

表面増強振動分光基板による電極／溶液界面の振動計測

(技術研究組合 FC-Cubic*, 北大触セ**) ○八木 一三*、猪熊 喜芳*、野村 芳*、太田 鳴海*

【緒言】

固体高分子形燃料電池 (PEFC) の電極触媒についての研究開発では、カソード触媒に重点が置かれている。その理由としては、PEFC におけるエネルギーロスの大部分を占めるものが、酸素還元反応 (ORR) の活性化過電圧に依るためであり、耐久性の面からも酸化雰囲気にも晒されるカソード触媒の劣化が著しいことなどが挙げられる。ORR については現状でも反応中間体に関する観測例が少なく、反応機構に関する知見も限られている。これまで、我々は表面増強ラマン散乱 (SERS) 分光法や表面増強赤外吸収分光 (SEIRAS) 法に利用可能な表面増強振動分光用基板を形成し、ORR 反応中間体の検出を試みてきた。実際、半円筒 Si プリズム上の Au/Ti スパッタ膜を電気化学アニーリングにより SEIRA 活性化した Au(111) 配向性膜を用いて、酸素分子への 1 電子還元による OOH 種の生成とその周辺の分子配置 (微視的描像) を得ることに成功している。しかしながら、Si プリズムを用いた SEIRAS 法では 1000 cm^{-1} よりも低波数領域にアクセスすることが難しく、電極触媒として優れた性能を有する Pt 表面において形成されることが予想される OH 種や原子状酸素の振動を捉えることはできない。そこで、より低波数領域の振動バンド検出に有利な SERS を用いるため、2 次元プラズモニック結晶基板[1-3]を用いた *in situ* 電気化学 SERS 計測を平行して進めている。

一方、Pt を用いた SERS 計測は元々 SERS 活性化した Au や Ag 等の sp 金属上に超薄膜として形成した、いわゆる pseudomorphic film での観測例が多く、Pt とは異なる電子状態を有する表面での結果と考えるべきである。Pt そのものからの信号を得るため、我々は Pd などの d 金属において単分子層からの SERS が観測されている球状セグメントボイド (SSV) 型のプラズモニック結晶を Pt メッキにより調製し、表面に構築した自己組織化単分子層からの SERS を得ることができている。

本発表では Pt-SSV における SERS 計測と併せて、SEIRAS により電極表面のアニオン吸着と電極反応に対する影響についての研究に進展があったので、報告する。

【実験方法】

SSV 基板の調製は、スライドガラス上に 3.5 nm の Ti 密着層を介して Au もしくは Pt をスパッタ成膜した基板を用い、その表面に 25 nm ポリスチレン (PS) ビーズの単粒子膜を Rapid Convection Deposition もしくはディップコートにより形成し、さらにその隙間を Au もしくは Pt メッキで埋めてゆく方法で行った。基板をメッキ浴の液面から少しずつ引き上げながらメッキを行うことで、金属膜の厚みに勾配を持たせ、開口部の直径とボイド内部の表面積を変化させることができる。メッキ後に基板ごと THF に浸漬することで、PS ビーズが溶解し、結果として SSV アレイが得られる。このようにして調製した基板の SERS 活性は、p-アミノチオフェノール (pATP) や p-メトキシフェニルイソシアニド (pMPI) などの分子の自己組織化膜 (SAM) を形成し、ラマン顕微鏡下、He-Ne レーザー光を照射し、測定した。電気化学 SERS 測定は、基板を分光電気化学セルに固定し、電解質溶液をフローしながら、同じ顕微鏡下、電位印加状態で測定した。

SEIRA 活性基板については、半円筒 Si プリズム底面に Au/Ti (25 nm/5 nm) スパッタ膜を形成し、硫酸もしくは過塩素酸水溶液中で二重層領域に相当する電位範囲を 1h 掃引し、(111)配向でラフネス係数が 2.3~2.5 程度の表面を得た[4]。必要に応じて、数原子層分の Pseudomorphic Pt 層を SLRR 法により形成した。このようにして調製した金属薄膜を分光電気化学セルに取付け、ATR 配置で FT-IR 測定を行うことで、SEIRA スペクトルを得た。

【結果および考察】

Fig.1 は、直径 600 nm の PS ビーズを鋳型として製作した Au-SSV 基板の SEM 像である。Au メッキ時にメッキ浴から基板を引き上げながら成膜することで、Au 膜厚に勾配が形成され、結果としてボイドの開口径が基板内の位置に応じて変化していることがわかる。この基板に pATP の SAM を形成し、ラマン計測を行うと、分子由来の振動バンドを計測することができ、その強度は Au 膜厚に依存することがわかった。また、Au-SSV では、励起光強度を上げても再現性良くラマンスペクトルが計測できたが、Pt-SSV では強度の増大により振動バンドが減衰し、観測できなくなることから、SAM の脱離が起こりやすいことが示唆される。一方で、励起光エネルギーを落とし、長時間の露光を行うと、Pt-SSV においても pATP からの SERS 信号が取得でき、膜厚に依存した強度変化が観測された。Au-SSV のリム部分にのみ Pt を析出した Pt/Au-SSV についても Au ボイド内の SPP 定在波を Pt リムに集束させることを目指し、検討した。

一方、SEIRAS を用いた電極触媒反応におけるアニオンの影響評価については、これまで Au 電極に過塩素酸アニオンが吸着した状態でも、酸素を導入すると、酸素分子が過塩素酸アニオンを押しのけて吸着する様子を観測できていた[5]が、これを硫酸アニオンに代えると、ほとんど酸素分子によるアニオン吸着層への影響が観測されなかった。より燃料電池電極触媒の状態に近いパーフルオロアルキルスルホン酸を用いた検討を進めているほか、ピンホールフリーな Pt 薄膜を SEIRAS 活性 Au 表面に形成した電極でも検討を進めている。

本研究は、NEDO「固体高分子形燃料電池実用化推進技術/基盤技術開発/MEA材料の構造・反応・物質移動解析」ならびに科研費特定領域「光・分子強結合場」の支援を受けて実施した。

【参考文献】

- [1] T.A. Kelf et al., *Phys. Rev. B*, **74**, 245415 (2006)
- [2] P.N. Bartlett et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 7399 (2007)
- [3] N. Ohta and I. Yagi, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 17603 (2008)
- [4] N. Ohta, K. Nomura and I. Yagi, *Langmuir*, **26**, 18097 (2010)
- [5] N. Ohta, K. Nomura and I. Yagi, submitted.

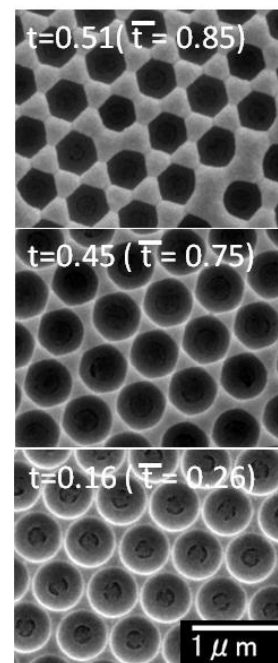


Fig. 1 SEM Images of Au-SSV templated by PS beads with a diameter of 600 nm.