

SXS を利用した電極表面構造変化のダイナミクスの追跡

日本原子力研究開発機構

放射光科学研究ユニット X 線量子ダイナミクス研究グループ

田村 和久

電気化学反応が起きている電極表面では、吸着・拡散・脱離・結晶成長・電子移動など様々なプロセスが同時に平行して進んでおり、さらに、電極表面は固体表面であるので、バルクとは異なった多様な構造を取り得る。従って、反応が進んでいる電極表面は非常にダイナミカルな構造をとっている場であると言える。また、電極表面構造は、電気化学反応の反応性と大きく関わる重要なパラメータの1つであることから、電極表面の構造解析は長い間、電気化学における重要な研究テーマの1つとして取り上げられ、様々な手法により検討が行われてきた。しかしながら、実際に電気化学反応が進んでいる電極表面の構造が原子スケールでどうなっているか、そして、どのように変化していくか(ダイナミクス)については、様々な技術的制限より明らかにすることが困難であった。電気化学的手法からは、電子移動に関する情報は得られるが、構造に関する情報を得ることはできない。走査型プローブ顕微鏡からは、実空間かつナノスケールで表面構造の情報を得ることはできるが、時間分解能は十分ではない。表面 X 線散乱法では、逆空間での構造解析となるが、高精度かつ時間分解能が高い。このように、おのこの測定結果だけでは電極表面構造のダイナミクスを明らかにすることはできないが、しかし、互いの結果を相補的な情報として利用して解析を行うことでダイナミクスを明らかにすることが可能になる。

今回の講演では、これまで得られている電気化学測定および *in situ* STM 観察の結果をもとにして、Bi をアンダーポテンシャル電析(UPD)させた Au(111)上での酸素還元反応について、表面 X 線回折により、その反応中における電極表面の構造解析や、Bi の UPD 過程での表面構造の変化をミリ秒の時間分解能で追跡し、得られた結果を紹介する。

1. Bi を UPD させた Au(111)上での酸素還元反応中における電極表面構造解析

これまでの電気化学測定から、Au 上での酸素還元反応は 2 電子反応であり、つまり、過酸化水素までしか還元されないが、しかし、Bi や Tl などを 1 層程度電析させた Au 上では、4 電子反応となり、水まで還元されることが分かっている。Bi および酸素を含む溶液中での電気化学測定では、酸素還元反応による電流値が、Bi の UPD 過程の電流値よりも大きい

ため、Bi の UPD に関する情報を得ることができない。STM では、表面を走査している探針が界面の物質輸送を乱してしまう。一方、X 線回折は光をプローブとしているので、界面の物質輸送を乱すことなく測定が可能である。そこで、表面 X 線散乱法を用い、Bi が UPD した Au(111)電極上での酸素還元反応中における表面構造について解析を行った。図 1 に窒素雰囲気中および酸素雰囲気中での Bi-(2 × 2) 構造の電極電位依存性を示す。図 1 の結果から、酸素雰囲気下、つまり、酸素還元反応下においても Bi は超構造を形成していることが分かった。さらに、電流電位曲線と X 線回折実験の結果を照らし合わせると、Bi は(2x2)構造(被覆率 0.25)の時に酸素還元反応の活性が最も高く、それ以上の被覆率になると活性が落ちることから、Bi は触媒的な役割をしていることも明らかになった。

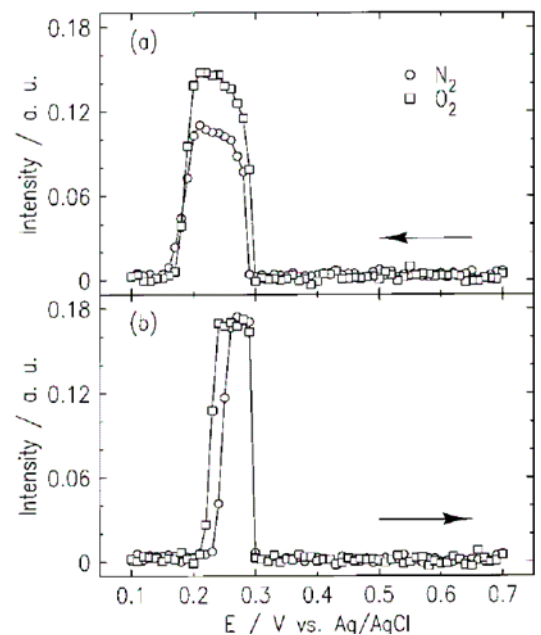


図 1 窒素雰囲気中(○)および酸素雰囲気中(□)での(2 × 2)構造からの回折強度の電位依存性

2. Au(111)上における Bi UPD 層の相転移過程の追跡

これまでの *in situ* STM 観察の結果から、Bi は Au(111)上で (2 × 2)および(p × √3)構造をとり、また、電気化学測定から、(2 × 2)構造の溶解は核発生成長的に起こっていると考えられてきた。しかし、STM の時間分解能の制約から、このダイナミクスについては明らかにされていなかった。そこで今回、表面 X 線回折により Bi (2 × 2)構造の溶解過程を追跡した。その結果、(2 × 2)構造の溶解は、電気化学測定の結果が示唆している通り、核発生成長的に進んでいることが分かった。さらに(p × √3)と(2 × 2)構造間での構造転移過程について調べた結果、これらは電気化学測定が示唆する構造転移のプロセスと、X線回折測定が示唆するプロセスが一致しないことがわかった。このことから Bi UPD 層の(2 × 2) ↔ (p × √3)間の構造転移過程では、Bi 原子の酸化還元過程と構造の組織化が平行して起きているが、独立した時定数を持っていることが明らかになった。