

表面増強赤外分光法による一酸化窒素還元酵素修飾電極の反応計測

¹北大院地球環境, ²北大院環境科学, ³理研
○八木一三^{1,2}, 中川省吾², 當舎武彦³, 加藤 優^{1,2}

Monitoring Reactions of Nitric Oxide Reductase-modified Electrodes by Surface Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy

○Ichizo Yagi^{1,2}, Shogo Nakagawa², Takehiko Tosha³ and Masaru Kato^{1,2}
¹ Faculty of Environmental Earth Science, Hokkaido University, Japan
² Graduate School of Environmental Science, Hokkaido University, Japan
³ RIKEN SPring-8 Center, Japan

【Abstract】 Nitric oxide reductase (NOR) catalyzes the reduction of nitric oxide (NO) to nitrous oxide (N₂O). N₂O is not only a greenhouse gas 310 times as powerful as carbon dioxide but also a main contributor to the depletion of the ozone layer. About 70 % of N₂O emission on earth is derived from NOR. However, NO reduction mechanism on NOR is still unclear. In this study, we have investigated cyclic voltammetry and surface-enhanced infrared absorption (SEIRA) spectroscopy of NOR immobilized on Au electrodes to elucidate the NO reduction mechanism. SEIRA spectroscopy can be performed with electrochemical measurements and can provide structural information of molecules/proteins on the electrode surface selectively.

【緒言】 一酸化窒素還元酵素(nitric oxide reductase, NOR)は、一酸化窒素(NO)から亜酸化窒素(N₂O)への還元反応を触媒する金属酵素である。N₂OはCO₂の約300倍もの地球温暖化係数を有し、また、オゾン層破壊物質の一つである。大気中のN₂Oの約7割がNORによって生成されていると言われており[1]、環境変動の抑制やNORに特異的な阻害剤の開発などの観点で、NORによるN₂O生成機構の解明が望まれている。NORの反応中心はheme b₃とFe_Bから成る(Fig. 1)が、そのN₂O生成機構は電子常磁性共鳴[2]、モデル化合物の合成[3]、NORの電気化学測定[4]や量子化学計算[5]などの様々な手法を用いて検討されているものの、未だに結論は得られていない。

そこで我々は、酵素電気化学と表面増強赤外吸収分光法(Surface enhanced infrared absorption spectroscopy: SEIRAS)の融合による、電気化学的触媒活性条件下でのNORのその場観察に着目した(Fig. 2)。本研究では、Au電極上にNORを固定化し、電気化学的に活性化したNORの反応追跡を実施したので報告する。

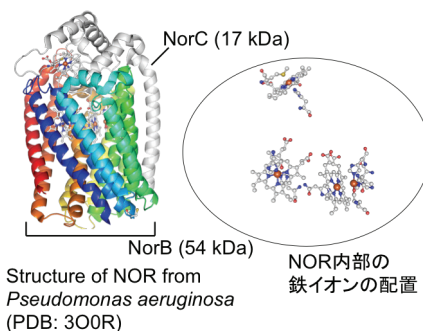


Figure 1. Structure of NOR (left) and arrangement of Fe ions in the reaction

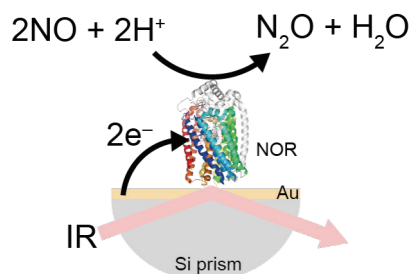


Figure 2. Schematic representation of SEIRAS of NOR that is electrochemically activated catalyzed on a Au/Si prism electrode.

【実験】 無電解メッキ法[6]により、半円筒 Si prism 底面に Au メッキすることで NOR 修飾用 Au 基板を調製した。緑膿菌 *Pseudomonas aeruginosa* から単離精製した NOR を用いた。NOR は bare Au 基板上に直接修飾もしくは、予め Au 表面をカルボキシ基またはアミノ基を末端に有する分子により自己組織化膜 (SAMs) を形成した後に、アミド結合形成試薬を用いて修飾を検討した。SAMs についても、末端の異なるアニリン分子をジアゾ化し、電解修飾を実施した場合と、チオール基を有する分子で直接 Au 表面に修飾をおこなった場合の両方を試した。SEIRAS 測定は、Kretschmann 配置、入射角度 70° で測定し、必要に応じて偏光を規定して差スペクトルを得た。電極構成は 3 電極式を採用し、作用極に NOR 修飾 Au 電極、対極に Pt-flag, 参照極に Ag|AgCl (sat'd KCl) を用いた。

【結果・考察】 3 種類の電極上にそれぞれ NOR を修飾した後に SEIRAS 測定を行ったところ、タンパク質特有のアミド I, II, III バンドを検出し、NOR の修飾に成功した。また、3 種類の NOR 修飾 Au 電極を用いて 20 mM 2-Morpholinoethanesulfonic acid 水溶液中において NO 還元測定したところ、全ての電極において NO 還元電流が確認された。特に、Bare Au に直接 NOR を固定化した際に、アミド I, II, III バンドが観測 (Fig. 3) され、さらには NO 還元活性が確認された事実は、NOR を貴金属上に直接固定化しても変性することなく、その活性が維持されていることを示唆している。

Figure 4 にカルボン酸末端を有する SAM 上に NOR を修飾した Au 電極を NO 飽和雰囲気下に曝した状態での SEIRA 差スペクトルの電位依存性を示す。電位が負電位側になるにしたがって、 1620 cm^{-1} 付近および 1720 cm^{-1} 付近の吸収バンドが明確に観測され、この 2 つのバンドは NOR 反応中心にトランス配置で吸着した 2 分子の NO それぞれの伸縮振動に帰属できる[7]。このことは SEIRAS が NOR の N_2O 生成反応機構の解明に資する優れた手法であることを示唆している。

【参考文献】

- [1] A.R. Ravishankara, J.S. Daniel, R.W. Portmann, *Science* **326**, 123 (2009); D.J. Wuebbles, *Science* **326**, 56 (2009).
- [2] H. Kumita *et al.*, *J. Biol. Chem.* **279**, 55247 (2004).
- [3] J.P. Collman *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 16498 (2008).
- [4] C.M. Cordas *et al.*, *ChemBioChem* **7**, 1878 (2006); C.M. Cordas, A.G. Duarte, J.J.G. Moura, I. Moura, *Biochim. Biophys. Acta* **1827**, 233 (2013).
- [5] M.R. Blombert, P.E. Siegbahn, *Biochemistry* **51**, 5173 (2012).
- [6] M. Yaguchi *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.* **7**, 3097 (2016).
- [7] H. Matsumura *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 2420 (2014).

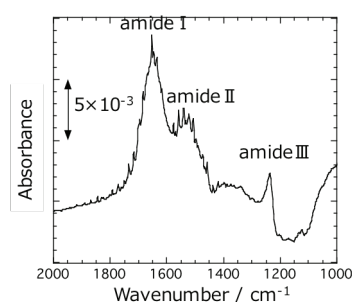


Figure 3. SEIRA spectrum of NOR-modified Au surface. (Reference spectrum was bare Au surface.)

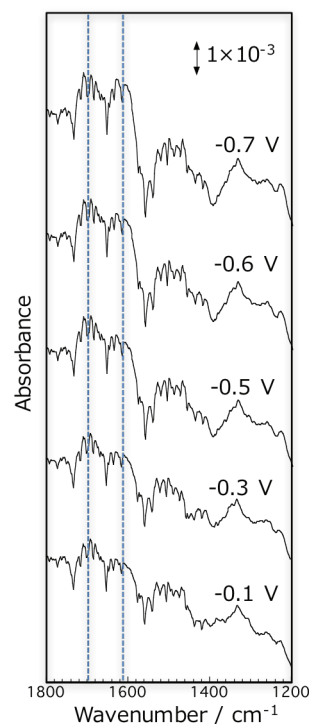


Figure 4. Potential dependent SEIRA spectra at NOR-APPA-Au electrode. Reference spectrum was taken at APPA-Au surface.

電気化学環境下におけるテラヘルツ振動領域の表面分光計測

名工大

稲垣元春, 本林健太, ○池田勝佳

Electrochemical THz-SERS observation of electrode surfaces

Motoharu Inagaki, Kenta Motobayashi, ○Katsuyoshi Ikeda

Department of Physical Science and Engineering, Nagoya Institute of Technology, Japan

【Abstract】 Surface enhanced Raman scattering (SERS) microscopy was conducted using ultra-narrow notch filters in order to observe ultra-low frequency vibration modes under electrochemical conditions. The extension of the accessible frequency region helps us to gain deeper insights into electrode/electrolyte interfaces via direct observation of extramolecular vibrations including information on intermolecular and substrate/molecule interactions. However, in the case of conventional SERS conducted on a roughened metal surface, such information may be hindered by spectral contributions from various surface sites exposed. In this study, electrochemical reductive desorption of benzenethiol derivatives from Au(111) and (100) was monitored to demonstrate the power of this spectroscopy. The signal enhancement on the atomically defined planar metal surfaces was obtained using nanoparticle-assisted gap-mode plasmon excitation. Structural differences of the monolayers between these surfaces were indeed seen in the extramolecular vibration modes at around 3 THz. In the case of Au(111), where hollow-site and bridge-site adsorption coexisted, the electrochemical reductive desorption was preferentially induced at the hollow sites.

【序】

表面増強ラマン散乱(SERS)は、金属電極表面を高感度に観察可能な分光法である。吸収分光法とは異なり、電気化学環境下での in-situ 観察を得意とし、幅広い振動数領域を同時に計測することが原理的には可能である。特に、近年注目を集めているテラヘルツ振動領域においては、表面選択的な測定や固液界面での in-situ 観察を吸収分光法で実現することはほぼ不可能である。一方、SERS においてテラヘルツ領域の超低振動モードを観察するには、レイリー散乱光の高効率な除去技術が必要となってくる。また、電極表面の振動分光観察においてテラヘルツ領域に含まれる情報は、基板-分子間相互作用や吸着分子間の相互作用などを反映しているが、SERS 測定ではナノスケールで意図的に粗表面化した基板を用いる必要があるため、これらの界面情報が覆い隠されてしまう懸念がある。結果として、SERS による電極表面の in-situ 観察において、テラヘルツ振動領域を対象とした測定は行われていなかった。

レイリー散乱光の除去技術に関して、近年の光学フィルター作成技術の向上の結果、テラヘルツ振動領域のラマン分光計測に関する報告が増え始めている[1]。また、単結晶金属電極のように表面が原子レベルで構造規制された電極面での SERS 測定についても可能になってきている[2,3]。このような状況から、本研究では、SERS の測定可能領域をテラヘルツ振動領域まで拡張して、電極表面の in-situ 観察に適用することを試みた[4]。電極表面構造が超低振動領域のスペクトルに与える影響について検討するため、一般的な Au 粗表面 SERS 基板、Au(111)、Au(100)におけるスペクトルの比較を行った。

【方法】

本実験のモデル試料として、Au 電極上の 4-メチルベンゼンチオール(MBT)の自己組織化単分子膜を使用し、その電気化学的還元脱離過程の in-situ 観察を試みた。表面構造を規制した Au 電極としては、火炎溶融法で作成した Au ビーズの(111)ファセットと(100)ファセットを用いた。一般的な SERS 活性粗表面を持つ Au 基板については、0.1 M KCl 溶液中における酸化還元サイクルの印加によって作成した。これらの Au 基板上に MBT の単分子膜(MBT-SAM)を作成した。ファセット基板の試料については、直径 20nm の Au ナノ粒子を MBT-SAM 上に吸着させ、SERS 活性を導入した。SERS 観察は、自作のラマン顕微鏡に Ultra-narrow ノッチフィルター(OptiGrate Co.)を組み合わせた装置で行い、0.1 M KOH 水溶液中にて 3 電極式セルで電位制御を行いながら in-situ 観察を行った。

【結果・考察】

図は、一般的な SERS 活性基板である Au 粗表面を電極とし、0.1 M KOH 中にて MBT-SAM が電気化学的に還元脱離する様子を測定した結果である。(a)は SERS スペクトルの電位変化を抽出した 2 次元相関スペクトルである。破線位置は元のスペクトルにおいて観察されたピーク位置を表しており、ピークの帰属も記している。80 cm^{-1} 付近のピークが今回の超低振動領域計測にて初めて観察されたモードで、Au-S とベンゼン環-S の間で折れ曲がるヒンジ振動と考えられる。脱離過程の電流-電位曲線 (b)との比較から、スペクトル変化の起こる電位とその波数位置がよく一致しており、還元脱離過程の in-situ THz-SERS 観察が可能であることが分かる。同様の実験を(111)と(100)で比較したところ、超低振動モードにおいて大きな面方位依存性が確認され、特に(111)面では hollow サイトと bridge サイトの共吸着構造の確認と共に、それらが別々の電位応答を示すことを観察できた。詳細については、当日報告する。

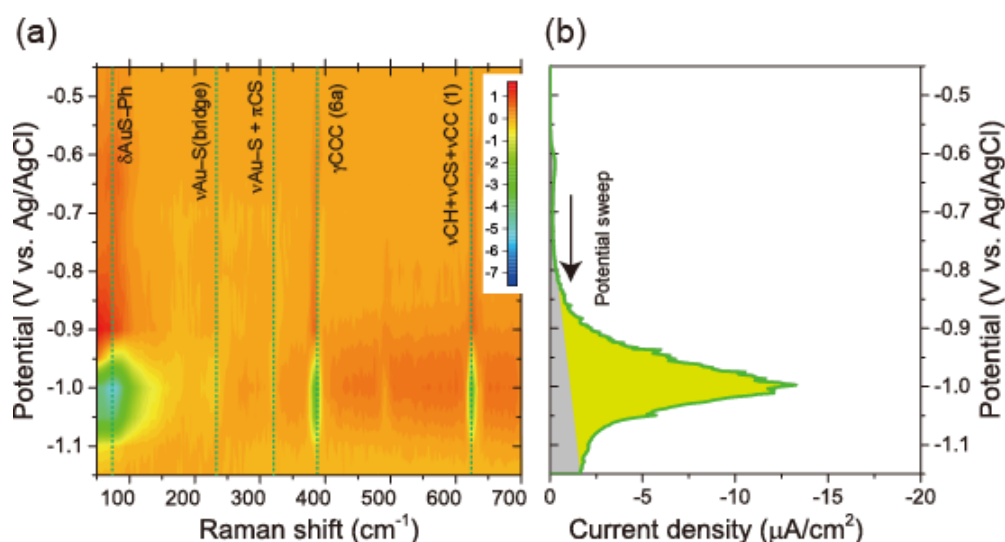


Fig. 1. (a) Synchronous PCMW2D correlation spectrum of THz-SERS spectra of MBT-SAM under the negative-going potential perturbation in 0.1 M KOH aqueous solution. (b) Linear sweep voltammogram of the reductive desorption of MBT-SAM from roughened Au with scan rate of 20 mV/s.

【参考文献】

- [1] P.H. Tan, W.P. Han, W.J. Zhao, Z.H. Wu, K. Chang, H. Wang, Y.F. Wang, N. Bonini, N. Marzari, N. Pugno, G. Savini, A. Lombardo, A.C. Ferrari *Nat. Mater.* **11**, 294 (2012).
- [2] J. Hu, N. Hoshi, K. Uosaki, K. Ikeda *Nano Lett.* **15**, 7982 (2015).
- [3] J. Hu, M. Tanabe, J. Sato, K. Uosaki, K. Ikeda *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 10299 (2014).
- [4] M Inagaki, K. Motobayashi, K. Ikeda, submitted.

和周波発生分光によるプラズマ処理を施した ポリプロピレンの表面構造観測

¹新構造材料技術研究組合, ²産業技術総合研究所

○佐藤友哉^{1,2}, 宮前孝行², 堀内伸², 秋山陽久²

Observation of Surface Structure for Plasma Treated Polypropylene by Sum Frequency Generation Vibrational Spectroscopy

○Tomoya Sato^{1,2}, Takayuki Miyamae², Shin Horiuchi², Haruhisa Akiyama²

¹*Innovative Structural Materials Association, Tsukuba, Japan*

²*National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Tsukuba, Japan*

【Abstract】 The adhesion of polymer materials is an important phenomenon in many industrial fields, especially the automotive and the aerospace industries. The adhesion phenomena have been discussed in several models such as mechanical coupling, molecular bonding, and thermodynamic adhesion; however, the fundamental mechanism is still controversial. Furthermore, the surface treatment effect is not also well understood although it is well-known that the adhesion strength of polymer materials is significantly improved. Therefore, the investigation of the modification of the surface structure of polymer materials due to the plasma irradiation is necessary not only to establish the general adhesive technique and but also to clarify the adhesion mechanism of polymers. Sum frequency generation vibrational spectroscopy (SFG) is powerful tool to obtain the information of the molecular structure at the surface with nondestructively and high sensitivity. In this research, the surface modification of the polypropylene between before and after plasma treatment were investigated by SFG measurement.

【序】 高分子材料に対する接着技術は、自動車や航空産業をはじめ多くの分野において重要視されている技術の1つであり、接着強度の改善に向け技術開発が精力的に進められている。しかしながら、高分子材料をはじめとする異種材料間の基本的な接着機構は未だ明らかとなっていない。接着の主な要因としては①表面のラフネスに起因したアンカー効果、②接着界面における分子間相互作用、③表面に露出している官能基による化学結合、などが考えられている[1]。また、経験的な知見として、高分子材料表面に対しプラズマ照射などの表面処理を施すことで接着強度が向上することが広く知られている。その一方で、表面処理と接着強度との相関についてはよく理解されていないのが現状であり、高分子材料に対する接着技術の確立、さらには接着機構を解明するためには、まず表面処理が高分子表面にどのような影響を与えているのかを分子レベルで理解することが必要不可欠である。そこで、本研究では、数ある表面処理方法の中から一般に広く用いられているプラズマ処理を取り上げ、処理過程でのプラズマ照射が高分子表面へ与える影響を議論するために、非接触かつ非破壊な計測手法である和周波発生分光法 (SFG) を用いて処理の有無による表面構造変化の観測を試みた。

【方法 (実験・理論)】 本研究では、厚さ 3 mm のポリプロピレン樹脂プレートを測定試料として実験を行った。N₂プラズマ照射による表面処理は、可動式ステージ上に試料を固定し、5 mm/s の速さでステージを移動させながら大気中にて処理を行った。本

研究では、処理回数の違いによる表面構造の変化を検討するために1往復動かすことを1回処理と規定し、1, 2, 4, 6, 8回処理した試料についてそれぞれSFG測定を行うことで表面構造変化の観測を試みた。また、試料表面だけでなく表面から数100 nmの深さ領域に対してもプラズマ照射の影響を検討するために、同一試料に対しラマン散乱および赤外分光測定も行った。

【結果・考察】Fig. 1にSSPの偏光組合せを用いて、未処理およびN₂プラズマ処理したポリプロピレン表面のSFGスペクトルを示す。Fig. 1(a)に示したCH伸縮振動領域のスペクトルを見ると2837 cm⁻¹, 2874 cm⁻¹付近にそれぞれポリプロピレンのCH₂およびCH₃対称伸縮振動ピークが確認できる。CH₃ピーク強度はプラズマ処理回数の増加に伴い減少していくものの、一方でCH₂ピークは増加する挙動が確認された。また、プラズマ処理することにより2850 cm⁻¹付近に新たな構造の出現が確認され、最終的に8回処理を行うことでCH₃由来のピークが完全に消失し、2850 cm⁻¹, 2907 cm⁻¹に顕著なピーク構造が観測された。新たに出現したこれらのピークは、それぞれポリエチレン、ポリビニルアルコールのCH₂対称伸縮振動に対応すると考えられる。これらの結果は、プラズマ照射によって表面のポリプロピレンが分解（主鎖やメチル基の断裂）され、それに伴いポリエチレンやポリビニルアルコールなど別の高分子が生成されたことを示唆している。

また、一般にプラズマ処理を施すと高分子表面にCOやOH基などの官能基が導入されることが報告されており、これらの官能基が接着の要因の一つとして考えられてきた[2,3]。しかしながら、SFG測定においては、OH基に関してはわずかにブロードなピークが観測されたものの、CO基については8回処理した試料のみでわずかに観測されただけであった（Fig. 1(b)）。一方で、同一試料に対し赤外分光測定を行ったところ、両官能基由来の明瞭なピークが観測され、さらに処理回数の増加に伴ってピーク強度の増加が確認された。赤外分光測定の検出深さから推定すると、試料表面から数100 nmの領域にCO, OH基が存在していると推定される。したがって、これら一連の結果から、プラズマ照射によって官能基が導入されることは明らかかなものの、SFG測定においてはシグナルが検出されなかったことから試料表面にはほとんど存在していないか、もしくは表面に露出せずバルク方向を向いている可能性が考えられる。

本講演では、ラマン散乱測定による結果も含め実験結果の詳細を報告するとともに、プラズマ処理と接着強度との関係についても議論したい。

この成果の一部は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託事業未来開拓研究プロジェクトの結果得られたものである。

【参考文献】

- [1] F. Awaja *et al.*, *Prog. Polym. Sci.*, **34**, 948 (2009).
- [2] J. Lai *et al.*, *Appl. Surf. Sci.*, **252**, 3375 (2006).
- [3] O.-J. Kwon *et al.*, *Surf. Coat. Technol.*, **192**, 1 (2005).

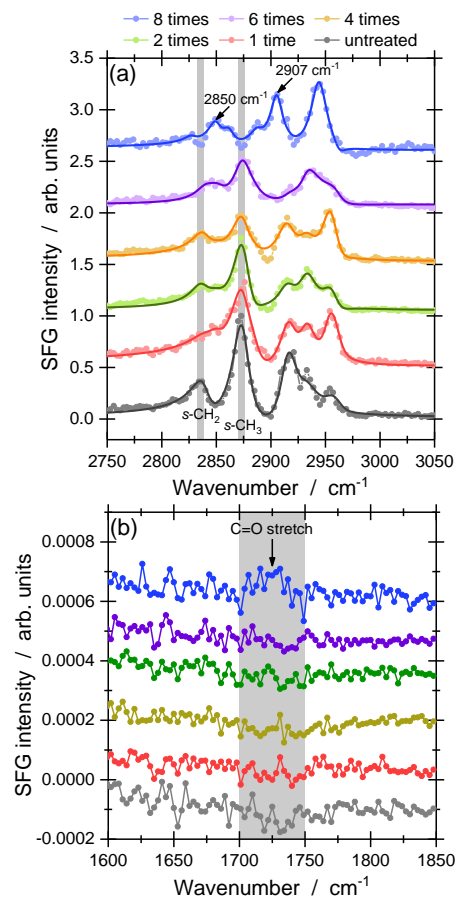


Fig. 1. SFG spectra of untreated and plasma treated polypropylene collected by SSP polarization combination. (a) C-H stretching region and (b) C=O stretching region.

ヘテロダイン検出振動和周波発生分光法による 金属抽出剤単分子膜/水界面におけるランタノイド錯体の構造研究

原子力機構・基礎工センター

○日下良二, 渡邊雅之

A heterodyne-detected vibrational sum frequency generation study on structure of a lanthanide complex at metal extractant monolayer/water interfaces

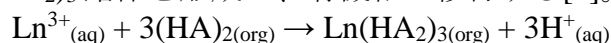
○Ryoji Kusaka, Masayuki Watanabe

Nuclear Science and Engineering Center, Japan Atomic Energy Agency (JAEA), Japan

【Abstract】 Solvent extraction (liquid-liquid extraction) is a significantly important technique for the separation and purification of lanthanides. Because of the amphiphilic nature of extractants such as di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid (HDEHP) used for the solvent extraction of lanthanides, the interface plays a crucial role as the site of the formation of lanthanide-extractant complexes and the subsequent transfer reaction to an organic phase. Here we studied the structure of a europium(III) (Eu^{3+}) complex with HDEHP formed at an HDEHP monolayer/water interface by heterodyne-detected vibrational sum frequency generation (HD-VSFG) spectroscopy. The vibrational $\text{Im}\chi^{(2)}$ spectra of the interface observed by HD-VSFG in the CH and OH stretching region demonstrate that not only HDEHP but also water molecules are bonded to Eu^{3+} at the interface. This structure of the interfacial Eu^{3+} complex is intermediated between those of the complexes in the aqueous and organic bulk phases, suggesting that in the process of the solvent extraction of Eu^{3+} by HDEHP extractant, Eu^{3+} forms the intermediate complex with HDEHP and water at the interface and then, subsequently, the transfer of Eu^{3+} occurs into an organic phase.

【序】 溶媒抽出法はランタノイドの分離精製法として極めて重要な手法である。例えば、原子力発電により発生する放射性廃棄物中のランタノイドとアクチノイドの分離[1]や、鉱物からのランタノイドの分離精製[2]が特に重要な溶媒抽出法の適応例である。ランタノイドを溶媒抽出する場合、抽出剤が用いられるが、一般的に抽出剤は両親媒性で界面活性であるため、界面におけるランタノイドと抽出剤の錯形成、および、これに伴う有機相への移動反応が溶媒抽出にとって重要な過程となり得る。しかしながら、実験的な困難さが原因で、界面で起こる溶媒抽出機構の詳細は未知のままである。本研究では、ヘテロダイン検出振動和周波発生(HD-VSFG)分光法を用いて、界面で形成したランタノイドと抽出剤の錯体構造を研究することによって、界面まで含めた溶媒抽出機構について言及する。

【方法 (実験)】 以下の反応に従って、3価のランタノイド (Ln^{3+}) は、酸性リン酸エステル (HA) と $\text{Ln}(\text{HA}_2)_3$ 錯体を形成し、有機相へ移行する[3]。



本研究では、抽出剤として工業的にも用いられているジ-2-エチルヘキシルリン酸 (HDEHP) と 3 価のユウロピウム (Eu^{3+}) を対象にして、HDEHP 単分子膜/水界面におい

て形成した Eu^{3+} と HDEHP の錯体構造を調べた。測定試料として、HDEHP の飽和水溶液と硝酸ユウロピウム $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3]$ 水溶液を 1:3 の体積比で混合した水溶液を用いた。 Eu^{3+} 濃度は、 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ の溶解量を変えることによって調整した。調整した試料水溶液の表面に、可視光(795 nm)と赤外光(~ 3000 nm)のフェムト秒レーザーパルスを集光し、和周波光(ω_{SFG})を発生させた。時間的に遅延した別個に発生させた和周波光(ω_{LO})と ω_{SFG} を同軸で分光器へ導入し、CCD で検出した。同様の測定を z-cut 水晶に対して行うことで、試料水溶液表面の振動 $\text{Im}\chi^{(2)}$ スペクトルを得た。

【結果・考察】 図 1 の黒のスペクトルは、 Eu^{3+} を含んでいない水溶液試料の HDEHP/水界面の $2800\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ 領域における $\text{Im}\chi^{(2)}$ スペクトルである。符号が正の 3200 cm^{-1} を中心としたブロードなバンドは水の OH 伸縮振動のバンドであり、符号が負の $\sim 2880\text{ cm}^{-1}$, $\sim 2930\text{ cm}^{-1}$ および、符号が正の $\sim 2975\text{ cm}^{-1}$ のバンドは HDEHP のメチル基の CH 伸縮振動のバンドである。水のバンドが正の符号であることは、界面で水分子は OH 基を上に向けて存在していることを示しており[4]、これは、HDEHP が界面でプロトン脱離した状態で存在し、HDEHP/水界面が負に帯電していることによる (図 2 (a))。ここへ Eu^{3+} を加えていくと、図 1 に示したスペクトルの変化が観測された。水分子の OH バンドのみが急激に減少し、 Eu^{3+} が 10 mM に達すると、水の OH バンドの符号が負に転じる結果となった。この負のバンドは、HDEHP/水界面に Eu^{3+} が吸着し、この吸着した Eu^{3+} に水分子がさらに OH 基を下に向けて配位した結果、観測されたバンドと考えられる (図 2 (b))。すなわち、 Eu^{3+} は HDEHP/水界面において、HDEHP と水の両方に配位された構造の錯体を形成して存在していることを示唆している。また、 Eu^{3+} を 100 mM 加えても 10 mM のスペクトルに比べ、ほとんど変化しなかったことから、この界面における Eu^{3+} と HDEHP の錯形成は 10 mM で完了していると考えられる。

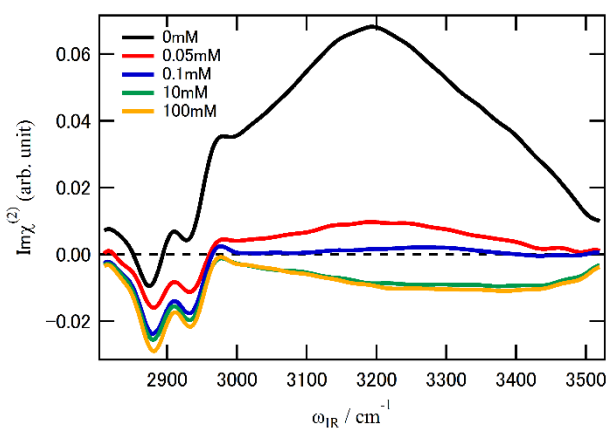


Fig. 1. Vibrational $\text{Im}\chi^{(2)}$ spectra of HDEHP/water interfaces, which are formed at the surfaces of the aqueous sample solutions. The spectral feature alters depending on the concentration of $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ dissolved in the solutions. The concentration of HDEHP is constant for all the samples.

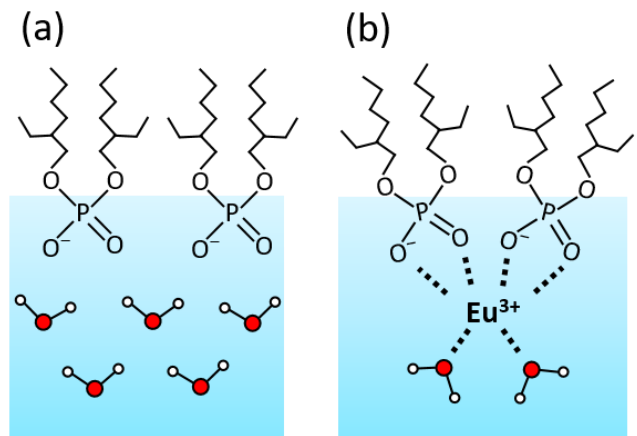


Fig. 2. Schematic representation of structure at the interfaces of (a) HDEHP/neat water and (b) HDEHP/aqueous solution of $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$.

【参考文献】

- [1] H. Suzuki *et al.* *Anal. Sci.* **32**, 477 (2016)
- [2] F. Xie *et al.* *Miner. Eng.* **56**, 10 (2014)
- [3] K. L. Nash, *Solvent Extr. Ion Exch.* **33**, 1 (2015)
- [4] S. Nihonyanagi *et al.* *J Chem Phys* **130**(20), 204704 (2009)

X線回折による電極反応中の界面構造

¹千葉大院工, ²高輝度光科学研究センター, ³物質・材料研究機構
○中村将志¹, 佐藤仁彦¹, 田尻寛男², 坂田修身³, 星永宏¹

Interfacial structure during electrochemical reactions determined by X-ray diffraction

○Masashi Nakamura¹, Hitohiko Sato¹, Hiroo Tajiri², Osami Sakata³, Nagahiro Hoshi¹,
¹Department of Applied Chemistry and Biotechnology, Chiba University, Japan
²Japan Synchrotron Radiation Research Institute, Japan
³National Institute for Materials Science, Japan

【Abstract】

Surface structure has been determined on Pt(111) during the oxygen reduction reaction (ORR) by surface X-ray diffraction. The flow cell for X-ray diffraction measurement is used for the successive supply of reactant. The measured potentials are 0.5 V(RHE) in the diffusion-controlled region and 0.9 V(RHE) in the kinetically-controlled region. At 0.5 V(RHE), the structural parameters of Pt(111) surface during the ORR are identical with that in Ar saturated solution. The ORR does not affect surface structure at 0.5 V(RHE). However, the occupancy factor of the topmost layer decreases at 0.9 V (RHE). High-order oxidation proceeds in the ORR and the surface at 0.9 V (RHE) is rougher than that at 0.5 V(RHE).

【序】

近年, クリーンなエネルギーシステムとして燃料電池が注目を集めている. しかし, 触媒に用いる Pt が高価かつ希少であること, 燃料電池内の空気極で起こる酸素還元反応(ORR)の過電圧が高いことが問題となっており, ORR 高活性触媒の開発による Pt 使用量の削減が課題となっている. ORR 活性は触媒の表面原子配列に強く依存しており¹, 高活性な ORR 触媒の開発には, 原子レベルでの表面構造の理解が重要である. これまでに走査型トンネル顕微鏡や X 線回折法により Pt 単結晶表面の構造を電気化学環境下で決定する研究は多く行われているが^{2,3}, 多くは不活性ガス中の測定である. 反応中の電極表面構造を観測する手法は限られており, 特に ORR のような場合, 連続的に反応物の供給する必要がある. そこで, 本研究では, Fig. 1 のようなフローセルを用いて, O₂ 飽和した電解質溶液を循環させることで O₂ の連続的な供給を可能にした. この電気化学セルを用いて ORR について電極反応中の電極表面の表面 X 線回折 (SXRD)測定を行い, 電極表面の構造変化を原子レベルで解明することを目的とする.

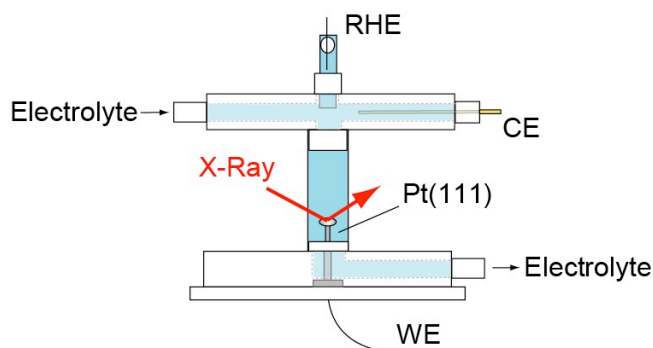


Fig.1 Side view of the flow cell

【実験方法】

作用極は Pt(111), 電解質溶液には O_2 を溶存した 0.1 M $HClO_4$ を用いた. また, 比較のために Ar 脱気した電解質溶液を用いて測定を行った. 測定電位については, 燃料電池触媒の活性評価電位である 0.9 V(RHE)および ORR の反応速度が十分に速く酸素供給速度が律速となる 0.5 V(RHE)とした. SXRD 測定は大型放射光施設 SPring-8 BL13XU および KEK-PF BL4C で行い, 測定ロッドは(0 0)ロッドである. 得られた CTR(Crystal Truncation Rod)をフィッティングして構造解析を行い, 算出されたパラメータから表面構造を決定した.

【結果・考察】

0.5 V(RHE)における Ar および O_2 飽和下での CTR 回折プロファイルは一致していた. 一方, 0.9 V(RHE)では表面からの回折寄与が大きい $L = 1.5$ や 4.5 などの anti-Bragg 付近において O_2 飽和下で強度が減少しており, 表面構造が変化していることが示唆される. SXRD 測定では水素原子の構造決定は難しいため, 解析モデルは Pt 基板および吸着種として酸素のみを考慮している.

詳細な構造解析を行ったところ 0.5 V(RHE)については,

Ar および O_2 下において構造パラメータに変化はない. この電位での ORR は Pt(111) の表面構造に影響を及ぼさないことがわかった. 既報の SXRD の結果と比較しても層間距離や吸着種の被覆率はよく一致していた². Ar および O_2 下における 0.9 V(RHE) の構造解析を行ったところ, Fig. 2 のような構造となった. Ar 雰囲気下では, 表面層の層間隔は既報の結果とよく一致し, 表面には OH が吸着していると考えられる^{2,4}. 一方, ORR 反応中では表面 Pt 層の欠陥が増加しており, 表面酸化が進行している. Ar 下における既報の論文と構造を比較すると, 1.17 V(RHE)に相当する表面構造となっており⁵, ORR 中では高次の表面酸化が進行していることが示唆される.

【謝辞】

本研究は, NEDO 「固体高分子形燃料電池利用高度化技術開発事業／普及拡大化基盤技術開発／先進低白金化技術開発」の委託を受けて実施された.

【参考文献】

- (1) N. M. Markovic, R. R. Adzic, B. D. Cahan, E. B. Yeager, *J. Electroanal. Chem.* **377**, 249 (1994).
- (2) T. Kondo, T. Masuda, N. Aoki, K. Uosaki, *J. Phys. Chem. C*, **120**, 16118 (2016).
- (3) K. Itaya, *Prog. Surf. Sci.*, **58**, 121 (1998).
- (4) H. Tanaka, S. Sugawara, K. Shinohara, T. Ueno, S. Suzuki, N. Hoshi, M. Nakamura, *Electrocatalysis*, **6**, 295 (2015).
- (5) J. Drnec, M. Ruge, F. Reikowski, B. Rahn, F. Carla, R. Felici, J. Stettner, O.M. Magnussen, D.A. Harrington, *Electrochim. Acta*, **224**, 220 (2017).

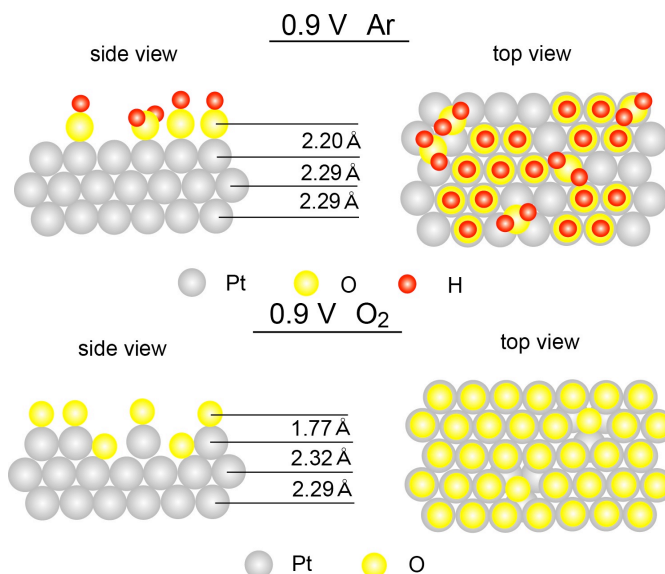


Fig.2 Structural models of Pt(111) at 0.9 V(RHE)

プラズモン誘起解離反応のSTMによる実空間・実時間観測

¹理研, ²蔚山大, ³富山大院, ⁴イリノイ大学シカゴ校

○数間 恵弥子¹, 鄭 載勲², 上羽 弘³, Trenary Michael⁴, 金 有洙¹

Real-space and real-time observation of plasmon-induced molecular dissociation with STM

○Emiko Kazuma¹, Jaehoon Jung², Hiromu Ueba³, Michael Trenary⁴, Yousoo Kim¹

¹ Surface & Interface Science Laboratory, RIKEN, Japan

² Department of Chemistry, University of Ulsan, Republic of Korea

³ Graduate School of Science and Engineering, University of Toyama, Japan

⁴ Department of Chemistry, University of Illinois at Chicago, United States

【Abstract】 Plasmon-induced chemical reactions of molecules adsorbed on metal nanostructures are attracting increased attention as novel photocatalytic reactions. However, the reaction mechanism remains controversial because of the difficulty of direct observation of the chemical reactions in the plasmonic field, which is strongly localized near the metal surface. Here we used a scanning tunneling microscope (STM) to achieve real-space and real-time observation of a plasmon-induced chemical reaction at the single-molecule level. A single dimethyl disulfide molecule on silver and copper surfaces was dissociated by the optically-excited plasmon at the STM junction. The STM study combined with theoretical calculations shows that this plasmon-induced chemical reaction occurs by a novel “direct electronic excitation mechanism”.

【序】 金属ナノ構造が示す局在表面プラズモン(LSP)は、金属表面近傍のナノ領域に強い光電場を生じることから、近接場分光法ならびに物質の光応答や反応を増強する手段として幅広い応用が期待されている。中でも、金属ナノ構造表面に吸着した分子はLSPによって結合形成および解離反応(プラズモン誘起化学反応)が起こることが近年報告され、新奇の光触媒反応として注目を集めている。これらの反応はLSPの減衰過程で金属内に生じるホットエレクトロンが分子へ移動することで起こると説明されてきた[1]。水素[2]および酸素[3]分子のプラズモン誘起解離反応では、ホットエレクトロンにより分子が一時的な陰イオン(TNI)状態を形成し、振動緩和を介して反応が進行すると考えられている。反応機構は局所の化学反応の平均的な観測に基づき議論されているが、未解明な点が多くある。より深い知見を得るためには、単一分子レベルでのプラズモン誘起化学反応を実空間および実時間観測することが必須である。

本研究では、走査型トンネル顕微鏡(STM)により単一分子のプラズモン誘起解離反応の実空間、実時間観測を実現し、反応機構を検討した。

【実験】

Ag(111)、Cu(111)基板表面を Ar⁺イオンスパッタリングとアニーリング処理を繰り返して清浄化した。室温下でジメチルジスルフィド((CH₃S)₂)分子を 50 K 以下に冷却した基板表面に低温蒸着した。光学系を組み合わせた超高真空極低温 STM(<5.0 × 10⁻¹¹ Torr, ~5.0 K)および電解研磨により作製した銀製の STM 探針を用いて、反応の観測、解析を行った。走査条件は印加電圧(V_s) = 20 mV、トンネル電流(I_t) = 0.2 nA とした。

【結果・考察】

本研究では、STM を用いて単一分子のプラズモン誘起解離反応を実空間・実時間観測するため、銀製の STM 探針と金属基板のナノギャップに光照射することで生成するプラズモンを利用した(Fig. 1A)。対象とする分子としてジメチルジスルフィド($(\text{CH}_3\text{S})_2$)を用いた。Ag(111)及び Cu(111)基板上に吸着した $(\text{CH}_3\text{S})_2$ 分子は可視光照射により HOMO (n_S)由来の軌道から LUMO (σ^*_{SS})由来の軌道へ直接励起($n_S \rightarrow \sigma^*_{SS}$)され、光解離が起こる[4]。可視光照射後に探針直下付近で $(\text{CH}_3\text{S})_2$ 分子が2つに分かれる様子が STM 像により観察された(Fig. 1B)。これはプラズモンによって $(\text{CH}_3\text{S})_2$ 分子の S-S 結合が解離し、2つの CH_3S へと分解したためである。時間領域差分(FDTD)法による電場解析と反応の実空間観測により、探針直下のプラズモンの電場が強い場所で $(\text{CH}_3\text{S})_2$ 分子の解離反応が優先的に起こることが示された。

反応機構を検討するため、反応効率(Y)の入射光波長(λ)依存性(Y - λ スペクトル)を検討した。プラズモンによる反応は光解離の Y - λ スペクトルよりも長波長側にピークを示し、光解離が起こらない長波長域においても効率は低いものの反応が進行することが明らかとなった。FDTD 法により求めた探針直下のプラズモンの波長依存性とプラズモン誘起解離反応および光解離反応の Y - λ スペクトルを比較し、密度汎関数法(DFT)により求めた分子の電子状態を考慮した結果、光解離の起こる波長域ではプラズモンによって分子の直接励起($n_S \rightarrow \sigma^*_{SS}$)が増強され、光解離の起こらない長波長域ではフェルミレベル近傍のギャップ内準位にある分子軌道($\text{MO}_{\text{in-gap}}$)から σ^*_{SS} への直接励起($\text{MO}_{\text{in-gap}} \rightarrow \sigma^*_{SS}$)が誘起されたと考えられる。

STM のトンネル電流は探針とサンプル間の距離に依存することから、反応にともなう電流変化を追跡することでプラズモン誘起解離反応の実時間観測が可能となる。一方、STM による非弾性トンネル(IET)過程では、分子の TNI 状態を作ることが出来る。TNI 状態が振動励起状態へ緩和する場合、ホットエレクトロンおよびトンネル電子といった励起源に依存せず反応経路は同じになる。すなわち、プラズモン誘起解離反応と IET による反応の電流変化を比較することで反応経路に関する知見が得られると期待される。IET によって分子の配向変化が ~ 0.28 eV、分解が ~ 0.36 eV 以上で誘起され、分解は回転をとまることが電流変化から明らかとなった。一方、プラズモン誘起解離反応では分子の回転は起こらず分解のみが観測された。これは、本反応が分子の TNI 状態から振動緩和を介した反応、つまりホットエレクトロンが分子へ移動することで起こる反応とは異なる機構で説明されることを示す。

以上から、 $(\text{CH}_3\text{S})_2$ 分子のプラズモン誘起解離反応は LUMO (σ^*_{SS})由来の軌道への直接電子励起によって起こると結論される。

【参考文献】

- [1] M. L. Brongersma, N. J. Halas, P. Nordlander, *Nat. Nanotech.* **10**, 25 (2015).
- [2] S. Mukherjee *et al.* *Nano Lett.* **13**, 240 (2013).
- [3] P. Christopher, H. Xin, S. Linic, *Nat. Chem.* **3**, 467 (2011).
- [4] E. Kazuma *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 3115 (2017).
- [5] E. Kazuma *et al.* *submitted*

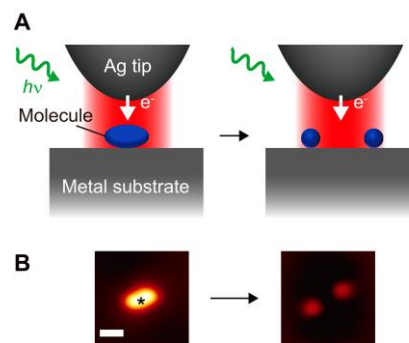


Fig. 1. (A) Schematic illustration of the experiment. (B) Topographic STM images of a $(\text{CH}_3\text{S})_2$ molecule on Ag(111) before and after light irradiation. The Ag tip was positioned above the molecule marked by * in the STM image.

液中動作原子間力顕微鏡を用いた有機溶媒と炭素界面の構造解析

¹京大産官学, ²神戸大院理, ³京大院工, ⁴東大院新領域, ⁵京大地環堂

○湊丈俊¹, 荒木優希^{2,3}, 梅田健一⁴, 大西洋², 安部武志⁵, 小久見善八¹

Analysis of structure at interfaces between organic electrolyte and carbon electrode surface by liquid frequency modulation atomic force microscopy

○Taketoshi Minato¹, Yuki Araki^{2,3}, Ken-ichi Umeda⁴,
Hiroshi Onishi², Takeshi Abe⁵, Zempachi Ogumi¹

¹Office of Society-Academia Collaboration for Innovation, Kyoto University

²Department of Chemistry, Kobe University,

³Department of Electronic Science and Engineering, Kyoto University,

⁴Department of Advanced Materials Science, University of Tokyo,

⁵Graduate School of Global Environmental Studies, Kyoto University

【序論】

有機電解液と電極の界面（有機電解液／電極界面）の物性や反応は、蓄電池、触媒、電子デバイスなど様々な機能において重要な役割を果たしている。埋もれた界面である有機電解液／電極界面の構造や電子状態の解析には X 線 [1, 2] や中性子 [3, 4] を用いた手法が用いられており、空間電荷層や界面層の変化について議論が進められてきた。ここに、顕微的手法を用いた解析を加えることにより、より精密な議論が可能となる。走査プローブ顕微鏡は（Scanning Probe Microscopy: SPM）、原子分解能を持つ手法として構造、電子状態、振動状態、スピン状態、反応機構などの解明に用いられてきた。SPM は、超高真空環境下での実験で発展してきたが、近年、液中動作周波数変調原子間力顕微鏡（liquid frequency modulated atomic force microscopy : liquid FM-AFM）が、液体と固体の界面の構造を原子・分子スケールで直接描画する手法 [5, 6] として発展してきた。この手法を有機電解液／電極界面に適用すれば、界面におけるエネルギー移動反応などを原子レベルで解明できる可能性がある。本研究では、蓄電池のモデル界面として、有機溶媒と炭素電極との界面構造について、liquid FM-AFM で解明した成果に報告する。

【実験】

liquid FM-AFM 測定は、シリコン製のカンチレバーを使用し、島津製作所 SPM-8000FM 相当機を用いて行った。測定は 298 K で行い、Ar で満たした密閉空間内で全ての実験を行った。有機溶媒としてはテトラグライム（図 1）

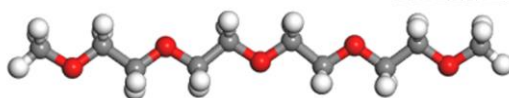


図 1. テトラグライムの分子構造（白丸：水素、灰色丸：炭素、赤丸：酸素）

を用いた。炭素電極のモデルとして、へき開した高配行熱分解黒鉛（Highly oriented pyrolytic graphite : HOPG）を用いた。

【結果と考察】

図2にテトラグラム/HOPG 界面で表面並行方向のスキャンで得られた典型的な FM-AFM 像を示す。周期的な直線構造が約 0.6 nm の間隔で観測された。密度汎関数（DFT）計算などの結果から、これらの構造はテトラグラムが界面で形成する超構造であることが分かった。この構造は、カンチレバーの周波数変化の値を増加させても変化しなかった。また、DFT 計算から見積もられた HOPG に対する

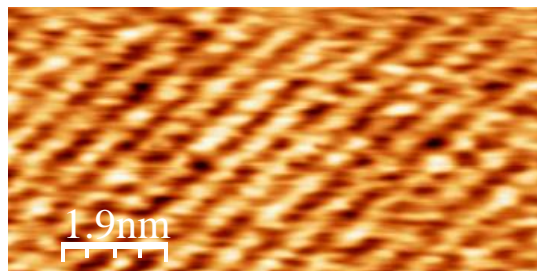


図2. テトラグラム/HOPG 界面において表面並行方向へのスキャンで得られた FM-AFM 像

るテトラグラムの吸着エネルギーは、他の炭化水素系溶媒に比べて高かった。これらの結果は、テトラグラムが界面において安定に吸着していることを示している。さらに、表面垂直方向へのスキャンから、HOPG との界面においてテトラグラムの存在確率が、周期的な層構造を形成する様子が確認された。

講演では、Li 塩を加えた際に起きる変化、試料電位を掃引した時に起きる変化など、最近の成果を含めて発表する。

【謝辞】

本研究は、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。

【参考文献】

- [1] P. Fenter and N. C. Sturchio, *Prog. Surf. Sci.* **77**, 171-258 (2004).
- [2] K Yamamoto, T Minato, S Mori, D Takamatsu, Y Orikasa, H Tanida, K. Nakanishi, H. Murayama, T. Masese, T. Mori, H. Arai, Y. Koyama, Z. Ogumi, Y. Uchimoto, *J. Phys. Chem. C* **118**, 9538-9543 (2014).
- [3] J. E. Owejan, J. P. Owejan, S. C. DeCaluwe, J. A. Dura, *Chem. Mater.* **24**, 2133–2140 (2012).
- [4] T. Minato, H. Kawaura, M. Hirayama, S. Taminato, K. Suzuki, N. L. Yamada, H. Sugaya, K. Yamamoto, K. Nakanishi, Y. Orikasa, H. Tanida, R. Kanno, H. Arai, Y. Uchimoto Z. Ogumi *J. Phys. Chem. C*, **120**, 20082–20088 (2016).
- [5] T. Fukuma, K. Kobayashi, K. Matsushige and H. Yamada, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 034101 (2005).
- [6] T. Hiasa, K. Kimura, and Hiroshi Onishi, *J. Phys. Chem. C* **116**, 26475 (2012).

ナノポア型分子接合

(阪大・産研) ○筒井真楠、森川高典、谷口正輝

Nanopores for forming molecular junction array

(Osaka Univ.) ○Makusu Tsutsui, Takanori Morikawa, and Masateru Taniguchi

【序】

単分子接合は、2 個の電極間に配線された 1 個の有機分子で構成される化学的にその構造が極めて精緻に作られたナノ構造であり、量子効果を反映した分子軌道レベル近傍で生じる急峻な電子透過率の立ち上がりを利用することで、高いゼーベック係数の達成が可能とされている新しい熱電材料である[1]。2007 年に初めて単分子接合のゼーベック係数が実測されて以来 [2]、これまでに高性能 1 分子熱電材料の創出に向けた研究が世界中で広く展開され、様々な骨格の有機分子について、その 1 分子熱電特性が測定されるなどして、単分子接合における熱・電気輸送現象に関する基礎科学が急速に発展してきている[3,4]。しかしその一方で、単分子接合を実デバイスに応用しようとする研究は、未だ報告されていない。

そこで本研究では、単分子接合が有する量子効果を反映したユニークな熱・電気輸送特性をバルクスケールのデバイスで発現するための新規ナノ構造を作製した。作製したのは、Si ウェハ上に作製するナノスケールの細孔と、その中に 2 個の平面電極で挟まれた単分子膜で構成される面直型有機分子アレイ素子構造である(図 1)。こうして作られる多分子接合において、電極間に配線された個々の分子が、隣接する他の分子と相互作用しないような工夫を取ることで、それぞれが単分子接合の特性を発現すると期待できる。本研究では、多分子接合を構成する分子数を細孔断面積で規定可能なナノポア素子の作製を試みた。

【実験】

面直型有機分子アレイ素子構造は以下の微細加工プロセスにより作製した。まず、窒化シリコン膜で表面が被覆された 4 インチ Si ウェハを 25mm 角のサイズにダイシングした。次に、片面にフォトリソグラフ

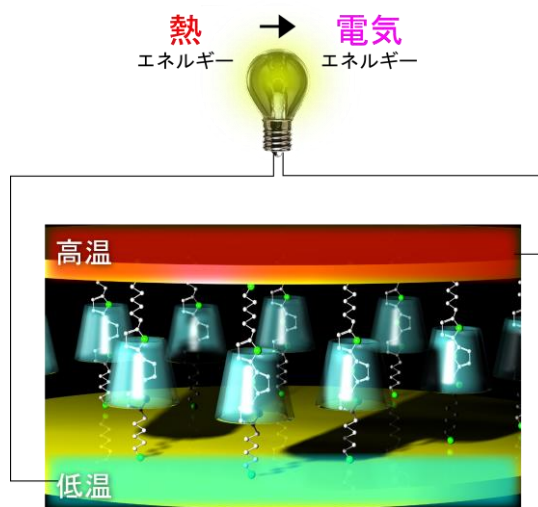


図 1. 面直型有機分子熱電素子のモデル図. 2 個の電極間に配線された多数分子における熱電現象により、電極間の温度差を利用して電気エネルギーが得られる。

イー法を用いて引き出し電極パターンをパターンニングした(フォトレジスト:AZ5206E)。続いて、高周波マグネトロンスパッタ法による金属蒸着を行い、Cr(5nm 厚)/Au(40nm 厚)膜を積層させ、N,N-ジメチルホルムアミド中における超音波洗浄処理によりレジストの残渣を除去することで、引き出し電極を得た。さらに、電子線リソグラフィにより最小線幅 $1\mu\text{m}$ の電極パターンを描画した(EB レジスト:ZEP520A)。そして Cr(5nm 厚)/Au(40nm 厚)膜を蒸着後、N,N-ジメチルホルムアミド中でリフトオフ処理を行うことで、下部電極パターンを形成させた。下部電極作製後、ナノポアを作製した。まず化学蒸着法により 40nm 厚の SiO_2 層を基板全面にコートした。続いて、電子線リソグラフィによる重ね描画を行い、レジスト膜をマスクにして反応性イオンエッチングプロセスによりナノポアを開口させた。その上で、基板を測定対象分子のトルエン溶液中に浸し、ナノポア内の下部電極表面上に単分子膜を形成させた。その後、電子線リソグラフィおよびスパッタによる Au 膜(厚さ 50nm)蒸着を行い、リフトオフすることで、上部電極を作製した。以上のプロセスにより、面直型有機分子アレイ素子を作製した(図 2, 図 3)。

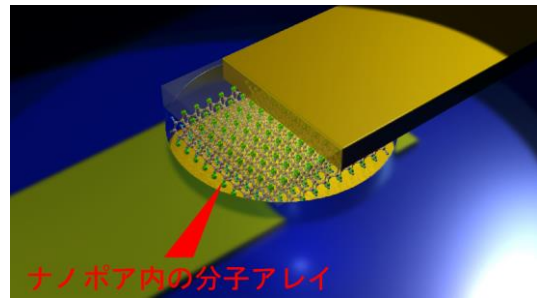


図 2. 多数分子接合内包型ナノポア素子の模式図。

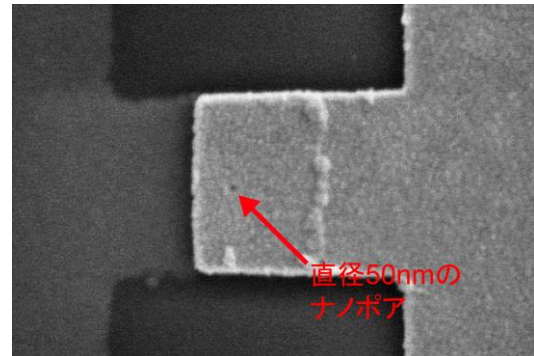


図 3. 多数分子接合内包型ナノポア素子の走査電子顕微鏡像。直径 50nm のナノポアの中に、Au-単分子膜-Au 接合構造が形成されている。

【結果と考察】

直径が 600nm から 50nm までのナノポアで構成された面直型有機分子アレイ素子について、その電流-電圧特性を測定した。その結果、オクタン以上の長さのオクタンモノチオールにおいて、Simmons の理論モデル[5]と良い一致をみる非線形な-V 曲線が得られ(図 4)、またその電気伝導度はナノポアサイズに比例して増大する傾向も確認できた。以上の結果は、ナノポアのサイズで電極間に架橋する分子数が制御可能となることを示唆している。

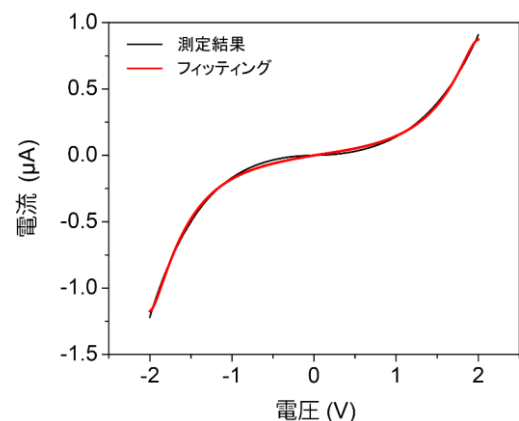


図 4. Octanemonothiol 分子接合の I-V 特性。

【参考文献】

- [1] Y. Dubi and M. Di Ventra, *Rev. Mod. Phys.* **83**, 131 (2011).
- [2] P. Reddy, S. -Y. Jang, R. A. Segalman, and A. Majumdar, *Science* **315**, 5818 (2007).
- [3] W. Lee, B. Song, and P. Reddy, *Annual Re. Heat. Trans.* **16**, 259 (2013).
- [4] L. Rincon-Garcia et al., *Chem. Soc. Rev.* **45**, 4285 (2016).
- [5] J. G. Simmons, *J. Appl. Phys.* **34**, 1793 (1963).

バルク中および空気/溶液界面における ポルフィリンJ会合体のキラリティー

筑波大院・数理物質
○奥野将成, 石橋孝章

Chirality of porphyrin J aggregate in bulk and at the air/solution interface

○Masanari Okuno, Taka-aki Ishibashi

Graduate School of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba, Japan

【 Abstract 】 We study a chiral complex between an achiral porphyrin, tetrakis-(4-sulfonatophenyl)porphine (TPPS), and a chiral surfactant, (1*R*,2*S*)-(-)-N-dodecyl-N-methylephedrinium bromide ((-)-DMEB). With various concentrations of (-)-DMEB, chirality in bulk and at the air/solution interface was examined by circular dichroism (CD) and heterodyne-detected (HD-) chiral vibrational sum frequency generation (VSFG) spectroscopy, respectively. The spectroscopic results show the formation of chiral J aggregates of TPPS with the Δ -form both in bulk solution and at the air/solution interface with certain concentrations of (-)-DMEB. While a small chiral signature was detected from the solution with 20 μ M (-)-DMEB in a CD spectrum, a large HD-chiral VSFG signal was observed from the air/solution interface with the same concentration. The results suggest that the interfacial concentration of chiral J aggregates was much larger than in bulk, indicating that the chiral complex between TPPS and (-)-DMEB is highly surface active, first revealed by HD-chiral VSFG spectroscopy.

【序】水溶液中において、水溶性ポルフィリンと界面活性剤は、界面活性剤の濃度などの条件によりJ会合体およびH会合体を形成することが知られている[1]。また、水溶液中においてアキラルなポルフィリンとキラルな分子を混合することにより、キラリティーを持った会合体を形成することが報告されている[2]。これは、会合体形成においてポルフィリンがねじれを持って重なり合うことで、らせん構造を持った会合体がキラリティーを発現する機構が提案されている (Fig. 1)。バルク水溶液中のポルフィリンの会合体のキラリティーは、円二色性 (CD) によりこれまでよく研究されている。一方、空気/水溶液界面における会合体形成およびそのキラリティーについての研究は、検出手法がないことからほとんど研究されていない。空気/水溶液界面は、水溶液中と比較して疎水的な環境であることから、会合体の構造や濃度がバルク水溶液と異なると考えられる。本研究では、近年われわれが開発したヘテロダイン検出 (HD-) キラル振動和周波発生 (VSFG) 分光法[3]を用い、界面におけるJ会合体のキラリティーについて知見を得ることを目的とした。

【実験】ポルフィリンとして代表的な水溶性ポルフィリンである tetrakis-(4-sulfonatophenyl)porphine (TPPS) を、キラルな界面活性剤として (1*R*,2*S*)-(-)-N-dodecyl-N-methylephedrinium bromide ((-)-DMEB) を用いた (Fig. 2)。

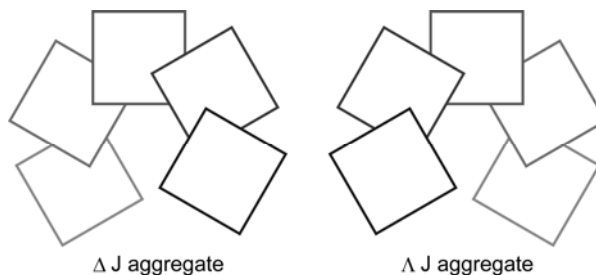


Fig. 1 Δ - and Λ -enantiomers of porphyrin J aggregates

水溶液の pH は塩酸を用いて 3.5 に調整し、TPPS の濃度を 10 μM とした。(–)-DMEB の濃度を 200 nM から 2 mM に変化させ、界面活性剤濃度依存性を検討した。このように作製した試料を CD および HD-VSFG 分光装置にて測定を行った。HD-VSFG 分光測定において、SFG 過程の可視光を 530 nm、赤外光を 1400~1600 cm^{-1} に設定し、SFG 光の波長を 490 nm に存在するポルフィリン J 会合体の電子吸収帯に合致させ、振動電子二重共鳴効果を用いることによる高感度検出を行った。また、キラル成分の測定には PSP (左から順に SFG 光、可視光、赤外光の偏光) 偏光配置を、アキラル成分の測定には SSP 偏光配置を用いた。また、キラルおよびアキラルな HD-VSFG 信号は、バルク相ではなく界面相から発生していると仮定し、スペクトルの解析を行った。

【結果・考察】 Fig. 3 にさまざまな(–)-DMEB 濃度で測定した CD スペクトルを示す。20 μM において、TPPS ジアニオンが形成する J 会合体に由来する 490 nm および 720 nm 付近の CD 信号が非常に強く観測された。また、スペクトル形状から J 会合体が Δ -エナンチオマーであることがわかった。また、2 μM の試料からも 490 nm 付近に弱い CD 信号が得られた。これは、バルク水溶液中における低濃度の J 会合体形成を示唆している。

Fig. 4 にさまざまな(–)-DMEB 濃度の水溶液の空気界面から得られた HD-キラル VSFG スペクトルの虚部を示す。(–)-DMEB が低濃度および高濃度の水溶液からはキラル VSFG 信号を得ることはできなかった。それに対して、バルク水溶液中で J 会合体に由来する CD 信号を与えた 2 μM および 20 μM の水溶液の空気界面からは明瞭な信号が得られた。このキラル VSFG 信号は、空気/水溶液界面に存在するキラルな J 会合体に由来すると考えられる。さらに CD 信号が微弱であった 2 μM からも、大きな CD 信号を与えた 20 μM と同程度の大きさのキラル VSFG 信号が得られた。溶液の CD と VSFG の信号の濃度依存性の違いは、VSFG で観測したものが、溶液中の分散した会合体ではなく、空気/水溶液界面に高濃度に存在する会合体であることを示唆している。これは、TPPS と (–)-DMEB が形成する J 会合体が大きな疎水性を持ち、空気/水溶液界面に局在化した結果と考えられる。

【参考文献】

- [1] N. C. Maiti *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 1528 (1998).
- [2] O. Ohno, Y. Kaizu, and H. Kobayashi, *J. Chem. Phys.*, **99**, 4128 (1993).
- [3] M. Okuno and T. Ishibashi, *J. Phys. Chem. Lett.*, **5**, 2875-2878 (2014).

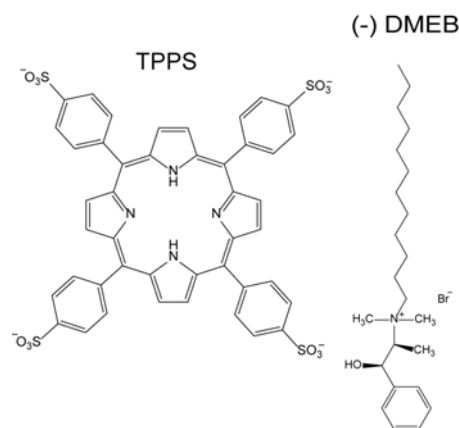


Fig. 2 Molecular structures of TPPS and (–)-DMEB

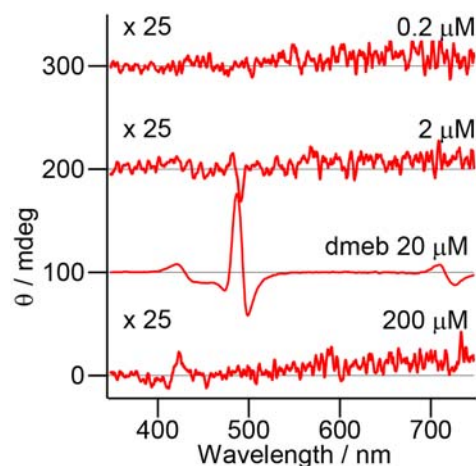


Fig. 3 CD spectra from TPPS and (–)-DMEB solutions with various (–)-DMEB concentrations

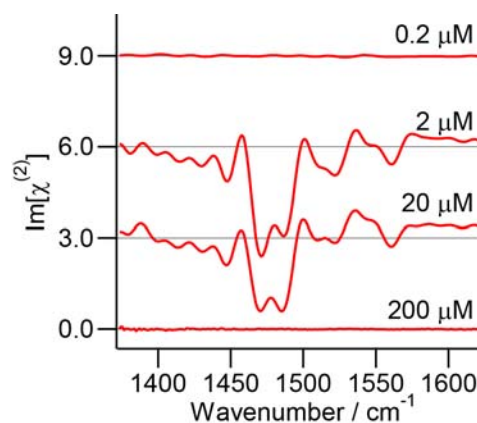


Fig. 4 HD-chiral VSFG spectra of the air/TPPS and (–)-DMEB solutions with various (–)-DMEB concentrations

表面増強ラマン散乱測定を用いた電気化学水素発生反応 における同位体効果の解明

北大院理

○南本大穂, 村越 敬

Investigation of isotopic Effect in Electrochemical Hydrogen Evolution Reaction via *in-situ* Surface Enhance Raman Scattering Measurements

○Hiro Minamimoto, Kei Murakoshi

¹ Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University, Japan

【Abstract】 For deep understanding of water and deuterium molecular behavior during hydrogen evolution reaction process, the electrochemical *in-situ* surface-enhanced Raman scattering (SERS) measurements have been conducted. Through the investigations, several interesting results, such as the metal species dependence or the isotopic effect, have been successfully confirmed. In particular, the several curious molecular behaviors of D₂O were observed under the specific condition. These present results would be the key for understanding the isotopic effect on electrochemical hydrogen evolution reaction.

【序】 エネルギーを有効的に利用し、高効率に外部エネルギーとして取り出すためには、反応過程における分子挙動の詳細な理解と、それに基づく精密な分子制御が鍵と言える。これまでに多くの電気化学反応過程における分子挙動が種々の方法により調査されてきたが[1]、その中でも特に電気化学的水素発生反応は、その系の複雑さから未だ詳細が明らかになってはいない反応の一つである。これまでに多くの理論的、実験的な先行研究が展開されている。例えば、水の二電子還元反応は、吸着水素の形成、脱離の逐次反応として進行することや、素過程が金属の種類や過電圧によって変化すること等が明らかになっている。既報において、特に同位体存在下での水素発生反応は興味深く、重水素と水素の発生比が温度、混合比、過電圧、金属種等の変化に敏感に応答することが知られている。しかしながら現在までに、それらを如何に制御するかに関しての明確な指針は得られておらず[2]、電極表面での分子挙動の高感度調査による詳細な調査が必要と考えられている。

高感度な分子観察手法の一つとして挙げられる表面増強ラマン散乱(SERS)測定は、金属構造への光照射により誘起される局在表面プラズモン共鳴により形成する増強電場空間の寄与によってラマン散乱強度が増大する現象である。現在までに、ラマン活性の低い水分子を水素発生を伴う電位領域で観測するとラマン散乱が著しく増加されることが報告されている[3]。これまでに当研究グループでは、局在表面プラズモン共鳴による増強電場空間内で誘起される分子の特異な光応答挙動や化学反応に着目し、種々の手法によりプラズモン誘起化学反応の実態を調査してきた [4]。以上の背景から、本研究では、種々の金属や同位体存在下、励起光波長依存性等の様々な条件下で電気化学 SERS 測定を行うことで、電気化学水素発生反応の詳細な理解を目指すことで、水素発生反応の同位体効果に起因する因子の解明を目指した。

【方法 (実験・理論)】 電気化学的手法を用いて表面を原子レベルで粗面化したプラズモン活性の高い種々の金属電極を作製した。本実験では、SERS 測定で汎用性の高い Au や Ag に加えて、水素発生触媒として有用である Pt や Pd についても検討を行った。粗面化した電極を作用極とし、対極に Pt 板、参照極を Ag/AgCl とした電気化学 SERS 用の三極式セルを構築して種々の条件で測定を行った。それぞれの測定は水素発生電位領域とし、励起光波長は 785 nm (1.58 eV) と 514 nm (2.41 eV) を用いた。

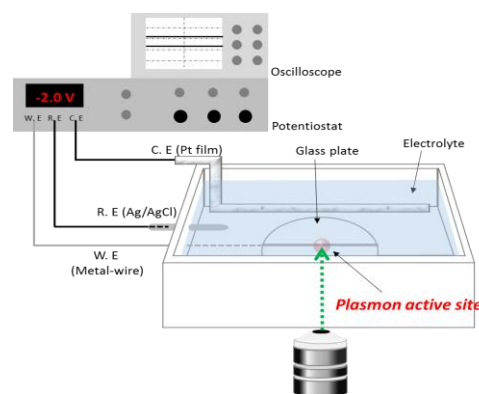


Fig.1 Schematic illustration for *in-situ* electrochemical SERS measurement system.

【結果・考察】 表面を粗面化したプラズモン活性が高い Ag 電極と、水と重水の混合比を 1:10 とした電解液を用いて電極電位を -2.0 V で取得した SERS スペクトルをそれぞれ Fig. 2 に示す。高波数域には OH と OD の伸縮振動に帰属されるラマンバンドが確認でき、 1100 cm^{-1} 及び 1400 cm^{-1} 付近にはそれぞれ OH と ODH の変角振動に由来するラマンバンドが確認できる。低波数域の幅広いバンドは水分子の回転振動に由来するバンドである。従来混合物のラマン散乱強度はバルク試料の混合比を反映するのが一般的であり、下のスペクトルではその事実とよく一致する結果が得られている。しかしながら、本取り組みにおいて、ラマン散乱強度が明らかに逸脱するような挙動が確認された。上のスペクトルに一例を示すが、OH 伸縮振動のバンド強度が非常に強く観測されている。加えて、OD 伸縮振動のバンド幅が非常に狭くなっていることも確認できる。さらには、回転振動に由来するバンド領域に特徴的なバンドが観測された。これら全ての事実は、水素発生過程にある金属電極表面上で、局所増強電場空間内で水と重水分子がバルク構造とは異なる特異的な構造を形成している可能性を示唆している。同様の測定を水と重水の混合比、金属種を様々に変化させて行った結果、特定の混合比において同位体選択的な異常濃縮が発現すること示唆され、同位体効果に関する新たな知見が得られた。

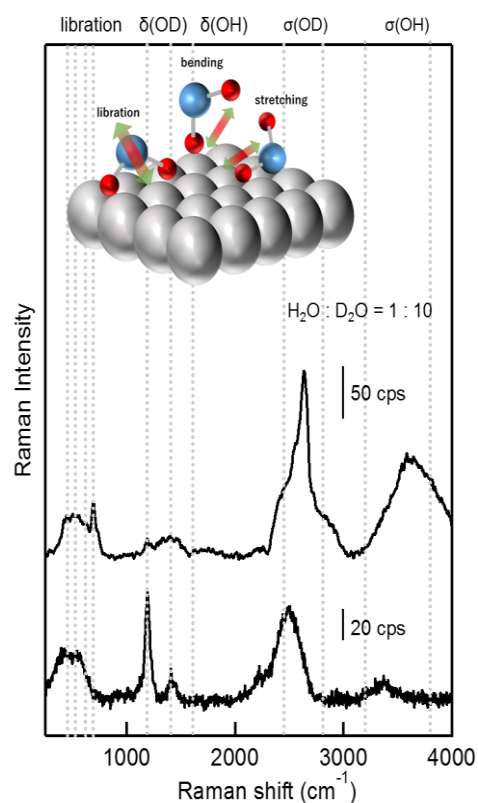


Fig. 2 *In-situ* electrochemical SERS spectra obtained from mixed solution. The ratio of H_2O and D_2O was 1 to 10. The electrode potential was set to -2.0 V vs. Ag/AgCl. The electrode and excitation wavelength were Ag and $\lambda_{\text{ex}} = 514$ nm, respectively.

【参考文献】

- [1] H. Minamimoto and K. Murakoshi *et al.* *J. Electroanal. Chem.* DOI: 10.1016/j.jelechem.2017.04.049
- [2] J. O. M. Bockris *et al.*, *J. Electroanal. Chem.* **228**, 858 (1964)
- [3] Z. Q. Tian *et al.*, *J. Electroanal. Chem.* **265**, 277 (1989)
- [4] H. Minamimoto and K. Murakoshi *et al.* *J. Phys. Chem.* **120(29)**, 16051 (2016)