

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 8 日現在

機関番号：82110

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25790059

研究課題名(和文) 軽元素オペランド条件XAFS測定による局所電子構造の解明

研究課題名(英文) A fluorescence XAFS measurement instrument in the soft x-ray region toward observation under operando conditions

研究代表者

本田 充紀 (HONDA, Mitsunori)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 量子ビーム応用研究センター・任期付研究員

研究者番号：10435597

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：固体表面における分子の吸着構造に関する研究は、太陽電池や触媒反応、または環境試料の分析を目指した吸着材開発などで興味を持たれている。酸化還元反応や電子移動などを伴う実デバイス環境下での固液界面構造解析には、X線吸収分光法が有力な手法のひとつである。しかし有機分子は軽元素から成るために、吸収端のエネルギーが軟X線領域であり、大気中、溶液中などでX線が吸収されてしまう。今回我々は、蛍光収量法によるオペランド条件下XAFS測定システムを開発し、溶液環境下で局所電子構造解析に応用し、非常に有効的な結果を見出した。本システムは真空での扱いが難しい試料や溶液下で機能を発現する物質への適応が可能である。

研究成果の概要(英文)：X-ray absorption fine structure (XAFS) measurements are widely used for the analysis of electronic structure. Generally, XAFS in the soft X-ray region is measured under vacuum, but chemical structures under vacuum are typically different from those under operando conditions, where chemical species exhibit their function. Here we developed an XAFS measurement instrument, as a step toward operando fluorescent yield XAFS measurement using synchrotron radiation in the soft X-ray region. Our results show that this instrument aimed toward operando fluorescence XAFS measurements in the soft X-ray region is useful for structural analysis of sulfur atoms in organic molecules in air and in solution. The instrument will be applied to the structural analysis of materials containing elements that have absorption edges in soft X-ray region, such as phosphorus and alkali metals (potassium and cesium).

研究分野：放射光科学

キーワード：オペランド観測 蛍光XAFS 軽元素 軟X線放射光

### 1. 研究開始当初の背景

軽元素の内殻励起エネルギーに対応する軟 X 線は、物質に対する透過力が弱く、大気中をも透過できないことからその利用は真空下に限定されてきた。結果として、測定対象は大幅に制限され、軟 X 線の利用は一部の基礎科学的な研究に留まってきた。しかしながら、透過率の低さは物質との強い相互作用の裏返しでもあり、軟 X 線は軽元素を含む物質の化学状態・電子状態観測手法として大きな可能性を秘めている。軽元素の中でも特に [S, Cl, P] は、太陽電池で用いられる色素 [R-N=C=S] や、燃料電池の電解質膜 [R-SO<sub>3</sub>H] に含まれるが、酸化還元反応のメカニズムが分からない重要な元素であり、性能向上へ向けてはこの軽元素の情報を実デバイス条件下で直接観察が可能なシステムの開発が望まれてきた。そこで本課題では、軽元素に対する軟 X 線吸収分光法を“大気・溶液環境下にある実材料”の分析手法として展開することを目標とし、大気・溶液環境下での軟 X 線吸収測定法の開発を行う

### 2. 研究の目的

本研究課題では、これまで測定環境が主に真空下に限定されていた軽元素（特に S, Cl, P）の X 線吸収分光法 (XAFS) をオペランド条件（大気・溶液環境下）に応用し、太陽電池で用いられる電極や燃料電池で用いられる電解質膜などの表面吸着種や酸化状態を、実デバイス条件下で観察可能なシステムを構築します。「軽元素オペランド条件下 XAFS 測定による局所電子構造の解明」を目的とし、ポリキャピラリー X 線集光レンズ、高感度蛍光 X 線検出器及び蛍光 XAFS 測定セルを開発することで、リアル環境下での蛍光 XAFS スペクトルを取得し、電子構造を強く反映した原子価数などの電子状態に関する情報取得を目指す。

### 3. 研究の方法

X 線ポリキャピラリーレンズの設計、高感度蛍光 X 線検出器部の作製および、He ガス置換型グローブボックスをビームラインの末端に設置し、グローブボックス中へインストールし、リアル環境下測定セルを用いて蛍光 XAFS 測定へ向けた最適化を行う。作製したキャピラリーレンズを設置後、ただちに集光試験を行う。その後これまでに実績のある増感色素(N719)を吸着させたナノポーラス TiO<sub>2</sub> 電極を用いて、まず電解液の存在しない環境下で過去と同様の測定結果が得られることを確認した後、軽元素オペランド条件下 XAFS 測定を行い、電解液の及ぼす影響や、電子構造を強く反映した原子の価数などの電子状態に関する情報取得を行う。

### 4. 研究成果

He ガス置換型グローブボックスの設計は順調に行われ、高エネルギー加速器研究機構、物質構造科学研究所(KEK-PF)における BL-27 のエンドステーションに設置した(図 1)。He

ガス置換には、スクロールポンプを用いて低圧環境を作り出した後に He ガス置換を行った。試料ステージ、検出器はすべてこのグローブボックス内に設置した。

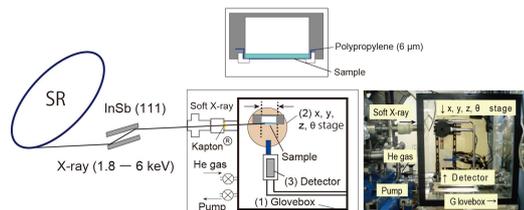


図 1 軟 X 線蛍光 XAFS 測定システム概要図 (左)と実際の設置写真(右)

今回開発した蛍光収量法によるオペランド条件下 XAFS 測定システムを、溶液環境下で、アミノ酸分子 (L-cysteine) 中の S 原子の局所電子構造解析に応用した成果について報告する。有機分子の中に含まれ重要な役割を果たすイオウやリンなど第 3 種周期元素を対象とし、大気・溶液下における X 線吸収分光測定により、溶液中のアミノ酸分子の構造変化のその場観察に応用した。L-cysteine 多層膜/単層膜、水溶液中における L-cysteine の蛍光 XAFS スペクトルを測定し、真空下と大気・溶液下の比較を行った。また同時に水溶液中の L-cysteine 分子について、異なる pH 溶液下で蛍光 XAFS 測定を行い、アミノ酸の構造変化をその場観察した。

pH の異なる溶液中における L-cysteine 分子の S K-edge 蛍光 XAFS 測定を行った結果を図 2 に示す。アミノ酸溶液の pH は、酸性 (pH = 4) および塩基性 (pH = 9) の 2 種類を用意し、pH が及ぼす構造変化について検討した。図 2 によると、ピークのエネルギーは pH = 9 の方が pH = 4 よりも低い位置に確認できる。前述のとおり、ピーク A は S 1s \*(S-C)、ピーク B は、S 1s \*(S-H) の共鳴吸収であるが、分解能がわるいのでピークは分離していない。しかしピーク

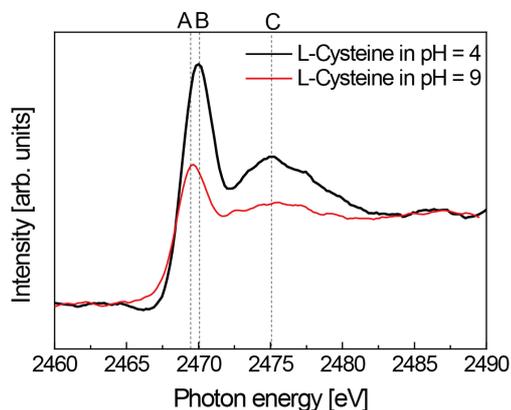


図 2. pH=4(黒)および pH=9(赤)環境における L-cysteine 分子の S K-edge XAFS スペクトル

A が相対的に大きくなるとピークは低エネルギー側にシフトし、ピーク B が大きくなると高エネルギー側にシフトすると考えられる。以上のことから、pH = 9 ではピーク A が大きく、pH = 4 ではピーク B が大きくなる。従って、pH の異なる溶液中においては、図 3 に示すような L-cysteine 分子の構造モデルが考えられる。アミノ酸は両性分子であるため、pH = 4 および pH = 9 において、アミノ基およびカルボキシル基の構造が変化する。L-cysteine 分子は両性の構造をとる等電点が pH = 5 付近のため、pH = 9 の時は、L-cysteine 分子は塩基性の分子構造をとると考えられる。したがって、H が脱離し S-H 結合が切断されるため、S 1s  $^*(S-H)$  の共鳴吸収が小さくなり、ピークは低エネルギー側にシフトすると考えられる。



図 3 異なる pH 環境下における L-cysteine 分子構造

一方、金表面に吸着した L-cysteine を溶液中から取り出し乾燥した場合には、SH 基は  $\text{SO}_4^{2-}$  に酸化するのに対し、溶液中では酸化は認められなかった。これは、水中では水分子の密度が高く、水分子が衝突することにより、SH 基の酸化を防ぐ働きがあるためと考えられる。以上から、オペランド条件下における軟 X 線蛍光 XAFS システムは、大気中及び溶液中の有機分子の S 原子の構造解析にたいして非常に有効的であることが示された。本システムは、同エネルギー領域に K 吸収端をもつ P やアルカリ金属の K, Cs を含む物質の構造解析においても、真空での扱いが難しい試料や、溶液下で機能を発現する物質への適応が可能である。

## 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 6 件)

(1) A fluorescence XAFS measurement instrument in the Soft X-ray Region toward Observation under Operando Conditions, Mitsunori Honda, Yuji Baba, Iwao Shimoyama, Tetsuhiro Sekiguchi, Rev. Sci. Inst.86 (2015) pp.035103-6 (査読 有)  
DOI:10.1063/1.4913653

(2) Investigation of influence of coadsorbent dye on the interfacial structure of dye-sensitized solar cells, Mitsunori Honda, Masatoshi Yanagida, Han Liyuan and Kenjiro Miyano, the Journal of

Chemical Physics. 141 (2014) pp.174709-7(査読 有)

DOI:10.1063/1.4900640

(3) Electrochemical immobilization of bio-molecules on gold surface modified with mono-layered L-cysteine, Mitsunori Honda, Baba Yuji, Iwao Shimoyama, Thin Solid Films. 556 (2014) pp.307-310

DOI:10.1016/j.tsf.2014.01.033

(4) Labeling Co-Sensitizer Dye for XPS Quantification in Coadsorption Dye-Sensitized Solar Cells, Mitsunori Honda, Masatoshi Yanagida, Han Liyuan and Kenjiro Miyano, *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology*. 12 (2014) pp.63-67

DOI:10.1380/ejssnt.2014.63

(5) X-ray Characterization of Dye Adsorption in Coadsorbed Dye-Sensitized Solar Cells, Mitsunori Honda, Masatoshi Yanagida, Han Liyuan and Kenjiro Miyano, J. Phys. Chem. C. 117 (2013) pp.17033-17038

DOI:10.1021/jp404572y

(6) Effect of co-adsorption dye on the electrode interface (Ru complex/TiO<sub>2</sub>) in dye-sensitized solar cells, Mitsunori Honda, Masatoshi Yanagida and Liyuan Han, AIP Advances 3 (2013) p.072113  
DOI:10.1063/1.4815973

〔学会発表〕(計 12 件)

(1) 本田充紀, 下山巖, 馬場祐治, 岡本芳浩, 鈴木伸一, 矢板毅, 放射光軟 X 線を用いた粘土鉱物中におけるセシウムイオンの局所電子構造  
第 3 回物構研サイエンスフェスタ・第 32 回 PF シンポジウム 2015 年 3 月つくば市

(2) 圓谷志郎, 本田充紀, 下山巖, 岡本芳浩, 樽本洋, 境誠司, 単層酸化グラフェンに吸着したセシウムイオンの電子状態  
第 62 回応用物理学会春季学術講演会 2015 年 3 月東海大学

(3) Mitsunori Honda, Iwao Shimoyama, Yuji Baba, Shinichi Suzuki, Yoshihiro Okamoto, and Tsuyoshi Yaita, Development of fluorescence XAFS system in soft x-ray region toward operando condition using polycapillary X-ray lens, ISSS-7, 2014, November, Matsue, Japan

(4) 本田充紀, 馬場祐治, 下山巖, 平尾法恵, 岡本芳浩, 矢板毅, 軽元素オペランド条件 XAFS 測定による局所電子構造の解明  
第 94 回日本化学会春季年会 2014 年 3 月名古屋大学

(5) Mitsunori Honda, Masatoshi Yanagida,

Liyuan Han.,and Kenjiro Miyano, Adsorption structure analysis of co-adsorption dye-sensitized solar cells by the NEXAFS and XPS  
Oral Presentation, American Physical Society  
2014 March Meeting Denver, USA

(6) 圓谷志郎, 本田充紀, 松本吉弘, 大伴真名歩, 榎本洋, 境誠司、酸化グラフェンへのセシウムイオン吸着  
第 61 回応用物理学会春季学術講演会 2014 年 3 月

(7) 本田充紀, 下山巖, 馬場祐治, 岡本芳浩, 鈴木伸一, 矢板毅、軽元素オパール条件 XAFS 測定による局所電子構造 Cs 吸着構造への応用  
第 2 回物構研サイエンスフェスタ・第 31 回 PF シンポジウム 2014 年 3 月つくば市

(8) Mitsunori Honda, Masatoshi Yanagida, Liyuan Han, and Kenjiro Miyano, Labelling co-sensitizer dye for XPS quantification in coadsorption dye-sensitized solar cells, ACSIN-12, 2013, November, Tsukuba, Japan

(9) 関口哲弘, 馬場祐治, 下山巖, 平尾法恵, 本田充紀, DENG Juzhi、金属表面上シリコンフタロシアニン二塩化物薄膜の加熱反応および配向効果  
第 33 回 表面科学学術講演会講演 2013 年 11 月

(10) 本田充紀、柳田真利、韓礼元、宮野健次郎「共吸着色素増感太陽電池における色素吸着構造の X 線特性評価」第 68 回 日本物理学会秋季大会・徳島大学 9 月 2013 年

(11) 本田充紀「Electronic and molecular structure of coadsorption system for high efficiency DSC」  
第 6 回 GREEN シンポジウム 物質・材料研究機構 並木 6 月 2013 年

(12) 本田充紀、柳田真利、韓礼元「高効率色素増感太陽電池へ向けた色素-TiO<sub>2</sub> 界面特性」  
第二回有機系太陽電池つくば地区研究会 筑波大学 6 月 2013 年

〔図書〕(計 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

取得状況(計 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕  
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

本田 充紀 (HONDA Mitsunori)  
独立行政法人日本原子力研究開発機構  
原子力科学研究部門 量子ビーム応用研究センター 任期付研究員  
研究者番号：10435597

(2) 研究分担者

( )

研究者番号：

(3) 連携研究者

( )

研究者番号：