

## 二次元物質によるアルカリ単原子層プラズモン応答の変調

<sup>1</sup>京大院理, <sup>2</sup>分子科学研究所, <sup>3</sup>豊田理化学研究所, <sup>4</sup>JST さきがけ  
○吉田龍矢<sup>1</sup>, 田中駿介<sup>1</sup>, 渡邊一也<sup>1</sup>, 杉本敏樹<sup>2,4</sup>, 松本吉泰<sup>3</sup>

### Modulation of plasmonic response of alkali atomic layer by two-dimensional materials

○Tatsuya Yoshida<sup>1</sup>, Shunsuke Tanaka<sup>1</sup>, Kazuya Watanabe<sup>1</sup>, Toshiki Sugimoto<sup>2,4</sup>,  
Yoshiyasu Matsumoto<sup>3</sup>

<sup>1</sup> *Department of Chemistry, Kyoto University, Japan*

<sup>2</sup> *Institute for Molecular Science, Okazaki, Japan*

<sup>3</sup> *Toyota Institute of Physical and Chemical Research, Nagakute, Japan*

<sup>4</sup> *Japan Precursory Research for Embryonic Science and Technology (PRESTO), Japan  
Science and Technology Agency (JST), Saitama, Japan*

**【Abstract】** In this work, we study modulations of plasmonic response of alkali metal atomic layer induced by direct contact with two-dimensional materials: graphene and hexagonal boron nitride. Steady state reflectivity measurement in visible region revealed that the absorption spectra due to overlayer plasmon of cesium monolayer on Ir(111) shows significant narrowing in its band width when the cesium layer is intercalated between the two dimensional material and Ir substrate. Ultrafast responses of the plasmon were studied by transient reflectivity measurements with laser pulses in resonance with the plasmon transition, and the responses exhibit coherent transients whose structure depends on the interaction with the two-dimensional materials.

**【序】** 近年、金属ナノ構造におけるプラズモン応答が盛んに研究されているが、プラズモンを保持する金属とその周囲の媒体との相互作用がプラズモンの特性に及ぼす影響については不明な点が多い。我々は Ir(111)上のアルカリ金属原子層に誘起されたオーバーレイヤープラズモンに注目し、グラフェンおよび窒化ホウ素との相互作用による変調を可視域の定常反射率測定およびフェムト秒時間分解測定により調べた。

#### 【実験】

実験はすべて超高真空下 ( $< 5.0 \times 10^{-8}$  Pa) で行った。Ir(111)単結晶清浄表面にアルカリ原子(Cs, K)を曝露する、あるいは、化学気相蒸着法により Ir 表面に h-BN またはグラフェンを作成しその後アルカリ原子を曝露することで、Cs 単原子層および 2次元物質にアルカリ原子が層間挿入した試料を作成した。定常反射スペクトル測定は、光源にハロゲンランプまたは D<sub>2</sub> ランプを用いてアルカリ金属被覆率に依存した反射率スペクトルを計測した。フェムト秒時間分解測定は、Ti:sapphire 再生増幅器をベースとした OPA の出力 (570 nm, 30 fs) を光源として反射型の pump-probe 計測により行った。

## 【結果・考察】

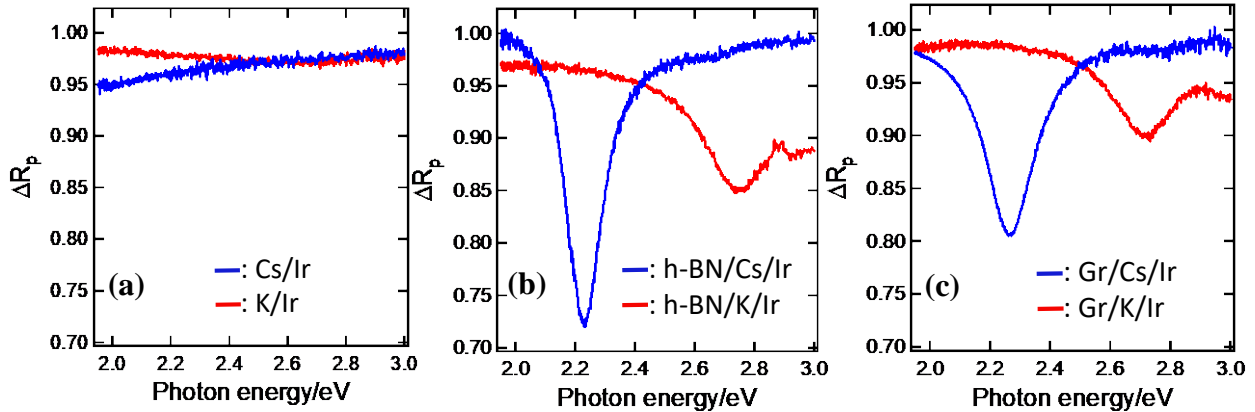


Fig. 1. Reflectivity change of Ir(111) induced by alkali atom deposition: (a) Clean Ir(111), 120 K, (b) h-BN covered Ir(111), 120 K, and (c) graphene covered Ir(111), 293 K

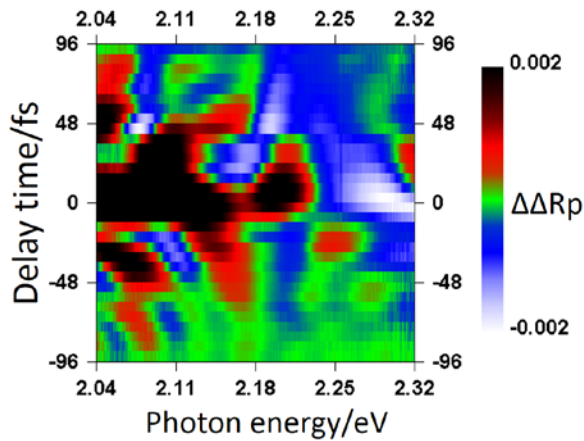


Fig. 1 にアルカリ原子の吸着による p 偏光反射率変化スペクトルの測定結果を示す。Fig. 1 (a) は清浄 Ir(111)表面、(b), (c) はそれぞれ h-BN、グラフェンで覆われた Ir(111)での結果である。Fig. 1 (a) のブロードな反射率変化は Cs 単原子層における表面垂直方向の電荷密度揺らぎによるオーバーレイプラズモンと帰属されている[1]。h-BN またはグラフェン

の存在によりオーバーレイプラズモンのスペクトル形状が著しく変化し、Cs の場合(青線)は h-BN では 2.21eV、グラフェンでは 2.25 eV にピークを持つ共鳴吸収帯が現れた。同様の共鳴ピークの先鋭化は Cs の代わりに K を用いた場合(赤線)にも観測され、これは 2次元物質によらず、アルカリオーバーレイプラズモンに共通して観測される現象と考えられる。

Fig. 2 に h-BN/Cs/Ir (Fig. 1 (b)の青線) に対して時間分解計測を行った結果を示す。負の遅延時間には、遅延時間に依存した周期の振動構造がスペクトルに現れ、これは perturbed-free induction decay によるものと考えられる。時間原点付近では、共鳴ピークより低エネルギー側で反射率の増大が起き、これは励起光のスペクトルが共鳴吸収帯の全体をカバーしているにも関わらず、著しく非対称な変調が起きていることを意味する。正の遅延時間に現れるスペクトル構造は、定常反射スペクトルには観測されない周期的な変調を有し、単なる熱化による信号ではないコヒーレント過渡応答が含まれていると考えている。また、h-BN のない場合の Cs 単原子層の応答では異なる周期のスペクトル構造が観測されたことから、2次元物質との相互作用により時間領域の応答も大きく変調を受けていることが分かった。

## 【参考文献】

[1] A. Liebsch *et al.* *Phys. Rev. B.* **41**, 15 (1990)

## 遠紫外プラズモン共鳴センサーの表面敏感性の検討

阪大院基礎工

○田邊一郎, 清水武蔵, 川端陸斗, 福井賢一

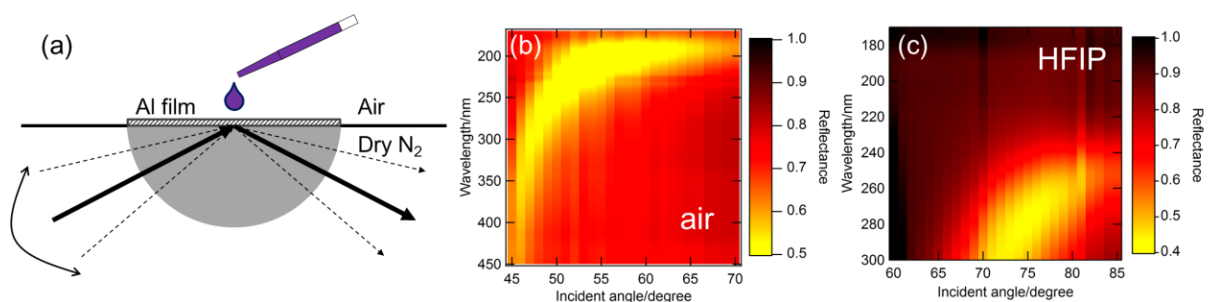
### Surface sensitivity of plasmon resonance sensors working in far-ultraviolet region

○Ichiro Tanabe, Musashi Shimizu, Rikuto Kawabatam, Ken-ichi Fukui  
Graduate School of Engineering Science, Osaka University, Japan

**【Abstract】** The surface plasmon resonance (SPR) properties of Al thin films were investigated by varying the refractive index of the environment near the films in the far-ultraviolet (FUV, 120-200 nm) and deep-ultraviolet (DUV, 200-300 nm) regions. An original FUV-DUV spectrometer that adopts an attenuated total reflectance (ATR) system was used. The measurable wavelength range was down to the 180 nm, and the environment near the Al surface could be controlled. The FUV-DUV-SPR sensor is expected to have three important advantages compared to conventional visible-SPR sensors: higher sensitivity, material selectivity, and surface sensitivity. In particular, the surface selectively was investigating by making thin (several nanometer thickness) organic film on the Al. It was revealed that the SPR wavelength shifted in response to the organic film thickness: i.e. the thicker organic film induced the longer wavelength shift of the Al-SPR.

**【序】** 近年、可視域よりも高いエネルギーや強い電子共鳴を利用する観点から、紫外プラズモニクス研究が注目を集めている。我々は最近、遠紫外(FUV, <200 nm)から深紫外(DUV, <300 nm)領域を利用した新しいプラズモン共鳴(SPR)センサーの可能性を提案し、報告してきた[1]。本系は、紫外域における物質の高い屈折率や豊富な電子共鳴により、高いセンサー感度や物質選択性が期待できる。また、波長の短い光を利用するため、測定空間に対応するエバネッセント波の染み出し深さが小さくなり、可視 SPR センサーよりも高い表面敏感性が期待される。本発表では特に、アルミニウム上にナノメートルオーダーで厚さを制御した有機薄膜を作成し、SPR 特性に及ぼす影響を検討したので報告する。

**【方法 (実験・理論)】** 独自の減衰全反射(ATR)型の分光装置(Fig. 1a)を利用することで、プリズムに蒸着したアルミニウム表面の環境を自由に制御して、SPR 特性を測定することができる。

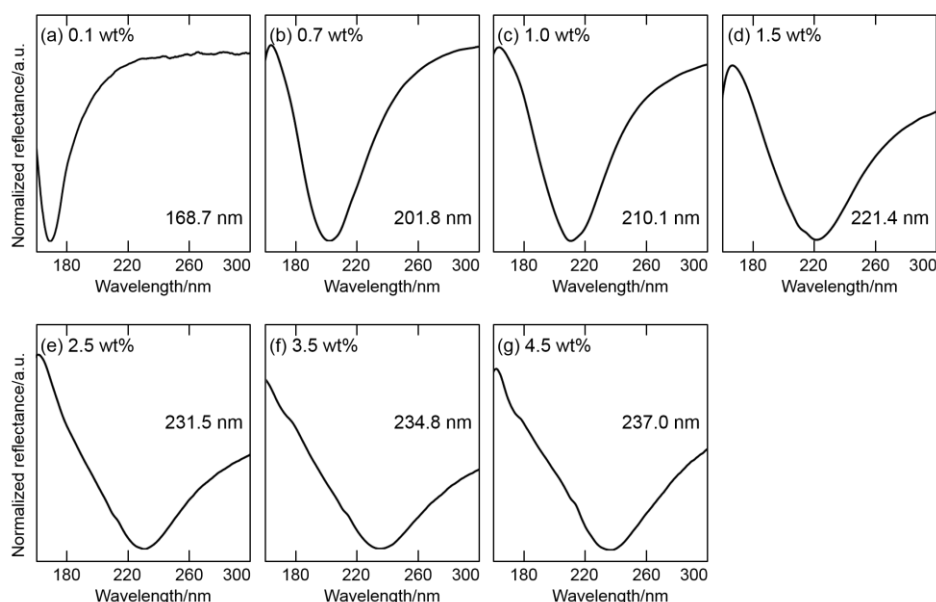


**Fig. 1.** (a) A schematic illustration of an ATR system, and (b, c) measured SPR properties of an aluminum film in (b) air and (c) organic liquid (1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol, HFIP).

これまでに、石英プリズム上に蒸着したアルミニウム薄膜に有機液体 (1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol, HFIP,  $n_D = 1.275$ ) を滴下することで、大気中で測定した場合と比較して、SPR 波長は長波長側に、SPR 角度は高角側にシフトすることを明らかにした (Fig. 1b and c)。また、入射角度を  $70^\circ$  に固定してサファイヤプリズム上のアルミニウム薄膜の反射スペクトルを測定した結果、滴下する液体試料 (HFIP、水、2-プロパノール、2-ブタノール、1-オクタノール) の屈折率と SPR 波長の間に強い正の相関があることが明らかとなった。これらの結果は、アルミニウムが紫外域で屈折率センサーとして機能することを示している。

本研究では、サファイヤプリズム上に蒸着したアルミニウム上に、スピコート法で厚さを制御した (3-100 nm 程度) 有機薄膜を蒸着し、SPR 波長の変化を測定した。有機薄膜としては、厚さをナノメートルオーダーで簡単に制御できる、イオン液体 (Methyl-trioctylammoniumbis(trifluoromethylsulfonyl)imide: MTOA-TFSI) を用いた。

**【結果・考察】** イオン液体薄膜の膜厚を制御するために、メタノールを溶媒として、イオン液体濃度を 0.1, 0.7, 1.0, 1.5, 2.5, 3.5, 4.5 wt% と変化させてスピコートした。スピコート前のアルミニウム薄膜からの反射光をリファレンスとして、イオン液体薄膜形成後の反射スペクトルを測定した。その結果、Fig. 2 に示すように、イオン液体濃度が高くなるほど、SPR 波長はレッドシフトした。X 線光電子分光法 (XPS) で見積もったイオン液体薄膜の厚さは、0.1 wt% で約 2.8 nm、1.0 wt% で 16.4 nm である。すなわち、ナノメートルオーダーのイオン液体薄膜の厚さ変化を、SPR 波長のシフトとして検出できたことがわかる。また、3.5 wt% と 4.5 wt% の場合にはほとんど SPR 波長に差が見られないことから、これらの濃度で作製したイオン液体薄膜の厚さが、本系の測定空間に対応していると考えられる。これらの挙動について、フレネルの式に基づく数値シミュレーションによる検討も行った。



**Fig. 3.** Reflection spectra of the Al film on the sapphire prism on which the ionic liquid films were spin-coated with (a) 0.1, (b) 0.7, (c) 1.0, (d) 1.5, (e) 2.5, (f) 3.5, and (g) 4.5 wt%. Inset values represent the SPR wavelength.

### 【参考文献】

[1] I. Tanabe *et al.*, **Opt. Express**, 2016, 24, 21886; **Sci. Rep.**, 2017, 7, 5934; **Chem. Lett.**, 2017, 46, 1560.

## プラズモン場を用いたラマン分光理論

<sup>1</sup>北大院総化, <sup>2</sup>北大院理, <sup>3</sup>京大ESICB

○竹中将斗<sup>1</sup>, 岩佐豪<sup>1,2,3</sup>, 武次徹也<sup>1,2,3</sup>

### A theoretical study of plasmon enhanced Raman spectroscopy

○Masato Takenaka<sup>1</sup>, Takeshi Iwasa<sup>2</sup>, Tetsuya Taketsugu<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University, Japan

<sup>2</sup> Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University, Japan

<sup>3</sup> ESICB, Kyoto University, Japan

**【Abstract】** Plasmonic fields are widely utilized to enhance Raman spectroscopic signals up to  $10^{14}$  times because the plasmon excited at the metal nanostructures enhances the incident light and scattered light for the Raman signals from molecules by several orders of magnitudes. In addition, it is known that the field gradient changes the Raman selectivity. Previous studies investigated the effect of quadrupole interaction that couples the molecular quadrupole moment and the first-order derivative of an electric field. However, the quadrupole interaction is not necessarily sufficient to deal with the strongly varying electric fields at the molecular scale correctly. In this study, we developed a theoretical method to calculate Raman spectra with plasmonic fields by using the multipolar Hamiltonian which includes all of the multipolar interactions. With this method, we investigate a model system for a tip enhanced Raman spectroscopy of benzene. The spectra reflected the effect of spatial structure of the electric fields around the tip modeled by tetrahedral Au<sub>20</sub> cluster, which cannot be considered with just the quadrupole interaction term.

**【序】** プラズモンは金属中の自由電子が集団で振動する励起状態であり、金属表面近傍に強く局在した電場を生じる。このプラズモンが作る電場は入射光に比べて数桁強く、これを利用するとラマンスペクトルのピーク強度が大きく増強されるため、金属ナノ粒子を利用した表面増強ラマン分光法(SERS)や金属探針を利用したチップ増強ラマン分光法(TERS)など様々な手法へと応用されている。一方で、プラズモン場に特有な電場の強度勾配によって、通常のラマンスペクトルのピーク選択則が崩れることが知られている<sup>[1]</sup>。理論計算の先行研究においては、分子の双極子分極率に加えて四重極子分極率を考慮した計算により、通常のラマンスペクトルでは禁制なピークを再現できることが報告されている<sup>[2]</sup>。しかし、近年では金属ナノ構造体をナノメートルスケールで作成することが可能であり、その周囲に生じる電場は金属ナノ構造体の形状に依存して強度分布が大きく異なり<sup>[3]</sup>、四重極子相互作用までの近似では不十分である。今回は、多重極ハミルトニアン<sup>[4]</sup>を用いることで任意の電場の空間構造の効果を完全に取り入れたラマンスペクトルの計算手法の開発を行い、ベンゼンについてTERSのモデル計算を行った結果を報告する。

**【計算手法】** ラマン分光では対象分子の誘起双極子が生成する散乱光を観測する。そのため、本手法では非一様な電場により生じる誘起双極子モーメントを電子状態計算によって求め、ラマンスペクトルの計算を行う。具体的には、振動する外場の下で電子ダイナミクスを計算し、生じた誘起双極子モーメントのフーリエ変換を行うことで周波数領域での誘起双極子モーメントを求める。電子ダイナミクスの計算のため、実

時間実空間密度汎関数法に基づいた計算プログラム SALMON<sup>[5]</sup>に多重極ハミルトニアンに基づいた電場と分子の相互作用項を実装した。誘起双極子モーメントの基準座標微分の計算のために、分子中の各原子の位置をわずかに変位させた構造について誘起双極子モーメントを求め、この微分を中央差分近似によって計算した後、変換行列により基準座標微分へと変換した。TERS のモデル計算として、金属探針の先端に生じる電場を考慮したベンゼンのラマンスペクトルを計算した。金属探針は Fig. a の四面体構造の Au<sub>20</sub> クラスタでモデル化し、Turbomole を用いた TDDFT 計算によって電子励起状態を計算し、基底状態との電子密度の差である差電子密度がつくる静電場を計算した (Fig. b-c)。この電場が時間に対して単振動するとして実時間電子ダイナミクス計算に取り込んだ。

### 【結果・考察】

一様電場と非一様電場についてラマンスペクトルのピーク強度とその x, y, z 成分を比較したものを Fig. d-f に示す。一様電場の①のピークは誘起双極子モーメントの x, y 成分由来である。これは、ベンゼン環の伸縮により、分極率が変化したためであると説明できる。一方で非一様電場の①のピークは誘起双極子モーメントの z 成分由来である。Fig. b, c の電場分布に着目すると、電場の z 成分の強度がベンゼン環の中心から離れるにつれて小さくなっていることがわかる。そのため、ベンゼン環の伸縮によって分子が受ける電場の強度が変化し、誘起双極子モーメントに変化が生じたと考えられる。②から④のピークも同様に電場の構造によって生じたピークであると考えられる。この計算結果から、電場の空間構造を反映したスペクトルが得られており、TERS のようなナノスケールでの分光では電場の空間構造の非一様性が重要であることが示された。

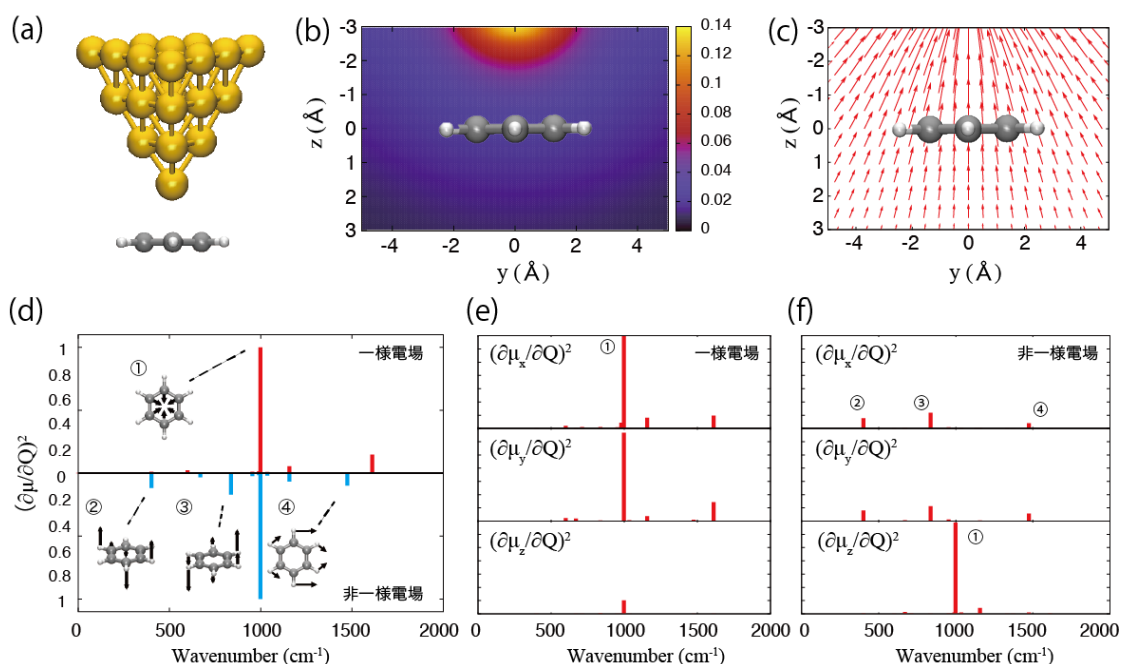


Fig. (a) Computational model. (b)(c) Electric field intensity and lines of yz plane. (d) Raman spectra by uniform electric fields and plasmonic fields. (e)(f) XYZ components of peak intensity.

### 【参考文献】

- [1] M. Moskovits, D.P. DiLella, and K. J. Maynard, *Langmuir* 4, 67-76 (1988). [2] E. J. Ayars and H.D. Hallen, *Phys. Rev. Lett.* 85, 4180 (2000). [3] M. Futamata, Y. Maruyama, and M. Ishikawa, *J. Phys. Chem. B* 107, 7607-7617 (2003). [4] T. Iwasa, K. Nobusada, *Phys. Rev. A* 80, 043409 (2009). [5] M. Noda et al, *J. Compute. Phys.* 265, 145-155 (2014).

## グラフェン/SiC(0001)電極上に形成される界面水の構造

<sup>1</sup>千葉大院工, <sup>2</sup>物材機構  
○中村将志<sup>1</sup>, 林遼太<sup>1</sup>, 坂田修身<sup>2</sup>, 星永宏<sup>1</sup>

### Structure of Interfacial water on graphene/SiC(0001) electrode

○Masashi Nakamura<sup>1</sup>, Ryota Hayashi<sup>1</sup>, Osami Sakata<sup>2</sup>, Nagahiro Hoshi<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Department of Applied Chemistry and Biotechnology, Chiba University, Japan*

<sup>2</sup> *Synchrotron X-ray Station at SPring-8, National Institute for Material Science, Japan*

**【Abstract】** The interfacial structure between aqueous electrolytes and the epitaxial graphene on a SiC(0001) electrode has been determined using X-ray diffraction. The electrolyte and electrode potential dependences are investigated, and it is found that the water bilayer is stabilized on the graphene surface in a similar fashion to ice-like structure. There are no specific adsorbed ions and no layer formation of electrolyte ions at the Helmholtz plane, which differs from the double-layer structure found on metal electrodes remarkably. The layer spacing of the water bilayer depends on the electrode potential, indicating that water reorientation occurs. The applied electrode potential is strongly related to the potential drop across the interface induced by the electric dipole field of the bilayer water. A small double layer current results from non-faradaic charge by the reorientation of the bilayer water.

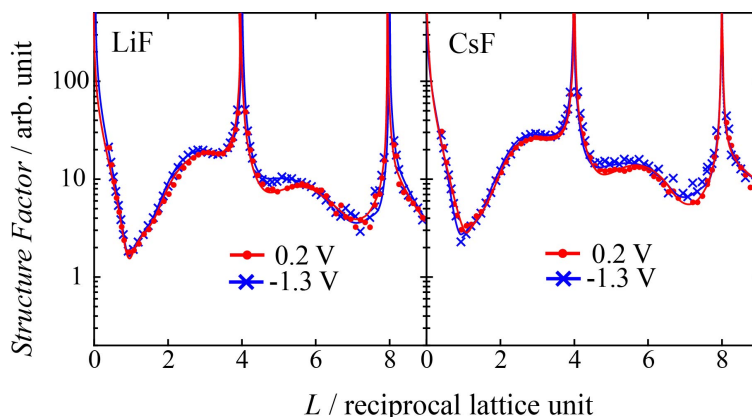
**【序】** 固体電極と電解質溶液の界面には電気二重層と呼ばれる電荷層が形成され、電気二重層内での界面電場が電極反応を促進すると考えられている。電極電位により電気二重層内のイオン分布は変化するが、溶媒としてよく用いられる水分子も大きな電気双極子モーメントを持つため、水分子の配向も変化する事が知られている。界面におけるイオン種の構造は盛んに研究されており、走査型プローブ顕微鏡や振動分光法により原子レベルで直接観測されている。また、放射光を用いたX線回折法により、電極表面から離れたイオン種の構造決定も可能となっている。これらの研究の多くは、単結晶金属電極で行われ電気二重層の理解が飛躍的に進展した。しかし、界面での水分子に関しては、水和水や表面から離れた場所での分布や配向については十分に理解されていない。

電池やキャパシタなどの電極材料としては金属だけでなく、安価で資源量豊富な炭素材料も使用される。炭素材料は高い導電性や化学的安定性、広い電位窓の特性から蓄電デバイスの電極材料に適している。炭素材料の多くは様々な表面形態を持つため複雑な電気二重層構造となる。このため、金属電極に比べ炭素材料の電気二重層構造に関する報告は少なく、その構造の解明が求められている。本研究では、グラファイトの単原子層であるグラフェンを用いてX線回折法により界面構造を決定した。SiCの熱分解法によりウェハスケールの単結晶グラフェンを得ることができる[1]。

**【方法】** 電気化学測定は作用極にグラフェン(C)/SiC(0001)電極、電解質溶液にはX線回折によるカチオン種の構造を明らかにするため0.1 M LiF + 0.1 M LiOH および0.1 M CsF + 0.1 M CsOH を用いた。対極にはAu および参照極にはAg/AgCl を用いた。X線回折測定は大型放射光施設 SPring-8 のBL15XUにおいて18.9 keVのエネルギーを用いた。Specular crystal truncation rod (CTR)の測定から表面垂直方向の電子密度分布を明らかにした。

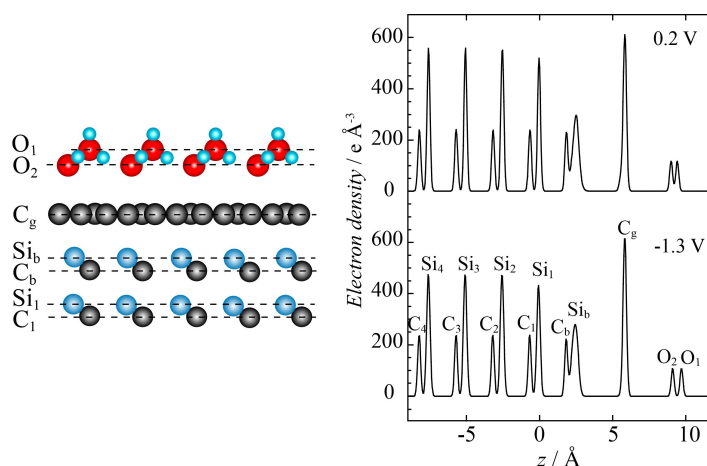


**【結果・考察】** LiF および CsF 水溶液中における C/SiC(0001)電極のボルタモグラムは、 $-1.3\text{ V}\sim 0.2\text{ V}$  vs Ag/AgCl の電位範囲でファラデー電流は観測されず、二重層電流のみを観測した。また電解質イオンの依存性はみられなかった。電極に高配向性熱分解グラファイト(HOPG)を用いた場合のボルタモグラムに類似しており、欠陥がないベーサル面のグラフェン電極であることを示唆している。Fig. 1に LiF および CsF 水溶液中の C/SiC(0001)電極からの specular CTR を示す。 $L=4, 8$  のピークは SiC バルクからの Bragg 反射である。グラフェンの層数が増加するとグラフェン層の Bragg 反射によるピークが  $L=3, 6$  付近で現れるが、本研究で用いた試料ではピークがないため単層グラフェンであることを示している。また、 $L=2.7$  および  $5$  付近において電極電位の変化に伴い、回折強度の変化が観測された。電極電位により界面構造が変化していることを意味している。一方、電解質イオンによる CTR の強度変化は観測されず、界面近傍において電解質イオンの層構造は形成されていない。



**Fig. 1.** Specular CTR of C/SiC(0001). Solid lines are structure factors estimated from optimized models.

各電解液中で測定された CTR から構造解析を行った。LiF 中の界面の電子密度分布および構造モデルを Fig. 2 に示す。LiF および CsF 溶液中において、同じ電極電位では類似した電子密度分布であった。グラフェン表面(C<sub>g</sub>)から約 3 Å に 2 層構造の分布が存在し、この 2 層構造は水分子の ice-like bi-layer と帰属できる。特異吸着イオンやヘルムホルツ面内で電解質イオンの層構造は形成しておらず、金属電極上に形成される電気二重層とは異なる構造であった[2]。また、Bi-layer の層間隔は電極電位に依存しており、ボルタモグラムで観測された微弱な二重層電流は bi-layer の水分子の配向変化によるものであると考えられる。水分子の電気双極子モーメントから電気二重層内に形成される電位勾配を算出したところ、bi-layer 水分子の配向角と印加電圧に相関があることが分かった[3]。



**Fig. 2.** Electron density profiles in LiF along the surface normal direction of optimized models.

### 【参考文献】

- [1] C. Berger *et al.*, *Science* **312** 1191 (2006).
- [2] M. Nakamura, N. Sato, N. Hoshi, O. Sakata, *ChemPhysChem* **12**, 1430 (2011).
- [3] R. Hayashi, N. Hoshi, O. Sakata, M. Nakamura, *J. Phys. Chem. C* **122**, 7795 (2018).



## 固液界面のピコニュートン力学応答

神戸大院理  
大西 洋

### Pico-Newton force sensing at liquid-solid interfaces

Hiroshi Onishi

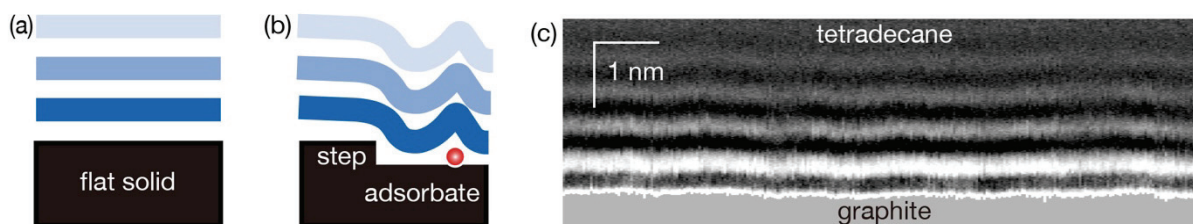
*Department of Chemistry, Kobe University, Japan*

**【Abstract】** Frequency-modulation atomic force microscopy (FM-AFM) provides a promising tool to observe the solid topography and also structured liquid at liquid-solid interfaces. The cantilever with a tip is mechanically oscillated. Force pushing or pulling the tip shifts the resonance frequency of the oscillation. Microscopes with force sensitivity of 10 pN or better in liquids have been developed and commercialized to date. Two-dimensional force distribution observed on water-calcite is interpreted with Gibbs free energy distribution perturbed by the calcite surface.

**【原子間力顕微鏡の進歩】** もっとも単純な原子間力顕微鏡 (AFM) は探針を固体に接触させて表面を走査する。この方式では nm サイズの表面形状をトレースできるが、単一分子を解像できない。接触した探針が表面の分子サイズ構造を破壊するからである。この困難を避けるために探針を固体に接触させない走査技術が開発されてきた。探針を取り付けた板バネ (カンチレバー) を振動させながら表面に近づける方式である。探針にかかる力に応じてカンチレバー振動の振幅・周波数・位相が変化することを利用して微弱な力をはかる。山田啓文ら[1]が発明したカンチレバー変位の低ノイズ計測技術を実装して 10 pN オーダーの微弱力を液中検出できる顕微鏡装置が科学技術振興機構による機器開発プロジェクト[2]の成果として上市され、日本発の先端顕微鏡技術を自由に利用できる環境が整ったことは我々ユーザーにとって喜ばしい。本講演では、液中動作する AFM の優れた力分解能を利用して、固体と接する液体の局所的な疎密を可視化するアプローチを紹介する。

**【構造化した界面液体】** 固体と接する液体の密度はもはや均一ではない。固体に侵入できない液体分子が接触面上に層状の濃淡分布を作る。この現象は「界面液体の構造化」として 1960 年代から知られている (図 1a)。しかし、液体と固体に挟まれた界面の、しかも液体側の構造を実験的に計測することは容易ではない。固体表面に存在するステップ・吸着分子などに応じて、界面液体層は面内方向にも構造化するはずだが (図 1b)、このような面内構造の検出はとりわけ難しい。エックス線や中性子の反射率解析、または二枚の平板に挟んだ液体を圧縮して平板間にはたらく力を計測する表面力測定によって、構造化した液体層の存在を検知し、層間隔を決めることができる。しかし、リアルな固液界面に存在するであろう面内方向の構造を知ることはできない。

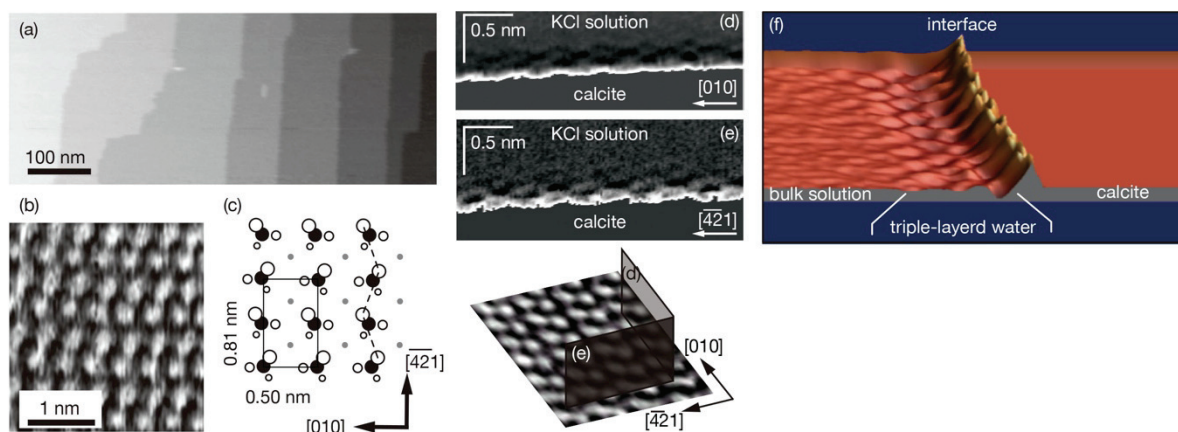
固液界面で構造化した液体に AFM 探針を降下させたとしよう。探針にかかる力は液体の局所密度に応じて変化する。探針-表面距離を変えながら探針にかかる力を測定すると強弱を繰り返し、その周期から液体層の間隔を決定できる。探針を面内方向に少し移動してこの操作を繰り返せば、固体表面に垂直な断面にそった力の断面分布図、すなわち界面液体が探針におよぼす力の断面分布図を得る。一例として、テトラデカン ( $C_{14}H_{30}$ ) 液体とグラファイトの界面で計測した力の断面分布図[3]を図 1c に示す。平坦なグラファイトに接したために 4 層にわたって構造化したテトラデカン液体の断面構造が明瞭に可視化できている。まさに図 1a で想定した界面液体層である。



**Fig. 1.** Interfacial liquids. Illustrations of layered liquid on (a) flat and (b) corrugated solids. Expected local density of the liquid is presented in a gray scale. Dark (bright) color represents large (small) density. A two-dimensional distribution of force applied on a AFM tip was observed on a tetradecane-graphite interface and shown in (c). Large (small) repulsive force is presented in bright (dark) color.

【炭酸カルシウムと接する水の構造】カルサイト（炭酸カルシウム結晶）は  $\text{Ca}^{2+}$  カチオンと  $\text{CO}_3^{2-}$  アニオンを同数ずつ含み、図 1b で想定した面内方向に不均一な組成と構造をもつ固体の典型例である。(104) 面にそってへき開したカルサイト結晶片を KCl 水溶液に浸漬して FM-AFM で計測した表面形状像を図 2 に示す[4]。広域画像 a では高さ 0.4 nm のステップに区切られたテラスを識別できる。テラスを拡大観察した画像 b では原子サイズの点像がジグザグ列を作って並んでいる。c に図示したように、(104) 結晶面に存在する  $\text{CO}_3^{2-}$  アニオンの分子面は (104) 結晶面から互い違いに傾いているため、各アニオンを構成する酸素原子 1 個が表面から突きだしている。突き出した酸素原子の配列が画像 b のジグザグ列を作りだしている。

この (104) 結晶面に接する KCl 水溶液の断面構造を、テトラデカン-グラファイト界面と同じ方法で計測した。[4-2-1] 方位に垂直な断面上の力分布を d に、[010] 方位に垂直な断面上の力分布を e に示す。どちらの断面分布にも市松模様の濃淡 (checkerboard-like pattern) があらわれた。f は d と同じデータを鳥瞰図形式で描画した図である。 $\text{Ca}^{2+}$  カチオンと  $\text{CO}_3^{2-}$  アニオンから構成されるカルサイト表面が化学的に均一でないために図 1 でみた層状構造とは対称性が異なる液体構造があらわれた。



**Fig. 2.** Calcite (104) surface immersed in an aqueous KCl solution. (a) Topography of crystallographic terraces and steps. (b) Atomic-scale topography on a terrace. (c) Cations and anions on the (104) surface. Small gray sphere:  $\text{Ca}^{2+}$ , black sphere coordinated by white spheres:  $\text{CO}_3^{2-}$ . (d) and (e) Two-dimensional distribution of force applied on a AFM tip scanning along plane perpendicular to the [4-2-1] and [010] directions. (f) A bird's view presentation of the force distribution of (d).

### 【参考文献】

- [1] T. Fukuma, K. Kobayashi, K. Matsushige, H. Yamada, *Rev. Sci. Instrum.* **76**, 053704 (2005).
- [2] 産学イノベーション加速事業【先端計測分析技術・機器開発】大気中・液中で動作する原子分解能分析顕微鏡.
- [3] 粉川良平, 神戸大学学位論文 (2015).
- [4] H. Imada, K. Kimura, H. Onishi, *Langmuir* **29**, 10744 (2013).

## 原子間力顕微鏡を用いた フッ化物シャトル二次電池の電極／電解液界面解析

<sup>1</sup>京大・産官学, <sup>2</sup>神戸大院・理, <sup>3</sup>京大・地環堂  
○湊丈俊<sup>1</sup>, 小西宏明<sup>1</sup>, 大西洋<sup>2</sup>, 安部武志<sup>3</sup>, 小久見善八<sup>1</sup>

### Analysis of the interface structure between electrode and electrolyte for fluoride-ion shuttle battery by atomic force microscopy

○Taketoshi Minato<sup>1</sup>, Hiroaki Konishi<sup>1</sup>, Hiroshi Onishi<sup>2</sup>, Takeshi Abe<sup>3</sup>, Zempachi Ogumi<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Office of Society-Academia Collaboration for Innovation, Kyoto University, Japan*

<sup>2</sup>*Department of Chemistry, School of Science, Kobe University, Japan*

<sup>3</sup>*Graduate School of Global Environmental Studies, Kyoto University, Japan*

#### 【Abstract】

Lithium ion batteries have been widely used in portable electric devices as typical rechargeable battery. The usages of rechargeable batteries are expanded to the application for electric vehicles or renewable energies. To satisfy their demands, innovative rechargeable battery based on new principle is required. We have investigated “fluoride-ion shuttle battery” as the innovative battery. In fluoride-ion shuttle battery, fluorination and defluorination of electrode materials are proceeded based on the shuttle of the fluoride ions in electrolyte. This battery contains theoretically higher energy density than present rechargeable batteries. We have shown that the rechargeable behaviors of the fluoride-ion shuttle battery are available with organic electrolyte. To develop the performances of the fluoride-ion shuttle battery, understanding of the reaction mechanism at the interface between electrode and electrolyte is needed. In this presentation, we will show our recent results of the analysis of the reaction mechanisms at the interface between electrode and electrolyte in fluoride-ion shuttle battery by using atomic force microscopy.

#### 【序】

エネルギーの効率的利用や、環境保護の観点から蓄電池への興味が近年高まっている。リチウムイオン電池は、現在最も普及した蓄電池として、小型電子機器などに広く用いられている [1]。蓄電池の利用は、電気自動車、再生可能エネルギーなど更に拡大しており、蓄電池に求められる性能（容量、寿命、充放電速度など）も更に高まっている。我々は、これらの社会的需要を鑑み、既存の蓄電池の性能を超えることができる新しい反応機構に基づく革新型蓄電池として、フッ化物イオンの電解質中でのシャトル現象と、電極のフッ化・脱フッ化反応による活物質の酸化還元反応から起電力を得る、「フッ化物シャトル二次電池」 [2] の研究を進めてきた。特に、高い充放電速度が期待できる電解液を用いたフッ化物シャトル二次電池を対象として、その充放電挙動が可能であることを実証してきた。このフッ化物シャトル二次電池は今後更なる発展が期待されるが、フッ化物シャトル二次電池の電極と電解液の界面（電極／電解液界面）で起きる化学反応が、電池性能に強い影響を与えられと考えられる。従って、電極／電解液界面での反応機構解明により、電池開発を促進できると考えられる。原

原子間力顕微鏡は、電極／電解液界面での化学反応をその場で直接観察することが出来るため、フッ化物シャトル二次電池の反応解析にとって重要な情報を得ることが出来る。本発表では、原子間力顕微鏡を用いて、フッ化物シャトル二次電池の電極／電解液界面の反応を解析した成果について講演する。

### 【方法】

フッ化物シャトル二次電池の電極には、 $\text{BiF}_3$  を活物質として、導電剤にアセチレンブラック (AB)、結着剤としてポリフッ化ビニリデン (PVdF) を用いた合剤電極を用いた。合剤電極は Al を集電体として塗布し、電気化学測定を行った。電解液には、テトラグライムを溶媒として、フッ化セシウムを支持塩として、fluorobis(2,4,6-trimethylphenyl)borane を添加物として加えた。原子間力顕微鏡測定は、振幅変調モードで測定し、全ての実験は高純度の Ar を満たしたグローブボックス内で行った。

### 【結果・考察】

図 1 に、電解液中で得られた、合剤電極表面に存在する  $\text{BiF}_3$  活物質粒子の原子間力顕微鏡像を示す。多結晶の  $\text{BiF}_3$  粒子が電解液中で安定に観察できることが分かる。試料電位を卑な方向に掃引させていくと、 $\text{BiF}_3$  粒子の周辺に析出物が形成される様子が観察された。この時に生成した析出物を、走査電子顕微鏡-エネルギー分散型 X 線分析や X 線光電子分光法などで解析すると、Bi であると帰属された。これらの結果は、 $\text{BiF}_3$  粒子の一部が化学的に電解液中に溶出した後、電気化学的に還元されることで Bi が析出していると考えられる。さらに試料電位を貴な方向に掃引すると、Bi が消失していく様子が原子間力顕微鏡によって観察された。これは、Bi の電気化学的な溶出反応が進行していることを示している。この Bi の溶出は、充放電反応を繰り返した際の電池容量の減少に関わっていると考えられる。そこで Bi 溶解度、電解液の組成を制御したところ、Bi の溶出が抑制されている様子を原子間力顕微鏡で観察することが出来た。実際に充放電を繰り返すと、電池容量の安定性が向上している様子が確認され、電池性能を向上させることが出来た。

講演では、周波数変調原子間力顕微鏡 [3] を用いた原子・分子レベルでの解析についても紹介する。

### 【参考文献】

- [1] Taketoshi Minato and Takeshi Abe, *Prog. Surf. Sci.*, **92**, 240–280 (2017).
- [2] Hiroaki Konishi, Taketoshi Minato, Takeshi Abe, and Zempachi Ogumi, *J. Electrochem. Soc.* **164**, A3702-A3708 (2017).
- [3] Taketoshi Minato, Yuki Araki, Kenichi Umeda, Toshiro Yamanaka, Ken-ichi Okazaki, Hiroshi Onishi, Takeshi Abe, Zempachi Ogumi, *J. Chem. Phys.* **147**, 124701 (2017).

### 【謝辞】

本研究成果は、NEDO 革新型蓄電池先端科学基礎研究事業 (RISING) および革新型蓄電池実用化促進基盤技術開発 (RISING2) において実施された。

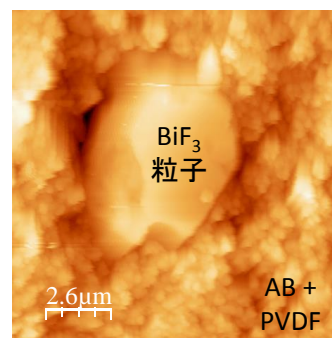


図 1. 電液中で得られた  $\text{BiF}_3$  合剤電極の原子間力顕微鏡像。



## 有機物吸着によるPt単結晶電極の酸素還元反応の高活性化因子

千葉大院工

○星 永宏, 齋川慶一郎, 中村将志

### Enhancement of the Oxygen Reduction Reaction on Single Crystal Electrodes of Pt

○Nagahiro Hoshi, Keiichiro Saikawa, Masashi Nakamura  
Graduate School of Engineering, Chiba University, Japan

#### 【Abstract】

Alkyl amines (Octylamine (OA)/alkyl amine with pyrene ring (PA)) enhance the activity for the ORR on Pt(111), whereas OA/PA deactivates the ORR on Pt(110) and Pt(100). However, factors of the activation and the deactivation by OA/PA have not been elucidated. DFT calculation predicts that change of adsorbed water structure enhances the ORR on stepped surfaces of Pt. In this paper, we have studied the adsorbed water structure on bare and OA/PA modified low index planes of Pt using infrared reflection absorption spectroscopy (IRAS). Band of ice-like water is found on all the surfaces after the modification of OA/PA. Cluster size of the ice-like structure on Pt(111) is smaller than those on Pt(100) and Pt(110).

#### 【序】

燃料電池の空気極の反応である酸素還元反応 (ORR:  $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow H_2O$ ) の高活性化は、燃料電池の触媒である Pt 使用量を削減し、燃料電池を普及させるための最重要課題である。Pt ナノ微粒子表面をオクチルアミン(OA)とピレン環を持つアルキルアミン(PA) (Fig. 1) で修飾することにより、ORR 活性と耐久性が大幅に向上することが報告されている[1]。

我々は、(111)テラスと(111)ステップからなる Pt 高指数面を OA/PA = 9/1 (モル比)で修飾することにより、7 原子列以上の(111)テラスを持つ面で ORR 活性が増大することを明らかにした(Fig. 2) [2]。裸の Pt と比較したときの ORR 活性の増大率は六回対称の平坦なテラスから成る Pt(111)面が最大である。しかし、4 回対称のテラスで構成される Pt(100)面は平坦な構造を持つにもかかわらず、OA/PA 修飾によって ORR 活性は 1/5 に大きく低下する。裸の

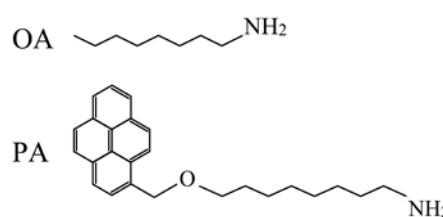


Fig. 1. Structure formulae of OA and PA

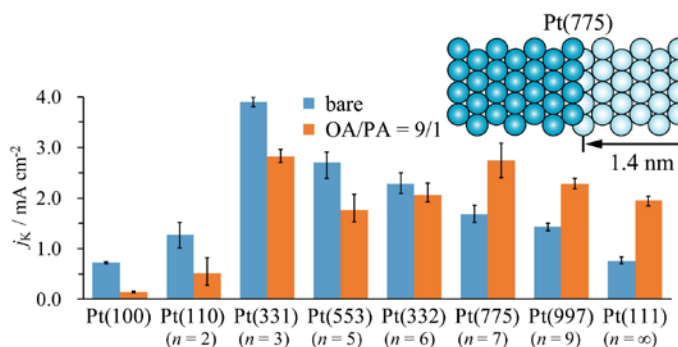


Fig. 2. Specific activity for the ORR on bare and OA/PA modified Pt single crystal electrodes [2]

Pt 基本指数面内で最大の ORR 活性を示す Pt(110)面の活性も OA/PA 修飾によって低下している。

裸の Pt 高指数面の研究により、(111)テラスエッジの存在で ORR 活性が増大することが明らかになっている[3]。DFT 計算により、(111)テラスエッジで吸着水の構造が変化することが ORR 活性増大の原因と予測されている[4]。疎水性の OA/PA の吸着による ORR 活性の増大も、水の構造変化に起因する可能性がある。そこで、本研究では Pt 基本指数面(Pt(111), Pt(100), Pt(110))を対象を絞り、赤外反射分光法(IRAS)を用いて OA/PA 吸着前後の水の構造を調べた。

### 【実験方法】

OA/PA の C-H, N-H 伸縮振動バンドの波数は水の O-H 伸縮振動バンドと近い。水由来の振動バンドをより低波数側にシフトさせるため、0.1 M HClO<sub>4</sub>/D<sub>2</sub>O 中で IRAS を測定した。参照スペクトル( $R_R$ )を 0.1 V(RHE)で測定し、試料スペクトル( $R_S$ )を 0.2 V(RHE)から 0.1 V 刻みで 1.2 V(RHE)まで測定して、 $Absorbance = -\log(R_S/R_R)$  により差スペクトルを得た。各スペクトルの積算回数は 64 回、分解能は 4 cm<sup>-1</sup> である。OA/PA はモル比 9/1 の割合で Pt 基本指数面に吸着させた。

### 【結果・考察】

OA/PA の C-H および N-H 伸縮振動のバンドは IRAS, SERS のどちらの手法でも観測されなかった。

裸の Pt 基本指数面上では、2680 cm<sup>-1</sup> に水素結合をしていない孤立水の O-D 伸縮振動バンドが上向きに、弱く水素結合した O-D 伸縮振動のバンドが 2590 cm<sup>-1</sup> に下向きに観測された。OA/PA 修飾後は、氷状の水に帰属されるバンドが Pt(111)上で 2380 cm<sup>-1</sup>, Pt(100)で 2185 cm<sup>-1</sup>, Pt(110)上では 2195 cm<sup>-1</sup> に出現した。Pt(111)上の氷状の水のバンド波数が、Pt(100), Pt(110)と比べて高波数なのは、Pt(111)上の氷状の水のクラスターサイズが、Pt(100)および Pt(110)上と比べて小さいことを示す(Fig. 3)。また、

Pt(100)と Pt(110)の氷状の水のバンド強度は Pt(111)よりも大きく、このことは Pt(100)および Pt(110)上に形成される氷状の水の層が厚いことを示唆する(Fig. 3)。

一般に、Pt 電極上の ORR 活性は Pt 酸化物(PtOH, PtO)によって阻害されるが、ボルタモグラムの Pt 酸化物生成電気量はどの面でも OA/PA 修飾後に低下しており、OA/PA による活性変化は Pt 酸化物の被覆率を使って説明できない。OA/PA 修飾によって Pt(111)上に生じるクラスターサイズの小さな氷状の水が ORR 活性を増大させる一方、クラスターサイズの大きな氷状の水は ORR を阻害すると考えられる。

### 【参考文献】

- [1] K. Miyabayashi, H. Nishihara, M. Miyake, *Langmuir* **30**, 2936 (2014).
- [2] K. Saikawa, M. Nakamura, N. Hoshi, *Electrochem. Commun.* **87**, 5 (2018).
- [3] N. Hoshi, M. Nakamura, A. Hitotsuyanagi, *Electrochim. Acta.* **112**, 899 (2013).
- [4] R. Jinnouchi, K. Kodama, Y. Morimoto, *J. Electroanal. Chem.* **716**, 31 (2014).

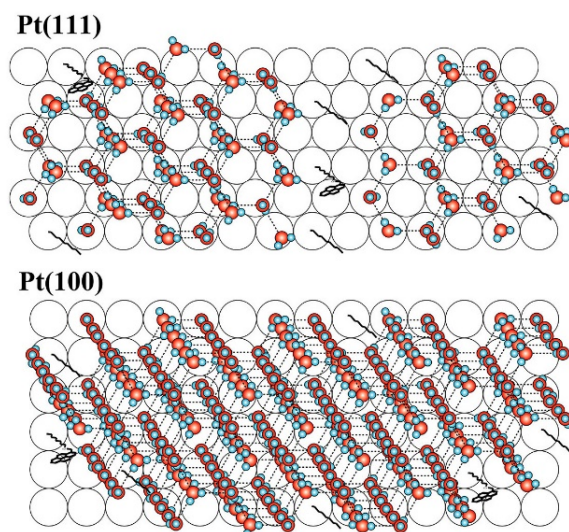


Fig. 3. Model of ice-like water structures on Pt(111) and Pt(100)