水素発生反応における同位体選択性の電極構造依存性

Electrode structure dependence of isotope selectivity on hydrogen evolution reaction

北大院総化 [1]，北大院理 [2] °(M2)本間 瑞穂 [1]，南本 大穂 [2]，村越 敬

Grad. Sch. of Chem. Sci. and Eng., Hokkaido Univ. [1], Dept. of Chem., Fac. of sci., Hokkaido Univ. [2],

°Mizuho Homma[1], Hiro Minamimoto[2], Kei Murakoshi[2]

E-mail: Mizuho_homma@frontier.hokudai.ac.jp

【序論】水の電気分解は水素の供給法として有用であり長年多くの研究がなされてきたが、水素発生反応(HER)の低過電圧化とその表面分子過程の体系的理解は未だ求められている。水と同位体分子である重水を混合した系で進行する HER において同位体選択則の指標である電解分離率 (S_D = {[H/D]}$_{gas}$ / {H/D}$_{liquid}$) の調査は電極の HER プロセスに関する議論を可能とする [1]。これまでに当研究グループでは、ナノ構造銀電極を用いることで HER の同位体選択則が任意に変調可能であるという知見を見出し、ナノ構造電極表面における電気化学反応の興味深い挙動について報告してきた [2]。この知見を基にして本研究では、卑金属系かつ非常に高い活性を持つ Ni に注目し、異なるサイズを有するナノ構造 Ni 電極を用いて構造に依存した同位体選択則とその反応プロセスに関して議論を行った。

【実験】本研究では、炭素電極(GC)表面上にポリスチレンビーズ(φ = 200 nm, 350 nm, 500 nm)を鋳型とした Nano-Sphere-Lithography(NSL)法を用いて、Nano-Ni 構造電極(Nano200, Nano350, Nano500)を作製した。この電極を用い、重水と水を 10:1 で混合した溶液中で HER を進行させ、生成した H_2、HD、D_2 を四重極質量分析計により検出することで、その同位体選択性を調査した。

【結果】右の Fig.には、通常の Ni 電極、および種々の Ni ナノ構造電極を用いて電気化学質量分析より算出したそれぞれの S_D を示す。通常の Ni 電極と比較して、Ni ナノ構造電極において D_2 生成比が向上することで S_D が減少し、その値が構造サイズに依存して変化する様子が確認された。さらに、電気化学測定を用いることで、種々のナノ構造 Ni 電極上の HER における表面吸着プロセスの変調が示唆された。本結果を基に速度論的なシミュレーションを行うことによって、ナノ構造 Ni 電極における HER において、重水素原子の吸着プロセスが選択的に加速される事が明らかとなった。本研究を通して、同位体選択性の自在化に向けた制御因子が明らかとなり、ナノ構造電極を用いた新規同位体選択技術が提案された。

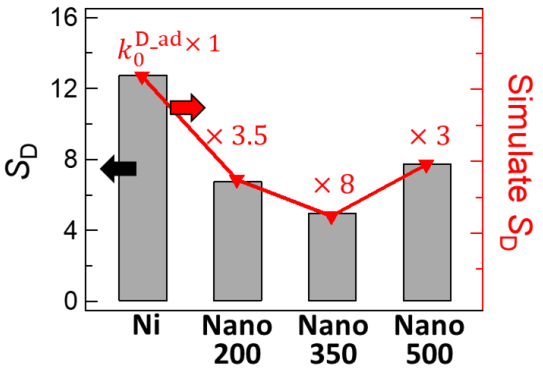

Fig. S_D obtained from *in-situ* mass spectroscopy and simulation during the static polarization of −2 V vs. Ag/AgCl using Ni, Nano-Ni (φ = 200 nm), Nano-Ni (φ = 350 nm) and Nano-Ni (φ = 500 nm).

1. D. Lj. Stojic et al., Int. J. Hydrog. Energy, 16(7), 469(2019)

2. H. Minamimoto et al., Electrochimica Acta, 304(1), 87 (2019).