The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	イオン雰囲気と接するAu（100）面上の金属原子の挙動に関する研究
Author(s)	久保，公彦
Citation	大阪大学，2004，博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/44935
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

氏　　名　久保公彦

博士の専攻分野の名称　博　士（工　学）

学位記番号　第　18694　号

学位授与年月日　平成16年3月25日

学位授与の要件　学位規則第4条第1項該当

工学研究科マテリアル応用工学専攻

学位論文名　**イオン雰囲気と接するAu（100）面上の金属原子の挙動に関する研究**

論文審査委員　（主査）
教　授　原　茂太

（副査）
教　授　田中　敏宏　　教　授　藤本　慎司

論文内容の要旨

電気めっきや電解研磨などに代表される電解液と電極金属との界面での電気化学プロセスは、電極と電解液（イオン雰囲気）界面の電荷のやり取りに伴う酸化還元プロセスである。このプロセスでは、2 V程度の外部からの分極でも、電解液と電極との界面には、最大 10^7 V-cm^{-1} にも達するおおきな電位勾配が発生する。本論文は、このようなポテンシャル場が電極表面の原子の振舞いにどの様な影響を与えるかを、いくつかの電解液の中に置かれたAu（100）表面上の原子の挙動を電気化学原子間力顕微鏡（electrochemical atomic force microscopy、EC-AFM）を用いたその場観察と電気化学測定を組み合わせて調べた成果をまとめたもので、全7章より構成されている。

第1章では、本研究の背景および目的と、本論文の構成を示している。

第2章では、硫酸水溶液中におかれ電位を制御された Au（100）電極表面上に、アンダーポテンシャル析出（underpotential deposition、UPD）した Cd 原子が、Au 基板内部へ拡散していく現象に及ぼす液温度の影響について述べている。UPD した Cd の基板内部への拡散は、外界の影響を受ける電極表面での速い拡散過程と外界の影響を受けないバルク拡散過程よりなることを示し、夫々の過程の温度依存性から、その活性化エネルギーを夫々70 kJ-mol^{-1}、110 kJ-mol^{-1} と求めた経過について述べている。

第3章では、Au（100）面上に UPD した Cd 原子の拡散現象に及ぼす、電解液中への塩化物イオンの添加の影響について検討を加えた結果について述べている。電極表面に吸着すると考えられる塩化物イオンの添加が、UPD した Cd 原子が Au 基板表面層へ内部拡散するプロセスのみを加速することを明らかにしている。

第4章では、硫酸水溶液中で Au（100）面上に形成された単原子高さのアイランドの崩壊過程は、電極電位により大きく変化することが知られており、この現象が塩化物イオンの添加でどの様に影響されるかを EC-AFM その場観察から調べ、塩化物イオンが溶液中に存在すると、アイランドの崩壊速度が大きくなることを示している。

第5章では、常温溶融塩 $EMImBF_4$（1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate）中で、Au（100）電極表面を EC-AFM を用いて原子スケールでその場観察に成功した経過を述べている。

第6章では、常温溶融塩 $EMImBF_4$ 中において Au（100）電極表面上に形成された単原子高さのアイランドの崩壊過程について、EC-AFM を用いて観察した結果について述べている。また、水溶液中と同様にアイランド崩壊速度が、常温溶融塩中においても電極電位によって変化することを見出している。さらに、この固液界面におけるインピーダンス測定から、電解液と接する Au（100）面の表面過剰電荷を見積もり、界面における電界強度がアイランド崩

壊過程におよぼす影響を考察している。

第７章では、本研究の内容を総括している。

論文審査の結果の要旨

外部分極により電気化学反応を進行させて材料表面に機能を付与するプロセスは、電気めっきに代表され、古くから実用化されてきた。このプロセスにおいて、電析が起こる材料表面は電子の授受がおこる電極としての働きのみならず、析出する金属の成長の場としての役割を担っている。本論文は、そのような電極反応の場である電極表面の金属原子の振舞いについて、検討を加えたものである。特に、イオン性の電解液と接する金属電極 Au（100）の Au 原子が外部から与えられた電位、およびそれによって誘起される界面での電位勾配（電界）によってどの様に影響を受けるかを、電気化学原子間力顕微鏡と電気化学測定を組み合わせて詳細に検討し、次に示すような知見を得ている。

1．硫酸水溶液から Au（100）面への Cd 電析初期過程では、電気化学水晶振動子マイクロバランス法（EQCM）によって測定した Cd 電析量が、アノード反応 $Cd \rightarrow Cd^{2+} + 2e$ を仮定したストリッピングボルタンメトリーによる値と一致することを明らかにしている。

2．硫酸水溶液より Au（100）電極面に－1000 mV（vs. Hg/Hg_2SO_4）で UPD した Cd は、電極表面において単原子層で成長を止めるが、－1100 mV の UPD 電位では内部に拡散始めることを明らかにしている。

3．UPD した Cd の Au（100）内部への拡散は、外部電界の影響を受ける電極表面での非常に速い拡散（ターンオーバー）過程（過程-Ｉ）とそれに連続する通常のバルク拡散過程（過程-Ⅱ）からなり、前者は後者に比べて数 100 倍も速い過程であるが、その活性化エネルギーは夫々 70 $kJ \cdot mol^{-1}$、110 $kJmol^{-1}$ と類似した値を取ることを明らかにしている。

4．硫酸水溶液中に加えると Au（100）面に強く吸着する塩化物イオンは、Au（100）上に UPD した Cd の電極表面における非常に速い拡散（ターンオーバー）過程（過程-Ｉ）を加速し、更に Au（100）面上における単原子高さのアイランドの崩壊過程を加速することを見出している。

5．EC-AFM を用いて、常温溶融塩 $EMImBF_4$ 中で Au（100）電極表面を原子スケールでその場観察に世界で初めて成功し、その表面が再構成しない（1×1）構造を取ることを明らかにしている。

6．常温溶融塩中にある Au（100）電極表面に形成された単原子高さのアイランドの崩壊過程は、硫酸水溶液中と同様に、EC-AFM によるその場観察が可能であり、その崩壊速度は常温溶融塩中においても電極電位によって変化することを見出している。しかし、ゼロ電荷電位（PZC）を基準として比較すると、常温溶融塩中での崩壊速度は一桁小さいことを明らかにしている。

7．常温溶融塩系と硫酸水溶液系での Au（100）面上のアイランド崩壊速度の相違に注目して、両系と金電極界面のインピーダンス測定を行い、後者に比べ前者の界面容量は１桁程度小さいことを見出している。すなわち、常温溶融塩と接する Au（100）面に同じ外部分極を与えても、Au（100）面上の Au 原子に作用する電界強度は、硫酸水溶液系に比べて低く保持されることから、この相違が生じているとの結論を得ている。

以上のように本論文は、数多くの新しい知見を含み、常温溶融塩を含む電解質溶液系から金属電極表面への電析過程を考察する上で多くの示唆を与えるものであり、材料工学の発展に寄与するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。