

## X線回折による電気二重層の構造解析

(千葉大院工\*, 物材研\*\*)

○中村将志\*, 中島陽\*, 星永宏\*, 坂田修身\*\*

**[序]** 電極・電解液界面には電気二重層が形成され、電極反応が起こる重要な反応場となっている。電気二重層は内部ヘルムホルツ面(IHP)と呼ばれる特異吸着層、水和したイオンが電極表面に最近接した外部ヘルムホルツ面(OHP)および拡散層からなる。IHPの構造については、走査型トンネル顕微鏡(STM)や赤外分光法(IR)などにより、これまでに多くの研究がなされてきた。一方、OHPの構造に関しては、STMやIRでは測定が困難であり、詳細な構造については不明であった。しかし、表面X線回折(SXD)を用いることによりOHPにおける水和イオン種の構造決定が可能になった[1]。最近の研究では、OHPに存在する水和イオン種が電極反応の活性に影響を及ぼすことが報告されている[2]。この水和イオン種は、表面または特異吸着イオンと弱い非共有結合性の相互作用をしており、例えば $\text{Li}^+$ や $\text{Na}^+$ の場合には、この相互作用が大きいため反応物の供給が妨げられる。特異吸着イオンの吸着電位も水和イオン種に依存することが電気化学測定から報告された[3]。このようにOHPとIHPにおけるイオン種の相互作用は、電極反応の理解や高活性な触媒開発において重要となっている。そこで本研究では、Ag(100)電極上のBr吸着層に対するOHPカチオン種の影響をX線反射率測定により明らかにした。

**[実験方法]** X線反射率測定はSPring-8のBL13XUに設置されている多軸回折計で行った。使用したX線のエネルギーは12.4 keVである。試料にはAg(100)電極を用い、電解液にはAr飽和した0.1 M CsBrおよびLiBr水溶液を用いた。電極は化学エッチングにより清浄表面に調製し電気化学セルに移した。測定では垂直表面方向の電子密度に依存するX線反射率の電極電位依存性を調べた。測定電位は、-0.6, -0.8, -0.9, -1.0 -1.2 Vである。なお、電位は全てAg/AgCl基準である。

**[結果と考察]** Ag(100)電極上におけるBr吸着は、低被覆率においてhollow siteにランダムに吸着し、高被覆率では、 $c(2 \times 2)$ 構造を形成することが知られている。構造転移を含めた吸着過程は分子動力学計算などによりよく研究されている[3]。Fig. 1にCsBrおよびLiBr溶液中におけるAg(100)電極のボルタモグラムを示す。Br吸着に起因する1.1 Vのピークや $c(2 \times 2)$ への構造転移に起因する0.8 Vのピークが観測されているが、CsBr中ではLiBrに比べ低電位側にシフトしている。Cs<sup>+</sup>の存在がBr吸着や構造転移を促進させることを示唆している。X線反射率測定から、吸着BrおよびOHPに存在するCs<sup>+</sup>の被覆率および表面からの距離を決定した(Fig. 2)。LiBr中のBr被覆率の電極電位依存性は既報の吸着等温線[3] (Fig. 2の破線)とよく一致しているが、CsBr中における-1.2 Vから-1.0 Vでは、BrおよびCs<sup>+</sup>

の被覆率が共に増加し、吸着等温線から大きく外れている。Br と Cs<sup>+</sup>の間に相互作用が働いていることを示唆しており、Br の被覆率が低い場合には、Fig. 3(a)に示すように Cs<sup>+</sup>と Br が錯形成し、Br 吸着が促進される。CsBr 中のボルタモグラムにおいて1.1 Vのピークの増加は、Br 吸着の促進によるものである。Li<sup>+</sup>の場合には、水和エネルギーの大きいため、吸着 Br と相互作用するよりも水和された方が安定である。よって Br と錯形成せず促進効果が小さいと考えられる。吸着 Br が c(2×2)を形成すると、c(2×2)-2Br の hollow site に水和された Cs イオンが配位することも SXD から明らかとなった。このように OHP に存在するカチオン種が IHP の吸着や構造転移に重要な役割を果たしている。

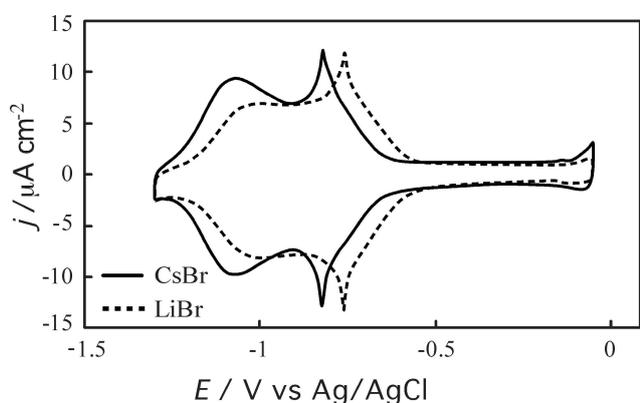


Fig. 1 Ag(100)電極のボルタモグラム

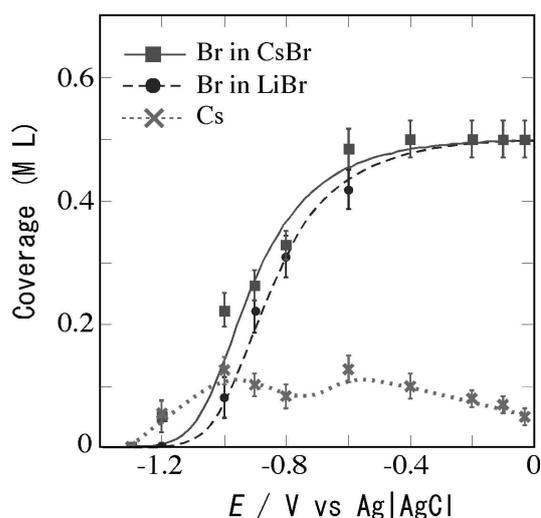


Fig. 2 Cs および Br の被覆率変化

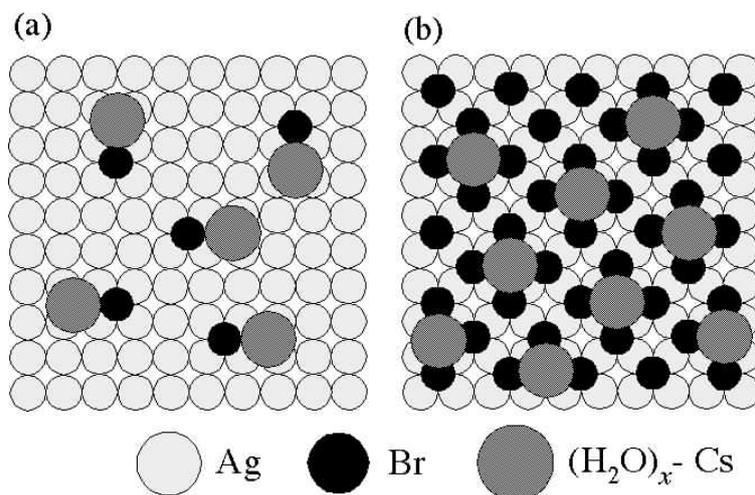


Fig. 3 Ag(100)電極上の Br 吸着モデル (a)低被覆率, (b)高被覆率

#### [参考文献]

- [1] M. Nakamura et al. *ChemPhysChem*, **12**, 1430 (2011).
- [2] D. Strmcnik et al. *Nature Chem.*, **1**, 466 (2009).
- [3] N. Garcia et al. *ChemPhysChem*, **5**, 1221 (2004).
- [4] M. T. M. Koper, *J. Electroanal. Chem.*, **450**, 189 (1998).