

グラファイト電極の電位および電解質に依存した電気二重層界面の 水和ネットワークと界面エネルギーの局所評価



研究ノート

福井 賢一*

Local evaluation of potential and electrolyte-dependent hydration network and interfacial energy at electric double layer formed between electrolyte and graphite electrode

Key Words : electric double layer, hydration, interfacial energy, electrochemical device

電解質溶液／電極界面に生じる電気二重層には大きな電場が集中し、二次電池、燃料電池、太陽電池など電極での電子移動を伴う反応の driving force となっているが、液中での電子移動反応の速度を定式化した Marcus 理論からも分かるように、電子移動には電極電位で決まる平均的な電気二重層構造以上に局所的なイオンの分布も重要である。ところが、電気二重層の有効な局所解析手法はこれまでほとんどなかった。

ごく最近、周波数変調検出 AFM (FM-AFM) は、変位検出系の低雑音化という技術革新によって共振振幅を溶媒分子サイズ以下で制御することを実現し、カンチレバーの共振 Q 値が低い液体中でも高感度な力検出が可能となった。これにより、固液界面の固体側構造の原子分解能の画像化だけでなく『界面近傍の液体の局所情報』が得られるようになってきた¹⁾。我々は、この顕微手法を電気化学系に適用可能な電気化学 FM-AFM (EC-FM-AFM) を 2010 年に世界に先駆けて開発し²⁾、これを用いて、界面での酸化・還元過程に伴う電荷分布の変化に応じた局所構造を報告してきた。本稿では、EC-FM-AFM を用いたグラファイト電極の近傍での反応分子の拡散や酸化還元反応効率に影響を与える水のネットワーク構造と界面エネルギーの電位依存性を中心に紹介したい。電極電位に応じて接近する電解質イオンの

水和エネルギーの違いにより、界面での水和ネットワーク構造が顕著な変調を受けること、さらに界面エネルギーの変化によって、界面吸着分子の集合状態や酸化還元反応活性にも影響を与えることが分かっていたのである。

電極基板と垂直な方向に探針を動かして力を計測する force スペクトル測定により、界面近傍の水のネットワーク構造が評価できる³⁾。一般に固体と接する水は界面に沿うように層が形成される。界面に於いても水分子は非常に速く動き回っているため、層といっても水分子が固定されている訳ではなく、周囲の分子と置き換わりながらも分子の確率密度が高い位置が結果的に固体に沿った層状になると考えれば良い。溶液中で固体表面に向かって探針を動かし、探針先端がこの水の層にぶつくと斥力が増加（共振周波数が増加）し、ある力に達すると層を壊して探針が層内に侵入し力が減少（共振周波数が減少）する。よって、力のピークの間の距離は“層間距離”に相当し、ピークの強度は“層の堅さ”に相当する。

図1に示すように、グラファイト電極と接する電解質水溶液でも電極に沿った水の層に相当する振動力が観察される³⁾。特に“層の堅さ”に相当するピーク強度に注目すると、グラファイト電極を正電位として電解質アニオンが電極近傍に集まると、HClO₄水溶液の場合にはグラファイト表面に沿った水和ネットワーク形成が阻害されてピークが小さくなることが分かる（図1b）。一方、H₂SO₄水溶液の場合には、逆に正電位でピークは大きくなる（図1d）。これらの結果は、ClO₄⁻アニオンとHSO₄⁻アニオンの水和エントロピーの違いを反映していると考えられ、正電位において電極近傍でのアニオンの濃度が高くなることで水の層内の水素結合ネットワークをそれぞれ弱めたり、強めたりすると考えることがで



* Ken-ichi FUKUI

1966年9月生

東京大学大学院理学系研究科化学専攻
博士課程修了（1994年）現在、大阪大学 大学院基礎工学研究科
物質創成専攻 教授 博士(理学)

表面物理化学、電極界面科学

TEL : 06-6850-6235

FAX : 06-6850-6235

E-mail : kfukui@chem.es.osaka-u.ac.jp

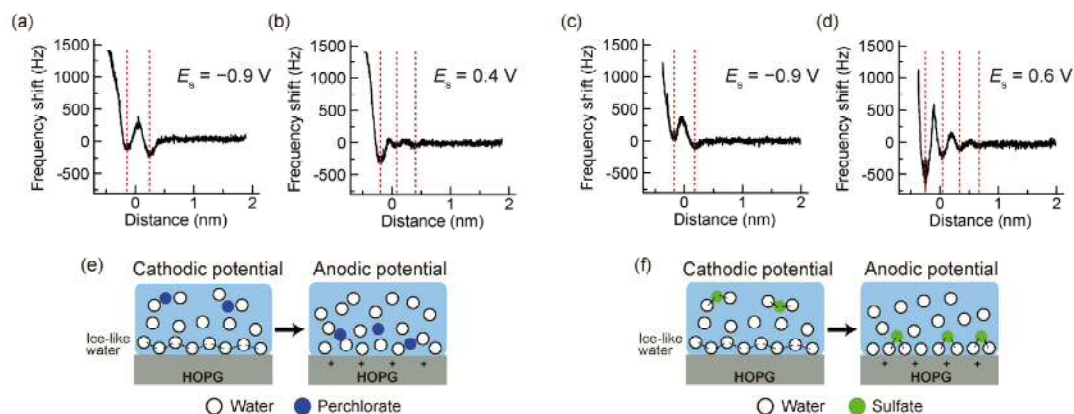


図1 電解質水溶液 / グラファイト電極界面での水素結合ネットワークによる水和構造の電位とアニオンに依存した剛直さのEC-FM-AFMを用いた評価。
(a),(b) 0.1 M 過塩素酸水溶液, (c),(d) 0.1 M 硫酸水溶液, Au/AuO_xを擬参照電極とした試料電位は(a),(c) pzc (potential of zero charge) 付近, 及び(b),(d) 電極が酸化される直前の正電位に設定。(e),(f) 類推される水分子ネットワークのモデル図。

きる。グラファイト上にはこれらアニオンの特異吸着（吸着サイトの定まった直接的な吸着）は起こらないので、アニオンの種類が違っただけで基板に最近接の水の水素結合ネットワーク構造まで大きく変化するのはこれまで想定されていなかったことである。同様に ClO₄⁻アニオンの特異吸着が起こらない HClO₄ aq / ヨウ素終端 Au (111) 界面でも、界面水の構造化には同じ可逆的な電位依存が見られ、原子スケールでの面内分布の違いも確認された⁴⁾。

さらにこのような電極界面近傍のイオンの挙動は、電極位置での界面エネルギーを変え、界面での分子の組織化を阻害または促進し、その結果としてそれら分子の酸化還元反応の効率をも大きく変化させることが分かってきた⁵⁾。中性でビラジカル性（3つのベンゼン環が縮合した各フェナレニルに1つずつラジカルをもつ共鳴構造が書ける）を示しながら酸化還元活性なフェナレニル誘導体（TTB-IDPL）は、グラファイト電極の電位に応じて凝集と分散が可逆

的に起こる（図2⁵⁾）。この分子は0.1 M HClO₄水溶液中で0.15 V vs. RHEにて-1価 ↔ 0価の酸化還元電位ピークをもつ⁵⁾。分子が0価である0.45 V vs. RHEで測定される像は、分子が-1価である-0.02 Vで測定される図2 (a)と同様に分子が完全に分散してグラファイト表面を素早く拡散しており（速すぎて画像化できない）、分散状態の違いは分子の電荷状態とは直接関係ない。上述のような、水溶液 / グラファイト界面でのイオンや水の状態変化に伴う界面エネルギーの変化が分子の凝集状態に大きく関わっている。正電位にするほど、TTB-IDPL分子が凝集することでグラファイトは分子との界面を小さくし、ClO₄⁻アニオンが過剰となったHClO₄水溶液と直接接する方がエネルギーを小さくできることを示している。また図2は電位に対して可逆に変化するが、分子凝集体のサイズがこの数倍大きくなる場合には、電位を負に戻しても分散できない分子が生じ、分子の酸化還元反応自身が起こらないことも分かっ

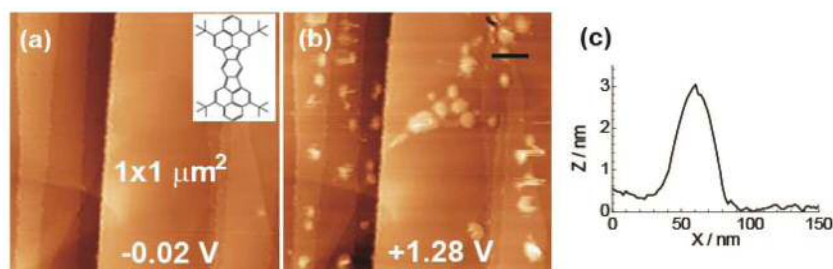


図2 EC-FM-AFMによる0.1 M HClO₄ aq / グラファイト界面での電位に応じた Redox 活性なフェナレニル誘導体分子集合状態の可逆的变化。電位は RHE 基準。

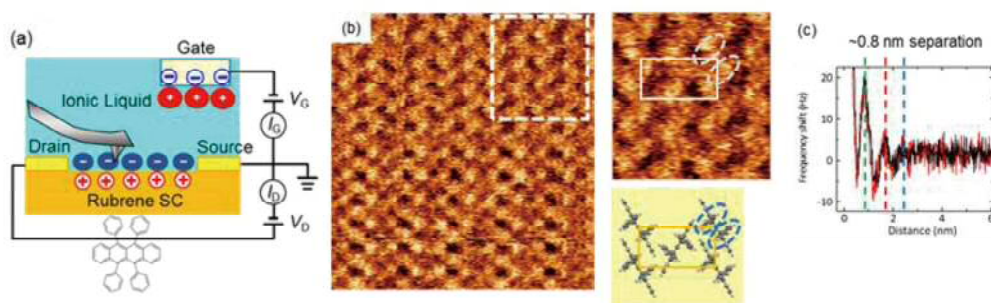


図3 (a) イオン液体をゲート材料に用いた有機半導体（ルブレン単結晶）の電気二重層電界効果トランジスタ（EDL-OFET）の概念図。(b) イオン液体（BMIM-TFSI）中のルブレン表面の高分解能FM-AFM像（ $\Delta f = +500$ Hz）。(001)面に露出するルブレン分子のフェニル基2つ（点線楕円）が解像されている。(c) 界面における距離一周波数シフト曲線。(b)の分子像が観察される表面の液体側に、イオン液体の溶媒和層による振動力（ピーク間隔はイオン液体の平均イオンペアサイズに相当）が現れる。

ている⁵⁾。つまり分子の凝集状態は酸化還元反応の効率に直接影響する。固液界面は、しばしば固体表面の機能化修飾のために分子を配列させる場としても利用されるが、界面エネルギーの電位依存性は、電極の機能化を考える上で考慮すべき重要な因子であることが明らかとなった。

ここで示した界面吸着分子や電極近傍での液体分子の構造化の解析は、電解質水溶液ばかりでなく、さらに粘性の高いイオン液体にも有効である⁶⁻⁸⁾。その一例として、図3 (b) はゲート絶縁体の代わりに、イオン液体との界面に生じる電気二重層（EDL）を使うことにより、極めて低電力で効率的に有機半導体の表面にホールを誘起できる有機電界効果トランジスタ（EDL-OFET）の界面のEC-FM-AFM像で、個々のルブレン分子の構造を反映した分子分解能像が得られている⁶⁾。この界面でフォースカーブ測定を行うと、イオン液体（BMIM-TFSI）の層の厚みに相当するごく弱い振動力（20 pN 以下）が観察され⁷⁾、無機固体との界面に現れる層と同じ厚みであるが、ルブレン上ではイオン液体の層構造が極めてソフト化されていることになる。電極電位を変化させて電気二重層を形成したときの界面構造の変化について現在測定を行っており、ホール注入した界面のその場解析が可能となりつつある。

以上のように、歴史的には電気化学STM（EC-STM）の開発によって可能となった電極上に特異吸着する電解質イオンの解析に加え、EC-FM-AFM

という界面近傍の液体の局所情報を得るツールが開発されたことで、電気化学デバイスの基礎となる電気二重層界面の局所構造の理解が格段に進むものと期待される。

文献

- 1) Noncontact Atomic Force Microscopy, Vol. 3, S. Morita, F.J. Giessibl, E. Meyer, R. Wiesendanger (eds.), Springer (Berlin) (2015).
- 2) K. Umeda, K. Fukui, *Langmuir* **26**, 9104 (2010).
- 3) T. Utsunomiya, Y. Yokota, T. Enoki, K. Fukui, *Chem. Commun.* **50**, 15537 (2014).
- 4) T. Utsunomiya, S. Tatsumi, Y. Yokota, K. Fukui, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 12616 (2015).
- 5) T. Utsunomiya, Y. Yokota, T. Enoki, Y. Hirao, T. Kubo, K. Fukui, *Carbon* **63**, 196-201 (2013); *Carbon* **77**, 184 (2014).
- 6) Y. Yokota, H. Hara, T. Harada, A. Imanishi, T. Uemura, J. Takeya, K. Fukui, *Chem. Commun.* **49**, 10596-10598 (2013).
- 7) K. Fukui, Y. Yokota, A. Imanishi, *Chem. Rec.* **14**, 964-973 (2014).
- 8) Y. Yokota, H. Hara, Y. Morino, K. Bando, A. Imanishi, T. Uemura, J. Takeya, K. Fukui, *Appl. Phys. Lett.* **104**, 263102 (2014); *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 6794-6800 (2015).