



How do you like “Material Science”?

第9回 物質探索・設計セミナーのお知らせ (物質探索・設計ワーク・ショップ α)

幹事: 神原陽一

緒言

酸素発生反応は、エネルギー変換においては水分解による水素の実用化をめざす上で必須の化学反応である。この化学反応に対する技術開発は長い歴史を持ち、酸素発生反応に必要な活性化エネルギー（過電圧）の低減は、工業上非常に重要な価値を有する。最近、人工的にのみ得られる多元系化合物や高圧合成法などによる新物質が、既存の貴金属酸化物と同等以上の触媒機能を示すことが注目されている。特筆すべきは、遷移金属酸化物の多くは絶縁体であるにもかかわらず、その結晶構造を人為的に制御することで、触媒機能を劇的に向上させることができる点である。このワーク・ショップは計算機科学による触媒機能の予備的な検討と、電気化学・高圧合成科学の専門家による最先端の技術紹介を通して、今後の課題を明らかにすることを目的とする。

講演者一同

講演者 1: 八木俊介

(東京大学 生産技術研究所 准教授)

題目: 電気化学触媒としてのペロブスカイト酸化物

要旨: 酸素発生反応は、水の電気分解や金属空気二次電池の充電、金属の電解製錬などに関わる産業的に重要な電気化学反応である。酸素発生反応を進行させるためには O_2/H_2O 酸化還元対の平衡電位よりも高い値に電位を設定する必要があるが、それだけでは不十分で、活性化エネルギーに相当する過電圧分の電圧を余分に印加しなければ反応は進行せず、これが莫大なエネルギー損失や副反応誘起の原因となっている。 RuO_2 や IrO_2 などの貴金属酸化物触媒を用いればこの過電圧を小さくでき、かつ交換電流密度 (動的平衡状態において、互いに逆向きの電気化学反応が釣り合うときの電流密度) を増大させて反応を促進できることが知られているが、貴金属は高価であるため、安価な原料からなる代替材料の開発が強く求められている[1]。このような背景の中、講演者らは異常原子価鉄イオン (4 価鉄イオン Fe^{4+}) を含有する四重ペロブスカイト酸化物の一つである $CaCu_3Fe_4O_{12}$ が既存の貴金属酸化物 RuO_2 を大きく上回る触媒活性を示すことを発見した[2]。

本講演では、電気化学操作が酸化還元反応を進行させる仕組みについて分かりやすく解説するとともに、何故 Fe^{4+} のイオンを含むペロブスカイト酸化物が高い活性を示すのか、またその中でも特に四重ペロブスカイト酸化物 $CaCu_3Fe_4O_{12}$ が高い活性を示した理由について、固体内の電子状態や構造の観点から考察した結果について述べる。

[1] J. Suntivich, K. J. May, H. A. Gasteiger, J. B. Goodenough, and Y. Shao-Horn, *Science*, **334**, 1383-1385 (2011).

[2] S. Yagi, I. Yamada, H. Tsukasaki, A. Seno, M. Murakami, H. Fujii, H. Chen, N. Umezawa, H. Abe, N. Nishiyama, and S. Mori, *Nature Commun.*, **6**, 8249 (2015).

2016年8月25日(木) 10:30-12:00, 慶應義塾大学 矢上キャンパス 25棟 504号室

講演者 2: 平井慈人

(北見工業大学 マテリアル工学科 助教)

題目: 高圧合成法・液相合成法がもたらす酸素発生触媒の新展開

要旨: 酸素発生反応は、何段階もの電子移動反応から構成された複雑な反応機構をもつ。そのため反応速度が遅く、金属空気電池の充電時における正極の劣化を防ぐには、酸素発生反応に高活性な触媒材料を電極への添加するのが有効である。しかし、その複雑な反応機構ゆえ高活性な触媒を何が支配しているのかは現在不明である。本発表では、酸素発生反応に高活性な触媒の支配因子ならびに、高圧合成法[1]・液相合成法でしか得られない酸素発生触媒のエネルギー変換材料としての可能性を紹介する。

[1] S. Hirai, S. Yagi, A. Seno, M. Fujioka, T. Ohno and T. Matsuda, *RSC Adv.* 6, 2019-2023 (2016).

講演者 3: 神原陽一

(慶應義塾大学 理工学部 物理情報工学科 准教授)

題目: マテリアルインフォマティクス, 高圧相と物質界面への適用

要旨: 近年、安価なワークステーションの普及と非経験的計算シミュレーションパッケージの普及により、計算機化学による未知の結晶の安定性や結晶界面の電気的性質の予想を実験者が実験実施の前に行うことが可能となりつつある。本報告ではこのような技術を使用して発見された新しいCsCl型二元化合物 RuGe & RuSn の電気的性質[1]、遷移金属スラブ構造における遷移金属の仕事関数の予想、及び Climbing Image Nudged Elastic Band (CI-NEB)法による吸着機構の定量方法を報告する。[2]

[1] Y. Sakai, M. Matoba, I. Yamada, K. Funakoshi, T. Kunimoto, Y. Higo, and Y. Kamihara, *Europhysics Letters (EPL)* 107, 56003_1-6 (2014).

[2] T. Kinoshita, T. Shibuya, M. Matoba, and Y. Kamihara, "Research on Activation of N₂ Adsorption on Transition Metals Surfaces Based on Density Functional Theory", 2nd International Symposium on Frontiers in Materials Science (FMS 2015); Tokyo, Japan; November 2015. (Oral)

連絡先: 神原陽一 kamihara_yoichi@keio.jp / 070-6637-9924