

令和 6 年 6 月 14 日現在

機関番号：13903

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21H01882

研究課題名（和文）振動ラマンおよび電子ラマン散乱計測による電極/電解質界面における動的構造の解明

研究課題名（英文）Spectroscopic study on dynamical structures of electrode/electrolyte interfaces using surface-enhanced electronic and vibrational Raman scattering

研究代表者

池田 勝佳 (Ikeda, Katsuyoshi)

名古屋工業大学・工学（系）研究科（研究院）・教授

研究者番号：50321899

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,500,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、表面増強電子ラマン散乱とテラヘルツ振動領域を含む表面増強振動ラマン散乱を同時に計測・解析する独自開発の分光計測法を用いて、各種電解液/電極界面の微視的構造とその電位変化の解明を試みた。振動ラマン散乱から、電極表面へのアニオンの吸脱着やカチオンとのイオンペア形成、水素結合欠陥生成などの情報が得られ、電子ラマン散乱からこれらに連動した電極表面電荷密度の変化が観察された。また、イオン液体に微量の水が含まれる場合の影響も捉えることが出来た。エネルギー変換効率に影響を与える電極界面の微視的構造とダイナミクスについて、分子レベルの詳細な情報を明らかにする優れた手法であることが実証された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

電極/電解質界面は、電気エネルギーと化学エネルギーの変換において電子を授受する場である。したがって、印加電位に対して電極近傍の電解質イオンや溶媒分子の挙動を分子レベルで理解することは、エネルギー変換デバイスを設計する上で不可欠である。溶媒としての水は水素結合による特異な性質を示す。また、次世代電解液として期待されるイオン液体は、中性溶媒分子を含まないため、界面近傍のイオン分布（界面構造）やそのダイナミクスが従来とは大きく異なると考えられている。本研究の成果は、水系電解液とイオン液体電解液のそれぞれが界面近傍で示す挙動を理解する上で、極めて有効な分光手法を提示するものである。

研究成果の概要（英文）：In this project, surface enhanced electronic and vibrational Raman scattering (SERS) spectroscopy has been applied to study structures and dynamics of ionic liquids and aqueous electrolyte solutions on a metal electrode surface. For vibrational SERS, the detectable frequency range was extended into the terahertz region so that anion-cation interactions and hydrogen bond vibrations were measured. We successfully observed adsorption and desorption of anions, creation and breaking of anion-cation pairs, and hydrogen bond breaking under potential application in the vibrational spectra. We were also able to measure the changes of surface charge induced by interfacial structure changes in the electronic spectra. These results clearly show that simultaneous observation of vibrational and electronic information at electrochemical interfaces is quite useful to understand electrochemical processes at the molecular level.

研究分野：表面電気化学

キーワード：テラヘルツ振動 イオン液体 水素結合 界面計測 その場観察

1. 研究開始当初の背景

電極 / 電解液の接する電気化学界面には、電気二重層が形成される。この電気二重層は、電池等の電気 - 化学エネルギー変換デバイスにおいて、電子の受け渡しが行われる「反応場」として機能する。電気二重層内部における電解質イオンの空間分布（微視的構造）や電位応答性（ダイナミクス）はバルクのそれとは大きく異なり、界面電子移動に大きな影響を与えていると考えられている。室温動作可能な電解液としては、水などの極性溶媒に電解質イオンを溶かした溶媒和型電解液が従来から用いられてきたが、最近になって溶媒を含まないイオン液体電解液が、次世代電解液候補として検討されるようになってきた。前者では、電解質濃度が低い場合にはクーロン相互作用とボルツマン分布を考慮したデバイ - ヒュッケル理論で電気二重層をよく記述できるとされている。しかし、極性溶媒分子まで含めた電気二重層の全体像やそのダイナミクスについては十分に理解されているとはいえず、特に極性溶媒として水を用いる場合については、水素結合が電気化学応答に大きな影響を与え、界面における水素結合の振る舞いは良く分かっていなかった。一方、次世代電解液として期待されるイオン液体では、中性溶媒を全く含まないことからクーロン相互作用以外の影響が大きく、上記理論が全く適用できない状況となる。このため、イオン液体と電極界面に形成される電気二重層については、その微視的構造やダイナミクスに関する知見が極めて少ない状況にあった。電気化学デバイスの最適な設計には、これら電解液の界面物性を決める微視的構造とダイナミクスを十分に理解しておくことが重要である。

電気化学界面の微視的構造及びダイナミクスを調べるには、界面選択性を持つ様々な計測法を用いた界面のその場観察が不可欠である。電気化学界面を構成する電極側の界面観察では、X線散乱が良く用いられる。一方、電解液側の界面観察では、和周波発生振動分光法(VSFG)や表面増強赤外吸収(SEIRAS)などの表面選択性を持つ振動分光法が良く用いられる。つまり、これまで用いられてきた界面計測法は、界面を構成する二相のどちらか一方の情報しか得ることが出来ないと言える。この制約は、特に電位印加時の界面ダイナミクスを理解する上で問題となり、電気化学界面を構成する両相から同時に界面情報を得られる計測法が求められていた。このような状況の下、研究代表者のこれまでの研究で、表面増強ラマン散乱(SERS)の背景スペクトルが SERS 効果を担う金属基板の表面電荷情報を含んでいることが明らかになり、SERS スペクトルの振動成分から電解質の化学情報(vSERS)を、電子応答成分から電極の表面電荷情報(eSERS)を分離取得して、電気化学界面の両相同時計測に利用できる可能性が示唆されていた。また、この SERS スペクトル解析法の開発に付随して、vSERS の解析可能波数がテラヘルツ領域の低エネルギー側にまで拡大され、水素結合やイオン間相互作用のような弱い分子間相互作用の情報も界面選択的に得られる可能性が出てきた。このように、電気化学界面の分光研究に向けた準備が整いつつある状況にあった。

2. 研究の目的

本研究では、電気化学界面の両相同時計測可能な SERS 測定法を用いて、電解液 - Au 電極界面のイオン分布や電位応答ダイナミクスを計測することを目的とした。SERS を含む従来の界面選択的振動分光法は、テラヘルツ帯に相当する低エネルギー領域を測定できないため、水素結合やイオン間相互作用の様子を直接観察することが出来なかった。テラヘルツ帯まで測定できるように拡張された SERS 法が電極界面での溶媒やイオンの挙動を理解する手法として有効であることの実証を目指した。また、同時に計測される eSERS の情報を使って電極の表面電荷の電位応答を観察することが電極界面の理解に有効であることも検証した。以上の測定法に関する検討と同時に、従来型の溶媒和希薄電解水溶液と次世代電解液として期待されるイオン液体のそれぞれについて電極界面の観察を行い、電極界面における水素結合の構造・ダイナミクス計測とイオン間相互作用の構造・ダイナミクス計測を実際に行うことを目的とした。両者を比較することで、特にイオン液体の特異性を明らかにし、更にイオン液体に微量の水が含まれる場合についても、その界面構造への影響を調べ、イオン液体を電解液として利用するための基礎的知見を得ることを目的とした。

3. 研究の方法

(1) SERS 測定装置および解析法

SERS 測定では、波長 632.8 nm の He-Ne レーザー光を励起光とし、レーザーラインフィルタとラマン散乱光検出用のノッチフィルターの両方に、狭帯域な体積グレーティングを用いることでテラヘルツ帯に相当する低振動数領域の測定を可能とし、 $10\text{ cm}^{-1} \sim 4000\text{ cm}^{-1}$ の広帯域な測定を行った。得られた SERS スペクトル $I_{\text{SERS}}(\tilde{\nu}^A)$ が eSERS スペクトル $I_{\text{eSERS}}(\tilde{\nu}^A)$ と vSERS スペクトル $I_{\text{vSERS}}(\tilde{\nu}^A)$ の和で表されるとき、以下の様にプラズモン共鳴の影響と温度因子を除去することでそれぞれの動的感受率 $\chi_{\text{eRS}}''(\tilde{\nu})$ と $\chi_{\text{vRS}}''(\tilde{\nu})$ 変換できる。

$$\text{Anti-Stokes: } I_{\text{vSERS}}(\tilde{\nu}_{\text{as}}^A) = K \cdot (\tilde{\nu}_0 + \tilde{\nu})^3 \cdot [n(\tilde{\nu})] \cdot \left[\frac{E_{\text{loc}}^d(\tilde{\nu}_0 + \tilde{\nu})}{E_0(\tilde{\nu}_0 + \tilde{\nu})} \right]^2 \cdot \left[\frac{E_{\text{loc}}^d(\tilde{\nu}_0)}{E_0(\tilde{\nu}_0)} \right]^2 \cdot g^v \cdot \chi_{\text{vRS}}''(\tilde{\nu}) \quad (1)$$

$$I_{\text{eSERS}}(\tilde{\nu}_s^A) = K \cdot (\tilde{\nu}_0 + \tilde{\nu})^3 \cdot [n(\tilde{\nu}) + 1] \cdot \left[\frac{E_{\text{loc}}^m(\tilde{\nu}_0 + \tilde{\nu})}{E_0(\tilde{\nu}_0 + \tilde{\nu})} \right]^2 \cdot \left[\frac{E_{\text{loc}}^m(\tilde{\nu}_0)}{E_0(\tilde{\nu}_0)} \right]^2 \cdot g^e \cdot \chi_{\text{eRS}}''(\tilde{\nu}) \quad (2)$$

$$\text{Stokes: } I_{\text{vSERS}}(\tilde{\nu}_s^A) = K \cdot (\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu})^3 \cdot [n(\tilde{\nu}) + 1] \cdot \left[\frac{E_{\text{loc}}^d(\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu})}{E_0(\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu})} \right]^2 \cdot \left[\frac{E_{\text{loc}}^d(\tilde{\nu}_0)}{E_0(\tilde{\nu}_0)} \right]^2 \cdot g^v \cdot \chi_{\text{vRS}}''(\tilde{\nu}) \quad (3)$$

$$I_{\text{eSERS}}(\tilde{\nu}_s^A) = K \cdot (\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu})^3 \cdot [n(\tilde{\nu}) + 1] \cdot \left[\frac{E_{\text{loc}}^m(\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu})}{E_0(\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu})} \right]^2 \cdot \left[\frac{E_{\text{loc}}^m(\tilde{\nu}_0)}{E_0(\tilde{\nu}_0)} \right]^2 \cdot g^e \cdot \chi_{\text{eRS}}''(\tilde{\nu}) \quad (4)$$

ここで、 $\tilde{\nu}_0$ は励起光波数、 $\tilde{\nu}$ はラマンシフト波数、 $n(\tilde{\nu})$ は Bose-Einstein 関数、 g^v と g^e は vSERS と eSERS におけるプラズモン共振器とのカップリング係数、 E_0 はファーフィールド光の電場、 E_{loc}^m と E_{loc}^d は金属界面と誘電体界面それぞれの局所電場である。 $n(\tilde{\nu})$ を含む項が温度因子に相当し、ラマン散乱シフトした波数における局所電場を含む項が放射パーセル因子に相当する。個々では詳細は割愛するが、(2)と(4)式を使って実験的に eSERS のパーセル因子を求めることが出来るので、vSERS と eSERS のパーセル因子の比について波数依存性が十分小さいという仮定の下に、(1)と(3)式を使って振動情報を解析可能となる。

(2) 電気化学 SERS 測定

溶媒和希薄電解水溶液としては酸性の硫酸水溶液や過塩素酸水溶液、あるいは塩基性の KOH 水溶液を用いた。作用極に Au 電極、参照極に RHE、対極に Pt 電極を用いて、電位印加下において Au 電極表面の SERS 測定を行った。イオン液体電解液としては、イミダゾール系イオン液体である BMIPF₆を用い、含水量 5ppm 以下になるように乾燥して用いた。測定用の電気化学ラマンセルも専用の密閉セルを作成し、乾燥イオン液体をアルゴン雰囲気中でセルに封入した。作用極には Au 電極、対極には Pt 電極を用い、Pt 線を疑似参照極とした。作用極の電位はポテンシostatで制御した。

SERS 測定では、プラズモン共鳴を利用して界面信号の増強を図るために、測定電極面にナノ構造をあらかじめ構築しておく必要がある。本研究では、Au 電極表面を電気化学的に酸化還元することで粗面化する方法と Au コロイドを Au 電極表面に担持する方法の二種類を用いた。いずれの場合にも、電極基板表面の有機物汚染を十分に除去する必要があるため、過塩素酸ナトリウム水溶液中で電位掃引を繰り返すことで表面洗浄を行った。また、イオン液体電解液の実験については、電極表面の表面吸着水を十分に除去する必要がある。そこで、SERS 活性を失わずに表面吸着水を除去する乾燥条件で処理したのち、密閉型電気化学ラマンセルに封入して電気化学 SERS 測定に用いた。

(3) シミュレーション

水素結合のダイナミクスについては、Au(111)および Au(100)表面近傍の水分子の挙動を古典分子動力学によるシミュレーション計算を行い、振動状態密度解析と水素結合寿命の評価を行って、SERS 測定結果との比較を行った。イオン液体については、BMIPF₆の振動スペクトルを DFT 計算によって得た。

4. 研究成果

(1) 溶媒和型希薄電解水溶液/Au 電極界面の電位応答

図 1 は 0.2M 過塩素酸水溶液中における Au 電極の電流電位曲線である。0 V vs RHE より負電位側で水素発生、2 V より正電位側で酸素発生が起こっている。また、酸素発生よりやや負電位側には Au 表面酸化の電流応答 O_A とその再酸化 O_C も確認される。挿入図のインピーダンススペクトルから、PZC が 0.8V 付近にあることが分かる。この Au 電極をその場 SERS 測定した結果が図 2 左、式(1)~(4)を使って SERS 感受率に変換した結果が図 2 右である。測定された生の SERS スペクトルでは、励起光エネルギー近傍の信号が強く、スペクトル構造が良く分からないが、温度因子を除去することでテラヘルツ帯に相当する 100cm^{-1} 以下の領域までよく振動構造が見分けられるようになっている。また、パーセル因子も除去されたことで、SERS 法では難しかった定量的な比較が可能となっている。そこで、スペクトルにブロードな背景光として現れる eSERS の電位変化をプロットしたものが図 3 である。PZC を境に eSERS 強度が非対称かつ大きな変化を示していることが分かる。この挙動は硫酸や KOH などの他の電解液でも同様であり、Jellium モデルによって電極表面電荷の電位依存性を予測した結果とよく一致していた。したがって、この eSERS 強度変化は電気化学界面の表面電荷の電位依存性を反映したものであると考えられる。実際、eSERS 感受率の大きさは、近似的に表面電荷密度に比例することが導ける。図 3 における信号強度の電位による変化量は 70%に達しており、従来の反射

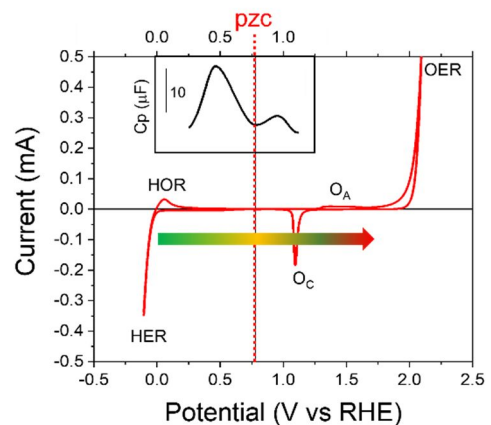


図 1. 0.2M HClO₄ 水溶液中における Au 電極の電気化学応答

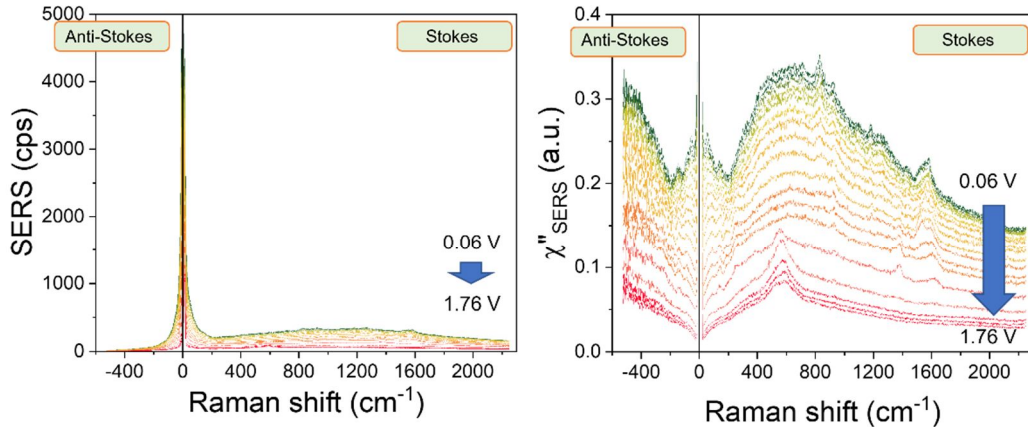


図 2. 0.2M HClO₄ 水溶液/Au 電極界面の SERS スペクトルと温度因子とパーセル因子を除去した SERS 感受率スペクトル

率測定における変化率 0.1% に比べ、感度がおよそ 1000 倍に達する手法であると言える。次に、図 2 右のスペクトルのテラヘルツ帯に相当する領域の振動構造を拡大したものを図 4 に示す。ν₁₈₀ は水素結合の伸縮振動、ν₅₀ は水素結合の変角振動に帰属されるモードが電極界面で初めて捕らえられたものである。更に低振動数側に水素結合欠陥の緩和モード τ₂ の裾が見えていると思われる。水分子は PZC よりも正電位側では H 原子が電極から離れるように配向した H-up 配向が優勢となり、PZC よりも負電位側では H-down 配向が優勢になることが分かっている。一方、τ₂ の強度は水素欠陥の局所密度と対応していると考えられる。これらを考慮すると、負電位側では H-down 配向の水分子の増加に伴って界面近傍の水素結合ネットワークに欠陥が増加していることが分かる。その結果として、負電位側の界面にはバルクの水から孤立傾向にある 2 次元水素結合ネットワークが形成され、ν₁₈₀ や ν₅₀ の信号が強く検出されたものと考えられる。実際、MD シミュレーションによる振動状態密度の計算において電位依存性を評価したところ、負電位側では電極近傍の水分子の運動は面内の相関性が高く、正電位側では面外方向の相関性が高いという結果になった。また、水素結合寿命分布の電位依存性についても、負電位側での τ₂ 強度増加を支持する結果を得た。

以上のように、水素結合の振動が現れるテラヘルツ帯を SERS で測定・解析できるようになり、電極界面における水素結合状態の電位応答を初めて測定することに成功した。また、この測定と同時に電極側の表面電荷の電位変化も SERS スペクトルから情報を得ることに成功し、を同時取得するという当初の目標を達成した。

(2) イオン液体電解液/Au 電極界面の電位応答

本研究課題で測定対象に選んだイオン液体 BMIPF₆ は、バルク液体の低振動数ラマンスペクトルが報告されており、テラヘルツ帯にアニオンとカチオンの相互作用によるブロードなスペクトル構造が現れることが分かっている。その電気化学応答は図 5 に示す通りで、-2.5V vs Pt-QRE より負電位側ではカチオンの還元分解が起こる。また、反応の起こらない領域も -1.2V 付近と 0V 付近にそれぞれ非ファラデー電流応答が確認される。これらの電流応答がどのような界面ダイナミクスに起因するのかを明らかにするため、SERS による電気化学界面の両側同時計測を行った。正電位側から

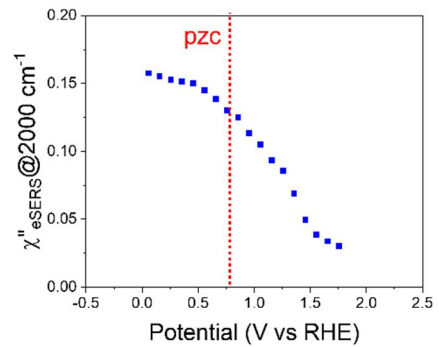


図 3. SERS で捕らえた表面電荷密度の電位変化

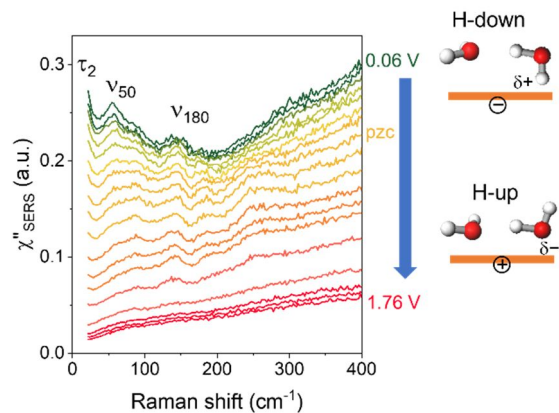


図 4. SERS で捕らえた界面水のテラヘルツ振動構造とその電位依存性

電気化学界面の電極側と電解質側の両方の情報

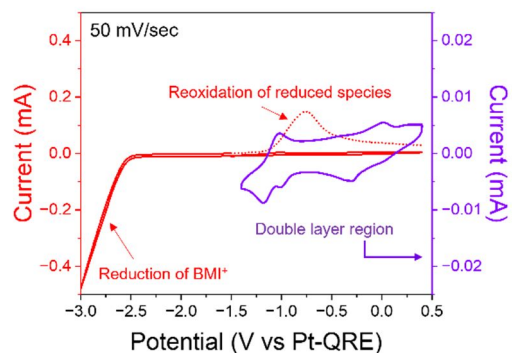


図 5. BMIPF₆/Au 界面の電気化学応答

負電位側へ電位掃引しながら得られた SERS スペクトルの電位応答について、特徴的な電位を抜粋して図 6 に示す。1400 cm^{-1} 付近のカチオン由来のラマンバンド νBMI^+ や 740 cm^{-1} のアニオン伸縮振動 $\nu_s\text{PF}_6^-$ などは、既に報告例のある結果と一致した。一方、本研究課題の特徴である低振動数領域については、吸着アニオンのピーク $\nu\text{Au-PF}_6^-$ やアニオンとカチオンの相互作用バンド $\nu[\text{BMI}^+][\text{PF}_6^-]$ の電位変化が見られる他、カチオンの還元分解が始まる 0.5V も正電位側で吸着カルベンのピーク $\nu\text{Au-BMI}_{\text{carbene}}$ が新たに観察された。これらの νSERS スペクトルの電位変化と共に、電極の表面電荷情報を反映する背景スペクトル eSERS の強度も複雑な変化を示している。これらの詳細な解析結果は省略するが、負方向への電位掃引に伴って吸着アニオンピークが一度大きくなり、その後消失する様子が νSERS で確認され、この時に eSERS 強度変化が起きていることが分かった。しかもこの eSERS 強度変化が図 5 の非ファラデー応答の電位と一致した。吸着アニオンピークが一度増大する挙動は一見奇妙であるが、テラヘルツ帯の $\nu[\text{BMI}^+][\text{PF}_6^-]$ の電位変化から、カチオンの動きに伴う電極界面でのイオンペア形成と関係していることが分かった。また、吸着カルベンのピーク $\nu\text{Au-BMI}_{\text{carbene}}$ は、実際にカチオンの還元電流が流れる電位では消失しており、このピークの増減に伴って eSERS 強度も大きく増減していることから、カチオン還元の前駆段階の様子が詳細に理解された。

以上のように、電気化学界面の電極側と電解質側の両相同時観察および弱い相互作用の現れるテラヘルツ帯まで測定領域を拡張した本研究手法の 2 つの特徴が、電極界面の電位変化を分子レベルで明らかにする上で極めて有効であることが実証された。

(3) 微量の水が含まれるイオン液体電解液/Au 電極界面の電位応答

イオン液体は微量の水分含有によって電気化学応答が大きく影響を受けることが知られている。そこで、(1)水系の希薄電解液と(2)イオン液体電解液のそれぞれにおいてその効果が実証された本 SERS 法を用いて、BMIPF₆ イオン液体に水分が混入した場合の影響を調べた。含水量<5ppm と大気飽和(約 2900ppm)の比較において、3400 cm^{-1} 付近の OH 伸縮振動や 1600 cm^{-1} 付近の HOH 変角振動など、水分子に帰属される分子内振動モードは観察されなかったが、1400 cm^{-1} 付近のカチオンバンドやテラヘルツ帯の振動構造には明確な違いが確認された。電位掃引によるイオン吸脱着やイオンペア形成も微量水分子の存在によって影響を受けている様子が確認された。

電極と電解質層の境界に位置する電気化学界面は、しばしば“埋もれた界面”と呼ばれ、界面電子移動に影響を与える微視的な界面構造やダイナミクスを調べる手法に限られていた。有力な手法とされている界面選択的振動分光法も、分子内振動の現れる高振動数領域から分子間相互作用の現れるテラヘルツ帯まで一挙に測定する方法は存在しなかった。本研究では、最近我々が開発した SERS スペクトル解析技術による二つの技術的進歩が、電気化学界面研究の新たな手段として極めて有効であることを実証した。すなわち、テラヘルツ帯に相当する低振動数領域まで振動解析可能になったことで、電極近傍の水分子の水素結合ダイナミクスやイオン間相互作用の様子が直接調べられるようになった。更に、SERS スペクトルの背景信号が電極の表面電荷情報を反映していることを利用して、電極と電解質の両方の界面情報を同時取得できることで、イオンの表面吸着などの影響が詳細に解析できるようになった。これらの成果は、様々な電気化学界面で起こっている分子レベルの状態変化を明らかにし、エネルギー変換デバイスの設計・改良に資する情報を提供するために、今後の活用が期待される。

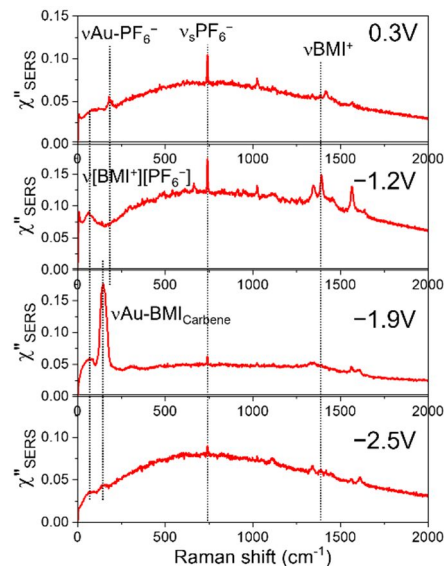


図 6. BMIPF₆/Au 界面で測定された SERS スペクトルの電位依存性

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計11件（うち査読付論文 11件 / うち国際共著 1件 / うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Kondo Toshiki, Inagaki Motoharu, Tanaka Shohei, Tsukiji Shinya, Motobayashi Kenta, Ikeda Katsuyoshi	4. 巻 25
2. 論文標題 Revisit of the plasmon-mediated chemical transformation of <i>p</i> -aminothiophenol	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 14618 ~ 14626
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D3CP00924F	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 Isogai Taichi, Uranagase Masayuki, Motobayashi Kenta, Ogata Shuji, Ikeda Katsuyoshi	4. 巻 14
2. 論文標題 Probing collective terahertz vibrations of a hydrogen-bonded water network at buried electrochemical interfaces	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Chemical Science	6. 最初と最後の頁 6531 ~ 6537
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D3SC01734F	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 Motobayashi Kenta, Nakagawa Hayato, Shibamura Yuhei, Ikeda Katsuyoshi	4. 巻 128
2. 論文標題 Origin of Temperature-Dependent Overpotential of Co Electrodeposition in an Ionic Liquid	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 819 ~ 826
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.3c07750	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 Ikeda Katsuyoshi	4. 巻 41
2. 論文標題 Surface mass analysis of heterogeneous reactions using low-frequency surface-enhanced Raman scattering	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Current Opinion in Electrochemistry	6. 最初と最後の頁 101355 ~ 101355
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.coelec.2023.101355	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 Bao Haoming, Motobayashi Kenta, Zhang Hongwen, Cai Weiping, Ikeda Katsuyoshi	4. 巻 14
2. 論文標題 In-situ Surface-Enhanced Raman Spectroscopy Reveals a Mars-van Krevelen-Type Gas Sensing Mechanism in Au@SnO ₂ Nanoparticle-Based Chemiresistors	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 4113 ~ 4118
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcllett.3c00562	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 該当する

1. 著者名 Motobayashi Kenta, Maeno Yoshiki, Ikeda Katsuyoshi	4. 巻 126
2. 論文標題 In Situ Spectroscopic Characterization of an Intermediate of CO ₂ Electroreduction on a Au Electrode in Room-Temperature Ionic Liquids	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 11981 ~ 11986
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.2c03012	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 Bao Haoming, Motobayashi Kenta, Ikeda Katsuyoshi	4. 巻 94
2. 論文標題 Engineered Au@CuO Nanoparticles for Wide-Range Quantitation of Sulfur Ions by Surface-Enhanced Raman Spectroscopy	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Analytical Chemistry	6. 最初と最後の頁 17169 ~ 17176
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.analchem.2c03631	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 Toshiki Kondo, Motoharu Inagaki, Kenta Motobayashi, Katsuyoshi Ikeda	4. 巻 12
2. 論文標題 In situ mass analysis of surface reactions using surface-enhanced Raman spectroscopy covering a wide range of frequencies	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Catalysis Science & Technology	6. 最初と最後の頁 2670-2676
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2CY00229A	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 Ryuto Kamimura, Toshiki Kondo, Kenta Motobayashi, Katsuyoshi Ikeda	4. 巻 -
2. 論文標題 Surface-enhanced electronic Raman scattering at various metal surfaces	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physica Status Solidi B: Basic Solid State Physics	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/pssb.202100589	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 Taichi Isogai, Kenta Motobayashi, Katsuyoshi Ikeda	4. 巻 155
2. 論文標題 A single spectroscopic probe for in-situ analysis of electronic and vibrational information at both sides of electrode/electrolyte interfaces using surface-enhanced Raman scattering	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 204702
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0067355	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 Kenta Motobayashi, Kosuke Matsumoto, Seiji Tsuzuki, Katsuyoshi Ikeda	4. 巻 -
2. 論文標題 Competing Characters of Li ⁺ -Glyme Complex in a Solvate Ionic Liquid: High Stability in the Bulk and Rapid Desolvation on an Electrode Surface	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Electrochemical Science Advances	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/elsa.202100150	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 -

〔学会発表〕 計36件(うち招待講演 3件/うち国際学会 5件)

1. 発表者名 上野領、本林健太、池田勝佳
2. 発表標題 表面増強電子 - 振動ラマン散乱によるAu電極 / イオン液体界面の両相における電気化学応答の同時観察
3. 学会等名 電気化学会第91回大会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 セカル パラニタラヌ, 保田諭, 本林健太, 池田勝佳
2. 発表標題 Electrochemical Hydrogen Evolution using Proton Transport through Two Dimensional Monolayers
3. 学会等名 電気化学会第91回大会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 上野領, 本林健太, 池田勝佳
2. 発表標題 表面増強電子 - 振動ラマン散乱によるイオン液体 / Au 電極界面の観察
3. 学会等名 第23回日本表面真空学会中部支部学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 武内幹生, 池田勝佳, 本林健太
2. 発表標題 イオン液体のカチオン種に依存した Zn 電析過電圧 : 表面増強赤外分光による検討
3. 学会等名 第23回日本表面真空学会中部支部学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Kenta Motobayashi, Masanori Nagasaka, Katsuyoshi Ikeda
2. 発表標題 In-Situ Vibrational Spectroscopic Analysis of Solid Layer Formation at a Superconcentrated Electrolyte/Electrode Interface
3. 学会等名 2023 Materials Research Society Fall Meeting & Exhibit (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 間瀬智也, 池田勝佳, 本林健太
2. 発表標題 Sn 電析進行下におけるイオン液体/電極界面の in-situ 構造観測
3. 学会等名 第13回イオン液体討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 本林健太, 中川隼人, 武内幹生, 芝村悠平, 池田勝佳
2. 発表標題 イオン液体中の金属電析における過電圧の起源: 界面構造のin situ 観測に基づく考察
3. 学会等名 第13回イオン液体討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Kenta Motobayashi, Hyato Nakagawa, Yuhei Shibamura, Katsuyoshi Ikeda
2. 発表標題 Overpotential of Co Electrodeposition in an Ionic Liquid Originated from Interfacial Restructuring
3. 学会等名 2023 Joint Symposium on Molten Salts (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 間瀬 智大, 池田 勝佳, 本林 健太
2. 発表標題 Sn電析進行下におけるイオン液体 / 電極界面構造のその場振動分光観測
3. 学会等名 第54回中部化学関係学協会支部連合秋季大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 池俣 篤希, 本林 健太, 池田 勝佳
2. 発表標題 コバルト錯体修飾電極における水素発生反応の評価
3. 学会等名 第54回中部化学関係学協会支部連合秋季大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Kenta Motobayashi, Hyato Nakagawa, Yuhei Shibamura, Katsuyoshi Ikeda
2. 発表標題 Overpotential of Co electrodeposition in an ionic liquid: mechanistic study using surface enhanced infrared absorption spectroscopy
3. 学会等名 Annual Meeting of the Japan Society of Vacuum and Surface Science 2023
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Katsuyoshi Ikeda
2. 発表標題 Probing Dielectric Relaxation of Water at Electrochemical Interfaces with Low-Frequency SERS Spectroscopy
3. 学会等名 244th ECS Meeting (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 池田勝佳
2. 発表標題 電極界面における水の誘電緩和応答のTHz-SERS測定
3. 学会等名 第17回分子科学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 上村龍豊, 本林健太, 池田勝佳
2. 発表標題 水電解中のカソード表面における水素結合状態変化のラマン観察
3. 学会等名 2023電気化学会秋季大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 池田勝佳
2. 発表標題 アミノベンゼンチオールプラズモン誘起アゾ化反応の再検討
3. 学会等名 2023年光化学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Katsuyoshi Ikeda
2. 発表標題 In-Situ Low-Frequency SERS Observation at Various Electrochemical Interfaces
3. 学会等名 243rd ECS Meeting (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 上村龍豊, 上野領, 本林健太, 池田勝佳
2. 発表標題 テラヘルツ領域の SERS測定による各種電解液中での電極界面のその場観察
3. 学会等名 電気化学会第90回大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 本林健太, 前野義貴, 池田勝佳
2. 発表標題 イオン液体 / 金電極界面における CO ₂ 電解還元反応の表面増強赤外分光観測
3. 学会等名 電気化学会第90回大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 中川 隼人, 池田 勝佳, 本林 健太
2. 発表標題 Origin of Temperature-Dependent Onset Potentials of Co Electrodeposition in an Ionic Liquid Proved by Interfacial Vibrational Spectroscopy
3. 学会等名 第12回イオン液体討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小林 明斗, 湊 丈俊, 池田 勝佳, 本林 健太
2. 発表標題 In-situ Evaluation of Mechanical Properties of a Solid Layer Formed at Superconcentrated Electrolyte/Electrode Interface
3. 学会等名 第12回イオン液体討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 本林健太, 前野義貴, 池田勝佳
2. 発表標題 イオン液体中におけるCO ₂ 電解還元反応の表面増強赤外観測
3. 学会等名 2022年電気化学会 東北支部・東海支部合同シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 上村龍豊, 本林健太, 池田勝佳
2. 発表標題 表面増強ラマン散乱による水 / 白金系電極界面の水素結合ネットワークの観察
3. 学会等名 2022年電気化学会 東北支部・東海支部合同シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 松本 晃輔, 池田 勝佳, 本林 健太
2. 発表標題 溶媒とイオン液体 / 電極界面で起こる脱溶媒和現象のその場観測
3. 学会等名 第 54 回溶融塩化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 上村 龍豊, 磯貝 太一, 本林 健太, 池田 勝佳
2. 発表標題 表面選択的な振動分光法による電極界面の水素結合ネットワークの直接観察
3. 学会等名 第16回分子科学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 池田勝佳
2. 発表標題 電極表面のアミノベンゼンチオールはSERS測定中にプラズモン誘起反応を起こすか？
3. 学会等名 2022年電気化学秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 中川隼人, 池田勝佳, 本林健太
2. 発表標題 電位により誘起されるイオン液体 / 電極二重層界面の構造変化 : 温度による影響
3. 学会等名 2022年電気化学秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 池田勝佳
2. 発表標題 表面増強分光で探る帯電界面の構造とダイナミクス
3. 学会等名 第9回森野ディスカッション (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Katsuyoshi Ikeda
2. 発表標題 Surface-enhanced Raman spectroscopy at electrified interfaces: electronic SERS and low-frequency vibrational SERS
3. 学会等名 SPIE Optics + Photonics meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 上村龍豊, 本林健太, 池田勝佳
2. 発表標題 各種金属電極表面における表面増強電子ラマン散乱測定
3. 学会等名 電気化学会第89回大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Masanori Nagasaka, Katsuyoshi Ikeda, Kenta Motobayashi
2. 発表標題 In-situ Vibrational Observation of a Superconcentrated Electrolyte/Electrode Interface
3. 学会等名 The 9th International Symposium on Surface Science
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 長坂昌憲, 池田勝佳, 本林健太
2. 発表標題 In-situ Observation of the Potential-dependent Structure of a Superconcentrated Electrolyte/Electrode Interface
3. 学会等名 第11回イオン液体討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中川隼人, 池田勝佳, 本林健太
2. 発表標題 Temperature dependence of potential-induced restructuring of an ionic liquid/Au electrode interface
3. 学会等名 第11回イオン液体討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 池田勝佳
2. 発表標題 表面増強ラマン散乱による電極界面のテラヘルツ振動構造の観察
3. 学会等名 第15回分子科学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 近藤利樹, 本林健太, 池田勝佳
2. 発表標題 ニトロベンゼンチオールの光及び電気化学反応過程の低振動表面増強ラマン観察
3. 学会等名 2021年電気化学秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 長坂昌憲, 池田勝佳, 本林健太
2. 発表標題 リチウム塩濃厚電解液中における電極界面構造の直接観測
3. 学会等名 2021年電気化学秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 池田勝佳
2. 発表標題 表面増強赤外吸収法(SEIRAS)と表面増強ラマン散乱法(SERS)による電極 / 電解液界面のin-situ計測
3. 学会等名 素材プロセッシング第69委員会第2分科会(招待講演)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 池田勝佳	4. 発行年 2022年
2. 出版社 (株)技術情報協会	5. 総ページ数 405
3. 書名 ラマン分光スペクトルデータ解析事例集	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
研究分担者	本林 健太 (Motobayashi Kenta) (60609600)	名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授 (13903)	
研究分担者	浦長瀬 正幸 (Uranagase Masayuki) (00512766)	名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・研究員 (13903)	

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