

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 22 日現在

機関番号：12401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25286002

研究課題名(和文)水素ナノ気泡を主題とした絶対電位の再検討

研究課題名(英文)Revisit of normal hydrogen electrode in considering nano bubbles of hydrogen

研究代表者

中林 誠一郎 (NAKABAYASHI, Seiichiro)

埼玉大学・理工学研究科・教授

研究者番号：70180346

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,100,000円

研究成果の概要(和文)：白金単結晶面は、原子的に定義された再現性が担保される表面であると言える。一方、多結晶面は、ステップ密度が定義されず、面の表面状態が、完全に定義されているとは言えない。水素電極反応が、水素ナノ気泡の存在により不均一な反応であるとする、ナノ気泡密度は、多結晶面では揺らぎ、電極電位の再現性が担保されない。ナノ水素気泡捕獲に対する白金黒電極の振る舞いが、単結晶と同じである事実は、白金黒を用いることによって、白金単結晶と同様な電位の再現性が担保されることを意味する。

研究成果の概要(英文)：Electrochemically formed hydrogen nanobubbles were detected by re-oxidation charge at Pt(111), polycrystalline platinum and platinized platinum electrodes. In spite that the surface structures between the atomically flat Pt(111) and fractal surface of the platinized platinum electrodes were ultimately different, the surface densities of the hydrogen nanobubbles were almost identical. However, at the polycrystalline platinum, the density increased as the increase in the number of steps accomplished by surface roughening. The hydrogen nanobubbles were proved to exist at platinum and sulfuric acid aqueous solution without any artifact, such as hydrophobic contaminant. Although the electrochemical reaction of NHE proceeds heterogeneously on the three phases boundary around the hydrogen nanobubbles, the identical density of the bubble at Pt(111) and the fractal surface supported the validity of the IUPAC recommendation for the preparation of NHE to use the platinized platinum electrode.

研究分野：物理化学

キーワード：ナノ気泡 絶対電位 白金単結晶電極 酸化還元 標準電極

1. 研究開始当初の背景

液体と接した固体表面の研究は、走査型プローブ顕微鏡や放射光を利用した実験など、新規な手法の導入によって、原子レベルの分解能を有するようになって久しい。固液「界面」の研究は、超高真空中の清浄「表面」の研究と同様な精密化学として長足に発展してきた。しかしながら、固体と液体の異相界面は、固体と真空(無)が接する表面とは、本質的に異なる要素を持つ。本研究提案では、異相界面の特異性を、固体表面から 1-100nm 域を支配する分散力に求めた。

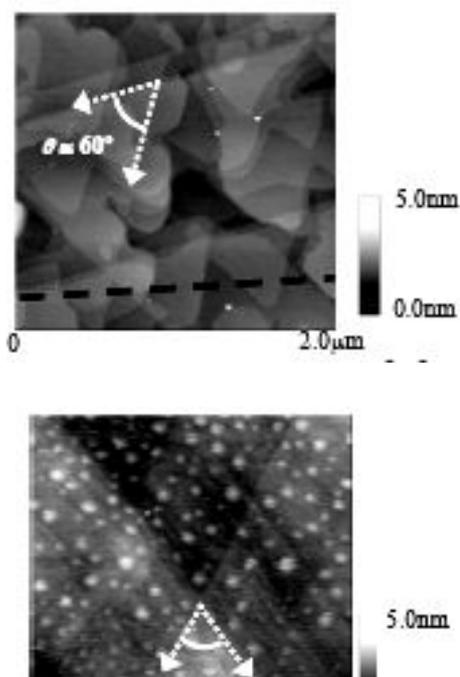


図1 水中の Au(111)界面.

(上)脱気水

(下)窒素飽和水

窒素飽和水でナノ気泡が見える。

おもに van der Waals 力が支配する 1-100nm の長距離域では、様々なナノ柔構造が出現する。1-100nm の長距離域の構造は、固体表面直上で強い相互作用が支配する表面構造とは異なる。図1は、研究代表者・中林らが測定した Au(111)面の AFM 像である。固体試料は、窒素で飽和された水に漬けた。窒素飽和水中で、界面に与える探針の力学的摂動をできる限り低減し、Au(111)清浄界面を見ると、高さ 1 nm、幅 10nm の微小構造がランダムに表面を覆っていた。脱気水では、この構造は見えない。位相イメージから、観測された微小構造は極めて柔らかく、フォース解析からも、こ

の結論は支持された。気体飽和水と接した界面でだけ観測されるナノ構造は、溶存気体を主成分とする微小気泡(ナノ気泡)である。ナノ気泡は、今世紀初頭に存在が示された新規な研究対象である。その後、中性子散乱実験から、固液界面 50nm 域で、水分子密度の減少が報告され、気泡存在と調和する。流体力学では、固液界面での面内流体速度はゼロとなるが、界面選択的な運動解析から、面内速度は有限の値を持つことが明らかになった。これらの事実は、溶液と接した固体表面にスリップ層が存在することを支持し、古典流体力学の固定壁境界条件が実在系では破綻している事を意味する。固定壁境界条件の破綻は、固液界面の微小気泡の存在を考慮すると合理的に解消できる。

2. 研究の目的

化学熱力学のエネルギースケールには、大きな約束事がある。それは、 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ の反応のエネルギー差を 0 とする約束である。電気化学では、1 規定の酸の中に、白金-白金黒電極を漬け、水素ガス 1 気圧のもとで動作する半電池の起電力を 0V と約束している。しかし、白金電極上にナノバブルが発生しているならば、この約束は極めて重大な再考を要する。ナノ気泡の 2 次元密度と、気泡の内部圧力により、実測される起電圧は大きく変化するはずである。研究代表者・中林らは、電位パルスにより、Pt(111)上に水素ナノ気泡を発生させ、気泡の溶解に伴う電位変化と AFM による気泡観察の相関解明の実験を進めた。この実験を通して、光電子分光で求めた各種酸化還元対の真空基準エネルギー位置と、電気化学測定による軌道エネルギー位置の系統的なズレが、気泡の存在を考慮して解消できるかどうかを調べた。

本研究の最大の目的は、NHE 反応の均一性、不均一性を定量的に確定することに尽きる。図 2a に示すように、NHE 反応が均一反応と確認できれば、熱力学的考察を基にした IUPAC の絶対電位推奨値は原理的に正しいと言える。ところが、NHE 反応が、図 2b のように不均一であるならば、絶対電位は不均一性を組み入れた動的平衡の観点からの再考が必要であり、IUPAC 推奨値の再検討が求められる。実在界面で

の絶対電位を明らかにするために、NHE 上での水素ナノ気泡の有無、ナノ気泡の形状と内部水素圧分布、3重線上での電子移動ダイナミクスを解明した。

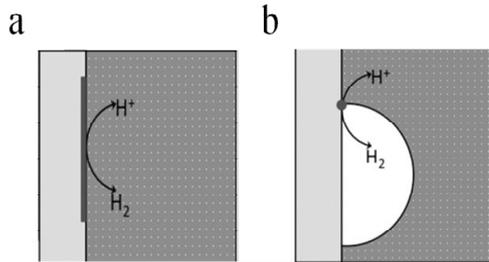


図2 NHE(a)均一反応(b)不均一反応

3. 研究の方法

電気化学的に水を分解して水素ガスを発生させる。この時、電流あるいは電位を規制すれば、電極界面近傍の水素ガス濃度が制御できる。ナノ気泡は、ブクブク発生する巨視的な水素気泡の2次元核と考えられる。

白金回転ディスク電極(RDE)と、プログラムされた電位走査を用いて、水素ナノ気泡を検出する。図3に本実験の原理を示した。白金電極を3000rpmの速度で回転させながら、電極電位を銀仮参照電極に対して、 $-0.4\text{V}(-0.02\text{V vs NHE})$ に T 秒間保持する。保持状態で水素発生が $5\mu\text{A}/\text{cm}^2$ で進む。この間、生成した巨視的な水素気泡は電極の回転により表面から離脱し、水素ナノ気泡のみが表面に残る。

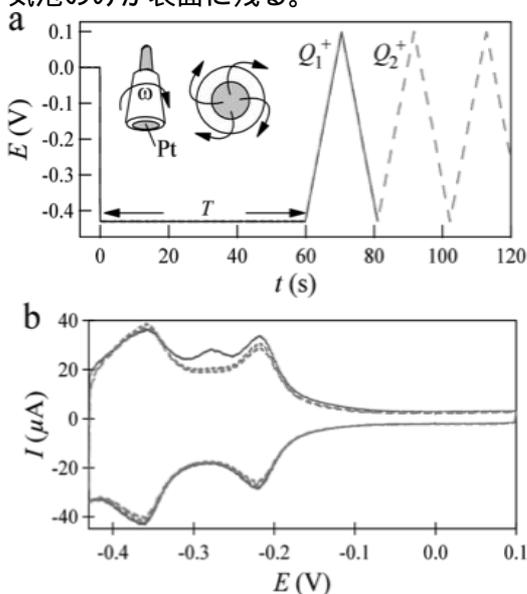


図3 白金回転電極上の水素ナノ気泡の検出。電位走査プログラム(a)。電流-電位応答(b) 破線：第1走査。実線：第2走査以降

保持時間 T を変化させて、表面に残存する水素ナノ気泡を酸化電流として、電気化学的に検出した。この操作の電位走査プログラムを図3aに示した。水素発生 T 秒後、電極電位を三角波走査して、酸化電流を測定する。電位保持状態では、水素原子が最外層白金表面を覆っている(UPD 水素原子)。第1走査では、UPD 水素原子と水素ナノ気泡が電気化学的に酸化され Q_1^+ の電荷量が得られた。第2走査以降は、ナノ気泡発生時の保持時間 T がゼロであるから、UPD 水素の酸化のみ、 Q_2^+ として得られた(図3b)。ナノ気泡中の水素量は、

$$Q(T) = Q_1^+ - Q_2^+ \text{ -----(1)}$$

として T の関数として求められる。 $Q(T)$ は10秒以降ほぼ飽和した。この飽和電荷量から、水素ナノ気泡密度を計算すると、 $1 \times 10^8/\text{mm}^2$ となる。但し、ナノ気泡形状は、切面半径15nm、高さ3nmの欠球体とし、内圧を100 atomとした。この時、白金表面のナノ気泡被覆率は7%となる。 $Q(T)$ が増加する初期勾配は、(2)式で与えられ、

$$= (dQ/dT) / I_0 \text{ -----(2)}$$

電気化学的に発生した水素分子がナノ気泡に捕獲される捕獲率を現す。

RDEの回転数()を上げると J_{out} が大きくなる。 J_{in} は、保持時間 T 内の水素発生電流(I_0)で規制できる。と I_0 を変化させて、 Q の飽和値からナノ気泡密度を見積もり、かつ、初期切片から捕獲率を見積もって、動的安定性モデルを定量的に評価した。

4. 研究成果

(1) 単結晶電極上の水素ナノ気泡密度

原子的に平坦なPt(111)電極をメニスカス法により硫酸水溶液に漬け、図3の方法で、発生した水素ナノ気泡量を測定した。ついで、徐々に単結晶電極を溶液につけ、ステップを増加させた。ステップの増加と共に、捕獲水素気泡量は増加し、気泡は、平坦な単結晶面よりも、ステップ近傍に生成しやすいことが判った。

この時、単位面積あたりの気泡量は、測定されたアノード酸化電荷量を、水素吸着電荷量から求めた電極表面積で規格化することにより比較を行った。得られた結果を図4に示した。

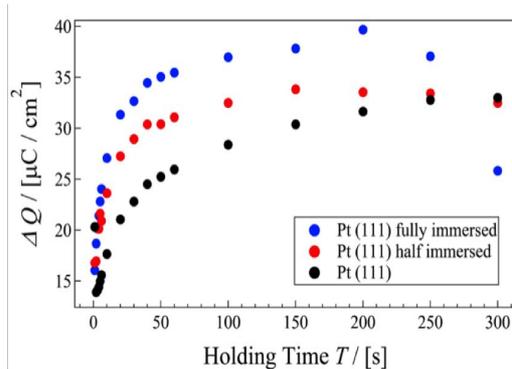
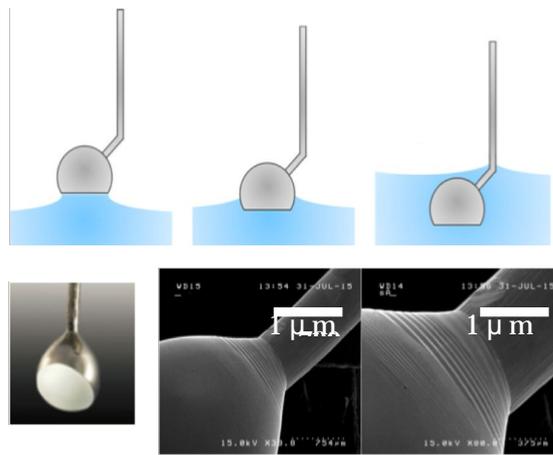


図 4 Pt(111)クラビリエ単結晶の溶液漬け込みと、捕獲水素気泡の関係

(2) 白金黒・多結晶・単結晶上の水素ナノ気泡捕獲の比較

白金電極表面を フラクタル表面である白金黒、 ステップ密度の高い多結晶、 原子的に平坦な単結晶面の 3 表面を用いて、表面粗さによる水素ナノ気泡の捕獲量を比較した。結果を、図 5 に示す。

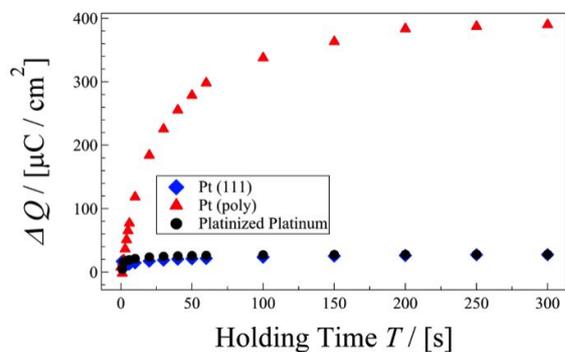


図 5 白金黒・多結晶・単結晶面での水素気泡捕獲量の比較

図 5 は、フラクタル表面である白金黒表面と単結晶表面での水素気泡捕獲量がほぼ等しく、ステップ密度が大きな多結晶面での水素気泡捕獲量が一番多いことが判った。

図 5 の結果は、原子的に平坦な単結晶面とフラクタル面の水素気泡捕獲能が等しく、一見意外な結果と言える。

(3) 標準水素電極の安定性

単結晶面は、原子的に定義された再現性が担保される表面である。一方、多結晶面は、ステップ密度が定義されず、面の表面状態が、完全に定義されているとは言えない。水素電極反応が、図 2 に示したように、水素ナノ気泡の存在により不均一な反応であるとすると、ナノ気泡密度は、多結晶面では揺らぎ、電極電位の再現性が担保されない。白金黒電極の振る舞いが、単結晶と同じである事実は、白金黒を用いることによって、白金単結晶と同様な電位の再現性が担保されることを意味する。

IUPAC の標準水素電極の作成指針に、白金電極には、白金黒を用いるように指示されており、このことは、図 5 の実験結果と調和的である。即ち、白金黒を用いた水素電極電位は、白金単結晶を用いた水素電極と同様に、安定性の高い電位を与える根拠が明らかになったと言える。

5 . 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 15 件)

(1) A.Loukanov, R.Sekiya, M.Yoshikawa, N.Kobayashi, Y. Moriyasu, S. Nakabayashi “Photosensitizer-Conjugated Ultrasmall Carbon Nanodots as Multifunctional Fluorescent Probes for Bioimaging” J.Phys.Chem.C **DOI:** 10.1021/acs.jpcc.5b11721 (2016) in press. (査読有り)

(2) S.Tajima, H.Singh, S. Nakabayashi, T. Singla, P. Parmananda “The emergence of synchrony behavior in weakly coupled electrochemical oscillators via a 'metallic plate'” J.Electroanal.Chem., 769. 16-20 (2016). (査読有り)

(3) A. Loukanov, V. Zhelyazkov, Y. Hihara, Yukako, S. Nakabayashi. MICROSCOPY RESEARCH AND TECHNIQUE. 79. 447-452 (2016). (査読有り)

(4) H.Singh, S.Nakabayashi. “A temporal semi-stochastic model for pitting corrosion” J.Electroanal.Chem., 766. 60-70 (2016). (査読有り)

(5) T.Matsuzaki, I. Kosaku, K. Masuda, E. Kakinuma, R. Sakamoto, K. Iketaki, H.Yamamoto, M. Suganuma, N. Kobayashi, S. Nakabayashi, T. Tanii, HY.Yoshikawa. “Quantitative Evaluation of Cancer Cell Adhesion to Self-Assembled Monolayer-Patterned Substrates by Reflection Interference Contrast Microscopy” J.Phys.Chem.B. 120. 1221-1227 (2016). (査読有り)

(6) T. Singla, F.Montoya, M.Rivera, S.Tajima, S.Nakabayashi, P.Parmananda. “Synchronization using environmental coupling in mercury beating heart oscillators” Chaos 26. 063103 (2016). (査読有り)

(7) N,Kobayashi, R.Kawamura, H.Yoshikawa, S.Nakabayashi. "Investigation on Nanoscale Processes on the BaF₂(111) Surface in Various Solutions by Frequency Modulation Atomic Force Microscopy".J.Appl.Phys. 119. 214308 (2016). (査読有り)

(8) Tomoya Naganuma, Harpartap Singh and Seiichiro Nakabayashi “Feedback effect on pitting corrosion dynamics” Journal of Solid State Electrochemistry 19, 3219-3228 (2015). (査読有り)

(9) Mitsuru Mizuno, Shinji Kobayashi, Takanori Takebe, Hiroomi Kan, Yuichiro Yabuki, Takahisa Matsuzaki, Hiroshi Y. Yoshikawa, Seiichiro Nakabayashi, Lee JeongIk, Jiro Maegawa, Hideki Taniguchi “Reconstruction of joint hyaline cartilage by autologous progenitor cells derived from ear elastic cartilage”, Stem cells 32 816-826 (2014). (査読有り)

(10) Matsuzaki, T ; Sazaki, G; Suganuma, M ; Watanabe, T ; Yamazaki, T ; Tanaka, M; Nakabayashi, S ; Yoshikawa, HY “High Contrast Visualization of Cell-Hydrogel Contact by Advanced Interferometric Optical Microscopy” JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY LETTERS 5, 253-257 (2014) (査読有り)

(11) Hiroaki Koyama, Hirofumi Nakao, Hiroshi.Y. Yoshikawa, Seiichiro Nakabayashi* “Magnetic field induced hopping among Arnold entrainment tongues of coupled iron electrochemical oscillators”

Chem.Phys.Lett.555, 268-273 (2013). (査読有り)

(12) Nakayama, Satoshi; Yoshikawa, Hiroshi Y. ; Murai, Ryota; Kurata, Masateru; Maruyama, Mihoko; Sugiyama, Shigeru ;Aoki, Yusuke; Takahashi, Yoshinori; Yoshimura, Masashi; Nakabayashi, Seiichiro ; Adachi, Hiroaki; Matsumura, Hiroyoshi; Inoue, Tsuyoshi; Takano, Kazufumi; Murakami, Satoshi; Mori, Yusuke, “Effect of Gel-Solution Interface on Femtosecond Laser-Induced Nucleation of Protein” CRYSTAL GROWTH & DESIGN 13 1491-1496 (2013) [査読有り]

(13) S Nakabayashi*, R Shinozaki, Y Senda and H Y Yoshikawa “Hydrogen Nanobubble at Normal Hydrogen Electrode” J.Phys.:Condens. Matter. 25, 184008(2013). (査読有り)

(14) Hiroshi Y. Yoshikawa, Jing Cui, Karl Kratz, Takahisa Matsuzaki, Seiichiro Nakabayashi, Astrid Marx, Ulrike Engel, Andreas Lendlein, and Motomu Tanaka. ” Quantitative Evaluation of Adhesion of Osteosarcoma Cells to Hydrophobic Polymer Substrate with Tunable Elasticity” J.Phys.Chem.B 116,8024-8030 (2012). (査読有り)

(15)Hiroshi Y. Yoshikawa, Yoichiroh Hosokawa, Ryota Murai, Gen Sazaki, Tomoya Kitatani, Hiroaki Adachi, Tsuyoshi Inoue, Hiroyoshi Matsumura, Kazufumi Takano, Satoshi Murakami, Seiichiro Nakabayashi, Yusuke Mori, and Hiroshi Masuhara “Spatially Precise, Soft Microseeding of Single ProteinCrystals by Femtosecond Laser Ablation” Crystal Growth & Design12, 4334-4339 (2012). (査読有り)

[図書]

(1) 「電気化学便覧 第6版 電気化学会編」 中林誠一郎・馬場涼・大坂武男 4.4 電極反応の速度 852(P154~164) 丸善 (2013) (査読有り)

[その他]

ホームページ

<http://park.saitama-u.ac.jp/~nakabayashi-lab/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

中林 誠一郎 (NAKABAYASHI, Seiichiro)
埼玉大学・理工学研究科・教授

研究者番号：70180346