

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 18 日現在

機関番号：13601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24750117

研究課題名(和文) 反応機構からデザインする高活性還元電極触媒

研究課題名(英文) Design of high efficient catalyst systems based on the understanding of reaction mechanisms at a molecular level

研究代表者

内田 太郎 (UCHIDA, Taro)

信州大学・先鋭領域融合研究群環境・エネルギー材料科学研究所・助教

研究者番号：70581643

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：ある種の有機分子が水素過電圧の高い金属電極に吸着することで生じる水素発生促進反応を電気化学・振動分光・計算科学的手法を複合的に用いて分子レベルで検討した。さらに、この現象に関連して、電極表面に吸着した有機分子の電気化学的水素化還元反応や、酸化反応についても検討を行った。また、酵素のような巨大な触媒で起こる反応を分子レベルで捉えるため、上記の手法を用いて解析を試みた。以上のように、電極が帯電することにより生じる吸着分子の構造変化反応を検討した。

研究成果の概要(英文)：We investigated hydrogen evolution reaction (HER) on high hydrogen overpotential metal electrodes catalyzed by adsorption of some organic molecules. The mechanisms of HER acceleration by adsorption of organic molecules were investigated by surface-enhanced infrared absorption spectroscopy (SEIRAS) and DFT calculation at a molecular level. Electro-hydrogenation or oxidation of the adsorbed organic molecules and catalytic reaction of adsorbed enzyme were also investigated. As mentioned, infrared and DFT calculation clarified the structural and orientation change of adsorbed organic molecules on metal electrodes induced by applied potential at a molecular level.

研究分野：電気化学

キーワード：電極表面反応 電極触媒 水素発生 表面増強赤外分光 DFT計算

1. 研究開始当初の背景

水素は 21 世紀における低環境負荷エネルギー源として注目されており、水素を燃料とする燃料電池の開発が盛んに行われている。また、同時に水素の製造ならびに貯蔵、輸送といったインフラの研究も進められている。現在、水素は主として化石燃料のスチームリフォーミングや部分酸化ならびに改質を行うことで抽出されている。これらの方法では副生成物として CO₂ などを生ずる。光触媒による水の分解は CO₂ を発生せず、太陽エネルギーを使用するので、理想的な水素製造方法であるが、工業的に大量の水素を作り出すには至っていない。古典的ではあるが、水の電気分解でも水素製造が可能である。電気エネルギーを必要とするが、変換効率が非常に高いため、電気エネルギー貯蔵やオンサイトでの製造に役立つことが考えられ輸送のため大掛かりなインフラを必要としないなどの利点があり、補助的な役割が期待される。

2. 研究の目的

金属電極の中で、Pt 電極は水電解に最適な電極であることはよく知られているが、高価で CO に容易に被毒されるという問題があることから、実際に工場や家庭で用いることは難しい。そこで、これまでいろいろな電極触媒の合成が試みられているが、未だに Pt をしのぐ活性のものは得られていない。そこで、本研究では電気化学分野では古くから知られている、電解液にある種の有機化合物を添加すると水素過電圧が低下するという現象に着目した。この反応機構をもとに電極触媒開発を行えば、水素発生の活性の低い安価な電極も利用可能になりうるが、それらの反応機構は未だに明らかとなっていない。そこで、本研究では、反応機構を分子レベルで明らかにし、その反応機構をもとに Pt に匹敵する安価な電極触媒の開発に資することを目的とした。

3. 研究の方法

電極表面へある種の有機分子が吸着することでその機能を発現する。そこで、本研究では、分子の吸着配向と反応を *in situ* かつ高速時間分解で解析可能な Kretschmann ATR 配置の表面増強赤外分光(ATR-SEIRAS: 図 1)を用い、電気化学的測定と同時に測定を行い、反応中の吸着有機分子の配向を分子レベルでの解析を行った。さらに、計算化学的手法を併用することで詳細に反応機構を解析することにつとめた。

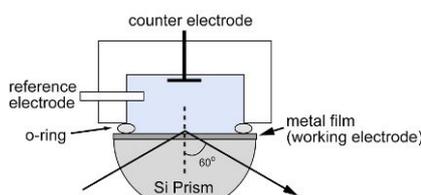


図 1 ATR-SEIRAS 測定モデル図

4. 研究成果

(1) 4,4'-ビピリジンによる水素発生反応機構

図 2 に 0.1M NaOH 水溶液中に 4,4'-ビピリジン(BiPy)を添加した際の Ag 電極の cyclic voltammogram(CV)を示す。BiPy を添加すると、添加しない場合に比べ、大きな還元電流が流れることがわかった。このとき、-1.5 V で観測される電流値を BiPy の濃度の関数として表したものを図 2 の挿入図に示す。この関数は Langmuir 型の吸着等温線でフィッティングが可能であることから、電流の増加は Ag 電極に吸着した BiPy に起因するものということが考えられる。また、還元電流が流れている際、電極表面から多数の気泡が発生するのが観測され、GC の解析から、発生した気体は水素であることが明らかとなり、さらに、電解液中の BiPy の UV-Vis による分析から、電解により BiPy 濃度は変化しないことがわかった。

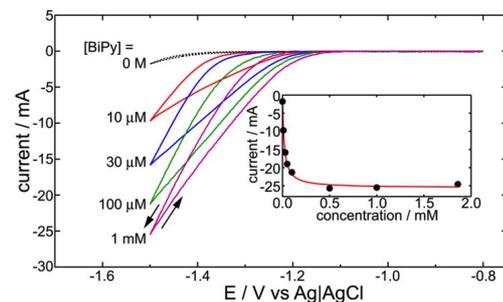


図 2 0.1 M NaOH 水溶液中での Ag 電極の CV。点線の CV は BiPy が含まれていない際の CV であり、カラーの CV は電解液中に図内の各濃度の BiPy が含まれたものである。掃引速度 50 mV s⁻¹。

さらに CV を詳細に解析したところ、吸着した分子がおよそ -1.2 V で 1 電子 1 プロトンで還元されると同時に水素発生が開始することわかった。図 2 の 1 mM の BiPy を添加した際の CV と同時に測定した Ag 電極表面の SEIRA スペクトルを図 3 に示す。このスペクトルから、電極表面に吸着した BiPy が、印加電圧により吸着配向や構造を変化させることがわかる。密度汎関数法による Ag 電極に吸着した BiPy の基準振動計算から、-0.8 V では BiPy が分子長軸を電極表面に対して垂直にして吸着し、電位をより負にするに従い、一電子還元され、生じたラジカルアニオン (BiPy^{•-}) が水からプロトンを引き抜き、配向はそのままに N-monohydro radical(BiPy-H[•]) を生成することが明らかとなった。このラジカルに特有な 1660 cm⁻¹ のバンド強度および BiPy 由来の 1420 cm⁻¹ のバンド強度を電位の関数として図 4 に示す。

図 4 から、BiPy が -1.2 V で BiPy-H[•] に還元されると同時に水素発生が開始することわかる。これは、先ほど述べた CV の結果とも一致する。さらに水素発生中に BiPy-H[•] の被覆率が一定であることから、BiPy-H[•] が水素

発生の鍵を握ることがわかる。しかしながら、水素発生に伴う電流量は電位に対し指数関数的に増加するが、BiPy-H⁺の被覆率は一定なので、BiPy-H⁺が化学的な反応で水からプロトンを引き抜き直接水素を生成したり、隣接したBiPy-H⁺のHが反応したりすることで水素が生成するわけではないことがわかる。

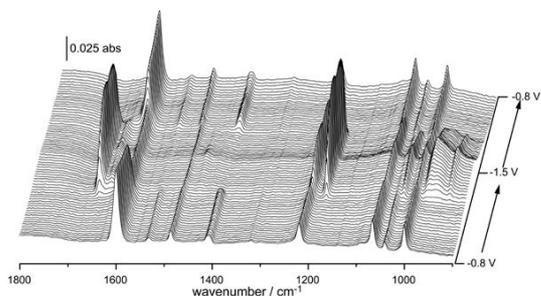


図3 CVと同時測定したAg電極表面のSEIRAスペクトル。

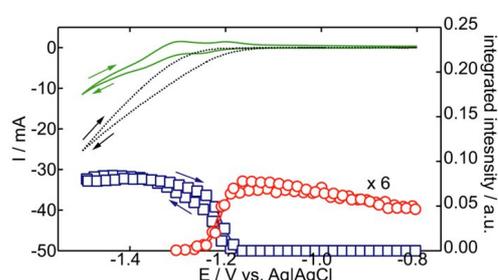


図4 SEIRAと同時測定したCV(点線、10 mV s⁻¹)および速い掃引速度のCV(緑、1 V s⁻¹)とSEIRAで得られた1420 cm⁻¹(赤)および1660 cm⁻¹(青)に観測されたバンドの面積強度。

水素発生機構をより深く理解するために電位と電流の関係を Tafel プロットし、125 mV の傾きを得た。これは、1 電子 1 プロトン反応過程が反応律速であることを示している。ただし、先に述べたように、BiPy-H⁺から直接水素を発生するのではないので、測定結果を説明するためには、BiPy-H⁺がさらに1電子還元されて水からもう一個のプロトンを引き抜くと仮定せざるを得ない。溶存したBiPyは2電子2プロトン還元され、N,N'-dihydro BiPy(H-BiPy-H)を生成することが報告されているが、吸着分子の場合では一方のN末端がふさがれているので、H-BiPy-Hは生成されない。

しかしながら、実験化学的なアプローチからのみでは最終反応は図5に示したように、BiPy-H⁺のN-HのH原子とどの部位のH原子が反応し、水素を生成するのか、明らかではない。そこで、最終反応がどのように起こるか、計算化学的手法をもちい、酸化還元電位を算出することで、反応機構の解析を行った。Ag電極へ吸着したBiPyのモデルとして、Ag(111)面への吸着を仮定し、Ag(111)面から表面三層分切り出してPt₁₃クラスターを考

え、表面第一層の中心にBiPyを吸着させ、構造最適化ならびにエネルギー計算を行った。実験結果から、第一段目のBiPyの水素化反応はおよそ-1.1 V(vs. SHE)で起こり、それに続く二段目の反応はほぼ同じ電位で起こることがわかっている。計算結果では、一段目の反応は-1.58 Vと多少大きな結果が得られているが、これは、計算コストを下げるために、小さなクラスター上に分子を吸着させ計算させたがために起こった誤差であると考えられる。ここで、二段目の反応を考察するため、-1.58 Vを基準にとりなおし、計算すると、4位(BiPy-H⁺のN部位)にH原子が結合する電位は-2.1 V、3位(BiPy-H⁺のNに隣接したC部位)にHが結合する電位は-1.05 V、2位(BiPy-H⁺のピリジン環同士を結合するC=Cに隣接するC部位)にH原子が結合する電位は-1.35 Vであった。この結果から、二段目の反応は、3位のCにH原子が引き寄せられ、そのH原子と4位のHが反応をして水素を生成すると結論できる。ここで、計算結果から、3位のCと4位のNでは距離が長い(およそ2.4 Å)あることから、水が絡んだ協奏反応が起こっていることが考えられる。

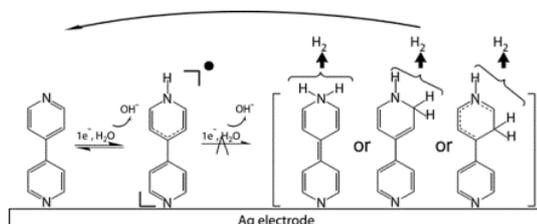


図5 BiPyによって促進される水素発生反応機構

(2) Pt電極表面上でのギ酸の酸化反応

ギ酸酸化反応は、メタノール等の有機化合物を燃料とする燃料電池アノード触媒表面で起こる反応を理解するうえで最も基本的な電極触媒反応である。過去の研究から、活性中間体を経る直接反応過程と、被毒種COを経る過程が存在することが知られているが、過去30年以上にわたる研究にもかかわらず、直接反応の中間体は特定されていない。

一般的に、何らかの活性反応中間体を経る主反応経路と、被毒種COが生成し、高電位でCO₂に酸化される副反応からなるdual pathway機構により進行することが信じられている。われわれはSEIRASを用いて、反応中のPt電極触媒表面に2座配位したギ酸イオン(HCOO_{ads})が吸着していることを初めて見出し、詳細な解析からHCOO_{ads}を中間体とするHCOO_{ads}機構を提案した。これに対し、ほかのグループはHCOO_{ads}はsite blocking spectatorであり、ギ酸は中間体を経ずにCO₂まで酸化される(direct HCOOH機構)と主張した。この反応の第一原理計算でも同様な議論があり、適切な電極触媒を開発するうえでの鍵となる主反応経路の活性反応中間体はまだ確定されていない。そこで、溶液中のギ

酸/ ギ酸イオン($pK_a = 3.75$)の存在比の異なる溶液中での酸化反応を検討することは、酸性溶媒中での反応を検討する上で非常に重要となる。仮に $HCOO_{ads}$ 機構であれば pH を大きくするにつれ酸化電流が増大し、direct $HCOOH$ 機構とすれば逆に減少するはずである。

図6にリン酸緩衝液を用いて測定した酸化電流の pH 依存性を示す。pH = 1 ~ 4 までの急激な電流増加は、ギ酸イオンの濃度増加によるものであり、ギ酸よりもギ酸イオンの方が反応性が高いことを示す。電流増加に伴い、 $HCOO_{ads}$ の被覆率が増加すれば、 $HCOO_{ads}$ 機構を支持することになるが、図7に示したように、SEIRAS 測定によると、逆に被覆率が減少し、pH > 5.5 では反応中間体らしきものはまったく観測できなかった。この結果は、 $HCOO_{ads}$ はギ酸の吸着によってのみ生じ、ギ酸イオンは電極表面で直ちに反応するため、反応中間体が観測されないと解釈できる。しかし、pH > pK_a でギ酸イオン濃度が増加するにもかかわらず、電流が減少するのはなぜかという疑問が生じる。

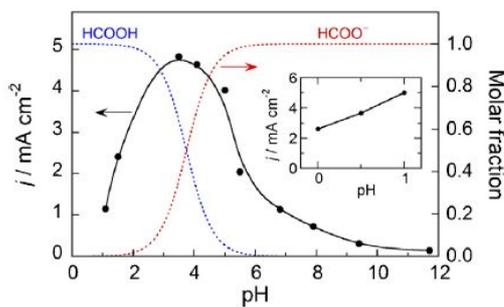


図6 リン酸緩衝液中の Pt 電極表面上における $HCOOH/HCOO$ 酸化反応の pH 依存性。挿入図は過塩素酸水溶液中での酸化電流量を示す。

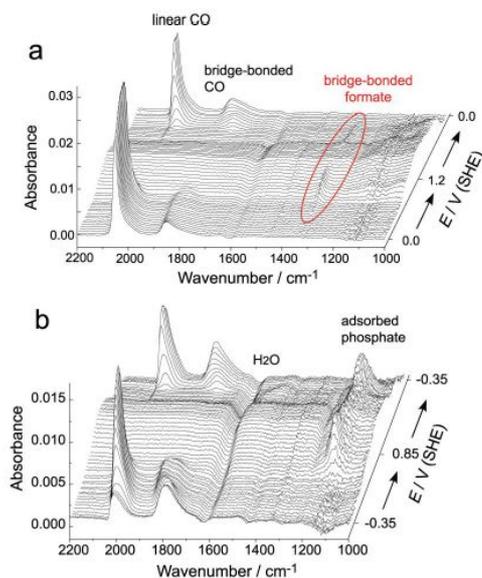


図7 20 mM の $HCOONa$ を含んだリン酸緩衝液中での Pt 電極の SEIRA スペクトル(a) pH = 1.4 (b) pH = 6.8。

これは、図8の簡単なモデルで説明できる。ギ酸イオンの反応速度は、Butler-Volmer 則のように電位の増加にともない指数関数的に増加するが、電極表面の酸化により、活性サイトが減少するため、ピークとして観測される。ところが、pH が増加すると電極表面の酸化電位が低電位側にシフトするので、ギ酸イオンの酸化ピークも低電位へシフトし、結果として、ギ酸イオンの酸化電流が減少することになる。

以上の情報をもとに、ギ酸は $HCOO_{ads}$ 機構で、ギ酸イオンは直接反応機構で反応すると仮定し、電流-電位曲線のシミュレーションを行った。その結果は、図の測定結果をよく再現した。pH = 0 でギ酸イオンの濃度が無視できるほどに小さいにもかかわらず、ギ酸とギ酸イオンの寄与がほぼ同じであった。pH > 1 ではほとんどギ酸イオンだけが反応する。これまでこの反応に関して多くの議論がなされていたが、結論が出なかったのは、強酸電解液中ではギ酸分子が反応するということを前提としていたためであり、強酸性中でも、実際にはプロトンを解離したのちに反応するという新しい反応機構が明らかになったことで、これまでの議論に決着をもたらした。また、ギ酸の pK_a 近傍の pH で反応速度が最大になることを見出し、 pK_a が最適反応条件を推定するうえで、重要なパラメーターであることを明らかにした。

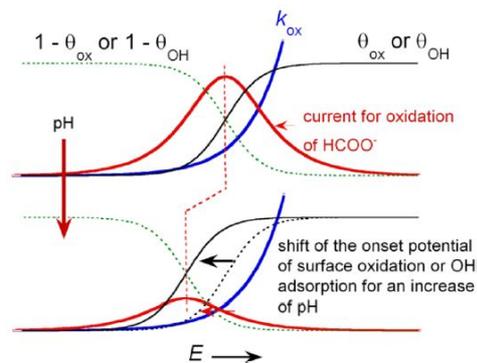


図8 ギ酸 / ギ酸イオンの酸化機構の pH 依存機構

(3) 脂質二分子膜内の水の構造変化

金属電極上に展開した脂質二分子膜やタンパク質の構造の理解は、電位によりその構造が制御でき、かつ反応を電流として検出できることから、生体を模倣することができ、生物物理的な観点から非常に興味もたれている。電極上の脂質二分子膜の構造は、脂質分子同士の相互作用、脂質分子-金属の相互作用、二分子膜界面および内部の水の構造に依存することが指摘されているが、これまで膜界面および膜内の水の構造はこれまで明らかではなかった。そこで、界面を選択的に観測できる SEIRAS と電気化学測定を同時に行い、膜界面および膜内の水の構造変化をはじめて明らかにした。

(4)アミノ酸の吸着構造および酸化反応

アミノ酸はタンパク質の構成要素であり、生体反応を理解するうえでの最小単位の出发点である。表面上でのアミノ酸の吸着配向等の情報はバイオセンサ開発や、生体適合材料を開発する上で必須であるため、さまざまな方法で調べられている。そこで、SEIRASと電気化学測定の同時測定を行い、いちばん単純なアミノ酸であるグリシンの Au 電極上での酸化反応を検討した。その結果、グリシンは両性イオンとして COO⁻の O 原子を介して電極表面に吸着し、酸化反応ではシアン化物イオンおよびシアン酸が生成することがわかった。また、高電位側では、シアン酸とアンモニアとの化学反応でウレイレンピラジカルが生成することがわかった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 6 件)

K. Motobayashi, R. Tomioka, T. Uchida, and M. Osawa, "Effect of Hydrogen on the Orientation of Cinchonidine Adsorbed on Platinum: An ATR-SEIRAS study" *Chem. Lett.*, *in press.* (2015), 査読有.

DOI: 10.1246/cl.150158

S. Kriegel, T. Uchida, M. Osawa, T. Friedrich, and P. Hellwig, "Biomimetic Environment to Study E. coli Complex I through Surface-Enhanced IR Absorption Spectroscopy", *Biochemistry*, **53**, 6340-6347 (2014), 査読有.

DOI: 10.1021/bi500955a

J. Joo, T. Uchida, A. Cuesta, M. T. M. Koper, M. Osawa, "The effect of pH on the electrocatalytic oxidation of formic acid/formate on platinum: A mechanistic study by surface-enhanced infrared spectroscopy coupled with cyclic voltammetry" *Electrochim. Acta*, **129**, 127-136 (2014), 査読有.

DOI: 10.1016/j.electacta.2014.02.040

T. Uchida, M. Osawa, J. Lipkowski "SEIRAS studies of water structure at the gold electrode surface in the presence of supported lipid bilayer", *J. Electroanal. Chem.*, 716, 112-119 (2014), 査読有.

DOI: 10.1016/j.jelechem.2013.10.015

J. Joo, T. Uchida, A. Cuesta, M. T. M. Koper, and M. Osawa, "Importance of Acid-Base Equilibrium in Electrocatalytic Oxidation of Formic Acid on Platinum", *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 9991-9994, (2013), 査読有.

DOI: 10.1021/ja403578s

L-C. Chen, T. Uchida, H-C. Changa, M. Osawa, "Adsorption and oxidation of glycine on Au electrode: An in situ surface-enhanced infrared study" *Electrochem. Commun.*, **34**, 56-59, (2013), 査読有.

DOI: 10.1016/j.elecom.2013.05.016

〔学会発表〕(計 20 件)

内田太郎, 北村隆浩, 山本知美, 若杉昌輝, 広野修一, "DPP-4 阻害化合物の三次元構造活性相関とそれに基づいた *in silico* スクリーニング", 日本薬学会第 135 年会, 2015.3.27, 神戸サンボーホール, 神戸

Taro Uchida, Takeshi Hasegawa and Masatoshi Osawa, "Solid-liquid Interface Measurement by Polarization Dependence Technique of ATR-SEIRAS", The Fourth Symposium on Carbon-based Nanoporous Materials, 2015.3.16, Nagano

池庄司民夫, 内田太郎, 大澤雅俊, "ピピリジンを使った水素発生の電極反応に関する計算科学的考察", 2014 年電気化学秋季大会, 2014.9.28, 北海道大学, 札幌

内田太郎, 山乙教之, 広野修一, 江頭直樹, 椎名勇, 藤本晶子, 守谷潤, 大橋愛美, 旦慎吾, 矢守隆夫, "ゴルジ体阻害化合物の 3D-QSAR に基づく Fragment-Based In Silico Screening", 化学療法基盤支援活動第 3 回シンポジウム, 2014.5.12, 万国津梁館, 名護

Taro Uchida, Takeshi Hasegawa, Masatoshi Osawa, "A Polarization Difference Technique for Surface-Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy", Pittcon 2014, 2014.3.4, Illinois, USA.

Jiyong Joo, Taro Uchida, Angel Cuesta, Marc T. M. Koper, and Masatoshi Osawa, "Effect of pH On the Electrocatalytic Oxidation of HCOOH/HCOO On Platinum: A Mechanistic Study", 224th ECS Meeting, 2013.10.30, San Francisco, USA

長瀬直樹, 田巻匡基, 内田太郎, 大澤雅俊, "表面増強赤外分光法を用いた金薄膜表面上の Ca スルホネートの観察", トライボロジー会議 2013 秋, 2013.10.25, アクロス福岡, 福岡

内田太郎, 池庄司民夫, 大澤雅俊, "フェロセンの酸化還元に伴う水の構造変化と対イオンの影響: 赤外分光解析", 2013 年電気化学秋季大会, 2013.9.27, 東京工業大学, 東京

池庄司民夫, 内田太郎, 大澤雅俊, "フェロセンと水ならび対イオンとの相互作用: 第一原理分子動力学計算", 2013 年電気化学秋季大会, 2013.9.27, 東京工業大学, 東京

石野嵩弥, 内田太郎, 本林健太, 陣内亮典, 大澤雅俊, "Pt 電極に吸着した opd 水素の Pt-H 振動数の電位依存性", 2013 年電気化学秋季大会, 2013.9.27, 東京工業大学, 東京

田巻匡基, 長瀬直樹, 内田太郎, 大澤雅俊, "金表面における Ca スルホネートの吸着 - 脱着挙動の表面増強赤外分光法による観察", 日本分析化学会 第 73 回分析化学討論会, 2013.5.1, 北海道大学, 函館

Jiyong Joo, 内田太郎, Angel Cuesta, Marc T. M. Koper, 大澤雅俊, "Pt 電極表面におけるギ酸/ギ酸イオンの酸化反応機構(1): 実験", 電気化学会第 80 回大会, 2013.3.29, 東北大学, 仙台

Jiyong Joo, 内田太郎, Angel Cuesta, Marc T. M. Koper, 大澤 雅俊, “Pt 電極表面におけるギ酸/ギ酸イオンの酸化反応機構(2) :シミュレーション”, 電気化学会第 80 回大会, 2013.3.29, 東北大学, 仙台

富岡亮太, 大澤雅俊, 本林健太, 内田太郎, “表面増強赤外分光法を用いた金属表面におけるシンコニジンの吸着構造の解明”, 第 32 回表面科学学術講演会, 2012.11.20, 東北大学, 仙台

Jiyong Joo, Taro Uchida, Angel Cuesta, Marc T. M. Koper, and Masatoshi Osawa, “Effect of pH on Electrooxidation of Formic Acid/Formate on Platinum”, 222th Electrochemical Society Meeting, Honolulu, 2012.10.10, USA

Jiyong Joo, Taro Uchida, Marc T. M. Koper, and Masatoshi Osawa, “Electro-Oxidation of CO on Pt in Alkaline Media Studied by In Situ Surface-Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy”, 222th Electrochemical Society Meeting, Honolulu, 2012.10.08, USA

Masatoshi Osawa, Jiyong Joo, Taro Uchida, Angel Cuesta, and Marc T. M. Koper, “Electrocatalytic Oxidation of Formate Ion on Pt: A Combined Electrochemical and SEIRAS Study”, 63rd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 2012.08.23, Prague, Czech Republic

Taro Uchida, Takeshi Hasegawa, and Masatoshi Osawa, “Probing the Electrochemical Interface by ATR-SEIRAS Using Polarized Radiation”, 63rd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 2012.08.20, Prague, Czech Republic

内田太郎, 長谷川健, 大澤雅俊, “ATR 配置表面増強赤外分光における偏光依存性とその利用”, 第 72 回分析化学討論会, 2012.05.19, 鹿児島大学, 鹿児島

6 . 研究組織

(1)研究代表者

内田 太郎 (UCHIDA, Taro)

信州大学・先鋭領域融合研究群環境・エネルギー材料科学研究所

助教

研究者番号 : 70581643