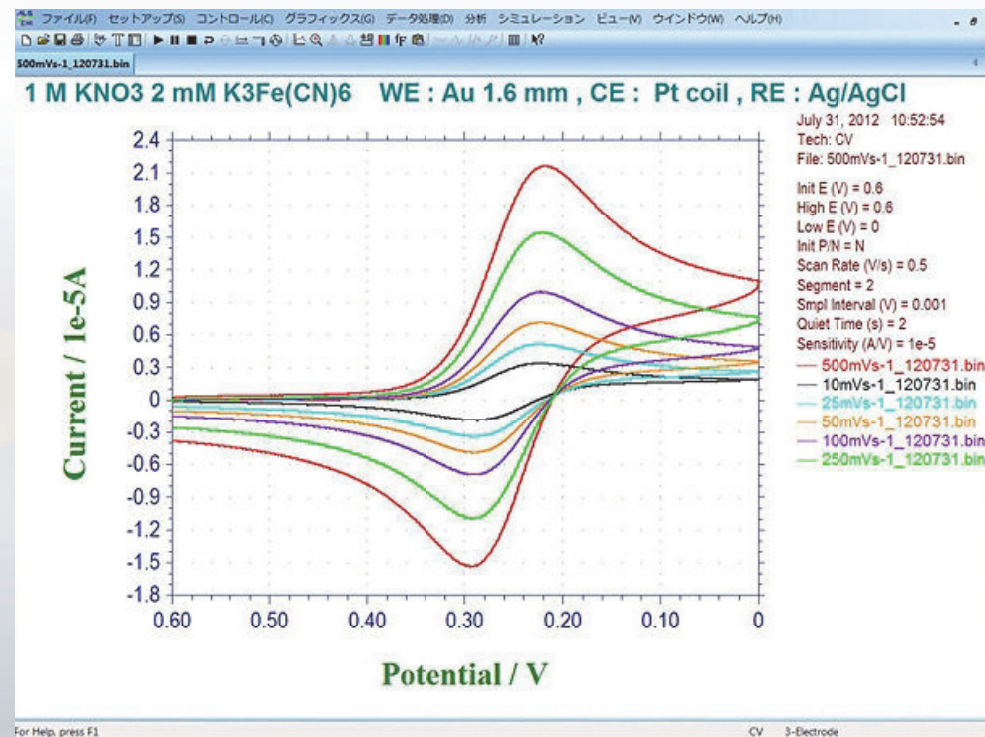


界面分析としての電気化学測定基礎

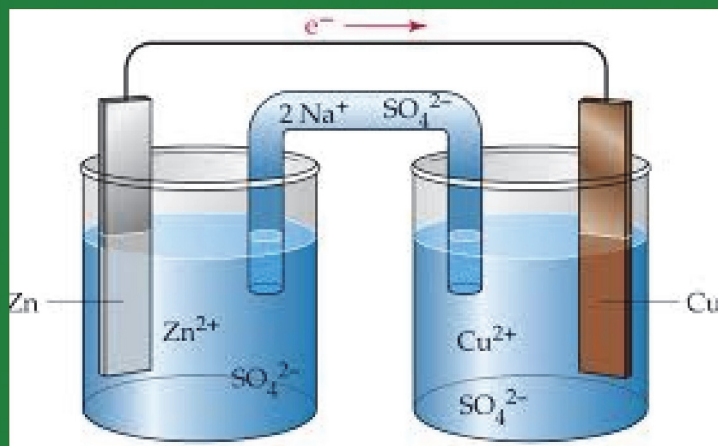
国立研究開発法人物質・材料研究機構 エネルギー・環境材料研究拠点

野口秀典 NOGUCHI.Hidenori@nims.go.jp



本日の講義内容

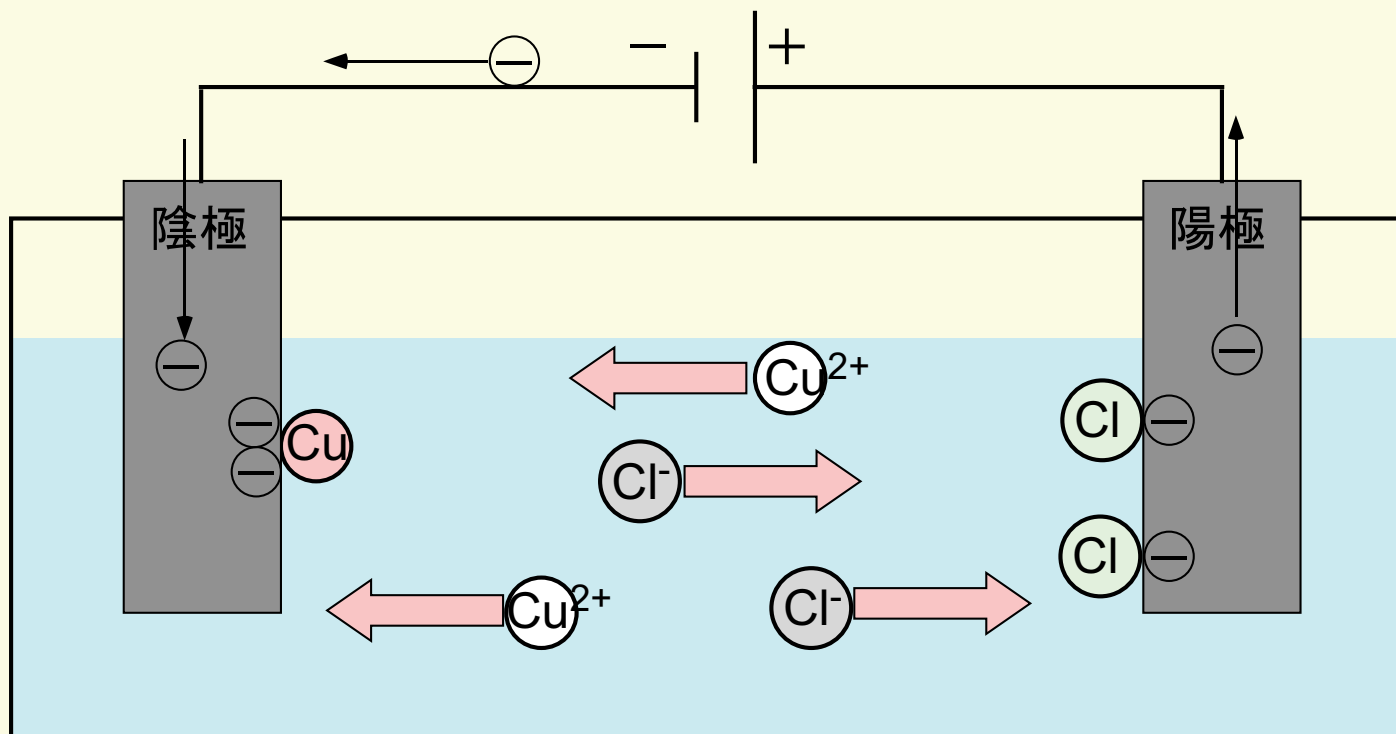
1. 電気二重層について
2. 単結晶電気化学
3. 電極表面反応を捉える
4. その他



電気化学（電気分解）

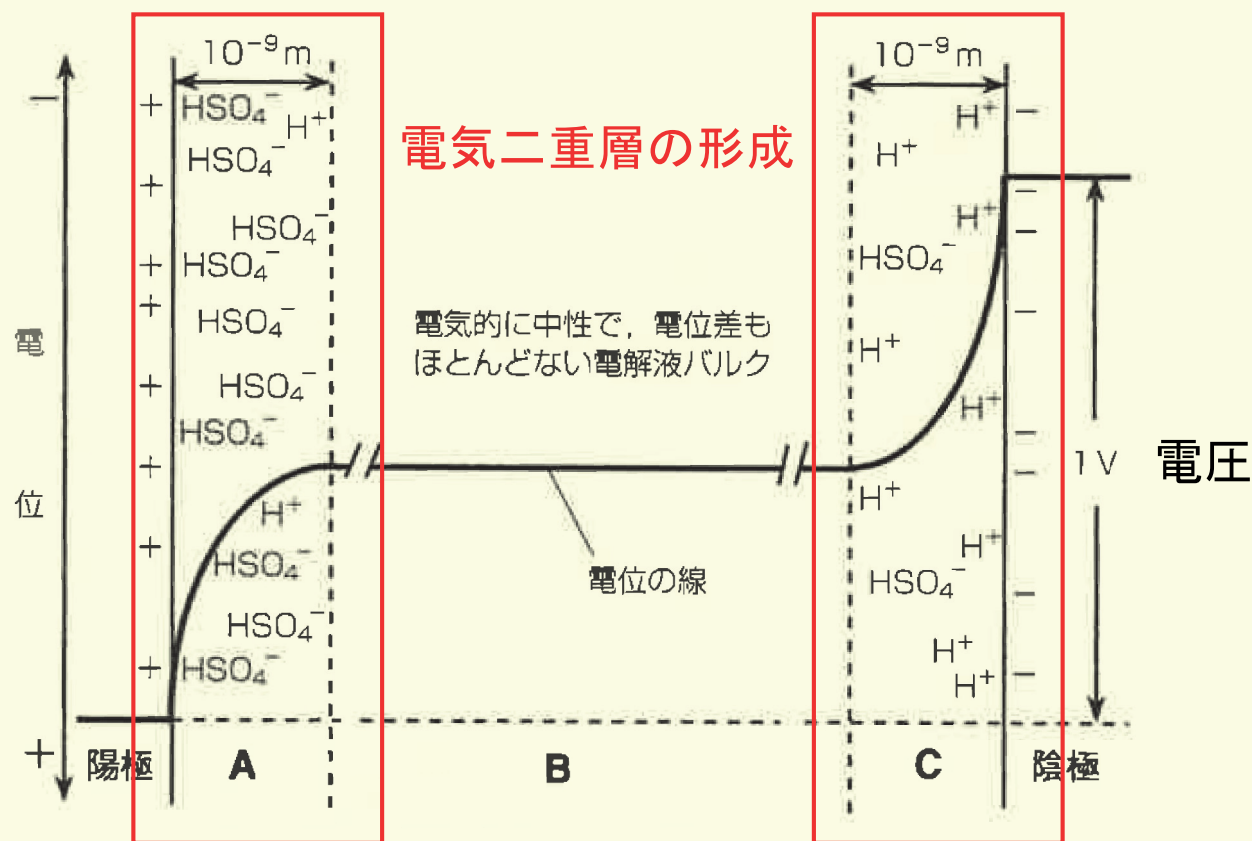
- 電解液に電流を通じると・・・

陽イオンは陰極に、陰イオンは陽極に引かれ、それぞれ電子授受して原子や分子になる。



電気化学（電気分解の真の姿）

- 小さな電圧をかけたときに移動するイオンは電極近傍のごくごく一部のイオンであり、多くの沖合いのイオンは動くことはない。沖合いのイオンの移動は反応が進んでから起こる。したがって、溶液内の電流は電極での反応が起こってから生ずる。



「電気化学」 渡辺正 丸善

電気二重層

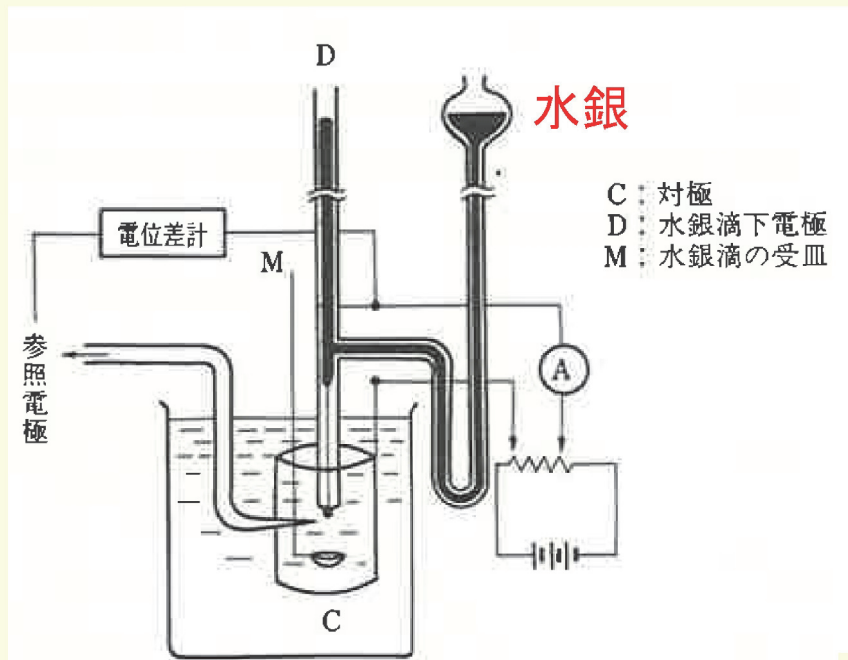
1. 電気二重層は非常に薄い。
0.1 M H_2SO_4 なら1 nmほどで、水分子3つ分くらいの厚みしかない。
2. 1 nmは、溶液側の物質が電極と電子をらくらく授受可能な距離である。（例えば5倍離れると、電子授受は困難。）
3. 1 nm内外の距離に1 Vくらいの電圧がかかると、電場の強さは1 cmあたり百万～1千万 V ($10^6 \sim 10^7$ V/cm) にもなる。
非常に大きな電場が存在する。
4. 大きな電界が電気分解を進行させるのではない。
界面での電圧のかかり方が重用となる。
電気エネルギー(J)=電位差 ΔE (V)×電荷量Q(C)
5. バルク溶液には電場（電位勾配）がほとんどないので、バルク溶液中のイオンは電気力を感じない。
電解液の体積を100 mLとすると電気二重層の体積は 10^{-5} mLとなる
（電極面積：10 cm²、電気二重層の厚み：3 nmとした場合）
つまり電圧をかけただけの時、溶液中のイオンの99.99999 %は電極の存在を知らない。

電極界面を調べるには（界面張力と電位）

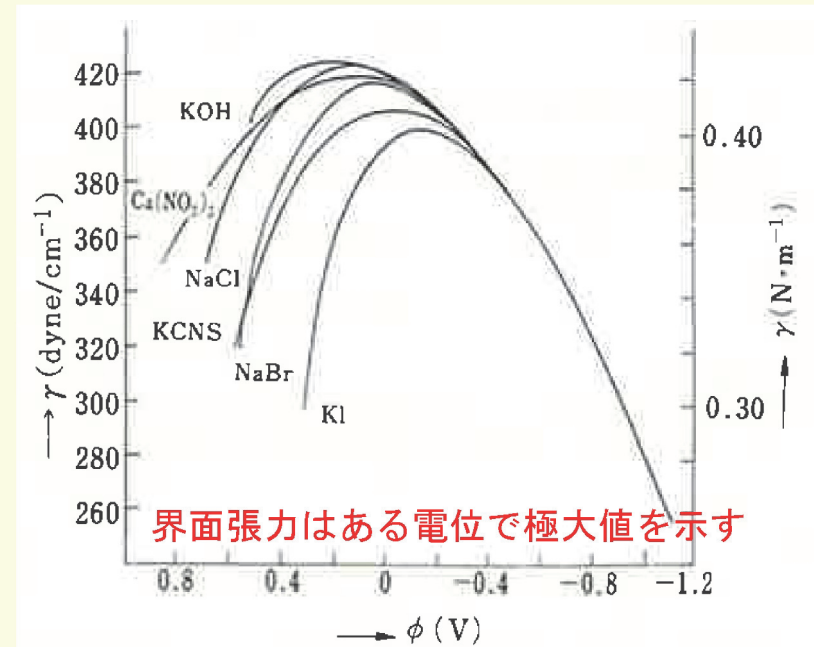
● 理想分極性電極(ideal polarized electrode)

ファラデー電流が全く流れず（電気化学反応が進行せず放電しない）、完全に電気二重層としてのコンデンサとして振る舞う。

電極-溶液界面の性質を調べるには、理想分極電極を用いる。



電気毛管曲線の測定

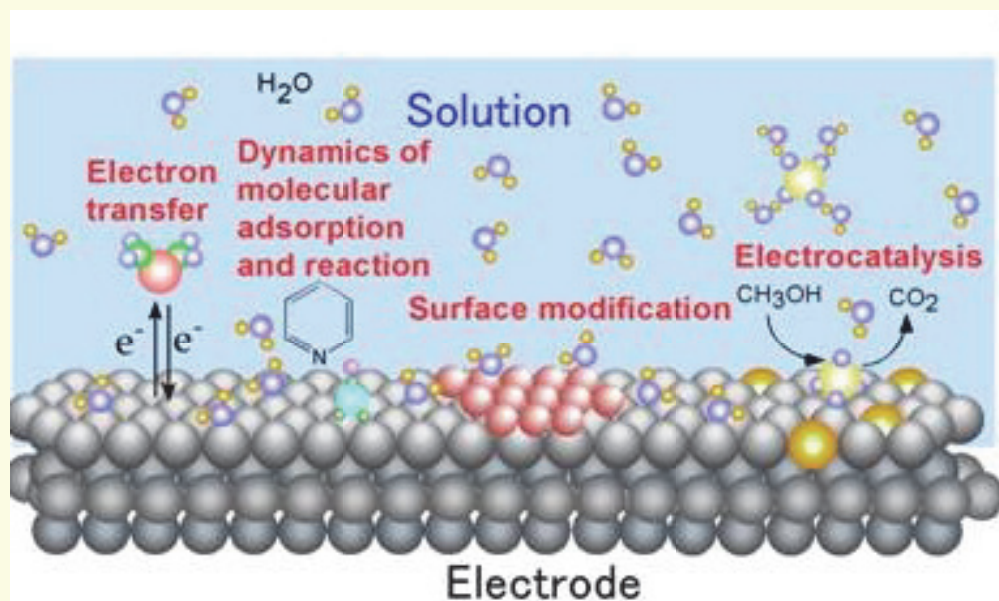


代表的な電気毛管曲線

$$\frac{\partial \gamma}{\partial \phi} = -q^M$$

電気化学と単結晶電極

- 電気化学では、電解質溶液の性質・電極反応の速度、界面での電気化学的現象などを扱う。

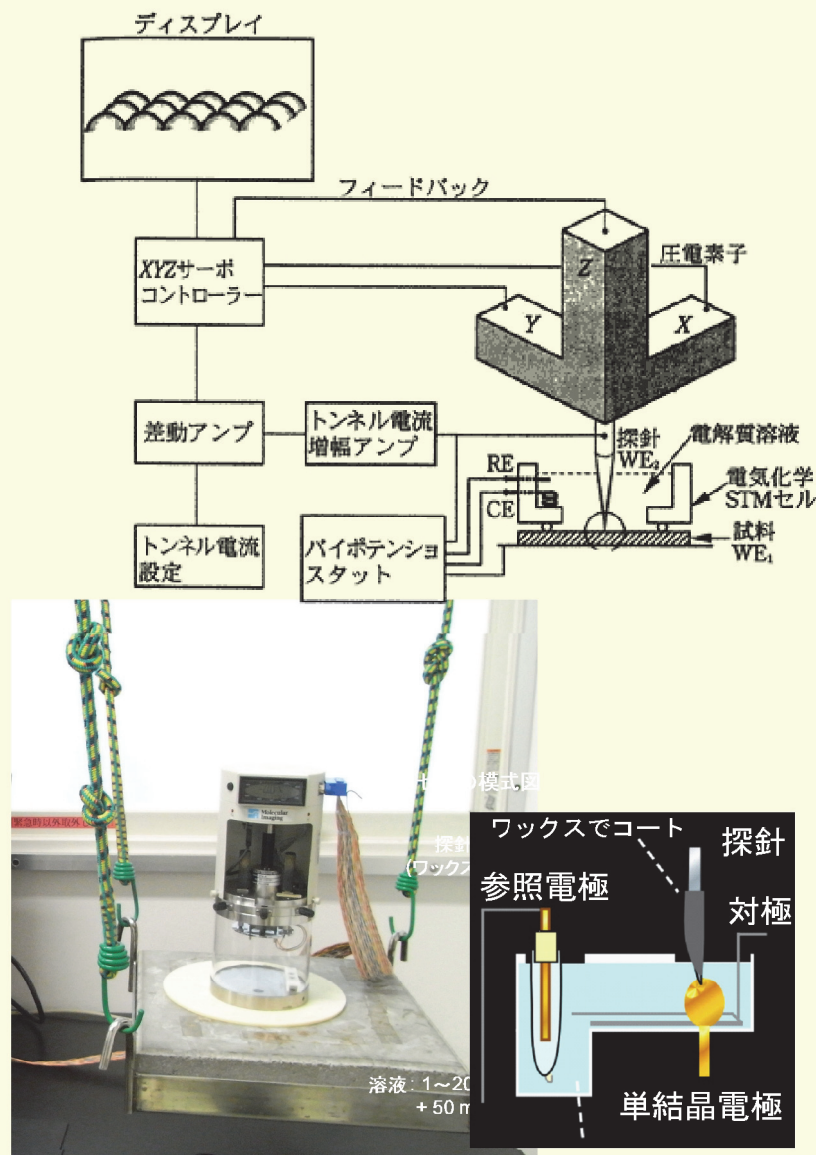


単結晶電極 ➡ 電極界面現象を理解するためのモデル

電気化学 = 表面科学

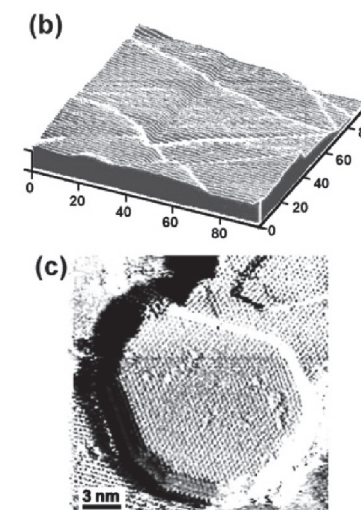
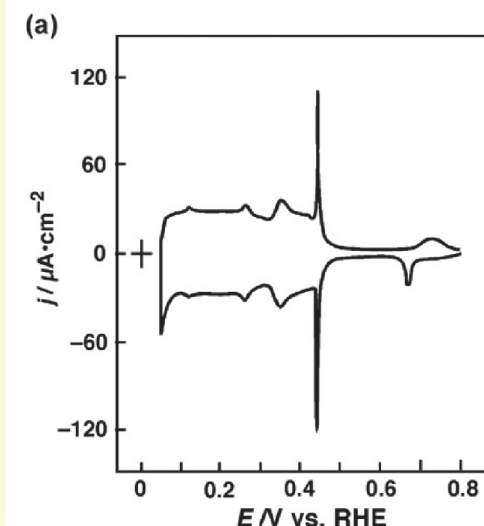
走査型トンネル顕微鏡 (STM) の誕生

走査型トンネル顕微鏡 (STM)



金属および半導体の表面は汚れやすく、不純物の吸着していない表面はこれまで超真空中でのみ得られるものと考えられていた。そのため、表面科学の主流は超真空装置の使用を前提に進められてきた。

1980年代に入り、白金単結晶電極を用いた一連の電気化学的研究によって、水溶液中でも原子的に清浄で、かつ構造が規定された表面が露出しているものと考えられ始めた。



単原子ステップ (0.24 nm高さ)
(111)面の3回対称性を反映して60°の整数倍の角度で交差

放射光と電気化学

X線は波長が $0.01 \sim 10 \text{ \AA}$ 程度で原子やイオンの大きさと同じ程度であるため、原子・分子レベルのくっ関分解能で電極/溶液界面の構造解析が可能。

X線は水にほとんど吸収されずに透過するため電気化学にとって重要な利点がある。

市販のX線光源を利用する場合、その輝度や指向性に問題があるため、透過法や大きな入射角度での反射法しか適用できず、電極表面だけの情報を選択的に取り出すことは不可能である。

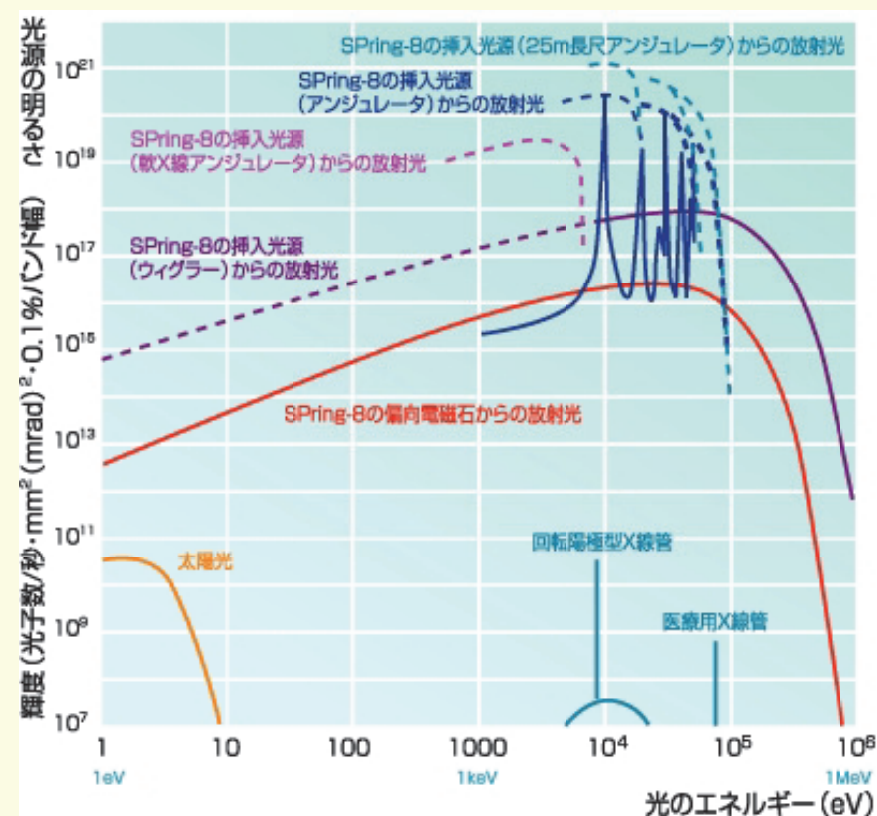
シンクロトロン放射光

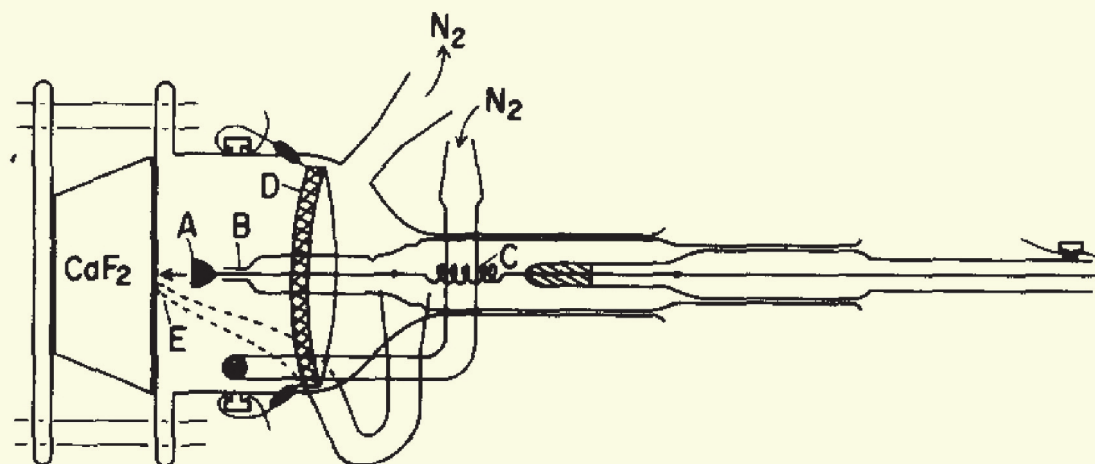
輝度が高い。

電極上の微小面積に多くの光子を集める事が出来る。

広範囲のエネルギーを利用することが可能。

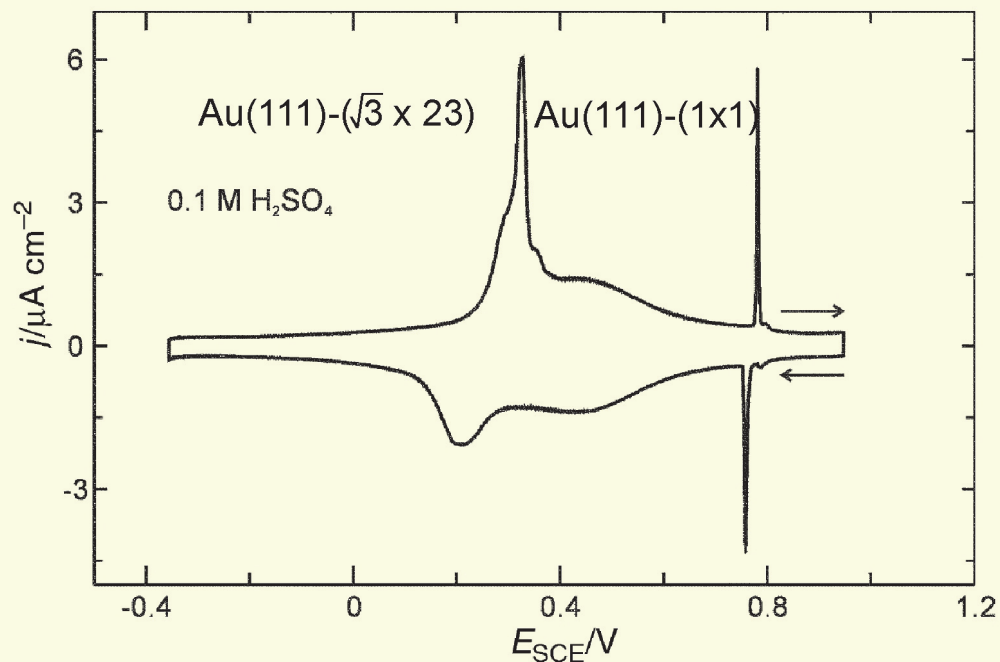
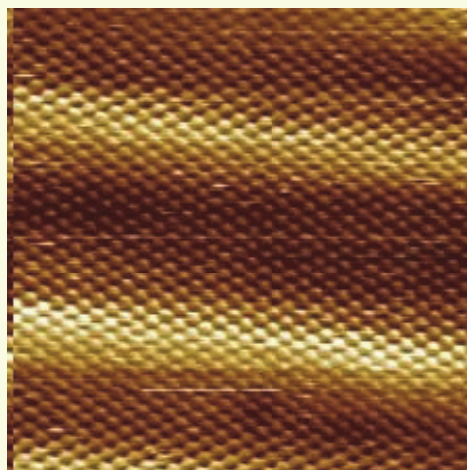
ナノ秒以下のパルスで繰り返し放射する。



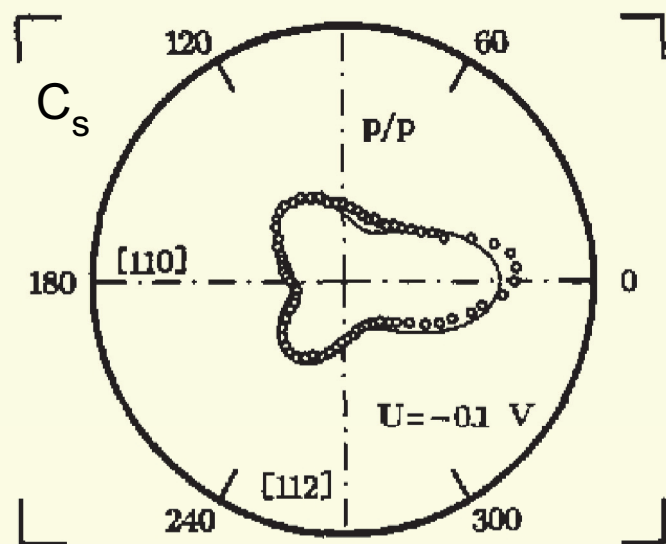


- 1) 赤外光がよく透過し、水に溶けにくい CaF_2 、Si、ZnSeなどが窓材として使われる。
- 2) 溶液（特に水）は赤外光を吸収するため、電極を窓に押し付けて溶液層を薄くする。
- 3) 入射面に平行な電気ベクトルをもつp偏光の光だけが表面の情報を与える。
- 4) 表面に吸着した分子の信号は、溶液による強いバックグラウンド吸収と重なるため、2つの電位で差スペクトルを測定し、反射率変化 $\Delta R/R_0$ または吸収光度Aとして記録する。

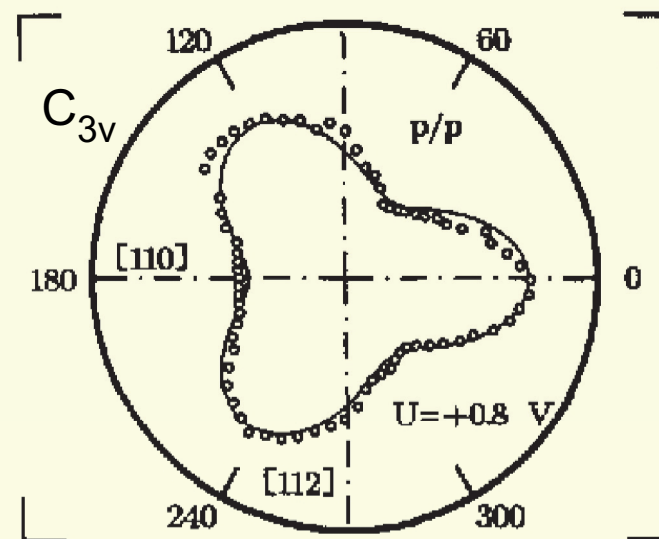
非線形分光法の電気化学系への適用 SHG



Au(111)-($\sqrt{3} \times 23$)



Au(111)-(1x1)



B.Pettinger et. al. *J. Electroanal. Chem.* **1992**, 329, 289.