

熱・電極・光触媒の統合学理で拓くグリーン触媒プロセスの開発

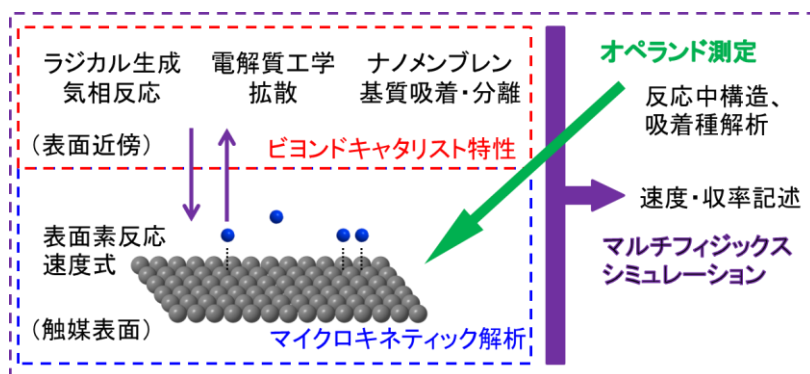
(東大院工¹) ○高鍋 和広¹

Green Catalytic Processes Based on Integrated Theory of Thermal-, Electro-, and Photo-catalysis (¹Graduate School of Engineering, The University of Tokyo) ○ Kazuhiro Takanabe¹

The author has conducted groundbreaking research in thermal-, electro-, and photo-catalysis within solid catalytic systems, driving advancements in green chemical transformations. By uniting these fields under the shared scientific principle of electron chemical potential, the author has pioneered a unique interdisciplinary approach. This presentation will highlight two key contributions: first, the development of highly efficient water electrolysis for hydrogen production using cost-effective materials and mild pH conditions, achieved through innovative *electrolyte engineering*; and second, the introduction of a potential-coverage-rate correlation through electrochemical methods, enabling precise determination and perturbation of the electronic potential of solid catalysts during catalytic reactions.

Keywords : *Heterogeneous Catalysis; Potential; Electrocatalysis; Photocatalysis; Structure-activity Correlation*

カーボンニュートラル社会の実現に貢献する化学反応プロセスを対象として、特にグリーン水素製造および利用のための不均一系触媒の研究開発はますますその重要性を増している。筆者は、特にエネルギー変換型固体触媒の開発に従事し、熱で駆動する熱触媒、電気で駆動する電極触媒、光（フォトン）で駆動する光触媒の多岐にわたる反応系に対して触媒開発、反応機構解析、新規解析手法の確立を行ってきた。触媒表面反応以外のビヨンド・キャタリスト特性の正確な記述を組み合わせたマイクロキネティック解析を軸に、多岐にわたるオペランド分光測定により触媒プロセスのリアルタイム観察・観測を行っている。反応中の触媒構造解析による活性サイトと中間体の同定、触媒の失活メカニズムの解明をし、多くの反応でマルチフィジックスシミュレーションを組み合わせることで速度・選択性・収率の予測、反応器のデザインを精力的に進めてきた。さらに電気化学ツールを利用した熱触媒・光触媒反応の反応中固体触媒のポテンシャルを定量して活性点と速度を記述することで新規な知見の獲得に成功している。



本受賞講演では、①様々な水を利用した水電解を達成するために「電解質エンジニアリング」と称し、電極材料以外のビヨンドキャタリスト特性の重要性を示した電極触媒研究、および、②電気化学的手法を用いて熱触媒反応の固体の電子電位を測定、かつ変位させて投入エネルギーよりも熱触媒速度を加速させた、電極触媒と熱触媒（および光触媒）をブリッジした学術創成をおこなった研究、の二つを紹介する。

① 非極 pH および海水利用を志向した水電解電極触媒反応

水電解はグリーン水素普及のためには圧倒的な低価格化が求められており、基礎的な研究が再燃している。筆者は、使用する水の探索空間を大きく広げ、Feのような安価な金属が安定に存在できる反応条件で水電解効率を最大化させる逆転の発想で研究を進めてきた。強酸性・強アルカリ性を避けた非極 pH において、反応物となる濃厚バッファークイオンの存在する電解質物性を最適化して電解性能を最大化する「電解質エンジニアリング (Electrolyte engineering)」が必須となることを世界に先駆けて提唱した。¹ 将来的には海水をなるべく軽度な処理で利用することもコストの低下のために検討されている。その際、特に酸素生成と競合する塩化物イオンの酸化反応が問題となるが、バッファークイオンの触媒表面マイクロ環境が水電解反応に寄与を及ぼすことを明らかにしている。例えばリン酸イオンが共存する存在下では速度論的に電極のニッケルと錯形成をすることで、塩化物イオンとの反応により溶出することを阻害するため、安定的に酸素生成が進行する電極材料を開発した。²

② 電気化学ツールによる触媒の電位-速度相関と電位変位による反応速度向上

筆者は、電気化学ツールを用いて開回路電位を測定しながら熱触媒および光触媒反応を行うと、触媒・吸着質の種類や被覆率に依存して変化し、触媒活性と相関することに着目し、電極触媒反応と熱触媒反応および光触媒反応をブリッジする研究領域の検証に着手した。反応速度測定の観点から、熱駆動による酸化還元反応を2つの独立した電気化学的半反応に分離し、触媒を介した内部電荷移動によって結合させる混合ポテンシャル理論 (MPT) を熱触媒反応の速度の記述に応用した。熱的CO分解について、通常の MPT によって記述される系と異なり熱触媒的分解速度が二つの電極半反応電流値よりもはるかに大きかった。熱素過程で吸着種が形成されるものが律速段階にあるときには MPT が適用できないという重要な知見をもたらした。³ また、CO酸化反応において、電気化学ツールを駆使した電位測定と *in situ* 赤外分光法を組み合わせることで、定量的な被覆率-開放電位-熱触媒活性相関の確立に成功した。また電極上触媒において適切な電位操作により、CO 被毒した表面の被覆率を変化させ、空きサイトを定常的に形成することで電子遷移の必要のない熱的 CO 酸化反応速度を大きく向上させる条件が存在することも見出した。⁴

1) T. Shinagawa, K. Takanabe, *ChemSusChem* **2017**, *10*, 1318. 2) H. Komiya, K. Obata, T. Honma, K. Takanabe, *J. Mater. Chem. A* **2024**, *12*, 3513. 3) X. Qi, K. Obata, Y. Yui, T. Honma, X. Lu, M. Ibe, K. Takanabe, *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146*, 9191. 4) X. Qi, T. Shinagawa, X. Lu, Y. Yui, M. Ibe, K. Takanabe, *Chem. Sci.* **2022**, *13*, 9774.