

2B12

表面増強ラマン観測による  
プラズモン誘起多電子移動反応中間体の追跡

(北大院理<sup>1</sup>, JST さきがけ<sup>2</sup>) ○鈴木健太郎<sup>1</sup>, 長澤文嘉<sup>1</sup>, 保田諭<sup>1,2</sup>,  
村越敬<sup>1</sup>

*In-situ* Surface-Enhanced Raman Scattering Observation of  
Plasmon-induced Multielectron Transfer Process  
using Au Nanostructured TiO<sub>2</sub> Electrode

(Hokkaido Univ.<sup>1</sup>, JST-PRESTO<sup>2</sup>) ○Kentaro Suzuki<sup>1</sup>, Fumika Nagasawa<sup>1</sup>,  
Satoshi Yasuda<sup>1,2</sup>, Kei Murakoshi<sup>1</sup>

【序論】

酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)電極を用いた水の光分解反応が発表されて以降、半導体を用いた光電極反応が注目を集めている<sup>1</sup>。水の光分解を酸素と水素の供給源として利用可能とすることを目的に、高効率化のための試みが盛んに行われている。Au ナノ構造体を酸化チタン表面に担持した電極では、その表面プラズモン共鳴 (SPR) を利用して水の光分解反応が可視-近赤外光照射によって進行することが報告されている。当該の系では Au ナノ構造体中で生じた SPR が電子-正孔対を形成し、励起電子の TiO<sub>2</sub> 伝導帯内への超高速注入に伴い、残された正孔によって水の酸化反応が進行し、酸素が発生すると考えられている<sup>2</sup>。SPR を介した電子移動では水分解反応を律速する 4 電子酸化反応が高効率で駆動されることから、SPR 波長の制御によって近赤外光の低エネルギー光子において水の分解が高い量子効率にて可能となる。しかし、その反応活性サイトやメカニズムについては未解明である。そこで本研究では高感度な観測手法である表面増強ラマン散乱(SERS)観測によってプラズモンが誘起する水の酸化プロセスの追跡を試みた。電気化学 SERS *in-situ* 観測を行い、電極表面における吸着種を評価することで反応メカニズムを検討した。当該の系における中間体の直接の観察は初めての知見となる。

【実験】 表面を親水化した TiO<sub>2</sub>(110)単結晶(Nb 0.05 wt %)表面に Angle-Resolved Nanosphere Lithography (AR-NSL)法を用いて、構造制御された Au ナノダイマー構造体を作製した(Au / TiO<sub>2</sub> 電極)。Au ナノダイマー構造体は強いプラズモン活性場として作用する(Fig.1)<sup>3</sup>。また比較のために導電性 ITO ガラス上においても同様の Au ナノダイマー構造を構築した(Au 電極)。Au 電極は水の電気化学酸化過程において反応プロセスが

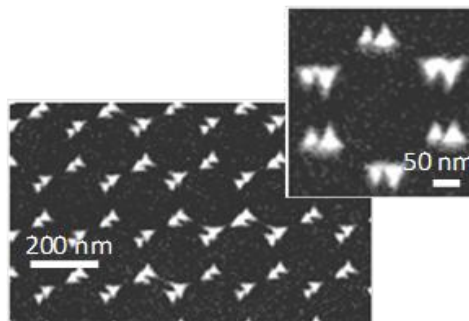


Fig.1. Au / TiO<sub>2</sub> 基板における SEM 像。

既知であることから比較観察に用いた。これらの電極を作用極として 3 極式セルを構築し、電気化学環境下にて励起光波長 785 nm での *in-situ* SERS 測定を行った。参照極に

は、Ag/AgCl 電極を用いた。電解質溶液には 1.0 M HClO<sub>4</sub> 溶液を使用した。本系ではラマン励起光が Au/TiO<sub>2</sub> 電極の電子-正孔対を誘起する励起光源としての役割も果たす。

### 【結果】

Fig.2 に Au 電極および Au/TiO<sub>2</sub> 電極における電気化学 SERS スペクトルを示す。Fig.2a に示される Au 電極の SERS スペクトルにおいては 1.2V より正電位側にて特徴的なラマンバンドが 550 - 600 cm<sup>-1</sup> および 800 cm<sup>-1</sup> 付近に観測された。これらのバンドはそれぞれ Au 表面酸化種の Au-O 伸縮振動、AuO-O 伸縮振動に帰属される。正電位分極によって Au 表面の酸化膜成長と酸素発生が進行し、波数のシフトとバンド強度の増大が観測された。これらの結果から 550 - 600 cm<sup>-1</sup> に観測されるラマンバンドは表面酸化膜に由来し、800 cm<sup>-1</sup> 付近に観測されるラマンバンドは O<sub>2</sub> 発生の前駆体となる反応中間種であることが示唆された。

Fig.2b に示される Au/TiO<sub>2</sub> 電極界面ではプラズモン励起が誘起する電子-正孔対によって水の酸化反応が進行するため、Au 電極に比べて負電位にてラマンバンドが観測された。Au 電極とは異なり電極電位に依存しない特徴的なラマンバンドが観測された。600 cm<sup>-1</sup> 付近に観測されたラマンバンドは、Au 電極の水の酸化反応初期に観測される Au-O 吸着種に帰属される。これより Au/TiO<sub>2</sub> 電極表面においては通常では反応初期においてのみ観測される吸着種から直接酸素が発生する可能性が示唆された。

以上、近赤外光照射下の Au/TiO<sub>2</sub> 電極でのプラズモン励起によって誘起される水の酸化過程では、暗下での電気化学分極と異なり、効率的な多電子移動が特徴的な単一中間体を経て進行することが明らかとなった。

### Reference

- (1) A. Fujishima *et al.* *Nature*, **1972**, 238.
- (2) Y. Nishijima *et al.* *J. Phys. Chem. Lett.*, **2012**, 3, 248.
- (3) F. Nagasawa *et al.* "Depolarization of Surface-Enhanced Raman Scattering Photons from a Small Number of Molecules on Metal Surfaces." in *Vibrational Spectroscopy at Electrified Interfaces*; John Wiley & Sons, Inc.: 2013, p 220.

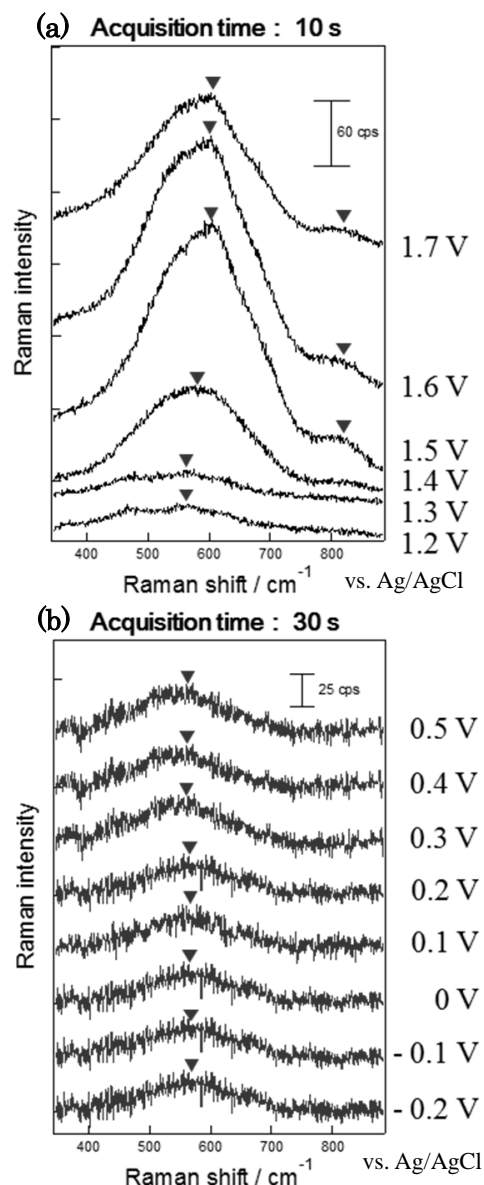


Fig.2. Au 電極 (a) および Au/TiO<sub>2</sub> 電極 (b) における電気化学 SERS スペクトル.