

令和 5 年 6 月 19 日現在

機関番号：13903

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2021～2022

課題番号：21K18874

研究課題名（和文）ナノ構造化グラフェンの波長圧縮効果による低エネルギー光計測技術の革新

研究課題名（英文）Development of plasmonic spectroscopy using nanostructured graphene

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） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：光学機能性を有する電極として2次元電子系材料であるグラフェンを用い、カーボン系電極における表面増強分光計測を広いエネルギー帯域で実現することを試みた。グラフェンナノ構造化による赤外領域でのプラズモン共鳴制御には成功しなかったが、可視光励起のラマン散乱における異常な信号増強現象を見出し、グラフェンの欠陥がこの現象に関与していることを突き止めた。また、グラフェンの2次元性を利用する新たな電極構造を考案し、水素発生反応をモデルに実験検証を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、挑戦的研究課題らしく、研究の過程で予想を超えた成果を得ることが出来た。高感度な界面分光法としてこれまで用いられてきた表面増強ラマン散乱は、金属ナノ構造のプラズモン共鳴を利用しているため、耐久性が低いという実用面の問題があった。今回見出した表面増強効果は、グラフェンとAu基板界面で起こっていると考えられ、長期安定性を持つ現象であることが実験的に確認された。本成果はこれまで知られていない現象であると考えられ、基礎学術的にもその機構解明は興味を持たれ、実用的にも従来技術の課題を解決する新分光技術への展開が期待される。

研究成果の概要（英文）：In situ spectroscopic observation of electrochemical reactions on a carbon electrode should provide deep insights into reaction mechanisms at the molecular level. In this study, development of surface-enhanced spectroscopy using a nanostructured graphene was attempted in both visible and infrared regions. While plasmonic surface enhancement expected was not experimentally obtained in the infrared region, we found that enormous signal enhancement of Raman scattering in the visible region was induced by electrochemical potential application. This phenomenon was observed only when the graphene film contained atomistic defects. In addition, we developed a novel structure of cathodic electrodes based on the two-dimensional structure of graphene.

研究分野：表面分光学

キーワード：グラフェン プラズモン共鳴 表面増強効果

1. 研究開始当初の背景

自由電子をもつ金属的な材料と誘電体材料の接する界面には、自由電子の集団運動からなる表面波、すなわち表面プラズモンが存在する。この表面プラズモンを光で共鳴励起することで、光エネルギーを界面に過渡的に閉じ込めた状態を形成でき、金属 - 誘電体界面における種々の光学応答を増強する技術として注目を集めてきた。この表面波は励起光よりも短い波長をもつことから、波長圧縮効果を伴ったナノスケールでの光制御技術としての可能性も議論されてきた。しかし、このようなプラズモン共鳴を利用した光技術の研究は、主に可視光から近赤外光のエネルギー領域に限定されていた。より高エネルギー側の紫外域への拡張については、アルミニウムの利用が検討されている。一方で、低エネルギー側の赤外から遠赤外領域（テラヘルツ帯）に相当する長波長領域は、プラズモン研究の未踏領域として残されていた。これは表面プラズモンの性質と関連した本質的な課題であり、3次元金属の自由電子を表面プラズモンの担体として使う限り、避けがたい問題である。すなわち、表面プラズモンの分散関係から、誘電損失の大きな高振動数領域では波長圧縮効果が大きく、完全導体に近くなる低振動数領域では波長圧縮効果が小さくなることは、用いる金属種によらない一般的な傾向である。また、プラズモン共鳴波長をテラヘルツ帯まで低振動数化するには、電子密度を下げるか電子の有効質量を減らす必要があり、強いプラズモン共鳴を得ることが難しい。このような事情から、3次元材料のナノ構造を使う既存技術では、低エネルギー領域で波長圧縮効果を活用する光学技術の実現は難しいと思われた。

一方、2次元電子系であるグラフェンの特異な電子状態は様々な分野で注目を集めており、グラフェンのプラズモン共鳴に関する報告も理論研究中心に増えつつある状況であった。グラフェンのプラズモン共鳴は、グラフェンと誘電体の界面が表と裏の両側に存在することに特徴があるといえる。両方の界面の表面プラズモンモードが強結合した特異な表面波は、極端に大きな運動量を持ち得ることが理論的に指摘されていた。これは、テラヘルツ帯でのプラズモン共鳴において、波長圧縮効果が期待できる可能性を示唆している。そこで、2次元グラフェンナノ構造のプラズモン共鳴を使った光計測技術の新規開拓によって、既存の3次元金属ナノ構造が示すプラズモン共鳴を使う光計測技術が抱える問題を解決しうる可能性が期待された。

2. 研究の目的

本研究は、2次元材料であるグラフェンの特異な電気的・光学的物性を活用し、カーボン電極表面の高感度分光計測について、可視から赤外・遠赤外の広帯域で実現する新たな光学技術の基盤を開拓することを目指した。

ナノスケールの極小空間にて光を自在に操るナノフォトニクスは、新たな光技術として大きな期待を寄せられているが、可視光より低エネルギーの赤外から遠赤外の領域、特にテラヘルツ帯域に相当する長波長領域が未踏領域として残されていた。本研究では、長波長領域の光をナノ空間へ閉じ込める際に問題となる自由空間とのインピーダンス不整合が、2次元電子系の活用によって補償できる可能性に着目した。2次元電子系であるグラフェンのプラズモン共鳴を活用することで低エネルギー領域の光計測技術を実現し、さらに可視光領域において報告例のあるグラフェン増強ラマン散乱と組み合わせ、広帯域での高感度表面分光技術の実現を目指した。また、従来のプラズモン共鳴を利用した高感度表面分光技術が、金属電極での利用に限定されていたのに対して、本手法がカーボン材料の一種であるグラフェンの利用を想定している特徴を生かし、電極として利用できるグラフェンナノ構造として、ナノホールアレイ構造を検討した。これによって、各種のエネルギー変換デバイスで重要な役割を果たしているカーボン電極表面で利用可能な広帯域・高感度表面分光技術につながる基盤技術の開拓を目的とした。

3. 研究の方法

プラズモン共鳴の利用、特にテラヘルツ帯での利用には、センチメートルサイズの高品質な大面積グラフェン単層膜が必要である。そこで、CVD法によって触媒金属箔上に単層グラフェンを作成し、PMMA被覆によってグラフェン膜の機械的保護を施したのちに金属箔を除去し、SiO₂上に転写する手法にて、大面積の単層グラフェン膜を得た。このグラフェン単層膜において、表面プラズモンを光励起するため、グラフェンにナノ構造を導入する必要があった。本研究では電極としての利用も考慮し、一般的に検討されるナノドット型ではなく、そのネガ形状であるナノホールアレイの作成を試みた。両者は、バビネの原理に従って類似した光学特性を示すことが推定された。グラフェン膜全面に周期的なナノホールを導入するため、マスク越しにグラフェンをエッチングする手法を採用した。この際に使用するナノパターンマスクとして、自己組織化による名のパターン形成が可能なアルミニウム陽極酸化膜を利用した。2段階電解法で得た高い周期性を持つ陽極酸化ポーラスアルミナ膜を基板から剥離し、底部バリア層の化学処理によって貫通したナノホールを持つマスクとした。この陽極酸化ポーラスアルミナ膜をグラフェン上にかぶせ、オゾンエッチングまたはプラズマエッチングによる処理を施すことでパターン形成を試みた。その光学特性は、FT-IRの透過測定によって評価した。また、グラフェンが可視域でも光学

応答を増強する可能性について、He-Ne レーザーの 632.8nm を励起光とするラマン散乱測定で検証した。さらに、カーボン系電極の表面分光応用への可能性を検証するため、電気化学環境下での測定も実施した。これらの実験においては、金基板上に直接成膜したグラフェンを試料として用いた。

4. 研究成果

(1) ナノ構造化グラフェン膜の作成と赤外領域の光学特性

グラフェンにナノパターンを大面積に導入するため、エッチング用ナノパターンマスクとなる陽極酸化ポーラスアルミナ膜の作成を行った。図 1 上段の AFM 像はアルミニウム基板の平坦化処理の結果を、中段の AFM 像は陽極酸化の各工程における表面状態を、下段の AFM 像と SEM 像は最終的に得られたナノパターンマスクの様子を示している。最初の前処理で十分均一な表面を得ることによって、陽極酸化が面内で均等に進行する状況を作っておくことができ、反応の進行に伴う散逸構造形成への移行が確認された。反応初期の周期性が低いポーラス層を除去して、中段左から 2 番目のように周期構造の種が形成された基板を使って、2 度目の陽極酸化を施すことで、膜の上面から下面まで均一なナノホールを持つマスクとしての利用が可能なポーラスアルミナ膜を得た。なお、図 1 に示した試料では、ナノホール直径は 20nm、ホール間の距離は 67nm であった。陽極酸化の条件や用いる電解液によりこのサイズは調整可能であり、プラズモン共鳴の得られる波長のチューニングに十分であることが予想された。

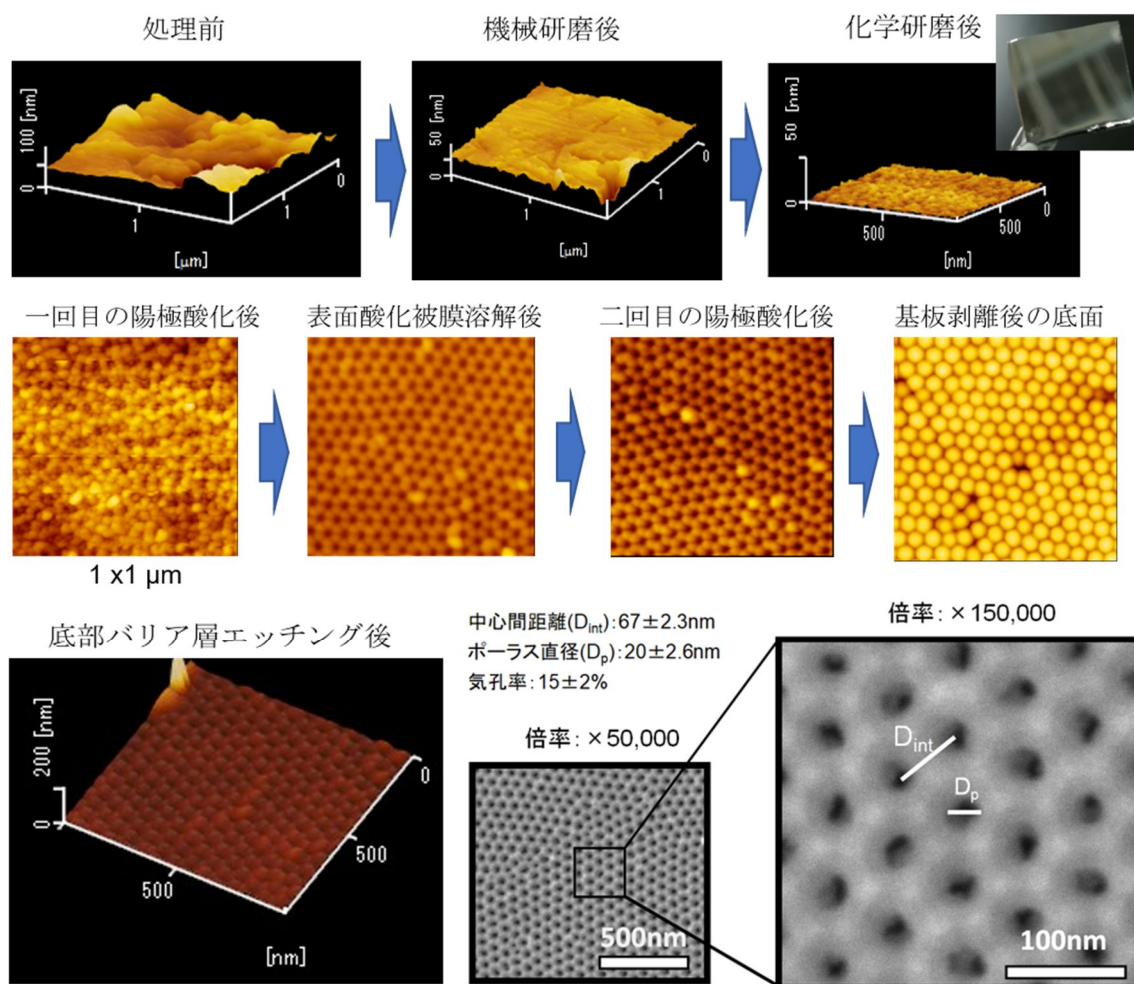


図 1. 大面積にナノパターンを持つエッチング用マスク作成の様子

一方、合成したグラフェン膜を SiO_2 基板に転写した試料 (図 2 写真) のラマンスペクトルは測定場所によらずほぼ同じ特徴が得られた。G バンドよりも相対的に大きな 2D バンドから、グラフェン膜がほぼ単層膜であることが確認され、一方、欠陥量との相関が高い D バンドは強度が小さく、欠陥の少ない状態で大面積のフリースタANDING膜が得られていることが確認できた。また、図 2 右の赤外透過吸収スペクトルから確認されるように、広い帯域で特徴のない吸収を示すグラフェン特有の光学特性が確認された。

このグラフェン膜に対して陽極酸化ポーラスマスクを用いたナノパターン化を試みた。エッチング条件等は、既報(Choi et al., ACS Appl. Matter. Interfaces 2015)を参考にしたが、明確なプラズモン共鳴を示すナノパターンの形成条件を確立できなかった。

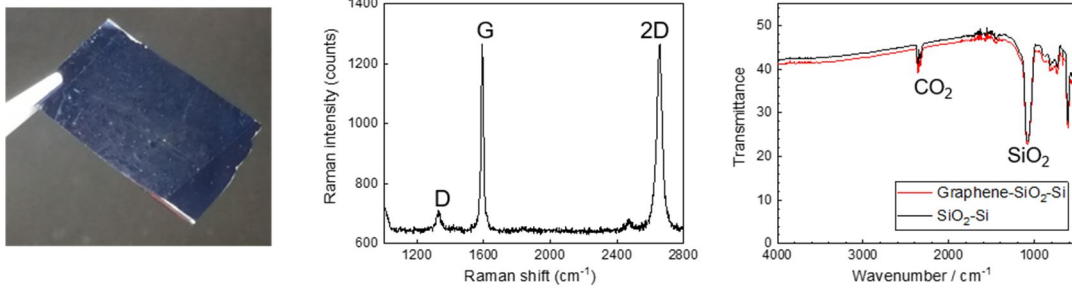


図 2. SiO₂ 基板上的のグラフェン膜のラマンスペクトルと赤外透過吸収スペクトル

(2) 可視光領域におけるグラフェンの異常なラマン散乱増強現象

本研究課題では、グラフェンを用いて可視から赤外領域の広帯域における光学応答について増強効果を得ることを目的としていた。グラフェンによる可視光領域の光学応答増強効果としては、幾つかの研究グループよりラマン散乱の増強効果が報告されている。しかし、その方向区の妥当性も含めて十分に検証されているとは言い難く、その機構もいわゆる化学効果(グラフェンと測定分子との相互作用による電子状態変化)と考えられており、より詳細な検証が待たれる状況であった。本研究では、この現象の検証も兼ねて、赤外域で期待される波長圧縮効果と合わせた増強効果としての利用を検討する予定であったが、その研究過程において、全く予想外の異常なラマン散乱増強現象を見出した。

図 3 左は 632.8nm の可視光で励起した際のグラフェン-Au 基板のラマンスペクトルである。G バンドに比して大きな 2D バンドが確認でき、かなり良質の単層グラフェンであることが分かる。ただし、Au 基板として(111)単結晶基板と多結晶基板を用いた場合で、D バンド強度に僅かな違いがみられ、多結晶 Au 基板上に成膜した場合は微量の欠陥が存在していることが分かった。なお、図 2 のラマンスペクトルに比べると、非常に大きな背景光がスペクトルに重畳しているが、これは Au 基板からの電子ラマン散乱信号である。この試料を電極として、0.1M 硫酸水溶液中にて Au の 2 重層電位領域において電位掃引を繰り返したところ、図 3 右のようにグラフェンの 2D バンドより 500 倍も大きなラマンバンドが出現した。このバンドの帰属は明確ではないが、電解液のラマンスペクトル(図 3 中央)との比較から、硫酸イオンのラマンバンドが高波数シフトしたものであるように思われる。興味深いことに、この現象はグラフェン膜に微量の欠陥が含まれている時だけに観察される。すなわち、Au(111)単結晶基板上に成膜した高品質グラフェンでは、電解液中で同じように電位掃引を施しても全く信号増強効果は観察されなかった。しかも、増強効果が観察された試料では、その効果は極めて安定であり、大気中に取り出しても数か月の長期にわたって同じスペクトルが観察された。通常の金属ナノ構造を用いた表面増強ラマン散乱では、表面汚染によるスペクトル変化が著しく、また表面ナノ構造の劣化による信号消失なども容易に進行するため、全く異質の現象といえる。このような特異な現象から、単純にグラフェン表面に吸着したイオンがスペクトルを与えているのではないことは明らかであり、グラフェン増強ラマン散乱として報告されている既報の現象とも異なる現象である。様々な状況から、本現象は、グラフェンの欠陥を通してグラフェン - Au 界面に入り込んだ硫酸イオンが見えているように思われる。界面に捕捉されているイオンの量はサブモノレイヤー以下であるはずなので、通常の金属表面で知られている表面増強ラマン散乱と同程度の増強度が出ていると思われ、プラズモン共鳴励起と同様に波長圧縮効果を伴う界面への光滞在現象が発現している可能性がある。従来のナノ構造による光捕捉に比べて、機械的耐久性等の面で格段に優れている可能性があるため、今後、メカニズムが明らかになれば、超高感度計測法としての応用が期待される。

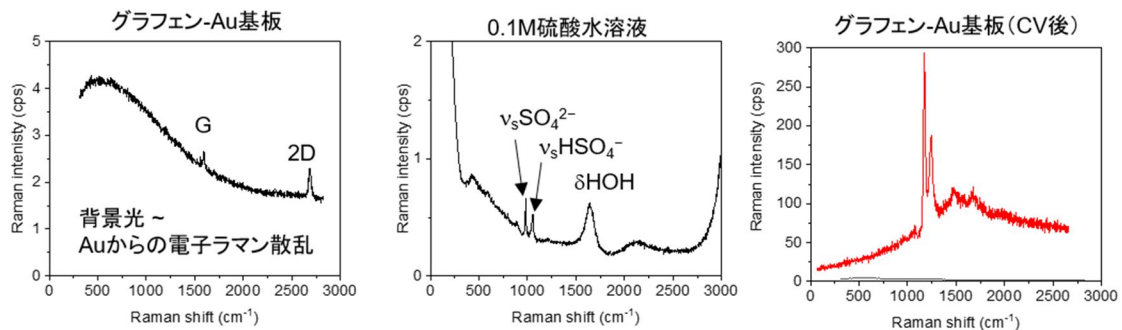


図 3. 多結晶 Au 基板に成膜したグラフェンのラマンスペクトル(左)と硫酸水溶液中での電位掃引によって巨大な信号増強効果を示した場合のラマンスペクトル(右)。中央は、硫酸水溶液のラマンスペクトル

(3) 単層グラフェン電極を用いた新規電極設計

(1)(2)で検討したグラフェンを光学測定の信号増強用の基板として用いる方法論は、これまで難しかったカーボン電極の表面分光計測への応用が期待された。また、(1)のグラフェンナノ構造のプラズモン共鳴について、その共鳴波長を電位制御できる可能性もあったため、グラフェン膜を電極とした電気化学分光計測を実施した。その過程で、グラフェンの2次元性を利用した新しい電極設計を考案し、その実験的検証に成功した。この結果を基に特許出願を行った(特願2023-077547)。

図4は、プロトン透過性を持つナフィオン膜で機械的に補強したグラフェン膜を電極とした水素発生反応の様子を示している。従来の電極構造との違いは、気相と接しているグラフェン裏面に対して、水素発生触媒であるPtナノ粒子が担持されていることである。一般的には、電極が電解質溶液と接する界面で反応が進行するため、Ptナノ粒子はグラフェン電極の表面に担持するのがふつうであり、裏面への担持は何の効果も発揮しないと考えられる。ところが、本電極構造を用いて、溶液中のプロトンが還元されて水素ガスが発生するための過電圧を比較すると、Ptナノ粒子の裏面担持による過電圧の大幅な低減が観察された。しかも、このとき発生した水素ガスは気層側で検出された。これらのことから、プロトンがグラフェン膜を透過して裏面の触媒表面で反応していることが強く示唆された。実際、プロトンがグラフェンをトンネルする可能性については様々に議論されており、実験的にトンネル効果を観察したという報告も存在する。したがって、本結果は、2次元材料としてのグラフェンの性質を利用した新たな電極設計につながるものである。例えば、再生可能エネルギーを用いた水電解で水素製造を行う場合、従来の電極構造では水素発生が必ず水溶液内で起こることから、水素ガスと水蒸気分離が必要である。しかし、本電極系を用いれば、気相側でガスが発生するために分離工程が不要となる。また、触媒粒子が電解液に溶出する心配もないなど、様々な電気化学反応設計の変革が期待できる。

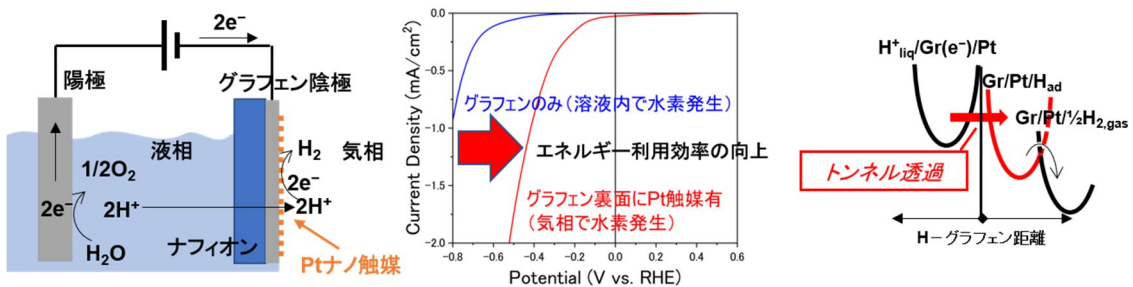


図4. グラフェン電極のプロトン透過能を利用した新たな電極設計と水素発生反応への応用例

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kondo Toshiki, Inagaki Motoharu, Tanaka Shohei, Tsukiji Shinya, Motobayashi Kenta, Ikeda Katsuyoshi	4. 巻 25
2. 論文標題 Revisit of the plasmon-mediated chemical transformation of <i>p</i> -aminothiophenol	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 14618 ~ 14626
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D3CP00924F	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Balois-Oguchi Maria Vanessa, Hayazawa Norihiko, Yasuda Satoshi, Ikeda Katsuyoshi, Nguyen Tien Quang, Esca?o Mary Clare, Tanaka Takuo	4. 巻 127
2. 論文標題 Probing Strain and Doping along a Graphene Wrinkle Using Tip-Enhanced Raman Spectroscopy	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 5982 ~ 5990
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jpcc.2c08529	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kondo Toshiki, Inagaki Motoharu, Motobayashi Kenta, Ikeda Katsuyoshi	4. 巻 12
2. 論文標題 <i>In situ</i> mass analysis of surface reactions using surface-enhanced Raman spectroscopy covering a wide range of frequencies	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Catalysis Science & Technology	6. 最初と最後の頁 2670 ~ 2676
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D2CY00229A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計11件（うち招待講演 4件／うち国際学会 2件）

1. 発表者名 上村龍豊, 上野領, 本林健太, 池田勝佳
2. 発表標題 テラヘルツ領域の SERS測定による各種電解液中での電極界面のその場観察
3. 学会等名 電気化学会第90回大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Haoming Bao, Kenta Motobayashi, Katsuyoshi Ikeda
2. 発表標題 Gas Sensing Mechanism in Au@SnO ₂ Nanoparticle-Based Chemiresistor Studied by in-situ Surface-Enhanced Raman Spectroscopy
3. 学会等名 第70回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 上村龍豊, 本林健太, 池田勝佳
2. 発表標題 表面増強ラマン散乱による水 / 白金系電極界面の水素結合ネットワークの観察
3. 学会等名 2022年電気化学会 東北支部・東海支部合同シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 上村 龍豊, 磯貝 太一, 本林 健太, 池田 勝佳
2. 発表標題 表面選択的な振動分光法による電極界面の水素結合ネットワークの直接観察
3. 学会等名 第16回分子科学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 池田勝佳
2. 発表標題 電極表面のアミノベンゼンチオールはSERS測定中にプラズモン誘起反応を起こすか？
3. 学会等名 2022年電気化学秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 池田勝佳
2. 発表標題 表面増強分光で探る帯電界面の構造とダイナミクス
3. 学会等名 第9回森野ディスカッション (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Katsuyoshi Ikeda
2. 発表標題 Surface-enhanced Raman spectroscopy at electrified interfaces: electronic SERS and low-frequency vibrational SERS
3. 学会等名 SPIE Optics + Photonics meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Katsuyoshi Ikeda
2. 発表標題 Recent progress in Surface-enhanced Raman scattering spectroscopy as a powerful tool for studying electrified interfaces
3. 学会等名 The 4th FRIMS International Symposium on Frontier Materials (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 池田勝佳
2. 発表標題 表面増強ラマン散乱による電極界面のテラヘルツ振動構造の観察
3. 学会等名 第15回分子科学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 近藤利樹, 本林健太, 池田勝佳
2. 発表標題 ニトロベンゼンチオールの光及び電気化学反応過程の低振動表面増強ラマン観察
3. 学会等名 2021年電気化学秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 池田勝佳
2. 発表標題 表面増強赤外吸収法(SEIRAS)と表面増強ラマン散乱法(SERS)による電極 / 電解液界面のin-situ計測
3. 学会等名 素材プロセッシング第69委員会第2分科会第74回研究会(招待講演)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 プロトン透過電極及びそれを用いた水素ガスの製造装置及び水素化反応装置	発明者 池田勝佳	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2023-077547	出願年 2023年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------