

相互作用から見た 固液界面の描像

大阪大学大学院基礎工学研究科
福井 賢一

講義の流れ (VII.相互作用から見た固液界面の描像)

- VII-1. 固体表面の親水性・疎水性
- VII-2. 固液界面のポテンシャル分布と電気化学界面（電気二重層）の基礎
- VII-3. FM-AFM測定（液中）の最先端 ～溶液側構造の計測～
- VII-4. 電気二重層の構成要素である界面の水和構造を原子間力で測る
- VII-5. イオン液体／電極界面での電気二重層はいかにして形成されるのか

液体／固体界面で顕著な現象 化学ポテンシャル差のつじつまを合わせる

蓄電池

拡散層

表面電荷
ゼロの電位

電極電位

溶液の電位

Debye 長
0.1 M HClO₄
中では約 1 nm

金属電極界面の古典的描像
溶液側にポテンシャル勾配

光触媒

バイアス

光

H₂ ← H⁺ ← e⁻

OH⁻ → O₂

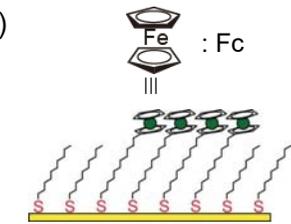
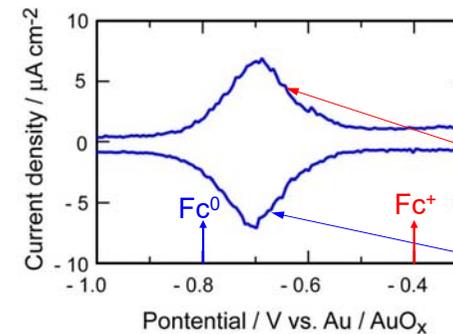
TiO₂ 極 NaOH 水溶液 Pt 極

半導体電極界面の古典的描像
固体内にポテンシャル勾配

3

電気化学活性部位をもつ分子を埋め込んだ自己組織化膜 (SAM)

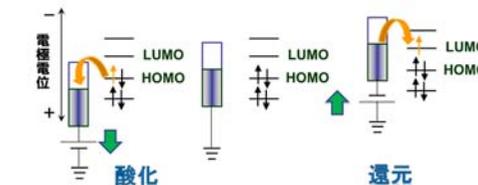
サイクリックボルタンメトリー (CV)
in 0.1 M HClO₄



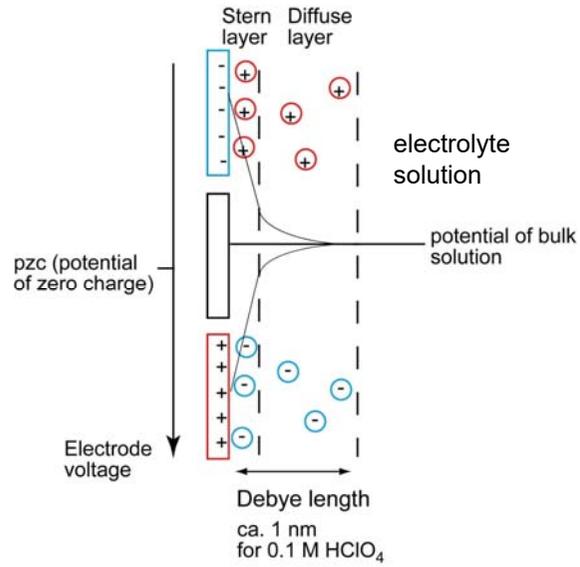
Oxidation (酸化)
 $\text{Fc}^0 \longrightarrow \text{Fc}^+ + \text{e}^-$

Reduction (還元)
 $\text{Fc}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{Fc}^0$

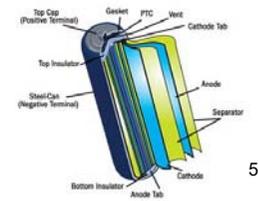
単純可逆なレドックス (Red + Ox) 系!



電気化学系における“電気二重層”の役割

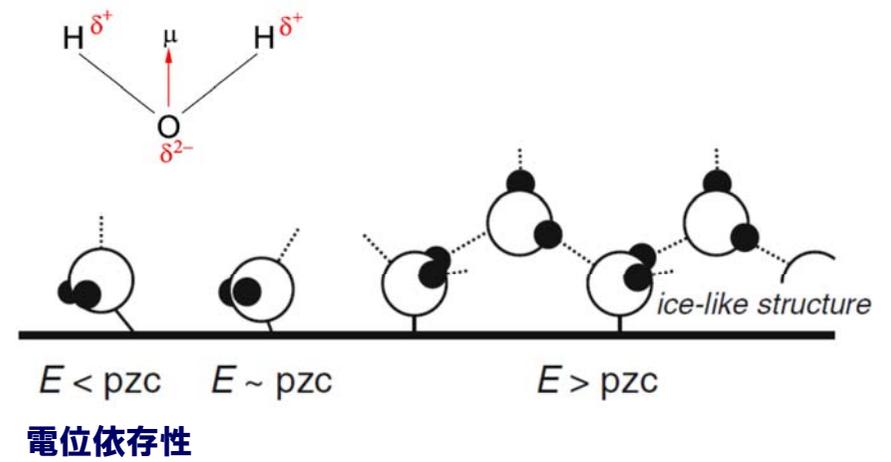


- ・電場は電極のごく近傍にしかかからない
- 電気化学反応は電極近傍でしか起こらない
- ・電極上の電荷も Debye長程度で遮蔽されてしまう



5

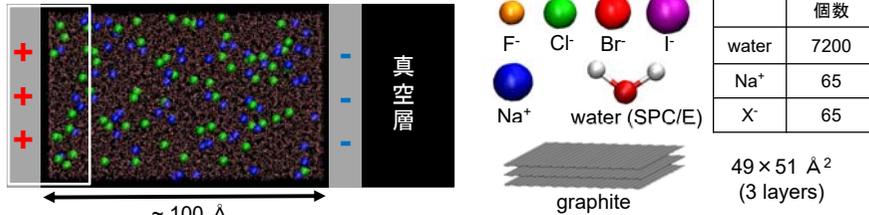
電気二重層の形成要素としての水分子の配向



6

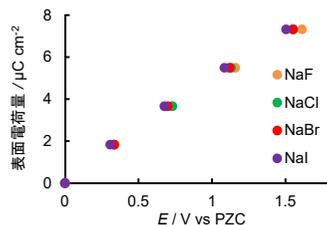
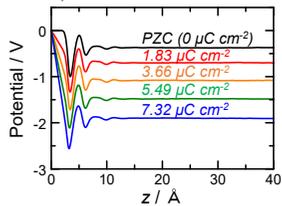
電解質／電極界面の分子動力学(MD)計算

● 0.5 M NaX水溶液／グラファイト電極 @298 K by GROMACS-5.0.7



電位：グラファイト最表面に均一電荷を分配
→ Poisson方程式から電位 (vs PZC：表面電荷が中性) を評価

NaCl_{aq}／グラファイトアノード電極

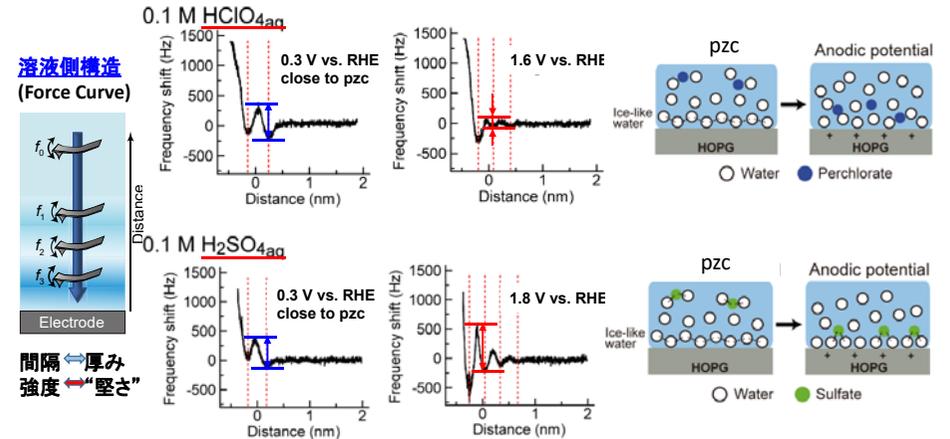


水の電位窓内でアノード電極界面の解析を実行

M. Imai, Y. Yokota, ... and KF, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 22, 1767 (2020).

電解質水溶液の電気二重層の変化に応じた界面水の構造化と界面エネルギーの変化の可視化

電解質水溶液／グラファイト (HOPG) 電極界面



界面水ネットワークの“堅さ”が電解質イオンの種類と電極電位に依存する

T. Utsunomiya, Y. Yokota, T. Enoki, K. Fukui, *Chem. Commun.* 50, 15537 (2014).

8/15