

Fri. Nov 5, 2021

Room C

Surface Science(SS2) Chemical Property

[3Ca01-12] SS2

座長:小坂谷 貴典(自然科学研究機構分子科学研究所)、服部 卓磨(大阪大学)

9:00 AM - 12:00 PM Room C (Takamatsu)

- [3Ca01] Investigation on the mechanism of LiOH hydration using near infrared spectroscopy
*masato takeuchi¹, Ryo Kurosawa², Junichi Ryu², Masaya Matsuoka¹ (1. Osaka Prefecture University, 2. Chiba University)
9:00 AM - 9:15 AM
- [3Ca02] Nuclear spin conversion of polyatomic molecules isolated in rare-gas condensed layers
*Hiroyuki Kawabe¹, Ichiro Arakawa¹, Koichiro Yamakawa² (1. Department of Physics, Gakushuin University, 2. Japan Atomic Energy Agency)
9:15 AM - 9:30 AM
- [3Ca03] Theoretical model of hydrogen absorption via adsorption using 2-step reaction kinetics
*Taro Yakabe¹, Gaku Imamura¹, Genki Yoshikawa¹, Naoya Miyauchi¹, Masahiro Kitajima¹, Akiko N Itakura¹ (1. National Institute for Materials Science)
9:30 AM - 9:45 AM
- [3Ca04] Velocity dependence of spin polarization of spin-polarized atomic hydrogen beam
*Hiroki Nakatsu¹, Kouta Shimazaki¹, Yuki Nagaya¹, Hirokazu Ueta², Shohei Ogura³, Katsuyuki Fukutani^{1,2} (1. IIS Univ. of Tokyo, 2. JAEA-ASRC, 3. Tokyo Denki Univ.)
9:45 AM - 10:00 AM
- [3Ca05] Development of low energy H⁺ ion gun toward evaluation of H⁺ permeability of graphene
*tomoo terasawa^{1,2}, Katsuyuki Fukutani^{1,2}, Satoshi Yasuda¹, Hidehito Asaoka¹ (1. ASRC, JAEA, 2. IIS, The University of Tokyo)
10:00 AM - 10:15 AM
- [その他] Break time
10:15 AM - 10:30 AM
- [3Ca07] Surface chemistry of carbon dioxide on copper model catalysts studied by ambient-pressure X-ray photoelectron spectroscopy
*takanori koitaya^{1,2}, Susumu Yamamoto^{3,4}, Iwao

Matsuda³, Jun Yoshinobu³ (1. Institute for Molecular Science, National Institutes of Natural Sciences, 2. JST PRESTO, 3. The Institute for Solid State Physics (ISSP), The University of Tokyo, 4. International Center for Synchrotron Radiation Innovation Smart (SRIS), Tohoku University)
10:30 AM - 11:00 AM

- [3Ca09] Unstable intermediate of methanol synthesis by CO₂ hydrogenation on Cu(111) surface
*Ryusei Kojima¹, Yasutaka Sawaki¹, Kotaro Takeyasu¹, Takahiro Kondo¹, Tadahiro Fujitani², Junji Nakamura¹ (1. University of Tsukuba, 2. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology)
11:00 AM - 11:15 AM
- [3Ca10S] Formic acid synthesis by CO₂ hydrogenation using Pd nanocatalyst modified with GaO_x
*Hiroto Hata¹, Kohsuke Mori^{1,2}, Hiromi Yamashita^{1,2} (1. Graduate School of Engineering, Osaka University, 2. Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries, Kyoto University)
11:15 AM - 11:30 AM
- [3Ca11S] Role of missing-linker sites in Zr-MOF for photocatalytic hydrogen peroxide production
*Yoshifumi Kondo¹, Yasutaka Kuwahara^{1,2,3}, Kohsuke Mori^{1,2}, Hiromi Yamashita^{1,2} (1. Graduate School of Engineering, Osaka University, 2. Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries, Kyoto University, 3. JST PRESTO)
11:30 AM - 11:45 AM
- [3Ca12S] Nitrous oxide reduction at tin-modified platinum-palladium single crystalline electrodes
*JINHANG ZHENG¹, MASARU KATO^{1,2}, ICHIZO YAGI^{1,2} (1. Graduate School of Environmental Science, Hokkaido University, 2. Faculty of Environmental Earth Science, Hokkaido University)
11:45 AM - 12:00 PM

[3Ca01-12] SS2

座長:小坂谷 貴典(自然科学研究機構分子科学研究所)、服部 卓磨(大阪大学)

Fri. Nov 5, 2021 9:00 AM - 12:00 PM Room C (Takamatsu)

[3Ca01] Investigation on the mechanism of LiOH hydration using near infrared spectroscopy*masato takeuchi¹, Ryo Kurosawa², Junichi Ryu², Masaya Matsuoka¹ (1. Osaka Prefecture University, 2. Chiba University)

9:00 AM - 9:15 AM

[3Ca02] Nuclear spin conversion of polyatomic molecules isolated in rare-gas condensed layers*Hiroyuki Kawabe¹, Ichiro Arakawa¹, Koichiro Yamakawa² (1. Department of Physics, Gakushuin University, 2. Japan Atomic Energy Agency)

9:15 AM - 9:30 AM

[3Ca03] Theoretical model of hydrogen absorption via adsorption using 2-step reaction kinetics*Taro Yakabe¹, Gaku Imamura¹, Genki Yoshikawa¹, Naoya Miyauchi¹, Masahiro Kitajima¹, Akiko N Itakura¹ (1. National Institute for Materials Science)

9:30 AM - 9:45 AM

[3Ca04] Velocity dependence of spin polarization of spin-polarized atomic hydrogen beam*Hiroki Nakatsu¹, Kouta Shimazaki¹, Yuki Nagaya¹, Hirokazu Ueta², Shohei Ogura³, Katsuyuki Fukutani^{1,2} (1. IIS Univ. of Tokyo, 2. JAEA-ASRC, 3. Tokyo Denki Univ.)

9:45 AM - 10:00 AM

[3Ca05] Development of low energy H⁺ ion gun toward evaluation of H⁺ permeability of graphene*tomoo terasawa^{1,2}, Katsuyuki Fukutani^{1,2}, Satoshi Yasuda¹, Hidehito Asaoka¹ (1. ASRC, JAEA, 2. IIS, The University of Tokyo)

10:00 AM - 10:15 AM

[その他] Break time

10:15 AM - 10:30 AM

[3Ca07] Surface chemistry of carbon dioxide on copper model catalysts studied by ambient-pressure X-ray photoelectron spectroscopy*takanori koitaya^{1,2}, Susumu Yamamoto^{3,4}, Iwao Matsuda³, Jun Yoshinobu³ (1. Institute for Molecular Science, National Institutes of Natural Sciences, 2. JST PRESTO, 3. The Institute for Solid State Physics (ISSP), The University of Tokyo, 4. International Center for Synchrotron Radiation Innovation Smart (SRIS), Tohoku University)

10:30 AM - 11:00 AM

[3Ca09] Unstable intermediate of methanol synthesis by CO₂ hydrogenation on Cu(111) surface*Ryusei Kojima¹, Yasutaka Sawaki¹, Kotaro Takeyasu¹, Takahiro Kondo¹, Tadahiro Fujitani², Junji Nakamura¹ (1. University of Tsukuba, 2. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology)

11:00 AM - 11:15 AM

[3Ca10S] Formic acid synthesis by CO₂ hydrogenation using Pd nanocatalyst modified with GaO_x

*Hiroto Hata¹, Kohsuke Mori^{1,2}, Hiromi Yamashita^{1,2} (1. Graduate School of Engineering, Osaka University, 2. Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries, Kyoto University)

11:15 AM - 11:30 AM

[3Ca11S] Role of missing-linker sites in Zr-MOF for photocatalytic hydrogen peroxide production

*Yoshifumi Kondo¹, Yasutaka Kuwahara^{1,2,3}, Kohsuke Mori^{1,2}, Hiromi Yamashita^{1,2} (1. Graduate School of Engineering, Osaka University, 2. Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries, Kyoto University, 3. JST PRESTO)

11:30 AM - 11:45 AM

[3Ca12S] Nitrous oxide reduction at tin-modified platinum-palladium single crystalline electrodes

*JINHANG ZHENG¹, MASARU KATO^{1,2}, ICHIZO YAGI^{1,2} (1. Graduate School of Environmental Science, Hokkaido University, 2. Faculty of Environmental Earth Science, Hokkaido University)

11:45 AM - 12:00 PM

近赤外分光法による水酸化リチウム水和機構の検討

○竹内 雅人¹, 黒沢 涼², 劉 醇一², 松岡 雅也¹

¹大阪府立大学大学院 工学研究科, ²千葉大学大学院 工学研究院

Investigation on the mechanism of LiOH hydration using Near infrared spectroscopy

○Masato Takeuchi¹, Ryo Kurosawa², Junichi Ryu², and Masaya Matsuoka¹

¹Osaka Prefecture University, ²Chiba University

1. はじめに

Mg(OH)₂ の脱水および MgO の水和反応を利用した化学蓄熱材料が研究されている。Mg(OH)₂ は約 370℃ で脱水反応が進行するが、Mg(OH)₂ に種々の Li 化合物を担持すると、脱水温度が 250~300℃ まで低温化する^{1,2)}。筆者らはこれまで、中赤外および近赤外分光法を用いて、Mg(OH)₂ の脱水および MgO の水和機構および Li 化合物の添加効果について報告してきた^{3,4)}。本研究では、近赤外分光法を用いて、水酸化リチウムの水和状態の違いに基づく構造変化、水和機構について考察した。

2. 実験項

水酸化リチウム一水和物 (LiOH·H₂O) および無水物 (LiOH) は、それぞれナカライテスク、東京化成より購入した。水和水を含まない水酸化リチウムは、上記の LiOH を 150℃ で 24 h 乾燥することで得た。この LiOH (無水物) を室温 (相対湿度 60%) で静置し、水和する過程の NIR スペクトルを測定した。測定には、近赤外測定用にカスタマイズした FT-NIR 分光光度計 (FT/IR-4700 日本分光) を用いた。

3. 結果と考察

Fig. 1 には、LiOH·H₂O および LiOH の NIR スペクトルを示す。(a) LiOH·H₂O (as-received) では、7137 cm⁻¹ と 6970 cm⁻¹ に吸収が観測され、前者は LiOH·H₂O 層間の OH⁻、後者は結晶水に帰属できる。(b) LiOH (as-received) では、LiOH 表面の OH⁻、および層間の OH⁻ に基づく吸収がそれぞれ 7340 cm⁻¹ と 7171 cm⁻¹ に観測されたのに加え、一水和物に基づく吸収 (7137 cm⁻¹ と 6970 cm⁻¹) が観測された。この結果は、未開封の試薬を開封した直後でも、10~20%の一水和物が混入していることを示唆している。この LiOH (as-received) を 150℃ で乾

燥させた試料のスペクトル(c)では、一水和物に基づく吸収が消失し、無水物に基づく吸収のみが観測された。これらの知見に基づき、LiOH (無水物) が水和する過程の NIR スペクトルを測定し、その水和機構を考察したところ、LiOH 層間の OH⁻ の水和は二次反応に従うのに対し、表面 OH⁻ の水和は二次反応では解析できなかった。これらの詳細について報告する。

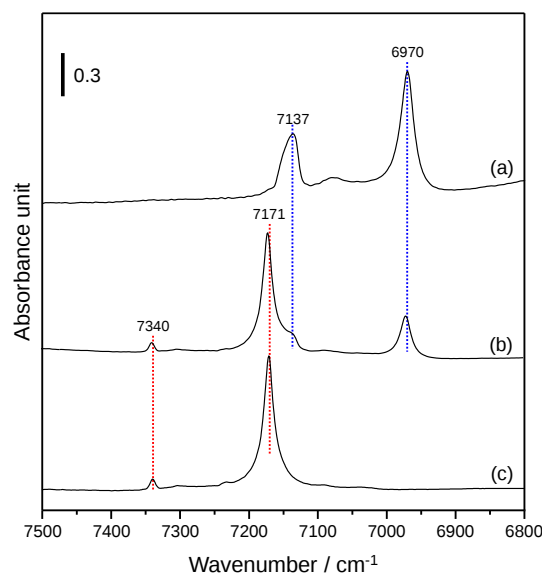


Fig. 1 NIR spectra of (a) LiOH·H₂O (as-received), (b) LiOH (as-received), and (c) LiOH after drying at 150 °C for 24 h.

文 献

- 1) H. Ishitobi, K. Uruma, M. Takeuchi, J. Ryu, Y. Kato, *Appl. Therm. Eng.*, **50**, 1639–1644 (2013).
- 2) R. Kurosawa, M. Takeuchi, J. Ryu, *ACS Omega*, **4**, 17752–17761 (2019).
- 3) R. Kurosawa, M. Takeuchi, J. Ryu, *J. Phys. Chem. C*, **125**, 5559–5571 (2021).
- 4) A. Kondo, R. Kurosawa, J. Ryu, M. Matsuoka, M. Takeuchi, *J. Phys. Chem. C*, **125**, 10937–10947 (2021).

*E-mail: masato-t@chem.osakafu-u.ac.jp

希ガス凝縮層中に分離した多原子分子の核スピン転換

○川邊 裕之^{1*}, 荒川 一郎¹, 山川 紘一郎²¹学習院大学理学部, ²日本原子力研究開発機構

Nuclear spin conversion of polyatomic molecules isolated in rare-gas condensed layers

○Hiroyuki Kawabe^{1*}, Ichiro Arakawa¹, and Koichiro Yamakawa²¹Department of Physics, Gakushuin University, ²Japan Atomic Energy Agency

1. はじめに

スピン 1/2 の水素原子核(陽子)を等価位置に有する分子には, 合成スピン I の値によって分類される核スピン異性体が存在する. これら異性体間の変換は核スピン転換と呼ばれ, その機構に関心が持たれてきた.^{1,2} 各異性体は特定の回転状態と結びつくため, 振動回転分光法を用いて核スピン転換が観測可能である. 凝縮系における核スピン転換は, H_2O , NH_3 , CH_4 など様々な分子を対象に研究されてきた. NH_3 は, パラ ($I = 1/2$), オルソ ($I = 3/2$) の 2 種類の異性体を有し, 反転運動が転換に及ぼす影響について興味を持たれている.⁴ 4つの水素原子核を持つ CH_4 には, パラ ($I = 0$), オルソ ($I = 1$), メタ ($I = 2$) の 3 種類の異性体が存在し, それらの転換過程は十分明らかになっていない. 本研究では, 希ガス凝縮層内に分離した CH_4 と NH_3 の核スピン転換速度を赤外吸収分光法で測定し, 転換機構を調べた.

2. 実験方法

実験装置は真空容器, フーリエ変換赤外分光計, HgCdTe 検出器, 気体導入系からなる. 真空容器内の到達圧力は 1×10^{-7} Pa である. 測定気体 X ($= \text{CH}_4$ or NH_3) と希ガス RG ($= \text{Ar}$ or Kr) を分圧比 $\text{RG}/X = 1000$ で混合し, 9.5 K に冷却した試料室内の Au 基板上に凝縮した. 30 K の平衡分布から 9.5 K の分布への転換過程を見るため, 試料を 30 K で 3 分間アニールした後に再冷却し, 赤外吸収スペクトルの時間変化を測定した.

3. 実験結果

Kr 凝縮層中に分離した CH_4 の ν_4 振動領域における赤外吸収スペクトルの時間変化を Fig. 1 に示す. 吸収バンドは振動回転構造を有しており, 低波数側からそれぞれ P(1), Q(1), R(0), R(1) 遷移に対応している.³

時間経過と共に, R(0)の強度が増加する一方で P(1), Q(1), R(1)の強度が減少しており, これはオルソからメタへの核スピン転換に由来する. 積分強度の時間変化を指数関数によりフィッティングしたところ, 転換速度 $k = 2.1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ を得た. 本発表では, CH_4 と NH_3 の核スピン転換速度を議論すると共に, Ar と Kr を用いた場合の結果を比較する.

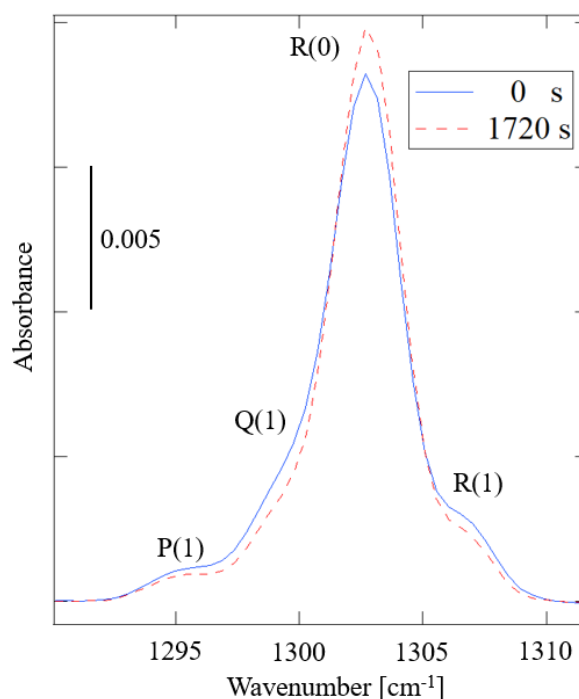


Fig. 1. Kr凝縮層中に分離した CH_4 の赤外吸収スペクトルの時間変化. 基板温度は 9.5 K.

文 献

- 1) S. Buchman et al., Phys. Rev. B **26**, 1459 (1982).
- 2) S. Grieger et al., Z. Phys. B, **87** 203 (2015).
- 3) T. Sugimoto et al., Eur. Phys. J. D **72**, 42 (2018).

*E-mail: 20141004@gakushuin.ac.jp

水素の吸着・吸蔵現象の反応速度論を用いた理論モデル

○矢ヶ部太郎^{1*} 今村岳² 吉川元超³, 宮内直弥¹, 北島正弘¹, 板倉明子¹

¹ 先端材料解析研究拠点 物質材料研究機構,

² 国際ナノアーキテクニクス研究拠点 物質材料研究機構

³ センサ・アクチュエータ研究開発センター 物質材料研究機構

Theoretical model of hydrogen absorption via adsorption using 2-step reaction kinetics

○Taro Yakabe¹, Gaku Imamura², Genki Yoshikawa³, Naoya Miyauchi¹, Masahiro Kitajima¹,
and Akiko N. Itakura¹

¹Research Center for Advanced Measurement and Characterization, National Institute for Materials Science,

²International Center for Materials Nanoarchitectonics, National Institute for Materials Science,

³Center for Functional Sensor & Actuator, National Institute for Materials Science

1. はじめに

水素は最も小さな元素であり、金属などの固体中に容易に入り込むことが可能である。水素の吸蔵現象は主にジーベルツ則により評価されるが、理論値に合わない場合も多くみられる。その理由の一つは、ジーベルツ則が低濃度の場合に成り立つ近似式であるからである。ジーベルツ則は Fowler and Smithells[1]と Lacher[2]によって発表された水素の溶解度理論の近似として導くことができる。しかしながら、この理論は熱統計力学の深い知識が必要で使われることが多くないのが現状である。

2. 実験および理論

今回、我々は膜型表面応力センサ (Membrane Surface Stress sensor, MSS) を用いて単体の Pd およびアモルファス Pd 合金の水素吸蔵過程を調べた。その際、水素濃度に対するモルファス Pd 合金への水素吸蔵量の関係 (Fig. 1)、そして水素濃度に対する単体 Pd の吸蔵速度について調べると、ジーベルツ則に従わず、むしろラングミュア則となることを見出した。また、我々はこの吸着を経た吸蔵過程について反応速度論を用いた理論モデル作り、その理論によりこれらの関係が良く説明できることがわかった。また、この理論は①ジーベルツ則および溶解度理論と同じ結果を導き出すことができること、②吸着反応が吸蔵反応に対して早い場合は吸蔵速度がラングミュア則に従うことを理論的に説明することが可能である。[3, 4]

3. まとめ

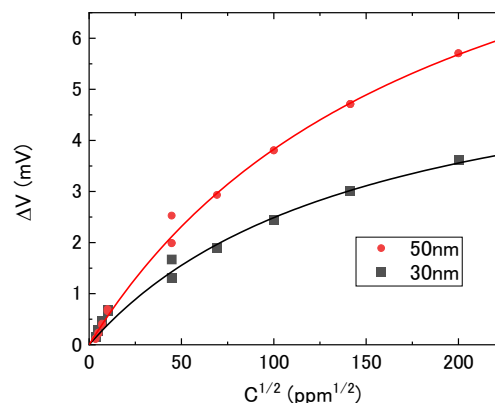


Fig. 1. 水素濃度の平方根と水素吸蔵量に対応する応力変化の関係

今回得られた理論的取り扱い、表面の効果の大きい微粒子や非常に薄い膜において有用だと考えられる。近年、二酸化炭素排出量規制などの環境問題の深刻化とともに水素研究への期待は高まってきている。この理論はナノテクノロジーを用いた水素研究などに役立つのではと期待している。

文 献

- [1] Fowler, R. H. & Smithells, C. J. A, Proc. R. Soc. Lond. Ser. A Math. Phys. Sci. 160, 37 (1937).
- [2] Lacher, J. R., Proc. R. Soc. Lond. Ser. A Math. Phys. Sci. 161, 525 (1937).
- [3] Yakabe, T., Imamura, G., Yoshikawa, G., Kitajima, M., Itakura, A. N., J. Phys. Commun. 4, 025005 (2020).
- [4] Yakabe T., Imamura G., Yoshikawa G., Miyauchi N., Kitajima M., Itakura A.N., Sci. Rep. (2021) accepted.

*E-mail: yakabe.taro@nims.go.jp

スピン偏極水素原子ビームにおける偏極度の速度依存性

○中津裕貴^{1*}, 島崎紘太¹, 長屋勇輝¹, 植田寛和², 小倉正平³, 福谷克之^{1,2}

¹東京大学生産研究所, ²原子力機構先端研, ³東京電機大学

Velocity dependence of spin polarization of spin-polarized atomic hydrogen beam

○Hiroki Nakatsu¹, Kouta Shimazaki¹, Yuki Nagaya¹,
Hirokazu Ueta², Shohei Ogura³, Katsuyuki Fukutani^{1,2}

¹IIS Univ. of Tokyo, ²JAEA-ASRC, ³Tokyo Denki Univ.

水素原子は1つの電子と1つの陽子から構成されており、ゼロ磁場下ではスピン三重項、及びスピン三重項の状態が存在するが、磁場の下ではその縮退が解ける。六極磁石を用いることで、水素原子の電子スピン状態のうちの1つを選択的に分離することができる。本研究の目的は、スピン偏極水素原子ビームを開発し、表面科学分野の研究に応用することである。

図1に実験装置の概略図を示す。マイクロ波放電により水素分子を原子へと解離し、チョッパーにより水素原子ビームのパルス化を行った。六極磁石によりアップスピン状態の水素原子のみ収束し、スピン偏極したビームを生成した。スピン偏極度は、水素原子ビームをスピンに応じて空間的に分離するシュテルン-ゲルラッハ(SG)磁石を用いて測定した。水素原子の検出には(2+1)過程の多光子共鳴イオン化法(REMPI)を用いる。六極磁石の焦点距離は水素原子の速度に依存するため、チョッパーとREMPIレーザーの遅延時間を制御することで水素原子の速度を選択して測定を行った。

図2にSG通過後の各速度におけるビームプロファイルを示す。速度に応じてアップスピン状態の収束度、ダウンスピンの発散度が異なるため形状の異なるビームプロファイルが得られた。図3にこの測定系における速度 $v = 2400$ m/s の水素原子ビームの軌道計算を示す[1]。軌道計算を各速度において行った結果、測定結果の傾向と一致した。また、軌道計算を行いアパチャーの大きさを最適化しセンターストップを取り付けることで、ビーム強度の低下を抑えた上でスピン偏極水素原子ビームのスピン偏極度を約100%にできることがわかった。

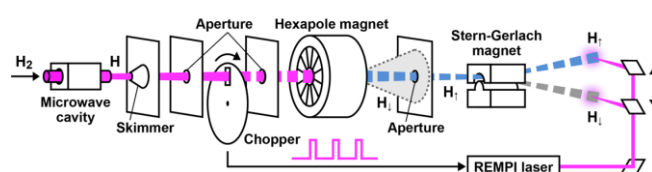


Fig. 1. 測定系の概略図

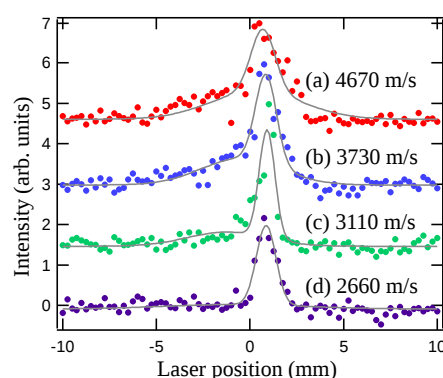


Fig. 2. SG 通過後の各速度のビームプロファイル

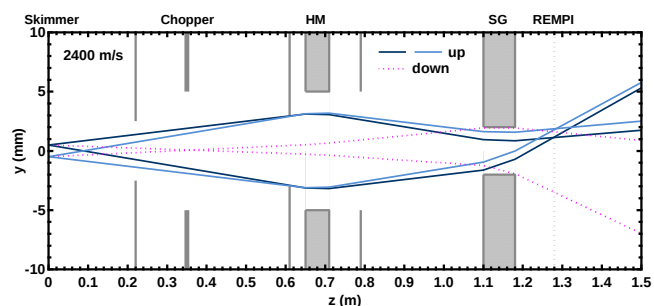


Fig. 3. 水素原子のスピン選別の軌道計算

文 献

[1] S. Ogura et al., J. Vac. Soc. Jpn 54, 192 (2011).

*E-mail: nakatsu8@iis.u-tokyo.ac.jp

グラフェンの H^+ 透過能評価に向けた低速 H^+ 照射装置の開発

○寺澤 知潮^{1,2*}, 福谷 克之^{1,2}, 保田 諭¹, 朝岡 秀人¹

¹日本原子力研究開発機構先端基礎研究センター, ²東京大学生産技術研究所

Development of Low Energy H^+ Ion Gun toward Evaluation of H^+ Permeability of Graphene

○Tomoo Terasawa^{1,2*}, Katsuyuki Fukutani^{1,2}, Satoshi Yasuda¹, and Hidehito Asaoka¹

¹ASRC, JAEA, ²IIS, The University of Tokyo

1. 序論

炭素原子のハニカム格子からなるグラフェンは気体分子やイオンに対して不透過性を示す¹⁾。一方で水素イオンであればグラフェンを透過できること、透過の際には H^+ が D^+ に比べて透過しやすいという同位体効果が報告されてきた²⁾。しかし、これまでの研究は主に水またはプロトン伝導膜中のグラフェンに対して水素イオンを電氣的にドリフトさせて透過させており、グラフェンのみの透過能を評価したとは言い難い。このため水素イオン透過の反応機構は未解明である。

真空中での水素イオン照射であればグラフェンの水素イオン透過能を直接計測し機構を解明できると期待できる。このとき、水素イオンの透過について 1 eV 程度のエネルギー障壁が報告されているため²⁾、 $<1\text{ eV}$ のエネルギー分解能 (ΔE) を持つイオン照射が必要とされる。水素イオンのエネルギー分解能 ΔE を小さくするためには、運動エネルギー E および装置によって決まる $\Delta E/E$ を小さくする必要がある。しかし、低速の水素原子 ($\sim 1\text{ eV}$) もしくは B や N のイオン ($\sim 20\text{ eV}$) の照射は前例があるものの^{3,4)}、低速そしてエネルギー分解した水素イオンを真空中でグラフェンに照射する研究は報告がなかった。

そこで本研究ではグラフェンの水素イオン透過能の評価のため、静電半球型のモノクロメータを用いた超低速の水素イオン照射装置を開発し、 $\Delta E < 1\text{ eV}$ の水素イオンをグラフェンに照射することを目的とした。

2. 結果と考察

電子衝撃型のイオン銃によって生じた水素イオンが静電半球型のモノクロメータ、イオンの質量分離を行う Wien 型のフィルタ、イオンレンズ、試料ステージを経てマイクロチャンネルプレート (MCP) へと到達する装置を作成した。

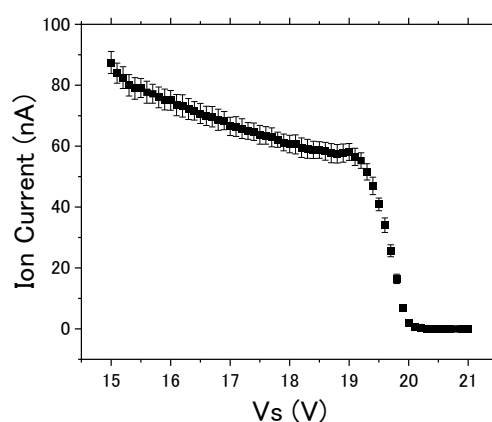


Fig. 1. 試料ステージ(電位 V_s)を通過して MCP に到達したイオンのイオン電流の V_s 依存性。

$5 \times 10^{-7}\text{ Pa}$ の真空槽に $2 \times 10^{-2}\text{ Pa}$ の水素ガスを供給して実験を行った。静電半球型のモノクロメータを通過するイオンの運動エネルギーを 20 eV とした時、試料ステージ電位 V_s を走査した際の MCP で取得したイオン電流 I を Fig. 1 に示す。試料ステージ電位 $= 19.7\text{ V}$ を中心に急峻にイオン電流が低下した。これにより $E \sim 20\text{ eV}$ のイオンの選別に成功したと言える。また、 dI/dV をガウス関数でフィットしイオンの運動エネルギーの半値幅は 0.5 eV 程度と見積もられた。これは、 $\Delta E < 1\text{ eV}$ のイオンビームが得られたことを示唆する。

Fig. 1 では H_2 分子の電子衝撃型のイオン化における主成分である H_2^+ を Wien フィルタによって選別した。Wien フィルタを用いた H^+ の分離および H^+ イオンビームのエネルギー分解能については当日議論する。

文 献

- 1) J. S. Bunch, et al., Nano Lett. **8**, 2458 (2008).
- 2) M. Lozada-Hidalgo, et al., Science **351**, 68 (2016).
- 3) H. Jiang, et al., Science **364**, 379 (2019).
- 4) P. Willke, et al., Nano Lett. **15**, 5110 (2015).

*E-mail: terasawa.tomoo@jaea.go.jp

10:15 AM - 10:30 AM (Fri. Nov 5, 2021 9:00 AM - 12:00 PM Room C)

[その他] Break time

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

雰囲気光電子分光法による銅モデル触媒における二酸化炭素の表面反応の観測

○小坂谷 貴典^{1,2*}, 山本 達^{3,4}, 松田 巖³, 吉信 淳³¹分子科学研究所, ²JST さきがけ, ³東京大学物性研究所,
⁴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

Surface Chemistry of Carbon Dioxide on Copper Model Catalysts Studied by Ambient-Pressure X-ray Photoelectron Spectroscopy¹⁾

○Takanori Koitaya^{1,2*}, Susumu Yamamoto^{3,4}, Iwao Matsuda³ and Jun Yoshinobu³¹Institute for Molecular Science, ²JST PRESTO, ³ISSP, The University of Tokyo, ⁴SRIS, Tohoku University

実際に反応が起こっている条件下で不均一触媒表面の分光測定（オペランド観測²⁾）を行うことにより、触媒反応機構の解明につながる直接的かつ重要な知見が得られると期待される。数あるオペランド観測手法の中で、気相雰囲気中で測定を行う雰囲気光電子分光（Ambient-pressure XPS; AP-XPS）は、触媒表面および表面吸着種の化学状態の検出や、元素選択的に定量評価が可能といった特徴を有し、近年世界各地の研究機関および高輝度放射光施設に導入されている。³⁾

我々は放射光施設 SPring-8 高輝度軟 X 線ビームライン BL07LSU において軟 X 線雰囲気光電子分光システムを立ち上げ、さまざまなモデル触媒や実用材料のオペランド観測を行っている。^{1), 4)-10)} 本講演では研究の一例として、単結晶銅表面をモデル触媒とした二酸化炭素の活性化および水素化の雰囲気光電子分光測定結果を紹介するとともに、^{1), 4), 5)} 雰囲気光電子分光法の特徴や装置の詳細、および今後の研究の展望についても議論する。

文 献

- 1) T. Koitaya, S. Yamamoto, I. Matsuda, and J. Yoshinobu, e-J. Surf. Sci. Nanotechnol. **17**, 169 (2019).
- 2) M. A. Bañares, Catal. Today. **100**, 71 (2005).
- 3) J. Schnadt, J. Knudsen and N. Johansson, J. Phys.: Condens. Matter. **32**, 413003 (2020).
- 4) T. Koitaya et al., Top. Catal. **59**, 526 (2016).
- 5) T. Koitaya et al., ACS Catal. **9**, 4539 (2019).
- 6) S. Yamamoto et al., Phys. Chem. Chem. Phys. **20**, 19532 (2018).
- 7) J. Tang et al., Appl. Surf. Sci. **463**, 1161 (2019).
- 8) J. Tang et al., Appl. Surf. Sci. **480**, 419 (2019).
- 9) M. Sato et al., J. Phys. Chem. C **124**, 12466 (2020).
- 10) Y. Imazeki et al., J. Phys. Chem. C **125**, 9011 (2021).

*E-mail: koitaya@ims.ac.jp

Cu(111)表面上での CO₂ 水素化によるメタノール合成の不安定中間体

○小島 隆聖¹, 澤樹 保隆¹, 武安 光太郎¹, 近藤 剛弘¹,
藤谷 忠博², 中村 潤児^{1*}

¹筑波大学, ²産業技術総合研究所

Unstable intermediate of methanol synthesis by CO₂ hydrogenation on Cu(111) surface

○Ryusei Kojima¹, Yasutaka Sawaki¹, Kotaro Takeyasu¹, Takahiro Kondo¹,
Tadahiro Fujitani², and Junji Nakamura^{1*}

¹University of Tsukuba, ²National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

1. はじめに

Cu 系触媒は CO₂ 水素化によるメタノール合成に対して高い触媒活性を示すことが知られているが、この反応における不安定中間体を実験的に検出することが困難であるため、触媒上の詳細な反応メカニズムは明らかにされていない。これまでの研究によって、CO₂ 水素化によって生成される最初の反応中間体が 400-450 K まで安定なホルメート種(HCOO_a)であることは分かっている¹⁾。本研究の目的は、Cu(111)上に原子状水素を用いた低温下(200-300 K)でのホルメート水素化を行い、そこで形成された不安定中間体のキネティクス測定に基づいてメタノール合成の反応メカニズムを解明することである。

2. 実験

まず、表面温度 313 K の清浄な Cu(111)表面にギ酸をホルメートとして解離吸着させた。その後、表面温度を 200 K まで下げ、原子状水素を曝露した。清浄な Cu(111)表面及び各試料ガス曝露後の表面に対して赤外反射吸収分光(IRAS)測定を行い、波数ごとの反射強度の増減を観測することで、表面上の吸着種の生成や分解を解析した。また、原子状水素の曝露後、昇温脱離(TPD)測定によって脱離した分子を観測し、表面上での反応物を同定した。以上の結果と DFT 計算を使用し、Cu 表面での CO₂ 水素化によるメタノール合成のポテンシャルダイアグラムを作成した。

3. 結果と考察

表面温度 313 K の Cu(111)表面に酸素、ギ酸各 500 L を曝露してホルメートを生成した後、表面温度を 200 K に低下させ、原子状水素 1000 L(1.0 × 10⁻⁶ Torr ×

1000 s)を曝露した(Fig. 1)。その結果、1345 cm⁻¹と 1650 cm⁻¹に、それぞれバイデンテートホルメートとモノデンテートホルメート由来のピークを観測した。続いて原子状水素を曝露すると、これらのピーク面積は減少した。一方で、1367 cm⁻¹に新たなピークが発現し、水素を曝露していくとその強度が増加した。このピークは表面温度 250 K における水素化では発現しておらず、ホルメートの水素化により生成したジオキシメチレン(H₂CO_{2a})によるピークと考えられる。また、原子状水素の曝露後に TPD 測定を行った結果、243 K 付近にホルムアルデヒド(HCHO)とみられるピークが現れた²⁾。

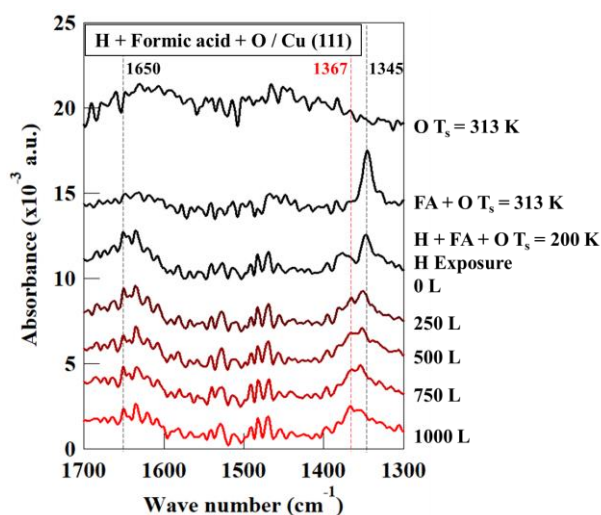


Fig. 1 Cu(111)表面上のホルメートに原子状水素を曝露したときの IRAS スペクトル変化(表面温度 200 K)

文 献

- 1) J. Nakamura, T. Fujitani, et al. Topics in Catal. **22**, 277 (2003).
- 2) M. Bowker, & R. J. Madix, Surf. Sci, **102**, 542 (1981).

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

GaO_x 修飾 Pd ナノ粒子触媒を用いた CO₂ の水素化によるギ酸合成○畑 拓仁¹, 森 浩亮^{1,2*}, 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拠点Formic acid synthesis by CO₂ hydrogenation using Pd nanocatalyst modified with GaO_x○Hiroto Hata¹, Kohsuke Mori^{1,2*} and Hiromi Yamashita^{1,2}¹ Graduate School of Engineering, Osaka University, ² Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries Kyoto University

1. 緒言

ギ酸は常温常圧において液体であり、比較的水素含有量が多い(4.4wt%)ことから水素輸送キャリアとして注目されている。ギ酸を水素輸送キャリアとして用いるためには、CO₂ からのギ酸合成反応を高効率で進行させる手法の確立が必要である。本反応系においては、Pd 系合金ナノ粒子触媒が有効であり、PdAg/TiO₂ 触媒が高活性を示すことを報告している¹。本触媒ではPdとAgの電気陰性度の差に起因する電子リッチなPdと電子プアなAgの生成が活性向上の要因とされている。そこで、本研究ではPdとの電気陰性度の差がより大きな第13族元素(Ga, Al, B)に注目し、新規不均一系触媒の開発を試みた。

2. 実験

担体としてはMelamineを大気中、550℃で焼成することで合成したg-C₃N₄を用いた。合成したg-C₃N₄上にPd前駆体および各種第13族元素前駆体を含浸担持したのち、NaBH₄を用いた化学還元を行うことでPdM/g-C₃N₄(M=Ga, Al, B)を調製した。触媒のキャラクターゼーションとして、HAADF-STEM観察、XAFS測定等を行った。

ギ酸合成反応には、反応容器としてオートクレーブを用い、触媒 10mg、H₂およびCO₂ガス各 1MPa、1MのNaHCO₃水溶液を封入して100℃で攪拌することで行った。生成したギ酸の定量には高速液体クロマトグラフィーを用い、TONを用いて活性を比較した。

3. 結果と考察

PdGa/g-C₃N₄触媒のHAADF-STEM観察から高分散に担持されたPdナノ粒子を確認した。また、XAFS測定およびEDXマッピングからGaはPd粒子上にGa酸化物クラスター状態で存在することが確認された。Ga酸化物クラスターの存在により、Pd電荷の不均衡

が生じていることがDFT計算から示唆された。(Fig.1)

ギ酸合成反応においては第13族元素の添加により触媒活性の向上が確認され、最も活性が向上したPdGa/g-C₃N₄触媒では露出Pd当たりの活性が添加前と比べておよそ10倍に向上した。(Fig.2)

活性向上の要因として、電子リッチなPdにより水素開裂ステップが、電子プアなPdによりHCO₃⁻の吸着ステップが、両者の相互作用によりHCO₃⁻の水素化ステップがそれぞれ促進されていることがH₂-D₂交換反応等の実験的考察およびDFT計算から確かめられた。

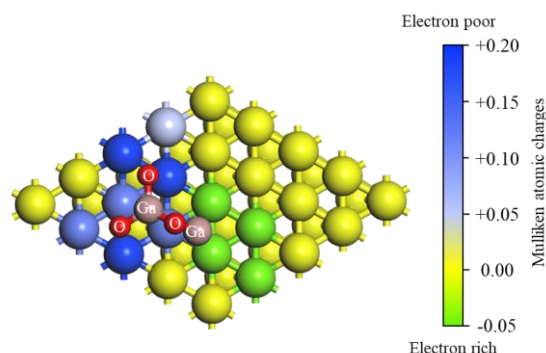


Fig.1 Pd 電荷密度解析

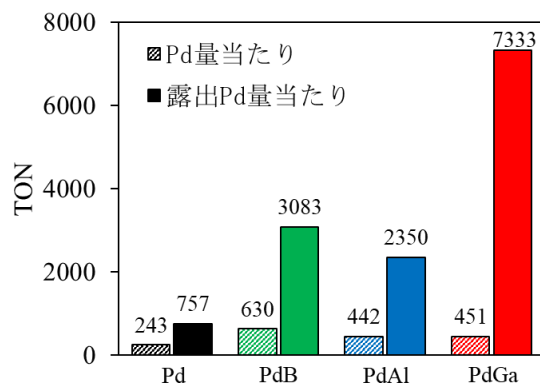


Fig.2 第13族元素添加の影響

文 献

- 1) K. Mori, T. Sano, and H. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, **140**, 8902

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

光触媒的過酸化水素生成反応における Zr-MOF のリンカー欠陥サイトの役割

○近藤 吉史¹, 桑原 泰隆^{1,2,3}, 森 浩亮^{1,2}, 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拠点, ³JST さきがけ

Role of missing-linker sites in Zr-MOF for photocatalytic hydrogen peroxide production

○Yoshifumi Kondo¹, Yasutaka Kuwahara^{1,2,3}, Kohsuke Mori^{1,2} 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

過酸化水素(H_2O_2)は環境にやさしい酸化剤であるだけでなく、1 室型燃料電池の燃料として利用できることから、近年注目を集めている。我々はこれまでに MOF を光触媒として用いた酸素還元による H_2O_2 生成系を報告している¹⁾。Zr-MOF(UiO-66-NH₂)は、既報の MOF よりも構造安定性に優れているが、リンカーからクラスターへの電子移動(LCCT)が生じにくいことため光触媒活性が低いことで知られている。そこで、LCCT が促進されることが報告されているリンカーが外れた欠陥サイトの missing-linker サイトに着目した²⁾。本研究では、missing-linker サイトを導入した UiO-66-NH₂ の調製と光触媒的 H_2O_2 生成反応への応用を試みた。

2. 実験

UiO-66-NH₂ は、塩化ジルコニウムと 2-アミノテレフタル酸を少量の水を添加した *N,N*-ジメチルホルムアミドに加え、120°C で 24 時間ソルボサーマル合成を行うことで調製した。また、ソルボサーマル合成時に既定量の酢酸を添加することにより、missing-linker サイトを導入した UiO-66-NH₂(UiO-66-NH₂-X)を調製した。得られた触媒の欠陥量は熱重量分析と ¹H-NMR 測定により算出した。光触媒反応はベンジルアルコールを電子源とした酸素飽和アセトニトリル溶液中、光($\lambda > 350$ nm)照射下での H_2O_2 生成反応により評価した。MOF の疎水性の評価として、室温での水吸着測定を行った。

3. 結果・考察

熱重量分析と ¹H-NMR 測定の結果より、酢酸添加量が増加するにつれて、Zr-MOF 内の欠陥量が増加していることが分かった。

各試料での H_2O_2 生成量の比較を行ったところ、

UiO-66-NH₂-1.0 において H_2O_2 生成量が最も高く、従来の UiO-66-NH₂ を用いた場合の約 4 倍に向上した(Fig. 1)。UiO-66-NH₂-1.0 を用いた場合、酸化生成物であるベンズアルデヒドの生成量も UiO-66-NH₂ と比較して大幅に増加していた。すなわち、missing-linker の導入により触媒系の反応速度が促進されたと考えられる。暗所下での H_2O_2 分解反応を行ったところ、欠陥量が増加するにつれて H_2O_2 の分解が抑制されていることが分かった。水吸着測定より、欠陥サイトの増加とともに MOF の疎水性が向上していることが示唆されていることを踏まえると、MOF の疎水性の向上により、 H_2O_2 と MOF が分離されやすくなったため、 H_2O_2 の分解が抑制されたと推察される。

以上の結果より、UiO-66-NH₂ への酢酸を用いた missing-linker サイトの導入によって、触媒系の反応速度の促進だけでなく、 H_2O_2 分解抑制により、 H_2O_2 生成量が増加することを見出した。

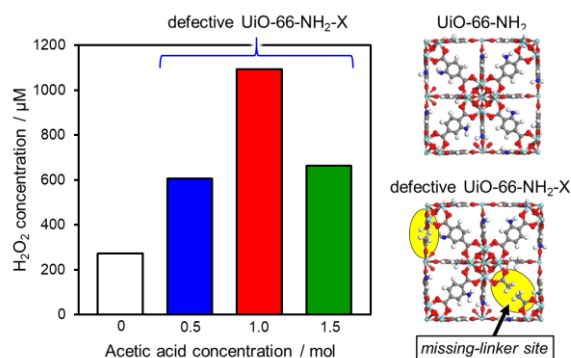


Fig. 1. H_2O_2 concentration after 3 h of light irradiation utilizing UiO-66-NH₂ and UiO-66-NH₂-X.

文 献

- 1) Y. Isaka, Y. Kondo, Y. Kawase, Y. Kuwahara, K. Mori, H. Yamashita, *Chem., Commun.*, **54**, 9270 (2018)
- 2) A. De Vos, K. Hendrickx, P. Van Der Voort, V. Van Speybroeck, K. Lejaeghere, *Chem. Mater.*, **29**, 3006 (2017)

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

Nitrous oxide reduction at tin-modified platinum-palladium single crystalline electrodes

○Jinhang Zheng¹ Masaru Kato^{1,2} and Ichizo Yagi^{1,2*}¹Graduate School of Environmental Science, Hokkaido University²Faculty of Environmental Earth Science, Hokkaido University

1. Introduction

As one of the important long-lived greenhouse gas, the increasing nitrous oxide (N₂O) gas emission by human activity has become an environmental problem in recent years.¹⁾ Among various removal methods, the electrochemical N₂O reduction reaction (N₂ORR) is an efficient method and can occur in mild conditions. It is proved that the N₂O reduction activity strongly depends on both electrode materials and surface structure.²⁾ In addition, electrochemical measurements at single crystalline electrodes, which can regulate the surface structure at the atomic level, are powerful to investigate the correlation between the surface structure and reaction activity. The electrocatalytic N₂ORR activity of noble metals such as Pt is widely studied, and polycrystalline Pd gives the smallest overpotential for the N₂ORR.²⁾ Tin modification is considered as a promoter that can improve the catalytic activity at Pt or Pd surfaces for electrochemical nitrate reduction.³⁾ However, there is a lack of studies on the effect of tin-coverage of noble metal electrodes on the electrochemical N₂ORR.

In this work, Pd-Pt alloy (111) and (100) single crystalline electrodes are modified with different surface coverages of Sn and then used for the N₂ORR to discuss the impact of Sn-coverage on the N₂ORR activity.

2. Experimental Details

All single crystalline electrodes were prepared by the Clavilier method.⁴⁾ For the preparation of Pd-Pt alloy single crystal electrodes, 3 at% of Pd was added into the corresponding Pt single crystalline electrodes.³⁾ To confirm the preparation of the single crystalline electrodes with a specific orientation, cyclic voltammograms (CVs) were recorded in a 0.5 M H₂SO₄ solution under Ar.⁵⁾ The catalytic activity of single crystalline electrodes for the N₂ORR was evaluated by recording CVs in a 0.1 M HClO₄ solution at pH=1.0 under N₂O. The electrodes were immersed in a 0.1 M HClO₄ solution containing 0.1 mM SnCl₂ to modify the surface of single crystalline electrodes with tin. The surface coverage of tin was controlled by controlling the immersion time from 5 to 30 s.

3. Results & Discussion

A CV of Pd-Pt(100) under Ar showed a pair of peaks at 0.37 V vs RHE (Fig. 1a), which is associated with the adsorption and desorption of the underpotentially

deposited hydrogen, H_{upd} on (1x1)-Pt(100).⁵⁾ This suggests that the (100) surface structure remains after the formation of 3 at%Pd-Pt(100) alloy. After tin modification, the current of the H_{upd} region decreased, which confirmed the tin modification at the electrode surface and the coverage of tin (θ_{Sn}) was calculated from H_{upd} charge densities before and after the tin-modification.

CVs of 3%Pd-Pt(100) with and without tin modification showed cathodic currents under N₂O (Fig. 1b), indicating the catalytic activity of N₂ORR. The tin-modified ($\theta_{\text{Sn}}=0.6$) 3%Pd-Pt(100) electrode exhibited the sharply increased cathodic currents, suggesting that the tin-modification activated the 3%Pd-Pt (100) surface for the N₂ORR.

More details on the correlation between the N₂ORR activity and the different θ_{Sn} at the Pd-Pt(100) and Pd-Pt(111) surfaces will be present in the presentation.

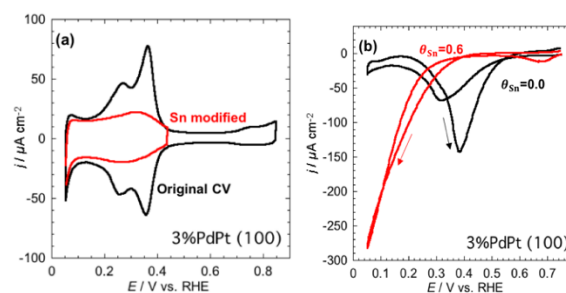


Fig. 1. CVs of unmodified (the black lines) and Sn-modified (the red lines) Pd-Pt (100) at (a) 50 mV s⁻¹ in an Ar-saturated 0.5 M H₂SO₄ aqueous solution and (b) 10 mV s⁻¹ in a N₂O-saturated 0.1 M HClO₄ aqueous solution.

References

- 1) H. Tian *et al.*, *Nature*, **586**, 248 (2020).
- 2) A. Kudo, A. Mine, *Appl. Surf. Sci.*, **121**, 538 (1997).
- 3) M. Kato *et al.*, *J. Electroanal. Chem.*, **800**, 46 (2017).
- 4) J. Clavilier, *J. Electroanal. Chem.*, **107**, 211 (1980).
- 5) D.J. Watson, G. Attard, *Surf. Sci.*, **515**, 87 (2002).

*E-mail: iyagi@ees.hokudai.ac.jp