

Au(111)表面上の Cu 電析における界面構造ダイナミクス

(千葉大院工¹, 東京農工大², 高輝度光研究セ³, 物材機構⁴)

○中村将志¹, 坂西貴広¹, 遠藤理², 田尻寛男³, 坂田修身⁴, 星永宏¹

Structural dynamics of Cu electrodeposition on Ag(111) surface

(Chiba Univ.¹, Tokyo Univ. of Agri. & Tech.², JASRI/SPring-8³, NIMS⁴)

○M. Nakamura¹, T. Banzai¹, O. Endo², H. Tajiri³, O. Sakata⁴, N. Hoshi¹

【序】 金属上への異種金属の修飾は装飾や防食だけでなく、高活性な電極触媒の調製法にも応用されている。異種金属を修飾した電極触媒は、単体よりも高活性となることが知られており、近年ではコアシェル触媒の開発が盛んに行われている[1]。電気化学環境下は、電極電位により析出量などを緻密に制御することができるが、溶媒や電解質イオンが共存しており、金属イオンの析出や溶解過程は複雑となる。原子レベルで修飾量や構造を制御する方法の1つにアンダーポテンシャル析出(UPD)がある。UPDは金属イオンが基板との相互作用を強く受けるため、熱力学的平衡電位より正電位側において単原子層レベルで析出する。金属析出の初期過程の観測に適している。

本研究では、Au(111)電極上のCu UPDについて、界面におけるイオン種の動的構造変化を時分割X線回折測定により追跡した。Au(111)電極上のCu UPDは盛んに研究されており[2,3]、吸着構造はカウンターアニオンの種類に依存した析出が起こる[4]。Cuイオンだけでなく、電解質イオンの構造にも着目し、金属イオンの析出・溶解過程を明らかにすることを目的とする。

【実験方法】 試料にはAu(111)電極、電解液溶液には0.5 M H₂SO₄+1m M CuSO₄を用いた。水素-酸素炎でアニール後、アルゴン雰囲気下で冷却し時分割X線回折用のドロップセルに取り付けた。X線回折測定は大型放射光施設SPring-8のBL13XUで行った。Cuと硫酸イオンが共吸着する-0.25 Vと硫酸イオンのみが吸着した0.35 Vの間で短形波を印加した。測定にはマルチチャンネルスケーラーを用い、電位ステップ前後の回折強度を500 μsの時間分解能で積算した。電位は全てHg/HgSO₄基準である。

【結果と考察】 図1に0.5 M H₂SO₄+1m M CuSO₄中におけるAu(111)の電流電位曲線を示す。Cuイオンは2段階で析出することが知られており、-0.2 V付近の酸化還元ピークより低電位側で1段階目の析出が起こる。さらに-0.4 Vより低電位側では、2段階目の析出が起こりCuは1×1で吸着する。一方、-0.2 Vより高電位側では、硫酸イオンが吸着している。はじめに-0.25Vおよび0.35 Vにおける構造解析を行った。-0.25 VではCuはハニカム構造となり、その中心に硫酸イオン存在し√3×√3 R30°構造を形成する。また、0.35 VではCuは析出しておらず、硫酸イオンがAu表面に

直接吸着している。これらの構造は既報の結果と一致した[2]。

Cu の析出により回折強度が鋭敏に変化する(0 0 1.4)における時分割 X 線回折測定の結果を図 2 に示す。この回折点では Cu が析出すると吸着 Cu と Au 表面原子からの散乱 X 線の干渉により回折強度が減少する。Cu 析出過程(図 2 (a))における回折強度の減衰は Cu 脱離過程(図 2 (b))における強度変化と比較し非常に遅かった。また、電位ステップ直後に回折強度が一時的に増加した。同様な測定を他の回折点でも行うことにより時分割 Crystal truncation rod (CTR)を求め構造解析を実施した。クロノアンペロメトリーによる過渡電流と各イオン種の動的变化を比較検討した。

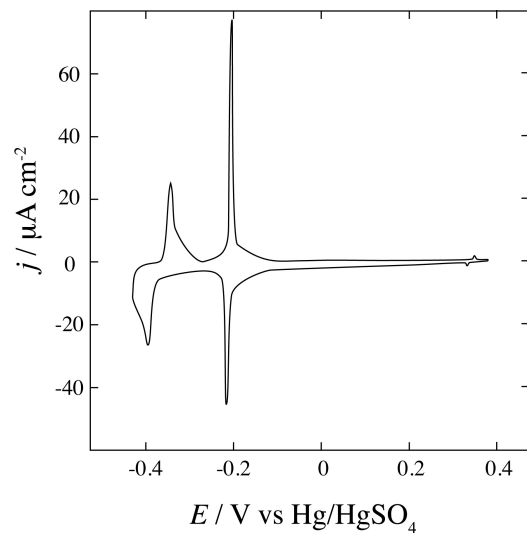


図 1 0.5 M H₂SO₄+1m M CuSO₄ 中における Au(111)の電流電位曲線
スキャン速度：5 mV/sec

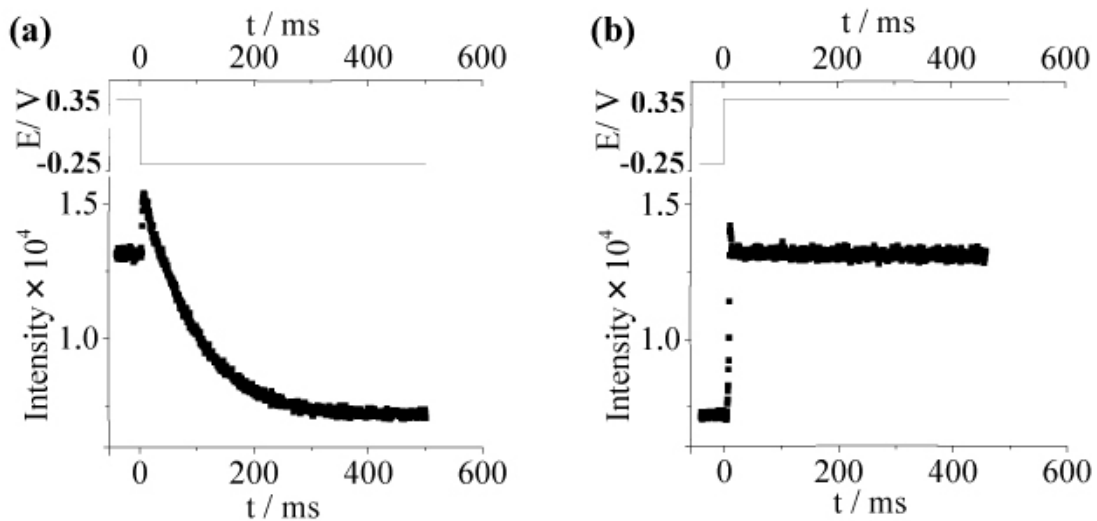


図 2 時分割 X 線回折測定結果(L=1.4) (a)0.35 V→-0.25 V: Cu 析出過程
(b)-0.25 V→0.35 V: Cu 脱離過程

【参考文献】

- [1] P. Mani, R. Srivastava, P. Strasser, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 2770 (2008).
- [2] M. Nakamura, O. Endo, T. Ohta, M. Ito, Y. Yoda, *Surf. Sci.* **514**, 227 (2002).
- [3] E. Herrero, L. J. Buller, H. D. Abruna, *Chem. Rev.* **101**, 1897 (2001).
- [4] Z. Shi, S. Wu, J. Lipkowski, *Electrochimica. Acta.* **15**, 9 (1995).