連載企画（真空技術と表面科学 ⑤）

電気化学が切り開く未来 電極表面科学研究部会より

近藤敏啓^{1,*}・犬飼潤治^{2,**}

¹ お茶の水女子大学 教授
〒112-8610 東京都文京区大塚 2 丁目 1-1

² 山梨大学 教授
〒400-8510 山梨県甲府市武田 4-3-11

(2018 年 2 月 15 日受理)

Interaction between Vacuum and Electrochemistry : Future that Electrochemistry Opens

Toshihiro KONDO^{1,*} and Junji INUKAI^{2,**}

¹ Professor, Ochanomizu University,
Ohtsuka, Bunkyo-ku, Tokyo 112-8610

² Professor, University of Yamanashi,
4-3-11 Takeda, Kofu, Yamanashi 400-8510

(Received February 15, 2018)

1. 緒 言

「電気化学」とは一般的に、電極と溶液との界面で起こる電子移動を伴った化学反応を扱う学問領域であり、液体の存在しえない「真空」とは真逆の関係にあると思われるが、実はそうとは言い難い。電気化学反応を真に理解し、センサや電池などの現代テクノロジーにつなげていくためには、電子移動が起こる電極／溶液界面の構造をその場で、高い空間分解能かつ高い時間分解能で知る必要がある。前世紀後半の電子顕微鏡に代表される真空機器の目覚ましい発展による真空中の表面科学の進展に比べ、電極表面が常に溶液と接している電気化学ではそれらの真空機器が使えず、『汚い』表面として扱われてきた。しかしながら 1980 年代より、単結晶が比較的簡便に作れるようになり^{1,2)}、単結晶電極の使用が活発化し、真空中に劣らない『きれいな』電極表面を研究室において作れるようになった。また時を同じくして、次節に示すように真空技術の『きれいな』電極表面への適用が進むとともに、走査型プローブ顕微鏡

(Scanning Probe Microscope ; SPM) や放射光利用 X 線技術に代表される測定雰囲気を選ばないその場測定技術が開発されたことにより、世紀が変わって現在に至るまで電気化学分野の研究が飛躍的に発展してきた^{3,4)}。つまり、「電気化学」と「真空」とには接点があり、切っても切れない仲なのである。本稿では、当電極表面科学研究部会が属する日本表面科学会と日本真空学会との合併を記念して、これまでの「電気化学」と「真空」との関わりについて、および今後の電気化学分野の展望について述べさせていただく。

2. 真空と電気化学の接点

2.1 超高真空-電気化学複合測定

電子線などの利用が難しい電気化学環境下にある電極表面の構造を少しでも知ろうと、電解質溶液中にある単結晶電極を外気に触れることなく超高真空 (Ultrahigh Vacuum ; UHV) 環境下に持ち込み、低速電子線回折 (Low-Energy Electron Diffraction ; LEED)、オージェ電子分光法、X 線電子分光法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy ; XPS) などを利用する研究が 1970 年代より始まった^{5,6)}。これが、「真空」と「電気化学」との初めての出会いであったと言える。今になると、「電解質溶液から UHV に移動することにより生じる表面被毒をどのように防ぐか」という技術発展こそが重要であったとわかるが、この技術の確立には 20 年以上も年月を必要とした。

測定中の表面被毒を抑えることが可能となった後には、電解質溶液中での様々な電極電位での電極／溶液界面構造が、「真空中で本当に保持される」かという長年の疑問があらわとなった。溶液中において、後述する走査型トンネル顕微鏡 (Scanning Tunneling Microscope ; STM) によってその場測定された Pt(111) 上の硫酸イオンの構造⁷⁾と、溶液から真空中に搬送した後に LEED によって測定された構造⁸⁾とが異なって観察されたことは、電解質溶液中と UHV 中での電極表面構造を対比する良い機会となった。近年の研究で、電解質溶液から真空中に試料を持ち込むときに、試料温度が氷点下以下に低下することがわかった。これは、電極表面に存在する液体水が真空中で蒸発するときに気化熱を奪われることによる⁹⁾。したがって、水分子を含んだ電極／溶液界面構造は、このように試料が低温にある時には保持されうる。低温試料に XPS を適応して、白金電極上の吸着酸素種の同定や定量も進められるようになった¹⁰⁾。逆に、UHV で調製した表面を溶液中に持ち込み電極反応に利用する研究も着実に進展している¹¹⁾。

* E-mail : kondo.toshihiro@ocha.ac.jp

** E-mail : jinukai@yamanashi.ac.jp

2.2 走査型プローブ顕微鏡

Binnig と Rohrer によって開発された STM により、1983 年に UHV 中で Si(111)-(7×7) 構造が実空間で観察された¹²⁾。「探針で表面をなぞる」という乱暴にも思えるこの手法の有効性はたちまち明らかとなり、STM の派生技術として原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope ; AFM)、磁気力顕微鏡などをはじめとした SPM 技術が次々と開発された。SPM は真空中のみならず大気を含むガス中や溶液中においても利用され始めた。電気化学環境下、試料電極および探針の電位を精密に制御した状態で電極表面構造を原子レベルで測定する技術は、Itaya らによって開発された⁷⁾。当初対象であった貴金属表面のみならず、STM や AFM を用いて溶液中での半導体電極表面も観察されるようになった¹³⁾。電気化学反応を電流応答として直接評価可能な SPM 技術として、Bard らにより走査型電気化学顕微鏡 (Scanning Electrochemical Microscope ; SECM) が開発された¹⁴⁾。半径数マイクロメートルほどの金属細線をガラスなどの絶縁体で封止した微小電極を探針として用い、電解液に浸漬させた試料と探針間で局所的に起こる酸化還元電流を電極表面の反応性として捉える手法である。SECM の分解能向上は目覚ましく、現在ではナノレベルでの電極反応解析に応用されている¹⁵⁾。さらに周波数変調検出 AFM では、溶液中での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ており、電極／溶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た^{16, 17)}。

SPM の特徴は、実空間で構造が測定できることとともに、探針を用いることにより原子レベルで表面加工ができることにもある。真空中で発達したこの技術は、溶液中においても電気化学反応を利用したナノファブリケーション技術として発展が続いている¹⁸⁾。

前節で述べたように、電気化学環境と UHV 環境とを相補的に利用する技術は成熟している。今後、両環境におけるナノファブリケーション技術の融合が期待される。

2.3 放射光利用 X 線技術^{19, 20)}

X 線は波長が 0.1 Å ~ 100 Å と原子や分子と同程度であり、X 線をプローブとすると高い空間分解能で構造解析ができる。その上、X 線の物質との相互作用が小さく水への透過性が高いという特性は、電極／溶液界面のその場測定を可能にする。界面に存在する原子や分子の数は、三次元結晶のそれに比べると圧倒的に少ないため、X 線源として放射光が必要となる。それまで UHV 下でのみ観測されていた種々の電極表面の構造が放射光利用 X 線技術によって明らかになってきたのは第二世代の放射光

の共同利用が始まった 1990 年代に入ってからのことである。放射光を用いた X 線吸収微細構造 (X-ray Absorption Fine Structure ; XAFS) 法を利用して、Pandya らが Ni 電極の放電生成物が NiOOH であることを^{20, 21)}、Tadjeddine らが Au 電極上にアンダーポテンシャル析出 (Underpotential Deposition ; UPD) した Cu の吸着構造を^{20, 22)}、また放射光を用いた SXS 法を利用して、Ocko らが金単結晶電極の表面再配列構造の電位依存性を^{20, 23)}、Toney らが Ag 電極上の TI の UPD 吸着構造を^{20, 24)}初めて報告したのは、奇しくも同じ 1990 年である。その後、これらの手法を利用した種々の電極／溶液界面の構造解析が進むとともに、放射光を利用した定入射角 X 線反射率 (Grazing Incidence X-ray Reflectivity) 測定による Si 電極上の Ni₈₀Fe₂₀ 合金薄膜の層状構造²⁵⁾や、放射光を利用した X 線定在波 (X-ray Standing Wave ; XSW) 法による Au 電極上に UPD した Cu の析出構造²⁶⁾なども報告され、真空中の測定から始まった放射光利用 X 線技術の電気化学への適用は放射光施設の共同利用の広がりとも相まって着実に進んでいる。

3. 電気化学の将来展望

上述してきたように電気化学は、半導体電気化学 (Semiconductor Electrode)、単結晶電気化学 (Single Crystal Electrode)、光電気化学 (Photo-electrochemistry)、生物電気化学 (Bio-electrochemistry)、分子修飾電極 (Modified Electrode) などの基礎的な電極表面科学から成り立ち、電気化学反応の反応メカニズムを定性・定量的に解き明かし、発電器である燃料電池 (Fuel Cell) を初めとして、蓄電池 (Secondary Battery)、光触媒 (Photocatalyst)、センサ (Sensor)、腐食・防食 (Corrosion Engineering) から電子デバイス (Electronic Device) という幅広い応用分野に関わっている (Fig. 1)^{27~32)}。これらの応用分野は、化石燃料の枯渇から生じているエネルギー問題、および環境汚染や地球温暖化などの環境問題等、我々が抱えている現代の社会問題の解決に直結する産業であり、電気化学の発展が我々の明るい未来につながっていることは言うまでもない。

前節で紹介した例の他にも、電極配置の工夫や放射光利用による XPS の電気化学への適用³³⁾など、「真空中」と「電気化学」との接点は多い。今後もこのような真空技術の適用・改良はますます進み、電気化学における界面の構造分析に重要な役割を果たしていくだろう。「真空中」と「電気化学」がともに進展し、我々の豊かな未来が待っていることをせつに願う。

Fig. 1. (color online). Illustration showing future prospects of “electrochemistry” from fundamental surface science to industrial applications with a cooperation of “vacuum”. Inset photos and/or figures were referred by the web sites of Refs. 27~32.

文 献

- 1) J. Clavilier, R. Faure, G. Guinet and R. Durand : *J. Electroanal. Chem.* **107**, 205 (1980).
- 2) L.A. Kibler : <http://www.uni-ulm.de/echem>
- 3) S. Ye, T. Kondo, N. Hoshi, J. Inukai, S. Yoshimoto, M. Osawa and K. Itaya : *Electrochemistry* **77**, 2 (2009).
- 4) K. Uosaki : *Jpn. J. Appl. Phys.* **54**, 030102 (2015).
- 5) 山田太郎, 板谷謹悟 : *触媒* **36**, 326 (1994).
- 6) 犬飼潤治, 板谷謹悟 : *表面科学* **24**, 754 (2003).
- 7) K. Itaya : *Prog. Surf. Sci.* **58**, 121 (1998).
- 8) H. Ogasawara, J. Inukai and M. Ito : *Surf. Sci.* **311**, L665 (1994).
- 9) M. Wakisaka, Y. Udagawa, H. Suzuki, H. Uchida and M. Watanabe : *Energy Environ. Sci.* **4**, 1662 (2011).
- 10) H. Uchida, H. Yano, M. Wakisaka and M. Watanabe : *Electrochemistry* **79**, 303 (2011).
- 11) 轟 直人, 和田山智正 : *電気化学および工業物理化学* **83**(2), 101 (2015).
- 12) G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber and E. Weibel : *Phys. Rev. Lett.* **50**, 120 (1983).
- 13) 魚崎浩平, 鯉沼陸央 : *表面技術* **46**, 697 (1995).
- 14) A.J. Bard, F.R.F. Fan, J. Kwak and O. Lev : *Anal. Chem.* **61**, 132 (1989).
- 15) 熊谷明哉, 高橋康史, 三浦千穂, 渡邊徹弥, 猪又宏貴, 棟方裕一, 珠玖 仁, 金村聖志, 末永智一 : *表面科学* **37**, 494 (2016).
- 16) 福井賢一 : *表面科学* **37**, 488 (2016).
- 17) 大西 洋 : *顕微鏡* **51**, 67 (2016).
- 18) P. Schmuki and S. Virtanen (Eds.) : “Electrochemistry at the Nanoscale” (Springer, 2009).
- 19) 近藤敏啓, 魚崎浩平 : *表面* **33**, 580 (1995).
- 20) M.F. Toney and J. McBreen : *Interface* **Spring**, 22 (1993).
- 21) K.I. Pandya, R.W. Hoffman, J. McBreen and W.E. O’grady : *J. Electrochem. Soc.* **137**, 383 (1990).
- 22) G. Tourillon, D. Guay and A. Tadjeddine : *J. Electroanal. Chem.* **289**, 263 (1990).
- 23) B.M. Ocko, J. Wang, A.J. Davenport and H.S. Isaacs : *Phys. Rev. Lett.* **65**, 1466 (1990).
- 24) M.F. Toney, J.G. Gordon, S.G. Samant, G.L. Bordes, O.R. Merloy, L.-S. Kau and D.G. Wiesler : *Phys. Rev. B* **42**, 5594 (1990).
- 25) M.J. Armstrong, G.M. Whitney and M.F. Toney : “X-ray Methods in Interfacial Electrochemistry and Corrosion”, ed. by A.J. Davenport and J.G. Gordon (The Electrochemical Society, Pennington, 1992) p. 62.
- 26) G.M. Bommarito, D. Acevedo, J.F. Rodríguez, H.D. Abruña, T. Gog and G. Materlik : “Synchrotron Techniques in Interfacial Electrochemistry”, NATO ASI Ser. C, Vol. 432, ed. by C.A. Melendres and A. Tadjeddine (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1994) p. 371.
- 27) <http://jp.autoblog.com/2014/06/25/toyota-reveals-japan-price-of-fuel-cell-sedan/>
- 28) <http://www.nicera.co.jp/pro/ip/ip-01.html>
- 29) http://photocatalyst.co.jp/wordpress/?page_id=14
- 30) <https://ja.wikipedia.org/wiki/腐食>
- 31) <https://industrial.panasonic.com/jp/products/batteries/secondary-batteries/lithium-ion>
- 32) <https://www.kanto.co.jp/media/2017/11/24/7>
- 33) T. Masuda and K. Uosaki : *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **221**, 88 (2017).