板谷固液界面プロジェクトの研究成果

目次

1.	超高真空-電気化学複合装置の開発とそれを用いた	
	アニオン吸着構造の解析・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2
2.	超高真空-電気化学複合装置による電極表面上の	
	有機分子吸着構造の解析・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	4
3.	雰囲気制御電気化学 STM 装置の開発と STM-STS 測定・・・・・・・・	5
4.	電極表面上のアニオン吸着層の電気化学 STM による観測・・・・・・・	6
5.	貴金属電極表面上の化学吸着性分子の電気化学 STM による観測・・・・・	7
6.	貴金属電極表面上の高規則性有機物分子単分子膜の	
	電気化学 STM による観測・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	8
7.	半導体電極表面のエッチング過程の電気化学 STM による観測・・・・・	1 0
8.	電極上の金属原子の電着過程及び電着構造の電気化学 STM による観測・・	1 2
9.	非貴金属電極表面の清浄化と異方性エッチング過程の	
	電気化学 STM による観測・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	13
10.	非水電解溶媒中の電極への吸着構造の電気化学 STM による観測・・・・・	15
11.	レーザー2 次高調波発生による電極表面構造の観測・・・・・・・・・	16
12.	原子間力顕微鏡(AFM)による有機物分子単分子膜の観測・・・・・・・	17
13.	超清浄環境下における電気化学的触媒反応測定・・・・・・・・・・	18

1. 超高真空-電気化学複合装置の開発とそれを用いたアニオン吸着構造の解析 電極表面の溶液取出し操作の確立と多彩な超高真空表面分析手法の応用

研究成果の概要

溶液中で動作状態の単結晶電極表面を超高真空中に取り出して、その表面の、走査トンネ ル電子顕微鏡(STM)の他、低速電子線回折(LEED)、オージェ電子分光(AES)、高分解能電 子エネルギー損失分光(HREELS)、X線電子分光法(XPS)、真空紫外光電子分光法(UPS)な どで溶液中では不可能な分析を行う装置を2台立ち上げた(図1)。超多彩な高真空分析手法 と溶液中電気化学 STM を併用してデーターを突き合わせることにより、金や銀電極上のヨ ウ素やシアンなどの原子的配列を、シミュレーション等も利用して高い精度で決定するこ とができた(図2)。この中の LEED パターンは STM 画像に対する「逆空間像」に対応し、 ヨウ素2次元格子の精密な決定に利用された。図3に金(111)面上の金シアン錯体の電流電 圧曲線、STM 像、LEED パターンを示す。



図2 金(111)面上のヨウ素の電位制御連続構造変化



図1 超高真空-電気化学複合装置



図 3 金(111)面上の金シアン錯体の電流電圧曲線、STM 像、LEED パターン

成果展開可能なシーズ、用途等

- 1) 電極表面の無汚染溶液取出し操作及び装置
- 2) 電位制御によるヨウ素 2 次元吸着格子定数の制御
- 3) 格子構造の幾何学的シミュレーション

特許出願

なし

報告書他

- 1) T.Yamada, N.Batina and Itaya: Interfacial structure of iodine electrodeposited Au(111): studies by LEED and in situ STM, Surf, Sci. Vol.335 p.204-209(1995)
- T.Yamada, N.Batina and K.Itaya: Structure of electrochemically deposited iodine adlayer on Au(111) studied by ultrahigh-vacuum instrumentation and in situ STM, J.Phys.Chem. Vol.99 p.8817-8823(1995)
- N.Batina, T.Yamada and K.Itaya: Atomic level characterization of the iodine-modified Au(111) electrode surface in perchloric acid solution by in situ STM and ex situ LEED, Langmuir Vol.11 p.4568-4576(1995)
- T.Sawaguchi, T.Yamada, Y.Okinaka and K.Itaya: Electochemical scanning tunneling microscopy and UHV investigation of gold cyanide adlayers on Au(111) formed in aqueous solution, J.Phys.Chem. Volz 99 p.14149-14155(1995)
- 5) T.Yamada, N.Batina, K.Ogaki, S.Okubo and K.Itaya: Lateral structure of iodine adlattices on Au(111) and Ag(111) electrodes, Proceedings of the 6th International Symposium on Electrode Processes, ed.A.Wieckowski and K.Itaya, Vol.96-8 p.43-57(1996)
- T.Yamada, K.Ogaki, S.Okubo and K.Itaya: Continuous variation of iodine adlatices on Ag(111) electrodes: in situ STM and ex situ LEED studies, Surf.Sci. Vol.369 p.321-335(1996)
- 7)澤口 隆博、沖中 裕、板谷 謹悟「走査トンネル顕微鏡による金めっき過程の表面構 造解析」表面技術 Vol.48 p.286-290(1997)

〔研究者名〕山田 太郎、ニコラ・バティーナ、澤口 隆博、大柿 克彦

2. 超高真空-電気化学複合装置による電極表面上の有機分子吸着構造の解析

有機分子吸着構造の STM と振動分光による厳密な解析

研究成果の概要

前項の超高真空-電気化学複合装置を、フッ化水素酸水溶液に溶存させたハイドロキノン、 カテコール、ナフタレン、その他の有機分子のロジウムや白金単結晶電極表面上の吸着構造 に適用した。走査トンネル電子顕微鏡(STM)、低速電子線回折(LEED)、オージェ電子分光 (AES)、高分解電子エネルギー損失分光(HREELS)を利用し、分子の配列構造の決定、吸着 分子内の結合状態の決定、及び電極電位による吸着量の制御などを行った。図1 にロジウ ム(111)電極上の吸着フロログルシノールの STM 像、図2 に同じくカテコールの LEED パ ターン、図3 に同じくカテコールの HREELS 振動分光法による振動モードを示す。



図 1 ロジウム(111)電極上 の吸着フロログルシ ノールの STM 像 (10nm×10nm)



図 2 ロジウム(111)電極上 の吸着カテコールの LEEDパターン



図3 ロジウム(111)電極上の吸着カテコールの HREELS

成果展開可能なシーズ、用途等

1) 電極電位制御-溶液取出し処理による有機単分子吸着層の作成

2) 吸着元分子種と吸着層内分子の結合変化と吸着格子構造の関係の解明

特許出願

なし

報告書他

なし

〔研究者名〕山田 太郎、金 潤根、姚 學麟

3. 雰囲気制御電気化学 STM 装置の開発と STM-STS 測定

電気化学 STM 装置の操作環境の理想化とトンネリングスペクトロスコピー

研究成果の概要

電気化学 STM 装置を不活性雰囲気容器に密閉し、窒素やアル ゴンなどの不活性気体環境下で溶液に対する酸素溶存などを防 止し、かつ外部振動にも耐性の強い STM を目指して装置を開発 した(図 1)。この装置を用いて、溶液中における、トンネル電流 の試料-探針間距離依存性、すなわちトンネル電子分光を行い、 溶液中表面におけるトンネル障壁エネルギー等を求めた。図 2 に 0.1M 過塩素酸溶液中の金(111)電極の白金チップによるトン ネル電流の試料-探針間距離依存性を示す。また、高速走査 STM や、溶液中サブナノスケール加工装置の開発にも挑戦した。



- 1) 雰囲気制御電気化学 STM 装置
- トンネリングスペクトロスコピーによる溶液中の 電極表面仕事関数等の測定

特許出願

 1) 圧電素子を使用した振動吸収装置
 特 願:H06-330204(平成6年12月6日)
 出 願 人:科学技術振興事業団
 請求の概要:抵抗器を接続したカウンターマス上の 圧電素子による振動吸収装置



図1 雰囲気制御電気化学 STM 装置



報告書他

 Y.Nagatani, T.Hayashi, T.Yamada and K.Itaya: Scanning tunneling spectroscopic study of bare and iodine modified Au(111) and Pt(111) in aqueous solution and in vacuum, Jpn.J.Appl.Phys. Vol.35 p.720-728(1996)

〔研究者名〕長谷 安規、林 徹

4. 電極表面上のアニオン吸着層の電気化学 STM による観測 貴金属単結晶表面に吸着した単純なイオンの配列構造

研究成果の概要

白金、ロジウムなど比較的強い化学吸着性の電極表面上において、硫酸イオン(図1)、シアンイオン(図2)、チオシアンイオンなどの吸着構造を STM により確定し、水分子や陽イオン種の吸着層への取込みを初めて確認した。

成果展開可能なシーズ、用途等

1) 白金族貴金属の清浄電極表面の作成

2) 溶液中 STM の観測テクニックの確立

特許出願

なし



図 1 ロジウム(111)上の硫酸イオンの 吸着構造の STM 像(4nm×4nm)



図 2 白金(111)上のシアンイオンの吸 着構造の STM 像(5nm×5nm)

報告書他

- L.-J.Wan, S.-L.Yau, G.M.Swain and K.Itaya: In-situ scanning tunneling microscopy of well-defined Rh(111) electrodes, J.Electoroanal.Chem. Vol.381 p.105-111(1995)
- 2) S.-L.Yau, Y.-G.Kim and K.Itaya: In situ scanning tunneling microscopy of cyanide and thiocyanide adsorption on Pt(111) J.Korean Soc.Anal.Sci. Vol.8 p.723-730(1995)
- L.-J.Wan, S.-L.Yau and Itaya: Atomic structure of adsorbed sulfate on Rh(111) in sulfuric acid solutions, J.Phys.Chem. Vol.99 p.9507-9513(1995)
- S.Tanaka, S.-L.Yau and K.Itaya: In Situ Scanning Tunneling Microscopy of Bromine Adlayer in Pt(111) J.Electroanal.Chem. Vol.396 p.125-130(1995)
- Y.-G.Kim, S.-L.Yau and K.Itaya: Direct observation of complexation of alkali cations on cyanide-modified Pt(111) by scanning tunneling microscopy, J.Am.Chem.Soc. Vol.118 p.393-400(1996)
- 6) L.-J.Wan, S.-L.Yau and K.Itaya: Structure of thiocyanate adlayers on Rh(111): an in situ STM study, J.Solid State Electrochem. Vol.1 p.45-52(1997)

〔研究者名〕姚 學麟、金 潤根、田中 暁、万 立駿

5. 貴金属電極表面上の化学吸着性分子の電気化学 STM による観測

ベンゼン等有機分子の規則正しい吸着構造

研究成果の概要

白金、ロジウム、銅などの清浄電極表面上において、直接化学吸着する 分子であるベンゼン(図1)の吸着構造をフッ化水素酸水溶液中に電気化学 STM で観測し、電位制御により格子構造が変化することを発見した。こ のほか、ナフタレン、アントラセン、キノン類、含窒素複素環分子(ピリ ジンなど)、芳香族カルボン酸、その誘導体分子の吸着を観測し、多種多 様な格子構造と分子内構造を高い分解能で捕捉した。

成果展開可能なシーズ、用途等

1) 電極電位制御による金属単結晶上の高配列性有機分子膜の作成

特許出願

1) 配向制御又は構造制御された有機薄膜の製造方法

特 願:H09-166123(平成9年6月23日)

出 願 人:科学技術振興事業団·作原 寿彦





図 1 ロジウム(111)電極表面上のベンゼン の吸着構造の電位制御による変化; 左 0.25V vs.RHE,(5nm×5nm) 右 0.45V vs.RHE,(4nm×4nm)

請求の概要:金属質基体上の有機化合物の電位制御配向制御薄膜作製法及び構造制御法

報告書他

- S.-L.Yau, Y.-G.Kim and K.Itaya: In situ scanning tunneling microsocopy of benzene adsorbed on Rh(111) and Pt(111) in HF solution, J.Am.Chem.Soc. Vol.118 p.7795-7803(1996)
- S.-L.Yau, Y.-G.Kim and K.Itaya: In situ STM of benzene chemisorbed on Rh(111) and Pt(111) in hydrofluoric acid, Proceedings of the 6th International Symposium on Electrode Processes, ed. A.Wieckowski and K.Itaya, Vol.96-8 p.243-256(1996)
- S.-L.Yau, Y.-G.Kim and K.Itaya: High-rerolution imaging of aromatic molecules adsorbed on Rh(111) and Pt(111) in hydrofluoric acid solutions: in situ STM study, J.Chem.Phys. Vol.B101 p.3547-3553(1997)
- 4) S.-L.Yau and K.Itaya: Adsorption and desorption processes of naphthalene and biphenyl on Rh(111) and Pt(111) in HF solutions, Physiochem.And Engineer.Aspect in press.

〔研究者名〕姚 學麟、金 潤根、万 立駿、張 敬東

6. **貴金属電極表面上の高規則性有機物分子単分子膜の電気化学 STM による観測** ヨウ素修飾金属表面への高配向性単分子膜の形成と画像化

研究成果の概要

金電極をヨウ素で修飾して不活性化することにより、溶液中においてポルフィリン、クリ スタルバイオレットその他芳香環を含む平面的分子が易動化され、高い規則性の下に単分 子層だけ配列することを STM により見い出した。有機分子の内部構造が高い分解能で画像 化された。このアプローチのもとに、多数の興味深い有機分子の吸着層が作成され観測され た。図1に得られたポルフィリン、クリスタルバイオレット、PPV の自己組織吸着層の STM 像を示す。



図 1 ヨウ素で修飾した金(111)電極表面上のポルフィリン(TMPyP)(25nm×25nm)、クリスタルバイオレット (12nm×12nm)、PPV(23nm×23nm)の構造式とSTM 像

成果展開可能なシーズ、用途等

- 1) 高配向性単分子膜の一般的な作成方法
- 2) 任意の分子の吸着構造における分子内部構造の観察手法

特許出願

- 1) 配向制御又は構造制御された有機薄膜の製造方法
- 特 願:H09-166123(平成9年6月23日)
- 出 願 人:科学技術振興事業団·作原 寿彦
- 請求の概要:ハロゲンイオンを吸着させた金属質基体上の芳香族有機化合物の配向制御薄 膜及び作製法

報告書他

- M.Kunitake, N.Batina and K.Itaya Self-organized porphyrin array on iodine-modified Au(111) in electrolyte solutions: in situ scanning tunneling microscopy study, Langmuir Vol.11 p.2337-2340(1995)
- K.Ogaki, N.Batina, M.Kunitake and K.Itaya In situ scanning tunneling microscopy of ordering processes of adsorbed porphylin on iodine-modified Ag(111) J.Phys.Chem. Vol.100 p.7185-7190(1996)

- N.Batina, M.Kunitake and K.Itaya Highly ordered molecular arrays formed on iodinemodified Au(111) in solutions: in situ STM imaging, J.Electroanal.Chem. Vol.405 p.245-250(1996)
- M.Kunitake, U.Akiba, N.Batina and K.Itaya Structures and dynamic formation process of porphyrin adlayers on iodine-modified Au(111) in solution: in situ STM study, Langmuir Vol.13 p.1607-1615(1997)
- 5) 國武 雅司、板谷 謹悟 固液界面における吸着有機分子のSTM その場観察 Colloid and Surface Chemistry Vol.20 p.8-11(1995)
- 6) K.Itaya, N.Batina, M.Kunitake, K.Ogaki, Y.-G.Kim, L.-J.Wan and T.Yamada In situ STM of organic molecules adsorbed on iodine-modified Au(111), Ag(111) and Pt(111) electrodes, ACS Monography in Electron Spectroscopy and STM/AFM Analysis of the Solid-Liquid Interface Vol.656 p.171-188(1997)

〔研究者名〕國武 雅司、ニコラ・バティーナ、秋葉 宇一、大柿 克彦、万 立駿

7. 半導体電極表面のエッチング過程の電気化学 STM による観測 半導体表面の電解処理による原子的平滑化

研究成果の概要

ケイ素やガリウムひ素など半導体単結晶電極の、水溶液中における水素終端表面の STM 原子分解能観測に成功した(図1)。またこれら半導体のエッチング処理中における表面の原 子分解能動的観察も行い(図2)、次世代の半導体工業で要求される原子的平滑基板面の作成 プロセスの基礎を確立した。



図 1 シリコン(111)電極表面の STM 原子像(3nm×3nm)



図 2 ガリウムひ素(111)A 面の 電解エッチングの様子 (20nm×20nm)

成果展開可能なシーズ、用途等

- 1) ケイ素やガリウムひ素の単結晶表面の水素終端表面の作成
- 2) 半導体表面の湿式エッチングによる原子的平滑化

特許出願

1) シリコンのエッチング方法

- 特 願:H06-173467(平成6年7月1日)
- 出 願 人:科学技術振興事業団·作原 寿彦·鍛示 和利
- 請求の概要:フッ化アンモニウム溶液中電位制御下でのシリコンの原子平滑化エッチング 方法
- 2) 化合物半導体の湿式エッチング方法
- 特 願:H09-208900(平成9年8月4日)
- 出 願 人:科学技術振興事業団·八尾 秀樹·作原 寿彦
- 請求の概要:酸性過酸化水素水溶液中電位制御下での化合物半導体の原子平滑化エッチン

グ方法

- 3) InP の湿式エッチング方法
- 特 願:H09-288797(平成9年10月21日)

- 出 願 人:科学技術振興事業団・八尾 秀樹
 請求の概要:硫酸水溶液中電位制御下での InP の原子平滑化エッチング方法
 4)半導体微細加工装置
 特 願:準備中
- 出 願 人:科学技術振興事業団·鍛示 和利

請求の概要:探針を接触させることにより加工する微細加工装置

報告書他

- 1) H.Yao, S.L.Yau and K.Itaya: Atomic resolution images of GaAs(111) A surfaces in sulfuric acid solution, Surf.Sci Vol.335 p.166-170(1995)
- 2) K.Kaji, S.-L.Yau and K.Itaya: Atomic scale etching processes of n-Si(111) in NH4F solutions: in situ scanning tunneling microscopy, J.Appl.Phys. Vol.78 p.5727-5729(1995)
- 3) S.-L.Yau, K.Kaji and K.Itaya: Electrochemical Etching of Si(001) in NH4F Solutions: Initial stage and {111} microfacet formation, Appl.Phys.Lett. Vol.66 p.766-768(1995)
- 4) K.Itaya, S.-L.Yau and K.Kaji: Preferential etching of Si(111) and Si(001) in dilute NH4F solutions: as probed by in situ STM, Mat.Res.Soc.Symp.Proc. Vol.386 p.365-370(1995)
- 5) H.Yao, S.-L.Yau and K.Itaya: In situ STM of GaAs(001), (111)A, and (111)B surfaces in sulfuric acid solution, Appl.Phys.Lett. Vol.68 p.1473-1475(1996)
- 6) J.-H.Ye, K.Kaji and K.Itaya: Atomic-scale elucidation of the anisotrop dc etching of n-Si(110) in aqueous NH4F: studies by in situ STM, J.Electrochem.Soc. Vol.143 p.4012-4019(1996)
- 7) 八尾 秀樹、鍛示 和利、姚 學麟、板谷 謹悟. 独創性シリーズ「水中トンネル顕微 鏡」半導体研究報告((財)半導体研究振興会)Vol.30 p.9-17(1995)

〔研究者名〕鍛示 和利、叶 建輝、八尾 秀樹、姚 學麟

8. 電極上の金属原子の電着過程及び電着構造の電気化学 STM による観測 アンダーポテンシャルデポジションによる金属電着構造の観察

研究成果の概要

金や銀などの金属の電着薄膜生成のプロセスを STM に より原子的分解能で追跡した。ことに銀原子の金単結晶電 極表面への電着においては、アンダーポテンシャルデポジ ション(単原子電着)による銀原子の配列が溶液組成に依存 すること、また銀の厚膜電着層が高品位の単結晶膜である ことなどを見い出した。図1に金(111)面上の過塩素酸中の 銀単原子膜(4×4)構造の STM 像を示す。



成果展開可能なシーズ、用途等

1) 金属の超箔膜メッキ

図1 金(111)面上の過塩素酸中の 銀単原子膜(4×4)構造の STM像(6.5nm×6.5nm)

特許出願

- 1)金属基板上への銀の膜あるいは単結晶作成方法
- 特 願:H09-217887(平成9年8月20日)

出 願 人:科学技術振興事業団

請求の概要:金属基板上に電位制御の下、構造を原子レベル制御しながら金をエピタキシャ ル成長させる成膜方法

報告書他

1) K.Ogaki and K.Itaya: In situ scanning tunneling microscopy of underpotential and bulk deposition of silver on gold(111) Electrochimica Acta Vol.40 p.1249-1257(1995)

〔研究者名〕大柿 克彦、手島 卓也

9. 非貴金属電極表面の清浄化と異方性エッチング過程の電気化学 STM による観測 非貴金属電極表面の平坦化とエッチング機構の解明

研究成果の概要

ニッケル、コバルトなど清浄化がきわめて困難とされてきた金属の単結晶電極について、 単結晶の作成方法と適宜な清浄化法を考案し、酸性溶液中動作状態の清浄表面を STM によ って初めて捉えた。また酸化による不動体化や、硫黄吸着による原子的平滑面エッチングの プロセスも観測することができた。図1に硫黄で修飾したニッケル(100)面上の触媒的原子 レベルエッチングの連続 STM 像を示す。さらに、一般的にニッケル、銀、白金、銅などの (100)面において、c(2×2)構造で吸着するヨウ素や硫黄により電極表面の不動体化が抑制さ れ、ステップラインに沿ったエッチングが進むこと、エッチング方向に異方性があることを 見い出した。



図1 0.05M 硫酸ナトリウム水溶液中で観測 された Ni(111)清浄表面の STM 像 (7.5nm×7.5nm)



図2 0.05M 硫酸ナトリウム水溶液中で観測 された硫黄修飾 Ni(100)表面の STM 像(3nm×3nm)

成果展開可能なシーズ、用途等

- 1) 超高真空電子ビーム加熱によるニッケル等金属のビーズ単結晶作成法
- 2) 非貴金属電極表面の水溶液中清浄化並びに平坦化
- 3) 吸着種導入によるエッチング反応の制御

特許出願

- 1) 原子レベルで制御された表面をもつ金属材料の製造方法
- 特 願:H09-183296(平成9年7月9日)
- 出 願 人:科学技術振興事業団·安藤 聡
- 請求の概要:金属単結晶の特定の面指数の表面をテラス長 10nm 以上、領域内高低差 5 原 子層以下に電位制御下酸性溶液中でエッチングする方法
- 2) 原子レベルで制御された表面を有する金属コバルト又はコバルト基合金及びその製造方法
- 特 願:H09-183294(平成9年7月9日)
- 出 願 人:科学技術振興事業団

- 請求の概要:コバルト及びコバルト基合金単結晶の特定の面指数の表面を電位制御下酸性 溶液中でエッチングして原子的平滑表面にする方法
- 3) 原子レベルで制御された表面を有する金属ニッケル又はニッケル基合金及びその製造方法
- 特 願:H09-183295(平成9年7月9日)
- 出 願 人:科学技術振興事業団
- 請求の概要:ニッケル及びニッケル基合金単結晶の特定の面指数の表面を電位制御下酸性 溶液中でエッチングして原子的平滑表面にする方法

報告書他

- T.Suzuki, T.Yamada and K.Itaya: In situ electrochemical scanning tunneling microscopy of Ni(111), Ni(100) and sulfur-modified Ni(100) in acidic solution, J.Phys.Chem. Vol.100 p.8954-9861(1996)
- S.Ando, T.Suzuki and K.Itaya: Layer-by-Layer anodic dissolution of sulfur-modified Ni(100) electrodes: in situ scanning tunneling microscopy, J.Electroanal.Chem. Vol.412 p.139-146(1996)
- T.Teshima, K.Ogaki and K.Itaya: Effect of adsorbed iodine on the dissolution and deposition reactions of Ag(100): studies by in situ STM, J.Phys.Chem. Vol.B101 p.2046-2053(1997)
- S.Ando, T.Suzuki and K.Itaya: In situ electrochemical scanning tunneling microscopy of Co(0001) single crystal electrodes in acidic solution, J.Electroanal.Chem. in press.

〔研究者名〕鈴木 威、ペーター・ミュラー、安藤 聡、手島 卓也

10. 非水電解溶媒中の電極への吸着構造の電気化学 STM による観測

非水有機溶媒中の電極表面化学的観測

研究成果の概要

炭酸プロピレンやアセトニトリルなどの極性非水溶媒を極限まで 精製して、その中で金及び白金単結晶電極へのヨウ素吸着の電気化 学的測定と STM 観測を試み、水溶液系とは異なったシリーズの単原 子吸着層の構造変化を原子分解能で捉えた。図1、2 にヨウ化ナトリ ウム炭酸プロピレン溶液中の金(111)電極上のヨウ素吸着格子の STM 像を示す。この研究により、非水溶媒の豊富なバリエーション を、電極表面での原子分子ナノエレクトロケミストリーへ導入する 道がひらかれた。

成果展開可能なシーズ、用途等

1) 非水有機溶媒中の電気化学 STM 観測手法
 2) 非水有機溶媒の利用による特異な吸着種の生成

特許出願

なし

報告書他

なし

〔研究者名〕佐藤 智洋、夏井 亨



図1 1mM ヨウ化ナトリウム/炭酸プロピレン溶液中で観測された金(111)電極上の複数種のヨウ素格子(20nm×20nm)



図2 1mM ヨウ化ナトリウム/炭酸プロピレン溶液中で観測された金(111)電極上の六方圧縮回転構造のヨウ素格子(20nm×20nm)

11. レーザー2次高調波発生による電極表面構造の観測

レーザー2次高調波発生(SHG)の傾斜金属単結晶表面への応用

研究成果の概要

レーザー2 次高調波発生(SHG)の実験法の特性を生かすため、金(111)単結晶面を 2.6° 傾斜させて切り出した試料表面作成し使用した。この表面を超高真空中に清浄化、加熱した ところ、金(111)とはまったく異なった再配列表面が得られた(図 1)。0.1M 過塩素酸中にお いてレーザー2 次高調波発生(SHG)の面内回転角依存性を測定したところ、3 回対称のパタ ーンがステップ傾斜方向を基本として変形していることが確かめられた。(図 2、3)SHG パ ターンは広い電位範囲でほぼ一定であり、測定した電位範囲では構造は不変であると考え られる。



図 1 傾斜切り出し金(111)表面の 表面再構成構造の STM 像 (14nm×14nm)



図 2 レーザー2 次高調波発生測定 装置

p-p 1064 nm at -0.30V vs RHE



図 3 傾斜切り出し金(111)表面の SHG パターン

成果展開可能なシーズ、用途等

- 1) 固液界面レーザー2 次高調波発生(SHG)測定装置
- 2) 傾斜した金属(Au,Ag 等)単結晶表面の表面研究への応用

特許出願

なし

報告書他

なし

〔研究者名〕内田 達也、山田 太郎

12. 原子間力顕微鏡(AFM)による有機物分子単分子膜の観測

AFM による吸着分子の原子分解能測定

研究成果の概要

溶液中及び超高真空中原子間力顕微鏡(AFM)を用いて(図 1)、金(111)単結晶上のヨウ素 や、さらにそのうえに吸着させたポルフィリン等を観察し、分子の外形を捉えることに成功 した。(図 2)



図 1 溶液中原子間力顕微鏡(AFM) の測定セットアップ



図 2 ヨウ素修飾金(111)電極上の ポリフィリンの AFM 像 (10nm×10nm)

成果展開可能なシーズ、用途等

1) 電解質溶液の AFM 測定技術

特許出願

なし

報告書他

なし

〔研究者名〕ペーター・ミュラー

13. 超清浄環境下における電気化学的触媒反応測定

電解質溶液中の清浄電極表面の維持と電解触媒反応測定への応用

研究成果の概要

水、溶質、全ての電極、脱気用ガス、さらには実験室の作業環境までを吟味して、通常の 電気化学的測定を行ったところ、白金単結晶電極のサイクリックボルタモグラムを清浄表 面形状のまま何日も維持することに成功した。この技術をもとに、回転リングディスク電極 実験を清浄な単結晶電極表面で行えるよう工夫し(図1)、グルコースなどの電極表面におけ る電解化学反応の速度を測定した。



図1 単結晶回転リングディスク電極測定装置

成果展開可能なシーズ、用途等

- 1) クリーンルームを使用した超清浄環境下電気化学測定のノウハウ
- 2) 単結晶を用いる回転リングディスク電極電解実験法

特許出願

- 1) 貴金属電極触媒表面の清浄性を維持する方法
- 特 願:準備中
- 出 願 人:科学技術振興事業団
- 請求の概要:電極、器具の強酸洗浄とクリーンルームの利用による超清浄環境下での電気化 学測定

報告書他

なし

〔研究者名〕水沢 厚志、澤口 隆博