

## 研究課題別評価書

### 1. 研究課題名

興奮性固液ナノ界面における物質ベクトル輸送

### 2. 氏名

中西 周次

### 3. 研究のねらい

生体は、自らを非平衡なエネルギーの流れの中におき、様々な因子を協動的に作用させ、ミクロな揺らぎからマクロな秩序・方向性を巧みに取り出して高効率な物質移動・エネルギー変換やソフトな情報処理・伝達などの時空間機能を発揮している。電極 | 電解液界面も物質・エネルギーの変換がダイナミックに進む非平衡・開放反応系であり、また電極電位の操作を介して反応のギブズエネルギーを自在に制御できることから、マクロな動的秩序を深く理解する上で有効な系として期待されてきた。しかし、こうした期待に反し、これまではマクロな秩序の分子レベルでの機構解明は全く進んでいなかった。本研究では、①固液(電気化学)界面のナノ構造化による実験的アプローチと②系を記述する微分方程式の解析という数理的アプローチを両輪とし、非平衡開放系におけるマクロな動的秩序の分子化学的説明を試みた。この独自の戦略により、固液界面上での物質の任意ベクトル輸送を実現し、効率的な物質移動・エネルギー変換系構築に向けた分子系の協動的挙動とその制御に関する理解を深めることが本研究の狙いである。

### 4. 研究成果

#### 興奮性電極界面の実現

本研究ではモデル系として CuSn 合金の電析反応系を選択した。この系では、系内に界面活性剤が加えられたときにのみ、振動現象や化学波などのマクロな秩序が現れる。この特徴は後述するように、本研究の目的を見据えた時に大きな利点となる。図 1a はこの系で得られる電流電位(j-U)曲線を示す。界面活性剤が系に加えられた場合には j-U 曲線上に負性微分抵抗(NDR)が現れ(図 1a)、その電位領域で電流振動が得られる(図 1b)。これまでの研究において、この NDR は界面に形成した界面活性剤吸着層が電極反応を阻害することで現れることが知られている(図 1c)。

興奮性界面(外部刺激により一度だけ活性化化するポテンシャルを秘めた界面)の設計指針を得るために、この系の数理モデル化を行った。図 2 にモデル化の基本となる電気化学系の等価回路と、これにより得られた連立微分方程式を示す。ここで電気二重層にかかる真の電極電位(E)と電気化学活性種の表面濃度(C)を変数とした。図 3 には、色々な設定電位で E および C の定常状態(dE/dt = 0, dC/dt = 0)を E-C 平面にプロットしたものを示す。この数値計算により、NDR より正側の電

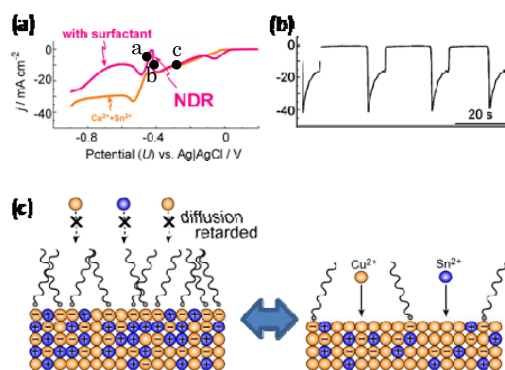


図 1 (a)CuSn 合金電析反応系で得られる電流(j)–電位(U)曲線、(b)NDR 領域で得られる電流振動、(c)NDR の発現機構の説明図。

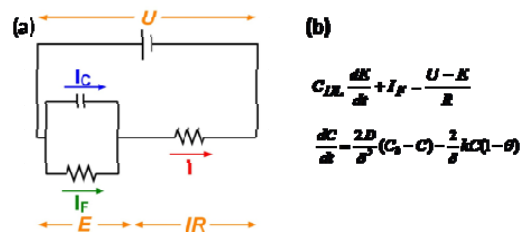


図 2 (a)電気化学反応系の等価回路と(b)系を記述するモデル微分方程式

位(図 1a 中の c 点)では連立微分方程式の定常解( $dE/dt = dC/dt = 0$  の点)が安定で、NDR 電位(b 点)では定常解が振動性を持つことが示され、実験系をよく反映している。

興味深いのは a 点で、ここでは定常解は安定だが、そのすぐ近くに振動性の軌道があり、興奮性の必要条件を備えている。実際の実験でも興奮性界面が得られるかどうかを確認するため、数値計算から示唆された電位領域に一定に電位を保持し、リボン状電極の一端をレーザー光によりローカルに刺激した。その時の結果を図 4 に示す。電極表面の色が右側(刺激箇所)から左側にかけて次第に変化し、しばらくすると再び元に戻るという興奮性挙動が実際に確認された。これまでの研究において、界面活性剤層の有無に応じて電極の色が異なることが分かっており、図 4 に示した結果は、レーザー刺激により界面活性剤が波のように一方向に剥がれ、再び吸着したことを意味している。

このように、系の数理モデル化を介して、戦略的に興奮性の界面を実際に構築することに成功した。戦略通りに興奮性界面が得られたことは、逆に構築した数理モデルが、うまく実際の実験系を記述していることも意味している。こうして数理モデルの信頼性が確認されたことから、以降の実験でも上記の方程式を軸に研究を展開した。

#### マクロな挙動のモードを決める数理的要因

上述したように、CuSn 合金析出反応モデル系を正しく記述する微分方程式は得ることができた。このモデル系におけるマクロな秩序の本質は“界面活性剤の示す電極反応の阻害効果”である。これと類似の系として Pt 電極上での H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 還元反応系がある。この系では、Pt 上に吸着した原子状水素が H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の還元反応を阻害し、振動などのマクロな挙動が同じように現れる。ここでは、CuSn 合金系で界面活性剤の役割を Pt 上の原子状水素が担っており、基本的に同じモデル方程式で記述することができる。

しかし、両者は同じ方程式で記述できる系でありながら、マクロな挙動に質的変化があることを見出した。図 5a にはリング状にした電極上を用いて、電極電位を振動領域においた場合に得られる H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 系における化学波の様子を示す。ここに示すように H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 系ではリング上を反応活性部が回転するモード(回転モード)とリングを 2 分して定在的に振動するモード(定在モード)が得られたのに対し、CuSn 合金系では様々な条件で測定を行ったが、定在モードは全く得られなかった。この両者における挙動の質的相違の中に、マクロな挙動を決定づける分子メカニズムが隠されていると考え、以下の数理的アプローチを進めた。

先に述べた数理モデルに基づく数値計算では回転モードと定在モードの両方を再現するこ

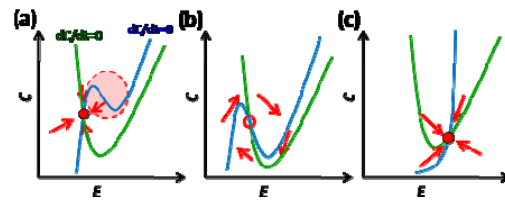


図 3 図 1a 中の各点(各電位)で得られるモデル連立方程式の定常解

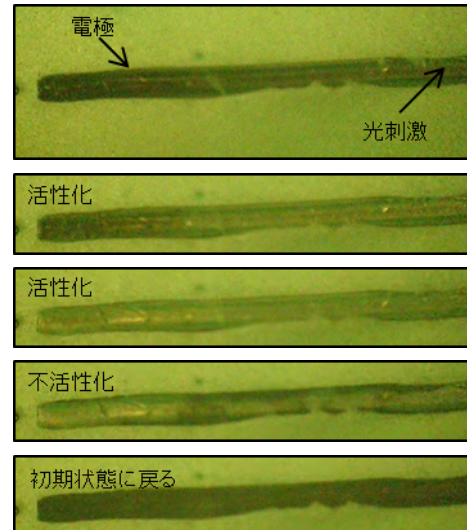


図 4 数理モデルを元に設計された電極反応における興奮挙動(実験)

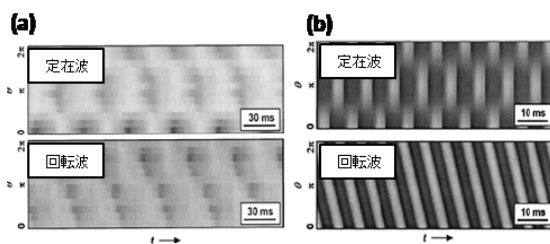


図 5 リング状電極で得られる定在化学波と回転化学波 (a)実験、(b)数値計算。

とができた(図 5b)。しかし、このアプローチでは、どういうときに、なぜこれらのモードが選択されるのかという根本的な問いには答えることができないため、より一歩踏み込んで、モデル方程式の解の分岐解析を行うこととした。そのアウトラインを示す。元に微分方程式の示す振動解は時間軸に対して非対称な形をしているので、このままでは数理的に取り扱えない。そこで、振動解がサイン型関数となるよう極座標系へと変数変換する。そして、様々なパラメータ領域において、回転モード、振動モードそれぞれの安定性を調べるというプロセスを経る。こうしたアプローチをとった結果、極座標変換後の微分方程式の線形項を考えるだけでは、回転モードと振動モードとの間の安定性に差はなく、3 次項(非線形項)まで含めて考えて初めて、その安定性に相違が出てくることが分かった。

## 5. 自己評価

非線形ダイナミクスに基づく動的でマクロな挙動は固液界面反応に限らず、いろいろな系で見出されている。これらの動的挙動は複数の物理化学的変数の非線形な相互作用の結果として生じるものであるため、一般にその理解のために数理的アプローチが用いられてきた。数理的アプローチにおいては、マクロ系を無数のマイクロ反応系の集合体としてとらえ、マイクロ反応系間の相互作用を定式化する。このことは、言い換えれば、マクロな連続系をマイクロな離散系へと変換するのと同義である。本研究では、電極界面反応をモデル系として選び、電極界面をナノ構造離散化することにより、一般によくとられる数理アプローチの戦略を実験系で再現することを試みた。こうした実験と数学を直結させた独自アプローチでマクロな秩序のマイクロな起源を探ることが目的であった。

その格好の材料として興奮反応場を利用する考えであったが、これを設計するに当たりモデル系で構築した微分方程式を用いて、興奮場発現のためのパラメータを予言し、実際の実験系でこれを再現した。これはマクロな動的挙動を示す場を設計し、実現した点で意義深いと評価している。

一方で、電極のナノ構造化に関しては、研究環境の変化により途中で断念せざるを得なかったのが心残りである。将来的に再チャレンジしたいと考えている。

電極ナノ構造化に代わるアプローチとして、純数学的手法を採用したことは正解であった。この手法では実験を元に構築したモデル微分方程式を数学的に取り扱える形へと翻訳する。そして、そこで得られた数学的証明を物理化学の言葉へと逆翻訳するというプロセスを採用し、実験のみ、あるいは数理的アプローチのみでは決して得られない知見を与えることができた。この実験と数学を直結させるアプローチが、この分野の研究で大変強力であることを示した。

## 6. 研究総括の見解

複数の要素が複雑に相互作用しながらマクロな化学挙動を数理学で記述する研究は多いが、本課題ではさらに進めて、数理学で解かれたマイクロ系を実験的に設計してマクロな挙動を実現するところに特徴がある。ここまでだと、現象論の記述に留まっているが、さらにマイクロな化学検証の本質を物理化学の言葉に翻訳するところまで研究を進めることができたことは大きな成果である。今後、さらに進めて、物理化学の言葉(考え方)を実験的に実証するところまで踏み込み、数理解析に使われたポテンシャルなどの本質に迫れるとよいであろう。

## 7. 主な論文等

### A. さきがけ個人研究者主導で得られた成果で主なもの

#### ①論文

1. D. Ihara, T. Nagai, R. Yamada, S. Nakanishi\*  
Interfacial energy gradient at a front of an electrochemical wave appearing in CuSn-alloy oscillatory electrodeposition  
*Electrochimica Acta*, **55**, 358–362 (2009).
2. S. Nakanishi\*, T. Nagai, D. Ihara, Y. Nakato  
Self-propelled oil droplets on metal surfaces during electrodeposition

- ChemPhysChem*, **9**, 2302–2304 (2008).
3. S. Fukushima, T. Ogawa, Y. Nakato, S. Nakanishi\*  
Bifurcation analysis of bistability of spatially uniform and non-uniform electrochemical oscillations  
*Chem. Phys. Lett.*, **453**, 35–39 (2008).
  4. S. Nakanishi\*, T. Nagai, K. Fukami, K. Sonoda, N. Oka, D. Ihara, Y. Nakato  
Oscillatory electrodeposition of metal films at liquid/liquid interfaces induced by large surface energy of growing deposits  
*Langmuir*, **24**, 2564–2568 (2008).
  5. S. Fukushima, S. Nakanishi\*, Y. Nakato, T. Ogawa  
Selection principle for various modes of spatially non-uniform electrochemical oscillation.  
*J. Chem. Phys.*, **128**, 014714 (2008).

②特許

研究期間累積件数: 1 件

発明者: 中西周次、伊原大介、長井智幸

発明の名称: 液滴制御装置、及び、液滴制御方法

出願人: 独立行政法人科学技術振興機構

出願番号(出願日): 特願 2008-222460(2008 年 8 月 29 日)

公開番号(公開日): 特開 2010-55015(2010 年 3 月 11 日)

③受賞

1. 平成 20 年電気化学会・進歩賞(佐野賞)

④著書

1. Shuji Nakanishi, Yoshihiro Nakato  
Book Chapter: Nanostructures formation by oscillatory electrodeposition  
*Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, (American Scientific Publishers), in press.
2. 中西周次  
章著「振動電析反応による合金ナノ多層薄膜の自己組織化形成」  
*金属ナノ・マイクロ粒子の形状・構造制御技術*(シーエムシー出版、2009)
3. Shuji Nakanishi  
Book Chapter: Microspectroscopic study of self-organization in oscillatory electrodeposition  
*Molecular Nano Dynamics*, (Wiley-VCH, Weinheim), in press.
4. 中西周次、中戸義禮  
章著「電析振動反応による微細秩序構造形成」  
*自己組織化ハンドブック*(NTS 出版、2010)
5. Shuji Nakanishi  
Book chapter: Self-organized formation of layered nanostructures by oscillatory electrodeposition  
*Nanostructured Materials in Electrochemistry*, ed. A. Eftekhari (Wiley-VCH, Weinheim, 2008).

⑤招待講演リスト

1. Annual Meeting of International Electrochemical Society、2007 年 9 月、バンフ(カナダ)  
Periodic adsorption of surfactants during Cu-Sn alloy electrodeposition, leading to self-organized formation of layered nano-structures
2. 4<sup>th</sup> Gerischer Symposium、2008年6月、ベルリン(ドイツ)

- Oscillatory electrodeposition
3. Annual Meeting of International Electrochemical Society、2009年8月、北京(中国)  
Electrochemical interfacial energy during metal electrodeposition
  4. 216<sup>th</sup> ECS meeting (The Electrochemical Society)、2009年10月、ウィーン(オーストリア)  
Temporal and spatial self-organization in electrodeposition
  5. 216<sup>th</sup> ECS meeting (The Electrochemical Society)、2009年10月、ウィーン(オーストリア)  
Self-organized formation of layered micro- and nano-structures by oscillatory electrodeposition