

## Ag(100)電極界面の構造ダイナミクス Structural dynamics of the Ag(100) electrode/electrolyte interface

中村将志<sup>1,\*</sup>, 神長寛人<sup>1</sup>, 遠藤理<sup>2</sup>, 坂田修身<sup>3</sup>

<sup>1</sup>千葉大学大学院工学研究科, 〒263-8522 千葉市稲毛区弥生町 1-33

<sup>1</sup>東京農工大学工学部, 〒184-8588 東京都小金井市中町 2-24-16

<sup>3</sup>物質・材料研究機構, 〒305-0801

Masashi Nakamura<sup>1,\*</sup>, Hiroto Kaminaga<sup>1</sup>, Osamu Endo<sup>2</sup>, and Osami Sakata<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Chiba University, 1-33 Yayoi-cho, Inage-ku, Chiba, 263-8522, Japan

<sup>2</sup>Tokyo Univ. of Agriculture and Tech., 2-24-16 Naka-machi, Koganei-shi, Tokyo, 184-8588, Japan

<sup>2</sup>National Institute for Materials Science, 1-1-1 Kouto, Hyogo, 679-5148, Japan

### 1 はじめに

電極表面と電解質溶液の界面には電気二重層が存在する。この電気二重層には、特異吸着と呼ばれる表面に直接吸着した吸着種だけでなく、表面から離れた位置に水和イオンも存在する。前者は内部ヘルムホルツ面、後者を外部ヘルムホルツ面と呼んでいる。特異吸着種は電極反応を阻害することが知られているが、外部ヘルムホルツ層の水和イオン種も種々の電極反応に影響を及ぼすことが報告されている。アルカリ金属イオンを含む水溶液中において燃料電池で重要な酸素還元反応の活性を評価したところ、活性はアルカリ金属イオンの種類に依存することが Markovic らにより報告されている[1]。また最近の X 線回折測定から、水和イオン種の構造が決定されている。著者らも CsBr および LiBr 溶液中での Ag(100)電極について X 線回折測定をしたところ、水和した Cs イオンの構造を決定し、Cs イオンと Br が錯形成することにより、Br 吸着を促進する効果を発見した[2,3]。

Ag(100)上の Br は高電位側で  $c(2 \times 2)$ 構造を形成し飽和吸着する。この  $c(2 \times 2)$ 形成においても Cs イオンの影響があることが予想される。そこで本研究では、Cs イオンによる Br の秩序構造の促進効果を確かめるため時分割 X 線回折測定を実施した。

### 2 実験

時分割 X 線回折測定は BL4C に設置されている 4 軸回折計を用いて実施した。Ag(100)電極はクロム酸で化学研磨後、誘導加熱炉を用いて Ar-H<sub>2</sub> 混合ガス中 700°C で加熱した。Ar 雰囲気下で冷却し電気化学セルに移動した。時分割測定では電位変化に対する速い電位応答が必要であるため、図 1 のようなドロップセルを使用した。電解質溶液は 0.1 M CsBr および 0.1 M LiBr, 参照電極には Ag/AgCl 電極を使用した。Br が脱離する -1.3 V と  $c(2 \times 2)$ を形成する -0.1 V の間で 10 Hz の矩形波を印加し、電位ステップ前後の回折強度を 500  $\mu$ s の時間分解能で積算した。

測定にはマルチチャンネルスケーラーを用い、ファンクションジェネレーターと同期させた。

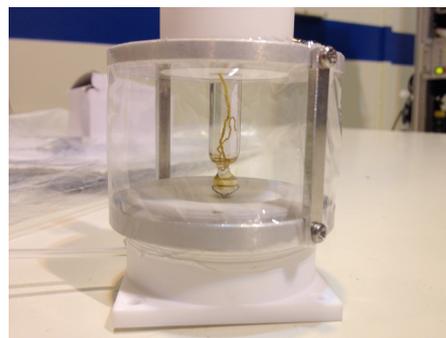


図 1 : 時分割 X 線回折測定用ドロップセル

### 3 結果および考察

図 2 に CsBr および LiBr 溶液中における Ag(100)電極のボルタモグラムを示す。-1.1 V 付近のブロードな酸化還元電流は Br の吸脱着に対応する。0.75 ~ 0.85 V のシャープなピークは構造相転移によるものであり、このピークから高電位側で Br は  $c(2 \times 2)$ 構造となる。

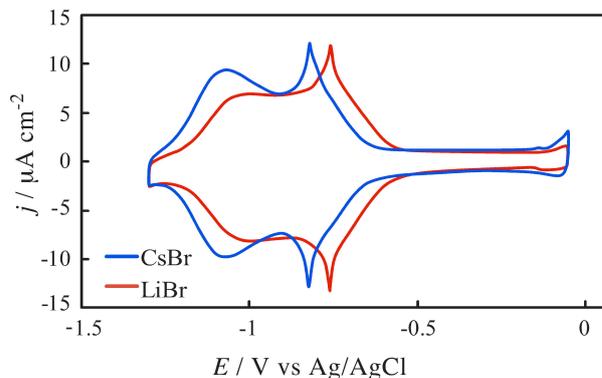


図 2 : 0.1 M CsBr および 0.1 M LiBr 溶液中における Ag(100)電極のボルタモグラム

LiBr と CsBr 溶液中で構造相転移によるピーク電位が異なっており、1.0 V 付近の電流ピークにおいても形状が異なっている。著者らの静的な構造解析から外部ヘルムホルツ層の Cs イオンにより Br 吸着が促進されることが分かった[3]。相転移についても Cs イオンの影響が考えられるため、時分割 X 線回折測定を行った。

時分割 X 線回折測定には  $c(2 \times 2)$  構造に起因する回折ロッドである  $(1/2 \ 1/2 \ 0.8)$  に検出器を固定して回折強度の経時変化を観測した。図 3 に CsBr 溶液中における  $(1/2 \ 1/2 \ 0.8)$  の回折強度変化を示す。図 3(a) は -1.3 V から -0.1 V、図 3(b) は -0.1 V から -1.3 V への電位ステップの結果である。-0.1 V へのステップでは  $c(2 \times 2)$  形成により回折強度が 3 ms 以内で増大している。一方 -1.3 V へのステップに関しては 5 ms 以内で減少している。LiBr 溶液中でも同様な時分割 X 線回折測定を行ったところ、時定数は CsBr と一致していた。よって Br の吸着および  $c(2 \times 2)$  構造の形成過程と脱離過程は非常に速く起こり、アルカリ金属イオンの影響は小さいことが分かった。

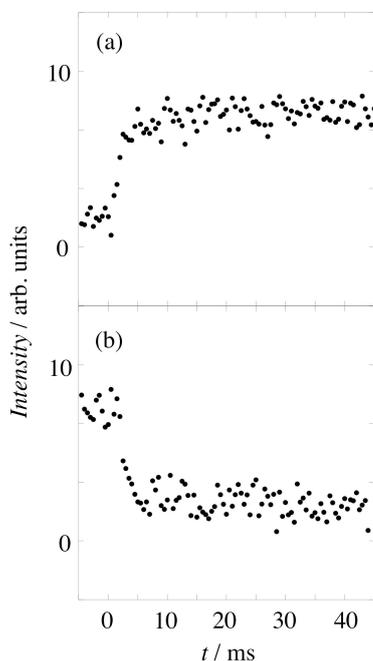


図 3 :  $(1/2 \ 1/2 \ 0.8)$  における Ag(100)電極からの回折強度の経時変化。電解質溶液 : 0.1 M CsBr

#### 4 まとめ

Ag(100)電極表面への Br 吸着に関して時分割 X 線回折測定を行った。Br の吸着および  $c(2 \times 2)$  構造の形成は 3 ms 以内、Br の脱離による  $c(2 \times 2)$  構造の消失は 5 ms 以内であることが分かった。また、この形成過程においてアルカリ金属イオンによる促進効果は小さいことが分かった。

#### 参考文献

- [1] D. Strmcnik, K. Kodama, D. van der Vliet, J. Greeley, V. R. Stamenkovic and N. M. Markovic, *Nature Chem.* **1**, 466 (2009).
- [2] M. Nakamura, N. Sato, N. Hoshi and O. Sakata, *ChemPhysChem* **12**, 1430 (2011).
- [3] M. Nakamura, Y. Nakajima, N. Sato, N. Hoshi and O. Sakata, *Phys. Rev. B* **84**, 165433 (2011).

\* mnakamura@faculty.chiba-u.jp