非線形電気化学振動反応による微細秩序構造の 自己組織化形成 (II)[†]

深見一弘・中西周次・中戸義禮

大阪大学大学院基礎工学研究科物質創成専攻 ☎ 560-8531 大阪府豊中市待兼山町 1-3

(2005 年 5 月 2 日受理)

Self-organized Formation of Nano-structures on Solid Surfaces by Nonlinear Electrochemical Oscillations (II)

Kazuhiro FUKAMI, Shuji NAKANISHI and Yoshihiro NAKATO

Division of Chemistry, Graduate School of Engineering Science, Osaka University
1-3 Machikaneyama, Toyonaka, Osaka 560-8531

(Received May 2, 2005)

Studies on the formation of ordered structures by oscillatory electrodeposition can be divided into two groups; one is treating with the formation of layered structures and the other the formation of dendrites. In part I, we surveyed recent studies on the former group. Here we review on the latter group. The formation of dendrites is reported in various fields such as vacuum deposition and crystallization under super-cooling or super-saturation conditions, as well as the electrodeposition, and explained either in terms of diffusion-limited-aggregation (DLA) or Mullins-Sekerka (MS) instability mechanisms. Recently, we have found that oscillatory electrodeposition of tin (Sn) under current-controlled conditions produces dendrites with a highly ordered latticework structure lying vertical to the electrode surface. This result cannot be explained by the DLA or MS-instability model alone. A combination with another proper mechanism, i.e., an autocatalytic passivation mechanism, has to be taken into account. The generality of the model has been confirmed in the systems of zinc (Zn) and lead (Pb) electrodeposition. The mechanism is quite unique and indicates high potential of producing ordered micro- or nano-structures that can never be produced by other methods.

1. は じ め に

固体表面上への金属や半導体の微細秩序構造の形成はナノテクノロジーの観点から注目されている。前稿（第 I 部）で述べたように、筆者らは、分子系の動的な自己組織化能の現れである電気化学振動現象、なかでも振動電析反応を利用した微細秩序構造形成の開拓を進めている。振動電析では振動反応にともなう動的な時空間秩序形成の履歴が電析物の構造として電極表面（固体表面）上に記録され、これにより微細秩序構造がボトムアップ的に形成される。前稿（第 I 部）では、こうした研究のうち、振動電析反応による多層構造の形成について紹介した。本稿（第 II 部）ではデンドライト（樹枝状結晶）

の成長を伴う電析振動反応について述べる。

2. 電気化学系におけるデンドライト状結晶成長

拡散律速条件下で進行する結晶成長ではデンドライト（樹枝状結晶）の析出物が形成されることがよく知られている¹⁾。これは Fig. 1 に模式的に示す機構で説明される。電極表面に凸凹がある場合 (Fig. 1 (a))、突起部の先端では球状拡散層が生じ、このため突起の先端が優先的に成長する。これによって突起部が急激に伸び、拡散層の変化がこれに追いつかない場合は、突起の先端で濃度勾配が他に比べて急峻になる (Fig. 1 (b))。この効果によって物質の拡散がますます突起の先端に集中し、突起の先端における結晶成長が一層速くなる (Fig. 1 (c))。この自己触媒的な結晶成長により、尖った部分での結晶成長は他の平らな部分での結晶成長に比べ格段に速くな

[†] 第 I 部が表面科学 Vol. 26, No. 11, pp. 694-699 (2005) に掲載されております。(編集部注)

E-mail: m-yanagisawa@waseda.jp

Fig. 1. Schematic illustration for autocatalytic crystal growth under diffusion-controlled conditions.

り、尖った場所がますます尖ることになる。こうして拡散律速条件下ではデンドライト結晶が成長する。

電気化学系では、電位規制下で電位を金属電析反応の平衡電位よりも大きく負に設定する、あるいは、電流規制下において設定電流を拡散律速電流より大きくすることで容易に拡散律速条件を達成できる。したがって、いろいろな金属の電析反応でデンドライト状結晶成長が報告されている。ここで興味深いことは、電流規制の条件下では、デンドライト成長に伴って、自発的な電位振動が現れることがいくつか報告されていることである^{2~4)}。ただし、この電位振動は全てのデンドライト成長において現れるわけではなく、これまでのところ強い塩基性水溶液からの Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Sn^{2+} の電析反応においてのみ見出されている。しかも、これらは単発的に報告されているのみで、その発現機構は全く明らかにされてこなかった。

最近、筆者らは、この電位振動を詳細に検討し、振動を伴ったデンドライト成長では、高度に規則的な周期構造を示すデンドライトが形成されることを見出し、その機構を解明した^{5~7)}。以下では、この研究成果について紹介する。

3. スズ格子状デンドライト (Sn Latticework) の自己組織化形成⁵⁾

Fig. 2 (a) には 0.4 M の Sn^{2+} イオンを含む 4.0 M NaOH 水溶液中、電流規制下における電流密度 (j) - 電位 (U) 曲線を示す。 Sn の析出電流は -1.15 V より流れ始め、設定電流が Sn 電析反応の拡散律速電流 (j_{dl}) を超えると電位は急激に負にシフトし、その直後から自発的な電位振動が生じる。電流をこの電位振動が生じる領域に一定に保持すると Fig. 2 (b) に示すように周期的な電位振動が安定に現れる。さらにこの電位振動下で得られた電析物を光学顕微鏡で観察すると Fig. 2 (c) に示すような格子状の Sn のデンドライト (Sn Latticework) が形成されていることが確認された。

どのようにしてこのように高度に規則的な Lattice-

Fig. 2. (a) Current-controlled j vs. U at the scan rate of $0.71 \text{ mA cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, and (b) potential oscillation at a constant j of -71 mA cm^{-2} in $0.4 \text{ M Sn(II)} + 4.0 \text{ M NaOH}$. (c) An optical microscopic image of highly ordered latticeworks of Sn produced by oscillation-induced electrodeposition.

work が形成されるのであろうか。これを調べるために、電位振動下における Latticework 成長過程を光学顕微鏡でその場観察した。その様子を Fig. 3 上段に示す。Fig. 3 下段には、電位振動のいろいろな段階で電極を引き上げることにより得た Latticework 結晶末端の SEM 像を示す。写真の上につけられた番号は、Fig. 2 (b) 中の番号に対応し、これらの写真が電位振動中の各番号の段階で得られたものであることを示している。

電極電位 (U) が負へシフトした直後 (stage-1) では、Latticework はその成長末端に直方体状の微結晶を持っている。この直方体状結晶は正方晶 $\text{Sn}(\beta\text{-Sn})$ からなり、熱力学的に安定な (110)、(011) 面、およびそれらに等価な面で囲まれている。 U が負電位から正方向へシフトしている途中の段階 (stage-2) では、針状の結晶が直

Fig. 3. (top) Optical microscopic (OM) and (bottom) scanning electron microscopic (SEM) images of Sn deposits. The numbers, (1), (2), (3), and (4), added on the pictures mean that they were taken at a stage of the potential oscillation marked by the same number in Fig. 2 (b).

方体状結晶の角の部分から〈101〉方向、およびそれに等価な方向へ成長している。 U が正の電位に到達し、ほぼ一定となっている段階 (stage-3) では、針状結晶の末端に新しい直方体状結晶が形成され、これが時間と共に大きくなっていく。こうしてしばらくすると、 U は急激に負にシフトし stage-4 に至る。stage-4 は、針状結晶と直方体状結晶からなる一層が加わった以外は、stage-1 と同じである。この過程が周期的に繰り返されることで電位振動が生じ、また Latticework がボトムアップ的に構築されていく。

上記の電位振動の発現と Latticework の成長は以下の機構で説明される。まず、電位振動中、負側電位 (stage-1) から正側電位 (stage-3) への電位シフトについて考えよう。stage-1 では (110) 面、(011) 面などの熱力学的安定面を露出した直方体状の微結晶が成長末端に存在する。このとき電位は拡散律速電流領域にあり、Sn 電析は拡散支配で進む。すなわち直方体状結晶のエッジ部分 (尖った部分) で自己触媒的結晶成長 (Fig. 1) が起こり、その結果、そのエッジ部分から針状結晶が成長する (Fig. 4 (A))。こうした針状結晶の成長は実効的な電極表面積 (S_{eff}) の急激な増加をもたらすので、一定設定電流の条件では、これを維持するために電位は正へシフトしていく。上記の自己触媒的結晶成長は拡散律速条件が満たされる限り続くが、針状結晶が十分成長し、電位が大きく正にシフトして電極反応律速の条件に至ったとき、拡散層は消失し、針状結晶の成長は止まる。正側電位での電極反応律速条件下では結晶成長は熱力学的安定面を露出するように進行し、針状結晶の先端に直方体状結晶が形成される (stage-3))。

次に正側電位 (stage-3) から負側電位 (stage-4) への電位シフトについて考えよう。stage-3 での電位は、Pour-

Fig. 4. Schematic drawings of Sn crystallites formed in the course of the potential oscillation for explaining the mechanism of the potential oscillation and lattice-work formation.

baix 図から見て取れるように、Sn の酸化電位 (-1.2 V vs. Ag | AgCl) に近く、そのため Sn 表面は徐々に酸化され不活性化する。特に熱力学的に安定な最密充填構造を持つ面では、この表面酸化が自己触媒的に進行する。つまり電極表面の一部が局所的に酸化されたとき、この表面には電氣的に分極した結合 ($\text{Sn}^{\delta+}-\text{O}^{\delta-}$) が生じる。こうして生じた $\text{Sn}^{\delta+}$ 原子は近傍の Sn 原子に正分極を誘起する。その結果、この原子への OH^- などのアニオン種の攻撃 (つまり Sn 表面の酸化) は他の電氣的中性な Sn 表面の部分より速くなる。このようにして表面の一部が酸化されると、表面全体が自己触媒的に急速に酸化・不活性化される。類似の自己触媒的酸化機構は Pt 上での H_2O_2 還元反応において報告した⁸⁾。この自己触媒機構は最密充填構造を持つ面で最も有効に働く⁸⁾ので、最密充填構造である (110) 面や (011) 面で囲まれた直方体状 Sn 結晶では急激に酸化が進むことになる。こうして振動の正電位側で直方体状結晶が完成すると、その結晶表面での自己触媒的酸化・不活性化を通して S_{eff} の急速な減少が起こる。これにより一定電流を維持するために電位は急に負へシフトし、電気化学系は stage-4 に達する。これらの過程が繰り返されることで電位振動が生じ、それに同期して Latticework が構築される。

ただし、上記の自己触媒的酸化・不活性化のモデルはまだ確証されたものではない。これでは説明しきれない現象もあるので、実際には、電位振動やデンドライト結晶成長に同期した拡散層の変化なども考慮に入れる必要があるかもしれない。これらの詳細については、現在詳細な検討を進めている。

これまで述べた電析振動反応による Latticework 形成に関して重要な点は、自己触媒的結晶成長による針状結晶の成長、反応律速条件下での直方体状結晶成長、最密充填表面での自己触媒的酸化など、全てプロセスが非平

衡・非線形化学ダイナミクスのもとに全体協調的に起こることである。これにより初めて Fig. 2 (c) に示すような高度に秩序化された構造の構築が可能となる。これこそが非線形化学ダイナミクスに基づく動的な自己組織化の特徴といえる。

4. 変調振動による Latticework の構造制御⁶⁾

これまで述べたように、電位振動反応による Latticework 形成では振動が 1 回生じるたびに、Latticework の 1 格子が組み上がる。したがって、電位振動の周期を変調できれば、形成される Latticework の構造も変化することが予想された。

Fig. 5 には Sn (II) 濃度を变化させたときの電位振動の様子を示す。Sn (II) 濃度が高い場合には (Fig. 5 (b)), 負側電位から正側電位へ至る遷移時間 t_1 が短くなっている。Fig. 5 (a), (b) の振動下で形成された Latticework を光学顕微鏡により観察した結果, t_1 の変化によく対応して、格子間隔が変化することが明らかになった (Fig. 6 (a), (c))。また直方体状結晶のサイズも異なることがわかった (Fig. 6 (b), (d))。

Fig. 7 (a) には設定電流値を瞬時に变化させた際の電位振動の様子を示している。ここでは図中矢印の時点で設定電流値が -43 から -76 mA cm^{-2} に変えられている。Fig. 7 (b) にはその際に形成された Latticework の写真を示す。写真中矢印は設定電流値を变化させた時点での成長末端を指している。これより設定電流を瞬時に变化させることで Latticework の格子間隔も瞬間的に変化させられることがわかる。

このように電位振動の変調を介して Latticework の構造のチューニングが可能であることが明らかになった。

Fig. 5. Potential oscillations observed (a) at a constant j of -36 mA cm^{-2} in $0.2 \text{ M Sn(II)} + 4.0 \text{ M NaOH}$ and (b) at a constant j of -71 mA cm^{-2} in $0.4 \text{ M Sn(II)} + 4.0 \text{ M NaOH}$.

なかでも設定電流値を介した構造チューニングは可逆的にかつ瞬時に行うことが可能であるので、これは変調 Latticework を構築する上で非常に興味深い結果といえる。

Fig. 6. (a) and (c): OM images of latticeworks. (b) and (d): SEM images of cuboid crystals formed at a positive-side potential. The electrolyte is $0.2 \text{ M Sn(II)} + 4.0 \text{ M NaOH}$ for (a) and (b), and $0.4 \text{ M Sn(II)} + 4.0 \text{ M NaOH}$ for (c) and (d).

Fig. 7. (a) Potential oscillation in $0.2 \text{ M Sn(II)} + 4.0 \text{ M NaOH}$ and (b) an OM image of a latticework formed by this oscillation, in which the j was changed from -43 mA cm^{-2} to -76 mA cm^{-2} at the position of the arrow.

Fig. 8. (a) j vs. U in 0.2 M Zn(II) + 4.0 M NaOH under the current-controlled condition. The scan rate was 0.1 mA s^{-1} . (b) U vs. t at a constant j of -21 mA cm^{-2} . (c) SEM images of Zn electrodeposits after long-term oscillations: (1), (2), and (3) were taken at stages 1, 2, and 3 of (b), respectively.

5. デンドライト成長を伴う他の電気化学振動系⁷⁾

電位振動に伴う Sn Latticework 形成の機構の一般性を確かめるため、他の金属の電析反応についていくつか検討した。これまで、Sn のほか、Zn, Pb, Cd の電析反応で電位振動の発現が報告されており、これらの系でも振動に同期した特異な周期秩序構造の形成が予想される。このことは Zn の電析系において確認された。Fig. 8 にその結果を示す。ここに示すように、Zn の電析系でも、拡散律速電流を超える電流領域において自発的な電位振動が観測され、それに同期して Zn のデンドライト析出物が周期的な形状変化を示すことが確認された。この結果は、先に述べたモデルを支持し、このモデルが一般性をもつものであることを示すものとなっている。

6. 最 後 に

以上、筆者らが研究を進めている電気化学振動反応による微細秩序構造形成について、第 I 部では多層構造形成について、第 II 部ではデンドライト状周期規則構造形成について、最近の成果を中心に紹介した。これらの振動発現における本質的因子は、前者では負性微分抵抗

(NDR) をもとに生じる自己触媒機構であり、後者では拡散律速条件下における自己触媒結晶成長である。両者はその性格が全く異なり、このためその結果として形成される構造も全く異なってくる。ただし、振動の 1 サイクルにつき 1 層あるいは 1 格子などの単位構造が構築される点では両者は共通している。これにより周期的振動を与えれば周期構造が、変調周期振動を与えれば変調周期構造が形成されることとなる。

振動電析反応による秩序構造形成法に関して特筆すべき点は、非平衡・非線形な電気化学ダイナミクスのもとに、非常に多くの因子が時間的・空間的に協同的に作用することである。これにより巨視的スケールに渡って位相を揃えた周期秩序構造が形成される。これは従来の手法では決して成し遂げられない点であり、今後、本手法の発展により、高度に秩序化されたナノないしはマイクロメートルスケールの 3 次元構造のボトムアップ的構築が期待される。

謝 辞

これらの研究は、JST・CREST プログラム、21 世紀 COE プログラム、倉田記念日立財団、近畿地方発明センターからの助成を受けて行われた。

文 献

- 1) W.W. Mullins and R.F. Sekerka: J. Appl. Phys. **34**, 323 (1963).
- 2) J. St. Pierre and D.L. Piron: J. Electrochem. Soc. **137**, 2491 (1990).
- 3) N. Kaneko, H. Nezu and N. Shinohara: J. Electroanal. Chem. **252**, 371 (1988).
- 4) D.L. Piron, I. Nagatsugawa and C.L. Fan: J. Electrochem. Soc. **138**, 3296 (1991).
- 5) S. Nakanishi, K. Fukami, T. Tada and Y. Nakato: J. Am. Chem. Soc. **126**, 9556 (2004).
- 6) T. Tada, K. Fukami, S. Nakanishi, H. Yamasaki and Y. Nakato: Electrochim. Acta **50**, 5050 (2005).
- 7) K. Fukami, S. Nakanishi, T. Tada, H. Yamasaki, S.-I. Sakai and S. Fukushima: J. Electrochem. Soc. **152**, C 493 (2005).
- 8) S. Nakanishi, Y. Mukouyama, K. Karasumi, A. Imanishi, N. Furuya and Y. Nakato: J. Phys. Chem. B **104**, 4181 (2000).