

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年6月21日現在

機関番号：15501

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K14134

研究課題名(和文) 軟X線分光によるイオン液体中の分子の電子状態研究

研究課題名(英文) The electronic states of ionic liquid observed by soft X-ray spectroscopy

研究代表者

貞包 裕加(堀川)(Sadakane (Horikawa), Yuka)

山口大学・大学院創成科学研究科・講師

研究者番号：10589039

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,300,000円

研究成果の概要(和文)：Heパスを利用した軟X線分光装置を開発することにより、真空中に設置することが難しい試料や揮発性の高い試料の電子状態研究を行った。特に溶媒和イオン液体であるLi(Gly)TFSAにおいてGlyの選択的観測を行ったところ、Li錯体を形成するとGly純液体で見られていたHOMO軌道にあたる発光ピーク強度が低下する様子が観測され、計算から予想されていたHOMOレベルの低下を実験的に直接観測することに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

Heパスを利用した軟X線分光装置を開発することで、これまで測定が困難であった揮発性の高い試料なども測定できるようになった。また溶液セルが破損した時の真空チャンバー内の光学素子や検出器へのダメージが懸念されることから測定することが難しかった液体試料も、より一般的な軟X線ビームラインにおいても設置しやすくなり、安全に測定できるようになった。これによりイオン液体や溶液中の錯体の電子状態観測ができるようになり液相の分子間相互作用を電子状態変化から研究できるようになった。またソフトマター系が測定できるようになったことで、より広い範囲での材料科学の発展に寄与できるようになると考えている。

研究成果の概要(英文)：We conducted electronic state research on samples that are difficult to install in vacuum and highly volatile samples by developing a simple helium path apparatus for soft X-ray measurements.

The selective observation of glyme in the solvated ionic liquid [Li (glyme)] [TFSA] shows that when the Li complex is formed, the emission peak intensity corresponding to the HOMO orbital observed in the glyme pure liquid is reduced. We succeeded in directly observing the HOMO level drop that was predicted from quantum chemical calculation.

研究分野：軟X線分光

キーワード：軟X線分光 電子状態 溶媒和イオン液体 イオン液体

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

レントゲン写真などに利用される、多くの物質に対して透過率の高い硬線とは対照的に、エネルギーの低い軟線は物質との相互作用が強く、特定のエネルギーの軟線を照射すると特定の元素が励起されるという大きな特徴を持つ。この優れた特徴を利用した元素分析や特定の元素周りの電子状態研究などが気体分子や固体試料については従来から行われてきたが、真空中でしか伝搬しない軟線を用いた測定では試料を真空チャンパー中に設置しなければならず、その技術的な困難さから液体分子を対象とした研究は行われていなかった。しかし軟線が透過できる薄膜の開発により、これを窓材として用いることで大気圧下の液体分子の電子状態測定が可能になり、水を始めとする様々な溶液中の分子の電子状態研究が進められてきた。このような流れの中、我々は軟線分光法のソフトマター分野への応用に取り組み始め、代表的なイオン液体の軟線発光分光に着手していた。

イオン液体はその様々な特異な性質から、基礎研究を始め産業利用におけるまで幅広い研究が急速に進められている物質である。酢酸系イオン液体である $[C_4mIm^+][AcO^-]$ は多量の CO_2 を吸収する性質を持っており、6MPa の圧力下では2イオンペアに対して1分子の CO_2 が溶解する。印加圧力をコントロールすることで CO_2 をイオン液体中に封じ込めたり取り出したりできるため、環境問題との関連からも注目を浴びていたが、基礎研究の立場からは、このイオン液体中になぜこれほど多量の CO_2 が溶解することができるのか、イオン液体中でどのように存在しているのかの分析が進められ、IR測定と分子軌道計算から CO_2 は酢酸と化学結合することにより溶解しているという報告と、Raman測定とNMR、DFT計算から CO_2 はイミダゾリウムイオンに化学結合して溶解しているという見解も報告され明確な結論のない状況となっていた。用いる分光手法の違いにより解釈の違いが出ていたため、特定の原子周りを選択的に観測できる軟線分光を用いた電子状態解析も加えることで従来の測定法の結果と合わせた総合的な判断を行いたいと考えた。2つ目の系として、glymeという有機溶媒を混合した溶媒和イオン液体に注目した。常温で固体であるLi塩にglymeを混ぜると塩が溶解し、イオン液体のような不燃性、不揮発性を持つ液体となる。現在用いられているLi二次電池の電解液には可燃性があり、過充電や破損による発火の危険性があるため、この代替液としてこの溶媒和イオン液体の使用が検討されており、実際に電池として動作するところまで確かめられていた。Li伝導の効率化や起電力の向上が目指されており、分子レベルでの状態解析が必要とされていた。

2. 研究の目的

分子の価電子状態が直接観測可能な軟線分光を新たな手法として用いることで、様々な応用が期待される「イオン液体」中で生じる分子の相互作用や反応過程の新たな分析手法を開拓し、 CO_2 吸収材料の開発や燃料電池の電解液の改良の指針を示すことを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 大気圧下の液体測定用セットアップの構築

当時の送液型の溶液セルではある程度の粘度を持つ液体までは測定可能であったが、高粘度なイオン液体になってくるとポンプの引力では液体を流せなくなる点、150nmの窓材保護の観点から現在の送液が液体を引いて流す陰圧仕様になっており、 CO_2 を溶解させたイオン液体を陰圧で送液するとガスが抜けてしまう点が問題であった。この解決策として軟X線の吸収強度が低いヘリウムを用いたHeパス型の大気圧下の測定セットアップに組み替えることで高粘度液体の送液対策と、溶解気体が測定中に抜けていく現象の防止策とした。窓材に直接液体を流す当時の溶液セルを用いる場合、試料によっては窓表面で反応が起こってしまい、付着物が生成してバックグラウンド信号がのってくる場合があるが、この対策としても今回の改良は重要であった。

(2) 酢酸系イオン液体・溶媒和イオン液体の電子状態観測

これまでの研究結果から純酢酸、溶液中の酢酸イオンの共鳴吸収励起を利用した発光スペクトル形状はよく調べられていたため、酢酸系イオン液体についてはこれまでと同様に532eV励起を利用した発光分光測定を行った。溶媒和イオン液体については混合前の各試料単体の吸収スペクトル測定を行った後、glymeが選択的に励起されるエネルギーを探し、溶媒和イオン液体中で錯体形成しているglymeの電子状態の選択的観測を行った。

4. 研究成果

(1) 大気圧下の液体測定用セットアップの構築

Heパスを利用した軟線吸収測定セットアップは広島大学HiSORにてR&Dを行った。当初は真空フランジに穴を開け薄膜を配置し、その下流側に試料と検出器を配置していたが、窓材と試料間、試料と検出器間の距離を可能な限り縮めた方がSN比のよい信号が得られることが分かったため、真空フランジの先端をノズル形状に変えることで光学系をコンパクトにまとめた。その結果、光強度が1/100であるHiSORにおいて、SPring-8BL17と同程度のSN比での吸収スペクトルの取得に成功した。粘性の高いイオン液体、粘着テープで固定できる固体粉末試料については問題なく測定できるようになった。

(2) 酢酸系イオン液体・溶媒和イオン液体の電子状態観測

CO_2 を吸収する酢酸系イオン液体 $[C_4mim][AcO]$ については、 CO_2 をイオン液体に吸収させる前後

において酸素吸収端での吸収スペクトル形状に変化が観測された。カルボキシル基 COOH を持つ分子の場合、532 eV と 534.5 eV に吸収ピークを、H+が電離して COO-の構造になると 532 eV のみに吸収ピークを持つことが知られているが、CO₂ 吸収後のイオン液体では純酢酸とも酢酸イオンとも異なる間の位置に新しい吸収ピークが出ていることが分かった。いくつかのモデル分子を用いて理論計算を行ったところ、通常の酢酸中性分子より OH 距離が長い分子ができていることが示唆された。

溶媒和イオン液体である [Li(glyme)][TFSA] において glyme の選択的観測を行ったところ、Li 錯体の形成率が上がると glyme 純液体で見られていた HOMO 軌道にあたる発光ピーク強度が低下する様子が観測され、計算から予想されていた HOMO レベルの低下を実験的に直接観測することに成功した。

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計 5 件)

Yoshimura Noriko, Takahashi Osamu, Oura Masaki, [Horikawa Yuka](#)
Electronic States of Acetic Acid in a Binary Mixture of Acetic Acid and 1-Methylimidazole Depend on the Environment

The Journal of Physical Chemistry B, Vol. 123, 1332-1339, (2019) 、査読有

DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b11437

[Horikawa Yuka](#), Tokushima Takashi, Takahashi Osamu, Harada Yoshihisa, Hiraya Atsunari, Shin Shik

Effect of amino group protonation on the carboxyl group in aqueous glycine observed by O 1s X-ray emission spectroscopy

Physical Chemistry Chemical Physics, Vol. 20, 23214-23221 (2018) 、査読有

DOI: 10.1039/c7cp08305j

Nishida Naohiro, [Horikawa Yuka](#), Tokushima Takashi, Takahashi Osamu

XAS and XES studies of carbonate and bicarbonate ions in aqueous solutions

Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena Vol. 220, 96-100, (2017) 、査読有

DOI: 10.1016/j.elspec.2016.12.006

Ishihara Tomoko, Tokushima Takashi, [Horikawa Yuka](#), Kato Masaru, Yagi Ichizo

Development of a spectro-electrochemical cell for soft X-ray photon-in photon-out spectroscopy

Review of Scientific Instruments Vol. 88, 104101 (2017) 、査読有

DOI: 10.1063/1.4997820

Gejo T., Oura M., Tokushima T., [Horikawa Y.](#), Arai H., Shin S., Kimberg V., Kosugi N.

Resonant inelastic x-ray scattering and photoemission measurement of O2: Direct evidence for dependence of Rydberg-valence mixing on vibrational states in O 1s → Rydberg states

The Journal of Chemical Physics, Vol. 147, 044310 (2017) 、査読有

DOI: 10.1063/1.4994895

[学会発表](計 12 件)

中尾嘉宏, 新部正人, 大浦正樹, 高橋修, 安達健太, 堀川裕加

軟 X 線分光法を用いた酸化タンゲステン表面に吸着したフェニルアラニンの電子状態観測
第 32 回日本放射光学会年会

Noriko Yoshimura, Hikari Watanabe, Yasuhiro Umebayashi, Masaki Oura, [Yuka Horikawa](#)

The electronic structure of acetic acid in 1-methylimidazole solution observed by soft X-ray spectroscopy

Joint Conference of EMLG/JMLG Meeting 2018 and 41st Symposium on Solution Chemistry of Japan

中尾嘉宏, 徳島高, 新部 正人, 安達 健太, 堀川 裕加

軟 X 線分光による酸化タンゲステン表面に吸着したフェニルアラニンの電子状態観測
第 12 回分子科学討論会

中尾嘉宏, 吉田啓晃, 大浦正樹, 堀川裕加

大気圧ヘリウム雰囲気下での軟 X 線吸収分光測定装置の開発

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

植野一輝, 新部正人, 堀川裕加

軟 X 線を用いた固体高分子形燃料電池の白金触媒表面観測

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

吉村典子, 大浦正樹, 堀川裕加

酢酸/1-メチルイミダゾール混合液体の濃度に依存した電子状態

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

中尾嘉宏, 吉田啓晃, 徳島高, 堀川裕加
薄膜窓材を用いた大気圧 He 雰囲気下での固体の軟 X 線吸収測定装置の開発
第 31 回日本放射光学会年会、2018 年

松村準也, 徳島高, 高橋修, 堀川裕加
軟 X 線分光によるリチウム-グライム錯体系溶液の電子状態観測
第 31 回日本放射光学会年会、2018 年

中尾嘉宏, 吉田啓晃, 徳島高, 堀川裕加
大気圧 He 雰囲気下での液体試料の軟 X 線吸収分光測定装置の開発
第 40 回溶液化学シンポジウム、2017 年

松村準也, 徳島高, 高橋修, 梅林泰宏, 堀川裕加
軟 X 線分光によるリチウム-グライム錯体系溶液の電子状態観測
第 40 回溶液化学シンポジウム、2017 年

吉村典子, 徳島高, 堀川裕加
軟 X 線分光による酢酸/1-メチルイミダゾール混合液体の電子状態観測
第 40 回溶液化学シンポジウム、2017 年

戸畑敦貴, 森山諒平, 徳島高, 高橋修, 梅林泰宏, 堀川裕加
軟 X 線分光による二酸化炭素を吸収する酢酸系イオン液体の電子状態研究
第 40 回溶液化学シンポジウム 2017 年

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕
出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕
ホームページ等
https://www.researchgate.net/profile/Yuka_Horikawa

6 . 研究組織

(1)研究分担者
なし

(2)研究協力者
研究協力者氏名：徳島高、高橋修、梅林泰宏
ローマ字氏名：Takashi Tokushima, Osamu Takahashi, Yasuhiro Umebayashi

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。