

酸化物電極の触媒活性の計算予測

東京大学物性研究所

杉野 修

燃料電池は化学結合エネルギーを起電力に直接変換する典型的な電気化学系である。水素燃料電池における反応式は $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ (アノード反応)、 $1/2 \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ (カソード反応) と書けるが、その詳細に関しては理解されているとは言い難い状況であり、科学的難題として残っている。そのことが理想的な燃料電池の実現の困難さの一因になっている。さて単結晶白金電極は、その高い活性と制御可能性ゆえにベンチマーク系として多くの科学的研究の対象となってきた。最近、密度汎関数理論に基づくシミュレーションによって反応中間体の吸着の強さや反応経路に関する知見が得られ、実験データと組み合わせながら反応機構の絞り込みが行われている。さらに、電極・水溶液界面の誘電遮蔽や電解質イオンの役割などに関する 100 年以上前からの疑問の解明に向けて研究が急速に進展している。

一方、実用上は高活性、高耐久性を持つ安価な材料による電極触媒の設計が重要な課題となる。理想電極を探り当てるための重要な指針として、universal scaling の概念がよく利用される。これは、O, OH, OOH 等の反応中間体の吸着エネルギー間には線形の相関があることによるものであり、この線型性が一般的に成り立つことにより、吸着エネルギーを特定の値(理想活性点)にするための物質開発は非常に困難となる。しかし、もし例外的な状況を表面に作る事ができれば理想活性点に近づき得る。そのような例外的状況がどのようなものなのかをデータ科学的に探る研究が行われている[1]。

欠陥を有する酸化物電極(特に ZrO_2 , TiO_2) は白金を代替する可能性がある材料として期待されている。この系は単結晶系とは大きく異なり、表面に現れる様々な結合構造や不純物の一部が高活性を示すと考えられている。不均一性が本質的に重要であるため、単結晶に対して行われるような単純なデータサイエンスの方法が使えない。むしろ構造等を網羅的に探索したうえで活性を議論する必要がある。我々はそのような研究を可能にするために第一原理モンテカルロ計算[2,3]を用い、統計平均量に基づいた物質探索を行っている[4]。本講演ではその現状を報告し、今後の実験との連携について議論したい。

[1] 例えば Y. Yamamoto, S. Kasamatsu, O. Sugino, J. Phys. Chem. C 2019, 123, 32, 19486–19492.

[2] S. Kasamatsu and O. Sugino, J. Phys.: Condens. Matter 31, 085901.

[3] S. Kasamatsu, <https://github.com/issp-center-dev/abICS>.

[4] M. Shibghatullah, J. Haruyama, S. Kasamatsu, OS (submitted)