

不動態化した Ni(111)電極および Zn が単層電着(UPD)した Ni(111)電極の表面

構造解析と化学特性

中村将志^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: ニッケルは鉄とならんで実用金属として重用されている。鉄よりさびにくいのが重宝されるゆえである。しかるに、ニッケルの不動態化については夥しい研究がなされているにもかかわらず、原子レベルでの理解が全くえられていない。このためニッケル素材を用いた材料開発に困難をきたしている。不動態化したニッケルの実際の構造はどのようなものか、最表面ではどうか。亜鉛などの修飾効果はあるのか。水溶液中ではどのようなプロセスで形成されるのか。これらの疑問にたいする解答が現在求められている。

ニッケル電極の不動態化初期過程を原子レベルで観察することが上記の解決に直結する。このために、種々の電極電位における電気二重層界面の構造を明らかにする必要がある。従来のトンネル顕微鏡、表面 X 線回折の結果によれば最表面で Ni(OH)₂、または NiO が成長しているということだけである。Ni 電極と水分子との関連は全く不明となっている。電解質イオン、水分子(H₂O)、水酸イオン(OH) のいずれが、どのような電極電位でどのように吸着もしくは反応するかを調べなければならない。本研究においては、Ni(111)単結晶電極を用い硫酸酸性溶液中におけるニッケルと水および電解質硫酸イオンの構造を卑(負)電位側、貴(正)電位側で観測することとした。とりわけ、ニッケル表面はいずれの電位においても再構成しないことが知られているので、これらの電位における水分子の構造を解析することが興味の焦点ということになる。赤外分光による予備的知見はすでに得られている。亜鉛はニッケル表面の修飾という観点で重要な役割をしめているが、その役割を解明することも重要であり、これらの成果はナノテクノロジーに対するおおきな寄与をなすと考えられる。

実験: 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。サンプル部の電気化学セルには 10φNi(111)電極を使用し、0.05M H₂SO₄ 電解質水溶液中で行った。測定に先立って、サイクリックボルタンモグラムを測定し、電極電位の設定を行った。強度測定は斜入射(Z法)、□線の波長は 0.69□、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。解析はテキサン上で行った。

結果: H₂O(H₃O⁺) on Ni(111) at -0.1V RHE

測定された独立反射数は 15 個であり、基盤の 1x1 構造の対称性を用いて解析した。最終 R 因子は 7.7%であった。負電位側では下地 Ni(111)電極の 1x1 構造以外の超格子構造を見出すことはできなかった。特に、この電位以下で電極を長時間保つと水素を吸収して 1x1 構造すらたもてないことが判明した。そこでこの電位における(1,0), (0,1), (0,0)の各ロッドに沿った反射率強度測定を行った。

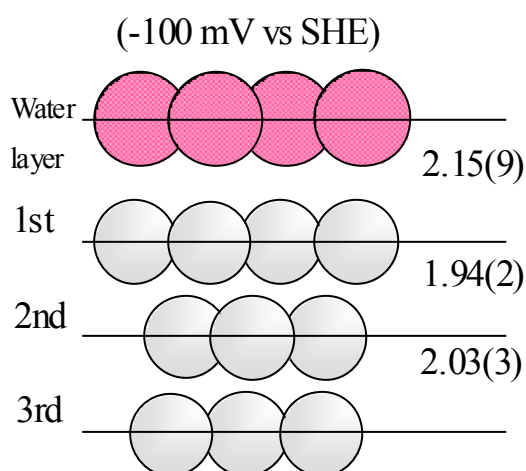


図 1 50mM H₂SO₄ 溶液中における Ni(111)電極表面上に吸着した水分子の最適化モデル

解析の結果、水分子は Ni(111)電極の真上に位置し、Ni--O(水)間の結合距離は0.215(9)nm であり、この値は水分子が酸素ローンペアで Ni に吸着していることを示している。この結果は、負電位側では水分子は水素で電極に接しているという従来の知見とは一致しない。また、図1に示すように、1x1 Ni(111)電極の最表面ニッケル層と第2層との面間距離は0.194(2)nm と短く、それ以下の層のニッケル面間距離はバルクの値、0.205nm とよく一致している。

H₂O on Ni(111) at 0.5V SHE

正電位側では予想どおり、(OH)ないし O による吸着および収着によって超格子表面が生成することが判明した。赤外分光によれば最表面を覆っている物質は OH グループであると考えられているが、それ以下の層についての情報は全くわからない。Ni(111) 1x1 表面の Ni--Ni 最近接距離は 0.255nm であるのに対して STM, 表面 X 線回折の結果では、最表面における in-plane 最近接距離が 0.31nm (in-situSTM), 0.299nm (X 線回折) に広がっている。本研究においても、いくつかの超格子構造にもとづく、分数次ロッドをみいだした。典型的なロッド(0.862, 0, 1.8)反射のプロファイルを図2に示す。

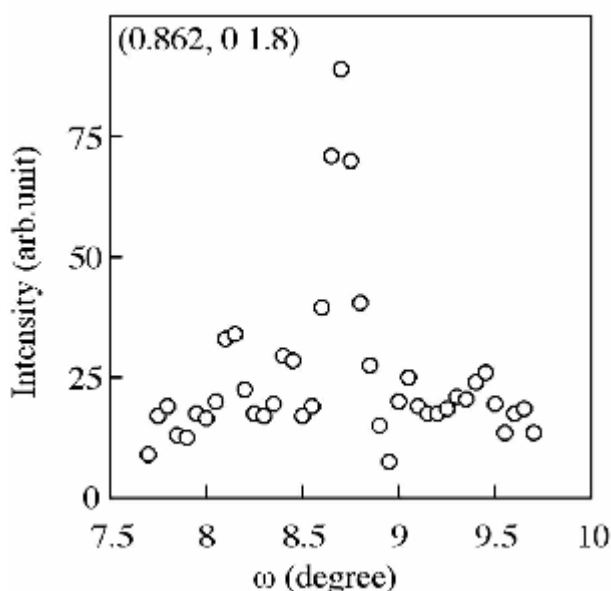


図2 (0.862, 0, 1.8)における回折プロファイル

この結果は、in-plane の最近接距離が Behm らによる報告 0.299nm よりやや短い、0.296nm を与える。彼ら

は NiO の結晶構造の存在を仮定しているが、測定結果ではそのような単純な構造による説明が困難であった。

今後の課題：不動態初期過程のプロセスは複雑であり、もっとシンプルな素過程に分解して理解する必要がある。軽原子からなる表面の X 線解析ではある程度のドメイン域を持った超周期構造の存在が不可欠である。その意味においても、超高真空中における、Ni(111)-2x2-O 表面に水を吸着させた、モデル構造との比較が有用であろう。

発表論文

[1] M. Nakamura, N. Ikemiya, M. Ito, J. Electroanal Chem., 2003 (submitted).