

# 電気化学界面の高分解能画像化と電位に応じた電気二重層の変化

## Potential-Dependent Local Structure of Electric Double Layer at Electrochemical Interfaces Analyzed by Electrochemical Frequency Modulation AFM

福 井 賢 一

Ken-ichi Fukui

大阪大学大学院基礎工学研究科物質創成専攻

**要 旨** 電解質溶液と電極との界面に生じる電気二重層は、電極でのエネルギー変換・蓄積の場として働くが、これまで有効な局所解析手法がほとんどなかった。我々は、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』が得られる顕微鏡として近年急速に発展してきた周波数変調検出 (FM-)AFM を電気化学系に適用可能とする電気化学 (EC-)FM-AFM を開発してきたが、本稿ではそれを用いた電気二重層の解析例を、界面の分子動力学計算で得られた分子論的知見とともに紹介する。グラファイト電極の電位に応じて接近する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きた。

キーワード：電気二重層，水和，界面エネルギー，電気化学デバイス

### 1. はじめに

電解質溶液／電極界面に生じる電気二重層（用語解説 1）には大きな電場が集中し、二次電池，燃料電池，色素増感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。一方で、液中での電子移動反応の速度を定式化した Marcus（1992 年ノーベル化学賞受賞）の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に加えて局所的な溶媒の配向やイオンの分布も極めて重要である。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 AFM (FM-AFM) (用語解説 2) 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<sup>1)</sup>。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<sup>2)</sup>、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が評価できる<sup>3)</sup>。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水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。図 1 左のように、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す過程で、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”に対応する。

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対応する振動力が観察され

〒 560-8531 大阪府豊中市待兼山町 1-3  
TEL: 06-6850-6235; FAX: 06-6850-6235  
E-mail: kfukui@chem.es.osaka-u.ac.jp  
2016 年 4 月 23 日受付, 2016 年 6 月 29 日受理

る<sup>3)</sup>. 特に“層の堅さ”に対応するピーク強度に注目すると、グラファイト電極が正に帯電して電解質アニオンが電極近傍に集まると、HClO<sub>4</sub>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から分かる(図1b). なお、負電位に戻ると図1aと同じピーク強度に戻るから、この変化は可逆過程である.

一方、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>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、ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>アニオンとHSO<sub>4</sub><sup>-</sup>アニオンの水和エントロピーの違いを反映しており、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、界面水和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う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というのはこれまで想定されていなかったことである.

我々は、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探るため、古典分子動力学(MD)計算による評価を進めている. 約9 nmの厚みの電解質水溶液を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. 図2はその一部を示したものであり、サイズが小さく親水性のF<sup>-</sup>アニオンとサイズが大きく疎水性のI<sup>-</sup>アニオンではグラファ

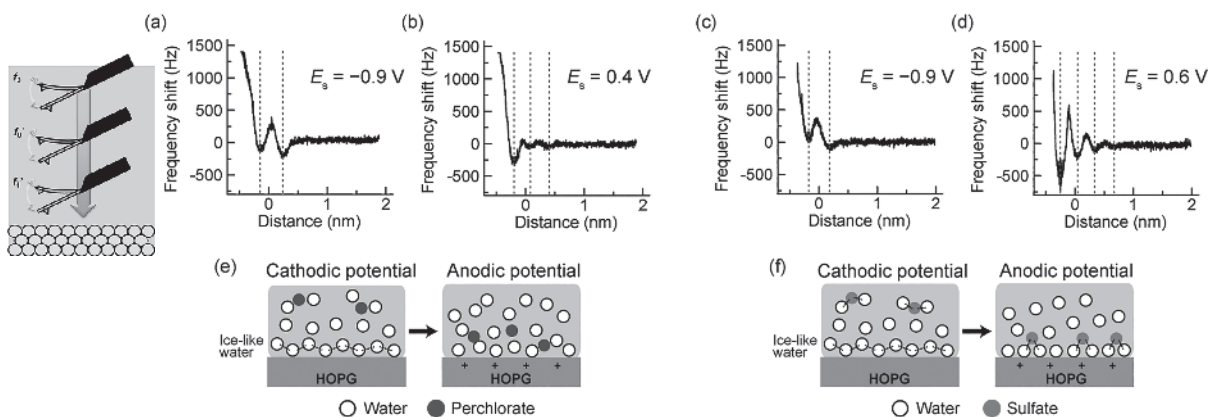


図1 電解質水溶液/グラファイト電極界面における電極電位と電解質に依存した界面水和層の剛直さの評価. (a), (b) 0.1 M 過塩素酸水溶液, (c), (d) 0.1 M 硫酸水溶液での EC-FM-AFM を用いた界面近傍の距離-周波数シフト曲線 ( $A_{pp} = 0.25$  nm). Au/AuO<sub>x</sub> を擬参照電極とした試料電位は, (a), (c) pzc (potential of zero charge) 付近, 及び (b), (d) 電極が酸化される直前の正電位に設定. (e), (f) 考えられる界面水分子ネットワークのモデル図.

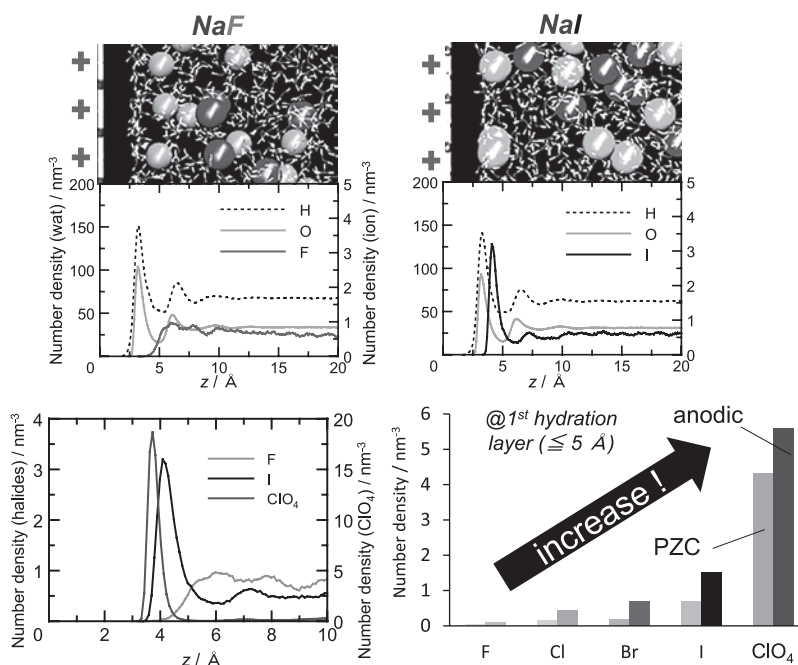


図2 MD 計算による電解質水溶液/グラファイト界面での溶質イオンの挙動の解析. 右下図において、より疎水性のアニオン(より右側)ほどグラファイトとの界面に偏析し、正電位の印加によってその密度は増加する.

イトに接する第一水和層へ侵襲の程度が大きく異なることが分かる。実験で用いた  $\text{ClO}_4^-$  アニオンは  $\text{I}^-$  よりさらに第一水和層へ取り込まれ易く、グラファイトが電荷をもたない状態 (potential of zero charge (pzc)) 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られる。正電位印加 (anodic) 条件ではさらに界面の  $\text{ClO}_4^-$  アニオンが増加し、定性的には図 1e 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中である。

また、 $\text{ClO}_4^-$  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、界面水分子の構造化には同様の可逆的な電位依存性が見られた<sup>4)</sup>。さらに、これら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。図 3a に示すように、

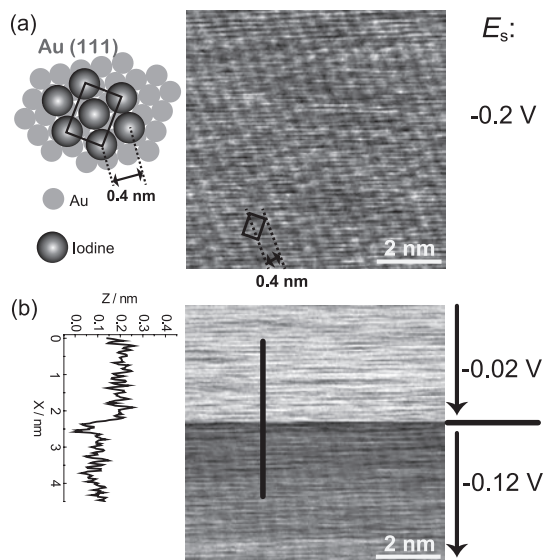


図 3 (a), (b) EC-FM-AFM による 0.1 M  $\text{HClO}_4$  aq/I 修飾 Au(111) 電極界面での電位に応じた画像の違い ( $\Delta f \sim +1$  kHz,  $A_{p-p} = 0.25$  nm)。電位は Au/AuO<sub>x</sub> 擬参照電極に対する値。より正の電位にすると、水和状態の変化によって修飾ヨウ素原子が観察できなくなる (b) 上部) が、負電位側に戻すことで再び画像化されるようになる (b) 下部)。

負電位側では Au(111) 上に配列した I 原子が解像されるが、図 3b 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<sup>4)</sup>。

### 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吸着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<sup>5)</sup>。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 4a, b)<sup>5)</sup>。この分子は 0.1 M  $\text{HClO}_4$  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 (図 4d)<sup>5)</sup>。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 4 (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、 $\text{ClO}_4^-$  アニオンが過剰となった  $\text{HClO}_4$  水溶液と直に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 4a, b 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されない分子が生じ、分子の酸化還元反応自身が起こらないことも分かっている<sup>5)</sup>。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。固体界面は、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。

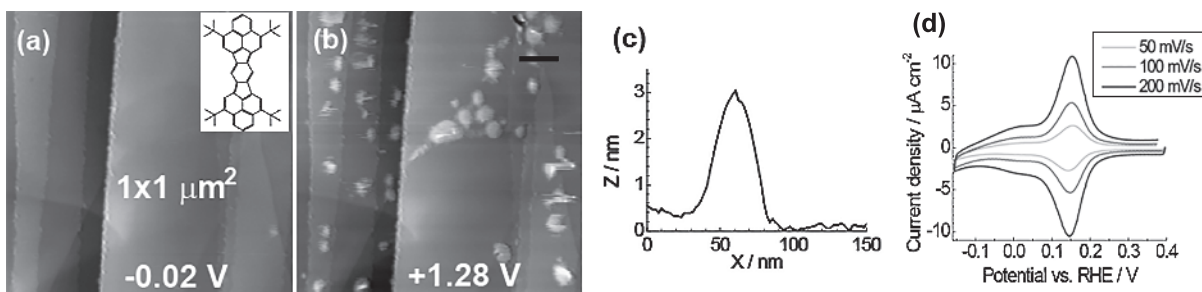


図 4 (a), (b) EC-FM-AFM による 0.1 M  $\text{HClO}_4$  aq/HOPG 界面での電位に応じた Redox 活性なフェナレニル誘導体分子集合状態の可逆的变化 ( $\Delta f = +290$  Hz,  $A_{p-p} = 0.6$  nm)。電位は可逆水素電極 (RHE) に対する値。(c) (b) のラインプロファイル。(d) 電極上での同分子の酸化還元反応 (サイクリックボルタモグラム)。



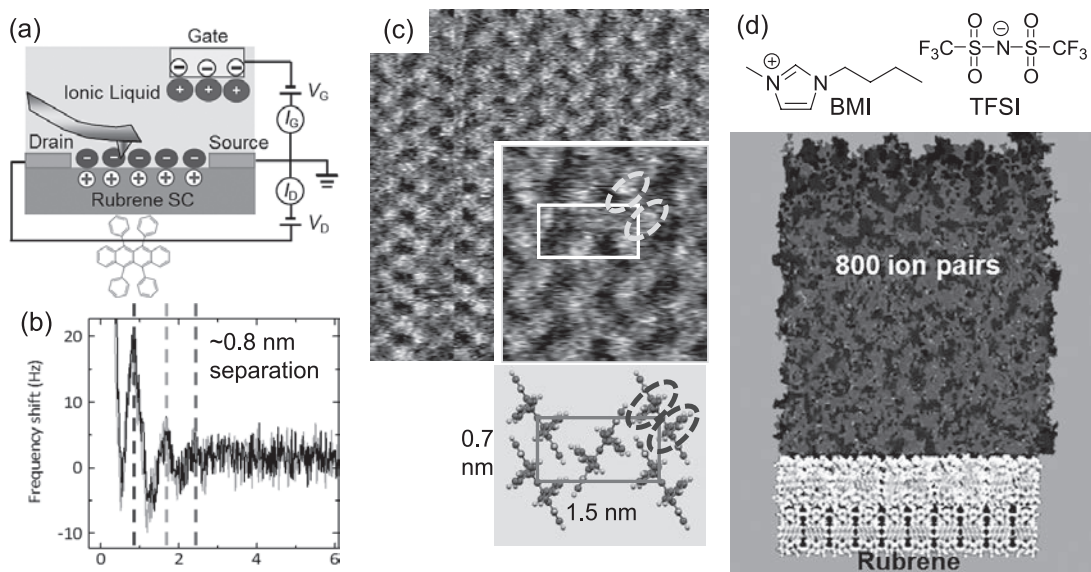


図5 (a) イオン液体をゲート材料に用いた有機半導体(ルブレ単結晶)の電気二重層電界効果トランジスタ(EDL-OFET)の概念図。イオン液体(BMIM-TFSI)中のルブレ単結晶との界面におけるFM-AFMによる(b)距離一周波数シフト曲線と(c)ルブレ表面の高分解能像( $8 \times 8 \text{ nm}^2$ ,  $\Delta f = +500 \text{ Hz}$ ,  $A_{pp} = 1 \text{ nm}$ )。 (d) MD計算による界面での各イオンの挙動の解析。界面でのイオンはバルク液体とほぼ同程度の運動性をもつことが分かった。

#### 4. イオン液体を利用した電気二重層電界効果トランジスタの電荷移動界面

これま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の場合でも有効である<sup>6~11)</sup>。本特集号では、京都大学の一井氏の記事も参照いただきたい。その一例として、我々はイオン液体と有機半導体との界面の構造の研究を進めてきた。図5aの模式図に示すように、電界効果トランジスタ(FET)において、通常用いる $\text{SiO}_2$ のような固体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)を利用することにより、極めて低電力で効率的に有機半導体の表面にキャリアであるホールを高密度に誘起し伝導に用いることができる。ホール移動度の高いルブレ単結晶とイオン液体(BMI-TFSI)とを組み合わせ用いた電気二重層有機電界効果トランジスタ(EDL-OFET)(用語解説3)の界面をEC-FM-AFMで解析した一例が図5b, cである。イオン液体BMI-TFSIは、グラファイトやマイカといった無機固体との界面では、流動性がなくイオン液体を構成するイオンペアの平均サイズに相当する厚み( $\sim 0.8 \text{ nm}$ )の層からなる固体的な構造を形成する。一方で、ルブレ結晶との界面ではほぼ同じ $0.8 \text{ nm}$ 間隔でごく弱い振動力( $20 \text{ pN}$ 以下)が観察され(図5b)<sup>8)</sup>、界面でイオン液体がほとんど構造化しない結果として、図5cのように個々のルブレ分子の構造を反映した分子分解能像(分子軸から張りだしたフェニル基が解像)が得られている<sup>7)</sup>。つまり、ルブレ結晶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。

このように界面イオン液体がソフト化する様子は、MD計

算による解析で定性的な理解が進んでいる。図5dに示すように、界面では各イオンの密度がバルク中と比べて少し高くなるものの、ルブレ表面に対する配向や配置はランダムに近く、さらに界面における各イオンの運動性はバルクイオン液体中のそれとほぼ同程度であることが分かってきた。界面の局所構造とFETデバイスにおけるホール移動度との対応関係もごく最近報告している<sup>11)</sup>。

現在、実験的には、電極電位を変化させてホール注入されつつ電気二重層が形成された界面のその場解析を進めている。また、計算科学的には、未だ理解が十分でないイオン液体の電気二重層構造について、電位掃引方向に依存した非対称な構造変化など、その詳細が明らかになってきた。またの機会に紹介したい。

#### 5. 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。分子論的な視点での議論にはMD計算がかなり有効であり、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計画である。

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。

## 用語解説

### 1 電気二重層 (Electric Double Layer (EDL))

表面に電荷をもった(帯電した)物質を電解質溶液の中に入れるとその電荷を打ち消すようなイオンが近くに分布しやすくなり、正の電荷の層と負の電荷の層が相対した電気二重層が生じる。電気二重層の厚みは溶媒中の電解質濃度に依存し、 $10^{-3}$  Mの濃度の一価のイオンの水溶液で形成される電気二重層は10 nmであるが、0.1 Mになると1 nmまで薄くなる(厚みは溶液中のDebye長に相当)。よって、そこには大きな電場が集中し、電池やメッキに代表される電極表面での電気化学反応のdriving forceとなっている。表面電荷ゼロ(point of zero charge (pzc))の電位を境にして、電極電位を正(負)にすれば電極表面は正(負)に帯電してStern層としてアニオン(カチオン)が電極に吸着するとともに、その外側の拡散層にはアニオン(カチオン)が過剰に存在しながらバルク溶液の組成へと連続的につながる。電位を変えても電気二重層の厚みは変わらない。

### 2 周波数変調AFM (Frequency Modulation Atomic Force Microscopy; FM-AFM)

探針が先端についたカンチレバーを常に共振周波数に保って振動させながら試料表面に近づけたときに、探針先端に働く力をカンチレバーの共振周波数の変化として計測し、表面を画像化する手法。PLL (phase locked loop) と呼ばれる復調機を用いて常にカンチレバーを共振周波数に保つ(共振振幅 $A_{pp}$ も一定に保つことが多い)ことが特徴である。この手法で高い空間分解能を得るための一つの指標は、カンチレバーの共振曲線がいかに鋭いかであり、ピークの半値幅の逆数に比例するQ値が大きいことが必要とされた。例えば本稿の実験に用いた真空中で300 kHz程度の周波数で共振するQ値 $\sim 10^4$ のカンチレバーは、水溶液中では共振が約150 kHzでQ値が約10、イオン液体BMIM-TFSI中では共振が約90 kHzでQ値が約1.5まで小さくなる。2005年の発明当初は真空中での測定に限定されており、非接触原子間力顕微鏡(NC-AFM)と呼ばれていた。FM-AFM手法を溶液中に適用することは難しいと考えられていたが、カンチレバーの変位検出系のノイズを大幅に低減し、さらに観察中のカンチレバーの振幅を(溶媒分子サイズと同程度の)1 nm以下で制御することで、2005年に水溶液中の固体表面の原子分解能観察が可能となることが示された。さらに、FM-AFMを用いて試料各点で構造を画像として取得しつつ、探針を界面から引き離すときのフォースカーブ(距離に対する周波数変化の曲線)を各点で取得して力に変換することで、界面の3次元の力分布を描くことができる。

### 3 電気二重層電解効果トランジスタ (EDL-FET)

電界効果トランジスタ(FET)は、 $\text{SiO}_2$ など絶縁体で隔てられたゲート電極の電位を変えることで相対する半導体の絶縁体との界面にキャリアが注入され、界面に沿ってキャリアが移動することでソースドレイン電極間に電流が流れる。このゲート絶縁体の代わりに電解質溶液を用いると、界面に生じる電気二重層(EDL)がキャリア伝導場を形成するが、特にイオン液体を用いると極めて低電力で高密度のキャリアが界面に生じてスイッチング動作を実現できる。有機半導体および酸化物などの無機半導体とイオン液体を組み合わせた低電力デバイスが報告されている。通常のゲート絶縁体に対するもう一つの優位点は、EDLはゲート電極上と半導体との界面にそれぞれ独立に生じるため、例えば図5aのように、ゲート電極が空間的に半導体に相対している必要がないことである。

## 文 献

- 1) Morita, S., Giessibl, F.J., Meyer, E. and Wiesendanger, R. (Eds.) Noncontact Atomic Force Microscopy, Vol. 3, Springer, Berlin (2015)
- 2) Umeda, K. and Fukui, K.: *Langmuir*, **26**, 9104–9110 (2010)
- 3) Utsunomiya, T., Yokota, Y., Enoki, T. and Fukui, K.: *Chem. Commun.*, **50**, 15537–15540 (2014)
- 4) Utsunomiya, T., Tatsumi, S., Yokota, Y. and Fukui, K.: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, 12616–12622 (2015)
- 5) Utsunomiya, T., Yokota, Y., Enoki, T., Hirao, Y., Kubo, T. and Fukui, K.: *Carbon*, **63**, 196–201 (2013)
- 6) Utsunomiya, T., Yokota, Y., Enoki, T., Hirao, Y., Kubo, T. and Fukui, K.: *Carbon*, **77**, 184–190 (2014)
- 7) Yokota, Y., Hara, H., Harada, T., Imanishi, A., Uemura, T., Takeya, J. and Fukui, K.: *Chem. Commun.*, **49**, 10596–10598 (2013)
- 8) Fukui, K., Yokota, Y. and Imanishi, A.: *Chem. Rec.*, **14**, 964–973 (2014)
- 9) Yokota, Y., Hara, H., Morino, Y., Bando, K., Imanishi, A., Uemura, T., Takeya, J. and Fukui, K.: *Appl. Phys. Lett.*, **104**, 263102 (2014)
- 10) Yokota, Y., Hara, H., Morino, Y., Bando, K., Imanishi, A., Uemura, T., Takeya, J. and Fukui, K.: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, 6794–6800 (2015)
- 11) Yokota, Y., Hara, H., Morino, Y., Bando, K., Ono, S., Imanishi, A., Okada, Y., Matsui, H., Uemura, T., Takeya, J. and Fukui, K.: *Appl. Phys. Lett.*, **108**, 083113 (2016)