

固体／液体界面の電気二重層を真空中で精密解析する*

Microscopic Studies of Electric-Double Layers formed at Solid / Liquid Interfaces using Ultra-High Vacuum Techniques

横田 泰之 Yasuyuki Yokota
レイモンド・A・ウォン Raymond A. Wong
金 有洙 Yousoo Kim

理化学研究所

1 はじめに

200 年以上前に水の電気分解が報告されて以来 (図 1 (a)), 固体電極と電解質溶液の界面 (固体／液体界面) で進行する電気化学反応について、多くの研究が行われてきた。電気化学の適応範囲としては、リチウムイオン電池や燃料電池といったエネルギー関連の応用のみならず、めっき、腐食、各種センサまで多岐にわたっている。これらのすべてに共通した重要なキーワードとして、固体／液体界面に形成する「電気二重層」が挙げられる。電気二重層は、プラスの電極の近くに陰イオン、マイナスの電極の近くに陽イオンがそれぞれ多く分布する厚さ 1 nm 程度の層状領域のことであり、界面近傍には大きな電位差が生じる (図 1 (b))。これを利用して、電子授受を伴うさまざまな電気化学反応 (酸化還元反応) が進行する。

これまで、電気化学界面の微視的な研究を行うため、さまざまな in situ 計測手法 (その場計測手法) が開発されてきた。例えば、電気化学走査プローブ顕微鏡を用いると原子分解能で電極表面形状の観察が可能であり、近年では溶液側の情報も得られるようになりつつある⁽¹⁾。また、電気化学 X 線吸収分光法を用いると電子状態や局所構造等を調べることが可能であり、電気二重層内で起こるイベントの詳細が明らかになりつつある⁽²⁾。

2 固体／液体界面に形成する電気二重層を超高真空中に取り出す

一方で、in situ 計測手法にはさまざまな制限が加わることも事実であり、例えば表面科学分野で開

発されてきた超高真空中で動作する精密計測手法を適用するのは一般的に困難である。もし、電気二重層の状態を保持したまま、電極を溶液中から真空中へ取り出すことができれば、電極表面上に存在するイオンや溶媒分子の状態を把握できるだけでなく、電気化学反応前後の化学種や反応中間体の様子を捉えることが可能になると期待される。このような試みは、1970 年代から 1980 年代にかけて先駆的な研究が行われたが⁽³⁾、現在では in situ 計測が主流となっている。

われわれは、既存の in situ 計測では解明が難しい電気二重層の詳細を明らかにするため、溶液中の電気化学測定と真空中の光電子分光測定を同一試料で計測できる複合システムを開発した (図 2)⁽⁴⁾。このシステムを用いると、「溶液中の電気化学測定→電極の引き上げ→真空中の光電子分光測定」という一連の実験を大気中に試料を曝露せずに繰り返し行うことが可能となる。電気化学測定では、電流値によって酸化還元反応がどれくらい進行したかがわかるのに対して、光電子分光測定では、どの元素がどのような状態で存在するか、分子はどれくらい酸化されやすい状態か、印加電位が保持されているかといった重要な情報が得られると期待される。

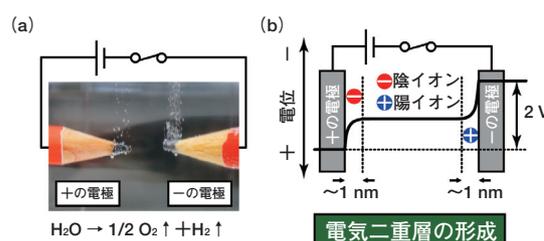


図 1 (a) グラファイト電極を用いた水の電気分解の写真。プラスの電極から酸素、マイナスの電極から水素が発生する。(b) 電解質溶液中での電圧印加によってプラス電極近傍に陰イオン、マイナス電極近傍に陽イオンが分布し電気二重層が形成する

* 2019 年 2 月 25 日受付

3 電気二重層を超高真空中で精密解析する

溶液から引き上げた後の電極が電気二重層の情報を保持しているのかを検証するため、印加電位に応じて酸化還元反応を示すフェロセンという錯体分子をプローブとして電極に固定して、電気化学測定と光電子分光測定により化学的な状態を追跡した⁽⁴⁾。

電解質として過塩素酸ナトリウム (NaClO₄) を溶かした水溶液中で電気化学測定を行ったところ、印加電位に応じてフェロセン分子の酸化数が 0 価と +1 価の間 (フェロセン分子中の鉄原子の酸化数は +2 価と +3 価の間) を可逆的にスイッチすることがわかった (図 3 (a))。次に、この酸化数 0 価と +1 価の印加電位の状態で、電極を溶液から引き上げて真空中に搬送し、X 線光電子分光測定を行った。その結果、フェロセン分子の酸化状態が真空中でも完全に保持されており、酸化数が +1 価の場合には陰イオン (過塩素酸イオン: ClO₄⁻) と微量の水分

(H₂O) が検出された (図 3 (b))。さらに、紫外線を用いて光電子分光測定を行った結果、溶液中での印加電位の違いが真空中でも保持されていることが、仕事関数 (電子を真空中に放出するために必要なエネルギー) の可逆変化から明らかとなった (図 3 (c))。

酸化数 0 価の状態は電気化学測定を行う前の試料と類似しているが、+1 価の状態は溶液中の電気化学操作を施さないと実現されない状態であり、今回の実験は、新しい機能をもつ表面物性創成 (例えば、電気二重層の仕組みを利用して動作する超伝導など) という観点からも重要だと考えられる。

4 おわりに

本研究では、電気化学測定と光電子分光測定ができる複合計測システムを用いることで、真空中においても固体／液体界面に形成される電気二重層が保持されることを示した。この実験の最も重要な点は、溶液中で起こる電気化学反応の詳細を真空中で精密解析する意義を見出したところにある。現在は、電気二重層のイオンがどのように分布し、酸化還元反応がどのように進行するかといった in situ 測定手法では取得困難な情報を得るため、超高真空中の走査トンネル顕微鏡を用いた研究にも着手している。電気化学デバイスの機能発現の解明といった応用的に重要な問題にも本手法が適用できるよう、奮励努力を重ねているところである。

参考文献

- (1) T. Utsunomiya, Y. Yokota, T. Enoki, K. Fukui: Chem. Commun., 50, 15537–15540 (2014)
- (2) D. Takamatsu, Y. Koyama, Y. Orikasa, S. Mori, T. Nakatsutsumi, T. Hirano, H. Tanida, H. Arai, Y. Uchimoto, Z. Ogumi: Angew. Chem., Int. Ed., 51, 11597–11601 (2012)
- (3) D. M. Kolb: Z. Phys. Chem., 154, 179–199 (1987)
- (4) R. A. Wong, Y. Yokota, M. Wakisaka, J. Inukai, Y. Kim: J. Am. Chem. Soc., 140, 13672–13679 (2018)

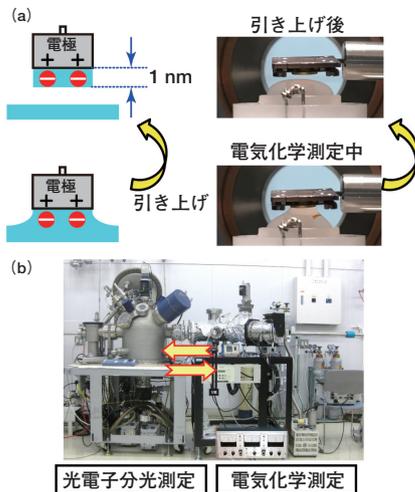


図 2 (a) 電極引き上げの模式図と写真。電解質溶液中で電圧印加したまま電極を引き上げる。(b) 電気化学-光電子分光複合装置の写真

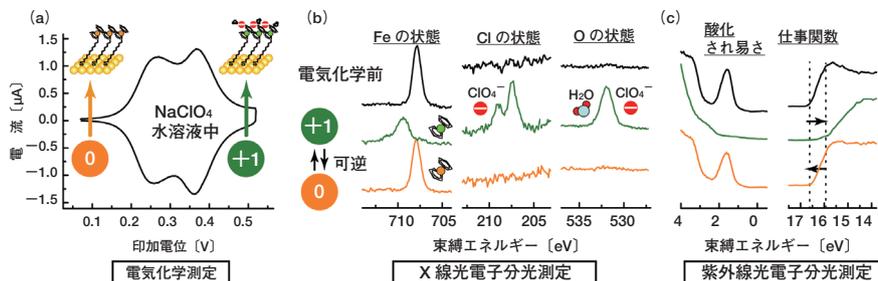


図 3 フェロセン固定電極を用いた電気二重層保持の検証実験。(a) 電気化学測定の結果。電解質水溶液中での電位印加によってフェロセン分子の酸化数は 0 と +1 価の間を可逆に変化する。(b) (a) の矢印の電位で引き上げ後に行った X 線光電子分光測定の結果。酸化数は真空中に搬送しても保持され、+1 価のときは過塩素酸イオン (ClO₄⁻) と水分子 (H₂O) も存在する。(c) 紫外光電子分光測定の結果。酸化還元に関与する電子の状態と仕事関数が可逆に変化する