

平成21年6月22日現在

研究種目：特定領域研究  
 研究期間：2008～2008  
 課題番号：20043038  
 研究課題名（和文） 電気化学界面計測に利用可能なプラズモニック結晶型基板の開発  
 研究課題名（英文） Development of Plasmonic Crystalline Substrates to Monitor Electrochemical Reactions  
 研究代表者  
 八木 一三 (YAGI ICHIZO)  
 独立行政法人産業技術総合研究所・固体高分子形燃料電池先端基盤研究センター・研究チーム長  
 研究者番号：40292776

研究成果の概要：本研究では、数十年に亘って未解明なままである燃料電池電極表面で起こる反応機構を明らかにするため、表面に生じる反応中間体の濃度を高速で追跡することが可能な分光計測ツールを開発することを目的としている。そのため、高感度・高速で、かつ表面構造が規定された反応場で利用できる必要がある。今年度は、分子検出に用いる分光信号を増強するために、試料電極表面にマイクロメートルスケールの凹みを形成することで高感度化が可能であることを実証した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,900,000	0	1,900,000
年度			
年度			
年度			
年度			
総計	1,900,000	0	1,900,000

研究分野：電気化学、レーザー分光学

科研費の分科・細目：

キーワード：表面プラズモン、表面増強ラマン散乱、プラズモニック結晶、*in situ*測定、電気化学、表面・界面、MEMS/NEMS、電極触媒

## 1. 研究開始当初の背景

電極触媒表面における反応機構解明のために、表面増強振動分光法を用いた電極/溶液界面における *in situ* 分光計測に関する研究を進めている。特に、燃料電池のカソード触媒で起こる反応は、白金電極における酸素還元反応であり、多電子・多プロトンが移動するこの反応機構の解明が急務である。ただし、中間体として表面に吸着すると考えられている酸素種の振動バンドは、 $1100\text{ cm}^{-1}$  よりも低波数側に現れることが超高真空下における電子分光研究により報告されており、表

面増強赤外反射吸収 (SEIRA) 分光法では取り扱えない領域にある。そこで、本研究では、表面増強ラマン散乱 (SERS) 分光によるアプローチを検討している。

## 2. 研究の目的

表面増強ラマン散乱 (SERS) 分光を電極触媒反応に応用するための手法は既に確立されているが、従来の SERS 研究では以下の点が問題である。すなわち、①伝統的な SERS 活性基板の調製法は金・銀などの電極における表面ラフネスの増大によるホットスポット

トの発現に基づいており、再現性に乏しく、特定の部位からの信号が優勢であること、そして②近年発展しつつある金属ナノ粒子に基づく SERS 活性基板もまた、粒子間に生じるホットスポットの発現に依存しており、表面構造の規制が難しい点である。そこで、我々は、ホットスポットに依らず、マイクロメートルオーダーの表面構造そのものにプラズモン電場の増強機構を賦与したプラズモニック結晶基板に着目し、その表面を電極として、*in situ* 計測に利用することを試みている。

### 3. 研究の方法

本研究において第一に、SERS 活性を賦与するための逆ピラミッドピットの最適化を既に作成している金基板を用いて実施するほか、原子レベルで平滑な(111)面配向性を有する SERS 活性基板を白金やパラジウムなど、触媒活性の高い d 金属について作製する。これについて、顕微ラマン分光計による SERS 活性の評価はもとより、紫外・可視・近赤外分光計による反射率計測によるプラズモン励起吸収バンドのエネルギー決定などを行う。一方で、金属の光学定数に基づく数値計算により、d 金属蒸着プラズモニック結晶構造の吸収スペクトルをシミュレートし、得られた実験結果と比較する。これを様々なパラメータについて繰り返し実施することで、所望の金属について最適なプラズモニック構造をデザインし、実際に作製することを予定している。最終的には、調製した基板を実際に *in situ* 電気化学測定に利用して、電極触媒反応の動的モニタリングを行う。

### 4. 研究成果

現在検討を進めている逆ピラミッド型プラズモニック結晶構造 (図 1) では、光の波長程度の深い逆ピラミッドピットに励起光を照射すると、ピット内の壁面に沿って表面プラズモンポラリトン (SPP) が誘起される

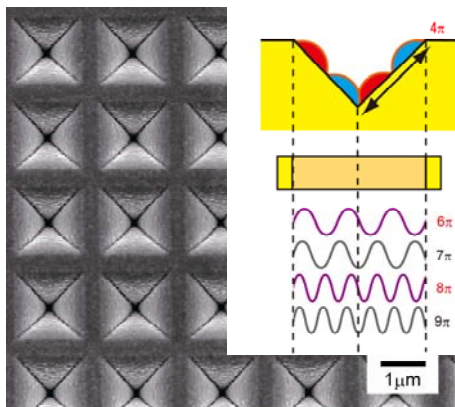


図 1. 構築したプラズモニック結晶の SEM 像と励起される表面プラズモン定在波の断面方向の模式図

一方、閉じこめ効果により特定の波長で定在波が形成される (図 1 内挿図) ため、対応する波長の光に対して電場が飛躍的に増大し、SERS 活性となる。現時点では、この構造に金を蒸着して調製した基板について、金表面が(111)配向で平坦であっても、十分な SERS 活性を有すること (図 2)、SERS 活性が発現する波長領域には、SPP 定在波に基づく周期的な光吸収が認められること (図 3)、そして電気化学環境下においても SPP 定在波バンドのシフトが観測される (図 3) もの、電気化学環境下における *in situ* SERS 計測にも成功している。

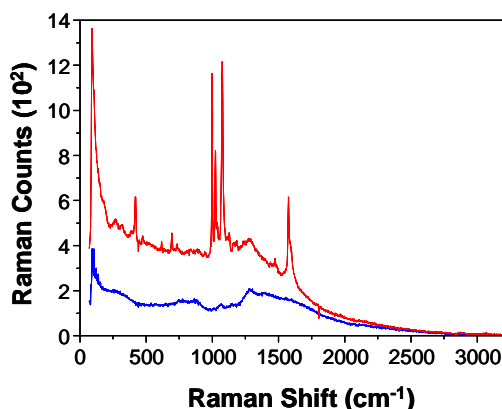


図 2 金蒸着 SERS 活性基板におけるチオフェノール単分子層のラマンスペクトル。青線は平滑部、赤線はピラミッドピット構造部で計測したスペクトル。ピラミッドピット部でのみ分子の振動モードに対応する様々なバンドが観測されている。

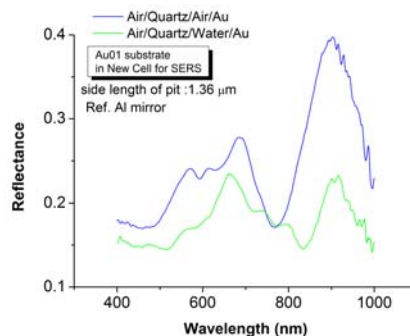


図 3. 逆ピラミッドピット構造を有する金基板の顕微反射スペクトル。ディップの部分が表面プラズモン定在波による吸収バンドに対応する。固/気界面 (青線) および固/液界面 (緑線) での計測結果。

この基板を元に、金ではなく、ターゲットである白金を蒸着した逆ピラミッド構造基板を製作したが、現状では 785 nm 励起・633 nm 励起いずれの場合も SERS 観測には至っていない。しかしながら、構築した 1.6 μm 角のピットを有する Pt 基板でも空气中・水中ともに周期的な SPP 定在波バンドが観測されており (図 4)、SERS 観測の可能性は十分あると考えられる。観測されない原因の一

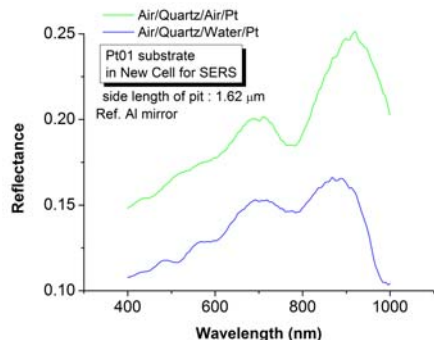


図 4. 逆ピラミッドピット構造を有する白金基板の顕微反射スペクトル。ディップの部分に表面プラズモン定在波による吸収バンドに対応する。固/気界面（緑線）および固/液界面（青線）での計測結果。

つとして、SPP 定在波バンドの位置が励起レーザー波長と生成するラマン信号波長の両方をカバーしていないためと想定される。そこで、ピットサイズの最適化を行うため、本特定領域内の北海道大学・三澤研究室に依頼し、電子線描画装置とウェットエッチングを用いて、 $200\ \mu\text{m}$  角のスポット内に一定のサイズの逆ピラミッドピットを配列し、さらにピットサイズを変化させながら同一基板の上に集積した逆ピラミッドアレイ基板（図 5）を製作し、ピットサイズの最適化を検討した。

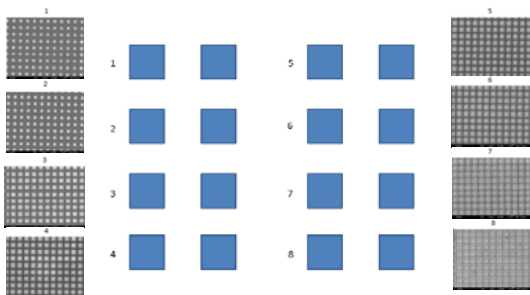


図 5 電子線描画で作成した同一基板の上の逆ピラミッドピット集積スポットの空間配置とその SEM 像。それぞれの集積スポット内のピットサイズは 1:  $0.50\ \mu\text{m}$ 、2:  $0.75\ \mu\text{m}$ 、3:  $1.00\ \mu\text{m}$ 、4:  $1.20\ \mu\text{m}$ 、5:  $1.40\ \mu\text{m}$ 、6:  $1.50\ \mu\text{m}$ 、7:  $1.70\ \mu\text{m}$ 、8:  $1.90\ \mu\text{m}$ 。いずれもピッチは  $2\ \mu\text{m}$ 。

その結果、比較のために作成した金基板については、図 6 に示すように、 $785\ \text{nm}$  励起の場合にピットサイズと SERS 活性との間に相関が認められたが、 $630\ \text{nm}$  励起の場合には、明確な相関が見えないという結果になった。この結果はやはり励起波長とラマン波長の両方が SPP 定在波とカップリングする必要があることを示している。一方で、白金基板については、 $785\ \text{nm}$ ・ $633\ \text{nm}$ 、 $532\ \text{nm}$  励起の全ての場合で、SERS 活性が認められなかった。この結果については、白金そのものの吸収が金に比べてブロードで低いために SPP 定在波による電場増強が低い可能性を示唆している。白金やパラジウムなどの d

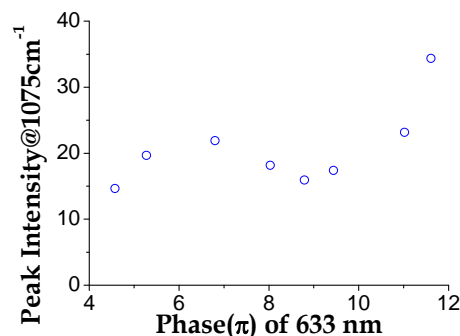
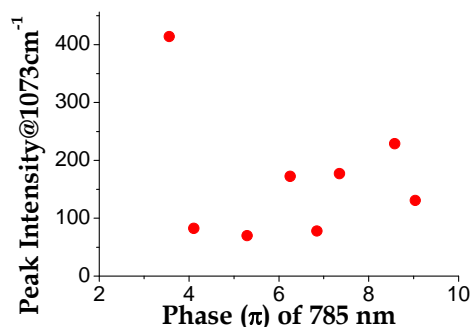


図 6 逆ピラミッドピット集積アレイ基板におけるピットサイズと SERS 活性の相関。上図は  $785\ \text{nm}$  励起、下図は  $633\ \text{nm}$  励起の場合。ピットサイズは励起光の波長の位相に換算し、SERS 活性はチオフェノール分子由来の  $1075\ \text{cm}^{-1}$  ピーク強度から求めた。

金属からの SERS 観測例はいずれも紫外領域の励起を用いており、光源の変更が必要と考えられる他、SPP 定在波とのカップリングを強くするために、波長サイズ程度のピットにデザインし直す必要が生じるかもしれない。また、白金からの SERS 観測のもう一つの手段として、金基板表面に原子レベルで白金原子層を積層することも検討を開始した。現在、より小さな逆ピラミッドピット構造に基づく SERS 活性 Pt 基板の開発と同時に、SERS 活性逆ピラミッドピット Au 基板に 1~5 原子層の Pt や Pd を膜厚制御しながら均一に積層させる研究を実施している。

## 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)

- ① 太田鳴海、八木一三、”In Situ Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS) Spectroscopic Study of Pyridine Adsorbed on Gold Electrode Surfaces Comprised of Plasmonic Crystal Structures”, J. Phys. Chem. C, 112, 17603-17610 (2008)、査読有

[学会発表] (計 1 件)

- ① 八木一三、太田鳴海、「電気化学反応追跡に用いる SERS 活性基板についての研究」、第2回分子科学総合討論会 2008、2008年9月25日、福岡国際会議場

〔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〕

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

八木 一三 (YAGI ICHIZO)

産業技術総合研究所・固体高分子形燃料電池先端基盤研究センター・研究チーム長

研究者番号：40292776