

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

Developments of electrochemical tip-enhanced Raman spectroscopy and peripheral technology for microscopic understanding of electrochemical interfaces

理研¹, JST さきがけ²

○横田 泰之^{1,2}

RIKEN¹, JST PRESTO²

○Yasuyuki Yokota^{1,2}

E-mail: yyokota@riken.jp

近年、電気化学デバイスの重要性がますます高まり、電解液/電極界面における電子やイオンの授受及び化学反応の原子・分子スケールでの理解が求められている。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)を用いると実空間で原子分解能測定が可能となっているが、これらを用いて界面の化学的な情報を得ることは困難である。そこで我々は、主に光学分野で開発されてきた探針増強ラマン分光(TERS)に着目し、電気化学と STM とラマン測定を同時に計測可能な電気化学 TERS (EC-TERS)システムの開発を行ってきた(Fig. 1(a))。Zenobi らの純水中での TERS 測定[1]、Ren らによる電解液中での EC-TERS 測定[2]を皮切りに、我々を含めて 5~6 グループほどが EC-TERS の開発を進めている。我々は、既に確立している EC-STM の測定環境を可能な限り乱さないことを開発方針とし、電気化学セルや電極、探針の配置を行ってきた(Fig. 1(b))。大気中の TERS で標準試料として用いられてきたベンゼンチオール分子膜の EC-TERS 測定を行った結果(Fig. 1(c))、電位印加に起因する分子の脱離現象を追跡することに成功している[3]。

本発表では、我々の EC-TERS 装置の詳細を紹介し[3,4]、周辺技術の開発状況や[5-8]、近年著しく性能向上している超高真空中の TERS 計測に迫るための指針について述べる。

<References>

- [1] T. Schmid, B.-S. Yeo, G. Leong, J. Stadler, R. Zenobi, *J. Raman Spectrosc.*, **40**, 1392 (2009).
- [2] Z.-C. Zeng, S.-C. Huang, D.-Y. Wu, L.-Y. Meng *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 11928 (2015).
- [3] Y. Yokota, N. Hayazawa, B. Yang, E. Kazuma *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **123**, 2953 (2019).
- [4] B. Yang, E. Kazuma, Y. Yokota, Y. Kim, *J. Phys. Chem. C*, **122**, 16950 (2018).
- [5] M. Hong, Y. Yokota, N. Hayazawa, E. Kazuma, Y. Kim, *J. Phys. Chem. C*, **124**, 13141 (2020).
- [6] Y. Yokota, M. Hong, N. Hayazawa, B. Yang, *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **124**, 23243 (2020).
- [7] Y. Yokota, R. A. Wong, M. Hong, N. Hayazawa, Y. Kim, *J. Am. Chem. Soc.*, **143**, 15205 (2021).
- [8] M. Hong, Y. Yokota, R. A. Wong, N. Hayazawa, *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **125**, 16569 (2021).

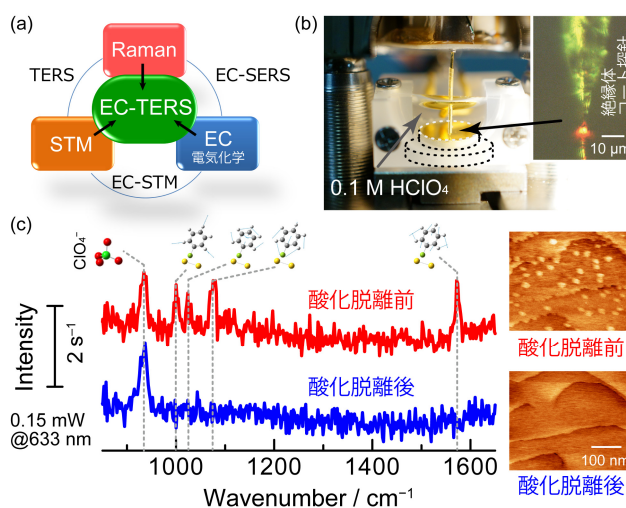


Fig. 1. (a) Schematic diagram of EC-TERS. (b) Photograph of the EC-TERS cell and optical micrograph of the laser spot focused on the gap between the Au tip and Au(111) electrode. (c) EC-TERS spectra taken before and after the oxidative desorption of benzenethiol monolayers. Corresponding EC-STM images are shown on the right.