

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 30 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21550124

研究課題名（和文） 電極表面の吸着分子が触媒する水素発生反応

研究課題名（英文） Hydrogen evolution reaction catalyzed by molecules adsorbed on electrodes

研究代表者

大澤 雅俊（OSAWA MASATOSHI）

北海道大学・触媒化学研究センター・教授

研究者番号：00108466

研究成果の概要（和文）：Cu や Ag 電極は、Pt に比べて水素発生反応（水の電気分解の陰極反応）に対する活性が低い。しかし、電解液にある種の有機化合物を添加すると反応が著しく促進される。その機構を表面増強赤外吸収分光によるその場測定により、分子レベルで明らかにした。また、光触媒による水の分解反応を有機化合物の添加により促進させる試みを行った。まだ成功していないが、光触媒の電荷キャリアーのダイナミクスに関する新しい知見が得られた。

研究成果の概要（英文）：Hydrogen evolution reaction at Cu and Ag electrodes is significantly accelerated by the addition of some organic molecules into the electrolyte solution. The mechanism of the acceleration has been investigated at molecular level by using surface-enhanced infrared absorption spectroscopy. We also tried to enhance the catalytic activity of photocatalysts toward hydrogen evolution reaction by combining such molecular catalysts. Although the trial has not been succeeded yet, infrared analyses of photocatalysts provided new information about the dynamics of photo-generated charge carriers.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2010 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2011 年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：水素生成・電気分解・電極触媒・光触媒・赤外分光・電極表面反応・吸着分子・

DFT 計算

## 1. 研究開始当初の背景

化石燃料の枯渇ならびに環境汚染の観点から、新しいエネルギー資源が求められており、水素はその中の重要な一つとして位置づけられている。水素を燃料とする燃料電池は、環境汚染物質を放出しないクリーンな発電システムとして重要視されている。高価な Pt を電極触媒として用いるなど様々な問題を

抱えているとは言え、技術的には実現可能な段階に来ている。しかし、そのためには、水素の製造システムの確立が必要である。現在、水素は主として化石燃料の水蒸気改質あるいは部分酸化、ならび副生成物である CO のシフト反応によって作られているが、この過程で CO<sub>2</sub> が発生する。また、燃料電池に使用するためには CO 濃度を 100ppm 以下にまで減

小さくする必要があり、高コストである。

代替法として想定されるのが、光触媒を用いた水の分解と、水の電気分解である。太陽エネルギーを利用する前者の方がはるかに優れているのは言うまでもないが、現時点でエネルギー変換効率は十分とは言えない。また、夜間ならびに悪天候時には利用できない。一方、後者は変換効率がほぼ 100%といえ、電気エネルギー消費するので、理想的とは言えない。しかし、太陽光発電で得た電力、あるいは夜間の余剰電力で水を分解し、水素として貯蔵することによって、昼夜の発電量の落差を補うことができる。昨年の福島原子力発電所の事故で明らかになったように、常に複数の発電システムを備えておくことが重要で、この意味で、電気分解による水素生成システムを考えることは有意義であると考えられる。

## 2. 研究の目的

Pt が水を電気分解するのに最適な電極であることは周知であるが、高価であり、電解システムを一般家庭にまで普及させることには無理がある。そこで着目したのは、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（活性が向上する）という現象である。この現象を利用すれば、活性の低い安価な電極も利用可能になるが、活性化される理由はわかっていない。本プロジェクトでは、その原因を明らかにし、Pt に匹敵する安価な電極触媒を開発するための基礎研究を行うことを目的とした。また、光触媒と有機分子の組み合わせで、光触媒の効率をさらに高める可能性についても検討した。

## 3. 研究の方法

電解液に添加した有機化合物が水素発生のための分子触媒として作用するためには、電極に吸着することが必須である。本プロジェクトでは、分子の吸着状態と反応を *in situ* かつ高速時間分解で解析できる ATR 配置の表面増強赤外吸収分光 (ATR-SEIRAS) を用い、電極表面の赤外スペクトルをサイクリックボルタメトリー (CV) 等の電気化学的測定と同時に測定する方法論を用いた。異質の 2 つの情報が直接比較できることにより、分子が水素発生反応を活性化する理由を分子論的かつ速度論的に検討することが可能となる。

主たる研究手段として ATR-SEIRAS を用いた理由を明らかにするために、図 1 に測定光学系を模式的に示す。半円筒 Si プリズムの全反射面に目的金属 (Ag, Cu, Au, Pt) を無電解メッキし、これを作用電極とする。赤外光はプリズム側から入射し、全反射光を検出し、フーリエ変換してスペクトルを得る。この配置により、水の強い吸収による妨害が排

除できる。さらに、この方法の重要な点は、発生する水素ガスの気泡によってスペクトル測定が妨げられることがないことである。加えて、電極表面に吸着した分子の赤外吸収が異常に増強されるために、測定感度が格段に向上し、反応過程を高速の時間分解 (ps~ms) で追跡することが可能になる。

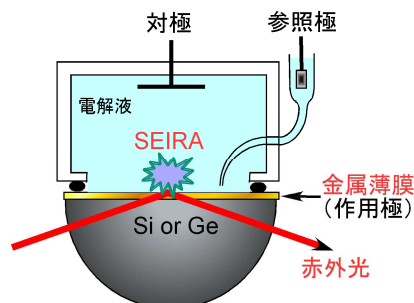


図 1 ATR-SEIRAS による電極表面反応のその場測定

その他、発生する気体の分析にガスクロマトグラフィー (GC)、溶液の分析に可視紫外分光 (UV-vis) を用いた。また、得られた赤外スペクトルの解釈と、赤外分光でも追跡できない超高速反応過程を推測するために、DFT 計算を行った。

## 4. 研究成果

(1) 4,4'-ビピリジン (以下 BiPy と略) による水素発生活性化機構

1 mM の BiPy を含む 0.1 M NaOH 水溶液中の Cu 電極の CV を図 2a (実線) に示す。BiPy を含まない場合 (破線) に比べて、はるかに大きな還元電流が流れる。この時電極表面から多数の気泡が発生するのが観察され、GC の解析から、発生した気体は 100%の水素であることが分かった。また、UV-vis による分析から、電解液中の BiPy 濃度は変化しないことが分かった。

上記 CV と同時に測定した電極表面の SEIRA スペクトルを図 3 に示す。なお、BiPy を加える前に -1.1 V で測定したスペクトルを参照スペクトルとした。このスペクトルから、BiPy が電極表面に吸着しており、印加電位によって構造あるいは電子状態が変化することがわかる。DFT による基準振動計算から、-1.1 V では BiPy が分子軸を電極表面と垂直にして吸着しており、電位をより負にするに従い、一電子還元されて生じたラジカル (BiPy $\cdot$ ) が水からプロトン一個を引き抜いて N-monohydro radical (BiPy-H $\cdot$ ) を生成することが分かった。このラジカルに特有な 1660  $\text{cm}^{-1}$  バンドの強度を電位の関数として図 2b に示す。図中の破線は、Nernst 式を仮定して求めた BiPy (青) と BiPy-H $\cdot$  (赤) の被覆率の電位依存性を示す。BiPy-H $\cdot$  のバンド

強度が被覆率とよく対応することから、平衡が成り立っていることがわかる。

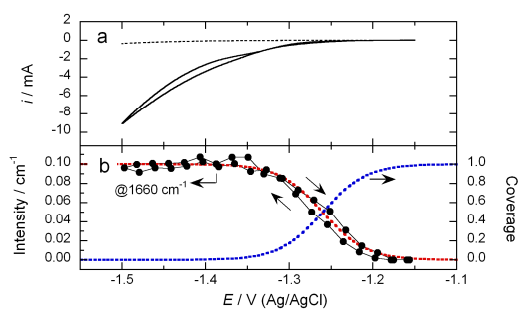


図2 (a)0.1 M NaOH 水溶液中の Cu 電極の CV。実線は 1 mM の BiPy を含む場合、破線は含まない場合。(b)SEIRA 分光で  $1660\text{cm}^{-1}$  に観測されたバンド (図3 参照) の積分強度の電位依存性。カラーの破線は本文参照。

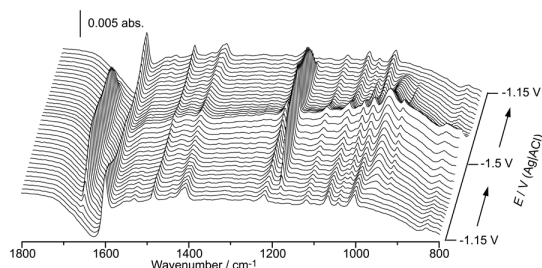


図3 CV(図2a、実線)と同時に測定した電極表面の SEIRA スペクトル。

ここで注目すべきは、BiPy から BiPy-H に還元されると水素発生が起こることである (図2、BiPy を加えない場合と比べて、水素発生過電圧が約 200mV 低下)。このことから、BiPy によって水から引き抜かれたプロトンが再結合して水素分子が発生すると推定される。ただし、より負な電位で水素発生が増大するにもかかわらず、BiPy-H の被覆率は一定なので、BiPy-H から直接水素が発生するのではないことがわかる。

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、120 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 から直接水素が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、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。2 個目のプロトンを引き抜いた状態に対応する赤外吸収は観測されないので、非常に寿命の短い反応中間体が存在すると推定される。

アルカリ水溶液中に溶存した BiPy は、2 電子還元で N,N'-dihydro BiPy (H-BiPy-H) を生成することが知られているので、上記の推論

は全くの的外れということはない。ただし、電極表面では、BiPy が一方の N 原子で吸着しているため、H-BiPy-H は生成しえない。DFT 計算によれば、BiPy-H の還元体中で、N(-H) 原子が最も大きな負電荷をもっているため、N,N-dihydro BiPy (BiPy-H<sub>2</sub>) が生成する可能性が最も高い。そこで、BiPy-H<sub>2</sub> の安定性を DFT 計算で検討し、容易に H<sub>2</sub> と BiPy に分解することを明らかにした。BiPy は再度 2 電子還元され、水からプロトンを引き抜くので、この反応サイクルは触媒的に継続される。以上の考察結果を図4に模式的に示す。

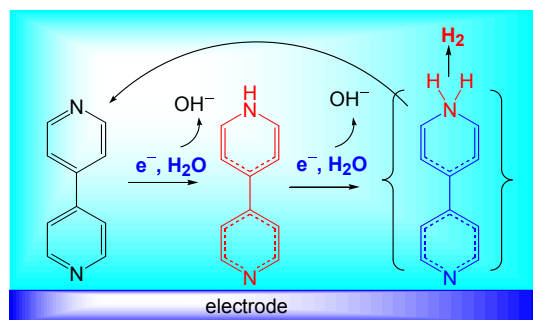


図4 電極表面に吸着した BiPy による水素発生活性化機構。

Cu 電極を用いた場合と同じ結果が Ag 電極でも得られた。一方、Au 電極を用いた場合には、BiPy と Au の結合力が小さく、水素発生電位で脱離するために、促進効果は見られなかった。また、Pt 電極の場合は、BiPy の還元電位が水素発生電位よりも低いので、逆に反応を阻害した。

ここで明らかになった反応機構は 2 電子 2 プロトン反応であるため、溶液の pH を小さくすれば、より正の電位で水素発生が起こると推定される。しかし、BiPy は弱い酸で、N 原子へのプロトン化によって生じた H<sup>+</sup>-BiPy-H<sup>+</sup>は、1 電子還元によって安定なカチオンラジカルを形成し、2 段目の還元電位がより負な電位にシフトするために、促進効果は生じず、逆に水素発生を妨害する。

以上の結果は、水素発生に活性な分子触媒を設計するにあたっての以下の指針を提示する。①適度な強度で電極表面に吸着すること。②複数の活性サイトが存在する場合、一つのサイトにのみプロトンが付加されること、あるいは2つの隣接したサイトに水素付加が起こることが必要。③水素発生の過電圧は分子の酸化還元電位で決定されるので、電子供与基を導入することによって、過電圧をさらに低減できる可能性がある。④電解液の pH の選択が重要である。

(2) 光触媒反応における励起電子のダイナミクス

太陽光による水の分解が大きな関心を集め、様々な光触媒の開発が盛んに行われてい

る。光触媒表面を BiPy のような水素発生を促進する有機分子で修飾することによって、その触媒活性がさらに向上できるのではと考え、実験を行った。現時点ではこの試みには成功していないが、その過程で、光触媒反応による水素発生反応を理解するうえで有用ないくつかの知見を得ることができた。

光触媒では、励起された電子が表面に拡散し、水を還元して水素を発生させる。この際に、光触媒に Pt 微粒子を担持すると水素発生が活性化される。Pt 表面で吸着水素の再結合が容易になると説明されているが、電気化学的観点から言えば、Pt 表面の電位が水素電極よりも負になっている必要がある。しかし、光触媒に担持した Pt 表面の電位を測定した例はない。そこで、本研究では、CO をプローブとして、担持 Pt 微粒子の表面電位を評価することを試みた。CO をプローブとしたのは、その C-O 振動数が、Stark 効果によって、表面電位に対してリニアにシフトするためである。

n 型 GaN の表面に Pt 微粒子を析出した電極を用い、CO 飽和 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液中で、Pt 表面に吸着した CO の SEIRA スペクトルを測定した。図 5(a, b) に示すように、印加電位を正方向に変化するに従い、C-O 振動数が高波数シフトするが、-0.2 V 以上では振動数がほぼ一定となる。これは、-0.2 V がフラットバンド電位で、より正の電位では、GaN の band bending によって、GaN から Pt への電子の移動が妨げられることを示す (図 5d)。

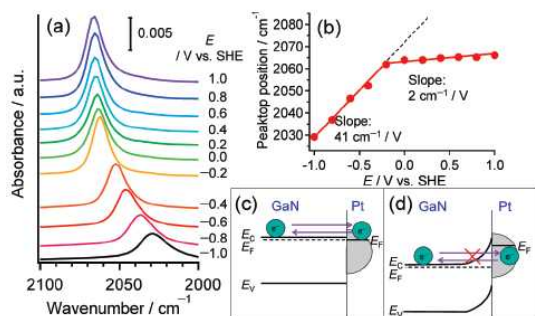


図 5 GaN に担持した Pt 微粒子表面に吸着した CO の SEIRA スペクトル (a) と、CO 振動数の電位依存性 (b)。 (c, d) は測定結果を説明するモデル図。

自然電位でこの系に Hg ランプの紫外光を照射した際に観測された SEIRA スペクトルの時間変化を図 6(a) に示す。照射前に 2066 cm<sup>-1</sup> にあった CO バンドが、紫外光照射によって 2 本に分裂する。図 5 の結果に基づいて求めた Pt 微粒子表面電位の時間変化を (b) に示す。この結果は、一部の微粒子 (高波数シフトする成分) ではホールの移動が主で、残りの微粒子 (低多数シフトする成分) では、励起電

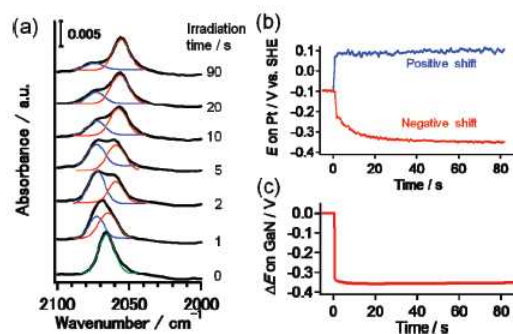


図 6 自然電位化において、紫外光を照射したときの CO スペクトルの時間変化 (a) と、CO 振動数から見積もった Pt 微粒子表面の電位 (b)。 (c) は、直接測定した (系全体の) 自然電位の時間変化。

子の Pt への移動が起こっていることを示す。後者の電位 -0.35 V は、GaN 電極の電位 (c) と一致しており、水素発生に十分な電位に到達している。2 つの CO バンドが観測されたことは、すべての Pt 微粒子で水素発生が起こってはいないことを表している。

次に、GaN 自体における励起電子のダイナミクスを検討した。光照射によって、p 型 GaN ではホールが酸素発生を、n 型 GaN では電子が水素発生を活性化する。光励起によって生ずるホールと電子の再結合ダイナミクスを検討するために赤外分光を用いた。サファイア基板上にエピタキシャル成長させた n 型ならびに p 型 GaN 薄膜を試料として用いた。光照射 (365 nm, パルス幅 6 ns) 後の n 型 GaN のスペクトル変化を図 7 に示す。ここでは、光照射前のスペクトルを参照スペクトルとして透過法で測定した。

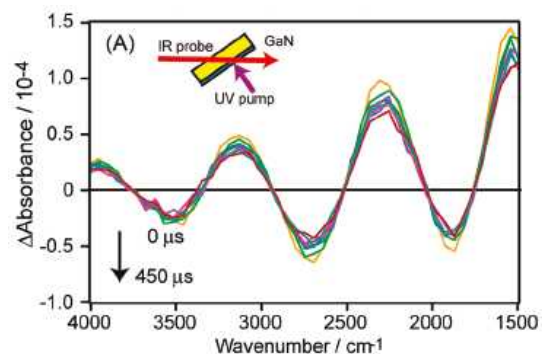


図 7 紫外光パルス照射後の n 型 GaN の透過スペクトル変化。

ここで観測される干渉縞様のパターンは、通常の干渉では説明できない (図 8(A))。種々のシミュレーションの結果、このパターンは、光照射によって生じた励起電子密度の変化に起因することが明らかになった (図 8(B))。ピーク高さが励起電子密度に比例すること (図 8(B) 挿入図) を利用して実測結果を解析

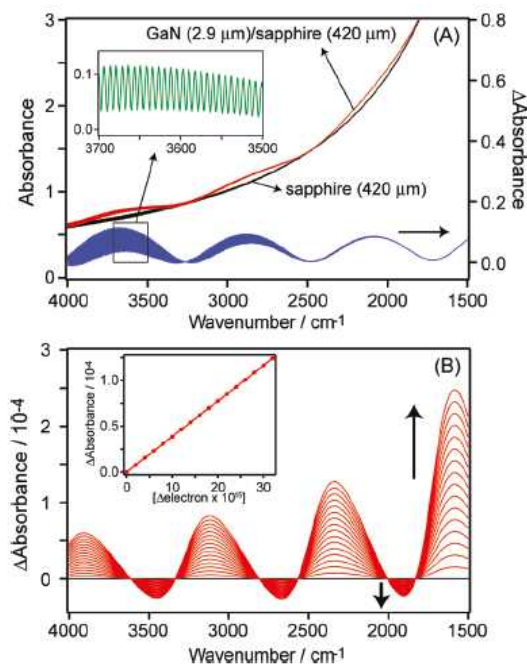


図 8 (A) 物理光学的に予想される干渉縞。(B) 光照射によって生じた励起電子密度の変化を仮定したときの干渉縞。

し、励起電子は、寿命  $100\mu\text{s}$  の速い成分と、 $1.5\text{ ms}$  以上の非常に遅い成分を持つことが明らかになった。水素発生に関与する後者の成分の寿命が長いことから、反応効率がそれほどよくないことがわかる。したがって、前述のように、Pt 微粒子を担持することによって効率が向上することになる。

### (3) その他付随した研究

#### ①Pt 電極表面におけるギ酸酸化機構

ギ酸酸化反応は電極触媒のもっとも典型的なモデル系で、以前より詳細な研究を行ってきたが、対立する意見が提出され、早急な対応が必要であったこと、ならびに水素電極反応を理解するのに役立つことから、より詳細な検討を行った。その結果、われわれが以前から提案してきた吸着フォルメート種を中間体とする反応機構が正しいことを明らかにした。

#### ②Pt 電極表面における硫酸イオン種の構造

BiPy の項で分子のプロトン化/脱プロトン化が反応に大きな影響を及ぼすことを述べたが、吸着化学種の  $\text{pK}_a$  値が溶存化学種の値と同じか否かということが大きな問題となる。特に、Pt 電極表面における硫酸イオン種が sulfate ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) か bisulfate ( $\text{HSO}_4^-$ ) という問題について 20 年近く論争が続いているが、依然未解決である。実験的アプローチはすでに出尽しており、解決の見込みがないので、第一原理計算での解決を図った。その結果、溶液中の  $\text{HSO}_4^-$  が電極に  $\text{SO}_4$  として吸着することを明らかにし、その赤外スペクトルが

実測と一致することから、計算結果の正当性を示した。

#### ③電極表面における水和陽イオンの挙動

水素発生の水素源は水であるので、電極表面における水の挙動を明らかにすることが重要である。界面の水に関して、これまでもいくつかの研究報告をしてきたが、ここでは陽イオンの周りに形成される水和殻について検討を行った。

水和殻の測定において技術的に最も困難なのは、バルクの水との区別である。本研究では、電極表面が負に帯電すると、界面での陽イオン濃度が増加することを利用し、電位差スペクトルを測定することにより、水和殻のスペクトルを測定するのに成功した。その過程で、イオンが静電引力により電極表面に押し付けられるために、テトラアルキルアンモニウムアニオンのような疎水的陽イオンの水和殻が容易に崩壊することが観測された。一方、アルカリならびにアルカリ土類金属のような親水性陽イオンの水和殻は堅く、二重層電位領域では崩壊することはないが、界面にあらかじめ存在していた水分子を排除することを観測した。この結果は、古くから推定されてきた電気二重層構造 (outer Helmholtz 面の存在) の実証となる。

#### ④酵素によるリン脂質二分子膜の加水分解

ヒドロゲナーゼに代表されるように、酵素は巧みに水素活性化を行う。将来本プロジェクトを、こうした生体系を模した水素発生システム構築に拡張するための第一歩として、LB 法で作製したリン脂質二分子膜の、ホスホリパーゼ A2 ( $\text{PLA}_2$ ) による加水分解過程を和周波発生 (SFG) 分光で解析した。

### 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 22 件)

①R. Jinnouchi, T. Hatanaka, Y. Morimoto, and M. Osawa, "First principles study of sulfuric acid anion adsorption on a Pt(111) electrode", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**, 3209-3218 (2012), 査読有。

②A. Yamakata, M. Yoshida, J. Kubota, M. Osawa, and K. Domen, "Potential-dependent recombination kinetics of photogenerated electrons in n-type and p-type GaN photoelectrodes studied by time-resolved IR absorption spectroscopy", *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 11351-11357 (2011), 査読有

③M. Osawa, K. Komatsu, G. Samjeské, T. Uchida, T. Ikeshoji, A. Cuesta, and Claudio Gutiérrez, "The Role of Bridge-Bonded Adsorbed Formate in the Electrocatalytic Oxidation of Formic Acid on Platinum", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 1159-1163 (2011), 査読有

④A. Yamakata and M. Osawa, “Destruction of the Water Layer on a Hydrophobic Surface Induced by the Forced Approach of Hydrophilic and Hydrophobic Cations”, *J. Phys. Chem. Lett.*, **1**, 1487-1491 (2010), 査読有

⑤Y.-J. Tong, N. Li, H.-J. Liu, A. Ge, M. Osawa, and S. Ye\*, “Mechanistic Studies by Sum-Frequency Generation Spectroscopy: Hydrolysis of a Supported Phospholipid Bilayer by Phospholipase A(2)”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 2319-2323 (2010), 査読有

⑥Yamakata and M. Osawa, “Destruction of the Hydration Shell around Tetraalkylammonium Ions at the Electrochemical Interface”, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 6892-6893 (2009), 査読有

⑦M. Yoshida, A. Yamakata, K. Tanabe, J. Kubota, M. Osawa, and K. Domen, “ATR-SEIRAS Investigation of the Fermi Level of Pt Cocatalyst on a GaN Photocatalyst for Hydrogen Evolution under Irradiation”, *J. Am. Chem. Soc.*, **131** (37), 13218-13219 (2009), 査読有

[学会発表] (計 39 件)

①M. Osawa, “Water at electrified metal-water interface probed by surface-enhanced infrared absorption spectroscopy”, Eurasia Conference 2012, 2012 年 4 月 20 日, Corfu, Greece (招待講演)

② M. Osawa, “Real-time monitoring of electrochemical reactions by time-resolved surface-enhanced infrared absorption spectroscopy (SEIRAS)”, Zing Conference on Electrochemistry, 2012 年 2 月 10 日, Lanzarote, Spain (招待講演)

③M. Osawa, “Electrocatalytic reactions revealed by surface-enhanced infrared absorption spectroscopy (SEIRAS)”, Gordon Research Conference on Electrochemistry, 2012 年 1 月 12 日, Ventura, USA (招待講演)

④G. Samjeske, J. Joo, T. Uchida, M.T.M. Koper, and M. Osawa, “Galvanostatic electro-oxidation of CO adsorbed on Pt studied by time-resolved surface-enhanced infrared spectroscopy”, 62nd Annual Meeting of ISE, 2011 年 9 月 12 日, 新潟市朱鷺メッセ (招待講演)

⑤M. Osawa, “Electrocatalytic reactions revealed by time-resolved surface-enhanced infrared absorption spectroscopy”, 62nd Annual Meeting of ISE, 2011 年 9 月 11 日, 新潟市朱鷺メッセ (招待講演)

⑥ M. Osawa, “Electrocatalytic oxidation of methanol, formaldehyde, and formic acid on Pt as revealed by surface-enhanced infrared absorption spectroscopy (SEIRAS)”, 219th Electrochemical Society Meeting, 2011 年 5 月 3 日, Montoreal, Canada (受賞講演)

⑦T. Uchida, A. Yamakata, Y. Sasaki, and M.

Osawa, “Hydrogen evolution reaction catalyzed by the redox cycles of 4,4'-bipyridine adsorbed on metal electrodes: A combined infrared and DFT study”, 219th Electrochemical Society Meeting, 2011 年 5 月 3 日, Montoreal, Canada (招待講演)

⑧M. Osawa, K. Komatsu, G. Samjeske, T. Ikeshoji, A. Cuesta, and C. Guiterrez, “Role of bridge-bonded formate in the electrocatalytic oxidation of formic acid on platinum”, 61th Annual Meeting of International Society of Electrochemistry, 2010 年 9 月 27 日, Nice, France (招待講演)

⑨ M. Osawa, M. Tushima, H. Mogami, G. Sanjeske, and A. Yamakata, “Structure of water at the electrified platinum-water interface studied by infrared spectroscopy”, The 3rd Horiba International Symposium and The 11th ISSP International Symposium (ISSP-11) on Hydrogen and Water in Condensed Matter Physics, 2009 年 10 月 14 日, 千葉市 (招待講演)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ:

<http://www.cat.hokudai.ac.jp/osawa/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

大澤 雅俊 (OSAWA MASATOSHI)

北海道大学・触媒化学研究センター・教授  
研究者番号: 00108466

### (2) 研究分担者

該当なし

### (3) 連携研究者

該当なし