水素発生反応における同位体反応速度比の金属ナノ構造依存性

(北大総化¹・北大院理²) ○本間 瑞穂¹・南本 大穂²・村越 敬²

Structure Dependence of Isotopic Selectivity on Hydrogen Evolution Reaction (¹Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University, ²Graduate School of Sciences, Hokkaido University) ○Mizuho Homma,¹ Hiro Minamimoto,² Kei Murakoshi²

The investigation of isotope selectivity on the hydrogen evolution reactions (HER) has been extensively investigated. Recently, in our previous studies, the possibility for the arbitrary tuning of its selectivity has been proposed using the nano-structured electrodes. In this study, we have prepared various type of nanostructured Ni electrodes and investigated the isotopic selectivity dependence. As the results, it was found that the deuterium generation selectively was significantly improved on the specific nano-structured Ni electrode. The theoretical kinetic simulation of the molecular processes revealed that the adsorption of deuterium to the Ni surface was selectivity accelerated.

Keywords : Hydrogen evolution reaction; Isotopic selectivity; Nano-structured metal; Electrochemistry

水素発生反応(HER)における同位体選択性に関しては、これまでに多くの検討がなされてきたが、依然としてその選択性制御には限界がある。これまでに我々は、金属電極をナノ構造化することで水素発生同位体選択性を変調し得る可能性を提案してきた。¹⁾本研究では、HERの触媒金属であるNiを用いて種々のナノ構造電極を作製し、その構造に依存した同位体選択性を調査することで、同位体選択性変調において更なる自由度の獲得を目指した。

炭素電極表面上にポリスチレンビーズを鋳型としてNiを電子線蒸着することで、種々のNiナノ構造電極(Ni-NSL/GC)を作製した。この電極を作用極とし、重水と水を10:1で混合した0.5 M Na₂SO₄水溶液中でHERを進行させた。これにより発生した気体を四重極質量分析計により検出し、H₂、HD、D₂の生成比を算出した結果(Fig.)、特定の構造において通常のNi電極と比較してD₂発生の選択性が飛躍的に上昇することが明らかになった。本結果を基に速度論的手法により分子プロセスを議論した結果、特定の電極においては重水素原子の吸着プロセスが選択的に加速されていることが示唆された。これにより同位体HERプロセスの選択的変調技術の可能性が提案された。

1) H. Minamimoto, R. Osaka and K. Murakoshi, *Electrochimica Acta*, **2019**, 87, 304.

Fig. Production ratio of H₂, HD, D₂ obtained from *in-situ* mass spectroscopy during the static polarization of -2 V vs. Ag/AgCl using Ni and Ni-NSL/GC ($\phi = 350$ nm).