2012S2-006　エネルギー変換材料の表面界面物性：VUV/SX放射光分光による研究

期間：2012.10～2015.9　代表者：吉信淳・東京大学物性研究所
実験組織:(東大物性研)小森文夫，ミック・リップマー，吉本真也，向井孝三（慶應大理工)近藤寛，吉田真明
(千葉大院融合)坂本一之，水津理恵　(筑波大院)櫻井岳暁，中村潤児，近藤剛弘（東工大院物質)小澤健一（東工大総合理工）中辻寛
（立教大理）枝元一之，掛札洋平（上智大理）坂間弘（弘前大）加藤博雄（群馬大）Md. Zakir Hossain　(KEK-PF)間瀬一彦

本研究の背景

- BL13Aの高度化（2009～）
  - ➢VUV&SX専用アンジュレータービームライン
  - ➢エンドステーションの充実（SES200, Phoibos, 放射光STM，AP-XPS）
  - ➢2009S2-007「有機分子-電極系の構造・電子状態と電荷移動ダイナミクス」
  - ⇒　蓄積した知的＆技術的資産をさらに発展させる
- BL13のブランチ化（2013春～）：多様な測定手法，効率的な利用，シフト制
- BL13のアンジュレーター更新（～2014？）：可変偏光

⇓

ユーザーグループの積極的な参加が必須
（表面化学 ＆ 表面ARPES）

ナノサイエンス，有機材料　⇒　エネルギー変換材料

2012S2課題における具体的な研究組織体制・役割分担

研究全体の総括：吉信（代表者）

BL13Aの常設＆準常設エンドステーションの高度化

SES200の同期化（小澤，間瀬，PF）	Phoibosの極低温化と同期化（吉信，間瀬，PF）	AP-XPSの準常設化と同期化（近藤，間瀬，PF）

酸化物表面の電子状態と電荷移動（小澤，吉信，枝元）	銅合金の酸化と触媒反応（小澤，近藤，吉信）	有機薄膜接合電荷移動（櫻井,小澤,間瀬,吉信）	有機無機ハイブリッド（坂本，中辻）	金属水素吸蔵：構造と反応（中辻，近藤,吉信）	コインシデンス分光：局所価電子状態（間瀬，小澤，枝元，吉信）

グループ間の共同研究体制の強化による相乗効果

⇓

エネルギー変換材料の表面界面の電子状態を，光電子分光，軟X線吸収分光，コインシデンス分光で分析し，エネルギー準位接続，電子状態と機能，エネルギー変換過程の解明を通じて，新材料開発への指導原理の確立を目指す

本S2課題のミッション

◆「エネルギー変換材料の表面界面物性」
- ➢ 表面化学・・・内殻光電子分光→表面界面の化学分析
- ➢ 表面ARPES・・・価電子帯バンド分散→電子物性の解明

◆ 共同研究による新たな課題へのチャレンジ、実験技術＆解析手法の共有化

◆ BL13の2ブランチ化への対応（H25年度9月以降）
- ➢ BL13Bへのエンドステーションの移動と最適化.
- ➢ エンドステーションの保守・管理と効率的な運用.
  - SES200：XPS＋ARPES
  - Phoibos100：HR-XPS
  - AP-XPS：オペランド測定

◆ BL13のアンジュレーター更新への対応（2014年夏以降予定）

謝辞：
・ビームラインのブランチ化、調整、光学素子の炭素汚染除去、SES200と分光器の同期等でPFスタッフの皆様［雨宮健太、豊島章雄、菊地貴司、田中宏和、永谷康子、小菅隆、井波暢人の各氏（敬称略）］には大変お世話になりました.
・各グループの実験では参画したPDおよび学生諸君にお礼申し上げます.

SiC表面に成長させたエピタキシャルグラフェンの液相化学修飾

The chemical and electronic states of chemically modified epitaxial graphene (EG) grown on the Si face of SiC(0001)

群馬大学・Hossain研 & 東大物性研・吉信研

Oxidized EG on the Si face of SiC(0001) by wet chemical method

The oxidation is confined to the graphene layers as verified by XPS characterization of the underlying SiC substrate. Aqueous-phase oxidized EG possesses carbonyl and hydroxyl groups in addition to the dominant epoxy groups and thus remains partially oxidized even following annealing at 1000 °C.

Aliphatic hydrocarbon termination of EG by wet chemical method

Hydrocarbon termination of graphene is very challenging. In this study we develop the new chemistry for aliphatic hydrocarbon termination of graphene through two-step chlorination and alkylation processes. A chlorinated surface was an intermediate surface for methylation. Analysis of HR-XPS of C1s tell us the effective Cl-termination of graphene and its replacement by CH_3 group.

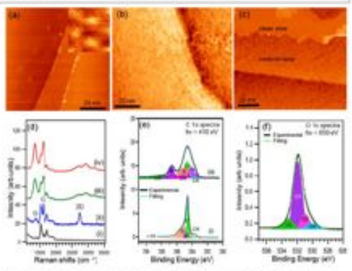


Figure: STM, Raman, and XPS results demonstrating the aqueous-phase oxidation of EG grown on the Si face of SiC(0001). Ambient STM images of (a) clean graphene, (b) fully oxidized, and (c) partially oxidized surfaces.

Unpublished data

Unpublished data

Md. Zakir Hossain et al., J. Phys. Chem. C 2014, 118, 1014−1020

酸化物表面の電子状態と電荷移動

立教大学　枝元G・東工大　小澤G・東大物性研　吉信G

高活性光触媒の二次元TiO_2薄膜（lepidocrocite型）の合成

上記薄膜と格子の整合するAg(110)上に(1×1) TiO_2薄膜を合成することに成功。更なる
・電子状態解析（枝元G、小澤G）
・構造解析（枝元G、吉信G）
を目指す。

Unpublished data

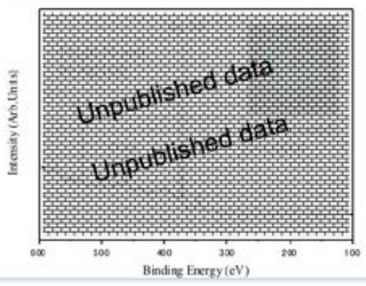
Unpublished data

TiO_2/Ag(110)のNEXAFS

スペクトル形状の解析より、結晶性TiO_2薄膜ができていることを確認

短距離構造を反映
局所構造は、anatase、rutileと同様八面体配位

長距離構造を反映
長距離秩序は、anatase 、rutileどちらとも異なる。



Unpublished data

Unpublished data

実験室的研究（STM観察など）と相補的に研究を推進する

「金属・人工薄膜水素吸蔵と構造・反応性の相関」

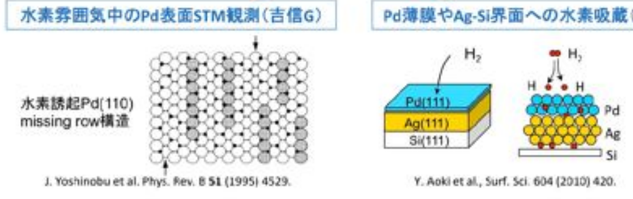
東工大総理工　中辻G　・　東大物性研　吉信G　・　慶應大理工　近藤G

研究目的　Pdは従来より水素吸蔵物質として知られ、水素の解離吸着・吸蔵の過程が調べられてきたが、これに伴う電子状態の変化には不明な点が多い。吉信Gは従来より水素吸着Pd 表面に興味を持っており、水素雰囲気中で表面構造が劇的に変化することをSTM で観測した。一方、中辻GはSi 基板にAg薄膜・Pd薄膜を作製し、水素の侵入と吸蔵について研究を進めつつある。本研究では、BL13AにおけるSES200(Phoibos100)装置を用いたUHV中での高分解能XPS測定と価電子帯測定を行うことで表面構造と吸着状態の相関を探り、さらに、近藤G保有のAP-XPS装置を用いて準大気圧水素雰囲気下でのPd, Ag, Si の高分解能XPS測定を共同で行い、水素吸着と吸蔵、水素誘起表面相転移現象を電子論的に研究する。

準大気圧(AP-) PESによる内殻XPS（近藤G）

水素雰囲気中のPd表面STM観測（吉信G）

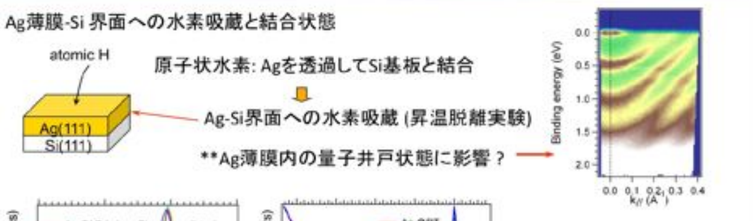
Pd薄膜やAg-Si界面への水素吸蔵（中辻G）

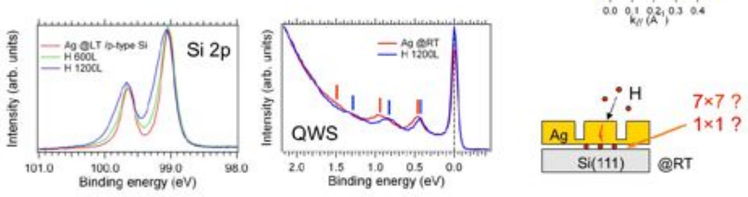


J. Yoshinobu et al. Phys. Rev. B 51 (1995) 4529.　Y. Aoki et al., Surf. Sci. 604 (2010) 420.

H. 25 年度の成果

Ag薄膜-Si 界面への水素吸蔵と結合状態





Ag膜の蒸着温度によらず、水素曝露に伴うコアレベルが変化

室温蒸着したAgのときのみQWSのエネルギーシフトあり

水素吸着による界面構造の変化？

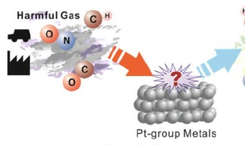
➡ 水素は界面に到達してSiと結合している。
QWSの変化は、H吸蔵による界面構造の変化による？

中辻G,
日本物理学会
2013年秋の分科会
27pPSA-15

In-situ observation of CO oxidation reaction on Pt-group metals　1/3

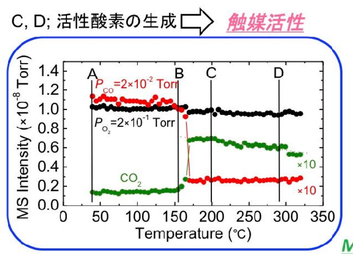
（近藤G＆間瀬Gの共同研究）

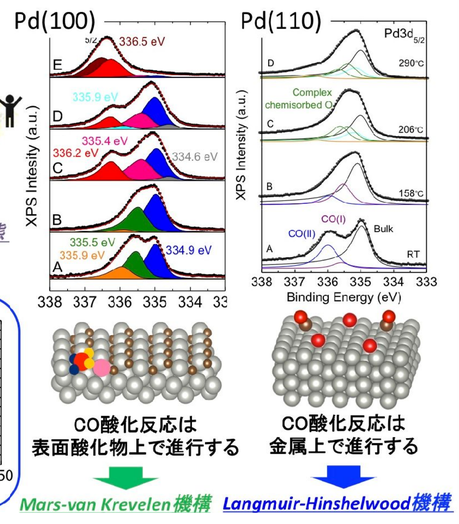
CO酸化反応の準大気圧下での反応機構



A, B; CO由来の成分のみ:O吸着の阻害 ⇨ *CO被毒状態*

C, D; 活性酸素の生成 ⇨ *触媒活性*



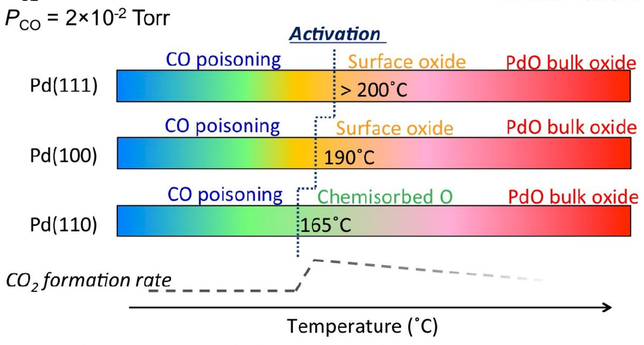


Mars-van Krevelen機構　*Langmuir-Hinshelwood機構*

In-situ observation of CO oxidation reaction on Pt-group metals　2/3

P_{O2} = 2×10⁻¹ Torr
P_{CO} = 2×10⁻² Torr

（近藤G＆間瀬Gの共同研究）



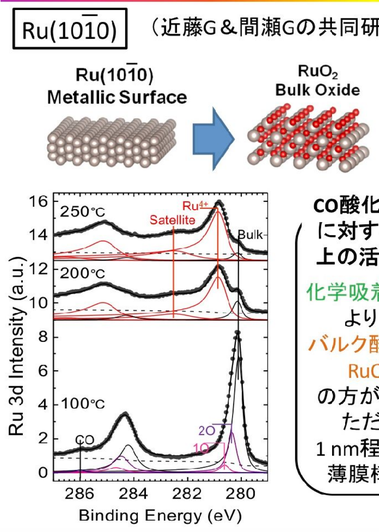
CO酸化反応に対するPd上の活性種

表面酸化物 と化学吸着酸素 の両方が面方位に応じて活性になりうる.

論文発表
R. Toyoshima et al.
J. Phys. Chem. C 117, 20617 (2013).

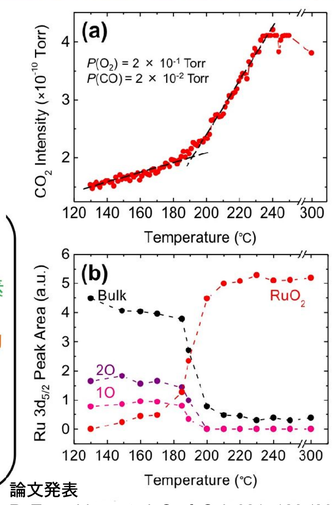
In-situ observation of CO oxidation reaction on Pt-group metals　3/3

Ru(10$\bar{1}$0)　（近藤G＆間瀬Gの共同研究）



CO酸化反応に対するRu上の活性種

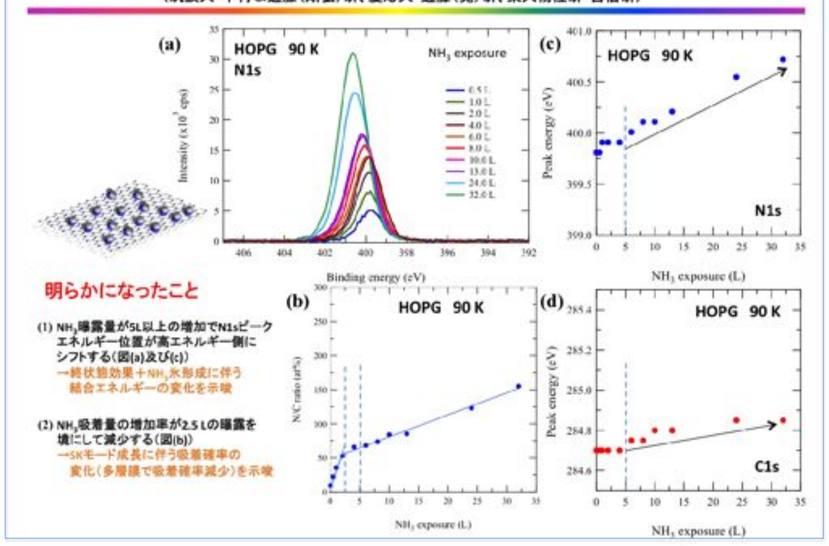
化学吸着酸素よりもバルク酸化物RuO_2の方が活性
ただし、1 nm程度の薄膜構造



論文発表
R. Toyoshima et al. Surf. Sci. 621, 128 (2014).

清浄HOPGに90 KでNH₃を曝露した際のN1sの変化

（筑波大・中村＆近藤（剛弘）研、慶応大・近藤（寛）研、東大物性研・吉信研）



明らかになったこと

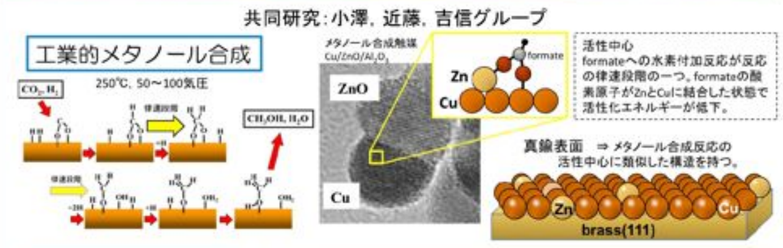
(1) NH_3曝露量が5L以上の増加でN1sピークエネルギー位置が高エネルギー側にシフトする（図(a)及び(c)）
→終状態効果＋NH_3氷形成に伴う結合エネルギーの変化を示唆

(2) NH_3吸着量の増加率が2.5 Lの曝露を境にして減少する（図(b)）
→SKモード成長に伴う吸着確率の変化（多層膜で吸着確率減少）を示唆

銅合金（真鍮）の酸化と触媒反応

共同研究：小澤，近藤，吉信グループ

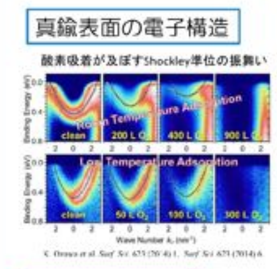
工業的メタノール合成



活性中心
formateへの水素付加反応が反応の律速段階の一つ。formateの酸素原子がZnとCuに結合した状態で活性化エネルギーが低下。

真鍮表面 ⇒ メタノール合成反応の活性中心に類似した構造を持つ。

真鍮表面の電子構造



真鍮ベースのメタノール合成触媒開発に向けて

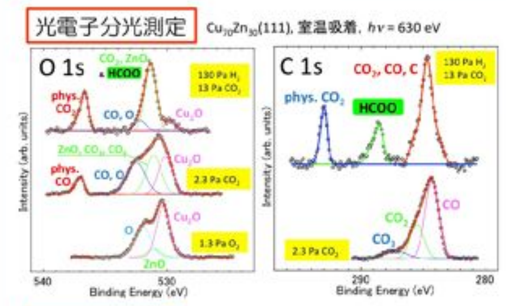
真鍮表面における準大気圧環境下での反応素過程の検証。
◆ CO_2吸着状態　◆ formate吸着状態　◆ Cu, Znの酸化状態

小澤グループ：真鍮表面の電子構造と反応性の解析

近藤グループ：AP-XPS測定技術

吉信グループ：金属表面でのCO_2+H_2吸着とメタノール合成のノウハウ

光電子分光測定



O_2吸着反応
$O_2(g) \rightarrow 2O$
$O + Cu_{70}Zn_{30}(111) \rightarrow Cu_2O + ZnO$

CO_2吸着反応
$CO_2(g) \rightarrow CO_2(chem) + CO_2(phys)$
$CO_2(g) \rightarrow CO + O$
$CO_2 + O \rightarrow CO_3$
$O + Cu_{70}Zn_{30}(111) \rightarrow Cu_2O + ZnO$

$H_2 + CO_2$吸着反応
$H_2(g) \rightarrow 2H$
$CO_2(g) \rightarrow CO_2(chem) + CO_2(phys)$
$CO_2(g) \rightarrow CO + O$
$CO_2 + O \rightarrow CO_3$
$O + Cu_{70}Zn_{30}(111) \rightarrow Cu_2O + ZnO$
$CO_2 + H \rightarrow HCOO$
$HCOO + H \rightarrow HCOOH\ (g)$

気相成分分析

Unpublished data

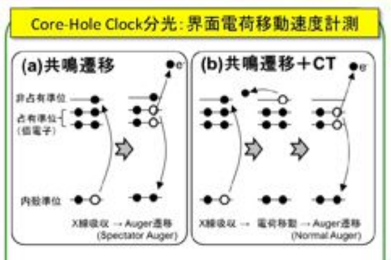
Unpublished data

H_2とCO_2共吸着表面では，formateとギ酸が生成。ギ酸はただちに脱離。
CO_2の導入に伴いm/e = 31が増加。メトキシ基(CH_3O)の生成が示唆される。

低温（室温），低圧（10^{-4}～0.001気圧）の条件で，真鍮表面上でメタノールが生成されている可能性がある。

有機薄膜接合界面における電荷移動ダイナミクス（PF、筑波大櫻井、東工大）

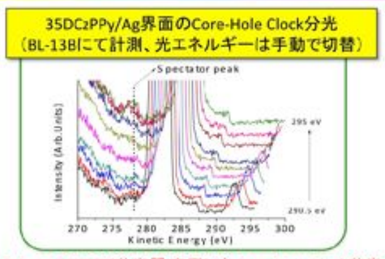
Core-Hole Clock分光：界面電荷移動速度計測



- Auger緩和時間を基準として、電荷移動速度を決定する方法
- アト秒～フェムト秒領域の時定数決定に効果的
- π* σ*どちらを励起するかにより、分子のπ軌道やσ軌道/基板界面相互作用強度を計測

S2課題での研究開発目標：
手動から自動計測に切替え、有機界面の電荷移動速度について定量的な評価を目指す

35DCzPPy/Ag界面のCore-Hole Clock分光（BL-13Bにて計測、光エネルギーは手動で切替）



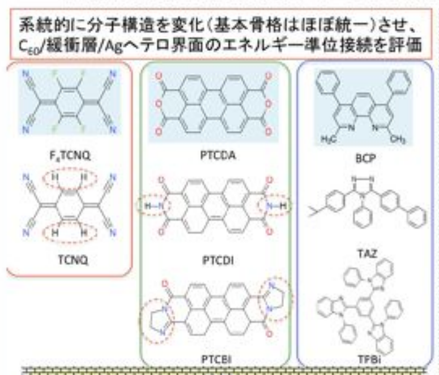
Scienta SES200(分光器)を用いたCore-Hole Clock分光測定の自動化

1. 分光器のリモートコントロールを可能にするSESWrapperを利用した、BL-13B SES200制御LabVIEWプログラム開発（筑波大、東工大）。
2. STARS通信用LabVIEWプログラムを用いSES200制御PCからBL制御を行えるようにする（PFスタッフ）。
3. 光のエネルギーをスキャンしながら軟X線光電子分光を自動計測できるようにする。

2014年1月現在、項目1→2の作業に移行中

有機太陽電池電極接合界面における緩衝層の役割に関する研究（筑波大）

系統的に分子構造を変化（基本骨格はほぼ統一）させ、C_{60}/緩衝層/Agヘテロ界面のエネルギー準位接続を評価



Unpublished data

Unpublished data

Unpublished data

Unpublished data

成果発表：S.Wang et al., J.Appl.Phys. 114, 183707 (2013)