

表面X線散乱法による単結晶金属電極／溶液界面のその場構造追跡 - Au (111) 上に形成したAg超薄膜の塩素化反応のその場構造追跡-

近藤 敏啓^a, 森田 潤^b, 高草木 達^b, 田村 和久^c,
高橋 正光^c, 水木 純一^c, 魚崎 浩平^b

^aお茶の水女子大学理学部, ^b北海道大学大学院理学研究科, ^c日本原子力研究所関西研究所

背景

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、原子レベルで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。

単結晶表面の清浄化、表面構造や電子状態の決定、さらに吸着分子の振動スペクトル測定などが超高真空中では比較的簡単であるのに対して、溶液が存在する電気化学系の場合にはこれらは全て困難であり、これが超高真空中でのいわゆる表面科学の目覚ましい発展に比べて、固体／溶液界面プロセスの研究がその重要性にもかかわらず大幅に遅れている原因であった。しかし最近になって、1) 比較的簡単に清浄な単結晶表面を調製できるようになった事、および2) 新しい電極表面の溶液内その場構造決定法が開発された事、に

よって電極表面を対象とする新しい学問分野が開けつつある。しかし、近年溶液内その場構造決定法として広く用いられている走査型プローブ顕微鏡（SPM）では電極最表面の、しかも局所的にオーダーした構造しかわからず、また空間分解能も高くない。これに対し、本研究で利用する表面X線散乱（SXS）法は、界面の三次元構造をSPMよりも二桁以上高い空間分解能で決定できる唯一のその場構造決定法であり、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、放射光利用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, 2)}。ここでは、SXS法によって、Au (111) 上に電析したAg超薄膜の塩素化反応というナノ界面反応を例として、その界面構造をその場追跡した結果について報告する。

実験

Au (111) 上にAgを2.0層、UPDさせた基板³⁾をSXSその場測定用電気化学セル²⁾にセットし、50mM H₂SO₄ + 2 mM NaCl電解質水溶液中に電位を-150mV (vs. Ag / AgCl) で浸し、SPring-8 BL14B1のκ型六軸回折計に装着してSXS測定を行った。用いたX線の波長は下地金基板の蛍光の影響のない1.100Åである。

結果および考察

まず、電位を変えずに-150mVでの(00)ロッド測定を行った(図1、○)。得られた結

果より電極表面には溶液に浸す前と同様にAgが2.0MLついてる事が確認された。電極電位を正方向にスキャンし+500mVに保持しておく、面内の(0 0.75 0.2)に回折ピークが観測された(図2、○)。これは(00)ロッド測定結果(図1、●)および面内φスキャンより、Au(111)上にAgCl層が1.0ML、(4×4)超格子構造で形成されている事がわかった。

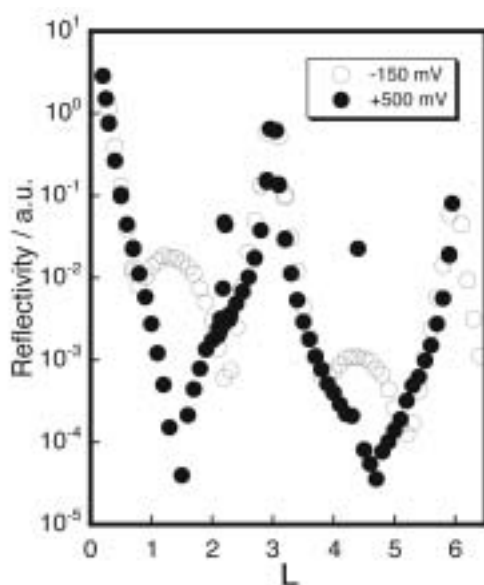


図1 -150mVで浸した時、および+500mVに掃引した時の(00)ロッド。横軸Lは逆格子空間の面内と垂直方向の単位ベクトル。

また、(0 0 2.2)に現れた回折ピークおよび別途行ったSTM観察により、AgClのクラスターが形成している事もわかった。電極電位を負方向に掃引し-150mVにもどすと、(0 0.75 0.2)、(0 0 2.2)の回折ピークは消失し、Agのみが1.0MLついてるという結果が得られた。以上により、Au(111)上に形成したAg超薄膜は可逆に酸化還元してAg-AgCl層を形成する事がわかった。

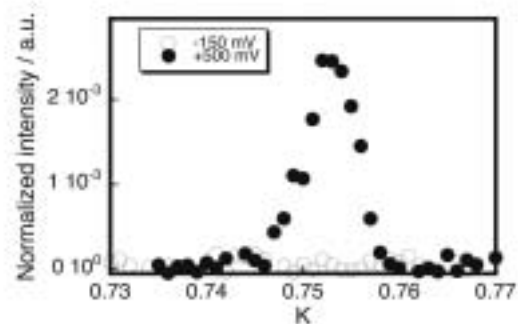


図2 -150mVで浸した時、および+500mVに掃引した時の面内回折プロファイル。横軸Kは逆格子空間の面内単位ベクトル。

今後の課題

各回折ピークの電位依存性を詳細に把握するとともに、各電位における表面の面内構造を詳細に検討する。上記の内容を検討・議論する事で、電気化学ナノ界面のその場構造追跡法を確立し、より高度な機能を持った電気化学ナノ界面を設計・構築する指針を得る

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.