

電気化学反応追跡に用いる SERS 活性基板についての研究

(産総研・FC-Cubic) 八木一三、太田鳴海

【緒言】

燃料電池電極触媒における電極反応は、多電子移動反応であり、反応種や中間体、さらに生成物の表面吸脱着が付随するために複雑となる。特に、カソード触媒上で進行する酸素還元反応(ORR)では、反応中間体の著しい低濃度と短寿命が予想されており、中間体の検出自体滞っている。つまり、このような反応の機構を明らかにするためには、その場かつ高速で反応を追跡することが可能な手法が必須である。表面増強振動分光法は、電極表面に吸着したサブモノレイヤー量の分子を定量的かつ実時間で追跡できる手法として発展しており、反応追跡に最も適した手法の一つであろう。しかしながら、ORR では、予想される反応中間体が含酸素吸着種であり、これまでの超高真空下における金属表面吸着酸素種についての研究から、表面増強赤外反射吸収分光(SEIRAS)法や表面和周波発生(SFG)分光法などを利用しにくい低波数領域($400\sim 1100\text{ cm}^{-1}$)に吸収バンドが顕れることが予想される。水溶液に“埋もれた”表面において、低波数領域にアクセス可能な振動分光法は、表面増強ラマン散乱(SERS)分光法に限られる。従来、SERS 分光は、金や銀などの貴金属表面を電気化学的に粗らし、無秩序に形成されたナノメートルスケールの微細構造を用いてきたが、最近になって貴金属ナノ粒子やナノロッドを用いてナノ構造制御された SERS 活性基板が登場している。さらに、貴金属ナノ構造の表面に白金やパラジウムなどの触媒金属を超薄膜として積層することで、触媒金属上での SERS 計測も実現されている。ただし、ORR 反応機構の研究では、金属表面に酸化皮膜が形成/還元される電位領域での電極電位制御が必須であり、酸化皮膜形成/還元に伴う溶解により、SERS 活性な微細構造自体が計測中に崩壊あるいは変質する可能性がある。ナノ構造に基づく局在表面プラズモン(LSP)電場増強を利用した SERS 計測であるかぎり、計測中のナノ構造変化は LSP 共鳴バンドのシフトや増強ファクターの変化に繋がるため、致命的であろう。これに対し、構造的に強靱と考えられるマイクロメートルスケールの立体周期構造に伝播型の表面プラズモンを閉じ込めて SERS 用の電場増強を実現する新しい試みが報告されるようになった[1,2]。今回我々は、このマイクロメートルオーダーの周期構造(プラズモニック結晶構造)により電極表面に一樣な表面増強能を有する新規 SERS 活性平滑金電極を調製し、これを用いた電極反応その場観察を行ったのでその結果について報告する。

【実験方法】

プラズモニック結晶構造は光リソグラフィ法及び異方性エッチングを利用し、Si 基板上へ逆ピラミッド型ピットを格子状に配置することで作成した。プラズモニック構造形成後、さらに Si 基板表面へ熱酸化膜を作成し、その表面上へチタン固着層及び金電極層をスパッタリングにて成膜することで金電極とした。また、金の代わりに白金をスパッタすることにより白金基板も作製した。顕微レーザーラマン散乱分光装置(ブルカー-SENTERRA、励起光波長 785nm)と、分光電気化学セルおよびポテンシostatを組み合わせて使用することで、電極電位制御下における電極表面からの SERS スペクトルをその場計測した。また、プラズモニック結晶構造におけるプラズモン共鳴バンドの特定のため、紫外・可視分光光度計もしくは顕微反射分光光度計により反射スペクトル計測も実施した。

【結果および考察】

今回作成した金膜電極のプラズモン結晶構造部及び平滑部についてその表面を SEM で観察した(図1)ところ、プラズモン結晶構造部が $2\ \mu\text{m}$ ピッチの格子状に配列した一辺 $1.5\ \mu\text{m}$ の正方開口部を持つピットにより構成されていることがわかった。また、プラズモン結晶構造部及び平滑部どちらも直径約 $50\text{--}100\ \text{nm}$ の粒子が密に詰まった表面であり、 $0.5\ \text{M}\ \text{H}_2\text{SO}_4$ 水溶液中で測定した電流-電位曲線(図2)からその表面粗さは 1.1 (ピット内の凹部面積は幾何学的に考慮)と非常に平滑であるとともに、その表面は主に(111)面で構成されていることもわかった。

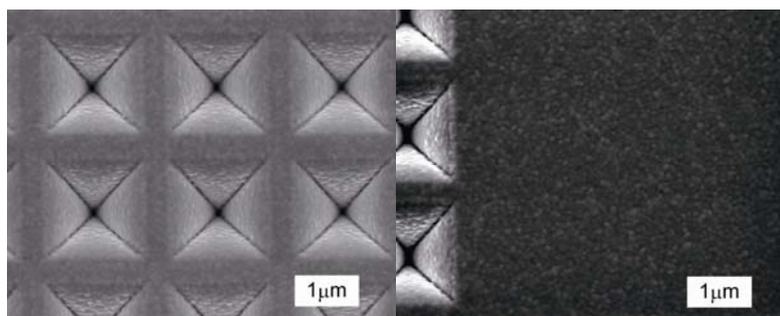


図1 金膜電極表面の SEM 像(倍率:2万倍)。プラズモン結晶構造部(左)と平滑部(右)。

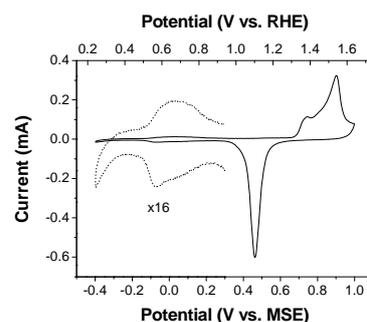


図2 $0.5\ \text{M}$ 硫酸水溶液における金膜電極の CV。掃引速度: $50\ \text{mV/s}$ 。

次に、金表面上にチオフェノールの自己組織化単分子層を構築し、その表面からの SERS 測定を行った。プラズモン結晶構造部の金膜表面からは、測定場所に依存せず再現性良く SERS が観測されたのに対し、平滑部の金膜表面からは全く SERS が観測できなかった(図3)。このことから今回製作した金膜電極は、hot-spot を有しないナノメートルスケールで平滑な金膜により全体を構成され、なおかつプラズモン結晶構造部においては表面プラズモン定在波を効果的に励起できることがわかる。最後に、この基板を作用極とし、ピリジンの吸着挙動について電極電位を変えながらその場 SERS 測定を実施した。 $1015\ \text{cm}^{-1}$ に金表面への化学吸着に由来するピークが観測された。このピークはより負の電位帯で低波数側へ移動し、より正の電位帯では波数変化は無いものの強度が徐々に低下してゆく挙動を示した。これらの挙動はステップ方向を変えサイクルしても再現することから、前者は電極電位変化に伴う吸着ピリジン分子の吸着配向変化を捉えたものであり、後者はより正電位で起こる金表面の酸化膜形成に伴う吸着ピリジン分子の濃度減少を捉えていると考えられる。

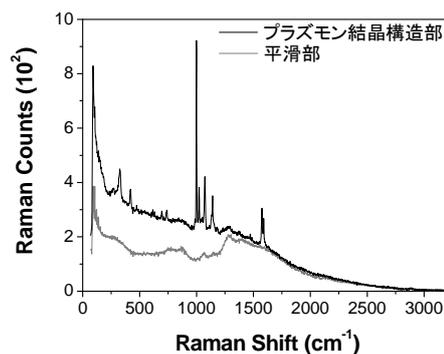


図3 チオフェノール自己組織化単分子層で覆われた金膜表面からのラマン散乱スペクトル。(—)プラズモン結晶構造部と(---)平滑部からのスペクトル。

参考文献

- [1] N.M.B. Perney et al., *Opt. Exp.* **14** (2006) 847.
- [2] N.M.B. Perney et al., *Phys. Rev. B* **76** (2007) 035426.