

ナノ構造電極上における水素発生反応の速度論評価

(北大院総化¹・北大院理²・JST-さきがけ³)

○鳥井 亘之佑¹・佐藤 大樹²・福島 知宏^{2,3}・板谷 昌輝²・村越 敬²

Evaluation of Hydrogen Evolution Reaction Kinetics on Nano structured Electrodes (¹Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University, ²Faculty of Science, Hokkaido University, ³JST-PRESTO) ○Sennosuke Torii,¹ Daiki Sato,² Tomohiro Fukushima,^{2,3} Masaki Itatani,² Kei Murakoshi²

Some recent studies suggest that electron-transfer reaction rates can be modulated by quantum-optical interactions between reaction intermediates and vacuum fields. Metal nanostructures on electrode surfaces can act as plasmonic cavities. In this study, Ag nanostructures fabricated on a glassy carbon electrode are evaluated for electrochemical reduction activity, particularly the hydrogen evolution reaction, using a rotating disk electrode to examine the dependence of electron-transfer kinetics on nanoscale structure.

Keywords : Electron Transfer Reaction; Structured Electrode; Rotating Disk Electrode

【序論】電子移動過程において真空場の量子ゆらぎと物質の分極モードとの相互作用による、反応速度の変調が示唆されている。^[1]電極表面にプラズモン活性を有する金属ナノ共振器構造を作製することで、電極界面の分極モード制御が可能となり、反応中間体との相互作用による反応性変調が期待される。本研究では、Ag ナノ構造電極を作製し、その水素発生反応 (HER) 活性を回転電極法で精密に評価し、活性の構造依存性を検討した。

【実験】グラッシカーボン回転円盤電極上に電子線リソグラフィ法で直径 400–1000 nm、高さ 100 nm の Ag 円柱を格子定数 410–1500 nm の正方格子配列したナノ構造電極 (作用極) を作製し、RHE を参照極、Pt を対極、H₂ 飽和 0.1 M KOH 中で電気化学計測を実施した。

【結果・考察】Pt 円盤電極を作用極とした計測において、水素酸化反応 (HOR) の拡散限界電流は回転速度依存性において Koutecky–Levich 式と良好に一致した

(Figure (a))。さらに、HER における Tafel 勾配は 120 mV dec⁻¹、交換電流密度は 0.7 mA cm⁻² と既報値と一致しており、本手法において電気化学計測系の精度が担保されていることが確認された。Ag ナノ構造電極 (Figure (b)) を用いた HER では、平滑 Ag 電極と比較して高い交換電流密度および低い Tafel 勾配が観測された。素反応の速度論に基づく定量解析から、ナノ構造化による電子移動過程の変調に加え、水素の酸化還元反応における可逆性の定量評価が可能となった。

[1] T. Hayashi *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **2024**, 161, 181101.

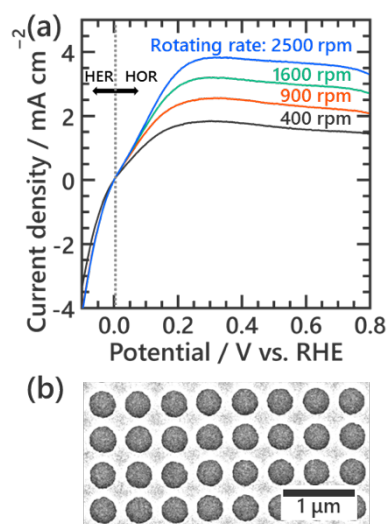


Figure. (a) Linear sweep voltammogram of a Pt rotating disk electrode in H₂-saturated 0.1 M KOH. (b) Scanning electron spectroscopy image of fabricated a nano-structured electrode.