

令和 4 年 6 月 14 日現在

機関番号：82401

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2021

課題番号：20K15387

研究課題名（和文）低スピン電子配置の導入による3d金属酸素発生触媒の活性化

研究課題名（英文）Design of Active Oxygen Evolution Catalysts by Introducing Low Spin Electron Configurations into 3d Metal Materials

研究代表者

大岡 英史 (Ooka, Hideshi)

国立研究開発法人理化学研究所・環境資源科学研究センター・研究員

研究者番号：90825994

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：定常状態近似や反応速度論の手法を用い、電極触媒の活性を電位の関数として記述する理論式を導出した。さらに、それを実験データと照合するための機械学習アルゴリズムを開発し、実際に実験データと適合性があることを示した。これらの成果を筆頭・責任著者としてACS Catalysis誌（2021）に報告した。得られた理論式は、今後の触媒開発を促進するものであり、従来理論よりも高精度な活性予測を可能とするものである。

研究成果の学術的意義や社会的意義

水素社会を担う燃料電池や水素製造技術には、高効率な電極触媒が不可欠である。一方で、従来の触媒理論から優れた材料を予測することを困難である。このため、活性を予測するための理論構築を進めた。これは今後の触媒開発を促進する成果である。

研究成果の概要（英文）：A mathematical equation which predicts the reaction rate from the electrode potential was derived. Additionally, a machine learning method to fit the equation to the experimental data was developed. The results above were reported in ACS Catalysis (2021) as the first and corresponding author.

研究分野：電極触媒

キーワード：電極触媒 触媒理論 機械学習

### 1. 研究開始当初の背景

現代の人類社会にとって、太陽光などの再生可能エネルギーを貯蔵可能な化学エネルギーに変換することは重要な課題である。中でも、水から電子を獲得する酸素発生反応 ( $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ ) は、特に重要な反応である。酸素発生反応により、自然界に豊富に存在する水から電子やプロトンを獲得できれば、水素製造 ( $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ ) や二酸化炭素からの有用化合物の生産 ( $\text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$ ) に活用できる。このような水を電子源として活用する手法は、植物の光合成と本質的に同じであるため、「人工光合成」として近年盛んに研究されている。このためには、高活性な電極触媒の開発が重要である。特に、白金や酸化イリジウムなどの貴金属元素と同等の活性を持つ 3d 金属材料の開発が必要である。

触媒活性を議論する上で、Sabatier 則は重要な設計指針を与える。Sabatier 則は、「触媒と基質の結合強度を最適化すれば活性が上がる」と提唱しており、触媒設計指針として広く活用されている(図 1 左点線枠内)。この法則は、1912 年頃に発見した経験則であるがこれが技術基盤となり、量子化学計算や機械学習による材料探索が盛んに行われるようになった。しかし、Sabatier 則を基礎とする現在の触媒理論には、本質的な問題がある。それは、従来理論では触媒活性の電位依存性を考慮できないことである。酸素発生反応を駆動するためには、電極電位を正に大きく掃引する必要があり、エネルギー効率の低下を引き起こす。したがって、目指すべき触媒とは、小さな電位掃引で高い反応速度を示す触媒と言える。つまり、電位に対して鋭敏に応答する触媒が必要である。しかし、平衡熱力学に基づく従来理論では、このような電位応答性を考慮する枠組みがない。このため、理論と実験の乖離がこの 10 年間で多く報告されてきた。例えば、申請者らは酸化イリジウムと酸化マンガンについて in-situ 分光を行い、両者が同等の理論活性を持つにも関わらず、実験活性が乖離する原因を明らかにしてきた(2017Chem. Commun., JPCC)

### 2. 研究の目的

以上を踏まえ、本研究では電極触媒の効率化に向けた方策を明らかにすることを目指した。特に、「なぜ、4d/5d 貴金属と比べて 3d 金属由来の電極触媒の活性が低いのか? その原因となる物理化学因子は何なのか?」ということに着目して検討を行った。

### 3. 研究の方法

Sabatier 則に対し過電圧の影響を考慮するため、反応速度論に基づくモデル(microkinetic model)を作成した。そして、理論が実験データを正しく説明するかを評価するため、理論式を実験データにフィッティングする機械学習アルゴリズムを開発した。

### 4. 研究成果

酸素発生触媒の活性向上の方策を明らかにするため、反応速度論に基づき、活性と電位の関係の理論式を導出した。この理論式は、速度定数や中間体の熱力学的な安定性を変数とした活性の理論式である。そして、それを酸化マンガンや酸化イリジウム、コバルト・マンガン酸化物のサイクリックボルタモグラムと照合した。しかし、理論式には自由変数が多すぎたため、理論式が実験データを再現する変数の組み合わせを一義的に決定することができなかった。

このため、反応機構がより単純な水素発生反応に焦点をあて、まずはこの反応において、理論と実験の照合を行った。反応機構としては、2019 年に報告した反応機構(図 1 青)に新たな反応機構(図 1 赤)を追加した。そのことにより、活性の理論式は以下の式 1 から式 2 に拡張された。

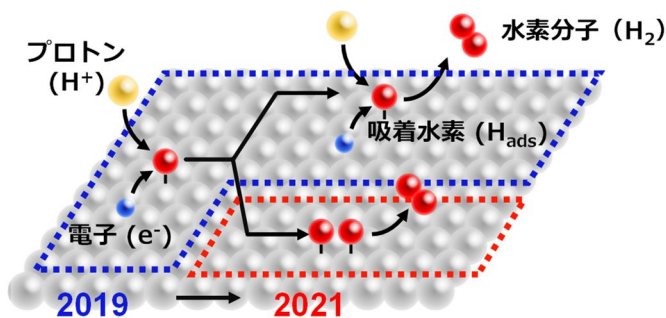


図 1. 理論構築に使った反応機構

$$j = nFN \frac{k_1 k_2 - k_{1r} k_{2r}}{k_1 + k_2 + k_{1r} + k_{2r}} \quad \text{式 1}$$

$$j = nFN \frac{k_1^2 (k_2 + k_3) - k_{1r}^2 (k_{2r} + k_{3r}) + k_1 k_{1r} (k_2 - k_{2r})}{(k_1 + k_{1r})(\gamma + k_1 + k_{1r} + k_2 + k_{2r}) + 2(k_1 k_3 + k_{1r} k_{3r})} \quad \text{式 2}$$

ただし、分母の  $\gamma$  は

$$\gamma = \sqrt{(k_1 + k_{1r} + k_2 + k_{2r} + 2k_{3r})^2 + 4(k_1 + k_{2r} + k_{3r})(k_3 - k_{3r})} \quad \text{式 3}$$

とする。また、 $k_1$ などはバトラー・ヴォルマ式に従う速度定数であり、添え字はそれぞれVolmer機構、Heyrovsky機構、Tafel機構に相当する。

得られた理論式(式2,3)を実験データにフィッティングした結果を図2に示す。実験データ(黒)は、硫酸酸性中で測定した白金回転電極の水素発生電流であり、電極回転数は3600 rpmであった。これに対し、理論式(赤)をフィッティングするようにパラメーターを機械学習により調整した。その結果、水素吸着エネルギー( $\Delta G_H$ )は $0.094 \pm 0.002$  eVと一義的に求めた。これは従来、高活性触媒の条件として考えられてきた0 eVと優位にずれた値であり、「吸着エネルギーが0 eVでなくても高活性触媒が実現可能である」ということを定量的に示した成果である。

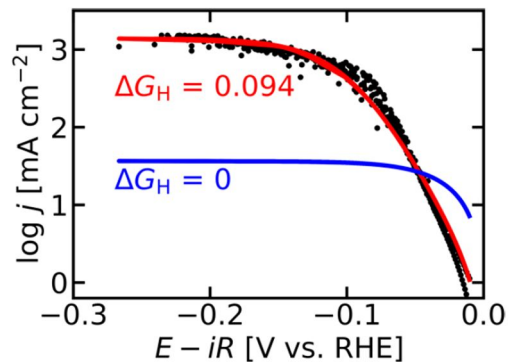


図2. 実験データ(黒)に対する理論曲線(赤)のフィッティング。青線は、赤の理論曲線のパラメーターのうち、吸着エネルギーだけを変更したものである。

なお、上述のパラメーター推定を行う際には、遺伝的アルゴリズムという機械学習手法を活用した(図3)。図3の横軸、縦軸は吸着エネルギーと速度定数であり、理論式を実験データにフィッティングする際に最適化すべきパラメーターである。また、色は各パラメーターの値に対し、実験データと理論式の誤差を示している。赤い領域は実験と理論の乖離が大きく、青い領域は理論曲線により実験データが再現できている。また、各点は、遺伝的アルゴリズムにおいて設定した1000個の解候補である。初期状態では、全体に分散しているが、機械学習を10回繰り返すと、ほぼ青い領域に収束する(B)。このことにより、実験データを再現する理論曲線のパラメーターの同定が可能となった。

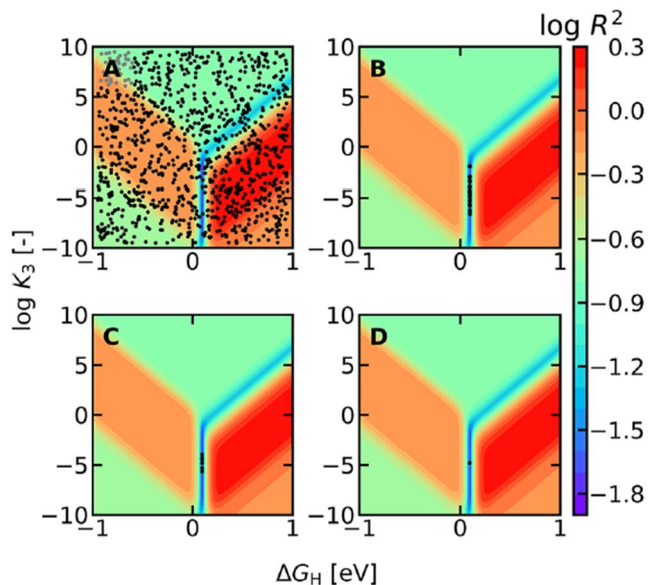


図3. 機械学習によるパラメーター推定の様子。パネルAは初期状態、B、C、Dは機械学習を10、20、30サイクル行った後のパラメーターの分布である。

以上の結果、および機械学習アルゴリズムの詳細は、筆頭かつ責任著者としてACS Catalysis誌に報告した。今後はこの手法を酸素発生反応など、より複雑な反応機構に応用する。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 1件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Hideshi Ooka*, Marie E. Wintzer, Ryuhei Nakamura	4. 巻 11
2. 論文標題 Non-Zero Binding Enhances Kinetics of Catalysis: Machine Learning Analysis on the Experimental Hydrogen Binding Energy of Platinum	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Catalysis	6. 最初と最後の頁 6298 - 6303
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acscatal.1c01018	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hideshi Ooka, Jun Huang, Kai S. Exner	4. 巻 -
2. 論文標題 The Sabatier Principle in Electrocatalysis: Basics, Limitations, and Extensions	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Frontiers in Energy Research	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3389/fenrg.2021.654460	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 大岡英史、Marie E. Wintzer、中村龍平
2. 発表標題 過電圧によるヴォルケーノ頂点の移動：理論予測と実験検証
3. 学会等名 電気化学会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

6. 研究組織

氏名 （ローマ字氏名） （研究者番号）	所属研究機関・部局・職 （機関番号）	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------