

2 探針プローブによる電気化学界面の化学種識別と局所物理量の同時計測

理化学研究所 開拓研究所 専任研究員 横田 泰之 *

1. はじめに

SDGs や脱炭素に向けた具体的な取組みが活発化する中で、蓄電池や水素燃料といった電気化学分野の重要性が益々高まっている。脱炭素に伴うエネルギー関連市場の規模は 2030 年には数兆円に上ると予測され、学界・産業界共に出口志向の研究開発が活発化している。一方で、人口減少が続く中、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絨毯爆撃型の材料開発では難しく、電気化学反応が起こる界面の原子・分子レベルの知見に基づいてデザインされた高性能デバイスへの転換が喫緊となっている。

電気化学で重要な電解液と電極の界面について、原子・分子スケールでその詳細を明らかにしたいという電気化学者の長年の要望に応えるため、これまで様々なその場計測法が開発されてきた。中でも、1980 年代の後半に開発された電気化学走査トンネル顕微鏡(EC-STM)の登場によって、電極自体の構造やその変化、吸着種の状態解析、電子移動反応の追跡といった従来法では難しかった界面の詳細が明らかとなってきた^[1]。

EC-STM によって電極界面の構造解析が著しく進展した一方で、このような探針技術にナノスケールで化学種識別能を付与したいという要望が近年特に高まっている。1 例として、EC-STM を用いて酸素発生反応前後のグラファイト電極を観察した結果を Fig. 1(a)に示す^[1]。右の図の点線と矢印で示したように、平坦なグラファイト電極のステップ部分が削れていることが分かる。一方で、平らなテラス部分は原子レベルで変化しないことを容易に示すことができる。従って、グラ

ファイト電極を用いて酸素発生反応を行うと、電流が余計な反応に消費されて効率が低だけでなく、長期間の耐久性も期待できないことを直接示すことが可能である。しかしながら、EC-STM の測定だけでは、なぜ削れる部分と削れない部分があるのかを説明することは難しく、Fig. 1(b)に示すような化学的な情報を探針直下で取得できる手法の開発が望まれている。

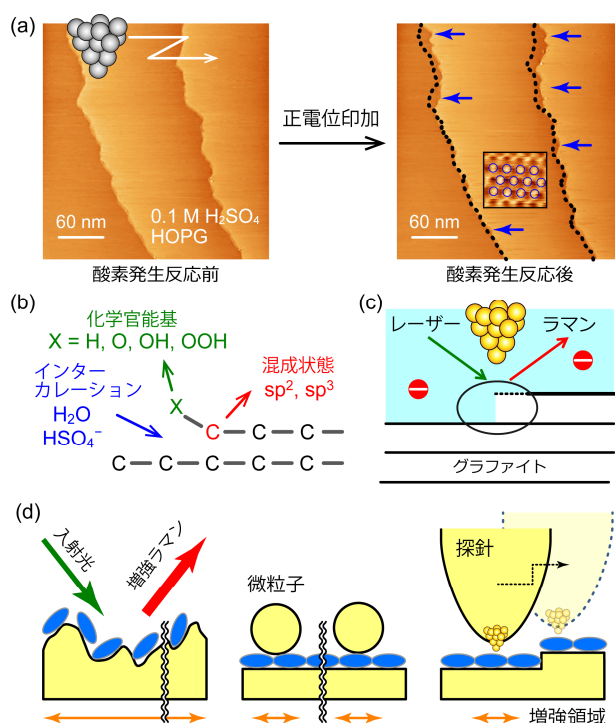


Fig. 1 固液界面の研究の重要性: (a) 0.1 M H_2SO_4 水溶液中で酸素発生反応を行った前後のグラファイト電極の EC-STM 像。矢印はエッチングされたステップ部分を示す。(b) ステップエッジの化学的な情報。(c) EC-TERS 測定の概念図。(d) SERS と TERS の比較。左から凸凹電極を用いた SERS、平坦電極と微粒子を用いた SERS、平坦電極と探針を用いた TERS の模式図。

そこで近年注目されているのが、Au や Ag といった貴金属探針にレーザー光を照射していわゆるプラズモン(自由電子の集団振動)を励起し、その強い電場増強効果を利用して振動分光測定を行う探針増強ラマン分光(TERS)と呼ばれる手法である(Fig. 1(c))^[1]。この技術は 2000 年頃に主に光学分野の研究者によって開発されたもので、Fig. 1(d)に TERS 測定のベースとなる表面増強ラマン分光(SERS)と比較した図を示す。

本研究者らは、80 年代に開発された電気化学走査トンネル顕微鏡(EC-STM)に化学種識別能を付与するため、上記の EC-TERS 及びその周辺技術の開発を行ってきた^[2-8]。しかしながら、EC-TERS で用いる探針は手作業で作製する必要がある、歩留まりが悪いという課題を抱えていた(Fig. 2(a))。そこで本研究者らは、ガラスピペット作製技術とメッキ技術に着目し、長年の課題を解決する革新的な探針作製法を開発した(Fig. 2(b))^[9,10]。本研究では、この革新的 EC-TERS 探針を更に発展させ、温度や pH といった局所物理量の同時計測が可能な 2 探針プローブの開発を行う^[11]。これにより、局所的な同時計測の基盤技術を構築する^[12,13]。

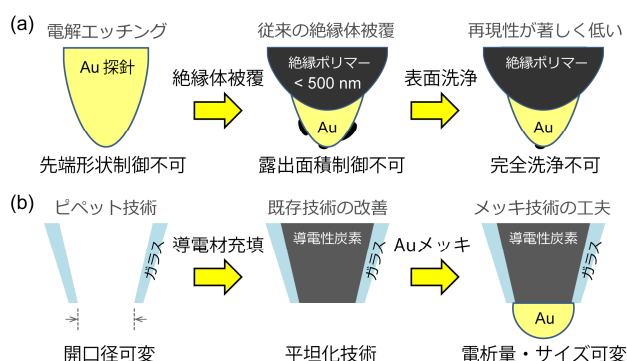


Fig. 2 探針作製方法の比較：(a) 30 年来的 EC-STM 及び EC-TERS の探針作製方法。(b) ガラスピペットとメッキ技術を用いた新手法。

2. 実験方法

2.1. 探針作製

はじめに、本研究課題の基となる θ 型ガラス管

の写真を Fig. 3(a)に示す。太さが 1 mm のため金属線などで電気信号を外部に取り出せることが分かる。この θ 型ガラス管に対して、CO₂レーザーの局所加熱を利用したプラー(P2000, SUTTER)で先端を細くしたガラスピペットを作製した。次に、 θ 型の片方にボタンガスを封入して加熱することで導電性炭素材料の充填を行った。作製した炭素充填 θ 型ガラスピペットの写真を Fig. 3(b)に示す。これにより、 θ 型の片方に電気伝導性を持たせることができるため、2 探針プローブの作製が可能となる。本研究ではこれを作用電極、Au 線に対極および擬似参照電極、AuCl₄⁻溶解液(0.5 mM、Wako)を 0.1 M H₂SO₄ で 10 倍希釈した溶液を電解液として、電気化学セル中でピペット先端への Au 電析を行った。

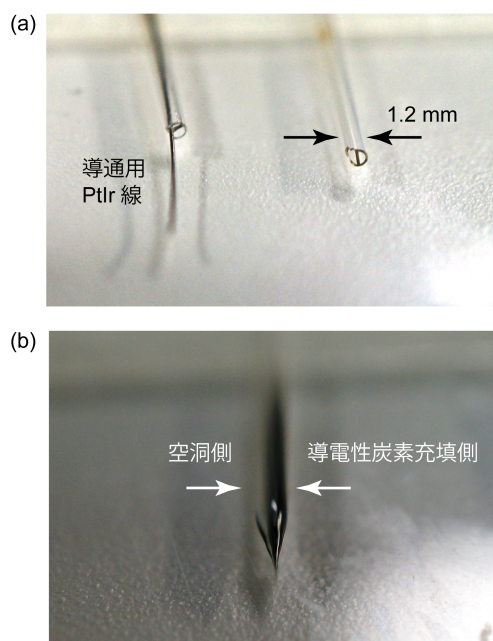


Fig. 3 ガラスピペットの詳細：(a) 2 探針プローブの基になる θ 型ガラス管の写真。(b) θ 型ピペットの片方に導電性炭素を充填した時の写真。

2.2. 試料作製

清浄化した Au(111)単結晶電極を 0.1 mM 1,1',4',1''-terphenyl-4-thiol (Ph₃SH, Aldrich)のアセトン溶液に 12 時間以上浸漬して安定な自己組

織化単分子膜を作製した。これを試料として、EC-TERS 測定を行った。

2.3. 電気化学探針増強ラマン分光(EC-TERS)

NanoScope V (Bruker)で制御した MS-10 STM (Bruker)を用いて EC-STM 測定を行い、TERS 測定では探針先端に対物レンズ(50×, Nikon)を通して波長 633 nm のレーザー光を照射し、CCD カメラを備えた分光器(Princeton Instruments)によりスペクトル取得を試みた(Fig. 4)。

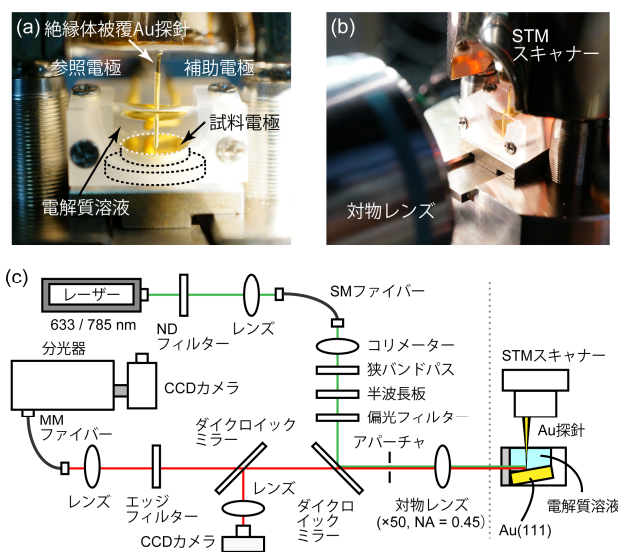


Fig. 4 EC-TERS 測定の詳細：(a) EC-TERS のセットアップを正面から眺めた写真。(b) STM スキャナーと対物レンズの位置関係を示した写真。(c) 共焦点光学系と EC-STM を組み合わせた EC-TERS システムの模式図。

3. 実験と考察

3.1. θ 型ガラスピペットへの Au 電析

Au 電析のためのセットアップを行い、電解液中で θ 型ガラスピペットの観察を行った光学顕微鏡像を Fig. 5 に示す。上半分が空洞側、下半分が導電性炭素充填側であることが分かる。下半分の導電性炭素に PtIr 線から通電し、 -0.4 V vs Au 線の電圧を印加した。これまでの研究から、下記の還元反応が起こり、ガラス探針の先端に Au が電析されることが分かっている^[9]。

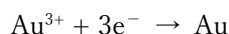


Fig. 5(b)に示した電析後の光学顕微鏡像には数 μm 程度の微小球が観察され、上記の Au 電析が進行したことが分かる。このように作製した探針はガラスによって先端以外が絶縁されているため、EC-STM や EC-TERS 測定では電解液由来のリーク電流が無視できるという特徴を有している。また、空洞側は同様のプロセスでもう一つの金属電極にしたり、溶液やガス種の通り道としての利活用が期待できる。

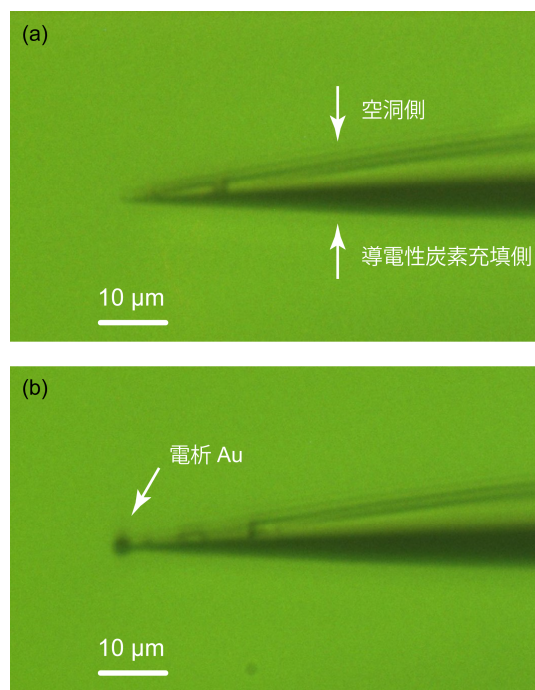


Fig. 5 θ 型ガラスピペットへの Au 電析：(a) Au 電析を行う前の θ 型ピペットの光学顕微鏡像。(b) Au 電析を行った後の θ 型ピペットの光学顕微鏡像。

3.2. EC-TERS による探針評価

上記の θ 型ガラスピペットを用いた探針及び Ph_3SH 吸着 Au(111)電極によって、EC-TERS 測定を行った。しかしながら、セットアップ中に電析 Au が剥離するといった問題が多発したため EC-TERS 信号を取得することはできなかった。本研究者は、 θ 型ガラスピペットをベースとした

2 探針プローブを作製するためには Au 電析の最適条件を見出すことが最優先であると考え、当初の計画にはなかった以下の検討を行った。

3.3. 探針作製条件の検討

上記の問題を解決するため、Fig. 2(b)に示した探針作製方法の見直しを行い、機械的安定性やプラズモン共鳴が十分に期待できる Au 電析サイズの探索を行った。具体的には、Au のメッキにおけるモデルを仮定して(1 点で核形成して半球状に成長するモデル)、適切な電析条件の検討を行った (Fig. 6)。

1点で核形成して半球状に成長するモデル

$$\int_0^t I dt = Q = \frac{nF}{2} \times \frac{4}{3} \pi r^3 \frac{\rho_{Au}}{M_{Au}}$$

$$2\pi n F D C r = \frac{nF}{2} \times \frac{\rho_{Au}}{M_{Au}} \times 4\pi r^2 \frac{dr}{dt}$$

$$\int_0^t 2\pi n F D C dt = \int_0^r \frac{nF}{2} \times \frac{\rho_{Au}}{M_{Au}} \times 4\pi r dr$$

$$2\pi n F D C t = \frac{\pi n F \rho_{Au}}{M_{Au}} r^2 = \frac{\pi n F \rho_{Au}}{M_{Au}} \frac{I^2}{(2\pi n F D C)^2}$$

$$I = \sqrt{\frac{(2\pi n F D C)^3 M_{Au}}{\pi n F \rho_{Au}}} t \propto \sqrt{t}$$

$n: 3 \text{ (Au}^{3+} \xrightarrow{3e^-} \text{Au)}$
 $C: 0.5 \text{ mmol/L}$
 $M_{Au}: 197 \text{ g/mol}$
 $\rho_{Au}: 19.3 \text{ g/cm}^3$

Fig. 6 Au 電析条件の検討:電析条件を見直すためのモデル構築。

その結果、適切なサイズの探針を歩留まり良く作製することが可能となり (Fig. 7)、ラマン散乱光の取得確率を著しく向上することに成功した。本研究課題によって、 θ 型ガラスピペットを用いた 2 探針プローブの作製が可能であることが分かり、電解液と電極の界面を多角的に同時計測するための基盤技術の構築に成功した。

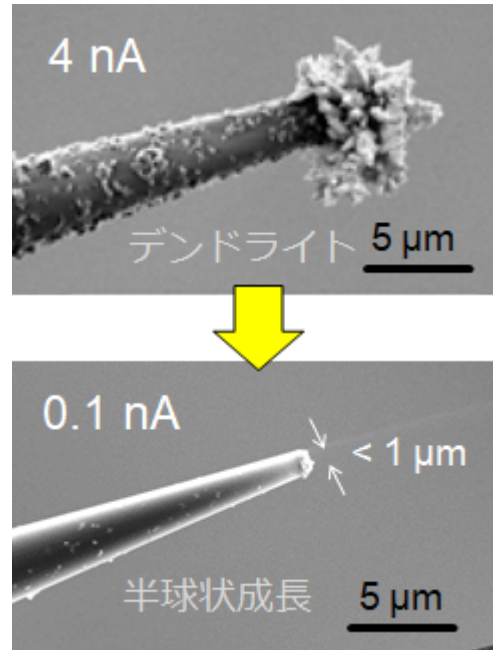


Fig. 7 Au 電析の最適化: (a) EC-STM 測定の条件に合わせて電析した探針の電子顕微鏡像。 (b) θ 型ピペット用に最適化した条件で電析した探針の電子顕微鏡像。

4. まとめ

本研究で開発した技術によって 2 探針プローブの作製が可能になったため、EC-STM や EC-TERS の更なる多機能化によって、固体と液体の界面で機能発現する様々な電気化学デバイスの分子スケール評価が実現すると考えられる。電気化学デバイスの開発では、電極界面の構造と反応性の関係、不純物や添加物の役割の微視的な理解と制御、レアイベントの検出といったこれまで不可能であった知見を得る必要があり、本研究課題で開発した技術は脱炭素社会の実現に向けた応用開発に欠かせない界面分析技術への発展が期待できる。

5. 参考文献

- [1] Y. Yokota, M. Hong, N. Hayazawa, Y. Kim; Electrochemical Tip-Enhanced Raman Spectroscopy for Microscopic Studies of Electrochemical Interfaces, Surf. Sci. Rep., 77-

- 4, (2022), 100576.
- [2] Y. Yokota, N. Hayazawa, B. Yang, E. Kazuma, F. C. I. Catalan, Y. Kim; Systematic Assessment of Benzenethiol Self-Assembled Monolayers on Au(111) as a Standard Sample for Electrochemical Tip-Enhanced Raman Spectroscopy, *J. Phys. Chem. C*, **123**-5, (2019), 2953.
- [3] Y. Yokota, M. Hong, N. Hayazawa, B. Yang, E. Kazuma, Y. Kim; Self-Consistent Tip Conditioning for Tip-Enhanced Raman Spectroscopy in an Ambient Environment, *J. Phys. Chem. C*, **124**-42, (2020), 23243.
- [4] M. Hong, Y. Yokota, N. Hayazawa, E. Kazuma, Y. Kim; 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**-24, (2020), 13141.
- [5] Y. Kobayashi, Y. Yokota, 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; Single-Molecule Observation of Redox Reactions Enabled by Rigid and Isolated Tripodal Molecules, *J. Phys. Chem. C*, **127**-1, (2023), 746.
- [6] 横田泰之, 早澤紀彦, 楊波, 数間恵弥子, F. C. I. Catalan, 金有洙; 電極界面の局所化学分析に向けた電気化学探針増強ラマン分光の開発, *表面と真空*, **63**-6, (2020), 277.
- [7] 横田泰之; 探針増強ラマン分光の発展: 溶液・電気化学環境測定への展開, *化学と工業*, **73**-2, (2020), 118.
- [8] 横田泰之; 電気化学界面の研究における探針増強ラマン分光法の活用, *電気化学*, **93**-2, (2025), 126.
- [9] Y. Kobayashi, Y. Yokota, Y. Takahashi, J. Takeya, Y. Kim; Electrodeposited Gold Probe for Electrochemical Scanning Tunneling Microscopy, *J. Phys. Chem. C*, **127**-28, (2023), 13929.
- [10] 横田泰之; 電気化学探針増強ラマン分光の現状と展望, *分光研究*, **73**-5, (2024), 138.
- [11] Y. Takahashi, A. I. Shevchuk, P. Novak, Y. Zhang, N. Ebejer, J. V. Macpherson, P. R. Unwin, A. J. Pollard, D. Roy, C. A. Clifford, H. Shiku, T. Matsue, D. Klennerman, Y. E. Korchev; Multifunctional Nanoprobes for Nanoscale Chemical Imaging and Localized Chemical Delivery at Surfaces and Interfaces, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**-41, (2011), 9638.
- [12] Y. Yokota, R. A. Wong, M. Hong, N. Hayazawa, Y. Kim; Monatomic Iodine Dielectric Layer for Multimodal Optical Spectroscopy of Dye Molecules on Metal Surfaces, *J. Am. Chem. Soc.*, **143**-37, (2021), 15205.
- [13] Y. Kobayashi, Y. Yokota, Y. Shoji, S. Sajisha, C. J. Martin, J. Takeya, T. Fukushima, Y. Kim; Fluorescence Detection of Tetraphenylporphyrin Isolated on the Au(111) Electrode Enabled by Tripodal Molecules, *J. Phys. Chem. C*, **128**-36, (2024), 15082.

6. その他成果発表等

- 横田泰之, 電気化学界面の微視的理解に向けたプローブ顕微鏡技術の開発, 日本顕微鏡学会第80回学術講演会, 幕張メッセ, 2024年6月3日.
- Y. Yokota, How to Experimentally Obtain Microscopic Information on Electrochemical

- Interfaces?, International Congress on Pure & Applied Chemistry (ICPAC) Mongolia 2024, Holiday Inn Ulaanbaatar, Mongolia, 28 August 2024.
- ・ 小林柚子, 横田泰之, 高橋康史, 竹谷純一, 金有洙, ガラス絶縁電析 Au 探針による電気化学走査トンネル顕微鏡計測と探針増強ラマン分光への応用, 第 85 回応用物理学会秋季学術講演会, 朱鷺メッセ, 2024 年 9 月 17 日.
 - ・ 小林柚子, 横田泰之, 高橋康史, 竹谷純一, 金有洙, ガラス絶縁電析 Au 探針の探針増強ラマン分光への応用, 第 18 回分子科学討論会 2024, 京都大学吉田キャンパス, 2024 年 9 月 21 日.
 - ・ Y. Yokota, Nanoscale Exploration of Electrochemical Interfaces: In Situ and Ex Situ Approaches, The 12th Asian Conference on Nanoscience and Nanotechnology (AsiaNANO 2024), IIT Madras, India, 24 September 2024.
 - ・ Y. Kobayashi, Y. Yokota, Y. Takahashi, J. Takeya, Y. Kim, Electrochemical Scanning Tunneling Microscope Measurements of Self-assembled Monolayers using a Glass Insulated Au Deposited Carbon Electrode Probe, International Symposium on Surface Science (ISSS-10), Kitakyushu International Conference Center, 22 October 2024.
 - ・ 横田泰之, 電気化学 STM とレーザー分光を組み合わせた電気化学 TERS の開発, 第 2 回プローブ顕微鏡セミナー, 金沢大学角間キャンパス, 2024 年 12 月 20 日.
 - ・ 横田泰之, 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, 第 72 回応用物理学会春季学術講演会, 東京理科大学野田キャンパス, 2025 年 3 月 16 日.
 - ・ 横田泰之, Development of Electrochemical Tip-Enhanced Raman Spectroscopy toward Molecular-Scale Understanding and Control of Electrochemical Interfaces, 2025 年日本表面真空学会学術講演会, つくば国際会議場, 2025 年 10 月 20 日.
 - ・ 横田泰之, 電気化学探針増強ラマン分光の現状と周辺技術の開発, 日本分光学会赤外ラマン研究部会シンポジウム, 京都大学宇治キャンパス, 2025 年 11 月 28 日.
 - ・ 横田泰之, 固液界面研究のフロンティア開拓: 持続可能社会に向けた技術開発と学理追求, 東京大学物性研究所短期研究会, 東京大学柏キャンパス, 2026 年 2 月 17 日.

7. 謝辞

本研究の一部は島津科学技術振興財団の助成金により行われました。萌芽段階の研究に対しましてご支援を頂きましたこと、心より御礼申し上げます。