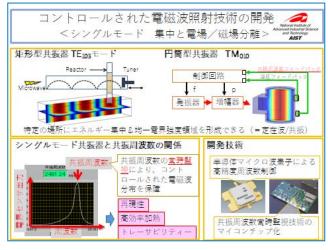


図 3.16-21



図 3.16-22

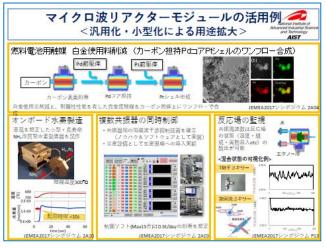


図 3.16-23

- 話題1:マイクロ波非平衡局所加熱を「使う」 「見る」
- 話題2:マイクロ波振動電磁場による固体表面における電子移動加速現象
- 話題3:イオン輸送促進による新奇な化学反応
- ・話題4:マイクロ波ならではの反応器設計
- 話題5:スケールアップー社会実装に向けて

図 3.16-24

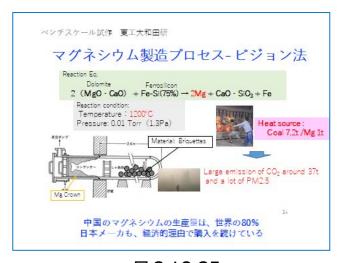


図 3.16-25

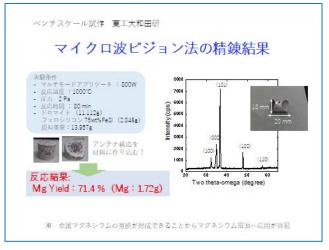


図 3.16-26

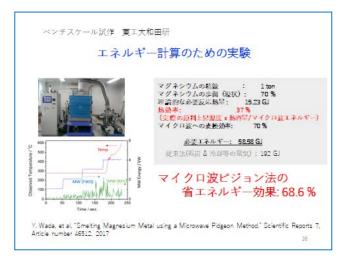


図 3.16-27

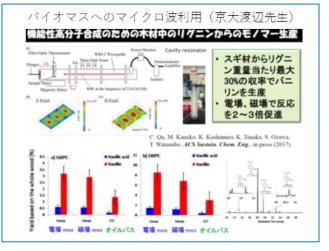


図 3.16-28

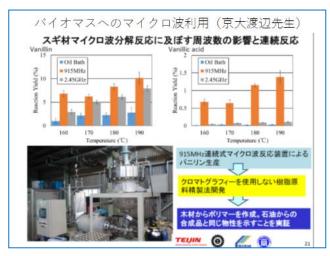


図 3.16-29



図 3.16-30

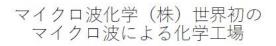




図 3.16-31

4. コメンテータからのコメント/話題提供

4.1 多湖 輝興 東京工業大学物質理工学院 応用化学系 教授

我が国では、化成品原料である C2~C4 の低級オレフィン、および BTX は、主にナフサ熱分解プロセスによって製造されている。一方で、シェールガスや油田随伴天然ガスを原料とし、エタンクラッカーからエチレンを製造する巨大化学プラントの建設が米国と中東を中心に進められている。そのため、メタン、エタンの価格は原油ナフサの 1/3 程度であるため、日本で主流であるナフサクラッカーによるエチレン製造は国際的な競争力が年々低下している。さらに、国内のガソリンや重油の需要の減少に伴い、連産品である石油ナフサの供給量は年々減少し、国内のナフサクラッカーの統廃合が進められてきた。

原油に依存しない化成品原料の製造方法を真剣に議論する必要がある。その候補として、 先ず、メタンのドライリフォーミングやシフト反応による合成ガスの製造が挙げられ、これらの技術は CO_2 の排出量削減にも寄与する。合成ガスを基幹にした化学変換としては、 メタノール合成と F-T 反応による炭化水素合成がその代表である。また、バイオマスの 有効利用の検討も強力に進める必要がある。バイオマスの場合は、非可食に限定される。 これらに加えて、天然ガスやシェールガス由来の低級アルカン(メタンとエタン)を化成 品原料へ直接転換する技術開発が精力的に進められている。反応性が非常に低く、平衡の 制約を受ける(脱水素反応の場合)低級アルカンの転換においては、厳密な触媒活性点の 構築が重要になる。(図 4.1-1)

図 4.1-2 にバイオマスと石油化学由来の化成品原料について、水素 / 炭素比と酸素 / 炭素比の関係を示す。バイオマス由来のモノマーは、 $C3\sim C6$ 程度の化成品原料として適した炭素数である。一方、酸素 / 炭素比が大きいため、酸素をいかに取り除くかが重要となり、水素化分解が主に検討されている(水素の供給減も考慮する必要がある)。 さらに、バイオマスの官能基(主に水酸基)は、容易に分子内、分子間で脱水縮合する。ポリオールなどでは、250 ℃から縮合が始まり、300 ℃以上では分子間での重合が顕著となる.そのため、重合反応を抑制しつつ、水素化により水酸基を取り除くことが重要であり,反応温度は 100 ℃から 200 ℃程度に設定する必要がある。

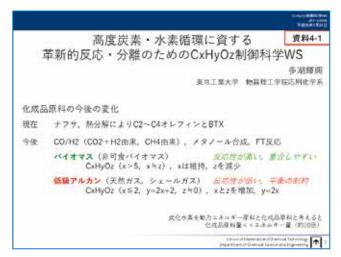
図 4.1-3 に低級アルカンの脱水素、芳香族生成について示す。メタンから合成ガスを経由したメタノール合成と炭化水素合成 (F-T 反応) に加え、現在、メタンからのエチレン、プロピレン、BTX などの化成品原料の直接合成が検討されている。これは非常に困難な反応であり、工業化には至っていない。

エタンの場合、エタンクラッカーによりエチレンに転換されているが、ほぼエチレンしか生成しないことが特徴である。エタンをプロピレンやブテン、BTX に変換できれば、ナフサの熱分解プロセスに替わり得るプロセスとなると考えている。脱水素反応による芳香族生成の平衡計算を行った結果として、メタンの平衡転化率は非常に低く、800℃以上で反応させる必要がある。一方、エタンの場合は、メタンほどではないが、有効な生成物収率を得るためには、反応温度を650℃程度以上に設定する必要がある。また、エタンの場合、生成エチレンの分解によりメタンが生成することも考慮する必要がある。

上記の反応温度と平衡転化率の関係に加えて、低級アルカンの脱水素反応による芳香族

生成プロセスを検討する場合、反応系内から水素除去が重要なポイントになる。高温状態での水素除去を可能とする方法、例えばセラミック分離膜等も検討を要する課題である。熱効率を無視した分離法としては、深冷分離法が挙げられる。これは、生成ガスを冷却、液化により、気液分離する方法である。しかし、メタンとエタンでは、-30[°] C程度の冷却では液化せず、さらに加圧した場合では超臨界状態になるため、水素との分離が不可能である。メタンやエタンの脱水素では、水素と原料低級アルカンの分離が不可能であるため原料のみのリサイクルが不可能であり、ワンパス転化率を限りなく平衡転化率に近づける必要がある。これがメタンとエタンの脱水素反応の一番の問題点である。しかし、言いかえると、C1、C2 から C3、C4 が合成できれば、非常に取り扱いやすくなる。C1、C2 から C3、C4 を合成する反応は非常に困難な反応であるが、生成物と水素の分離の観点から C3 以上の炭化水素にすることが一つのポイントになると考えている。

まとめとして、我が国では、ナフサクラッカーで得られる化成品原料を基に、様々な化学物質が生産されている。今後は、ナフサクラッカーに替わり、天然ガス、シェールガス、バイオマス等をどの様に転換し、ナフサクラッカーと同等の化成品原料を合成できるかが需要になると考えている。たとえば、エタンを例にとると、エタンクラッカーでは、エチレンが主成分として得られ(約80~85%)、その他の成分が極めて少ない。そこで、原油と比較し、はるかに安価である低級アルカンを、エタンクラッカーでは生産できない化成品原料、もしくは穏和な条件で化成品原料(プロピレン、ブテン、ブタジエン、および芳香族)へ転換する技術が開発されれば、圧倒的に低価格な化成品原料製造技術となり得ると思われる。これと併せて、ナフサクラッカーのような、様々な化成品原料を製造できる基幹物質、および基幹プロセスを考えていく必要がある。(図4.1-4)



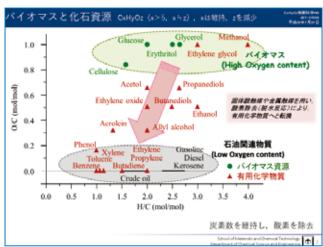


図 4.1-1

図 4.1-2

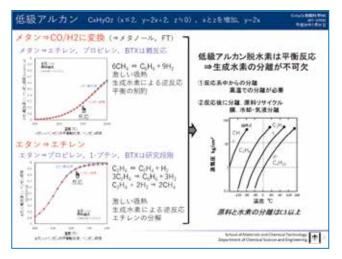


図 4.1-3

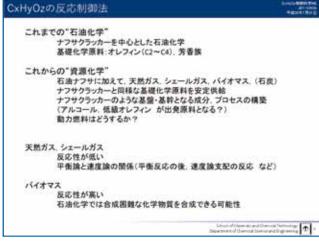


図 4.1-4

4.2 常木 英昭(株)日本触媒 事業創出本部 技監

企業からのニーズについてについて話をする。企業を取り巻く環境として、石油化学の 競争力がどんどん低下している。シェールガス由来のエチレンクラッカーと比較して、ナ フサクラッカーの競争力がなくなり、国内のナフサクラッカーが縮小している。

それから、個別の化学企業の方向として、石油化学に見切りをつけて、スペシャルティーケミカルへ転換している。このため、触媒を使って新しいプロセスを開発しようというよりは、機能性化学品や健康医療などのほうヘシフトしており、こういうプロセス開発や触媒研究者が減っているのが現状である。もちろん、現業であるプロセス触媒や環境触媒の研究は、維持されているが、何か新しい触媒プロセスをやろうという研究者が減っている状況になっている。(図 4.2-2)

プロセス開発の方向性として、ナフサベースからガスベースへ世界全体が動いている。 エタンはエタンクラッカーで良いが、プロパンなどの低級のアルカンを原料にすることに 転換していく必要があると思う。そうすると低級のアルカンを、脱水素してオレフィンに することが、いろいろ役に立つだろうと思う。(図 4.2-3)

それから、酸化であれば、最近、東亜合成では、プロパンから直接アクリル酸をつくろうという研究、これは昔からやっているものの、触媒寿命の関係でなかなか難しいと言われていたが、ある程度見込みが立ったという報道がなされている。このような直接、有効なものにしていく研究が、必要になってくると思う。(図 4.2-4)

脱水素プロセスは、PDH など、中国でもたくさん動いているもののコーキングが多いなどの課題がある。その対策として Oleflex などは移動床、CATOFIN などは多段切りかえプロセスであり、CATOFIN は短い周期での再生という課題も多い。平衡もかなりシビアなので、メンブレンリアクターも可能性も出てくる。また、酸化脱水素の可能性もあると思うが、これも選択性が低いという問題がある。 CO_2 による酸化の可能性もあると考えている。(図 4.2-5)

それから、バイオマスの研究は私自身も 15 年以上前からやっており、技術はある程度できたが、やはりコストの壁がある。パイロットプラントまでは行ったものが 2 つほどあるが、企業化まで行ってない。これは、三菱ケミカルがやっているように、バイオマスの構造をうまく利用したものをつくるならば、付加価値がつくと思っている。

同じように、例えばフルフラールとか HMF など、 5 炭糖とか 6 炭糖などの原料の構造をうまく利用できるようなものがつくれれば、それなりに可能性はあるとは思う。その意味で、セルロースやリグニンなどは、そのままの形態で使えるのが一番いいと考えている。 (図 4.2-6)

革新的なプロセスという意味では、メタンについて、さきがけや CREST で酸化などの取り組みがあるが、まだハードルが高いので、リフォーミングや低温化、非平衡過程などの取り組みも今後必要になってくる。メタノールについても、同様に平衡回避とかを考えていく必要があると思っている。(図 4.2-7)

JST-CRDS

「高度炭素・水素循環に資する革新的 反応・分離のためのCxHyOz制御科学」 ワークショップ

> 2017/7/31 (株)日本触媒 常木

図 4.2-1

プロセス開発の方向性

- 原料転換
 - ・ナフサベースからガスベースへ
 - ・エタン、プロパン、ブタン、イソブタンなどを原料に転換

エタンクラッカー→エチレン 脱水素 プロパン→プロピレン イソブタン→イソブチレン ブタン→ブタジエン 酸化 プロパン→アクリル酸

図 4.2-3

脱水素プロセスの課題

- 現在商業的に行われているアルカンの脱水素であるが
 - ・プロセスが複雑(移動床や多段切り替え) コーキングが激しく再生周期が短い

などの課題も多い(Industrial Catalyst News No.72 July 1, 2012) 平衡の制約も厳しい

- 反応分離(メンブレンリアクター)の可能性
- 酸化脱水素 選択性が低い←CO₂による酸化の可能性

図 4.2-5

化学企業を取り巻く環境

- 石油化学の競争力低下
 米のエタンクラッカーからのエチレンに比較してナフサクラッカーからのエチレンは高コスト
 →国内ナフサクラッカーの縮小
- 石油化学からスペシャルティケミカルスへの転換 触媒を用いた新しいプロセス開発よりも機能性化学 品・健康医療関連製品などへのシフトが加速 →新規プロセス・触媒開発研究者の減少

図 4.2-2

化学工業日報 2017/6/16から引用

東亞合成 プロパンから直接アクリル酸 新 規プロセス工業化にめど

東亞合成は、プロパンから直接アクリル酸を製造する新 規プロセスの工業化にめどを付けた。

ナフサ由来のプロピレンを二段酸化する既存法に遜色ない 収率が得られるうえ、CO2排出原単位を3割以上削減でき る見込み。新規触媒製造法の確立に加え、既存法商用プ ラントに隣接した中規模実証試験設備を用いてロングラン テストを実施した結果、実用水準の触媒性能を確認した。

化学工業目標ホームページ http://www.kagakukogyonippo.com/headline/2017/06/16-29790.html より

図 4.2-4

バイオマスの特性を生かした新規製品・プロセス

- イソソルバイドを原料に製造されるポリカーボネートのようなバイオマスの構造をうまく活用した物質
- フルフラール、HMFなどを原料とするプロセス ←遡れば5炭糖、6炭糖 (フラン環・THF環などの含酸素5員環の活用)
- セルロース・リグニンなどはそのままの形態を行かす方が得策か?セルロース→ナノファイバー化

図 4.2-6

4 コメント/話題提供

CxHyOz制御 革新プロセス CH₄,CO₂,H₂O利用

 CH4
 酸化→ メタノール、C₂H₄ 低温化・選択性向上
 リフォーミング ドライリフォーミング スチームリフォーミング 低温化 反応速度向上 非平衡過程

・ 合成ガス メタノール合成平衡回避

図 4.2-7

4.3 瀬戸山 亨 三菱ケミカル (株) 執行役員/フェロー

私は技術ベースのプロセス合理性と経済合理性の観点から話をしたいと思う。メタンの活用やソーラー水素 $+ CO_2$ でどんなプロセスが理にかなっているかということだと思うが、例えばメタンの部分酸化でエチレンとかオレフィンまで持ってくる場合に経済合理性を満たすために技術的にどう組むかということだと思う。例えば工業的にメタンの部分酸化でメタノールを合成する場合、反応熱が大きいためその除熱は相当大変になる。その為、簡便な固定床プロセスは通常採用できない。結果的にプロセスは複雑になる。例えばメタン原料の場合、部分酸化でCO を製造するほうが、改質反応に比較し圧倒的に小さな反応熱が見込める為、より経済合理性という観点では理に叶っている。そうした視点で考えるべきではないかと思う。(図 4.3-2,3)

具体的な事例として、例えばメタンからの反応の場合、メタンと酸素で部分酸化により CO をつくり、さらに 2MPa 程度で、反応分離も含めてメタノールを合成し、これを高生産性の高温型 MTO 反応を実施しようにも、現実的には限界があり、その発熱反応に対する吸熱補償という風に考えればメタン改質反応は 500℃程度が上限ということになる。MTO 反応での生産性を上げるためには高温ほど有利である。MTO 反応自身は発熱反応なので、その除熱をどうするかを考えると、例えば、吸熱反応のドライリフォーミングの場合、メタン改質の反応温度と MTO の反応温度を組み合わせて、吸熱反応を補償できる。ただし、実際にはその反応温度領域では、逆シフト反応が進行するため部分酸化だけで完結できないが、上手に反応を組み合わせることが出来れば、発熱反応と吸熱反応をバランス良く組むことができるはずである。現在の化学技術ではその領域には到達できていない。革新プロセスにおいては、最終生成物(オレフィン合成等)に行きつくまでの発熱と吸熱のバランスを上手に考えて反応を組み合わせることが合理的になると思う。(図 4.3·4)

さてもう一つ、次の話は水素製造の問題である。図 4.3-5 は、2040 年時点での電力の原料依存性を示す。電力量自身が増えるが、やはり化石資源に依存する状況は変わらない。したがって電力単価は、化石資源の価格によっておおよそ決まることになる。このため再生可能エネルギー電力を利用して水素を製造する場合、そのコストは少なくとも化石資源と同等ぐらいでなければ、経済性が成立しないことになる。

図 4.3-7 は人工光合成での水素製造量の緯度依存性を示している。例えば太陽光下での水分解において $1 \, \text{m}^2$ 当たりの水素生成量は日本でおおよそ 4 kg、赤道直下 8 kg 程度になる。この時、同時に酸素も生成する。これを販売価格に換算すると、 $1 \, \text{m}^2$ 当たりに発生する水素、酸素の $10 \, \text{年分の売上高}$ 、すなわち経済価値が見積もられる。これを減価償却相当額を考えると、 $2.5 \, \text{万円 /m}^2$ のモジュールで利益がゼロとなる。したがって、これよりも安く製造できないと利益は生まれない。この値以下でモジュールをつくらなければ、経済的に成立しないということになる。技術開発において、売り上げ額よりも製造コスト

が上回る技術は、NGになるので、目標設定は非常に重要である。

人工光合成の場合、モジュールの製造技術としてのスパッタ法は、エネルギーを大量に使い、電気代がかかることになる。実際、10年間の省エネ効果よりも、はるかにモジュール製造時にエネルギーを使っていることになる。このため相当安い技術で、エネルギーが掛からない技術でつくらないと経済合理性の観点で不満足な結果になると思う。(図 4.3-8)

事業化に十分な技術・プロセスをつくるには、最初からこの技術がどれほど安価に実現できるかに依存する。このような事業化前提がなければ、途中でお蔵入りしてしまう/中断を余儀なくされるので、そのような視点で考えることが必要だと思う。

 CO_2 を人工合成とかメタン利用技術の原料として上手に利用することは、今後、必然性の高い課題と考えている。ナフサクラッキングが Shale 革命の影響で、暫時減少に転じていることは事実である(図 4.3-9)。

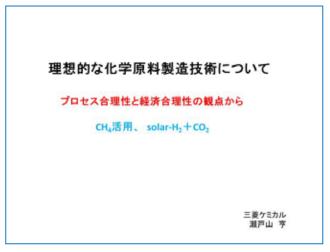
一方で、アルカリ電気分解では水素 1 kg をつくるときに 55 kWh が必要になる。また東芝が提案する SOEC でも 45 kWh が必要になる。今日、東京電力の 1 kWh の単価は 17 円であり、それだけで 800円/kg- H_2 になる。この価格の水素では、500 ドル/バレルの石油の値段になり、経済性はかけらもない。したがって従来の思い込みからかけ離れた安価な水素製造を前提に考える必要があると思う(図 4.3-10)。

その意味でドイツは、経済活動は損なわないように、工業用の電気価格は安くして、家庭用の電気価格を上げている。この場合、将来、償却が終わると安くなる。ところが、日本は化石資源を使っているので、最後まで行っても高い電気代で我慢することになる。これは政策的な問題があり、このことも今後考える必要があると思う。(図 4.3-11)

光触媒の変換効率 10%とすると、製造コストはトップクラスの安価な領域に行きつく。 電気分解と太陽電池の組み合わせは、効率は良いが、コスト的な問題がいろいろ生じる(図 4.3-12)。

エネルギーについて旅行の例え話にすると、火力発電は孤島のリゾートホテルみたいなものである。海を渡ってホテルに行くまでにお金がかかる。食料とかも運ぶので高い。これは安くなりえない。これが現在の日本の状況である。原発は断崖の上につくった大型ホテルみたいなものである。長期ローン(償却期間)を組んでいるので、営業を止めようと思っても、止められない状態である。再生エネは、山の中にある別荘のようなものである。これは僻地相当で、食べるものもなく、行くのも手間がかかる状態である。

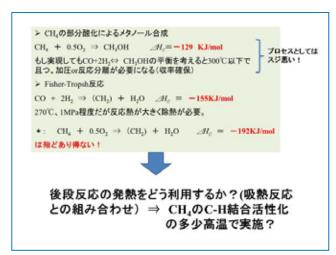
このプロジェクトで目指すべき理想的な再生エネ発電や水素、化学反応というのは、人工農園に隣接している別荘地みたいなものだと思う。エネルギーや化学物質をつくるときには、30 年、40 年の償却ではなく、10 年で償却できる技術でないと起業的な motivation は生まれない。



CH₁ + 0.5O₂ 37KJ/mol 10 * CO +2H2 CO +2H₂ -10 -20 -30 -40 -50 192KJ/molの Down-hill反応 0.24moi相当の 92K I/mol 92KJ/mol CH,燃焼相当 -60 -70 -80 163KJ/mol СН,ОН -90 -100 СН_гОН -110 -120 Up-HIII型反応 -13063KJ/mol 63KJ/mol 8KJ/mol -160(CH₂)+H₂O (CH₂)+H₂O -1.700.75CH₄+0.25CO₂ -180 +0.5H₂O -190 -200 Down-Hill型反応

図 4.3-1

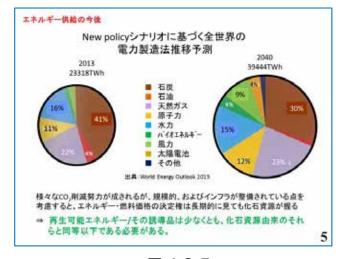
図 4.3-2



理想的なCH。原料技術は何か? CH_{i} 反応分離型 CO, 高温型 メタノール 合成(圧力」) MTO反応 >500°C <500°C 250°C ~2MPa ~0.1MPa ~2MPa 酸化的 CH。改質 中温 (CH₁) + H₂O CO,211, CILOH CH,+0.5O,⇒CO+2H, со+2Н₂⇒СН,ОН сн,он⇒(сн,)+н,о 2Ha==37K.1/mol H == 92KJ/mol CO,資源化+除熱 高温MTOの排熱をDry-reform $CH_1+CO_2\rightarrow 2(CO+H_2)$ $\mathcal{M}_0=+247KJ$ の吸熱補償に利用する! 4

図 4.3-3

図 4.3-4



水素の製造コストについて: 化石燃料のシナリオ別輸入価格 New Policy: 77/77 Curved Policy: 77/77 4560-77/77 2014 2020 2010 2040 2020 2010 2040 2020 2010 2040 IEA-Crude-si輸入 97 88 113 125 81 130 150 27 92 85 55 79 85 天然ガス(S/MIDIO) USA 44 47 41 73 47 48 78 45 17 7.5 4.7 62 75 83 78 112 214 81 125 138 75 54 314 59 88 114 162 119 119 163 164 165 166 167 163 154 59 19.7 13.4 94 162 109 . 99 112 122 89 97 115 化石資源(Oil、gas) 1USS=100¥ 由来H₂製造コスト ラー水素製造コストは滅価 350円/kg-H₂ 償却中でも化石資源由来の水素 30円/Nm³-H₂ と同等であるべき 経済性発現の基本原則 6

図 4.3-5

図 4.3-6



人工光合成(solar-H₂)に求められる二つの必要条件 スパッター法 化石資源を用いてH を製造 した場合のCO 排出量 触媒コスト スパッター法 煙布法 モジュール製造時 のCO, 排出量 H.O. の売値 その他 コスト 塗布法 モジュールの製造コスト 実質(0, 収益性からの必要条件 削減量 太陽電池は反面教師 (目標コストの設定開達い) CO。排出量からの 必要条件 徹底的な低コスト化が必要!

図 4.3-7

図 4.3-8

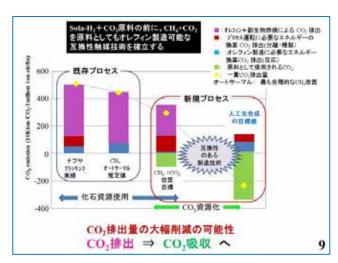


図 4.3-9

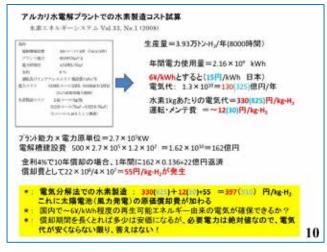


図 4.3-10



図 4.3-11

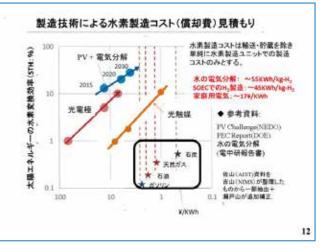


図 4.3-12

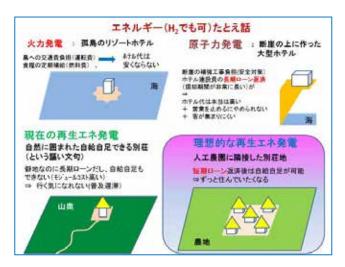


図 4.3-13

4.4 田中 祐一 JXTG エネルギー (株) 中央技術研究所技術戦略室 室長

本日は石油業界という立場から、 CO_2 削減に関して話をしたい。特にエネルギーキャリアとしての CO_2 フリーメタンの話をしたい。

2030年まで 26%削減、2050年に向けて 80%の削減を考えると、再エネの電力輸入が一つテクノロジーとしては重要になる。このため天然ガスを生産し、LNG 基地からタンカーを使って輸入し、発電なり導管なりでエネルギーを使うという流れに、安い再エネを利用し、 CO_2 を使って合成天然ガス (SNG)にして、この流れにエネルギーキャリアとして乗せることが効果的と考えている。

なぜこういうところに行きつくか。 CO_2 排出は、足元では 12 億トンぐらいと思うが、かなりの量の CO_2 相当分の炭素を輸入している業界であり、自動車部門、運輸部門だけでも 2 億トン以上の CO_2 原料を輸入し、使っている。トヨタ自動車の 2050 年のチャレンジの資料を参照すると、恐らくは新車でガソリン、軽油など CO_2 が発生する乗り物は、きっとつくられなくなるだろうと考える。車には寿命があるので、2060 年、70 年ぐらいかもしれないが、今、商売として頼りにしている燃料、移動用を含めた燃料は、使われなくなる。そうすると、 CO_2 削減云々の前に、会社としてどうやって存続するかを考えなければいけない。 CO_2 削減の前提の前には、石油業界としても協力していくスタンスで、いろいろ考えなければいけない。

目先では、石油を有効に利用しなければいけないので、原料比率を上げていくノーブルユースとか、あるいは、液体燃料もバイオでつくるとか、水素のサプライチェーンをつくるとかをやっているが、エネルギー会社としては、ガソリン、原油ではなくエネルギーを輸入して、飯を食っていくことを続けたいと考えている。そうすると、カタールで kWh当たり 2 円台のメガソーラーができたことも含めて、このただみたいな電力を輸入してくるスキームをつくることが、量的な意味も含めて非常に有効なのではないか。石油精製業で 2 億トン、3 億トンの CO_2 が減っていく対応を考えると、最終的に行きつくところの CO_2 削減効果の規模感は、化学産業において重視したくなるわけで、 CO_2 を原料にすることでも構わないが、世界中に技術を展開して、せめて数千万トンから、できれば億トンに届くような削減策に注力すべきではないかと考えている。

そうすると、風力や太陽光からの再生エネルギーを使って、SNG、これは別に合成ガスでも水素でも構わないが、こういったものに転換していく。SNGや水素まで来てしまえば、その先は今までの研究成果なども含めて、うまく利用する技術は、2050年には確立されるではないか。そもそも、そのような世界になるまでにボトルネックになっているのが、電気から水素、あるいは天然ガス、合成天然ガスをつくるかというところではないかと思う。

それから、膜分離も非常に有効な技術ではないかと考えており、これは新規プロセスではなく、新規単位操作と思っている。蒸留に取ってかわる意味では、膜分離を初めは小さいところからやり、これを全体に拡大していくと、世界で使われている蒸留のエネルギーを削減する意味では、効果がある基盤技術になると思う。

4.5 堂坂 健児 本田技研工業(株)日本本部 地域事業企画部 環境推進課 課長

自動車業界の視点で話をしたい。2000年からの車生産台数の推移では、昨年、9,500万台、来年、2018年には1億台を突破すると予測している。中国ではもはや2,800万台ということで、アメリカの倍ぐらいの生産台数となり、世界一の自動車大国は中国なのが、今の自動車生産の概況である。

環境課題としては、一つは、 CO_2 の排出抑制、つまり自動車の燃費である。近い将来さらなる燃費規制が日本でも検討されており、バッテリー EV、燃料電池車など CO_2 を排出しない車を相当数、日本国内で売らないと厳しいという時代が来ている。

現在、自動車は化石燃料を一番使っているが、それ以外の燃料形態にも対応していかなければならない。それから、資源リスク、これは上流側、廃棄を含む。自動車は年間 9,000 万台以上つくられ、大体 15 年から 20 年の間に廃棄されるので、処理まで目を配る必要がある。

図 4.5-3 は、5,6 年前から掲げているホンダのトリプルゼロというコンセプトである。 CO_2 排出ゼロ化を目指す。エネルギーに関しても、リスクのない状態にする。資源と廃棄におけるリスクゼロということで、この 3 つの点に関して、リスクをゼロにしていくということを明言している。

図 4.5-4 は燃費の動向のグラフであり、2000 年では CO_2 排出で 250g/km 程度のものを 2025 年には 110g/km まで減らせということであり、燃費を倍にすることが求められている。

エネルギーの多様性に関しては、化石燃料を用いるコンベンショナルな車、ハイブリッド車に加えて、プラグインハイブリッドや電気で走る車、あるいは水素で走る車ということで、いろんな一次エネルギーがあるが、最終的にはいくつかのパワートレインシステムに集約されていく。これが最終的にどこに集約するかが、自動車会社の最大の関心事項になる。(図 4.5-5)

少し古いであるが、IEAの図では、燃料を燃やす内燃機関車は2040年ぐらいをピークに、ピークアウトしていく。(図 4.5-6) 最新の状況ではこれが5年程度早まると予想されており、傾向は余り変わらないが、内燃機関のみで走る車は2020年ぐらいから急激に減り、基本的にはバッテリーとモーターを積んだ車が主流になっていく。

資源の話として、車は非常に多くのレアメタルを使っている。これが廃棄されるときに、一部はリサイクルするが、多くが電炉に入れて路盤材になる状況である。このため将来的にこのままでいいのかという議論は出てくると思う。(図 4.5-7)

我々カーメーカーが環境問題にどのように取り組んできたかというと、過去は大気汚染対応であり、それは触媒技術の進化で落ちついている。最近は中国やインド、ブラジルといった新興国の急激なモータリゼーションにより、再び深刻な大気汚染の状態になってきている。加えて、現在は \mathbf{CO} 。が京都議定書をきかっけに盛り上がっている。

この後は、生物多様性など、これまでの自分たちの健康を守るところから、地球の健康を守るところまで、自動車会社も目配せをする必要がある時代になってきた。(図 4.5-8)

図 4.5-9 が最後のスライドで、多分共通の悩みだと思う。そもそも 2050 年の社会システムとか経済システムがどうなっているのか。ヨーロッパではリソース・エフィシエンシーだとかサーキュラー・エコノミー、自然資本、2015 年に国連で採択された SDGs とか、

あるいはプラネタリー・バンダリーといった概念、こういったものが出てきたときに、そ の社会システム、経済システムがどうなっているのか。

そうなったときのエネルギーシステムはどうなっているのか。ここに車は合わせていくことになると思うが、そのときの経済性、コストも大事であるが、需要と供給のバランスがオンデマンドでちゃんとつながるのか。本当に成り立つのかどうか。今のようなコストで成り立たない可能性もあるので、その負担は誰がするかといったところをトータルで考えていかないと、成り立たない。

それから、我々の会社であればその事業活動、車をつくるところから事業活動全体にかかわる環境負荷に対しての責任を問われている。環境負荷と事業の両立とは何ぞやと。そもそも環境負荷の低減は、どういう指標で考えるべきなのか。こういったところも考えていかないと、2020年以降は車の燃費をよくしたからといって、褒められるわけではない。ホンダという企業がグローバルに事業を展開する上で、その途中で吐き出している CO_2 、船便で送るときに船が吐き出す CO_2 、トラックで運ぶ場合はトラックが吐き出す CO_2 の部分の環境負荷と事業の両立、ここも含めてエネルギーシステムとはどうあるべきかということを、トータルで考えなきゃいけないと思っている。

今日の最先端の研究が、将来的に社会システム、経済システム、エネルギーシステムに どういうふうにつながっていくのかを、考えるきっかけになると良いと思っている。



図 4.5-1

図 4.5-2

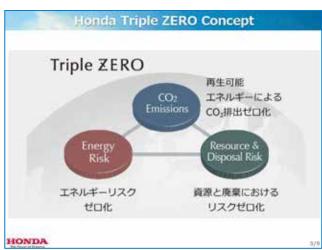


図 4.5-3



図 4.5-4



図 4.5-5

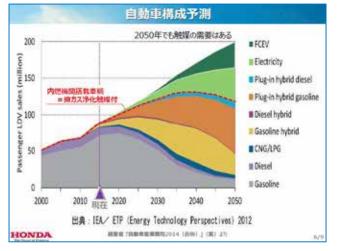


図 4.5-6



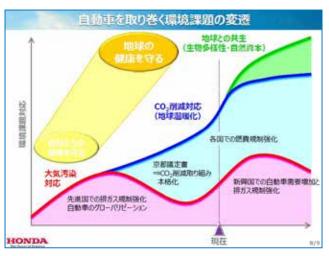


図 4.5-7

図 4.5-8

自動車会社の悩み(共通の…と思います)

2050年の社会システム・経済システムは どうなっているのか?

(RE/CE・自然資本・SDGs・プラネタリー バウンダリー・・・)

その時のエネルギーシステムは?

経済性(コスト・OUT/IN・負担)は?

環境負荷と事業の両立とは?

HONDA

図 4.5-9

4.6 石田 勝昭 NEDO 技術戦略研究センター 環境・化学ユニット ユニット長

私が所属する NEDO 技術戦略研究センター(TSC)は、産業技術を担う経産省所管のファンド機関である NEDO の戦略部隊なので、産業技術応用の観点から話をする。(図 4.6-2) 今回のワークショップの開催目的、及び新しいイオンや電子の移動を動的に制御していくことが大事という仮説には全く同感である。ただし、産業技術として発展性のある技術にしていくためには、あらかじめ筋のいいものを選びとっていく見方をしておかないといけないという観点からスピーカーの先生方のお話を聞いていた。(図 4.6-3)

私は企業の研究所や研究企画部門に長くいて、新規テーマとしてどんなことに取り組むべきかを考えていた。出来上がりの生産プロセスのイメージを先に考え、この技術はそれに対して筋がいいかということに留意して考えていた。図 4.6·4 は、1 つのプロセスを1 つの箱(図中ピンクで示す生産設備)として、インプット(原料、エネルギーやそれ以外のリソース)とアウトプット(目的製品、副生成物や要らないもの)を単純化して示したものである。図中の緑で示す目的製品は、数量も貨幣価値も多いほうが良いが、図中の黄色いところ(インプットや副生成物等)は少ないほど良いというのが基本的な考え方である。

そこでは、「目的生産」指向と「原単位」思考とが重要と考えている。目的生産を考え、ミニマムの投入資源で、低い環境負荷で生産できることを考えなければいけない。他方、この技術を適用したら、欲しい目的製品の生産に対してどんないいことがあるのか、どんな悪いことがあるのかを考えるためには、原単位指向で考えないといけない。目的製品を100つくるのに原料はどれだけ要るのか、エネルギーはどれだけ要るのか、要らない CO_2 がどれだけ出るのか、それらを原単位というが、そういうことを想像しながら、話を聞いていた。(図 4.6-4)

今回は、難易度の高い変換プロセスにチャレンジしようとしているので、一度に全部うまくはいかないが、難しさの原因は決まっているので、それに対して常に見ていなければいけないことがあると思う。反応性が低いとか、あるいは逆に多様な反応性を持ってしまう原料を扱うには制御が必要ということで、そのために必要な活性化技術があるだろうし、目的反応だけを行かせたいときには活性化エネルギーをうまくコントロールする技術も必要と思う。さらに、平衡制約受ける場合や逐次反応を起こしやすい場合があるので、目的製品側に反応を進めるために分離を反応と同時にやることも必要と思うし、逐次反応を防ぐための技術も必要と思う。(図 4.6-5)

今日はそういう観点で、最先端にいる先生方はきちんとそういうことを考えていらっしゃるなと思いながら聞いていた。例えば CO₂ の濃縮は筋が悪い、酸素が共存していても反応が起こらないと駄目とか、水溶性の生成物を水の中でつくるのは問題だという考えや、界面活性剤多量共存する中でモノをつくるのではなく最初から分離されたシステムの上で反応をやるという考え方など、いずれも納得感があった。

山中先生の発表で、カソード側の電極上に特別な場所がつくれるということで、機能を そこに特化していた点が、私としては印象的であった。生成物の分離は考えなくてよいし、 ターゲットの選択はかなり必然的であるように思えた。逆の方向としては、いろいろな機 能を1つの触媒の中にアセンブリしていく考え方もあると思うが、いろいろな技術が進歩 しているし、材料、計算化学、いろいろなツールが揃ってきているので、一つ一つの機能 を解明しながら、機能を分けた形で使う、そしてそれらをアセンブリして使う、それぞれ 考え方があると思う。これからの深掘りに期待している。

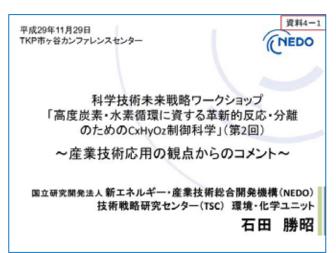


図 4.6-1

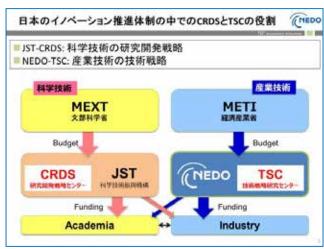


図 4.6-2

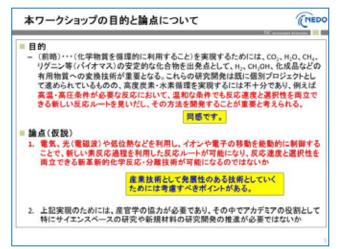


図 4.6-3

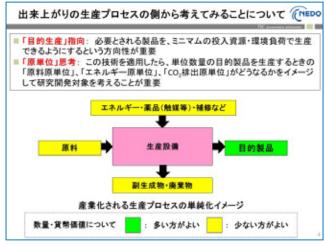


図 4.6-4

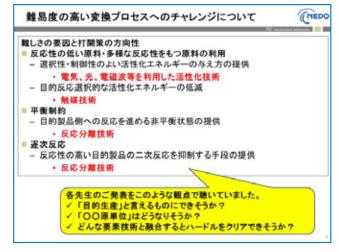


図 4.6-5

4.7 佐藤 康司 JXTG エネルギー(株) 中央技術研究所先進エネルギー研究所 水素・基盤研究グループマネージャー

私は化学屋で有機合成の出であるが、しばらくは液晶フィルムの仕事をやり、2000 年 あたりからの燃料電池のブームのときには燃料電池の各分野、改質触媒や PEFC のセルなどをやってきた。燃料電池後半は、SOFC の固体イオニクスの世界にも首を突っ込んだが、ここ4~5年は再生可能エネルギーの利用がどうにかできないかということで水素キャリアとして、有機ハイドライドで水素を運ぶなどの研究、最近では CO_2 からエネルギーキャリアをつくる研究もやっている。今日は、私なりに電気で化学合成をやることに対してどういうイメージを持っているかということを紹介する。

有機電解は古い技術であるが、最近何がおもしろくなってきたかというと、燃料電池の進歩が世の中を変えつつあるというのが私の考えである。電気化学的な反応系、特にファラディックな電気化学反応系における問題点として、今までスケール当たりの収率が低かったこと、およびエネルギーの変換効率が余り高くなかったことが挙げられ、これらを度外視して工業的にやってきたわけであるが、PEM、燃料電池が進化したことにより、これらの問題点はかなりの部分で解決していると思う。(図 4.7-2)

スケール収率に関しては、PEFCの電流密度が今、内燃機関より体積エネルギー密度が高くなっており、これに伴い、過去のエネルギー密度の低い装置系である SP 電解等に比べて格段に体積、時間当たりの反応速度を高くすることが出来る。

もう一つ、エネルギー変換効率に関しては、燃料電池の電極の構造にもよるが、大概の 有機物は絶縁性であるが、三次元的な電極反応場を形成する技術により、そのロス分であ る電極過電圧やオーム損失が減り、変換効率自体が上がっている。

それから、反応系によっては液体から液体への反応が直接できるので、大きなエネルギーを食っている溶媒の濃縮過程、気化、凝集などが不要になることから、世界観が変わってきたと思う。

投資採算性がないと工業化できないので、前者のスケール収率は、CAPEX として、ある程度スケール当たりに物がとれる状況にならないと難しい。後者のエネルギー変換効率、これは OPEX、変動費にかかわる部分であるが、電気を大量に使ったのでは省エネにならない。こういう 2 つの観点から、少しずつ電解反応が見直されるべきと考えている。

私の研究のきっかけは、横浜国大の光島先生などが中心になっているトルエンの電解還元、これは5年ぐらい前からSIPのプロジェクトでやっているが、燃料電池のセルみたいなものの中に直接トルエンを液体で入れて電気をかけると還元が進行し、水素を消費し有機ハイドライドができることを見つけて、非常におもしろいとうことで国プロとしてやっている。(図 4.7-3)

セルの中にトルエンをニートで入れるというのは当時あり得ない話であったが、やってみるとうまく反応がいくことがわかってきた。これはよくよく考えてみると、PEFCの技術、陰極側の反応と、片側は酸素発生なので水電解、工業電解の領域をくっつけた技術の構成になっており、現在の実力としては工業電解並みの、かなりの電流密度が出ている。転化率も95%までいくので、こういうことが有機電解に適用できたことが、1つブレークスルーになっていると考えている。(図4.7-4)

弊社のような装置産業からすると、投資採算性が合わないものは置き換えられないと言われてしまう。図 4.7-5 にスケール収率として、ある体積とある時間当たりにどれだけ電子移動が起きたかを $mol/L \cdot h$ というスケールで比較した。溶液反応は、バッチでやるとスケール収率が低く、1 桁である。流通系の触媒の反応が非常に高い。では、燃料電池はどうかというと、今の PEFC、FCV のベースだと、スケール収率では流通系の触媒反応を超えており、これぐらいの電流密度が出せると化学反応、変換反応であってもある程度のスケール収率を出して CAPEX を抑えることができるのではないかと考えている。

一方、エネルギー変換効率であるが、活性化エネルギーを電位で与える電気化学反応では、標準酸化還元電位からの過電圧が少なく、比較的高い効率で反応が進行するケースが多い。実際にトルエン電解還元の場合、変換効率のロスは主に対極の酸素発生であり、有機物還元側のエネルギーロスは極めて少ない。PEMの電解技術は非常に有望と思っている。(図 4.7-6)

トルエンの電解還元がうまくいき、トルエン以外の芳香族の核水移転をやってみたところ、ことごく進行することが確認できた。対応する水素化物が全部生成することがわかり、トルエンだけではなく、いろいろな反応に使えると思う。(図 4.7-7)

もう一つ、PEM の進化により過電圧が下がったことをもっと生かせないかなと考えており、図 4.7-8 は電位を下げながら還元させるときに、芳香環と二重結合とエステルの 3 つを持つものが選択的に還元できないかを検討した。例えば図中のオレフィン還元と記述した電位でやるとオレフィン部分だけが還元進行し、アロマ還元と記述した電位でやるとオレフィンに加えてアロマ部分も還元できる。要は PEM の過電圧が少ない系になったことにより、本来の電気化学反応のおもしろさである電位による反応選択性が得られることもわかってきている。

吸着状態から cis 的に還元がいくので、立体選択性を出すこともできそうなことがわかってきたり、あるいは三重結合からアルカンまで行かずにアルケンで止める、しかも cis-アルケンで止めることも最近の共同研究の結果としてわかってきたりしている。過電圧が下がったことにより選択的な反応にも展開できるところが、一つの売りと思う。(図 4.7-9,10)

電解の領域であるが、還元側をトルエンの水添、水素化、還元の電位の反応を主にやってきたが、酸化側の芳香族のカップリング、脱水素、あるいはエポキシ化などに適用するとうに付加価値の高いものをつくれると考えている。(図 4.7-11)

そういうことで、スケール収率が高い、エネルギー変換効率が高いことに加えて、やは り電気化学反応ならではの選択性を出して付加価値の高いものがつくれるところに持って いけると、電気化学反応系は非常に有用になると考えている。(図 4.7-12)



図 4.7-1

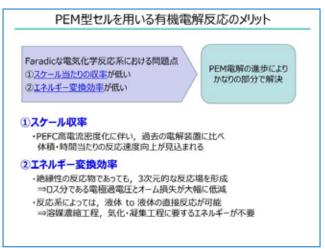


図 4.7-2

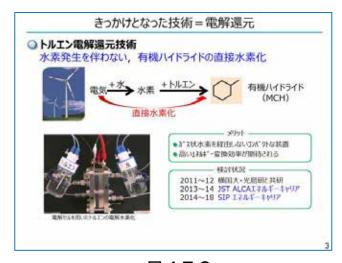


図 4.7-3

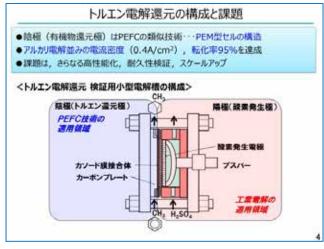


図 4.7-4



図 4.7-5

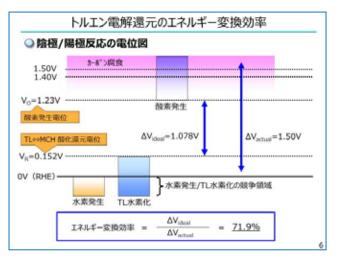
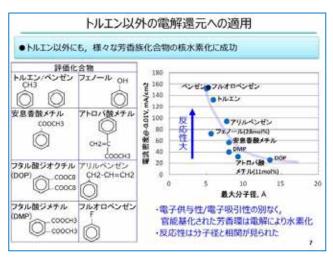


図 4.7-6



高度炭素・水素循環に資する革新的反応・分離のための CxHyOz 制御科学

電位制御による選択的水素化反応 ●3種類の不飽和結合を持つ化合物を電解水素化 ●オレフィン⇒芳香環の順に逐次的に還元が進行(エステル部位は未反応で温存) アトロバ酸メチル(オレフィン連元体 芳香環遠元体 +24 CH2=C ----CH3-C*H CH3-C*H соосна соосна соосна アロマ連元 -20 -40 オレフィン選元 水蒸発性 -60 -30 微砂制器により 電流を度 オレフィンの選択的な -500 選示が可能 120 アトロバ酸メチル20% 140 0.1 電圧 vs RHE, my

図 4.7-7

図 4.7-8

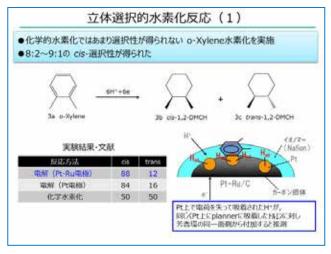


図 4.7-9

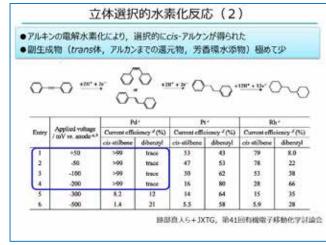


図 4.7-10

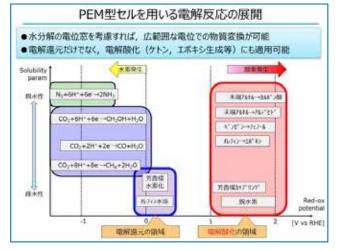


図 4.7-11

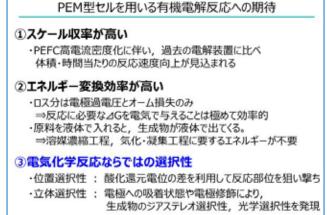


図 4.7-12

4.8 鈴木 賢 旭化成株式会社 化学・プロセス研究所 無機・フッ素化学開発部 部長/プリンシパルエキスパート

私は入社以来、一貫して石油化学分野の触媒・プロセス開発に従事し、本社スタッフを経て、現在は、マネージャーとして環境・エネルギー分野の触媒・材料(燃料電池材料、水電解電極、 CO_2 分離膜など)の開発を担当している。本ワークショップの論点、推進方法について私見を述べさせて頂く。

今日の話は CO_2 と水素の循環であり、化学産業の立場から見ると CO_2 をいかに有用品に誘導するかということになる。今後、再生可能エネルギー由来の電力や水素、カーボンソースを使って有用品に持っていく研究が活発に進められていくと思うが、ターゲットの多くは石化ベースで確立されている化学品であり、最終的にはコスト競争力が問われる。

バルク化学品になればなるほど歴史も長く、技術的にも高度化され、安価なプロセスで製造された化学品が全世界に流通しているわけで、それらに対して競争力を持たせるところは基礎のステージであっても、現在の石化ベースの化学品に対するコスト競争力のギャップをいかに埋めるのかをしっかり精査してやっていく必要があると思う。

これは反応活性や効率の向上だけではなく、用途に応じたプロセス・システム開発も含 めて、化学工学の先生方はもちろん、我々企業の人間も初期から参加する必要性があると 感じている。CO。資源化については、経済的に成り立てば、これまでも実用化例はある。 弊社で CO₂ を化学原料に誘導した例として、非ホスゲン法によるポリカーボネートの合 成がある。これは CO_2 をカルボニルソースとして使っている例であるが、これがなぜ工 業化できたかというと、従来のホスゲン法に対してコスト優位性があるためである。毒性 を有するホスゲンを使用しないことや CO₂ 排出量がトータルで削減できるメリット等が あるが、やはり経済性が高いということが大きい。次に、電解合成であるが、ターゲット がバルクケミカルの場合はコスト的に電解合成向きではないとは言うものの、化学触媒で は困難な反応が効率的に行えるのであればもちろん価値が出る。弊社の例ではナイロン 66 の原料であるヘキサメチレンジアミンの中間体のアジポニトリルがあるが、それをア クリロニトリルの電解還元二量化で製造している。このプラントは年産数万トンの規模で あり、全世界でも万トンスケールで電解をやっている例は多くないと思うが、これは半世 紀近くも前に工業化している。このプラントは延岡で稼働しており、ブタジエンとシアン 化水素からアジポニトリルを製造するブタジエン法プロセスが競合となるが、日本の電力 を使っても経済的に成立するということである。

そういったことで、ターゲット、用途によっては、石化ベースの化学品に勝てる可能性は充分にあると考える。例えばメタノールは年産 100 万トン規模のプロセスなので、それに真っ向から対決しても勝てないと思うが、使い方によっては勝てるかもしれない。オンサイトで小規模のプロセスでメタノールを合成するプロセスができれば、通常の流通しているメタノールに対して、使い方によっては利点が出るケースもあると思う。次に、過酸化水素の例で話をすると、弊社は山中先生と共同で燃料電池型反応による水素と酸素からの過酸化水素合成を検討していた経緯がある。現行のアントラキノン法は、年産 5 万トンがスタンダードプロセスであるが、それに対して電気化学プロセスが、どれくらい競争力があるかを精査してみた。そうすると、結局は設備の大きさ、能力の大きさになる。ブ

レーク・イーブン・ポイントは年産1万トンであり、この規模であればコスト的にアントラキノン法に並ぶ。しかし、現在の世界最大のアントラキノン法プラントは年産20万トンであり、圧倒的なスケールメリットがある故、これには勝てない。一方、高濃度過酸化水素を使うと輸送が大変で、危険性もあるので、オンサイトの使い方をすれば非常に価値が出ると思う。

要は、狙う方向性があり、ターゲットを定めるからには用途やプロセスもある程度想定した上で基礎研究が進められるべきと思う。

あと、個人的にはアンモニアが有望と思う。エネルギーキャリアとして、アンモニアが 電解で水と窒素から合成できたら、インパクトが大きいと思われる。窒素の解離、活性化 をさせためには高温が必要になるので、山中先生の話にもあったように固体のプロトン伝 導膜が中温度領域で作動するようなものができればそこにつながるかもしれない。ハー バー・ボッシュにはコスト的には勝てないかもしれないが、用途によってはメリットがで るのではないかと思う。その意味では、各部材によって大きくプロセスが変わる可能性も あるし、それを実現するキーマテリアルの基礎研究が重要になると思われる。

最後に1点、ナショプロで、国産技術で世界にということであるが、国産技術で海外に行った場合に、都合よく有利に実施できるかという話である。良い技術を持って行ったとしても、相手にのまれてしまってはいけない。そういったところをしっかりとやるには、国策というか、政治的なところも必要であるし、また技術をどう守るかというところが重要になる。実施する場所によっては特許が通用しないケースもあれば、技術流出の懸念もある。今後、ナショプロで技術を開発していくにあたっては、そのようなところも戦略的に考えていく必要性があると思う。

5. 総合討議

総合討議は、研究開発課題、研究開発の推進方法や体制、研究開発の時間軸等について、 議論を行った。以下に項目毎に整理・分類した発言内容を示す。

注) ここでは WS2 回分を整理した関係上、必ずしも実際の議論の流れに沿ったものにはなっておらず、コメント間の前後のつながりが必ずしもないことをあらかじめお断りしておく。

(1) 研究の方向性

- 触媒開発において、ローカルな電気化学反応と考えて、電子とイオンをつなげて反応 を起こさせるという発想で進めたら、新しいタイプの電気化学触媒として自律的に働 くようなものができる可能性があり、新しい分野を開拓すると思う。
- 温度差とか熱を使うことも可能性がある。例えば、温度を上げて還元体をつくり、温度を下げて酸化体と反応させるなど、一種の電気化学反応を温度の制御を使ってやることも可能性がある。今まで電気化学的な研究ではやっていない。
- ケミカルプロセスの中の触媒と、排ガス触媒のシステムは、全く違う。排ガス触媒はマイクロリアクターに近いシステム。本日議論している化学反応は速度論にしたものを、どうやって制御するかといった、従来とは全然別のリアクターの設計になるのではないか。
- 日本が旧来型のケミストリーで負けているのは、システム化のところで負けているため、新しいことを考えるのであれば、どのようなシステムを考えるかと言った視点も必要。
- 吸熱反応と発熱反応を組み合わせてることで、効率を良くすることができる。
- ギブズ自由エネルギーが下がる反応は、発電しながら改質できる可能性を示している。 すなわち、物質転換を行いながら、エネルギーも得られるリアクターになる可能がある。

(2) 研究開発課題

【電気化学(スケールメリットがないことの課題など)】

- 電池はまさに電気化学反応で、例えばプラグインハイブリッドの電池の合材設計は、 精緻に作られており、大電流を流すことが可能になっている。電気化学反応のデメリットは反応速度の向上やシステムの最適化で改善が可能と考える。
- 反応速度を三次元的な構造制御を行い、反応速度の高い点だけを出すことで、小さな リアクターでありながら、従来と同じような性能を示すような電気化学的リアクター ができる。
- 電気化学的に活性化された分子の反応性は、よくわかってない。例えば NEMCA と呼ばれる、1個の電子で100個ぐらいの酸素を活性化して反応を進めることも可能である。それらを考えると、三次元的な展開と一緒に新しい反応種をつくり、それで反応を進行させることが一つの解決策になる。
- 電気化学系はスケールメリットがないが、例えばローカルでオンサイトでの生産ニーズがあるものであれば、全く孤立した環境の中でその生産物をつくれると、それはコストの問題ではなくなり、システムにとってのメリットがでてくる。

● 擬三次元化して、イオン伝導性と電子伝導性をうまく担保する必要がある。今まで分解検査などの工学的な方法でやっていたことを、例えば反応分布を見て、何が律速なのかというのを明らかにしていく技術ができてきている。それにより、今までできなかったハイレートの電気化学セルが実現しつつある。

【材料開発】

- 電子の経路とイオンの経路を均一にする場合に、今の材料開発は、コンポジットであり、工業的に違ったものを均一にまぜることになる。同じ物質で2つを同時に実現できれば、不均質なものをまぜる必要がなくなる。その表面を三次元形成すれば、全く違った反応活性ができる。材料開発の方向性として、1つの層で電子もイオンも非常に速く動くものの実現を目指すべきである。それにより、全く違った設計の仕方ができる。
- 固体イオニクスの方向性として、基本的に酸素イオン導電体を使ったプロセスが多かった。それをプロトンにする新しいアイデアが出てきて、今、そこに新しくヒドリドが出てきて、注目されている。ヒドリドは今までになかった強い還元性を持っているので、あり得ないような化学反応がいろいろと起こりうると考える。

【CO₂利用】

- CO₂利用としては、原料もエネルギーもほぼ CO₂ フリーで、ただに近い状態で手に 入る前提つきであるが、合成ガスが候補と考える。純ガスにもなるし、その先の F-T 技術も応用できる技術である。今の使う側のシステムをあまり変えなくて済むので、 使い勝手が良いと思う。
- CO₂ 利用を将来的に経済システムや社会システムに組み込む場合は、現在の石油会社がやっているようなエネルギーの規模感で展開できるかという試算は必要。
- \bullet CO_2 利用により何を製造するかは、現段階では答えはないと思う。しかし各企業で CO_2 の活用方法はおそらく個別にあると思う。
- 欧州では、 CO_2 を還元して一酸化炭素(CO)に持っていくことを推し進めると聞いている。CO は化学工業原料であり、製鉄でも還元用に利用できる。 CO_2 が多量に発生する鉄鋼、製鉄所、 CO_2 を回収して、CO を合成する。
- 今ある技術をベースにすると工業的に最初は CO₂ 利用ではなく、水素製造と思う。 例えば自動車でも、化学品をつくる上でも水素が最初というのは間違った流れではない。その先に CO₂ から化成品をダイレクトにつくることがあると考える。
- CO_2 利用については、今よりも CO_2 排出がトータルで少なくなることで良い。
- CO₂利用の価値判断は、単純明快な判断となる。トータルの CO₂エミッションが下がるという技術はやるべきだし、原理的に超えられないケースはやるべきでない。そこが判断基準なのではないか。
- CO₂利用の価値判断は言うのは簡単であるが、その各ステップ全てをサプライチェーンで追っていってトータルのエミッションを出すことになるため、実は精緻な計算が必要。
- CO₂利用で、シンプルなケミストリー、シンプルなプロセスに持っていけたら、良

いと思う。

- CO₂は常温常圧で変換できるというのは世界の常識になりつつある。
- 内燃機関が残る前提で考えると、燃料が少なくとも今の化石燃料よりも、CO₂の原 単位が少ないことが担保されることが重要。
- 鉄の産業は集中的に CO₂ 排出がある。その CO₂ を近くで回収し、直後の高温の CO₂ を SOFC のような技術を逆に利用して、例えば一酸化炭素と水素に変えるといった ことは、技術的には可能。ただそれが産業として成り立つのかといった議論はないので研究者はいない。

【狙いとする化学反応】

- メンブレン型で電力を注入しなくても低級アルカンをつくることができる可能性が十分ある。大型のメンブレンで、芳香族をつくることは、非常に良い方法である。
- 植物自身は炭素固定をしており、炭素資源としての変換をうまく利用していくところが大事。リグニンの場合は芳香族であり、構造変換するときに、触媒技術をうまく生かしていければ良いと思う。
- アミンを使う回収プロセスの中ではアミンから CO₂ を脱離させるために使うエネルギーが非常に大きい。マイクロ波をかけると平衡がずれて加速することが利点として知られる。

【計算化学、計測技術関連】

- 計算化学あるいはデータ科学は、今後の材料開発に必須となる。
- 計算化学の立場は、計算方法の開発とプログラム化の方法論がメインになる。これからはそれをどう使うかという計算化学者が増えてくるのではないか。
- 計算科化学は活性点における化学反応が可視化できるので、それを目標にした触媒設計が可能なので有効なアプローチである。
- 理論化学が体力をつけてきて、「京」コンピュータなどによりすそ野が広がった。今まで小分子しか扱えなかったが、より現実に近い系を扱えるようになってきた。100万原子系の計算も報告されている。これによりオペランドの観測と対応づけて見ることができる。
- 計算化学を材料開発に応用するには、「こういう材料はどうか」と候補を上げてもらい、 それを計算してスクリーニングする。モデルおよび計算の精度が高ければスクリーニ ングもより信頼できる。取り扱いが困難な化合物、現実には見いだされていない化合 物(合成されていない化合物)でも、計算化学は取り扱えるので、その意義は大きい。
- 計算化学により反応熱や反応障壁が計算できる。その結果を用いると速度論解析ができるので、実際に実験で観測されている反応障壁の解析計算ができる。従来は平衡論だけであったが、複雑系で速度論ういかなり踏み込める状況になってきている。
- 化合物自体もデータ科学、AI的に実験で大量にデータをとり、理論計算も行い、それらを集めてデータベース化することで目的の材料の、CO₂あるいは水素に関しても共通のプロパティを持って、機械学習でいけるのではないか。
- プロトンのある性質だけを網羅的に集めておくと、機械学習により新しい機能を導く ことができる。学理を知りたいという議論と全く逆の論理で、学理を知らなくても答

えを教えてくれる。

- 固体触媒の場合は基本原理がはっきりしない部分があるが、膨大な実験データが存在 している。これをデータ科学で、活用できるような手法なりアルゴリズムなりができ ると良い。
- データ科学に落とし込むためには、データベースを反応速度することが必要。現在は 収率データであり、それを転換していくことが必要。
- データの量はあるが、それの質が非常に問題になる。
- オペランドでできることは2つあると思う。1つは、活性点、活性構造にどのように 反応因子がかかわっているかわかると、次のブレークスルーが出てくる可能性が高い。 活性点が1回わかると先に進む力が加速する、もう一つは、AI等を使ったデータ駆 動型アプローチであり、新しい方向性を理屈はともかく「こういう方向へ行ったらい い」という指針が出てくる。

【その他】

- レドックス光触媒による光反応が有機合成でも注目になっている。その理由は、 LED が出て、光源が使えるようになったことと、フローシステムが使えるようになっ たためである。
- バイオエタノールが余りうまくいってないのは、バイオマスの構造を無視して、付加 価値の低いものに変えるところに集中したためである。その研究開発で得られた技術 はあるが、結果として限定的なアウトプットしか考えないところが問題と考える。

(3) 研究開発推進方法や体制

【基礎研究の推進方法】

- 例えば 2050 年をターゲットにしたとき、長期をどうやって進めるかが課題になる。 基礎的な研究を長期間続けるには、あるマイルストーンを決めて、本命の技術ではなくても、何かしら技術実証的なものを間に噛ますことができれば、その技術、本命の技術の場合でも派生技術であっても次の目標に向けてやっていける。このようなやり方をうまく組み込んで、長いスパンである基礎研究に予算をつける必要がある。
- 基礎科学ばかりだと、論文を書く仕事にはなり、もちろんそれも大事だと思うが、やはり「この技術って将来どうなの?」と思われるので、これを使うと、例えば大規模化するとどうなるかとか、こういう世界が開けるか、あるいはうまくいかないのかを含めて、ちょっと見せなくてはいけないかなと思う。
- 途中段階の技術実証を国主導で進めてもらうことで、基礎研究もしっかりと続けられるのではないか。
- 若い人たちが反応を知るのがおもしろい、理解できたらその先に行けることを経験し、 その経験をもとにいろいろなところで活躍してもらうような土壌をつくる意味でオペ ランド観測や計算化学は大事な使命を持っている。

【データ駆動型などの新しいアプローチへの仕組みづくり】

● 国際競争力という視点が必要。例えばバイオテクノロジー分野でゲノム解読、編集ができるようになり、技術が進歩したように、開発手段を確立したところが結局強くな

る歴史がある。AI を用いたデータ駆動型アプローチによる開発手法が揃い、組織的に行えるところもあるので、日本は強いと思って油断していると、すぐに海外に追随、さらには追い越されてしまう。

● 固体イオニクスのようにイオン伝導性などの材料はかなり標準化された計測が可能で、データも統一したとり方ができる。オールジャパンでデータベースを揃えられるように標準化して、データ科学でアプローチできる仕組みをつくっておく必要がある。いいアイデアは出たが、あっという間に海外に席巻されてしまう世界にならないように基礎科学では意識する必要がある

【研究開発を推進すべきかどうかの技術の判断基準】

- 技術の良し悪しとして、どこに重きを置くかはサプライチェーンを通して考えるよう な評価をすべきと考える。
- 目標設定においては、技術に特化した部分で、既存技術の組み合わせが新技術との比較で、例えばエミッション低下になるかどうかなどの議論が重要。例えば光触媒であれば、ソーラーで発電して電気で反応させることに対して、光触媒のアドバンテージがあるかどうかがクリティカルなポイントと思う。

【その他】

- 勝てる技術を最初にイメージしながら、研究開発をやる必要がある。
- 将来、仮に化石燃料と内燃機関がなくなることを想定すると、日本から 100 兆円規模の産業がなくなる。そのため、それに代わる新たなシーズを今からの研究開発でやる必要があると考える。
- CO_2 削減には CCS を使うしかないが、一切利益を生まないため、CCS の費用以上に利益を上げることを考える必要がある。このため 10 兆円程度の企業規模の新しい技術を目指すべきである(CCS 費用として 3 円・ CO_2 トンとすると 4 億 トンの運転コストで 1 兆 2,000 億円。利益 5 %あるいは 10%で見ると、約 10 兆円)。
- 国も含めて、制度設計が重要。CO₂利用はコストでは、今の石油よりも安くなることはかなり厳しいが、CDPとか DJSIとかの外部機関の評価をうまく使うことで、第三者のステークホルダーにアピールをして、クラウドファンディングのように、業界に回していく。そういう投資家の持っている資金をうまく使うような賢い経済システム、やり方を使っていかないと、1企業、1業種、1つの国で実施するのはかなり厳しい。
- バイオマス利用は、地球環境、地球全体のことを考えて、そこまでの付加価値を反映 しながら、制度設計まで行うことが必要。

6. まとめ

本ワークショップの発表や総合討議の中から得られた重要なポイントを以下に示す。

- 電気化学、光反応、マイクロ波化学など、新たなエネルギー源を用いた化学反応について、大きなエネルギーが必要な吸熱反応等への利用の他にも、制御性の高さを生かした反応など、さまざまな機能や効果を持つ可能性がある。
- 電気化学においては、例えば中低温域作動のイオニクス材料があれば、多段の反応が一段になること、電場の外場効果により表面プロトン移動の加速や反応ルートが変わることで高温高圧条件の反応が大幅緩和できることなどが示された。また燃料電池や二次電池で開発された知見やデバイス技術の転用により小型で高効率、かつ大きな反応速度を持つ反応器になる可能性があること、反応場分離により分離操作の不要化に加え、非平衡反応的に反応を進ませることが可能になるなどのさまざまな機能や効果が期待できる。
- 光反応においては、光触媒と太陽光を用いたシンプルな方法で水分解による水素製造や CO₂ 還元反応などが検討されている。また光触媒の課題であったエネルギー変換効率も徐々に高くなってきている。さらに光電気化学は電気化学との親和性が高く、光・電気、熱も含めた融合的な反応を構築できる可能性を持つ。また光利用として生体酵素を活性化させる方法や光触媒などとのハイブリッドなども考えられる。
- マイクロ波を利用した反応はエネルギーを与える物質を特定できるなど、高い制御性を持った高効率な反応を創造できる可能性があり、これによる新規物質の創製も期待できる。また熱的効果以外の非熱効果を期待できる可能性もあり、今後の学理の確立が重要となる。
- 材料開発については、特に中低温作動のイオニクス材料として、格子ひずみ効果を 利用した酸素イオン伝導体、プロトン伝導体ガラスなどが見いだされている。また 新しいイオンとして還元力の高いヒドリドの伝導体も見いだされており、今後の展 開が期待されている。またメソポーラス有機シリカのように金属錯体触媒などの分 子触媒を多孔体構造の中に固定できる材料など、人工光合成や人工酵素などへ広く 展開が期待できる材料の研究開発も行われている。
- 計算化学やオペランド計測の近年の進展は目覚ましく、化学反応における触媒や化 学種の状態が理解できるようになってきている。これらは学理の柱となる化学反応 の素過程を知るうえで非常に強力かつ必須の方法になっている。また今後の方向性 としてはデータ駆動型アプローチによる材料開発がある。
- 長期にわたる研究開発の推進方法としては、あるマイルストーンを決めて、技術実証的なものを間に入れ、本命の技術であっても派生技術であっても何かしら技術成果を見せることで、次の目標に向けて研究開発を継続していくことが必要になる。このようなやり方の中に長いスパンが必要な基礎研究を取り込みながらに進めることが重要になる。
- 狙いとする反応として、発表、議論を通じて、以下の例が挙がった。 CO₂還元反応、メタンの反応(メタン改質、メタン脱水素反応(オレフィン、ベン ゼンなど)、メタンの酸化カップリング)、低級アルカン(プロパンなど)の脱水素 反応、オレフィン酸化、アンモニア合成、リグニンなどのバイオマス利用のための 分解反応など。

付録 ワークショップ参加者リスト(事前登録分、敬称略)

●平成29年7月31日(月) 第1回目

氏 名	所属	役職		
招聘者 講演者・コメンテータ順 / 五十音順				
天尾 豊	大阪市立大学 複合先端研究機構	教授		
石原 達己	九州大学工学研究院 応用化学分野	主幹教授		
稲垣 伸二	(株) 豊田中央研究所 稲垣特別研究室	室長・シニアフェロー		
内本 喜晴	京都大学大学院 人間・環境学研究科	教授		
中村 潤児	筑波大学 数理物質系	教授		
山口周	東京大学大学院 工学系研究科マテリアル工学専攻	教授		
吉澤 一成	九州大学 先導物質化学研究所	副所長 教授		
渡辺 隆司	京都大学 生存圈研究所	教授		
瀬戸山 亨	三菱ケミカル (株)	執行役員/フェロー		
多湖 輝興	東京工業大学 物質理工学院 応用化学系	教授		
田中 祐一	JXTG エネルギー(株)中央技術研究所技術戦略室	室長		
堂坂 健児	本田技研工業(株)日本本部地域事業企画部	課長		
常木 英昭	(株) 日本触媒 事業創出本部	技監		
府省関係者				
守隨吉将	文部科学省研究開発局環境エネルギー課	係長		
吉田有希	文部科学省研究開発局環境エネルギー課	行政調査員		
田村 泰嗣	文部科学省研究振興局参事官(ナノテクノロジー・物質・材料担当)付	係長		
坂元 亮介	文部科学省研究振興局参事官(ナノテクノロジー・物質・材料担当)付	係長		
梅北 栄一	経済産業省研究開発課エネルギー・環境イノベーション戦略室長/内閣府	室長/企画官		
染矢 聡	経済産業省 研究開発課 エネルギー・環境イノベーション戦略室	調査官		
坂口雅一	経済産業省 研究開発課 エネルギー・環境イノベーション戦略室	係長		
山口 有朋	経済産業省 製造産業局素材産業課	研究開発専門職		
松原 珠	内閣府総合科学技術・イノベーション会議事務局エネルギー・環境担当	上席調査員		
榊 貴彦	内閣府総合科学技術・イノベーション会議事務局エネルギー・環境担当	政策調査員		
石田 勝昭	NEDO 技術戦略研究センター 環境・化学ユニット	ユニット長		
室井 高城	NEDO 技術戦略研究センター 環境・化学ユニット	フェロー		
増田 美幸	NEDO 技術戦略研究センター エネルギーシステム・水素ユニット	職員		
服部 元隆	NEDO 技術戦略研究センター マクロ分析ユニット	職員		
JST	*1:CHO 制御科学チ	-A		
佐藤 順一	CRDS 環境・エネルギーユニット *1	ユニット長/上席フェロー		
尾山 宏次	CRDS 環境・エネルギーユニット *1	フェロー		

小名木 伸晃	CRDS ナノテクノロジー・材料ユニット *1	フェロー
川原 隆幸	産学連携展開部 *1	イノベーション推進マネージャー
島津 博基	CRDS ライフサイエンス・臨床医学ユニット *1	ユニットリーダ/フェロー
杉浦 晃一	環境エネルギー研究開発推進部 *1	調査員
関根 泰	CRDS 環境・エネルギーユニット *1 / 早稲田大学理工学院	フェロー/教授
中村 亮二	CRDS 環境・エネルギーユニット *1	ユニットリーダ/フェロー
丹羽 洋	産学連携展開部 *1	イノベーション推進マネージャー
大平 竜也	CRDS 環境・エネルギーユニット	フェロー
高橋 玲子	CRDS 環境・エネルギーユニット	フェロー
松田一夫	CRDS 環境・エネルギーユニット	フェロー
松本 麻奈美	CRDS 環境・エネルギーユニット	フェロー
永野 智己	CRDS ナノテクノロジー・材料ユニット	ユニットリーダ/フェロー
古賀 明嗣	環境エネルギー研究開発推進部	部長
小林 恵	環境エネルギー研究開発推進部	主査
伊藤 哲雅	環境エネルギー研究開発推進部	主任調査員
永田卓司	戦略研究推進部	主任調査員
工藤 慶子	戦略研究推進部	主任調査員
酒部 健一	戦略研究推進部	主任調査員
沼澤 修平	戦略研究推進部	主査
岩崎 博	低炭素社会戦略センター	上席研究員
坂井琢磨	低炭素社会戦略センター	主査

●平成 29 年 11 月 29 日 (水) 第 2 回目

氏 名	所属	役職
招聘者 講演者・	コメンテータ順 / 五十音順	
石谷 治	東京工業大学 理学院 化学系	教授
河村 純一	東北大学 多元物質科学研究所	教授
工藤 昭彦	東京理科大学理学部応用化学科	教授
中井 浩巳	早稲田大学 先進理工学部 化学・生命化学科	教授
森川 健志	株式会社豊田中央研究所・森川特別研究室	室長
近藤 寛	慶應義塾大学 理工学部 化学科	教授
山中 一郎	東京工業大学物質理工学院応用化学系	教授
和田雄二	東京工業大学物質理工学院 応用化学系	教授
石田 勝昭	NEDO 技術戦略研究センター 環境・化学ユニット	ユニット長
佐藤 康司	JXTG エネルギー(株) 中央技術研究所先進エネルギー研究所水素・基盤研究グループ	グループマネージャー
鈴木 賢	旭化成(株) 化学・プロセス研究所 無機・フッ素化学開発部	部長/プリンシパルエキスパート

付録

府省関係者			
守隨吉将	文部科学省研究開発局環境エネルギー課	係長	
吉田有希	文部科学省研究開発局環境エネルギー課	行政調査員	
榊 貴彦	内閣府 総合科学技術・イノベーション会議事務局 エネルギー・環境担当	政策調査員	
梅北 栄一	経済産業省 研究開発課 エネルギー・環境イノベーション戦略室/内閣府	室長/企画官	
伊藤 香織	経済産業省 研究開発課 エネルギー・環境イノベーション戦略室	室長補佐	
坂口 雅一	経済産業省 研究開発課 エネルギー・環境イノベーション戦略室	係長	
越野 雅至	経済産業省 研究開発課 エネルギー・環境イノベーション戦略室	研究開発専門職	
山口 有朋	経済産業省 製造産業局素材産業課	研究開発専門職	
定兼 修	NEDO 技術戦略研究センター 環境・化学ユニット	研究員	
林 直之	NEDO 技術戦略研究センター 環境・化学ユニット	研究員	
JST	UST *1:CHO 制御科学チーム		
佐藤 順一	CRDS 環境・エネルギーユニット *1	ユニット長/上席フェロー	
尾山 宏次	CRDS 環境・エネルギーユニット *1	フェロー	
小名木 伸晃	CRDS ナノテクノロジー・材料ユニット *1	フェロー	
川原 隆幸	産学連携展開部 *1	イノベーション推進マネージャー	
島津 博基	CRDS ライフサイエンス・臨床医学ユニット *1	ユニットリーダ/フェロー	
杉浦 晃一	環境エネルギー研究開発推進部 *1	調査員	
関根 泰	CRDS 環境・エネルギーユニット *1 / 早稲田大学理工学院	フェロー/教授	
中村 亮二	CRDS 環境・エネルギーユニット *1	ユニットリーダ/フェロー	
丹羽 洋	産学連携展開部 *1	イノベーション推進マネージャー	
大平 竜也	CRDS 環境・エネルギーユニット	フェロー	
高橋 玲子	CRDS 環境・エネルギーユニット	フェロー	
松田一夫	CRDS 環境・エネルギーユニット	フェロー	
松本 麻奈美	CRDS 環境・エネルギーユニット	フェロー	
古賀 明嗣	環境エネルギー研究開発推進部	部長	
伊藤 哲雅	環境エネルギー研究開発推進部	主任調査員	
中村 幹	戦略研究推進部	調査役	
内山 浩幹	戦略研究推進部	主査	
小川 ゆい	戦略研究推進部	主査	
岩崎 博	低炭素社会戦略センター	上席研究員	
坂井 琢磨	低炭素社会戦略センター	主査	
橋山 富樹	研究プロジェクト推進部	主任調査員	

■ワークショップ企画メンバー■

佐藤 順一 上席フェロー・総括責任者 (環境・エネルギーユニット)

尾山 宏次 フェロー・リーダー (環境・エネルギーユニット)

小名木 伸晃 フェロー (ナノテクノロジー・材料ユニット)

川原 隆幸 イノベーション推進マネージャー (産学連携展開部)

島津 博基フェロー(ライフサイエンス・臨床ユニット)杉浦 晃一調査員(環境エネルギー研究開発推進部)関根 泰フェロー(環境・エネルギーユニット)中村 亮二フェロー(環境・エネルギーユニット)

丹羽 洋 イノベーション推進マネージャー (産学連携展開部)

※お問い合せ等は下記ユニットまでお願い致します。

CRDS-FY2017-WR-12

科学技術未来戦略ワークショップ報告書

「高度炭素・水素循環に資する革新的反応・分離のための CxHyOz制御科学」

平成 30 年 3 月 March 2018 ISBN 978-88890-587-9

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

Environment and Energy Unit, Center for Research and Development Strategy Japan Science and Technology Agency

〒 102-0076 東京都千代田区五番町 7 K's 五番町

電 話 03-5214-7481(代表)

ファックス 03-5214-7385

http://crds.jst.go.jp

© 2017 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.

