

Ni (111) およびAu (111) 電極表面に単層電着した亜鉛の表面構造と化学特性

中村 将志^a, 松永健一郎^a, 田中 雅幸^a, 伊藤 正時^a, 坂田 修身^b
^a慶應義塾大学・理工学部, ^b高輝度光科学研究センター

背景

亜鉛はNi(111)電極にもAu(111)電極にも単層電析 (Underpotential deposition: UPD) することが知られているものの、実際にはその吸着構造、化学特性については全く謎とされている。亜鉛金属はその酸化還元電位がニッケル、金に比べて大きく負側の値を持つにもかかわらず、顕著なUPD特性を示す。まず、ニッケルと亜鉛はその酸化還元電位の差が0.6Vもあるが、亜鉛はニッケル表面にUPDしてつよい亜鉛—ニッケル結合 (合金相) を生成し、亜鉛は容易には酸化溶解を示さなくなる。このことは、アノード掃引に対して亜鉛の酸化溶解電位がニッケルとほぼ同電位であることから理解される。一方、亜鉛は金電極表面上で燐酸と特殊な共吸着構造をすることが予想されている。これらのことから、亜鉛の吸着構造を調べ、その化学的特性を吸着構造と関連させて検討することにより、ニッケルや金電極の表面処理、実用表面としての付加価値の向上にたいする大きな知見をうることが出来ると考えた。本研究は、燐酸亜鉛水溶液中においてAu (111) 電極表面に吸着する亜鉛および金表面の構造を斜入射表面X線回折により解析することを目的としている。さらに、Ni (111) 電極表面にUPDした亜鉛の構造についての情報を収集し、亜鉛のこれら電極表面で果たす役割を追跡することである。実用電極表面、あるいは実用金属表面において防食作用という観点で亜鉛の果たす役割は非常に大きい。この意味で、原子レベルにおける亜鉛の役割が解明されれば、ナノテクノロジー界面分野への大きな寄与をなすと

いえる。

実験

実験はSPring8 BL13XUに設置されている多軸回折計を使用して強度測定を行った。サンプル部には、10φ Au (111) 電極を使用し、0.1M KH₂PO₄ + 1 mM Zn (ClO₄)₂電解質水溶液中でUPDを行った。測定は斜入射、X線の波長は1.30Å, 検出器はシンチレーションカウンター、ソーラースリットを使用した。

結果

図1にAu (111) 基盤表面からの1 x 1 ロッドピークとその近傍に表面再構成にもとづくサテライトピークが示されている。Au (111) 表面は広い電極電位範囲で表面再構成をしていることが観測された。(b)図に示すように、 q が0.038に相当する (4%ほど収縮した格子) ピークは、亜鉛が析出する負側 (-210mV)

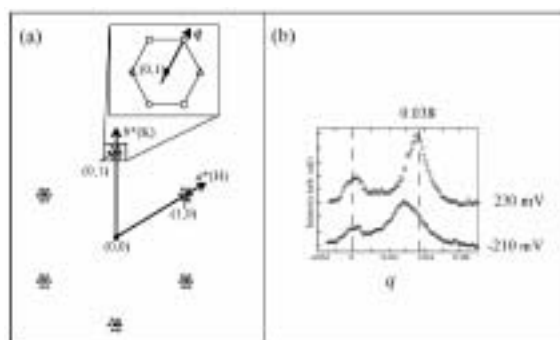


図1 (a) 再構成したAu (111) 電極表面の面内回折パターン。●整数次反射、□△○表面再構成による超格子反射 (再構成構造は3つのドメインがあるので3回対称性をもつ)。(b) 230, -210mV vs SHEにおける q 方向への面内回折プロファイル。

では、0.030以下に小さくなる。すなわち、UPD下では表面超格子はその周期がさらに長くなっている。従って、亜鉛が存在しているにもかかわらず、Au (111) 表面第一層は内部と同様な 1×1 ではなく、相変わらず再構成していることが見出された。この結果は、Au (111) 電極表面にたいして銅が電析するときとは全く異なっている。銅の場合、Au (111) 第一層は内部構造と全く同じ 1×1 であった。

図2に、表面超格子にもとづくサテライトピークの電極電位依存性を示す。このピークは上のサイクリックボルタンモグラムと比較参照することができる。ボルタンモグラムで500mVより正側の電流は表面再構成構造がアニオン吸着により消失し、 1×1 構造が現れる。従って、下図のサテライトピークのX線強度も消失する。500mVより負側ではアニオン吸着が起こらないために表面再構成が起きるが、亜鉛が電析するにもかかわらず表面再構成が起こり続けていることがX線強度の出現から推察できる。この場合、0-500 mVの亜鉛析出のないときのほうがX線強度

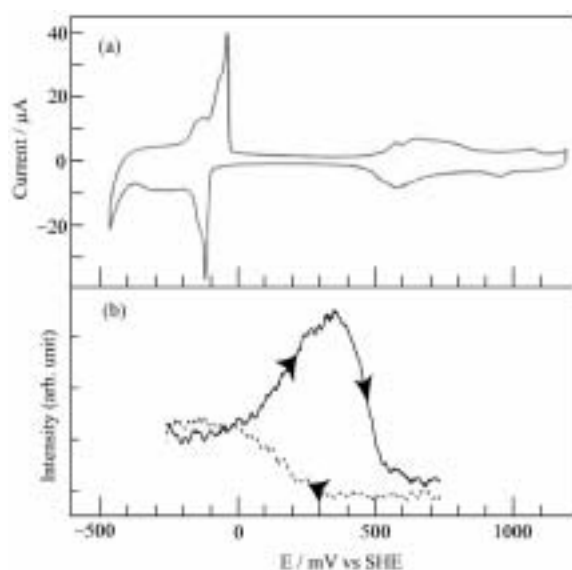


図2 (a)0.1M KH_2PO_4 + 1mM $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ 溶液中におけるAu (111) 電極表面のサイクリックボルタモグラム。(b) $q = 0.038$ における回折強度の電極電位依存性。

が強い理由は、図1で説明したように、亜鉛の析出により、表面再構成原子の超格子の周期が大きくなり、 1×1 構造にやや近づいているためである。このことから、亜鉛原子と金原子の相互作用はかなり小さいものであると断定することが出来る。「発表論文[1]」

一方、Ni (111) 電極表面にUPDした亜鉛は、ニッケル原子との相互作用が非常に大きく、亜鉛の電解酸化にともなう表面からの脱離はニッケルとほぼ同時に生ずることが判明した。

今後の課題

ステンレスなどをはじめニッケル製品加工になぜ微量の亜鉛がその表面処理の際に用いられるかについての理由が明確となった。今後はこの亜鉛原子がNi (111) 表面のどのサイトに吸着しているかについての表面構造解析が可能であれば行う予定である。

発表論文

- [1] M. Nakamura, K. Matsunaga, K. Kitahara, M. Ito and O. Sakata, *J. Electroanal. Chem.*, Vol. 544(2003) in press.