

光と探針技術で迫る固体/液体界面の世界: ～水の電気分解から電気二重層トランジスタまで～

理化学研究所 開拓研究本部: 横田泰之

The World of Solid/Liquid Interface Revealed by Light and Probe Techniques: From Water Electrolysis to Electric Double Layer Transistors

Cluster for Pioneering Research, RIKEN: Yasuyuki Yokota

200 年以上前に水の電気分解が報告されて以来(図 1(a))、固体/液体界面で起こる電気化学反応に関する基礎及び応用研究が行われてきた。界面では厚さ 1 nm の電気二重層が形成され(図 1(b))、大きな電位差を利用して電気化学反応が進行する。近年は様々な電気化学デバイスの開発が急務となっており、性能を決定する電気二重層界面の詳細を原子・分子スケールで評価できる手法の開発が望まれている。全ての基礎・応用研究において原子・分子レベルの界面制御は不可欠であるが、あまりにも複雑で長らくブラックボックスであった。本講演では、電気化学の基本的な考え方について述べた後、我々が行ってきた分子、電気、光、探針を駆使した界面の研究について紹介したい(図 1(c))。

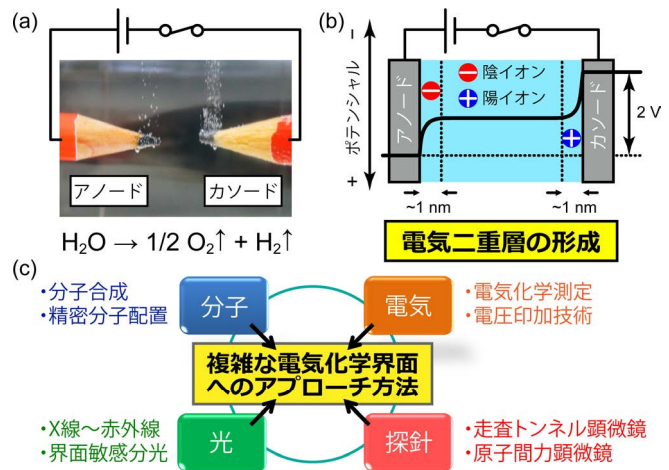


図 1. (a) 水の電気分解。(b) 電気化学界面のポテンシャルプロファイル。(c) 分子、電気、光、探針の技術を駆使したアプローチ。

[A] 電解液と電極の状況に応じて振舞いを変える電気化学界面の不思議さ

マクロな電流-電圧曲線では分からない電気化学界面の詳細を明らかにするため、1980 年代以降、走査トンネル顕微鏡(STM)や原子間力顕微鏡(AFM)を用いた様々な電極系の界面構造探索が行われてきた。特に最近では液中 AFM の進展は目覚ましく、界面電荷の識別や界面水ネットワーク構造の検出なども可能になってきた。我々は、燃えない安全な電解液として産業的にも注目されているイオン液体(陽イオンと陰イオンのみで構成される高粘度液体)と固体の界面に適用可能な AFM の技術開発を行い、マイカ(雲母)やグラファイト(黒鉛)電極近傍の数層分のイオン液体が固体的に振舞うことを示し、従来の液体という描像とは異なる知見を見出した[4]。また、AFM 観察が可能な電気二重層トランジスタを自作して界面を観察したところ(図 2)、デバイス性能を下げる要因となる有機半導体の欠陥部分がイオン液体によって自己修復されること[5]、②ステップ構造の有無によってデバイス性能が大きく変化することを見出した[6]。講演では、古典分子動力学を用いたシミュレーション結果との比較検討も紹介する予定である[1]。

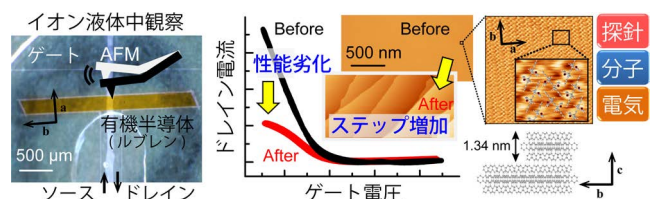


図 2. 電気二重層トランジスタ界面の AFM 計測。

[B] 複雑な電気化学界面においてナノスケールで化学種識別を行う試み

STM や AFM などの探針技術は、比較的容易に原子・分子スケールの界面情報が得られるものの、特に溶液中では化学種の識別ができないという長年の課題を抱えている。我々は、電気化学 STM とレーザー分光を組み合わせた電気化学探針増強ラマン分光(TERS)の開発を行うことで、探針直下の分子の精密な振動及び電子分光を試みている(図 3) [7]。

TERS ではプラズモン共鳴によって探針直下の光電場強度を数桁増幅して分光計測ができるため、電気化学界面の微視的計測に最適な手法と考えられる。しかしながら、現在でも幾つかの重要課題を抱えており様々な技術開発が必要な段階である。講演では、現状や周辺技術の開発も含めて紹介を行いたい[2]。

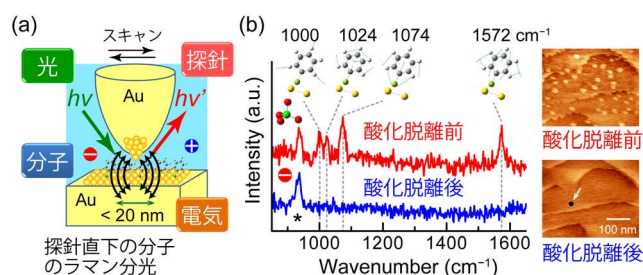


図 3. (a) 電気化学 TERS の模式図。(b) 実際の測定結果。STM 像内の黒丸は測定スポットの大きさと光の回折限界よりはるかに小さい。

TERS ではプラズモン共鳴によって探針直下の光電場強度を数桁増幅して分光計測ができるため、電気化学界面の微視的計測に最適な手法と考えられる。しかしながら、現在でも幾つかの重要課題を抱えており様々な技術開発が必要な段階である。講演では、現状や周辺技術の開発も含めて紹介を行いたい[2]。

[C] 複雑な界面から重要部分(電気二重層)を抽出して精密な電子状態計測を行う試み

[A]や[B]の研究方法は、電気化学界面の詳細をその場で調べるという点でいわば“正攻法”であるが、図 4 に示すように本当に知りたい界面部分のみを抽出して溶液環境では難しい計測を行う試みも展開している。我々は、電極に電圧印加して界面の電気的中性を保ったまま溶液から引き上げ(図 4(a))、真空環境に移送して光電子分光を用いた化学組成や電子状態評価を行った[11][12]。その結果、適切な酸化還元種をプローブとして用いることで電気二重層の詳細を抽出・保持できることが明らかとなった(図 4(b)(c))。講演では、本手法開発の現状やフェルミ準位を制御した新奇材料創成の展望についても触れたい[3]。

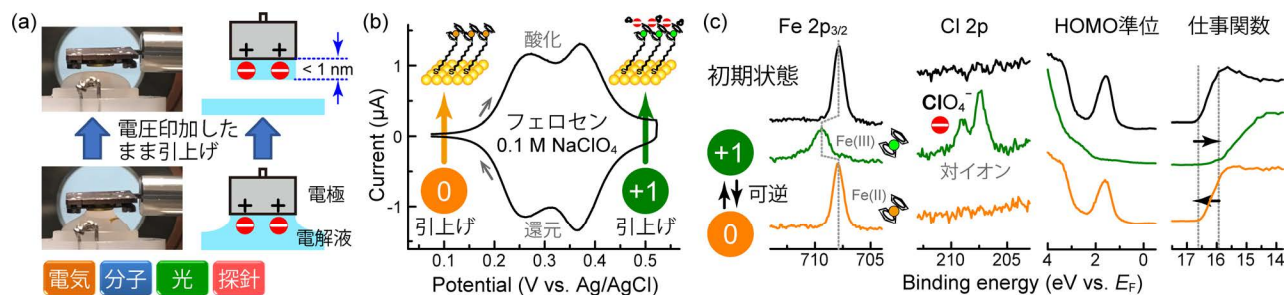


図 4. (a) 電極引き上げ法による電気二重層の抽出。(b) フェロセン誘導体単分子膜の電気化学測定。(c) 光電子分光による引き上げ電極の評価。電気化学者が想像する界面状態が真空中でも保持される。

総説・解説

[1] 横田泰之, 今西哲士, 植村隆文, 竹谷純一, 福井賢一, *表面と真空*, **38**, 419 (2017).

[2] Y. Yokota, M. Hong, N. Hayazawa, Y. Kim, *Surf. Sci. Rep.*, **77**, 100576 (2022).

[3] R. A. Wong, Y. Yokota, Y. Kim, *Acc. Chem. Res.*, DOI: 10.1021/acs.accounts.3c00206 (2023).

[A]関連論文

[4] Y. Yokota, T. Harada, K. Fukui, *Chem. Commun.*, **46**, 8627 (2010).

[5] Y. Yokota, H. Hara, T. Harada, A. Imanishi, T. Uemura et al., *Chem. Commun.*, **49**, 10596 (2013).

[6] Y. Morino, Y. Yokota, K. Bando, H. Hara, A. Imanishi et al., *Appl. Phys. Lett.*, **118**, 243301 (2021).

[B]関連論文

[7] Y. Yokota, N. Hayazawa, B. Yang, E. Kazuma et al., *J. Phys. Chem. C*, **123**, 2953 (2019).

[8] Y. Yokota, M. Hong, N. Hayazawa, E. Kazuma, Y. Kim, *J. Phys. Chem. C*, **124**, 23243 (2020).

[9] Y. Yokota, R. A. Wong, M. Hong, N. Hayazawa, Y. Kim, *J. Am. Chem. Soc.*, **143**, 15205 (2021).

[10] Y. Kobayashi, Y. Yokota et al., *J. Phys. Chem. C*, DOI: 10.1021/acs.jpcc.3c02690 (2023).

[C]関連論文

[11] R. A. Wong, Y. Yokota, M. Wakisaka, J. Inukai, Y. Kim, *J. Am. Chem. Soc.*, **140**, 13672 (2018).

[12] R. A. Wong, Y. Yokota, M. Wakisaka, J. Inukai, Y. Kim, *Nat. Commun.*, **11**, 4194 (2020).

[13] R. A. Wong, Y. Yokota, E. Kazuma, M. Oniki, Y. Kim, *J. Phys. Chem. C*, **125**, 21093 (2021).