

# 電極表面科学

## - 固液界面における原子・分子レベルでの反応制御と構造観察 -

北海道大学大学院理学研究院化学部門 魚崎浩平

### 1. 緒言

固体と溶液の界面では結晶成長、腐食、電析、電極反応などの種々の興味深い過程が起こっている。このような過程の詳細を理解するためには、界面の構造や電子状態さらに吸着分子の構造や配向を、原子・分子スケールの分解能でしかも反応が実際に起こっている溶液中その場で知り、さらにそれらが反応にともなってどう変化するかを追跡する必要がある。しかし、固液界面では溶液の存在のために表面の清浄化や種々の測定が超高真空中に比べて圧倒的に困難である。その結果、超高真空中でのいわゆる表面科学のめざましい発展に比べて固液界面での原子・分子レベルでの研究は大幅に遅れていた。しかし、この 15 年の間に固液界面にも適用可能な走査トンネル顕微鏡、非線形分光法、シンクロトロン放射光を用いた X 線技術などの下表に示すような多くの手法の開発が進み、また比較的簡単に溶液中で清浄な単結晶表面を用いた実験が可能になってきたことから、固液界面での過程についての検討が急速に進んだ。実際の研究にはおいてはこれらの手法を対象に応じて組み合わせるようになる。ここでは金属および半導体単結晶表面への金属の電析と分子層形成を例に、固液界面における原子・分子レベルでの反応制御と構造観察について紹介する。

表 固液界面のその場構造評価に用いられる代表的手法

| 名前            | 略称    | 測定対象          | 備考              |
|---------------|-------|---------------|-----------------|
| 走査型トンネル顕微鏡    | STM   | 表面局所（電子）構造    | 導電体、最外層構造のみ     |
| 原子間力顕微鏡       | AFM   | 表面局所構造、摩擦力など  | 絶縁体でも可、最外層構造のみ  |
| 表面 X 線散乱      | SXS   | 界面構造          | 非常に高分解能、結晶性試料   |
| X 線吸収微細構造     | XAFS  | 局所構造、酸化状態、配位数 | 基板と表面種の組み合わせに制限 |
| 反射赤外吸収分光      | IRRAS | 界面分子種の同定、構造評価 | 水による吸収          |
| 表面増強ラマン分光     | SERS  | 界面分子種の同定、構造評価 | 対象が限定           |
| 二次高調波発生分光     | SHG   | 表面の対称性、電子構造   | 解析が複雑           |
| 表面和周波発生分光     | SFG   | 界面の振動分光       | 水による吸収、解析が複雑    |
| 表面プラズモン共鳴     | SPR   | 界面分子層の膜厚      | 分子層の光学特性が必要     |
| エリプソメトリー      |       | 界面層の光学特性、膜厚   |                 |
| 水晶振動子マイクロバランス | QCM   | 界面質量          | 粘性などの効果         |

## 2. 金単結晶表面へのパラジウムの電気化学的原子層エピタキシャル成長

Au(111)および Au(100)表面上への Pd 層の電気化学的析出について成長過程とその構造、基板の表面構造、表面吸着種が析出層の成長様式に及ぼす影響について in situ STM、QCM、シンクロトロン放射光を利用した表面 X 線散乱法などを用いて詳細に検討した。<sup>1,2</sup> in situ STM により反応物である PdCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>錯体が、Au(111)基板と析出した Pd 層上に(→7x→7)R19.1°構造で吸着していることを示し、また Pd が layer-by-layer でエピタキシャルに成長する様子をその場観察することに成功した。Au(100)表面においても同様な成長過程で析出が進むことも示した。さらに、Au(111)および Au(100)表面上に電気化学的に形成した Pd 超薄膜の構造をシンクロトロン放射光を利用した表面 X 線散乱法を用いて三次元的に決定し、Au(111)面では第 1 層目の Pd 原子が下地 Au(111)表面の 3 点ホローサイトのうち fcc サイトに吸着しており、Pd 第一層が Au(111)上で pseudo-morphic 構造をとるが、数層目にはバルクの Pd の原子間距離と等しくなる一方、Au(100)面では 20 層以上にわたって pseudo-morphic を構造として成長した。このような超薄膜は特異な触媒活性を示した。<sup>3</sup>

## 3. 金属・半導体表面への有機単分子層の形成とその上への金属層の形成

金属や半導体の表面に有機単分子層を形成し、種々の機能を付与しようとする研究が活発に行なわれている。われわれは種々の機能性単分子層の構築に成功するとともに、<sup>4</sup> 形成過程の詳細な解析を STM により行った。<sup>5,6</sup> さらに表面 X 線散乱法により、Au(111)表面へのチオール単分子層形成に際して、基板の表面再配列がリフトすることを明らかにした。

金属や半導体表面に形成した分子層を実際のデバイスに展開するためには分子層表面に下地との短絡なしに金属を析出させることが必要である。われわれは末端にチオール基を持つ有機単分子層を Au(111)<sup>7,8</sup> および水素終端 Si(111)上に形成し、その後白金イオンを吸着、ついで還元を行うことで短絡なしに金属を有機単分子上に析出させることに成功した。単分子層の構造を XPS で、また吸着白金イオンや析出金属の局所構造を XAFS によって解析した。

## 4. おわりに

固液界面の構造のその場解析については、種々の相補的な手法を組み合わせることで総合的に行う必要があること、またシンクロトロン放射光を用いた X 線技術が非常に重要な役割を果たすことをいくつかの例で示した。

## 6. 参考文献

- [1] H. Naohara, et al., *J. Phys. Chem. B.*, **102** (1998) 4366.
- [2] M. Takahashi, et al., *Surf. Sci.*, **461** (2000) 213.
- [3] H. Naohara, et al., *J. Electroanal. Chem.*, **500**, 435-445 (2001).
- [4] K. Kondo and K. Uosaki, *J. Photochem. Photobio. C*, **8** (2007) 1.
- [5] R. Yamada and K. Uosaki, *Langmuir*, **13**, (1997) 5218.
- [6] H. Wano and K. Uosaki, *Langmuir*, **21**, (2005) 4024.
- [7] Deyu Qu, et al., *Chem. Lett.*, **35** (2006) 258.
- [8] Deyu Qu, et al., *J. Phys. Chem. B*, **110** (2006) 17570.