

共振器配列構造電極における水素発生反応生成気泡の顕微観測

(北大院総化¹・北大院理²・JST-さがけ³) ○阿部 樹¹・芦澤 大輝¹・佐藤 大樹¹・小橋川 和磨¹・板谷 昌輝²・福島 知宏^{2,3}・村越 敬²

Observation of Bubble Generation by Hydrogen Evolution Reaction on a Cavity Arrayed Electrode (¹Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University, ²Faculty of Science, Hokkaido University, ³JST-PRESTO) ○Itsuki Abe,¹ Daiki Ashizawa,¹ Daiki Sato,¹ Kazuma Kobashigawa,¹ Masaki Itatani,² Tomohiro Fukushima,^{2,3} Kei Murakoshi²

Hydrogen evolution reaction (HER) is an important reaction for the water electrolysis. The dissociation of water molecules in Volmer or Heyrovsky process can be modulated by a hydration structure at the electrode-electrolyte interfaces. Vibrational strong coupling of H₂O has been shown that it possibly modified the hydration structure. In this work, we discuss the structural dependence of the HER activity using cavity arrayed-structured electrodes.

Keywords: Hydrogen evolution reaction; Cavity; Bubble observation

【序論】水素発生反応 (HER) はグリーン社会の実現に向け、電気化学的に重要な反応である。電極—電解質界面において、水分子の水素結合ネットワークから水素が脱離する過程が HER 触媒サイクルを律速する。当研究室の先行研究において、共振器内の水分子が振動強結合状態を形成することによる水和構造の変調が検証されている^[1]。そのため、HER へ振動強結合状態を導入することで、水素脱離を含む素反応速度の変調が期待される。本研究では HER への強結合導入に向け、共振器構造が配列された共振器配列構造電極を用いて振動強結合が HER 活性に及ぼす影響を調査した。

【実験】共振器の深さ 1.0 μm、共振器長 L が 1.5 - 6.5 μm の共振器構造を有する基板をフォトリソグラフィにより作製した (Figure (a))。この基板に Ni を 200 nm 蒸着したものを共振器配列構造電極とした。これを作用極とし、参照極に Ag/AgCl、対極に白金黒、電解質溶液として 0.5 M Na₂SO₄ を用いた。このときの作用極での気泡発生の様子を、正立配置高速カメラにて 1000 fps の速度で顕微観測した。

【結果と考察】-1.6 - -2.2 V vs. RHE のステップ電位印加による Chronoamperometry 測定により電位に依存した気泡の発生・成長挙動の顕微観測を行なった (Figure b)。0.477 s までは単一の気泡の生成・成長が観測されたのに対し、それ以降は気泡が連続的に生成・脱離を繰り返す様子を捕捉した。従って、高速カメラを用いた顕微観測により、0.5 s 以内に完結する気泡の初期成長挙動の解析が可能であり、気泡成長速度を電位の関数として決定することにより、構造電極における HER 触媒活性の特徴を明らかとした。

[1] T. Fukushima, S. Yoshimitsu, K. Murakoshi, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144* (27), 12177.

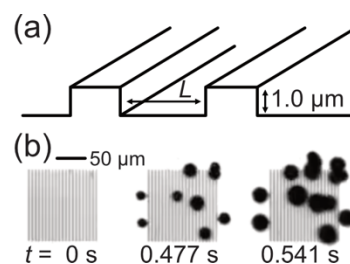


Figure. (a) Illustration of cavity-arrayed electrode with different cavity lengths L . (b) Snapshots of H₂ bubble formation and growth on the cavity-arrayed electrode recorded by high-speed camera (1000 fps).