

水素発生反応を活性化させる
貴金属電極の界面構造に関する研究

2025年2月

千葉大学 大学院 融合理工学府
先進理化学専攻 共生応用化学コース

田中 駿乃介

(千葉大学審査学位論文)

水素発生反応を活性化させる
貴金属電極の界面構造に関する研究

2025年2月

千葉大学 大学院 融合理工学府

先進理化学専攻 共生応用化学コース

田中 駿乃介

目次

概要	1
第 1 章 序論.....	3
1.1 地球温暖化と化石燃料.....	4
1.2 水電解装置	10
1.3 水素発生反応(HER).....	16
1.4 単結晶電極	20
1.5 界面構造と水素発生反応.....	25
1.6 本研究の目的.....	30
第 2 章 実験方法.....	33
2.1 電極作製	34
2.2 実験器具の洗浄.....	38
2.3 電気化学測定	39
2.4 赤外線反射吸収分光法	47
2.5 表面 X 線回折.....	51
2.6 X 線光電子分光法(XPS)測定	56
2.7 透過型電子顕微鏡(TEM)測定.....	57
第 3 章 HER を活性化させる Au 合金電極の表面構造に関する研究..	60
3.1 イントロダクション	61
3.2 Au 単結晶の面確認.....	62
3.3 AuNi/Au(111)における合金化温度と HER 活性の関係.....	64
3.4 AuNi/Au(<i>hkl</i>)表面合金の HER 活性.....	66
3.5 XPS による AuNiAu(<i>hkl</i>)の合金組成.....	70
3.6 SXRD による AuNi/Au(111)の表面構造.....	73
3.7 活性化要因と劣化の考察.....	76
第 4 章 QPAF-4 を吸着させた Pt 単結晶電極の HER 活性	79
4.1 イントロダクション	80
4.2 Pt 基本指数面におけるサイクリックボルタンメトリー	82

4.3 QPAF-4 吸着電極による HER 活性.....	87
4.4 TAA 吸着による HER 活性	92
第 5 章 HER 中における Pt 単結晶電極の界面構造.....	96
5.1 イントロダクション	97
5.2 LiOH および CsOH 溶液中における HER 活性.....	98
5.3 SXR D による HER 中の電気二重層構造	100
第 6 章 purine 塩基を吸着させた Pt 電極の HER と界面構造.....	108
6.1 イントロダクション	109
6.2 purine 塩基を添加した溶液における Pt 単結晶電極の HER 活性	110
6.3 Purine を添加した溶液における Pt(110)の界面構造の観測.....	112
6.4 Purine による HER 活性化の微粒子電極触媒への応用.....	123
6.5 アルカリ性条件における HER を活性化させる Pt 電極の EDL 構造についての 考察.....	127
第 7 章 結論.....	132
参考文献	136
謝辞	158
既公表論文	159

概要

水電解装置の長期的な運用を目指すには、化学的耐久性の高い貴金属触媒の利用が一般的であるがコストが高いため、少量で高活性を示す貴金属触媒の開発が望まれる。電極触媒の触媒活性はその表面構造及び吸着種や界面化学種によって影響を受ける。本研究では特に水素発生反応(HER)について、高活性サイトの探索および反応場である電気二重層(EDL)について調査を行った。

2015年のLvらの研究について、酸性中において特定の電気化学処理を行うことでPt電極と同程度のHER活性を示すAuNi/Auコアシェル触媒が報告されたため、Ni表面合金化させたAu単結晶電極を用いて高い活性を示す活性サイトの解析を行った。その結果、Niの溶出によって形成されたキンクやアドアトムなどの低配位数サイトがAu電極のHERを改善していることを明らかにした。

水電解装置用に山梨大学が新たに開発した陰イオン交換膜(QPAF-4)を用いて実用化に向けた評価としてPt単結晶電極に吸着させてアルカリ溶液中でHERを測定した。その結果、高分子アイオノマーが持つ親水的な部分(イオン交換鎖)と疎水的な部分(ポリマー骨格)の両方で活性化を示す機構が推測された。EDLにおいて、電極の近傍層では親水的なイオンほど活性を向上させ、電極から離れた層では疎水的なイオンほど活性を向上させていることが示唆される。

電極近傍における親水的なカチオンがHER活性を向上させる要因を明らかにするために、SAXRDを用いて界面構造の解明を試みた。HER中のLiOH溶液とCsOH溶液を比較するとCs⁺は表面のHER活性サイトをブロックして表面への水の供給を阻害するのに対してLi⁺は表面への水の供給を促進する傾向が示された。電極表面に対して水の供給を促進する構造が有利である可能性が示されたため、更なる活性化のためcaffeineやpurineのような親水的な有機物を吸着させたPt触媒のHER活性を測定した。

purine 塩基を添加すると Pt(110)上の purine および theophylline の活性が高く、無添加と比較して 4 倍および 5 倍の活性化を示した。赤外分光法および SXR D による界面構造分析により、HER 中は触媒表面と purine の分子面のなす角が 60° となる構造を有していることを明らかとした。Pt(110)に吸着した purine は水分子と水素結合によって周囲にかご状の構造を形成するため、触媒表面から拡散層までの水素結合ネットワークの形成を促進させ、水および OH^- の拡散性を向上させることが示唆された。イオンや分子の添加は HER 中における EDL の水の密度を増加させ、表面への水の供給や OH^- の拡散を促進させる効果を持つ。本研究は適切な表面構造及び EDL 構造の制御が活性の高効率化を有することを提示する。

第1章

序論

1.1地球温暖化と化石燃料

1.1.1 地球温暖化とパリ協定

近年、二酸化炭素やメタンなどの温室効果ガス(GHG : Greenhouse Gas)による地球温暖化が問題となっている。Figure 1-1 に気候変動に関する政府間パネル(IPCC : International Panel on Climate Change)が報告した工業化以前(1850 ~ 1900 年)を基準とした 2020 年までの世界平均気温の変化の値を示す¹。GHG は太陽から地表に到達したエネルギーを一部閉じこめて大気を温める作用を持つため、地球の気候は一定に保たれていた。しかし、化石燃料の大量消費や森林伐採、産業活動などにより GHG が増加することが原因となり、地球の気候は温暖化し、急激に平均世界温度が上昇している。長期的には異常気象の頻発、海面上昇、氷河の融解など地球全体に多大な影響を及ぼすと予測されている。現在、地球の平均温度は上昇を続けており、温暖化が続くことで自然環境や人類の生活に深刻な影響を与えられている。この問題に対処するため、2015 年に開かれた国連機構変動枠組条約締約国会議(COP21 : Conference of the parties 21)で採択された”パリ協定”によると世界の平均気温上昇を産業革命以前と比較して2°C未満、可能なら1.5°C未満に抑えることを目標に掲げている。しかし、気候変動対策は多面的な課題であり、単に排出量を削減するだけではなく人類の生活なども考慮していく必要がある。これには脱炭素社会への移行が重要となり、化石燃料に依存しないエネルギー供給システムの構築が急務とされている。炭素の排出を実質上ゼロにするカーボンニュートラルの実現は次世代のエネルギー技術の発展を必要としている。

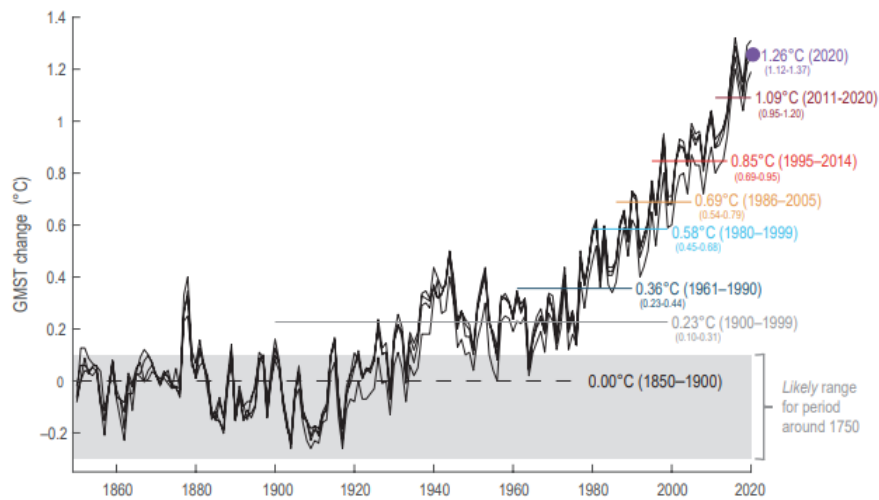


Figure 1-1 The change of observed global mean surface temperature (GMST) from 1850 to 2020. The change is compared from 1850 to 1900.(source : Figure 1.12 in “Framing, Context, and Methods, In: *Climate Change 2021 – The Physical Science Basis.*”)¹

1.1.2 カーボンニュートラルと水素

Figure 1-2 に大気中の GHG 濃度の遷移を示す²。なかでも二酸化炭素は年々増加量が増しており、それと同時に世界の平均温度も付随する形で上昇している。しかし今や人類の産業活動には GHG の排出を無くすことは困難である。そこでカーボンニュートラルが世界的な課題として認識されている。カーボンニュートラルとは二酸化炭素の排出量を減少させながら、排出される二酸化炭素を吸収および変換することで最終的に二酸化炭素の増加をゼロにすることであり、温暖化の進行を抑えることが可能となる。日本国は 2020 年 10 月に “2050 年までに温室効果ガスの排出を全体としてゼロにする” と宣言しており³、カーボンニュートラルの実現化が急務となる。

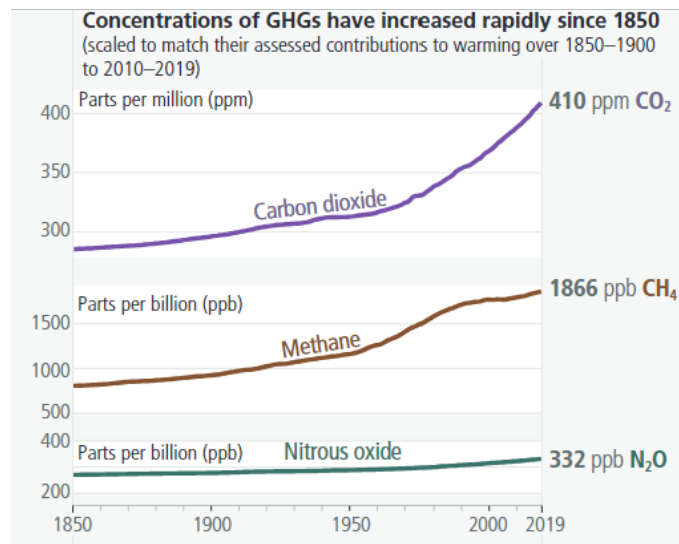


Figure 1-2 Concentration of GHGs since 1850.(source : Figure 2.1(b) in “Climate Change 2023: Synthesis Report.”)²

エネルギーソースを炭素源以外にシフトすることが出来れば二酸化炭素の排出を大きく減少することが出来る。そこで新たなエネルギーソースとして水素が注目されている。水素は燃料電池などのデバイスを使用することでエネルギーとして利用でき、利用時に二酸化炭素を排出しないという利点を持つ。また、水素は物質的に安定であり長期的に貯めることが可能となる。Figure 1-3 に各エネルギーとその貯蔵期間および貯蔵量を示す⁴。水素に変換した大容量のエネルギーは物質の変換・崩壊が起こらない限り貯蔵することが出来る。太陽光発電や風力発電などの供給量が不安定な自然由来の再生可能エネルギーを、水電解などを利用して水素として貯蔵することで安定的に供給することが可能となる。これ以外にも副生成物としてやバイオガスから改質生成するなど二酸化炭素生成を経由せずに水素を生成することでカーボンニュートラルの実現が可能となる。

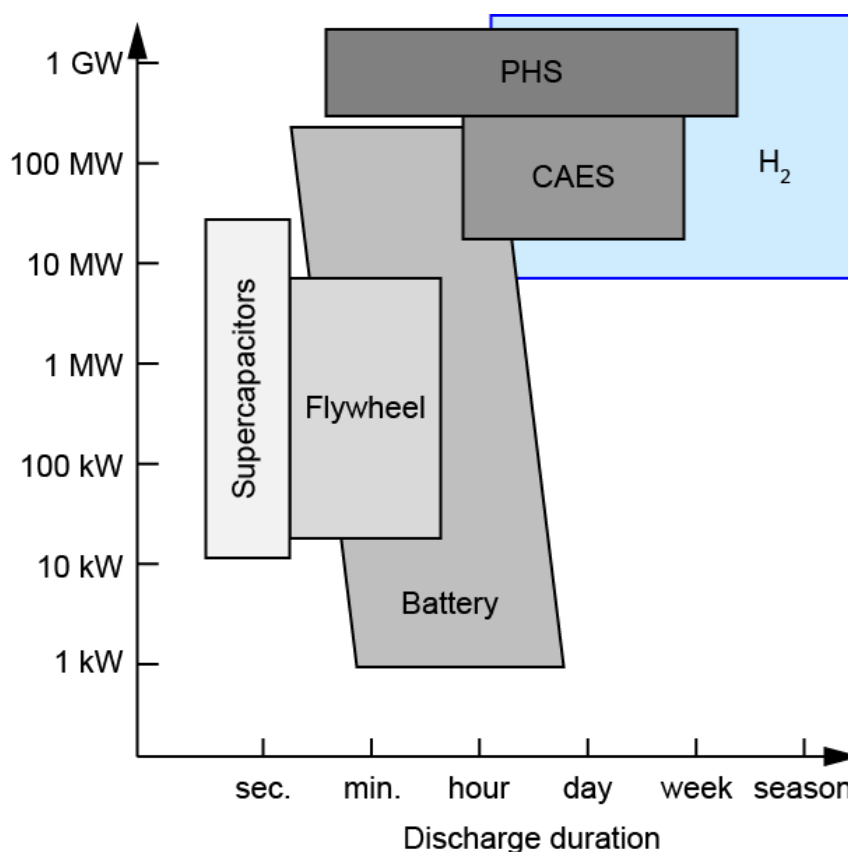


Figure 1-3 Electricity storage technologies. PHS : pumped hydro energy storage, CAES : compressed air energy storage, T&D : transmission and distribution.⁴

1.1.3 水素エネルギー

Figure 1-4 に 2020-2022 年の世界の水素生成手法における量および割合を示す。国際エネルギー機関(IEA : International Energy Agency)が毎年報告している『Global Hydrogen Review 2024』⁵によると現在、水素エネルギーは 2/3 が天然ガス由来の水素であり、水電解装置による製造は僅か 0.1%未満である。石炭による 20%のほとんどは中国によるものであり、副生成物水素による 15%はそのまま製油所や水素化分解、脱硫など工業的プロセスに組み込まれる。水素は生産手法により主にグレー水素・ブルー水素・グリーン水素の 3 種類に分けられる。このうち生成過程に二酸化炭素の生成を伴うものをグレー水素、ブルー水素と呼び、特にそのまま排出するものをグレー水素、二酸化炭素を

回収・貯蔵するものをブルー水素と呼ぶ。この回収した二酸化炭素を利用する試みもなされ、CCUS(: carbon dioxide capture, utilization and storage)と呼ばれる。一方、グリーン水素とは水電解のように生成過程に二酸化炭素の排出を伴わない水素を指す。ブルー水素およびグリーン水素を増やしていくことが水素エネルギーをクリーンに使用する上で重要となる。

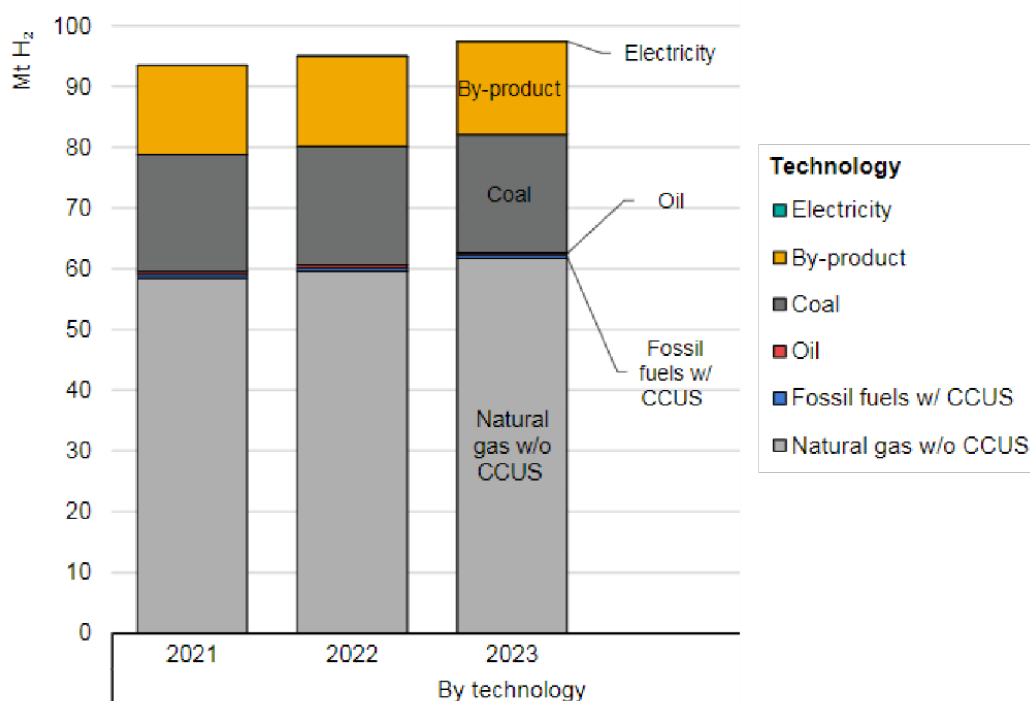


Figure 1-4 Hydrogen production by various technologies, 2021-2023.(source : IEA 2024, *Global Hydrogen Review 2024*, <https://www.iea.org/reports/global-hydrogen-review-2024>, License: CC BY 4.0)⁵

また、水素を用いた場合の水素キャリアについても現在議論されている。Table 1-1 に現在注目されている水素キャリアとそれぞれの特性について示す⁶。再生可能エネルギーを利用するグリーン水素を生成するには自然由来のエネルギーが主となるがその力は地域ごとに異なる。そのため海外で生成された低コストのグリーン水素を日本に輸送してくる技術も重要となる。現在日

本とオーストラリアで計画されている水素エネルギーサプライチェーン (HESC : Hydrogen Energy Supply Chain) プロジェクトのように褐炭などを利用して安価にブルー水素を生成するプロジェクトが進行しており、安価で安全に輸送できる技術が議論される。

Table 1-1 Characteristics of Hydrogen Carriers. ⁶

	H ₂ liquid	MCH	Ammonia	methanation
Volume (vs H ₂ (g))	ca. 1/800	ca. 1/500	ca. 1/1300	ca. 1/600
Conditions for Liquefaction	-253°C, 1 atm	25°C, 1 atm	-33°C, 1 atm	-162°C, 1 atm
Energy loss	25-35%	35-40%	hydrogenation : 7-18% dehydrogenation : 20%	~32%
Toxicity	×	○	○	×

1.1.4 余剰電力とグリーン水素

再生可能エネルギーは風力、地熱や太陽光などの自然エネルギーが主であり、GHG の排出がないエネルギーである。特に日本のようなエネルギー自給率が低く、化石燃料を輸入に頼っている国にとってこのエネルギーは国外の影響を受けづらいためエネルギーの安定供給という観点でも非常に重要なエネルギーとなる。しかし、自然エネルギーであるがゆえにその供給は時期や天候に左右されるため不安定である。これらの余剰電力を水素に変換して貯蔵することが可能であれば、計画的に安定なエネルギー供給をすることが可能となる。余剰電力が生じる場合、日本では再生可能エネルギーの出力制御を行う。実際に 2024 年度では日本全国を北海道、東北などのエリアで区分す

ると制御電力量は九州地方が最大で 1,000 GWh、次いで中国地方で 570 GWh だと見通しされている⁷。このような余剰電力に対して有効な手立てとして、揚水発電、蓄電や水電解による水素貯蔵が挙げられる。このうち水電解は地形によらずに行うことが可能で、かつ Figure 1-3 で示したように水素は大容量の電力を長期間保存することが可能となる。再生可能エネルギーと組み合わせることでグリーン水素を生成できる水電解装置は再生可能エネルギーを有効活用しつつ、化石燃料の削減を促進させるため、地球温暖化対策として今後さらに注目されることが予想される。

1.2 水電解装置

1.2.1 水電解装置

水の電気分解は第一次産業革命の頃から始まった。最初の実験は 1789 年に J. R. Deiman と A. P. van Troostwijk によって、静電気装置と水中の金電極を用いた実験であった。1800 年に A. Volta がボルタ電池を用いて水の電気分解を行った。同年 A. Nicholson と W. Carlisle もボルタ電池を用いて銅電極上での水電解実験を報告し、その 1 か月後に J. Ritter が発生した水素と酸素のガスを別々に収集することに成功している⁸。1902 年までには 400 台を超える工業用水電解装置が稼働し、1939 年には最初の大規模水電解プラント(容量 10,000 Nm³ H₂/h)が完成した。その後、加圧式水電解槽や固体高分子膜 (PEM : proton exchange membrane electrolyzers)電解質システム、固体酸化物水電解槽、最後にアルカリ水電解システムが開発されていった。これらの水電解システムについて最適化や開発が行われる中で、DuPont 社やその他メーカーにより水電解装置や燃料電池に使用可能なプロトン交換膜が開発されていった⁹。Figure 1-5 に 2024 年時点で世界で使用される種類別の水素生成容量と現在世界で報

告されている水素に関するプロジェクト¹⁰が生成すると予想される2030年における水素の生成容量を示す⁵。全体を通してアルカリ水電解の容量が60%以上を占めており、次いでPEMが使用されている。これらの電解槽は常温でも作動するため扱いやすく、特にアルカリ水電解装置はメガワット規模の装置設備が市販されるなど大型の電解装置も可能となる¹¹。”1.1.3 水素エネルギー”で示したように水素供給に対して水電解装置が寄与している割合は現状0.1%であるが、現在進行中のプロジェクトなどを含めると2030年までに175 GWまで増加する見込みがあり、これに加えて初期段階のプロジェクトを含めると420 GWに達すると予想される。また、着手されていないが、新しく発表されたものまで含めると520GW近くにまで増加すると考えられる。このように水素化社会実現に向け水電解装置の需要は各段に増えていくことが予想される。

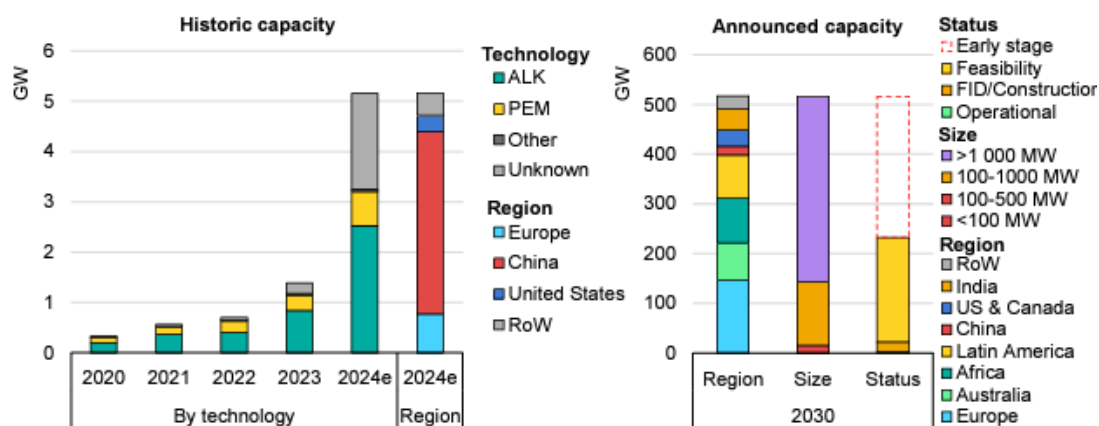
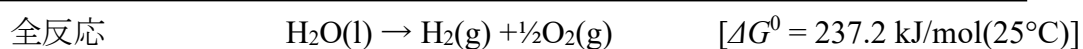
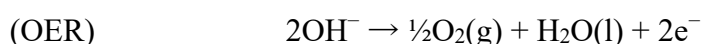
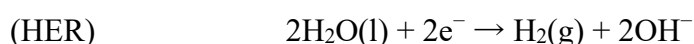


Figure 1-5 Global electrolyser capacity by technology, 2020-2024, and by region, size and status based on announced projects by 2030. ALK : alkaline electrolyzers, PEM : proton exchange membrane electrolyzers, 2024e : estimate for 2024 capacity. (source : IEA 2024, *Global Hydrogen Review 2024*, <https://www.iea.org/reports/global-hydrogen-review-2024>, License: CC BY 4.0)⁵

1.2.2 アルカリ水電解

Figure 1-6 にアルカリ水電解(AWE : alkaline water electrolysis)セルの基本構成を示す。AWE セルは気体の混合を防ぎながら OH^- を交換するセパレータを間に挟み、電極とセパレータの間にアルカリ溶液を供給する。カソード極で水素酸化反応(HER : hydrogen evolution reaction)とアノード極で酸素発生反応(OER : oxygen evolution reaction)が起こり、下記の反応式に従って進行する。



分解電圧 E^0 の算出は下記の式で求めることが可能となる。

$$E^0 = \Delta G^0 / nF$$

反応式から 2 電子反応であるため、理論分解電圧は 25°C , 1 atm で 1.229 V となるが、水の分解反応は吸熱反応であるため実際には熱の補給も必要となる。この熱は外部から供給する必要はなく、通常、電気分解時の電極での反応に起因する過電圧や溶液や電極の電子の流れにくさに起因する過電圧(IR ドロップ)から生じる発熱によって補われる。ここで必要な熱 $T\Delta S^0$ は 48.7 kJ/mol であり、このエネルギーも加算し、換算すると 1.48 V となる。これは理論稼働電圧と呼ばれる。そのため通常、理論分解電圧を超える電圧に関しては損失になるはずであるが、AWE の場合は 1.23 V ~ 1.48 V の間に関しては水素生成に必要なエネルギーとして寄与する。この値を用いた下記の式により E_{cell} で稼働している電解槽の効率 p が算出される。

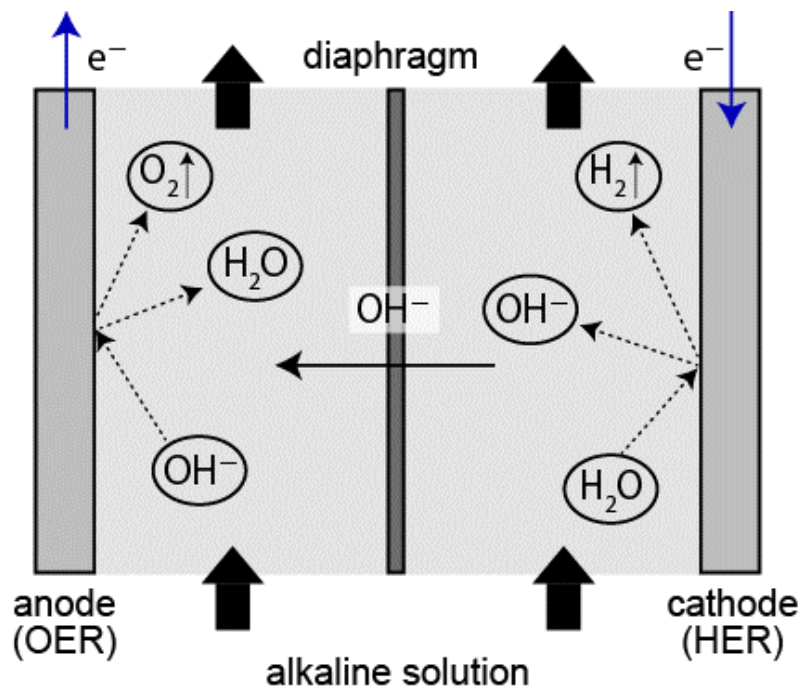


Figure 1-6 Alkaline electrolysis cell.

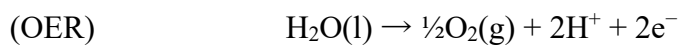
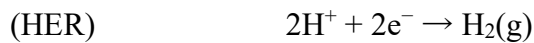
$$p = 1.48 / E_{\text{cell}}$$

同じ白金族金属を電極に用いた場合、AWE は電解質が酸性の水電解セルと比較すると、AWE のほうが律速となる OER が有利なため優れた活性を示す。金属への腐食が弱いため白金族金属を使用しなくてもよいところにあるが、しかしその場合には効率が低くなるのが欠点となる。白金族と卑金属の活性の違いについては後述するが、これらは現状トレードオフの関係にあり、現時点で使用されている多くのアルカリ電解槽には Ni 系の電極触媒が使用されている。

1.2.3 固体高分子形水電解

固体高分子形水電解は電解質として高分子膜を利用する水電解装置である。AWE とは異なり隔膜を利用せずに電極間の距離が近く溶液抵抗が小さい利点を有する。Figure 1-7 にプロトン交換膜を用いた固体高分子形水電解装置の概略図を示す。現在最も利用されている高分子膜は Nafion[®] であり、プロトン交

換膜であるため触媒反応としては酸性条件下での反応となる。AWE セルと比較して供給は水のみであり、図のように基本構成は電解質膜と触媒層・多孔質移動層(PTL : porous transport layer)が接着され、その外側をバイポーラプレートで挟んだ構造になっている。酸性条件下であるため電極上で起こる反応はAWE とは異なり下記の通りとなる。



HERはプロトンが反応物であるためAWEと比較して反応が進行しやすいが、触媒には酸性の腐食に対して耐久性を有している必要があり、貴金属触媒や酸化物系の触媒を用いることが多い。HER で Pt 電極を、OER で IrO_xを用いる。そのため触媒自体が高価であり、低価格な触媒の開発や少量でも高活性な触媒の開発が行われている。

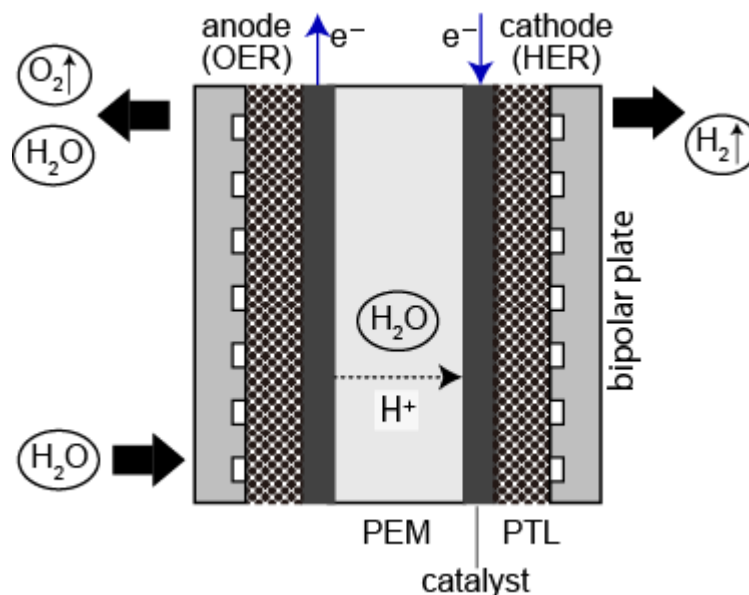


Figure 1-7 Proton exchange membrane electrolyzers.

1.2.4 アニオン交換膜と水電解

固体高分子膜を用いた水電解槽では一般的に Nafion[®]などのプロトン伝導性樹脂を用いた電解質膜を使用するが、近年ではアニオン交換膜(AEM : anion exchange membrane)の開発が進められている¹²⁻¹⁵。AEM 水電解装置はアルカリ性条件であるためセル部材に用いる材料が多種多様あり、低コストを実現できる一方で AWE のような高効率を示す可能性がある。しかし、現状 AEM は PEM と比較して安定性と導電性が低い。Figure 1-8 に AEM 水電解槽の基本構造を示す。電極上で起こる素反応は AWE 同様に水分子が反応物となり、高純度の水素と酸素が生成される。Figure 1-9 に Dioxide Materials[™] で販売されている Sustainion[®]の構造を示す¹⁶。この陰イオン交換膜は市販で売られている比較的新しい AEM である¹⁷。陰イオン交換膜は図のように骨格を形成するポリマー部分とイオン交換を行うカチオン部分を持つ分子鎖で構成されている。AEM は水電解以外にも使用されており、その種類によって非アルカリ性のアニオン(PO_4^{3-} , Cl^- , SO_4^{2-} など)や、アルカリ性のアニオン(OH^- , CO_3^{2-} , HCO_3^- など)を選択的に通過させる¹⁴。これらのポリマー骨格部分とイオン交換鎖部分の比率はイオン交換容量(IEC : ion exchange capacity)で表され、値が高いとイオン交換鎖部分の比率が増加する。IEC を高めることで OH^- の移動度を高めることができ、導電性の高い膜を作製することができるが、一方で膜の膨潤性が増して機械的安定性が低下する。これらはトレードオフの関係にあるが、全体の特性はその分子構造に依存するためポリマー骨格部分とイオン交換鎖部分のより良い分子構造の探索が行われている¹⁸。

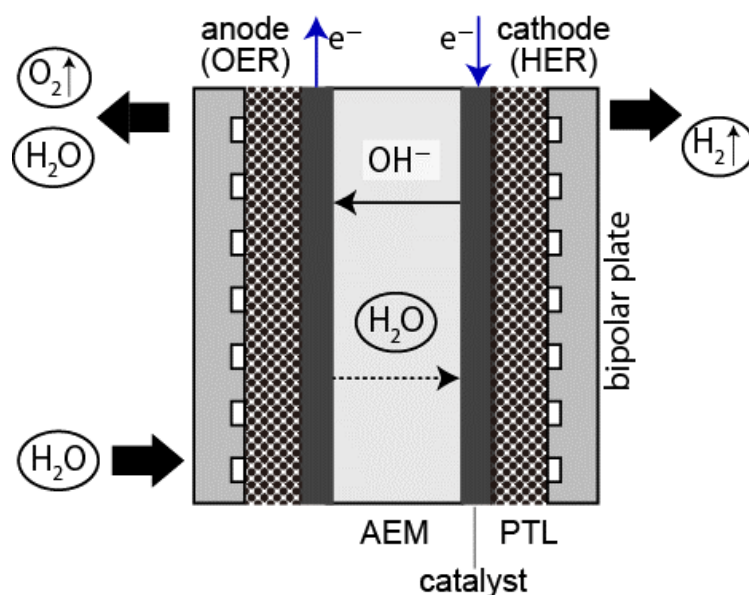


Figure 1-8 Anion exchange membrane water electrolysis.

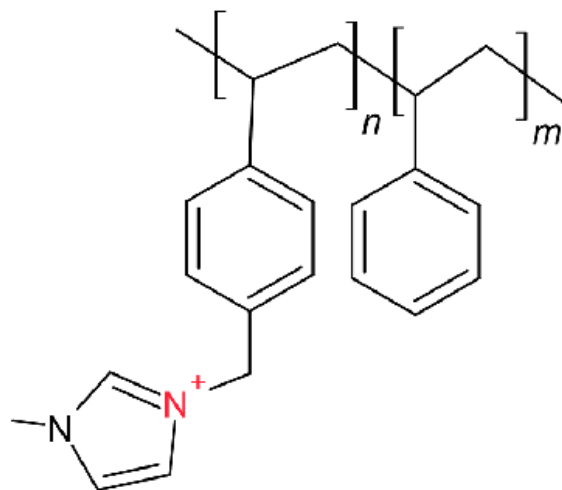


Figure 1-9 Chemical structure of AEM(Sustainion®)¹⁶

1.3 水素発生反応(HER)

1.3.1 金属電極上の HER

酸・アルカリ溶液中の水素発生の反応メカニズムは以下に示す 3 つの反応素過程が考案されている。

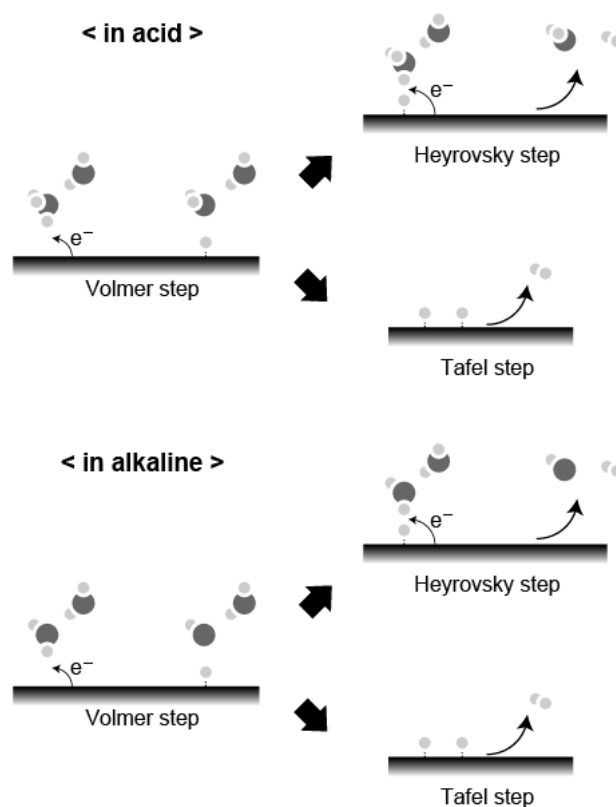
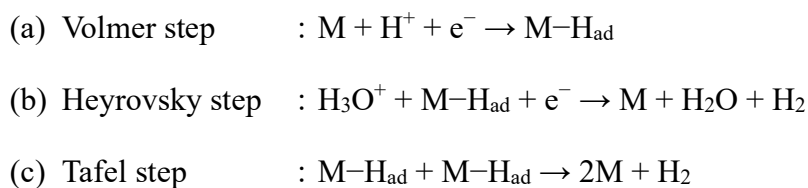
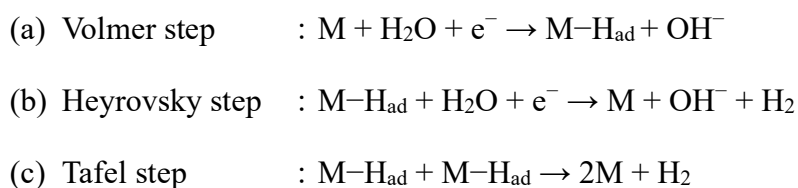


Figure 1-10 Mechanism of hydrogen evolution reaction in acid and alkaline. The reactants of HER in acid and alkaline are H_3O^+ and H_2O , respectively.

in acid



in alkaline



ただし、M は金属触媒上の吸着サイトを示す。酸性中の場合はオキソニウムイオンによりプロトンの受け渡しが容易であるため比較的 HER 反応は起

りやすい。Figure 1-10 にアルカリ中の HER 反応の模式図を示す。アルカリ中では水分子によりプロトンの受け渡しが起こるため反応性が落ちる。例えば Pt 電極では pH = 0 から pH = 13 にすると HER の交換電流密度が 3 桁から 2 桁に低下することが報告されている^{19,20}。そのため、アルカリ中では Volmer 過程が律速と考えられているが²¹⁻²³、酸性中では表面構造によって律速となる段階が異なる^{24,25}。Au 電極の場合は水素の吸着が起こりにくいため、電解液の液性に寄らず Volmer 過程が律速となる。2018 年の Sukeri らの論文によると 0.5 M H₂SO₄ 中において Au の HER は低い過電圧では水素の被覆率が低く、Volmer-Heyrovsky 過程((a)→(b))によって進行することが示されている²⁶。このように酸性中の Au およびアルカリ中の Pt 上の HER では Volmer 過程が律速であり反応の 1 段階目となる水素原子の吸着が重要になる。

1.3.2 金属水素結合と HER/HOR 活性

Figure 1-11 に HER と逆反応である水素酸化反応(HOR : hydrogen oxidation reaction)における交換電流密度 j_0 の実測および計算と金属-水素結合エネルギーとの関係を示す²⁷。水素極における交換電流とは、平衡電極電位においてアノード反応(HOR)とカソード反応(HER)の反応速度が等しくなるときの電流である。交換電流密度は単位面積当たりの交換電流であり、この値が大きいほど反応速度が速く、高活性であるといえる。横軸の結合エネルギーは値が大きいほど水素との結合が強いことを示している。水素発生に関する活性は各金属電極によって異なり、その活性は金属と水素の結合エネルギーに依存する。中でも Pt や Rh、Pd などの白金族の金属は金属-水素結合エネルギーが最適なため高活性であることが明らかとなっており²⁸、Au 電極は金属-水素結

合エネルギーが低く、Volmer 過程が律速である。近年の研究では、この火山型プロットの解釈について異なる解釈が提唱されている^{29,30}。図の右側の金属は表面に酸化物を形成している可能性が示されており、それにより活性が低下していることが示唆されている。酸化物を形成する金属を除けば線形的な関係が得られる。

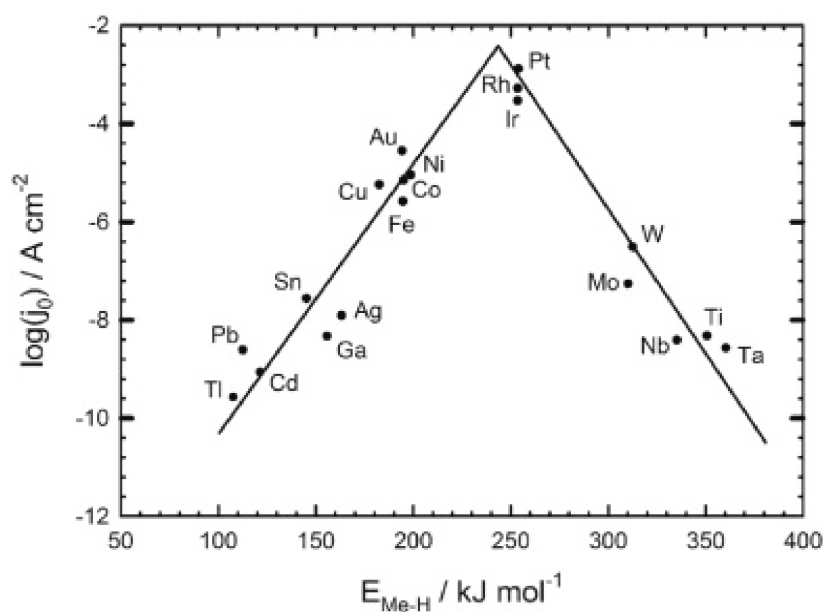


Figure 1-11 Correlation between the exchange current density and Me-H bond strength. (license : CC BY)²⁷

1.3.3 合金触媒

合金触媒を使用することは、貴金属触媒の使用量を削減するだけでなく触媒活性を高める効果をもたらす。HER 活性の高い Pt 触媒に対して Fe, Co, Ru, Cu, Au をナノワイヤー形状で合金化させた結果 PtRu ナノワイヤーが最も活性が高く、合金化していない Pt ナノワイヤーと比較して約 2 倍の活性化を示した³¹。このように合金化することによって触媒の電子構造及び d 軌道に影響を与えることで高活性化を示すことが考えられている^{32,33}。このうち d 軌道は水素との結合に重要な役割を果たしており、d 軌道のエネルギー準位の中央

値となる d バンドセンターの位置と水素との相互作用によって HER 活性に影響が出る^{29,34}。d バンドセンターがアップシフトすると金属と吸着物との結合エネルギーが強くなると考えられている。

1.4 単結晶電極

1.4.1 面心立方格子を持つ金属

Figure 1-12 に面心立方格子(fcc)をミラー指数面で(111), (100)および(110)に切断したときの断面図を示す。fcc の基本的な表面構造はこれらの組み合わせで構成され、これらのミラー指数面を基本指数面と呼ぶ。Figure 1-13 に Pt(553) を例にした Lang の表記法を示す。これらの基本指数面をテラスに持つ表面構造は切断する角度によってそのテラス幅を系統的に制御することが可能となる。この時の表面構造を従来のミラー指数面で表記するとテラス幅およびステップ構造の関係が理解しにくいため、Lang の表記法を用いると理解しやすい。特に Pt(110)は(111)のステップ構造の集合と考えることが可能なため、この表記法に則ると $Pt(110) = 2(111)-(111) = 1(111)-(110)$ と 2 通りで表記することができる。本研究では fcc 単結晶電極を用いて、基本指数面を切り出した表面構造を用いて活性サイトの議論を行う。しかし、図に示した構造はあくまで理想的な単位格子を切断したそのままの構造であり、実際の表面構造とは異なる場合がある。単結晶を切断したときの表面に存在する金属原子に着目すると、配位数減少し、さらに酸素などの雰囲気ガスと結合や相互作用を形成するため安定性が変化し、表面再構成や原子が持ち上がるリフティングなどが起こり異なった表面構造を示す。この時の表面再構成構造は金属ごとに異なる。

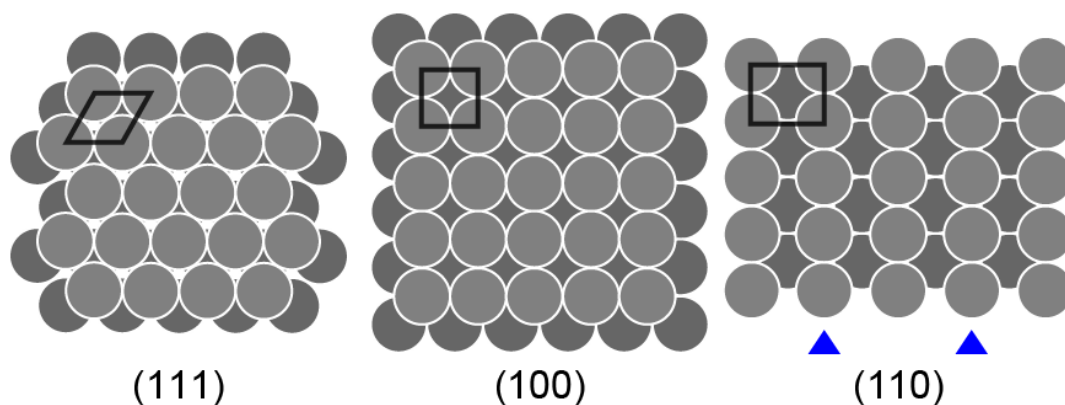


Figure 1-12 Low-index planes of fcc metal. The black squares exhibit a two-dimensional lattice. The Blue triangles indicate the missing rows when Pt(110) reconstructs into Pt(110)-(1×2).

• Lang's notation

$$\frac{n(\underline{111})-(\underline{111})}{\text{terrace} \quad \text{step}}$$

• Pt(553) = 5(111)-(111)

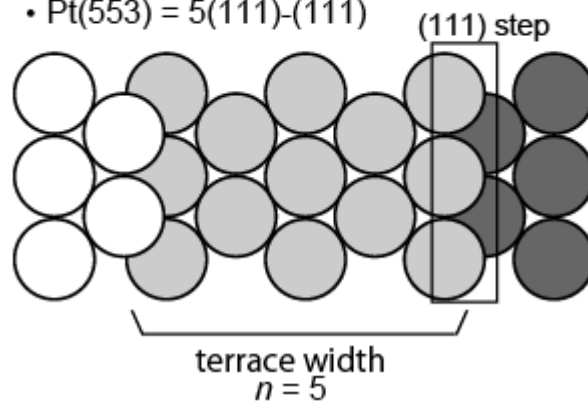


Figure 1-13 Hard sphere model of Pt(553)=(5(111)-(111)).

1.4.2 Au および Pt 単結晶電極の表面と再構成

Clavilier らは金属単結晶から切り出した表面を $\text{H}_2\text{—O}_2$ 炎などでアニーリングすることで、原子レベルで規整された表面構造を形成する方法を確立し、各表面構造の特徴的な電気化学反応を観測することに成功した³⁵。この時、アニールした後の冷却処理が重要であり、冷却時の雰囲気ガスによって最終的な表面構造の再構成性が異なる。Ar 雰囲気下で冷却することで Pt(111)は

Figure 1-12 の(111)と同様の構造を得ることが可能となるが、Pt(100)はステップ構造が多くできることが知られる³⁶。そのため Pt(100)は Ar-H₂ 混合ガス雰囲気下で冷却すると形成されるステップ構造が大きく減少し(100)テラスの要素を多く含む構造を得ることができる。また、Pt(110)構造は Ar-CO や Ar-H₂ で冷却することで Figure 1-12 の(110)と同じ構造が得られるが、Ar で冷却することで Figure 1-12 の青三角矢印が示す縦一列が抜けた missing-row とよばれる(1×2)構造をとる。(1×2)によって新しくできた溝は局所的に(111)構造と同じ並びが観測される。本研究の第6章の実験で Pt(110)における(1×1)構造と(1×2)構造の作り分けはこのように行っており、同じ Pt(110)単結晶電極を用いて冷却ガスを変えることで作り分けを行った。

Au(111)は単軸方向に僅かに圧縮され、六角形であるが表面に対する法線方向に山ができる構造を取り、その単位格子は($\sqrt{3}\times 22$)を取る^{37,38}。Au(100)はアニーリングすることで最表面のみ Au(111)のような六角形の hexagonal-close-packed 構造を取り、基板構造と合わせて単位構造は(5×20)((hex)構造)になる^{39,40}。Au(110)は Pt(110)と同様に missing-row 構造をとる⁴¹⁻⁴³。

また、このようなアニールと冷却時の雰囲気ガスによる表面再構成以外にも溶液中で電位を印加することによっても表面構造が再構成される場合がある。Au(111)や Au(100)は硫酸の吸着によって高電位で(1×1)構造に再構成される⁴⁴。また Pt(110)は水素吸着や酸化物生成が起こる電位領域で層間隔が持ち上がり広がる⁴⁵。このように電気化学的な再構成の場合、電解液中のイオンや分子の吸着が影響する。

1.4.3 Au および Pt 単結晶電極と HER 活性

同じ金属でもその表面構造により触媒反応の反応性は異なる。熱的アニールによって再構成された Au(111), Au(100)および Au(110)の 0.1 M H₂SO₄ 中の HER 活性は Au(100) < Au(111) < Au(110)になる⁴⁶。2018 年の Kibler らの研究では STM を用いて Au(111)表面の再構成を観察しながら 0.1 M H₂SO₄ 中の HER を観察すると電気化学的に再構成された表面の活性は熱的に再構成された表面の活性の 2 倍を示すことが明らかとなっている⁴⁷。Pt の基本指数面については Pt(111) < Pt(100) < Pt(110)の序列をとる²⁵。律速段階はこの表面構造によって異なり²⁴、酸性中で Pt(110)は Volmer-Tafel で進行し、Tafel 過程が律速であり、Pt(100)は Volmer-Heyrovsky で進行し、Heyrovsky 過程が律速となる²⁵。酸性中の Pt 電極は水素と容易に結合を形成するため形成された中間体吸着水素が次のステップに進む過程が律速となる。Figure 1-14 に高指数面における HER/HOR 活性を示す⁴⁸。横軸の数が高くなるほどテラス幅が短くなり、ステップ密度が増加する。活性はステップ密度が増加するほど高くなり、特定のステップ密度以上では活性が一定となる。HER/HOR の活性にはステップ構造が重要であることが示され、このステップ上で形成される特殊な吸着水素が活性を支配している可能性が示唆される^{48,49}。

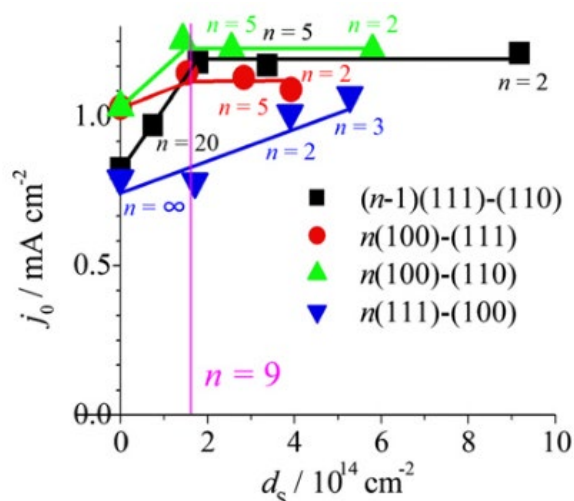


Figure 1-14 Correlation between the exchange current density (j_0) for the HOR and the step atom density (d_s) on Pt surfaces: $(n-1)(111)-(110)$, $n(111)-(100)$, $n(100)-(111)$, and $n(100)-(110)$.⁴⁸

1.4.4 H_{upd} と H_{opd}

Pt 上の吸着水素は大きく分けて 2 種類に分類される。一つは水素の平衡電位よりも高電位側で吸着し始めるアンダーポテンシャル析出 (UPD : under potential deposition)水素と、もう一つは低電位側で吸着し始めるオーバーポテンシャル析出 (OPD : over potential deposition)水素である。以下 H_{upd} および H_{opd} と記す。Pt における H_{upd} は酸・アルカリどちらの溶液でも面確認ボルタモグラムで使用され、表面構造に敏感な吸着電位を示す^{35,50-52}。しかしボルタモグラムではどの表面構造でも約 0.05 – 0.4 V の範囲で H_{upd} を確認できるが、赤外分光(IR)で観測するところの電位範囲では確認することはできない。Figure 1-15 に硫酸中の基本指数面における 0 – 0.2 V までの赤外分光の結果を示す。水素が吸着している場合は約 1620 および 2090 cm^{-1} 付近にバンドが出現するはずであるが^{53,54}、実際に観測できるのは Pt(100)の 0.05 V 以下と Pt(110)における 0 V のみである⁵⁵。このように H_{upd} が観測されるより低電位で出現する吸着水素(H_{opd} と呼ぶ)があり、これが HER の中間体となる吸着水素種ではない

かと示唆されている⁵⁶。また、ステップ構造を持つ $(n-1)(111)-(110)$, $n(100)-(110)$ の (110) ステップを有する構造及び $n(111)-(100)$ でも観測されており、ステップ構造を有する HER 活性の高い表面構造で H_{opd} は観測でき、 (110) に対しては on-top H の形で吸着していることが示唆されている。アルカリ中ではステップに吸着する H_{opd} は大幅に減少することが示されており⁵⁷、赤外分光でも観測することはできておらず Volmer 過程が段階であることに由来すると考えられる。

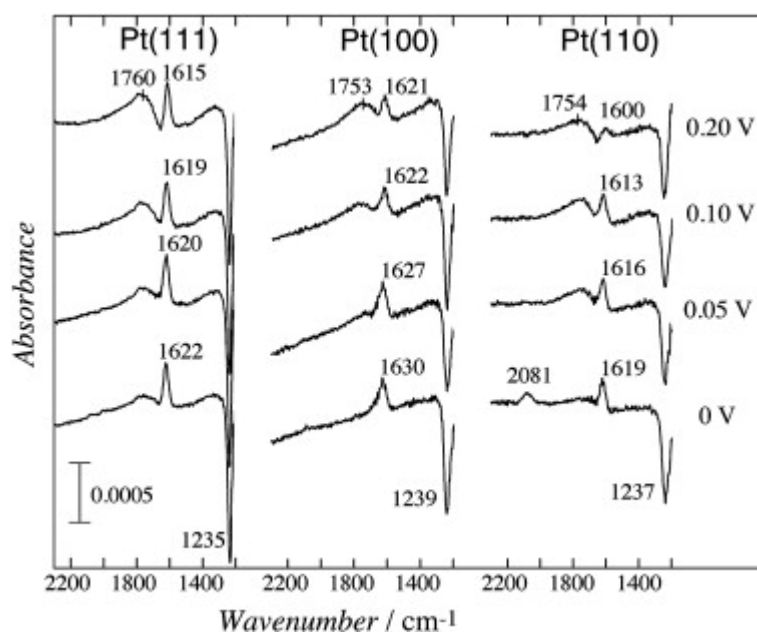


Figure 1-15 Potential dependence of the IRAS spectra of Pt(111), Pt(100), and Pt(110) in 0.5 M H_2SO_4 .⁵⁵

1.5 界面構造と水素発生反応

1.5.1 電気二重層とヘルムホルツ面

電気化学反応に重要な要素は触媒電極だけではなく、反応が起こる場である電極と電解液の界面も重要である。この反応場となる領域では分子やイオンが通常の電解液とは異なる挙動を示し、特殊な振る舞いを示す。このような電極

付近に形成される界面を電気二重層(EDL : electric double layer)と呼ぶ。一般的な EDL 構造の例として Figure 1-16 に電極と電解液界面が形成する EDL 構造となるデバナサン-ボックリス-ミュラーによる EDL 模型図を示す⁵⁸。一般に電極を電解液に浸すと特定の電位を示し、それに伴って表面には双極子モーメントによって配向された水の単分子層や静電的に引き寄せられた反対符号のイオン(図ではカチオン)が配置される。このときカチオンは水溶液中では水和されて周囲に水の層が形成され自身は電極表面まで近寄ることが困難となる。この最近接イオンの中心をつなげた面を外部ヘルムホルツ面(OHP : outer Helmholtz plane)と呼ぶ。これは外部回路に接続してさらにその電位を増加させていくと反対符号のイオンはより多く集まる。しかしイオンの種類によっては電極表面の電荷の符号によらず特定の電位以上(もしくは以下)で静電的な相互作用以外に電荷移行をともなう化学的な相互作用によって強固な相互作用を及ぼすイオンが観測される。それらは電極表面に対してより接近し、OHP よりも内側に吸着性のイオン層(図ではアニオン)を形成する。これを特異吸着と呼ぶ。この特異吸着したイオンの中心をつなげた面を内部ヘルムホルツ面(IHP : inner Helmholtz plane)と呼ぶ。

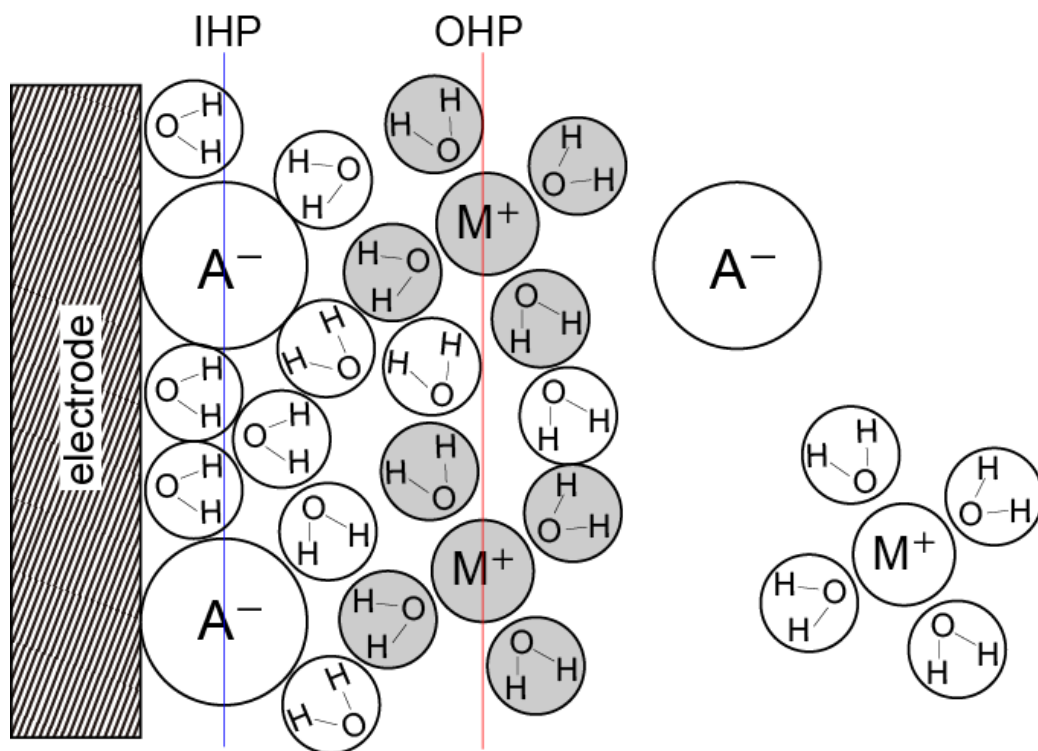


Figure 1-16 Schematic model of the electrical double layer.

OHP および IHP を形成するこれらのイオンは電荷密度や水和エネルギー、表面との化学結合のしやすさなどでその距離や特異吸着電位が変化する。アニオンでは、ハロゲン化物イオンおよび硫酸イオン(SO_4^{2-} もしくは HSO_4^- :どちらの形態で吸着しているかは区別が困難であるため以下“(H)SO₄”と記す。)などは特異吸着しやすく、過塩素酸イオン(ClO_4^-)は特異吸着しない^{59,60}。ハロゲン化物イオンでは $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ の順で特異吸着が起こりやすく、F⁻はほとんど特異吸着しない。この特異吸着は触媒反応を阻害する可能性が示されており、これらアニオンの特異吸着により酸素還元反応の活性は低下する^{59,60}。また平衡電位から離れた電位における HOR でもアニオン種により活性は異なり、 $\text{HCl} < \text{H}_2\text{SO}_4 < \text{HClO}_4$ となる⁶¹。水銀電極の表面張力を測定する実験では、カチオンや中性分子でも特異吸着をすることが示されており、カチオンでは4級アンモニウムイオンや中性分子ではペンタノールなどが特異吸着を示す場合がある

^{62,63}。同様の実験において、水銀電極の表面電荷によらず特異吸着が起こることが確認されている。ハロゲンや硫酸イオンの特異吸着量の電位依存性を測定した実験では、水銀電極を負電位にするほど吸着量は減少していくが、電極がゼロ電荷電位を過ぎて負に帯電しても特異吸着力の強い陰イオンは吸着している⁶¹。

本研究ではアニオンの影響は酸性中で測定する第 3 章でカチオンの影響はアルカリ中で測定する第 4 章で考慮する必要がある。酸性中におけるアニオン ($(\text{H})\text{SO}_4^-$) の特異吸着に関しては焦点となる HER および平衡電位付近の HOR が起こる電位付近では活性の変化はなく⁶¹、アニオンの特異吸着が起こらない電位領域では阻害する可能性は低い。Pt 電極に対するカチオンの特異吸着に関しては Dunwell らの吸着 CO をプローブとした分光分析による実験で観測されており⁶⁴、テトラメチルアンモニウムは -0.3 V 以下で吸着 CO の吸着形態を変化させ、特異吸着する可能性が示唆されている。

1.5.2 カチオン種と HER

OHP を形成するカチオンはその種類によって EDL 内での振る舞いが異なるため触媒活性も変化する。特にアルカリ中ではアルカリ金属水酸化物を利用して調べられている。Figure 1-17 に金属触媒の金属-水素結合エネルギーと各カチオン種における HER 活性の関係を示す⁶⁵。金属-水素結合エネルギーと HER の相関については前述したように火山型の特性を示す。この時の水素結合の強さが弱い金属と強い金属でカチオン種による HER 活性の序列が異なる。Pt などの強い金属では $\text{Cs}^+ < \text{Rb}^+ < \text{K}^+ < \text{Na}^+ < \text{Li}^+$ の序列となり、アルカリ金属カチオンのサイズが小さいほど活性が高くなる。一方 Au などの弱い金属では全くの逆の序列を示す。これらのアルカリ金属カチオンの EDL 内での濃度は

Pt や Au で同じ程度であり、電解液内よりその局所濃度は圧倒的に高くなる⁶⁶。このアルカリ金属カチオンによる依存性の詳細なメカニズムは現状明らかになっておらず様々な議論がなされている。

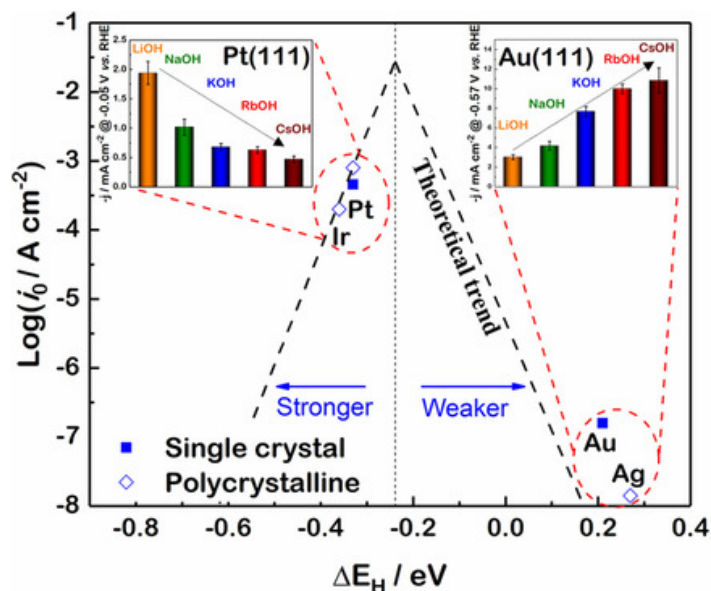


Figure 1-17 Relationship between hydrogen adsorption energy and HER activity for each alkali cation. (Licence : CC BY)⁶⁵

1.5.3 カフェインと HER

EDL 構造の変異による活性の制御はアルカリ金属カチオンのようなカウンターカチオン以外にも任意の金属, 分子やイオンを電解液に添加および電極に吸着させることで EDL 内に導入することで可能となる⁶⁷⁻⁷²。アルカリ中の HER/HOR 活性についてはカフェインなどの窒素含有芳香環族を添加することで活性が向上することが示されている⁷³⁻⁷⁶。Figure 1-18 にカフェインを添加した場合のアルカリ中および酸性中の Pt 触媒の HER/HOR 活性を示す。カフェインが EDL 内に添加されるとアルカリ中では飛躍的に高活性化するのに対して酸性中では低下する。このような有機物による活性化の要因については現在も議論されており、置換基の効果⁷⁵や界面電場による影響⁷⁶および、水

素結合ネットワークの改善^{74,77}などが提唱されているが明らかにはなっていない。

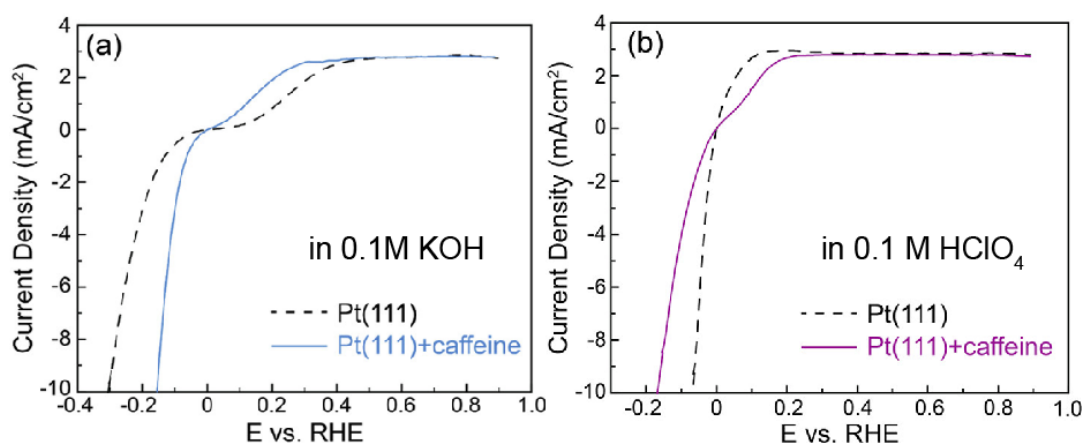
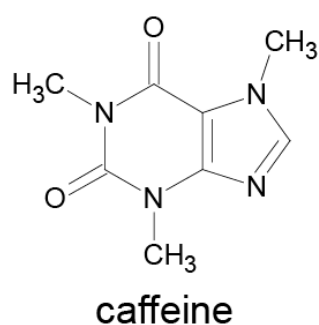


Figure 1-18 HER/HOR activity for Pt(111) in H₂-saturated (a) 0.1 M KOH and adding 0.1 mM caffeine (b) 0.1 M HClO₄ and adding 0.1 mM caffeine. (Adapted with permission from “Saad Intikhab, Luis Rebollar, Yawei Li, Rahul Pai, Vibha Kalra, Maureen H. Tang, Joshua D. Snyder, Caffeinated Interfaces Enhance Alkaline Hydrogen Electrocatalysis, *ACS Catal.*, 2020, **10**(12), 6798–6802, doi:10.1021/ACSCATAL.0C01635”. Copyright 2020 American Chemical Society.)⁷³

1.6 本研究の目的

本研究では、表面および界面構造の制御を行うことで水素発生反応(HER)を促進させ、高活性となる貴金属触媒の開発を目的とする。Lvらによって酸性中において AuNi/Au コアシェル触媒を用いると Pt 電極と同程度の HER 活性を示

すことが報告された⁷⁸。Au 電極の HER における律速段階は Volmer 過程であることから Volmer 過程を改善する表面構造を形成していることが推測される。Ni 表面合金化させた Au 単結晶電極を用いて高い活性を示す表面構造の解析を行った。AEM 実用化に向けて新たに開発された陰イオン交換膜(QPAF-4)¹²を用いてアルカリ中の Pt 触媒における HER 活性を測定した。活性の向上が見られたため、Pt 電極の EDL 構造が及ぼす影響を調査した。この知見を踏まえて水分子と水素結合を形成しやすい有機物を Pt 触媒に吸着させて HER を測定した。加えて実用化に向けて市販の Pt/C への応用手法の開発を行った。

第 2 章では、本研究で使用した Au および Pt 単結晶電極の作製法、各種測定手法について記す。第 3 章では、Au 単結晶の表面に Ni を表面合金化させた触媒を作製してその活性評価を行った。合金化及び Ni 溶出後の表面構造の評価を容易にするため吸着ピークが特徴的な硫酸電解液を用いてボルタモグラムを測定した。XPS および SXRD を比較することで高活性化する活性サイトの考察を行った。第 4 章では、陰イオン交換膜を吸着させた Pt 触媒が示す HER 活性を調査した。その結果、膜が持つ親水的な部分(イオン交換鎖)と疎水的な部分(ポリマー骨格)の両方で活性化を示す機構が推測された。疎水的な部分のモデル分子としてアルキル鎖の異なるアルキルアンモニウムカチオン(TAA⁺)を EDL に導入し、疎水的な分子が HER に示す傾向を考察した。第 5 章では、前章で電極近傍は親水的なイオンがアルカリ中の HER に有利である可能性が示されたため、水和エネルギーの大きく異なるアルカリ金属カチオンである LiOH および CsOH 水溶液を用いて表面 X 線回折を比較することで HER 中の EDL 内における構造の違いを観測した。第 6 章では、前章でアルカリ中の HER では EDL 内の反応物となる水の密度および水や OH⁻の拡散が重要である可能性が示されたため、水と水素結合の起こしやすい purine 塩基を添加して Pt 電極上の水の構造・密度を

制御し、HER 活性化を試みた。活性の高かった **purine** について赤外分光法および表面 X 線回折により、Pt 電極界面に与える影響を考察した。さらに、市販の Pt/C への応用を踏まえて **purine** が作用する活性サイトの形成手法の確立も行った。第 7 章では、4-6 章までの結果を踏まえて活性化機構を整理し、アルカリ中の Pt 電極を用いた場合における最も良い組み合わせについて議論する。

第2章 実験方法

2.1 電極作製

2.1.1 単結晶の作製

Au 単結晶および Pt 単結晶は火炎溶融法(Clavilier 法)によって作製した⁷⁹。単結晶作製手順は以下の通りである。初めに Pt 線(Au 線)洗浄に使用する 100 mL ビーカーを硫酸洗浄した。洗浄条件は、ビーカー内の 20 mL 線まで濃硫酸を加えホットプレート(120°C)上で 30 分放置。その後、超音波洗浄を Milli-Q 水で 3 min×3 回行った。その後 Pt 線(Au 線)の硫酸洗浄を行った。洗浄した 100 mL ビーカーの直径程度の長さで Pt 線(Au 線)を切り(φ 1 mm、長さ約 5 cm)、洗浄ビーカーに入れ同様の硫酸洗浄を行った。

洗浄した Pt 線(Au 線)の上部をクランプで床に垂直に固定し単結晶作製を行った。H₂-O₂ 炎を床と平行に出し、先端から近づけて溶融した。ゆっくりと炎の位置を上げていくと Pt 線(Au 線)はビーズ状になるため、直径が 3 cm 程度になるまで上げていった。ここから Pt 線と Au 線でやり方が異なる。Pt 線の場合、3 cm になったら 3 min 待つ。炎を下げることで Pt 線とビーズの部分と柄の境目にある融線をゆっくりと下げて単結晶を得た。Au 線の場合、Au の融線は炎の位置を変えなくとも常に上下し続けるため常に炎を調整し、融線をビーズの上部と柄の境界に 3 min 保持した。ビーズを上部から 4 分割して考え、その境界に融線が来るように調整した。各境界で融線を 5 分間保持し、これを一番下まで行った。

得られた単結晶をレーザーに当てて facet を確認した。面心立方格子の場合(111)facet および(100)facet ができるため、それぞれのなす角を確認することで単結晶の質を確認した。

2.1.2 単結晶の面方位

He/Ne レーザー、ビームスプリッター、精密ゴニオステージおよび精密ジャッキを用いて面方位を行った。作製した単結晶の柄の部分ステンレスリングにテクノビット(4004, Kulzer)を用いて固定する。(111)および(100)表面に関しては facet が出来ているため、その部分がステンレスリングの底面と平行になるように単結晶の柄の部分曲げ、レーザー光の facet からの反射が出力口と重なる様に調整した。(110)表面に関しては 2 つの(111)facet を用いて調整した。(110)面がステンレスリングに対して平行になる角度は 2 つの(111)facet がそれぞれ $35^{\circ}16'$ になる角度である。事前にステージから $35^{\circ}16'$ となる位置に印をつけて置き、(111)facet からのレーザーの反射が印と一致するように柄の部分曲げた。

2.1.3 単結晶表面の調製

面方位したのち、ステンレスリングごとテフロンホルダーに入れテクノビットで覆い、圧力鍋に 1 時間窒素ガスを 1.5 atm になる様加圧し、樹脂を硬化させた。その後、ステンレスリング底面に平行な方向に低速切断機でビーズの最大直径の手前まで切断し、半自動研磨機により #600→#800 研磨後、マイクロクロス上に $3\ \mu\text{m}$ 多結晶ダイヤモンドサスペンションを吹きかけながら切断面が鏡面になる様に研磨を行った。その後テクノビットを溶解させるため、アセトンに 2 日半浸した。Au の場合はさらにマスターテックス上に $0.06\ \mu\text{m}$ の非晶質シリカ懸濁液を滴下しながら鏡面になる様に研磨を行った。アセトン中の単結晶を取り出し、熱濃硫酸で 10 min 洗浄後、Milli-Q 水で硫酸をすすぎ落とした。その後、 $\text{H}_2\text{--O}_2$ 炎で 10 min 間融点以下でアニールを行い、機械研磨による研磨歪を原子レベルで規制した。

また、作製した単結晶は空気中で保管することで酸化などにより面規整が崩れる。そのため各実験前の前処理として単結晶表面をアニールすることで面規整を行った。Pt 電極は H₂—O₂ 炎で 3 min(IRAS 用単結晶は 6 min)、また Au 電極は誘導加熱炉内で Ar + H₂(95 : 5)の混合ガス下 5 min 間、融点以下の温度でアニール後、冷却ガス内で 3 min 以上冷却した。Au 電極および Pt(100)は冷却ガスとして Ar + H₂(95 : 5)の混合ガスを用いた。Pt(111)および Pt(110)-(1×2)は Ar ガスを、Pt(110)-(1×1)は Ar+CO(99 : 1)の混合ガスを冷却ガスとして用いた。冷却後は酸素と触れないよう Milli-Q 水および電解液を表面につけることで表面保護を行い、実験装置まで移送した。

2.1.4 表面合金の作製方法

表面合金は、表面規制した電極表面に任意の金属を電析させた後に加熱することで得た。Figure 2-1 に表面合金の作製方法の概略図を示す。表面に電析させた量は Au(111)の場合、本研究で用いた単結晶 Au 表面に対し 175 pmol の Ni を 1 ML(モノレイヤー)として電析を行った。本研究では、10 ML 分の Ni を電析させたため、約 3.38×10^{-4} C 電析させるようクロノクーロメトリーで電気量を調整した。電析させた後の電極は空気中に曝すと酸化されてしまう恐れがあるため、純水の保護水を浸けて誘導加熱炉に移動させた。Ar+H₂ 下で保護膜がなくなるまで乾燥させた。合金化するために、誘導加熱炉による試料加熱を行なったが、試料温度は、事前に測定してある熱電対を用いた誘導加熱炉の出力電力と温度の関係を求めた。任意温度まで試料加熱し、表面合金を作製した。その後の移動も保護水を付けてセルまで移動させた。

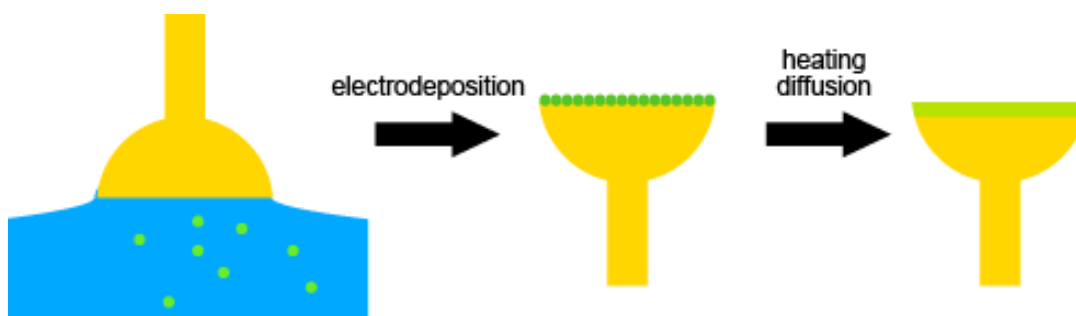


Figure 2-1 The method of preparing surface alloy.

2.1.5 QPAF-4 および TAA(:tetraalkylammonium)吸着方法

QPAF-4 は OH^- でイオン交換したのち、QPAF-4 溶液を作製し、電極に滴下後 $\text{Ar} + \text{H}_2$ (95 : 5) 雰囲気下で乾燥させることで吸着させた。QPAF-4 のイオン交換は 1.0 M KOH (80°C) 中にシートの状態で加え、48 時間攪拌することで行った。イオン交換した QPAF-4 が 0.05 wt% になるようにメタノール溶液に溶解させ、得られた溶液に水を加え、QPAF-4 が 0.005 wt% になるようにすることで滴下溶液を得た。得られた溶液は作製したビーズ型単結晶の測定面 (ϕ ca. 3 mm) に対して 1.5 μL 滴下し、 $\text{Ar} + \text{H}_2$ (95 : 5) 中で乾燥させることで QPAF-4 吸着電極を得た。TAA 吸着には 10^{-5} M の TAA 水溶液を調製し、その溶液に電極をハンギングメニスカスで接触させたのち、1600 rpm で回転させながら 5 分間接触させることで TAA 吸着電極を得た。作製した吸着単結晶に Milli-Q 水を付けて測定装置まで移動させた。

2.1.6 微粒子電極の作製

第 6 章で使用した微粒子触媒は市販の Pt/C (TEC10E50E, 50wt%, 田中貴金属) およびそれを加熱処理・ H_2O_2 処理したものをを用いた。触媒インクには超純水 22 mL, 1-プロパノール 3 mL に対して処理した触媒を 8.9 mg と QPAF-4 (5 wt%) を 1 mL 加えたものをを用いた。調製した触媒インクを 10°C 以下に冷却しながら

ら 30 分超音波攪拌したのち、7.28 μL を直径 5 mm の GC ディスクに滴下し、真空乾燥することで触媒電極を作製した。触媒の加熱処理には管状炉とセラミックサポートを用いて乾燥空気中で 523 K, 573 K および 623 K で 1 時間加熱することで得た。H₂O₂ 処理は加熱処理前に行った。焼成前のボートに乗った Pt/C 粉末 15 mg に 3 wt% の H₂O₂ を 1 mL 滴下し真空乾燥させたのち加熱処理を行った。

2.2 実験器具の洗浄

2.2.1 水精製系

電気化学測定において、不純物の混入が測定結果の精度に大きな影響を与えるため高純度の水が必要となる。そのため、本研究では逆浸透膜水(RO : reverse osmosis)や超純水を用いて、実験器具の洗浄や電解液の調製を行っている。以下に RO 水および超純水の精製過程を示す。水道水の中には塩素やパイプからの粒子等が含まれているためプレフィルターを通してそれらを除去する。その後、RO 膜と呼ばれるフィルターを通して有機物と無機物を除去する。最後にイオンとして残留しているものは EDI モジュールを通すことによって除去したのち、UV ランプを一定時間照射することによって微生物を除去する。これで得られた RO 水は専用のタンクに貯められ、そこでも一定間隔で UV ランプを当て、定期的に微生物の除去を行う。RO 水は約 15 M Ω \cdot cm と高い純度を持つが、さらにこの水を Milli-Q 生成装置に通すことによって 18.2 M Ω \cdot cm の超純水を得られる。

2.2.2 器具洗浄

実験で使用するガラス器具や耐熱性のある器具は表面に付着した不純物を除去するために最初に 80°C 程度の熱濃硫酸で 1 時間洗浄した。その後、加熱洗浄した器具を RO 水で 3 min×3 回超音波洗浄し、超純水でゆすいだ。また、耐熱性がないプラスチック製の器具は 3% 過酸化水素水に 6 時間以上浸した。その後、RO 水で 3 min×2 回超音波洗浄をしてから超純水ですすぎ実験に使用した。

2.3 電気化学測定

2.3.1 電気化学測定系

電気化学測定における最も重要な要素は正確な電位の操作である。初めに 2 本の電極を用いた 2 電極法の場合を考える。電気化学反応を起こすと作用させたい電極とそのカウンター電極に同様の電位が印加され、電流が流れる。しかしながら、オームの法則からわかるように、電流が流れれば流れた分だけ、電圧に対して溶液抵抗の影響が追加されてしまう。大きな電流が流れると溶液抵抗由来の電圧降下が大きくなってしまい、電位を正確に操作することが不可能となる。この問題を解決するために 3 電極法という測定方法がある。Figure 2-2 に本測定で使用した 3 電極法の概略図を示す。3 電極法では、電極を作用極(WE : working electrode)に対して電位を測る(基準とする)参照極(RE : reference electrode)と大きな電流値を測る対極(CE : counter electrode)を使用することによって、WE に印加する電位を正確に操作すること可能となる。この時 WE と RE 間の電圧を設定した値に保持するのがポテンシostat である。またファンクションジェネレータと接続することで任意の波形を出力することができ、WE に印加する電圧や電流の波形を任意に制御することが可能となる。本研究ではこれらの装置が一体となった電気化学アナライザー

である ALS 700C (ビー・エー・エス株式会社)を用いて測定を行った。また制御ソフトには als700c(ビー・エー・エス株式会社)を用いて PC と接続することで制御・記録を行った。

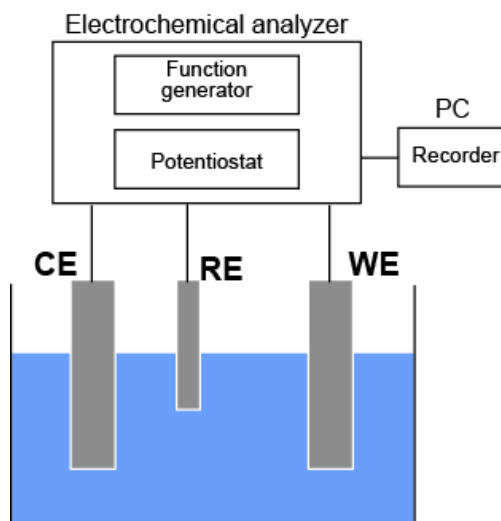


Figure 2-2 Three electrode system.

2.3.2 ポテンシオスタット

ポテンシオスタットは電気化学をする上で最も重要な装置であり、精密な電位制御や電流測定を行うために非常に複雑な回路で構成される。ここでは設定した電位(E_{set})を RE と WE 間に正確に印加する仕組みと正確に電位、電流を測定する仕組みを簡略化した回路図で説明する⁸⁰。Figure 2-3 に一般的に使用されるポテンシオスタットの回路を簡略化した回路図を示す。計算を簡単にするため、電気化学セルの等価回路は抵抗のみで構成した。ポテンシオスタットに必要な条件は以下の 3 つである：①RE-WE 間の電位を正確に制御すること、②RE に電流を流さないこと、③WE に流れる電流を測定することで

ある。ポテンシオスタットは複数のオペアンプが組み合わさることによってこれらの条件を満たす回路構成となっている。

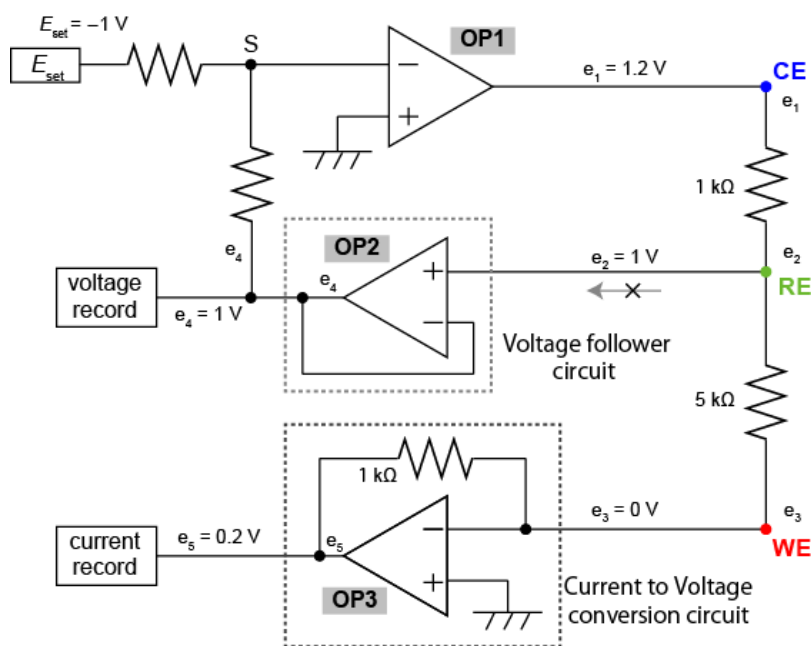


Figure 2-3 Circuit diagram of a typical potentiostat.⁸⁰ OP indicates Operational amplifier.

Figure 2-4(a)にオペアンプの負帰還回路を示す。オペアンプは図のように三角形で表され、+と-の2つの入力端子と1つの出力端子を持つ。オペアンプ自体の作用としては入力端子に入力される電位 e_+ と e_- の電位差 $e_+ - e_-$ にオペアンプの電圧増幅率 $A(10^5$ 程度のものが使用され、大きいほど理想的な増幅器となる)を掛けた電圧を出力端子から出力する増幅器である。また、2つの入力端子の入力インピーダンスが非常に大きく、ほとんど電流は流れない。これに図のような負帰還回路を組むことで電圧を制御することができる。外部電源から e_1 V の電位を印加した場合を考える。OP の出力電圧 e_2 は以下のように表される。

$$e_2 = (e_+ - e_-) \times A = (e_1 - e_-) \times A$$

この時回路に流れる電流に着目する。点 r に繋がっているのはオペアンプの-の入力端子であるため電流はほとんど流れず、抵抗 r_1 と r_2 を流れる電流 i_1 と i_2 はほとんど等しくなる。そのため以下の等式が成り立つ。

$$i_2 = i_1$$

$$\frac{e_2 - e_3}{r_2} = \frac{e_3 - e_{\text{GND}}}{r_1}$$

e_2 の式を代入すると

$$\frac{(e_1 - e_-) \times A - e_3}{r_2} = \frac{e_3 - e_{\text{GND}}}{r_1}$$

e_3 についてとくと

$$e_3 = \frac{e_1}{[1 + ((r_1 + r_2)/r_1)/A]}$$

A は非常に大きな値であるため分母は 1 と見なせる。このように負帰還回路を組むと $e_-(e_3)$ と $e_+(e_1)$ の電位差がなくなるように e_2 の出力電位が制御され、点 r と点 w 間の電位差を設定した電位にすることが可能となる。またこのようにオペアンプに負帰還回路を組むことで+と-の入力が同じ電位になると考えることをイマジナリーショートと呼ぶ。

Figure 2-3 の回路も同様の機構で OP1 によって RE-WE 間の電位を設定する。しかし、RE に電流が流れず、 e_2 の電位が OP1 に戻るためにもう一つオペアンプ(OP2)を用いてボルテージフォロア回路を組む。これにより OP2 における+と-の入力電圧はイマジナリーショートを保つように働くため RE に電流が流れずに、 e_2 の電位はそのまま e_4 に印加される。WE に流れる電流を正確に測定するのにもオペアンプが使用される。これには OP3 のような電流-電圧変換回路が使用される。Figure 2-4(b)にその概略を示す。例えば WE に 0.2 mA の電流が流れた場合を考える。OP3 は+の入力が 0 V に接続されているため-の入力も 0 V となるように出力電圧を制御する。オペアンプの-端子からは電流は

流れないため抵抗器 r_b に 0.2 mA が流れる。 r_b が $1 \text{ k}\Omega$ の場合、抵抗器の左右で 0.2 V ($= 0.0002 \text{ A} \times 1000 \Omega$) の電位差が必要になるため e_- を 0 V にするため OP3 から 0.2 V の電圧と 0.2 mA の電流が出力される。すなわち 0.2 mA の電流が 0.2 V の電圧に変換されたことになる。このように電流を電圧に変換して測定することで、より大きな電流や微弱な電流の計測に対しても r_b の抵抗を適切なものに変更することによって、精密に WE に流れた電流を測定することが可能となる。

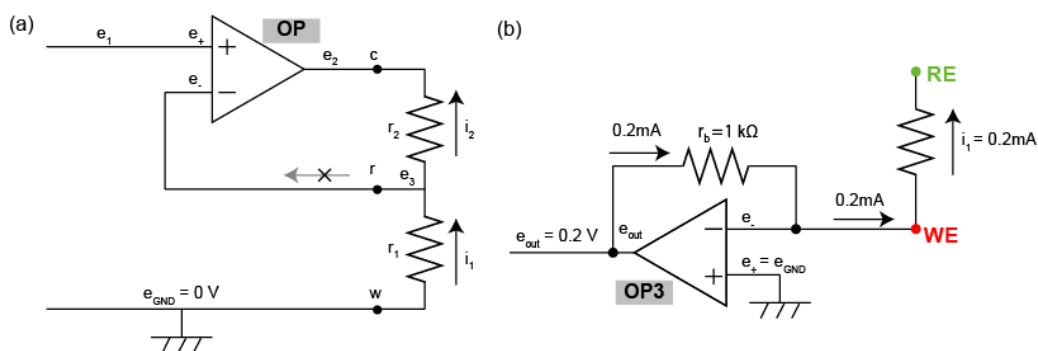


Figure 2-4(a)Operational amplifier negative feedback circuit. (b) Current to Voltage conversion circuit.

ここまでの話を踏まえて Figure 2-3 の E_{set} に -0.1 V 設定した場合の動作を考える。この回路では OP1 の e_+ が 0 V となるため e_- が 0 V となるように e_1 が出力される。つまり点 S が 0 V となるよう ($e_2 (= e_4)$ が 1 V になるよう) に制御される。この時 $5 \text{ k}\Omega$ の抵抗に流れる電流は 0.2 mA ($= 1 \text{ V} / 5000 \Omega$) であり、同量の電流が $1 \text{ k}\Omega$ の抵抗に流れるため RE-CE 間の電位差は 0.2 V ($e_1 = 1.2 \text{ V}$) となる。ここで $e_2 = 1 \text{ V}$ は WE を基準とした RE の電圧である。RE から見た WE の電圧は符号が逆であるため、WE-RE 間には設定した -1 V が印加されていることになる。

2.3.3 ハンギングメニスカス法

任意の単結晶表面を露出させた面を測定することが目的のため、作用極として単結晶をセットする時に露出された面以外が電解液に触れると正しく測定することが困難になる。そこで単結晶を用いた電気化学測定を行う際にはハンギングメニスカス法という手法を用いてセットする。Figure 2-5 にハンギングメニスカス法の図を示す。原理は単純で、電極を電解液に浸けた後に徐々に単結晶を上げていき、電解液の表面張力により単結晶との間にメニスカスが形成される位置で固定することで、露出させた面のみに電解液を接触させることが可能となる。本研究ではすべての実験においてハンギングメニスカス法を用いて任意表面の電気化学測定を行った。

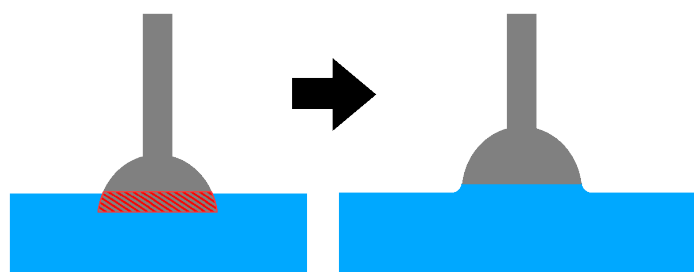


Figure 2-5 Hanging meniscus method.

2.3.4 電気化学測定セル

Figure 2-6(a)に本研究で使用した電気化学測定セルを示す。3電極法を用いた実際のセルは図に示す通りで、Pt単結晶電極を作用極に用いた測定では対極(CE : counter electrode)にはPt線を、参照極(RE : reference electrode)には可逆水素電極(RHE : reversible hydrogen electrode)を用いた。Au単結晶電極を作用極に用いた測定ではCEにグラスシーカーボン(GC : glassy carbon)電極を用い、REにはRHEを用いた。本研究における電気化学測定はNiの電析の場合を除いてREにはすべてRHEを使用している。CEはREに電流が流れないように作用極で流れた電流すべてが流れる必要があり、表面積によっては大きな電

位が印加される可能性もある。そのため Au の実験において CE に Pt 線を用いると予期していない反応として Pt が溶出し Au 上に析出等を起こす可能性があるため、対極には GC 電極を用いた。AuNi 表面合金を作製する際には Ni を電析させた後加熱することで表面合金を得た。Ni の電析に使用したセルでは CE に Au 線、RE に Ag/AgCl を用いた。電解液に Ni 成分として NiSO₄ を、支持電解質として Na₂SO₄ を用いた 0.01 M NiSO₄+0.1 M Na₂SO₄ で電析を行った。

Figure 2-6(b)に本研究で使用した RHE および Ag/AgCl 電極の図を示す。作用極と RE 間に電位を印加したときに作用極の電位を評価するためには RE が消費する電圧が常に一定の値でなくてはならない。そのためには電極上で起こる反応速度が素早く平衡状態に戻る反応を基準の反応にする必要がある。そのため、RE に使用できる反応は限られている。RHE 内で起こる反応は下記の反応であり、本研究でも使用する Pt 上の HER/HOR 反応である。



この反応にはプロトンもしくは水酸化物が必要となるため、本研究における Ni の電析時には適していない。そこで Ag/AgCl 電極を作用極に用いた。この反応は以下の反応からなり、中性溶液中でも相対的な電位に対する基準となることが可能である。



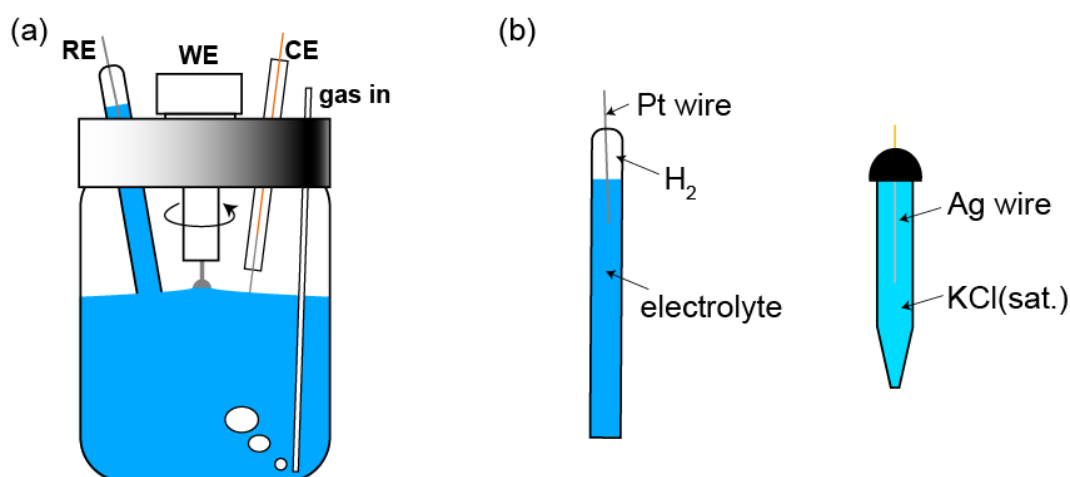


Figure 2-6 (a) Electrochemical cell. (b) Reference electrode.

2.3.5 HER/HOR 活性評価および HER 活性評価

HER/HOR 活性は HER/HOR の平衡状態における電流密度である交換電流密度(j_0)から求めた。算出方法は以下のとおりである。Butler-Volmer 式より電流密度 j は j_0 を用いて下記の式で表すことができる。

$$j = j_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha_a n F \eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_c n F \eta}{RT}\right) \right]$$

ここで F はファラデー定数、 η は過電圧、 R は気体定数、 T は温度、 n は反応に関わる電子の数 α は移動係数、添え字の a と c はアノード、カソードを示す。過電圧の低い平衡電位付近であると $|\eta| \approx 0$ となりテイラー展開を行うと

$$\eta = \left(\frac{RT}{nFj_0} \right) j$$

変形すると

$$j = j_0 \left(\frac{nF}{RT} \right) \eta$$

このことから HER/HOR の平衡電位である 0 V vs. RHE の電流-電圧曲線の傾きから交換電流密度を求めることができる。Figure 2-7(a)は HER/HOR 活性評価をする際のボルタモグラムの図である。

また、HER/HOR を測定する際には電解液を H_2 で満たす必要があるが、HER 活性のみを評価する場合は、Ar などの不活性ガス中でも評価が可能である。Figure 2-7(b)に Ar 中の $-0.2 \sim 0.05 \text{ V}$ におけるボルタモグラムを示す。本研究では Pt 電極を用いた HER 活性の評価では HER が発生している電位範囲の中で -0.1 V を評価電位としてこの電位のときの電流密度を比較することで評価を行った。Au 電極を用いた HER 活性の評価では、 -0.1 V では反応がほとんど起こっていないため -0.3 V を評価電位とした。

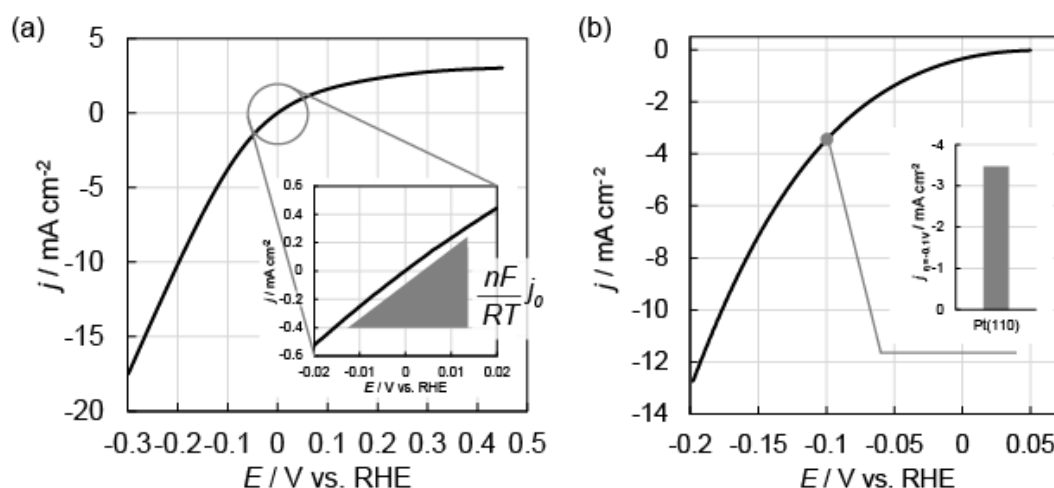


Figure 2-7 (a)HER/HOR voltammogram. The slope near equilibrium potential shows $nFj_0/(RT)$. By calculating this, the exchange current density j_0 was obtained. (b)HER voltammogram.

2.4 赤外線反射吸収分光法

2.4.1 反射吸収測定法

本研究では金属表面が電解液と形成する薄層の観測を行うため窓材となるプリズムに電極を押し付けて、押し付けた面に赤外線を当てる反射吸収(RA : Reflection Absorption)法を用いて測定を行った。押し付けることによって形成された薄層はその薄さゆえに光路が短く感度の良いスペクトルを得るのは困

難である。そこで表面に対して低角入射させることで光路を長くすることで感度の良いスペクトルを得た。このように、平滑な電極表面を赤外窓に押し付けて、赤外窓を透過した赤外光を電極表面で反射させる手法を赤外反射吸収分光法(IRAS : Infrared Reflection Absorption Spectroscopy)と呼ぶ。

2.4.2 IRAS 測定系

Figure 2-8 に本研究で使用した IRAS セルと下部に設置されるミラーボックスを示す。上部の IRAS セルには CE として Pt 線、RE として RHE を利用した。電極表面が押し付けられている窓であるプリズムには CaF_2 を用いて測定を行った。通常の IR 装置は一直線に赤外線が検出器側の窓に入射するように設計される。しかし本研究では電極表面で反射させなければならないため図に示すようなミラーボックスを使用して電極表面に対して 60° で入射するよう調節して、測定を行った。

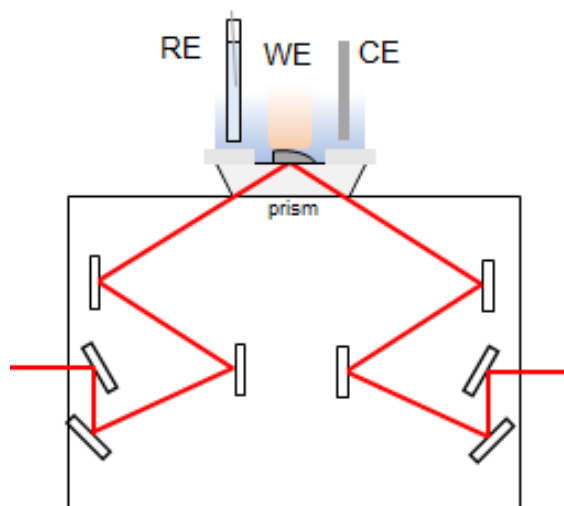


Figure 2-8 Electrochemical cell for IRAS method.

2.4.3 偏光と表面選択律

赤外光を表面に入射する際、様々な方向を持つ光は大きく 2 種類に分けられる。入射面に対して垂直な成分を S 偏光、平行な成分を P 偏光と呼ぶ。Figure 2-9 にそれぞれを試料表面に入射した際の入射波と反射波の干渉を示す。ここで S 偏光の入射波を E_s 、P 偏光の入射波を E_p とし、反射波はそれらの添え字にダッシュ記号を付けたものとした。S 偏光における反射波は位相が 180° 変わるため、入射波との干渉によって表面近傍における電場は打ち消される。一方 P 偏光における反射波は入射角に応じて $0 \sim 180^\circ$ まで変化する。そのため大きな角度で入射させることによって垂直方向に大きな定常波が形成される⁸¹。

また、次のような鏡像双極子としての解釈も可能である。Figure 2-10 に双極子モーメントと鏡像双極子の模式図を示す。金属表面に振動双極子が励起された場合、その双極子に誘起された鏡像双極子が生じる。その結果、表面に対して平行方向の双極子モーメントは金属表面に平行方向に逆向きのモーメントを持つ鏡像双極子を形成し、赤外吸収を伴わない。一方で表面に対して垂直方向の双極子モーメントは垂直方向に同じ向きのモーメントを持つ鏡像双極子を形成するため互いに強め合った赤外吸収を示す。そのため、吸着分子の吸収バンドの内、表面に垂直方向の成分を持つ振動モードのみが観測される^{81,82}。

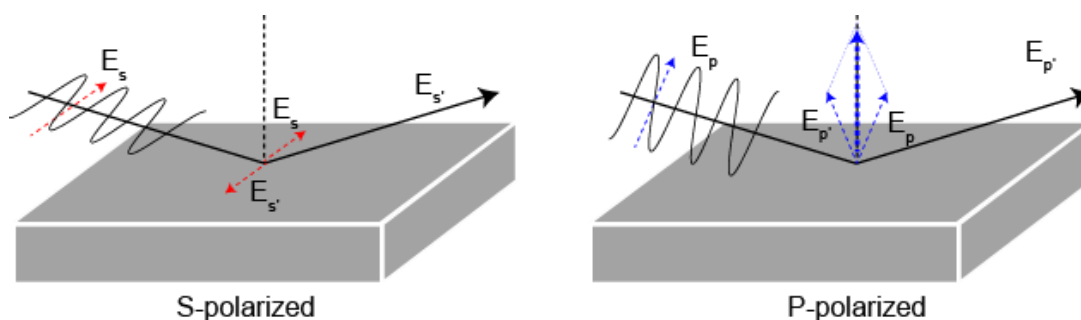


Figure 2-9 Interference between incident and reflected light on metal surface.

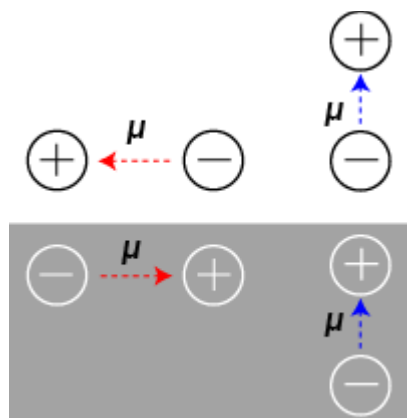


Figure 2-10 Dipole moments and mirror dipoles.

2.4.4 IRAS 測定

本測定は FT-IR 装置(BRUKER, VERTEX 70v)を用いて $4000\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ の範囲で測定を行った。単結晶表面に照射した赤外線が検出器に入射される際に、単結晶とプリズム間に形成される水の層の厚さによって強度が変化する。単結晶を反射する強度が高いほど良いため、単結晶の位置やプリズムの高さを調節することによって検出強度が最大となるように調整を行った。本研究では検出強度が 25000 以上となるように調整した。スペクトルの S/N 比を高くするために 1 本のスペクトルを得るのに 128 回積算を行った。

通常 IRAS 測定ではバックグラウンド電位と測定電位の差を観測することで電極界面の電位変化を測定する。しかし、本研究では電位に依存しないスペクトルも観測するために CO の吸脱着を用いた吸着 purine の測定を行った。初めに IRAS セル内を Ar で脱気し、アニール・冷却後の単結晶をセットした。その後、電解液を CO で 15 min バブリングし、飽和状態にした。単結晶表面がハンギングメニスカスを形成する位置に固定し、0.1 V で保持し、測定面に CO を吸着させた。ここで 0.1 V 保持はプリズムに押し付けてバックグラウン

ドを測定するまで印加し続けた。15 min 間 CO 飽和電解液でハンギングメニスカスを形成させたのち、Ar で CO を脱気させて単結晶をプリズムに押し付け、検出強度が 25000 以上となるように位置調整を行った。その後、バックグラウンドを測定した。0.05~0.9 V の範囲で CV を測定し、CO を酸化させたのち、測定電位で測定を行った。本研究では測定電位として 0.8, 0.1, -0.05 V を印加して測定を行った。

2.5 表面 X 線回折

2.5.1 表面 X 線回折の理論

一般に原子や分子の構造解析には X 線が有用である。X 線の波長は 0.5~2.5 Å と非常に短く、原子や分子の大きさと同程度であるため X 線回折 (XRD : X-ray diffraction) 法は空間分解能が高い。しかし、一般的な XRD 法は、試料に対して大きな角度で X 線を入射するため、回折光はバルクからの寄与が大きくなる。そこで、試料表面に対して非常に小さい角度で X 線を入射することでバルクからの寄与を抑制することが可能となる。この手法は表面 X 線回折 (SXR D : surface X-ray diffraction) と呼ばれ、本研究のように電極の表面構造や電極界面の吸着種などの情報を得るのに有用な手法である。

試料に X 線を照射すると、各原子の電子が X 線の電場と相互作用し、入射 X 線と同じ波長を持つ X 線が散乱される。これを X 線の弾性散乱と呼ぶ。周期的な構造に X 線が入射する場合、散乱された X 線は互いに干渉し、特定の方向で位相が一致して強め合う。単一の原子による X 線散乱は非常に小さいが、結晶では物質内の全電子による散乱が集積されることで、全体として強い散乱が観測される。SXR D は XRD と比較して寄与が表面付近のみであるた

め集積される数が非常に少なく、実験室レベルの光源では十分な散乱強度が得られない。本研究では、SPring-8 (BL13XU)にて高輝度放射光による測定を行った。

Figure 2-11(a)に結晶構造の3次元におけるX線回折パターンと2次元におけるX線回折パターンを示す。表面でのX線の回折パターンは逆格子ロッドによって表される。そこで以下に示す3つの逆格子ベクトル a^* 、 b^* 、 c^* を導入する。

$$a^* = \frac{2\pi b \times c}{a \cdot (b \times c)}, \quad b^* = \frac{2\pi c \times a}{a \cdot (b \times c)}, \quad c^* = \frac{2\pi a \times b}{a \cdot (b \times c)}$$

逆空間の格子点に回折X線が対応し、2次元の表面層と3次元のバルクから成る逆格子点はロッドと点の混合となり、このようなロッドの回折X線強度分布をCTR散乱(CTR: Crystal Truncation Rod)という。Figure 2-11(b)に(0 0)rodにおけるCTR散乱の概略とエワルド球を示す。実際のCTR散乱を測定するに際してエワルド球は非常に有用である。エワルド球とはSAXRDに限らず回折の条件を視覚的に理解できるツールである。図に書かれている \mathbf{k}_i および \mathbf{k}_o はそれぞれ入射および散乱の波数ベクトルを示し、 θ は入射角を表す。エワルド球の作図方法として通常は逆格子点を描いた後、適当な点が終点となるように入射ベクトル \mathbf{k}_i を描き、このベクトルの始点を中心とした半径 $|\mathbf{k}_i|$ の球を描く。この時 \mathbf{k}_i の終点が逆格子における原点となる。このエワルド球と重なった逆格子点を検出することが可能となる。CTR散乱を測定する場合、ロッドの情報が重要になるため、測定試料の角度を少しずつ傾けて入射角を変えることで少しずつエワルド球が接する位置を変えていき、ロッドの情報を得る。

検出した強度に対して表面 X 線回折で測定される回折強度にはそれぞれの構造因子が寄与し、ユニットセルの構造因子 F_{total} は次式で表される。

$$F_{\text{total}} = F_{\text{bulk}} + F_{\text{surface}}$$

F_{bulk} : バルクの構造因子 F_{surface} : 表面の構造因子

$$F_{\text{surface}} = \sum_j^{\text{surface unit cell}} f_j \theta_j e^{-B_j Q^2 / (16\pi^2)} e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)}$$

$$F_{\text{bulk}} = \sum_{j=-\infty}^0 F_u e^{2\pi i l j} e^{j\alpha}$$

$$F_u = \sum_j^{\text{bulk unit cell}} f_j e^{-B_j Q^2 / (16\pi^2)} e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)}$$

f_j : 原子散乱因子 θ : 被覆率 B_j : B パラメータ⁸³ Q : $\sin \theta / \lambda$

解析する際はユニットセルのモデルを組み、そのモデルから計算される構造因子と測定した CTR を比較することにより、最適な構造を導き出す。このようにモデルを組み、層間距離、被覆率などのパラメータを変化させて構造決定するこの手法をロッドプロファイル法と呼ぶ。(0 0)rod の場合、表面に対して法線方向の情報を持つため、特に吸着したときの距離や吸着された触媒側の相関距離の変化などを解析することが可能となる。

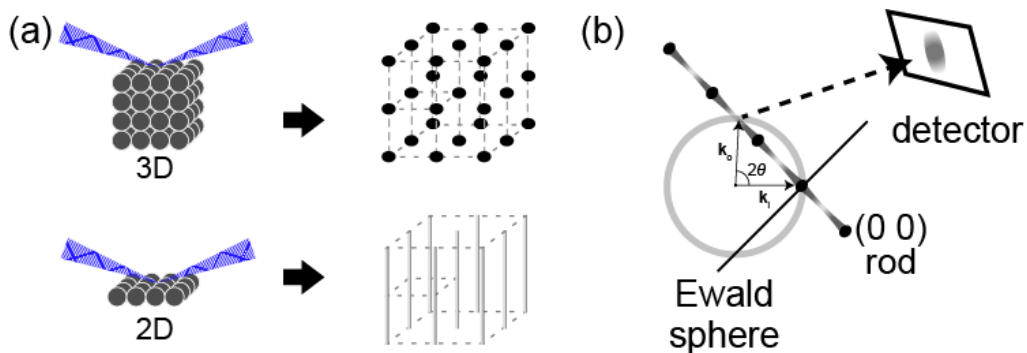


Figure 2-11 (a) Diffraction pattern of each periodic structure at reciprocal lattice points. (b) Overview of SXRD in (0 0) rod.

2.5.2 測定セル

Figure 2-12 に薄層セルの概略図を示す. 通常 SXRD の測定では、水溶液による X 線の吸収を図に示す薄層セルのように単結晶における測定面にポリプロピレン製のフィルムを押し付けて水の層を薄くし、その部分に X 線を当てることで CTR を測定する。本測定で使用した薄層セルでは対極に Au を、参照極に RHE を用いて測定を行った。

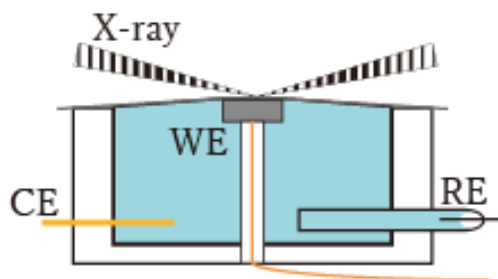


Figure 2-12 Electrochemical thin-film cell for SXRD method.

従来の薄層セルでは本研究の主題である水素生成など気体が発生する条件で測定を行うとフィルムと電極との間にある薄い水の層が完全に無くなり、電位が印加されなくなる。そのため HER 中の界面構造を観測するためには押し付けをせずに CTR を測定する必要がある。Figure 2-13 に当研究室で新たに開発した Flow セルの概略図を示す。Flow セルは図の矢印方向に溶液を流しな

から測定を行うことによって HER によって生成した気体を表面から素早く排除することでガス発生中反応でも CTR を測定することが可能となる。セル上部と下部をつなげる透明な筒は熱収縮性の PTFE チューブを用いた。本測定で使用した Flow セルでは対極にイリジウム線を、参照極に RHE を用いた。チューブポンプ(Masterflex)を用いて約 2 mL/s の速度で電解液を循環させながら測定を行った。また、間に循環電解液トラップを用意し、戻ってきた電解液用チューブを気相中に固定することで発生した気体を逃がす構造を作製した。トラップ内の電解液を Ar ガスでバブリングし、セルに流れず電解液用チューブを液相中に固定することで単結晶に送られる電解液の脱気を行った。

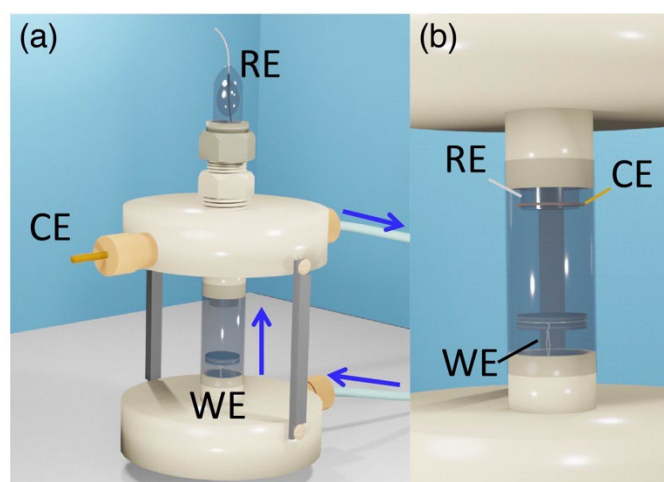


Figure 2-13 (a) Electrochemical flow cell. The electrolyte solutions circulate from the lower to the upper sections (blue arrows). (b) Magnified illustration of the working electrode (WE), counter electrode (CE), and reference electrode (RE). Reference electrode: RHE, Counter electrode: Ir wire.

2.5.3 SXR 測定

測定は SPring-8 の BL13XU にて 20 keV ($1.6 \times 10^8 \text{ cm}^{-1}$, 0.62 Å), 30 keV ($2.4 \times 10^8 \text{ cm}^{-1}$, 0.41 Å) および KEK の BL-3A にて 13 keV ($1.0 \times 10^8 \text{ cm}^{-1}$, 0.95 Å) の入射 X 線により行った。測定には多目的 6 軸回折計を用いて試料の角度および検

出器の角度を制御した。セルを試料台に固定し、Pt(110)単結晶の(110)面に対する法線と試料台の面内回転軸が一致するようにアライメントを行った。初めに(110)切断面から反射される鏡面反射によるアライメントを行い、単結晶表面の法線と試料台の面内回転軸が一致するように調整した。その後、(002)のブラッグ点になるように角度を変更し、ブラッグ反射が観測できるようにアライメントを行うことで(110)面に対する法線と試料台の面内回転軸が一致するように調整を行った。本測定では表面垂直方向の構造情報がわかる(0 0) rod の測定を行った。得られた散乱強度に対して以下のローレンツ因子の補正を行った。

$$I_f = I_i \times \sin 2\theta \times \sin \theta$$

単結晶のアニールおよびセルの組み立ては SPring-8 および KEK に電気化学測定装置、冷却ガス、誘導加熱炉および洗浄で使用する硫酸を持っていき、その場で行った。

2.6 X線光電子分光法(XPS)測定

2.6.1 XPS の原理

Figure 2-14 (a)に XPS の光電子が放出される概略図を示す。単色 X 線を試料に照射すると、X 線のエネルギーを吸収した原子から電子が放出される。この電子を光電子と呼ぶ。この光電子の運動エネルギー E_k と照射した X 線のエネルギー $h\nu$ 、さらに固体の仕事関数 ϕ がわかるとその束縛エネルギー E_b が以下の式からわかる⁸⁴。

$$E_b = h\nu - E_k - \phi$$

実際に測定した結果を Figure 2-14(b)に示す。これらの値は物質によって固有であり、得られたピークを帰属することで元素種を判断することができる。

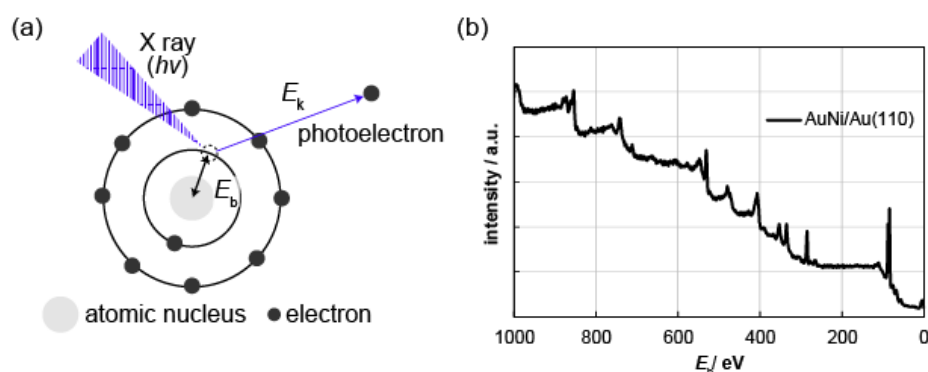


Figure 2-14 (a) Schematic of photoemission. (b) The XPS spectrum of AuNi/Au(110).

2.6.2 XPS 測定

本測定では、光電子分光装置(JEOL, JPS-9030)を用いて単色 X 線として Mg $K\alpha$ 線を使用し、アパーチャ径は 6 mm として XPS 測定を行った。測定対象となる Au 単結晶表面はアニール、および Ni 合金作製後に表面を Milli-Q 水で表面保護しながら、蓋つきのケースに収納後 XPS 装置まで搬送させた。単結晶の柄の部分を用いて XPS 装置の台座に単結晶を固定後、保護水をキムワイプで除去し、チャンバー内に移動させた。この際、なるべく測定面は水平になるように角度を調整した。AuNi/Au(111)の 0, 2 cycle および AuNi/Au(110)の 0, 2 cycle の測定は XPS 測定毎に作製しなおして測定を行った。

2.7 透過型電子顕微鏡(TEM)測定

2.7.1 TEM 原理

透過型電子顕微鏡(TEM : Transmission Electron Microscope)は磁界型電子レンズにより縮小した電子線束を試料表面に当て、その透過電子線を用いて試料

の拡大投影像を得るための装置である。Figure 2-15にTEMの原理図を示す。鏡筒内は最上部に電子線発生装置があり、ここから電子線が照射される。照射された電子線は試料に集光させるためにコンデンサーレンズを通り、サンプルに照射される。そこから透過した透過電子線を対物レンズ、中間レンズ、投影レンズを通して拡大し、蛍光スクリーンに拡大像を投影する。いずれのレンズも磁界型電子レンズが用いられており、磁場により制御される。得られる像の陰影は試料の電子密度に依存し、その違いにより拡大像にコントラストが付く。

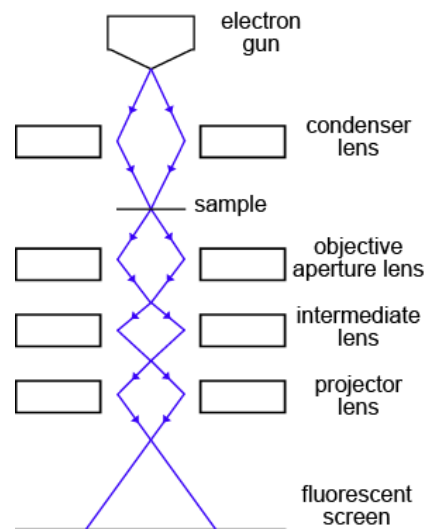


Figure 2-15 Principal diagram of TEM

2.7.2 TEM 測定

本研究では透過型電子顕微鏡(日立ハイテク, H-7650)を用いて、電子線源としてタングステン(加速電圧 100 kV)を用いた。装置の分解能は 0.36 nm であり、倍率は 100,000 倍に設定して CCD カメラによって TEM 観測・撮影を行った。Pt/C の試料は直径 3 mm の Cu グリッド(エラスチックカーボン, ELS-C10)に塗布溶液(Pt/C : 6 mg, 1-propanol : 3 mL, Milli-Q 水 : 3 mL)を滴下・真空乾燥するこ

とでグリッド上に Pt/C 微粒子を塗布した。塗布したグリッドを付属のケースに戻して TEM 装置まで移送した。

第3章

HER を活性化させる Au 合金電極の表面構造に関する研究

3.1 イントロダクション

Lvらの研究によると、硫酸中における AuNi 微粒子の HER 反応が特定の電位サイクルにより Pt 触媒と同程度の活性を示すことが明らかとなった⁷⁸。第1章で記述した通り、HER は酸性中における一部の水素との結合が弱い触媒の反応およびアルカリ中の触媒の反応について Volmer 過程が律速段階であることが推測されている。硫酸中の Au 電極が示す HER について、律速段階となる過程は Volmer 過程であることが示されており、Lvらの研究における表面構造を推測することによって Volmer 過程を促進させる表面構造を示すことが可能となる。

本章では、Au 電極および AuNi 表面合金電極を用いて活性の高いサイトを解析することを目的とした。表面規制された Au(111)、Au(100)および Au(110) 単結晶表面を Ni 合金化させた構造に対する HER 活性の評価および表面状態の構造解析について記述する。Ni 合金化は Au 単結晶の表面のみを合金化させる表面合金を用いた。合金化の程度は加熱温度により制御し、最も活性の高くなる加熱温度の探索を行った。HER 活性に対して、 $-0.4\text{ V} \sim 0\text{ V vs. RHE}$ の範囲で電位サイクルすることによって HER 活性が向上することが明らかとなったため、活性化された後の表面構造を表面 X 線回折法(SXRD)と X 線光電子分光法(XPS)によって調査した。

3.2 Au 単結晶の面確認

作製した Au 基本指数面の面を確認するために Ar 中の 0.05 M H₂SO₄ 中のサイクリックボルタンメトリー(CV : cyclic voltammetry)とリニアスイープボルタンメトリー(LSV : Linear sweep voltammetry)を測定した。Figure 3-1 に各単結晶での CV と HER 活性の LSV グラフを示す。Figure 3-1 (a)では、0.61 V vs. RHE と 1.15 V vs. RHE の位置に鋭いピークが観測された。先行研究では Au(111)は Ar 脱気下 0.5 M H₂SO₄ 中において 0.24 V vs. RHE 側からポジティブスキャンしていくと 0.54 V vs. RHE と 1.14 V vs. RHE に 2 種類の酸化ピークが観測される^{85,86}。0.54 V vs. RHE のピークは Au(111)の表面原子配列が($\sqrt{3}\times 22$)から硫酸イオン(SO₄²⁻もしくは HSO₄⁻ :どちらの形態で吸着しているかは区別が困難であるため以下“(H)SO₄⁻”と記す。)の吸着によって(1×1)に戻るピークである⁸⁵。1.14 V vs. RHE のピークは表面の Au 表面の構造変化ではなく吸着した(H)SO₄⁻の構造再構成であり、(H)SO₄⁻の吸着が($\sqrt{3}\times\sqrt{7}$)構造になる⁸⁶。そのため、Figure 3-1 (a)の 0.61 V vs. RHE と 1.15 V vs. RHE のピークは Au(111)表面の原子構造の($\sqrt{3}\times 22$)→(1×1)と(H)SO₄⁻の($\sqrt{3}\times\sqrt{7}$)に起因する 2 種類のピークであると帰属した。(H)SO₄⁻に起因する先行研究とのピーク電位の違いは、濃度によるものであると考えられ、(H)SO₄⁻の濃度が薄いと吸着しにくくなるため高電位にシフトする。

Figure 3-1(b)では 0.63 V vs. RHE に鋭いピークが観測された。先行研究によると Au(100)は Ar 下 H₂SO₄ 中において、0.24 V vs. RHE 側からポジティブスキャンしていくと 0.6 V vs. RHE で鋭い酸化ピークが観測される。これは、(H)SO₄⁻の吸着が起こっており、この電位を境に高電位側では(1×1)構造に、低電位側では(5×20)((hex)構造)になることが STM によって観測されている⁸⁷⁻

⁸⁹。そのため Figure 3-1 (b)の 0.6 V vs. RHE のピークは Au(100)表面の Au 原子構造の(5×20)→(1×1)のピークであると帰属した。

Figure 3-1 (c)では 0.4 V 付近にブロードなピークを観測した。Au(110)は 0.32 V vs. RHE にブロードな酸化ピークがあり、それが(H)SO₄⁻の吸着である。0.59 V vs. RHE で電解液に浸け、そこからネガティブスキャンしていくと表面再構成して、0.04 V vs. RHE では(1×2)が STM で観測される⁹⁰。その状態でさらにポジティブスキャンするとこのピークと同様のものが得られることから、(1×2)上に(H)SO₄⁻が吸着したピークだと考えられる。

Figure 3-1 (d)に Ar 雰囲気 0.05 M 硫酸中で 1600 rpm 回転させながら測定した HER 活性を示す。グラフの評価の仕方として任意の電位で比較した時に還元電流が多く流れている方が高活性である。このグラフから活性序列も既報の通り Au(100) < Au(111) < Au(110)の順番となり、表面構造が規制されていることがわかった。

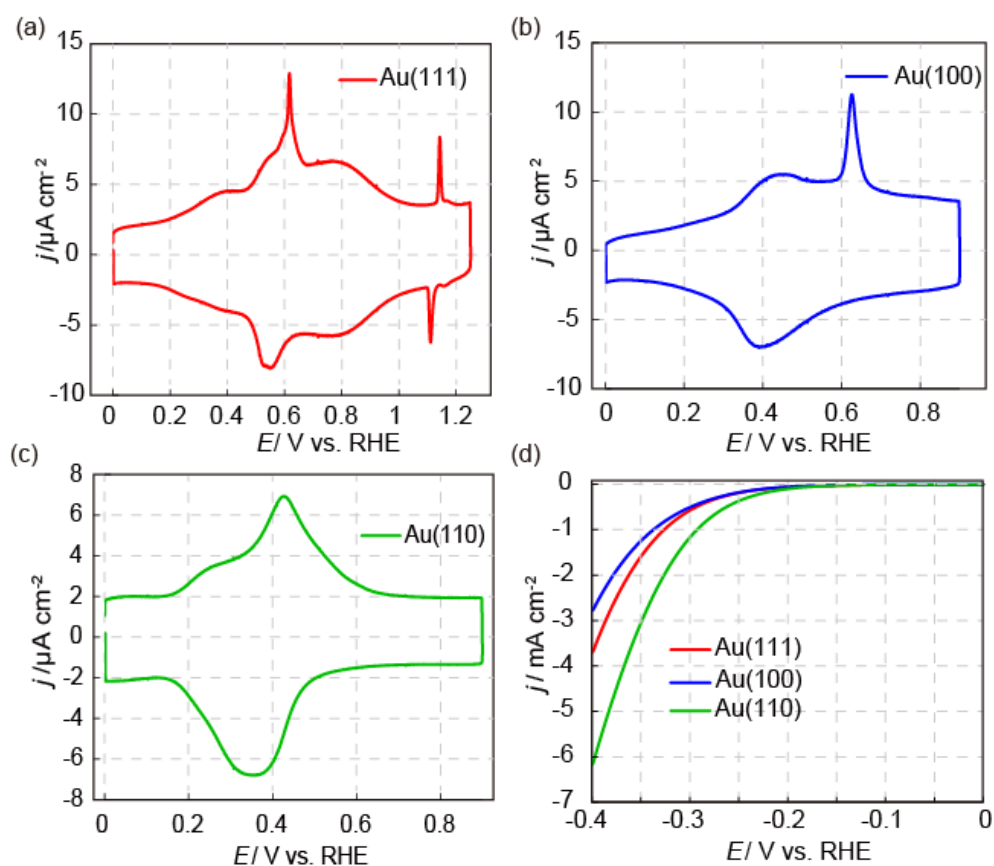


Figure 3-1 CVs of (a) Au(111), (b) Au(100), and (c) Au(110) in 0.05 M H₂SO₄. (d) LSV of Au(*hkl*) from 0.0 V to -0.4 V in 0.05 M H₂SO₄. The scanning rate was 0.05 V s⁻¹.

3.3 AuNi/Au(111)における合金化温度と HER 活性の関係

はじめに AuNi/Au(*hkl*)表面合金を作製する際の合金化温度を最適化した。Au(*hkl*)表面には 10 ML(monolayer)の Ni を電析させ、表面合金を作製した。Figure 3-2 に様々な温度で表面合金化し AuNi/Au(111)の CV と LSV および -0.3 V vs. RHE における電流密度を示す。Figure 3-2(a)の CV から、298 K および 523 K まで加熱すると合金処理されていない Au(111)の CV と同様に 0.6 V と 1.08 V に (H)SO₄⁻の特異的なピークが確認できる。298 K では Au 表面に対する Ni の熱拡散が無く、電解液に浸けることで溶解し元の Au(111)表面が露出したのだと考

えられる。逆に 523 K まで加熱すると Ni が内部まで拡散し、表面から Ni 原子が存在しなくなることが考えられる。423 K の CV では 0.2 V に大きな酸化電流が生じて、(H)SO₄ の吸着ピークなどが消失しており、表面が規制された Au(111) 表面とは異なっていることがわかる。通常 Ni 電極は酸性溶液中で -0.1 V 以上で Ni の溶出が起こり始める^{91,92}。0.2 V の酸化電流は Ni の溶出に由来すると考えられ、423 K 付近では表面で Au と Ni が合金化していることが示唆される。Figure 3-2(b), (c) の HER 活性から、活性は 423 K まで向上し、523 K で w/o と同程度の活性となる。CV の結果と比較すると、表面合金化されている構造では HER 活性が向上しており AuNi 合金表面が生成されることで HER 活性が向上しているのではないかと考えられる。

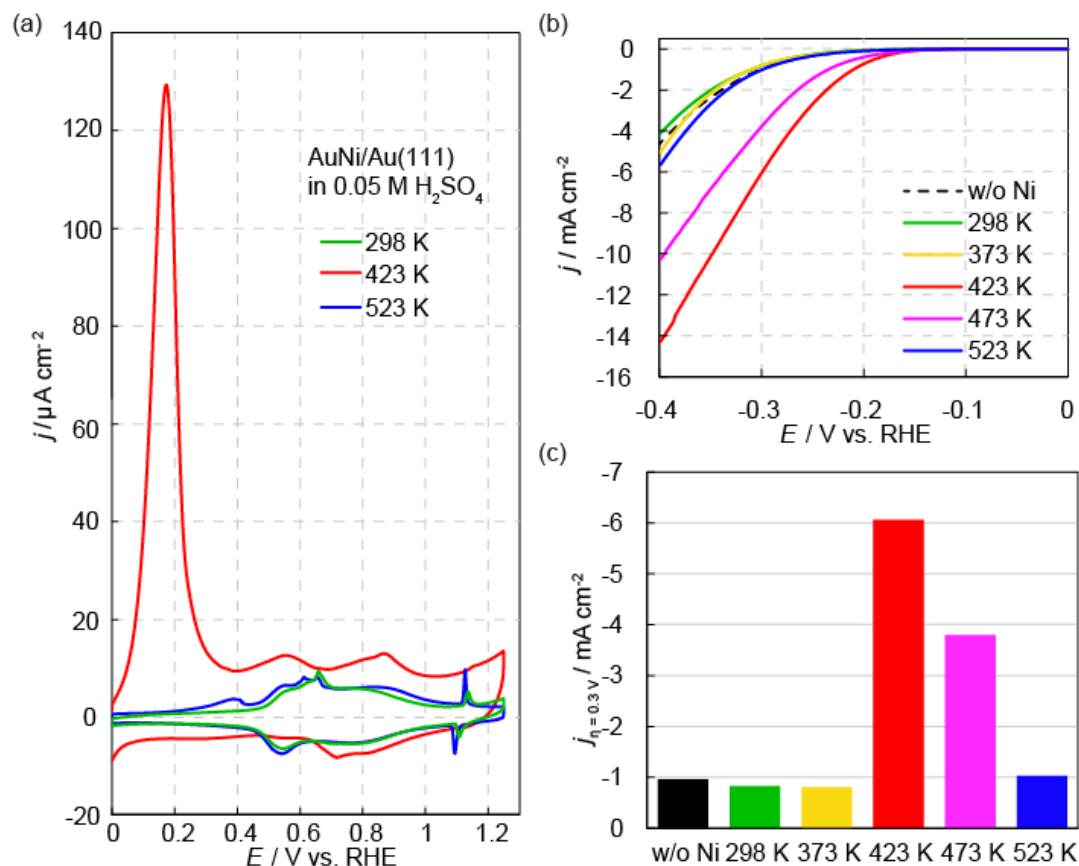


Figure 3-2 (a) CVs and (b) LSVs of AuNi/Au(111) after annealing at different temperatures in 0.05 M H₂SO₄. LSV was measured using RDE with a rotating rate of

1600 rpm. (c) HER activity at -0.3 V estimated from the LSVs.

3.4 AuNi/Au(*hkl*)表面合金の HER 活性

Figure 3-2(a)の HER 活性の高い 423 K の CV において、 0.2 V で Ni の溶出由来の大きな酸化ピークが確認でき、Ni 単体の電極では -0.1 V から Ni の溶出が始まる。そこで、HER の高活性化は AuNi 表面の形成後に Ni が溶出することで形成される構造が活性化しているのではないかと仮説を立てた。Figure 3-3(a)-(c)に 423 K で加熱拡散させた AuNi/Au(*hkl*)表面合金に対して、 -0.4 V ~ 0 V の範囲で 10 cycle 電位走査を行った HER 活性を示す。すべての表面構造において 1cycle 目の HER 活性が w/o のものと比較して高くなっており、電位走査を繰り返すことで HER 活性が向上することが考えられる。同様の操作を 30 cycle 繰り返した HER 活性における -0.3 V の電流密度を Figure 3-3(d)に示す。HER 活性は AuNi/Au(*hkl*)すべてにおいて 3~4 cycle 目で最大活性を示し、それぞれの活性は Au(*hkl*)と比較して 10.5 倍, 7.96 倍, および 7.95 倍の高活性化を示した。Figure 3-4(a)-(c)に Au(*hkl*)の電位サイクルによる HER 活性のプロットと Figure 3-4(d)に加熱処理した Au(110)に電位サイクルしたときの HER 活性のプロットを示す。Ni 合金化されていない Au 単結晶では電位サイクルによる HER の活性化は確認できなかった。

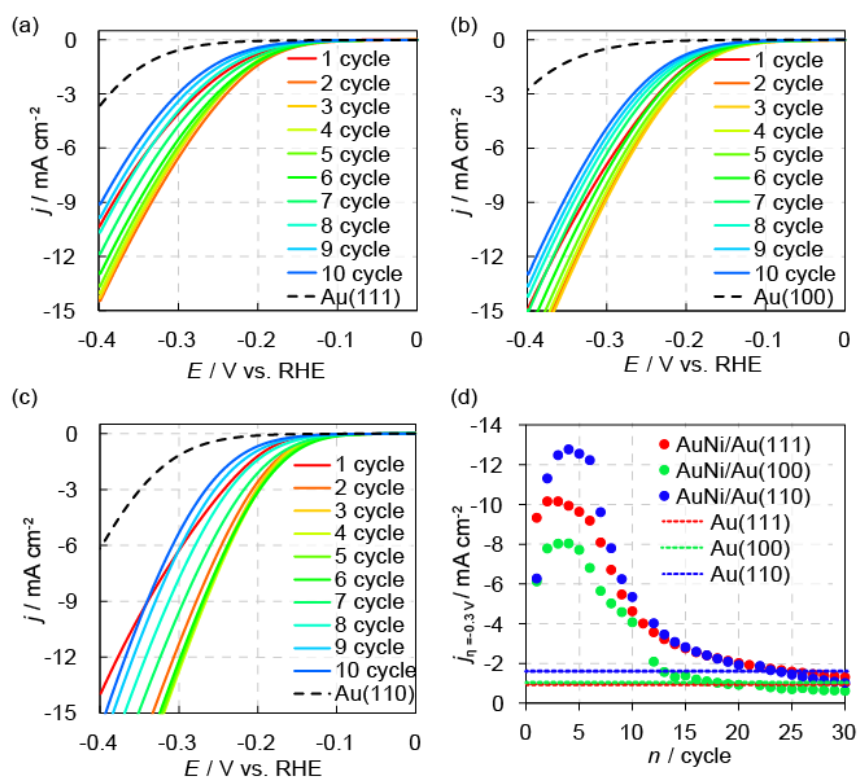


Figure 3-3 (a)-(c) LSVs after potential cycles between -0.4 and 0.0 V of AuNi/Au(hkl) alloyed at 423 K in 0.05 M H_2SO_4 . Negative scans were recorded at the scanning rate of 0.05 Vs^{-1} . (d) Potential cycle dependence of the current densities at -0.3 V vs. RHE on AuNi/Au(hkl). The current densities of Au(hkl) are obtained at the first LSV.

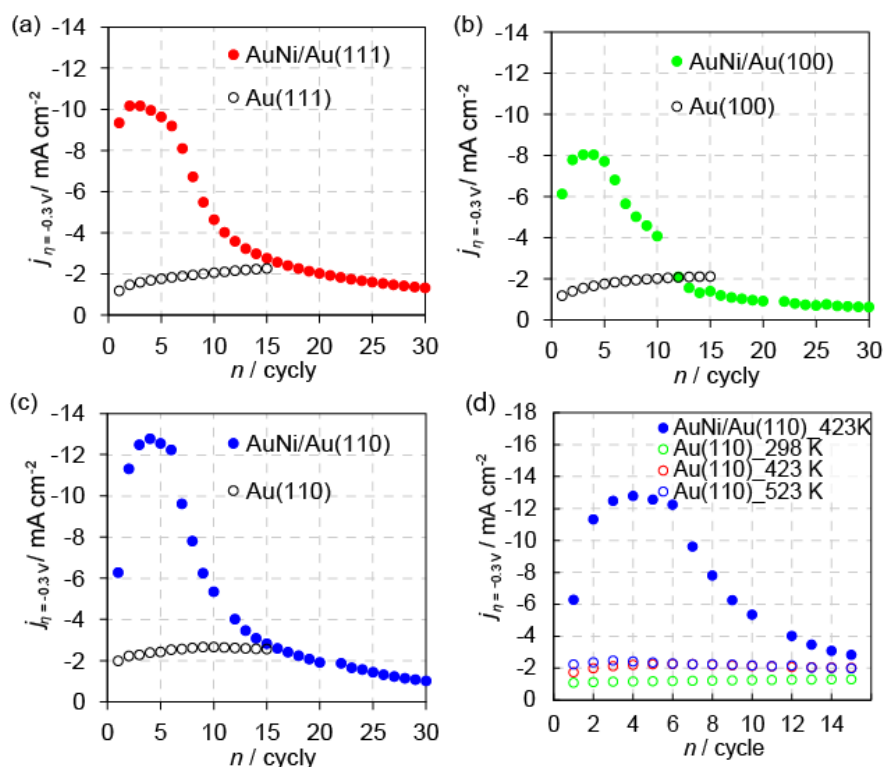


Figure 3-4 Potential cycle dependence of HER activity at -0.3 V vs. RHE on (a)-(c) $\text{Au}(hkl)$ and $\text{AuNi}/\text{Au}(hkl)$, (d) $\text{AuNi}/\text{Au}(110)$ annealed at 423 K and $\text{Au}(110)$ re-annealed at different temperatures.

Figure 3-5(a)に Figure 3-3(c)の $0 \sim -0.1$ V における拡大図を示す。 -0.04 V 以上で酸化電流が流れていることが確認でき、2 cycle 目で最大となり電位サイクルするたびに酸化電流値が減少している。Figure 3-5(b)に 0 V における酸化電流値と -0.3 V における HER 活性のプロットを示す。 0 V における酸化反応が起こった後に HER 活性が向上していることが確認でき、酸化反応が無くなると HER 活性も徐々に減少して言っていることが確認できる。以上のことから、 -0.04 V 以上から発生する酸化反応は HER 活性と相関があり、どのような反応が起こっているかを解明することが活性サイト解明に重要である。

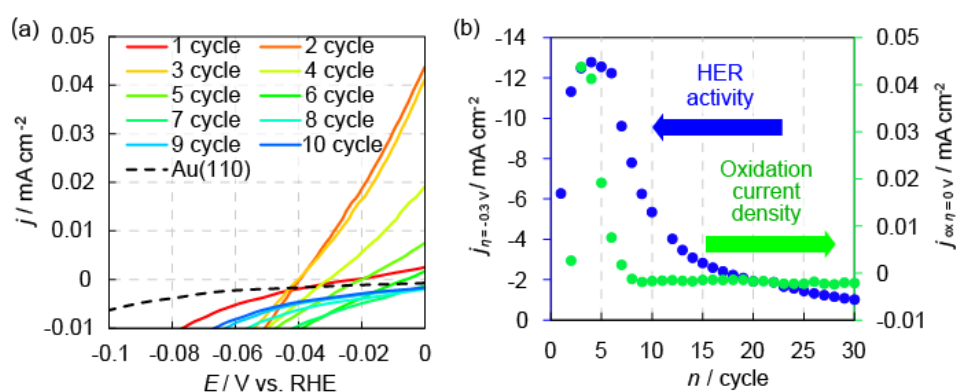


Figure 3-5 (a) Enlarged LSVs in the potential range of -0.1 V to 0.0 V from Figure 3-3(c). (b) Potential cycle dependence of the anodic current densities (green) at 0.0 V and the cathodic current densities (blue) at -0.3 V on AuNi/Au(110).

Figure 3-6 に最も活性の高かった AuNi/Au(110)に対する加熱温度を変えたときの HER 活性の電位サイクル依存性を示す。398 K および 423 K の 4~5 cycle が最も活性が高かった。またこれらの温度では 2~6 cycle まで比較的高い活性を維持している。373 K では 2 cycle 目が最も活性が高いが、398 K および 423 K の最大活性ほどではない。このような低い合金化温度では Ni 層が厚く、AuNi 層が薄いため活性化効果が低いと考えられる。448 K および 473 K では HER 活性はサイクルに伴って減少していく。523 K 以上では Au(110) と類似の傾向を示す。このような高い合金化温度では Ni の加熱拡散が早く、すぐに Au 内部に拡散していくためその結果 Ni 成分の薄い AuNi 層ができるのではないかと考えられる。Figure 3-7 に Ni 電析量を変えて作製した AuNi/Au(110) (423 K で加熱拡散) の 2 サイクルまでの -0.3 V における HER 活性を示す。1 cycle 目の活性を比較すると 20 ML まで電析量を増やすと逆に活性が低下することがわかる。これは拡散により形成される AuNi 層の比率が電析量の増加により変化し、表面付近の Ni だけの領域が増えたことにより活性が低下したのだと考えられる。また 2 cycle 目の活性でも同様に 20 ML で活性が低下する。このこ

とから AuNi 合金およびその活性化には表面に形成される AuNi 層の比率が重要であることが示唆された。

これらの結果から表面に存在する Ni の組成が重要であることが考えられるため、より詳細な表面構造を特定するために電位サイクル前後における AuNi/Au の XPS および SXRD 測定を実施した。

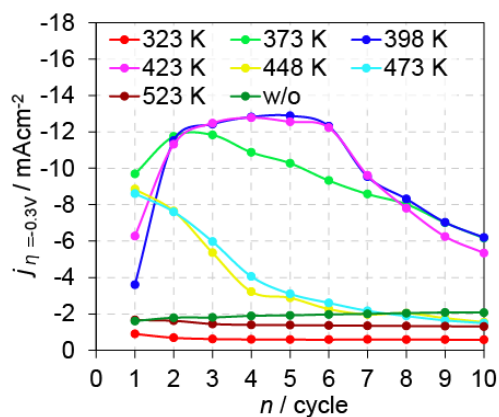


Figure 3-6 Potential cycle dependence of HER activity at -0.3 V vs. RHE on Au(110) and AuNi/Au(110) annealed at different temperatures.

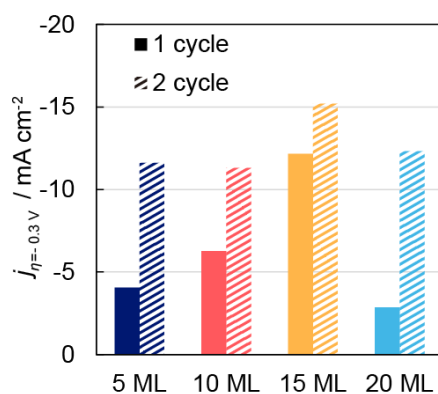


Figure 3-7 The relationship between HER activity activated by potential cycle and the amount of electrodeposited Ni before heat diffusion at 423 K on Au(110).

3.5 XPS による AuNiAu(*hkl*)の合金組成

-0.4 ~ 0 V までの電位サイクルによる表面状態の変化を測定するために AuNi/Au(110)と AuNi/Au(111)について 0 cycle および 2 cycle で測定した。XPS の元素分析では、Au と Ni、C、O の 4 種類のピークが観測された。そのうち C と O に関しては、不純物由来の元素であることが考えられる。通常は Au 金属を標準成分として 84.0 eV に合わせて帯電補正を行うが、本研究では Au が試料対象であるため、表面に吸着する表面汚染の C 1s のピークから帯電補正を行った。汚染炭素種は測定する試料ごとに異なっておりピークの帰属を行った上で帯電補正を行った。得られたスペクトルは主に 2 種類のピークで帰属でき、Alcohols 由来のものは 286.4 eV, C with N 由来のものは 286.9 eV とした結果、AuNi/Au(110)の 0, 2 cycle は 0 eV, AuNi/Au(111)の 0, 2 cycle は+0.4 eV 補正した。

Figure 3-8 に帯電補正した後の AuNi/Au(110)および AuNi/Au(111)における Au4f と Ni2p の XPS スペクトルを示す。Au のピークはそれぞれ 4f_{5/2} および 4f_{7/2} を示しており、それぞれのピークは電位サイクルを起こしても変化がなかった。結合エネルギーは 4f_{5/2} および 4f_{7/2} で AuNi/Au(110)および AuNi/Au(111)のどちらも 87.7 eV と 84.1 eV であり、通常の Au の値と等しい^{93,94}。先行研究によると AuNi および脱合金化した AuNi の XPS における 4f_{5/2} および 4f_{7/2} の結合エネルギーはそれぞれ 87.7 eV と ~83.9 eV である^{93,95,96}。このことから、本研究における表面合金では Ni から Au への電子移動がほとんどないことを示唆している。

Ni2p のピークについて 855 eV および 875 eV 付近のピークはそれぞれ Ni2p_{3/2} と Ni2p_{1/2} 由来のピークであり、複数のピークで構成されている(846.3 eV, 852.7 eV, 855.5 eV, 860.8 eV, 870.2 eV, 873.2 eV, 879.5 eV)。これらのピークはそれぞれ

AuNi 由来の Ni^0 とサンプルを XPS 装置まで運ぶ間に形成された Ni 酸化物由来の Ni^{2+} であると推測される。Ni2p の強度について、AuNi/Au(110)および AuNi/Au(111)どちらも電位サイクル前後で大きく減少していることがわかる。この Ni は AuNi 表面合金層由来であると考えられ、電位サイクルにより生じていた酸化電流が Ni の溶出に由来するものであることを裏付ける。しかし、2 cycle では完全には Ni のピークは消失しておらず、Ni が完全に溶出していないことを示している。

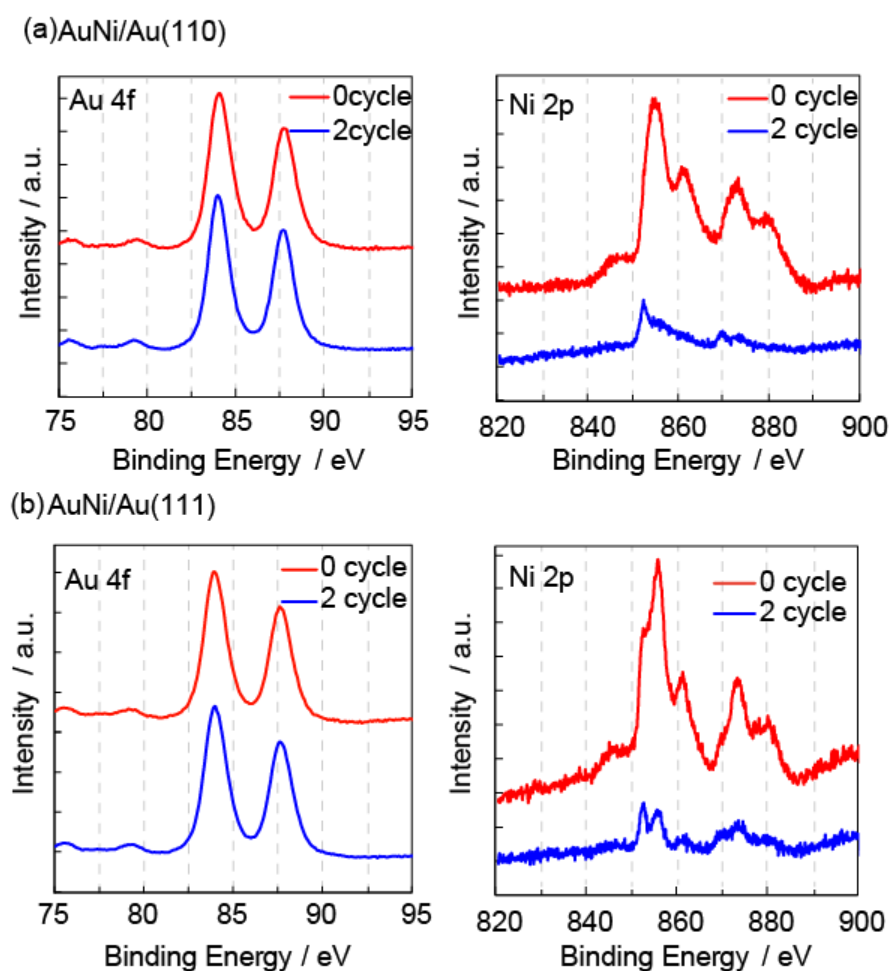


Figure 3-8 XPS spectra of Au4f and Ni2p on (a) AuNi/Au(110) and (b) AuNi/Au(111) alloyed at 423 K before and after the second potential cycles.

AuNi/Au に関してさらに詳細な表面分析を行うため、AuNi/Au(111)における SXD 測定を行った。AuNi/Au(111)は AuNi/Au(110)と比較して原子第一層目の構造が推測しやすく SXD 測定の解析が行いやすいため AuNi/Au(111)を用いて SXD 測定を行った。

3.6 SXR D による AuNi/Au(111)の表面構造

AuNi/Au(*hkl*)の表面に存在する原子の層間距離や被覆率を測定するために、(0 0)ロッドにおいて Au(111)と AuNi/Au(111)の電位サイクル前後について 0 V における SXD 測定を行った。CTR 散乱から得られたプロットを Figure 3-9(a)に示す。ブラック点以外の $L=1.5$ 付近や 4.5 付近の強度が合金化および電位サイクルによって徐々に減少している。(0 0)rod の散乱強度は単位格子、原子種、表面に対する法線ベクトル方向の原子位置、デバイワラー因子および原子の占有率から決定できる。構造解析には O 層(H₂O および H₃O⁺など)と基板の Au 層または Ni 層からなる界面原子モデルを最適化することで行った。

Figure 3-9(b)に構造最適化後の電子密度を示す。 $z=0$ 以下の位置は固定層として定義した。最適化したモデルから得られた構造パラメータを Table 3-1 に示す。X 線回折では、電子の X 線散乱が構造因子に寄与するため、AuNi 表面合金層の原子組成を直接決定することは困難であるため Table 3-1 に示すように、基板の占有率は、表面層が Au で構成されていると仮定して構造最適化を行っている。これらの O 層と Au 層の層間隔と占有率は、先行研究で報告されている値と同様であった⁹⁷。Au の最表面の層(Au1)における表面構造はヘリンボーン構造を取っており、圧縮されているため占有率は 1.0 を超える値をとる。表面合金化された AuNi/Au(111)では電位サイクル前後で Au1 の占有率が

それぞれ 0.86 と 0.77 に減少した。電位サイクル前において、占有率の減少は Au 表面の欠陥形成に由来する場合も考えられるが、加熱拡散によってアニールされた表面合金は原子的に平滑な表面を持っているため⁹⁸⁻¹⁰⁰、占有率の減少は Ni 合金化により Au1 層の電子密度が減少したことに由来すると考えられる。0 cycle の表面構造を欠陥のない AuNi 合金層であると仮定すると、次の式を用いて第 1 層(Au1)、第 2 層(Au2)、第 3 層(Au3)における Ni の組成は 22%、15%、5%となる。ここで Z_M ($M = \text{Au}, \text{Ni}$)は原子番号を示す。

$$OCC = \frac{Z_{Au}\theta_{Au} + Z_{Ni}\theta_{Ni}}{Z_{Au}}$$

$$\theta_{Au} + \theta_{Ni} = 1$$

2 cycle の電位サイクル後について、Au1 および Au2 の占有率が 0 cycle と比較して減少している。これは XPS の結果を踏まえると電位サイクルにより Ni が溶出していることに起因すると考えられ、第 1 層での 0.09 の減少すべてが Ni の溶出に起因すると仮定すると Ni 原子は 25%減少していることに対応する。そのため第 1 層の Ni 原子はほぼすべて溶出していると考えられる。また、2cycle の電位サイクルによる第 1 層から第 3 層の Ni に溶解量は 0 cycle の Ni 含有量から 0.42 に対応し、これは 0.25 mC/cm² の Ni 酸化の電荷密度に対応する。電位サイクルを起こすことによる -0.04 V 以上の酸化電流値を積算すると 2 cycle 後の Ni 溶出に対応する電荷密度は約 0.19 mC/cm² であり、ほとんど同程度である。

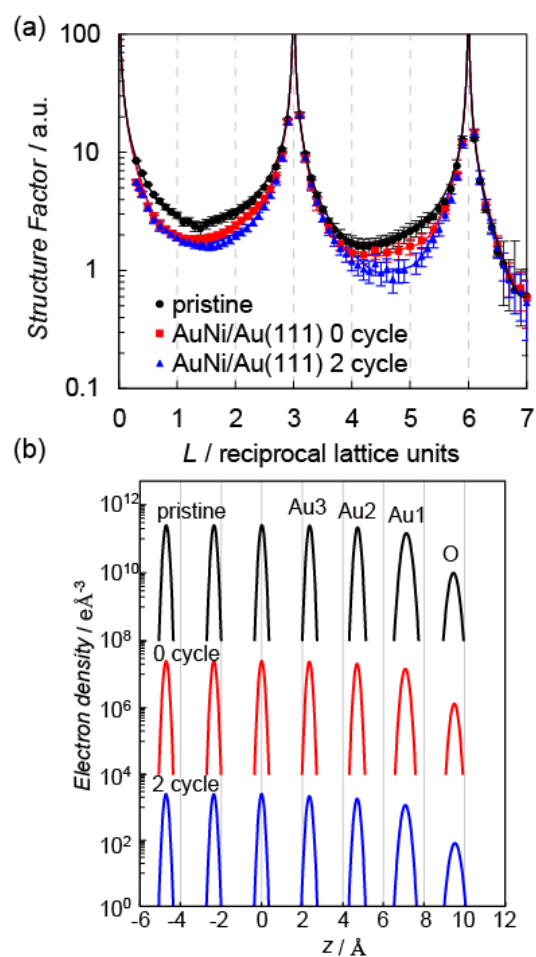


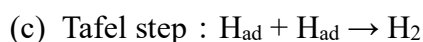
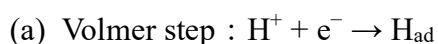
Figure 3-9 (a) Specular CTR patterns of AuNi/Au(111) alloyed at 423 K at 0.0 V in 0.05 M H₂SO₄. (b) Electron density distributions of Au(111) and AuNi/Au(111) 0, 2 cycle.

Table 3-1 Vertical positioning (Å) and the occupancy (*Occ*) of the optimized model in 0.05 M H₂SO₄ at 0.0 V on Au(111) and AuNi/Au(111) alloyed at 423 K.

d [Å] / Occ	Au(111)	AuNi/Au(111)	
		0 cycle	2 cycle
dO-Au1	2.3±0.2	2.4±0.2	2.4±0.2
dAu1-Au2	2.40±0.04	2.38±0.02	2.37±0.04
dAu2-Au3	2.36±0.02	2.34±0.01	2.35±0.02
OccO	0.73±0.10	0.79±0.10	0.64±0.10
OccAu1	1.04±0.05	0.86±0.01	0.77±0.02
OccAu2	1.00±0.03	0.90±0.01	0.86±0.02
OccAu3	1.00±0.03	0.97±0.01	0.96±0.01

3.7 活性化要因と劣化の考察

HERの反応過程は以下の式に従うと考えられている。



吸着から脱離までは(a)→(b)と(a)→(c)の過程考えられている²⁴が、Auの場合(a)→(b)で進行する²⁶。HER活性は電極触媒の水素の吸着エネルギーと大きく関係があり、水素の吸着エネルギーは吸着部位に依存する²⁰。H-Auの結合エネルギーはH-Ptの結合エネルギーよりも低く、Au上の水素が安定ではないためHER活性が低い。先行研究によるとAuNi(111)上のH-Niの結合エネルギーはAu(111)のH-Auよりも安定であることがDFT計算から明らかになっている⁷⁸。合金化により水素吸着過程であるVolmer過程を促進し、それによりHER活性が促進されると考えられる。本研究では電位サイクルが0 cycleのも

のでも HER 活性が合金化されていない Au よりも高活性であり、おそらく 0 cycle の AuNi/Au の HER には合金化による Volmer 過程の促進由来の反応も含まれていると考えられる。加えて、電位サイクルによる Ni の溶出によっても HER 活性が向上しており、Ni の溶出によりさらに活性化される機構が示唆された。Au(111)では、表面に存在する Au 原子の配位数が減少すると水素の吸着が安定化することが DFT 計算から明らかになっており⁷⁸、特にキंकサイトとアドアトムサイトは AuNi 上の Ni 原子よりも水素との結合が安定であることが示されている。そのため電位サイクル 2 cycle 以上で Ni の溶出が起こることにより表面の Au 原子の配位数が減少し、H-Au が安定化した結果 HER 活性が向上していると考えられる。Figure 3-10 に脱合金化による高活性化プロセスのモデルを示す。Figure 3-10(a)に示すように原子レベルで平坦な AuNi 合金層が形成されたのち、Figure 3-10(b)に示すように電位サイクルによって Ni が溶出し、表面に種々の欠陥構造を形成する。この現象はほかの金属触媒にもこのように電位サイクルによって低配位数の Au サイトが形成されることで水素との結合が安定なサイトが形成され HER 活性が向上している。

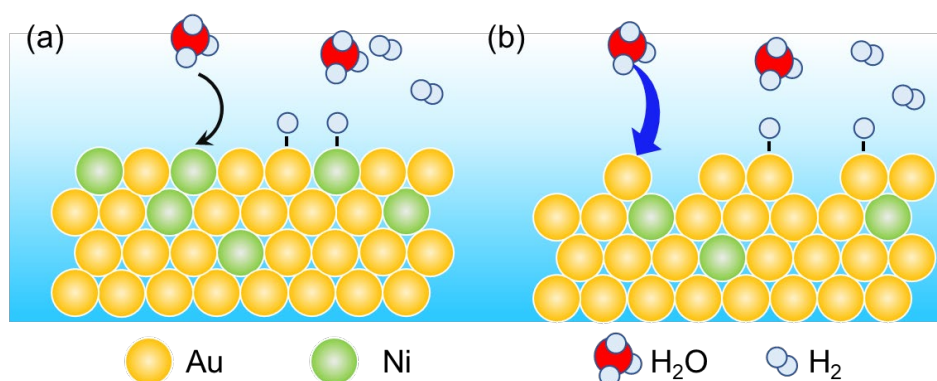


Figure 3-10 Illustrates of hydrogen adsorption model on (a) AuNi surface alloy and (b) after potential cycle.

Figure 3-4 に示すように 2~6 cycle に掛けて AuNi/Au(*hkl*)の HER 活性は一定に保たれるが、7 cycle 以降は HER 活性が低下していく。これは電極表面で HER 中に生じる Ni の溶出と Au 原子の表面拡散により、表面の自由エネルギーが安定になる方向に進行するため、低配位数サイトが減少していき活性が低下していると考えられる。Figure 3-11 に 30 cycle 後における AuNi/Au(111)の CV を示す。(H)SO₄⁻アニオンの吸着/脱離ピークが 30 cycle で消失していることから(111)構造は崩れていることがわかる。しかし、 $E < 0.3$ V における二重層の充放電容量は Au(111)と同程度であることから、正味の表面積は 30 cycle 後でも同程度であり、比較的平滑な表面であることが示唆される。

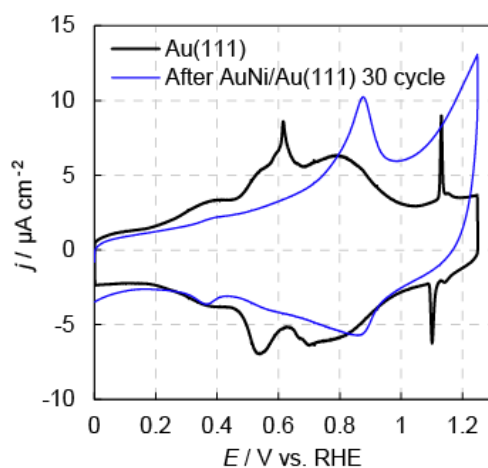


Figure 3-11 CVs of Au(111) and AuNi/Au(111) after the 30 th potential cycle in 0.05 M H₂SO₄.

第4章

QPAF-4 を吸着させた Pt 単結晶電極の HER 活性

4.1 イントロダクション

反応場である EDL の構造を制御することにより触媒反応を促進させることが可能となる。アルカリ電解液中における HER の反応物は水分子であり、EDL における水の水和構造や配向は EDL 内のイオンなどに影響を受け、表面阻害による不安定化とプロトン移動の促進が起こる。EDL の適切な制御により、触媒活性を向上させることが可能となる。Figure 4-1 に陰イオン交換膜である QPAF(: quaternized poly (arylene perfluoroalkylene))-4 の構造を示す。QPAF は 2015 年に K. Miyatake らが開発した分子ポリマー骨格としてパーフルオロアルキル鎖とイオン交換鎖として四級オリゴフェニレン基で構成された陰イオン交換膜である¹⁰⁾。これを改良した膜が QPAF-4 であり、折り鶴を折ることができるほどの柔軟性・機械耐久性を持ちながら 1 M KOH(80°C)中で 1000 時間浸漬しても分解しない優れたアルカリ安定性を示す¹²⁾。

本章ではアルカリ電解液に使用するアルカリ金属水酸化物の選定および QPAF-4 を吸着させた Pt 単結晶電極上で HER/HOR 活性の評価をおこなった。QPAF-4 のイオン交換容量(IEC : ion exchange capacities)の違いにより HER 活性が異なることが示され、表面付近に存在する親水的なイオン交換鎖および表面から少し離れた位置にいる疎水的なポリマー骨格の 2 つの位置で HER が活性化している可能性が推測された。そのためイオン交換基を変えた QPAF-4(pip), (EM)を用いて表面付近における活性化傾向を推測した。ポリマー骨格による活性化の検証として構造が複雑すぎるため、疎水的なモデル分子として TAA を用いて表面から離れた位置における活性化傾向を推測した。

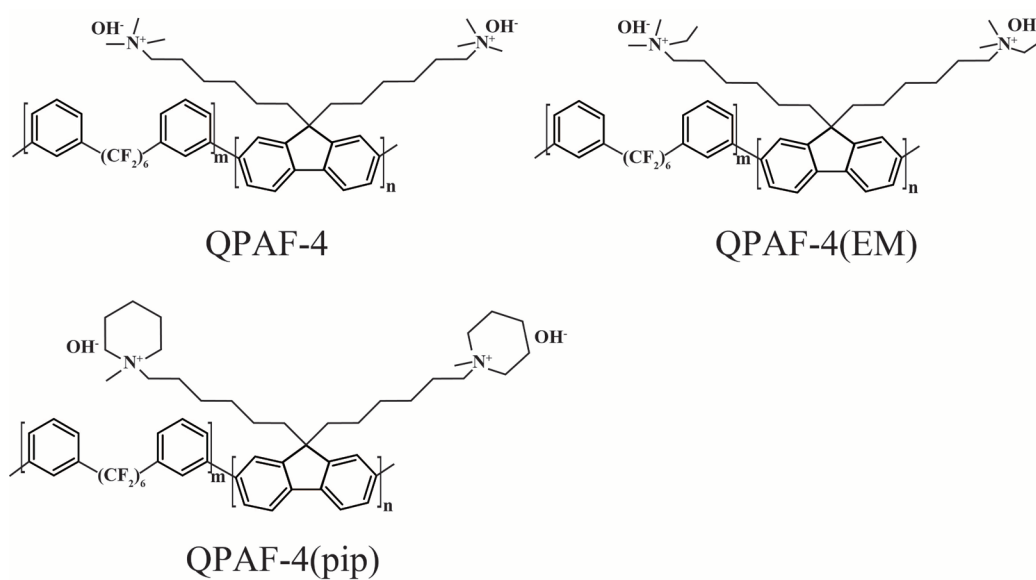


Figure 4-1 Structure of the QPAF-4 copolymers.

4.2 Pt 基本指数面におけるサイクリックボルタンメトリー

Figure 4-2 に本研究で用いた単結晶 Pt 電極の 0.5 M H₂SO₄ の CV を示す。水素吸着の特性ピークと電荷密度は理想的な単結晶表面と同一であり^{35,50,51}、規制された表面構造であることを確認した。Pt(111)における各ピークは水素の吸脱着と硫酸イオン(SO₄²⁻)もしくは硫酸水素イオン(HSO₄⁻)の吸脱着に由来するピークであり、0.3 V 以下の電気量は主に水素の吸脱着に由来する。これ以上の電位では(H)SO₄⁻イオンの吸着である¹⁰²。Pt(110)のスパイクピークは同様に水素の吸脱着であり、Pt(111)の 0.12 V に出現している小さいピークも若干量形成された(111)ステップなどの吸着水素に由来する。Pt(100)の 0.3 V 以下のピークは水素の吸脱着であり、0.4 V に近いピークは(H)SO₄⁻イオンの吸着であると考えられている³⁶。

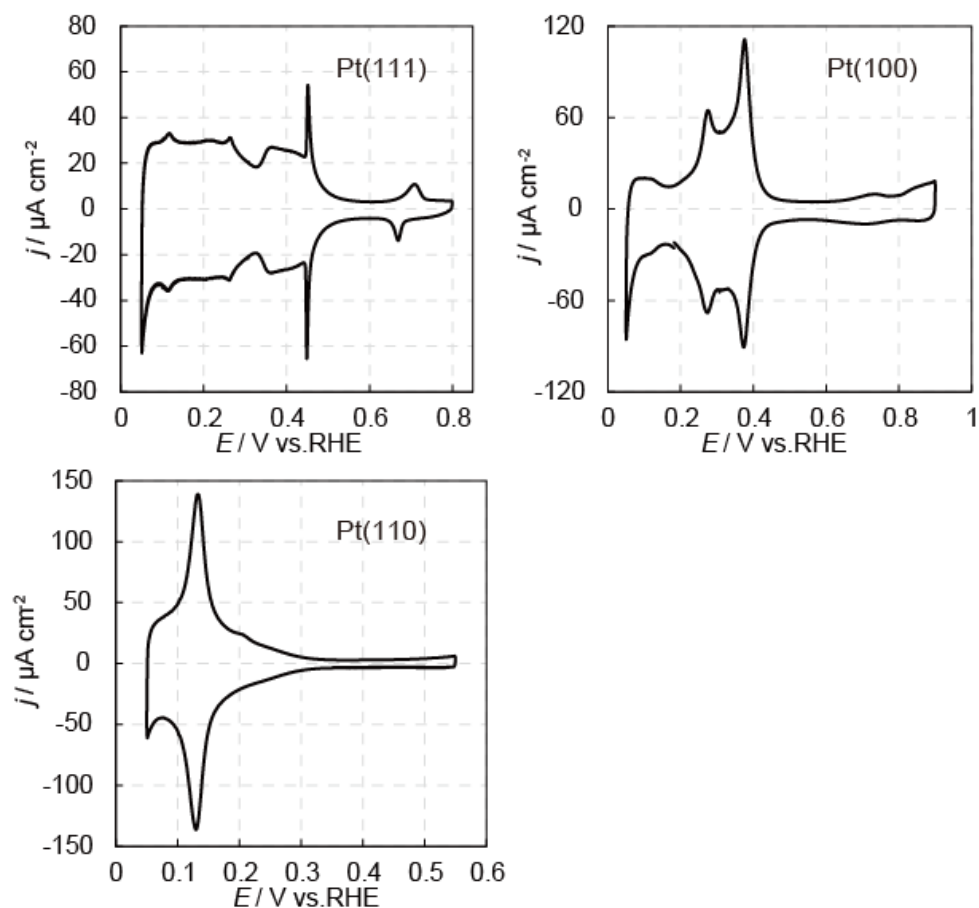


Figure 4-2 CVs of Pt(111), (100), and (110) electrodes in 0.5 M H₂SO₄.

Figure 4-3 に 0.1 M LiOH 中の Pt(*hkl*) の CV を示す。得られる各ピークはそれぞれ水素の吸着/脱着と酸化物形成に由来するピークであり、同様のピークは 0.1 M NaOH および KOH に現れる。これらのピークは以前から報告されている結果と一致しており、アルカリ中においても表面配向が規整されていることを確認した⁵²。これらの単結晶を用いてアルカリ金属水酸化物溶液中における Pt 電極上の HER/HOR 活性を調べた。

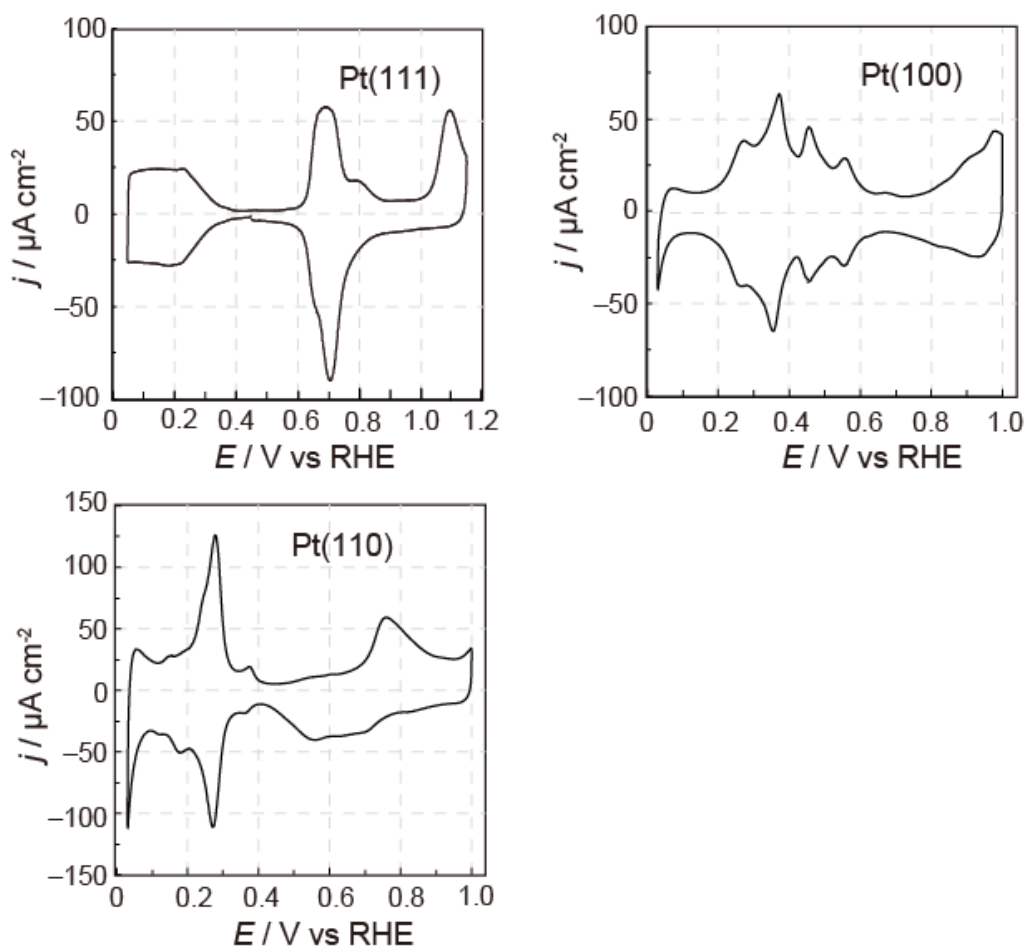


Figure 4-3 CVs of Pt(*hkl*) in 0.1 M LiOH.

Figure 4-4 (a)に水素飽和 0.1 M LiOH 中の Pt(*hkl*)の LSV 示す。水素の供給を一定にするために 1600 rpm で回転させながら測定した。酸化電流と還元電流は、それぞれ HOR と HER によるもので、これらの活性は表面構造に依存する¹⁰³。HER/HOR 活性は、HER/HOR の平衡状態における電流密度である交換電流密度 j_0 を使用して評価した。NaOH および KOH でも同様に Pt(110)が最も傾きが大きな LSV が得られた。Figure 4-4(b)に、測定した LSV から計算したアルカリ金属水酸化物溶液の Pt(*hkl*)の HER/HOR 交換電流密度 j_0 を示す。HER/HOR 活性は、アルカリ金属水酸化物溶液に対しておおむね Pt(111) < Pt(100) < Pt(110)の序列を有しており、これは酸性条件と同じ序列であった²⁵。

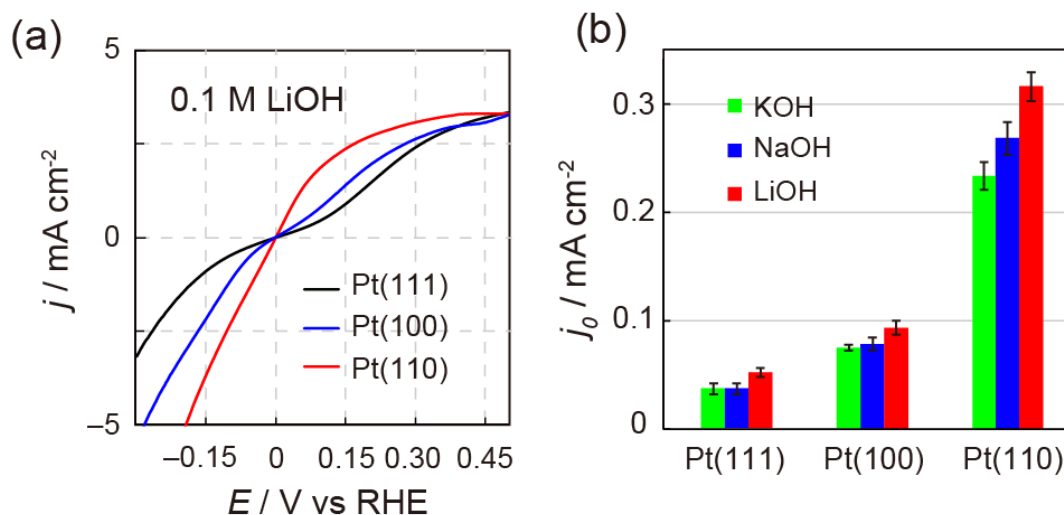


Figure 4-4 (a) LSVs of Pt(*hkl*) in H₂ saturated 0.1 M LiOH. (b) HER/HOR exchange current density of Pt(*hkl*) in 0.1 M AMOH (AM = Li, Na, and K) calculated from the LSVs.

Pt(110)に関してはアニール時の冷却ガスによって(1×1)構造及び(1×2)構造の作り分けが可能となる。Figure 4-5 に本研究で使用している冷却手法で調製した Pt(110)電極について、(0 1.5 0.6)の SXR D 測定の結果を示す。(1×2)構造の場合のみ(0 *k* 0.6)の $k = 0.5n$ ($n = 1, 2, 3, \dots$)の位置にピークが生じる⁴⁵。このグラフから本測定で使用している Pt(110)が(1×2)構造に再構成されていることを確認した。HER/HOR 活性はアルカリ金属カチオンに依存し、Pt 多結晶や Pt(111)などで示されたように、Pt(100)や Pt(110)でも同様に $K^+ < Na^+ < Li^+$ の序列で高活性であった^{65,104}。D. Strmcnik らの実験でも Pt(111)の HOR が同様の序列になり、この結果が水和エネルギーと相関があることが示されている¹⁰⁵。本結果と水和エネルギーとの相関を Figure 4-6 に示す。同様にそれぞれの表面構造において HER/HOR 活性は水和エネルギーと相関があることがわかる。Li⁺はアルカリ金属カチオンの中で最も電荷密度が高く、最も親水的なカチオンで水和エネルギーが高い。電極の近くに反応物である水分子との親和性の高い

親水性カチオンが存在することで、高い HER/HOR 活性が得られる可能性が考えられる。

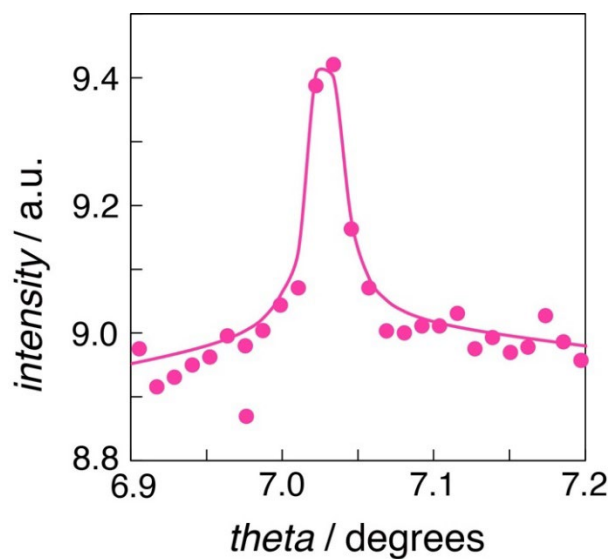


Figure 4-5 X-ray diffraction profile of Pt(110) in 0.1 M LiOH at (0 1.5 0.3) at 0.05 V.

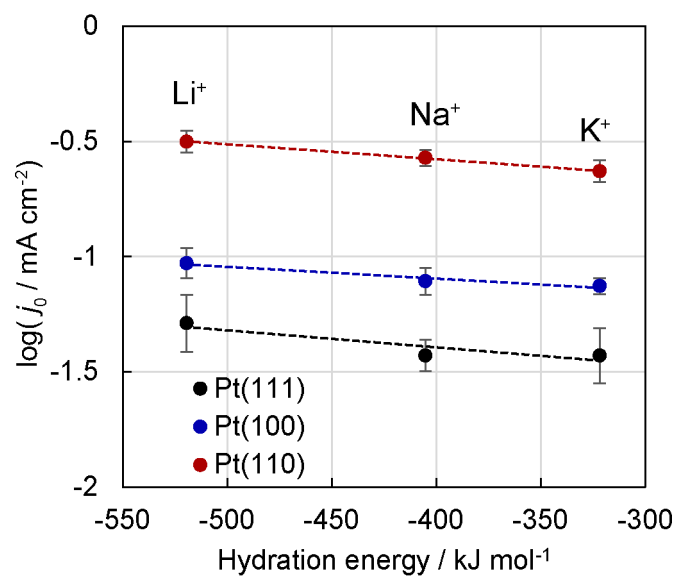


Figure 4-6 Correlations between HER/HOR activity and alkali cation hydration energy on Pt(*hkl*). The hydration energies were taken from the previous study by D. Strmcnik et al.¹⁰⁵

4.3 QPAF-4 吸着電極による HER 活性

Figure 4-7(a)に、IEC \approx 1.5 meq/g の QPAF-4 を吸着させた Pt(110)の 0.1 M LiOH 中の CV を示す。水素および酸化物の吸着/脱着に由来する 0.28 V と 0.78 V のピークは、QPAF-4 吸着することで小さくなる。これは、吸着により水素の吸着および酸化物の生成が抑制されていることを示す。0.1 V 以下に流れるシャープな還元電流は水素発生によるものである。Figure 4-7(b)、(c)に IEC \approx 1.5 meq/g の QPAF-4 を吸着させた Pt(110)の 0.1 M LiOH 中の LSV を示す。HER/HOR の傾きは QPAF-4 吸着によって大きくなり、活性が向上していることがわかる。QPAF-4 吸着前後における HER を比較すると-0.10 V での電流密度は、吸着させることで2倍に向上する。

Figure 4-8(a)に 0.1 M KOH および 0.1 M LiOH 中で測定した QPAF-4 (IEC \approx 1.5 meq/g) を吸着させた Pt(110)の平衡電位付近の LSV を示す。またそこから算出した交換電流密度 j_0 を Figure 4-8(b)に示す。どちらの溶液でも QPAF-4 を吸着させると HER/HOR が向上することがわかる。QPAF-4 による吸着はカチオン種によらず HER/HOR を活性化することを示している。

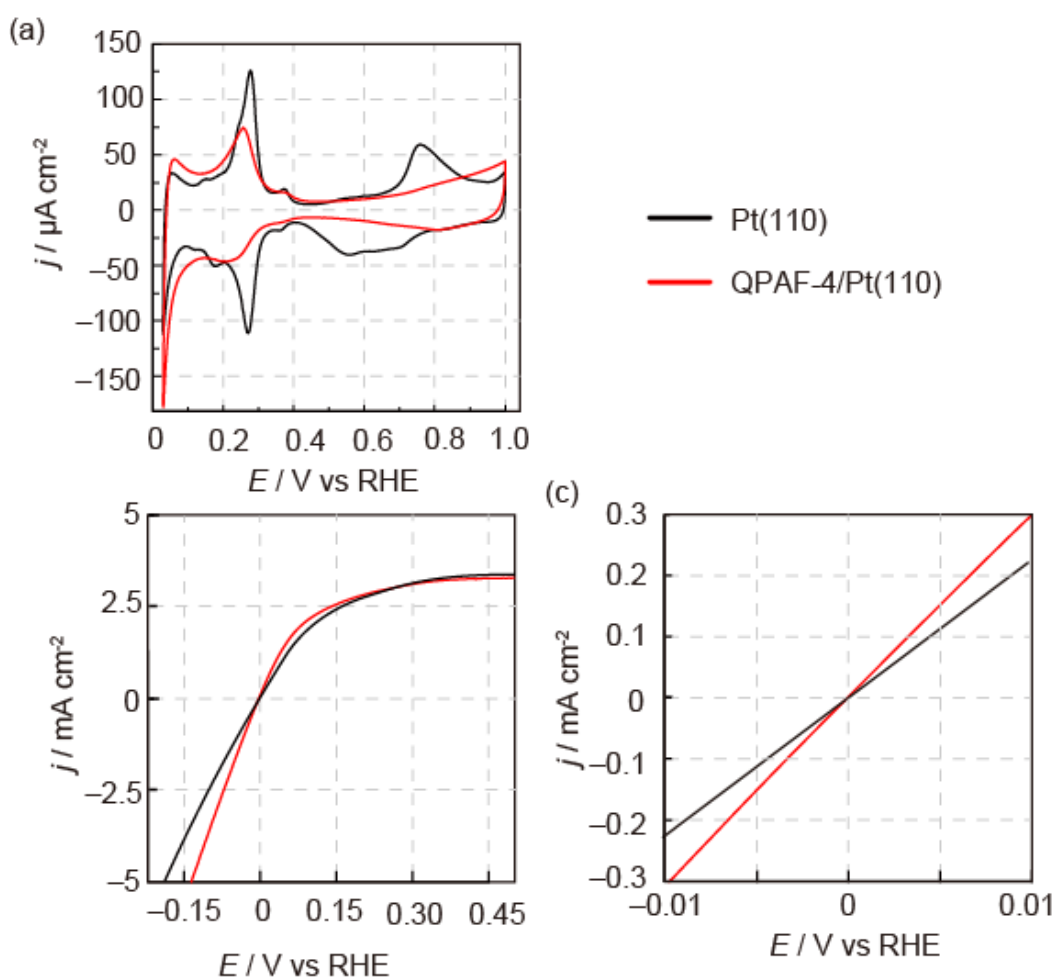


Figure 4-7(a) CV of the Pt(110) modified with/without QPAF-4 in 0.1 M LiOH. (b) and (c) the LSV of Pt(110) in H_2 saturated 0.1 M LiOH.

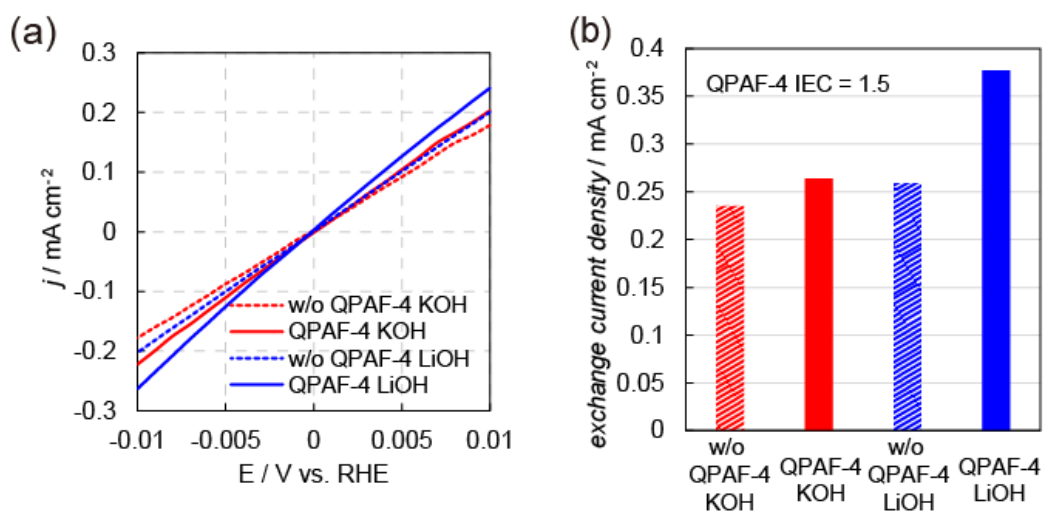


Figure 4-8 (a) LSV of Pt(110) modified with QPAF-4 (IEC \approx 1.5 meq/g) with two

different solutions in H₂ saturated 0.1 M LiOH and KOH. (b) Exchange current density of Pt(110) before and after QPAF-4 modification.

陰イオン交換膜は IEC が高くなるにつれ親水的なイオン交換鎖が増加していくことから、IEC を変えることによって QPAF-4 の水との親和性を制御することが可能となる。異なる 3 つの IEC を持つ QPAF-4 と使用して測定を行った。Figure 4-9(a)に IEC \approx 1.0, 1.5, 2.0 の QPAF-4 を吸着させた Pt(110)の平衡電位付近の LSV および(b)に HER/HOR の交換電流密度を示す。IEC = 1.5 となる QPAF-4 が未吸着のものより 1.4 倍高く、最も活性の高い結果となり、HER を活性化するのに最適な IEC が存在することが示された。QPAF-4 はその構造をイオン交換鎖とポリマー骨格の 2 つに分けることができ、IEC が低いほどポリマー骨格が増加する。前節の結果を踏まえた Pt 表面付近に存在するイオン交換鎖の増加による親水的なイオンによる HER 高活性化だけでなく、Pt 表面から少し溶液側に存在するポリマー骨格の増加による疎水的な分子も HER を高活性化することが推測される。

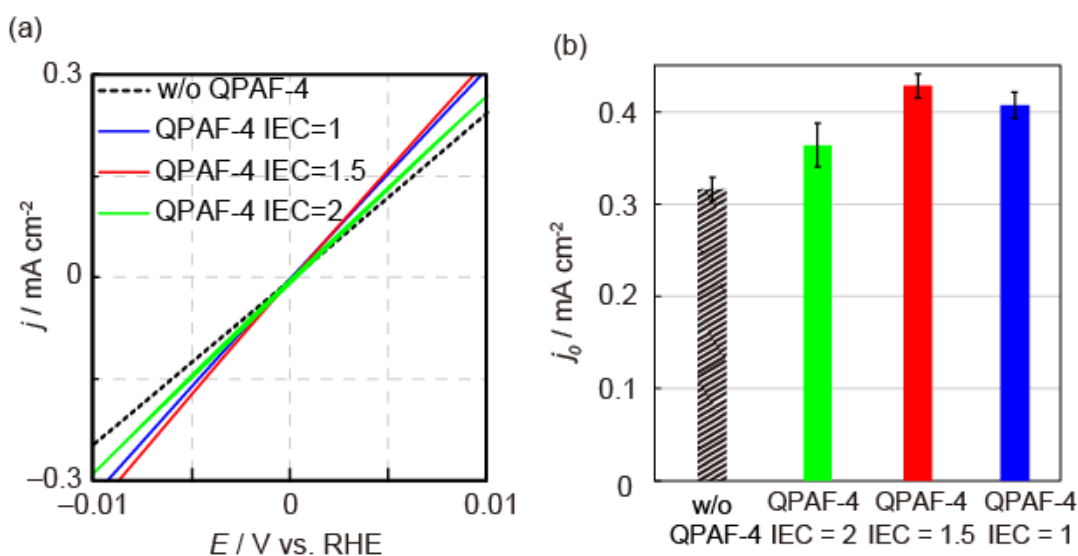


Figure 4-9 (a) The LSV of Pt(110) modified with QPAF-4 with IECs(= 1, 1.5, 2) in H₂ saturated 0.1 M LiOH. (b) The exchange current density of Pt(110) before and

after QPAF-4 modification

HER が発生する負電位領域では、静電相互作用によりカチオンが電極表面付近に近づく¹⁰⁶。HER/HOR 活性は親水性 Li^+ によって活性化することから、QPAF-4 のイオン交換基も HER/HOR に影響を与えることも考えられる。そこで Figure 4-1 に示す 3 種類のイオン交換基を有する QPAF-4 を吸着させた Pt(10) を用いて HER/HOR 活性を評価した。

Figure 4-10(a) に $\text{IEC} \approx 1.5 \text{ meq/g}$ の QPAF-4、QPAF-4(EM)、および QPAF-4(pip) を吸着させた Pt(110) の LSV および (b) に HER/HOR の交換電流密度を示す。QPAF-4 および QPAF-4(EM) の活性は QPAF-4(pip) より高活性であった。これはほか二つより嵩高く電荷密度の小さいピペリジニウムカチオンを持つためであると考えられ、親水的なイオン交換基のほうが HER/HOR 活性に対してより有利であることが示された。これはアルカリ金属カチオンとの傾向と一致している。Figure 4-11 に $\text{IEC} \approx 2 \text{ meq/g}$ における QPAF-4 および QPAF-4(pip) 吸着した Pt(110) の HER/HOR 活性を示す。IEC を変化させても同様の傾向が観察され、親水的なイオン交換基のほうが高活性であった。

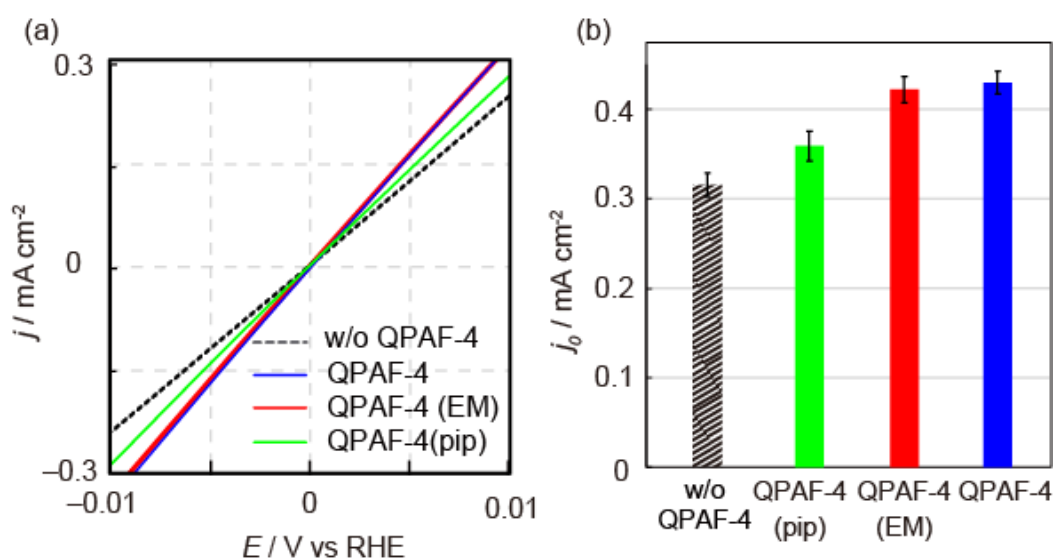


Figure 4-10 (a) The LSVs of Pt(110) modified with QPAF-4 containing three different ion exchange groups in H₂ saturated 0.1 M LiOH. (b) The exchange current density of Pt(110) before and after QPAF-4 containing three different ion exchange groups modification.

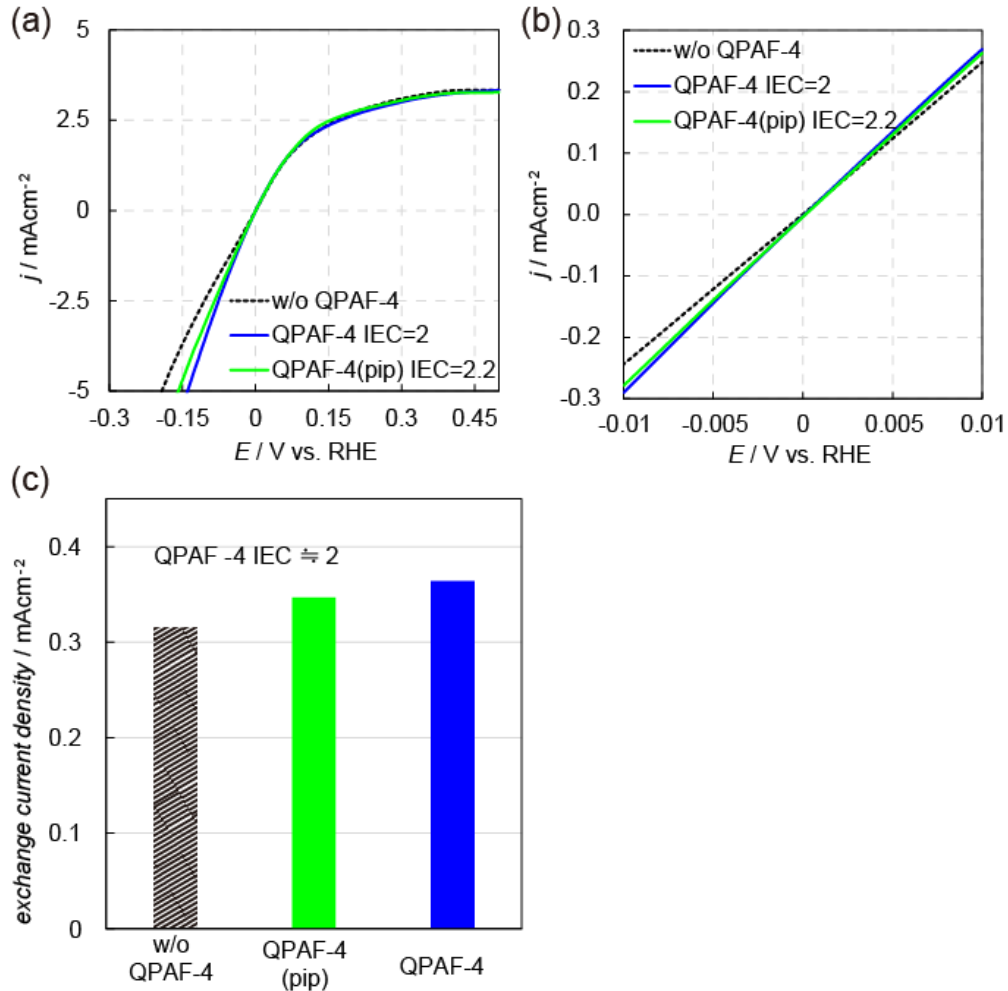


Figure 4-11 (a), (b) LSV of Pt(110) modified with QPAF-4 (IEC \approx 2 meq/g) with two different ionic exchange groups in H₂ saturated 0.1 M LiOH. (c) The exchange current density of Pt(110) before and after QPAF-4 modification.

ここまでの結果はアルカリ金属カチオンおよびQPAF-4のイオン交換鎖はどちらも親水的なイオンが高い活性を示している。これらのカチオンは水和しており、特異吸着せずに電極の最近接表面層に位置している¹⁰⁶。Figure 4-12(a)に表面に位置するカチオンとその水和水の概略図を示す。これらのカ

カチオンは水の酸素と配位しており、隣接する水分子との水素結合を弱めており、カチオンとの静電的相互作用によって水分子の水素はカチオンと反対側を向いている^{68,104,107}。さらに水の OH 結合はカチオンと水の酸素との相互作用によって弱められる^{71,108}。カチオンの水和水が形成する水素結合構造はカチオンの親水性に依存する¹⁰⁸。アルカリ中における水分子は HER/HOR の反応物であるため水とカチオンによる水素結合構造の変化によって水分子の水素原子が表面に接近しやすくなる。そのため、カチオンの水との親和性によってアルカリ中 Pt 電極の律速段階である Volmer 過程が変化し、活性の違いが生じている可能性が考えられる。

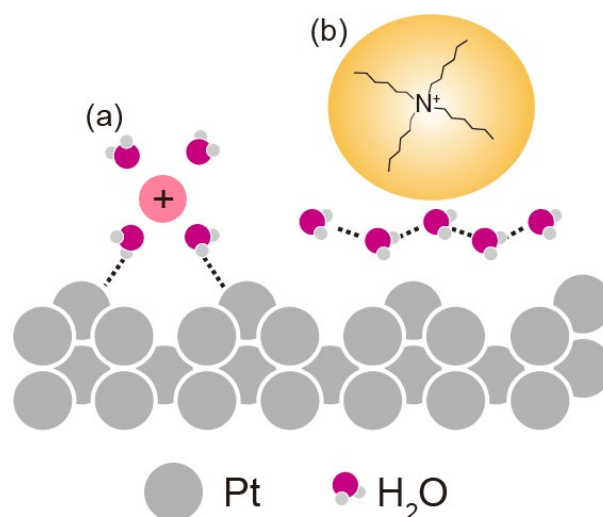


Figure 4-12 Schematic representation of the interfacial configurations of (a) a hydrophilic cation and (b) a hydrophobic cation on the Pt electrode.

4.4 TAA 吸着による HER 活性

QPAF-4 の IEC 低下による HER/HOR 活性の向上は疎水的なポリマー骨格由来による活性化機構である可能性が考えられる。高分子交換膜を吸着させた電極の界面構造を詳細に議論することは複雑なため、EDL の疎水性効果を制

御できるテトラアルキルアンモニウムカチオン(TAA : tetraalkylammonium)などの単純な有機カチオンを用いて、疎水性種の活性化効果を調べた。Figure 4-13に 0.1 M LiOH 中のテトラメチルアンモニウム(TMA)、テトラブチルアンモニウム(TBA)、およびテトラヘキシルアンモニウム(THA)を吸着させた Pt(110)の(a)LSV と(b)交換電流密度をそれぞれ示す。HER/HOR 活性の序列は TMA < TBA < THA となった。活性が向上するほどアルキル鎖が長くなっており、嵩高く水との親和性が低くなっていることがわかる。Figure 4-14 に水和エネルギーと HER 活性の相関を示す。TAA の水和エネルギーは Y. Marcus の論文から引用した¹⁰⁹。アルキル鎖が長くなるほど水和エネルギーの絶対値が減少し疎水的になっており、疎水的になるほど HER 活性が向上していることがわかる。

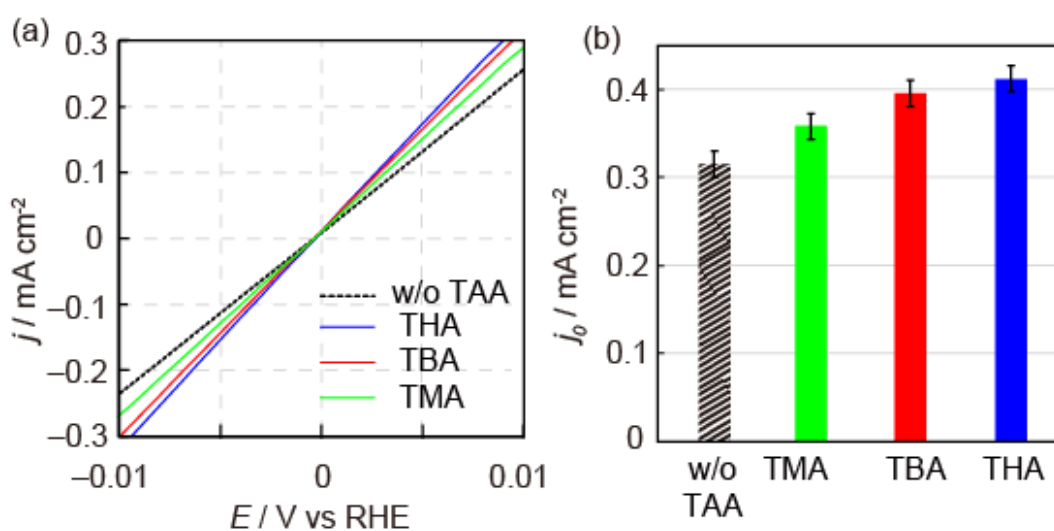


Figure 4-13(a) The LSVs of Pt(110) modified with TAA cations in H₂ saturated 0.1 M LiOH. (b) The exchange current density of Pt(110) before and after modification.

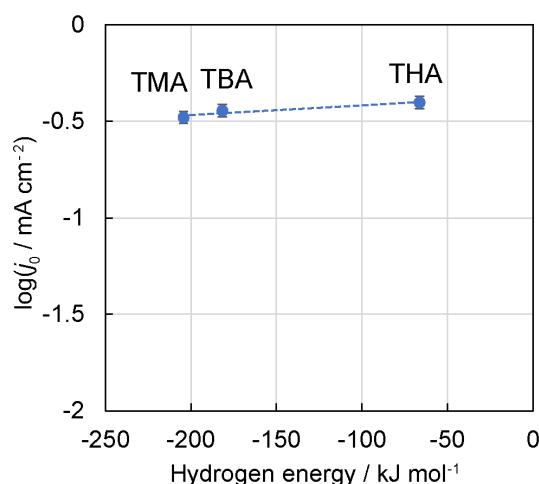


Figure 4-14 Correlations between HER/HOR activity and TAA hydration energy on Pt(*hkl*). The hydration energies of TAA were calculated using a following equation: $\Delta_{\text{hydr}}H^\circ([\text{H}(\text{CH}_2)_n]_4\text{N}^+)/\text{kJ mol}^{-1} = -172 - 42.4n + 10n^2$.¹⁰⁹ Note: Since the equation in the study applies to ($n=1$ to 4), some parts may not be accurate.

これまでの当研究室や H. T. Chung らの研究によると IR の情報からは TAA の CH 伸縮振動はバルク溶液のものしか確認されず、特異吸着していないことが示唆されている^{107,110}。CV の水素吸着/脱着領域の電荷密度を用いて推定される TAA の被覆率は 1 つの単分子層内にあり、表面付近の疎水性反応場(< 1 nm)が活性に影響を与えていることが示唆される。前節にも記述した通り、親水的なカチオンは周囲の水と相互作用し、反応物としての水の OH 結合を弱める一方で EDL 内における水の拡散性は抑制される。逆に疎水的なカチオンの水和水分子は、Figure 4-12(b)に示すようにそれ自体との相互作用は弱く、水殻内で水素結合を形成する¹¹¹。疎水性カチオンの周囲に形成された水素結合ネットワークは、水分子と OH⁻の移動を促進する。構造が複雑な陰イオン交換膜および TAA における EDL 内の位置や被覆率を詳細に明らかにすることは非常に困難である。疎水性反応場に関しては直接的な証拠はないが、界面における親水のおよび疎水的なカチオンや分子が及ぼす EDL 構造の制御

は反応物の吸着を促進させ、反応生成物の拡散障壁を低下させる一つの要因
であると考えられる。

第5章

HER 中における Pt 単結晶電極の界面構造

5.1 イントロダクション

アルカリ中の電極界面である EDL 内に存在するアルカリ金属カチオンはその種類により HER/HOR 活性が異なり、その活性序列は水との親和性(水和エネルギー)に依存することを第 4 章で示した。しかし、水分子とカチオンとの水和構造や OH 結合に関する議論は行ったが、カチオンによる EDL 構造の具体的な違いは不明であり、EDL 内でどのような効果を示しているかを明らかにする必要がある。

本章では、もっとも活性の高かった Pt(110)単結晶を用いて、電荷密度および水和エネルギーの大きな Li^+ と小さな Cs^+ について HER 中の EDL 構造を、SXR D を用いてその場観測を行った。第 2 章でも記述したが、HER などの気体が発生する反応では従来のような薄層セルでは SXR D 測定は困難であるため本測定では HER 中のその場測定を行うため新たに開発した flow セルを用いて HER 中の SXR D 測定を行った。

5.2 LiOH および CsOH 溶液中における HER 活性

本章で使用する 0.1 M LiOH および CsOH 中の Pt(110)の CV を取得し、表面構造を確認後、HER 活性を調査した。Figure 5-1(a)に冷却ガスに Ar を用いた Pt(110)における 0.1 M LiOH および CsOH の CV を示す。第 4 章のアルカリ中 CV と同様に 0.28V と 0.75V に 2 つのピークが観測されており、それぞれ水素の吸着/脱離および酸化物の生成に起因する⁴⁵。Figure 5-1(b)に 0.1 M LiOH および CsOH 中の Pt(110)の HER 活性を示す。CTR 測定をするにあたり、セルのセットおよびセットした単結晶のアライメントには約 20 分程度有する。そのため LSV は、CTR 測定と同じ実験条件にするため電位を-0.2 V にして 20 分間保持した後に LSV を測定した。LiOH の HER 活性は CsOH の活性よりも高く、これは Pt(111)と多結晶 Pt で観察されたのと同じ傾向だった^{65,112}。Figure 5-2 に LSV 後に-0.2 V を 30 分間印加したときのクロノアンペロメトリー(CA: Chronoamperometry)を示す。CTR 測定の終了は測定開始から 30 分以上かかるためその間の活性が一定であるかを確認した。LiOH と CsOH で-0.2V で一定の電流密度が観察された。第 4 章でも示したが Pt(110)上の HER 活性はアルカリ金属カチオンにも依存し、アルカリ金属カチオンの水和エネルギーの増加に伴って HER 活性が向上することを示している¹¹³。

Figure 5-1(c)に LiOH と CsOH における Pt(110)の LSV を解析した Tafel plot を示す。LiOH と CsOH のターフェル勾配は 86 mV/dec および 124 mV/dec であった。アルカリ性溶液中では、第 1 章でも示したが HER の電極上での素反応は水素が吸着する Volmer 過程($\text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_{\text{ad}} + \text{OH}^-$)、および吸着水素同士の結合による Tafel 過程($2\text{H}_{\text{ad}} \rightarrow \text{H}_2$)もしくは吸着水素が水と反応する Heyrovsky 過程($\text{H}_2\text{O} + \text{e}^- + \text{H}_{\text{ad}} \rightarrow \text{H}_2 + \text{OH}^-$)によって進行する。Tafel plot からこれらの反応

過程の内どのステップが律速段階であるかを考察することが可能である。120 mV/dec 付近は Volmer step が律速段階である反応に匹敵し¹¹⁴、CsOH 中での反応律速が水素の吸着過程であることが示唆される。先行研究によると、Tafel 及び Heyrovsky step が律速段階の場合 30 mV/dec および 40 mV/dec 付近になるため LiOH のターフェル勾配は低いが、水素の吸着が律速に関与していることが考えられ、Li⁺により水素の吸着が促進されている可能性が示唆される。

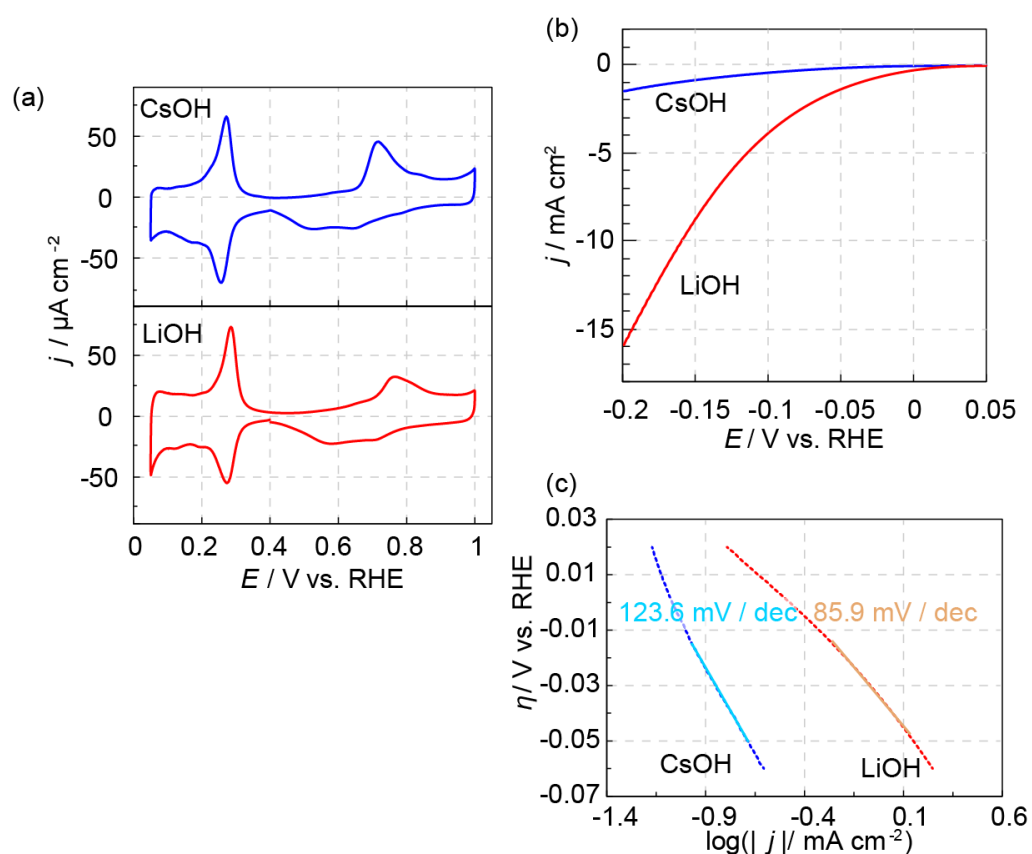


Figure 5-1(a) CVs and (b) LSVs of Pt(110) in 0.1 M LiOH and 0.1 M CsOH. The LSV was recorded in the negative direction starting at 0.05 V after maintaining the electrode potential at -0.2 V for 20 min. (c) Tafel plots of the HER on Pt(110). The Tafel slope was calculated from the approximated linear solid line.

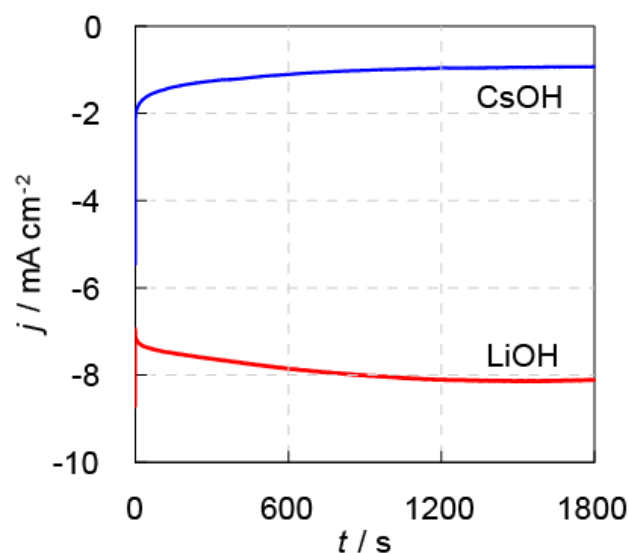


Figure 5-2 Chronoamperograms of Pt(110) in 0.1 M LiOH and 0.1 M CsOH at -0.2 V after maintaining the electrode potential at -0.2 V for 20 min.

5.3 SXR D による HER 中の電気二重層構造

Pt(110)の界面構造は、電気化学 flow セルを用いた鏡面 CTR 散乱によって決定した。電解液には LiOH と CsOH を用いて、Pt(110)表面は Ar ガスで冷却したため(1×2)構造に再構成された Pt(110)を用いた^{45,115}。0.05V および -0.2 V で (0 0)rod の鏡面 CTR 散乱を測定することで表面界面における電子密度を決定した。Figure 5-3(a)に 0.1 M LiOH および CsOH における Pt(110)の鏡面 CTR プロットを示す。LiOH および CsOH 溶液中の 0.05 V での CTR 強度は、 $L = 1.2-1.3$ で最小となるのに対して水素発生が起こる -0.2 V では LiOH および CsOH で全く異なるプロットになる。両方の溶液に対して、 $L = 0.5-1.0$ の強度が 0.05 V のときに比べて強度が減少するのに対し、 $L = 1.0-1.5$ では強度が増加する。特に、CsOH では $L = 0.5-1.0$ の強度が -0.2 V で大きく減少し、HER 領域の電位で電極界面の電子密度分布が急激に変化することを示唆している。

一般的に表面への化学種の吸着は、表面の粗面化と表面再構成が生じ、酸化的な粗面化は、表面構造に不可逆的な変化を生じさせる¹¹⁶⁻¹¹⁸。そこで、電極電位によって誘起される CTR 強度の変化の可逆性について検討した。Figure 5-3(b)に LiOH と CsOH の(0 0 0.85)における回折強度の電位依存性を示す。0.4 V→-0.2 V のネガティブスキャンでは、吸着水素(H_{upd})の被覆率が大きくなると回折強度が増加するが、HER 領域では逆に減少していく。-0.2 V→0.4 V のポジティブスキャンも若干強度が下がるが同様の強度変化であった。X線強度の若干のヒステリシスは、PTFE チューブまたはサンプルへの X線による損傷に起因する可能性がある。そのため、-0.2 V までの HER 領域では表面構造に対して不可逆な変化は起こらないことが示唆された。また先行研究から、水素吸着が(110) step edge に対する粗面化を起こすことを示唆しており¹¹⁹、水素の吸着により、Pt 原子が隣接するサイトに可逆的にホッピングもしくはリフティングする可能性が考えられる。

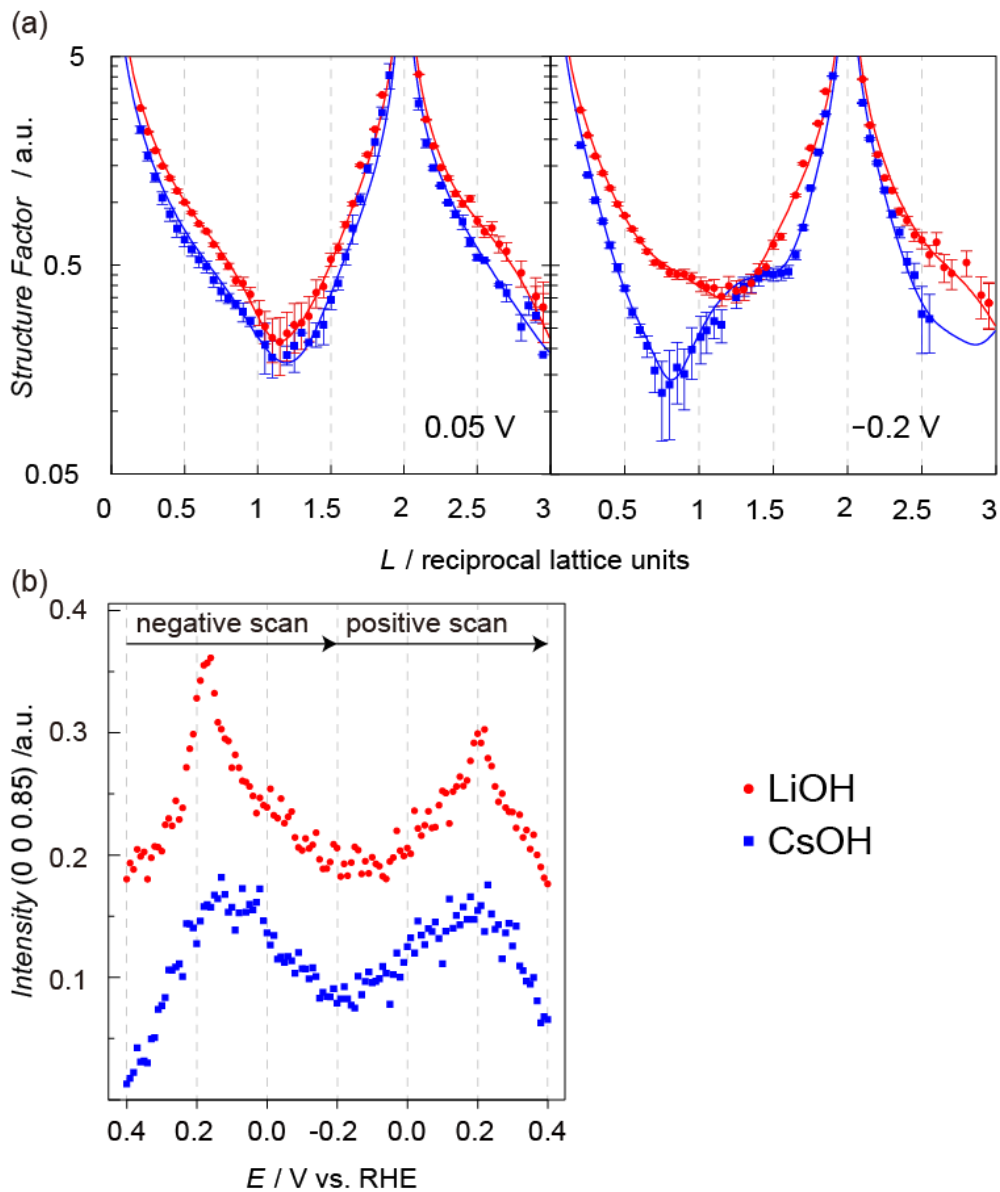


Figure 5-3 (a) Specular CTR profiles of Pt(110) in 0.1 M LiOH and CsOH at 0.05 V and -0.2 V vs. RHE. The solid lines represent structure factors derived from the optimized model. (b) Potential-dependence of X-ray diffraction intensity at (0 0 0.85) recorded at a scan rate of 0.05 V s^{-1} .

鏡面 CTR を用いた構造解析は、吸着した酸素層と Pt 層からなる界面原子モデルを最適化することで行った。CsOH 溶液の解析には Cs 層を追加して最適化を行った。X 線の散乱強度は電子密度に依存するため、 Li^+ 層からの散乱は

弱く EDL 内に存在する Li^+ 層を観測することは困難となる。Figure 5-4 に得られた CTR プロットから最適化された表面に対して垂直方向の電子密度を示す。Table 5-1 に最適化されたモデルの構造パラメータを示す。

0.05 V において、吸着した酸素種に対応する電子密度は LiOH 溶液および CsOH 溶液の両方で、第 1 層目の Pt 層(Pt1)から 2.2-2.3 Å の距離にあります。第一原理計算で予測された Pt(111)上の吸着水モノマーの O-Pt の結合長は 2.3-2.4 Å であり^{120,121}、 H_2O 由来の酸素原子は、表面 X 線回折によって Pt(111)電極で検出可能である^{116,117,122}。このことから第 1 層目の Pt 列の上部に H_2O が吸着していることが推測される。また Pt 基板に関して、LiOH 中および CsOH 中の Pt の層間隔は誤差範囲も含めれば等しく、界面カチオンによる Pt 基板への大きな影響はないことを示している。 $d_{\text{Pt1-Pt2}}$ は 1.30 Å と推定され、バルク相の層間隔よりも 0.09 Å 短い、超高真空条件下における先行研究では、Pt(110)の $d_{\text{Pt1-Pt2}}$ が 1.12 Å と同様の収縮が報告されている¹²³。このように 0.05 V では水素吸着により層間隔が収縮し小さくなるが、先行研究における Pt(110)の 0.1 V では膨張している。この先行研究では薄層セルを使用して CTR 測定を行っており⁴⁵、層間隔が膨張する傾向は高電位でも観測されている。薄層セルでは、電極表面がポリマー薄膜に押し付けられるため界面での物質移動が遅く、電位制御に影響を与えている可能性がある。

Pt1 の占有率は理想的な(1×2)の再構成表面の占有率(0.5)よりも大きく、missing-row が部分的に形成されていることを示している。Pt(110)の表面構造は、アニール後の冷却プロセスに依存する。先行研究によると、アニールにより形成した(1×1)構造を急速に冷却することにより、安定した(1×2)構造に再構成することなく、(1×1)構造が維持されることを報告した¹¹⁵。しかし、冷却

手順によりこれらの構造を完全に分離することは困難であり、(1×2)構造が持つ missing-row の部分的な形成により、部分的に(1×1)構造が形成されている。吸着酸素の占有率は 0.05V で 0.51~0.55 であり、最表面 Pt(Pt1)の占有率と同様であることから吸着された水が missing-row の稜部分である上部サイトで飽和していることを示唆している。

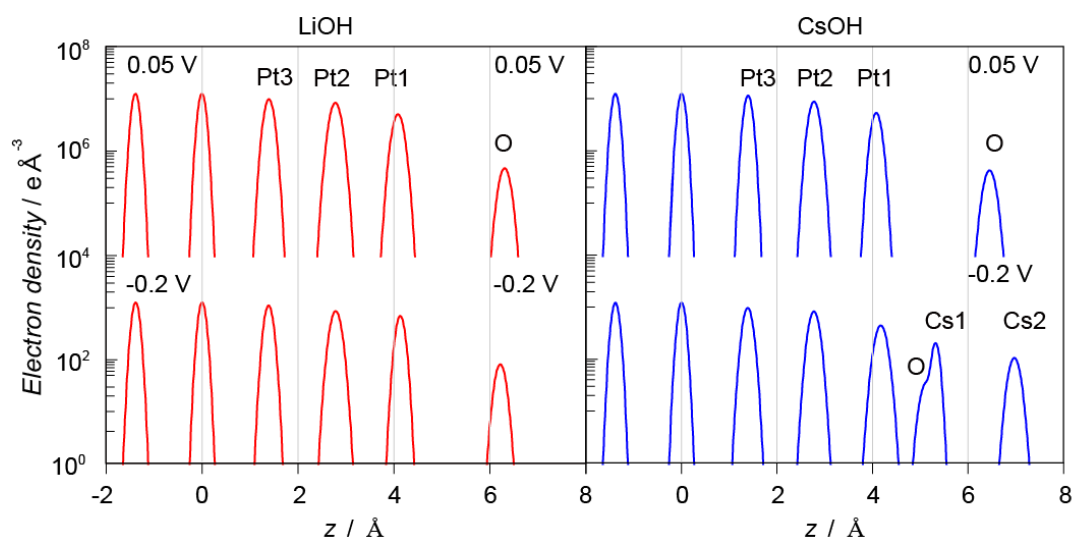


Figure 5-4 Electron density distributions of the optimized Pt(110) EDL model in 0.1 M LiOH and CsOH at 0.05 V and -0.2 V vs. RHE.

Table 5-1 Vertical positioning (Å) and the occupancy (*Occ*) of the optimized model at 0.05 V and -0.2 V in 0.1 M LiOH and CsOH.

	Electrode potential E / V vs. RHE			
	0.05		-0.2	
	LiOH	CsOH	LiOH	CsOH
$d_{\text{Cs2-Pt1}}$				2.80 ± 0.05
$d_{\text{Cs1-Pt1}}$				1.15 ± 0.05
$d_{\text{O-Pt1}}$	2.22 ± 0.04	2.37 ± 0.05	2.09 ± 0.04	0.94 ± 0.04
$d_{\text{Pt1-Pt2}}$	1.31 ± 0.02	1.30 ± 0.02	1.35 ± 0.02	1.40 ± 0.01
$d_{\text{Pt2-Pt3}}$	1.39 ± 0.01	1.38 ± 0.01	1.40 ± 0.01	1.39 ± 0.01
Occ_{Cs2}				0.18 ± 0.01
Occ_{Cs1}				0.23 ± 0.01
Occ_{O}	0.54 ± 0.03	0.51 ± 0.04	0.85 ± 0.04	0.39 ± 0.20
Occ_{Pt1}	0.59 ± 0.02	0.56 ± 0.02	0.64 ± 0.02	0.56 ± 0.02
Occ_{Pt2}	1.00 ± 0.01	0.97 ± 0.02	0.95 ± 0.02	0.92 ± 0.02

HER が起こる -0.2 V では、 $d_{\text{Pt1-Pt2}}$ の値は 0.05V の値よりも LiOH と CsOH でそれぞれ 3% と 10% 大きくなる。この表面緩和は、表面への水素と水酸化物の吸着によって引き起こされる可能性がある^{45,124}。特に HER 活性の低い CsOH における $d_{\text{Pt1-Pt2}}$ の層間距離の増加は、表面に残存する反応性の低い水素などの非反応性吸着種や、水素吸着と競合する吸着水酸化物の被覆率が高いためと考えられる。また、LiOH 中の $d_{\text{O-Pt1}}$ は 2.09 Å に減少し、H₂O 由来の酸素の占有率は 0.85 に増加している。密度の高い水の単層が形成されており、HER 活性が高いことに関連している可能性がある。

CsOH の -0.2 V では、最上層の Pt 層の上部に 0.94 Å、1.15 Å、および 2.80 Å の層間隔で 3 つの高い電子密度状態が観測できる。1.15 Å と 2.80 Å の 2 つの電子密度が酸素種によるものである場合、占有率は 1.0 より大きくなるため酸

素以外の原子種であることが推測できる。したがって、この 2 つは、EDL 内の Cs^+ カチオンであることが考えられる。0.94 Å という比較的低い電子密度が酸素種によるものである場合、占有率は 0.39 となり、これは Cs^+ の水和水の可能性もある。負に帯電した表面は正に帯電した陽イオンを表面に蓄積させ、層状構造を形成する¹²⁵。-0.2 V の電位は $\text{Cs}^+(\text{aq})/\text{Cs}$ のネルンスト平衡電位よりも正だが、DFT 計算によるとアルカリ金属カチオンは HER/HOR が発生する電位付近で Pt(111) に特異吸着されることが示唆されている¹²⁶。しかし、アルカリ金属カチオンの特異吸着による酸化還元ピークは CV に現れておらず、また LSV の Pt 部位のセシウム被毒による HER の特異的な不活性化は確認されなかった。以上のことから、水和された Cs^+ は電荷移動を伴わずに表面に接近していることが示唆される。 Cs^+ が表面の Pt 原子と共有結合しないと仮定すると、表面に最も近い Cs 層(表面から 1.15 Å の Cs1)は、missing-row の中空部分に入っていることが推測される。その場合、Cs1 と表面の Pt 原子との間の原子間距離は 3.2-4.3 Å と推定される。0.6 ~ 0.9 V などの非ファラデー電位と水酸化物生成電位の間電位における CsOH 中の Pt(111) 上では、 Cs^+ と最上位の Pt との距離が約 3.5 Å 前後であり、同様のものが観測されている¹¹⁶。0.05 V では Cs^+ は Pt(110) 上に層状構造を形成しないが、これは水素と水酸化物が吸着されるためであると考えられる。しかし -0.2 V では、 OH^- の存在により Cs^+ 陽イオン間の静電反発力が減少するため、HER によって生成された OH^- が Cs^+ の二重層構造の形成を誘発する可能性が考えられる。

-0.2 V では、CsOH 中の Pt(110) 電極の界面構造は LiOH とは大きく異なり、LiOH で観察される密度の高い単層の水は、CsOH の Cs^+ が形成する 2 つの層で置き換えられる。この界面構造変化が HER 活性に関連していることが推測される。Figure 5-5 に LiOH および CsOH 中における HER 中の Pt(110) 表面を上

から見た時の剛体球モデルを示す。高さ方向以外の情報は特定していないため配置は立体障害などから推測される一例である。また、CsOH のモデルでは、Cs2 のモデルは除外してある。アルカリ性溶液中では、水分子における OH 結合の解離が HER の律速段階である。LiOH では密度の高い水の層によって、水分子の水素が表面に近づき易くなることが考えられる。親水的な Li^+ カチオンによって多くの水分子が Pt 表面に吸着することが可能となり、その結果 HER 活性が高いことが示唆される。対照的に、 Cs^+ カチオンは Pt(110) の missing-row サイトを占め、水分子の Pt 表面への供給や OH^- の拡散を制限しているため HER 活性が低いことが示唆される。

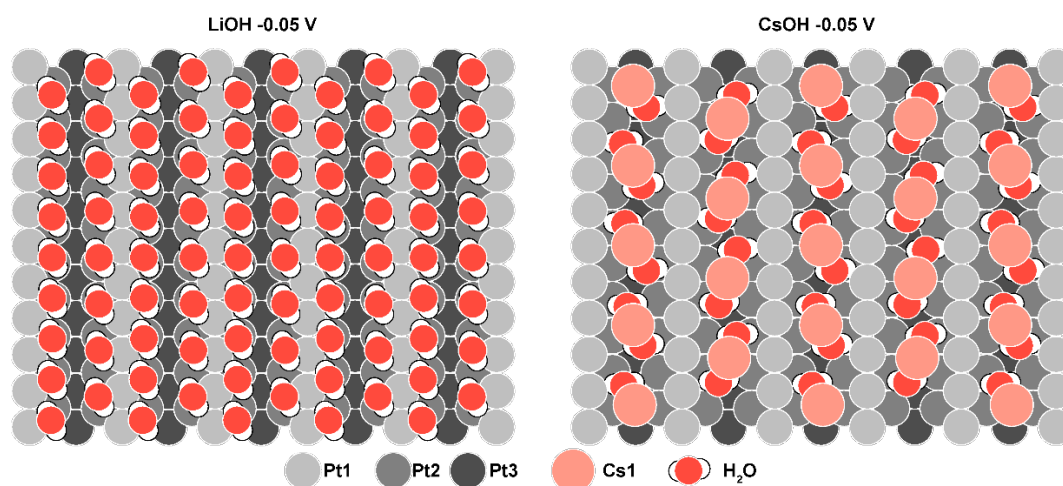


Figure 5-5 Hard sphere models of the Pt(110) surface viewed from above during the HER in LiOH and CsOH.

第6章

purine 塩基を吸着させた Pt 電極の HER と界面構造

6.1 イントロダクション

ここまでの結果からアルカリ中の Pt 電極界面において、水分子の供給や OH⁻の拡散性が HER 活性化を支配する因子の一つである可能性が示された。より具体的な界面制御を試みるために親水的な有機物を Pt 表面に吸着させ、EDL 構造における水の構造制御を試みた。本章では、有機分子の中でも水との親和性が高く水和構造を形成しやすい purine 塩基を用いて HER 活性および EDL 内の吸着構造・水和構造を解析した。Figure 6-1 に本章で使用した 5 つの purine 塩基を示す。S. Intikhab らやその他の研究から Caffeine を用いることで HER/HOR 活性が向上することが報告されているため^{73,75,76}、本研究では caffeine を含む 5 つ(caffeine, theophylline, theobromine, xanthine, purine)の分子を用いて調査した。また、実用化を目指して市販の微粒子への応用手法を開発した。

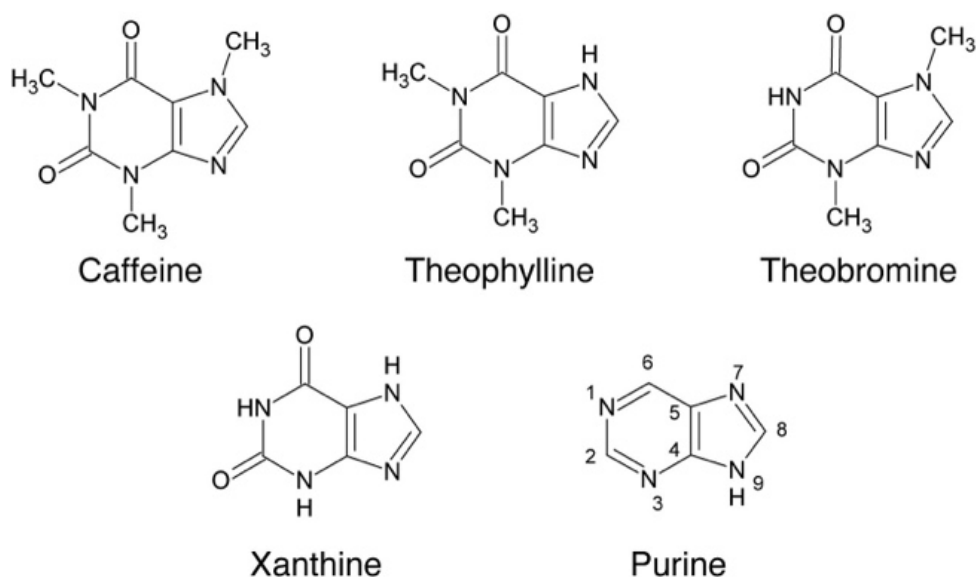


Figure 6-1 Chemical structure of caffeine, theophylline, theobromine, xanthine, and purine.

6.2 purine 塩基を添加した溶液における Pt 単結晶電極の HER 活性

Figure 6-2(a)に purine 塩基 5 種類を 0.1 M LiOH 電解液に 0.1 mM 添加した Pt(110)の CV を示す。Pt(110)はアニール後 Ar 冷却した試料を用いたため表面は(1×2)構造を形成している。Pt(110)の CV は第 4 章, 第 5 章のアルカリ中 CV と同様に 0.28 V および 0.80 V 付近にピークが形成され、それぞれ水素の吸着/脱離および酸化物の生成/還元ピークに由来する⁴⁵。すべての purine 塩基において添加することでこれらの電気量は大きく減少する。Figure 4-7(a)の QPAF-4 を吸着させた CV についても同様の減少傾向が観測されたが、これは purine 塩基の吸着により水素吸着および酸化物生成が抑制されることに起因する。また、特徴的な酸化などが観測されないことから、0.05 V ~ 0.9 V の電位範囲では purine 塩基自体の電気化学的な分解反応は発生していないことが推測できる。Figure 6-2(b)に Pt(111), Pt(100), および Pt(110)における HER 活性を示す。活性の評価は 1600 rpm で回転させた Pt(110)上で 0.05 V から -0.2 V まで掃引した LSV における -0.1 V の電流密度で評価した。無添加の場合、活性序列は既報の通り Pt(111) < Pt(100) < Pt(110)となった¹¹³。Purine 塩基を添加した場合、最も高活性になるのは 0.1 M LiOH + 0.1 mM purine に対して Pt(110)を用いた場合であり、添加していないものと比較して 3.4 倍の高活性化となった。purine 以外の purine 塩基添加に対しても Pt(110)が最も活性が高い結果が得られた。

第 5 章で EDL 内における水分子の密度は HER 活性に対して重要な因子であることを示した。purine 塩基の吸着量に対して最適な量を明らかにするため Pt(110)上の HER 活性に対して purine 塩基の被覆率依存性を評価した。Figure 6-2(c)に Pt(110)電極を用いた HER 活性に対する purine 塩基の被覆率依存性を

示す。被覆率は 0.28 V における水素脱離および酸化物形成部分の電気量を用いて下記の式から算出した。

$$\theta = 1 - \frac{C_{\text{modification}}}{C_{w/o}}$$

ここで $C_{w/o}$ は純粋な LiOH 中における Pt(110) の 0.4 V 以下の電気量を示し、 $C_{\text{modification}}$ は purine 塩基を添加したときの 0.4 V 以下の電気量を示す。最大活性を示す被覆率は purine 塩基ごとに異なっており、特に purine は被覆率に対して線形的な活性化傾向を有しているのに対して、caffeine および theophylline は 0.2 ~ 0.4 で最大活性を示し、それ以上の被覆率では活性化率が下がる。それぞれの最大活性は無添加の場合と比較して purine 添加で 4.2 倍、theophylline 添加で 5.0 倍となる。置換基などの分子構造の違いによって吸着配向および EDL 内で形成される水和構造が異なっていることが考えられる。これらの結果から置換基の有無により反応機構が異なることは明白であり、吸着形態および水和構造をより詳細にすることが活性化要因を解明するカギとなる。Pt(110) に対して活性が高く、最も基礎的な構造である purine について IRAS および SXR D を駆使して詳細な吸着配向および水和構造を議論していく。

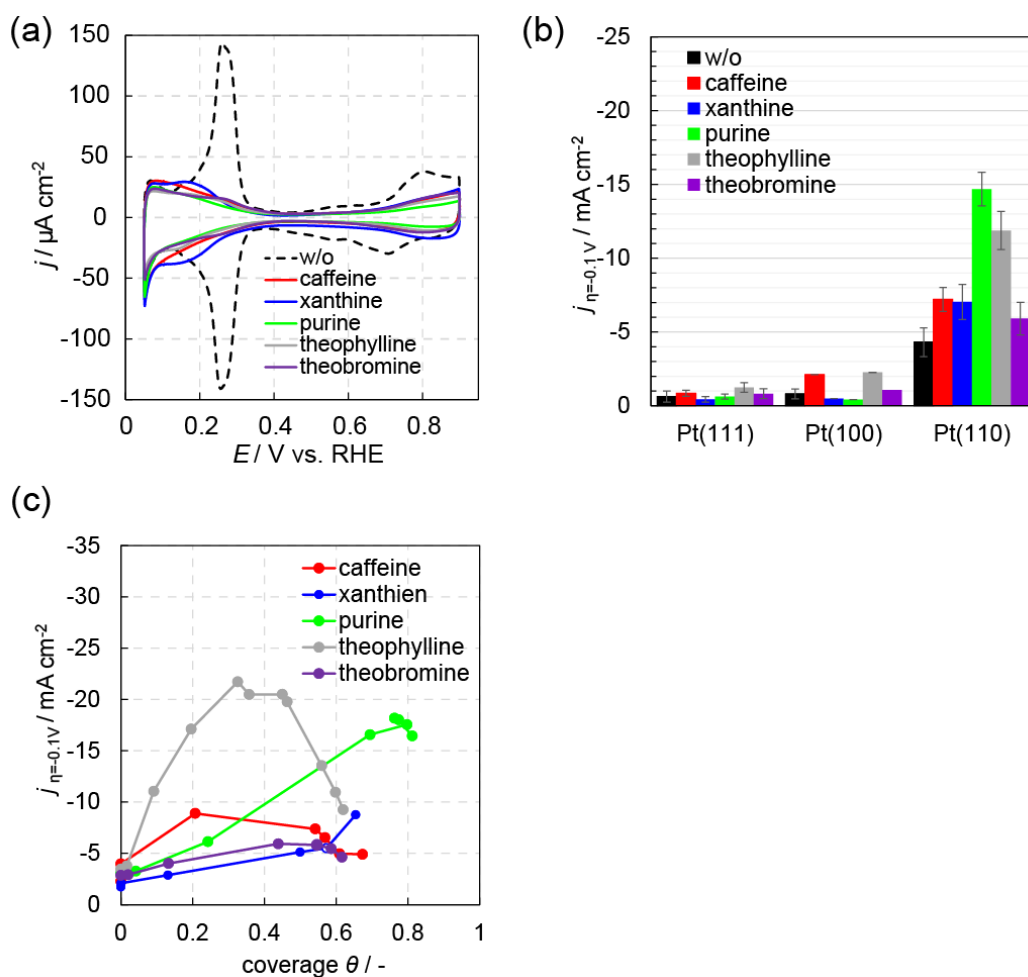


Figure 6-2(a) Cyclic voltammograms of Pt(110) in Ar-saturated 0.1 M LiOH, 0.1 M LiOH + 0.1 mM caffeine, xanthine, purine, theophylline, and theobromine. The scanning rate is 50 mV s^{-1} . (b) Current density at -0.1 V vs. RHE estimated from the LSVs. (c) Relationship of current density and coverage on Pt(110).

6.3 Purine を添加した溶液における Pt(110)の界面構造の観測

電気化学的界面の電位変化 IR 測定では、吸着種の IR 吸収がサンプルスペクトルとバックグラウンドスペクトルの間で変化しない場合、IR 強度は差スペクトルで相殺される。そこで、一酸化炭素(CO)をあらかじめ吸着させた電極表面をバックグラウンドスペクトルとし、CO 酸化後に purine 吸着させた電

極表面をサンプルスペクトルとすることで電位に依存しないピークも明らかにすることが可能となる。Figure 6-3(a)に 10 mM purine + 0.1 M LiOH / D₂O 中の事前 CO 吸着 Pt(110)を使用した IR スペクトルを示す。測定は、Pt(110)に 0.1 V で吸着した飽和 CO でバックグラウンドスペクトルを取得し、CO 酸化後に purine 吸着させた Pt(110)でサンプルスペクトルを観測した。これにより、吸着 purine からのスペクトルと purine 吸着のない表面の差スペクトルを求めることが可能となる。Table 6-1 に IR ピークにおける割り当てを示す。2040 cm⁻¹ と 1857 cm⁻¹ の IR バンドは、オントップサイトとブリッジサイトで吸着される CO 伸長モードに起因する¹²⁷。1537 cm⁻¹ と 1419 cm⁻¹ の IR バンドは、吸着 CO₃²⁻の対称 COO 伸縮モードに起因し、Pt への二座および単座配座である¹²⁸。

1587 cm⁻¹ の上向きのバンドは、purine の C = C 伸縮振動であると考えられる。pH 13 のアルカリ溶液では、purine の酸としての pKa を考慮するとアニオンの purine⁻が優勢となる¹²⁹。Figure 6-3(b)に 10 mM purine + 0.1M LiOH / D₂O の IR スペクトルおよび purine アニオンの計算による IR スペクトルを示す。どちらの IR スペクトルでも 1602 cm⁻¹ 付近と 1550 cm⁻¹ 付近に 2 つのバンドが確認できる。Figure 6-3(a)では、1587 cm⁻¹ のバンドはバイポーラの形状をしており、1602 cm⁻¹ に生じている下向きのバンドは溶液中の purine アニオンによる弱いバンドであると考えられる。IRAS では電極上への吸着により、波数がシフトする可能性がある^{128,130,131}。1587 cm⁻¹ のピークは、電解液層の purine アニオンの 1602 cm⁻¹ のピークと比較して低波数シフトしており、purine アニオンが Pt(110)に特異的に吸着していることを示している。

Figure 6-3(c)に 1587 cm⁻¹ における標準化した積分強度の電位依存性を示す。CV から 0.05 ~ 0.9 V における purine の安定性は議論したが、水素発生領域に

においても別の有機物に還元される場合がある^{132,133}。Figure 6-3(a)のスペクトルからは電位変化により新しいバンドは確認されず、大きなバンドシフトも確認できないことから purine が還元されている可能性は低い。Figure 6-3(c)の積分強度と電位の依存性から、電位に対してヒステリシスを有していることがわかるがこれは可逆的な強度変化であり、purine 分子自体に還元反応は生じていないことが示唆される。

DFT 計算を用いて計算した purine アニオンの振動モード $\nu(\text{C}_4=\text{C}_5)$ と $\nu(\text{N}_3=\text{C}_4)$ の双極子モーメントを Figure 6-3(b)に示す。どちらも面内振動の双極子モーメントを示している。第 2 章で記載したが、表面選択律⁸²から電極表面に平行向きの双極子モーメントを持つ振動モードは IR 不活性となる。したがって、 1587 cm^{-1} における強度の変化から、高電位側ではプリンの分子内平面が傾いて表面と平行になることで双極子モーメントが表面と平行になり、強度が減少している。対照的に、低電位側では、双極子モーメントが徐々に上昇している。以上のことから、HER 中の purine の吸着構造は、Pt(110)表面と分子内平面のなす角が増加する方向に変化していると考えられる。より詳細に吸着構造を特定するために(0 0)rod における SXRD 測定から EDL 界面内の電子層を解析した。

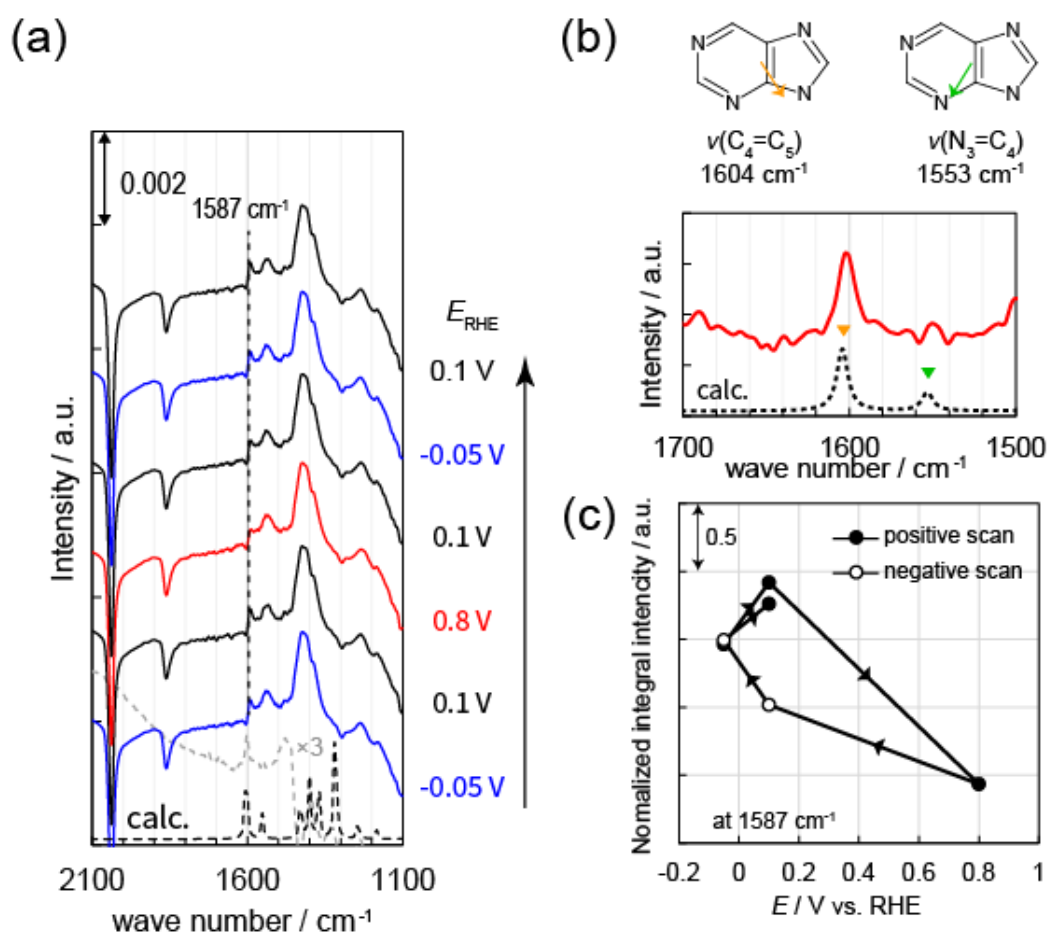


Figure 6-3 (a) Infrared reflection absorption spectra using CO adsorption/desorption method on the Pt(110) in 10 mM purine + 0.1 M LiOH/D₂O saturated with Ar. Background spectra is CO-adsorbed Pt(110) at 0.1 V vs. RHE. The black dashed line is calculated purine anion IR spectrum, and the gray dashed line is IR spectrum measured in 10 mM purine + 0.1 M LiOH/D₂O. The arrows indicate the direction of potential scanning. (b) Enlarged view of IR spectrum measured in 10 mM purine + 0.1 M LiOH/D₂O and dipole moments (arrow) of the purine vibrational modes $\nu(\text{C}_4 = \text{C}_5)$ and $\nu(\text{N}_3 = \text{C}_4)$ calculated using DFT calculate. (c) The potential change in normalized integral intensity at 1587 cm^{-1} . The arrows indicate the direction of potential scanning.

Table 6-1 Assignments for the IRAS spectrum in 10 mM purine + 0.1 M LiOH / D₂O

method	band center / cm ⁻¹	species
IRAS	1419	monodentate CO ₃ ²⁻ _{ad}
	1537	bidentate CO ₃ ²⁻ _{ad}
	1587	ν_{purine}
	1857	on-top CO _{ad}
	2040	bridge CO _{ad}

0.6 V, 0.2 V, および-0.05 Vにおける(0 0)rodの鏡面 CTR 散乱を測定して表面に対して垂直方向の電子密度を決定した。Figure 6-4(a)に 0.6 V, 0.2 V, および-0.05 Vでの 10 mM purine + 0.1 M LiOH中の Pt(110)の鏡面 CTR プロットを示す。測定電位の順番は 0.6 V → -0.05 Vである。第5章の測定から 0.1 M LiOH中の Pt(110)の鏡面 CTRと比較すると¹³⁴、purineを添加していない 0.1 M LiOH中の HER中の CTR強度は $L = 1.2-1.3$ で最小となる。一方で purineを添加した CTR強度は $L = 0.8-1.4$ で最小となる。これらの変化は、Pt表面に対する purineの吸着によるものであると考えられる。

Ptイオンと purine塩基との結合は、生物学分野、特に癌治療の分野で広く研究されてきた¹³⁵⁻¹³⁸。核酸を構成する塩基である guanineの N7と adenineの N1または N3は Ptイオンと配位結合を形成しやすい^{137,139,140}。また、Caffeineや theophylline, theobromineなどの methylxanthineは N9位置で Ptイオンと錯体を形成することが知られる¹⁴¹⁻¹⁴³。このように purine塩基は窒素サイトで金属との配位結合を形成することが考えられる。E. D. Raczynskaらの DFT計算による結果によると purineアニオンの窒素サイトの内で最も配位が起りやすいサイトは N9であることが示唆されている¹⁴⁴。そのため本解析では N9で配位した場合の構造を採用し、鏡面 CTRの最適化を行った。鏡面 CTRを用いた

構造解析は、吸着した purine 層、酸素層、Pt 層からなる界面原子モデルを最適化することで行った。

Figure 6-4(b)に最適化モデルの表面に垂直方向の電子密度を示す。最適化されたモデルの構造パラメータを Table 6-2 に示す。Figure 6-3(b)で示した IRAS の情報から電位変化によって purine アニオンは Pt 表面に対してネガティブスキャンで平行な構造から垂直な方向に遷移することがわかっている。初めにこの吸着に関する角度について考察する。この結果に基づいて構造最適化を行った結果、Pt(110)表面に分子内平面が平行な purine 分子を 0° と定義した時、表面と purine が吸着の際になす角度は、0.6 V, 0.2 V, -0.05 V で 20° , 30° , 60° であり、HER 中の purine の構造は完全に垂直な構造ではないことが明らかとなった。Figure 6-3(b)の IRAS 強度においてポジティブスキャンの 0.1 V の強度がもっとも高いことから HER 中の構造が完全に垂直を向いていないことを裏付ける。

Purine の吸着している Pt サイトについて考察すると、吸着した purine の N9 と Pt 表面最上層(Pt1st)からの距離は 0.6 V, 0.2 V, -0.05V で $3.00 \pm 0.5 \text{ \AA}$ 、 $2.22 \pm 0.5 \text{ \AA}$ 、 $2.41 \pm 0.3 \text{ \AA}$ であった。Pt(II)の adenine および guanine への結合は、結合距離が約 2.0–2.1 \AA と推定され^{140,145}、purine の結合距離も同様であることが予想される。IRAS の結果からも purine アニオンが吸着していることは明らかであり、Pt1st に purine アニオンの N9 部位が吸着していることが示唆される。Figure 6-4(c)に-0.05 V を印加したときの Pt1st に吸着した purine アニオンの構造の一例を示す。吸着構造には Pt(110)の稜の部分に対して平行な構造と垂直な構造の大きく 2 種類もしくはその中間のものが考えられる。極端な例として平行な構造と垂直な構造を比較すると、平行な構造は N3 および C8 に

結合した水素原子による立体障害が大きいため吸着しにくいことが示唆され、垂直な構造に近い構造で吸着していることが予想される。

purine アニオンの占有率は HER 中の電位で増加する。Figure 6-2(a)の purine 添加時の CV の各ピークが 8 割ほど抑制されていることから、0.6 V および 0.2 V において purine アニオンは Pt 表面のほとんどを覆っていることが推測される。しかし、-0.05 V を印加することで purine アニオンの吸着角度が変化し、分子自体が立つことで吸着できるサイトが増加し、そのサイトに purine アニオンが新たに吸着することで占有率が増加していると推測される。

酸素種の電子密度は、各電位で 1.58 Å, 1.34 Å, 1.41 Å の距離にある。第 5 章でも記述したが、第一原理計算で予測された Pt(111)上の吸着水モノマーの O-Pt の結合長は 2.3–2.4 Å であり^{120,121}、Pt_{1st} との距離は近い。しかし、missing-row の側面と水の酸素との距離は 2.5 Å, 2.4 Å, 2.4 Å であり、Pt(110)の(1×2)構造に形成される中空部位に水分子が位置している可能性が考えられる。第 5 章の結果から purine がない場合は、水は 2.09–2.2 Å に位置し、最上層の Pt_{1st} の頂上に吸着する¹³⁴。したがって、purine が最上部の Pt に吸着するとことで Pt_{1st} に吸着するはずだった水分子が missing-row の中空部位に押し込まれていることが示唆された。また Pt 基板の変化は purine 添加が無い場合と類似の傾向を示しており、電位を負に印加することによって層間隔が広がっていく。

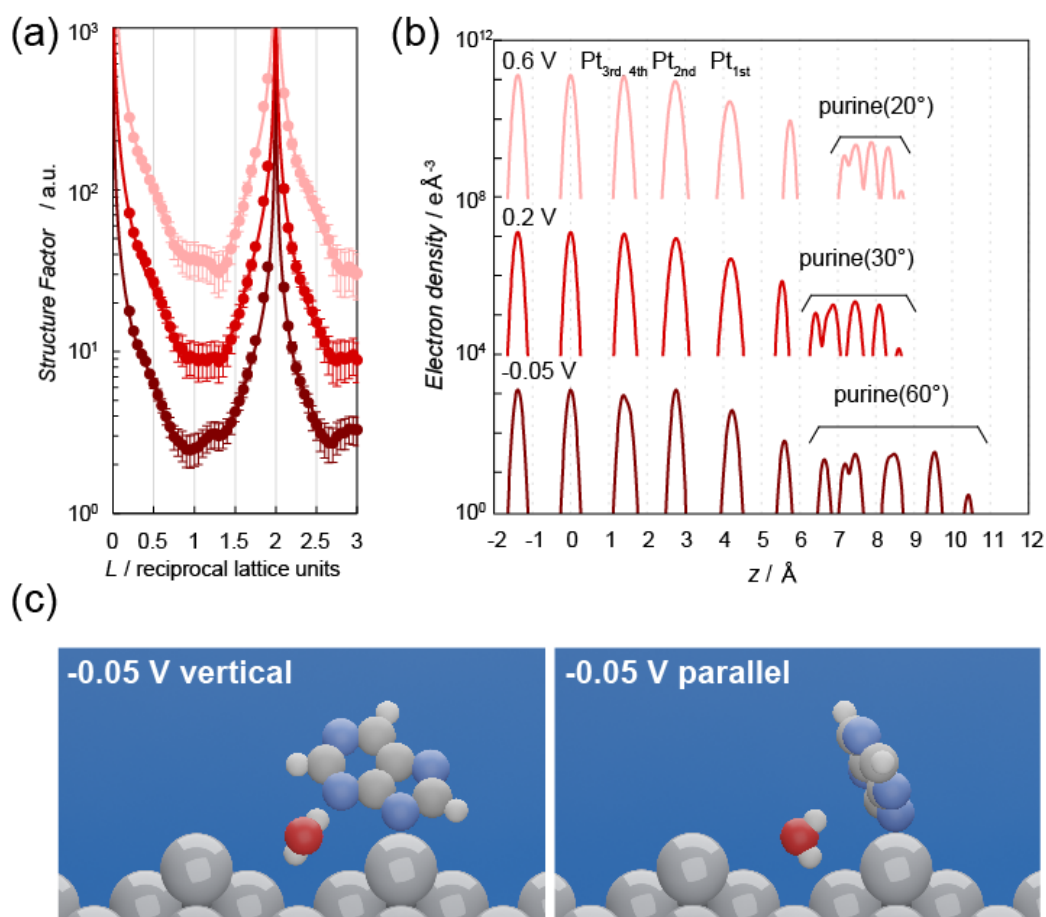


Figure 6-4(a) Specular CTR profiles of Pt(110) in 10 mM purine + 0.1 M LiOH at 0.6 V, 0.2V, and -0.05 V vs. RHE. The solid lines illustrate structure factors derived from the optimized model. (b) Electron density distributions of the optimized Pt(110) interfacial model at 0.6 V, 0.2 V, and -0.05 V vs. RHE in 10 mM purine + 0.1 M LiOH. The purine's position is optimized by the center position of itself, and each of the purine's atomic position is calculated based on center of purine structure. The purine parallel to Pt(110) surface is defined as 0° . (c) Geometries of adsorbed purine pattern on the Pt(110) applied at -0.05 V.

Table 6-2 Vertical positioning (\AA) and the occupancy factor (Occ) of the optimized model in 10 mM purine + 0.1 M LiOH at 0.6 V, 0.2 V, and -0.05V on Pt(110).

	Electrode potential E / V vs. RHE		
	0.6	0.2	-0.05
$d_{\text{purine-Pt1st}}$	3.58 ± 0.50	3.06 ± 0.50	3.87 ± 0.30
$d_{\text{O-Pt1st}}$	1.58 ± 0.20	1.34 ± 0.30	1.41 ± 0.40
$d_{\text{Pt1st-Pt2nd}}$	1.43 ± 0.02	1.44 ± 0.04	1.47 ± 0.03
$d_{\text{Pt2nd-Pt4th}}$	1.35 ± 0.01	1.37 ± 0.01	1.39 ± 0.01
$d_{\text{Pt3rd-Pt5th}}$	1.41 ± 0.01	1.45 ± 0.03	1.51 ± 0.03
$d_{\text{Pt4th-Pt5th}}$	1.39 ± 0.01	1.39 ± 0.01	1.37 ± 0.01
Occ_{purine}	0.09 ± 0.03	0.09 ± 0.03	0.18 ± 0.10
Occ_{O}	0.61 ± 0.20	0.50 ± 0.30	0.50 ± 0.30
Occ_{Pt1st}	0.31 ± 0.03	0.31 ± 0.04	0.37 ± 0.04
Occ_{Pt2nd}	0.95 ± 0.02	0.94 ± 0.04	1.00 ± 0.03
Occ_{Pt3rd}	0.31 ± 0.03	0.31 ± 0.02	0.32 ± 0.04
Occ_{Pt4th}	0.69 ± 0.04	0.69 ± 0.02	0.68 ± 0.04

Figure 6-5 に Pt(110) の 10 mM purine 添加における(1×1)構造及び(1×2)構造における HER 活性を示す。それぞれの構造で purine の添加が無い場合は同程度の活性であり、(1×2)構造の場合と同様に被覆率に対して線形的に活性が増加している。しかし、HER 活性は(1×1)構造のほうが活性は低くなる。これは purine の効率的な高活性化メカニズムには missing-row が必要であることを示唆しており、missing-row に固定化された水分子が活性化機構に大きな役割を果たしている可能性を示している。

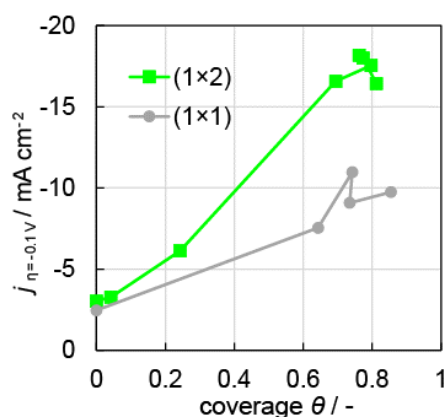


Figure 6-5 Relationship of current density and coverage on Pt(110) in 0.1 M LiOH + purine.

アルカリ中の Pt の HER は Volmer 過程が律速段階である^{19,21-23,146}。そのため界面における反応物である水や生成物である OH⁻の供給や拡散も HER 活性に影響を与える。また水素結合ネットワークの変化によりグロッタス機構などのプロトンジャンプ機構が促進され、HER が向上する^{74,77,147}。Figure 6-6 にここまでの界面構造解析に基づいた Pt(110)上のモデルの概略図を示す。S. Yamabe らの purine が水溶液中で形成する水素結合に関する研究によると purine と水和する水分子はクラスターのようになり、purine の周囲にケージ状の水素結合構造を形成することが報告されている¹⁴⁸。SXRD の結果から missing-row に固定された水分子は吸着した purine の N3 部分と相互作用することが推測される。さらに、他の N1 や N7 の部位にも水分子と水和構造を形成している可能性がある。ただしこれらの水分子は purine 分子と重なった位置にあるため、もしくは規則正しく並んでいなかったため SXRD で確認できなかった。これらの観測できなかった水分子は Volmer 過程に直接的には関与しないが、表面に近い反応する水分子と水素結合を形成することによって生成された OH⁻を素早く拡散させる可能性がある。Sun らの研究によると、カフェインを構成する骨格の一部であるイミダゾールを吸着させた Pt 電極も

HER 活性を向上させることを報告した⁷⁴。その活性化機構として吸着したイミダゾールが EDL 内の水分子と相互作用し、EDL から拡散層まで広く構築された水素結合ネットワークを形成し生成物である OH⁻の拡散および表面への水の供給を促進することで HER 活性が向上している可能性を示した。そのため、界面における水分子の水素結合構造の制御は OH⁻の拡散速度を間接的に促進させ、HER を活性化していると考えられる。

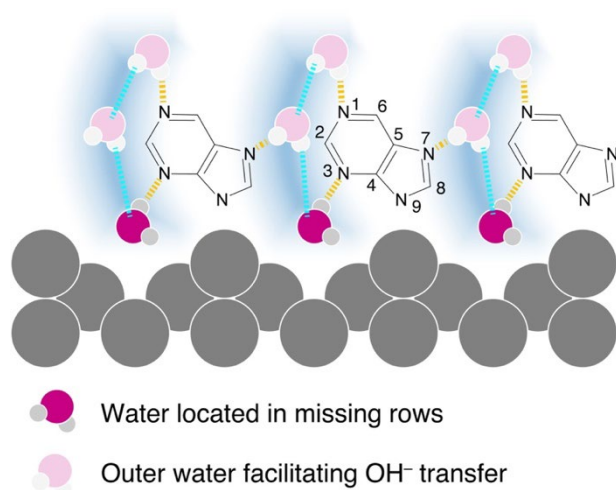


Figure 6-6 Schematic model of hydration structure for purine adsorbed on reconstructed Pt(110) based on structure analysis using X-ray diffraction. The dashed yellow and blue lines exhibit hydrogen bonding between nitrogen of adsorbed purine and water molecules.

次にここまでで得た知見を実用的に利用するために市販の Pt/C に(111)ステップサイトを比較的簡便に形成する手法を考案した。

6.4 Purine による HER 活性化の微粒子電極触媒への応用

ここまでの結果から、Pt(110)のようなステップ構造を有しており、特に(1×2)構造のような欠陥構造を有する表面構造が purine 塩基吸着による高活性化に重要な要因であることが示された。この結果を応用するために、乾燥空气中での加熱と酸化処理により、市販の Pt/C 微粒子(TEC10E50E)の表面上に欠陥のある構造を形成させる。Figure 6-7(a)に Pt/C(TEC10E50E)、573 K で加熱した Pt/C、H₂O₂ で処理し 573 K で加熱した Pt/C における 0.5 M H₂SO₄ 中の CV を示す。H₂O₂ 処理は 3wt% H₂O₂ を加熱処理の前のポートに乗った状態の Pt/C に 1 mL 滴下し、真空乾燥させることで行った。0.05 ~ 0.45 V の水素吸着領域では、加熱された Pt/C は 0.12 V と 0.27 V でシャープなピークが確認できる。それぞれのピークは、(111)テラスと(100)エッジに形成された(111)ステップでの水素の吸着/脱着である¹⁴⁹。Figure 6-7(b)に 0.1 M LiOH 中の各 Pt/C の CV を示す。アルカリ性の 0.2~0.4V の範囲のピークでも、熱処理後にピークがシャープになる。これらのことから Pt/C の空气中での加熱は、Pt 表面に欠陥構造を形成することが示唆される。Table 6-3 に 0.1 M HClO₄ 中の加熱 Pt/C の電気化学的表面积(ECSA)を示す。表から加熱 Pt/C は加熱すればするほど ECSA が減少しており凝集していることが示唆される。Figure 6-8(a) ~ (c)に各処理後における TEM 像と粒子サイズを示す。TEM 像から Pt/C が加熱により凝集を引き起こしていることがわかるが、加熱処理前に H₂O₂ を添加した Pt/C では、凝集が少なく ECSA は増加している。この結果から H₂O₂ を添加することで加熱による凝集が阻害されることが示唆された。以降 H₂O₂ で処理し、573K を加熱した Pt/C を「H₂O₂-Pt/C」と表記する。

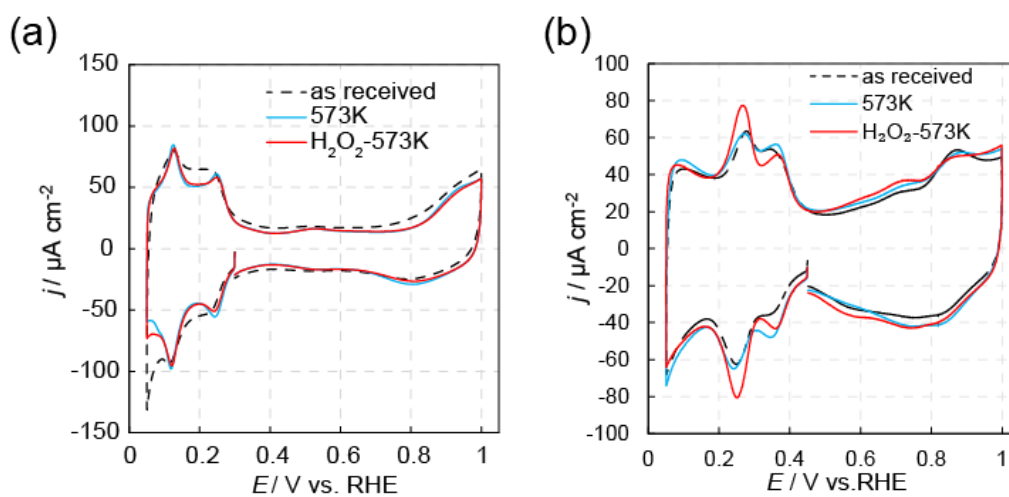


Figure 6-7 CVs of Pt/C(TEC10E50E), Pt/C heated 573 K , and Pt/C treated by H₂O₂ and heated 573 K in (a) 0.5 M H₂SO₄ and (b) 0.1 M LiOH.

Table 6-3 Electrochemical surface area(ECSA) of heating treatment of Pt/C(TEC10E50E) in 0.1 M HClO₄.

	ECSA(m ² / g _{Pt})
as received	48.2
523 K	72.5
573 K	62.2
623 K	58.7
H ₂ O ₂ -573 K	92.6

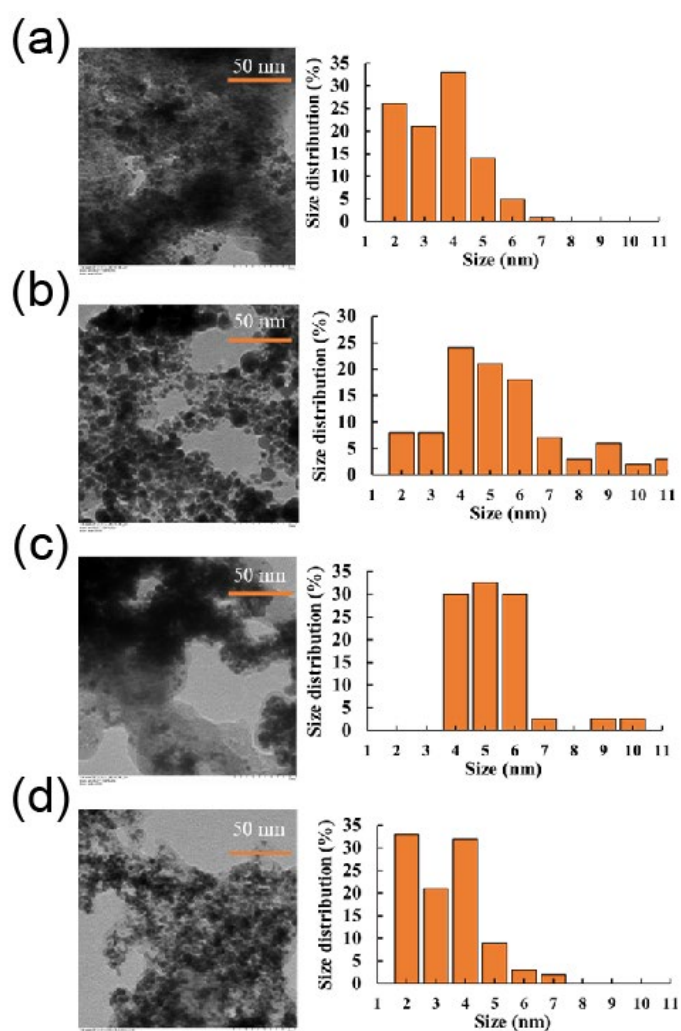


Figure 6-8 TEM images and particle size distribution of Pt/C prepared at different temperatures. (a) 523 K (b) 573 K (c) 623 K (d) H₂O₂-573 K.

Figure 6-9(a), (b)に caffeine もしくは purine を添加した LiOH 中の Pt/C および H₂O₂-Pt/C の HER 活性を示す。欠陥構造を形成させた Pt/C は、未処理の Pt/C と比較して面積比活性および質量活性が約 2.3 倍向上した。これは、形成された欠陥構造が HER を高活性化させたと考えられる。先行研究から酸性溶液中の HER ステップにおける中間体である H_{opd} は、(111)ステップおよび(100)ステップで観察される^{54,55}。これらのステップ構造は、アルカリ中でも H_{opd} を安定化させる可能性が考えられ、水の分解を促進することが示唆される。Pt/C および H₂O₂-Pt/C に対する HER 活性は、どちらの Pt/C でも w/o < caffeine < purine

の序列となった。最も活性が高かったのは H_2O_2 -Pt/C の purine 添加であり、無添加 LiOH 中の Pt/C よりも約 3.0 倍 HER 活性を高活性化させた。また、purine を添加したもの同士で比較しても活性は H_2O_2 処理した Pt/C のほうが高く、欠陥構造に purine が作用することで活性がより高くなったと考えられる。Figure 6-9(c), (d)に HER 活性の被覆率依存性を示す。Pt/C では濃度に対して線形的な高活性化を示しており、被覆率が增加するほど HER 活性が向上している。

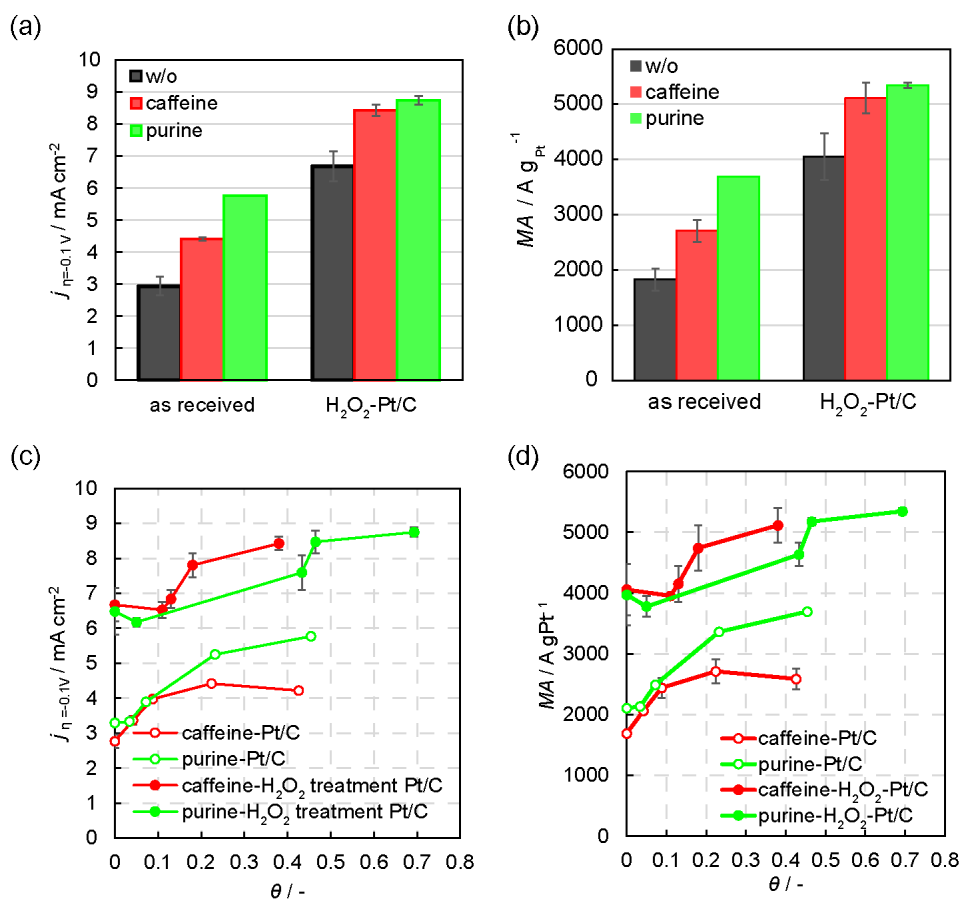


Figure 6-9(a) Specific and (b) mass HER activity of Pt/C and H_2O_2 -Pt/C adding caffeine or purine at -0.1 V vs. RHE. (c) specific area and (d) mass HER activity of Pt/C(TEC10E50E) and H_2O_2 -573K-Pt/C at -0.1 V vs. RHE as a function of CA coverage.

6.5 アルカリ性条件における HER を活性化させる Pt 電極の EDL 構造についての考察

第 4 章から本章まで、陰イオン交換膜、カチオンおよび有機物を添加した Pt 電極の HER 活性について議論してきた。その結果 EDL 内の活性化機構には律速段階となる Volmer 過程²¹⁻²³の反応物である水分子の供給および生成物である OH⁻の拡散を促進することが重要であることが示唆された。

Figure 6-10 にここまでの結果を踏まえた EDL 内における水和構造及び吸着酸素種のモデル図を示す。Figure 6-10(a)に親水的なカチオンが存在する場合の EDL 構造を示す。電極表面の比較的近傍のカチオンは親水的なカチオンなほど HER 活性が向上した。SXR D の結果から、Li⁺などの親水的なカチオンは HER 中において界面に存在する水分子の密度が高く、反応物である水分子の供給が促進されることが示された。QPAF-4 におけるイオン交換基のカチオンでも同様の傾向が見られることから、陰イオン交換膜のイオン交換基は水との親和性の高いカチオンを用いるとより高活性な HER 活性を得ることができると予想される。

Figure 6-10(b)に purine を吸着させた場合の EDL 構造を示す。purine のような親水的な有機分子は水素結合を形成できる部位を複数有しており、吸着した後の表面上でも水分子と水素結合してクラスターを形成していることが推測される。IRAS と SXR D の結果から HER 中は purine 分子の分子面と表面のなす角が増加する方向に角度が変化し、それによって水クラスターが表面から拡散層までの水素結合ネットワーク形成をサポートすることで反応物とな

る水の供給や生成物となる OH^- の拡散を促進してする。それにより HER 活性が向上していることが考えられる。

一方、QPAF-4 の IEC を変化させた実験から QPAF-4 が持つ活性化機構はイオン交換鎖がもたらす親水的な効果だけでなく、ポリマー骨格がもたらす疎水的な効果も活性化機構を有している可能性を示唆した。これについて TAA のような水との親和性の低いカチオンを用いた実験で検証した結果、有機鎖が伸びるにつれて活性が向上していくことが確認された。QPAF-4 のポリマー骨格は EDL 内において触媒最表面付近にはおらず、比較的電解液側に位置している。そのためこれはアルカリ金属カチオンなどがもたらす効果とは別の機構が考えられる。

TAA などの疎水的な分子は疎水的なほど水分子との静電的な相互作用が弱く、TAA に配位しにくい。その結果 Figure 6-10(c) に示すように TAA などは水和殻内に水和水同士の水素結合を形成する。この水のシェルはアルカリ金属カチオンなどが形成する水和殻とは異なり、水分子同士で水素結合を形成しているためカチオンの周りでも水分子が形成する水素結合ネットワークを保持している。これによって EDL 内の水の供給および水酸化物イオンの拡散が促進され、HER 活性が向上している可能性を示唆している。

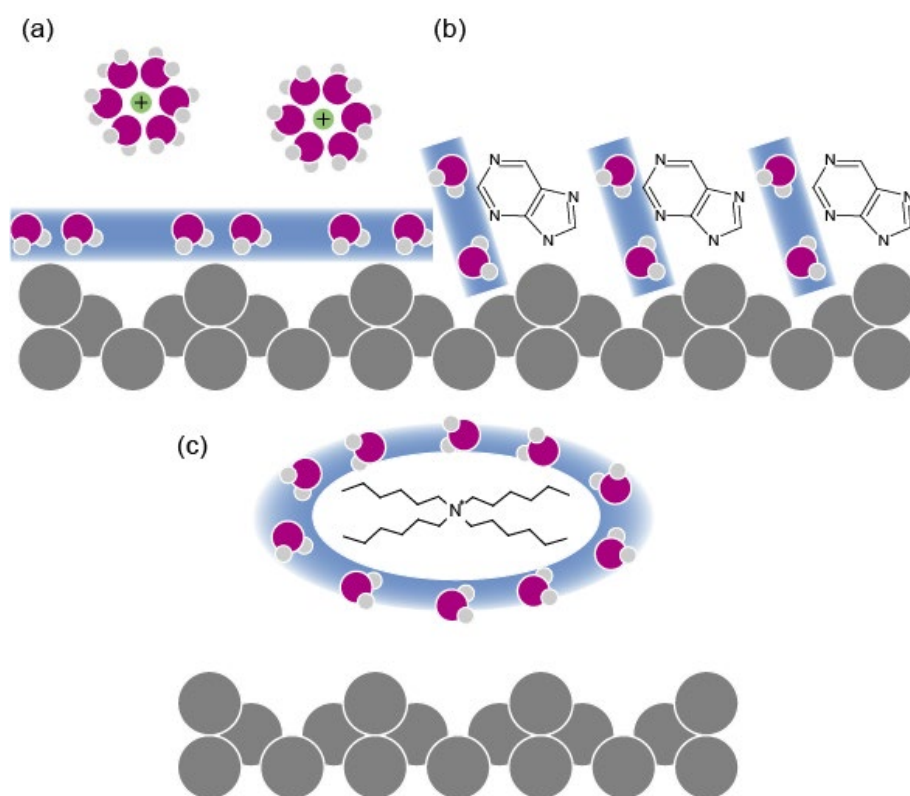


Figure 6-10 Schematic representation of interfacial configurations of (a) hydrophilic cation such as alkali metals, (b) hydrophilic organic material such as purine bases and (c) hydrophobic cation such as TAAs.

第 5 章で述べたように、疎水的な Cs^+ による HER 活性の低下はカチオンがもたらす活性サイトの阻害であることを示した。一方、第 6 章で Pt 表面に吸着した purine は表面と強く結合し、また水および OH^- の拡散経路を確立していることを示した。これらの結果から purine を吸着させた表面に対して CsOH 溶液で測定した場合、 Cs^+ がサイトを塞がずに purine の活性化機構が優先されて溶液のカウンターカチオンに寄らずに一定の活性を維持できるのではないかと推測した。そのため purine 吸着させた Pt(110) に対して CsOH および LiOH 中における HER を測定した。Figure 6-11 に purine 吸着/未吸着の Pt(110) 電極における LiOH および CsOH 中の HER 活性の時間依存性を示す。Purine 吸着の実験手法は、10 mM purine + 0.1 M LiOH 溶液中で CV(0.05 V~0.9 V) を行うこ

とによって purine を吸着させ、その後、purine の入っていない 0.1 M LiOH もしくは CsOH のセルに移して測定することによって活性評価を行った。Purine 未吸着の Pt(110)について、LiOH の HER 活性が高く、第 5 章の結果と一致する。CsOH の HER 活性は 400 s までは活性が徐々に低下して 400 s 以降はほぼ一定の活性を示す。これは Cs⁺の二重層が形成されていくことによって活性が低下していることが考えられ、0 s の活性と比較すると 90%活性が低下する。Pt(110)に purine 吸着させた電極について、0 s の活性は LiOH および CsOH のどちらも同程度である。これは purine が EDL 内を制御していることに由来していると考えられ、電位印加した初期段階ではカチオンによって形成される EDL 構造が十分に定常状態になっていないため同程度の活性を示していることが考えられる。LiOH は緩やかに活性が低下していき、20 min で 9%低下する。一方、CsOH では未吸着の場合と同様に時間に依存して活性が低下していき、最終的には一定の値に落ち着いていく。同様に Cs⁺が二重層を形成するためであると考えられ、20 min で 87%活性が低下する。

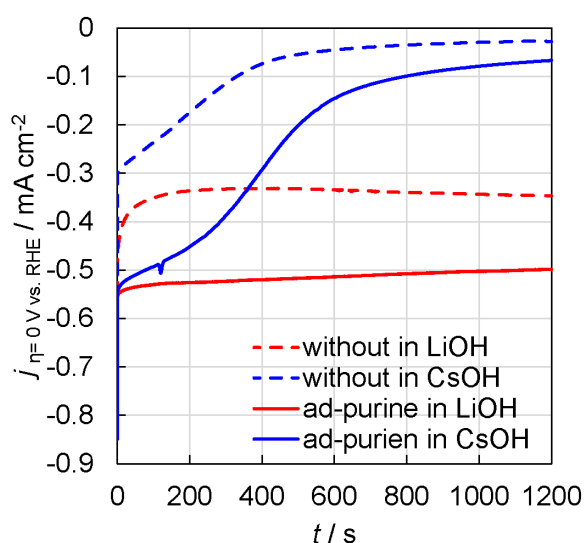


Figure 6-11 Chronoamperograms of Pt(110) and Pt(110) adsorbed purine in 0.1 M

LiOH and 0.1 M CsOH at 0 V.

本研究において EDL 内の最表面における水分子および水酸化物イオンの供給や拡散を制御することで HER 活性を向上させる手法について議論してきた。その結果アルカリ中の HER に対しては Pt(110)構造に purine を吸着させ、LiOH 中で測定する組み合わせが最も高活性となった。イオンや分子の導入によって HER 中の EDL 構造を適切に制御するには水分子の密度を高くするもしくは拡散層までの適切な水素結合ネットワークを形成させ、生成した水酸化物の拡散を促進させる構造を作り上げることが活性化に繋がると示唆される。

第7章

結論

脱炭素社会を目指した水電解触媒の開発として、化学的耐久性の高い貴金属触媒を用いた HER 活性の高活性化を目指して触媒の基板構造および反応場である EDL 構造について研究を行った。得られた成果を要約し、以下にまとめる。

AuNi 表面合金における硫酸中の HER 活性を評価した結果、Ni が溶出した後の Au サイトが HER を飛躍的に促進していることが明らかとなった。特に Au(110)を基板金属とした AuNi 表面合金の溶出後が最も活性が高かったことから、低配位数な Au サイトが HER に有利に働くことを示した。この結果は水素との結合エネルギーが低い金属などの Volmer 過程が律速段階となる触媒における最適な活性サイトの指標を示す。

新たに開発された陰イオン交換膜である”QPAF-4”を Pt 単結晶電極に吸着させた場合における HER 活性を評価した結果、イオン交換鎖およびポリマー骨格の 2つの部位が EDL 内の水和構造及び水素結合ネットワークを改善し HER 活性を向上させる可能性を示した。イオン交換鎖は親水的なカチオンなほど HER 活性を向上させる。このような活性化機構について SXRD を用いて表面構造を調査した結果、電位印加により静電的相互作用によって表面に接近したカチオンおよびその水和水によって活性が制御されていることが明らかとなった。表面に近い位置にある反応物となる水分子の供給が増加することで、アルカリ中の HER の律速段階である Volmer 過程が促進されることが示唆された。

一方、疎水的なポリマー骨格の活性化機構を考察するにあたり骨格本体は構造が複雑であるため疎水的な性質を系統的に変化させやすい TAA を Pt 電極に吸着させて検証を行った。疎水的なカチオンになるほど HER 活性が向上し

ていくことを示した。この結果は親水的なカチオンをもたらす活性化機構とは別のものが考えられる。疎水的な性質を持つ分子は自身と水素結合を形成しにくいため EDL 内における水の水素結合ネットワークを阻害しないことが推測される。これにより、広く形成されたネットワークを介して反応物となる水や生成物となる OH^- の拡散を促進させ Volmer 過程を改善していることが示唆された。

ここまでの研究から Volmer 過程を促進させるには水の供給や OH^- の拡散を促進させることが重要であることが示唆されたため、水と水素結合を形成しやすい有機物を Pt 上に吸着させることで HER 高活性となる EDL 構造の構築を試みた。実験には種々の purine 塩基(caffeine, xanthine, purine, theophylline, theobromine)を用いて測定を行った。Pt(110)に purine および theophylline を作用させたものが高活性を示したが、最大活性を示す被覆率は異なっており、purine は被覆率の増加に伴い一次関数的に活性が増加していく傾向を示した。purine を作用させた Pt(110)における EDL 構造を赤外分光法及び表面 X 線回折から解析すると、HER 中では purine の分子内平面と触媒表面のなす角が 60° となる吸着構造を取っていることを明らかとし、さらに Pt(110)に形成される欠陥部分である missing-row に水分子を固定していることを明らかにし、missing-row に固定された水分子が活性化の要因である可能性を示唆した。市販の Pt/C へ応用するために、欠陥構造を形成させる手法を検討した。その結果 H_2O_2 で前処理したのちに加熱することで凝集を抑えながら欠陥構造を有する Pt/C を得ることに成功した。これに purine を吸着させることで HER 活性をさらに向上させられることを示した。

酸性中の AuNi の結果から Volmer 過程が律速の場合、低配位数の Au 原子サイトが有効である可能性を示した。これはアルカリ性溶液中で Pt 基本指数面の中において Pt(110)がすべてのアルカリ金属カチオン種で最大活性を示す結果と類似している。本研究により水素と結合しにくい金属およびアルカリ中における Volmer 過程が律速である金属はステップやキンク、アドアトムなどの低配位数サイトを形成することで HER 活性を飛躍的に向上させる可能性が示された。また、アルカリ中の EDL 構造では反応場における水の密度や、水素結合ネットワークを制御することによって、反応物の供給や生成物の拡散障壁を改善し、律速段階となる Volmer 過程を促進させることを示した。これらは EDL 内に適切な分子やイオンを導入することで制御される。

EDL 構造による活性化は水素結合ネットワークの改善などの基板構造によらない活性化機構であることが予測されるため、PtRu や PtNi などの合金電極や基板構造を制御した電極を用いても適切なイオンや分子を導入することで高活性化することが予測される。実際、第 6 章では欠陥構造を形成することで活性化した EDL に purine を添加することにより更なる HER 活性化を示した。本研究による結果から、合金化技術および表面構造制御の技術と組み合わせることで HER 活性の飛躍的な向上が期待できる。

参考文献

- [1] Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), Framing, Context, and Methods, In: *Climate Change 2021 – The Physical Science Basis*. Cambridge University Press, 2023: 147–286. doi:10.1017/9781009157896.003
- [2] K. Calvin, D. Dasgupta, G. Krinner, A. Mukherji, P.W. Thorne, C. Trisos, J. Romero, P. Aldunce, K. Barrett, G. Blanco, W.W.L. Cheung, S. Connors, F. Denton, A. Diongue-Niang, D. Dodman, M. Garschagen, O. Geden, B. Hayward, C. Jones, F. Jotzo, T. Krug, R. Lasco, Y.-Y. Lee, V. Masson-Delmotte, M. Meinshausen, K. Mintenbeck, A. Mokssit, F.E.L. Otto, M. Pathak, A. Pirani, E. Poloczanska, H.O. Pörtner, A. Revi, D.C. Roberts, J. Roy, A.C. Ruane, J. Skea, P.R. Shukla, R. Slade, A. Slangen, Y. Sokona, A.A. Sörensson, M. Tignor, D. van Vuuren, Y.M. Wei, H. Winkler, P. Zhai, Z. Zommers, J.C. Hourcade, F.X. Johnson, S. Pachauri, N.P. Simpson, C. Singh, A. Thomas, E. Totin, A. Alegría, K. Armour, B. Bednar-Friedl, K. Blok, G. Cissé, F. Dentener, S. Eriksen, E. Fischer, G. Garner, C. Guivarch, M. Haasnoot, G. Hansen, M. Hauser, E. Hawkins, T. Hermans, R. Kopp, N. Leprince-Ringuet, J. Lewis, D. Ley, C. Ludden, L. Niamir, Z. Nicholls, S. Some, S. Szopa, B. Trewin, K.I. van der Wijst, G. Winter, M. Witting, A. Birt, M. Ha, *IPCC, 2023: Climate Change 2023: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Core Writing Team, H. Lee and J. Romero (eds.)]. IPCC, Geneva, Switzerland.*, (Arias P, Bustamante M, Elgizouli I, Flato G, Howden M, Méndez-Vallejo C, Pereira JJ, Pichs-Madruga R, Rose SK, Saheb Y, Sánchez Rodríguez R, Ürge-Vorsatz D, Xiao C, Yassaa N, Romero J, Kim J, Haites EF, Jung Y, Stavins R, Birt A, Ha M, Orendain DJA, Ignon L, Park

- S, Park Y, Reisinger A, Cammaramo D, Fischlin A, Fuglestvedt JS, Hansen G, Ludden C, Masson-Delmotte V, Matthews JBR, Mintenbeck K, Pirani A, Poloczanska E, Leprince-Ringuet N, Péan C, eds.), 2023. doi:10.59327/IPCC/AR6-9789291691647
- [3] Y. Suga, 第二百三回国会における菅内閣総理大臣所信表明演説, *Prime Minist. Off. Japan*, 2020, Available at: https://www.kantei.go.jp/jp/99_suga/statement/2020/1026shoshinhyomei.html
- [4] International Energy Agency (IEA), *Technology Roadmap - Hydrogen and Fuel Cells*, 2015. Available at: <https://www.iea.org/reports/technology-roadmap-hydrogen-and-fuel-cells>
- [5] International Energy Agency (IEA), *Global Hydrogen Review 2024*, 2024. Available at: <https://www.iea.org/reports/global-hydrogen-review-2024>
- [6] 資源エネルギー庁経済産業省, 水素関連プロジェクトの研究開発・社会実装の方向性, In: 第2回産業構造審議会グリーンイノベーションプロジェクト部会 エネルギー構造転換分野ワーキンググループ, 2021. Available at: chrome-extension://efaidnbnmnibpcjpcglclefindmkaj/https://www.meti.go.jp/shingikai/sankoshin/green_innovation/energy_structure/pdf/002_03_00.pdf
- [7] 資源エネルギー庁経済産業省, 再生可能エネルギーの出力制御の抑制に向けた取組等について, 2024.
- [8] S. Trasatti, Water electrolysis: Who first?, *J. Electroanal. Chem.*, 1999, **476**(1), 90–91, doi:10.1016/S0022-0728(99)00364-2

- [9] W. Kreuter, H. Hofmann, Electrolysis: The important energy transformer in a world of sustainable energy, *Int. J. Hydrogen Energy*, 1998, **23**(8), 661–666, doi:10.1016/S0360-3199(97)00109-2
- [10] IEA Hydrogen Production Projects Database, *Int. Energy Agency*, 2024, Available at: <https://www.iea.org/data-and-statistics/data-product/hydrogen-production-and-infrastructure-projects-database> Accessed October 25, 2024
- [11] S.A. Grigoriev, V.N. Fateev, D.G. Bessarabov, P. Millet, Current status, research trends, and challenges in water electrolysis science and technology, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2020, **45**(49), 26036–26058, doi:10.1016/J.IJHYDENE.2020.03.109
- [12] H. Ono, T. Kimura, A. Takano, K. Asazawa, J. Miyake, J. Inukai, K. Miyatake, Robust anion conductive polymers containing perfluoroalkylene and pendant ammonium groups for high performance fuel cells, *J. Mater. Chem. A*, 2017, **5**(47), 24804–24812, doi:10.1039/c7ta09409d
- [13] D. Koronka, K. Otsuji, A. Matsumoto, K. Miyatake, K. Miyatake, Partially fluorinated copolymers containing pendant piperidinium head groups as anion exchange membranes for alkaline fuel cells, *RSC Adv.*, 2019, **9**(64), 37391–37402, doi:10.1039/c9ra07775h
- [14] K.F.L. Hagesteijn, S. Jiang, B.P. Ladewig, A review of the synthesis and characterization of anion exchange membranes, *J. Mater. Sci. 2018 5316*, 2018, **53**(16), 11131–11150, doi:10.1007/S10853-018-2409-Y
- [15] S.H. Roh, M.H. Lim, T. Sadhasivam, H.Y. Jung, Investigation on physico-chemical and electrochemical performance of poly(phenylene oxide)-based anion exchange membrane for vanadium redox flow battery systems, *Electrochim. Acta*,

- 2019, **325**, 134944, doi:10.1016/J.ELECTACTA.2019.134944
- [16] A. Raut, H. Fang, Y.C. Lin, D. Sprouster, Y. Yin, Y. Fang, S. Fu, S. Sharma, L. Wang, C. Bae, M. Rafailovich, Effect of membrane mechanics on AEM fuel cell performance, *Energy Adv.*, 2023, **2**(1), 113–122, doi:10.1039/D2YA00207H
- [17] T. Chakraborti, R. Sharma, A.N. Krishnamoorthy, H. Chaudhari, K. Mamtani, J.K. Singh, Unravelling the effect of molecular interactions on macroscale properties in Sustainion anion exchange membrane (AEM) under hydrated conditions using MD simulations, *J. Memb. Sci.*, 2024, **705**, 122887, doi:10.1016/J.MEMSCI.2024.122887
- [18] G. Sriram, K. Dhanabalan, K. V. Ajeya, K. Aruchamy, Y.C. Ching, T.H. Oh, H.Y. Jung, M. Kurkuri, Recent progress in anion exchange membranes (AEMs) in water electrolysis: synthesis, physio-chemical analysis, properties, and applications, *J. Mater. Chem. A*, 2023, **11**(39), 20886–21008, doi:10.1039/D3TA04298G
- [19] W. Sheng, H.A. Gasteiger, Y. Shao-Horn, Hydrogen Oxidation and Evolution Reaction Kinetics on Platinum: Acid vs Alkaline Electrolytes, *J. Electrochem. Soc.*, 2010, **157**(11), B1529, doi:10.1149/1.3483106
- [20] W. Sheng, Z. Zhuang, M. Gao, J. Zheng, J.G. Chen, Y. Yan, Correlating hydrogen oxidation and evolution activity on platinum at different pH with measured hydrogen binding energy, *Nat. Commun.* 2015 61, 2015, **6**(1), 1–6, doi:10.1038/ncomms6848
- [21] M.T. Tang, X. Liu, Y. Ji, J.K. Norskov, K. Chan, Modeling hydrogen evolution reaction kinetics through explicit water-metal interfaces, *J. Phys. Chem. C*, 2020, **124**(51), 28083–28092, doi:10.1021/ACS.JPCC.0C08310
- [22] Z. Liu, Z. Li, J. Li, J. Xiong, S. Zhou, J. Liang, W. Cai, C. Wang, Z. Yang, H.

- Cheng, Engineering of Ru/Ru₂P interfaces superior to Pt active sites for catalysis of the alkaline hydrogen evolution reaction, *J. Mater. Chem. A*, 2019, **7**(10), 5621–5625, doi:10.1039/C8TA11635K
- [23] J.T. Bender, A.S. Petersen, F.C. Østergaard, M.A. Wood, S.M.J. Heffernan, D.J. Milliron, J. Rossmeisl, J. Resasco, Understanding Cation Effects on the Hydrogen Evolution Reaction, *ACS Energy Lett.*, 2023, **8**(1), 657–665, doi:10.1021/acsenergylett.2c02500
- [24] J. Barber, S. Morin, B.E. Conway, Specificity of the kinetics of H₂ evolution to the structure of single-crystal Pt surfaces, and the relation between opd and upd H, *J. Electroanal. Chem.*, 1998, **446**(1–2), 125–138, doi:10.1016/S0022-0728(97)00652-9
- [25] N.M. Marković, B.N. Grgur, P.N. Ross, Temperature-dependent hydrogen electrochemistry on platinum low-index single-crystal surfaces in acid solutions, *J. Phys. Chem. B*, 1997, **101**(27), 5405–5413, doi:10.1021/jp970930d
- [26] A. Sukeri, M. Bertotti, Nanoporous Gold Surface: An Efficient Platform for Hydrogen Evolution Reaction at Very Low Overpotential, *J. Braz. Chem. Soc.*, 2017, **29**(2), 226–231, doi:10.21577/0103-5053.20170132
- [27] M. Ďurovič, J. Hnát, K. Bouzek, Electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction in alkaline and neutral media. A comparative review, *J. Power Sources*, 2021, **493**, 229708, doi:10.1016/J.JPOWSOUR.2021.229708
- [28] J.K. Nørskov, T.; Bligaard, A.; Logadottir, J.R. Kitchin, J.G. Chen, S.; Pandalov, U. Stimming, Trends in the Exchange Current for Hydrogen Evolution, *J. Electrochem. Soc.*, 2005, **152**(3), J23, doi:10.1149/1.1856988
- [29] P. Quaino, F. Juarez, E. Santos, W. Schmickler, Volcano plots in hydrogen

- electrocatalysis – uses and abuses, *Beilstein J. Nanotechnol.* 596, 2014, **5**(1), 846–854, doi:10.3762/BJNANO.5.96
- [30] A.R. Zeradjanin, J.P. Grote, G. Polymeros, K.J.J. Mayrhofer, A Critical Review on Hydrogen Evolution Electrocatalysis: Re-exploring the Volcano-relationship, *Electroanalysis*, 2016, **28**(10), 2256–2269, doi:10.1002/ELAN.201600270
- [31] M.E. Scofield, Y. Zhou, S. Yue, L. Wang, D. Su, X. Tong, M.B. Vukmirovic, R.R. Adzic, S.S. Wong, Role of Chemical Composition in the Enhanced Catalytic Activity of Pt-Based Alloyed Ultrathin Nanowires for the Hydrogen Oxidation Reaction under Alkaline Conditions, *ACS Catal.*, 2016, **6**(6), 3895–3908, doi:10.1021/acscatal.6b00350
- [32] J.R. Kitchin, J.K. Nørskov, M.A. Barteau, J.G. Chen, Modification of the surface electronic and chemical properties of Pt(111) by subsurface 3d transition metals, *J. Chem. Phys.*, 2004, **120**(21), 10240–10246, doi:10.1063/1.1737365
- [33] Q. Jia, W. Liang, M.K. Bates, P. Mani, W. Lee, S. Mukerjee, Activity Descriptor Identification for Oxygen Reduction on Platinum-Based Bimetallic Nanoparticles: In Situ Observation of the Linear Composition–Strain–Activity Relationship, *ACS Nano*, 2015, **9**(1), 387–400, doi:10.1021/mn506721f
- [34] J. Rozière, D.J. Jones, Non-Fluorinated Polymer Materials for Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *Annu. Rev. Mater. Res.*, 2003, **33**(1), 503–555, doi:10.1146/annurev.matsci.33.022702.154657
- [35] J. Clavilier, R. Faure, G. Guinet, R. Durand, Preparation of monocrystalline Pt microelectrodes and electrochemical study of the plane surfaces cut in the direction of the {111} and {110} planes, *J. Electroanal. Chem.*, 1980, **107**(1), 205–209, doi:10.1016/S0022-0728(79)80022-4

- [36] A. V. Rudnev, T. Wandlowski, An influence of pretreatment conditions on surface structure and reactivity of Pt(100) towards CO oxidation reaction, *Russ. J. Electrochem.*, 2012, **48**(3), 259–270, doi:10.1134/S1023193512030123
- [37] J. V. Barth, H. Brune, G. Ertl, R.J. Behm, Scanning tunneling microscopy observations on the reconstructed Au(111) surface: Atomic structure, long-range superstructure, rotational domains, and surface defects, *Phys. Rev. B*, 1990, **42**(15), 9307–9318, doi:10.1103/PhysRevB.42.9307
- [38] U. Harten, A.M. Lahee, J.P. Toennies, C. Wöll, Observation of a Soliton Reconstruction of Au(111) by High-Resolution Helium-Atom Diffraction, *Phys. Rev. Lett.*, 1985, **54**(24), 2619–2622, doi:10.1103/PhysRevLett.54.2619
- [39] D.G.G. Fedak, N.A.A. Gjostein, On the anomalous surface structures of gold, *Surf. Sci.*, 1967, **8**(1–2), 77–97, doi:10.1016/0039-6028(67)90074-X
- [40] M.A. Van Hove, R.J. Koestner, P.C. Stair, J.P. Bibérian, L.L. Kesmodel, I. Bartoš, G.A. Somorjai, The surface reconstructions of the (100) crystal faces of iridium, platinum and gold. II. Structural determination by LEED intensity analysis, *Surf. Sci.*, 1981, **103**(1), 218–238, doi:10.1016/0039-6028(81)90108-4
- [41] W. Moritz, D. Wolf, Multilayer distortion in the reconstructed (110) surface of Au, *Surf. Sci. Lett.*, 1985, **163**(1), L655–L665, doi:10.1016/0167-2584(85)90844-8
- [42] J. Möller, H. Niehus, W. Heiland, Direct measurement of Au(110) surface structural parameters by low energy ion backscattering, *Surf. Sci.*, 1986, **166**(1), L111–L114, doi:10.1016/0039-6028(86)90519-4
- [43] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, (111) facets as the origin of reconstructed Au(110) surfaces, *Surf. Sci. Lett.*, 1983, **131**(1), L379–L384, doi:10.1016/0167-2584(83)90307-9

- [44] D. Kolb, Reconstruction phenomena at metal-electrolyte interfaces, *Prog. Surf. Sci.*, 1996, **51**(2), 109–173, doi:10.1016/0079-6816(96)00002-0
- [45] C.A. Lucas, N.M. Marković, P.N. Ross, Surface structure and relaxation at the Pt(110)/electrolyte interface, *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77**(24), 4922–4925, doi:10.1103/PhysRevLett.77.4922
- [46] L.A. Kibler, Hydrogen Electrocatalysis, *ChemPhysChem*, 2006, **7**(5), 985–991, doi:10.1002/cphc.200500646
- [47] L.A. Kibler, J.M. Hermann, A. Abdelrahman, A.A. El-Aziz, T. Jacob, New insights on hydrogen evolution at Au single crystal electrodes, *Curr. Opin. Electrochem.*, 2018, **9**, 265–270, doi:10.1016/j.coelec.2018.05.013
- [48] R. Kajiwara, Y. Asaumi, M. Nakamura, N. Hoshi, Active sites for the hydrogen oxidation and the hydrogen evolution reactions on the high index planes of Pt, *J. Electroanal. Chem.*, 2011, **657**(1–2), 61–65, doi:10.1016/j.jelechem.2011.03.011
- [49] N. Hoshi, Y. Asaumi, M. Nakamura, K. Mikita, R. Kajiwara, Structural Effects on the Hydrogen Oxidation Reaction on n (111)–(111) Surfaces of Platinum, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**(39), 16843–16846, doi:10.1021/jp9076239
- [50] N. Furuya, S. Koide, Hydrogen adsorption on platinum single-crystal surfaces, *Surf. Sci.*, 1989, **220**(1), 18–28, doi:10.1016/0039-6028(89)90460-3
- [51] R. Gómez, J. Clavilier, Electrochemical behaviour of platinum surfaces containing (110) sites and the problem of the third oxidation peak, *J. Electroanal. Chem.*, 1993, **354**(1–2), 189–208, doi:10.1016/0022-0728(93)80333-D
- [52] N.M. Marković, H.A. Gasteiger, P.N. Ross, Oxygen Reduction on Platinum Low-Index Single-Crystal Surfaces in Alkaline Solution: Rotating Ring Disk Pt(hkl) Studies, *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**(16), 6715–6721, doi:10.1021/jp9533382

- [53] R.J. Nichols, A. Bewick, Spectroscopic identification of the adsorbed intermediate in hydrogen evolution on platinum, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 1988, **243**(2), 445–453, doi:10.1016/0022-0728(88)80047-0
- [54] K. Kunimatsu, H. Uchida, M. Osawa, M. Watanabe, In situ infrared spectroscopic and electrochemical study of hydrogen electro-oxidation on Pt electrode in sulfuric acid, *J. Electroanal. Chem.*, 2006, **587**(2), 299–307, doi:10.1016/J.JELECHEM.2005.11.026
- [55] M. Nakamura, T. Kobayashi, N. Hoshi, Structural dependence of intermediate species for the hydrogen evolution reaction on single crystal electrodes of Pt, *Surf. Sci.*, 2011, **605**(15–16), 1462–1465, doi:10.1016/j.susc.2011.05.014
- [56] K. Kunimatsu, T. Senzaki, M. Tsushima, M. Osawa, A combined surface-enhanced infrared and electrochemical kinetics study of hydrogen adsorption and evolution on a Pt electrode, *Chem. Phys. Lett.*, 2005, **401**(4–6), 451–454, doi:10.1016/j.cplett.2004.11.100
- [57] D.E. Ramaker, C. Roth, Nature of the Intermediate Binding Sites in Hydrogen Oxidation/Evolution over Pt in Alkaline and Acidic Media, *ChemElectroChem*, 2015, **2**(10), 1582–1594, doi:10.1002/CELC.201500111
- [58] J.O. Bockris, M.A.V. Devanathan, K. Müller, ON THE STRUCTURE OF CHARGED INTERFACES, In: *Electrochemistry*. Elsevier, 1965: 832–863. doi:10.1016/B978-1-4831-9831-6.50068-0
- [59] V. Stamenkovic, N.M. Markovic, P.N. Ross, Structure-relationships in electrocatalysis: oxygen reduction and hydrogen oxidation reactions on Pt(111) and Pt(100) in solutions containing chloride ions, *J. Electroanal. Chem.*, 2001, **500**(1–2), 44–51, doi:10.1016/S0022-0728(00)00352-1

- [60] J.X. Wang, N.M. Markovic, R.R. Adzic, Kinetic Analysis of Oxygen Reduction on Pt(111) in Acid Solutions: Intrinsic Kinetic Parameters and Anion Adsorption Effects, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**(13), 4127–4133, doi:10.1021/jp037593v
- [61] E. Lamy-Pitara, S. El Mouahid, J. Barbier, Effect of anions on catalytic and electrocatalytic hydrogenations and on the electrocatalytic oxidation and evolution of hydrogen on platinum, *Electrochim. Acta*, 2000, **45**(25–26), 4299–4308, doi:10.1016/S0013-4686(00)00522-3
- [62] D.C. Grahame, The electrical double layer and the theory of electrocapillarity, *Chem. Rev.*, 1947, **41**(3), doi:10.1021/cr60130a002
- [63] K. Hideaki, U. Kohei, 電気化学の基礎 技報堂出版株式会社, 1985.
- [64] M. Dunwell, J. Wang, Y. Yan, B. Xu, Surface enhanced spectroscopic investigations of adsorption of cations on electrochemical interfaces, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, **19**(2), 971–975, doi:10.1039/C6CP07207K
- [65] S. Xue, B. Garlyyev, S. Watzele, Y. Liang, J. Fichtner, M.D. Pohl, A.S. Bandarenka, Influence of Alkali Metal Cations on the Hydrogen Evolution Reaction Activity of Pt, Ir, Au, and Ag Electrodes in Alkaline Electrolytes, *ChemElectroChem*, 2018, **5**(17), 2326–2329, doi:10.1002/celec.201800690
- [66] B. Garlyyev, S. Xue, S. Watzele, D. Scieszka, A.S. Bandarenka, Influence of the Nature of the Alkali Metal Cations on the Electrical Double-Layer Capacitance of Model Pt(111) and Au(111) Electrodes, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2018, **9**(8), 1927–1930, doi:10.1021/acs.jpcclett.8b00610
- [67] N. Wada, M. Nakamura, N. Hoshi, Structural Effects on the Oxygen Reduction Reaction on Pt Single-Crystal Electrodes Modified with Melamine, *Electrocatalysis*, 2020, **11**(3), 275–281, doi:10.1007/s12678-020-00584-0

- [68] T. Kumeda, H. Tajiri, O. Sakata, N. Hoshi, M. Nakamura, Effect of hydrophobic cations on the oxygen reduction reaction on single-crystal platinum electrodes, *Nat. Commun.*, 2018, **9**(1), 1–7, doi:10.1038/s41467-018-06917-4
- [69] T. Kumeda, N. Hoshi, M. Nakamura, Effect of Hydrophobic Cations on the Inhibitors for the Oxygen Reduction Reaction on Anions and Ionomers Adsorbed on Single-Crystal Pt Electrodes, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2021, **13**(13), 15866–15871, doi:10.1021/acsami.1c01421
- [70] K. Miyabayashi, H. Nishihara, M. Miyake, Platinum Nanoparticles Modified with Alkylamine Derivatives as an Active and Stable Catalyst for Oxygen Reduction Reaction, *Langmuir*, 2014, **30**(10), 2936–2942, doi:10.1021/la402412k
- [71] R. Subbaraman, D. Tripkovic, D. Strmcnik, K.C. Chang, M. Uchimura, A.P. Paulikas, V. Stamenkovic, N.M. Markovic, Enhancing hydrogen evolution activity in water splitting by tailoring Li⁺-Ni(OH)₂-Pt interfaces, *Science (80-.)*, 2011, **334**(6060), 1256–1260, doi:10.1126/science.1211934
- [72] N. Danilovic, R. Subbaraman, D. Strmcnik, K.C. Chang, A.P. Paulikas, V.R. Stamenkovic, N.M. Markovic, Enhancing the Alkaline Hydrogen Evolution Reaction Activity through the Bifunctionality of Ni(OH)₂/Metal Catalysts, *Angew. Chemie*, 2012, **124**(50), 12663–12666, doi:10.1002/ange.201204842
- [73] S. Intikhab, L. Rebollar, Y. Li, R. Pai, V. Kalra, M.H. Tang, J.D. Snyder, Caffeinated Interfaces Enhance Alkaline Hydrogen Electrocatalysis, *ACS Catal.*, 2020, **10**(12), 6798–6802, doi:10.1021/ACSCATAL.0C01635
- [74] Q. Sun, N.J. Oliveira, S. Kwon, S. Tyukhtenko, J.J. Guo, N. Myrthil, S.A. Lopez, I. Kendrick, S. Mukerjee, L. Ma, S.N. Ehrlich, J. Li, W.A. Goddard, Y. Yan, Q. Jia, Understanding hydrogen electrocatalysis by probing the hydrogen-bond

- network of water at the electrified Pt–solution interface, *Nat. Energy*, 2023, **8**(8), 859–869, doi:10.1038/s41560-023-01302-y
- [75] K. Zhao, X. Chang, H.-S. Su, Y. Nie, Q. Lu, B. Xu, Enhancing Hydrogen Oxidation and Evolution Kinetics by Tuning the Interfacial Hydrogen-Bonding Environment on Functionalized Platinum Surfaces, *Angew. Chemie*, 2022, **134**(39), e202207197, doi:10.1002/ange.202207197
- [76] L. Rebollar, S. Intikhab, S. Zhang, H. Deng, Z. Zeng, J.D. Snyder, M.H. Tang, On the relationship between potential of zero charge and solvent dynamics in the reversible hydrogen electrode, *J. Catal.*, 2021, **398**, 161–170, doi:10.1016/J.JCAT.2021.04.008
- [77] P. Li, Y. Jiang, Y. Hu, Y. Men, Y. Liu, W. Cai, S. Chen, Hydrogen bond network connectivity in the electric double layer dominates the kinetic pH effect in hydrogen electrocatalysis on Pt, *Nat. Catal.*, 2022, **5**(10), 900–911, doi:10.1038/s41929-022-00846-8
- [78] H. Lv, Z. Xi, Z. Chen, S. Guo, Y. Yu, W. Zhu, Q. Li, X. Zhang, M. Pan, G. Lu, S. Mu, S. Sun, A New Core/Shell NiAu/Au Nanoparticle Catalyst with Pt-like Activity for Hydrogen Evolution Reaction, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137**(18), 5859–5862, doi:10.1021/jacs.5b01100
- [79] J. Clavilier, The role of anion on the electrochemical behaviour of a {111} platinum surface; an unusual splitting of the voltammogram in the hydrogen region, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 1980, **107**(1), 211–216, doi:10.1016/S0022-0728(79)80023-6
- [80] A. Fukuizumi, ポテンシヨ・ガルバナスタットの動作原理と使用にあたり

- 知っておきたいこと, 表面技術, 2017, **68**(5), 270–281, doi:10.4139/SFJ.68.270
- [81] M. Ito, Infrared Reflection Absorption Spectroscopy., *Hyomen Kagaku*, 1992, **13**(2), 88–95, doi:10.1380/jsssj.13.88
- [82] P.R. Griffiths, Surface-enhanced infrared absorption spectroscopy: Principles and applications, *Spectrosc. Prop. Inorg. Organomet. Compd.*, 2013, **44**, 95–122, doi:10.1039/9781849737791-00095
- [83] H.X. Cao, L.M. Peng, Parameterization of the temperature dependence of the Debye–Waller factors, *urn:issn:0108-7673*, 1999, **55**(5), 926–932, doi:10.1107/S0108767399005176
- [84] T. Onishi, Y. Horiike, K. Yoshihara, 固体表面分析I 講談社, 1995.
- [85] C. Vaz-Domínguez, A. Aranzábal, A. Cuesta, In situ STM observation of stable dislocation networks during the initial stages of the lifting of the reconstruction on Au(111) electrodes, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2010, **1**(14), 2059–2062, doi:10.1021/jz1006803
- [86] Y. Fang, S.Y. Ding, M. Zhang, S.N. Steinmann, R. Hu, B.W. Mao, J.M. Feliu, Z.Q. Tian, Revisiting the Atomistic Structures at the Interface of Au(111) Electrode-Sulfuric Acid Solution, *J. Am. Chem. Soc.*, 2020, **142**(20), 9439–9446, doi:10.1021/JACS.0C02639
- [87] A. Cuesta, M. Kleinert, D.M. Kolb, The adsorption of sulfate and phosphate on Au(111) and Au(100) electrodes: An in situ STM study, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2000, **2**(24), 5684–5690, doi:10.1039/b006464p
- [88] M. Kleinert, A. Cuesta, L.A. Kibler, D.M. Kolb, In-situ observation of an ordered sulfate adlayer on Au(100) electrodes, *Surf. Sci.*, 1999, **430**(1–3), L521–L526,

doi:10.1016/S0039-6028(99)00347-7

- [89] T. Kondo, J. Zegenhagen, S. Takakusagi, K. Uosaki, In situ real-time study on potential induced structure change at Au(111) and Au(100) single crystal electrode/sulfuric acid solution interfaces by surface x-ray scattering, *Surf. Sci.*, 2015, **631**, 96–104, doi:10.1016/j.susc.2014.06.013
- [90] K. Yoshida, A. Kuzume, P. Broekmann, I. V. Pobelov, T. Wandlowski, Reconstruction and electrochemical oxidation of Au(110) surface in 0.1 M H₂SO₄, *Electrochim. Acta*, 2014, **139**, 281–288, doi:10.1016/j.electacta.2014.06.162
- [91] G. Lu, G. Zangari, Corrosion resistance of ternary Ni P based alloys in sulfuric acid solutions, *Electrochim. Acta*, 2002, **47**(18), 2969–2979, doi:10.1016/S0013-4686(02)00198-6
- [92] T. Suzuki, T. Yamada, K. Itaya, In situ electrochemical scanning tunneling microscopy of ni(111), ni(100), and sulfur-modified ni(100) in acidic solution, *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**(21), 8954–8961, doi:10.1021/JP952818Q
- [93] J. Wang, F. Chen, Y. Jin, R.L. Johnston, Highly active and stable AuNi dendrites as an electrocatalyst for the oxygen reduction reaction in alkaline media, *J. Mater. Chem. A*, 2016, **4**(45), 17828–17837, doi:10.1039/C6TA07519C
- [94] J.J. Pireaux, M. Liehr, P.A. Thiry, J.P. Delrue, R. Caudano, Electron spectroscopic characterization of oxygen adsorption on gold surfaces: II. Production of gold oxide in oxygen DC reactive sputtering, *Surf. Sci.*, 1984, **141**(1), 221–232, doi:10.1016/0039-6028(84)90207-3
- [95] L. Wang, W. Zhu, W. Lu, L. Shi, R. Wang, R. Pang, Y. Cao, F. Wang, X. Xu, One-step electrodeposition of AuNi nanodendrite arrays as photoelectrochemical biosensors for glucose and hydrogen peroxide detection, *Biosens. Bioelectron.*,

- 2019, **142**, 111577, doi:10.1016/j.bios.2019.111577
- [96] Y. Song, Y. Lin, X. Chu, J. Tang, S. Xu, Facile synthesis of supported AuNi and PtNi bimetallic nanomaterials and their enhanced catalytic properties, *J. Mater. Res. Technol.*, 2020, **9**(2), 2237–2246, doi:10.1016/J.JMRT.2019.12.055
- [97] T. Kondo, J. Morita, K. Hanaoka, S. Takakusagi, K. Tamura, M. Takahashi, J.N.I. Mizuki, K. Uosaki, Structure of Au(111) and Au(100) Single-Crystal Electrode Surfaces at Various Potentials in Sulfuric Acid Solution Determined by In Situ Surface X-ray Scattering, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**(35), 13197–13204, doi:10.1021/JP072601J
- [98] T. Kumeda, N. Otsuka, H. Tajiri, O. Sakata, N. Hoshi, M. Nakamura, Interfacial Structure of PtNi Surface Alloy on Pt(111) Electrode for Oxygen Reduction Reaction, *ACS Omega*, 2017, **2**(5), 1858–1863, doi:10.1021/acsomega.7b00301
- [99] T. Wadayama, N. Todoroki, Y. Yamada, T. Sugawara, K. Miyamoto, Y. Iijama, Oxygen reduction reaction activities of Ni/Pt(111) model catalysts fabricated by molecular beam epitaxy, *Electrochem. commun.*, 2010, **12**(8), 1112–1115, doi:10.1016/J.ELECOM.2010.05.042
- [100] M. Nakamura, R. Imai, N. Otsuka, N. Hoshi, O. Sakata, Ethanol Oxidation on Well-Ordered PtSn Surface Alloy on Pt(111) Electrode, *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117**(35), 18139–18143, doi:10.1021/jp406516v
- [101] H. Ono, J. Miyake, S. Shimada, M. Uchida, K. Miyatake, Anion exchange membranes composed of perfluoroalkylene chains and ammonium-functionalized oligophenylenes, *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3**(43), 21779–21788, doi:10.1039/c5ta06454f
- [102] J.M. Feliu, J.M. Orts, R. Gómez, A. Aldaz, J. Clavilier, New information on the

- unusual adsorption states of Pt(111) in sulphuric acid solutions from potentiostatic adsorbate replacement by CO, *J. Electroanal. Chem.*, 1994, **372**(1–2), 265–268, doi:10.1016/0022-0728(93)03259-R
- [103] N.M. Marković, S.T. Sarraf, H.A. Gasteiger, P.N. Ross, Hydrogen electrochemistry on platinum low-index single-crystal surfaces in alkaline solution, *J. Chem. Soc. - Faraday Trans.*, 1996, **92**(20), 3719–3725, doi:10.1039/ft9969203719
- [104] A. Yamakata, 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.*, 2010, **1**(9), 1487–1491, doi:10.1021/jz100424e
- [105] D. Strmcnik, K. Kodama, D. Van Der Vliet, J. Greeley, V.R. Stamenkovic, N.M. Marković, The role of non-covalent interactions in electrocatalytic fuel-cell reactions on platinum, *Nat. Chem.*, 2009, **1**(6), 466–472, doi:10.1038/nchem.330
- [106] M. Nakamura, N. Sato, N. Hoshi, O. Sakata, Outer Helmholtz Plane of the Electrical Double Layer Formed at the Solid Electrode-Liquid Interface, *ChemPhysChem*, 2011, **12**(8), 1430–1434, doi:10.1002/cphc.201100011
- [107] T. Kumeda, R. Kubo, N. Hoshi, M. Nakamura, Activation of Oxygen Reduction Reaction on Well-Defined Pt Electrocatalysts in Alkaline Media Containing Hydrophobic Organic Cations, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2019, **2**(5), 3904–3909, doi:10.1021/acsaem.9b00582
- [108] J. Mähler, I. Persson, A study of the hydration of the alkali metal ions in aqueous solution, *Inorg. Chem.*, 2012, **51**(1), 425–438, doi:10.1021/ic2018693
- [109] Y. Marcus, Tetraalkylammonium Ions in Aqueous and Non-aqueous Solutions, *J. Solution Chem.*, 2008, **37**(8), 1071–1098, doi:10.1007/s10953-008-9291-1

- [110] H.T. Chung, Y.-K. Choe, U. Martinez, J.H. Dumont, A. Mohanty, C. Bae, I. Matanovic, Y.S. Kim, Effect of Organic Cations on Hydrogen Oxidation Reaction of Carbon Supported Platinum, *J. Electrochem. Soc.*, 2016, **163**(14), F1503–F1509, doi:10.1149/2.0511614jes
- [111] A. Yamakata, M. Osawa, Cation-dependent restructure of the electric double layer on CO-covered Pt electrodes: Difference between hydrophilic and hydrophobic cations, *J. Electroanal. Chem.*, 2017, **800**, 19–24, doi:10.1016/j.jelechem.2016.12.034
- [112] D.J. Weber, M. Janssen, M. Oezaslan, Effect of Monovalent Cations on the HOR/HER Activity for Pt in Alkaline Environment, *J. Electrochem. Soc.*, 2019, **166**(2), F66–F73, doi:10.1149/2.0301902jes
- [113] S. Tanaka, S. Takaya, T. Kumeda, N. Hoshi, K. Miyatake, M. Nakamura, Tailoring the hydrophilic and hydrophobic reaction fields of the electrode interface on single crystal Pt electrodes for hydrogen evolution/oxidation reactions, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2021, **46**(55), 28078–28086, doi:10.1016/j.ijhydene.2021.06.064
- [114] T. Shinagawa, A.T. Garcia-Esparza, K. Takanabe, Insight on Tafel slopes from a microkinetic analysis of aqueous electrocatalysis for energy conversion, *Sci. Reports 2015 51*, 2015, **5**(1), 1–21, doi:10.1038/srep13801
- [115] N.M. Marković, B.N. Grgur, C.A. Lucas, P.N. Ross, Surface electrochemistry of CO on Pt(110)-(1 × 2) and Pt(110)-(1 × 1) surfaces, *Surf. Sci.*, 1997, **384**(1–3), L805–L814, doi:10.1016/S0039-6028(97)00252-5
- [116] M. Nakamura, Y. Nakajima, N. Hoshi, H. Tajiri, O. Sakata, Effect of Non-Specifically Adsorbed Ions on the Surface Oxidation of Pt(111), *ChemPhysChem*, 2013, **14**(11), 2426–2431, doi:10.1002/cphc.201300404

- [117] J. Drnec, M. Ruge, F. Reikowski, B. Rahn, F. Carlà, R. Felici, J. Stettner, O.M. Magnussen, D.A. Harrington, Initial stages of Pt(111) electrooxidation: dynamic and structural studies by surface X-ray diffraction, *Electrochim. Acta*, 2017, **224**, 220–227, doi:10.1016/J.ELECTACTA.2016.12.028
- [118] H. You, D.J. Zurawski, Z. Nagy, R.M. Yonco, In-situ x-ray reflectivity study of incipient oxidation of Pt(111) surface in electrolyte solutions, *J. Chem. Phys.*, **100**(6), doi:10.1063/1.466254
- [119] I.T. McCrum, C.J. Bondue, M.T.M. Koper, Hydrogen-Induced Step-Edge Roughening of Platinum Electrode Surfaces, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2019, **10**(21), 6842–6849, doi:10.1021/acs.jpcclett.9b02544
- [120] S. Meng, E.G. Wang, S. Gao, Water adsorption on metal surfaces: A general picture from density functional theory studies, *Phys. Rev. B*, 2004, **69**(19), 195404, doi:10.1103/PhysRevB.69.195404
- [121] A. Michaelides, V.A. Ranea, P.L. de Andres, D.A. King, General Model for Water Monomer Adsorption on Close-Packed Transition and Noble Metal Surfaces, *Phys. Rev. Lett.*, 2003, **90**(21), 216102, doi:10.1103/PhysRevLett.90.216102
- [122] T. Kondo, T. Masuda, N. Aoki, K. Uosaki, Potential-Dependent Structures and Potential-Induced Structure Changes at Pt(111) Single-Crystal Electrode/Sulfuric and Perchloric Acid Interfaces in the Potential Region between Hydrogen Underpotential Deposition and Surface Oxide Formation by in Situ Su, *J. Phys. Chem. C*, 2016, **120**(29), 16118–16131, doi:10.1021/ACS.JPCC.5B12766
- [123] E. Vlieg, I.K. Robinson, K. Kern, Relaxations in the missing-row structure of the (1 × 2) reconstructed surfaces of Au(110) and Pt(110), *Surf. Sci.*, 1990, **233**(3), 248–254, doi:10.1016/0039-6028(90)90636-M

- [124] N.M. Marković, C.A. Lucas, B.N. Grgur, P.N. Ross, Surface Electrochemistry of CO and H₂/CO Mixtures at Pt(100) Interface: Electrode Kinetics and Interfacial Structures, *J. Phys. Chem. B*, 1999, **103**(44), 9616–9623, doi:10.1021/JP991566G
- [125] B. Huang, R.R. Rao, S. You, K.H. Myint, Y. Song, Y. Wang, W. Ding, L. Giordano, Y. Zhang, T. Wang, S. Muy, Y. Katayama, J.C. Grossman, A.P. Willard, K. Xu, Y. Jiang, Y. Shao-Horn, Cation- and pH-Dependent Hydrogen Evolution and Oxidation Reaction Kinetics, *JACS Au*, 2021, **26**, 59, doi:10.1021/JACSAU.1C00281
- [126] J.N. Mills, I.T. McCrum, M.J. Janik, Alkali cation specific adsorption onto fcc(111) transition metal electrodes, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**(27), 13699–13707, doi:10.1039/C4CP00760C
- [127] M. Andersen, M. Johansson, I. Chorkendorff, Isotopic exchange of CO adsorbed on Pt(111), *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**(20), 10285–10290, doi:10.1021/JP0501502
- [128] T. Iwasita, A. Rodes, E. Pastor, Vibrational spectroscopy of carbonate adsorbed on Pt(111) and Pt(110) single-crystal electrodes, *J. Electroanal. Chem.*, 1995, **383**(1–2), 181–189, doi:10.1016/0022-0728(94)03708-B
- [129] P.N. Moorthy, E. Hayon, Free-radical intermediates produced from the one-electron reduction of purine, adenine, and guanine derivatives in water, *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, **97**(12), 3345–3350, doi:10.1021/ja00845a012
- [130] H. Zhao, J. Kim, B.E. Koel, Adsorption and reaction of acetaldehyde on Pt(111) and Sn/Pt(111) surface alloys, *Surf. Sci.*, 2003, **538**(3), 147–159, doi:10.1016/S0039-6028(03)00602-2
- [131] M.H. Shao, R.R. Adzic, Electrooxidation of ethanol on a Pt electrode in acid

- solutions: in situ ATR-SEIRAS study, *Electrochim. Acta*, 2005, **50**(12), 2415–2422, doi:10.1016/J.ELECTACTA.2004.10.063
- [132] Y. Bao, T.W. Napporn, K. Nagasawa, S. Mitsushima, Kinetics of Toluene Electrohydrogenation on Pt/C Catalyst, *Electrocatalysis*, 2019, **10**(2), 184–194, doi:10.1007/s12678-019-0507-5
- [133] T. Imada, M. Chiku, E. Higuchi, H. Inoue, Effect of Rhodium Modification on Activity of Platinum Nanoparticle-Loaded Carbon Catalysts for Electrochemical Toluene Hydrogenation, *ACS Catal.*, 2020, **10**(22), 13718–13728, doi:10.1021/acscatal.0c04179
- [134] S. Tanaka, H. Tajiri, O. Sakata, N. Hoshi, M. Nakamura, Interfacial Structure of Pt(110) Electrode during Hydrogen Evolution Reaction in Alkaline Solutions, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2022, **13**(36), 8403–8408, doi:10.1021/ACS.JPCLETT.2C01575
- [135] H.C. Harder, B. Rosenberg, Inhibitory effects of anti-tumor platinum compounds on DNA, RNA and protein syntheses in mammalian cells in vitro, *Int. J. Cancer*, 1970, **6**(2), 207–216, doi:10.1002/IJC.2910060207
- [136] J.A. Howle, G.R. Gale, CIS-dichlorodiammineplatinum (II): Persistent and selective inhibition of deoxyribonucleic acid synthesis in vivo, *Biochem. Pharmacol.*, 1970, **19**(10), 2757–2762, doi:10.1016/0006-2952(70)90102-4
- [137] M.H. Baik, R.A. Friesner, S.J. Lippard, Theoretical Study of Cisplatin Binding to Purine Bases: Why Does Cisplatin Prefer Guanine over Adenine?, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**(46), 14082–14092, doi:10.1021/JA036960D
- [138] M.H. Baik, R.A. Friesner, S.J. Lippard, Theoretical Study on the Stability of N-Glycosyl Bonds: Why Does N7-Platination Not Promote Depurination?, 2002,

doi:10.1021/JA017588

- [139] Z. Chval, M. Šíp, Transition States of Cisplatin Binding to Guanine and Adenine: *ab initio* Reactivity Study, *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.*, 2003, **68**(6), 1105–1118, doi:10.1135/CCCC20031105
- [140] A. Robertazzi, J.A. Platts, Hydrogen bonding and covalent effects in binding of cisplatin to purine bases: Ab initio and atoms in molecules studies, *Inorg. Chem.*, 2005, **44**(2), 267–274, doi:10.1021/IC0489544
- [141] E.H. Crowston, D.M.L. Goodgame, P.B. Hayman, A.M.Z. Slawin, D.J. Williams, Platinum(II) complexes of methyl-substituted xanthines: crystal structures of K[Pt(theobromine)Cl₃]·H₂O, trans-[Pt(isocaffeine)₂Cl₂]·H₂O and K(isocaffeinium)[PtCl₄]·H₂O, *Inorganica Chim. Acta*, 1986, **122**(2), 161–168, doi:10.1016/S0020-1693(00)81634-5
- [142] A.A. El Habeeb, M.S. Refat, Synthesis, spectroscopic and biological characterizations of platinum(IV), ruthenium(III) and iridium(III) theophylline complexes, *Bull. Chem. Soc. Ethiop.*, 2024, **38**(3), 725–738, doi:10.4314/BCSE.V38I3.14
- [143] S. Jovanović, R. Puchta, O. Klisurić, Ž.D. Bugarčić, Crystal structure of K[PtCl₃(caffeine)] and its interactions with important nitrogen-donor ligands, *J. Coord. Chem.*, 2016, **69**(5), 735–747, doi:10.1080/00958972.2016.1146257
- [144] E.D. Raczyńska, J.-F. Gal, P.-C. Maria, B. Kamińska, M. Igielska, J. Kurpiewski, W. Juras, Purine tautomeric preferences and bond-length alternation in relation with protonation-deprotonation and alkali metal cationization, *J. Mol. Model.*, 2020, **26**(5), 93, doi:10.1007/s00894-020-4343-6
- [145] J. V. Burda, J. Sponer, J. Hrabáková, M. Zeizinger, J. Leszczynski, The influence

- of N7 guanine modifications on the strength of Watson-Crick base pairing and guanine N1 acidity: Comparison of gas-phase and condensed-phase trends, *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**(22), 5349–5356, doi:10.1021/JP027850G
- [146] J. Durst, A. Siebel, C. Simon, F. Hasché, J. Herranz, H.A. Gasteiger, New insights into the electrochemical hydrogen oxidation and evolution reaction mechanism, *Energy Environ. Sci.*, 2014, **7**(7), 2255–2260, doi:10.1039/C4EE00440J
- [147] B. Tang, Y. Fang, S. Zhu, Q. Bai, X. Li, L. Wei, Z. Li, C. Zhu, Tuning hydrogen bond network connectivity in the electric double layer with cations, *Chem. Sci.*, 2024, **15**(19), 7111–7120, doi:10.1039/D3SC06904D
- [148] S. Yamabe, T. Fukuda, S. Yamazaki, Proton Transfers along Hydrogen Bonds in the Tautomerization of Purine, *J. Phys. Chem. A*, 2012, **116**(4), 1289–1297, doi:10.1021/jp210305w
- [149] N. Hoshi, T. Suzuki, Y. Hori, Catalytic Activity of CO₂ Reduction on Pt Single-Crystal Electrodes: Pt(S)-[n (111)×(111)], Pt(S)-[n (111)×(100)], and Pt(S)-[n (100)×(111)], *J. Phys. Chem. B*, 1997, **101**(42), 8520–8524, doi:10.1021/jp971294m

謝辞

本研究および学位論文の作成にあたり、どのようなタイミングでも丁寧なご指導、ご助言をしていただいた千葉大学 大学院 工学研究院 中村将志教授、星永宏教授に心よりの感謝の意を表す。

QPAF-4 の提供において山梨大学 大学院 総合研究部 宮武健治教授には種々のアニオン交換膜を使用させて頂き、深く感謝の意を表す。

SXRD 測定に関しては JASRI/SPring-8 (2019A1246, 2020A1274, 2021A1257, 2021B1488, 2022A1291, 2022B0582, 2023A1796)および KEK/PF(2019G670)を利用させて頂き、深く感謝の意を表す。

Pt/C 微粒子の測定全般において千葉大学 大学院 融合理工学府 博士前期課程 服部大明氏(2023 年度修了)にはご協力を頂き、深く感謝の意を表す。

第 6 章の研究に関しては笹川助成金(2023-3010)および JST 次世代研究者挑戦的研究プログラム(JPMJSP2109)の支援を受けたものである。ご支援を頂き、深く感謝の意を表す。

千葉大学 工学部 共生応用化学コース 第 13 研究室の諸氏のご協力を頂き、厚く御礼申し上げます。

既公表論文

第 3 章

S. Tanaka, N. Hoshi, M. Nakamura, Hydrogen Evolution Reaction on AuNi surface alloy formed on single crystal Au Electrodes, *ChemElectroChem*, **10**, e202300095 (2023), DOI: 10.1002/celec.202300095

第 4 章

S. Tanaka, S. Takaya, T. Kumeda, N. Hoshi, K. Miyatake, M. Nakamura, Tailoring the Hydrophilic and Hydrophobic Reaction Fields of the Electrode Interface on Single Crystal Pt Electrodes for Hydrogen Evolution/Oxidation Reactions, *Int. J. Hydrog. Energy*, **46**, 28078-28086 (2021), DOI: 10.1016/j.ijhydene.2021.06.064

第 5 章

S. Tanaka, H. Tajiri, O. Sakata, N. Hoshi, M. Nakamura, Interfacial Structure of Pt(110) Electrode during Hydrogen Evolution Reaction in Alkaline Solutions, *J. Phys. Chem. Lett.*, **13**, 8403-8408 (2022), DOI: 10.1021/acs.jpcllett.2c01575

第 6 章

S. Tanaka, H. Hattori, N. Hoshi, O. Sakata, K. Miyatake, M. Nakamura, Active Site of the Pt electrodes modified with Purine Bases for Hydrogen Evolution Reaction in Alkaline Solution, *ACS catal.*, in preparation