

受賞講演・特別講演 | 受賞講演・特別講演：受賞講演・特別講演

2025年3月26日(水) 13:00 ~ 15:40 [F]4301(第4学舎 4号館 [3階] 4301)

[[F]4301-1pm] 受賞講演・特別講演

座長：寺村 謙太郎、村越 敬、朝倉 清高、田中 勝久

◆ 日本語 ◆ 進歩賞受賞講演

13:00 ~ 13:30

[[F]4301-1pm-01]

両親媒性分子の相制御に立脚した無機ナノ材料の精密合成

○山本 瑛祐¹ (1. 名古屋大学)

◆ 日本語 ◆ 進歩賞受賞講演

13:30 ~ 14:00

[[F]4301-1pm-02]

電解液設計に基づく蓄電池の界面反応制御

○多々良 涼一¹ (1. 横浜国立大学)

◆ 日本語 ◆ 学術賞受賞講演

14:00 ~ 14:50

[[F]4301-1pm-03]

熱・電極・光触媒の統合学理で拓くグリーン触媒プロセスの開発

○高鍋 和広¹ (1. 東京大学)

◆ 日本語 ◆ 学会賞受賞講演

14:50 ~ 15:40

[[F]4301-1pm-04]

触媒構造と反応場のナノスケールデザインによる環境調和反応の実現

○山下 弘巳¹ (1. 大阪大学)

両親媒性分子の相制御に立脚した無機ナノ材料の精密合成

(名大未来研¹) ○山本瑛祐¹

Designed synthesis of inorganic nanomaterials based on phase control of amphiphilic molecules (¹*Institute of Materials and Systems for Sustainability, Nagoya University*) ○ Eisuke Yamamoto¹

The control of the structure and morphology of nanomaterials is a key aspect of materials chemistry. Nanostructure control using amphiphilic molecules has attracted significant attention due to their design flexibility. In this presentation, we will demonstrate strategies for the precise design of nanomaterials with focusing on the phases of amphiphilic molecular assemblies. We will introduce the synthesis of mesoporous materials using liquid crystalline-phase amphiphilic molecule assemblies and two-dimensional materials templated by solid-state amphiphilic molecule assemblies.

Keywords : amphiphilic molecules, surfactants, mesoporous, nanosheets

ナノ材料の構造や形態の制御による機能開拓は材料化学における重要な要素の一つであり、界面活性剤などの両親媒性分子を用いたナノ構造制御はその設計の自由度の高さから活発に研究が行われている。本講演では、両親媒性分子集合体の相に着目したナノ材料の精密設計方法について発表を行う。具体的には、液晶相の両親媒性分子集合体を用いたメソポーラス材料の精密合成や、固相の両親媒性分子集合体を鋳型とした二次元材料合成について紹介する。

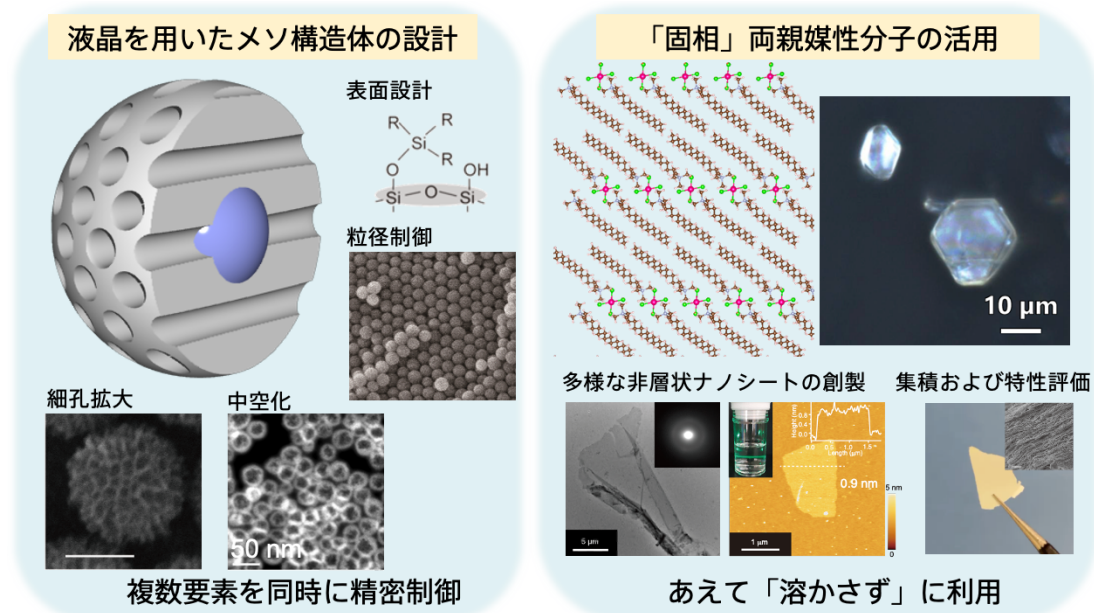


図 1 両親媒性分子集合体の相制御に立脚したナノ材料合成の概念図

1. 「液晶相」両親媒性分子集合体を用いたメソポーラス材料の精密設計

無機ナノ材料の設計において、両親媒性分子集合体は多様な役割を果たすことが知られている。特に、溶解した両親媒性分子が形成する液晶を鋳型として合成できるメソポーラスシリカの設計は重要なトピックの一つである。しかし、両親媒性分子集合体は複雑な過程で形成しており、それを制御しつつ鋳型として合成されるメソポーラスシリカナノ粒子の精密設計は容易ではない。本発表では液晶相やミセル相の両親媒性分子を用いて、メソポーラスシリカナノ粒子の複数の要素を同時に独立制御した精密合成について紹介する。特に、規則的に配列する単分散メソポーラスシリカナノ粒子の核発生や核成長の挙動制御による合成を紹介し¹⁾、それを発展させた粒径分布¹⁾、細孔径²⁾、細孔内拡散性^{3),6)}、形態⁴⁾、組成、表面環境⁵⁾など、数多くの要素を同時に制御する手法についても述べる。

2. 「固相」両親媒性分子集合体を用いた新規二次元材料の創製

無機化学、材料化学分野において、原子数個の厚みを有する二次元材料（ナノシート）は重要なターゲットであり、その精密設計と機能開拓がホットトピックとなっている。特に、多彩な機能を有し応用上重要でありながら、従来の剥離法では合成困難であった非層状無機化合物のナノシート化について本発表では紹介する。最近、我々は「固相」の両親媒性分子集合体を用いた二次元材料合成という新技術を開発し、非層状無機化合物ナノシートの精密設計と機能開拓の研究を展開している。「固相」の両親媒性分子集合体中では、層間に溶媒や金属カチオンが分子層として整列して存在しており、液晶相やミセル相の両親媒性分子集合体の科学に立脚した設計とは異なる指針による材料設計が可能である。こうした中で、我々は「固相」の両親媒性分子集合体の活用として、層間反応場法、層間鋳型法そして結晶形態反映法を提案したため、紹介する。例えば、結晶の層間を二次元反応場とする合成では、両親媒性分子集合体結晶の制限された層間で酸化物やオキシ水酸化物を加水分解させることで金属種の拡散を抑え、孤立したクラスターを二次元空間中に形成できる。その後、このクラスターの二次元自己集合を穏和に促進することで多様なナノシートが合成可能であり、10種類の元素を活用したアモルファスナノシートの合成に成功している⁷⁾。さらに、層間の二次元空間を直接鋳型とする方法も開発し、優れた分散安定性を有するアモルファスシリカの合成やその二次元稠密集積も達成しており⁸⁾、絶縁膜としての活用などにも成功している。さらには、結晶の整った形態や厚みをナノシートに反映させることで、nmレベルで厚み制御した金属白金ナノシートの合成も実現しているため⁹⁾、本発表ではこれらについて紹介する。

【参考文献】 1) E. Yamamoto *et al.*, *Chem. Mater.*, **26**, 2927 (2014). 2) E. Yamamoto *et al.*, *Nanoscale*, **9**, 2464 (2017). 3) E. Yamamoto *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **90**, 706 (2017). 4) E. Yamamoto *et al.*, *Chem. Mater.*, **30**, 540 (2018). 5) E. Yamamoto *et al.*, *Langmuir*, **6**, 5571 (2020). 6) E. Yamamoto *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **94**, 1625, (2021). 7) E. Yamamoto *et al.*, *Nature Commun* **15**, 6612, (2024). 8) E. Yamamoto *et al.*, *Small*, **19** 2300022 (2023). 9) E. Yamamoto *et al.*, *Nanoscale*, **14**, 11561 (2022).

電解液設計に基づく蓄電池の界面反応制御

(横浜国大院工¹・横浜国大 IAS²) ○多々良 涼一^{1,2}

Tailoring Electrolytes for Controlled Interfacial Reactions in Rechargeable Batteries
(¹Department of Chemistry and Life Science, and ²Institute of Advanced Sciences, Yokohama National University) ○Ryoichi Tatara,^{1,2}

Electrolyte solutions with a salt concentration of approximately 1 mol/L are widely used in lithium-ion batteries, as this concentration provides optimal ionic conductivity. While higher concentrations often result in reduced conductivity due to increased viscosity, this study investigates how concentrated electrolytes and their design can improve the stability of next-generation rechargeable batteries. The focus is on the unique fundamental properties of concentrated electrolytes and their reaction behavior at the electrode/electrolyte interface in lithium-, sodium-, and potassium-ion batteries, as well as in air and sulfur batteries.

Keywords : Concentrated Electrolytes; Lithium Batteries; Sodium Batteries; Air Batteries; Electrode-Electrolyte Interface

リチウムイオン電池の電解質としては、これまでリチウム塩濃度 1 mol/L 程度の非水系溶液が主に用いられてきた。これはイオンのキャリア密度と溶液粘度がトレードオフの関係であり、リチウム塩濃度 1 mol/L 付近においてイオン伝導度が極大を示すためである。そのため、一般に高コストな電解質塩をより濃厚に添加する意義は低いとされてきた。しかしながら近年、およそ 3 mol/L 以上の高濃度溶液中における特異な溶液特性、電極反応特性が注目されている^[1]。Figure 1 に示すように、1 mol/L 程度の電解質溶液は、一般的に用いられる単座配位性の溶媒であれば、およそリチウム塩と溶媒のモル比が 1:10 となっている。リチウム塩の溶媒和数は通常 4-5 とされるため、およそ 40-50%の溶媒分子はリチウムイオンへ配位する一方で、残りの 50-60%の溶媒分子はリチウムイオンに直接的に配位していない「フリーな溶媒(free solvent)」と言える。一方で、リチウム塩と溶媒の混合比を 1:4 よりリチウム塩濃厚側とすると、ほぼ全ての溶媒分子がリチウムイオンへ配位し、「フリーな溶媒」が痕跡量しか存在しない系となる^[2]。リチウム塩のモル分率が高く、結果的に 3 mol/L 以上となるこの濃厚電解液は、低い溶媒活量によって様々な特異的性質を示すことが明らかとなってきた。

例えば、リチウムイオン電池の正極材として、ニッケル含有量が高く、特に高電位において溶媒の分解反応を引き起こし易いことで知られる $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ (NMC811)正極があるが、この系に濃厚電解液を適用した場合、分解反応が抑制されることが明らかとなっている^[3]。また、負極として広く用いられる黒鉛電極にはエーテル系電解液は不適であると知られるが、濃厚電解液を用いることでリチウム^[4]、カリウム^[5]、更にはルビジウムインターカレーション^[6]が可能であることが分かった。また「フリーな溶媒」が少ない状況は物質の溶解度を低減させるが、反応中間体が電解液中に溶出してしまうことが問題となる硫黄電池^[7]や空気電池^[8]においても、濃厚

電解液の適用によって中間体の溶出抑制と電池特性の向上が可能であった。また、スルホン系など特定の溶媒を用いた濃厚電解液中では、古典的な電解質溶液論では説明できないホッピング的なイオン伝導機構によって高いカチオン輸率が得られることが、リチウム系^[9]だけでなくナトリウム系^[10]、カリウム系^[11]の濃厚電解液で見出された。このように、同じ電極活物質を用いた反応系であっても、電解液設計によって電極/電解液界面の反応挙動を大きく変化させる可能性がある。講演では、電解液へ機能性添加剤を加えることによる界面抵抗の変化や、電極/電解液界面の分析手法についても触れる予定である。

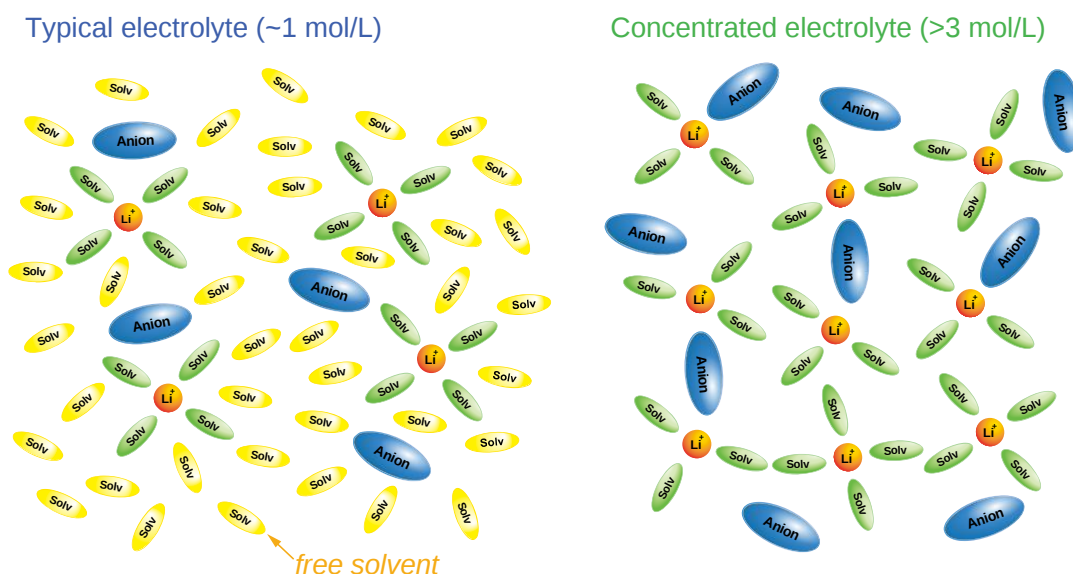


Figure 1 Schematic illustration of the (left) typical and (right) concentrated electrolyte solutions.^[1]

【参考文献】 [1] R. Tatara, *Electrochemistry*, **92**, 101005 (2024); Y. Ugata et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **23**, 21419 (2021); [2] K. Ueno, R. Tatara et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, 8248 (2015); [3] R. Tatara et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11**, 34973 (2019); [4] H. Moon, et al., *J. Phys. Chem. C*, **118**, 20246 (2014) [5] T. Hosaka et al., *J. Mater. Chem. A*, **8**, 23766 (2020); [6] D. Igarashi et al., *Chem. Sci.*, **14**, 11056 (2023); [7] T. Seita et al., *ACS Energy Lett.*, **5**, 1 (2020); [8] R. Tatara et al., *J. Phys. Chem. C*, **121**, 9162 (2017); [9] R. Tatara et al., *Electrochemistry*, **91**, 037008 (2023); [10] R. Tatara et al., *J. Phys. Chem. C*, **124**, 15800 (2020); [11] D. Igarashi et al., *J. Mater. Chem. A*, in press DOI: 10.1039/D4TA06029F (2024).

【謝辞】これまでご指導頂きました横浜国立大学の渡邊正義教授、獨古薫教授、上野和英教授、マサチューセッツ工科大学の Yang Shao-Horn 教授、東京理科大学の駒場慎一教授をはじめとする先生方、各研究室メンバーおよび共同研究者の皆様には深く御礼申し上げます。また本研究の一部は科研費、JST、NEDO、各種民間研究助成の支援を受けて行われたものであり、関係各位に深く感謝致します。

熱・電極・光触媒の統合学理で拓くグリーン触媒プロセスの開発

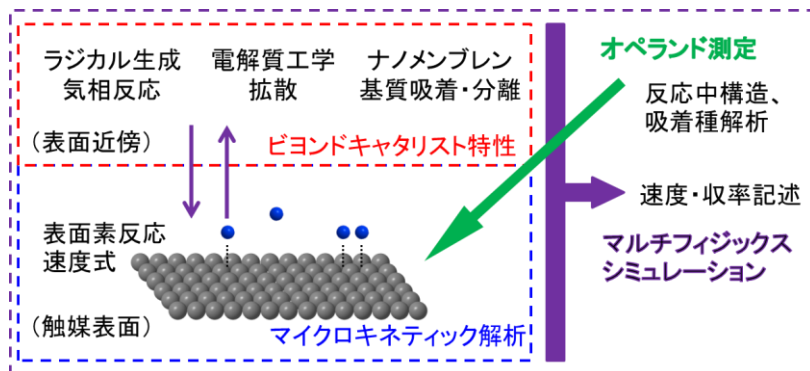
(東大院工¹) ○高鍋 和広¹

Green Catalytic Processes Based on Integrated Theory of Thermal-, Electro-, and Photocatalysis (¹Graduate School of Engineering, The University of Tokyo) ○ Kazuhiro Takanabe¹

The author has conducted groundbreaking research in thermal-, electro-, and photo-catalysis within solid catalytic systems, driving advancements in green chemical transformations. By uniting these fields under the shared scientific principle of electron chemical potential, the author has pioneered a unique interdisciplinary approach. This presentation will highlight two key contributions: first, the development of highly efficient water electrolysis for hydrogen production using cost-effective materials and mild pH conditions, achieved through innovative *electrolyte engineering*; and second, the introduction of a potential-coverage-rate correlation through electrochemical methods, enabling precise determination and perturbation of the electronic potential of solid catalysts during catalytic reactions.

Keywords : *Heterogeneous Catalysis; Potential; Electrocatalysis; Photocatalysis; Structure-activity Correlation*

カーボンニュートラル社会の実現に貢献する化学反応プロセスを対象として、特にグリーン水素製造および利用のための不均一系触媒の研究開発はますますその重要性を増している。筆者は、特にエネルギー変換型固体触媒の開発に従事し、熱で駆動する熱触媒、電気で駆動する電極触媒、光（フォトン）で駆動する光触媒の多岐にわたる反応系に対して触媒開発、反応機構解析、新規解析手法の確立を行ってきた。触媒表面反応以外のビヨンド・キャタリスト特性の正確な記述を組み合わせたマイクロキネティック解析を軸に、多岐にわたるオペランド分光測定により触媒プロセスのリアルタイム観察・観測を行っている。反応中の触媒構造解析による活性サイトと中間体の同定、触媒の失活メカニズムの解明をし、多くの反応でマルチフィジックスシミュレーションを組み合わせることで速度・選択性・収率の予測、反応器のデザインを精力的に進めてきた。さらに電気化学ツールを利用した熱触媒・光触媒反応の反応中固体触媒のポテンシャルを定量して活性点と速度を記述することで新規な知見の獲得に成功している。



本受賞講演では、①様々な水を利用した水電解を達成するために「電解質エンジニアリング」と称し、電極材料以外のビヨンドキャタリスト特性の重要性を示した電極触媒研究、および、②電気化学的手法を用いて熱触媒反応の固体の電子電位を測定、かつ変位させて投入エネルギーよりも熱触媒速度を加速させた、電極触媒と熱触媒（および光触媒）をブリッジした学術創成をおこなった研究、の二つを紹介する。

① 非極 pH および海水利用を志向した水電解電極触媒反応

水電解はグリーン水素普及のためには圧倒的な低価格化が求められており、基礎的な研究が再燃している。筆者は、使用する水の探索空間を大きく広げ、Feのような安価な金属が安定に存在できる反応条件で水電解効率を最大化させる逆転の発想で研究を進めてきた。強酸性・強アルカリ性を避けた非極 pH において、反応物となる濃厚バッファーイオンの存在する電解質物性を最適化して電解性能を最大化する「電解質エンジニアリング (Electrolyte engineering)」が必須となることを世界に先駆けて提唱した。¹ 将来的には海水をなるべく軽度な処理で利用することもコストの低下のために検討されている。その際、特に酸素生成と競合する塩化物イオンの酸化反応が問題となるが、バッファーイオンの触媒表面マイクロ環境が水電解反応に寄与を及ぼすことを明らかにしている。例えばリン酸イオンが共存する存在下では速度論的に電極のニッケルと錯形成をすることで、塩化物イオンとの反応により溶出することを阻害するため、安定的に酸素生成が進行する電極材料を開発した。²

② 電気化学ツールによる触媒の電位-速度相関と電位変位による反応速度向上

筆者は、電気化学ツールを用いて開回路電位を測定しながら熱触媒および光触媒反応を行うと、触媒・吸着質の種類や被覆率に依存して変化し、触媒活性と相関することに着目し、電極触媒反応と熱触媒反応および光触媒反応をブリッジする研究領域の検証に着手した。反応速度測定の観点から、熱駆動による酸化還元反応を2つの独立した電気化学的半反応に分離し、触媒を介した内部電荷移動によって結合させる混合ポテンシャル理論 (MPT) を熱触媒反応の速度の記述に応用した。熱的CO分解について、通常の MPT によって記述される系と異なり熱触媒的分解速度が二つの電極半反応電流値よりもはるかに大きかった。熱素過程で吸着種が形成されるものが律速段階にあるときには MPT が適用できないという重要な知見をもたらした。³ また、CO酸化反応において、電気化学ツールを駆使した電位測定と *in situ* 赤外分光法を組み合わせることで、定量的な被覆率-開放電位-熱触媒活性相関の確立に成功した。また電極上触媒において適切な電位操作により、CO 被毒した表面の被覆率を変化させ、空きサイトを定常的に形成することで電子遷移の必要のない熱的 CO 酸化反応速度を大きく向上させる条件が存在することも見出した。⁴

1) T. Shinagawa, K. Takanabe, *ChemSusChem* **2017**, *10*, 1318. 2) H. Komiya, K. Obata, T. Honma, K. Takanabe, *J. Mater. Chem. A* **2024**, *12*, 3513. 3) X. Qi, K. Obata, Y. Yui, T. Honma, X. Lu, M. Ibe, K. Takanabe, *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146*, 9191. 4) X. Qi, T. Shinagawa, X. Lu, Y. Yui, M. Ibe, K. Takanabe, *Chem. Sci.* **2022**, *13*, 9774.

触媒構造と反応場のナノスケールデザインによる環境調和反応の実現

(阪大院工¹⁾) ○山下 弘巳¹

Nanoscale Design of Catalyst Structures and Reaction Spaces to Realize Environment-friendly Reactions (¹*Graduate School of Engineering, Osaka University*)○Hiromi Yamashita¹

The utilization of unique reaction fields such as nanoporous spaces in zeolites, mesoporous silica, and metal-organic frameworks (MOFs), as well as thin film interfaces, has been applied for solid-catalyst design. By employing innovative catalyst preparation techniques, distinctive catalytic structures and surface active sites have been designed, including single-site photocatalysts (isolated metal ions and photo-functional metal complexes), ultra-fine semiconductor photocatalysts, plasmonic catalysts, non-equilibrium alloy nanoparticle catalysts, high-entropy alloy nanoparticle catalysts, and porous metal catalysts. Advanced surface structure analysis using cutting-edge spectroscopic and microscopic methods, such as synchrotron operando XAFS and aberration-corrected STEM, along with theoretical calculations, has enabled the elucidation of mechanisms and the design of new catalytic materials and reaction fields. The developed unique reaction fields and catalytic active sites have been applied to environmentally friendly reactions, including hydrogen cycle reactions (hydrogen production from water and hydrogen carrier molecules, hydrogen peroxide synthesis), carbon dioxide fixation reactions (synthesis of CO, formic acid, methanol, methane), and purification of air and water. By precisely controlling the structure of complex solid catalysts and their surrounding reaction fields at the nanoscale, and applying advanced operando spectroscopic analysis and thorough theoretical calculations, a new catalyst design method, “nanoscale design”, has been established.

Keywords : *Nanoscale design, Nanocatalysts, Photocatalysts, Nanoporous, Reaction fields*

ゼオライト・メソポーラスシリカ・有機金属構造体 (MOF) のナノ細孔空間や薄膜界面などの特殊反応場を活用し、革新的触媒調製技術により、シングルサイト光触媒 (孤立金属イオンや光機能性金属錯体)・超微粒子半導体光触媒・プラズモン触媒・非平衡合金微粒子触媒・ハイエントロピー合金微粒子触媒・多孔質金属触媒など従来と異なった特徴ある触媒構造と表面活性サイトを設計し、放射光オペランド XAFS や収差補正 STEM などの最先端分光法・顕微法を駆使した高度な表面構造解析と理論計算による機構解明を行うことで、新しい触媒材料および反応場を設計した。開発した特徴ある反応場と触媒活性サイトを活用することで、水素循環型反応 (水・水素キャリア分子からの水素製造、過酸化水素合成)・二酸化炭素固定化反応 (CO、ギ酸、メタノール、メタン合成)・空気と水の浄化などの環境調和型反応へ利用した。これまで不均一でとらえどころのなかった固体触媒やその周辺の反応場をナノレベルで精密に構造制御し、最先端オペランド分光解析と厳密な理論計算を適用することで活性メカニズムを解明する新しい触媒設計法 (ナノスケールデザイン) を確立した。

1) H. Yamashita, K. Mori, Y. Kuwahara, T. Kamegawa, M. Che, et al., *Chem. Soc. Rev.*, **2018**, 47, 8072.