

ディビジョン番号	11
ディビジョン名	電気化学

大項目	4. 電気化学計測／電気化学反応
中項目	4-2. 電気化学反応
小項目	4-2-1. 電気化学基礎

<p>概要（200字以内）</p> <p>研究は、1次・2次電池技術の拡充といった応用技術の高度化と水の酸化に代表される多電子移動反応の実現などの残された難題に対する基礎研究の集中の2極化が進む。これに関連して広義のエネルギー変換、即ち、電気化学ポテンシャル、光、熱、機械的運動エネルギーなどの相互変換と整流に対する概念が進化し、積極的にそれらを熱力学的限界の効率にて制御・応用する試みが成されるようになる。</p>	
<p>現状と最前線</p> <p>電子の電気化学ポテンシャルを最大限に利用する電池技術の進展が、今日の小型携帯電子機器普及を支えている。リチウムなどの使用により電池のエネルギー密度は非常に高まり、発展限界に達しようとしている。しかし、これらは限られた系においてのみ実現されているに過ぎず、電極反応の本質を理解・制御・応用している状態からは程遠い。例えば、現状の燃料電池技術の限界は、低過電圧での多電子酸化反応の誘起が困難であることから生じている。水の4電子酸化・還元で代表される多電子移動反応においては、熱力学的エネルギーから予測される最大起電力を得ることが非常に困難であり、放電時には低い起電力、電解時には高い印加電圧が必要となり多大なエネルギー損失を伴う。この問題を克服するためには、これまでの技術の延長上にある単なる材料探索や電極形状制御の試みではないアプローチが求められている。これには、試行錯誤を伴う実験的検討に加えて、生体系に代表される効率的な多電子移動反応がすでに実現されている系の探索ならびに評価、理論的解析などの基礎的な検討を戦略的に組み合わせて推進する必要がある。戦略的なナノ複合材料形成によって電極表面に所望の触媒活性を賦与させる研究（右図：アドアトム法による電極触媒設計と触媒作用の解明：渡辺政廣，化学と工業，47, No. 11, 1447-1448（1994））がその成功の一例である。これまでの単体材料では為し得ない、低過電圧が達成されており、当該研究の進展の方向を指し示している。但し、本質的な問題としてこのような精妙な系は安定性の問題がある。</p>	
<p>模式化 Ad-atom 触媒</p>	

エネルギー変換に必要とされる高電流密度での動作環境では、材料の構造が維持されず活性に必要な電子状態が失われてしまう傾向があり、この問題解決が求められている。に加えてそれを取り巻く媒体、例えば溶媒やイオン、も重要な因子である。マーカス理論にてこのナノ構造の保持については、現状の構造形成技術の本質的な基本命題の解決が必要である。多電子移動反応を効率的に実現するためには、系を構成する要素として電子ドナーと電極示されているように電子移動時には、周囲の媒体の誘電率が効率を決定する重要な要素の一つとなる。ここで誘電率とは、通常バルク材料における物性平均値とは異なる分子レベルの微視的な幾何・電子構造で決定される非古典的なパラメーターであることに留意する必要がある（「光・物質・生命と反応」, 垣谷俊昭, 丸善 (1998)）。しかも、その構造には単一分子レベルから10の何乗個までの集団としてのヒエラルキーが存在し、それらが電子移動速度を決定する重要な要因となっていることが認識されているが、その詳細はまだ不明である。今後の基礎研究では、電極をこの周囲の溶媒やイオンも含めた系として全体を捉えて、その多電子移動反応活性を評価、予測することが必須となる。そのような意味において、細胞膜中における水のクラスター構造ダイナミクス、複核錯体における光速電子移動反応過程などを溶媒、イオンなどの関わりにおいて検討することが重要である。さらに高い活性を維持する系における多数分子の構造形成メカニズムを検討することにより、高活性多電子移動反応電極の安定保持・自己修復といった新しい技術が創出されることが期待される。

現状の電極を用いたエネルギー変換技術は、多数のエネルギー量子それぞれを高度に変換するレベルには達していない。上記の多電子移動反応のみならず、たとえば太陽電池などにおいても多彩なエネルギーを有する種々の波長の光子が半導体素子に吸収されると、それら光子すべては半導体のバンドギャップエネルギーに相当するエネルギーになるまでそれぞれ無輻射緩和によってエネルギーを失ってしまう。もし、降り注ぐ太陽光の可視光領域にある光子のエネルギーすべてをそれぞれ本来のエネルギーのまま利用できれば非常に高い太陽電池が構築可能となることが予測されている。次世代技術としては、これらで代表される現状ですでに高い完成度にあるデバイスにおいて、さらに究極の高性能化を達成するパラダイムシフトを誘起する概念、手法の創出が求められる。

将来予測と方向性

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題
 バイオ燃料電池、多層太陽電池
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
 高性能酸素燃料電池、量子井戸太陽電池

キーワード

多電子移動反応、水の酸化・還元、酸素還元、太陽電池、溶媒和、マーカス理論

(執筆: 村越 敬)