

量子力学的なプロトン移動による電流生成

配布日時：平成30年12月11日14時
 国立研究開発法人 物質・材料研究機構
 国立大学法人 北海道大学

概要

1. NIMS は、北海道大学との共同研究で、電気化学反応におけるプロトン移動*1が特定の条件下では、量子トンネル効果 (QTE) *2に支配されていることを発見しました。さらに、この量子的過程は、電位によって半古典的過程に切り替わることから、電気化学的プロトン移動における量子-古典転移という現象が今回初めて観測されました。量子効果も含め、古くから議論されている電気化学反応におけるプロトン移動に QTE が大きく関わっているということが示されたことで、今後は、QTE を積極的に活用する高効率な電気化学的エネルギー変換過程に関わる基礎研究がより活発になることが期待されます。

2. 現代の豊かな生活を支える電子機器や最先端技術の多くは、量子力学を基盤原理としています。しかし、燃料電池などエネルギーデバイスに用いられる電気化学反応における量子効果は、それらが電子とプロトンが複雑に電極表面で移動する反応過程であるため、あまり理解が進んでいません。このため、エレクトロニクスやスピントロニクスなど同じ表面・界面で起こる現象が鍵となる分野と比較して、電気化学的エネルギー変換では量子効果を十分活用しきれていないのが現状です。もし、電気化学反応に量子効果が積極的に関係しているのであれば、QTE などを利用した高効率なエネルギー変換機構や、それを基盤とするデバイスを設計できる可能性があります。

3. 今回、NIMS を中心とする研究チームは、電気を生成する装置である燃料電池の鍵である酸素還元反応 (ORR) の反応機構を、通常の水素と質量の異なる重水素を用いて解析しました。その結果、反応の活性化の鍵を握る過電圧の小さな領域では、特定の条件においてプロトンが QTE によって活性化障壁を透過することで反応を進行させ、電流を生成していることが確認されました。また、過電圧を大きくすると、半古典的理論に従ってプロトンが活性化障壁を越えて移動する反応経路に転移することがわかりました。このことから、電気化学反応における量子-古典転移現象という新しい物理過程を発見しました。

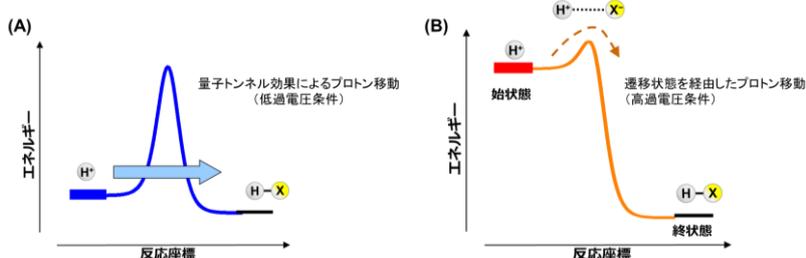


図1 (A) 量子トンネルプロトン移動 (B) 遷移状態を乗り越えるプロトン移動

4. 本研究により、基本的なエネルギー変換過程におけるプロトン移動に、QTE が寄与していることが示されました。このことにより、いまだ十分理解されていない電気化学反応の微視的機構を、本研究を足がかりに明らかにすることと併せ、従来の古典的な制約条件に縛られずに、量子力学を指導原理とする高効率な電気化学的エネルギー変換を可能とする技術が開拓されることが期待されます。

5. 本研究は、NIMS エネルギー・環境材料研究拠点の坂牛健 主任研究員と、リャーリン アンドレイ 特別研究員、北海道大学大学院理学研究院・創成研究機構化学反応創成研究拠点の武次徹也 教授らによって行われました。また、本研究は JSPS 科学研究費助成事業若手研究(B)(17K14546)および基盤研究(C)(15K05387)、文部科学省「ナノテクノロジーを活用した環境技術開発プログラム」および国際科学技術財団研究助成の支援を受けました。

6. 本研究成果は、米国物理学会誌 *Physical Review Letters* 誌に2018年12月07日に掲載されました。

研究の背景

現在、電気化学エネルギー変換反応の飛躍的な高効率化やエネルギー密度などの特性向上が可能な技術の確立と、それを基盤としたエネルギーデバイスの世界中への頒布が求められています。現代の多くのデバイス技術には、量子力学に立脚した技術が使われています。例えば、半導体を用いるエレクトロニクス分野は、電子の固体内におけるトンネル効果が江崎玲於奈博士によって1958年に発見され、それをきっかけに大きく発達しました。また、近年注目集めているスピントロニクスやノーベル物理学賞が授与されたグラフェンの特異な特性、トポロジカル相における量子物性など最先端の基礎科学は、量子力学なくしては成立しません。

一方で、電気化学反応における量子効果を検討した最初の報告は1931年にまで遡ることができるものの、他の分野に比較すると、基礎学問としての電気化学において、量子力学にもとづく反応機構の理解は十分ではありません。特に、固液界面で進行する電極過程は、溶媒和や隣接イオンの効果など系が複雑な上、複数の電子とプロトンが移動する反応であるため解析が難しく、同反応における量子電極過程の研究はまだ発展途上にあります。

研究内容と成果

今回、坂牛主任研究員らは、電気化学的エネルギー変換過程における量子効果の有無を調べるため、白金電極を用いて、典型的なエネルギー変換反応である酸素還元反応(ORR)における速度論的同位体効果^{*3}の解析を行いました。具体的には、重水系と軽水系でORRを解析し、律速過程における速度定数比(K^{HD})の過電圧(η)依存性を調べました。 K^{HD} は、その値によって反応の律速過程へのプロトン移動の関与の有無を検討することができます。さらに、同効果を検討することで、古典的に遷移状態を乗り越えるプロトン移動と量子トンネル効果によるプロトン移動のどちらが起こっているかを判別できます。その結果、過電圧が低い条件ではORRのプロトン移動機構は、量子トンネル効果が支配していることがわかりました。しかし、過電圧が大きくなると、反応機構は古典的な遷移状態理論に従ったプロトン移動が支配的になりました。このことから、電気化学的プロトン移動における量子-古典転移という新しい物理現象が観測されました(図2A)。また、本研究では既存のプロトンの量子トンネル効果を解析する理論を発展させ、電気化学的プロトン移動過程におけるポテンシャルの効果も初歩的に検討できるようにしました。その結果、理論的にもおおまかに実験結果を再現することが示されました(図2B)。

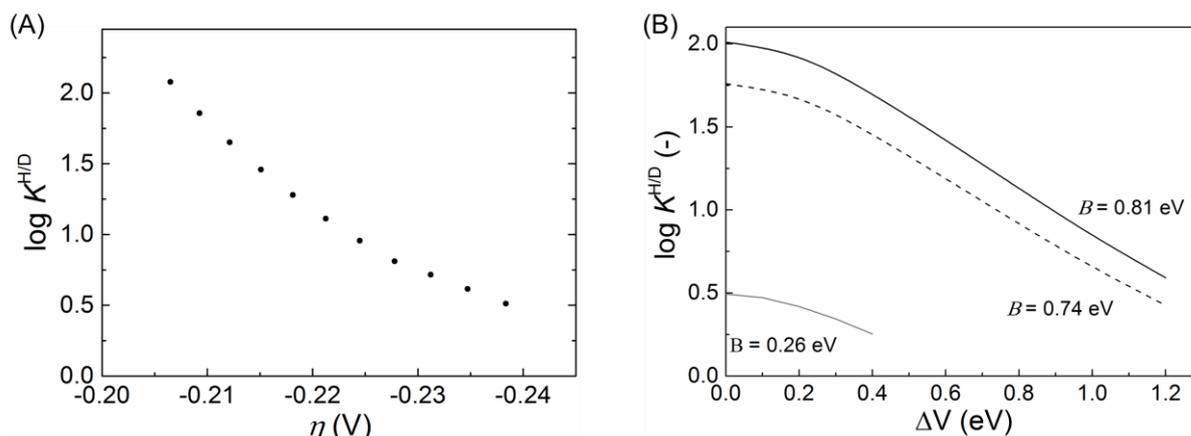


図2 (A) 実験による $\log K^{HD}$ と η の相関 (B) 理論による $\log K^{HD}$ と反応性 (ΔV) の相関

今後の展開

本研究によって、電気化学反応におけるプロトン移動に量子効果が大きく関わっているということが初めて示されました。今後の展開としては、量子的なプロトン移動過程の詳細を明らかにするため、実験的な解析をさらに進める必要があります。そうすることによって、電子とプロトンが協奏的に移動する系である電気化学的エネルギー変換過程における量子効果の理論が発展し、それを指導原理とするこれまでになかった量子的エネルギー変換に関わる基礎研究と量子力学を基盤とする電気化学的エネルギー変換技術の研究が活発になることが期待されます。

掲載論文

題目：Quantum-to-Classical Transition of Proton Transfer in Potential-Induced Dioxxygen Reduction

著者：Ken Sakaushi, Andrey Lyalin, Tetsuya Taketsugu, Kohei Uosaki

雑誌：Physical Review Letters

掲載日時：2018年12月07日（米国東部時間）

DOI: 10.1103/PhysRevLett.121.236001

用語解説

(1) プロトン移動

プロトン (H^+) が移動すること。最も基本的な反応過程のひとつであり、生体から二次電池まで様々な反応に関与している。

(2) 量子トンネル効果

古典力学に基づけばエネルギー的に乗り越えられない障壁であっても、量子力学ではある確率で障壁を透過することができる。この現象を量子トンネル効果（もしくは、単純にトンネル効果）と呼ぶ。

(3) 速度論的同位体効果

ある化学反応において、特定の原子をその同位体で置き換えることによって生じる反応速度の変化。反応の微視的機構の検討に用いられる。

本件に関するお問い合わせ先

（研究内容に関すること）

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

主任研究員 坂牛 健（さかうし けん）

E-mail: SAKAUSHI.Ken@nims.go.jp

TEL: 029-860-4945

URL: https://samurai.nims.go.jp/profiles/sakaushi_ken

国立大学法人 北海道大学 大学院理学研究院化学部門 量子化学研究室

/創成研究機構 化学反応創成研究拠点

教授 武次 徹也（たけつぐ てつや）

E-mail: take@sci.hokudai.ac.jp

TEL: 011-706-3535

URL: <https://wwwchem.sci.hokudai.ac.jp/~qc/>

（報道・広報に関すること）

国立研究開発法人 物質・材料研究機構 経営企画部門 広報室

〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1

TEL: 029-859-2026, FAX: 029-859-2017

E-mail: pressrelease@ml.nims.go.jp

国立大学法人北海道大学 総務企画部広報課

〒060-0808 北海道札幌市北区北8条西5丁目

TEL: 011-706-2610, FAX: 011-706-2092

E-mail: kouhou@jimuhokudai.ac.jp