



第2回 CiRfSE ワークショップ Session 3:「環境エネルギー材料研究拠点」

日時: 平成28年1月19日(火) 13:30~18:00

会場: 筑波大学総合研究棟B 0112室

座長: 中村 潤児 (CiRfSE 物質変換材料部門長, TIMS)

13:30-14:10 「シリコン表面の有機化学」

吉信 淳 (東京大学物性研究所 教授)

14:10-14:30 「直接的アリアル化重合の展開研究」

神原 貴樹 (CiRfSE 物質変換材料部門, TIMS)

14:30-14:50 「モデル触媒と実触媒を用いた窒素含有炭素触媒の ORR 活性点の解明」

近藤 剛弘 (CiRfSE 物質変換材料部門, TIMS)

14:50-15:00 休憩

15:00-15:20 「ポリマー球体共振器による光エネルギー変調」

山本 洋平 (CiRfSE 物質変換材料部門, TIMS)

15:20-16:00 「白金-セリア電極界面への異種異質クラスター活性サイトの設計とその燃料電池用電極への応用」

森 利之 (NIMS 環境・エネルギー材料部門, TIMS 客員教授)

16:00-16:10 休憩

座長: 笠井 秀隆 (CiRfSE エネルギー貯蔵・変換物質部門, TIMS)

16:10-16:30 「ナノ複合構造体制御によるエネルギー物質科学」

岡田 晋 (CiRfSE エネルギー貯蔵・変換物質部門)

16:30-16:50 「化学電池材料評価のためのシミュレーション技法の開発」

大谷 実 (AIST 機能材料コンピューショナルデザイン研究センター)

16:50-17:10 「混合価数スズ酸化物の結晶構造予測と光機能材料としての可能性」

梅澤 直人 (NIMS 環境・エネルギー材料部門, 環境再生材料ユニット)

17:10-17:20 休憩

座長: 岡田 晋 (CiRfSE エネルギー貯蔵・変換物質部門)

17:20-17:40 「オーフス大 CMC での構造科学研究」

笠井 秀隆 (CiRfSE エネルギー貯蔵・変換物質部門, TIMS)

17:40-18:00 「CiRfSE エネルギー貯蔵・変換物質部門における国際展開の現状」

西堀 英治 (CiRfSE エネルギー貯蔵・変換物質部門, TIMS)

シリコン表面の有機化学

吉信 淳

東京大学物性研究所

本講演では、Si(100)_c(4x2) 清浄表面の非対称 Si ダイマーの電子状態[1]について述べた後、はじめに典型的なルイス塩基であるトリメチルアミンの位置選択的化学吸着を紹介する[2]。次に、非対称 Si ダイマーと簡単なアルケン分子の環化付加反応について議論する。エチレンは液体窒素以上で Si ダイマーと 4 員環を形成するが[3]、低温 (50K) では片方の Si 原子に π 供与型結合する[4, 5]。これは環化付加反応への前駆状態である。プロペンや 2 メチルプロペンなどの非対称アルケンでは位置選択的な環化付加反応がおこる[6, 7]。最後に水素終端した Si(111) 表面と有機分子との固液反応についても紹介したい[8]。以上の内容は、総説[1, 7]や参考書[9]にまとめられている。

参考文献

- [1] Jun Yoshinobu; Prog. Surf. Sci. **77** (2004) 37. 吉信淳; 固体物理 **39** (2004) 631.
- [2] M. Z. Hossain, S. Machida, Y. Yamashita, K. Mukai and J. Yoshinobu; J. Am. Chem. Soc. **125** (2003) 9252.
- [3] J. Yoshinobu, H. Tsuda, M. Onchi, and M. Nishijima; J. Chem. Phys., **87** (1987) 7332.
- [4] Masashi Nagao, Hirobumi Umeyama, Kozo Mukai, Yoshiyuki Yamashita, Jun Yoshinobu, K. Akai and S. Tsuneyuki; J. Am. Chem. Soc. **126** (2004) 9922.
- [5] Hirobumi Umeyama, Tetsuo Katayama, Kozo Mukai, Yoshiyuki Yamashita and Jun Yoshinobu; Jpn. J. Appl. Phys. **48** (2009) 08JB14.
- [6] Kazuhiro Oguchi, Masashi Nagao, Hirobumi Umeyama, Tetsuo Katayama, Yoshiyuki Yamashita, Kozo Mukai, Jun Yoshinobu, Kazuto Akagi and Shinji Tsuneyuki; J. Am. Chem. Soc. **129** (2007) 1242.
- [7] 赤木和人, 常行真司, 吉信淳; 表面 **47** (2008) 348. K. Akagi and J. Yoshinobu; submitted to Surf. Sci. (2015).
- [8] Y. Harada, T. Koitaya, K. Mukai, S. Yoshimoto, and J. Yoshinobu; J. Phys. Chem. C **117** (2013) 7497.
- [9] 吉信淳, 「現代ケイ素化学」(吉良満夫、玉尾皓平 編, 化学同人, 2013) の第 24 章.

直接的アリール化重合の展開研究

神原 貴樹

筑波大学数理物質系、数理物質融合科学センター(CiRfSE)、学際物質科学研究センター(TIMs)

有機 EL 素子や有機薄膜太陽電池などで精力的な研究がなされている高分子半導体の多くは、有機金属試剤とハロゲン化芳香族化合物のクロスカップリング反応によって合成されてきた。しかし、モノマーの入手に多段階の合成を必要とすることや、副生成物が有害な場合もあることなどから、実用的な材料開発のためには改善の余地がある。これに対し、芳香族化合物の C-H 結合を直接反応点として用いれば、これらの課題を解決した新しい合成法になりえる。さらに、副生成物も無害な無機物のみとなるため分離精製も容易となり、材料製造法として有用である。我々は、この新しいクロスカップリング反応の高い潜在能力に注目し、有機金属化学の見地から、触媒系とモノマーの反応性を精査・効率化し、多彩な高分子半導体を得るための研究を進めている。

モデル触媒と実触媒を用いた窒素含有炭素触媒の ORR 活性点の解明

近藤 剛弘

筑波大学数理物質系、数理物質融合科学センター(CiRfSE)、学際物質科学研究センター(TIMs)

概要：

窒素をドーピングしたグラファイト系炭素材料は、固体高分子形燃料電池のカソード電極における酸素還元反応 (ORR) に対して高い触媒活性を示すため、白金代替触媒として期待されている。本研究ではこの触媒の活性点を窒素ドーピンググラフェン触媒と窒素ドーピング HOPG モデル触媒を用いて解析した。この結果、ピリジン型窒素が活性点を形成していることが明らかとなった。また活性点はピリジン型窒素の隣の、塩基点となっている炭素であることが示唆された。

ポリマー球体共振器による光エネルギー変調

山本 洋平

筑波大学数理物質系、数理物質融合科学センター(CiRfSE)、学際物質科学研究センター(TIMs)

本講演では、様々な発光性 π 共役高分子や蛍光色素を添加した高分子からなる自己組織化マイクロ球体共振器の形成と、球体内への光閉じ込めによる共鳴発光現象について紹介します。また、光閉じ込め効果を利用した、連結球体間での高効率な発光伝搬特性や光エネルギーの変調に関する最近の研究結果について説明します。

白金-セリア電極界面への異種異質クラスター活性サイトの設計と その燃料電池用電極への応用

森 利之

国立研究開発法人 物質・材料研究機構 環境・エネルギー材料部門

燃料電池用省白金電極触媒を創製する目的で、白金電極触媒表面における過剰な活性化過電圧低下をこころみた。その手法として、白金電極と酸化物プロモーター界面に、電極活物質と酸化物プロモーターの両方の構成元素からなる、異種異質クラスターを形成させることで、白金電極触媒表面の過電圧低下を達成したので、そのいくつかの例を紹介する。

ナノ複合構造体制御によるエネルギー物質科学

岡田 晋

筑波大学数理物質系、数理物質融合科学センター(CiRFSE)

機能性物質のデバイス応用においては、基板や電極、さらに環境物質等の異種物質との複合構造を考慮に入れることが必要である。

一般にこれら異種物質との相互作用は機能性物質の物性を大きく変調させる。本公演では、逆にその複合構造により誘起される新たな機能に着目し、複合構造制御による新たな物質科学／材料科学の可能性を述べる。

化学電池材料評価のためのシミュレーション技法の開発

～燃料電池・蓄電池の電気化学界面シミュレーションのこれまでの発展とこれから～

大谷 実

産業技術総合研究所 機能材料コンピューショナルデザイン研究センター

エネルギー問題への関心の高まりを背景として、燃料電池や蓄電池などのエネルギー関連デバイスの理論シミュレーションに対する関心が高まっている。マイクロ領域での現象の理解、つまり触媒反応や劣化機構の解明に始まり、最近では性能や安全性の予測を高精度なシミュレーション手法を用いて行うことが期待されている。

これらのデバイスの性能や耐久性を決定する上で、重要な要素の一つが電極と電解液の界面（電気化学界面）における電気化学反応である。エネルギー変換や貯蔵に関する化学反応はこの電気化学界面で起こっており、いかに現実のデバイスの環境（つまり電圧が印加されている固液界面）を再現して高精度なシミュレーションを行うかが大きな問題である。

我々のグループでは、この電気化学界面を扱うためのシミュレーション手法[1]に取り組んでおり、電圧が印加された固液界面における電気化学反応のシミュレーション[2]に成功している。近年では、印加電圧と制御しながらシミュレーションを行うことにも成功[3]している。これらのシミュレーション技術の進歩により、現在では、デバイスの動作環境下における実験を再現し、解析することが可能になってきている[4]。

講演では、これまで開発された種々のシミュレーション手法を解説して、現在行うことが可能なシミュレーションに関して紹介する。

参考文献

- [1] M. Otani and O. Sugino, Phys. Rev. B **73**, 115407 (2006).
- [2] M. Otani, and I. Hamada, O. Sugino, Y. Morikawa, Y. Okamoto, and T. Ikeshoji, J. Phys. Soc. Jpn. **77**, 024802 (2008).
- [3] N. Bonnet, T. Morishita, O. Sugino, and M. Otani, Phys. Rev. Lett. **109**, 266101 (2012).
- [4] M. Begg-Hansen, et al., Adv. Mater. **27**, 1469 (2015).

混合価数スズ酸化物の結晶構造予測と光機能材料としての可能性
Computational crystal structure prediction of multivalent tin oxides and their
possibilities as photofunctional materials

Naoto Umezawa

*Environmental Remediation Materials Unit, National Institute for Materials Sciences,
Ibaraki 305-0044, Japan*

E-mail: umezawa.naoto@nims.go.jp

Tin (Sn), which has two major oxidation states, Sn^{2+} and Sn^{4+} , is abundant on the earth's crust. Recently, visible-light responsive photocatalytic H_2 evolution reaction was identified over a mixed valence tin oxide Sn_3O_4 [1]. We have carried out a systematic study for crystal structure prediction of mixed valence tin oxides in different atomic compositions under ambient pressure condition using advanced computational methods based on the evolutionary crystal-structure search and density-functional theory. The predicted novel crystal structures realize the desirable band gaps and band edge positions for H_2 evolution under visible light irradiation. It is concluded that multivalent tin oxides have a great potential as an abundant, cheap and environmentally-benign solar-energy conversion photofunctional materials [2].

This work was supported by the Japan Science and Technology Agency (JST) Precursory Research for Embryonic Science and Technology (PRESTO) and International Research Fellow program of Japan Society for the Promotion of Science (JSPS) through project P14207.

- [1] Maidhily Manikandan, Toyokazu Tanabe, Peng Li, Shigenori Ueda, Gubbala V. Ramesh, Rajesh Kodiyath, Junjie Wang, Toru Hara, Arivuoli Dakshanamoorthy, Shinsuke Ishihara, Katsuhiko Ariga, Jinhua Ye, *Naoto Umezawa, and *Hideki Abe, "Photocatalytic Water Splitting under Visible Light by Mixed-Valence Sn_3O_4 " *ACS Applied Materials & Interfaces*, **6**, 3790 (2014).
- [2] Junjie Wang, *Naoto Umezawa, and Hideo Hosono, "Mixed Valence Tin Oxides as Novel van der Waals Materials: Theoretical Predictions and Potential Applications" *Adv. Energy Mater.* 2015, DOI: 10.1002/aenm.201501190

オーフス大CMCでの構造科学研究

笠井 秀隆

筑波大学数理物質系、数理物質融合科学センター(CiRfSE)、学際物質科学研究センター(TIMs)

オーフス大学 Center for Materials Crystallography (CMC)は、回折結晶学に基盤をおいた物質科学の国際センターであり、アメリカ SNS、ドイツ PETRA-III などの世界の最先端施設やオーストラリア、イタリアなどの 6 ヶ国、約 100 名のメンバーからなる。私は 2015 年 4 月 1 日に筑波大学の国際テニュアトラック助教に着任し、4 月 17 日からオーフス大に滞在して、エネルギー材料構造研究の世界的第一人者である CMC センター長 Bo B. Iversen 教授と共同研究を行っている。CMC での研究進捗状況について研究環境を含めて発表する。

CiRfSE エネルギー貯蔵・変換物質部門における国際展開の現状

西堀 英治

筑波大学数理物質系、数理物質融合科学センター(CiRfSE)、学際物質科学研究センター(TIMs)

昨年度 9 月の CiRfSE の発足以来、エネルギー貯蔵・変換物質部門では、デンマーク・オーフス大学材料結晶学センター(CMC)を国際交流先として、国際テニュアトラック助教の派遣、JSPS 二国間交流事業の開始、SPring-8 パートナーユーザープロジェクトの延長など活発な国際展開を進めている。最近では、CMC センター長の Bo Iversen 教授を数理物質系の海外教育研究ユニットの PI として迎える活動も開始された。こうした国際展開の現状と今後の展望について報告する。