

# 「電極吸着分子による還元反応促進機構の解明」

研究者名: 内田 太郎

所属・役職: 北海道大学 触媒化学研究センター  
特任助教

T-2-8

研究分野

電気化学・  
表面振動分光

研究キーワード

電極触媒・  
環境触媒・機能性表面

## 背景・目的

現代のエネルギー問題と環境問題を克服する次世代のエネルギー源として水素が注目され、効率的な生産方法が研究されている。ある種の有機分子の電極吸着に伴う水素発生促進は、電気化学では古くからよく知られた現象である。最近、われわれにより、ようやく4,4'-ビピリジンによる水素発生促進機構が表面増強赤外吸収分光法(SEIRAS)を用い、分子レベルで初めて明らかとなった。本研究では、中性およびアルカリ性水溶液中において、Ag電極表面にチオ尿素(TU)が吸着すると、水電解による水素発生が促進される反応についてSEIRASを用い分子レベルで検討した。

## 研究の成果

サイクリックボルタンメトリーおよびSEIRASスペクトルの同時測定より、吸着TUの1電子1プロトン還元に伴い水素発生が開始されることがわかった。(Fig. 1)。水素発生電位ではTU-H<sup>•</sup>の被覆率がほぼ一定であったが、水素発生に伴う還元電流は電位に対して指数関数的に増大した。この結果は水素発生電位でTU-H<sup>•</sup>がさらに1電子還元されることを示唆する。定電位電解時に電解液のpHの上昇が観測され、水素発生促進は、TUの分解によるものではなく、吸着TU-H<sup>•</sup>による水からのプロトンを引き抜きで起こることがわかる。

DFT計算で予測されるその還元体は、TUの2つのN部位にそれぞれHが付加した2水素化物(H-TU-H)であった(Fig.2)。H-TU-HはSEIRAで検出されなかったため、不安定なために直ちにH<sub>2</sub>とTUに分解すると考えると、水素発生電位ではTUは再度TU-H<sup>•</sup>に還元されるので、Fig. 1に示した触媒サイクルが形成される。

一方、酸性水溶液中では、水素発生促進効果は観測されなかった。酸性水溶液中でTUはプロトン化し、中性およびアルカリ性同様にS末端で表面に対して垂直に吸着していた。以上から、観測された水素発生は吸着TUが触媒する反応であると結論する。

## 将来展望

現在、ビピリジンやチオ尿素以外の分子においても実験化学的手法・計算化学的手法を駆使して反応機構を検討している。これら明らかになった機構をもとに定常状態反応の活性と吸着構造・電子状態の相関を調べ、活性の高い分子触媒の設計を行う。

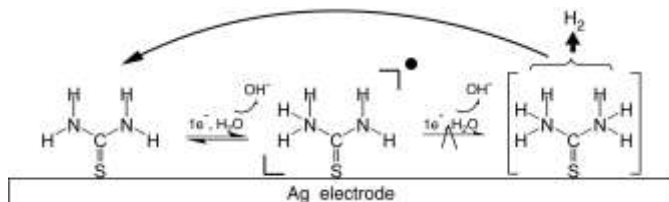


Fig. 1 Proposed mechanism for hydrogen evolution reaction catalyzed by adsorbed thiourea.

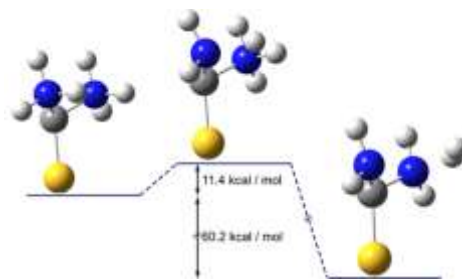


Fig. 2 Calculated energy profiles of the most energetically favored reaction patterns for hydrogen generation from H-TU-H at the CPCM-B3LYP/6-31++G(d,p) level.