

学 位 論 文 題 名

Electrochemical Epitaxial Growth of
Platinum and Palladium on Gold Single
Crystal Surface - Growth Process,
Structure and Electrocatalytic Activity

（金単結晶表面への白金およびパラジウムの電気化学的
エピタキシャル成長－成長過程，構造および電極触媒活性）

学位論文内容の要旨

固体表面に高度に構造制御した表面物質層を構築する事によって新しい機能を付与したり、反応活性を制御することができる。このような研究は表面・界面化学の基礎的な知見を得る上で非常に重要であるだけでなく、電子デバイス、触媒、センサーなどの高機能性材料の開発といった応用面においても非常に興味深い。金属あるいは半導体の構造制御は、これまで主として真空中で蒸着法、分子線結晶成長法(MBE)あるいは有機金属気相成長法(MOCVD)などの手法を用いて行われており、成長過程の原子・分子レベルでの追跡や析出層の構造評価は真空中での種々の測定法を組み合わせで行われてきた。これまでの研究で析出層の厚さが非常に薄い（数層）場合、その物理的あるいは化学的な特性はバルク物質の特性とは全く異なることが知られている。一方、電気化学的な金属の析出（めっき）は、非常に簡単な装置を用いて行えることから工業的には広く使われてきたが、原子・分子レベルでの構造制御という点で真空系に比べ大きく遅れていた。しかし近年、溶液中への清浄表面の露出法の確立と原子・分子レベルでの *In situ* 表面測定法の発達によって、原子・分子レベルでの構造・配向を制御した金属や半導体層の電析に関する研究が行われるようになった。電気化学的に貴金属薄層の異種金属電極上への析出については、燃料電池への応用を目的とした電極触媒の観点から Ru/Pt、Rh/Pt、Pd/Pt など幾つかの系で報告されている。しかし析出層のナノスケールでの観察や構造制御は全く行われていなかった。また基板の Pt 自身の電極触媒活性が高いことから、析出した金属超薄層の特性評価は困難である。

本研究は、構造規制された金属電極表面への異種金属の超薄層の電析過程を原子レベルで明らかにするとともに、析出薄層の構造・特性・反応性をバルク単結晶表面と比較し、新物質相創製の指針を与えることを目的として行った。具体的には金単結晶基板上への Pt と Pd 超薄層の析出過程の原子・分子レベルでのその場追跡と超薄層表面での電極触媒活性と構造や電子状態との関係について検討した。

本論文は七章から構成されている。

第1章では、本研究の位置づけを示した後、本研究で用いた*in situ* 測定法（水晶振動子マイクロバランス法(QCM)、走査型トンネル顕微鏡(STM)、高感度反射赤外分光法(IRRAS)）の原理・実験法について概説し、貴金属電極表面におけるSTMを用いた研究例について総括した。

第2章では、電析法によるAu(111)電極上へPt(111)層の構築とその構造について検討した。まず、STM測定により反応物である PtCl_6^{2-} 錯体がAu(111)基板および析出したPt層上に $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1^\circ$ 構造で吸着していること、また、錯体を含まない電解質に交換して表面観察を行うと各々Au(111)-(1x1)或いはPt(111)-(1x1)構造が得られることを明らかにした。さらに、XRD測定、HとCuのアンダーポテンシャル析出のボルタモグラムのピークからPt(111)層の形成を確認した。これらの結果に基づいてPtの成長における吸着錯体の役割について論じた。

第3章では、第2章で得られた知見を生かし、Au(111)上にPd(111)層の構築を目指した。成長過程とその構造、表面吸着種が析出層の成長様式に及ぼす影響についてより詳細に検討した。*in situ* STMにより反応物である PdCl_4^{2-} 錯体がPt錯体の場合と同様に、Au(111)基板と析出したPd層上に $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1^\circ$ 構造で吸着していることを示し、またPdがlayer-by-layer成長する様子をその場観察することに成功した。さらに吸着錯体が脱離する電位で析出を行うと、Pdは三次元的に成長することを示した。この様な成長様式の変化は、吸着したPd錯体がPdの三次元的な成長を抑え、二次元的な成長を促進させるというモデルの妥当性を支持する結果である。

第4章では、成長過程に対する基板の表面構造の影響について検討するため、Au(100)電極上へのPd薄層の構築を試みた。STMによりAu(100)基板にも PdCl_4^{2-} 錯体は規則構造で吸着していること、Pdの析出はAu(100)表面に存在する一原子層高さの島構造のエッジ部分とテラス部分から始まり二次元的に成長すること、また次の層の核発生はAu基板の島構造が存在する場所で起こることを見出した。これらの結果から核の発生、成長機構を議論した。XRD測定とCuのアンダーポテンシャル析出のボルタモグラムのピークよりPd(100)層の形成を確認した。fcc金属で最も安定な(111)以外の結晶面でも電析法によってエピタキシャル超薄層を構築可能であることを示した。

第5章では、構築したPd層における種々の電極触媒活性の膜厚・構造依存性について検討した。Au(100)基板上的Pd単原子層は、二層以上の場合に比べ正電位側まで酸化物が形成されず、また形成した酸化物は二層以上の場合に比べ正電位側で還元されることが判った。この酸化挙動の違いは、HCHOの酸化反応に大きな影響を与え、一層のPdでは比較的正電位側まで大きなHCHOの酸化電流が流れた。これらの結果は、一層目のPdの電子構造がバルクとは異なっていることを示唆する。またAu(100)上のPd層においてCuのアンダーポテンシャル析出/脱離を繰り返すことにより、そのピークはPd(100)単結晶上で得られる特徴的なピークと同じになった。これらの結果は、Pd析出の初期過程で、Auの格子間隔に影響されPd本来の格子間隔より僅かに広がった新たな(100)相の形成を示唆している。

第6章では、STMの探針を利用したAu(111)上へのナノスケールでの場所選択的なPtやPdの析出に成功し、探針が電極表面の局所的な電位変化を引き起こした結果であるという機構を提案した。

第7章では、以上の結果をまとめた。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 魚 崎 浩 平

副 査 教 授 中 村 義 男

副 査 教 授 市 川 勝

副 査 助 教 授 嶋 津 克 明 (地球環境科学研究科)

学 位 論 文 題 名

Electrochemical Epitaxial Growth of Platinum and Palladium on Gold Single Crystal Surface - Growth Process, Structure and Electrocatalytic Activity

(金単結晶表面への白金およびパラジウムの電気化学的
エピタキシャル成長－成長過程，構造および電極触媒活性)

固体表面に高度に構造制御した表面物質層を構築する事によって新しい機能を付与したり、反応活性を制御することができる。金属あるいは半導体の構造制御は、これまで主として真空中で蒸着法、分子線結晶成長法(MBE)あるいは有機金属気相成長法(MOCVD)などの手法を用いて行われており、成長過程の原子・分子レベルでの追跡や析出層の構造評価は真空中での種々の測定法を組み合わせで行われてきた。析出層の厚さが非常に薄い(数層)場合、その物理的あるいは化学的な特性はバルク物質の特性とは全く異なることが知られている。申請者は本研究において構造規制された金属電極表面への異種金属の超薄層の電析過程を原子レベルで明らかにするとともに、析出薄層の構造・特性・反応性をバルク単結晶表面と比較し、新物質相創製の指針を与えることを目的として行っている。

具体的にはまず、電析法によるAu(111)電極上へPt(111)層の構築とその構造について検討した。STM測定により反応物である PtCl_4^{2-} 錯体がAu(111)基板および析出したPt層上に $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1^\circ$ 構造で吸着していること、また、錯体を含まない電解質に交換して表面観察を行うと各々Au(111)-(1x1)あるいはPt(111)-(1x1)構造が得られることを明らかにした。さらに、XRD測定、HとCuのアンダーポテンシャル析出のボルタモグラムのピークからPt(111)層の形成を確認した。

次いで、Au(111)、Au(100)上にPd層の構築を目指した。成長過程とその構造、基板の表面構造、表面吸着種が析出層の成長様式に及ぼす影響についてより詳細に検討した。in situ STMにより反応物である PdCl_4^{2-} 錯体がPt錯体の場合と同様に、Au(111)基板と析出したPd層上に $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1^\circ$ 構造で吸着していることを示し、またPdがlayer-by-layerでエピタキシャルに成長する様子をその場観察することに成功している。さらに吸着錯体が脱離する電位で析出を行うと、Pdは三次元的に成長することを示した。こ

の様な成長様式の変化は、吸着したPd錯体がPdの三次元的な成長を抑え、二次元的な成長を促進させるというモデルの妥当性を示している。また、Au(100)表面においても同様な成長過程で析出が進むことを示した。

さらに、構築したPd層における種々の電極触媒活性の膜厚・構造依存性について検討した。Pd単原子層は、二層以上の場合に比べ正電位側まで酸化物が形成されず、また形成した酸化物は二層以上の場合に比べ正電位側で還元されることを明らかにした。このPd層の酸化挙動の違いは、電極触媒反応に大きな影響を与え、Pd単層が多層とは異なった特性を持つことを明らかにした。これらの結果は、一層目のPdの電子構造がバルクとは異なっていることを示唆している。

本研究は、電析法により高い触媒活性を持つ貴金属超薄層を固体基板上に構造を制御して析出することにより、バルクの金属にはない物理的・化学的特性を持つ機能性表面の創製の可能性を示したものとして大きな価値を有する。関連原著論文は6編あり、いずれも英文で国際誌に掲載または掲載予定である。

以上、審査員一同は申請者が博士（理学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと判定した。