

ラマンおよびXAFS分光法による高濃度硝酸溶液中のポリモリブデン酸のスペシエーション分析

¹量研機構, ²原子力機構, ³東大院工

○佐伯盛久¹, 蓬田匠², 松村大樹², 斉藤拓巳³, 中西隆造¹, 辻卓也², 岡本芳裕², 大場弘則¹

Speciation of isopolymolybdate(VI) in a highly concentrated HNO₃ solution by Raman and EXAFS spectroscopies

○Morihi Saeki¹, Takumi Yomogida², Daiju Matsumura², Takumi Saito³, Ryuzo Nakanishi¹, Takuya Tsuji², Yoshihiro Okamoto², Hironori Ohba¹

¹ National Institutes for Quantum and Radiological Science and Technology, Japan

² Japan Atomic Energy Agency, Japan

³ School of Engineering, the University of Tokyo, Japan

【Abstract】 Speciation of isopolymolybdates in a highly concentrated HNO₃ solution was investigated by Raman spectroscopy and Mo K-edge extended X-ray absorption fine structure (EXAFS). A series of Raman spectra and EXAFS oscillations were analyzed using Multivariate Curve Resolution-Alternating Least Squares (MCR-ALS). The MCR-ALS analysis gives us the fraction profile in change of [Mo₃₆O₁₁₂(H₂O)₁₆]⁸⁻ → [Mo₂O₅]²⁺ → [MoO₂]²⁺ with the increase of the HNO₃ concentration.

【序】 モリブデンイオン[MoO₄]²⁻水溶液に酸を加えると、脱水縮重反応により最初に7量体ポリモリブデン酸[Mo₇O₂₄]⁶⁻を形成し、酸濃度の上昇にともない[Mo₈O₂₆]⁴⁻ → [Mo₁₂O₄₀(OH)₂]¹⁰⁻ → [Mo₁₈O₅₆(H₂O)₈]⁴⁻などを経由して、pH 1付近で36量体ポリモリブデン酸[Mo₃₆O₁₁₂(H₂O)₁₆]⁸⁻を形成する。さらにpH < 1の強酸性領域になると負イオンだったポリモリブデン酸は正イオンに変化し、[Mo₂O₅]²⁺および[MoO₂]²⁺錯体を形成すると考えられている[1]。このように酸濃度に依存してポリモリブデン酸の化学状態は大きく変化するため、特に強酸性領域ではその化学種を定量的に分析する手法が確立されていない。本研究では、水溶液中イオンの化学種分析に適したラマンおよびX線吸収微細構造(X-ray absorption fine structure)分光法により、高濃度硝酸溶液中のポリモリブデン酸のスペクトルを測定し、ケモメトリクスを用いてスペクトル分解を行うことによりスペシエーション分析することを試みた。

【実験・解析方法】 ポリモリブデン酸硝酸溶液は0.03 M (NH₄)₆Mo₇O₂₄水溶液にHNO₃を加え、0.15–4.0 Mの領域で酸濃度を調整することにより準備した。ラマンスペクトルは、レイリー散乱の影響を極力抑えるため、ホールグラスに滴下した液体試料を顕微鏡ラマン分光器で測定することにより得た。Mo K-吸収端(20 keV)のXAFSスペクトルは、SPring-8 BL14B1において測定した。

ラマンスペクトルおよびEXAFS振動は、強度情報を使わずにスペクトル分解するMultivariate Curve Resolution-Alternating Least Squares (MCR-ALS)法により解析した。プログラムはMATLAB用MCR-ALS GUIを用いた[2]。MCR解析では、様々な濃度におけるラマンスペクトルおよびEXAFS振動 $k^3 \cdot \chi(k)$ を並べて行列 $\mathbf{D}_{\text{Raman}}$ および $\mathbf{D}_{\text{EXAFS}}$ を作成し、それらを列方向に組み合わせた行列 $[\mathbf{D}_{\text{Raman}} \mathbf{D}_{\text{EXAFS}}]$ を基にMCR-ALS式

$$[\mathbf{D}_{\text{Raman}} \mathbf{D}_{\text{EXAFS}}] = \mathbf{C} [\mathbf{S}_{\text{Raman}}^T \mathbf{S}_{\text{EXAFS}}^T] + [\mathbf{E}_{\text{Raman}} \mathbf{E}_{\text{EXAFS}}]$$

を反復的に解くことにより濃度行列 \mathbf{C} およびスペクトル行列 \mathbf{S} を得た。拘束条件として \mathbf{C} にはnon-negativity, unimodality, closureを、 \mathbf{S} では $\mathbf{S}_{\text{Raman}}^T$ 部分にのみnon-negativity

を適用した。なお、 \mathbf{E} は \mathbf{CS}^T で説明されない残差成分の行列であり、ここから求まる標準偏差値を最小にすることにより、 \mathbf{C} および \mathbf{S} は最適化される。

【結果・考察】 図 1 に 0.2–4.0 M HNO_3 中ポリモリブデン酸のラマンスペクトルおよびフーリエ変換した EXAFS を示す。ラマンスペクトルでは 900–1030 cm^{-1} に Mo–O 伸縮振動に由来するバンドが現れ、どの HNO_3 濃度でも 950 cm^{-1} 付近にメインバンドが観測された。メインバンドの振動数は HNO_3 濃度に依存して 952 (0.2 M) \rightarrow 950 (0.9 M) \rightarrow 952 (4.0 M) と微妙に変化しており、3 種類以上のポリモリブデン酸がこの HNO_3 濃度領域では存在することがわかった。pH < 1 の強酸性領域ではポリモリブデン酸は $[\text{Mo}_3\text{O}_{11}(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8-} \rightarrow [\text{Mo}_2\text{O}_5]^{2+}$ 錯体 $\rightarrow [\text{MoO}_2]^{2+}$ 錯体の順に変化すると考えられており [1]、ラマンバンドの変化はこの考えを支持している。一方、EXAFS では 1–2 Å に Mo–O、2.5–3.5 Å に Mo–Mo 距離に由来するバンドが現れ、特に Mo–Mo バンドは HNO_3 濃度の増加につれ、強度が減少していた。

図 2 に 3 成分を仮定して MCR-ALS 解析により求めた fraction profile および各成分のラマンスペクトル、EXAFS を示す。成分 1 ではラマンスペクトルの形状が $(\text{NH}_4)_8\text{Mo}_3\text{O}_{11}$ 水和物 [3] と一致しており、 $[\text{Mo}_3\text{O}_{11}(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8-}$ に帰属できる。EXAFS に注目すると、成分 1 では 3 Å 付近に観測される Mo–Mo バンドが成分 2 では弱いながらも現れており、成分 2 は $[\text{Mo}_2\text{O}_5]^{2+}$ 錯体に帰属できる。一方、成分 3 では Mo–Mo バンドは観測されず、成分 3 は $[\text{MoO}_2]^{2+}$ 錯イオンに帰属した。以上、ラマンと XAFS スペクトルを MCR-ALS で同時解析することにより、強酸性領域でのポリモリブデン酸の fraction profile を得ることに成功した。

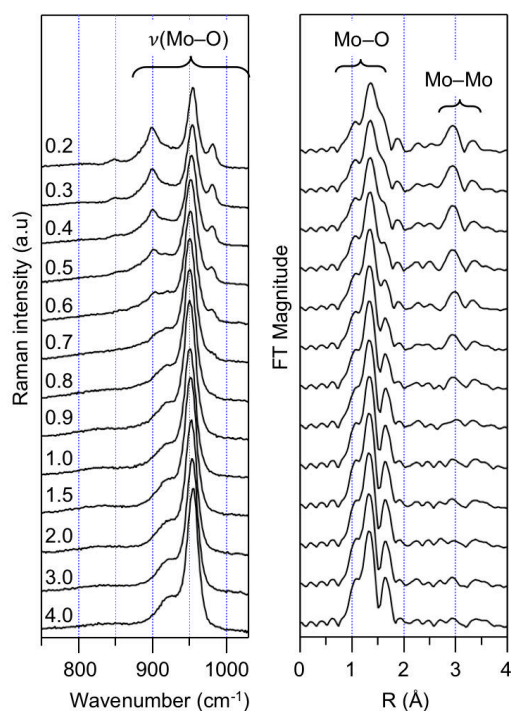


Fig. 1. Raman spectra and Fourier transforms of EXAFS oscillations of isopolymolybdates in 0.2–4.0 M HNO_3

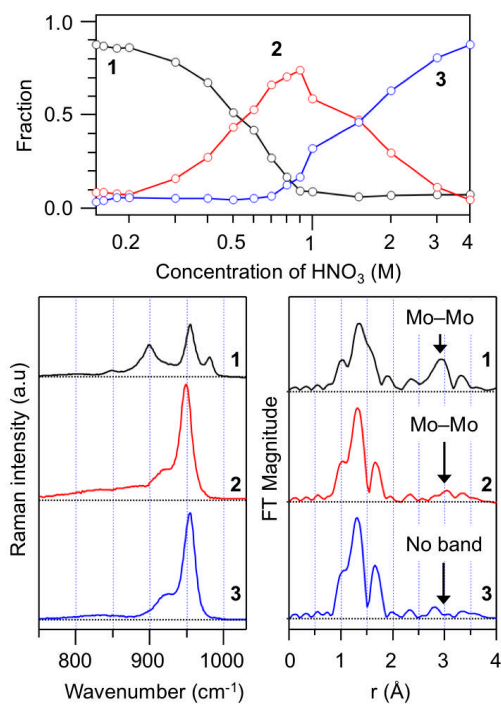


Fig. 2. Fraction profile (upper), Raman spectra (lower left) and FTs of EXAFS (lower right) of 3 components obtained by MCR-ALS analysis

【参考文献】

- [1] M. T. Pope, "Heteropoly and Isopoly Oxometalates", (Springer, Berlin, 1983), pp 15–48.
 [2] J. Jaumot et al. *Chemometr. Intell. Lab. Syst.* **76**, 101 (2005).
 [3] S. Himeno et al. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **70**, 631 (1997).

白金ナノ粒子-配位高分子界面を用いた新規酢酸還元触媒の創製

¹九大院理, ²九大WPI-I²CNER, ³理研放射光セ○吉丸翔太郎¹, 貞清正彰^{1,2}, 加藤健一³, 山内美穂^{1,2}

Creation of novel catalysts for acetic acid hydrogenation using the interface between platinum nanoparticle and metal-organic framework

○Shotaro Yoshimaru¹, Masaaki Sadakiyo^{1,2}, Kenichi Kato³, Miho Yamauchi^{1,2}¹Graduate School of Science, Kyushu University, Japan²WPI-I²CNER, Kyushu University, Japan³RIKEN SPring-8 Center, Japan

【Abstract】 Metal-organic frameworks (MOFs) have drawn much attention as functional catalytic supports because they are expected to exhibit various support effects due to their well-defined pores and structural variety. However, there are few systematic studies on the support effects of the MOFs in heterogeneous catalysis except for molecular sieving effect. In this study, we focus on hydrogenation of acetic acid in gas phase to reveal how adsorption ability of MOF supports affects catalytic activity to Pt catalysts loaded on MOFs. We prepared Pt nanoparticle (NP) catalysts loaded on different MOFs (Pt/MOFs). Temperature-programmed desorption measurement was performed to evaluate acetic acid adsorption properties of MOF supports. Acetic acid hydrogenation reaction was performed using a home-made flow reactor. We revealed that the interface between Pt NP and MOF is the active site and that the adsorption ability of MOFs for the substrate is critical factor for catalytic activity.

【序】 高い設計性と高比表面積を併せ持つ配位高分子は、その基質分離・吸着能を利用した触媒担体としての応用が期待されている。しかし、気相の不均一触媒反応においては、分子ふるい効果を除き、配位高分子の触媒担体効果について系統的に解明した研究例はほとんどない。そこで本研究では、配位高分子の基質吸着特性に由来する担体効果を明らかにするため、高い極性に由来する強い吸着力を持つ基質である酢酸の水素化反応¹に着目した。まず、配位高分子の酢酸吸着特性を明らかにするため、酢酸を吸着させた配位高分子を用いた昇温脱離-質量分析実験を行い、配位高分子担体の酢酸分子に対する吸着能の評価を行った。次に、吸着能の異なる複数種類の配位高分子に、アークプラズマ蒸着法を用いて、同様の粒径・担持量を持つ白金ナノ粒子を担持した。これらの試料を用いて、自作の固定床流通式触媒反応装置により、白金ナノ粒子担持配位高分子の水素雰囲気下での酢酸還元触媒活性について評価した。配位高分子担体の酢酸吸着特性と担持された白金ナノ粒子の酢酸還元触媒活性を比較し、両者の関係について考察を行った。

Table1. Pt ナノ粒子の担持量と粒径

試料	担持量 (wt%)	平均粒径 (nm)
Pt/Zn-MOF-74	0.48	2.0±0.3
Pt/Mg-MOF-74	0.41	1.8±0.3
Pt/HKUST-1	0.47	2.0±0.2
Pt/MIL-101	0.58	1.9±0.3
Pt/MIL-121	0.41	2.0±0.2
Pt/UIO-66-NH ₂	0.44	1.9±0.2

【実験】 まず、配位高分子の酢酸蒸気暴露前後での粉末X線回折パターンの比較から、触媒担体の候補として暴露後でも結晶構造を保つ高い酢酸耐性を有する配位高分子 (Zn-MOF-74², Mg-MOF-74³, HKUST-1⁴, MIL-101⁵, MIL-121⁶, UiO-66-NH₂⁷) (Figure 1) を見出した。これらの配位高分子を真空下で加熱脱気した後、酢酸蒸気を導入して酢酸

分子を吸着させた試料を用いて、ヘリウム流通下で昇温脱離-質量分析 (25-250 °C, 5 °C/min) を行った。白金ナノ粒子と配位高分子結晶が直接接触することを担保するため、白金ナノ粒子を配位高分子に担持する手法として、溶媒や保護剤を要さない乾式のナノ粒子作製法であるアークプラズマ蒸着法を採用し、白金ナノ粒子を同様の粒径・担持量 (約 2.0nm, 0.5wt%) で担持した触媒を作製した (Figure 2)。作製した試料を用いて、気相における酢酸の水素化によるエタノール合成反応を、自作の固定床流通式触媒反応装置 (0.1-1.0 MPa, 25-500 °C) を用いて行った。反応生成物 (エタノール、酢酸エチル、一酸化炭素等) は、ガスクロマトグラフによるオンライン分析により、分離・定量を行い、その触媒活性および生成物選択性の評価を行った。

【結果・考察】 酢酸を導入した配位高分子担体を用いて、ヘリウム流通下で昇温脱離-質量分析を行った結果、Zn-MOF-74、Mg-MOF-74、MIL-121 などの配位高分子では酢酸の脱離に由来するピークが観測されず、これらの配位高分子は有意な酢酸吸着能を有していないことがわかった。一方で HKUST-1、MIL-101、UiO-66-NH₂ ではそれぞれ 60°C、80°C、100°C 付近で酢酸の脱離に由来するピークが観測され、配位高分子が有する官能基や開放金属部位の違いにより、酢酸分子に対する吸着能が異なることが分かった。中でも、アミノ基を有する UiO-66-NH₂ は、150°C 程度の最も高温まで酢酸を保持していたことから、酸-塩基相互作用に由来する強い基質吸着力を有していることが示唆された。また、白金ナノ粒子担持配位高分子を用いた気相における酢酸還元触媒試験の結果、白金ナノ粒子の粒径・担持量が同様であるにも関わらずその触媒活性が配位高分子担体の種類により大きく異なることが分かり、白金ナノ粒子-配位高分子間の直接的な接触による界面形成により、触媒担体効果が発現していることがわかった。最も高い酢酸吸着能を有する UiO-66-NH₂ を担体とする試料は、最も高い触媒活性を示し、酢酸還元反応における触媒活性が配位高分子担体の酢酸吸着能と相関していることが明らかとなった。本研究では、白金ナノ粒子-配位高分子界面が活性点となり高い触媒能が発現していることを見出した。

【参考文献】 (1) *J. Catal.* 2000, 192, 322-334. (2) *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 1504-1518. (3) *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2008, 3624-3632. (4) *Science* 1999, 283, 1148-1150. (5) *Science*, 2005, 309, 2040-2042. (6) *Inorg. Chem.*, 2010, 49, 9852-9862. (7) *Chem. Mater.*, 2010, 22, 6632-6640.

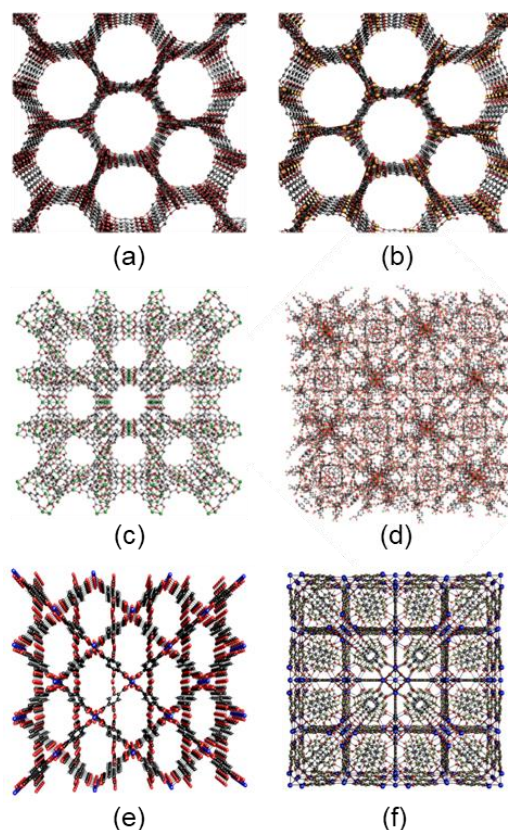


Fig. 1.(a) Zn-MOF-74, (b) Mg-MOF-74, (c) HKUST-1, (d) MIL-101, (e) MIL-121, (f) UiO-66-NH₂ の構造

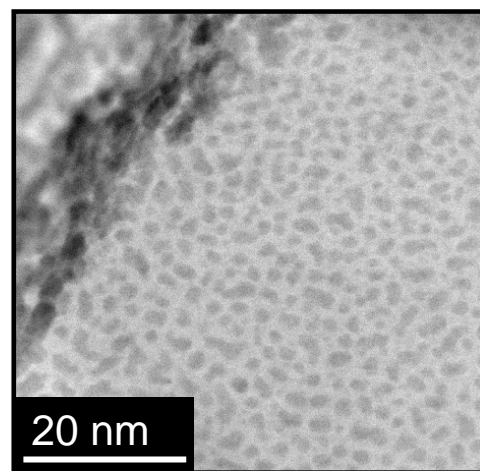


Fig. 2. Pt/UiO-66-NH₂ の STEM 像

Application of Raman Spectroscopy from MOFs to Drug Discovery

Chandrabhas Narayana

*Chemistry and Physics of Materials Unit & School of Advanced Materials,
Jawaharlal Nehru Centre for Advanced Scientific Research, Jakkur P.O., Bangalore
560064, India*

Raman spectroscopy has been a very important spectroscopic tool, but with the advent of nano-technology, it has gained enormous potential. Unfortunately, many researchers have not used the potential of Raman spectroscopy except using it as a characterization tool. Due to the ease of doing Raman spectroscopy and its ability to give not only vibrational properties of molecules and solids but also its inter connection with electronic states and spin states gives it an edge over many other spectroscopic tools available. One can use Raman to investigate the microscopic origin of the properties of the molecules and solids. In this respect this talk aims to emphasize the use of Raman spectroscopy to investigate the microscopic origin of gas adsorption in Metal Organic Frameworks (MOFs) and understanding the small molecule therapeutic protein interaction in combination with Molecular Dynamics (MD) simulations to assist in Drug Discovery.

An unusual CO₂ adsorption behavior is seen in fluoro-functionalized MOF {[Zn(SiF₆)(pyz)₂]₂MeOH}_n (1) with a 1D channel system, which is made up of pyrazine and SiF₆²⁻ moieties. Surprisingly, desolvated 1 (1') adsorbs higher amounts of CO₂ at 298 K than at 195 K, which is in contrast to the usual trend. This unusual observation was revealed using Raman spectroscopic and theoretical studies. Raman spectroscopy shows that upon desolvating the pyrazine rings are slanted in 1' and reaches an angle of 17.28° with respect to the (200) Zn(II)–Si plane at low temperature. This blocks the channel windows at low temperature leading to reduce the uptake amount [1].

In another example, we have used zeolitic imidazolate framework ZIF-8, where even though the channel is equal to the kinetic diameter of CO₂ it adsorbs larger molecules such as N₂ and CH₄, but not CO₂. Raman spectroscopy was used to investigate molecular level changes in the ZIF-8 (a prototypical zeolite-like porous metal organic framework) as a function of temperature. Temperature dependent Raman spectra suggest that at low temperature the softening of the C–H stretching frequencies is due to the decrease in steric hindrance between the methyl groups of methyl imidazole. The larger separation between the methyl groups lining the channel opens the window for increased nitrogen and methane uptake at temperatures below 153 K. Since CO₂ solidifies at 195 K, it is hindered from entering the channel due to blocking done by the methyl group. The appearance of Raman bands at 2323 cm⁻¹ and 2904 cm⁻¹ at or below 153 K in ZIF-8 are characteristic signatures of the adsorbed nitrogen and methane gases respectively. Nanoscale ZIF-8 uptakes more molecules than bulk ZIF-8, and as a result we could provide evidence for encaged CO₂ at 203 K yielding its Raman mode at 1379 cm⁻¹ [2].

In the recent years, surface enhanced Raman spectroscopy (SERS) has become an important tool to detect trace amount of analytes and has seen many technologies being developed. Since therapeutically important proteins in biologically important conditions are usually found to be in nano-Molar concentration, we have used SERS to study several proteins with an intent to understand the drug protein interaction for potential drug screening or drug discovery. As an example, we have taken the case of a selective inhibition of oncogenic Aurora A Kinase by Felodipine. This is important as Aurora A Kinase is over expressed in

most of the Tumours, but it has a very similar structure to Aurora B Kinase with only 4 amino acid residues different in the catalytic site for ATP binding. It is very difficult to get any drug to selectively bind to Aurora A Kinase due to this fact. We have used SERS and MD simulations to show that Felodipine takes advantage of an extra histidine amino acid in the hinge region of the Aurora A Kinase of human enzyme to selectively bind to it on the surface of the Aurora A Kinase leading to reduction of access to the catalytic region for ATP binding, leading to the inhibition. Mutagenesis experiments suggest Tyr-212 is the important amino acid helping in the binding of Felodipine. We have demonstrated this through binding studies of Reversine which binds at the catalytic site of both Aurora A/Aurora B kinase [3]

[References]

- [1] P. Kanoo *et al.* *Chemical Communications* **48**, 8487 (2012).
- [2] Gayatri Kumari *et al.* *Journal of Physical Chemistry A* **117**, 11006 (2013).
- [3] D. Karthigeyan *et al.* *Proceedings of National Academy of Sciences* **111**, 10416 (2014).

配位ナノシートの界面合成と機能

東大院理
○西原 寛

Interfacial Synthesis of Coordination Nanosheets and Their Functions

○Hiroshi Nishihara

Department of Chemistry, School of Science, The University of Tokyo, Japan

【Abstract】 A new type of two-dimensional (2D) materials, coordination nanosheets (CONASHs) comprising metal ions and organic ligands have attracted much recent attention because of their unique properties. We have developed interfacial reaction to synthesize high-quality CONASH films. For example, a liquid-liquid interfacial reaction of nickel(II) acetate in an aqueous phase with benzenehexathiol in an organic phase produced electro-conducting multilayered sheets containing bis(dithiolato)nickel moieties. A single-layer nanosheet was synthesized using a gas-liquid interfacial reaction. Electrofunctional CONASHs composed of bis(dithiolato)palladium, bis(aminothiolato)nickel, bis(imminothiolato)nickel, and bis(diimmino)nickel were also synthesized and employed for electrocatalysis and a secondary battery positive electrode material. Multilayer CONASHs comprising bis(terpyridine)iron and bis(terpyridine)cobalt moieties synthesized by the liquid-liquid interfacial reaction were flat and smooth, and employable for electrochromic devices. Bis(terpyridine)zinc nanosheets exhibit photoluminescence properties. CONASHs featuring a bis(dipyrrinato)zinc(II) motif deposited on a SnO₂ electrode functioned as a photoanode in a photoelectric conversion system.

【序】 近年、グラフェンや二硫化モリブデンなど、究極的な厚さが単原子層に達する二次元物質「ナノシート」が、そのユニークな形状やトポロジーに基づく特異な性質を有することから、新規ナノ材料として注目されている。本講演では、金属錯体モチーフから構成される配位ナノシート(coordination nanosheet), “CONASH”に焦点を当てる。二次元物質に金属錯体を用いる優位性として、1) 錯体を構成する金属原子・イオンと配位子の組合せが豊富で、ナノシートの化学構造、幾何構造が自在に設計できること、2) 温和な条件下で進行する錯形成反応を用いてナノシートが容易に合成できること、3) 錯体の持つユニークな電子・磁気・光学物性やレドックス特性や触媒活性などの機能を組み込んだナノシートが構築できることが挙げられる。実際に、液液界面や気液界面のような二相界面における温和な条件下での錯形成反応を用いることによって、サブミクロン厚の多層からナノメートル厚の単層・数層のナノシートまで合成できる[1,2]。

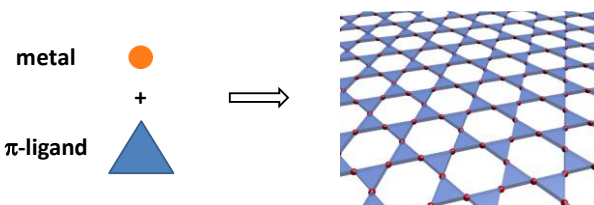


Fig. 1. Bottom-up synthesis of coordination nanosheet.

【結果・考察】 二相界面錯形成法の具体例として、ヘキサベンゼンチオール (BHT) のジクロロメタン溶液の上に、酢酸ニッケルの水溶液をのせて静置すると二つの層の界面に徐々に金属光沢をもつ黒色のフィルムが成長し、界面全体を覆う。それを基板に移しとることによって、カゴメ格子構造をもつニッケラジチオレン(NiDT)をシート状物質として取り扱うことができる。このシートは多層膜であるが、酢酸ニッケルの水溶液上に極微量の BHT の酢酸エチル溶液をのせ、気液界面での錯形成を進行させることによって、単層の NiDT ナノシートが得られる。NiDT ナノシートは、初のレドックス活性かつ金属的電子物性を示す CONASH であり、単層ナノシートは、二次元トポロジカル絶縁体となることが理論予測されている。同様な形状の強相関電子系のパラジウムジチオレン(PdDT), ビス (アミノチオラト) ニッケル(NiAT), ビス (イミノチオラト) ニッケル(NiIT), ビス (ジイミノ) ニッケル(NiDI)ナノシートも適切な界面反応条件を用いることにより合成でき、NiAT, NiIT は水素発生反応 (HER) の良好な電気化学触媒能を示し、NiDI は多電子レドックス特性に基づいて二次電池の正極材料として機能する。

さらに、二相界面反応を用いて合成したビス (テルピリジン) 鉄およびコバルト (FeTPY, CoTPY)ナノシートは良好なエレクトロクロミック特性, ビス (テルピリジン) 亜鉛(ZnTPY)ナノシートは発光特性を示す。またビス (ジピリナト) 錯体(ZnDP)ナノシートは光電変換機能を示す。

【結語】 配位ナノシートは電子物性のみならず、金属錯体ユニットの物理的、化学的特徴を活かすことによって、光学材料、磁性材料、エネルギー貯蔵材料や触媒としての潜在能力を持っている。

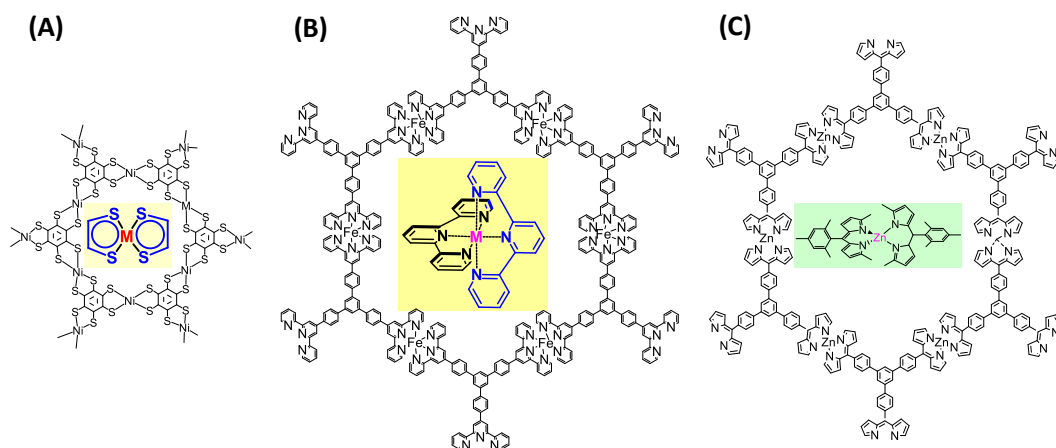


Fig. 2. Bis(dithiolato)metal (MDT) nanosheet (A), bis(terpyridine)metal (MTPY) nanosheet (B), and bis(dipyridinato)zinc (ZnDP) nanosheet (C).

【参考文献】

- [1] R. Sakamoto, K. Takada, X. Sun, T. Pal, T. Tsukamoto, E. J. H. Phua, A. Rapakousiou, K. Hoshiko, H. Nishihara, *Coord. Chem. Rev.* **320-321**, 118 (2016); H. Maeda, R. Sakamoto, H. Nishihara, *Langmuir* **32**, 2527 (2016) (Feature Article); H. Maeda, R. Sakamoto, H. Nishihara, *Coord. Chem. Rev.* **346**, 139-149 (2017), R. Sakamoto, K. Takada, T. Pal, H. Maeda, T. Kambe, H. Nishihara, *Chem. Commun.* **53**, 5781-5801 (2017), and the references therein.
- [2] 機能性を示す金属錯体ナノシート (CONASH). 坂本良太, 前田啓明, 西原 寛, CSJ カレントレビュー 25 「二次元物質の科学」(日本化学会編, 化学同人, 2017), Chap.19, pp.180-187.

穴の空いた3次元グラフェンを用いた 金属を使用しない水素発生電極の開発

¹筑波大院・数理解物質, ²JST-さきがけ, ³富山県立大学
○倉持宏隆¹, 胡凱龍¹, 脇坂暢^{2,3}, 藤田淳一¹, 伊藤良一^{1,2}

Development of three dimensional hole porous graphene based metal-free hydrogen evolution electrodes

○Hiroataka Kuramochi^{1,2}, Kailong Hu¹, Mitsuru Wakisaka^{2,3}, Jun-ichi Fujita¹, Yoshikazu Ito^{1,2}

¹ *Institute of Applied Physics, Graduate School of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba, Tsukuba 305-8573, Japan.*

² *PRESTO, Japan Science and Technology Agency, Saitama 332-0012, Japan.*

³ *Toyama Prefectural University, Toyama 939-0398, Japan.*

【Abstract】 Demand of hydrogen is increasing for utilizations of hydrogen societies. When the hydrogen can be efficiently produced by electrolysis of water using renewable energy, it can contribute to environmental problems as clean energy sources. Currently, the electrodes in the electrolysis process employ noble metal such as Pt. Therefore, we need to replace noble metal to non-noble metal. It is known that chemically doped two dimensional (2D) graphene enhances hydrogen evolution reaction (HER). However, it is challenging to introduce chemical dopants with high concentrations in chemically stable graphene. Thus, it is considered that some hosts are necessary to introduce chemical dopants. Here, we create sub-micrometer-sized holes in graphene sheets to induce heavy distortions with geometric defects. We found that the geometrically unstable parts facilitate introduction of chemical dopants. These samples were tested for HER in acidic electrolyte. The graphene demonstrated higher performances than the non-hole graphene because of the hole-induced chemical dopants.

【序】 燃料電池の普及に伴い水素の需要が増加している。しかし、現在、水素の多くは水蒸気改質法により製造されている。水蒸気改質法は化石燃料を原料とすることと副生成物として二酸化炭素を排出することが問題視されている。排気ガスを出さない水素製造法に水の電気分解がある。電力を効率よく水素（エネルギーキャリア）に変換することにより、電力の貯蔵・輸送が可能になる。水の電気分解に必要な電力を再生可能エネルギー由来の電力でまかなうことにより化石燃料の消費、二酸化炭素の排出を抑えることが期待される。水の電気分解の電極には触媒性能の高さから白金を用いることが多いが、白金は1グラムあたり3800円と非常に高価であるため普及を考えると代替電極の開発が望まれる。この代替電極の候補の一つとしてグラフェンが挙げられている。近年、窒素原子などの化学ドーパントをドーパしたグラフェンが白金に匹敵する触媒性能を持つことが報告されている。本研究では、3次元構造を持つグ

ラフェンに意図的に穴を空けることで、幾何学的欠陥を発生させて化学ドーパントの導入促進を試み、金属を使用しない水素発生電極の開発を目指した。

【方法】シリカナノ粒子を含ませた酸化ニッケルモリブデン(NiMoO_4)ナノファイバーを水素、アルゴン雰囲気下で加熱還元を行い、ニッケルモリブデン(NiMo)基盤を作製した。連続的に化学気相蒸着法を用いて NiMo 基盤の表面に穴空き 3 次元化学ドーピング(窒素、リン)グラフェンを成長させた。構造評価にはラマン分光光度計、走査型電子顕微鏡(SEM)、透過型電子顕微鏡(TEM)、X 線光電子分光分析、表面積測定装置を用い、電気化学測定法によって水素発生電極としての陰極性能評価を行った。

【結果・考察】図 1 は加熱還元により多孔質化させた NiMo 基盤とその基盤の表面に成長させて NiMo 基盤を溶解させた後の穴空き 3 次元化学ドーピンググラフェンの SEM 像である。スポンジ状の入り組んだひも状構造体が確認でき、単離したグラフェンも多孔質構造を維持していることが観察された。

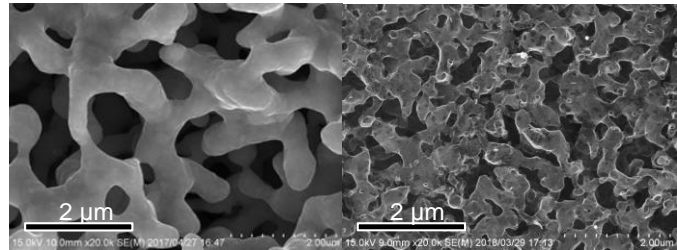


Fig. 1. SEM images of porous NiMo and SEM images of holey porous graphene after NiMo etching.

図 2 は NiMo 基盤を溶解した後の穴空き 3 次元化学ドーピンググラフェンの TEM 像である。3 次元グラフェンの表面に穴が空いていることが観察できた。これは NiMo 基盤上のシリカナノ粒子によってグラフェンの成長が阻害されるためである。また、その場元素マッピング測定を行ったところ、穴周辺のエッジ部分に窒素とリン原子が集中していることがわかった。

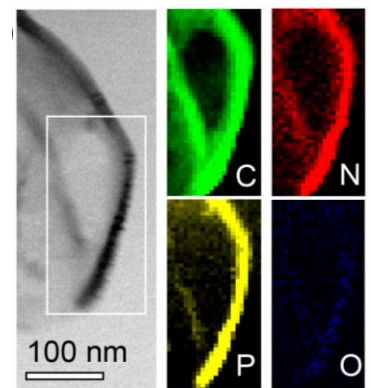


Fig. 2. TEM image and EELS mapping of holey porous graphene.

この穴空き 3 次元グラフェンを電極として採用し、水素発生試験を行った。図 3 は穴が空いていない 3 次元グラフェン、穴が空いている 3 次元グラフェン、穴が空いていない 3 次元化学ドーピンググラフェン、穴が空いている 3 次元化学ドーピンググラフェン、白金をそれぞれ電極として 0.5 M 硫酸水溶液中で水の電気分解を行ったときに得られるサイクリックボルタモグラムである。図 3 から電流密度 20 mA/cm^2 における水素発生に必要な過電圧は化学ドーパントを導入すること、穴を空けることで大きく減少することがわかった。穴を空けることで化学ドーピングが促進され、水の電気分解の触媒としての性能は向上したと考えられる。以上の詳細なメカニズムを発表する予定である。

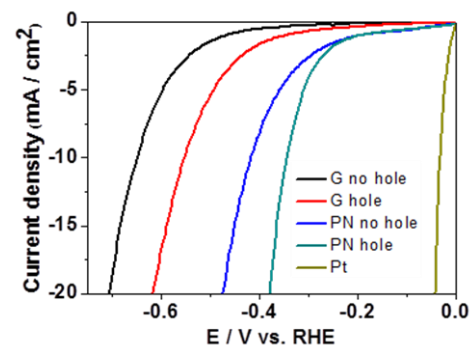


Fig. 3. CV curves of the samples with and without holes on the graphene in 0.5 M H_2SO_4 solution

金クラスター担持によるLDHナノシート電極上での酸素発生反応の促進

九州大学カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所 (I²CNER)

○北野翔, 山内美穂

Facilitation of oxygen evolution reaction on LDH nanosheet electrode by Au cluster loading

○Sho Kitano, Miho Yamauchi

International Institute for Carbon-Neutral Energy Research (I²CNER), Kyushu University, Kyushu University, Japan

【Abstract】

Oxygen evolution reaction (OER) accompanied with 4-electron oxidation of water is a key process in water electrolysis to supply CO₂-free H₂. Recently, we have reported that NiFe layered double hydroxide nanosheet (LDH-ns) loading Au clusters shows high electrocatalytic activities for OER, i.e., Au clusters enhance the activities of LDH-ns composed of Ni²⁺ and Fe³⁺ ions through modification of electronic structure of nanosheets. In this study, we synthesized Au cluster-loaded LDH-ns containing Ni²⁺ and trivalent metal ions, such as Co³⁺ and Mn³⁺, in addition to Fe³⁺, and examined their catalytic activities for OER to elucidate mechanism for activity enhancement by loading of Au clusters. XPS and XAS measurements revealed that charge transfer from Au clusters to LDH-ns occurs and change in electronic states of trivalent metal ions on LDH-ns contributes to enhance catalytic activities.

【序】

再生可能エネルギー由来の電力を使った水電解による水素生成は、次世代のエネルギー運用において必要不可欠な技術である。しかしながら、水の4電子酸化を伴う酸素生成反応(OER)の進行に必要な大きな過電圧が、その実用化を妨げる要因となっている。層状複水酸化物(LDH)は、2価と3価の金属水酸化物でできたナノシート(LDH-ns)と、ナノシート間に挿入されるアニオンおよび水分子によって構成される層状化合物であり、Ni²⁺とFe³⁺で構成されるLDHから剥離したLDH-nsがOERに高い活性を示すことが報告されている[1]。最近、我々は、NiFe-LDH-nsに金クラスター(AuNC)を担持することで、OERにおける過電圧を劇的に低減できることを見出した。AuNCからLDH-nsへの電荷移動により、LDH-nsの活性点の電子状態が変化することでOER活性が向上することが示唆されたが、詳細なメカニズムは明らかになっていない。

本研究では、新たにMn³⁺、Co³⁺を含むLDH-nsを合成してAuNCを担持し、構成元素が触媒特性に与える影響を調べるとともに、XPSやXASなどの分光測定によりLDH-nsとAuNCの電子状態を調べ、AuNC担持による過電圧減少のメカニズムを明らかにすることを目的とする。

【方法 (実験)】

NiFe, NiMn-LDHを水熱法[2,3], NiCo-LDHをトポケミカル酸化法[4]によって合成した。LDHの層間に含まれる炭酸、塩素、臭素イオンを過塩素酸イオンに交換し、得られた過塩素酸型LDHをアルゴン雰囲気下でホルムアミドに分散させることで、

LDH-ns のコロイド溶液を調製した。塩化金酸四水和物を DMF に溶解させ、150°C のオイルバス中で 6 時間加熱攪拌することにより、AuNC コロイド溶液を調製した。LDH-ns コロイド溶液と AuNC コロイド溶液を混合することで、AuNC 担持 LDH-ns (Au/LDH-ns) を作製した。Au/LDH-ns のコロイド溶液を、回転電極上に塗布、乾燥させて作用電極を作製した。白金線を対極、Hg/HgO 電極を参照極とした 3 電極系を用い、Ar 雰囲気下、1M KOH 水溶液中で OER の活性評価を行った。

【結果・考察】

XRD, IR, TEM および AFM 測定から、目的とする LDH の合成、過塩素酸型 LDH へのアニオン交換および単層に剥離された LDH-ns が得られたことを確認した。Au/NiMn-LDH-ns の HAADF-STEM 像を Fig. 1 に示す。全ての LDH-ns において、平均粒径 1.2 nm 程度の AuNC がナノシート上に分散性良く担持されていることから、LDH-ns の種類に関わらず、同様の粒径の AuNC の担持に成功したことを確認した。XPS 測定を用いて Au/LDH-ns の電子状態を調べたところ、ナノシート上の AuNC は単独の状態よりも酸化され、一方、LDH-ns の 3 価金属は還元された状態にあることがわかった。すなわち、Au/LDH-ns 上では AuNC から LDH-ns の 3 価金属へ電荷移動が起こり、電子状態が変化することが明らかとなった。

Au/LDH-ns および未担持 LDH-ns を用いた時のリニアスイープボルタメトリー (LSV) 曲線を Fig. 2 に示す。貴方向への電位の掃引に伴い、OER の理論電位 (1.23 V vs RHE) よりも貴な電位で、反応の進行にともなう電流密度の増大がみられた。作製した全ての Au/LDH-ns 上において、未担持の場合より卑な電位で電流密度が増大したことから、AuNC 担持により OER における過電圧が減少することがわかった。また、減少の程度は 3 価金属種に依存し、Fe を含む LDH-ns で最も大きかった。OER における LDH-ns の活性点は、3 価金属イオン上にあることが知られている。他の LDH と比較すると、Fe の 3d 軌道によって構成される NiFe-LDH-ns の伝導帯下端は最も低いエネルギーをとるため、Au クラスタからより多くの電子が導入されることが推測される。つまり、AuNC の担持により 3 価金属が還元されることで、LDH と反応中間体との結合エネルギーが弱まるために反応が促進され、過電圧が減少すると考えられる。以上のように、本研究では、AuNC 担持による LDH-ns の電子構造の変化と触媒特性の関連性を明らかにした。

【参考文献】

- [1] F. Song, *et al.*, *Nat. Commun.* **5**, 4477 (2014)
- [2] G. Abellan *et al.*, *J. Mater. Chem.* **20**, 7451 (2010)
- [3] T. Sasaki *et al.*, *Nanoscale* **8**, 10425 (2016)
- [4] R. Ma *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 5257 (2007)

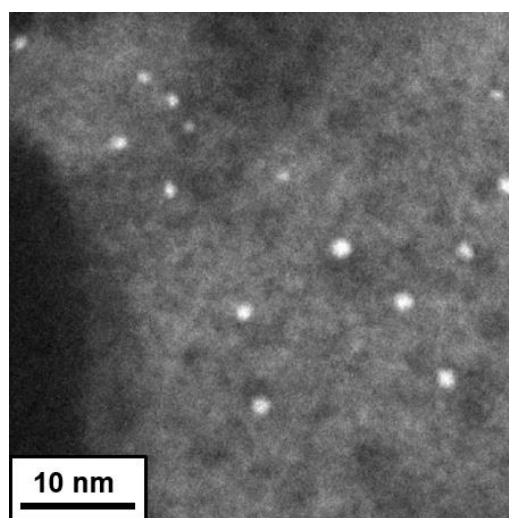


Fig.1 A HAADF-STEM image of Au/NiMn-LDH-ns.

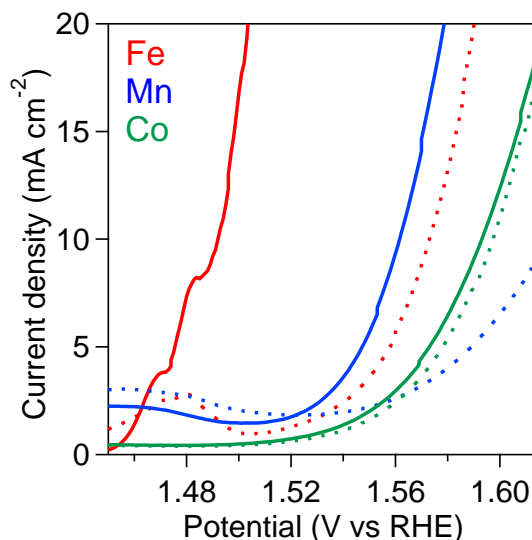


Fig.2 IR polarization curves on the Au/LDH-ns (solid) and pristine LDH-ns (dotted) and in 1 M KOH aqueous solution.

水中で自己集合化するナノキューブの熱力学的、 速度論的および包接特性

東大院総合

Yiyang Zhan, 小島達央, 高橋 聡, ○平岡秀一

Thermodynamic, kinetic, and encapsulation properties of self-assembled nanocubes in water

Yiyang Zhan, Tatsuo Kojima, Satoshi Takahashi, ○Shuichi Hiraoka
Department of Basic Science, The University of Tokyo

【Abstract】 2-nm-sized cube-shaped molecular self-assemblies, i.e. nanocubes, have been developed. Nanocubes are assembled from gear-shaped amphiphiles (GSAs) in water with the aide of van der Waals and cation- π interactions and the hydrophobic effect. Though the driving forces used in the formation of the nanocubes are weak intermolecular interactions, one of the nanocubes, **1₆**, showed extremely high thermal stability; the decomposition temperature of the nanocube is 130 °C. As the components (GSAs) of the nanocubes are connected by nondirectional, weak interactions mentioned above, nanocube **1₆** can expand or contract its size upon binding of hydrophobic and anionic guest molecules by responding to their size, shape, and charged state. It was also found that thermally more stable nanocubes are kinetically more stable. Finally, a temperature-controlled cycle of transition between ordered (a mixture of homoleptic nanocubes) and disordered (a statistical mixture of nanocubes composed of two kinds of GSAs) states was realized using two kinds of nanocubes with different thermal stabilities.

【序】

分子自己集合体は可逆な化学結合（主に分子間相互作用）を用いて形成される秩序構造である。これまで人工系において、水素結合や配位結合など、方向性が明確な化学結合が分子自己集合に利用されてきた。一方、生命系では、van der Waals (vdW)力などの方向性に乏しく結合力も弱い分子間相互作用が巧みに利用されている。本研究では、vdW力と疎水効果を最大限に利用するための分子デザイン原理となる「分子ほぞ」を開発し、これによって形成される人工系の一義自己集合体である立方体型自己集合体「ナノキューブ」の熱安定性と速度論的な安定性、ゲスト分子の包接挙動に伴う高い induced-fit 特性を議論するとともに、分子の噛み合いを簡便に評価するための新手法(Surface Analysis with Varying Probe Radii: SAVPR)も紹介する。

【分子デザイン】

van der Waals (vdW)力による安定化は距離の6乗に反比例し、分子が近接しない限り大きな集合体の安定化に働かない。また、疎水効果は集合化に伴う脱水和表面積に比例する。これらを踏まえると、vdW力と疎水効果を最大限に利用するためには、広い脱水和面積をもち、構成要素が密に噛み合うような相補的分子表面をデザインすれ

ば良い。これは、木材に凹凸の切り込み（ほぞ）を入れ、これらを噛み合わせ、釘や糊を一切使わずに家具を作る伝統工芸である指物に似ている。今回、この分子レベルの「ほぞ」はヘキサフェニルベンゼン (HPB) の周囲に親水および疎水基を導入した歯車状両親媒性分子 (Gear-Shaped Amphiphile: GSA) である (Fig. 1a)^[1]。GSA は 3 種類の置換基が HPB に導入された C_{2v} 対称性をもつ分子で、これまでその選択的な合成法がなかったが、我々の開発したハロゲンダンスを鍵反応とする手法^{[2][3]}により可能となった。さらに、最近 C_{2v} 対称の GSA を安価な原料からグラム単位で大量合成する手法も開発した^[4]。本発表では、ナノキューブの特性に焦点を絞り議論する^[5]。

【結果・考察】

GSA **1** (Fig. 1a) を水に溶解すると定量的に箱型六量体であるナノキューブ(**1₆**)を形成し、その分解温度 (半分のナノキューブが単量体へ解離する温度: T_d) は $130\text{ }^\circ\text{C}$ と水の沸点を遥かに超えた^[1]。ナノキューブの安定性は導入する置換基により大きく変化し、vdW 力やカチオン- π 相互作用の寄与が大きいことが示唆された。事実、**1** のフェニル基のパラ位にメトキシ基を導入すると、 T_d は $142\text{ }^\circ\text{C}$ まで上昇した^[6]。

ナノキューブの安定化に及ぼす vdW 力を評価するために、分子の噛み合いを半定量的に解析する手法 (SAVPR) を開発した^[7]。SAVPR では、分子集合体の構造についてプローブ球の大きさを変化させてコンピューターにより接触面積を求めることで、接触面積の面間距離分布を求めることができる。熱安定性の異なるナノキューブに対して SAVPR を行なった結果、高い安定性を示すナノキューブは 1 \AA 以下の接触面積の割合が高く、GSA 同士が密に噛み合っていることが明らかとなった。

1₆ には 74 \AA^3 (プロパン) から 535 \AA^3 (n -テトラコサン($C_{24}H_{50}$)) まで多様な疎水分子が包接され、ゲスト分子の大きさに応答して拡張した。一方、アニオン性の分子を包接すると、ナノキューブが縮み、高い induced-fit 特性を示した (Fig. 1a)^[8]。

熱安定性の高いナノキューブは速度論的にも安定で、構成要素の交換は解離した単量体を介して起こることが明らかとなった^[9]。二種類の熱安定性の異なるナノキューブ(**1₆** と **2₆**) を混合すると、統計的な混合物へ平衡が到達するが、これを $100\text{ }^\circ\text{C}$ に加熱した後に冷却すると、ホモトピックなナノキューブが優先し、秩序化した状態と無秩序な状態間を温度変化のみで相互変換できることが明らかとなった (Fig. 1b)^[9]。

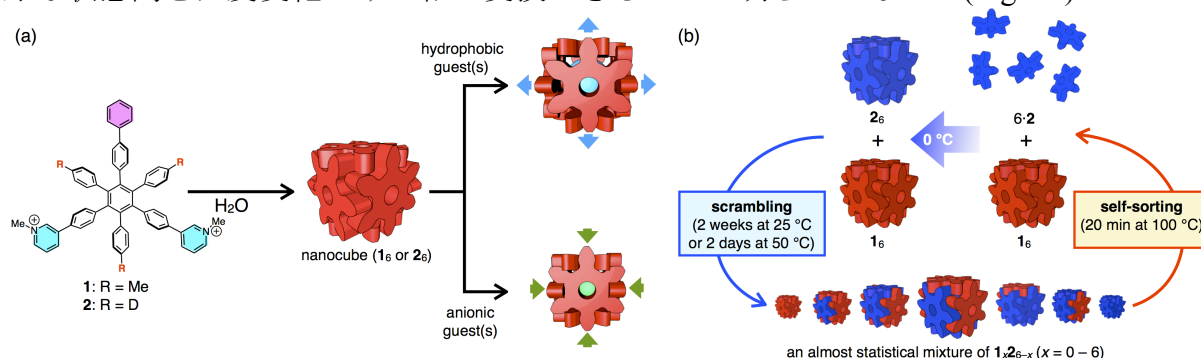


Fig. 1. (a) Chemical structures of gear-shaped amphiphiles, **1** and **2**, schematic illustration of a nanocube, and induced-fit property of the nanocube. (b) A temperature-controlled cycle of transition between ordered and disordered states formed from two kinds of GSAs, **1** and **2**.

【参考文献】

- [1] Y.-Y. Zhan, *et al. Commun. Chem.* **1**, 14 (2018). [2] T. Kojima, *et al. Org. Lett.* **16**, 1024–1027 (2014). [3] T. Kojima, *et al. Chem. Commun.* **50**, 10420–10422 (2014). [4] J. Liao, *et al.* submitted. [5] S. Hiraoka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **91**, 657–978 (2018), [6] Y.-Y. Zhan, *et al. Chem. Eur. J.* **24**, 9130–9135 (2018). [7] N. Tanaka, *et al. Chem. Commun.* **54**, 3335–3338 (2018). [8] Y.-Y. Zhan, *et al.* submitted. [9] Y.-Y. Zhan *et al.* submitted.