

表面増強ラマン散乱測定を用いた電気化学水素発生反応 における同位体効果の解明

北大院理

○南本大穂, 村越 敬

Investigation of isotopic Effect in Electrochemical Hydrogen Evolution Reaction via *in-situ* Surface Enhance Raman Scattering Measurements

○Hiro Minamimoto, Kei Murakoshi

¹ Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University, Japan

【Abstract】 For deep understanding of water and deuterium molecular behavior during hydrogen evolution reaction process, the electrochemical *in-situ* surface-enhanced Raman scattering (SERS) measurements have been conducted. Through the investigations, several interesting results, such as the metal species dependence or the isotopic effect, have been successfully confirmed. In particular, the several curious molecular behaviors of D₂O were observed under the specific condition. These present results would be the key for understanding the isotopic effect on electrochemical hydrogen evolution reaction.

【序】 エネルギーを有効的に利用し、高効率に外部エネルギーとして取り出すためには、反応過程における分子挙動の詳細な理解と、それに基づく精密な分子制御が鍵と言える。これまでに多くの電気化学反応過程における分子挙動が種々の方法により調査されてきたが[1]、その中でも特に電気化学的水素発生反応は、その系の複雑さから未だ詳細が明らかになってはいない反応の一つである。これまでに多くの理論的、実験的な先行研究が展開されている。例えば、水の二電子還元反応は、吸着水素の形成、脱離の逐次反応として進行することや、素過程が金属の種類や過電圧によって変化すること等が明らかになっている。既報において、特に同位体存在下での水素発生反応は興味深く、重水素と水素の発生比が温度、混合比、過電圧、金属種等の変化に敏感に応答することが知られている。しかしながら現在までに、それらを如何に制御するかに関しての明確な指針は得られておらず[2]、電極表面での分子挙動の高感度調査による詳細な調査が必要と考えられている。

高感度な分子観察手法の一つとして挙げられる表面増強ラマン散乱(SERS)測定は、金属構造への光照射により誘起される局在表面プラズモン共鳴により形成する増強電場空間の寄与によってラマン散乱強度が増大する現象である。現在までに、ラマン活性の低い水分子を水素発生を伴う電位領域で観測するとラマン散乱が著しく増加されることが報告されている[3]。これまでに当研究グループでは、局在表面プラズモン共鳴による増強電場空間内で誘起される分子の特異な光応答挙動や化学反応に着目し、種々の手法によりプラズモン誘起化学反応の実態を調査してきた [4]。以上の背景から、本研究では、種々の金属や同位体存在下、励起光波長依存性等の様々な条件下で電気化学 SERS 測定を行うことで、電気化学水素発生反応の詳細な理解を目指すことで、水素発生反応の同位体効果に起因する因子の解明を目指した。

【方法 (実験・理論)】 電気化学的手法を用いて表面を原子レベルで粗面化したプラズモン活性の高い種々の金属電極を作製した。本実験では、SERS 測定で汎用性の高い Au や Ag に加えて、水素発生触媒として有用である Pt や Pd についても検討を行った。粗面化した電極を作用極とし、対極に Pt 板、参照極を Ag/AgCl とした電気化学 SERS 用の三極式セルを構築して種々の条件で測定を行った。それぞれの測定は水素発生電位領域とし、励起光波長は 785 nm (1.58 eV) と 514 nm (2.41 eV) を用いた。

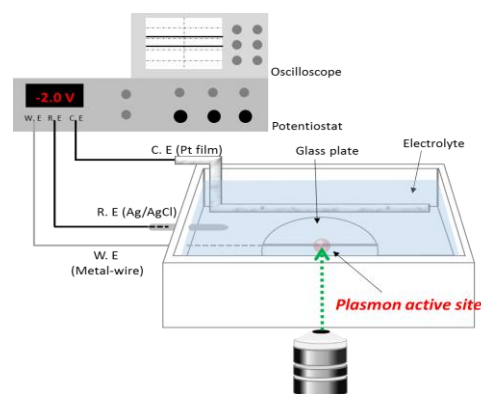


Fig.1 Schematic illustration for *in-situ* electrochemical SERS measurement system.

【結果・考察】 表面を粗面化したプラズモン活性が高い Ag 電極と、水と重水の混合比を 1:10 とした電解液を用いて電極電位を -2.0 V で取得した SERS スペクトルをそれぞれ Fig. 2 に示す。高波数域には OH と OD の伸縮振動に帰属されるラマンバンドが確認でき、 1100 cm^{-1} 及び 1400 cm^{-1} 付近にはそれぞれ OH と ODH の変角振動に由来するラマンバンドが確認できる。低波数域の幅広いバンドは水分子の回転振動に由来するバンドである。従来混合物のラマン散乱強度はバルク試料の混合比を反映するのが一般的であり、下のスペクトルではその事実とよく一致する結果が得られている。しかしながら、本取り組みにおいて、ラマン散乱強度が明らかに逸脱するような挙動が確認された。上のスペクトルに一例を示すが、OH 伸縮振動のバンド強度が非常に強く観測されている。加えて、OD 伸縮振動のバンド幅が非常に狭くなっていることも確認できる。さらには、回転振動に由来するバンド領域に特徴的なバンドが観測された。これら全ての事実は、水素発生過程にある金属電極表面上で、局所増強電場空間内で水と重水分子がバルク構造とは異なる特異的な構造を形成している可能性を示唆している。同様の測定を水と重水の混合比、金属種を様々に変化させて行った結果、特定の混合比において同位体選択的な異常濃縮が発現すること示唆され、同位体効果に関する新たな知見が得られた。

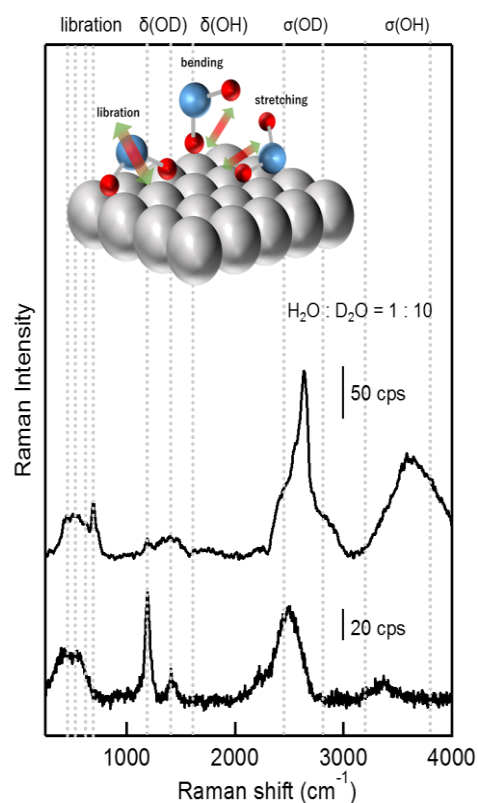


Fig. 2 *In-situ* electrochemical SERS spectra obtained from mixed solution. The ratio of H₂O and D₂O was 1 to 10. The electrode potential was set to -2.0 V vs. Ag/AgCl. The electrode and excitation wavelength were Ag and $\lambda_{\text{ex}} = 514$ nm, respectively.

【参考文献】

- [1] H. Minamimoto and K. Murakoshi *et al.* *J. Electroanal. Chem.* DOI: 10.1016/j.jelechem.2017.04.049
- [2] J. O. M. Bockris *et al.*, *J. Electroanal. Chem.* **228**, 858 (1964)
- [3] Z. Q. Tian *et al.*, *J. Electroanal. Chem.* **265**, 277 (1989)
- [4] H. Minamimoto and K. Murakoshi *et al.* *J. Phys. Chem.* **120(29)**, 16051 (2016)