

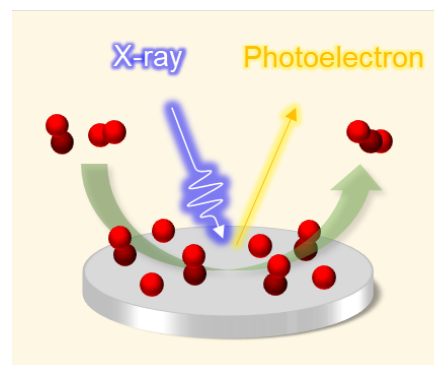
Accounts of Materials & Surface Research

Observation of Surfaces at Working Conditions: Development and Application of Ambient-Pressure XPS

Ryo Toyoshima, Hiroshi Kondoh*

Department of Chemistry, Keio University,
3-14-1 Hiyoshi, Kohoku-ku, Yokohama, Kanagawa 223-8522, Japan
kondoh@chem.keio.ac.jp

The ambient-pressure X-ray photoelectron spectroscopy (AP-XPS) with synchrotron radiation can be utilized to elucidate chemical states at surfaces of materials under near-realistic pressure environments. Catalytic reactions proceeding at surfaces have been used for various applications such as pollution control, chemical synthesis, and energy conversion. However, the reaction mechanisms of catalysis have not been fully understood yet at the atomistic level. We have developed an AP-XPS system at the Photon-Factory of KEK and performed *in situ* / *operando* monitoring of catalyst surfaces under near working conditions. Herein, we review our AP-XPS studies on adsorption and catalytic oxidation of carbon monoxide (CO) on Pt-group metal surfaces under pressures ranging from UHV to sub-Torr order, which is a prototypical model reaction suitable for understanding catalytic reaction mechanism. We found that high-pressure-induced adsorption states and catalytically active phases are formed under near ambient pressure conditions that play a crucial role in the catalytic oxidation. We applied the AP-XPS analysis also to other types of surface processes such as activation of powder catalysts *via* H₂ treatment and H₂ sensing with metal thin films. In the last part, we briefly give comments on the future prospect of this technique.



Keyword: Catalysis, Pt-group metals, *in situ* measurement, ambient-pressure XPS, DFT calculations

Ryo Toyoshima received his Ph.D. in Chemistry from Keio University under the direction of Prof. Hiroshi Kondoh in 2016. He worked as a research scientist at Sumitomo Electric Industries from 2016 to 2019. In 2019, he was appointed as assistant professor of Department of Chemistry, Keio University. His recent research focuses on the correlation between material surfaces and their functions, such as catalysts and chemical sensors.



Hiroshi Kondoh received M.Sc degree in Chemistry in 1990 from the University of Tokyo. He initiated his surface science studies at National Chemical Laboratory for Industry in 1990. During the course of the studies, he received Ph.D from the University of Tokyo in 1995. In 1998, he moved to the University of Tokyo as a Lecturer and he was promoted as associate professor of Department of Chemistry in 2002. In 2008, he was promoted as professor of Department of Chemistry, Keio University. He has been working on mechanistic studies of surface chemical reactions using synchrotron-based techniques.



機能する表面を観る：雰囲気制御 X 線光電子分光の開発と応用

豊島 遼, 近藤 寛

慶應義塾大学工学部化学科

1. はじめに

固体表面を反応場とする不均一触媒は、エネルギー変換、化学合成、環境浄化などの様々な場面で現代社会を支える重要技術である。触媒反応の基本メカニズムを理解し、より高効率な触媒の実現を目指して、これまで表面科学的手法を用いた多くの研究が行われてきた。その中でも X 線光電子分光に代表される極端軟 X 線(およそ 100~1000 eV の X 線)を用いた分析は触媒の極表面の化学的、構造的情報を得ることが可能で、触媒メカニズムの研究において欠かせない存在と言える。

ただし、極端軟 X 線は空気中での減衰が顕著なことから、極端軟 X 線を利用した従来の研究の多くは、超高真空条件で行われてきた。しかし、現実の触媒は大気圧、あるいはそれ以上の圧力条件で動作している。このような圧力条件の違いは、現実の触媒反応を理解する上で重大な問題となる。なぜなら、周囲の圧力環境は、触媒表面に特殊な反応種を与えたり、触媒表面自体を変化させたりする可能性があるためである。

これらの問題は Material Gap、Pressure Gap と呼ばれ、触媒のメカニズム理解における大きな課題であったが、2000 年頃から高压走査型トンネル顕微鏡(HP-STM)や偏光変調赤外吸収分光(PM-IRAS)などの反応中の触媒表面を直接観測する手法が急速に発展してきた。極端軟 X 線分析においても、従来よりも高い圧力条件下で動作中の触媒表面を分析可能な雰囲気制御 X 線光電子分光(ambient-pressure X-ray photoelectron spectroscopy, AP-XPS)が開発され、特に触媒

反応が進行する最中をリアルタイムで直接分析する *in situ* 測定、*operando* 測定が可能となった。その反応条件は触媒の実作動条件とほぼ同じか、かなり近いものになりつつある。¹⁻⁶

Figure 1 に反応中及びその前後の触媒表面の化学的・構造的な変化を模式的に表している。ケース 1 の様に反応中とその前後で触媒表面に変化が生じない場合、反応前後の測定(*ex situ* 測定)によって反応メカニズムを議論することが可能である。一方でケース 2, 3 に示される様に反応中のみ活性表面が形成される場合や、反応後に表面が別の状態に変化する場合では、その反応メカニズムを理解するためには *in situ/operando* のその場測定が必須となる。

本稿では、はじめに AP-XPS の原理と近年の動向を紹介する。次に、Pt 族金属表面における一酸化炭素(CO)分子の吸着と触媒的酸化反応を中心に我々がこれまで取り組んできた研究事例を紹介する。最後に、新しい試みとして水素ガスセンサの事例を紹介する。

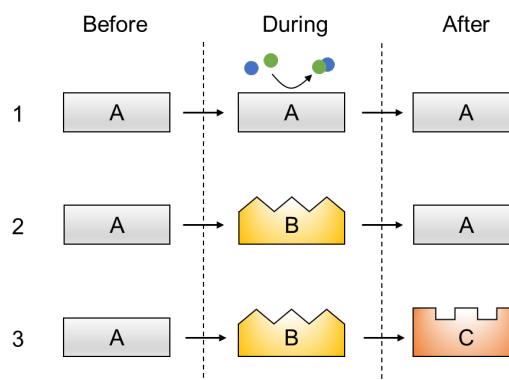


Figure 1. Evolution of catalyst surfaces before, during and after reactions. If the catalytically active surface is only formed during the reaction conditions (e.g. case 2 and 3), *operando* observation is requested.

2. 雰囲気制御 X 線光電子分光(AP-XPS)

AP-XPS の測定原理は通常の(超)高真空 XPS と基本的に同じであるが、多量のガスが存在する環境中での測定を可能にするために装置内部に工夫が施されている(Figure 2)。¹⁻⁶ X 線照射によって試料から発生した光電子は光電子アナライザーに向かって運動する。ここで、試料と光電子アナライザーの間に小さい穴を開けた隔壁(アパーチャー)を複数設けて、それぞれの空間をターボ分子ポンプによって差動排気することで段階的に圧力を下げる。これによって光電子アナライザーのある空間の圧力を超高真空に維持しながら、試料周囲の圧力を上げることが可能となる。また、電子レンズ系を内部に組み込みこむことで発散する光電子を収束させて効率よくアパーチャーを通過させる工夫がなされている。

我々は米国 ALS で最初に立ち上げられた AP-XPS 装置の使用経験を踏まえて、2010 年

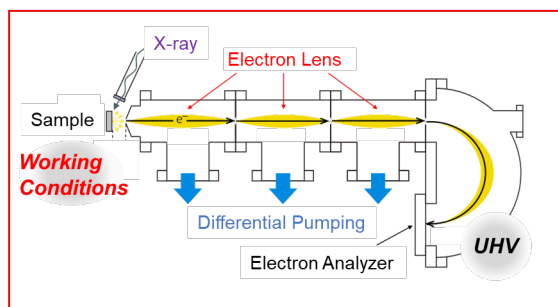


Figure 2. Schematic image of the AP-XPS system.

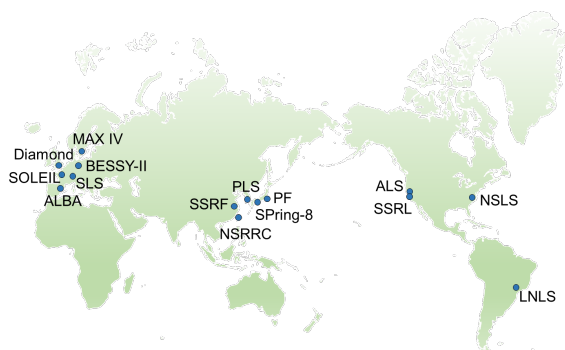


Figure 3. Synchrotron radiation facilities around the world, where AP-XPS systems are installed.

頃から独自の AP-XPS 装置を高エネルギー加速器研究機構光子ファクトリー内に立上げ、現在まで研究を行っている。⁴⁻⁶ 最近の総説によれば、世界各地の放射光施設で 20 台以上の AP-XPS ステーションが稼働中である(Figure 3)。³ また、現在では AP-XPS 装置は一体型のシステムとして市販されており、放射光施設だけでなく、研究室光源を用いた装置も普及している。² 測定可能な最大圧力については、光源として硬 X 線を利用して電子の平均自由行程を伸ばすことで、大気圧条件(1 bar)での分析が実現されている。

触媒研究における AP-XPS のメリットは、反応条件下で触媒と反応物の両方を一度に分析できる点である。特に、触媒表面の化学状態を識別可能で、例えば、金属表面と酸化物表面を区別でき、これは反応メカニズムを理解する上で非常に重要な情報となる。加えて、高強度でエネルギー可変の放射光を光源とすることで、表面第一層の化学状態をより精密に評価可能となり、また比較的短い時間スケールでの反応追跡が可能となる。

また、水の蒸気圧以上の圧力環境下においては、固気界面だけでなく、固液界面、気液界面の分析も可能となる。AP-XPS の分析対象は、触媒をはじめとして、電気化学、薄膜材料、バイオサイエンスなど多岐に渡り、これまで XPS をはじめとした表面科学的手法に触れてこなかった研究者にも広く利用され始めている。

3. 触媒反応のその場測定

3.1 Pt 表面上の CO 分子吸着

分子と金属基板の間の化学的相互作用を明らかにするため、ガス環境下でのその場測定を実施した。ラングミュアの吸着等温式に示される通り、物質表面に吸着する分子の数は、気相中に存在する分子の数、つまり圧力に依存する。我々は触媒反応の測定に先立ち、CO や NO などの小分子の Pt 族金属表面への吸着に焦点を当てた。⁷⁻⁹

Pt(111)単結晶表面上の CO 分子吸着は金属表面への分子吸着を議論する上で基本的

なモデルの 1 つである。加えて、自動車排気ガス浄化触媒(三元触媒)や燃料電池の高効率化にも関与する産業上も重要な系である。

Figure 3 に Pt(111) 表面に対して条件を変えながら CO ガスを暴露した際の Pt 4f XPS スペクトルを示す(a)。また対応する表面構造のモデルを(b)に示す。はじめにイオンスパッタリング、アニーリングによって表面を清浄化した Pt(111) 表面を分析したところ、Pt 4f XPS スペクトルには、バルク Pt の成分に加えて表面

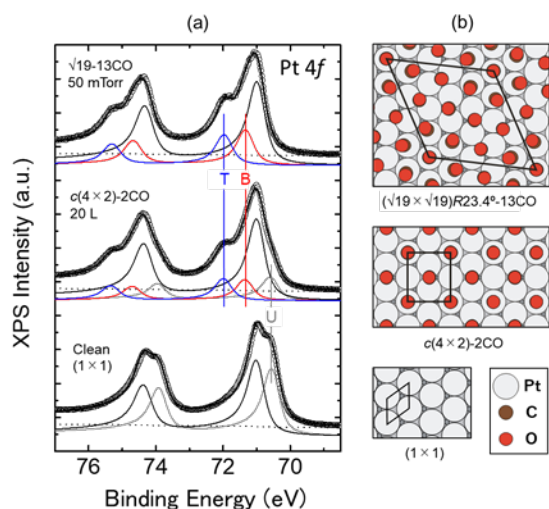


Figure 3. (a) Pt 4f XP spectra taken under different CO gas pressures. (b) Top views of model surface structures for the CO/Pt(111) system. Adapted with permission from ref. 7. Copyright 2014 Royal Society of Chemistry.

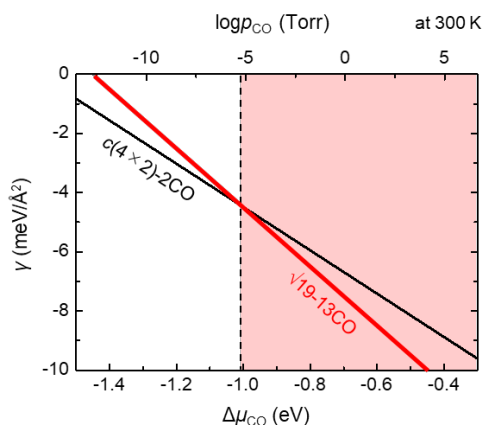


Figure 4. Surface energy diagram (γ) for the CO/Pt(111) system.

Pt に由来する U 成分が観測された。室温、超高真空の条件で 20 L (Langmuir, 1 L = 10^{-6} Torr·s) の CO を暴露すると、B と T でラベルした CO 吸着に由来するの新たな 2 成分がバルクの高エネルギー側に観測された。これは CO が表面の top サイトと bridge サイトに吸着した $c(4 \times 2)\text{-}2\text{CO}$ ($\theta = 0.5$) の構造が形成されたことを示す。この状態から CO の圧力を上昇させて 50 mTorr とすると、Pt 4f XPS スペクトルの形状が変化した。具体的には、U 成分が消失し、代わりに B、T 成分が増加した。このことは全ての表面 Pt 原子に CO が結合し、表面の吸着状態・構造が変化したことを表している。C 1s XPS スペクトルの解析や第一原理計算によるスペクトルシミュレーションの結果から圧力の高い条件においては表面に $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})R23.4^\circ\text{-}13\text{CO}$ ($\theta = 0.68$) と呼ばれる高密度の吸着構造が実現されていると結論した。

また第一原理計算を用いて、温度、圧力変化に対する表面の安定性を示す表面エネルギー(γ)を計算した(Figure 4)。横軸を温度、圧力に対応する化学ポテンシャルとして、ある化学ポテンシャルにおいて最も小さい表面エネルギーを与える構造が表面に安定に形成されると言える。ここでは室温付近において、圧力上昇に伴って表面構造が $c(4 \times 2)\text{-}2\text{CO}$ から $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})R23.4^\circ\text{-}13\text{CO}$ へと変化すると理解できる。従来研究では、超高真空での結果に基づいて $c(4 \times 2)\text{-}2\text{CO}$ 構造、あるいは CO が表面にランダムに吸着している状態を出発点として反応メカニズムの議論が行われることが多かった。この結果は、圧力を考慮に入れた触媒反応メカニズムの議論が必要なことを表している。

3. 2 Pd 表面上の CO 酸化反応

Pd は自動車排気ガス浄化触媒に使われている主要材料である。我々は Pd(111)、(100)、(110)単結晶表面上での CO 酸化反応をその場測定することで触媒活性と触媒の表面構造との関係解明を目指した。¹⁰⁻¹² Pt 族金属表面における CO 酸化の活性相に注目した研究は

数多く存在する。また、CO 酸化反応のその場観察に基づいて、高圧下での反応メカニズムが議論されている。しかし、まだ統一的なコンセンサスは得られていない。特に我々がこの研究を開始した当時は、反応活性表面が酸化状態なのか、あるいは金属状態なのか意見が分かれていた。

Figure 5は、Pd(100)単結晶モデル触媒を用いて高圧のガス存在下でのCO酸化反応を質量分析(MS)およびAP-XPSでその場測定した結果を示している。ここではCOとO₂の導入圧力をそれぞれ20 mTorr、200 mTorrとした。Figure 5(a)は、反応で生成したCO₂ (m/e = 44)の温度依存性を示している。CO₂生成率は、

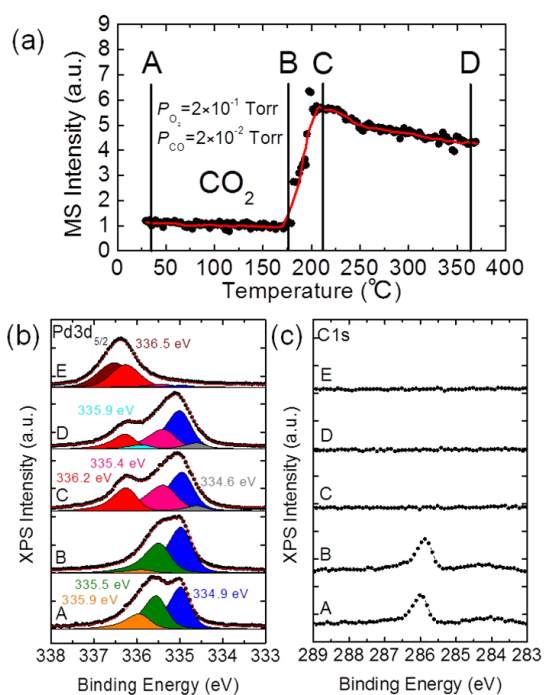


Figure 5. *In situ* AP-XPS experiment of the CO oxidation reaction over Pd(100) surface. Each component in Pd 3d_{5/2} peak is assigned as follows; 334.9 eV, bulk Pd; 335.5 and 335.9 eV, Pd bonding with CO; 334.6 eV, subsurface Pd; 335.4 and 336.2 eV, Pd surface oxide; 335.9 eV, partly reduced Pd oxide; 336.5 eV, Pd bulk oxide. Reproduced with permission from ref. 11. Copyright 2012 American Chemical Society.

190 °C 以上で急激に上昇した。各ラベル(A、B、C、D)は XPS スペクトルを測定した温度を表している。A 点(室温)では、CO₂ の生成はほとんど見られなかった。対応する Pd 3d_{5/2} と C 1s の XPS スペクトルは、多量の CO 分子が金属 Pd 表面を覆っていることを示している。スペクトル形状から CO は表面に $p(3\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ ($\theta = 0.67$) の吸着構造を形成していると推定される。この状態は、CO が表面を覆い尽くして O₂ の吸着が阻害された、所謂「CO 被毒」と見なせる。なお、C 1s スペクトルの 283~285 eV 付近には、原子状炭素に帰属される幅広のピークが見られる。B 点 (175 °C) では、CO₂ 生成はまだ見られないが、表面の CO 被覆率が減少しており、これは $p(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ ($\theta = 0.50$) に対応すると考えられる。これらの結果から、活性化前の表面は CO が表面に吸着することで O₂ の吸着が妨げられ、触媒による反応が抑制されていることがわかった。

C 点は、触媒活性化 (190 °C) の直後で、Pd 3d_{5/2} のスペクトル形状が大きく変化して 3 つの新しい成分が現れる。これらの成分の結合エネルギーは、後述する Pd 表面に原子一層の酸化物層が生成した $(\sqrt{5} \times \sqrt{5})R27^\circ$ 表面酸化物が形成されたことを示唆している。この時の C 1s XPS は吸着 CO のピークが消失して平坦になっている。なお、触媒活性化温度以上でも CO のみを金属 Pd 表面に暴露した場合、CO が表面に吸着することを確認している。これは、反応性表面状態への相転移が CO の熱的脱離とそれに伴う表面の酸化によって引き起こされるのではなく、CO と O₂ の表面への吸脱着平衡によって引き起こされることを示している。CO の吸着は、低温でも非活性化前駆体を介したメカニズムで容易に進行する。一方、O₂ は表面で原子種に解離するために熱的な活性化を必要とするため、高温になるほど吸着が促進される。

触媒活性化後に更に加熱を続けると、触媒活性が徐々に低下する。D 点(370 °C)の Pd 3d_{5/2} XPS スペクトルでは、表面酸化物の

強度が減少している。更に 335.9 eV に新しい成分が現れ、これは「部分的に還元された」表面 Pd 種であると考えられる。表面酸化物の一部が CO との反応で還元され、配位不飽和の Pd が形成されたと考えられる。表面酸化物の減少は、触媒の崩壊を引き起こす。高温条件では、触媒反応、つまり CO による O の除去の方が表面の酸化よりも速いためである。370 °C にて CO の供給を停止して O₂ のみの酸化条件に切り替えると (E 点)、表面に PdO バルク酸化物が形成された。これは表面酸化物が CO と O₂ の平衡で安定化されていることを示している。

Figure 6 に Pd(100)表面上に生成した表面酸化物のモデル構造を示す。表面酸化物の構造は過去の STM や LEED-IV の実験から決定されている。表面の Pd には、2つの O 原子と結合した Pd 原子(Pd(2))と、4つの O 原子と結合した Pd 原子(Pd(4))の2種類が存

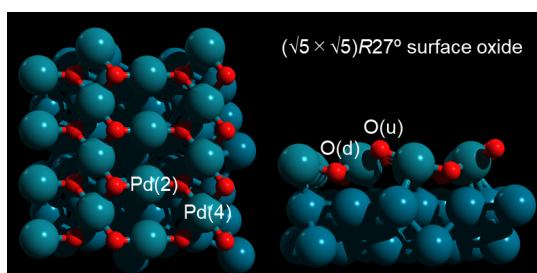


Figure 6. Model structure of the $\sqrt{5}$ surface oxide on Pd(100).

Table 1. Experimental and calculated CLS of Pd 3d core-level for the $\sqrt{5}$ surface oxide on Pd(100). Reprinted with permission from ref. 11. Copyright 2012 American Chemical Society.

species	exp. CLS (eV)	calcd CLS (eV)
Pd(bulk)	0	0
Pd(2)	0.5	0.54
Pd(4)	1.3	1.34
O(u)	0	0
O(d)	0.8	0.55

在する。また O 側に目を向けると、表面から外側に飛び出した O 原子(O(u))と、内側に入り込んだ O 原子(O(d))の2種類が存在する。表面酸化物種の化学反応性は現在まで完全には明らかになっていないが、これまでの超高真空条件下の研究からは、酸化物は CO 酸化触媒の不活性種とみなされてきた。一方で O₂ が豊富にある条件、例えば大気条件下では、反応中表面に酸化種が形成される可能性がある。

モデル構造を用いて XPS スペクトルのシミュレーションを行った。ここでは基準となるピークからの相対エネルギー差である core level shift (CLS)を第一原理計算によって求め、実験結果と比較した。Table 1 に実験と計算から得られた CLS の比較結果を示す。CLS の実験値と計算値が比較的良い一致を示しており、触媒反応中に表面酸化物が生成していることを確認できた。

Pd(100)面に加えて、Pd(111)面や(110)面などの他の Pd 単結晶表面を用いた実験結果や他の Pt 族金属での結果を総合的に考えると、表面が高密度の O 相で覆われている状態で反応が活発に進行すると考えられる。また、ここで紹介した Pd 触媒を用いた CO 酸化反応以外にも、Rh 触媒を用いた CO-NO 反応¹³や Ag 触媒を用いたエチレンのエポキシ化反応¹⁴などの研究も並行して進めており、それぞれの反応において圧力の違いが表面状態に影響を与えることを見出している。

4. 現実の触媒反応の理解に向けて

4.1 合金表面上での触媒反応

触媒の活性や選択性を向上させる代表的な手段として異種元素との合金化が挙げられる。我々はこれまでに Pd-Au¹⁵⁻¹⁷、Pd-Rh¹⁸、Pt-Ni¹⁹ など種々の合金について研究を行っており、組成や面方位に依存して、高压のガス存在下で単体とは異なった合金特有の表面状態が形成されることを明らかにしている。

ここでは一例として Pd-Au(111)合金単結晶表面上の CO 酸化反応を調べた結果を紹介

する。¹⁷ Pd–Au 合金は Pd 単体と比較してより低い温度条件で活発に CO 酸化反応が進行することが報告されている。Figure 7 は CO 酸化反応中の Pd 単体と Pd–Au 合金表面を比較した結果である。ここでは O₂ 圧を 100 mTorr、CO 圧を 10 mTorr としている。Pd 3d_{5/2} XPS

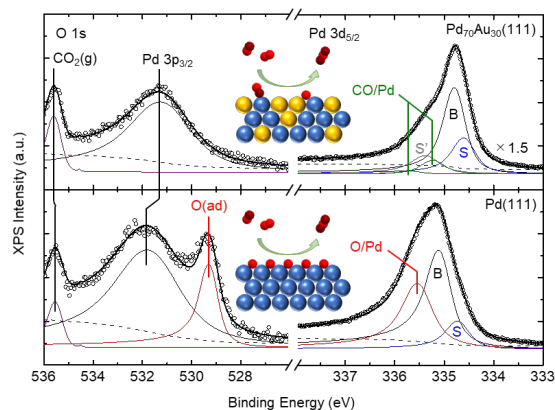


Figure 7. *In situ* AP-XPS experiment of the CO oxidation reaction over Pd(100) surface. Adapted with permission from ref. 17. Copyright 2017 Royal Society of Chemistry.

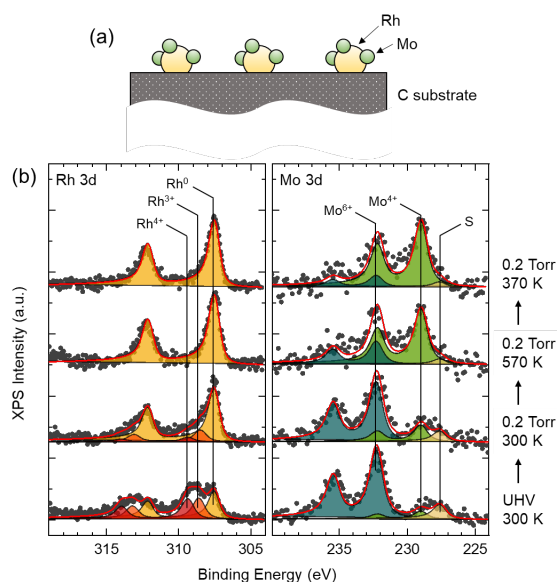


Figure 8. (a) Schematic model of the Rh–MoO_x/C catalyst. (b) Rh 3d and Mo 3d XP spectra under the reduction process with a H₂ pressure of 0.2 Torr. Adapted with permission from ref. 21. Copyright 2021 American Chemical Society.

ペクトルを見ると活性状態の Pd 単体表面では O 種が支配的であるが、一方で Pd–Au 合金表面では O、CO 共にほとんど見られない。また O、CO どちらにも吸着されていないフリーの表面 Pd を表す S 成分も Pd–Au 合金の方がより顕著である。このことは Pd–Au 合金表面には反応条件において O、CO どちらも安定に存在しないことを示す。一方で O 1s XPS スペクトルには反応によって生成した CO₂ ガスのピークが見られていることから、この条件で活発に触媒反応が起こっていることが分かる。この結果は先に紹介した Pd 上の高密度の O 相による触媒反応の促進とは異なったメカニズムで反応が進んでいることを表している。Pd–Au 合金はその表面安定性から Au が表面偏析している。そのため、O、CO の吸着が不安定化され、Pd 単体よりも小さい活性化エネルギーで CO₂ へと変換されると推測される。

4.2 微粒子上での触媒反応

実用の触媒はナノサイズの微粒子であり、多孔質体や粉末上に担持された状態で使用される。微粒子表面には様々な面方位が存在し、ステップ等の欠陥サイトも多数含まれる。AP-XPS は微粒子表面上で起こる反応の追跡にも適用することが可能である。^{20,21}

カーボン担体上の Rh–MoO_x ナノ粒子触媒は、多価アルコールの選択水素化反応の触媒として利用される。これまでの研究から、この触媒は数原子からなる Mo 酸化物クラスターが Rh ナノ粒子上に分散した構造を持つと推定されている。²² 触媒反応を効率的に起こすためには、Rh が 0 価の金属、Mo が +4 価の酸化物を形成することが理想的で、反応前に触媒を活性化するための H₂ ガス処理が行われる。我々は H₂ ガス処理中に Rh、Mo の価数がどのように変化するかを明らかにするため AP-XPS によるその場測定を実施した。²¹

Figure 8 に H₂ ガス処理中の Rh 3d と Mo 3d XPS スペクトルを示す。処理前の表面では Rh、Mo 共に酸化物となっていることが分かった。ここに H₂ ガスを導入すると、Rh はほぼ 0 価の金属状態となったが、Mo は +6 価のままで大き

な変化は見られなかった。この状態で室温から 570 K(約 300 °C)まで加熱すると、Mo の価数が次第に+4 価に変化していくことが分かった。処理後に実用の反応温度である 370 K(約 100 °C)に降温しても Rh は 0 価、Mo は +4 価の状態を維持しており、一連の H₂ ガス処理によって触媒反応に有効な価数に調整できていることを実験的に確認できた。

5. 新しい展開:触媒反応以外への適用

これまでに紹介した触媒反応に関する研究に加えて、近年では新しい試みとして水素検知センサ²³や化合物半導体材料²⁴の研究を行っている。ここでは、Pt 薄膜を用いた H₂ センサの研究を紹介する。²³ このセンサは Pt 表面に H₂ 分子/H 原子が吸着した際に生じる電気抵抗変化から H₂ ガスを検知する。H₂ ガスの検知は、呼吸を使った健康状態診断や H₂ ガスの産業利用において重要な技術となる。

我々は試料表面の電気抵抗と XPS スペクトルを同時に測定可能なセットアップを組み上

げ、H₂ ガス存在下でのその場測定を実施した (Figure 9)。H₂ ガス導入前(H₂ off)の条件では、Pt 4f XPS スペクトルには、表面酸化に伴う Pt-O 成分が強く見られた。ここに H₂ ガスを導入すると(H₂ on)、抵抗値はおおよそ 2%低下して、センサとして動作していることが確認された。この時の Pt 4f XPS スペクトルを見ると、Pt-O 成分が減少し、代わりに Pt-H 成分が大きく成長しており、また、O 1s XPS スペクトルからも同様に H₂ ガス存在下で酸化物が減少することから、表面の化学状態と抵抗変化に対応関係があることを明らかにした。更に H₂ ガス導入直後の抵抗が変化する最中を XPS 測定し、得られたスペクトルの詳細解析から、Pt-H 結合の割合と抵抗値変化の間に線形関係が成り立つことを明らかにしている。

6. おわりに

本稿では、AP-XPS の開発とその応用として触媒反応を中心としたその場測定の事例を紹介した。この 20 年間の開発によって、現実に近い圧力環境下での表面分析が可能となり、触媒反応、電気化学反応、氷/水の表面科学など表面反応に関わる多くの分野において、AP-XPS 分析の適用範囲は確実に広がり続けている。開発面では、気体導入圧力の更なる向上、マイクロビームや作動排気型電子レンズを利用した面内空間分解能の向上、定在波発生基板を用いた深さ方向分解能の向上、delay-line 検出器やポンプ・プローブ技術を組み合わせた時間分解能の向上などによって、AP-XPS で見えるものは更に拡大していくだろう。

加えて従来個別に運用されていた高圧 STM や表面振動分光などの手法と組み合わせた一体型の装置も開発されており、AP-XPS だけでは得難い、表面モルフォロジーや表面分子の吸着構造や分子間相互作用などの情報を総合的に分析可能な環境が整いつつある。特に AP-XPS による表面分析が生きてくるのは、その表面がどのような機能を発揮しているかを計測する表面物性測定としっかりリンクした実験ができたときである。反応

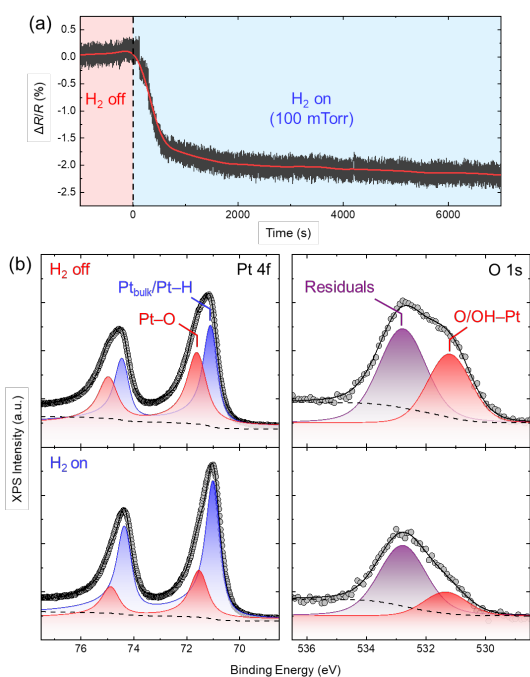


Figure 9. (a) Sensor response and (b) corresponding Pt 4f and O 1s XP spectra under working conditions. Reproduced with permission from ref. 23. Copyright 2020 Royal Society of Chemistry.

性、電子物性、磁気物性、光物性、物理的・化学的特性などにおいて、表面が関わる物性を精緻に測定する手法と組み合わせることによって、AP-XPS が力を発揮する表面プロセスはまだまだ増えていくと考えられる。多くの新しい切り口の表面物性測定とのコラボレーションによって、AP-XPS を使った研究の更なる発展を期待している。

7. 謝辞

本稿で紹介した AP-XPS 装置の開発および実験は高エネルギー加速器研究機構の阿部仁博士、間瀬一彦博士、雨宮健太博士、山口大学の吉田真明博士、東北大学の富重圭一博士、東京大学の内田建博士、韓国 GIST の B. S. Mun 博士を始め多くの皆様のご協力によって行われました。本研究は科学研究費補助金 (20245004、26248008、18H05247、19H00756) 及び、文部科学省私立大学戦略的研究基盤形成支援事業によって支援され、フoton・ファクトリーの共同利用実験課題 (2012S2-006、2015S2-008、2018S2-005) として行われました。この場を借りましてお礼を申し上げます。

参考文献

- 1) D. E. Starr, Z. Liu, M. Hävecker, A. Knop-Gericke and H. Bluhm, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 5833–5857.
- 2) C. Arble, M. Jia, and J. T. Newberg, *Surf. Sci. Rep.*, **2018**, *73*, 37–57.
- 3) J. Schnadt, J. Knudsen, and N. Johansson, *J. Phys.: Condens. Matter*, **2020**, *32*, 413003.
- 4) 近藤寛, 触媒 2011, 5 巻, 3 号, 183–189.
- 5) 近藤寛, 豊島遼, 放射光, 2013, 26 巻, 6 号, 317–326.
- 6) R. Toyoshima, and H. Kondoh, *J. Phys.: Condens. Matter*, **2015**, *27*, 083003.
- 7) R. Toyoshima, M. Yoshida, Y. Monya, K. Suzuki, K. Amemiya, K. Mase, B. S. Mun, and H. Kondoh, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**, *16*, 23564–23567.
- 8) R. Toyoshima, M. Yoshida, Y. Monya, K. Suzuki, K. Amemiya, K. Mase, B. S. Mun, and H. Kondoh, *Surf. Sci.*, **2013**, *615*, 33–40.
- 9) R. Toyoshima, M. Yoshida, Y. Monya, K. Suzuki, K. Amemiya, K. Mase, B. S. Mun, and H. Kondoh, *J. Phys. Chem. C*, **2015**, *119*, 3033–3039.
- 10) R. Toyoshima, M. Yoshida, Y. Monya, K. Suzuki, H. Abe, B. S. Mun, K. Mase, K. Amemiya, and H. Kondoh, *J. Phys. Chem. C*, **2012**, *116*, 18691–18697.
- 11) R. Toyoshima, M. Yoshida, Y. Monya, K. Suzuki, B. S. Mun, K. Amemiya, K. Mase, and H. Kondoh, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2012**, *3*, 3182–3187.
- 12) R. Toyoshima, M. Yoshida, Y. Monya, K. Suzuki, K. Amemiya, K. Mase, B. S. Mun, and H. Kondoh, *J. Phys. Chem. C*, **2013**, *117*, 20617–20624.
- 13) K. Ueda, K. Isegawa, K. Amemiya, K. Mase, and H. Kondoh, *ACS Catalysis*, **2018**, *8*, 11663–11670.
- 14) K. Isegawa, K. Ueda, S. Hiwasa, K. Amemiya, K. Mase, and H. Kondoh, *Chem. Lett.*, **2019**, *48*, 159–162.
- 15) M. A. Languille, E. Ehret, H. C. Lee, C. K. Jeong, R. Toyoshima, H. Kondoh, K. Mase, Y. Jugnet, J. C. Bertolini, F. J. C. S. Aires, and B. S. Mun, *Catal. Today*, **2016**, *260*, 39–45.
- 16) R. Toyoshima, N. Hiramatsu, M. Yoshida, K. Amemiya, K. Mase, B. S. Mun, and H. Kondoh, *J. Phys. Chem. C*, **2016**, *120*, 416–421.
- 17) R. Toyoshima, N. Hiramatsu, M. Yoshida, K. Amemiya, K. Mase, B. S. Mun, and H. Kondoh, *Chem. Commun.*, **2017**, *53*, 12657–12660.
- 18) H. Kondoh, R. Toyoshima, N. Shirahata, A. Hoda, M., Yoshida, K. Amemiya, K. Mase, and B. S. Mun, *Phys. Chem. Chem.*

- Phys.*, **2018**, *20*, 28419–28424.
- 19) H. C. Lee, B. M. Kim, C. K. Jeong, R. Toyoshima, H. Kondoh, T. Shimada, K. Mase, B. Mao, Z. Liu, H. G. Lee, C.-Q. Huang, W. X. Li, P. N. Ross, and B. S. Mun, *Catal. Today*, **2016**, *260*, 3–7.
 - 20) R. Toyoshima, K. Ueda, Y. Koda, H. Kodama, H. Sumida, K. Mase, and H. Kondoh, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **2021**, *54*, 204005.
 - 21) R. Toyoshima, J. Kawai, K. Isegawa, H. Kondoh, A. Junkaew, A. Nakayama, T. Asano, M. Tamura, Y. Nakagawa, M. Yabushita, K. Tomishige, *J. Phys. Chem. C*, **2021**, *125*, 4540–4549.
 - 22) Y. Shinmi, S. Koso, T. Kubota, Y. Nakagawa, K. Tomishige, *Appl. Catal. B: Environ.*, **2010**, *94*, 318–326.
 - 23) R. Toyoshima, T. Tanaka, T. Kato, K. Uchida, H. Kondoh, *Chem. Commun.*, **2020**, *56*, 10147–10150.
 - 24) R. Toyoshima, S. Murakami, S. Eguchi, K. Amemiya, K. Mase, H. Kondoh, *Chem. Commun.*, **2020**, *56*, 14905–14908.