

固液界面の構造制御による反応機構の解明と機能性の開拓

(東北大院理) ○叶 深

Reaction Mechanism Elucidation and Functionality Creation by Structural Control at the Solid/Solution Interfaces (*Graduate School of Science, Tohoku University*) ○Shen Ye

Many chemical reactions, including electrode reactions and biological reactions, occur on surfaces or interfaces of materials. Therefore, microscopic structure evaluation and control of material interfaces are extremely important for understanding reaction mechanisms and functionality creation. However, many solvent molecules are present in the environment where these functional materials, such as electrocatalysts and biomaterials, are used. Measurement techniques developed in conventional surface chemistry research in the ultra-high vacuum cannot be directly employed; therefore, little is known about the interfacial structures of the functional materials. To solve this problem, we attempted to develop and apply vibrational spectroscopy and scanning probe microscope techniques that can characterize the interfacial structure of substances in situ with high sensitivity, even in an electrolyte solution. We have been using these methods to work on the structural elucidation and functionality creation of the electrode-solution interface and the biomembrane-solution interface.

Keywords : *Physical Chemistry; Electrochemistry; Interfacial Chemistry; Interfacial Vibrational Spectroscopy; Scanning Probe Microscope*

電極反応をはじめ多くの化学反応は、物質の表面または界面で起こる。したがって、材料界面の微視的構造評価と制御は、化学反応の本質的理解および機能性の創出に極めて重要である。一方、電極触媒や生体物質などの機能性材料は、使用環境に溶媒分子が大量に共存するため、従来の表面化学の研究で開発された計測技術が使用できずその界面構造について殆ど解明されていない。この問題の解決を目指し、電解質溶液中でも物質の界面構造を、その場で高感度に測定できる振動分光法とプローブ顕微鏡の開発・適用を試み、電極/溶液界面や生体膜/溶液界面における構造解明と機能性開拓の研究に取り組んできた (図1)。

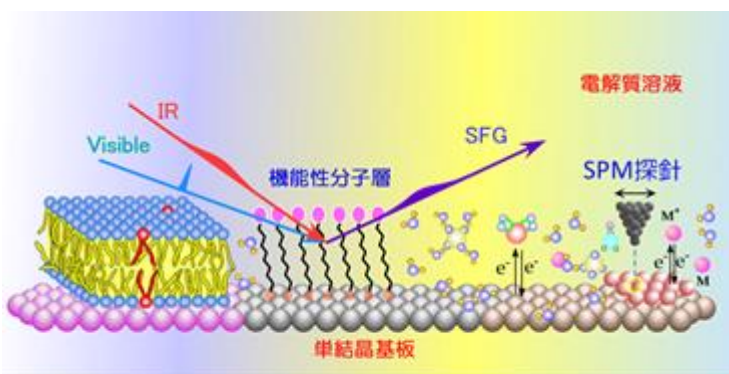


図1. 物質表面における化学反応のその場追跡。

固液界面構造の先進的計測技術の開発：我々は和周波発生(SFG)非線形振動分光法や赤外反射吸収分光法(IRRAS)、表面増強赤外分光法(SEIRAS)、表面増強ラマン(SERS)分光法、走査型プローブ顕微鏡(SPM)等の先進な表面化学的計測技術を固液界面の研

究に適用し、最適な実験条件の下で材料界面構造の分子・原子レベルのその場観察に成功し、電解質溶液中において材料界面構造の一連のオペランド観察手法の確立に貢献した。

電極表面構造制御による電極触媒性能の開拓と反応機構の解明：この中に、我々はリチウムイオン二次電池の電極表面においてカーボネート溶媒分子の選択的吸着構造を初めて観測し、電極電位や溶存酸素の影響を分子レベルで調べ、電池の安定作動に欠かせない固体電解質膜(SEI)の形成機構と安定性について新たな知見を得た。また、次世代蓄電池であるリチウム酸素電池のカソード極の過電圧の原因究明と発生抑制に取り組み、非プロトン系有機電解質溶液における酸素分子の還元と発生反応による充放電過程のその場観察を行い、電極反応機構と充電過電圧発現との関係を分子レベルで解明した。また、アントラキノン骨格をベースとした一連の機能性分子を酸素還元メディエーターとして設計・合成し、酸素分子を効率的に還元させ、電池の放電容量密度を世界最高水準まで上げることに成功した。さらに、燃料電池の電極触媒の開発において、電極触媒表面の原子配列の構造制御により有機小分子の電気化学的酸化活性向上に成功したと同時に、反応中間体のその場追跡により、電極反応の機構を分子レベルで決定した。

生体物質の界面構造と機能性との相関解明：細胞膜のモデルであるリン脂質膜において、加水分解酵素のホスホリパーゼ A₂ (Phospholipase A₂, PLA₂)や活性酸素種との反応過程や相転移過程等に伴う界面分子構造の変化をその場で調べた。その中で、生体膜の安定性についても着目し、清浄大気環境に含まれる極低濃度のオゾン分子による不飽和脂質分子の選択的酸化反応を見出すとともに、その生成物や中間体を特定することで反応機構を解明し、細胞膜の酸化反応の理解と抑制に新しい可能性を示した。また、ポリ-2-メトキシエチルアクリレートをはじめとした、一連のポリアクリレート誘導体やポリロタキサン超分子、高分子電解質等の生体適合性に着目し、SFG 分光法に基づき、各材料表面の分子凝集状態ならびに水分子の構造を高感度に計測することで、機能性発現の分子レベルでの機構を解明し、高分子材料における生体適合性の発現に関する設計指針を検討した確立した

これまでに、我々は高度な界面計測技術を駆使して、分野横断的に電極触媒から生体物質までの種々の機能性材料と電解質溶液との界面分子構造と機能発現との相関研究を展開してきたこれらの研究は、あらゆる固液界面や異相界面のサイエンスに繋がる方法として提供できることを考えている。

謝辞：本研究の展開に当たり、多くの大学・研究機関の共同研究者および研究室のスタッフの他、昼夜を問わず研究に励んできた学生諸君の努力によって得られたものであり、この場を借りて心から感謝を申し上げます。