

令和 4 年 6 月 15 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19H02535

研究課題名(和文)動的金属ナノ粒子の機構解明

研究課題名(英文)Mechanistic investigation of dynamic metal nanoparticles

研究代表者

今岡 享稔 (Imaoka, Takane)

東京工業大学・科学技術創成研究院・准教授

研究者番号：80398635

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 22,860,000円

研究成果の概要(和文)：金属ナノ粒子やクラスターの触媒活性を決定する本質的要因はなにか？この問いは構成原子数により大きく異なるクラスター触媒の活性が見出されてから長らく疑問とされてきたものであり、特に構造的要因は特に未解明な部分が多く、クラスターの特性を考えるうえで理解を深める必要があった。そこで研究代表者らは原子分解能電子顕微鏡を用いてクラスターの原子動態をリアルタイムで観測し、原子配列構造のダイナミクスについて重要な実験的知見を得ることに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

最もシンプルな実験対象として、グラフェンのような担体上における二量体・三量体の生成・解離のダイナミクスを、元素を同定しながら原子レベルの分解能で直接可視化することに世界で初めて成功した (Nature Commun. 2022, in press)。具体的には走査型透過電子顕微鏡 (STEM) とZコントラスト原理に基づく元素同定を組み合わせ、多くのホモおよびヘテロ金属二量体のビデオ記録を行った。AuAg、AgCu、AuAgCuのような存在確率の低い短寿命分子も、低電子線量で動く原子を識別した結果、世界で初めて直接可視化することに成功している。

研究成果の概要(英文)：What are the essential factors that determine the catalytic activity of metal nanoparticles and clusters? This question has long been asked since the discovery of cluster catalytic activity, which varies significantly depending on the number of atoms constituting the cluster, and in particular, the structural factors remain largely unexplored. The principal investigator observed the atomic dynamics of clusters in real time using an atomic-resolution electron microscope, and succeeded in obtaining important experimental findings on the dynamics of the atomic arrangement structure.

研究分野：無機化学

キーワード：電子顕微鏡 クラスタ

### 1. 研究開始当初の背景

金属ナノ粒子やクラスターの触媒活性を決定する本質的要因はなにか？この問いは構成原子数により大きく異なるクラスター触媒の活性が見出されてから長らく疑問とされてきたものであり、主流となっているとらえ方は以下の2つであった。

(a) 電子的要因：クラスターの価電子数が電子的閉殻構造を与える「魔法数」と呼ばれる特定の数となった場合に限り特異的に安定なクラスターが生成する。

(b) 構造的要因：クラスターの原子数に応じて構造の異なる表面は異なる吸着特性をもつ。

このうち(b)の構造的要因は特に未解明な部分が多く、クラスターの特性を考えるうえで理解を深める必要があった。

### 2. 研究の目的

クラスターの構造ゆらぎ、すなわち時空間構造は、クラスターの原子数特異的な物性や触媒活性発現の要因になっているという作業仮説に基づき、様々なクラスターの時空間構造解明を目的とする。研究代表者はこれを「動的金属ナノ粒子」と位置づけ、従来まったく光が当てられていなかったナノ～サブナノスケールのみに見える新しい現象を明らかにするものである。

### 3. 研究の方法

金属・合金クラスターは、実績のある「 dendrimer 鑄型合成法」、「環状多核錯体鑄型合成法」あるいは「APD(アークプラズマ蒸着)」いずれかを適宜使い、グラフェン上に担持したクラスターを得た。

クラスターの観察は原子分解能の球面収差補正電子顕微鏡(JEOL, JEM-ARM200F)を用い、ADF-STEM法にて加速電圧80kV、プローブ電流30 $\mu$ A以下で観察を行った。

### 4. 研究成果

サブナノスケールの粒子やクラスターを特徴づける基礎物性の一つとして、クラスターの原子レベルの流動現象に注目した。ナノスケールの金属粒子は最安定な結晶構造に収束するため、流動性をほとんど示さない。一方、サブナノ粒子は観察中に絶え間なく構造や形を変え、液体のような流動性を示すことが確認されている。流動現象に注目した理由は、クラスター内部の原子間結合の強さを示す指標になり、なおかつ結晶性のナノ粒子には見られないサブナノ粒子特有の性質であるからである。この運動を時分割データとして取得することで微小なクラスターや合金サブナノ粒子の特性を解明した。

白金チオレート多核錯体を鑄型として合成したPt<sub>7</sub>クラスターをHAADF-STEM(80 kV)で観察すると、絶え間ない原子レベルのゆらぎが観測された(図1)。観測される構造はランダムであり、時間平均をするとアモルファスとみなすことができるが、各瞬間のスナップショットとしては明確な原子の構造が観測できる。1980年代に超高压電子顕微鏡観察下で金ナノ粒子の熔融挙動が観察されたことがあるが、それとは本質的に異なる挙動である。近年、理論化学の分野でクラスターのfluxionalityと呼ばれる連続的な構造変化が提唱されており、ナノ粒子とクラスターの性質を区別する重要な特性であると考えられている。これを初めて実験的に観測することに成功した。この運動を画像解析により定量的に評価することで、クラスターの未知の特性が明らかになると考えられ、系統的な評価を行った。

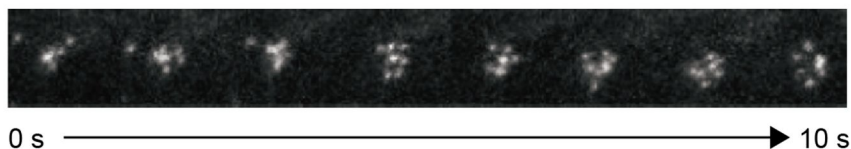


図1. HAADF-STEM(80 kV)で観測されたPt<sub>7</sub>クラスターの連続的な構造変化

まずアークプラズマ蒸着法による合成したグラフェン上のPt<sub>4</sub>の運動性の評価から硬さの定量化を実施した。この流動性評価のためにまず、電子線照射量を絞り、原子分解能STEMを高速で掃引することで、時間分解能0.2秒で逐一画像を取得する方法を確立した。原子の運動は照射される電子線と原子の弾性衝突で引き起こされることが既報により示されているが、80 kVで加速された電子線の衝突から白金原子が受ける最大のエネルギーは約0.9 eVであることが理論的に計算され、これはクラスターから原子を脱離させるには不十分であるため、クラスターは一定のエネルギーを受け取りながら定常状態を保つことになる。この仮定は、実際の観察で定常状態が確認されたことから実証された。実際に、Pt<sub>4</sub>クラスターの異性化速度を実時間で観察することに成功し、クラスターの流動性、構造の出現頻度、原子間に働く結合の可視化など様々な性質が

明らかになった。

具体的には、得られた0.2秒毎のフレームの画像から4点の輝度頂点を抽出し、これを原子の座標と定義した。得られた座標から各原子間の距離を計算したところ、白金原子間距離に相当する0.27 nm が得られたことから正しい白金クラスターの構造が取得できていることを確かめた。さらにこの構造変化の頻度を、回転半径の変化を指標として解析することで、運動速度を見積もった。それぞれの初期構造の消失はランダムな1次反応の減衰を示す速度論に一致した(図2)。

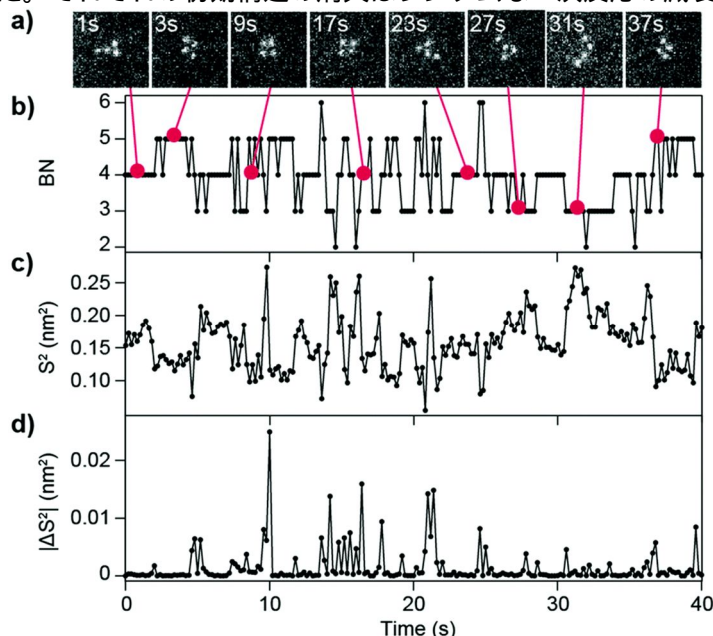


図2. (a) 電子顕微鏡(HAADF-STEM)観察の最中に観測されたPt<sub>4</sub>の様々な構造, (b) Pt原子間距離3 Å以下を結合とみなした場合のクラスター内の結合数の時間変化, (c) 自乗回転半径の時間変化, (d) 自乗回転半径の変化量の経時変化

Pt<sub>5</sub>以上の原子数のクラスターについても特性を解明しつつある。クラスターサイズが大きくなるに従い、構造変化の頻度は大幅に低下していく。特にPt<sub>8</sub>以上でこの違いは顕著であるが、構造の変化からもこの違いを伺うことができる。例えば、Pt<sub>7</sub>以下のサイズでは平面的なクラスター構造を取る一方、Pt<sub>8</sub>以上のサイズでは立体的なクラスター構造を取る傾向にある。水素発生反応(HER)の原子数依存性からPt<sub>7</sub>-Pt<sub>8</sub>の間における特性の大きな変化が観測されており(図3)、時空間構造と機能の相関解明にむけて注目に値する結果である。

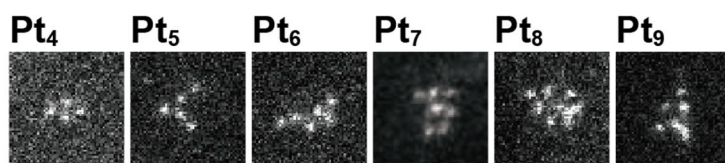


図3. 電子顕微鏡(HAADF-STEM)により観察観測されたPt<sub>4</sub> - Pt<sub>9</sub>の構造

また、同種金属原子のみならず、異種の金属原子からなる金属二量体および三量体の形成および解離のダイナミクスを、元素を特定しながら原子レベルの解像度で直接可視化することを実現した。原子像のビデオ撮影と同定は、走査型透過電子顕微鏡(STEM)とZコントラスト原理に基づく元素同定を組み合わせで行われた。低い電子線量でも動く原子を識別できるようになった結果、AuAg、AgCu、AuAgCuなどの短寿命分子を直接可視化することに初めて成功した(図4)。

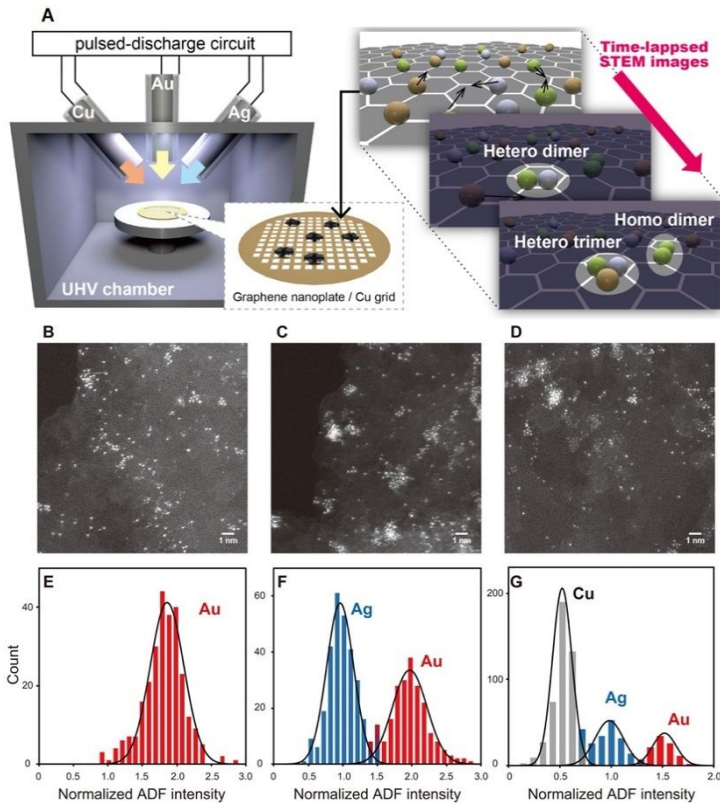


図 4 HAADF-STEM 像と各種サンプルの元素同定結果を模式的に示した A) サンプルの準備から STEM 観察までの流れを示す概念図, B-D) Au (B) Au/Ag の二元金属 (C) Au/Ag/Cu の三元金属 (D) の ADF-STEM 像, E-G) Au (E), 二元金属 Au/Ag (F), 三元金属 Au/Ag/Cu (G) の ADF 強度のヒストグラム.

原子のダイナミクスを観察するための試料は、以下のようにして作成した (図 4A)。まず、グラフェンナノプレートにメタノールで希釈したものを銅製のマイクログリッドメッシュにキャストした。このグラフェンナノプレートに、アークプラズマ蒸着 (APD) 法を用いて、遷移金属原子 (Au, Ag, Cu, Pt, Pd) を蒸着した。同種の原子の蒸着サンプルに加えて、異種原子の共蒸着サンプル (Au-Ag, Au-Cu, Ag-Cu, Au-Ag-Cu) も同様に APD 法を用いて作製した。Au-Ag の ADF-STEM 像を図 4C に示す。異なる輝度レベルの原子が共存していることがわかる (図 4F)。同様に Au-Ag-Cu でも 3 種類の原子が輝度で識別できていることが確認された (図 4G)。観測された原子の輝度は Au, Ag, Cu の 3 種類の原子に限ると原子番号 ( $Z$ ) の 1.28 乗に比例していることが判明し、これは ADF-STEM の電子線シミュレーションに基づいた散乱振幅の計算結果に基づく 1.20 乗という依存性と良い一致を示している (図 5)。

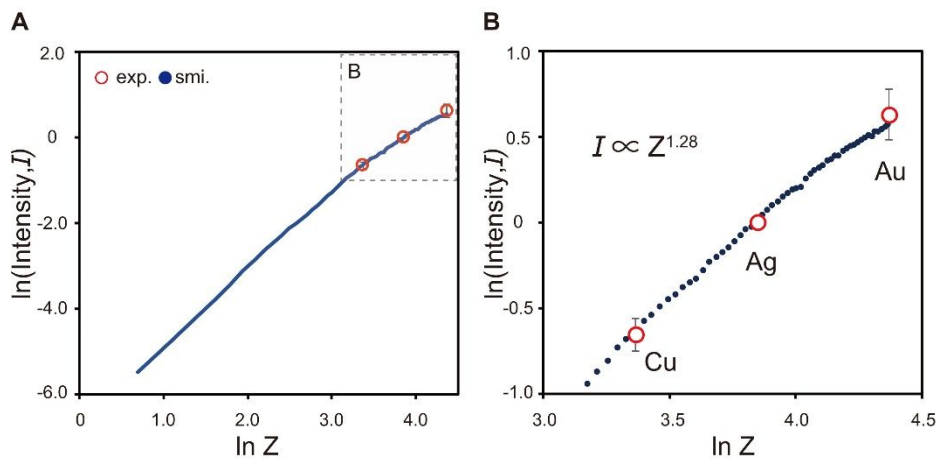


図 5 シミュレーションと実験による単一原子の ADF 強度の原子番号  $Z$  の依存性, (A) シミュレーション (青) と実験 (赤) で得られた単一原子の ADF 強度の  $Z$  の依存性. 各原子の ADF 強度は Ag 原子の ADF 強度で規格化した. シミュレーションの対象となった元素は、水素 ( $Z = 1$ ) から金 ( $Z = 79$ ) までである. B) 拡大したグラフ. Au, Ag, Cu のみを抽出し, シミュレーション (青) と実験 (赤) をもとに  $Z$  対  $I$  の対数プロットを作成した.



確立された原子動画における元素識別法を用いて、連続的な STEM の動画撮像に基づいた同種、異種の金属二量体、三量体の観察とその構造解析を試みた。その結果、結合形成だけでなく、二量体が単原子に分解される様子も観察された。図 6 に二量体、図 7 に三量体の画像を示す。このような異種金属結合の開裂・形成の瞬間をビデオで直接観察した例は初めてである。今回観察された各二量体の原子間距離に着目したところ、第一原理計算で推定された同種および異種金属二量体の結合長と一致する構造であることが確認された。

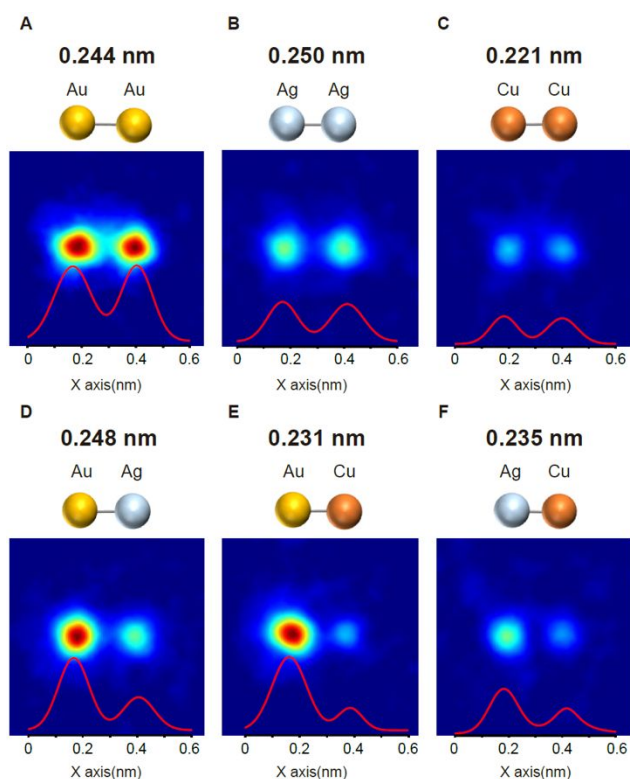


図 6 同種および異種金属二量体の ADF-STEM 平均像。A-F) DFT 計算による最も安定な構造（上段）と、計算された平衡原子間距離での対応する平均 STEM 像（下段）。平均像は、動画記録中の複数のスナップショットで構成されている。各画像（A~F）は、それぞれ Au-Au, Ag-Ag, Cu-Cu, Au-Ag, Au-Cu, Ag-Cu に対応している。画像中の各赤線は、両原子の中心を通る線上での HAADF 強度の断面を表している。

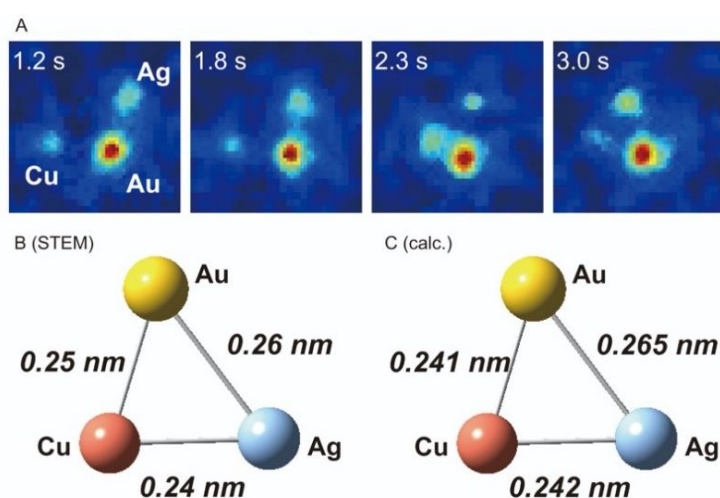


図 7 Au-Ag-Cu 三量体の STEM 観察。A) Au-Ag-Cu 三量体のスナップショット ADF-STEM 像。B) STEM 観察で得られた平均結合長 (A) の Au-Ag-Cu 三量体を構成する構造、(C) 理論的に最適化された Au-Ag-Cu 三量体の最も安定な構造。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5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 Yamamoto Kimihisa, Imaoka Takane, Tanabe Makoto, Kambe Tetsuya	4. 巻 120
2. 論文標題 New Horizon of Nanoparticle and Cluster Catalysis with Dendrimers	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemical Reviews	6. 最初と最後の頁 1397 ~ 1437
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.chemrev.9b00188	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 Kambe Tetsuya, Watanabe Aiko, Li Meijia, Tsukamoto Takamasa, Imaoka Takane, Yamamoto Kimihisa	4. 巻 32
2. 論文標題 Superatomic Gallium Clusters in Dendrimers: Unique Rigidity and Reactivity Depending on their Atomicity	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Advanced Materials	6. 最初と最後の頁 1907167 ~ 1907167
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/adma.201907167	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 Wakizaka Masanori, Muramatsu Hisanori, Imaoka Takane, Yamamoto Kimihisa	4. 巻 N/A
2. 論文標題 Composition-defined Bimetallic Mo-Pt Sub-nanosized Particles	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 European Journal of Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 in press
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ejic.202000055	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 Imaoka Takane, Toyonaga Tetsuya, Morita Mari, Haruta Naoki, Yamamoto Kimihisa	4. 巻 55
2. 論文標題 Isomerizations of a Pt4 cluster revealed by spatiotemporal microscopic analysis	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 4753 ~ 4756
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9CC00530G	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 Imaoka Takane, Yamamoto Kimihisa	4. 巻 92
2. 論文標題 Wet-Chemical Strategy for Atom-Precise Metal Cluster Catalysts	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 941 ~ 948
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20190008	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3件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 豊永哲也, 今岡享稔, 山元公寿
2. 発表標題 電子顕微鏡による白金クラスターの原子分解能観察と動的構造の解析
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 今岡 享稔
2. 発表標題 錯体化学を基盤とした金属/合金ナノ粒子の精密デザイン
3. 学会等名 新化学技術推進協会 (JACI) 先端化学・材料技術部会 新素材分科会 講演会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 豊永哲也, 今岡享稔, 山元公寿
2. 発表標題 電子顕微鏡観察下における白金サブナノクラスターの構造変化
3. 学会等名 第13回分子科学討論会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔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
---------	---------