

# Au 電極における表面再構成の動的構造観測 Structural dynamics of surface reconstruction on the Au electrodes

中村将志<sup>1,\*</sup>, 前畑雄飛<sup>1</sup>, 遠藤理<sup>2</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>2</sup> 東京農工大学工学部, 〒184-8588 東京都小金井市中町 2-24-16

Masashi Nakamura<sup>1,\*</sup>, Yuto Maehata<sup>1</sup>, and Osamu Endo<sup>2</sup>

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

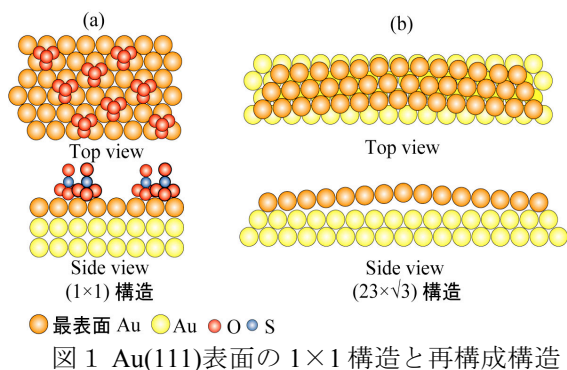
<sup>2</sup>Tokyo Univ. of Agriculture and Tech., 2-24-16 Naka-machi, Koganei-shi, Tokyo, 184-8588, Japan

## 1 はじめに

Au は化学的に安定であるため、基板材料としてよく用いられている。特に、高い耐久性が必要とされる電極触媒においては、コアシェル触媒の研究が盛んであり、Au はコア材料としても期待されている。Au 電極表面は電極電位により表面が再構成することが知られている[1]。さらに電解質イオンなども吸着するため、界面構造は複雑であり、静的な構造だけでなく電極電位の変化に伴う動的挙動の理解も必要とされている。

硫酸溶液中の Au(111)表面は、高電位側で図 1 (a) のように硫酸イオンが吸着し、Au の最表面層はバルクと面内周期構造が同じ(1×1)構造となる。一方、硫酸イオンが脱離した低電位側では図 1 (b) のように表面再構成が起こり、最表面層が単軸方向に圧縮した(23×√3)超周期構造となる。電極電位によりこれらの構造は可逆的に変化するが、その動的な界面構造については分かっていない。

本研究では、硫酸溶液中における Au(111)電極の動的構造を理解するために時分割 X 線回折(TRXRD)測定を行った。界面の動的構造変化とクロノアンペロメトリー(CA)による過渡電流との関係を明らかにすることを目的とする。



## 2 実験

作用電極には Au(111)を、電解質溶液には 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を用いた。電位は全て RHE 基準である。測定前には H<sub>2</sub>炎によるアニーリングにより清浄表面を

調製し、ボルタモグラム測定により確認した。速い電位応答を達成するために、対極および参照極は佐用極から 2 mm 以内に配置した電気化学セルを用いた。TRXRD 測定は Photon Factory BL-4C で行い、4 軸回折計に電気化学セルを取り付けた。入射 X 線のエネルギーは 15 keV である。X 線強度の時分割計測にはファンクションジェネレーターと同期させたマルチチャンネルスケーラを用いた[2]。

## 3 結果および考察

はじめに、硫酸イオンが吸着した 1.0 V および硫酸イオンが脱離し表面再構成が起こる 0.1 V において、表面垂直方向の構造に依存する(00)ロッドを測定した。電極電位依存性が観測され、この結果を基に(0 0 2.6)において TRXRD 測定を行った。1.0 V (図 1(a))から 0.1 V (図 1 (b))への電位ステップ後(硫酸イオンが脱離し Au 表面が再構成構造への変化)の TRXRD を図 2 に示す。この回折点では表面再構成による Au 表面構造の変化に対して敏感である。回折強度の減少は、表面再構成構造へ変化することを意味し、電位変化後 5 ms 以内で構造変化が完了している。また、0.1 V から 1.0 V への電位ステップにおける TRXRD を測定したところ、(1×1)への構造変化は 3 ms 程度であった。

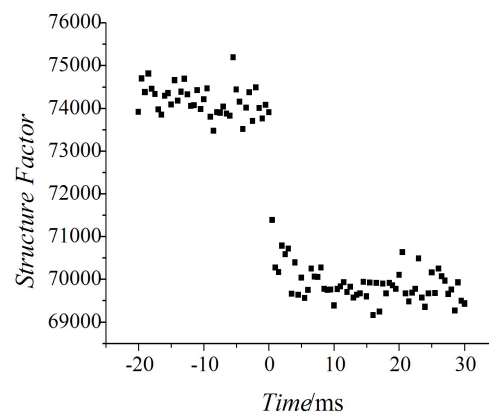


図 2 (0 0 2.6)における TRXD (1.0→0.1 V ステップ)

一方、図3に 1.0 V から 0.1 V へ電位ステップさせた時に観測される過渡電流の経時変化の結果を示す。過渡電流の減衰は 15 ms 程度であり、TRXD より時間を要していた。この過渡電流には二重層充放電電流および硫酸イオンの脱離に伴う還元電流が含まれているため、図3に示すように2つの成分に分離した。

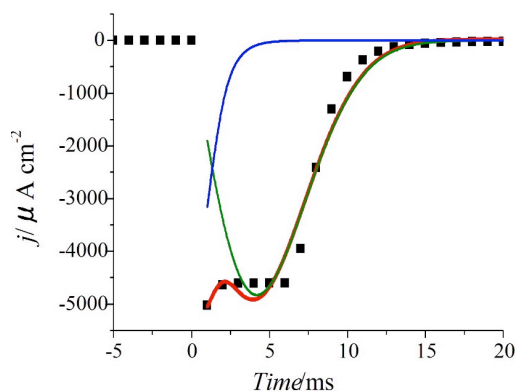


図3 1.0→0.1 V ステップにおけるクロノアンペロメトリー

TRXRD の結果から、強度減衰の時定数は 0.5 ms であったため、過渡電流の収束が速い成分に一致する。この過渡電流は、電気二重層の充放電電流であるが、電極表面構造に伴い pzc も変化するため、充放電電流にも影響があると考えられる。また収束が遅い成分は硫酸イオンの脱離によるファラデー電流であると考えられる。0.1 V から 1.0 V への電位ステップにおいても同様な CA を観測し、速い成分が電気二重層の充放電電流、遅い成分が硫酸イオンの吸着に帰属できる。

Au(111)の表面再構成では、図1に示すように表面層が圧縮されるため、最表面原子数は再構成により 4%程度増加する。0.1 V から 1.0 V への電位変化では、余剰の Au 原子が表面層を拡散するため時間を要すると考えていたが、1.0 V から 0.1 V ステップより強度の収束は速かった。表面 Au 原子の多くは、数ミリ秒以内に移動すると思われる。

#### 4 まとめ

Au(111)表面再構成について、電極電位の変化に伴う構造変化を時分割 X 線回折測定により明らかにした。表面層の構造変化は 3~5 ms 程度で起こり、硫酸イオンの吸着脱離は 15 ms 程度で起こることが分かった。

#### 参考文献

- [1] D. M. Kolb, *Prog. Surf. Sci.*, **51**, 109 (1996).  
 [2] M. Nakamura et al. *J. Phys. Chem. C*, **118**, 22136 (2014).