

振動分光法を用いた Pt 単結晶電極上の酸素還元反応阻害種の決定
(千葉大学) ○星 永宏, 杉村文也, 上野貴大, 中村将志

Vibrational Spectroscopy of Blocking Species of the Oxygen Reduction Reaction on Single
Crystal Electrodes of Pt

(Chiba University) ○Nagahiro Hoshi, Fumiya Sugimura, Takahiro Ueno, Masashi Nakamura

【序】電極触媒中の Pt 使用量の削減は燃料電池普及の最重要課題であり、空気極の反応である酸素還元反応(ORR)の活性化は Pt の削減に結びつく。酸素還元の開始電位では Pt 酸化物(PtOH, PtO)が生成し、これらの Pt 酸化物は ORR を阻害するといわれている[1]。

Pt 酸化物の同定は XPS を用いて行われているが[2]、電気化学環境下で Pt 酸化物を分子科学的に研究した例は、赤外反射スペクトル(IRAS)による PtOH の検出のみである[3]。ORR 活性評価電位である 0.90 V(RHE)における PtOH の OH 変角振動のバンド強度序列は Pt(110) < Pt(111) < Pt(100)である。この序列は ORR 活性の序列 Pt(100) < Pt(111) < Pt(110)[4]と逆であり、PtOH が ORR の反応阻害種であることを示す。

もう一つの Pt 酸化物である PtO の PtO 伸縮振動は 500 cm^{-1} 付近に現れ、このバンド波数は固液界面における IRAS の測定範囲外にある。したがって、PtO を検出するには表面増強ラマン分光法(SERS)を用いる必要がある。従来の SERS は電極表面に数十 nm の凹凸を作って光電場を増強するため、原子レベルで平滑な単結晶電極には適用不能であった。近年、直径が数十 nm サイズの金ナノ微粒子を単結晶電極上に吸着させることによって電場増強するナノ微粒子 SERS(NPSERS)が開発されている[5,6]。本稿では、NPSERS を用いて Pt 基本指数面における PtO を測定した。

【実験】40~50 nm サイズの Au ナノ微粒子を Pt 基本指数面上に担持した。励起光には He/Ne レーザーの 632.8 nm を使用した。電極表面への物質移動が阻害されないよう、電極は窓から約 0.5 mm 離して NPSERS 測定を行った。Au ナノ微粒子の分散は不均一になるため、増強の度合いが場所によって異なる。異なる結晶面でバンド強度の比較を行うため、吸着 CO のバンド強度を内部標準として、PtO のバンド強度を補正した。吸着 CO の吸着量は、電位を正方向に掃引して得られる CO 酸化電気量で定量した。NPSERS 測定は Ar または O_2 で飽和した 0.1 M HClO_4 中で行った。

【結果と考察】図 1 に Ar 飽和した 0.1 M HClO_4 中の Pt(100)電極の NPSERS を示す。1.15 V 以上の電位で 570 cm^{-1} と 340 cm^{-1} 付近に 2 本のバンドが観測される。重水中でこれらのバンド波数はシフトしなかったことから、高波数側は PtO の伸縮振動、低波数側は PtO の稜動振動と帰

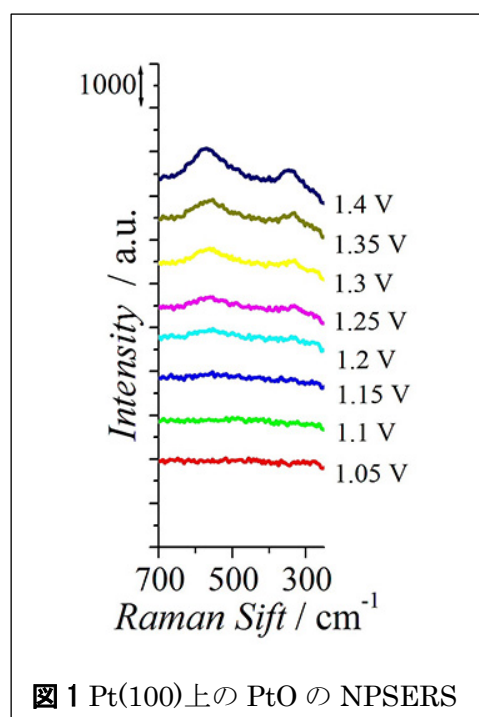


図 1 Pt(100)上の PtO の NPSERS

属した。また、バンド波数の電位シフトの大きさが AuO とは異なることから[7]、観測しているのは PtO のバンドで間違いない。IRAS で観測された PtOH の変角振動と吸着水の振動は NPSERS に現れなかった。

図 2 に各面の PtO 伸縮振動のバンド強度を電位に対してプロットしたグラフを示す。PtO バンド強度には面依存性があり、Pt(110) < Pt(111) < Pt(100)となっている。O₂ 下の PtO バンド強度は Ar 下よりも増大している。¹⁸O₂ を用いた実験で PtO のバンド波数は全くシフトしなかったことから、PtO のバンド強度の増大は O₂ の解離吸着によるものではなく、Pt + H₂O → PtO + 2H⁺ + 2e⁻ の反応による水の解離が電解液中の O₂ により促進されたためと考えられる。

Ar 下、O₂ 下ともに PtO の出現電位は Pt(100)が 1.15 V(RHE)であり、Pt(111)と Pt(110)は 1.2 V(RHE)である。どの面でも、ORR 活性の評価を行う 0.90 V(RHE)では PtO は存在せず、PtO は ORR の活性序列に無関係である。したがって、Pt 酸化物による ORR の阻害種は PtOH と結論できる。

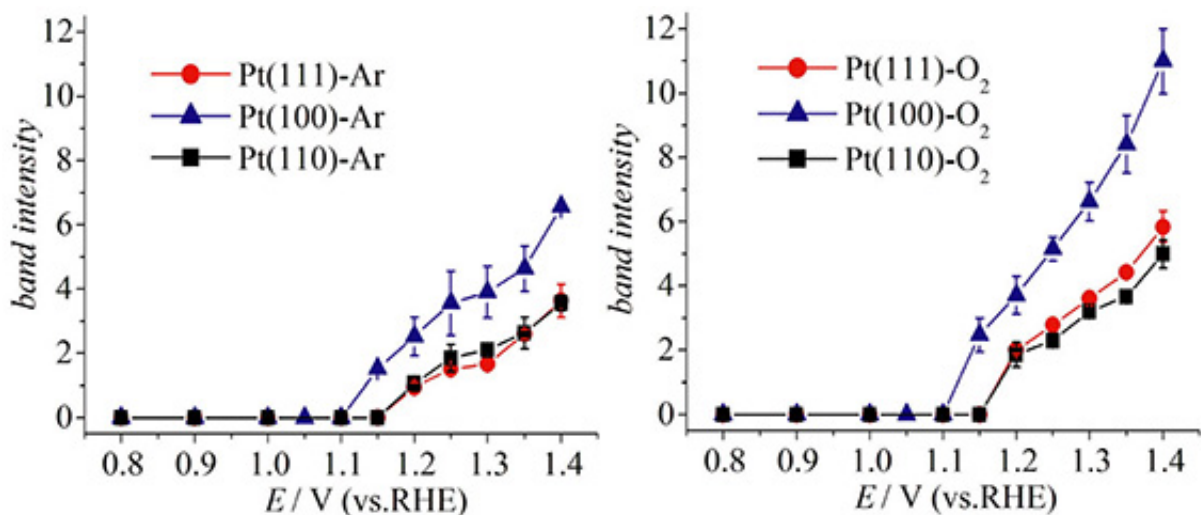


図 2 PtO 伸縮振動バンド積分強度の電位と気体雰囲気依存性(0.1 M HClO₄)

【文献】

- [1] N. M. Marković, T. J. Schmidt, B. N. Grgur, H. A. Gasteiger, R. J. Behm, P. N. Ross, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 8571 (1999).
- [2] M. Wakisaka, Y. Udagawa, H. Suzuki, H. Uchida, M. Watanabe, *Energy Environ. Sci.*, **4**, 1662 (2011)
- [3] H. Tanaka, S. Sugawara, K. Shinohara, T. Ueno, S. Suzuki, N. Hoshi, M. Nakamura, *Electrocatalysis*, **6**, 295 (2015).
- [4] N. M. Markovic, R. R. Adzic, B. D. Cahan, E. B. Yeager, *J. Electroanal. Chem.* **377**, 249 (1994).
- [5] K. Ikeda, N. Fujimoto, H. Uehara, K. Uosaki, *Chem. Phys. Lett.* **460** 205 (2008).
- [6] J. F. Li, Y. F. Huang, Y. Ding, Z. L. Yang, S. B. Li, X. S. Zhou, F. R. Fan, W. Zhang, Z. Y. Zhou, D. Y. Wu, B. Rn, Z. L. Wang, Z. Q. Tian, *Nature*, **464**, 392 (2010).
- [7] A. V. Rudnev, A. Kuzume, Y. Fu, T. Wandlowski, *Electrochim. Acta*, **133**,132 (2014).

固液界面観測のための
ヘテロダイン検出全内部反射振動 SFG 分光装置の開発
(筑波大学大学院数理物質科学研究科) ○竹下尚樹、奥野将成、石橋孝章

Development of heterodyne-detected total internal reflection VSFG
spectrometer for solid-liquid interfaces

(Graduate School of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba)

○Naoki Takeshita, Masanari Okuno, Taka-aki Ishibashi

【序】全内部反射振動 SFG (TIR-VSFG) 分光法は、固体/液体界面の分子構造の研究の強力な手法である。線形分光法では、固液界面を形成する2つの媒質の大きな信号が存在するため、界面選択的に情報を得ることが困難であるが、二次の非線形光学過程に基づく VSFG 分光法は反転対称性の破れた場所からのみ信号光が発生するという界面選択性を持つ。これに加え、プローブ入射光を臨界角に近い角度で入射する全内部反射配置を取れば信号光強度の増大が生じ、固液界面の振動スペクトルをより高感度に測定することができる。TIR-VSFG 分光は、プリズムを基板として作製した脂質膜と水の埋もれた界面などの固液界面の研究に応用されてきたが、信号電場の位相情報が測定できるヘテロダイン検出[1]との組み合わせは、これまで達成されていなかった。我々は、はじめてヘテロダイン検出を採用した高感度なヘテロダイン検出(HD-)TIR VSFG 分光装置を開発した。ヘテロダイン検出により、固液界面の振動スペクトルを複素スペクトル($\chi^{(2)}$ スペクトル)として高感度に測定し、従来法であるホモダイン検出では得ることが困難であった分子配向についての情報を取得することに成功した。

【原理と実験】図 1 に本研究で開発した装置の光学配置を示す。可視・赤外プローブ光および局部発振器(LO)を試料面である CaF_2 製半円筒プリズム($\phi 20$)の底面に入射し、発生した SFG 信号光と LO との干渉信号を CCD 検出器で検出した。LO には y -cut 水晶板から発生させた SFG 光を用いた。

図 2 に CaF_2 /水界面からの SSP 偏光配置(左から SFG 信号光、可視光、赤外光の偏光を表す)における信号光電場にかかるフレネル係数を、可視光の入射角に対してプロットした。全内部反射配置では、信号光および LO の電場にかかるフレネル係数の振幅が増大し、信号光の検出感度が向上する。しかし同時に、全内部反射配置においてフレネル係数は複素数となる。HD-TIR VSFG 分光で得られる信号の位相には、

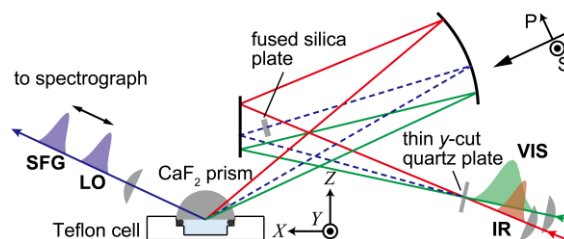


図 1. HD-TIR VSFG の光学配置図。

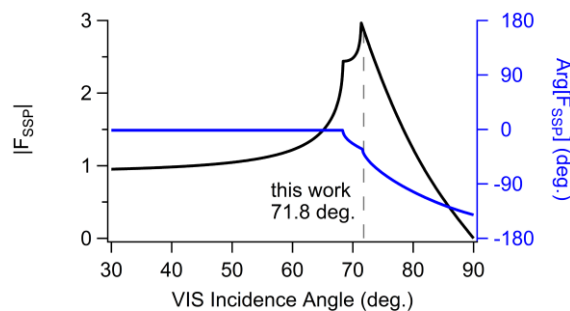


図 2. CaF_2 /水界面からの SSP 偏光配置における信号光電場にかかるフレネル係数の振幅(黒、左軸)・位相(青、右軸)の、可視光(760 nm)の入射角依存性。赤外光(3.4 μm)の入射角は 60° で固定した。

試料の $\chi^{(2)}$ の位相に加え、このフレネル係数の位相が含まれる。本研究では、実験条件に基づいて計算したフレネル係数の位相の寄与を、得られた信号から取り除いた。

また、HD-TIR VSGF 信号の位相の基準として、プリズム底面の一部に蒸着した銀の信号を利用した。試料の信号を銀の信号で規格化したのち、銀の持つ $\chi^{(2)}$ の位相の寄与を取り除くことで、試料の $\chi^{(2)}$ スペクトルを得た。銀の $\chi^{(2)}$ の位相は周波数依存性を無視し、CaF₂/空気界面の信号の位相を0°と仮定してこれを基準として決定した。

開発した装置を用い、CaF₂プリズムと陰イオン性界面活性剤 sodium dodecyl sulfate (SDS、図 3a) 水溶液の界面に対して、波長 760 nm の可視光を用いて SSP 偏光配置で測定を行った。

【結果と考察】図 3b に、さまざまな濃度の SDS 水溶液について得られた CaF₂/SDS 水溶液 (pH 6) 界面の $\text{Im}[\chi^{(2)}]$ スペクトルを示す。Richmond らは、ホモダイン検出 TIR-VSGF 分光により得た CaF₂/SDS 水溶液界面の $|\chi^{(2)}|^2$ スペクトルにおける、SDS 由来の CH 伸縮振動バンドと水分子由来の OH 伸縮振動バンドの干渉から、それぞれの分子の配向を推定した[2]。しかし、このようなバンド間の干渉を利用した方法では、アルキル部分と水の相対的配向しか決定できない。一方、本研究では HD-TIR VSGF 分光法を用いて、 $\text{Im}[\chi^{(2)}]$ スペクトルにおける振動バンドの符号から分子の配向を直接決定した。まず、CaF₂/純

水界面 (黒線) では $\sim 3250 \text{ cm}^{-1}$ に OH 伸縮振動に由来する負のバンドが表れている。この符号は、界面の水分子が水素原子を水相側に向けて配向していることを示している[1]。これは pH 6 では CaF₂ 表面で F⁻ が水相に溶解して Ca²⁺ が過剰となり、界面が正電荷を帯びていることによると説明できる。一方、CaF₂/SDS 水溶液界面では ~ 2874 および $\sim 2935 \text{ cm}^{-1}$ に SDS のアルキル鎖の末端メチル鎖に由来する CH 伸縮振動バンドが観測され、その振幅は SDS の濃度の上昇に伴い増大した。このことは、SDS が界面に会合していることを示唆している。さらにそれらのバンドの正の符号は、メチル基を水相側に向けた SDS がより多く存在することを意味している。この CH 伸縮振動バンドの振幅の増大と同時に、OH 伸縮振動バンドの符号が負から正に変化した。この符号の変化は、SDS の濃度が高いときは SDS が会合し、ヘッドグループの電荷により界面において負電荷が過剰となり、水分子が水素原子をプリズム側に向けた配向に変化することによると説明できる。

本研究では、はじめて HD-TIR VSGF 分光装置を開発した。CaF₂/SDS 水溶液界面の $\chi^{(2)}$ スペクトルを複素スペクトルとして高感度に測定し、従来法では困難であった分子の絶対配向の決定に成功した。今後 HD-TIR VSGF 分光法により、固液界面や埋もれた界面におけるより複雑な系の分子構造についても詳細な知見が得られると期待できる。

【参考文献】

[1] S. Nihonyanagi, S. Yamaguchi, and T. Tahara, *J. Chem. Phys.* **130**, 204704 (2009).

[2] K. A. Becraft, F. G. Moore, and G. L. Richmond, *J. Phys. Chem. B* **107**, 3675 (2003).

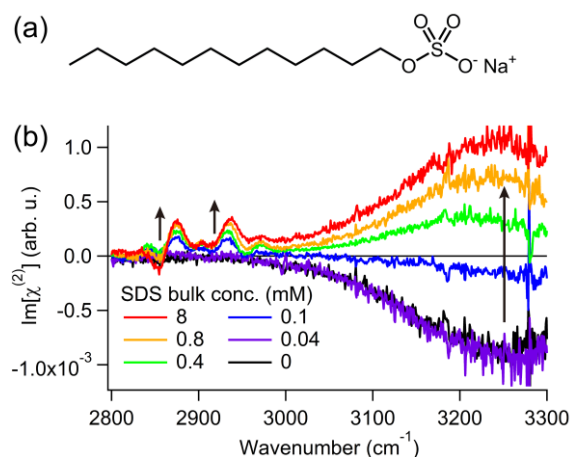


図 3. (a) SDS の分子構造。(b) CaF₂/SDS 水溶液 (pH 6) 界面の $\text{Im}[\chi^{(2)}]$ スペクトルの SDS のバルク濃度依存性。偏光配置は SSP。

キラル VSFG 分光法によるらせん構造を持つポリマー界面の配向解析

(筑波大院・数理物質)

○奥野将成、石橋孝章

Orientational analysis of helical polymers at the interface
by chiral VSFG spectroscopy

(Graduate School of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba)

○Masanari Okuno and Taka-aki Ishibashi

【序】近年開発されたキラル振動和周波発生 (Vibrational Sum Frequency Generation: VSFG) 分光法は、キラルなバルク相や界面を研究する強力な手法として注目されている。この手法は、従来のキラル振動分光法と比べて高い感度を持ち、単分子膜や薄膜のキラリティーの検出が可能である[1]。我々はこれまでに、ヘテロダイン検出キラル振動和周波発生 (HD-キラル VSFG) 分光法を開発し、従来のホモダイン検出キラル VSFG 分光法よりも高感度にキラリティーの検出が可能であることを示した[2]。本研究では HD-キラル VSFG 分光法を、らせん構造を持つポリマーの界面に応用した。らせん構造はキラリティーを持つことから、キラル VSFG 活性となる。本研究では、L-乳酸および D-乳酸を単量体として高分子化したポリ-L-乳酸 (poly-L-lactic acid: PLLA) およびポリ-D-乳酸 (PDLA) に着目した。PLLA および PDLA はそれぞれ左巻きおよび右巻きのらせん構造を取り、アニーリング温度によってバルク中において異なる結晶構造をとることが知られている[3]。これら薄膜試料のキラル VSFG スペクトルを量子化学計算結果とあわせて解析することで、空気/ポリマー界面における分子配向の解析を行った。

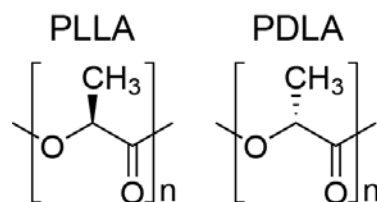


図 1 PLLA および PDLA の構造式

【実験】 PLLA、PDLA (図 1) のクロロホルム溶液を石英基板上にスピコートしたものを試料として測定した。ポリマーの重量平均分子量 (M_w) および数平均分子量 (M_n) はそれぞれ $240,000 \text{ g mol}^{-1}$ および $170,000 \text{ g mol}^{-1}$ である。スピコートした試料は、 200°C で 1 時間アニーリングしたのち直ちに液体窒素にて冷却を行うことで、アモルファス状態とした。その後 80°C もしくは 140°C で 1 時間アニーリングを行った。アモルファス状態および 80°C 、 140°C でアニーリングした試料を HD-VSFG 分光装置にて測定を行った。SFG 過程の可視光を 630 nm 、赤外光を CH 伸縮振動領域に設定した。また、キラル成分の測定には PSP および SPP (左から順に SFG 光、可視光、赤外光の偏光) 偏光配置を、アキラル成分の測定には SSP および PSS 偏光配置を用いた。また、キラルおよびアキラルな HD-VSFG 信号は、バルク相ではなく界面相から発生していると仮定し、スペクトルの解析を行った。

【結果と考察】 図 2 に SSP 偏光配置で測定された HD-アキラル VSFG スペクトルの虚部を示す。観測された 2945 cm^{-1} 付近の負のバンドおよび 3000 cm^{-1} 付近の正のバンドは、それぞ

れ CH_3 対称伸縮および CH_3 逆対称伸縮と帰属した。試料の状態やアニーリング温度によって、SSP および PSS 偏光配置におけるスペクトルに有意な差は見られなかった。また、キラリティーが異なる PLLA と PDLA についても、スペクトルに差は見られなかった。

図 3 に PSP 偏光配置で各試料を測定して得た、HD-キラル VSFG スペクトルを示す。アキラル偏光配置と異なり、試料の間で大きく異なったスペクトルが得られた。第一に、異なるキラリティーを持つ PLLA と PDLA から、同一アニーリング温度において、符号が反転したスペクトルが得られた。これは、HD-キラル VSFG スペクトルが試料のキラリティー、すなわちポリマーのらせんの向きを反映していることを意味している。第二に、試料の状態・アニーリング温度で異なったスペクトルが得られた。アモルファス状態の試料と 80°C でアニーリングした試料は類似したスペクトルを示したのに対して、140°C でアニーリングした試料は、これらの 10 倍程度の大きさでかつ PLLA と PDLA で符号が反転したスペクトルを示した。

以上のように、アキラルな HD-VSFG スペクトルは非常に類似していたのに対して、キラル HD-VSFG スペクトルには試料によって大きな差が観測された。これは、アキラルな信号とキラルな信号が異なる分子種に由来することを示唆している。ポリ乳酸の一本のらせん構造は C_{10} 対称性を持つが、結晶中においてはらせん同士が反並行に配列した D_2 対称性を持つことが知られている[4]。我々は、幾つかの偏光条件で測定したアキラル (SSP、PSS) およびキラル (PSP、SPP) VSFG スペクトルの測定結果を、分子分極率と各偏光条件で観測される二次非線形光学感受率の関係と照合した結果、アキラルな信号は C_{10} 対称性を持つ分子種から、キラルな信号は D_2 対称性を持つ分子種から発生していると考察した。さらに、モデル分子の量子化学計算の結果に基づき、らせん構造における CH_3 対称および逆対称伸縮振動の超分極率の符号を求め、実験で得られた各振動バンドの符号とあわせて解析し、分子配向の決定を試みた。その結果、アキラルなスペクトルから C_{10} 対称性を持つ一本のらせん構造について、各状態のキラルなスペクトルから D_2 対称性を持つ反並行のらせん構造の配向を推定した。また、観測されたアニーリングの方法によるキラル VSFG 信号の大きな変化についても、 D_2 らせん構造の配向方向の変化として解釈できることがわかった。

【参考文献】

- [1] M. Oh-e, et al., *Phys. Rev. Lett.*, **93**, 267402 (2004).
- [2] M. Okuno and T. Ishibashi, *J. Phys. Chem. Lett.*, **5**, 2874-2878 (2014).
- [3] J. M. Zhang, et al., *Macromolecules.*, **38**, 8012-8021 (2005).
- [4] C. Aleman, et al., *Macromolecules*, **34**, 4795-4801 (2001).

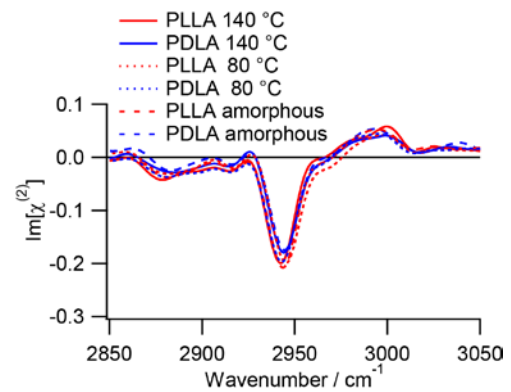


図 2 SSP 偏光配置で得られた各試料の $\chi^{(2)}$ 虚部スペクトル。

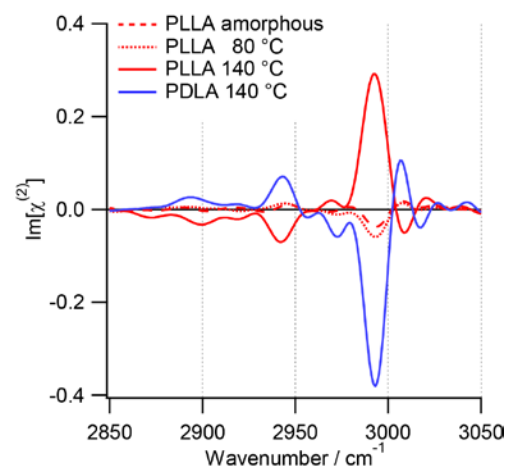


図 3 PSP 偏光配置で得られた各試料の $\chi^{(2)}$ 虚部スペクトル。

X線回折および赤外分光を用いた金属イオン電析過程の時分割計測

(千葉大院工¹, 高輝度光研究セ², 物材機構³)○中村将志¹, 坂西貴広¹, 前畑雄飛¹,
田尻寛男², 坂田修身³, 星永宏¹

**Time resolved measurements using X-ray diffraction and IR spectroscopy
during electrodeposition of metal ions**

(Chiba Univ.¹, JASRI/SPring-8², NIMS³)○M. Nakamura¹, T. Banzai¹, Y. Maehata¹, H. Tajiri²,
O. Sakata³, N. Hoshi¹

【序】異種金属による表面修飾は防食や電子部品の接合など工業的に重要である。最近では高活性なコアシェル型ナノ粒子触媒の調製法にも応用されており[1], 析出層の構造を精密に制御することが求められている。原子レベルで修飾量や構造を制御する方法の1つにアンダーポテンシャル析出(upd)がある。updは金属イオンが基板と強く相互作用するため、熱力学的平衡電位より正電位側において単原子層レベルで析出する。電極電位により析出量などを緻密に制御することができるが、溶媒や電解質イオンが共存しており、金属イオンの析出や溶解過程は複雑となる。これまでに様々な金属イオンの upd について研究されてきたが、多くは静的な構造であり、析出過程を追跡した研究は少ない。

時分割X線回折法を用いてAu(111)電極上におけるCu-upd過程の測定を行ったところ、析出初期において表面から離れた位置にCu²⁺の存在を確認した[2]。本研究では、カウンターアニオンの挙動も追跡するために、表面増強赤外分光(SEIRAS)を用いた時分割計測を行った。さらに、AgおよびBiについても時分割X線回折測定を行いCu析出との比較を行った。

【実験方法】 試料にはAu(111)電極、電解液溶液には0.5 M H₂SO₄+1.0 m M CuSO₄, 0.5 M H₂SO₄+0.5 mM Ag₂SO₄および1.0 M HClO₄+0.5 mM Bi₂O₃を用いた。試料を水素-酸素炎でアニール後、アルゴン雰囲気下で冷却し時分割X線回折用のドロップセルに取り付けた。X線回折測定は大型放射光施設SPring-8のBL13XUで行った。測定にはマルチチャンネルスケーラーを用い、電位ステップ前後の回折強度を時間分解能500 μsで積算した[3]。赤外分光測定では、Auを無電解メッキしたSiプリズムをアニールした作用極を用いた[4]。ステップスキャン法により時間分解能500 μsで測定した。

【結果と考察】 図1に0.5 M H₂SO₄+1m M CuSO₄中におけるAu(111)の時分割SEIRAS結果を示す。硫酸イオンのみが吸着した0.35 V vs Hg/HgSO₄からCuと硫酸イオンが共吸着し√3×√3構造を形成する-0.25 V vs Hg/HgSO₄へ電位ステップ後の経時変化である。1180 cm⁻¹付近のバンドは吸着硫酸イオンのSO伸縮振動である。電位ステップ直後にAu表面に吸着した硫酸イオンのバンドが消失し30 ms以降に再出現する。時分割X線回折による解析でも、はじめにCu²⁺が表面近傍に接近し、30 ms以降

に Cu と硫酸イオンが吸着する最適化モデルが得られており、SEIRAS 結果と一致する。

金属の upd により回折強度が減少する (0 0 1.4)において Cu-upd, Ag-upd および Bi-upd の電位ステップ後の回折強度変化を図 2 に示す。Cu-upd および Bi-upd では電位ステップ直後に強度が増加しており、一方、Ag-upd では強度増加なしに減少していく。X 線構造解析から、この強度増加は、金属イオンが表面近傍に存在するためであり、析出電位へステップ直後は、水和された金属イオンが表面に接近し、その後、水和殻が崩壊して表面に析出する。一方、Ag-upd では、水和殻崩壊過程が観測されず、素早く析出することが分かった。金属イオンの水和構造を DFT 計算したところ、Ag⁺の水和エネルギーは Cu²⁺や Bi³⁺と比べ小さいことが分かり、脱水和過程が金属イオンの析出速度を支配する一因と考えられる。

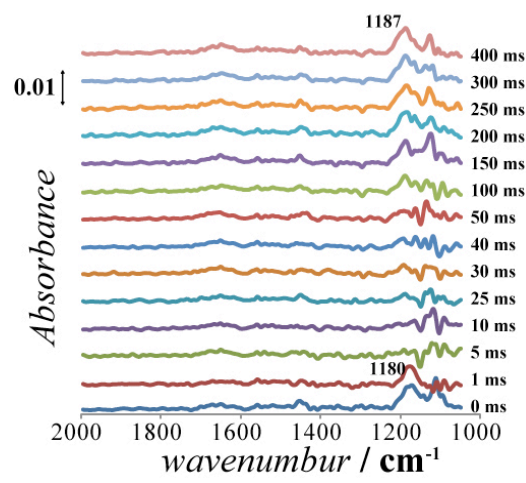


図 1 0.5 M H₂SO₄ + 1m M CuSO₄ 中における Au(111)の時分割 SEIRAS。参照電位 -0.08 V vs Hg/HgSO₄

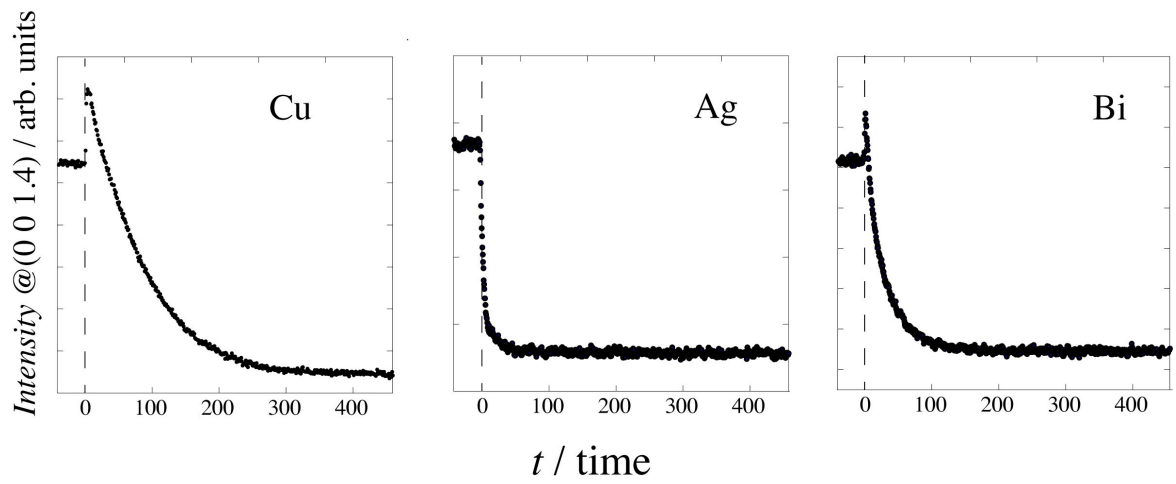


図 2 (0 0 1.4)回折点における Cu-upd, Ag-upd および Bi-upd の回折強度変化

【参考文献】

[1] P. Mani, R. Srivastava, P. Strasser, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 2770 (2008).
 [2] 中村将志, 坂西貴広, 遠藤理, 田尻寛男, 坂田修身, 星永宏, 第 8 回分子科学討論会 3B09.
 [3] M. Nakamura, H. Kaminaga, O. Endo, O. Sakata, N. Hoshi, *J. Phys. Chem. C* **118**, 22136 (2014).
 [4] K. Ataka, G. Nishina, W. B. Cai, M. Osawa, *Electrochem. Commun.* **2**, 417 (2000).

1D15

時間分解可視赤外分光法を用いた粉末酸化チタンのキャリアダイナミクス

(豊田工大¹・JST さきがけ²) ○山方 啓^{1,2}・Junie Jhon M. Vequizo¹, 松永 大典¹

Behavior of photogenerated charge carriers on powder TiO₂ photocatalysts studied by Time-resolved Vis-IR absorption spectroscopy

(Toyota Tech. Inst.,¹ JST/PRESTO²) Akira Yamakata,^{1,2} Junie J. M. Vequizo,¹ Hironori Matsunaga¹

【序】TiO₂にはアナターゼとルチル、ブルッカイトがあり、これらは光触媒として広く用いられている。一般にアナターゼはルチルよりも光触媒活性が高く、特に水や酸素の還元の高い活性を示すことが知られている。一方、ルチルはアナターゼより水の酸化に高い活性を有している。しかし、その理由はまだ十分に解明されていない。光触媒活性は、半導体のバンドギャップを励起して生成した光励起電子や正孔のエネルギー状態とそれらの動きに支配される。したがって、活性の違いを理解するためには、電子や正孔の動きの違いを理解する必要がある。そこで本研究では、時間分解可視近赤外中赤外分光法を用いて、TiO₂粉末のアナターゼとルチルにおける電子と正孔の挙動を調べた¹⁾。単結晶を用いた同様な研究はすでにいくつか報告があり、“アナターゼはルチルより電子と正孔の再結合速度が遅い”と結論されている。しかし、粉末には多くの欠陥が存在し、この欠陥が光励起キャリアの挙動を支配している²⁾。したがって、光触媒について理解するためには、粉末の欠陥におけるキャリアの挙動を理解する必要がある。そこで本研究では、アナターゼとルチル粉末に形成された欠陥における光励起キャリアの挙動の違いを詳しく調べた。

【実験】TiO₂粉末は、触媒学会から提供された参照触媒を用いた。アナターゼ粉末には、TIO-10(A)(粒径：15 nm、表面積：100 m² g⁻¹)と TIO-1(A)(粒径：21 nm、表面積：73 m² g⁻¹)を用いた。また、ルチル粉末には、TIO-6(R)(粒径：15 nm、表面積：100 m² g⁻¹)と TIO-3(R)(粒径：40 nm、表面積：40 m² g⁻¹)を用いた。これらの粉末はCaF₂基板上に固定し、このサンプルプレート反応雰囲気を制御できる分光セルに設置して過渡吸収測定を行った³⁾。

【結果と考察】まず、アナターゼ粉末 TIO-10(A)に 355 nm のレーザーパルス照射して測定した過渡吸収スペクトルを Fig. 1 に示す。TiO₂のバンドギャップを励起すると、25,000~1,000 cm⁻¹の全体にブロードな吸収が観測された。特に、18,000 cm⁻¹付近にピークを持ち 10,000 cm⁻¹まで続くブロードな吸収と、4,000 cm⁻¹以下には低波数になるにつれ吸収強度が大きくなる特徴的な二つの吸収バンドが観察された。4,000 cm⁻¹以下に観察される右肩上がりの吸収は、伝導帯内に生成した自由電子のバンド内遷移、あるいは、伝導帯のすぐ下に形成された浅い表面準位から伝導帯への電子遷移に帰属されている。一方、25,000~10,000 cm⁻¹に観察されるブロードな吸収は深くトラップされた電子や正孔に帰属される。この吸収の詳細な帰属は、気相に反応ガスを導入し、その減衰過程を解析することで確認することができた¹⁾。

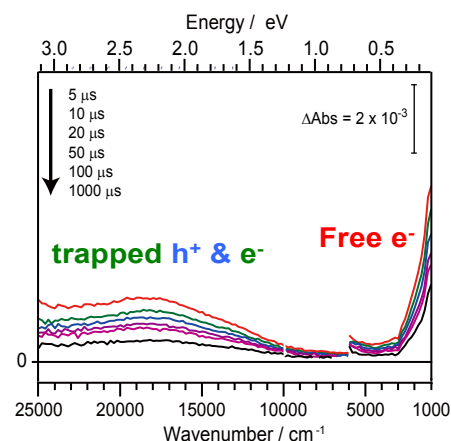


Fig. 1 Transient absorption spectra of anatase TiO₂ powder (TIO-10) irradiated by UV laser pulses (355 nm, 6-ns duration, 0.5 mJ per pulse, and 5 Hz).

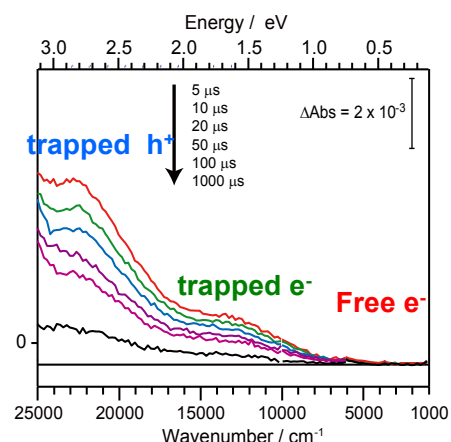


Fig. 2 Transient absorption spectra of rutile TiO₂ powder (TIO-6) irradiated by UV laser pulses (355 nm, 6-ns duration, 0.5 mJ per pulse, and 5 Hz).

次に、ルチル粉末 TIO-6(R)を用いて同様な実験を行った。まず、TIO-6(R)に 355 nm の紫外光レーザーパルスを照射して測定した過渡吸収スペクトルを Fig. 2 に示す。この図を見て分かるように、過渡吸収スペクトルの形状は、アナターゼ粉末とは全く異なる。22000 cm^{-1} (455 nm) と 13000 cm^{-1} (769 nm) 付近のブロードな吸収はそれぞれ正孔とトラップ電子に帰属された¹⁾。そして、最も大きな違いはアナターゼ粉末で強く現れた 4000 cm^{-1} 以下の自由電子に帰属される吸収がほとんど観察されないことである。この結果は、ルチル粉末の場合、マイクロ秒領域に残存する自由電子の数はアナターゼ粉末と比べて極端に少ないことを意味している。

次にアナターゼ粉末とルチル粉末における自由電子とトラップ電子、正孔の減衰過程を比較するためにフェムト秒領域におけるこれらの減衰過程を調べた。2000、14300、22000 cm^{-1} における減衰曲線を 0 ps で規格化した結果を Fig. 3 に示す。その結果、アナターゼ粉末の場合には、TIO-1(A)と TIO-10(A)は、いずれにおいてもこの三つの曲線はほぼ重なっており、自由電子とトラップ電子、正孔はほぼ同じような速度で減衰することがわかる。しかし、ルチル粉末の場合(TIO-3(R)と TIO-6(R))には、トラップ電子と正孔の減衰速度はほぼ同じであるのに対して自由電子が極端に速く減衰する。つまり、ルチル粉末において自由電子の減衰速度が速い原因は再結合速度が速いのではなく、自由電子が深い欠陥準位にトラップされる速度が速いことを意味している。

アナターゼ粉末とルチル粉末の光触媒活性の違いは、Fig. 4 に示すように欠陥準位の深さの違いで説明することができる¹⁾。アナターゼの場合、欠陥準位の深さは Fig. 1 の吸収端 (< 1000 cm^{-1} , ~0.1 eV) より伝導帯下端から 0.1 eV 以下と求められた。一方、ルチルの場合には Fig. 2 の吸収端 (>7000 nm , ~0.9 eV) より 0.9 eV 以上もあることがわかる。つまり、アナターゼの自由電子とトラップ電子は熱平衡にあり、その寿命は 1 ms 以上あるのに対し、ルチル粉末の場合、自由電子は数 ps 以内に大部分が深くトラップされマイクロ秒領域ではほとんど残存していない。自由電子は、深くトラップされた電子より高い反応活性を有するのでアナターゼ粉末はルチル粉末より高い還元活性を有していると説明することができる。

一方、電子が深くトラップされると再結合が抑制される。その結果、Fig. 1 と 2 を比べて見て分かるようにマイクロ秒領域における正孔の残存数はアナターゼ粉末よりルチル粉末の方が多い。水の 4 電子酸化反応のような多電子酸化反応では、正孔の残存数が活性を支配する。そのため、正孔の残存数が多いルチル粉末がアナターゼ粉末より、高い水の酸化活性を有していると考えられる。つまり、粉末粒子表面に存在する欠陥準位の違いが、アナターゼ粉末とルチル粉末の還元活性と酸化活性の違いを支配していることが分かった。

- 1) A. Yamakata, J. J. M. Vequizo and H. Matsunaga, *J. Phys. Chem. C*, 2015, **119**, 24538.
- 2) A. Yamakata, J. J. M. Vequizo and M. Kawaguchi, *J. Phys. Chem. C*, 2015, **119**, 1880.
- 3) A. Yamakata, M. Kawaguchi, N. Nishimura, T. Minegishi, J. Kubota and K. Domen, *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 23897.

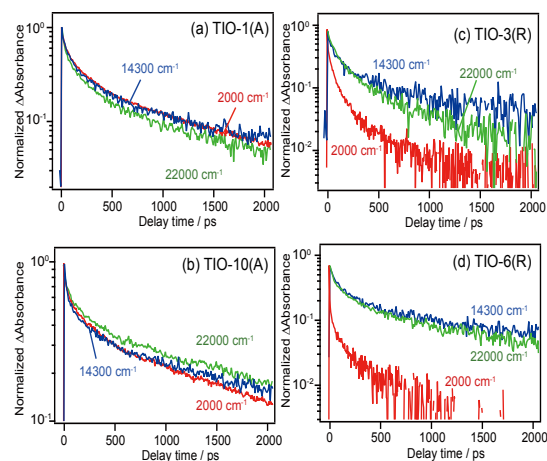


Fig. 3 Normalized transient decays of electrons and holes in TIO-1(A), TIO-10(A), TIO-3(R), and TIO-6(R), measured in vacuum and probed at 2000, 14300, and 22000 cm^{-1} .

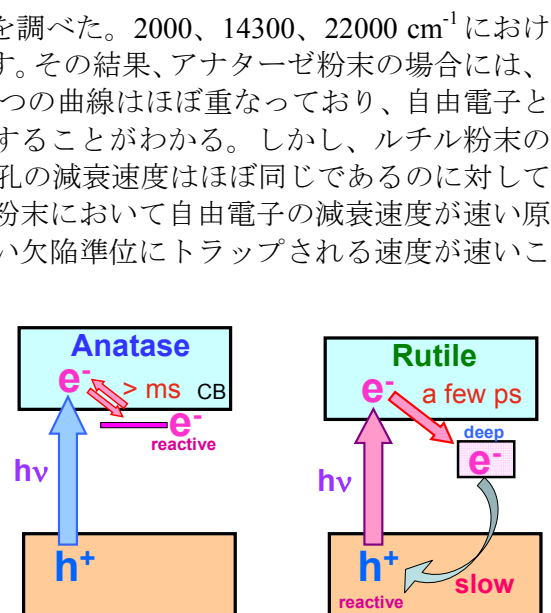


Fig. 4 Difference of the depth of the electron-traps causes curious behaviors of photogenerated electrons and holes on anatase and rutile TiO_2 powders.

金属酸化物の表面欠陥の操作反応

(東北大融合研*, 理研 Kim 表面界面研**, 京大産官学***,
University College London****, 東北大 WPI-AIMR*****,
千葉大院理*****, 東大院新領域*****)
○湊 丈俊*, **, *** · Pang Chi-Lun **** · 浅尾直樹***** ·
山本嘉則***** · 中山隆***** · 川合真紀***** · 金 有洙**

Manipulation of surface defects on metal oxide

(International Advanced Research and Education Organization, Tohoku University*, Kim Surface and Interface Laboratory, RIKEN **, Office of Society-Academia Collaboration for Innovation, Kyoto University***, University College of London****, WPI-Advanced Institute for Materials Research, Tohoku University*****, Department of Physics, Chiba University*****, Department of Advanced Materials Science, The University of Tokyo*****)
○Taketoshi Minato*, **, ***, Chi-Lun Pang****, Naoki Asao*****, Yoshinori Yamamoto*****, Takashi Nakayama*****, Maki Kawai*****, Yousoo Kim**

【序】

金属酸化物は、触媒、電極、半導体、超伝導など様々な興味深い機能を示す [1, 2]。これらの機能は、酸素欠損、吸着物、格子間金属などの原子欠陥（ルチル型二酸化チタン (TiO_2) の例を図 1 に示す。) に強く影響を受けることから、欠陥制御により新規な機能創成が期待されており、その実現の為に、原子欠陥の物性解明が強く求められている [1,2]。これまで我々は、金属酸化物の原子欠陥との相互作用が

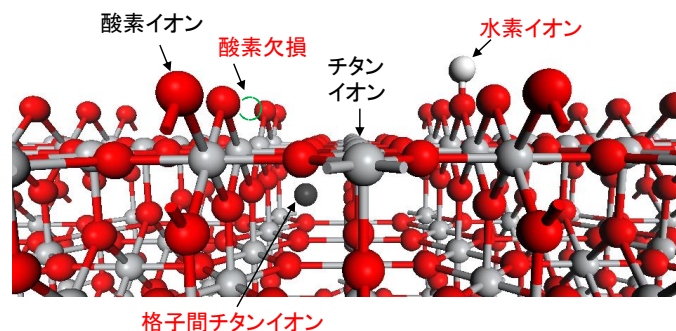


図 1. TiO_2 に存在する原子欠陥 (赤字)

触媒作用に与える効果 [3]、原子欠陥が創る非局在した電子状態 [4]、秩序性が局所伝導性に与える効果 [5]などを明らかにしてきた。本発表では、 TiO_2 の原子欠陥について、電場と電子励起によって進行する制御反応の機構 [6]と、原子欠陥に電場を印加することによる反応生成物 [7]について報告する。

【実験・計算】

実験は、超高真空中（ベース圧 = 4×10^{-9} Pa）、低温（77 K）下で走査トンネル顕微鏡（STM）を用いて行った。試料は TiO_2 の単結晶 110 面を用いた。試料表面は、 Ar^+ スパッタリングとアニーリングで清浄化した。原子欠陥の反応機構解析はアクションスペクトロスコピー [8]により解析した。密度汎関数計算は、Tokyo ab initio program package (TAPP) [9]を用いた。電場の効果を解析する為に field-induced charge sheets methods [10]を用いた。

【結果と考察】

TiO_2 表面の代表的な原子欠陥である吸着水素イオンは STM の探針からの電圧刺激により脱離することが出来る [11, 12]。この反応について、アクションスペクトロスコピーを用いて反応機構を解析し、電場による反応障壁の幅の減少と電子励起によりトンネル反応が進行するという新しい反応機構（図 2）を明らかにした。これまで、異種イオン間のオージェ緩和過程 [13]や陽電子 [14]を用いた励起により、酸素イオンの電荷を変化させ、チタンイオンとの静電反発により表面欠陥を制御する方法が明らかとなっていたが、本研究で新たな反応機構を明らかにした [6]。講演では、電場印加による原子欠陥の反応によって、 TiO_2 表面に生成する新たな生成物 [7] についても報告する。

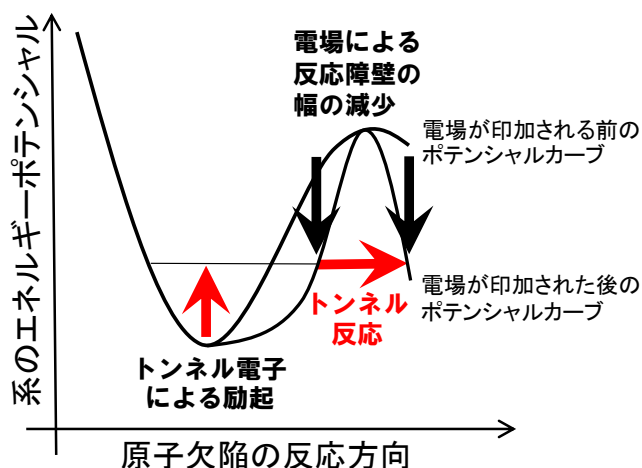


図 2. 解明した原子欠陥の反応機構

【文献】

- [1] C. L. Pang *et al.*, *Chem. Rev.*, **113**, 3887–3948 (2013).
- [2] T. Minato, *The Chemical Record*, **14**, 923–934 (2014).
- [3] T. Minato *et al.*, *Surf. Sci.*, **566-568** 1012-1017 (2004).
- [4] T. Minato *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **130**, 124502 (2009).
- [5] K. Iwaya *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **111**, 126104 (2013).
- [6] T. Minato *et al.*, *ACS Nano*, **7**, 6837–6842 (2015).
- [7] *in preparation*.
- [8] Y. Kim *et al.*, *Prog. Surf. Sci.* **90**, 85-143 (2015).
- [9] J. Yamauchi *et al.*, *Phys. Rev. B* **54**, 5586–5603 (1996).
- [10] S. Kajita *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **76**, 044701 (2007).
- [11] S. Suzuki *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 2156–2159 (2000).
- [12] T. Minato *et al.*, *J. Mater. Res.* **27**, 2237–2240 (2011).
- [13] M. L. Knotek *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **40**, 964–967 (1978).
- [14] T. Tachibana *et al.*, *Phys. Rev. B*, **89**, 201409(R) (2014).

1D17

TiO₂ (110) 表面の sub-surface Ti サイトにおける余剰電子の強い局在化

(東大院・理¹, 東工大・物質理工², 理研 CEMS³, 物材機構・機能性材料⁴, 東北大 AIMR⁵)

○神坂 英幸¹, 清水 亮太², 岩谷 克也³, 大澤 健男⁴, 白木 将⁵,

長谷川 哲也¹, 一杉 太郎²

Electron localization at the second-layer Ti sites of rutile TiO₂ (110)

(Univ. of Tokyo¹, Tokyo Tech², RIKEN³, NIMS⁴, Tohoku Univ.⁵)

Hideyuki Kamisaka,¹ Shimizu Ryota,² Katsuya Iwaya,³ Takeo Ohsawa,⁴

Susumu Shiraki,⁵ Tetsuya Hasegawa,¹ Taro Hitosugi²

【序】

二酸化チタン(TiO₂)の電子輸送や光触媒反応において、バンドギャップ内に生成する不純物準位の関与が議論されている。バルク内部での不純物準位は、これまで種々の分光法により、酸素欠損によって生じる余剰電子が、隣接した Ti 3d 軌道にトラップされる描像で説明されてきた[1]。しかしながら、近年の走査型トンネル顕微鏡/分光法(STM/STS)によれば、表面酸素欠損近傍における余剰電子は隣接する Ti 数原子に渡って広がっており[2]、余剰電子のトラップ機構はバルク内部と異なることが指摘されている。そこで本研究では、原子スケールでの構造・電子状態評価が可能な STM/STS を用いて、ルチル型 TiO₂ (110) 清浄表面における欠陥種とその電子状態を調べ、余剰電子の強い局在化を引き起こす要因を検証した。さらに、第一原理計算による STM 像のシミュレーションも行った。

【実験および計算手法】

信光社製のノンドーブルルチル型 TiO₂(110)単結晶基板を用い、20%フッ化水素酸による化学エッチングを施した[3]。超高真空内において、サンプル裏面に蒸着した Pt 薄膜を通じて直流通電加熱を行い、500°Cにて脱ガス後に 1050°Cにて 5 分の加熱処理した後、78 K において STM/STS 測定を行った。

標準的なバンド計算ソフト (VASP) を用いて、ルチル型 TiO₂(110)面を薄膜モデル (単位セルの表面積 1.32×1.21nm, 膜厚 1.92 nm, 真空層 4.08 nm) の電子状態計算と構造最適化を行った。Ti_{2nd} に配位した酸素に水素付加を行い、構造最適化して H 付加モデルとした。H 付加モデルから H⁺を抜き取り、Ti_{2nd} に電子が補足されたポーラロンモデルとした。PBE+*U* 汎関数を用い、Hubbard パラメータは+*U*(Ti 3d) = 3.90 eV, +*U* (O 2p) = 5.25 eV とした。表面から 0.42 nm 離れた高さで、 Tersoff-Hamann 法に基づく STM 像の計算を行った。電子状態の積分範囲は、伝導体下端から 1.35 eV までとした。

【結果と考察】

非占有状態の STM 像(図 1)においては 3 種類の欠陥が確認された。6 配位 Ti 上の酸素欠損(V_o, 欠陥 I)と残留水分子との反応によって生じる水酸基(-OH, 欠陥 II)の他に、5 配位 Ti 列上に緩やかな凸構造をとる欠陥 III を確認した。単位格子を重ね合わせたところ、この欠陥 III の中心は再表面の原子サイトではなく、第 2 層目に存在する Ti_{2nd} サイトに相当することがわかった。続いて、これらの欠陥を含む領域において Ti³⁺由来の不純物準位で局所状態密度をマッピングした(図 2)。すると、表面第 1

層の V_O や $-OH$ 近傍では局在は見られないものの、 Ti_{2nd} サイト上で余剰電子の強い局在を確認した。

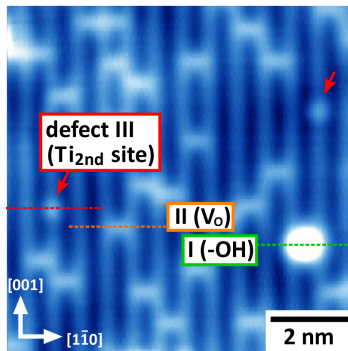


図 1: TiO_2 (110)表面の STM 像。
 $V_s = +2.5$ V, $I_t = 30$ pA. V_O , $-OH$ の他に欠陥 III が観測されている。

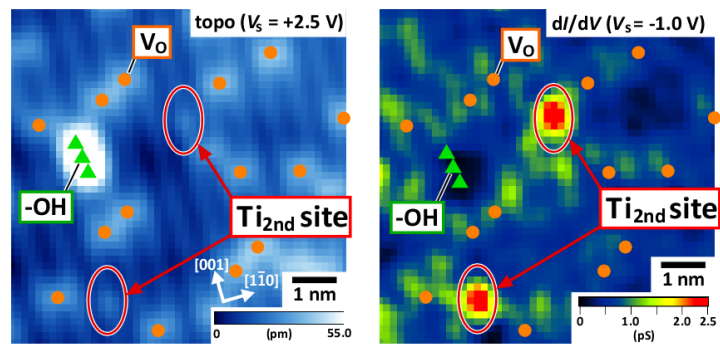


図 2: STS 測定中に取得した STM 像と不純物準位($V_s = -1.0$ V)での局所状態密度マップ。 V_O 周辺では隣接 Ti 数原子に状態密度が確認されるが、 Ti_{2nd} サイトには強い局在がみられる。

図 3 に、ポーラロンモデルで捕捉された電子の波動関数、および STM 像のシミュレーション結果を示す。酸素欠陥や格子間 Ti , H 不純物, Al 不純物等では STM 像と Ti_{2nd} の電子局在が説明できない。また、ポーラロンモデルの電子捕捉エネルギーは 0.27 eV と見積もられ、 78 K よりも十分に大きかった。これらの結果から、defect III は表面ポーラロンによるものと結論した。

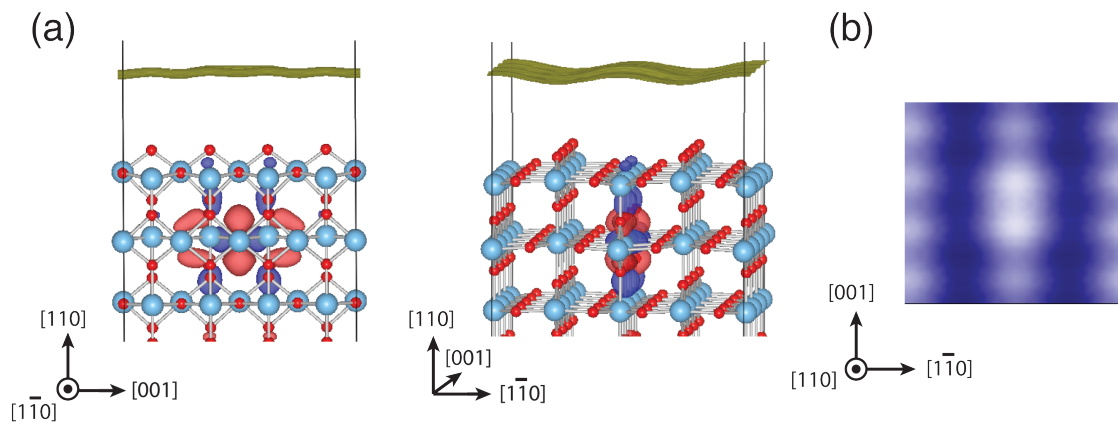


図 3: (a) 第一原理計算で求めた TiO_2 (110)表面の Ti_{2nd} に捕捉された電子の波動関数を二方向から図示したもの。 (b) シミュレーションで求めた STM 像。

【謝辞】

本研究は日立中央研究所の橋詰富博博士のご協力を頂いた。本研究の計算の一部は、自然科学研究機構 計算科学研究センターの計算機資源を用いて行われた。

【参考文献】

- [1] U. Diebold, *Surf. Sci. Rep.* **48**, 53 (1998).
- [2] T. Minato *et al.*, *J. Chem. Phys.* **130**, 124502 (2009).
- [3] Y. Yamamoto *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **L44**, 511 (2005), R. Shimizu *et al.*, *Appl. Surf. Sci.* **257**, 4867 (2011).

ゼオライト場を利用して創製した新奇な活性酸素種の電子状態解析：

[ZnO]⁺および[ZnO₃]⁺

(JST さきがけ^A、岡山大院自^B、京都工繊大院工^C)

織田晃^{A, B}・大久保貴広^B・湯村尚史^C・小林久芳^C・黒田泰重^B

Electronic state analysis of the novel “reactive oxygen species” formed in zeolite: [ZnO]⁺ and [ZnO₃]⁺

(JST PRESTO^A, Okayama Univ.^B, Kyoto Institute of Technology^C)

Akira Oda^{A, B}・Takahiro Ohkubo^B・Takashi Yumura^C・Hisayoshi Kobayashi^C・
Yasushige Kuroda^B

緒言: 活性酸素種のひとつとして知られているオキソ配位子は「高酸化状態をとりうり、且つ4個程度のd電子数をもつ金属」上で安定に形成しやすい。例えば、Ti⁴⁺やV⁵⁺のオキソ化合物はよく知られている。一方、とりうる酸化状態が低く、d電子数が多い金属上ではオキソ配位子は安定化することが難しい。なぜならば、オキソ-金属間の電子間反発が強く働くためである。それゆえ、周知のオキソ配位子は周期表の9族よりも左の金属上のものばかりである¹。

そのような中、我々は、MFI型ゼオライト中の特定のサイト上にイオン交換されたZn²⁺上で不均一結合開裂して形成したヒドリド種と酸素とを光反応させることで亜鉛のオゾナイド(O₃⁻)種を創り出せること、形成したオゾナイド種は真空条件下では酸素の脱離を伴ってオキシル(O⁻)種に分解されること、および分解後再び酸素ガスにさらすことでオゾナイド種が再生することを発見した(図1)。即ち、ゼオライトのサブナノ空間場を利用して新奇な活性酸素種の創製に成功した。

結果と考察: 東ソー社製のMFI型ゼオライト(Si/Al=11.9)を硝酸亜鉛水溶液中で室温で攪拌し、洗浄、乾燥することでイオン交換率95%の亜鉛イオン交換MFI(ZnMFI)を得た。これを873 Kで真空処理後、室温近傍で水素処理すると、特定のZn²⁺サイト上で水素分子の不均一結合開裂が室温でさえも生じ、水素解離吸着種(hydride: 図1のi)が形成される²。水素処理後、試料を酸素ガス下でUV(λ<300 nm)照射するとhydrideは酸素分子と反応して「300-600 nmの領域に振動電子遷移に由来するDRバンドを与えるozonide(図1, 2のii)」に転換される。観測されたバンドの位置や形状はArマトリックス上、10~20 Kという極低温条件下で合成された亜鉛のオゾナイド化合物のものとい一致を示した³。加えて、ESR測定によってもozonideの形成が支持された。

Ozonide が形成すると同時に Zn-H 振動に由来する IR バンドが消失すること、水素処理していない試料を酸素ガス下で UV 照射しても ozonide に由来する DR バンドが観測されなかったことから、hydride が ozonide の前駆体であることも明らかとなった。Ozonide 形成後、室温で真空排気を行うと、ozonide は O_2 の脱離を伴い「833 nm の領域に p-p 禁制遷移に由来する DR バンドを与える oxyl (図 1, 2 の iii)」に分解する。興味深いことに試料を再び酸素ガスにさらすと ozonide が再生する。Ozonide の振動電子遷移エネルギーやスペクトルのパターン、oxyl の p-p 禁制遷移エネルギー、ozonide の可逆な分解・形成反応 ($O_3^- \rightleftharpoons O^- + O_2$) は DFT 計算によって再現でき、図 1 の反応がゼオライト空間内で起ることを計算化学的にも実証した。

講演では、MFI 中の特異空間場を利用して安定に形成された新奇な活性酸素種の電子状態について実験と計算の両観点から議論する。

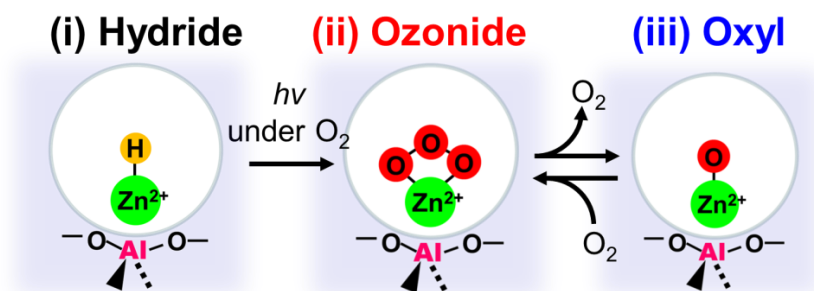


図 1. 反応スキーム.

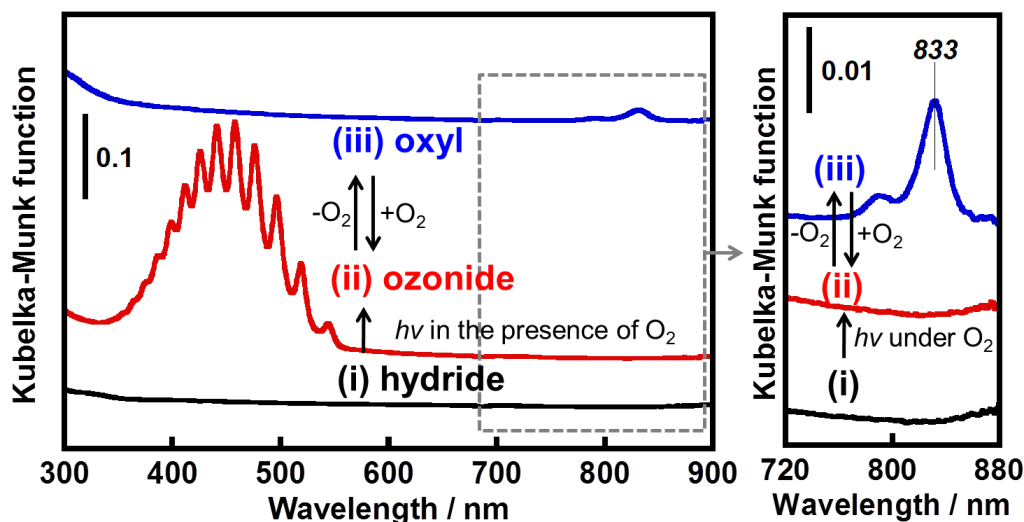


図 2. UV-vis. DR スペクトル.

参考文献 : [1] K. P. O'Halloran et al., *Inorg. Chem.* **51**, 7025 (2012); [2] A. Oda et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 7719 (2012); [3] E. S. Prochaska et. al., *J. Chem. Phys.* **72**, 6782 (1980).