

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た研究を進めていたが、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。

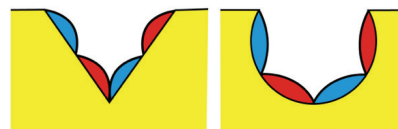


Fig. 1 (左) 逆ピラミッドピットおよび (右) SSV プラズモニック結晶基板の断面図と内部に形成されるプラズモン定在波の描像

【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うが、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)

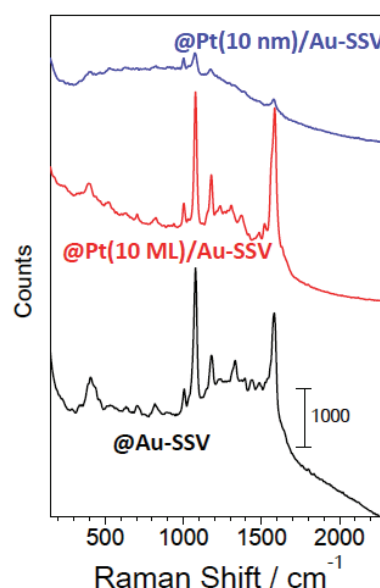


Fig. 2 Au-SSV(PS)のリム部に膜厚の異なる Pt 層を形成した基板に pATP 分子の SAM を形成した試料におけるラマンスペクトル。鋳型 PS 球の直径は 900 nm、ラマン計測は 785 nm を励起に用いた。