

軟X線吸収分光法による液体と液液界面のオペランド観測

¹分子研, ²総研大

○長坂将成^{1,2}

Operando Observation of Liquid and Liquid-Liquid Interface by Soft X-ray Absorption Spectroscopy

○Masanari Nagasaka^{1,2}

¹ Institute for Molecular Science, Japan

² SOKENDAI (The Graduate University for Advanced Studies), Japan

【Abstract】 Soft X-ray absorption spectroscopy (XAS) is an element specific method to reveal local structures of liquid samples. We have developed a liquid flow cell for XAS in transmission mode, where the absorbance of liquid samples can be easily optimized by controlling the liquid thickness. In aqueous pyridine solution, molecular interactions of pyridine are measured by XAS in C and N K-edges and those of solvent water are observed in O K-edge. We have also applied XAS to operando observation of chemical reactions in liquid phase. The mechanism of electrochemical reaction is studied by Fe L-edge XAS of aqueous iron sulfate solution by using an electrochemical cell. The phase transition mechanism of a lower critical solution temperature in aqueous triethylamine solution is studied by spatially resolved XAS of the liquid-liquid interfaces between water and triethylamine phases with scanning transmission X-ray microscopy.

【序】 X線吸収分光法(XAS)は、内殻電子が空軌道へ遷移する過程を観測するため、元素選択的に液体の局所構造解析が行える。特に1 keV以下の軟X線領域には、化学や生物において重要なC, N, OのK吸収端がある。しかしながら、軟X線は大気や液体に強く吸収されるため、液体層の厚さを1 μm以下にして、真空中から導入する必要があるため、測定が困難であった。我々は液体層の厚さを20~2000 nmの範囲で調整可能な液体セルを開発することで、液体試料のXAS測定を実現した[1]。そして、溶質(C, N-K)と溶媒の水(O-K)の寄与を分離して、様々な水溶液の局所構造を明らかにした[2-4]。本講演では、ピリジン水溶液の濃度依存性をXASにより系統的に調べた研究成果を報告する[4]。また、開発したXAS測定手法が実環境下の液体試料の分析に適用できることに着目して、電気化学反応のオペランド観測[5, 6]と、相転移現象における液液界面の顕微測定に展開した研究成果についても報告する。

【XAS測定のための液体セルの開発】

Fig. 1に透過法XAS測定のための液体セルの模式図を示す。実験は分子研 UVSOR-IIIの軟X線ビームラインBL3Uで行った。液体セルは常圧のヘリウム環境下であり、超高真空下の軟X線ビームラインとはSi₃N₄膜(100 nm厚)で分離している。液体層は2枚のSi₃N₄膜で挟むことで構成されていて、ヘリウム圧を1~1.2気圧で調整することで、20~2000 nmの範囲で液体層の厚さ制御に成功した[1]。液体セルは大気圧下にあるため、液体試料のXAS測定を実環境下で行える利点がある。

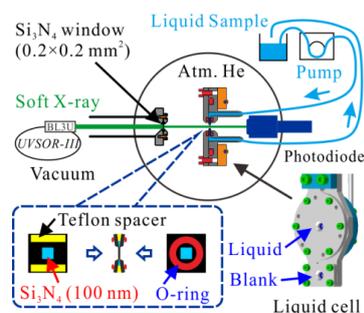


Fig. 1. Schematics of a liquid flow cell for XAS of liquid samples.

【ピリジン水溶液の分子間相互作用の解明】

ピリジン水溶液の分子間相互作用の濃度依存性を、XASにより調べた[4]. Fig. 2にC, N-K吸収端XASから得られた、ピリジン環の異なるサイトごとのピークシフトを示す. ピリジンの濃度が大きい時には($x > 0.7$), ピークシフトは観測されないが, $0.7 > x$ では線形にピークシフトする. 内殻励起計算も行ったところ, 希薄な溶液においても, ピリジンは水と完全に混ざるのではなく, ピリジンクラスターとして水溶液中に存在することを明らかにした.

【電気化学反応のオペランド観測】

電気化学反応中の電解質溶液の局所構造変化を調べるために, 電極を備えた液体セルを開発した[5]. Fig. 3にFe-L吸収端XASにより, 硫酸鉄水溶液中の電気化学反応をオペランド観測した結果を示す. 電位掃引速度は100 mV/sであり, 同じ条件のサイクリックボルタンメトリー測定と比較することで, 電位変化による鉄イオンの酸化還元反応の機構について議論した[6]. これは軟X線分光を用いて, 溶液の電気化学反応のオペランド観測に成功した最初の例である. 本研究で開発した測定手法により, 電池などのデバイスの実動作下での, 電極固液界面の元素選択的な局所構造解析への道が開かれた.

【液液界面の顕微XAS測定】

トリエチルアミン(TEA)水溶液は, 低温で混合して高温で相分離する, 下部臨界温度を持つことで知られる. 本研究では, 走査型透過軟X線顕微鏡(STXM)を用いた空間分解能140 nmの顕微XAS測定から, 相分離後のTEA相と水相の間の液液界面を調べた. Fig. 4にTEA相と水相の間の液液界面のO-K吸収端の顕微XASを示す. 挿図に示すように, 水相は中心部分にある. TEA相に行くにつれて, 水の水素結合に由来するPre-edgeピーク(535 eV)が, 低エネルギーシフトする. TEA相では水の量が減るため, TEAのエチル基の疎水性相互作用が優勢になり, 水同士の水素結合が伸びる. そのため, 液液界面におけるTEAのモル比率は, 水の水素結合とTEAの疎水性相互作用の寄与が同等となる条件になると考えられる.

【参考文献】

- [1] M. Nagasaka *et al.* *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **224**, 93 (2018).
- [2] M. Nagasaka *et al.* *J. Phys. Chem. B* **118**, 4388 (2014).
- [3] M. Nagasaka *et al.* *J. Phys. Chem. B* **121**, 10957 (2017).
- [4] M. Nagasaka *et al.* *Z. Phys. Chem.* **232**, 705 (2018).
- [5] M. Nagasaka *et al.* *J. Phys. Chem. C* **117**, 16343 (2013).
- [6] M. Nagasaka *et al.* *Rev. Sci. Instrum.* **85**, 104105 (2014).

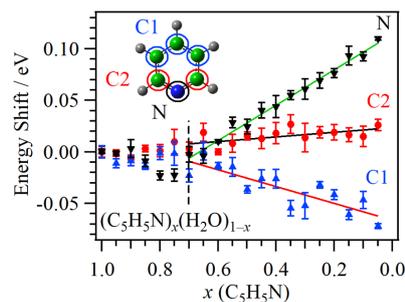


Fig. 2. Energy shifts of the C1, C2, and N peaks in aqueous pyridine solutions from pure liquid pyridine as a function of pyridine molar fraction.

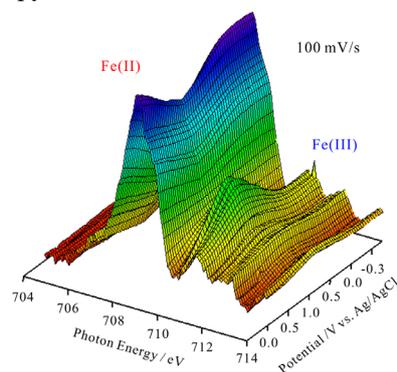


Fig. 3. Three-dimensional plots of the Fe L-edge XAS in the electrochemical reaction of aqueous iron sulfate solution at the scan rate of 100 mV/s.

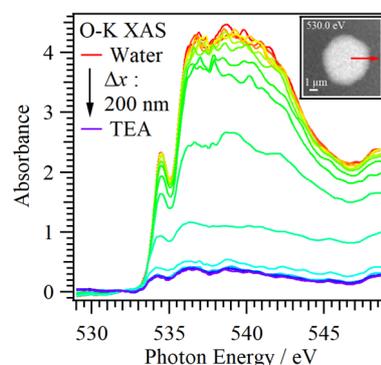


Fig. 4. O K-edge XAS of water at liquid-liquid interfaces between TEA and water with the spatial resolution of 140 nm. The inset shows the image at 530 eV, in which red arrow indicates the measurement region.