

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 9 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550002

研究課題名(和文)長距離伝搬型プラズモンを利用した電極触媒表面の高感度振動分光

研究課題名(英文) Sensitive Vibrational Spectroscopy of Electrocatalysts using Long-Range Surface Plasmon

研究代表者

八木 一三 (Yagi, Ichizo)

北海道大学・地球環境科学研究科(研究院)・教授

研究者番号：40292776

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円

研究成果の概要(和文)：電極触媒活性が高い白金やパラジウムなどの金属では、表面プラズモン活性が低く、表面増強ラマン散乱(SERS)分光法のようなその場振動分光法を適用することが困難であった。本研究では長距離伝搬型表面プラズモン(LRSP)やプラズモニック結晶内に誘起される"ささやきの回廊"モード結合プラズモン定在波を利用して、白金電極表面に吸着した分子の振動スペクトルを増強し、電極反応進行状態での計測を可能にした。このようにして得られた情報に基づき、より高性能な電極触媒を開発するための基盤技術を確立できた。

研究成果の概要(英文)：Highly active electrocatalysts such as platinum (Pt) and palladium (Pd) have poor plasmonic activity, resulting in the difficulty to probe electrochemical reactions by surface enhanced Raman scattering (SERS) spectroscopy. In this study, we have achieved in situ SERS measurements of adsorbed molecules at Pt electrode surfaces by excitation of long range surface plasmon (LRSP) and surface plasmon standing wave coupled with "whispering gallery" modes induced in plasmonic crystalline structures. We have established evaluation platform to develop more active electrocatalysts based on surface vibrational spectroscopy.

研究分野：界面物理化学

キーワード：表面増強ラマン散乱 プラズモニック結晶 電極触媒反応 in situ計測 長距離伝搬表面プラズモン  
ささやきの回廊モード 表面プラズモン定在波 金属-軽元素伸縮振動

1. 研究開始当初の背景

我々は、燃料電池をターゲットとする電極触媒の研究開発を実施するために、電極触媒表面に吸着した分子の構造や被覆率を評価する手法として振動分光法を用いる研究を長年続けてきた。その対象となる手法として赤外・ラマン分光法はもとより振動和周波発生 (VSFG) 分光法にまで展開している。しかしながら、最近では赤外分光法が電気化学系に応用できない低振動数領域 (概ね  $1000\text{ cm}^{-1}$  以下) での研究が重要になってきた。この領域では電極表面に吸着した分子の金属原子-軽元素原子間の伸縮振動が観測可能になるため、燃料電池カソード (空気極) で生じる含酸素吸着種やメタノール酸化反応で形成される C<sub>1</sub> 化合物の直接観察が可能になる。ただし、前述のとおり、水や水蒸気で吸収が激しい領域の赤外線を利用することが困難であるため、実験には可視~近赤外光の計測で振動スペクトルを取得できるラマン散乱分光法、特に表面増強ラマン散乱 (SERS) 分光法に頼らざるを得ない。SERS には、表面プラズモンの寄与が重要であることは既に知られており、表面プラズモン励起が容易な金属は Ag、Au など限られている。一方、電極触媒として有用な Pt や Pd は、表面プラズモンを励起しても、容易に減衰してしまう。Au 表面に Pt 単原子層を形成した電極で SERS を観測している研究も存在するが、その場合は Pt そのものではなく、AuPt 合金様の電子状態が形成されるため、電極触媒そのものの計測ではなくなってしまう。そのため、最低でも均一な 10 原子層以上の Pt や Pd 薄膜で SERS を観測する手法の開発が急務となっていた。

2. 研究の目的

本研究では、長距離伝搬表面プラズモン (LRSP) を利用して、Au 薄膜表面で形成した表面プラズモンを誘電体薄膜を介して Pt もしくは Pd 表面に集束し、これらの金属表面に吸着した分子の SERS スペクトルを電気化学環境下で直接得ることを目的としている。表面プラズモンの励起方法として、表面プラズモン共鳴と球状セグメントボイド (SSV) 型プラズモニック結晶構造の 2 種類を想定し、前者については単純な誘電体薄膜内での LRSP を、後者については鋳型球内の“ささやきの回廊”モード (WGMs) をそれぞれ利用して電極触媒金属へのプラズモン集束を検討する。これらの手法により、Pt もしくは Pd 電極表面における電極触媒反応進行時の表面吸着種の同定や、その表面被覆率変化を電極電位や雰囲気制御しながら実時間計測する。これらの計測に基づき、電極触媒の活性を決定するパラメータを洗い出し、電極触媒の更なる高活性化を目指した表面構造や表面組成等の設計指針や今後の展開に繋がる研究上の着眼点を得る。

3. 研究の方法

(1) LRSP 共鳴による白金薄膜電極における SERS 計測

LRSP(b)は、従来の表面プラズモン共鳴が可能なプリズムカプラ表面への金属薄膜コーティングを更に効率化し、プリズムカプラの上にバッファ層として誘電体薄膜を形成し、その上にプラズモン活性金属膜 1 を形成することで達成され、通常の SPR(a)と比較すると、よりシャープで深い共鳴構造を形成できる。本研究ではさらに、励起した LRSP を、クラッド層を介してプラズモン不活性な金属薄膜 2 に集束させることで、金属 2 の表面から SERS 信号を得る。このような信号増強を実現するためにはプリズム材の選定やバッファ層・クラッド層の屈折率に応じた膜厚の制御が必要になる。本研究ではこの部分を T-matrix 法と呼ばれる計算により金属 1 を金、金属 2 を白金として最適化することとした。

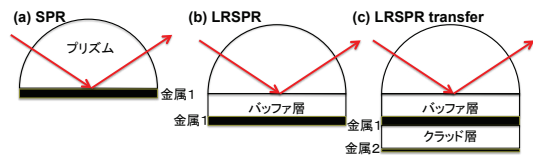


Fig. 1 LRSP 集束モデル計算に利用する構造体

(2) SSV-WGM による白金薄膜電極における SERS 計測

プラズモニック結晶構造の中でも、球状セグメントボイド (SSV) アレイ構造は、ケンブリッジ大学の J.J. Baumberg とサウスサンプトン大学の P. Bartlett らにより開発されたナノ構造体であり、サブミクロン径の鋳型球を最密充填構造で電極表面に配置し、鋳型の周りをプラズモン活性な金属のメッキにより覆い、最後に鋳型球を除去することで形成される。本研究では、最上層にプラズモン不活性な電極触媒金属を積層し、ボイド内部の定在波プラズモンを最上層金属のエッジに集束させることを目論んだ。さらに、ボイド内のプラズモン活性金属表面を露出させないために鋳型を残すことで、定在波プラズモンと鋳型球内の WGMs が結合し、さらなる電場増強を実現することを目指した。SSV 構造を金で、最上層を白金とし、白金表面に吸着した分子の振動スペクトルを SERS で得た。



Fig. 2 Pt-Au-SSV-WGMs 構造の形成過程。(a) Au 表面に鋳型であるポリスチレン (PS) 球を配置し、(b)Au メッキにより PS 鋳型球を覆う形で Au-SSV を形成し、(c)Pt を最上層に 10 原子層程度積層することで Pt/Au-SSV を構築した。

4. 研究成果

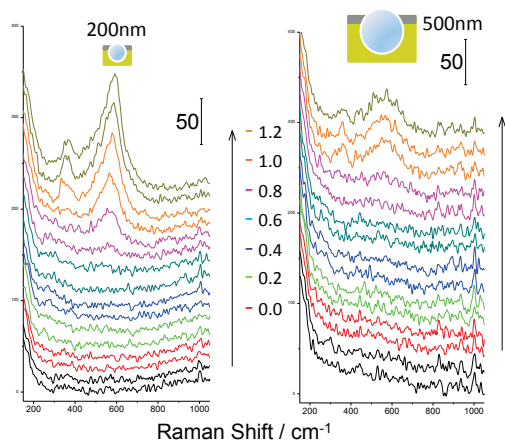
(1) LRSP 共鳴による白金薄膜電極における

## SERS 計測

T-matrix 法による計算の結果、想定した励起波長を 633 nm あるいは 785 nm とした場合 LRSP 集束モデルを Au と Pt で実現するには、2 以上の高屈折率を有するクラッド層の形成が望ましく、現状で利用可能な無機薄膜の場合には Pt 薄膜でのプラズモン減衰が著しく、SERS 観測が困難であることがわかった。そこで、LRSP 集束による Pt 電極表面における SERS 計測については保留し、プラズモニック結晶による SERS 計測に注力することとした。

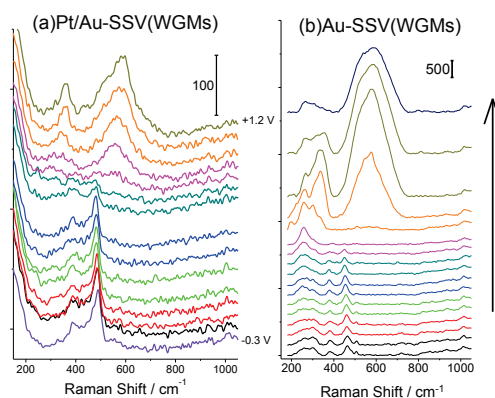
## (2) SSV-WGM による白金薄膜電極における SERS 計測

最初に市販のポリスチレン (PS) 球を鋳型として形成した Au-SSV アレイ型プラズモニック結晶基板の最上層に表面限定還元置換 (SLRR) 法により 10 原子層の Pt を被覆した Pt/Au-SSV 構造を調製し、その表面において SERS 観測が可能であることを示した。この時、通常は有機溶剤中で除去する PS 鋳型球を残すことで、電気化学信号やラマン信号の発生源が最上層の Pt のみに限定され、PS 球内の“ささやきの回廊”モード (WGMs) と Au ボイド内の定在波プラズモンが結合し、それが最表面に集束され、結果的に Pt 表面における増強電場が大きくなることを発見した。さらに Fig. 3 で示すとおり、PS 鋳型球の直径を 200 nm とすることで飛躍的な SERS 増強につながることも見出した (Fig.3)。このように、表面の電子的特性がほぼバルク Pt と同等になる Pt 10 原子層被覆薄膜において、鋳型球が充填されたボイド内のプラズモン WGMs を利用することにより、電気化学環境下で SERS を計測可能であることを実証した。



**Fig. 3** Pt/Au-SSV-WGMs 構造で電気化学環境下で測定した SERS スペクトルの電位依存性。左図は鋳型球の直径が 200 nm、右図は 500 nm で製作した基板で得られた結果。真ん中のカラムに示したとおり、電極電位を -0.2 V ~ +1.2 V vs. Ag/AgCl に制御したところ、+0.7 V 付近から Pt 酸化皮膜における Pt-O 伸縮振動に帰属可能な 550 cm⁻¹ 付近のバンドが大きくなるのが観測され、その強度が次第に大きくなることを見出した。励起波長 785 nm、出力 1 mW、露光時間：それぞれ 1 s (左) および 5 s (右)。0.1 M 過塩素酸水溶液中で計測。

ついで、電気化学環境下で実際に電極反応時の表面を計測できるかを確認するため、溶液中に一酸化炭素 (CO) 分子が存在する場合の分子吸着およびその酸化脱離過程における *in situ* 計測を試みた。特に、ラマン散乱を利用することにより、赤外分光で観測される C-O 伸縮振動 (約 2000 cm⁻¹) だけでなく、低波数領域で観測される Pt-C 伸縮振動 (480 cm⁻¹) や Pt-O 伸縮振動バンド (550 cm⁻¹) の挙動も計測することに成功し、電極反応が進行しているその場の分子吸着状態を直接観測出来ることを実証した (Fig. 4a)。赤外分光法の場合、電極系で多用されるシリコンプリズムや電解質水溶液自身の吸収が低波数領域で顕著であるため、*in situ* 計測が困難である。さらに Au-SSV においても従来酸性水溶液中で観測出来なかった吸着 CO に対応する Au-C 伸縮振動バンド (460 cm⁻¹) の観測にも成功し、そのピーク周波数が電位に応じて変化することも見出した (Fig. 4b)。



**Fig. 4** (a)Pt/Au-SSV-WGMs および (b)Au-SSV-WGMs 構造で電気化学環境下で測定した SERS スペクトルの電位依存性。いずれも鋳型球の直径は 200 nm。CO 飽和 0.1 M 過塩素酸水溶液中で計測。電極電位を -0.2 V ~ +1.2 V vs. Ag/AgCl に制御しながら SERS を測定したところ、負電位領域で Pt-C もしくは Au-C 伸縮振動バンドが観測され、+0.7 V 付近から Pt-O 伸縮振動もしくは Au-O 伸縮振動に帰属可能な 550 cm⁻¹ 付近のバンドが大きくなるのが観測された。励起波長 785 nm、出力 1 mW、露光時間：3 s。

最終年度には、長時間の計測により損傷 (鋳型球の溶解によるプラズモニック共鳴吸収波長のシフト) を受ける PS 鋳型球の代わりにシリカ球を用いて SSV-WGMs 型プラズモニック結晶構造を調製することに成功し、耐久性に富む SERS 活性基板に発展させることができた。

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 3 件)

- ① Ichizo Yagi, Kiyoshi Inokuma, Ken'ichi Kimijima and Hideo Notsu, Molecular structures of buried perfluorosulfonated ionomer/Pt interface probed by vibrational sum frequency generation spectroscopy, *J. Phys. Chem. C* **118**, 26182-26190 (2014), DOI:10.1021/jp5083952, 査読有
- ② Ichizo Yagi, Kensuke Mikami, Masayuki Okamura and Kohei Uosaki, Ultrafast dynamics of photogenerated electrons in CdS nanocluster multilayers assembled on solid substrates: Effect of assembly and electrode potential, *ChemPhysChem* **14**, 2174-2182 (2013), DOI: 10.1002/cphc.201300427, 査読有
- ③ I. Yagi, K. Inokuma, N. Ohta, Micro-to-Nanostructures to probe electrocatalysts by SERS, *ECS Transactions* **45**(20), 103-109 (2013), DOI: 10.1149/04520.0103ecst, 査読有

[学会発表] (計 5 件)

- ① 八木一三、プラズモニク結晶基板における SERS 活性化と電極反応計測への応用、**2014 年度日本分光学会北海道支部シンポジウム**、招待講演、北海道大学、札幌 (2014.7.1)
- ② 八木一三、猪熊喜芳、粒子埋込型プラズモニク結晶基板における電気化学 SERS その場計測、**第 8 回分子科学討論会 2014**、広島大学、広島 (2014.9.22)
- ③ I. Yagi, K. Inokuma, In situ observation of O-metal vibrations at Pt and Au electrodes by plasmonic crystalline-based SERS, **225th ECS Meeting**, 招待講演、Orland、USA (2014.5.14)
- ④ 八木一三、猪熊喜芳、SERS 活性なプラズモニク結晶基板における白金電極反応のその場計測、**第 7 回分子科学討論会 2013**、京都テルサ、京都 (2013.9.25)
- ⑤ 八木一三、プラズモニク結晶構造に基づく SERS 活性基板の構築と電極触媒研究への応用、**日本分光学会高感度表面・界面分光部会第 5 回シンポジウム**、招待講演、埼玉大学東京ステーションカレッジ、東京 (2013.3.8)

[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院・教授

研究者番号：40292776