

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)及び Au(100)単結晶電極表面の酸化膜形成／還元反応の追跡

近藤 敏啓^a, 森田 潤^b, 花岡 一哉^b, 高草木 達^b, 田村 和久^c, 高橋 正光^c, 水木 純一郎^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、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¹⁻³⁾。ここでは、SXS 法によって、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結果について報告する。

実験: Au(111)および Au(100)基板を SXS その場測定用電気化学セル²⁾にセットし、50 mM H₂SO₄ 電解質水溶液中に電位を -150 mV (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た。この電位で面内回折および反射率を測定した。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：まず、(00) ロッド測定を行った (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が 1 Å 程度広がった事を意味している事がわかった。

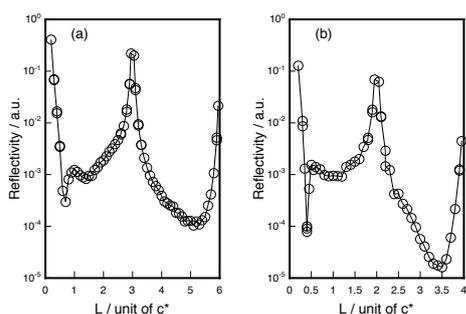


図 1 +1.40 V まで掃引して形成させた酸化膜の (00) ロッド. 横軸 L は逆格子空間の面内と垂直方向の単位ベクトル. (a) Au(111)、(b) Au(100).

つまり、Au(111)、Au(100)両電極において +1.40 V まで酸化させると酸素原子が表面第一層目の下までもぐり込んでいくという事である。しかし、我々の以前の SHG (和周波発生) 分光測定の結果⁴⁾では、Au(100)では確かに酸素原子のもぐり込みが観測されているが、Au(111)では酸素原子は表面第一層目の金原子の間にしか入らず、第一層目と第二層目の間にまではもぐり込まない事がわかっている。BL14B1 における (00) ロッド測定には、一つのロッドを測定するのに 10 時間程度要している。したがって、SHG 測定結果と今回の SXS 測定結果の差異より、金単結晶上の酸化膜形成反応は早くマイラー膜を押し付けているにもかかわらず、酸化が進行してしまっているものと考えられる。

次に、マイラー膜を緩くはって電極表面とマイラー膜との間 (すなわち溶液層の厚さ) を厚くして、ディップが観測された L

およびその前後の L の位置に検出器を固定して、電位を掃引しながら (5 mV s^{-1}) 散乱強度を測定したところ、Au(111)では全電位領域 (0~+1.40 V) でディップが観測されなかったのに対して、Au(100)では+1.20 V 付近から+1.40 V で折り返して+1.0 V 付近までディップが観測された。したがって、SFG の結果と同様、Au(111)では酸素原子は表面第一層目と第二層目の間にもぐり込まないのに対して、Au(100)は酸素原子がもぐり込んでいる事、およびこの酸化膜形成反応は電位を一定に保持しマイラーを押し付けていても進行していくほど早い事がわかった。

面内回折では、Au(111)、Au(100)とも、全ての方向に $H \text{ (or } K) = 0.685 \sim 0.700$ (H、K は逆格子空間の面内単位ベクトル) 付近に非常にブロードなピークが観測された。これらから、酸化膜の原子列間隔は約 3 Å で、小さなドメインが無数にある事が示唆された。

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。

今後の課題：今回は硫酸溶液中で実験を行ったが、溶液中のアニオンが酸化膜形成反応に大きな影響を与えると考えられるので、吸着力が硫酸イオンに比べて極端に低い過塩素酸イオンを含む溶液中で酸化膜形成反応を追跡し、アニオンの影響について議論する。

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.
- 4) T. Awatani, I. Yagi, K. Uosaki, submitted.