

2023 年度年次報告書

地球環境と調和する物質変換の基盤科学の創成

2022 年度採択研究代表者

熊谷 明哉

東京大学 大学院工学系研究科／科学技術振興機構
特任研究員／さきがけ研究者

ナノ電気化学-ラマン分光の同時計測オペランド顕微鏡の開発

研究成果の概要

本研究では、ナノ電気化学ーラマン分光の同時計測手法を開発する。昨年度は、ナノ電気化学反応を走査型電気化学顕微鏡の一種であるナノ電気化学セル顕微鏡 (SECCM) の空間分解能の改善 (30 nm 以下) を検討した。更にこの技術をリチウムイオン電池電極から電極触媒反応に応用し電気化学反応の可視化とその定量評価も行った^{1),2)}。本年度は、同時計測を本顕微鏡の改良にて達成することを目標とし、SECCM にラマン分光計測を搭載した新規顕微鏡の開発とその動作確認を中心に行った。同一領域にてナノ電気化学計測とラマン分光スペクトルの取得を可能とするため、SECCM の光学ユニットをラマン分光スペクトル取得用の顕微鏡ユニットに換装させ、更に、SECCM の探針であるナノピペットの位置をラマン分光計測のレーザースポット領域に合わせ、同時計測が可能な顕微鏡を開発した。電解液を充填したピペット下においても十分なラマン散乱光の取得が可能であることを確認し、その条件下にて、SECCM の探針をアプローチさせ、微小液滴を形成し、その液滴内にてリチウムイオンの脱離挿入反応をおこしつつ、ラマン分光スペクトルの取得を同時に行った。測定には、リチウムイオン電池にて用いられる正極材料:LiFePO₄ や水素発生反応などの電極触媒反応を示す MoS₂ 単原子膜などを用いて検討を行った。その結果、電気化学反応下においてラマン分光スペクトルを取得することに成功した。また、現在では、二次元材料の水素発生反応や固体電解質界面でのリチウムイオン脱離挿入のメカニズム解明に向けた取り組み^{3), 4)}や他の測定反応系:二酸化炭素還元反応や窒素還元反応への応用検討も行っており、将来的には、同時計測顕微鏡での測定結果との比較を検討している。

【代表的な原著論文情報】

- 1) **Akichika Kumatani**, Hiroto Ogawa, Takahiko Endo, Yu Kobayashi, Jana Lustikova, Hiroki Ida, Yasufumi Takahashi, Tomokazu Matsue, Yasumitsu Miyata, Hitoshi Shiku, “Electrochemical imaging correlated to hydrogen evolution reaction on transition metal dichalcogenide, WS₂”, *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 41, 052401 1-6 (2023).
- 2) **A. Kumatani**, H. Ogawa, T. Endo, J. Lustikova, H. Ida, Y. Takahashi, Y. Miyata, Y. Ikuhara, H. Shiku, Y. Wakayama, “Emergence of electrochemical catalytic activity via an electrochemical-probe on defective transition metal dichalcogenide nanosheets”, *APL Energy*, vol. 2, 016107 1-5 (2024).
- 3) Septia Kholimatussadiyah, Chia-Ling Hsu, Shang-Wei Ke, Tsu-Chin Chou, Yung-Fu Wu, Rositsa Yakimova, **Akichika Kumatani**, Kuei-Hsien Chen, Li-Chyong Chen, He-Yun Du, “In-situ Observation of Hydrogen Nanobubbles Formation on Graphene Surface by AFM-SECM”, *Electrochimica Acta*, 493, 144425, (2024).
- 4) Satoshi Yamamoto, Munekazu Motoyama, Masahiko Suzuki, Ryotaro Sakakibara, Norikazu Ishigaki, **Akichika Kumatani**, Wataru Norimatsu, Yasutoshi Iriyama, “Electrochemical Li+ Insertion/Extraction Reactions at LiPON/Epitaxial Graphene Interfaces”, *ACS Nano*, 17, 16448-16460 (2023).