

Accounts of Materials & Surface Research

Molecular Scale View of Electric Double Layer at Electrolyte / Electrode Interfaces

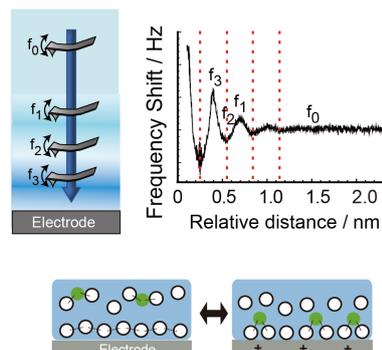
Ken-ichi FUKUI*

Department of Materials Engineering Science, Graduate School of Engineering Science, Osaka
University

1-3 Machikaneyama, Toyonaka, Osaka 560-8531, Japan

kfukui@chem.es.osaka-u.ac.jp

Recent development of frequency modulation (FM-) AFM operated in liquid environment enables one to analyze “interfacial liquid structure” in addition to high resolution imaging of the interfacial solid. Using electrochemical (EC-) FM-AFM which we developed in 2010, we have succeeded in analyzing electric double layer (EDL) structures whose local structure varied depending on the applied electrode potential. In this account, I would like to focus on the analyses of the EDL at electrolyte aqueous solution / graphite interfaces. It was revealed that a hydrogen-bonding network at the interface greatly perturbed by accumulated anions at anodic potentials (enhanced or disturbed). Besides, such a change in the EDL structure changes the assembly and the redox activity of the adsorbed molecules. Molecular dynamic (MD) simulations of the EDL structure are presented to achieve the molecular scale understanding of such interfacial phenomena.



Keyword: electric double layer, hydration, interfacial energy, electrochemical device

Ken-ichi Fukui received his Doctor of Science from the University of Tokyo in 1994. Prior to his present position as a Full Professor at Osaka University since 2008, he started his career as an Assistant Professor at the University of Tokyo in 1994 and had been an Associate Professor at Tokyo Institute of Technology since 2002. His current research interests cover the microscopic mechanism of catalyses at solid surfaces/interfaces, the molecular view of electric double layer at liquid/solid interfaces for efficient energy conversion, and development of novel methods for interfacial chemical states analyses at sub-nanometer resolution (Researcher ID: E-1455-2011). Representative awards he received are Fellow of the Surface Science Society of Japan (2012), Selected researcher of the Funding Program for Next Generation World-Leading Researchers of JSPS (2012), Nanoprobe Technology Award from the JSPS (2015), and the CSJ Award for Creative Work from the Chemistry Society of Japan (2017).



ることが可能となり、カンチレバーの共振Q値が大きく低下する液体中において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²⁾。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^{3,4)}、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、グラファイト電極と界面を形成する電解質溶液に生じる電気二重層を例として、EC-FM-AFMを用いた分子スケールでの解析例を紹介したい。グラファイト電極の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

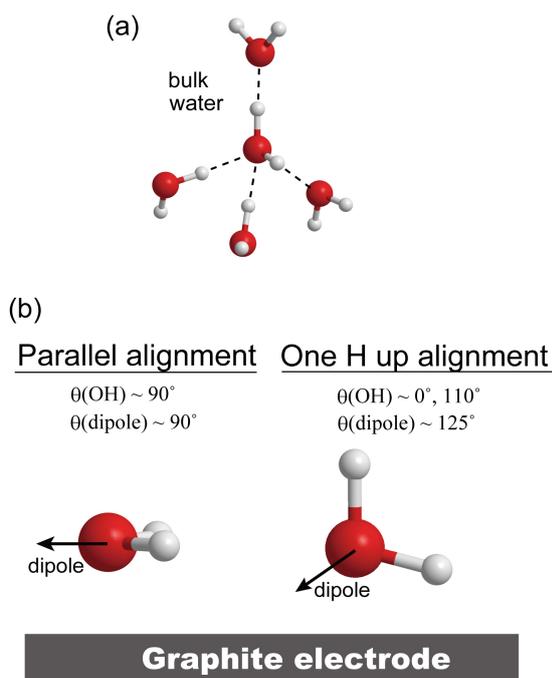


Figure 2. (a) Hydrogen-bonding water molecules in bulk solution, and (b) two stable alignments of H_2O at an aqueous solution / HOPG interface at neutral (at pzc) or slightly positive-charged state. These alignments can minimize the loss of hydrogen bonding for interfacial H_2O at the hydrophobic HOPG surface.

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きたのである。

2. グラファイト電極と接する電解質水溶液のイオン種と電位に依存した構造化

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の強さが評価できる⁴⁻⁶⁾。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その位置に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。Figure 1cのように、溶液中で固体表面に向かって(水分子のサイズと同程度の振幅で)共振させた探針を動かし、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侵入するため力が減少(共振周波数が減少)する。よって、力のピークの間隔は“層間距離”に相当し、ピークの強度は“層の堅さ”に対応する。

では、固体との界面における液体の構造化とはなんだろうか。液体一般について考えると、固体に沿って剛体球が並ぶように分子サイズの縁取りをする、さらにその上に球がならぶというように、どちらの方向にも移動できるバルク状態と比べて、運動が制限されることによる効果と考えられる。一方、水分子の場合には、水素結合の効果が顕著となる。バルクの水の中では水分子は、自由に運動しながらも、Figure 2(a)のように平均4つの分子と水素結合を形成する。固体との界面で水分子がどう配向するのは、その固体の親疎水性と強く関係するが、本稿で取り上げる疎水性のグラファイト基板と界面を形成して分子動力学(MD)計算を行うと、Figure 2bの2つの配向を取りやすいことが分かる。表面に平行な左の配向は中性グラファイトとの界面では最も安定で、水分子のダイポールがつくる電場が固体内部に侵入し

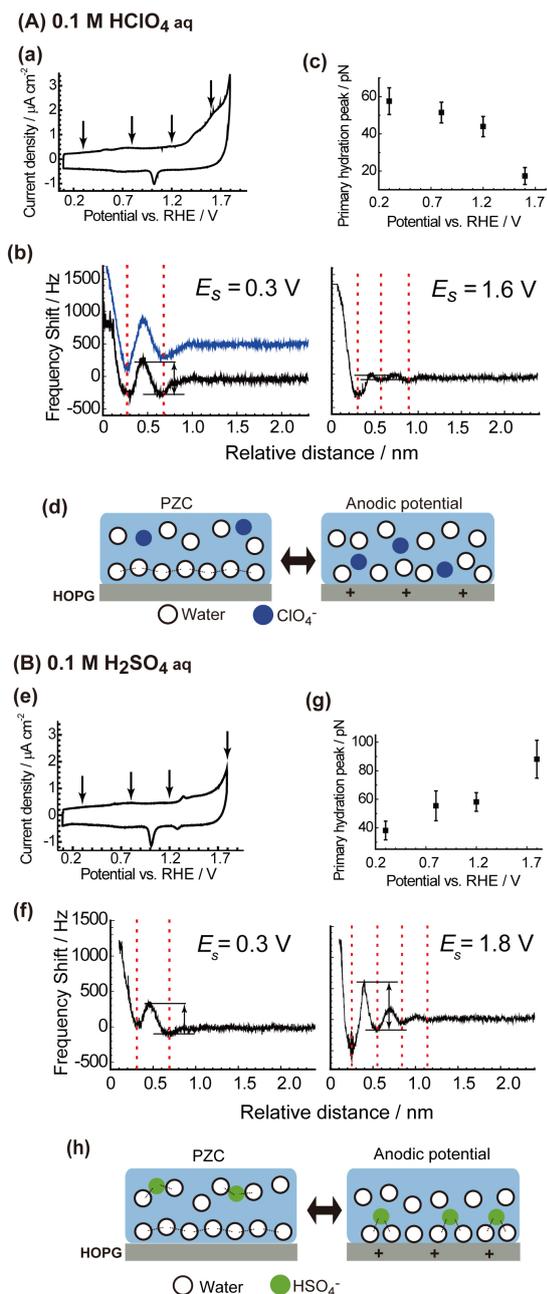


Figure 3. (a, e) Cyclic voltammetry and (b, f) potential dependent structuring of interfacial water faced to positively charged HOPG surfaces evaluated by force curves obtained using EC-FM-AFM: (A) 0.1 M HClO₄ aq, (B) 0.1 M H₂SO₄ aq. (c, g) Force of the primary hydration peak by conversion of the force curves. Electrode potentials refer to RHE. (d, h) Models of different structuring for each solution.

ないので有利である。一方、一つの水素が上

を向いた右の配向は、ダイポールの向きは最適とは言えないが、周囲の分子との水素結合の構築が比較的たやすい。後に述べるように、電極電位を変化させるとこの水の配向の安定性も変わることとなる。

では実際に、グラファイト電極と接する電解質水溶液において、界面の水分子が構造かすの様子を見てみよう。Figure 3b に示すように、0.1 M HClO₄ 水溶液の中で、グラファイト電極に沿った水の層に対応する振動力が観察されていることがわかる⁵⁾。特に図中に両矢印で示すグラファイトに面した水の“層の堅さ”に対応するピーク強度に注目すると、より正の電位で小さくなっていることが分かる。この水溶液中で、電極上に電荷が生じなくなる(電極が電気的中性になる)電位である PZC はおよそ可逆水素電極(RHE)を基準として約 0 V であったので、グラファイト電極がより正に帯電するほど“層の堅さ”が堅くなっている(Figure 3c)。なお、元の電位に戻すと Figure 3b の青色のカーブのように同じピーク強度に戻ることから、この変化は可逆な過程である。

一方、同様の実験を 0.1 M H₂SO₄ 水溶液中で行った場合には、電位に対する水の“層の堅さ”の変化は全く逆になり、より正の電位で堅くなる(Figure 3f, 3g)⁵⁾。つまり、グラファイトに面する水の“層の堅さ”，すなわち水の水素結合ネットワークの強さは、電解質イオンの種類と電位によって顕著に変化するのである。

HClO₄ を水に溶解すると水分子のエントロピーは 38 J mol⁻¹ K⁻¹ 増加し、一方、H₂SO₄ を溶解したときには 44 J mol⁻¹ K⁻¹ 減少する⁷⁾。このことから、ClO₄⁻ アニオンは水素結合を壊して水分子のエントロピーを増大させ、0.1 M H₂SO₄ 溶液での主なアニオンである HSO₄⁻ は水素結合を助けてエントロピーを減少させるイオンに分類される。Figure 1a に示したように、正電荷を帯びた電極との界面では反対符号の電荷をもつアニオンの濃度が高くなり、これらアニオンの相対する性質から、界面水と層の水素結合ネットワークをそれぞれ弱めたり(Figure 3d)、強めたり(Figure 3h) すると考えることができる⁵⁾。

この考え方を検証するために、我々は最近、0.1 M HCl 水溶液中でも同様の実験を行った。Cl⁻イオンはやや疎水的なイオンに分類され、ClO₄⁻とHSO₄⁻の中間的な性質を示す。すると予想通り、グラファイトが正電荷を帯びる電位において、面する水の層は堅くなることが確認された。

グラファイト上にはこれらいずれのアニオンも特異吸着(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うだけで基板に面した水の水素結合ネットワーク構造まで大きく変化するというのはこれまで想定されていなかったことである。

電解質イオンが実際に界面の水和構造にどのように影響を与えるかを分子スケールで探るため、我々は MD 計算による評価を進めている。約 9 nm の厚みの 0.5 M 電解質水溶液を2枚のグラファイトで挟んだ系を構築し、相対するグラファイトの表面炭素原子にそれぞれ正または負の均一の電荷を割り当てて、定常状態になってから 10 ns 程度計算することで、正電荷および負電荷を帯びた各電位における水分子や電解質イオンの配向、密度、運動性を評価することができる。Figure 4 はその一部を示したものである。サイズが小さく親水性の F⁻アニオンはグラファイトに接する第一水和層へ侵襲がほとんど起こらないが、サイズが大きく疎水性の I⁻アニオンはかなり侵襲が見られる。グラファイト電極が正に帯電した Figure 4a の状態では、Figure 2b に示された水分子の2つの安定な配向のうち一つの水素を上に向けた右の配向の割合が増える。F⁻アニオンの場合には、この配向の水分子を間に挟んでグラファイト電極と面するのがエネルギー的に安定であり、グラファイト表面に近寄れないのである。実験で用いた ClO₄⁻アニオンは I⁻よりさらに第一水和層へ取り込まれ易く (Figure 4b), グラファイトが電荷をもたない PZC 電位でもかなり界面偏析が見られる。これは特異吸着ではなく、疎水性のグラファイト表面との間の疎水性相互作用に分類されるものと考えることができる。グラファイトが正に帯電した anodic 条件ではさらに界面の ClO₄⁻ア

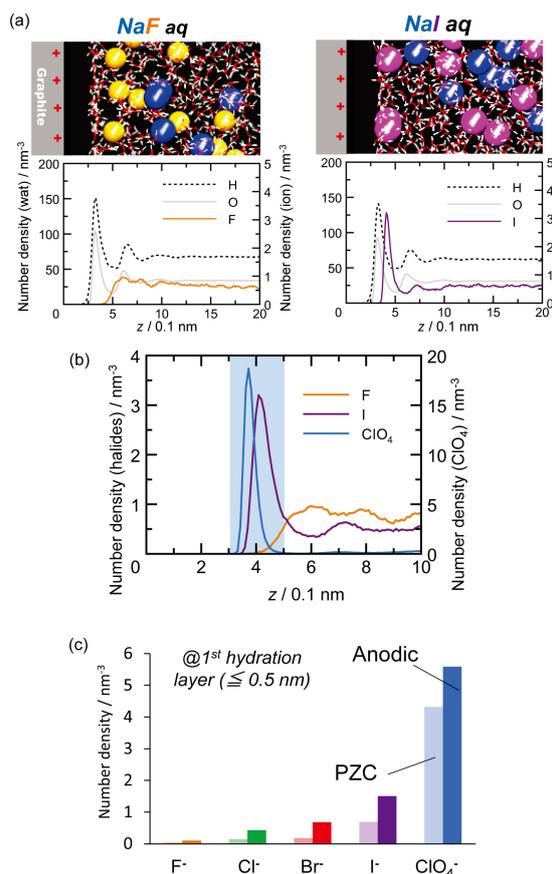


Figure 4. (a) Density distribution of water and halogen anions at positively charged graphite surface in 0.5 M solution. (b) Anion dependent distribution and (c) anion density at the first hydration layer faced to graphite.

ニオンが増加し、定性的には Figure 3d の想定を支持するものである。実験と対応する水素結合ネットワークの強さは現在解析を進めている。

同様の界面水分子の構造化の可逆的な電位変化は、ClO₄⁻アニオンの特異吸着が起こらない疎水性のヨウ素修飾 Au(111)との界面でも見られた⁹⁾。さらにこのケースでは、電極電位による界面水和構造の変化は、EC-FM-AFM による表面のイメージングの可否にも関係する。Figure 5a に示すように、負電位側では Au(111)上に配列した I 原子が解像されるが、Figure 5b 上部のように水和構造に乱れが生じる正電位側では原子像は見られず、負電位側に戻すとすぐに再び解像できるようになる。また、対応する電位の force スペクトル(Figure 5c)をみると、I 原子が解像できる

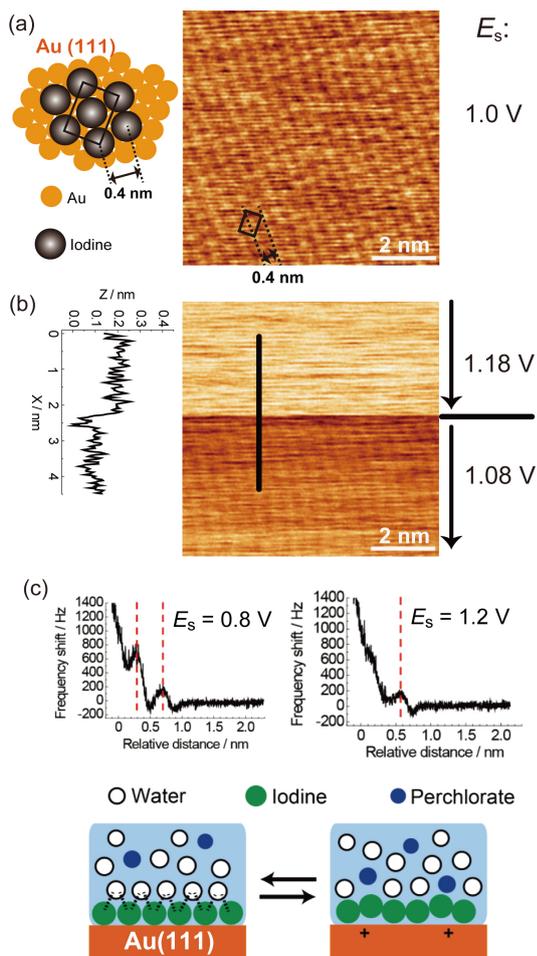


Figure 5. (a, b) Potential dependent EC-FM-AFM imaging of an I modified Au(111) surface in 0.1 M HClO₄ aq. (c) Force curves at corresponding potentials and schematic models of the interface structures. Electrode potentials refer to RHE.

電位では第1水和層が明瞭なピークとして観測されるが、観察できない電位では乱れによりピークとしては判別できない。この違いは、Figure 3aと同様の第一水和水の水素結合ネットワークの弱体化とともに、吸着I原子の可逆的構造変位が伴っている。

以上で紹介したEC-FM-AFM計測では、界面での水素結合ネットワークの評価ができること述べたが、その時間スケールについては注意が必要である。バルクの水の中での水分子の自己拡散係数は $D(300\text{ K}) \sim 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ であり、その値は動きが制限されるグラファイトとの界面においても桁までは変わらないから、電

極に面した第1層水和層に水がとどまる時定数は300 Kで20 ps程度である。一方、実験に用いているカンチレバーの共振周波数は水溶液中で約140 kHzであるから、探針先端が最近接点に達してから次に達するまでの時間は約 $7 \mu\text{s}$ である。よって、測定されている水素結合ネットワークの強さはあくまでも時間平均値であり、水分子も溶質イオンもその間には大いに入れ替わっているのである。

3. グラファイト電極の界面エネルギーの変化に伴う界面に補足された分子の集合状態や酸化還元反応活性の変化

このような電極界面近傍にあるイオンの挙動は、電極位置での界面エネルギーを変え、界面に補足された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¹⁰⁾。

中性でピラジカル性(3つのベンゼン環が縮合した各フェナレニル(Figure 6a)に1つずつラジカルをもつ共鳴構造が描ける)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(Figure 6b)¹⁰⁾。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(Figure 6a)^{10,11)}。分子が0 価である電位0.48 Vで測定されるAFM像では、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。一方、電位1.28 Vで測定されたAFM像では、TTB-IDPL分子が数分子程度の厚みで凝集し、拡散が全く抑制されている。このような分子の分散と凝集の変化はグラファイト電極の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0.48 V以下に戻しても凝集体のまま分散されない分子が生じる。その場合には、グラファイトに直接接する分子以外は酸化還元反応が起こらないことも確かめられている¹¹⁾。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のである。

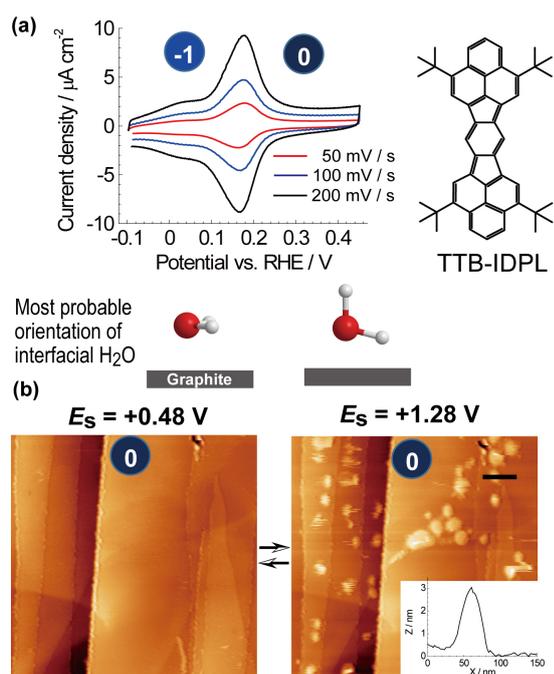


Figure 6. (a) CV of TTB-IDPL-adsorbed HOPG electrode (075 ML) in 0.1 M HClO₄ aq, where TTB-IDPL molecules show a redox peak between -1e charge and 0 (neutral). (b) Series of EC-FM-AFM images ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$) showing a reversible morphological change of TTB-IDPL molecules depending on HOPG electrode potentials. Electrode potentials refer to RHE.

この凝集一分散が切り替わる電位は、Figure 3A で同様にグラファイト電極と接する 0.1 M HClO₄ 水溶液の第一水和層の水素結合ネットワークが弱くなる電位とちょうど対応する。界面で ClO₄⁻アニオン量が増えて水素結合ネットワークが弱くなると、正電荷を帯びた表面で有利な一つの水素原子を上に向けた Figure 2b 右の配向の割合が高まり、中性でダイポールをもたない TTB-IDPL 分子がグラファイトと接するよりも界面エネルギーを下げられると考えられる。結果として TTB-IDPL 分子同士が凝集してグラファイトと接する面を少なくするように上に重なっていく。

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てきた。

4. おわりに

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。本稿では電解質水溶液に限って紹介したが、Li イオン電池に用いられているような有機電解質溶液や、イオンのみで形成されている電解質液であるイオン液体などにも、ここで紹介した解析手法は有効である^{12,13}。

実験のみでは確定できない分子論的な描像を得るには界面の MD 計算がかなり有効であるが、MD 計算は古典力学に従う手法であるため、分子の反応や分子との電子移動課程などは扱うことができない。今後、界面電子移動過程も視野に入れた第一原理分子動力学計算へと移行して行く必要があるであろう。

5. 謝辞

本稿で紹介した成果は、最先端・次世代研究支援プログラム(GR071)や科研費(22350008, 26620008), 財団からの助成の支援を受けて実施した。さらに、多数の先生方との共同研究により実施されたものであり、この場を借りて謝意を示したい。

参考文献

- 1) A. J. Bard, L. A. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications* (Wiley, Hoboken, NJ, 2001) 2nd ed.
- 2) K. Kobayashi, H. Yamada, in *Noncontact Atomic Force Microscopy*, ed. S. Morita, F. J. Giessibl, E. Meyer, R. Wiesendanger (Springer, Cham, 2015) Vol. 3, p. 411-432.
- 3) K. Umeda, K. Fukui, *Langmuir*, **2010**, *26*, 9104-9110.
- 4) Y. Yokota and K. Fukui, in *Noncontact*

- Atomic Force Microscopy, ed. S. Morita, F. J. Giessibl, E. Meyer, R. Wiesendanger (Springer, Cham, 2015) Vol. 3, p. 461-477.
- 5) T. Utsunomiya, Y. Yokota, T. Enoki, K. Fukui, *Chem. Commun.*, **2014**, 50, 15537-15540.
 - 6) K. Fukui, T. Utsunomiya, Y. Yokota, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2017**, 56, 08LA03.
 - 7) Y. Marcus, *Ion Solvation* (Wiley, Chichester, U. K., 1985).
 - 8) M. Imai, Y. Yokota, I. Tanabe, K. Inageki, Y. Morikawa, K. Fukui, in preparation for publication.
 - 9) T. Utsunomiya, S. Tatsumi, Y. Yokota, K. Fukui, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2015**, 17, 12616-12622.
 - 10) T. Utsunomiya, Y. Yokota, T. Enoki, Y. Hirao, T. Kubo, K. Fukui, *Carbon*, **2014**, 77, 184-190.
 - 11) T. Utsunomiya, Y. Yokota, T. Enoki, Y. Hirao, T. Kubo, K. Fukui, *Carbon*, **2013**, 63, 196-201.
 - 12) 福井賢一, *表面*, **2013**, 51, 241-252.
 - 13) K. Fukui, Y. Yokota and A. Imanishi, *Chem. Rec.*, **2014**, 14, 964-973.