電位制御による Au の多重双晶粒子の 生成と Au 表面の再構成

田中 虔一・魯 大凌*

埼玉工業大学・先端科学研究所 ☎ 369-0293 埼玉県大里郡岡部町普濟寺 1690

*東京工業大学・資源科学研究所 ☎ 226-8503 神奈川県横浜市緑区長津田町 4259

(2004 年 7 月 1 日受理)

Potential Dependent Formation of Multi-twin Au Particles and Potential Induced Surface Reconstruction of Au

Ken-ichi TANAKA and Da-ling LU*

Advanced Science Laboratory, Saitama Institute of Technology, 1690 Fusaiji, Okabe, Saitama 369-0293

Chemical Resources Laboratory, the Tokyo Institute of Technology, 4259 Nagatsuta, Midori-ku, Yokohama, Kanagawa 226-8503

(Received July 1, 2004)

Formation of multi-twin Au particles on the electrode in electrolyte solution is strictly controlled by electrode potential, which is almost equal to the potential induced reconstruction of Au single crystal surfaces. Lattice shortening caused by negative electrode potential (SCE) is responsible for these two phenomena, which is essentially different from the crystal habit depending on the growth rate of crystal surfaces. Most fcc metals form multi-twin particles when the electrode potential keeps at negative potential (SCE), but the stability of the multi-twin particles formed on the electrode highly depends on the metals. Unstable multi-twin particles react with H_2O to form single crystal oxide particles. Cu_2O and NiO can not be thermodynamically formed at the potential for the formation multi-twin particle, but single crystals of Cu_2O and of NiO are practically formed. When the electrode is kept at the OPD (over potential deposition) for Au ions and UPD (under potential deposition) for Cu ions on Au surface, CuAu alloy particles are grown by layer-by-layer deposition mechanism of Au and Cu ions. Although the electrode potential for the layer-by-layer deposition of Au and Cu is higher than the critical potential for the formation of multi-twin particles of Au and Cu, we can recognize the formation of multi-twin CuAu alloy particles. It is speculated that the adsorption of Cu^+ ion on Au layer may induce the lattice contraction so that the multi-twin alloy particles are formed.

1. 電位による Au 表面の再構成

清浄な Pt(100)面¹⁾や Au(100)面²⁾を超高真空中で加熱すると表面の原子配列が変わる。この現象が見つかった当時は表面分析の精度が低く不純物による構造変化が懸念されたが、真空技術と表面分析技術の飛躍的な進歩で、清浄表面の再構成は表面エネルギーの低い構造に変わる現象であることがわかった。再構成した Pt'(100)-hex 表面に酸素を吸着させると Pt'(100)-(1×1)表面に戻るが、それは吸着熱が Pt'(100)-(1×1)表面の方が大きく、また、(1×1)になることで表面の歪みが解消されるので Pt'(100)-(1×1)表面の方がエネルギー的に有利になる

ためである。特に Au は最密配列した Au(111) 面も容易に再構成する。再構成した表面を見ると Fig. 1 (a) に示すように $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ 方向に表面原子が約 4.2% 縮むため fcc 配列部分 (ABC/ABC) と hcp 配列部分 (AB/AB) が交互に現れ、herring bone 構造と呼ばれる Au(111) ($23 \times \sqrt{3}$) 表面となる³⁾。これに対し Au(100) 表面では等方的に 4.2% 縮み Au 原子が最密配列した (111) で覆われた Au(100) (5×20) 構造になる^{4~7)}。また、Au(110) 面は Au(110) (1×2) の missing row 構造と呼ばれている (111) 面のマイクロファセット表面となる^{8, 9)}。液体表面では原子や分子はバルク (液相) と自由に行き来できるので表面自由エネルギーを下げるために原子数あるいは分子数が変わったとしても歪は残らない。これに対し固体表面では表面原子数の変化は密度の変化であり、歪

E-mail: ktanaka@sit.ac.jp

Fig. 1. Diagram for the potential induced surface reconstruction of Au and the formation of multi-twin particles of Au in electrolyte solution.²¹⁾ (a) A model for reconstructed Au(111) (1×23). (b) Potential diagram for the reconstruction in 0.1 M HClO₄. (c) Potential diagram for Au particles formed in a solution of 0.1 M HClO₄ + 1 mM HAuCl₄. (d) Potential diagram for Au particles formed in a solution of 0.05 M CsClO₄ + 1 mM HAuCl₄.

のエネルギーが表面原子層だけでなくその下の数層にわたって生じるので、これらを含めた表面自由エネルギーの増減で再構成が起きるか否かは決まる。

ここで述べる「電位により誘起される表面再構成」は、Au 単結晶電極で電気容量の電位変化に履歴があることに Hamelin¹⁰⁾ が気づき「Au の表面が電位で再構成した」可能性を示唆したことに始まる。Kolb らは Au 単結晶の表面構造が電位で変化することを電子線回折で確認し、真空中で加熱により生じる Au 単結晶表面の再構成に対応する現象が、溶液中では「Potential Induced Reconstruction」として起きるとした^{11~15)}。特に走査トンネル顕微鏡 (STM) により電極表面の変化を in situ で見る事が可能になり、表面再構成とその解消のメカニズムがアトムレベルでわかるようになった^{8, 16~19)}。伝統的な電流・電圧曲線からも単結晶を使うと表面が電位で再構成する様子がわかる²⁰⁾。電解質溶液中で Au(110), Au(100), Au(111) 結晶面を負電位にすると、いずれも最密配列構造に再構成されるが、正電位 (SCE に対し) にすると (1×1) 構造に戻る。(1×1) 構造にもどる原因は正電位すると陰イオンが吸着するためと考えられて

Fig. 2. TEM images of Au particles formed at different electrochemical potentials in various electrolyte solution.^{21, 32)} (i) 0.1 M HClO₄ + 1 mM HAuCl₄; (a) 0.35 V, 60 sec. (b) -0.30 V, 60 sec. (c) -0.55 V, 20 sec. (ii) 0.01 M H₂SO₄ + 1 mM HAuCl₄; 60 sec. (a) 0.35 V, (b) -0.30 V, (c) -0.50 V. (iii) 0.01 M HCl + 1 mM HAuCl₄; 60 sec; (a) 0.30 V, (b) -0.30 V, (c) -0.50 V. (iv) 0.05 M CsClO₄ + 1 mM HAuCl₄; 60 sec; (a) -0.60 V, (b) -0.80 V, (c) -1.20 V.

いる。実際、Au 表面へのアニオンの吸着の強さは ClO₄⁻ < HSO₄⁻ or SO₄⁼ < Cl⁻ の順であるので、強く吸着するイオンが存在する溶液中では負電位でもアニオンの吸着が起きるので、吸着の弱いアニオンの場合より負電位でアニオン吸着による再構成の解消が起きる。実際、HClO₄ 溶液に少量の H₂SO₄ あるいは HCl を加えると、再構成が解消される電位はより負になる^{12, 13)}。Fig. 1 (b) に

示すように Au 単結晶表面の再構成が起きる電位は結晶面によらないが、再構成が解消される電位は共存するアニオンだけでなく結晶面に依存するものこのような理由による²¹⁾。

2. 電位で制御できる多重双晶 Au 微粒子の生成

上で述べたように Au の単結晶を電解質水溶液に入れ負電位 (SCE) にすると真空中で加熱した場合の表面再構成とよく似た構造変化が起きる。一方、加熱した基盤上に Au を蒸着し微粒子を作ると多重双晶微粒子が多く生成する。しかし多重双晶粒子の生成と単結晶表面の再構成が関連する現象であるとは誰も考えていなかった。多重双晶粒子の生成を電位で制御できることを我々が発見した²²⁾ことで、単結晶表面の構造変化と多重双晶粒子の生成という一見無関係に見える 2 つの現象が共通の原因によって引き起こされることがわかった。多くの電気化学的データから電解質水溶液中で電極電位を適切に選ぶと何も吸着していない清浄電極表面が得られると推測されてきた。特に負電位 (SCE) に保った電極上での Au 微粒子の生成ではアニオンは殆ど吸着していないと考えられるので、超高真空中での微粒子生成に対応すると考えられる。

超高真空中での Au 微粒子の生成には NaCl, グラファイト, MgO, MoS₂ などの単結晶表面が使われる。これらの表面を 200~350 °C に保ち Au を蒸着すると fcc の単結晶微粒子とは異なる正二十面体 (Icosahedron) や十面体 (Decahedron) の形の粒子が多く生成する^{23~26)}。Fig. 3 (b), (c) はこのような粒子の TEM 像とそのモデルである。井野²⁴⁾は正四面体が 2 つ組み合わさって双晶になるように、正四面体が 5 個あるいは 20 個集まってこれらの粒子ができたと考え fcc 金属の多重双晶粒子と呼んだ。モデルに示すように 5 個の正四面体を単純に組み合わせた十面体では 7.5° の隙間ができ、また、正二十面体になると隙間はさらに大きくなるはずであるが実際の微粒子にはこのような隙間は見られない。多重双晶と呼ばれるこれらの粒子の原子配列が fcc 金属と同じであるか否かは議論のあるところであり^{27~29)}、また双晶界面の原子配列や欠陥は興味ある未解決問題である。多くの計算で粒径が小さいと十面体や正二十面体の方が fcc 単結晶微粒子より安定になることが示されているが、多重双晶粒子の生成原因を示しているわけではない。

電解質溶液中で Au の単結晶を負電位 (SCE) にすると「表面の格子定数が縮むために再構成が起きる」とすると、電極上で Au 微粒子が成長する場合、電極の電位は微粒子の形成に大きな影響を与えるであろうと推論できる。即ち、Au イオンが電極上で Au 原子となり Au 微

粒子に成長することを考えると、Au 原子の配列構造が Au 微粒子の構造を支配することになる。そこで我々は電子顕微鏡用の Au メッシュにコロジオン膜を張りその上にカーボン蒸着したものを電極とし、電位を単結晶表面が「再構成」する負電位から「再構成が解消」する正電位までの範囲で変え、電位が生成する微粒子にどのような影響を与えるかを電子顕微鏡で調べた。その結果、Au だけでなく殆どの fcc 金属の微粒子について、微粒子が成長する場合 (電極) の電位が大きな影響を与えることがわかった^{21, 22, 30~32)}。本稿では Au 微粒子に絞って述べることにする。

Fig. 2 (i)~(iv) は種々の電解質水溶液中で 1 mM HAuCl₄ から生成する Au 微粒子の TEM 像である。特に Fig. 2

Fig. 3. (a-i) a fcc octahedral Au particle formed at 0.35 V (SEC) in 60 sec, and (a-ii) electron diffraction pattern taken along the $\langle 100 \rangle$ direction.²²⁾ (b) a pentagonal decahedron, and (c) a hexagonal icosahedron Au particles formed at -0.5 V in a solution of 0.1 M HClO₄ + 1 mM HAuCl₄; and models of pentagonal decahedron and hexagonal icosahedron. Simple pile up of tetrahedra makes gap at the twin boundary of decahedron and icosahedron.

(iv) は電解質を中性の CsClO_4 溶液にすることで水素発生を抑え、電位を -1.2 V まで下げた結果である。Fig. 2 (i) は $1\text{ mM HAuCl}_4 + 0.1\text{ M HClO}_4$ 溶液で電極電位を (a) 0.35 V , (b) -0.3 V , (c) -0.55 V (SCE) に保って析出した Au 微粒子の TEM 像であり²²⁾, Fig. 2 (ii) と Fig. 2 (iii) は $1\text{ mM HAuCl}_4 + 0.01\text{ M H}_2\text{SO}_4$ および $1\text{ mM HAuCl}_4 + 0.01\text{ M HCl}$ 溶液で (a) 0.3 V , (b) -0.3 V , (c) -0.5 V (SCE) に保った電極上に生成した Au 微粒子の TEM 像である³²⁾。また Fig. 2 (iv) は $1\text{ mM HAuCl}_4 + 0.05\text{ M CsClO}_4$ 溶液中で (a) -0.6 V , (b) -0.8 V , (c) -1.2 V (SCE) に保った電極上に生成する Au 微粒子の TEM 像である²¹⁾。電極を 0.35 V (SCE) に保った場合は生成する粒子は fcc の多結晶粒子と 4 角形 ($\langle 100 \rangle$ あるいは $\langle 110 \rangle$ 方向) あるいは 6 角形 ($\langle 111 \rangle$ 方向) に見える fcc 単結晶粒子が殆どであり大きさは約 500 nm である。Fig. 3 (a-i) は 0.35 V (SCE) で生成した代表的な fcc の八面体粒子の TEM 像と $\langle 100 \rangle$ 軸方向の電子線回折像である。これに対し負電位で生成する粒子は Fig. 2 (i)-b, c, (ii)-b, c, (iii)-c, (iv)-a の TEM 像で見るように多

重双晶粒子である。微粒子の形はこれまで結晶面の成長速度に支配される現象である「晶癖」として説明されてきた。我々は電位により生成する微粒子の形状が変化し Fig. 2 に見るような多重双晶粒子の生成する現象を発見し「晶癖」とは本質的に異なる現象であることに気づいた³¹⁾。まずは多重双晶粒子の生成に対するアニオンの影響を見ておく必要があるが、Au 単結晶電極に対するアニオンの吸着の強さは $\text{ClO}_4^- < \text{SO}_4^{2-} \text{ or } \text{HSO}_4^- < \text{Cl}^-$ の順である^{33~35)}ので、 Cl^- イオンは吸着するが他のアニオンは吸着しない電位で微粒子を生成させる実験を行った。アニオンが吸着すると考えられる 0.3 V で Au 微粒子の生成を行うと、Fig. 2 (i)~(iii) (a) に示すように fcc 微粒子が生成するがアニオンによる違いは現れない。しかし、電極電位を -0.3 V にすると ClO_4^- , SO_4^{2-} , HSO_4^- の系では Fig. 2 (i)-b, (ii)-b に示すように微粒子は分散しているが Cl^- の系では Fig. 2 (iii)-b に見るように生成する微粒子は集まるので Cl^- の吸着により集まりやすくなると推測される。重要なことは集合は起きて個々の微粒子自身は Cl^- イオンの影響を全く受けていないことである。電極電位をさらに -0.5 V まで下げると最早 Cl^- は吸着しなくなり、Fig. 2 (iii)-c に見るように ClO_4^- , SO_4^{2-} , HSO_4^- の場合と同様に多重双晶粒子が生成する。このことは、多重双晶粒子の生成は Cl^- , ClO_4^- , SO_4^{2-} , HSO_4^- イオンの吸着に支配される晶癖とは異なり、電位で制御できる現象であることを示唆している。

電極電位が正から負 (SCE) にするに従って一定時間に生成する微粒子の数が増加するだけでなく、Fig. 4 に示すように微粒子に占める多重双晶粒子の割合 (B/A) が電位に対しほぼ直線的に増加することがわかる³²⁾。析出時間を短くして負電位 (SCE) で初期に生成する微粒子を調べると、五角形、六角形、四角形、菱形、三角形等の多様な形の粒子が見られるがそれ等の中で最も多い

Fig. 4. Au particles formed at various potentials.³²⁾ (a) Total number of Au particle per 1 mm^2 (A) and multi-twin particles (B) formed at various potential in $0.1\text{ M HClO}_4 + 1\text{ mM HAuCl}_4$ solution for 60 sec. (b) A fraction of multi-twin particles in total particles.

Fig. 5. Schematic curves of surface tension versus electrode potential for hexagonal and (1×1) phases of Au (100) in perchloric electrolyte.⁷⁾

のは Fig. 3 (b), (c) に示すような五角形, 六角形の多重双晶粒子である。このように電気化学的に生成する多重双晶粒子について数を比べると十面体粒子と正十二面体粒子に多少の差異が認められる。例えば, 0.1 M HClO₄ 溶液では 0.05 V で十面体粒子は生成してくるが正十二面体粒子は -0.3 V 以下にしないと生成してこない。また, 多重双晶粒子の安定性は金属に依存し Au > Ag > Cu および Pt > Pd > Ni の順になるが, 殆どの fcc 金属について十面体粒子の方が正二十面体粒子より安定であると推測される⁴⁰⁾。実際, Cu や Ni の多重双晶は不安定で十面体粒子は生成するが正二十面体粒子は生成しない。後で述べるようにこのような電極上に生成する不安定な多重双晶粒子は H₂O と反応し酸化物となる。しかし, 興味深いことに, Cu, Ni, Pd, Ag の単結晶の低指数表面は真空中では加熱しても再構成しない。また, 電子顕微鏡中で in-situ 観察していると単結晶と双晶は可逆的に変化すると報告³⁷⁾があるので, 負電位 (SCE) で Au 多重双晶粒子を電極上に作り, これを溶液中で正電位 (SCE) にした場合, 多重双晶粒子は fcc 結晶に変化するかどうかを確認する実験を行ったが, 負電位で生成した多重双晶粒子は正電位で全く変化しないことが確認された。

なぜ負電位にすると多重双晶粒子が生成し, 正電位では fcc 単結晶微粒子が生成するのだろうか? 液体金属では表面張力 (表面自由エネルギーに関連する量) は ZPC (表面電荷のゼロ) で最も大きく, 表面電荷が正あるいは負になると反発力で表面張力は小さくなる。Gao ら⁵⁾は 0.01 M HClO₄ 溶液中で, Au(100) の (1×1) 表面と再構成した hex 表面の張力は電位により Fig. 5 のように変化をするために負電位にすると, 表面張力がより低い Au(100)-hex 表面に再構成するとしている。もし, このような理由で再構成が起きるとするならば再構成電位は結晶面によって異なると考えられるが, 実際は Fig. 1 (b) に見るように Au(111), Au(100), Au(110) 表面は殆ど同じ電位で表面再構成が起きる。したがって, 結晶面によらない原因を考える必要がある。清浄な Au 単結晶表面では表面原子の格子定数が縮むことで hexagonal 配列 (1 原子の周りに 6 個の原子が配列) に再構成することを考えると, 表面再構成が起きる負電位で生成する Au 微粒子は格子定数が少し縮んだ状況で生成すると思われる。即ち, 負電位では Au 原子が hexagonal 配列した表面で囲まれた四面体粒子が生成し, その 1 つの面で鏡像の結晶成長が起きると菱形をした六面体の双晶になり, さらに八面体, 十面体 {五角形} の多重双晶になるものと推論できる。実際, 電子顕微鏡写真を見る

Fig. 6. CuAu particles formed in the underpotential region Cu₂+ ion on Au.^{32, 38)} (a) Debye-Scherrer ring of Au particles formed in 1 mM HAuCl₄ + 0.1 M HClO₄ solution at -0.5 V (left) and that of CuAu alloy particles (Cu 30 %) formed in 1 mM HAuCl₄ + 0.1 M HClO₄ + 50 mM Cu(ClO₄)₂ solution at 0.1 V (right). (b) Fraction of Au (%) of alloy particles formed in 1 mM HAuCl₄ + 0.1 M HClO₄ + x mM Cu(ClO₄)₂ solution at various potential, where E_r is Nernst equilibrium potential. At the potential indicated by arrows, Cu₂O and alloy particles are simultaneously formed. (c) Fraction of Au (%) of alloy particles formed in 1 mM HAuCl₄ + 0.1 M HClO₄ + X mM CuSO₄ solution. At the potential indicated with arrow gives Cu₂O single crystal and alloy particles.

と Fig. 2 に見るような小さな菱形の粒子が多く見られる。

Fig. 1 (b), (c), (d) に見るように単結晶表面が再構成する電位と多重双晶粒子が生成する電位は非常によく一致する。このことから, 負電位での多重双晶粒子の成長機構を考えると, hexagonal 面に囲まれた四面体粒子は一定の大きさまで成長するとエネルギー的に不安定になり, それ以上大きくなる場合は菱形の双晶となり, さらに多重双晶粒子に成長するため, 成長核である菱形の双晶粒子は小さく, これに比べ十面体あるいは正二十面体の微粒子はその安定性に従って大きくなるものと推測できる。実際, 安定性の高い十面体粒子の方が大きくなるが正二十面体粒子でも 32 nm もある大きな結晶の生成を見ることができる。

酸溶液では Au メッシュ電極から水素発生が起きる電位より低い電位で微粒子の成長を調べるのは難しいが CsClO₄ あるいは KClO₄ にすると -1.2 V まで電位を下げて微粒子の生成を調べられる。Fig. 2 (iv)-a に示すように KClO₄ の中性溶液で -0.6 V で生成する粒子は酸溶液

で生成する多重双晶粒子と同じである。しかし、 -0.7 V 以下になると微粒子は多重双晶のまま鎖のようにつながり、Fig. 2 (iv)-b, cに見るように負電位になるほど鎖は長くなる²²⁾。しかし、 -1.2 V の負電位になっても多重双晶粒子が融合し大きな多重双晶粒子になることはなく鎖状で安定に存在している。Cs や K が析出する可逆電位は -2.923 V および -2.925 V (NHE) であるので -1.44 V (-1.2 V/SCE) では Cs^+ や K^+ は放電しないはずであるが、 -1.2 V (SCE) で生成した鎖状の粒子の電子線回折像には Au の Debye-Scherrer リングには存在しないはずの回折スポットが $\{111\}$ リングの内側や高指数回折リングの間に見られ、EDX 分析でアルカリ金属が検出される。このことは -1.2 V 以下の電位で生成する Au 微粒子にはアルカリ金属が取り込まれていることを示唆している。

2 種類の金属イオンを含む溶液からの微粒子析出は殆ど研究されていないが、単結晶では Nernst の平衡電位より正電位で析出する UPD という現象が良く知られている。その意味で、2 種類の金属イオンを含む溶液からの微粒子の生成は面白い問題である。そこで Cu が Au 表面に UPD する現象に注目し、CuAu 合金微粒子の生成に対する電位の効果を調べたので簡単に触れておく。

3. CuAu 合金微粒子の電位による制御

Cu^{+2} イオンの水溶液中で Au(111) 電極のサイクリックボルタモグラムを行うと、本来 Cu^{+2} イオンから Cu^0 は析出できない $\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}^0$ の平衡電位よりも正電位で Cu^0 が単原子層あるいは Cu^+ が 2/3 層析出する UPD と呼ばれる現象が知られている³⁷⁾。この現象を微粒子の生成と組み合わせて考えてみることにする。1 mM $\text{HAuCl}_4 + 0.1$ M $\text{HClO}_4 + X$ mM $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ ($X=1, 5, 10, 50, 100$) 溶液で電極電位 0.1 V で生成する微粒子を調べると、Fig. 6 (a) に示す Debye-Scherrer リングから微粒子は CuAu 合金 (Cu 30%) であることがわかる。回折像を使って格子定数の縮みから合金組成を求め、微粒子を生成させた析出電位 (E) と $\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}^0$ の Nernst の可逆平衡電位 (Er) との差に対し組成をプロットすると、Fig. 6 (b) に見るように $E-E_r < 0$ の OPD (オーバーポテンシャル・デポジション) 領域と $E-E_r > 0$ の UPD 領域では生成機構の違いを反映し全く異なった合金組成となることがわかる。 $E-E_r < 0$ の OPD 領域で生成する合金の組成は溶液の Cu^{+2} イオン濃度に依存するのに対し、 $E-E_r > 0$ の UPD 領域で生成する合金の組成は溶液の Cu^{+2} イオン濃度に依存せず組成は電位のみで決まることがわかる。このことは Fig. 6 (c) の 1 mM $\text{HAuCl}_4 + 0.1$ M $\text{HClO}_4 + X$ mM CuSO_4 溶液から生成する CuAu 合金でも全く同じであ

(a)

(b)

Fig. 7. TEM image of multi-twin CuAu alloy particles.⁴²⁾ (a) Decahedron CuAu alloy particle (Au 70%) formed in 1 mM $\text{HAuCl}_4 + 0.1$ M $\text{HClO}_4 + 50$ mM $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ solution at 0.1 V (SCE). (b) Icosahedron CuAu alloy particle (Au 80%) formed in 1 mM $\text{HAuCl}_4 + 0.1$ M $\text{HClO}_4 + 1$ mM $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ solution at 0.1 V (SCE).

り、UPD 領域での組成曲線は $C_{\text{Au}} = a(E-E_r)^\alpha$ で記述できる。 α は 1 より小さい定数で a は共存するアニオンに依存する定数である。即ち、UPD 領域では Cu は単独析出できないが Au(111) 上には単原子層の Cu^0 あるいは 2/3 層の Cu^+ の析出できる電位なので、Fig. 6 のモデルに示すように Au が析出すると Cu^{+2} 濃度によらない一定組成の合金微粒子が生成することになる。これに対して OPD 領域で生成する合金微粒子の組成は析出速度で決まるので合金の Cu 組成は溶液中の Cu^{+2} 濃度が高くなるにつれて大きくなる。詳しいことは文献 31, 38, 39) を見ていただくことにする。もし UPD 電位で Au 微粒子表面に Cu^+ が 2/3 層 UPD 析出するとしたら、 Cu^+ の析出 {アニオンを伴う} は Au 単結晶表面を負電位にしたような状況になると推論できる。もしこの推論が正しければ、Au の多重双晶粒子は生成しない電位であっても Cu^+ の UPD 析出によって多重双晶粒子が生成することが予想される。実際、0.1 V (SCE) は 1 mM $\text{HAuCl}_4 + 0.1$ M $\text{HClO}_4 + 50$ mM の $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ 溶液では UPD 電位であるが、この電位では Au の多重双晶粒子は生成しな

いが、Fig. 7 (a) に見るように正二十面体および十面体の多重双晶の合金粒子 (Au 80 %) が生成する。即ち、Cu⁺に覆われると負電位 (SCE) にした場合と同様、Au 表面の格子が縮むため表面原子は hexagonal 配列となり多重双晶粒子が成長すると推測できる。

十分に負電位にすると Au だけでなく Pt, Ir, Ag, Cu, Rh, Ni 等の fcc 金属も多重双晶粒子になる^{30, 39~41}ことが示されているが、共通して正二十面体粒子の生成は十面体粒子の生成より低い負電位を必要とする。実際、0.05 M CsClO₄ + 0.001 M Cu(ClO₄)₂ 溶液では -0.6 V (SCE) で Cu の十面体粒子の生成は認められるが正二十面体粒子の生成は認められない^{39, 40}。また、-0.1 V (SCE) では Cu₂O 単結晶粒子が生成する⁴⁰。Ni の場合も Cu とよく似ており、0.05 M CsClO₄ + 0.001 M NiSO₄ 溶液で -0.9 V (SCE) では十面体粒子の生成は認められるが正十二面体粒子の生成は認められず NiO 微粒子が生成してくる³⁸。熱力学的にはこの電位で Cu₂O や NiO の単結晶は中性溶液 (pH=7) では安定に存在できないので、酸化物の生成は速度的な現象と言える。先に述べたように、多重双晶粒子の安定性は金属により異なる。もし、溶液中でこのような不安定な多重双晶粒子が生成すると H₂O と反応し Cu₂O あるいは NiO の単結晶に変化すると考えられる。Fig. 6 (b) の矢印電位で正方形六面体の Cu₂O 単結晶粒子が合金微粒子と同時に生成するのはこのような機構によると推論される。その意味で、不安定な多重双晶粒子の生成は物質合成の立場からは一種の中間体であるといえる。

このような微粒子の特異性を考えると、粒子のサイズだけで触媒活性を理解しようとする従来の常識では本質はなかなか見えてこないように思われる。例えば、触媒活性な Au 微粒子の調製では溶液の pH をアルカリ性に保つことが必要とされ、その理由は溶液中の Au イオンの形態が重要とされている。しかし、ZPC から考えるアルカリ性水溶液中では担体表面は負電荷になっており、そこで生成する微粒子に担体表面の電場が大きな影響を与えることを考える必要がある。最近ではナノとさえ言えば新しいと思っている研究者が多いが、何が本質かを理解することが重要であることを付記しておく。

文 献

- 1) S. Hagstrom, H.B. Lyon and G.A. Somorjai: Phys. Rev. Lett. **15**, 491 (1965).
- 2) D.G. Fedak and N.A. Gjostein: Phys. Rev. Lett. **16**, 171 (1966).
- 3) Ch. Woll, S. Chiang, R.J. Wilson and P.H. Lippel: Phys. Rev. B **39**, 7988 (1989).
- 4) X. Gao, A. Hamelin and M.J. Weaver: Phys. Rev. B **46**, 7096 (1992).
- 5) X. Gao, A. Hamelin and M.J. Weaver: Surf. Sci. **296**, 333 (1993).
- 6) O.M. Magnussen, J. Hotlos, R.J. Behm, N. Batina and D. M. Kolb: Surf. Sci. **296**, 310 (1993).
- 7) X. Gao, A. Hamelin and M.J. Weaver: Phys. Rev. Lett. **67**, 618 (1991).
- 8) X. Gao, A. Hamelin and M.J. Weaver: Phys. Rev. B, **44**, 10983 (1991).
- 9) O.M. Magnussen, J. Wiechers and R.J. Behm: Surf. Sci. **289**, 139 (1993).
- 10) A. Hamelin: J. Electroanal. Chem. **142**, 299 (1982).
- 11) D.M. Kolb, G. Lehmpfuhl and M.S. Zei: J. Electroanal. Chem. **179**, 289 (1984).
- 12) D.M. Kolb and J. Schneider: Surf. Sci. **162**, 764 (1985).
- 13) D.M. Kolb and J. Schneider: Electrochim. Acta **31**, 929 (1986).
- 14) M.S. Zei, G. Lehmpfuhl and D.M. Kolb: Surf. Sci. **221**, 23 (1989).
- 15) R. Michaelis and D.M. Kolb: Surf. Sci. **234**, L 281 (1990).
- 16) O.M. Magnussen, J. Hotlos, R.J. Nichols, D.M. Kolb and R.J. Behm: Phys. Rev. Lett. **64**, 2929 (1990).
- 17) S-L. Yau, C.M. Vitus and B.C. Schardt: J. Am. Chem. Soc. **112**, 3677 (1990).
- 18) S-L. Yau, X. Gao, S-C. Chang, B.C. Schardt and M.J. Weaver: J. Phys. Chem. **95**, 7559 (1991).
- 19) C.M. Vitus, S-C. Chang, B.C. Schardt, M.J. Weaver and B.C. Schardt: J. Am. Chem. Soc. **112**, 3677 (1990).
- 20) J. Schneider and D.M. Kolb: Surf. Sci. **193**, 579 (1988).
- 21) D-L Lu and K. Tanaka: J. Phys. Chem. **100**, 1833 (1996).
- 22) D-L Lu, Y. Okawa, K. Suzuki and K. Tanaka: Surf. Sci. **325**, L 397 (1995).
- 23) S. Ino: J. Phys. Soc. Jpn. **21**, 346 (1966).
- 24) C.M. Wayman and T.P. Darby: J. Cryst. Growth **28**, 53 (1975).
- 25) K. Yagi, K. Takayanagi, K. Kobayashi and G. Honjyo: J. Cryst. Growth **28**, 117 (1975).
- 26) C. Solliard, Ph. Buffat and F. Faes: J. Cryst. Growth **32**, 123 (1976).
- 27) K. Heimann, M.J. Yacama, C.Y. Yang and H. Poppa: J. Cryst. Growth **47**, 177, 187, 274, 263 (1979).
- 28) L.D. Marks and D.J. Smith: J. Cryst. Growth **54**, 425 (1981).
- 29) P. Schbes-Retchkiman, A. Gomez, G. Vazquez-Polo and M.J. Yacama: J. Vac. Sci. Technol. A **2**, 22 (1984).
- 30) D-L Lu and K. Tanaka: J. Solid State Electrochem. **1**, 187 (1997).
- 31) D-L Lu and K. Tanaka: Current Topics in Electrochemistry **8**, 83 (2001).
- 32) D-L Lu, Y. Okawa, M. Ichihara, A. Aramata and K. Tanaka: J. Electroanal. Chem. **406**, 101 (1996).
- 33) D.J. Trevor and C.D.E. Chidsey: J. Vac. Sci. Tech. B **9**, 964 (1991).
- 34) Z. Shi and J. Lipkovski: J. Electroanal. Chem. **403**, 225 (1996).
- 35) D.M. Kolb: Prog. of Surf. Sci. **51**, 109 (1996).

- 36) S. Iijima and T. Ichihashi: Phys. Rev. Lett. **56**, 616 (1986).
37) D.M. Kolb: Adv. Electrochem. **11**, 125 (1978).
38) D-L Lu and K. Tanaka: J. Electroanal. Chem. **430**, 69 (1997).
39) D-L Lu and K. Tanaka: J. Electrochem. Soc. **143**, 2105 (1996).
40) D-L Lu and K. Tanaka: J. Phys. Chem. **101**, 4030 (1997).
41) D-L Lu and K. Tanaka: Surf. Sci. **373**, L 339 (1997).
42) D-L Lu and K. Tanaka: Phys. Rev. B **55**, 13865 (1997).