

これまでの放射光利用 X線技術による電気化学界面その場構造追跡

お茶の水女子大学 近藤 敏啓

【緒言】 電気化学反応は固／液界面（電気化学界面）の構造と密接に関連しているため、固／液界面の構造を知ることは、電気化学反応を用いた種々の応用技術（電解、めっき、エネルギー変換など）を制御する上で非常に重要である。従来の電流—電位曲線測定から得られる情報には限界があり、分光法や回折、画像化など、電気化学界面構造を原子・分子レベルでその場追跡可能な新しい技術が登場してきた。特に、1980年代初めに単結晶電極の簡便な調製法が報告されたこと[1]と 1980年初めに発明された走査型プローブ顕微鏡（Scanning Probe Microscopy; SPM）が電気化学に応用されたこと[2]により、固／液界面の原子・分子レベルでのその場構造追跡は飛躍的に進展した。しかし SPM には、電極最表面の構造情報しか得られない、原子種の区別がつかない、といった欠点があり、固／液界面の三次元構造をその場追跡できる手法の開発が依然として望まれていた。

X線は波長が 0.1～100 Å と原子・分子の大きさと同程度であり、また水に透過するという電気化学への応用にとってなくてはならない性質をもっているため、早くから固／液界面の構造追跡のプローブとして注目されていた。しかし、界面に存在する原子・分子の数はバルク（三次元結晶）に比べ非常に少ないため、固／液界面に適用するには大強度の X線源を必要とする。1980年代に建設・稼働し始めた第二世代の放射光施設の登場により大強度の X線源が確保され、放射光利用 X線技術が電気化学界面に適用されるようになった。1992年12月にポルトガルのマデイラ島で、「Synchrotron Techniques in Interfacial Electrochemistry」という国際会議が開かれ、当時放射光利用 X線技術を電気化学界面に適用していた研究者が初めて一同に会して議論された（Chairman はアルゴンヌの Dr. Melendres）。残念なことにこの会議には日本人は一人も発表していなかったが、この会議の Proceedings は本として 1994年に出版され、国内も含めて多くの電気化学者の関心を集めた[3]。電気化学系に適用された X線技術としては、表面 X線回折（Surface X-ray Diffraction; SXRD）、CTR（Crystal Truncation Rod）（SXRD 及び CTR を合わせて SXS（Surface X-ray Scattering）と呼ぶ）、X線吸収微細構造（Extended X-ray Absorption Fine Structure; EXAFS）、X線吸収端構造（X-ray Absorption Near Edge Structure; XANES）、X線定在波（X-ray Standing Wave; XSW）、低入射角 X線反射率（Low-Angle X-ray Reflectivity; XR）法があげられる[4,5]。ここでは、今後の放射光利用 X線技術の電気化学への適用研究に役立つよう、これら初期の研究例を紹介する。

【SXS 法】 Toney らは、SXRD 法により Ag 単結晶電極表面に UPD させた Bi 層の原子配列の電位依存性（電位を負側にするほど一方向に圧縮される）を報告した[6]。

また Ocko らは、SXS 法によって Au 単結晶電極表面の再配列／リフティング過程における表面原子配列の電位依存性を明らかにした[7]。

【EXAFS/XANES 法】 X線吸収スペクトルに現れる微細構造 (X-ray Absorption Fine Structure; XAFS) は、吸収端近傍と吸収端から数十 eV 以上離れた領域のものとはその成因や解析法が異なるため、2つの X線領域に分けて議論される。前者が XANES、後者が EXAFS である。Pandya らは、Ni 電極表面に形成される表面酸化物種を特定し、それぞれの詳細な構造 (結合の向きなど) を決定した[8]。

【XSW 法】 XSW 法により、Bedzyk らは Si や Au 基板上に構築した脂質二分子膜などの分子膜構造を詳細に決定しており[9]、また Zegenhagen らは Cu 単結晶電極上に析出させた Pb や Ti の原子配列を決定している[10]。

【XR 法】 この手法を利用して、Sinha らは Si 単結晶基板などの上に構築した高分子膜の構造を[11]、また Cortes らは種々の金属電極上に形成した表面酸化物の構造を決定している[12]。

また上記の他、X線技術ではないが、Tadjedine らによる放射光を IR 光源として利用し電気化学界面構造を追跡した例[13]もあり、当日紹介したい。

参考文献

- [1] J. Clavilier, *J. Electroanal. Chem.*, **107**, 211 (1980); A. Hamelin, *J. Electroanal. Chem.*, **142**, 299 (1982).
- [2] R. Sonnenfeld, B. C. Schardt, *Appl. Phys. Lett.*, **49**, 1172 (1986); J. Gomez et al., *Nature*, **323**, 612 (1986); H.-Y. Liu et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 3838 (1986).
- [3] "Synchrotron Techniques in Interfacial Electrochemistry", C. A. Melendres and A. Tadjedine, Edited., NATO ASI Series, Ser. C, Vol. 432, Kluwer Academic Publishers (1994).
- [4] M. F. Toney, J. McBreen, *Interface*, The Electrochemical Society, **Spring**, 22 (1993).
- [5] T. Kondo, K. Uosaki, *Hyomen*, **33**, 580 (1995).
- [6] M. F. Toney et al., *Langmuir*, **7**, 796 (1991); *SPIE Proc.*, **1550**, 140 (1991).
- [7] B. M. Ocko et al., *Phys. Rev. Lett.*, **65**, 1466 (1990); *Phys. Rev. B*, **46**, 10321 (1992); *Science*, **255**, 1416 (1992).
- [8] K. I. Pandya et al., *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 383 (1990).
- [9] M. J. Bedzyk et al., *Science*, **248**, 52 (1990).
- [10] J. Zegenhagen et al., *Ber. Bunsenges. Chem.*, **91**, 292 (1987).
- [11] S. K. Sinha et al., *Polymer Preprint*, **31**, 81 (1990); *J. Chem. Phys.*, **90**, 7505 (1989).
- [12] R. Cortes et al., *Physica B*, **158**, 282 (1989); *J. Electroanal. Chem.*, **180**, 265 (1984).
- [13] A. Tadjedine et al., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **94**, 1309 (1998).