

戦略的創造研究推進事業
研究領域「低エネルギー、低環境負荷で持続可能な
ものづくりのための先導的な物質変換技術の創出」
(ACT-C)

研究課題「二酸化炭素活性化機構の学理に基づくメタノ
ール室温合成触媒の創成」

研究終了報告書

研究期間 平成24年10月～平成30年3月

研究代表者：中村 潤児
(筑波大学数理物質系・学際物質科学研究セ
ンター、教授)

目次

§ 1. 研究実施の概要	(2)
(1) 実施概要	
(2) 顕著な成果	
§ 3. 研究実施体制	(5)
(1) 研究体制について	
(2) 国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について	
§ 4. 研究実施内容	(6)
§ 6. 成果発表等	(17)
(1) 原著論文発表	
(2) その他の著作物	
(3) 国際学会発表及び主要な国内学会発表	
(4) 知財出願	
(5) 受賞・報道等	
(6) 成果展開事例	
§ 7. 研究期間中の活動	(30)
(2) 主なワークショップ、シンポジウム、アウトリーチ等の活動	

§ 1. 研究実施の概要

(1) 実施概要

本研究の目的は、表面科学・計算科学・触媒設計の融合によって、CO₂ 活性化の学理を構築し、室温でメタノールを合成する方法を提示することである。研究内容は2つの柱からなり、第一は、表面科学に基づく反応素過程のダイナミクスおよびキネティクスの詳細な情報を基にメタノール合成の高効率化を目指すものである。最も重要な研究成果は、CO₂ 分子が Cu 表面上の水素原子に衝突し、フォルメート中間体を生成するという Eley-Rideal 型反応機構を立証したことである。筑波大学(分子線実験)と大阪大学(DFT 計算)が連携して CO₂ の振動エネルギー、特に O-C-O 変角モードの励起によって CO₂ の反応性は桁違いに増大することを明らかにした。引き続きフォルメートの水素化については、東京大学・筑波大学(実験)と大阪大学(理論計算)が連携し Zn/Cu 表面での素過程のキネティクスを解析しメタノール合成の低温化の具体的な指針が得られた。第二の柱は、ナノカーボン、特にグラフェンの触媒利用に関する研究である。グラフェンと Pt, Pd, Cu, Ni などのナノ粒子との相互作用や触媒調製、触媒反応特性を基礎研究の観点から集中的に調べた。特に重要な成果として、触媒金属ナノ粒子生成や CO₂ の水素化について電気化学的な特異な反応挙動を発見した。

東大物性研グループは、昇温脱離法、時間分解赤外分光法、オペランド XPS などを駆使して、CO₂ の吸着と活性化、メタノール合成の表面中間体であるギ酸、フォルメートの素過程を定量的に解明した。放射光 XPS により、Cu 表面のステップの役割、Cu 表面における Zn の役割を明らかにした。さらに、Cu 表面に微量の Pd を蒸着することにより単原子合金触媒 (Single Atom Alloy Catalysts = SAA 触媒) を作製し、Cu 表面の触媒機能を保持したまま水素解離活性を飛躍的に増大させ、バイデンテイトフォルメートからホルムアルデヒド、メタノールの合成が室温以下で生じることを見出した。筑波大グループの分子線実験によれば、室温以下の銅表面で CO₂ の活性化とフォルメート生成が達成されているので、Pd-Cu 系の SAA 触媒を用いることにより、低温メタノール合成への端緒が得られたと考えられる。

(2) 顕著な成果

1. CO₂ 振動モードの励起による反応促進

メタノール合成反応の最初の素過程は formate (HCOO_a) 生成である。本プロジェクトにおいて、CO₂ 分子が Cu 表面上の水素原子と直接衝突して formate が生成する Eley-Rideal 型機構を示す実験結果および理論計算結果が得られた。特に、O-C-O の振動モードの励起によって反応は著しく促進し、5 桁以上もフォルメート生成速度を向上させることができた。エネルギーを赤外領域に変換できるデバイスを用いることによってメタノール合成に要するエネルギーを著しく削減する道筋を見出した。

2. グラフェン担持触媒における電気化学的特性

グラフェンの触媒応用に関して集中的に研究し、触媒金属に対する著しい担体効果や電気化学反応として特異的な挙動を見出した。グラフェンは電子伝導性の担体であることから、グラフェン面内で局所的なアノード反応とカソード反応が起こる。両極はグラフェン面内で短絡しているため、トータルな反応の自由エネルギーに相当する電位が、アノード反応およびカソード反応の過電圧分を供給し得る。その結果、外部電位を加えずとも、自発的に電気化学反応が進行する。PdCl₂ 水溶液にグラフェンを浸すと Pd ナノ粒子が自発的に生成することを見出した。

<優れた基礎研究としての成果>

1. CO₂ の熱的非平衡な反応素過程

CO₂ と表面水素の Eley-Rideal 型反応の重要性は熱的非平衡な反応という点である。すなわち、表面温度が低温であっても、CO₂ にのみエネルギーを供給すれば反応が進行する。また、我々は、その逆反応であるフォルメート分解での脱離 CO₂ のエネルギー状態を調べた。その結果、CO₂ の並進エネルギーは 0.1 eV と小さく、またその並進エネルギーは Cu 触媒温度に依存しないことがわかり、脱離 CO₂ 分子の振動エネルギーが高いことが示された。この結果は 2017 年に *Angewandte Chemie* 誌で発表したが、トップ 10% 論文として高く評価された (hot paper)。分子線実験の結果はより重要であるが、2018 年 1 月に *Science* 誌に投稿し現在査読者のコメントに対応している状況である。

2. グラフェンの触媒担体としての機能

グラフェンは導電性のシートでありかつ金属ナノ粒子の担体として優れていることが知られている。本研究では、担体効果および他の担体と著しく異なる特異性を実験的および理論的に見出した点が先導的である。

特に、導電性、高表面積ゆえの特異性であり、面内で電気化学的反応がナノレベルで進行することを初めて明確に示した。触媒化学の分野では未だグラフェンの触媒応用は手つかずの領域であるが、我々は電気化学的触媒コンセプトのシーズを提供した。大きなブレイクスルーに繋がる発見と信じている。

3. グラフェンに Cu ナノ粒子および Pd ナノ粒子を担持した触媒を用いて CO₂ の水素化を行うとエタノールが生成することを見出した。
4. CO₂ の熱的非平衡反応を応用するため、Pd を添加した CuZn 触媒メッシュに、高温に加熱した CO₂ を噴射させるとメタノールが生成することを見出した。この結果は、室温メタノール合成の道筋を導いたことを意味する。
5. Cu 表面やグラフェン表面における CO₂ の脱離の活性化エネルギーを精密に測定し、ファンデルワールス力を含めた第一原理計算と合わせて、初めて CO₂ の吸着状態を定量的に記述することに成功した。
6. Cu 表面におけるギ酸の吸着とホルメートへの解離反応の昇温脱離法と時間分解赤外分光により観測し、素過程のキネティクスを定量的に明らかにした。その結果、従来のファンデルワールス力を含まない第一原理計算の見直しが必要であることが判明した。
7. Cu ステップがギ酸の OH 結合切断によるホルメート生成の活性サイトになっていること、Zn は Cu 表面でホルメートが安定に存在する温度領域を広げていることを明らかにした。
8. Pd-Cu(111)モデル触媒によりホルメートを水素化させると、ホルムアルデヒドとメタノールが室温以下で生成し脱離することを見出した。
9. 第一原理分子動力学シミュレーション法を用いてホルメートが Cu(111)表面で分解する過程を調べたところ、脱離する CO₂ 分子の、変角振動モードが 0.26eV 程度に励起されており、並進エネルギーの 0.14eV、C-O 伸縮振動モードの 0.04eV、回転エネルギーの 0.11eV などに比較して大きなエネルギーを持つことを初めて見出した。このことより、O-C-O 変角振動モードを励起することによりホルメート生成反応過程が促進されることも予測した。
10. ファンデルワールス力を取り入れた密度汎関数理論により、Cu(111)表面上での蟻酸吸着、および、分解反応過程について調べた。従来の一般化密度勾配近似による計算とは大きく異なり、モノマーの脱離エネルギーは分解エネルギーよりも大きくなることがわかった。さらに、脱離と分解の反応速度の頻度因子を第一原理から見積もったところ、室温付近では脱離が優勢になるのに対し、低温では分解が優勢になることもわかった。さらに、ポリマー状態の構造やエネルギー、分解過程についても調べたところ、吸着エネルギーはモノマーより大きくなるが、分解の活性化障壁については、パーフェルトなポリマーでは高くなるが、有限長さのポリマーでは低くなることがわかった。
11. グラフェンエッジに結合した Pt の状態について、詳細な第一原理電子状態計算による研究を行った。その結果、ジグザグエッジに結合する方がアームチェアーエッジに結合するよりも強いこと、エッジに安定に結合した Pt の内殻準位は 1.4eV 程度金属状態に比較して深くなることなどがわかり、北大グループの TEM 観測や東大物性研の XPS による結果とよく一致し、Pt の結合構造が明らかとなった。
12. CO₂ 分子の銅表面上での吸着状態について、高精度なファンデルワールス密度汎関数理論による研究を行った。テラスに吸着した CO₂ 分子の吸着エネルギーは東大物性研による高精度な昇温脱離分光 (TPD)による結果とよく一致し、ステップやキンクサイトは吸着エネルギーがさらに大きくなることもわかった。

< 科学技術イノベーション・課題解決に大きく寄与する成果 >

1. メタノール合成の低温化

表面科学・理論計算・触媒設計の融合によって、メタノール合成低温化への道筋を示すことができた。触媒はやはり CuZn 合金系を修飾した系が適切であり、CO₂ からホルメートまでは CO₂ への振動励起エネルギー供給で省エネ化し、ホルメートの水素化は CuZn 触媒に Pd 添加などで水素化能を増し加えた表面が最も期待できる。CuZn 触媒は中村が最初に提唱した触媒モデルであるが、今もなお活性点について論争になっている。2017 年 5 月に、Science 誌に Technical Comments をデンマーク工科大学・トプソ社と連名（中村が First author）で対立活性点モデルを論駁しているが、メタノール合成研究のトップを走っている。

2. グラフェン触媒担体の特異性の発見

グラフェン触媒担体の特異な担体効果や電気化学的挙動が明らかとなった。還元剤を加えなくても金属触媒前駆体が自発的に還元され金属ナノクラスターを生成する機構や、グラフェン上の Pt や Pd のクラスターが CO と弱く吸着するという著しい担体効果を見出した。この成果は、グラフェンの触

媒担体として産業利用に対して、大きな貢献をするものである。

3. Pd 単原子 Cu 合金触媒によるホルメートの水素化

Cu 表面に微量の Pd を蒸着することにより単原子合金触媒 (Single Atom Alloy Catalysts = SAA 触媒) を作製し、Cu 表面の触媒機能を保持したまま水素解離活性を飛躍的に増大させ、バイデンテイトホルメートからホルムアルデヒド、メタノールの合成が室温以下で生じることを見出した。CO₂ からホルメートへの反応とリンクさせて、CO₂ から低温メタノール合成への端緒が得られたと期待している。

§ 3. 研究実施体制

(1) 研究体制について

① 「筑波大学」グループ

研究代表者: 中村 潤児 (筑波大学数理物質系、教授)

研究項目

・エネルギー選別型反応制御とナノカーボン担持触媒設計

参画した研究者の数 (研究員10→11名、研究補助員2名、学生 8→16名)

② 「東京大学」グループ

主たる共同研究者: 吉信 淳 (東京大学物性研究所、教授)

研究項目

・ナノ構造制御した金属触媒による CO₂ の活性化とメタノール合成

参画した研究者の数 (研究員 7 名、研究補助員 1 名、学生 5 名)

③ 「大阪大学」グループ

主たる共同研究者: 森川 良忠 (大阪大学大学院工学研究科、教授)

研究項目

・超並列量子シミュレーションによる触媒デザイン

参画した研究者の数 (研究員 6 名、研究補助員 0 名、学生 8 名)

(2) 国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について

デュースブルク・エッセン大学(ドイツ)および南開大学(中国)との研究交流を行っている。

§ 4. 研究実施内容

研究項目 1 エネルギー選別型反応制御（実験：筑波大学グループ、理論計算：大阪大学グループ）

① 研究のねらい

CO₂ の水素化によるメタノール合成において、ホルメートが反応中間体であることが知られているが、ホルメート生成速度は非常に小さい。室温合成を達成するためには、ホルメート生成を加速する必要がある。一方、CO₂ の水素化によるホルメート生成が ER 機構によって起こることが我々の研究で示唆されていた。そこで、本研究では、ER 機構を立証するとともに、反応に必要な量子エネルギーを明らかにすることを目的としている。さらに、その熱的非平衡の性質を利用して、CO₂ のみにエネルギーを供給してホルメート（およびメタノール）を合成することをねらっている。

② 研究実施方法

超音速分子線実験、脱離分子の並進速度測定実験および DFT 計算

③採択当初の研究計画(全体研究計画書)に対する研究達成状況と得られた成果

以下、はじめに実験、続いて理論計算の研究成果についてまとめる。

i) 実験研究（筑波大担当）

振動・並進エネルギーを励起した CO₂ を Cu 表面上の水素原子に衝突させホルメートが生成を調べた。図 3 は、1050K の CO₂ 分子線(He で 5%に希釈)を 180K に冷却した H₂/Cu(111)に照射後、CO₂ と H₂ の昇温脱離実験結果(TPD)および赤外反射吸収スペクトル(IRAS)でホルメートの生成を調べた実験結果である。420K 付近での CO₂ と H₂ の脱離はホルメートの分解によるものであり(図 3, b,c)、ホルメート生成の明確な証拠である。また、IRAS スペクトルにおいても、ホルメートに帰属される OCO 対称伸縮振動、OCO 非対称伸縮振動、CH 伸縮振動のピークが確認された。TPD 実験での脱離量および IRAS 実験でのピーク強度から、ホルメート生成量を見積もることができる。CO₂ 露出量に対するホルメート生成量の増加をアップテークカーブと呼ぶが、TPD および IRAS 実験で得られたアップテークカーブは同じであることを確認した。すなわち、ホルメートの生成は間違いがない。以上のように 180 K という低温に冷やした H₂/Cu(111)表面であっても、CO₂ 分子にのみエネルギーを供給すればホルメートが生成することが明らかである。その速度増大は莫大であり、本実験での CO₂ 分子線の反応確率は 2×10^{-3} 程度であり、通常の触媒反応の 10^{-12} と比較すると 7 桁も大きい。一方、この反応確率は、図 4 に示すように、表面温度には依存しない。この結果は、CO₂ と表面水素との反応において、CO₂ が化学的吸着状態を経由しないで進むことを意味する。これを熱的非平衡な反応と呼ぶ。さらに、反応速度が、触媒温度に依存せず、気相 CO₂ のエネルギーに依存するという結果は、反応が Eley-Rideal 型メカニズムであることを示している。いったん CO₂ が吸着するならば、CO₂ が吸着前に持っていたエネルギーが表面に散逸されるためである。これまでに分子線を用いたダイナミクスの研究はほとんど分子の解離に限られる。本研究のように気相分子と表面原子の結合形成という素過程のダイナミクス研究は極めて珍しく、かつ工業的触媒反応に関わる反応としては初めての例である。この基礎的現象の発見が触媒プロセスのイノベーションに繋がる。次に、重要なことは、CO₂ のどのようなエネルギーが反応に効果的かという点である。本研究では、まず、振動エネルギー一定で反応確率に対する並進エネルギー依存性を調べ、次に、並進エネルギー一定で振動エネルギー依存性を調べた(図 5)。まず、Cu(111)と Cu(100)では同様な傾向であることがわかる。反応確率を一桁増大させるためには、並進エネルギーを 0.5 eV 程度大きくしなければならないが、振動エネルギーの場合、わずか 0.015eV だけ大きくすればよいことがわかる(図 5)。このように、振動エネルギーが反応に効果的であることが示された。並進モードは表面衝突の際に振動・回転モードに変換し得るため、並進エネルギーの寄与は並進から振動へのエネルギー転換であると結論された。

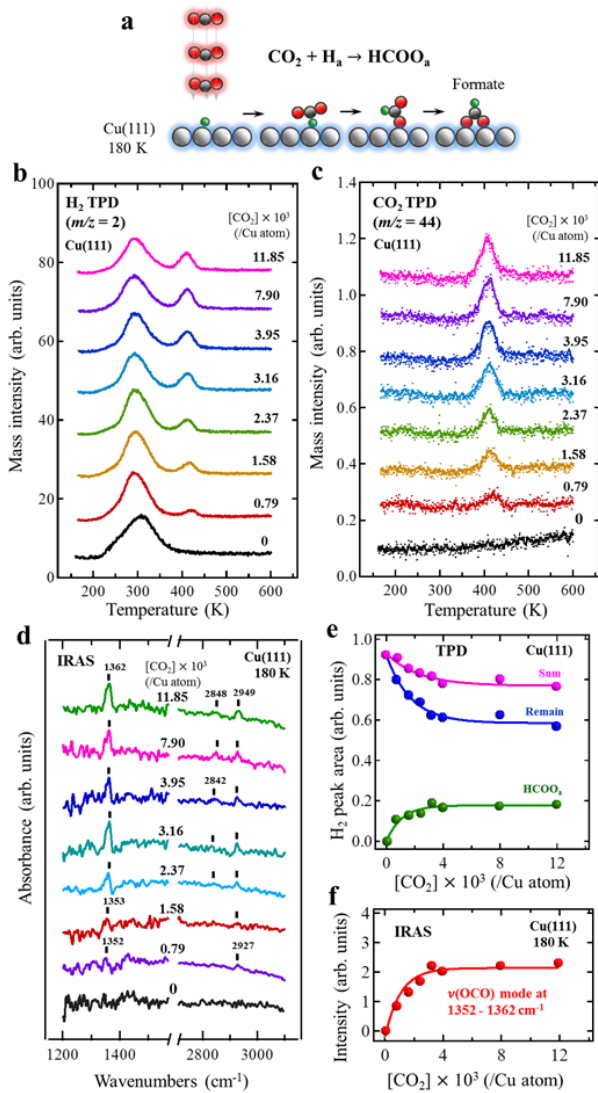


図3 CO₂分子線実験結果 a. 180K に冷却した H_a/Cu(111)に 1050K の CO₂(He で 5%に希釈)を照射実験、b,c. 照射後の CO₂と H₂の昇温脱離実験結果 (TPD)、CO₂露出量を変化させている、d. 各 CO₂露出量に対する赤外反射吸収スペクトル(IRAS)、e. H₂脱離ピーク面積からのフォルメートアップテークカーブ、H₂会合脱離とフォルメート分解による水素およびトータル水素量をプロット、f. フォルメートに帰属される IRAS ピーク強度のアップテークカーブ

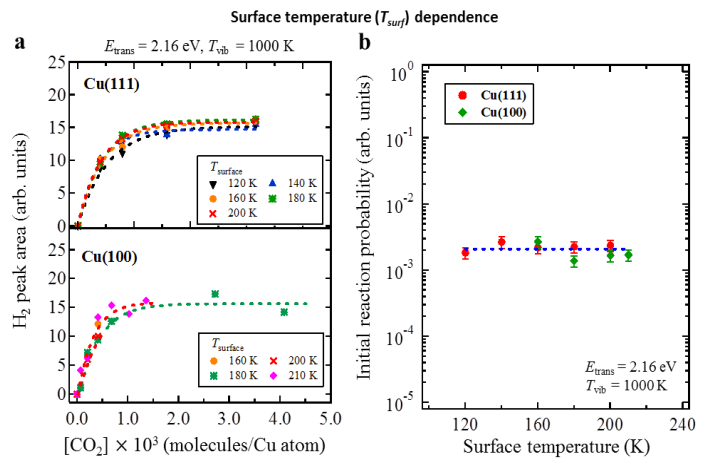


図4 フォルメート生成の表面温度依存性、ノズル温度は 1000K a. Cu(111)と Cu(100)のフォルメートアップテークカーブ、b. CO₂の反応確率の温度依存性

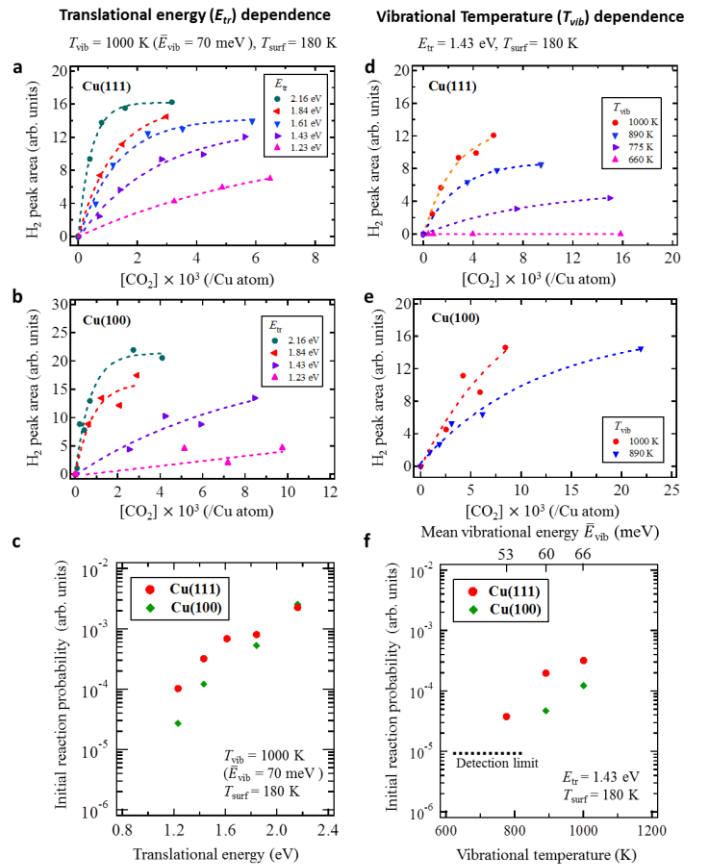
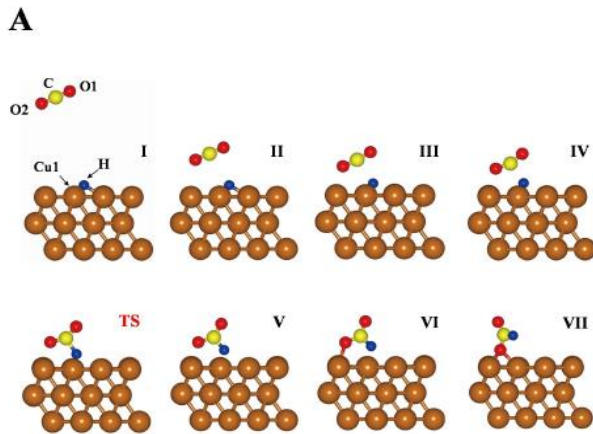


図5 フォルメート生成の並進エネルギーおよび振動エネルギーの依存性、表面温度は 180 K a,b. Cu(111)および Cu(100)表面での各並進エネルギーに対するフォルメートアップテークカーブ、c. 反応確率の並進エネルギー依存性、d,e. Cu(111)および Cu(100)表面での各振動エネルギーに対するフォルメートアップテークカーブ、f. 反応確率の振動エネルギー依存性



この実験結果は、大阪大学の森川グループで行われた DFT 計算結果とよく一致した。すなわち、図 6A に示すように、CO₂ 分子が H/Cu(111) に接近し、最初に C-H 結合が生成する (TS) ことがわかる。この結果は明らかに Eley-Rideal 型メカニズムを示している。さらに DFT 計算による反応の活性化エネルギーは図 6B に示すように 0.55 eV となり実験値の 0.55 eV とよく一致した。このように DFT 計算は実験をよく再現している。TS 直前 (III から TS) のポテンシャルエネルギー変化は活性化エネルギーに対応するが、ここで大きく O-C-O 軸が 180° から折れ曲がり始めること (図 6C) がわかる。この間、H/Cu(111) には大きな変化がない (図 6D)。すなわち、活性化エネルギーの本質は O-C-O 軸の変角振動であることがわかった。この結果は、CO₂ の変角振動が反応の活性化エネルギーを支配していることを意味しており、分子線

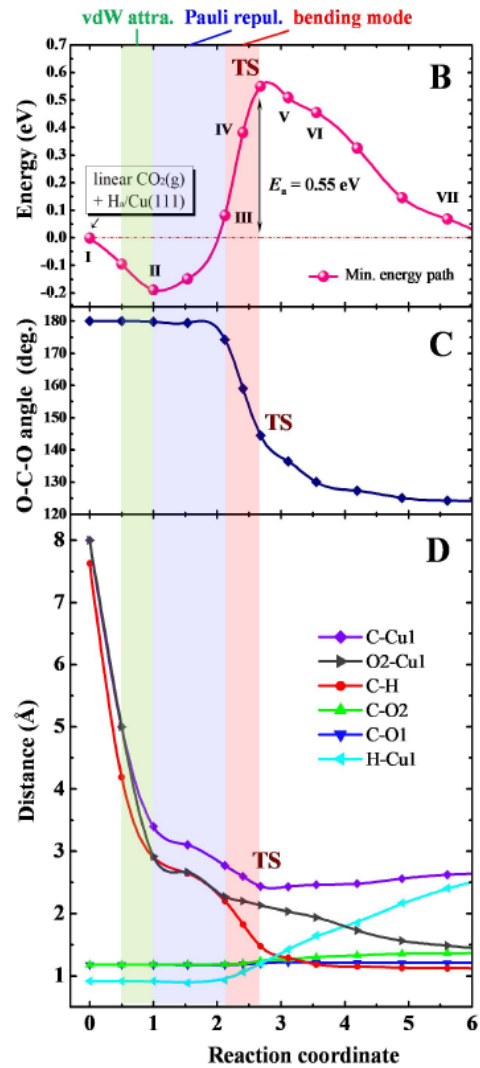


図 6 DFT 計算により得られた CO₂ 分子と H/Cu(111) の反応に対するエネルギーダイアグラム。

実験における振動エネルギーが反応に有効である結果とよく対応している。以上、分子線実験と DFT 計算から、Eley-Rideal 型メカニズムが明らかとなり、さらに変角振動エネルギーによって反応が進行することがわかった。これまで、振動エネルギーによって分子が解離する (結合が切断する) 反応が知られていたが、振動エネルギーの励起によって結合が生成する反応は世界初である。

次に、ホルメートの分解について調べた。ギ酸 (H¹³COOH) と酸素を定常的に Cu(110) 表面に供給した際の Cu からの表面垂直方向 ($\theta = 0^\circ$) への ¹³CO₂ 脱離量の温度依存性と、脱離角度依存性を図 7 に示す。Cu 表面でのホルメート種の分解は古くから研究がされており、410-450 K で分解して CO₂ と H₂

を放出することが知られている。従って、図 3 の 400 K 以上でみられる ¹³CO₂ 生成はホルメートの分解に由来している。図 7c と 7d に示すように ¹³CO₂ は表面垂直方向に指向して脱離していることがわかった。脱離強度の分布は余弦関数の 6 乗 ($\cos^6 \theta$) で表せるこ

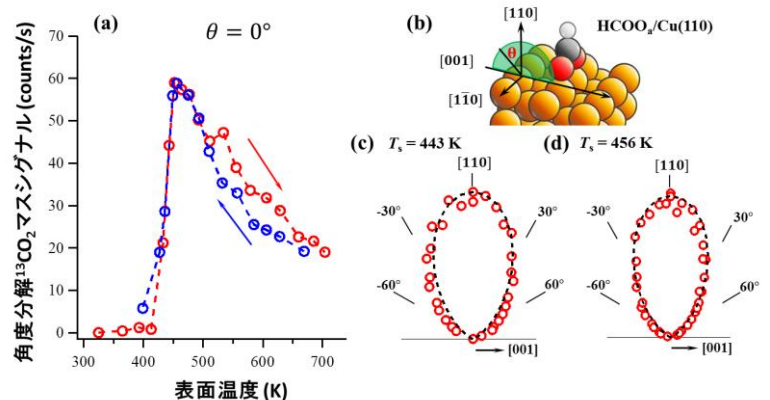


図 7 (a) Cu(110) 表面でのギ酸と酸素の定常状態における表面垂直方向への CO₂ の脱離量. (b) Cu(110) 表面におけるホルメート種の吸着構造. (c, d) 表面温度 443 K および 456 K における CO₂ 脱離量の角度分布. (H¹³COOH と O₂ の供給量はそ

とも分かった。これは表面で熱平衡に達した後脱離する場合に見られる余弦関数 ($\cos \theta$) の分布とは大きく異なっており、ホルメート種の分解で生成した CO_2 が Cu 表面とは熱非平衡的に脱離していることを示している。実際、定常状態角度分解飛行時間計測法という方法を用いて表面から脱離してくる CO_2 の並進エネルギー分布を測定した結果、図 8 に示すように表面温度に依らず平均並進エネルギーが常に 100 meV であることがわかった。これは図 6 の始状態から遷移状態に向かう過程においてホルメートのエネルギーが表面に移行して冷えており、遷移状態においてエネルギー的に冷えた CO_2 が表面からパウリ反発による反発相互作用を受けて並進エネルギーを得て脱離していることを示している。また、このような熱的非平衡な脱離は、 CO_2 が脱離過程において一時的な吸着状態を経ないことを示している。最後に、脱離する CO_2 の平均並進エネルギーの脱離角度依存性を測定した結果を図 9 に示す。脱離角度の増加と共に平均エネルギーが減少することがわかった。これは表面垂直方向からずれるほど CO_2 が表面から反発力やファンデルワールス力を受ける時間が長くなり、分子の並進エネルギーが内部エネルギーに変換されたことを示している。このように、脱離する CO_2 の脱離量の角度分布や、並進エネルギーこのように、脱離する CO_2 の脱離量の角度分布や、並進エネルギー分布を計測することで、ホルメートの分解反応が熱非平衡的な反応であることが本研究により明らかとなった。

ii) 理論計算研究 (大阪大学担当)

Cu ベースの触媒によるメタノール合成における最初の重要な中間ステップが、 CO_2 を水素化してホルメート (HCOO) にする過程である。中村らの以前の実験的、および、Wang, 森川らによる理論

的解析に基づいて、ホルメート合成の活性化障壁は構造にはあまり依存せず、Eley-Rideal

(ER) 型のメカニズムによる反応であると示唆されていた。ER 型のメカニズムであれば、触媒表面に入射する CO_2 の運動状態を制御することによってホルメートの合成効率を向

上させる可能性がある。一方、ホルメート合成の逆反応であるホルメート分解からの脱離してくる CO_2 の運動状態はホルメート合成反応の遷移状態を通る最も効率的な経路の情報を与えてくれると期待できる。図 7-9 に示したように、筑波大実験グループによってホルメート分解反応から生成される脱離した CO_2 分子の脱離角度および、脱離の際の並進エネルギー分布の測定が行われた。その結果によると、脱離した CO_2 はほぼ表面垂直方向に脱離し、その並進エネルギーは約 0.10eV で表面温度に依存しないことも報告された。測定された CO_2 の並進エネルギーは、ホルメート合成の活性化エネルギー 0.59 eV よりもはるかに小さく、残りのエネルギーは振動モードや回転モードなどの内部モードの励起、あるいは基板へ散逸したと考えられる。そこで、大阪大学での研究では、脱離した CO_2 のエネルギー分布を *ab initio* 分子動力学計算によって調べ (図 10)、ホルメート分解生成物として生成する CO_2 分子の脱離状態について明らかにした。脱離した CO_2 のベンディングモードのエネルギーが最も大きく、並進エネルギーの 2 倍程度あった (図 11)。一方、C-O 対称伸縮振動や反対称伸縮振動の励起は小さく、また、基板へのエネルギー移動も小さく、実験的に脱離エネルギーが基板の温度に依存しない結果とコンシステントになった。これらの結果は、 CO_2 のベンディングモードの振動を選択的に励起してやると、

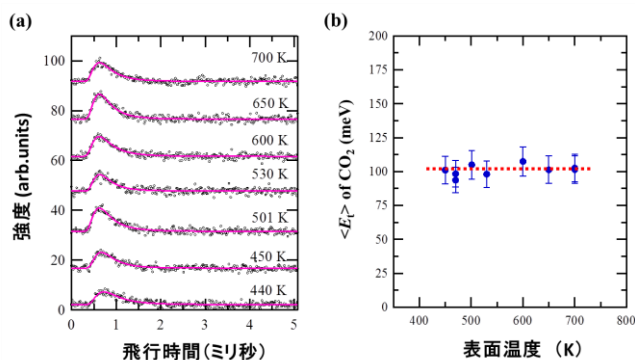


図 8 定常状態角度分解飛行時間計測の表面温度依存性. (a) 表面垂直方向 ($\theta = 0^\circ$) へ脱離する CO_2 の並進エネルギー分布の表面温度依存性. (b) エネルギー分布の平均値.

(H^{13}COOH と O_2 の供給量はそれぞれ 1.0×10^{-7} Torr および 1.0×10^{-7} Torr) れぞれ 0.7×10^{-7} Torr および 1.15×10^{-7} Torr)

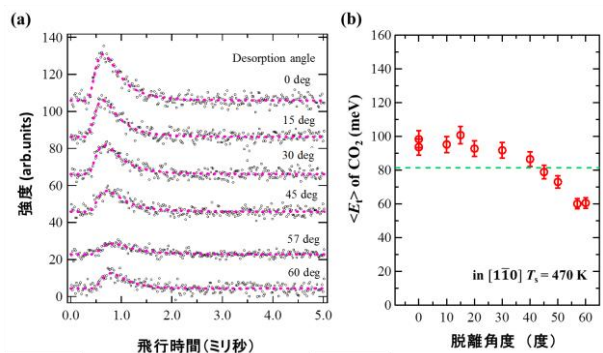


図 9 定常状態角度分解飛行時間計測の角度依存性. (a) 表面温度 470 K での CO_2 の並進エネルギー分布の脱離角度依存性. (b) エネルギー分布の平均値. (H^{13}COOH と O_2 の供給量はそれぞれ 1.0×10^{-7} Torr および 1.0×10^{-7} Torr)

フォルメート合成が促進されることを示しており、CO₂のその他の振動モードや並進・回転モードは励起せず、また、基板の温度も低くても効率が上がることが示唆される重要な結果である。本研究は論文として投稿し、Chemical Communication 誌に掲載された。

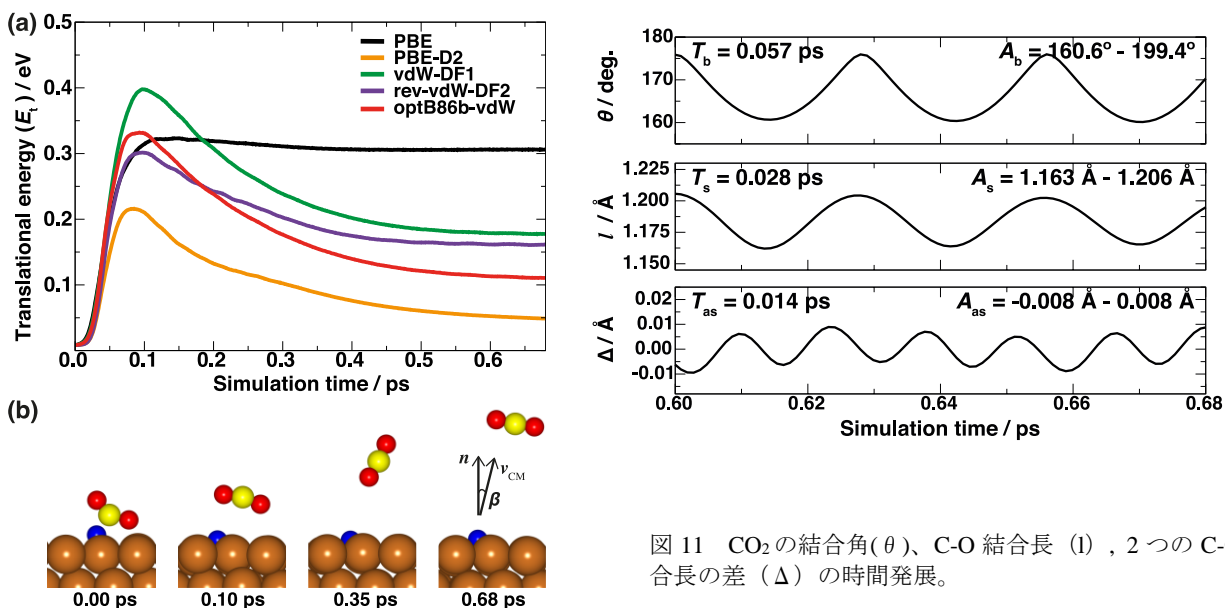


図 11 CO₂の結合角(θ)、C-O 結合長 (l) , 2つの C-O 結合長の差 (Δ) の時間発展。

図 10 a) フォルメート分解からの脱離した CO₂の並進エネルギーの時間発展. PBE、PBE-D2、および vdW-DF を使用して計算した。(b) AIMD による CO₂脱離の代表的なスナップショット。

研究項目 2 メタノール室温合成触媒の調製と解析 (筑波大学グループ)

①研究のねらい

グラフェンの触媒応用を目指して、担体として特異性を明らかにし、メタノール合成の低温化に対する可能性を検討する。他の触媒担体の可能性も検討する。

②研究実施方法

グラフェンなどナノカーボンへの触媒担持法を開発し、調製した触媒の活性を流通系反応器を用いて評価する。また、昇温脱離法、X線回折法、X線光電子分光法、電子顕微鏡、ゼータ電位測定などにより触媒のキャラクタリゼーションを行う。

③採択当初の研究計画 (全体研究計画書) に対する研究達成状況と得られた成果

グラフェン触媒の研究を開始して早々に興味深い現象に出会った。水中にグラフェンを浸しておいて、そこに触媒前駆体である PdCl₂が水溶液を注ぐだけで、Pd イオンが自発的に還元され Pd ナノ粒子がグラフェン上に生成する現象である。図 12 は、Pd/グラフェン触媒の電子顕微鏡像と粒子径分布であるが、3nm 程度の Pd 粒子が生成することがわかる。XRD の結果から Pd 金属粒子

であることがわかった。Pd 生成量は pH によって大きく変化するが、これは、グラフェン

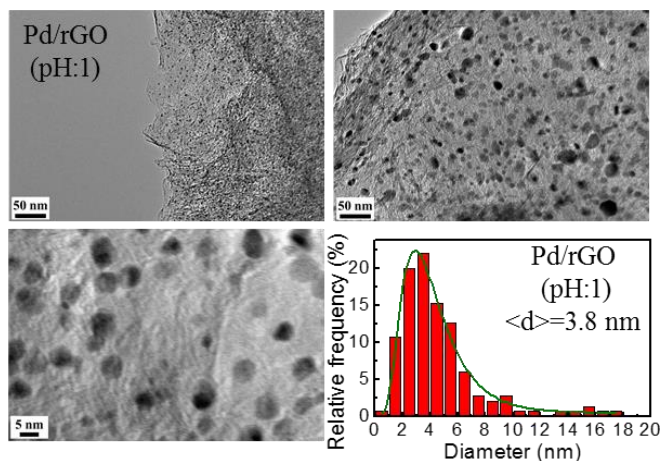


図 12 グラフェンに自発的に生成する Pd 微粒子の電子顕微鏡像と粒子径分布

のゼータ電位とよく対応し、図 13 に示すように、グラフェンのゼータ電位が負である時に Pd 正イオンが付着する。さて、Pd イオンがグラフェンに付着後に起こる過程が重要である。図 14 は XPS 分析結果であるが、pH に対するグラフェン上の酸素と析出する Pd に相関があることが明らかになった。すなわち、Pd 金属が析出すると同時にグラフェンが酸化されるのである。これはまさに電気化学的反応であり、Pd イオンを還元するカソード極とグラフェンが水分子で酸化される部位がアノード極となっており、電子伝導性のグラフェンが外部回路のような役割をしているのである。短絡した電池のような形態である。本プロジェクトでは、自発的なナノ粒子の生成のメカニズムを解明した。

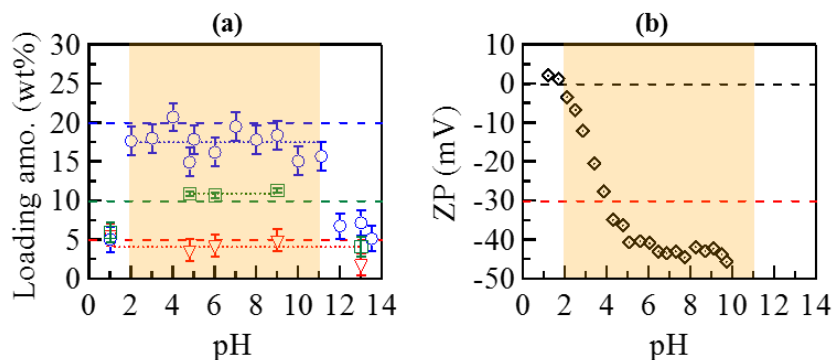


図 13 (a) Pd/グラフェン触媒調製時の水溶液の pH と析出 Pd 量の関係。点線は仕込み量でプロットは TG による測定値。(b) グラフェンのゼータ電位の pH 依存性

グラフェンの特徴は高い電子伝導性であるが、これが触媒化学的な特徴であることを示唆する。この特性にたいへん興味を持ち電気化学的にグラフェン上でメタノール合成を室温で達成できるのではなかろうか、という点に着目した。

エネルギーを投入せずに、反応の自由エネルギーを利用して室温で自発的にメタノールが生成するならば画期的なことである。メタノール合成の自由エネルギーの落差は大きくはないが可能である。特に圧力を大きくすれば可能性があると考え、当初、グラフェンに Cu や Ni 粒子を担持した触媒をナフィオンと混合し、30 気圧の CO₂/H₂ 混合ガスと反応させた。さらに硫酸を電解質に変えた実験を行ったが、メタノール生成は観測されなかった。その後、電解質

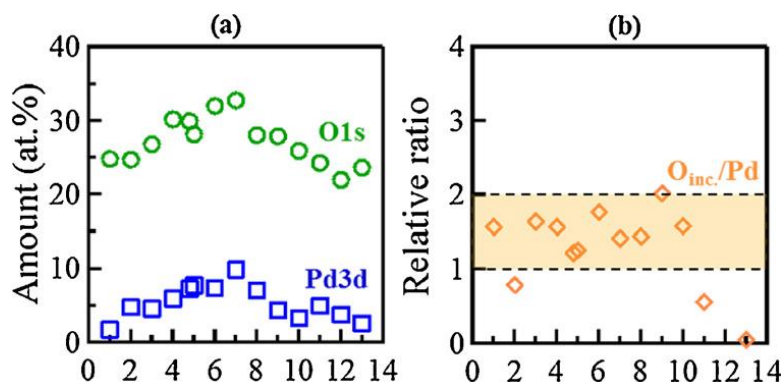


図 14 (a) pH に対する O1s および Pd3d ピークから求めた酸素量と Pd 量、(b) pH に対する酸素増加量と Pd 量の原子数比

に炭酸塩を用い、Pt および Cu を担持した窒素ドーピンググラフェン触媒において、微量のエタノールが検出された。実験結果は 3 度再現しているが、不純物由来でないことを現在確認中である。2016 年に CO₂ の電気化学的還元で世界中を騒がした (ChemistrySelect) のは、Cu 粒子を担持した窒素ドーピンググラフェン触媒による CO₂ の電気化学還元でエタノールが生成したことである。これは我々の予想していたことと同じであるが、彼らは外部から電気エネルギーを供給している。我々のシステムは自発的な水素化還元が起こる系である。ACT-C プロジェクト終了までに本コンセプトについて回答が得られるものと予想している。ここで、なぜエタノールが生成するかというと、エタノール合成の方がより多くの水素を使うため、自由エネルギー落差はメタノールよりもエタノールの方が大きいことである。自由エネルギー落差を反応の活性化エネルギーに転換するコンセプトのため、エタノール合成が起こりやすいと考えている。

その他、グラフェン触媒の特徴を見出すべく、グラフェン担持触媒における担体効果やメタノール合成触媒活性について調べた。Pd、Pt、Ni、Cu 触媒などでは、通常の金属触媒の性質を示さず極めて興味深い現象が数々観測された。特に、Cu 触媒では多くの担体においてメタノール合成活性が現れるが、グラフェンでは現れない。また、Pt や Pd では CO の吸着が著しく弱められる。これらの現象については、大阪大学グループの理論計算によって、担体とグラフェン欠陥構造の結合生

成に起因するものと理解された。しかし、メタノール合成の活性が低かったので、上記の自発的 CO₂ 水素化の研究にシフトさせた。

研究項目 3 触媒反応素過程の解析 (東京大学グループ、大阪大学グループ)

① 研究のねらい

Cu および Zn を添加した Cu の単結晶表面におけるメタノール合成の反応素過程を調べ、その情報を基にして、新規触媒を設計する。反応素過程の実験は主に東大が、理論計算を大阪大が、触媒設計を筑波大が担当する。

② 研究実施方法

放射光実験装置や種々の分光装置を用いて、単結晶表面での、CO₂ 解離、ギ酸分子の反応、ホルメートの反応のキネティクスとメカニズムを実験的に調べ、理論計算の結果と比較する。

③ 採択当初の研究計画(全体研究計画書)に対する研究達成状況と得られた成果

素過程の実験研究において、プロジェクト初期に得られたトピックスは、85K という低温で CO₂ 解離が起こることを見出したことである。すなわち、ステップおよびキンクを有する Cu(997) 表面における CO₂ の解離を見出し、そのメカニズムを詳細に調べた。ここで、欠陥部位で CO₂ は解離するが、解離生成物の CO が観測されるのに対して酸素原子は存在しないという疑問点が生じた。同位体を用いた実験から気相 CO は CO₂ の解離過程に直接関与し、解離によって生じた吸着酸素を消費している可能性がでてきた。図 15 は、XPS の結果であるが、85K における Cu(997) 表面での CO₂ の吸着と解離の挙動が明確に示され、小さな活性化エネルギーで CO₂ が解離することが明らかとなった。Cu(111) では解離せず、ステップ原子が関わる特殊なサイトで解離が起こることがわかった。

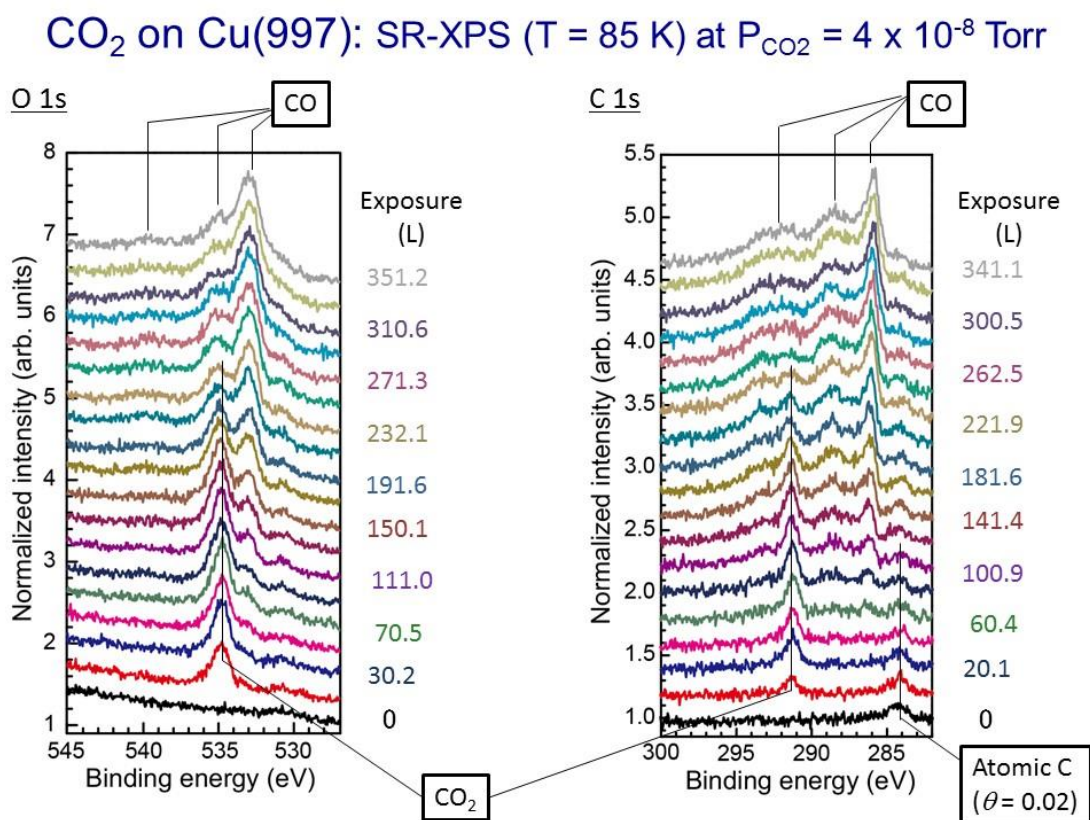


図 15 85K に冷却した Cu(997) 表面に CO₂ を流した際の XPS 実験結果。左は O1s スペクトル、右は C1s スペクトル。

特記事項として、ACT-C 予算で設置した雰囲気光電子分光システム (SPring-8 BL07LSU) を用いて、反応ガス雰囲気中での光電子分光測定が可能になり研究が進展した。

メタノール合成のフォルメート中間体に関連して、ギ酸の吸着と解離について詳細に調べた。Cu(111)でのギ酸 (HCOOH) 分解 (formate 生成) と脱離について、時間分解赤外反射吸収分光と昇温脱離法を用いて、キネティクスを定量的に解析した。水素結合の効果によって、図 16 に示すように、理論計算のポテンシャルダイアグラムを説明できることが明らかとなった。モノデンテートフォルメートが検出されたことは学術的に重要である。

考察：第一原理計算理論研究との比較

14

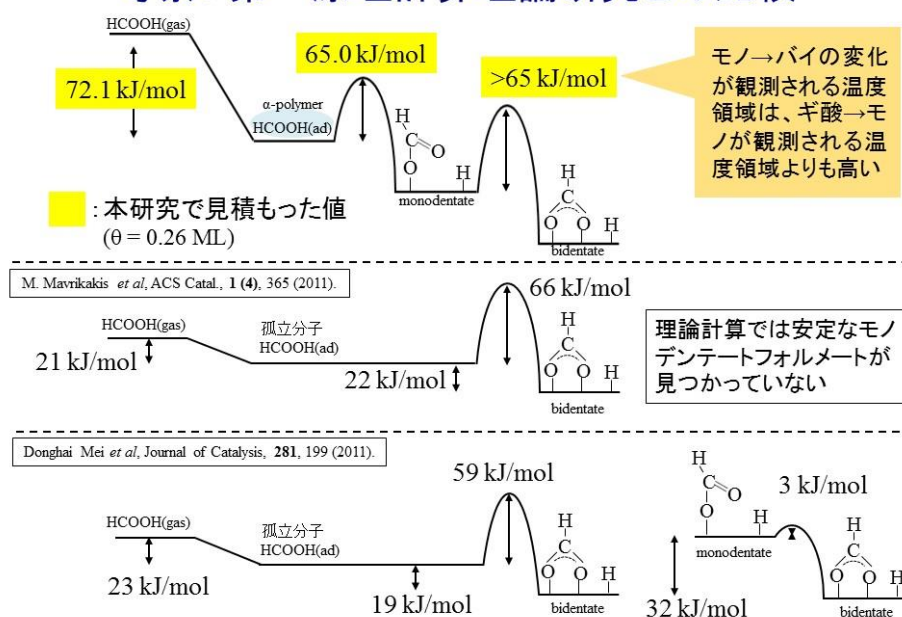


図 16 Cu(111)表面でのギ酸分解に対するポテンシャルダイアグラム

さらに、プロジェクト後半では、東大グループが Zn/Cu 表面研究に注力している。フォルメート水素化以降のメカニズムおよびキネティクスの詳細を明らかにするためである。すなわち、モデル触媒表面: Cu(111)、Zn-Cu(111)、Cu(997)、Zn-Cu(997)におけるギ酸分子の吸着と表面反応について、TPD、IRAS、および XPS を用いて研究を行った。その結果、以下のことが明らかになった。

1. 低温の Cu(111)表面でギ酸は水素結合ネットワークにより平面的ポリマーを形成するが、Cu(997)表面ではそのような凝集体が形成しにくい。
2. Cu(997)では 80K でもギ酸の解離が促進され、単座フォルメート種が観測された。
3. Zn で Cu(111)表面を修飾すると、ギ酸分子との相互作用は弱まり、大部分が分子状で脱離する。
4. Zn-Cu(997)の場合は、低温でギ酸分子の解離が起こる。合金化したステップサイトの反応性は高い。さらに Cu(111)や Cu(997)清浄表面と比較すると、より高温までフォルメート種が安定に存在する。

以上のように、Cu-Zn 触媒で CO₂ を水素化してメタノールを合成する際の間mediateと考えられているフォルメート種の振る舞いについて、ステップサイトと Zn の役割について重要な知見が得られた。

さらに、Cu(111)表面に Zn を蒸着した時の合金膜形成過程について、X 線光電子分光 (XPS)、紫外光電子分光 (UPS)、低速電子回折 (LEED) と第一原理計算を用いて、詳細な研究を行った。その結果、以下のことが明らかになった。

1. 室温で Zn を蒸着していくと、Cu2p および Zn2p のピークが高結合エネルギーにシフトする。Cu2p のシフトの原因は、CuZn 合金が形成された時の実効的な静電ポテンシャルの変化と Zn による表面 Cu 原子の配位数の上昇である。

2. UPS の結果から、Zn の蒸着量が 1 モノレイヤーまでは、2 原子層の CuZn 合金が形成され、さらに Zn を蒸着させると、3 次元の Zn が CuZn 合金膜表面に形成されることがわかつ

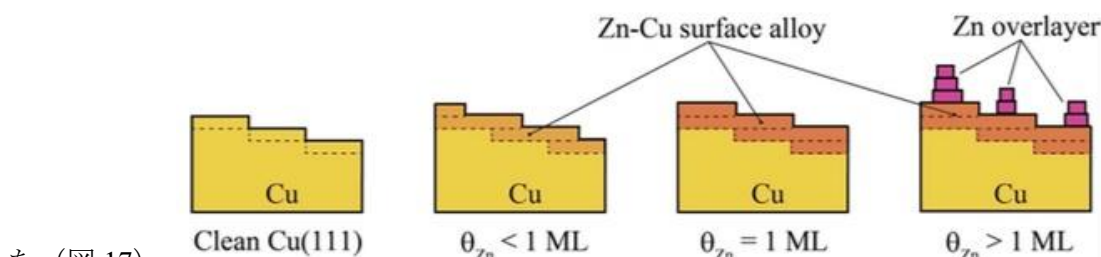


図 17

なお、本成果は Surf.Sci.663(2017)1-10 で公表した。

④ 当初計画では想定されていなかった新たな展開があった場合、その内容と展開状況と得られた成果素過程のキネティクス解析から、Cu(111)表面におけるギ酸の吸着とフォルメート種への反応を定量的に明らかにしたが（前ページに記述）、過去の理論によるギ酸の吸着エネルギーと比較すると 2 ～ 3 倍の違いがあった。我々は、その主な原因を水素結合による安定化を理由として考えていた。一方、最近の大阪大学のファンデルワールス力を含めた第一原理計算では、単分子吸着の場合でも、我々の実験結果を支持する計算結果が得られた。つまり、有機分子の吸着や表面反応に対しては、昔のファンデルワールス相互作用を含まない第一原理計算では、全く不十分であることが判明した。

研究項目 4 触媒設計の理論的検討（大阪大学グループ）

① 研究のねらい

実験グループの研究と同じ系を第一原理計算によって調べ、メタノール合成触媒の学理構築を目的とする。反応素過程、グラフェン担体効果などを計算し、実験グループの結果と比較検討する。

② 研究実施方法

ファンデルワールス力(vdW)の効果を取り入れた最新の第一原理計算法

③採択当初の研究計画(全体研究計画書)に対する研究達成状況と得られた成果

東大グループの実験との比較のために、Cu(111)、Cu(221)、Cu(211)、Cu(111)などステップやキンクといった欠陥構造の有無による銅表面上での CO₂ の解離過程を明らかにした（Journal of Chemical Physics 誌掲載）。最も活性化障壁が低いのは Cu(211)の 0.67 eV であり、活性化障壁の起源は O-C-O の結合角が大きく曲がることによるエネルギー上昇である。O-C-O 変角振動モードの励起による反応活性化が予想された。これは筑波大の ER メカニズム検証の結果と類似する結果であり大変興味深い。この際、弱い相互作用を正確に記述する計算プログラム (vdW-DF) が開発され、エネルギー計算はより正確になった。

その他に、実験グループで調べた系として、ギ酸の分解、フォルメート生成、フォルメート水素化の結果と比較するための理論計算も行った。ギ酸の分解反応について、vdW-DF 法を用いて精度の高い計算を行ったところ、ギ酸が単分子で吸着した場合は、脱離エネルギーが 0.28eV に対して解離エネルギーが 0.61eV となり、脱離反応が優先的に起こるのに対し、 α ポリマーを形成した場合、解離のエネルギー障壁は 0.6eV 程度で単分子の場合とほぼ変わらないのに対して、脱離エネルギーが 0.52eV と大きくなり、脱離と解離が競合することがわかった。これは実験的な結果と一致している。

Cu(111)表面のサブサーフェス水素による CO₂ の水素化の効果についての研究も行った。Cu(111)表面にはサブサーフェス水素が存在することが知られている。この水素は表面吸着水素に比較して 0.54eV 不安定である。サブサーフェス水素が表面に出てくる際にはほとんど障壁がなく (5meV 程度) 水素化に寄与すると考えられる。そこで、サブサーフェス水素による以下の二つの水素化反応について調べた。

1. $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}^* \rightarrow \text{HCOO}^* + ^*$
2. $\text{HCOO}^* + \text{H}^* \rightarrow \text{HCOOH}^* + ^*$

その結果、 CO_2 の水素化（第一式）ではサブサーフェス水素は一旦表面に出て吸着水素となったのちに CO_2 を水素化するので、活性化障壁は表面水素による水素化過程とほぼ変わらない（0.79 eV）ことがわかった。一方、フォーマートの水素化は図 18 に示すように約 0.6eV になり、表面水素が水素化する場合の 0.75eV に比べて約 0.15eV 活性化障壁が小さく、水素化に有効である可能性が明らかとなった。

HCOO hydrogenation: model2

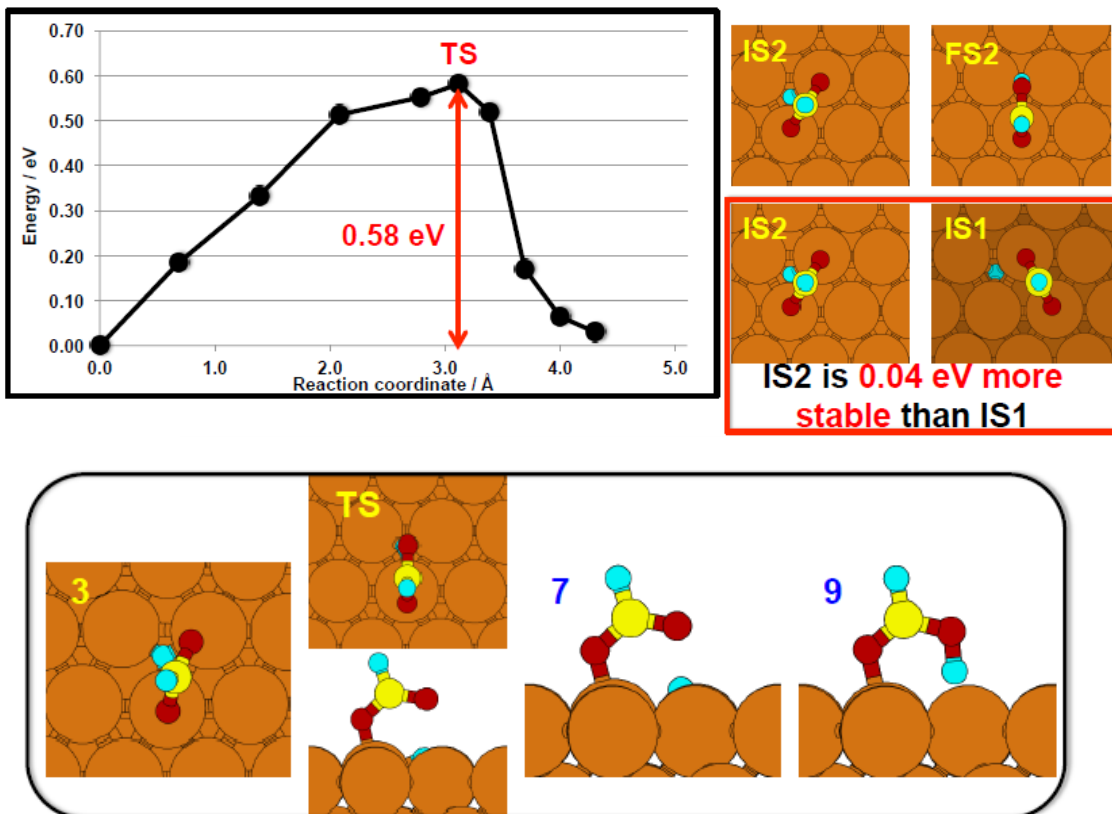


図 18 Cu(111)表面におけるフォーマートの水素化に対する DFT 計算結果

また、弱い吸着状態を精度よく記述するためのプログラム開発も行った。効率的な van der Waals 密度汎関数法の開発に関連して、グラフェンや Si(100)表面上のベンゼン吸着構造を新しい手法を用いて調べた。図 19 はグラフェンとベンゼンの相互作用に関する計算結果である。ファンデルワールス力(vdW)の効果を取り入れるか否かで計算結果が大きく異なり、vdW を組み込んだ計算結果がより正確であることがわかった。Si(100)表面では、Self-consistent に波動関数を求め構造最適化まで行ったところ vdW-DF1 および vdW-DF2 では post-GGA の結果と同様に butterfly 構造が安定になるのに対し、より正確と考えられている optB86b-vdW および rev-vdW-DF2 では tight-bridge 構造が安定になることが分かった。

図 20 は、Pt とグラフェンの相互作用に関する理論計算研究である。炭素原子の二次元蜂の巣格子からなるグラフェンは特異な電子的・構造的性質を示すことが知られているが、近年グラフェンに担持した Pt クラスタが高い触媒活性を示すことが分かってきた。この現象の起源として、グラフェン担持 Pt クラスタが持つ高い CO 被毒耐性が実験的に示唆されている。理論的には、完全なグラフェンの場合と比べ、単一空孔上の Pt 原子では CO 吸着エネルギーと CO 酸化の活性化障壁が著しく減少することが示されている。グラフェン上には一般に様々な構造の Pt クラスタおよび格子空孔が存在するため、Pt 原子と単一空孔による単純な描像が適用できるか自明でない。第一原理電子状態計算により、4 つの Pt 原子からなる Pt_4 クラスタを様々なサイズの格子空孔

に吸着させると、d バンド中心の低下とともに CO 吸着エネルギーが減少する傾向があることがわかり、これが CO 耐性の高い Pt の状態である可能性が高いことを示した。

さらに、グラフェンエッジに Pt 原子が結合した構造についても検討を行った。図 21 に示すようにエッジの炭素原子が一つ欠損したところに Pt が結合した状態はかなり安定であり、また、内殻準位シフトも +1.4eV となり、実験結果と近い値になった。

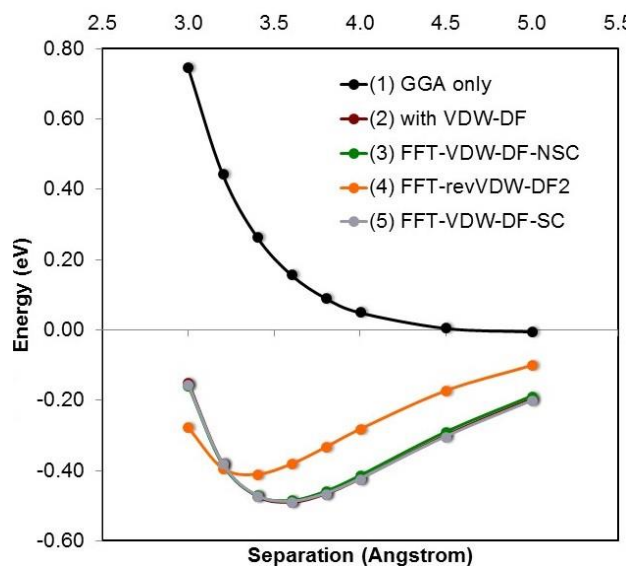


図 19 グラフェンとベンゼンの相互作用に関する DFT 計算結果、ファンデルワールス力(VDW)の効果の有無で結果が大きく異なる。

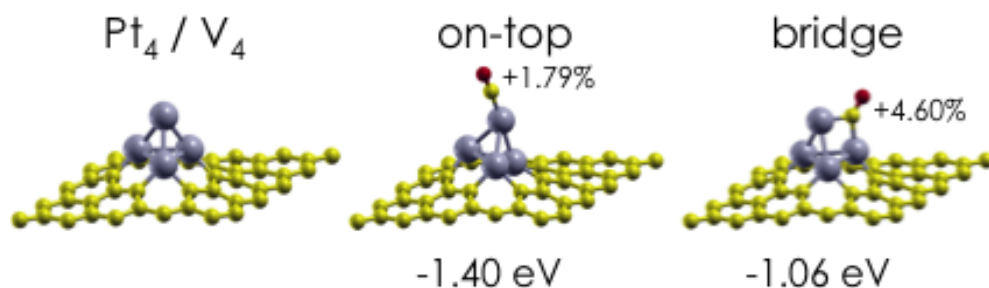


図 20 4 原子の炭素が欠損した欠陥に Pt₄ クラスタが結合した状態。そこへ CO 分子が吸着した構造を示す。その際の吸着エネルギーは 1.4eV, 1.06eV であり、Pt(111)表面への CO 吸着エネルギーである 1.8eV よりかなり弱くなっており、CO 耐性が高い可能性を示している。

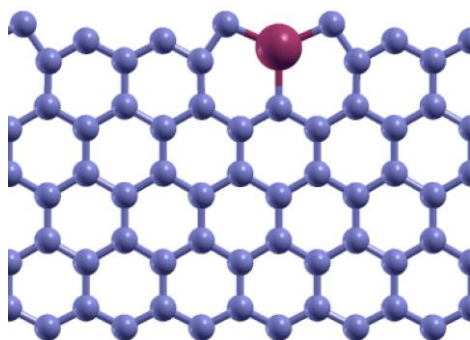


図 21 グラフェンエッジに Pt 原子が結合した構造。内殻準位シフトは +1.4eV となり、実験値に近い。

§ 6. 成果発表等

(1)原著論文発表 【国内(和文)誌 1件、国際(欧文)誌 26件】

1. T. Someya, H. Fukidome, Y. Ishida, R. Yoshida, T. Iimori, R. Yukawa, K. Akikubo, Sh. Yamamoto, S. Yamamoto, T. Yamamoto, T. Kanai, K. Funakubo, M. Suemitsu, J. Itatani, F. Komori, S. Shin, I. Matsuda, "Observing hot carrier distribution in an n-type epitaxial graphene on a SiC substrate", *Appl. Phys. Lett.*, 104, 161103, 2014. (DOI: 10.1063/1.4871381)
2. F. Muttaqien, Y. Hamamoto, K. Inagaki, and Y. Morikawa, "Dissociative adsorption of CO₂ on flat, stepped, and kinked Cu surfaces", *The Journal of Chemical Physics*, 141, 034702-1-6, 2014. (DOI: 10.1063/1.4887362)
3. Marcus Lau, Ina Haxhijaj, Philipp Wagener, Romuald Intartaglia, Fernando Brandi, Junji Nakamura, Stephan Barcikowski, "Ligand-free gold atom clusters adsorbed on graphene nano sheets generated by oxidative laser fragmentation in water", *Chemical Physics Letters*, 610-611, 256-260, 2014. (DOI: 0.1016/j.cplett.2014.07.047)
4. 染谷隆史、吹留博一、石田行章、吉田力矢、山本達、板谷治郎、小森文夫、辛埴、松田巖“フェムト秒域時間分解光電子分光法によるグラフェンの超高速キャリアダイナミクスの追跡”*表面科学*, 36, No. 8, 418-423, 2015. (DOI: <http://doi.org/10.1380/jsssj.36.418>)
5. Galina Marzuna, Junji Nakamura, Xiaorui Zhang, Stephan Barcikowski, Philipp Wagener, "Size control and supporting of palladium nanoparticles made by laser ablation in saline solution as a facile route to heterogeneous catalysts", *Applied Surface Science*, 348, 75-84, 2015. (DOI: 10.1016/j.apsusc.2015.01.108)
6. Yuichiro Shiozawa, Takanori Koitaya, Kozo Mukai, Shinya Yoshimoto, and Jun Yoshinobu, "Quantitative analysis of desorption and decomposition kinetics of formic acid on Cu(111): the importance of hydrogen bonding between adsorbed species" *J. Chem. Phys.* 143, 234707, 2015. (<http://dx.doi.org/10.1063/1.4937414>)
7. Yoshikazu Suzuki, Hiroko Tokoro, Hiroya Abe, "Self-organized formation of spherical porous granules only by one-step heat-treatment in MgO-Fe₂O₃-Nb₂O₅ system", *Materials Letters*, 163, 43-46, 2016. (DOI: 10.1016/j.matlet.2015.10.007)
8. Hisao Kiuchi, Riku Shibuya, Takahiro Kondo, Junji Nakamura, Hideharu Niwa, Jun Miyawaki, Maki Kawai, Masaharu Oshima and Yoshihisa Harada, "Lewis Basicity of Nitrogen-Doped Graphite Observed by CO₂ Chemisorption", *Nanoscale Research Letters*, 11, 127-1 ~ 127-7, 2016. (DOI: 10.1186/s11671-016-1344-6)
9. Takanori Koitaya, Susumu Yamamoto*, Yuichiro Shiozawa, Kaori Takeuchi, Ro-Ya Liu, Kozo Mukai, Shinya Yoshimoto, Kazuma Akikubo, Iwao Matsuda, and Jun Yoshinobu, "Real-time observation of reaction processes of CO₂ on Cu(997) by ambient-pressure X-ray photoelectron spectroscopy", *Topics in Catalysis* 59, pp 526-531, 2016. (DOI: 10.1007/s11244-015-0535-1)
10. Takanori Koitaya, Yuichiro Shiozawa, Kozo Mukai, Shinya Yoshimoto, and Jun Yoshinobu, "Observation of Fano line shapes in infrared vibrational spectra of CO₂ adsorbed on Cu(997)" *J. Chem. Phys.* 144, 054703, 2016. (DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4941060>)
11. Y. Hamamoto, I. Hamada, K. Inagaki, and Y. Morikawa, "Self-consistent van der Waals density functional study of benzene adsorption on Si(100)", *Phys. Rev. B* 93, 245440-1-9, 2016. (DOI: 10.1103/PhysRevB.93.245440)
12. Xiaorui Zhang, Wataru Ooki, Yoshinori R. Kosaka, Akinori Okonogi, Galina Marzun, Philipp Wagener, Stephan Barcikowski, Takahiro Kondo, Junji Nakamura "Effect of pH on the Spontaneous Synthesis of Palladium Nanoparticles on Reduced Graphene Oxide", *Appl. Surf. Sci.*, vol. 389, pp.911-915, 2016. (DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.08.014).
13. Yusuke Aikyo, Soh Kushida, Daniel Braam, Junpei Kuwabara, Takahiro Kondo, Takaki Kanbara, Junji Nakamura, Axel Lorke, Yohei Yamamoto "Enwrapping Conjugated Polymer Microspheres with Graphene Oxide Nanosheets", *Chem. Lett.*, 2016, 45, pp.1024-1026, 2016. (DOI: <http://dx.doi.org/10.1246/cl.160504>).
14. Hisao Kiuchi, Riku Shibuya, Takahiro Kondo, Junji Nakamura, Hideharu Niwa, Jun Miyawaki, Maki Kawai, Masaharu Oshima and Yoshihisa Harada, "Lewis basicity of nitrogen-doped graphite observed by CO₂ chemisorption", *Nanoscale Res. Lett.*, 11, pp.127 (1-7), 2016. (DOI: 10.1186/s11671-016-1344-6)
15. Baojie Feng, Jin Zhang, Ro-Ya Liu, Takushi Iimori, Chao Lian, Hui Li, Lan Chen, Kehui Wu, Sheng Meng, Fumio Komori, and Iwao Matsuda, "Direct Evidence of Metallic Bands in Monolayer Boron", *Phys. Rev. B* 94, 041408(R)-1,-5, 2016. (DOI: 10.1103/PhysRevB.94.041408)
16. Y. Hamamoto, I. Hamada, K. Inagaki, and Y. Morikawa, "Self-consistent van der Waals density

- functional study of benzene adsorption on Si(100)", *Phys. Rev. B*, 93, 245440-1-9, 2016 (DOI: 10.1103/PhysRevB.93.245440)
17. Jiamei Quan, Takahiro Kondo, Guichang Wang, and Junji Nakamura "Energy Transfer Dynamics of Formate Decomposition on Cu(110)", *Angewandte Chemie*, vol. 56, 13, pp. 3496-3500, 2017. (DOI: 10.1002/anie.201611342)
 18. Tsukasa Mizutaru, Galina Marzun, Sebastian Kohsakowski, Stephan Barcikowski, Dachao Hong, Hiroaki Kotani, Takahiko Kojima, Takahiro Kondo, Junji Nakamura, and Yohei Yamamoto "Peptide Crosslinkers: Immobilization of Platinum Nanoparticles Highly Dispersed on Graphene Oxide Nanosheets with Enhanced Photocatalytic Activities", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 9(11), pp.9996-10002, 2017. (DOI: 10.1021/acsami.6b16765)
 19. Kaori Takeuchi, Susumu Yamamoto, Yuji Hamamoto, Yuichiro Shiozawa, Keiichiro Tashima, Hirokazu Fukidome, Takanori Koitaya, Kozo Mukai, Shinya Yoshimoto, Maki Suemitsu, Yoshitada Morikawa, Jun Yoshinobu, Iwao Matsuda, "Adsorption of CO₂ on Graphene: A Combined TPD, XPS, and vdW-DF Study", *J. Phys. Chem. C*, 121, pp.2807-2814, 2017. (DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b11373)
 20. T. Koitaya, Y. Shiozawa, Y. Yoshikura, K. Mukai, S. Yoshimoto, S. Torii, F. Muttaqien, Y. Hamamoto, K. Inagaki, Y. Morikawa, and J. Yoshinobu, "Electronic states and growth modes of Zn atoms deposited on Cu(111) studied by XPS, UPS and DFT", *Surf. Sci.*, 663, pp.1-10, 2017. (DOI: <https://doi.org/10.1016/j.susc.2017.03.015>)
 21. Baojie Feng, Osamu Sugino, Ro-Ya Liu, Jin Zhang, Ryu Yukawa, Mitsuaki Kawamura, Takushi Iimori, Howon Kim, Yukio Hasegawa, Hui Li, Lan Chen, Kehui Wu, Hiroshi Kumigashira, Fumio Komori, Tai-Chang Chiang, Sheng Meng, Iwao Matsuda, "Dirac Fermions in Borophene", *Phys. Rev. Lett.*, 118, 096401, 2017. (DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.118.096401>)
 22. Takashi Someya, Hirokazu Fukidome, Hiroshi Watanabe, Takashi Yamamoto, Masaru Okada, Hakuto Suzuki, Yu Ogawa, Takushi Iimori, Nobuhisa Ishii, Teruto Kanai, Keiichiro Tashima, Baojie Feng, Susumu Yamamoto, Jiro Itatani, Fumio Komori, Kozo Okazaki, Shik Shin, and Iwao Matsuda, "Suppression of supercollision carrier cooling in high mobility graphene on SiC(0001-)", *Phys. Rev. B*, 95, 165303, 2017. (DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.165303>)
 23. Jiamei Quan, Takahiro Kondo, Guichang Wang, Junji Nakamura, "Energy Transfer Dynamics of Formate Decomposition on Cu(110)", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 56 (13), 3496-3500 2017, *Angew. Chem.*, 129 (13), 3550-3554 (Mar.2017). (DOI: 10.1002/anie.201611342)
Selected as a front cover picture. Selected as a Hot Paper.
 24. Tsukasa Mizutaru, Galina Marzun, Sebastian Kohsakowski, Stephan Barcikowski, Dachao Hong, Hiroaki Kotani, Takahiko Kojima, Takahiro Kondo, Junji Nakamura, and Yohei Yamamoto "Peptide Crosslinkers: Immobilization of Platinum Nanoparticles Highly Dispersed on Graphene Oxide Nanosheets with Enhanced Photocatalytic Activities", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 9 (11), 9996-10002, 2017. (DOI: 10.1021/acsami.6b16765)
 25. Junji Nakamura, Tadahiro Fujitani, Sebastian Kuld, Stig Helveg, Ib Chorkendorff, Jens Sehested "Comment on "Active sites for CO₂ hydrogenation to methanol on Cu/ZnO catalysts"", *Science*, 357, 6534, 2017. (DOI: 10.1126/science.aan8074)
 26. F. Muttaqien, H. Oshima, Y. Hamamoto, K. Inagaki, I. Hamada, and Y. Morikawa, "Desorption Dynamics of CO₂ from Formate Decomposition on Cu(111)", *Chem. Comm.*, 53, 9222-9225, 2017. (DOI: 10.1039/c7cc03707d) (published on 02 Aug 2017). (Times Cited: 1).
 27. F. Muttaqien, Y. Hamamoto, I. Hamada, K. Inagaki, Y. Shiozawa, K. Mukai, T. Koitaya, S. Yoshimoto, J. Yoshinobu, and Y. Morikawa, "CO₂ Adsorption on the Copper Surfaces: van der Waals Density Functional and TPD Studies", *J. Chem. Phys.*, 147, 094702-1-8, 2017. (DOI: 10.1063/1.4994149) (Sep. 6, 2017)

(2)その他の著作物(総説、書籍など)

1. 吉信淳分担執筆、水素の事典(朝倉書店)、水素エネルギー協会編 5章、1-a(p.86-p.89)、2014
2. 染谷隆史、吹留博一、石田行章、吉田力矢、山本達、板谷治郎、小森文夫、辛埴、松田巖、「フェムト秒域時間分解光電子分光法によるグラフェンの超高速キャリアダイナミクスの追跡」、*表面科学*、第36巻第8号、pp.418-423、2015.
3. 中村潤児、近藤剛弘、「酸化グラフェンの機能と応用 Functions and Applications of Graphene Oxide」,pp.150-161, 2016.
4. 近藤剛弘、中村潤児、「二次元物質の科学 グラフェンなどの分子シートが生み出す新世界」, pp.94-100, 2017.

(3)国際学会発表及び主要な国内学会発表

① 招待講演 (国内会議 28 件、国際会議 17 件)

1. 中村潤児(筑波大学)、ナノカーボンの局所電子状態と反応性、物性研究所客員所員講演会、東京大学・物性研究所、2013年4月25日
2. 吉信淳(東京大学)、金属に弱く吸着した分子とその活性化、日本物理学会第69回年次大会、東海大学・湘南キャンパス、2014年3月28日(シンポジウムの依頼講演)
3. 山本達(東京大学)、雰囲気X線光電子分光法を用いた表面反応研究の最先端と将来展望、第75回応用物理学会秋季学術講演会 シンポジウム「放射光表面反応観察の新展開」、北海道大学、札幌、2014年9月19日
4. 森川良忠(大阪大学)、第一原理シミュレーションによる固体表面および溶液中の反応シミュレーション、第114回触媒討論会、広島大学、2014年9月26日
5. 吉信淳(東京大学)、表面科学的アプローチによる二酸化炭素の活性化とメタノール合成反応の研究、第34回日本表面科学会学術講演会、松江市、2014年11月8日
6. Yoshitada Morikawa, Hidetoshi Kizaki, Susumu Yanagisawa, Ikutaro Hamada, Kouji Inagaki, and Z.-X. Tian (Osaka Univ.), First-principles Investigation of Self-regenerating Mechanism of $\text{LaFe}_{1-x}\text{PdxO}_3$, Symposium & Workshop Nanotechnology & Biotechnology, Computational Material Design (CMD) & Bio-Informatika, ITB Bandung, 2014年11月12日
7. 森川良忠(大阪大学)、固体表面反応の第一原理シミュレーション、第6回岩澤コンファレンス、大阪大学、2014年12月6日
8. 吉信淳(東京大学)、金属表面と分子との弱い相互作用と化学結合の活性化、触媒学会つくば地区講演会、産業技術総合研究所、2014年12月11日
9. 中村潤児(筑波大学)、固体触媒による CO_2 の活性化とメタノール合成、ACT-C CO_2 還元・資源化ワークショップ、富士ソフトアキバプラザ、2015年1月13日
10. 森川良忠(大阪大学)、第一原理シミュレーションと統計力学手法を組み合わせた触媒反応解析、スーパーコンピュータワークショップ2015、分子科学研究所、2014年1月30日
11. 中村潤児(筑波大学)、 CO_2 の触媒的活性化とメタノール合成、公益社団法人新化学技術推進協会(JACI)先端化学・材料技術部会 高選択性反応分科会講演会、新化学技術推進協会(JACI)会議室、2015年2月2日
12. 森川良忠(大阪大学)、固体表面での触媒反応の第一原理シミュレーション、第一回 筑波大学数理物質融合科学センター(CiRFSE) ワークショップ、筑波大学、2014年3月13日
13. 中村潤児(筑波大学)、Catalytic Activation of CO_2 and Methanol Synthesis、2015 CENIDE-CNMM-TIMS Joint Symposium on Nanoscience and - technology、University of Duisburg-Essen(ドイツ)、2015年3月16日
14. 森川良忠(大阪大学)、第一原理電子状態計算による局所構造とその電子的・化学的性質の解明(シンポジウム講演)、日本物理学会第70回年次大会、早稲田大学、2014年3月22日
15. 中村潤児、「グラファイト系炭素の反応性と触媒への応用」、触媒学会千葉地区講演会「触媒と炭素材料」、千葉大学西千葉キャンパス、2015年6月5日
16. 中村潤児、「環境エネルギー分野の触媒開発と学理」、平成27年度物性研究所・短期研究会「反応と輸送」、東京大学 物性研究所、2015年6月25日
17. 森川良忠、「第一原理シミュレーションによる不均一触媒の研究」、物性研究所短期研究会 機能物性融合科学シリーズ(3)「反応と輸送」、東京大学物性研究所、2015年6月
18. 中村潤児、「ナノカーボンを担体とした白金触媒の高活性化」、技術情報協会セミナー「燃料電池触媒の活性化技術と白金代替触媒の開発」、技術情報協会 セミナールーム、2015年8月17日
19. Y. Morikawa, “First-principles simulations of interface reactions” The 6th Asian Physics Symposium, Bandung, Indonesia, August 19-20, 2015.
20. 中村潤児、「グラフェンの反応性と電極触媒への応用」、2015年電気化学秋季大会、埼玉工業大学、2015年9月11日
21. 森川良忠、「第一原理シミュレーションによる不均一触媒反応過程の研究」、シンポジウム「化学反応経路探索のニューフロンティア2015」、総合区民会館きゅりあん、2015年9月
22. Y. Morikawa, “Catalytic Reactions in Crystal Growth and Etching Processes at Semiconductor Surfaces: First-principles Molecular Dynamics Study” First International Symposium of Institute for

Catalysis --Global Collaboration in Catalysis Science toward Sustainable Society, Sapporo, Japan, October 13-15, 2015.

23. Riku Shibuya, Guo Donghui, Takahiro Kondo and Junji Nakamura, "Reactivity and local electronic structure of N-doped graphitic carbons" The MANA-RSC Symposium, National Institute for Materials Science (NIMS), MANA Auditorium (Japan), October 15, 2015.
24. 中村潤児、「表面科学から見る触媒機能と反応性—STM, 分子線実験など」、第25回触媒学会キャラクタリゼーション講習会「触媒設計・微視的キャラクタリゼーションの最前線」、名古屋工業大学鶴舞キャンパス、2015年11月13日
25. Y. Morikawa, "First-principles Study on Catalytic Reactions in Crystal Growth and Etching Processes at Semiconductor Surfaces" Symposium & Workshop Nanotechnology 2015, Bandung, Indonesia, November, 2015.
26. R. Shibuya, D. Guo, T. Kondo and J. Nakamura, "Reactivity and local electronic structure of graphitic materials" The 23rd International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM23), Hilton Niseko Village (Japan), December 12, 2015.
27. 中村潤児、「CO₂の活性化とメタノール合成」、2015年真空・表面科学合同講演会、つくば国際会議場、2015年12月3日
28. S. Yamamoto, "Probing carriers and molecules on oxide surfaces by X-ray", 11th SOLEIL users' meeting, Ecole Polytechnique, Paris, France, January 21, 2016, Plenary talk.
29. 中村潤児、「窒素ドーパカーボンの電極触媒活性点」、2015年度触媒表面ワークショップ「実用触媒と表面化学との融合」、福岡大学七隈キャンパス、2016年3月3日。
30. 吉信淳、「表面動的過程の定量的研究から触媒反応へ」、2015年度触媒表面ワークショップ「実用触媒と表面化学との融合」、福岡大学七隈キャンパス、2016年3月3日。
31. Y. Morikawa, "First-principles Simulations of Catalytic Reactions in Crystal Growth and Etching Processes at Semiconductor Interfaces" 12th International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering (ICCMSE 2016), Athens, Greece, March 17-20, 2016.
32. Jun Yoshinobu, "Adsorption and reaction of CO₂ on Cu model catalysts studied by UHV and operando measurements", Internatinal workshop: Fundamental X-ray Science and its Application to Catalysis and Water Research: Future Directions", Stockholm (Sweden), June, 2016.
33. 中村潤児、「表面科学的手法による触媒メカニズムの解明とその応用」、第54回触媒研究懇談会、湯田温泉 西の雅 常盤、2016年7月28日～29日。
34. Junji Nakamura, "Model catalyst studies using surface science techniques", CINF Summer School 2016 "Reactivity of nanoparticles for efficient and sustainable energy production-IV", Conference Center Kysthusene (Denmark), August 11, 2016.
35. 山本達、「放射光軟 X 線光電子分光法を用いた表面キャリア・分子ダイナミクス研究」、2016年日本物理学会秋季大会、2016年9月。
36. Yoshitada Morikawa, "First-principles Simulations on Chemical Reactions at Surfaces and Interfaces Related to Energy and Environmental Problems", 1st International Conference on Physical Instrumentation and Advanced Materials, Surabaya (Indonesia), October 27, 2016.
37. Yoshitada Morikawa, "First-principles Investigations on Atomic Processes at Surfaces and Interfaces Related to Energy and Environmental Problems", Symposium Nanotechnology 2016, Grand Inna Kuta, Bali (Indonesia), October 28-29, 2016.
38. 吉信淳、「固体表面と有機分子の相互作用に関する原子スケール研究」、2016年真空・表面科学合同講演会、2016年11月。
39. Junji Nakamura, "Activation of CO₂ using Heterogeneous Catalysts", The Pacific Rim Symposium on Surfaces, Coatings and Interfaces (PacSurf 2016), Hapuna Beach Prince Hotel (USA), December 12, 2016.
40. Jun Yoshinobu, "Molecular processes at surfaces via precursor states", International Symposium on Dynamic Process of Chemical Reaction and Catalysis on Surfaces, Xiamen (China), December, 2016.
41. 山本達、「放射光軟 X 線光電子分光法を用いた表面キャリア・分子ダイナミクス研究」、第1回表界面計測技術研究会—電子と光子をプローブとした表界面計測—、2017年2月。
42. Iwao Matsuda, "2D atomic sheets: Novelty and Dynamics", SPARCA2017, Okinawa (Japan), February, 2017.
43. 松田巖、「金属ホウ素単原子層」、日本物理学会第72回年次大会、2017年3月
44. 中村潤児、「モデル触媒の活性サイトと反応メカニズム」、2017年真空・表面科学合同講演会、横浜市立大学金沢八景キャンパス、2017年8月18日。(学会賞受賞記念講演)

45. Junji Nakamura, "Kinetics, dynamics and mechanism of methanol synthesis on Cu catalysts", The 8th International Symposium on Surface Science (ISSS-8), Tsukuba International Congress Center (Tsukuba, Japan), October 23, 2017.

② 口頭発表 (国内会議 51、国際会議 25)

1. Jiamei Quan, Masataka Sakurai, Tatsuo Matsushima, Takahiro Kondo and Junji Nakamura (Univ. Tsukuba), Angular Distribution of Desorbing CO₂ in Decomposition of Formate on Cu(111), CSJ the 110th Catalyst Symposium, September 24, 2012.
2. Jiamei Quan, Masataka Sakurai, Tatsuo Matsushima, Takahiro Kondo and Junji Nakamura (Univ. Tsukuba), Sharp Angular Distribution of Desorbing CO₂ in Decomposition of Formate on Cu(111), Surface & Interface Spectroscopy, December 7, 2012.
3. Jiamei Quan, Masataka Sakurai, Takahiro Kondo and Junji Nakamura (Univ. Tsukuba), Angular Distribution of Desorbing CO₂ in Decomposition of Formate on Cu(111) and Cu(110), CSJ the 93rd Annual Meeting, March 22, 2013.
4. 小坂谷貴典、向井孝三、吉本真也、吉信淳(東京大学)、低温 Cu(997)表面における CO₂ の吸着と解離、日本化学会第 93 春季年会、立命館大学草津キャンパス、2013 年 3 月 22 日
5. Quan Jiamei, Junji Nakamura, Carbon Dioxide Emission from the Decomposition of Formate on Cu Surfaces (Univ. Tsukuba), Gordon Research Conferences, Salve Regina University(USA)、2013 年 8 月 11-16 日
6. 大木亙, SIBURIAN Rikson, 近藤剛弘, 中村潤児(筑波大学)、グラフェン担持 Pd ナノクラスター触媒の調製、第 112 回触媒討論会、秋田大学手形キャンパス、2013 年 9 月 18 日
7. 塩澤佑一朗, 小坂谷貴典, 向井孝三, 吉本真也, 吉信淳(東京大学)、Cu(111)表面におけるギ酸分解反応のキネティクス、日本物理学会 2013 年秋季大会、徳島大学、2013 年 9 月 28 日
8. 塩澤佑一朗, 小坂谷貴典, 向井孝三, 吉本真也, 吉信淳(東京大学)、Cu(111)表面におけるフォルメートの配向変化、2013 年真空・表面科学合同講演会、エポカルつくば、2013 年 11 月 26 日
9. 天羽優花, 小山貴裕, 近藤剛弘, 中村潤児(筑波大学)、超音速 CO₂/H₂ 混合ジェットを用いた銅表面でのフォルメート合成、日本化学会第 94 春季年会、名古屋大学・東山キャンパス、2014 年 3 月 27 日
10. 張曉瑞, 赤須雄太, 鎌倉聖, 近藤剛弘, 鈴木義和, 中村潤児(筑波大学)、Preparation of catalysts for methanol synthesis by using graphene、日本化学会第 94 春季年会、名古屋大学・東山キャンパス、2014 年 3 月 28 日
11. 濱本雄治, Fahdzi Muttaqien, 稲垣耕司, 森川良忠(大阪大学)、単層グラフェンに担持した Pt クラスタに対する van der Waals 相互作用の影響、日本物理学会第 69 回年次大会、東海大学・湘南キャンパス、2014 年 3 月 28 日
12. 小坂谷貴典, 塩澤佑一朗, 向井孝三, 吉本真也, 吉信淳(東京大学)、低温微傾斜銅表面における CO₂ の解離と反応、日本化学会、名古屋大学、2014 年 3 月 29 日
13. T. Koitaya, Y. Shiozawa, K. Mukai, S. Yoshimoto, and J. Yoshinobu (Univ. Tokyo)、Low-temperature reaction of CO₂ on the vicinal Cu(997) surface、7th Swedish-Japanese-German Workshop on Advanced Spectroscopy of Organic Materials for Electronic Applications、Lund University、2014 年 6 月 11 日
14. Jiamei Quan, Tetsuya Ogawa, Takahiro Kondo, Junji Nakamura (Univ. Tsukuba)、Dynamics of CO₂ Activation on Cu Surfaces、30th European Conference on Surface Science (ECOSS30)、Kervansaray Lara Convention Center (Turkey)、2014 年 9 月 2 日
15. Rikson A. Sibirian, Takahiro Kondo, Junji Nakamura (Univ. Tsukuba)、Pt/Graphene Electro-catalysts for Fuel Cells、The 6th International Conference on Recent Progress in Graphene Research (RPGR)、Howard Civil Service International House, Taipei (Taiwan)、2014 年 9 月 24 日
16. 大木亙, 張曉瑞, RIKSON, Sibirian, 近藤剛弘, 中村潤児(筑波大学)、グラフェン担持 Pd ナノクラスター触媒の反応特性、第 114 回触媒討論会、広島大学東広島キャンパス、2014 年 9 月 26 日
17. 山本達(東京大学)、雰囲気 X 線光電子分光法を用いたオペランド観測の現状と将来展望、PF 研究会「高輝度真空紫外・軟 X 線を利用した次世代サイエンス」、高エネルギー加速器研究機構、つくば、2014 年 10 月 18 日
18. J. Quan, T. Ogawa, T. Kondo, J. Nakamura (Univ. Tsukuba)、Direct Evidence for Eley-Rideal

- Mechanism of CO₂ Hydrogenation on Cu surface, The 7th International Symposium on Surface Science (ISSS-7), Shimane Prefectural Convention Center, 2014 年 11 月 4 日
19. 全家美, 小川哲矢, 近藤剛弘, 中村潤児(筑波大学)、Dynamics of CO₂ Hydrogenation on Cu surfaces at low temperature、第 34 回表面科学学術講演会、島根県立産業交流会館(くにびきメッセ)、2014 年 11 月 8 日
 20. 染谷隆史(東京大学)、時間分解光電子分光法によるグラフェンの超高速キャリアダイナミクスダイナミクスの研究、第 34 回表面科学学術講演会、島根県立産業交流会館、2014 年 11 月
 21. 小坂谷 貴典, 塩澤 佑一朗, 向井 孝三, 吉本 真也, 吉信 淳(東京大学)、銅単結晶ステップ表面における二酸化炭素分子の解離: 微視的構造および共吸着種の影響、第 34 回表面科学学術講演会、島根県立産業交流会館、2014 年 11 月 8 日
 22. 染谷隆史(東京大学)、Ultrafast carrier dynamics in an epitaxial graphene studied by time- and angle- resolved photoemission spectroscopy, The 7th International Symposium on Surface Science (ISSS-7), Shimane Prefectural Convention Center, 2014 年 11 月
 23. Jiamei Quan, Tetsuya Ogawa, Takahiro Kondo, Junji Nakamura(筑波大学)、Eley-Rideal Type Mechanism for Formate synthesis from CO₂ Hydrogenation on Cu surfaces、表面界面スペクトロスコピー2014、関西セミナーハウス、2014 年 12 月 5 日
 24. F. Muttaqien, Y. Hamamoto, H. Kizaki, K. Inagaki, and Y. Morikawa(大阪大学)、Complex Insight Into CO₂ Dissociation on Copper Surfaces: Cu-O-Cu chain formation and H₂O effects、日本物理学会第 70 回年次大会、早稲田大学、2015 年 3 月 21 日
 25. 濱本雄治, J. Wellendorf, F. Studt, F. Muttaqien, 稲垣耕司, T. Bligaard, 森川良忠(大阪大学)、第一原理計算によるグラフェン担持 Pt クラスタ上での分子吸着構造の研究、日本物理学会第 70 回年次大会、早稲田大学、2015 年 3 月 24 日
 26. 鳥井 史郎, F. Muttaqien, 濱本 雄治, 木崎 栄年, 稲垣 耕司, 森川 良忠(大阪大学)、Cu(111)面におけるギ酸分解反応の第一原理計算、日本化学会第 95 春季年会、日本大学船橋キャンパス、2015 年 3 月 26 日
 27. Riku Shibuya, Takahiro Kondo, Donghui Guo, Junji Nakamura, “Acid and base properties of N-doped graphite evaluated by local electronic structures”, CARBON 2015, International Congress Center Dresden (Germany), July 14, 2015.
 28. Yuji Hamamoto, Fahdzi Muttaqien, Iktaro Hamada, Kouji Inagaki, and Yoshitada Morikawa, “Self-consistent van der Waals functionals study of molecular adsorption puzzles on metal and semiconductor surfaces” IWMA2015, Hokkaido, Japan, August 3-6, 2015.
 29. Jiamei Quan, Takahiro Kondo, Guichang Wang, Tetsuya Ogawa, Junji Nakamura, “Eley-Rideal type Mechanism for Formate Synthesis from Carbon dioxide Hydrogenation on Cu surfaces”, Gordon Research Conference (Dynamics at Surfaces), Salve Regina University (USA), August 8-9, 2015.
 30. Fahdzi Muttaqien, Yuji Hamamoto, Hidetoshi Kizaki, Kouji Inagaki, Yoshitada Morikawa, “Mechanistic Insight into CO₂ Dissociation on Copper Surfaces” European Conference on Surface Science (ECOSS) 31, Barcelona, SPAIN, August 31-September 4, 2015.
 31. Takahiro Kondo, Jiamei Quan, Tetsuya Ogawa, Guichang Wang, Junji Nakamura, “Eley-Rideal Type Mechanism of Formate Synthesis from Carbon Dioxide on Cu Surfaces”, 31st European Conference on Surface Science (ECOSS-31), International Convention Center of Barcelona (Spain), September 1, 2015.
 32. Donghui Guo, Takahiro Kondo, Riku Shibuya, Chisato Akiba, Shunsuke Saji, Junji Nakamura, “Model catalysts of nitrogen-doped graphitic carbons for oxygen reduction reaction”, 31st European Conference on Surface Science (ECOSS-31), International Convention Center of Barcelona (Spain), September 3, 2015.
 33. Yuji Hamamoto, Iktaro Hamada, Kouji Inagaki and Yoshitada Morikawa, “Self-consistent van der Waals density functionals applied to benzene on Si(100)” Psi-k 2015 Conference, San Sebastian, SPAIN, September 6-10, 2015.
 34. ZHANG, Xiaorui, OOKI, Wataru, KOSAKA, Yoshinori, KONDO, Takahiro, NAKAMURA, Junji, Spontaneous redox deposition of palladium nanoparticles on graphene、第 116 回触媒討論会、三重大学(三重)、2015 年 9 月 16 日
 35. 近藤剛弘、佐治俊輔、郭東輝、渋谷陸、諸星翔平、新田晋史、白田勇人、中村潤児、窒素含有グラファイト系炭素触媒の ORR 活性点、第 116 回触媒討論会、三重大学(三重)、2015 年 9 月 17 日
 36. 渋谷陸、郭東輝、近藤剛弘、中村潤児、窒素ドーブグラファイトモデル触媒を用いた ORR 活性点

- の特定、第 116 回触媒討論会、三重大学(三重)、2015 年 9 月 17 日
37. 小川哲矢、全家美、近藤剛弘、中村潤児、Eley-Rideal 型反応メカニズムで進行する Cu 表面でのフォルメート生成反応、第 116 回触媒討論会、三重大学(三重)、2015 年 9 月 18 日
38. J.Quan, T. Ogawa, T. Kondo, G. Wang, Junji Nakamura, “Eley-Rideal Typed Mechanism of Formate Synthesis by Hydrogenation of Carbon Dioxide on Cu Surfaces”, American Vacuum Society (AVS) 62th International Symposium & Exhibition, San Jose Convention Center (USA), October 21, 2015.
39. Xiaorui Zhang, W. Ooki, Y.R. Kosaka, T. Kondo, J. Nakamura, “Spontaneous Deposition of Palladium Nanoparticles on Graphene through Redox Reaction”, American Vacuum Society (AVS) 62th International Symposium & Exhibition, San Jose Convention Center (USA), October 23, 2015.
40. Jun Yoshinobu, H. Kikuchi, T. Koitaya, K. Mukai and S. Yoshimoto, “In-situ STM Observation of Pd(110) Under the Hydrogen Pressure Between 10^{-6} Pa and 10^{-3} Pa” American Vacuum Society (AVS) 62th International Symposium & Exhibition, San Jose Convention Center (USA), October 19-23, 2015.
41. Quan Jiamei, Takahiro Kondo, Wang Guichang, Junji Nakamura, Thermal Non-equilibrium Activation of Carbon Dioxide on Cu catalysts, 2015 年真空・表面科学合同講演会、つくば国際会議場(茨城)、2015 年 12 月 1 日
42. 小坂谷貴典、山本達、塩澤佑一朗、向井孝三、吉本真也、竹内圭織、劉若亞、松田巖、吉信淳、「雰囲気光電子分光法による Cu(997)表面における二酸化炭素の反応のその場観測」、物理学会秋季大会、関西大学(大阪府)、2015 年 9 月 16 日
43. 小坂谷貴典、山本達、塩澤佑一朗、向井孝三、吉本真也、竹内圭織、松田巖、吉信淳、「雰囲気光電子分光法による Cu(997)表面における二酸化炭素の水素化のオペランド観測」、物理学会春季大会、東北学院大学(宮城県)、2016 年 3 月 21 日
44. 塩澤佑一朗、小坂谷貴典、芳倉佑樹、向井孝三、吉本真也、吉信淳、「亜鉛で修飾した Cu(111) 表面におけるギ酸の反応」、『日本物理学会 2015 年秋季大会』、16aCA、関西大学千里山キャンパス(大阪府)、2015 年 9 月 16 日
45. 塩澤佑一朗、小坂谷貴典、山本達、劉若亞、竹内圭織、芳倉佑樹、向井孝三、吉本真也、松田巖、吉信淳、「雰囲気光電子分光法による亜鉛修飾 Cu(111)及び Cu(997)表面における CO₂ の活性化の研究」、『日本物理学会第 71 回年次大会』、21aAJ-1、東北学院大学泉キャンパス(宮城県)、2016 年 3 月 21 日
46. 吉信淳「銅系モデル触媒での CO₂ の活性化と水素化過程のオペランド観測: SPring-8 BL07LSU フリーポートにおける雰囲気光電子分光」、ISSP ワークショップ「SPring-8 BL07LSU の現状-X 線分光と回折の協奏へ」2016 年 3 月 5 日
47. 竹内圭織、山本達、劉若亞、塩澤佑一朗、染谷隆史、田島圭一郎、吹留博一、小坂谷貴典、向井孝三、吉本真也、末光真希、吉信淳、松田巖、「グラフェン/SiC(0001)表面における CO₂ の吸着状態:昇温脱離法及び雰囲気光電子分光法による研究」、日本表面科学会第 35 回表面科学学術講演会、つくば国際会議場(茨城県)、2015 年 12 月 3 日
48. 竹内圭織、山本達、劉若亞、塩澤佑一朗、染谷隆史、田島圭一郎、吹留博一、小坂谷貴典、向井孝三、吉本真也、末光真希、吉信淳、松田巖、「グラフェン/SiC(0001)表面における CO₂ の吸着状態:昇温脱離法及び雰囲気光電子分光法による研究」、第 29 回放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム、千葉県柏市、2016 年 1 月 11 日
49. 染谷隆史、吹留博一、渡邊浩、山本貴士、岡田大、鈴木博人、飯盛拓嗣、石井順久、金井輝人、田島圭佑、Baojie Feng、山本達、板谷治郎、小森文夫、岡崎浩三、辛埴、松田巖、「フェムト秒時間分解光電子分光法と三温度モデル解析による SiC(000-1)面グラフェンのキャリアダイナミクスの研究」、第 29 回放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム、千葉県柏市、2016 年 1 月 10 日
50. 染谷隆史、吹留博一、渡邊浩、山本貴士、岡田大、鈴木博人、飯盛拓嗣、石井順久、金井輝人、田島圭佑、Baojie Feng、山本達、板谷治郎、小森文夫、岡崎浩三、辛埴、松田巖、「SiC(000-1)面成長グラフェンにおける超高速キャリアダイナミクス」、日本物理学会 第 71 回年次大会、東北学院大学(宮城県)、2016 年 3 月 21 日
51. 濱本雄治、濱田幾太郎、稲垣耕司、森川良忠「van der Waals 密度汎関数法による Si(100)面上 benzene 吸着構造の数値的研究」日本物理学会 2015 年秋季大会、関西大学、2015 年 9 月
52. 濱本雄治、Sasfan Arman Wella、稲垣耕司、森川良忠「グラフェン担持 Pt クラスタに対する格子欠陥の影響」日本物理学会第 71 回年次大会、東北学院大学、2016 年 3 月
53. Fahdzi Muttaqien, Yuji Hamamoto, Hidetoshi Kizaki, Kouji Inagaki, Yoshitada Morikawa, “Role of

- Subsurface Hydrogen in Formate Hydrogenation on Flat and Stepped Cu Surfaces” 日本物理学会第 71 回年次大会、東北学院大学、2016 年 3 月
54. Riku Shibuya, Takahiro Kondo, Junji Nakamura, “Lewis Basic Sites Created on Nitrogen-doped Graphite Surfaces”, Carbon2016, The Penn Stater Conference Center Hotel (USA), July 15, 2016.
55. S. Yamamoto, T. Koitaya, Y. Shiozawa, K. Takeuchi, R.-Y. Liu, Y. Yoshikura, K. Mukai, S. Yoshimoto, I. Matsuda, J. Yoshinobu, “Operando observation of CO₂ adsorption and hydrogenation on Cu model catalysts using ambient pressure X-ray photoelectron spectroscopy”, 20th International Vacuum Congress (IVC-20), August, 2016.
56. Fahdzi Muttaqien, Yuji Hamamoto, Hidetoshi Kizaki, Kouji Inagaki, Yoshitada Morikawa, “Formic Acid Decomposition on the Cu(111) Surface: van der Waals Density Functional Study”, ECOSS32, Grenoble, France, August 28-September 2, 2016.
57. Yuji Hamamoto, Sasfan Arman Wella, Kouji Inagaki and Yoshitada Morikawa, “First principles study of CO adsorption on Pt clusters deposited on defective Graphene”, ECOSS32, Grenoble, France, August 28-September 2, 2016.
58. 古晒大絢、小川哲矢、全家美、近藤剛弘、中村潤児、「超音速 CO₂ 分子線を用いた Cu(100)表面でのフォルメート生成反応」、第 118 回触媒討論会、岩手大学(岩手)、2016 年 9 月 21 日。
59. 染谷隆史、吹留博一、山本達、遠藤則史、松田巖、「軟 X 線時間分解光電子分光法によるグラフェン/SiC 界面の電荷移動ダイナミクスの研究」、日本物理学会 2016 年秋季大会、2016 年 9 月。
60. 芳倉佑樹、小坂谷貴典、塩澤佑一朗、向井孝三、吉本真也、吉信淳、「低温 STM による Cu(997)表面に吸着した CO₂ 分子の観察: 選択的吸着と拡散」、2016 年日本物理学会秋季大会、2016 年 9 月。
61. Jun Yoshinobu, “Adsorption and Activation of CO₂ on Cu(997) at Low Temperature”, 第63回 AVS シンポジウム, Nashville (USA), October, 2016.
62. J. Quan, T. Kozarashi, T. Ogawa, T. Kondo, Junji Nakamura, “Dynamics of Formate Synthesis from CO₂ and Formate Decomposition on Cu Surfaces”, American Vacuum Society (AVS) 63rd International Symposium & Exhibition, Music City Center (USA), November 10, 2016.
63. Jiamei Quan, Taijun Kozarashi, Tomoyasu Mogi, Takahiro Kondo, Junji Nakamura, “Eley-Rideal type mechanism of CO₂ converting into formate on Cu catalysts”, 表面界面スペクトロスコーピー2016、仙台 秋保温泉 岩沼屋(宮城)、2016 年 11 月 25 日。(口頭+ポスター発表)
64. Takanori Koitaya, “Workshop on Advanced Spectroscopy of Organic Materials for Electronic Applications”, Okazaki (Japan), November, 2017.
65. Yuji Hamamoto, Ikutaro Hamada, Kouji Inagaki, Yoshitada Morikawa, “Benzene adsorption on Si(100) revisited: van der Waals density functional study”, "Symposium on Surface Science & Nanotechnology -25th Anniversary of SSSJ Kansai-"" (SSSN-Kansai)", 京都市国際交流協会, January, 24-25, 2017.
66. 茂木智泰、古晒大絢、全家美、近藤剛弘、中村潤児、「超音速分子線を用いた Cu 表面における CO₂ と表面水素の反応ダイナミクス解析」、日本化学会第 97 春季年会 2017、慶應義塾大学(神奈川)、2017 年 3 月 19 日。
67. 山本達、「オペランド軟 X 線分光の高度化・協奏が拓く触媒科学」、物性研究所短期研究会「新世代光源で切り拓く物質科学と生命科学の融合領域」、物性研究所、2017 年 3 月。
68. 吉信淳、「Cu モデル触媒表面における CO₂ およびギ酸の反応」、第2回マルチスケール科学研究会、2017 年 3 月。
69. 芳倉佑樹、小坂谷貴典、塩澤佑一朗、向井孝三、吉本真也、吉信淳、「低温 STM による Cu(997)清浄表面における CO₂ の解離吸着の研究」、日本物理学会第72回年次大会、大阪大学、2017 年 3 月。
70. 染谷隆史、吹留博一、渡邊浩、岡田大、小川優、山本貴士、飯盛拓嗣、田島圭佑、山本達、小森文夫、岡崎浩三、辛埴、松田巖、「グラフェンにおける二次元 Dirac-Fermion の超高速キャリアダイナミクス」、日本物理学会第 72 回年次大会、大阪大学、2017 年 3 月。
71. 濱本雄治、Sasfan Arman Wella, 稲垣耕司、森川良忠, “グラフェン格子欠陥に担持した Pt クラスターの CO 被毒耐性の理論的研究”, 日本物理学会第72回年次大会, 20pD42-5, 大阪大学, 2017 年 3 月 20 日。
72. Fahdzi Muttaqien, H. Oshima, Y. Hamamoto, K. Inagaki, I. Hamada, and Y. Morikawa, “Energy Transfer Dynamics of Desorbed CO₂ in Formate Decomposition on Cu(111)”, 日本物理学会第72回年次大会, 20aD41-5, 大阪大学, 2017 年 3 月 20 日。

73. 古晒大絢、全家美、茂木智泰、近藤剛弘、中村潤児、「超音速 CO₂ 分子線を用いた単結晶 Cu 表面でのフォルメート生成反応メカニズムとダイナミクス」2017 年真空・表面科学合同講演会、横浜市立大学金沢八景キャンパス(神奈川)、2017 年 8 月 19 日.
74. 茂木智泰、古晒大絢、全家美、近藤剛弘、中村潤児、「超音速 CO₂ 分子線を用いた Cu 表面でのフォルメート生成反応ダイナミクスの解析」第 120 回触媒討論会、愛媛大学城北キャンパス(愛媛)、2017 年 9 月 14 日.
75. Quan Jiamei, Takahiro Kondo, Taijun Kozarashi, Tomoyasu Mogi, Junji Nakamura, “Quantitative Molecular Beam Study for CO₂ Hydrogenation on Cu (111) and Cu(100) Surfaces”, American Vacuum Society (AVS) 64th International Symposium & Exhibition, Tampa Convention Center (USA), November 1, 2017.
76. 塩澤佑一朗、小坂谷貴典、向井孝三、吉本真也、吉信 淳, "Zn 修飾 Cu モデル触媒におけるギ酸の吸着と表面反応:ステップと Zn の役割", 日本物理学会、岩手大学、2017 年 9 月 22 日.
77. 向井孝三、塩澤祐一朗、芳倉佑樹、宮原亮介、吉本真也、山崎憲慈、前原洋祐、郷原一寿、吉信淳, "グラフェンに担持した Pt 原子 およびクラスターの電子状態: 内殻光電子分光による研究", 日本物理学会、岩手大学、2017 年 9 月 23 日.
78. Y. Shiozawa, T. Koitaya, K. Mukai, S. Yoshimoto and J. Yoshinobu, “Roles of step and Zn in the chemistry of formate species on Cu model catalysts: Systematic study on Cu(111), Cu(997), Zn-Cu(111), Zn-Cu(997)”, つくば国際会議場、2017 年 10 月 23 日.
79. Septia Eka Marsha Putra, Fahdzi Muttaqien, 鳥井史郎、濱本雄治、稲垣耕司、濱田幾太郎、森川良忠, “Theoretical Study of Monomer and Polymeric Formic Acid Decomposition on the Cu(111) Surface”, 2017 年度精密工学会秋季大会学術講演会, D45, 大阪大学, 2017 年 9 月 21 日.

③ ポスター発表 (国内会議 39 件、国際会議 17)

1. Jiamei Quan, Masataka Sakurai, Tatsuo Matsushima, Takahiro Kondo and Junji Nakamura (Univ. Tsukuba), Sharp Angular Distribution of Des- orbing CO₂ in Decomposition of Formate on Cu(111), 14th International Conference on Vibrations at Surfaces, Kobe (Japan), September 26, 2012.2. Jiamei Quan, Masataka Sakurai, Takahiro Kondo and Junji Nakamura (Univ. Tsukuba), Sharp Angular Distribution of Desorbing CO₂ in Decomposition of Formate on Cu(111), The 4th Tsukuba-Hsinchu Joint Symposium, Tsukuba (Japan), December 17, 2012.
3. Yoshitada Morikawa (Osaka Univ.), First-principles Investigation of Chemical Reactions at Surfaces and Interfaces, Hayashi Conference : Next decades of Surface Science, Shonan Village Center, Hayama, 2013 年 7 月 17 日
4. Wataru Oki, Junji Nakamura (Univ. Tsukuba), Size control of Pt and Pd catalysts on graphene in the range from sub-nano to nano meter scale, ISHHC-16, Hokkaido University, 2013 年 8 月 6 日
5. 鎌倉聖, 赤須雄太, 近藤剛弘, 中村潤児(筑波大学)、ナノカーボン担持メタノール合成触媒の調製、第 112 回触媒討論会、秋田大学手形キャンパス、2013 年 9 月 19 日
6. 塩澤佑一朗, 小坂谷貴典, 向井孝三, 吉本真也, 吉信淳(東京大学)、Cu(111)表面におけるギ酸の解離とフォルメートの配向変化、物性研究所 平成 25 年度後期短期研究会「エネルギーと新材料の物性・物質科学」、東京大学物性研究所、2013 年 11 月 11 日
7. 小山貴弘, 天羽優香, 全家美, 近藤剛弘, 中村潤児(筑波大学)、CO₂ の選択励起による Cu 表面でのフォルメート生成、表面・界面スペクトロスコピー2013、東レ総合研修センター、2013 年 12 月 6 日
8. 塩澤佑一朗, 小坂谷貴典, 向井孝三, 吉本真也, 吉信淳(東京大学)、Cu(111)表面におけるギ酸の吸着と分解反応、物構研サイエンスフェスタ 2013、エポカルつくば、2014 年 3 月 18 日
9. 塩澤佑一朗, 小坂谷貴典, 向井孝三, 吉本真也, 吉信淳(東京大学)、Cu(111)表面におけるギ酸の吸着と分解反応、日本物理学会第 69 回年次大会、東海大学・湘南キャンパス、2014 年 3 月 28 日
10. Fahdzi Muttaqien, Satoshi Makihara, Yuji Hamamoto, Kouji Inagaki, and Yoshitada Morikawa(大阪大学)、Dissociative Adsorption of CO₂ on Flat Cu(111) and Stepped Cu(221) Surfaces、東海大学・湘南キャンパス、2014 年 3 月 28 日
11. Fahdzi Muttaqien, Yuji Hamamoto, Kouji Inagaki, and Yoshitada Morikawa (Osaka Univ.), Dissociative adsorption of CO₂ on copper surfaces、International Workshop of Computational

Nano-Materials Design on Green Energy, Osaka, Japan, 2014 年 6 月 2 日

12. Xiaorui Zhang, Akinori Okonogi, Wataru Oki, Takahiro Kondo, Junji Nakamura (筑波大学)、Preparation of Non-Stacked GNS and Cu/GNS, Pd/GNS Catalysts, 第 2 回 酸化グラフェンシンポジウム、熊本大学、2014 年 6 月 24 日

13. 鳥井史郎、Fahdzi Muttaqien、濱本雄治、稲垣浩司、森川良忠(大阪大学)、Cu(111)面における HCOOH 分解の第一原理計算、日本物理学会 2014 秋季大会、中部大学、2014 年 9 月 7-10 日

14. Xiaorui Zhang, Wataru Oki, Takahiro Kondo, Junji Nakamura (Univ. Tsukuba)、Graphene Synthesis by Improved Wet Method with Excellent Exfoliation, The 6th International Conference on Recent Progress in Graphene Research (RPGR)、Howard Civil Service International House, Taipei (Taiwan)、2014 年 9 月 24 日

15. 小川哲矢, 全家美, 近藤剛弘, 中村潤児(筑波大学)、超音速 CO₂ 分子線による Cu 表面でのフォルメート生成メカニズムの解析、第 114 回触媒討論会、広島大学東広島キャンパス、2014 年 9 月 26 日

16. 天羽優花, 小山貴裕, 全家美, 近藤剛弘, 中村潤児(筑波大学)、超音速 CO₂/H₂ 混合ジェットを用いる新規フォルメート合成反応装置の開発、第 114 回触媒討論会、広島大学東広島キャンパス、2014 年 9 月 26 日

17. X. Zhang, A. Okonogi, T. Kondo, J. Nakamura (Univ. Tsukuba)、Formation of Palladium Nano Clusters on Reduced Graphene Oxide Served as the Catalyst of Methanol Synthesis, The 7th International Symposium on Surface Science (ISSS-7)、Shimane Prefectural Convention Center、2014 年 11 月 3 日

18. F. Muttaqien, Y. Hamada, K. Inagaki and Y. Morikawa (Osaka Univ.), Dissociative Adsorption of CO₂ on Copper Surfaces, The 7th International Symposium on Surface Science (ISSS-7), "Matsue, Japan, 2014 年 11 月 3 日

19. Amaha Yuuka, Oyama Takahiro, Quan Jiamei, Kondo Takahiro, Nakamura Junji (Univ. Tsukuba)、A new reactor for the methanol synthesis using a supersonic CO₂ and H₂ mixture jet, The 7th International Symposium on Surface Science (ISSS-7)、Shimane Prefectural Convention Center、2014 年 11 月 6 日

20. T. Koitaya, Y. Shiozawa, M. Fukasawa, S. Shimizu, K. Mukai, S. Yoshimoto, and J. Yoshinobu (Univ. Tokyo), Surface core-level shift of Cu(111) by adsorption of atomic hydrogen, ISSS-7, Shimane Prefectural Convention Center, 2014 年 11 月 6 日

21. Tetsuya Ogawa, Q. Jiamei, T. Kondo, J. Nakamura (Univ. Tsukuba)、Synthesis of Formate Species on Cu Surface using CO₂ Molecular Beam, American Vacuum Society (AVS) 61th International Symposium & Exhibition, The Baltimore Convention Center (USA)、2014 年 11 月 14 日

22. F. Muttaqien, Y. Hamamoto, K. Inagaki, and Y. Morikawa (Osaka Univ.), Dissociative Adsorption of CO₂ on Copper Surfaces, The 1st International Symposium on Interactive Materials Science Cadet Program, Osaka, Japan, 11 月 16-19 日

23. Xiaorui Zhang, Takahiro Kondo, Junji Nakamura (Univ. Tsukuba)、Nanoscale Palladium Clusters Formed on Reduced Graphene Oxide, Functionality of Organized Nanostructures 2014 (FON'14)、Miraikan Hall, 2014 年 11 月 27 日

24. 小坂谷 貴典、塩澤 佑一朗、向井 孝三、吉本 真也、山本 達、竹内 圭織、劉 若亞、松田 巖、吉信 淳(東京大学)、微傾斜銅表面における二酸化炭素の活性化、ISSP-Workshop「SPRING-8 BL07LSU の現状と新たな光源に向けた取り組み」、東京大学物性研究所、2015 年 3 月 5 日

25. 塩澤佑一朗, 小坂谷貴典, 向井孝三, 吉本真也, 吉信淳(東京大学)、Zn/Cu(111)表面におけるギ酸の吸着と解離、ISSP ワークショップ「SPRING-8 BL07LSU の現状と新たな光源に向けた取り組み」、東京大学物性研究所、2015 年 3 月 5 日

26. 塩澤佑一朗, 小坂谷貴典, 向井孝三, 吉本真也, 吉信淳(東京大学)、Zn を蒸着した Cu(111) 表面におけるギ酸の分解反応、第 3 回物構研サイエンスフェスタ、エポカルつくば、2015 年 3 月 17 日

27. Rafael Yoshinori Kosaka, Wataru Oki, Zhang Xiaorui, Takahiro Kondo, Junji Nakamura, "Formation of Pd and Au metal nanoclusters supported on graphene", The 16th International Conference on the Science and Application of Nanotubes (NT15), Nagoya University (Japan), June 2, 2015.

28. Shohei Morohoshi, Shunsuke Saji, Donghui Guo, Riku Shibuya, Takahiro Kondo, Junji Nakamura,

- “Active site of nitrogen doped graphene for ORR in fuel cells”, The 16th International Conference on the Science and Application of Nanotubes (NT15), Nagoya University (Japan), June 2, 2015.
29. 染谷隆史、吹留博一、渡邊浩、山本貴士、鈴木博人、岡田大、石井順久、金井輝人、山本達、板谷治郎、小森文夫、岡崎浩三、辛埴、松田巖、「フェムト秒域時間分解光電子分光法と三温度モデル解析による SiC(000-1)面成長グラフェンの電子格子相互作用の研究」、物性研究所短期研究会機能物性融合科学研究会シリーズ(3)「反応と輸送」、東京大学物性研究所(千葉県)、2015年6月24日
30. 塩澤佑一朗、小坂谷貴典、向井孝三、吉本真也、吉信淳、「亜鉛で修飾した Cu(111)表面におけるギ酸の吸着と解離」、『物性研究所短期研究会 機能物性融合科学研究会シリーズ (3)「反応と輸送」』、P-24、東京大学物性研究所、2015年6月25日
31. Takanori Koitaya, Susumu Yamamoto, Yuichiro Shiozawa, Kozo Mukai, Shinya Yoshimoto, Kaori Takeuchi, Ro-Ya Liu, Iwao Matsuda, Jun Yoshinobu, “Reaction of CO₂ on Cu(997) studied by ambient-pressure X-ray photoelectron spectroscopy”, NIMS Conference 2015, つくば国際会議場(茨城県)、July 15, 2015
32. 紺野隼平、森戸裕二郎、藤谷忠博、近藤剛弘、中村潤児、Au(111)表面に生成する TiO_x クラスターの構造と電子状態、第 116 回触媒討論会、三重大学(三重)、2015年9月17日
33. 天羽優花、小山貴裕、近藤剛弘、中村潤児、非平衡系メタノール合成用反応器の試作、第 116 回触媒討論会、三重大学(三重)、2015年9月17日
34. 諸星翔平、佐治俊輔、松元慶一郎、森利之、鈴木彰、近藤剛弘、中村潤児、窒素ドーピンググラフェンカソード電極触媒の燃料電池セル評価、第 116 回触媒討論会、三重大学(三重)、2015年9月17日
35. 松元慶一郎、諸星翔平、森利之、鈴木彰、近藤剛弘、中村潤児、白金担持グラフェン燃料電池電極触媒の発電特性、第 116 回触媒討論会、三重大学(三重)、2015年9月17日
36. 小此木明德、張曉瑞、近藤剛弘、中村潤児、グラフェンを用いたメタノール合成触媒の調製と活性評価、第 116 回触媒討論会、三重大学(三重)、2015年9月17日
37. KOSAKA, Rafael Yoshinori, 大木亘、張曉瑞、BARCIKOWSKI, Stephan、近藤剛弘、中村潤児、グラフェンナノシートに担持した Pd 及び Au ナノクラスター触媒の調製、第 116 回触媒討論会、三重大学(三重)、2015年9月17日
38. 染谷隆史、「フェムト秒域時間分解光電子分光法と三温度モデル解析によるグラフェンのキャリアダイナミクスの研究」、表面・界面スペクトロスコープ2015、国立女性教育会館(埼玉県)、2015年11月27日
39. Quan Jiamei, Thermal non-equilibrium in formate synthesis and formate decomposition on Cu surface、表面・界面スペクトロスコープ2015、国立女性教育会館(埼玉)、2015年11月28日
40. 天羽優花、小山貴裕、近藤剛弘、中村潤児、非熱的平衡系メタノール合成用反応器の試作、2015年真空・表面科学合同講演会、つくば国際会議場(茨城)、2015年12月1日
41. 染谷隆史、吹留博一、渡邊浩、山本貴士、岡田大、鈴木博人、飯盛拓嗣、石井順久、金井輝人、田島圭佑、Baojie Feng、山本達、板谷治郎、小森文夫、岡崎浩三、辛埴、松田巖、「フェムト秒域時間分解光電子分光法と三温度モデル解析によるグラフェンの超高速キャリアダイナミクスの研究」、第 26 回光物性研究会、神戸大学(兵庫県)、2015年12月12日
42. 山本達、小坂谷貴典、塩澤佑一朗、竹内圭織、劉若亞、向井孝三、吉本真也、秋久保一馬、松田巖、吉信淳、「雰囲気軟 X 線光電子分光装置の開発と触媒表面反応のオペランド観測」、第 29 回放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム、柏の葉カンファレンスセンター(千葉県)、2016年1月10日
43. 塩澤佑一朗、小坂谷貴典、山本達、劉若亞、竹内圭織、芳倉佑樹、向井孝三、吉本真也、松田巖、吉信淳、「雰囲気光電子分光による Zn 修飾 Cu(111)及び Cu(997)表面における CO₂ と H₂ の反応の研究」、『ISSP ワークショップ「SPring-8 BL07LSU の現状 -X 線分光と回折の協奏へ-」』、東京大学物性研究所、2016年3月1日
44. 竹内圭織、山本達、劉若亞、塩澤佑一朗、染谷隆史、田島圭一郎、吹留博一、小坂谷貴典、向井孝三、吉本真也、末光真希、吉信淳、松田巖、「グラフェン/SiC(0001)表面における CO₂ の吸着状態:昇温脱離法及び雰囲気下光電子分光法による研究」、ISSP ワークショップ「SPring-8 BL07LSU の現状 -X 線分光と回折の協奏へ-」、東京大学物性研究所(千葉県)、2016年3月1日
45. 小坂谷貴典、塩澤佑一朗、芳倉佑樹、向井孝三、吉本真也、吉信淳、「Zn-Cu(111)表面におけ

るメタノールの吸着と反応」、2015 年度量子ビームサイエンスフェスタ、つくば国際会議場(茨城県)、2016年3月15日

46. 塩澤佑一朗, 小坂谷貴典, 芳倉佑樹, 向井孝三, 吉本真也, 吉信淳、「Pd 修飾 Cu(111)表面における水素の吸着と脱離」、『2015 年度量子ビームサイエンスフェスタ』、091G、つくば国際会議場(エポカルつくば)、2016年3月15日

47. 吉信淳 ほか「エネルギー変換材料の表面界面物性:VUV/SX 放射光分光による研究」、『2015 年度量子ビームサイエンスフェスタ』、つくば国際会議場(エポカルつくば)、2016年3月15日

48. Sasfan Arman WellaA, B, Nana KawaguchiC, Fahdzi MuttaqienA, Yuji HamamotoA, Kouji InagakiA, Ikutaro HamadaD, and Yoshida MorikawaA “Study of Naphthalene Adsorption on Graphene: van der Waals Density Functional Theory” 日本物理学会第71回年次大会、東北学院大学、2016年3月

49. 染谷隆史、吹留博一、渡邊浩、岡田大、小川優、飯盛拓嗣、田島圭佑、山本達、小森文夫、岡崎浩三、辛埴、松田巖、「グラフェンにおける二次元 Dirac-Fermion の超高速キャリアダイナミクス」、日本表面科学会関東支部 第一回講演大会、2016年4月。

50. Baojie Feng, Jin Zhang, Ro-Ya Liu, Takushi Iimori, Chao Lian, Hui Li, Lan Chen, Kehui Wu, Sheng Meng, Fumio Komori, Iwao Matsuda, “Direct Evidence of Metallic Bands in a Monolayer Boron Sheet”, 日本表面科学会関東支部 第一回講演大会、2016年4月。

51. Jiamei Quan, Taijun Kozarashi, Tomoyasu Mogi, Takahiro Kondo, Junji Nakamura, “Eley-Rideal type mechanism of CO₂ converting into formate on Cu catalysts”, 表面界面スペクトロスコープ2016、仙台 秋保温泉 岩沼屋(宮城)、2016年11月25日。(口頭+ポスター発表)

52. Riku Shibuya, Takahiro Kondo, Junji Nakamura, “CO₂ chemisorption on nitrogen doped carbon surfaces”, 表面界面スペクトロスコープ2016、仙台 秋保温泉 岩沼屋(宮城)、2016年11月25日。

53. 山本達, 竹内圭織, 劉若亞, 塩澤佑一朗, 小坂谷貴典, 染谷隆史, 田島圭一郎, 吹留博一, 向井孝三, 吉本真也, 末光真希, 吉信淳, 松田巖、「グラフェン表面における CO₂ の吸着と反応: 雰囲気軟 X 線光電子分光法による研究」、第30回放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム、2017年1月。

54. T. Kozarashi, J. Quan, T. Mogi, T. Kondo and J. Nakamura, “Reaction dynamics of formate synthesis on Cu single crystal surfaces using supersonic CO₂ molecular beam”, The 8th International Symposium on Surface Science (ISSS-8), Tsukuba International Congress Center (Tsukuba, Japan), October 26, 2017.

55. Quan Jiamei, “Bending-mode induced CO₂ hydrogenation on Cu catalysts via Eley-Rideal type mechanism”, The 5th Ito International Research Conference, University of Tokyo (Japan), November 21, 2017.

56. F. Muttaqien, H. Oshima, Y. Hamamoto, K. Inagaki, I. Hamada, and Y. Morikawa, “Formate decomposition dynamics on Cu(111): importance of CO₂ bending vibrational mode”, 33rd European Conference on Surface Science (ECOSS-33), Tue-PS1-26, Szeged (Hungary), August 29, 2017.

(4)知財出願

該当なし

(5)受賞・報道等

①受賞

1. 小坂谷貴典、日本化学会第93 春季年会(2013)学生講演賞(講演題目“低温 Cu(997)表面における CO₂ の吸着と解離”)、2013年3月
2. 全家美、Best poster award at the NIMS conference 2013、2013年7月2日
3. 塩澤佑一朗、第33回表面科学学術講演会 講演奨励賞 スチューデント部門、2013年11月26日講演→2014年2月12日決定。
4. 張曉瑞、The Best Poster Award (The 7th International Symposium on Surface Science (ISSS-7)、2014年11月5日
5. 全家美、ISSS-7 Travel Award、2014年11月4日
6. 染谷隆史、第34回表面科学学術講演会 講演奨励賞(スチューデントスチューデント部門)、2014年11月
7. 染谷隆史、ISSP-workshop ポスターポスター賞、2015年3月

8. 第 20 回(平成 27 年度)日本表面科学会 学会賞、吉信淳、(ただし授賞式は H28.5.21)
9. 第 10 回(2016 年)日本物理学会若手奨励賞、近藤 剛弘、2016 年 3 月 19 日
10. 平成 27 年度スーパーグローバル大学創成支援事業による国費外国人留学生(国内採用)、全家美、2015 年 9 月 5 日
11. 第 34 回表面科学学術講演会 講演奨励賞(スチューデント部門)、染谷隆史、2015 年 5 月 23 日
12. 第 26 回光物性研究会 光物性研究会奨励賞、染谷隆史、2015 年 12 月 16 日
13. 日本表面科学会関東支部 第一回講演大会、学生講演奨励賞、染谷隆史、2016 年 4 月
14. 日本表面科学会フェロー、中村潤児、2016 年 5 月 21 日
15. 日本物理学会 2016 年秋季大会 第 2 回日本物理学会 領域 5 学生ポスター優秀賞、染谷隆史、2016 年 9 月
16. 日本物理学会第 72 回年次大会 領域 9 学生賞、染谷隆史、2017 年 3 月
17. 日本表面科学会 学会賞、中村潤児、2017 年 5 月 20 日
18. Chinese Government Award for Outstanding Self-Financed Students Abroad (2017 年度国家優秀自費留学生奨学金(中国政府))、全家美、2018 年 2 月 9 日
19. 筑波大学 Best Faculty、中村潤児、2018 年 2 月 19 日

②マスコミ(新聞・TV等)報道(プレス発表をした場合にはその概要も記入してください。)

該当なし

③その他

該当なし

(6)成果展開事例

該当なし

§ 7. 研究期間中の活動

(2) 主なワークショップ、シンポジウム、アウトリーチ等の活動

年月日	名称	場所	参加人数	概要
2012年10月20日	チーム内ミーティング (非公開)	筑波大学	26人	プロジェクトキックオフ
2012年12月21・22日	チーム内ミーティング (非公開)	大阪大学	10人	研究進捗報告のためのミーティング
2013年4月1・2日	チーム内ミーティング (非公開)	東京大学	16人	研究進捗報告のためのミーティング
2013年7月24日	チーム内ミーティング (非公開)	筑波大学	17人	研究進捗報告のためのミーティング
2013年10月10～12日	チーム内ミーティング (非公開)	大阪大学	11人	研究進捗報告のためのミーティング
2014年1月14日	チーム内ミーティング (非公開)	東京大学	16人	研究進捗報告のためのミーティング
2014年7月25日～26日	チーム内研究会(非公開)	文科省共済組合箱根宿泊所	22人	研究進捗報告、今後の研究計画や方針等の議論
2014年12月2日	チーム内ミーティング (非公開)	大阪大学	14人	研究進捗報告のためのミーティング
2015年1月2日	サイトビジット(非公開)	筑波大学	10人	研究進捗の報告
2015年3月13日	CO ₂ 還元触媒ワークショップ	筑波大学	37人	学術交流
2015年3月30日	チーム内ミーティング (非公開)	東京大学	15人	研究進捗報告のためのミーティング
2015年7月23日～25日	チーム内研究会(非公開)	あうる京北 (京都府立ゼミナールハウス)	23人	研究進捗報告、今後の研究計画や方針等の議論
2015年12月25日～26日	チーム内ミーティング (非公開)	大阪大学	14人	研究進捗報告のためのミーティング
2016年3月30日～31日	チーム内ミーティング (非公開)	筑波大学	25人	研究進捗報告のためのミーティング
2016年5月31日	東大ー大阪大 研究打合せ	東大物性研	3人	研究進捗報告、今後の研究計画や方針等の議論
2016年9月28日～30日	チーム内研究会(非公開)	定山溪万世閣ホテルミリオネ	24人	研究進捗報告、今後の研究計画や方針等の議論
2016年10月13日～14日	筑波大ー大阪大 研究打合せ	大阪大学	6人	研究進捗報告、今後の研究計画や方針等の議論
2016年12月20日	東大ー大阪大 研究打ち合わせ	東大物性研	2人	投稿論文についての議論

2017年1月27日	東大ー大阪大 研究打ち合わせ(テレビ会議)	東大物性研、大阪大工学部	3人	投稿論文についての議論
2017年2月1日	東大ー大阪大 研究打ち合わせ	東大物性研	2人	投稿論文についての議論
2017年3月27日~28日	チーム内ミーティング(非公開)	東京大学物性研究所	25人	研究進捗報告のためのミーティング
2017年7月21日	筑波大ー大阪大 研究打合せ	大阪大学	7人(筑波大は5人)	投稿論文についての議論
2017年9月8日~10日	チーム内ミーティング(非公開)	ヒルトンニセコビレッジ	30人	研究進捗報告のためのミーティング
2017年11月20~23日	第5回伊藤国際研究センター会議 "Forefront of Molecular Dynamics at Surfaces and Interfaces: from a single molecule to catalytic reaction"	東京大学伊藤国際学術研究センター	196人	吉信が実行委員長、中村が実行委員を務めた国際会議。
2017年1月4日~5日	チーム内ミーティング(非公開)	大阪大学	20人	研究進捗報告のためのミーティング
2017年3月30日	チーム内ミーティング(非公開)	東大物性研	15人	プロジェクト総括