

令和 2 年 9 月 16 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17H02822

研究課題名(和文) 固液界面現象解明のための溶液化学反応における電子状態ダイナミクス計測開発

研究課題名(英文) Development of dynamics measurement of electronic state in solution chemical reaction for elucidation of solid-liquid interface phenomena

研究代表者

池永 英司 (Ikenaga, Eiji)

名古屋大学・未来材料・システム研究所・准教授

研究者番号：90443548

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、光電子分光においてフロンティア研究分野といえる液体の電子状態探索に挑む計測開発である。光電子透過窓を用いた「大気圧溶液セル」に電位印加計測を加えた高度計測の開発を行い、とくに微粒子-溶質界面をもつ系(コロイド溶液等)における複雑な固液界面現象の理解を深化させた。NaCl溶液に分散するAuナノ粒子(AuNP)における電子状態の観測から、AuNP表面はイオン吸着によって負帯電し、それを取り囲む電気二重層の形成をもたらすクーロン反発相互作用が起因となって、分散状態を保つ構造を提案した。また液中電位印加測定にも成功し、電圧印加下におけるダイナミクス計測および広範な研究分野への適用を図った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究成果は、液状の資源・エネルギー・環境・医療問題の解決や技術開発の進歩に貢献する。電解液を用いる燃料電池等の高効率な次世代クリーンエネルギー開発や触媒効果を利用した高価な元素の大量消費を回避させる低炭素型社会の構築が求められる現状で、液体のような湿潤試料の界面電子状態分析は、これらの重要な課題を解決する最も有効な手段である。くわえて液体を対象とした電子状態の研究分野は、その計測の困難さから敬遠され、著しく遅れているのが現状である。このため光電子分光計測分野において、フロンティア研究分野といえる液体電子状態探索に挑み、放射光を用いた新規高度分光計測として端緒を開いたことが最大の成果である。

研究成果の概要(英文)：This research is the development of measurement that challenges the exploration for electronic states of solution, which is a frontier research field in the photoelectron spectroscopy. We have developed the advanced measurement technique that adds electric field dependence measurement to the "atmospheric pressure solution cell" using a photoelectron transmission window. In particular, we deepened our understanding of the complex solid-liquid interface phenomenon in systems having a particle-solute interface. From the observation the electronic state of Au nanoparticles (AuNP) dispersed in NaCl solution, the AuNP surface was negatively charged by the adsorption of ions. And we proposed that dispersed states of AuNP in the solution was attributed to the Coulomb repulsive interaction caused by the formation of the electric double layer. In addition, we succeeded in measuring the applied voltage potential in the solution, and dynamics measurement under voltage application.

研究分野：放射光分光

キーワード：溶液の電子状態 固-液界面 大気圧溶液セル 硬X線光電子分光 放射光

1. 研究開始当初の背景

従来の光電子分光は試料環境に高真空 (10^{-6} Pa 以上) が必要で、湿潤試料の適応が困難であった。第三代光源 SPring-8 で世界に先駆けて開発された硬 X 線光電子分光 (HAXPES) を適応させ、この問題を解決する。液体のような湿潤試料の界面電子状態分析は、燃料電池等の高効率な次世代クリーンエネルギー開発や高価な元素の大量消費を回避させる低炭素型社会の構築が求められる現状で、重要な課題である。また液体を対象とした電子状態の研究分野は、その計測の困難さから敬遠され、著しく遅れているのが現状である。光電子分光計測においてフロンティア研究分野といえる液体電子状態探索に挑む本研究は、新規性が極めて高い研究開発である。光電子透過窓を用いた「大気圧溶液セル」に電場依存性計測を加えた高度計測技術の開発を行い、微粒子-溶質界面をもつ系(コロイド溶液等)における複雑な固液界面現象の理解を深化させ、先駆的な研究展開を図る。また硬 X 線を用いることで、特にソフトマターに対する X 線照射ダメージを顕著に軽減できる点は HAXPES の利点の一つである[1,2]。

2. 研究の目的

本研究は大気圧湿潤環境下の試料に対する電子状態観測を可能とする HAXPES 測定の独自技術[2,3]を基に、化学反応中の固液界面とその近傍の液相における電子状態変化の *in-situ* ダイナミクス観測を行う。一般的に微粒子-溶質界面をもつ系(コロイド溶液等)における複雑な固液界面現象では、水溶液中に形成された金属ナノ粒子は互いに凝集し易い。しかし、金属ナノ粒子の触媒効果や電気特性を工業や医療分野へ応用する際、ナノ粒子が水溶液中で分散状態を保つことが必要である。電極の溶出によりナノ粒子を得る液中プラズマ法(SPP)では分散剤を加えていないにも関わらず、ナノ粒子が分散状態を保つ。この主な要因として、ナノ粒子表面への吸着物質による影響が挙げられる[4]。しかし従来、水溶液中における金属ナノ粒子の *in-situ* 測定が困難であったため、その分散の原因となる吸着種や電気二重層等の電子状態に関する知見はほとんどない。本研究では生体への適応力の高さから、DNA 修飾を用いた遺伝子研究等、医学面での応用が盛んに行われている金ナノ粒子(AuNP)に着目し、液中プラズマ法(SPP)を用いて作製した AuNP の表面吸着種や分散構造を硬 X 線光電子分光(HAXPES)による *in-situ* 電子状態測定から解明することを目的としている。また上記した金属ナノ粒子コロイド溶液のみを対象とするのではなく、本研究で高度開発した「大気圧溶液セル」を、広範な研究分野で活用することを最終目標としている。

3. 研究の方法

測定実験は大型放射光施設である SPring-8 で行った。大気圧溶液セル機構は、とくに光電子窓から透過した微弱な信号を統計精度良く計測するため、いかに光電子強度・検出効率を上げるかが重要である。この問題を克服するために、立体角 $\pm 34^\circ$ 程度の広角対物レンズ(開発済:既存)を併用した[1]。この広角対物レンズの光電子捕集効率は 30 倍を持つため、この光量減少を大幅に補うことができる。また最大の利点は試料角度を変えずに、一度に広角度の光電子放出角度依存性を観測し、深さ分析が可能なことである(図 1 参照)。

また実験中、突発的にメンブレン膜が破れ、試料溶液が高真空槽へ引き込まれ、検出器が損傷する事例が起きる。この安全性を確保するインターロック機構の強化を施した。くわえて主に施行した高度化事項を従来の問題点とともに箇条する。

1. 光電子透過窓材の高導電化

従来の問題点: 試料溶液種に依存し帯電が起きる。この帯電に起因する窓の破損が問題となっていた。(導電性が良好な溶液試料では、試料に電子が流れ、長時間の X 線照射でも破損が起きない。)

開発済高度化: 現状使用している Si_3N_4 メンブレン(膜厚 15nm)が過去の多種窓材を適用した試行によって、最も耐圧が良好であることが分かっている。これを基板として表面コーティングなど窓材の高導電化により帯電破損事故を解消する。また本高導電化により、下項目 2 の技術開発も同時に解消でき、電圧印加状態での電気二重層領域の深さ分析にも応用。

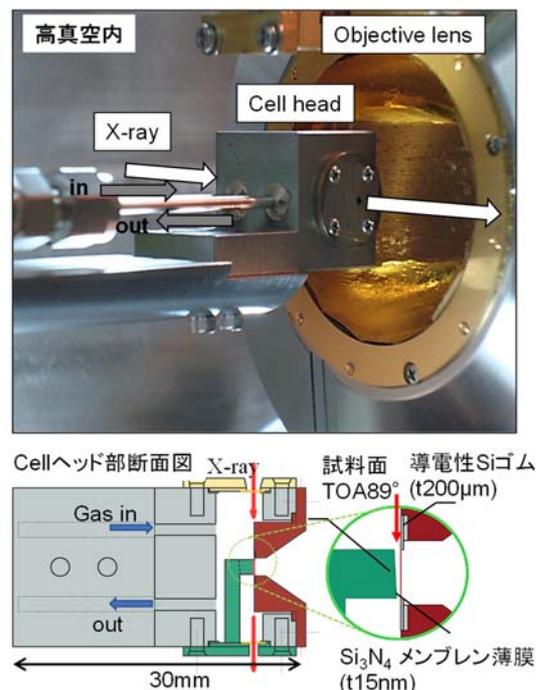


図 1 雰囲気環境セル機構の計測配置図 (下流側からの外観および機構断面図)

2. パルス電圧印加可能な機構開発

従来の問題点:従来の機構では、電圧印加はできない。

開発済高度化:上項目1の窓材の高導電化と窓材ホルダー材の絶縁を施すことで、 $\pm 10\text{V}$ 程度の電圧印加型溶液セル製作を新たに開発。電池反応やメッキ技術など電圧印加下における固液界面反応研究のニーズに応える機構を開発。

4. 研究成果

1. NaCl 溶液中に分散する AuNP の電子状態観測

pH が異なる NaCl 水溶液中に分散した AuNP (Au ナノ粒子コロイド溶液) と水溶液自身の電子状態測定に成功している。イオン種 (Na^+ , Cl^- , H^+ , OH^-) と総イオン数を統一した pH の異なる 9 種類の電解質水溶液を調製し、各水溶液において SPP によって AuNP を作製した。Au の電子状態における知見として、フェルミ端近傍に量子サイズ効果に起因する電子状態密度の減少を観測した。これは AuNP としての離散的な電子状態を反映している[5]。価電子帯スペクトルでは、Au5d バンドと O2p の混成による構造が現れていることから、AuNP 表面吸着種は酸素であると考えられる。加えて O1s 内殻準位スペクトルからも、 H_2O 由来のピーク成分とともに、AuNP に吸着する O と帰属できる成分 (Binding Energy = 530.7 eV [6]) を観測した。これらの結果は、水溶液中における AuNP の吸着種が主に酸素であることを示している。また全試料において Cl1s, Na1s 内殻準位スペクトルから、水和する Cl^- や Na^+ または電気二重層を形成する Na^+ の描像を得た。さらに興味深いことに、低 pH 水溶液にのみ、AuNP と吸着する Cl^- と帰属できる特異なピーク成分を観測した。以上の結果から考えられる AuNP 表面吸着種の描像を図 2 に示す。SPP を用いて作製した AuNP 表面には O が吸着し、特に低 pH 水溶液では O と Cl^- が混在して吸着している描像を考察した。また、イオン吸着による AuNP 表面の負帯電及び、その周囲を取り囲む H^+ または Na^+ による電気二重層の形成をもたらすクーロン反発相互作用が起因となって分散状態を保つ構造を提案した。くわえて上記のように分散した AuNP に DNA (thymine) を修飾したコロイド溶液を対象に、上記と同様な電子状態の観測に成功し、DNA 鎖端 S 原子が AuNP と結合している描像を得ている。

2. 電圧印加によるダイナミクス計測および広範な研究分野への適用

これまでオフラインにて調整・開発を進めていた電場印加機構を SPring-8 のビームラインに導入し、初めての液中電位印加測定に成功している。具体的には酸化 Fe 膜の Borate 溶液中の電気分解による還元により、金属 Fe 膜に変化する描像を観測するに至った。今後は酸化還元サイクルの繰返し測定を行うことを予定しており、液中電気化学における電子状態計測が可能となる大きな一歩となった。また共同研究で進めている水蒸気圧下における自己組織化膜 (SAM) の水分子の寄与を探る研究に関しても興味深い知見を得た。水蒸気 (キャリアガス: N_2) 50% 程度の雰囲気中における SAM 膜と水分子間の水素結合に由来すると考えられる反応をピークシフト (電子の授受) およびピーク幅の増減 (結合環境の変化) から観測するに至っている。このピークシフト解析には、帯電による寄与も含まれるため、十分な注意が必要であるが、今後 SAM 膜の親水性・疎水性に起因した水素結合の増減有無を共鳴 X 線非弾性散乱 (RIXS) 結果と相補的に議論する。このように本研究が、着実に新しい知見・成果に結びついている。

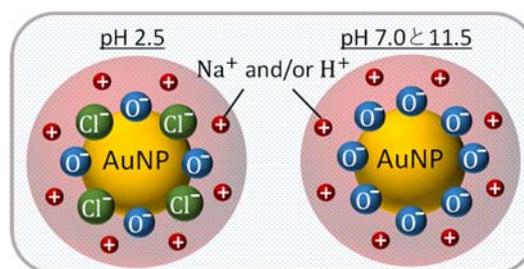


図 2 pH の異なる NaCl 水溶液中における AuNP 電気二重層の描像

<引用文献>

- [1] E. Ikenaga *et al.*, J. Elec. Spec. **190**, 180 (2013).
- [2] E. Ikenaga *et al.*, Synchrotron Radiation News **31**, No.4 (2018).
- [3] Y. Cui, E. Ikenaga *et al.*, J. Phys. Chem. C, **120** (20), pp 10936–10940 (2016).
- [4] M. A. Bratescu *et al.*, J. Phys. Chem. **115**, 24569 (2011).
- [5] P. Zhang *et al.*, Phys. Rev. Lett. **90**, 245502 (2003).
- [6] J. T. Newberg *et al.*, Surf. Sci. **605**, 89 (2011).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Ikenaga E., Yasui A., Kawamura N., Mizumaki M., Tsutsui S., Mimura K.	4. 巻 31
2. 論文標題 Hard X-ray Photoemission Spectroscopy at Two Public Beamlines of SPring-8: Current Status and Ongoing Developments	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Synchrotron Radiation News	6. 最初と最後の頁 10～15
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） https://doi.org/10.1080/08940886.2018.1483652	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 2件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 池永英司、谷本尚基、中尾愛子、金山直樹、小川智史、八木伸也
2. 発表標題 溶液セルを用いた硬X線光電子分光による金ナノ粒子分散溶液の電子状態
3. 学会等名 第79回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 池永英司、谷本尚基、中尾愛子、金山直樹、小川智史、八木伸也
2. 発表標題 固液界面現象解明のための“溶液”制御セル開発と金ナノ粒子分散溶液の電子状態
3. 学会等名 第32回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 E. Ikenaga, A. Nakao, N. Kanayama, and S. Yagi
2. 発表標題 Development of environmental cell for observation of “solution” electronic states by AR-HAXPES
3. 学会等名 International conference on HAXPES（国際学会）
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 池永英司, 中尾愛子, 金山直樹, 八木伸也
2. 発表標題 固液界面現象解明のための循環型“溶液”制御セル開発
3. 学会等名 第31回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 池永英司, 水牧仁一朗, 河村直己, 保井晃, 筒井智嗣, 佐藤仁, 魚住孝幸, 三村功次郎
2. 発表標題 共鳴硬X線光電子分光計測技術の開発
3. 学会等名 第78回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 池永英司
2. 発表標題 埋込界面およびバルク電子状態観測のための放射光硬X線光電子分光
3. 学会等名 第65回応用物理学会 春季学術講演会 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 池永英司
2. 発表標題 硬X線光電子分光の新たな展開: 共鳴計測および溶液の電子状態観測
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	金山 直樹 (Kanayama Naoki) (80377811)	信州大学・総合医理工学研究科・准教授(特定雇用) (13601)	
研究 分担者	中尾 愛子 (Nakao Aiko) (60342820)	国立研究開発法人理化学研究所・開拓研究本部・専任研究員 (82401)	