



触媒開発に向けた理論開拓

理化学研究所 大岡 英史

私は 2018 年に東京大学応用化学専攻で博士号を取得しました。学部から博士号を取得するまで、理化学研究所の中村龍平チームリーダーから電気化学測定や分光分析に関してご指導いただきました。また、博士 1 年生から 2 年生の時期にかけて 8 か月間、学振 DC1 の研究費を活用し、オランダライデン大学の Marc Koper 教授のもとで速度論解析を学びました。現在、私が行っている電極触媒の理論開拓とその実験検証は、これらの経験を礎にしています。

人工光合成を実現する上で触媒開発が不可欠なのは言うまでもありません。特に電極触媒分野では、「触媒と基質の吸着エネルギーが活性を左右する」という Sabatier 則^[1]を指針とし、触媒開発がされています。量子化学計算で未知材料の結合強度を計算する手法^[2]が開発されると、Sabatier 則は電極触媒開発において中心的な役割を果たすようになりました。現代の機械学習を用いたデータ駆動型触媒開発^[3]も Sabatier 則で活性予測をしていること、そして近年、錯体触媒や酵素触媒も Sabatier 則に従う報告^[4]があることを踏まえると、Sabatier 則は今後ますます活用の幅が広がると想定されます。

一方で、Sabatier 則は吸着エネルギーという熱力学的なパラメーターから活性を説明しようとするため、速度論的な効果を考慮することが苦手です。その最も顕著な例は、電極触媒の Tafel 勾配です。触媒に過電圧を与えると、120 mV で反応速度が 10 倍になる触媒もあれば、1000 倍になる触媒^[5]もあります。当然、過電圧に対し鋭敏に応答する触媒の方が高活性ですが、Sabatier 則で両者の違いを予測することはできません。一方で、工学上必要とされる 1 A/cm² 程度の触媒電流を実現する上では、このような速度論的な効果がますます重要になってくると考えられます。

このような速度論的な効果を定量的に予測するため、私は理論開拓を進めています。例えば、想定される反応経路に対し速度定数を設定し、定常状態近似を活用すれば、触媒反応の速度、つまり活性を定量的に記述することができます。そして、速度定数の過電圧依存性を考慮すれば、活性と過電圧の関係性を明示的に示す理論式を獲得できます。私はこのような手法を用いて、2019 年に「活性を最大化する吸着エネルギー（材料）は過電圧に依存する」ということを数理的に証明しました^[6]。そして、2021 年には、硫酸酸性における白金の水素発生速度がその予測を支持することを見出しました^[7]。この際、理論曲線と実験データの整合性を評価するため、独自の機械学習アルゴリズムを開発しました。

このような電極触媒理論に対する速度論の導入は、Sabatier 則に基づく特性予測をさらに高精度化するためのものです。一方で、この課題は従来から認識されているものです。たとえば、Sabatier 則が電極触媒に普及するきっかけとなった Norskov らの報告に対し、Trasatti らはすぐに、熱力学的な側面しか考慮できていない、と批判しています^[8]。Norskov 自身も、それまでは速度論解析^[9]を行っており、この課題は認識していたはずですが、にも関わらず、触媒開発が熱力学に傾倒したのは、CHE モデルの扱いやすさと明快さが大きかったのでしょう。Sabatier 則が普及した今だからこそ、再度、触媒理論に速度論を導入することが重要と考えられます。

【引用文献】

- [1] Sabatier, “*La catalyse en Chimie Organique, Encyclopédie de Science Chimique Appliquée*” Ch. Béranger, 1913 [2] Norskov et al, *J. Electrochem. Soc.* **2005**, 152, J23. [3] Sun et al, *Appl. Surf. Sci.* **2020**, 526, 146522. [4] Kari et al, *ACS Catal.*, **2018**, 8, 11966. [5] Parsons, *Trans. Faraday Soc.* **1958**, 54, 1053. [6] Ooka et al, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2019**, 10, 6706. [7] Ooka et al., *ACS Catal.*, **2021**, 11, 6298. [8] Schmickler et al, *J. Electrochem. Soc.*, **2006**, 153, L31. [9] Logadottir et al, *J. Catal.*, **2001**, 187, 229.