

# 原子レベルでの金属／溶液界面の構造と反応解明

板谷 謹悟\*・犬飼 潤治\*

Structures and Reactions at Metal/Electrolyte Interfaces at the Atomic Level

Kingo ITAYA and Junji INUKAI

**Synopsis** : Until recently, there had been only few *in situ* methods available for the structural determination of an electrode surface in solution at the atomic level. Now several recent investigations have demonstrated scanning tunneling microscopy (STM) to be a powerful new technique for *in situ* characterization, with atomic resolution, of surfaces under potential control. The object of this article is to highlight some of the recent progress made, mainly in the authors' laboratory, on *in situ* STM with atomic resolution. Several selected topics are focused on, including instrumental and experimental aspects of *in situ* STM, observation of clean platinum electrode in solution, specifically adsorbed anions (halides, cyanide, sulfate) on metal surfaces, and adsorption of organic molecules (benzene and other small molecules) on clean and iodine-modified electrodes.

**Key words**: electrochemical STM; surface electrochemistry; single crystal electrode.

## 1. 固液界面とは

固体と液体が接する固液界面が関与する重要な学問分野、あるいは、工業的技術分野はきわめて広く、多岐にわたっている。例えば、電気化学、触媒化学、コロイド・界面化学、腐食・防食、液相結晶成長、各種表面処理技術、LSI加工技術、さらには、生体細胞膜が重要なものに挙げられる。

固液界面で起こる反応の本質を理解し、それらを制御しようとする、原子・分子レベルでの固液界面構造に関する知識が必要不可欠である。しかし、液体の中で、それを直接観察する手段は確立していなかった。これまでの固液界面現象が関与する諸分野は、膨大な間接的情報を基に、学問体系ないしは技術体系を構築してきた。

一方、多くの原子的尺度からの表面構造解析手法、例えば、LEED（低速電子回折）、XPS（X線光電子分光法）、AES（オージェ電子分光法）、電子顕微鏡などが開発されてきた。しかし、そのほぼすべての手法は、真空中でのみ適用可能なものであった。そのため、固液界面構造に関する知識の多くは、固液界面を構成する固体側を液体から引き離し、真空中で上記の表面測定法を適用することで得られたものである。このような実験手法で得られた表面構造に関する知識は、固液界面の“その場 (*in situ*)”情報ではありえない。固体を液体から引き離す過程で発生する構造変化、さらには、表面酸化などの化学変化のため、固液界面の本質は、これまで、ほとんど解明されぬままであった。

1982年に Binnig と Rohrer により走査トンネル顕微鏡 (STM) という、新しい原理に基づく超高分解能顕微鏡が発明された<sup>1)</sup>。当初STMは、表面構造に関する直接的情報を与える新手法ではあるが、超高真空中 (UHV) 中でのみ動作可能であると考えられていた。一方、板谷らは、このSTMという真空中で誕生した手法を固液界面へと適用すべく、1986年より研究を開始した。その結果、固液界面で起こる反応を厳密に制御しながら、同時に原子的分解能で表面構造および反応を解析しうる、新しい4電極電位制御型電気化学STM装置を世界に先駆けて開発し、1988年に発表した<sup>2)</sup>。

以来この装置を用いることにより、これまで原子レベルでの直接観察が不可能であった固液界面の構造、さらには、そこで起こる電気化学反応を中心とする広義の化学反応が原子・分子レベルで次々と解明されてきた<sup>2,3)</sup>。

本稿では、まずSTMによる測定手法を解説し、その後固液界面で新たに発見された吸着構造や、そこで起こる化学反応過程の数例を具体的に述べることにする。より詳細な議論に関しては、板谷の最近の総説を参照していただきたい<sup>2)</sup>。

## 2. 電気化学走査トンネル顕微鏡

Fig. 1には固液界面の概念図を示した。電解質溶液中における金属電極表面には、超高真空中における清浄表面と異なり、水分子や電解質アニオンの吸着層が存在している。また、その近傍では、電解質イオンの分布が電極電位に

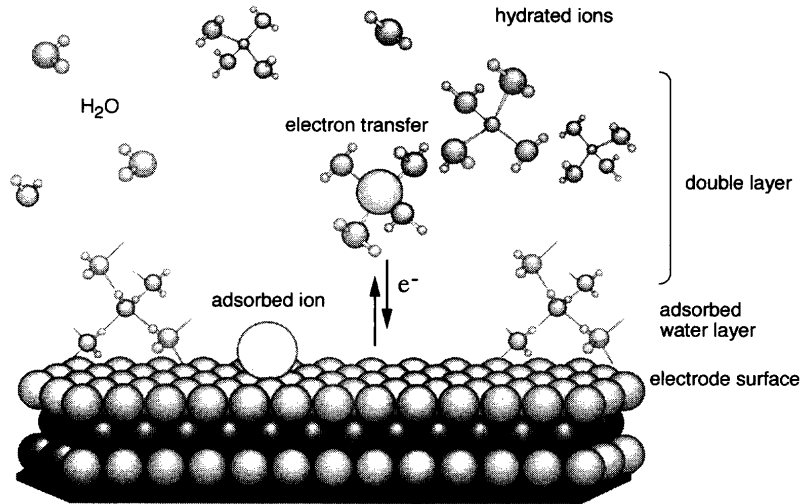


Fig. 1. Contemporary atomic-scale model of the electrode-electrolyte interface.<sup>2)</sup>

よって変化する複雑な構造をもつ電気二重層が形成されている。このような複雑な環境の中で、電子移動をともなう種々の電気化学反応が、電極表面で進行する。溶液中でのSTM測定では、電極上で進行する反応を制御していなければ、表面の構造や反応にともなう構造の変化を解析することはきわめて困難になる。

電極反応を制御するためには、試料の電位を参照電極に対して制御する必要がある。探針についても同様であり、表面で起こる電気化学反応を制御して電気化学的な電流を最少にしなければ、トンネル電流の制御は困難になる。この問題点を克服するために、筆者らは試料と探針の電位を独立制御できる電気化学STM装置を開発した<sup>2)</sup>。Fig. 2に電気化学STMの基本構成を示す。試料および探針の電位はバイポテンショスタットによって、参照電極 (RE) に対してそれぞれ WE<sub>1</sub>, WE<sub>2</sub> に設定される。この場合、トンネルバイアス電圧は両者の差になる。対極 (CE) は試料上の電極反応にともなう電流を流すために用いられる。この構成によって、電極表面上で起こる反応を外部電圧で精密制御された液中でSTM測定をすることが可能になった。さらに、探針のごく先端以外をガラスや高分子で被覆することにより、電気化学的な電流をさらに減少することにも成功した。

簡単に装置の全体像を説明すると、探針は X, Y, Z 軸に配置された圧電素子の交点におかれる。X, Y 軸に外部より電圧を加えることにより、探針は表面上を走査することになる。試料表面と探針間の距離は約 1 nm であり、この間隔は Fig. 2 に模式的に示したように、両者に流れるトンネル電流によって制御される。トンネル電流は表面・探針間の距離の指数関数になっており、距離の微小な変化に対して大きく変化する。Z 軸圧電体は、トンネル電流が設定値より増加した場合に、探針が表面より離れる方向に収縮するようにフィードバックがかけられており、これによって探針は表面に衝突することなく走査される。

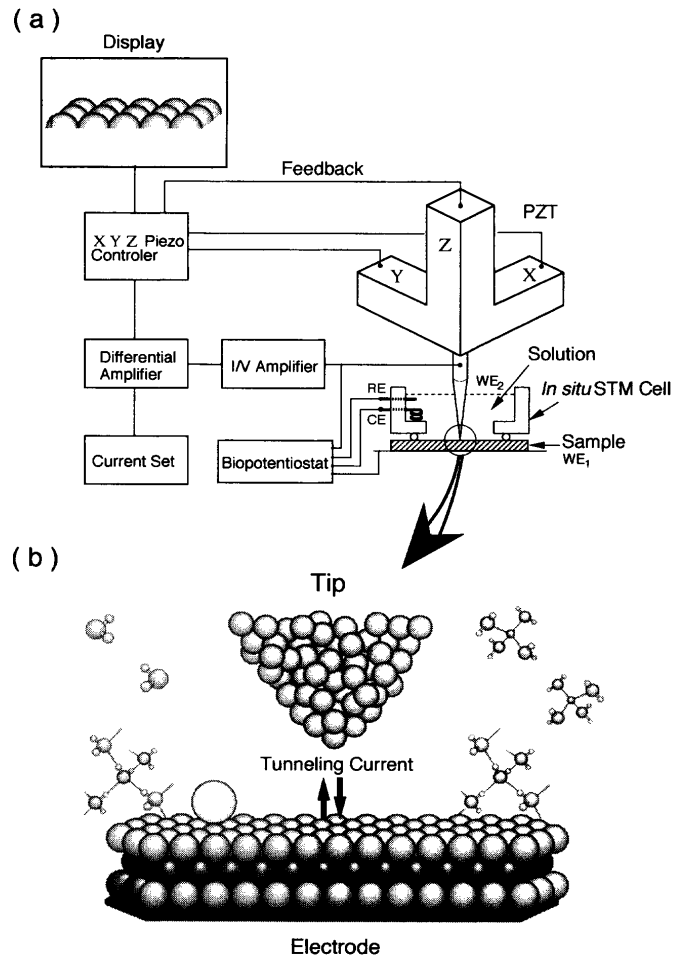


Fig. 2. Apparatus of *in situ* STM with the four-electrode configuration.<sup>2)</sup>

STMによって個々の原子が観察される理由は、金属探針の走査中、表面に存在する原子の凸凹がトンネル電流に大きく反映される結果、Z軸圧電体に外部から加えられた電圧が変化することにある。つまり、探針の走査中にZ軸圧電体に加えられた電圧信号を取り出し画像処理することにより、それが原子像となってディスプレイ上に観測され

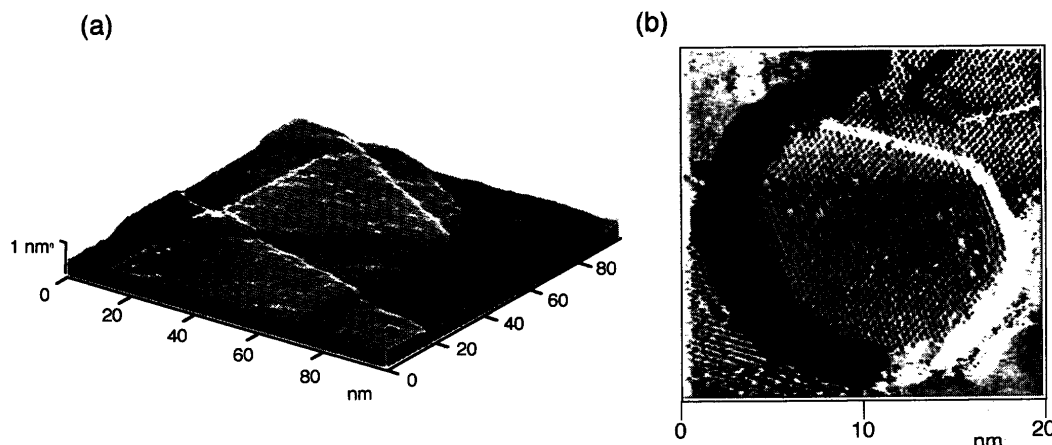


Fig. 3. *In situ* STM images of the flame-annealed Pt(111) in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution.<sup>2)</sup> (a)  $100 \times 100 \text{ nm}^2$ . (b)  $20 \times 20 \text{ nm}^2$ .

るのである。

### 3. 溶液中に存在する清浄表面

金属および半導体清浄表面は、これまでUHV中でのみ得られるものと考えられていた。そのため、表面科学の主流はUHV装置の使用を前提に進められてきた。しかし1980年代に入り、Pt単結晶電極を用いた一連の電気化学的研究によって、水溶液中でも、原子的に清浄で、しかも、構造が規定された表面が露出しているものと考えられ始めた<sup>2)</sup>。

清浄Pt単結晶表面の水溶液中への露出方法は、驚くほど簡単なものであった。バーナーの中で赤熱したPt単結晶を、すぐさま超純水中で冷却するものである（フレイムアニール法）。こうして得られた溶液中の単結晶電極表面は、純粋な電気化学測定によって「原子レベルで清浄かつ平坦であろう」と考察されたが、これを証明する決定的な証拠が望まれていた。筆者らは、先に述べた電気化学STM装置を用い、このPt(111)単結晶表面を硫酸水溶液中で直接観察することに着手した。

Fig. 3は硫酸溶液中で測定されたPt(111)面のSTM像である。大きな領域 (Fig. 3(a)) で観測されたステップは、すべて単原子ステップ (0.24 nm高さ) であり、互いに平行であるか、あるいは(111)面の3回対称性を反映して60°の整数倍の角度で交差している。この観察から、初めてPt(111)面が電解質水溶液中で原子的に平滑であることが明らかにされた。UHV中でなければ露出することが困難と考えられていた原子的に平滑でしかも清浄な表面が液体中でも存在していることを示す最初の実験結果である<sup>2)</sup>。さらに原子的に平滑なPt(111)テラス上を拡大していくと、Fig. 3(b)に示したような原子像が見えてくる。0.28 nm間隔に正三角形上に配列した白いスポットは、個々のPt原子であり、約0.02 nmの凸凹として観測される。図中の中央に見える台形は、周囲よりも単原子ステップだけ高いテラ

スであり、ステップ上の原子が明確に観測される。

このように、Fig. 3に示した結果は、原子レベルで「固液界面」を解明する出発点となった。基板の個々の原子が解像されるので、その上に形成される吸着層の構造も、原子レベルで解明可能と考えられた。

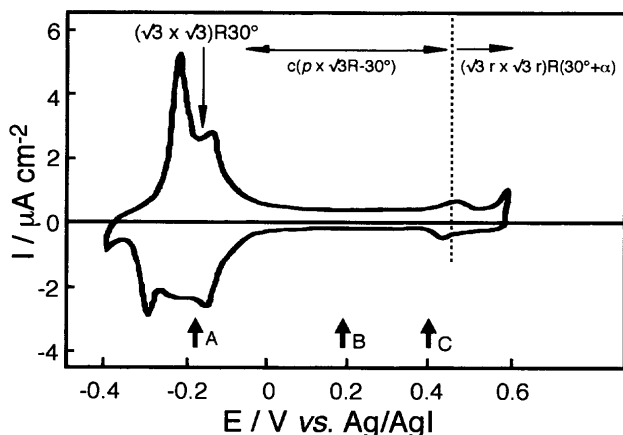
水溶液中で、Ptのように原子的に平滑な表面がAu, Rh, Pd, Ir, Ag, Ni, Coなどの多くの単結晶電極上で確認されている<sup>2)</sup>。さらには、Si, GaAs, InP, ZnOといった半導体電極上においても原子レベルで平滑な表面が水溶液中において確認されるようになっている<sup>2,4,5)</sup>。このことは種々な電極表面上で起こる反応過程、イオン・分子の吸着過程などを原子・分子レベルで解明することを可能にするものである。以下、具体的な例について述べていく。

### 4. 電解質アニオンの吸着構造

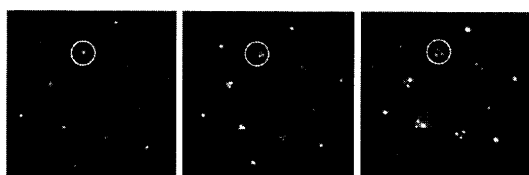
電解質アニオンは時として電極表面と強く相互作用し、いわゆる「特異吸着」する。この現象は解明すべき重要な課題である。中でもハロゲン化物イオン ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ) の吸着は多くの研究がなされてきた。Ptなどの電極にハロゲン化物イオンは比較的強く吸着して、一定の構造を与えるが、結合が弱いと思われるAuやAg上では、電極の電位変化により、吸着構造が連続的に変化することが最近になって解明された<sup>2,6)</sup>。Fig. 4にAu(111)単結晶電極のヨウ化カリウム溶液中での電流-電位曲線、各電位で測定された溶液中STM像、および超高真空-電気化学複合 (UHV-EC) 装置で得られた低速電子線回折像 (LEEDパターン) を示す。

UHV-EC装置とは、液体中で一定な電位に保持したまま試料電極を被毒なしにUHV中に搬送するものである。この搬送時に吸着構造が変化しない場合はLEEDなどにより吸着構造の精密決定が可能である。

約-0.2 V (参照電極はAg/AgI) ではAu(111)-(1×1)の六方構造の上にヨウ素吸着層が( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ ) R30°の構造をもって



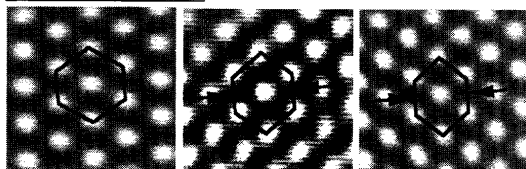
## LEED



Hexagonal

Splitting of Diffraction Spots

## In situ STM



Hexagonal

Compression of Lattice

Fig. 4. Cyclic voltammogram of Au(111) in 1 mM KI at a scan rate of 50 mV/s (LEED patterns and STM images were obtained at the potentials indicated by arrows A, B, and C).<sup>2,6)</sup>

生成する。電位を正側に掃引するとヨウ素の吸着量は連続的に増加し、そのため格子が一方向に変形圧縮されていく様子がSTM, LEEDともに現われている。この過程はヨウ素格子が長方形構造 $c(p \times \sqrt{3}R-30^\circ)$ をとりながら圧縮されることを示している。さらに0.5 Vの微小なピークを経ると、六方回転構造 $(\sqrt{3}r \times \sqrt{3}r)R(30^\circ + \alpha)$ という不整合構造に相転移することも解明された<sup>2,6)</sup>。このように一見、反応が起きない二重層電位領域でもヨウ素の吸着量が連続的に変化し、構造も変化することは大きな驚きである。同様な現象はAg(111)上でも観測されている<sup>2)</sup>。

アニオンのうちシアン化物イオン $CN^-$ は、白金電極表面と強い化学結合を作ることが知られている。シアンイオンの吸着構造はアルカリ性水溶液中で広い電位領域で観測され、その構造は $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ である<sup>2,7)</sup>。STMによると、6個のシアンイオンが6員環をなして配列しており、このシアノ基の6員環の中心には、カリウムイオンが吸着することも解明されている<sup>7)</sup>。

電極表面に特異吸着する陰イオンのなかでも、硫酸イオン $SO_4^{2-}$ についての結果は最も意外なものであった<sup>8)</sup>。Fig. 5(a)に希硫酸溶液中で得られたIr(111)単結晶電極の原子分

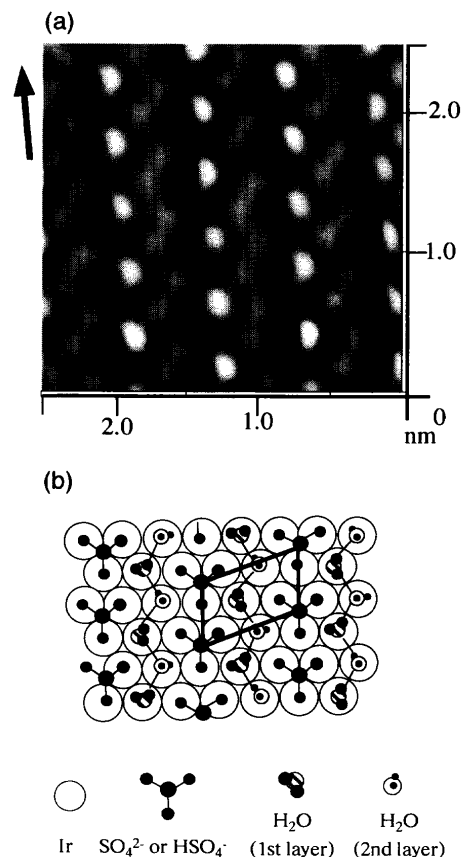


Fig. 5. High-resolution STM images of sulfate adlayer on Ir(111) (a) and its structural model (b).<sup>8)</sup>

解能STM像を示す。二重層電位領域で、表面上に規則正しい $(\sqrt{3} \times \sqrt{7})$ と呼ばれる格子が観測された。これが吸着硫酸イオンのなす格子であると考えられる。矢印方向に配列した明るいスポットは模式図Fig. 5(b)に示す吸着硫酸イオンであるが、この列の間には2つの弱いスポットの組が並んでいるのが見える。この組になったスポットは格子に取り込まれた水素結合により連結した水分子鎖の第一層目および第二層目の水分子であると推測される(Fig. 5(b))。通常は電極表面に吸着しているであろう水分子を直接観測した例はまだないが、硫酸イオンと共吸着したこの格子はまさに水溶液中“その場”で観測された構造であり、あらゆる電気化学反応系を考察するうえで意義深い発見である。なお、同一の構造が格子定数の異なるAu(111), Pt(111), Rh(111), Pd(111)およびCu(111)上でも観測されており、今後の詳細な検討が望まれる。

## 5. 有機分子の化学吸着構造

清浄金属表面への小分子の吸着や触媒反応の研究は真空中の表面化学においても基本的なテーマであるが、固液界面においても重要である。多くの重要な触媒反応は固液界面での反応であり、その際、有機分子の吸着挙動が固液界面反応を律している重要な因子となっている。さらに、有

機分子はめっきや防食においても、重要な役割を果たしている。その意味で溶液中からの清浄金属表面への有機物の吸着挙動を知ることは大きな意味をもつ。筆者らは清浄なPt(111)およびRh(111)面に吸着したベンゼンの溶液中でのSTM観察に世界で初めて成功した<sup>2,9)</sup>。Fig. 6にRh(111)面上に吸着したベンゼン分子の高解像度STM像を示した。吸着したベンゼンは、二重層電位領域で $c(2\sqrt{3}\times 3)$ rect-

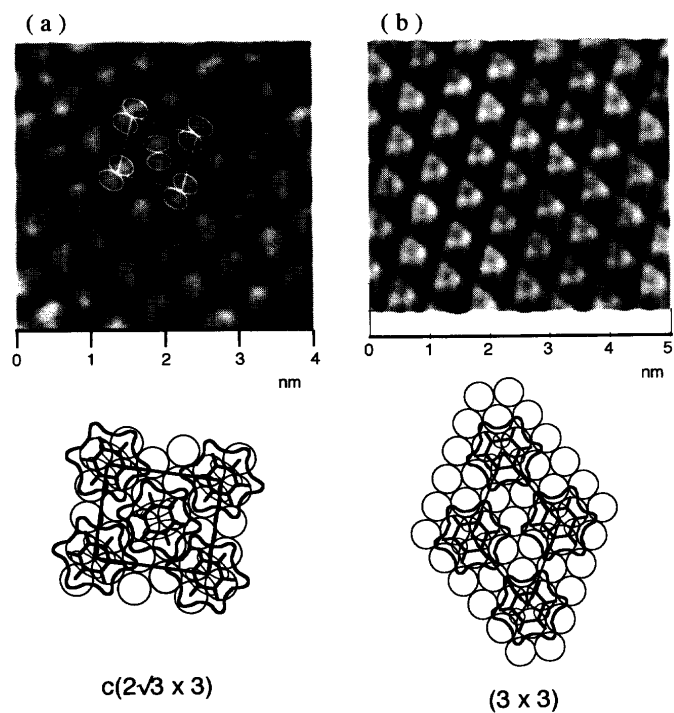


Fig. 6. High-resolution STM images of two different adlayer structures of benzene on Rh(111) in HF solution with structural models.<sup>2,9)</sup>

$2C_6H_6$  (被覆率  $\theta=0.17$ ) 構造をとっていることがわかった (Fig. 6(a))。また、電位を負にすると、部分的にベンゼンがはずれ、 $(3\times 3)-1C_6H_6$  ( $\theta=0.11$ ) 構造へと相転移を起こすことを見いだした (Fig. 6(b))。さらに高解像度STM像は異なった吸着サイトに吸着した分子の内部構造すらも明らかにした。Fig. 6に示したように、2 foldサイトに吸着した $c(2\sqrt{3}\times 3)$  構造ではダンベル型の楕円の2つのスポットとして、3 foldサイトに吸着した $(3\times 3)$  構造では三角形に集まった3点のスポットとして、ベンゼン分子が観察された。これは、化学吸着したベンゼンが下地の金属表面の影響を強く受けていることを反映したもので、吸着状態により異なった電子状態が可視化されたことを示している。ベンゼン以外にもキノン類やトルエン類、さらには多環芳香族小分子のSTM観察に成功し、電気化学的に清浄を保った金属表面への有機物の電気化学STM観察の有効性が示された。

## 6. ヨウ素修飾金属電極上の高配向性有機単分子層の生成

筆者らの一連の研究により、ヨウ素で修飾した金属単結晶表面を基板として用いると、複雑な分子が有機結晶に相当する高次配列の二次元有機薄膜を形成することが明らかになった。

Fig. 7に過塩素酸水溶液中で観察したヨウ素を修飾したAu(111)上のTMPyP (ポルフィリンの一種)、クリスタルバイオレット、ビスピリジニウムフェニレンビニレン (PPV) の3種類の二次元高配向単分子膜のSTM像を示

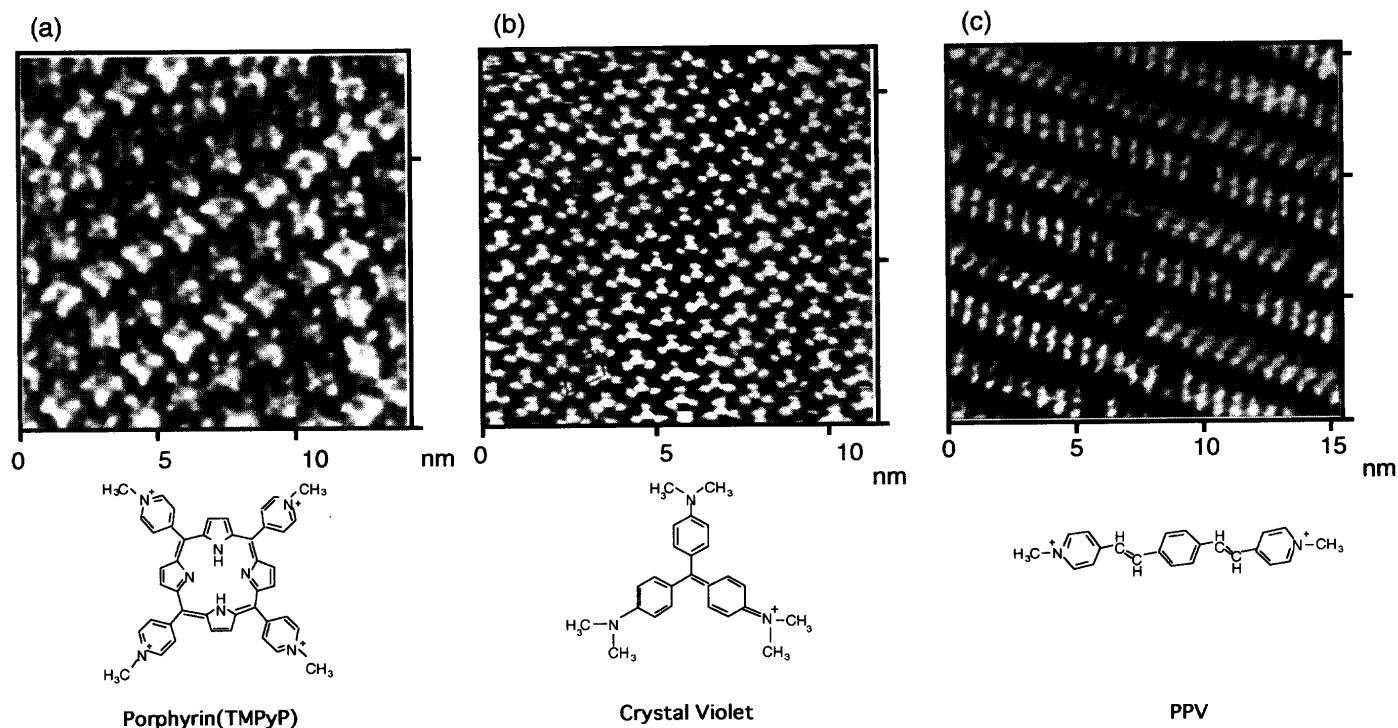


Fig. 7. STM images of highly ordered adlayers of organic molecules on iodine-modified Au(111) electrodes.<sup>2,10)</sup>

す<sup>2,10)</sup>。ヨウ素で修飾したAu(111)電極上に分子は自発的に吸着し、二次元的に自己組織化する。個々の分子は基板に対して平行に吸着して高度に二次元的に配列していることがわかる。観察された分子のSTM像(四葉型, 三菱型, 葉巻型)は, 化学構造および分子充填モデルとよく一致する。

こうした高配向分子膜は, 基板表面の全域にわたって観察され, 分子膜内の分子配向も容易に判別できた。ヨウ素を修飾することにより基板と有機分子の相互作用を適度に弱めた結果, こうした高配向薄膜の作成が可能になったと考えられる。現在では, ヨウ素のほかにイオウを用いて分子を配列させることにも成功している<sup>11)</sup>。

このような手法は, Langmuir-Blodgett (LB) 法や分子線エピタキシー (MBE) に加えて新たな分子組織化法として興味深い。

## 7. 今後の展望

電気化学STMおよび関連手法の開発により, これまで原子レベルでの直接観察が不可能であった固体と液体が接する固液界面で起こる化学反応, あるいは外部電位制御された電気化学反応の全容を実空間的に原子・分子レベルで

観測できる状況が出現した。原理的に, 導電性の固体であればどのような物質に対してもSTM測定を行うことが可能なため, ささまざまな環境において鉄をはじめとする多くの金属および半導体試料へ応用が期待される。

固液界面で起こるアトムプロセスの理解は物理と化学の重要な接点であり, 学術的にも工業的にも大変重要である。今後, 関連する多くの分野に革新的な状況をもたらし, 新しい科学と工業の大きな柱に成長するものと思われる。

## 文 献

- 1) Scanning Tunneling Microscopy I, ed. by H.-J.Guntherodt and R. Wiesendanger, Springer-Verlag, Berlin, (1991).
- 2) K.Itaya: *Prog. Surf. Sci.*, **58** (1998), 121.
- 3) A.A.Gewirth and B.K.Niece: *Chem. Rev.*, **97** (1997), 1129.
- 4) K.Itaya: *Oyo Butsuri*, **65** (1996), 279.
- 5) J.Inukai, K.Ito and K.Itaya: *Electrochemistry*, **67** (1999), 1126.
- 6) T.Yamada, N.Batina and K.Itaya: *J. Phys. Chem.*, **99** (1995), 8817.
- 7) Y.-G.Kim, S.-L.Yau and K.Itaya: *J. Am. Chem. Soc.*, **118** (1996), 393.
- 8) L.-J.Wan, M.Hara, J.Inukai, K.Itaya: *J. Phys. Chem. B*, **103** (1999), 6978.
- 9) S.-L.Yau, Y.-G.Kim and K.Itaya: *J. Am. Chem. Soc.*, **118** (1996), 7795.
- 10) N.Batina, M.Kunitake and K.Itaya: *J. Electroanal. Chem.*, **405** (1996), 245.
- 11) L.-J.Wan, S.Shundo, J.Inukai and K.Itaya: *Langmuir*, **16** (2000), 2164.