

平成 30 年 5 月 30 日現在

機関番号：13903

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05372

研究課題名(和文) テラヘルツ振動領域における電極表面のその場観察法の開発

研究課題名(英文) In-situ ultra-low frequency spectroscopy at electrode surfaces

研究代表者

池田 勝佳 (Ikeda, Katsuyoshi)

名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：50321899

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：テラヘルツ振動エネルギー程度の弱い相互作用には、電極-分子間の相互作用、分子間相互作用、あるいは水素結合などがある。本研究課題では、界面敏感な振動分光法である表面増強ラマン散乱の測定領域を低振動数側に拡張し、電極反応機構の解明に役立つ手法を開発することを目的に、超低振動領域の計測が可能な顕微ラマン装置の開発を行った。開発した装置を用いて、実際に電気化学環境下での電極表面観察を行い、表面吸着分子の大振幅振動に相当すると思われる振動モードの観察に初めて成功した。また、本測定法を単結晶金属表面の観察に適用し、低振動領域の観察が界面構造に非常に敏感な手法であることを実証した。

研究成果の概要(英文)：It is believed that relatively weak interactions such as electrode/molecule interactions, intermolecular interactions, and hydrogen bonding play important roles in electrochemical reactions. If surface sensitive vibrational spectroscopy is conducted in so-called terahertz frequency region, we can obtain such information, which helps our understanding of the reaction mechanisms. In this project, we extended the detectable range of surface enhanced Raman scattering (SERS) spectroscopy and observed metal surfaces under electrochemical conditions. We successfully observed large amplitude bending motions of molecular adsorbates. We also applied this technique to single crystalline gold surfaces and demonstrated that this ultra-low frequency SERS spectroscopy was indeed sensitive to atomic surface structures.

研究分野：光物理化学

キーワード：テラヘルツ領域 プラズモン その場観察 電気化学 有機単分子層

1. 研究開始当初の背景

振動分光法は、化学情報を得る有力な手段である。電極触媒等の開発に資する、電気化学反応の機構解明において、界面敏感な振動分光法を用いた電極/電解質界面の化学情報の計測は有力な研究手法として認識されている。振動分光測定では、測定する振動数領域によって得られる情報の内容が異なってくる。多くの振動分光測定では、指紋領域と呼ばれる $500\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ の振動領域を測定対象としている。これは、分子の化学結合情報を含む特徴的な振動構造がこの領域のスペクトルに現れるため、化学構造の同定に有効だからである。しかし、電極の界面計測では、分子の内部構造だけでなく、電極との相互作用に関する情報も必要となる。指紋領域に現れる界面情報は、電極と分子の相互作用により、分子内振動が変調される僅かな変化として捉えられる。このような間接的な測定では、得られる情報が限られるだけでなく、複雑な系においては測定結果の解釈も困難になる。このような問題点を解決する手段として、電極と測定分子間の弱い相互作用を直接的に測定することが出来れば、電気化学反応の機構解明に大いに役立つと考えられる。このような弱い相互作用は、いわゆるテラヘルツ振動領域のエネルギーに相当する。残念ながら、テラヘルツ吸収分光法は、電極/電解質界面の測定に適用することが極めて困難である。これは、電極や電解質がテラヘルツ光を強く吸収すること、表面選択性が十分に確保されないということに起因する。一方、ラマン散乱法の場合も、テラヘルツ振動に相当する波数領域の測定は、一般的なラマン分光装置では対応不可能である。このような状況により、テラヘルツ振動領域を測定対象とする電極/電解質界面の分光計測は、電気化学反応の機構解明に大いに役立つ測定法になると期待されるにも拘わらず、未開拓の領域であった。

2. 研究の目的

テラヘルツ振動領域の振動スペクトルを界面選択的に測定可能な手法を開発し、モデル電極表面において in-situ 電気化学分光計測を実際に行い、界面研究の新たな測定手法として有効な手法となりうることを示す。

3. 研究の方法

ラマン散乱分光法は、様々な環境での in-situ 観察に対して原理的に有効である。そこで、その測定可能領域をテラヘルツ振動領域にまで拡張したラマン顕微鏡装置の開発を行う。更に、高い表面選択性と高感度な測定を両立できる、表面増強ラマン散乱(SERS)との組み合わせを検討する。

開発されたラマン顕微鏡による SERS 測定では、金属電極表面に有機単分子層を構築したモデル表面の観察を行い、超低振動領域にどのようなスペクトル情報が表れるかにつ

いて、実験的な検証を行う。このとき、金属電極として、一般的な SERS 測定に用いられる粗表面化した Au 基板だけでなく、面方位を(111)や(100)に規定した Au 単結晶表面も比較対象として用い、原子レベルの表面構造の違いが、超低波数領域の SERS スペクトルに及ぼす影響を調べる。

最後に、電気化学環境におけるモデル電極の電位応答について、in-situ SERS 観察を行い、テラヘルツ領域の SERS スペクトル (THz-SERS) がどの程度界面構造に敏感であるのかを実験的に調査する。

4. 研究成果

ラマン顕微鏡の測定可能範囲の拡張については、一般的なノッチフィルターに変えて、最近技術開発が進んだポリウムブラッググレーティングを採用することで、レイリー光の除去効率向上を図った。電気化学計測では、電極面での反射光を検出器に導く光学配置となるため、迷光除去対策を特に慎重に行い、実用的に使用可能な超低振動ラマン顕微鏡の開発に成功した。図1は、4-メチルベンゼンチオール単分子膜で表面修飾した Au 基板表面について、従来の装置と新規開発の装置で比較測定をした結果である。ストークス領域とアンチストークス領域の境界近傍のグレーの領域が、今回新たに測定可能になったテラヘルツ振動領域である。従来の装置では信号強度がゼロになっている領域に、明瞭な振動構造が確認される。

しかし、5 THz 以下の超低振動領域には、急速に立ち上がる背景光が重畳しており、スペクトル解析を困難にしている。この原因は SERS 効果を生み出す金基板表面のナノ構造にあり、金ナノ構造のフォノンモードに相当すると考えられる。また、図1では、測定全領域にまたがるブロードかつ右肩上がりの背景光も確認されるが、これも SERS 活性な金基板由来の信号であり、プラズモン共鳴発光によるものと考えられる。これらの背景光の影響で、テラヘルツ領域で得られる振動情報が制限を受けることは明らかである。

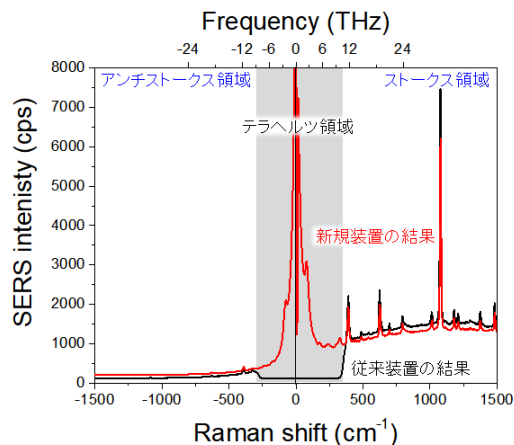


図1. 4-メチルベンゼンチオール/Au 粗表面の表面増強ラマンスペクトル(黒)従来の装置(赤)新開発の装置

詳細は割愛するが、背景光の影響を低減するため、新たなスペクトル解析法を開発することにも成功した。図2は、新規スペクトル解析法を使って、図1をスペクトル変換したものである。ストークス領域とアンチストークス領域が対称形になっており、これが正確にスペクトル変換されていることの根拠となる。背景光の影響が低減された結果、テラヘルツ領域の 80 cm^{-1} 付近のピークが、元のスペクトルに比べて明瞭に観察され、振動構造の解析精度を飛躍的に上がっていることが分かる。なお、この低振動ピークは、Au-S結合で表面に固定されたベンゼン環の大振幅振動であると考えられる。

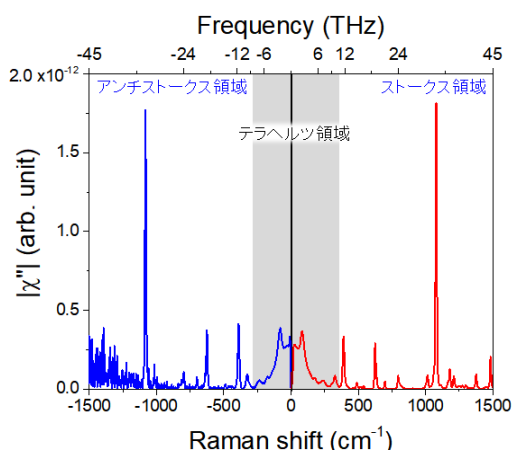


図2. 新規開発のスペクトル解析法で処理した4-メチルベンゼンチオール/Au粗表面のSERSスペクトル

表面選択的なSERS測定をテラヘルツ振動領域まで拡張し、そのスペクトル解析を正確に行えるようになったことを踏まえ、本手法の表面構造敏感性の評価を行った。金基板として、上記のSERS活性な粗表面に加え、Au(111)とAu(100)単結晶面を用いた測定も行った。この時、SERS増強効果を得るために、Auナノ粒子を分子層の上に吸着させるギャップモード法を用いた。4-メチルベンゼンチオール単分子膜のTHz-SERSスペクトルを、Au(111)、Au(100)、SERS活性なAu粗表面の3種類の表面で測定した結果について、スペクトル変換処理後の結果を図3に示す。これらのスペクトルを比較すると、 400 cm^{-1} (12 THz)より高振動側(指紋領域)のスペクトルにほとんど相違点は認められないのに対して、低振動側のテラヘルツ領域では顕著な違いがあることが分かる。指紋領域では、分子内振動の情報が直接観察され、表面吸着の影響は摂動的に表れる。したがって、面方位の違いによる僅かな差は、ほとんど検出不可能であったと解釈できる。一方で、表面吸着の影響が直接現れるテラヘルツ振動領域では、その差が明瞭に表れたと解釈できる。例えば、Au-S伸縮振動に帰属される 230 cm^{-1} 付近のピークは、Au(111)では明らかに複数のピークから構成されているが、Au(100)では1本のシャープなピークとなっ

ている。また、 80 cm^{-1} 付近の大振幅振動モードもピーク幅が両者で大きく違うほか、Au(100)では 38 cm^{-1} 付近にもピークが見られるなど、様々な違いが確認できる。現時点では、全ての低振動ピークを帰属することは出来ていないが、Au(111)では2-fold bridge サイトと3-fold hollow サイトに共吸着しており、Au(100)では2-fold bridge サイトのみに吸着しているという分析結果が得られている。なお、このような表面吸着サイトの違いは、金属/分子接合界面の導電性にも大きく影響すると考えられており、電気化学反応の研究だけでなく、分子エレクトロニクス分野において大きなインパクトを与える結果であると期待される。また、低波数領域に特徴的な大振幅振動モードに関しては、今回の研究で初めて測定された表面振動モードであるため、分子の種類を系統的に変えた比較やpH応答性などについても検討を続けており、理論研究との比較も計画している。詳細は今後投稿予定の論文に譲るが、従来の測定では得ることの難しい界面情報を得られる可能性が示唆されている。

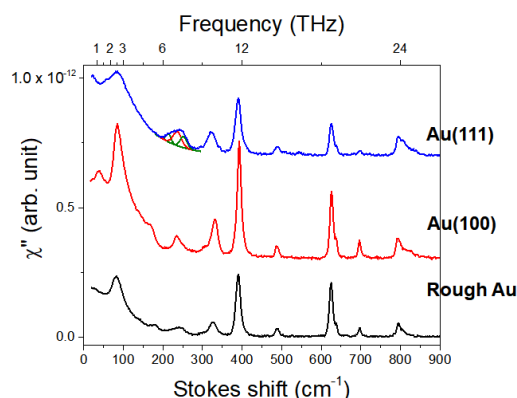


図3. 4-メチルベンゼンチオール単分子膜のSERSスペクトルにおける基板表面構造依存性(上からAu(111)、Au(100)、Au粗表面)

最後に、本研究の大きな目標の一つである、電気化学環境下でのin-situ観察への適用結果について報告する。4-メチルベンゼンチオール/Au粗表面を例に、電極電位掃引によるスペクトル変化の様子を示す。図4は、 0.1 M KOH 水溶液中で、電極電位を正電位方向に掃引し、各電位で測定したSERSスペクトルである。テラヘルツ振動領域から指紋領域までの広い振動領域を同時測定した結果を示している。正電位側で 600 cm^{-1} 付近にブロードなピークが出現すると同時に、メチルベンゼンチオール由来のラマンバンドが消失していることが分かる。このブロードなピークはAu電極の表面酸化に起因するピークであり、吸着分子の脱離が表面酸化によって誘起されていることが分かる。さらに、このSERSスペクトルの電位依存性を抽出した2次元相関スペクトルを図5に示す。ここでは、低波数領域のみを示しており、赤色が信号強度増加、緑色が信号強度減少に対応している。

+0.4 V vs. Ag/AgCl 付近の電位から、Au 電極の表面酸化が進行し始め、同時にメチルベンゼンチオール由来のラマンバンドが消失していることがよく分かる。また、ピーク位置については、300 cm⁻¹ より高波数のモードは vAu-O も含めてすべてのモードが僅かに高波数シフトしているのに対して、より低波数側のモードはソフト化している。前者のモードは界面吸着モードと分子内振動モードのカップリングした振動モードであり、後者はより純粋な界面吸着モードであることから、その挙動の違いが理解される。

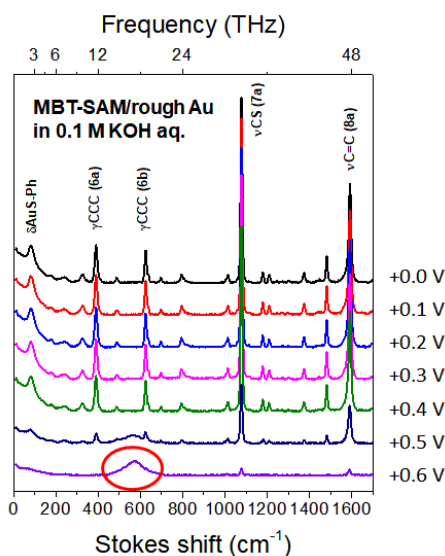


図 4. 0.1 M KOH 水溶液中における 4-メチルベンゼンチオール / Au 粗表面の電気化学 SERS スペクトル(正方向掃引)

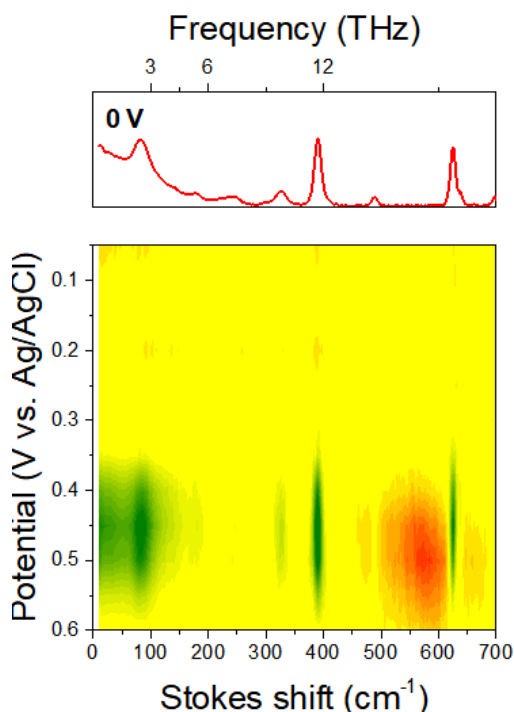


図 5. 図 4 の 2 次元相関スペクトル

一方、還元側に電位掃引を行った結果を図 6、その 2 次元相関スペクトルを図 7 に示す。

一般に、チオール分子はアルカリ水溶液中では、ある特定の電極電位において相転移的に還元脱離が進行することが分かっている。図 6 におけるラマンバンドの消失電位は、還元脱離の起こる電位によく対応していた。

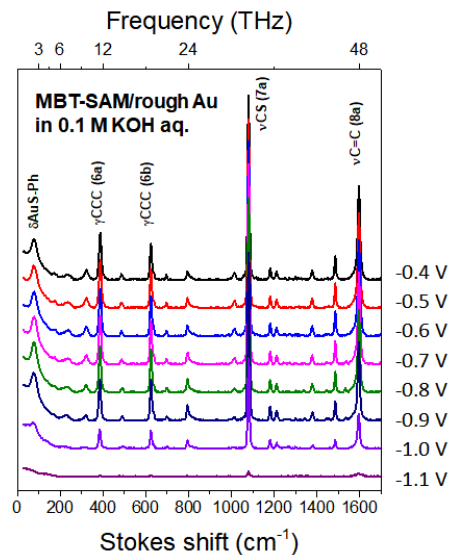


図 6. 0.1 M KOH 水溶液中における 4-メチルベンゼンチオール / Au 粗表面の電気化学 SERS スペクトル(負方向掃引)

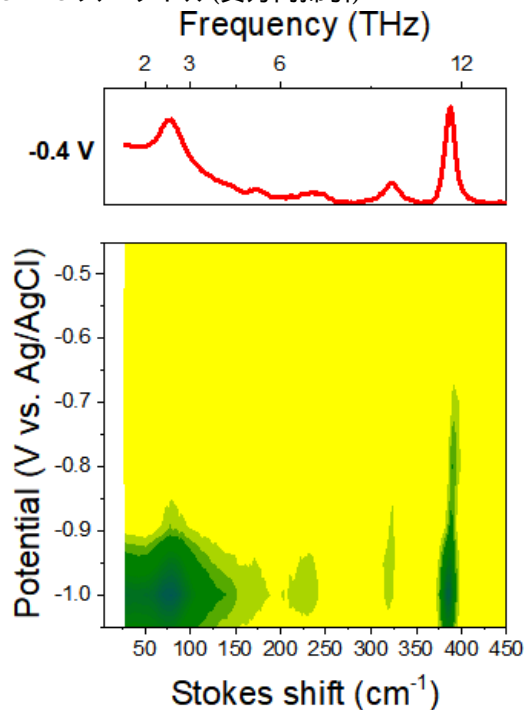


図 7. 図 6 の 2 次元相関スペクトル

図 7 の 2 次元相関スペクトルを図 5 と比べると、還元脱離によるラマンバンドの消失は、表面酸化の場合よりも狭い電位範囲で進行したことが分かる。これは、還元脱離が相転移的であることと良く対応している。また、400 cm⁻¹ 付近の 6a モードについては、脱離が起こる電位より正電位側でピーク強度が落ち始めており、これは分子配向が大きく変わっていることを示している。さらに、図 7 では、脱離電位近傍ですべてのピークが低波

数シフトしており、図5の結果とは大きく異なる。これは、Au-S結合の切れる直前にS原子上の電子密度が高くなっていることに対応している。即ち、酸化側のAu-S結合の解離はラジカル的で、還元側の結合解離はアニオンのことを明確に表している。

以上のように、本研究の結果、電極表面の化学情報について、テラヘルツ振動に対応する超低波数領域から指紋領域に至る幅広い振動領域を同時かつ in-situ で計測でき、その電位応答を詳細に観察することが出来るようになった。図3に示したように、超低振動数領域は原子レベルの表面構造の違いを鋭敏に検出できる。本報告書にはデータを示さなかったが、Au(111)とAu(100)表面での吸着構造の違いに起因する電気化学応答の違いについても、in-situ 計測で明らかになっている。

以上、本研究において、超低振動領域を測定可能なラマン顕微鏡を開発し、本装置によって得られたスペクトルの解析技術の確立を行った。更に電気化学界面を実際に計測して、電気化学反応の機構解明に資する新たな分光技術として使える用途が立ち、本研究計画の当初期待通りの研究成果を得た。

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 6件)

Shino Sato, Shigeru Iwase, Kotaro Namba, Tomoya Ono, Kenji Hara, Atsushi Fukuoka, Kohei Uosaki, *Katsuyoshi Ikeda, “Electrical Matching at Metal/Molecule Contacts for Efficient Heterogeneous Charge Transfer”, *ACS Nano*, 12(2), 1228-1235 (2018). 査読有

DOI: 10.1021/acsnano.7b07223

Motoharu Inagaki, Kenta Motobayashi, *Katsuyoshi Ikeda, “Electrochemical THz-SERS Observation of Thiol Monolayers on Au(111) and (100) Using Nanoparticle-assisted Gap-Mode Plasmon Excitation”, *J. Phys. Chem. Lett.*, 8, 4236-4240 (2017). 査読有

DOI: 10.1021/acs.jpcclett.7b01901

池田勝佳, “プラズモン増強非線形分光法”, *光学* 46(12), 495-499 (2017) 査読無

Katsuyoshi Ikeda, Aya Kimura, Kohei Uosaki, “Electrochemical SERS observation of molecular adsorbates on Ru/Pt-modified Au(111) surfaces using sphere-plane type gap-mode plasmon excitation”, *J. Electroanal. Chem.*, 800, 151-155 (2017). 査読有

DOI: 10.1016/j.jelechem.2016.11.046

Katsuyoshi Ikeda, Yuma Takeuchi, Kohei Kanamaru, Shuto Suzuki, Kohei Uosaki,

“Nanostructuring of Molecular Assembly Using Electrochemical Reductive Desorption of Locally Stabilized Thiol Monolayers”, *J. Phys. Chem. C*, 120, 15823-15829 (2016). 査読有

DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b11691

Jian Hu, Nagahiro Hoshi, Kohei Uosaki, *Katsuyoshi Ikeda, “Vibrational Spectroscopic Observation of Atomic-Scale Local Surface Sites Using Site-Selective Signal Enhancement”, *Nano Letters*, 15, 7982-7986 (2015). 査読有

DOI: 10.1021/acs.nanolett.5b03093

[学会発表](計 18件)

稲垣元春, 本林健太, 池田勝佳, “電極表面吸着種における超低波数振動の表面増強ラマン測定”, 電気化学会第85回大会, 2018.3.9-3.11, 東京理科大学葛飾キャンパス(葛飾区)

Katsuyoshi Ikeda, “Surface enhanced Raman scattering observation of molecular adsorption geometries on well-defined metal substrates”, 理研シンポジウム 2018.1.19, 理化学研究所(和光市) 招待講演

池田勝佳, “ナノ粒子を利用した電極界面の構造制御・構造解析・機能設計”, 平成29年度東海シンポジウム(高分子学会) 2018.1.11-12, 名古屋国際会議場(名古屋市) 招待講演

Katsuyoshi Ikeda, “Electrochemical SERS observation of ultra-low frequency vibrations at defined electrode surfaces”, International Conference on SERS (SERS2017) 2017.12.5-12.9, Xiamen, China Invited talk

○小林祐大, 本林健太, 池田勝佳, “ポリフィリン修飾電極の界面構造が光誘起電子移動効率に与える影響の評価”, 第48回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2017.11.11-11.12(11.11), 岐阜大学(岐阜市)

○稲垣元春, 本林健太, 池田勝佳, “超低波数表面増強ラマン分光法によるチオール単子膜還元脱離過程のその場観察”, 第48回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2017.11.11-11.12(11.11), 岐阜大学(岐阜市)

Motoharu Inagaki, Katsuyoshi Ikeda, “In-Situ THz SERS Observation of Electrochemical Processes”, 232nd ECS Meeting 2017.10.1-10.6, National Harbor (MD, USA)

稲垣元春, 池田勝佳, “電気化学環境下におけるテラヘルツ振動領域の表面分光計測”, 第11回分子科学討論会 2017.9.15-9.18, 東北大学(仙台市)

池田勝佳, “構造規制電極面における表面増強超低振動ラマン観察”, 電気化学会第84回大会 2017.3.25-3.27, 首都大学東京(八王子市)

稲垣元春, 本林健太, 池田勝佳, “メチルベンゼンチオール単分子層/単結晶金電極界面の超低波数領域におけるギャップモード増強ラマン観測”, 電気化学会第 84 回大会 2017.3.25-3.27, 首都大学東京 (八王子市)

池田勝佳, “構造規制電極表面における吸着分子層のナノ粒子増強ラマン観察”, 2016 年真空・表面科学合同講演会 2016.11.29-12.1, 名古屋国際会議場 (名古屋市)

Katsuyoshi Ikeda, “Vibrational Observation of Molecular Adsorbates on Various Well-Defined Metal Surfaces Using Gap-Mode Plasmon Enhanced Raman Scattering”, PRiME 2016, 2016.10.2-7, Hilton HAWAIIAN VILLAGE (Honolulu, USA)

Nagahiro Hoshi, Masashi Nakamura, Fumiya Sugimura, Katsuyoshi Ikeda, “Surface Enhanced Raman Spectroscopy on Well-Defined Low Index Planes of Pt in Ar and O₂ Saturated Solutions”, 67th Annual ISE Meeting, 2016.8.21-26, Hague (Netherlands)

Katsuyoshi Ikeda, “Nano-gap structures for surface spectroscopy, energy conversion, and nanofabrication”, International Conference on Electrified Interfaces 2016 (ICEI), 2016.7.3-7.8, Changi Cove (Singapore) Invited talk

Katsuyoshi Ikeda, “Nanodot Formation of Ferrocene-Terminated Self-Assembled Monolayers”, 229th ECS Meeting, 2016.5.29-6.3, (San Diego, USA)

Katsuyoshi Ikeda, “Surface enhanced Raman spectroscopy of molecular adsorbates on atomically defined surface sites”, Pacificchem2015 2015.12.15-12.20 (Hawaii, USA) Invited talk

Katsuyoshi Ikeda, “Surface enhanced Raman observation of molecular adsorbates on atomic local surface sites”, 66th Annual ISE Meeting. 2015.10.4-9 (Taipei, Taiwan)

Yuma Takeuchi, Kohei Uosaki, Kei Murakoshi, Katsuyoshi Ikeda, “Nanoparticle-assisted electrochemical formation of ferrocenethiol-monolayer nanodots”, 66th Annual ISE Meeting. 2015.10.4-9 (Taipei, Taiwan)

[図書] (計 2 件)

Katsuyoshi Ikeda, “Surface Enhanced Raman Scattering” in The Surface Science Society of Japan Ed. “Compendium of Surface and Interface Analysis”, Springer, Chapter 107, 661-665 (2018)

Katsuyoshi Ikeda, “Plasmon enhanced Raman scattering from molecular adsorbates on atomically defined planar metal surfaces” in Y. Ozaki, G. C. Schatz, D. Graham, T. Itho

Eds. “Frontiers of Plasmon Enhanced Spectroscopy Volume 2”, ACS books (Vol. 1246), American Chemical Society, Chapter 3, pp 41-55 (2016)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

池田 勝佳 (IKEDA, Katsuyoshi)

名古屋工業大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 50321899