

Surface X-ray structure analysis of water on C(111) electrode (C(111)電極表面の表面 X 線構造解析)

中村将志(3284)、望月陽介(14235)、山崎瑞穂(13027)、伊藤正時(3402)、坂田修身(3369)

Masashi Nakamura(3284)¹⁾, Yosuke Motizuki(14235)²⁾, Mizuki Yamazaki(13027)²⁾,

*Masatoki Ito(3402)²⁾, Osami Sakata(3369)³⁾

1) 千葉大学工学部共生応用化学科

2) 慶應義塾大学理工学部化学科

3) 高輝度光科学研究所センター

1) Chiba University, Faculty of Engineering, Department of Applied Chemistry,

2) Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Keio University,

3) Japan Synchrotron Radiation Research Institute(Spring-8)

電極電位の設定されている状態における水の二重層構造に相当する新しい凝縮系構造を見出すことに成功した。この新しく発見された構造は P3m1 に属し、小さなドメイン構造を持つだけでなく、各ドメイン内でも絶えず水分子は 3 次元的に揺らいだ（乱れた）構造をとっている。酸素—酸素原子間距離は 2.75 Å と氷と同じであるが、密度は 1.65 と著しく大きな構造である。酸素原子は正四面体配置ではなく、細密充填構造に近い。

Abstract. We have succeeded in observing a new water double layer structure on an electrode surface at -0.35V(vs. NHE) where no anion is adsorbed. The new structure shows P3m1 in space group, consists of small domains in which water molecules disorder three-dimensionally in atom positions. The oxygen – oxygen distance is 2.75 Å, which is the same as ice but it has a huge density of 1.65g/cc. The oxygen atom of water does not show tetrahedral configuration but show approximate closest pack structure.

序

使用予定であったボロンドープ C(111)電極は表面再構成がひどく、水分子の二重層構造解析用の基板としては不適であることが判明したため、Cu(111)電極を用いて、所期の水の構造解析を行った。2004A での実験から水分子は Cu(111) 上に基本的には

5x5 構造をとって配列することが判明している。オーバーレイヤーに配列している水分子の超周期構造が未知であるため、特定の逆空間内における強度を観測(ピークサーキ)し、予測される構造の空間群（格子周期と対称性）を決定することができた。

実験

実験は BL13 の第一ハッチ、多軸回折形を用いて行われた。使用 X 線波長は 1.30 \AA 、4 軸法で行い、ソーラースリットを使用した。 $\text{Cu}(111)$ 電極はグローボックス内で表面処理を行いそのまま、X 線電気化学セルに結晶を装填した。電極電位は -0.40 V (vs. NHE)に設定した。逆空間のすべてを走査することは不可能であるので、 $P=6$ 対称、 $Lq=0.5, 0.8$, および 1.2 の範囲内でピークサーチを試みた。結果を図 1 に示す。

結果と考察

酸素一酸素原子間距離は 2.75 \AA と hexagonal ice のものと全く同一である。さらに、3 次ると 1.65 にも及ぶことが判明した。非常にいずれの Lq からも ring 状の回折データが検出された。これらは面間隔が 12.3 \AA ($\text{Cu}(111)$ 上の 5×5 構造に対応する。) の 1 次、2 次, ..., の回折に相当している。逆空間のすべてについて測定しているわけではないので断定的なことはいえないが、 $\text{Cu}(111)\text{-}5\times5\text{-}16\text{H}_2\text{O}$ に相当する構造が粉末回折図形のように、微結晶子が 3 次元的に無配列状態をとったときのパターンに近い。

$Lq=1.0$ での測定から推測すると、 $H, K=0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$ における逆格子点を Z 軸(表面垂直方向)回転したときのものと

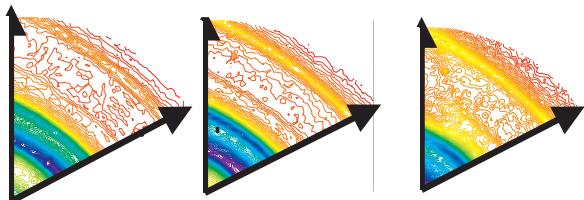


図 1 $Lq=0.5, 0.8, 1.2$ の高さにおける回折強度
(いずれも、 H, K は 0 から 1.0 まで)

同等である。さらに、このことは、水分子の 5×5 構造が、 $\text{Cu}(111)$ の Z 方向面間距離 2.1 \AA と同じ面間距離で層構造をとっていることを意味している。

5×5 構造は一般の水の構造とは異なり、細密 6 方であり、酸素一酸素原子間距離は 3.1 \AA である。この平面構造を $1/3, 2/3$ 方向に高さ 2.1 \AA おきにシフトさせて層構造をつみあげると、 $P3m1$ の〈6 方細密に類似した〉構造ができる。この構造の単位格子は $3.1\times3.1\times6.8$ であり、比重〈密度〉を計算すると 1.65 にも及ぶことが判明した。非常に密な細密に近い配列であるが、酸素原子の位置座標が絶えず乱れた配置をとっていることが測定データで示されている。

酸素原子一酸素原子間距離は ice における 2.75 \AA と全く同一であり、超高压氷でみられるようなジグザグ構造をとっていることがわかる。図 2 に示されるように、一見して hexagonal ice(氷)よりも密度の大きな異常な構造であることがわかる。乱れの構造(配置)とプロトン移動(電子移動)には関連があり、溶液層にあるプロトン(電子)の電極表面への移動を容易にさせているとみることができる。従来より電極表面には密度の大きい構造が生成していることが予想されてきたが、本研究によりその描像が明確になった。

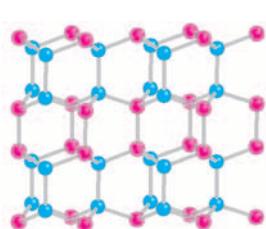


図 2 Hexagonal ice

将来への展望

測定データが逆空間上的一部分しかないので、現在のところ断定的なことはいえないが、全く新しい水の構造を見出したといえよう。この構造は Cu(111)や C(111)だけではなく電極表面に普遍的に存在する可能性が高い。