

粒子埋込型 SSV プラズモニック結晶基板の調製とその SERS 活性

(FC-Cubic¹, お茶大共通機器セ²) 猪熊 喜芳¹, 太田 鳴海¹, 八木 一三^{1,2}

Preparation of SSV plasmonic crystalline substrate retaining templates and its SERS activity

(FC-Cubic TRA¹, Ochanomizu Univ.²) Kiyoshi Inokuma¹, Narumi Ohta¹, Ichizo Yagi^{1,2}

【序】

固体高分子形燃料電池 (PEFC) については、高効率・低コスト化を目指して様々な研究が行われているが、カソード触媒の酸素還元反応 (ORR) 機構の解明もその一つである。この反応は活性化過電圧が大きく、燃料電池の効率を低下させる最大の要因である。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。

我々は、ジェネレーター・コレクター測定型の電気化学マイクロ流路による時間分解測定と表面増強ラマン散乱 (SERS) 分光法を組み合わせた測定系を構築することにより、ORR 中間体の検出を目指しており、現段階では、この測定系に適した SERS 活性電極の調製を試みている。

我々は、球状セグメントボイド (SSV) 型のプラズモニック結晶を SERS 活性基板として用いている。これは、ポリスチレンなどの球状粒子を配列したコロイド結晶膜を鋳型として金属を電析することで作製でき、鋳型粒子の大きさや電析する金属の厚みを変えることで、ボイド曲率や開口部の直径が異なる SSV アレイを得ることが可能となる。通常、鋳型の粒子を除去することで SSV アレイが得られるが、粒子を除去せずにそのまま残すと「粒子埋込型 SSV プラズモニック結晶基板」となり、粒子による Whispering Gallery (ささやきの回廊) モード とボイドによるプラズモンがカップリングし、plasmonic WGMs を生じる[1]。

本発表では、SERS 活性基板の調製方法と各種条件でラマン測定した PWGMs による SERS 活性の結果を報告する。

【実験】

スライドガラス上にスパッタコートにより 3.5 nm の Ti 密着層を介して Pt 膜を形成した上に、金を電解めっきして、金膜基板を作製した。ポリスチレン (PS) 粒子の単分散液に界面活性剤としてドデシル硫酸ナトリウム (SDS) を加え、コロイド結晶作製の懸濁液を調製した[2]。この溶液をセルに入れ、金膜基板を垂直に浸し、ディップコーターでゆっくりと引上げる事で、基板表面にコロイド粒子が並び、コロイド結晶膜が出来る。

作製したコロイド結晶膜に金を電析すると、PS 粒子の間に金が析出し、コロイド結晶膜を鋳型とした Au-SSV アレイを作製できる。この時、基板を金のメッキ浴 (PG-25) に垂直に浸し、引き上げながら Au 電析することで、厚み勾配を有する粒子埋込型 Au-SSV プラズモニック結晶基板 (Au-SSV 基板) を作製した。

SERS 活性は、基板を p-アミノチオフェノールや 1,4-フェニレンジイソシアニドのエタノール溶液

に浸漬して基板表面に分子の自己組織化膜(SAM)を形成し、ラマン顕微鏡下、レーザー光の波長と対物レンズの倍率を変えて測定した。また、基板ごと DMF に浸漬させてポリスチレンを溶解することで、PS 粒子を除去した通常の SSV 基板に調製してのラマン測定も必要に応じて行った。

【結果と考察】

ディップコートによるコロイド結晶の形成機構は次のように考えられる。基板と懸濁液の界面に出来たメナス部分の溶媒が蒸発し、蒸発分を補うように沖合から溶媒が流れてくる。この流れに乗ってコロイド粒子が基板表面まで移動し、基板に付着する。この時、コロイド粒子の付着量に対応した速さで基板を引き上げると、基板表面に粒子が一層で並んだコロイド結晶膜が出来る。

引上げ速度やコロイド懸濁液の濃度に応じて、溶媒の蒸発量を変えることが出来れば、任意の速度と濃度で、一層のコロイド結晶膜を安定して作製することが可能となる。溶媒の蒸発量は室内の湿度によっても変わるが、セルに入れた懸濁液表面の高さ(セル上部からの深さ)でも変わることが分かり、液面の深さを調整することでコロイド結晶膜が安定して作製できる様になった。

SSV 基板の勾配制御には、ディップコーターを用いた。コロイド結晶膜基板を金のメッキ浴にゆっくりと浸ける事で PS 粒子の間に溶液を行き渡らせ、電析開始後一定時間経過で引上げ開始、任意の時間で電析を終了した。引上げ開始の時間と電析時間を制御することで、粒子径に応じた膜厚とした。

作製した Au-SSV 基板は、ボイドの開口径が基板内の位置に応じて変化しているの、場所をずらしながら測定することで、膜厚に依存したラマンスペクトルを測定できる。Fig.1 は、直径 800 nm の PS 粒子を鑄型として製作した粒子埋込型 Au-SSV 基板を PDI 分子を吸着させる前に測定したもので、鑄型の PS に由来する振動バンドが 1000 cm^{-1} 付近のピークとして観測できる。レーザー波長 633 nm, 785 nm で測定したスペクトルをボイド膜厚の順(下から上に厚くなる)に並べている。厚くなるに従い、785 nm では、ラマン信号とバックグラウンドが弱→強→弱と変化しているが、633 nm では、ラマン信号の強度に変化はなく、バックグラウンドが強弱を繰り返している。膜厚依存性だけでなく、粒径依存性もあることが示唆される結果となった。

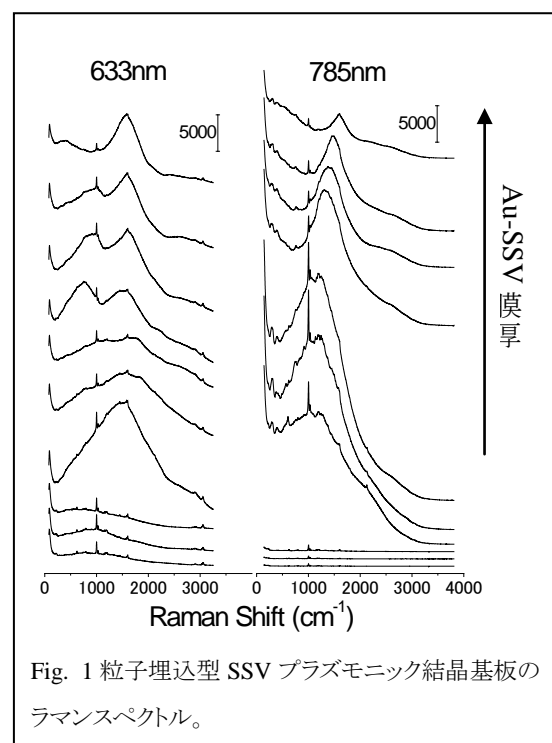


Fig. 1 粒子埋込型 SSV プラズモニック結晶基板のラマンスペクトル。

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] R. M. Cole et al., Phys. Rev. Lett., 97, 137401 (2006)
- [2] E. C. H. Ng, K. M. Chin, and C. C. Wong, Langmuir, 27, 2244 (2011)