

令和元年6月6日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H06027

研究課題名(和文) 時間分解雰囲気X線光電子分光法によるプラズモニック化学反応の実時間オペランド観測

研究課題名(英文) Real-time operando observation of plasmonic chemical reactions using time-resolved ambient pressure X-ray photoelectron spectroscopy

研究代表者

山本 達 (Yamamoto, Susumu)

東京大学・物性研究所・助教

研究者番号：50554705

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 19,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は時間分解雰囲気X線光電子分光法を開発し、プラズモニック化学反応を実時間かつオペランド観測することを目的とした。代表的なプラズモンナノ材料である金ナノ微粒子・二酸化チタン(Au/TiO₂)界面において、プラズモン共鳴励起により生成した光励起キャリアがAuナノ微粒子からTiO₂基板に移動する様子をリアルタイムで観測することに成功した。更に、時間分解雰囲気X線光電子分光法の開発を行い、その測定に初めて成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究により開発された時間分解雰囲気X線光電子分光法は、光励起物質中におけるキャリア(電子、ホール)の動きをサイト選択的に追跡することを可能にする。また、本研究手法はプラズモニック化学反応だけでなく、太陽電池や人工光合成材料といった様々なエネルギー変換材料に適用可能で、これらのエネルギー変換過程の高効率化を実現する学理構築への貢献が期待できる。

研究成果の概要(英文)：This study aimed to study plasmonic chemical reactions in real-time and in operando conditions using a newly-developed time-resolved ambient pressure X-ray photoelectron spectroscopy. At the interface of Au nanoparticle and TiO₂ which is one of the representative plasmonic nano-materials, I have succeeded in monitoring carrier injection from Au nanoparticles that are excited by a plasmon resonance to the TiO₂ substrate in real time. In addition, I have developed time-resolved ambient pressure X-ray photoelectron spectroscopy and have succeeded in the first test measurement.

研究分野：表面化学、放射光、超高速分光

キーワード：触媒反応 プラズモン オペランド 時間分解 放射光

1. 研究開始当初の背景

持続可能な社会の実現に向けて、触媒科学への社会的・産業的要請は近年これまでに高く高い。従来の熱エネルギーを利用した触媒の触媒活性や選択性の改善は限界に達しようとしており、新しい化学反応技術の開発が求められている。このような状況で、「プラズモニック化学反応」が注目を集めている。「プラズモニック化学反応」は、照射により金属ナノ構造体表面に誘起される電子の集団運動「プラズモン」を利用した新規光化学反応で、従来の熱励起では不可能な触媒反応や触媒活性の劇的な向上が報告されている。

しかし、プラズモニック化学反応の反応メカニズムに関しては未解明な点が多く、その原因はプラズモニック化学反応をオペランド（反応中）観測した実験的取り組みがほとんどないためだと考えられる。

2. 研究の目的

本研究は、高輝度放射光軟 X 線を用いた雰囲気 X 線光電子分光法によりプラズモニック化学反応をオペランド観測することを目的とする。更に、プラズモニック化学反応は光誘起反応であるため、ポンプ・プローブ型の時間分解測定に適している。本研究では、時間分解雰囲気 X 線光電子分光法を開発し、プラズモニック化学反応を実時間かつオペランド観測することを目的とする。本研究によりプラズモニック化学反応の反応メカニズムを解明し、触媒活性の更なる向上や新規触媒反応を創出するための指針を確立することを目指す（図 1）。

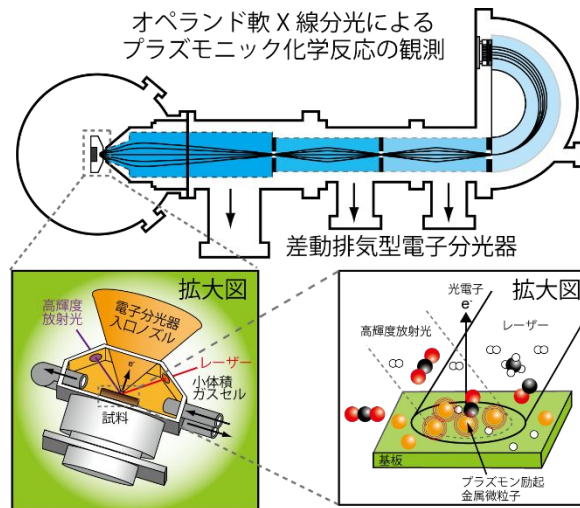


図 1 本研究の概要

3. 研究の方法

実験は大型放射光施設 SPring-8 の高輝度軟 X 線ビームライン BL07LSU において行った。雰囲気 X 線光電子分光法は、差動排気型電子レンズを利用した電子分光器と高輝度放射光を用いることで従来高真空中に限定されていた光電子分光測定を 20 mbar のガス雰囲気下で可能にした。本研究課題ではツインアノード X 線源を導入し、測定時間の限られた放射光実験の前にオンライン実験で触媒反応条件（試料温度、ガス圧・組成、レーザーパワーなど）を最適化することを可能にした。

時間分解雰囲気 X 線光電子分光法では、SPring-8 BL07LSU に整備されたフェムト秒レーザーと高輝度軟 X 線を組み合わせたポンプ・プローブ測定を行った。フェムト秒レーザーは放射光に同期し、その遅延時間を変化させることができる。プラズモン共鳴励起を行うためには、金属微粒子の組成や粒径によって決まるプラズモン共鳴波長に入射レーザーの波長を合わせる必要がある。本研究課題では、自動波長可変オプティカルパラメトリックアンプを整備し、プラズモン共鳴励起を行うことを可能にした。

4. 研究成果

(1) プラズモンナノ材料におけるキャリアダイナミクスの実時間観測

本研究は、代表的なプラズモンナノ材料である金ナノ微粒子・TiO₂(Au/TiO₂)界面におけるプラズモン共鳴励起により生成した光励起キャリアのダイナミクスを、超高真空中時間分解 X 線光電子分光法を用いてリアルタイム観測した。

実験で測定した Au/TiO₂ 試料は TiO₂(110)清浄表面に Au を真空蒸着、または Au ナノ微粒子を含んだ溶液を滴下することで作成した。Au/TiO₂ 試料にプラズモン共鳴波長(532 nm)のレーザーを入射し、Au ナノ微粒子を選択的に励起した。その結果生成する光励起キャリアが Au ナノ微粒子から TiO₂ 基板へ電荷移動し緩和する過程を、Ti2p 内殻光電子スペクトルのエネルギーシフトを用いてリアルタイム観測した。

Au/TiO₂ 試料をプラズモン共鳴励起した結果、TiO₂ 基板の Ti2p ピークが高結合エネルギー側へ約 10 meV シフトする様子が観測された。このピークシフトは、TiO₂ 清浄表面では観測されず、

Au/TiO₂ 表面でのみ観測された。更に、Au ナノ微粒子から TiO₂ 基板へ電荷移動した光励起キャリアの寿命は約 500 ピコ秒と非常に短いことが分かった。

本研究成果は、X 線光電子分光の元素選択性を利用すると、光励起による電子の動きをサイト選択的に可視化することができることを意味している。また、本研究手法はプラズモンナノ材料だけでなく有機薄膜太陽電池、ペロブスカイト太陽電池、人工光合成材料といった様々なエネルギー変換材料に適用可能であり、これらの材料の体系的なキャリアダイナミクス研究から、エネルギー変換過程の高効率化を実現する指導原理を確立することが期待できる。

(2) 時間分解雰囲気 X 線光電子分光法の開発

時間分解雰囲気 X 線光電子分光法の開発では、SPring-8 BL07LSU に軟 X 線チョッパーを新たに導入した。軟 X 線チョッパーによりプローブ軟 X 線の繰り返し周波数をポンプレーザーと同じ 1 kHz にすることができる。この結果、従来の静的な光電子分光測定と同じ実験セットアップで時間分解光電子分光測定が可能になった。

次に、時間分解雰囲気 X 線光電子分光法のテスト測定を行った。実験試料として自然酸化された *p* 型 Si(111) 基板 (SiO₂/*p*-Si(111)) を用い、1 mbar CO₂ ガス雰囲気・室温の条件でフェムト秒ポンプレーザー(800 nm, 1 kHz)を照射した。表面光起電力による Si 2*p* 内殻準位のエネルギーシフトおよびその時間変化を観測することに成功した。更に、CO₂ ガスに由来する O 1*s* 内殻準位のエネルギーシフトから試料表面の仕事関数の時間変化を同時に観測することに成功した。

時間分解雰囲気 X 線光電子分光法は、我々の知る限りこれまで前例のない新しい実験手法である。特に、SPring-8 で開発された軟 X 線チョッパーを使用して測定効率を改善している点に独創性がある。本手法をプラズミック化学反応を初めとした多様な光誘起反応に適用し、その反応メカニズムを解明する研究を今後推進していきたい。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 10 件)

- (1) S. Yamamoto, H. S. Kato, A. Ueda, S. Yoshimoto, Y. Hirata, J. Miyawaki, K. Yamamoto, Y. Harada, H. Wadati, H. Mori, J. Yoshinobu, I. Matsuda, "Direct evidence of interfacial hydrogen bonding in proton-electron concerted 2D organic bilayer on Au substrate", e-J. Surf. Sci. Nanotechnol. **17**, 49-55 (2019). 査読有 DOI: 10.1380/ejsnt.2019.49
- (2) T. Koitaya, S. Yamamoto, Y. Shiozawa, Y. Yoshikura, M. Hasegawa, J. Tang, K. Takeuchi, K. Mukai, S. Yoshimoto, I. Matsuda, J. Yoshinobu, "CO₂ activation and reaction on Zn-deposited Cu surfaces studied by ambient-pressure X-ray photoelectron spectroscopy", ACS Catalysis **9**, 4539-4550 (2019). 査読有 DOI: 10.1021/acscatal.9b00041
- (3) J. Tang, S. Yamamoto, T. Koitaya, A. Yoshigoe, T. Tokunaga, K. Mukai, I. Matsuda, J. Yoshinobu, "Mass transport in the PdCu phase structures during hydrogen adsorption and absorption studied by XPS under hydrogen atmosphere", Appl. Surf. Sci. **480**, 419-426 (2019). 査読有 DOI: 10.1016/j.apsusc.2019.02.180
- (4) K. Ozawa, S. Yamamoto, M. D'angelo, Y. Natsui, N. Terashima, K. Mase, I. Matsuda, "Enhanced photoresponsivity of fullerene in the presence of phthalocyanine: A time-resolved X-ray photoelectron spectroscopy study of phthalocyanine/C₆₀/TiO₂(110)", J. Phys. Chem. C **123**, 4388-4395 (2019). 査読有 DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b00186
- (5) J. Tang, S. Yamamoto, T. Koitaya, Y. Yoshikura, K. Mukai, S. Yoshimoto, I. Matsuda, J. Yoshinobu, "Hydrogen adsorption and absorption on a Pd-Ag alloy surface studied using in-situ X-ray photoelectron spectroscopy under ultrahigh vacuum and ambient pressure", Appl. Surf. Sci. **463**, 1161-1167 (2019). 査読有 DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.07.078
- (6) T. Someya, H. Fukidome, N. Endo, K. Takahashi, S. Yamamoto, I. Matsuda, "Interfacial carrier dynamics of graphene on SiC, traced by the full-range time-resolved core-level photoemission spectroscopy", Appl. Phys. Lett. **113**, 051601 (2018). 査読有 DOI: 10.1063/1.5043223
- (7) S. Yamamoto, K. Takeuchi, Y. Hamamoto, R.-Y. Liu, Y. Shiozawa, T. Koitaya, T. Someya, K. Tashima, H. Fukidome, K. Mukai, S. Yoshimoto, M. Suemitsu, Y. Morikawa, J. Yoshinobu, I. Matsuda, "Enhancement of CO₂ adsorption on oxygen-functionalized epitaxial graphene surface under near-ambient conditions", Phys. Chem. Chem. Phys. **20**, 19532-19538 (2018). 査読有 DOI: 10.1039/C8CP03251C
- (8) R.-Y. Liu, K. Ozawa, N. Terashima, Y. Natsui, B. Feng, S. Ito, W.-C. Chen, C.-M. Cheng, S. Yamamoto, H. Kato, T.-C. Chiang, I. Matsuda, "Controlling the surface photovoltage on WSe₂ by surface chemical modification", Appl. Phys. Lett. **112**, 211603 (2018). 査読有 DOI: 10.1063/1.5026351
- (9) K. Ozawa, S. Yamamoto, R. Yukawa, R.-Y. Liu, N. Terashima, Y. Natsui, H. Kato, K. Mase, I. Matsuda, "Correlation between photocatalytic activity and carrier lifetime: Acetic acid on single-crystal surfaces of anatase and rutile TiO₂", J. Phys. Chem. C **122**, 9562-9569 (2018). 査読

有 DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b02259

- (10) K. Takeuchi, S. Yamamoto, Y. Hamamoto, Y. Shiozawa, K. Tashima, H. Fukidome, T. Koitaya, K. Mukai, S. Yoshimoto, M. Suemitsu, Y. Morikawa, J. Yoshinobu, I. Matsuda, “Adsorption of CO₂ on graphene: A combined TPD, XPS, and vdW-DF study”, *J. Phys. Chem. C* **121**, 2807-2814 (2017). 査読有 DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b11373

〔学会発表〕(計20件)

- (1) 山本達, 宮脇淳, 唐佳藝, 小坂谷貴典, 徳永拓馬, 柴田悠宇, 小瀬川友香, 山添康介, 向井孝三, 吉本真也, 吉信淳, 松田巖, 「シリカ担持ニッケル触媒表面におけるサバティエ反応の軟 X 線オペランド観測」, 第 32 回放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, 福岡国際会議場, 福岡県福岡市, 2019.1.11, Oral.
- (2) 山本達, 「オペランド軟 X 線分光を用いた触媒研究: 現状と次世代放射光施設における展望」, 物性研究所短期研究会「軟 X 線放射光科学のアップデート」, 東京大学物性研究所, 千葉県柏市, 2018.12.1, Oral.
- (3) 山本達, 「オペランド軟 X 線分光を用いた触媒研究の現状と将来展望」, 2018 年日本表面真空学会学術講演会 放射光表面科学研究部会セッション「最先端放射光表面科学の現状と新 3GeV 光源における研究展望」, 神戸国際会議場, 兵庫県神戸市, 2018.11.19, Invited talk.
- (4) 山本達, 「放射光を利用した表面分析」, 第 66 回 表面科学基礎講座「表面・界面分析の基礎と応用」, 大阪大学豊中キャンパス, 大阪府豊中市, 2018.10.19, Lecture.
- (5) S. Yamamoto, J. Miyawaki, J. Tang, T. Koitaya, T. Tokunaga, Y. Shibata, Y. Kosegawa, K. Yamazoe, K. Mukai, S. Yoshimoto, Y. Harada, J. Yoshinobu, I. Matsuda, “Sabatier reaction on a Ni/SiO₂ catalyst studied by operando soft X-ray spectroscopies”, The 14th International Conference on Electronic Spectroscopy and Structure (ICES-14), Shanghai, China, 2018.10.9, Oral.
- (6) 山本達, 「反応中の触媒をみる - 軟 X 線オペランド分光による化学状態分析 - 」, SPring-8 ユーザー協同体顕微ナノ材料科学研究会・日本表面科学会放射光表面科学研究部会・日本表面科学会プローブ顕微鏡研究部会 合同シンポジウム, 東京大学物性研究所, 千葉県柏市, 2018.3.26, Invited talk.
- (7) 山本達, 唐佳藝, 小坂谷貴典, 徳永拓馬, 柴田悠宇, 向井孝三, 吉本真也, 吉信淳, 松田巖, 「シリカ担持ニッケル触媒表面におけるサバティエ反応の軟 X 線オペランド観測」, 日本物理学会第 73 回年次大会, 東京理科大学野田キャンパス, 千葉県野田市, 2018.3.22, Oral.
- (8) 山本達, 原田慈久, 松田巖, 吉信淳, 「オペランド軟 X 線分光の高度化・協奏が拓く触媒科学」, ISSP workshop 「SPring-8 BL07LSU の現状と次世代軟 X 線科学創成への戦略」, 東京大学物性研究所, 千葉県柏市, 2018.3.13, Oral.
- (9) 山本達, 小澤健一, 寺島矢, 夏井祐人, M. D'Angelo, 加藤博雄, 松田巖, 「プラズモンナノ材料におけるキャリアダイナミクスの実時間観測: 時間分解軟 X 線光電子分光法による研究」, 第 31 回放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, つくば国際会議場, 茨城県つくば市, 2018.1.10, Oral.
- (10) 山本達, 「VUV・軟 X 線光源を用いた物質科学研究の現状と展望」, 物質構造科学研究所 設立 20 周年記念シンポジウム「物質構造科学の過去・現在・未来」, 高エネルギー加速器研究機構, 茨城県つくば市, 2017.12.27, Invited talk.
- (11) S. Yamamoto, K. Takeuchi, R.-Y. Liu, Y. Shiozawa, T. Koitaya, T. Someya, K. Tashima, H. Fukidome, K. Mukai, S. Yoshimoto, M. Suemitsu, J. Yoshinobu, I. Matsuda, “Adsorption and reaction of CO₂ on graphene studied by ambient pressure XPS”, The 5th Ito International Research Conference "Forefront of Molecular Dynamics at Surfaces and Interfaces: from a single molecule to catalytic reaction", Bunkyo-ku, Tokyo, Japan, 2017.11.21, Poster.
- (12) S. Yamamoto, K. Takeuchi, R.-Y. Liu, Y. Shiozawa, T. Koitaya, T. Someya, K. Tashima, H. Fukidome, K. Mukai, S. Yoshimoto, M. Suemitsu, J. Yoshinobu, I. Matsuda, “Adsorption and reaction of CO₂ on graphene studied by ambient pressure XPS”, The 8th International Symposium on Surface Science (ISSS-8), Tsukuba, Ibaraki, Japan, 2017.10.24, Poster.
- (13) S. Yamamoto, K. Takeuchi, R.-Y. Liu, Y. Shiozawa, T. Koitaya, T. Someya, K. Tashima, H. Fukidome, K. Mukai, S. Yoshimoto, M. Suemitsu, J. Yoshinobu, I. Matsuda, “Adsorption and reaction of CO₂ on graphene studied by ambient pressure XPS”, 33rd European Conference on Surface Science (ECOSS-33), Szeged, Hungary, 2017.8.31, Oral.
- (14) 山本達, 原田慈久, 松田巖, 吉信淳, 「オペランド軟 X 線分光の高度化・協奏が拓く触媒科学」, ISSP workshop 「SPring-8 BL07LSU が照らした物質機能の起源」, 東京大学物性研究所, 千葉県柏市, 2017.3.8, Oral.
- (15) 山本達, 「放射光軟 X 線光電子分光法を用いた表面キャリア・分子ダイナミクス研究」, 第 1 回表界面計測技術研究会 - 電子と光子をプローブとした表界面計測 -, 湘南国際村センター, 神奈川県三浦郡, 2017.2.25, Invited talk.
- (16) 山本達, 竹内圭織, 劉若亞, 塩澤佑一郎, 小坂谷貴典, 染谷隆史, 田島圭一郎, 吹留博一, 向井孝三, 吉本真也, 末光真希, 吉信淳, 松田巖, 「グラフェン表面における CO₂ の吸着と反応: 雰囲気軟 X 線光電子分光法による研究」, 第 30 回放射光学会年会・放射光科学合同シ

ンポジウム, 神戸芸術センター, 兵庫県神戸市, 2017.1.8, Poster.

- (17) S. Yamamoto, “Tracking photo-excited carriers on semiconductor surfaces by VUV and soft X-ray pulses” 8th Workshop on Advanced Spectroscopy of Organic Materials for Electronic Applications (ASOMEA-VIII), Okazaki, Aichi, Japan, 2016.11.23, Oral.
- (18) 山本達, 「放射光軟 X 線光電子分光法を用いた表面キャリア・分子ダイナミクス研究」, 日本物理学会 2016 年秋季大会, 金沢大学, 石川県金沢市, 2016.9.15, Invited talk.
- (19) S. Yamamoto, T. Koitaya, Y. Shiozawa, K. Takeuchi, R.-Y. Liu, Y. Yoshikura, K. Mukai, S. Yoshimoto, I. Matsuda, J. Yoshinobu, “*Operando* observation of CO₂ adsorption and hydrogenation on Cu model catalysts using ambient pressure X-ray photoelectron spectroscopy”, 20th International Vacuum Congress (IVC-20), Busan, Korea, 2016.8.25, Oral.
- (20) S. Yamamoto, “Tracking photo-excited carriers on semiconductor surfaces by VUV and soft X-ray pulses”, Workshop “Fundamental X-ray Science and its Application to Catalysis and Water Research: Future Directions”, Stockholm university, Stockholm, Sweden, 2016.5.12, Invited talk.

〔その他〕

山本達研究用ホームページ

<http://www.issp.u-tokyo.ac.jp/labs/sor/s-yamamoto/index-j.html>

6 . 研究組織

研究代表者（山本達）のみ

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。