

軟 X 線吸収分光法による硫酸鉄水溶液の電気化学反応のその場観測

(分子研,¹ 総研大,² McMaster Univ.³) ○長坂将成,^{1,2} 湯沢勇人,¹ 堀米利夫,¹
A. P. Hitchcock,³ 小杉信博^{1,2}

In-situ observation of electrochemical reaction of aqueous iron sulfate solution by soft X-ray absorption spectroscopy

(IMS,¹ SOKENDAI,² McMaster Univ.³) M. Nagasaka,^{1,2} H. Yuzawa,¹ T. Horigome,¹
A. P. Hitchcock,³ and N. Kosugi^{1,2}

【序】 溶液中の電気化学反応を理解するうえで、電気二重層を含む電極の固液界面と電解質溶液の局所構造を調べることが重要である。X 線吸収分光法(XAS)は溶液中の分子の局所構造を元素選択的に調べることができる有用な手法であり、特に軟 X 線を用いると有機溶媒や水を観測するのに重要な、C, N, O などの軽元素周りの構造を調べることが可能である。しかし溶液による軟 X 線の吸収が大きいため、透過法で XAS 測定するには、液体層の厚さを 1 μm 以下にする必要があり、これまで測定が困難であった。最近、我々は透過法による液体の XAS 測定を可能にする液体セルを開発した[1]。そして様々な液体・水溶液の局所構造を明らかにした。本研究では、この液体セルに電極を備えることにより、電位変化による電解質溶液の局所構造変化をその場観測できる XAS 測定システムを開発した。そして硫酸鉄水溶液の電気化学反応における、鉄イオンの価数変動を Fe-L XAS 測定により調べた[2]。

【実験】 実験は分子研 UVSOR-III の軟 X 線ビームライン BL3U で行った。図 1 に透過法 XAS 測定のための液体セルの模式図を示す。液体薄層(III)は 2 枚の Si_3N_4 メンブレン(100 nm)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[1]。領域 I は真空であり、小さい窓($200 \times 200 \mu\text{m}^2$)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。

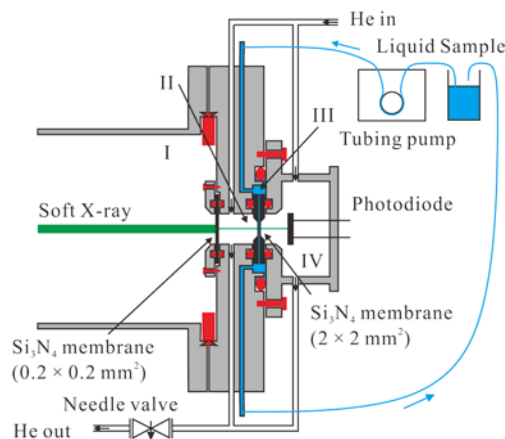


図 1. 液体セルの模式図。

この液体層に電位変化のための電極を設置した。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。

【結果と考察】図2(a), (b)に異なる電位における硫酸鉄水溶液(0.5 M, pH = 2.2)のFe-L XASスペクトルを示す。それぞれのスペクトルは一定の電位で測定しているため、電位の掃引速度は0.08 mV/secとなる。図2(a)に示すように、電位を上げると、Fe(II)からFe(III)への酸化が進行する。一方、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2(c)にXASスペクトルから得られた、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、異なる掃引速度(5 mV/sec, 20 mV/sec)でサイクリックボルタンメトリー(CV)測定を行った。還元過程については、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/sec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/sec (XAS)において、0.34 Vにみられた酸化過程は、5 mV/secでは0.57 Vのピーク値となり、20 mV/secでは見られなかった。この酸化過程は硫酸イオンが関わっていて、硫酸イオンによりその反応速度が非常に遅くなる。それにより異なる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 XASによりその場観測して、得られた結果がCVの結果と矛盾しないことを明らかにした。

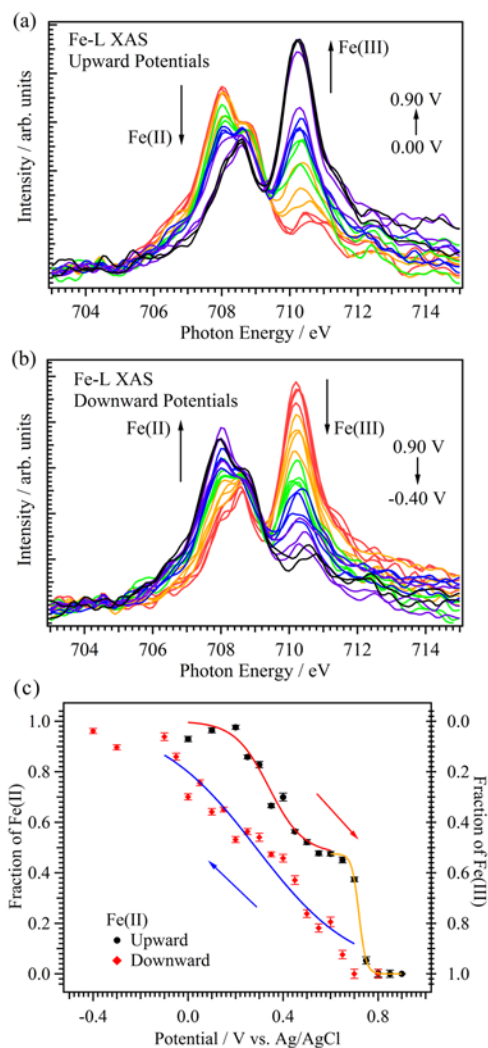


図 2. 異なる電位における硫酸鉄水溶液の Fe-L XAS スペクトル。(a) 0.0 V から 0.9 V まで電位上昇、(b) 0.9 V から -0.4 V まで電位降下。(c) Fe-L XAS から得られた異なる電位における Fe(II) の存在比率。

[1] M. Nagasaka *et al.*, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **177**, 130 (2010).

[2] M. Nagasaka *et al.*, J. Phys. Chem. C, *in press*. DOI: 10.1021/jp405112r