

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 6 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25248006

研究課題名(和文) 高感度振動分光による界面反応機構の解明

研究課題名(英文) Mechanism of reactions at interfaces studied with highly sensitive vibrational spectroscopy

研究代表者

松本 吉泰 (Matsumoto, Yoshiyasu)

京都大学・理学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：70181790

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 36,600,000円

研究成果の概要(和文)： エネルギー問題の解決に向けた光触媒による水太陽光分解などの不均一触媒反応は物質の表面・界面で進行し、この素過程を理解することは、学術的にも実用的にもきわめて重要である。そこで、本研究は界面での反応に関与する化学種の振動状態を検出する方法の高感度化を図ると共に、表面・界面にある化学種がどのように光照射により誘起された電荷と相互作用するかについての研究を行った。

具体的な成果としては、表面プラズモン共鳴を利用することによりイリジウム表面とグラフェンとの間に挿入されたセシウムの振動を高感度で検出し、また、チタニアナノ粒子表面での水分子吸着状態と正孔トラップ能との関係を解明することに成功した。

研究成果の概要(英文)： It is vital to understand various elementary steps involving in heterogeneous catalytic reactions including water splitting with photocatalyst from academic and technological points of view. This study aimed for improving detection sensitivity of vibrational modes of chemical species at interfaces and exploring how the species interact with photoinduced carriers in the substrate.

Specifically, we have succeeded in detecting vibrational modes of Cs intercalated in graphene and Ir using plasmon resonance excitation, and clarifying the water-adsorption-state dependence of hole trapping ability of titania nanoparticles.

研究分野：物理化学

キーワード：振動分光 表面・界面 高感度化 電荷ダイナミクス 光触媒

1. 研究開始当初の背景

(1) 不均一触媒をはじめとする多くの有用な化学反応は物質の表面・界面で起きている。エネルギー問題に関連して最近注目されている燃料電池、色素増感太陽電池、光触媒による水の太陽光分解なども、その電極や触媒の表面・界面における電荷移動とそれに伴う酸化還元反応を基礎としている。したがって、これらのエネルギー変換、物質変換過程を理解することは、学術的には不均一化学反応研究における重要課題であると共に、実用的にもエネルギー変換効率を高めるために不可欠である。しかし、これらの界面過程の分子論的な理解はまだきわめて不十分な段階にある。その大きな原因は、反応経路を左右する重要な表面吸着種の検出が困難であるということである。

(2) このような困難は、固液界面において低被覆率である表面吸着種を検出するに十分な感度が高く、その被覆率の時間変化を追うことのできる方法論がまだ確立していないことによる。また、従来の手法が単結晶表面などのよく規定された表面以外のより実用的な系への適用が困難であることも反応機構の十全な理解を妨げている。したがって、よく構造規定された単結晶表面や実用的なナノ粒子に適用可能な高感度検出法が必要である。この目的のためには振動分光が有効であり、従来から広く用いられているものとしては赤外吸収分光とラマン分光があげられるが、これらの分光法の更なる感度向上が必要である。

2. 研究の目的

本研究では、プラズモン励起による衝撃ラマン分光や誘導ラマン散乱分光におけるシグナル光増強を図り、ピコ秒からミリ秒におよぶ広い時間領域における高感度表面振動分光法を確立し、これを水の電気分解反応や光触媒を用いた水の光分解反応に適用し、その反応機構を明らかにすることを目的とする。

3. 研究の方法

(1) 高繰り返しピコ秒波長可変 OPO システムを光源とした誘導ラマン散乱分光システムを構築し、これを光触媒系への顕微分光に適用する。

(2) 表面プラズモン共鳴を利用したラマン散乱強度や衝撃ラマン分光による表面・界面に吸着した分子の検出感度を向上させる。

(3) これらの振動分光と過渡吸収などの時間分解分光を組合せ、光触媒反応系に適用し、その反応機構の解明を行う。

4. 研究成果

(1) グラフェン-Ir(111)表面上に層間挿入した Cs のコヒーレントフォノンのダイナミクス。Ir(111)表面上にグラフェンを成長させ、これに Cs を蒸着させると、ある条件下で Cs をグラフェンと金属表面との間に挿入

することができる。この系において反射スペクトル測定をしたところ、表面に局在化したプラズモンに起因すると考えられる巨大な吸収バンドが可視域にあることを発見した。そこで、この系にフェムト秒レーザーパルス照射し、反射率変化の時間変化を測定したところ、層間の Cs の表面法線方向の振動がコヒーレントに励起されること、また、この運動に応じて Cs からグラフェンへの電子供与の割合が変動することがわかった。このような Cs 原子の運動を感度よく検出できたのは、上記の巨大吸収をもたらすプラズモン吸収を利用したことによるものと考えられる。

(2) チタニアナノ粒子表面における水の吸着状態と正孔トラップ能の相関の解明。アナターゼ型のチタニアナノ粒子は光触媒による水分解反応機構の解明のモデルケースとして重要な系であるが、光で誘起された電荷が光触媒表面にある水分子とどのように電荷移動するかについては不明な点が多い。本研究では水蒸気圧を制御することにより、チタニアナノ粒子への吸着層数を制御した。そして、赤外吸収分光と赤外過渡吸収分光を行うことにより、水の吸着状態と正孔の捕捉効率との関係を明らかにした。

(3) 光触媒における電荷ダイナミクスにおける助触媒効果。光触媒 $\text{BaLa}_4\text{Ti}_2\text{O}_{15}$ は紫外光を吸収し、水の完全分解が可能であるが、この効率を上げるためには光誘起した電子と正孔の再結合速度を減少させると共に、水分解に関わる表面反応速度を増加させねばならない。現象論的には助触媒 NiO_x を担持すると効率が増加することがわかっているが、電荷分離ダイナミクスにこの担持がどのように関与しているかは不明であった。そこで、紫外励起、可視光プローブの過渡吸収測定を行ない、 NiO_x への電子移動がきわめて有効に起きていることを実証した。

(4) 反射赤外吸収分光による白金電極表面上の水酸基の吸着状態。白金電極に吸着した水酸基の変角振動バンドを測定し、この吸収強度と白金表面が酸化される際の電荷密度との相関を明らかにした。この結果から酸素発生に果す水酸基の役割について議論した。

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)

M. Yabuta, T. Takayama, K. Shirai, K. Watanabe, A. Kudo, T. Sugimoto, and Y. Matsumoto,

Effects of Cocatalyst on Carrier Dynamics of a Titanate Photocatalyst with Layered Perovskite Structure J. Phys. Chem. C, 118, 10972-10979 (2014).
査読有.

DOI: 10.1021/jp502775y

Y. Matsumoto,
Applications of Time-Domain Spectroscopy to Electron-Phonon Coupling Dynamics at Surfaces, The Chemical Record, 14, 952-963 (2014).
査読有.
DOI: 10.1002/tcr.201402030

H. Tanaka, Y. Nagahara, S. Sugawara, K. Shinohara, M. Nakamura, N. Hoshi,
The influence of Pt oxide film on the activity for the oxygen reduction reaction on Pt single crystal electrodes
Electrocatalysis, 5, 354-360 (2014).
査読有.
DOI: 10.1007/s12678-014-0245-7

H. Tanaka, S. Sugawara, K. Shinohara, T. Ueno, S. Suzuki, N. Hoshi, M. Nakamura,
Infrared reflection absorption spectroscopy of OH adsorption on the low index planes of Pt,
Electrocatalysis, 6, 295-299 (2015).
査読有.
DOI: 10.1021/acs.nanolett.5b04724

K. Shirai, T. Sugimoto, K. Watanabe, M. Haruta, H. Kurata and Y. Matsumoto,
Effect of Water Adsorption on Carrier Trapping Dynamics at the Surface of Anatase TiO₂ Nanoparticles
Nano Lett., 16, 1323-1327 (2016).
査読有.
DOI: 10.1021/acs.nanolett.5b04724

S. Tanaka, K. Miyata, T. Sugimoto, K. Watanabe, T. Uemura, J. Takeya and Y. Matsumoto
Enhancement of the Exciton Coherence Size in Organic Semiconductor by Alkyl Chain Substitution
J. Phys. Chem. C, 120, 7941-7948 (2016).
査読有.
DOI: doi: 10.1021/acs.jpcc.5b12686

[学会発表](計 29 件)

K. Watanabe, K.-I. Inoue, Y. Miyamoto, T. Sugimoto and Y. Matsumoto,
Vibrational dynamics of adsorbates on metal surfaces studied by time-resolved sum-frequency generation
The XVIth International Conference on Time-Resolved Vibrational Spectroscopy, (2013.05.19), 別府湾口イタルホテル(別府).

Y. Matsumoto,

Photoinduced Electron-Phonon Coupling Dynamics at Surfaces Hayashi Conference, 湘南国際村センター(神奈川県)(2013.7.18) invited.

K. Watanabe, K.-I. Inoue, Y. Miyamoto, T. Sugimoto and Y. Matsumoto
Hot Electron Mediated Vibrational Dynamics of Adsorbates Studied by Time-resolved Sum-frequency Generation,
The 7th International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy (2013.08.25) 神戸コンベンションセンター(神戸).

白井 健次, 渡邊 一也, 杉本 敏樹, 工藤 昭彦, 松本 吉泰
酸素欠損サイトを含む TiO₂ におけるバンド吸収端励起由来のキャリアダイナミクス, 第7回分子科学討論会, 京都テルサ(京都) (2013.9.24).

星 永宏, 構造規制した電極表面のその場測定による燃料電池触媒活性と耐久性の高い実構造の解明, ナノプローブテクノロジー167 委員会 第72回研究会(東京), (2013.10.23) 招待講演

H. Tanaka, N. Sakai, S. Suzuki, T. Nakamura, M. Nakamura, N. Hoshi, S. Sugawara, T. Sekiba, K. Shinohara, K. Ikeda,
In-situ vibrational spectroscopy of Pt oxides formation on the low index planes of Pt, 224th ECS Meeting, B11-1502, (San Francisco) (2013.10.30).

白井健次, 杉本 敏樹, 渡邊 一也, 松本 吉泰, 環境制御下における TiO₂ のキャリアダイナミクス 表面・界面スペクトロスコピー, 東レ総合研修センター(静岡)(2013.12.06).

星 永宏, Pt 系高指数面電極上の酸素還元反応, 表面化学の新展開(札幌), (2014.2.28) 招待講演

白井健次, 杉本 敏樹, 渡邊 一也, 松本 吉泰, アナターゼ型酸化チタンナノ粒子における水の吸着構造とキャリアダイナミクス 日本化学会年会, 名古屋大学(名古屋) (2014.03.29).

酒井菜々海, 中村将志, 田中裕行, 菅原生豊, 篠原和彦, 関場 徹, 池田勝佳, 酒井俊郎, 星 永宏, ナノ微粒子表面増強ラマン分光法による Pt 基本指数面上の PtO の検出: 酸素還元活性との相関, 電

電気化学会第 81 回大会(大阪), 1P28 (2014.3.29)

K. Watanabe, K.-I. Inoue, T. Yasuike, T. Sugimoto and Y. Matsumoto, Tracking molecular dynamics during photoinduced desorption, The 7th International Symposium on Surface Science, (2014.11.4) 、Kunibiki Messe(島根県・松江).

上野 貴大, 中村 将志, 田中 裕行, 菅原 生豊, 篠原 和彦, 大間 敦史, 星 永宏, Pt 単結晶電極における吸着 OH 種の赤外分光 : $n(111)$ - (111) 系列および $n(111)$ - (100) 系列, 電気化学会第 81 回大会(横浜), 2B05 (2015.3.16)

松本 吉泰, 表面光励起とダイナミクス 日本物理学会年会, (2015.3.22)、早稲田大学(東京), 招待講演.

星 永宏, 構造規整電極を用いた酸素還元反応を活性化する実構造の解明, 電気化学界面シミュレーションコンソーシアム設立シンポジウム(東京), (2015.4.16) 招待講演

K. Watanabe, T. Sugimoto, Y. Matsumoto, M. Petrović, M. Kralj and P. Lazč, Coherent phonons of Cs-intercalated graphene on Ir(111), ECOSS-31, (2015.5.11), Barcelona (Spain).

S. Tanaka, K. Miyata, T. Sugimoto, K. Watanabe, T. Uemura, J. Takeya and Y. Matsumoto, Enhancement of the exciton coherent size by alkyl chain substitution, Ultrafast Surface Dynamics 9, (2015.5.25)、ラフォーレ琵琶湖(滋賀).

K. Shirai, T. Sugimoto, M. Haruta, H. Kurata, K. Watanabe and Y. Matsumoto, Optimum trapping of photogenerated electrons in TiO₂ nanoparticles controlled by water adsorption, Ultrafast Surface Dynamics 9, (2015.5.25)、ラフォーレ琵琶湖(滋賀).

松本 吉泰, 金属酸化物表面における電荷トラップと反応, 物性研短期研究会, (2015.6.24), 東京大学物性研(柏).

藪田 光教, 則岡 慎平, J. Qingxin, 渡邊 一也, 工藤 昭彦, 杉本 敏樹, 松本 吉泰, 顕微過渡吸収分光法による光触媒 BiVO₄ の雰囲気下キャリアダイナミクス, 第 9 回分子科学討論会, (2015.9.17)、東京工業大学(東京).

田中 駿介, 高橋 翔太, 渡邊 一也, M. Petrovic, M. Kralj, 杉本 敏樹, 松本 吉泰, Cs 原子が層間挿入された Ir(111) 表面上のグラフェンの電子励起状態ダイナミクス, 第 9 回分子科学討論会, (2015.9.17)、東京工業大学(東京).

21 松本 吉泰, 非線形分光による表面吸着種の構造とダイナミクス, 第 9 回分子科学討論会, (2015.9.17)、東京工業大学(東京), 招待講演.

22 S. Tanaka, K. Watanabe, M. Petrović, M. Kralj, P. Lazč, T. Sugimoto and Y. Matsumoto, Electronic excited state dynamics of graphene/Cs/Ir(111), 表面・界面スペクトロスコピー, (2015.11.27)、国立女性教育会館(埼玉).

23 K. Watanabe, M., M. Kralji, T. Sugimoto and Y. Matsumoto, Coherent phonons of Cs intercalated graphene on Ir(111), Pacificchem, (2015.12.14) 、Honolulu (USA).

24 N. Hoshi, M. Makamura, Surface structures enhancing the activity for the oxygen reduction reaction on well-defined single crystal electrodes, The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies Pacificchem Honolulu(USA), PHYS 1836 (2015.12.19) Invited

25 星 永宏, 中村将志, 表面電気化学を用いた燃料電池用触媒の高活性化, 2015 年度触媒表面ワークショップ「実用触媒と表面化学との融合」(福岡), (2016.3.3) 招待講演

26 星 永宏, 中村 将志, 単結晶高指数面を用いた酸素還元反応を活性化する反応種の決定, 電気化学会第 82 回大会(横浜), 特 1E05 (2015.3.15) 招待講演

27 田中 駿介, 渡邊 一也, P. Marin, K. Marko, L. Predrag, 杉本 敏樹, 松本 吉泰, グラフェン/アルカリ原子/Ir(111) 表面におけるプラズモン励起ダイナミクス、日本化学会第 96 春季年会, (2016.3.24)、同志社大学(京都).

28 杉村 文也, 中村 将志, 星 永宏, 微粒子表面増強ラマン分光法を用いた酸素還元反応中の Pt 基本指数面上の酸化物種検出, 電気化学会第 83 回大会(吹田), 1K22 (2016.3.29)

29 S. Tanaka, K. Watanabe, M. Petrović, M.

Kralj, P. Lazić, T. Sugimoto and Y. Matsumoto, Coherent Phonon Dynamics at Graphene/Alkali atoms/Ir(111) Surfaces, The 26th IUPAC International Symposium on Photochemistry, 大阪市中央公会堂(大阪) (2016.4.5).

〔図書〕(計 0 件)

なし.

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

なし

取得状況(計 0 件)

なし

〔その他〕

ホームページ等

<http://kuchem.kyoto-u.ac.jp/mol/spec/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松本 吉泰 (MATSUMOTO, Yoshiyasu)

京都大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号: 7 0 1 8 1 7 9 0

(2) 研究分担者

星 永宏 (HOSHI, Nagahiro)

千葉大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 3 0 2 3 8 7 2 9

(3) 連携研究者

渡邊 一也 (WATANABE, Kazuya)

京都大学・大学院理学研究科・准教授

研究者番号: 3 0 3 0 0 7 1 8

杉本 敏樹 (SUGIMOTO, Toshiki)

京都大学・大学院理学研究科・助教

研究者番号: 0 0 6 3 0 7 8 2