

令和 5 年 6 月 23 日現在

機関番号：82108

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2021～2022

課題番号：21K18941

研究課題名（和文）固液界面電極過程における量子超越性の解明

研究課題名（英文）Quantum Supremacy at Solid-Liquid Electrode Processes

研究代表者

坂牛 健（Sakaushi, Ken）

国立研究開発法人物質・材料研究機構・エネルギー・環境材料研究拠点・主幹研究員

研究者番号：50756484

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：本研究の主要な成果として、単結晶電極表面ギャラリーを拡張することで様々な固液界面系を作製することに成功し、その結果として当該研究の最終目標であるQSを示している系を発見したことが挙げられる。もう一点としては、その場赤外分光装置の構築に成功したことで、反応場における電位依存の動的過程を詳細に分析できることに成功したことである。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究における最も重要な意義は、エネルギー変換反応の根幹である電子とプロトンの移動による電極過程の基本原則を一步深く理解できるようになったことである。本研究によって、“なぜ生体はこの世界で最も効率的なエネルギー変換機構を貴金属なしで実現しているのか？”や“なぜ白金は様々なエネルギー変換反応において高活性なのか？”といった重要かつ未解明の問題を理解するための普遍的知見を獲得するためのツールが一つ増えたと期待できる。

研究成果の概要（英文）：The main outcomes are followings:

- (1) Observation of the non-trivial quantum-to-classical transition in an electrode process.
- (2) Establishing in-situ electrochemical IR spectroscopy to observe potential-dependent dynamics at electrode processes at solid-liquid interfaces.

研究分野：物理電気化学

キーワード：電極過程 トンネル効果 同位体効果 赤外分光法

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

より高効率な電極材料を設計するなどを目的に、固液界面における多電子・多プロトン移動反応の微視的機構をより深く理解することが求められている。しかし、この目的を達成するために必要な律速過程など反応に関わる本質的な観測データや、それらのデータを解析したり一般化したりするための理論がまだ不十分である。このため反応機構を明瞭に描像するには、当該反応に関わる知見を深める必要がある。

### 2. 研究の目的

本研究は、トンネル効果や非断熱効果といった量子的作用によって高効率な電極過程が創発される性質を“量子超越性 (Quantum Supremacy; QS)”として捉え、QSの創発原理を解明することが目的である。元来QSとは量子計算の分野において、量子力学的原理に基づく演算が古典的演算に対して一般に超越しているという仮説である。この考えを基に本研究では、電極過程におけるQSを定義し、既に応募者によってQSが示された系を出発点に (Phys. Rev. Lett. 2018) QSが創発される系を開拓しその機構を明らかにすることで、この量子過程がどの程度一般性を持つのかを解明することを目指した。電極過程におけるQSとは、“ある固液界面における多電子・多プロトン移動電極過程において、量子力学的作用が支配する過程の方がより高エネルギー効率になる性質”である。本研究では、この量子過程を検証するため、生体から燃料電池などの主要エネルギーデバイスのエネルギー変換原理として幅広く用いられており、かつ基本的な多電子・多プロトン移動電極過程である水素発生反応 (HER:  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ , 2電子2プロトン過程)、水素酸化反応 (HOR:  $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ , 2電子2プロトン過程)、および酸素還元反応 (ORR:  $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ , 4電子4プロトン過程)の3つの反応に着目した。

### 3. 研究の方法

本研究の目標を達成するため、(1) 応募者が独自に開発した電極過程解析法を基盤とし、この解析結果の解釈を現在可能な最高確度で行うために(2) 電極反応の理解を主眼としている計算科学の世界的エキスパートを研究協力者としている。まず解析法として、電気化学速度論的同位体効果 (EC-KIE) を高精度に観測する技術を基盤としている。応募者は、EC-KIEを高精度かつ正確に観測することに成功し、同時に当該解析手法を使って微視的機構を解析するために必要な解析式の導出まで行った。EC-KIEを観測することで、電極過程が量子的作用に支配されているかどうかを検証できる。当該解析法について、応募者は世界最高精度の観測技術と解析法を保持している。また本研究においては、計算科学を用いた解析が必須であるため、電極過程理論に関わる研究者と連携する。

### 4. 研究成果

本研究の主要な成果として、単結晶電極表面ギャラリーを拡張することで様々な固液界面系を作製することに成功し、その結果として当該研究の最終目標であるQSを示している系を発見したことが挙げられる。もう一点としては、その場赤外分光装置の構築に成功したことで、反応場における電位依存の動的過程を詳細に分析することに成功したことである。以下、詳細を説明する。

#### (1) QSを示している系の発見について

ある単結晶表面と電解液を様々な組み合わせることで、HERにおいてQSを示す固液界面系を発見した。この発見を起点に、更に電解液を調製することでQSの創発を制御できることも確認できた。特に、電極過程における異常量子-古典転移を観測した。当該相転移は、通常の電極過程の描像であるBrønsted-Evans-Polanyi則に反し、過電圧が大きくなるにつれ電極過程がQSから古典状態に相転移する振る舞いである。近年の理論では、この振る舞いには非断熱過程が関わっていることが示唆されている。現在、当該研究成果は論文原稿としてまとめ終わっており、雑誌に投稿中である。また、後述のその場赤外分光装置を構築したことにより様々なモデル固液界面に表面増強赤外分光法を適用することで、表面の水和構造を調査することも確認した。この検討により、QSが観測される系とそうでない系においては、電極表面にある吸着水の構造がどのように異なっているかを明らかにした。

#### (2) その場赤外分光装置の構築について

反応場における電位依存の動的過程を詳細に分析することは、電極過程を詳細に理解するために必須である。本研究において、前述のQSを示す系における吸着水および表面近傍に存在する水和水構造を調査した。これにより基質である水の電位依存動的過程を検討し、より詳細な電極過程の理解が可能となった。具体的には、pH 1.7 から pH 12.1 までの異なる pH 条件下において、Ir(111)単結晶電極表面のリン酸アニオンの特異吸着過程を電気化学測定およびその場赤外分

光法によって追跡した。アニオンの詳細な PT/ET を伴った吸着/脱離機構の解明理解は電極材料触媒の高活性化に向けた有効な戦略の一つである。当該研究成果は米国化学会誌の J. Phys. Chem. C に掲載された。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Kumeda Tomoaki, Sakaushi Ken	4. 巻 36
2. 論文標題 Electrical double layer design for proton-coupled electron transfer electrode processes: Recent advances in well-defined Electrode-Electrolyte interface	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Current Opinion in Electrochemistry	6. 最初と最後の頁 101121 ~ 101121
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.coelec.2022.101121	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 Sakaushi Ken, Watanabe Aoi, Kumeda Tomoaki, Shibuta Yasushi	4. 巻 14
2. 論文標題 Fast-Decoding Algorithm for Electrode Processes at Electrified Interfaces by Mean-Field Kinetic Model and Bayesian Data Assimilation: An Active-Data-Mining Approach for the Efficient Search and Discovery of Electrocatalysts	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials and Interfaces	6. 最初と最後の頁 22889 ~ 22902
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsmi.1c21038	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 Kumeda Tomoaki, Sakaushi Ken	4. 巻 36
2. 論文標題 Electrical double layer design for proton-coupled electron transfer electrode processes: Recent advances in well-defined Electrode-Electrolyte interface	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Current Opinion in Electrochemistry	6. 最初と最後の頁 101121 ~ 101121
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.coelec.2022.101121	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 Sakaushi Ken	4. 巻 94
2. 論文標題 Science of Electrode Processes in the 21st Century: Fundamental Understanding of Microscopic Mechanisms towards Advancing Electrochemical Technologies	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 2423 ~ 2434
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1246/bcsj.20210272	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 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 3件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 久米田 友明, 坂牛 健
2. 発表標題 Ir(111)電極/リン酸緩衝液界面のその場赤外分光観測
3. 学会等名 電気化学会 第90回大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 SAKAUSHI, Ken
2. 発表標題 Coordination Frameworks as Multielectron Transferring Battery Electrode Materials
3. 学会等名 11th Singapore International Chemistry Conference (SICC-11) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 坂牛 健
2. 発表標題 多孔性 共役高分子をモデル反応場とした多電子移動型エネルギー貯蔵機構の解明
3. 学会等名 令和3年花王科学奨励賞研究発表交流会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 坂牛 健, 渡邊 碧為, 久米田 友明, 澁田 靖
2. 発表標題 データ同化を用いた酸素還元電極反応の解析
3. 学会等名 電気化学会 第90回大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 SAKAUSHI, Ken
2. 発表標題 Accelerating the Human's Discovery of Electrochemical Materials through Data-Driven Approaches
3. 学会等名 2023 JSPS-EPSC workshop on coordination nanosheets (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

researchmap <a href="https://researchmap.jp/sakaushi">https://researchmap.jp/sakaushi</a>
--

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
---------	---------