

平成 30 年 5 月 25 日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13612

研究課題名(和文)電極触媒反応を追跡する表面増強テラヘルツラマン散乱分光装置の開発

研究課題名(英文)Development of Surface-enhanced Tera-hertz Raman Scattering Microscope to Monitor Electrocatalytic Reactions

研究代表者

八木 一三(Yagi, Ichizo)

北海道大学・地球環境科学研究所・教授

研究者番号：40292776

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究ではテラヘルツラマン分光法と表面増強ラマン散乱(SERS)を組み合わせ、燃料電池カソードで起こる酸素還元反応(ORR)や蛋白質・酵素など生体高分子を電極に固定した状態で駆動される電極触媒反応などに応用することを目的としている。光源や超狭帯域ノッチフィルタなどを検討し、He-Neレーザー光源に市販のブラッググレートノッチフィルタ(BNF)を組み合わせた光学系を従来のラマン顕微鏡に組み込み、テラヘルツラマン顕微鏡を構築した。電極反応において変化が予想されるナノ構造体のフォノン計測が可能かどうか見極めるため、金クラスターを計測した結果、明確なバンドを観測した。

研究成果の概要(英文)：In the present study, the combination between THz-Raman and surface enhanced Raman scattering (SERS) is applied to monitor the oxygen reduction reaction (ORR) at fuel cell cathode and electrocatalytic reactions at protein- or enzyme-modified electrodes. After the careful selection of laser source and ultra-narrow band notch filter, He-Ne laser and the combination of commercial 90/10 beam splitter and Bragg grate notch filter (BNF) were selected and introduced to the home-made Raman microscope, resulting in the construction of THz Raman microscope. To estimate the possibility to observe the phonon in the nanostructures which will change during electrode reactions, gold nanoclusters were measured by THz Raman microscope and clear phonon bands depending on the cluster shape were observed.

研究分野：界面物理化学

キーワード：テラヘルツラマン分光 表面増強ラマン散乱 金クラスター 金ナノロッド 白金ニッケルナノフレーム  
白金パラジウム単結晶

### 1. 研究開始当初の背景

テラヘルツ (THz) 領域 (広義では 0.1~10 THz, 波長では 30  $\mu\text{m}$ ~3 mm) の光 (THz 波) は、近年フェムト秒レーザーを励起光源とした光源と検出器が急速に発展し、様々な物質の吸収分光やイメージング計測に応用されるようになった。特に蛋白質などの生体高分子は、水素結合や van der Waals 力、疎水性相互作用など比較的弱い相互作用を媒介として、機能発現に必要な固有高次構造を形成もしくは変化させており、その相互作用エネルギーがちょうど THz 帯に対応していることから、THz 帯の振動分光が注目されている。一方、ラマン散乱では低波数領域が古くから計測されており、多くはないものの生体分子に応用した例も存在する。ラマン分光の場合、入射/計測する光はいずれも可視光~近赤外光であり、水による吸収が大きく影響する THz 波とは異なり、高価ではあるものの、光学素子の交換と分光系のチューニングで比較的容易に水溶液などの凝縮相や電気化学界面に応用できる。

申請者は最近、白金 (Pt) など電極触媒としての性能が高いにもかかわらず、表面増強ラマン (SERS) 活性の低い金属表面の低波数領域 (~1000  $\text{cm}^{-1}$ ) の振動スペクトルを得るため、既存のプラズモニック結晶構造を改良し、粒子埋込型球状セグメント金ポイド (Au-PB-SSV) 基板を開発した (Yagi et al., *ECS Trans.*)。鋳型である球状ビーズを予め Au 基板上に最密充填配列し、基板から特定の厚みで Au メッキを行い、次いで目的とする白金を電析することで Pt/Au-PB-SSV 基板が構築できる。この場合、Au ポイド内で形成される表面プラズモン定在波と鋳型粒子内部で形成される“ささやきの回廊”モード (WGMs) が結合し、最表面の Pt 表面に集束することで、強電場による SERS が Pt 表面で観測出来ることになる。また、金微粒子を Pt 表面に載せたときに形成される Gap モードでも SERS 活性が飛躍的に増大することが報告されている。これら SERS を THz ラマンと組み合わせることが本研究の着眼点である。

### 2. 研究の目的

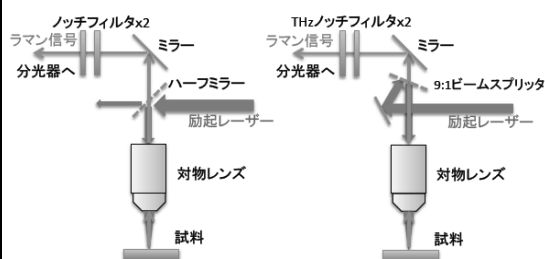
本研究では、テラヘルツラマン分光法と表面増強ラマン散乱 (SERS) を組合せ、燃料電池カソードで起こる酸素還元反応 (ORR) や蛋白質・酵素などの生体高分子を電極に固定した系で駆動される電極反応など、電極触媒反応に応用し、反応機構の解明や反応中の界面構造を明らかにすることを目的としている。特に理論計算では、酸素種や  $\text{C}_1$  化合物など吸着小分子が多数の表面金属原子と結合を形成した際の金属-分子結合の伸縮振動モードや金属原子が異種金属基板上に析出したときの金属原子間振動モード (フォノン) が THz 領域には顕れることが予言されている。また、高分子中の水クラスターにお

けるプロトン伝導における回転の寄与なども観測出来る可能性がある。電気化学界面は、電極電位により金属の原子レベルでの析出/溶解や小分子の吸着/脱離を制御できるため、*in situ* THz-SERS 計測により新たな知見が得られる。また、金属ナノロッドやナノクラスターなど異方性を有するナノ構造体では形状や異方性の度合いによって、特徴的なフォノンバンドが THz 領域に現れることも報告されつつあるので、本研究では燃料電池電極触媒に応用される可能性のある金属ナノクラスターやナノロッドのフォノン計測についても検討を進めることとした。

### 3. 研究の方法

#### (1) テラヘルツラマン顕微鏡の構築

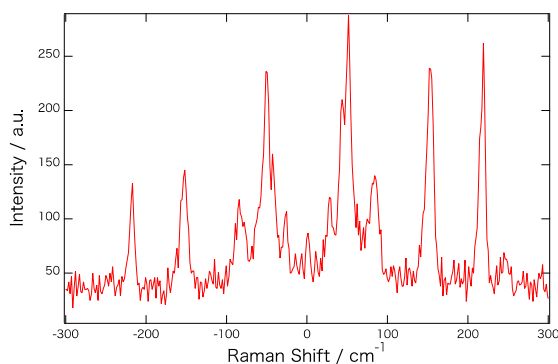
申請者が使用可能なラマン顕微鏡は自身で光学系を組み立てており、THz ラマン計測に必要な市販の体積ブラッググレーティングフィルタ (BNF) の設置や位置変更は比較的容易にできた。最も重要なポイントは、ラマン励起光波長であり、電極触媒だけでなく、電極触媒周辺のポリマーに対するプローブとして採用することを考えると、単に短い波長ではなく、SERS が観測されやすく、しかもポリマーへのダメージが比較的短い波長を選択すべきであった。そこで、可視光の中でも長波長域にある He-Ne レーザー (波長: 632.8 nm) を選定し THz ラマン顕微鏡を構築することとした。次に問題となるのは励起光とラマン散乱光を分離する反射鏡である。通常の高波長励起ラマン顕微鏡 (Fig.1 左) では、ハーフミラーを使い、励起光照射もラマン散乱検出光強度の両方が半減してしまう。この損失は散乱断面積の小さい界面のラマン分光法では致命的になるため、ここでは波長を 1 種類としたこともあり、レイリー光を除去するための 9:1 ビームスプリッタ (BS) を導入した。ただし、この BS は入射角  $10^\circ$  で使用しなければならぬため、Fig.1 右のように内部を改造する必要があった。また、その後検出側の光学系においてレイリー散乱を超狭帯域で取り除くための BNF を 2 枚設置し (Fig.1 右) 分光器 + CCD 検出器に導入することで THz ラマンスペクトルを得ることができるようになった。



**Fig.1** (左)従来型の多波長励起ラマン顕微鏡の光学系と(右)今回構築した THz ラマン顕微鏡の光学系。励起効率と検出効率を高めるため、単色 (632,8 nm) での励起に変更した。

## (2) THz ラマン顕微鏡の動作確認

構築した THz ラマン顕微鏡が動作することを確認するため、硫黄固体を試料として、THz ラマンスペクトルを測定した結果を Fig. 2 に示す。硫黄はラマン強度が強く、低周波数にピークが1つあるので測定スペクトルが様々な資料等によく掲載されている。Fig. 2 をみると、励起波長のレイリー散乱 ( $0\text{ cm}^{-1}$ ) はかなり抑えられており、硫黄の THz ラマンに特有なピークが最も低周波数領域では  $27\text{ cm}^{-1}$  (図中 で表示) に、ストークス側 (レイリー散乱より低波数側: 正のラマンシフト) およびアンチストークス側 (レイリー散乱より高波数側: 負のラマンシフト) の両方で観測できている。1 THz は  $33\text{ cm}^{-1}$  であるため、THz 領域のラマンバンドを計測できることが明示された。Fig. 2 を見ると  $10\text{ cm}^{-1}$  くらいまで十分に観測できそうに思われるが、後に L-システインの固体結晶で測定したところ、 $15\text{ cm}^{-1}$  のピークも観測することができた。以上の結果から、THz ラマン顕微鏡は無事に構築できたと言える。



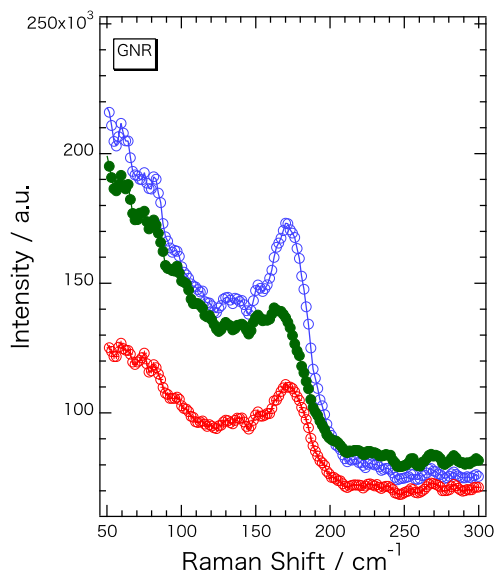
**Fig. 2** 硫黄の THz ラマンスペクトル。ストークス側とアンチストークス側の両方を示している。強度比は異なるが、左右対称に複数のバンドが観測されている。露光時間 1 s。

## 4. 研究成果

### (1) Au ナノロッドにおける THz-SERS 計測

Au ナノロッドは、単軸と長軸のプラズモン吸収波長が異なり、フォノンバンドに異方性が生じること、さらにプラズモンによるラマン散乱信号の飛躍的な増大、すなわち SERS の観測が予想される。そこで、市販のアスペクト比の異なる Au ナノロッドを複数用意して、THz ラマン計測を行った。

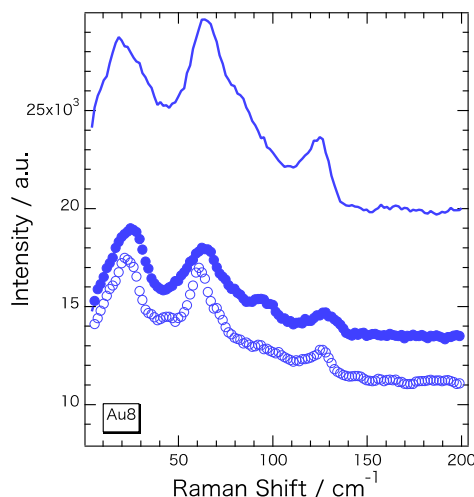
その結果、Fig. 3 に示すとおり、アスペクト比によらず、ほぼ  $170\text{ cm}^{-1}$  付近に、特徴的なバンドが観測され、これは長軸方向のフォノンバンドだと考えられる。Au ナノロッドは励起波長である  $632.8\text{ nm}$  付近に吸収を示すため、この場合フォノンバンドの SERS を観測したと考えられる。その他にも  $80\text{ cm}^{-1}$  付近や  $60\text{ cm}^{-1}$  付近にもかすかにバンドらしきものが観測されているので、今後異方性のある連結バネの振動計算と組み合わせた評価が必要であろう。



**Fig. 3** 市販 Au ナノロッドの THz ラマンスペクトル。アスペクト比の違いがあまりバンドに影響していないため、計算との整合性を検証する必要がある。

### (2) Au クラスタにおける THz ラマン計測

より異方性が明確で、かつプラズモン共鳴による増強がなくてもフォノンバンドを観測できるのかどうか、確認するために、共同研究先からいただいた  $\text{Au}_8$  クラスタにおける THz ラマンスペクトルを計測した。現在、Au クラスタについては論文投稿を予定している。



**Fig. 4** 配位子の異なる  $\text{Au}_8$  クラスタの THz ラマンスペクトル

Fig. 4 に示すとおり、 $\text{Au}_8$  骨格が同じ形状を有する場合はほとんど同じバンドが同様の位置に観測されている。その他の核数のクラスタについては、やはり異なる THz ラマンバンドが観測されており、このようなクラスタの振動計算との比較が重要である。特筆すべきは、これらのクラスタの吸収帯と励起光は重なっておらず、プラズモン共鳴による増強は考えられないため、Au クラスタ以外の触媒金属クラスタや申請者が燃料電池触

媒として注力している白金ニッケルナノフ  
レームなど特徴的なナノ構造を有するナノ  
構造体の形状評価にも応用できる可能性が  
ある。また、PtPd 単結晶表面を被覆した Sn  
層についても検討を行っている。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者に  
は下線)

〔雑誌論文〕(計 1 件)

Masaru Kato, Manabu Okui, Satoshi  
Taguchi and Ichizo Yagi,  
Electrocatalytic nitrate reduction on  
well-defined surfaces of tin-modified  
platinum, palladium and  
platinum-palladium single crystalline  
electrodes in acidic and neutral media,  
*J. Electroanal. Chem.* **800**, 46-53  
(2017).

[DOI: 10.1016/j.jelechem.2017.01.020]

(査読有り)

〔学会発表〕(計 1 件)

八木一三、燃料電池電極触媒の周辺環境  
計測と非白金系触媒への展開、電気化学  
会第 84 回大会、招待講演、首都大学東京、  
八王子 (2017.3.25)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

## 6. 研究組織

(1)研究代表者

八木 一三 (YAGI, Ichizo)

北海道大学・大学院地球環境科学研究所・  
教授

研究者番号：40292776