

その場 RSXS 測定による金単結晶上に電析した白金超薄膜の構造追跡

Structural Studies on Pt Ultrathin Layers on Au Single Crystals by *In situ* RSXS

近藤敏啓¹・柴田昌代¹・増田卓也²・魚崎浩平²

(1 お茶大院人間文化・2 物材研 MANA)

【緒言】

貴金属上に作製した異種金属超薄膜は、基板金属とも析出金属とも異なる性質を示す。特に触媒活性が高くなることが多い。これは、基板上に異種金属が基板金属の原子配置で配列することにより表面電子エネルギーが変化するため、と言われている。ここでは、種々の化学反応に対して高い触媒活性を示す Pt の超薄膜を、種々の Au 単結晶上に電析条件を制御しながら構築し、その原子配列を共鳴表面X線散乱 (Resonance Surface X-ray Scattering; RSXS) 法[1]によって決定したことを報告する。

【実験】

アニール／クエンチした Au 単結晶基板を、0.05 mM PtCl_6^{2-} を含む 0.1 M HClO_4 溶液に浸し、開回路電位 (OCP) から負方向に電位掃引した。適当な電位で電位掃引を止め、電極電位を一定時間保持して、Pt 超薄膜を作製した。作製前後の OCP でその場 RSXS 測定を行った。(00)、(01) ロッド測定時の入射X線のエネルギーは Pt の吸収端近傍 (11.587 keV) とし、適当な散乱点で、散乱X線強度の入射エネルギー依存性 (11.40 keV ~ 11.75 keV) を測定した。解析は各基板上の3層モデルをくんで、理論式にデータをフィッティングし、各層の被覆原子(分子)、被覆率、層間距離等の構造パラメータを決定した。

【結果と考察】

(00)、(01) ロッドおよび(0 0 0.8)、(0 1 0.8)等の散乱点におけるエネルギー依存性のデータのフィッティング結果より、Au(111)基板上に OCP で浸けたときには、 PtCl_6^{2-} 錯体イオンが $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})R19.1^\circ$ 構造をとって吸着しており、電位掃引を 0.90 V(vs. RHE) で止め 2000 秒保持したときには、Au(111)-(1×1)上の三点ホローサイトの1つである ccp サイトに Pt の単原子層が形成し、さらにその上に PtCl_6^{2-} 錯体イオンが $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})R19.1^\circ$ 構造をとって吸着していることが分かった。

参考文献

[1] T. Kondo, M. Shibata, N. Hayashi, H. Fukumitsu, T. Masuda, S. Takakusagi, and K. Uosaki, *Electrochim. Acta*, 55 (2010) 8302.