

2B05

(001)面配向を持つアナターゼ TiO₂ ナノシート/グラフェン系ハイブリッド材料に関する理論的研究
(東大院工¹, 東大院・生研², 独立行政法人科学技術振興機構・CREST³)

○増田 泰之^{1,3}, Giorgi Giacomo^{2,3}, 山下 晃一^{1,3}

Theoretical study of Anatase TiO₂ (001)-oriented Nanosheet on Graphene Hybrid Materials.

(The Univ. Tokyo¹, Inst. Ind. Sci. The Univ. Tokyo², JST. CREST³)

○Ysuyuki Masuda^{1,3}, Giorgi Giacomo^{2,3}, Koichi Yamashita^{1,3}

【はじめに】光触媒材料としてよく知られる TiO₂ は安定かつ安価であり、毒性も低いことから非常に実用的な材料であると考えられている。しかし、一般的な TiO₂ の結晶系であるアナターゼは 3.2eV と大きなバンドギャップを持つことから、387nm 以下の波長の紫外光のみにしか応答せず、太陽光のエネルギーの大部分が存在する可視光～近赤外光を活用できないことが問題となっている。この問題を解決するために、TiO₂ に対して不純物のドーピングや色素の担持などを行うことで、可視光領域の利用効率を向上させることを目指した研究が数多くなされている。

近年このような研究においてグラフェン TiO₂ 複合材料が注目されている^{[1][2]}。このグラフェン TiO₂ 複合材料に関してこれまでに様々な研究が行われる中で、複合系においてはグラフェンおよび TiO₂ 単体のみでは見られない可視光応答性を発現することが実験的に確認されているが、複合系における光への応答性の変化に関する電子描像からの理解は現時点では不十分であると考えられている。そこで本研究では新たな TiO₂ 材料として注目される TiO₂ ナノシート^[3]をモデルに用い、グラフェンとの複合界面の原子構造に着目し、密度汎関数法に基づく電子状態計算を用い考察を行うことで、複合系における界面構造と光の応答性の関連について知見を得ることを目指した。

【計算手法】グラフェン-TiO₂ 複合材料の界面構造が電子状態に与える影響について考察を行うために本研究では、アナターゼ(001)面を配向した TiO₂ ナノシートとグラフェンを接合したモデルを複数用意した。それぞれのモデルを図 1 に示す。

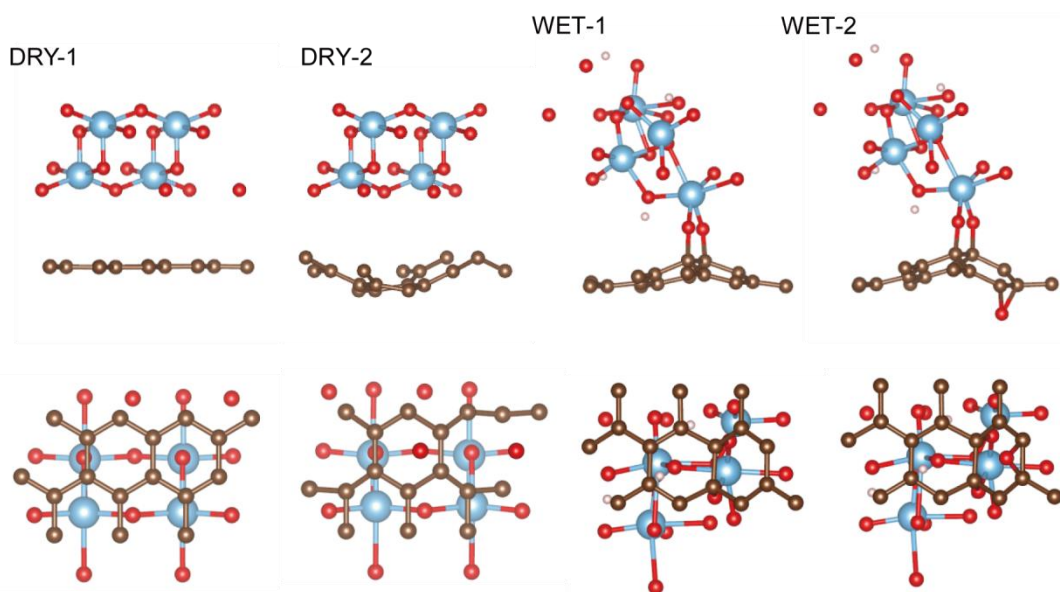


図 1. グラフェン-アナターゼ TiO₂ ナノシート複合モデル

全ての計算は VASP5.2.12 を用いた PAW 法で行い、交換相関汎関数には GGA-PBE を用いた。また各モデルの吸収スペクトルにはついては乱雑位相近似(RPA)の下で計算を行った。図 1 に示した各モデルはグラフェンおよびアナターゼ(001)面から積層する TiO₂ 二層分にあたる TiO₂ ナノシートを含み、真空層を 15 Å 以上含むスラブ近似を用いた周期境界条件の下で計算を行った。二つの DRY モデルは TiO₂ ナノシート/グラフェン間に化学結合を有さないモデルであり、DRY-2 はグラフェン構造に欠陥を含むモデルである^[4]。また二つの WET モデルは TiO₂ ナノシート/グラフェン間に化学結合を有し、材料合成の際によく用いられるグラフェンオキシド前駆体による残留酸素を想定して、WET-2 ではグラフェンにおける酸素濃度が WET-1 とは異なるものを用意した。

【結果と考察】 各モデルについて構造の最適化を行い、最適化された複合材料構造に対してバンド計算を行った。バンド計算の結果より、複合界面において化学結合を有さないモデルである DRY-1 および DRY-2 においてはグラフェン単体および TiO₂ ナノシート単体で電子構造が保たれることが示唆された。一方で、化学結合を有するモデルである WET-1 および WET-2 では、グラフェン由来のバンド構造が確認されずグラフェンと TiO₂ ナノシートが電子的に強く混成していることが示唆された。また、各バンドに対する原子軌道の寄与を調べたところ、WET-1 および WET-2 の化学結合を有する系では DRY-1 および DRY-2 の化学結合を有さない系に比べてグラフェンの C2p 軌道と TiO₂ ナノシートの Ti3d 軌道が強く混成することが確認された。

化学結合を有する複合系では TiO₂ ナノシート単体とは大きく電子構造が異なるため、光学特性が TiO₂ ナノシート単体とは異なることが予想される。図 2 に化学結合を有する系である WET-2 モデルおよび TiO₂ ナノシートの吸収スペクトルについて計算したものを示す。これらの結果より、WET-2 複合系では 2.0eV 付近に TiO₂ ナノシート単体では見られなかったピークが現れることが確認された。WET-2 モデルにおける各バンドへの原子軌道の寄与を調べたところ、この新たなピークに対応する長波長領域での遷移にはグラフェン部分と TiO₂ ナノシート部分をアンカーする化学結合に寄与している酸素原子の O2p 軌道が大きな役割を果たしていることが示唆された。

当日は各モデルにおける界面構造および電子状態について述べると共に、前述の吸収スペクトル、およびそれに関わる原子軌道の寄与について詳細に議論を行う予定である。

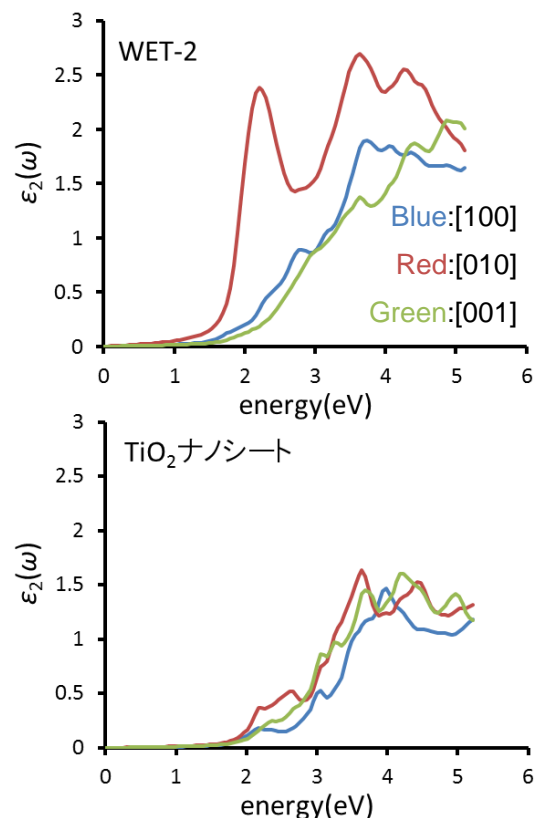


図 2. WET-2 モデルの吸収スペクトル

【参考文献】

- [1] G. Williams et al. *ACS Nano*, 2, 7, 1487, (2008)
- [2] Y. Zhang et al. *ACS Nano*, 5, 9, 7426, (2011)
- [3] M. Palummo et al. *J. Phys. Chem. C*, 116, 34, 18495, (2012)
- [4] A. L. Ivanovskii. *Russian Chemical Reviews*, 81, 7, 571, (2012)

2B-06

酸素欠損サイトを含む TiO₂におけるバンド吸収端励起由来の キャリアダイナミクス

(京都大院・理¹、東理大・理²) ○白井健次¹、渡邊一也¹、杉本敏樹¹、工藤昭彦²、
松本吉泰¹

Dynamics of carriers excited at the band edge of TiO₂ with surface oxygen vacancies

(Kyoto U.¹, Tokyo U. of Science²) ○Kenji Shirai¹, Kazuya Watanabe¹, Toshiki Sugimoto¹, Akihiko
Kudo², Yoshiyasu Matsumoto¹

【序】本田・藤島効果が発見されて以来、太陽エネルギーを再生可能エネルギーへと変換する有力な方法として太陽光による水の完全分解があげられ、このための高効率な光触媒の開発が期待されている。光触媒の高効率化への大きな障害は光励起により生成された電子-正孔対の再結合反応である。したがって、触媒反応機構の解明には、まず光照射により生成したキャリアダイナミクスの理解が重要である[1]。この理解のためには、光触媒の電子構造や光励起により生成されたキャリアが、そのサイズやそれが置かれた化学的環境によりどのように変化するかを知ることが重要である。しかし、特に、もっとも再結合反応が有効に起きる電子-正孔対生成直後の数 10 ps 程度の時間領域のキャリアダイナミクスの環境依存性については

系統的な研究例はまだ少ない。
そこで本研究では、粒径の異なる 2 種類のアナターゼ型の TiO₂ を対象とし、酸素および水雰囲気下でのキャリアダイナミクスを系統的に調べた。

【実験】試料には、数 100 nm および数 10 nm の粒径を持つアナターゼ型の TiO₂ の粒子を用いた。これらを CaF₂ 板にスキージ法によって薄膜を作製して使用した。これを真空セルに取り付け、酸素や水を導入し、光触媒の化学的環境制御を行った。過渡吸収の測定にはポンプ光としてフェムト秒 Ti:Sapphire パルスレーザーの 2 倍波(400nm)および 3 倍波(266 nm)を用い

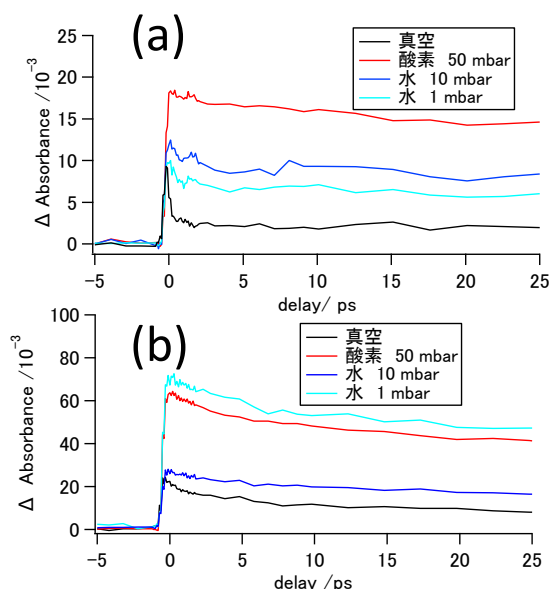


図 1 環境を変化させたときの(a)TiO₂ (数 100 nm)および(b)TiO₂ (数 10 nm)における 400 nm ポンプ、2500 cm⁻¹ プローブでの過渡吸収。

た。また、プローブ光には Ti:Sapphire パルスレーザーを OPA および DFG 過程によって変換した 2500 cm^{-1} の中赤外光を用いた。過渡吸収の時間変化は、プローブ光のサンプルからの透過光強度をポンプ光からの遅延時間の関数として測定することにより得た。また、定常状態の赤外吸収スペクトルは同試料を FT-IR で測定することによって得た。

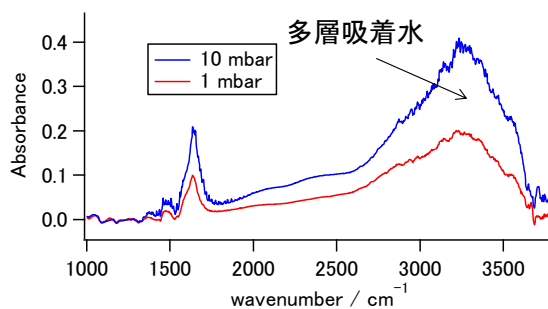


図 2 FT-IR によって観測した TiO₂ (数 10 nm) 粒子に吸着した水の赤外吸収スペクトル。

【結果と考察】図 1 にさまざまな環境下での 400 nm ポンプ、 2500 cm^{-1} プローブの過渡吸収を示す。TiO₂ における赤外領域の吸収は伝導帯の電子の伝導バンド内、および浅いトラップ準位から伝導バンドへの遷移に帰属されている[2]。まず、数 100 nm の粒径をもつ試料(図 1(a))では、真空下において 400 fs 程度の寿命を持つ緩和が観測された。真空下では酸素欠損サイトに由来する電子状態がバンドギャップ内に形成され、この速い減衰は、光励起によって生じたこの状態に局在した電子と正孔の再結合、あるいはこの状態に生じた正孔と伝導バンド内の電子との再結合に起因すると考えられる。酸素、および水雰囲気下でこの速い減衰成分が消失するのは、酸素欠損サイトへの酸素の分子状吸着、あるいは水の解離吸着によりこのバンドギャップ内電子状態が消失するためである。

次に、数 10 nm の粒径をもつ試料 (図 1 (b)) では、排気しても上記の速い減衰成分は観測されなかった。その代わりに、酸素雰囲気下では吸収強度が著しく増大し、水雰囲気下においては 1 mbar で吸収強度が大きく増加するが 10 mbar では著しく減少することがわかった。水雰囲気下で測定した赤外吸収スペクトル(図 2)では、1 mbar に比べて 10 mbar の場合に水素結合をした吸着水が明らかに増大している。これらの結果から、数 10 nm のナノ粒子においては吸着する分子の種類、および特に水の場合はその吸着量によってナノ粒子の電子状態が鋭敏に影響を受け、特にバンド端近傍の励起波長では著しく励起効率が変化すると考えられる。

266 nm 励起においては、数 100 nm の粒径の試料では環境による変化は現れなかったが、数 10 nm の試料では 400 nm 励起に比べると顕著ではないが同様な環境依存性が観測された。266 nm 励起がバルク励起であるのに対して、400 nm 励起はバンド吸収端励起であり、表面の欠陥準位を主に励起する。したがって、本研究で観測した環境依存性は、数 100 nm の試料ではバルクとは異なる電子構造をもつ表面電子系のみが鋭敏に環境の影響を受けるが、数 10 nm の試料では試料全体の電子構造が吸着種により大きな影響を受けることを示唆している。

[1] A. Fujishima et al., Surf. Sci. Rep., **63**, 515 (2008).

[2] A. Yamakata et al., J. Mol. Catal. A: Chemical, **199**, 85 (2003).

電極表面構造と分子吸着構造に関するギャップモード SERS 研究

(北大院理¹・JST さきがけ²・物質・材料研究機構³)池田 勝佳^{1,2}・胡 建¹・魚崎 浩平³Gap-mode SERS study on molecular adsorption structures
on atomically defined electrode surfaces(Hokkaido Univ.¹・JST-PRESTO²・WPI-MANA, NIMS)Katsuyoshi Ikeda^{1,2}・Jian Hu¹・Kohei Uosaki³

【はじめに】表面増強ラマン散乱(SERS)は、金属表面に吸着した分子を高感度かつ選択的に計測することの出来る振動分光法である。しかし、表面増強効果の起源がプラズモン共鳴励起によることから、ナノ構造を導入した金属表面を使用することが本質的に求められる。このような表面では、原子レベルでの表面構造制御は困難であり、電極と分子間の相互作用が規定できない原因となっていた。このような金属-分子界面の計測から得られる情報は、極めて限定的なものとならざるを得ず、SERS の利用が期待される溶液中での *in situ* 観察において問題となっていた。全反射プリズム法による平滑金属面での SERS 測定も報告されているが、単結晶金属のような原子レベルで表面構造を制御した電極面への適用は、特に電気化学環境では難しい状況にある。また、強い表面増強効果が得られる金属種にも制約があり、分子との相互作用の詳細に興味もたれる触媒金属表面では適用困難という問題も抱えている。これに対して我々は、上記 2 つの問題を改善するギャップモードプラズモンを利用する SERS 測定法を開発し、各種金属の単結晶表面において、吸着単分子層の構造解析を行ってきた。本研究では、電極触媒の活性との相関に興味もたれる電極表面構造と表面吸着分子構造の関係について、電極表面のステップ-テラス構造やエピタキシャル金属層の構造が表面吸着分子に与える影響をギャップモード SERS 法で調べた。

【実験】火炎溶融法により作成した金単結晶ビーズのファセットもしくはそのカット面を利用し、Au(111)構造規制電極とした。電極表面の Pd 原子層修飾は、アンダーポテンシャル析出法(UPD)にて行った。図 1 は Au(111)表面における Pd の UPD に伴う電流-電位曲線である。0.6 V 付近の小さなピークはステップサイトへの Pd 析出、大きな電流ピークはテラスサイトへの Pd 析出に相当する。Pd 析出電位の制御によって、Au(111)のステップサイトのみの選択的 Pd 修飾もしくはテラスも含めた全面を単原子層修飾することが可能である。このような電極に、

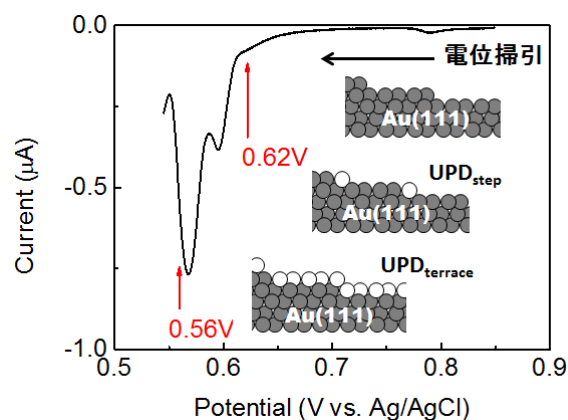


図 1. Au(111)表面上の特定サイトへの Pd 単原子層修飾

モデル分子として 4-chlorophenylisocyanide (CPI)分子の自己組織化単分子層を形成し、粒径 50 nm の Au ナノ粒子を単分散に吸着させて、ラマン測定用の試料とした。測定は、632.8 nm 励起にて 3 電極セルをセットした倒立顕微鏡にて行った。

【結果と考察】 図 2 は Au(111)ステップを選択的に Pd 修飾した試料に Au ナノ粒子を吸着させた様子を示している。負に帯電した Au ナノ粒子の静電吸着の強さは、分子層や基板金属の種類によって変化する界面ダイポールに影響される。Pd を位置選択的に修飾した試料表面では、図のようにステップラインに選択的に金ナノ粒子が吸着することが確認された。ラマン信号は金ナノ粒子直下でのみ増強されるため、ステップラインを選択的に測定することが可能になる。

図 3 はステップのみ Pd 修飾した基板と全面 Pd 修飾した基板で測定した SERS スペクトルの比較である。2000~2200 cm^{-1} 付近の νNC ピークは基板との相互作用の強さや吸着構造によって位置が変化することが知られている。ステップサイトの選択測定では、 $\nu\text{NC-Pd(atop)}$ に相当する位置にメインピークが観察された。一方で全面 Pd 修飾の基板では、 $\nu\text{NC-Pd(bridge)}$ のピークが支配的である。この結果は、ステップでは atop 吸着、テラスには bridge 吸着すると解釈することが出来る。このように、表面の原子レベルでの構造と分子吸着構造の関係を、試料表面の位置選択的な振動分光により明らかにしたのは初めてである。当日は、電気化学 SERS 測定の結果なども交えて報告する。

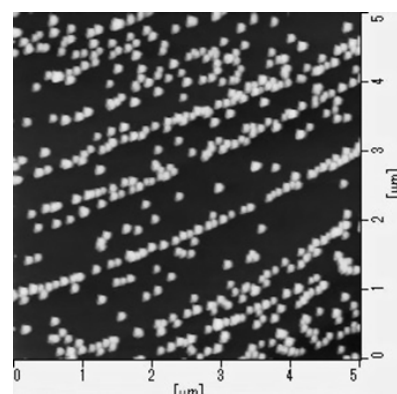


図 2. Au(111)ステップを Pd 修飾した試料に Au ナノ粒子を吸着させた様子を AFM 像

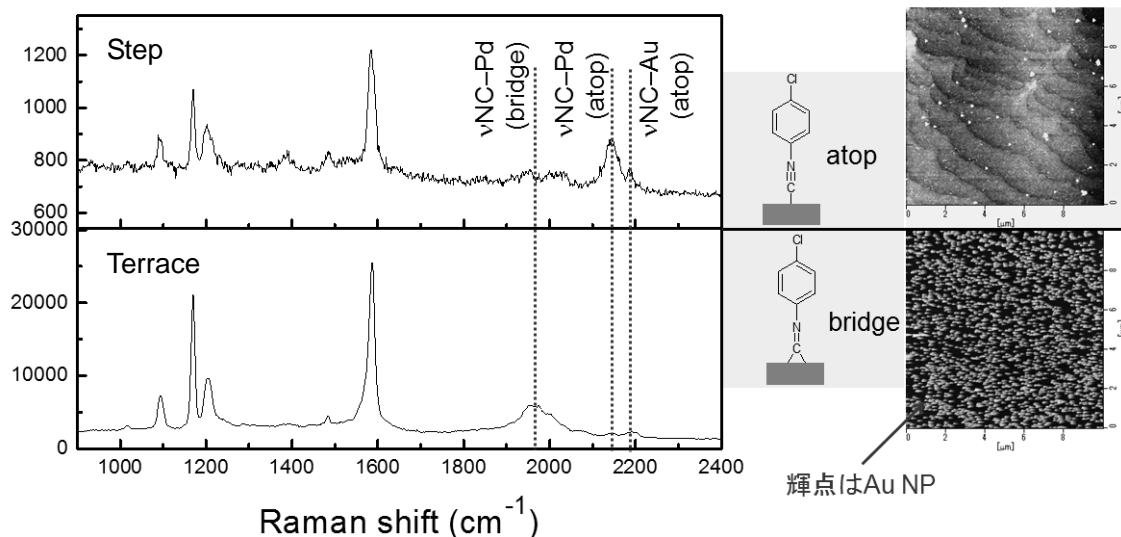


図 3. Au(111)ステップおよびテラスを Pd 単原子層修飾した表面におけるアリルイソシアニド分子の吸着構造解析。増強ラマンスペクトル(左)と AFM 像(右)

銀ナノコロイド微粒子の違いによる SERS 明滅現象への影響

(関学大院・理工¹、産総研・健康工学²)

○北濱康孝¹、荒木大知¹、伊藤民武²、尾崎幸洋¹

Effect of difference in colloidal silver nanoaggregates on blinking SERS

(Kwansei Gakuin Univ.¹, AIST²)

○Yasutaka Kitahama¹, Daichi Araki¹, Tamitake Itoh², Yukihiro Ozaki¹

【序】表面増強ラマン散乱 (SERS) は、単一分子レベルでも測定可能な超高感度振動分光法であるが、銀ナノコロイド微粒子の作製法や、微粒子凝集及び色素分子吸着のための塩添加に大きく影響される。これは、銀ナノ微粒子の形状や大きさによって局在表面プラズモン共鳴の度合いが変化し、凝集接点での増強電磁場に影響が及ぶ事が原因の一つと考えられる。今回、単一分子レベルで観測される表面増強ラマン散乱の明滅現象を、銀ナノ微粒子の作製法や添加する塩濃度を変化させて観測し、明暗保持時間の確率分布を冪乗則で解析した。その結果、作製法の違いで明状態保持時間の確率分布には違いが無いのに、暗状態保持時間の確率分布に違いが観測された。

【実験】アニオン性チアシアニン水溶液 (25 μ M)、NaCl 水溶液 (100, 10 mM)、銀ナノコロイド分散液を体積比 1:1:2 の割合で混合した。銀ナノコロイド分散液は硝酸銀水溶液にクエン酸ナトリウムを加えて加熱還元して作製した後[1]、室温で放置したものと氷水で急冷したものの二種類を用いた。これらの混合液をスライドガラスにスピコートし、1M NaCl 水溶液を滴下して銀ナノ微粒子凝集体をガラス上に定着させ、もう一枚のスライドガラスで挟んで試料とした。これに励起レーザー光 ($\lambda = 458$ nm) を照射し、顕微鏡と CCD ビデオカメラを用いて単一銀ナノ微粒子凝集体からの SERS を撮影し、強度の時間変化を測定した。

【結果と考察】 SERS が発現した・発現しない状態 (明・暗状態) が続いた時間 t ごとに発生回数をカウントし、その確率分布 $P(t)$ を算出した。図 1 はその確率分布を両対数グラフにプロットしたものであり、明状態は冪乗則

$$P(t) = At^\alpha、$$

暗状態は指数関数付き冪乗則

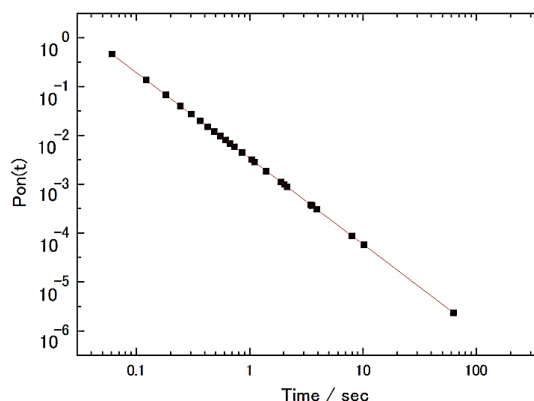


図 1 SERS 明状態時間の確率分布

$$P(t) = At^\alpha \exp(-t/\tau)$$

でフィットして、冪指数 α (図 1 における直線の傾き) を求めた。

添加する NaCl 濃度を高くすると、明状態の α が小さくなり、暗状態の α が大きくなった。これまでの研究から、プラズモン共鳴が強く起きている場合には明状態の α が大きくなり、暗状態の α が小さくなることが分かっている[2]。これは、プラズモン共鳴で増強された電磁場による光学トラップポテンシャルによって分子がホットサイトに長くとどまり、明状態である時間が長く、暗状態である時間が短くなるためである。今回の場合、塩濃度を高くすることで銀ナノコロイド微粒子が多数凝集して、その凝集体のプラズモン共鳴波長がレッドシフトしたと考えられる[3]。使用した励起波長は 458 nm なので、プラズモン共鳴の度合いが弱まり、明状態の α が小さく、暗状態の α が大きくなったと考えられる。

また、クエン酸を加え加熱還元して作製した銀ナノコロイド微粒子を室温で空冷したものと、氷水で急冷したものからの明滅現象 (NaCl 100 mM) を比較した。この場合、明状態の α には違いが見られなかったが、暗状態の α に違いが見られた (図 2)。これに関しては、作製法による銀ナノコロイド微粒子の違いが原因ではないかと考えている。明状態の原因となる銀ナノ微粒子の凝集接点は極微小な領域なので、違いはほとんど無いと思われる。一方、暗状態は分子がその他の銀表面に吸着している場合に起きるので、作製法の違いにより表面形状などが異なっていると、明滅現象の暗状態に違いが現れる事が予想される。実際、異なる温度下で作製後 24 時間経過させた銀ナノコロイド分散液のプラズモン共鳴波長とその線幅に違いが出る事が報告されている[4]。

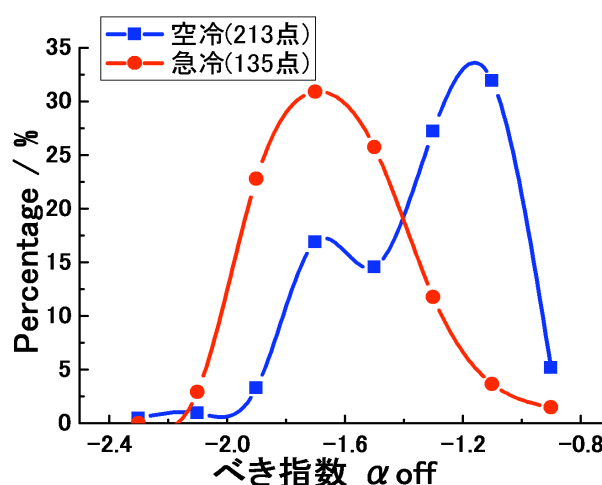


図 2 作製法の異なる銀ナノコロイド微粒子からの SERS 暗状態の冪指数のヒストグラム

【参考文献】

- [1] P. C. Lee, D. J. Meisel, *J. Phys. Chem.* **86**, 3391 (1982)
- [2] Y. Kitahama, Y. Tanaka, T. Itoh, Y. Ozaki, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 7439 (2011)
- [3] C. Ruan, W. Wang, B. Gu, *J. Raman Spectrosc.* **38**, 568 (2007)
- [4] A. Šileikaitė, J. Puišo, I. Prosyčevs, S. Tamulevičius, *Materials Science-Medziagotyra*, **15**, 21 (2009)

2B09

SERS 活性なプラズモニック結晶基板における 白金電極反応のその場計測

(北大院地球環境¹、技術研究組合 FC-Cubic²) 八木 一三^{1,2}、猪熊 喜芳²

In situ SERS Spectroscopy at Platinum Electrodes with Plasmonic Crystalline Structure

(Hokkaido Univ.¹, FC-Cubic TRA²) Ichizo Yagi^{1,2}, Kiyoshi Inokuma²

【緒言】

表面増強ラマン散乱 (Surface Enhanced Raman Scattering: SERS) を用いて電極表面の吸着種や反応中間体を検出する試みは、およそ 30 年前の SERS の発見にまで遡ることができる [1]。近年、金や銀などの SERS 活性な金属のナノ粒子の局在表面プラズモン (LSP) を利用したギャップモードによる増強が飛躍的な進展を果たしたが、反応が進行しているその場 (*in situ*) での表面・界面の観測にはギャップの保持が困難となり、自ずと限界がある。一方、表面プラズモンポラリトン (SPP) を利用した場合、反応進行状態での計測に支障はないが、その増強はギャップモードと比較すると著しく低い。プラズモニック結晶は、ナノ構造に基づく LSP と周期構造に基づく表面プラズモン定在波の両方を結合して更なる増強に活用できる可能性があるとともに、*in situ* 計測における支障も少ないと考えられる。我々は、プラズモニック結晶により実現した SERS 活性構造体 [2-4] をプローブとして、固体高分子形燃料電池 (PEFC) の電極触媒における酸素還元反応 (Oxygen Reduction Reaction: ORR) の機構解明に利用する研究を数年間に亘って継続してきた。研究の初期には市販の逆ピラミッドピットアレイ型のプラズモニック結晶 (Klarite[®]) をベースに外注で製作した基板を利用していたが、この構造では基板表面の金属を電極触媒として最も有用な Pt にすると、プラズモンの減衰が著しく、SERS 自体の観測ができなかった。Pt そのものからの信号を得るため、我々は Pd などの d 金属表面において単分子層からの SERS が観測 [3] 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 Pt-SSV 基板を調製し、その表面に構築した自己組織化単分子層からの SERS 信号 [5,6] を得ることができている。さらに、Pt-SSV で得られる SERS 信号は、電極触媒反応の速度論計測には不十分であるため、様々な工夫を重ね、Au で形成した SSV 基板 (Au-SSV) と同等の信号強度に到達し、白金表面上の酸素吸着種の検出が可能になった。

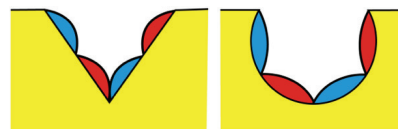


Fig. 1 (左) 逆ピラミッドピットおよび (右) SSV プラズモニック結晶基板の断面図と内部に形成されるプラズモン定在波の描像

【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、その表面に直径 200 nm ~ 900 nm のポリスチレン (PS) ビーズの単粒子膜を Rapid Convection Deposition [5] 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。“ささやきの回廊”モード (WGMs) と球状ボイド内のプラズモンがカップリングしたプラズモン WGMs [7] を利用するため、PS 鋳型球を除去せず、そのまま基板として利用した。球状ボイドと基板

最表面の金属を変えたハイブリッド基板を調製する場合には、一旦 SERS 活性金属の SSV 基板を調製した後、PS 鋳型球を保持したまま、目的金属の薄膜を表面制御酸化還元置換 (SLRR: Surface Limited Redox Replacement) 法[8]を用いて所望の原子層数で積層した。鋳型の PS 球を除去すると、リム部の Pt 原子層と球状ボイド内の Au が両方とも露出してしまいが、PS 鋳型球を残した場合に露出するのは Pt 表面だけになり、更に上述の WGMs を利用可能になることが予想される。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 (SAMs) を形成し、ラマン顕微鏡下、He-Ne もしくは半導体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。

【結果および考察】

Au-SSV(PS)基板最表面に SLRR で Pt を積層すると、電気化学測定で得られたサイクリックボルタモグラム (CV) の形状から、露出しているのは Pt 表面だけであることが確認できた。この手法で調製した、Pt 膜厚の異なる Pt/Au-SSV(PS)基板に pATP 分子の SAM を構築して測定したラマンスペクトルを Fig. 2 に示す。Au-SSV(PS)基板における SERS 信号と同等の強度が、リム部に Pt 10 原子層を形成した Pt/Au-SSV(PS)基板では得られているのに対し、Pt 膜厚を 10 nm (32 原子層)まで厚くすると、急激に減衰してしまうことがわかる。これは、PS 球と接した Au ボイド表面を伝搬して形成されたプラズモン WGMs がリム部に集束されても、10 nm の Pt 膜内でダンプされてしまい、増強には寄与しないことを意味している。ただし、今回の基板では SLRR による Pt 10 原子層の積層を行っているため、Pt 膜厚の不均一性は無視でき、ここで観測されたラマンスペクトルは、Pt 表面に吸着した分子からの信号と解して良い。講演では、実際に電気化学環境で実施した測定結果について報告する。

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」の支援を受けて実施した。

【参考文献】

- [1] M. Fleischmann, P.J. Hendra and A.J. McQuillan, *Chem. Phys. Lett.*, **26**, 163 (1974)
- [2] T.A. Kelf, Y. Sugawara et al., *Phys. Rev. B*, **74**, 245415 (2006)
- [3] M.E. Abedelsalam et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 7399 (2007)
- [4] N. Ohta and I. Yagi, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 17603 (2008)
- [5] I. Yagi, N. Ohta and K. Inokuma, *ECS Trans.*, **35** (25), 183 (2011)
- [6] I. Yagi, K. Inokuma and N. Ohta, *ECS Trans.*, in press (2013)
- [7] R.M. Cole, Y. Sugawara et al., *Phys. Rev. Lett.*, **97**, 137401 (2006)
- [8] M. Fayette et al., *Langmuir*, **27**, 5650 (2011)

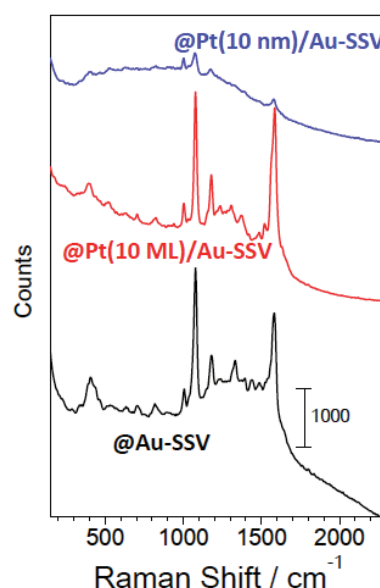


Fig. 2 Au-SSV(PS)のリム部に膜厚の異なる Pt 層を形成した基板に pATP 分子の SAM を形成した試料におけるラマンスペクトル。鋳型 PS 球の直径は 900 nm、ラマン計測は 785 nm を励起に用いた。

2B10

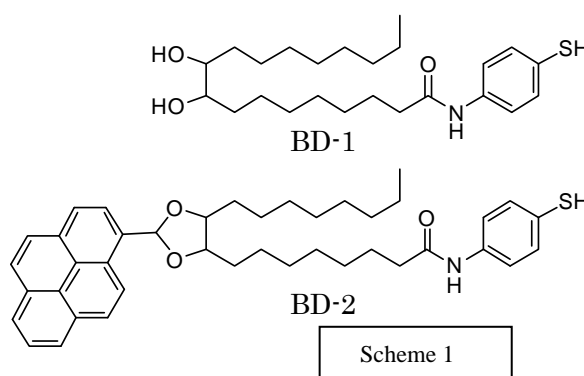
光機能性ベンゼンチオールを用いて創製した金ナノ粒子・ 金クラスターの分光研究

(鹿児島大院理工) ○蔵脇 淳一, 岡村 浩昭, 神長 暁子

Spectroscopic Studies of Gold Nanoparticles and Gold Clusters Prepared by Using Photofunctionalized Benzene Thiol Derivatives

(Kagoshima Univ.) ○Junichi Kurawaki, Hiroaki Okamura, Akiko Kaminaga

【序】一般に、原子・分子から構成される粒子は、粒径がナノスケールに達するとバルクとは異なる性質を示すようになる。金や銀のナノ粒子においては、金表面の自由電子による電場と光の振動電場が相互作用することで局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) が生じる。これまで、還元性安定化剤としてジヒドロキシ脂肪酸由来の種々のベンゼンチオール誘導体 (BDs) を用いて金クラスターや金ナノ粒子の一段階創製法について報告してきた [1, 2]。さらには、Scheme 1 に示す BD-1 や BD-2 を用いて金クラスター (AuC) や銀クラスター (AgC) の一段階創製にも成功した。今回我々が創製した BD-1 で保護された AuC (BD-1 保護 AuC) を、355 nm の波長で励起すると 450-460 nm にピークを有する発光スペクトルを示した。BD-1 保護金クラスターの分光特性や Jellium model を用いたクラスターサイズの計算とマスペクトルから主に $Au_9(BD-1)_6$ が生成していると結論付けた。本研究では、光機能性分子 BD-2 を用いた AuC や AuNP の創製とその分光特性に関する結果を詳報する。



【実験】

BD-1 保護 AuC の調製方法: エタノール 50 mL に 84.7 mg の BD-1 を溶かし 4.0 mM の BD-1 溶液を調製した。この溶液を攪拌して BD-1 を溶かした後、塩化金酸水溶液 (48.6 mM) を 1.03 mL 加え、3 分間激しく攪拌した。これを恒温槽 (25°C) にいれて 3 日間静置した。溶液の最終濃度は、 $[HAuCl_4] = 0.98$ mM、 $[BD-1] = 3.9$ mM とし、 $[HAuCl_4] : [BD-1] = 1 : 4$ とした。反応開始から 3 日経過後の溶液を遠心分離にかけ、上澄みを取り出し測定した。NMR 測定をする際には、一度乾燥させた BD-1 保護 AuC を重メタノールに再分散させた。

BD-2 保護 AuC の調製方法: THF 50 mL に 84.7 mg の BD-2 を溶かし 4.0 mM の BD-2 溶液を調製した。この溶液に塩化金酸水溶液 (48.6 mM) を 1.03 mL 加え、3 分間激しく攪拌した。容器を遮光した後、これを恒温槽 (25°C) にいれて 1 週間静置した。溶液の最終濃度は、 $[HAuCl_4] = 0.98$ mM、 $[BD-1] = 3.9$ mM とし、 $[HAuCl_4] : [BD-1] = 1 : 4$ とした。

【結果および考察】

BD-1 保護 AuC の生成 エタノール溶液中における BD-1 保護 AuC の生成過程を調べる目的で、各反応時間の吸収スペクトルを測定した。反応開始直後から中間体と推測される約 360 nm の吸収バンドが現れた。チオール基が塩化金酸と反応することで Au-S 錯体が形成され、Au-S 相互作用に基づく吸収バンドが現れたと考えられる。Au-S 錯体の吸収が 350 nm-400 nm 付近に存在することが報告されていることから推察して、BD-1 保護 AuC の吸収バンドは 355 nm であると推測した。励起波長 355 nm で発光スペクトルを測定したところ、最大発光スペクトルの極大波長は約 450 nm であり、Dickson らが提唱しているモデルによると、本研究で見出された金クラスターは、8-9 個の金原子から構成されていることが示された。一方、 ^1H -NMR スペクトルは、AuC との結合部位に近いベンゼン環とアミド結合の隣のプロトンの低磁場シフトを示しており、これは Au-S 相互

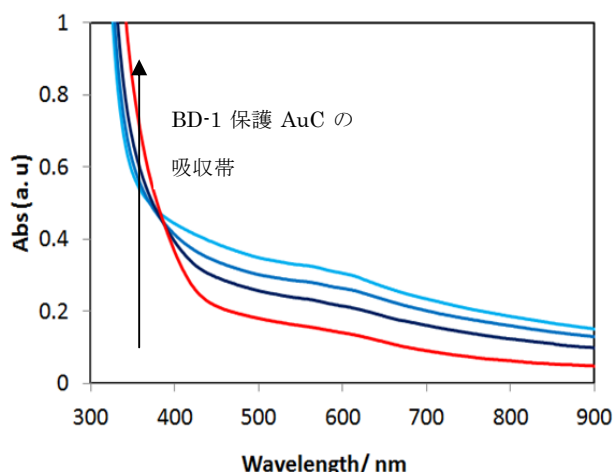


Fig. 1 BD-1 保護 AuC の吸収スペクトル

作用の存在を示唆している。さらに、Jellium model と MALDI-TOF -MS から主に $\text{Au}_9(\text{BD-1})_6$ を生成していることがわかった。また、本研究で用いた非プロトン性極性溶媒の双極子モーメントと発光波長に相関があることも示唆された。

BD-2 保護 AuC の生成 遮光した THF 溶液中で BD-2 保護 AuC の発光スペクトルを図 2 に示した。BD-2 溶液に塩化金酸溶液を添加した直後から消光が観測されているが、これは塩化金酸添加による重原子効果の影響が大きいと考えられる。さらに、2 週間後の発光スペクトルの強度が反応開始直後の発光強度と比較したところ、蛍光強度が減少していることから金クラスターの生成による BF-2 蛍光の消光が起こっていることが示唆される。反応開始直後と反応開始から 2 週間後の発光スペクトルを規格化したスペクトルとそれらの差スペクトルを求めたところ、得られた差スペクトルから BD-1 保護 AuC の発光波長と同じ 360 nm 付近に発光を示唆する結果が得られた。

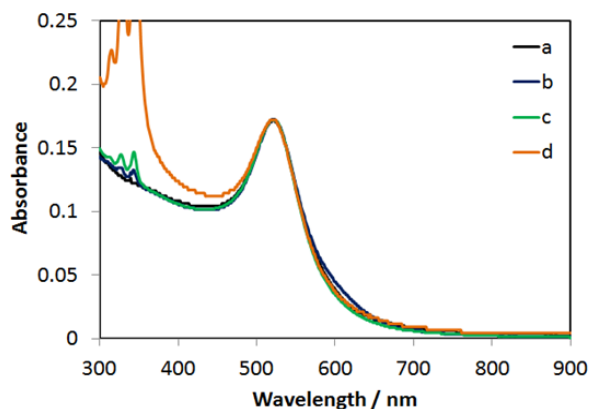


Fig. 2 BD-2 保護金ナノ粒子の吸収スペクトル

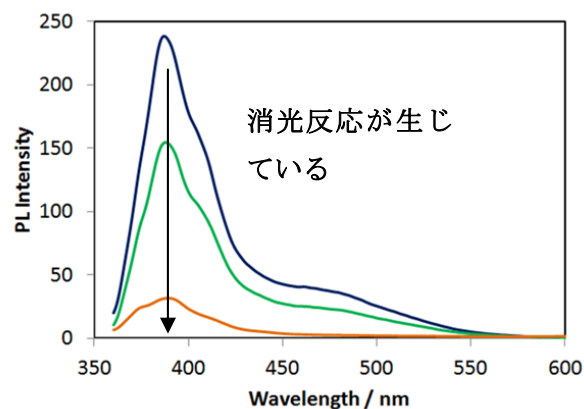


Fig. 3 BD-2 保護金クラスターの蛍光消光