

**Cu(111)電極表面に形成される新しい水の表面構造解析**  
**Surface X-ray structure analysis of a new structure of water on**  
**Cu(111) electrode**

中村将志、田中雅幸、山崎瑞穂、伊藤正時、坂田修身

Masashi Nakamura, Masayuki Tanaka, Mizuho Yamazaki, Masatoki Ito, Osami Sakata

慶応大学理工学部

Keio University Japan Synchrotron Radiation Research Institute

水クラスターは凹凸のあるかご型構造をとることが知られており、氷も隙間の大きい構造である。しかし、金属表面などの固体表面では基盤との相互作用を反映して平滑な2次元構造をとることが見出された。そこで硫酸水溶液中におけるCu(111)電極で観測される新しい水の超格子構造を表面X線回折を用いてその詳細な構造を明らかにすることを試みた。

Water shows cage structures and ice has also porous framework hydrogen bonding structure. On the other hand, relatively planar hexagonal structures of water were found on solid metal surfaces due to interactions with substrate metal lattices. In this study the new water structure on Cu(111) electrode in sulfuric acid solution is to be presented by the use of surface X-ray structure analysis.

## 背景

水分子、 $H_2O$ 、は水素結合により強弱微妙な分子間結合を行い、生命活動に関与する化学反応、電極表面で展開される電子移動反応を容易にすばやく行う重要な分子である。この分子はクラスターを生成しながら巨大なネットワーク構造を形成する。たとえば6量体ではかご状にいりくんだ構造が安定であり大きいクラスターでは氷に類似した凹凸のある構造へと変化する。一方、金属表面のような平滑表面では表面の金属原子配列、金属原子への弱い溶媒効果などを反映して正六角形のような平面的なクラスター、ヘキサマー、を形成する。(1) そしてこの6量体

がグラファイトのように表面をくまなく覆うことが判明している。(2) (図1)

この平面状構造は金属の種類に関係なく形成

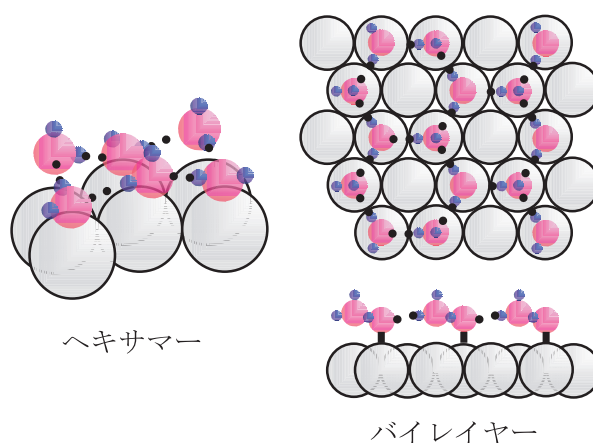


Fig. 1 Water molecules on metal surfaces

されることも判明しており、界面に生成する新しい水の構造に相当する。Cu(111)表面上の銅原子間距離は 2.55 Å であり、6 員環をつくる平面水構造中の酸素—酸素原子間距離、2.6 Å—2.8 Å よりわずかに短い。一般的にはグラファイト様平面水構造は基盤の金属の(111)細密構造とは整合構造を作らないが、Cu(111)電極表面上では(4x4), (5x5)の表面超格子をつくることが報告された。これまでに、金属電極表面に直接吸着(あるいは溶媒和)している水分子を解明した報告例はない。このCu(111)電極表面では、溶液中の電解質アニオンによる吸着が観測されない極めて負電位側で、そのような平面的ネットワーク構造が見られるので、電極表面上に存在しているのは、H<sub>2</sub>O, および、H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>分子のみである。従って、Cu(111)電極表面上における平面水ネットワーク構造を詳細に観測し、水と金属表面原子との相互作用についての知見が得られれば、電気化学、表面科学への重要な知見を提供することができる。

## 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行った。サンプル部の電気化学セルには 10 φ Cu(111)電極を使用し、0.05M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 電解質水溶液中で行った。

Cu(111)は電解研磨を施すことにより調整した。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、電極電位を-0.42V(RHE)に設定した。強度測定は斜入射 (Z 軸法)、X線の波長は 0.60 Å、検出器はシンチレーションカウンター、ソーラーズリットを使用した。

## 結果

Cu(111)電極は極めて酸化されやすく、表面を

調製後すばやく電気化学セルへ導入して負電位を保ったとしても清浄表面をたもつことは困難であった。そこで、電気化学セルへCu(111)結晶をセットし電位を設定するすべてのプロセスを窒素雰囲気で行った。測定中、セル周辺も絶えず窒素ガスでパージして酸化による表面汚染を防止した。しかしながら長時間におよぶ強度測定は困難であった。

また、表面の平滑性が充分でないためにバックグランドが異常に大きく充分な S/N で強度測定を行うことができなかった。

以上のようなハンデイがあったが、(0,0), (1,0), (0,1)ロッドに沿った反射率強度測定と(5x5)構造に対応する分数次反射のいくつかの強度測定を行った。図2にその1例を示す。

分数次反射のバックグランドが 6000cps (0.1x0.1mm<sup>2</sup>スリット)と大きく、現在多くの独立反射強度を収集するまでには及んでいない。この原因は表面酸化還元によって生成した表面の凹凸による可能性もあるので試料調製法および回折計に搭載する電気化学セルの見直しを検討中である。さらに、使用するX線の波長とソーラーズリットの最適化も考慮するべきであると考えられる。現在、測定した範囲内の強度データを用い、解析プログラム、テキサン、による

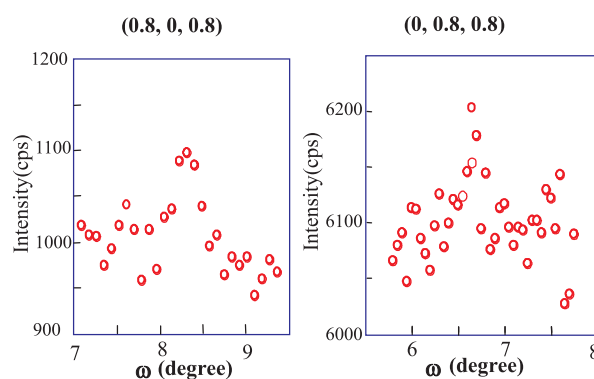


Fig. 2 Water on Cu(111) electrode surface in 5mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Electrode Potential -420 mV vs RHE)

表面構造解析を進行中である。

### 今後の課題

異常なバックグラウンドに寄与している種々の要因を明らかにして出来るだけ速やかに精度のよい独立反射強度を数多く収集したい。また、得られた範囲内での解析を完了したいと考えている。

### 発表論文

- [1] M. Nakamura and M. Ito Chem. Phys. Lett. **384** (2004) 256
- [2] M. Nakamura and M. Ito Chem. Phys. Lett. **325** (2000) 293