

金属ナノ構造における水素発生過程の in-situ 電気化学

表面増強ラマン散乱観測

(北大院理) ○南本 大穂, 保田 諭, 村越 敬

In-Situ Surface Enhanced Raman Scattering Observation of Hydrogen Evolution process on Metal-Nano Structures

(Hokkaido Univ.) ○Hiro Minamimoto, Satoshi Yasuda, Kei Murakoshi

【序】

ナノスケールで高度に制御された Au、Ag、Cu 等の微細構造体へ特定波長の光を照射すると、金属構造近傍に局在表面プラズモン共鳴の誘起が可能であることはよく知られている。光照射に伴い誘起された局在光電場空間内に存在する分子は非常に特異な光応答挙動を示し、このことは幅広い分野で応用が試みられている。また、光電場空間で、ラマン散乱強度が著しく増強され、それによって非常に高感度な分子反応プロセスの in-situ 評価が可能となる表面増強ラマン散乱(SERS)は非常に有用な手法と言える。現在までに、通常ラマン感度が低い水分子を電位制御環境下において SERS 観察する取り組みは数多く行われており、SERS 測定は水分子による電極反応の評価法として極めて有効であると認識されている。水分子を介した電極反応の中でも、とりわけ近年では半導体電極を用いた光電極反応が注目を集めている。様々な半導体電極が盛んに研究されているが、特に金属ナノ構造を修飾した半導体表面への光照射によって、金属表面でプラズモン励起によって励起電子-正孔対が生成し、電荷分離によって光電流が発生する系は非常に興味深い。この系では可視 - 近赤外光に対する高効率な光電変換によって、プラズモン共鳴を介して高い量子効率で多電子移動反応が誘起され、高効率な光電流発生や有用化学物質の光化学合成が期待される。電気化学界面において、水分子は自身が電子供与・受容体となるだけではなく、反応パスを規定する上で重要な役割を果たす。本研究では、電極表面における水素発生プロセスに着目し、様々な金属、金属構造修飾半導体電極を用いてプラズモン励起条件下において電気化学 SERS 観測によって水分子の吸着配向を in-situ 評価することで水分子やプロトンの反応過程の詳細な検討を行った。

【実験】

表面を親水化させた TiO₂(110)単結晶 (Nb 0.05 wt %)表面に Au を蒸着し、その後 500 °C で 30 min アニール処理を行うことによりランダムな島状構造の Au が担持された TiO₂(Au / TiO₂)電極を得た。一方で比較検討のために既報の方法に従って電気化学手法によって粗面

化した金属線電極も作製した。これらの電極を作用極として Figure. 1 に示すような 3 極式セルを構築し、電気化学電位制御下にて励起光波長 785 nm、もしくは 514 nm で in-situ 電気化学 SERS 測定を行った。

【結果と考察】

作製した Au/TiO₂ 基板を原子間力顕微鏡により観察した結果、粒径が 100 nm 以下の Au 粒子の一様な担持が確認できたため、この基板を用いて半導体表面における水分子の

電気化学 in-situ SERS 測定を行った。 Figure 2a には、表面を粗面化した Ag 電極と作製した Au / TiO₂ 電極をそれぞれ用いて水素発生電位領域において取得した水の SERS スペクトルを示している。1600 cm⁻¹ 付近に見られる振動バンドは水分子の変角振動に起因するラマンモードであり、より負電位側でラマン散乱強度が増大することが確認された。この散乱強度の増大は、水素発生反応に関与する配向変化等の情報を反映する重要なものである。さらに Ag 電極を用いた場合は励起光波長が 514 nm (約 2.4 eV) で SERS スペクトルが観測されたのに対し、Au / TiO₂ 電極基板を用いた場合は 785 nm (約 1.6 eV) にて Ag 電極より正電位領域にて同様のスペクトルが観測された。これは、水分子数と配向の差に加えて、水分子と金属電極表面の

相互作用によって生ずる電子準位のエネルギー差を反映している結果であると考えられる。以上より、水素発生反応に触媒活性を有しない金属電極系においても、プラズモン励起状態においては水分子と電極間に強い相互作用が生じ、その吸着構造に金属依存性が発現することを示唆していると考えられる。

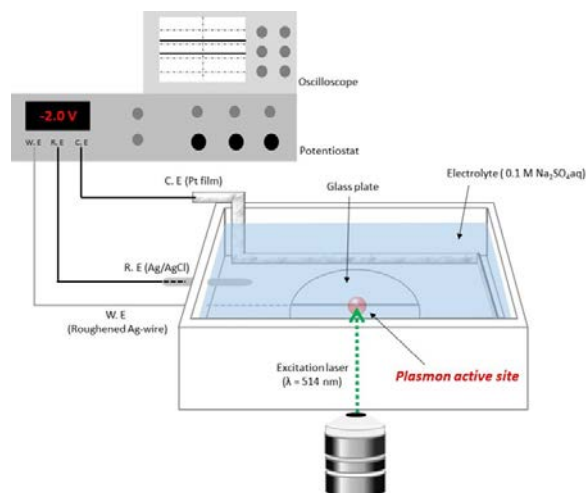


Fig. 1 Illustration of present experimental system.

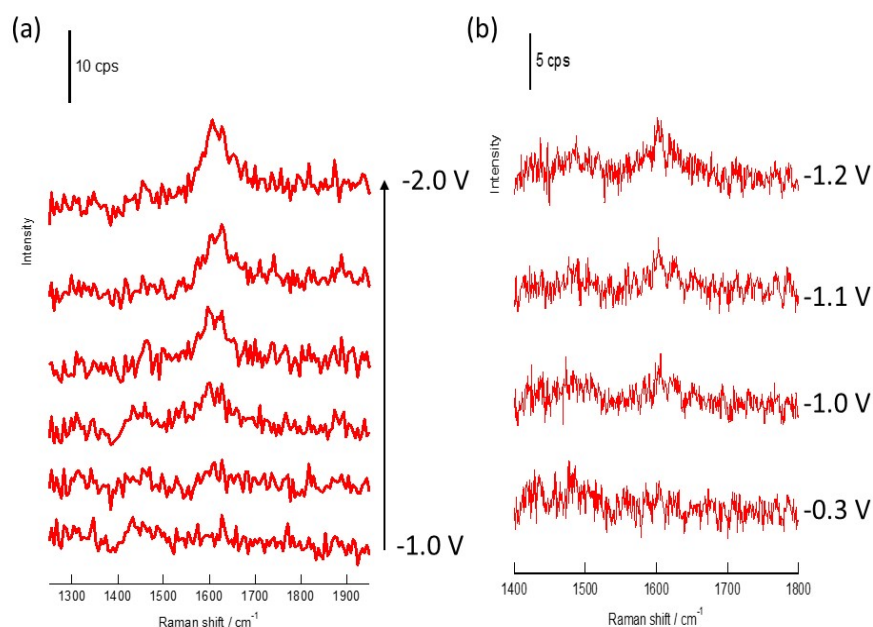


Fig. 2 SERS of water over (a) roughened Ag wire and (b) prepared Au/TiO₂ substrate in 0.1 M Na₂SO₄ solution from the potential of hydrogen evolution reaction regions. $\lambda = 514$ nm (a) and 785 nm (b).