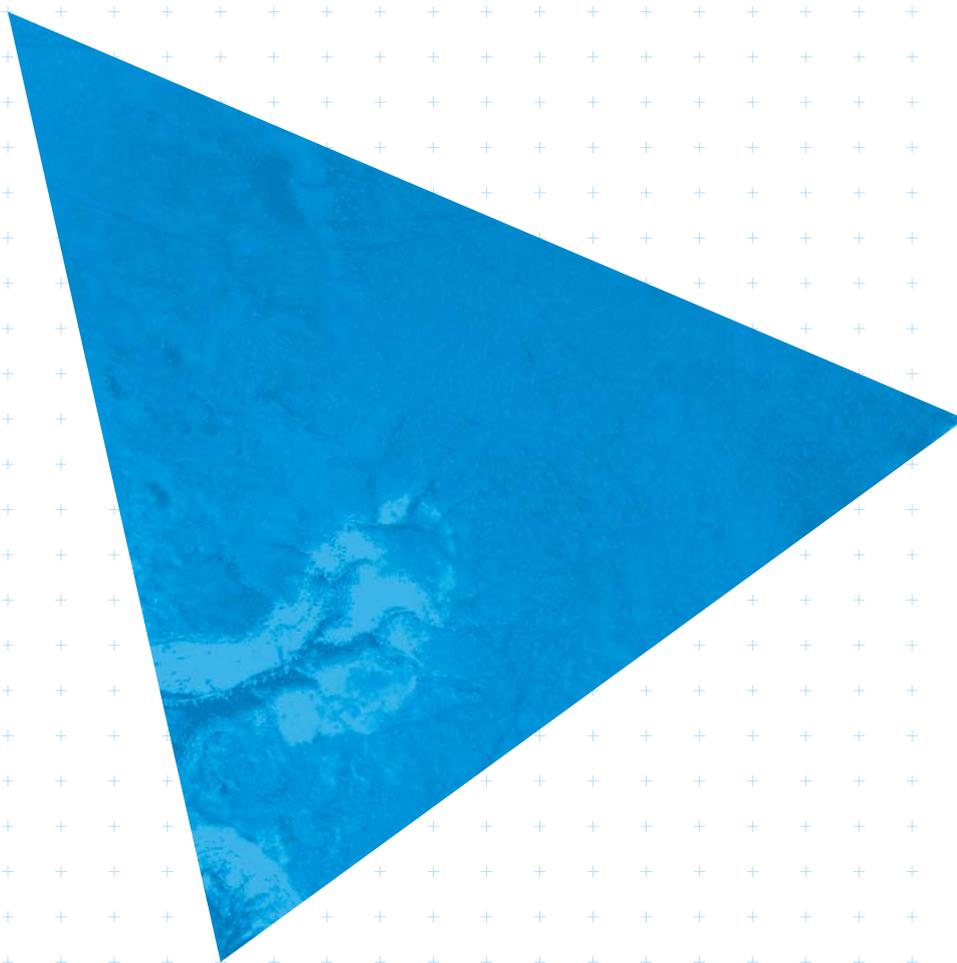


科学技術未来戦略ワークショップ報告書

# 電気－物質エネルギー変換 反応場の開拓に向けた 材料開発

ワークショップ報告書  
CRDS-FY2022-WR-13



# エグゼクティブサマリー

本報告書は、国立研究開発法人科学技術振興機構（JST）研究開発戦略センター（CRDS）が令和4年3月5日に開催した科学技術未来戦略俯瞰ワークショップ「電気-物質エネルギー変換反応場の開拓に向けた材料開発」に関するものである。

カーボンニュートラル社会の実現に向けて、再生可能エネルギーを最大限活用していく必要がある。しかしながら、再生可能エネルギーは時間変動性による需要と供給のミスマッチや適地の局在性という短所を有しており、その問題点を克服するための蓄電システムや燃料への転換（エネルギーキャリア）などの大量導入も必要となると考えられている。ただし、現有の技術を大量に実装するだけでは、持続可能な社会の実現はほど遠い。例えば、蓄電池や水素燃料電池・水電解（水素製造）といった電気化学システムは、現在利用されている反応環境で作動させるためには、材料として希少資源が必要となる場合があり、資源確保のリスクが懸念される。希少資源を必要とする要因は、電気化学デバイス・システムの反応環境（温度、pH、電圧等）に起因する。このような問題に対し、従来よりも温和な反応環境の実現、従来よりも資源効率の高い反応環境の実現などが期待されている。

CRDSでは、このような従来利用できていない反応環境の実現には、改めて電気化学デバイスの性能要因を司る“反応場”に着目し、反応場の多様化や拡張に資する材料・デバイス開発が必要であるとの仮説を提示した。また、そのような材料・デバイス開発には、デバイス横断的な反応場の学理の構築と、学理にもとづいた材料・デバイス研究の推進が有効であると考えている。

本ワークショップでは、蓄電池、燃料電池、水電解、CO<sub>2</sub>電解、といった様々な電気化学デバイスにおいて、今後必要となる反応場の拡大や拡張の方向性について、現状や課題を話題提供いただいた。また併せて反応場の拡大や拡張に求められる電極や電解質などの材料や要素技術についても話題提供いただいた。

燃料電池や水電解の固体電解質開発の事例が紹介され、高温領域で機能を発揮する無機系固体電解質と低温領域で機能を発揮する高分子系固体電解質では取り扱うことのできない中温領域（200～400度）の電解質開発の重要性が指摘された。水電解やCO<sub>2</sub>電解の電極開発の事例が紹介され、複雑な電気化学プロセスの素過程の理解を進めることの必要性が指摘された。また、いずれの電気化学デバイスにおいても、電極/電解質界面などの界面の理解が高性能化には欠くことができないとの指摘があった。

また、総合討論を行い、今後重要となる電気化学デバイスや反応場拡張の方向性、それに必要な材料開発、研究開発の推進方法について議論を行った。

- ・ 反応場の多様化や拡張というコンセプトにもとづき、デバイス横断的な学理の構築や材料開発を行うことは、新たな研究の展開をもたらす可能性が高い。
- ・ これまで電気化学材料・デバイス開発に従事してこなかった異分野からの新規参入を促すことが新たな材料・デバイスシーズの創出には必要である。そのためには、デバイス横断的なプロジェクトの推進が有効である。
- ・ 電気化学においても、マテリアルズ・インフォマティクスなどのデータ駆動型研究開発が研究の加速に必要である。ハイスループット計算やハイスループット実験の方法論の確立とともに、データ駆動型研究のための実験標準化やプロトコルの確立も求められる。

CRDSでは、本ワークショップでの議論を踏まえ、今後、国として重点的に推進すべき研究領域、具体的な研究開発課題を検討し、研究開発の推進方法を含めて、戦略プロポーザルを策定し、関係府省や関連する産業界・学会等へ提案する予定である。



## 目次

---

<b>1</b>	<b>開催趣旨説明</b> 曾根 純一、沼澤 修平 (JST-CRDS) .....	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>話題提供：反応場拡大のための材料開発の視点</b> .....	<b>4</b>
2.1	温度領域の拡大と中低温固体電解質 (燃料電池・水電解) 石原 達己 (九州大学) .....	4
2.2	反応場拡大のための固体電解質・電極材料の開発 高村 仁 (東北大学) .....	12
2.3	次世代 PEM としてのポリフェニレン電解質膜 宮武 健治 (山梨大学) .....	19
2.4	アルカリ領域でのポリマー安定性と水電解材料・ システムの設計・開発 山口 猛央 (東京工業大学) .....	25
2.5	pH 領域の拡大と中性 pH 領域電解液 (水電解) 高鍋 和広 (東京大学) .....	30
2.6	蓄電池材料における固体高分子電解質 富永 洋一 (東京農工大学) .....	37
2.7	電圧領域の拡大と配列制御型電解液 山田 淳夫 (東京大学) .....	44
2.8	低電圧化と電極触媒 (CO <sub>2</sub> 電解) 中西 周次 (大阪大学) .....	50
2.9	資源制約と電極触媒 山内 美穂 (九州大学) .....	55
2.10	電解液探索 DX (蓄電池、水電解) 松田 翔一 (物質・材料研究機構) .....	61
<b>3</b>	<b>総合討論</b> ファシリテーター：本間 格 (JST-CRDS) .....	<b>67</b>
	<b>付録</b> .....	<b>71</b>



# 1 | 開催趣旨説明

曾根 純一、沼澤 修平 (JST-CRDS)

はじめに今回のワークショップを企画した背景について簡単に説明する。地球温暖化等の気候変動問題を解決するには、CO<sub>2</sub>をはじめとした温室効果ガスの排出量と吸収量を均衡させたカーボンニュートラル社会を実現する必要がある。これはわが国だけでなく、世界の多くの国が共通して目指すビジョンの1つとなっている。カーボンニュートラル社会の実現には、化石資源を代替するエネルギーとして再生可能エネルギー発電を最大限導入し、またエネルギー利用の電化が必要である。しかしながら、太陽光や風力などの再生可能エネルギーによる発電は、運用時のCO<sub>2</sub>排出が少ないという長所がある一方、発電量が季節や天候に左右されるといった短所がある。また、再生可能エネルギー発電に適する地域が電力需要地と必ずしも一致しないという地域的偏在性も問題として挙げられる。このような再生可能エネルギーの短所を補うための手段として、蓄電池や水素等のエネルギーキャリアの利用が検討されている。典型的には、エネルギーグリッドや電気自動車用の蓄電池、水素製造用の水電解システム、水素利用向けの燃料電池、といった電気化学デバイス・システムが挙げられる。また、近年ではCO<sub>2</sub>の直接電解による化成品原料製造なども注目を集めている。

これらのデバイス・システムの核となるのは、今回我々が注目する「電気-物質エネルギー変換技術」であり、「物質との相互変換を利用して電気エネルギーを生成、変換、貯蔵する技術」と定義する。本日のワークショップでは、電気-物質エネルギー変換技術の高度化に向けた材料・デバイス開発の方向性について議論したい。

電気化学デバイス・システムの研究開発は長い歴史を有しているが、近年カーボンニュートラル社会実現のためのキーテクノロジーと考えられ、世界的に注目が集まっている。一方で、現在目処が立っている技術の社会実装を加速させるだけでは、持続可能な社会の実現はほど遠いと考えられている。例えば、蓄電池、水素燃料電池・水電解といった電気化学システムは、現在利用されている反応環境（温度、pH、電圧等）で作動させるために、材料として希少資源が必要となる場合が多く、資源確保のリスクが懸念されている。希少資源を必要とする要因は、反応環境に起因している。例えばプロトン交換膜型燃料電池（PEMFC）はプロトンを利用するため酸性環境で動作し、そのため電極触媒としてPtやIrなどの希少資源が必要である。これを解決するには、従来よりも温和な反応環境の実現、従来よりも資源効率の高い反応環境の実現などが期待され、革新的な材料・デバイス技術の創出が不可欠である。

電気化学デバイスの特性は、ナノ～メソ～マクロに至る反応場の性質に起因しており、本ワークショップでは、今後どのような反応場を実現する必要がある、そのためにどのような材料開発が求められるのかを議論する。なお、ここでは、①反応基質、電子・イオンといった電荷担体（キャリア）、電極材料、電解質材料といった構成要素だけでなく、②デバイスの作動パラメーターである温度、pH、電圧といった反応環境変数を含め、デバイス特性を司る制御因子を広く“電気-物質エネルギー変換反応場”と定義する。

電気化学デバイスの特性は、①構成要素と②反応環境変数の相互に強く関連している。反応原料や電極・電解質材料が決まると最適な反応条件が決まり、また反応環境に耐えるために電極・電解質材料の選択が制約されるという関係である。

反応場の拡大もしくは拡張という観点から、電気化学デバイスの研究開発を振り返ると図1-1のようになる。図1-1は、電気化学デバイスの典型的な反応環境変数である温度、pH（イオン濃度）、電圧を軸としてプロットしており、各デバイスごとに反応場拡張のための研究開発が進められてきた。例えば、燃料電池や水電解においては、高温領域でSOFC/SOECが検討され、低温領域ではPEM型FC/ECが検討されてきたが、エネルギー効率などの点から、近年では200～400℃程度の中温域の利用が求められている。アルカリ水電解は強アルカリ性ゆえに材料が限定されたりハンドリングが難しいという問題があり、中性～近中性pH域の利用

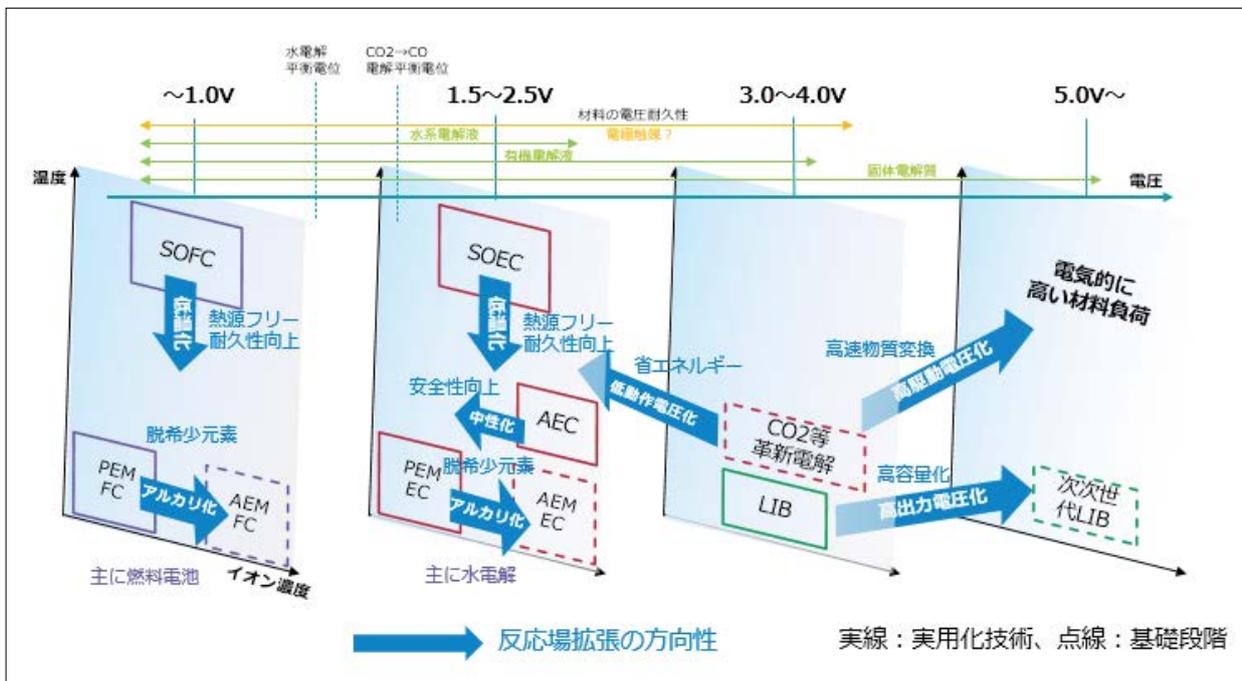


図1-1 各種電気化学デバイスの作動条件と反応場拡張の方向性

が求められている。リチウムイオン電池は高容量化のために高電圧化の研究開発が進められている。

このように、各デバイスはそれぞれの作動条件（温度、pH、電圧）から反応場拡張のためのさまざまな検討がされてきている。一方で、個々のデバイス研究は限られた範囲での検討となっており、デバイス横断的に全体を見渡すと幅広い反応条件領域に取り組んできたにもかかわらず、これまではデバイス間での科学的知見・ノウハウの相互活用が充分だったとはいえない状況である。その意味で、今日は特定の電気化学デバイス・システムにとらわれず、蓄電池、燃料電池、電解といった幅広い系を対象に、取り扱う材料としても電極材料、電解質材料など様々なものを対象として有識者にお集まりいただいた。

また、青い矢印が研究開発もしくは反応場拡張の方向性を示しているが、どの電気化学デバイスも今利用できていない反応環境に飛び出していきたいととらえることが可能であろう。一方で、飛び出せていない原因は、やはり材料に規定されているからであり、我々はこの制約を取り払う新規材料開発は引き続き重要であると考えている。

ここまですら整理すると、電気化学デバイスの共通課題として、やはり限られた反応場しか利用できていないことがある。新たな反応場の開拓に向けた材料開発、特に電解質、電極の革新による反応場の拡張によって、革新的な電気化学デバイスにつながっていくと考えている。

以上の観点から、反応場拡張のために必要となる研究開発課題を仮説として図1-2に整理した。反応場の拡張に資する電極、電解質などの新規材料開発、新たな反応場を利用した革新的な電気化学デバイスの創出を行うべきである。また、材料設計、デバイス最適化に必要な技術群として、界面制御技術の構築、反応場を理解するための計測・計算・理論にもとづく基盤科学の構築も必要となる。

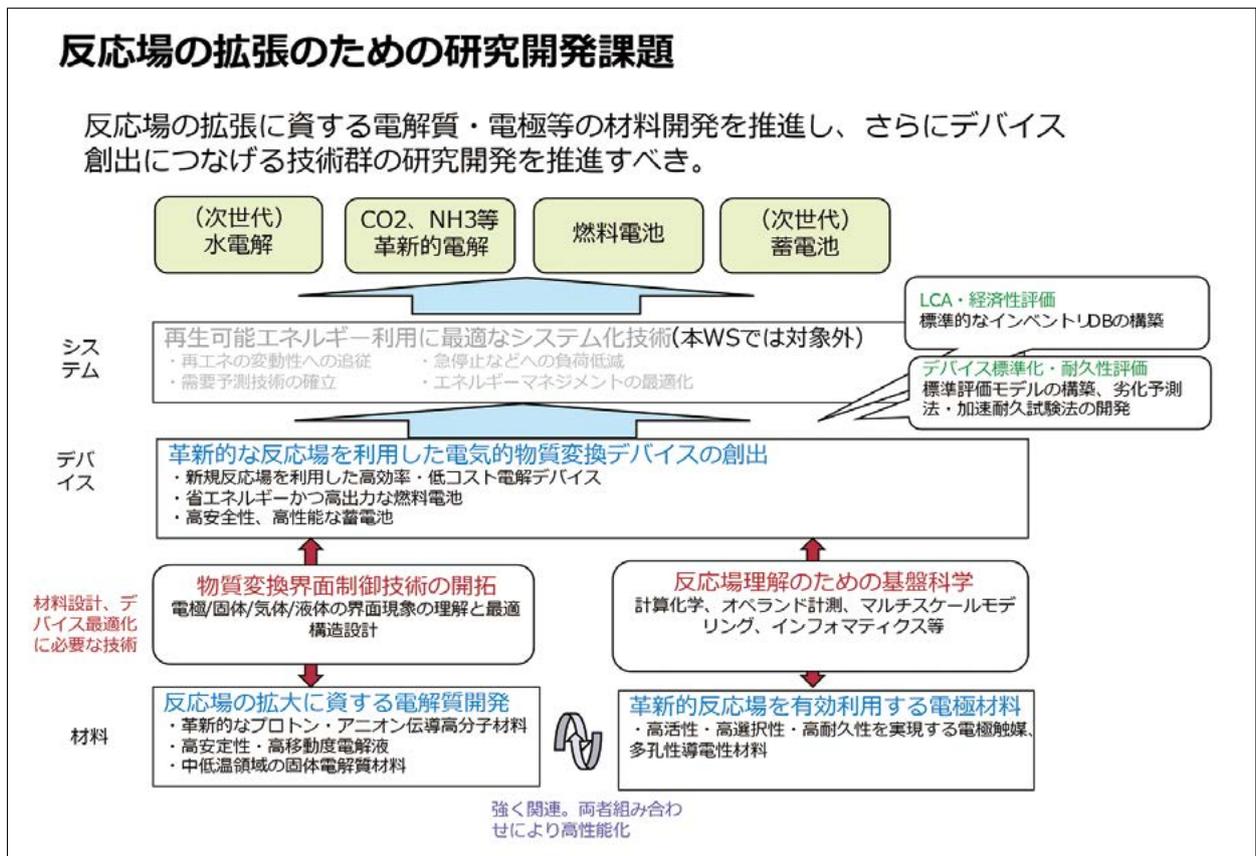


図1-2 反応場拡張のために必要な研究開発課題

また、これらの研究開発を推進するための体制についても議論したい。電気化学材料・デバイスの研究開発は長い歴史を有しており、基礎研究から応用研究レベルまで多くの国家プロジェクトによって研究開発が進められてきた。これらの研究開発は日本発の技術の構築やそれによる製品の上市などに大きな貢献を果たしてきたのは周知の通りである。一方で、技術の先鋭化に伴い個々のシステムにおける研究開発課題が複雑化したことに相まって、燃料電池のみ、蓄電池のみ、など特定のシステムごとへの研究者の分断が進みすぎ、研究開発の細分化が行き過ぎてしまった点は問題である。

今後は電気-物質エネルギー変換反応場の拡張という共通の目標に向かって、分野横断的な研究開発を進めていくべきであると考えている。具体的には、

- A. 電気化学システム横断的な材料・デバイス開発のプロジェクトの推進
- B. 革新的な電気化学デバイスの試作支援や標準評価プロトコル確立の支援体制の強化
- C. システム横断的な材料・デバイス開発を促進する研究インフラの整備
- D. 革新的な電気化学デバイスの社会実装を促進する産学連携体制の強化

といった取り組みを推進していくべきと考える。このような基礎的な材料研究からデバイス化を志向した応用研究をシステム横断的に推進することによって、カーボンニュートラルの実現を可能にする新たなシーズの創出が可能になると期待している。

## 2 | 話題提供：反応場拡大のための材料開発の視点

### 2.1 温度領域の拡大と中低温固体電解質（燃料電池・水電解）

石原 達己（九州大学）

本日は、「温度領域の拡大と中低温固体電解質」という題目に沿って、酸素イオン伝導体を中心に話題提供を行う。

最近、再生可能エネルギー導入量が非常に増えているが、日本の状況は実は欧米とは非常に異なっている。近年導入された再生可能エネルギーは日本の場合、ほとんどが太陽光発電である。太陽光を利用するので、24時間発電はできず、発電できない時間帯がある。このような再生可能エネルギーの場合には、結局、発電できないところを何によってバックアップするかを考える必要がある。

現在の発電システムのイメージが、図2-1-1（左下図）である。発電所が負荷側に電力を供給する場合、発電側から変電所などを通して消費側に電気は一様に流れないとはいけない。しかし、最近の再生可能エネルギーが入ってくるような状況を考えると、必ず火力発電所が待機しておく必要がある。この結果、火力発電所との共存が必須であって、どれだけ再生可能エネルギーが増えたとしても、再生可能エネルギーだけではCO<sub>2</sub>の排出量は削減できないと考えている。

CO<sub>2</sub>削減のためには負荷追従性に優れた蓄エネデバイスの利用が必須であると考え、我々は、その蓄エネデバイスとして燃料電池に着目している（図2-1-1（右図））。そして、再生エネルギー利用促進という意味合いを考えると、燃料電池は発電だけではなく、可逆的に電解と両方できなければいけないと考えている。

もう一点、忘れてはいけないことがある。現在、日本はエネルギーをほとんど輸入しているが、その輸入したエネルギーの中で有効に使われているのは僅か36%程度である。最近、状況はもう少しよくなってきたとは言え、大して改善されておらず、ほとんどのエネルギーが熱エネルギーとして捨てられている。このように、熱エネルギーが廃熱として捨てられる最大の理由は、リカバリーするシステムがきちんとできていないことと、そ

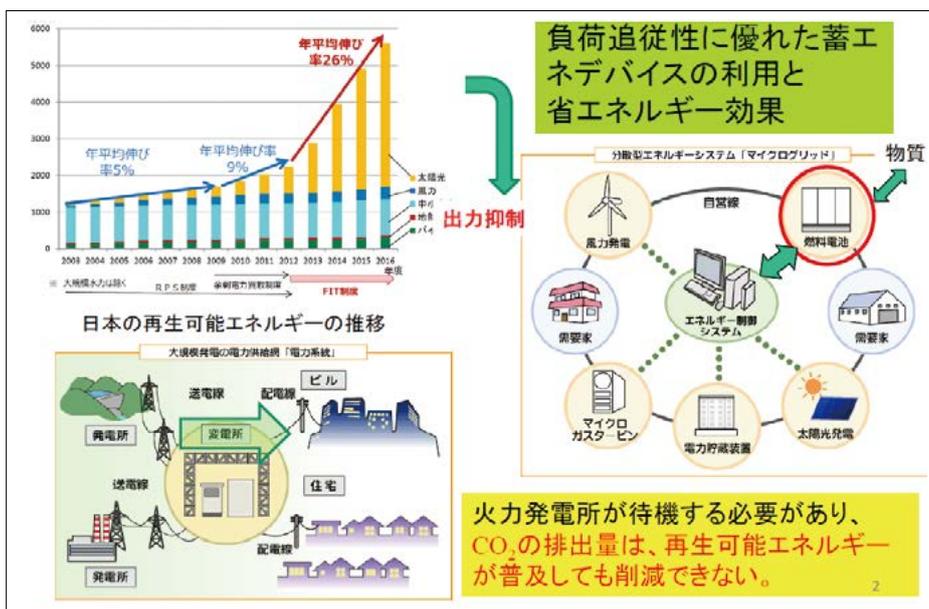


図2-1-1 日本における再生エネルギー導入の課題

のプロセスの途中で効率がよくないことと考えられる。そこで、エネルギーと物質の高速変換を実現するシステムの開発が必要であると考えている。例えば、セル当たり0.1～1A/cm<sup>2</sup>程度の電流密度で電解する場合、仮に、セル当たりが10A/cm<sup>2</sup>になれば電解セルの数を劇的に減らすことができ、小型の装置で十分な量のエネルギーを蓄えられる可能性が出てくる。この結果、コストの劇的な低減を引き起こすことが期待できる。

別の例として蓄電池の一番の利用は、現状、EV（電気自動車）シフトで随分進んできているが、その電気自動車の車重のかなりの部分はリチウムイオン電池が占めてきて、問題となってきている。もし、現在の10倍高速充放電が可能になれば、電池のサイズが小さくても利便性が保たれ、この重量問題も解決できると考えられる。

化学動作型の燃料電池の場合には、再生可能エネルギーは非常に高速に電力として取り出せるので、次には、それを有効に物質に変換し、また、ふたたび、その物質から負荷変動に合わせて発電することができる。すなわち、高速の物質-エネルギー変換が必須技術であり、その実現のためには、反応速度を改善することが必要で、本日の話題になっている反応場の拡大は、当然ながら、非常に重要な課題になると考えられる。

先にも述べたように、再生可能エネルギー、特に太陽電池が普及すると、必ず過剰な電力が発生する。そこで、この未利用の大量な電力と、廃棄されている未利用の熱も利用して電解を行うことで、有用な物質を製造し、そこから液体燃料に変換する。液体燃料は運搬することができ、有用な蓄エネデバイスになるだろうと考えている。

未利用電力と廃熱とを利用した高温電解に着目する理由は、CO<sub>2</sub>電解の場合、温度が高ければ高いほど分子数が増える反応で、TΔSの寄与が大きくなり、環境熱によって電解に必要な電力を下げるのが可能になるからである。水蒸気（H<sub>2</sub>O）の場合にも、水蒸気分子が増える反応であるので、高温になればなるほど電解に必要な電力は下がり、その結果として高効率な電解が達成できるというのが高温電解の特徴である。このように、理論的には温度が高ければ高いほど良いが、実際には、温度が高過ぎるとその環境に耐えられる材料がなく、また、それほどの高温廃熱も利用が難しくなるので、実際に使用できるような温度域として、ある程度、低温化を視野に入れたほうが良いと考えられる。

温度を下げてくるメリットは、材料の選択肢が増える以外に、有用な物質生成の可能性にある。CO<sub>2</sub>から共電解により水素をつくる場合には、前述のとおり高温で電解すればするほど高効率電解が達成できるが、生成物は平衡的にCOと水素になる。反応温度を低温化できて、仮にできたCOと水素からメタノール、もしくはメタンのような、エネルギーキャリアとして有用な化合物に変換できるのであれば、すなわち、400℃～

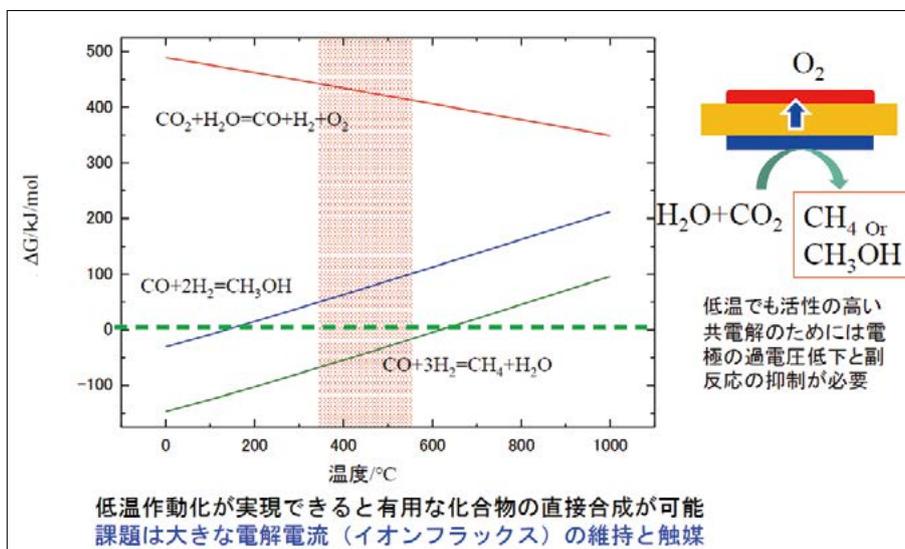


図2-1-2 低温作動によるCO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>Oからの液体燃料の直接合成

500°Cぐらいの中温度域に反応場をもつてくることができれば、熱力学的には、一つの電解槽で直接、有用化合物をつくることのできる（図2-1-2右イメージ図）。さらに温度が下がればメタノール合成も可能性はあるが、そうなってくると今度は電解効率が悪くなるであろうから、実質的に可能性がありそうだと思うのは、共電解でCO、水素をつくる代わりにメタンという形で直接アウトプットできるような、中温域での電解が面白いのではないかと考えている。

そのためには大きな電解電流に到達すること、つまり電解質のイオンフラックスの維持と触媒が課題というのが現状である。

共電解の一つの例として、これは我々の成果であるが、二酸化炭素（CO<sub>2</sub>）と水蒸気（H<sub>2</sub>O）を入れて共電解の条件でのIVカーブ（図2-1-3左図）と、生成物の電流密度依存性を示している（図2-1-3右図）。これは銅鉄系スピネル化合物を燃料極とした例であるが、作動温度が800°Cの温度域で2A/cm<sup>2</sup>を超えるような高電流密度での電解が可能である。生成物も、COと水素の生成が確認できている（図2-1-3右図）。電解セルにはLSGM電解質を使用した。COと水素の生成比率は、輸率がほぼ1であるので、ファラデー則に沿った生成物率を示す。ただ、生成物はCOと水素なので、この後、エネルギーキャリアとして有用な化合物のメタンやメタノールに変換するとすれば、次のプロセスとして、触媒によりさらに変換する必要がある。この温度（800°C）を下げることはできれば、直接メタンという形で排出できる可能性があり、そういう意味でも中低温作動は重要である。

中低温作動を実現するためには、触媒と共に、電解質が必要になる。図2-1-4には、従来より知られている代表的な酸素イオン伝導体を示す。先ほど紹介した共電解ではLSGMと呼ばれる、比較的新しい電解質材料のセルを用いた。これら比較的新しい酸素イオン伝導体では、10<sup>-5</sup>/cmの温度域で作動することになるので、先ほど、高温での共電解の例に出した電解層では、800°Cから1,000°Cの作動温度が必要になるというのが現状である。

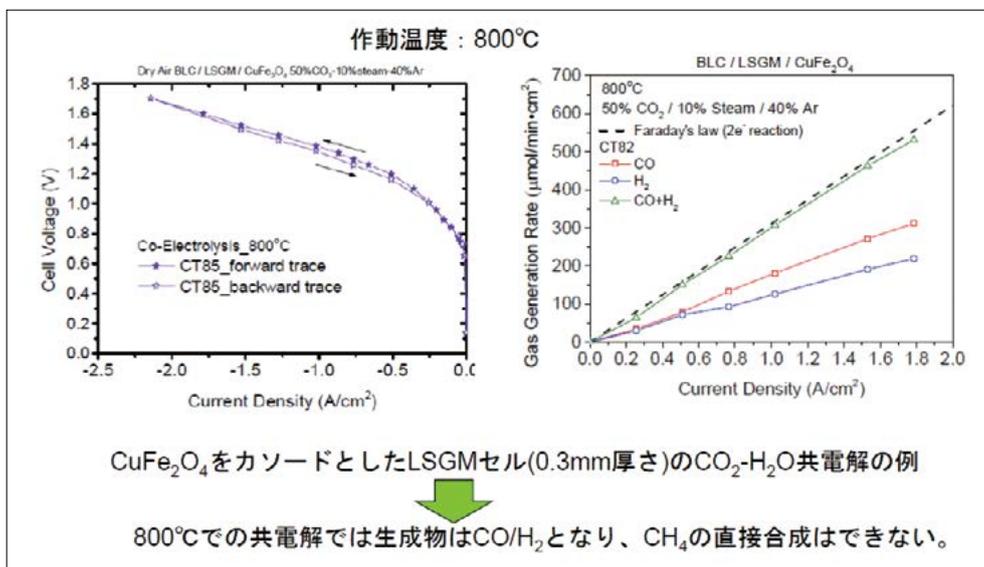


図2-1-3 高温共電解（CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O）の例 CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>カソード

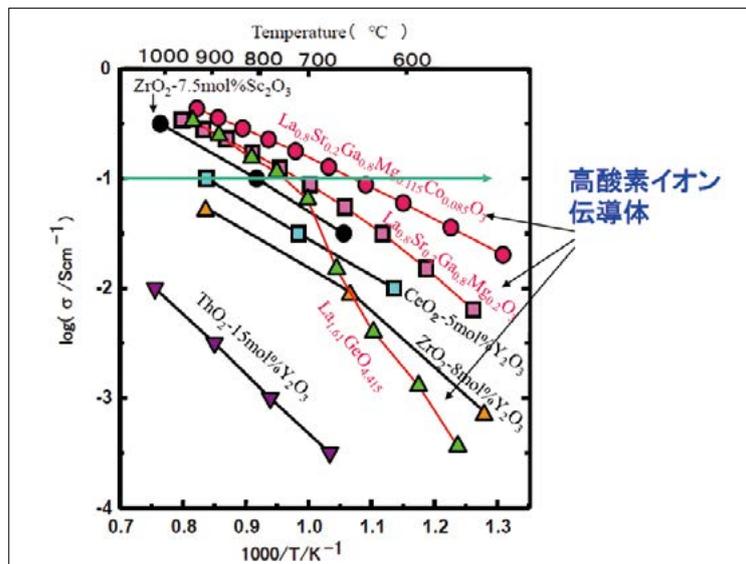


図2-1-4 酸素イオン伝導体

最近、話題になった低温作動を実現する新しい材料として、Ba系の、NbとMoの組成が異なる二つの酸化物イオン伝導体が報告され、注目されている<sup>1</sup>。Ba<sub>7</sub>Nb<sub>4</sub>MoO<sub>20</sub>という複雑な構造を取る化合物で、低温ではプロトン、高温では酸素イオンの、比較的高い混合イオン伝導性を示す。しかし残念ながら、こういう材料は二次元的な領域を通して酸素が動くため、C軸方向への酸素の動きが非常に遅いのが課題である。

我々の成果<sup>2</sup>では、最近、Biのオキシクロライド系の複合アニオンで比較的高い酸素イオン伝導性を見いだしている。層状構造を有するこの材料では、Bi-Oのレイヤーに沿って酸素が動くことが分かっている。しかし、層状構造の垂直方向、塩素レイヤーを貫通する方向への酸素の動きはほとんど起こらない。イオン伝導は比較的大きく、LSGMとほぼ同じぐらいの伝導度を示し、かつ、塩素レイヤーが入ることにより、ビスマスを含む材料で課題となる還元という問題を回避でき、一酸化炭素の雰囲気ぐらいまでは安定に酸素イオン伝導を示すことが分かっている。ボトルネックの課題は、低温での酸素イオン伝導はまだ高くないことである。

その酸素イオン伝導度改善のためには薄膜化が有用である。その一つの例として、やはり酸素イオン伝導体であるが、Ba<sub>3</sub>NbMo系の材料が挙げられる。この材料は従来知られているイットリア安定化ジルコニア程度の酸素イオン伝導度を示すが、イオンの伝導経路は分かっている、二次元的な(ab)面を通してイオン伝導が起こる。そこで、レーザーアブレーションを使ってこの材料を薄膜化すると、インプレーンの方向で(bc)方向に配向した膜ができる。その薄膜をアウトプレーンの方向でイオン伝導度を測定すると伝導性が劇的に向上し、目的とするような10<sup>-1</sup>S/cmオーダーの酸素イオン伝導度を比較的低い温度まで示すことが分かる(図2-1-5)。

1 Fop S. et al. Nature Materials volume 19, pages752-757 (2020)

2 Kluczny M. et al. J. Mater. Chem. A, 2022,10, 2550-2558

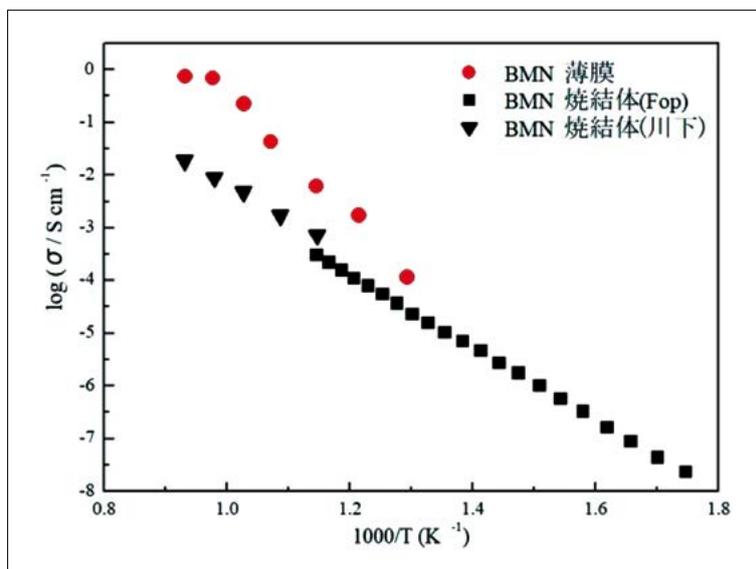


図2-1-5 酸素イオン伝導体

このように膜の配向を制御することは一つの重要なアプローチ手法であるが、最近、エピタキシャル成長で格子の接合を行い、格子の中を少し引っ張ると、非常に面白いことが起こることが分かってきた。

図2-1-6は、伝導度に与える化学機械応力の影響について説明した図である。例えばイオン伝導に関しては、引っ張り応力を印加する場合、引っ張ることによって移動するための距離が延びるので、活性化エネルギーが下がる(図2-1-6中段)。ただ、距離が延びることにより、ジャンプ距離が延びて、結果から言うと、この場合、距離が延び過ぎると反応場が広がり $\Delta H$ は下がるが、頻度因子の影響が大きいために伝導度は上がらない。

そのイメージ(図2-1-6下段)は、サドルポイントのところの移動の活性化エネルギーのみが低下できて格子定数が大きく変化しない場合には、見かけの活性化エネルギーが下がる。その結果として伝導度は上がるが効果はさほど大きくない。それに対して格子定数の影響が大きい場合、特に反応場も一緒に広げられた場合には、いわゆる頻度因子も変わり、アレニウスプロットでは全体的にシフトするように伝導度が上がり、これは比較的大きな効果を示すことができる。このように、先ほどのような二次元の膜でも引っ張ることにより、イオン伝導を大きく向上できることが分かりつつある。

ただ、このような効果は、実は引っ張ることにより材料の中の異常原子価を生み出すことも分かってきた。金(Au)を分散させた $\text{Pr}_2\text{NiO}_4$ という材料においては、ニッケルの酸化数を測定してみると、Auを分散させない場合にはニッケルは2価が安定であるが、Auをわずかに分散させるとニッケルの3価が非常に増える現象が観測される。

このような化学的な引っ張り応力は実は触媒性能にも非常に大きな影響を及ぼしている。図2-1-7にはAuを分散させた $\text{Pr}_2\text{Ni}$ にCuとGaを添加した酸化物系の結果を示すが、 $^{18}\text{O}$ を600°Cで拡散させた結果では、Auを添加していない(引っ張りを入れていない)系では、ほとんど酸素が拡散することはなく、表面も反応性が低い。しかし、Auを分散させて、格子を引っ張ることにより、 $^{18}\text{O}$ の濃度が上がって、表面での酸素乖離活性が劇的に向上し、酸素の拡散も非常に大きく起こることが分かる<sup>3</sup>。

このようなAuを分散させた系を空気極に利用して燃料電池で発電すると、IR損はほとんど変わらないが電圧を劇的に低下できて、インピーダンス測定すると、電極の過電圧を劇的に小さくできる。面白いのは、Auは反応活性が非常に低く、Ptは酸素の乖離活性が非常に高いが、同じ金属ながら、金属の分散度を変えた

3 Hyodo J. et al. J. Mater. Chem. A, 2016,4, 3844-3849

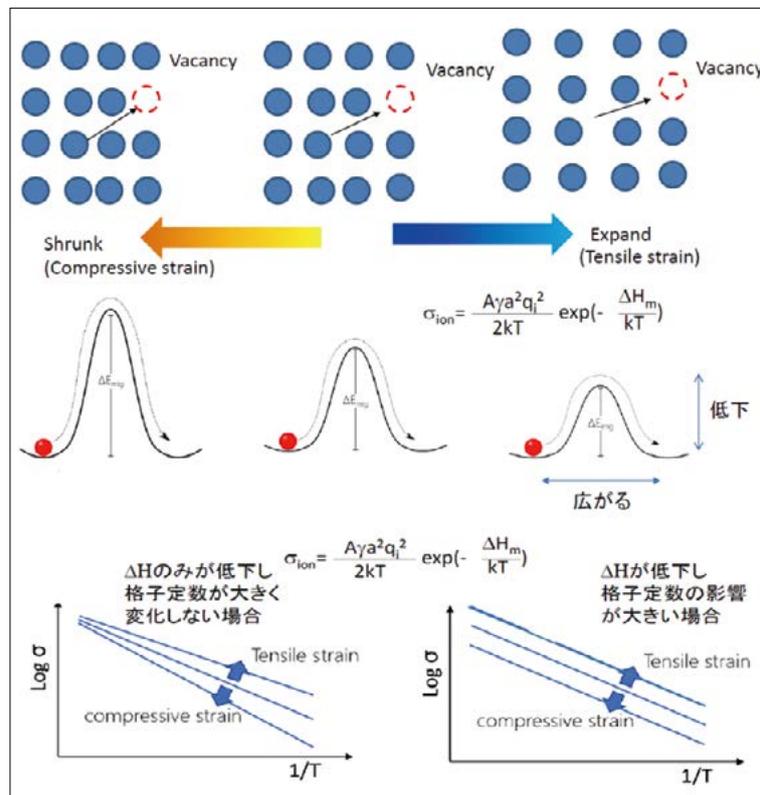


図2-1-6 伝導性に与える化学機械的応力の影響

Pr<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>を空気極として発電すると、Auでは僅か3mol%程度入れた時に、Ptの場合はもうちょっと少なくて1mol%程度分散させた時に出力が大きく向上した。その時の過電圧は格子に入れたStrain（歪み量）にほぼ直線的に比例することも分かっている。このように、化学機械応力を利用すると、表面反応性と酸素拡散性を上げ、酸素の乖離反応に対する反応場の拡大効果が得られることが明らかになりつつある。

以上まとめると、有効に利用されていない廃熱と再生可能エネルギーの過剰電力をうまく利用する新しい反応を進めるデバイスの展開が必要不可欠となってきていると思う。反応場の拡大という今回のワークショップのテーマは、再生可能エネルギーと廃熱を利用する高速エネルギー変換というコンセプトに対して非常に重要な役割を持っていると考えられ、反応速度を向上させる最も有効な設計指針に繋がるのではないかと期待している。

2  
話題提供

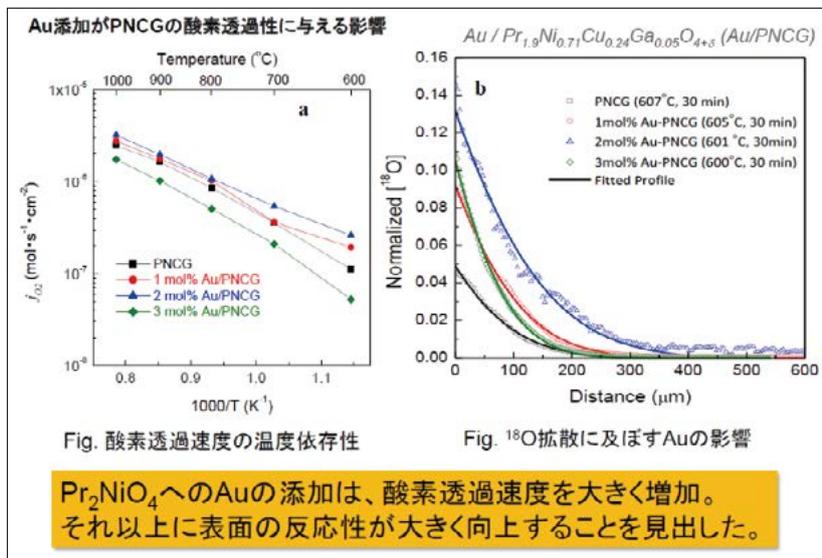


図2-1-7 化学機械的応力のイオン伝導特性への効果

2050年のカーボンニュートラル社会とエネルギー危機に向けて、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デバイスの展開が必要不可欠。

- 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電気化学反応の進行が期待できる。  
例えば、200-400°C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。
- 新しい中低温でも酸素を可動できるための材料と化学機械応力のような設計手法が示されている。  
今後は、バルク体のみでなく配向制御や薄膜化による材料の設計も考える必要がある。→より複雑なMaterials informaticsが必要
- 今後の有効技術には“高速エネルギー変換”というコンセプトが重要であり、反応場の拡大は、反応速度を向上させる最も有効な設計指針であると考えられる。

図2-1-8 今後に向けて期待される技術

【質疑応答】

Q：高温CO<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O共電解の例として図2-1-3においてデータ紹介があったが、この例での抵抗内訳はどのようであったか？ また、この反応は、エレクトロケミカル的であるのか、それとも、水素ができてからケミカル的にCO<sub>2</sub>を還元しているのか？

A：内部抵抗の内訳については、厚さ0.3mmの電解質を用いているためIR損がかなり大きく、IR損とほぼ同じぐらいの大きさの燃料極(カソード側)の抵抗としての過電圧がある。空気を再結合させるアノード側、すなわち空気極側の抵抗は、ほぼ観測されなかった。

反応については、ほとんどブラックボックスになっていて、出てきた生成物でしか議論できないと考えている。この実験では50%のCO<sub>2</sub>と10%の水蒸気を導入して、反応が何も起こらなければCOと水素が5対1で排出されるはずであるが、実際はそれよりも水素が多い。このことから、水性ガスシフト反応がかなり起こっているようであるが、その反応が電極上で起こっているのか、それとも、水蒸気から水素ができてその水素でCOができているのかは、厳密には区別できない状況である。

- C : 電極の上での反応であっても、電極自体がケミカル触媒だったらあまり意味がない。反応の本質を、どのように切り分けてきちんと見ていくかが、大事であると思う。逆に電解質は、薄膜化の度合いから、性能の向上をかなり予測できるので、やはり、電極のほうがブラックボックスとを感じる。
- A : そのとおりで、電解質のほうは、本日も紹介したように、実際は薄膜化できればある程度の性能向上は見込めるが、課題は、電解質と電極との間の界面抵抗である。御存じのように、固体のセルの場合には界面抵抗が、想定外に大きいというのが現状である。
- また、電極上での反応をどこまで制御できるかというのは実は非常に難しい。電極上で想定どおり制御できたとしても、温度が高いためセルから出てくるまでの間にシフト反応が起こってしまうからである。現状から言えば、電極上でかなり制御できることはある程度分かっている状況である。
- Q : 反応場を拡大して電流密度を向上することが本当に大事だとは思いますが、酸化物イオン伝導体で、点欠陥型のイオン伝導体の場合には、ボトルネックを下げて超イオン伝導的に活性化エネルギーを下げることはなかなか難しいと考えられる。革新的材料という意味で酸化物イオン、プロトンの系で点欠陥型以外の超イオン伝導的なイオン伝導体を設計していくことは可能であろうか？
- A : 最近、超イオン伝導でも観測されている酸素が抜けたレイヤーを持った化合物に、注目が集まっている。しかし、そういう化合物には、しばしば、酸素が抜けていないレイヤーが結晶の中の別方向に存在し、3次元の材料ではなかなかうまくいかないことが多い。本日、紹介したように、結晶配向制御したエピタキシャル成長により、格子整合のところで引っ張ってやって、結晶格子に隙間を生じさせることにより、伝導度を上げるとするのが最近のトレンドになっている。
- Q : 反応環境として200℃から400℃という温度域が確かに良いように思われた。電解質から考えると、200℃～400℃のイオン伝導体というどんな材料がよいか？
- A : とても難しい問題で、固体電解質は薄くつくれば幾らでもイオン伝導度が上がるということにはなるので、どこまで緻密で薄く、いいものがつくれるかが肝心な点である。ただ、活性化エネルギーの議論をするのであれば、よい伝導体としてはプロトン伝導体が挙げられると思う。最近、酸化物の中のプロトン伝導を示す材料も幾つか新しいものが見つかってきている。プロトン伝導も粒界と粒内では違いがあり、粒界のところがプロトン移動をかなり邪魔しているので、単結晶に近いような膜をつくっていけば、プロトン型もかなり伝導度が上がることは分かっている。
- C : 単結晶でないと、粒界で、クロスオーバーが出てしまうのかなという気もするので、粒界での制御が重要であると感じる。
- A : その意味で膜をどういうやり方で作るかが重要で、今後の製膜技術向上とも絡むが、完全にエピタキシャル的な膜をつくって配向制御することができれば、低温側でいい性能は出てくるのが期待できる。

## 2.2 反応場拡大のための固体電解質電極材料の開発

高村 仁 (東北大学)

本日は「話題提供」ということで、あまりディテールには入らず、反応場に関する自分たちの研究について、大きく分けて四つのトピックスで話すことにする。

反応場を拡大しようとする、反応サイト数（密度）を増加させる手段の確立や、反応サイトにアタックする基質や受け取る基質およびその間の反応機構の選定などを行う必要があるのに加え、それを実際にどれだけの面積、限られた空間、デバイスの中につくり込むかを検討することになる。

そこで、最初の話題は反応サイト数増加に関するもの、次にいろいろな材料における反応確率と機構についてのもの、そして最後に、実際プロセスで面積を拡大する話題に触れることにする。

最初の話題は、吸着解離素反応に関する話題である。固体酸化物型燃料電池（SOFC）は、既に商用化されており、動作温度700℃付近で、発電効率が50%を超えてはいるものの、その作動温度をさらに低減させたり、電気の有効活用という意味ではさらに有用な逆反応である水蒸気電解への利用を考えたりする場合、課題として反応場を拡大していくことが極めて重要だと考えている。図2-2-1に示すように、このデバイスは、基本的には酸素の解離・吸着反応等が重要になっていて、SOFCとしてはカソード側が律速しているというのは一般に理解されているところである。

その反応は、レート  $R_a$  を持つ酸素の吸着解離反応と、吸着した酸素が出入りするレート  $R_i$  の取り込み（インコーポレーション）反応からなるが、良く知られているようにトータルの反応速度はそれらのうち遅いほうで決まってしまう。そして、多くの場合、特に酸化物イオン伝導やプロトン伝導を利用する高温電気化学デバイスでは、吸着解離反応が律速していると言われている。そこで吸着解離反応をどうやって改善していくかを

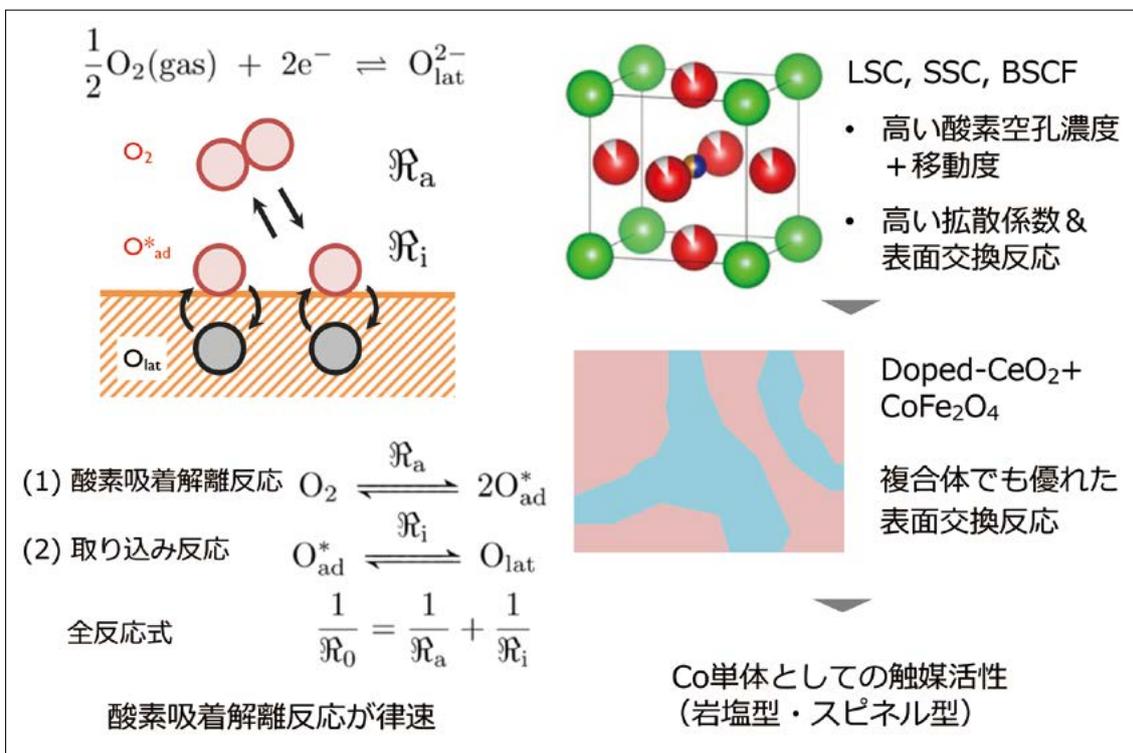


図2-2-1 吸着脱離反応の素過程

考える必要があるが、これまで電極材料としては、なぜかコバルト含有酸化物が広く選ばれている。LSC<sup>4</sup>、SSC<sup>5</sup>、BSCF<sup>6</sup>といった略称で呼ばれるペロブスカイト系のCo酸化物電極材料が選ばれてきた理由としては、従来は「高い酸素空孔濃度と酸化物イオン移動度があるから電極特性が良い」ことが挙げられてきたが、近年、それらペロブスカイト系材料やアクセプター置換セリウム酸化物を酸素空孔をあまり含まないスピネル型酸化物とコンポジットにしたものが、ペロブスカイト単体と同等、条件によってはより高性能になることが明らかになってきており、このことから、コバルト単体としての触媒活性が反応場にどう効くかを考える必要があると思われるようになった。

そうした比較検討を系統的に行えることから、我々は、岩塩型やスピネル型などの単純なコバルト酸化物を用いて触媒活性の研究を行っている。岩塩型については、酸化マグネシウム (MgO) がマグネシウムをコバルトでかなりの量まで置換しても固溶体 (Mg,Co) O が得られることから、コバルトの元素としての効果を見るのに適していると考え、これを利用することにした。また、スピネル型に関しても、酸素空孔は非常にできにくい系であり、スピネル構造を持つ酸化鉄 (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) から系統的にコバルトと鉄の量を変えていった (Co,Fe)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>で、ということが起こるかといったことを研究している。

手法として用いているのが、図2-2-2に示すパルス同位体交換法である。酸化物粉末に酸素同位体 (<sup>18</sup>O) を含むガスをパルス状に打ち込みサンプルの下流で元素組成を測定すると、反応が起こらない低温では、打ち込んだ同位体がパルス状にそのまま観測される。少し温度が上がって反応性が上がってくると、酸化物試料の中にあつたO (質量数16) と打ち込んだパルスの同位体 (質量数18) が反応して質量数34になって検出され、さらに高温になって酸素同位体がすべて取り込まれてしまうと同位体がパルス状には出てこなくなる。

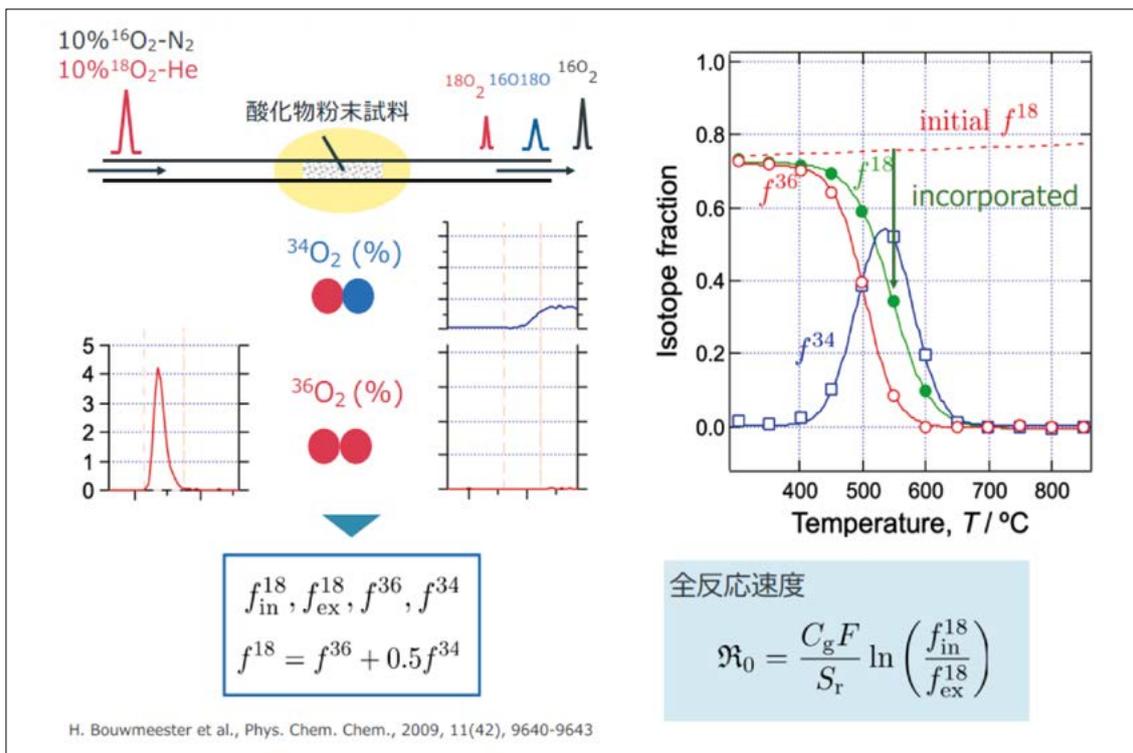


図2-2-2 パルス同位体交換法の原理

- 4 (La,Sr) CoO<sub>3</sub>
- 5 (Sm,Sr) CoO<sub>3</sub>
- 6 (Bs,Sr)(Co,Fe) O<sub>3</sub>

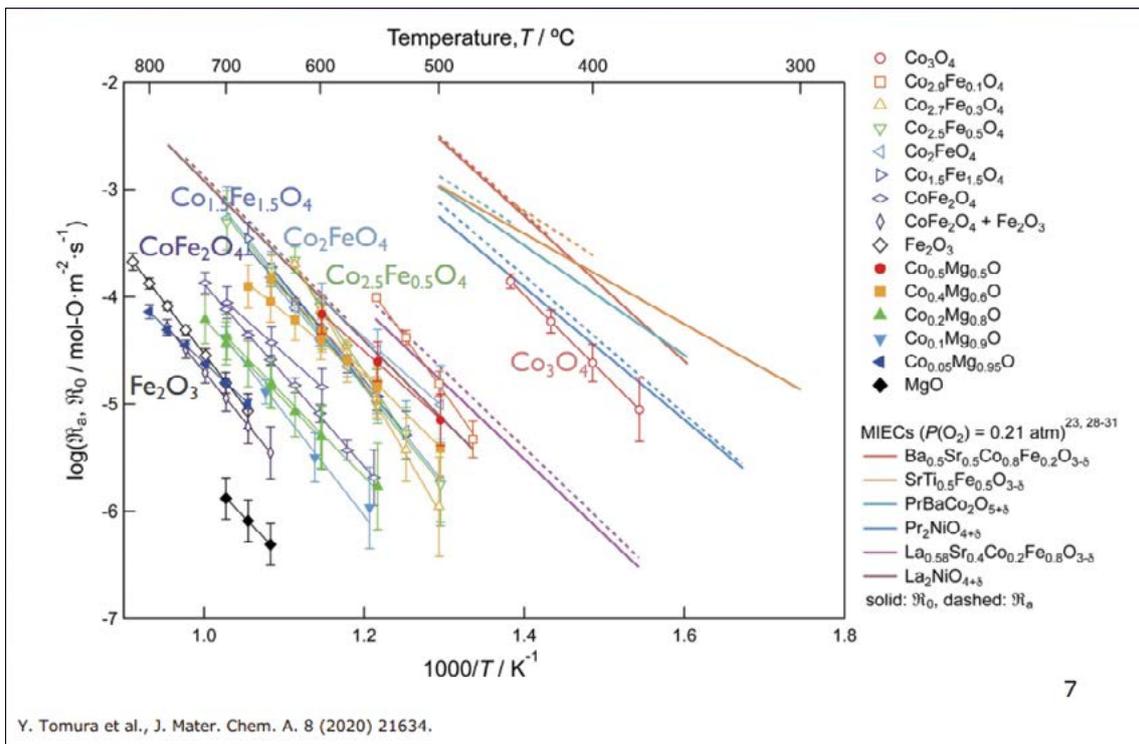


図2-2-3 Coを含む酸化物の酸素解離吸着能

検出される同位体の組成を解析することで表面の反応速度を定量化できるという原理になる。この手法を先ほどのコバルトの濃度を系統的に振ったスピネルや岩塩などの単純な酸化物に適用して研究をおこなっている。

図2-2-3がコバルトを含む酸化物の酸素解離吸着能のアレニウスプロットである。様々なコバルト含有化合物がある中でスピネル型の $\text{Co}_3\text{O}_4$ の吸着解離能は図の右側にあるような優れた混合導電体と同等であり、酸素空孔を含むペロブスカイトと比べて全く遜色ないことが分かってきている。

この意味を理解するために、酸化物中のコバルト濃度の対数を横軸に、解離吸着速度を縦軸にとってプロットしたものが図2-2-4である。このプロットにおいて、解離吸着速度  $R_a$  は、結晶構造によらず一つのマスターカーブに乗っている。これは、岩塩であろうがスピネルであろうが関係なくコバルトの濃度で解離吸着速度がきれいに制御できることを意味している。さらに、このマスターカーブをパーコレーションで解釈すると、 $R_a$  が急激に立ち上がる臨界値0.535が、二次元のパーコレーションで最大クラスターが全面に広がるところにきちんと対応しており、パーコレーション的解釈が妥当であることが示されている。

ここからは新材料の話題に移る。反応の機構としてもっと良いものはないかということで、新しくn型の混合導電体というものを考えている。

通常、電極には酸化物イオンと電子の混合導電体が使われており、電極表面で酸素が反応を起こして電極中に取り込まれ移動して行くが、普通は酸化物イオンを移動させる酸素空孔をつくるためにアクセプターを導入している。これにより、酸化物イオンがホールと共存したp型の混合導電体となる。ところが、解離反応を起こすために、酸素の吸着準位に電子を励起しなければならないことを考えると電極がp型であることは実は不利なのではないかということが言われ始めている。もし、n型の混合導電体、電子と酸素空孔とか酸化物イオンキャリアが共存している材料があれば、良好な反応場になるのではないかという期待が持たれている。

ただ、このような材料を実現することは通常は難しい。というのも、物質をn型にするためのドナーは、普通は酸素空孔を埋める方向に働くため、還元側すなわち水素極の中であれば起こりうるが、酸化性の空気極側では電子ドープと酸素空孔の共存を起こすことが難しいためである。ところが、我々が2019年に発表した

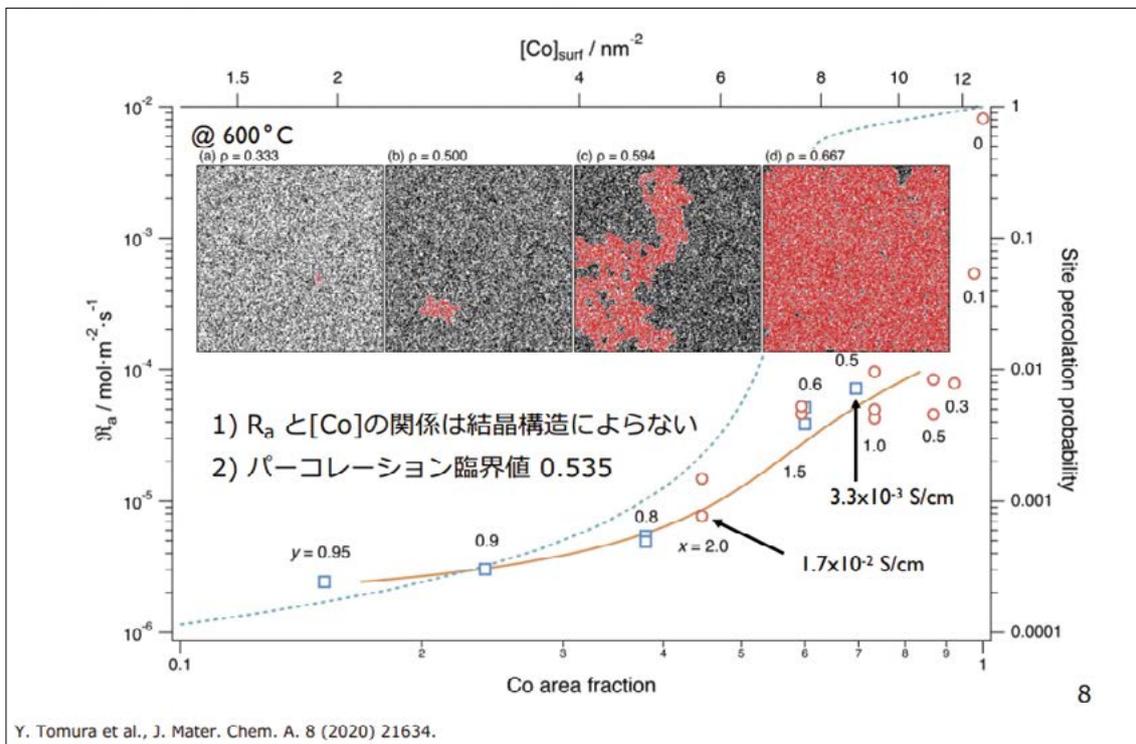


図2-2-4 吸着解離特性のパーコレーション的解釈

論文<sup>7</sup>で、ある材料 ( $\text{Ba}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{InO}_3$ ) にドナードーブ<sup>8</sup>していった場合、ドーブ量が多い領域で周囲の酸素分圧が高い条件下でもn型を保って、さらにその状態で酸素空孔も有する混合導電体になることを示した。今のところ、伝導度がまだ0.1 S/cmと、普通のp型の混合導電体100、1,000 S/cmに比べて低いため、電極特性としては良いものは出ていないが、今後はこういう新しい混合導電体も反応場の活性化に寄与できるのではないかと考えている。

また、石原先生の講演にもあったように、我々もプロトン伝導体を水蒸気電解等に使えないかという興味から、主にペロブスカイト型の酸化物を中心に研究している。プロトン伝導度は、基本的にはキャリア濃度とモビリティの積で決まるため、その両方を向上させることが大事だが、我々はキャリア濃度をどこまで高められるのか、幅広い温度域でより安定なプロトン伝導体、すなわち負に大きい水合エネルギーを持つものはどうやったらつくれるのかを中心に検討している。そういうものができると高酸素分圧下でもプロトン伝導度が高く、同時に発電効率を下げる原因であるホール伝導度が低く抑えることができると考えている。

ただ、この系がかなり難しいのは、プロトンの生成-酸素空孔-正孔が相関していて、それを独立に制御できないということにある。プロトンを入れるためにはそれを受け取る酸素空孔が必要になるが、酸素空孔が安定過ぎると、その酸素空孔が安定なため水合されない。さらに電子的な補償が強いとプロトンではなくホールになってしまう。したがって、図2-2-5の三角形で言うところの青色の領域になるような材料を探ることが重要で、どんなものがあるかいろいろ考えている。

いろいろ調べていく中で、スカンジウム系が非常に水合が優れることがわかってきた。NMR等を用いて調べると、スカンジウムの周りに普通は入らないようなプロトンが入っているのが見えており、「こういうものを極限下で水合したらどうなるか」、「地球科学の分野では、1,000°Cでも水酸化物ができることがわかっている

7 Y. Cho et al., Chem. Mater., 31 (2019) 2713

8 InのMn置換

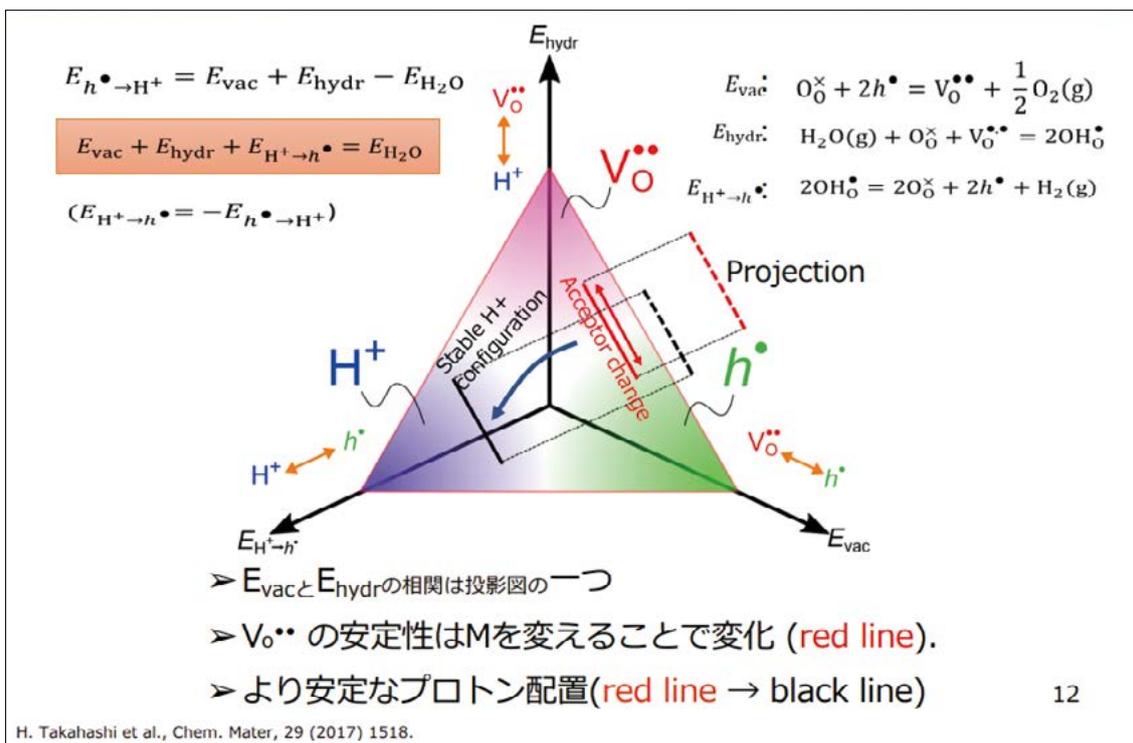


図2-2-5 プロトン-酸素空孔-ホールの関係

ので、こういう極限状態で水和させたらどんなものができるか」といったことを、現状では実用的ではないものの、そういうものも反応場と捉えて考えていくこともあり得るのではないかと考えている。

たとえば、図2-2-6に示すように、ScをBサイトに持つペロブスカイトを8万気圧で合成すると、ペロブスカイトのBサイトカチオン (Sc) の3分の1が抜けて、そのカチオン空孔のところにプロトンが優先的に入るような、そして従来の10倍ぐらいプロトンが入るような材料を見つけることができ、比較的高いプロトン伝導度が得られている。

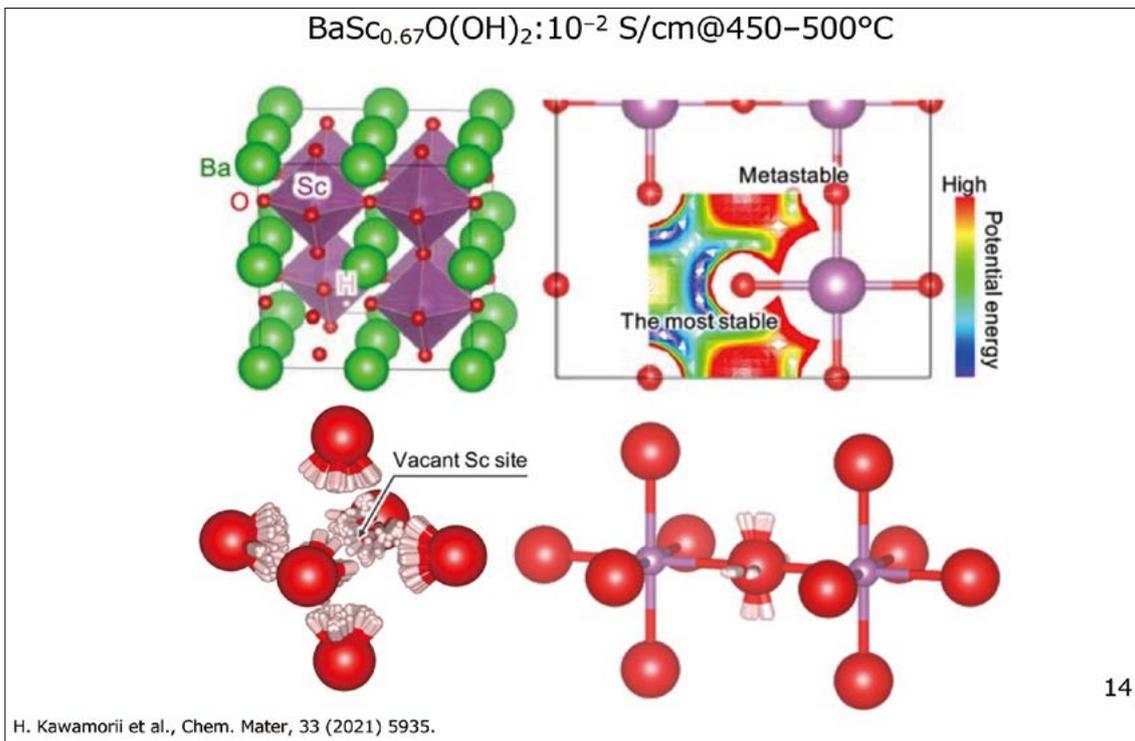


図2-2-6 多量にプロトンを含むBa-Sc系酸化物

また、ヒドリドも非常に活性が高く、新しい反応場を提供できるのではないかと考えている。京都大学のグループが、トポケミカル反応でペロブスカイトの中の酸化物イオンの一部をヒドリドで置き換えられているが、最近では、ヒドリドの存在状態が通常の酸化物イオンの単純な置換ではなく、格子間位置に入ったり、もしくは2個の水素が一つの酸化物イオン位置に入ったりするような状態が提唱されており、そこで特異な反応が起こり得るかもしれないという期待もなされている。DFT計算からは2個の水素が一つの酸化物イオンサイトを占有する構造(2H)は非常に安定で、また、我々のNMR測定でも2Hが負のナイトシフトを示すようなピークとして確認されていることから、実際こういうものが存在することが見えてきている。こうした特異な構造の水素がどんな反応に寄与するかも興味深いところである。

最後に、材料プロセスで反応場を拡大する試みについて紹介する。日本が強い分野でもあるMLCC<sup>9</sup>においては限られた体積にいかにか誘電体を詰め込むかが課題であるが、同じコンセプトでチップ型のSOFC/水蒸気電解装置のようなものがつくれるのではないかと考えた(図2-2-7)。そうすると限られた体積、例えば4.5ミリ×3.2ミリの中に14.4平方センチメートルの反応場をつくることができるというものである。

実際につくってみると、燃料電池として一応作動し発電する。発電能力として、最大出力密度は低いものの、実面積ではなく見かけの面積、すなわち縦に高密度実装するときの面積で見ると利得があるので、結構高い密度も出せている。このような体積当たりにかにか反応場を拡大していくかを開発テーマにうまく入れていくことも大事なのではないかと考えている。

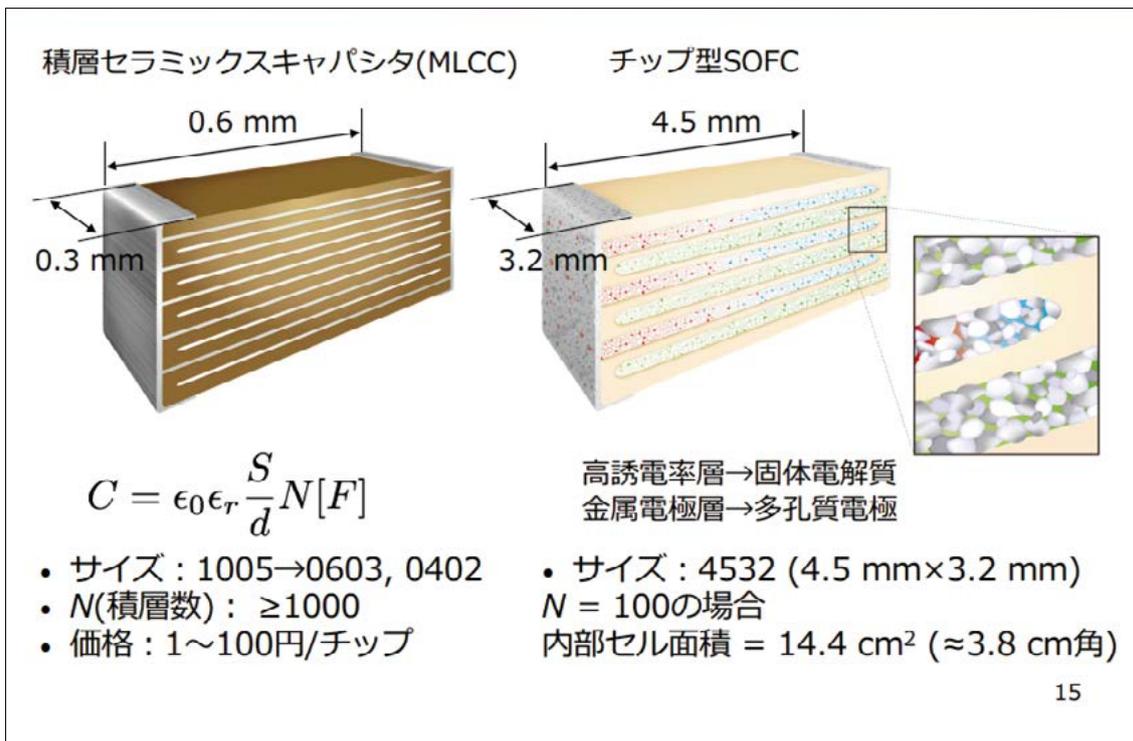


図2-2-7 材料プロセスによる反応場の拡大

駆け足になったが、反応サイト数、反応確率、有効面積を増やすという観点で、実際コバルトというものに注目したときの測定方法や、コバルトの量で実は理解できるのではないかという話、新しい材料系でチップ型なども一つの話になるのではないかということで、紹介させていただいた。

**【質疑応答】**

Q : 最後のチップ型 SOFC は、どのようなメリットを見込んで開発されているのか。

A : SOFC はもう実際に商用化され売られているが、用途拡大が求められていると思う。家庭用だけで100万円、150万円ぐらいで売っていても、なかなか普及していかない。用途拡大の一つとして、こういう小さなチップ型もありうるのではないかと考えた。これだと、熱的とか機械的に非常にロバストなので、急速昇温、急速停止できるという利点があり、また、MLCC は1個1円そういう単位でできるため、性能は出なくても物すごく安くて、さらに壊れてしまったらすぐカートリッジだけ差し替えれば良いような、そんなSOFC もしくは水蒸気電解装置になればいいと考えている。

Q : スカンジウムを使って特性が向上するという話があったが、材料をいじっていた者として、スカンジウムのような高価な元素をバルクで使うのは大変な気がする。イットリウムとか他のものでは駄目なのか。

A : イットリウムは典型的なアクセプターだが、イットリウムよりスカンジウムのほうがよりたくさんのプロトンを取り込めるということになっている。電解質という概念で言えば、できるだけ薄く、できるだけ少なくということなので、ある程度高コスト材料を用いても許容される。結局はコストと性能の兼ね合いだが、まずは実験レベルとか研究レベルで、こういう材料があるという提案である。

Q : 電解と蓄電と可逆的に使うことが一つのポイントだという話があったが、固体酸化物のデバイスの場合には可逆的に、酸化還元サイクルを繰り返すような使い方をしたときの耐久性はどうなっているのか。

A : 耐久性という観点では、セラミクスも熱力学的に無理のない温度領域で使うことで、耐久性は高い方向に行っている。実際SOFCの耐久性が何万時間ということで実用されていることから考えても、耐久性は割と有利な材料だと考えている。

## 2.3 次世代PEMとしてのポリフェニレン電解質膜

宮武 健治 (山梨大学)

特に自動車などに使われる燃料電池では、プロトン交換膜が重要な役割を果たしている。このプロトン交換膜としては、主として延伸PTFEで補強されたフッ素系電解質膜が使われている。非常に導電性が高く、安定性、機械的・化学的な耐久性に優れているという利点はあるが、一方で、ガスのクロスオーバー（膜中の透過）が大きく、また値段が高いという問題がある。このため、非フッ素系材料、あるいはフッ素系の欠点を改善する材料が長年望まれてきており、我々もそういう観点で研究に取り組んでいる。

代替材料としては、芳香族系、いわゆるエンブラ系高分子に強酸の置換基を導入した材料が長い間研究されてきている。図2-3-1に示すSPKのような高分子は、ガス透過性が低いという特長がある。さまざまな湿度条件において、フッ素系材料に比べて数分の1から約1桁低いガスの透過性を示す。当初は、導電率が低いという問題があったが、フッ素系材料と同等の導電性も出せるようになってきている。ただし、安定性がよくないという課題がある。高分子の中のエーテル結合は通常の場合では非常に安定ではあるが、燃料電池の作動条件では、酸素の二電子還元や、酸素が膜中を透過して水素極に行ったときに発生する過酸化水素、またそれから発生するOHラジカルによって分解してしまう。そこで、我々は、不安定なエーテル構造をなくした芳香族系高分子系を検討した。ベンゼン環からだけなる高分子は合成が難しく、また、溶解性が悪くて膜にならないという問題が指摘されており、電解質膜として使えるものはほとんどなかったが、芳香族ユニットの分子構造と、芳香族ユニットと酸性基ユニットの割合を適切に組み合わせることのできる膜になることが分かった。図2-3-2の右上の写真のように約20 μm膜厚でも非常に柔らかいフィルムができる。エーテル結合やスルホニル基、ケトン基などの不安定構造をなくした効果を確認するために、燃料電池の材料評価でよく使うフェントン試薬での評価結果を示す。この評価は積極的にOHラジカルを発生させた溶液中で加熱するもので、従来材料は試験後に、重量、分子量、イオン交換容量(IEC)がほとんど残らないのに対して、SPP-QP膜はフェントン試験の後でも柔軟性を維持し、重量や分子量、イオン交換容量も全く変化しないことが確認できた。また、引っ張り試験で評価した結果、機械的強度についてもフェントン試験の前後で大きく低下することはないことが確認できた。

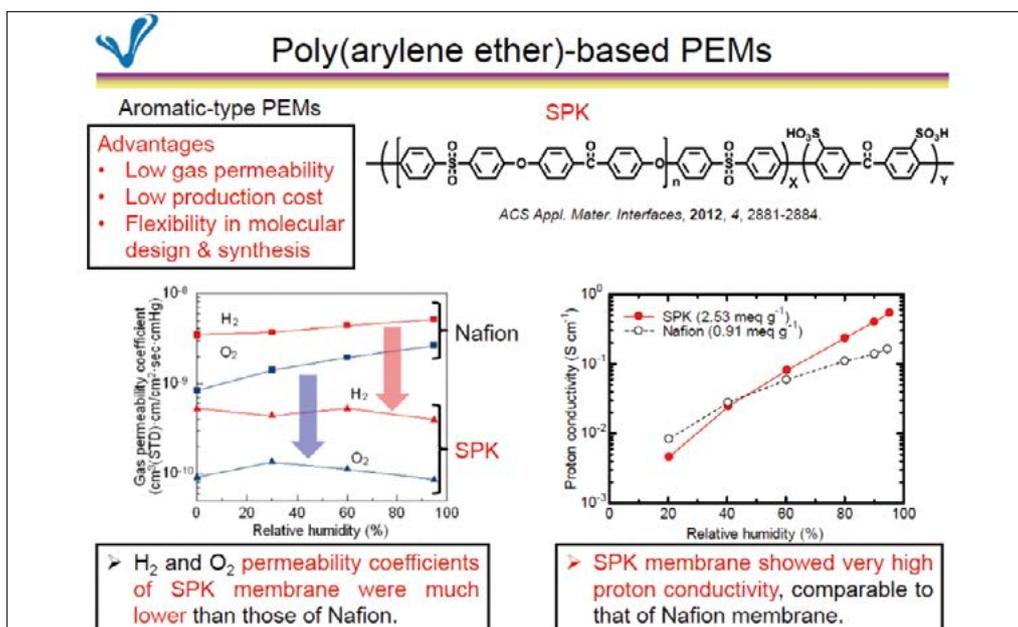


図2-3-1 芳香族系高分子ベースのプロトン交換膜 (PEMs)

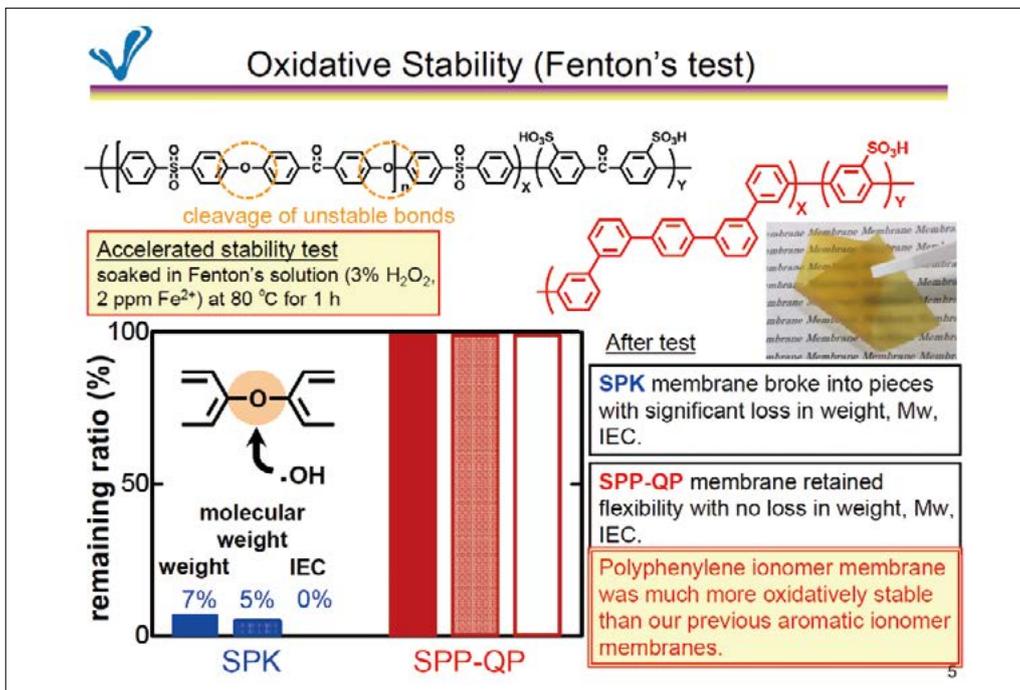


図2-3-2 Polyphenylene Ionomer (SPP-QP) 膜の酸化安定性

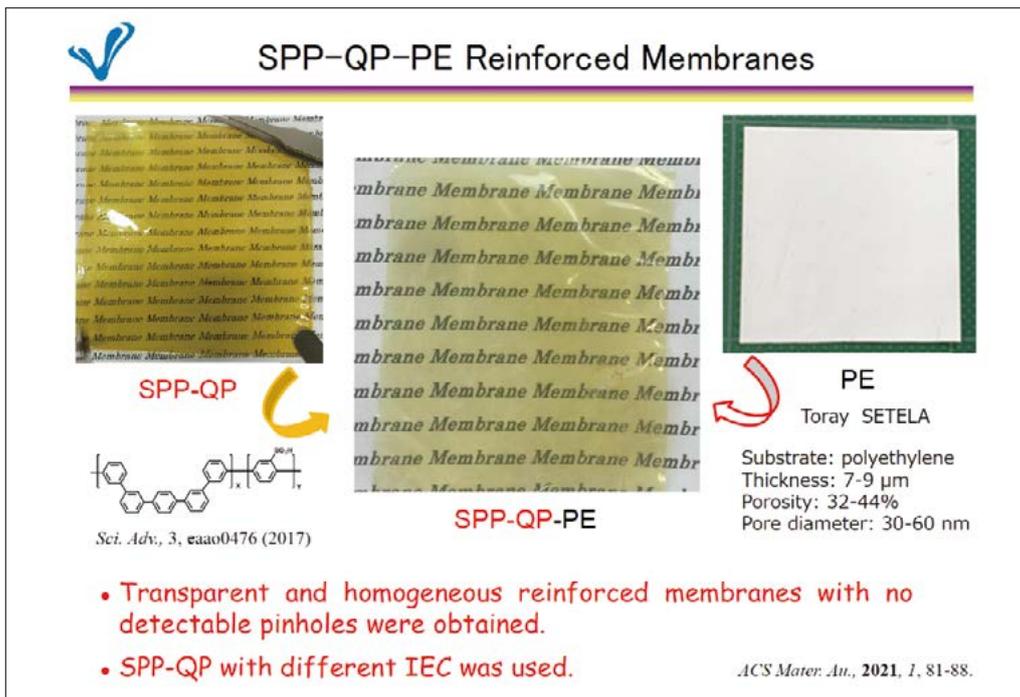


図2-3-3 SPP-QPのポリエチレン多孔膜での補強

ただし、フッ素系イオン交換膜は100～200%の破断伸度を示すのに対して、SPP-QP膜は数10%程度の伸びしか示さず、実際デバイス中で様々な湿度の条件で膨潤や収縮を繰り返すと、もたないことが分かってきた。フッ素系電解質膜は前述のように延伸PTFEで補強されており、我々の系ではポリエチレン系多孔膜で補強することを検討した。ポリエチレン系多孔膜自体は白色であるが、SPP-QPが中に入ることによって図2-3-3に示すように半透明のきれいな膜になる。補強の効果は大きく、もともと数10%しか伸びなかったものが、補強

材と組み合わせると伸びや破断強度が3倍以上まで改善する。また、伸ばしても細孔の中にある電解質は切れておらず、導電性を維持していることも確認できている。SPP-QPをポリエチレンで補強した膜は、実際の燃料電池で乾燥/湿潤サイクルの繰り返し試験を数千回実施しても、膜の破れによる水素透過は検出されず、ほとんど変化しないことが明らかになった。

しかし、フッ素系電解質膜で使われている延伸PTFEは、化学的および物理的安定性が非常に高いため、将来的に燃料電池を110°Cあるいはそれ以上の温度で運転することを考えた場合、ポリエチレンに比べて、フッ素系補強材の方が有利だと考えられる。

芳香族系電解質（SPP-QP）はフッ素系補強材の孔の中にうまく入っていないことが予想されるため、分子構造中にフッ素原子を導入して親和性を増加させる検討をした。図2-3-4に示すように、5個のベンゼン環のうちの1つにフッ素原子を導入したものや、3個のベンゼン環のうちの1つにフッ素原子を導入した芳香族系電解質を新たに設計することで、延伸PTFEと混ぜることに成功し、2021年に論文発表している。

フッ素原子を導入した芳香族系電解質を延伸PTFEで補強した膜の導電率を評価した結果を図2-3-5に示す。元の電解質膜をピンク色のライン、延伸PTFE補強膜を赤色ラインで示すが、PTFEと混ぜることで導電率は少し下がるが、100°Cや120°Cという高温であってもフッ素系イオン交換膜 Nafion（点線）よりも高い導電率を示す。しかも低湿度でも高い導電率を示している。高温での物性において、延伸PTFE補強が有効であることが確認できた。

耐久性については、加速耐久性試験として、開回路条件での湿度サイクル試験の結果を図2-3-6に示す。化学的耐久性評価と物理的耐久性評価を複合させたものであるが、ここでは数千サイクルまで耐えることを明らかにできた。ただし、我々が入手できた延伸PTFEは、気孔率は適当であるものの、ポアサイズはポリエチレン系補強材より10倍程度大きいものであった。今後は、延伸PTFE材料の選定をさらに進めていきたいと考えている。

ここまでは電解質膜について述べてきたが、ここからは触媒層について述べる。

触媒層においても電解質（アイオノマー）が重要な役割をしている。発生したプロトンと酸素還元を使うためには、触媒上を電解質が薄く被覆してプロトン導電することが必要であり、Nafion等のフッ素系電解質が

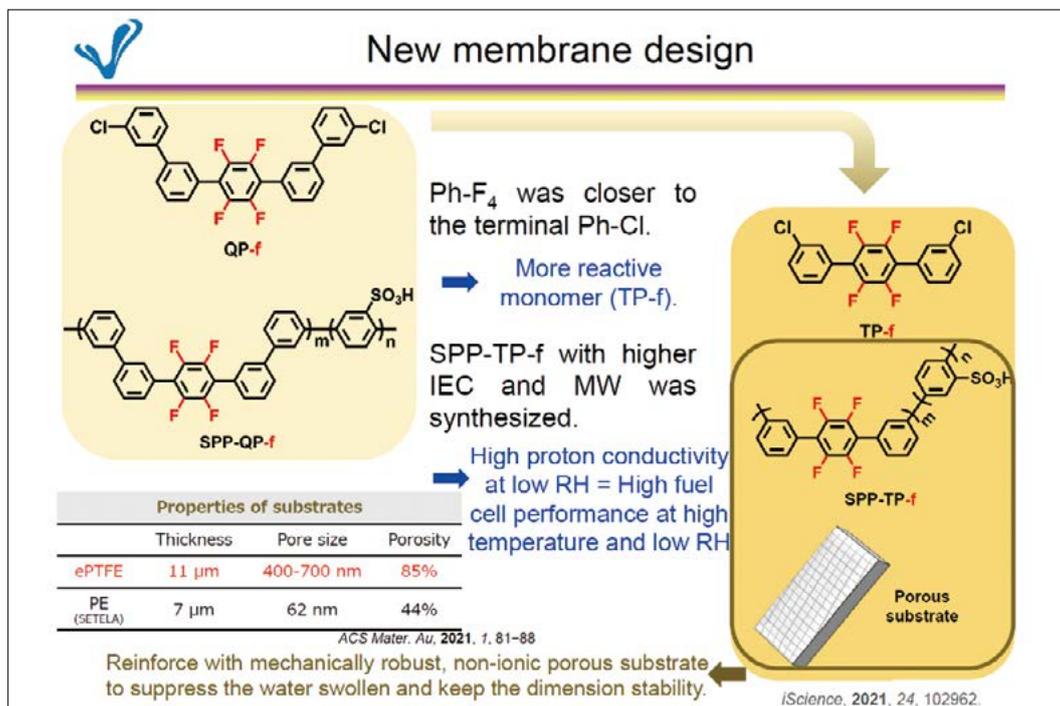


図2-3-4 芳香族系電解質へのフッ素原子の導入

使われている。ここに炭化水素系電解質を使おうとしてもうまくいかない。その理由を電気化学的手法で解析したところ、表面の酸化波のピークが高電位側にシフトしていることが分かった。これは湿度が下がるとより顕著になる。白金の表面に電解質SPP-QPが特異吸着しやすく、酸素のアクセスを阻害しているために、反応が起こりにくくなっていると考えられる。このため、SPP-QPを使うと燃料電池としての性能も顕著に下がってしまう。

2  
話題提供

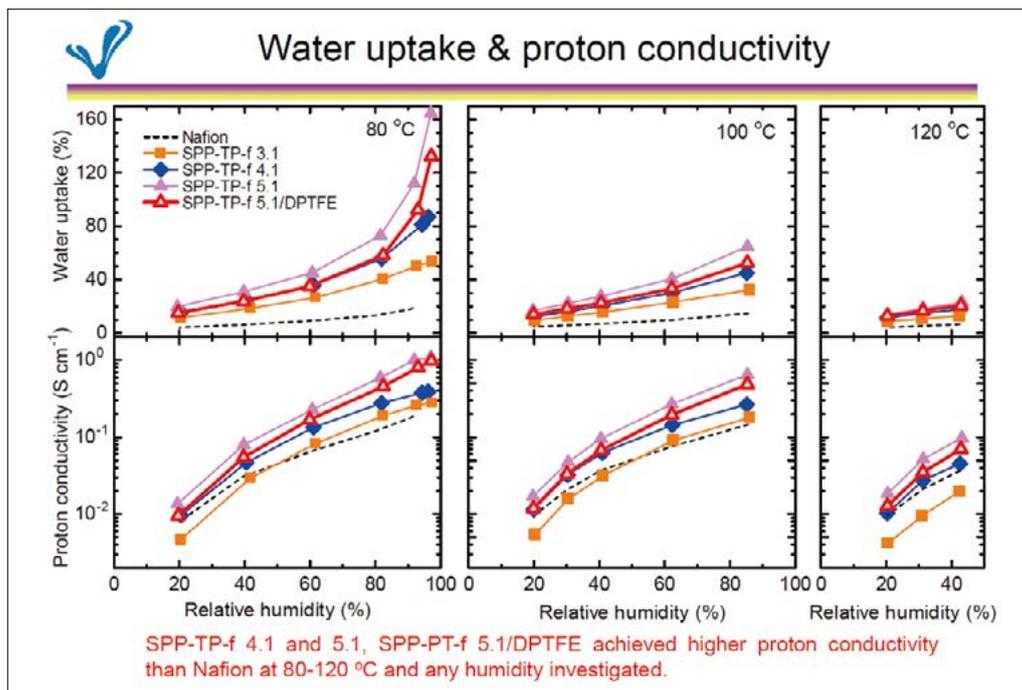


図2-3-5 延伸PTFE補強膜のWater UptakeとProton Conductivity

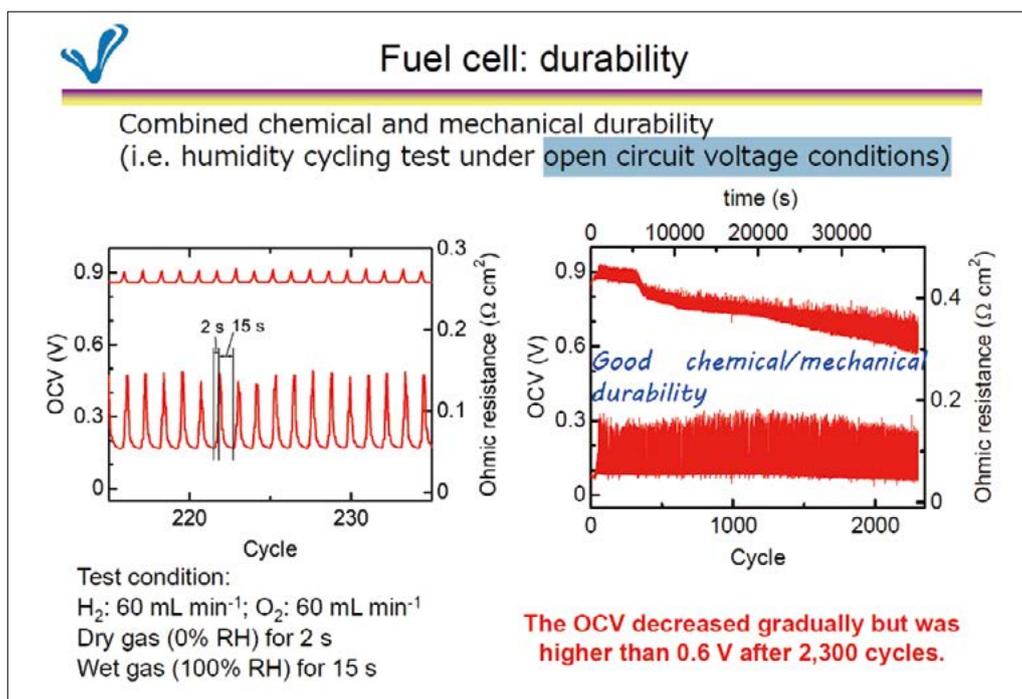


図2-3-6 延伸PTFE補強膜の燃料電池耐久性試験

ただし、この性質を逆に使うことができると考えている。アノード側にSPP-QPバインダーを使うと、起動時に発生しやすい、酸素混入時の水素極側での酸素還元反応を抑制することによって、カソード電極触媒の耐久性を改善できるような新しい展開も見えてきており、注目している。

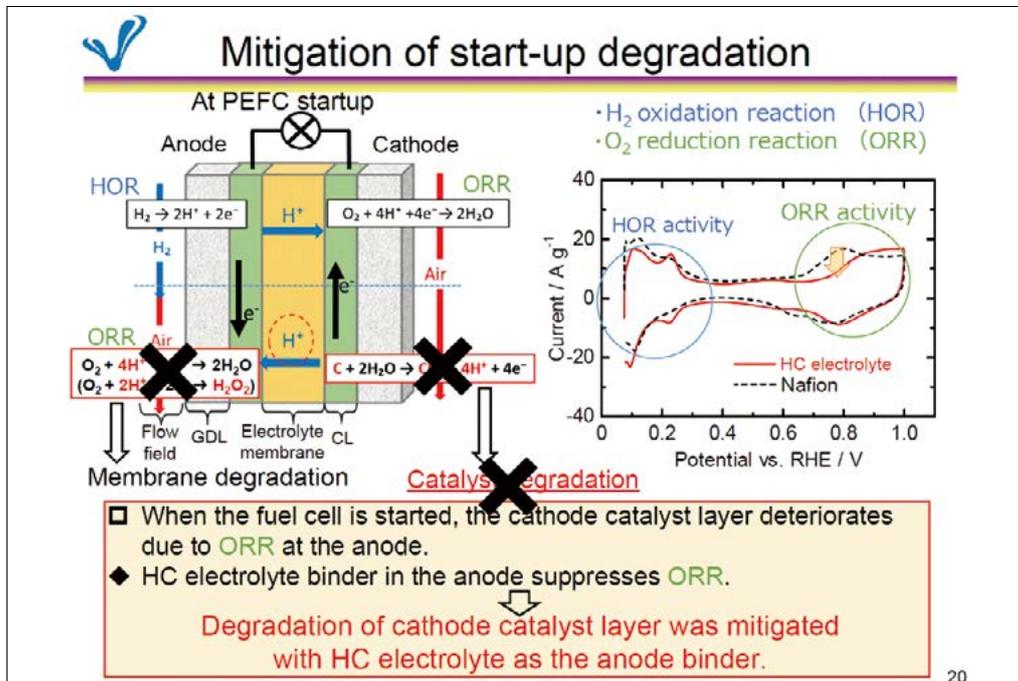


図2-3-7 芳香族系電解質による起動時劣化の軽減効果

【質疑応答】

- Q：芳香族系電解質が電極表面に特異吸着することを逆手にとって選択率を出すようなアプローチが考えられないか。
- A：特異吸着によって他の物質の吸着が阻害されている。しかし、水素の吸脱着はあまり変化していないので、燃料電池の水素極側での反応は影響を受けていない。それによって、酸素混入時に水素極側での酸化還元反応を抑制することに使えると考えている。
- Q：芳香族系電解質の構造を変えてイオノマー（触媒層の電解質）としてのガス透過度を上げようとしているのか。延伸PTFEとの親和性を向上するために開発したフッ素原子含有芳香族系電解質とフッ素系電解質を混合して使用するようなアプローチもあるのではないか。
- A：基本的には、フッ素系とは異なったアプローチでいきたい。分子設計によってガス種ごとの透過性を制御するような方向に持っていけると、アノード側、カソード側それぞれに適した材料を使うことができるようになる。用途ごとに物性を変えられるような材料設計を目指したいと思っている。
- Q：ポリエチレン多孔膜補強のSPP-QPが伸びるようになったのはなぜか。
- A：引っ張り試験の途中段階で止めてSEM観察すると、バルクでは割れているはずのものが、ナノ細孔の中では割れてはいないことが分かった。おそらく、ポリエチレンと芳香族ポリマーの界面が非常に強く相互作用していることが理由だと思う。
- Q：アニオン交換膜とカチオン交換膜の共通点や本質的な難しさにコメントいただきたい。
- A：アニオン交換膜については、電解の方が適している。燃料電池では、高電流密度にしたときに電解表面で局所的にアルカリ濃度がかかなり高くなるため、高アルカリ条件での安定性が必要になる点が本質

的に難しいところである。機械的な強度など、高分子主鎖の設計については両者共通なところも多い。

Q：芳香族系電解質をもっと高温、たとえば、200～300℃で使えるように設計することは可能か。

A：NEDO等でも関連する目標があるので検討したいと思うが、高温で電解質膜を評価する装置等もなく、標準的な評価の方法等も決まっていない問題もある。評価方法の提案も必要になる。ただし、狙えるのは、現状では150℃ぐらいまでかと思う。電解質膜としてはリン酸基やスルホン酸基が必要であるが、これらの基の結合が切れる温度は200℃を超えない。化学的な安定性は、高分子主鎖よりもイオン性基の脱離の温度で決まる。

Q：ガスのクロスオーバーを抑えるという観点は非常に重要だと思う。ガスのクロスオーバーを抑えるというところに特化して機能分離した設計を進めることで、非常に特徴的な機能のある膜が設計できる可能性があるのではないか。Nafionではできない機能に特化した膜を設計する方向性も考えられる。

A：今回は紹介できなかったが、他の置換基を入れたり、芳香環部分によりかさ高い置換基を入れる研究もやっている。それによって、酸素と水素でそれぞれ拡散係数、溶解度係数が大きく変わることも最近分かってきている。このような方法で、酸素の透過だけを増やす、あるいは水素の拡散係数だけを大きくすることを可能にする分子設計なども提案したい。燃料電池用、電解用それぞれのアイオノマー用、膜用に適した材料、また高電流密度に適する材料などを、テーラーメイドのように提案できる方向を目指したい。

## 2.4 アルカリ領域でのポリマー安定性と水電解材料・システムの設計・開発

山口 猛央 (東京工業大学)

本日は「話題提供」ということで、ポリマーの電解質膜と水電解の材料・システムの設計・開発に関する研究とこれらを支える計算技術の研究について説明する。再生可能エネルギー由来の電力による水素製造においては、水電解をどのように行うか、すなわち水を水素にして、それを蓄える、移動することを考えることが重要である。特に、電解膜や電極材料においては、再生可能エネルギーを使用するため出力変動が非常に激しくなり、大きな負荷変動へ追従させることが今後の課題である。また、電極材料においては、燃料電池ではカーボンが使えるが、水電解ではカーボンが使えない。その理由は、燃料電池は1.2ボルトまでの負荷であるが、水電解はその逆反応であり1.2~1.3ボルト以上の電圧が負荷されるためカーボンが破壊するのである。

固体高分子形水電解におけるプロトン伝導膜と水酸化物イオン伝導膜の比較を図2-4-1に示す。プロトン伝導膜では、水素イオンがアノード電極からカソード電極に水素イオンが移動する。このため電解膜や電極材料は、水素イオンに対する安定性、すなわち酸に対する安定性が要求される。電解膜に関しては、ナフィオンに代表されるような高性能なポリマーが開発されてきた。しかし、電極材料に関しては、酸の中で安定な金属というのは非常に少ない。電極材料として10年以上の耐久性があるものは、金や白金、イリジウム等の貴金属となる。また、前述の負荷電圧の問題からカーボンは使えないためコスト面の課題がある。一方、水酸化物イオン伝導膜では、水酸化物イオンがカソード電極からアノード電極に逆方向に移動する。アルカリ中ではアルミニウム以外の金属は安定であり、コスト面の課題は解決する。しかし、水酸化物イオンが伝導できるポリマー、すなわち最適なアニオン交換膜がないことが課題であった。

アニオン交換膜の水酸化物イオンによる分解は、従来の機構解析では、ホフマン脱離、イリド反応、求核置換反応、転移反応などのイオン官能基の分解と主鎖の分解の両方が独立機構として作用するとされていたが、そのメカニズムは解明されていなかった。

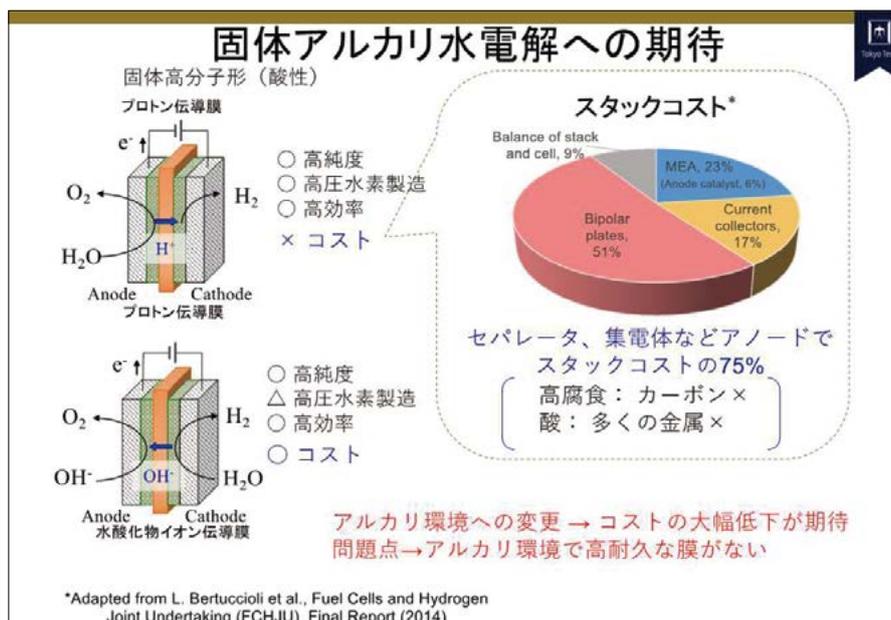


図2-4-1 固体アルカリ水電解への期待

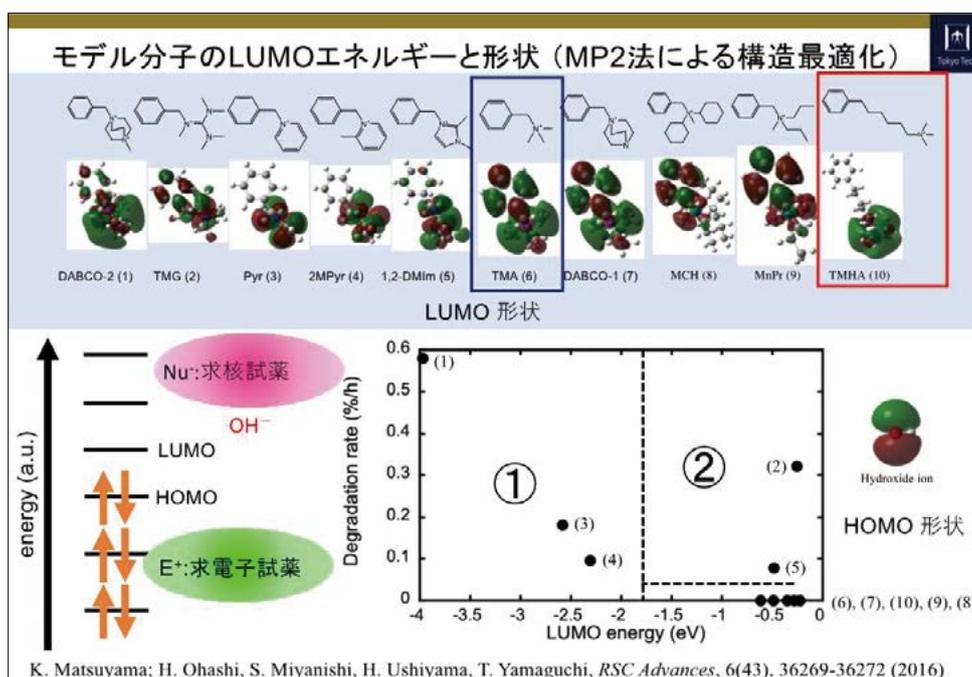


図2-4-2 モデル分子のLUMOエネルギーと形状（MP2法による構造最適化）

そこで我々は、水酸化物イオンがHOMO形状の求核試薬であるので、イオン交換基のLUMOエネルギーを計算すればどのような分子構造が分解しやすいのかが分かるだろうと考え、分解速度の実験結果とLUMOエネルギーの計算結果との比較を行った。

図2-4-2に示すようにLUMOエネルギーの計算結果は、実験の分解速度とおおよそ同じ傾向となった。モデル分子においては、LUMOエネルギーが非常に低い官能基の分子構造や $\pi$ 系結合が存在する分子構造が分解速度に影響することを確認した。

次に我々は、図2-4-3に示す低分子モデルM1を対象に、分解挙動のNMR解析を実施した。高分子ポリマーであるが、高分子ポリマーが分解してできる化合物は、分析が困難な場合が多いため、本実験では低分子モデルを用いた。また、モデル化合物M1で想定される分解物の構造の化合物を事前に我々で全て合成し、NMR解析の基礎データを取得した。

低分子モデルM1におけるNaOH、80°Cの環境下での分解物のNMR解析では、事前に想定した分解物は検出されず、検出された分解物は、スルホン系の化合物のみであった。実験前には四級アミンが最初に壊れると考えていたが、この実験結果からエーテル結合が切断されることが分かった。

このような基礎研究からアニオン伝導膜は、ポリフェニレン系のポリマーを用いることとした。ポリフェニレン系のポリマーは、我々が研究する以前からあったが、溶媒への易溶解性の付与による加工性向上やイオン交換基容量の増加による水酸化物イオン伝導性の向上などアニオン交換膜に適合する電解膜の開発に取り組んだ。

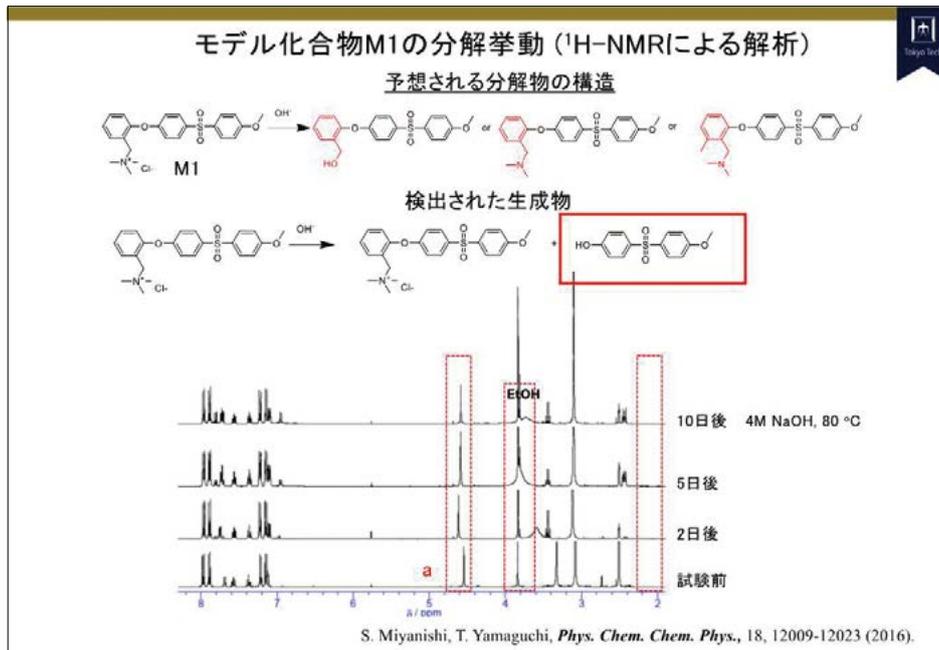


図2-4-3 モデル化合物 M1 の分解挙動 (1H-NMRによる解析)

図2-4-4に開発したアニオン交換膜型 (AEM型) 水電解の性能と耐久性について示す。分子構造は、主鎖にポリフェニレン、側鎖にアルキル基を含んだポリマーである。PFT-C8-TMA、PFT-C10-TMAの2種があり、C8、C10は側鎖のアルキル基の長さを示している。

アノード触媒にIrO<sub>2</sub>、カソード触媒にPt/Cを用いた純水80°Cの水電解では、1アンペアで約1.9ボルトの性能であり、水電解膜として使用できるものであった。

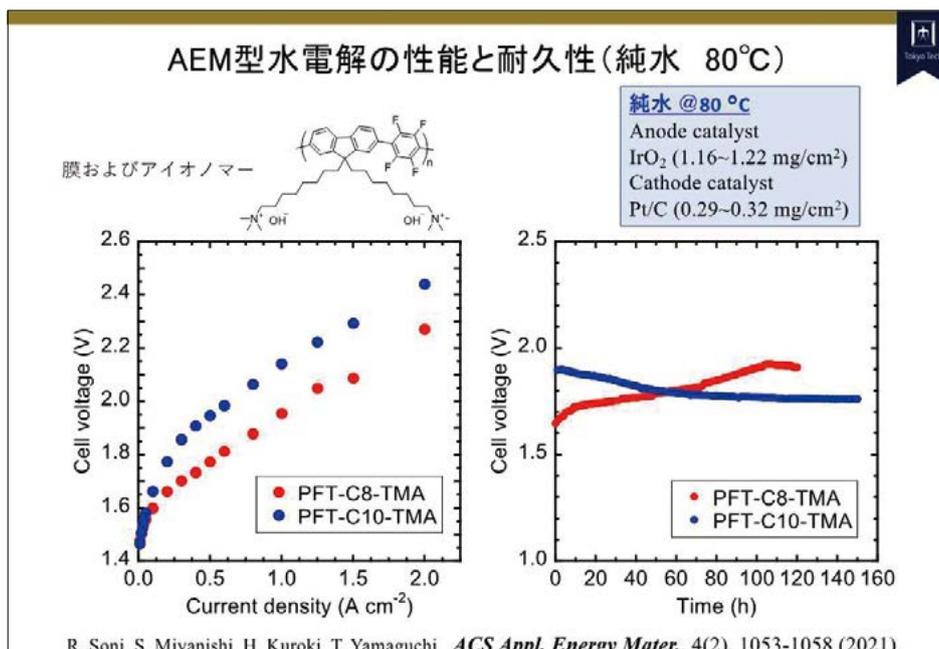


図2-4-4 AEM型水電解の性能と耐久性 (純水80°C)

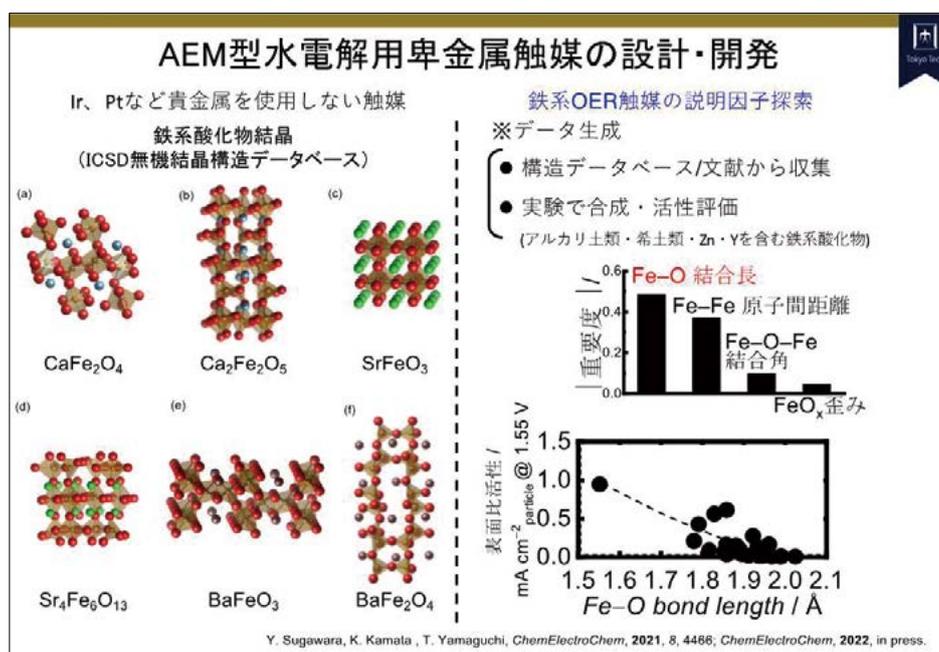


図2-4-5 AEM型水電解用卑金属触媒の設計・開発

次に、イリジウムや白金を使わない触媒に変えることに取り組んだ。ICSD無機結晶構造データベースから図2-4-5に示す鉄系酸化物結晶の構造を検討した。結晶系触媒は同じ分子構造が連続するので、触媒のどこで反応するのか議論ができる。インフォマティクスの構造因子のランダムフォレストに着目した結果、Fe-O結合長とFe-Fe原子間距離の説明因子が表面比活性に効果があることが分かった。また、同図左下の実験結果との比較に示すように、Fe-O結合長が表面比活性に効果があることを確認した。

しかし、Fe-Fe原子間距離が短い $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ での実験は、図2-4-6に示すように外れ値が出ており、 $\text{IrO}_2$ を超える表面比活性の結果となった。この要因は違う原理が作用したのでは無いかと思い、DFT計算によるメカニズムの解析をNIMSとの共同研究で実施した。その結果、鉄を非常に密集させると、活性化エネルギーが低下するメカニズムが確認され、現実の反応においても鉄を非常に密集させると非常に速い反応になることが分かった。

触媒の開発では、実験と量子化学計算でパラメータを見出して、それが何がよいのか考察しつつ、実際に最適なものを探索している。

最後に、マテリアルインフォマティクスとか機械学習は、材料設計だけに使うのではなくて、どこの地域に、大型の装置だったらどういふ材料を使うべきか、小型の装置だったらどういふ材料を使うべきかなど、そういったところまで考えて設計して、社会とかサービスまで含めた設計を本来はやるべきである。コンピュータの中に階層はないので、プロセス、それから社会までつなげて全階層を飛び越えた設計を実際の研究でもやっていきたい。

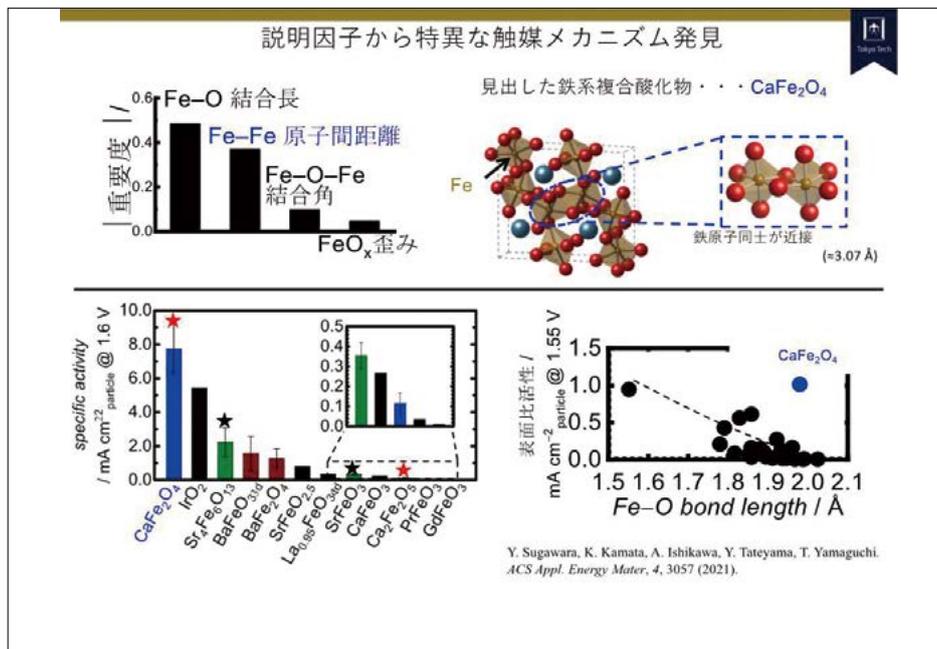


図2-4-6 説明因子から特異な触媒メカニズム発見

【質疑応答】

- Q：最後のCaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>電極触媒は、どのくらいのレンジまでの耐久性があるのか。
- A：CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>がどのように壊れていくのかは、今のところサイクル特性では壊れているようには見えていない。原理的に考えた場合に絶対何が起きているはずなので、現在探索している。
- Q：様々な電解膜を開発されているが、電解膜によって触媒が本来持っているポテンシャルを引き上げるとか、あるいは引き下げてしまうとか、そういうインターフェースの部分での知見はあるのか。
- A：水電解の場合では、そのままの直鎖状のポリフェニレンを使うと触媒活性が低下するので、いろいろな工夫をしている。また、水電解の場合にはイオン伝導性もあるので、触媒の表面をカバーしてしまって反応速度が低下することがある。燃料電池の場合には、アイオノマーで水の状態を変えていい性能が出る可能性があることが知られている。水電解でも水の状態を変えることによって反応を促進する可能性はあると思う。
- Q：酸素の流路のコントロールなど構造形成自体が、メソスコピックもしくはマイクロスコピックな構造の観点から触媒の性能を引き出す因子として大きいのではないか。
- A：水電解ではバブルが沢山発生するので水が触媒に接触しないところが出てくる。例えば、固体高分子膜では、サブミクロン、ミクロンの構造で酸素をうまく逃がさないといけない。
- Q：アノード触媒の探索に関して全て合成して、その特性を基に機械学習を行っているか。
- A：電気化学解析のデータがないので、自分たちで合成して実験している。文献によっては同じ材料でもデータが違うため、自分たちで合成したもので解析している。これらのデータ蓄積により、いろいろなことが見えてきた。

## 2.5 pH領域の拡大と中性pH領域電解液（水電解）

高鍋 和広（東京大学）

反応場の拡大のところで、私は、pH領域の拡大、特に中性領域をどこまで活用できるのかという観点で、水電解を例に話題提供したい。

グリーントランスフォーメーション（GX）という言葉が今注目を集めている。究極的には一次エネルギーを化石資源から全て再生可能エネルギーに変えたいと考え、必要になってくるのが化学プロセスの電化である。日経新聞等もこういう言葉を使っているが、このプロセス電化へのシフトがまさに起こっていかねばならない、いうことである。

世界のエネルギー消費量をみたときに、2017年時点で16TW（テラワット）程度であるが、今後2050年にはその倍、2100年にはさらにその倍というように消費量が増大していくことが懸念されている。これらを再生可能エネルギーで賄うと考えると、風力、バイオマスもちろん適材適所で使っていかなければならないが、量的には太陽エネルギーが圧倒的であり、これを上手く変換していくことが求められるのは自明であろう。

日本は土地も高いし太陽も照らないということで、大量に安い燃料を製造するにはやはり海外の砂漠でソーラー燃料を製造し、そこから輸送しなければいけなくなってくると考えられる。現状では太陽や風力のエネルギーは電気エネルギーとして変換されている。それが都市部に近ければ送電システムとしていかにグリッドを構築するかが非常に重要な課題となるが、今日は触媒を用いた電気エネルギーの化学エネルギーへの変換について紹介する。

電気エネルギーの化学エネルギーへの変換には電極触媒が鍵となるのは自明であろう。電極触媒といわゆる熱触媒とで違うところとしては、電子が反応式に入ってくることである。例えば水電解における水素生成反応を考えると、水中のプロトンに対する電子供与という過程があって、それが化学結合をつくるという反応になっている。電極触媒というのは、その電子を操って化学結合をつくったり組み換える役割を担っている。エネルギー変換効率は、まさに電極触媒の効率が決めており、化学プロセスの電化を考えたときには電極触媒

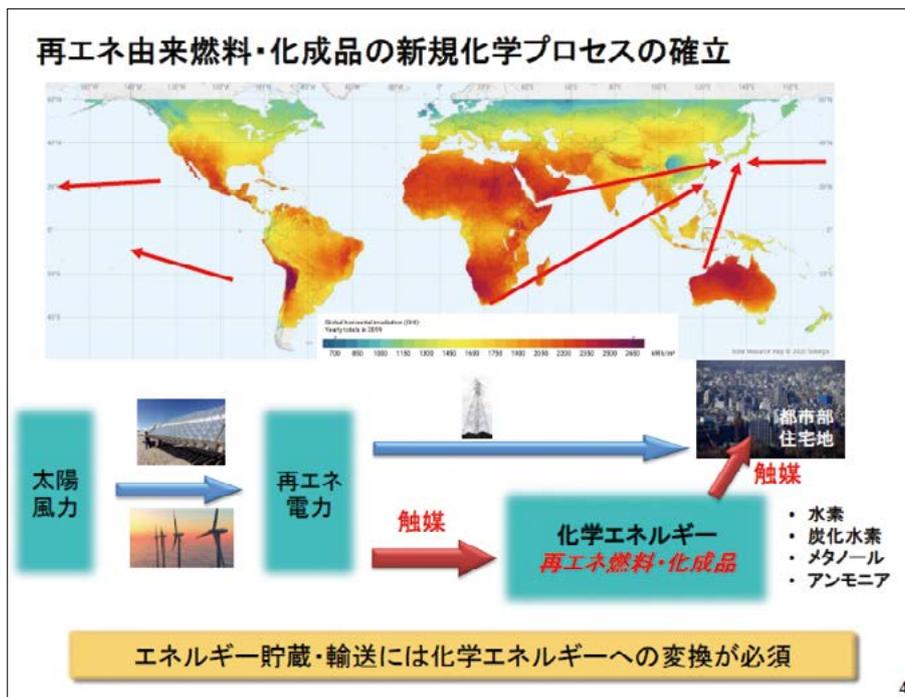


図2-5-1 再生可能エネルギー主体の化学プロセスの構築

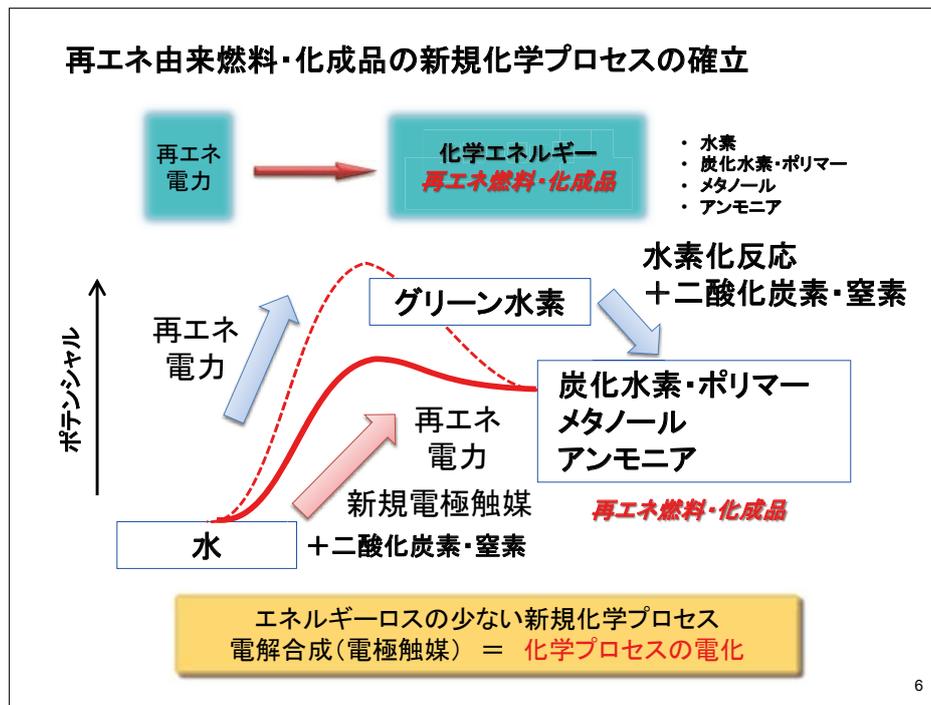


図2-5-2 エネルギーロスの少ない新規化学プロセス

というのは心臓部分であると考えている。

図2-5-2は、グリーン水素を基軸とした化学プロセスのイメージである。大量に安い水素さえあれば、あとは二酸化炭素や窒素と併せて、熱触媒を用いて各種燃料や化成品を作ることができるが、将来的には、やはりこれらを効率よく一段階でつくるプロセスが有効になる。石原先生のご講演にもあったように、今化学プロセスの多くで廃熱が多くなっている状況で、一段階で熱効率がよく、エネルギーロスの少ない新規化学プロセスが求められる。

しかしながら、こういったプロセスの実現のための有効な電極触媒が存在しないというのが現状である。

日本には今、旭化成が構築している10MWの水電解システムがあるが、2050年は（日本外にも作る）100GWの需要が見込まれており、現在の1万倍にしていかなければいけないわけである。圧倒的ニーズがあるにもかかわらず、電極触媒およびそのシステムの圧倒的低価格化の解が見当たっていない。

従来の化学プロセスを支えてきた石油化学は熱のプロセスであり、巨大集約型にしてエネルギー効率を高めてきた。一方、電気化学は再生可能エネルギーを駆動力として分散型である、密度が低いということで、小型分散型にならざるを得ない。このような化学プロセスの電化を実現するには全く新しい産業革命が必要だと考えられる。

そこで本日のトピックである中性pHの利用という観点が現れる。水電解もCO<sub>2</sub>還元もアルカリ領域だとCO<sub>2</sub>が溶けて塩をつくるのが問題になる。また、電気代が安くなれば、様々な高付加価値化合物の有機合成など新たな化学プロセスが考えられる。反応場の拡大という文脈で、中性pH領域の現状と展望を紹介する。

図2-5-3に中性pH領域のメリットをまとめた。

### そもそもなぜ、中性pH領域に着目するのか？

- 強酸・強塩基を避けられるため、電極材質の適用種類が豊富・低コスト化の可能性
- 表面近傍にいるイオンの存在により長寿命化の可能性
- 半導体が共存するシステム(光電極など)で効果的
- 電解セル部分だけでなく、隔膜など全体のシステムの低コスト化の可能性
- 低純度の水利用の可能性
- 高い安全性(PEM・AEMも同様)

図2-5-3 中性pH領域に着目する理由

まず反応環境として、強酸、強塩基を避けられる。それによって、今まで考えてこれなかったような電極材料とか周りのシステムとか、元素の適用種類が豊富になることで低コスト化の可能性が生まれる。

あとは中性pH領域を利用することで、反応に不可欠なバッファイオンが電極表面近傍に存在し安定な表面層を形成することで長寿命化の可能性があると考えられる。私がそもそも中性pH領域に着目したのはこれが理由で、光電極など半導体が共存するシステムだと特に効果的だと考える。さらに、セル部分だけでなく、隔膜なども安い材料になる可能性、低純度の水を利用できる可能性、強酸・強アルカリ環境を扱わないことによる高い安全性も期待される。

中性pH領域を利用することでありとあらゆる材料のコスト低減が期待できる。電極や筐体に鉄やステンレス等の安価な材料が使えるようになり、我々の試算では材料費が大幅に低減できる可能性がある。

そこで中性pH領域を利用するために、水電解においてまずは何が反応物になっているかの検討から始めた。水素生成、酸素生成の2つの素過程があり、水素生成は、酸性条件だとプロトンが反応物でアルカリ条件だと水に変わる。酸素生成は、酸性条件では水が反応物でアルカリ条件だとOH<sup>-</sup>が反応物に変わる。では、このような反応物の切り替わりはどのような条件で起こるのかについて研究を行った。

電極反応の理解において、触媒材料に起因する過電圧もちろん重要であるが、ここでは図2-5-4のオレンジ色で示すpHグラディエントと溶液抵抗に着目する。この部分は触媒材料ではなくむしろ電解質の性質に大きく依存する。ひとえに電解質といっても、濃度、イオンの種類など設計すべき因子はたくさんあり、それに付随して溶液抵抗や拡散定数が変化する。また、拡散定数は粘度に関わるので、触媒反応の研究をするなかで、まずは溶液の粘度を測るといった実験も行っている。

図2-5-5は水素生成についてpHを変化させた時の電位-電流特性を示している。回転ディスク法を用いて、白金電極を利用している。酸性条件だとプロトンが十分にあるので、ネルンストの式にしたがってpHを1変えるごとに平衡電位が60ミリボルトずつシフトして水素生成の電流が見られる。

pH4になると、プロトン量が足りなくなり、拡散限界電流密度がみられる。さらに、pH4から10までこの一定の電流が得られることになる。したがって、この辺りのpH領域でプロトンから水に反応物が変わったと理解することができる。

酸素生成についても同様でアルカリ条件のOH<sup>-</sup>が十分あるところではネルンストの式にしたがった特性が得られるが、pHが10~11程度になるとOH<sup>-</sup>が足りなくなり反応物が水に変わっていることがわかる。

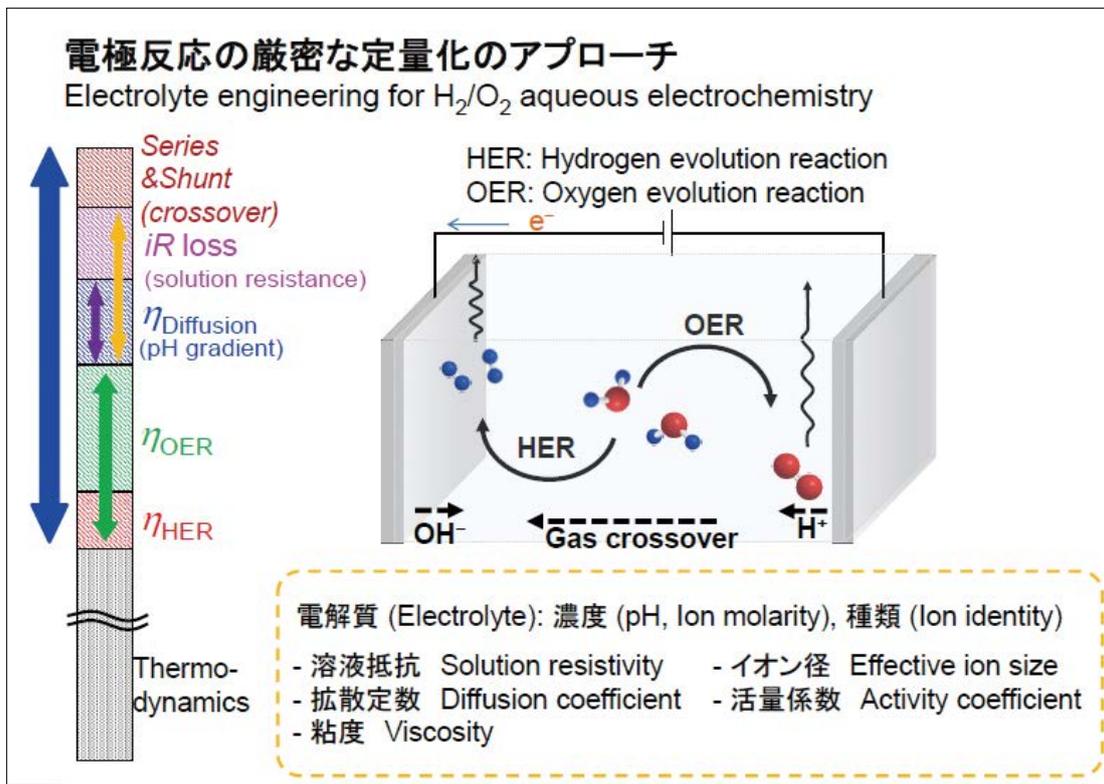


図2-5-4 電極反応の厳密な定量化のアプローチ

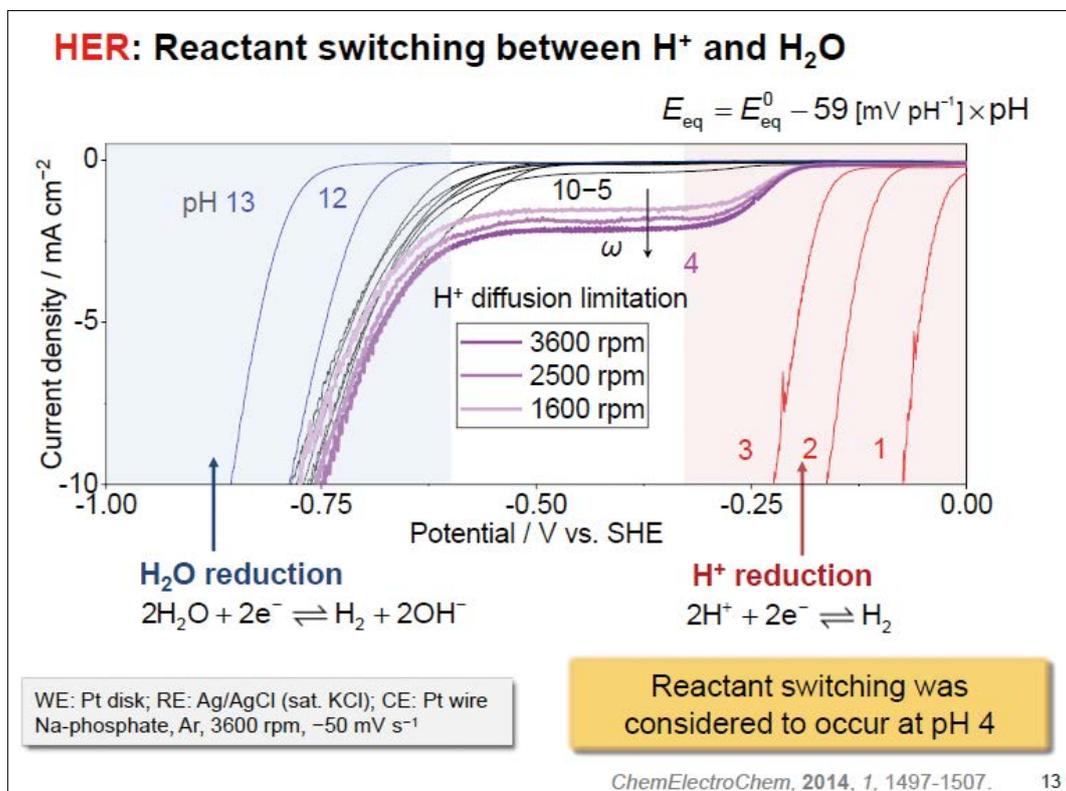


図2-5-5 水素生成反応における反応物の変化

ここで、課題となるのは中性pH領域でどうやって電流密度を高めていくかという点である。ここで改めて中性pH領域とは何かということを考えると、狙いたい電流密度に対してプロトンやOH<sup>-</sup>の供給が間に合わない領域と定義する。たとえば、100 mA程度の電流密度を得ようとするときpH1ぐらいでないとなんとも定常的な出力が得られない。なので、中性とは一律にpH7近辺のことを意味するのではないと考えている。

そしてこのような中性領域で重要になるのはバッファー（緩衝剤）である。水素生成でいえば、バッファーイオンがプロトンを運ぶ役割を担ったり、（プロトンが付いたバッファーイオンが）そのまま反応物になったりする。

図2-5-6はバッファを導入した際の電位-電圧特性である。リン酸バッファを導入することで、当然バッファがない時と比べて異なる特性を示すが、これは反応物のスイッチが生じリン酸イオンがプロトンを運んでくれる役割をすることに起因する。また、この過程はバッファの濃度に依存するので、濃度を変えていく実験を行うと、ある濃度のところで電流密度の最大値をとる。これは濃度を上げていく際の、アニオン濃度（プロトン濃度と相間）上昇に伴うプロトン濃度の上昇効果と、バッファの濃度上昇に伴う粘性向上による拡散係数の低減のバランスで決まる。

また、バッファ効果の最大化にはpKa（酸解離定数）も重要なファクターとなる。リン酸の場合にはpKaが7付近であるが、実際にpH7付近のところで過電圧が最小化される。

従って、バッファの導入による「反応物のスイッチ」「拡散の寄与」「pKa」の3点に着目して過電圧や電流密度の最適化を進めることを我々はエレクトロライトエンジニアリングと呼んでいる。触媒開発のみならず、電解質側の工夫で性能向上が期待できるということである。

中性pH領域の効果として、アルカリ条件では絶対溶けてしまうガラスフィルターの隔膜への適用を進めている（図2-5-7）。温度領域によっては、従来のアルカリ条件の反応性能や過電圧と遜色のないレベルに至っている。一方で課題としては、溶液抵抗が問題となっており、これを低減する電解質探索が求められている。

また電極に鉄などの材料が使えるようになるため、そのような検討も進めている。電解質エンジニアリングだけでなく、電極構造の最適化、いかに表面積を増やすか、3次元構造を埋め込んでいくかという電極ナノエンジニアリングも併せて進めていくことが必要だと考えている。

中性pH領域は材料コストの低減などポテンシャルが大きい一方で、まだまだ基礎研究として調べなければいけないことがたくさんある。このような研究を深めていくためには人材育成もたいへん重要である。電気化学だけでも触媒化学だけでも駄目で、両者の視点を持った電極触媒のエキスパートといった人材を増やしていくことが今後求められる。

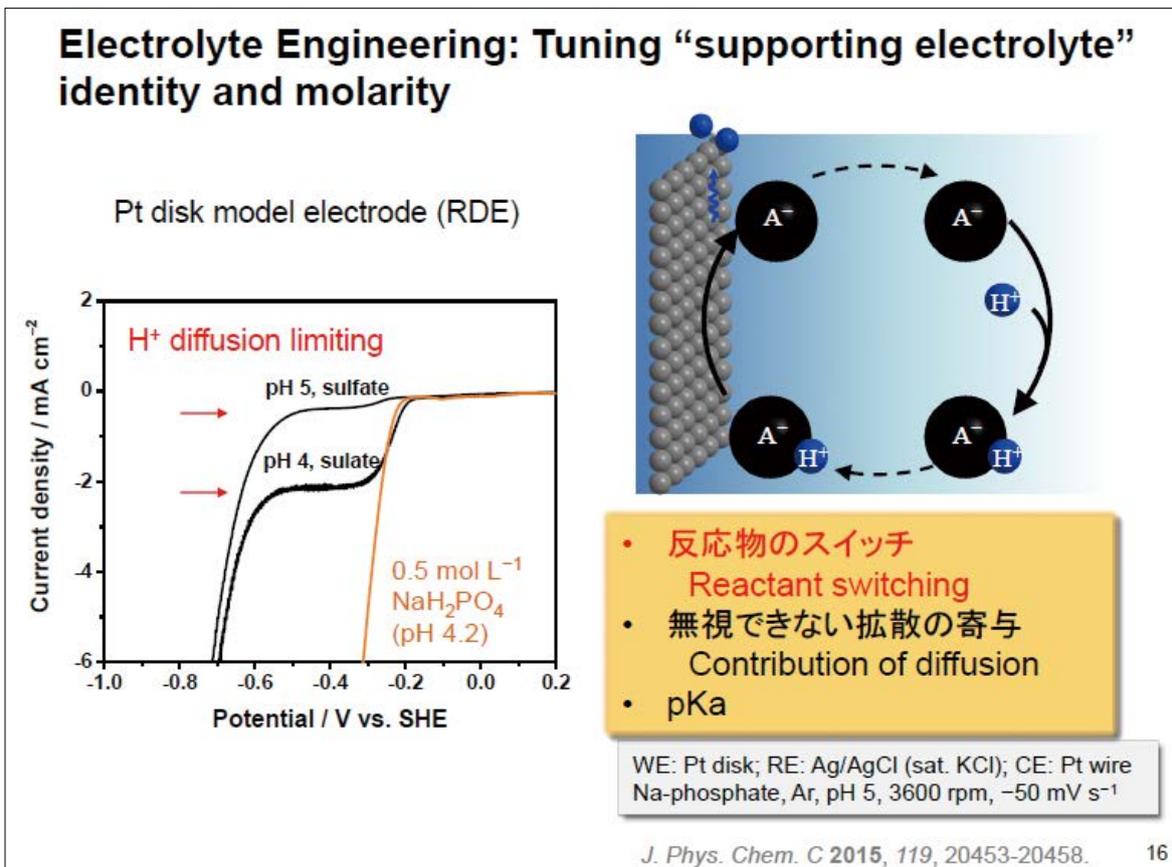


図2-5-6 バッファの効果

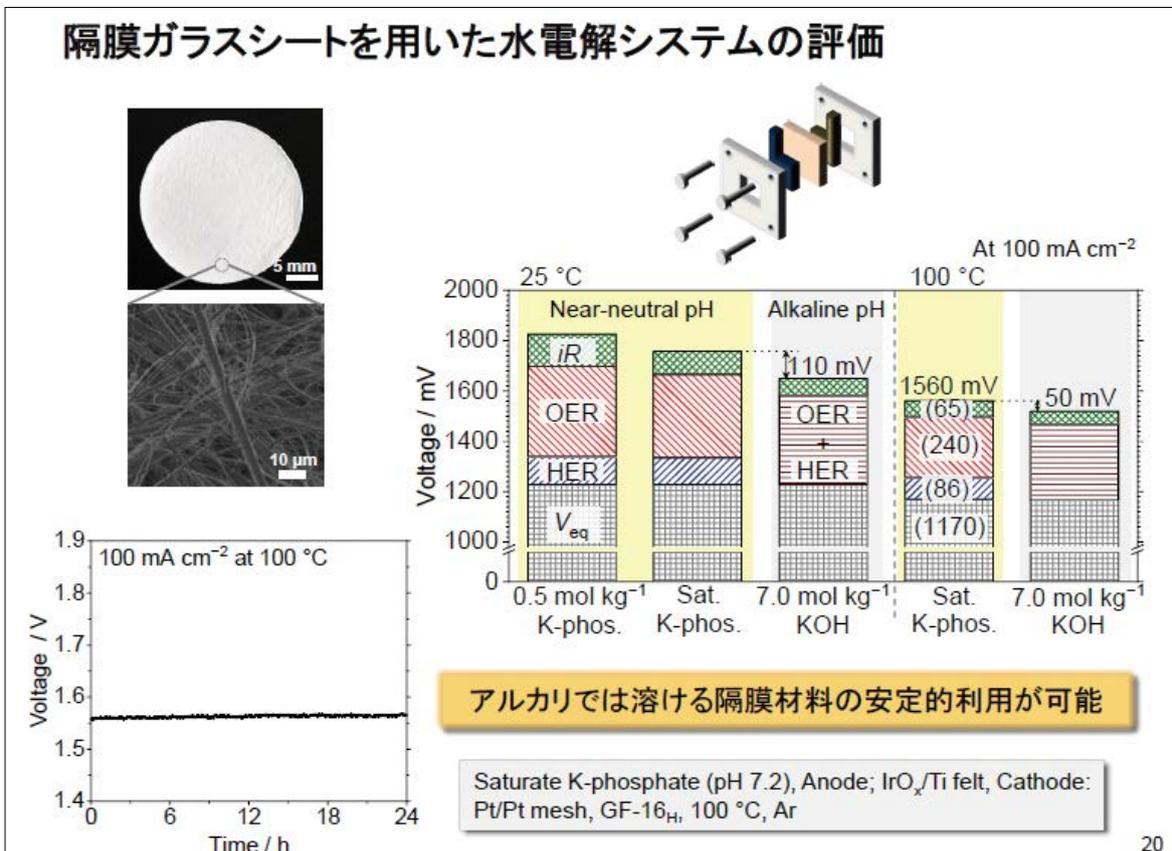


図2-5-7 隔膜ガラスシートを用いた水電解システムの評価

### 【質疑応答】

- Q：中性といつつ、実際には幅広いpH領域を対象としている。電解液中に空間的にpHの差（pHグラデーションと表現）があり、局所的には想定しているよりも厳しい環境にあるのではないか。
- A：認識の通りpHの空間的变化はある。反応条件によるがそこまで大きな変化ではないというデータを得ている。
- Q：電極触媒のエキスパートが必要だと。これは電気化学と触媒化学の知識が合体すればいいのか、あるいは特有の専門性のようなものを要求されるのか。
- A：熱触媒だけをやっていると、電気化学のような電子遷移を反応式に組み込むようなイメージはなかなか得られない。なので熱触媒をやっている研究者が電気化学特有の電子遷移のイメージを取り入れて研究に参画してくれると良いと感じる。

## 2.6 蓄電池材料における固体高分子電解質

富永 洋一（東京農工大学）

「蓄電池材料における固体高分子電解質」というタイトルで、蓄電池における固体高分子電解質の状況について話題提供したいと思うが、特に固体高分子電解質（有機固体電解質）にフォーカスしてお話したい。

我々は固体高分子電解質の研究を続けてきたが、まずは、固体高分子電解質の位置づけについてお話しする。図2-6-1にはNEDOの蓄電池の技術開発ロードマップ<sup>10</sup>を引用するが、いわゆる従来型のリチウムイオン電池などに用いられる有機系電解液や無機固体電解質などと比較すると、有機固体（固体高分子）電解質のイオン伝導性は非常に低く、ここに大きな壁があるというのが一番大きな現状の問題である。

固体高分子電解質の研究は70年代半ばから盛んに行われ、40年～50年間、研究が進んできているが、材料的な観点からみれば、9割ぐらいがポリエチレンオキサイド型の高分子を使った電解質開発に集中してきた。そのため、その材料のブレークスルーが、イオン伝導性向上にとっては大きなポイントになるだろうと思っている。

有機固体電解質の一つであるPEO（Poly Ethylene Oxide）単体は、イオン伝導性を実際に測定すると30℃から100℃において、結晶性で、結晶化してイオン伝導性が測定温度変化と共に大きく変わる。単体では、およそ $10^{-5}$ S/cmオーダーのイオン伝導性を有する。PEOでは結晶化がイオン伝導性を大きく低減させるため、非晶化するようなPPO（Poly Propylene Oxide）のユニットを入れると途端に低温側のイオン伝導性が改善され、室温以上では $10^{-4}$ S/cm超えの値（図2-6-1左図）を示すが、繰り返しにはなるが、他の材料よりは低いイオン伝導性が、この材料の一番大きな問題である。

電位窓について言えば、特に酸化側の、4ボルト正極、5ボルト正極に対応する領域では、有機系の電解液等と比べても劣っている。この酸化側で高分子が分解してしまうことがポリエーテル型電解質の問題点で、無機系の固体電解質と比べると明らかに大きなギャップがあって、改善が必要である。

CV（サイクリックボルタンメトリー）測定からは、ポリエーテルの主鎖や、側鎖にも短いポリエーテルを持っている材料はイオン伝導性に優れているが、その材料のCV測定の結果からは、およそ4.5Vに相当する電圧でアノード的な酸化分解が観測される。このことも今後、高容量の電池用電解質を目指すのであれば、こ

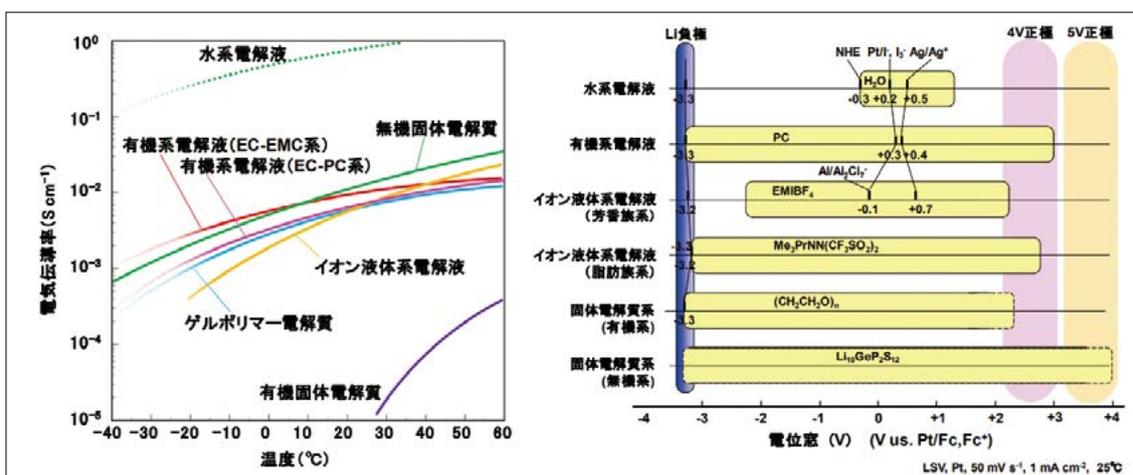


図2-6-1 PEO系固体高分子電解質（イオン伝導性、電位窓）

10 <https://www.nedo.go.jp/content/100535728.pdf>

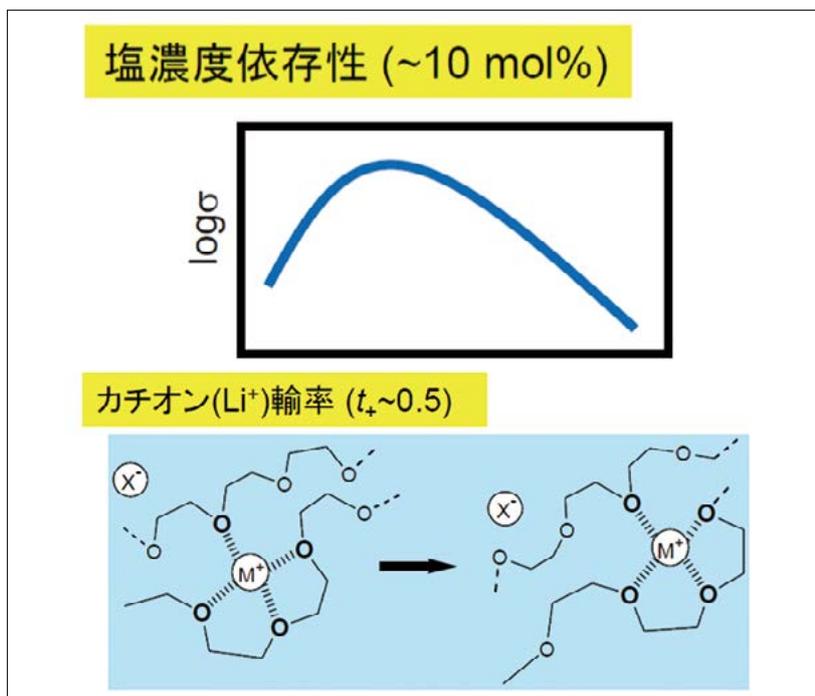


図2-6-2 PEO系固体高分子電解質（塩濃度依存性、カチオン(Li+) 輸率）

の電位窓の拡大も非常に重要になってくる。

電解質として使用するために金属塩をポリマーに加えて、その状況を塩濃度依存性と輸率という観点から見てみる。

図2-6-2上段には、塩濃度依存性を示す。ポリエーテル型の電解質においては、金属イオンが増えると一端、伝導度は上がる。しかし、大体10mol%程度に最大値があって、イオン伝導度は下がってしまう。この理由は簡単に言えば、材料が固くなるからである。金属塩を入れていくとポリマーとポリマーの間にカチオン(M<sup>+</sup>)が溶媒和され(図2-6-2下段)、そこが架橋点になって高分子の運動性が徐々に損なわれる。このため、ガラス転移温度(T<sub>g</sub>)は上昇し、高分子の運動性が低下し、イオン伝導性が下がってしまう。そういったことがポリエーテルの問題になっている。すなわち、金属イオン濃度と共に伝導度が上がり、さらに濃度が上がると、イオン伝導が下がる傾向がある。

他に、カチオン輸率にも問題がある。リチウムを動かしたいわけだが、リチウムイオン輸率という観点からもポリエーテルにはデメリットがある。非常に安定な溶媒和構造をつくるがためにポリエーテル(PEO)が電解質用のマトリクスとして非常に優秀だと言われていた理由は塩を非常によく溶かすということに由来するが、それが逆に、カチオンの運動性を失わせてしまうというデメリットがある。リチウムイオン輸率を濃度に対してプロットしてみると輸率がもともとは0.5程度あるが、濃度を上げていってイオン伝導性を高めようとするとう輸率は0.1程度まで下がってしまうという大きな問題が生じる。

そういうデメリット克服のため、ポリエーテル以外の高分子開発が、特に80年代から90年代に世界中でたくさん試みられたが、やはりポリエーテルが一番いい。最近は、「ポリエーテルであれば、イオン伝導性はそこそこ出るから、後は、電池にして、電池特性を評価する」というスタイルの研究が多くなってしまった。我々は諦めずに、高分子の材料開発に着目してこれまで研究を続けてきた。

これまで説明したポリエーテル型はカップル型(Coupling)と呼ばれ、イオンとダイポール(Ion-Dipole Interaction)が非常に強く結びついて、強固な溶媒和構造を形成する(図2-6-3上段左図)。このため先ほど示したように、塩濃度依存性に対しては塩を入れ過ぎるとネガティブに働く。我々はカーボネート型のポリマーに着目している。現状のリチウム電池にもカーボネート型の電解液が使われているが、その構造をポリ

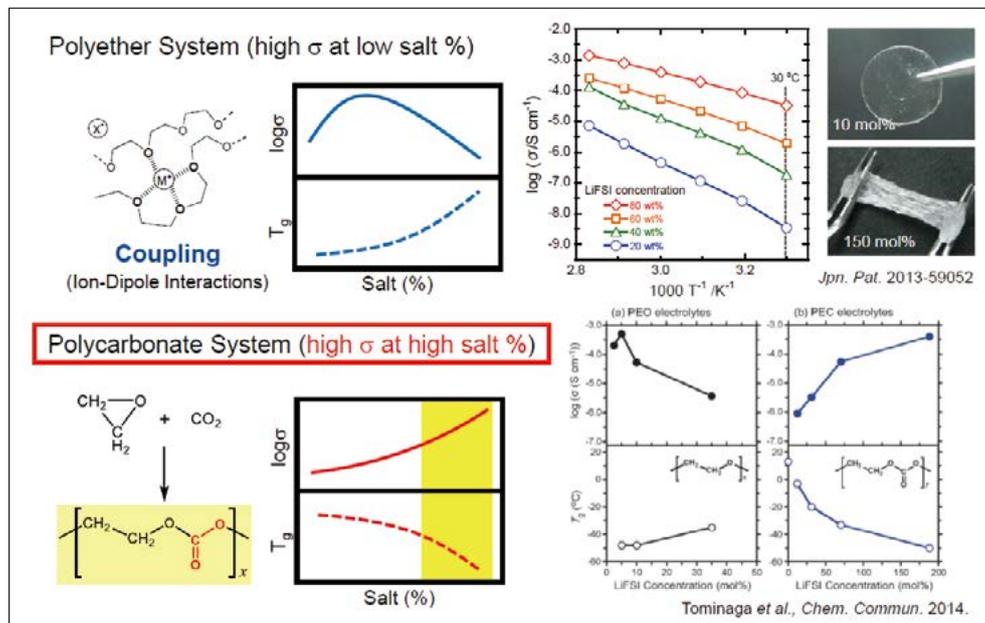


図2-6-3 PEO系、PEC系固体高分子電解質の比較

マー骨格中に有している固体高分子電解質である。

この材料はラボでも作成可能な材料で、二酸化炭素とエポキシド（エチレンオキシド）から作ることができる（図2-6-3下段左図）。CCU（Carbon dioxide Capture Utilization）のテクノロジーの一つとしても注目されていて、例えばグリーンイノベーション基金でも、CO<sub>2</sub>を使ったプラスチックの生産技術事業ということでトピックスが立ち上がっている。この材料を電池のマトリクスとして使っているわけだが、いわゆる従来型のPEOと比べると全くイオン伝導挙動が変わってくる。まだはっきりとした原因は分かっていないが、塩濃度の増加に伴い、ガラス転移温度（T<sub>g</sub>）が大きく低下する。これは塩濃度を横軸にとると、塩が入れば入るほどT<sub>g</sub>が下がり柔らかくなるという、非常に興味深い挙動を示す。その結果、イオン伝導度は右肩上がりで上がる。

このように高分子構造のわずかな違いだけで、イオン伝導性挙動が大きく変わってくる。材料の変更、高分子の構造変更は大きなブレークスルーにつながる可能性があり、今後、こういった高分子、すなわち、エーテルに依存しない高分子の開発が重要になってくると考えている。

リチウム塩をたくさん入れた材料の見目は、200mol%（重量換算では80wt%）においても、大量の塩を混合しているにも関わらず、非常に透明で均質な固体である。塩が析出してくるようなことは観測されず、きれいな、透明な膜が得られる（図2-6-3上段右図）。

図2-6-4には、広帯域誘電緩和測定で、損失誘電率の部分の高分子のセグメントの運動の様子を抜き出して、リチウム濃度に対してプロットしている。そうすると、従来のエーテル型（図2-6-4左図）は、ピークトップが低周波数側にシフトしているが、カーボネート型（図2-6-4右図）では逆で、塩濃度の増加に伴ってピークトップが高周波数にシフトすることがよく分かる。

この結果が意味するところは、エーテル型では、塩濃度が上がってくると共にセグメント運動が溶媒和構造の形成によって阻害されるが、カーボネート型においてはそのような現象が起こらない。実際に誘電緩和挙動からも高分子の運動性が上がっていることがよく示されていると思う。

そこで、イオン溶存状態について分光学的に測定を行った。図2-6-5はその結果をまとめた図なので詳細

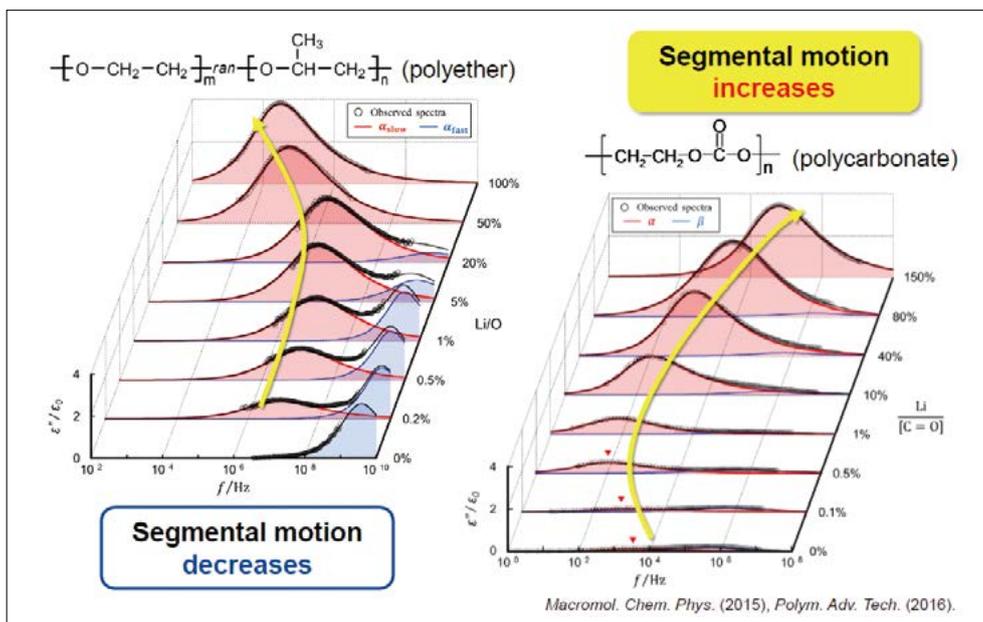


図2-6-4 LiTFSI 電解質の誘電緩和挙動 (PEO系、PEC系の比較)

は論文<sup>11</sup>も参照いただきたいが、FT-IRで高分子側の挙動を解析するために高分子側のPECのC=Oの伸縮を観測している。C=Oが恐らくリチウムと相互作用しているが、濃度を上げていくと、リチウムイオンと相互作用しているC=Oは、実は7割ぐらいで飽和しており、3割ぐらいは実はフリーで残っている。では、たくさん入れたリチウムイオンは、どこに行っているかといえば、これはカーボネートだけに特有なのかもしれないが、ほとんどが凝集してしまっている。しかも、材料の透明性は高いことを考え合わせると、恐らく凝集ドメイン構造ができていて、液体的になっていて、これが高分子の中に点在している。そのドメイン間もしくはドメイン内での速いイオン移動が全体的なイオン伝導性のアップにつながっているのではないかと考えている。

他にも、カーボネート型には輸率が非常に高いという特徴がある。PECで既に0.6、0.7近く示すものも観測されており、さらにコンポジットにすると、非常に高い0.8という値もみられる。これは80%がリチウムであるので、ほぼシングルイオン伝導体と言ってもいいぐらいの非常に高い輸率を示す。

この後、電位窓拡大ということで、この分野で最先端の山田先生も濃厚型電解液について話題提供されると思うが、我々も高分子版ということで、高分子は電解液も分子がずっと連なったような構造と考えられるが、そういった電気化学的な観点からも非常に面白いことが分かっている。

その一例はカーボネート型にLiFSIを加えた場合 (図2-6-6左図)、0Vあたりにきれいな酸化還元が見えているが、注目すべき点は、酸化側に振って行って5Vぐらいまで、分解のアノードックな電流が流れないという特徴があることである。高濃度計でLSVを詳しく調べてみると、5Vを超えても耐酸化性があり、安定だということが分かる (図2-6-6右図)。さらに、リチウム塩 (LiTFSI、LiFSI) のアニオンは集電体のアルミに対して腐食をすることが分かっているので、防食も同時に達成されるかを調べるために、カーボネート型にリチウム塩を高濃度に加えたCVとLSVを測定した。両方の金属塩ともに、80mol%程度を超えてくると分解の電流値が観測されなくなり、5.5Vぐらいまで振っても非常に安定だということが確かめられた。

すなわち、電位の拡大ということが、濃厚型のカーボネートポリマー電解質において達成できるということである。また、この濃厚型の電解質はアルミ集電体に対しても防食効果があって、やはり高濃度側では、腐食に見られるような典型的なCVのデータが全く見られなくなるということも確認されたと言える。

11 Kimura K. et al. The Journal of Physical Chemistry C 120 (23) 12385-12391

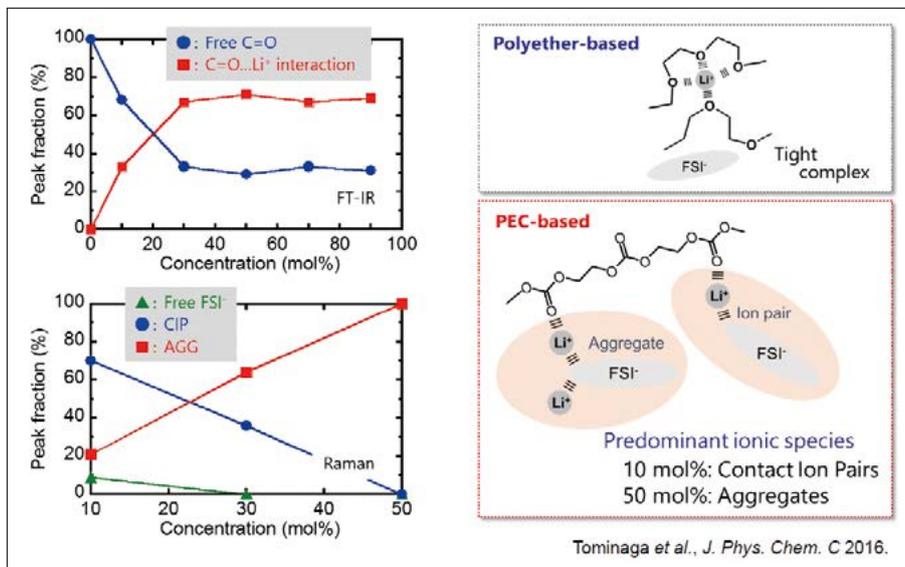


図2-6-5 PEO系、PEC系電解質中のイオン溶存状態

こういった濃厚型の電解質は以前、アルゾナ州立大学のエンジェル先生がポリマーインソルト型ということで、エーテル系では報告した例がある。いわゆるデカップル型であるが、ポリマーとイオンが強く結びついてはいなくて、ちょっと離れているような状態が起きているのではないかとこれまで言われてきた。我々の系もそのような系ではないかと考えている。

カーボネートとエーテルの共重合体にアルミナを添加すると、酸化電位がアップして酸化側が非常に安定になるというデータも最近得られている。また、フィラーなどの添加効果というのは以前から報告があるが、イオン伝導性が上がったり、輸率が向上したり、経時的に安定性がアップしたりということが報告されている。我々も、シリカナノファイバーなどで強度や輸率が向上し、イオン伝導性も上がる現象を、ポリマーリチウム塩にシリカナノファイバーを添加することによって見出している。

これまで電解質の話ばかりしたが、電池はやはり電極との関係性を考える必要がある。電極との接触という観点では、ポリマーは無機固体と違って非常に柔らかいので、もともと接触抵抗があまり高くないが、それでも十分ではない。そこで電極表面を親水処理すると、接合体が非常に充放電に優れることも最近分かってきている。

最後までめると (図2-6-7)、やはり一番大きいのは、この固体高分子電解質においては、とにもかくにもイオン伝導度を現状より1桁アップ ( $10^{-4} \rightarrow 10^{-3} \text{ S/cm}$ ) する必要がある、これは電解質材料的にも周辺材料においてもブレークスルーが必要である。

電位窓、塩濃度範囲、輸率も、図2-6-7に示すように向上したい。耐熱性 (熱的性質) について、高分子はもともと電解液よりは高いので、150°C前後であればよい。力学的な性質 (粘弾性) もユニークなので、他にはないユニークな電解質ということで、その性質を利用して新たな電池ができるのではないかと期待する。

今後は、従来の高分子のセグメント運動に依存するようなイオン輸送ではない、例えばフィラー複合形であるとか、錯体結晶といって、PEOはある金属塩とある濃度でコンプレックス結晶を形成し、そのコンプレックス結晶中ではイオンがホッピングするという報告もあり、そういう新しいイオン伝導メカニズムの開拓とその材料化が必要ではないかと考えている。

最後に、粘弾性ということで、ポリマー (高分子電解質) というのは無機固体を連想させるような固体電解質と電解液の液体のちょうど中間にあり、緩和時間もその中間で、液体と固体の両方の性質を持っているので、そういった観点からも、電池の材料としてはこれから非常に注目すべき材料なのではないかと考えている。

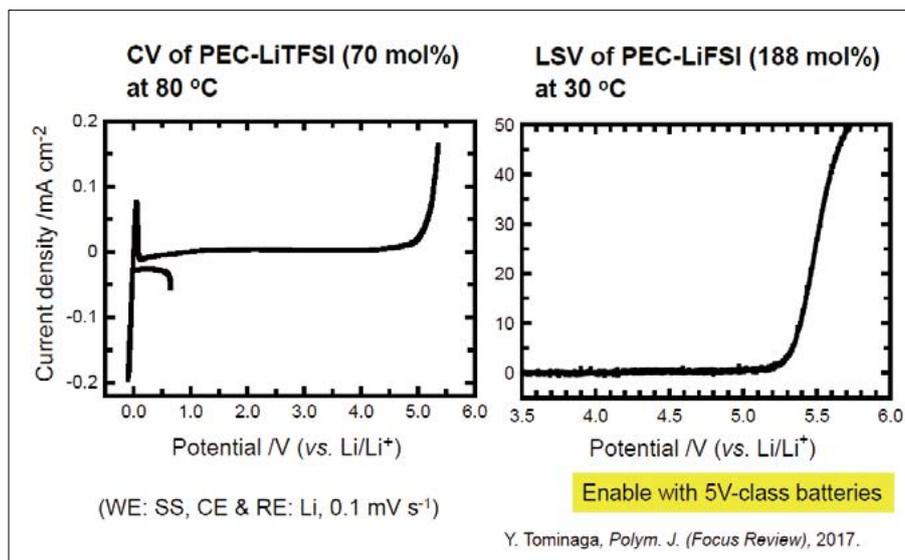


図2-6-6 濃厚PEC系電解質の電気化学的特性

蓄電用途の塩濃厚型固体高分子電解質として、

- イオン伝導度: 10<sup>-4</sup> S/cm → 10<sup>-3</sup> S/cmの達成が必要不可欠
- 電位窓: 4.5 V → 5.5 V(vs. Li/Li<sup>+</sup>)以上の酸化耐性
- 塩濃度範囲: 10 mol%程度 → あらゆる組成比
- カチオン輸率: 0.1~0.4 → 0.5以上、シングルイオン伝導並み
- 熱的性質: T<sub>d</sub>~200 °C → 150 °C前後
- 力学的性質: 高分子に特有の粘弾性

今後に求められることは、

- 高イオン伝導性: 従来のイオン輸送に依存しない系の開発  
例えば、フィラー複合系や錯体結晶系によるイオンホッピングなど

図2-6-7 まとめ・反応場拡大の可能性

### 【質疑応答】

Q : 濃厚PEC系電解質の電位窓が広がっていて高電圧耐性が上がっていることに対して、電解質特有の電子状態その他に伴う熱力学的な要因と、もしくは、分解物の保護膜による速度論的な要因との両方が考えられると思うが、その辺の切り分け、考察はどの辺まで進んでいるか。

A : 御指摘のとおりであるが、熱力学的なところなどの切り分けは全くできていない。この測定事例は、まだこの2つぐらいしかなく、今後進めてゆきたい。

Q : 輸率が非常に高いが、これはやはりホッピングのようなメカニズムを考えないと説明できない気がする。そのあたりの考察はいかがか。MD法などで解析すると、分かるのではないか？

A : 御指摘のとおり輸率は非常に高い。我々のシミュレーション結果からは、ちょっと特異的な溶媒和構造を形成しているようだ。従来のポリエーテル型であれば基本的にはリチウム、ナトリウム、特にリチウムは4配位から5配位、ポリエーテルの鎖が取り囲んで溶媒和構造をつくって安定になるので、その構造が影響して輸率が大きく下がる。濃厚PEC系電解質の場合は、そのような構造はつくっていない

ということは、おそらく分光学的な解析からも分かる。

では、イオンは一体どういう状況にいるのかが、今の疑問で、リチウムがカーボネートのCOと相互作用しているのは分かっていて、想像の域は超えないが、単独でフリーでいるわけではなくアグリゲートしている。おそらく、図2-6-5（右下図）に示したようなイオン凝集構造があり、それが輸率の向上に効いているのではないかと考えている。

C：本日、話を聞いて、どうも並進運動性のないイオン液体みたいなものができていて、固体のような性質が発現しているということだと思う。これで導電性さえ上げれば無機の固体電解質よりも、よほど有望ではないかという気がするので、ぜひ頑張ってくださいと思う。

Q：PEC電解質中のイオン溶存状態について、アグリゲートができているだろうということで、このアグリゲートというのはクラスターみたいなものか。その中をリチウムイオンが伝導することができて、隣のクラスターに飛んでいく、そんなイメージなのか。

A：クラスターという表現は、どちらかというところコンプレックスとか安定構造に近いというイメージの御発言だと思うが、おそらく先ほどの指摘のほうに近くて、液体的なのではないかと思っている。系全体は非常に柔らかく、PEC自身はフィルムであるが、濃厚系になってくると特に非常に柔らかくなる。まるで液体が入っているような感じである。反面、力学物性が失われるという点においては問題であるが、クラスターとか錯体のような安定構造ではなく、液体的な構造が膜中に入っているのではないかと思う。

Q：発表最後に、もう一桁伝導度を上げるという目標があったが、1つには、これまでと違う伝導機構とするための分子設計というものがあるように思う。それは先生のやっているような電池向けの固体電解質みたいな世界と、錯体化学みたいなところの知見を持ち込むことで前進していくものなのか、もっと他の要素というか、学問かなにかが必要なのか、そのあたりについて聞きたい。

A：なかなか難しいところで、高分子から外れるかもしれないが、例えば有機系のMOFとか、あのような構造体をつくって非常にイオン伝導率が高い、高分子ではない分野の研究もある。全部アモルファス的な高分子中、無定形高分子内でのイオン拡散・移動をずっと話してきたので、何かそういう、全体が結晶ではないが、ある程度整った構造中の、錯体結晶化学など、そういった分野との融合が今後、必要になってくるのかもしれない。

しかし、そうすると高分子らしさが失われるので、そこのバランスというか、材料設計は非常に難しく、そこまで至っていないところである。この会議で何かヒントが得られればいいなと思っている。

C：確かに融合というか、お互いのオリジナリティを生かしつつ、研究領域をつくることの難しさを感じた。

## 2.7 電圧領域の拡大と配列制御型電解液

山田 淳夫 (東京大学)

蓄電池の電圧領域の拡大という観点で配列制御型電解液というテーマで話題提供する。電圧領域を拡大しようとするとき電解液の設計が重要である。図2-7-1は典型的な塩濃度と導電率の関係を示している。

他の講演にもあったが、塩濃度を高めてキャリア濃度が高まると、あるところで導電率の最大値をとる。しかしそれ以上濃度を高めても今度は粘度上昇によって物質移動が妨げられて導電率が下がっていく。これは様々な電解液に共通する傾向である。現在商用に使われているのがLiPF<sub>6</sub>/EC:DMC (六フッ化リン酸リチウム/エチレンカーボネート:ジメチルカーボネート)である。90年代の前半に最適化され現在に至るまで広く使われている。この材料は導電性はそこまで高くないが、カーボネートによるSEI (solid electrolyte interface) 形成による保護膜機能が電池の安定性や性能に対して非常に重要なためこの材料が選択されている。

一方で、イミド塩のような解離性の高い塩と誘電率が高い溶媒を組み合わせると、例えばLiFSA/ANのように導電率の非常に高い材料をつくることできる。しかしながら、被膜をつくれないのでなかなか使えないという状況である。

そこで我々は、塩濃度を上げていったときに溶液構造が変わることに着目した。濃度を上げていくと溶媒分子とアニオンがリチウムとより相互作用をするようになり、電子構造や基本的な物性が大きく変わる。少し導電率は下がっても、そこで得られる特異性を活かすことで総合的に優れた電解液ができるのではないかと戦略である。

2  
話題提供

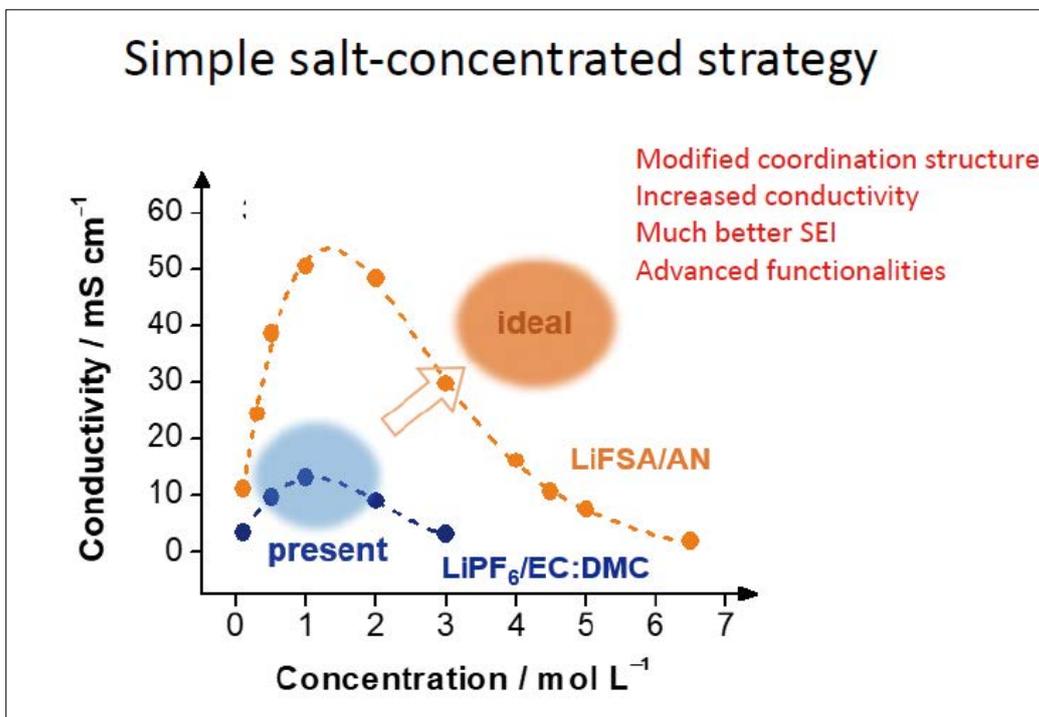


図2-7-1 電解液の塩濃度 (横軸) と導電率 (縦軸) の関係

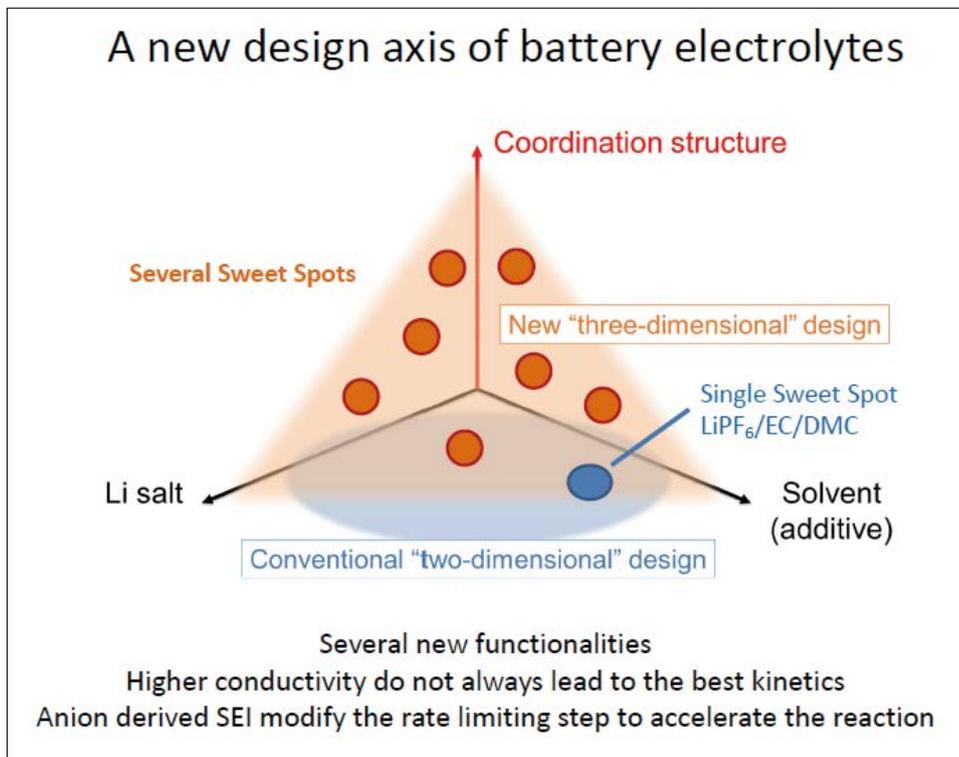


図2-7-2 電解液設計の新たな戦略

図2-7-2のようにイメージで描くと分かりやすいと思うが、塩と溶媒だけを変数にすると、 $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DMC}$ しかスイートスポットがないという状況がずっと続いてきた。それに対して、濃度やそれに由来する溶液構造を新たな軸として設定すると実はたくさんスイートスポットがあるのではないかと考える。このように考えると、より広範な塩と溶媒の組合せが可能になり、今までできなかった様々な機能が実現されてきた。

我々は10年ぐらい前からこのような高濃度系の電解液の探索を始めたが、グラファイトにインターカレーションしないと思われていたものが実はその機能を持つとか、金属の析出溶解効率がとても向上するとか、腐食が抑えられるとか様々な機能が毎年のように見つかっている。この10年間、世界中で電解液研究への回帰が進んでいる。

高濃度の水溶液系では、驚くべきことに作動電圧は3ボルトを超えることができる。これは熱力学的な要因と速度論的な要因の両方があるが、場合によっては4ボルトを超える場合もある。溶液構造が変わり、水分子間の水素結合がなくなって孤立した水が示す性質というのは、我々が知っている水溶液の性質とは全然違うということがわかってきた。反応場の拡大という観点でこれはとても重要な効果を発揮し、様々な電極が使えるようになる可能性がある。

本日は電圧領域の拡大だけでなく、消火性という新たな機能の付与についても紹介する。電池はエネルギーの塊であるため、それが解放されると非常に危険な状態になる。その課題に対する一つの解として、電解液に消火性を持たせる、しかも電圧領域を広げていくという非常にチャレンジングな事例を紹介する。

これまで使いたくても使えなかった溶媒にTMP（リン酸トリメチル）というものがある。リンが水素ラジカルトラップ剤として機能し、燃焼の連鎖反応を止めることで、これを溶媒に使えば安全な電解液ができるが、通常は被膜の生成能がない。そこでアミド系の塩（FSA）を高濃度に溶かすと、溶液構造が変わり電子状態が変調される。それにより、TMPが分解される前にFSAが分解されることで、アニオン由来の膜が形成され、これが非常に良い特性を持つことが分かってきた。TMPは分解されずに溶媒の中に残るので、消化剤として機能する。

火をつけて従来の電解液を霧状に吹きかけるとあっという間に燃えてしまうのに対して、今回我々が開発し

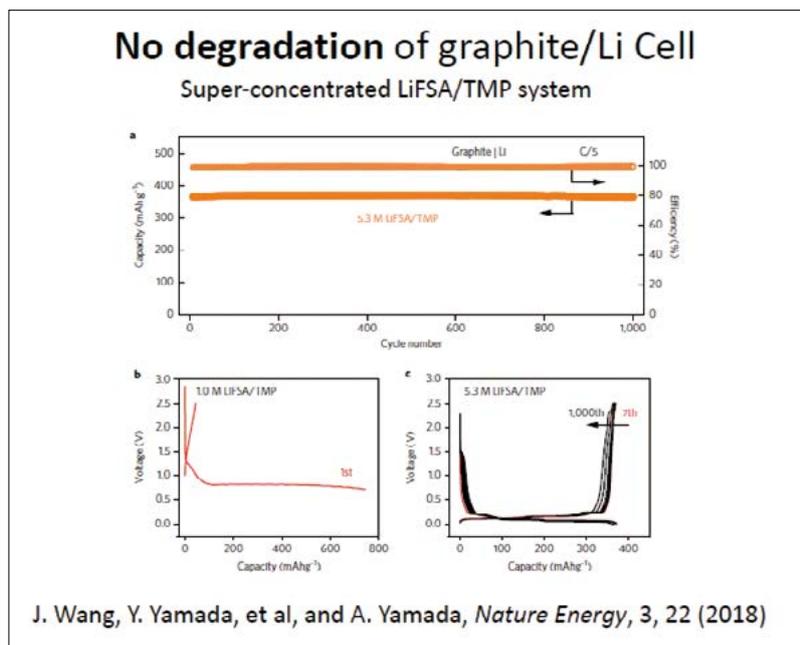


図2-7-3 濃厚電解液系の充放電サイクル特性

た電解液を吹きかけると逆に火を消してくれる<sup>12</sup>。リン原子が入ることで消火が可能になり、また1度湿らせると火をつけようと思っても全く火がつかない、このような安全な電解液を開発に成功した。

アニオン由来のSEIの性質についてもう少し説明する。このSEIはかなり薄く、かつ均一にできているようで、SEI形成のために過剰な電流は必要ないということが分かってきた。

図2-7-3に開発した濃厚LiFSA/TMP系電解液を用いた電池の充放電サイクル特性を示す。左下図は低濃度の場合を示しているが、この場合はTMPが分解してしまって膜が形成されず全然充放電していない。一方、濃度を高めると被膜が非常に高機能化して、まったく劣化しない。1年半ほど試験を行ったが、ほぼ劣化なしという驚異的な特性となっている。

このように負極側は、熱力学的に不安定な材料に対して、アニオン由来の被膜形成という速度論的な戦略での安定化を行っている。一方で、正極側は逆にホモレベルがシフトするので、熱力学的に酸化電位が上昇することで高電圧系材料が適用できる。現在のリチウムイオン電池は3.7ボルトぐらいが作動電圧であるが、4.7ボルトぐらいでもほぼ劣化しない正極材料との組み合わせやシステム構築が出来ている。つまり、電解液の組成や濃度調整による熱力学的な戦略、速度論的な戦略、例えば消化機能というようなケミカルな戦略の三位一体で革新的な電池を作り出すことができる。

ただ、濃度を高めていくとやはり導電率が下がる。また、アミド系の塩は非常に高価だったり、粘度が高まるにつれてプロセスが難しくなったり、電池そのものが重くなってしまったといった課題もある。そこで、1度アニオンに担わせた機能をまた溶媒に戻すという材料設計を行った。

具体的には、有機合成の第一人者である本大学の中村栄一先生との共同研究で新たな溶媒分子を開発した。エチレンカーボネートのような被膜生成機能のある従来の溶媒と、リンを含むような消火性の溶媒のいいとこ取りをして、両者の機能を1つの分子に集約させるという戦略である。さらに、フッ素をつけることで酸化安定性を増強することも狙った。

12 消火機能に関する動画は、J. Wang et al.: Fire-extinguishing organic electrolytes for safe batteries, *Nature Energy* 3, 22-29 (2018) の Supplementary Video を参照。

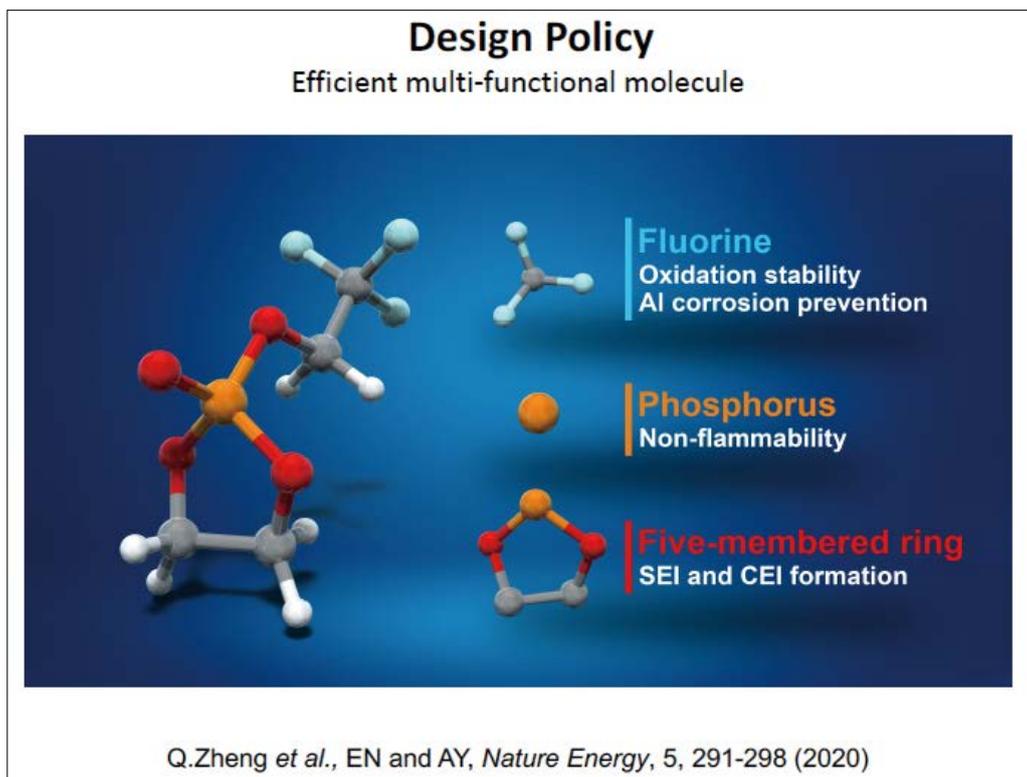


図 2-7-4 多機能溶媒分子の設計戦略

図 2-7-4 は実際に開発した分子のイメージである。5員環が被膜生成の機能を担い、その一端にリンが入ることで消火性が付与され、末端がフッ素化されることで安定性が向上する、空間を最大限に活用した多機能の溶媒を開発することができている。

実際に、この溶媒を用いると、負極にアニオン由来ではなくて、溶媒由来の分解物が被膜として生成していることがわかった。また、非常に高機能の被膜であることもわかってきており、グラファイト単極を用いてサイクル特性を評価すると、商用電解液を上回るような特性が得られている。商用電解液は今電気自動車であれば 100 万マイルといった寿命を達成しようとしている水準なので、それを上回るということはインパクトのある成果だと考えられる。

正極側についても、この溶媒は電圧窓の拡大という効果をもたらすことがわかってきた。リン上のホスフェート分子が表面の酸素から求核攻撃を受けてポリマー化し、ポリマー化された被膜が非常に酸化耐性がよいという先行研究があった。そこで実際に高電圧試験を行うと、現在のリチウムイオン電池のカットオフ電圧は 4.2 ボルトであるが、4.5 ボルトまで拡大することがわかった。最近の NMC 系正極材料は容量が大きく伸びている一方で、従来の電解液だと容量を上げるとサイクル特性が悪くなってしまふ。今回開発した系では劣化が非常に小さいという特性が得られている。さらに電圧を上げて 4.6 ボルト級のスピネル系材料と組み合わせても劣化が非常に少ないという知見も得られてきたところである。

まだ実験室レベルではあるが、今回の系の性能を商用電解液と比較してみると、伝導度と粘性については向上の余地はあるが、総合力として商用の電解液を超えるような可能性が見えてきていると感じている。

電圧領域の拡大を狙おうとすると、当然電解液そのものの安定性あるいは正極そのものの安定性が重要である。ただ電極といってもバインダーやカーボンの導電助剤など様々なものでできている。最近、我々はこの導電助剤が悪さをしていることがわかってきた。例えば電解液の中のアニオンとか溶媒分子が高電圧でインターカレーションして導電助剤を壊してしまう、あるいは壊れたときの欠陥が起点となって電解液を分解してしまう、そういった現象が見えてきた。

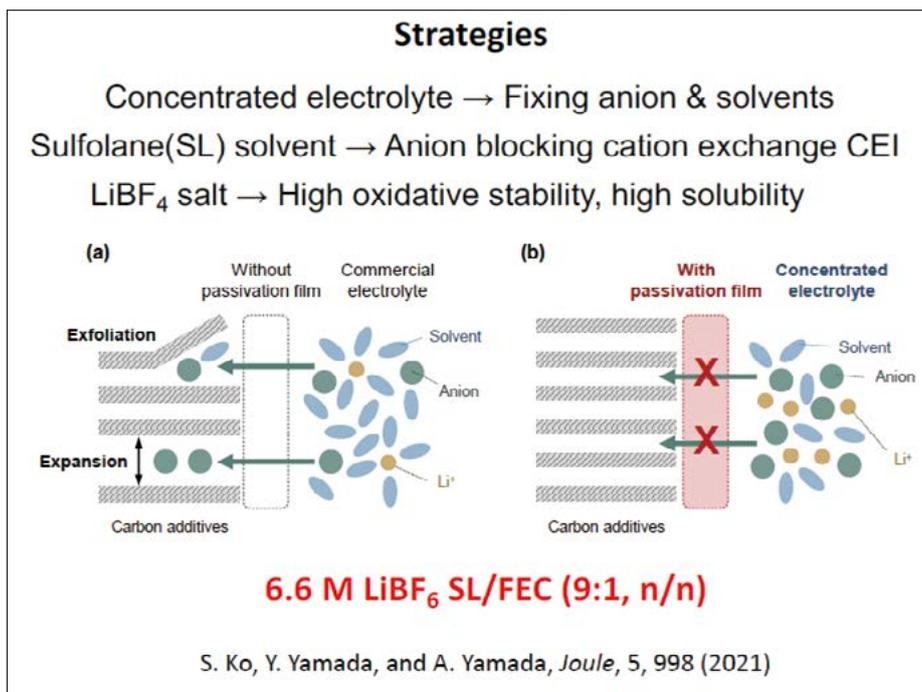


図2-7-5 濃厚電解液によるアニオンインターカレーションの抑制

この問題に対して我々は、アニオンと溶媒分子がインターカレーションしてしまうのであれば、高濃度化して抑制することができるのではないかと考えた。具体的にはスルホランが酸化分解してカチオン硬化性の膜をつくるという先行研究に注目して、スルホランを溶媒にした。また、酸化安定性の高いLiBF系の塩を用いた。このような材料設計を行うことで、図2-7-5に示すように化学的な活性を失うと同時にパッシベーションができ、アニオンのインターカレーションを抑制することができた。

本話題提供で、一番重要なメッセージとしては、高電圧系をつくるためには単に個々の材料の電位窓を広げれば良いというだけでなく、付随する副反応が何であってそれをどう抑えるか、熱力学だけでなく速度論的な戦略を含めて被膜の設計を行っていくことが重要だという点である。これは電気化学に特有の課題であり、一層の研究が必要な領域である。

### 【質疑応答】

Q：中村先生との共同研究でつくられた分子についてであるが、一般にそれぞれのパーツを足し合わせても機能もその通りに足し算になるとは限らない。今回その戦略がうまくいった理由や本質についてコメントがあればいただきたい。

A：必ずしも設計段階から合理的に進んだわけではない。多くの分子設計をテストし、結果として十分な収量を得られたり、機能を発揮するものがこの分子だったというのが実情である。

Q：SEIの機能の本質とは何か。自己修復能のようなものをイメージすれば良いのか。

A：SEIは初期の充放電でおおまかな構造が形成される。一方電極は充放電の過程でクラックが入ったり新たな活性面が出てきたりと破壊もしくは変化が生じる。SEIの機能のすばらしいところは、そういったものを自発的に修復してくれるところである。よく人工的にコーティングしてSEI的なものをつくろうという考えを聞くが、そういう系は自己修復機能がなく、どこか壊れると連鎖的に壊れてしまう。現在のSEI戦略というのは平衡と自己修復を活用した絶妙なバランスで成り立っているのだから、ここから離れるのはなかなか大変である。

Q：電解液の低コスト化という面で戦略はあるか。

A：希釈系で同等の機能を発揮するという方向性がある。具体的には、希釈剤を添加しつつ局所的には今回の濃厚電解液系のような機能を発揮するような材料設計。もう1つは、事例で示した溶媒分子の設計を工夫するという方向性もある。

## 2.8 低電圧化と電極触媒 (CO<sub>2</sub>電解)

中西 周次 (大阪大学)

本日は「話題提供」ということで、CO<sub>2</sub>電解、特に常温での電解反応に絞って話をします。カーボンニュートラルを目指す社会において、現在排出されているCO<sub>2</sub>が削減され、その上で水素を使った資源化が行われ、それでもやはりCO<sub>2</sub>の還元資源化でなければ対応できない対象に対してCO<sub>2</sub>電解の出番があると認識している。

CO<sub>2</sub>電解還元の歴史は、1900年代初めに、F. FischerらがCO<sub>2</sub>電解によって有機物が合成できることを報告したことを起点とする。その後、時を経て1980年代に、千葉大学の堀先生が多くの金属材料のCO<sub>2</sub>電解還元触媒能を評価し、銅触媒でのみ炭素数が2個以上の炭化水素など(C<sub>2</sub>+ )が生成することを見出し、この分野の研究が大きく進展した。今、世界中でCO<sub>2</sub>電解に関する研究が活性化しているが、多くの場合、銅触媒が使われており、そのことから上記の成果は日本が世界に誇る、卓越した業績であると言える。

CO<sub>2</sub>電解は、水電解と類似した点が多いものの、実用化にむけてより困難な点が多々ある。水電解において要求される事項をほぼ全て満足した上で、さらにCO<sub>2</sub>電解に特有の困難を乗り越えていかなければならない。実際、水電解においては少量の混入でも問題となるCO<sub>2</sub>を、逆に積極的に系内へ導入する必要があり、それによって、例えば炭酸塩析出の問題などの問題などが生じ得る。

1980年代当時からこれらの問題は認識されていた。当時は電流密度が数mA/cm<sup>2</sup>程度であったが、最近ではガス拡散電極が利用されるようになり、電流密度が1A/cm<sup>2</sup>を超える報告例も増えてきた。電極触媒に関しては、C<sub>2</sub>+生成を担うのは依然として銅が使用されており、継続的な研究を介してその理解が深まっている。水電解とのもう一つの大きな違いとして、CO<sub>2</sub>電解では生成物の種類が多様であることが挙げられる。水電解の場合にはカソードで水素のみが生成物として得られるが、CO<sub>2</sub>電解ではCOやHCOOH、CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OHなどの生成物が条件次第で混合した形で生成する。これらの生成物の中で何を求めるべき生成物とするかは重要な議論になるが、CO<sub>2</sub>電解生成物と電解条件、触媒・電極材料などとの相関を体系化することがアカデミアの重要な役割だと認識している。

次に、反応領域の拡大について考える。CO<sub>2</sub>電解において、pHは一つの重要なファクターである。水電解の場合では、酸性からアルカリ性へという反応領域の拡大の価値は非常に分かりやすい。しかし、CO<sub>2</sub>電解の場合では、酸性領域から塩基性領域へかけての有効性ならびに課題を体系的に理解すべき研究ステージにあり、どのpH領域が最良であるのかについては統一の見解が得られるには至っていない。両極間の間隔が広いと必然的に大きな電圧印加を必要とし、CO<sub>2</sub>電解で固定化する以上にCO<sub>2</sub>を排出してしまうため、一般的には、固体電解質膜を利用することがカーボンネガティブ達成のために必要となる(図2-8-2、右)。こ

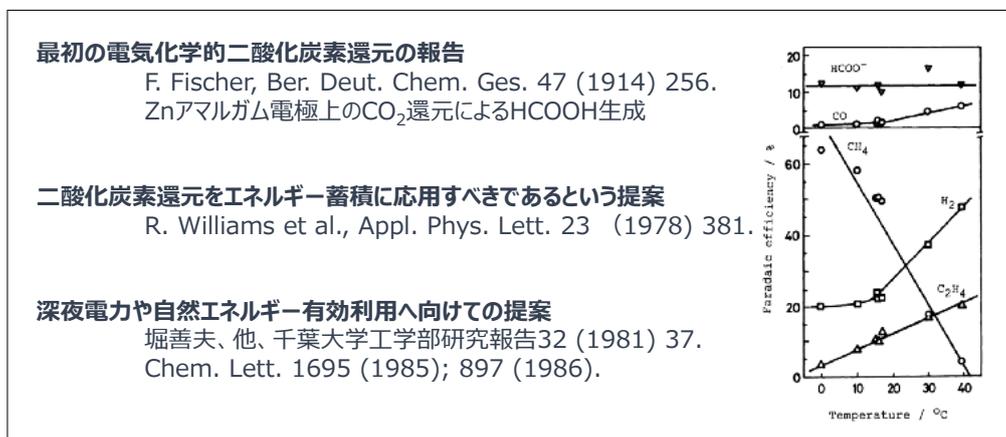


図2-8-1 CO<sub>2</sub>電解還元の歴史

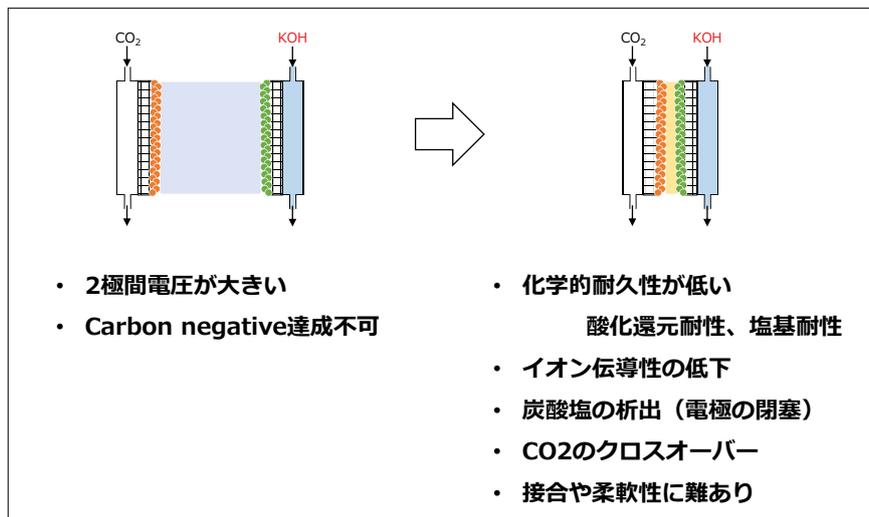


図2-8-2 pH領域の拡大（塩基性条件）

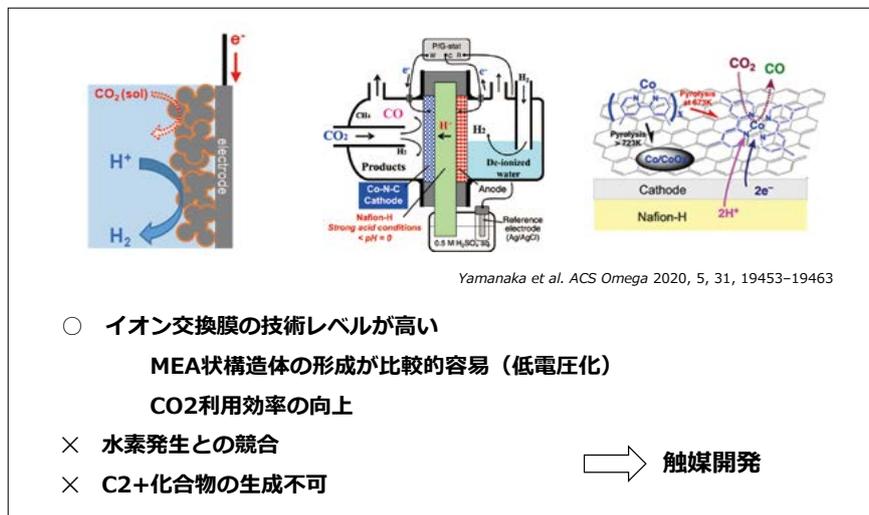


図2-8-3 pH領域の拡大（酸性条件）

のような電解リアクターを考えた場合、塩基性条件においては、電解リアクター構成材の物理的・化学的劣化、炭酸塩の析出、CO<sub>2</sub>の中和による膜内イオン伝導性の低下などの諸課題の克服が必要となる。これらの課題を解決する新規なアニオン性電解質膜および膜/電極界面制御技術の確立が待たれる。

一方で、現時点においてより技術の確立度の高い、カチオン性電解質膜が利用可能な酸性条件でCO<sub>2</sub>電解を行う場合には、塩基性条件の場合とは異なる課題が顕在化する（図2-8-3）。カチオン性電解質膜を利用すれば原理的にCO<sub>2</sub>の利用効率が向上するが、一方で、水素発生反応との競合が避けられない。従って、酸性条件においては、水素発生反応に対して不活性で、かつCO<sub>2</sub>還元反応に対しては活性を有する新規触媒の開発が不可欠となる。最近の研究では、東工大のグループから酸性条件で素晴らしい研究成果が発表されている。純水中のカチオン膜のCO<sub>2</sub>還元において、新規コバルト系電極触媒を開発し、常温常圧の条件で二酸化炭素の一酸化炭素への選択還元である。

以上のようにCO<sub>2</sub>還元においては、新規なアニオン性電解質膜か、あるいは酸性条件でも機能する新規触媒か、の少なくとも一方の開発成功が求められる。より裾野を広げて、確固たる基礎的な知見を蓄積する必要がある。

pH領域の拡大に加え、電流領域と時間領域の拡大も社会実装の観点からは重要である。一定値以上の電流密度が得られないと、有意な量の有価物の生成には繋がらない。そのためには、電極表面反応、物質輸送、さらには電極界面制御などを総合的に勘案した“電極技術”の発展が非常に重要になる。静的な状態における吸着エネルギー等を計算するような従来型触媒設計アプローチに加え、動的な高電流密度条件下での触媒材料や電極材料、電極三層界面の状態などの解析・制御を可能にする新しいアプローチが求められる。

また、CO<sub>2</sub>電解技術の適合領域の拡大も重要である。即ち、どのようなCO<sub>2</sub>を原料に利用するかも議論が必要である。高純度100%のCO<sub>2</sub>がどこにでもあるわけではないので、例えば低濃度CO<sub>2</sub>や不純物を含むCO<sub>2</sub>の利用など、多種多様なCO<sub>2</sub>に対して好適な個々の技術開発も望まれる。さらに、これは最も重要な視点であると個人的には考えているが、CO<sub>2</sub>還元で何を生成物として得るべきかについて慎重に検討する必要がある。現在は、CO<sub>2</sub>電解還元のほぼ全ての研究において、燃料や原料の生成が目的化している。その場合、競合技術が石油化学工業となり、必然的に、目的生成物が大量・高速・安価に得られることが要求される。

視点を転じて、目的生成物を食料にリセットすると、競合技術が農業となり、CO<sub>2</sub>電解に要求される事項が大きく変わってくる。我々の研究グループでは、CO<sub>2</sub>を原料に最終的に糖を合成することを試みている。生物における全6種のCO<sub>2</sub>の資源化機構を整理すると、図2-8-4に示すように、その機構は2つのカテゴリー、すなわち1種の直線経路と5種の円環状経路に分けられる。このような見方をすると、現在人工系で研究されているのは直線経路型であり、この場合、生成物がHCOOHやCOなどの小分子に限られる。

一方で、CO<sub>2</sub>還元の最終生成物として糖を対象とすれば、研究に対する考え方が大きく変化し、例えば、これまでは活発には検討されてこなかったアルデヒドやメタノールがCO<sub>2</sub>電解の目的生成物に成り得る。光合成のカルビン回路におけるCO<sub>2</sub>固定では、CO<sub>2</sub>をカルボニル化合物と見立て、そのアルドール縮合によりC-C結合が形成されている。こうした生物学的なCO<sub>2</sub>資源化戦略を勘案すると、CO<sub>2</sub>電解でアルデヒド（カルボニル化合物）を得ることの動機も理解できよう。

カルボニル化合物のアルドール縮合の連鎖だけでは、最終的に高分子化した有機夾雑物の生成に陥ってしまう。生物は、アルドール反応によるC-C結合の伸長と、レトロアルドール反応によるC-C結合の開裂を巧みに組み合わせて目的生成物を得ている。この生物学的戦略は参考になるが、これまで動機付けに乏しく、特に水溶液中でのレトロアルドール開裂反応触媒についての知見は限られている。生物のように「C-C結合を適切に繋げるためにも敢えて余計なC-C結合を切る」という着想に基づく触媒材料および触媒反応システムの開発には将来性があり、CO<sub>2</sub>の資源化に大きく寄与すると思われる。

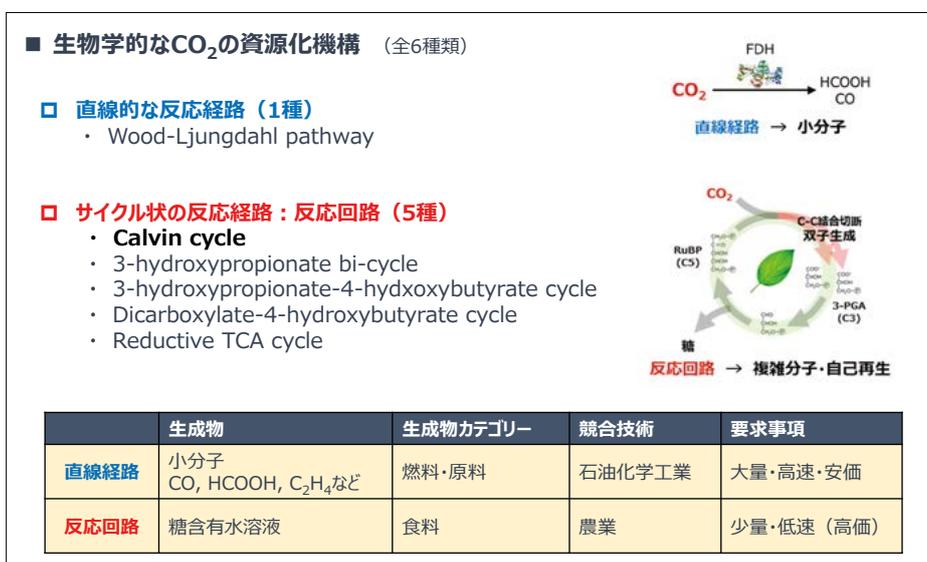


図2-8-4 適合領域の拡大 (原料・燃料・食料)

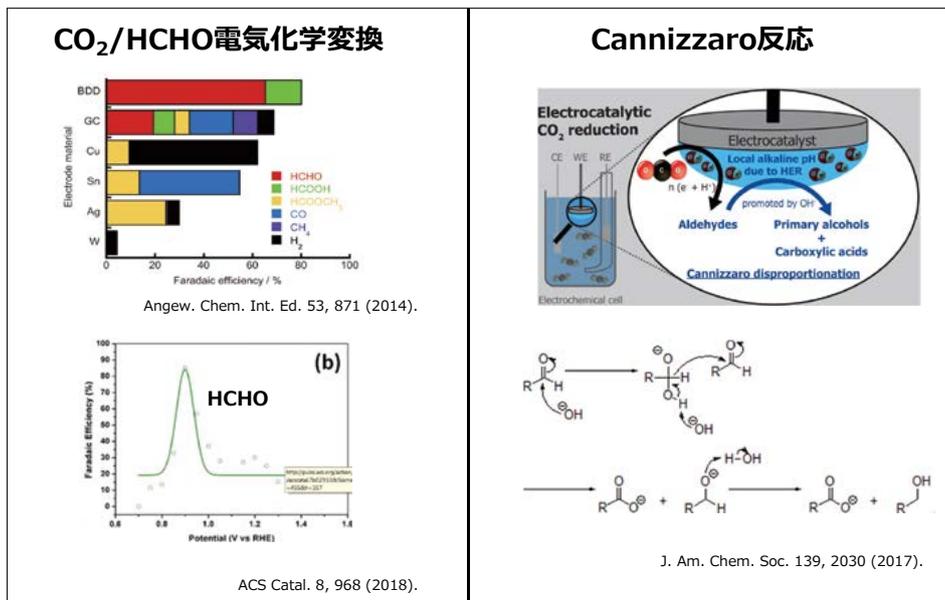


図2-8-5 適合領域の拡大（電気化学反応）

大局的な視点で温室効果ガスの発生を考えた際、その量は2050年に今の2倍ぐらいになり、その増分の多くが動物性たんぱく質、つまり、食料生産によるものと試算されている。このような背景の中で、さらに世界人口が2050年に1.7倍になると、CO<sub>2</sub>の発生の多くの部分を食料生産が占めることになる。対象の種類（燃料・原料・食料）によらず、CO<sub>2</sub>を資源化するときには還元力を常に要するが、ここにCO<sub>2</sub>電解が活躍すべき場があると考えている。そのときに備え、例えば水電解の多くの研究者が容易に参画できるようなCO<sub>2</sub>電解に関するプラットフォームを今の段階で作っておくべきであると考えている。

【質疑応答】

- Q：銅触媒のCO<sub>2</sub>還元における選択性向上の解決策について、どのようなアプローチがあるか。
- A：解決のアプローチは大きく分けて二つある。一つは触媒化学と、もう一つは電極・システム科学である。触媒的なアプローチは、結局アクティブサイトの制御になるので、従来型の触媒化学の研究が必要である。
- Q：食料分野では、藻類や微生物などの生物が競合になると思うが、それに対して電気化学的な合成のメリットは何か。
- A：メリットはスピードであり、3～4桁のオーダーで速いと思う。デメリットは選択性であるが、化学プロセスでつくった糖で生物が育つ実験データもあり、生物は必ずしも競合ではない。競合というよりは協業という考え方の方が近い。また、化学プロセスは土地が要らないため、カーボンフットプリントを改善するような考え方になると思う。
- Q：CO<sub>2</sub>電解還元において、どのような分子量であればメリットがあるか。
- A：電解還元のメリットは、一つはエチレン以上の分子量だと思う。一方で、生成物がCOであったとしてもLCA的に成立するというシナリオもあり、議論が難しい。生成物が何であったとしてもシステム全体としてカーボンネガティブになるのかについては慎重な検討が必要である。もう一つは、最後に話題提供を行ったアルデヒドが良いと思うが、これは前提が変わると正解が変わるので議論が難しいところではある。
- Q：糖の合成において、電気化学と熱化学の併用のデザインはあるのか。
- A：CO<sub>2</sub>からアルデヒドまでは、再エネ電力を使った電気化学、その先は熱化学のデザインであり、熱反

応では60°C、70°Cの条件が規定される。基礎科学としては、ワンポットでの反応が挑戦的な課題と考えられる。

## 2.9 資源制約と電極触媒

山内 美穂（九州大学）

本日は「資源制約と電極触媒」という題目に沿って、話題提供したい。

持続可能な化学工業システムを考える時に、仮に石油資源が枯渇してしまうと、例えば水素や電気エネルギーは調達できる見込みが立っているが、炭素資源は得ることが難しいという可能性がある。そこで、CO<sub>2</sub>とバイオマスに、水と再エネを使って工業化することが重要であると考えている。化石資源が使えなくなると得られなくなるエネルギー源としては、熱が利用しづらくなると考えられ、そのため低温型の化学工業システムを新しく創成する必要があると、私は考える。

現在、真のカーボンニュートラルを目指し、大気中のCO<sub>2</sub>を使うDAC-U（Direct Air Capture & Utilization）技術が非常に注目されている。九州大学の藤川茂紀先生は、ナノメートルスケールの非常に薄い分離膜を用いて、大気中CO<sub>2</sub>（400ppm）を濃縮できることを実証され、ムーンショット型研究開発制度のモーゼプロジェクトにおいて、大気中CO<sub>2</sub>を1,000倍濃縮して40%にすることにチャレンジしている。CO<sub>2</sub>が40%まで濃縮されると原料としての利用が可能となり、直接メタンやエチレンなどの化学原料を製造するシステム構築の可能性がある。

このシステムのメリットは、小さなシステムでCO<sub>2</sub>を回収して、そのまま資源化できるという点である。大規模な設備は、大国では可能であるかもしれないが、日本のような小さな国ではオンデマンド型、欲しいところに欲しいものを供給するような小さなシステムを各地に置く、そういうことが一番有用ではないかと思っている。

私は電気化学的にCO<sub>2</sub>を原料としたコンバージョン（物質変換）を研究している。先ほどからのお話にもあったが、このコンバージョンの触媒としてはCuが非常に高い活性を有する。Cuのミクロな形状・形態を制御すると、いろいろな種類の物質を作ることができる。たとえば、形状制御を行うとエチレン、エタノール等を生成することもできる。

ただ、電気化学的なコンバージョンのデメリットは、生成物の選択性が低いことだと考える。この生成物の選択性を上げるためには、触媒化学的な技術に加えて、生成物を分離する技術が重要であると考えている。すなわち、電気化学的なコンバージョンが将来的に使える技術になるためには、分離技術の革新も併せて必要となるというのが私の考えである。

さて、モーゼプロジェクトの技術で合成できるメタンガスは、天然ガスに対して競争力を持つかということを考えてみると、メタネーションのコストが課題となっている。つまり、エネルギーとしては水を電気分解して水素にするというコストが乗ってきて、さらに熱をかけてメタンをつくる時のコストが重なり、現状ではモーゼプロジェクト技術で合成されるメタンガスは市販品の6倍ぐらいの価格になると試算されている。2040年ぐらいにはカーボンタックス等の施策により、大体同じになると思うが、ただ、この技術が現実的に役に立つためには、コスト低減、すなわち再エネ由来の電力コストが大幅に下がらないとどうしようもない。そういう意味で、再生可能エネルギーを高効率に利用できる蓄電技術が、CO<sub>2</sub>を使うという意味でも、また、電気料金を下げるという意味でも、本当に重要であると思う。

図2-9-1にイメージを示すが、再エネ資源が少ない日本では、いかに効率よく蓄電するかという技術の差で、電力価格が大きく左右されると思われる、現状ではフローバッテリーや電解水素の性能・効率が非常によくなってきている。しかしながら、それぞれメリット、デメリットがあり、バッテリーは金属のレドックスを使うので、非常に性能は高いが、高価格で、重く、運搬はしづらい。電解水素は非常に良い技術であるが、安全性のためにセンサーをつけたり、気体を貯蔵する部分でコストがかかってしまうという点で、コスト削減という意味では多くの課題がある。やはり、従来のエネルギー源としてのガソリンのような使いやすさを思い浮かべると、液体キャリアを使うことが有効で、そこで我々が考えているのは、図2-9-2に示すような安全で容易に貯蔵・輸送できる液体、バイオマス由来のアルコールをエネルギーキャリアに使うことである。

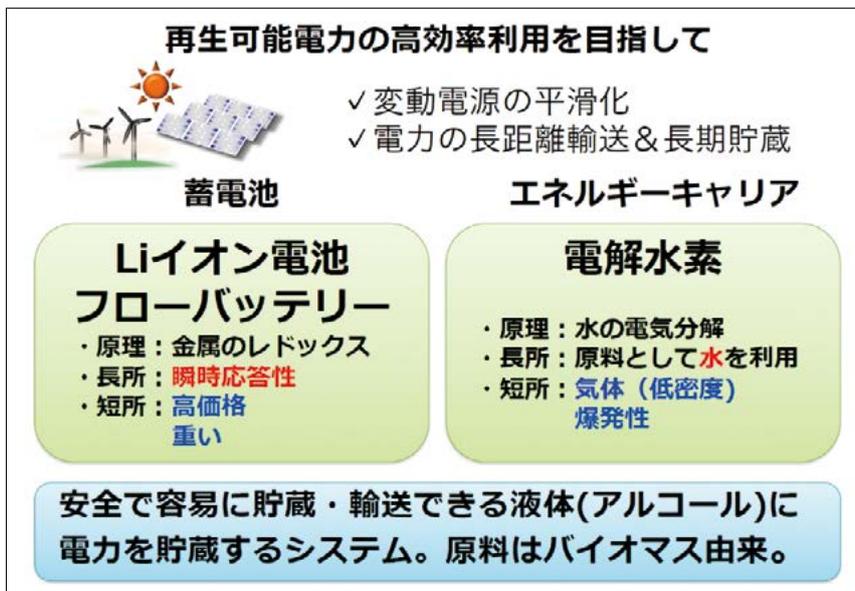


図2-9-1 再生可能電力の高効率利用を目指して

アルコールを原料とする場合、燃料電池を使って発電する時に高選択的にカルボニルに変えることができれば、CO<sub>2</sub>を発生しないで蓄電できる。炭素循環プロセスにおいては排出したCO<sub>2</sub>の回収コストが非常にかかるところが最大の問題である。そこで、大気中にCO<sub>2</sub>を排出することなく、炭素循環が有効にするために高選択的な反応によってエネルギーを取り出して、使い終わったものは、後で使いやすい形で回収する、そういった技術が効率的であると思っている。

また、自然由来の廃棄物をさらに再エネ由来の電力で還元して燃料にすることでCO<sub>2</sub>の排出を極力抑え、コストをかけないで蓄電、発電のサイクルを廻すことができれば、電力料金が安くなると考えている。

特に注目しているのは、体内のレドックスシステムでもある乳酸とピルビン酸（もしくは、グリコール酸とシュ

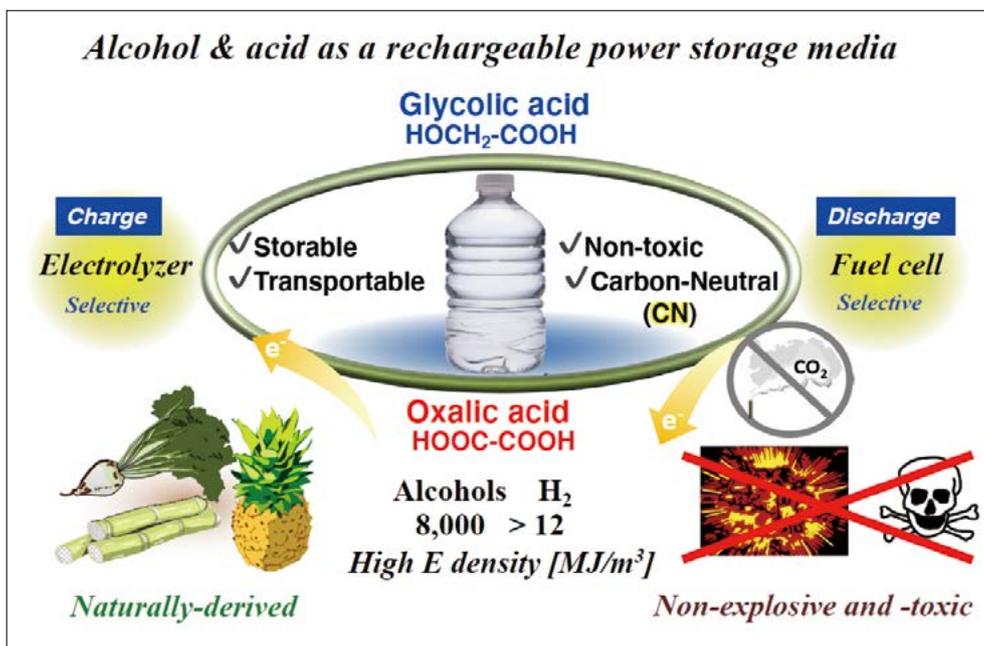


図2-9-2 アルコールを用いたエネルギーシステム

ウ酸) である<sup>13</sup>。ピルビン酸は解糖系で出てくる非常に重要な物質であるが、還元されると乳酸になる。実は乳酸は生分解ポリマーのポリ乳酸のモノマーであり、東南アジアでは乳酸を大量生産するプラントが実際に稼働しており、比較的安く手に入る材料と考えられる。

この乳酸を酸化するとピルビン酸になり、これを還元して蓄電して乳酸になるかという、実は、これらは、電気化学的に相互に変換することができる。触媒には酸化チタンを使う。酸化チタンは、ルチル型、アナターゼ型があるが、構造制御をきちんと行い、アナターゼ型にすると非常に還元力があって、乳酸を効率よく製造できることがわかっている (図2-9-3)。

この乳酸とピルビン酸の系では、今のところ最大で1A/cm<sup>2</sup>くらい、エネルギー変換効率50%で、液体燃料に直接電力を貯蔵することができるようになってきている。これらは安全な液体系であり取扱いも容易で、ポリバケツに入れて持って歩けるというような系でのエネルギーシステムの実現を期待している。

酸化チタンは、アノード触媒としても使うことができ、イリジウムオキシドはミックスドヴァレンスステート (混合原子価状態) であるが、その粒子を酸化チタン-チタンメッシュ上に担持すると非常に活性が高くなる<sup>14</sup>。その理由は、実は酸化チタンの上にあるヒドロキシル基とイリジウムオキシドが水素結合系のネットワークでアモルファス構造になり、電極上の電場印加によって容易に酸化状態を変えやすくなるからだと考えている。

「ものづくり」からの視点ではあるが、複合材料の界面をきちんと制御することができれば、より高い活性を持つ触媒ができると考えている。また、電気化学という世界はかなり熟練された先生が多いが、新しい分野 (たとえば、ものづくり分野) からの新しい材料、挑戦も非常に重要だと思われ、そういった人たちの参入が、非常にプラスになると考えている。

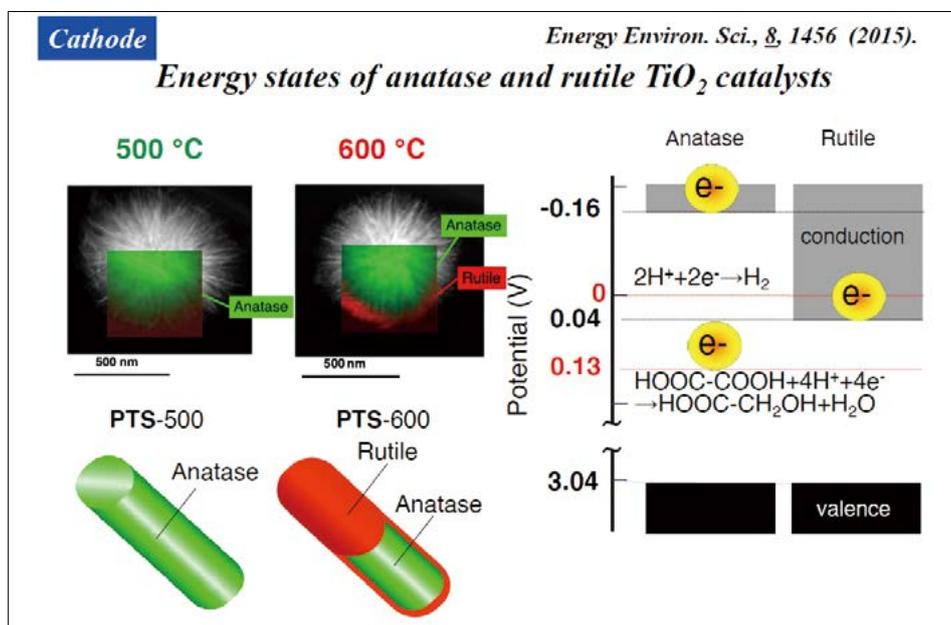


図2-9-3 酸化チタン触媒のエネルギー準位制御

<sup>13</sup> Sadakiyo M. et al. Phys.Chem.Chem.Phys.,2019, 21, 5882-5889

<sup>14</sup> Cheng J. et al. ACS Catal. 2019, 9, 8, 6974-6986

LDH (Layered Double Hydroxide) は水を酸化できる触媒で、高い活性が期待できる酸化物である。ただし、伝導性が低いため、実際には活性は上がらないことが問題である。しかし、このLDHの表面にAuのナノクラスターを分散させると、過電圧が大きく低下する<sup>15</sup>。この原因は、LDHなど酸化物上で水が酸化される場合には、酸素の結合を切るところに大きな活性化エネルギーが必要なためである。ところがAuとLDH酸化物の界面があると、その界面では酸素は非常に解離しやすく、Auに酸素原子が結合した状態でAu上を移動し、Au上の別の酸素原子にダイレクトに結合し、酸素分子となる、このような新しいメカニズムができてきていることも明らかになってきた。原子レベルでの界面の設計、異種材料を結合させた界面の設計を最適化することにより、新しい触媒開発が可能になると期待している。

また、最近、我々のグループでは、高感度に触媒表面の吸着分子だけを見る技術を開発している。通常のIR測定 (Infrared (IR) spectroscopy) ではほとんど観測できない微弱な信号で、上記のAu上にO原子が結合している信号を分離できるようになってきた。この技術により、触媒反応プロセスの中間生成物を観測することが、触媒開発には重要と思っている。

これまで説明してきた酸化チタン触媒は、 $\alpha$ ケト酸と呼ばれる化合物の、ケト部分を水素化できる。このことから、系に窒素源を入れてやると、中間体を経て、水素化するとアミノ酸ができるのではないかと考えた。そこで、様々な $\alpha$ ケト酸に窒素源を加えて還元してみると、アラニン、グリシン、アスパラギン酸、グルタミン酸、現在では、システインもできることがわかった。すなわち、たんぱく質構成アミノ酸の半分を電気化学的につくることが実証できたのである<sup>16</sup> (図2-9-4)。反応層に、ニンヒドリンを入れておけば、電圧をかけると、色が変わって、アラニンができてくる様子もリアルタイムで確かめられる。

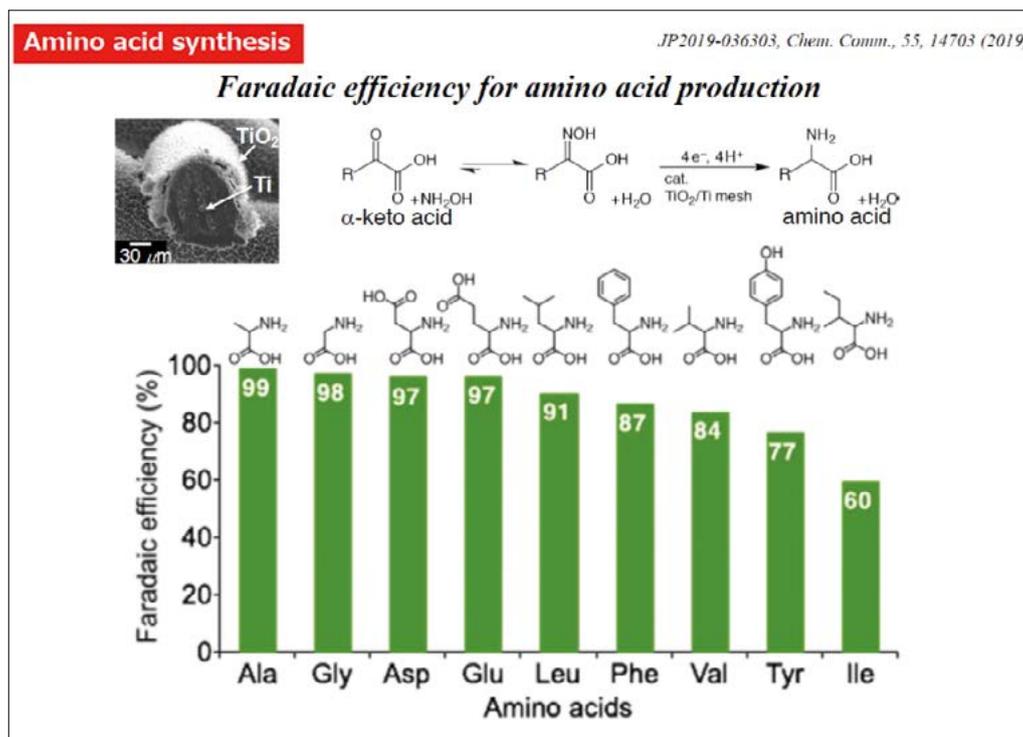


図2-9-4 アミノ酸合成

15 Kitano S. et al. Adv. Mater. 2022, 34, 2110552

16 Fukushima T. and Yamauchi M. Chem. Commun., 2019,55, 14721-14724

CO<sub>2</sub>還元も重要だと思うが、やはりバイオマス資源をうまく使い、それと電力と水からアミノ酸のような機能性材料をつくることも非常に重要だと思っている。

上で紹介した電気化学的アミノ酸合成手法に較べると、発酵法はすごく安価にアミノ酸をつくる方法ではあるが、大規模なシステムになってしまう。地球上ではそのようなシステムも可能であるが、例えば宇宙に行った場合にそういった大規模な製造ができるかという、そうではないように思う。電力源としての太陽光があるような場所においては、こういった電気化学デバイスは有効であろうと想像する。アミノ酸を合成できれば、それからペプチドができて医薬品もできる。そのペプチドからたんぱく質などができると、食料もできる。こういった夢のようなことができるのは電気化学的変換技術の面白さだと思う。

### 【質疑応答】

Q：酸化チタン電極の酸化チタンは何型であるか。光触媒の代表的なデグサのP25があるが、それはルチル型をアナターゼ型に25%混在させると非常に活性が上がるものである。そういうものも試されると面白いと思った。

A：電極の酸化チタンはアナターゼ型である。アナターゼ型が良い触媒であるのは、表面が非常にごつごつしていてカルボキシル基と相性が良いからである。ルチル型は水素の発生の活性が高く、カルボキシル基の選択性においてはアナターゼ型の方が良いと考える。

C：アナターゼ型の良さを堅持しながら、ルチル型が微量に入ると違うことが起こる可能性が光触媒ではあるので、同じように電子が励起され、過電圧を下げるような効果が得られるという観点で検討いただいたら良いと思った。

Q：図2-9-4の系が非常に面白い系であると感じた。今回の先生のお話は、ピルビン酸と乳酸の間を電極触媒を使って電気化学的に行ったり来たりするサイクルを実現と理解してよいか。反応は光電気化学系ではなくて電気化学系であるか。

A：ご理解のと通りのサイクルで、反応は電気化学系である。

Q：すると、すこし物理化学的な話になってしまうが、先生がバンド端の位置を議論されているのは、反応を電位で制御しているからではないか。さきほど、還元と酸化のIV（電圧・電流特性）が出てきたのでそう思った。するとこの系において、バンド端の位置が本質的に反応の進行等にどの程度、効いているのであろうか。

A：実は複合酸化物をいろいろつくって、バンド端の位置をいろいろ変えてみると、ある閾の位置があって、それよりも高いバンド端を持っているものは還元活性を示すが、それより低い場合は示さない。酸化物は電極触媒として結構面白いと思っている。

C：それは、基礎的な観点で非常に興味深い。結局、光触媒系にしても、本当は電気二重層が固体と電解液との界面にあるので、光触媒ではよくバンド端の位置とポテンシャルとの間の相関関係が議論されるが、実際にはいろいろなファクターが間に入ってきて、そう簡単ではない。固体物理的な解釈も、電気化学をより深く考えていく上で非常に重要であろう。

Q：酸化チタン触媒のエネルギー準位は、還元側でお話しされていると思うが、電力を取り出す方では燃料電池的なデバイスが必要で、結局ピルビン酸をちゃんと乳酸で止められるのか。つまり、酸化されてCO<sub>2</sub>まで行ってしまわないで乳酸でしっかり止めるというのは、比較的簡単であるか。そのような反応において、触媒設計、反応サイトの最適化が一番重要であるのか。

A：乳酸からピルビン酸への反応についても研究を実は行って、条件を満たすと、100%ピルビン酸で反応は停止する。ただ、発電側の触媒には、触媒被毒の問題がある。だから炭素系燃料を使う場合のような新しい系になってくると、これまでの水素系とは異なる触媒開発をしてゆくことが非常に重要だと思う。

Q：ピルビン酸やアミノ酸の話においては、キラリティーに関しては何も影響しないか。

A : 実はアミノ酸を電気化学的にキラリティー制御したという例は一例だけしか知らない。水溶液系での電気化学的にアミノ酸のキラリティーを効率よく制御された例はほとんどない。アミノ酸の立体制御ができれば天然物質系ではないものがつくれることを意味するので、非常に高価な医薬品を電気化学的にコンパクトに作れると思っている。

Q : ピルビン酸と乳酸の系の話について、室温でC-C結合を電気化学的に切るほうが難しいと思われ、この系では大概、ピルビン酸と乳酸の間を行ったり来たりしてしまうのではないかと思った。他に副反応が起きるとすると、何ができてしまうのだろうか。

A : この系だとCO<sub>2</sub>まで分解されてしまうことがある。電圧をかけ過ぎたり、大電流を流してしまうような過激な反応条件にするとCO<sub>2</sub>まで分解される。

C : エタノール等を普通のPEMに入れると大抵は酢酸で止まってしまうような気がする。

A : アルコールはカルボン酸で止まることが多い。メタノールはCO<sub>2</sub>まで行ってしまう。エタノールは酢酸で止まるが、酢酸から今度エタノールに戻すことはとても難しい。この点で、ピルビン酸-乳酸の系はレドックスでどちらへでも動くということが重要と考えられる。

## 2.10 電解液探索DX（蓄電池、水電解）

松田 翔一（物質・材料研究機構）

私たちは、電気化学自動実験システムでの材料探索を、蓄電池系や水電解系、メッキ系で行っている。今回は、蓄電池系の成果を中心に話題提供する。

今回のワークショップでは、反応場の拡大、反応領域の拡大を目指しており、そのためには探索領域を広げることが必要になる。すなわち、電極や触媒、電解液などの候補材料に対して、これまでは室温で評価していたものを、少し高い温度領域で評価したり、より高電流で評価することが必要になってくる。たとえば、温度依存性を5水準、電流密度依存性を5水準で見ようとするとマトリクスで25水準での評価が必要になる。このように調べるべき実験数が非常に増えてくる。このような場合には、実験自動化技術によるオートメーション化、ハイスループット化が非常に有効である。

蓄電池では、電解液と電極の組合せや、その界面に被膜を形成するための添加剤の種類やエイジング条件など、さまざまな探索が必要になる。従来はノウハウや経験に基づいて行われてきた実験を、系統的に多くのデータを取り、データ科学的な手法と組み合わせて法則性を見いだそうとする際にも、実験自動化技術の有効性は高い。

実験自動ロボットを用いた材料探索は電気化学以外のフィールドでも非常に活発に行われている。創薬では非常にニーズが高く古くから行われており、最近ではポリマー材料の光触媒や、無機薄膜の材料探索にも活用されている。

一方、自動実験ロボットを電気化学材料に適用するときには、電気化学系特有の課題がボトルネックになっており、電気化学系における自動ロボット探索はあまり進んでいない。電気化学系特有の課題としては、固体材料の電極と液体材料の電解液を同時に使うことや、電極の配置を検討する必要があることなどが挙げられる。また、これまでの研究手法は大きく2つのカテゴリーに分けることができる。1つ目は、コンビケム手法で作成した固体系材料を並列的に電気化学測定することによって、それぞれの触媒能や電池特性を評価するシステムであり、2つ目は、液を流しながら様々な液の物性、電気化学特性を評価するフロー系システムである。フロー系では、電極は洗浄して再利用するのが基本である。

固体材料について、電池電極の研究手法例を図2-10-1に示すが、スパッタ法によるコンビナトリアルな手法で様々な組成の電極材料を作成し、 $8 \times 8 = 64$ の電気化学セルを用いて様々な組成の電極のサイクリックボルタモグラムや充放電プロファイルを一度に取得するものが報告されている。この方法は電極が薄膜であるという制限があり、実電池にしようする際にはバルクレベル材料を作る必要があるが、湿式プロセスによる合成自動化の報告もある。

また、電極触媒についても基本的には同じような考え方であり、コンビケム的に様々な組成の電極を用意し、その電気化学的特性を評価している。図2-10-2に、燃料電池の正極で用いられる酸素還元反応触媒の例を示す。ここでは5元素の金属を様々な組成で混合し、コンビケム的に測定することで適切な組成を導き出している。

液体系材料の検討例を図2-10-3に示す。左上の図に示すような3電極系を構築しておき、様々な液を用意し、まず最初の液をポンプ送液してそのサイクリックボルタモグラムを測る。その後、洗浄液を流した後、2つ目の液を流して測定する。これを繰り返すことによって、様々な液の電気化学測定をすることができる。電池電解液の探索にこのようなシステムを活用した研究が最近報告されている。

これらの方法には制約がある。例えば、電池の電極と電解液の界面にできる被膜は電池特性を決定する上で非常に重要であるが、このような系はフロー系で調べることはできない。不可逆に電極表面に被膜ができるので、電解液の被膜形成用添加剤を探索する際には、電極を交換することが必要になる。

NIMSでは2017年ごろより様々な電気化学自動実験ロボットの開発を行ってきており、現在、1号機、2

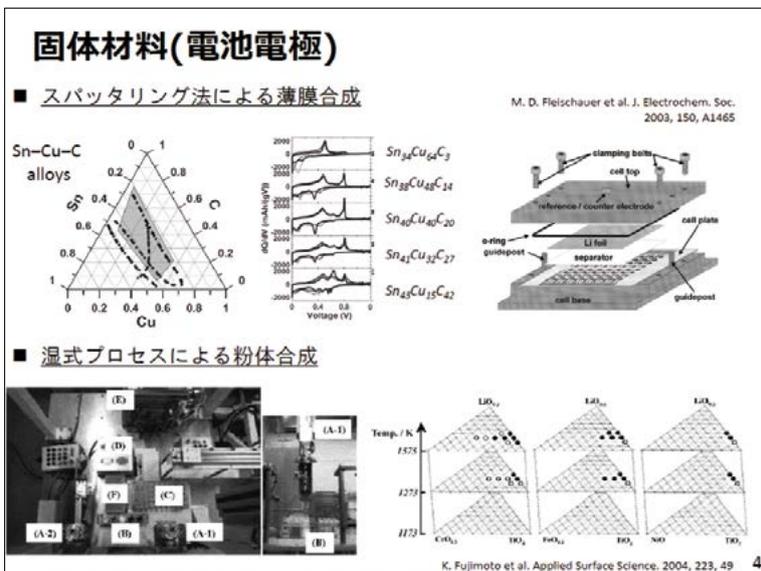


図2-10-1 固体材料 (電池電極) の研究例

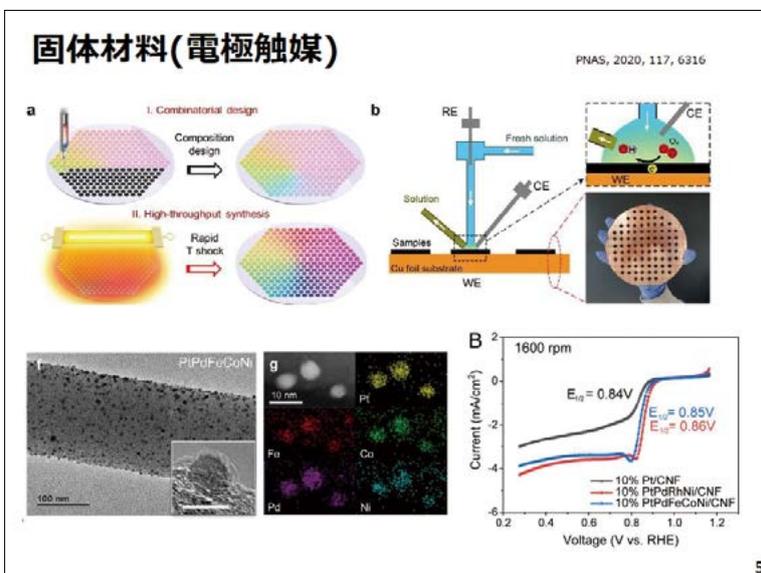


図2-10-2 固体材料 (電極触媒) の研究例

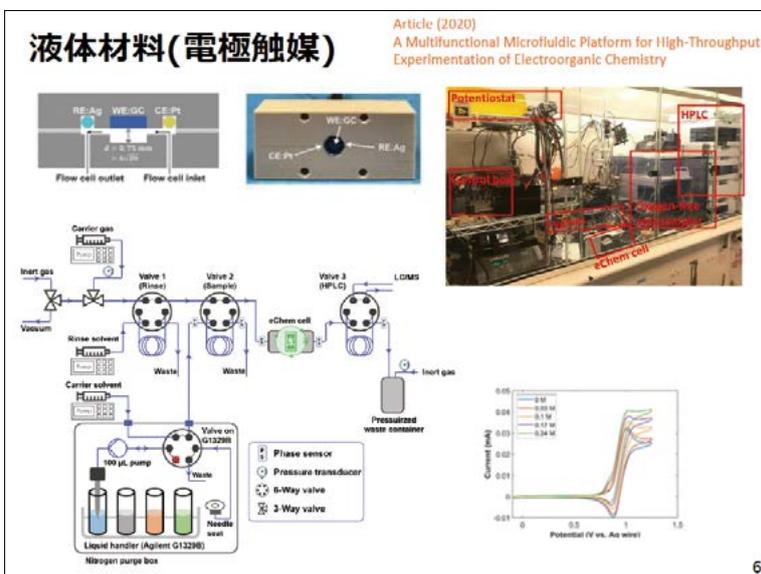


図2-10-3 液体材料の研究例

号機、3号機（図2-10-4）を運用している。

1号機（図2-10-5）は、バイオ分野で使われている分注装置とマイクロプレートを活用し、マイクロプレートの一つのウェルを電気化学セルとして利用するものである。システム全体をグローブボックス中に設置し、96ウェルの電気化学測定を並列的に実施する部分と、電解液調整の部分を持ち、それらをロボットアームでつなぐことによって連続運転可能なシステムを構築している。

技術的ポイントは、マイクロプレートの各ウェルを小さな電気化学セルとして評価できるようにした点にある（図2-10-6）。ラボレベルでは、コインセルがよく使われるが、それを二回り程度小さい電池が96個並んでいるイメージである。

電解液調整部分の母液プレートに種々の添加剤母液を用意しておき、指示された比率でマイクロプレート型の各電気化学セルに分注し調製する仕組みになっている。図2-10-7に例を示すが、ここではさまざまな化合物を含む14種類の母液リストを用意しておき、その組合せをコンビケム的に作成する。例えば908番目のウェルには赤で示した5種を、1,220番目には青で示した5種を、というようにさまざまな組合せをつくり、電池特性を評価できるセットアップになっている。この方法は、研究者が液を調整する場合に比べて1桁から2桁多いデータセットを取得することができる。

この自動実験システムを使った例を図2-10-8に示す。リチウム空気電池用に、負極と正極両方に耐性が電解液を探索したものである。網羅的な組み合わせが約20万通りある探索空間の中から、自動実験とデータ科学的手法を組み合わせることによって、約2万回の実験によって非常に高い特性を示す電解液を発見することに成功している。なお、高い特性の理由は電極表面の被膜（SEI）にあると考えている。

この方法論は、電池だけでなく、水電解やメッキにも適用することができる。また、いろいろな電気化学測定手法と組み合わせることができる。現時点では、界面被膜（SEI）に着目したインピーダンス測定やLSV（Linear Sweep Voltammetry）測定にも対応できる装置になっている。

最近では、実用電池セルの高速・高精度製作が可能な3号機（図2-10-9）に注力している。実用的な評価、特にサイクル寿命の評価は100～200サイクル必要であり約1年間もかかることがあるが、この劣化予測モデルをつくりたいというモチベーションを持っている。実用的な評価にはラミネートセルを作成する必要があり、ここがボトルネックになっている。非常に薄い電極と少量の電解液を用いてセルを高精度に製造するため、習熟した人でも1週間に20個程度しかできない。3号機では、電極のハンドリングや注液を自動化することによって週に約200セルを製造できるようになっている。この装置も、さまざまな液の組合せでサイクル特性を系統的に評価するシステムとして、有効性を感じている。

反応場の拡大のためには、実験自動技術をうまく活用していくことが重要である。ただし、ラボでの実験をすべてロボットでできるわけではないので、自動技術の上手な使い方を考えることが必要である。



図2-10-4 NIMS 開発の電気化学自動実験ロボット群

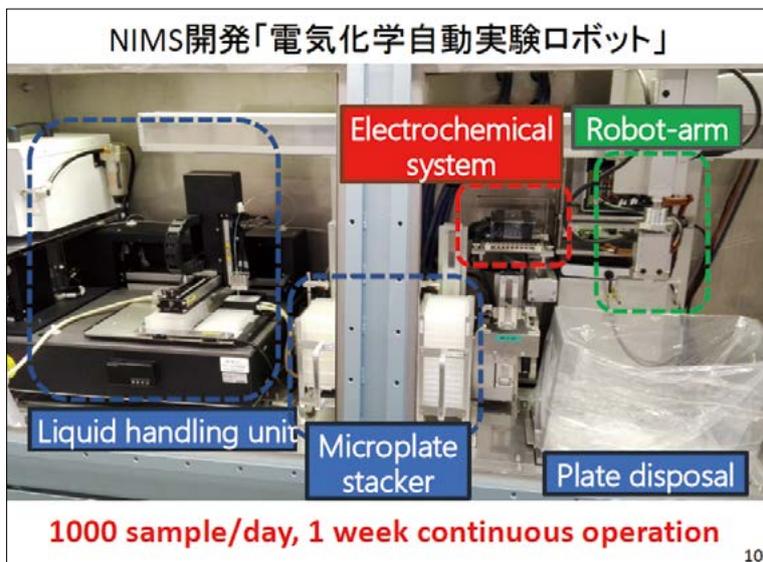


図2-10-5 NIMS 開発の電気化学自動実験ロボット 1号機

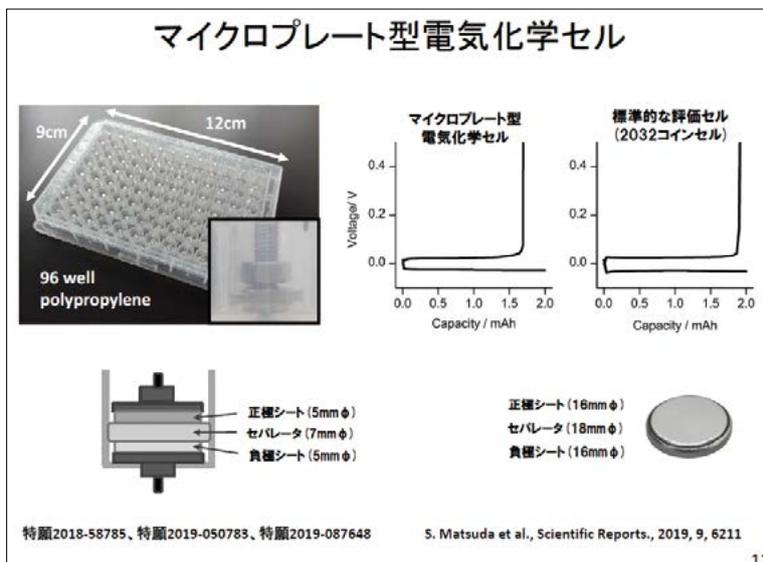


図2-10-6 マイクロプレート型電気化学セル

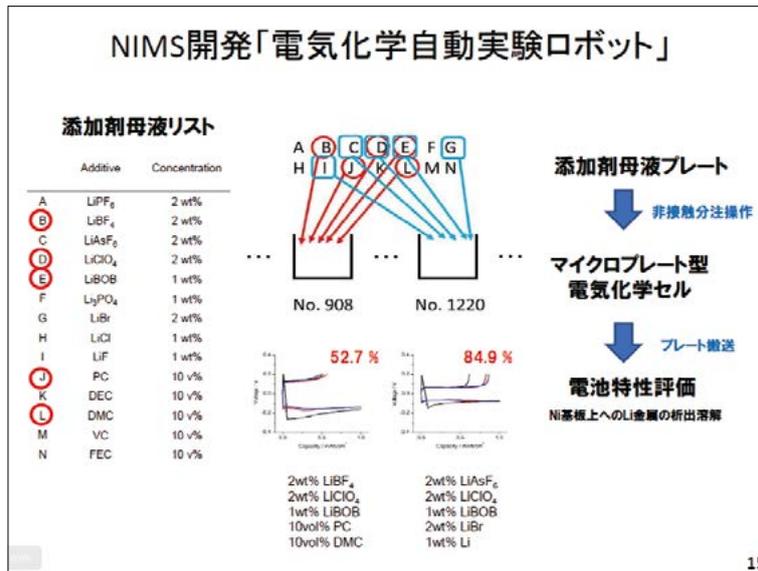


図2-10-7 母液からの電解液調製と電池特性評価

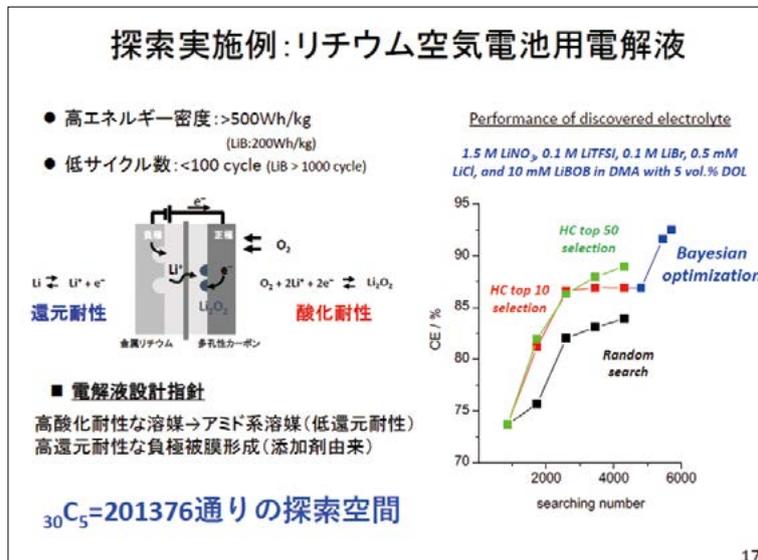


図2-10-8 探索実施例：リチウム空気電池用電解液

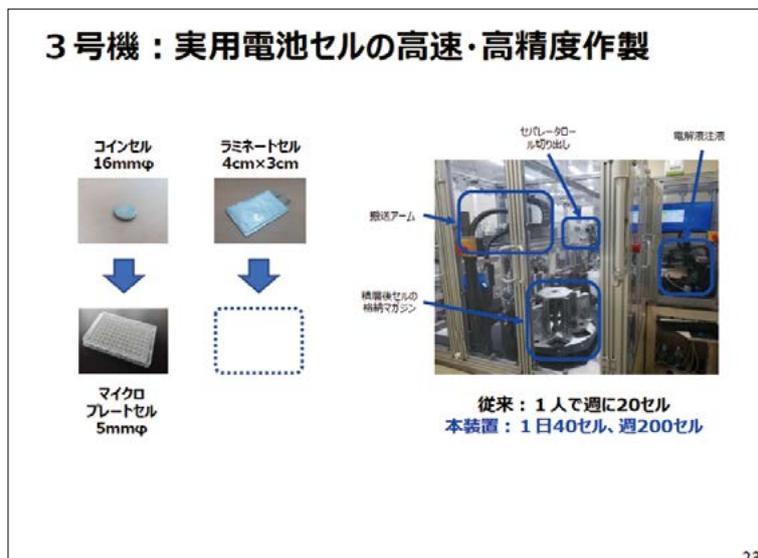


図2-10-9 3号機：実用電池セルの高速・高精度製作

## 【質疑応答】

- Q：便利ではあるが、電気化学の装置は自動化されると、シーケンスを組めばCVやLSVを測定してくれるので、使っている人が考えなくなる懸念がある。また、次にどういう実験をするかを人間が考えなくなるのも恐い。
- A：電気化学をしっかり理解し、通常のラボレベルの電気化学的解析が分かっている人が自動実験装置を使うべきである。どういう測定条件にするかとか、出てきたデータの意味をどう理解するかというところが重要であり、そこは人間が検討する必要がある。
- Q：リチウム空気電池用電解液の探索の場合、考えられるものを母液として仕込んでおけば、初めにスイッチを押すだけで、最適な解が得られるまで自動ですっと回るのか。また、最適解が得られるまでどの程度の回数の実験が必要か。
- A：基本的にはそうである。ただし、探索空間の設定には気をつける必要がある。あまり大きな探索空間をセットすると、最適解を得るまで必要な実験回数も非常に多くなってしまふ。図2-10-8の約20万の探索空間の場合では、ランダムな方法や単純な局所最適値探索、ベイズ最適化など手法によって差はあるが、1万～2万回の実験で十分ではないか。
- Q：電解液の最適化結果は、電解液の研究者からみて、全く予想しなかったものが得られているのか。また、この方法で最適な理由の解明をすることはできるか。
- A：電解液の研究者にとって予想外のものや予想よりよい結果も数多く得られている。よい結果がでた理由を調べるのは、クラシカルな手法の方がむしろ得意だと考える。たとえば、最適組成から1種類除いたり、3種類だけで評価した結果と比較して考察するなど、従来の手法を用いて理解を深めることが有効だろう。
- Q：最適化の過程で得られた様々な電気化学データを逆解析することで、従来組成との違いを明らかにすることが可能なのではないか。
- A：電気化学データのどこに特徴があると電池の性能がよい、ということは分かる。ただし、電気化学データだけからでは、電極表面の被膜の状態などを理解するのは難しい。仕込みの添加剤の化学組成は分かっているが、被膜がどういうふうにできているかを知るために、作動条件下での界面の分析・キャラクタリゼーション技術が進展していくとありがたい。

# 3 | 総合討論

## ファシリテーター：本間 格 (JST-CRDS)

総合討論では、招聘者（話題提供者、コメンテーター）に事前に依頼したアンケートの回答をまとめた結果を簡単に紹介した後、次の3点について議論を行った。

- ①今後重要となる電気化学デバイス、およびその実現に必要な材料・要素技術
- ②電気化学材料・デバイス開発にデータ駆動型の研究手法を導入するための課題
- ③研究開発の推進方法・体制、人材育成

以下、それぞれの点に沿って、事前アンケート結果や総合討論での主要な指摘・コメントを示す。

### ①今後重要となる電気化学デバイス、およびその実現に必要な材料・要素技術

①今後重要となる電気化学デバイス、およびその実現に必要な材料・要素技術	
デバイスへのニーズ	材料・要素技術へのニーズ
<b>温度</b> 【電解・燃料電池】 ・0~150℃で現状と同程度の性能・耐久性の燃料電池 ・200~400℃程度で動作する燃料電池、水電解、有機電気化学 ・数千時間耐久性、高速変換・高効率なCO <sub>2</sub> 電解デバイス 【蓄電池】 ・100℃程度で高速蓄電可能な二次電池 ・-10~50℃付近で、高い出力特性の定置型蓄電デバイス 【その他】素材精錬の電化	【電解質】 ・低温作動を実現する固体電解質 ・水分子、イオン、気体の移動を分子構造で制御する高分子材料 ・高温で動作する電解質膜 ・超高温域で動作するイオン伝導体（電極も） 【電極材料】 ・混合導電性を有する酸化還元で耐久性を有する電極触媒 【共通要素技術】 ・薄膜化技術、反応面積や体積効率の最大化 ・界面最適化技術（SEI、CEI）
<b>pH</b> ・中性領域で既存と同等の変換効率の水電解 ・卑金属を利用し、室温~80℃で80%程度の変換効率の達成 ・再生可能エネルギー利用で10年耐久性を持つ電解	【電解質】 ・高耐久高性能OH-イオン伝導膜 ・中性領域で高いイオン電導性のある電解液、電解質 ・CO <sub>2</sub> ガスと電解質イオンの両方を同時に透過する材料 【電極材料】 ・卑金属を利用した高耐久・高性能電気化学触媒 ・酸性中で機能するCO <sub>2</sub> 還元触媒 ・広いpH/電位領域で耐久性を持つ活性触媒
<b>以上以外</b> ・コスト削減と高寿命を両立した蓄電池 ・Li金属二次電池、Li空気電池、脱Li電池 ・従来を1桁以上上回るサイクルライフタイムを、汎用元素で実現する蓄電池 ・不連続な変動入力に対する10年劣化率10%以下	・分離、濃縮技術 ・資源リスクの低いキャリアに対応する電解質・電極 ・反応により電極構造が変化しない、または自己修復機能を持つ材料 ・3相界面最適化、気泡のエンジニアリング

キーワード：元素制約、中低温、電気化学的安定性、キャリア・反応の多様化

図3-1 今後重要となる電気化学デバイス、およびその実現に必要な材料・要素技術（事前アンケートまとめ）

事前アンケート結果に加えて以下のコメントや指摘が与えられた。

- 温度領域の拡張という観点では、200~400℃程度の中温域の利用は、燃料電池、水素製造、化成品製造などの幅広い応用が期待される。その実現のための電解質材料は重要な研究開発課題である。一方で、この温度域は、有機・高分子系材料としては高温過ぎる、無機材料系では適当な材料が見当たらないという点で、材料科学として非常にチャレンジングである。
- 温度、pH、電圧の3つのパラメーターを軸に議論を行っているが、当然あるパラメーターを変更すれば、それに応じて最適な材料やデバイス構造は異なる。したがって、どの反応環境を利用した際にどのような電

気化学的特性や安定性が得られるかの系統的な理解が必要である。

- どの反応領域を利用するかという観点では、材料はもちろんのこと、キャリアの選択も重要である。プロトン、酸化物イオン、リチウムといったキャリアが長らく検討されてきたが、ヒドリド、窒化物イオンといった新たなアイデアも生まれてきており、そのようなものの可能性も検討していくべきである。
- 再生可能エネルギーの利用という観点を考慮すると、特定の反応環境でスポット的に素晴らしい性能を発揮するようなデバイスではなくて、広い反応環境で動作するような材料・デバイスが今後は求められるていく。
- カーボンニュートラル社会のエネルギーインフラとなるためには、耐久性や寿命にもっと意識を持つ必要がある。エネルギー密度のような性能指標は重要だが、デバイスとしてライフサイクルの間で蓄積・変換した累積電荷量のような指標も今後重要性を増すだろう。

②電気化学材料・デバイス開発にデータ駆動型の研究手法を導入するための課題

**②電気化学材料・デバイス開発にデータ駆動型の研究手法を導入するための課題**

(a) マテリアルズ・インフォマティクスやデータ駆動型研究手法のメリット

- 初期の材料スクリーニングの労力を削減できる。
- 電気化学反応場は組み合わせが膨大なので、探索の効率化に働く。
- 現時点では外挿特異点の発見は難しく、新たな反応探索や材料探索には向かない。ある程度進んだ段階での最適化には有効。

(b)電気化学材料・デバイスに適応する際の課題

- 電子移動や電場印加条件での計算科学的な取り扱いが成熟していない。特に、界面の取り扱いが難しい。
- 大規模かつ高精度なデータを生成するために、高度な電気化学測定をもとにしたハイスループット実験システムが必要。
- 電気化学デバイスは異種材料の組み合わせが多く複雑なため、実験との整合性の評価や因果関係の理解が難しい。

(c) (b)の課題の解決に必要な研究開発や環境整備

- nmの特性がデバイスに直結しないので、ナノ単位からメートル単位までの領域の電位分布まで考慮した計算シミュレーター
- リアルなデバイスでの耐久性評価やそのためのデータ整備
- 電気化学特性のハイスループット評価手法の構築
- 標準評価電解セルの構築や耐久性試験のプロトコル整備
- データ形式を整えて情報を集積する方法論の構築
- ロボット等を導入した材料探索手法の確立

図3-2 電気化学材料・デバイス開発にデータ駆動型の研究手法を導入するための課題（事前アンケートまとめ）

事前アンケート結果に加えて以下のコメントや指摘が与えられた。

- 電気化学系のプロセスは様々な素過程が絡み合って複雑であるため、どのような実験条件でどのようなデータを取得するかを適切に考える必要がある。単純に手元にあるデータを使って機械学習などで相関関係を得たとしても、間違った解釈をしやすい。
- ハイスループット計算には比較的取り組みやすくなっているが、ハイスループット実験は実験装置の組み立てなども難しく装置のコストも非常に高い。それぞれの研究室に1台のハイスループット実験装置という環境は現状は難しいので、そのような材料合成、特性評価を行うような拠点的な取り組みが求められると考える。

- 複雑な系であるとはいえ、ブラックボックス的な機械学習に頼ることなく、あくまで人間に理解可能な知識体系を構築するためのツールという観点を忘れてはいけない。
- データ駆動型の研究開発を進めるためには、標準的な実験プロトコルを確立する必要がある。一方で、そのプロトコルの確立に非常に経験的な要素が多いため、その部分にも自動化が活用できると研究開発が加速できる。
- 既存の評価手法をベースとしたハイスループット実験だけでなく、材料やデバイスの特性をより簡便に評価できる新たな評価手法の開発も平行して行っていくべきである。
- 現在の機械学習では外挿は難しいとしても、10年後、20年後は可能になっているかもしれない。そういった未来を見据えて、データを蓄積していく仕組みは現在から構築しておくべきである。

### ③研究開発の推進方法・体制、人材育成

#### ③研究開発の推進方法・体制、人材育成

##### (a) デバイス横断的な学理の構築や共通課題の解決というアプローチは新たな展開を生み出す可能性があるか？

- デバイス横断的な共通課題解決という目標を通じて、異分野からの参入による新展開が期待できる。
- イオン伝導機構や反応素過程を突き詰める基礎研究と、デバイス化・集積化を進める応用研究をバランスよく進めるようなプロジェクトが有効。
- 従来のようなデバイス、材料ごとの分類でなく、温度、pH、電圧といった反応環境での分類によるアプローチの促進は新たな展開につながりうる。
- 第一原理的な視点や基礎方程式ベースのアプローチで経験論的なテストを打破できる可能性がある。また、そのような専門性を有した人材の参画や育成を促すべきである。
- 反応場の拡張や横断的理解が進むと、電気化学デバイス間の技術的な垣根は小さくなる。究極的な理想モデルの共有による個別研究の促進が期待される。

##### (b) これまで電気化学材料・デバイスに関心の低かった研究者の参画を促進するための方策

- 既存のプレーヤーでは解決できない課題を設定し、ニーズを十分に発信する場を設けるべき。
- 分野横断的な研究提案を推奨もしくは必須とするプロジェクトの推進。
- 開発した材料を電気化学研究者が評価するだけでなく、材料開発にフィードバックできる拠点形成
- 簡便なLCAツールや電気化学評価ツール・プロトコルの提供。

##### (c) 既存のプロジェクトや産業界との連携を促進するための方策

- ターゲットを絞ったコンソーシアムの形成。早期から企業のニーズを取り込むことが可能なプロジェクト推進。
- データマネジメント戦略に立脚した既存プロジェクトや産業界とのデータ共有。

### 図3-3 研究開発の推進方法・体制、人材育成（事前アンケートまとめ）

事前アンケート結果に加えて以下のコメントや指摘が与えられた。

- ある特定のデバイスを開発しようという目標であれば、NEDO事業のような研究開発プロジェクトが向いている。一方で、電気化学材料・デバイスの研究人口や研究力の底上げを目標とするのであれば、デバイス横断的なプロジェクトの推進は有効であろう。
- 異分野からの新規参入が必要であることに異論はないが、それは電気化学もしくはデバイスのことをよく理解した研究者とのチーム研究であることが必須であろう。材料研究者が新たに参入する場合、デバイス全体もしくはシステム全体を考慮せずに単極だけの新規材料を発表するケースがあるが、それでは不十分である。
- 社会的な要請の高まりから電気化学の重要性が認識されつつある一方で、高校や大学の教育課程で電気化学を学ぶ機会は少ない。化学系を専攻した学生が専門課程で履修する程度だろう。電気化学として体系化された部分は教科書的には長らく変化がなく、今回のワークショップで議論したような最先端のデバイスの

新たな学理やサイエンスを魅力ある形で次世代に発信していくことが求められる。

総合討論において、以上のような有益な情報や指摘・コメントが得られた。電気-物質エネルギー反応場の拡張という電気化学材料・デバイスを横断する視点での研究開発の戦略提言に向けて、これまでにCRDSが検討してきた具体的な研究開発課題、研究開発の推進方法などに関して、この総合討論の議論を反映する形で今後検討していく。

# 付録

## 付録1 開催趣旨・プログラム

### 開催趣旨

JST 研究開発戦略センター（CRDS）は、国内外の科学技術イノベーションの動向およびそれらに関する政策動向を把握・俯瞰・分析することにより、科学技術イノベーション政策や研究開発戦略の提言をおこない、その実現に向けた取組をおこなっています。今年度は再生可能エネルギーの大量導入および有効利用を可能にする“電気-物質エネルギー変換”技術について調査・検討を進めています。

2050年のカーボンニュートラル社会の実現に向けては、エネルギー部門を化石資源から再生可能エネルギーへ転換し、産業・運輸・建築等の各セクターにおいて電化および水素化を徹底していくことが必要です。つまり、今後大量に生成される再生可能エネルギー電力を化学的な状態変化を伴って貯蔵・変換する技術、“電気-物質エネルギー変換”技術、への社会的要請はますます高まっている状況です。

一方で、私たちが現在利用している電気化学デバイス・システムは、その構成要素であるキャリア（基質）、材料等の制約によって、その性能や適用範囲が限られています。例えば、電解反応が過酷な反応条件であるがために電極材料に貴金属が必要になることや、Liイオン電池が過酷な電圧環境にさらされるために電解質の劣化など安全性に課題が生じることなどです。私たちはこのような電氣的物質変換が生じる“反応場”を新たに拡張・開拓することが、革新的な電気化学デバイスやシステムの創出につながると考えております。

本ワークショップでは、上述のような課題を克服し新たな反応場を開拓するために求められる材料開発の方向性について議論することを目的とします。反応場開拓の観点から、電極材料開発、電解質（電解液・膜）開発や新規材料創出手法開発の様々な立場から今後目指すべき研究開発の方向性を明らかにすることを目的とします。またその研究開発分野で世界をリードするための研究実施体制、産学連携、人材育成などを含む研究開発戦略についても議論したいと考えています。

### プログラム

(敬称略)

開催日時：2022年3月5日（土） 10:00-17:40

場所：TKP市ヶ谷バンケットホール9CとZoomのハイブリッド開催

**10:00-10:05** 開会挨拶 曾根 純一（JST-CRDS）

**10:05-10:20** 事務連絡・趣旨説明 沼澤 修平（JST-CRDS）

**10:20-12:00** セッション1「電解質・電解液・膜材料」

話題提供1： 温度領域の拡大と中低温固体電解質（燃料電池・水電解） 石原 達己（九州大学）

話題提供2： 反応場拡大のための固体電解質・電極材料の開発 高村 仁（東北大学）

話題提供3： 次世代PEMとしてのポリフェニレン電解質膜 宮武 健治（山梨大学）

話題提供4： アルカリ領域でのポリマー安定性と水電解材料・システムの設計・開発

山口 猛央（東京工業大学）

**13:00-14:15** セッション2「電解質・電解液・膜材料」

話題提供5： pH領域の拡大と中性pH領域電解液（水電解） 高鍋 和広（東京大学）

話題提供6: 蓄電池材料における固体高分子電解質 富永 洋一 (東京農工大学)  
話題提供7: 電圧領域の拡大と配列制御型電解液 山田 淳夫 (東京大学)

**14:30-15:45** セッション3「電極材料・材料開発手法」

話題提供8: 低電圧化と電極触媒 (CO<sub>2</sub>電解) 中西 周次 (大阪大学)  
話題提供9: 資源制約と電極触媒 山内 美穂 (九州大学)  
話題提供10: 電解液探索DX (蓄電池、水電解) 松田 翔一 (NIMS)

**16:00-17:30** 総合討論 ファシリテーター 本間 格 (JST-CRDS/東北大学)

論点

1. ターゲットとすべき“革新的反応場”とは
2. 反応場を拡張・開拓するために求められる材料およびそのボトルネック
3. 材料開発およびデバイス開発の新たな方法論
4. 研究開発体制 (コミュニティ形成、人材育成、産学連携)

**17:30-17:40** 閉会挨拶

## 付録2 参加者一覧

(敬称略、所属・役職はワークショップ開催日時点のもの)

### 招聘有識者

#### (話題提供者)

石原 達己	九州大学 工学研究院 教授
高鍋 和広	東京大学 大学院工学系研究科 教授
高村 仁	東北大学 大学院工学研究科 教授
富永 洋一	東京農工大学 工学研究院 教授
中西 周次	大阪大学太陽エネルギー化学研究センター 教授
松田 翔一	物質・材料研究機構 エネルギー・環境材料研究拠点 主任研究員
宮武 健治	山梨大学 大学院総合研究部 教授
山内 美穂	九州大学 先端物質化学研究所 教授
山口 猛央	東京工業大学 科学技術創成研究院 教授
山田 淳夫	東京大学 大学院工学系研究科 教授

#### (コメンテーター)

岡田 佳巳	千代田化工建設株式会社 技術開発ユニット 技師長
杉政 昌俊	日立製作所株式会社 研究開発グループ脱炭素エネルギーイノベーションセンタ 主任研究員
杉山 正和	東京大学 先端科学技術研究センター 教授
藤本 則和	旭化成株式会社 クリーンエネルギープロジェクト 部材開発グループ長
光島 重徳	横浜国立大学 大学院工学研究院 教授

### JST-CRDS 検討チームメンバー

曾根 純一	ナノテクノロジー・材料ユニット 上席フェロー
沼澤 修平	ナノテクノロジー・材料ユニット フェロー/チームリーダー
佐藤 勝昭	ナノテクノロジー・材料ユニット 特任フェロー
中村 新	戦略研究推進部 主任調査員
福井 弘行	ナノテクノロジー・材料ユニット フェロー
本間 格	ナノテクノロジー・材料ユニット 特任フェロー
眞子 隆志	ナノテクノロジー・材料ユニット フェロー
八巻 徹也	ナノテクノロジー・材料ユニット 特任フェロー
山下 勝久	戦略研究推進部 主任調査員
宮下 哲	ナノテクノロジー・材料ユニット フェロー

### 関係府省・機関等

木下 勇人	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 ナノテクノロジー・材料企画係員
木村 阿紀子	国立研究開発法人物質・材料研究機構 専門職
宮下 裕次	文部科学省 戦略研究推進室 専門職
吉元 拓郎	文部科学省環境エネルギー課 課長補佐

## JST

竹内 良昭	CRDS 環境・エネルギーユニット フェロー
永野 智己	CRDS 総括ユニットリーダー、JST 研究監
馬場 寿夫	CRDS ナノテクノロジー・材料ユニット フェロー
松本 秀一	JST イノベーション拠点推進部 主任調査員
三田 雅昭	JST 未来創造研究開発推進部 主任調査員

総括責任者	曾根 純一	上席フェロー	ナノテクノロジー・材料ユニット
リーダー	沼澤 修平	フェロー	ナノテクノロジー・材料ユニット
メンバー	眞子 隆志	ユニットリーダー	ナノテクノロジー・材料ユニット
	福井 弘行	フェロー	ナノテクノロジー・材料ユニット
	宮下 哲	フェロー	ナノテクノロジー・材料ユニット
	佐藤 勝昭	特任フェロー	ナノテクノロジー・材料ユニット
	本間 格	特任フェロー	ナノテクノロジー・材料ユニット
	八巻 徹也	特任フェロー	ナノテクノロジー・材料ユニット
	中村 新	主任専門員	戦略研究推進部
	山下 勝久	主任専門員	戦略研究推進部

## 科学技術未来戦略ワークショップ報告書

CRDS-FY2022-WR-13

# 電気-物質エネルギー変換反応場の 開拓に向けた材料開発

令和 5 年 3 月 March 2023

ISBN 978-4-88890-843-6

国立研究開発法人科学技術振興機構 研究開発戦略センター

Center for Research and Development Strategy, Japan Science and Technology Agency

〒102-0076 東京都千代田区五番町7 K's 五番町

電話 03-5214-7481

E-mail crds@jst.go.jp

<https://www.jst.go.jp/crds/>

本書は著作権法等によって著作権が保護された著作物です。

著作権法で認められた場合を除き、本書の全部又は一部を許可無く複写・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。

This publication is protected by copyright law and international treaties.

No part of this publication may be copied or reproduced in any form or by any means without permission of JST, except to the extent permitted by applicable law.

Any quotations must be appropriately acknowledged.

If you wish to copy, reproduce, display or otherwise use this publication, please contact crds@jst.go.jp.

FOR THE FUTURE OF  
SCIENCE AND  
SOCIETY



CRDS

<https://www.jst.go.jp/crds/>