

平成30年6月5日現在

機関番号：12501

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03763

研究課題名(和文)電気二重層の実験的シミュレーションによる界面水の構造とダイナミクス

研究課題名(英文) Structural dynamic of interfacial water determined by the experimental simulation of the electrical double layer

研究代表者

中村 将志 (Nakamura, Masashi)

千葉大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：70348811

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,400,000円

研究成果の概要(和文)：電極界面における水分子の機能および構造を明らかにするために、超高真空中において実験的に電極界面を再現させ、水分子の詳細な構造を明らかにした。Ag(100)表面に水分子とアルカリ金属を共吸着させ、吸着手順と温度を最適化することにより、アルカリ金属イオンが水和された状態で存在し、電極界面と類似の構造を再現することができた。

また、in-situ X線回折により金属イオン析出時における脱水和過程やグラフェン電極を用いて電極電位変化に伴う水の配向変化を明らかにした。グラフェン電極上には水分子はbi-layer構造を形成しており、電極電位の変化により層間隔が変化することが分かった。

研究成果の概要(英文)： We reveal the structure and the role of interfacial water by the experimental simulation of the electrical double layer. By the optimization of adsorption protocol and annealing temperature for the coadsorbed layer of water and alkali metal on Ag(100), the modeling under ultra-high vacuum can simulate the electrode interface that the hydrated alkali metal cations are located on the surface.

In-situ X-ray diffraction reveals the orientation change of interfacial water on the graphene electrode and the dehydration process during metal deposition. The water bi-layer structure on the graphene electrode is formed and the layer spacing of bi-layer depends on the electrode potential.

研究分野：電気化学，表面科学

キーワード：電気二重層 ヘルムホルツ面 表面X線回折 超高真空シミュレーション

1. 研究開始当初の背景

固液界面では電気二重層と呼ばれるイオン種の層構造が形成されている。電極反応では、多量に水分子が存在する電気二重層内を反応物が横断し脱水和し吸着する。水分子自身も反応生成物となることもある。水分子は電子移動やプロトン移動に対しても重要な役割を果たしているが、これらの機能解明には電気二重層内の水分子の挙動を把握する必要がある。イオン種については吸着種だけではなく、表面から離れた場所(外部ヘルムホルツ層:OHP)のイオン種についても盛んに研究されている。一方、電気二重層の水分子については、吸着水の研究をみても超高真空中に比べ遅れている。1994年に Toney らによる X 線回折実験により、水分子は、正電位側では 2 つの水素を上に向けた配向をとり、一方、負電位側では水素を表面側に向けた配向であることを報告した。しかし、振動分光法では、配向を若干変えるだけで劇的な変化はないとされ、統一的な結論には至っていない。さらに、吸着種より外側での水分子の構造は複雑な水素結合形態やイオンへの水和となるため電極電位との関連性でさえ分っていないのが現状である。研究代表者らによる研究では、電位変化に伴う OHP イオンの移動速度を時分割 X 線回折により追跡したところ電位シフトする方向により異なることが分った。水和水の影響によるものと考えているが直接的な実験的証明には至っていない。電気化学測定で観測される過渡電流は、界面での化学的・物理的変化に起因するが、双極子である水分子の配向変化も含まれている。界面のどの水分子がどのような構造変化に起因して電流として寄与しているかなど理解するには動的挙動の解明も必要となっている。

2. 研究の目的

本研究では、電気二重層内の水分子の構造を明らかにするために真空中において精密な電極界面を再現(*non-situ*)させる。これまでも超高真空中で電極表面を再現(電極シミュレーション)する研究は行われているが、金属表面に観測したい対象(イオンや分子)と水分子を共吸着させた非常に単純なモデルである。このような状態でも、表面と強く吸着したものは再現することができている。しかし、アルカリ金属イオンのような水和水エネルギーの大きなイオンは電極界面では表面に吸着することはできないが、超高真空中においてアルカリ金属と水分子の共吸着させるとアルカリ金属イオンは金属表面に吸着する。本研究では、吸着方法を見直し電極界面と類似の構造を構築する。さらに *in-situ* 観測においても時分割測定から水和水の追跡や電極電位や電流などの電気化学応答と界面構造との関連性を明らかにする。*non-situ* と *in-situ* の両面から多角的なアプローチにより界面での水和水構造や電気化

学応答など界面水の構造物性を解明することを目的とする。

3. 研究の方法

超高真空中シミュレーションでは、すでに電気二重層内のイオン種の構造が分かっている Ag(100)を用いた。Ag(100)表面はクロム酸を用いた化学研磨後に超高真空槽内でのアニーリングおよび Ar イオンスパッタリングで清浄化した。アルカリ金属イオンには Na を用いた。 3.0×10^{-8} Pa の超高真空槽内で He 冷凍機を用いて試料を 30 K に冷却し、パルスバルブにより水分子を、アルカリ金属ディスプレイにより Na を Ag(100)表面に導入した。赤外反射吸収分光(IRAS)測定において検出感度の高い波数領域で測定するために、水分子としては D₂O を用いた。水の吸着量は昇温脱離法より、Na の吸着量は低速電子線回折法により求め、表面 Ag 原子一個に対する吸着分子の個数を被覆率 θ とする。

水和水の崩壊過程の追跡には、Au(111)基板への金属イオンの析出を時分割 X 線回折および時分割赤外分光測定を実施した。析出する金属として、5 つの価数が異なるイオン(Tl⁺, Ag⁺, Cd²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺および Bi³⁺)を用いた。測定は SPring-8 BL13XU (20 keV) および KEK PF BL4C (15 keV) で行った。試料には水素炎でアニールした Au(111)を用い、電解質溶液には金属イオンを 1 mM 含む酸性溶液を用いた。ファンクションジェネレーターから矩形波をポテンシostatに出力し、電極電位を印加した。回折 X 線光子を任意の時間分解能で計測できるマルチチャンネルスクエーラーをファンクションジェネレーターと同期させた。回折 X 線光子の計測には、シンチレーションおよびシリコンドリフト検出器を用いた。

電気二重層内に形成される電位勾配と水分子の配向の関係を明らかにするための測定では、電解質イオンが吸着しにくいグラフェン電極を用いた。実験では SiC(0001)表面にエピタキシャル成長させたグラフェンを用い、電解質溶液には 0.1 M LiF + 0.1 M LiOH および 0.1 M CsF + 0.1 M CsOH を用いた。X 線回折測定は SPring-8 BL15XU (20 keV) で行った。

4. 研究成果

4. 1. Ag(100)表面上における電気二重層構造のシミュレーション

30 K において、あらかじめ Ag(100)表面上に $\theta_{D_2O} = 0.67$ の D₂O を吸着させ、その後 $\theta_{Na} = 0 \sim 0.4$ の Na を導入した場合の IRAS スペクトルを Fig. 1 に示す。Na がいない場合は 2724 cm⁻¹ および 2564 cm⁻¹ にバンドが観測され、それぞれ ice-like D₂O 中の水素結合していない free-OD および水素結合した bonded-OD 伸縮振動と帰属できる。Na 被覆率の増加に伴い、2724 cm⁻¹ の free-OD が減少していき 2548 cm⁻¹ のバンド強度が増大する。Na は ice-like D₂O

上に吸着するため、このバンドは Na と相互作用した水分子の OD 伸縮振動と帰属できる。

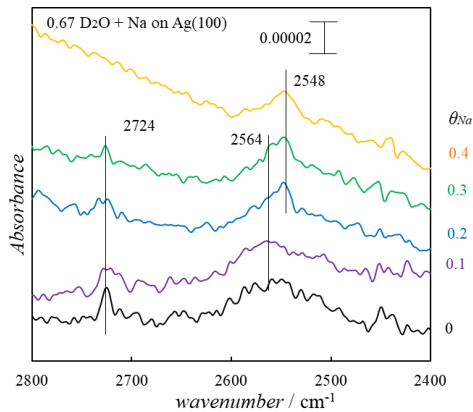


Fig. 1 30 K における $\theta_{D2O} = 0.67$ および $\theta_{Na} = 0 \sim 0.4$ を吸着した Ag(100)表面上の IRAS

Fig. 1 における $\theta_{Na} = 0.1$ の試料を、80 K ~ 200 K に昇温させた時の IRAS スペクトルを Fig. 2 に示す。100 K まで昇温させると、2678 cm^{-1} および 2539 cm^{-1} に新たにシャープなバンドが観測された。2678 cm^{-1} のバンドは、D₂O の解離によって生じた吸着 OD の OD 伸縮に帰属できる。D₂O と金属 Na との反応が進行したことを示しており、Na⁺となっていると考えられる。2539 cm^{-1} のバンドは 80 K ~ 150 K では昇温に伴いバンド強度が増加する。このバンドは Na⁺および Ag(100)と相互作用した水分子に帰属できる。固液界面の X 線回折では、表面から 3.5 Å にアルカリ金属イオンが存在していることが報告されており、アルカリ金属イオンと表面の間に水和水として水 1 分子が存在していることを示唆している。超高真空中において電極界面と同様な電気二重層構造を再現することが可能となり、詳細な水と構造が明らかとなった。

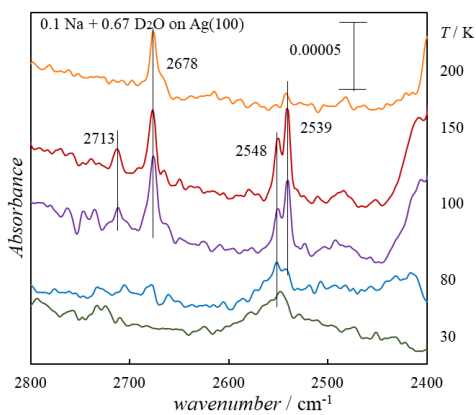


Fig. 2 $\theta_{D2O} = 0.67$ および $\theta_{Na} = 0.1$ の昇温後の Ag(100)表面上の IRAS

4. 2. 金属イオンの析出における水和殻崩壊過程

析出する金属として、5 つの価数が異なるイオン (Tl⁺, Ag⁺, Cd²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺ および Bi³⁺) を用いた。これらの金属イオンは平衡状態 Mⁿ⁺

+ ne⁻ ⇌ M における平衡電極電位より正電位側 (アンダーポテンシャル: upd) において析出することが知られており、アンダーポテンシャル析出と呼ばれる。はじめに Cu upd の時分割計測について述べる。電解質溶液として 0.5 M H₂SO₄ + 1 mM CuSO₄ を用いた。Cu が析出していない高電位側では硫酸イオンが吸着している。Fig. 3 に時分割 X 線回折測定から得られた Cu 析出時における specular rod の回折強度変化を示す。分かりやすくするために、析出前の回折強度で規格化してある。100 ms 以降は Cu 析出による L = 1.2 付近の強度減少および L = 4.2 の強度増加がみられる。興味深いことに電位変化直後には、L = 2.2 付近に強度の増加が観測された。

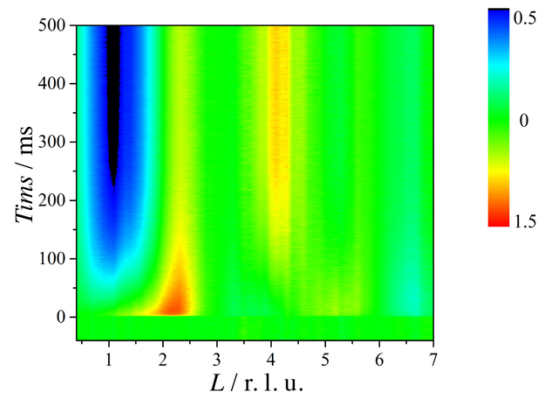


Fig. 3 Au(111)電極上における Cu upd 過程の specular CTR の X 線回折強度変化

この回折強度プロファイルを用いて詳細な構造解析を行ったところ、電位ステップ後 5 ms 程度で Au 表面から 3.5 Å 離れた場所で電子密度が増加しており、さらに 30 ms 以降で表面から 2.0 Å 離れた場所で電子密度が増加していくことが分かった。この電子密度の増加を帰属するために時分割赤外分光測定を行ったところ 30 ms 以内では支持電解質に含まれる硫酸イオンの吸収バンドが観測されないため、この密度増加は Cu であると考えられる。Cu イオンの析出前には硫酸イオンが吸着しており、電位ステップすると 2 ms 以内に硫酸イオンが脱離する。その後、表面近傍へ Cu²⁺が拡散し 30 ms 程度まで存在する。硫酸イオンの脱離直後は、Au 表面に水分子が吸着しており、さらに Cu²⁺も水和しているため、すぐには表面に吸着することはできず OHP で準安定な層構造を一時的に形成する。その後、Cu および硫酸イオンの共吸着層が形成される。

同様な測定を各 Cu²⁺以外の金属イオンについて測定した。Cd²⁺, Zn²⁺ および Bi³⁺ では Cu²⁺ と同様に電位ステップ直後に水和イオンの接近による L = 2.2 付近の回折強度が増加した後、析出層形成による指数関数的に減少していく。よってこれらの金属イオンは Cu²⁺ と類似の析出過程であると考えられる。一方、Tl⁺ および Ag⁺ の析出においては電位ステッ

ブ直後に観測される回折強度の増加がない。このため、水和イオンによる準安定層の形成がなく Au 表面に析出していくと考えられる。以上の結果から金属イオンの析出において脱水過程が重要であることが示唆される。イオンの水和エネルギーと析出速度の相関を調査したところ、 Cu^{2+} を除き析出速度は水和エネルギーが大きいほど遅くなっており、脱水過程が律速過程であることを支持している。

4. 3. 電気二重層内の電位勾配

水は大きな電気双極子を持っており、電極電位の変化により配向が変化することが知られている。水の配向角が理解できれば、電気二重層内の電位勾配を決定でき、電極電位との関係を明らかにすることができる。しかし、多くの金属電極では、電解質に強い吸着力のイオンを含まない場合でも、水の酸化により OH が吸着する。水素は X 線散乱能力が小さいため、 H_2O と吸着 OH を区別することができない。そこで、広い電位窓をもつカーボン電極に着目した。また、酸素の X 線散乱因子も小さいため電気二重層内の酸素原子分布を明らかにするために、平滑で結晶性の高い基板が必要とされる。そこで SiC(0001)面にエピタキシャル成長するグラフェンを電極基板として用いた。はじめに LiF および CsF 水溶液中の C/SiC(0001)電極のサイクリックボルタモグラムを測定したところ、広い電位領域でファラデー電流は観測されず、微弱な充放電電流のみを観測した。specular CTR(Crystal Truncation Rods)を測定したところ、 $L=4$ および 8 付近にバルク SiC の Bragg 反射が観測された。グラフェン層が増加すると $L=3, 6$ 付近の強度が増加することが知られているが、本研究で用いた試料では、強度の増加は観測されず単層グラフェンであることを示している。また、 $L=2.7$ で電位変化に伴い回折強度も変化しており、界面構造の電極電位依存性が考えられる。

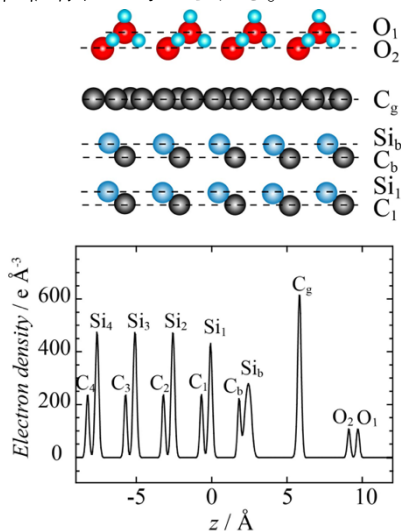


Fig. 4 Au(111)電極上における Cu upd 過程の specular CTR の X 線回折強度変化

しかし、同じ電極電位では、LiF および CsF 中で変化は観測されなかった。またアニオンの依存性もなかった。これらの結果は、電気二重層内にアルカリ金属イオンは存在せず水分子のみが存在していることを示唆している。

各電解液中で測定された CTR から構造解析を行った。Fig. 4 に解析により得られた電子密度分布および構造モデルを示す。グラフェン電極上に水が ice-like な 2 層構造を形成していることがわかった。また、特異吸着イオンやヘルムホルツ面内で電解質イオンの層構造は形成しておらず、金属電極上に形成される電気二重層構造とは異なる構造であることもわかった。この電気二重層内では、Fig. 5 のような bilayer 構造であると考えられる。そこで量子化学計算を行い Bilayer の層間隔 z から水分子の配向角 α を求めた。この配向角から表面垂直方向の電気双極子モーメントを決定することにより、Bilayer 中の電位勾配を求めた。配向角変化に伴う電位勾配は印加した電圧変化に相当することが判明し、印加電圧の大部分は表面から約 5 Å 程度の電位勾配で支配されている。

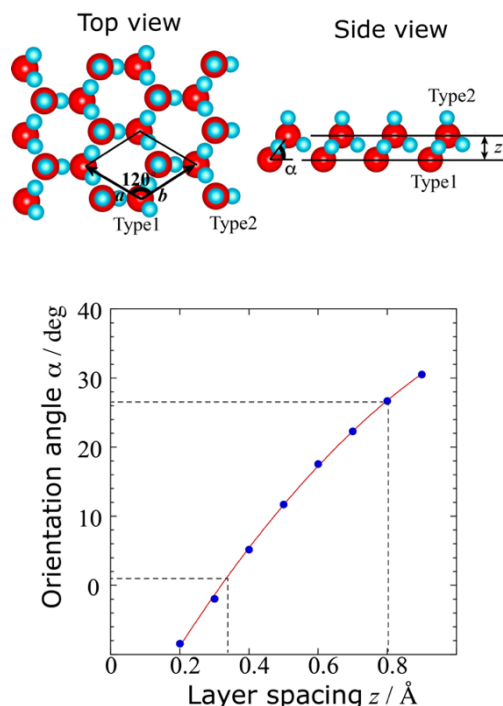


Fig. 5 H_2O bilayer 構造モデルと bilayer 層間隔と配向角の関係

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 7 件)

① R. Hayashi, N. Hoshi, O. Sakata, M. Nakamura, "Potential dependence of the buckling structure of the interfacial water bilayer on a graphene electrode" J. Phys. Chem. C, 査読有, 122, 7795-7800 (2018). DOI:10.1021/acs.jpcc.

8b01545.

- ② O. Endo, H. Ozaki, M. Nakamura, K. Amemiya “Cyclic voltammetry and in-situ infrared reflection absorption spectroscopy on kinetic effect of physisorbed dioctadecylsulfide on a Cu upd process on Au(111) electrode surface” e-J. Surf. Sci. Nanotech., 査読有, 16, 60-65 (2018). DOI:10.1380/ejsnt.2018.60.
- ③ M. Nakamura, T. Banzai, Y. Maehata, O. Endo, H. Tajiri, O. Sakata, N. Hoshi “Real-time observation of interfacial ions during electrocrystallization” Sci. Rep., 査読有, 7, 914 (2017). DOI:10.1038/s41598-017-01048-0.
- ④ T. Kumeda, N. Otsuka, H. Tajiri, O. Sakata, N. Hoshi, M. Nakamura, “Interfacial structure of PtNi surface alloy on Pt(111) electrode for oxygen reduction reaction” ACS omega, 査読有, 2, 1858-1863 (2017). DOI:10.1021/acsoega.7b00301.
- ⑤ T. Ueno, H. Tanaka, S. Sugawara, K. Shinohara A. Ohma, N. Hoshi, M. Nakamura, “Infrared spectroscopy of adsorbed OH on n(111)-(100) and n(111)-(111) series of Pt electrode” J. Electroanal. Chem., 査読有, 800, 162-166 (2017). DOI:10.1016/j.jelechem.2016.11.028.
- ⑥ T. Kumeda, H. Kimura, N. Hoshi, M. Nakamura, “Activity for the oxygen reduction reaction of the single crystal electrode of Ni modified with Pt” Electrochem. Commun., 査読有, 68, 15-18 (2016). DOI:10.1016/j.elecom.2016.05.005.
- ⑦ M. Nakamura, Y. Nakajima, K. Kato, O. Sakata, N. Hoshi “Surface oxidation of Au(111) electrode in alkaline media studied by using X-ray diffraction and infrared spectroscopy: effect of alkali metal cation on the alcohol oxidation reactions” J. Phys. Chem. C, 査読有, 119, 23586-23591 (2015). DOI:10.1021/acs.jpcc.5b07878.

[学会発表] (計 10 件)

- ① 中村将志 “電解メッキ初期過程における界面イオン種の動的構造” 2017 年度第 4 回 TSV 応用研究会, 2018 年 3 月 29 日, 東京
- ② T. Kumeda, N. Hoshi, M. Nakamura, “Effect of the hydrophobic cations on the fuel cell reactions” The 8th International symposium on Surface Science, 2017 年 10 月 23 日 Tsukuba
- ③ 中村将志 “固液界面における電気二重層の構造” 日本セラミック協会第 30 回秋季シンポジウム, 2017 年 9 月 21 日, 神戸大学
- ④ T. Kumeda, N. Hoshi, M. Nakamura, “Effect of cationic species on the oxygen reduction reaction on Pt(111) electrode” 33rd European Conference on Surface Science, 2017 年 8 月 30 日 Szeged (Hungary)
- ⑤ 中村将志 “電析初期過程における界面イオン種の動的構造” ナノプレーティング研究会第 62 回例会, 2017 年 6 月 30 日, 伊勢

原市

- ⑥ 中村将志 “X 線回折による界面 3 次元構造の実時間観測” NIMS 第 97 回先端計測オープンセミナー, 2017 年 4 月 19 日, つくば市
- ⑦ 中村将志 “固液界面におけるイオン種の時分割計測” 電気化学会第 87 回大会, 2017 年 3 月 25 日, 首都大学東京
- ⑧ 中村将志 “X 線回折による固液界面の広域構造とダイナミクス” 第 52 回 X 線分析討論会, 2016 年 10 月 27 日, 筑波大学
- ⑨ M. Nakamura, T. Banzai, Y. Maehata, H. Tajiri, O. Sakata, N. Hoshi “Structural dynamics of metal deposition on Au(111) electrode” 32nd European Conference on Surface Science, 2016 年 8 月 30 日 Grenoble (France)
- ⑩ M. Nakamura, T. Banzai, H. Tajiri, O. Sakata, N. Hoshi “Structural dynamics of the initial stage of Cu deposition/dissolution on Au(111) electrode” Surface X-ray and neutron scattering 14, 2016 年 7 月 12 日 Stony Brook (USA)

[図書] (計 1 件)

中村将志, X 線回折による固液界面の静的・動的構造, X 線分析の進歩 48, アグネ技術センター, p. 52-61 (2017).

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: 固体燃料電池

発明者: 中村将志, 星永宏, 久米田友明

権利者: 国立大学法人千葉大学

種類: 特許

番号: 特願 2017-085740

出願年月日: 2017 年 4 月 24 日

国内外の別: 国内

[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・大学院工学研究院・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