

Au(111)電極界面の電気二重層構造 Structure of the electrical double layer on the Au(111) electrolyte interface

中村将志^{1,*}, 中島陽¹, 坂田修身²

¹千葉大学大学院工学研究科, 〒263-8522 千葉市稲毛区弥生町 1-33

²物質・材料研究機構, 〒305-0801

Masashi Nakamura^{1,*}, Yo Nakajima¹, and Osami Sakata²

¹Chiba University, 1-33 Yayoi-cho, Inage-ku, Chiba, 263-8522, Japan

²National Institute for Materials Science, 1-1-1 Kouto, Hyogo, 679-5148, Japan

1 はじめに

電極/電解質溶液界面では電気二重層と呼ばれるバルクとは異なるイオン分布となる。化学結合などで表面に直接吸着した化学種は内部ヘルムホルツ層を形成する。一方、アルカリ金属イオンなど水和エネルギーの強いイオン種は、直接吸着するよりも水和されたほうが安定である。このため表面から離れた場所で層構造を形成する。この層を外部ヘルムホルツ層と呼ぶ。走査型プローブ顕微鏡や振動分光法は内部ヘルムホルツ層の構造観測に適しているが、外部ヘルムホルツ層では水和イオンが微弱な相互作用しているため、これらの測定法による観測は困難となる。しかし、X線回折法が利用できるようになり、表面から離れた層構造の観測も可能になってきた[1-4]。さらに外部ヘルムホルツ層のイオン種は電極反応にも影響を及ぼすことも分った。特異吸着層の吸着促進効果や表面酸化を妨げる効果を確認した[5,6]。Pt(111)電極ではアルカリ金属イオンの種類により酸化ピーク電流が異なっており、Li⁺は表面酸化を抑制することが分った。

本研究では、Au(111)電極上の酸化過程についてアルカリ金属イオンの影響を表面 X 線回折法により調査した。また Au(111)電極は表面再構成することが知られているが、高電位側では 1×1 に変化する。この再構成構造の変化についても観測した。

2 実験

X 線回折測定は BL4C に設置されている 4 軸回折計を用いて実施した。Au(111)電極は水素炎でアニール後に Ar 雰囲気下で冷却し電気化学セルに移動した。電解質溶液は 0.1 M LiOH および 0.1 M CsOH、参照電極には硫酸水銀電極を使用した。ここでは可逆水素電極基準で標記する。表面垂直方向の電子密度分布を反映する(00) crystal truncation rod (CTR) 散乱と表面再構成に起因する超格子反射の測定を行った。

3 結果および考察

図 1 に LiOH および CsOH 溶液中における Au(111)電極のボルタモグラムを示す。1.0 V 以上に Au 表面の酸化および還元による電流が観測されている。低電位側の酸化ピークに関して、CsOH が大きい。一方、高電位側では LiOH が大きくなっている。これらのアノードピークについては Au 表面の酸化によるものであるが詳細な帰属は分っていない。そこで X 線回折測定を実施した。

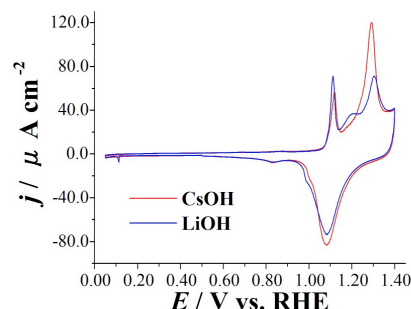


図 1 : 0.1 M LiOH および 0.1 M CsOH 溶液中における Au(111)電極のボルタモグラム

Au(111)は(23×√3)の再構成構造をとることが知られている。そこで面内スキャンによって再構成を調べた。L = 0.3 に固定し、01 CTR と再構成由来の回折点の両方を測定することによって再構成を確認した。LiOH および CsOH 溶液において低電位では(23×√3)からの回折を観測した、1.15 V を超えると(1×1)が優勢になり 1.4 V になると再構成ピークは消える。従って、図 1 の CV において 1.1 V 辺りのアノードピークは(1×1)と(23×√3)間の相転移によるものと考えられる。

LiOH および CsOH 溶液中における 00 CTR を図 2 に示す。回折強度を補正した構造因子を L に対してプロットした。フィッティングに利用した構造パラメータは各層の垂直方向位置((00)ロッドはこの方向のみ解析できる)、温度因子および被覆率である。各層間距離 d および被覆率 θ を算出した。被覆率は

欠陥のない基板電極表面の原子 1 個あたりの吸着数とした。はじめに LiOH の構造解析を行った。1.15 V までは 0.9 V の CTR とよく一致しており、平滑な表面が保たれていることが分った。一方、1.4 V では他の電位より CTR のブラッグ点間の強度が落ち込んでいる。このような挙動は表面が荒れた場合に観測される。そこでラフネスモデルを用い解析した結果、表面第一層の原子欠陥が多いことが分った。

CsOH 中では LiOH の場合と同様に 1.15 V までは平坦であるが、1.4 V では CTR が大きく異なっている。同じ電極電位でも CsOH 中の方が激しく表面が荒れている。外部ヘルムホルツ層の Cs 被覆率は 0.1 程度であった。

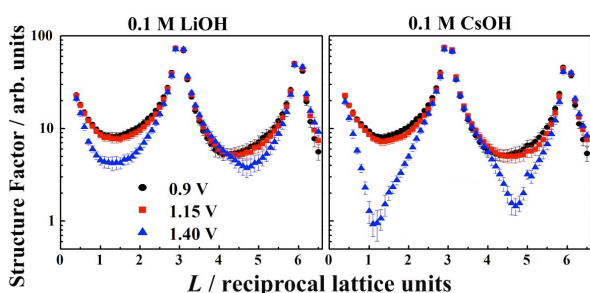


図 2 : 0.1 M LiOH および 0.1 M CsOH 溶液中における Au(111)電極からの CTR 散乱強度分布

CV および SXD 結果から 0.9 V では、両者ともに $(23 \times \sqrt{3})$ に再構成している。1.15 V になると (1×1) 構造が優勢になり、表面に酸素種が存在する。1.40 V では表面に荒れが生じる。この時、LiOH 中より CsOH の方が激しく荒れている。Au の溶解メカニズムはまだ不明な点が多いが、Pt の結果を踏まえると Au の酸化が進んだことによると考えられる[6]。Pt の場合と同様に吸着酸素種とカチオン種の相互作用を考えれば Li^+ が酸化の進行を抑え、高次の Au 酸化物の形成を抑制したために LiOH 中の方がより平坦に近い表面を保ったといえる。

4 まとめ

アルカリ金属イオンの異なる溶液中において Au(111)電極界面の X 線回折測定を行った。Pt(111)と同様に非吸着イオンが表面酸化に影響を及ぼすことが明らかとなった。

参考文献

- [1] M. Nakamura, N. Sato, N. Hoshi and O. Sakata, *Langmuir* **26**, 4590 (2010).
- [2] H. Keller, M. Saracino, H. M. T. Nguyen and P. Broekmann, *Phys. Rev. B* **82**, 245425 (2010).
- [3] M. Nakamura, N. Sato, N. Hoshi and O. Sakata, *ChemPhysChem* **12**, 1430 (2011).
- [4] C. A. Lucas, P. Thompson, Y. Gruder and N. M. Markovic, *Electrochem. Commun.* **13**, 1250 (2011).

[5] M. Nakamura, Y. Nakajima, N. Sato, N. Hoshi and O. Sakata, *Phys. Rev. B* **84**, 165433 (2011).

[6] M. Nakamura, Y. Nakajima, N. Hoshi, H. Tajiri and O. Sakata, *ChemPhysChem* **14**, 2426 (2013).

* mnakamura@faculty.chiba-u.jp