

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 22 日現在

機関番号：12501

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24350001

研究課題名(和文) 固液界面の広域構造とダイナミクス

研究課題名(英文) Wide area structure and structural dynamics of solid-liquid interface

## 研究代表者

中村 将志 (Nakamura, Masashi)

千葉大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：70348811

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,400,000円

研究成果の概要(和文)：1. 表面X線回折と赤外分光を用いてPt(111)表面酸化における非特異吸着イオンの影響を調べた。LiOH溶液中では、最初の酸化電流ピーク後にOH吸着層が形成される。一方、CsOH溶液中ではOH吸着層の形成なく酸化が進行していくことが分かった。2. Ag(100)電極界面の二重層充放電過程における界面イオン種の動的過程を時分割X線回折により明らかにした。正電位側への電位ステップでは、過渡電流と類似のタイムスケールでCsイオンが外部ヘルムホルツ層から離れていく。一方、負電位側への電位ステップでは2つのステップからなる。最初はCsイオンが表面近傍に集まり、安定な構造へ収束していく。

研究成果の概要(英文)：1. Effect of non-specifically adsorbed ions on the Pt(111) surface oxidation has been investigated by in situ X-ray diffraction and infrared spectroscopic measurements. In LiOH, an OH adlayer is formed in the first oxidation step of the Pt(111) electrode, whereas Pt oxidation proceeds without OH ad formation in CsOH solution. 2. Transitional structures of interfacial ions in the electrical double layer have been determined using time-resolved X-ray diffraction during the double-layer charging/discharging on the Ag(100) electrode. When the potential was stepped in the positive direction, Cs was released from the outer Helmholtz plane (OHP) at a similar time scale with the current transient measurement. For the negative potential step, the gathering process of Cs comprises two steps. The first step is the accumulation of Cs ion near the outer layer, and the second one is structural stabilization of the Cs layer.

研究分野：表面電気化学

キーワード：電気二重層 表面X線回折 外部ヘルムホルツ面

### 1. 研究開始当初の背景

異なるポテンシャルの物質相が接した界面では、それぞれのバルクと異なる電荷分布となり電気二重層を形成する。固液界面の場合、電解質溶液側のイオン分布は特異吸着や溶媒和により複雑となる。半世紀以上前から固液界面の電気二重層は図1のように特異吸着層(内部ヘルムホルツ面: IHP)や溶媒和イオンの接近層(外部ヘルムホルツ面: OHP)から成ると考えられていた。これらの構造は電極電位によりその形態を自在に変える。狭い領域でのイオン分布は強大な電場を生じさせ、電極反応の駆動力となる。表面に吸着したイオンや分子は、触媒反応に大きく影響を及ぼすため盛んに研究されてきた。走査型プローブ顕微鏡(SPM)、赤外分光やラマン散乱などは代表的な電極表面分析法であり、多くの研究が行なわれ、学術的だけでなく、被毒種の発見など工業的な発展にも大きく貢献してきた。しかし、これらの測定法の主眼はIHPの構造であり、OHPなど表面から離れた位置にある物質の挙動を捉えることは非常に難しい。

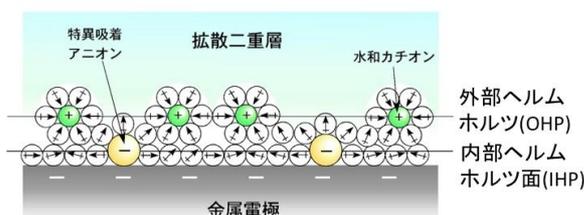


図1 従来から提案されている電気二重層モデル

そこで研究代表者は表面X線回折法を適用し、図2のように表面から離れた位置にあるOHPの構造を明らかにすることに初めて成功した。Ag(100)電極のOHPにあるCsイオンは、正電位側で表面から離れていき被覆率も減少する。さらに、OHPの構造解明が可能になったことにより、水和イオン種が特異吸着種と相互作用し、特異吸着層の促進や秩序構造形成にも大きく影響を及ぼすことを明らかにした。これらの成果は図1のような古典的な電気二重層モデルでは説明されていない現象であり、原子レベルで構造解明が必要であることを示唆している。

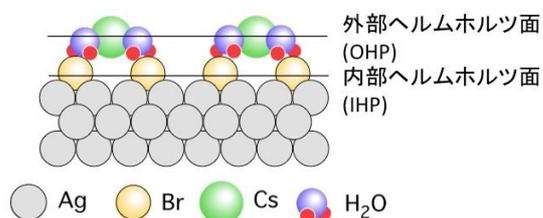


図2 表面X線から明らかとなったAg(100)電極界面の電気二重層構造

### 2. 研究の目的

固液界面に形成される電気二重層は、吸着

脱離や電子授受など電極反応においても重要な役割を果たしている。しかし、特異吸着層以外の詳細な構造や物理・化学的性質については分っていない。電極反応の真の理解には、OHPイオンの電極反応への影響や電位変化に伴う動的挙動などを明らかにする必要がある。本研究では、高輝度放射光X線回折や赤外分光法を用いて、OHPイオンの電極反応への影響および時分割X線回折によるイオン種の動的挙動を*in-situ*観測する。電気二重層の充放電電流の起源や電極反応の駆動力など電気化学の本質に関わる現象を原子レベルで明らかにする。具体的にはPt(111)電極上の表面酸化についてOHPに存在するアルカリ金属イオンの影響を調べた。また時分割X線回折測定では、Ag(100)電極上のOHP Csイオンの動的過程を追跡した。

### 3. 研究の方法

Pt(111)単結晶電極は水素酸素炎でアニール後にアルゴン雰囲気下で冷却した。超純水で表面を保護した状態で、赤外分光およびX線回折用電気化学セルにセットした。Ag(111)電極は、クロム酸を用いて化学エッチング後に同様に電気化学セルにセットした。電解質溶液はPt(111)電極の測定では、0.1 M CsOHおよび0.1 M LiOH、Ag(100)電極の測定では0.1 M CsBr + 0.05 M CsOHを用いた。表面X線回折測定は、SPring-8 BL13XUおよびKEK-PF BL4Cにて実施した。使用したX線エネルギーは20 keV(SPring-8)、15 keV(KEK-PF)である。時分割測定では、マルチチャンネルスケーラー(MCS)とポテンシostatを同期させ、電位変化後の回折強度の変化を追跡した。

### 4. 研究成果

(1) Pt(111)電極の表面酸化におけるOHPイオン種の影響

燃料電池の酸素還元反応(ORR)触媒としてPtは有用である。近年、アルカリ溶液中のPt(111)表面では、水和カチオン種によりORR活性が大きく異なることが報告された。本研究では、その活性支配因子を明らかにするために、OHPイオンの構造と表面構造について表面X線回折測定を行った。ORR活性は、表面の酸化状態にも影響を受け、PtOHが重要な活性阻害因子となる。図3にORR活性の低いLiOH溶液と活性の高いCsOH溶液中における電流電位曲線を示す。両方の溶液中で2つの酸化電流ピークが観測されているが、ピーク電位や形状が異なっていることがわかる。表面X線回折測定は0.6 V、0.9 V、および1.2 V vs RHEで測定を行い構造解析した。図4にspecular crystal truncation rods (CTRs)を示す。表面が酸化されていない0.6 Vでは、表面から2.2 離れた場所に酸素種が存在する。この酸素種は赤外分光から、CsOHおよびLiOH溶液中でも水分子であることが分った。

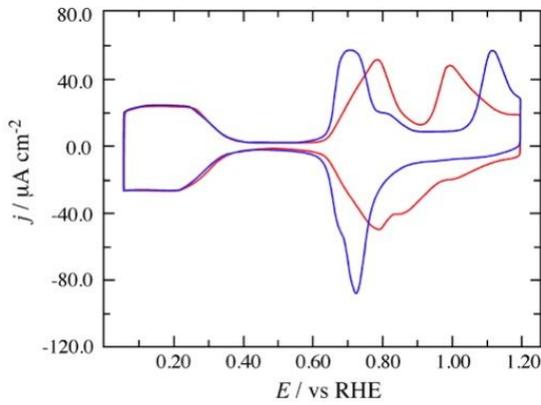


図3 Pt(111)電極の電流電位曲線(赤線: CsOH, 青線: LiOH)

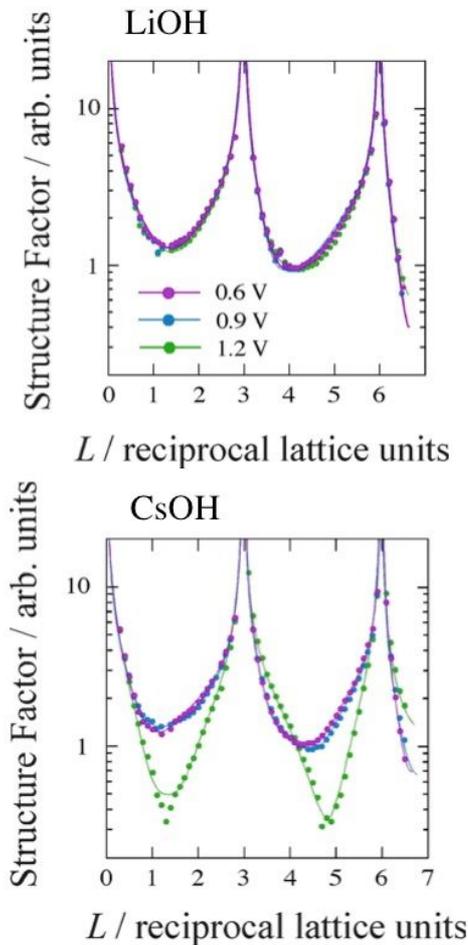


図4 0.1 M LiOHおよびCsOH溶液中におけるPt(111)電極の specular CTR

酸化電流ピーク間の0.9 Vでは、アルカリ金属イオンによってPt表面の酸化過程が異なることが分かった。LiOH中では赤外分光から $\delta_{\text{PtOH}}$ が観測され、表面にOH種が吸着しているが、CsOH中では、このバンドは観測されないため、さらに酸化が進行しPtOとなっていると考えられる。さらに正電位側の1.2 Vでは、LiOHとCsOH中において回折強度プロファイルは大きく異なっており、CsOH中における $L=1.2$ および4.8付近の強度減少

は、表面形状がラフになっていることを示唆している。一方、LiOH溶液中では、0.6 Vとプロファイルは変わらず表面構造に大きな変化はない。 $\text{Li}^+$ が表面酸化によって生じる表面の荒れを保護していることが明らかとなった。LiOHとCsOH溶液中でORR活性が異なるのも表面の酸化状態が大きく影響していることが分かった。以上のように表面に直接吸着したイオン種だけでなく、吸着していない水和イオン種も表面と非共有結合的な相互作用により、表面の酸化やそれに伴う反応活性へ影響していることが分かった。

## (2)Ag(100)電極界面におけるOHP種の動的挙動

固液界面の電気二重層では、溶媒の配向変化やイオン種の移動に伴い充放電電流が生じ、電気二重層キャパシタなどに応用されている。充電速度や耐久性に優れているため次世代の蓄電システムとしても期待されている。キャパシタの電気容量は、OHPなど電気二重層内での荷電粒子の移動や電気双極子を持つ溶媒の挙動に大きく依存する。このため、充放電に伴う電気二重層内での動的な構造変化の理解が必要となっている。そこで本研究では、Ag(100)電極上においてOHPイオン種として $\text{Cs}^+$ の挙動を時分割X線回折により追跡した。

本実験では基板表面に広い電位領域で安定にIHPを形成するBrを吸着させ、 $\text{Cs}^+$ の構造変化に着目した。これまでの研究代表者らの研究により図2のようにBr吸着層の外側に水和した $\text{Cs}^+$ イオンがOHP層を形成していることが分かっており、電極電位に対し $\text{Cs}^+$ の量と表面からの距離が変化する。図5は-0.1 Vおよび-0.6 V vs Ag/AgClにおけるAg(100)表面からの specular CTRである。

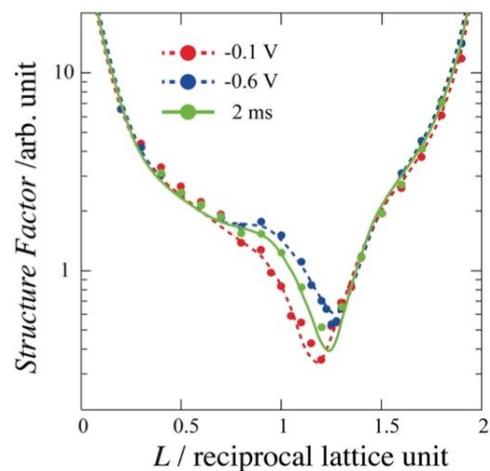


図5 0.1 M CsBr溶液中におけるAg(100)電極の specular CTR

$L=2$ での強度増大はバルクからの回折(ブラッグ反射)であり、一方、 $L=1.2$ 付近の強度減少はBr吸着層とAg表面原子層からの散乱X線との干渉によるものである。 $L=0.9$ 付近

のショルダーは OHP における  $\text{Cs}^+$  の存在によるものであり、電極電位に大きく依存している。時分割 X 線回折測定は  $L = 1$  に検出器を固定し電位ステップ後の回折強度変化を測定した。図 6 上は  $-0.6 \text{ V}$  から  $-0.1 \text{ V}$  へ電位ステップ後の  $L = 1$  における回折強度の経時変化である。

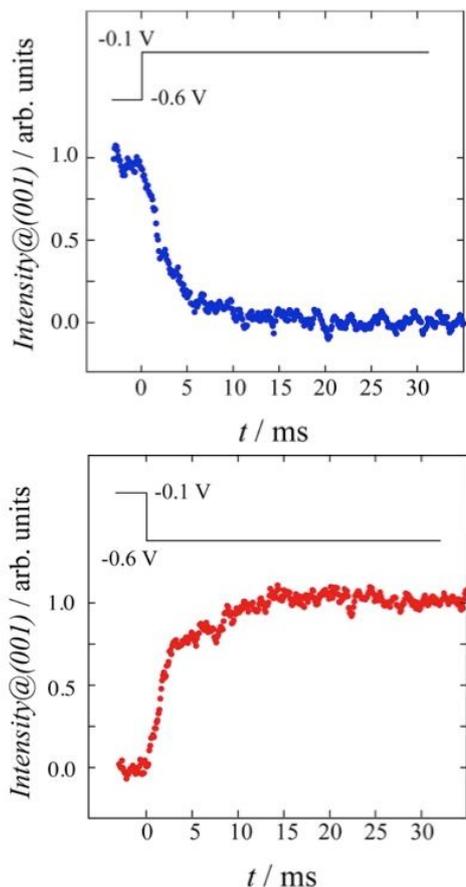


図 6 (001)反射における Ag(100)電極の時分割 X 線回折

強度の減少は OHP における  $\text{Cs}^+$  の減少および表面から距離の増大の結果である。指数関数によるフィッティングから強度減衰の時定数は  $2.7 \text{ ms}$  であった。過渡電流も類似のタイムスケール ( $2.3 \text{ ms}$ ) で変化しており、充放電電流の主起源は OHP の  $\text{Cs}^+$  の構造変化と言える。また、 $-0.1 \text{ V}$  から  $-0.6 \text{ V}$  へ電位ステップ後の回折強度変化を図 6 下に示す。強度増加は  $\text{Cs}^+$  の電極近傍での増加および表面への接近を意味している。過渡電流の時定数は  $3.3 \text{ ms}$  であり、 $-0.6 \text{ V}$  から  $-0.1 \text{ V}$  への電位ステップに比べ遅くなっている。回折強度変化は  $2 \text{ ms}$  を境に傾きが変化しており、2 段階の構造変化が起きることを示唆している。異なる  $L$  において、同様な時分割測定を行い、時分割 CTR を測定した。図 5 に  $-0.1 \text{ V}$  から  $-0.6 \text{ V}$  への電位ステップ後、 $2 \text{ ms}$  における specular CTR を示す。構造解析の結果、 $2 \text{ ms}$  までは、主に  $\text{Cs}^+$  の被覆率が增大し、その後、 $\text{Cs}^+$  層が表面により接近することが分かった。より接近するためには、水和水の配向変化も伴うた

め、定常状態になるまで時間を要するものと考えられる。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 3 件)

H. Tanaka, S. Sugawara, K. Shinohara, T. Ueno, S. Suzuki, N. Hoshi, M. Nakamura, “Infrared reflection absorption spectroscopy of OH adsorption on the low index planes of Pt” *Electrocatalysis*, 査読有, 6, 295-299 (2015). DOI:10.1007/s12678-014-0245-7

M. Nakamura, H. Kaminaga, O. Endo, H. Tajiri, O. Sakata, N. Hoshi, “Structural dynamics of the electrical double layer during capacitive charging/discharging processes” *J. Phys. Chem. C*, 査読有, 118, 22136-22140 (2014). DOI:10.1021/jp506979p

M. Nakamura, Y. Nakajima, N. Hoshi, H. Tajiri, O. Sakata, “Effect of non-specifically adsorbed ions on the surface oxidation of Pt(111)” *ChemPhysChem*, 査読有, 14, 2426-2431 (2013). DOI:10.1002/cphc.201300404

〔学会発表〕(計 9 件)

中村将志 “X 線散乱を用いた電極固液界面のオペランド観測” 放射光学会第 7 回若手研究会, 2014 年 9 月 29 日, 東大物性研

M. Nakamura, H. Kaminaga, O. Endo, H. Tajiri, O. Sakata, N. Hoshi, “Structural dynamics of the electrical double layer on Ag(100) electrode” 30<sup>th</sup> European Conference on Surface Science, 2014 年 9 月 3 日 Antalya (Turkey)

中村将志 “X 線回折による電気二重層の構造解析” 第 11 回 CROSSroads-機能する界面, 反応する表面, 2014 年 8 月 18 日, 東海村

中村将志 “X 線回折法による固液界面の電気二重層構造とダイナミクス” 第 81 回表面科学研究会, 2014 年 2 月 5 日, 東京理科大学

神長寛人, 中村将志, 星永宏, 遠藤理, 坂田修身 “時分割 X 線回折による Ag(100)電極界面の動的構造観測” 2013 年電気化学秋季大会, 2013 年 9 月 27 日, 東京

中村将志, 神長寛人, 星永宏, 遠藤理, 坂田修身 “時分割 X 線回折による Ag(100)電極界面の構造ダイナミクス” 第 7 回分子科学討論会 2013, 2013 年 9 月 25 日, 京都市

中島陽, 中村将志, 星永宏, 田尻寛男, 坂田修身 “Pt(111)および Au(111)電極の表面酸化における非特異吸着イオンの影響” 電気化学学会第 80 回大会, 2013 年 3 月 29 日, 東北大学

中村将志, 中島陽, 星永宏, 坂田修身 “Pt(111)表面酸化におけるアルカリ金属カチオンの影響” 第 6 回分子科学討論会 2012, 2012 年 9 月 19 日, 東京大学

M. Nakamura, Y. Nakajima, N. Hoshi, O. Sakata, “Effect of alkali metal cations on the surface oxidation of Pt(111)” 29<sup>th</sup> European

Conference on Surface Science, 2012年9月6日  
Edinburgh (UK)

〔図書〕(計 1 件)

O. Sakata, M. Nakamura, Surface Science  
Techniques: chapter 6 Grazing Incidence X-ray  
diffraction, Springer, pp. 165-190, (2013).

〔その他〕

ホームページ

<http://chem.tf.chiba-u.jp/gacb13/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

中村 将志 (NAKAMURA MASASHI)  
千葉大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号：70348811

### (2) 研究分担者

遠藤 理 (ENDO OSAMU)  
東京農工大学・工学部・助教  
研究者番号：30343156

### (3) 連携研究者

坂田 修身 (SAKATA OSAMI)  
物質・材料研究機構・中核機能部門 高  
輝度放射光ステーション・ステーション長  
研究者番号：40215629