

平成21年 5月 15日現在

研究種目：若手研究 (B)
 研究期間：2007 ~ 2008
 課題番号：19750006
 研究課題名 (和文) 振動電析反応を用いた金属微細格子の形成と表面増強ラマン散乱デバイスとしての応用
 研究課題名 (英文) Oscillatory electrodeposition of metal latticeworks, toward the application as a device of surface enhanced Raman scattering
 研究代表者 中西 周次 (NAKANISHI SHUJI)
 大阪大学・大学院基礎工学研究科・助教
 研究者番号：40333447

研究成果の概要：

本研究では、振動電析法により表面増強ラマン散乱 (SERS) 効果を生ずる金属微細格子状プラットフォームを創成し、これにより高感度な微量分子検出表面デバイスを開発することを目的としている。本研究を通して、絶縁性のガラス基板上に直接、銀 (Ag) や銅 (Cu) の2次元薄膜構造体を電気化学的に形成することに成功した。こうして得られたガラス基板上の Ag 薄膜において SERS 効果が実際に得られることを確認した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,700,000		2,210,000
2008年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,900,000	870,000	3,770,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：電気化学、非線形科学、振動現象、表面増強ラマン散乱、薄膜形成、結晶成長

1. 研究開始当初の背景

表面増強ラマン散乱 (SERS) 効果は、金属表面に吸着した分子の構造と空間分布に関する情報を得る観点から、大きな注目を集めている。SERS 効果の発現にはナノ構造化表面が必要であるが、目的とするナノ構造をより簡便に安価に得るためにボトムアップ自己組織化 (自己集合) 法を利用する試みが国内外で活発になっている。こうした数多くの研究を通して、固体基板上に均一に単周期構造を形成する技術はほぼ完成した、あるいは完成する見込みがたっていた。しかし、一方で、これらの手法には「簡単な単周期構造

しか得られない」という決定的な問題が内在していた。これは言い換えると、「目的とする構造を目的とする場所に空間配置できない」ということであり、一般の自己組織化法が常に抱える共通の問題であった。この点を克服し、自己組織化的なナノ構造の任意空間配置法を開拓することが強く望まれていた。

申請者は本研究を開始する前までに、振動現象を伴う金属の電析反応による金属 dendrite 微細格子の自己組織化形成法を開拓してきた (以後、これを振動電析法と呼ぶ)。この手法では、自発的な電気化学振動に同期して dendrite (樹枝状) 結晶からなる金

属微細格子がボトムアップ的に自己組織化形成する。この金属微細格子形成法には以下に示す特長がある。

- (1) 非常に簡素なセットアップで容易に作成できる。
- (2) テンプレートが不要である。
- (3) 温和な水溶液プロセスによりシングルステップで形成される。
- (4) 振動周期を変調することにより、複数の空間周期を持つ格子を形成できる。

この研究では、微細格子が成長する作用極は水溶液に完全に浸漬させて実験を行っていた。この場合には3次元的に張り巡らされた格子構造が形成される。このセットアップを少し変えて、作用極の先端のみが気液界面に触れるように配置すると、電析反応が界面方向へ特異的に進行し、気液界面に擬2次元的な金属デンドライト薄膜が成長するようになる。従って、この系において振動電析法を適用すると、周期構造を持つ金属薄膜が得られることになる。

2. 研究の目的

本研究では、上述の気液界面での振動電析反応を用いて、目的とする構造を目的とする場所に空間配置し、これにより SERS 活性プラットフォームを自己組織化形成することを目的とした。

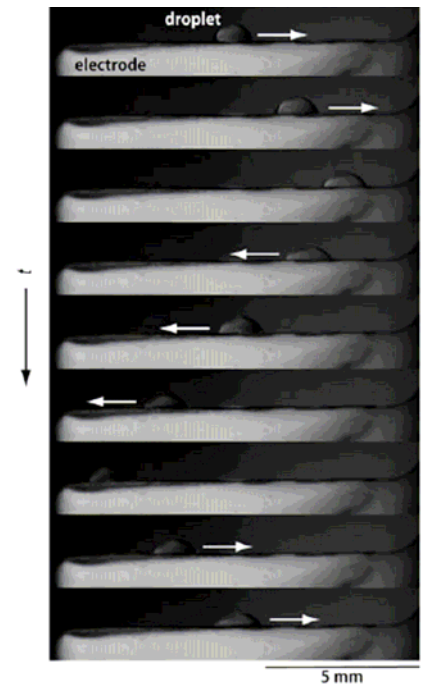
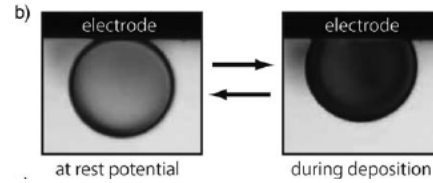
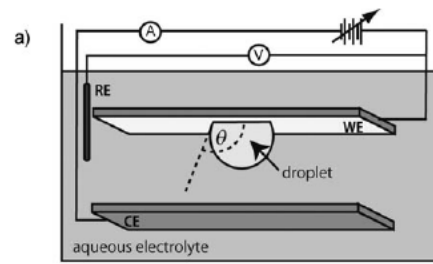
3. 研究の方法

まずは振動電析反応によって任意の2次元金属薄膜を形成する方法を確立するために、そもそも何故、気-液界面あるいは固（絶縁体）-液界面では結晶成長が界面に沿って優先的に進むのかを明らかにする必要があった。そこで、電極表面に電気化学的に不活性な微小油滴を置いて、さまざまな条件下に置いてこのマクロな接触角測定を行うこととした。このアプローチにより、気液界面に優先的に結晶成長が進む場合の条件を明らかにすることができた。

こうして得られた条件を元にガラス基板上に金属薄膜を振動電析し、実際にこの基板上での表面増強ラマン散乱効果を観測した。

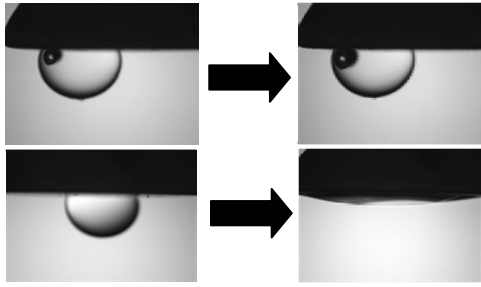
4. 研究成果

気液界面に沿った結晶成長のメカニズムを明らかにするために、電極表面上に微小油滴を置いて電析反応中の接触角を観測した。その結果、気液界面に沿って優先的に成長する金属電析反応系では共通して接触角が大きく減少する（油滴が大きくつぶれる）ことが分かった(図 1)。この油滴の変形は結晶成長中（電析中）にのみ起こり、電析反応を止めると直ちに接触角も元に戻る。このことは、電析反応の中間体が接触角を減少させる要



因であることを意味している。一般に、電気化学的な結晶成長はテラス上へのアドアトムの生成、アドアトムの表面拡散、次いでキंकサイトへのアドアトムの吸着（結晶化）の3段階の過程を経て進む。この中で表面拡散アドアトムは電析反応中の不安定な中間体であり、これが接触角減少、すなわち界面エネルギー増加の原因であると考えられる。

本研究を進める中で、さらにある電析系では微小油滴が自発的に電極表面上を走りまわる現象を発見した(図 2)。この油滴運動のメカニズムは以下のように説明できる。今、油滴が揺らぎにより少し右へ移動した場合を考える。油滴の右側では電析が起こって



るためアドアトム密度が大きく、界面エネルギーは大きい。一方、左側ではそれまで油滴が電極を覆っていたために電析反応が起こっておらず、アドアトム密度が小さく、そのため界面エネルギーも小さい。こうして油滴の右側と左側には界面エネルギー差が生じ、これを駆動力として自発的運動が現れることになる。このモデルによく合致して、油滴の運動速度が電位の負シフト（すなわちアドアトム密度の増加）と共に速くなることが実験的に確認されていた。

その後、上述の「成長中の金属結晶表面の自由エネルギーは非常に大きい」という研究成果に基づき、固液界面における2次元金属薄膜の直接形成を試みた。まずはターゲットとして気液界面におけるAgの電析系について詳細に調べた。その結果、Ag電析反応をアンモニア浴で行った場合には、硫酸浴で行った場合に比べて接触角が大きく減少することを見出した(図3)。この結果はアンモニア浴系における電析中の界面自由エネルギーの増加が硫酸浴系におけるものと異なることを示唆している。これに良く対応して、油水界面でAg電析反応を起こすと、アンモニア浴を用いた場合にはその大きな界面エネルギーのために結晶成長が油水界面に沿って優先的に進み2次元状の薄膜が得られるのに対し、硫酸浴を用いた場合にはこうした薄膜構造は形成されないことが確認された。

ここで得られた知見を元に、これをガラス-液体界面へと展開した。ここでも、上述の結果とよく対応して、硫酸浴からAgを電析させた場合にはガラスがコーティングされなかったのに対し、アンモニア浴からAgを電析させた場合にはAgの結晶成長がガラス-溶液界面に沿って優先的に進み、ガラスがコーティングされることが分かった。また、こうして得られたAg被覆ガラス基板上に置いてピピリジンプローブ分子としてラマン散乱測定を行ったところ、表面増強効果が確認された。この系で振動電析反応を行い、周期構造を形成して、表面増強ラマン散乱活

性サイトを2次元的に自在に配置する試みも進めてきたが、これに関してはまだ実現に至っていない。しかし、気液界面でのAuの振動電析反応系では周期構造を持つ薄膜が得られており、これをガラス基板上においてラマン散乱を測定した結果、ラマン散乱活性箇所が周期的に配置されることを確認した。

これらの本研究を通して得られた成果を元に、通常は電気化学的コーティングの不可能な絶縁体上に導電性の薄膜を電気化学的に形成することが可能となった。SERS活性基板だけでなく様々な分野での応用が期待される。

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4件)

① D. Ihara, T. Nagai, R. Yamada, S. Nakanishi, Interfacial energy gradient at a front of an electrochemical wave appearing in CuSn-alloy oscillatory electrodeposition, *Electrochim. Acta*, in press (2009). 査読有

② S. Nakata, K. Ishibashi, K. Kawata, Y. Sumino, S. Nakanishi, K. Sonoda, A liquid|liquid interface excited by stimulation with water, *J. Colloid and Interface Science*, 332, 254-257 (2009). 査読有

③ S. Nakanishi, T. Nagai, D. Ihara, Y. Nakato, Self-propelled oil droplets on metal surfaces during electrodeposition, *ChemPhysChem*, 9, 2302-2304 (2008). 査読有

④ S. Nakanishi, T. Nagai, K. Fukami, K. Sonoda, N. Oka, D. Ihara, Y. Nakato, Oscillatory electrodeposition of metal films at liquid|liquid interfaces induced by large surface energy of growing deposits, *Langmuir*, 24, 2564-2568 (2008). 査読有

[学会発表] (計11件)

① 中西周次、伊原大介、宇都宮徹、福井賢一、電析反応に駆動された微小油滴の自発運動、日本化学会年会、2009年3月30日、日本大学船橋キャンパス

② D. Ihara, S. Nakanishi, Oscillatory electrodeposition of metal films at liquid/liquid interfaces induced by large

surface energy of growing deposits, Annual meeting of International society of electrochemistry, 2008/9/11, Sevilla, Spain

③ S. Nakanishi, Oscillatory electrodeposition, 4th Gerischer symposium, 2008/6/26, Berlin, Germany

④ 中西周次、電気化学における非線形ダイナミクスによる自己組織化と微視的秩序構造形成、電気化学会、2008年3月31日、山梨大学

⑤ 中西周次、長井智幸、伊原大介、中戸義禮、成長結晶表面の大きな表面張力に誘起された液液界面での金属の振動電析反応、電気化学会、2008年3月29日、山梨大学

⑥ 中田聡、石橋久美佳、中西周次、水刺激による油水界面の興奮現象、日本化学会年会、2008年3月30日、立教大学

⑦ 中西周次、長井智幸、伊原大介、中戸義禮、電極表面上での微小液滴の自発ベクトル運動、表面科学会、2007年11月1日、東京大学

⑧ 伊原大介、長井智幸、中西周次、中戸義禮、電気化学振動反応に誘起された油滴の自発運動、第60回コロイドおよび界面化学討論会、2007年9月21日、信州大学松本・旭キャンパス

⑨ 長井智幸、伊原大介、中西周次、中戸義禮、電析反応に駆動される油滴のベクトル運動、2007年9月20日、2007年電気化学秋季大会

⑩ T. Nagai, D. Ihara, S. Nakanishi, Y. Nakato, Vectorial motion of an oil droplet driven by an electrochemical oscillation, Annual meeting of International society of electrochemistry, 2007/9/11, Banff, Canada

⑪ S. Nakanishi, T. Nagai, D. Ihara, Y. Nakato, Periodic adsorption of surfactants during Cu-Sn alloy electrodeposition, leading to self-organized formation of layered nano-structures, Annual meeting of International society of electrochemistry, 2007/9/11, Banff, Canada

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中西 周次 (NAKANISHI SHUJI)
大阪大学・大学院基礎工学研究科・助教
研究者番号：40333447

(2) 研究分担者
なし

(3) 連携研究者
なし