

表面X線散乱法による金単結晶電極表面の
酸化膜形成／還元反応のその場構造追跡

**In situ Structural Study on Oxide Formation/Reduction Reaction
at Single Crystal Gold Electrodes
Using Surface X-ray Scattering Technique**

魚崎 浩平^a, 高草木 達^a, 近藤 敏啓^b, 田村 和久^c, 高橋 正光^c, 水木 純一郎^c
Toshihiro Kondo^a, Satoru Takakusagi^b, Kazuhisa Tamura^c, Masamitsu Takahashi^c, Jun-ichiro Mizuki^c,
Kohei Uosaki^b

^a北海道大学, ^bお茶の水女子大学, ^c日本原子力研究所

^aHokkaido University, ^bOchanomizu University, ^cJASRI

表面X線散乱 (SXS) 法により、過塩素酸水溶液中の金単結晶 (Au(111)および Au(100)) 電極表面の酸化膜形成／還元除去反応のその場界面構造追跡を行った結果、硫酸水溶液中と同様、表面第1層分の金原子が酸素原子と置換した表面金酸化物を形成することがわかった。

Surface oxide formation/reduction reaction at single crystal gold (Au(111) and Au(100)) electrodes was structurally studied in an aqueous solution containing perchloric acid using in situ surface x-ray scattering (SXS) technique. As compared with those measured in an aqueous solution containing sulfuric acid, it was found that similar surface oxide layer, where the gold atoms in the outermost gold layer were turned over with the oxygen atoms, formed on the single crystal gold surface.

背景と研究目的

電気化学反応は固体／溶液界面での電子移動を含む化学反応であり、これにはイオン／固体間の相変化、固体表面原子と吸着分子との相互作用およびその反応性に及ぼす効果、電子移動に付随する固体表面原子と溶液内化学種との間の結合生成など、物理化学の重要課題が含まれているだけでなく、電子素子の集積化や半導体素子のエッチング、さらに

センサといった現代科学技術のナノテクノロジーへの展開における重要なキーポイントとなっている。これらの電気化学反応の機構を厳密に理解し、電池、センサ、電析（めっき）、エッチングなどの電気化学を含む新ナノプロセス開発の指針とするためには、理想的に規定された表面構造を持った固体電極表面上で反応を行い、表面の構造や電子状態さらに吸着分子（イオン）の構造や配向を高い空間

分解能でしかも反応が実際に起こっているその場で追跡する必要がある。

本研究で利用するシンクロトン軌道放射光を利用した表面 X 線散乱 (SXS) 法は、界面の三次元構造を高い空間分解能で決定できる唯一のその場構造追跡法であり、電気化学界面のナノテクノロジーへの展開に欠かせないものである。我々は、SXS その場構造追跡法を利用して、種々の単結晶金属電極／溶液界面をその場構造追跡している¹⁻³⁾。前回、SXS 法によって、硫酸水溶液中の Au(111) および Au(100) 単結晶電極上における酸化膜形成／還元除去反応をその場追跡した。今回は、過塩素酸水溶液中の Au(111) および Au(100) 単結晶電極上における酸化膜形成／還元除去反応をその場追跡し、硫酸水溶液中の結果と比較・検討することとした。

実験

Au(111) および Au(100) 単結晶基板を SXS その場測定用電気化学セル²⁾にセットし、0.1 M HClO₄ 電解質水溶液中に電位を 0 V (vs. Ag/AgCl) で浸した後、一度電位を正方向へ +1.40 V (vs. Ag/AgCl) まで掃引してから (酸化膜を形成させてから) 折り返して +1.10 V 付近で保持してマイラー膜 (窓材) を押し付けて、SPRING-8 BL14B1 の κ 型六軸回折計に装着し、この電位で反射率を測定した。用いた X 線の波長は下地金基板の蛍光の影響のない 1.100 Å である。

結果および考察

(00) ロッド (反射率) 測定を行った (図 1 ○)。Au(111) (図 1 (a))、Au(100) (図 1 (b)) とも Bragg ピークと Bragg ピークの間に鋭

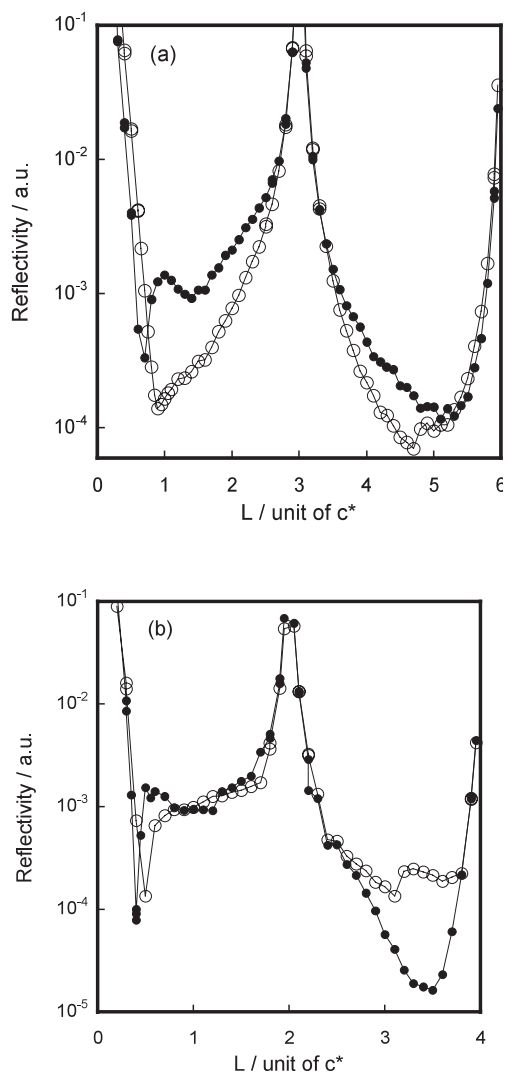


図1 0.1 M HClO₄ 中、+1.40 V まで掃引して形成させた酸化膜の (00) ロッド (反射率) (○). 横軸 L は逆格子空間における面内と垂直方向のベクトル (単位ベクトルは c*). (a) Au(111)、(b) Au(100). ●は 50 mM H₂SO₄ 中での測定値.

いディップが観測された。シミュレーションの結果、この Bragg ピーク間のディップは最表面の金原子層と表面第二層目の金原子層との層間隔および面内の金原子間の距離が 1 Å 程度広がった事を意味している事がわかった。

しかしながら、これらの形状は硫酸中の酸化膜のそれとは多少異なっており、現在、これらの酸化膜の詳細な構造について解析・検討中である。

参考文献

- (1)M. Takahasi, Y. Hayashi, J. Mizuki, K. Tamura, T. Kondo, H. Naohara, and K. Uosaki, *Surf. Sci.*, **461** (2000) 213.
- (2)T. Kondo, K. Tamura, M. Takahasi, J. Mizuki, and K. Uosaki, *Electrochim. Acta*, **47** (2002) 3075.
- (3)T. Kondo, J. Morita, M. Okamura, T. Saito, and K. Uosaki, *J. Electroanal. Chem.*, **532** (2002) 210.