2024 AUTUMN

国立研究開発法人
量子科学技術研究開発機構
QST 高崎量子技術基盤研究所
第74号

高崎研だより

最近の研究成果 -1　廃油を利用したバイオ燃料合成に関する研究

催し物のご案内　高崎量子技術基盤研究所　施設公開

My favorite　原油を求めて

日本/世界見聞録　農業の歴史と進化が息づく国　オランダ

最近の研究成果 -2　金属空気電池の開発

Autumn

高崎研だより問い合わせ先：高崎量子技術基盤研究所 (TEL)027-346-9232
e-mail：taka-soumu@qst.go.jp　ホームページ：https://www.qst.go.jp/site/taka

高崎研 検索

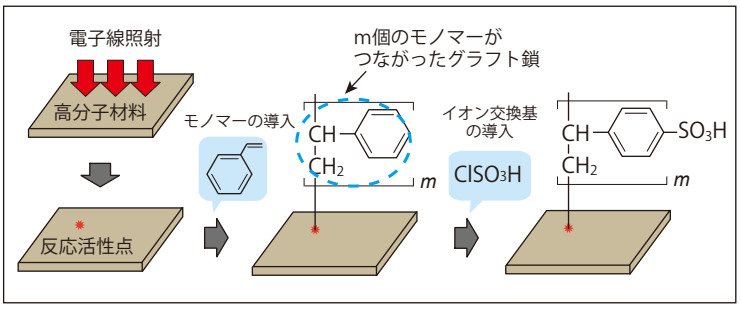
廃油を利用したバイオ燃料合成に関する研究

先端機能材料研究部　瀬古　典明
大道　正明

先端機能材料研究部は、カーボンニュートラル・循環型社会に向けたエネルギー変換デバイスや資源循環プロセス、健康長寿社会に資する創薬・診断デバイスを実現する新規機能材料の創製について研究しています。具体的には、荷電粒子、ガンマ線、中性子等の量子ビームの優れた特性を複合的・相補的に活用し、材料の合成や解析を行っています。環境・エネルギー分野においては、次世代高性能電池に不可欠な高耐久導電性高分子や電極触媒、バイオ燃料製造用触媒などの新規機能材料の開発、医療応用分野では生体適合材料やミニ臓器の開発が主な研究テーマです。

本秋季号では、先端機能材料研究部で行っている 2 つの研究開発についてご紹介します。どちらの研究も、産業利用の観点から電子線やガンマ線の特徴を活かした材料開発です。

ポリエチレンやポリプロピレンなどの高分子材料に電子線やガンマ線を照射すると、高分子材料を構成する原子や分子は不安定になり、右図のように反応性の高い活性点を生成します。この活性点にビニル基（H_2C=CH-）を有する化合物（モノマー）を接触させると重合が開始され、モノマーが鎖のように連なったポリマー鎖（グラフト鎖）が形成されます。これが、放射線を利用したグラフト重合法です。必要に応じて、重合後のグラフト鎖にイオン交換基などを結合させて、製品としての利用価値をさらに高めることができます。



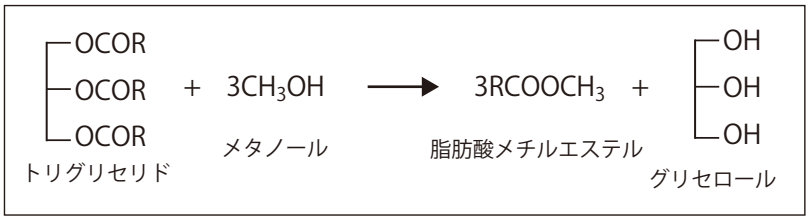
スチレンモノマーを用いた放射線グラフト重合の例

最初は、循環型社会に向けた植物廃油を利用したバイオ燃料合成に関する研究開発です。

Q1. どのようにして、廃油から燃料を合成するのですか？

世界が掲げる二酸化炭素削減の目標達成のため、今後のバスや船などの主な燃料となる水素やアンモニアの合成に必要な材料の開発が進められています。これらは燃焼時に二酸化炭素を排出しないため、低炭素社会の実現に向けた取り組みとして注目されていますが、燃料の合成工程では二酸化炭素を排出するなど、いくつかの問題を抱えています。このため、大気中の二酸化炭素の増減に影響を与えないカーボンニュートラルとみなされる植物を燃料の原料に利用することが検討されています。

私たちは、使用済み植物油からバイオ燃料（BDF：BioDiesel Fuel）を合成する研究を行っています。植物廃油成分のトリグリセリドに添加剤（メタノール）を反応させて生成した脂肪酸メチルエステルをバイオ燃料として利用します（右の化学式参照）。この反応では、効率的にバイオ燃料を合成させるため、通常、水酸化ナトリウム（NaOH）などのアルカリ溶液を触媒として使用します。私たちは放射線グラフト重合で製作した固体状の新しい触媒（グラフト触媒）を用いることで、反応後のアルカリ溶液の中和処理などの後処理工程を省くとともに、繰り返し何度でも利用できる環境に配慮した合成プロセスの構築に成功しました。

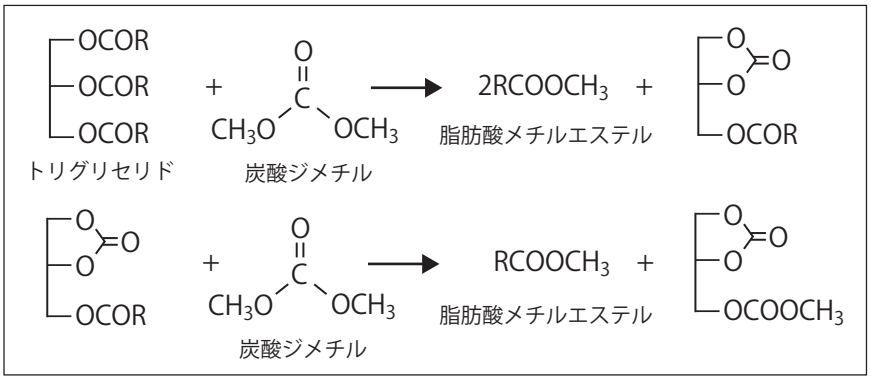


植物廃油からBDFを合成する反応

Q2. この研究は、現在どこまで進んでいるのでしょうか？

触媒材料の製作や植物廃油から燃料を合成する工程においては、水素やアンモニアの製造同様、二酸化炭素が排出されることから、合成工程で使用する添加剤についても二酸化炭素を原料とする化合

物の利用を検討しています。具体的には、トリグリセリドを直接メタノールと反応させるのではなく、メタノールと二酸化炭素を反応させて合成した炭酸ジメチルを利用することで、二酸化炭素の消費を促します。また、放射線グラフト重合を利用して、天然セルロース由来の廃材（植物残渣や廃繊維）を触媒にする研究も進めています。これにより、これまでのグラフト触媒に比べ、発生する二酸化炭素量を更に抑えることが期待できます。



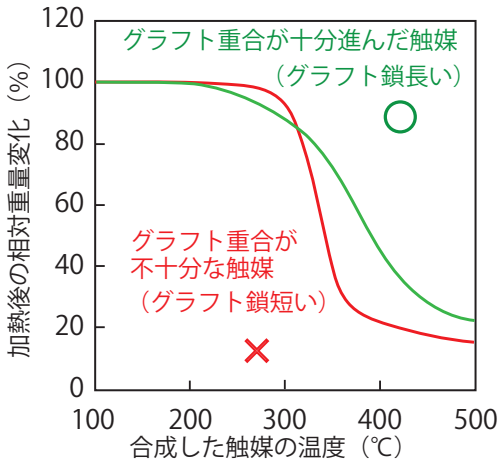
二酸化炭素の発生を抑えたBDF合成プロセス

Q3. 実用化に向けて、取り組んでいることについて教えてください

植物廃油からバイオ燃料を合成するグラフト触媒を実用化するには、品質管理方法の構築が重要です。私たちは、このグラフト触媒の品質を生産現場で簡易的に調べる方法を開発しています。

大量生産を目的とした現場において、均一に放射線グラフト重合することは簡単ではありません。電子線の照射条件や電子線照射ゾーンを流れるベルトコンベアの速度などさまざまな製造機器パラメータを調整することで、品質を保証できるグラフト重合材料を提供することができます。そのパラメータの調整には、製造したグラフト重合材料を部分的に取り出し、想定通りのグラフト重合が行われているかを検査する必要があります。しかし、これを目視で確認することはできません。

そこで私たちは、グラフト材料の熱分解挙動に着目した検査方法を考案しました。紙や木のようにグラフト材料も高温になると分解しますが、その分解の程度は同じではありません。右図に示すように、グラフト重合が十分進んだ触媒とグラフト重合が不十分な触媒では異なった熱分解挙動を示すため、品質のチェックに利用することができます。



良・不良触媒の熱分解挙動

先端機能材料研究部の２つ目の研究は、5 ページから金属空気電池の開発についてご紹介します。

催し物のご案内

My favorite

原油を求めて

群馬県立自然史博物館で原油を購入できる！インターネットでそのような情報を入手したのが今年の６月頃でした。群馬県立自然史博物館といえば、来館者を出迎えてくれる巨大なカブトムシや、常設展の最初のコーナーに設置された大型拡散霧箱、ガラス張りの床越しに堪能できる恐竜の化石の発掘現場などが有名です。私にとってもお気に入りのスポットであり、年に１回は足を運んでしまうのですが、まさか原油が購入できてしまうとは・・・なぜ原油が？まぁいいか。

巨大なカブトムシがお出迎え

でも、そういえば最近行っていないなと思い立ち、どうせなら原油のひとつでも自宅に飾って暮らしに華を添えようと、群馬県立自然史博物館を訪れたのがつい先日のことでした。いきなりミュージアムショップに直行するのもどうかと思い、まずは常設展から。うおっ、この霧箱欲しいな。

購入したビスマス

常設展をひと回りして、いよいよお目当てのミュージアムショップへ。さあ原油はどこだと探し回るも、お目当てのものは見つからず。群馬県立じゃなくて栃木県立の方だったとか？などと情報源を再確認しましたが、群馬県で間違いありません。どうやら売り切れてしまった様子。

常設展より先に直行すべきだったのか？いやいや、昨日今日で売り切れたとは思えません。きっとインターネット情報が出回った当日のうちに、私より熱心な方々が原油を巡る壮絶な争いを繰り広げたのでしょう。戦わずして敗者となった私の目に、虹色の光を放つビスマス（人工結晶）が・・・！暮らしに華を添えられたので、まぁいいか。

原油ショック（ペンネーム）

日本/世界見聞録

農業の歴史と進化が息づく国　オランダ

2024 年 5 月より海外出張研修制度を利用して、世界有数の農業研究機関であるワーゲニンゲン大学に滞在し、研究を進めています。ここでの研修は、オランダの施設園芸の豊かな歴史と最先端技術を学ぶ絶好の機会となっています。

オランダ施設園芸の歴史は 19 世紀後半に遡ります。当時の温室は煉瓦の壁を背にし、ガラス屋根を用いて内部の温度を保つ工夫がされていました。寒冷なオランダでも熱帯植物や果物の栽培が可能となり、ガラスにツルを這わせて葡萄も育てられていました。

オランダの新旧ガラス温室

現在のオランダの温室技術は飛躍的に進化しています。広大なガラス温室に LED 照明や CO_2 ガス施用を取り入れ、曇天日の多いオランダでも光合成を促進し、効率的な生産が可能です。また、ロボティクスや自動化技術の導入により、温室内の環境管理や収穫が自動で精密かつ迅速に行われています。これにより、年間を通じて高品質な作物が生産され、オランダは世界的な野菜輸出国としての地位を確立しています。

ワーゲニンゲン大学での研修生活は学問的な学びだけでなく、オランダの美しい夕景にも触れることができる素晴らしい体験となっています。通勤途中には広大な牧草地が広がり、牛や羊がのんびりと放牧されている様子が見られます。また馬術が非常に盛んなオランダ、庭先で馬を飼育している家庭をよく見かけます。研修先のボスも娘の誕生日に馬をプレゼントするそうで、規模の大きな話に圧倒されました。牧歌的な風景は、日本と異なる美しさを持ち、毎日の通勤が楽しみとなっています。

通勤途中に広がる牛の放牧風景

量子バイオ基盤研究部　三好　悠太

金属空気電池の開発

先端機能材料研究部　吉村　公男

Q1. 金属空気電池とは、どのようなものですか？

一般的な電池は、プラス極とマイナス極に異なる化学物質（活物質）が詰め込まれた構造をしています。例えば、アルカリボタン電池では、下図に示すようにプラス極に二酸化マンガン（MnO_2）、マイナス極に亜鉛（Zn）粉末を用い、2 つの物質間のイオン化傾向※1 の差によって 1.5 V の電圧を得て、電池内の水酸化カリウム（KOH）水溶液により水酸化イオン（OH^-）を移動させて電子の流れ（電流）を取り出しています。

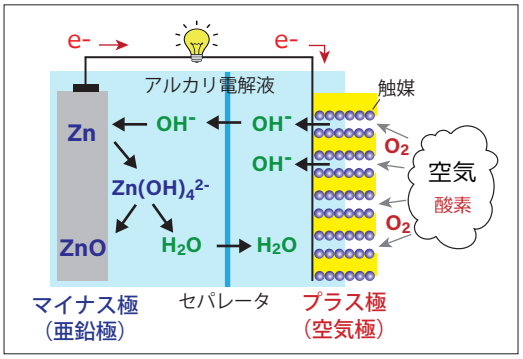
金属空気電池の材料構成はアルカリ電池とほぼ同一ですが、プラス極に必要な酸素原子を含む物質を電池内に持たず、空気中の酸素分子を空気孔から触媒電極を介して取り込み、活物質として利用する点が最大の特徴です。

アルカリ電池と亜鉛空気電池の構造の違い

このため、電池容器内の大半をマイナス極活物質の亜鉛で占有することにより、同じ電池容量であれば、アルカリ電池より小さく、かつ軽くすることができます。金属空気電池は亜鉛のほか、マグネシウム（Mg）や鉄（Fe）、アルミニウム（Al）をマイナス極材料として使用でき、現在携帯電話などに利用されているリチウムイオン電池をはるかにしのぐ、高いエネルギー密度を有する次世代の革新的な蓄電デバイスとして期待されています。亜鉛空気電池は、補聴器用のボタン型電池などに既に利用されていますが、使い切り（一次電池という）のみです。そこで、私たちは定置型蓄電池や自動車等での利用を視野に、この亜鉛空気電池を充電して何度でも利用できる（二次電池という）ようにするための研究開発に着手しました。

Q2. 亜鉛空気電池について、詳しく教えてください

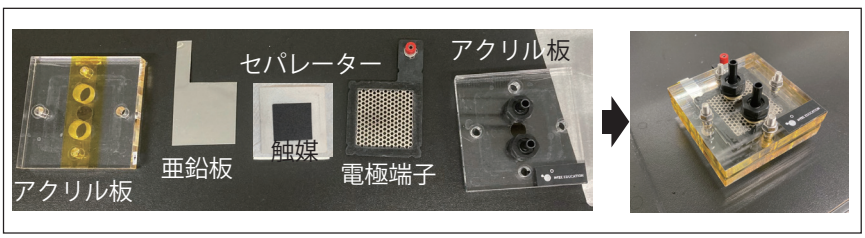
二次電池として亜鉛空気電池を利用するには多くの課題を解決する必要があり、近年研究開発が盛んに行われています。亜鉛空気電池は、右下図のように豆電球を点灯させる（放電）場合、空気より取り込んだ酸素（O_2）を触媒によって OH^- とし、これにより金属亜鉛（Zn）を酸化して電子を取り出しています。これとは逆に充電の場合は、酸化亜鉛（ZnO）を水酸化亜鉛イオン（$Zn(OH)_4^{2-}$）、さらには金属亜鉛まで還元します。この還元反応、すなわち充電の際に亜鉛イオンがマイナス極に均等に析出せず（イオンから金属にならず）に、樹状に結晶化してセパレーターを突き破り、電池が短絡（ショート）してしまう現象が起こります。私たちは、充電時にマイナス極で発生する金属亜鉛の樹状成長を抑制するため、高強度でイオン伝導性の高いセパレータ材料の開発を行っています。



亜鉛空気電池の原理

Q3. 具体的に、どのような研究開発を行っているのですか？

研究開発を行うにあたり、自前で亜鉛空気電池を製作しています。左写真に必要となる部材を示します。マイナス極の亜鉛板の上にセパレーターをのせ、これにアルカリ電解質を含ませた後、プラス極となる触媒（白金カーボン）と電極端子を重ねます。そして、最後にこれらを外装となるアクリル板で挟んで電池とします。電池単体はセルと呼ばれます。電池容量を評価するときは、外装の大きさが電池の容積と重さに関

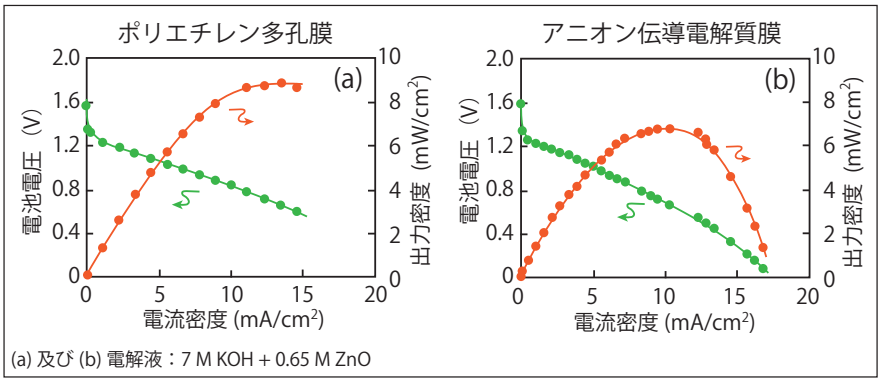


亜鉛空気電池の組み立て

係してしまうため、薄い金属製のセルに封入して、ボタン電池の形状で行います。

樹状成長による電池の短絡防止に関する研究開発は、民間企業と共同で行っています。充電時に亜鉛上で起こる反応は金属メッキ作業と同一であることに着目し、亜鉛板同士のメッキ反応をセパレーターを介して行い、短絡までの時間で評価しました。その結果、汎用のセパレーター（ポリエチレン多孔膜）は短絡までの時間が 27 時間（充放電サイクル数約 84 回分）であったのに対し、放射線グラフト重合により私たちが製作したセパレーター（アニオン伝導電解質膜※2）は 280 時間経過後でも性能は劣化せず、800 回以上の充放電サイクルを保証できる目途が立ちました。

一方、電池性能は放電特性の指標となる電流－電圧曲線で評価しました。右図 (a) は市販のポリエチレン多孔膜を、右図 (b) は開発したアニオン伝導電解質膜を用いて測定した結果です。グラフの左端縦軸の電池電圧の値から、亜鉛空気電池の起電力は、市販品 (a) 及び開発した膜 (b) ともに、イオン化傾向の差を反映した 1.6 V※3 であることが分かります。また、最大出力はそれぞれ約 9 と 7 mW/cm^2 で、市販のセパレーターを開発した膜に置き換えても、性能の大きな低下は見られません。しかし、市販のボタン電池の最大出力が 100 ～ 300 mW/cm^2 であることを考えると、亜鉛空気電池の開発はまだ始まったばかりであり、触媒材料を含め、総合的な研究開発が必要です。



電流－電圧曲線の測定結果

【用語解説】

1. イオン化傾向

金属が水や水溶液に溶け、電子を放出して陽イオンになろうとする性質のことです。二酸化マンガンと亜鉛を電極にした場合、イオン化傾向の大きい亜鉛が電解液に溶解し電子を放出します（電気が流れる）。

2. アニオン伝導電解質膜

電解液中の水酸化物イオン（OH^-）を伝導する膜のことで、本研究ではエチレンテトラフルオロエチレン $(-CH_2CH_2CF_2CF_2-)_n$ にクロロメチルスチレン（Cl-H_2C- -CH=CH_2）をグラフト重合し、さらにこのグラフト鎖にイオン交換基となるトリメチルアミン（$(CH_3)_3N$）を結合させたものやスチレン（ -CH=CH_2）とビニルイミダゾール（ ）を共重合（一緒にグラフト重合）したものをセパレーターとして使用しています。

3. 亜鉛空気電池の起電力

（マイナス極）$Zn + 2OH^- \rightarrow ZnO + H_2O + e^-$　標準電極電位 -1.25 V

（プラス極）$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$　標準電極電位 0.4 V

（全反応）$Zn + 1/2O_2 \rightarrow ZnO$　0.4 －(-1.25) = 1.65 V

Qメッセージ

10 月の前半に各分野でノーベル賞が順次発表されます。そのため、この時期は日本人受賞者が出るかなど各賞での有力な候補者の名前があげられます。2000 年以降、日本人受賞者が毎年のように含まれ 23 年間で 17 名（物理学 6 名、化学 7 名、生理学・医学 4 名）が栄冠に輝きました。多くの対象業績は受賞から 20 年以上前の成果であることから、日本が半導体などで国際競争力が高かった 1980 年から 2000 年ごろの成果であろうと思われます。その後 21 世紀になってから、注目論文数（Top10% 論文など）はアメリカに次ぐ 2 位から今や 10 位以下と大きく低下しました。また直近 4 年間は受賞者がいないことから、日本の科学技術の低下により、今後ノーベル賞受賞者は大幅に減少するとの指摘もあります。このような状況ですが、高崎研では量子技術基盤研究など未来社会に大きく貢献する科学技術分野で最先端の研究に挑戦しており、ノーベル賞級の研究成果の創出を目指してまいります。

（高崎量子技術基盤研究所長　前川　康成）

PUBLIC RELATIONS

ようやく夏も終わり秋らしくなってきましたが、今年は 6 月に真夏の暑さ、8 月に台風上陸など気象現象が 1 か月余り前倒ししたようでした。これも温暖化の影響なのでしょうか。人類の英知では到底突き止められない太陽系規模の変化による影響でなければ良いのですが。