

SXS 法による Au(111)電極／溶液界面のその場構造追跡

お茶の水女子大学 近藤 敏啓

【緒言】 電気化学反応中の固／液界面の構造を知ることが、基礎・応用両面にとって重要である。広く一般に利用されている走査型プローブ顕微鏡 (Scanning Probe Microscopy; SPM) に比べ、放射光利用表面 X 線散乱 (Surface X-ray Scattering; SXS) 法は、高い空間分解能を有しているだけでなく、SPM が最表面の原子／分子配列しか分からないのに対し、二次元構造が分かる表面 X 線回折 (Surface X-ray Diffraction; SXRD) 法と深さ方向の構造情報が分かる CTR (Crystal Truncation Rod) 法とを組み合わせることで界面の三次元構造を知ることができるという特徴をもつ。ここでは、SXS 法により、Au(111)単結晶電極上に UPD した Ag、Pd 層の構造をその場追跡した結果[1,2]及び Au(111)表面上に形成した表面酸化膜の構造をその場追跡した結果[3]について紹介する。なお、本稿ではすべて逆格子空間表示した。

【UPD Pd/Au(111)】

図 1 に Au(111)電極上に Pd を UPD させたときの (a) (00)ロッドおよび(b) (01)ロッドを示す[1]。(00)ロッドより、Pd 層はほぼ 1 ML であり、Au(111)-(1×1)表面の三点ホローサイトに吸着していることが分かった。Au(111)-(1×1)表面には 3 つ下の層の真上となる ccp サイトと 2 つ下の層の真上となる hcp サイトとの二種類の三点ホローサイトがあるが、(01)ロッドより ccp サイトに吸着していることが示された。よって、下地の Au と電析した Pd とでは格子のミスマッチが 5 % 以上もあるにもかかわらず、UPD 層では "pseudomorphic" に吸着していることが分かった。

【UPD Ag/Au(111)】 それまで Au(111)上に UPD した Ag の表面二次元構造についての SPM による研究例は数多くあったが、何層の Ag が UPD されるか、また基板原子配列と UPD Ag の原子配列の関係については分からなかった。そこで、UPD する際の鋭い還元電流ピーク後の電位 (50 mV および 10 mV vs. Ag/Ag⁺) において SXS 測定を行った[2]。その結果、50 mV でまず完全な 1 ML の UPD Ag 層が、さらに電位を負に

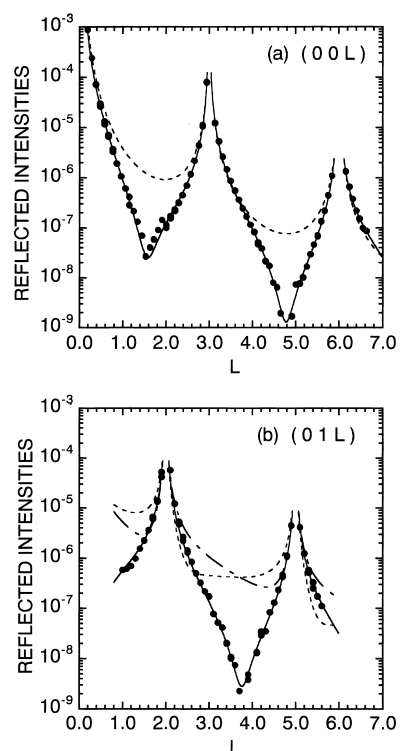


図 1 UPD Pd/Au(111)の(a) (00)ロッドと(b) (01)ロッド. (a) 黒丸はデータ点、実線はフィッティング曲線、点線は理想的な Au(111)表面の計算結果. (b) 黒丸はデータ点、実線、点線、一点鎖線は、それぞれ Pd が ccp サイト、hcp サイト、atop サイトに吸着したときの計算結果.

した 10 mV では完全な 2 ML の UPD Ag 層が形成していることが分かった。また、(01) ロッド測定により、下地 Ag と電析させた Ag とでは格子のミスマッチが 4 %あるこの系においても UPD 層は 1 ML、2 ML とも pseudomorphic であることが分かった。

【酸化還元サイクルにおける Au(111)表面】

Au(111)電極の硫酸中の酸化還元サイクルについてはたくさんの報告例があり、特に $(\sqrt{3}\times 23)$ 再配列構造/ (1×1) 構造の電位依存性や吸着した硫酸イオンの配列構造など、SPM や SXS によって詳細に調べられている。ここでは、応用的にも重要な表面酸化物形成/還元除去過程の電位領域で SXS その場構造追跡した結果 (図 2) について述べる[3]。0 V (vs. Ag/AgCl) 及び 0.90 V において $(\sqrt{3}\times 23)$ 再配列構造及び硫酸イオンの配列構造を確認した後、酸化電流が流れ始める 1.05 V、鋭い酸化電流ピークより正電位側の 1.40 V、還元後の 0.65 V、及び 0 V に戻した時の構造をその場追跡した。1.05 V では酸素種が atop サイトに 1.00 ML 吸着しており、1.40 V になると酸化二層膜を形成していること、及び酸化膜中の Au 原子の数は 0 V 時に $(\sqrt{3}\times 23)$ 再配列構造を形成とっているときの最表面 Au 原子の数と一致していることが分かった。また表面酸化膜が還元された 0.65 V では Au(111)- (1×1) 表面に吸着した硫酸イオンの配列構造が確認され、さらに 0 V では多少電位サイクル前よりも表面の凹凸が増えたものの $(\sqrt{3}\times 23)$ 再配列構造を形成していることが分かった。

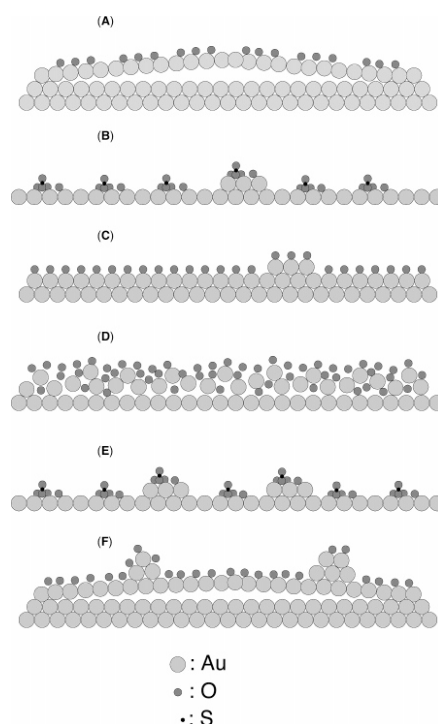


図 2 50 mM H₂SO₄ 中 Au(111)電極の各電位における表面構造. (A) 0 V (vs. Ag/AgCl)、(B) 0.90 V、(C) 1.05 V、(D) 1.40 V、(E) 0.65 V、(F) 0 V.

謝辞

上記の研究は、北海道大学魚崎浩平教授のグループ及び日本原子力研究機構水木純一郎博士のグループとの共同研究の結果であり、この場を借りて御礼申し上げます。

参考文献

- [1] M. Takahashi, Y. Hayashi, J. Mizuki, K. Tamura, T. Kondo, H. Naohara, K. Uosaki, *Surf. Sci.*, **461**, 213 (2000).
- [2] T. Kondo, J. Morita, M. Okamura, T. Saito, K. Uosaki, *J. Electroanal. Chem.*, **532**, 201 (2002).
- [3] T. Kondo, J. Morita, K. Hanaoka, S. Takakusagi, K. Tamura, M. Takahashi, J. Mizuki, K. Uosaki, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 13197 (2007).