

炭素電極上での電解析出初期過程の解析

指方 研二^{*1}・内田 貴士^{*2}・高橋 敏倫^{*3}

Analysis of the Initial Stage of Electrochemical Deposition on Carbon Electrodes

Kenji SASHIKATA^{*1}, Takashi UCHIDA^{*2} and Toshimichi TAKAHASHI^{*3}

Department of Basic Sciences, Faculty of Science and Engineering, Ishinomaki Senshu University, Ishinomaki 986-8580

Abstract

Electrochemical deposition of silver from a perchloric acid solution at the basal and edge planes of a highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) electrode was found to proceed by instantaneous three-dimensional (3D) nucleation, even if the deposition overpotential is changed. SEM and STM observations following electrochemical deposition showed that silver deposition proceeds from both step edges and terraces.

Investigation of silver electrochemical deposition from a perchloric acid solution containing ammonia on the HOPG basal plane and a glassy carbon (GC) electrode showed that the deposition proceeded by instantaneous 3D nucleation on both the basal plane and the GC electrode when the overpotential was small but transitioned to progressive nucleation as the overpotential was increased. This is the reverse of the general tendency for instantaneous nucleation to arise with increasing overpotential, which is attributed to an increase in the nucleation rate. It suggests that nucleation may have been impeded by electrode adsorption NH_4^+ of ions from the solution as the electrode potential changed to cathodic, but further elucidation will require more a detailed investigation of the influence of adsorbed ions on the deposition process.

1. はじめに

基板上に金属（金、銀、銅、クロム、ニッケル等）を電解析出する手法は一般に「めっき」と呼ばれ、素材に耐腐食性、耐摩耗性、電気的性質、磁性などの機能を付加する手法として幅広い工業分野で利用されている。特に近年、微細化、精密化が進む電子部品において、導電性、接続信頼性、耐熱性等を付与する機能性めっきは必要不可欠な技術となっている。これまで装飾めっきや工業めっきで培ってきた高い技術力を生かして、誤差が1 μm 以下の均質めっきや、微細（ μm 単位）部品へのめっきなどを可能にし、自動車部品や電子機器部品などへの特殊機能性の付与、高機能化、生産性の向上等に大きく貢献している。しかし、前処理から、後処理まで、非常に多くの工程を有し、かつ重金属や劇薬類を多量に使用する

めっきの現場では、幅広い、かつ専門的な知識が必要とされ、熟練技術者が有する熟練の技に支えられているところが大きい。

その一方で、自動車部品や電子機器部品は、今以上に微細化、精密化、高集積化が進む方向にあり、めっきによるより高度な被膜形成や、サブミクロンレベルの配線への導電性の付与などが求められている。また、ナノメートルレベルでの磁性ドットの形成や、ナノ粒子表面に金属1原子層程度を電解析出させたナノコアシェル触媒の調製など⁽¹⁻³⁾、ナノメートルレベルでの構造体の創製による新機能の発現に、めっき技術の応用が期待されている。

めっき過程をナノメートルスケールでながめてみると、めっき開始からわずか数原子層の金属原子が析出した段階で1 nm 程度の膜厚に到達する

^{*1}石巻専修大学工学部基礎理学科准教授

^{*2}石巻専修大学工学部基礎理学科平成17年度卒業生

^{*3}石巻専修大学工学部基礎理学科平成20年度卒業生

ことになる。従ってめっきのごく初期の段階である核の生成と、その成長過程が、その後続く数 nm レベルでのめっきの状態に大きく影響すると考えられる。電気化学走査トンネル顕微鏡 (ECSTM) によるその場測定等によって、電析初期に形成される原子配列や、形成された単原子層のモルホロジーの理解は進みつつある⁽⁴⁻⁸⁾。しかし、STM 測定では時間分解能に限界があり、電析初期の数 100 ミリ秒～数秒の間で進行する核生成とその成長過程は、主に Au (111) 電極上への銅の電析を対象として電位ステップ法による電析電流の変化を解析した研究以外にはほとんど行われていない⁽⁹⁻¹¹⁾。

本研究では金単結晶以外の電極材料として、その安定性故に古くから電極として用いられているカーボンを選び、この電極上で、電位ステップ法によるクロノアンペロメトリーの測定を行い、電析初期過程の核生成/成長過程がどのような機構で進行するかを検討した。

2. 実験方法

作用電極には、表面の原子配列が良く規定された高配向熱分解グラファイト (HOPG) および、これと比較する為にグラッシーカーボン (GC) を用いた。HOPG は使用直前にへき開した面を用いた。GC は粒径 $0.05 \mu\text{m}$ のアルミナ研磨剤で研磨後、純水中で超音波洗浄してから用いた。参照電極には Ag 線または可逆水素電極 (RHE) を用いた。

電気化学セルはパイレックス製の 3 コンパートメント型のもを用い、実験前に濃硫酸中に 1 晩以上浸漬させたものを超純水で洗浄後使用した。また、溶存酸素を除去するためにアルゴンガス (99.999% 以上) を溶液中に導入して酸素の除去を行った。測定にはポテンショスタット (PARC 273、AEG&G)、ファンクションジェネレータ (HB-111、北斗電工)、X-Y レコーダ (WX1100、GRAPHTEC) を使用した。

電位ステップの実験 (クロノクーロメトリー) では、パルス発生器 (HB-211、北斗電工) で発生させた電位波形をポテンショスタットに入力し、電位ステップで生じた過渡電流はデジタルストレージオシロスコープ (PCS-3200、

KENWOOD および TDS 1012B、Tektronix) で記録した。なお、対電極には表面積が 10 cm^2 以上の白金箔を用いた。

測定に用いた溶液は、全て超高純度試薬 (関東化学) と超純水 (Milli-Q academic A10、Millipore) で調製した。

3. 結果および考察

3.1 過塩素酸水溶液中での測定結果

原子レベルで平坦な表面と、ステップやキンクサイトを多く持つ面での核生成過程を比較するために、よく整った面として HOPG のへき開面 (Basal 面) を用い、それに直交する Edge 面および GC 電極をステップ、キンクサイトを多く持つ面として用いた。

図 1 に $0.1 \text{ M HClO}_4 + 2 \text{ mM AgClO}_4$ 溶液中での HOPG のサイクリックボルタモグラム (CV) を示す。Edge 面では $-40 \text{ mV vs. Ag/Ag}^+$ 付近、Basal 面ではそれよりカソードの -150 mV 付近から Ag の電析による電流が流れ始めている。Edge 面ではグラファイトのシート状構造が引き裂かれた断面が露出しているため、結晶内よ

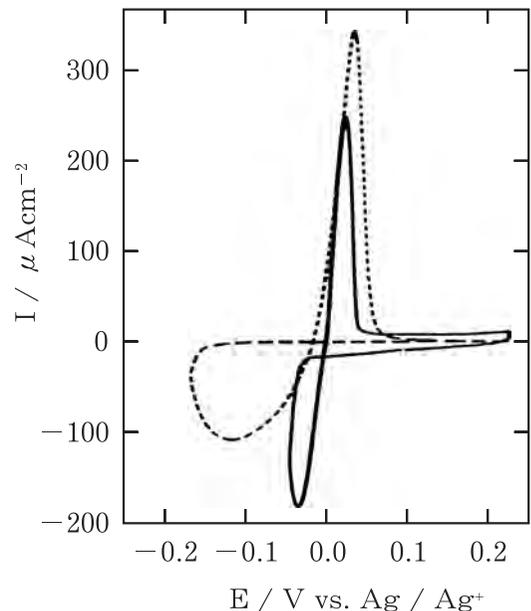


図 1 $0.1 \text{ M HClO}_4 + 2 \text{ mM AgClO}_4$ 溶液中での Basal 面 (破線) および Edge 面 (実線) のサイクリックボルタモグラム

りも配位数の少ないサイトが多く存在する。これが核発生の活性サイトになるために、Basal 面より少ない過電圧で電析反応が開始したものと考えられる。また、電析開始後、電位掃引をアノード方向に反転し、カソード掃引時では電析が起こっていなかった電位領域に戻っても電析反応はしばらく起こり続けている。これは基板上に Ag が直接析出して新たな核を生成するよりも、既に生成した Ag の核の上で電析が進行しやすいことを示唆している。電析析出の初期過程では無垢の基板上に金属原子が析出し、これが臨界核よりも大きなクラスターを形成することで初めて安定な核が生成する。核生成過程に関する知見を得ることができれば、核が生成しやすいか否を予測することができる。そこで基板電位を Ag が析出する平衡電位よりもアノード側からカソード側にステップさせ、これによって生じる核の生成と成長過程における電析電流の経時変化を測定して核生成過程の解析を試みた。

図 2 には 2 mM AgClO₄ を含む 0.1 M HClO₄ 溶液 (0.1M HClO₄+2 mM AgClO₄ 溶液) で HOPG の Basal 面の初期電位を 200 mV とし、ここから -300 mV にステップさせた場合 (a) および -500 mV にステップさせた場合 (b) に生じた電流の時間変化を示す。なお、Ag⁺ の還元反応によって生じる電流を測定しているため電流 I は負の値であるが電流ピークを上凸の形で図示するために、縦軸には -I の値を表示している。電位ステップ後の数 10 ms の間にスパイク状の電流ピークが現れている。電極・溶液界面には、溶媒や電解質イオンが吸着しており、電極表面から数 nm の範囲には、溶液のバルク領域とは異なる領域 (電気二重層) が形成されている。電極電位が変わると、吸着種の配向や吸着量が変わるために、あたかもコンデンサーの充放電に類似した電流が生じる。二重層構造の変化は数 ms から数 10 ms で完了することが知られており、この際生じる電流は電極・溶液界面を横切る電子移動反応で生じる電流 (Faradiac Current) と区別して、二重層電流 (Charging Current) と呼ばれる。図 2 で電位ステップ直後に現れているスパイク状の電流ピークはこの二重層電流によるものと考えられる。

二重層電流が減少した後、銀の電析反応による電流が生じており、電位を -300 mV までステップした場合は約 0.2 s、-500 mV までステップした場合は約 0.1 s 後に極大となった。その後、界面近傍の銀イオンの濃度の減少に伴って拡散律速に移行し、電流は暫減している。

バルク電析 (いわゆる“めっき”過程のこと) における三次元核の生成とその成長では、溶液中の金属イオンは基板上に生じた核の表面で電子移動して金属原子に還元され、核に取り込まれていく。金属の電析過程において電子移動過程は非常に速いことが見出されているので、核成長過程は活物質である金属イオンの核への拡散が律速段階になると仮定した核生成/成長モデルが提案されている⁽¹²⁾。球面拡散による活物質の供給で 1 粒の核が成長する場合の電流は

$$I_{1,t} = \frac{ZF\pi(2DC)^{\frac{3}{2}}M^{\frac{1}{2}}t^{\frac{1}{2}}}{\rho^{\frac{1}{2}}} \quad (1)$$

ZF; 着目する金属 1 mol が電析するのに要する電荷量、D; 金属イオンの拡散係数、C; 金属イオンの濃度、M; 電析する金属のモル質量、 ρ ; 電析する金属の密度
と表わされ⁽¹³⁾、実験的にも単独の核で生じる電

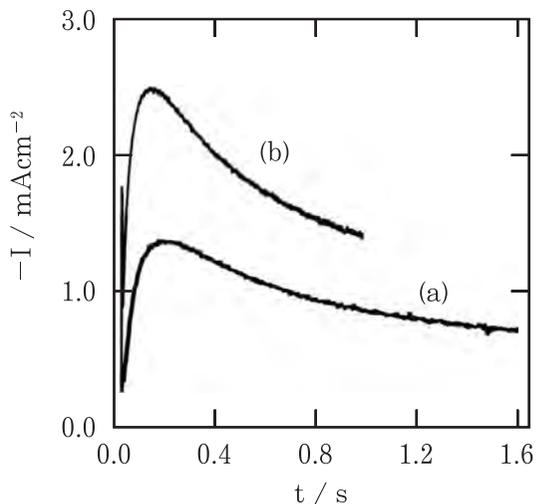


図 2 0.1 M HClO₄+2 mM AgClO₄ 溶液中での Basal 面の過渡電流。初期電位 200 mV、電析電位 -300 mV (a) および -500 mV (b)

流がこの式に従うことが報告されている⁽¹⁴⁾。

核生成速度が十分に速く、電位の印加によって一定数の核が生成し、これが成長する場合を“瞬時核生成過程”と称する。実際の電析では複数の核が生成するので、各々の核の周囲に形成される拡散層には重なりが生じる。Avrami の理論⁽¹⁵⁻¹⁷⁾を用いて重なり部分の影響を考慮すると三次元での瞬時核生成/成長過程で生じる電流の経時変化は

$$I = \frac{ZFD^2C}{\pi^2 t^{\frac{1}{2}}} \{1 - \exp(-N_0 \pi k' D t)\} \quad (2)$$

$$k' = \left(\frac{8\pi CM}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}}$$

と表わされる。 N_0 は核生成に寄与する活性サイト数である。

また、核生成速度が遅く、生成した核が成長すると同時に基板上に新たな核が生成する“逐次核生成過程”の場合、電流の経時変化は

$$I = \frac{ZFD^2C}{\pi^2 t^{\frac{1}{2}}} \left\{ 1 - \exp - \left(AN_0 \pi k'' D \frac{t^2}{2} \right) \right\} \quad (3)$$

$$k'' = \frac{4}{3} \left(\frac{8\pi CM}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}}$$

となる。 A は単位時間あたりに核が生成する頻度を表している。

ここで電流が極大値 I_m となる時刻を t_m として式 (2)、(3) をそれぞれ無次元化すると瞬時核生成過程では

$$\frac{I}{I_m} = \frac{1.3979}{\left(\frac{t}{t_m} \right)^{\frac{1}{2}}} \left[1 - \exp \left\{ -1.2564 \left(\frac{t}{t_m} \right) \right\} \right] \quad (4)$$

逐次核生成過程では

$$\frac{I}{I_m} = \frac{1.1070}{\left(\frac{t}{t_m} \right)^{\frac{1}{2}}} \left[1 - \exp \left\{ -2.3367 \left(\frac{t}{t_m} \right)^2 \right\} \right] \quad (5)$$

となる。式 (4)、式 (5) の理論線と実測された結果を比較することで、測定している系が瞬時核生成か逐次核生成かを推測した。

図 2 に示した HOPG の Basal 面で得られた電流の時間変化をもとに無次元化したプロットを図

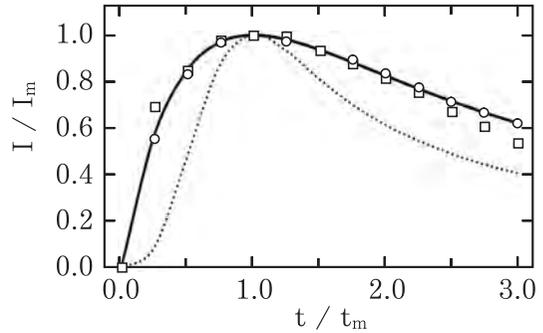


図 3 HOPG の Basal 面で得られた過渡電流を無次元化したプロット。電析電位：-300 mV (○)、-500 mV (□)。瞬時核生成モデル：(-)、逐次核生成モデル：(····)

3 に示す。印加した過電圧に依らず瞬時核生成/成長過程の理論線に良く一致している。同様の検討を HOPG の Edge 面についても行った結果、Edge 面においても瞬時核生成で電析が進行することが明らかになった。

次に、HOPG の Basal 面および Edge 面に、0.1 M HClO₄ + 2 mM AgClO₄ 溶液中、-300 mV で 2 秒間 Ag を電析した後、SEM で電極表面を観察した。Basal 面では原子レベルで平坦なテラス上と、テラスに存在する単原子高さのステップのエッジ部分で核の生成状況を比較したが、ステップエッジ部分に核が集中的に生成することはなく、電極表面に均一に生成していた。Edge 面にはグラファイトの層状構造に由来すると思われる積層構造と、積層構造が砕けて付着したと思われる板状の構造が観察されたが、積層構造のエッジ部分、板状構造の平坦な部分のいずれにも Ag の核が観察されており、Edge 面においても核は表面構造に依存せずに均一に生成していた。ECSTM による溶液中でのその場測定でも、Ag の核はテラス、ステップエッジのいずれのサイトにも均一に生成している様子が観察された。

CV 測定の結果では、Basal 面における銀の電析反応の過電圧が Edge 面での過電圧より大きいことから、Basal 面での核生成/成長過程は逐次核発生ではないかと推測した。しかし、電位ステップによる過渡電流の解析結果では Basal 面、Edge 面ともに瞬時核生成で進行する結果となった。また、表面構造の観察結果でも Basal 面と Edge 面で核生成の様態に差は認められなかつ

た。CV 測定における過電圧の違いが何に起因するのか、今後、核生成速度や、臨界核形成に要するギブス自由エネルギー ΔG_c など、速度論的な解析が必要である。

3. 2 アンモニアを含む過塩素酸水溶液中での測定結果

銀イオンの溶媒和の状態が全く異なる $\text{Ag}[\text{NH}_3]_2^+$ からの銀の電析について検討した。図4は、0.4 M $\text{HClO}_4 + 0.5 \text{ M NH}_3$ を含む 2 mM の AgClO_4 溶液 (0.4 M $\text{HClO}_4 + 0.5 \text{ M NH}_3 + 2 \text{ mM AgClO}_4$) での HOPG の Basal 面 (実線) と GC 電極 (破線) の CV を示す。GC 電極では 390 mV vs. RHE 付近から電析が始まっている。また、HOPG では電析が始まった後 320 mV で掃引方向を反転しても、電析を続けている。これは、核の生成に大きな過電圧を要し、一旦核が生成すると、もっぱら生成した核の表面で電析反応が起こるためであると考えられる。

図5 に、0.4 M $\text{HClO}_4 + 0.5 \text{ M NH}_3 + 2 \text{ mM AgClO}_4$ 溶液中で GC 電極の電位を 600 mV から 250 mV (a) および 150 mV (b) にステップさ

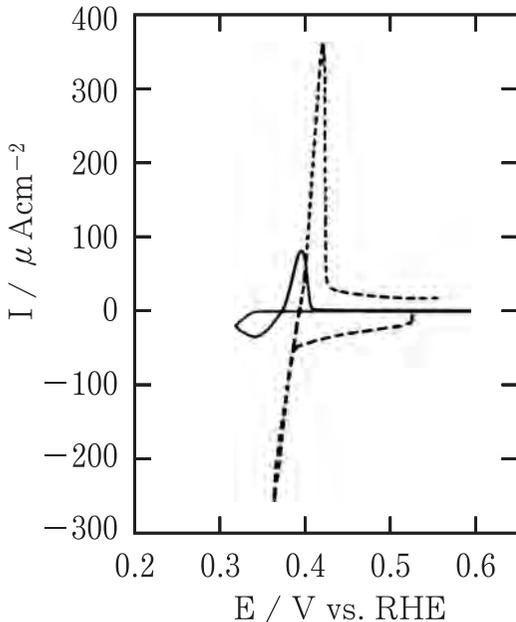


図4 0.4 M $\text{HClO}_4 + 0.5 \text{ M NH}_3 + 2 \text{ mM AgClO}_4$ 溶液中、GC (点線) および HOPG Basal 面 (実線) 上での Ag 電析のサイクリックボルタモグラム

せた場合の電流変化を示す。縦軸は符号を反転して表示している。いずれも二重層電流が減少した後、銀の核生成/成長による電流ピークが現れている。

この結果をピーク電流値 I_m とその時間 t_m で無次元化したプロットを図6に示す。過電圧が比較的小さい 250 mV での結果は三次元の瞬時核生成/成長モデルの理論線と良く一致しているが、より過電圧の大きな 150 mV での電析は、逐次核生成/成長機構に移行している。HOPG の Basal 面を用いた測定結果でも、過電圧が比較的小さい場合は瞬時核生成であるが、過電圧の増加に伴って逐次核生成に移行した。

一般に過電圧を増す (電極の電位をよりカソードの電位にする) と、電析反応の駆動力が大きく

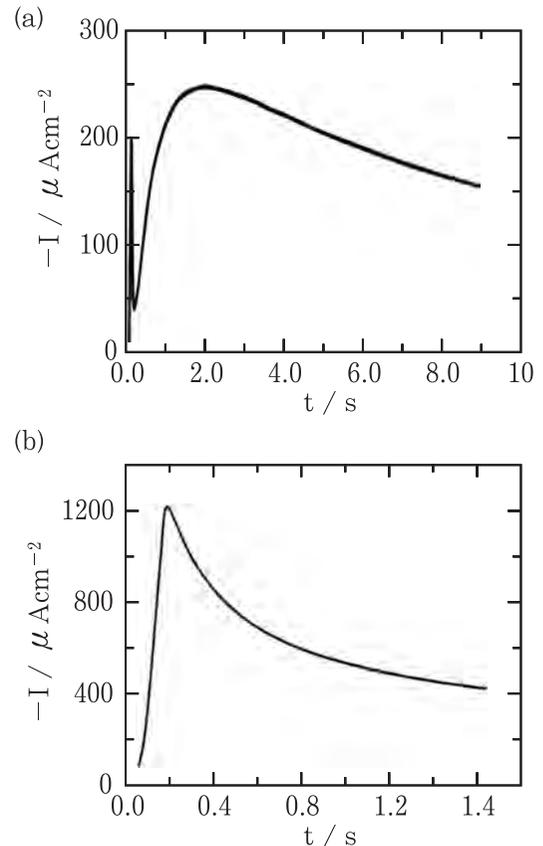


図5 0.4 M $\text{HClO}_4 + 0.5 \text{ M NH}_3 + 2 \text{ mM AgClO}_4$ 溶液中での GC 電極の過渡電流
初期電位 600 mV、電析電位 250 mV (a) および 150 mV (b)

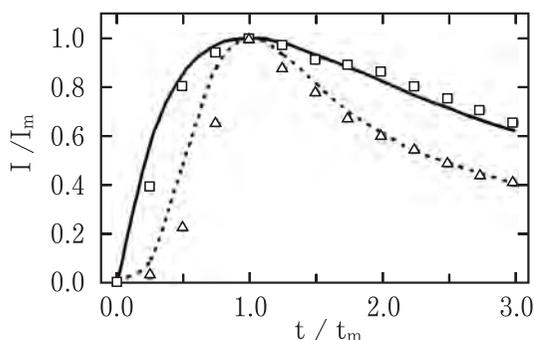


図6 アンモニアを含む過塩素酸銀溶液中、GC電極で得られた過渡電流の無次元化プロット。電析電位 250 mV (□) および 150 mV (△)
瞬時核生成モデル：(—)、逐次核生成モデル：(····)

なるので核生成速度は大きくなる。核生成速度が十分大きい場合には、電流は瞬時核生成モデルに従うと考えられる。しかし、アンモニア浴中では、GC、HOPGのいずれも、過電圧の小さい場合に瞬時核生成、過電圧が大きい場合には逐次核生成という結果が得られた。溶液中に共存する電解質イオンが電極表面に吸着することによって、金属原子の吸着構造や、吸着電位が変化することがアンダーポテンシャル析出 (UPD) の解析で報告されている。本実験では HClO_4 溶液中に NH_4^+ イオンが共存しており、過電圧を増加することで NH_4^+ イオンの表面過剰量が増加し、これが Ag の核生成を抑制したために逐次核生成に移行したのではないかと推測している。

4. まとめ

HOPG および GC 電極上での Ag の電解析出がどのような核生成/成長過程で進行するかを、過塩素酸水溶液およびアンモニアを含む過塩素酸水溶液中で検討した。HOPG、GC ともに過塩素酸水溶液中では瞬時核生成で電析が進行した。SEM、ECSTM による表面観察では核がテラスサイト、ステップサイトの区別無く生成していた。これらの結果は、炭素電極上では核生成過程が表面の構造に依存しないことを示している。

アンモニアを含む過塩素酸水溶液中での電析では、過電圧が増加するのにもなって核生成が瞬時から逐次に移行した。一般に電極電位がカソードになるほど二重層内にはカチオン性の化学種が

増すことから、 NH_4^+ イオンが電極表面に吸着することで核生成が抑制されたのではないかと考えられる。

文献

- (1) Zhang J, Lima F. H. B, Shao M. H, Sasaki K, Wang J. X, Hanson J, Adzic R. R. (2005) Platinum monolayer on nonnoble metal-noble metal core-shell nanoparticle electrode for O_2 reduction *J. Phys. Chem. B* 109:22701-22704.
- (2) Zhang J, Mo Y, Vukmirovic M. B, Klie R, Sasaki K, Adzic R. R. (2004) Platinum monolayer electrocatalysts for O_2 reduction: Pt monolayer on Pd (111) and on carbon-supported Pd nanoparticles *J. Phys. Chem. B* 108: 10955-10964.
- (3) Zhang J, Vukmirovic M. B, Xu Y, Mavrikakis M, Adzic R. R. (2005) Controlling the catalytic activity of platinum-monolayer electrocatalysts for oxygen reduction with different substrates *Angew. Chem. Int. Ed* 44: 2132-2135.
- (4) Wu Z.-L, Yau S.-L. (2001) Examination of underpotential deposition of copper on Pt (111) electrodes in hydrochloric acid solutions with in situ scanning tunneling microscopy *Langmuir* 17: 4627-4633.
- (5) Herrero E, Mostany J, Feliu J. M, Lipkowski J. (2002) Thermodynamic studies of anion adsorption at the Pt (111) electrode surface in sulfuric acid solutions *J. Electroanal. Chem.* 534: 79-89.
- (6) Inukai J, Sugita S, Itaya K. (1996) Underpotential deposition of mercury on Au (111) investigated by in situ scanning tunneling microscopy *J. Electroanal. Chem.* 403: 159-168.
- (7) Vasiljevic N, Viyanalage L. T, Dimitrov N, Sieradzki K. (2008) High resolution electrochemical STM: New structural results for underpotentially deposited Cu on Au (111) in acid sulfate solution *J. Electroanal. Chem.* 613 (2) : 118-124.
- (8) Domike K. F, Xiao X, Baltruschat H. (2009) The formation of two Ag UPD layers on stepped Pt single crystal electrodes and their restructuring by co-adsorption of CO *Electrochim. Acta* 54: 4829-2836.
- (9) Holzle M. H, Retter U, Kolb D. M. (1994) The kinetics of structural changes in Cu adlayers on Au (111) *J. Electroanal. Chem.* 371: 101-109.

- (10) Holzle M. H, Zwing V, Kolb D. M. (1994) The influence of steps on the deposition of Cu onto Au (111) *Electrochim. Acta* 40: 1237-1247.
- (11) M.-Ruiz A, P.-Pardave M, Batina N. (2008) Overpotential deposition of copper on an iodine-modified Au (111) electrode *Electrochim. Acta* 53: 2115-2120.
- (12) Scharifker B, Hills G. (1983) Theoretical and experimental studies of multiple nucleation *Electrochim. Acta* 28: 879-889.
- (13) Hills G. J, D. Schiffrin J, Thompson J. (1974) Electrochemical nucleation from molten salts I. Diffusion controlled electrodeposition of silver from alkali molten nitrates *Electrochim. Acta* 19: 657-670.
- (14) Hills G. J, Pour A. K, Scharifker B. R. (1983) The formation and properties of single nuclei *Electrochim. Acta* 28: 891-898.
- (15) Avrami M. (1939). Kinetics of phase change I *J. Chem. Phys.* 7: 1103-1112.
- (16) Avrami M. (1940). Kinetics of phase change II *J. Chem. Phys.* 8: 212-224.
- (17) Avrami M. (1941). Kinetics of phase change III *J. Chem. Phys.* 9: 177-184.