

Wed. Nov 3, 2021

Room F

Surface Science(SS2) Chemical Property

[1Fp08-11] SS2

Chair: Hiromi Yamashita (Osaka University)

3:15 PM - 4:15 PM Room F (Marugame)

[1Fp08] Influence of domain structure of ionic liquid on diffusion behavior of metal ions close to electrode

Shodai Koyama¹, Kosei Yoshimoto¹, Ken-ichi Fukui^{1,2},*Akihito Imanishi¹ (1. Graduate School of Engineering Science, Osaka University, 2. Institute of Molecular Science)

3:15 PM - 3:30 PM

[1Fp09] Interaction between Diamond Surface and Molten Alkali Metals

*toshihiro shimada¹, Hiroki Takehana¹, Ichiro Yamane², Taro Nagahama¹ (1. Hokkaido University, 2. Toho University)

3:30 PM - 3:45 PM

[1Fp10S] Element identification based on the Z-contrast principle and visualization of hetero-metallic bonding

*Minoru Inazu¹, Takane Imaoka¹, Kimihisa Yamamoto¹ (1. Laboratory for chemistry and life science institute of innovative research, Tokyo Institute of Technology)

3:45 PM - 4:00 PM

[1Fp11R] Identification of chirality of helicene molecules by STM

*Takuma Hattori¹, Masaki Okada¹, Hideji Osuga², Akira Saito¹, Yuji Kuwahara¹ (1. Graduate School of Engineering, Osaka University, 2. Graduate School of Systems Engineering, Wakayama University)

4:00 PM - 4:15 PM

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

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

*Hiroyuki 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

*Hiroyuki 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

Surface Science(SS2) Chemical Property

[1Fp08-11] SS2

Chair:Hiromi Yamashita(Osaka University)

Wed. Nov 3, 2021 3:15 PM - 4:15 PM Room F (Marugame)

- [1Fp08] Influence of domain structure of ionic liquid on diffusion behavior of metal ions close to electrode
Shodai Koyama¹, Kosei Yoshimoto¹, Ken-ichi Fukui^{1,2}, *Akihito Imanishi¹ (1. Graduate School of Engineering Science, Osaka University, 2. Institute of Molecular Science)
3:15 PM - 3:30 PM
- [1Fp09] Interaction between Diamond Surface and Molten Alkali Metals
*toshihiro shimada¹, Hiroki Takehana¹, Ichiro Yamane², Taro Nagahama¹ (1. Hokkaido University, 2. Toho University)
3:30 PM - 3:45 PM
- [1Fp10S] Element identification based on the Z-contrast principle and visualization of hetero-metallic bonding
*Minoru Inazu¹, Takane Imaoka¹, Kimihisa Yamamoto¹ (1. Laboratory for chemistry and life science institute of innovative research, Tokyo Institute of Technology)
3:45 PM - 4:00 PM
- [1Fp11R] Identification of chirality of helicene molecules by STM
*Takuma Hattori¹, Masaki Okada¹, Hideji Osuga², Akira Saito¹, Yuji Kuwahara¹ (1. Graduate School of Engineering, Osaka University, 2. Graduate School of Systems Engineering, Wakayama University)
4:00 PM - 4:15 PM

イオン液体のドメイン構造が電極近傍の金属イオン拡散挙動へ与える影響

小山翔大¹, 吉本 浩正¹, 福井賢一^{1,2}, ○今西哲士^{1*}¹大阪大学大学院基礎工学研究科, ²分子科学研究所

Influence of domain structure of ionic liquid on diffusion behavior of metal ions close to electrode

Shodai Koyama¹, Kosei Yoshimoto¹, Ken-ichi Fukui^{1,2} and ○Akihito Imanishi^{1*}¹Osaka University, ²Institute of Molecular Science

1. 背景

イオン液体は、近年その特異な性質から電気化学デバイスの新たな電解質として注目を集めているが、デバイスの性能向上のために不可欠である電気二重層、拡散層における溶質金属イオンの拡散挙動には未解明な点も多い。我々は、独自開発した走査型電気化学 X 線光電子分光装置(Scanning EC-XPS)¹⁾とクロノアンペロメトリー法を用いて溶質金属イオンの拡散過程について検討を行い、イオン液体中では Stokes-Einstein の式に従う通常の拡散メカニズムと通常と異なる特徴的な Hopping 様の拡散が共存していることを示してきた。今回は、金属イオンのこうした拡散挙動が、イオン液体の分子密度やドメイン構造²⁾からどのような影響を受けるか詳しく調べた。

2. 実験

イオン液体 BMI-TFSA に Ag-TFSI を 200 mM となるように溶かした溶液を電解液とした。また、これらに添加物として種々の濃度の Li⁺イオン(Li-TFSI)を加えたものを調製し、それらの影響を調べた。作用極、対極、参照極にはそれぞれ Pt を用いた。電析中の金属イオン濃度分布を EC-XPS によって観察し、クロノアンペロメトリー測定と我々の拡散モデルに基づく解析により、拡散係数を見積もった。

3. 結果および考察

カソード印加電位下(拡散律速条件下)において 200 mM Ag⁺/BMI-TFSA 電解液中の Ag⁺イオンの拡散挙動を観察したところ、拡散律速によって濃度が薄くなった電極近辺で、Hopping 様の非常に早い拡散挙動が観察された。同じ溶液に 100 mM Li⁺を添加した電解液を用いて実験を行ったところ、Li⁺イオンがホッピングサイトであるホールを占有することによって、Ag⁺イオンの Hopping 拡散が抑制されることがわかった。次に、200 mM Ag⁺/BMI-TFSA 電解液に大過剰の 500 mM Li⁺を加えた溶液を用いて、同様の実験を行ったところ、100 mM Li⁺を加えた 200 mM Ag⁺/BMI-TFSA 溶液中よりも Ag⁺イオンの Hopping 拡散が促進されることがわかった。これまでの我々の研究では、添加した Li⁺は、ホッピングサイトであるホールを占有することによって、ホー

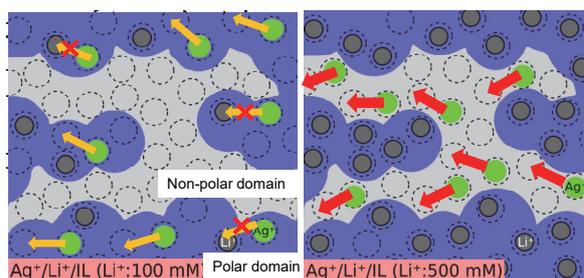


Fig.1 Li⁺を 100 mM (左) および 500 mM (右) 添加したイオン液体中における Ag⁺イオンの拡散の様子。

ル濃度を下げ、速い Hopping 拡散を抑制する効果を持つとしていたが、この結果はこれまでのモデルと矛盾することになる。そこで、500 mM Li⁺添加溶液のホール濃度を観察したところ、100 mM Li⁺添加溶液よりも少し少ないか、ほとんど同じであることが分かった。このことは、500 mM Li⁺添加溶液での Hopping 拡散の促進は、そもそもホール濃度の変化によるものではないことを示している。次に、温度依存性の実験を行い、Hopping 拡散の障壁エネルギーを見積もったところ、100 mM Li⁺添加液と比較して、500 mM Li⁺添加液では、障壁が小さくなっていることが分かり、これが Hopping 拡散促進の主原因であることが分かった。更なる詳しい実験によって、この障壁の変化は、過剰に添加した Li⁺イオンによって、Ag⁺イオンの拡散パスが、極性ドメインから非極性ドメインに移ったことによるものであることが分かった(Fig. 1)。一方、異なるドメイン構造を持つ複数種のイオン液体を用いて実験を行い、イオン液体特有のドメイン構造と金属イオンの拡散挙動との関連性を調べたところ、極性ドメイン/非極性ドメインの体積比と Li⁺イオンを添加した溶液中における Ag⁺イオンの拡散挙動に強い相関があることが分かった。

- 1) 今西哲士, 2019 年度日本表面真空学会学術講演会招待講演
- 2) J. N. A. C. Lopes et. al., *J. Phys. Chem. B* **110**, 3330 (2006).

*E-mail: imanishi@chem.es.osaka-u.ac.jp

ダイヤモンド表面と溶融アルカリ金属の相互作用

○島田敏宏^{1*}, 竹鼻大貴¹, 山根伊知郎¹, 長浜太郎¹

¹北海道大学大学院工学研究院・総合化学院

Interaction between Diamond Surface and Molten Alkali Metals

○Toshihiro Shimada¹, Hiroki Takehana¹, Ichiro Yamane¹, Taro Nagahama¹

¹Faculty of Engineering and Graduate School of Chemical Science and Engineering, Hokkaido University

1. 背景

ダイヤモンド表面と液体アルカリ金属の相互作用についてはほとんど調べられていない。我々は、高温高圧法で造られた0.3mm程度のダイヤモンド単結晶とアルカリ金属をアルゴン雰囲気下でNbカプセルに封入して加熱することによりその相互作用を調べた。特に、加熱によりエッチングが起こる様子を観察し、またダイヤモンドに含まれる窒素不純物(NV⁻中心)の蛍光により電子的な相互作用についても調べた。また、DFT計算により電子状態について検討した。

2. 結果と考察

溶融Liとダイヤモンドは600°C付近から反応してダイヤモンドがエッチングされることが分かった。安定なLi₂C₂が生じるものと考えられる。レーザー顕微鏡で観察したところ、Fig.1のように結晶面を反映していると思われる120°をなす規則的な模様が現れ、平坦面の角度を測定すると35°と70°が多く見られた。

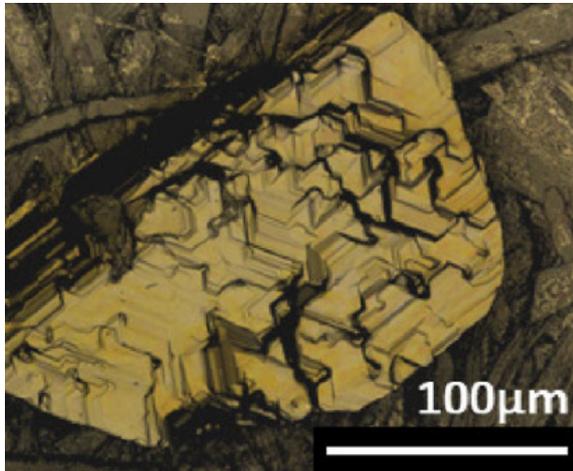


Fig. 1. 650°C20分液体Liに接触したダイヤモンド表面

これは{111}面と{110}面のなす角(35.26°), および{111}と{111}のなす角(70.52°)であると考えられる一方、他の低指数面に対応する角度すなわち90°({100}と{010}), 54.73°({111}と{100}), 45°({110}と{100})は見られなかった。これは{100}面がLiによってエッチングされる速度が速いためであると考えられる。溶融Naとの接触では800°C24時間でnmオーダーのエッチングが起こり、溶融Kとの接触では変化が観察されなかった。

NV中心の蛍光は、溶融Kとの接触でのみ顕著に減少した。これは蛍光を発する負に帯電したNV⁻の電荷が上向きのバンドベンディングにより失われたと考えられると理解できる。DFT計算(VASP²)によりバンドベンディングを見積もると、Fig.2の表面のDOSでわかるように、Kとの接触で最もバンドベンディングが大きいことが分かった。

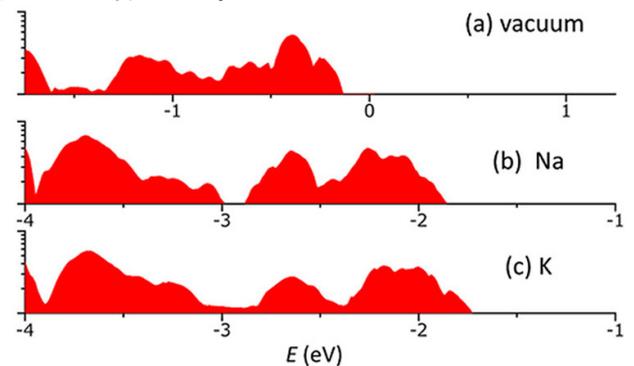


Fig. 1. DFT計算による界面の炭素の状態密度

謝辞: DFT計算には東大物性研の大型計算機を利用しました。

文 献

- 1) H. Takehana et al., Carbon 182, 585 (2021).
- 2) G.Kresse et al., Phys. Rev. B 47, 558 (1993).

*E-mail: shimadat@eng.hokudai.ac.jp

Z-コントラストに基づく元素識別とヘテロ金属結合の直接観察

○稲津 美紀¹, 今岡 享稔¹, 山元 公寿^{1*}¹東京工業大学化学生命科学研究所

Element identification based on the Z-contrast principle and visualization of hetero-metallic bonding

○Minori Inazu¹, Takane Imaoka¹, Kimihisa Yamamoto¹¹Laboratory for chemistry and life science institute of innovative research, Tokyo Institute of Technology

1. はじめに

化学結合は物質の最も根幹をなすものであるにも関わらず、特に金属原子間結合の振る舞いについての多くは計算化学による予測に留まり実験的には未解明である。中でも最もシンプルな異種金属2量体に関するデータでさえ、熱力学的に安定で単離可能な金属種に限定されている。本研究では原子分解能 ADF-STEM を用いた金属2量体の直接観察と解析を通じてその元素依存性を明らかにすることを目的としている。本手法はX線回折やEXAFSなどで得られる全結合の平均ではなく、一つ一つの結合の直接観察による統計的な解析を可能にする新しい試みである。今回、原子分解能のSTEMイメージングを用いて、金属二量体の形成と解離のダイナミクスをSTEMのZコントラストの原理に基づいて元素を識別しながら直接観察することに成功したことを報告する。本成果は通常合成や単離ができない安定性に乏しい物質を直接捉えることができたという点及び、結合生成や解離の瞬間を観測したという点で興味深く、原子スケールで異種元素の混合を必要とする合金クラスターやハイエントロピー合金の設計において原子間相互作用に関する重要な情報を提供できる可能性を秘めている。

2. 結果及び考察

STEM観察により得られる像は原子番号Zに応じた散乱強度を示すため(STEMのZコントラストの原理)、理論的には輝度の差を利用した元素の識別が可能である。周期の異なる2種類の元素を蒸着させた試料より得られたSTEM像からは確かに明るさの異なる2種類の原子が確認できたことから、各原子の輝度を抽出しヒストグラムを作成したところ2つの独立したピークが得られた(Fig. 1D)。

次に実験より得られた強度比の妥当性を評価するためにSTEMシミュレーションを行った。その結果、 α 値($\alpha: I=Z^\alpha$ におけるZの指数)が良い一致を示したことから、輝度の差を用いた高精度な元素識別が可能であると判断した。さらに本手法は金属2量体を捉えた動画中では各フレーム間の原子の軌跡を記録する原子トラッキングと組み合わせることにより動く単原子に対しても適用可能である。

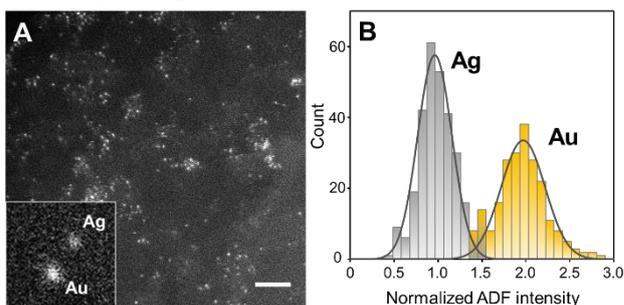


Fig. 1 (A-B) ADF-STEM images of Au (A), Au/Ag bimetallic (B). Scale bar is 2 nm. (C, D) Histogram of the ADF intensity in Au (C), Au/Ag bimetallic (D).

また金属2量体を捉えた動画からは元素の同定を行うと同時に、各原子の座標抽出に基づく原子間距離に関する情報を得ることが可能である。実際に動画を通じた直接観察により原子間距離が伸縮を繰り返す様子や、結合の解離や生成の瞬間を捉えることにも成功した。こうしたSTEM動画観察は、多角的な情報が同時に取得可能である点やEDSやEELSと比較して低線量、低加速電圧条件下で適用できる点で原子レベルの構造解析に向けた非常に強力なツールといえる。

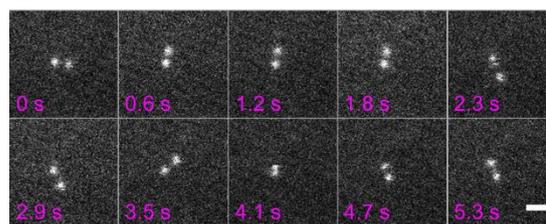


Fig. 2 Snapshot images of the Au-Au dimer.

*E-mail: yamamoto@res.titech.ac.jp

STM によるヘリセン誘導体のキラリティーの評価

○服部 卓磨^{1*} 岡田将希¹ 大須賀 秀次² 齋藤 彰¹ 桑原 裕司¹¹大阪大学大学院工学研究科, ²和歌山大学大学院システム工学研究科

Identification of chirality of helicene molecules by STM

○Takuma Hattori¹, Masaki Okada¹, Hideji Osuga², Akira Saito¹, and Yuji Kuwahara¹¹Osaka Univ, ²Wakayama Univ

生体中の分子は、タンパク質や DNA をはじめとしてキラリティーを有する分子が多数存在する。そのため、生体内での生化学反応を解明するうえで、キラル分子同士の認識機構を単一分子レベルで理解することが必要不可欠である。そこで、単純ならせん構造を有するヘリセン分子をモデル分子にすることで、キラル認識の基本的な機構を調べる研究が数多く報告されている¹⁾。ヘリセン分子は芳香族間がオルト位で結合して連なった分子であり、立体障害によってらせん構造が形成している。

分子のキラリティーを評価するうえで、単一分子レベルで直接観察できる走査トンネル顕微鏡(STM)は、有力な手法である。しかし、STM 測定では、電子状態を観察しているため、立体的な分子の吸着構造の詳細を観察することは難しく、原子間力顕微鏡に比べて、キラリティーを STM から識別するのは難しい^{2),3)}。一方で、STM では、試料電圧を変えることで、STM で見られる分子の形状が変化し、キラリティーを識別できるようになることが期待される。しかし、ヘリセン分子において試料電圧依存性を詳細に調べた例はこれまでにほとんどなかった。

本研究では、ヘリセン分子の STM 形状像の試料電圧依存性並びに走査トンネル分光(STS)を用いることで、単一分子レベルでエナンチオマーを識別した。実験には、チオフェン間とベンゼン環が交互に結合した [7] thiaheterohelicene ([7]TH, Fig. 1a) に加えて、この分子の末端にフェニル基がついた [7] thiaheterohelicene-diphenyl ([7]TH-Ph, Fig. 1b) を用いることで、ヘリセン分子のキラル認識機構を比較した。

まず、清浄化した Ag(111) 基板に、[7]TH 分子を吸着させると、2 つの輝点がジグザグに並んだ構造が観察された。STS 測定を行うことで、非占有最低軌道準位(LUMO)が+1.6 V に、占有最高軌道準位(HOMO)が-2.8 V にあることがわかった。これをもとに STM 形状像の試

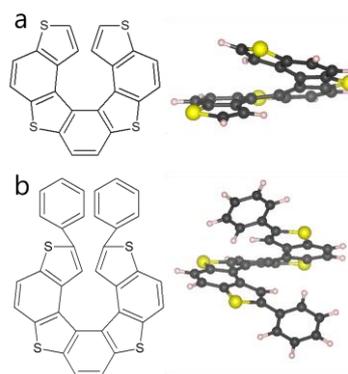


Fig. 1. a TH 分子 b TH-Ph 分子の構造式とモデル

料電圧依存性を調べると、LUMO より上の電圧では、個々の分子が円形に見えたのに対して、LUMO より下の電圧では楕円型を示した。この楕円型の形状像から各分子のキラリティーを識別し、ジグザグに並んだ構造が、2 つの異なるエナンチオマーが交互に配列して形成していることを示した。

[7]TH-Ph 分子も同様に Ag(111) 基板に吸着させると 6 つの分子の輝点からなる六角形の構造が観察された。STS を行うと、LUMO が+1.3 V 程度にあることがわかったが、[7]TH 分子とは異なり、LUMO 付近で STM の形状像は変化しなかった。一方で、+2 V 以下では丸型に分子が見えたが、+3 V 以上で測定すると、輝点が勾玉型に変化した。この結果より、キラリティーを識別したところ、六角形の 6 つの分子は、同一のエナンチオマーで構成されることがわかった。

以上のように、STM の試料電圧依存性を測定することで、個々の分子のキラリティーを識別した。[7]TH 分子では、異なるエナンチオマーが交互に配列しているが、[7]TH-Ph では、同一のエナンチオマー同士の相互作用を好むことがわかった。これは、フェニル基による立体障害によって、エナンチオマー同士の相互作用が大きく変化したためだと考えられる。

- 1) K. H. Ernst Acc. Chem. Res. 49, 1182 (2016).
- 2) O. Stetsovych, *et al.*, Nature Chem. 9, 213(2017).
- 3) H. Zhang *et al.*, Int. J. Mol. Sci. 20 2018, (2019).

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

[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

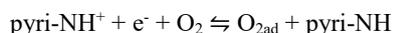
○本間 海斗¹, 遠藤 悠人¹, Santosh Singh¹, 武安 光太郎¹, 中村 潤児^{1*}¹筑波大学

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り。



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℃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。

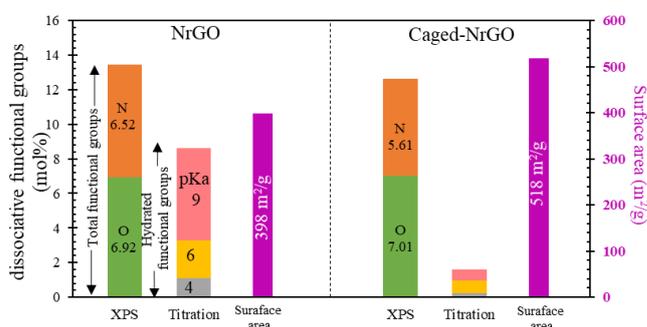


Fig. 1. NrGO, Caged-NrGO の XPS による官能基の定量結果と中和滴定による水和官能基量の定量結果

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を測定し、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。

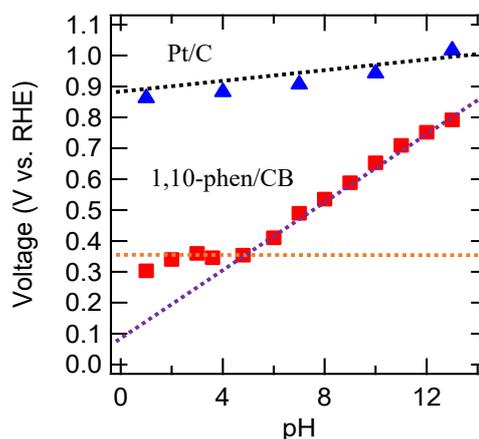


Fig.1 RHE 基準での各 pH における立ち上がり電圧

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

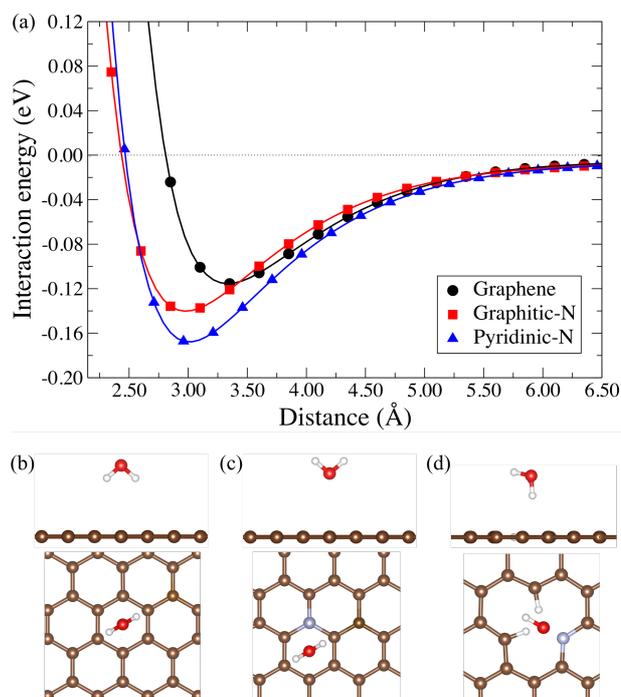


Fig. 1. Interaction energies of water on graphene, graphitic-N, and pyridinic-N structures as functions of water-surface distance. The most stable water orientations for the pristine graphene (left), graphene with graphitic-N (center), and graphene with pyridinic-N (right) are shown in the lower panels. 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. Nachtugallová, *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

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

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。究極的な表面対体積比の高さから、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）。

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

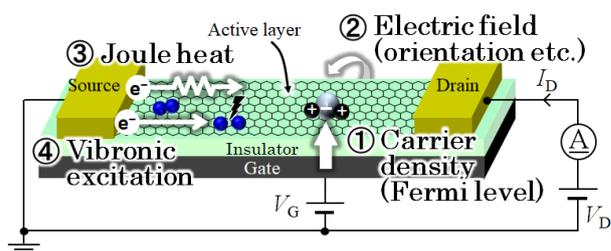


Fig. 1. FET の構造と表面反応制御の模式図。

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とって概説する。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下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工学物質科学研究群

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

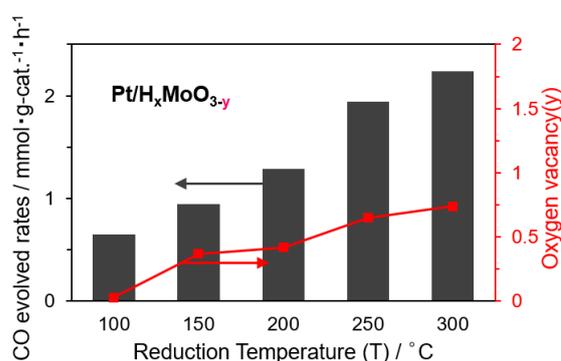


Fig. 1. The relationship between the CO evolution rates in the reverse water gas shift reaction over Pt/H_xMoO_{3-y}(T) and the stoichiometry of the oxygen vacancy (y) determined by TG analysis.

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(TiO₂)は Ti³⁺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2h水素還元して、Pt/TNR-x (H₂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 H₂-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(λ > 420 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H₂-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Ptⁿ⁺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Ti³⁺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Ti³⁺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Ti³⁺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。

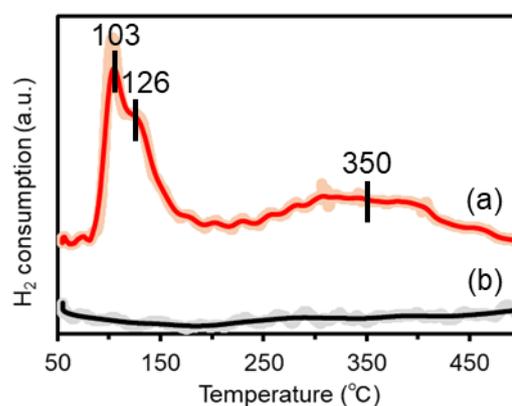


Fig. 1. H₂-TPR profiles of (a) Ptⁿ⁺/TNR, (b) TNR. Fitting curve spectra overlap the obtained spectra displayed with plots.

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。

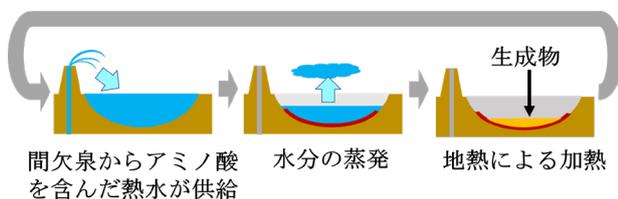


Fig. 1. 乾湿サイクル模式図

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¹⁾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。

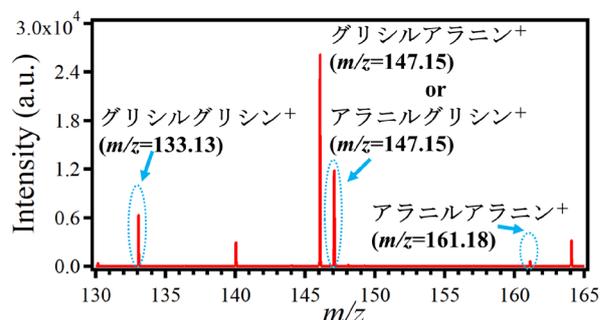


Fig. 2. 酸化チタン上でグリシンとアラニンをを用いて乾湿サイクルを行った際のMALDI-TOF-MS測定結果

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

[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°C 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°C 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°C 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°C 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。

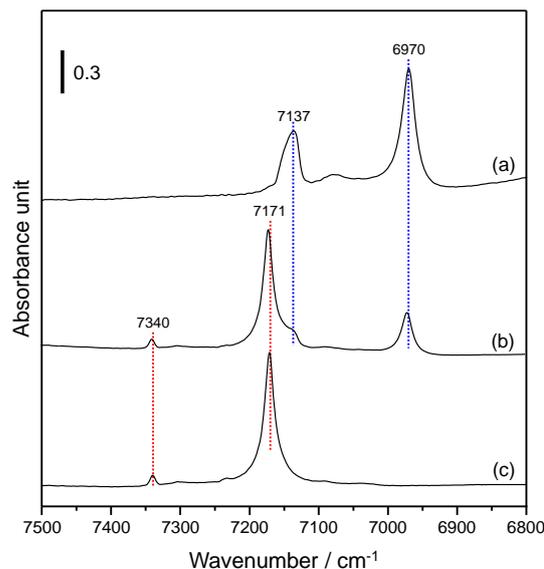


Fig. 1 NIR spectra of (a) LiOH·H₂O (as-received), (b) LiOH (as-received), and (c) LiOH after drying at 150 °C for 24 h.

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 $X (= CH_4 \text{ or } NH_3)$ と希ガス $RG (= Ar \text{ or } Kr)$ を分圧比 $RG/X = 1000$ 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。

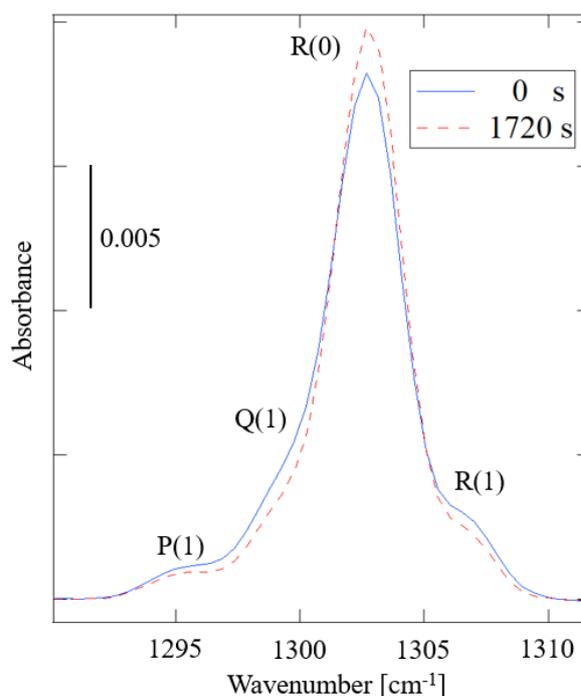


Fig. 1. Kr凝縮層中に分離した CH_4 の赤外吸収スペクトルの時間変化。基板温度は9.5 K。

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

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

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 吉川元起³, 宮内直弥¹, 北島正弘¹, 板倉明子¹¹ 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トゥクス研究拠点 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. Itakura¹¹Research 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ューベルト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、ジューベルト則が低濃度の場合に成り立つ近似式であるからである。ジューベルト則は 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、水素濃度に対するアモルファス 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、ジューベルト則に従わず、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ジューベルト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

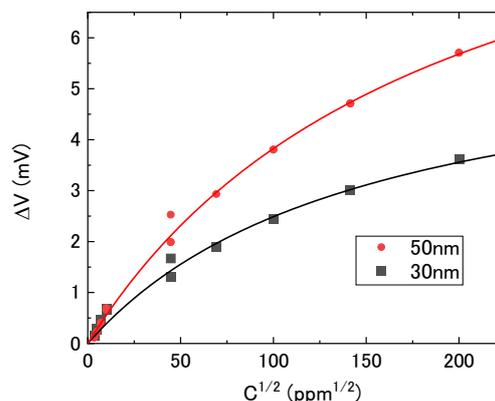


Fig. 1. 水素濃度の平方根と水素吸蔵量に対応する応力変化の関係

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。

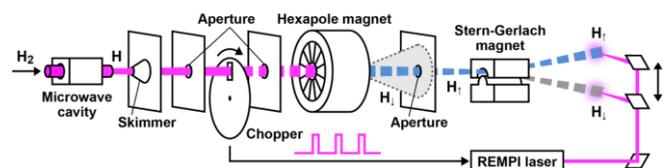


Fig. 1. 測定系の概略図

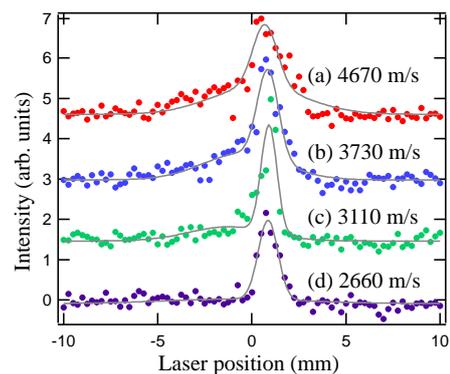


Fig. 2. SG通過後の各速度のビームプロファイル

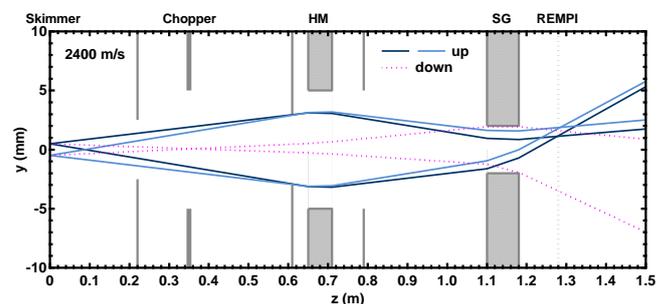


Fig. 3. 水素原子のスピン選別の軌道計算

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 1eV 程度のエネルギー障壁が報告されているため²⁾、<1eV 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 (~ 1 eV) もしくは B や N のイオン (~ 20 eV) の照射は前例があるもの^{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、静電半球形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、 $\Delta E < 1$ 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形のモノクロメータ、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。

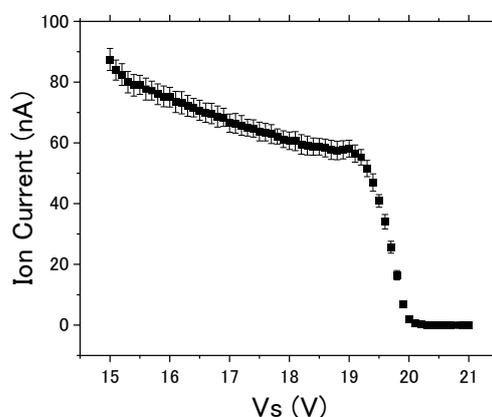


Fig. 1. 試料ステージ(電位 Vs)を通過して MCP に到達したイオンのイオン電流の Vs 依存性。

5×10^{-7} Pa の真空槽に 2×10^{-2} Pa の水素ガスを供給して実験を行った。静電半球形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 Vs 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 V を中心に急峻にイオン電流が低下した。これにより $E \sim 20$ 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、 $\Delta E < 1$ eV のイオンビームが得られたことを示唆する。

Fig. 1 では H₂ 分子の電子衝撃型のイオン化における主成分である H₂⁺ 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 まで安定なフォルメート種(HCOO_a)であることは分かっている¹⁾。本研究の目的は、Cu(111)上にて原子状水素を用いた低温下(200-300 K)でのフォ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)表面にギ酸をフォ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 を曝露してフォ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フォルメートとモノデンテートフォ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、フォ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⁾。

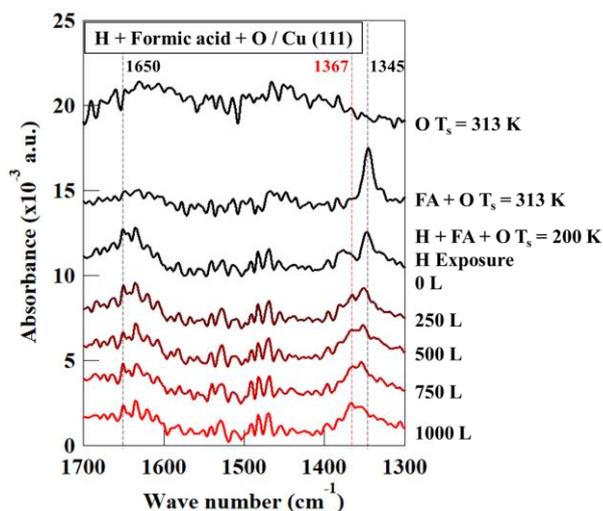


Fig. 1 Cu(111)表面上のフォルメートに原子状水素を曝露したときの IRAS スペクトル変化(表面温度 200 K)

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

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

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}¹Graduate School of Engineering, Osaka University, ²Elements 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大きい(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。触媒のキャラクタリゼーションとして、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。

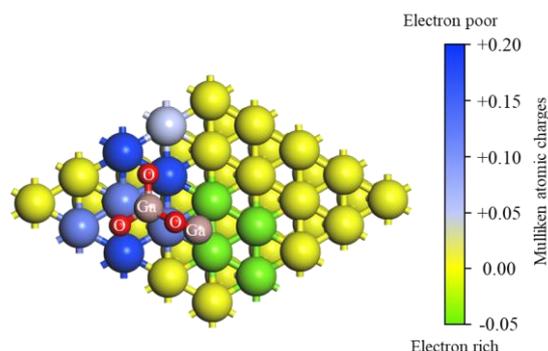


Fig.1 Pd 電荷密度解析

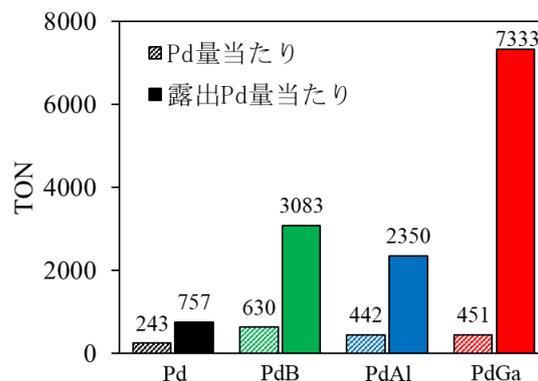


Fig.2 第13族元素添加の影響

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(H₂O₂)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 H₂O₂ 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 H₂O₂ 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 H₂O₂ 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 H₂O₂ 生成量の比較を行ったところ、

UiO-66-NH₂-1.0 において H₂O₂ 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 H₂O₂ 分解反応を行ったところ、欠陥量が増加するにつれて H₂O₂ 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、H₂O₂ と MOF が分離されやすくなったため、H₂O₂ 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、H₂O₂ 分解抑制により、H₂O₂ 生成量が増加することを見出した。

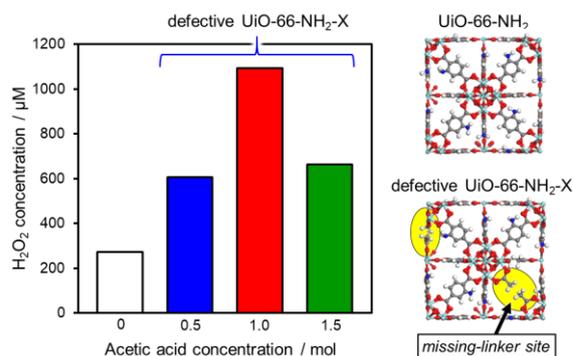


Fig. 1. H₂O₂ concentration after 3 h of light irradiation utilizing UiO-66-NH₂ and UiO-66-NH₂-X.

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.

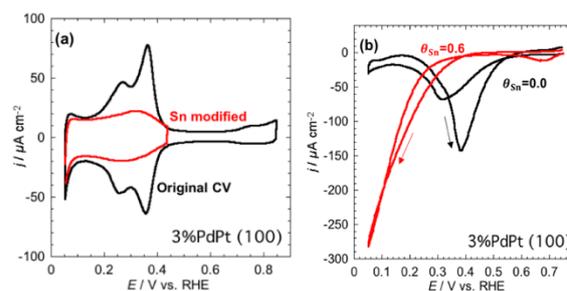


Fig. 1. CVs of unmodified (the black lines) and Sn-modified (the red lines) Pd-Pt (100) at (a) 50 mV s⁻¹ in an Ar-saturated 0.5 M H₂SO₄ aqueous solution and (b) 10 mV s⁻¹ in a N₂O-saturated 0.1 M HClO₄ aqueous solution.

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