

機関番号：12611

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2008 ～ 2010

課題番号：20550009

研究課題名（和文） 放射光利用超精密固／液界面X線散乱測定の高速度化とナノ構造ダイナミクス解析への挑戦

研究課題名（英文） Dynamic Analyses of Nano-structures of Solid/Liquid Interfaces Using Surface X-ray Scattering Technique

研究代表者 近藤 敏啓（KONDO TOSHIHIRO）

お茶の水女子大学・大学院人間文化創成科学研究科・教授

研究者番号：70240629

研究成果の概要（和文）：本研究では、固／液界面（電気化学）系に放射光利用表面X線散乱（Surface X-ray Scattering; SXS）法を適用し、Au(111)単結晶上に形成させたAg UPD 2層膜の安定性、Au(111)上Ag UPD 2層膜上に形成させたアルキルチール自己組織化単分子層の還元脱離によるAg原子の溶解過程、Au(111)およびAu(100)上へのPd層の電析過程、およびAu(111)単結晶上に形成させたPt単原子層の原子配列などの界面構造／界面原子配列変化を詳細に追跡／決定した。

研究成果の概要（英文）：In this study, surface X-ray scattering (SXS) technique was applied to electrochemistry. Determined interfacial structures are followings; i) stability of Ag UPD bilayer formed on Au(111), ii) stripping of Ag atoms in Ag UPD bilayer on Au(111) during reductive desorption of alkylthiol self-assembled monolayer, iii) electrodeposition of Pd on Au(111) and Au(100), and iv) Pt ultra-thin layers electrochemically deposited on Au(111).

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2009年度	900,000	270,000	1,170,000
2010年度	900,000	270,000	1,170,000
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：電気化学、表面X線散乱法、固／液界面、単結晶電極

## 1. 研究開始当初の背景

固体表面への異種金属の析出過程（すなわち電析過程）を初めとする固／液界面での電子移動反応は固体表面上で起こるので、当然固体の表面構造や電子状態によって大きく影響される。したがって、固／液界面での電子移動反応の機構を厳密に理解し、めっき、電池やセンサ、触媒といった応用面へと展開していくためには、規定された表面構造を持った固体表面上で反応を行い、表面の構造や電析する原子・分子の配列構造を、高い空間・時間分解能で、しかも実際に反応が起きている溶液中で追跡・決定する必要がある。

シンクロトロン放射光を光源として利用した表面X線散乱（SXS）法は、界面の三次元構造を0.001ナノメートルオーダーで詳細に決定できる唯一の手法であるが、ビームタイムが限られる上、時間分解能が低いという欠点もある。

## 2. 研究の目的

本研究では、少ないビームタイムで多くの結果が得られるよう、測定の実験ラインに合わせた分光電気化学セルの設計やエネルギーの選択により測定の高速度化をはかり、種々の界面構造を厳密に決定する事を目的とした。

### 3. 研究の方法

(1) 本研究では一般的 SXS 実験を、光エネルギー加速器研究機構放射光科学研究施設

(Photon Factory; PF) のベンディングマグネットビームライン BL4C、および大型放射光施設 (SPring-8) のベンディングマグネットビームライン BL14B1 において実施した。

(2) 本研究では入射 X 線のエネルギーと試料の異常構造因子との共鳴効果を利用した共鳴表面 X 線散乱 (RSXS) 実験を、PF のベンディングマグネットビームライン BL4C において実施した。

### 4. 研究成果

本研究で界面構造を詳細に決定したのは以下の 4 つの固/液界面系である。

(1) Au(111) 上に電析した Ag UPD 層

それまでに報告者らの研究によって、界面二層膜構造をとっていることが分かっている、Au(111) 単結晶電極表面に構築した Ag UPD (Underpotential Deposition) 層の安定性について、構築直後や電位制御下、電位印加を切った後など種々の条件下で SXS 法により詳細に調べた。その結果、Ag UPD 1 層膜では電位制御している間は安定な原子配列を維持しているが、電位印加切断後はすぐにその原子配列が乱れてしまうのに対し、Ag UPD 2 層膜では電位制御している間に言うに及ばず、電位印加切断後空気中においても、また別の電解質溶液に浸けて電位印加しても、その原子配列が乱れず、基板原子配列とまったく同じ『pseudomorphic』な配列を維持している事を明らかにした。

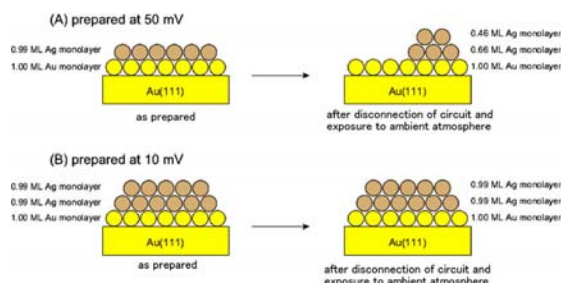


図 1 (A) Ag UPD 1 層膜および (B) Ag UPD 2 層膜の作製直後および電位印加切断後の断面模式図。

(2) Au(111) 上 Ag UPD 2 層膜上に構築したヘキサチオール自己組織化単分子層の還元脱離にともなう Ag 原子の脱離

貴金属基板上に構築したアルカンチオール自己組織化単分子層 (SAM) は高い密度、高い配向性、そして高い安定性を持つ事が知られ種々の分野で活発に研究されている。中でも Au(111) 上に構築した SAM については、様々な研究がなされており、アルカリ溶液中で還元脱離する様子も報告されている。しかし脱離後の Au(111) 基板表面の Au 原子の配列は、SAM 吸着時の (1×1) 構造ではなく、Au(111)

が安定な ( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ ) 構造をとっていることが、報告者の過去の研究で分かっている。この系の基板として上記の Au(111) 上に構築した、電位印加切断後も安定な原子配列を維持した Ag UPD 2 層膜を用い、SAM の還元脱離後の基板表面原子配列を SXS 法によってその場追跡した。その結果、SAM の脱離にともない一部の Ag 原子もチオール分子とともに脱離し、非常にラフな Ag 層が残り、純粋な Au 表面とは異なる挙動を示す事を明らかにした。

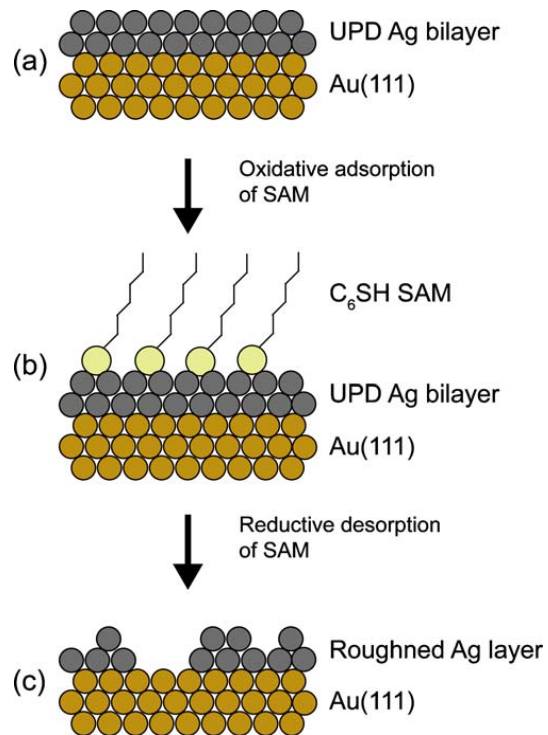


図 2 Au(111) 上に構築した Ag UPD 2 層膜がその上に構築した SAM の還元脱離にともなって脱離する様子の断面模式図。

(3) Au(111) および Au(100) 上への Pd 電析過程

Au(111) および Au(100) 単結晶電極上に UPD した Pd 層は、下地基板の原子配列を周到した『pseudomorphic』な配列をとることは、すでに報告者らの過去の研究で明らかとされていたが、その UPD 層の上にさらに電析を進めると、その原子配列がどうなるかは分かっていなかった。そこで、Au(111) および Au(100) 上に Pd 多層膜が電析して行く様子を SXS 測定によりその場追跡し、Pd 電析過程の基板原子配列依存性について検討した。その結果、Au(111) 上では、2 層目より Pd の配列が乱れ、5 層目に至っては、下地 Au 原子配列ではなく Pd バルクの原子配列をとっていること、また 2 層目より『pseudomorphic』な配列をとる下地の ccp サイトではなく hcp サイトに Pd が吸着した、『static fault』を形成している事が分かった。一方、Au(100) 上では

『static fault』を形成する事なく40層以上にわたって『pseudomorphic』な配列を維持する事が分かった。これら電析過程の違いを、吸着サイトと吸着エネルギーの違いによって議論した。

#### (4) Au(111)上に電析した Pt 超薄膜

固体基板上に析出させた異種金属の超薄膜は、基板金属とも析出金属とも異なる性質を示し、しばしば高い触媒活性を示す事が知られている。これは、析出金属の原子配列が基板金属のそれと同様になる事で表面の幾何構造/電子状態が変わる事によるものと考えられている。一方、Ptは種々の化学反応における有力な触媒として利用されているが、高価でありその上希少価値が高く、Ptの触媒量低減化が望まれている。ここではPt触媒の活性度向上と触媒量低減化を目指し、Au(111)上に種々の条件で電析させたPt超薄膜の原子配列をSXSにより追跡した。なお、電析させたPtと基板のAuとは原子番号が隣り合わせで種々の構造因子が近い値をとるため通常のSXS法では厳密な原子配列決定が不可能であるため、入射X線とPtの異常散乱構造因子との共鳴効果を用いた共鳴表面X線散乱(RSXS)法を採用した。

白金イオン濃度の比較的濃い溶液中で析出電位が比較的負(過電圧大)の条件で析出させた場合、(00)ロッドは図3(a)のようになり、理論的にフィッティングして解析した結果、ラフなPt3層膜が得られた事が分かった(図4(a))。これに対し、濃度の比較的薄い溶液中で過電圧小の条件で析出させると、(00)ロッドは図3(b)のようになり、それぞれを解析した結果、Au(111)表面上に原子レベルで平坦なPt単原子層(図4(b))が構築される事が分かった。また、(01)ロッドの解析結果より、このPt単原子層は下地Au(111)表面のAu原子配列を周到した『pseudomorphic』なPt原子配列をとっている事も立証された。これらの結果は、Au単結晶表面上にPtをエピタキシャル成長させる電析条件を見出した事を意味している。

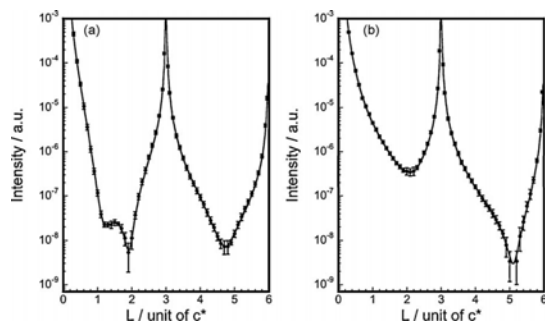


図3 Au(111)上にPtを電析させた場合の(00)ロッドプロファイル。断面模式図。(a) 高いPtCl<sub>6</sub><sup>2-</sup>濃度で過電圧を大き

くして速く電析させた場合、(b) 低いPtCl<sub>6</sub><sup>2-</sup>濃度で過電圧を小さくしてゆっくり電析させた場合。

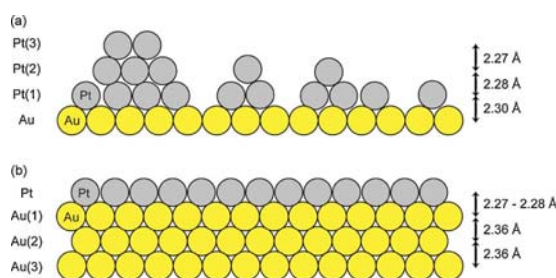


図4 Au(111)上にPtを電析させた結果の断面模式図。(a) 高い濃度で過電圧を大きくして速く電析させた場合、(b) 低い濃度で過電圧を小さくしてゆっくり電析させた場合。

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計7件)

- 1) T. Sakurai, M. Shibata, R. Horiuchi, I. Yagi, and T. Kondo, "Study on Platinum Dissolution Mechanism Using Highly Sensitive Electrochemical Quartz Crystal Microbalance", *Chem. Lett.*, **40(4)**, 402-404 (2011). (査読有)
- 2) M. Takahashi, K. Tamura, J. Mizuki, T. Kondo, and K. Uosaki, "Orientation Dependence of Pd Growth on Au Electrode Surfaces", *J. Phys.: Condens. Matter*, **22(47)**, 474002 (9pp) (2010). (査読有)
- 3) T. Kondo, M. Shibata, N. Hayashi, H. Fukumitsu, T. Masuda, and K. Uosaki, "Resonance Surface X-ray Scattering Technique to Determine the Structure of Electrodeposited Pt Ultrathin Layers on Au(111) Surface", *Electrochim. Acta*, **55(27)**, 8302-8306 (2010). (査読有)
- 4) 林直子, 野津英男, 八木一三, 近藤敏啓, "金単結晶上に形成させた白金超薄膜の酸素還元触媒能", *表面科学*, **30(9)**, 499-502 (2009). (査読有)
- 5) N. Umezawa and T. Kondo, "Electrochemical Atrazine Detection Using Au(111) Electrode Modified with Self-Assembled Monolayer of Mercaptoquinone", *Chem. Lett.*, **38(8)**, 766-767 (2009). (査読有)
- 6) T. Kondo, K. Tamura, S. Takakusagi, K. Kitamura, M. Takahashi, J. Mizuki, and K.

Uosaki, "Partial Stripping of Ag Atoms from Silver Bilayer on a Au(111) Surface Accompanied with the Reductive Desorption of Hexanethiol SAM", *J. Solid State Electrochem.*, **13(7)**, 1141-1145 (2009). (査読有)

- 7) T. Kondo, S. Takakusagi, and K. Uosaki, "Stability of Underpotentially Deposited Ag Layers on a Au(111) Surface Studied by Surface X-ray Scattering", *Electrochem. Commun.*, **11(4)**, 804-807 (2009). (査読有)

[産業財産権]  
[その他]

ホームページ等

<http://www.sci.ocha.ac.jp/chemHP/KondoLab/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

近藤 敏啓 (KONDO TOSHIHIRO)

お茶の水女子大学・大学院人間文化創成科学  
研究科・教授

研究者番号：70240629