放射光を利用した X 線技術による電極／溶液界面の その場構造追跡

近 藤 敏 啓*

*お茶の水女子大学 大学院人間文化創成科学研究科(〒112-8610 東京都文京区大塚 2-1-1)

In situ Structural Studies on Electrochemical Interfaces by X-ray Techniques Using Synchrotron Radiation Light

Toshihiro KONDO*

*Graduate School of Humanities and Sciences, Ochanomizu University (2-1-1, Otsuka, Bunkyo-ku, Tokyo 112-8610)

Keywords: X-ray Technique, Synchrotron Radiation, Surface X-ray Scattering (SXS),
X-ray Absorption Spectroscopy (XAS)

1. 緒 言

電気化学の研究対象は主として電解質溶液中に浸漬させた固体(電極)と溶液との界面におけるプロセスであるため、電極の表面構造や電子状態が反応性に大きな影響を与える。固体表面の構造や性質は、一般に固体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／溶液界面の電子移動(電気化学反応)を厳密に理解し、燃料電池や人工光合成などエネルギー変換・貯蔵といった環境にやさしい応用面に展開していくためには、電極／溶液界面の原子・分子のレベルでの構造を、反応が起こっている“その場(in situ)”で観察・追跡することが不可欠である。

電極表面(電極／溶液界面)のその場観察法としては、走査型トンネル顕微鏡(Scanning Tunneling Microscope; STM)に代表される走査型プローブ顕微鏡(Scanning Probe Microscope; SPM)が広く利用されているが、SPMは電極表面の最外層の構造については重要な情報をもたらすが、深さ方向の構造解析には利用できず、また原子や小さな分子を考えた場合、空間分解能もそれほど高くはない。

これに対して、X線は波長が $10^{-12} \sim 10^{-8} \text{ m}$ ($0.01 \sim 100 \text{ \AA}$)であり、原子や分子の大きさと同程度であるため、高い空間分解能で構造解析が可能な優れたプローブである。そのうえ、X線には水にほとんど吸収・散乱されずに透過する(つまり電極／溶液界面のその場構造追跡が可能)という電気化学にとって重要な利点がある。高輝度・高指向性のシンクロトロン放射(Synchrotron Radiation; SR)光¹⁾をX線源として

用いれば、電極表面のわずかな数($\sim \text{nmol cm}^{-2}$)の原子・分子でもS/N比よく構造解析可能となる。電気化学系に適用されているSR光を利用したX線技術は、主にX線吸収分光(X-ray Absorption Spectroscopy; XAS)法と表面X線散乱(Surface X-ray Scattering; SXS)法の2つがある^{2)~10)}。本稿では、著者らの結果をもとに2つの手法の電気化学系への適用例について紹介する。

2. XAS 法

この手法では、X線吸収端領域の吸収スペクトルを、より吸収端に近いエネルギー領域(吸収端から $\pm 100 \text{ eV}$ 以下の領域)のスペクトルとそれより高エネルギー側(吸収端から 1 keV 程度まで)のスペクトルの2つに分けて測定・解析する。前者をXANES(X-ray Absorption Near Edge Structure)スペクトル、後者をEXAFS(Extended X-ray Absorption Fine Structure)スペクトルと呼んでいる。XANESスペクトルからは主として対象原子種の酸化数が、またEXAFSスペクトルを解析することで対象原子の周囲の原子種やその原子間距離および配位数が分かる。著者らはこの手法を利用して、GaAs(100)電極上に電析させたCuクラスターの構造をその場追跡した^{11)~13)}。

本手法ではGaAs(100)上に電析したCuの電析量が 0.05 ML と非常に少量でも測定可能であることが分かり、本手法が電気化学界面においても非常に高感度であることを立証した。図1(A)に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_2O 結晶、CuO結晶のXANESスペクトルを示す。吸収端近傍のスペクトル形状は、 6 ML および 1 ML の場合のみCu箔のものと似ていたが、それより電析量の低い試料では形状ははっきりしていない。吸収端のエネルギーを精確に比べるためにスペクトルを微分した(図1

(B))。微分したスペクトルのピークエネルギーを参照物質と比較することで、酸化数を決定可能である。図 1 (B) より、明らかに測定したすべての試料(電析量：0.05 ML～6 ML)でピークエネルギーが Cu 箔のものと同じで、すべての試料で電析した Cu の酸化数は 0 であることが分かった。

EXAFS スペクトルは、まず振動のないバックグラウンドを仮定してそれを差し引き、振動部分だけを取り出した後、フーリエ変換して振動を各位相毎に取り出しそのフーリエ変換スペクトルを理論的にフィッティングさせることで、対象原子の周囲の原子種やその原子間距離および配位数を決定する。図 2 に種々の量の Cu を GaAs(100) 上に電析させた試

料のフーリエ変換した EXAFS スペクトルを、また表 1 にその解析結果を示す。表 1 の解析結果から、GaAs(100) 上に電析した Cu クラスターの Cu 原子の周囲には主に 3 つの寄与があることが分かる。1 つ目(図 2 ピーク A)は約 1.85 Å の距離にある O 原子からの寄与、2 つ目(図 2 ピーク B)は約 2.07 Å の距離にある Cu 原子、3 つ目(図 2 ピーク C)は約 2.54 Å の距離にある Cu 原子の寄与である。1 つ目の O 原子からの寄与は、配位数が電析量が増えるにつれて減少していることおよび低電析量(0.05 ML～0.25 ML)の場合にのみ観測されたことから、Cu クラスター表面に吸着した水分子によるものと結論できる。2 つ目および 3 つ目の寄与はともに Cu 原子によるものであるが、距離の短い寄与は低電析量(0.05 ML～0.25 ML)で、距離の長い寄与は高電析量(0.25 ML～6 ML)で観測された。配位数はともに、電析量が増えるにつれて増加した。バルクの Cu の最近接原子間距離は 2.56 Å であり、構成する原子数の少ない二量体、三量体、四量体といったナノクラスターでは原子間距離が短くなるという真空中での実験結果および理論計算結果^{14)～16)}より、GaAs(100) 上への Cu 電析では、電析初期には二量体、

図 2¹¹⁾ GaAs(100)電極上に電析した Cu の EXAFS 振動をフーリエ変換したもの。電析量は(a)0.05 ML, (b)0.08 ML, (c)0.17 ML, (d)0.25 ML, (e)1 ML, (f)6 ML。(g)は参照のために測定した Cu 箔のもの。位相シフトは考慮していない。ピーク A, B, C に対しては本文参照。

表 1 GaAs(100)上に種々の電析量で電析した Cu の EXAFS スペクトルの解析結果

電析量 / ML	周囲の原子種	原子間距離	配位数
0.05	O	1.85±0.04	2.1±0.4
	Cu	2.08±0.03	2.5±1.0
0.08	O	1.85±0.06	1.1±0.8
	Cu	2.07±0.02	2.4±0.8
0.17	O	1.86±0.06	0.9±0.8
	Cu	2.05±0.03	1.8±0.8
0.25	O	1.96±0.03	1.7±0.5
	Cu	2.10±0.04	0.5±0.4
	Cu	2.56±0.03	2.1±0.7
1	Cu	2.55±0.02	8.6±1.9
	Cu	2.52±0.01	11.6±1.1

図 1¹¹⁾ GaAs(100)電極上に電析した Cu の XANES スペクトル。電析量は(a)0.05 ML, (b)0.08 ML, (c)0.17 ML, (d)0.25 ML, (e)1 ML, (f)6 ML。(g), (h), (i)はそれぞれ参照のために測定した Cu 箔、Cu₂O、CuO の XANES スペクトル。(A)は実験データ、(B)は実験データを微分したもの。

三量体、四量体といった Cu ナノクラスターが生成し、電析量が増えるにつれてそれらが成長して Cu クラスターを形成していくという結論を得た。

3. SXS 法

表面 X 線回折 (Surface X-ray Diffraction ; SXRD) 法と CTR (Crystal Truncation Rod) 法を合わせて SXS 法^{2)~10)} と呼ばれている。まず SXRD 法と CTR 法それぞれの原理について簡単にふれる。これまでも SXS 法を電気化学系に適用した例^{17)~27)} は著者らの結果も含めて多いが、本節では実際の例として Au(111) および Au(100) 単結晶電極の表面酸化膜構造をその場追跡した結果²⁸⁾ について紹介する。

三次元結晶の構造解析に利用されている一般の X 線回折 (XRD) 法では、X 線を全反射の臨界角以上で入射するため、X 線は試料内部の奥深くまで侵入する。したがって、回折角に対する回折光の強度分布は、結晶内部のバルク構造を反映している。一方、SXRD 法では表面だけの情報を得る目的で、X 線を入射角数 mrad 以下 (臨界角以下) で試料表面すれすれに入射する。この場合 X 線は 10~100 Å 程度しか浸み込まず X 線のほとんどは鏡面反射されてしまうが、表面に二次元構造が存在する場合には X 線のごく一部 (浸み込んだ X 線) が表面すれすれに回折される。回折ピークの位置から表面の二次元構造に関する知見が得られる。

表面の回折は逆格子ロッドという概念を用いて表現される。図 3 に fcc 結晶の (111) 面上の逆格子ロッドを示す。表面面内の H および K 方向に沿って調べるのが上記 SXRD 法であるのに対し、CTR 法では表面に垂直な L 方向に沿って調べる。表面に垂直な L 方向では表面の存在のため、そこでバルクから続いて来た周期性が途切れている。したがって、L 方向については周期性に由来する回折条件の制限がなくなり、常に散乱が生じている。この L 方向の回折強度分布が逆格子ロッドであり、これを調べて表面 (界面) 近傍の構造を決定する手法を CTR 法と言う。個々のロッドは、H、K の組を用いて (HK) ロッドと呼び、ロッド上の位置は L 方向の単位ベクトル **c** を単位として連続量 L を用いて表される。実際には、以下の式にフィッティングして、界面近傍の層間

距離や吸着原子 (分子) の吸着サイトが求められる。

$$I(\mathbf{Q}) = I_e \left| \int \rho(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \right|^2 \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 $\mathbf{Q} (= \mathbf{k}' - \mathbf{k} = (H \ a \ K \ b \ L \ c))$; $\mathbf{k}, \mathbf{k}'$ はそれぞれ入射 X 線ベクトルおよび回折 X 線ベクトル、**a**, **b** はそれぞれ H, K 方向の単位ベクトル) は散乱ベクトル、 $\rho(\mathbf{r})$ は表面物質の電子密度、 I_e は電子 1 個によって回折されると計算される回折光の強度、**r** は対象とする原子 (分子) の位置である。

Au(111) および Au(100) 単結晶電極の硫酸水溶液中の電気化学挙動についてはこれまで数多くの研究がなされ、その界面構造についても原子レベルの研究結果が報告されている。しかしながら、酸化膜構造についての原子レベルでの構造解析はほとんどされていなかった。それは、STM で表面観察していると酸化膜形成前にアニオン (硫酸イオン) が吸着し、酸化膜形成時にはそのアニオンが膨らんでくるようにしか見えず、下地の金原子配列がどのようにになっているか分からないためである。そこで、著者らは SXS 法のうちの CTR 法を利用して金電極表面の原子配列、特に深さ方向の構造解析をすることで、表面酸化膜構造を決定した。

図 4 に Au(111) および Au(100) 単結晶電極の硫酸溶液中のサイクリックボルタモグラム (CV) を示す。図中の矢印の

図 3 fcc 結晶の (111) 面の逆格子空間と逆格子ロッド。● は Bragg 点。

図 4 ²⁸⁾ (A) Au(111) および (B) Au(100) 単結晶電極の 50 mM H₂SO₄ 中の CV。掃引速度は 20 mVs⁻¹。挿入図は電流スケールを拡大したもので、掃引速度は 5 mVs⁻¹。図中の矢印 **a**~**f** は SXS 測定を行った電位を表す。

電位で構造解析を行った。構造解析結果を表 2 および表 3 に示す。まず、単結晶電極をアニール／クエンチ後すぐに硫酸溶液中に 0 V(vs. Ag/AgCl)で浸したときにはこれまで報告されているように、Au(111)では($\sqrt{3} \times 23$)再配列構造が、Au(100)では六方最密再配列構造がそれぞれ確認された。次に 0.95 V では硫酸イオンと水(またはヒドロニウムイオン)の共吸着構造(Au(111)では($\sqrt{3} \times \sqrt{7}$)R 19.1°, Au(100)では(1.4×3.6))が確認された。電位をさらに正側にした 1.05 V (CV 中にわずかに酸化電流が観測された)では、Au (111), Au(100)ともに O 原子種が atop サイトに(1×1)構造で吸着していることが明らかとなった。さらに電位を正にして酸化膜を形成させ 1.40 V で折り返し 1.10 V (酸化電流も還元電流もまったく流れていない電位)に保持し、この電位での構造を酸化膜構造として測定した。この電位では、両電極ともに酸化二重膜となっていることおよび二重膜中の Au 原子の数は初期(再配列構造をとっているとき)の表面第一層の数と一致することが分かった。つまりこの結果は、CV の還元ピーク電気量から真の電極面積が求められることを明らかにしたことを示す。電位を負に掃引し還元電流ピークより負側(0.65 V)では、O 原子種が吸着する前と同様の硫酸イオンと水の共吸着構造が観測され、電位を 0 V にすると初期の再配列構造をとることが分かった。また、電位掃

引により表面のラフネスが上がることも明らかとなった。

4. ま と め

著者らの研究結果を例に、電気化学系に応用されている X 線吸収分光(XAS)法と表面 X 線散乱(SXS)法の 2 つの X 線構造解析法について紹介した。金属表面に形成した異種金属層や酸化膜層はバルク表面とは異なる性質を持っており、新規／高度な機能を持った材料として注目されている。近い将来、これらの手法による測定結果と STM などの顕微鏡の観察結果との比較・検討によって、種々の界面における反応特性と界面の構造との関係が定量的に解明されるであろう。光源として SR 光が必要であること、時間分解能が低いこと、溶液層の厚さを少しでも厚くして IR 降下を少なくし電位を掃引しながらの測定を可能とする新しい電気化学セルの開発が必要なこと、などの欠点や改良すべき点はたくさんあるが、本稿で紹介した手法は電気化学界面(固体／溶液界面)の 3 次元構造を原子・分子レベルの高い空間分解能でその場追跡できる唯一の測定法であると考えられ、今後ますますの発展が期待される。

謝 辞

本稿で紹介させていただいた内容は、北海道大学大学院理

表 2 Au(111)単結晶電極／硫酸水溶液界面の各電位における SXS 解析結果

*	0 V (before potential cycle)	+0.95 V	+1.05 V	+1.40 V	+0.65 V	0 V (after potential cycle)
f_{m1}	f_{Au}	f_O	f_{Au}	f_{Au}	f_O	f_{Au}
f_{m2}	f_{Au}	f_S	f_{Au}	f_{Au}	f_S	f_{Au}
f_{m3}	f_O	f_O	f_O	f_O	f_O	f_O
distance, $z_{ms1}/\text{\AA}$	2.36±0.01	2.37±0.02	2.36±0.02	2.99±0.03	2.36±0.03	2.43±0.03
distance, $z_{m12}/\text{\AA}$	2.43±0.01	1.08±0.03	2.36±0.01	2.50±0.05	1.07±0.04	2.90±0.02
distance, $z_{m23}/\text{\AA}$	2.31±0.02	1.86±0.03	−0.08±0.01	1.55±0.04	1.86±0.03	0.43±0.03
coverage, ρ_{m1}/ML	1.00±0.01	0.88±0.02	1.00±0.02	0.73±0.02	0.87±0.02	1.00±0.02
coverage, ρ_{m2}/ML	1.04±0.01	0.22±0.02	0.04±0.01	0.31±0.01	0.22±0.02	1.06±0.03
coverage, ρ_{m3}/ML	0.74±0.02	0.24±0.01	1.00±0.01	1.00±0.01	0.24±0.02	0.99±0.02
RMS, $\sigma_{m1}/\text{\AA}$	0.09±0.01	0.26±0.02	0.09±0.01	0.63±0.03	0.14±0.02	0.09±0.04
RMS, $\sigma_{m2}/\text{\AA}$	0.13±0.01	0.50±0.03	0.13±0.03	0.67±0.04	0.13±0.02	0.73±0.03
RMS, $\sigma_{m3}/\text{\AA}$	0.37±0.02	0.36±0.03	0.99±0.05	1.11±0.03	0.43±0.03	0.39±0.03

* f_{Au} , f_O , f_S はそれぞれ Au, O, S の原子散乱因子。添字の m は原子種を表し、添字の 1,2,3,s はそれぞれ第 1 層目, 第 2 層目, 第 3 層目, 基板原子層を表す。

表 3 Au(100)単結晶電極／硫酸水溶液界面の各電位における SXS 解析結果

*	0 V (before potential cycle)	+0.95 V	+1.05 V	+1.40 V	+0.65 V	0 V (after potential cycle)
f_{m1}	f_{Au}	f_O	f_{Au}	f_{Au}	f_O	f_{Au}
f_{m2}	f_{Au}	f_S	f_{Au}	f_{Au}	f_S	f_{Au}
f_{m3}	f_O	f_O	f_O	f_O	f_O	f_O
distance, $z_{ms1}/\text{\AA}$	2.04±0.01	1.98±0.03	2.04±0.03	2.65±0.04	1.99±0.04	2.04±0.02
distance, $z_{m12}/\text{\AA}$	2.45±0.01	0.99±0.03	2.04±0.02	2.18±0.03	0.99±0.04	2.49±0.03
distance, $z_{m23}/\text{\AA}$	1.98±0.01	1.00±0.03	0.26±0.02	1.85±0.04	1.00±0.05	2.00±0.03
coverage, ρ_{m1}/ML	1.00±0.02	0.61±0.02	1.00±0.02	0.73±0.03	0.61±0.02	1.00±0.03
coverage, ρ_{m2}/ML	1.16±0.03	0.20±0.03	0.16±0.02	0.43±0.03	0.22±0.04	1.23±0.02
coverage, ρ_{m3}/ML	1.02±0.02	0.41±0.02	1.01±0.02	1.01±0.03	0.41±0.03	0.99±0.03
RMS, $\sigma_{m1}/\text{\AA}$	0.09±0.02	0.24±0.03	0.16±0.03	0.62±0.03	0.15±0.03	0.15±0.02
RMS, $\sigma_{m2}/\text{\AA}$	0.52±0.02	0.51±0.03	0.32±0.03	0.84±0.03	0.45±0.05	0.95±0.03
RMS, $\sigma_{m3}/\text{\AA}$	0.27±0.01	0.87±0.04	0.15±0.02	1.12±0.04	0.69±0.05	0.96±0.03

* f_{Au} , f_O , f_S はそれぞれ Au, O, S の原子散乱因子。添字の m は原子種を表し、添字の 1,2,3,s はそれぞれ第 1 層目, 第 2 層目, 第 3 層目, 基板原子層を表す。

学研究院の魚崎浩平教授およびそのグループの方々，日本原子力研究開発機構の水木純一郎博士およびそのグループの方々，産業技術総合研究所の大柳宏之博士との共同研究の結果であり，ここに感謝の意を示します。

(2007-7-12 受理)

文 献

- 1) 井口洋夫；シンクロトロン軌道放射光，市村禎二郎，旗野嘉彦，井口洋夫編（学会出版センター，1991）。
- 2) H. D. Abruna；Electrochemical Interfaces：Modern Techniques for In Situ Interfacial Characterization (VCH Publishers, Inc., 1991)。
- 3) M. F. Toney and J. McBreen；Interface p. 23 (The Electrochemical Society, 1993)。
- 4) M. F. Toney；Synchrotron Techniques in Interfacial Electrochemistry (Kluwer Academic, 1994)。
- 5) 近藤敏啓，魚崎浩平；表面，33, 580 (1995)。
- 6) 近藤敏啓，魚崎浩平；化学工業，49, 495 (1998)。
- 7) T. Kondo and K. Uosaki；*RADIOISOTOPES*, 47, 581 (1998) (in Japanese)。
- 8) T. Kondo and K. Uosaki；*J. Surface Science Soc. Jpn.*, 24, 734 (2003) (in Japanese)。
- 9) T. Kondo and K. Uosaki；*J. Surface Finish Soc. Jpn.*, 54, 968 (2003) (in Japanese)。
- 10) T. Kondo；*J. Surface Science Soc. Jpn.*, 27, 586 (2006) (in Japanese)。
- 11) K. Tamura, H. Oyanagi, T. Kondo, M. Koinuma and K. Uosaki；*J. Phys. Chem. B*, 104, 9017 (2000)。
- 12) T. Kondo, K. Tamura, M. Koinuma, H. Oyanagi and K. Uosaki；*Chem. Lett.*, 761 (1997)。
- 13) K. Tamura, T. Kondo, H. Oyanagi, M. Koinuma and K. Uosaki；*J. Surf. Anal.*, 3, 498 (1997)。
- 14) P. A. Montano, G. K. Shenoy, E. E. Alp, W. shulze and J. Urban；*Phys. Rev. Lett.*, 56, 2076 (1986)。
- 15) G. Apai, J. F. Hamilton, J. Stohr and A. Thompson；*Phys. Rev. Lett.*, 43, 165 (1979)。
- 16) M. Katagiri, A. Miyamoto, T. R. Coley, Y. S. Li and J. M. Newsam；*Mol. Simul.*, 17, 1 (1996)。
- 17) J. Wang, A. J. Davenport, H. S. Isaacs and B. M. Ocko；*Science*, 255, 1416 (1992)。
- 18) J. Wang, B. M. Ocko, A. J. Davenport and H. S. Isaacs；*Phys. Rev. B*, 46, 10321 (1992)。
- 19) M. F. Toney, J. G. Gordon, M. G. Sammant, G. L. Borges, D. G. Wiesler, D. Yee and L. B. Sorensen；*Langmuir*, 7, 796 (1991)。
- 20) M. F. Toney, J. G. Gordon, M. G. Sammant, G. L. Borges, O. R. Melroy, D. Yee and L. B. Sorensen；*Phys. Rev. B*, 45, 9362 (1992)。
- 21) G. Sherb, A. Kazimirov, J. Zegenhagen, T. Schultz, R. Feidenhans'l and B. O. Fimland；*Appl. Phys. Lett.*, 71, 2990 (1997)。
- 22) C. Aruta, F. Ricci, G. Balestrino, S. Lavanga, P. G. Medaglia, P. Orgiani, A. Tebano and J. Zegenhagen；*Phys. Rev. B*, 65, 195408/1 (2002)。
- 23) K. Tamura, J. Wang, R. R. Adzic and B. M. Ocko；*J. Phys. Chem. B*, 108, 1992 (2004)。
- 24) M. Takahasi, Y. Hayashi, J. Mizuki, K. Tamura, T. Kondo, H. Naohara and K. Uosaki；*Surf. Sci.*, 461, 213 (2000)。
- 25) K. Uosaki, S. Ye, T. Kondo and H. Naohara；Thin Solid Films：Preparation, Characterization, Applications (Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2002)。
- 26) T. Kondo, J. Morita, M. Okamura, T. Saito and K. Uosaki；*J. Electroanal. Chem.*, 532, 201 (2002)。
- 27) T. Kondo, K. Tamura, M. Takahasi, J. Mizuki and K. Uosaki；*Electrochim. Acta*, 47, 3075 (2002)。
- 28) T. Kondo, J. Morita, K. Hanaoka, S. Takakusagi, K. Tamura, M. Takahasi, J. Mizuki and K. Uosaki；*J. Phys. Chem. B*, in press (2007)。