

放射光利用 XAFS 測定の電気化学分野への応用と時間分解 XAFS への展望

お茶の水女子大学大学院人間文化創成科学研究科

近藤 敏啓

電気化学の主な研究対象は、電解質溶液中に漬浸させた固体（電極）と液体（電解質溶液）との界面における電子移動プロセスであり、固／気界面での反応と同様、電極表面の幾何学的構造や電子状態によって反応が大きく影響される。固体表面の構造や性質は、一般にバルクのそれとは異なり、種々の結晶面が露出し、またステップやキンクも存在している。これらはそれぞれがまったく異なった反応性を示す。また、電極反応の進行にともなって（電位を変化させるにつれて）電極の活性が変化するのは、電極表面の構造変化が一因であると考えられる。したがって、電極／溶液（固／液）界面の電子移動反応（電気化学反応）を定量的に理解し、燃料電池やセンサといった現在注目されているナノテクノロジーへと応用・展開していくためには、電極／溶液界面の幾何構造を、原子・分子のレベルで、しかも反応が起こっている『その場 (in situ)』で観察・追跡する事が不可欠である。そのため、非常に高い空間分解能で界面を構成している原子の電子状態／配列構造に関する情報が得られる、放射光利用 XAFS 測定の電気化学系への適用に期待が高まっている。発表では、「電気化学」について概説した後、後述する我々の実験結果について説明させていただき、最後に時間分解 XAFS への展望について述べさせていただきたい。

我々は、GaAs(100)電極上への Cu の電析についての SR 光利用 XAS 測定を行い、Cu クラスターの成長過程をその場追跡した¹⁻³⁾。測定は、PF の BL13B ビームラインにて行った。X 線は全反射条件で入射し、反射 X 線とは 90° 異なる方向に設置した SSD 検出器で試料からの蛍光 X 線を測定する事で表面敏感とした。GaAs(100)上の Cu の電析量は、電析時の電気量から見積もった。Cu 電析量 0.05 ML でも解析に耐えうる質の XANES/EXAFS スペクトルが得られ、電気化学系でも十分 XAFS 測定が可能であることが証明された。測定したすべての電析量の試料および参照として測定した Cu 箔 (Cu 酸化数 0)、Cu₂O 結晶 (Cu 酸化数+1)、CuO 結晶 (Cu 酸化数+2) の XANES スペクトルより、測定したすべての試料（電析量：0.05 ML ~ 6 ML）で吸収端エネルギーが Cu 箔のものと一致し、すべての電析試料で Cu の酸化数が 0 である事が分かった。EXAFS 測定／解析の結果より、GaAs(100)上への Cu の電析においては、電析初期に二量体、三量体といった Cu ナノクラスター (Cu-Cu 原子間距離がバルクのそれより短い) が生成し、電析量が増えるにつれて Cu ナノクラスターが成長し、バルクと同じ Cu-Cu 原子間距離をもつ Cu クラスターを形成していくという結論を得た。

参考文献

- 1) K. Tamura, T. Kondo, H. Oyanagi, M. Koinuma, and K. Uosaki, *J. Surf. Anal.*, **3**, 498-501 (1997).
- 2) T. Kondo, K. Tamura, M. Koinuma, H. Oyanagi, and K. Uosaki, *Chem. Lett.*, 761-762 (1997).
- 3) K. Tamura, H. Oyanagi, T. Kondo, M. Koinuma, and K. Uosaki, *J. Phys. Chem. B*, **104**(38),

9017-9024 (2000).