

# 研究終了報告書

## 「電気化学デバイスの分子スケール制御に向けた近接場基盤技術の創成」

研究期間：2019年10月～2023年3月

研究者：横田 泰之

### 1. 研究のねらい

本研究者は、高度に設計された電気化学デバイスの創製に向け、デバイス動作下で長期間継続的に使え、高強度且つ空間的にも精密に制御された究極のナノ光源を開発することを目的として一連の研究を展開した。

2050年の脱炭素に向けた取組みの中で、蓄電池、水素燃料、太陽電池、CO<sub>2</sub>回収といった電気化学分野に直結した課題の重要性が強調されており、学界・産業界共に出口志向の研究開発が活発化している。日本が国際競争力を維持しながら高い数値目標を実現するためには、従来の延長線上のエネルギー材料開発では難しく、表面界面の原子・分子レベルの知見に基づいてデザインされた高機能デバイスへとパラダイムシフトすることが強く求められている。

電解質溶液と電極の界面で起こる電気化学反応について、これまで多くの電流-電圧計測が行われてきたが、界面の詳細については長らくブラックボックスであった。1980年代の後半に電気化学走査トンネル顕微鏡(EC-STM)が開発されたことで、電気化学反応が起きる電極表面を実空間で観察できるようになり、電流-電圧計測では分からなかった電極の形状変化を追跡することが可能となった。しかしながら、EC-STMでは化学種の識別を行うことができないため、不均一な界面で起こる電気化学反応の詳細に迫ることは困難であった。そこで近年注目されているのが、近接場によってEC-STMの探針直下でラマン分光測定を行うことができる電気化学探針増強ラマン分光法(EC-TERS)である。

真空中でのTERS計測は進展が著しく1分子内の振動分光マッピングまで可能となっている一方で、電気化学環境のTERS測定ではEC-STMとしての観察機能とナノ光源としての分光機能を高いレベルで両立するための手段が存在せず、分析ツールとしては開発段階に留まっている。探針周囲の誘電率が異なる以外は真空中計測と比較して原理的制約が存在しないことから、電気化学環境における近接場の詳細を評価・制御するための方法論の確立が急務と考えられる。本研究では、ラマン散乱よりはるかに強い蛍光発光を利用して近接場を最適化するための技術開発、及び実デバイスの研究で利用可能な究極のナノ光源を実現するための技術開発を行った。

## 2. 研究成果

### (1) 概要

本研究者は、図 1 に示した EC-TERS 測定の要となる究極のナノ光源を実現するため、革新的な探針作製技術及び光学特性評価技術を新たに開発すると共に、実デバイスの微視的診断に向けた要素技術の開発を行った。

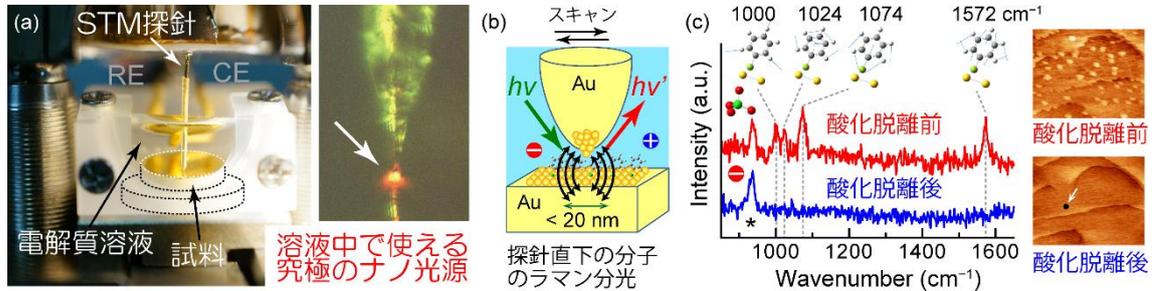


図 1. (a) 本研究のターゲット。(b) EC-TERS 測定の模式図。(c) 実際の測定例。

真空中の TERS 測定では探針-試料間の近接場(局在プラズモン)を評価・最適化する方法が確立しているのに対して、大気中や電気化学環境下では多数の探針を作製してトライ&エラーを試みる方法に留まっている。例えば、米国のグループは 120 本の探針を作製してその内 25 本でのみ EC-TERS 信号が得られたと報告している。この低確率の原因としては、電気化学環境下の測定で必須となる探針先端以外を絶縁化する技術の難しさと、探針先端の光学的性質が不明な点にあると考えられる。当然のことながら、上記に加えて EC-STM の探針としての機能も保持される必要がある。電気化学デバイスの評価ツールとして EC-TERS を用いていくためには、これらの課題を完全に解決すると共に、周辺技術の開発も含めた包括的な研究が必要と考えらる。

そこで本研究課題では、①ナノ光源の開発、②高精度な探針配置、③解析モデルの提案、④環境制御の 4 つの研究項目を設定した。それぞれの項目について取り組んだこと及び得られた成果を図 2 に抜粋した。詳細については次ページ以降で述べる。

### 電気化学環境下で様々な用途に使える究極のナノ光源の開発

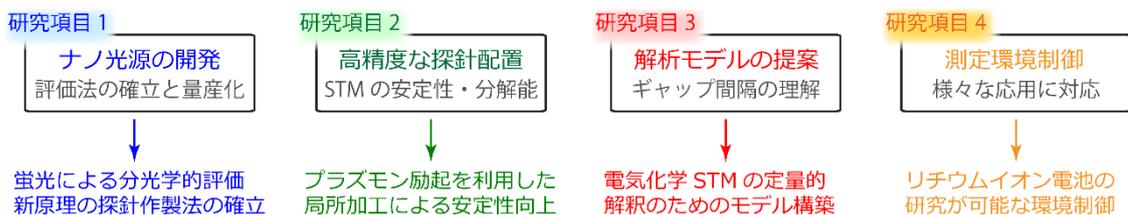


図 2. 究極のナノ光源を実現するための 4 つの研究項目。

(2) 詳細

○研究項目 1 「ナノ光源の開発」

### 成果リストの論文 1

EC-TERS 探針の光学的性質を探るための方法論を確立するため、蛍光色素を平坦な金属電極近傍に配置して分光測定を行った。色素を直接金属電極に吸着させた場合は分子由来の信号が全く得られないのに対して、絶縁層としてヨウ素単原子層(厚さ 5 Å)やチオール

単分子層(厚さ 10 Å)を挿入すると、蛍光に加えて共鳴ラマン信号を同時に取得できることが分かった(図 3)。これは絶縁層によって励起状態が適度にクエンチされたことに起因しており、蛍光色素を用いて EC-TERS 探針の光学的探索を行うための指針が得られた。また、この結果は電気化学界面の微視的な研究に蛍光測定が有用であることを示した画期的な成果となった。更に本研究者は、蛍光色素から最大限の情報を得られるようにするため、当初計画では想定していなかった波長可変光源の構築を行った。この光源と上記の蛍光測定技術を組み合わせることで EC-TERS 探針の局在プラズモン探索が可能となった。

上記の探針先端の光学計測技術に加えて、EC-STM 及び EC-TERS の長年の課題であった探針作製の歩留まりについてもゼロベースで根本的解決に向けて取り組み、バイオ分野で良く用いられるガラスピペットを活用した新原理の探針作製技術を開発した(特願 2023-010322)。この手法が革新的な点は、①探針絶縁化の工程が不要であり、②光学的な境界条件を制御した探針作製が可能であり、且つ③精密電気化学のレベルで極めて清浄な探針表面をいつでも露出できる点にある(従来は有機ポリマーを用いて絶縁化を行っていたため完全な洗浄が不可能であった)。この技術は、EC-TERS を電気化学デバイス開発の起爆剤とするだけでなく、究極の界面計測への発展が期待できるものである。

○研究項目 2 「高精度な探針配置技術の確立」

### 成果リストの論文 2

超高真空極低温下の TERS 計測と異なり、大気中や電気化学環境下では STM 測定とラマン測定を高いレベルで両立することが困難であった。これは、十分な探針増強効果が得られる探針は全体的に細い形状となるため、メカニカルな安定性が確保できないことに起因していた。そこで本研究者

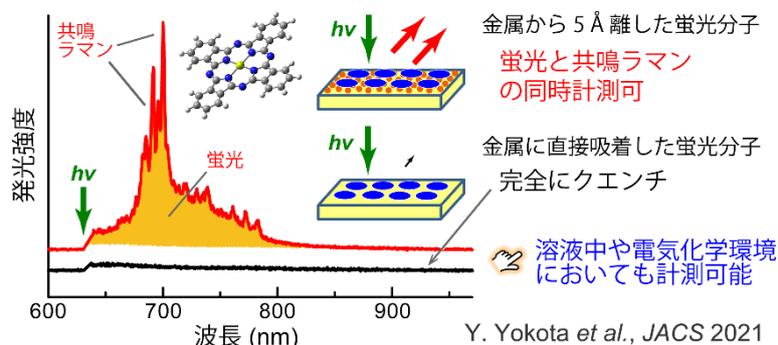


図 3. 金属電極近傍の蛍光分子の発光。金属から 5~10 Å 離すことで、蛍光と共鳴ラマンの同時計測が可能であることを示した。

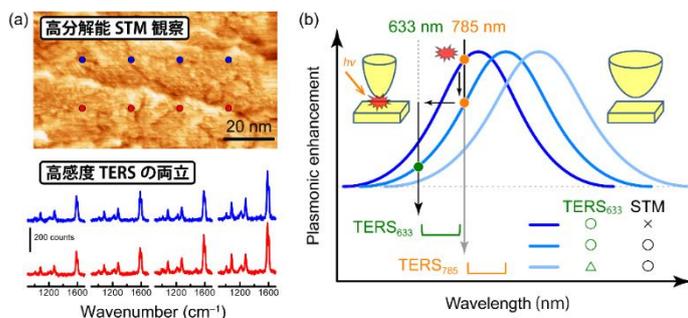


図 4. (a) 大気中 TERS 測定における STM 測定とラマン測定との両立。(b) 探針先端の局所加熱の模式図。

は、レーザー光によるプラズモン励起で探針先端を局所加熱・加工することで、STM とラマン測定を 100%に近い成功率で両立する手法を開発した(図 4)。また、測定中に意図せずラマン強度が変化する現象の微視的メカニズムを検証することで、以下の発表論文において半日程度の安定な長時間 TERS 計測を実現させた。

**その他発表論文 1:** M. Hong, Yasuyuki Yokota *et al.*, “Homogeneous Dispersion of Aromatic Thiolates in the Binary Self-Assembled Monolayer on Au(111) via Displacement Revealed by Tip-Enhanced Raman Spectroscopy”, *J. Phys. Chem. C*, **124**, 13141 (2020).

○研究項目 3 「解析モデルの提案」

### 成果リストの論文 3

EC-TERS 測定では、プラズモン増強効果を一定に保つため探針-試料間の距離を精密に制御する必要がある。しかしながら、EC-STM 測定では溶液部分のトンネル過程を含むため探針高さの評価方法が確立していなかった。そこで本研究では、電気化学活性且つ構造がリジッドな分子をナノ定規と見做して EC-STM 計測を行い、探針高さの定量解析が可能なモデル構築を行った(図 5)。現在は蛍光色素部位を有する類似分子を用いて、探針増強単一分子分光に挑戦している。

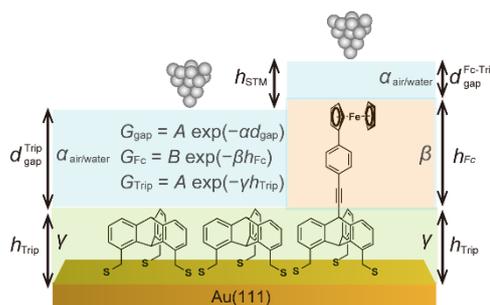


図 5. EC-STM 像の定量解析を可能とするモデル計算の模式図。

○研究項目 4 「実デバイスへの展開に向けた測定環境制御」

本研究者が開発した EC-TERS 測定装置は、水溶液中の安定な試料の計測を想定していたため、燃料電池やリチウムイオン電池といった実デバイスの測定で必須となる環境制御は行っていなかった。本研

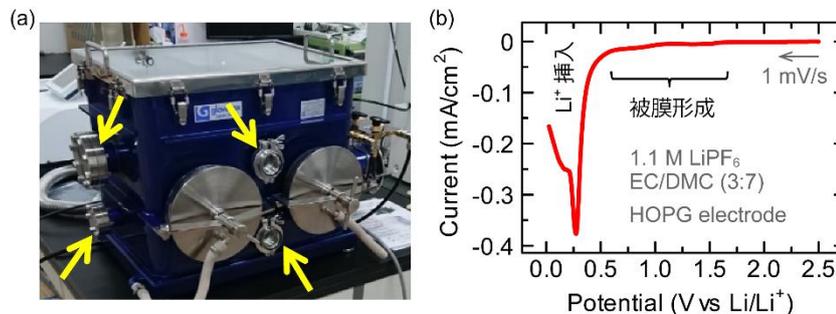


図 6. (a) 簡易型グローブボックス。矢印は EC-TERS 測定を行うために設置したポート。(b) 雰囲気制御電気化学測定によるリチウムイオン電池の検証実験。

究では、光導入用のポートを備えた簡易型グローブボックスを導入して、雰囲気制御 EC-TERS 測定のための技術開発を行った(図 6)。以下の発表論文においてその有用性を実証した。

**その他発表論文 2:** R. A. Wong, Yasuyuki Yokota *et al.*, “Graphite Electrodes Immersed in Nonaqueous Li<sup>+</sup> Electrolytes Studied with a Combined Ultrahigh Vacuum–Electrochemistry Approach”, *J. Phys. Chem. C*, **125** (38), 4194 (2021).

○連携等について

本研究は想定外の方向に展開したため、分野外の多くの研究者との連携を行った。

### 3. 今後の展開

本研究では、ナノスケールで電極表面の構造と化学種情報を取得するため、電気化学環境における近接場の詳細を評価・制御するための技術開発を実施した。上記の一連の研究により、電気化学環境の微視的研究において蛍光プローブを用いた分光測定が有用であること、探針の局所加熱によって近接場分光における安定性や再現性が著しく向上することを見出し、本研究で開発した波長可変光源と組み合わせることで近接場の評価と制御が初めて可能となった。また、ガラスピペットを利用した探針作製技術や周辺技術の開発によって、モデル試料の計測から実デバイスの研究への発展が可能となった。今後は、従来の電極構造や化学種情報の取得に留まらず、局所 pH や温度といった物理量の同時計測へと展開すると共に、デバイスの長期劣化やレアイベントの原因究明にも適用可能な分析技術の確立を目指す。学術的バックグラウンドを有し且つ簡便な分析手法を構築することで、脱炭素実現に向けたデバイス開発で必須となる電気化学界面の微視的描像を明らかにしていきたい。

### 4. 自己評価

#### 1. 本研究課題の目標に対する達成度

本研究では、EC-STM の 35 年間の課題、EC-TERS の 7 年間の課題を根本的に解決できる新原理の探針作製技術(特願 2023-010322)、及び電気化学界面計測を刷新する蛍光プローブを用いた革新的分光技術の基礎を構築した。これらの技術を基に、ナノ光源を含む究極の多機能探針の作製が可能になったことに加え、申請時には全く想定していなかった新しい電気化学デバイス評価手法を構築可能となった。いずれの技術開発も領域関係者のアドバイス無しには決して実現し得なかったものであり、さきがけ研究の枠組みを最大限活かして当初目標をはるかに上回る地点に到達できたと考えている。

#### 2. 研究の進め方

研究実施体制は、本研究者及び博士課程学生 1 名、また共同研究先との密な連携によって研究を推進した。後述するように、本研究者は申請時に全く想定していなかった研究展開を選択したため、第 3 年次以降も様々な物品購入を行った。第 3 年次の増額申請によって波長可変光源を構築することに成功した。更に第 4 年次には、前例のない新しいサイエンスに挑戦するため、ナノ光源を活用した時間分解分光及び非線形分光のための物品購入を行った。得られた研究成果については、本研究者と学生共に投稿論文や学会発表を通じて積極的に発信した。

#### 3. 研究成果の科学技術及び社会・経済への波及効果

今後の展開で述べたように、バイオ分野のガラスピペットを活用した新原理の探針作製技術は、従来技術の延長線上にない独自のコンセプトと着眼点によって電気化学分野の長年の課題を解決したのみならず、多角的同時計測技術への更なる発展が期待される。この探針は原理的に量産化が可能のため、電気化学関連の産業界において EC-STM や EC-TERS を新たな分析装置として導入する敷居を劇的に下げるものと考えられる。また、多角的同時計測技術が確立すれば、電気化学界面のナノスケール情報を基にした革新的なデバイス設計が可能になると期待できる。一方で、蛍光プローブを用いた分光技術は、これまで経験と想像に頼っていた実デバイスの性能決定因子(例えば、表面官能基、不純物、添加物(鼻薬)、局所イオン濃度など)

の変化に対して、長期間の微視的追跡を可能とする革新的分析技術への応用が可能である。2050年の脱炭素に向けたデバイス開発現場において自動化やAIの導入が急速に進められる中、本研究課題で得られた技術は研究・開発者の“なぜ?”に対して原子・分子の立場で回答を与えてくれる最重要戦略技術として発展していくと考えられる。

## 5. 主な研究成果リスト

### (1) 代表的な論文(原著論文)発表

研究期間累積件数: 6件

|  |
|--|
| <p>1. <b>Yasuyuki Yokota</b>, R. A. Wong, M. Hong, N. Hayazawa, Y. Kim<br/>“Monatomic Iodine Dielectric Layer for Multimodal Optical Spectroscopy of Dye Molecules on Metal Surfaces”, <i>J. Am. Chem. Soc.</i>, 2021, <b>143</b> (37) 15205-15214.</p> <p>概要: 本論文では、蛍光色素と金属電極間にヨウ素単原子層(厚さ 5 Å)やチオール単分子層(厚さ 10 Å)を絶縁層として挿入することで、蛍光と共鳴ラマン信号を同時に取得できることを見出した。電気化学分野では蛍光を利用した界面探索は難しいと考えられてきたが、適切な機能性蛍光プローブを用いることで電極表面の官能基識別や pH 等の局所的物理量計測への展望が開かれた。</p>   |
| <p>2. <b>Yasuyuki Yokota</b>, M. Hong, N. Hayazawa, B. Yang, E. Kazuma, Y. Kim<br/>“Self-Consistent Tip Conditioning for Tip-Enhanced Raman Spectroscopy in an Ambient Environment”, <i>J. Phys. Chem. C</i>, 2020, <b>124</b> (42) 23243-23252.</p> <p>概要: 本論文では、プラズモン励起によって探針先端の局所加工を行うことで、TERS 計測で探針に要求される STM 探針としての機能と、探針増強効果を担うアンテナとしての機能を高いレベルで両立する新たな方法論を開拓した。この技術によって半日以上の高時間にわたる TERS 計測が可能となり、表面化学種の置換反応を追跡する研究が可能となった。また、真空中でプラズモン評価に用いられる手法が大気中計測には適用できないことを実証した。</p>   |
| <p>3. Y. Kobayashi, <b>Yasuyuki Yokota</b>, R. A. Wong, M. Hong, J. Takeya, S. Osawa, F. Ishiwari, Y. Shoji, T. Harimoto, K. Sugimoto, Y. Ishigaki, T. Suzuki, T. Fukushima, Y. Kim<br/>“Single-Molecule Observation of Redox Reactions Enabled by Rigid and Isolated Tripodal Molecules”, <i>J. Phys. Chem. C</i>, 2023, <b>127</b> (1) 746-758 (2023).</p> <p>概要: EC-TERS 測定ではプラズモン増強効果を一定に保つため探針-試料間の距離を精密に制御する必要があるが、EC-STM をベースとする測定では溶液部分のトンネル過程を含むため探針高さの評価方法が確立していなかった。そこで本論文では、電気化学活性且つ構造がリジッドな分子をナノ定規として用いて EC-STM 計測を行い、探針高さの定量解析が可能なモデル計算方法を新たに提案した。</p> |

(2)特許出願

研究期間全出願件数：1 件(特許公開前のものも含む)

|   |       |  |
|---|-------|--|
| 1 | 発明者   | 横田泰之, 小林柚子, 高橋康史   |
|   | 発明の名称 | 走査プローブ顕微鏡用の探針とその作製方法   |
|   | 出願人   | 国立研究開発法人理化学研究所<br>国立大学法人東海国立大学機構                                   |
|   | 出願日   | 2023/01/26   |
|   | 出願番号  | 特願 2023-010322   |
|   | 概要    | ガラスピペット作製技術により、EC-STM や EC-TERS 測定に必要な条件を満たす探針を簡便且つ大量に製造する技術を発案した。 |

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

|   |
|---|
| <p>1. <b>横田泰之</b><br/>“電気化学界面の微視的理解に向けた In-situ 及び Ex-situ 手法の開拓: 近接場分光と光電子分光の応用”<br/>第 76 回物理学会年次大会 先進的計測・理論による表面界面ナノ研究の新展開, オンライン, 2021 年 3 月 [招待講演].</p>   |
| <p>2. <b>横田泰之</b><br/>“電気化学界面の微視的理解に向けた電気化学探針増強ラマン分光法及び周辺技術の開発”<br/>第 69 回応用物理学会春季学術講演会 プローブ顕微鏡を用いたナノスケール化学分光の最前線, 相模原(ハイブリッド), 2022 年 3 月 [招待講演].</p>  |
| <p>3. <b>横田泰之</b><br/>“複雑な電気化学界面の微視的理解に向けたプローブ技術の開拓”<br/>日本表面真空学会 マイクロビームアナリシス技術部会 第 9 回定例研究会, 東京, 2022 年 7 月 [招待講演].</p>   |
| <p>4. <b>横田泰之</b><br/>“電気化学探針増強ラマン分光の現状と周辺技術の開発動向”<br/>第 78 回物理学会年次大会 先端量子ビームを用いた表面科学研究の最前線, オンライン, 2023 年 3 月 [招待講演].</p>  |
| <p>5. <b>Yasuyuki Yokota, M. Hong, N. Hayazawa, Y. Kim</b><br/>“Electrochemical Tip-Enhanced Raman Spectroscopy for Microscopic Studies of Electrochemical Interfaces”, <i>Suf. Sci. Rep.</i>, 2022, 77 (4), 100576 [総説依頼執筆].</p> |