

In situ および ex situ 電極表面の比較

伊藤 正時・犬飼 潤治

慶應義塾大学理工学部化学科 223 横浜市港北区日吉 3-14-1

(1994年3月16日受理)

Comparison between In Situ and Ex Situ Electrode Surfaces

Masatoki ITO and Junji INUKAI

Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Keio University
3-14-1, Hiyoshi, Kohoku-ku, Yokohama 223

(Received March 16, 1994)

電極表面を詳細に検討する手段として、電極を超高真空中に引き上げて表面科学の豊富な分析手段を利用する ex situ 分析の流れと、溶液中でその場観察可能な手法を駆使する in situ 分析の流れが存在する。両者はそれぞれ相補的であるにもかかわらず、同じ系において同じ分光法が in situ と ex situ の両方に応用された例は、筆者らが知る限り存在しない。

筆者らは、反射赤外吸収分光法 (IRAS) を超高真空中に引き上げた電極の測定に応用できる装置を開発した。この装置を用いた ex situ IRAS の結果と in situ IRAS との結果を比較して、電極系と超高真空系との類似点、および相違点について考察する。具体的な実験として、1) Pt (111) 電極表面上の硫酸水素イオンおよび過塩素酸イオンの吸着、2) Pt (111) 電極表面上の銅の電析への硫酸起源の吸着種の影響について述べる。

1. はじめに

電位に伴う電流変化を主として記述する古典的な電気化学の手法は、固相電気化学界面の熱力学的な挙動について膨大な量の蓄積をもたらした。しかしながら、電極表面上あるいは固液界面で、原子、分子、あるいはイオンがどのような動きをしているかを明らかにしたい、という願望に対して、この古典的な手法は、残念ながら満足な解答を与えることができなかった。電位変化に伴う電極表面や電気二重層の変化、溶媒分子や電解質イオンの役割といった、電気化学に特有な問題を原子分子レベルで解決するためには、新しい道具が必要であることが明らかになってきた。

まず、1970年代後半に起こった新しい潮流が、超高真空と電気化学の融合である。表面科学の圧倒的な進歩を背景に、超高真空中で作製した単結晶表面を汚染することなく電極として用い、さらに電極を清浄に保ったまま超高真空中に移動して、豊富な分析手段を利用するという野心的な手法(ex situ測定)が、Hubbard¹⁾、Yeager²⁾、

Ross³⁾、Kolb⁴⁾といった面々によって開発された。

一方、あくまでも溶液中における分析にこだわる in situ 測定の流れが、対極として存在する。この先駆けとして1980年代初頭のClavilierらによるアニールクエンチ法を用いた単結晶電極表面作製手法の開発があげられる⁵⁾。この手法によって、今まで超高真空中でしか得ることのできなかった清浄かつ構造が厳密に決定された(well-defined)単結晶表面が、同等の精密さをもって溶液中でも得られるようになったのである。このような単結晶電極表面における赤外やラマン分光法の導入は、分光電気化学という新分野を生み出したが、これについては以前の総説⁶⁾を参考にされたい。これら振動分光以外にも、X線吸収分光法(XAS)⁷⁾、走査型トンネル顕微鏡(STM)⁸⁾あるいはradiotracer法⁹⁾といったin situ測定手法もしだいに現れてきている。

ex situ測定と、in situ測定はそれぞれ一長一短をもつ。ex situ測定においては、表面科学で開発された豊富な物理的手法を用い、さまざまな角度から、電極表面を解析することができる。しかしながら、超高真空中に引

き上げた電極が、その電位での電気二重層構造を保持しているかは、Kolb ら¹⁰⁾の、あるいは最近では Stuve ら¹¹⁾の報告にも明らかのように、必ずしも自明ではない。in situ 測定においては、そのような心配は無用であるが、現在においても使用できる測定手段は非常に限られている。

確実な結論を得るためには、同じ分析手段を in situ および ex situ の両方に適用し、詳細に比較することが必要である。つまり、前述の二つの流れの統一である。このために利用できる主要な測定手段は光（赤外、可視、紫外、X線）を用いる方法である。ところが光を用いたどの分析手法についても、溶液中と超高真空中の両方について、同じ対象の測定が行われた例は、筆者らの知る限り、存在しなかった。

そこで、筆者らは、溶液中と超高真空中の双方において反射赤外分光（IRAS）測定を進めることを目標として研究を開始した。これにより、電気二重層の構造や電極電位が二重層に果たす役割をより詳細に知ることができるのではないかと考えた。

2. 電極と超高真空

in situ 測定としての赤外、ラマン分光法⁹⁾についてはすでに総説があり、本解説では取り扱わないこととする。この章では ex situ 測定について、装置および測定面の面について述べる。すべての実験にはつぎに述べる手順が必要である。

- 1) 単結晶電極の調製
- 2) 超高純度の不活性気体（Ar, He, N₂ など）雰囲気下における電気化学測定
- 3) 所定の電位において溶液中から引き上げた（emersion）電極表面の超高真空中での測定

以下、筆者らの開発した装置の概略図を用いて（Fig. 1）、上記の手順を説明する。他の装置の構成については、文献^{1, 3, 11-15)}を参照されたい。本装置は中央のゲートバルブを境に、左側に主チャンバー、右側に副チャンバーを備える（Fig. 1(a)）。LEED/AES 装置をもつ主チャンバーはターボポンプで、また副チャンバーはクライオポンプで常に 10^{-10} Torr 台の真空中に排気されている。また、副チャンバーの下部には、電気化学測定用セル（EC セル）の取り付けられたガラス製チャンバー（EC チャンバー）があり、この副チャンバーと EC チャンバーもゲートバルブで仕切られている。EC セルは、上下に移動可能である。EC チャンバー内部は、常に超高純度アルゴンによって置換され続けている。

試料作製は、超高真空中でのスパッタ＝アニール法によって行う。また、LEED/AES による試料表面の構造

および清浄度の確認は主チャンバーで行う。

電気化学測定を行う場合、試料を主チャンバーから副チャンバーに移す必要がある。本装置においては、試料はマニピュレーターの先端に固定されているが、複数のマニピュレーターを用いて試料のトランスファーを行う装置^{3, 11)}もある。前者の機構のほうが簡単であるが、三つ以上のチャンバー間を移動するような場合、後者の方法が有用となる。本装置では、主チャンバーと副チャンバーを結ぶ 70φ の短管内にはテフロンガスケットシールが取り付けられており、試料ホルダーの後部を押し付けることによって両チャンバーは完全に遮断される（一連の作業中、主チャンバーは 10^{-10} Torr 台の真空中に保たれる）。その様子を、Fig. 1(b) の左上に示す。これは、Yamada ら¹⁶⁾によって発表されたものと同様の機構である。

その後副チャンバー内に、一気に大気圧まで超高純度アルゴンを導入する。アルゴンの代りにヘリウムや窒素を用いることもあるが¹⁷⁾、この不活性気体の純度が後の実験の成否を決める大きな要因となる。通常、5～6 N のものが用いられるが、不純物の成分にも大きく影響を受ける。必要であれば、不活性気体を購入後、さらなる高純度化を行わなければならない¹⁷⁾。

副チャンバーが超高純度のアルゴンで満たされた後、ゲートバルブを開けて、EC セルを導入する。さらに EC セルを通じて電解質溶液を試料表面に接触させ、アルゴン雰囲気下で電気化学測定を行う（Fig. 1(b) 左）。EC セルを移動せずに、試料をトランスファーし、EC セルにもっていく方法もある²⁾。電気化学データの測定中、試料の側面、背面、あるいはロッドの影響を防ぐために主として二つの方法が存在する。ひとつは本装置でも採用しているディッピングの方法であり、試料表面のみが溶液と接するようにする。もうひとつは、試料表面すべてを研磨し、露出するすべての面が同じ面方位をもつように試料を調製し、側面も含めて試料を溶液につける方法である¹⁸⁾。それぞれの様子を、Fig. 2 に示す。後者の方法は、測定には便利であるが、初めの試料作製に時間がかかる。

電気化学測定後、EC セルは副チャンバーから EC チャンバー内へと移動され、ゲートバルブにより、両チャンバーは遮断される。アルゴンに満たされていた副チャンバーは、ソーブションポンプによって素早く 10^{-8} Torr まで排気され、続いてクライオポンプによって 10^{-9} Torr まで排気される。 10^{-9} Torr に達するまでの時間は 30 分以内である。

その後、試料は主チャンバーに移され、装置の構成によって各種測定が行われる。本装置においては、LEED

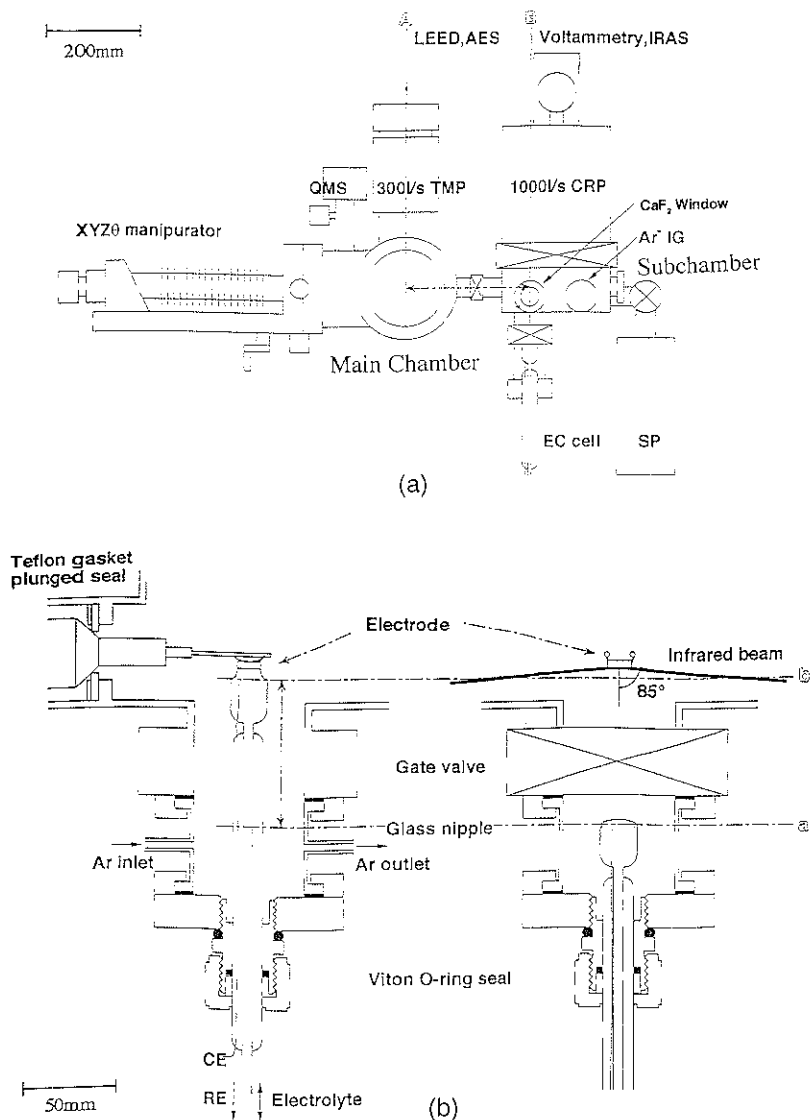


Fig. 1 (a) Schematic drawing of the electro-UHV combined chamber.
 (b) Schematic drawings of the electrochemical chamber and the electrochemical cell. Left: when immersed. Right: under IRAS measurement.

により表面構造が調べられた後、もう一度副チャンバーに戻され、IRAS測定が行われる (Fig. 1 (b) 右)。赤外光は CaF_2 窓を通して導入された後、試料表面と約 85° の反射をし、MCT 検出器によって測定される。これにより、*in situ* と *ex situ* とで同じ赤外反射吸収分光法が用いられることとなり、*in situ* と *ex situ* の実験結果の対応が可能となったわけである。

3. *in situ* 測定と *ex situ* 測定の融合

この章では、前述した装置を用いた結果と *in situ* IRAS の結果を中心に、筆者らによる研究例をあげて説明する。なお、以下に示す電位は、すべて標準水素電極基準である。

3.1 硫酸および過塩素酸イオンの Pt(111) 電極表面上への吸着

硫酸、過塩素酸などのアニオンは、電極間にイオン電

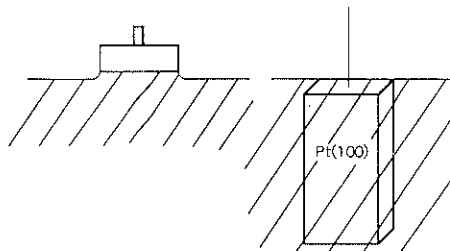


Fig. 2 Schematic representation of the immersion of the two different types of electrodes.

流を実現させるために必須である。これらのアニオンは表面においても特異的に吸着し、電気化学的挙動に大きな影響を与える。たとえば白金表面の電流電位曲線(CV)は、このことを如実に示している¹⁹⁾。しかしながら、それぞれの電解質イオンが表面上でどのような構造で存在しているかは近年まで不明であった²⁰⁻²⁶⁾。

筆者らは、電解質アニオンの白金(111)電極表面における挙動および吸着構造を *in situ* および *ex situ* において検討した^{24,25)}。Fig. 3 に硫酸水溶液中の CV を示す。アニール=クエンチ法⁵⁾によって作製した試料も UHV 下においてアルゴン衝撃=アニールによって作製した試料もよく知られた Pt(111) 単結晶電極の CV パターンを示した⁶⁾。所定の電位で行った *in situ* および *ex situ* IRAS の測定結果を Fig. 4 に示す。*in situ* 測定によって、300 mV からステップサイトへの硫酸水素イオンの吸着が、400 mV 付近からテラスへの吸着が始まることわかる。電位をあげるに従い、吸収帯強度は大きくなり、ピークもシャープに変わっていく。1000 mV 以上の高電位においては硫酸水素イオンは電極表面から脱離しはじめる。*ex situ* においてもこれと同様な結果が得られた。引き上げ電位 400 mV より 1274 cm⁻¹ に吸収が現れはじめ、電位が高くなるにつれて強度も増大し、900 mV でピーク強度は最大に達する。このとき *in situ* と *ex situ* の波数は一致する。これらのデータは、*in situ* で存在していた表面上に吸着した硫酸水素イオンが、*ex situ* においても、表面上同じサイトで *in situ* と同様の立体配置をとっていることを示唆している。*ex situ* では引き上げ電位によって、吸収帯波数がシフトしないが、これは電気化学を離れた、表面化学的な硫酸水素イオンと表面との相互作用が示されているのである。筆者らは *ab-initio* MO 計算により、ここに見られる 1274 cm⁻¹ の吸収帯を SO₃ 対称伸縮のものと帰属した²⁵⁾。逆対称伸縮に帰属される吸収帯が観察されないことから硫酸水素イオンは一つの酸素を介して単座で吸着しているか、あるいは、三つの酸素を介した三座で吸着しているかのどちらかであると考えられる。

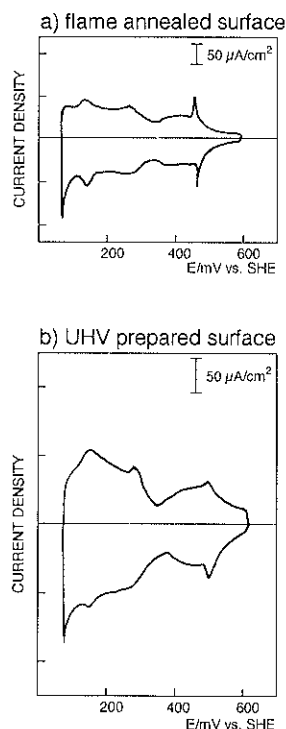


Fig. 3 Cyclic Voltammograms on Pt(111) in a 0.5 M H₂SO₄ solution. (a) Flame annealed. (b) UHV prepared. Scan rate: 50 mV s⁻¹.

Fig. 5 に、電極を引き上げて行った LEED 測定の結果を示す。Fig. 3(b) の CV を測定した後、500 mV で溶液より引き上げた電極表面は、($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-R 30° パターンを示した (Fig. 5(b))。IRAS の結果とあわせ、この ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-R 30° は周期構造をとって吸着している硫酸水素イオンに起因するものと結論される。また、400 mV 以上でこの ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-R 30° パターンが現れはじめるが、それより下の電位では、明瞭なパターンを示さない。最も明瞭な LEED 像は 500 mV で得られる。

硫酸水溶液中の Pt(111) は、Fig. 3 で示すように、450 mV 付近に特徴的なスパイクをもつ。このスパイクを超えたところ (500 mV) で ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-R 30° パターンが急激に鮮明になることから、このスパイクは Pt(111) 電極表面における硫酸水素イオンの吸着、あるいは配列に密接に関係するものと考えられる。

これと同じ実験を、過塩素酸水溶液を用いて行ったところ、どの電位で引き上げた場合においても過塩素酸イオンは表面で周期構造を取らないことが示された²⁶⁾。白金電極上においては、硫酸に比べ、過塩素酸イオンの表面への吸着は非常に弱いことが知られている。このこと

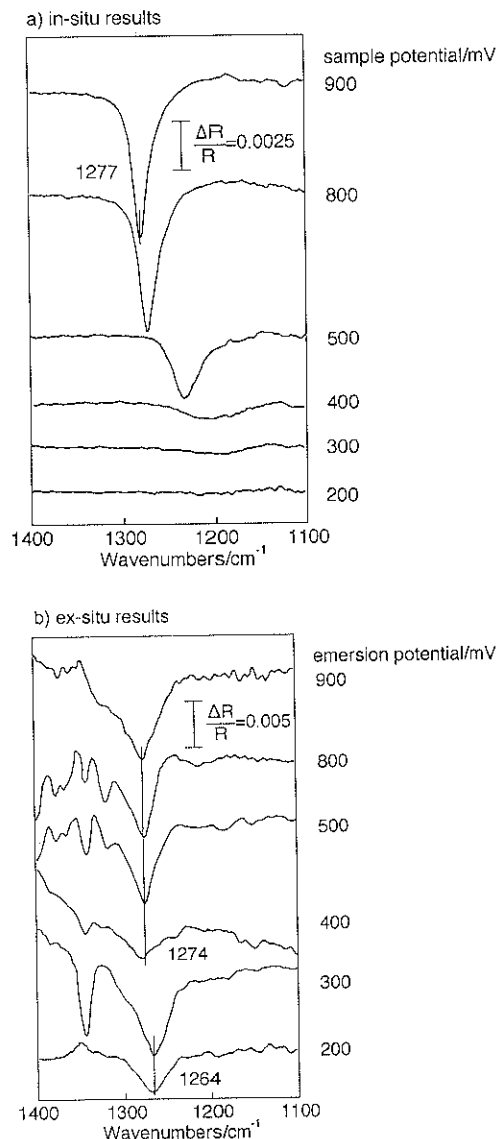


Fig. 4 (a) Potential dependence of in-situ IRAS for a Pt(111) electrode in a 0.5 M H_2SO_4 solution. (b) Potential dependence of ex-situ IRAS for a Pt(111) electrode in a 0.5 M H_2SO_4 solution.

を考え合わせて、硫酸が表面で周期構造をとり、過塩素酸が取らないという事実は非常に興味深い。

3.2 白金上の銅の電析における硫酸イオンの役割

電気化学において、めっき、あるいは電析というのは、実用的にも、あるいは学術的な意味においても、重要な問題である。異種金属表面上への金属析出過程において、金属の組合せによってはバルク金属析出が始まる電位より高電位で1~2層、あるいはそれ以下の被覆率

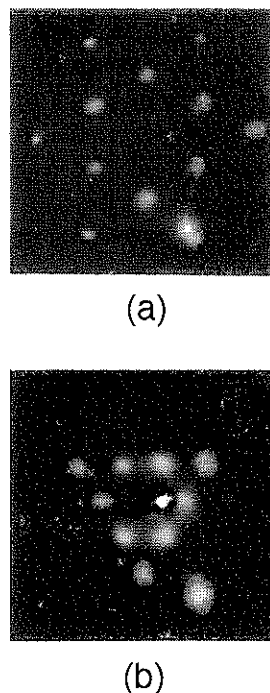


Fig. 5 LEED patterns. (a) Clean Pt(111)-(1 × 1), $E=138$ V. (b) Pt(111)($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-R 30°- HSO_4^- , $E=96$ V, emersion potential=500 mV vs. SHE.

をもって異種金属が析出することがある。この現象は UPD (Underpotential Deposition) と呼ばれている²⁷⁾。前節で述べたような白金表面上に強く吸着する硫酸イオンが、UPD とどのような関係をもつかは、興味ある問題である。銅の Pt(111) 電極表面への UPD は典型的な例として研究されてきている^{8-10, 19, 28-33)}。UPD からバルク析出へと続く一連の過程を電極を超高真空中に引き上げることによって検討した³⁴⁾。

Fig. 6 に Cu^{2+} を 0.2 mM を含んだ 0.5 M 硫酸水溶液中における、Pt(111) 単結晶電極表面の CV を示す。銅イオンの濃度が低いため、この CV は以前発表された結果^{8, 31)} と多少異なっているが、やはりアノード側の 590 と 490 mV (ピーク I と II)、およびカソード側の 430 と 670 mV (ピーク III と IV) に二つずつのピークが観測される。これらは、銅の吸着および脱離のピークと呼ばれるものである。CV を測定した後、さまざまな場所で電極を引き上げ、LEED および IRAS 測定を行った。Fig. 6 中の (b), (c), (d) で測定した LEED の結果を **Fig. 7** に示す。二つの銅 UPD ピークの前も後も、あるいはその中間にあっても、LEED の結果は常に白金 (111) 電極表面で見られたような ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-R 30° 構造を示した。**Fig. 8** に IRAS の結果を

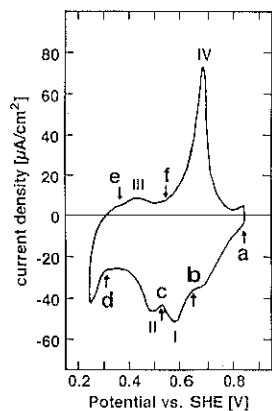


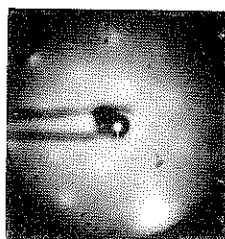
Fig. 6 Cyclic voltammogram for Pt(111) at 10 mVs^{-1} from 250 to 850 V in $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.2 \text{ mM CuSO}_4$. LEED and AES were measured at points (a) to (f) (850, 650, 520, 310, 350 and 550 V vs. SHE, respectively) in the figure.



(b)



(c)



(d)

Fig. 7 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -R 30° patterns of ex-situ LEED for Pt(111) emersed at points (b), (c) and (d) (650, 520 and 310 vs. SHE, respectively) in Fig. 6.

示す (Fig. 6 の (a) ~ (f)). 二つの吸収帯が 1200 cm^{-1} をはさんで高波数側と低波数側とに見られた。ピーク I と IV の前後で、吸収帯は 50 cm^{-1} 程度の波数シフトを見せ、ピーク II と III の前後で、 1200 cm^{-1} より高波数のものと低波数のものが入れ替わる。

銅の UPD は、ピーク I より始まり、ピーク II で終了するということが一般に受け入れられている。また、最近の X 線吸収分光法 (XAS) の結果や³⁰⁾、前節の結果を踏まえつぎのことがわかる。硫酸水素イオンは、ピーク I より正側の電位において、 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -R 30° 構造

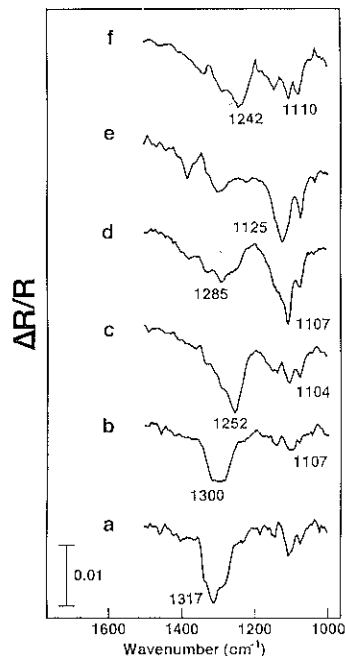


Fig. 8 Ex-situ IRAS for a Pt(111) surface emersed from $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.2 \text{ mM CuSO}_4$ at points (a) to (f) (850, 650, 520, 310, 350 and 550 V vs. SHE, respectively) in Fig. 6.

をもって吸着しているが、ピーク I と II との間では電析した銅が白金表面上で (1×1) 構造を取りこの上に、硫酸水素イオンが $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -R 30° を取る。ピーク II において、銅の上における硫酸水素イオンは、硫酸イオンへと変化する²⁰⁻²²⁾。このモデル図を Fig. 9 に示す。

銅の UPD は硫酸水素イオン吸着層への銅の挿入反応、あるいは、吸着硫酸水素イオンと銅イオンとの交換反応として考えられる。白金上の硫酸水素イオンは UPD 電位まで銅をブロックし、銅の上の硫酸水素イオンはさらなる銅の析出を妨げる。この単原子層の銅の上の硫酸水素イオンが硫酸イオンに変化した後に銅がバルク析出するのである。

ここで示したモデルは、STM⁸⁾や、ex situ の XPS や LEED のみ³¹⁾で以前立てられたものとは異なっている。UPD のメカニズムは、古くから議論されていたが、まだまだ解決すべき問題が多い。このような、in situ および ex situ 環境を同じ分光法で結び付ける手法が、有効な手段の一つとなるのではないかと、筆者らは考えている。

4. おわりに

以上、筆者らのごく最近の研究を中心に電極表面の in situ および ex situ 測定と、その融合についてまとめ

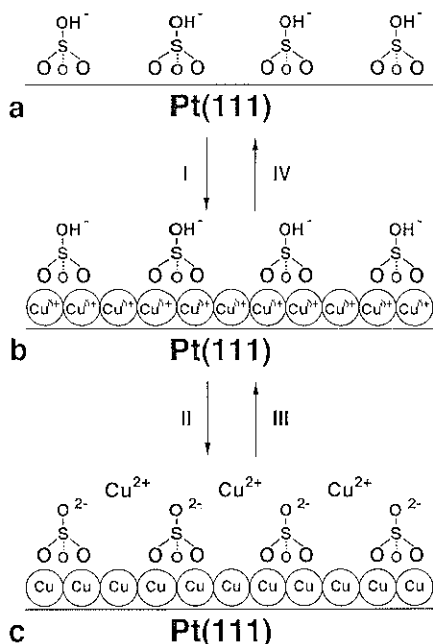


Fig. 9 Schematic diagram of copper deposition in a sulfuric acid solution on Pt(111). (a): formation of bisulfate layer on a platinum surface before UPD. (b): inversion of Cu^{2+} and bisulfate (UPD completed). (c): conversion of bisulfate to sulfate due to a formation of sublayer Cu^{2+} . Arrows I to IV represent the voltammetric peaks in Fig. 6.

た。分光電気化学あるいは表面電気化学という分野は、今まで不明であった電極表面における原子分子レベルでの挙動をこれからも、明らかにしていくであろう。

文 献

- 1) R. M. Ishikawa and A. T. Hubbard: *J. Electroanal. Chem.* **69**, 317 (1976).
- 2) E. Yeager, W. O'Grady, M. Woo and P. Hagans: *J. Electroanal. Chem.* **86**, 348 (1978).
- 3) P. N. Ross Jr.: *Surf. Sci.* **102**, 463 (1981).
- 4) D. M. Kolb: *Z. Phys. Chem. Neue Folge* **154**, 179 (1987).
- 5) J. Clavilier, R. Faure, G. Guinet and R. Durand: *J. Electroanal. Chem.* **107**, 205 (1980).
- 6) 伊藤正時, 高橋真知子: *表面* **30**, 528 (1992).
- 7) J. H. White and H. D. Abruña: *J. Electroanal. Chem.* **32**, 279 (1992).
- 8) K. Sashikata, N. Furuya and K. Itaya: *J. Electroanal. Chem.* **316**, 361 (1991).
- 9) K. Varga, P. Zelenay and A. Wieckowski: *J. Electroanal. Chem.* **330**, 453 (1992).
- 10) W. N. Hansen and D. M. Kolb: *J. Electroanal. Chem.* **100**, 493 (1979).
- 11) R. L. Borup, D. E. Sauer and E. M. Stuve: *Surf. Sci.* **293**, 10 (1993).
- 12) W. E. O'Grady, M. Y. C. Woo, P. L. Hagans and E. Yeager: *J. Vac. Sci. Technol.* **14**, 365 (1977).
- 13) A. T. Hubbard, J. L. Stickney, S. D. Rosasco, M. P. Soriaga and D. Song: *J. Electroanal. Chem.* **150**, 165 (1983).
- 14) M. Taniguchi, E. K. Kuzembaev and K. Tanaka: *Surf. Sci. Lett.* **290**, L 711 (1993).
- 15) T. Solomun, W. Richtering and H. Gerischer: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **91**, 412 (1987).
- 16) T. Yamada, T. Misono, K. Tanaka and Y. Murata: *J. Vac. Sci. Technol.* **A 7**, 2808 (1989).
- 17) E. M. Stuve, R. L. Borup and D. E. Sauer: *Proc. of the Symp. on Applications of Surface Analysis Methods to Environmental/Materials Interactions*, PV 91-7 (Electrochemical Society, Pennington, NJ, 1991).
- 18) R. M. Ishikawa and A. T. Hubbard: *J. Electroanal. Chem.* **86**, 271 (1978).
- 19) N. Markovic and P. N. Ross: *Langmuir* **9**, 580 (1993).
- 20) K. Kunimatsu, M. G. Samant and H. Seki: *J. Electroanal. Chem.* **258**, 185 (1989).
- 21) K. Kunimatsu, M. G. Samant and H. Seki: *J. Electroanal. Chem.* **280**, 391 (1990).
- 22) P. W. Faguy, N. Markovic, R. R. Adzic, C. A. Fierro and E. B. Yeager: *J. Electroanal. Chem.* **295**, 245 (1990).
- 23) T. Iwashita and F. C. Nart: *J. Electroanal. Chem.* **322**, 289 (1990).
- 24) H. Ogasawara, Y. Sawatari, J. Inukai and M. Ito: *J. Electroanal. Chem.* **358**, 337 (1993).
- 25) Y. Sawatari, J. Inukai and M. Ito: *J. Electron Spectry. Relat. Phenom.* **64/65**, 515 (1993).
- 26) H. Ogasawara, J. Inukai and M. Ito: to be published.
- 27) D. M. Kolb: *Adv. Electrochem. Electrochem. Eng.* **11**, 125 (1978).
- 28) P. C. Andricacos and P. N. Ross: *J. Electroanal. Chem.* **167**, 301 (1984).
- 29) J. H. White and H. D. Abruña: *J. Electroanal. Chem.* **274**, 185 (1989).
- 30) H. S. Yee and H. D. Abruña: *J. Phys. Chem.* **97**, 6278 (1993).
- 31) R. Michaelis, M. S. Zei, R. S. Zhai and D. M. Kolb: *J. Electroanal. Chem.* **339**, 299 (1992).
- 32) N. M. Markovic and P. N. Ross, Jr.: *J. Vac. Sci. Technol.* **A 11**, 2225 (1993).
- 33) H. S. Yee and H. D. Abruña: *Langmuir* **9**, 2460 (1993).
- 34) H. Ogasawara, J. Inukai and M. Ito: *Surf. Sci. Lett.* **311**, L 665 (1994).