

高性能水素発生触媒開発を目指した、二次元ナノ電子材料 上の水とイオンが織りなす分子環境の可視化

弘前大学 理工学研究科
助教 関 貴一

1. はじめに

炭素の単原子ナノシートであるグラフェンや、二硫化モリブデンなどに代表される、グラフェンの二次元アナログである遷移金属カルコゲナイドという物質群は、二次元電子系を利用した特異な電子光特性を示す光電子デバイスの素子となることが期待され、盛んに光電子物性に関する研究が行われている。

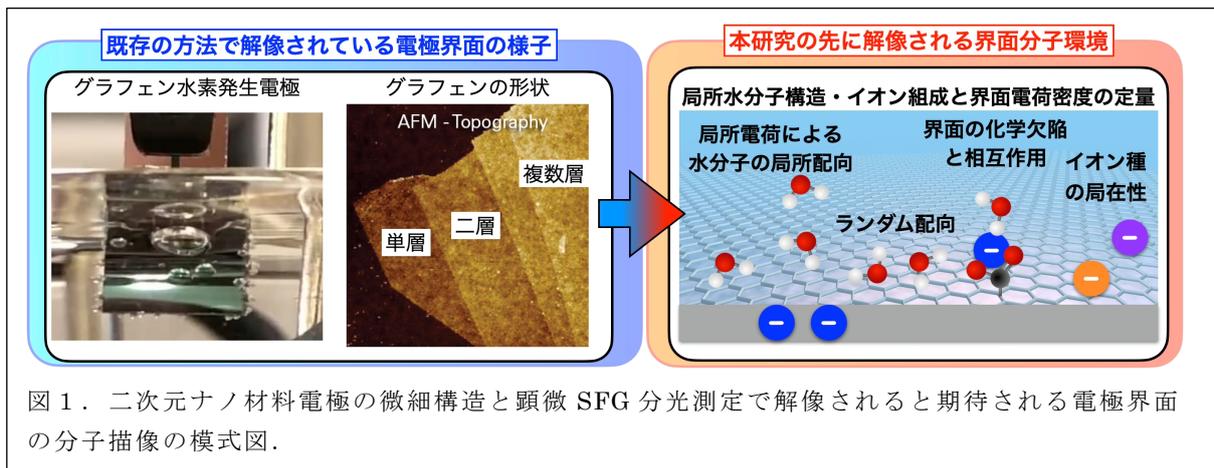
このような二次元ナノ材料デバイス研究の1つの方向性は、水素発生反応 (Hydrogen-evolution reaction, HER) 触媒の開発である[1]。二次元ナノ材料の注目すべき利点は、高い比表面積ゆえに触媒活性点が平面的に化学種と効率的に反応できることである。これまで二次元ナノ材料群の HER 活性を高めるために、Basal 面やナノ材料のエッジに欠陥の導入や、ホウ素やリン原子など異なる原子種の導入 (ドーピング) が試みられてきた[2]。この HER 反応活性評価については、HER 反応で発生する電流をもとに電気化学的な観点から行われてきた。そして、このプロセスを通じて、界面の分子科学的な知見が欠如したまま経験的に反応活性最適化が行われてきた。

この界面の分子論的描像を取得する方法として、当研究室では、光学的な選択律により界面の特定の配向を有する赤外振動活性種のみを取得する振動分光法である、和周波発生振動分光法 (Sum-frequency generation, SFG) に着目している。従来の SFG 分光法は、対象界面より生じた SFG 信号の強度 ($|\chi^{(2)}|^2$) を検出するため、界面の分子配向情報が欠如してしまうが、近年注目を集めているヘテロダイン検出 SFG 分光法を用いることで、位相情報を含めた $\chi^{(2)}$ が直接得られるようになり、界面の分子種の界面に対して、上向き・下向きなどの絶対配向[3]の解析が可能となった。さらに最近では、界面分子種 (特に水分子) の配向を詳細に解析することで、界面の電荷量の定量化や、疎水性界面におけるイオンの水和構造を通じて、界面イオンの局在性の評価が可能であることも報告されるようになった[4, 5]。この手法を用いて二次元ナノ材料界面の解析を行うことで、種々の電極界面の分子描像を取得することが可能になると考えられる。実際に、従来法とヘテロダイン検出 SFG 法を用いて、近年、グラフェン界面分子環境が多数報告されてきた[6-9]。

このようにグラフェンに代表される二次元ナノ材料電極上の界面の水の構造は注目を集めている。しかし、HER 活性を示すナノ材料のシステムに SFG 分光法を適用するには、大きな技術的課題がある。上述の先行研究では、化学気相成長法で合成された cm 規模のグラフェンや剥離法で作製された複数層に積み上がったグラフェン界面での遠視野による 100 ミクロンスケールの空間領域を対象とした界面の水分子の水素結合様式に関する研究が行われてきた。既存の SFG 分光法は、微小空間の情報を平均値として認識してしまうため、化学気相成長法で避けることのできない構造欠陥や電荷不純物の影響を評価することができず、数ミクロンスケール

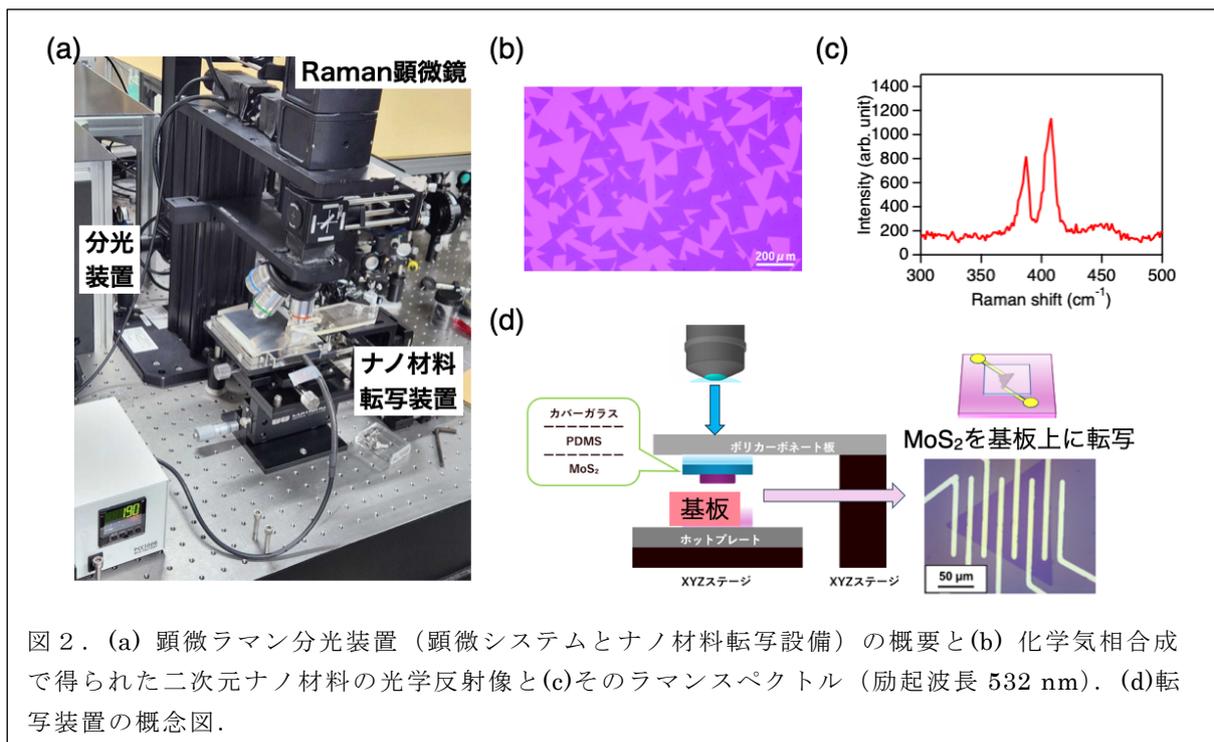
ルの多くの二次元材料の界面情報の取得が困難であった。さらに多くの場合、ヘテロダイン検出 SFG 分光法を利用していないため、配向を含めた真の界面の水の構造が不明であった。

そこで、本研究では、このヘテロダイン検出 SFG 分光法の分解能を向上させるべく、顕微ヘテロダイン検出 SFG 分光システムを構築し、さらにそのシステムを用いて、数マイクロスケールの多種の二次元ナノ材料上の構造欠陥・局所電荷と水分子の空間的な水素結合様式を解像し、HER 反応活性に直結する、これまで明かされていなかった界面分子描像の解明を初期の目標とし研究に取り組んだ (図 1)。



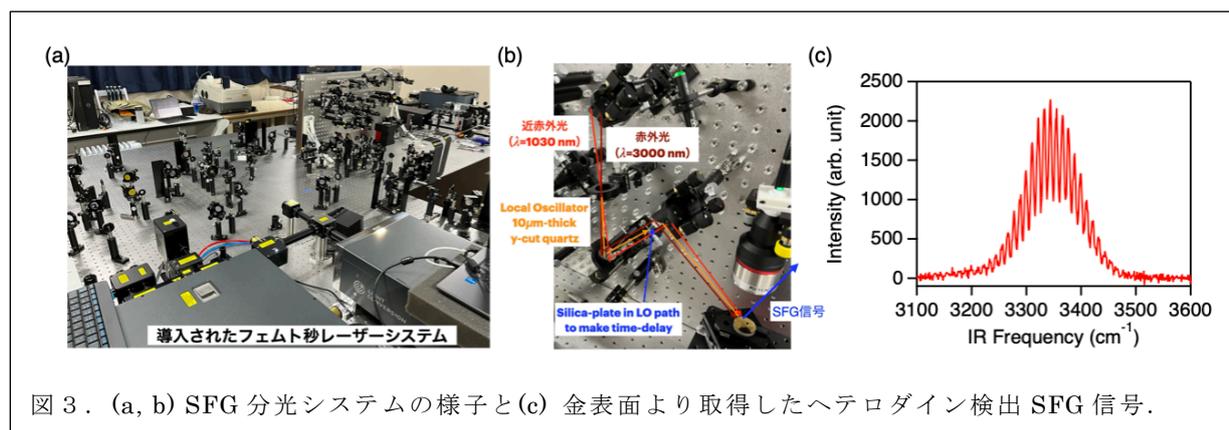
2. 顕微ラマン分光システムとヘテロダイン検出 SFG 分光システムの構築の経過について

本報告では、まず本研究の第一段階である二次元ナノ材料の評価装置である顕微ラマンシステムとヘテロダイン検出 SFG 分光システムの構築について記載する。まず二次元ナノ材料の層数などの品質を評価するための顕微ラマン分光法装置は、研究計画通りに 2023 年度内に構築を完了した。図 2 にその自作顕微ラマン分光システムと、2024 年 4 月に導入された化学気相合成炉を用いて合成した二硫化モリブデンナノシートのラマンスペクトルを示す。サイズと



しては、一辺 50 ミクロン以上の単結晶ナノシートの合成条件を確立し、ラマンスペクトルの二硫化モリブデンの A_{1g} ($\sim 405 \text{ cm}^{-1}$) モードと E_{2g} ($\sim 385 \text{ cm}^{-1}$) モードのピーク位置から、単層の二硫化モリブデンナノシートが生成していることを確認した。さらに 2024 年 8 月には、顕微ラマンシステムにホットプレートと位置マニピュレータを拡張することで、様々な基板に合成した二次元ナノ材料を転写するシステムを構築した。転写条件については、文献[10]ですでに報告をしているポリマー転写法を用いることができる。このように二次元電子材料の品質を評価、そして SFG 分光測定を行うためのサンプル作製に関する研究環境の整備は完了したと考えている。

また本研究の主要装置となる SFG 分光装置に関しては、当初の予定では 2024 年 4 月頃までにフェムト秒レーザーを導入予定であったが、レーザーシステム選定や政府調達の手続きなどの滞りのため、最終的に 2024 年 7 月末に導入となった。本研究で構築する SFG 分光システムは、従来のチタンサファイアフェムト秒レーザーと異なる高繰り返しの高輝度光源を用いる。そのシステムの最適化のため、従来の SFG 分光システムで利用してきた光学素子類の再選定を行った。SFG 分光法では、界面の振動子を振動励起するための中赤外光パルスと、その振動子を仮想励起状態へアップコンバージョンするための近赤外光パルスをサンプル位置まで誘導し、時間的空間的にオーバーラップさせる必要があり、それぞれの光路を、ビーム径などを調整しつつ構築した。また SFG 分光測定の波長分解能を決めるアップコンバージョン光を狭帯域化する必要があるため、自作の 4 f パルスシェーパーを構築した。このパルスシェーパーを構築する際に、初期の検討で反射型回折格子を検討したが、ビームポインティングが安定せず断念した。そこで熱膨張や素子のダメージを軽減させるため、透過型回折格子を用いてパルスシェーパーを構築し、狭帯域化を達成した。アップコンバージョンのビーム幅は $\sim 14 \text{ cm}^{-1}$ 程度であり、サンプル位置で $2 \mu\text{J}$ 程度の強度となった。中赤外光についても $2 \mu\text{J}$ 程度となった。それを用いて、y カット水晶から参照 SFG 信号を発生させ、金表面よりヘテロダイン SFG 信号を検出することができた。このように SFG 分光システムに関しても、光学素子の選定を大方終了した。この知見を元に、顕微 SFG 分光システムの構築に進む。



3. 電極界面のイオン局在性の評価法の開拓について

スピノフではあるが、2023 年度から 2024 年にかけて、電極界面におけるイオンや水分子の局在構造や水素結合様式の解明するための界面構造解析法の開拓を目指し、上述のヘテロダイン検出 SFG 法を用いて、モデル電極界面として、気液界面におけるイオンの局在性の評価法の構築に取り組んだ。具体的には、重水-空気界面に存在する気相に OD 基を突き出した重水

分子の HD-SFG 信号強度 (Free-OD 基 SFG 信号) に着目し、ヨウ化物イオンが空間的にどのように界面に局在しているのか評価した。イオン種の界面活性を定量的に評価するため、偏光依存 SFG (PD-HD-SFG) 測定を行い、異なる偏光状態の組み合わせで $\text{Im}\chi_{yyz}^{(2)}$ と $\text{Im}\chi_{zzz}^{(2)}$ スペクトルを取得した (図 4 (a, b))。バルクのヨウ化ナトリウム濃度 $[\text{NaI}]$ を 2 M 以上に増加させると、2730 cm^{-1} 付近の Free-OD 基 SFG 信号は著しく減少し、6 M 付近では純重水溶液の Free-OD 基 SFG 信号の半分程度の強度となった。この $\text{Im}\chi_{yyz}^{(2)}$ と $\text{Im}\chi_{zzz}^{(2)}$ スペクトルの信号強度比から、界面の Free-OD 基の数密度 (N_s) を見積もったところ、図 4 (c) に示すように、ヨウ化物イオン濃度の上昇に伴い、数密度が著しく減少していることが分かった。シミュレーションとの比較の結果、界面はヨウ化物イオンではなく、三ヨウ化物イオンによって支配されていることがわかった (図 4 (d))。これは水の界面構造の定量的評価が、界面のイオン環境を高精細に解き明かせることを示すだけでなく、界面におけるヨウ化物イオンから三ヨウ化物イオンの自然発生過程が、エアロゾル形成の鍵となるヨウ素の気中への放出経路になるのではないか？という新たな環境化学的知見を与える結果となった [11]。

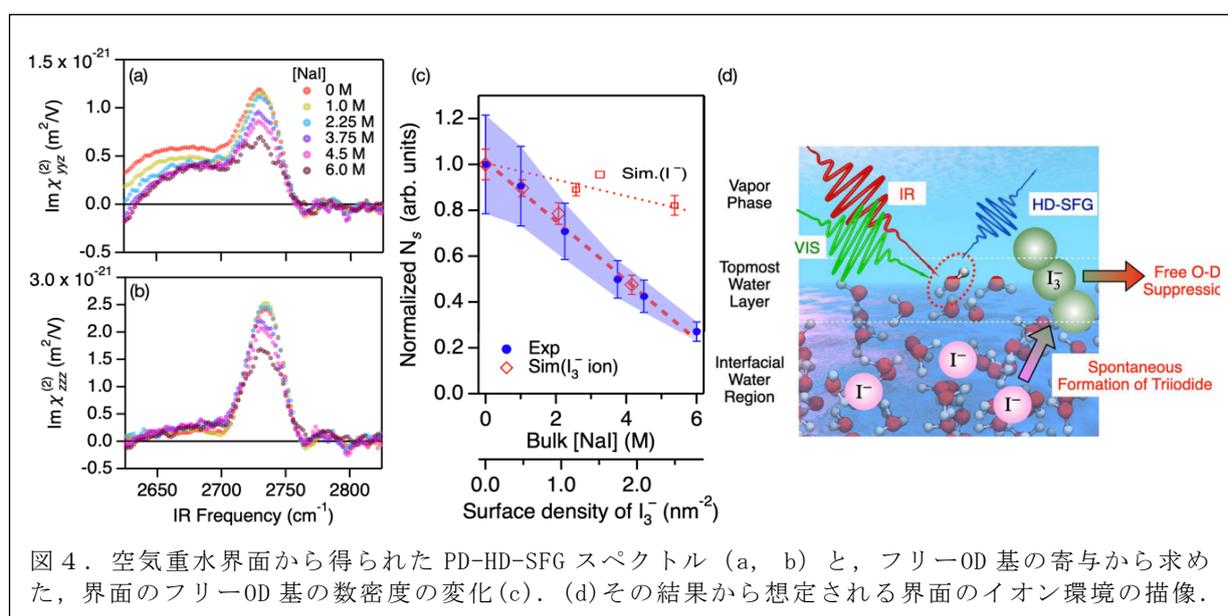


図 4. 空気重水界面から得られた PD-HD-SFG スペクトル (a, b) と、フリーOD 基の寄与から求めた、界面のフリーOD 基の数密度の変化 (c). (d) その結果から想定される界面のイオン環境の描像。

4. まとめ

本助成期間では、顕微ラマン分光装置の構築は完了し、SFG 分光装置の導入は遅れたものの 2024 年内には稼働を予定している。2024 年度内には顕微 SFG 分光システムの構築に取り掛かる。これまでに発展させてきた SFG 分光法を用いる疎水性界面におけるイオン種の評価法を用いて、電極界面の水和構造とイオンの局在性の評価に取り組んでいく所存である。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、公益財団法人天野工業技術研究所から多大なご支援を頂きました。ここに記して謝意を示します。

参考文献

- 1) Voiry, D., Yang, J. & Chhowalla, M. Recent Strategies for Improving the Catalytic Activity of 2D TMD Nanosheets Toward the Hydrogen Evolution Reaction. *Adv. Mater.* **28**, 6197–6206 (2016).

- 2) Pető, J. *et al.* Spontaneous doping of the basal plane of MoS₂ single layers through oxygen substitution under ambient conditions. *Nat. Chem.* **10**, 1246–1251 (2018).
- 3) Nihonyanagi, S., Mondal, J. A., Yamaguchi, S. & Tahara, T. Structure and Dynamics of Interfacial Water Studied by Heterodyne-Detected Vibrational Sum-Frequency Generation. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **64**, 579–603 (2013).
- 4) Seki, T. *et al.* Real-time study of on-water chemistry: Surfactant monolayer-assisted growth of a crystalline quasi-2D polymer. *Chem* **7**, 2758–2770 (2021).
- 5) Seki, T. *et al.* Ions Speciation at the Water–Air Interface. *J. Am. Chem. Soc.* **145**, 10622–10630 (2023).
- 6) Montenegro, A. *et al.* Asymmetric response of interfacial water to applied electric fields. *Nature* **594**, 62–65 (2021).
- 7) Kim, E. *et al.* Wettability of graphene, water contact angle, and interfacial water structure. *Chem* **8**, 1187–1200 (2022).
- 8) Wang, Y. *et al.* Direct Probe of Electrochemical Pseudocapacitive pH Jump at a Graphene Electrode. *Angew. Chemie Int. Ed.* **62**, e202216604 (2023).
- 9) Wang, Y. *et al.* Chemistry governs water organization at a graphene electrode. *Nature* **615**, E1–E2 (2023).
- 10) Seki, T., Ihara, T., Kanemitsu, Y. & Hayamizu, Y. Photoluminescence of CVD-grown MoS₂ modified by pH under aqueous solutions toward potential biological sensing. *2D Mater.* **7**, 034001 (2020).
- 11) Seki, T. *et al.* Spontaneous Appearance of Triiodide Covering the Topmost Layer of the Iodide Solution Interface Without Photo-Oxidation. *Environ. Sci. Technol.* **58**, 3830–3837 (2024).