

表面力測定より見る固-液界面の分子的描像

(東北大学原子分子材料科学高等研究機構¹, 東北大学多元物質科学研究所²) ○栗原和枝^{1,2}Molecular Pictures of Solid - Liquid Interface
Studied by Surface Forces Measurement(WPI-AIMR, Tohoku Univ.¹, IMRAM, Tohoku Univ.²) ○Kazue Kurihara^{1,2}

1. はじめに

固-液界面の液体の特性の理解に高い関心が集まっている。材料やデバイスの微細化により界面の特性の解明・制御が重要であること、また界面の分子レベルでの情報を得るための分析法の発展が著しく界面の分子科学と呼べる分野が確立しつつあるためである。

表面力測定は、得られる相互作用ポテンシャル（表面力曲線）に、固-液界面からバルクへの特性変化が反映されるために、固-液界面の特性評価に威力を発揮する。本発表では、表面力測定ならびに我々が開発した共振ずり測定¹など表面力装置（SFA）に基づく新規計測法を用いて固-液界面の現象を分子レベルで明らかにした最近の研究から、いくつかの例を紹介する。

2. 界面水の特性評価

界面の水の特性については多様な報告がされているが、その原因は必ずしもはっきりせず、解明は長年の課題となっている。

(1) 共振ずり測定のシリカ上の水和層の評価²

共振ずり測定¹は、装置上部のずりユニットの機械的な共振応答を利用し、液体の構造化に伴う粘性や摩擦・潤滑などの束縛液体の特性変化を評価する手法である。シリカ表面間の水について、表面のシラノール基密度を変化させ、和周波（SFG）振動分光法で水の状態を評価し、さらに距離 D を狭めながら共振カーブを測定した。SFG スペクトルは、シラノール密度の多い状態で、 3200 cm^{-1} に吸収を持ち、強く水素結合する氷様の水の存在を示す。この界面水は高負荷下で安定であり、潤滑性が高い。一方、シラノール基密度が低い場合には、水素結合が弱い液体様であり、高付加下では不安定なことがわかった。

(2) 水の界面マクロクラスター³

アルコール、カルボン酸など水素結合性分子が非極性溶媒からシリカ表面へ吸着するとき、これらの分子が水素結合を介し 10 nm 以上におよぶ分子組織体（界面分子マクロクラスター）を形成することを見いだしている⁴。これらの研究を水へ展開し、水-シクロヘキサン 2 成分液体中のシリカ表面への吸着水の構造を、表面力測定と SFG 振動分光法により評価した⁴。水吸着層は、飽和濃度 (50 ppm) 以下では氷様構造をとり界面分子マクロクラスターを形成すると考えられ、過飽和条件では、厚みに変化はないが液体様の構造へと変化することがわかった。

3. 新規固-液界面の評価法：分光 SFA と電気化学 SFA

不透明基板を測定できるツインパス型表面力装置⁵を開発した。分光 SFA⁶ではプローブ蛍光分子を用い微細空間の液体の粘度を評価するとともに、界面の pH を評価した。また電気化学 SFA^{7,8}では、電極表面の酸化・還元に伴う電位の変化ならびにイオンの吸着等々を評価している。

<文献>(1) Dushkin, Kurihara, *Colloids Surfaces A*, (1997); (2) Mizukami, Kurihara, *Rev. Sci. Instrum.*, (2008); (3) Mizukami, Kobayashi, Kurihara, *Langmuir*, (2012); (4) Mizukami, Moteki, Kurihara, *J. Am. Chem. Soc.*, (2002); (5) Kawai, Sakuma, Mizukami, Abe, Fukao, Tajima, Kurihara, *Rev. Sci. Instrum.*, (2008); (6) Fukushi, Kasuya, Sakuma, Kurihara, *Chem. Lett.*, (2011); (7) Kamijo, Kasuya, Mizukami, Kurihara, *Chem. Lett.*, (2011); (8) Kasuya, Kurihara, submitted.

2B13

時分割 X 線回折による Ag(100)電極界面の構造ダイナミクス

(千葉大院工¹, 東京農工大², 物材機構³) ○中村将志¹, 神長寛人¹, 星永宏¹,
遠藤理², 坂田修身³

Structural dynamics of Ag(100) electrode/electrolyte interface using time resolved X-ray diffraction

(Chiba Univ.¹, Tokyo Univ. of Agri. & Tech.², NIMS³) ○M. Nakamura¹, H.
Kaminaga¹, N. Hoshi¹, O. Endo², O. Sakata³

【序】 電極-電解液界面には電気二重層が形成されており、溶液側ではバルクと異なるイオン分布となる。表面と強く吸着するイオンは内部ヘルムホルツ面(IHP)と呼ばれる吸着層を形成し、詳細な構造や物性は広く研究されている。一方、水との親和性の高いアルカリ金属イオンなどは、水和した状態で界面近傍に接近し外部ヘルムホルツ面(OHP)を形成する。OHP については、最近の X 線回折測定により詳細な構造が分るようになり、電極電位に依存し表面からの距離や被覆率が変化する[1,2]。

電気二重層内では、溶媒やイオン種の構造変化に伴い充放電電流が生じ、電気二重層キャパシタなどに応用されている。従来の二次電池に比べ充電が速く耐久性も高いため次世代の蓄電システムとして期待されている。キャパシタの電気容量は、OHP など溶媒和イオンの挙動に大きく依存する。また、充放電に伴うイオン種の移動過程など動的な構造変化の理解も必要となっている。そこで本研究では時分割 X 線回折により、電気二重層内の OHP イオン種の過渡構造を明らかにし、充放電電流との関係を明らかにすることを目的とする。

【実験方法】 試料には Ag(100)電極、電解液溶液には 0.1 M CsBr+0.05 M CsOH を用いた。清浄表面の調製にはクロム酸により化学エッチングした後、表面を平滑にするため誘導加熱炉を用いて H₂+Ar 中 700 K でアニールした。時分割 X 線回折測定は大型放射光施設 SPring-8 の BL13XU で行った。電極にはファンクションジェネレーター(FG)を用い-0.1 V から-0.6 V の短形波を印加し、FG とマルチチャンネルスケーラー(MCS)を同期させた。MCS により 100 μs の時間分解能で各時間での回折強度を積算した。電位は全て Ag/AgCl 基準である。

【結果と考察】 図 1 に CsBr 中における Ag(100)の電流電位曲線を示す。-0.8 V 付近の酸化還元ピークより高電位側では、Br が Ag(100)表面に c(2×2)構造を形成する[3]。また、X 線回折による構造解析から、Br 吸着層の外側に水和した Cs⁺イオンが OHP 層を形成することが分っている [1]。図 2 は-0.1 V および-0.6 V における Ag(100)表面からの 00 rod の回折強度分布である、L=2 はバルクからの回折(ブラック反射)であり、L=1.2 付近の強度減少は Br の吸着層形成による。L=0.8~1.2 では

電極電位に大きく依存している。詳細な構造解析から、この電位領域では、基板の Ag や Br の構造変化はなく、強度変化の主な原因は OHP に存在する Cs⁺ の構造変化に起因する。

そこで $L=1$ に検出器を固定し時分割 X 線回折測定を行なった。図 3 は -0.1 V から -0.6 V へ電位ステップ後の回折強度の経時変化である。回折強度の増加は OHP における Cs⁺ の増加および表面への接近を意味している。また 2 ms を境に傾きが変化しており、Cs⁺ が OHP に帯電する場合には、2 段階の構造変化が起きることが明らかとなった。

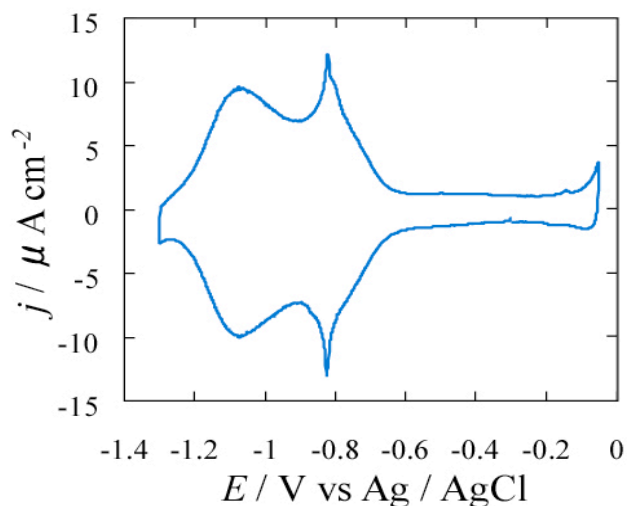


図 1 CsBr 中における Ag(100) の電流電位曲線

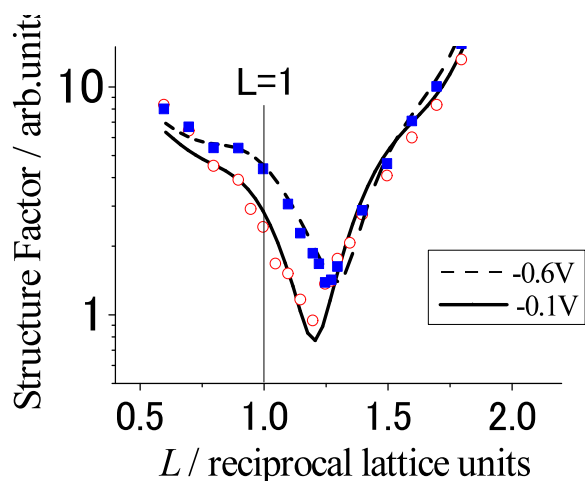


図 2 00rod の電極電位依存性
実線および点線は最適化モデル
から計算した構造因子

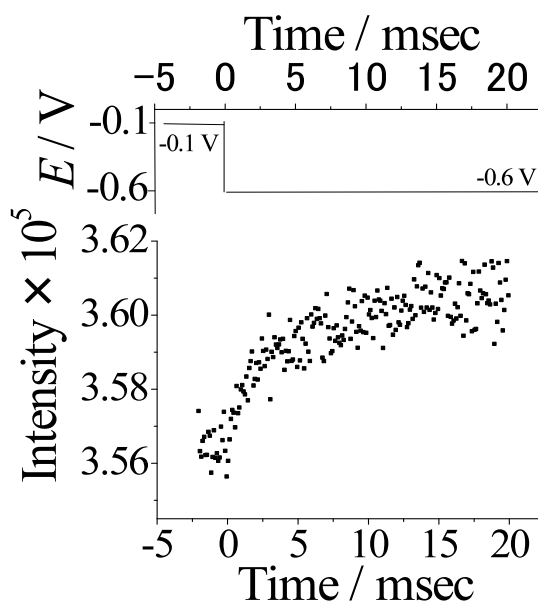


図 3 -0.6 V から -0.1 V に電位ス
テップした後の 001 における X 線
回折強度変化

【参考文献】

- [1] M. Nakamura, N. Sato, N. Hoshi, O. Sakata *ChemPhysChem*, **12**, 1430 (2011).
- [2] H. Keller, M. Saracino, H. M. T. Nguyen, T. M. T. Huynh, P. Broekmann, *J. Phys. Chem. C*, **116**, 11068 (2012).
- [3] B. M. Ocko, J. X. Wang, T. Wandlowski, *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 1511 (1997).

高指数面電極を用いた燃料電池反応を活性化する反応場の決定

(千葉大学) ○星 永宏, 一ツ柳彩, 酒井菜々海, 武居佑起, 中村将志

Active Sites for Fuel Cell Reactions on the High Index Planes of Noble Metals

(Chiba University) ○N. Hoshi, A. Hitotsuyanagi, N. Sakai, Y. Takesue, M. Nakamura

【序】 燃料電池の普及のためには、電極触媒として使用されている Pt の使用量を削減することが最重要課題である。特に空気極の反応である酸素還元反応(ORR)の速度が遅いため、ORR 活性の高い触媒の開発が急務である。ORR 活性は表面構造によって鋭敏に変化する[1,2]。表面構造を規制した高指数面を用いて、ORR 活性が極めて高い表面構造を明らかにすれば、実用触媒の活性を飛躍的に向上させることが可能となる。

今回は、図 1 に示した Pt および Pt₃Co 高指数面上での ORR を総括し、ORR を活性化する表面構造に対する知見をまとめる。

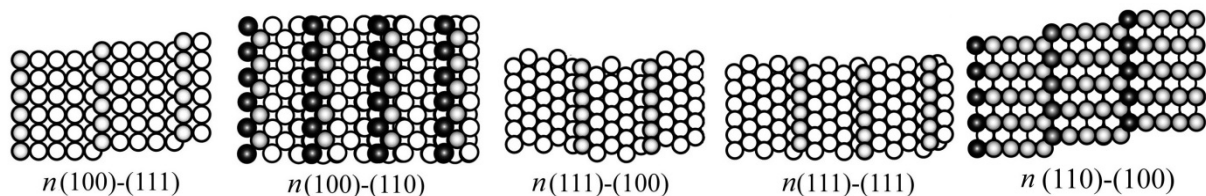


図 1 Pt および Pt₃Co 高指数面の剛体球モデル。n はテラス原子列数を表す。

【実験】 Pt 単結晶は火炎溶融法、Pt₃Co 単結晶は Pt 単結晶に Co を継ぎ足す火炎溶融法[3]で自作した。酸素飽和した 0.1 M HClO₄ 溶液中で回転ディスク電極を用いてボルタモグラム測定を行い、0.90 V(RHE)における ORR 還元電流密度で ORR 面積比活性 j_K を評価した。電極回転速度は 2000 rpm, 電位走査速度は 0.010 Vs⁻¹ であり、電位は 0.05 V(RHE)から正方向に走査した。

【結果と考察】 Pt 高指数面の電気化学環境下での表面実構造は表面 X 線散乱(SXS)で明らかにされている。0.1 および 0.5 V(RHE)では、テラス原子列数 n が 2 の面は(1×2)に再配列するのに対し、 $3 \leq n$ の面は(1×1)構造である[4]。一方、Pt₃Co 合金の表面第一層は 100%Pt であり、Pt skin が形成されている[5]。

(Pt 高指数面上の ORR) 図 2 に(111)テラスおよび(100)テラスを持つ Pt 高指数面の j_K をステップ原子密度 d_s に対してプロットしたグラフを示す。(111)テラスを持つ面は、 $n=2$ の面を除いて d_s の増加に応じて j_K が上昇している。最大の ORR 活性を持つ面は Pt(311) = 3(111)-(111)である。一方、(100)テラスを持つ面は、(111)テラスを持つ面よりも低活性

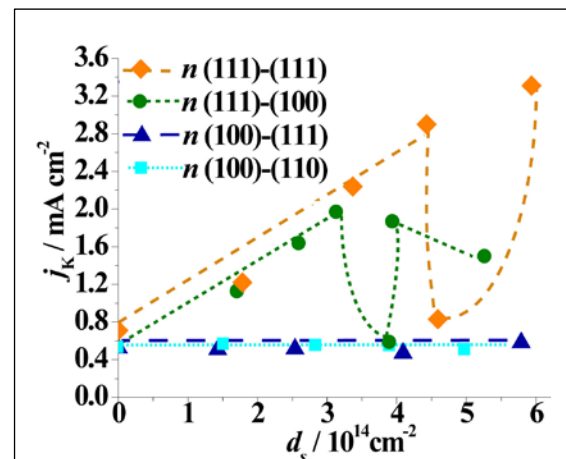


図 2 Pt 高指数面上の ORR 面積比活性とステップ原子密度(d_s)キルク原子密度(d_k)の関係[7]

で、ORR に面依存性は全くない。以上の結果から、ORR の活性サイトは(111)テラスを持つ面のステップ内に存在することが分かる。また、(100)テラスを持つ面の低活性、および $n(111)-(100)$ 系列の d_s が高い面での活性低下はステップ上に生成する Pt 酸化物に起因する[6,7]

$n(111)-(111)$ 系列と $n(111)-(100)$ 系列のステップの形状は全く異なるので、ORR 活性サイトはステップの構成成分のうち両系列に共通な(111)テラスエッジと考えられる(図 3)。ただし、理論計算によるとテラスエッジには Pt 酸化物が形成しやすいので、(111)テラスエッジに隣接する(111)テラス原子列も活性サイトの候補となる[7]。

キंक原子を持つ Pt 高指数面は CO_2 還元や CO 酸化に対して極めて高活性である[8,9]。キंक原子を持つ $n(110)-(100)$ 系列上で ORR 活性を調べたところ、(100)テラスを持つ面よりも高活性であるものの、(111)テラスを持つ面よりも低活性であった。この結果は、(111)テラスエッジ周辺が Pt 高指数面上の活性サイトであることを支持する。

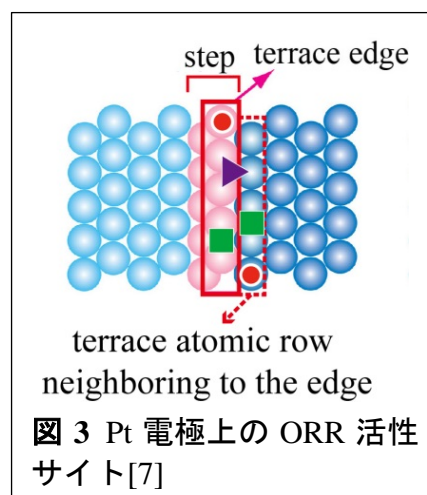
(Pt₃Co 高指数面上の ORR) $n(111)-(111)$ 系列と $n(111)-(100)$ 系列の ORR を調べた。Pt₃Co(111)の ORR 活性は Pt(111)の 4 倍以上であった。 $n(111)-(111)$ 系列の Pt₃Co 合金上の ORR は Pt 高指数面のように(110) = 2(111)-(111)面で極小値を取ることなく、 d_s の増加に応じて単調に増加した。一方、 $n(111)-(100)$ 系列では、ORR 活性は $n=\infty$ から $n=9$ まで d_s の増加に応じて急激に増加するものの、 $n \leq 9$ では低下した。これらの ORR 活性の面依存性は、Pt 高指数面とは異なる。(100)テラスを持つ $n(100)-(111)$ の ORR 活性は、Pt の場合と同様に(111)テラスを持つ面より低活性であり、面依存性はなかった。

電気化学環境下での Pt₃Co 合金高指数面の実構造は不明であり、Pt skin の有無も分かっていない。合金系の ORR 活性サイトの構造を解明するには、合金高指数面の実構造の決定が必須である。

【謝辞】 本研究は、NEDO「固体高分子形燃料電池実用化推進技術開発／基盤技術開発／低白金化技術」の委託を受けて実施された。

【文献】

- [1] N. M. Markovic, R. R. Adzic, B. D. Cahan, E. B. Yeager, *J. Electroanal. Chem.* **377**, 249 (1994).
- [2] S. Kondo, M. Nakamura, N. Maki, N. Hoshi, *J. Phys. Chem. C* **113**, 12625 (2009).
- [3] M. Wakisaka, Y. Hyuga, K. Abe, H. Uchida, M. Watanabe, *Electrochem. Commun.* **13**, 317 (2011).
- [4] N. Hoshi, M. Nakamura, O. Sakata, A. Nakahara, K. Naito, H. Ogata, *Langmuir* **27**, 4236 (2011).
- [5] V. Stamenkovic, T. J. Schmidt, P. N. Ross, N. M. Markovic, *J. Phys. Chem. B* **106**, 11970 (2002).
- [6] A. Hitotsuyanagi, M. Nakamura, N. Hoshi, *Electrochim. Acta* **82**, 512 (2012).
- [7] N. Hoshi, M. Nakamura, A. Hitotsuyanagi, *Electrochim. Acta*, 10.1016/j.electacta.2013.05.045
- [8] N. Hoshi, S. Kawatani, M. Kudo, Y. Hori, *J. Electroanal. Chem.* **467**, 67 (1999).
- [9] K. Mikita, M. Nakamura, N. Hoshi, *Langmuir* **23**, 9092 (2007).



2B15

フルオロアルキル基により修飾された二次元空孔のゲスト認識能

(阪大院基礎工¹・ルーバン大学²) ○田原一邦¹・片山敬介¹・Matthew O. Blunt²・

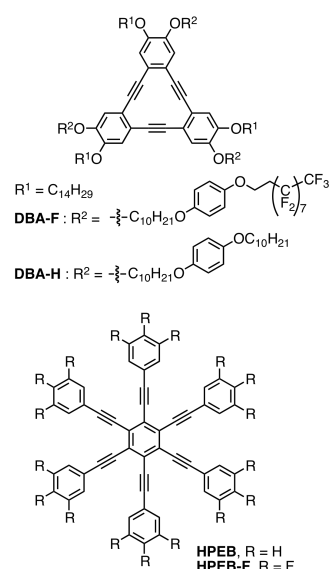
Steven De Feyter²・戸部義人¹

Guest Recognition Ability of Functionalized 2D Pores with Fluorinated Alkyl Chains

(¹Graduate School of Engineering Science, Osaka University · ²KU Leuven)

○Kazukuni Tahara,¹ Keisuke Katayama,¹ Matthew O. Blunt,² Steven De Feyter,² and Yoshito Tobe¹

有機分子の自己集合により固体表面に形成される多孔性二次元分子ネットワークは、空孔への異分子の吸着により多成分の表面配置を制御できるため、分子エレクトロニクスやセンサへの応用が期待され盛んに研究がなされている¹。中でも、特定のゲストを認識する化学修飾された空孔の構築に興味が集まっている²。以前に我々は、六本の長鎖アルコキシ基を有するデヒドロベンゾ[12]アヌレン (DBA) 誘導体が、固液界面において多孔性のハニカム型の二次元分子ネットワークを形成することを走査型トンネル顕微鏡 (STM) 観察により明らかにしている。また、このハニカム構造の空孔にゲストが共吸着されることも報告している³。今回、この DBA が形成する多孔性分子ネットワークの空孔の化学的な環境を制御することを目的として、三本のアルコキシ鎖の末端に



フルオロアルカン部位が導入された **DBA-F** を設計した。この分子がハニカム構造を形成すると、フルオロアルカン部位は空孔周囲に配置されると期待され、空孔のゲスト分子認識能が変化すると考えた。

DBA-F と参照化合物である **DBA-H** は、我々が開発した方法に基づいて合成した。これらの 1-フェニルオクタン/グラファイト界面における自己集合体の STM 観察により、どちらの分子も多孔性のハニカム構造を形成することが明らかとなった (Figure 1a,b)。また、得られた STM 画像から末端のフルオロアルカンおよびアルカン部位は空孔の辺に沿って配置されることが確認された。次に、空孔のゲスト認識能を調査するため、hexakis(phenylethynyl)benzene (**HPEB**) とその周囲がフッ素原子で置換された **HPEB-F** をゲスト分子として用い、それらの共吸着について調査した。その結果、**DBA-F** が形成した空孔にゲストが吸着される割合 (全

空孔の 56%) は、同条件下で **DBA-H** が形成した空孔に吸着される割合 (16%) よりも高いことがわかった (Figure 1c)。一方、**HPEB** をゲストとした場合には、**DBA-F** が形成したほとんどの空孔に吸着された (91%)。さらに、**DBA-H** と **HPEB** の組み合わせでは、長周期性を持つネットワークが形成されることがわかった (Figure 1d)。これらの結果について、多孔性配列の空孔とゲスト分子の間に働く相互作用とサイズの適合性の観点から考察した。

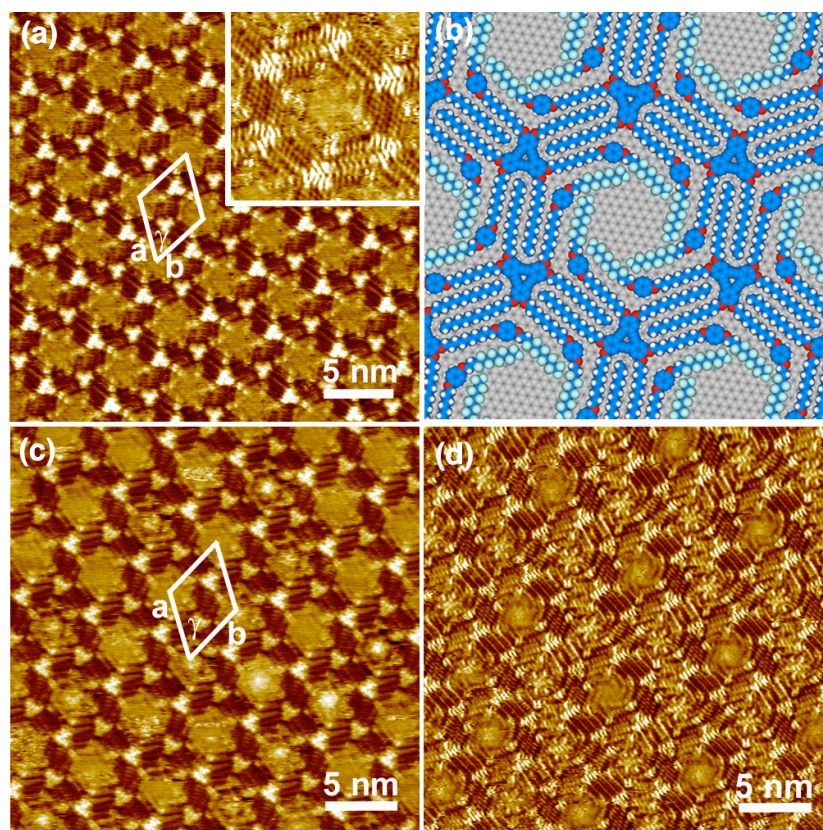


Figure 1. (a, b) An STM image and a molecular model of the monolayer of **DBA-F** at the 1-phenyloctane/graphite interface. (c) An STM image of the monolayer formed by a mixture of **DBA-F** and **HPEB-F** at the 1-phenyloctane/graphite interface. (d) An STM image of the monolayer formed by a mixture of **DBA-F** and **HPEB** at the 1-phenyloctane/graphite interface.

References

1. De Feyter, S. et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7298.
2. (a) Lin, N.; Barth, J. V. et al. *Nature Mater.* **2004**, *3*, 229. (b) Champness, N. R. et al. *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 84. (c) Tahara, K.; De Feyter, S.; Tobe, Y. et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 8373.
3. Tahara, K.; Lei, S.; Adisojojoso, J.; De Feyter, S.; Tobe, Y. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 8507.

Pt(111)表面上の吸着水分子の和周波発生振動分光

(京大院・理) ○杉本 敏樹, 奥村 直, 渡邊 一也, 松本 吉泰

Vibrational sum frequency generation spectroscopy of water molecules on Pt(111)

(Kyoto Univ.) ○T. Sugimoto, N. Okumura, K. Watanabe, and Y. Matsumoto

【序】

水分子が水素結合で凝集し氷を形成する場合、酸素位置の長距離秩序の有無に応じて結晶氷、アモルファス氷に分類される。さらに結晶氷は、プロトン位置の長距離秩序の有無に応じて強誘電体氷、常誘電体氷に分類される。大気圧よりも低い圧力下において、72 K以下の温度領域で強誘電氷(ice-XI)が熱力学的な安定相となるが、このような低温ではプロトンの運動が抑制され、常誘電氷(ice-Ih)から ice-XI への強誘電転移は実現し難い[1]。一方、空間反転対称性が無い固体表面上に水分子を吸着させる場合、氷の結晶化温度 137 K 以上において、表面第一層目の吸着水の配向分極が伝搬することで強誘電性を示す氷膜が成長しうる。このような強誘電氷の存在は Pt(111)表面上において確認された[2]。この Pt(111)表面誘起強誘電氷は ice-XI とは異なる誘電的性質を示すと考えられるが、その測定例は無く未解明である。

和周波発生振動分光法(VSFG)は、空間反転対称性が無い媒質・ドメイン選択的な振動分光法である。非線形感受率($\chi^{(2)}$)の二乗のスペクトルを計測する従来のホモダイン検出法に加え、振動共鳴を直接反映した $\chi^{(2)}$ の虚部スペクトルを計測するヘテロダイン検出法[3,4]を組み合わせることで、氷膜の成長過程・アニール過程・昇華過程における強誘電ドメインのプロトン物性、及び分極の配向を *in-situ* で測定可能である。

今回、Pt(111)表面に結晶成長させた氷の強誘電性の検証、及び強誘電-常誘電転移点の有無を明らかにするべく、 H_2O 分子、及び HDO 分子を Pt(111)上に吸着させ、OH 伸縮振動領域におけるホモダイン検出 VSFG(以下、VSFG)スペクトルの被覆率、温度依存性を調べた。

【実験】

チタンサファイアレーザーの再生増幅器からの出力光を狭帯域の 800 nm 光(パルス幅: 2 ps, 15 $\mu\text{J}/\text{pulse}$)、及び 3000~3600 cm^{-1} で波長可変な広帯域の赤外光(パルス幅: 150 fs, 7 $\mu\text{J}/\text{pulse}$)に変換し、それぞれ試料に対して p 偏光で同軸入射させた。p 偏光で生じる和周波光を多色計で分光し、CCD カメラで検出した。

H_2O ガス源として超純水を、HDO ガス源として重水(純度 99.96%)と超純水の混合水($\text{H}_2\text{O} : \text{HDO} : \text{D}_2\text{O} \sim 1 : 8 : 16$)を用い、それぞれ高真空のガスラインで凍結脱気処理を施した。真空装置内に HDO を導入する際には事前にガスライン内を D_2O ガスで満たし、ステンレス壁面の水酸基[5]を重水素置換させておいた。

測定は、ベース圧力 5×10^{-8} Pa 以下の超高真空中で行った。Ar スパッタリング(700 K)、酸素雰囲気下のアニール(800 K)、超高真空下でのアニール(1050 K)を数回繰り返し Pt(111) のクリーニングを行った。137 K の清浄 Pt(111) を H_2O 、あるいは HDO に曝露し、曝露量の関数として VSFG スペクトルを測定した。また、137 K で作成した氷膜を昇温し、温度の関数として VSFG スペクトルを測定した。

【結果と考察】

Fig. 1 に、 H_2O を 16 L 曝露した際に測定した VSFG スペクトルを示す。3102, 3267, 3413 cm^{-1} 付近に 3 つのピークを持つブロードなスペクトルが得られた。これらのピークは、それぞれ OH 対称伸縮振動(ν_1)、反対称伸縮振動(ν_3)、及び並進フォノン(ν_T)と ν_3 の結合音に帰属され[2]、赤外反射吸収スペクトル[6]のピーク位置とも概ね一致した。

Fig. 2 に、 HDO を 166, 190, 226 L 曝露した際に測定した VSFG スペクトルを示す。3230, 3290 cm^{-1} にピークを持ち、 H_2O に比べてナローなスペクトルが得られた。3290 cm^{-1} のメインピーク位置は、IRAS スペクトルに観られるピーク位置(Fig. 1)と良く一致した。このメインピークの強度は曝露量に比例して増大し、266 L においても飽和しなかった。1 L の曝露量は約 2 ML の吸着量に相当するため、少なくとも 400 ML 程度まで、 HDO 氷中の空間反転対称性が破れた強誘電ドメインが氷膜厚に比例して成長していると考えられる。

講演では、これらの VSFG スペクトル形状の被覆率依存性の詳細、及び昇温時の VSFG スペクトルの温度依存性を議論する。

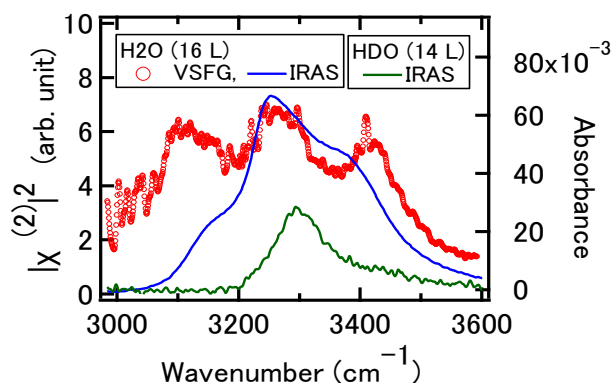


Fig. 1: 16 L 曝露した H_2O の VSFG・IRAS スペクトル、及び 14 L 曝露した HDO の IRAS スペクトル。

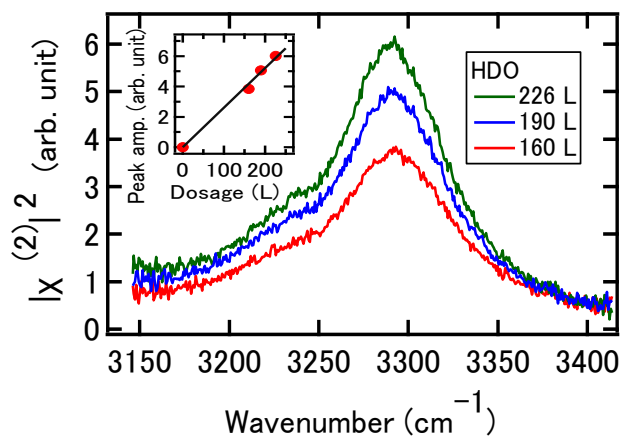


Fig. 2: 166, 190, 226 L 曝露した HDO の VSFG スペクトル。(挿入図) 3290 cm^{-1} におけるピーク強度の曝露量依存性。

- [1] S. Kawada, *J. Phys. Soc. Jpn.* **32**, 1442 (1972).
- [2] X. Su, L. Lianos, Y. R. Shen and G. A. Somorjai, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1533 (1998).
- [3] Y. R. Shen, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **64**, 129 (2013).
- [4] S. Nihonyanagi et al., *Annu. Rev. Phys. Chem.* **64**, 579 (2013).
- [5] T. Sugimoto, K. Takeyasu and K. Fukutani, *J. Vac. Soc. Jpn.* **56**, 322 (2013).
- [6] 奥村直, 杉本敏樹, 渡邊一也, 松本吉泰, 第7回分子科学討論会 2013, ポスター(2P063).

1 次元ナノ空間中の電解液構造の解明

(千葉大院・理¹, 産業技術総合研究所²) ○大場 友則¹, 加納 博文¹,
畠 賢治²

Structure evaluation of electrolytes in one-dimensional nanospaces
(Chiba Univ.¹, AIST²) ○Tomonori Ohba¹, Hirofumi Kanoh¹, and Kenji Hata²

【序】電解液中のイオンは様々な科学現象において重要な役割を果たす。例えば、生体膜中のイオンチャネルでの選択的イオン透過、バッテリー・電気二重層キャパシタでのイオン輸送など電解液中イオンの挙動が機能の発現をコントロールしている。^{1,2} これらイオン挙動が起因する機能の発現はナノサイズに制約された空間(ナノ空間)中でおきることが知られており、ナノ空間中の電解液挙動の解明は極めて重要な課題となっている。理論的研究、特に分子動力学シミュレーションを用いて、これまでナノ空間中電解液のメカニズム解明に向けた研究がなされている。^{3,4} これらの研究により、ナノ空間が効率的にイオンを識別し分離できること、バルクと比べ著しい脱水和がみられることが明らかとなった。また、ナノ空間中での重金属イオンの脱水和は実験的にもサポートされている。⁵ しかしながら、ナノ空間中での電解挙動の解明には未だ様々な検討が必要とされる。

我々はこれまでナノ空間中の水の挙動・構造の解明に取り組んできた。^{6,7} ナノ空間中では水はクラスターを形成し安定化していることが明らかとなっている。この系に対し、イオンが加わった電解液の挙動の解明も同様に調べることで、ナノ空間中の電解液挙動の解明へのアプローチができると考えられる。本研究ではナノ空間中の NaCl 水溶液の構造・挙動を X 線散乱、およびモンテカルロシミュレーションを用いて解明に取り組んだ。⁸⁻¹⁰ 本要旨では実験によって得られた結果を要約する。

【実験】ナノ空間を提供するものとしてスーパーグロース法で合成されたカーボンナノチューブ (CNT) を用いた。¹¹ CNT 中に水、1 mol L⁻¹ NaCl 水溶液を入れ、SPring-8 にて X 線散乱測定をおこなった。(波長 0.1000 nm, 温度 303 K) ここで、CNT 中への電解液の導入は CNT の真空脱気後、電解液を導入した。続いて、吸着平衡のため 5 日間静置し、CNT 外表面の電解液を濾過・洗浄後、湿度 80-90% でコントロールすることで CNT 内部のみに電解液が導入されたサンプルを調整した。CNT 中への水の導入も同様におこなった。

【結果】電解液、水を吸着した CNT の X 線散乱プロファイルと真空における CNT の X 線散乱プロファイルとの差から主に CNT 中に吸着した電解液、水の X 線散乱プロファイルが得られる。これら X 線散乱の差プロファイルから電子動径分布関数を求めた(図 1)。バルクにおける電解液、水の電子動径分布関数も同様に求めた。バルクにおける最近接分子間距離は電解液、水ともに

0.31 nm であり, 0.5, 0.7 nm に第 2, 第 3 近接分子間距離に相当するピークがみられた。 それに対し, CNT 中の水は 0.30, 0.40–0.53, 0.72–0.80 nm にピークがみられ, 特に第 2 近接分子間距離 0.40–0.53 nm のピークが他の系と比べ著しかった。 これは CNT 中でナノスケールの氷を形成しているためであると考えられる。⁷

CNT 中の電解液の場合, 0.34 nm に最近接分子間距離由来のピークがみられた。 これは水分子間距離が他の系よりも 0.03 nm 伸長しており, イオンと水との相関が強められたことを示唆している。 また, 第 2 近接分子間距離に由来するピークは CNT 中の水と比べ著しく弱められる。 CNT 中の水は強い水素結合によりクラスターを形成し, それによって第 2 近接分子間距離に著しいピークがみられるが, CNT 中の電解液では水分子間の相関が弱められることを示唆している。 また, 遠距離側の電子動径分布関数から長距離秩序性がみられず, CNT 中の水と同様の構造であると推測される。 CNT 中の電解液は水分子間の水素結合が弱められ, イオンと水との水和構造が強められることから, CNT 中の電解液は水分子間の水素結合が弱められる代わりに強固な水和構造が形成されると考えられる。

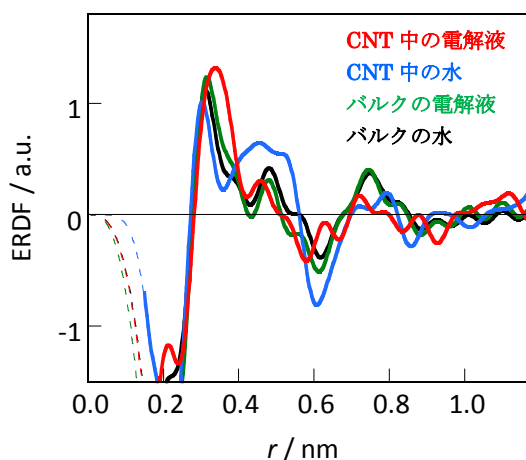


図 1 CNT 中の電解液, 水, およびバルクにおける電解液, 水の電子動径分布関数。

【謝辞】 SPring-8 にて X 線散乱測定にご助力いただいた金博士, 辻博士, 小原博士に厚く御礼申し上げます。 また, 本研究をおこなうにあたり助成いただきました日揮・実吉奨学会, イオン工学振興財団, 村田学術振興財団に感謝いたします。

1. R. Mackinnon, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, 43, 4265.
2. P. Simon and Y. Gogotsi, *Nat. Mater.* **2008**, 7, 845.
3. J. H. Park, S. B. Sinnott, and N. R. Aluru, *Nanotechnology* **2006**, 17, 895.
4. X. Gong, J. Li, K. Xu, J. Wang, and H. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 1873.
5. T. Ohkubo, Y. Takehara, and Y. Kuroda, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2012**, 154, 82.
6. T. Ohba, H. Kanoh, and K. Kaneko, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 1560.
7. T. Ohba, S. Taira, K. Hata, and H. Kanoh, *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, 4, 1211.
8. T. Ohba, N. Kojima, H. Kanoh, and K. Kaneko, *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 12622.
9. T. Ohba, K. Hata, and H. Kanoh, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 17850.
10. T. Ohba and H. Kanoh, *Phys. Chem. Phys. Chem.* **2013**, 15, 5658.
11. K. Hata, D. N. Futaba, K. Mizuno, T. Namai, M. Yumura, S. Iijima, *Science* **2004**, 306, 1362.

2B19

DFT 計算による Pd 表面上の酸素原子の触媒機能解明 (九大先導研¹、北大触セ²) ○蒲池高志¹、清水研一²、井川和宣¹、 友岡克彦¹、吉澤一成¹

DFT study on the catalytic role of atomic oxygen on Pd surfaces
(Kyushu Univ. IMCE, Hokkaido Univ. CRC) ○Takashi Kamachi,¹ Ken-ich Shimizu,²
Kazunobu Igawa,¹ Katshuhiko Tomooka,¹ Kazunari Yoshizawa¹

【緒言】

シラノールはシリコン樹脂やカップリング反応に用いられる有用な化合物である。シラノールは一般的にクロロシランの加水分解や重金属酸化剤を用いたシランの酸化などで合成されるが、反応後大量の廃棄物を副生する。グリーンな代替法として水を酸化剤とする中性条件での触媒反応が望まれている。近年清水等が開発した担持 Pd 触媒は、水中・室温・無酸素条件下でのシランのシラノールへの選択酸化に対し既存の Ru, Ir 錯体触媒を 3 桁上回る活性を示した[1]。本研究では、この反応機構を密度汎関数法により明らかにした。

【計算手法】

Pd 触媒表面のモデルとして、3 原子層を含む Pd(111)-5×5 表面に酸素 1 原子を吸着させたスラブモデルを作成した。単位セルサイズは固定し、吸着化学種及び Pd 最上層の構造を緩和させ構造最適化及び遷移状態探索を行った。溶媒効果を考慮するため連続体近似の COSMO 法を適用した。計算には DMol3 を使用し、汎関数は Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)、基底関数は構造最適化に DND を、その後の一点計算に DNP を用いた。

【結果】

DFT 計算から Fig. 1 に示す機構により、酸素修飾した担持 Pd 触媒によるシランの酸化反応が進行していることが判明した。

はじめにシランが Pd(111)表面に解離吸着し、シリル基と水素原子が生成

する。この反応の活性化エネルギーは 0.6 kcal/mol と極めて低く、この解離吸着は事実上活性障壁なしで進行することが明らかとなった。この結果は、その反応速度がシランの濃度に依存しないこととよく一致している。このシリル基に水分子が付加することで、シラノールのプロトン付加体が生成する。光学活性なヒドロシランを酸化させた結果、ケイ素上立体反転を伴って反応が進行した。立体反転に対応する遷移状態の活性化エネルギーは 11.3 kcal/mol となり、実験的に測定された 18.0 kcal/mol と矛盾のない値となった。また、この遷移状態のエネルギーは立体保持の場合に比べ 10 kcal/mol 以上低く、この反応が立体反転を

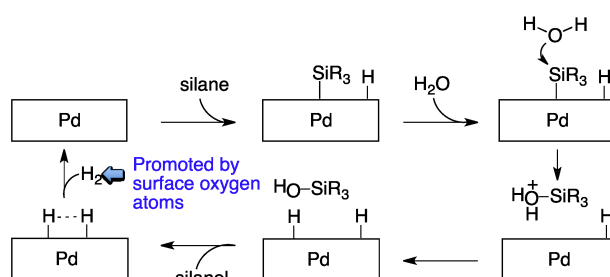


Fig.1 DFT 計算により明らかになった反応機構

伴って進行することが DFT 計算からも確認された[2](Fig. 2)。この反応の反応速度は水分子にのみ依存し、水付加の遷移状態がシランの解離吸着後、最もエネルギー的に高い点であったことから、水付加過程が律速段階であると結論づけられる。

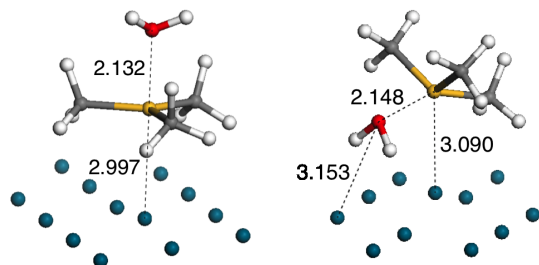


Fig.2 シリル基への水付加反応の遷移状態:
立体反転(左)と立体保持(右) 単位は Å

シラノールのプロトン付加体がプロトン
を Pd 表面に放出することで、シラノール
が生成するとともに、Pd 表面が水素原子
に覆われる。酸素修飾していない Pd 表
面では、この水素原子を空気中の酸素分
子などで取り除かない限り触媒活性が失
われる。しかし、酸素修飾した本 Pd 触媒
では、水素原子が脱離して水素ガスが副

生成物として得られ、酸素分子による水素の除去は必要ない。この結果は、表面の酸素原子が脱水素を促進することを示唆している。Fig.3 に示すように、DFT 計算により脱水素過程を検討したところ、表面酸素原子の被覆率が高くなるにしたがって、水素脱離の活性化エネルギーが低下し、OH の生成より有利となることが判明した。ニトリルの水添反応について、表面酸素は水の分解を促進することを以前報告したが[3]、本研究で表面酸素の脱水素という新たな触媒機能を見出した。

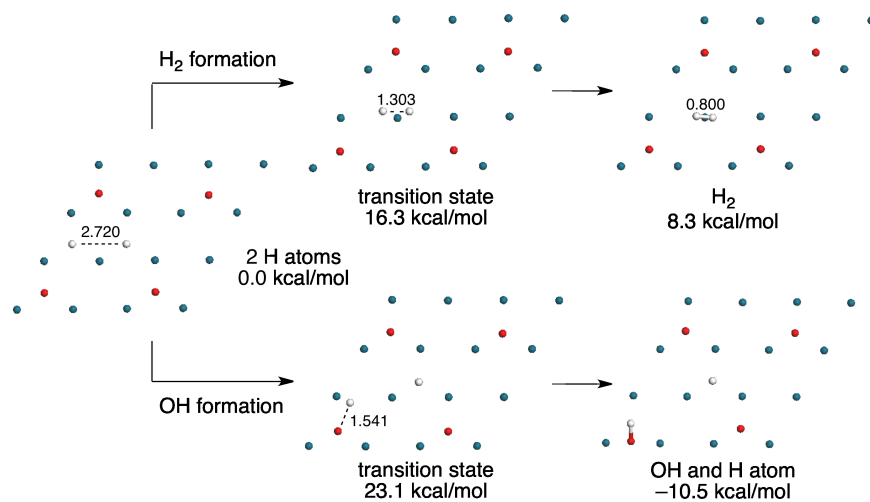


Fig.3 酸素修飾 Pd(111)表面での H₂および OH 生成

【参考文献】

- 1) K. Shimizu, T. Kubo, A. Satsuma, *Chem. Eur. J.* **18**, 2226 (2012).
- 2) T. Kamachi, K. Shimizu, D. Yoshihiro, K. Igawa, K. Tomooka, K. Yoshizawa, *J. Phys. Chem. C* submitted.
- 3) K. Shimizu, T. Kubo, A. Satsuma, T. Kamachi, K. Yoshizawa, *ACS Catal.* **2**, 2467 (2012).

2B20

分子内水素移動反応の制御と直接観察

(フリッツハーバー研究所) ○熊谷 崇、Leonhard Grill

(ポーランド科学アカデミー) Jacek Waluk

Control and Visualization of Intramolecular H-atom Transfer Reaction

(Fritz-Haber Institute) ○Takashi Kumagai, Leonhard Grill

(Polish Academy of Science) Jacek Waluk

kuma@fhi-berlin.mpg.de

Molecular processes and functions are fundamental in nature and play a key role for molecular devices in nanotechnology. The atomic-scale environment of individual molecules is known to have significant impact on the potential energy landscape of chemical processes and thus the reaction rates [1]. However, such influences are extremely difficult to examine at the level of individual molecules and the effect from single atoms on chemical reactions has never been studied so far. On the other hand, H-atom transfer reaction is one of the most common and important processes in chemistry [2]. Especially, the transfer in a two-state system, i.e., intramolecular H-atom transfer (tautomerization), includes key problems, which is related with elementary processes in photochromism and enzymatic reactions. Although tautomerization has been investigated by conventional spectroscopic method, few studies reported in heterogeneous systems, i.e., on surfaces. Recent STM studies demonstrated to engineer and directly observe H-atom(bond) dynamics at the single-molecule level on a metal surface [3], which paves a novel way to explore the fundamental processes.

In the presentation, we show the precise control of tautomerization within a single molecule using STM under ultra-high vacuum conditions. The molecule is deposited onto a clean metal surface and investigated at 5 K. The tautomerization is controlled by an electron injection of STM into a molecule, where the yield shows clear position-dependence of the injection with sub-molecular scale, and using a deuterium-substituted molecule it is revealed that the tautomerization is induced by vibrational excitation. We find that the tautomerization rates can be tuned up and down in a controlled fashion by placing a single adatom with atomic precision nearby a molecule, which shows the high sensitivity of the process not only to the presence but also to the exact position of individual atoms with respect to the molecule, surprisingly also at rather large distances, i.e. more than van der Waals radius. Furthermore, we extended our experiment to molecular assemblies where even the H-atom arrangement in neighbour molecules influences the reaction rate, resulting in positive and negative cooperativity effects. Our results highlight the importance of controlling the environment of molecules with atomic precision and demonstrate the potential to regulate a single-molecule function.

- [1] J.D. Dunitz, Chemical reaction paths. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. B.* 272, 99-108 (1975).
- [2] J.T. Hynes, J.P. Klinman, H.-H. Limbach, R.L. Schowen, *Hydrogen-Transfer Reactions*, WILEY, 2007.
- [3] T. Kumagai, *Visualization of Hydrogen-Bond Dynamics – Water-Based Model Systems on a Cu(110) surface*, Springer 2012.

二次電池電極の固体電解質界面(SEI)形成に対する電解液依存性

(名大院・情報科学¹, 京大・ESICB²) ○竹中規雄^{1,2}, 鈴木雄一¹, 酒井裕史¹, 長岡正隆^{1,2}

Electrolyte Dependency of the Solid Electrolyte Interphase (SEI) Formation in the Second Cell Electrode

(Graduate School of Information Science, Nagoya University¹, ESICB, Kyoto University²)

○Norio Takenaka^{1,2}, Yuichi Suzuki¹, Hirofumi Sakai¹, Masataka Nagaoka^{1,2}

【序】 一般的に、リチウムイオンは酸化還元電位が高いので非プロトン性溶媒であるエチレンカーボネート (EC) やプロピレンカーボネート (PC) 等が用いられている。こうした非プロトン性電解液を用いた二次電池の性能は、負極での安定な固体電解質界面 (Solid Electrolyte Interphase (SEI)) 膜の形成に強く依存する[1]。SEI 膜は電子伝導性を持たず、溶媒の還元を防ぐ保護膜の役割を果たしている。また、電解液と負極間でイオンの交換を円滑に行うためには、これらが通り抜けられる空洞を有すると考えられる。このような SEI 膜の形成機構やそのマイクロ構造は、不可逆容量の見積もりをはじめ、二次電池の高性能化には無くてはならない知見である。

黒鉛負極を用いた場合、EC 系電解液では安定な SEI 膜が形成されるが、PC 系電解液では、黒鉛の表面層が剥離して安定な SEI 膜が形成されないことが知られている。なぜ PC 系電解液中でのみ剥離が起こるのかについては良く判っていないが、一般的には、黒鉛層間への溶媒の共挿入やガスの発生等が原因であると考えられている[2]。本研究では、最近我々が開発した新しい反応シミュレーション手法である混合 MC/MD 反応法[3]を用いて、実際に、EC 系電解液と PC 系電解液の黒鉛負極界面を想定した SEI 膜形成過程を原子レベルからシミュレートし、その特徴を探ると共に、電解液の差に応じた SEI 膜特性の違いを吟味した[4]。

【理論と方法】 混合 MC/MD 反応法では、反応の条件を満たす原子対が出現するまで MD 計算を行った後、レアイベントである反応を促進するため、MC 法を用いて反応前後の状態間を遷移させる。このとき、状態 r から s への遷移確率 $W_{r \rightarrow s}$ はメトロポリス法により以下のように与えられる。

$$W_{r \rightarrow s} = \min \{1, \exp[-\beta(U_s - U_r)]\} \quad (1)$$

ここで、 $\Delta U_{rs} (= U_s - U_r)$ は状態間のエネルギー差であり、本解析では以下の式で求めた。

$$\Delta U_{rs} = \Delta U_{rs}^{\text{MM}} + \Delta U_{rs}^0 \quad (2)$$

ここで、 $\Delta U_{rs}^{\text{MM}}$ は MM 力場によるポテンシャルエネルギー差であり、 ΔU_{rs}^0 は反応エネルギーである。また、過去の実験データ[1]や量子化学計算[5]の知見に基づいて、図 1 の素反応過程群を考慮した反応スキームを仮定してシミュレーションを行った。

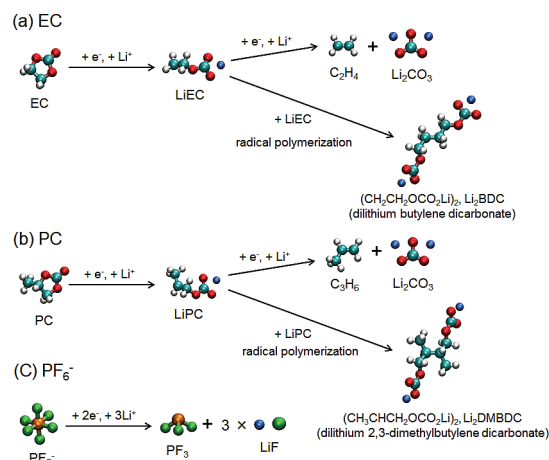


図 1 本反応シミュレーションで考慮した素反応過程群

【結果と考察】図 2 では、EC 系および PC 系電解液それぞれに対して、SEI 膜形成過程における成分変化を MC/MD サイクルに対してプロットした。その結果、LiEC (もしくは LiPC) の生成量の増減に連動して、無機塩 (Li_2CO_3) やポリマー (Li_2BDC もしくは Li_2DMBDC) の生成量が増加することが判った。また、EC 系電解液と比較して、PC 系電解液ではポリマーの生成量が大幅に減少することが判った。これは、PC のメチル基が LiPC 同士の重合反応を阻害するように働いた結果だと考えられる。EC 系、PC 系共に、MC/MD サイクルが十分に進むと、溶媒 (EC もしくは PC) の還元反応はほとんど起こらなくなる。

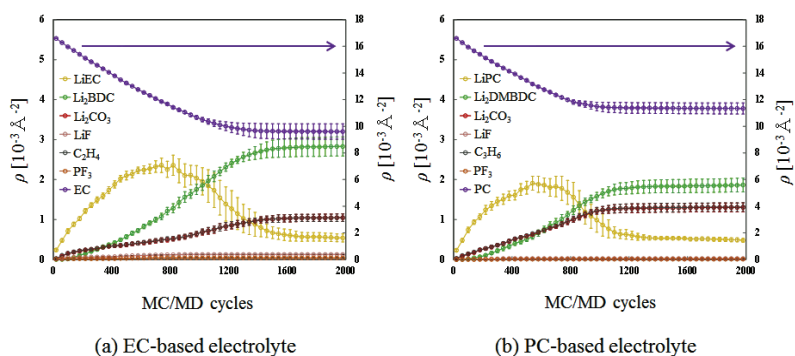


図 2 SEI 形成過程の電解液依存性

(図中の生成物の略称は図 1 参照, エラーバーは 10 個の異なる初期構造から得られた値の標準誤差 (95%信頼区間))

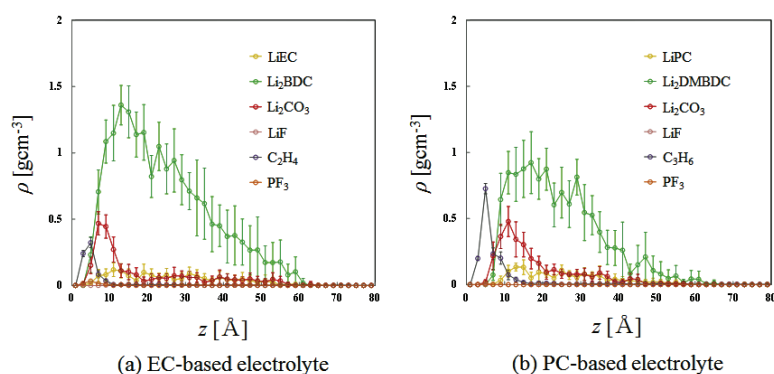


図 3 定常状態における SEI 膜の質量密度空間分布

次に、図 3 では、定常状態における SEI 膜の質量密度空間分布を比較した。このとき、無機塩のピークはポリマーのピークの内側 (電極側) に存在しており、過去の実験事実[6]と定性的に一致することが判った。また、EC 系電解液では、PC 系電解液の場合とは異なり、ポリマーの分布に明確なピークが存在する。これは、EC 系電解液で形成された SEI 膜内において、ポリマーの密なネットワークが存在することを示唆している。さらに、PC 系電解液では、電極表面のガス (C_3H_6) の量が、EC 系電解液の場合 (C_2H_4) に比べて大幅に増加することが判った。これは、SEI 膜の形成過程において、黒鉛近傍で生成されたガスの電解液への脱離が、PC 系電解液では起こりづらくなることに起因する。このようなガスの量の増加も、PC 系電解液で形成される SEI 膜を不安定化させる一因だと考えられる[2]。当日は、本反応シミュレーションから得られた SEI 膜の構造的特徴について、さらに詳しく議論する予定である。

[1] (a) P. B. Balbuena, Y. Wang, *Lithium-Ion Batteries: Solid-Electrolyte Interphase*, Imperial College Press, London (2004). (b) K. Xu, *Chem. Rev.*, **104**, 4303 (2004).

[2] (a) R. Fong, U. von Sacken, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 2009 (1990). (b) Z. X. Shu, R. S. McMillan, J. J. Murray, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 922 (1993).

[3] M. Nagaoka, Y. Suzuki, T. Okamoto, N. Takenaka, *Chem. Phys. Lett.*, in press.

[4] N. Takenaka, Y. Suzuki, H. Sakai, M. Nagaoka, to be submitted.

[5] (a) Y. Wang, S. Nakamura, M. Ue, P. B. Balbuena, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 11708 (2001). (b) Y. Wang, P. B. Balbuena, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 4486 (2002). (c) K. Leung, Y. Qi, K. R. Zavadil, Y. S. Jung, A. C. Dillon, A. S. Cavanagh, S.-H. Lee, S. M. George, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 14741 (2011).

[6] (a) D. Aurbach, Y. Ein-Ely, A. Zaban, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, L1-3 (1994). (b) D. Aurbach, A. Zaban, A. Schecheter, Y. Ein-Ely, E. Zinigrad, B. Markovsky, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 2873 (1995).