

2B13

時分割 X 線回折による Ag(100)電極界面の構造ダイナミクス

(千葉大院工¹, 東京農工大², 物材機構³) ○中村将志¹, 神長寛人¹, 星永宏¹,
遠藤理², 坂田修身³

Structural dynamics of Ag(100) electrode/electrolyte interface using time resolved X-ray diffraction

(Chiba Univ.¹, Tokyo Univ. of Agri. & Tech.², NIMS³) ○M. Nakamura¹, H. Kaminaga¹, N. Hoshi¹, O. Endo², O. Sakata³

【序】 電極-電解液界面には電気二重層が形成されており、溶液側ではバルクと異なるイオン分布となる。表面と強く吸着するイオンは内部ヘルムホルツ面(IHP)と呼ばれる吸着層を形成し、詳細な構造や物性は広く研究されている。一方、水との親和性の高いアルカリ金属イオンなどは、水和した状態で界面近傍に接近し外部ヘルムホルツ面(OHP)を形成する。OHP については、最近の X 線回折測定により詳細な構造が分るようになり、電極電位に依存し表面からの距離や被覆率が変化する[1,2]。

電気二重層内では、溶媒やイオン種の構造変化に伴い充放電電流が生じ、電気二重層キャパシタなどに応用されている。従来の二次電池に比べ充電が速く耐久性も高いため次世代の蓄電システムとして期待されている。キャパシタの電気容量は、OHP など溶媒和イオンの挙動に大きく依存する。また、充放電に伴うイオン種の移動過程など動的な構造変化の理解も必要となっている。そこで本研究では時分割 X 線回折により、電気二重層内の OHP イオン種の過渡構造を明らかにし、充放電電流との関係を明らかにすることを目的とする。

【実験方法】 試料には Ag(100)電極、電解液溶液には 0.1 M CsBr+0.05 M CsOH を用いた。清浄表面の調製にはクロム酸により化学エッチングした後、表面を平滑にするため誘導加熱炉を用いて H₂+Ar 中 700 K でアニールした。時分割 X 線回折測定は大型放射光施設 SPring-8 の BL13XU で行った。電極にはファンクションジェネレーター(FG)を用い-0.1 V から-0.6 V の短形波を印加し、FG とマルチチャンネルスケーラー(MCS)を同期させた。MCS により 100 μs の時間分解能で各時間での回折強度を積算した。電位は全て Ag/AgCl 基準である。

【結果と考察】 図 1 に CsBr 中における Ag(100)の電流電位曲線を示す。-0.8 V 付近の酸化還元ピークより高電位側では、Br が Ag(100)表面に c(2×2)構造を形成する[3]。また、X 線回折による構造解析から、Br 吸着層の外側に水和した Cs⁺イオンが OHP 層を形成することが分っている [1]。図 2 は-0.1 V および-0.6 V における Ag(100)表面からの 00 rod の回折強度分布である、L=2 はバルクからの回折(ブラック反射)であり、L=1.2 付近の強度減少は Br の吸着層形成による。L=0.8~1.2 では

電極電位に大きく依存している。詳細な構造解析から、この電位領域では、基板の Ag や Br の構造変化はなく、強度変化の主な原因は OHP に存在する Cs⁺ の構造変化に起因する。

そこで $L=1$ に検出器を固定し時分割 X 線回折測定を行なった。図 3 は -0.1 V から -0.6 V へ電位ステップ後の回折強度の経時変化である。回折強度の増加は OHP における Cs⁺ の増加および表面への接近を意味している。また 2 ms を境に傾きが変化しており、Cs⁺ が OHP に帯電する場合には、2 段階の構造変化が起きることが明らかとなった。

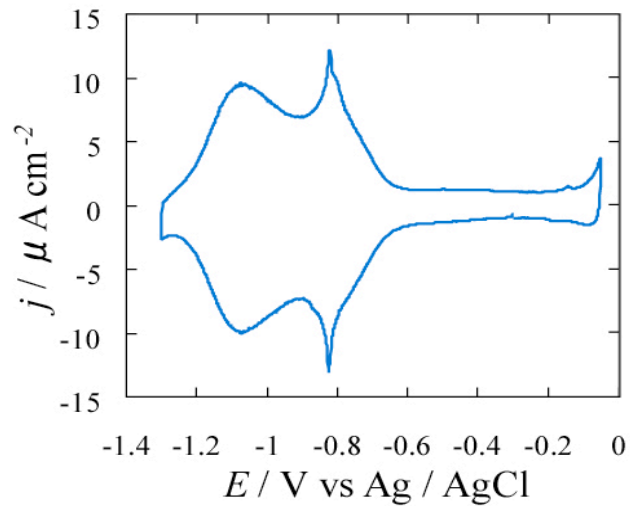


図 1 CsBr 中における Ag(100) の電流電位曲線

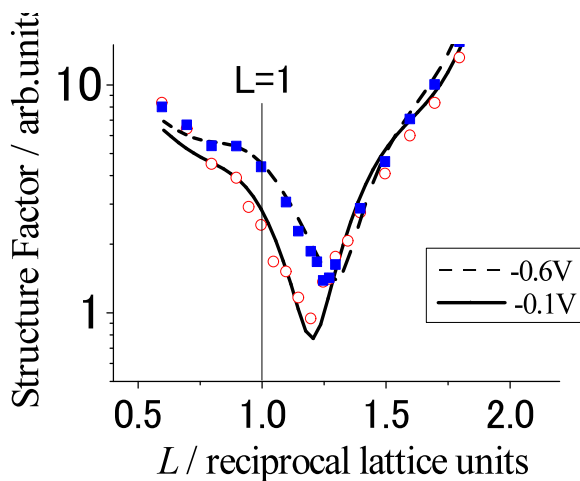


図 2 00rod の電極電位依存性
実線および点線は最適化モデル
から計算した構造因子

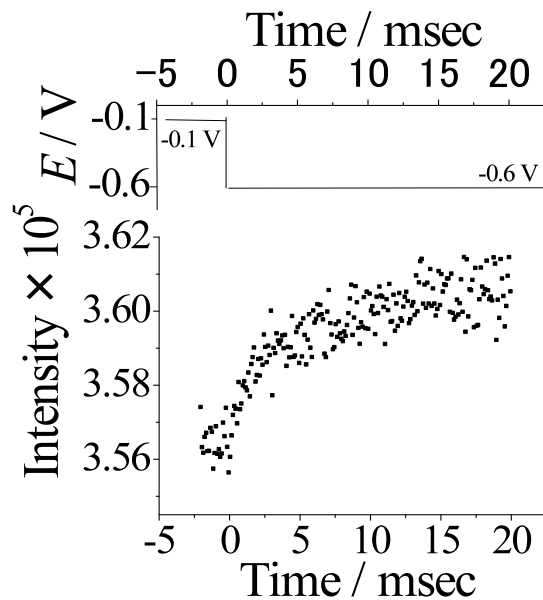


図 3 -0.6 V から -0.1 V に電位ス
テップした後の 001 における X 線
回折強度変化

【参考文献】

- [1] M. Nakamura, N. Sato, N. Hoshi, O. Sakata *ChemPhysChem*, **12**, 1430 (2011).
- [2] H. Keller, M. Saracino, H. M. T. Nguyen, T. M. T. Huynh, P. Broekmann, *J. Phys. Chem. C*, **116**, 11068 (2012).
- [3] B. M. Ocko, J. X. Wang, T. Wandlowski, *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 1511 (1997).