

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 4 日現在

機関番号：63903

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2011～2013

課題番号：23685006

研究課題名(和文) 軟X線吸収分光法による電極固液界面の局所電子構造の解明

研究課題名(英文) Local electronic structures of solid-liquid interfaces in electrochemical reaction revealed by soft X-ray absorption spectroscopy

研究代表者

長坂 将成 (NAGASAKA, Masanari)

分子科学研究所・光分子科学研究領域・助教

研究者番号：90455212

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 22,600,000円、(間接経費) 6,780,000円

研究成果の概要(和文)：電気化学反応を理解する上で、電極固液界面を含む電解質溶液の局所電子構造を調べることに重要である。軟X線吸収分光法(XAS)は液体・溶液を元素選択的に観測できる有用な手法である。本研究では液体層の厚さを20 - 2000 nmの範囲で調整可能な液体セルを開発して、透過法XAS測定を可能にした。そして液体セルに電極を備えることにより、電気化学反応中の溶液の局所構造変化をXASでその場観測することに成功した。また電位変調XAS法を開発することにより、サイクリックボルタンメトリーと同じ掃引速度(100 mV/s)で、電気化学反応をXASでその場観測できるようにした。

研究成果の概要(英文)：To better understand electrochemical reaction, it is necessary to investigate local electronic structures of electrolytes including solid-liquid interfaces at different potentials. Soft X-ray absorption spectroscopy (XAS) is an element-selective method to investigate structures of liquid and aqueous solutions. In this study, we have developed a transmitted-type liquid cell, in which the thickness of the liquid layer is controllable between 20 and 2000 nm, and measured XAS of liquid and aqueous solutions in transmission mode. By using the liquid cell with built-in electrodes, we have successfully measured XAS of electrolytes in electrochemical reactions, and revealed the local structural changes of electrolytes at different potentials. We have also developed an in-situ operando observation system for electrochemical reaction by XAS with potential modulation method at a same scanning rate of cyclic voltammetry (100 mV/s).

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学、物理化学

キーワード：軟X線吸収分光法 液体・溶液 電気化学反応 オペランド分光 固液界面

1. 研究開始当初の背景

電極と電解質溶液が接する固液界面は、電気化学反応において重要な役割を果たす。これは電極の固液界面において電気二重層が形成されるためであり、この電気二重層を明らかにすることがこれまで求められてきた。過去に走査型トンネル顕微鏡、赤外分光法、表面和周波発生分光法などにより電極固液界面の電子状態が調べられてきた。しかしながら、電気化学反応中の電位変化による電極固液界面と電解質溶液の局所電子構造を元素選択的にその場観測することはほとんど行われてこなかった。

軟 X 線吸収分光法(XAS)は化学的環境の異なるサイトにある原子を区別した局所構造解析ができる。この他に無い特徴によって、内殻励起分光は液体・溶液の局所構造解析に強力な手法となりうる。特に 1 keV 以下の軟 X 線を用いると、溶質となる有機分子や生体関連分子、また溶媒である水分子を内殻励起できる炭素、窒素、酸素の K 吸収端が存在する。しかしながら、軟 X 線は大気や溶媒となる水、有機溶剤により強く吸収されるため、液体試料を透過法による XAS 測定するためには、その厚さを 1 μm 以下にする必要があり、これまで技術的に困難なのが現状であった。そのため電気化学反応中の電解質溶液と電極固液界面の XAS によるその場観測はこれまで行われてこなかった。

2. 研究の目的

本研究では電気化学反応中の電解質溶液と電極固液界面の局所電子構造変化を XAS でその場観測することを目的とする。そのためにまず液体・溶液の透過法 XAS 測定を可能にする液体セルを開発する。そしてこの液体セルに電極を備えることにより、電気化学反応中の異なる電位における電解質溶液の局所構造変化を XAS でその場観測する。更に電位変調 XAS 法を開発することにより、サイクリックボルタンメトリーと同じ掃引速度(100 mV/s)での電気化学反応を XAS でその場観測できるシステムを構築して、実動作下の電気化学反応中の電解質溶液と電極固液界面の局所電子構造を明らかにすることを目的とする。

3. 研究の方法

(1) 透過法 XAS 測定のための液体セル

図 1 に透過法 XAS 測定のための液体セルの模式図を示す。この液体セルは 4 つの領域(I, II, III, IV)から構成されていて、それぞれ厚さ 100 nm の Si_3N_4 メンブレンで分けられている。N-K 吸収端の測定の際には、 SiC メンブレンを用いる。液体薄層(III)は 2 枚の Si_3N_4 メンブレンを重ね合わせて作成した。この厚さは周り(II, IV)を流通する常圧のヘリウムの圧力を調整することで、20 - 2000 nm の範囲で調整できる。また液体層(III)は常圧のヘリウムで満たされているため、大気圧条件下で

ある。また送液ポンプにより液体試料を随時、交換することが可能である。領域 I は超高真空下であり、小さい窓(200 \times 200 μm^2)の Si_3N_4 メンブレンで領域 II と分けている。軟 X 線は領域 I, II, 液体層 III を経て、領域 IV のフォトダイオードで検出される。

実験は分子研 UVSOR-III の軟 X 線アンジュレータビームライン BL3U で行った。XAS スペクトルは液体試料の軟 X 線の透過強度を I 、ブランクの透過強度を I_0 として、吸収係数 $\ln(I_0/I)$ の関係式から求めた。また領域 II と領域 IV を流れるヘリウムに他の気体を混合すれば、その気体の XAS スペクトルを同時に測定できる。これによって、入射光のエネルギー校正だけでなく、同じ試料で気体と液体のスペクトルシフトを精密に決定することが可能である。

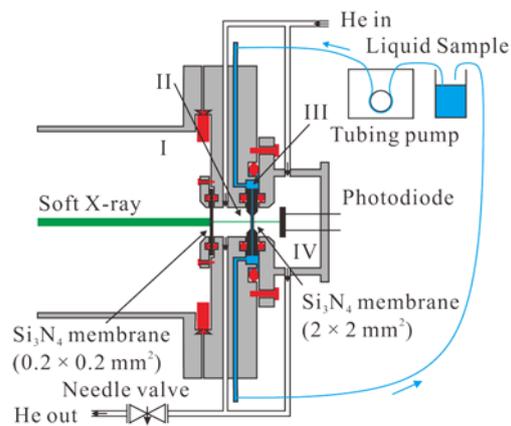


図 1. 透過法 XAS の液体セルの模式図。

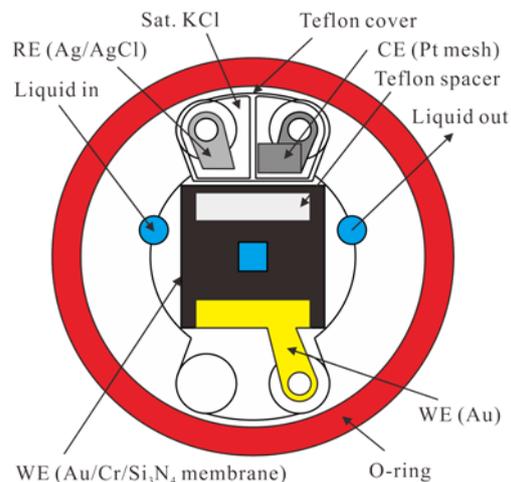


図 2. 液体試料部分の電極の配置図。

(2) 電気化学反応のための液体セル

電気化学反応を XAS でその場観測するために、液体セルの液体層に電位変化のための電極を設置した。図 2 に液体試料部分に設置した電極の模式図を示す。液体層を構成する 1 枚の Si_3N_4 メンブレンを、金を蒸着した Si_3N_4 メンブレンにして作用極とした。対極には白金メッシュを用いた。参照極には飽和 KCl 溶

液で満たした Ag/AgCl 電極を用いた。参照極をテフロンで覆うことにより、飽和 KCl 溶液を試料溶液と分離した。電極の電位変化はポテンショスタットを用いて行った。

(3) 電位変調 XAS 法

電気化学反応の通常の XAS 測定では、XAS スペクトルを一定電位で測定するのを繰り返すため、その電位掃引速度は 0.08 mV/s となり、サイクリックボルタンメトリー(CV)の掃引速度(通常 100 mV/s)よりも遅くなる。電位変調 XAS 法は、軟 X 線の光エネルギーごとに電位を掃引して、異なる電位の軟 X 線吸収量を一度に測定する手法である。この電位変調を軟 X 線の全ての光エネルギーで行うことにより、CV と同じ掃引速度での XAS 測定が可能になった。そこでポテンショスタットによる電位変化と、フォトダイオードによる軟 X 線吸収量の測定を同期させることで、実動作下で電気化学反応中の電解質溶液の XAS 測定を可能にした。

4. 研究成果

(1) 異なる厚さの液体層における水の O-K 吸収端 XAS 測定

図 3 に液体層の厚さを変えた、水の O-K 吸収端 XAS スペクトルを示す。液体層の周りのヘリウム圧を調整することで、異なる厚さの水の XAS スペクトルが測定されていることが分かる。図 3 の挿図に示すように、圧力を上げると液体試料を挟む 2 枚の窓が押される原理を利用することで、液体層の厚さを 20 - 2000 nm の範囲で調整可能である。XAS スペクトルのエッジジャンプの高さと液体層の厚さは比例するので、エッジジャンプの高さと液体水の吸収係数から、液体層の厚さを求めている。また液体層が 20 nm の厚さの XAS 測定が可能であり、バルクの液体だけでなく、固液界面を強調した XAS 測定が行えることも示している。

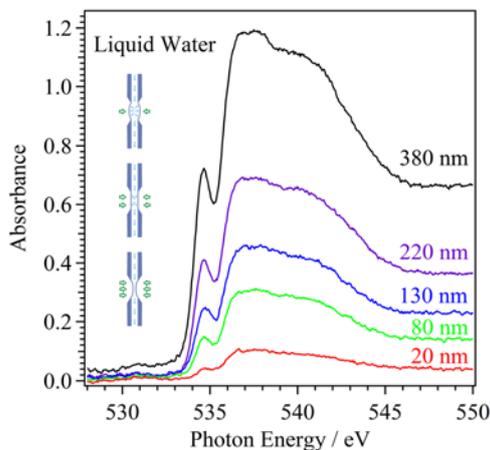


図 3. 液体層の厚さを変えた水の O-K 吸収端 XAS スペクトル。

(2) 電気化学反応の XAS によるその場観測 溶液中の電気化学反応を理解する上で、電

気二重層を含む電解質溶液の局所構造を調べるのが重要である。そこで電気化学セルを用いて、硫酸鉄水溶液の Fe-L 吸収端 XAS 測定を行った。図 4 に硫酸鉄水溶液(0.5 M, pH = 2.2)の、異なる電位における Fe-L 吸収端 XAS スペクトルを示す。それぞれのスペクトルは一定電位で測定して、測定後に次の電位に移行して、スペクトル測定するのを繰り返した。スペクトル測定は 0.05 V ごとに行い、一つの測定に 10 分程度要するため、電位の掃引速度は 0.08 mV/s となる。図 4(a)に示すように、電極電位を上げると、Fe(II)から Fe(III)への酸化が進行する。一方、図 4(b)に示すように、電極電位を下げると、Fe(III)から Fe(II)への還元が起こる。還元過程では XAS スペクトルが、電極電位に対して線形に変化するのに対して、酸化過程では非線形に変化することが分かった。そこで、それぞれの XAS スペクトルを Fe(II)と Fe(III)の標準スペクトルでフィッティングすることにより、溶液中の Fe(II)と Fe(III)の存在比率を求めた。

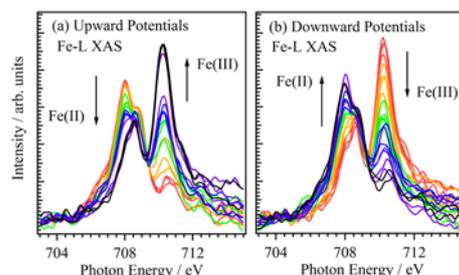


図 4. 異なる電位における硫酸鉄水溶液の Fe-L 吸収端 XAS スペクトル。(a) 0.0 V から 0.9 V まで電位上昇、(b) 0.9 V から -0.4 V まで電位降下。

図 5 に異なる電極電位における、溶液中の Fe(II)イオンの存在比率を示す。電位上昇による Fe(II)の酸化過程により、Fe(II)の割合が減少する。一方、電位降下による Fe(III)の還元過程により、Fe(II)の割合が増える。還元過程は 1 つの過程(0.29 V)であるのに対して、酸化過程には 2 つの過程(0.34 V, 0.72 V)があることが分かった。

以上の酸化還元過程を調べるために、異なる電位掃引速度(5 mV/s, 20 mV/s)で CV 測定を行った。還元過程については、掃引速度を変えてもピーク値はほとんど XAS の結果と変わらなかった。この過程は単純な Fe(III)の還元過程であり、20 mV/s でも平衡に達している。一方、酸化過程を調べたところ、0.72 V の酸化過程は CV においてもピーク値がほとんど変わらず、単純な Fe(II)の酸化過程であることが分かる。しかし 0.08 mV/s (XAS)において、0.34 V にみられた酸化過程は、5 mV/s (CV)では 0.57 V のピーク値となり、20 mV/s (CV)では見られなかった。ピーク値が、異なる電位掃引速度で変動したのは、この酸化過程が平衡に達していないためである。高濃度の硫酸鉄水溶液においては、硫酸イオンにより酸化反応や電極近傍の拡散過程が阻害さ

れることが知られている。そのため硫酸イオンにより、この酸化過程の反応速度が非常に遅くなり、異なる電位掃引速度でピーク値が変動したと考えられる。以上のように、電気化学反応中の硫酸鉄水溶液の鉄イオンの価数変動を Fe-L 吸収端 XAS によりその場観測して、得られた結果が CV 測定の結果と矛盾しないことを明らかにした。

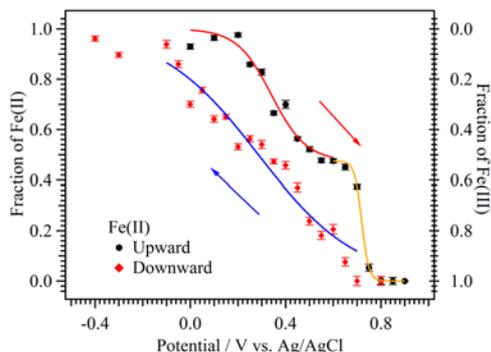


図 5. Fe-L 吸収端 XAS により求めた異なる電位における Fe(II) の存在比率。

(3) 電位変調 XAS 法による、実動作下の電気化学反応のオペランド観測

実動作下の電気化学反応中の電解質溶液の局所電子構造をオペランド観測するために、CV と同じ掃引速度で電位掃引可能な電位変調 XAS 法を開発した。そして硫酸鉄水溶液の電気化学反応を 100 mV/s の掃引速度で Fe-L 吸収端 XAS 測定して、電位変化による鉄イオンの価数変動を調べた。

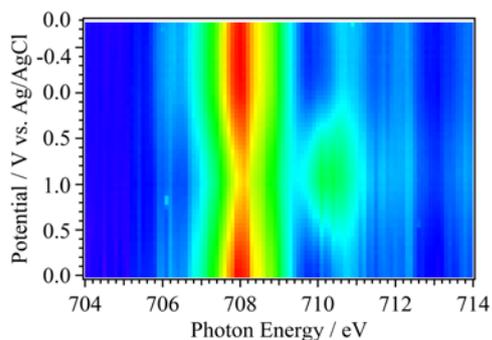


図 6. 電位変調 XAS 法による電気化学反応中の硫酸鉄水溶液の Fe-L 吸収端 XAS 測定。電位の掃引速度は 100 mV/s となる。横軸が光エネルギーで、縦軸が電極電位となる。

図 6 に電位変調 XAS 法により得られた、電気化学反応中の Fe-L 吸収端の XAS スペクトルを示す。電位を 0.0 V から 1.0 V まで上昇すると、Fe(II) から Fe(III) への酸化過程により、Fe(II) のピーク (708 eV) が減少して、Fe(III) のピーク (710 eV) が増加する。また 1.0 V から -0.4 V まで電位降下すると、Fe(III) から Fe(II) への還元過程により、Fe(II) のピークが増加して、Fe(III) のピークが減少することが分かった。それぞれの XAS スペクトルを Fe(II) と Fe(III) の標準スペクトルでフィッティングし

て、Fe(II) と Fe(III) の存在比率を求めた。

図 7 に 100 mV/s の掃引速度の電位変化による Fe(II) と Fe(III) イオンの存在比率の変化を示す。その結果、酸化反応により 0.26 の割合の Fe(II) しか Fe(III) にならないことが分かった。また酸化反応と還元反応の中心電位が CV 測定の結果と一致しないことも分かった。これは Fe-L 吸収端 XAS が透過法で測定しているため、鉄イオンの吸収を測定するために、液体層を厚くする必要があるためだと考えられる。これにより、XAS スペクトルに電気化学反応が起こる電極固液界面の寄与と共に、電気化学反応に関与しない Fe(II) イオンを含む電解質溶液の寄与が加わっているためであると考えられる。

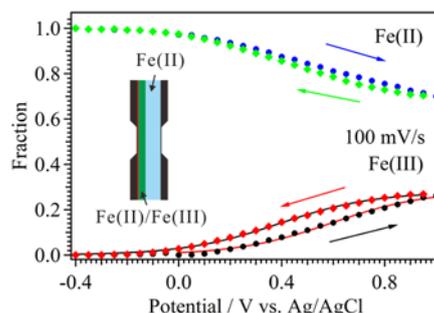


図 7. 100 mV/s の掃引速度での電位変化による Fe(II) と Fe(III) イオンの存在比率の変化。挿図のように電気化学反応に関わる電極固液界面と、関わらない電解質溶液が存在する。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

- ① M. Nagasaka, K. Mochizuki, V. Leloup, N. Kosugi, "Local Structures of Methanol-Water Binary Solutions Studied by Soft X-ray Absorption Spectroscopy", J. Phys. Chem. B 118 巻, 4388-4396 頁, 2014 年, 査読有, DOI: 10.1021/jp4091602
- ② M. Nagasaka, H. Yuzawa, T. Horigome, A. P. Hitchcock, N. Kosugi, "Electrochemical Reaction of Aqueous Iron Sulfate Solutions Studied by Fe L-Edge Soft X-ray Absorption Spectroscopy", J. Phys. Chem. C 117 巻, 16343-16348 頁, 2013 年, 査読有, DOI: 10.1021/jp405112r

[学会発表] (計 9 件)

- ① 長坂将成, "軟 X 線吸収分光法による電極固液界面の局所構造の解明", 日本表面科学会 第 81 回表面科学研究会 日本真空学会 2014 年 2 月研究例会「放射光 X 線・中性子線技術を利用した溶液に埋もれた界面構造解析」, 2014 年 2 月 5 日, 東京理科大学森戸記念館 (東京). (招待講演)
- ② 長坂将成, "軟 X 線分光法による分子系の局所解析とその場観測手法の開発",

第 27 回日本放射光学会年会, 2014 年 1 月 12 日, 広島国際会議場 (広島). (招待講演)

- ③ 長坂将成, “軟 X 線吸収分光法による電気化学反応中の電極固液界面のその場観測”, 第 33 回表面科学学術講演会 放射光表面科学研究部会セッション「放射光で見るソフトな界面」, 2013 年 11 月 28 日, つくば国際会議場 (茨城). (招待講演)
- ④ M. Nagasaka, H. Yuzawa, T. Horigome, Z. Qin, A. P. Hitchcock, N. Kosugi, “Electrochemical Reaction of Aqueous Iron Sulfate Solutions Studied by Fe L-Edge Soft X-Ray Absorption Spectroscopy”, 38th International Conference on Vacuum Ultraviolet and X-ray Physics, 2013 年 7 月 16 日, Hefei (China).
- ⑤ 長坂将成, “軟 X 線吸収分光法による溶液中の電気化学反応のオペランド観測”, 物性研究所短期研究会「真空紫外・軟 X 線放射光物性研究の将来」, 2013 年 5 月 29 日, 東京大学物性研究所 (千葉). (招待講演)
- ⑥ 長坂将成, “軟 X 線吸収分光法による液体・溶液の局所構造の研究”, 第 73 回分析化学討論会, 2013 年 5 月 18 日, 北海道大学函館キャンパス (北海道). (招待講演)
- ⑦ M. Nagasaka, V. Leloup, N. Kosugi, “Local Structures of Methanol-Water Binary Liquid Studied by Soft X-Ray Absorption Spectroscopy”, 12th International Conference on Electronic Spectroscopy and Structure, 2012 年 9 月 20 日, Saint-Malo (France).
- ⑧ M. Nagasaka, N. Kosugi, “Soft X-ray absorption spectra of liquids and aqueous solutions”, International Workshop on Structure and Dynamics of Nano-objects using short wavelength radiation, 2011 年 10 月 6 日, Kyoto (Japan).
- ⑨ 長坂将成, “水溶液の軟 X 線吸収分光”, 放射光学会第 3 回若手研究会「水の構造と物性研究の最前線」, 2011 年 8 月 18 日, 姫路市立美術館 (兵庫). (招待講演)

[図書] (計 1 件)

- ① 長坂将成, 小杉信博, 化学同人, CSJ カレントレビュー14 放射光が拓く化学の現在と未来, 94-98 頁, 2014 年.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

長坂 将成 (NAGASAKA, Masanari)
分子科学研究所・光分子科学研究領域・
助教
研究者番号: 90455212