

**X線回折および赤外分光を用いた金属イオン電析過程の時分割計測**

(千葉大院工<sup>1</sup>, 高輝度光研究セ<sup>2</sup>, 物材機構<sup>3</sup>)○中村将志<sup>1</sup>, 坂西貴広<sup>1</sup>, 前畑雄飛<sup>1</sup>,  
田尻寛男<sup>2</sup>, 坂田修身<sup>3</sup>, 星永宏<sup>1</sup>

**Time resolved measurements using X-ray diffraction and IR spectroscopy  
during electrodeposition of metal ions**

(Chiba Univ.<sup>1</sup>, JASRI/SPring-8<sup>2</sup>, NIMS<sup>3</sup>)○M. Nakamura<sup>1</sup>, T. Banzai<sup>1</sup>, Y. Maehata<sup>1</sup>, H. Tajiri<sup>2</sup>,  
O. Sakata<sup>3</sup>, N. Hoshi<sup>1</sup>

**【序】**異種金属による表面修飾は防食や電子部品の接合など工業的に重要である。最近では高活性なコアシェル型ナノ粒子触媒の調製法にも応用されており[1], 析出層の構造を精密に制御することが求められている。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強く相互作用するため、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。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。これまでに様々な金属イオンの upd について研究されてきたが、多くは静的な構造であり、析出過程を追跡した研究は少ない。

時分割X線回折法を用いてAu(111)電極上におけるCu-upd過程の測定を行ったところ、析出初期において表面から離れた位置にCu<sup>2+</sup>の存在を確認した[2]。本研究では、カウンターアニオンの挙動も追跡するために、表面増強赤外分光(SEIRAS)を用いた時分割計測を行った。さらに、AgおよびBiについても時分割X線回折測定を行いCu析出との比較を行った。

**【実験方法】** 試料にはAu(111)電極、電解液溶液には0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+1.0 m M CuSO<sub>4</sub>, 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+0.5 mM Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>および1.0 M HClO<sub>4</sub>+0.5 mM Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を用いた。試料を水素-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。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時間分解能500 μsで積算した[3]。赤外分光測定では、Auを無電解メッキしたSiプリズムをアニールした作用極を用いた[4]。ステップスキャン法により時間分解能500 μsで測定した。

**【結果と考察】** 図1に0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+1m M CuSO<sub>4</sub>中におけるAu(111)の時分割SEIRAS結果を示す。硫酸イオンのみが吸着した0.35 V vs Hg/HgSO<sub>4</sub>からCuと硫酸イオンが共吸着し√3×√3構造を形成する-0.25 V vs Hg/HgSO<sub>4</sub>へ電位ステップ後の経時変化である。1180 cm<sup>-1</sup>付近のバンドは吸着硫酸イオンのSO伸縮振動である。電位ステップ直後にAu表面に吸着した硫酸イオンのバンドが消失し30 ms以降に再出現する。時分割X線回折による解析でも、はじめにCu<sup>2+</sup>が表面近傍に接近し、30 ms以降

に Cu と硫酸イオンが吸着する最適化モデルが得られており、SEIRAS 結果と一致する。

金属の upd により回折強度が減少する (0 0 1.4)において Cu-upd, Ag-upd および Bi-upd の電位ステップ後の回折強度変化を図 2 に示す。Cu-upd および Bi-upd では電位ステップ直後に強度が増加しており、一方、Ag-upd では強度増加なしに減少していく。X 線構造解析から、この強度増加は、金属イオンが表面近傍に存在するためであり、析出電位へステップ直後は、水和された金属イオンが表面に接近し、その後、水和殻が崩壊して表面に析出する。一方、Ag-upd では、水和殻崩壊過程が観測されず、素早く析出することが分かった。金属イオンの水和構造を DFT 計算したところ、Ag<sup>+</sup>の水和エネルギーは Cu<sup>2+</sup>や Bi<sup>3+</sup>と比べ小さいことが分かり、脱水和過程が金属イオンの析出速度を支配する一因と考えられる。

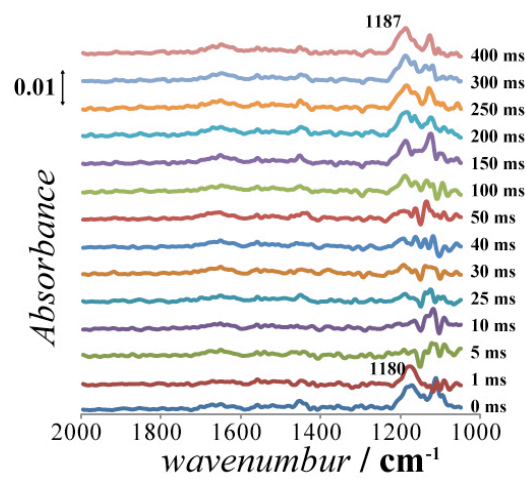


図 1 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1m M CuSO<sub>4</sub> 中における Au(111)の時分割 SEIRAS。参照電位 -0.08 V vs Hg/HgSO<sub>4</sub>

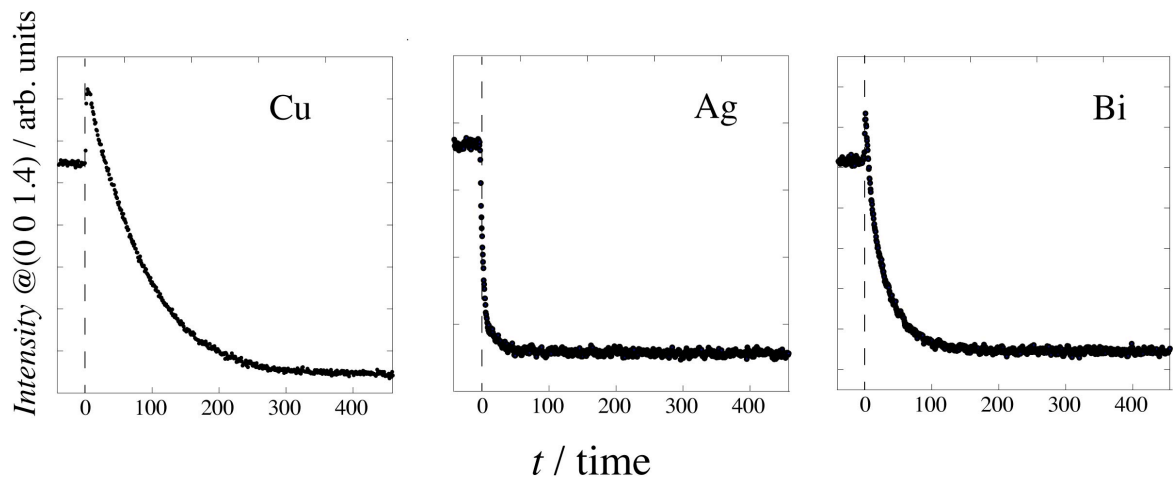


図 2 (0 0 1.4)回折点における Cu-upd, Ag-upd および Bi-upd の回折強度変化

【参考文献】

[1] P. Mani, R. Srivastava, P. Strasser, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 2770 (2008).  
 [2] 中村将志, 坂西貴広, 遠藤理, 田尻寛男, 坂田修身, 星永宏, 第 8 回分子科学討論会 3B09.  
 [3] M. Nakamura, H. Kaminaga, O. Endo, O. Sakata, N. Hoshi, *J. Phys. Chem. C* **118**, 22136 (2014).  
 [4] K. Ataka, G. Nishina, W. B. Cai, M. Osawa, *Electrochem. Commun.* **2**, 417 (2000).