

〈特別研究課題〉 超低波数振動で探る電極界面の微視的構造と
エネルギー高効率利用への試み
助成研究者 名古屋工業大学 池田 勝佳



超低波数振動で探る電極界面の微視的構造と エネルギー高効率利用への試み

池田 勝佳
(名古屋工業大学)

Ultra-low frequency vibrational spectroscopy for in-situ study of electrode/electrolyte interfaces

Katsuyoshi Ikeda
(Nagoya Institute of Technology)

Abstract :

We have extended the detectable range of surface enhanced Raman spectroscopy at electrode/electrolyte interfaces into terahertz frequency-shifted region, where various information on weakly bound forces such as intermolecular interactions and electrode-adsorbate interactions are involved. Vibrational structures in this region are often hindered by huge background continuum, which is originated from Raman scattering by free electrons in the electrode, resulting in low S/N ratio of the spectra. We have developed a practical method to uncover small vibrational features on the basis of the fluctuation-dissipation theorem. This analytical procedure enables us not only to obtain chemical information about adsorbates but also to deal with electronic information on the electrode. Using this spectroscopy, we have successfully demonstrated that photo-electric energy conversion efficiency was influenced by atomistic structures of metal-molecule junctions.

1. はじめに

人々の生活を支えるエネルギーの安定供給は、都市環境を充実させ、地域の発展を図る上で欠かせない課題であり、その核となる蓄電技術の更なる発展が求められている。エネルギーデバイスの性能は、電気エネルギーと化学エネルギーの変換の場である電極-電解質界面での電子移動によって制約される[1-3]。そこで、界面電子移動の効率に影響を与える因子を微視的観点から明らかに

し、これを自在に制御することが、技術的なブレイクスルーに繋がる。ところが、電極-電解質界面はしばしば「埋もれた界面」と呼ばれ、適用可能な界面計測技術に制約がある。その結果として、エネルギー変換効率の向上に対して本質となる界面の微視的状态に関して、十分な知見が得られていない状況にある。新しい界面計測技術を開発することは、基礎学術的観点からエネルギー環境問題へとアプローチする上で重要な意義を持っている。

本研究課題では、界面の微視的構造を探る新しい測定技術として、超低波数振動領域まで拡張した表面増強ラマン散乱分光法に着目した[4]。数meV程度のエネルギー領域に相当する超低波数振動領域、いわゆるテラヘルツ領域は、電極界面の微視的構造と界面電気化学反応ダイナミクスとの関係を理解する上で重要な情報を含んでいる。しかし、これまでの界面計測では、技術的な制約から全く未踏の振動領域となっていた。例えば、テラヘルツ吸収分光法は近年急速な進展を見せているが、埋もれた界面への適用は極めて困難である。テラヘルツ光は、界面選択計測や空間選択的な局所計測が原理的に不得手である。また、電極や電解質による強い吸収に阻害され、埋もれた界面の測定自体が大きな制約を受ける。これに対して、表面増強ラマン散乱分光法は、可視光のエネルギー領域での計測となるため、埋もれた界面への適用が容易であり、同時に、高い界面選択性も期待できる。更には、低波数振動領域の測定に不可欠な、高透過性と超狭帯域性を両立したノッチフィルターが実用化され、超低波数振動領域における界面計測技術を検討できる素地も整ってきた。そこで本研究課題では、超低波数振動領域の表面増強ラマン散乱計測に関して、理論と実験の両面から界面計測技術としての利用可能性を検証すると共に、本手法を活用して、界面の微視的構造がエネルギー利用効率に与える影響について調査を行った。

2. 電極界面観察への適用に向けた理論的検討

表面増強ラマン散乱を使った超低波数振動計測に関する予備的検討[4]から、当該の振動領域には非常に強い背景光がスペクトルに重畳することが明らかとなった。微細な振動構造は、殆どこの巨大な背景光にかき消されてしまい、スペクトル解析を行う上で重大な障害となる。本計測法の実用化においては、この背景光の起源を明らかにし、対策を講じる必要がある。そこで、散乱スペクトルのストークス領域とアンチストークス領域を詳細に計測し、その性質を調べた結果、電極の自由電子による電子ラマン散乱が背景光の起源であることを突き止めた。この点について、以下の通り理論面からの検証を行った。

まず、表面増強効果の関わらない通常のラマン散乱について考察する。ラマン散乱過程の量子電磁気学的な記述では、物質と光を含めた系全体において、占有されている初期状態と遷移可能な終状態全てに対して和を取った(1)式を考慮する必要がある。

$$\sum_{i,j} P_i | \langle n_f, f | (ae^{ikr} + a^+e^{-ikr}) \epsilon \cdot p | i, n_i \rangle |^2 \quad (1)$$

ここで、 $\{n_i\}$ はフォトンのキャビティモード、 $\{i\}$ は物質の振動準位もしくは電子/正孔の準位である。フォトンと物質の弱結合系を仮定し、光子の生成及び消滅演算子の作用を考慮して書きなおすと、それぞれの状態密度に関して次のように整理できる。ここで、カッコ内の第1項がストークス散乱、第2項がアンチストークス散乱に相当する。

$$\sum_{i,j} P_i(n\delta_{n_i,n-1} + (n_i+1)\delta_{n_i,n-1}) |f|\epsilon \cdot p|i|^2 \quad (2)$$

式) 電子 乱と振動ラマ 散乱の らに て、フ 態密度の寄 関
同 解釈でき。とは線形応 論基 散逸 従っ 場
対 系の応 を 述 と、ス粒子 オノンと ミ粒 電子 のど 同
式 こと 等価で。した って CCD検 で計測 れるラマン散乱信号強度 I_s
動的感受率 χ の関係は、振動ラマン散乱と電 ラマン散乱の両方を取り込んで、次のように表さ
れる

$$\text{ストークス散乱: } I_{RS}(v_s^A) = K \cdot (v_i - v_m^A)^3 [B(v_m^A) + 1] \cdot (\chi_V''(v_m^A) + \chi_E''(v_m^A)) \quad (3a)$$

$$\text{アンチストークス散乱: } I_{RS}(v_{as}^A) = K \cdot (v_i + v_m^A)^3 \cdot [B(v_m^A) - 1] \cdot (\chi_V''(v_m^A) + \chi_E''(v_m^A)) \quad (3b)$$

こ v_m^A は励 ネルギー v_i からの フト を波数で表したものであ。 $\chi_V''(v)$ 動ラ ンの
感 率 であり、分極率の 動 ら 緩和関数 ある。 $\chi_E''(v_m)$ は電子 ン 動
感受率 あり、 属の ェルミ 位近傍の熱的占有状態 バンド内電 移の運動量保 の
係性で 述 れ。 $B(v_m^A)$ は、ボース ア シュ 布 数 あ。 ら物 へ
エネルギー移動を伴うストークス散乱と逆過程のアンチストークス散乱は、時間反転対称性により
結びついて り 式(3a)と(3b)の比はラ ン散 関してよく知られている関係式(4)となる。

$$s(\frac{A_s}{A_R}) / R(\) [(B(v_m) - 1) = p(-hcv_m^A/k_B T) \quad (4)$$

温度300 Kにおいて両散乱過程式の温度因子を
プロ する 図1のよ にな。 マンシフ
0 近傍の低波数 動領域に いて 度因子
が強く影響する とが 分かる。ここで、物
質 態密度情 含 受率も考慮すると
波 に対して離散 $\chi_V''(v_m^A)$ 景光 起源
なり ない。 電子 乱 状態
の準位差よりも線幅が $\chi_E''(v_m^A)$ 連 的
になると考え る。 て、 オ の
状態密 電子ラ 散乱 結合 巨大な背
景

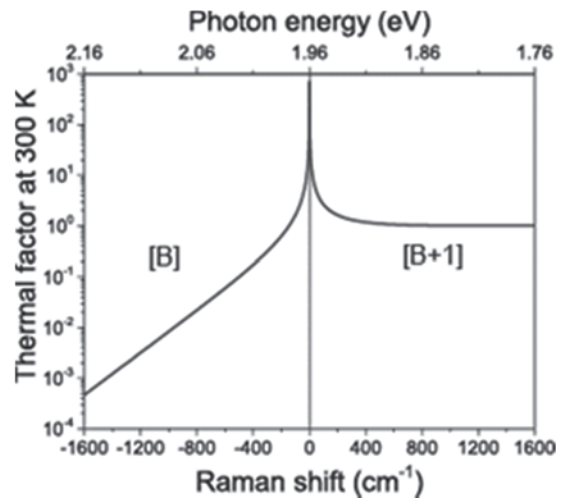


図1. ラマンスペクトルにおけるフォトン状態密度の寄与

更
表面増強効果 慮し 式 を行う 共 内部にお オ と物質 弱結合状態が保
れている 仮定 すると ラズモ 共鳴 伴うフォ 度 局所的な増加分 考え、次式
のように記述され ことになる。

$$I_{SERS}(v^A) = K (v - v^A)^3 [B(v_m^A) + 1] [f(v - v)]^2 [f(v)]^2 (g_E \chi_E''(v_m^A) + g_V \chi_V''(v_m^A)) \quad (5a)$$

$$I_{SERS}(v_{as}^A) = K \cdot (v_i + v_m^A)^3 \cdot [B(v_m^A) - 1] \cdot [f(v_i + v_m)] \cdot [f(v_i)]^2 (g_E \chi_E''(v_m) + g_V \chi_V''(v_m)) \quad (5b)$$

ここで、 $[f(v_i)]^2$ は入射電場の局在化効果、 $[f(v_i \mp v_m^A)]^2$ はラマン散乱過 に対するパーセル効果を表
す。 g と g_V はそれぞれ電子ラマンと ラマンにお する共振器モー の 数である。特に
 g については 共 器 偏光と ポ ル 向きに依存 するため、 ゆる 面 択則 対
応する。

以上の定式化を元に 表面増強ラマ 散乱のスペクトルに対する背景光の寄りを低減する方策を検討した。前述の通り $\chi_E''(\nu_m^A)$ には金属のフェルミ準位近傍の電子と正孔の結合状態密度が関係しているため、極低温で測定すれば背景光を低減可能 であると期待できる。しかし、エネルギーデバイスにおける電極界面のその場計測という、本研究課題の趣旨に照らすと、極低温測定は現実的な解とは言えない。一方、 g_E を小さく設計する可能性については、局在光が大きな運動量を持つことを考慮すると、バンド内遷移における運動量保存の観点から、非常に暗

い見通しであると言える。したがって、現実的な対策としては、測定時に背景光を低減するのではなく、測定データから理論式に従って温度因子とパーセル因子を取り除き 動的感受率スペクトルを得る手法を検討すべきである。パーセル因子を取り除くには、電極基板のプラズモン共鳴スペクトルを別途取得する必要がある。しかし、図1の温度因子の振動数依存性と図2のパーセル因子のそれを見比べると、スペクトル形状をストークス領域とアンチストーク領域で比較すれば、近似的なパーセル因子の見積もりが可能であることが分かる。これを考慮し 本研究において、測定データから動的感受率スペクトルを得る実用的な手法を確立した(詳細は省略)。

図3に、動的感受率スペクトル変換の実施例を示す。生の測定データでは超低波数振動領域のスペクトル微細構造の解析は困難であるが、変換後のスペクトルでは明瞭な振動構造が観察され、詳細なスペクトル解析が実行可能である。また、スペクトル変換に伴って背景信号の定量的解析性も向上していると期待され、基板側の電子状態解析に使える可能性がある。したがって、本手法は界面の電子状態と化学情報の両方が同時測定できる画期的な分光法として大きな期待が持たれる。

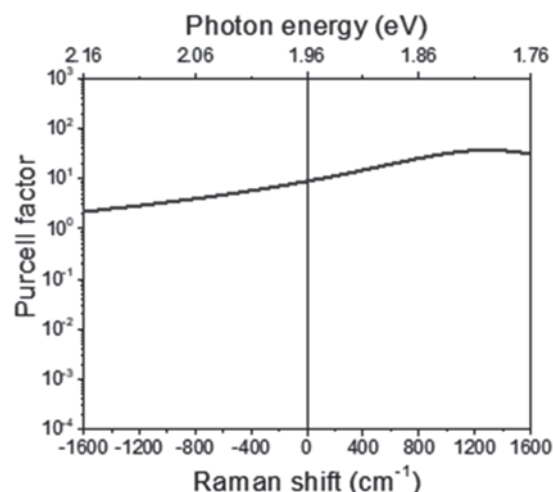


図2. 共鳴エネルギー1.8 eVの共振器におけるパーセル因子の波数依存性

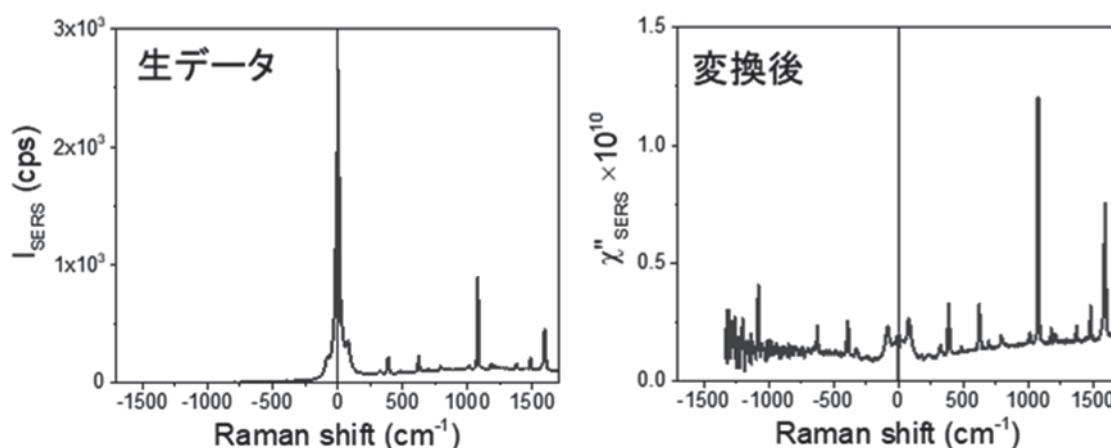


図3. 金電極表面に吸着したモデル分子(メチルベンゼンチオール)の測定例
(左)超低波数振動領域の実測データ (右)動的感受率へ変換したスペクトル

3. モデル界面での計測

超低波数振動領域のスペクトル処理に関する理論的な整備を完了したことで、次に実際の界面測定における有効性を検証した。図4は、モデル実験として、電極表面への分子吸着過程をその場計測した例である。測定はエタノール中で行い、金電極表面へのベンゼンチオール吸着過程による、動的感受率に変換後のスペクトル変化の様子を示している。注目すべき特徴は、分子振動のピーク出現と同時に電子ラマン由来の背景光強度が減少している点である。両者の相関は、信号強度の時間変化をプロットした右図で確認できる。特徴的な分子振動モードである ν CSと γ CCCのピーク強度が増加するタイミングで、電子ラマン背景光の強度減少が起こっており、両者の時定数も20~30 secでよく一致している。なお、 20 cm^{-1} 以下の超低振動領域に鋭い構造が見えているが、これは励起光の漏れも一部には含まれているが、金電極の表面音響フォノンの四重極モードであろうと推察される。即ち、分子吸着に伴う超低振動構造の消失は、表面Au-Au結合のソフト化が誘起された状況を反映している可能性がある。残念ながら、これ以上の検討を行うには波数分解能が不十分であり、更なるノッチフィルターの狭帯域化が待たれる。また一方で、 240 cm^{-1} 付近の分子外振動モードを詳細に解析した結果、時間経過とともに分子吸着サイトに変化が見られることも捉えられた。

上記のモデル系に加えて、実際の電極-電解質界面への適用も進めた。データは割愛するが、電極電位の掃引に伴って誘起される電解質イオンの吸脱着過程に連動し、電子ラマン散乱の強度が変化する様子が捉えられている。例えばOHイオンのように分子振動モードがスペクトルに現れにくいイオン種に関しても、電子ラマン散乱強度の変化として観察されており、界面の吸着層や電子状態変化が鋭敏に反映されることが分かる。また、界面付近での水素結合の影響や、表面吸着物同士の分子間相互作用の影響についても、振動スペクトルに現れることが確認されつつある。電解質としては、通常の希薄塩水溶液に加え、イオン液体におけるイオン間相互作用についても検討した。

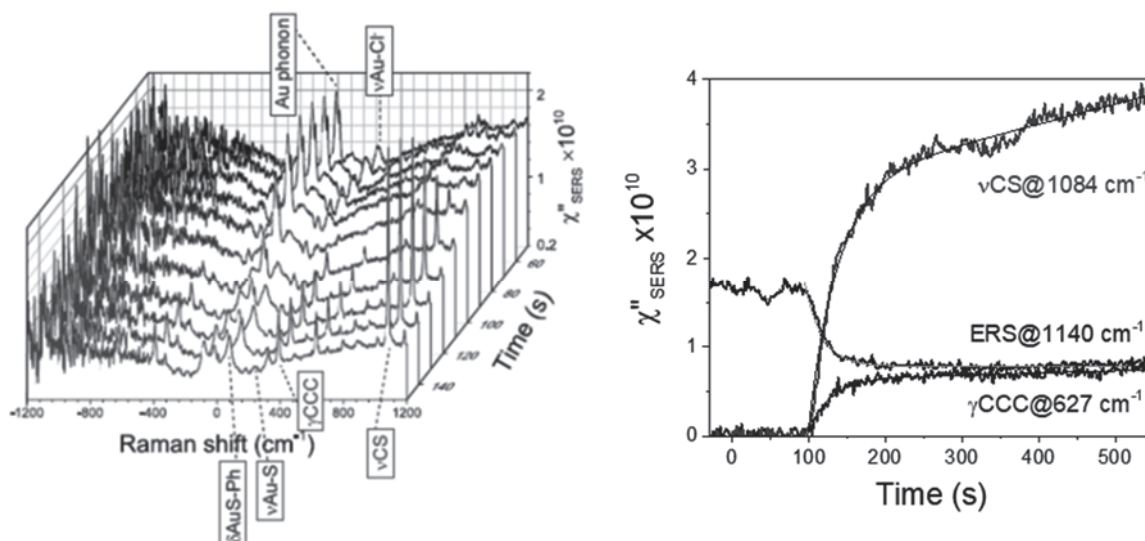


図4. 金電極表面への分子吸着のその場計測
(左)感受率スペクトルの経時変化(右)振動ピークと電子ラマン強度(ERS)の経時変化

4. 界面微視的構造とエネルギー変換効率への影響

低波数振動計測に基づく界面微視的構造の観察が可能になったことで、界面構造を積極的に制御し、電子移動における界面抵抗の影響を低減することを試みた。図5では、金電極として面方位の異なる単結晶基板を用い、アンカー吸着サイトを制御している。このような界面構造制御は、低振動数領域の精密計測によって実現されたとと言える。更に、制御した吸着サイト構造の違いが、光エネルギー変換効率に明瞭な影響を与えることが確認され、原子レベルの接合構造が界面抵抗に与える影響を実験的に捉えた結果と言える。

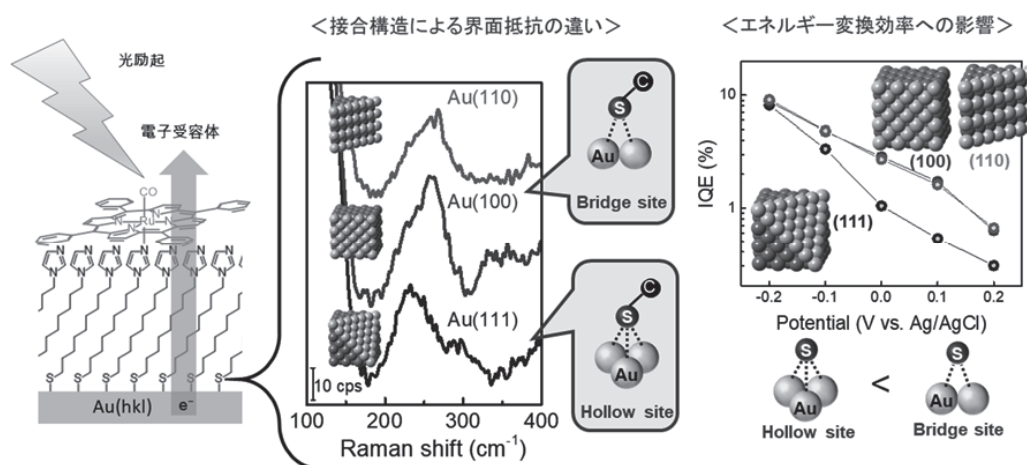


図5. 電極界面の微視的構造制御による光エネルギー変換効率の向上

以上、数meV程度のエネルギー領域に相当する超低波数振動情報を高精度に計測・解析できる手法を確立し、界面の微視的化学構造を調べられるようになった。その過程において、電子ラマン散乱の定量的な取り扱いを確立し、電極表面の電子的情報を化学情報と同時に取得できる新規分光測定技術の開発に繋がった。

参考文献

- [1] Shino Sato, Shigeru Iwase, Kotaro Namba, Tomoya Ono, Kenji Hara, Atsushi Fukuoka, Kohei Uosaki, Katsuyoshi Ikeda, “Electrical Matching at Metal/Molecule Contacts for Efficient Heterogeneous Charge Transfer”, *ACS Nano*, 12, 1228–1235 (2018).
- [2] Satoshi Kaneko, Daigo Murai, Santiago Marqués-González, *Hisao Nakamura, Yuki Komoto, Shintaro Fujii, Tomoaki Nishino, Katsuyoshi Ikeda, *Kazuhito Tsukagoshi, Manabu Kiguchi, “Site selection in single-molecule junction for highly reproducible molecular electronics”, *Journal of the American Chemical Society*, 138, 1294–1300 (2016).
- [3] Shino Sato, Kotaro Namba, Kenji Hara, Atsushi Fukuoka, Kei Murakoshi, Kohei Uosaki, Katsuyoshi Ikeda, “Kinetic Behavior of Catalytic Active Sites Connected with a Conducting Surface Through Various Electronic Coupling”, *Journal of Physical Chemistry C*, 120, 2159–2165 (2016).
- [4] Motoharu Inagaki, Kenta Motobayashi, Katsuyoshi Ikeda, “Electrochemical THz-SERS Observation of Thiol Monolayers on Au(111) and (100) Using Nanoparticle-assisted Gap-Mode Plasmon Excitation”, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 8, 4236–4240 (2017).