

平成25年度北海道大学情報基盤センター共同研究成果報告書

1. 研究領域番号 A1
2. 研究課題名 計算・実験の比較に基づく電極触媒反応機構の総合的理解と高機能電極触媒開発
3. 研究期間 平成25年 4月 1日 ~ 平成26年 3月31日

4. 研究代表者

氏名	所属機関・部局名	職名	備考
大澤 雅俊	北海道大学触媒化学研究センター	教授	

5. 研究分担者

氏名	所属機関・部局名	職名	備考
大宮 学	北海道大学情報基盤センター	教授	
池庄司 民夫	東北大学金属材料研究所	研究員	
内田 太郎	北里大学薬学部	特任助教	

6. 共同研究の成果

下欄には、当該研究期間内に実施した共同研究の成果について、その具体的内容、意義、重要性等を、共同研究申請書に記載した「研究目的」と「研究計画・方法」に照らし、800字~1,000字で、できるだけ分かりやすく記載願います。文章の他に、研究成果を端的に表す図表を貼り付けても構いません。なお、研究成果の論文・学会発表等を行った実績（発表等の予定を含む。）があれば、あわせて記載して下さい。

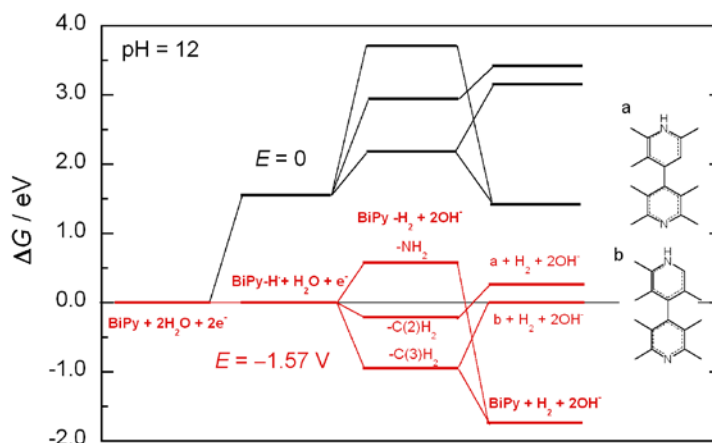
本申請は、電極表面で起こる反応過程を、実験と計算科学により原子・分子レベルで理解し、高性能な燃料電池用の電極触媒開発につなげることを目的としたものである。

電気化学は古い歴史を持ち、ともすれば古典的学問領域とみなされがちであるが、電極と溶液の界面を直接観る手段がなかったために、永年ブラックボックスであり、そこでの反応過程は推論に頼らざるを得なかった。この問題を解決すべく、界面を *in situ* に観る実験手段の開発が行われ、最近では全体像がかなり明確にとらえられるようになってきている。申請者らは、表面増強赤外吸収分光 (SEIRAS) という超高感度分光法を開発し、その一翼を担ってきた。しかし、残念ながら実験だけですべてを理解することは困難である。たとえば、申請者らは、SEIRAS によっていくつかの反応の中間体を初めて見出した。ただし、観測されたのはいずれも律速過程の一つ手前の中間体であり、反応を真に理解するには、理論科学・計算科学の支援が不可欠であることを認識するに至った。

近年の計算機の大型化によって、表面反応が比較的ルーチンでシミュレーションできるようになってきたとはいえ、電極界面のシミュレーションは、ごく少数の研究者のみが取り扱えるチャレンジングな研究である。大量の溶媒分子と、界面に生じる「電位」の存在が問題の解決を難しくしている。特に、静電場と異なる「電位」を計算機上でどう表現するかという問題は十分に解決されたとは言い難く、実験と計算を比較検討することは、計算科学にとっても有意義であると考えられる。本共同研究はまだ完結するに至っていないが、以下の成果が得られている。

1. 電極表面に吸着した有機分子が触媒する水素発生反応 (HER)

HER ($H^+ + e^- \rightarrow H_{ad}$, $2H_{ad} \rightarrow H_2$ or $H_{ad} + H^+ + e^- \rightarrow H_2$) に最も活性な電極触媒はPtである。これは、H-Pt結合が適度に強いためである (Sabatier principle)。これに対し、AgやCuに対する結合力が弱く、Ptに比べて圧倒的に活性が低い。申請者らは、アルカリ水溶液中に4,4'-bipyridine (BiPy)を加えると、AgやCu電極もHERに対して高い活性を示すこと、電極表面に吸着したBiPyの2段階の逐次一電子還元に伴って水から水素原子を引き抜き、水素を発生させることを実験的に明らかにし、 $BiPy + H_2O + e^- \rightarrow BiPy-H + OH^-$ 、 $BiPy-H + H_2O + e^- \rightarrow BiPy-H_2 + OH^-$ (rds)、 $BiPy-H_2 \rightarrow BiPy + H_2$ という触媒反応機構を提案した (T. Uchida et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 10862)。第一段階のN原子に水素付加したBiPy-Hの生成は実験的に確認されているが、後段の中間体は検出されなかった。そこで、 $H^+ + e^- \rightleftharpoons (1/2)H_2$ (アルカリ中では $H_2O + e^- \rightleftharpoons (1/2)H_2 + OH^-$) の自由エネルギー $-\Delta G(H_2) = eE_{SHE} + k_B T \ln 10 \cdot pH$ を基準として、反応経路をGaussianによるDFTで予測した。ここで、 E_{SHE} はSHE基準の電位、 k_B はBoltzmann定数である。pH=12の溶液中で、印加電位 $E = 0$ (黒)ならびに -1.57 Vの場合の計算結果を図に示す。C(3)原子に水素付加した2,4-dihydro BiPyを中間体とする反応経路がエネルギー的に最も可能性が高いが、生成する OH^- の水和による安定化を十分に評価することが難しく、活性化エネルギーが求められなかったこと、ならびに印加電位による金属-分子間の電荷移動が厳密に評価できなかったために、結論には至らなかった。そこで、第一原理分子動力学計算コードSTATEに有効遮蔽体法 (ESM法)を組み込んだ第一原理分子動力学計算を行った。その結果、第一段目の反応は精度よく計算できたが、後段の反応はまだ確認に至っておらず、計算を継続している。



2. 分子の酸化還元反応に伴う水合構造の変化とイオンの影響

溶液中の分子の反応において水合分子の再配向が伴うこと (Marcus理論)、イオンが大きな影響を及ぼすことが知られている。Au電極に自己集積化した11-Ferrocenyl-1-undecanethiol単分子膜の赤外測定で、フェロセンのFeに弱く水素結合したと思われる水分子を観測し、その水合状態が添加した陰イオンによって異なること、またそれがフェロセンの酸化還元 ($Fc \rightleftharpoons Fc^+ + e^-$) 電位とよく対応することを見出した。STATEを用いたシミュレーションで、Feに弱く水素結合した水分子が確かに存在すること、ならびに陰イオンによって水の挙動が異なることを確認した。現在成果を取りまとめ中である。

まとめ

本研究で取り扱った反応系は見かけ上は比較的単純ではあるが、HERについては、水素燃料の製造と活用 (燃料電池) という工学的な価値があり、ヒドロゲナーゼ酵素の水素活性化機能に理解につながるであろうと期待される。水合構造に関しては、電気化学、表面科学、溶液化学、生物化学の根幹となる基礎である。反応の詳細な理解を困難にしているのは、界面を選択的にとらえるという実験的な難しさであり、計算化学的観点からの難しさは、十分な数の水分子を考慮しなければならないこと、「電位」をどう表現するかにある。残念ながら現時点で十分な理解を得るに至っていないので、今後も研究を継続する予定である。

学会発表

- [1] 内田太郎、池庄司民夫、大澤雅俊：フェロセンの酸化還元に伴う水の構造変化と対イオンの影響：赤外分光解析、2013年電気化学秋季大会、9月27日 (東工大)
- [2] 池庄司民夫、内田太郎、大澤雅俊：フェロセンと水ならびに対イオンとの相互作用：第一原理分子動力学計算、2013年電気化学秋季大会、9月27日 (東工大)