

## アカデミックプログラム [ポスター] | 08. 触媒：ポスター

📅 2024年3月20日(水) 15:45 ~ 17:15 📍 ポスター会場1 (理工スポーツホール [1階] アリーナ)

**[P1-3vn] 08. 触媒**

## ◆ 日本語

[P1-3vn-01]

酸素発生反応における酸化ルテニウム触媒の劣化機構

○ 帶金 一貴<sup>1</sup>、別府 孝介<sup>1</sup>、天野 史章<sup>1</sup> (1. 東京都立大学)

## ◆ 日本語

[P1-3vn-02]

放射線照射法による樹脂基材表面へのPdナノ粒子触媒固定化技術における低エネルギー電子線の適用

○ 岩野 凌平<sup>1</sup>、清野 智史<sup>1</sup>、上垣 直人<sup>1</sup>、石黒 文康<sup>1</sup>、大久保 雄司<sup>1</sup>、中川 貴<sup>1</sup> (1. 大阪大学)

## ◆ 日本語

[P1-3vn-03]

精密ニッケルクラスターを触媒とした温室効果ガス変換反応

○ 森合 達也<sup>1,2</sup>、塚本 孝政<sup>2,3,4</sup>、田邊 真<sup>2,5</sup>、神戸 徹也<sup>1,2</sup>、今岡 享稔<sup>1,2</sup>、山元 公寿<sup>1,2</sup> (1. 東工大・化生研、2. JST-ERATO、3. 東大・生研、4. JST-さきがけ、5. 福島県医大・総合科学教育研究セ)

## ◆ 英語

[P1-3vn-04]

V族金属酸化物クラスターのサイズが塩基触媒作用に与える影響

○ ホンプアク スピサラ<sup>1</sup>、吉川 聡一<sup>1</sup>、山添 誠司<sup>1</sup> (1. 東京都立大学)

## ◆ 英語

[P1-3vn-05]

Precise separation of mixed metal oxide clusters by HPLC

○ Nattamon Panichakul<sup>1</sup>, Tomoki Matsuyama<sup>1</sup>, Soichi Kikkawa<sup>1</sup>, Koichi Kikuchi<sup>1</sup>, Seiji Yamazoe<sup>1</sup> (1. Tokyo Metropolitan University)

## ◆ 日本語

[P1-3vn-06]

種々のGa<sub>2</sub>N:ZnO粉末の光電気化学特性と光触媒活性の相関の検討○ 関森 柊二<sup>1</sup>、三大寺 広花<sup>1</sup>、阿部 慎太郎<sup>1</sup>、岩佐 捺伽<sup>2</sup>、久富 隆史<sup>3,4</sup>、堂免 一成<sup>3</sup> (1. 信州大学総合理工学研究科、2. 信州大学総医合理工学研究科、3. 信州大学先鋭領域融合研究群先鋭材料研究所、4. JST さきがけ)

## ◆ 日本語

[P1-3vn-07]

出発原料の含水量に応じたGa<sub>2</sub>N:ZnO固溶体の合成条件最適化○ 三大寺 広花<sup>1</sup>、岩佐 捺伽<sup>2</sup>、久富 隆史<sup>3,4</sup>、堂免 一成<sup>3</sup> (1. 信州大学大学院総合理工学研究科、2. 信州大学大学院総医理工学研究科、3. 信州大学先鋭領域融合研究群先鋭材料研究所、4. JST さきがけ)

## ◆ 日本語

[P1-3vn-08]

光照射下の水系懸濁液中における光触媒近傍の温度が水素生成速度に与える影響

○ 平田 美佳<sup>1</sup>、犬塚 寛人<sup>1</sup>、影島 洋介<sup>1,2</sup>、手嶋 勝弥<sup>1,2</sup>、錦織 広昌<sup>1,2</sup> (1. 信州大学、2. 信州大学先鋭材料研)

## ◆ 日本語

[P1-3vn-09]

水素生成用光触媒粉末表面へのリン酸系官能基含有ポリマーの修飾

○山村 清遥<sup>1</sup>、山本 雅隆<sup>1</sup>、影島 洋介<sup>1,3</sup>、手嶋 勝弥<sup>1,3</sup>、堂免 一成<sup>2</sup>、錦織 広昌<sup>1,3</sup> (1. 信州大学、2. 東京大学、3. 信州大学先鋭材料研)

## ◆ 日本語

[P1-3vn-10]

種々の合成法により調製したRu微量ドーピングSrTiO<sub>3</sub>光触媒を用いた可視光水分解○花房 ちさと<sup>1</sup>、植木 義也<sup>1</sup>、安藤 宗徳<sup>1</sup>、山口 友一<sup>1,2</sup>、工藤 昭彦<sup>1,2</sup> (1. 東理大理、2. 東理大総研カーボンバリュー)

## ◆ 日本語

[P1-3vn-11]

MOF前駆体を経由したCdS/ZnS複合光触媒を用いた有機廃棄物の光改質による水素生成

○隈井 祐成<sup>1</sup>、永田 衛男<sup>1</sup> (1. 東京理科大学)

## ◆ 日本語

[P1-3vn-12]

炭素系メタルフリー光触媒を用いた水分解による水素生成

○西村 英太郎<sup>1</sup>、永田 衛男<sup>1</sup> (1. 東京理科大学)

## ◆ 英語

[P1-3vn-13]

Pelletized photoelectrodes for photoelectrochemical water splitting

○Surya Pratap Singh<sup>1</sup>, Kosuke Beppu<sup>1</sup>, Fumiaki Amano<sup>1</sup> (1. Tokyo Metropolitan University, Faculty & Graduate School of Urban Environmental Sciences)

## ◆ 日本語

[P1-3vn-14]

グルコースを殺菌剤に変換する可視光応答型光触媒の開発

○秋田 真那<sup>1</sup>、臼杵 翔<sup>1</sup>、中田 一弥<sup>1</sup> (1. 東京農工大学)

## ◆ 日本語

[P1-3vn-15]

メカノ殺菌効果を発現するアラゴナイト担持光触媒の合成と評価

○五味 彩子<sup>1,2</sup>、五十嵐 香<sup>1</sup>、宮崎 ゆかり<sup>2</sup>、根岸 信彰<sup>2</sup>、山野 凌<sup>1,2</sup>、鳥羽 悟史<sup>1,2</sup> (1. 千葉工業大学、2. 産業技術総合研究所)

## ◆ 日本語

[P1-3vn-16]

助触媒担持酸化タングステン光触媒による水と空気からの硝酸生成

○宮田 和樹<sup>1</sup>、白石 康浩<sup>1</sup>、平井 隆之<sup>1</sup> (1. 大阪大学)

## ◆ 日本語

[P1-3vn-17]

イオン交換樹脂複合レゾルシノール半導体樹脂による光触媒型過酸化水素生成

○西山 佳宏<sup>1</sup>、白石 康浩<sup>1</sup>、平井 隆之<sup>1</sup> (1. 大阪大学大学院)

## ◆ 日本語

[P1-3vn-18]

過酸化水素生成能を有する金属イオンを原子上に固定した赤外光応答性共有結合性有機骨格(COF)光触媒の開発

○大山 慧<sup>1</sup> (1. 九州工業大学)

◆ 日本語

[P1-3vn-19]

フェノール分解活性の高いg-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の開発

○瀧 奈緒子<sup>1</sup>、臼杵 翔<sup>1</sup>、中田 一弥<sup>1</sup> (1. 東京農工大学)

◆ 日本語

[P1-3vn-20]

グラファイト型窒化炭素(PCN)を用いた可視光応答性光触媒反応によるメタン生成

○金澤 辰紀<sup>1</sup>、横野 照尚<sup>1</sup> (1. 九州工業大学)

◆ 日本語

[P1-3vn-21]

窒素リッチな窒化炭素(C<sub>3</sub>N<sub>5</sub>)による光触媒水素生成と選択的CO<sub>2</sub>還元

○伊藤 皇聖<sup>1</sup>、野田 啓<sup>1</sup> (1. 慶應義塾大学)

◆ 日本語

[P1-3vn-22]

Fe-ZrO<sub>2</sub>触媒を使用したCO<sub>2</sub>光還元反応機構の理論的解明

○尾亦 彩奈<sup>1</sup>、原 慶輔<sup>1</sup>、大弓 知輝<sup>1</sup>、二木 かおり<sup>1</sup>、泉 康雄<sup>1</sup> (1. 千葉大学)

◆ 日本語

[P1-3vn-23]

単糖の電気化学的酸化による希少糖の生成

○川勝 葵央<sup>1</sup>、臼杵 翔<sup>1</sup>、栄長 泰明<sup>2</sup>、中田 一弥<sup>1</sup> (1. 東京農工大学、2. 慶應義塾大学)

◆ 日本語

[P1-3vn-24]

強塩基水溶液中に溶解したセルロースの直接酸化を志向したPt/C電極触媒の開発

○前田 賢汰<sup>1</sup>、影島 洋介<sup>1</sup>、手嶋 勝弥<sup>1</sup>、錦織 広昌<sup>1</sup> (1. 信州大学)

◆ 日本語

[P1-3vn-25]

cis型芳香族ウレアを骨格としたらせん分子触媒の開発

○武田 史<sup>1</sup>、工藤 まゆみ<sup>2</sup>、小倉 麻珠華<sup>1</sup>、折原 弥生<sup>3</sup>、小田木 陽<sup>3</sup>、長澤 和夫<sup>3</sup>、棚谷 綾<sup>1</sup> (1. お茶の水女子大学、2. 群馬工業高等専門学校、3. 東京農工大学)

◆ 日本語

[P1-3vn-26]

酸化状態を変化させた炭素触媒表面での過硫酸塩活性化による有機色素分解のメカニズム

○漆館 琉介<sup>1</sup>、下田 周平<sup>2</sup>、鈴木 啓太<sup>3</sup>、福岡 淳<sup>2</sup>、高田 知哉<sup>1</sup> (1. 公立千歳科技大、2. 北大触媒研、3. 北大院工)

◆ 日本語

[P1-3vn-27]

振動エネルギーを利用した新規触媒反応系の開拓

○藤掛 隆一<sup>1</sup>、吉川 聡一<sup>1</sup>、山添 誠司<sup>1</sup> (1. 東京都立大学)

◆ 日本語

[P1-3vn-28]

CoAl<sub>n</sub>(n=10-13)カチオンクラスターによるアンモニアの脱水素反応の検討○小平 和輝<sup>1</sup>、工藤 翔慈<sup>1</sup>、松澤 秀則<sup>1</sup> (1. 千葉工業大学)

◆ 日本語

[P1-3vn-29]

低周波振動による触媒反応とそのメカニズムの考察

○大庭 佑斗<sup>1</sup>、宇野 太喜<sup>1</sup>、吉川 聡一<sup>1</sup>、山添 誠司<sup>1</sup> (1. 東京都立大学大学院)

◆ 日本語

[P1-3vn-30]

鉄担持アルミナを用いたジブロモメタンの気相分解における反応温度の影響

○藤本 大輔<sup>1</sup>、劉 丹<sup>1</sup> (1. 有明工業高等専門学校)

◆ 日本語

[P1-3vn-31]

植物由来有機分子触媒によるエポキシド不斉開環反応に及ぼす塩化ナトリウムの影響

○和田 浩一<sup>1</sup>、加藤 康夫<sup>2</sup>、日比 慎<sup>2</sup>、竹内 祐希<sup>1</sup>、浅野 健裕<sup>1</sup> (1. 協和ファーマケミカル株式会社、2. 富山県立大学)

◆ 日本語

[P1-3vn-32]

複合金属酸化物の電解還元によるナノ粒子合成

○岡 俊明<sup>1</sup>、吉川 聡一<sup>1</sup>、山添 誠司<sup>1</sup> (1. 東京都立大学)

## 酸素発生反応における酸化ルテニウム触媒の劣化機構

(東京都立大 環境科学<sup>1</sup>) ○ 帯金 一貴<sup>1</sup>・別府 孝介<sup>1</sup>・天野 史章<sup>1</sup>

Degradation Mechanism of Ruthenium Oxide Electrocatalysts during Oxygen Evolution Reaction (<sup>1</sup>*Graduate School of Urban Environmental Sciences, Tokyo Metropolitan University*)

○ Kazuki Obigane,<sup>1</sup> Kosuke Beppu,<sup>1</sup> Fumiaki Amano<sup>1</sup>

The electrocatalysts for oxygen evolution reaction (OER) at high current density are exposed to harsh conditions including high anodic potential and acidity. Ruthenium oxide (RuO<sub>2</sub>) catalysts exhibit high OER activity, but the stability under acidic conditions is lower than that of expensive iridium oxides. The degradation mechanism and strategy to enhance stability remain unclear for RuO<sub>2</sub> electrocatalysts. This study investigates the dissolution of Ru species from the RuO<sub>2</sub> particles with different crystallinity, aiming to understand the degradation mechanism of RuO<sub>2</sub> during acidic OER. Among the tested catalysts, RuO<sub>2</sub> calcined at 350 °C showed the highest stability in the durability test. Figure 1 summarizes the amount of Ru species that remained on the electrode surface and dissolved in the electrolyte solutions after the deactivation. The residues were determined by SEM-EDS analysis, while the dissolved amounts were quantified using ICP-OES. The samples prepared at calcination at 280 and 300 °C had significant missing in the Ru species detection, attributed to the detachment of RuO<sub>2</sub> aggregates during the stability test.

**Keywords:** *Oxygen Evolution Anode; Ruthenium Dioxide; Deactivation; Water Splitting*

大電流での水素製造を指向した場合、酸素発生反応（OER）触媒の表面は酸性かつ高電位条件となる。酸化ルテニウム（RuO<sub>2</sub>）はこのような条件下でも高い OER 活性を示すが、耐久性の低さに問題がある。しかし、RuO<sub>2</sub> 触媒の劣化機構や耐久性向上のための触媒設計指針はいまだ明らかとなっていない。本研究では、焼成温度を変えることで作製した結晶化度の異なる RuO<sub>2</sub> 触媒を用いて、耐久性試験前後の触媒状態や Ru 種の溶出量を評価し、劣化機構の差異を調べた。

調製した触媒の中で、350°C で焼成した RuO<sub>2</sub> が最も高い耐久性を示した。耐久性試験後の Ru 種の定量結果を図 1 に示す。電極表面上に残留した RuO<sub>2</sub> は SEM-EDS 分析により求めた。電解液中に溶出した Ru 種は ICP-OES により定量した。280°C および 300°C で焼成して調製した試料では、Ru 種の検出量が大幅に少ないことがわかった。これは、耐久性試験中に RuO<sub>2</sub> 粒子凝集体が電極から脱落したためである。

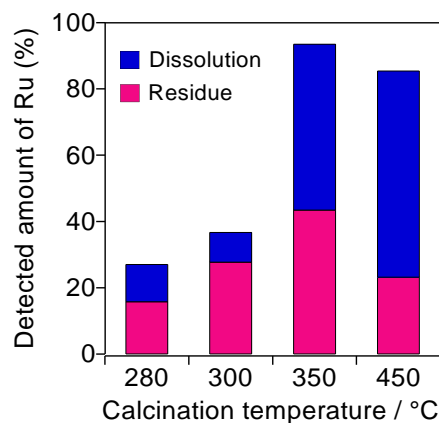


Figure 1. Amount of Ru species remained on the electrode surface and dissolved in the electrolyte solutions after the stability test.

## 放射線照射法による樹脂基材表面への Pd ナノ粒子触媒固定化技術における低エネルギー電子線の適用

(阪大院工) ○岩野 凌平・清野 智史・上垣 直人・石黒 文康・大久保 雄司・中川 貴  
Utilization of low-energy electron beam for the immobilization of Pd nanoparticle catalyst on polymer substrate by radiation irradiation method (*Graduate School of Engineering, Osaka University*) ○Ryohei Iwano, Satoshi Seino, Naoto Uegaki, Fumiyasu Ishiguro, Yuji Ohkubo, Takashi Nakagawa

Palladium (Pd) nanoparticle catalysts can be immobilized on polymer substrates by irradiating that substrate immersed in Pd ion aqueous solution. Previous investigations have predominantly focused on employing high-energy electron beams or gamma-rays as radiation sources. The utilization of low-energy electron beams stands as a preferable option, particularly in industrial applications and for materials exhibiting low radiation resistance. In this study, we investigated the applicability of low-energy electron beams in a radiation-based method of immobilizing Pd nanoparticles on polymer substrates. Synthesis conditions and the chemical state of the Pd nanoparticles and the polymer substrates are discussed.

**Keywords :** Low-energy electron beam, Polymer substrate, Nanoparticles, Palladium, Catalyst

Pd イオン水溶液に浸漬した樹脂基材に放射線を照射することで、Pd ナノ粒子触媒を基材表面に固定化できることが報告されている<sup>1)</sup>。既往研究では、高エネルギー電子線 (4.8 MeV) やガンマ線を利用した検討が行われている。低エネルギー電子線を線源として利用することで、工業的応用の可能性が広がり、また低放射線耐性物質への適用も期待できる。本研究では、当該手法における低エネルギー電子線の適用可能性の検討を行った。Pd イオン水溶液に浸漬した ABS 樹脂基板に 175 keV の電子線を照射することで、Pd ナノ粒子を固定化した。得られた Pd/ABS の Pd3d-XPS スペクトルを Figure 1 に示す。高エネルギー電子線を用いた場合と同様、Pd の電子状態として、金属状態および樹脂表面に導入された官能基に配位した状態とが共存していることが分かった。適用する放射線種が、Pd の固定化状態や、無電解めっき触媒としての性能に及ぼす影響について議論する。

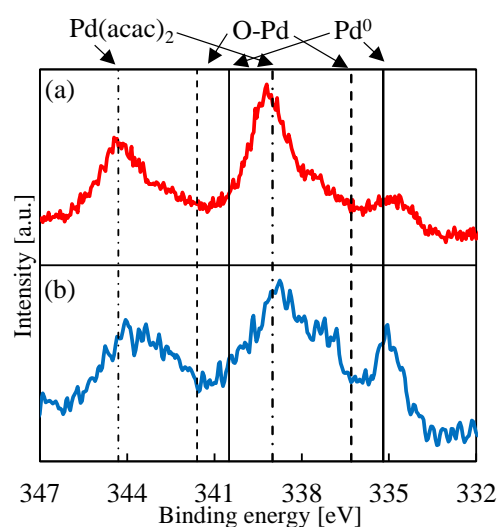


Figure 1. Pd3d-XPS spectra of Pd/ABS prepared by irradiated with (a) 4.8 MeV electron beams (previous research), and (b) 175 keV electron beams.

1) N. Uegaki et al., *Nanomaterials*, 12(9), 1463.

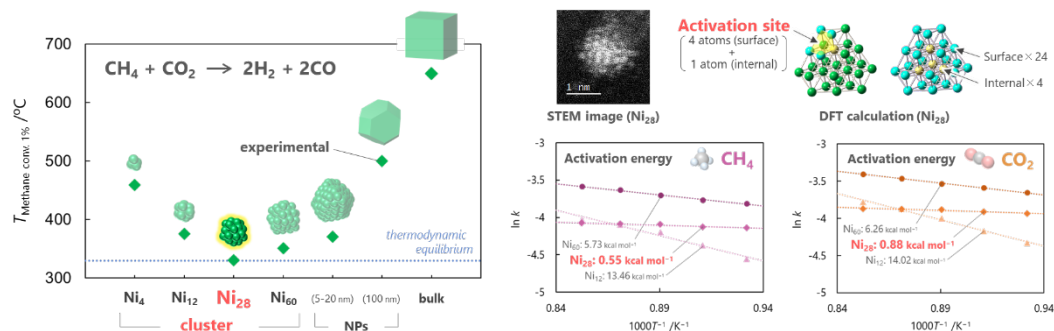
## 精密ニッケルクラスターを触媒とした温室効果ガス変換反応

(東工大化生研<sup>1</sup>・JST-ERATO<sup>2</sup>・東大生研<sup>3</sup>・JST-さがけ<sup>4</sup>・福島県医大総合科学教育研究セ<sup>5</sup>) ○森合 達也<sup>1,2</sup>・塚本 孝政<sup>2,3,4</sup>・田邊 真<sup>2,5</sup>・神戸 徹也<sup>1,2</sup>・今岡 享稔<sup>1,2</sup>・山元 公寿<sup>1,2</sup>

Greenhouse gas conversion reaction catalyzed by precise nickel clusters (<sup>1</sup>Lab. for Chemistry and Life Science, Tokyo Tech, <sup>2</sup>JST-ERATO, <sup>3</sup>Inst. of Industrial Science, The Univ. of Tokyo, <sup>4</sup>JST-PRESTO, <sup>5</sup>Ctr. for Integrated Sciences and Humanities, Fukushima Medical Univ.) ○ Tatsuya Moriai,<sup>1,2</sup> Takamasa Tsukamoto,<sup>2,3,4</sup> Makoto Tanabe,<sup>2,5</sup> Tetsuya Kambe,<sup>1,2</sup> Takane Imaoka,<sup>1,2</sup> Kimihisa Yamamoto<sup>1,2</sup>

Metal clusters have attracted much attention due to their unique structure and reactivity not found even in nanoparticles (NPs). We have successfully synthesized various clusters by using the original phenyl azomethine dendrimer as a template molecule<sup>1)</sup>. In this work, we prepared Ni clusters with a fine-controlled atomicity and evaluated their catalytic performance through dry reforming of methane (DRM). These clusters were identified by STEM/EDS observation and XAFS analysis while their properties were evaluated through XPS measurements and temperature-programmed reduction. Furthermore, they were applied to DRM as catalysts, revealing a size and atomicity-dependent catalytic performance. Among them, the 28-atom cluster exhibited outstanding performance and low activation energy due to its unique structure. **Keywords** : Cluster; Dendrimer; Nickel; Greenhouse gas; Catalyst

金属クラスターは、粒径約 1 nm の極微小物質であり、従来のナノ粒子にも見られない構造や反応性を有することから近年注目を集めている。我々は、これまでに独自に開発した樹状高分子であるデンドリマーを用いた鑄型合成法により、様々な金属クラスターの合成に成功してきた<sup>1)</sup>。本研究では、核数を制御した Ni クラスターを合成し、これらをメタンのドライリフォーミング (DRM) 反応に対する触媒能を評価した。合成したクラスターについて、STEM/EDS 観察や XAFS 解析から同定を行い、XPS 分析や昇温還元測定により化学状態を評価した。また、これらを DRM 触媒として応用したところ、触媒活性が触媒のサイズ・核数に依存して変化することが明らかとなった。その中でもとくに 28 核クラスターが特異な幾何構造に起因する優れた活性を持つことが示され、反応の活性化エネルギーを大きく低下させることに成功した。



1) T. Moriai *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 23051–23055.

## Size effect of V group metal oxide clusters on base catalytic property

(<sup>1</sup>Tokyo Metropolitan University) ○Supisara Hongpuek,<sup>1</sup> Hiroki Nagakari,<sup>1</sup> Soichi Kikkawa,<sup>1</sup> Seiji Yamazoe<sup>1</sup>

**Keywords:** Polyoxometalate; group V metal oxide cluster; base catalysis

Acid and base catalysts are essential for industrial processes in petroleum chemistry and biomass conversion. Group V transition metal oxide clusters, such as  $[\text{Ta}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ ,<sup>1)</sup>  $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ ,<sup>1)</sup> and  $[\text{Nb}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$ ,<sup>2)</sup> have been reported as base catalyst to show the Brønsted and Lewis base catalysis for Knoevenagel condensation reaction and  $\text{CO}_2$  fixation reaction, respectively. The base property came from highly negative natural bonding charge of the surface O atoms, as calculated by DFT calculations. However, the origin of the strong basicity of V group metal oxide clusters is not fully understood yet. In this study, we synthesized group V transition metal oxide clusters composed of different number of metal oxo units by microwave-assisted hydrothermal method and the following bottom-up condensation synthesis, and investigated their base catalytic property to understand size-dependent reactivity trends and the origin of their basicities (Figure 1).

Tetra-*n*-butylammonium (TBA) salt of  $[\text{Ta}_6\text{O}_{19}]^{8-}$  (**TBA-Ta6**) was synthesized by a microwave-assisted hydrothermal method as reported.<sup>3)</sup> **TBA-Ta6** was synthesized by acidification of  $\text{K}_8[\text{Ta}_6\text{O}_{19}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  to obtain  $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , which then reacted with 10% tetrabutylammonium hydroxide (TBAOH) aqueous solution using microwave-assisted hydrothermal method. TBA salt of  $[\text{Ta}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$  (**TBA-Ta10**) was obtained by heating **TBA-Ta6** in toluene for 30 hours and keeping it to stand at  $-20^\circ\text{C}$  for a couple days, as reported.<sup>4)</sup> The obtained samples were characterized by Fourier-transform infrared spectroscopy, electrospray ionization-mass spectroscopy, and other techniques and plied to Knoevenagel condensation reaction to evaluate their base catalytic property.

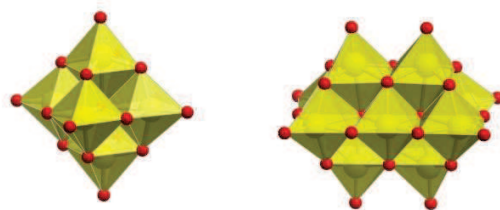


Figure 1. The structure of  $[\text{Ta}_6\text{O}_{19}]^{8-}$  and  $[\text{Ta}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$ .

1) S. Hayashi *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **2018**, 122, 29398. 2) S. Hayashi *et al.*, *Chem. Asian J* **2017**, 12, 1635. 3) M. A. Rambaran *et al.*, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2019**, 3913 (2019). 4) M. Matsumoto *et al.*, *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 7825.

## Synthesis, separation, and purification of V group metal oxide clusters

(Graduate School of Science, Tokyo Metropolitan University) ○Nattamon Panichakul, Tomoki Matsuyama, Soichi Kikkawa, Koichi Kikuchi, Seiji Yamazoe

Keywords: Anionic cluster; Polyoxometalate, Base catalysis; HPLC techniques; Microwave-assisted synthesis

Metal oxide clusters (polyoxometalates, POMs) have been known as acid catalysts, photocatalysts, and redox catalysts. Recently, the findings and application of metal oxide clusters as base catalysts have been reported, such as Lindqvist-type V-group metal oxide clusters  $[M_6O_{19}]^{8-}$  ( $M = Nb, Ta$ ) for Knoevenagel condensation and  $CO_2$  fixation reactions due to the highly negative natural bonding charge of the surface O atoms.<sup>1</sup> We have reported that the Lindqvist-type Ta-Nb mixed hexametalates with tetrabutyl ammonium cation,  $TBA_6H_2[Ta_xNb_{6-x}O_{19}]$  (will be called as TBA-Ta<sub>x</sub>Nb<sub>6-x</sub>O<sub>19</sub>), exhibited activity for  $CO_2$  fixation reaction to styrene oxide (SO) and the product selectivity toward the  $CO_2$  fixation reaction to form styrene carbonate (SC) could be tuned by the composition of the clusters.<sup>2</sup> Precisely, a single TaO<sub>6</sub> unit doped TBA-Ta<sub>1</sub>Nb<sub>5</sub>O<sub>19</sub> exhibited selective formation of SC with suppression of an undesired byproduct formation came from SO polymerization (Figure 1). We considered that the terminal oxygen site coordinated to a single Ta atom act as a  $CO_2$  activation site and the activated  $CO_2$  attacked SO to form SC. By obtaining the TBA-Ta<sub>2</sub>Nb<sub>4</sub>O<sub>19</sub> with two TaO<sub>6</sub> units surrounded by NbO<sub>6</sub> units, the catalytic activity shall be improved. Thus, composition and geometric isomer control of  $[Ta_xNb_{6-x}O_{19}]^{8-}$  ions should have great influences upon the catalytic trends. In this study, we synthesized TBA-Ta<sub>x</sub>Nb<sub>6-x</sub>O<sub>19</sub> and applied HPLC techniques to gain further insights on purification of  $[Ta_xNb_{6-x}O_{19}]^{8-}$  ions.

Accordingly, TBA-Ta<sub>x</sub>Nb<sub>6-x</sub>O<sub>19</sub> were prepared by modified microwave-assisted hydrothermal method. The mixture of  $K_8Ta_6O_{19} \cdot nH_2O$  and  $K_8Nb_6O_{19} \cdot nH_2O$  in a certain molar ratio was treated by HCl aq. Then, the mixture was dispersed in TBAOH aq. and irradiated by the microwave in a glass tube to obtain the TBA-Ta<sub>x</sub>Nb<sub>6-x</sub>O<sub>19</sub>. Characterization of obtained samples were done via ESI-MS and FT-IR prior to the  $CO_2$  fixation reaction to SO to confirm the product selectivity reproduced as reported. In addition, the results on cluster separation and purification of  $[Ta_xNb_{6-x}O_{19}]^{8-}$  ions by HPLC techniques will be reported in the presentation.

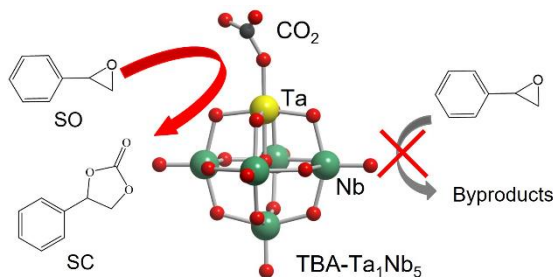


Figure 1.  $CO_2$  fixation mechanism into SO to form SC over TBA-Ta<sub>1</sub>Nb<sub>5</sub>O<sub>19</sub>.<sup>2</sup>

1) S. Hayashi, N. Sasaki, S. Yamazoe, T. Tsukuda, *J. Phys. Chem. C*, **2018**, 122, 29398. 2) V. Chudatemiya, M. Tsukada, H. Nagakari, S. Kikkawa, J. Hirayama, N. Nakatani, T. Yamamoto, S. Yamazoe, *Catalysts*, **2023**, 13, 442.

## 種々の GaN:ZnO 粉末の光電気化学特性と光触媒活性の相関の検討

(信大院総合理工<sup>1</sup>・信大院総合医理工<sup>2</sup>・信大先鋭材料研<sup>3</sup>・JST さきがけ<sup>4</sup>)○関森 柊二<sup>1</sup>・三大寺 広花<sup>1</sup>・阿部 慎太郎<sup>1</sup>・岩佐 捺伽<sup>2</sup>・久富 隆史<sup>3,4</sup>・堂免 一成<sup>3</sup>

Study on the correlation between photoelectrochemical properties and photocatalytic activities of various GaN:ZnO powders (<sup>1</sup>Graduate School of Science and Technology, Shinshu University, <sup>2</sup>Graduate School of Medicine, Science and Technology, Shinshu University, <sup>3</sup>Research Initiative for Supra-Materials, Interdisciplinary Cluster for Cutting Edge Research, Shinshu University, <sup>4</sup>PRESTO, JST) ○Shuji Sekimori,<sup>1</sup> Hiroka Sandaiji,<sup>1</sup> Shintaro Abe,<sup>1</sup> Natsutogi Iwasa,<sup>2</sup> Takashi Hisatomi,<sup>3,4</sup> Kazunari Domen<sup>3</sup>

GaN:ZnO photocatalyst powders with different compositions were synthesized in sealed evacuated tubes by varying the synthesis and post-treatment conditions. The powders were then processed into photoelectrodes by the particle transfer method and their photoelectrochemical properties were investigated. The samples with improved water splitting activity tended to exhibit photocurrent onset potential at more negative potentials, suggesting a correlation between photoelectrochemical properties and photocatalytic water splitting activity.

**Keywords:** Oxynitride, particle transfer, visible light, composition, band gap

真空封管法を用いることで波長 550 nm までの光を吸収して水分解反応に活性な GaN:ZnO 粉末を合成できる<sup>1)</sup>。しかし、水素生成活性や水の完全分解活性は酸素生成活性に比べて低く、高効率な可視光水分解の実現に向けて原因の究明が望まれる。本研究では真空封管加熱及び後処理の条件を変えることで組成の異なる種々の GaN:ZnO 粉末を合成し、それを粒子転写法により光電極に加工して、光電気化学的特性と光触媒活性の相関を検討した。

Zn<sub>3</sub>N<sub>2</sub>、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZnCl<sub>2</sub>を真空封管中で反応させて GaN:ZnO を得た。調製した GaN:ZnO は種々の助触媒を担持してもほとんど水分解活性を示さなかったが、熔融塩処理すると吸収端が短波長化して明瞭な可視光水分解活性を示すようになった。GaN:ZnO の電流電位特性を比較すると、熔融塩処理により水分解反応に活性化された試料では、光電流開始電位及び光照射時の開回路電位がともに卑な電位にシフトしていた(図1)。これらは電荷分離効率の向上を反映していると考えられる。

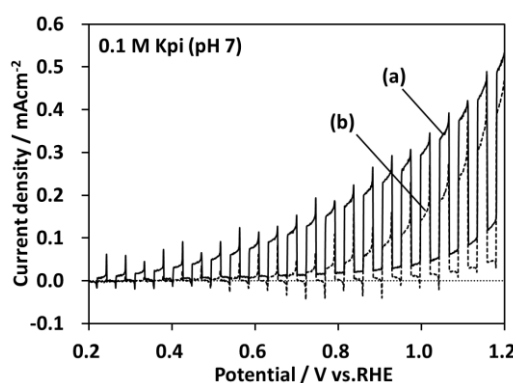


図1 IrO<sub>2</sub>を担持した GaN:ZnO の疑似太陽光照射下における電流電位特性。(a) 熔融塩処理なし、(b) 熔融塩処理あり。

1) Liu *et al.* *ACS Catal.* **2022**, *12*, 14637.

## 出発原料の含水量に応じた GaN:ZnO 固溶体の合成条件最適化

(信大院工<sup>1</sup>・信大先鋭材料研<sup>2</sup>・JST さきがけ<sup>3</sup>) ○三大寺 広花<sup>1</sup>・岩佐 捺伽<sup>1</sup>・久富 隆史<sup>2,3</sup>・堂免 一成<sup>2</sup>

Optimization of the synthesis conditions for GaN:ZnO solid solution depending on water content of starting materials (<sup>1</sup>*Graduate School of Science and Technology, Shinshu University*, <sup>2</sup>*Research Initiative for Supra-Materials, Shinshu University*, <sup>3</sup>*PRESTO, JST*) ○ Hiroka Sandaiji,<sup>1</sup> Natsutogi Iwasa,<sup>1</sup> Takashi Hisatomi,<sup>2,3</sup> Kazunari Domen<sup>2</sup>

ZnO-rich GaN:ZnO solid solutions with high oxygen evolution activity can be synthesized by heating a mixture of Zn<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, poorly crystalline Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Zn, and zinc halide in sealed evacuated tubes. In this study, in order to improve the reproducibility of the GaN:ZnO synthesis and the controllability of its composition, the relationship between the water content in Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and the amount of Zn added was investigated. The addition of Zn was found to suppress the formation of oxide impurities resulting from the water content in the poorly crystalline Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Keywords :** Water content, Oxygen source, Sealed evacuated tube, Visible light, Water splitting

Zn<sub>3</sub>N<sub>2</sub>、低結晶性 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Zn、ハロゲン化亜鉛の混合物を真空封管中で加熱することで、ZnO 含有量が高く、硝酸銀水溶液からの酸素生成反応に優れた活性を発揮する GaN と ZnO の固溶体 (GaN:ZnO) を合成できる<sup>1)</sup>。本研究では、低結晶性 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の含水量と原料中に添加する Zn の量の関係を検討し、GaN:ZnO 合成の組成の制御性及び再現性の向上を図った。

低結晶性 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は Ga(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O を 200℃で 18 時間熱分解して調製した。熱重量分析により求めた含水量は 16 wt%であった。低結晶性 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Zn<sub>3</sub>N<sub>2</sub>、ZnI<sub>2</sub>、Zn を 1:1:2:y (y=0-1) のモル比で混合し、真空封管中で加熱して GaN:ZnO を合成した。

Zn 添加量 y が低い領域では不純物として ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> が生成したが、y が 0.35 以上の場合に GaN:ZnO が単相で生成した。添加した Zn は低結晶性 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の水分に由来する酸化物の副生を抑制する役割をしていると考えられる。GaN:ZnO の酸素生成活性は Zn 添加量 y によらず同程度であった (図 1)。講演では、調製条件に応じて低結晶性 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の含水量が異なる場合に Zn 添加量 y を検討した結果について議論する。

1) 三大寺ら、第 132 回触媒討論会 1C13 A1(2023)

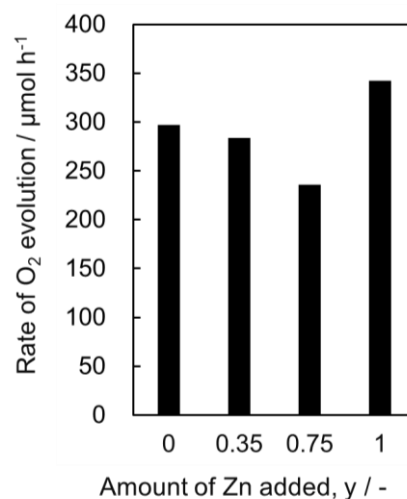


図 1 Zn 添加量 y を変化させて合成した GaN:ZnO の酸素生成活性。原料中 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の含水量は 16 wt%。

## 光照射下の水系懸濁液中における光触媒近傍の温度が水素生成速度に与える影響

(信州大工<sup>1</sup>・信州大先鋭材料研<sup>2</sup>) ○平田 美佳<sup>1</sup>・犬塚 寛人<sup>1</sup>・影島 洋介<sup>1,2</sup>・手嶋 勝弥<sup>1,2</sup>・錦織 広昌<sup>1,2</sup>

Effects of Temperature near the Photocatalyst under Light Illumination in Aqueous Suspension on Hydrogen Evolution Rate (<sup>1</sup>*Faculty of Engineering, Shinshu University*, <sup>2</sup>*Research Initiative for Supra-Materials, Shinshu University*) ○Mika Hirata,<sup>1</sup> Hiroto Inuzuka,<sup>1</sup> Yosuke Kageshima,<sup>1,2</sup> Katsuya Teshima,<sup>1,2</sup> Hiromasa Nishikiori<sup>1,2</sup>

We have previously reported that the local heat induced by visible and infrared light absorption by electronic defects and cocatalysts on TiO<sub>2</sub> particles accelerates the photocatalytic hydrogen production rate. In this study, we tried to increase the number of defects introduced into TiO<sub>2</sub> particles and to further promote the hydrogen production reaction by using NaBH<sub>4</sub>, which has stronger reducing power, as a reducing agent during preparation of the reduced TiO<sub>2</sub>. The effect of temperature near the photocatalytic particles in an aqueous suspension under light irradiation on the photocatalytic reaction rate was also evaluated.

Fig. 1 shows the dependence of hydrogen evolution activity of the NaBH<sub>4</sub>-reduced TiO<sub>2</sub> on NaBH<sub>4</sub> mass ratio. During the photocatalysis, Pt nanoparticles were loaded on the reduced TiO<sub>2</sub> as a cocatalyst. Although the photocatalytic activities showed the volcano-type trend according to the amount of NaBH<sub>4</sub>, all the reduced TiO<sub>2</sub> specimens unfortunately suffered from the deteriorated activity compared with the pristine TiO<sub>2</sub>. Thus, improvement of reduction method might be necessary. In the presentation, the effect of temperature of the reaction solution under light irradiation on the hydrogen production rate will also be discussed.

**Keywords :** Photocatalysts; Black Titania; Oxide; Photothermal Effects; Reaction Temperature

これまでに、TiO<sub>2</sub>粉末上の電子欠陥や助触媒微粒子の可視～赤外域での光吸収に起因する光発熱が、光触媒的な水素生成反応を促進することを報告している<sup>1)</sup>。本研究では、還元 TiO<sub>2</sub>調製時に、還元力がより強い NaBH<sub>4</sub> を還元剤として使用することで、TiO<sub>2</sub> 微粒子への欠陥導入量の増大及びそれによる水素生成反応の更なる促進を試みた。また、光照射下の水系懸濁液中における光触媒微粒子近傍の温度が、光触媒反応速度へ及ぼす影響についても評価した。

NaBH<sub>4</sub>還元 TiO<sub>2</sub>の水素生成活性の、NaBH<sub>4</sub>質量比依存性を Fig.1 に示す。活性評価時には助触媒として Pt 微粒子を還元 TiO<sub>2</sub> に担持した。NaBH<sub>4</sub> 添加量に対して水素生成活性は火山型を示す傾向にあるが、未処理の TiO<sub>2</sub> の場合と比べ活性は低下しており、還元方法の改善が必要と考えられる。発表では、光照射下の反応溶液の温度が水素生成速度に与える影響についても議論する。

1) Y. Kageshima, *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **2023**, 127, 37, 18327–18339.

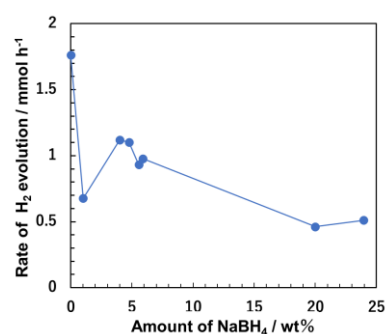


Fig. 1 The dependence of H<sub>2</sub> evolution rate on the amount of NaBH<sub>4</sub> used during the reduced TiO<sub>2</sub> preparation.

## 水素生成用光触媒粉末表面へのリン酸系官能基含有ポリマーの修飾

(信州大工<sup>1</sup>・信州大先鋭材料研<sup>2</sup>・東大<sup>3</sup>) ○山村 清遥<sup>1</sup>・山本 雅隆<sup>1</sup>・影島 洋介<sup>1,2</sup>・手嶋 勝弥<sup>1,2</sup>・堂免 一成<sup>2,3</sup>・錦織 広昌<sup>1,2</sup>

Modification of Polymer Layer Containing Phosphate Functional Groups to Surface of Hydrogen-Evolving Photocatalytic Particles (<sup>1</sup>*Faculty of Engineering, Shinshu University*, <sup>2</sup>*Research Initiative for Supra-Materials, Shinshu University*, <sup>3</sup>*The University of Tokyo*) ○ Kiyoharu Yamamura,<sup>1</sup> Masataka Yamamoto,<sup>1</sup> Yosuke Kageshima,<sup>1,2</sup> Katsuya Teshima,<sup>1,2</sup> Kazunari Domen,<sup>2,3</sup> Hiromasa Nishikiori<sup>1,2</sup>

We have reported that modification of visible-light responsive photocatalyst surface using silane-coupling reagents containing phosphonate groups enhances the photocatalytic hydrogen evolution activity. In this study, the surface of Rh-doped SrTiO<sub>3</sub> (Rh:STO) was modified with polymer layer containing phosphate functional groups, intended for increasing of concentration of buffering groups at the vicinity of photocatalyst surface and the resultant further improvement of the hydrogen evolution activity. Figure 1 shows the XPS spectra of Rh:STO without the surface modification, specimen modified with the conventional silane coupling reagent containing one phosphonate group per molecule, and specimen modified with phosphate-polymer layer. The Si and P signals observed from the polymer-modified specimen were significantly larger than the case of the conventional phosphonate-modified one, implying the increased concentration of buffering groups at the surface. In the presentation, more detailed characterizations and hydrogen evolution activity obtained by the polymer-modified Rh:STO will also be discussed.

**Keywords :** Photocatalysts, Hydrogen Evolution, Phosphate Groups, Silane-Coupling Treatment, Polymerization

これまでに、可視光応答型光触媒表面にホスホン基を有するシランカップリング剤を修飾することで、水素生成活性を向上可能であることを報告している<sup>1)</sup>。本研究では、光触媒近傍の緩衝性官能基の濃度の増大とそれによる更なる水素生成活性の向上を目指し、Rhドーピング SrTiO<sub>3</sub> (Rh:STO) 表面へのリン酸系官能基を有するポリマーの修飾を試みた。未修飾の Rh:STO、1 分子あたり 1 つのホスホン基を有する既往のシランカップリング剤で修飾した試料、及びリン酸系ポリマーで修飾した試料の XPS スペクトルを Fig. 1 に示す。ポリマー修飾体から得られた Si 及び P のシグナルは、既往のホスホン基修飾体に比べ大幅に増大しており、表面近傍の緩衝性官能基濃度の増大が示唆された。発表では、ポリマー修飾した Rh:STO のより詳細なキャラクターゼーションや水素生成活性についても議論する。

1) Y. Kageshima, *et al.*, *Angew. Chem. int. Ed.* **2021**, *60*, 7, 3654-3660.

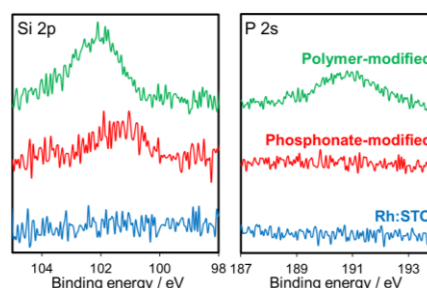


Fig. 1 XPS spectra of Rh:STO with and without surface modification.

## 種々の合成法により調製した Ru 微量ドーピング SrTiO<sub>3</sub> 光触媒を用いた可視光水分解

(東理大理<sup>1</sup>・東理大総研カーボンバリュー<sup>2</sup>) ○花房 ちさと<sup>1</sup>・植木 義也<sup>1</sup>・安藤 宗徳<sup>1</sup>・山口 友一<sup>1,2</sup>・工藤 昭彦<sup>1,2</sup>

Water Splitting under Visible Light Irradiation over a Tiny Amount of Ru-Doped SrTiO<sub>3</sub> Photocatalyst Prepared by Various Synthesis Methods (<sup>1</sup>*Faculty of Science, Tokyo University of Science*, <sup>2</sup>*Carbon Value Research Center, Research Institute for Science and Technology, Tokyo University of Science*) ○Chisato Hanafusa<sup>1</sup>, Yoshiya Ueki<sup>1</sup>, Motonori Ando<sup>1</sup>, Yuichi Yamaguchi<sup>1,2</sup>, Akihiko Kudo<sup>1,2</sup>

We have reported that the photocatalytic water splitting activity under visible light over SrTiO<sub>3</sub>:Ru,Sb,Al extensively enhanced by doping a small amount of Ru, the SrCl<sub>2</sub>-flux treatment, and loading CrO<sub>x</sub>/Rh and CoOOH cocatalysts<sup>1,2)</sup> by the photodeposition method.<sup>3)</sup> However, the activity is low at the present stage. In the present study, we investigated the photocatalytic water splitting under visible light over fine SrTiO<sub>3</sub>:Ru,Al particles prepared by various synthesis methods.

SEM images showed that fine SrTiO<sub>3</sub>:Ru,Al particles were obtained by the polymerized complex method following the SrCl<sub>2</sub>-flux treatment compared with the samples prepared by a solid-state reaction following the SrCl<sub>2</sub>-flux treatment. Additionally, the sample showed the efficient water splitting activity under visible light irradiation.

This presentation is based on results obtained from a project commissioned by the New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO).

**Keywords :** water splitting; metal oxide; doping Ru; visible light; green hydrogen production

当研究室では微量ドーピング，フラックス処理，および光電着法による CrO<sub>x</sub>/Rh および CoOOH 助触媒の共担持<sup>1,2)</sup>によって，SrTiO<sub>3</sub>:Ru,Sb,Al 光触媒を用いた可視光水分解の高活性化に成功している<sup>3)</sup>。しかし，未だ活性は低いという課題がある。水分分解活性を向上させるためには光触媒粒子の微小化が重要である。そこで本研究では，錯体重合法などの種々の合成法を用いて SrTiO<sub>3</sub>:Ru,Al 微粒子を調製することで可視光水分解の高活性化を目指した。

錯体重合法を用いて調製した後，フラックス処理を施した試料の SEM 像を観察したところ，従来の固相合成後にフラックス処理を施した試料よりも小粒径の粒子が得られたことがわかった。そして，本光触媒は可視光照射下における水分解において従来のものよりも高い活性を示した。

この成果は，国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の委託業務の結果得られたものである。

1) T. Takata, K. Domen *et al.*, *Nature*. **2020**, 581, 411.

2) K. Maeda, K. Domen *et al.*, *Nature*. **2006**, 440, 295.

3) 植木，山口，工藤，第 132 回触媒討論会，2C10 (2023).

## MOF 前駆体を経由した CdS/ZnS 複合光触媒を用いた有機廃棄物の光改質による水素生成

(東京理科大工<sup>1)</sup>) ○隈井 祐成<sup>1</sup>・永田 衛男<sup>1</sup>

Hydrogen production by photoreforming of organic waste using CdS/ZnS composite photocatalyst via MOF precursor(<sup>1</sup>*Faculty of Engineering, Tokyo University of Science*)

○Yusei Kumai,<sup>1</sup> Morio Nagata,<sup>1</sup>

The use of photocatalysts to decompose household waste and hydrogen production can solve both waste and energy problems. We are aiming to improve the activity of hydrogen production by photoreforming of organic waste using sulfide photocatalysts. The sulfide photocatalyst via MOF precursor reported so far is a stand-alone photocatalyst. Therefore, we aimed to further improve the hydrogen production activity by combining cadmium sulfide (CdS) and zinc sulfide (ZnS).

In this study, the composite of CdS and ZnS was prepared via cadmium (Cd) and zinc (Zn) MOF precursors. Hydrogen production was significantly enhanced in the CdS and ZnS composite photocatalyst compared to the single photocatalyst.

**Keywords :** photocatalyst, photoreforming, Hydrogen production, Metal Organic Frameworks

光触媒を用いて、家庭ごみを分解し、水素を生成することでごみ問題とエネルギー問題を同時に解決できる。我々は硫化物系光触媒を用いて有機廃棄物の光改質による水素生成活性の向上を目指している。これまでに報告した有機金属骨格(MOF)前駆体経由の硫化物系光触媒は単体である<sup>1)</sup>。そこで、硫化カドミウム(CdS)と硫化亜鉛(ZnS)の複合で更なる水素生成活性向上を目指した。

本研究では、CdS と ZnS との複合をカドミウム(Cd)と亜鉛(Zn)の MOF 前駆体を経由して作製した。CdS と ZnS の複合光触媒において単体と比較して水素生成量が著しく向上した(下図)。

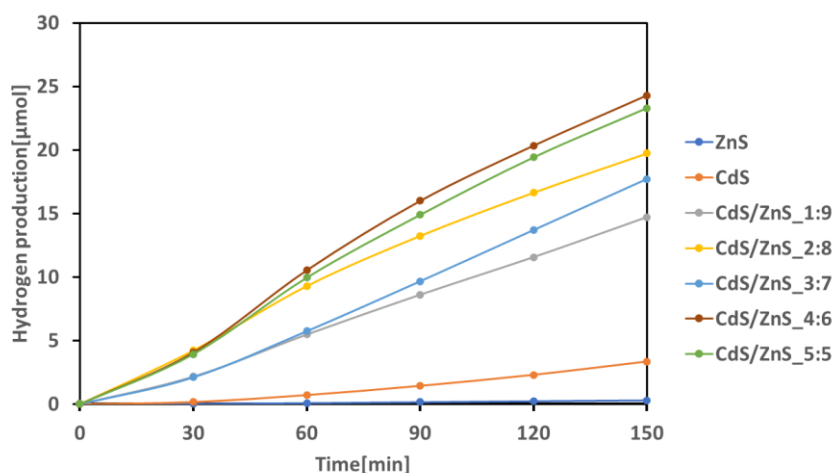


Figure 1 : ZIF-8 前駆体を経由した光触媒の光改質による水素生成

1) H. Nagakawa, M. Nagata, *Adv. Mater. Interface*, **2022**, 9, 2101581.

## 炭素系メタルフリー光触媒を用いた水分解による水素生成

(東京理科大工<sup>1)</sup>) ○西村 英太郎<sup>1</sup>・永田 衛男<sup>1</sup>

Hydrogen production by water splitting using carbon-based metal-free photocatalyst (<sup>1</sup>*Faculty of Engineering, Tokyo University of Science*) ○Eitaro Nishimura,<sup>1</sup> Morio Nagata<sup>1</sup>

Photocatalytic hydrogen production is attracting attention because it does not emit carbon dioxide. The use of metal co-catalysts such as Pt on photocatalysts has been considered as highly efficient method, but high cost is one of the problems. Reduced Graphene Oxide (rGO) has been gathering attention as an alternative material to metal co-catalysts. Although photocatalytic studies using rGO have been widely researched, many of them require complicated processes and extreme conditions<sup>1)</sup>. In this study, we aimed to prepare graphitic carbon nitride(g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)/rGO metal-free composite photocatalysts by a simple method and to improve the hydrogen production.

Using one-pot hydrothermal synthesis, we successfully reduced GO to rGO and loaded rGO on g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> simultaneously, resulting in improved hydrogen production. When we loaded 12.5 wt% rGO on g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, hydrogen production rate was four times higher than that of pure g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.  
**Keywords :** Photocatalyst; Hydrogen Production; Metal-free; Carbon Materials; Reduced Graphene Oxide

光触媒による水素生成は二酸化炭素を排出しない製法として注目されている。高効率な水素生成法として Pt などの金属助触媒を光触媒に担持する研究が知られているが、コストが高いという問題がある。金属助触媒の代替物として、還元型酸化グラフェン(rGO)が注目を集めており、rGO を用いた光触媒の研究は広く行われているが、複雑なプロセスや過激な条件を要するものが多い<sup>1)</sup>。本研究では、簡易的な方法によりカーボンナイトライド(g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)/rGO メタルフリー複合光触媒を作製し、水素生成量を向上させることを目的とした。

水熱合成法を用いて、GO の還元・g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> への rGO の担持をワンポットで同時に達成し、水素生成量を向上させることができた。g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> に 12.5wt% の rGO を担持した時、水素生成速度は g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 単体の 4 倍となり、水素生成量の向上を達成した(下図)。

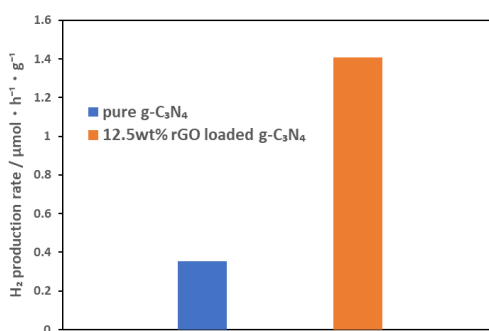


Figure 1. g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 単体と rGO を担持した g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> の水素生成速度の比較

1) Qunjun Xiang, Jiaguo Yu, and Mietek Jaroniec, J. Phys. Chem. C **2011**, 115, 15, 7355–7363

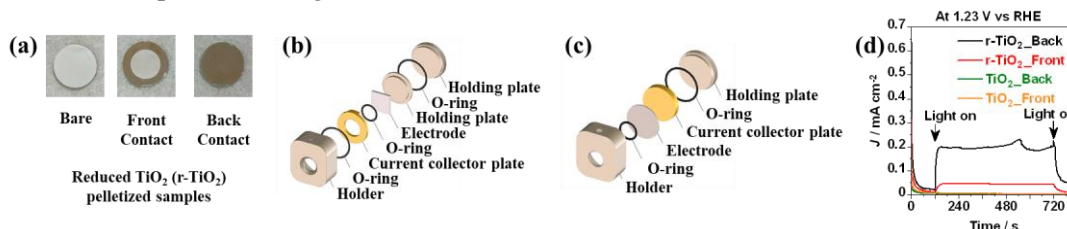
## Pelletized Photoelectrodes for Photoelectrochemical Water Splitting

(<sup>1</sup>Faculty and Graduate School of Urban Environmental Sciences, Tokyo Metropolitan University) ○Surya Pratap Singh,<sup>1</sup> Kosuke Beppu,<sup>1</sup> Fumiaki Amano<sup>1</sup>

**Keywords:** Bismuth Vanadate; Titanium Dioxide; Pelletized Photoelectrode; PEC; Water Splitting

Photoelectrochemical (PEC) water splitting to produce molecular oxygen and hydrogen is a promising method to address the energy problems in modern times.<sup>1</sup> Usually, metal oxide semiconductors supported on two-dimensional (2D) substrates such as fluorine-doped tin oxide (FTO) or indium tin oxide (ITO), and three-dimensional (3D) substrates such as titanium felt (Ti-felt) are used as the electrodes in the PEC water splitting cells.<sup>2</sup> In the present study, we developed the pelletized electrodes of metal oxide semiconductors such as titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) and bismuth vanadate (BiVO<sub>4</sub>) and used them as photoanodes for the PEC water splitting in a neutral aqueous media.

BiVO<sub>4</sub> was prepared by ball milling followed by calcination at 923 K. XRD patterns showed the formation of monoclinic fergusonite BiVO<sub>4</sub>. Commercial TiO<sub>2</sub> (99.99 % rutile) was used. The pelletized sample was prepared by mixing the powder with a 5% polyvinyl alcohol (PVA) binder and then pressing it into a pellet of 0.5 mm thickness. The pellet was calcined at 773 K and then sintered at 1073 K. The TiO<sub>2</sub> pellet was further reduced in a hydrogen flow at 973 K to increase the conductivity. Ohmic contacts were made by sputtering gold (Au) layer (sputtering time 1 min, thickness ~70 nm) on the front and rear side of the pelletized samples (Fig. a). The Au front- and back-contacted pelletized samples were fit into the front- (Fig. b) and back-contact (Fig. c) current collecting holders (EC Frontier). The PEC cell consisted of the pelletized photoelectrodes as working electrodes (irradiation area 0.5 cm<sup>2</sup>), Ag/AgCl as a reference electrode, Pt wire as a counter electrode, and 0.2 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 6.8) as the electrolyte in a conventional three-electrode system. Upon UV-light irradiation (365 nm LED, intensity 40 mW cm<sup>-2</sup>), a photocurrent developed with reduced TiO<sub>2</sub> (r-TiO<sub>2</sub>) pelletized photoanodes and Au-back contacted photoanode showed enhanced photocurrent (0.2 mA cm<sup>-2</sup> at 1.23 V vs RHE) (Fig. d) possibly due to low diffusion length. BiVO<sub>4</sub> pelletized photoanode also showed a small photocurrent upon visible light irradiation.



1) T. Hisatomi, J. Kubota, K. Domen *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 7520. 2) C.X.M. Ta, Y. Furusho, F. Amano *Appl. Surf. Sci.* **2021**, 548, 149251.

## グルコースを殺菌剤に変換する可視光応答型光触媒の開発

(農工大 BASE) ○秋田真那・臼杵翔・中田一弥

Development of Visible-Light Photocatalyst for Conversion of Glucose to Fungicide (*Tokyo University of Agriculture and Technology*) ○Mana Akita, Sho Usuki, Kazuya Nakata

Bacteria that cause food poisoning and infectious diseases and deteriorate the sanitary environment are a constant problem. Especially for bacteria that are difficult to sterilize, disinfectants with a broad antimicrobial spectrum are needed. Peracetic acid is one of the organic peroxides and has been used as a disinfectant with a broad antimicrobial spectrum. However, it is manufactured by adding hydrogen peroxide and sulfuric acid to acetic anhydride and distilling it, which is problematic because of its high environmental impact. Previously, our laboratory has successfully converted EtOH to peracetic acid and inactivated highly durable spores by using a visible light-responsive  $\text{WO}_3$  photocatalyst. Based on this result, in this study, we used glucose, a biomass-derived compound, as a raw material and  $\text{PdO}_x$ -loaded  $\text{WO}_3$  ( $\text{PdO}_x/\text{WO}_3$ ) photocatalyst. The formation of organic peroxides with strong bactericidal activity was examined under mild conditions of visible light and ambient temperature and pressure. As a result, the formation of organic peroxides was confirmed by dispersing  $\text{PdO}_x/\text{WO}_3$  in a glucose solution and irradiating it with visible light (Fig. 1). When antimicrobial tests were conducted using this organic peroxide solution, the survival rate of *E. coli* was reduced by 5.3 log in 15 min.

**Keywords :** Photocatalyst; Organic peroxides; Fungicide; Glucose; Biomass

食中毒や感染症を引き起こし、衛生環境を悪化させる細菌が恒常的に問題となっている。特に殺菌が困難な細菌に対しては抗菌スペクトルの広い殺菌剤が必要となる。過酢酸は有機過酸化化合物の一つであり、抗菌スペクトルが広い殺菌剤として使用されているが、無水酢酸に過酸化水素および硫酸を加えて蒸留することで製造されているため環境負荷が高いことが問題であった。これまで当研究室では、可視光応答型である  $\text{WO}_3$  系光触媒を用いることで EtOH を過酢酸へと変換し、高耐久性の芽胞を不活化することに成功した<sup>1)</sup>。この知見を踏まえ、本研究ではバイオマス由来の化合物であるグルコースを原料として、 $\text{PdO}_x$  を担持した  $\text{WO}_3$  光触媒を用いて、可視光下かつ常温常圧の温和な条件下で、強力な殺菌作用をもつ有機過酸化化合物の生成を検討した。

実際に、グルコース水溶液に  $\text{PdO}_x$  を担持した  $\text{WO}_3$  ( $\text{PdO}_x/\text{WO}_3$ ) を分散し、可視光を照射することで、有機過酸化化合物の生成が確認された (Fig. 1)。また、この有機過酸化化合物溶液を用いて抗菌試験を行ったところ、大腸菌の生存率は 15 分で 5.3 log 減少した。

- 1) Y. Yamaguchi, K. Nakata *et al.*, *Sci. Rep.*, **2016**, *6*, 33715.

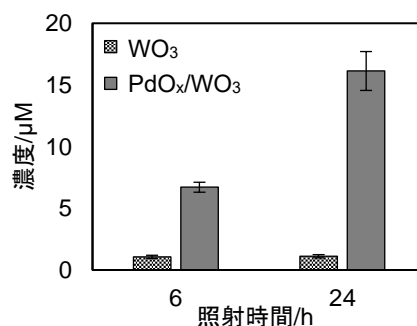


Fig. 1  $\text{WO}_3$  または  $\text{PdO}_x/\text{WO}_3$  を用いたグルコース転換による有機過酸化化合物の生成

## メカノ殺菌効果を発現するアラゴナイト担持光触媒の合成と評価

(千葉工大院工<sup>1</sup>・産総研<sup>2</sup>)○五味 彩子<sup>1,2</sup>・五十嵐 香<sup>1</sup>・宮崎 ゆかり<sup>2</sup>・根岸 信彰<sup>2</sup>・山野 凌<sup>1,2</sup>・鳥羽 悟史<sup>1,2</sup>

Synthesis of aragonite immobilized photocatalysts exhibiting mechano-bactericidal effects and its evaluation of bactericidal performance (<sup>1</sup>Graduate School of Engineering, Chiba Institute of Technology, <sup>2</sup>National Institute of Advanced Industrial Science and Technology) ○Ayako Gomi,<sup>1,2</sup> Kaoru Igarashi,<sup>1</sup> Yukari Miyazaki,<sup>2</sup> Nobuaki Negishi,<sup>2</sup> Ryo Yamano,<sup>1,2</sup> Satoshi Toba<sup>1,2</sup>

The lack of access to safe and controlled drinking water services is particularly prevalent in developing countries, thus necessitating the development of low-cost and simple bacterial purification systems in drinking water for such areas. As a solution, attention was paid to inexpensive photocatalysis and the mechano-bactericidal effect, in which bacteria pierce the needle-like shape and cause a physical bactericidal effect.

In a previous study, aragonite with a needle-like crystal, was successfully deposited on a photocatalyst by using Contrex, and aragonite was observed to sting bacteria<sup>1)</sup>.

Therefore, we prepared an artificial mineral water that simulate the composition of Contrex, and the research aimed at synthesizing nanoneedles from it, evaluating their bactericidal effect, and creating a path toward industrial production. It was found that nanoneedles could be stably deposited on photocatalysts by using a photocatalytic reaction. We also found conditions for the selective synthesis of aragonite nanoneedles.

keywords: photocatalyst; Mechano-bacterial effect; Drinking water purification; Aragonite

安全に管理された飲料水サービスを受けられていないのは特に途上国に多いのが現状であるため、このような地域に向けた低コストかつ簡易的な飲料水中細菌汚染浄化システムの開発が必要である。この解決策の一つとして、安価な光触媒と針状形状(ナノニードル)に細菌が刺さることで物理的な殺菌効果をもたらすメカノ殺菌効果に注目した。先行研究では、市販のミネラル水である Contrex を用いることで針状結晶であるアラゴナイトの光触媒上への析出に成功し、アラゴナイトが細菌に刺さる様子も観察した<sup>1)</sup>。

そこで、本研究では Contrex の組成を模倣した人工的なミネラル水を調製し、それを原料としたナノニードル合成、その殺菌効果評価、さらに工業的な生産に向けた筋道を作ることを目的とした研究を行った。光触媒反応を用いることでナノニードルを安定して光触媒上に析出させられることが分かった。さらに選択的にアラゴナイトナノニードルを合成する条件も見出した。

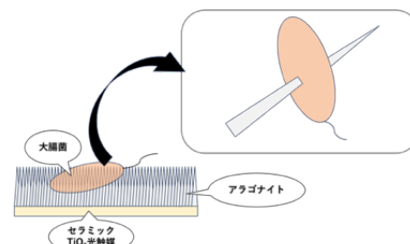


図. アラゴナイト担持光触媒によるメカノ殺菌効果模式図

1) N. Negishi, et. al, Aqueous mechano-bactericidal action of acicular aragonite crystal, Scientific reports, **11**, 19218 (2021).

## 助触媒担持酸化タングステン光触媒による水と空気からの硝酸生成

(阪大院基礎工) ○宮田 和樹・白石 康浩・平井 隆之

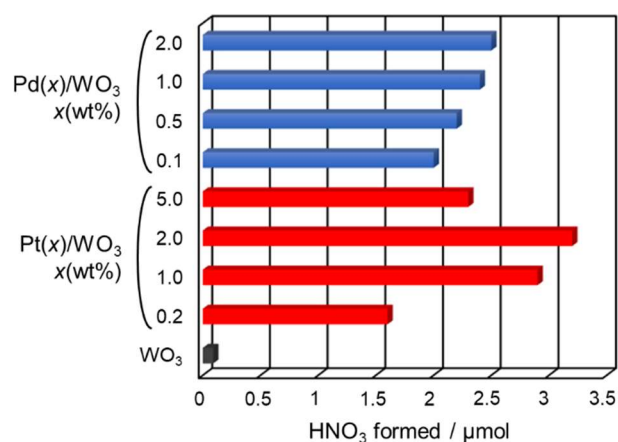
Photocatalytic nitrate generation from water and air on tungsten oxide loaded with noble metal  
(Graduate School of Engineering Science, Osaka University) ○Kazuki Miyata, Yasuhiro Shiraishi, Takayuki Hirai

$\text{NO}_3^-$  is a versatile chemical for the synthesis of fertilizers, polymers, and dyes. Currently, nitrate is manufactured by the Ostwald process under high temperature conditions. In addition, the process needs  $\text{NH}_3$  produced by the Haber-Bosch process with  $\text{H}_2$  and  $\text{N}_2$  under high temperature and high pressure conditions. Therefore, photocatalytic  $\text{NO}_3^-$  production from water and air under ambient condition is desirable. Here, we report that tungsten oxide ( $\text{WO}_3$ ) photocatalyst loaded with noble metal cocatalysts such as Pt and Pd successfully generates  $\text{NO}_3^-$ . Noble metals were loaded by means of microwave heating of ethylene glycol solutions containing metal precursors and  $\text{WO}_3$  particles. The noble metal cocatalysts trap the photoexcited electrons and enhance the charge separation, resulting in an enhancement of  $\text{N}_2$  oxidation.

**Keywords :** Photocatalyst; tungsten oxide; noble metal; nitrate

$\text{NO}_3^-$  は、肥料、火薬、染料の原料となる、化学工業の根幹をなす重要な化合物である。現在、 $\text{NO}_3^-$  は、 $\text{NH}_3$  を高温条件下で酸化するオストワルト法により合成されている。また、 $\text{NH}_3$  は高温・高圧条件下、多量の水素を用いるハーバー・ボッシュ法により製造されている。したがって、光触媒により空気中の  $\text{N}_2$  を直接酸素酸化する反応 ( $1/2\text{N}_2 + 5/4\text{O}_2 + 1/2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNO}_3$ ,  $\Delta G^\circ = +25.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) が可能となれば、常温常圧下で  $\text{NO}_3^-$  を合成する省エネルギープロセスとなる。本研究では、可視光応答型光触媒である  $\text{WO}_3$  に Pt および Pd を助触媒として担持した  $\text{Pt}(x)/\text{WO}_3$ 、 $\text{Pd}(x)/\text{WO}_3$  光触媒 [ $x = \text{Pt, Pd}$  仕込み量 (wt%)] が本反応を進行させることを見出した。

助触媒の担持は、Pt および Pd 源を溶解したエチレングリコールに  $\text{WO}_3$  粒子を懸濁させ、マイクロ波を照射する方法により行った。Figure 1 には、各触媒を水に懸濁させ、空気流通下で紫外光 ( $\lambda > 300 \text{ nm}$ ) を 96 時間照射した場合の  $\text{HNO}_3$  生成量をまとめている。無担持の  $\text{WO}_3$  はほとんど活性を示さないが、助触媒を担持することにより活性が飛躍的に増大することが分かる。 $\text{WO}_3$  上で生成した励起電子を助触媒粒子が捕捉することにより正孔との再結合を抑制され、 $\text{N}_2$  分子の酸化が促進されたと考えられる。



**Figure 1.** Amount of  $\text{HNO}_3$  formed by photoreaction in pure water containing the respective catalysts under UV light (96 h).

## イオン交換樹脂複合レゾルシノール半導体樹脂による 光触媒型過酸化水素生成

(阪大院基礎工) ○西山 佳宏・白石 康浩・平井 隆之

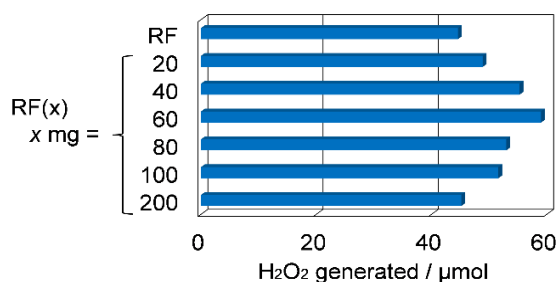
Photocatalytic hydrogen peroxide generation on ion-exchange resin-incorporated resorcinol-formaldehyde semiconducting resins (*Graduate School of Engineering Science, Osaka University*) ○Yoshihiro Nishiyama, Yasuhiro Shiraishi, Takayuki Hirai

We prepared ion-exchange resin (Amberlite)-incorporated resorcinol-formaldehyde (RF) semiconducting resin. The pristine RF resin is spherical particles with  $\sim 3\ \mu\text{m}$  diameter owing to its slow polymerization. In contrast, the Amberlite-incorporated resin is smaller particles with  $\sim 200\ \text{nm}$  diameters owing to rapid polymerization with ion-exchange resin as a crystallization nuclei. The incorporated resins have enlarged specific surface area and exhibited  $\sim 1.3$  times higher photocatalytic activity than pristine RF resin for  $\text{H}_2\text{O}_2$  generation owing to the enhanced water oxidation and oxygen reduction reactions. However, the incorporation of excess amount of Amberlite decreased the photocatalytic activity because the large amount of insulator incorporated decreased the electronic conductivity of the resin.

**Keywords :** Photocatalysis, Hydrogen peroxide, RF resin, Ion exchange resin, Particle size

レゾルシノールホルムアルデヒド (RF) 半導体樹脂は、太陽光照射下、水と酸素からの  $\text{H}_2\text{O}_2$  を進行させる光触媒として機能する<sup>1)</sup>。本研究では、さらなる高活性化を目的とした。自動乳鉢により粉碎した強酸性陽イオン交換樹脂 (Amberlite) の存在下で RF 樹脂を合成し、イオン交換樹脂複合 RF (RF(x)) を調製した (x はレゾルシノール 800 mg に対して複合した Amberlite 量 (mg) を示す)。RF 樹脂生成における重縮合は遅く、粒径  $3\ \mu\text{m}$  程度の球状粒子が生成する。一方、複合樹脂では、Amberlite のポリスチレン骨格を結晶核とした重縮合が進行すること、ならびに末端スルホン酸基の静電反発による会合の抑制により、粒径  $200\ \text{nm}$  程度の小粒子が生成する。これらの樹脂を光触媒反応に用いたところ (Figure 1)、複合樹脂はその大きな比表面積により反応が促進された。特に、RF(60)触媒では、RF 樹脂の 1.3 倍程度の  $\text{H}_2\text{O}_2$  生成活性を示した。一方、過剰に Amberlite を複合した RF(200)は、さらに比表面積が増加するものの活性は低下した。これは絶縁体である Amberlite を多量に複合することにより、導電性が低下したためと考えられる。したがって、適切な量の Amberlite を結晶核として用いることにより、比表面積の大きな高活性 RF 半導体樹脂を調製できることが分かった。

1) Y. Shiraishi, T. Takii, T. Hagi, S. Mori, Y. Kofuji, Y. Kitagawa, S. Tanka, S. Ichikawa, T. Hirai, *Nat. Mater.* **18**, 985 (2019)



**Figure 1.** Amount of  $\text{H}_2\text{O}_2$  generated on the respective RF and RF(x) resins during visible light irradiation [conditions: water (30 mL), catalyst (50 mg),  $\text{O}_2$  (1 atm), Xe lamp ( $\lambda > 420\ \text{nm}$ ), 298 K, 6 h.]

## 過酸化水素生成能を有する金属イオンを原子上に固定した赤外光応答性共有結合性有機骨格(COF)光触媒の開発

(九州工業大学<sup>1</sup>) ○大山 慧<sup>1</sup>・横野 照尚<sup>1</sup>

Infrared-responsive covalent organic framework (COF) photocatalysts with metal ions atomically immobilized with hydrogen peroxide generation ability (<sup>1</sup>Kyushu Institute Technology)○Kei Oyama,<sup>1</sup>Teruhisa Ohno<sup>1</sup>

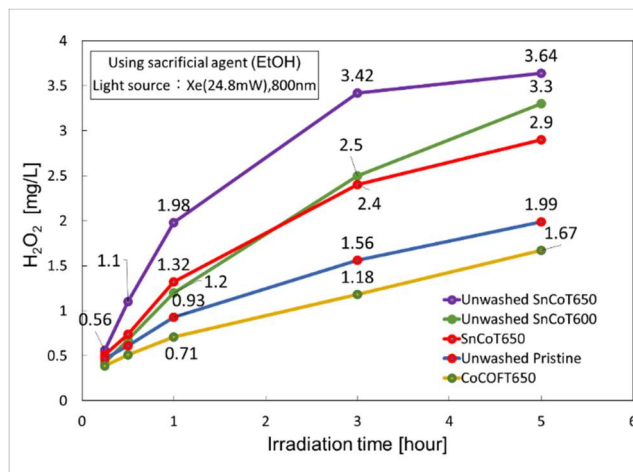
Infrared light, which accounts for about 51% of sunlight, has low energy, making it difficult for conventional photocatalysts to synthesize H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in infrared light. The covalent organic framework (COF) has an ultra-high porosity and a huge internal surface area exceeding 6.000m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>. The band gap (E<sub>g</sub>) can be controlled in the range of 1.29~2.34 eV by selecting the precursor, and the synthesis of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> can be extended from visible light to infrared light. In this study, we attempted to control the band gap and improve the hydrogen peroxide production ability by loading a metallic element on a covalent organic framework (COF). In fact, when 5 wt% of tin was mixed with unsupported COF, the desired amount of hydrogen peroxide production was about 2.3 times higher than that of unsupported COF. Furthermore, when 5 wt% of sodium cobalt phosphate was added there, the hydrogen peroxide production was significantly improved.

**Keywords :** Photocatalyst; Water splitting; Covalent organic frameworks; Hydrogen peroxide

太陽光の約 51%を占める赤外線はエネルギーが低く、従来の光触媒では赤外光での H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 合成が困難である。共有結合性有機骨格(COF)は、超高空隙率と 6.000m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>を超える巨大な内部表面積を有する。また前駆体の選択によりバンドギャップ(E<sub>g</sub>)の制御が 1.29~2.34 eV の範囲で可能であり、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の合成を可視光から赤外光まで拡張することが可能となる。

本研究では、共有結合性有機骨格(COF)に金属元素を担持させることでバンドギャップを制御し、過酸化水素生成能を向上させることを試みた。

実際に、スズを 5wt%分、無担持 COF に混合させた場合、目的の過酸化水素生成量が無担持のものと比べて約 2.3 倍向上した。さらに、そこにリン酸コバルトナトリウムを 5wt%添加したところ、過酸化水素生成量は著しく向上した。



## フェノール分解活性の高い g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> の開発

(農工大 BASE) ○瀧 奈緒子・臼杵 翔・中田 一弥

Development of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with high degradation activity for phenol (Tokyo University of Agriculture and Technology) ○Naoko Taki, Sho Usuki, Kazuya Nakata

Endocrine disrupting chemicals (EDCs) affects living organisms even in trace amounts, and their effects on living organisms have been reported mostly in aquatic environments. As a means to safely remove EDCs from water, photocatalyst which can decompose organic chemicals under light irradiation is expected. Photocatalysts have the advantage that reactions can be controlled by turning light irradiation on and off, and have a low environmental impact because they do not produce the byproducts that are produced when oxidants or reducing agents are used. Especially, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> is a metal-free photocatalyst consisting only of carbon and nitrogen atoms, and is expected to have a low impact on the human body. However, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> has a low specific surface area due to its layered structure, and its degradation activity for phenol, a typical model chemical for organic pollutants, is low. In this study, we examined the characterization and evaluation of phenol-degrading activity using g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> by preparing thin layered structure. As a result, it was found that the phenol degradation activity of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> was improved by preparing thin layered structure.

**Keywords :** Water purification; Photocatalyst; Graphitic carbon nitride; Phenol

内分泌系かく乱化学物質(EDCs)は、微量でも生物に影響を与える化学物質として知られており、その生物への影響は多くが水域にて報告されている。安全に水中の EDCs を除去する手段として、光照射下で有機物を分解可能な光触媒が注目されている。光触媒は光照射の ON/OFF によって反応を制御でき、かつ酸化剤や還元剤を利用した際に生成するような副生成物がなく環境負荷が小さい利点をもつ。特に g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> は炭素および窒素のみから構成されるメタルフリー光触媒であることから人体への影響も小さいことが期待される。しかし、既往の g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> は層状構造をもつため比表面積が小さく、有機系汚染物質の代表的なモデル物質であるフェノールの分解活性が低い<sup>1)</sup>。本研究では、フェノール分解活性の高い g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> の開発を目指し、g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> の層状構造を薄層化し、物性およびフェノールの分解活性を調査した。その結果、薄層化により g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> のフェノール分解活性は向上したことが明らかとなった (図 1)。

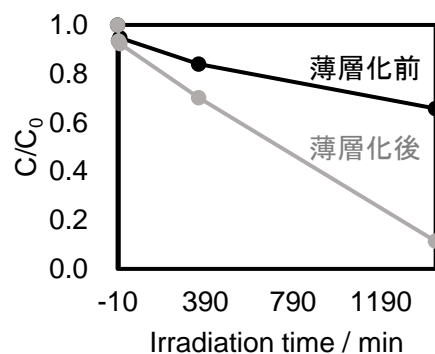


図 1. 薄層化した g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> によるフェノール分解の経時変化

- 1) An optimized and general synthetic strategy for fabrication of polymeric carbon nitride nanoarchitectures. J. Zhang, F. Guo, X. wang, *Adv. Funct. Mater.* **2013**, 23, 3008-3014.

# グラファイト型窒化炭素 (PCN) を用いた可視光応答性光触媒反応によるメタン生成

(九州工業大学大学院工学部工学専攻<sup>1</sup>) 金澤 辰紀<sup>1</sup>, 横野 照尚<sup>1</sup>  
(Kyushu Institute Of Technology graduate school<sup>1</sup>) Kanazawa tatuki<sup>1</sup>, Ohno Teruhisa<sup>1</sup>

The photocolbe reaction, in which methane is produced from acetic acid by exposing a photocatalyst to ultraviolet light in an aqueous acetic acid solution, has been reported. In order to develop a methane production system with less environmental impact by using sunlight, a renewable energy source, we focused on PCN, a visible light responsive photocatalyst. However, PCN has the disadvantage of low charge separation efficiency. To solve this problem, we aimed to improve the methanogenic performance of PCN by supporting Pt as an auxiliary catalyst and doping heteroatoms in the CN heterocyclic ring structure.

Pt-loaded PCN showed maximum activity at 0.5 wt% to 1.0 wt% Pt. PCNBA, in which the band structure was controlled by modifying the PCN structure, showed higher activity at lower BA concentrations.

酢酸水溶液中で光触媒に紫外線を当てると酢酸からメタンが生成する光コルベ反応が報告されている。この反応を再生可能エネルギーである太陽光を利用することで環境負荷の少ないメタン生成システムの開発を目指すために可視光応答性の光触媒であるPCNに注目した。しかし電荷分離効率が低いという欠点があり、これを解決するためにPt助触媒の担持や、CN複素環構造内へのヘテロ原子ドーピングなどの方法を取り、PCNのメタン生成性能の向上を目指した。

白金担持PCNは0.5wt%から1.0wt% Ptで最大活性を示した。またPCN構造を修飾してバンド構造を制御したPCNBAは、BA濃度が低いほど高い活性を示した。

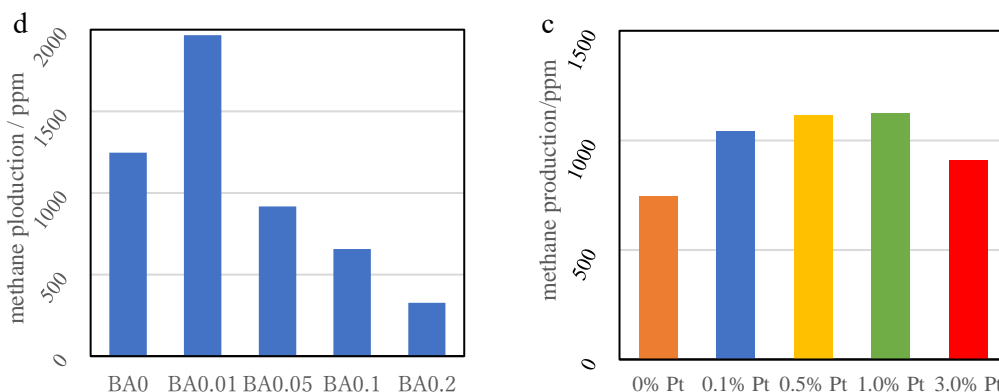
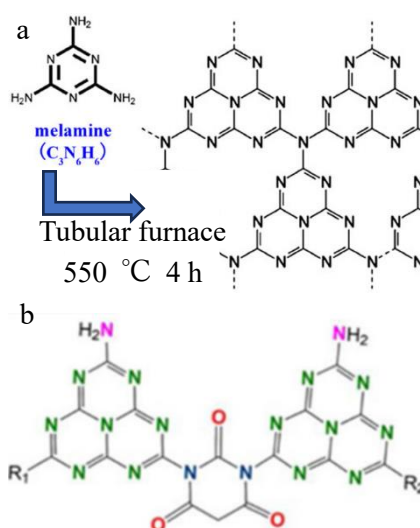


Figure 1. a) Synthesis and structure of PCN, b) Structure of PCNBA, c) Methane production of Pt-loaded PCN, d) Methane production of PCNBA (0.5 wt% Pt-loaded)

## 窒素リッチな窒化炭素 ( $C_3N_5$ ) による光触媒水素生成と選択的 $CO_2$ 還元

(慶大院理工<sup>1</sup>) ○伊藤 皇聖<sup>1</sup>・野田 啓<sup>1</sup>

Photocatalytic hydrogen production and selective  $CO_2$  reduction using nitrogen-rich carbon nitride ( $C_3N_5$ ) (<sup>1</sup>*Graduate School of Science Engineering, Keio University,*) ○Kosei Ito,<sup>1</sup> Kei Noda,<sup>1</sup>

Carbon nitride ( $g-C_3N_4$ ) is attracting attention as an inexpensive, semi-permanently synthesizable, visible light responsive, metal-free photocatalyst. On the other hand, the low reaction efficiency and the tendency of catalyst degradation have been major impediments to its practical application.

The nitrogen-rich carbon nitride ( $C_3N_5$ ) synthesized in this study showed improved reduction efficiency of nitro blue tetrazolium chloride solution,  $H_2$  production from Triethanolamine solution (10%), and oversaturated  $CO_2$  solution compared to  $g-C_3N_4$ . In addition, multiple cycle experiments showed that  $C_3N_5$  did not exhibit catalytic degradation. Investigation of the surface structure, internal structure, and energy bands of  $C_3N_5$  indicates that the increase in  $\pi$ -electrons due to the nitrogen enrichment induced a negative shift of valence band and a narrowing of band gap, and that this effect probably contributed most to the enhancement and stability of the photocatalytic properties.

**Keywords :** *photocatalyst; nitrogen-rich carbon nitride;  $H_2$  production;  $CO_2$  reduction;  $\pi$  electron*

窒化炭素 ( $g-C_3N_4$ ) は安価かつ半永久的に合成可能な可視光応答を有する金属フリー光触媒として注目を集めている。一方、反応効率が低く、触媒劣化が起こりやすいことが実用化への大きな足かせとなっていた。

本研究で作成した窒素リッチな窒化炭素 ( $C_3N_5$ ) は、 $g-C_3N_4$  に対してニトロブルーテトラゾリウムクロリド溶液の還元効率、トリエタノールアミン溶液(10%)からの  $H_2$  生成効率、過飽和  $CO_2$  溶液の還元効率が向上していた。さらに複数回のサイクル実験の結果、触媒劣化を示さなかった。 $C_3N_5$  の表面構造、内部構造、エネルギーバンドを調査した結果、窒素リッチになったことでの  $\pi$  電子の増加が価電子帯の負方向へのシフトとバンドギャップの縮小を誘発しており、この影響が光触媒特性の向上と安定に最も寄与したと考えている<sup>1)</sup>。



$g-C_3N_4$



$C_3N_5$

1) Highly efficient hydrogen production and selective  $CO_2$  reduction by  $C_3N_5$  photocatalyst using only visible light. K. Ito, K. Noda, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2024**, 26, 153-160.

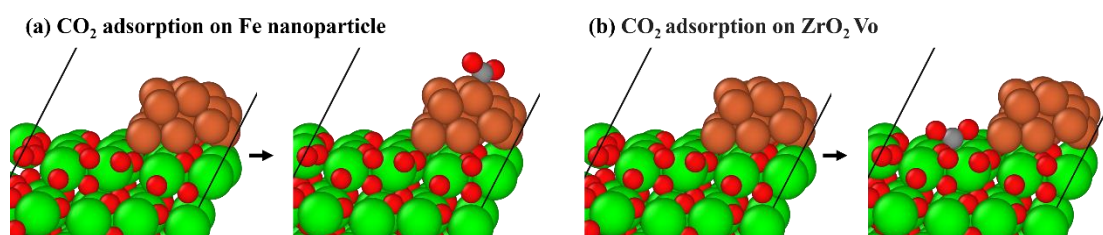
## Fe-ZrO<sub>2</sub> による CO<sub>2</sub> の光還元反応の理論的考察

(千葉大院理<sup>1)</sup> ○尾亦 彩奈<sup>1</sup>・大弓 知輝<sup>1</sup>・原 慶輔<sup>1</sup>・二木 かおり<sup>1</sup>・泉 康雄<sup>1</sup>  
 Theoretical Study of CO<sub>2</sub> Photoreduction Reaction Using Fe-ZrO<sub>2</sub> (<sup>1</sup>*Graduate School of Science and Engineering, Chiba University*) ○Ayana Omata,<sup>1</sup> Tomoki Oyumi,<sup>1</sup> Keisuke Hara,<sup>1</sup> Kaori Niki,<sup>1</sup> Yasuo Izumi<sup>1</sup>

The catalytic reduction of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) by zirconium oxide (ZrO<sub>2</sub>), which has oxygen vacancy with the emission of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) to convert it into fuel, has attracted attention. In previous studies, detailed calculations of activation energy revealed the photocatalytic cycle when using Co-ZrO<sub>2</sub> photocatalyst.<sup>1-3)</sup> In this study, a process for the conversion of CO<sub>2</sub> to CH<sub>4</sub> using inexpensive iron is proposed. The site-dependent adsorption energy of CO<sub>2</sub> was calculated to be -0.71 eV on Fe nanoparticles and -2.48 eV on the ZrO<sub>2</sub>, suggesting the contribution of V<sub>O</sub><sup>••</sup> sites. In this presentation, the optimization of catalyst design and the pathway from CO<sub>2</sub> to CH<sub>4</sub> using Fe-ZrO<sub>2</sub> are discussed.

**Keywords :** Zirconium Oxides; Iron supported Zirconium Oxide; Photoreduction; Methanation; Carbon dioxide reduction

排出された二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)を回収して燃料に変換する、酸素欠陥(V<sub>O</sub><sup>••</sup>)を持つ酸化ジルコニウム(ZrO<sub>2</sub>)による CO<sub>2</sub> の光触媒的還元が注目されている。以前の研究では活性化エネルギーを詳細に計算することで、Co-ZrO<sub>2</sub> 光触媒使用時に V<sub>O</sub><sup>••</sup> が関与した光触媒反応サイクルを提唱した。<sup>1-3)</sup> 本研究では安価な鉄を使用した CO<sub>2</sub> の CH<sub>4</sub> への変換過程を提案する。CO<sub>2</sub> 吸着エネルギーは、鉄ナノ粒子上には-0.71 eV、ZrO<sub>2</sub> 上には-2.48 eV で吸着することが計算され、やはり V<sub>O</sub><sup>••</sup> の関与が示された。発表では触媒設計の最適化と、Fe-ZrO<sub>2</sub> が CO<sub>2</sub> を CH<sub>4</sub> に変換するプロセスを提案する。



- 1) H. Zhang, Y. Izumi, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, 141, 6292.
- 2) H. Zhang, Y. Izumi et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, 60, 9045.
- 3) K. Hara, Y. Izumi et al., *J. Phys. Chem. C*, **2023**, 127, 1776.

## 単糖の電気化学的酸化による希少糖の生成

(農工大 BASE<sup>1</sup>・慶應大理<sup>2</sup>) ○川勝 葵央<sup>1</sup>・臼杵 翔<sup>1</sup>・栄長 泰明<sup>2</sup>・中田 一弥<sup>1</sup>  
Production of Rare Sugars by Electrochemical Oxidation of Monosaccharide (<sup>1</sup>Tokyo University of Agriculture and Technology, <sup>2</sup>Keio University) ○Kio Kawakatsu,<sup>1</sup> Sho Usuki,<sup>1</sup> Yasuaki Einaga,<sup>2</sup> Kazuya Nakata<sup>1</sup>

“Rare sugars” is defined by the International Society of Rare Sugars as "monosaccharides and their derivatives being rare in nature." Currently, rare sugars are expected to be utilized in various fields such as pharmaceuticals, pesticides, and food additives, and there is a demand for the development of new methods to produce rare sugars. The typical synthetic methods for rare sugars are broadly classified into biological methods using enzymes and chemical methods using oxidizing agents. In the former, challenges include the high cost of enzymes and constraints related to reaction conditions derived from factors such as the optimal temperature and pH for enzymes. In the latter, challenges include the need for hazardous reagents in the reaction, complex reaction pathways, and difficulties in isolating the target chemicals. In our research laboratory, we confirmed the generation of the rare sugar erythrose from the natural monosaccharide glucose using a photocatalyst. Electrocatalysis, similar to photocatalysis, allows reactions to proceed under mild conditions at room temperature and atmospheric pressure, with the additional advantage of being able to control the reaction through factors such as the applied potential etc. However, there are few reports of rare sugar production from monosaccharides using electrocatalysis. In this study, we examined the oxidation of the monosaccharide glucose to generate the rare sugars erythrose and glycolaldehyde using electrochemical decomposition with a boron doped diamond electrode.

*Keywords : Rare sugar; Boron doped diamond electrode; Electrochemical oxidation*

希少糖は「自然界での存在量が少ない単糖とその誘導体」と国際希少糖学会により定義されている。現在、希少糖は医薬品や農薬、食品添加物など多様な分野での利用が期待されており、希少糖を生産する新たな方法の開発が求められている。希少糖の代表的な合成方法は、酵素を用いた生物学的な方法と、酸化剤などを用いた化学的な方法に大別される。前者では、酵素自体が高価であることや、酵素の至適温度や至適 pH などに由来する反応条件の制約等の課題がある。後者では、反応に危険な試薬が必要、反応経路が煩雑で目的物質の単離が難しい等の課題がある。当研究室では、光触媒を用いて、天然型単糖であるグルコースから希少糖であるエリトロースが生成されることを確認した。電極触媒は光触媒と同様に常温常圧の穏やかな条件下で反応を進めることができ、さらには電位などによって反応を制御できる利点を有する。しかし、電極触媒を用いた単糖からの希少糖の生成の報告例はほとんど無い。本研究では、ボロンドープダイヤモンド電極を用いた電気分解により、単糖であるグルコースを酸化して希少糖であるエリトロースおよびグリセルアルデヒドを生成することを明らかにした。

## 強塩基水溶液中に溶解したセルロースの直接酸化を志向した Pt/C 電極触媒の開発

(信州大工<sup>1</sup>・信州大先鋭材料研<sup>2</sup>) ○前田 賢汰<sup>1</sup>・影島 洋介<sup>1,2</sup>・手嶋 勝弥<sup>1,2</sup>・錦織 広昌<sup>1,2</sup>

Development of Pt/C-Based Electrocatalysts Intended for Direct Oxidation of Cellulose Dissolved in a Strong Alkaline Aqueous Solution (<sup>1</sup>*Faculty of Engineering, Shinshu University*, <sup>2</sup>*Research Initiative for Supra-Materials, Shinshu University*) ○Kenta Maeda,<sup>1</sup> Yosuke Kageshima,<sup>1,2</sup> Katsuya Teshima,<sup>1,2</sup> Hiromasa Nishikiori<sup>1,2</sup>

We have reported that cellulose dissolved in a strong alkaline aqueous solution could be directly oxidized in an electrochemical manner by using various metal electrodes. However, previous study mainly focused on a fundamental investigation employing disk electrodes. Intended for future application to fuel cell devices, improvement in current through designing of electrocatalyst materials should be necessary. In this study, we developed Pt-based electrocatalysts loaded on carbon black supports to improve the electrocatalytic activity for direct oxidation of cellulose in liquid.

The current-potential curves of Pt rotating disk electrode (RDE) and Pt catalyst loaded on carbon black (Pt/C) in aqueous cellulose solution are compiled in Fig. 1. The Pt/C exhibited higher cellulose oxidation current than the planar electrode possibly due to the increased electrochemically active surface area (ECSA). In the presentation, more detailed characterizations for Pt/C catalysts, such as ECSA, double layer capacitance, and oxygen evolution/reduction reaction activities, will also be discussed.

**Keywords :** Cellulose, Oxidation, Fuel Cell, Biomass, Electrocatalysts

これまでに、種々の金属電極を用いて、強塩基水溶液中に溶解させたセルロースを電気化学的に直接酸化可能であることを報告してきた<sup>1)</sup>。しかしこれまでの検討はディスク電極を用いた基礎検討であり、将来的に燃料電池デバイス等への展開を志向した際には、電極触媒材料の設計による電流向上が不可欠となる。本研究では、液相中セルロースの直接酸化活性の向上を志向して、カーボンブラック担体に担持した Pt 系電極触媒を開発した。

Pt 回転ディスク電極 (RDE) 及びカーボンブラック担持 Pt 触媒 (Pt/C) の、セルロース水溶液中における電流-電位曲線を Fig.1 に示す。電気化学的活性表面積 (ECSA) の増大により、Pt/C は平板電極に比べ高いセルロース酸化電流を示した。発表では、ECSA、二重層容量、酸素生成/還元活性等、Pt/C 触媒のより詳細なキャラクターゼーションについても議論する。

1) Y. Kageshima, *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **2021**, 125, 27, 14576–14582.

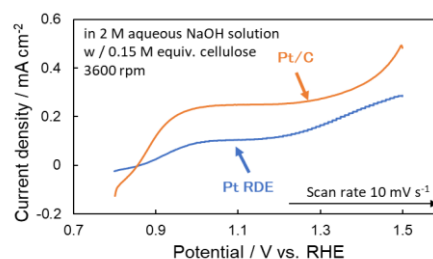


Fig. 1 Current-potential curves for Pt disk and Pt/C in 2 M aqueous NaOH solution containing cellulose equivalent to 0.15 M glucose.

## cis 型芳香族ウレアを骨格としたらせん分子触媒の開発

(お茶大院理<sup>1</sup>・群馬高専<sup>2</sup>・東京農工大院工<sup>3</sup>) ○武田史<sup>1</sup>・工藤まゆみ<sup>2</sup>・小倉麻珠華<sup>1</sup>・折原弥生<sup>3</sup>・小田木陽<sup>3</sup>・長澤和夫<sup>3</sup>・棚谷綾<sup>1</sup>

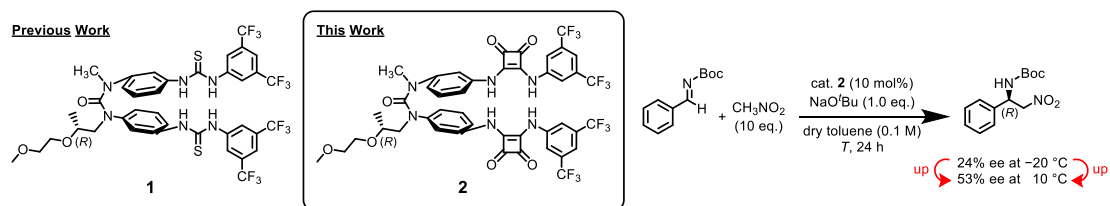
Development of Helical Organocatalyst Based on (*cis, cis*)-Diphenylurea (<sup>1</sup>*Graduated School of Science, Ochanomizu University*, <sup>2</sup>*National Institute of Technology, Gunma College*, <sup>3</sup>*Graduated School of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology*) ○Fumi Takeda, Mayumi Kudo, Mamika Ogura, Yayoi Orihara, Minami Odagi, Kazuo Nagasawa, Aya Tanatani

Asymmetric organocatalysts generally have rigid chiral backbones, while those with flexible backbones are expected to respond to external stimuli, such as solvents, pressure, and temperature in an entropy-driven manner. We have studied the development of asymmetric organocatalysts by using the dynamic helical structure of (*cis, cis*)-diphenylurea as a backbone, and one of the derivatives with preferential one-handed helical conformation was shown to act as an organocatalyst in the asymmetric aza-Henry reaction. In this work, we designed and synthesized (*cis, cis*)-diphenylurea derivative **2** bearing squaramides. The organocatalyst **2** was also effective for the asymmetric aza-Henry reaction, and it showed the entropy-driven behavior in the enantioselection process.

**Keywords** : Asymmetric Organocatalyst; (*cis, cis*)-Diphenylurea; Dynamic Helical Structure

不斉有機触媒は一般に堅固な骨格を有しているが、一方で、柔軟な不斉骨格を有する触媒は溶媒や温度などの外部環境応答性を有するユニークな機能を発揮する可能性がある。演者らは、動的らせん構造を形成する *cis* 型芳香族ウレア<sup>1)</sup>を骨格とした不斉有機触媒の開発を試みた。先行研究において、光学活性側鎖を導入することで一方のらせんの巻き方向を優先させた *cis* 型芳香族ウレアに、基質認識部位としてチオウレア基を導入した化合物 **1** が、aza-Henry 反応において不斉触媒として働くことを見いだした<sup>2)</sup>。

本研究では、化合物 **1** の基質認識部位をスクアルアミド基に代替した化合物 **2** を合成し、立体構造の解析および触媒機能の検討を行った。その結果、化合物 **2** も aza-Henry 反応の不斉触媒として機能した。興味深いことに **2** は、温度の上昇とともに反応性およびエナンチオ選択性が向上することがわかり、熱力学的な解析からエントロピー駆動型触媒であることが明らかとなった。



1) Kudo, M. *et al. J. Org. Chem.* **2009**, 74, 8154–8163.

2) Kudo, M. *et al. Proceedings of the Symposium on Molecular Chirality 2018*, P.136.

## 酸化状態を変化させた炭素触媒表面での過硫酸塩活性化による有機色素分解のメカニズム

(公立千歳科技大<sup>1</sup>・北大触媒研<sup>2</sup>・北大院工<sup>3</sup>)○漆舘 琉介<sup>1</sup>、下田 周平<sup>2</sup>、鈴木 啓太<sup>3</sup>、福岡 淳<sup>2</sup>、高田 知哉<sup>1</sup>

Mechanism of organic dye decomposition using persulfate activated by carbon catalysts with varied surface oxidation states (<sup>1</sup>*Chitose Institute of Science and Technology*, <sup>2</sup>*Institute for Catalysis, Hokkaido University*, <sup>3</sup>*Faculty of engineering, Hokkaido University*) ○Ryusuke Urushidate<sup>1</sup>, Shuhei Shimoda<sup>2</sup>, Keita Suzuki<sup>3</sup>, Atsushi Fukuoka<sup>2</sup>, Tomoya Takada<sup>1</sup>

We studied the influence of surface oxidation state of carbon catalyst surface on oxidative Rhodamine B (RhB) decomposition through persulfate activation. The mechanism of the RhB decomposition was also discussed. The RhB decomposition was enhanced by using the highly reduced carbon catalysts. Rhodamine 110 (Rh110) was also formed as a product of the RhB decomposition; the carbon catalysts with oxidized surface preferentially provided Rh110. The main active species produced were OH• and <sup>1</sup>O<sub>2</sub>. The catalysts with oxidized surface contributed to the generation of <sup>1</sup>O<sub>2</sub>. Consequently, <sup>1</sup>O<sub>2</sub> converted RhB into Rhodamine 110 (Rh110), while OH• directly decomposed RhB into final decomposition products. Generation of both <sup>1</sup>O<sub>2</sub> and OH• was suppressed under existence of positive charge scavenger. Formation of positive charge is thus essential for the generation of the active species.

**Keywords :** carbon catalyst, persulfate, oxidation state, oxidative decomposition

Advanced Oxidation Processにおいて炭素触媒表面で過硫酸塩 (PS) を活性化させて有機物を分解する方法は、メタルフリーかつPSが安価という利点から注目を集めている。この方法での分解速度や活性種は炭素触媒表面の化学構造の違いに影響されると考えられている。本研究では、化学構造のうち酸化状態に着目し、PS活性化によるRhBの触媒的酸化分解のメカニズムと炭素触媒表面の酸化状態の関係について検討した。

RhBの分解過程でRh110の生成が確認され (Fig.1)、その生成量は炭素触媒表面の酸化が進むほど増加した。一方、RhBの分解速度はより還元された炭素触媒ほど速くなった。生成する活性種は主にOH•と<sup>1</sup>O<sub>2</sub>であり、触媒表面の酸化が進行すると、分解反応に対する<sup>1</sup>O<sub>2</sub>の寄与が大きくなった。OH•を捕捉するとRh110の生成量が増加し、<sup>1</sup>O<sub>2</sub>を捕捉するとRh110の生成量が減少したことから、<sup>1</sup>O<sub>2</sub>はRhBをRh110へと変化させ、OH•はRhBを最終分解生成物まで分解することが示唆された。正電荷を消去する条件ではRhBが分解されなかったため、両方の活性種の生成に正電荷の存在が関与すると考えられる。

本研究は、文部科学省マテリアル先端リサーチインフラ (ARIM) 事業および触媒科学計測共同研究拠点のオンデマンド型共同利用・共同研究の一環として実施された。

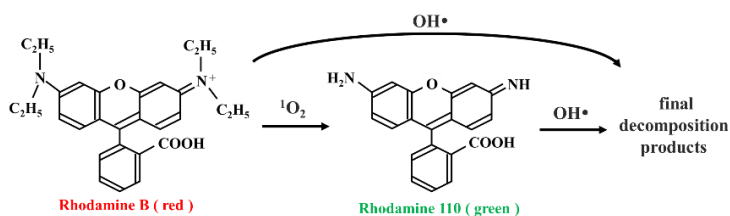


Fig. 1 Proposed RhB decomposition pathway.

## 振動エネルギーを利用した新規触媒反応系の開拓

(都立大理<sup>1)</sup> ○藤掛 隆一<sup>1</sup>・吉川 聡一<sup>1</sup>・山添 誠司<sup>1</sup>

Development of vibro-catalytic reaction system utilizing vibration energy (<sup>1</sup>Tokyo Metropolitan University) ○Ryuichi Fujikake,<sup>1</sup> Soichi Kikkawa,<sup>1</sup> Seiji Yamazoe<sup>1</sup>

Piezo-catalysts, which drive redox reactions by utilizing mechanical energy input to piezoelectric elements, are attracting attention from the viewpoint of energy harvesting in recent years. For example, it is reported that BiTiO<sub>3</sub> can promote mechanochemical organic synthesis by mixing in ball milling<sup>1)</sup> and that BiFeO<sub>3</sub> nanosheet is active for water splitting and dye degradation by irradiation of ultrasonic<sup>2)</sup>. We focused on a low frequency vibration that generated in our daily lives and reported that reaction system that a piezoelectric element made of Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> coated with Ag acted as the vibro-catalyst that promoted H<sub>2</sub> oxidation by applying vibration at 200 Hz (Figure 1)<sup>3)</sup>. We proposed that the electronic state of Ag could be tuned accompanied by the potential change of the surface of piezo-electric material under vibration to promote the reaction. In this research, we attempted to develop a new vibro-catalytic reaction using other substrates.

**Keywords :** vibro-catalyst, piezoelectric material, hydrogen production

圧電素子に加わった機械的エネルギーを用いて酸化還元反応を起こす、圧電触媒がエネルギーハーベスティングの観点から近年注目を集めている。例えば、圧電材料である BaTiO<sub>3</sub> をボールミルで攪拌するメカノケミカル有機合成や<sup>1)</sup>、BiFeO<sub>3</sub> のナノシートに超音波振動を印加する水分解や色素分解<sup>2)</sup>が報告されている。我々は、生活環境中で発生する低周波振動に着目し、Ag を蒸着した Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> (PZT) 圧電素子が 200 Hz 程度の振動印加により H<sub>2</sub> 酸化反応を駆動する振動触媒として機能することを報告した(図1)<sup>3)</sup>。振動に伴う圧電材料表面の電位変化に伴い Ag 種の電子状態が変調し反応が進行したと考えている。本研究では振動触媒反応を異なる基質へと展開し、その結果について報告する。

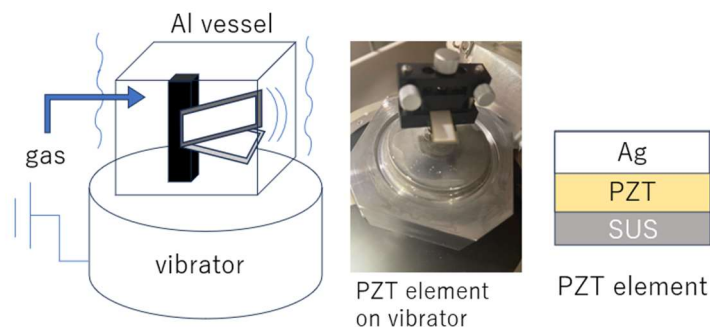


図1. PZT圧電素子を用いた振動触媒反応系

- 1) K. Kubota *et al.*, *Science*. **2019**, 366, 6472. 2) H. You *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 131, 11905.  
3) 宇野, 山添ら, 第128回触媒討論会 A1, 1F10 (2021)

## CoAl<sub>n</sub>(n=10-13)カチオンクラスターによるアンモニアの脱水素反応の検討

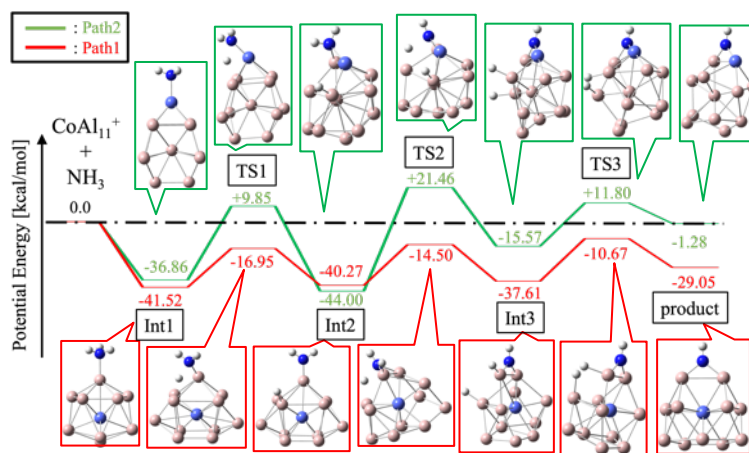
(千葉工大院工) ○小平 和輝・工藤 翔慈・松澤 秀則

Dehydrogenation of Ammonia on the CoAl<sub>n</sub>(n=10-13) Cation Clusters (*Graduate School of Engineering, Chiba Institute of Technology*) ○Kazuki Kodaira, Shoji Kudo, Hidenori Matsuzawa

The dehydrogenation of ammonia (NH<sub>3</sub>) on the CoAl<sub>n</sub><sup>+</sup> (n=10-13) clusters were examined theoretically. Three intermediates (INT) and three transition states (TS) are appeared in the reaction. The reaction pathway of dehydrogenation is classified according to the adsorption site of NH<sub>3</sub>. One is the adsorption of NH<sub>3</sub> on the Al atom (Path1), and another is that on the Co atom (Path2). The activation energies of the reaction of Path1 are lower than those of Path2 except n=13. From the energetic analyses of the difference in the total energy of TS1 between Path1 and Path2, it is found that the difference in the adsorption energy of the NH<sub>2</sub> on the cluster surface affects the stability of TS1. Furthermore, electron transfer from the cluster to NH<sub>2</sub> is related to the adsorption energy.

**Keywords :** Dehydrogenation; Metal Cluster

近年水素社会の実現のため、金属クラスターを触媒とした NH<sub>3</sub> の脱水素反応により水素を得る研究が行われている<sup>1)</sup>。そこで我々は新規触媒の開発を目指し、Al クラスターに Co を 1 原子ドープした CoAl<sub>n</sub><sup>+</sup> (n=10-13)クラスターを触媒とする NH<sub>3</sub> の脱水素反応の反応経路を理論的に検討した。検討したすべてのクラスター上で NH<sub>3</sub> の脱水素反応が進行し、n=13 を除いて Fig. 1 の CoAl<sub>11</sub><sup>+</sup>のように NH<sub>3</sub> が Al 原子に吸着した経路(Path1)の方が、Co 原子に吸着した経路(Path2)よりも活性化エネルギーがより低かった。Path1 と Path2 の TS1 のエネルギー差はΔE=-26.8kcal/mol (Path1 が安定なときはマイナス)で、クラスターのエネルギー差(+13.2 kcal/mol) + NH<sub>2</sub> の吸着エネルギー差(-27.8kcal/mol)+H 原子の相互作用の差(-11.0 kcal/mol)は-25.6kcal/mol でΔE に近い。したがって、NH<sub>2</sub> の吸着エネルギーの差が TS1 のエネルギー差に大きく影響しており、この吸着エネルギーの大きさは、NH<sub>2</sub>-クラスター間の電子移動量が、Path1 で 0.49eC、Path2 で 0.23eC という結果と矛盾しない。



**Fig. 1** Reaction pathway of NH<sub>3</sub> dehydrogenation reaction on Al adsorption and Co adsorption of NH<sub>3</sub> in CoAl<sub>11</sub><sup>+</sup>

1) L. Geng, C. Cui, Y. Jia, H. Wu, H. Zhang, B. Yin, Z. Sun, Z. Luo, *J. Phys. Chem. A*, **2020**, 124, 5879.

## 低周波振動による触媒反応とそのメカニズムの考察

(都立大院理) ○大庭 佑斗・宇野 太喜・吉川 聡一・山添 誠司

Catalytic reaction and the mechanism over vibro-catalyst using low-frequency vibration (*Tokyo Metropolitan University*) ○Yuto Oba, Taiki Uno, Soichi Kikkawa, Seiji Yamazoe

Low-frequency vibration of 1~200 Hz that is emitted by ambient vibrations such as automobile engines and factory operations is one of unutilized energy. Catalytic systems utilizing mechanical energies represented by vibration as electronic energy that was converted by piezoelectric materials have been studied. However, while catalytic reactions by irradiation of ultrasound to piezoelectric materials are numerous reported, there are only a few reports on catalytic reactions using <1000 Hz unutilized vibrations, such as ambient vibrations. We have reported the vibro-catalytic system that promotes  $\text{H}_2$  oxidation reactions by applying 150 Hz resonance vibration to a piezoelectric thick film device consisting of  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  (PZT) thick film having a perovskite structure fixed on a stainless steel plate with Ag electrode deposited on PZT surface. In this study, we studied on the mechanism of the vibro-catalytic reactions and fabrication of the PZT thick film device to design the catalytic active sites on the catalyst surface.

**Keywords :** Vibrocatalyst; Piezoelectric material; Ambient vibration;

自動車のエンジンや工場の操業などの環境振動に伴い排出される 1~200 Hz 程度の低周波振動は未利用エネルギーの一種である。振動に代表される機械エネルギーを圧電材料を用いて電気エネルギーへと変換し利用する触媒システムが検討されている。しかし、これまでに圧電材料に超音波を照射する触媒反応は多く報告されている一方で、環境振動のような 1000 Hz 以下の未利用振動を利用した触媒反応例はごくわずかである<sup>1)</sup>。我々は、ペロブスカイト型の構造を持つ  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  (PZT) の厚膜をステンレス板に成型し Ag 電極を塗布した圧電厚膜素子に 150 Hz の共振振動を印加することで  $\text{H}_2$  酸化反応が進行する振動触媒システムを報告してきた<sup>2)</sup>。本研究では、このような振動触媒反応のメカニズムについて考察を行なうとともに、触媒表面の活性点制御の観点から圧電厚膜素子の作製を検討した。

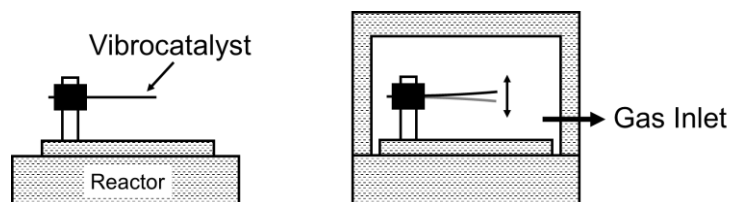


Fig. Reaction vessel

- 1) M. B. Starr, J. Shi, X. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51, 5962.
- 2) 宇野, 山添ら, 第 130 回触媒討論会 P12 (2022).

## 鉄担持アルミナを用いたジブロモメタンの気相分解における反応温度の影響

(有明高専<sup>1</sup>) ○藤本 大輔<sup>1</sup>、劉 丹<sup>1</sup>

Effect of reaction temperature on gas phase decomposition of dibromomethane using iron-supported alumina (<sup>1</sup>National Institute of Technology, Ariake College) ○FUJIMOTO, Daisuke,<sup>1</sup> LIU, Dan<sup>1</sup>

The iron-supported catalyst was prepared by passing iron-rich spring water through activated alumina. Decomposition experiment using this catalyst was carried out. dibromomethane at a concentration of approximately 1000 ppm was passed through the reaction tube at 300 °C that this catalyst set. The removal rate was always showed around 50% for 6 hours from the start of the decomposition experiment. At that time, it was found that the removal rate changed significantly by changing the amount of water vapor contained in the gas and the temperature of the reaction tube.

**Keywords :** Iron supported catalysts; dibromomethane

鉄担持アルミナを設置した 300 °C の反応管に、約 1000ppm のジブロモメタン(DBM)を流速 2.5 L/min で、水蒸気添加量を変化させて 2 時間通気した際の DBM 分解率の経時変化を図 1 に示した。シリカゲルを通気させた乾燥空気 ( $6.2 \times 10^3$  ppm) では分解実験開始直後から 2 時間まで、常に分解率約 50%程度を示したが、水蒸気量を  $1.7 \times 10^4$  ppm とした際、DBM 分解率は約 70%まで上昇した。しかし、それ以上の水蒸気量では分解率 70%を示し、分解率に変化はなかった。

次に水蒸気量を  $1.7 \times 10^4$  ppm とし、反応管温度を 250°C、350°C として分解実験を行った結果を図 2 に示す。反応管温度を 250°C とした場合は約 60%の分解率を示した。また同じ触媒を用いて 250°C で同様の実験を繰り返したところ、分解実験を繰り返すたびに分解率は徐々に低下し、10%程度となった。それに対して反応管温度 350°C では、約 80%の分解率を示し、同じ触媒を用いて同様の実験を繰り返して行っても分解率は変化しなかった。

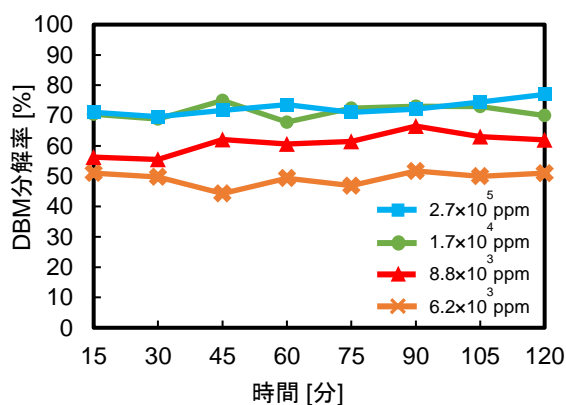


図 1 各水蒸気濃度における DBM の気相分解実験の結果

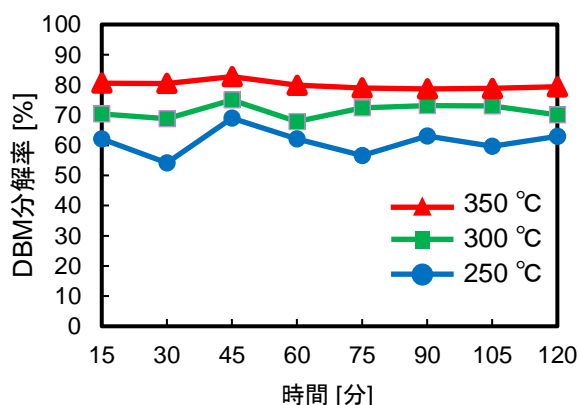


図 2 各反応管温度における DBM の気相分解実験の結果

## 植物由来有機分子触媒によるエポキシド不斉開環反応に及ぼす塩化ナトリウムの影響

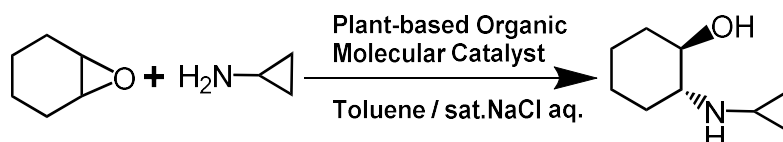
(富山県大・生医工研セ<sup>1</sup>・協和ファーマケミカル(株)<sup>2</sup>) ○和田浩一<sup>2</sup>・加藤康夫<sup>1</sup>・日比 慎<sup>1</sup>・竹内祐希<sup>2</sup>・浅野健裕<sup>2</sup>

Effect of sodium chloride on the asymmetric ring-opening reaction of epoxides by Plant-based Organic Molecular Catalyst (<sup>1</sup> *Biotechnol. Res. Cent., Toyama Pref. Univ.*, <sup>2</sup> *Kyowa Pharma Chemical Co., Ltd.*) ○Koichi Wada,<sup>2</sup> Yasuo Kato,<sup>1</sup> Makoto Hibi,<sup>1</sup> Yuki Takeuchi,<sup>2</sup> Tatsuhiko Asano<sup>2</sup>

**Keywords :** *organocatalyst, epoxide, asymmetric ring opening, sodium chloride, aminoalcohol*

我々はこれまで、植物の乾燥粉末が有機溶媒中でアミン付加を伴うエポキシドの不斉開環反応を触媒することを報告している<sup>1-3)</sup>。その触媒活性には酵素タンパク質ではなく多糖類が関与していると推定されることから、植物由来有機分子触媒 (Plant-based Organic Molecular Catalyst : POMC) と名付けた。

本触媒反応の立体選択性発現のためには塩化ナトリウムと少量の水を添加した有機溶媒中での反応が必須であったが、検討の結果、80%以上の飽和食塩水中でも立体選択性を示すことが分かった。加えて、トルエン/飽和食塩水の二相系反応を用いることで、触媒の入れ替えなしに21回の繰返し反応(総反応時間約1000時間)を行うことができた。なお、有機溶媒中での反応において、塩化カリウムは塩化ナトリウムと同様の添加効果を示したが、二相系反応では飽和塩化カリウム溶液を用いた場合立体選択性は発揮されなかった。



1) Catalytic asymmetric amination of meso-epoxide using soy polysaccharide. (Soyafibe S-DN) Y. Takeuchi, T. Asano, K. Tsuzaki, K. Wada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2018**, 91, 678.

2) Asymmetric amination of meso-epoxide with vegetable powder as a low-toxicity catalyst. Y. Takeuchi, T. Asano, K. Tsuzaki, K. Wada, H. Kurata, *Molecules* **2020**, 25, 3197

3) 国際特許公開 WO/2023/191088

We have reported a catalytic asymmetric amination of epoxides catalyzed by plant powder and the activity was attributed to polysaccharides but not proteins<sup>1-3)</sup>, which resulted to name the catalyst as “Plant-based Organic Molecular Catalyst” (POMC). For the expression of the stereoselectivity, the reaction was carried out in an organic solvent system supplemented with sodium chloride (NaCl) and small amount of water. In this study, we found that POMC showed enough stereoselectivity in an aqueous solution over 80% saturation of NaCl. We also succeeded a repeated (21 times, nearly 1000 h) batchwise reaction by using two-phase (toluene/sat. NaCl aq.) reaction system. The selectivity was drastically decreased in two-phase system when saturated potassium chloride was used as an additive although it was comparable when the reaction was carried out in organic solvent.

## 複合金属酸化物の電解還元によるナノ粒子合成

(都立大理) ○岡 俊明<sup>1</sup>・吉川 聡一<sup>1</sup>・山添 誠司<sup>1</sup>

Fabrication of metal nanoparticles by electrolytic reduction of composite metal oxides  
(Department of Chemistry, Tokyo metropolitan University) ○Toshiaki Oka, Soichi Kikkawa,  
Seiji Yamazoe

Alloy nanoparticles (NPs) consist of more than two elements have attracted attention because their geometric and electronic interaction lead to their superior catalytic property compared to single-element metal NPs catalysts. To increase the effective surface area for catalytic reaction, alloy NPs are often dispersed on a support material. The supported alloy NPs is synthesized by thermal decomposition of metal salt precursor, however, the active surface area is limited due to aggregation by high temperature treatment. We focused on alloy NPs synthesis method by electrochemical reduction in liquid phase, which can avoid the heat treatment. We have found that intermetallic compound NPs can be obtained by electrochemical reduction of Cu-In mixed metal oxide over carbon powder. In this study, we synthesized Ag-In mixed metal oxide,  $\text{AgInO}_2$ , and evaluated the structure of metal NPs formed by electrochemical reduction of  $\text{AgInO}_2$ . In addition, we evaluated the electrocatalytic property of obtained metal NPs for electrochemical reduction of  $\text{CO}_2$ , confirming the production of  $\text{H}_2$ , CO and  $\text{HCOOH}$ .

**Keywords :** *Electrochemical reduction, Metal nanoparticles, Electrocatalyst*

複数の元素からなる合金ナノ粒子は、その幾何・電子的作用により単一元素の金属ナノ粒子に比べて優れた触媒機能を示すことから注目されている<sup>1)</sup>。触媒反応に有効な表面積を増やすため、このような合金ナノ粒子は支持体に分散担持して用いられる。担持合金ナノ粒子の合成は、担体上での金属塩前駆体の熱分解により行われるが、高温での熱処理を経るため生成するナノ粒子は凝集しており、触媒として有効な表面積が低いことが課題である。我々は、熱処理を経ない合金ナノ粒子の合成法として、液相中での電気化学的還元による合金ナノ粒子合成に着目した。これまでに、Cu と In の複合金属酸化物粒子をカーボン粉末と混合し、電極上で電気化学的に還元することで、金属間化合物のナノ粒子が得られることを見出している<sup>2)</sup>。本研究では、本手法の一般化のため、Ag と In からなる複合金属酸化物  $\text{AgInO}_2$  を合成し、電解により形成する金属ナノ粒子の構造を評価した。また、得られたナノ粒子について  $\text{CO}_2$  の電気化学還元に対する電極触媒特性を評価し、 $\text{H}_2$ , CO, および  $\text{HCOOH}$  の生成を確認した。

1) Y. Nakaya, S. Furukawa, *Chem. Rev.* **2023**, *123*, 5859.

2) 幸林, 吉川, 山添, 第 90 回 電気化学大会, 3M04.