

令和 4 年 5 月 22 日現在

機関番号：82401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19H02695

研究課題名(和文) ダイナミックな電気化学界面の凍結抽出によるスナップショット解析

研究課題名(英文) Snapshot Analysis of Dynamic Electrochemical Interfaces by Emersion Techniques

研究代表者

横田 泰之 (Yokota, Yasuyuki)

国立研究開発法人理化学研究所・開拓研究本部・専任研究員

研究者番号：00455370

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,330,000円

研究成果の概要(和文)：蓄電池等の更なる性能向上のため溶液/電極界面の原子スケール解析が強く望まれているが、液体の存在によって実験手法が著しく限られている。現在、界面をその場で測定する in situ 手法の開発が進んでいる一方で、我々は界面に形成される厚さ1 nmの電気二重層を保持したまま電極を液体から引上げて超高真空中に導入する技術の開発に成功している。本研究では、化学種識別が可能な光電子分光と原子スケール解析が可能な走査トンネル顕微鏡を用いて電気二重層のスナップショット測定(ex situ測定)を行い、in situ測定では取得できない電極上の様々なイベントを追跡することに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

2050年のカーボンニュートラル実現に向けて蓄電池等の電気化学デバイスの開発が急務となっており、デバイス性能を決定する電気二重層の詳細を原子スケールで評価できる手法の開発が望まれている。もし、ある瞬間の電気二重層の原子配置を保持して取り出すことができれば、電極表面上のイオンや溶媒分子の分布を把握できるだけでなく、電気化学反応前後の化学種を個別に捉えることまで可能になる。本研究では、従来の理想化された電気二重層モデルでは捉えられない現実電極系の物理化学を展開し、次世代の電気化学デバイス設計に資する知見を得ることに成功した。

研究成果の概要(英文)：Atomic-scale analysis of the solution/electrode interface is strongly desired to further improve the performance of storage batteries and other devices, but experimental techniques are severely limited by the presence of liquid. While in situ techniques to measure the interface in situ are currently being developed, we have succeeded in developing a technique to pull up the electrode from the liquid and introduce it into an ultrahigh vacuum while maintaining the 1 nm-thick electric double layer formed at the interface. In this study, we have performed snapshot measurements of the electric double layer (ex situ measurements) using photoelectron spectroscopy, which enables chemical species identification, and scanning tunneling microscopy, which enables atomic-scale analysis, and successfully tracked various events on the electrode that cannot be obtained by the in situ measurements.

研究分野：表面電気化学

キーワード：電気二重層 電気化学界面 光電子分光 走査トンネル顕微鏡

1. 研究開始当初の背景

水の電気分解が報告されて以来、200年以上にわたって溶液と電極の界面に形成される電気二重層についての基礎研究が行われてきた。電気二重層では、プラスの電極にマイナスの陰イオン、マイナスの電極にプラスの陽イオンが多く分布することで界面に大きな電位差が生じ、これを利用して電気化学反応が進行する。近年では、蓄電池等の電気化学デバイスの開発が急務となっており、デバイス性能を決定する電気二重層の詳細を原子スケールで評価できる手法の開発が望まれている。電気化学走査トンネル顕微鏡(EC-STM)や電気化学原子間力顕微鏡(EC-AFM)は、溶液/電極界面に直接探針を挿入してその場で原子分解能観察が可能な *in situ* 手法であり、1980年代の後半から基礎研究でよく用いられてきた。しかしながら、これらの手法では動いているイオンや溶媒を捉えることはできず、一般的に電極の凸凹以上の情報を得るのは困難である。

もし、ある瞬間の電気二重層の原子配置を保持して取り出すことができれば、電気化学者の夢であった電極表面上のイオンや溶媒分子の分布を把握できるだけでなく、電気化学反応前後の化学種や反応中間体の様子を個別に捉えることまで可能になる。これにより、従来の理想化された電気二重層モデルでは捉えられない現実電極系の物理化学を展開し、次世代の電気化学デバイス設計に資する知見を得ることが求められている。

2. 研究の目的

本研究課題では、現状の *in situ* 手法では測定困難な電気二重層の詳細(イオン分布や不均一な環境に応じた中間状態の生成メカニズム)を微視的に解明するため、液体から電極を引上げて真空中の X 線光電子分光測定(XPS)や STM を用いた精密な *ex situ* 測定を行う方法論を確立する(図 1)。近年の研究の主流は新規 *in situ* 手法(オペランド手法)の開発であり、申請者もこれに多くの時間を費やしてきた[引用文献①]。しかしながら、*in situ* 手法では電気化学反応で重要な電気二重層内の化学種識別や電子状態評価は現在でも困難であり、今回提案する XPS や STM を用いたスナップショット測定(*ex situ* 手法)によるブレイクスルーが望まれる。容易に予想されるように、本研究課題の是非は引上げ後の電極が電気二重層の情報を保持しているかどうかにかかっている。最近申請者らは、*ex situ* 手法として XPS と紫外光電子分光(UPS)を用いた“検証”を加えることで、電気二重層が完全に保持される電解液/電極系を見出すことに成功した[引用文献②]。“検証”では、(i) 電極を電解質溶液から引き上げる時の電位によってイオンの量が変化すること、(ii) 真空中に導入してもその電位が保たれていることを確認している。

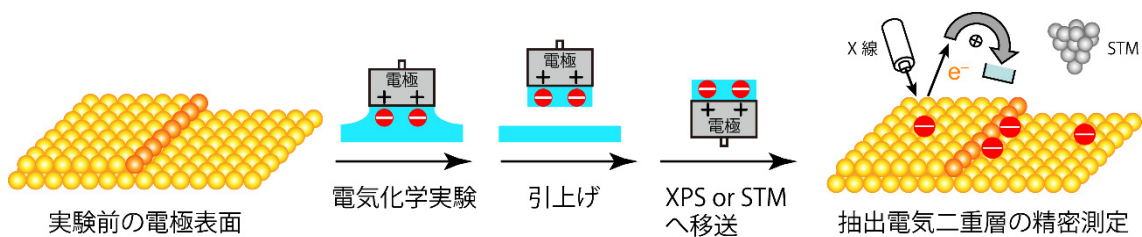


図 1. 本研究提案で行った実験の模式図(簡単のため電極表面の溶媒は省略)。電気二重層を抽出して XPS 及び STM 測定を行った。

3. 研究の方法

上記の、電気二重層保持の“検証”を行った電解液/電極系を試料として、XPS と STM によりイオン種識別及びその分布と反応中間体の検出を行う。真空環境下の STM を用いると、表面構造だけでなく探針直下の分子の電子状態解析、振動分光、吸収・発光分光といった EC-STM や EC-AFM では不可能な局所計測が可能であり、将来的には反応中間体の詳細な解析が可能と考えられる。様々な電位で電極を引き上げて電気二重層の XPS 及び STM 測定を行うことで、複雑な電気化学反応の中間体検出を本課題の最終目標とした。具体的な電極としては、Li イオン電池の界面や、既に申請者らによって“検証”を進めているホウ素ドーパダイヤモンド電極[引用文献③]を用いた。詳細な研究計画図を図 2 に示した。

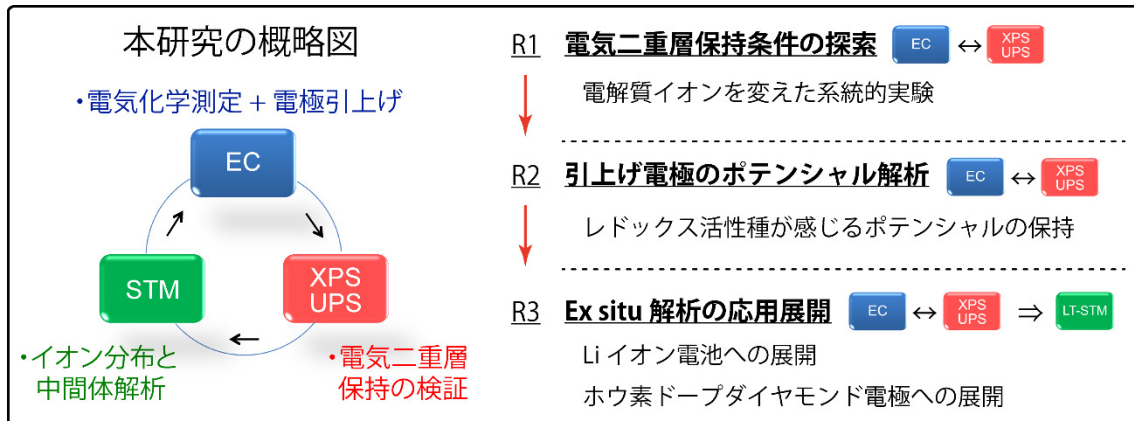


図 2. 本研究課題の概略図と年度ごとに行った研究内容のまとめ。

4. 研究成果

図 2 に示した研究内容の内、特に重要な成果が得られた引上げ電極のポテンシャル解析[引用文献④]と Li イオン電池界面の ex situ 計測の結果[引用文献⑤]について詳述する。前者については、日本語及び英語で解説記事を執筆した[引用文献⑥⑦]。

はじめに、電気化学界面で起こる酸化還元反応について膨大な知見があるフェロセン誘導体単分子膜に着目し、引上げ法によって電解質イオンの違いによる電子状態の変化について追跡した。図 3(a)に 0.1 M NaPF₆ 及び 0.1 M NaTFSI 水溶液中で測定したフェロセン単分子膜のサイクリックボルタモグラムを示す。以前の電気化学測定の結果から、サイズの大きな TFSI を陰イオンとして用いるとイオン対の系性能が下がるため、フェロセンの酸化される量が少なくなることが知られている。0.1 M NaPF₆ 溶液から酸化電位及び還元電位印加時に引き上げた Fc-SAM の Fe 2p XPS スペクトルを図 3(b)に示す。Fc-SAM の酸化還元に伴い(Fe(II) ↔ Fe(III))の変化に相当)、Fe 2p のピークが可逆に変化していることが分かる。酸化電位で引上げた場合はピークがブロードになるが、これは Fc 内の Fe がスピンを持つことで(低スピン)終状態が複雑になるためである。以上の結果は、以前に行った 0.1 M NaClO₄ 溶液を用いた実験[引用文献②]とほぼ同様であった。次に、レドックス活性種が電気化学環境で感じる静電ポテンシャルの変化を捉えるため、NaTFSI 中で同様の実験を行った結果を図 3(c)に示す[6]。サイズの大きな TFSI イオンを用いると安定なイオン対が形成できないためレドックス反応が 7 割程度しか起こらず、対応する Fe 2p の信号は Fe(II)と Fe(III)が混合することが分かった。Fe(II)のピークは 0.5 eV シフトしており、これは引き上げ時の電位差 0.625 V と凡そ一致することが分かった。さらに、S 2p XPS スペクトル

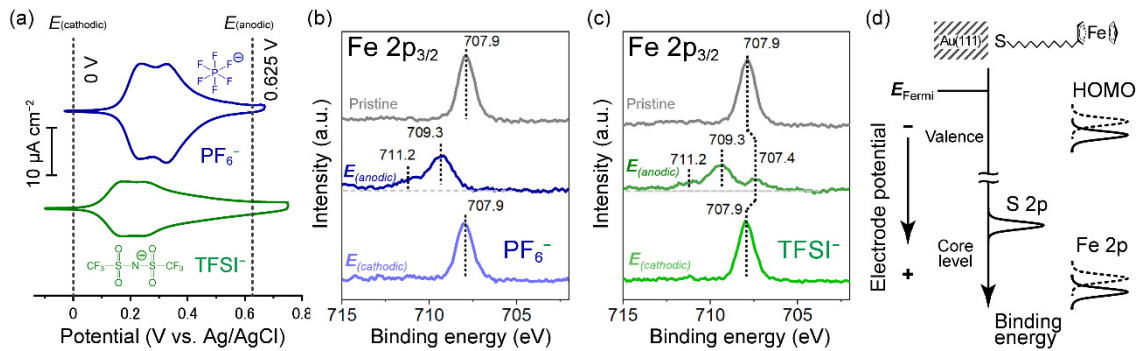


図 3. (a) 0.1 M NaPF₆ 及び 0.1 M NaTFSI 水溶液中で測定したフェロセン単分子膜のサイクリックボルタモグラム。縦の点線は Ex situ 測定時の引上げ電位を表す。(b)(c) それぞれの溶液から引上げた試料の Fe 2p XPS スペクトル。(d) 電解質として NaTFSI を用いた際のピークシフトの由来の模式図。

や UPS スペクトルの結果から、図 3(d)の模式図で示した電子状態が確認されたことから、電気化学環境で印可した静電ポテンシャルの差を真空中で検証できることが確かめられた。これは、引上げ法による ex situ 測定が電気化学界面の詳細な解析に有効であるだけでなく、フェルミ準位を制御した全く新しい物質創成につながる革新的技術になると考えられる。

次に、Li イオン電池の界面に本手法を適用した結果を図 4 に示す。図 4(a)はカーボネート系電解液中で計測したグラファイト電極のボルタモグラムで、右の拡大図から比較的高電位側から様々なイベントが起きていることが示唆される。図 4(b)は溶液浸漬前及び 1.75 V の電位で引上げた後の STM 像である。この結果から、引上げ後の電極表面に堆積物が存在するだけでなく、グラファイトのエッジの状態が大きく変化していることが分かった。対応する XPS 測定の結果から(図 3(c))、電解液を構成する PF₆⁻イオンが既に分解していること、これらが表面堆積物を構成していることが示唆された。図 4 には引

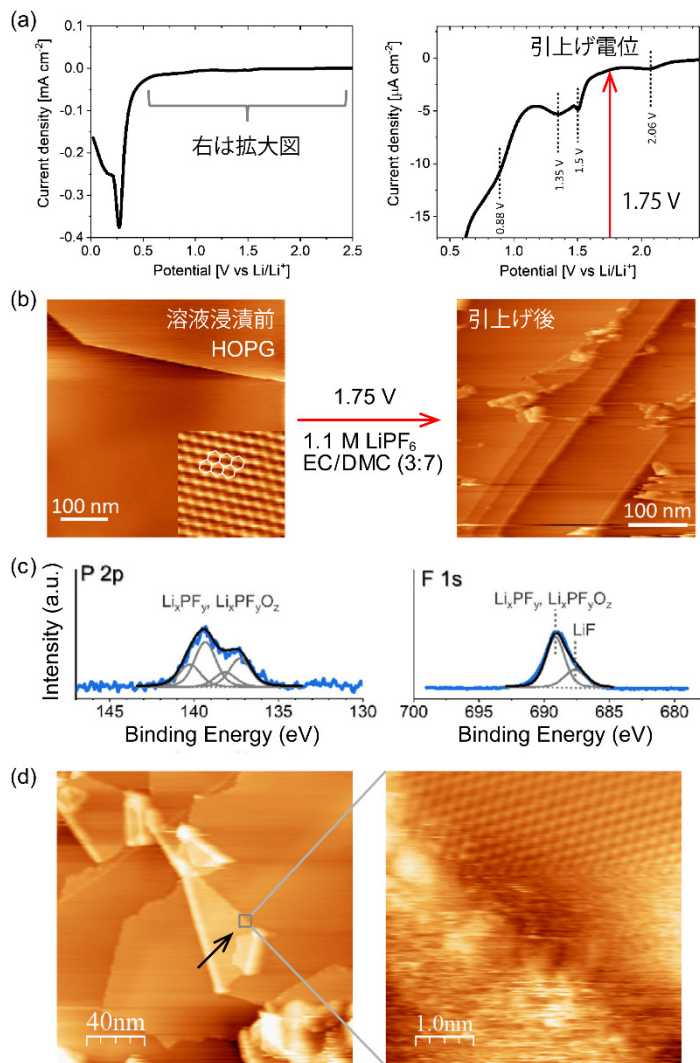


図 4. (a) 1.1 M LiPF₆/EC/DMC 溶液中で測定したボルタモグラム。右は拡大図。(b) 溶液浸漬前と 1.75 V 印加時に引上げたグラファイト電極の STM 像。(c) 引上げ後の電極の XPS 測定の結果。(d) 引上げ後の電極の高分解能 STM 像。

上げ後の高分解能 STM 像を示した。グラファイト電極の炭素原子に由来する周期構造が観測されると共に、堆積物由来の乱れた構造が観測された。今後は、STM 探針を用いた局所的な分光測定を行うことで複雑な電気二重層界面の原子スケールの化学的情報が得られると考えている。

<引用文献>

- ① Yusuke Morino, Yasuyuki Yokota, Ken-ichi Bando, Hisaya Hara, Akihito Imanishi, Jun Takeya, Ken-ichi Fukui, Operando Atomic Force Microscopy Study of Electric Double-Layer Transistors Based on Ionic Liquid/Rubrene Single Crystal Interfaces, *Applied Physics Letters*, 118 巻、2021、243301
- ② Raymond A. Wong, Yasuyuki Yokota, Mitsuru Wakisaka, Junji Inukai, Yousoo Kim, Discerning the Redox-Dependent Electronic and Interfacial Structures in Electroactive Self-Assembled Monolayers, *Journal of the American Chemical Society*, 140 巻、2018、13672–13679
- ③ Seiji Kasahara, Taiga Ogose, Norihito Ikemiya, Takashi Yamamoto, Keisuke Natsui, Yasuyuki Yokota, Raymond A Wong, Shota Iizuka, Nagahiro Hoshi, Yoshitaka Tateyama, Yousoo Kim, Masashi Nakamura, Yasuaki Einaga, In-Situ Spectroscopic Study on the Surface Hydroxylation of Diamond Electrodes, *Analytical Chemistry*, 91 巻、2019、4980–4986
- ④ Raymond A. Wong, Yasuyuki Yokota, Mitsuru Wakisaka, Junji Inukai, Yousoo Kim, Probing Consequences of Anion-Dictated Electrochemistry on the Electrode/Monolayer/Electrolyte Interfacial Properties, *Nature Communications*, 11 巻、2020、4194
- ⑤ Raymond A. Wong, Yasuyuki Yokota, Emiko Kazuma, Motoyuki Oniki, Yousoo Kim, Graphite Electrodes Immersed in Nonaqueous Li⁺ Electrolytes Studied with a Combined Ultrahigh Vacuum-Electrochemistry Approach, *The Journal of Physical Chemistry C*, 125 巻、2021、21093–21100
- ⑥ 横田泰之、レイモンド A. ウォン、金有洙、固体/液体界面の電気二重層を真空中で精密解析する、*自動車技術*、73 巻、2019、116–117
- ⑦ Yasuyuki Yokota, Yousoo Kim, Molecular Scale Assessments of Electrochemical Interfaces: In Situ and Ex Situ Approaches, *Chemistry Letters (Highlight Review)*, 50 巻、2021、297–304

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 8件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Raymond A. Wong, Yasuyuki Yokota, Yousoo Kim	4. 巻 34
2. 論文標題 Stepping beyond cyclic voltammetry: Obtaining the electronic and structural properties of electrified solid-liquid interfaces	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Current Opinion in Electrochemistry	6. 最初と最後の頁 100964 ~ 100964
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.coelec.2022.100964	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 Raymond A. Wong, Yasuyuki Yokota, Emiko Kazuma, Motoyuki Oniki, Yousoo Kim	4. 巻 125
2. 論文標題 Graphite Electrodes Immersed in Nonaqueous Li+ Electrolytes Studied with a Combined Ultrahigh Vacuum-Electrochemistry Approach	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 21093 ~ 21100
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.1c03645	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 Yasuyuki Yokota, Raymond A. Wong, Misun Hong, Norihiko Hayazawa, Yousoo Kim	4. 巻 143
2. 論文標題 Monatomic Iodine Dielectric Layer for Multimodal Optical Spectroscopy of Dye Molecules on Metal Surfaces	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 15205 ~ 15214
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.1c06303	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 Yusuke Morino, Yasuyuki Yokota, Ken-ichi Bando, Hisaya Hara, Akihito Imanishi, Jun Takeya, Ken-ichi Fukui	4. 巻 118
2. 論文標題 Operando atomic force microscopy study of electric double-layer transistors based on ionic liquid/rubrene single crystal interfaces	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 243301 ~ 243301
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0053848	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 Yasuyuki Yokota, Yousoo Kim	4. 巻 50
2. 論文標題 Molecular Scale Assessments of Electrochemical Interfaces: In Situ and Ex Situ Approaches	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 297 ~ 304
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.200735	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 Raymond A. Wong, Yasuyuki Yokota, Mitsuru Wakisaka, Junji Inukai, Yousoo Kim	4. 巻 11
2. 論文標題 Probing Consequences of Anion-Dictated Electrochemistry on the Electrode/Monolayer/Electrolyte Interfacial Properties	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 4194
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-020-18030-6	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Yusuke Morino, Yasuyuki Yokota, Hisaya Hara, Ken-ichi Bando, Sakurako Ono, Akihito Imanishi, Yugo Okada, Hiroyuki Matsui, Takafumi Uemura, Jun Takeya, Ken-ichi Fukui	4. 巻 22
2. 論文標題 Rapid Improvements in Charge Carrier Mobility at Ionic Liquid / Pentacene Single Crystal Interfaces by Self-Cleaning	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Phys. Chem. Chem. Phys.	6. 最初と最後の頁 6131-6135
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0CP00149J	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 Masaya Imai, Yasuyuki Yokota, Ichiro Tanabe, Kouji Inagaki, Yoshitada Morikawa, Ken Ichi Fukui	4. 巻 22
2. 論文標題 Correlation Between Mobility and the Hydrogen Bonding Network of Water at an Electrified-Graphite Electrode Using Molecular Dynamics Simulation	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Phys. Chem. Chem. Phys.	6. 最初と最後の頁 1767-1773
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c9cp06013h	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15件（うち招待講演 3件 / うち国際学会 6件）

1. 発表者名 横田泰之
2. 発表標題 複雑な電気化学界面の微視的理解に向けたIn situ及びEx situ計測技術
3. 学会等名 NanospecFY2021mini（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 横田泰之
2. 発表標題 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
3. 学会等名 第69回応用物理学関係連合講演会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Raymond A. Wong, Yasuyuki Yokota, Yousoo Kim
2. 発表標題 Redox-Active Self-Assembled Monolayers as a Spectroscopic Molecular Probe in the Study of Electrified Solid-Liquid Interfaces
3. 学会等名 The Electrochemical Society (ECS) Canada Section 2021 Fall Symposium（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Raymond A. Wong, Yasuyuki Yokota, Mitsuru Wakisaka, Junji Inukai, Yousoo Kim
2. 発表標題 Stepping beyond Cyclic Voltammetry: Obtaining the Electronic Properties of Electrified Solid-Liquid Interfaces
3. 学会等名 241st ECS Meeting（国際学会）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yasuyuki Yokota, Raymond A. Wong, Mitsuru Wakisaka, Junji Inukai, Yousoo Kim
2. 発表標題 Electronic Structure Analysis of Redox-Active Electrochemical Interfaces Using Ex Situ Photoelectron Spectroscopy
3. 学会等名 The 22nd International Vacuum Congress (IVC-22) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Raymond A. Wong, Yasuyuki Yokota, Mitsuru Wakisaka, Junji Inukai, Yousoo Kim
2. 発表標題 Electrochemically-Induced Electronic and Structural Properties of the Electrode-Monolayer-Electrolyte Interface
3. 学会等名 International Symposium on Surface Science (ISSS-9) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Raymond A. Wong, Yasuyuki Yokota, Emiko Kazuma, Motoyuki Oniki, Yousoo Kim
2. 発表標題 Chemical and Morphological Changes of Graphite Electrodes at Low Cathodic Potentials and its Relevance to Li-Ion Batteries
3. 学会等名 241st ECS Meeting (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 横田泰之, Raymond A. Wong, 脇坂暢, 犬飼潤治, 金有洙
2. 発表標題 電気化学-超高真空複合システムを用いたレドックス活性な電気化学界面の電子状態解析
3. 学会等名 第15回分子科学討論会2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 横田泰之, Raymond A. Wong, 脇坂暢, 犬飼潤治, 金有洙
2. 発表標題 Ex situ計測によるレドックス活性な電気化学界面の電子状態解析
3. 学会等名 表面界面スペクトロスコピー2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 横田泰之, Raymond A. Wong, 脇坂暢, 犬飼潤治, 金有洙
2. 発表標題 引上げ電極の光電子分光測定による電気化学界面の電子状態解析
3. 学会等名 第69回応用物理学関係連合講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Raymond A. Wong, Yasuyuki Yokota, Mitsuru Wakisaka, Junji Inukai, Yousoo Kim
2. 発表標題 光電子分光法-電気化学複合装置を用いたフェロセン終端自己組織化単分子膜のレドックス反応解析
3. 学会等名 電気化学会第88回大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 横田泰之
2. 発表標題 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
3. 学会等名 第76回物理学会年次大会(招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Raymond A. Wong, Yasuyuki Yokota, Mitsuru Wakisaka, Junji Inukai, Yousoo Kim
2. 発表標題 Probing the Redox-Dependent Electronic and Interfacial Structure in Ferrocene-Terminated Self-Assembled Monolayers with Photoelectron Spectroscopy
3. 学会等名 236th Electrochemical Society Meeting (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Raymond A. Wong, 横田泰之, 脇坂暢, 犬飼潤治, 金有洙
2. 発表標題 Photoelectron Spectroscopic Investigation on the Redox-Dependent Electronic and Interfacial Structures in Ferrocene-Terminated Self-Assembled Monolayers
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Raymond A. Wong, 横田泰之, 脇坂暢, 犬飼潤治, 金有洙
2. 発表標題 Anion-Modulated Electrolyte/Monolayer/Electrolyte Interface in Redox-Active Self-Assembled Monolayers Probed with Photoelectron Spectroscopy
3. 学会等名 電気化学会第87回大会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>RIKEN Research Highlight https://www.riken.jp/en/news_pubs/research_news/rr/20201211_1/index.html</p>
--

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
---------	---------