



Tafel slope と中間体の物理化学

理化学研究所 八束孝一

クリーンエネルギー社会の実現のために電極触媒を用いた電気分解反応が着目されている。そのため、その反応効率向上に向けた精力的な電極触媒開発が行われている。

これまでの電極触媒開発では、「いかに過電圧を低くするか」に焦点を当て、活性向上が行われてきた。これは、電流の対数と印加電圧のグラフ (図 1) において、グラフの平行移動 (赤矢印) にあたる。特に、量子化学計算による過電圧の予測が可能となった 2005 年ごろから、過電圧は材料探索における最重要指標になっている。機械学習や人工知能を活用した現在の最先端の触媒インフォマティクスでも、過電圧を指標とした大規模な材料スクリーニングが行われている。

一方で、印加電圧と電流密度を結ぶもう一つの指標、Tafel slope も実学を志向した際に重要となる。Tafel slope は「印加電圧を増やした時にどれだけ反応が加速されるか」を表す指標 (図 2 中式 1) であり、図 1 のグラフの傾きに相当する指標である。1905 年に Tafel が電極触媒の反応速度を Tafel slope を用いて定式化して以来、Tafel slope は、過電圧と並び、触媒活性を決定づける重要な因子として認識されてきた。特に、高い反応速度 (>1 A/cm²) が要求される系では、相対的に Tafel slope の重要性が増してくる。

Tafel slope の能動制御に向けて、既存の数理モデル (図 2) から、中間体被覆率の制御が必要であると考えられる^[1] (図 2 中式 2)。律速段階の電子移動係数が 0.5 と仮定すると、中間体被覆率が電位に依存しない場合、Butler-Volmer 式から 120 mV/dec と求まる (図 1 黒線)。一方で、中間体被覆率がネルンスト式のような電位依存性を示す場合、Tafel slope は 40 mV/dec (図 1 青線) と求まる。この時、この二つの触媒にかかる過電圧が 120 mV 増加したとき、電流値の増大はそれぞれ 10 倍と 1000 倍となり、100

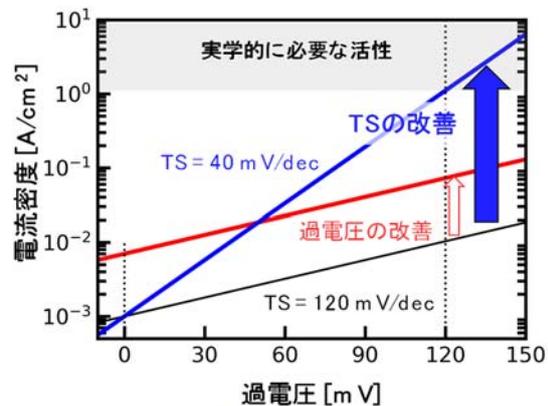


図 1 過電圧改善と Tafel slope 改善の差を示す、模式的な Tafel plot。TS は Tafel slope を表す。

$$j \propto \exp\left(\frac{1}{TS}(E - E_{cat})\right) \quad (\text{式1}) \quad \theta = \text{一定} \quad TS = 120 \text{ mV/dec}$$

$$TS = \frac{RT \ln 10}{0.5F + RT \frac{\partial \ln \theta}{\partial E}} \quad (\text{式2}) \quad \theta \propto \exp\left(\frac{FE}{RT}\right) \quad \theta \text{ による TS の制御} \quad TS = 40 \text{ mV/dec}$$

j : 電流密度	E : 印加電位	T : 温度
TS : Tafel slope	F : ファラデー定数	θ : 触媒活性種の被覆率
E_{cat} : 反応開始電位	R : 気体定数	

図 2 数理モデルに基づく、中間体の濃度依存性と Tafel slope の関係

倍分解離する。この理論的背景から、Tafel slope の制御には中間体被覆率の電位依存性の制御が重要だとされている。

このように、Tafel slope に関して理論的なアプローチが数多くなされている。それにもかかわらず、これを材料化学的に制御する手法はほとんど手付かずとなっている。この理由として、中間体の生成反応は律速段階ではないため、一般に観測が難しいことが挙げられる。Tafel slope の小さい触媒の設計を目指すためには、電極触媒の表面化学種濃度の追跡など、*in-situ* 分光がこれまで以上に重要になるのではないかとと思われる。

References:

- [1] H. Gerischer, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **1958**, 67, 506-527; R. Parson, *Trans. Faraday Soc.*, **1958**, 54, 1053-1063.