

令和 3 年 6 月 15 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K15496

研究課題名（和文）高感度ヘテロダイン検出振動和周波発生分光法を用いた電極界面反応の解明

研究課題名（英文）Reactions at electrode interfaces studied by high-sensitivity heterodyne-detected vibrational sum frequency generation spectroscopy

研究代表者

井上 賢一（Inoue, Ken-ichi）

東北大学・理学研究科・助教

研究者番号：60707686

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：電気エネルギーと化学エネルギーを直接変換する電気化学反応は、電極界面に形成される電気二重層の電場が駆動力となっている。まず、界面選択的な測定を実現するため、ヘテロダイン検出和周波発生分光システムを構築し、極低濃度オゾン条件下における不飽和脂質単分子膜の酸化反応機構を明らかにした。さらに、電場増強効果を用いた表面増強ラマン分光や和周波発生分光などを駆使して、リチウムイオン電池やリチウム空気電池の電極界面で起こる電気化学反応に関する知見を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、ヘテロダイン検出和周波発生分光システムを構築し、界面で起こる化学反応を実時間で追跡することに成功した。不飽和脂質は肺胞を覆う肺サーファクタントに含まれており、空気中に存在する程度の極低濃度オゾンでも呼吸器への影響は無視できないことを示している。また、電極界面で起こる電気化学反応測定から得られた知見は、リチウムイオン電池の作動に重要なSEI被膜作製方法や次世代二次電池として期待されているリチウム空気電池の溶媒分解抑制を検討していく上で重要な知見である。

研究成果の概要（英文）：Electric double layer at electrode interfaces plays an important role in electrochemical reactions. In order to probe interfaces selectively, heterodyne-detected sum frequency generation spectrometer was constructed and was applied to study the reaction of unsaturated lipid monolayers under low-level ozone. Furthermore, reactions at electrode interfaces of lithium-ion and lithium-air batteries were investigated by using surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) and sum frequency generation spectroscopy.

研究分野：分子分光学

キーワード：和周波発生分光法 ヘテロダイン検出 オゾン酸化反応 電気化学反応 電極界面 フレネル係数

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

電気エネルギーと化学エネルギーを直接変換する電気化学反応は、近年のエネルギー問題・環境問題とも関連して重要性が増している。電気化学反応において、電極に電位をかけると、電極と電解液中の対イオンによって電気二重層が形成される。電気二重層は nm オーダーであり、このごく薄い領域に大きな電場が集中することが電気化学反応の駆動力となっている。そのため、「電極界面に形成される電気二重層の中で分子がどのような溶媒和構造・吸着構造を取り、どのような中間体を経由して反応が進行するのか」を理解することが、電気化学反応の研究において重要である。しかし、界面を選択的に測定することのできる手法は限られており、電気化学反応の詳細を分子レベルで理解するには至っていない。

2. 研究の目的

電気化学反応における電極界面選択的な測定的重要性から、和周波発生 (SFG) 分光法や電場増強効果を用いた表面増強赤外吸収分光法 (SEIRAS) などの手法を用いた研究が精力的に行われている。しかし、これらの測定においては次に挙げる問題点を抱えており、電気化学反応の詳細を分子レベルで理解するには至っていない。

まず、検出感度の問題である。一般に、反応の中間体は、微量・短寿命であるため検出が難しい。SEIRAS のような吸収分光は、差スペクトルで測定を行う。入射光に対して変化量が小さい場合、十分な S/N 比をもって中間体を検出することは難しい。また、SFG 分光においても、界面の絶対的な分子数が少ないため高感度化は不可欠である。

次に、電解液による赤外吸収である。電解液側から電極/電解液界面に赤外光が入射すると、電解液の赤外吸収が大きな障害となる。これまでの SFG 測定では、電解液層を数 μm の薄さにするすることで電解液の赤外吸収を回避している。ところが、この測定スキームでは、電解質層が非常に薄いため、物質の拡散が妨げられ生成物が蓄積する・電位の制御を精密にできないという新たな問題が生じる。

最後に、分子の配向情報の欠落である。赤外吸収では分子構造の基本的な情報である配向情報を得ることはできず、SFG 分光のような偶数次の非線形分光法が必要である。ただし、これまでの SFG 分光の検出方法では配向情報を十分に生かすことはできていない現状である。

本研究では、これらの問題点を克服した電極界面測定システムを構築し、「電極界面の電気二重層の中での分子の構造や反応機構を解明すること」を目的とする。

3. 研究の方法

2 次の非線形光学効果を利用した SFG 分光法は、反転対称性の破れた界面からのみ信号が発生するため界面選択的な測定手法である^①。従来の SFG 測定は、界面から発生する SFG 光の光強度を測定する検出法でありホモダイン検出 (図 1(a)) と呼ばれる。ホモダイン検出で得られる情報は界面の光学応答を表す非線形感受率の絶対値の 2 乗 ($|\chi^{(2)}|^2$) であり、複素数である $\chi^{(2)}$ の位相情報が失われる。その結果、複数の振動モードがある場合にスペクトル解釈を正確に行うことができないなどの問題が近年認識されている^②。この問題は、ヘテロダイン検出 (図 1(b)) という SFG 光に外部信号を干渉させて検出する位相分解測定によって解決することができる。さらに、分子の絶対配向の決定やホモダイン検出よりも高感度で測定が可能という利点も有している。本研究では、電極界面で起こる電気化学反応の詳細の分子レベルでの解明に向けてヘテロダイン検出 SFG 分光法を構築する。

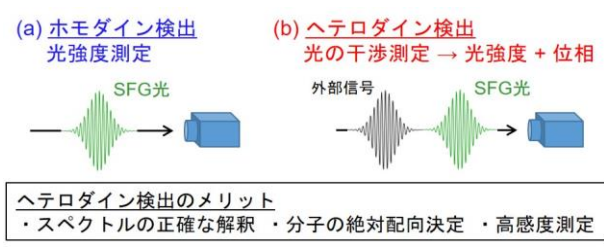


図 1: (a) ホモダイン検出と (b) ヘテロダイン検出の比較

また、反応の中間体は、微量・短寿命であるため検出が難しい。金属ナノ粒子に光が入射すると自由電子の集団的振動 (プラズモン) が誘起され、ナノ粒子近傍で増強電場が発生する電場増強効果が知られている。この電場増強効果を用いた高感度測定も行う。

4. 研究成果

(1) 極低濃度オゾン条件下における不飽和脂質単分子膜の酸化反応機構

呼吸機能をつかさどる肺は、構成する肺胞を収縮・拡張することで酸素を取り込むとともに二酸化炭素を排出している。肺胞の表面は肺サーファクタントと呼ばれる主に脂質から成る単分

子膜によって覆われており、表面張力を下げる役割を果たしている。最近、肺サーファクタントに含まれる不飽和脂質分子が空気中に存在する程度の極低濃度オゾンによって酸化されることが示唆されているが^{③④}、反応生成物を含めて反応機構の詳細は明らかになっていない。本研究では、構築したヘテロダイン検出と周波発生分光システムの性能評価も兼ねて、極低濃度オゾン条件下の不飽和脂質単分子膜の酸化反応の研究を行った。

図 2 に重水 (D₂O) 界面に不飽和脂質である POPC (1-Palmitoyl-2-oleoyl-glycero-3-phosphocholine, 16:0-18:1 PC) で作成した単分子膜に極低濃度オゾン (30±5 ppb) に曝露したときの時間分解 Imχ⁽²⁾ スペクトルを示す。オゾン曝露に伴って、CH_{3,ss} ピークに対する CH_{2,ss} ピークの相対強度の増大、フェルミ共鳴由来のピーク (CH_{3,FR}・CH_{2,FR}) のピークシフト、炭化水素鎖の不飽和結合由来の CH_{vinylene} ピークの消失が観測された。これらの時間変化は、不飽和炭化水素鎖の C=C 二重結合が酸化され単分子膜が乱雑になっていることを示している。ヘテロダイン検出によって |χ⁽²⁾|² スペクトルではなく Imχ⁽²⁾ スペクトルを測定する利点の一つは、スペクトルに複数の成分が含まれる場合、それらの単純な線形結合で表される点である。ビニレン基のオゾン酸化反応を説明する Criegee 機構に基づく、POPC の生成物はアルデヒド型の POnPC とカルボン酸型の PAzPC が考えられる。そこで、POPC、POnPC、PAzPC の単分子膜を用いて測定した定常状態の Imχ⁽²⁾ スペクトルを用いて時間分解スペクトルの成分分解を行った。図 3 に示す時間分解スペクトルに含まれる各成分の寄与の時間変化から、オゾン曝露によって POPC が速やかに減少していることが分かる。一次反応を仮定すると約 20 分の時定数で減少しており、非常に効率よく酸化反応が進行する。さらに、POPC の減少に相関して POnPC が生成し、PAzPC は 30 分以降の遅い時間に少量だけ生成することが確認された。このように、POPC 単分子膜は極低濃度オゾンであっても、炭化水素鎖の不飽和結合が選択的に効率よく酸化され、反応初期においてはアルデヒド型の POnPC が生成するというオゾン酸化反応機構が明らかとなった。

また、不飽和脂質単分子膜の極低濃度オゾン反応における親水基ヘッドグループの影響を明らかにするために、疎水性炭化水素鎖は共通でヘッドグループのみが異なる不飽和脂質単分子膜を用いた実験も行った。その結果、オゾン酸化反応速度はヘッドグループの違いによらないことが明らかとなり、界面に残る反応生成物は溶解度の違いを反映して異なることを示唆する結果も得られた。

以上のことから、空気中に存在する程度の極低濃度オゾンであっても呼吸器への影響は無視できないという知見が得られた。さらに、光の位相を精密に制御することで、ホモダイン検出と比較して非常に高感度で界面を測定することが可能であるという結果が得られた。

(2) リチウムイオン電池の電極界面反応

リチウムイオン電池の作動において SEI (Solid electrolyte interphase) 膜と呼ばれる電極に形成される被膜が重要な役割を果たしている。SEI 膜は、充電反応の初期に溶媒の分解によって生成し、リチウムイオンは通過させつつ溶媒のそれ以上の分解を抑制する。本研究では、SEI 膜生成における溶存酸素の影響を明らかにするために、エチレンカーボネート (EC) を電解液、単層グラフェンを電極として用いた電極界面の SFG 測定を行った。透

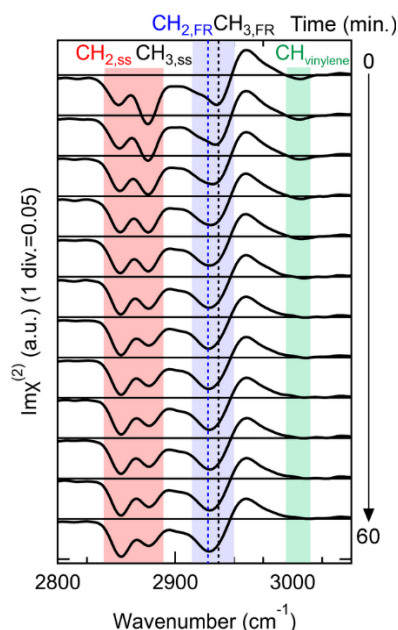


図 2：オゾン曝露条件下における不飽和脂質単分子膜の時間分解 Imχ⁽²⁾ スペクトル

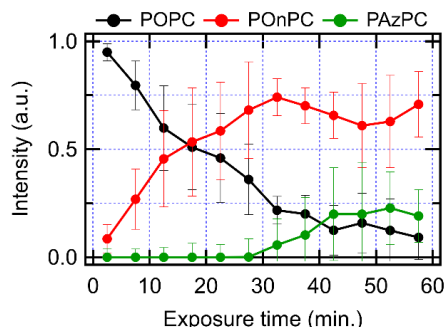


図 3：時間分解スペクトルに含まれる各成分の寄与の時間変化

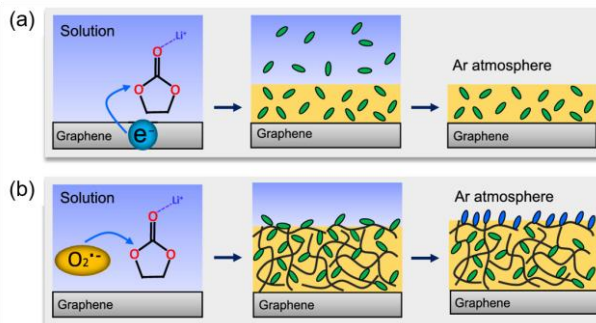


図 4：(a) 酸素溶存ありと (b) 酸素溶存ありにおける SEI 膜生成機構

明な単層グラフェン電極を用いることで、電解液の赤外吸収を抑えて電極側から電極/電解液界面を測定することが可能である。その結果、酸素溶存ありの場合には、EC の分解が超酸化イオン (O_2^-) を介して進行することが明らかとなった。溶存酸素ありで形成した SEI 膜はポリマー化しており、溶存酸素なしの場合と比較して高い安定性を示すことが確認された。(図 4) 本研究は、リチウムイオン電池の性能向上に向けて安定な SEI 膜を形成するための一つの指針になると考えられる。

(3) リチウム空気電池の電極界面反応

リチウム空気二次電池は、理論上最大のエネルギー密度を有することから電気自動車の動力源などに用いる次世代二次電池として期待されている^⑤。しかし、電解液の分解や充電反応における高い過電圧など実用化に向けて様々な課題が残されている。本研究では、リチウムイオン電池に広く応用されてい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) の電解液を用いて、電場増強効果を用いた表面増強ラマン分光 (SERS) や SFG 分光などによる電気化学反応条件下の *in situ* 測定を行った。放電過程において大きな還元電流が流れるものの放電生成物である Li_2O_2 は観測されなかった。

一方で、図 5 に示す通り、 $TBAClO_4$ -PC 溶液では $C_2O_6^{2-}$ の O-O 伸縮振動に帰属されるピークが 982 cm^{-1} に、 $LiClO_4$ -PC 溶液では Li_2CO_3 の CO_3 対称伸縮振動に帰属されるピークが 1083 cm^{-1} に観測された。これらの結果を基に、EC/PC 電解液を用いた場合、期待通りの反応は進行せず、EC/PC 自身が酸素還元反応で生成する超酸化イオン (O_2^-) によって分解していると結論した。リチウム空気電池の実用化に向けて、適切な電解液を用いることの重要性を示す重要な結果である。

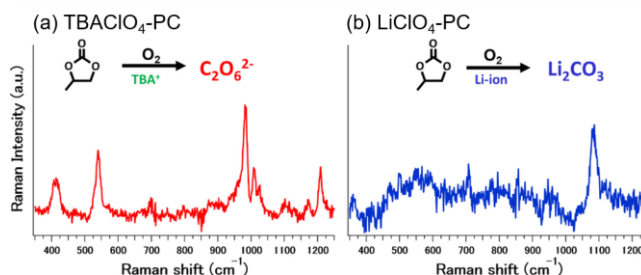


図 5 : (a) $TBAClO_4$ -PC 溶液と (b) $LiClO_4$ -PC 溶液を用いて得られる SERS スペクトル

(4) SFG スペクトルにおけるフレネル係数の寄与

SFG 測定において得られるスペクトルは、非線形感受率そのものではなく物質の屈折率を反映したフレネル係数との積である。そのため、SFG スペクトルを正しく解釈するには、フレネル係数の寄与を明確にすることが不可欠である。しかし、これまで試料の屈折率が未知であることが多く、フレネル係数の補正を完全には行うことができていなかった。本研究では、フーリエ変換型赤外分光の全反射 (ATR) 測定を用いて物質の屈折率を簡便に決定する手法を示した。さらに、固体界面のように非共鳴信号が共鳴信号に比べて大きくかつ屈折率の分散が大きい場合には、SFG スペクトルに対するフレネル係数の寄与が大きいことが明らかとなった。(図 6)

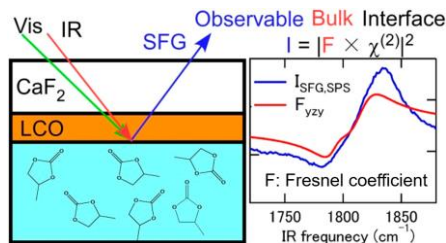


図 6 : SFG スペクトルに対するフレネル係数の寄与の概念図

<引用文献>

- ① Y. R. Shen, *Fundamentals of Sum-Frequency Spectroscopy*, Cambridge University Press, Cambridge, 2016.
- ② S. Nihonyanagi, J. A. Mondal, S. Yamaguchi and T. Tahara, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **64**, 579 (2013).
- ③ L. Qiao, A. Ge, M. Osawa and S. Ye, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 17775 (2013).
- ④ L. Qiao, A. Ge, Y. Liang and S. Ye, *J. Phys. Chem. B*, **119**, 14188 (2015).
- ⑤ W.-J. Kwak, Rosy, D. Sharon, C. Xia, H. Kim, L. R. Johnson, P. G. Bruce, L. F. Nazar, Y.-K. Sun, A. A. Frimer, M. Noked, S. A. Freunberger and D. Aurbach, *Chem. Rev.*, **120**, 6626 (2020).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

| | |
|---|-----------------------------|
| 1. 著者名 Wang Lin, Nihonyanagi Satoshi, Inoue Ken-ichi, Nishikawa Kei, Morita Akihiro, Ye Shen, Tahara Tahei | 4. 巻 123 |
| 2. 論文標題 Effect of Frequency-Dependent Fresnel Factor on the Vibrational Sum Frequency Generation Spectra for Liquid/Solid Interfaces | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C | 6. 最初と最後の頁 15665 ~ 15673 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.9b04043 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |
| 1. 著者名 Inoue Ken-ichi, Takada Chunji, Wang Lin, Morita Akihiro, Ye Shen | 4. 巻 124 |
| 2. 論文標題 In Situ Monitoring of the Unsaturated Phospholipid Monolayer Oxidation in Ambient Air by HD-SFG Spectroscopy | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry B | 6. 最初と最後の頁 5246 ~ 5250 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.0c03408 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |
| 1. 著者名 Peng Qiling, Qiao Yu, Kannari Koki, Ge Aimin, Inoue Ken-ichi, Ye Shen | 4. 巻 124 |
| 2. 論文標題 In Situ Spectroscopic Investigations of Electrochemical Oxygen Reduction and Evolution Reactions in Cyclic Carbonate Electrolyte Solutions | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C | 6. 最初と最後の頁 15781 ~ 15792 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.0c03929 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |
| 1. 著者名 Ge Aimin, Zhou Da, Inoue Ken-ichi, Chen Yanxia, Ye Shen | 4. 巻 124 |
| 2. 論文標題 Role of Oxygen in Surface Structures of the Solid-Electrolyte Interphase Investigated by Sum Frequency Generation Vibrational Spectroscopy | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C | 6. 最初と最後の頁 17538 ~ 17547 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.0c06390 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

| | |
|---|-------------------------------|
| 1. 著者名 Ge Aimin, Inoue Ken-ichi, Ye Shen | 4. 巻 153 |
| 2. 論文標題 Probing the electrode-solution interfaces in rechargeable batteries by sum-frequency generation spectroscopy | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics | 6. 最初と最後の頁 170902 ~ 170902 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0026283 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

| | |
|--|-------------------------|
| 1. 著者名 Inoue Ken-ichi, Fujimoto Kana, Takada Chunji, Ge Aimin, Ye Shen | 4. 巻 94 |
| 2. 論文標題 Effect of Head Group on Low-Level Ozone Oxidation of Unsaturated Phospholipids on a Water Surface | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan | 6. 最初と最後の頁 486 ~ 489 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20200250 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

〔学会発表〕 計6件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 2件)

| |
|--|
| 1. 発表者名 Ken-ichi Inoue |
| 2. 発表標題 Novel spectroscopic study of charged interfaces |
| 3. 学会等名 2019 Summer Workshop Tohoku University and National Taiwan University Electrochemical Energy Conversion Research (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 井上賢一、叶深 |
| 2. 発表標題 ヘテロダイン検出振動和周波発生分光法を用いた極低濃度オゾン条件下における不飽和脂質単分子膜の酸化ダイナミクスの研究 |
| 3. 学会等名 第13回分子科学討論会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Ken-ichi Inoue |
| 2. 発表標題 Sum Frequency Generation Study on Charged Interfaces |
| 3. 学会等名 A Workshop on "Li/Na ion Battery materials", Changchun (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 井上賢一 |
| 2. 発表標題 Ozone oxidation of unsaturated lipid monolayer in the ambient air revealed by heterodyne-detected sum frequency generation spectroscopy |
| 3. 学会等名 化学系学協会東北大会 (招待講演) |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 井上賢一、高田俊智、藤本佳奈、葛愛民、叶深 |
| 2. 発表標題 In situ monitoring of the model pulmonary surfactant oxidation by low-level ozone |
| 3. 学会等名 東北大学&理化学研究所連携シンポジウム |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 井上賢一、高田俊智、藤本佳奈、葛愛民、叶深 |
| 2. 発表標題 ヘテロダイン検出和周波発生分光法を用いた極低濃度オゾンによる不飽和脂質単分子膜の酸化機構の解明 |
| 3. 学会等名 表面・界面スペクトロスコピー2020 |
| 4. 発表年 2020年 |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

| | 氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号) | 所属研究機関・部局・職 (機関番号) | 備考 |
|--|---------------------------|-----------------------|----|
|--|---------------------------|-----------------------|----|

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 |
|---------|---------|
|---------|---------|