

雰囲気軟 X 線光電子分光を用いた触媒表面反応のオペランド計測

山本 達

東北大学 国際放射光イノベーション・スマート研究センター, 多元物質科学研究所
〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1

小坂谷貴典

自然科学研究機構 分子科学研究所
〒444-8585 愛知県岡崎市明大寺町字西郷中38

松田 巖

東京大学 物性研究所
〒277-8581 千葉県柏市柏の葉 5-1-5

吉信 淳

東京大学 物性研究所
〒277-8581 千葉県柏市柏の葉 5-1-5

雰囲気軟 X 線光電子分光を用いた固気界面のオペランド計測により、不均一触媒反応メカニズムの解明に不可欠な反応中の触媒表面の化学状態や反応素過程を明らかにすることができる。本稿では、我々が SPring-8 BL07LSU において構築した雰囲気軟 X 線光電子分光システムの詳細を解説し、このシステムを利用した実験例としてグラフェン表面および銅-亜鉛モデル触媒表面上の二酸化炭素の吸着や化学反応の研究を紹介する。また、将来展望として次世代放射光施設におけるオペランド計測について述べる。

1. はじめに

不均一触媒反応機構の解明のためには、触媒表面で起こる反応素過程の実験的観測が不可欠である。固体触媒表面の物性を評価するために、すでに数多くの表面敏感な実験手法が確立されている¹⁾。一般的に、原子・分子レベルで反応機構を解明するためには、良く規定された実験条件のもと実験を行うことが必須である。そのため、清浄表面を長時間維持できる超高真空中において、表面構造が明確に規定されている単結晶を用いた表面科学的実験が数多くなされてきた。ところが、超高真空下で観測される表面状態が実際の反応中の状態と同じである保証は無く、得られた結果がそのまま実際の触媒へ適用できるかは自明ではない(いわゆるプレッシャーギャップが両者の間に存在する²⁾)。プレッシャーギャップを克服して表面反応機構を解明するためには、実際に触媒として動作する気相圧力および試料温度で分光測定を実施する必要がある。そのような手法はオペランド分光法と呼ばれ³⁾、近年の精力的な研究によって実際に反応が起きている圧力・温度条件下で実験を行い、触媒表面および吸着種の化学状態と触媒反応活性/選択性を同時に観測する重要性が次第に明らかになってきている。

表面の化学状態を選択的かつ定量的に評価できる手法の一つとして軟 X 線を用いた光電子分光 (XPS) が挙げられる。とりわけエネルギー可変かつ高輝度の放射光を用いれば、触媒表面および炭素、窒素、酸素など軽元素を含む吸着分子の高分解能 XPS 測定が実施できる。表面敏感な軟 X 線 XPS をオペランド計測に適用するためには試料を気相雰囲気中に置きつつ、かつ電子分析器部を高真空に保たねばならない。一般的にそのような測定環境は、試料と分析器の間にガスのコンダクタンスを抑える小孔を設置して、かつ差動排気型の静電レンズを用いることにより実現され、通常の XPS とは区別して「大気圧光電子分光法」(Ambient-Pressure XPS) と呼ばれている。2000年代以降に世界各地の大学、研究機関及び放射光施設に AP-XPS 装置の設置が進んだことにより、固-気界面における不均一触媒反応のオペランド光電子分光研究は飛躍的な進展を見せている⁴⁾。我々も2014年から SPring-8 東京大学放射光アウトステーション物質科学ビームライン (BL07LSU)^{5,6)} において AP-XPS 装置を立ち上げ、様々な表面吸着や化学反応に関わる現象のその場観測を実施してきた⁷⁻¹⁷⁾。なお、本装置では AP-XPS の日本語訳として「雰囲気」軟 X 線光電子分光という名称を用いている。本装置では気相雰囲気の精密制御を行い、気相の状態がどの

ように触媒表面の化学状態あるいは表面反応活性に影響を与えるかに主眼を置いた研究を行っている。良く規定された気相雰囲気も含めた「固-気界面」が観測対象であるため、「雰囲気」光電子分光と呼んでいる。

本稿では、まず雰囲気光電子分光装置の概略を述べる。次に研究例として二酸化炭素の表面吸着および化学反応に関する結果を示す。最後に、AP-XPSを用いた触媒研究の将来展望について、現在建設中の次世代放射光施設での展開を例に議論する。

2. 実験装置

まず初めに SPring-8 BL07LSU において構築した AP-XPS 装置を簡単に紹介する。Fig. 1 に装置の概略を示す⁷⁾。本装置は上下二段の超高真空槽と差動排気型電子分析器 (SPECS, Phoibos NAP150) から構成されている。試料は装置上段の超高真空槽 (Fast-entry chamber) から同時に複数枚を真空槽内に導入可能で、隣の Preparation chamber にて希ガスイオンによるスパッタおよびアニールによる表面清浄化や、試料への金属原子あるいは有機分子の蒸着を実施できる。その後、装置下段に設置してある可動式的气体セル内に調整した試料を移送して、超高真空中あるいは気相雰囲気中で光電子分光測定を行う。ガス中で試料温度は 170–900 K の間で制御可能である。試料の加熱は、試料ステージを背面から真空中に置かれたフィラメントを用いて電子衝撃加熱法により加熱することで行う。試料の冷却は、液体窒素を循環させ試料ステージを冷却することで行う。ガスセルには軟 X 線を入射するための窒化ケイ素窓 (厚み 100 nm, 両面を膜厚 100 nm のアルミニウムで被覆) のほか、紫外～近赤外光入射用の石英窓

も設置してある。

ガスセルと分析器電子レンズの間は先端に小孔を開けたノズルで区切られている。このノズルによってガスセルから分析器側への気体の流入が抑制され、同時に流入した気体を差動排気することにより分析器部を高真空に保つことが可能となっている。差動排気の各セクションは、ターボ分子ポンプ・オイルフリードライポンプのセットで真空排気されている。なお、レンズチャンバーには四重極質量分析計が設置されており、AP-XPS 測定と同時に触媒反応による脱離生成物の定量評価も行える。

Fig. 2(a) に AP-XPS 測定時の実験配置模式図を示す。AP-XPS 測定時は試料をノズル先端間際まで近づけて、気相雰囲気中の光電子飛行距離 z を短くして、光電子の散乱による XPS 強度の減衰を軽減する。実際の AP-XPS 測定時の試料およびノズル (ノズル先端穴の直径は 300 μm) の写真を Fig. 1 中に示す。

AP-XPS 信号強度を考える際に、以下の項目を考慮する必要がある。①ガス中での X 線透過率、②光電子のイオン化断面積、③ガス中での光電子の散乱。簡単のため、電子分析器の透過率は運動エネルギーによらず一定と仮定する。ここでは、 N_2 ガス雰囲気中で Au 4f の AP-XPS 測定を行った場合を例にして考える。Fig. 2(b) に項目①の N_2 ガス中での X 線透過率が X 線エネルギー及びガス圧によってどのように変化するかを示す¹⁸⁾。X 線のガス中経路長 d は 23 mm とした。Fig. 2(c) に項目②の Au 4f のイオン化断面積の X 線エネルギー依存性を示す¹⁹⁾。

ガス雰囲気中での光電子強度 I_p は、項目③の光電子の気相中での散乱により、真空中の光電子強度 I_{vac} に比べ減衰する。この減衰率 r は、以下の通り表せる^{20,21)}。

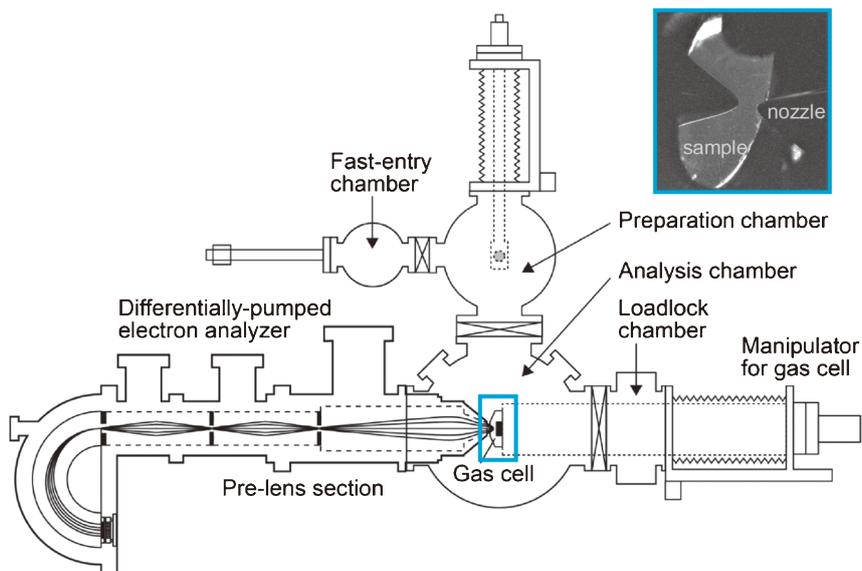


Fig. 1 A schematic diagram of AP-XPS apparatus installed at the SPring-8 BL07LSU. Reproduced with permission from ref.⁷⁾. Copyright 2015, Springer Science Business Media. Inset: a CCD image of a sample in the gas cell.

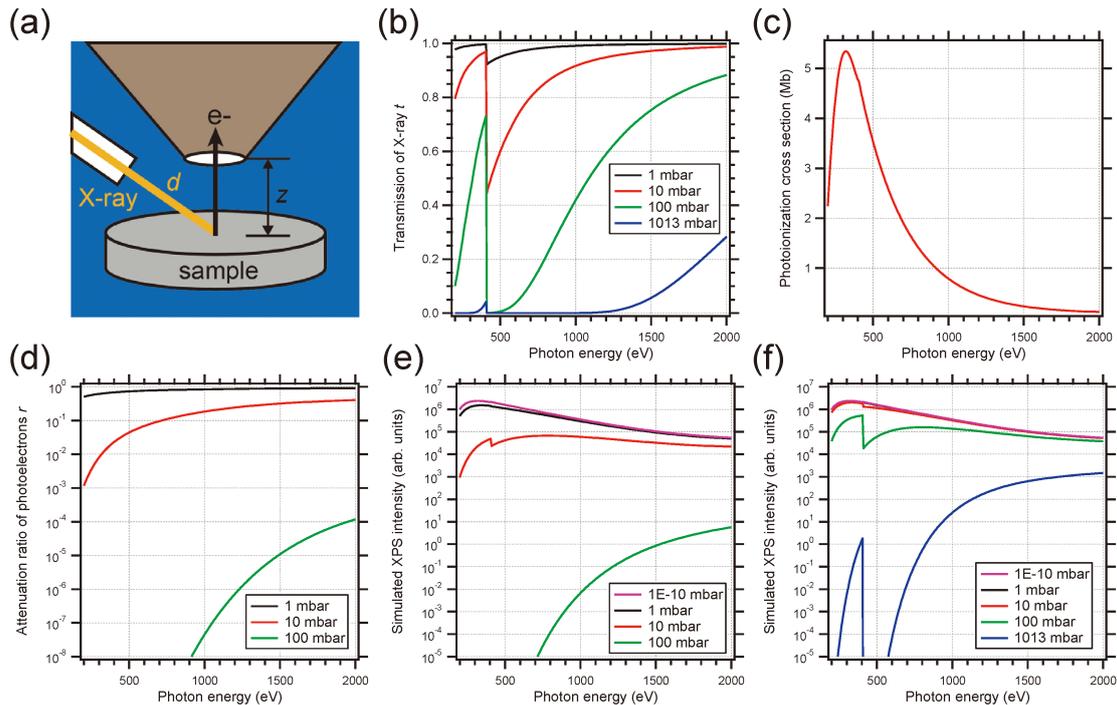


Fig. 2 (Color online) (a) Schematic of the experimental geometry in AP-XPS; the distance between a sample and a nozzle z and the path length of X-rays in the gas phase d , (b) transmission of X-rays in the gas phase as a function of photon energy at different gas pressures (N_2 gas, $d=23$ mm), (c) photoionization cross section of Au 4f as a function of photon energy, (d) attenuation ratio of photoelectrons as a function of photon energy at different gas pressures (Au 4f with a binding energy of 84 eV, N_2 gas, $z=300$ μm), (e) simulated XPS intensity as a function of photon energy at different gas pressures (Au 4f, N_2 gas, $d=23$ mm, $z=300$ μm), (f) simulated XPS intensity as a function of photon energy at different gas pressures (Au 4f, N_2 gas, $d=10$ mm, $z=10$ μm).

$$r = \frac{I_p}{I_{\text{vac}}} = \exp\left(-\frac{z}{\lambda}\right) = \exp\left(-z \frac{p\sigma}{k_B T}\right) \propto \exp(-z\sigma p) \quad (1)$$

ここで、 λ は光電子の平均自由行程である (k_B はボルツマン定数、 T はガス温度)。平均自由行程 λ は、 $\lambda = k_B T/p\sigma$ の通り、ガス圧力 p と光電子散乱断面積 σ に反比例する。**Fig. 2(d)**にAu 4f光電子強度の減衰率がX線エネルギー及び N_2 ガス圧によってどのように変化するかを示す ($d=23$ mm, $z=300$ μm)。 σ は文献値^{22,23})を用いて計算した。

次に、上記①~③の項目を考慮して、Au 4fの光電子強度がX線エネルギー及び N_2 ガス圧によってどのように変化するかシミュレーションした結果を示す。**Fig. 2(e)**では、実際の実験配置 $d=23$ mm, $z=300$ μm を元にシミュレーションを行った。1000 eVのX線を用いた場合、100 mbarでは超高真空中と比べ7桁以上強度が減少しており、測定が難しいことが分かる。

より高圧での測定を可能にするためには、各項目に何が必要か考察する。項目①ガス中でのX線透過率を上げるためには、X線のガス中経路長 d を短くすれば良い。項目③ガス中での光電子の散乱に関しては、式(1)から分かるように、減衰率 r を一定に保ちつつガス圧力 p を大きく

するためには、 z または σ を小さくする必要があることが分かる。X線エネルギーを高くすると、 σ を小さくすることができる。**Fig. 2(f)**では、 $d=10$ mm, $z=10$ μm で計算を行った。計算を行った200~2000 eVの範囲では上限の2000 eVにおいて、大気圧(1013 mbar)でも強度の減少を約1/40に抑えることができている。

また、試料—ノズル間距離 z は小孔の直径程度の距離を保って、試料近傍の局所圧力が低下しないようにする必要がある²¹)。高い気相圧力でAP-XPS測定を行うためには、より小さな穴径を有するノズルを用いて、試料とノズル間の距離を近づけることが重要となる¹³)。また効率的な測定のためには、励起X線光源としてなるべくスポットサイズが小さく、かつ高フラックスの放射光を用いることが望ましい。近年我々は穴径50 μm のノズルを新たに開発し、SPring-8 BL07LSUにおいて100 mbarの窒素雰囲気中で軟X線AP-XPS測定に成功している。

ガスセル内に導入するガスは高真空ガスライン(到達圧力: 1×10^{-6} mbar)にて導入準備を行う。二酸化炭素のような反応性の低い分子の表面反応を扱う際には、ガスの純度をできるだけ上げて不純物の影響を抑えることが非常に重要である。本研究では CO_2 (純度: >99.995 vol.%)はFreeze-pump-thawサイクルによる揮発性不純物の排気、

H₂ (純度: >99.99999 vol.%) は液体窒素トラップによる凝縮性不純物の除去を実施している。高純度化処理を行ったガスはマスフローコントローラーを介して一定流量でガスセル内に導入される。ガスセル内に導入したガスの圧力は、隔膜真空計を用いて測定する。

AP-XPS 装置では測定槽全体にガスを充満させる Back-filling 型が多いが、本装置ではガスセル型を採用している。ガスセル型の長所・短所について述べる^{24,25)}。長所として、以下の点が挙げられる。(1) ガス圧が上昇するのがガスセル内に限られ測定槽の真空度が悪化しないため、AP-XPS と超高真空 XPS が両立可能である。(2) 窒化ケイ素窓がガスセルに設置されているため可動で、窒化ケイ素窓を透過することなく装置下流に X 線を通すことができる。(3) ガスセルは測定槽と比較して体積が小さいため、一定のガス流量条件下ではガスの入替が早く、反応生成物の触媒表面への再吸着などの問題が避けられる可能性がある。(4) ガスセルは測定槽と比較して内壁表面積が小さいため、内壁に付着した不純物由来の試料汚染が軽減できる可能性がある。これに対し、以下の短所が考えられる。(5) ガスセルは体積が小さいため、試料周りの空間的自由度が少なく拡張性に乏しい。各実験条件に合わせたガスセルを開発する必要がある。(6) ガスセルの操作に熟練が必要で、新規ユーザーにとって使いにくい。また手動で行う必要がある操作が多く、自動化が困難である。本装置の場合、ビームライン下流に X 線を通す必要があったため、(2) の長所が特に重要であった。

3. 実験例

3.1 グラフェン表面における二酸化炭素の吸着

グラフェンを触媒担体として用いる際に、グラフェン表面への分子吸着は重要な反応素過程である。グラフェン表面の機能化は吸着分子とグラフェン表面の相互作用を変化させるが、その相互作用を触媒が動作する環境で実験的に調べた研究はほとんどない。そこで本研究⁸⁾では、酸素修飾したグラフェン表面への CO₂ の吸着を AP-XPS を用いて CO₂ ガス雰囲気中で調べた。グラフェンは SiC(0001) 上の単層エピタキシャルグラフェンを使用した。グラフェン表面の酸素修飾は、放射光軟 X 線による CO₂ 分子の光誘起解離反応により CO₂ ガス雰囲気中で *in-situ* で行った。

Fig. 3(a), (b) は、試料温度 175 K, 1.6 mbar CO₂ ガス雰囲気中で測定したグラフェンの C 1s, O 1s XPS スペクトルである。この条件下では、基板(グラフェン(G), SiC, バッファ層(S1, S2)) および気相 CO₂ 分子以外にグラフェン表面に吸着した CO₂ 分子は観察されなかった。ここで CO₂ 圧力と試料温度を保ったまま X 線フラックス密度を約 7 倍にすると、C 1s, O 1s XPS スペクトルが変化した (Fig. 3(c), (d))。新たに観測された 291.2 eV (C 1s) と 534.7 eV (O 1s) のピークは、結合エネルギーから吸着

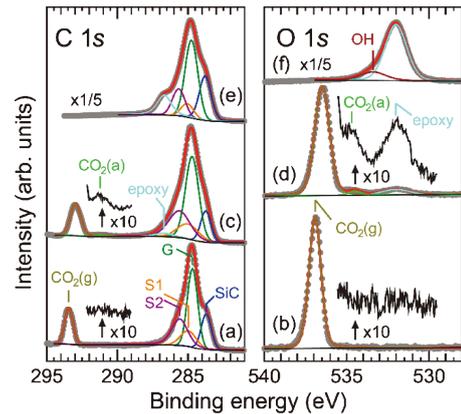


Fig. 3 (Color online) (a, b) C 1s and O 1s XPS spectra of the pristine epitaxial graphene measured in 1.6 mbar CO₂ at 175 K. (c, d) C 1s and O 1s XPS spectra of the oxygen-functionalized epitaxial graphene measured in 1.6 mbar CO₂ at 175 K. (e, f) C 1s and O 1s XPS spectra of the oxygen-functionalized epitaxial graphene measured in UHV at 199 K after evacuating the CO₂. The incident photon energy was 740 eV. The photon flux densities were 1.0×10^{16} photons/s·cm² for (a, b), 7.3×10^{16} photons/s·cm² for (c, d), and 1.5×10^{16} photons/s·cm² for (e, f). The XPS spectra were normalized with the photon flux densities. Reproduced from Ref.⁸⁾ with permission from the Royal Society of Chemistry.

CO₂ 分子に帰属できる²⁶⁾。Fig. 3(e), (f) は、CO₂ ガス排気後に超高真空中で測定した C 1s, O 1s XPS スペクトルである。ガス排気後には、気相 CO₂ 分子と表面吸着 CO₂ 分子がなくなっていることが分かる。また、グラフェン表面に CO₂ 分子が吸着する時には、532.0 eV (O 1s) と 286.7 eV (C 1s) に XPS ピークが観測されている (Fig. 3(c), (d))。これらの XPS ピークは、結合エネルギーや温度安定性からグラフェン表面のエポキシ (C-O-C) 基に帰属できる⁸⁾。高い X 線フラックス密度条件下では CO₂ 分子が光誘起解離 (CO₂ → CO + O) し、グラフェン表面にエポキシ基が生成したと考えられる。酸素修飾グラフェン表面はグラフェン清浄面よりも強く CO₂ 分子と相互作用する。

酸素修飾グラフェン表面における CO₂ の吸着エネルギーについて、ファンデルワールス (vdW) 相互作用を含めた密度汎関数法による第一原理計算を用いて検討した。その結果、酸素修飾グラフェン表面における CO₂ の吸着エネルギーは 25.7 kJ/mol とグラフェン清浄面の 20.2 kJ/mol²⁶⁾ から約 5 kJ/mol 増加することが分かった。この吸着エネルギーの増加は、吸着脱離平衡から導かれる実験値 (≥5 kJ/mol) とよく一致する。また、第一原理計算の結果、酸素修飾グラフェン表面における CO₂ の最安定吸着サイトは、エポキシ基の直上ではなく、エポキシ基に隣接するグラフェンの C-C 結合上であることが分かった (Fig. 4)。酸素修飾グラフェン表面への CO₂ 分子の吸着は、CO₂ とエポキシ基の静電相互作用と CO₂ とグラフェン表面の vdW 相互作用の両方によって安定化されていること

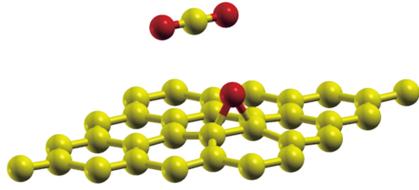


Fig. 4 (Color online) Structural model of CO₂ adsorbed on the oxygen-functionalized graphene. The oxygen species on graphene is an epoxy (C-O-C) group. Reproduced from Ref.⁸⁾ with permission from the Royal Society of Chemistry.

が明らかになった。本研究で得られた CO₂ 分子と酸素修飾グラフェン表面の相互作用の詳細な理解は、グラフェンを用いた新規触媒の設計指針の確立に役立つと考えられる。

3.2 Cu(997)単結晶表面における二酸化炭素の活性化および水素化

二酸化炭素と水素を原料としたメタノール合成では、銅-酸化亜鉛系触媒が用いられており、触媒表面に形成される銅-亜鉛合金ナノ粒子が反応活性サイトであると考えられている²⁷⁾。それを踏まえ、微傾斜 Cu(997)表面をモデル触媒として用いて、銅表面における二酸化炭素分子の表面反応のその場観測を行った⁷⁾。Fig. 5(a), (b)には試料

温度を340 Kに保ち、0.8 mbar CO₂ 雰囲気中で測定した吸着種および気相分子の O 1s, C 1s スペクトルを示す⁷⁾。超高真空中における Cu(997)表面の XPS では不純物として少量の原子状炭素 (C⁰) が観測される。その後二酸化炭素を導入すると、原子状炭素に加えていくつかのピークが観測される。一番結合エネルギーが高い O 1s および C 1s ピークは気相 CO₂ 分子に帰属される。反応初期においては 531.3 eV (O 1s), 288.4 および 289.0 eV (C 1s) に反応生成物由来のピークが観測された。これらのピーク強度はいずれも同様の時間依存性を示すため、同一の吸着種に帰属されると考えられる。気相 CO₂ 分子の O 1s, C 1s 強度と比較することにより、この吸着種の O/C 組成比は 3.1 ± 0.1 と見積もられた。このことから、これらのピークは表面吸着カーボネート (CO₃) に帰属ができる。ある程度時間が経過すると (t > 2000 s), O 1s スペクトルにおいて 529.5 eV に新たなピークが観測されるが、結合エネルギーからこのピークは表面上の原子状酸素に帰属される。以上の結果を踏まえ、Cu(997)表面においては以下の反応が起こっていると考えられる。

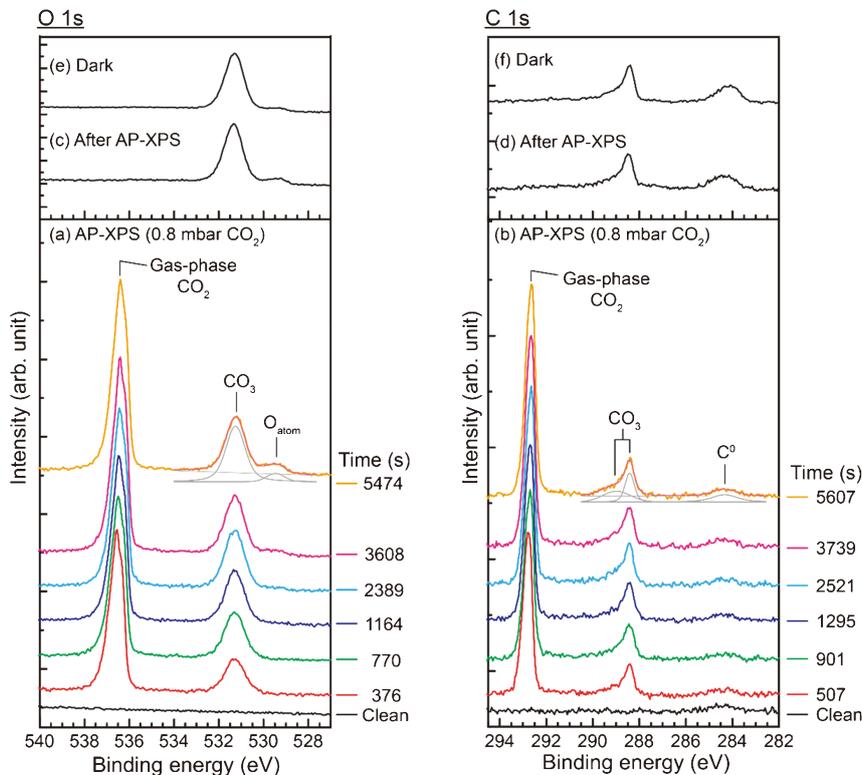


Fig. 5 (Color online) A series of (a) O 1s and (b) C 1s AP-XPS spectra ($h\nu = 630$ eV) of Cu(997) at 340 K in the presence of 0.8 mbar CO₂ as a function of exposure time. (c) O 1s and (d) C 1s post-reaction XPS spectra measured under ultrahigh vacuum. (e) O 1s and (f) C 1s XPS spectra after CO₂ exposure ($p = 0.8$ mbar, $t = 7500$ s) on Cu(997) at 340 K without X-ray irradiation. Reproduced with permission from ref.⁷⁾. Copyright 2015, Springer Science Business Media.

まず CO₂ 解離によって CO と O が生成するが、340 K では CO は直ちに銅表面から脱離して表面には原子状酸素だけが残る (1)。反応生成物の表面被覆率が低いと表面酸素は直ちに CO₂ と反応し CO₃ が生成する (2)。最終的に表面が CO₃ でほぼ覆われると、新たな CO₃ 生成が起こらなくなり、CO₂ 解離によって生成した原子状酸素がそのまま表面に残るようになる。生成した O および CO₃ は、CO₂ ガスの導入を止めて超高真空まで再排気しても安定に表面上に残る (Fig. 5(c), (d))。また、実験に高輝度の軟 X 線を用いているため、表面反応に対する放射光の影響の有無を確認することは重要である。Fig. 5(e), (f) に示す通り、反応中に X 線を照射しない暗条件の場合でも、CO₂ 導入後に CO₃ と O が形成されていることが分かる。この結果は AP-XPS と非常に良く一致しているため、この反応系では軟 X 線照射の影響は無視できる程度であると結論できる。

続いて、CO₂ に加えて H₂ ガスも同時に導入することにより、二酸化炭素の水素化が起こるかどうかを調べた。Fig. 6(a), (b) には 0.8 mbar CO₂, 0.4 mbar H₂ 混合ガス雰囲気中で Cu(997) 試料を室温から 473 K まで加熱した際の O 1s, C 1s AP-XPS スペクトルを示す¹¹⁾。試料温度 340 K 以下において、反応生成物として CO₃, O および水酸基 (OH) が観測された。400 K 以上に加熱すると、CO₃ は表面上で CO₂ と O に分解され、O と OH は水素に

よって水に還元されいずれも表面から脱離する。なお、393–473 K で測定した AP-XPS では気相分子由来の光電子ピークが高結合エネルギー側にシフトしているが、これは生成物の脱離に伴って試料の仕事関数が減少しているためである²⁸⁾。この反応条件ではいずれの試料温度においても二酸化炭素の水素化生成物は検出されなかった。

実際のメタノール合成反応では副生成物として水が生成する。従って、CO₂ の表面反応に水がどう関与しているかを明らかにすることは重要である。そこで、CO₂ と H₂ の混合ガスに水を加えて同様の AP-XPS 測定を実施した。結果を Fig. 7 に示す¹¹⁾。注目すべき点は試料温度 340 K における C 1s スペクトルで、287.5 eV 付近に新たな生成物のピークが見られた点である。結合エネルギーから判断すると、このピークは表面吸着フォルメート (HCOO) に帰属ができる²⁹⁾。この結果は、水の存在下では CO₂ の解離による CO の生成に加えて、水素化による HCOO の生成が起こることを明確に示しており、水がメタノール合成の第一段階である CO₂ 分子の水素化に重要な役割を果たしていることを示唆している。試料を 393 K まで加熱すると HCOO ピークはほぼなくなるが、これは HCOO が熱分解して CO₂ として再脱離するためである。なお、Cu(997) 表面にあらかじめ亜鉛を蒸着して銅-亜鉛表面合金を形成して、同様の圧力条件で AP-XPS 実験を実施した¹¹⁾。合金表面においても Cu(997) と同様に HCOO が生

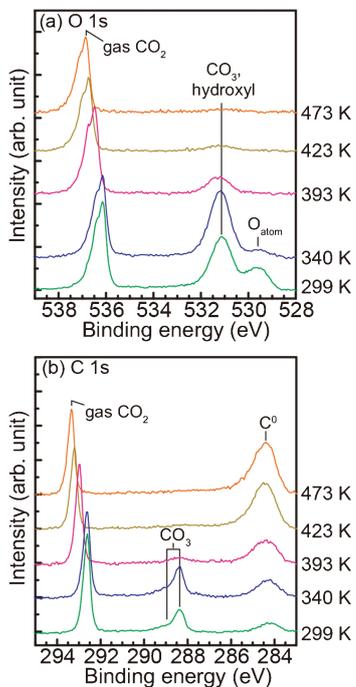


Fig. 6 (Color online) A series of (a) O 1s and (b) C 1s AP-XPS spectra ($h\nu=630$ eV) of Cu(997) in the presence of 0.8 mbar CO₂ and 0.4 mbar H₂ as a function of sample temperature. Reproduced with permission from ref.¹¹⁾. Copyright 2019, American Chemical Society.

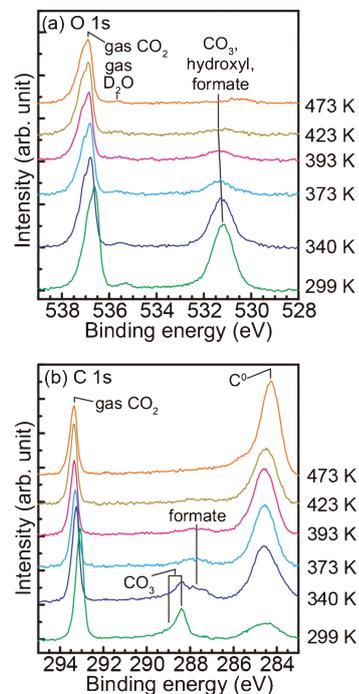


Fig. 7 (Color online) A series of (a) O 1s and (b) C 1s AP-XPS spectra ($h\nu=630$ eV) of Cu(997) in the presence of 0.8 mbar CO₂, 0.4 mbar H₂ and 0.05 mbar water as a function of sample temperature. Reproduced with permission from ref.¹¹⁾. Copyright 2019, American Chemical Society.

成するが、Znが表面に存在すると吸着HCOOは473 Kまで加熱しても表面上に残る。この結果から、活性サイトである合金ナノ粒子中の亜鉛が、反応中間体であるHCOOの安定化に寄与しており、ひいては反応条件下における中間体の平衡被覆率の増大につながっていると考えられる。

4. 将来展望

現在東北大学青葉山新キャンパスで建設が進められている次世代放射光施設では、2024年の運用開始時に10本のビームラインが初期整備される予定である。オペランド計測は次世代放射光施設において重要な計測手法であり、AP-XPSも軟X線ビームライン(BL08U)及び硬X線ビームライン(BL09U)の2つで導入が計画されている。

現在のAP-XPSの装置開発の方向性の1つとして、高圧化が挙げられる。Fig. 8に世界の放射光施設に設置されたAP-XPS装置の最大測定可能ガス圧及びその測定に使用した光エネルギーをまとめた。軟X線を用いたAP-XPS実験における最大測定可能ガス圧は、我々のSPring-8 BL07LSUやSSRL BL13-2³⁰⁾で実現しているように約100 mbarである。これに対し、硬X線を用いたAP-XPS実験では高い光電子運動エネルギーを活かして気相中の光電子の減衰を抑えられるため、SPring-8 BL36XU³¹⁾やPETRA-III P22³²⁾で1気圧以上の圧力でのAP-XPS測定が実現している。次世代放射光施設では高輝度軟X線を用いて、更に試料とノズル間の距離を10 μm 程度まで近づけることで、軟X線AP-XPS(BL08U)で1気圧の測定を実現することを計画している。また、硬X線AP-XPS(BL09U)では1気圧以上の測定が可能であると考えられる。1気圧以上のAP-XPS測定は触媒研究におけるプレッシャーギャップを解消するだけでなく、大気圧環境にあ

る材料・物質をそのままの状態で測定することを可能にする。その結果、本稿で紹介した触媒材料だけでなく、エネルギー材料(燃料電池、Li電池)、鉄鋼材料、磁性材料、腐食、塗装・接着、摩擦(トライボロジー)、生体、医療・生体適合材料、食品、ポリマー、樹脂・プラスチック、化粧品、製薬、考古学、大気化学、環境科学、原子層物質、溶液化学、電気化学といったより多くの材料・研究分野への波及効果が期待できる。

また、次世代放射光施設では極端紫外線・軟X線から硬X線に渡る幅広い光エネルギー範囲が利用可能であるため、同一試料について軟X線AP-XPS・硬X線AP-XPSを相補的に用いて軽元素から重元素の電子状態情報を得ることができる。また、AP-XPSによる分光実験とX線回折・散乱実験を組み合わせて、電子状態と構造の相関を解明する計測アプローチが重要になると考えられる。その中でも、次世代放射光施設で特に向上するコヒーレンスを活用した小角散乱(SAXS)³³⁾、タイコグラフィ(Ptychography)³⁴⁾、X線光子相関分光(XPCS)³⁵⁾などの計測手法とAP-XPSとの組み合わせが期待できる。

5. まとめ

本稿では、我々がSPring-8 BL07LSUにおいて構築したAP-XPSシステム及びそのシステムを触媒表面反応に適用した実験例としてグラフェン表面および銅-亜鉛モデル触媒表面上のCO₂の吸着や化学反応の研究を紹介した。また、次世代放射光施設におけるAP-XPSを用いたオペランド計測の将来展望について述べた。今後AP-XPS利用研究が更に発展するためには、高圧化や回折・散乱・顕微などの計測手法との複合化といった装置開発だけでなく、地球環境、人間社会、産業界の実課題においてAP-XPS計測が適用可能な研究テーマを新規開拓していくことが重要になると考えられる。

謝辞

本研究は、JST ACT-C (JPMJCR12YU), JST さきがけ (JPMJPR17S3), 日本学術振興会科学研究費補助金新学術領域「3次元活性サイト科学」(17H05212) および「ハイドロジェノミクス」(1805517), 若手研究(A)(16H06027), 若手研究(B)(17K14432)による助成を受けた。また、本研究は、東京大学放射光分野融合国際卓越拠点及び東京大学物性研究所の共同利用として実施された(課題番号: 2014B7479, 2015A7491, 2015B7496, 2016A7401, 2016B7401, 2017A7401, 2017B7401, 2017A7532, 2017B7549, 2018A7568, 2018B7583, 2018A7564, 2018B7582, 2019A7591, 2019B7461, 2020A7401, 2021A7401, 2021B7401)。本研究を進めるに当たってご指導・ご協力頂いた共同研究者・研究員・学生の皆様に感謝申し上げます。雰囲気光電子分光用のノズルの

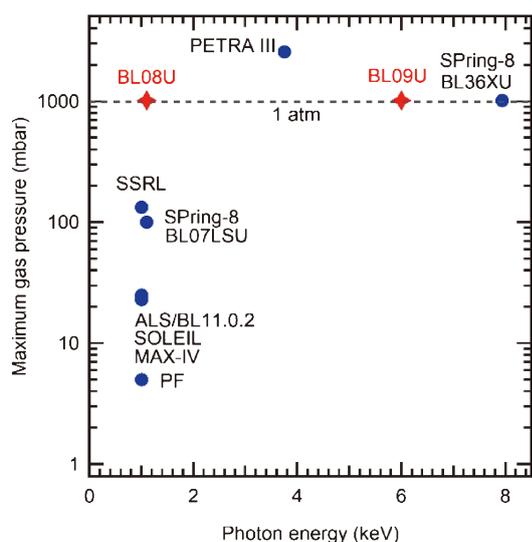


Fig. 8 (Color online) Maximum gas pressure vs. photon energy for AP-XPS systems at synchrotron facilities in the world.

作製に際し、分子科学研究所装置開発室および大阪大学ナノテクノロジー設備共用拠点の支援を受けた。特に装置の高圧化に際して、分子研装置開発室菊地拓郎氏には電気鋳造によるノズル成型および機械加工、大阪大学法澤公寛氏には小孔を開けるためのFIB加工を実施していただいた。この場をお借りして感謝の意を表したい。

参考文献

- G. A. Somorjai and Y. Li: Introduction to surface chemistry and catalysis (John Wiley & Sons, Hoboken, N.J., 2010).
- G. Rupprechter and C. Weilach: Nano Today **2**, 20 (2007).
- M. A. Bañares: Catal. Today **100**, 71 (2005).
- J. Schnadt, J. Knudsen and N. Johansson: J. Phys.: Condens. Matter **32**, 413003 (2020).
- Y. Senba *et al.*: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A **649**, 58 (2011).
- S. Yamamoto *et al.*: J. Synchrotron Radiat. **21**, 352 (2014).
- T. Koitaya *et al.*: Top. Catal. **59**, 526 (2016).
- S. Yamamoto *et al.*: Phys. Chem. Chem. Phys. **20**, 19532 (2018).
- J. Tang *et al.*: Appl. Surf. Sci. **463**, 1161 (2019).
- J. Tang *et al.*: Appl. Surf. Sci. **480**, 419 (2019).
- T. Koitaya *et al.*: ACS Catalysis **9**, 4539 (2019).
- S. Ikemoto *et al.*: Phys. Chem. Chem. Phys. **21**, 20868 (2019).
- T. Koitaya, S. Yamamoto, I. Matsuda and J. Yoshinobu: e-J. Surf. Sci. Nanotechnol. **17**, 169 (2019).
- M. Sato *et al.*: J. Phys. Chem. C **124**, 12466 (2020).
- Y. Imazeki *et al.*: J. Phys. Chem. C **125**, 9011 (2021).
- M. Sato *et al.*: J. Phys. Chem. C **125**, 25807 (2021).
- J. Tang *et al.*: Appl. Surf. Sci. **587**, 152797 (2022).
- B. L. Henke, E. M. Gullikson and J. C. Davis: At. Data Nucl. Data Tables **54**, 181 (1993).
- J. J. Yeh and I. Lindau: At. Data Nucl. Data Tables **32**, 1 (1985).
- D. F. Ogletree *et al.*: Rev. Sci. Instrum. **73**, 3872 (2002).
- J. M. Kahk *et al.*: J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. **205**, 57 (2015).
- G. Dalba *et al.*: J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **14**, 1707 (1981).
- G. Garcia, M. Roteta and F. Manero: Chem. Phys. Lett. **264**, 589 (1997).
- F. Tao: ChemCatChem **4**, 583 (2012).
- J. Knudsen, J. N. Andersen and J. Schnadt: Surf. Sci. **646**, 160 (2016).
- K. Takeuchi *et al.*: J. Phys. Chem. C **121**, 2807 (2017).
- J. Nakamura, Y. Choi and T. Fujitani: Top. Catal. **22**, 277 (2003).
- S. Axnanda *et al.*: Nano Lett. **13**, 6176 (2013).
- Y. Shiozawa *et al.*: J. Chem. Phys. **152**, 044703 (2020).
- S. Kaya *et al.*: Catal. Today **205**, 101 (2013).
- Y. Takagi *et al.*: Appl. Phys. Express **10**, 076603 (2017).
- P. Amann *et al.*: Rev. Sci. Instrum. **90**, 103102 (2019).
- H. Kersell *et al.*: Rev. Sci. Instrum. **92**, 044102 (2021).
- M. Hirose *et al.*: Angew. Chem. Int. Ed. **57**, 1474 (2018).
- T. Hoshino, Y. Okamoto, A. Yamamoto and H. Masunaga: Sci. Rep. **11**, 9767 (2021).

著者紹介



山本 達

東北大学国際放射光イノベーション・スマート研究センター、多元物質科学研究所 (兼任) 准教授

E-mail: susumu@tohoku.ac.jp

専門：触媒表面科学，X線分光，オペランド計測，放射光科学

【略歴】

2005年東京大学大学院理学系研究科化学専攻博士課程修了，博士（理学）。2005年米国スタンフォード大学放射光研究施設（SSRL）博士研究員，2008年オランダ原子分子国立研究所（AMOLF）日本学術振興会海外特別研究員，2009年東京大学物性研究所助教，2019年東北大学多元物質科学研究所准教授，2020年より現職。



小板谷 貴典

自然科学研究機構分子科学研究所 助教

E-mail: koitaya@ims.ac.jp

専門：表面科学，光電子分光，不均一触媒

【略歴】

2013年東京大学大学院理学系研究科化学専攻博士課程修了，博士（理学）。2013年-2016年東京大学物性研究所特任研究員。2016年-2018年東京大学大学院総合文化研究科助教。2018年より現職。



松田 巖

東京大学物性研究所 教授

E-mail: imatsuda@issp.u-tokyo.ac.jp

専門：原子層・界面科学，X線非線形分光，放射光科学

【略歴】

2001年東京大学大学院理学系研究科化学専攻博士課程修了，博士（理学）。2001年日本学術振興会特別研究員（PD），スイス国チューリッヒ大学物理学科にて研究。2001年東京大学大学院理学系研究科物理学専攻助教。2006年東京大学物性研究所助教/准教授，2021年同教授，現在に至る。



吉信 淳

東京大学物性研究所 教授

E-mail: junyoshi@issp.u-tokyo.ac.jp

専門：表面科学，モデル触媒，表面振動分光～内殻分光

【略歴】

1989年京都大学大学院理学研究科博士課程修了，理学博士。1989年米国ピッツバーグ大学博士研究員，1991年理化学研究所基礎科学特別研究員，1992年理化学研究所研究員，1996年理化学研究所副主任研究員，1997年東京大学物性研究所助教，2007年同教授，現在に至る。

***Operando* measurements of catalytic surface reactions by soft X-ray ambient pressure XPS**

Susumu YAMAMOTO International Center for Synchrotron Radiation Innovation Smart, Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials (Concurrent), Tohoku University
2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai, Miyagi 980-8577, Japan

Takanori KOITAYA Department of Materials Molecular Science, Institute for Molecular Science
38 Nishigo-Naka, Myodaiji, Okazaki, Aichi 444-8585, Japan

Iwao MATSUDA The Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo
5-1-5 Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba 277-8581, Japan

Jun YOSHINOBU The Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo
5-1-5 Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba 277-8581, Japan

Abstract *Operando* measurements of solid-gas interfaces using soft X-ray ambient pressure X-ray photoelectron spectroscopy can reveal chemical states and elementary steps of catalyst surfaces under reactions, which are essential for elucidating reaction mechanisms of heterogeneous catalysts. In the present article, we describe the details of the soft X-ray ambient pressure X-ray photoelectron spectroscopy system we developed at SPring-8 BL07LSU, and introduce the studies of carbon dioxide adsorption and reactions on graphene and copper-zinc model catalyst surfaces. In addition, we explain future prospects for *operando* measurements at a next generation synchrotron radiation facility.