様　式　Ｃ－１９、Ｆ－１９－１、Ｚ－１９　（共通）

科学研究費助成事業　　研究成果報告書

平成　２９　年　　６　月　　２　日現在

機関番号：８２４０１
研究種目：若手研究(B)
研究期間：2014～2016
課題番号：２６８７０８５７

研究課題名（和文）電子状態の空間分布観測による大気圧下の界面化学反応の研究

研究課題名（英文）A study of surface chemical reaction in atmospheric pressure by means of electronic state imaging

研究代表者
徳島　高（Tokushima, Takashi）

国立研究開発法人理化学研究所・放射光科学総合研究センター・技師

研究者番号：１０４１５２４２

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費）　　3,100,000円

研究成果の概要（和文）：大気圧下での物質表面を観測し、表面、界面の化学反応を電子状態とその空間分布をもとに研究することを目的として測定手法の開発を行った。大気圧下での測定を実現させるため、厚さ100nm程度の薄膜を大気圧と真空を仕切る窓材として用い、軟Ｘ線を照射によって生じる軟X線発光を観測する実験装置を構築した。この装置を用いて電極上での反応に関する分光研究を行った結果、反応後の生成物の観測が可能であることが判明した。一方、反応過程にある分子に関しては密度が低いため、現状では観測が困難であることが分かったが、電極表面を多孔質化して表面積を増加させることで観測が可能になることを示唆する結果が得られた。

研究成果の概要（英文）：A new microscopic method using soft x-rays aiming to observe spatial distribution of electronic state for chemical reaction on the surface and interface under atmospheric pressure was developed. To realize the observation under atmosphere, 100nm-thick film was adopted as a separator window between vacuum and atmosphere. To obtain electronic state information, soft x-ray emission due to irradiation of soft x-rays was analyzed. Using the newly developed experimental setup, electrochemical reaction was studied. While products generated by chemical reaction was successfully observed, intermediate species of the reaction was not observed due to its low concentration. However, experimental results suggest that observation of intermediate species becomes possible by adopting porous material as an electrode.

研究分野：軟X線分光

キーワード：軟X線　放射光　表面　大気圧分光　電気化学

１．研究開始当初の背景

大気圧の液体中あるいは物質表面は、例えば、光触媒、触媒反応や電気化学反応おける電極、センサーなどに幅広く利用されていて、近年は、ナノ構造の構築による特性の向上などが盛んに研究されている。これらの表面において重要なのは、表面を構成する物質や吸着している分子、つまり界面である。界面では、分子の状態変化によって電子状態に変化が現れるため、界面の状態を知る手段としては、電子状態の観測が有効である。

しかし、界面の電子状態を直接観測できる手法は実は非常に限られている。例えば、化学において一般的に利用される可視紫外吸収分光は、価電子軌道間の遷移を観測しているが表面の情報だけを取り出すことは一般的には困難である。赤外・ラマン分光法などの分光法は強力な手法であるが、得られる情報は、分子振動の情報である。表面の構造を観測するAFM, STMなどの走査型顕微鏡は、表面の構造情報を取り出すことができるが、通常は表面の分子の電子状態の観測を行うことはできない。

真空中、低温の表面では、光照射時に生じる光電子を分析する光電子分光法で電子状態の観測が可能で、さらに光電子をつかったイメージング手法も開発されている。しかしながら、これらの手法は電子を検出する手法であるため、この手法を拡張して大気圧下の物質表面の観測を行うことは原理的に困難である。このように、大気圧下の界面の電子状態の観測には、既存の手法とは異なる新しいアプローチが必要である。

２．研究の目的

電子状態観測がむつかしい大気圧下での物質表面を観測し、表面、界面の化学反応を電子状態とその空間分布をもとに研究することを目的として、大気圧下の物質表面の分子の電子状態の空間的な分布を観測するための測定手法の開発をおこなう。電子状態の一般的な観測法である光電子分光では大気圧下での測定は達成困難であるため、試料に軟X線を照射したときに生じる軟X線発光を観測して電子状態の情報を得る方法を採用する。

３．研究の方法

軟X線発光は、軟X線照射によって生成される正孔の緩和によって生じるため、発光強度は吸収強度にほぼ比例して観測される。軟X線の吸収は、内殻電子の束縛エネルギーの違いから吸収スペクトル上で元素別に観測され、さらに図１に示したように、吸収スペクトルには分子構造に固有の吸収ピークが現れため、分子の状態を克明にとらえることが可能である。このような特徴は、電子状態観測を行う上で重要である。

軟X線は大気中の分子の吸収によって減衰するため、大気圧下での透過率は光電子よりはるかに良いものの低い値である。そのため、軟X線の分光をそのまま大気中で行うことはもちろん不可能である。そこで、100nm程度の厚さの薄膜を大気圧と真空を仕切る窓材として用いた実験装置の開発をおこなった。図２に示したのは、薄膜を用いた実験装置の構想図である。図2Aは、電極の表面の観測を行う構成、図 2B は、触媒等を対象とすることを想定した大気中の固体試料の測定を行う際の構成である。図 6A の構成の場合、軟 X 線は例えば水中では 1μm 程度しか透過しないため、界面だけの観測を行うことができる。図 2B の構成のばあい、観測対象の触媒等を窓材と気体を通して表面の観測

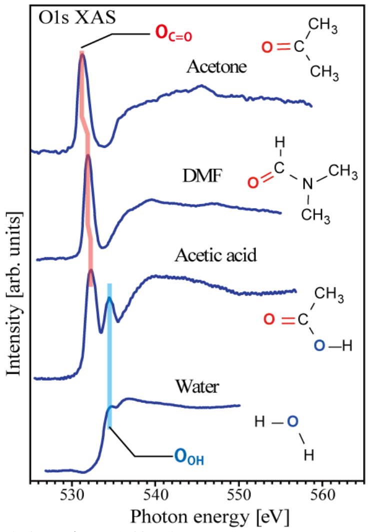

図 1　酸素を含む液体（アセトン、ジメチルホルムアミド、酢酸、水）の酸素 1s 軟 X 線吸収スペクトル。観測対象となる分子の酸素の周辺の分子構造に対応してスペクトルの形状が大きく変化する。

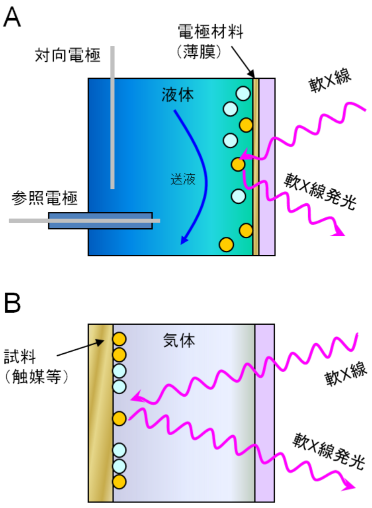

図 2　A: 電圧を印加した電極の界面を観測することが可能な液体フローセルの構想図　B:大気圧下の触媒表面を観測することが可能なセルの構想図

をおこなう。気体中での軟 X 線の透過率は液体よりは良いため、試料の表面の観測が可能となる。

4．研究成果

電気化学反応の電極における反応を観測するために開発を行ったのが、電気化学測定が可能な軟 X 線分光用セル装置である（図 2A の構想図に対応するもの）。この装置は、軟 X 線を透過させることができる薄膜の窓材の上に薄い金属層を製膜し、薄膜上で電極反応を起こすことで電気化学反応の軟 X 線分光測定を可能にするものである。本研究において電極配置の最適化等を行うことにより、電圧印加状態において軟 X 線吸収、発光測定を安定しておこなうことができるようになった。図 3A に装置の構造を断面図として示す。図 3B に示したのは、開発した装置の電気化学セルとしての動作確認のために測定した希硫酸水溶液のサイクリックボルタンメトリー(CV)測定の結果である。窓材上の白金蒸着膜

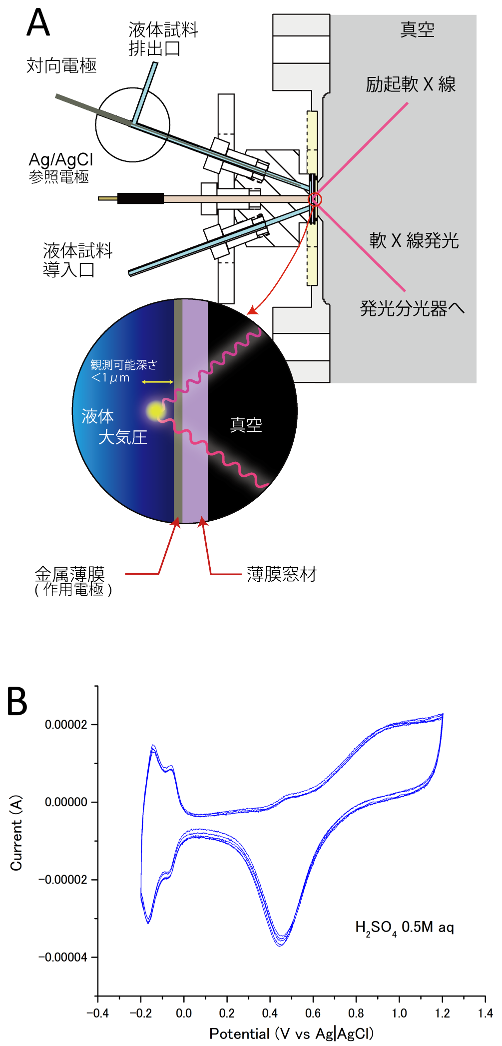

図 4　A: 開発した軟 X 線分光用電気化学セルの構造図（断面図）B: 開発した軟 X 線分光用電気化学セルを用いて測定したサイクリックボルタモグラム。作用極は薄膜窓材上の白金蒸着膜である。

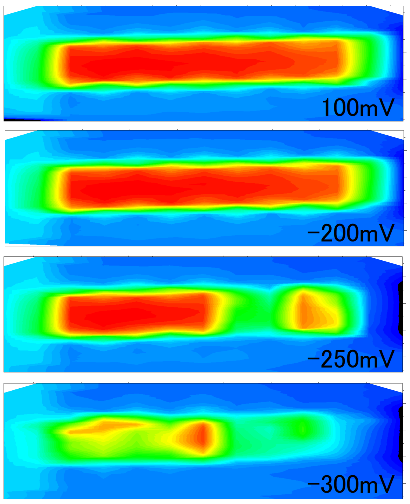

図 3　軟 X 線分光用電気化学セルの断面図

を作用極として測定を行ったこの測定結果は、標準的な電気化学セルでの白金電極の測定結果とよく似ているため、電気化学セルとしての動作を確認できる。

図 4 に示したのは、同じく窓材上の白金薄膜を作用極とし、硫酸水溶液をセルにみたした状態で電圧を印可して、試料走査による空間分布観測を行った結果である。-250mV よりも低い電位では、測定結果に不均一な分布が観測され、時間変化なども観測された。この電位は、顕著な水素発生が起きるよりは高い電位であるため、電気分解による顕著な水素発生の前段階として気体が窓材表面を覆う様子であると考えている。

この電気化学測定が可能な軟 X 線分光用セル装置を用いた研究の結果、アルコールの電極酸化による生成物が観測されるなど、反応後の生成物の観測が可能であることが判明した。一方、表面近傍に存在すると考えられる反応過程にある分子に関しては、このような分子の表面における密度が低いため、現在の実験装置の 45 度入射の配置では観測が困難であることが実験結果から示唆された。この点に関しては、電極表面に多孔質材料を使用するなど、表面における反応種の密度を増加させる方法を使い観測が可能であることを示す結果が得られたので、今後、この方法を用いて表面近傍の反応について研究を進める予定である。

図 2B の構想図に対応する実験セットアップ（ガス雰囲気下測定装置）の開発も進んでいて、薄膜窓材をφ3mm の管の先端に接着することで、薄膜窓材からの距離が数 mm のごく近傍に固体試料を配置することができるようになっている。このセットアップをヘリウム雰囲気下に設置して測定したのが、図 5 の軟 X 線吸収スペクトルである、測定試料のうち安息香酸は蒸気圧が高く真空中での測定が困難であるが、大気圧の気体雰囲気下で

測定することで問題なく吸収スペクトルの観測できている。安息香酸と安息香酸ナトリウムはいずれも分子構造中にカルボキシル基を持つため、酢酸のスペクトルと似た構造が観測されている。ガス雰囲気下測定装置の開発は、電気化学測定が可能な軟X線分光用セル装置の開発及び得られたデーターの解析を優先させたため後回しになっているが、この装置をつかったヘリウム雰囲気下での固体試料の測定を進め基礎データーの収集が進んでいて、今後。触媒試料への適用を進める予定である。

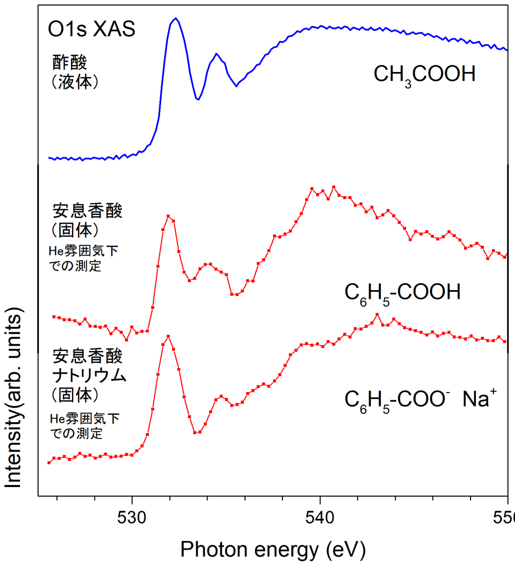

図 5　大気圧の試料測定用のセットアップを用い大気圧のヘリウム雰囲気下で測定した、安息香酸と安息香酸ナトリウムの軟X線吸収スペクトル。

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）

〔学会発表〕（計９件）

① Noriko Yoshimura, Makina Kamiyama, Hiroaki Yoshida, Yuka Horikawa and Takashi Tokushima, ”Soft x-ray absorption measurements under helium environment at HiSOR BL6”, The 21st Hiroshima International Symposium on Synchrotron Radiation, 広島大学, 広島県東広島市, 2017 年 3 月 2-3 日

② Makina Kamiyama, Noriko Yoshimura, Hiroaki Yoshida, Yuka Horikawa and Takashi Tokushima, “Developments of helium path apparatus using a thin film window: soft x-ray spectroscopy of samples under atmospheric pressure”, The 21st Hiroshima International Symposium on Synchrotron Radiation, 広島大学, 広島県東広島市, 2017 年 3 月 2-3 日

③ Takashi Tokushima, ”Soft x-ray experiments of samples under atmospheric pressure: x-ray emission studies of liquids, solutions, gases and interfaces at SPring-8 BL17SU”, IWP-RIXS2017(International Workshop on Photoionization & Resonant Inelastic X-ray Scattering), オッソワ, フランス, 2017 年 3 月 26-31 日(招待講演)

④徳島 高, 八木 一三,「SPring-8 BL17SU における軟 X 線分光用電気化学セルの開発の現状」、第 10 回分子科学討論会、神戸ファッションマート、兵庫県神戸市、2016 年 9 月 13 日～15 日

⑤徳島 高、「The next frontier for soft X-rays - 液体 そして界面へ…」、日本化学会・中国四国支部山口地区化学講演会 山口大学研究推進体「先端的計測・分析基盤技術の創出」× 物質構造解析研究会ジョイントセミナー、山口大学理学部、山口県山口市、2016 年 8 月 26 日（依頼講演）

⑥ Takashi Tokushima, Ichizo Yagi, “Current status of development of an electrochemical cell for soft x-ray spectroscopy at SPring-8 BL17SU”,VUVX2016(the 39th International conference on Vacuum Ultraviolet and X-ray Physics), ETH Zurich, チューリッヒ、スイス, 2016 年 7 月 3-8 日,

⑦徳島 高、「The next frontier for soft X-rays - 液体 そして界面へ…」、第 6 回真空・表面科学若手研究会、物質・材料研究機構 (NIMS)、茨城県つくば市、 2015 年 12 月 4 日(依頼講演)

⑧徳島 高、「軟 X 線発光分光法を用いた溶液及び固液界面のオペランド観測」、放射光学会第７回若手研究会「最先端オペランド観測で明らかになる物性科学」、東京大学 柏キャンパス、千葉県柏市、2014 年 9 月 29 日（依頼講演）

⑨ Takashi Tokushima, "Probing Molecules in Liquids Under Atmospheric Pressure by Soft x-ray Spectroscopy", 20th Users' Meeting & Workshops of NSRRC, 新竹, 台湾, 2014 年 9 月 10-12 日（依頼講演）

６．研究組織
(1)研究代表者

徳島　高（TOKUSHIMA Takashi）
国立研究開発法人理化学研究所・放射光科学総合研究センター・技師
研究者番号：10415242