

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 11 日現在

機関番号：63903

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2011～2013

課題番号：23245007

研究課題名(和文) 軟X線分光による液体・溶液の局所電子構造解析法の確立

研究課題名(英文) Local electronic structural analysis of liquid solutions by soft X-ray spectroscopy

研究代表者

小杉 信博 (KOSUGI, Nobuhiro)

分子科学研究所・光分子科学研究領域・教授

研究者番号：20153546

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 32,100,000円、(間接経費) 9,630,000円

研究成果の概要(和文)：軟X線吸収分光法は液体・溶液の局所電子構造を元素選択的に観測できる有用な手法であるが、溶媒による軟X線の吸収が大きいためこれまで透過法での測定が困難であった。本研究では、液体層の厚さを20nmから2000 nmの範囲で調整可能な窓付き液体セルを開発することによって、液体・溶液の透過吸収スペクトル測定を可能にした。そしてメタノール水溶液などの様々な溶液の局所構造を明らかにした。さらに液体セルを改良することにより、触媒反応や電気化学反応中の反応化合物の局所構造変化をその場観測することにも成功した。

研究成果の概要(英文)：Soft X-ray absorption spectroscopy (XAS) is an element-selective method to investigate local electronic structures of liquid and aqueous solutions. However, the measurement of XAS in transmission mode is difficult because soft X-rays are strongly absorbed by solvents. In this study, we have developed a transmission-type liquid flow cell, in which the thickness of the liquid layer is controllable between 20 and 2000 nm, and successfully measured XAS of liquid and aqueous solutions in transmission mode. The local structures of several aqueous solutions such as methanol-water binary solutions are revealed by XAS in C, N, and O K-edges. We have also developed an in situ XAS measurement system to study local electronic structural changes of solutions in catalytic and electrochemical reactions by improving the transmission-type liquid flow cell.

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 分子間相互作用 内殻励起 液体 溶液 電気化学反応 触媒反応

1. 研究開始当初の背景

X線吸収分光法に基づけば、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、また水や有機溶媒などの溶媒分子が含む炭素、窒素、酸素のK吸収端の内殻励起が可能となる。しかしながら、軟X線は大気や溶媒により強く吸収されるため、液体試料の透過吸収スペクトルを測定するためには、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とされてきた。

2. 研究の目的

本研究では軟X線吸収分光(XAS)測定による液体・溶液の局所電子構造解析法を確立することを目的とする。そのために液体層の厚さを1 μm以下で、高精度に制御可能な液体セルを作成して、液体・溶液の透過XAS測定を行う。これによりメタノール水溶液などの様々な溶液の局所構造を明らかにすることを目的とする。またこの液体セルを改良することで、触媒反応、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。更に液体セルを走査型透過軟X線顕微鏡(STXM)に接続できるようにして、30 nmの空間分解能で液体・溶液をXASで顕微観測することも目的とする。

3. 研究の方法

(1) 透過XAS測定のための液体セル

図1に透過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Si₃N₄あるいはSiCの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Si₃N₄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 × 200 μm²)のSi₃N₄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I₀として、吸収係数ln(I₀/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。また温度を-5 - 70 °Cの範囲で調整できるため、触媒反応をXASで追跡することも可能である。

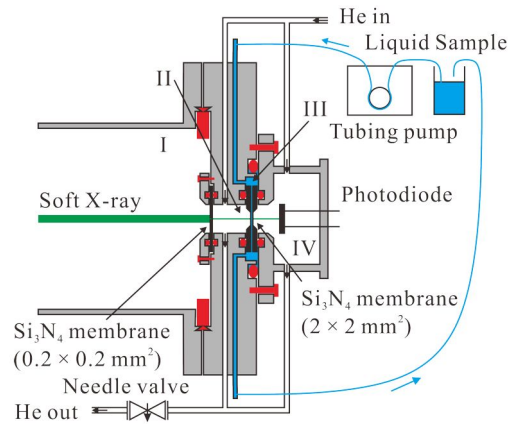


図1. 透過法 XAS の液体セルの模式図。

(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。液体層を構成する1枚のSi₃N₄メンブレンを、金を蒸着したSi₃N₄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ostatを用いて行った。

(3) STXM測定のための液体試料セル

走査型透過軟X線顕微鏡(STXM)に用いるための液体試料セルの開発を行った。STXMの光学系と液体試料セル断面の位置関係の概念図を図2に示す。液体試料セルは2枚の窒化シリコン膜(窓サイズ1 mm角と0.5 mm角。膜厚は共に100 nm)を、2つの径の異なるOリングを用いてシールする事で構成されており、その膜間を送液用チューブからの液体が流れる様に設計されている。その際、STXMの光学系の機械的制限として、集光用光学素子(Fresnel Zone Plate)の焦点距離が1 mm程度であること、また試料面からおおよそ300 μm上流にピンホールを設置する必要があるので、試料セル前面～膜間を可能な限り薄くなるように(~200 μm)抑えパーツを設計した。透過したX線は、試料下流に設置したX線検出器で検出している。

試料セルはSTXMチャンバー内に設置し、チュービングポンプを用いてチャンバーに取り付けたフィードスルーを介して送液を行う。試料セルのX線透過部分の厚さは、STXMタンク内のヘリウムガスの圧力を増加(~1250 mbar)することで膜間に圧力をかけて適度な厚さになるように調整した。

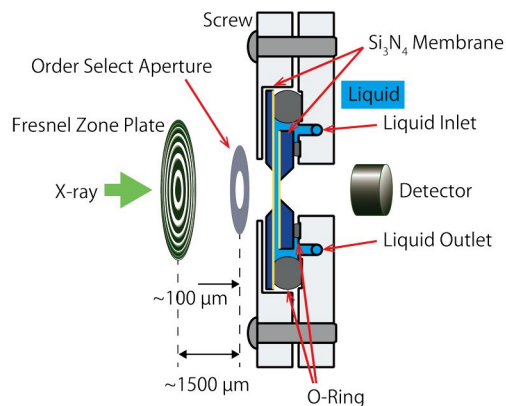


図 2. 液体試料セル断面構造と STXM 光学系
の概念図。液体部分を水色で示す。

4. 研究成果

(1) 異なる厚さの液体層における水の O-K 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 スペクトルの酸素 K 吸収端の高さと液体層の厚さは比例するので、吸収端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。その結果、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 測定が行えることがわかった。

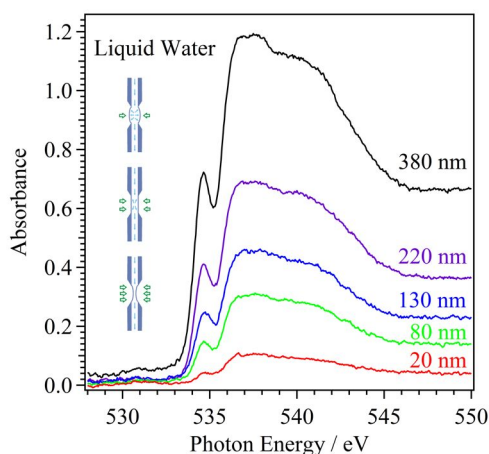


図 3. 液体層の厚さを変えた水の O-K 吸収端 XAS スペクトル。

(2) メタノール水溶液の C-K 端 XAS 測定

水は 3 次元の水素結合ネットワークを形成するのに対して、液体メタノールは疎水性のメチル基と親水性のヒドロキシ基を持つため、鎖状や環状の 1, 2 次元の水素結合ネットワークを形成する。そのためメタノール水溶液では、メタノールと水の相互作用により複雑なネットワークとなることが予想される

が、その局所構造は十分に理解されていない。そこで異なる混合比率のメタノール水溶液の C-K 吸収端 XAS 測定を行い、メタノール水溶液の局所構造の変化を調べた。

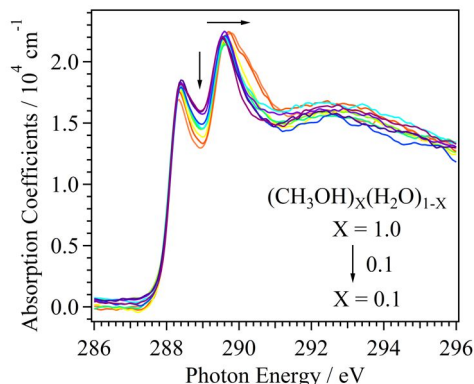


図 4. 異なる混合比率のメタノール水溶液の C-K 吸収端 XAS スペクトル。矢印の方向に行くほど、水の割合が増える。

図 4 に異なる混合比率のメタノール水溶液 $(\text{CH}_3\text{OH})_x(\text{H}_2\text{O})_{1-x}$ の C-K 吸収端 XAS スペクトルを示す。2 つの吸収端前ピークが観測されている。最初の 288 eV 付近のピークは、水酸基成分を含む分子全体に広がる空準位への励起に帰属される。一方、2 番目の 290 eV 付近のピークは、主にメチル基成分を含む空準位への励起に帰属される。そのため、このピークはメチル基周りの疎水性相互作用に敏感であると考えられる。実際、最初のピークはあまり濃度依存性を示さないが、2 番目のピークは水の割合が増えるほど高エネルギー側にシフトする。

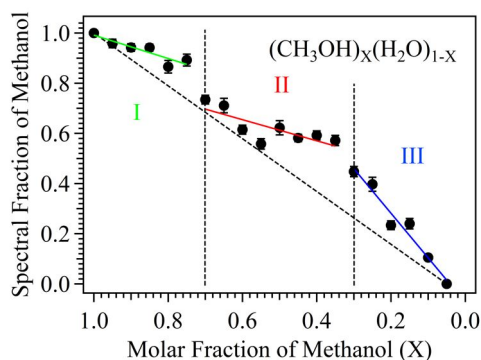


図 5. メチル基周りの相互作用におけるメタノール分子の割合の濃度依存性。液体メタノール ($X=1.0$) と希薄な水溶液 ($X=0.05$) のスペクトルのフィッティングから求めた。

図 5 にメチル基周りの相互作用における、メタノール分子の寄与の濃度依存性を示す。強度変化には大きく 3 つの領域がある。まずメタノールが支配的な領域 I ($X > 0.7$) では、水の割合が増えても、スペクトルはほとんど変化しない。水を更に増やすと、メタノールと水のモル比が 2 : 1 あたりで相転移的挙動を示して、領域 II ($0.7 > X > 0.3$) に入る。そのあとはあまり変化しない。メタノールの 1 次元あ

るいは2次元構造の中に幾つかの水分子が組み込まれ、3次元性を帯びた新たな構造が中心になる。さらに水が増えてメタノールと水のモル比が1:2となる辺りで、領域III ($0.3 > X$)になる。領域IIIでは水が増えるとともに、水の3次元ネットワークが支配的になっていき、メチル基の周りに水分子が近づく3次元構造が形成されてくる。このような局所構造変化は分子動力学シミュレーションによっても再現されている。

(3) 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ことが重要である。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6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6(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6(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。

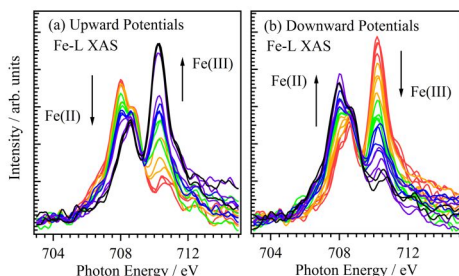


図6. 異なる電位における硫酸鉄水溶液のFe-L吸収端XASスペクトル。(a) 0.0 Vから0.9 Vまで電位上昇、(b) 0.9 Vから-0.4 Vまで電位降下。

図7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)でサイクリックボルタムメトリー(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の掃引速度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。異なる電位掃引速度でピーク値が変動したのは、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。

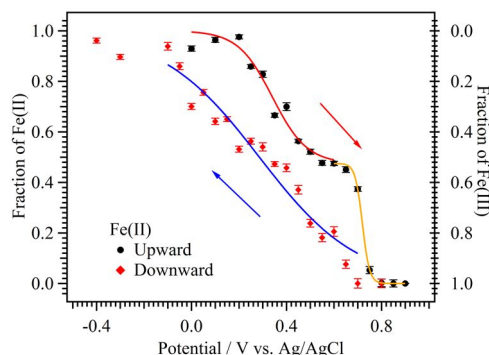


図7. Fe-L吸収端XASにより求めた異なる電位におけるFe(II)の存在比率。

(4) 固-液相不均一系触媒反応のXASによるその場観察

触媒反応の分光学的手法によるその場観察は反応機構解明のために非常に重要である。しかし固-液相不均一系触媒反応のその場観察は溶媒や基質自身の吸収が目的の吸収を阻害してしまうため困難であり、新たな方法論の開発が望まれる。そこで本手法を用いて粉末TiO₂触媒によるシアノピラジンの水和反応($Pz-CN + H_2O \rightarrow PzCONH_2$)のその場観察を行った。図8に反応条件下におけるC-KおよびN-K吸収端XASスペクトルを示す。触媒の懸濁液は、PzCNの濃度が低いものを用いた(PzCN: 0.78 M, H₂O: 45 M, EtOH: 2.0 M, TiO₂: 3.5 mg/ml)。どちらのスペクトルにおいても多量に存在するH₂OやEtOHに影響されることなく、PzCNのCおよびNの1s $\rightarrow \pi^*$ 励起吸収が反応時間とともに変化する様子を確認できた。PzCNとPzCONH₂の標準スペクトルによるフィッティングにより得られたスペクトルの変化がPzCONH₂の生成によるものであることを確認した。

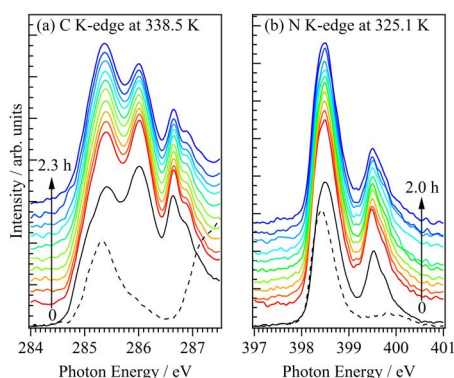


図 8. PzCN 水和反応条件下における C-K 吸収端(a)および N-K 吸収端 XAS スペクトル(b)。黒色実線と黒色破線はそれぞれ PzCN, PzCONH₂ の標準スペクトル。

図 9(a)にフィッティングにより得られた反応中の PzCN の存在比率を反応時間に対して対数プロットを取った結果を示す。どちらの XAS に対するプロットも直線関係を示した。これは本反応が PzCN 濃度に対する一次反応であることを示している。既報の水和反応機構から想定される速度式も検討した反応条件下では近似的に一次反応であり、得られた結果と一致した。

図 9(b)に種々の反応温度における検討により得られた速度定数を用いて作成したアレニウスプロットを示す。得られたプロットは直線関係となったことから一連の速度論の検討が妥当であると判断した。以上の結果から、本手法は固-液相不均一系触媒反応のその場観察に有効であることが示された。

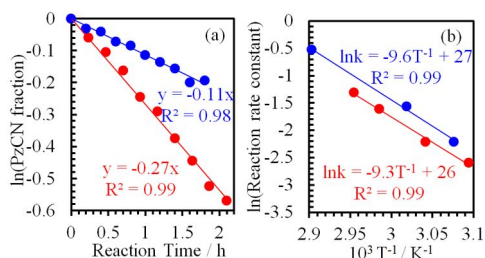


図 9. (a) 図 8 のスペクトルから得られた PzCN 存在比率の対数プロット, (b) 種々の反応温度で(a)のグラフから得た速度定数によるアレニウスプロット。赤線は C-K 吸収端、青色は N-K 吸収端 XAS から得られた。

(5) STXM による液体の顕微観測

液体試料セルのテストとして、in-situ でセル内に流す液体の交換を行った。予めセル内を純水で満たしておき、後にエタノールの送液を行い、それぞれの O-K 吸収端近傍での透過強度スペクトルを得る事で液体の交換を確認した。この際、STXM チャンバー内は 1040 mbar に設定した。その結果を図 10 に示す。両者のスペクトルのピーク群に明確な変化が見られ、また重複するピークが見られないことから、混在することなく試料セル内の液体が置換されたことが分かる。しかしエタノールのスペクトルにおいてピークが明瞭に見えているのに対し、純水のスペクトルでは吸収がほぼ飽和状態にあり、このときの試料部分厚が適切でないことを示唆している。この問題の原因として、試料厚制御法の検討が充分ではなかったことが考えられる。

今後、試料セルのシールをタイトにし、I₀ 測定用の窓を設置するなどの改良を進める予定である。

今後、試料セルのシールをタイトにし、I₀ 測定用の窓を設置するなどの改良を進める予定である。

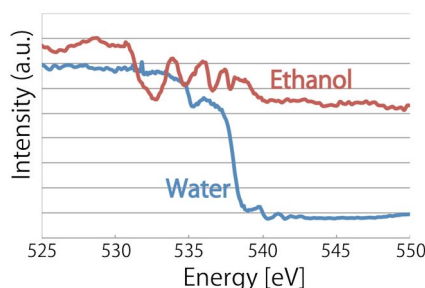


図 10. 試料セル内液体を純水からエタノールに In-situ で変えた際の、それぞれの O-K 吸収端での透過強度スペクトル。

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3件)

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

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

T. Ohigashi, H. Arai, T. Araki, N. Kondo, E. Shigemasa, A. Ito, N. Kosugi and M. Katoh, “Construction of the Scanning Transmission X-ray Microscope Beamline at UVSOR”, J. Phys. Conf. Ser., 463 巻, 012006 頁(4 頁), 2013 年, 査読有, DOI:10.1088/1742-6596/463/1/012006

[学会発表](計7件)

T. Ohigashi and N. Kosugi, “Recent Status of STXM Beamline of UVSOR”, SpectroNanoscropy Workshop, 2013 年 10 月 24 日, Gyeongju (Korea).

H. Yuzawa, M. Nagasaka, N. Kosugi, “In-situ observation of solid-liquid heterogeneous catalytic reaction by soft X-ray absorption spectroscopy”, The Sixteenth International Symposium on Relations between Homogeneous and

Heterogeneous Catalysis, 2013 年 8 月 5 日, Sapporo (Japan).

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).

H. Yuzawa, M. Nagasaka, N. Kosugi, “In-situ soft X-ray absorption spectroscopy for heterogeneous catalytic hydration reaction of cyanopyrazine on TiO₂”, 38th International Conference on Vacuum Ultraviolet and X-ray Physics, 2013 年 7 月 15 日, Hefei (China).

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).

T. Ohigashi, H. Arai, T. Araki, N. Kondo, E. Shigemasa, A. Ito, N. Kosugi and M. Katoh, “Construction of the Scanning Transmission X-ray Microscopy Beamline at UVSOR”, 11th International Conference on X-ray Microscopy, 2012 年 8 月 6 日, Shanghai (China).

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).

〔図書〕(計1件)

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

小杉 信博 (KOSUGI, Nobuhiro)
分子科学研究所・光分子科学研究領域・
教授
研究者番号: 20153546

(2)研究分担者

繁政 英治 (SHIGEMASA, Eiji)
分子科学研究所・極端紫外光研究施設・
准教授
研究者番号: 90226118

(3)連携研究者

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

山根 宏之 (YAMANE, Hiroyuki)
分子科学研究所・光分子科学研究領域・
助教

研究者番号: 50402459

大東 琢治 (OHIGASHI, Takuji)
分子科学研究所・極端紫外光研究施設・
助教

研究者番号: 50375169