

アカデミックプログラム [A講演] | 05. 物理化学—反応：口頭A講演

2024年3月20日(水) 15:55 ~ 17:05 会場 A1455(14号館 [5階] 1455)

[A1455-3vn] 05. 物理化学—反応

座長：荒川 雅、増尾 貞弘

◆ 日本語

15:55 ~ 16:05

[A1455-3vn-01]

ナフチルメチルアミンを用いた擬二次元型ハロゲン化鉛ペロブスカイト結晶におけるキャリアダイナミクス観測

○藤井 達也¹、以倉 優一¹、片山 哲郎¹、古部 昭広¹ (1. 徳島大学)

◆ 日本語

16:05 ~ 16:15

[A1455-3vn-02]

フェムト秒過渡吸収顕微鏡を用いた単層MoSe₂におけるキャリアダイナミクスの基板依存性○山之内 捷¹、山本 輝¹、遠藤 尚彦²、渡邊 賢司³、谷口 尚³、宮田 耕充²、片山 哲郎¹、古部 昭広¹ (1. 徳島大学、2. 東京都立大学、3. 国立研究開発法人物質・材料研究機構)

◆ 日本語

16:15 ~ 16:25

[A1455-3vn-03]

パルスEPR法によるスピン相関三重項対のスピン量子コヒーレンス観測

○小堀 康博^{1,2}、婦木 正明^{1,2}、羽曾部 卓³ (1. 神戸大学、2. CREST, JST、3. 慶應義塾大学)

◆ 日本語

16:25 ~ 16:35

[A1455-3vn-04]

マイクロ構造電極における水素発生気泡生成の顕微観測

○阿部 樹¹、芦澤 大輝²、佐藤 大樹²、小橋川 和磨²、福島 知宏³、村越 敬³ (1. 北大理、2. 北大院総化、3. 北大院理)

◆ 日本語

16:35 ~ 16:45

[A1455-3vn-05]

電気化学水晶振動子マイクロバランスによる白金電極表面へのアイオノマー吸着のその場解析

○武井 楓¹、野口 貴俊²、近間 克己²、近藤 敏啓¹ (1. お茶の水女子大学、2. 日産化学)

◆ 日本語

16:45 ~ 16:55

[A1455-3vn-06]

電極-電解液界面における電界を触媒としたジピリジルテトラジーンジヒドロフランDiels-Alder付加体の異性化反応

○足立 健太郎¹、古澤 将樹²、アルブレヒト 建² (1. 九大院総理工、2. 九大先導研)

◆ 英語

16:55 ~ 17:05

[A1455-3vn-07]

優れた安定性を持つ酸素発生反応触媒r-BS+G

○李 玲慧¹、萩原 聡²、姜 澄³、日下 陽貴¹、渡邊 範陳¹、藤田 武志⁴、黒田 文彬²、山本 明保⁵、宮川 仁⁶、谷口 尚⁶ 野 秀雄^{6,7}、大谷 大谷²、近藤 剛弘^{8,9} (1. 筑波大学 理工情報生命学術院、2. 筑波大学 コンピューティングサイエンスセンター、3. 環工業大学、4. 高知工科大学、5. 東京農工大学、6. 国立国立研究開発法人 物質・材料研究機構、7. 東京工業大学、8. 筑波大学MDX MDX研究センター、9. 東北大学)

ナフチルメチルアミンを用いた擬二次元型ハロゲン化鉛ペロブスカイト結晶におけるキャリアダイナミクス観測

(徳大理工¹、徳大院理工²、徳大 pLED 研³、JST 創発⁴)

○藤井 達也¹・以倉 優一²・片山 哲郎^{2,3,4}・古部 昭広^{2,3}

Observation of Carrier dynamics in a Quasi-Two-Dimensional Lead Halide Perovskite Crystal with Naphtylmethylamine

○ Tatsuya Fujii¹, Yuichi Ikura², Tetsuro Katayama^{2,3,4}, Akihiro Furube^{2,3} (¹Faculty of Science and Technology, Tokushima University, ²Graduated School of Science and Technology, Tokushima University, ³Institute of post-LED Photonics, Tokushima University, ⁴JST FOREST)

Lead halide perovskite materials have attractive properties not only for solar cells but also for light-emitting devices because of their high performance and wavelength tunability. Efficient light emission and lasing are indispensable for such applications, and the essential needs are miniaturization and low threshold. To realize lasing at room temperature and to understand the time evolution of light-matter interactions in perovskite crystal systems, it is necessary to measure the carrier dynamics in each crystal. Lead halide-based quasi-two-dimensional perovskite crystals with different organic cations were prepared and their transient absorption spectra were measured using femtosecond transient absorption microscopy.

Keywords : Femtosecond transient absorption microscope; Quasi-two-dimensional CsPbBr₃; Nonlinear emission phenomena;

光励起に続く誘導放出を利用した発光増幅現象は、光と物質の相互作用を理解するという基礎的な観点からだけでなく、近年急速に発展しつつある光コンピューティング、光エレクトロニクス分野における光源の微小化、省電力化の実現に向けた応用的な観点からも重要である。有機カチオンを導入したハロゲン化鉛ペロブスカイト系は室温において低閾値光学発振(レージング)を示すことが報告されており、さらにその発光波長が複数のハロゲン化物の混合比率により容易に制御可能であるため次世代ナノレーザー媒体として期待されている。このハロゲン化鉛ペロブスカイト材料系において量子とじこめの効いた数層の二次元層が結晶内に含まれる擬二次元型 CsPbBr₃ 試料系は高効率な発光性と室温における超蛍光生成が報告されており、これら発光現象の解明は新規発光材料設計指針を提出する観点からも重要である。本研究ではフェムト秒顕微過渡吸収分光法を用いてナフチルアミンを含有している擬二次元型 CsPbBr₃ 単一微結晶に対してキャリアダイナミクスを計測した。一例として顕微過渡吸収スペクトル計測例を Fig.1 に示す。励起後 0 ps 以降から 450 - 510 nm 付近に負の信号が観測され、このスペクトル形状は 100 ps 以内に大きく緩和した。このスペクトル形状変化はホットキャリアの緩和および複数層間からバルク層へのエネルギー移動を示唆している。発表ではこれらのキャリアダイナミクスについて時間分解蛍光スペクトルの結果と合わせて議論する。

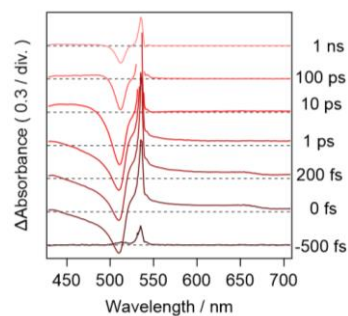


Fig.1 Transient absorption spectra of quasi-two-dimensional perovskite crystals excited by femtosecond pulse at 400 nm.

フェムト秒過渡吸収顕微鏡を用いた単層 MoSe₂におけるキャリアダイナミクスの基板依存性

(徳大理工¹、徳大院理工²、徳大 pLED 研³、東京都立大学⁴、国立研究開発法人物質・材料研究機構⁵)○山之内 捷¹、山本 輝²、遠藤 尚彦⁴、渡邊 賢司⁵、谷口 尚⁵、宮田 耕充⁴、片山 哲郎³、古部 昭広³

Substrate Dependence of Carrier Dynamics in MoSe₂ Monolayer by using Femtosecond Transient Absorption Microscopy (Tokushima University¹, Tokyo Metropolitan University², National Institute for Materials Science(NIMS)³) ○Sho Yamanochi¹, Akira Yamamoto¹, Naohiko Endo², Kenji Watanabe³, Takashi Taniguchi³, Yasumitsu Miyata², Tetsuro Katayama¹, Akihiro Furube¹

Two-dimensional materials such as graphene and transition metal dichalcogenides have attracted much attention in recent years because of their thin monatomic layers, high mobility, and the fact that their physical properties change significantly due to interactions between the monatomic layers. On the other hand, these two-dimensional materials are greatly affected by the unevenness of the substrate because the constituent atoms are exposed on the surface. In this study, we have performed spectroscopy on atomically flat hexagonal boron nitride (hBN) by using femtosecond transient absorption microscopy with time and spatial resolution for single-layer MoSe₂ on a flat substrate. We discuss the flat substrate dependence of carrier dynamics.

Keywords : Transition Metal Dichalcogenide, femtosecond transient absorption microscopy, carrier dynamics, Substrate dependence

グラフェンや遷移金属ジカルコゲナイドなどの二次元材料は原子レベルの薄さを有し、単原子層同士の相互作用により物性が大きく変化することから近年注目を浴びている。一方でこれら二次元材料は構成する原子が表面に露呈していることから基盤由来の凹凸に大きく影響を受ける。本研究においては、原子レベルでの平坦性を有する六方晶窒化ホウ素(hexagonal boron nitride:hBN)を基板としたセレン化モリブデン(MoSe₂)で時・空間分解能を有するフェムト秒過渡吸収分光法を用いて、分光計測を行い、そのキャリアダイナミクスの平坦基板依存性について議論する。

Fig.1a に試料透過像を示す。ラマン計測も行い hBN-MoSe₂ 試料の層数を評価し、黒丸線内に hBN 上の単層 MoSe₂ があることを確認した。この試料に対して過渡吸収スペクトルを計測した。Fig.1b にその結果の一例を示す。単層特有のブリーチ信号が 550 nm 付近より短波長側に現れ、820 nm 付近の誘導放出信号が 1 ps 以内に立ちあがる挙動が観測された。発表では、石英基板上の MoSe₂ と比較議論する。

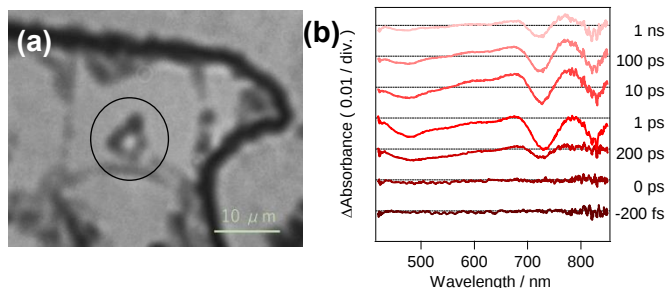


Fig.1 Transmission image(a) and Femtosecond transient absorption spectra(b) of monolayer MoSe₂ with excitation at 400 nm.

パルス EPR 法によるスピン相関三重項対のスピン量子コヒーレンス観測

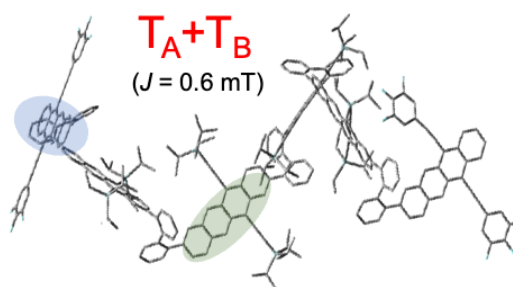
(神戸大分子フォト¹・CREST, JST²・慶応大理工³) ○小堀 康博^{1,2}・婦木 正明^{1,2}・羽曾部 卓³

Spin coherence in a spin correlated triplet pair observed by pulsed EPR (¹Molecular Photoscience Research Center, Kobe University, ²CREST, JST, ³ Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Keio University) ○Yasuhiro Kobori,^{1,2} Masaaki Fuki,^{1,2} Taku Hasobe³

Singlet fission (SF) is a phenomenon that produces multiple triplet excitons (triplet pairs) from a single photon. The multiple excitons produced in this process are expected not only to improve the efficiency of organic solar cells, but also to be applied to extended molecular quantum computing by using four qubits composed of unpaired electrons that make up a triplet pair. We have observed the electron spin polarization of multiple excitons by time-resolved EPR and characterized the spin quantum states of strongly correlated quintet multiple excitons and spin correlated triplet pairs (SCTP) due to exciton dissociation.

Keywords : Singlet Fission; Qbit; Spin Correlated Triplet Pair; Pulsed EPR; Coherence

一重項励起子分裂(SF)は、単一の光子から複数の三重項励起子（三重項ペア）を生む現象として知られている。この過程で生成する多重励起子は、有機太陽電池の超高効率化にとどまらず、三重項ペアを構成する不対電子による四量子ビットを基本単位とした分子量子コンピューティングへの応用が期待される。我々は三重項ペアの電子スピン分極を時間分解 EPR 法で観測し、強相関五重項多重励起子や、励起子解離によるスピン相関三重項対のスピン量子状態を特徴づけ、1)遠隔地に互いに離れた三重項ペアによる一重項、三重項、五重項の量子重ね合わせとしてスピン波動関数が表現されること、2)スピン量子状態分布は、この量子重ね合わせによる基底関数組み換えに伴うユニタリ変換を用いた量子演算として得られることを実証した[1-4]。これらは、光照射によって遠隔地に励起子が離れた三重項ペアのスピン量子もつれ状態を準備できることを示している。本研究では、パルス電子スピン共鳴法を用い、多量体で構成される連結系分子(図)の励起子分裂による三重項ペア[2]を観測した。SF後のスピン変換ならびに解離に対する振電的機構を明らかにするとともに、パルスマイクロ波によるスピン量子コヒーレンス制御を行った。



- 1) A. Yamauchi, M. Fuki, Y. Kobori, K. Miyata, N. Yanai, *et. al.*, *Sci. Adv.* **2024**, *10*, eadi3147.
- 2) S. Nakamura, M. Fuki, Y. Kobori, T. Hasobe, *et. al.* *ACIE* **2023**, *62*, e202217704.
- 3) Y. Kobori, *et. al.* *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 2934. 4) Y. Kobori, *et. al.* *J. Phys. Chem. B* **2020**, *124*, 9411.

マイクロ構造電極における水素発生気泡生成の顕微鏡測

(北大理¹・北大院総化²・北大院総化³)

○阿部 樹¹・芦澤 大輝²・佐藤 大樹²・小橋川 和磨²・福島 知宏³・村越敬³

Observation of hydrogen bubble evolution reactions at micro-structured electrodes
(Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University) ○Itsuki Abe, Daiki
Ashizawa, Daiki Sato, Kazuma Kobashigawa, Tomohiro Fukushima, Kei Murakoshi

Hydrogen evolution reaction (HER) is an important reaction for the water electrolysis. The dissociation of water molecules in Volmer or Heyrovsky process can be modulated by the cation-dependent hydration structure at electrode-electrolyte interface. In this work, we discuss the structural dependence of the HER using micro-structured electrodes.

Keywords : *Hydrogen evolution reaction; Cavity; Bubble observation*

【序論】水素発生反応 (HER) は電気化学的に重要な反応である。電極—電解質界面における水分子の水素結合ネットワークから水素が脱離する過程が HER 触媒サイクルを律速することが知られている。当研究室の先行研究において、共振器内の水分子が強結合状態を形成することによる水和構造の変調が検証されている。¹ そのため、共振器構造を界面へ導入することにより、HER へ振動強結合状態を導入し、水素の脱離が関与する素反応の反応速度が変調することを期待している。本研究においては、HER に強結合状態を導入するために、共振器構造が配列された電極を用いて HER を変調することを目的として研究を行った。

【実験】Fig. 1 に示すように、共振器の深さ(d) 1 μm 、共振器長(L)が 1.0 ~ 6.5 μm の共振器構造を有する基板をフォトリソグラフィにより作製した。この基板に Ti を 4 nm 蒸着した後、Ni あるいは Ag を 200 nm 蒸着したものをマイクロ構造電極とした。これらを用いて、作用極とし、参照極に Ag/AgCl、対極に白金黒、溶液として 0.5 M Na_2SO_4 を用いた。このときの作用極での気泡発生の様子を、Fig. 2 に示すような正立配置カメラにて 1 秒間に 60 フレームの速度で撮影した。

【結果と考察】自然電位と溶液抵抗を計測した後、掃引速度 5 mV s^{-1} で Liner sweep voltammetry を行った。この際、作用極の電気化学計測を行いながら、同時にマイクロ構造上で気泡が発生・成長・脱離する過程を観測した。気泡成長速度を電位の関数として解析することにより、構造電極における HER 触媒活性の特徴を検討した。

参考文献 1) T. Fukushima, S. Yoshimitsu, K. Murakoshi, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144* (27), 12177.

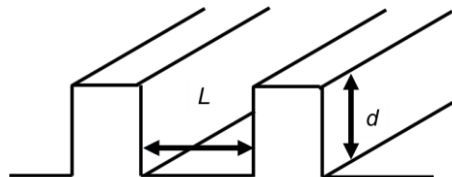


Fig. 1. An image of microelectrode. d is the cavity depth. L is the cavity length (1.0 ~ 6.5 μm).

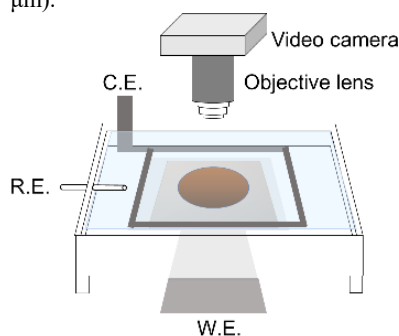


Fig. 2. A schematic image of observation of bubble evolution system that video camera above electric cell. W.E.: microelectrode C.E.: Pt, R.E.: Ag/AgCl in 0.5 M Na_2SO_4 .

電気化学水晶振動子マイクロバランスによる白金電極表面へのアイオノマー吸着のその場解析

(お茶女大院¹・日産化学²) ○武井 楓¹・野口 貴俊²・近間 克己²・近藤 敏啓¹
In situ Observation of Adsorption of Ionomers onto Pt Electrode Surfaces Using Electrochemical Quartz Crystal Microbalance (¹*Graduate School of Humanities and Sciences, Ochanomizu University*, ²*Nissan Chemical*) ○Kaede Takei,¹ Takatoshi Noguchi,² Katsumi Chikama,² Toshihiro Kondo²

In the polymer electrolyte fuel cells (PEFCs), a platinum catalyst is covered by an ionomer of the solid polymer electrolyte. The ionomer, which is the electrolyte for the electrode, transports protons and oxygen molecules to the surface of the platinum catalyst. Therefore, the adsorption/desorption behavior of ionomers during on/off of the PEFC is considered to affect the catalytic activity. In this study, the relationship between the adsorption/desorption of several PFSA-based ionomers and the redox behavior of Pt electrodes was investigated by in situ electrochemical quartz crystal microbalance (EQCM) technique. The EQCM is a method that can measure the potential-dependent mass changes on the electrode surface. The EQCM measurements were performed in the aqueous dispersion solutions containing two kinds of perfluorosulfonic acid ionomers, such as Nafion® and Aquivion®, to observe the mass changes during Pt oxide formation and its removal reaction and hydrogen adsorption/desorption reactions. Nafion® exhibits specific adsorption/desorption behavior during the Pt oxide formation/removal reaction process. On the other hand, Aquivion® showed adsorption/desorption behavior dependent on the reaction process of hydrogen adsorption/desorption on the Pt surface. The adsorption/desorption processes of these ionomers were modeled and discussed.

Keywords : *Electrochemical Quartz Crystal Microbalance (EQCM); Perfluorosulfonic acid (PFSA) based Ionomer; Polymer Electrolyte Fuel Cells (PEFCs)*

固体高分子形燃料電池 (PEFC) において、白金触媒は、固体高分子電解質のアイオノマーで覆われている。電極用電解質であるアイオノマーは、白金触媒表面へプロトンや酸素分子を輸送する。そのため、PEFC の on/off 時のアイオノマーの吸脱着挙動が触媒活性を左右すると考えられている。そこで本研究では、いくつかの PFSA 系アイオノマーの吸脱着と白金電極の酸化還元挙動との関係を調べるために、電気化学水晶振動子マイクロバランス (EQCM) でその場追跡して、比較・検討した。EQCM は、電位依存的に電極表面上の微少な質量変化を測定することができる。EQCM 電極を作用電極とした電気化学セルを用いて、Nafion®分散水溶液、及び Aquivion®分散水溶液で、電気化学測定を行い、白金酸化物形成/除去及び、水素吸着/脱離反応中での質量変化を観測した。Nafion®は、白金酸化物形成/除去の反応過程に特異的な吸脱着挙動を示し、酸化上限電位に依存することがわかった。一方、Aquivion®は、白金表面への水素吸着脱離反応過程に依存的な吸脱着挙動を示した。これらの実験結果を踏まえて、アイオノマーの吸着脱離挙動をモデルをたてて考察したことを報告する。

電極-電解液界面における電界を触媒としたジピリジルテトラジン-ジヒドロフラン Diels-Alder 付加体の異性化反応

(九大院総理工¹・九大先導研²) ○足立 健太朗¹・古澤 将樹²・アルブレヒト 建²
 Electric field catalyzed isomerization of di-pyridyl-tetrazine and dihydrofuran Diels-Alder adduct (¹Grad. Sch. Eng. Sci., Kyushu Univ., ²IMCE, Kyushu Univ.) ○Kentaro Adachi,¹ Masaki Furusawa,² Ken Albrecht²

External electric fields (EEFs) have been investigated as a tool to control the reactivity and selectivity of a chemical reaction. When an electric field is applied to a reactant, it interacts with the dipole moment of the ground or transition state and changes the energy. This allows the control of the activation energy. In this talk, we report an isomerization reaction of 3,6-di(4-pyridyl)-1,2,4,5-tetrazine and 2,3-Dihydrofuran Diels-Alder adduct under an applied EEFs. The electric field was applied by utilizing the electrical double layer formed at the electrode-electrolyte interface of a standard three-electrode cell. The progress of the isomerization reaction was confirmed in the absence of a Faradaic current. When no voltage was applied, the isomerization reaction did not proceed; when voltage was applied, the isomerization rate depended on the field strength. The reaction temperature was changed and the activation energy was determined from the isomerization rate.

Keywords : External electric field; Electrostatic catalysis; Electric double layer; Isomerization reaction

電界（電場）を分子に印加すると、基底状態や遷移状態の双極子モーメントと相互作用することで反応性に影響を及ぼすと考えられている。電界を印加することで反応系の基底状態や遷移状態のエネルギーを制御することができれば、反応の速度や選択性を制御することが可能となる。近年、このような「電界」を触媒とする反応に注目が集まっている。本研究では、単分子接合中での電界による反応促進が報告されている 3,6-di(4-pyridyl)-1,2,4,5-tetrazine と 2,3-dihydrofuran の Diels-Alder (DA)付加体の OH 体への異性化反応¹⁾について、電気二重層中での反応について報告する(Fig.1)。電界印加による反応速度変化を観測するため、三電極系セルを用いた電気二重層形成状態での反応の進行を追跡した。ファラデー電流の観測されない電圧を作用極に印加した状態で、無印加では進行しない異性化反応の進行を確認した。さらに、印加時の保持温度を変えて各温度における異性化率から活性化エネルギーを求め、電界が活性化エネルギーを引き下げていることを明らかにした。

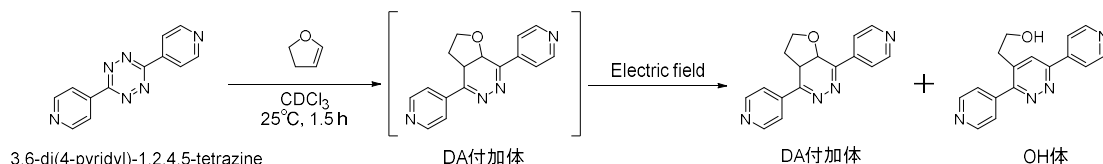


Fig. 1 Isomerization reaction of 3,6-di(4-pyridyl)-1,2,4,5-tetrazine and 2,3-dihydrofuran Diels-Alder adduct.

1) X. Huang *et al.*, *Sci Adv.* **2019**, 5, eaaw3072

Advancement of the r-BS+G electrocatalyst with high stability for the oxygen evolution reaction

(¹ Graduate School of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba, Japan. ² Center for Computational Sciences, University of Tsukuba, Japan. ³ Institute of Technical and Macromolecular Chemistry, RWTH University, Germany. ⁴ School of Environmental Science and Engineering, Kochi University of Technology, Japan. ⁵ Tokyo University of Agriculture and Technology, Japan. ⁶ Research Center for Materials Nanoarchitectonics, NIMS, Japan. ⁷ MDX Research Center for Element Strategy, Tokyo Institute of Technology, Japan. ⁸ Institute of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba, Japan. ⁹ Advanced Institute for Materials Research, Tohoku University, Japan) ○L. Li ¹, S. Hagiwara ², C. Jiang ³, H. Kusaka ¹, N. Watanabe ¹, T. Fujita ⁴, F. Kuroda ², A. Yamamoto ⁵, M. Miyakawa ⁶, T. Taniguchi ⁶, H. Hosono ^{6,7}, M. Otani ², T. Kondo ^{8,9}

Keywords: rhombohedral boron monosulfide; electrocatalysts; oxygen evolution reaction; renewable energy device

Due to the sluggish four-electron path, the oxygen evolution reaction (OER) requires higher energy consumption, so designing low-cost and high-efficiency electrocatalysts for OER is necessary. Rhombohedral boron monosulfide (r-BS) is a new metal-free catalyst, it was synthesized by a previously reported high-pressure solid-state reaction ¹. Previously, we reported that r-BS mixed with graphene (r-BS+G) as a new metal-free electrocatalyst, showing promising electrocatalytic activity with much better performance than most published metal-free catalysts in 1M KOH solution ². Stability is very important for the application of electrocatalysts, but the electrochemical activity of r-BS+G declined after performing 2000 cyclic voltammetry cycles ². To solve this problem, we introduced Nickel foam (NF) as the self-supporting working electrode. After dropping the r-BS+G sample ink onto the NF, the r-BS+G-NF shows significantly enhanced OER activity with the ultralow an overpotential of 308 mV at 100 mA cm⁻², which is 53 mV better than commercial RuO₂ dropped on NF (RuO₂-NF). Most importantly, the r-BS+G-NF exhibited strong durability in a prolonged chronopotentiometry test at a constant current density of 100 mA cm⁻² for 100 h (Fig. 1), which provides more possibilities for future practical applications ³.

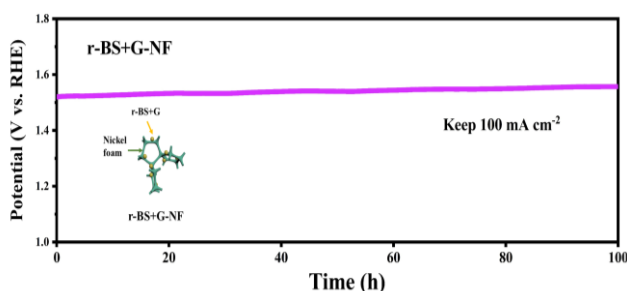


Fig. 1 A chronopotentiometry test of r-BS+G-NF for 100 h.

1) H. Kusaka, L. Li, T. Kondo, et al., *J. Mater. Chem. A*, **2021** 9, 24631. 2) L. Li, T. Kondo, et al., *Chem. Eng. J.*, **2023** 471, 144489. 3) L. Li, T. Kondo, et al., *Sci. Tech. Adv. Mate.* **2023** 24, 2277681.