

相互作用から見た 固液界面の描像

「ベーシック表面化学」該当なし

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

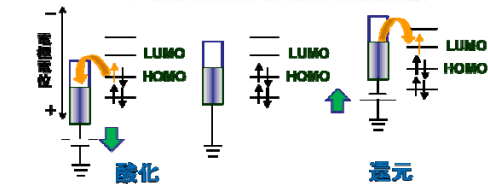
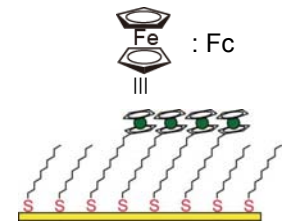
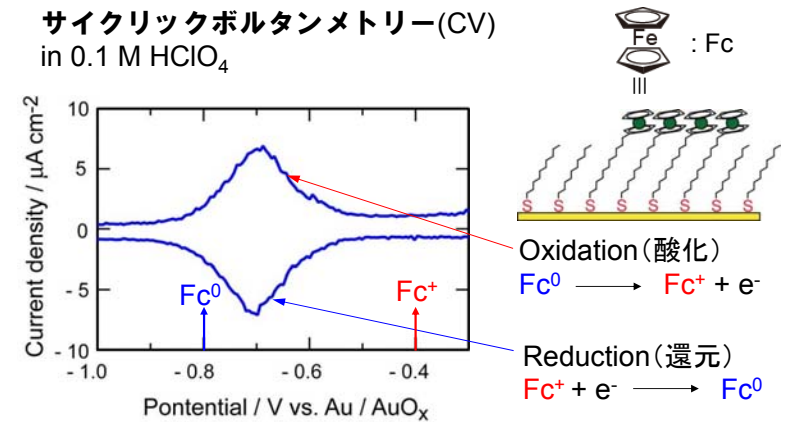
光触媒

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

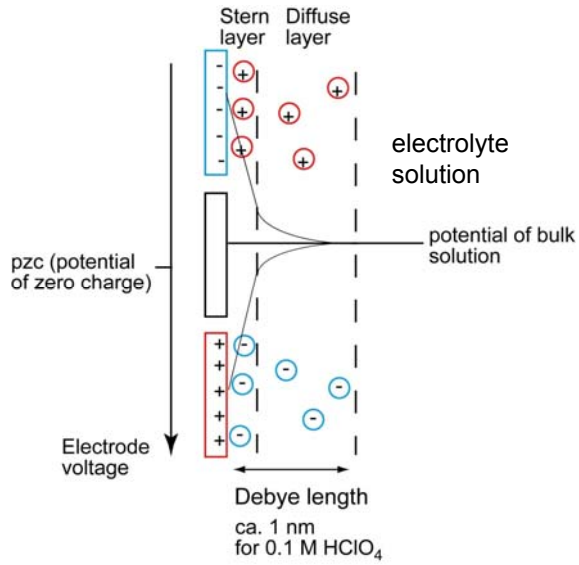
電気化学活性部位をもつ分子を埋め込んだ自己組織化膜 (SAM)

サイクリックボルタンメトリー (CV)
in 0.1 M HClO₄

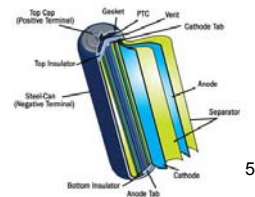


単純可逆なレドックス (Red + Ox) 系!

電気化学系における“電気二重層”の役割

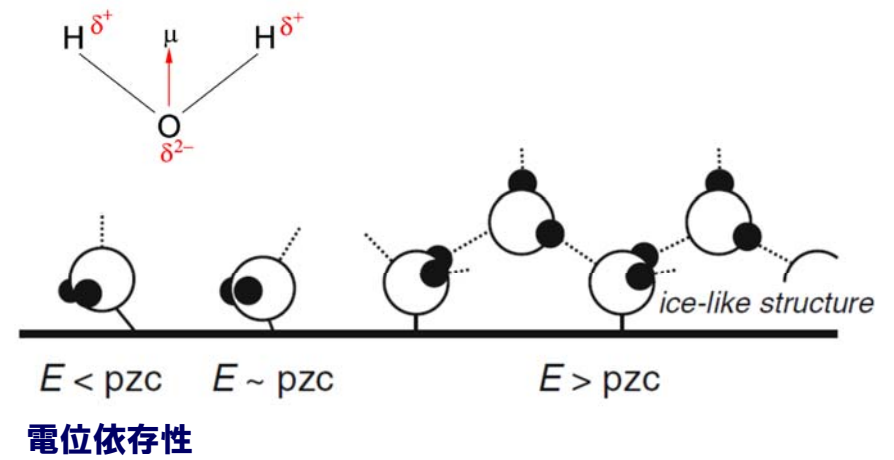


- ・電場は電極のごく近傍にしかかからない
- 電気化学反応は電極近傍でしか起こらない
- ・電極上の電荷も Debye 長程度で遮蔽されてしまう



5

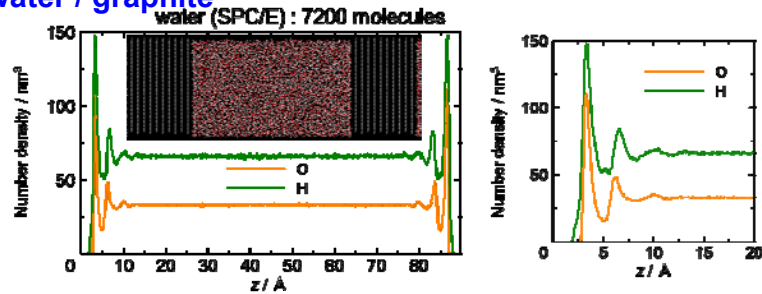
電気二重層の形成要素としての水分子の配向



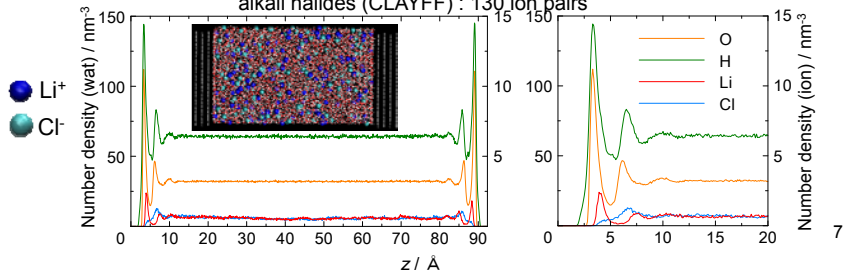
電位依存性

6

Aqueous solution / graphite Interface (MD simulation) water / graphite



LiClaq / graphite water (SPC/E) : 7200 molecules alkali halides (CLAYFF) : 130 ion pairs

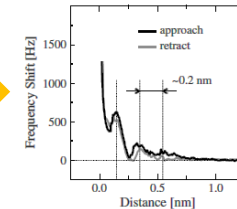
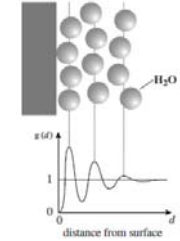
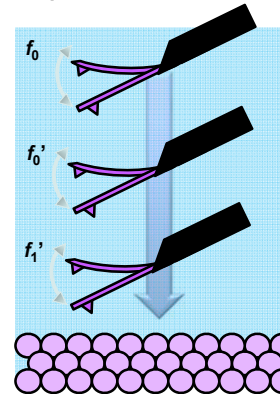


7

Hydration layers by force curve measurements ~ Local number density of H2O molecules ~

Force Curve measurements
Measuring the the shift of the resonance frequency vs. distance

Attraction → red shift
Repulsion → blue shift



Oscillatory curve
reflecting hydration layer at the interface

Separation → Layer thickness
Amplitude → Layer stiffness

8