

令和 2 年 6 月 29 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05896

研究課題名(和文)高触媒活性突起部位を配列したモデルナノ構造界面の基盤技術創出

研究課題名(英文)Development of fundamental technique for the investigation of model nano-structured interfaces with high catalytic kink sites

研究代表者

葛目 陽義 (Kuzume, Akiyoshi)

東京工業大学・科学技術創成研究院・特任准教授

研究者番号：20445456

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：形状が1nm程度にまで小さいサブナノ粒子は新しい革新的材料物質群として注目されているが、その小ささから既存の分光法を用いた観測・検出が困難であり、物性理解は殆ど進んでいない。本研究では表面増強ラマン分光法に注目し、様々な増強素子の開発により、既存の計測法に対して最高で135倍の高感度を達成し、サブナノ粒子の検出のみならず、単原子触媒反応を追跡する超高感度計測を世界で初めて達成した。本手法は電気化学条件下への応用も可能である。酸化スズサブナノ粒子の研究では、その結晶構造の解明に成功し、その結合状態から、世界で初めてサブナノ領域における特異的な反応活性の反応機構を論理的に解明することに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

既存の分光分析法が測定できなかった超微小物質を検出する高感度分光法の開発に成功した。大きさ1nm程度のサブナノ材料群の化学的物性評価を可能とする技術で、固液界面、溶液中、発電中、電気化学条件下などのその場計測が可能な技術開発であることから、サブナノ科学の新しい研究開発領域における最新の分析技術を開発した。

研究成果の概要(英文)：Sub-nanoparticles, size around 1 nm, are attracting attention as a new group of innovative materials, but due to their small size, it is very difficult even to detect for characterisation by conventional spectroscopic methods. Therefore, the interpretation of their physical and chemical properties are still in the early stage.

In this research, we have established ultrahigh sensitive spectroscopic measurement, based on the surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS), with 135 time higher sensitivity than the conventional SERS method. This technique allows detection not only of subnano materials, but also a single atom catalytic reaction. This method can also be applied to electrochemical conditions. In addition, we succeeded in elucidating the crystal structure of tin oxide sub-nanoparticles, as well as their binding state, revealing the correlation between their structures and the reaction mechanism on the specific reaction activity in the sub-nano range for the first time in the world.

研究分野：電気化学

キーワード：電気化学 表面増強ラマン分光法 表面プラズモン共鳴 ナノスター 単原子触媒

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

水素やアルコール、低炭素有機物を燃料とした燃料電池の研究開発では、反応効率が高い電極触媒素材として白金族金属が世界的に使用されている。その触媒活性・効率・安定性の向上を目指し、触媒の組成・形状・担体などの最適化の研究開発が進められている。基礎研究として、学術的には触媒反応の根本的な物性・反応機構の理解を目指し、触媒表面の原子構造と反応性との相関を系統的に研究する為に、単結晶・高指数表面が利用されてきた。一方、実触媒については、反応性の向上・コストの問題から電極触媒の微粒化および白金担持量の低減を目指した触媒設計が世界的に進められている。国内でも近年、山元・今岡らのグループでは、樹状高分子テンプレートを用いて構成原子数を 12-60 個の範囲で精密制御した白金微粒子の合成に成功し、原子数毎に反応活性が異なる事を世界で始めて実証した(J. Am. Chem. Soc. 135 (2013) 13089)。構成原子数が少ないこれらの微粒子は、粒子径が 1 nm 前後であることから、サブナノ粒子と呼ばれる。このサブナノ粒子の中でも、白金原子 19 個で構成されるサブナノ粒子 (Pt19) は、対称的な安定構造を示す Pt13 サブナノ粒子の 4 倍もの反応活性を示すことを見出した(Angew. Chem. Int. Ed. 54 (2015) 9810)。その特異的な反応活性の要因は、バルク金属とは異なる歪んだ原子構造の突起部位に起因する事が予想された。酸化スズサブナノ粒子における一酸化炭素酸化反応についても、構成原子数 60、28、12 個と粒子径が小さくなると反応活性が増強されることが見出され、スズの酸化状態との相関が報告された (ACS Catal. 8(2018)451)。しかし、これらは現象学的観察に依る結果のみが報告され、理論計算を加えて構造 vs 活性相関について、実験的かつ系統的に解明した研究は国内外を通じてまったく行われていない。一般的に原子スケールでの反応機構を理解するためには、反応界面における反応中間体を直接検出できる *in situ* 分光学的手法が必要となるが、既存の分光法では測定感度不十分であるため、サブナノ領域での分光信号を検出することが出来ない。つまり、サブナノ粒子における反応機構解明では超高感度分光計測技術の開発が必要であった。

### 2. 研究の目的

本研究目標は、サブナノ粒子担持触媒について、含有元素の組成や構成原子数に依存する物理化学的固有特性を解明することである。その為には構成元素の種類や物理的構造に依存するサブナノ粒子固有の分子振動特性について、表面プラズモン共鳴、近接場光、全反射などを活用した表面増強ラマン/赤外分光法・蛍光分光法を改良することで高感度測定し、原子数・組成・構造依存のサブナノ粒子固有の振動特性を実験的・理論的に理解・解明することを目指す。そこで、本研究課題の目的として、電気化学反応条件下でサブナノ粒子の化学特性を分析することが可能となる *in situ* 超高感度分光分析法を開発する事である。

### 3. 研究の方法

#### 3-1. 高感度分光測定法の展開

粒径が 1 nm を下回るサブナノ粒子の化学的物性評価を実現する高感度分光測定法として、シェル被膜ナノ微粒子増強ラマン分光法 (SHINERS 法) に注目した。対象分子・クラスターの分子構造や結合情報などの固有物性を直接分析できる振動分光法の中で、空間的・化学的に高精度・高確度の測定法として共焦点顕微ラマン分光器を用いた表面増強ラマン分光法 (SERS) が挙げられる。特にこの単分子観測が期待できる SERS 法の中で、シェル被膜ナノ微粒子増強ラマン分光法 (SHINERS) 法は、基板、素材、形状、環境に影響されずに対象物質固有の振動特性を直接観察できる唯一の手法である。しかし現行の SHINERS 法では測定感度に限りがあり、特にサブナノ粒子の分光学的特性の検出に必要な感度はない。そこで SHINERS 法の感度向上を目指し、系統的に増強素子の形状 (粒径、シェル厚) を変化させることで実験的最適化を実現した。まずは増強素子である金微粒子の大きさについて調査したところ、粒径が 120 nm の時にラマン分光強度が最大となった。さらにシェル厚についても 2-3 nm に制御することで強度が最大になることが実験的に実証された (図 1)。さらに 3D-FDTD シミュレーション法をもちいて、空間電磁場の強度を計算したところ、実験と同様に粒系 120 nm のときに最大値を示した。UV-Vis 吸収スペクトルに出現する表面プラズモン共鳴 (SPR) 由来のピーク位置が 600-610 nm 辺りに現れる粒子に対して、波長 632.8 nm の照射光をカップリングすることでラマン信号が増強するためと考えられる。

粒径 120 nm の増強素子を用いることで、既存の SHINERS 法で用いていた増強素子 (粒径 55 nm) と比べて 30 倍に感度が増強され、通常のラマン分光法では測定困難な単結晶上の単分子膜の分光検出を達成した。

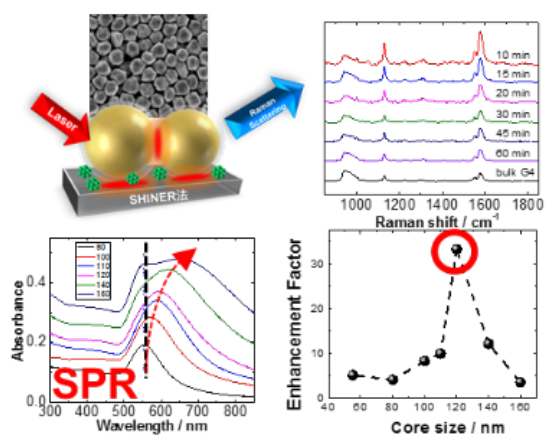


図1:金増強素子のSEM像(左上), UV-vis(左下), Raman分光スペクトル(右上)及びその強度の粒径依存性プロット。

SHINERS 法の感度は、隣り合った複数個の増強素子の間隙にレーザー照射することで励起された局所表面プラズモン (LSP) による増強電磁場の強度に依存する。そのため増強電磁場の分布と配置を考慮した増強素子の設計が鍵となる。そこで(a)増強素子の形状変化による影響、(b)金よりも増強度合が大きいとされる銀を用いた場合の増強効果、についてもそれぞれ調査した。増強素子表面の突起部位における表面プラズモンによる増強電磁場の強度増幅効果を利用して、球状金微粒子 (NP) に異方性を加えることで増強効率の向上を目指した。具体的にはロッド状 (NR)、および星状 (NS) の金微粒子を合成し、その形状 (縦横比、粒径) による増強度合の変化、ラマン増強特性の評価を行った。

ロッド状金微粒子 (NR) は cetyltrimethyl-ammonium bromide (CTAB) を表面安定化剤として添加することで縦横比 2-4 の NR 合成に成功したが、LSP 吸収波長領域が励起レーザーとの共鳴波長領域から外れるため、増強度合は最大 2.5 倍にとどまった。近赤外領域の励起レーザーを利用する場合、対象物質を損傷しないで高感度測定ができることを示唆した。(図 2)

星状金微粒子 (NS) では、核となる微粒子に polyvinylpyrrolidone (PVP) を表面吸着させることで特定方向にのみ成長促進させる特性を利用した多段階核成長型反応機構に従い、表面が針状異方成長して NS を合成した。励起レーザーと共鳴する波長領域に LSP 共鳴吸収が起きる NS を増強素子として応用した SHINERS 測定では、金 (111) 表面に吸着した単分子膜 MBA-SAM (mercaptobenzoic acid) で比較したところ、NS の増強度合は 55 および 120 nm の粒径を持つ NP のそれぞれ 44.9 倍、8.5 倍を示した。これは増強素子間および増強素子-基板間に発生する LSP による増強電子場 (ホットスポット) について、粒径 120nm の NP よりも粒径 28nm の NS の方が高密度かつ表面近傍に発生したことによる感度向上だと考えられる(図 3)。形状および粒径を広く調査することで、サブナノ微粒子の高感度測定を可能にする必要十分条件を見出した。

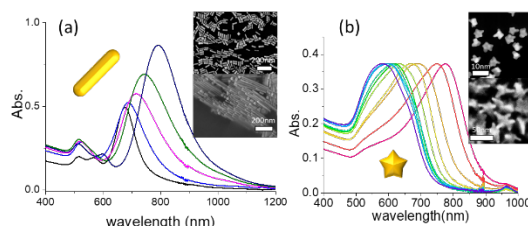


図 2: 異方性増強素子の形状およびサイズによる光学物性変化(a) ロッド状金微粒子、(b)星状金微粒子。

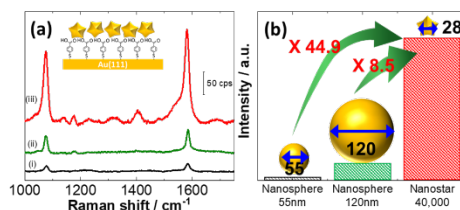


図 3: 星形増強素子と球形増強素子による単分子膜ラマン計測

### 3-2. 白金サブナノ粒子の直接観察

サブナノ粒子を観測できる能力を評価するために、星形のシェル被覆ナノ粒子 (SHINs) を利用して、炭素基板表面上にアークプラズマ蒸着 (APD) 法で蒸着した平均粒径 2.0~0.8nm の白金微粒子について SHINERS 測定を行った。Pt のみではラマン信号を出さないの、プローブとしてピリジン分子を Pt 表面に吸着させ、その微弱なラマン信号を高感度に直接観測したところ、サブナノ領域でのサイズ変化に伴うラマンシフトの検出に成功した。具体的には、白金粒子がサブナノ領域にまで小さくなることで通常の白金表面では観察されないピリジン分子の変角振動信号 ( $\nu_{12}$ ) が観測され、さらに低波数側にシフトした(図 4)。ピリジン環の「呼吸」信号 ( $\nu_1$ ) も白金粒径の減少に伴い低波数シフトすることが観察された。白金微粒子がサブナノ化することで、微粒子の電子密度の減少、結晶構造の非晶化に伴う配位数の減少、ピリジン吸着分子数の減少に伴う側方相互作用の減少などの影響が考えられる。

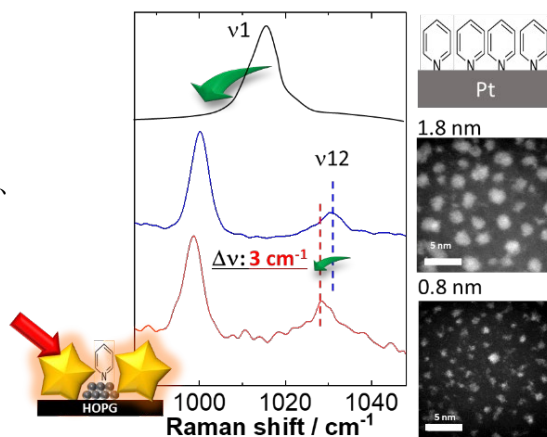


図 4: APD 蒸着したモデル白金サブナノ粒子に吸着したピリジン分子のラマンシフト波数の白金粒子サイズ依存性の検出

さらに APD の実験条件を極限にまで制御することで白金単原子蒸着に成功し、単原子上に吸着した単原子ピリジン分子の超微弱信号を捉えることに世界で初めて成功した。既報の理論計算から単原子構造で予想されていた高波数シフトを実測で実証した。

### 3-3. デンドリマー鑄型合成法による白金サブナノ粒子の直接ラマン分光検出

デンドリマー鑄型合成法で合成した白金サブナノ粒子 (Pt12, Pt28, Pt60) について、シリカ被膜した各種 SHINs 粒子にのせることで測定ができるが、シリカ膜との相互作用が弱いため、安定に吸着させた測定表面を作成することが困難である。その為、(i) 増強素子の被膜シェルをシリカから酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) に変更する、(ii) 増強粒子間ではなく、増強粒子と金属基板 (Au, Ag) 間に発生するホットスポットを利用する、の二つの方面から調査した。(i) では合成時酸化ケイ素塩の替えて Ti 塩を加えて室温常用下で合成した。TEM および EDS マッピングから AuNS 上に Ti

と酸素 (O) が分布していることが示され、TiO<sub>2</sub> シェル被膜 AuNS-SHINs の合成に成功し、白金サブナノ粒子の吸着も確認した(図 5)。(ii)では金属基板の上に白金サブナノ粒子をのせると直接相互作用(合金化、凝集など)するため、基板を被膜する必要がある。ラマン増強電磁場はエバネッセント波であることから、薄膜は可能な限り薄いものが要求され、本研究では酸化グラフェン(GO)膜を LB 法で修飾した。GO 修飾銀基板と AuNS-SHINs を用いることで、サブナノ粒子上に吸着した指標分子ピリジンのシグナルの直接観測に成功し、その波数のサイズ依存性を観察することに成功した(図 6)。デンドリマー鑄型法で合成したサブナノ粒子の直接観察の成功例は酸化スズに続いて二例目である。

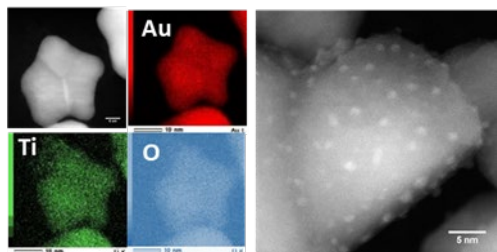


図 5: (左) TiO<sub>2</sub> シェル被膜 AuNS の TEM 像、EDS マッピング図 (Au, Ti, O) と (右) TiO<sub>2</sub> 微粒子に高分散で吸着した Pt60 SNCs の TEM 像。

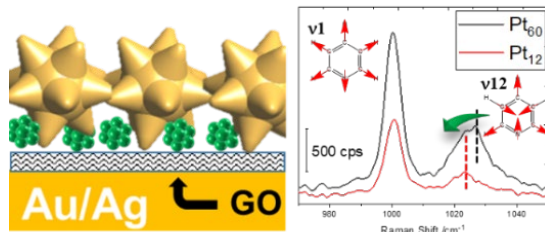


図 6: (左) GO 修飾金属 (Au/Ag) 基板上 AuNS-SHINs 模式図と (右) デンドリマー鑄型法で合成した白金 SNCs(Pt60, Pt12)上に吸着した指標分子ピリジンの SHINER スペクトル。

### 3-4. 銀増強素子を用いた SHINERS 法の展開

LSP に伴う増強電磁場強度が金よりも高い銀を用いた場合の SHINERS 法の展開を目指した。理論計算 (3D-FTD 法) によって予測された最適粒径 100nm の銀微粒子を金コア・銀シェル構造で形状および粒径について均一に合成し、SHINERS 評価を行った。対象物質はこれまでにデンドリマーテンプレート法によるサブナノ粒子合成が報告された酸化スズを用いた。

酸化スズはルチル型構造に起因する 3 本の鋭いシグナルを有する特有なラマン散乱スペクトルを示すが、粒子径が 15 nm を下回るとブロードのピーク一つになる。このスペクトルの詳細な帰属などまだ理解されていない。そこで最適化した銀 SHINERS 法を用いたところ、スズ原子数を 12, 28, 60 個に精密集積して合成したサブナノ粒子の分光特性の直接観察に成功した(図 7)。

また原子数変化に伴う微弱な分光特性変化をも記録することに世界で初めて成功した。分光測定結果の帰属について理論評価を行うため、XPS 測定で得られた酸化数に基づき、様々なサイズの酸化スズ SNCs (Sn120x, Sn280x, Sn600x) の構造をモデリングし、ラマンスペクトルの理論シミュレーションを行った。その結果、酸化スズ SNCs の表面が適度にプロトン化されたモデルを採用することで、実験スペクトルを完全に再現することを見出した(図 8)。実験で観測されたスペクトルや反応活性のサイズ依存性についても、表面の配位不飽和性、構造歪み、OH 基の生成によって、Sn-O 結合の強度が変化することが原因であることを解明した。サブナノ粒子を直接観察し、そのスペクトル挙動の構成原子数依存性を実験および理論計算から論理的に解明した最初の成果である。

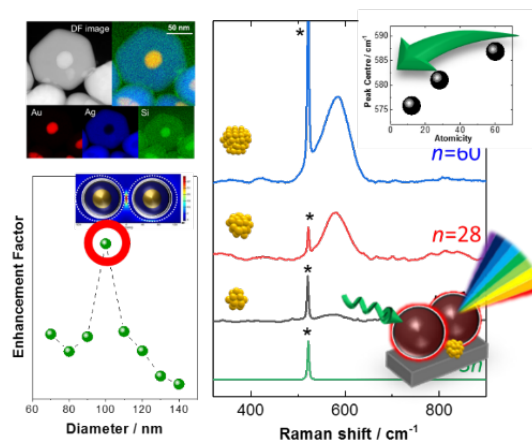


図 7: 金コア銀シェル増強素子による酸化スズサブナノ粒子の直接観察

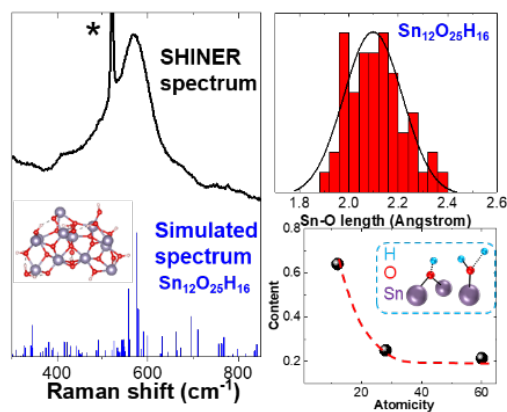


図 8: (左) Sn120x SNCs の実測スペクトルおよびプロトン化したモデルのシミュレーションスペクトル。(右) モデル構造の Sn-O 結合距離の分布と (右下) OH 基吸着 Sn 原子数の割合の構成原子数依存性。

## 4. 研究成果

本研究課題において、これまでに検出する事すらできなかったサブナノ粒子の静的物性解析を可能とする超高感度振動分光法を開拓し、振動分光信号を直接捉えるところに成功した。特に金銀コアシェル増強素子を開発したことで、酸化物サブナノ粒子の高感度直接分光スペクトルの検

出、構成原子数に依存した極微細な分光特性変化の計測に世界で初めて成功し報告した (Science Advances 2019)。実測された結果に理論計算による振動解析を組み合わせることで、最安定構造・化学組成を決定し、特異的触媒活性の原因を、サブナノ粒子の結晶構造から解明した。さらに動的物性解析を可能とする in situ シェル被覆異方性ナノ粒子増強ラマン分光法および Dual-isolated ナノ粒子増強ラマン分光法という新しい in situ/operando 計測技術を開拓した。それらの測定技術によって、サブナノ粒子の反応活性・機能を解明する超高感度計測を達成した。とくに白金サブナノ粒子に対して in situ 分光法、in situ XAFS 計測、電気化学測定、理論計算を複合して、サブナノ粒子が持つ、構成原子数に依存する特異的反応活性・電子状態の解明を進めて、白金に関するサブナノ粒子の特有的物性を総合的に解明している。これらの研究成果は、当初の研究計画で想定した実験的アプローチ法については、ほぼすべての課題を完全に達成した。

さらに本成果により開発された計測技術をさらに高機能化したことで、世界的に注目されている単原子触媒における反応追跡を可能とする超高感度分光計測を達成した。つまり増強素子表面における近接場増強電磁場について詳細に空間設計することで高感度化し、単原子触媒上に吸着した孤立単分子の超高感度直接ラマン計測に世界で初めて成功した。理論計算と複合することで、孤立単分子の振動解析結果と合致しており、究極的に測定困難である孤立単分子測定に成功したことを実証した。この単原子計測技術は、研究計画当初に予定していた高感度化をはるかに上回る感度を実現したことであり、特筆すべき計測技術開発の成果である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件（うち査読付論文 8件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 5件）

1. 著者名 Akiyoshi Kuzume, Miyu Ozawa, Yuansen Tang, Yuki Yamada, Naoki Haruta, Kimihisa Yamamoto	4. 巻 5
2. 論文標題 Ultrahigh sensitive Raman spectroscopy for subnanoscience: Direct observation of tin oxide clusters	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Science Advances	6. 最初と最後の頁 eaax6455
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1126/sciadv.aax6455	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 葛目陽義、山元公寿	4. 巻 73
2. 論文標題 サブナノを拓くシェル被覆ナノ粒子増強ラマン分光法 分子分解能・その場測定による直接キャラクタリゼーション	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 化学と工業	6. 最初と最後の頁 209-222
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
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9件（うち招待講演 2件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 山田 祐樹, 唐 遠森, 葛目 陽義, 山元 公寿
2. 発表標題 高感度シェル被覆ナノスター増強ラマン分光法の開拓
3. 学会等名 日本化学会第99回春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Haruta, Takamasa Tsukamoto, Akiyoshi Kuzume, Tetsuya Kambe, Kimihisa Yamamoto
2. 発表標題 Anomalous Orbital Degeneracy in Metal Clusters and Its Symmetrical Origin
3. 学会等名 日本化学会第99回春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 葛目陽義 山元公寿
2. 発表標題 SHINERS studies on Subnano-Clusters isolated by Graphene Oxide Monolayer
3. 学会等名 日本化学会第99回春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小澤 美優 , 唐 遠森, 春田 直毅, 葛目 陽義, 山元 公寿
2. 発表標題 高感度ラマン分光法を用いた酸化スズサブナノクターの直接観察と分光特性の解明 観察と分光特性の解明 観察と分光特性の解明 観
3. 学会等名 日本化学会第99回春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 唐遠森 葛目陽義 山元公寿
2. 発表標題 Size dependent spectral analysis of arc plasma deposition Pt nano-platelets by shell isolated Au nano-stars enhanced Raman spectroscopy
3. 学会等名 日本化学会第98回春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 葛目陽義、山元公寿
2. 発表標題 Optimisation of Shell-isolated nanoparticle enhanced Raman spectroscopy and beyond
3. 学会等名 日本化学会第100回春季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 葛目陽義、山元公寿
2. 発表標題 サブナノを拓くシェル被覆ナノ粒子増強ラマン分光法
3. 学会等名 電気化学会第87回大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 葛目陽義
2. 発表標題 サブナノ科学を拓く高感度ラマン分光法の開拓と応用
3. 学会等名 ハイブリッドマテリアルの新展開を目指した異分野融合シンポジウム（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Akiyoshi Kuzume
2. 発表標題 Interfacial Nano- Spectroscopy for in situ / operando study
3. 学会等名 2nd Meeting of Core-to -Core Program on Coordination of Nano -sheet（招待講演）
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 シェル被膜ナノ粒子増強ラマン分光法によるサブナノ粒子、またはこれに結合した分子種からのラマン散乱光を検出する方法	発明者 葛目陽義、唐遠森、 山元公寿	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、2018-104852	出願年 2018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
---------	---------------------------	-----------------------	----