

2B11

粒子埋込型プラズモニック結晶基板における 電気化学 SERS 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 Plasmonic Crystalline Structure with Nanosphere Templates

(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。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。SERS 活性が低いものの、電極活性の高い Pt 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 [3] 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] を辛うじて得ることができた。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。ここでは特に SSV 内部の鑄型ビーズを残したときの増強能の向上と、それを用いた電極触媒反応のその場計測結果について報告する。

【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、その表面に直径 200 nm~900 nm のポリスチレン (PS) ビーズもしくはシリカ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。“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 鑄型球を除去せず、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 鑄型球を保持したまま、目的

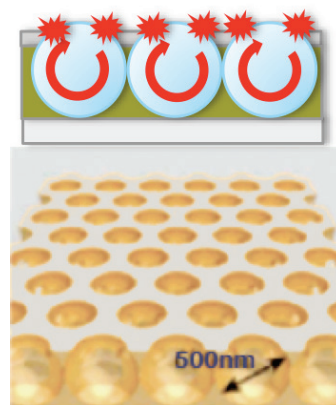


Fig. 1 粒子埋込型 SSV プラズモニック結晶基板の断面図と内部に形成されるプラズモン WGM 定在波の描像

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。また、PS粒子の代わりにシリカ粒子を鋳型とした場合は、粒子の除去が困難であるため、鋳型粒子保持状態の基板として使用した。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】

PSビーズを鋳型とした場合は、633 nm レーザーの照射により、容易にレーザー焼けが観測された。SEM 観察を行うと、レーザー光の照射により、粒子が分解してしまったと考えられる痕跡が認められ、特に酸化皮膜形成後に顕著であった。これはPtおよびAu酸化皮膜が可視光を吸収することから、ボイド内の温度が非常に高くなったと想定される。一方、鋳型をシリカビーズにした場合、レーザー焼けは認められず、安定した繰り返し測定が可能となった。測定条件が若干異なるが、シリカ粒子保持状態のPt(10 ML)/Au-SSV基板でも、PS粒子と同様に電位依存性のピークを測定できた(Fig.2)。ここで観測された 550 cm^{-1} 付近のピークは酸化皮膜もしくはPt-OHにおけるPt-O伸縮振動に帰属できる。

シリカ粒子SSV基板を用い、Ar、O₂、CO飽和雰囲気下の過塩素酸水溶液中で電気化学ラマン測定を行なった結果を報告する。

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.*, **45** (20), 103 (2013)
- [7] R.M. Cole, Y. Sugawara et al., *Phys. Rev. Lett.*, **97**, 137401 (2006)
- [8] M. Fayette et al., *Langmuir*, **27**, 5650 (2011)

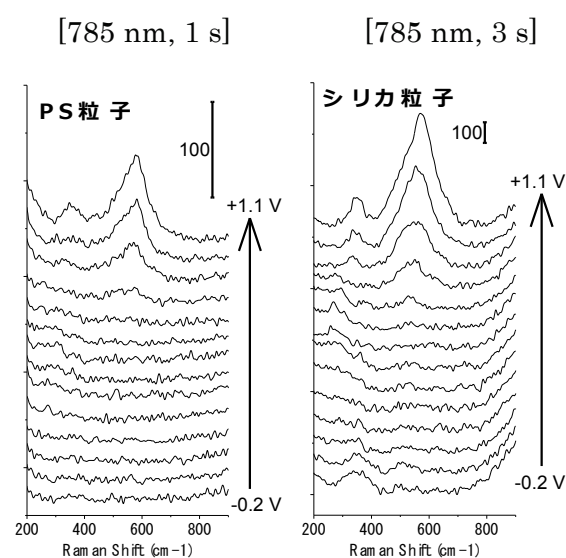


Fig. 2 200 nm PS球(左)とシリカ球(右)で作製したPt/Au-SSV基板の電気化学SERSスペクトル(アノード掃引)。溶液:0.1M HClO₄水溶液。参照極:Ag/AgCl