

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 6 月 2 日現在

機関番号：12501

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H01935

研究課題名(和文) 電極反応の高速時分割計測

研究課題名(英文) High-speed time-resolved observation of electrode reaction

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) 13,900,000円

研究成果の概要(和文)：電極反応は、反応生成物の電気二重層内の拡散や吸着など複数の素過程から成り、電極反応のメカニズムを理解するためには静的な構造だけでなく、動的な構造変化を追跡する必要がある。本研究では、ダイナミクスを追跡するための新たな手法としてレーザー加熱誘起法によりPt(111)電極界面に形成される電気二重層内の水分子に関して、過渡電位・電流変化および時分割赤外分光測定を行い、熱的誘起による界面水の配向変化を観測した。また、Au(111)電極表面に吸着したヨウ化物イオンの吸着平衡における揺らぎ構造についてX線光子相関分光を用いて観測し、走査型トンネル顕微鏡で観測される吸着層欠陥との関係を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

レーザー加熱誘起法はこれまで、過渡電位や過渡電流変化の観測に用いられてきたが、本研究では赤外分光に展開した。ステップスキャン赤外分光に展開し、ナノ秒オーダーの界面種の追跡を可能にした。また、表面・界面における平衡状態の観測には走査型トンネル顕微鏡観測が用いられてきたが、時間分解能や空間分解能で劣る。そこでX線光子相関分光を電極界面に展開し、広い時間領域で吸着種の揺らぎ構造を観測することに成功した。

研究成果の概要(英文)：The electrochemical reactions consist the multiple elementary steps, such as diffusion and adsorption/desorption. In order to understand the mechanism of the reactions, it is essential to investigate dynamical structure as well as static structure. In this study, transient potential/current and time resolved infrared spectroscopic measurements stimulated by using the pulse laser heating were performed for the water molecules in the electrical double layer formed at the Pt(111) electrode. The orientation change of interfacial water induced by local heating at the surface was investigated in real-time. Moreover, the fluctuation structure of the iodide adsorbed on the Au(111) electrode at the adsorption equilibrium was observed using X-ray photon correlation spectroscopy. The fluctuation behavior was compared with the dynamics of the vacancies in the adsorbed layer observed using scanning tunneling microscopy.

研究分野：表面電気化学

キーワード：電気二重層

### 1. 研究開始当初の背景

電極界面における化学反応は二次電池、電極触媒および電解精錬など様々な分野に利用されている。電極界面においてイオンは水分子などの極性溶媒と共に層構造(電気二重層)を形成する。電気二重層におけるイオンには、表面に吸着するものや水和し表面から離れたものあり電極反応活性に影響を及ぼす。特異吸着したイオンは電極反応を阻害することが知られているが、水和エネルギーの大きなイオンも水和水を介して吸着種を安定化する。このように界面におけるイオン種は電極反応の阻害や促進に関わっているため、電気化学的な手法により数多くの研究が行われている。

電極反応は、反応生成物の電気二重層内の拡散や吸着など複数の素過程から成り、電極反応のメカニズムを理解するためには静的な構造だけでなく、動的な構造変化を追跡する必要がある。これまでの界面のダイナミクスの研究には、電極電位変化に伴う過渡変化を追跡する方法やポンププローブ法のようにパルスレーザーによる光励起後の過渡変化を追跡する手法がある。前者の場合は、電極電位変化後により、イオンの吸脱着や溶媒と分子の構造変化と同時に反応生成物の拡散など界面の広い領域の構造変化が同時に起こる。このため比較的遅い拡散等の過程が支配的となり、吸脱着や極性分子の配向変化のような速い素過程を観測することが困難であった。一方、後者のようなパルスレーザーを用いると、基板表面が加熱され電極近傍のみを局所的に構造変化させることができる。これまでレーザー加熱誘起による過渡構造変化を電極電位や電流の変化として観測した研究や赤外分光によって追跡した報告がある。

また、このような外部刺激によるダイナミクス以外にも電極表面上では、平衡電極電位においても絶えず吸着・脱離を繰り返し、室温程度では活発に表面拡散が起こる。物質の吸着・脱離に伴い、吸着サイトには欠陥(吸着層欠陥)が生じており吸着層欠陥は時間的・空間的に揺らいでいる。一般的な回折法や分光分析法は平衡状態における時間的・空間的な平均構造を観測するため、揺らぎの時間や構造を定量的に観測することは難しい。走査型プローブ顕微鏡は、リアルタイムで構造変化を追跡することは可能であるが、局所的であり時間分解能にも制限がある。よって揺らぎ構造も含めた電極表面構造を追跡できる新たな時分割測定が求められている。このような平衡状態における構造観察手法として X 線光子相関分光(XPCS)がある。XPCS は位相がそろったコヒーレントな光が波長程度の凹凸を有する物体表面から散乱されると斑点模様が生じる(スベックル散乱)動的散乱である。

### 2. 研究の目的

本研究では、電極反応や平衡状態におけるダイナミクスを明らかにするために、2つの手法を実施した。1つはレーザー加熱誘起法による過渡電位・電流および赤外分光測定であり、電気二重層内のカチオン種および水の配向を観測した。レーザーにより界面の局所加熱により電気二重層のイオンや極性溶媒の構造変化に伴い過渡電位・電流変化が起こる。そこで、Pt(111)電極上に形成される電気二重層内の水分子の配向について、電位・電流変化からカチオン種の影響を調査した。また、赤外分光測定においては、Pt(111)電極表面に吸着した水分子の配向変化を追跡するために、ステップスキャン赤外分光を適用した。

2つ目は、吸着平衡状態におけるゆらぎ構造を観測するために、XPCS を電極表面への吸着平衡に適用した。アニオン種は特異吸着することが知られており、なかでもハロゲン化物イオンはよく用いられるアニオン種である。本研究では Au(111)表面に吸着したヨウ化物イオンについて、走査型トンネル顕微鏡(STM)および XPCS 測定を行った。ヨウ化物イオンの吸着電位において STM では、吸着層欠陥が観測されており時間により変化する。この吸着層欠陥の揺らぎ時間を定量的に決定するために XPCS 観測を試みた。

### 3. 研究の方法

レーザー加熱誘起実験では、作用極に Pt(111)電極、参照極には可逆水素電極(RHE)を用いた。レーザー波長 532 nm、パルス幅 6 ns の Nd:YAG レーザーを用いた。作用極を任意電位に保持した後レーザーを照射し過渡電位変化を時間分解能 40 ns、過渡電流変化を時間分解能 5.12  $\mu$ s で測定した。この測定では電解質溶液に、Ar 飽和した 0.1 M MOH(M=Li, Na, K, Cs, Tetramethylammonium: TMA, Tetrabutylammonium: TBA)を用いた。赤外分光測定においては、0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を用い、ステップスキャン法を用い時間分解能 1.0 $\mu$ s で測定した。

XPCS 測定は、作用極に Au(111)電極、参照極には銀塩化銀電極(Ag/AgCl)を用いた。電解質溶液には 0.01 M KI を用いた。実験は SPring-8 BL13XU において 8 keV のエネルギーを使用した。試料前 0.24 m に 4 象限スリットを設置し、 $w_{10} \times h_{20} \mu$ m 角のビームとすることによりコヒーレント成分を取り出した。検出器は試料から 2.3 m の場所に定盤で固定し、試料と検出器の間には He パスを設置した。CCD 検出器で測定された各ピクセルのうち読み取りノイズ等に起因するバックグラウンドの平均強度の 2 倍以上の時間平均カウント数があるピクセルのみを有意なシグナルとして選び出した。ひとつのピクセルの時刻  $t$  におけるカウント数  $I(t)$  を用い、以下の式で自己相関関数  $g_2$  を計算した。

$$g_2(t) = \langle I(t_0 + t) I(t_0) \rangle / \langle I(t_0 + t) \rangle \langle I(t_0) \rangle$$

ここで、 $\langle \rangle$ は  $t_0$  に関する時間平均を表す。

自己相関関数は、Kohlrausch-Williams-Watts の式でフィッティングした。フィッティングパラメータは系のゆらぎの速さをあらわす相関時間  $\tau$ 、コヒーレンス長や検出器の空間分解能などで規定される光学的なコントラストをあらわす  $\beta$ 、指数関数を伸張 ( $\eta < 1$ ) もしくは圧縮 ( $\eta > 1$ ) するパラメータ  $\eta$  である。

#### 4. 研究成果

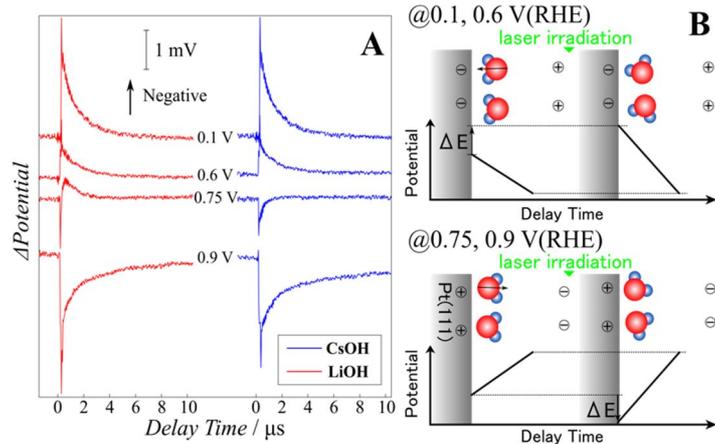
##### (1) レーザー加熱誘起法による過渡電位・電流変化

ここでは代表的な  $\text{Li}^+$  と  $\text{Cs}^+$  の結果について述べる。0.1 M  $\text{LiOH}$  および  $\text{CsOH}$  中におけるポルタモグラムでは、0.3 V 以下に水素の吸着脱離電流、0.7 V 以上に Pt 表面酸化物種の形成による酸化還元電流が観測され、カチオン種により生成電気量が異なる。2 種類の電解質溶液中において、Pt(111) の電極電位を保持し、レーザー照射における電位過渡変化を Fig. 1A に示す。レーザー加熱から 200 ns 以内の電位変化は 0.1 V および 0.6 V で卑電位方向、0.75 V および 0.9 V で貴電位方向にシフトした。これは電気二重層内の界面電場が増大したことに起因する。Fig. 1B に電極界面の過渡構造変化のモデル図を示す。電気二重層において水分子は大きな電気双極子モーメントを持つため秩序的な配向は遮蔽効果により、界面電場を弱める。しかしレーザーで電気二重層が加熱されると水分子の配向が乱され、界面電場が増大する。また、表面電荷の正負により過渡電位変化の方向も異なる。LiOH 中 0.75 V では貴電位方向の電位変化の後、時定数の遅い卑電位方向の電位変化を示した。一方、CsOH 中では貴電位方向の電位変化後に単調に緩和した。 $\text{Li}^+$  は酸素との親和性が高く  $\text{Pt-OH}_{\text{ad}}$  を安定化するため、貴電位方向の電位変化のあと OH 吸着が進行し Pt(111) 側に電子が移行して卑方向へ電位変化したと考えられる。

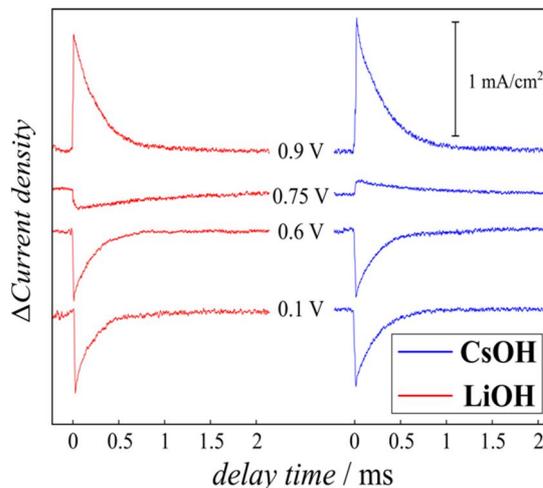
Fig. 2 に 0.1 M  $\text{LiOH}$  および  $\text{CsOH}$  における Pt(111) の過渡電流変化を示す。電流変化はカチオン依存性を示さず、0.75 V 付近を除き 200~300  $\mu\text{s}$  程度の時定数の緩和を示した。電気化学インピーダンス分光法(EIS)により溶液抵抗と二重層電気容量から構造緩和の時定数を算出したところ、過渡電流変化の時定数とよく一致した。従って、過渡電流変化は過渡電位変化と異なりレーザー加熱に対する電気二重層の応答のみならず、バルクや拡散層を含めた構造変化を捉えていると考えられる。

##### (2) レーザー加熱誘起法による時分割赤外分光測定

硫酸溶液中の Pt(111) 電極において、0.3 V 以下では吸着水素と吸着水分子が存在している。Fig. 4 に 0.1 V におけるパルスレーザー照射後のステップキャンスペクトルを示す。照射前のシン

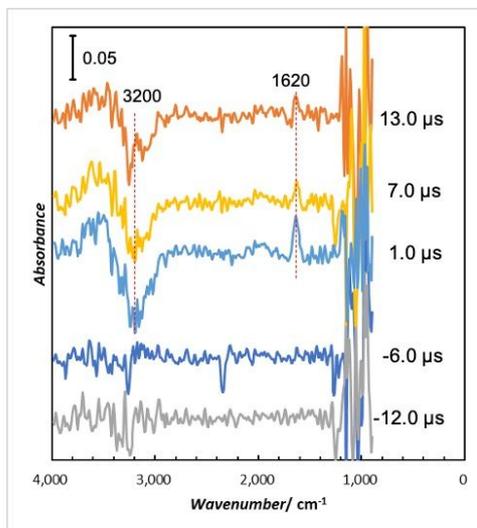


**Fig. 1** A) Potential transients after the laser pulse of Pt(111) in 0.1 M LiOH and CsOH with time resolution of 40 ns. The energy of single pulse was 2  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ . B) Schematic model after the laser pulse



**Fig. 2** Current transients after the laser pulse of Pt(111) in 0.1 M LiOH and CsOH with time resolution of 5.1  $\mu\text{s}$ . The energy of single pulse was 2  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ .

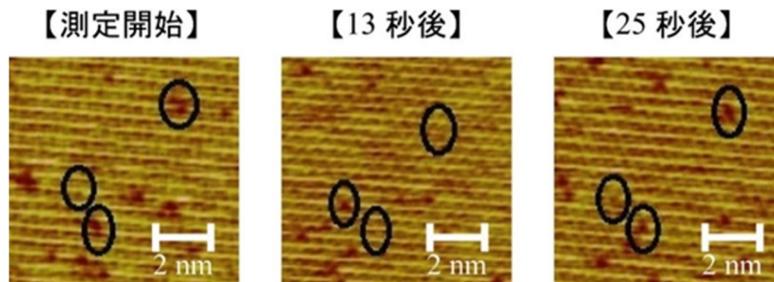
グルビームとの差スペクトルである。照射直後  $1 \mu\text{s}$  に  $1620 \text{ cm}^{-1}$  の上向きのバンド、 $3400 \text{ cm}^{-1}$  に微分形のバンドが観測されている。それぞれ前者は水分子の HOH 変角振動 ( $\delta_{\text{HOH}}$ )、後者は OH 伸縮振動 ( $\nu_{\text{HOH}}$ ) に帰属できる。これらのバンドは  $10 \mu\text{s}$  程度まで観測された。 $1620 \text{ cm}^{-1}$  のバンドは Pt(111) 表面に吸着した水分子の  $\delta_{\text{HOH}}$  と波数が一致しており、レーザー照射により配向が大きく変化していることを示唆している。また、 $\nu_{\text{HOH}}$  領域のバンドについては、水素結合により波数が変わり、強く水素結合することにより  $\nu_{\text{HOH}}$  は低波数シフトする。レーザー照射により低波数側が下向き、高波数側が上向きに現れていることから、加熱により界面における水素結合が弱められたことを示唆している。



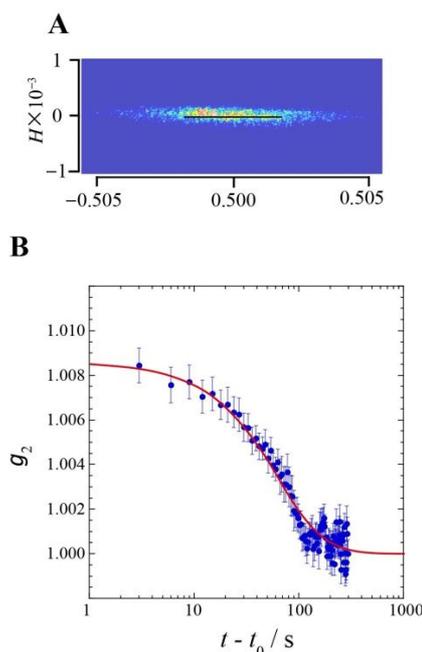
**Fig. 3** Time resolved IR spectra after the laser pulse of Pt(111) in 0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  at 0.1 V (RHE) with time resolution of 5.1  $\mu\text{s}$ . The energy of single pulse was 3  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ .

### (3) ヨウ化物イオンの吸着平衡における XPCS 観測

0.1M KI 溶液中において  $-0.5 \text{ V vs Ag/AgCl}$  より高電位側でヨウ化物イオンが吸着することが知られている。Fig. 4 に  $-0.3 \text{ V}$  において観測した STM 像を示す。同じ位置における時間変化である。明るい輝点は吸着したヨウ化物イオンに対応しており、この電位領域では  $p \times \sqrt{3}$  構造をとることが知られている。黒線で囲んだ領域は吸着したヨウ化物イオンが欠損しているサイトである。このサイトは時間とともに移動するため、絶えずヨウ化物イオンの吸脱着が起こっていることを示唆している。STM 像のスキャンレートは 12.5  $\text{sec}/\text{line}$  であり、欠損サイトの移動は STM 測定より速い。汎用的な STM では、より速いスキャン速度での観測が困難である。そこで XPCS を用いて揺らぎ構造の時分割計測を行った。Fig. 5 に (0 0 0.5) 回折点において観測されたスペckル散乱の CCD 像を示す。このイメージの各ピクセルにおける自己相関関数を Fig. 6 に示す。フィッティングしたところ相関時間は 120 秒程度であった。XPCS における相関時間は、STM で観測された欠陥サイトの変化より十分に遅い。よって XPCS は、ヨウ化物イオンの吸脱着に伴う内部の緩和を観測しているものと考えられる。



**Fig. 4** STM images of Au(111) in 0.01 M KI at  $-0.3 \text{ V vs Ag/AgCl}$  ( $8 \text{ nm} \times 8 \text{ nm}$ ,  $I_{\text{tip}} = 5.00 \text{ nA}$ ,  $E_{\text{bias}} = 13.1 \text{ mV}$ )



**Fig. 5** A) Speckle pattern of 0 0 0.5 in 0.01 M KI at  $-0.3 \text{ V vs Ag/AgCl}$ , B) Autocorrelation function calculated from the speckle pattern.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Kumeda Tomoaki, Kubo Ryota, Hoshi Nagahiro, Nakamura Masashi	4. 巻 2
2. 論文標題 Activation of Oxygen Reduction Reaction on Well-Defined Pt Electrocatalysts in Alkaline Media Containing Hydrophobic Organic Cations	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Applied Energy Materials	6. 最初と最後の頁 3904 ~ 3909
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsaem.9b00582	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kumeda Tomoaki, Tajiri Hiroo, Sakata Osami, Hoshi Nagahiro, Nakamura Masashi	4. 巻 9
2. 論文標題 Effect of hydrophobic cations on the oxygen reduction reaction on single-crystal platinum electrodes	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 4378
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-018-06917-4	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Ogose Taiga, Kasahara Seiji, Ikemiya Norihito, Hoshi Nagahiro, Einaga Yasuaki, Nakamura Masashi	4. 巻 122
2. 論文標題 In Situ ATR-IR Observation of the Electrochemical Oxidation of a Polycrystalline Boron-Doped Diamond Electrode in Acidic Solutions	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 27456 ~ 27461
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.8b08429	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Nakamura Masashi	4. 巻 14
2. 論文標題 New insights on structural dynamics of electrochemical interface by time-resolved surface X-ray diffraction	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Current Opinion in Electrochemistry	6. 最初と最後の頁 200 ~ 205
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.coelec.2018.09.001	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kumeda Tomoaki, Hoshi Nagahiro, Nakamura Masashi	4. 巻 13
2. 論文標題 Effect of Hydrophobic Cations on the Inhibitors for the Oxygen Reduction Reaction on Anions and Ionomers Adsorbed on Single-Crystal Pt Electrodes	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 15866 ~ 15871
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsami.1c01421	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Nakamura Masashi, Tanaka Yuma, Takahasi Masamitsu, Tajiri Hiroo, Sakata Osami, Hoshi Nagahiro	4. 巻 124
2. 論文標題 Structural Dynamics of Adsorption Equilibrium for Iodine Adsorbed on Au(111)	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 17711 ~ 17716
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.0c05330	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

[学会発表] 計4件 (うち招待講演 3件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 中村将志
2. 発表標題 酸素還元反応を活性化する電気二重層の構造
3. 学会等名 第124回触媒討論会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中村将志, 林 遼太, 坂田修身, 星 永宏
2. 発表標題 グラフェン/SiC(0001)電極上に形成される界面水の構造
3. 学会等名 第12回分子科学討論会2018
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 星 永宏, 中村将志
2. 発表標題 酸素還元反応を活性化・不活性化させる表面吸着種
3. 学会等名 第141回燃料電池研究会セミナー (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Masashi Nakamura
2. 発表標題 Infrared Spectroscopy of Boron-Doped Diamond Electrode During Electrochemical Oxidation
3. 学会等名 International Symposium on Diamond Electrochemistry (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	山方 啓 (Yamakata Akira)  (60321915)	豊田工業大学・大学院工学研究科・准教授  (33924)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------