

界面の熱力学

Masahiro Yamamoto

June 17, 2020

固体 | 固体, 固体 | 液体, 液体 | 液体等の異なる媒質の界面は, 実験的にも理論的にも nm スケールの厚みで存在することが明らかとなっている。界面はバルクに比べて圧倒的に薄い層として存在するが, 界面を横切る移動過程や界面を介した化学反応・電子移動反応が系全体の過程を律速することがよくある。媒質の性質が界面を挟んで急激に変化することがその理由の一つであるが, 界面に電位差が発生していることがより重要な原因となることも多い。界面で電位が変化しているところを電気二重層と呼ぶ。界面に電位差が発生するのは, イオンや電子の電荷分離 (すなわち正負の電荷中心の位置が一致しないこと) に起因する。

化学種 i の電気化学ポテンシャル $\tilde{\mu}_i$ は, 通常の化学ポテンシャルの寄与と電位 ϕ による寄与により以下のように表される。

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i^\ominus + RT \ln a_i + z_i F \phi \quad (1)$$

ここで, μ_i^\ominus は標準状態の化学ポテンシャル, R は気体定数, T は絶対温度, a_i は化学種 i の活量である。 z_i は化学種 i の価数, F はファラデー定数である。異種金属界面や水 | 油の液液界面で, 荷電粒子 i (イオン, 電子) が α 相と β 相に分配し, 平衡であるとする,

$$\tilde{\mu}_i^\alpha = \tilde{\mu}_i^\beta \quad (2)$$

$$\phi^\alpha - \phi^\beta = -\frac{\mu_i^{\ominus,\alpha} - \mu_i^{\ominus,\beta}}{z_i F} + \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{a_i^\beta}{a_i^\alpha} \quad (3)$$

この式の意味するところは, 例えば, 1 価イオンの濃度が α 相と β 相で 100 倍違うなら, 室温で 100 mV を越える電位差が二相間に発生するということである。1 nm の厚みをもつ界面で電位差が発生するなら, 0.1 GV m⁻¹ オーダーの電場が界面に発生することになる。雷雲中の電場は 0.1 MV m⁻¹ であるので, 界面では 1000 倍も強い電場が存在することになる。

1 電気化学界面の熱力学 [1]

水銀 | 電解質溶液界面や液液界面のような液体電極では, 表面電荷, 表面過剰量を熱力学を用いて正確に決定できる。また, 固体界面にも液体界面で用いた熱力学の方法を拡張することができる [2]。

化学種 i の表面 (界面) 過剰量 Γ_i (surface excess) の定義を以下に示す。また, その概念図を Fig.2 示す。

$$\Gamma_i = \int_{-x_0}^{x_0} dx [\rho_i(x) - \rho_i^{\alpha,\text{bulk}}] + \int_{x_0}^{+\infty} dx [\rho_i(x) - \rho_i^{\beta,\text{bulk}}] = \frac{n_i - n_i^\alpha - n_i^\beta}{A} = \frac{n_i^\sigma}{A} \quad (4)$$

ここで, x は界面からの距離, $\rho_i(x)$ は x における化学種 i の数密度 [m⁻³], $\rho_i^{\alpha,\text{bulk}}, \rho_i^{\beta,\text{bulk}}$ は α, β 相のバルクの数密度である。 Γ_i は面密度 [m⁻²] の次元を持ち, i の系全体での数 N_i から, α 相にある数 n_i^α と β 相にある数 n_i^β を差し引いた数すなわち n_i^σ を界面の面積 A で割ったものに等しい。表面過剰量は界面の位置 x_0 に依存する。界面の定義としてギブズ (Gibbs) の分割面があるが, バルクからその面まで溶媒が減少した量とその面

の外側で溶媒が増加した量が等しい面の位置で定義する。(Fig.1) その界面の位置を $x_0 = 0$ とする。界面を定義すると相対表面過剰量をもとめることができる。

$$\Gamma_{1,1} = \int_{-\infty}^0 dx[\rho_1(x) - \rho_1^{\alpha,\text{bulk}}] + \int_0^{+\infty} dx[\rho_1(x) - \rho_1^{\beta,\text{bulk}}] = 0 \quad (5)$$

$$\Gamma_{i,1} = \int_{-\infty}^0 dx[\rho_i(x) - \rho_i^{\alpha,\text{bulk}}] + \int_0^{+\infty} dx[\rho_i(x) - \rho_i^{\beta,\text{bulk}}] \quad (6)$$

となる。

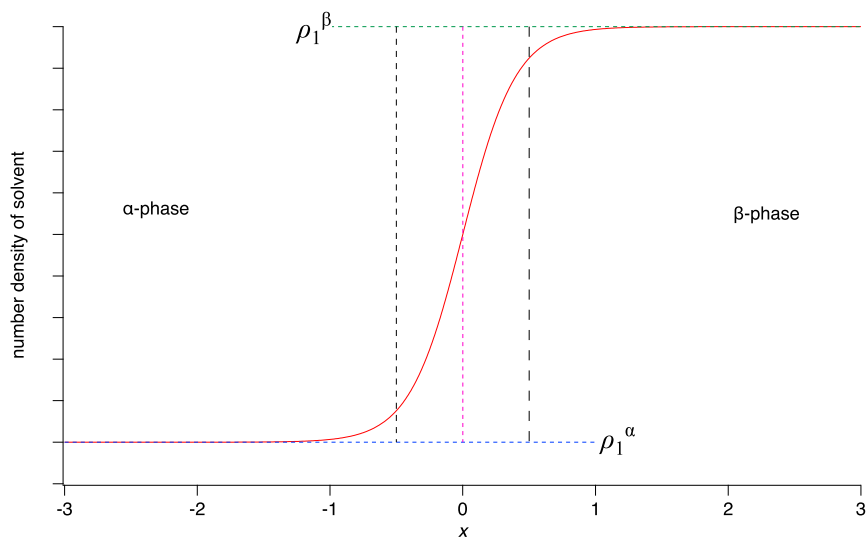


Figure 1: 溶媒の分布より求める Gibbs 分割面の定義

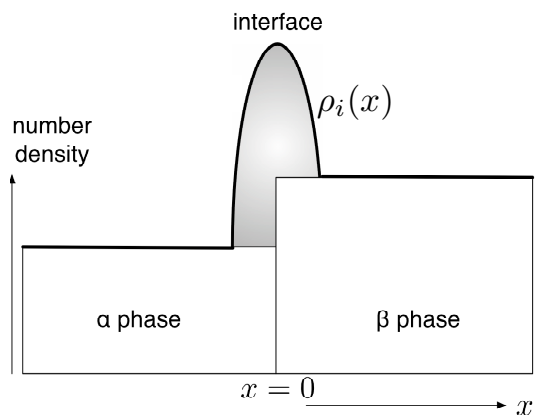


Figure 2: 表面過剰量の定義

相対表面過剰量と表面過剰量の関係性を求めよう。上付き添え字 1 は Gibbs の分割面を定義した場合を示す。

$$V = V^\alpha + V^\beta = V^{\alpha,1} + V^{\beta,1} \quad (7)$$

$$V^\alpha - V^{\alpha,1} = V^{\beta,1} - V^\beta \quad (8)$$

$$n_1 = n_1^\alpha + n_1^\beta + \Gamma_1 A = \rho_1^{\alpha,\text{bulk}} V^\alpha + \rho_1^{\beta,\text{bulk}} V^\beta + \Gamma_1 A = \rho_1^{\alpha,\text{bulk}} V^{\alpha,1} + \rho_1^{\beta,\text{bulk}} V^{\beta,1} + \underbrace{\Gamma_{1,1} A}_{=0} \quad (9)$$

$$\Gamma_1 A = \rho_1^{\alpha,\text{bulk}} V^{\alpha,1} + \rho_1^{\beta,\text{bulk}} V^{\beta,1} - \rho_1^{\alpha,\text{bulk}} V^\alpha - \rho_1^{\beta,\text{bulk}} V^\beta = (V^{\alpha,1} - V^\alpha)(\rho_1^{\alpha,\text{bulk}} - \rho_1^{\beta,\text{bulk}}) \quad (10)$$

$$n_i = n_i^\alpha + n_i^\beta + \Gamma_i A = \rho_i^{\alpha,\text{bulk}} V^\alpha + \rho_i^{\beta,\text{bulk}} V^\beta + \Gamma_i A = \rho_i^{\alpha,\text{bulk}} V^{\alpha,1} + \rho_i^{\beta,\text{bulk}} V^{\beta,1} + \Gamma_{i,1} A \quad (11)$$

$$\Gamma_{i,1} = \Gamma_i + \frac{1}{A}(V^\alpha - V^{\alpha,1})(\rho_i^{\alpha,\text{bulk}} - \rho_i^{\beta,\text{bulk}}) = \Gamma_i - \frac{\rho_i^{\beta,\text{bulk}} - \rho_i^{\alpha,\text{bulk}}}{\rho_1^{\beta,\text{bulk}} - \rho_1^{\alpha,\text{bulk}}} \Gamma_1 \quad (12)$$

となる。ここで下付添え字の 1 は溶媒（大抵は水）をあらわす。 $\rho_i^\alpha \simeq 0$ で、 $\rho_1^{\beta,\text{bulk}} \gg \rho_1^{\alpha,\text{bulk}}$ であれば、（固液界面や気液界面では、溶媒の固相，気相の密度はゼロと考えてよい）

$$\Gamma_{i,1} = \Gamma_i - \frac{\rho_i^{\beta,\text{bulk}}}{\rho_1^{\beta,\text{bulk}}} \Gamma_1 \quad (13)$$

となる。

T, P 一定で Gibbs-Duhem 式 (6.25) 式 $\sum_i n_i d\mu_i = 0$ を、 α 相 β 相，全体に適用すると

$$\sum_{i=1}^N n_i^\alpha d\mu_i = 0 \quad (14)$$

$$\sum_{i=1}^N n_i^\beta d\mu_i = 0 \quad (15)$$

$$A d\gamma + \sum_{i=1}^N n_i d\mu_i = 0 \quad (16)$$

(16)-(15)-(14) と $n_i = n_i^\alpha + n_i^\beta + n_i^\sigma$ より

$$A d\gamma + \sum_{i=1}^N n_i^\sigma d\mu_i = 0 \quad (17)$$

(15)-(14) より

$$(n_1^\beta - n_1^\alpha) d\mu_1 = - \sum_{i=2}^N (n_i^\beta - n_i^\alpha) d\mu_i \quad (18)$$

$$n_1^\sigma d\mu_1 = - \sum_{i=2}^N \frac{n_i^\beta - n_i^\alpha}{n_1^\beta - n_1^\alpha} n_1^\sigma d\mu_i \quad (19)$$

従って、

$$-d\gamma = \sum_{i=1}^N \frac{n_i^\sigma}{A} d\mu_i = \frac{n_1^\sigma}{A} d\mu_1 + \sum_{i=2}^N \frac{n_i^\sigma}{A} d\mu_i = \sum_{i=2}^N \left(\frac{n_i^\sigma}{A} - \frac{n_i^\beta - n_i^\alpha}{n_1^\beta - n_1^\alpha} \frac{n_1^\sigma}{A} \right) d\mu_i \quad (20)$$

$$= \sum_{i=2}^N \Gamma_{i,1} d\mu_i \quad (21)$$

液体電極界面の界面張力はペンダント・ドロップ法などによって測定することができる。熱力学的には以下の式で定義する。

$$\gamma = \left(\frac{\partial G^\sigma}{\partial A} \right)_{T,P,N_i^\sigma} \quad (22)$$

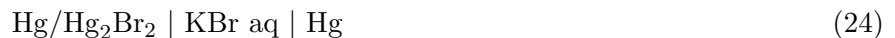
ここで、 G^σ は系全体のギブズ自由エネルギーからバルクのギブズ自由エネルギーを差し引いた界面の自由エネルギーである。界面をつくることを自然は好まないの、界面張力は正の量で次元は $[\text{J m}^{-2}]$ または $[\text{N m}^{-1}]$ となる。また、界面張力から理論的に厳密な熱力学の関係式（微係数）を用いて種々の界面の物性を決定することができる。ただし、測定が正確でないとそこから得られる微分係数はおおきな誤差をもつので注意が必要である。求められた界面の物性値の意味を議論するためには、分子論的な説明が必要であり、界面分光や理論の助けもが必要である。

界面張力 γ と相対表面過剰量 Γ_i 、電気化学ポテンシャル $\tilde{\mu}_i$ の間には、ギブズの吸着等温式と呼ばれる以下の関係がある。(21) 式の化学ポテンシャルを電気化学ポテンシャルに置き換えればよい。

$$-d\gamma = \sum_{i=2}^N \Gamma_{i,1} d\tilde{\mu}_i \quad (23)$$

2 理想分極性電極の電気毛管方程式

電極反応が起こらない理想分極電極上での熱力学を、理想分極電極に近い水銀電極と $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Br}_2$ 参照電極からなる以下の電池により考える。



詳しい導入は (Bard の教科書 A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd Ed. 13.1.2 pp.537-538 (2001), John Wiley and Sons, NY を参照のこと) で行わないが、以下の電気毛管方程式 (electocapillary equation) が得られる。

$$-d\gamma = \sigma^M dE + \Gamma_{\text{K}^+,\text{H}_2\text{O}} d\mu_{\text{KBr}} \quad (25)$$

ここで、 E は水銀電極と $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Br}_2$ 参照電極との電位差、 σ^M は水銀電極の表面電荷密度である。 $\Gamma_{\text{K}^+,\text{H}_2\text{O}}$ は K^+ イオンの相対表面過剰量と呼ばれるもので以下で定義する。 μ_{KBr} は KBr 溶液の化学ポテンシャルである。系は全体で中性でなければならぬので電解質溶液側の電荷面密度 σ^S と以下の関係が成立する。

$$\sigma^M = -F\Gamma_e = -\sigma^S = -F(\Gamma_{\text{K}^+} - \Gamma_{\text{Br}^-}) \quad (26)$$

ここで、 $\Gamma_e, \Gamma_{\text{K}^+}, \Gamma_{\text{Br}^-}$ はそれぞれ電子、 K^+ 、 Br^- の表面過剰量である。また、相対表面過剰量 $\Gamma_{\text{K}^+,\text{H}_2\text{O}}$ は

$$\Gamma_{\text{K}^+,\text{H}_2\text{O}} = \Gamma_{\text{K}^+} - \frac{X_{\text{KBr}}}{X_{\text{H}_2\text{O}}} \Gamma_{\text{H}_2\text{O}} \quad (27)$$

で与えられる。ここで、 $X_{\text{KBr}}, X_{\text{H}_2\text{O}}$ はバルク電解質溶液中での KBr および H_2O のモル分率であり、 $\Gamma_{\text{H}_2\text{O}}$ は水の表面過剰量である。後で述べるように相対表面過剰量は実験で求められる (表面過剰量が求められる訳ではない)。

式 (4.2.8) を E で微分すれば、電極の表面電荷密度 σ_M を与えるリップマン (Lippmann) 式が得られる。

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial E} \right)_{T,P,\mu_{\text{KBr}}} = -\sigma_M \quad (28)$$

σ_M は電位に依存するので、それを更に電位で微分した電気二重層キャパシタンス (微分容量) C_{dl} は

$$C_{dl} = \left(\frac{\partial \sigma^M}{\partial E} \right)_{T,P,\mu_{\text{KBr}}} = - \left(\frac{\partial^2 \gamma}{\partial E^2} \right)_{T,P,\mu_{\text{KBr}}} \quad (29)$$

となり、界面張力曲線（電気毛管曲線，capillary curve）の曲率に負の符号をつけたものになる。したがって、仮に広い電位範囲で電気二重層キャパシタンスが一定だとすれば界面張力曲線は下に凸の放物線となる。界面張力曲線の勾配がゼロとなる電位では、 $\sigma^M = 0$ となるのでゼロ電荷点 (pzc: potential of zero charge) とよぶ。

電位を一定にして、KBrの化学ポテンシャル（活量）を変えて界面張力を測定すると以下の式から、 K^+ の相対表面過剰量が決定できる。

$$\Gamma_{K^+,H_2O} = - \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu_{KBr}} \right)_{T,P,E} = - \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln a_{KBr}} \right)_{T,P,E} = - \frac{a_{KBr}}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial a_{KBr}} \right)_{T,P,E} \quad (30)$$

また、臭化物イオンの相対表面過剰量は式(26)を使って以下のように求めることができる。

$$\Gamma_{Br^-,H_2O} \equiv \Gamma_{Br^-} - \frac{X_{KBr}}{X_{H_2O}} \Gamma_{H_2O} = \frac{\sigma^M}{F} + \Gamma_{K^+} - \frac{X_{KBr}}{X_{H_2O}} \Gamma_{H_2O} = \frac{\sigma^M}{F} + \Gamma_{K^+,H_2O} \quad (31)$$

Devanathanらによる界面張力の測定[3]およびその解析の結果[4]をFig.3とFig.4にそれぞれ示す。電解質濃度一定の電気毛管曲線の電位に対する微分(Fig.3のA)から式(28)を使って σ^M の電位依存性が求められる。また、電位を一定にして界面張力を活量で微分すれば(Fig.3のB)，式(30)を使って K^+ の相対表面過剰量を得ることができる。式(31)を使って、 σ^M と K^+ の相対表面過剰量から Br^- の相対表面過剰量が求められる。

Fig.3の電気毛管曲線では、電極電位がより正である時、すなわち電極表面がより正に帯電している時、界面張力の減少は大きく、界面を安定化させる現象が起こっている。静電的な相互作用のみが働く系であれば、共カチオンの表面過剰がより電極を正に帯電させても増加することはない(Fig.5)[5]。Fig.4に示すようにKBrの場合は、電極を正に帯電させていくと共イオンの K^+ カチオンの表面過剰がむしろ増加している。これは、臭素イオンが脱溶媒和して水銀と化学結合（共有結合）を生成する特異吸着（specific adsorption）をして、電極の電荷に対して過剰な遮蔽となり、その分の電荷補償を K^+ イオンが担うためであると考えられている。特異吸着は、溶媒和されたイオンの状態と電極表面との化学結合の競争反応であり、通常 $I^- > Br^- > Cl^- > F^-$ の順となっている。

3 固体電極の電気毛管方程式

固体電極の場合、界面面積を増大（減少）させるときには、界面張力以外に固体の弾性である表面応力（surface stress）を考慮しなくてはならない。固体の弾性はテンソル量（ベクトルとベクトルを関係づける行列）で表され、界面張力 γ ，歪み ϵ_{ij} ，表面応力 ϵ_{ij} は以下のシャトルワース（Shuttleworth）式[2]で関係づけられる。

$$g_{ij} = \gamma \delta_{ij} + \frac{\partial \gamma}{\partial \epsilon_{ij}} \quad (32)$$

δ_{ij} は、クロネッカーのデルタである。この式を使うと、固体電極へ一般化されたリップマン方程式は、

$$- \left(\frac{\partial \gamma}{\partial E} \right)_{T,P,\mu_k} = \sigma^M + (\gamma \delta_{ij} - g_{ij}) \left(\frac{\partial \epsilon_{ij}}{\partial E} \right)_{T,P,\mu_k} \quad (33)$$

$$(34)$$

となる。

Au(111)の場合、 γ は 1.25 N m^{-1} で、表面応力は、 2.77 N m^{-1} である[2]。 γ と g_{ij} の差は、 1 N m^{-1} あるが、 $\partial \epsilon_{ij} / \partial E$ が、 10^{-7} V のオーダーであるため、一般化されたリップマン方程式の第2項は無視できることが知られている。ただし、電位により表面の構造が変わる表面再構成（surface reconstruction）の駆動力は、表面の電荷密度および電解質の吸着による表面応力の緩和によることが知られているので、表面ストレスが表面の物性を求める上で非常に重要である。

固体表面の場合には、界面張力を実験で求めることは困難であり、微分容量を測定し、その最小からpzcを決定し、積分により表面電荷密度や界面張力を求めることがなされている。

pzcは、同じ金属でも面方位に依存する。例えば、金の場合、 0.01 M 過塩素酸水溶液中でAu(111)-($\sqrt{3} \times 22$)面で 0.32 V vs SCE ，Au(110)-(1 × 2)面で -0.04 V vs SCE である。Au(111)面をアルカンチオールで修飾すると自己組織化膜が形成するが、pzcは 0.8 V も負の電位にシフトする。

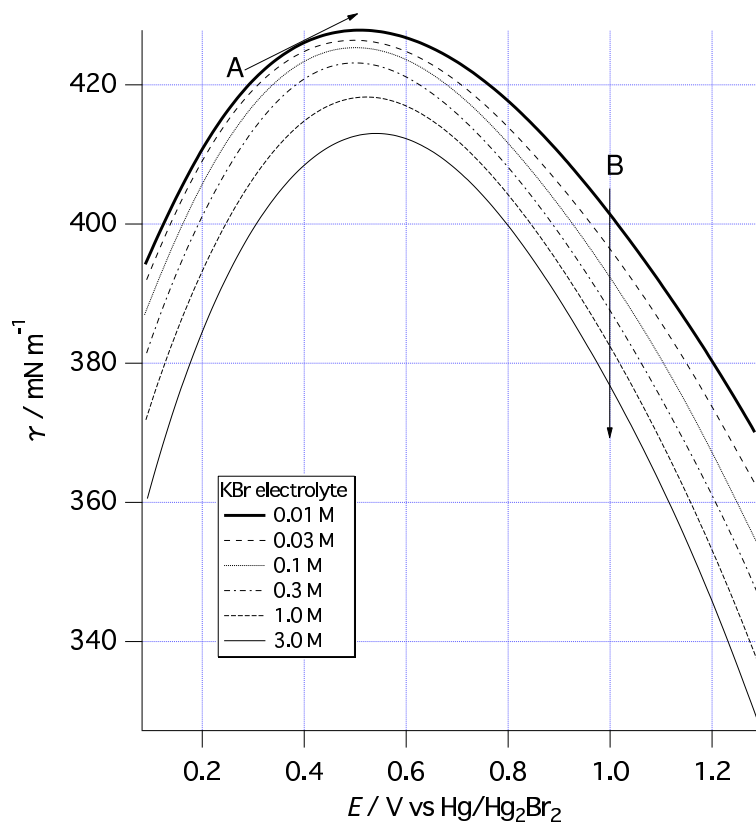


Figure 3: 水銀 | KBr 電解質溶液界面の電気毛管曲線の電解質濃度依存性。参考文献 [3] のデータよりグラフを作成。

References

- [1] 田島和夫, 気液および液液界面吸着の測定, 表面科学, **4** 26-34 (1983).
- [2] J. Lipkowski, W. Schmickler, D.M. Kolb, R. Parsons, *J. Electroanal. Chem.* **452** 193-197 (1998). D. Kramer, J. Weissmüller, *Surf. Sci.* **601** 3042-3051 (2007). W. Haiss, *Rep Prog. Phys.* **64**, 591-648 (2001).
- [3] M. A. V. Devanathan, P. Peries, *Trans. Faraday Soc.* **50** 1236-1243 (1954).
- [4] M. A. V. Devanathan, S. G. Canagaratna, *Electrochimica Acta* **8** 77-85 (1963).
- [5] D. C. Grahame, B. A. Soderberg, *J. Chem. Phys.* **22** 449-460 (1954).

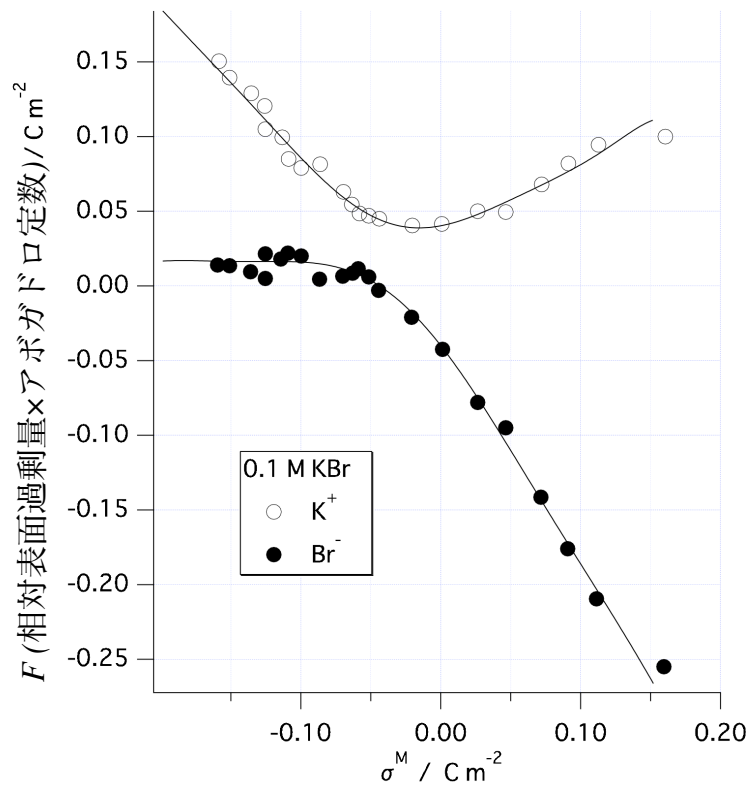


Figure 4: カリウムイオンと臭化物イオンの水銀 | 0.1 M KBr 電解質水溶液界面での相対表面過剰量。参考文献 [4] のデータよりグラフを作成。図中の実線は、データを見やすくするために引いた。

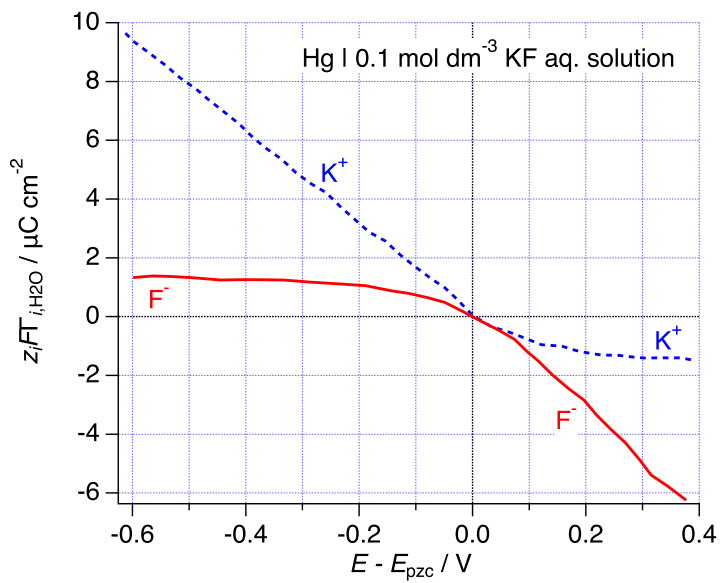


Figure 5: カリウムイオンとフッ化物イオンの水銀 | 0.1 M KF 電解質水溶液界面での相対表面過剰量。参考文献 [5] のデータよりグラフを作成した。