

# Theoretical Study on Hydrogen Evolution Reaction Catalyzed by Platinum Subnanoclusters

久家, 恵大

<https://hdl.handle.net/2324/4474941>

---

出版情報 : Kyushu University, 2020, 博士 (理学), 課程博士

バージョン :

権利関係 : Public access to the fulltext file is restricted for unavoidable reason (3)

氏 名	久家 恵大			
論 文 名	Theoretical Study on Hydrogen Evolution Reaction Catalyzed by Platinum Subnanoclusters (白金サブナノクラスターによる水素発生触媒反応の理論的研究)			
論文調査委員	主 査	九州大学	教授	酒井健
	副 査	九州大学	教授	大場正昭
	副 査	九州大学	教授	恩田健
	副 査	九州大学	教授	山内美穂

### 論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

白金単体は、水素発生( $2\text{H}^++2\text{e}^-\rightarrow\text{H}_2$ )、水素酸化( $\text{H}_2\rightarrow 2\text{H}^++2\text{e}^-$ )、及び酸素還元( $\text{O}_2+4\text{H}^++4\text{e}^-\rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ ) に対して最良の触媒であり、その化学は電気化学分野で大きく発展したものの、依然多くの謎を残す。例えば、水素原子が吸脱着する際の表面構造の変形等に関する知見は依然不足しており、それに関する活発な議論を学術論文上で見出すことは難しい。本研究者は、白金サブナノクラスター ( $\text{Pt}_n$ ;  $n=1\sim 4$ ) の電子状態、構造、反応性に関する総合化学の体系化を目的とし、研究を展開した。それにより、電極表面上の局所領域で起こる金属-金属間距離の柔軟応答挙動と混合原子価状態の発現に関する知見を得ることに成功した。それに加え、電子移動やプロトン移動を個別に取り扱い、かつ、反応のギブス自由エネルギー変化を記述することを可能にした。従来金属表面に対する計算化学と異なり、本研究者の研究により、構造規制を完全に取り去った分子性構造体として反応機構を解き明かすことが可能となった。それゆえ本研究者は、電極反応の化学に関する体系を大きく変革・転換させる潜在能力のある挑戦的な研究であると期待して研究を展開した。

金属 M を電極とする水素発生の素過程には Volmer ( $\text{M}+\text{H}^++\text{e}^-\rightarrow\text{M}\cdot\text{H}^*$ )、Heyrovsky ( $\text{M}\cdot\text{H}^*+\text{H}^++\text{e}^-\rightarrow\text{M}+\text{H}_2$ )、Tafel ( $2\text{M}\cdot\text{H}^*\rightarrow 2\text{M}+\text{H}_2$ )があり、白金では主として Tafel 律速の Tafel-Volmer 機構で進行する。その際、可逆水素電極 (RHE) より正電位側 (0.05-0.50 V vs. RHE) に水素吸着を伴う電流応答を示し、 $\text{H}_{\text{UPD}}$  (underpotential deposited H)の吸着が起こる。その際、 $\text{Pt}_3$ を架橋する $\mu_3\text{-H}_{\text{UPD}}$ が  $550,1200\text{ cm}^{-1}$ に、 $\text{Pt}_2$ を架橋する $\mu_2\text{-H}_{\text{UPD}}$ が  $900,1400,1600\text{ cm}^{-1}$ に IR 吸収を示すと報告されるが、依然不明瞭な点を残す。水素発生時 (-0.05~0.05 V) には、 $2090\text{ cm}^{-1}$ に IR ピークを示す  $\text{H}_{\text{UPD}}$ とは異なる  $\text{H}_{\text{OPD}}$  (overpotential deposited H)を生じるとされる。その際、電極表面は結晶構造を大きく変化させると推論されてきた歴史的背景がある。本研究者は、水素発生触媒能を有する白金(II)錯体がプロトン共役電子移動によりヒドリド中間体 Pt(III)(H)を与え、上記白金単体触媒で観測される $\nu(\text{Pt}\cdot\text{H}_{\text{OPD}})=2090\text{ cm}^{-1}$ と同様の Pt-H 伸縮振動ピークを与えることに着目して本博士論文の研究を展開した。

本博士論文では、密度汎関数法に基づく電子状態計算を用いて、単核から四核の白金サブナノクラスターを例にとり、それが触媒となって電極上で進行し得るプロトン移動、電子移動、プロトン共役電子移動 (PCET) を逐次的に検証し、起こり得る全ての反応経路を網羅的に計算し、突き止め可能な反応経路の決定並びに高速触媒反応経路の予測を試みた。構成としては6章からなり、一章では研究背景を述べ、二章では研究手法を述べ、三章では白金サブナノクラスターの構造と赤外

線吸収スペクトルデータとの相関について述べ、四章では白金サブナノクラスターが与える磁性中間種の混合原子価状態について述べ、五章では白金サブナノクラスターによる水素生成触媒反応の熱力学挙動を示し、最終章では総括を述べている。

第三章では、水素生成反応中に見られる化学種の構造と反応中の構造遷移並びに IR 振動について調べている。水溶液中の単核 Pt(0)は水分子の配位する二配位直線構造 (sp 混成) を有すると判明した。つまり Pt(0)が $\sigma$ 結合を 2 個程度しか受容できないことが確認された。また、白金核数の増大に伴う Pt-Pt 結合長の伸長は、結合数の増大により Pt-Pt 結合が弱められることによるものであり、受容能の限度のためフラストレーションを起こしている。つまり、金属結晶でその効果は飽和される。一段階の PT-ET (PT=Proton Transfer; ET=Electron Transfer) により、Pt-Pt 結合はさらに弱められ、各 Pt の電子受容性はさらに損なわれることを示した。二段階目の PT-ET による生成物では、この Pt-Pt 距離は更に伸長することが判明した。また、Pt-H=1.52Å となる Pt 原子は全て Pt(I)(H<sub>OPD</sub>)の状態を有し、 $\nu(\text{Pt-H})=2100\text{-}2400\text{ cm}^{-1}$  に強い IR 振動吸収を示すことを明らかにした。一方、Pt-H=1.7Å となる化学種では [Pt(0.5<sup>+</sup>)<sub>2</sub>( $\mu_2$ -H<sub>UPD</sub>)] となる Robin-Day Class III 混合原子価状態に帰属され、 $\nu(\text{Pt-H})=1580$  (<sup>2</sup>[Pt<sub>2</sub>H]), 1267 (<sup>1</sup>[Pt<sub>3</sub>H<sub>2</sub>]), 1221 (<sup>2</sup>[Pt<sub>4</sub>H]), 1288 (<sup>2</sup>[Pt<sub>5</sub>H]) cm<sup>-1</sup> が見積もられた。<sup>2</sup>[Pt<sub>3</sub>H]も同様に Pt(1/3<sup>+</sup>)<sub>3</sub>( $\mu_3$ -H<sub>UPD</sub>)であり、 $\nu(\text{Pt-H})=411, 1246\text{ cm}^{-1}$  が見積もられた。いずれも電気化学的研究で観測された値と良く一致していることを明らかにした。

第四章では、多段階の PT-ET により生成する化学種に関して、そのスピン分布・電荷分布から Pt の酸化数について調べている。単核の化学種である <sup>2</sup>[Pt(OH<sub>2</sub>)H]では、スピン密度に対して H の 1s と Pt の 6s の混成並びに 5d<sub>z<sup>2</sup></sub> との混成した軌道最も大きく寄与していることが判明した。また二核、三核、四核においては、これらの化学種では、電子の非局在化により負電荷が複数の Pt 上に分布し、プロトンが複数の Pt に弱く架橋することが示された。また、一個の Pt に負電荷が局在化 (集中) すればプロトンは H<sub>OPD</sub> として強く結合することを明らかにした。

第五章では、単核から四核までの各クラスターにおける水素発生反応の触媒反応経路について調べている。水素発生反応の素過程 (PT,ET) に対する自由エネルギー変化の見積もりから上り坂の少ない、優位な水素生成経路を提供することを確認した。また、どのクラスターにおいてもプロトン付加が先行することは白金が高い塩基性を有することを明らかにした。

以上より、本研究は従来の研究では到達し得ない結果とし、より大きなクラスター領域に自由度を与えることにより、多段階で進行する白金上への水素原子吸着時に起こるクラスターの構造変化と電子状態変化について明らかにした。さらに、水素生成平衡電位より正側で起こる水素原子吸着の結合エネルギーが平衡電位より負側で起こる水素原子吸着のエネルギーに比べ大きく異なる要因について定量的な知見を与える初めての研究結果を提供することにも成功した。このように白金上で生成する多様な構造変化と電子状態変化を錯体化学の見地から解き明かす研究は前例がなく波及効果の高い成果を提供するものと言える。

以上述べたように、本研究者は博士 (理学) の学位を受ける資格があるものと認める。