

Thu. Nov 4, 2021

Room D

Surface Science(SS2) Chemical Property

[2Da03-14] SS2

座長:寺澤 知潮(日本原子力研究開発機構)、山川 紘一郎(日本原子力研究開発機構)

9:00 AM - 12:00 PM Room D (Kotohira)

[2Da03S] Hydrophobic effects of nitrogen doped graphene catalysts on oxygen reduction reaction

*Kaito Homma¹, Yuuto Endou¹, Santosh Singh¹, Koutarou Takeyasu¹, Junji Nakamura¹ (1. Graduate school of Science and Technology, Tsukuba University)

9:00 AM - 9:15 AM

[2Da04S] The change of reaction mechanism in pH of N-doped carbon catalyst

*Kenji Hayashida¹, Yusuke Hikita, Kotaro Takeyasu¹, Takahiro Kondo¹, Junji Nakamura¹ (1. Graduate school of Science and Technology, Tsukuba University)

9:15 AM - 9:30 AM

[2Da05] Interaction of water with nitrogen-doped graphene

*Azim Fitri Bin Zainul Abidin¹ (1. Graduate School of Engineering, Osaka University)

9:30 AM - 9:45 AM

[2Da06] Surface reactions of 2D materials controlled by field-effect transistors

*Ryo Nouchi^{1,2} (1. Osaka Prefecture University, 2. Japan Science and Technology Agency)

9:45 AM - 10:15 AM

[その他] Break time

10:15 AM - 10:30 AM

[2Da09] Elucidation of surface molecular processes by *in situ* core-level spectroscopy*Hiroshi Kondoh¹ (1. Keio University)

10:30 AM - 11:00 AM

[2Da11] *In situ* electron microscopy of laser heating formation dynamics of carbon nanotubes supporting molybdenum carbide particles*Tomoya Egoshi¹, Naoki Uemura¹, Tokushi Kizuka¹ (1. University of Tsukuba)

11:00 AM - 11:15 AM

[2Da12S] Structural analysis of reduced molybdenum

oxide catalyst for light-assisted reverse water-gas shift reaction.

*Shintaro Naito¹, Yasutaka Kuwahara^{1,2,3}, Kazuki Kusu¹, Hiromi Yamashita^{1,2} (1. Osaka University, 2. Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries, Kyoto University, 3. JST PRESTO)

11:15 AM - 11:30 AM

[2Da13S] Preparation of Reduced Titanium Dioxide Assisted by Hydrogen Spillover

*Tetsuya Toyonaga¹, Yukari Yamazaki¹, Kohsuke Mori^{1,2}, Yasutaka Kuwahara^{1,2,3}, Hiromi Yamashita^{1,2} (1. Graduate School of Engineering, Osaka University, 2. Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries Kyoto University, 3. JST PRSTO)

11:30 AM - 11:45 AM

[2Da14] Synthesis of hetero-dipeptides using a dry-wet cycle on a mineral

*Daichi Uchida¹, Daisuke Ishikawa¹, Masahiko Hara¹ (1. School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology)

11:45 AM - 12:00 PM

[2Da03-14] SS2

座長:寺澤 知潮(日本原子力研究開発機構)、山川 紘一郎(日本原子力研究開発機構)

Thu. Nov 4, 2021 9:00 AM - 12:00 PM Room D (Kotohira)

[2Da03S] Hydrophobic effects of nitrogen doped graphene catalysts on oxygen reduction reaction

*Kaito Homma¹, Yuuto Endou¹, Santosh Singh¹, Koutarou Takeyasu¹, Junji Nakamura¹ (1. Graduate school of Science and Technology, Tsukuba University)

9:00 AM - 9:15 AM

[2Da04S] The change of reaction mechanism in pH of N-doped carbon catalyst

*Kenji Hayashida¹, Yusuke Hikita, Kotaro Takeyasu¹, Takahiro Kondo¹, Junji Nakamura¹ (1. Graduate school of Science and Technology, Tsukuba University)

9:15 AM - 9:30 AM

[2Da05] Interaction of water with nitrogen-doped graphene

*Azim Fitri Bin Zainul Abidin¹ (1. Graduate School of Engineering, Osaka University)

9:30 AM - 9:45 AM

[2Da06] Surface reactions of 2D materials controlled by field-effect transistors

*Ryo Nouchi^{1,2} (1. Osaka Prefecture University, 2. Japan Science and Technology Agency)

9:45 AM - 10:15 AM

[その他] Break time

10:15 AM - 10:30 AM

[2Da09] Elucidation of surface molecular processes by *in situ* core-level spectroscopy*Hiroshi Kondoh¹ (1. Keio University)

10:30 AM - 11:00 AM

[2Da11] *In situ* electron microscopy of laser heating formation dynamics of carbon nanotubes supporting molybdenum carbide particles*Tomoya Egoshi¹, Naoki Uemura¹, Tokushi Kizuka¹ (1. University of Tsukuba)

11:00 AM - 11:15 AM

[2Da12S] Structural analysis of reduced molybdenum oxide catalyst for light-assisted reverse water-gas shift reaction.

*Shintaro Naito¹, Yasutaka Kuwahara^{1,2,3}, Kazuki Kusu¹, Hiromi Yamashita^{1,2} (1. Osaka University, 2. Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries, Kyoto University, 3. JST PRESTO)

11:15 AM - 11:30 AM

[2Da13S] Preparation of Reduced Titanium Dioxide Assisted by Hydrogen Spillover

*Tetsuya Toyonaga¹, Yukari Yamazaki¹, Kohsuke Mori^{1,2}, Yasutaka Kuwahara^{1,2,3}, Hiromi Yamashita^{1,2} (1. Graduate School of Engineering, Osaka University, 2. Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries Kyoto University, 3. JST PRSTO)

11:30 AM - 11:45 AM

[2Da14] Synthesis of hetero-dipeptides using a dry-wet cycle on a mineral

*Daichi Uchida¹, Daisuke Ishikawa¹, Masahiko Hara¹ (1. School of Materials and Chemical

Technology, Tokyo Institute of Technology)

11:45 AM - 12:00 PM

窒素ドーピンググラフェン触媒の酸素還元反応に対する疎水性効果

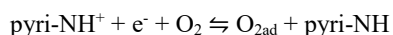
○本間 海斗¹, 遠藤 悠人¹, Santosh Singh¹, 武安 光太郎¹, 中村 潤児^{1*}¹筑波大学

Hydrophobic effects of nitrogen doped graphene catalysts on oxygen reduction reaction

○Kaito Homma¹, Yuuto Endou¹, Santosh Singh¹, Koutarou Takeyasu¹, Junji Nakamura^{1*}¹Tsukuba University

1. はじめに

高効率エネルギー変換デバイスである固体高分子形燃料電池(PEFCs)では、希少金属の白金が酸素還元反応(ORR)触媒として使用されており、より広範な普及のために白金代替触媒が求められている。その候補として窒素ドーピンググラフェン(NrGO)があるが、酸性環境下での活性向上が課題である。その指針を得るために、我々はこれまでモデル触媒を用いて酸性環境下での反応素過程を調べてきており、最近、活性点のピリジン型窒素(pyri-N)で熱的な酸素分子吸着と還元反応が同時に進行することを明らかにした¹⁾。



この反応において、疎水性環境下ではpyri-NH⁺が想的に不安定化し、平衡電極電位が高くなって反応が進行しやすくなることが第一原理計算から分かっている。そこで本研究では、活性点の疎水性の向上を狙い、籠状構造を持つ窒素ドーピンググラフェン(Caged-NrGO)の合成を行った。実際に籠状構造を持たない窒素ドーピンググラフェンと比較して約0.2 V 立ち上がり電位が高くなることが分かった。この原因を微視的な原子構造および官能基の観点から明らかにするために、XPS測定、酸塩基中和滴定、表面積測定の比較を行った。

2. 実験

Hummer's 法によって作製した酸化グラフェン(GO)をアンモニアフロー中で750 °Cで加熱し、NrGOを合成した。Caged-NrGOは、GO水溶液にNaCl水溶液を混合し、乾燥させることでNaCl結晶を析出させた。この状態で、アンモニアフロー中で加熱し、最後にNaClを水溶させて除去した。NrGOまたは、Caged-NrGOを0.1 M-NaOHに溶解し、0.1 M-HClで滴定することで酸塩基中和滴定を行った。

3. 結果と考察

Fig.1にNrGOおよびCaged-NrGOにおいて、XPSを用いて窒素と酸素原子量を評価した結果、中和滴定によって官能基のpK_aと量を評価した結果を示す。まず窒素と酸素の元素組成比は、NrGOでは6.52 mol%、6.92 mol%であり、Caged-NrGOの5.61 mol%、7.01 mol%と近い値を示した。一方、水溶液中の酸塩基中和滴定による測定では、pK_a=9, 6, 4を持つ酸塩基官能基が見られ、NrGOでは合計量が8.60 mol%であるのに対し、Caged-NrGOでは1.58 mol%と少ないことが分かった。まずXPSの結果からNrGOとcaged-NrGOでは官能基の量自体は同程度であるのに対し、水溶液中の酸塩基中和滴定ではNrGOの滴定された官能基量が多かったことから、NrGOでは水溶液が官能基にアクセスしやすいのに対し、caged-NrGOではアクセスしにくくなっていると考えられる。特にpK_a=4の官能基は活性点のピリジン型窒素であると考えられ、caged-NrGOでは活性点の疎水性が向上し、これによって触媒活性が向上したと考える。

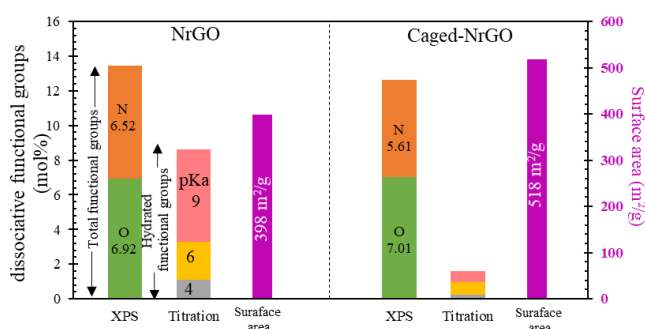


Fig. 1. NrGO, Caged-NrGO の XPS による官能基の定量結果と中和滴定による水和官能基量の定量結果

文 献

- 1) K. Takeyasu, J. Nakamura et al., Angew. Chem. Int. Ed. 60, 5121 (2021)

*s2120359@s.tsukuba.ac.jp

窒素ドーパカーボン触媒の pH に対する反応メカニズムの変化

○林田 健志¹・引田 悠介・武安 光太郎¹・近藤 剛弘¹・中村 潤児^{1*}

¹筑波大学数理物質科学研究科

The change of reaction mechanism in pH of N-doped carbon catalyst

○Kenji Hayashida¹・Yusuke Hikita・Kotaro Takeyasu¹・Takahiro Kondo¹・Junji Nakamura^{1*}

¹Tsukuba University

1. はじめに

固体高分子型燃料電池は低炭素社会のキーデバイスであるが、現行の燃料電池では白金が酸素還元反応 (ORR) 触媒に使用されており、普及のためには白金代替触媒が求められている。ピリジン型窒素 (pyri-N) を活性点に持つ窒素ドーパカーボンは白金に代わる ORR 触媒の 1 つであるが¹⁾、実用化に向けた課題である酸電解質中で活性が低下する原因については未だ明らかになっていない。我々はモデル触媒を用いて、酸性環境下で $\text{pyri-NH}^+ + \text{O}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{O}_2\text{ad} + \text{pyri-NH}$ が進行することを報告してきた²⁾。この反応過程を踏まえ、酸電解質中での窒素ドーパカーボンの活性低下メカニズムを明らかにすることを目的に研究を行った。

2. 実験

ピリジン型窒素含有分子である 1,10-フェナントロリン分子をカーボンブラック (CB) に含浸法を用いて吸着させ、モデル分子触媒を調整した。各 pH の電解質溶液中において活性を測定し、さらに XPS により反応に伴う電子状態変化を調べた。

3. 結果と考察

各 pH の電解質溶液中でリニアスイープボルタモグラムの測定し、その立ち上がり電圧 (-100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 到達時の電圧) を pH に対してプロットしたものを fig. 1 に示す。pH 13 から pH 5 付近までは pH の低下に伴い、59 mV/pH-decade で立ち上がり電圧が低下し、pH 5 以下ではほとんど変化がなかった。まず pH<5 以下の領域では、RHE に対する立ち上がり電圧が変化しないことから、pH に依存する反応過程が立ち上がり電圧を決めていることを意味する。pH 1 では、ピリジン型窒

素がプロトン化したピリジニウム (pyri-NH^+) を起点として、 $\text{pyri-NH}^+ + \text{O}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{O}_2\text{ad} + \text{pyri-NH}$ が進行し、この反応の平衡電極電位に立ち上がり電圧が依存していると考えられる。一方 pH>5 の領域では、RHE に対する立ち上がり電圧が変化していることから、pH に依存しない反応過程が立ち上がり電圧を決めていることを意味する。また、pH 13 での電位印加した触媒の XPS では、 pyri-NH 種の生成が観測された。このことから、ピリジン型窒素を起点として、 $\text{pyri-N} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{O}_2\text{ad} + \text{pyri-NH} + \text{OH}^-$ が進行し、立ち上がり電圧に pH が依存しなかったと考えられる。したがって、ピリジン型窒素の酸塩基平衡のシフトに伴うプロトン化の有無が反応機構をスイッチしており、触媒の pKa が重要なパラメータになっていると考えられる。

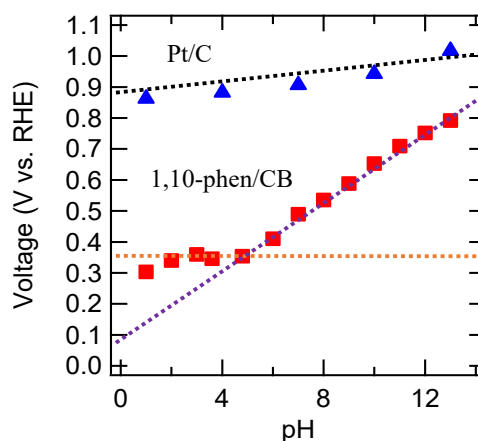


Fig.1 RHE 基準での各 pH における立ち上がり電圧

文 献

- 1) D. Guo, T. Kondo, J. Nakamura, et al., Science, 351, 361-365 (2016).
- 2) K. Takeyasu, J. Nakamura et al., Angew. Chem. Int. Ed. 60, 5121 (2021)

*E-mail: s2120355@s.tsukuba.ac.jp

Interaction of water with nitrogen-doped graphene

○Azim Fitri Zainul Abidin and Ikutaro Hamada*

Department of Precision Engineering, Graduate School of Engineering, Osaka University,
2-1 Yamadaoka, Suita, 565-0871, Japan

Graphene has been one of the most attractive materials since its discovery, due to the unique structural properties and usefulness in a broad class of applications. Doping graphene with foreign elements has also been investigated to tailor its electronic properties, for instance, opening up its zero-band gap to provide new possibilities for more application^{1,2}. Among them, Nitrogen (N) is one of the most frequently studied dopants especially for modifying the electronic, transport, and magnetic properties of graphene, in particular, for improving the catalytic activity of electrocatalytic oxygen reduction reaction (ORR) in the fuel cell application³. It was reported that the intrinsic physico-chemical properties and catalytic reactivity of N-doped graphene are governed by the N-concentration and its local structures (e.g., graphitic and pyridinic-N). However, the role of the N-doping of graphene in catalytic reaction has not been fully understood. As a first step to fully understand the origin of the electrochemical ORR, we investigated the interaction of water with N-doped graphene by employing density functional theory calculations, as water is essential in electrochemistry and electrochemical ORR.

In this work, we used rev-vdW-DF2⁴, a variant of van der Waals density functional, which is shown⁵ to be accurate in describing the interactions between water and graphitic materials.

We found that in contrast to pristine graphene, where the stabilities of different water orientations do not differ much, stable water configurations differ significantly on N-doped graphene, depending on the doped N configurations (Fig. 1). In the case of graphitic-N, water with oxygen pointing towards the surface is more stable, whereas in the case of pyridinic-N, water with hydrogen pointing towards the surface is more stable. Based on the electronic structure analyses, we concluded that the graphitic-N is positively charged, whereas pyridinic-N is negatively charged, and that the charge state of doped N is determining factor of the stable water configurations. We anticipate that our results have great implication to the interaction between water and doped graphitic materials, such as graphene, carbon nanotube, and also to the electrochemical reactions on the graphene-based catalyst, and will be useful in the modeling of the interface between water and N-doped graphitic materials, in particular, by classical force fields. In this talk, interaction curves and electronic structures of water in

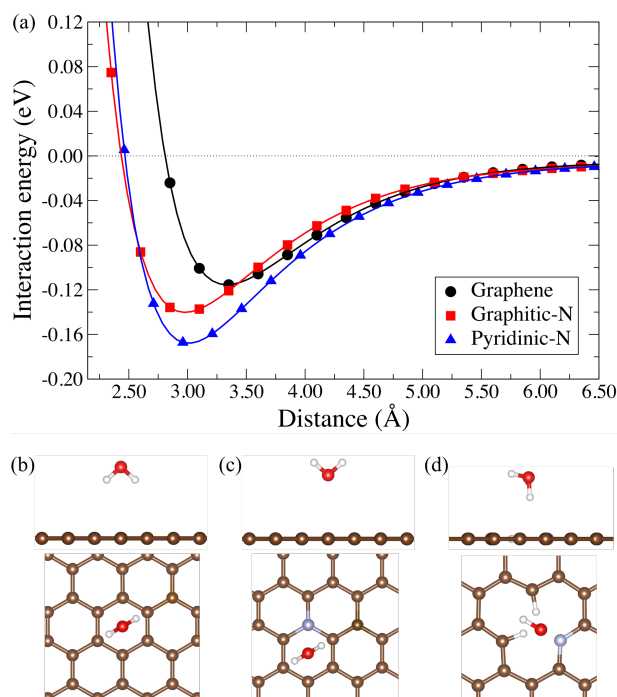


Fig. 1. Interaction energies of water on graphene, graphitic-N, and pyridinic-N structures as functions of water-surface distance. The most stable water orientations for the pristine graphene (left), graphene with graphitic-N (center), and graphene with pyridinic-N (right) are shown in the lower panels. H, C, N, and O atoms are represented by white, brown, silver and red spheres, respectively.

different configurations on different graphene structures will be discussed in great detail.

References

- 1) P. Błoński, *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **139**, 3171 (2017).
- 2) D. Nachtgallová, *et al.*, Nat. Commun. **9**, 1 (2018).
- 3) T. Marshall-Roth, *et al.*, Nat. Commun. **11**, 1 (2020).
- 4) I. Hamada, Phys. Rev. B, **89**, 121103 (2014).
- 5) J. G. Brandenburg, *et al.*, J. Chem. Phys. **151**, 164702 (2019).

*E-mail: ihamada@prec.eng.osaka-u.ac.jp

電界効果トランジスタによる二次元物質表面反応の制御

○野内 亮^{1,2*}¹大阪府立大学大学院工学研究科, ²科学技術振興機構さきがけ

Surface reactions of 2D materials controlled by field-effect transistors

○Ryo Nouchi^{1,2*}¹Osaka Prefecture University, ²Japan Science and Technology Agency

層状物質の剥離から得られる二次元物質は、原子レベルで薄いという構造的特徴を有している。究極的な表面对体積比の高さから、表面における諸現象は構造全体にわたって影響を及ぼすため、外来分子吸着に伴う特性変調を利用したセンサー応用や、表面化学修飾による物性制御などといった研究が盛んに行われてきた。究極的な薄さはまた、シリコンエレクトロニクスにおいて微細化を妨げている要因（短チャネル効果）を回避するための方策に合致する。そのため、二次元物質はポストシリコン材料としても期待されており、エレクトロニクスと親和性の高い材料だといえる。

代表的なエレクトロニクス素子である電界効果トランジスタ（FET）は、ゲートと呼ばれる電極から絶縁体を介して電界を活性層（多くは半導体）に作用させることで、活性層の伝導度を変調するスイッチング素子である。ゲート電界は活性層の下面（絶縁体界面）近傍で遮蔽されてしまうが、二次元物質は外部電界を十分に遮蔽するだけの厚みがなく、ゲート電界が構造全体に侵入し得ることになる。従って、二次元物質の究極的な薄さから帰結する特徴である、表面現象への敏感さとゲート電界の可侵入性という2点を組み合わせることで、FET構造を利用した表面現象の制御が可能になる（図1）¹⁾。

FETは平行平板コンデンサと同様の構造を有しており、平行平板を成す活性層／ゲート電極間に印加するゲート電圧 V_G により、静電的に、活性層の電荷キャリア密度（や電子・正孔といった伝導キャリア型）を制御できる。キャリア密度の制御は Fermi 準位の制御と同義であり、外来の吸着子（反応物）との間における電荷移動の様相を変えることにつながる。また、 V_G 印加で生じる電界は活性層端近傍では上方から回り込む成分が存在するため、吸着子へ直接外部電界を作用させることも可能である。面内サイズの小さいことが多

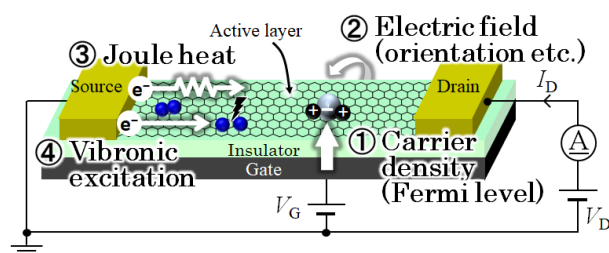


Fig. 1. FET の構造と表面反応制御の模式図。

い二次元物質活性層では、侮れず大きい効果を及ぼし得る。加えて、 V_G により蓄積したキャリアを電流として取り出すために、面内方向に印加するドレイン電圧 V_D がある。電流を流す作用があるわけなので、Joule 熱発生に伴う局所加熱が可能になると共に、場合によっては伝導電子の運動エネルギーが吸着子へ移行することで反応促進が期待されるケースも考え得る。

本講演では、FET 構造を用いた二次元物質表面における化学反応の制御に関して、代表的な二次元物質であるグラフェンの表面修飾反応を例に取って概説する。具体的には、大気中の酸素分子を用いた光酸化反応や^{2,3)}、電圧印加不要で FET 同様のゲーティング効果を及ぼし得る極性分子の自己組織化単分子膜を用いた制御^{4,5)}についても紹介する。本講演により、電子の動きにより引き起こされることの多い化学反応は、電子を活用するエレクトロニクスと親和性が高いということを感じ取っていただければ幸いである。

文 献

- 1) R. Nouchi: Nano Express, to be published.
- 2) N. Mitoma and R. Nouchi: Appl. Phys. Lett. **103**, 201605 (2013).
- 3) R. Nouchi, M. Matsumoto, and N. Mitoma: J. Mater. Chem. C **7**, 1904 (2019).
- 4) R. Nouchi and K. Ikeda: Phys. Chem. Chem. Phys. **22**, 1268 (2020).
- 5) R. Nouchi and K. Ikeda: Appl. Phys. Express **13**, 015005 (2020).

*E-mail: r-nouchi@pe.osakafu-u.ac.jp

10:15 AM - 10:30 AM (Thu. Nov 4, 2021 9:00 AM - 12:00 PM Room D)

[その他] Break time

その場観測内殻分光法による表面分子プロセスの解明

○近藤 寛^{1*}

¹慶應義塾大学

Elucidation of surface molecular processes by *in situ* core-level spectroscopy

○Hiroshi Kondoh^{1*}

¹Keio University

1. はじめに

表面は物質が出会う場であり、そこでは吸着、脱離、拡散、反応といった表面過程が起こる。これらを素過程とする表面プロセスを理解するためには、それらが進行する表面を直接その場観測するアプローチが有効である。我々はこのような視点に立って、主に内殻分光法を用い、新しい手法も立ち上げながら表面のその場観測に取り組んできた。特に注目して取り組んできた表面プロセスは、表面での分子の自己組織化や触媒反応であり、その場観測を通して、その興味深い姿の一端が見えてきた。ここでは、その中の幾つかの例を紹介する。

2. 自己組織化膜の形成プロセス

自己組織化膜は表面のぬれ制御やセンサー、分子電子デバイスなどへの応用が 1990 年代から活発に行われている。我々は自己組織化そのものの基礎的理解を目指して、STM や内殻電子分光などの顕微鏡や分光法によるその場観測を多くの自己組織化膜に対して行い、そのメカニズムを分子レベルで明らかにした。ここでは、アルカンチオール系自己組織化膜の構造とその形成プロセスについて述べる。^{1,2)}

3. 超高真空下の触媒反応追跡

超高真空下の触媒表面で化学反応が進行する場にある表面分子の振る舞いに注目した。時間を追って直接観測できる波長分散型 NEAXFS 法を共同で開発し、CO 酸化反応、NO 還元反応、水生成反応のような代表的な触媒表面反応のその場観測を行った。それによって詳細なキネティクス解析が可能になり、それまでに考えられていない表面プロセスが反応に重要な役割を果たしていることを見出した。ここでは、表面プロトン移動が寄与する水の生成反応について述べる。^{3,4)}

4. 作動条件下の触媒反応追跡

触媒反応の多くは大気圧近傍で進行するので、準大気圧下で XPS を測定できるシステムを立ち上げ、触媒反応のオペランド計測を行った。これにより、反応が活性になるときにできる触媒の活性構造や表面活性種を捉えることができるようになり、実作動環境下に近い触媒反応の理解に大きく寄与することができるようになった。ここでは、自動車触媒のモデル反応を準大気圧条件下で追跡した例について述べる。⁵⁻⁷⁾

5. 今後の期待

その場観測による表面過程へのアプローチは、近年、急速に発展している。多くの先端的手法が、共同利用機関や機器メーカーの支援でバリアーなく使えるようになってきていることがその一因だと思われるが、色々な工夫で新しいものが観えるようになることの喜びが研究者を強く後押ししているように見える。新たに観えたものの中に、機能発現の本質があったりすればなお更である。観えるようにするために色々な工夫をするところで、これまで、本当に多くの皆様にご協力をいただいた。一人より二人、二人より三人で考えた方がアイデアは広がる。この分野へ増々多くの人が参画してくださることを期待している。

文 献

- 1) H. Kondoh et al.: J. Chem. Phys. **111**, 1175 (1999).
- 2) H. Kondoh et al.: Phys. Rev. Lett. **90**, 066102 (2003).
- 3) M. Nagasaka et al.: J. Chem. Phys. **122**, 204704 (2005).
- 4) M. Nagasaka et al.: Phys. Rev. Lett. **100**, 106101 (2008).
- 5) R. Toyoshima et al.: J. Phys. Chem. Lett. **3**, 3182 (2012).
- 6) J. Kim et al.: Sci. Adv. **4**, eaat3151 (2018).
- 7) K. Ueda et al.: ACS Catal. **8**, 11663 (2018).

*E-mail: kondoh@chem.keio.ac.jp

Annual Meeting of the Japan Society of Vacuum and Surface Science 2021

炭化モリブデン粒子を担持したカーボンナノチューブのレーザ加熱形成 ダイナミックスのその場電子顕微鏡観察

○江越 友哉*, 上村 尚暉, 木塚 徳志

筑波大学大学院数理物質科学研究群

In situ electron microscopy of laser heating formation dynamics of carbon nanotubes supporting molybdenum carbide particles

○Tomoya Egoshi*, Naoki Uemura, and Tokushi Kizuka

University of Tsukuba

水の電気分解による水素の生成反応に用いる白金に代わる効率的な触媒が求められている[1-2]。炭化モリブデン (Mo) は、白金と同等の触媒作用をする低コストの触媒になると期待されている[2]。炭化 Mo は、Mo が 2000 K 以上の高温で炭素と反応して形成される[3]。こうした電気分解に用いられる触媒は、ナノ粒子の形態で電極に担持されている。この電極には、比表面積と熱安定性が高いカーボンナノチューブが使用されている[4,5]。本研究では、ナノチューブと Mo を同時にレーザ加熱し、炭化 Mo ナノ粒子が担持されたナノチューブを作製し、形成時の微細構造ダイナミックスをその場で観察した。

多層ナノチューブをエタノール中で超音波分散させた混合分散液を、Mo 多孔支持板を使用したマイクログリッド膜上に滴下し、エタノールを蒸発させた。この検鏡試料を、超高温レーザ加熱機能を備えた透過電子顕微鏡 (TEM) に挿入した。試料の観察領域を決めた後、TEM に取り付けられたレーザ光学系のゴニオメーターを調整して、この観察領域にレーザを照射した。レーザの波長は 1064 nm、照射径は 50 μm であった。レーザ照射したときの検鏡試料の構造変化をその場で観察し、電子顕微鏡像をビデオに記録した。観察時の TEM の電子線加速電圧は 200 kV、試料室の圧力は 10^{-5} Pa であった。

レーザの照射強度を上げていくと、支持板の Mo が蒸発した。これによりレーザ加熱温度が、Mo の融点 (2895 K [5]) 以上に上がったことが示された。このとき、ナノチューブの表面に、粒径 5 nm 程度の粒子が形成された。このナノ粒子は炭化モリブデン (MoC) 粒子と同定された。つまり、ナノチューブの表面に付着した Mo が炭素と高温反応したことが示された。本研究によって、超高温反応によって、炭化 Mo ナノ粒子を担持したナノチューブが作製される微細構造ダイナミックスが明らかにされた。

文 献

- 1) W. Chen *et al*, Chem. Commun. **49**, 8896 (2013).
- 2) M.D. Scanlon *et al*, Phys. Chem. Chem. Phys. **15**, 2847 (2013).
- 3) R.B Matthews *et al*, J. Mater. Sci. **10**, 1976 (1975).
- 4) W. Chen *et al*, Energy Environ. Sci. **6**, 943 (2013).
- 5) P. Serp *et al*, Appl. Catal. A: Gen. **253**, 337 (2003).
- 6) A.G. Worthing *et al*, Phys. Rev. **25**, 846 (1925).

*E-mail: kizlab@ims.tsukuba.ac.jp

光アシスト逆シフト反応における還元型モリブデン酸化物触媒の構造解析

○内藤 眞太郎¹, 桑原 泰隆^{1,2,3*}, 楠 和樹¹, 山下 弘巳^{1,2}¹大阪大学大学院工学研究科, ²京都大学触媒電池元素戦略研究拠点, ³JST さきがけ

Structural analysis of reduced molybdenum oxide catalyst for light-assisted reverse water-gas shift reaction

○Shintaro Naito¹, Yasutaka Kuwahara^{1,2,3*}, Kazuki Kusu¹ and Hiromi Yamashita^{1,2}¹Graduate School of Engineering, Osaka University,²Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries, Kyoto University, ³JST PRESTO

1. 緒言

モリブデン酸化物に白金を担持させた触媒に所定の温度で H₂ 還元すると白金上で H₂ 分子が開裂後、格子酸素と反応することで豊富な酸素欠陥を生成し、表面プラズモン共鳴 (SPR) に基づく可視光~近赤外光領域の強い光吸収を示すようになる。この二つの特徴を利用した触媒反応への応用が検討されている¹⁾。当研究室では、還元型モリブデン酸化物が 140 °C、常圧下での逆水性ガスシフト反応に対して高い触媒活性を示し、可視光を照射した際には活性が向上することを見出している²⁾。本研究では上で述べた還元型モリブデン酸化物の二つの特徴が反応にどのように寄与するかについての調査を行った。

2. 実験

MoO₃ を所定量の K₂PtCl₄ を含む水溶液に分散後、尿素を加え 95 °C で 6 時間攪拌後、遠心分離により洗浄し、乾燥させることで Pt(3 wt%) を担持した。得られた粉末を各温度 (T °C) で H₂ 還元処理を行うことにより Pt 担持還元型モリブデン酸化物 (Pt/H_xMoO_{3-y}(T)) を調製した。触媒反応は固定床式流通反応装置を用い、所定の温度で水素還元を行った後、H₂+CO₂ を導入し、140 °C で行った。可視光照射時は反応容器上部の石英ガラス窓から Xe ランプを用いて光 (λ > 450 nm) を照射しながら反応を行った。

3. 結果と考察

各温度で水素還元処理を行った Pt/H_xMoO_{3-y}(T) を用いた逆水性ガスシフト反応は、還元温度の上昇に伴って触媒活性が向上した。TG 測定から見積もられた導入酸素欠陥量は還元温度の上昇に伴い増加したことか

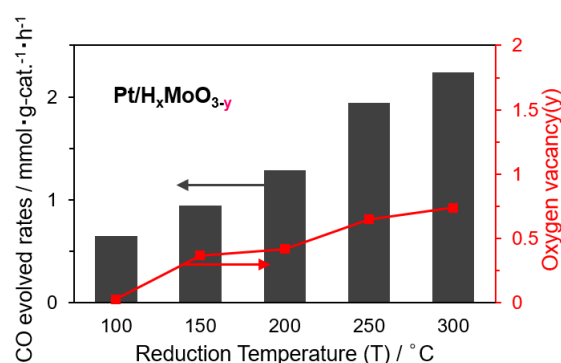


Fig. 1. The relationship between the CO evolution rates in the reverse water gas shift reaction over Pt/H_xMoO_{3-y}(T) and the stoichiometry of the oxygen vacancy (y) determined by TG analysis.

ら、触媒活性と導入酸素欠陥量に相関があることが示された (Fig. 1)。Pt/H_xMoO_{3-y}(200) の in-situ Mo K-edge XAFS 測定を行ったところ、H₂, CO₂ それぞれの流通により XANES スペクトルのシフトが確認された。これらの測定によって見積もられた Mo 価数の変化から、本反応は酸素欠陥を介したサイクル的酸化還元により進行していることが示された³⁾。Pt/H_xMoO_{3-y}(200) の in-situ UV-vis 測定を行なったところ、100~200 °C での H₂ 還元により SPR に基づく 570 nm 付近を中心とした吸収ピークが発現し、吸光度が徐々に増加した。可視光照射下での反応結果から、SPR 由来光吸収が活性向上に寄与していることを確認した。

文 献

- 1) H. Cheng, M. Wen, X. Ma, Y. Kuwahara, K. Mori, Y. Dai, B. Huang, H. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 9316 (2016)
- 2) H. Ge, Y. Kuwahara, K. Kusu, H. Yamashita, *J. Mater. Chem. A*, **9**, 13898 (2021)
- 3) Y. Kuwahara, T. Mihogi, K. Hamahara, K. Kusu, H. Kobayashi, H. Yamashita, *Chem. Sci.*, **12**, 9902, (2021)

*E-mail: kuwahara@mat.eng.osaka-u.ac.jp

水素スピルオーバーを利用した還元型酸化チタン光触媒の調製

○豊永 哲也¹, 山崎 友香理¹, 森 浩亮^{1,2}, 桑原 泰隆^{1,2,3}, 山下 弘巳^{1,2*}

¹大阪大学大学院工学研究科, ²京都大学触媒電池元素戦略研究拠点, ³JST さきがけ

Preparation of Reduced Titanium Dioxide Assisted by Hydrogen Spillover

○Tetsuya Toyonaga¹, Yukari Yamazaki¹, Kohsuke Mori^{1,2},
Yasutaka Kuwahara^{1,2,3}, and Hiromi Yamashita^{1,2*}

¹Graduate School of Engineering, Osaka University,

²Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries Kyoto University, ³JST PRSTO

1. 緒言

水素スピルオーバーは、担持金属粒子上で水素が結合開裂し、担体金属の表面を流れていく現象であり、還元性担体上で進行する¹⁾。その過程で、メタルカチオンが還元され、酸素欠陥を導入することが可能である。還元性担体の一つである酸化チタン(TiO_2)は Ti^{3+} や酸素欠陥の形成によってバンドギャップ内準位が形成され、電荷移動効率の向上や可視光応答性の発現といった特徴を示す。本研究では、水素スピルオーバーを用いて、比較的温和な条件で酸化チタンを還元し、可視光照射下で高い活性を示す還元型酸化チタンナノロッド光触媒を開発した。

2. 実験

本研究では、既報に従ってナノロッド型酸化チタン(TNR)を調製した²⁾。合成した TNR に、含浸法によって Pt 前駆体を担持し、200~600°C で 2 h 水素還元して、Pt/TNR-x (H_2 還元温度(°C) $x = 200, 400, 600$) を調製した。調製した触媒の物性評価は H_2 -TPR, TEM, ESR などを用いて行った。光触媒活性は、メタノール水溶液に所定量の光触媒を入れ、可視光($\lambda > 420 \text{ nm}$)照射下で水素生成反応を行うことで評価した。

3. 結果と考察

調製した TNR の H_2 -TPR 測定の結果から、Pt を担持して水素還元することで、103°C に Pt^{n+} の還元由来のピークが確認され、126°C、350°C に水素スピルオーバーによる TNR の還元由来のピークが確認された(Fig. 1)。また ESR 測定の結果から、Pt/TNR-200 で Ti^{3+} が形

成されていることが確認された。したがって、水素スピルオーバーを用いることによって、比較的温和な条件で TNR を還元することが可能であることが確認された。Pt/TNR-400 では Ti^{3+} に加えて酸素欠陥が形成され、さらに Pt/TNR-600 では欠陥量の増加が確認された。また、可視光照射下でメタノール水溶液からの水素生成反応を行った結果、Pt/TNR-200 が最も高い活性を示した。以上の結果から、表面 Ti^{3+} は TNR の表面再結合を抑制し、光触媒活性の向上をもたらすことが示唆された。

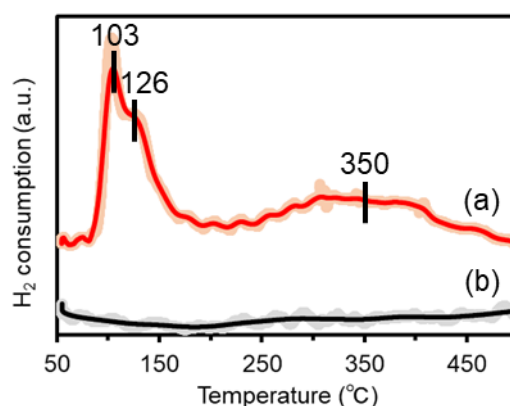


Fig. 1. H_2 -TPR profiles of (a) Pt^{n+} /TNR, (b) TNR. Fitting curve spectra overlap the obtained spectra displayed with plots.

文 献

- 1) R. Prins, *Chem. Rev.*, **112**, 2714 (2012).
- 2) Y. Yamazaki, M. Fujitsuka, S. Yamazaki, *ACS Appl. Nano Mater.*, **2**, 5890 (2019).

*E-mail: yamashita@mat.eng.osaka-u.ac.jp

鉱物表面における乾湿サイクルを用いたヘテロジペプチドの合成

○内田 大地¹, 石川 大輔¹, 原 正彦^{1*}

¹東京工業大学物質理工学院

Synthesis of hetero-dipeptides using a dry-wet cycle on a mineral

○Daichi Uchida¹, Daisuke Ishikawa¹ and Masahiko Hara^{1,*}

¹School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology

1. 背景

生命を介さずにアミノ酸がペプチド、そしてタンパク質へと複雑化する過程の解明は、生命誕生以前の地球における生体分子の起源を探る上で重要である。特に、異なる種類のアミノ酸の重合過程の探究は、原始地球上に複雑な構造を有するペプチドの存在を示唆する意義をもつ。非生物的にアミノ酸が脱水反応を伴って重合し得る環境として、鉱物表面における乾湿サイクルという、間欠泉のような乾燥と湿潤が絶えず繰り返される場所が注目されている^{1,2)} (Fig. 1)。本研究では複数種のアミノ酸からペプチドが生成する過程の最初期段階であるヘテロジペプチド(異種アミノ酸2量体)に注目し、乾湿サイクルを用いたヘテロジペプチドの合成、およびその合成メカニズムの解明を目的とする。

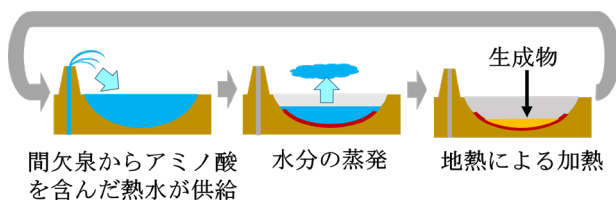


Fig. 1. 乾湿サイクル模式図

2. 実験

アミノ酸の乾湿サイクル重合を行う鉱物として、グリシン単体の重合において高いペプチド収率が報告されている酸化チタン³⁾に着目し、アナターゼ型酸化チタン表面上におけるグリシンとアラニンの混合物からのヘテロジペプチドの合成を試みた。ペレット状に固めた酸化チタンを180 °Cに加熱し、ここにグリシンとアラニンの混合溶液を1分間隔で滴下することで乾湿サイクルを行った。乾湿サイクル後の酸化チタンを超純水に浸漬することで、生成物を水相に溶出させ、そ

の上清をマトリックス支援レーザー脱離イオン化飛行時間型質量分析計(MALDI-TOF-MS)で解析した。

3. 結果

乾湿サイクル後の酸化チタンを超純水に浸漬して得た上清のMALDI-TOF-MSの質量スペクトルをFig. 2に示す。プロトン化したグリシルグリシン($m/z = 133.13$)およびアラニルアラニン($m/z = 161.18$)に加え、グリシンとアラニンのヘテロジペプチドであるグリシルアラニン($m/z = 147.15$)、あるいはアラニルグリシン($m/z = 147.15$)に相当する質量スペクトルが得られた。

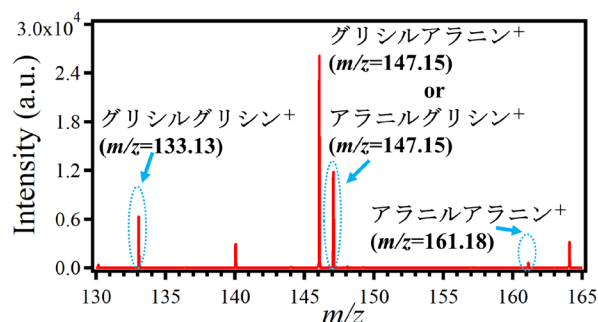


Fig. 2. 酸化チタン上でグリシンとアラニンを用いて乾湿サイクルを行った際のMALDI-TOF-MS測定結果

4. 謝辞

MALDI-TOF-MS測定に関して、東京工業大学オープンファシリティーセンター分析部門小泉公人氏に技術支援を頂いた。

文 献

- 1) N. Kitadai, et al.: Orig. Life Evol. Biosph. **47**, 123 (2017).
- 2) S. Maruyama, et. al.: J. Geog. **128**, 513 (2019).

*E-mail: masahara@echem.titech.ac.jp