

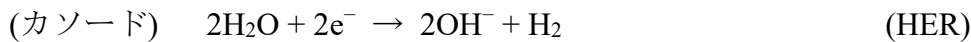
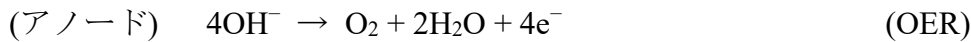
水素発生反応を高活性化する有機物の反応中界面構造と 活性化因子解明

千葉大学大学院融合理工学府先進理化学専攻 博士後期課程 2 年 (助成時)
同上 博士後期課程 3 年 (現 在)

田中 駿乃介

【研究背景】

脱炭素社会に向け水電解による水素製造が注目されているが、電極触媒には Pt などの貴金属が用いられており、触媒使用量の削減や代替触媒の開発が求められている¹⁾。アルカリ形水電解は下記の電極反応によって進行する。



アルカリ形の水電解は酸素発生反応(OER)を高活性化できるが、水素発生反応(HER)の活性が低下するため活性化が求められている²⁾。

単体金属の中で最も HER 活性の高い Pt では、表面原子配列により活性は約 10 倍異なる³⁾。よって活性サイトの解明は高効率化に非常に重要な因子である。電極反応が進行する場合、反応生成物は溶液側に形成される電気二重層(EDL)を通過する。EDL 内におけるイオンの親水性・疎水性は、反応場の水和構造を大きく変え、反応活性に影響を及ぼす。アルカリ水電解では、水および水酸化物イオンが反応生成物であり、Fig. 1 の概略図のように EDL 内の水和構造が HER 活性を向上させる⁴⁾。近年ではアルキルアンモニウムカチオン、カフェインやイオン官能基が異なるアニオン交換高分子の修飾によっても HER が向上することが明らかとなっているが^{5,6)}、EDL 内の吸着構造や活性化支配因子は不明である。

本研究では、有機物修飾による HER 高活性化の要因を明らかにするため、カフェインの豊富な類似構造に着目し、表面原子配列を規制した Pt 表面を用いてカフェイン類似化合物を添加したアルカリ電解液による HER 活性の評価を行った。

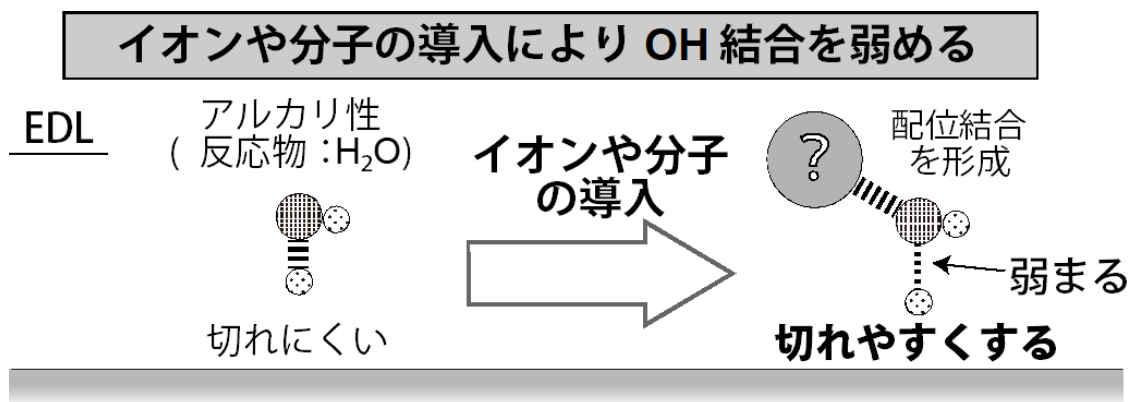


Fig. 1 HER の EDL 活性化の概略図

【結果・考察】

カフェインの置換基における活性化部位を調査するために Fig. 2 に示す有機物を用いて活性評価を行った。0.1 M LiOH に対して 0.1 mM になるように添加した溶液を用いて基本指数面である Pt(111)、Pt(100)、Pt(110) 表面の HER 活性を評価した。その結果、Pt(110) のプリンが最も高く添加前と比べ 4 倍以上の高活性化を示した。このことからカフェインによる活性化はプリン骨格が作用して生じている可能性が示唆された。また、酸性中における Pt の HER は Pt 表面の(111)ステップで反応が起りやすいことが示されており、アルカリ中においても(111)ステップをもつ Pt(110) は活性が高い。さらに界面に有機物が存在することにより反応物である水の OH 結合の解離を促進している可能性が示唆される。

Fig. 3 に $n(111)-(111)$ 系列の 1 つである Pt(553) 構造の剛体球モデルを示した。カフェイン類似化合物の吸着構造について議論するため、Pt(553) のサイクリックボルタンメトリー(CV)を測定した。カフェインおよびキサンチンについては、水素吸脱着波における(111)ステップ由来の水素吸脱着ピークのみが減少した。これらの有機物は(111)ステップに対して特異的に吸着していることが明らかとなった。一方でプリンは(111)テラス構造に対しても吸着しており、電解液濃度が同一でもプリンは高い吸着力を有していると考えられる。

カフェインの(111)ステップへの吸着について観測するために Pt(110) を用いて赤外反射吸収分光法(IRAS)の測定を行った。カフェインにおける C=O 結合に起因する吸収バンドが観測され、吸着や電位変化により波数シフトしたため、C=O 部分で(111)ステップに吸着していることが示唆された。また、表面選択則からカフェイン分子は電極表面に対して分子面が表面と平行ではないことが明らかとなった。

本研究によりカフェインの詳細な吸着形態は明らかとなっていないが、高活性化がプリン骨格に起因する反応機構であることが考えられ、カフェインの CO 部分で吸着している可能性が示唆された。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、研究助成をいただいた公益財団法人日本科学協会様およびご指導いただいた当研究の星先生と中村先生に厚く御礼申し上げます。

(1) P. Xiao et al., *Adv. Energy Mater.* **5**(2015) 1500985. (2) A. Damjanovic, A. Dey, J.O'M. Bockris, *Electrochem. Acta*, **7**(1966) 791. (3) T. J. Schmidt, P.N. Ross Jr., N. M. Markovic, *J. Electroanal. Chem.*, **524**(2002) 252. (4) Y. Jiang, et al. *Appl. Catal. B*, **293**(2021) 120220. (5) S. Tanaka, et al., *Int. J. Hydrog. Energy*, **46**(2021) 28078. (6) S. Intikhab et al., *ACS Catal.*, **10**(2020) 6798.

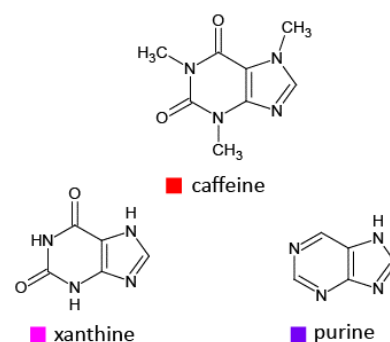
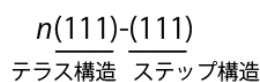


Fig. 2 カフェイン、キサンチン、プリンの分子構造

• Lang の表記



• Pt(553) = 5(111)-(111) (111)ステップ

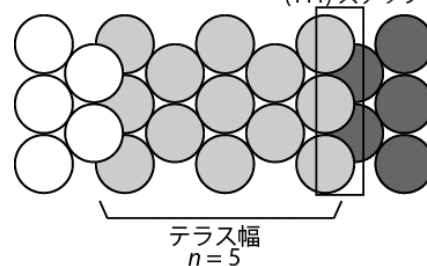


Fig. 3 高指数面の表記法と剛体球モデル