電極表面 X 線散乱法

—Au(111) 単結晶電極上に電析した異種金属層の その場構造追跡—

近藤 敏啓・魚崎 浩平*

お茶の水女子大学理学部 ☎ 112-8610 東京都文京区大塚 2-1-1

*北海道大学大学院理学研究科 ☎ 060-0810 北海道札幌市北区北 10 条西 8 丁目

(2003 年 9 月 9 日受理)

Surface X-ray Scattering Technique for Electrode

—In situ Structural Study on Electrodeposited Metal Layers on Au(111) Single Crystal Electrode—

Toshihiro KONDO and Kohei UOSAKI*

Department of Chemistry, Faculty of Science, Ochanomizu University, 2-1-1, Otsuka, Bunkyo-ku, Tokyo 112-8610

*Physical Chemistry Laboratory, Division of Chemistry, Graduate School of Science, Hokkaido University,
N 10 W 8, Sapporo, Hokkaido 060-0810

(Received September 9, 2003)

It is very important to determine the structure at an electrode/electrolyte interface in situ not only for fundamental surface science but also for the applications related to nanotechnology. Surface X-ray scattering (SXS) technique is one of the most promising methods to determine the interfacial structure with a high space resolution in situ. Here we focus on the SXS technique, which is able to probe an atomic/molecular structure at buried interfaces, such as those of importance in electrochemistry. As an example, we described our results about the structural analyses of the electrochemical deposition processes of Pd and Ag on Au single crystal electrodes using in situ SXS technique.

1. 緒 言

電気化学の研究対象は、主として電解質溶液中に浸漬させた固体（電極）と溶液との界面で起こるプロセスであるため、電極の表面構造や電子状態が反応性に大きな影響を与える。固体表面の構造や性質は、一般に固体バルクのそれとは異なり、種々の結晶面が露出し、またステップやキンクも存在しており、これらはそれぞれがまったく異なった反応性を示す。また、電極反応の進行に伴って（電位を変化させるにつれて）電極の活性が変化するの、電極表面の構造変化が一因であると考えられる。したがって、電極/溶液界面の電子移動を厳密に理

解するためには、電極/溶液界面の構造を、原子・分子のレベルで、反応が起こっている“その場 (in situ)”で観察・追跡することが不可欠である。

電極表面（電極/溶液界面）のその場観察法としては、走査型トンネル顕微鏡（Scanning Tunneling Microscope; STM）に代表される走査型プローブ顕微鏡（Scanning Probe Microscope; SPM）が広く利用されているが、SPMは電極表面の最外層の構造については重要な情報をもたらすが、深さ方向の構造解析には利用できず、また原子や小さな分子を考えた場合、空間分解能もそれほど高くない。

X 線は、波長が $10^{-12} \sim 10^{-8} \text{ m}$ ($0.01 \sim 100 \text{ \AA}$) 程度で、原子や分子の大きさと同程度であるため、高い空間分解能で構造解析が可能な優れたプローブである。そのうえ、

E-mail: tkondo@cc.ocha.ac.jp

X線には水にほとんど吸収されずに透過する（つまりその場構造追跡が可能）という電気化学にとって重要な利点がある。高輝度・高指向性のシンクロトロン軌道放射（Synchrotron Orbital Radiation; SOR）光¹⁾をX線源として用いれば、電極表面のわずかな数の原子・分子でもS/N比よく構造追跡可能となる。

表面X線散乱（Surface X-ray Scattering; SXS）法^{2~6)}はX線構造追跡法の1つであり、SOR光を利用することで電気化学系に应用可能である。我々はこれまで、このSOR光利用SXSその場構造追跡法を利用して、種々の界面の構造追跡に成功してきた^{7~12)}。本稿では、SXS法を利用してAu(111)単結晶上に電析したPd層およびAg層のその場構造追跡した結果について紹介する。

2. Au(111)上に電析したPd層の構造追跡

それまで、Au単結晶上にPdをゆっくりと電析させていくと、layer-by-layer的に成長することが我々のSTMの結果からわかっていた^{13, 14)}。また、電析したPd層は、AuバルクともPdバルクとも異なる電気化学的挙動を示す^{12, 15)}が、その原因としては、表面の電子状態あるいは表面幾何構造のどちらがその原因であるかは不明であった。そこで、このAu単結晶上に電析したPd層の（幾何）構造をSXS法により検討した。

実験は、Fig. 1のような自作のSXS用電気化学セル¹¹⁾を利用した。市販のAu(111)単結晶基板をアニール後

空气中で室温まで冷却し、SXS用電気化学セルにセットした。まず、Fig. 1 (a) のように単結晶面が鉛直下向きになるように配置して、脱気した電解質溶液（0.1 M H₂SO₄+1 mM K₂PdCl₄）をセル内に導入し、電位をPdのUPD電位*より正側の+0.90 V（vs. Ag/AgCl）に保持しながらAu(111)電極を、単結晶面のみが溶液と接するように（メニスカス状態になるように）押し下げた。その状態のまま、+0.90 Vから電極電位を+0.58 V**まで負電位側に掃引した後+0.65 Vまで正電位側に掃引した。このとき流れた電気量（=電流×掃引した電位/掃引速度）より計算された電析量はほぼ1 MLである。+0.65 Vでは電流値が0であり、これは+0.65 Vでは電気化学反応がまったく起こっていないことを意味する。この電位に保持したままAu(111)電極をさらに押し下げ、単結晶面（電極面）を窓材として用いた高分子膜***に押し付けた。このとき、電極面と高分子膜との間の溶液層の厚さは数百μmとなっており、SXS測定時の入射/反射/散乱X線の溶液層による散乱を極力抑えとともに、電極面にかかる大きなIR降下のために電気化学反応を抑えるという効果がある。その後、Fig. 1 (b) のよ

* Underpotential Depositionの略。金属イオンが電極表面金属との相互作用により、そのバルク電析電位よりも正側の電位で電析すること。

** Au(111)上のPdのUPD電位は+0.60 V。

*** 厚さ数μmのポリエチレン膜。

Fig. 1 Schematic side view of a spectroelectrochemical cell designed for in situ SXS measurements. (a) Cell configuration for electrochemical measurement. (b) Cell configuration for SXS measurement.

Fig. 2 (a) Specular and (b) non-specular rod profiles for 1 ML of Pd electrodeposited on Au(111). Solid line in (a) is the best fit curve based on a pseudomorphic growth model. Solid, dashed, and dot-dashed lines in (b) were calculated for the Pd adsorption to the ccp threefold hollow site, the hcp threefold hollow site, and the atop site, respectively.

うに電極面が鉛直上向きとなるようセルを引っくり返して、SXS 測定用の多軸回折計にセルをセットした。SXS 測定は、フォトンファクトリー (PF) の BL 4C で行った。SXS 測定の詳細な実験条件については文献を参照していただきたい⁹⁾。

Fig. 2 に SXS 測定結果を示す。Fig. 2 (a) は反射率測定結果 ((00) ロッド) で、横軸の L は逆格子空間の電極面に対して垂直方向の単位ベクトルであり、 $L=3, 6$ のピークはバルクからの Bragg 反射である。実線は測定結果 (●) をフィッティングしたものである。測定結果には、 $L=1.5, 4.5$ 付近に急激な落ち込みが見られた。これは、Au(111) 上に Pd 層が 1 層程度吸着した状態であることを示している。Fig. 2 (b) は電極面の鉛直方向に対して少し斜めに傾けた方向 ((01) 方向, 0, 1 はそれぞれ逆格子空間の電極面と平行な方向のベクトル) に対する散乱測定結果 ((01) ロッド) で、 $L=2, 5$ のピークはバルクからの Bragg 反射である。(00) ロッド (Fig. 2 (a)) と同様にバルクからの Bragg 反射の間 ($L=3.5$ 付近) に急激な落ち込みが観測された。(00) ロッドのフィッティングより、Au(111) 電極基板の最外層と電析した Pd 層の層間距離が求まり、 $2.27 \text{ \AA}$ となった。これは、Au(111) 上の 3 点ホローサイトに Pd 原子が吸着したと考えられる距離 ($2.28 \text{ \AA}$) とよく一致する。Au(111)

Fig. 3 Possible adsorption sites of Pd atoms on Au(111).

基板表面には ccp サイトと hcp サイトの 2 つの 3 点ホローサイトがある (Fig. 3)。ccp サイトは下地 Au(111) 基板とまったく同じ配列の位置であり、hcp サイトは下地 Au(111) 基板と 1 層ずれた配列になる。(01) ロッド (Fig. 2 (b)) の実線、点線、および一点鎖線はそれぞれ Pd 原子が Au(111) 上の ccp サイト、hcp サイト、および atop サイトに吸着したときのシミュレーション結果で、実験結果 (●) は ccp サイトに Pd 原子が吸着したことをはっきりと表している。以上より、Pd 原子と Au 原子とは原子の大きさが異なる (Au 原子は直径 $2.885 \text{ \AA}$, Pd 原子は直径 $2.76 \text{ \AA}$, ミスマッチは約 4%) にもかかわらず、下地基板を反映した構造 (これを pseudomorphic な構造という) である、すなわち Pd 原子が Au 原子と同じ間隔で並んでいることがわかった⁹⁾。よって、Au(111) 上に電析した Pd の超薄膜が、Au バルクとも Pd バルクとも異なる電気化学挙動/触媒作用を示すのは、原子の大きさのミスマッチによる特異な幾何構造に因るものではなく、ミスマッチにもかかわらず Pd 原子が配列することによる表面電子状態の変化に因るものであることが示唆された¹²⁾。現在、Au(111) 上への Pd 多層膜の電析過程について、および Au(100) 上への電析過程について検討中である。

3. Au(111) 上に電析した Ag 層の構造追跡

それまでも Au(111) 上に電析した Ag 層の構造については、STM¹⁶⁻¹⁹⁾ や水晶振動子マイクロバランス (Quartz Crystal Microbalance; QCM) 法²⁰⁾ により研究されていたが、UPD 領域で電析した Ag 層は 1 層であると考えられていた。Ag が電析したときに流れる電気量、および QCM で観測される質量変化がともに Ag 1 層分のそれより多いのは、Ag が UPD 吸着する前に吸着していたアニオン (SO_4^{2-}) の脱離に因るものと解釈されていた。ところが、最近 Kolb らは、UPD 領域で電析する Ag は 2 層であり、上記の量の変化は電極表面が Au から Ag に変わったことによって電極表面のゼロ電荷電位 (Potential of Zero Charge; pzc) が変化したことに因るものであると報告し

た²¹⁾。STM では 1. 緒言でも述べたように電極表面の最外層の構造しか観察できないため、UPD 電析した Ag が 1 層か 2 層なのか区別がつかない。そこで、界面の三次

Fig. 4 Cyclic voltammogram of Au(111) measured in 0.05 M $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ mM Ag}_2\text{SO}_4$ at a scan rate of 5 mV s^{-1} . Potential scan was started from $+0.65 \text{ V}$ in the negative scan.

元構造がわかる SXS 法により、Au(111) 上への Ag UPD 過程についてその場構造追跡した。SXS 実験は PF BL 4 C で行った。

Fig. 4 に Au(111) 電極の $50 \text{ mM H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ mM Ag}_2\text{SO}_4$ 溶液中の電流-電位曲線 (Cyclic Voltammogram; CV) を示す。Au(111) 電極を $+0.65 \text{ V}$ (vs. Ag/Ag^+) で溶液に接し、負電位側に掃引すると、Fig. 4 のように多くの還元ピーク (主に 3 つ、C1, C2, C3) が観測された。バルク電析電位の直前で電位掃引を折り返し正電位側に掃引すると、還元ピークに対応した酸化ピーク (主に 3 つ、A1, A2, A3) が観測された。主な還元ピーク C1, C2, C3 の電気量はそれぞれ $100, 60, 220 \mu\text{C cm}^{-2}$ であった。Ag 1 層が電析する電気量は、 $222 \mu\text{C cm}^{-2}$ と計算される。SXS 測定はピーク C2 と C3 の間 ($+0.05 \text{ V}$) および C3 とバルク電析電位の間 ($+0.01 \text{ V}$) で行った。

Fig. 5 に $+0.05 \text{ V}$ における SXS 測定結果を示す。Fig. 5 (a) の (00) ロッド測定結果は Pd を 1 層電析した場合 (Fig. 2 (a)) と同様に Bragg ピークの中間付近に急激な落ち込みを示した。図中の実線は、Ag が Au(111) 上の 3 点ホローサイトに 1 層吸着した場合のシミュレーション結果 (点線は Au(111) 上に電解質溶液しか存在しない場合のシミュレーション結果) であり、実験結果とよく一致した。また、(01) ロッド測定結果 (Fig. 5 (b)) も前節の Pd の結果と同じく、Ag が Au(111) の 3 点ホローサイトのうちの、下地と同じ配列順である ccp サイ

Fig. 5 (a) Specular and (b) non-specular rod profiles measured in $0.05 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ mM Ag}_2\text{SO}_4$ at $+0.05 \text{ V}$. (a) Solid and dotted lines are the calculated curves for 1 ML of Ag on Au(111) and for bare Au(111), respectively. (b) Solid, dotted, and dot-dashed lines are calculated for the Ag adsorption on the ccp, hcp, and atop sites, respectively, of Au(111).

Fig. 6 (a) Specular and (b) non-specular rod profiles measured in 0.05 M H_2SO_4 + 1 mM Ag_2SO_4 at +0.01 V. (a) Solid line is the calculated curve for 2 ML of Ag on Au (111). (b) Solid, dotted, and dot-dashed lines are calculated for the Ag adsorption on the ccp, hcp, and atop sites, respectively, of the (1 $\times$ 1) Ag on Au(111).

トに吸着している場合と等しく、したがって、還元ピーク C2 と C3 の間の電位では、Ag が 1 層、pseudomorphic に吸着していることがわかった。

Fig. 6 に、+0.01 V における SXS 測定結果を示す。(00) ロッド (Fig. 6 (a)), (01) ロッド (Fig. 6 (b)) とともに、Bragg ピークと Bragg ピークの間に 2 つの急激な落ち込みが観測された。(00) ロッドでは、Ag が 2 層平坦に吸着した場合 (1 層目、2 層目の Ag とともに下地の 3 点ホローサイトに吸着した場合) のシミュレーション結果と一致し、この電位では Ag が 2 層吸着していることがわかった。また、(01) ロッドでは 1 層目、2 層目の Ag とともに 3 点ホローサイトの 1 つである ccp サイトに吸着した場合のシミュレーション結果と実験結果とが一致したことから、Ag の UPD 電位領域での電析膜の構造は、pseudomorphic であることもわかった。これらの結果より、Au (111) 上の Ag の UPD 電位領域での電析量は 2 層分であると結論され¹⁰⁾、従来の STM 観察の結果とは異なり、Kolb らの電気化学的考察が正しかったことが実験的に証明された。

4. ま と め

金単結晶上の異種金属電析層の構造解析結果を例に、電極表面 X 線散乱 (SXS) 法について紹介した。金属表面に形成した異種金属超薄層はバルク表面とは異なる性質を持っており、新規/高度な機能を持った材料として注目されている。近い将来、SXS 法によって、種々

の界面における反応特性と界面の構造との関係が定量的に解明されるであろう。光源として SOR 光が必要、時間分解能がまだまだ低い、溶液層の厚さを少しでも厚くして IR 降下を少なくし電位を掃引しながらの測定を可能とする新しい電気化学セルの開発が必要、などの欠点・改良点はたくさんあるが、この手法は電気化学界面 (固体/溶液界面) の 3 次元構造を原子・分子レベルの高い空間分解能でその場追跡できる唯一の測定法であると考えられ、今後ますますの発展が期待される。

謝 辞

本稿で紹介させていただいた SXS 測定および結果解析には、日本原子力研究所の水木純一郎氏、高橋正光氏のご指導・ご協力をいただいたものである。ここで感謝の意を示す。本実験は、PF 共同利用実験 (PAC No. 98 G 091, PAC No. 2000 G 031) の支援を受けたものである。

文 献

- 1) 井口洋夫: “シンクロトロン軌道放射光” 市村禎二郎, 旗野嘉彦, 井口洋夫編 (学会出版センター, 1991).
- 2) H.D. Abrunã: “Electrochemical Interfaces: Modern Techniques for In Situ Interfacial Characterization” (VCH Publishers, Inc., New York, 1991).
- 3) M.F. Toney and J. McBreen: “Interface” (The Electrochemical Society, Spring, 1993) p. 23.
- 4) 近藤敏啓, 魚崎浩平: 表面 33, 580 (1995).

- 5) 近藤敏啓, 魚崎浩平: 化学工業 **49**, 495 (1998).
- 6) 近藤敏啓, 魚崎浩平: RADIOISOTOPES **47**, 581 (1998).
- 7) K. Uosaki, T. Kondo and S. Ye: J. Phys. Chem. **99**, 14117 (1995).
- 8) K. Uosaki, M. Koinuma, T. Kondo, S. Ye, I. Yagi, H. Noguchi, K. Tamura, K. Takeshita and T. Matsushita: J. Electroanal. Chem. **429**, 13 (1997).
- 9) M. Takahasi, Y. Hayashi, J. Mizuki, K. Tamura, T. Kondo, H. Naohara and K. Uosaki: Surf. Sci. **461**, 213 (2000).
- 10) T. Kondo, J. Morita, M. Okamura, T. Saito and K. Uosaki: J. Electroanal. Chem. **532**, 201 (2002).
- 11) T. Kondo, K. Tamura, M. Takahasi, J. Mizuki and K. Uosaki: Electrochim. Acta **47**, 3075 (2002).
- 12) K. Uosaki, S. Ye, T. Kondo and H. Naohara: "Thin Films: Preparation, Characterization, Applications", ed. by M.P. Soriaga and J.L. Stickney (Kluwer, New York, 2002) p. 17.
- 13) H. Naohara, S. Ye and K. Uosaki: J. Phys. Chem. B **102**, 4366 (1998).
- 14) H. Naohara, S. Ye and K. Uosaki: J. Electroanal. Chem. **473**, 2 (1999).
- 15) H. Naohara, S. Ye and K. Uosaki: J. Electroanal. Chem. **500**, 435 (2001).
- 16) T. Hachiya and K. Itaya: Ultramicroscopy **42**, 445 (1992).
- 17) K. Ogaki and K. Itaya: Electrochim. Acta **40**, 1249 (1995).
- 18) S. Garcia, D. Salinas, C. Mayer, E. Schmidt, G. Staikov and W.J. Lorenz: Electrochim. Acta **43**, 3007 (1998).
- 19) S.G. Corcoran, G.S. Chakarova and K. Sieradzki: J. Electroanal. Chem. **377**, 85 (1994).
- 20) H. Uchida, M. Miura and M. Watanabe: J. Electroanal. Chem. **386**, 261 (1995).
- 21) M.J. Explandiu, M.A. Schneeweiss and D.M. Kolb: Phys. Chem. Chem. Phys. **1**, 4847 (1999).