

アカデミックプログラム [A講演] | 21. エネルギーとその関連化学, 地球・宇宙化学: 口頭A講演

2025年3月27日(木) 9:30 ~ 11:10 皿 [A]A405(第3学舎 1号館 [4階] A405)

## [[A]A405-2am] 21. エネルギーとその関連化学, 地球・宇宙化学

座長: 久保 貴哉、林 晃敏

## ◆ 日本語

9:30 ~ 9:40

[[A]A405-2am-01]

Li<sub>2</sub>S-MgS-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>系ガラス電解質の作製と評価○濱 嘉剛<sup>1</sup>、朝倉 大智<sup>1</sup>、本橋 宏大<sup>1</sup>、作田 敦<sup>1</sup>、林 晃敏<sup>1</sup> (1. 大阪公立大学)

## ◆ 日本語

9:40 ~ 9:50

[[A]A405-2am-02]

メカノケミカル法によるZrO<sub>2</sub>を添加したNaTaCl<sub>6</sub>塩化物電解質の作製○馬籠 拓士<sup>1</sup>、仲尾 健宏<sup>1</sup>、本橋 宏大<sup>1</sup>、作田 敦<sup>1</sup>、林 晃敏<sup>1</sup> (1. 大阪公立大学)

## ◆ 日本語

9:50 ~ 10:00

[[A]A405-2am-03]

第一原理計算を用いたチオリン酸リチウム固体電解質のラマンスペクトル解析

○加藤 楽<sup>1</sup>、鳥居 真人<sup>1</sup>、本橋 宏大<sup>1</sup>、作田 敦<sup>1</sup>、林 晃敏<sup>1</sup> (1. 大阪公立大学)

## ◆ 日本語

10:00 ~ 10:10

[[A]A405-2am-04]

ナノ構造電極における水素発生反応の気泡発生高速動画解析

○田尾 和花子<sup>1</sup>、佐藤 大樹<sup>1</sup>、板谷 昌輝<sup>2</sup>、福島 知宏<sup>2,3</sup>、村越 敬<sup>2</sup> (1. 北海道大学大学院総合化学院、2. 北海道大学大学院理学研究院、3. JST-さきがけ)

## ◆ 日本語

10:10 ~ 10:20

[[A]A405-2am-05]

共振器配列構造電極における水素発生反応生成気泡の顕微鏡測

○阿部 樹<sup>1</sup>、芦澤 大輝<sup>1</sup>、佐藤 大樹<sup>1</sup>、小橋川 和磨<sup>1</sup>、板谷 昌輝<sup>2</sup>、福島 知宏<sup>2,3</sup>、村越 敬<sup>2</sup> (1. 北海道大学大学院総合化学院、2. 北海道大学大学院理学研究院、3. JST-さきがけ)

## ◆ 英語

10:20 ~ 10:30

[[A]A405-2am-06]

BiVO<sub>4</sub>光アノード電極における光電極性能・顕微画像・吸収スペクトル間のニューラルネットワークによる相関解析○綾部 葉月<sup>1</sup>、藤原 新一<sup>1</sup>、林 祐太<sup>1</sup>、片山 建二<sup>1</sup> (1. 中央大学)

10:30 ~ 10:40

休憩

## ◆ 日本語

10:40 ~ 10:50

[[A]A405-2am-07]

レゾルシノールフェノールスルホン酸混合樹脂を前駆体とする酸素還元電極触媒の合成

○吉田 光希<sup>1</sup>、木下 佳亮<sup>1</sup>、坂本 圭亮<sup>1</sup>、白石 康浩<sup>1</sup>、平井 隆之<sup>1</sup> (1. 阪大)

---

◆ 日本語

10:50 ~ 11:00

[[A]A405-2am-08]

Pb-S骨格を有する配位高分子によるCO<sub>2</sub>電解還元

○岩本 俊太<sup>1</sup>、秋吉 亮平<sup>2</sup>、Chomponoot Suppaso<sup>1</sup>、岡崎 めぐみ<sup>1</sup>、田中 大輔<sup>2</sup>、前田 和彦<sup>1</sup> (1. 東京科学大学、2. 関西学院大学)

---

◆ 日本語

11:00 ~ 11:10

[[A]A405-2am-09]

固体酸触媒を用いたタンパク質加水分解条件の検討

○宮西 一駆<sup>1</sup>、三田 肇<sup>1</sup> (1. 福岡工業大学)

---

## Li<sub>2</sub>S–MgS–P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> 系ガラス電解質の作製と評価

(大阪公立大学) ○濱 嘉剛・朝倉 大智・本橋 宏大・作田 敦・林 晃敏

Preparation and evaluation of glass electrolytes in the system Li<sub>2</sub>S–MgS–P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> (Osaka Metropolitan University) ○Hiroataka Hama, Taichi Asakura, Kota Motohashi, Atsushi Sakuda, Akitoshi Hayashi

All-solid-state batteries are expected to be next-generation batteries with high safety and high energy density. As solid electrolyte materials, sulfide glasses exhibit high conductivities and excellent formability. In this study, we investigated the effects of MgS doping on structures and conductivities of the glasses in the system Li<sub>2</sub>S–MgS–P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>.

The (75–*x*)Li<sub>2</sub>S·*x*MgS·25P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> (mol%) samples (*x* = 0–7.5) were prepared by the mechanochemical method. Regardless of the MgS content, the X-ray diffraction patterns showed mainly halo patterns, and the Raman bands attributed to the PS<sub>4</sub><sup>3–</sup> unit were observed. The conductivities decreased with increasing the MgS content.

**Keywords :** All-solid-state batteries; Solid electrolyte; Sulfide glass; Magnesium sulfide; Lithium-ion conductor

全固体電池は高い安全性と高いエネルギー密度が実現できる次世代電池として期待されている。その固体電解質材料として、硫化物ガラスは高い導電率と優れた成形性を有する。これまでに、Li<sub>2</sub>S–P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>系ガラス電解質に対して GeS<sub>2</sub> や LiI などの第三成分を添加して多成分化することにより、導電率が増加することが報告されている<sup>[1, 2]</sup>。しかし、2族元素を含む硫化物による多成分化はほとんど検討されていない。本研究では、MgS 添加による多成分化が Li<sub>2</sub>S–P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>系ガラス電解質に及ぼす影響について調査した。まず、Li<sub>2</sub>S、MgS、及び P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> を出発物質として、メカノケミカル法により (75–*x*)Li<sub>2</sub>S·*x*MgS·25P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> (mol%) ガラス (*x* = 0–7.5) を作製した。作製した試料に対して、X線回折法(XRD)と Raman 分光法による構造の評価、及びインピーダンス測定による導電率の評価を行った。MgS 添加量に関わらず、XRD パターンは主にハローパターンを示し、Raman スペクトルにおいて、主に PS<sub>4</sub><sup>3–</sup>ユニットに帰属されるピークを観測した。Fig. 1 は試料の導電率の温度依存性を示す。導電率は MgS 添加量の増加に伴って減少した。

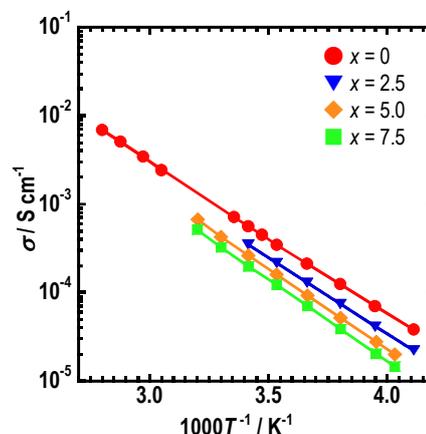


Fig. 1 Temperature dependence of conductivities of (75–*x*)Li<sub>2</sub>S·*x*MgS·25P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> glasses.

[1] H. Yamamoto *et al.*, *Solid State Ion.*, **175** (2004) 707.

[2] M. Suyama *et al.*, *Electrochim. Acta.*, **286** (2018) 158.

メカノケミカル法による  $\text{ZrO}_2$  を添加した  $\text{NaTaCl}_6$  塩化物電解質の作製

(大阪公立大学) ○馬籠 拓士・仲尾 健宏・本橋 宏大・作田 敦・林 晃敏

Mechanochemical synthesis of  $\text{ZrO}_2$ -added  $\text{NaTaCl}_6$  chloride electrolytes

(Graduate School of Engineering, Osaka Metropolitan University) ○Takuto Magome, Takehiro Nakao, Kota Motohashi, Atsushi Sakuda, Akitoshi Hayashi

Solid electrolytes with high Na-ion conductivity are essential for all-solid-state sodium batteries. Chloride electrolytes have attracted attention due to their high ionic conductivity, excellent formability, and oxidation resistance. In this study,  $\text{NaTaCl}_6 \cdot x\text{ZrO}_2$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) solid electrolytes were prepared by the mechanochemical method to increase ionic conductivity of  $\text{NaTaCl}_6$  chloride electrolytes. In the XRD patterns, the intensity of  $\text{ZrO}_2$  peaks increased with increasing the  $\text{ZrO}_2$  ratio, while that of the  $\text{NaTaCl}_6$  peak decreased. As the amount of  $\text{ZrO}_2$  increased, the ratios of the amorphous phases increased. The ionic conductivity was enhanced with an increase in the molar ratio of  $\text{ZrO}_2$  to  $\text{NaTaCl}_6$ . The maximum ionic conductivity of  $1.3 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  was observed at the composition  $\text{NaTaCl}_6 \cdot 1.1\text{ZrO}_2$ .

**Keywords:** Solid electrolyte; Sodium ion conductor; Chloride; Mechanochemical synthesis; All-solid-state battery;

全固体ナトリウム電池の実用化に向けて、高いイオン伝導性、優れた成形性、酸化耐性を併せ持つ塩化物電解質が注目されている。当研究グループは、酸化耐性に優れ、室温イオン伝導度が  $6.2 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$  である  $\text{NaTaCl}_6$  塩化物電解質を報告している<sup>1)</sup>。本研究ではイオン伝導度増大を目的として  $\text{NaTaCl}_6$  塩化物電解質に対して、 $\text{ZrO}_2$  を添加した  $\text{NaTaCl}_6 \cdot x\text{ZrO}_2$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) 固体電解質をメカノケミカル法によって作製し、構造とイオン伝導度を評価した。

$\text{NaTaCl}_6$  に  $\text{ZrO}_2$  を添加すると XRD パターンにおける  $\text{NaTaCl}_6$  のピーク強度比は減少し、 $\text{ZrO}_2$  のピーク強度比は増大した。また、参照強度比法によって求められた非晶質相の重量比の割合は  $\text{ZrO}_2$  添加に伴って増大し、 $x=1.1$  で 8 割以上を占めていた。Fig. 1 には  $\text{NaTaCl}_6 \cdot x\text{ZrO}_2$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) 電解質の  $25^\circ\text{C}$  におけるイオン伝導度を示す。 $\text{NaTaCl}_6$  に対する  $\text{ZrO}_2$  添加量の増加に伴い、イオン伝導度は増大し、 $\text{NaTaCl}_6 \cdot 1.1\text{ZrO}_2$  では最大の室温イオン伝導度  $1.3 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  を示した。 $\text{ZrO}_2$  添加により、イオン伝導度が増加することが分かった。

1) K. Motohashi *et al.*, *ACS Mater. Lett.*, **6** (2024) 1178-1183.

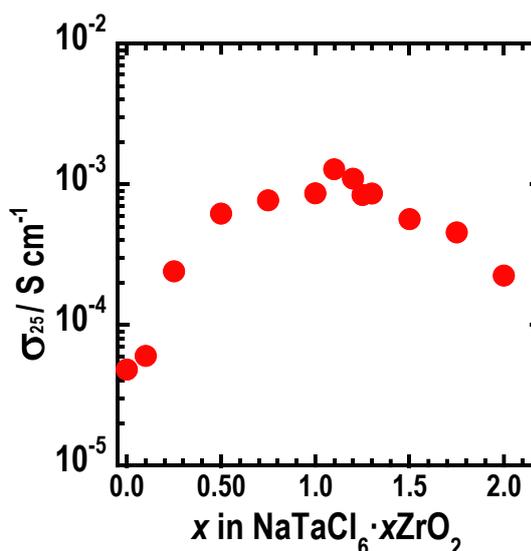


Fig. 1 Ionic conductivities at  $25^\circ\text{C}$  of  $\text{NaTaCl}_6 \cdot x\text{ZrO}_2$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) electrolytes.

## 第一原理計算を用いたチオリン酸リチウム固体電解質のラマンスペクトル解析

(大阪公立大学) ○加藤 楽・鳥居 真人・本橋 宏大・作田 敦・林 晃敏

Raman spectral analysis of lithium thio-phosphate solid electrolytes using first-principles calculations (*Graduate School of Engineering, Osaka Metropolitan University*) ○Raku Kato, Masato Torii, Kota Motohashi, Atsushi Sakuda, Akitoshi Hayashi

Sulfide electrolytes have been used for all-solid-state batteries because of their high ionic conductivity and excellent formability. Although Raman spectroscopy is useful to analyze their local structure, the Raman active vibrational modes for experimental Raman band remain unclear. In this study, Raman spectra and vibrational modes in lithium thiophosphate electrolytes were analyzed theoretically using first-principles calculations.

The measured and calculated Raman spectra of the  $\beta$ - $\text{Li}_3\text{PS}_4$  were compared. The calculated wavenumber of the main peak ( $420\text{ cm}^{-1}$ ) corresponded to the experimental value ( $423\text{ cm}^{-1}$ ), and the symmetric stretching mode of the  $\text{PS}_4^{3-}$  unit, which was reported in the previous study, was observed. Similarly, the calculated wavenumbers and vibrational modes of other lithium thiophosphate electrolytes were also consistent with the experimental results.

**Keywords :** Raman Spectrum; First-principles Calculation; Raman Active Mode; Sulfide Electrolyte; Lithium Ion Conductor

硫化物電解質は高いイオン伝導度および優れた成形性を示すため、全固体電池に用いられてきた。その局所構造を解析するためにラマン分光法が用いられるが、実験で得られる各ラマンバンドの振動モードの詳細は明らかになっていない。本研究では、第一原理計算を用いてチオリン酸リチウム電解質のラマンスペクトルと、その振動モードを解析した。

Fig. 1 に、実験によって得られた  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  ガラスセラミックスおよび第一原理計算によって得られた  $\beta$ - $\text{Li}_3\text{PS}_4$  結晶のラマンスペクトルを示す。計算結果のメインピークは  $420\text{ cm}^{-1}$  付近に出現し、実験値  $423\text{ cm}^{-1}$  とよく一致した。この波数における振動モードを解析した結果、 $\text{PS}_4^{3-}$  ユニットの対称伸縮振動であることが判明し、過去の報告結果と一致していた<sup>1)</sup>。同様に  $\gamma$ - $\text{Li}_3\text{PS}_4$  結晶、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  結晶、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$  結晶のラマンスペクトルを解析し、それぞれ  $\text{PS}_4^{3-}$  ユニット、 $\text{P}_2\text{S}_7^{4-}$  ユニット、 $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$  ユニットに関連する振動モードの同定を行った。

1) M. Tachez *et al.*, *Solid State Ionics*, **14** (1984) 181-185.

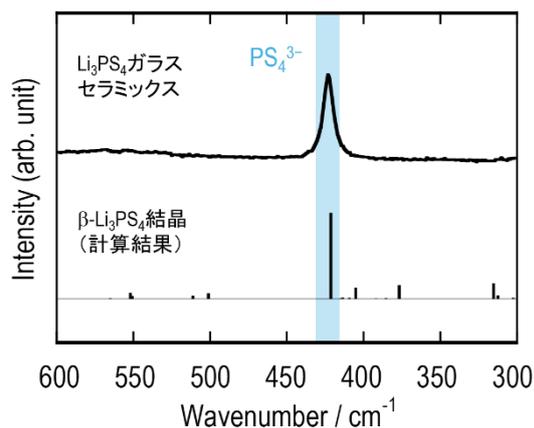


Fig. 1 Measured Raman spectrum of  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  glass-ceramic and calculated Raman spectrum of  $\beta$ - $\text{Li}_3\text{PS}_4$  crystal.

## ナノ構造電極における水素発生反応の気泡発生高速動画解析

(北大院総化<sup>1</sup>・北大院理<sup>2</sup>・JST-さきがけ<sup>3</sup>) ○田尾 和花子<sup>1</sup>・佐藤 大樹<sup>1</sup>・板谷 昌輝<sup>2</sup>・福島 知宏<sup>2,3</sup>・村越 敬<sup>2</sup>

High-speed Video Analysis of Generated Bubbles by Hydrogen Evolution Reaction on Nanostructured Electrodes (<sup>1</sup>Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University, <sup>2</sup>Faculty of Science, Hokkaido University, <sup>3</sup>JST-PRESTO) ○Wakako Tao,<sup>1</sup> Daiki Sato,<sup>1</sup> Masaki Itatani,<sup>2</sup> Tomohiro Fukushima,<sup>2,3</sup> Kei Murakoshi<sup>2</sup>

Hydrogen evolution reaction (HER) is one of the important reactions for water electrolysis. In this study, nanostructured electrodes consisting of Ag nano-disks having 200 to 1000 nm in diameter and 100 nm in height were fabricated at periodic spacing between the disks (205–1750 nm). The bubble formation process during the HER at these electrodes was captured by high-speed video camera (2000 fps), and Tafel analysis was performed by video analysis considering size growth of formed bubbles.

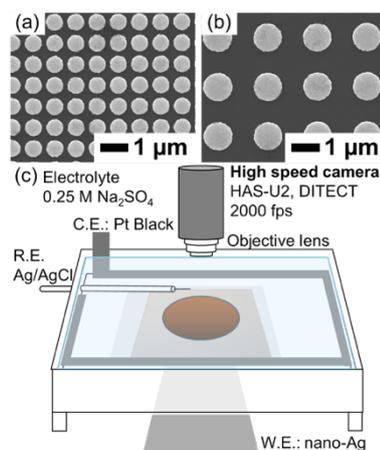
**Keywords:** Hydrogen evolution reaction; Bubble formation; Nanostructure; Video analysis

【序論】水素発生反応 (HER) においては複数の反応素過程が存在する。高過電圧下では溶液抵抗や水素気泡による電極面積低下などの要因により、精密な計測に基づく電極表面の多電子移動反応機構の理解が困難となる。本研究では、高速カメラを用いた動画観測により高過電圧下での HER 気泡観測を用いて、<sup>[1]</sup>HER の反応素過程の分子プロセスに関する洞察を得ることを目的とした。

【実験】電子線リソグラフィにより直径 200–1000 nm、高さ 100 nm の Ag ディスクを異なる周期で配列した Ag ナノ構造電極を作製した (Figure a, b)。Ag ナノ構造を作用極、白金黒を対極、Ag/AgCl を参照極とした三極式セルを構築し、0.25 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液を電解質として、高速カメラ (2000 fps) を用いて、パルス定電位印加時における動画観測を行った (Figure c)。電位における HER 気泡発生・成長を定量化し、それらのデータから水素発生量を算出した。

【結果・考察】電流密度の増加に伴い気泡発生密度の増加および気泡成長促進が観測され、その際のサイズ変化の観測空間分解能は最大で >2.16 μm であった。気泡のサイズ変化から生成 H<sub>2</sub> の物質量変化を介して気泡ごとの局所電流値を算出し、印加電位に依存して得られた電気化学電流密度 Tafel 解析が可能であることを見出した。さらに、気泡のサイズ分布や空間分布を考慮することで、構造電極上の HER の分子プロセスの解明が可能であることを示した。

[1] D. Sato, N. Oyamada, T. Fukushima, and K. Murakoshi, *J. Electroanal. Chem.* **2024**, 973(15) 118667.



**Figure.** (a) and (b) SEM images of nano-Ag structure with different periodicity. (c) Experimental setup of high-speed camera and electrochemical cell.

## 共振器配列構造電極における水素発生反応生成気泡の顕微観測

(北大院総化<sup>1</sup>・北大院理<sup>2</sup>・JST-さきがけ<sup>3</sup>) ○阿部 樹<sup>1</sup>・芦澤 大輝<sup>1</sup>・佐藤 大樹<sup>1</sup>・小橋川 和磨<sup>1</sup>・板谷 昌輝<sup>2</sup>・福島 知宏<sup>2,3</sup>・村越 敬<sup>2</sup>

Observation of Bubble Generation by Hydrogen Evolution Reaction on a Cavity Arrayed Electrode (<sup>1</sup>Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University, <sup>2</sup>Faculty of Science, Hokkaido University, <sup>3</sup>JST-PRESTO) ○Itsuki Abe,<sup>1</sup> Daiki Ashizawa,<sup>1</sup> Daiki Sato,<sup>1</sup> Kazuma Kobashigawa,<sup>1</sup> Masaki Itatani,<sup>2</sup> Tomohiro Fukushima,<sup>2,3</sup> Kei Murakoshi<sup>2</sup>

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 a hydration structure at the electrode-electrolyte interfaces. Vibrational strong coupling of H<sub>2</sub>O has been shown that it possibly modified the hydration structure. In this work, we discuss the structural dependence of the HER activity using cavity arrayed-structured electrodes.

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

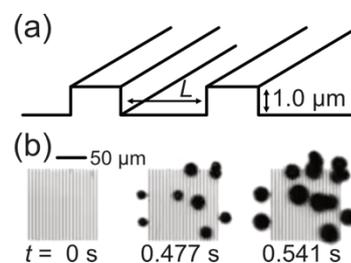
【序論】水素発生反応 (HER) はグリーン社会の実現に向け、電気化学的に重要な反応である。電極—電解質界面において、水分子の水素結合ネットワークから水素が脱離する過程が HER 触媒サイクルを律速する。当研究室の先行研究において、共振器内の水分子が振動強結合状態を形成することによる水和構造の変調が検証されている<sup>[1]</sup>。そのため、HER へ振動強結合状態を導入することで、水素脱離を含む素反応速度の変調が期待される。本研究では HER への強結合導入に向け、共振器構造が配列された共振器配列構造電極を用いて振動強結合が HER 活性に及ぼす影響を調査した。

【実験】共振器の深さ 1.0 μm、共振器長  $L$  が 1.5 - 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ー法により作製した (Figure (a))。この基板に Ni を 200 nm 蒸着したものを共振器配列構造電極とした。これを作用極とし、参照極に Ag/AgCl、対極に白金黒、電解質溶液として 0.5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を用いた。このときの作用極での気泡発生の様子を、正立配置高速カメラにて 1000 fps の速度で顕微観測した。

【結果と考察】-1.6 - -2.2 V vs. RHE のステップ電位印加による Chronoamperometry 測定により電位に依存した気泡の発生・成長挙動の顕微観測を行なった (Figure b)。0.477 s までは単一の気泡の生成・成長が観測されたのに対し、それ以降は気泡が連続的に生成・脱離を繰り返す様子を捕捉した。

従って、高速カメラを用いた顕微観測により、0.5 s 以内で完結する気泡の初期成長挙動の解析が可能であり、気泡成長速度を電位の関数として決定することにより、構造電極における HER 触媒活性の特徴を明らかとした。

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



**Figure.** (a) Illustration of cavity-arrayed electrode with different cavity lengths  $L$ . (b) Snapshots of H<sub>2</sub> bubble formation and growth on the cavity-arrayed electrode recorded by high-speed camera (1000 fps).

## Neural Network-Based Analysis of the Correlations Between Photoelectrode Performance, Microscopic Images, and UV-Vis Spectra for BiVO<sub>4</sub> Photoanode Electrodes

(<sup>1</sup> Chuo University) ○Hazuki Ayabe,<sup>1</sup> Shinichi Fujiwara,<sup>1</sup> Yuta Hayashi,<sup>1</sup> Kenji Katayama  
**Keywords:** Machine Learning; Bismuth Vanadate; Neural Network

We could predict current-voltage (J-V) curves via the convolutional neural network (cNN) model, representing the photoelectrochemical (PEC) performance of photoelectrodes, using only scanning electron microscopy (SEM) images.<sup>[1]</sup> This research suggests that nano-structure of photocatalytic materials has a crucial factor for determination of the PEC performance. In another study on the correlation between the photocatalytic materials and its analytical data in a machine learning (ML) model,<sup>[2]</sup> it was suggested that a specific spectral region in the UV-Vis spectrum had a strong correlation to the PEC performance, indicating the UV-Vis spectrum includes some structural information.<sup>[3]</sup> Thus, in this study, we studied the correlation between the nanostructure in the SEM images and UV-Vis for bismuth vanadate (BiVO<sub>4</sub>) photoanodes.

We prepared 26 samples, and they were measured with SEM in various magnifications with two different modes (SEI, BEI). We used the SEM images as input data and UV-Vis (35 points in the range of 330-500 nm) were predicted as output data using cNN. A combination of BEI and SEI images with the magnification of 10,000 provided the best prediction with >90% curve match ratio. (Figure) This result suggests that nano-structure information included in the UV-Vis spectrum can predict the PEC performance (J-V curves), and we are working on this.

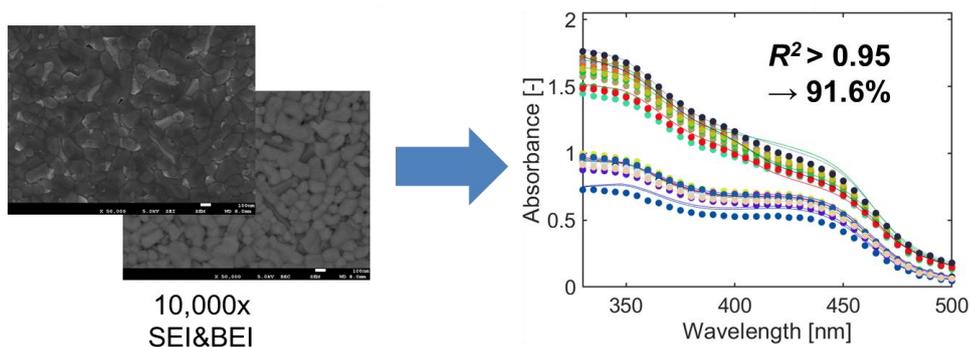


Figure The scheme of this research is provided. A combination of SEM images (SEI and BEI, x10,000) showed 91.6% prediction accuracy for the UV-Vis spectrum.

1) Y. Hayashi et.al, *J. Mater. Chem. A*, **2023**, 11, 22522-22532. 2) Y. Nagai et.al, *Analyst*, **2022**, 147, 1313-1320. 3) M. Tajima et. al, *Analyst*, **2024**, 149, 4193-4207.

## レゾルシノールフェノールスルホン酸混合樹脂を前駆体とする酸素還元電極触媒の合成

(阪大院基礎工) ○吉田 光希・木下 佳亮・坂本 圭亮・白石 康浩・平井 隆之  
 Synthesis of Oxygen Reduction Electrocatalyst with Resorcinol-Phenolsulfonic Acid-Formaldehyde Mixed Resins (*Graduate School of Engineering Science, Osaka University*)  
 ○Koki Yoshida, Keisuke Kinoshita, Keisuke Sakamoto, Yasuhiro Shiraishi, Takayuki Hirai

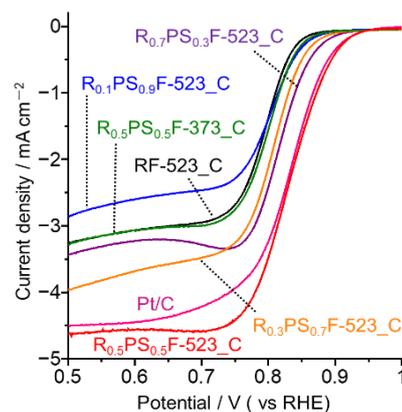
The development of highly active nitrogen-doped carbons for electrocatalytic oxygen reduction reaction (ORR) has been studied extensively owing to their low-cost nature. Recently, we found that a resorcinol-formaldehyde (RF) semiconducting resin prepared by a high-temperature (523 K) hydrothermal synthesis, when pyrolyzed under  $\text{NH}_3$  atmosphere, produces N-doped carbons (RF-523\_C) with high ORR activity. In this work, mixed semiconducting resins prepared with resorcinol (R), *p*-phenolsulfonic acid (PS), and formaldehyde were pyrolyzed. The obtained  $\text{R}_x\text{PS}_y\text{F-523}_\text{C}$  powders are nitrogen-doped, small, porous carbon particles with high surface areas. The  $\text{R}_{0.5}\text{PS}_{0.5}\text{F-523}_\text{C}$  exhibited much higher ORR activity than RF-523\_C, with the performance comparable to that of Pt/C catalyst.

**Keywords** : Oxygen reduction reaction, Electrocatalyst, Metal-free, RF resin

PEFCによるクリーンエネルギー製造のため、酸素還元反応 (ORR) を効率よく進める N ドープカーボン電極の開発が精力的に進められている。最近我々は、高温水熱合成 (523 K) したレゾルシノール-ホルムアルデヒド (RF) 半導体樹脂<sup>1)</sup>を  $\text{NH}_3$  雰囲気下で熱分解することにより、高活性 N ドープカーボン (RF-523\_C) を合成できる<sup>2)</sup>ことを見出している。本研究では、レゾルシノール (R)、*p*-フェノールスルホン酸 (PS) およびホルムアルデヒドを高温水熱処理し、混合半導体樹脂を調製した。これらを  $\text{NH}_3$  雰囲気下で熱分解し、ORR 触媒としての活性を調べた。

得られた  $\text{R}_x\text{PS}_y\text{F-523}_\text{C}$  は、小粒子の N ドープポラスカーボンであり、高い比表面積を有する。右図に示すように、 $\text{R}_{0.5}\text{PS}_{0.5}\text{F-523}_\text{C}$  は RF-523\_C 触媒よりも高い ORR 活性を示し、その活性は Pt/C 触媒に匹敵する。種々の分析により、本触媒の高い活性は、半導体樹脂の強い D-A スタッキングに基づく狭い炭素網間隔の形成 (高導電性)、ORR 活性点を創出する二配位 N 種を多量に含有すること、ならびに活性点を多く露出する高い比表面積によることを突き止めた<sup>3)</sup>。

1) Y. Shiraishi et al. *Nat. Mater.*, **2019**, *18*, 985-993. 2) Y. Shiraishi et al. *Chem. Commun.*, **2024**, *60*, 10866-10869. 3) K. Sakamoto et al. *Chem. Lett.*, **2024**, *53*, upae215.



**Figure.** LSV curves of the catalysts during RRDE measurements in  $\text{O}_2$ -saturated 0.1 M KOH solution with rotating speed of 1600 rpm.

## Pb-S 骨格を有する配位高分子による CO<sub>2</sub> 電解還元

(東京科学大学<sup>1</sup>・関西学院大学<sup>2</sup>) ○岩本 俊太<sup>1</sup>・秋吉亮平<sup>2</sup>・Chomponoot Suppasso<sup>1</sup>・岡崎めぐみ<sup>1</sup>・田中 大輔<sup>2</sup>・前田 和彦<sup>1</sup>

Electrochemical CO<sub>2</sub> reduction using Pb(II)-S-based coordination polymers (<sup>1</sup>*Institute of Science Tokyo*, <sup>2</sup>*Kwansei Gakuin University*) ○ Shunta Iwamoto,<sup>1</sup> Ryohei Akiyoshi,<sup>2</sup> Chomponoot Suppasso,<sup>1</sup> Megumi Okazaki,<sup>1</sup> Daisuke Tanaka,<sup>2</sup> Kazuhiko Maeda<sup>1</sup>

Electrochemical CO<sub>2</sub> reduction has attracted much attention because CO<sub>2</sub> can be converted to useful chemicals at ambient temperature and pressure. Pb(II)-based coordination polymers (CPs) are promising electrocatalysts for formate production. To establish design guidelines for highly stable and active CPs, systematic research is important. In this study, we focus on CPs composed of Pb(II) and isomers of methoxybenzenthioi, [Pb(*x*-SPhOMe)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (*x* = *ortho* (KGF-32), *meta* (KGF-33), *para* (KGF-34)), which have different dimensionality and coordination environments depending on the position of substituents. Among them, KGF-32 shows the highest stability and activity for formate production with a Faradaic efficiency of 96%.

**Keywords:** Electrochemical CO<sub>2</sub> Reduction, Coordination Polymer, Electrocatalyst

CO<sub>2</sub> 電解還元は、常温常圧で CO<sub>2</sub> を有用物質に還元できるため注目を集めている。多様な電極触媒が研究されている中でも、Pb(II)系材料はギ酸を選択的に生成できることが知られている。特に配位高分子(CP)は、分子レベルでの高い設計性を生かした、高活性な反応場の形成が期待できる。しかし、Pb(II)系 CP は CO<sub>2</sub> 電解中に分解し、炭酸塩が析出するという問題がある。したがって、安定で高活性な CP の設計指針を確立するためには、系統的な研究が重要である。本研究では、置換基の位置により異なる次元性・配位環境を有する、Pb(II)と methoxybenzenthioi (HSPHOMe) の異性体からなる、[Pb(*x*-SPhOMe)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (*x* = *ortho* (KGF-32), *meta* (KGF-33), *para* (KGF-34), Fig. 1a)<sup>1</sup> の CO<sub>2</sub> 電解活性を評価した。

Fig. 1b に CO<sub>2</sub> 飽和 0.1 M KHCO<sub>3</sub> 水溶液中、-1.0 V vs. RHE での電解における、各 CP 電極の生成物を示す。すべての CP でギ酸が選択的に生成し、特に KGF-32 では 96%のファラデー効率を示した。また、電解反応後の電極を X 線回折で評価した。KGF-33, 34 の場合、KGF-33, 34 のピーク強度が弱くなるとともに、PbCO<sub>3</sub> の生成を確認した。一方、KGF-32 では、PbCO<sub>3</sub> が生成しているものの、KGF-32 のピークも明確に確認でき、三者の中で最も構造安定性が高いことがわかった。

1) R. Akiyoshi et al., *J. Mater. Chem. C* **2024**, 12, 1958.

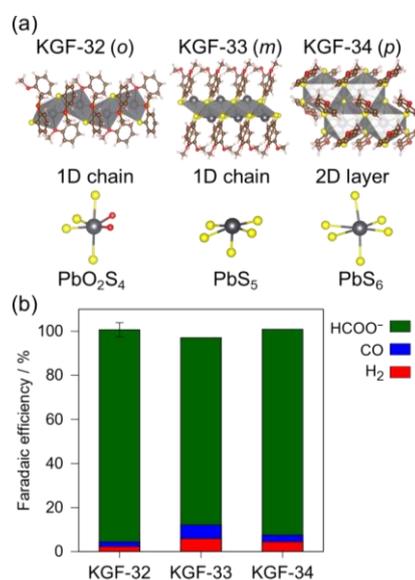


Fig. 1. (a) KGF-32, 33, 34 の結晶構造。(b) CO<sub>2</sub> 電解における生成物。(電解液: CO<sub>2</sub> 飽和 0.1 M KHCO<sub>3</sub> 水溶液、電位: -1.0 V vs. RHE)

## 固体酸触媒を用いたタンパク質加水分解条件の検討

(福岡工大院) ○宮西 一駆・三田 肇

Investigation of Protein Hydrolysis Conditions Using Solid Acid Catalysts  
(Fukuoka Institute of Technology) ○Iku Miyanishi , Hajime Mita

Proteins are essential to life on Earth. In addition, proteinaceous amino acids have been found in samples from the asteroid Ryugu. If there is life beyond Earth, proteins are likely to be used. Proteins are difficult to analyze because there are so many different types. Therefore, analysis is performed after hydrolysis to amino acids. Hydrochloric acid is usually used for hydrolysis, but it could corrode the spacecraft. In this study, we investigate the optimal conditions for efficient hydrolysis using a solid acid catalyst instead of hydrochloric acid. In this experiment, hydrolysis was performed using synthetic zeolite, Amberlyst (cation exchange resin), and TOYOPEARL SP-550C (cation exchange resin) as solid acid catalysts. The experimental results showed that hydrolysis using SP-550C result in amino acid recoveries comparable to hydrochloric acid hydrolysis for 13 amino acids, except glutamic acid, arginine, and methionine.

*Keywords : Protein hydrolysis, Amino acid, Solid acid catalyst, Search for extraterrestrial life*

生物の生命維持に必要なタンパク質性アミノ酸が小惑星「リュウグウ」の表面試料などから見つかったことから、タンパク質をもつ地球外生命が存在する可能性が高いと考えられている。そこで、多種多様なタンパク質をアミノ酸に分解したうえで検出することで地球外生命探査を行いたいと考えている。しかし、従来法の塩酸加水分解では宇宙探査機を腐食してしまう恐れがある。本研究では塩酸の代替として固体酸触媒を使用し、安全かつ効率的な加水分解条件を求めることを目的としている。

本実験では、固体酸触媒として、合成ゼオライト、アンバーリスト（陽イオン交換樹脂）、トヨパール SP-550C（陽イオン交換樹脂）の3種類を使用した。実験の結果、トヨパール SP-550C を用いた加水分解反応は、グルタミン酸、アルギニン、メチオニンを除く 13 種類のアミノ酸において、塩酸加水分解と同程度のアミノ酸回収率を得ることができた。

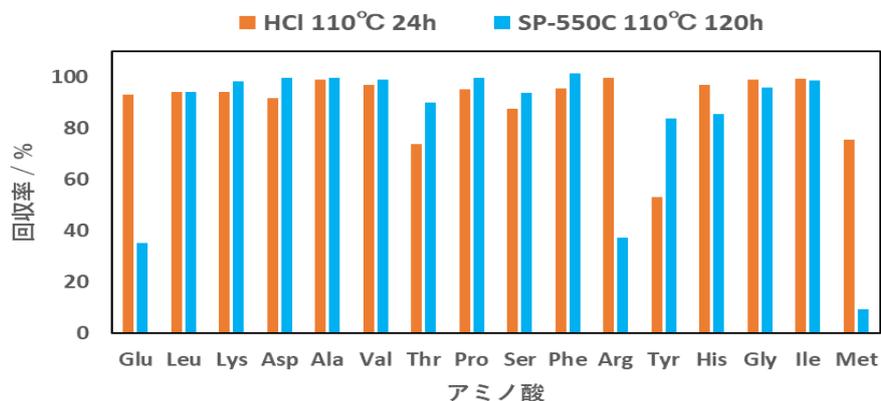


図1 塩酸加水分解と固体酸加水分解（SP-550C 110°C 120h）のアミノ酸回収率比較