

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 27 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550143

研究課題名(和文) 表面増強赤外分光による実用固液界面反応の展開研究

研究課題名(英文) Application of surface-enhanced infrared absorption spectroscopy to technologically important reactions at solid-liquid interfaces

研究代表者

大澤 雅俊(Osawa, Masatoshi)

北海道大学・触媒化学研究センター・その他

研究者番号：00108466

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：金属表面に吸着した分子の赤外吸収が異常に増強される現象を利用した表面増強赤外分光(SEIRAS)は、電気化学の基本問題の解決に有効であることが示されている。本研究では、それを工学的に重要な固液界面反応を含むより一般的な系への応用を試みることを目的とした。燃料電池の基礎となる電極触媒反応の新しい機構の発見、生物物理化学や金属腐食防食科学への展開などの成果を得た。

研究成果の概要(英文)：Surface-enhanced infrared absorption spectroscopy (SEIRAS), based on an effect in which infrared absorption of molecules adsorbed on metal surfaces, has been demonstrated to be a very powerful tool in studying fundamental phenomena and reactions at the electrochemical interface at a molecular scale. This project aimed at expanding the application of SEIRAS to other solid/solution interfaces, especially to technologically important interfaces. The capability of SEIRAS has been demonstrated through the analyses of electrocatalytic formic acid/formate oxidation in direct fuel cells, the dynamics of solvated cations with electrified surfaces, structures and reactions of lipid bilayers and protein membranes, adsorption of corrosion inhibitors on metal surfaces, and others.

研究分野：表面化学、電気化学

キーワード：表面増強赤外分光 固液界面 電気化学 電極触媒 バイオインターフェース 脂質二分子膜 不斉合成触媒

1. 研究開始当初の背景

固体が存在するところには常に表・界面が存在し、それらが固体の化学的、物理的特性に影響を及ぼす。その学術的な研究価値は言うまでもなく、例えば燃料電池の電極触媒に代表されるように、工学的観点からも極めて重要である。2007年のノーベル化学賞を受賞したGerhard Ertlは、ハーバー・ボッシュ法によるアンモニア合成反応を表面科学的観点から明らかにし、表面科学、触媒化学を大きく発展させた。Ertlと並ぶ表面科学会の巨人であるカルフォルニア大バークレー校のGabor Somorjaiは、約15年前来日した際の講演で、「表面科学は超高真空を用いることによって確立され発展してきたが、宇宙空間といった特殊な場合を除くと、非現実的な系である。そこで、反応気体を導入することで触媒科学の発展がもたらされた。今後は、固液界面、固固界面の研究が重要になるであろう。」と述べている。彼らに共通しているのは、極めて基礎的な学問体系の構築と並行して、それらを実用表面（あるいはそのモデル系）に拡張することにより、科学技術の発展にも大きく貢献した点である。

典型的な固液界面反応である電極表面反応の研究は、2世紀にもわたる歴史を有し、とかく古典的な学問領域とみなされる傾向がある。事実、熱力学と速度論に基づいた研究は、1960年頃にはすでに終焉を迎えたとみなされていた。しかし、それまでの研究では、電極と電解液の界面（電気二重層）はブラックボックスとして取り扱われていたにすぎない。すべての電気化学者にとって、電極界面の原子・分子レベルでの理解が不可欠であることは自明なことであったが、いかんせんそれを調べる手段がなかったためである。電極界面に文字通り“光”（可視光）を当てる動き、すなわち分光学を用いた研究、が始まったのは1970年代である。それが1980年代の表面増強ラマン散乱(SERS)の発見に結びつき、また、高感度反射赤外分光法(IRAS)が電極表面の研究に用いられるようになった。1980年代には、さらに電気化学STMを含む走査プローブ顕微鏡の開発、X線回折の利用、単結晶電極の簡易な作製技術や表面清浄化方法の開発などが相まって、電極表面科学という電気化学と表面科学が融合した新領域が形成された。この中で、本研究代表者は、表面増強赤外吸収分光(SEIRAS)と呼ばれる電極表面のその場高感度解析手法を開発し、電気二重層構造の解明、分子の吸着・脱離ならびに反応ダイナミクス等の解析を行い、電極表面科学に新たな一面を構築してきた。

2. 研究の目的

本研究は、前項で述べた偉大な先駆者が基礎理念としたように、これまで科学的メスがほとんど入れられてこなかった我々の身の回

りにある表・界面反応（実用表・界面反応）を基礎から理解することを通して、学問体系をより充実させることを目指したものである。

今回の申請では、申請者のこれまでの経験が最大限に発揮できる次の3つの系を主命題として、関連する反応系を検討した。

燃料電池における電極触媒反応解析
バイオインターフェースの構造と機能
有機化合物を用いた金属の腐食抑制機構の解析

は、高効率の電極触媒設計に必要な基礎情報を得ることを目的とするものである。

は、生態系の機能解析に電気化学が利用されていることに鑑み、電気化学とSEIRASを複合化し、より深い理解を得ることを期待するものである。生体分子を失活させることなく電極表面に固定化する方法の検討も含む。

は、についても資源の有効利用につながるが、ほとんど経験則に頼っている。これを解決することが目的である。こうした目的を実現するために、SEIRAS測定法の改善ならびに増強理論の再構築などを行うことを計画した。

3. 研究の方法

本研究の主要解析手段であるSEIRASには他の表面分析法にないいくつかの利点がある。主なものを上げると、バルク溶液の吸収による妨害を受けることなく、界面が選択的に観測できる、非常に高感度で、単分子以下の吸着分子が容易に検出できる、高感度であるため、高速の時間分割で反応過程をリアルタイムに追跡できる、ほとんどの金属が利用できる(SERSがAu, Ag, Cuなどに限定されるのと大きく異なる)。

測定に使用するセルと光学系の模式図を図1に示す。赤外光に対して透明なSiプリズムに目的金属の薄膜を作製し、赤外光はプリズム側から入射し、全反射光をFT-IRで測定する。電気化学反応系では、金属薄膜を電極とし、通常の電気化学測定とスペクトル測定を同時に行う。このため異質な情報の直接比較が可能になる。

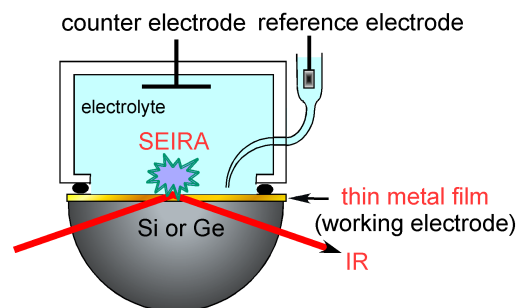


図1.ATR配置SEIRASによる固液界面計測

金属薄膜は、目的金属の無電解メッキで作製する(Au, Pt, Pd, Cu, Agのメッキ方法についてはすでに確立済)。メッキが困難な金属の場合は、初めにAuを無電解メッキし、その上に目的金属を電気メッキするという方

法を用いる。

SEIRASで十分な結果が得られない場合には、可視-赤外和周波発生 (SFG) 分光を併用した。

測定結果の解釈 (赤外スペクトル、分子の吸着構造と反応経路の確定) を容易にするために、量子化学計算を行った。

4. 研究成果

(1) 電極触媒表面でのギ酸酸化反応機構: ギ酸を燃料とする燃料電池の開発が期待されているが、その中核となるギ酸の酸化反応機構は、過去40年にわたる研究にもかかわらず依然不明のままである。われわれは、反応が進行している触媒表面に二座配位のギ酸イオンが吸着していることを初めて見出し、詳細な検討から反応中間体であることを提案した。これに対し、他の研究者から、ギ酸が直接反応するという異論が唱えられ、以後5年間にわたって論争が続いている。本研究では、反応のpH依存性の検討から、強酸中でもギ酸がギ酸イオンとして反応していることを初めて見出した (図2)。過去の研究で全く顧みられていなかった反応経路であり、これまでの論争での混乱が、この最も重要な反応経路に気が付かなかったために起こっていたことを明らかにした。また、 $\text{pH} = \text{pKa}$ で反応速度が最大になることを実験的・理論的に明らかにした。この結果は、メタノールなどの他の分子に当てはまる一般則で、今後の燃料電池開発に大きな影響を及ぼすと期待される。

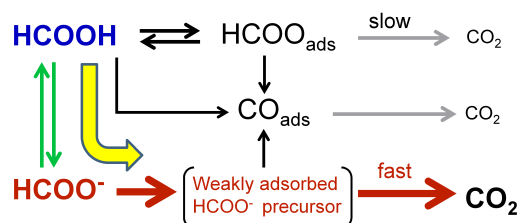


図2. ギ酸/ギ酸イオンの酸化反応機構。ギ酸は酸塩基平衡によりギ酸イオンとして反応する。

(2) 固体表面とイオンの相互作用ダイナミクス: 溶液中の化学反応を理解するためには、溶媒和分子間の相互作用を理解することが不可欠である。モデル系として、金属電極と水和陽イオンとの相互作用ダイナミクスをナノ秒時間分解SEIRASで検討した。疎水性水和殻が容易に崩壊すること、親水性水和殻は安定で容易に崩壊しないことなどを明らかにした。フェロセンの酸化還元に伴って、その水和殻構造が変化する様も観測し、電解質アニオンによって酸化還元電位がシフトする理由を理解することができた。並行して、金電極/イオン液体界面の電気二重層構造を明らかにし、イオン間ならびにイオンと界面の静電場との静電相互作用によって、電位に依存した構造

にヒシテリシスが起こることを明らかにした。**(3) 水素付加不斉合成触媒反応機構:** 水素付加反応において、シンコニジンで修飾したPtを用いた高い不斉収率を与えることが知られている。その起源を探るためにシンコニジンの吸着構造を解析し、反応条件下 (水素分子が溶媒に溶解している条件) で反応に適した構造になること、配向変化がPt表面に吸着した水素原子によって生じることなどを明らかにした。

(4) 生物物理化学への応用

電極表面上の脂質二分子膜の電位による構造変化: インピーダンス測定、中性子線回折、SEIRASを複合化することにより、金電極表面上の脂質二分子膜が、印加する電位によって膨張し、内部に水が浸入すること、数種類の構造の異なった水が存在することを明らかにした。**膜タンパクのイオンチャンネル:** 溶液中に K^+ を加えた時の膜タンパクの構造変化を調べ、 K^+ チャンネルのカルボキシ基がイオン認識の役割を担っていることを明らかにした。

バイオ分子の電極表面への固定化: 生態系の反応の多くは酸化還元を伴うため、電気化学はその機能を明らかにするのに有効であるが、電極に直接吸着すると失活することが多い。そこで、電極を自己集積単分子膜 (SAM) で被覆する方法がとられる。本研究では、呼吸鎖複合体の酸化的リン酸化の入り口酵素であるNADHデヒドロゲナーゼ複合体I (E. coli Complex I) の電気化学挙動が、末端をNADHで修飾した11-mercaptoundecanoic acid SAMによって改善され、その原因が最初に電子移動がおこるフラビンモノヌクレオチド補酵素が電極により近くなるためであることを明らかにした。**脂質二分子膜の反応:** ホスロリパーゼA(2)ならびに低濃度オゾンによる脂質二分子膜の分解反応過程を明らかにした。

(5) 金属材料の腐食防食機構: 金属表面を保護するために防錆油が広く用いられるが、適当な界面活性剤を加えるとより効果的であることが知られている。各種界面活性剤の金表面への吸着構造と防錆効果との相関を検討した。

(6) その他の理論的研究: SEIRASの理論再構築: 表現増強効果の機構はいまだに十分理解されていないので、研究代表者が以前提案した理論モデルをより厳密な理論へ展開し、その本質をより深く考察した。また、吸収波形が基板ならびに金属薄膜の構造によって変形しうることを示した。**電極表面に吸着した分子の振動数の電位依存性の理論解析:** 電極に吸着した分子の吸収バンドは、電位によってシフトする。その原因について、Stark効果とする説と、電子供与・逆供与説があり、未解決である。Ptに吸着した硫酸イオンの第一原理計算により、Stark効果が主因であることを明らかにした。**偏光を用いるSEIRAS測定法の開発と理論解析:** 赤外測定では適当な参照試料 (裸の表面) が必要であるが、多くの実用表面では不可能な場合が多い。p偏光スペクトルとs偏光スペクトルの比を測定するこ

とで、この問題が解決できることを示した。

5 . 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計23件)

K. Motobayashi, R. Tomioka, T. Uchida, and M. Osawa, "Effect of Hydrogen on The Orientation of Cinchonidine Adsorbed on Platinum: An ATR-SEIRAS Study", *Chemistry Letters*, 44 巻, 2015, in press

DOI: 10.1246/cl.150158

S. Kriegel, T. Uchida, M. Osawa, T. Friedrich, P. Hellwig, Biomimetic Environment to Study E-coli Complex I through Surface-Enhanced IR Absorption Spectroscopy, *Biochemistry*, 査読有, 53 巻, 2014, 6340-6347

DOI: 10.1021/bi500955a

J. Joo, T. Uchida, A. Cuesta, M.T.M. Koper, M. Osawa, The effect of pH on the electrocatalytic oxidation of formic acid/formate on platinum: A mechanistic study by surface-enhanced infrared spectroscopy coupled with cyclic voltammetry, *Electrochimica Acta*, 査読有, 129 巻, 2014, 127-136

DOI: 10.1016/j.electacta.2014.02.040

T. Uchida, M. Osawa, J. Lipkowski, SEIRAS studies of water structure at the gold electrode surface in the presence of supported lipid bilayer, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 査読有, 716 巻, 2014, 51-55

H.-X. Zhang, Y. Sasaki, M. Abe, Y. Zhang, S. Ye, M. Osawa, K. Uosaki, Electrochemical and infrared spectroscopic study of the self-assembled monolayer of a cyano-bridged dimeric triruthenium complex on gold surface, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 査読有, 714, 2014, 51-55

DOI: 10.1016/j.jelechem.2013.12.012

A. Cuesta, G. Cabello, F. W. Hartl, M. Escudero-Escribano, C. Vaz-Dominguez, L. A. Kibler, M. Osawa, C. Gutierrez, *Catalysis Today*, 査読有, 202巻, 2013, 79-86

DOI: 10.1016/j.cattod.2012.04.022

L. Yu, H. Liu, Y. Wang, N. Kuwata, M. Osawa, J. Kawamura, and S. Ye, Preferential Adsorption of Solvents on Cathode Surface of Li-ion Batteries, *Angewandte Chemie International Edition*, 査読有, 52巻, 2013, 5753-5756

DOI: 10.1002/anie.201209976

R. Jinnouchi, T. Hatanaka, Y. Morimoto, and M. Osawa, Stark effect on vibration frequencies of sulfate on Pt(111) electrode, *Electrochimica Acta*, 査読有, 101巻, 2013

DOI: 10.1016/j.electacta.2012.12.104

Y.-Y. Yang, L.-N. Zhang, M. Osawa, W.-B. Cai, Surface-enhanced infrared spectroscopic study of a CO-covered Pt electrode in room-temperature ionic liquid, *J. Phys. Chem. Lett.*, 査読有, 4巻, 2013, 1582-1586

DOI: 10.1021/jz400657t

A. Yamakata, H. Shimizu, M. Osawa, S. Oiki, Structural changes of the KcsA potassium channel upon application of the electrode potential studied by surface-enhanced IR absorption spectroscopy, *Chemical Physics*, 査読有, 419巻, 2013, 224-228

DOI: 10.1016/j.chemphys.2013.02.035

J. Joo, T. Uchida, A. Cuesta, M.T.M. Koper, M. Osawa, Importance of acid - base equilibrium in electrocatalytic oxidation of formic acid on platinum, *Journal of American Chemical Society*, 査読有, 135巻, 2013, 9991-9994

DOI: 10.1021/ja403578s

A. Yamakata, E. Soeta, T. Ishiyama, M. Osawa, A. Morita, Real-time observation of the destruction of hydration shells under electrochemical force, *Journal of American Chemical Society*, 査読有, 135巻, 2013, 15033-15039

DOI: 10.1021/ja408326d

L.-C. Chen, T. Uchida, H.-C. Chang, M. Osawa, Adsorption and oxidation of glycine on Au electrode: An in situ surface-enhanced infrared study, *Electrochemistry Communications*, 査読有, 34 巻, 2013, 56-59

DOI: 10.1016/j.elecom.2013.05.016

K. Motobayashi, K. Minami, N. Nishi, T. Sakka, M. Osawa, Hysteresis of potential-dependent of an ionic liquid on a gold electrode: In situ observation by surface-enhanced infrared absorption spectroscopy, *Chemical Physics Letters*, 査読有, 4 巻, 2013, 3110-3114

DOI: 10.1021/jz401645c

A.-I. Ge, Q.-L. Peng, H.-L. Wu, H.-J. Liu, Y.-J. Ton, T. Nishida, N. Yoshida, K. Suzuki, T. Sakai, M. Osawa, S. Ye, Effect of functional group on the monolayer structure of biodegradable quaternary ammonium surfactants, *Langmuir*, 査読有, 47巻, 2013, 14411-14420

DOI: 10.1021/la403502k

DOI: 10.1016/j.jelechem.2013.10.015

A. Cuesta, G. Cabello, M. Osawa, C. Gutierrez, Mechanism of the electrocatalytic oxidation of formic acid on metals, *ACS Catalysis*, 査読有, 2, 2012, 728-738

DOI: 10.1021/cs200661z

[学会発表](計56件)

M. Osawa, Probing electrochemical inter-

face by time-resolved surface-enhanced infrared absorption spectroscopy, IMPRS Workshop “Micro to Macto” (招待講演), 2015年2月9日～13日, Tegernsee (Germany)

J. Joo, T. Uchida, A. Cuesta, M.T.M. Koper and M. Osawa, Mechanistic study of formic acid/formate electrooxidation on Pt over a wide pH range, 3rd Ertl Symposium on Surface Analysis and Dynamics (招待講演), 2014年11月9日～12日, Berlin (Germany)

J. Joo, M.T.M. Koper and M. Osawa, Electrochemical oxidation of CO adsorbed on poly-crystalline Pt in alkaline media studied by surface-enhanced infrared absorption spectroscopy, 1st Gerischer-Kolb Symposium (招待講演), 2014年10月15日～17日, Berlin (Germany)

M. Osawa, Probing water molecules at the electrochemical interface by surface-enhanced infrared absorption spectroscopy, Electrochem 2014 - Electrochemical Horizons (招待講演), 2014年9月7日～9日, Loughborough (United Kingdom)

M. Osawa, Spectroscopic approach to fast and ultrafast dynamics at the electrochemical interface”, 65th Annual Meeting of International Electrochemistry, 65th Annual Meeting of International Electrochemistry (招待講演), 2014年8月31日～9月5日, Lausanne (Switzerland)

M. Osawa, In-situ surface spectroscopy in electrocatalysis, Surface Electrochemistry: Towards Energy Research (招待講演), 2014年8月25日～29日, Villars-sur-Ollin (Switzerland)

M. Osawa, Surface(-enhanced) infrared absorption spectroscopy and its application to electrochemistry, 2014 Xiamen University Summer School (招待講演), 2014年7月14日～21日, Xiamen (China)

A. Yamakata, K. Motobayashi, T. Ishino, A. Morita, M. Osawa, Water and ions at the electrochemical interface studied by surface-enhanced infrared absorption spectroscopy, 15th Topical Meeting of International Society of Chemistry (招待講演), 2014年4月27日～29日, Niagara Falls (Canada)

M. Osawa, Electrocatalytic reactions as probed by surface-enhanced infrared absorption spectroscopy, Electrochemical Conference on Energy & the Environment (招待講演), 2014年3月13日～16日, Shanghai (China)

大澤雅俊、表面増強赤外分光で観た電極触媒反応、平成25年度日本表面科学会東北・北海道支部学術講演会(招待講演)、2014年3月10日～11日、東北大学(宮城県・仙台市)

M. Osawa, Application of SEIRAS to elec-

trocatalysis, Pittcon 2014(招待講演), 2014年3月2日～6日, Chicago (USA)

M. Osawa, Electrocatalytic reactions studied by surface-enhanced infrared absorption spectroscopy (SEIRAS), International Symposium of Spectroscopical Society of Japan (招待講演)、2012年11月26日～2012年11月27日、東京工業大学(東京都・目黒区)

M. Osawa, Surface-enhanced infrared absorption spectroscopy (SEIRAS) for in situ, real-time monitoring of electrocatalytic reactions, Vibrations at Surfaces 14 (招待講演)、2012年9月24日～28日、ニチイ学館神戸ポートアイランドセンター(兵庫県・神戸市)

M. Osawa, Innovation in spectroelectrochemistry made by surface-enhanced infrared absorption spectroscopy (SEIRAS), International Symposium on Spectroelectrochemistry (招待講演), 2012年8月26日～29日, Dresden (Germany)

J. Joo, T. Uchida, A. Cuesta, Marc T. M. Koper, M. Osawa, Electrocatalytic oxidation of formate on Pt in neutral and alkaline media studied by surface-enhanced infrared absorption spectroscopy (SEIRAS), 2nd Ertl Symposium (招待講演), 2012年6月24日～27日, Stuttgart (Germany)

[その他]

ホームページ等

北海道大学触媒化学研究センター表面分子化学研究部門大澤研究室

<http://www.cat.hokudai.ac.jp/osawa/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大澤 雅俊 (Osawa Masatoshi)

北海道大学・触媒化学研究センター・特任教授

研究者番号：00108466