

シンポジウム | 中長期テーマシンポジウム：カーボンニュートラルを志向した電解技術および電極触媒開発の最前線

■ 2025年3月28日(金) 13:00 ~ 15:40 ■ [F]4202(第4学舎 4号館 [2階] 4202)

[[F]4202-3pm] カーボンニュートラルを志向した電解技術および電極触媒開発の最前線

座長、シンポジウム関係者：阿部 竜、三澤 弘明

化石資源に依存しないクリーンな水素製造あるいは一酸化炭素再資源化の手段として、太陽光発電などの再生可能エネルギーを利用した電解技術が注目され、高効率システムや新規電極触媒の開発などが盛んに進められている。しかし例えば水電解では、各システムに対して固休電分子膜やアノード交換膜の開発も重要であり、かつそれぞれに特化した触媒の開発も必須となるなど、開発項目は多岐に渡る。そこで本シンポジウムでは、これらの電解技術を俯瞰しながら、最先端の電極触媒の開発動向を共有し議論する場を提供する。

13:00 ~ 13:05

開会挨拶

◆ 日本語

13:05 ~ 13:40

[[F]4202-3pm-01]

金属錯体分子触媒を用いたCO₂電解反応

○佐藤 俊介¹、関澤 佳太¹、坂本 直柔¹、西 哲平¹、森川 健¹ (1. 豊田中央研究所)

◆ 日本語

13:40 ~ 14:15

[[F]4202-3pm-02]

CO₂電解触媒の開発と膜DACとの融合

○山内 美穂^{1,2} (1. 九大、2. 東北大)

14:15 ~ 14:25

休憩

◆ 日本語

14:25 ~ 15:00

[[F]4202-3pm-03]

アニオン交換膜型水電解用電解質膜・電極触媒・セルの設計・開発

○山口 猛央¹ (1. 国立大学法人東京科学大学)

◆ 日本語

15:00 ~ 15:35

[[F]4202-3pm-04]

高度解析手法を用いた水電解触媒反応機構解明

○内本 喜晴¹ (1. 京都大学)

15:35 ~ 15:40

閉会挨拶

金属錯体分子触媒を用いた CO₂ 電解反応

(豊田中研) ○佐藤 俊介・関澤 佳太・坂本 直柔・西 哲平・森川 健志

CO₂ electrolysis using molecular metal complex catalysts

(Toyota Central R&D Labs., Inc.) ○Shunsuke Sato, Keita Sekizawa, Naonari Sakamoto, Teppei Nishi, Takeshi Morikawa

Electrocatalytic carbon dioxide (CO₂) reduction using water is the key to artificial photosynthesis systems designed to produce fuels. Molecular metal complex catalysts for CO₂ reduction have been researched by a lot of researchers because they have a high selectivity for CO₂ reduction reactions. However, because of the low durability for CO₂ reduction, new catalysts need to be developed. In this presentation, we will talk about new metal complex catalysts for CO₂ reduction using a flow cell and photovoltaic-electrolyzer system.

Keywords : CO₂ reduction, electrocatalyst, metal complex catalysts, electrolysis, photovoltaic-electrolyzer system

現在の社会・経済は、光合成由来の資源である化石資源の大量消費に支えられている。化石燃料は直近に枯渇してしまうことはないが、このまま消費し続ければ、いずれ枯渇することが懸念される。また、化石資源エネルギー源のみならずプラスチックなどの化成品の原料としても用いられている。すなわち、化石燃料の枯渇はそれら両方が枯渇することを示している。そのため、消費した化石資源から排出される CO₂ を有機物へと変換し再資源化する CO₂ 還元技術は、エネルギー問題のみならず化成品の原料問題も解決する重要な技術である。様々な CO₂ 還元技術があるが、CO₂ を変換するには、必ずエネルギーの投入が必要となる。従って、化石資源由来の外部エネルギーを投入しては、根本的な問題の解決とならない。そのため、太陽エネルギーなどの再生可能エネルギーを利用して、CO₂ を再資源化することが理想的である。その一例として、再生可能エネルギーの電力を用いた電解システムがある。

電気化学的な CO₂ 還元反応(CO₂ 電解)は、ガス拡散電極を用いることで 1A/cm² 以上の電流密度が実現されるなど、近年で飛躍的に性能が向上している。また、燃料電池の様に、セルをスタックさせることで大面積化も可能な特徴を有する。しかし、大電流密度を実現するために高い電圧を用いており、その結果、電気エネルギーから化学エネルギーへと変換される効率（エネルギー変換効率）が極めて低い問題がある。さらに CO₂ 電解システムに用いられる触媒は、金属触媒が多く、Au や Ag などの貴金属が多く用いられている。そのため、研究が先行している水の電解装置と同じような問題を抱えている。一方で、分子触媒である金属錯体の使用例は少ない。その理由として、金属錯体触媒は溶液に浸漬する H 型セルでは安定にも関わらず、ガス拡散電極で用いると数時間で失活するなど耐久性が乏しく¹⁾、触媒性能が金属触媒に及ばないためである。しかし、金属錯体触媒は、配位子や置換基を変更することで、CO₂ 還元電位やその特性をコントロールできる利点を有する。そのため、金属触媒では実現困難な貴金属を用いずに低い電圧での CO₂ 電解を実現する可能性を秘めている。

我々は、金属錯体触媒の特性を生かし、配位子の置換基により LUMO の電位を下げることで、水溶液中で理論電位近くにおいても選択的に CO_2 を還元できる金属錯体触媒の開発に成功している^{2,3)}。今回、我々は開発したマンガン(Mn)錯体触媒をガス拡散型電極に適用することで、金属触媒では困難であった約-1.4 V の低電圧駆動 CO_2 電解に成功した⁴⁾。エネルギー変換効率は約 90%以上を示し、再生可能エネルギーからの電力を効率よく使えることが示唆される。実際、太陽光変換効率約 23%のシリコン太陽電池を用いた太陽電池発電-電気分解(PV-EC)システムにより、太陽光変換効率 20%で CO_2 を CO へと変換することに成功した(図 1 a)。また多くの研究者が懸念する耐久性に関しても、コバルト(Co)錯体触媒の周辺環境を最適化することで、100 mA/cm^2 で一週間連続駆動させても問題ない金属錯体触媒の開発にも成功した⁵⁾。耐久性の指標の一つである触媒回転数(TON)は約 400 万に到達した(図 1b)。

本発表では上記の研究内容の詳細、および金属触媒において解決すべき問題としてられる酸素分子および金属イオン不純物の影響に対する金属錯体触媒の耐性^{6,7)}について報告する。さらには、従来の金属錯体触媒では困難であった、エチレン、エタノールやプロパノールなどの CO_2 の多電子還元物の電解生成にも成功したので合わせて報告する⁸⁾。

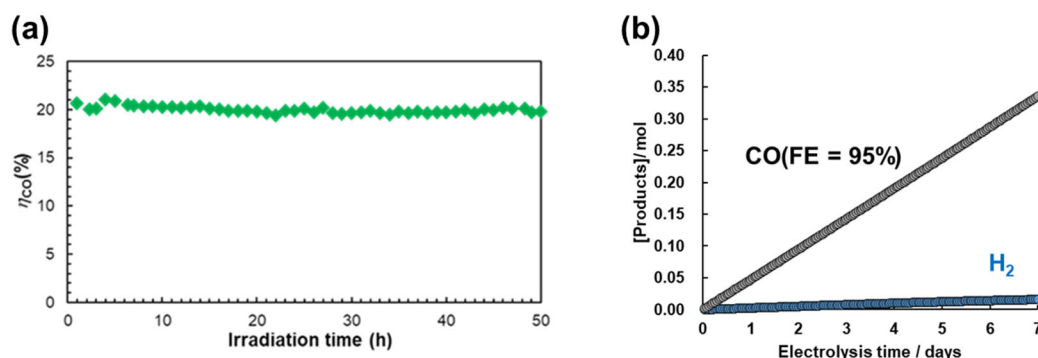


図 1. (a)Mn 錯体触媒を用いた PV-EC システムによる CO_2 還元 (η_{CO} = CO 生成の太陽光変換効率)、(b) Co 錯体触媒を用いた長時間 CO_2 電解 (FE = ファラデー効率)

- 1) S. Ren et al., *Science* **2019**, 365, 367.
- 2) S. Sato et al., *ACS Catal.* **2018**, 8, 4452.
- 3) S. Sato et al. *Nanotechnology* **2018**, 29, 034001.
- 4) K. Sekizawa et al., submitted.
- 5) S. Sato et al., *Sci. Adv.* **2023**, 9, eadh9986.
- 6) T. Nishi et al., *ChemSusChem* e202401082.
- 7) T. Nishi et al., submitted.
- 8) N. Sakamoto and K. Sekizawa et al., *Nat. Catal.* **2024**, 7, 574.

CO₂ 電解触媒の開発と膜 DAC との融合

(九大先導研¹・東北大 AIMR²) ○山内 美穂^{1,2}

Catalyst development for CO₂ electrolysis and its fusion with m-DAC technology

(¹Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University, ²Advanced Institute for Materials Research, Tohoku University)○Miho Yamauchi^{1,2}

Electrochemical CO₂ reduction (eCO₂R), which upgrades CO₂ to high-value chemicals, such as CO, hydrocarbons and the alcohols, by using H₂O as the hydrogen source, is attracting attention as an important chemical process to contribute to the realization of carbon neutrality on Earth. So far, we have succeeded in highly selective production of C₂₊ chemicals by optimizing the dispersion of Cu catalyst sites on nanoalloy catalysts¹ and by controlling the local pH and hydrophobicity on the electrode surface.² In particular, we demonstrated 87% of Faraday efficiency for the production of C₂₊ compounds on the super ultrathin and hydrophobic macroporous Cu electrode.³

When considering the practical application of eCO₂R systems, the selection of the CO₂ source is another critical issue in achieving carbon neutrality. Professor Fujikawa of Kyushu University is developing a highly efficient membrane-based direct air capture (DAC) device (m-DAC) to collect CO₂ from the atmosphere and we are currently planning to build an eCO₂R system (m-DAC-U) using the CO₂ which is captured by m-DAC. The presentation will discuss the performance required for eCO₂R to use CO₂ captured from the air by m-DAC.^{4,5}

Keywords : *Electrochemical CO₂ reduction; Cu electrode; Direct air capture*

H₂O を水素源として CO₂ を CO、炭化水素あるいはアルコールなどの高付加価値物質に変換する電気化学的 CO₂還元 (eCO₂R) は、地球上の効率的な炭素循環、さらにはカーボンニュートラルを実現するために欠かせないプロセスとして注目されている。これまで、我々は、合金化による Cu の分散状態の制御¹や電極界面の局所 pH の制御²および疎水性の付与により C₂₊化合物の高選択的合成に成功している。例えば、極薄かつ超疎水性のマクロポーラス Cu 電極からなるガス拡散電極を使うことで、87%の高いファラデー効率で C₂₊化合物への変換を行った³。

さらに、eCO₂R システムの実用利用を考える場合、カーボンニュートラルの実現のためには CO₂源の選択が重要なポイントとなる。九州大学の藤川教授は、効率よく空気中の CO₂を直接回収 (direct air capture, DAC) することができる膜を使ったシステム (m-DAC) を開発している。現在、我々は共同で m-DAC により空気から回収された CO₂を利用する eCO₂R システム(m-DAC-U)の構築を計画している。当日は、m-DAC と接続するために求められる eCO₂R システムの性能についても議論する^{4,5}。

1) S. Ma, M. Sadakiyo, M. Yamauchi, P. J. Kenis, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 47.

2) M. Sun, A. Staykov, M. Yamauchi, *ACS Catal.* **2022**, 12, 14856.

3) M. Sun, J. Cheng, M. Yamauchi, *Nat. Commun.* **2024**, 15, 491.

4) A. Anzai, M. Higashi, M. Yamauchi, *Chem. Comm.* **2023**, 59, 11188.

5) A. Yoshizawa, M. Higashi, A. Anzai, M. Yamauchi, *Energy Adv.* **2024**, 3, 778.

アニオン交換膜型水電解用電解質膜・電極触媒・セルの設計・開発

(東京科学大学) ○山口 猛央¹

Design and development of membranes, catalysts, and MEAs for anion exchange membrane water electrolysis (¹*Institute of Integrated Research, Laboratory for Chemistry and Life Science, Institute of Science Tokyo*) ○Takeo Yamaguchi

To utilize renewable energy on a large scale, converting it into hydrogen through water electrolysis is essential. In this presentation, we will highlight the necessity of a hydrogen-based society and focus on anion exchange membrane water electrolysis, a highly efficient method for hydrogen production that does not require precious metals. Specifically, the current status and challenges in materials and system development—such as electrolyte membranes, electrode catalysts, and MEAs—will be discussed based on our research. Additionally, we will explore design guidelines and development strategies, including Materials Informatics-based approaches, to address these challenges.

Keywords : *Anion exchange membrane, Electro catalyst, Water electrolysis, Systematic material design*

はじめに OECD の 2050 年環境アウトルックでは、世界のエネルギー消費量は 1.8 倍になるが、炭素排出量をネットゼロにする必要がある^{1,2)}。2050 年には再生可能エネルギーを大幅に利用した社会となる必要がある。また、再生可能エネルギー取引価格は急激に低下し、中東や北アフリカでは 2 円/kWh を切り、低価格化競争が始まっている。水素や水素キャリアを利用する高度なエネルギー変換技術を駆使すれば、生産と消費の場所と時間が異なり、気象条件に左右される再生可能エネルギーであっても、世界レベルで大規模に利用できる。導入しやすい場所から徐々に技術導入する事は可能であり、世界での競争は始まっている。

ここでは再生可能エネルギーから水電解による水素製造を考えるが、本技術は機能材料の革新により大きく改善される。電解質膜および電気化学触媒などの材料開発が重要であり、さらにその外側も含めた複数の部材をデバイス全体として最適化する必要がある。水電解セルに関わる複数の部材をつなぎ、分子レベルからデバイスレベルまで全体として最適化する新しい工学が必要と考えている³⁾。

アニオン交換膜型水電解材料およびセルの設計・開発 水電解では、アルカリ水溶液を用いるアルカリ水電解が主流であり、大型化も進んでいる。液体系のシステムでは水素と酸素の混合を防ぐため電極間距離をある程度広くする必要があり、高い効率の達成および負荷変動への追従には改善の余地がある。燃料電池と同様なパーフルオロスルホン酸膜を用いた固体高分子形水電解は高い効率と出力変動追従性を示すが、貴金属以外の金属は酸性環境で溶解するため、Ir を含む大量の貴金属が必要となる。OH⁻イオンを伝導するアニオン交換膜を用いれば卑金属を含め多くの金属が安定となり、貴金属を使用する必要がなくなる。しかしながら、アニオン交換膜はアルカリ中で分解するため、安定な電解質膜がなかった。アルカリ中で耐久性の高いアニオン交換膜を開発することが重要となって

いる³⁾。

芳香族系アニオン交換膜では、イオン伝導を担う四級アミンなどの官能基自身が塩基により分解すると考えられてきた。我々はモデル分子を用いて分解機構を詳細に調べた結果、主鎖骨格が塩基により分解し生成する構造が不安定なために官能基が分解する機構が明らかになった⁴⁾。ポリフェニレン骨格とすることが重要と提案し、我々独自の細孔フィリング膜のコンセプトも用いながら⁵⁾、様々なポリフェニレン主鎖のアニオン交換膜を開発してきた⁶⁾。また、他グループでも、ポリフェニレンやポリフェニレンアルキレン骨格を用いたアニオン交換膜の開発が進んでいる。ポリフェニレン型アニオン交換膜 (CFT-Cx-TMA)⁶⁾を用いた膜電極接合体について、アルカリ水溶液の代わりに純水を使った水電解試験も成功している⁷⁾。

詳細を省くが、MEA 水電解用の卑金属触媒の設計・開発も進めている。アルカリ環境では多くの金属が安定であるため、使用できる元素の種類は多種多様である。我々はMI 技術を駆使し、少ない実験結果から、 Ca_2FeO_4 が貴金属である Ir に匹敵する ORR 触媒活性を示すことを発見し⁸⁾、新たな設計パラメーターの提案に成功した。また、白金に匹敵する HER 活性触媒も見だし、さらに、これらの設計指針に従い、ニッケルフォームを用いた触媒層の開発し、高耐久アニオン交換膜とあわせて、Ir 触媒を超える卑金属アノード触媒および膜電極接合体 (MEA) を開発している。

おわりに 分解機構から考えたポリフェニレン型高耐久アニオン交換膜、インフオマティクスを用いた卑金属電気化学触媒の設計アプローチ、それら新規材料を合わせたアニオン交換膜形水電解セルの設計へと、分子からデバイスまで繋げて設計するシステム的なアプローチを実施している。

1) OECD Environmental Outlook to 2050 (2012); 2) IPCC's Sixth Assessment Report (2021); 3) Y. Sugawara, T. Yamaguchi, et al., *J. Chem. Eng. Jpn.*, 56, (1), 2210195, (2023); 4) S. Miyanishi, T. Yamaguchi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18, 12009 (2016); 5) T. Yamaguchi S. Nakao, S. Kimura, *Macromolecules*, 24, 5522 (1991).; H. Jung, T. Yamaguchi, et al., *J. Membrane Sci.*, 373(1-2), 107-111 (2011); 6) S. Miyanishi, T. Yamaguchi, *Polymer Chem.* 11, 3812-3820 (2020); 7) R. Soni, T. Yamaguchi, et al., *ACS Appl. Ener. Mat.*, 4(2), 1053-1058 (2021); 8) Y. Sugawara, K. Kamata, A. Ishikawa, Y. Tateyama, T. Yamaguchi, *ACS Appl. Ener. Mat.*, 4, 3057-3066 (2021); 9) S. Sasidharan, T. Yamaguchi, et al., *ACS Sus. Chem. Eng.*, 11(3), 854-865 (2023)

謝辞 本成果の一部は NEDO 水電解プロジェクトの委託業務により実施しています。支援に感謝いたします。

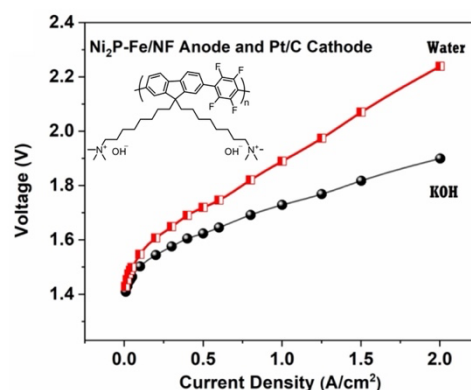


図. ポリフェニレン細孔フィリング膜とニッケルアノード触媒を用いた水電解結果⁹⁾

高度解析手法を用いた水電解触媒反応機構解明

(京大院人環) 内本 喜晴

Investigation of the reaction mechanism of water electrolysis catalysts using advanced analysis methods (*Graduate School of Human and Environmental Studie, Kyoto University*) ○ Yoshiharu Uchimoto

To elucidate the reaction mechanism of water electrolysis catalysts, advanced *ex situ* and *operando* measurements, as well as theoretical calculations, are required. These methods are essential for uncovering intrinsic catalytic properties during reactions, including identifying actual electrocatalytic sites, elucidating electrochemical reaction pathways, and understanding the behavior of electrochemical species during for the water electrolysis reaction. Herein, we examined IrO_x proton-exchange membrane (PEM) water electrolysis anodes with different degrees of crystallinity and revealed the relation between their structures and oxygen evolution reaction (OER) activities. Advanced techniques such as hard X-ray photoelectron spectra, *ex situ* and *operando* X-ray absorption spectroscopy (XAS), *operando* surface-enhanced infrared absorption spectroscopy (SEIRAS) further clarified the origin of high activity. Additionally, density-functional theory calculations suggest that the monoclinic crystal structure has the lowest theoretical overpotentials, reducing the energy barrier for OER activity.

Keywords : *water electrolysis, x-ray absorption spectroscopy, crystal structure, oxygen intermediates*

水素社会実現のためには、再生可能エネルギーを用いて水素を効率的かつ安価に大量供給する水電解技術の発展が必要となる。水電解では、アノードで酸素発生反応が起こり、カソードで水素発生反応が起こる。一般的に酸素発生反応は4電子が関与する反応であるため、水素発生反応に比べて分極が大きい。そのため、高活性かつ高耐久である酸素発生反応触媒の開発が求められ、触媒設計のための活性支配因子の理解や劣化因子の解明が求められているが、明らかでない部分が多い。それは、酸素発生反応時の電極／電解質界面における反応活性点の情報が不足しているからであり、本講演では様々な *operando* 解析技術を用いて、PEM 水電解アノードにおける酸素発生反応機構を明らかにした例を紹介する。イリジウム酸化物の高い酸素発生反応活性の起源について、結晶性を制御した酸化イリジウム触媒を対象として、活性と構造の関係を調べた。高エネルギーX線回折と二体相関関数解析を行なった結果、活性の高い酸化イリジウムでは斜方晶の対称性と単斜晶の対称性の組み合わせが見られ、単斜晶相の割合が酸素発生反応活性とよく対応していることを明らかにした。単斜晶の対称性が低いために構造が乱れた結果、より多くの活性サイトが高電位において形成されることであることを、*operando* 軟X線 XAS、*operando* SEIRAS と第一原理計算を用いて明らかにした。