

令和 6 年 6 月 13 日現在

機関番号：13501

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K05125

研究課題名（和文）燃料電池におけるオペランド設計触媒およびオペランド分光計測法の開発

研究課題名（英文）Development of operando-designed catalyst and spectroscopic technique for fuel cells

研究代表者

葛目 陽義（Kuzume, Akiyoshi）

山梨大学・大学院総合研究部・准教授

研究者番号：20445456

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,700,000円

研究成果の概要（和文）：本研究課題は『「実用化研究の【評価指針】と【測定法】」を基礎研究の触媒素材開発に導入することで、燃料電池開発に役立つ基礎研究の知見をオペランド研究で獲得し、効率的に燃料電池の実用化を進めること』を目的とし、その課題達成するために、高温・多湿・強酸などの特殊環境下でも高感度分光計測を可能とする増強素子の開発し、オペランド分光計測技術【測定法】の開発に成功した。（2）Ni水電解触媒について表面構造と反応活性の相関に関する基礎知見を基に新触媒を開発する指針【評価指針】を明らかにすることに成功した。研究成果は関連論文発表12報、学会発表14回（招待講演3回）で発表した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまで測定困難であった高温・強酸・強塩基など様々な過酷な実用環境におけるオペランド分光計測を可能とする無機シェル被覆ナノ粒子増強ラマン分光法の確立により、表面・界面で進行する化学・電気化学反応の反応中間体や表面吸着物の同定、反応機構や反応活性点の解明が可能となり、電気化学・分析化学分野のみならず、エネルギーデバイス開発分野への学術的・技術的貢献は多大である。また脱炭素社会実現を目指した水素化社会への移行において、高機能低コストの新触媒開発への合成指針を提供することで、産業分野への社会的貢献も大きく予想され、水素製造の高効率化・低コスト化を導く研究成果である。

研究成果の概要（英文）：The research objective is to acquire fundamental knowledge of electrode catalysts that is useful for fuel cell development by introducing [practical evaluation guideline] and [practical operando methodology] into the basic research. To achieve this goal, (i) we have developed optical nano-amplifiers that enable high-sensitivity operando spectroscopic measurements under specific critical environments such as high temperature, high humidity, and strong acid/base media; (ii) we have successfully clarified guidelines for developing new electrode catalysts based on basic understanding and knowledge of correlation between surface structure and reaction activity for Ni water electrolyzer catalyst acquired by a newly developed operando measurement. These results were presented in 12 related peer-reviewed journals (international/domestic) and 14 conference presentations including 3 invited lectures.

研究分野：電気化学

キーワード：ラマン分光 Ni触媒 in situ計測 シェル被覆ナノ粒子

## 1. 研究開始当初の背景

燃料電池素材に関する研究開発は世界各国・産業界で進められている。燃料電池の開発研究において、触媒や電解質膜の材料開発、それらを挟み込んだ膜電極接合体 (MEA) の製造プロセスの最適化、燃料ガスや水蒸気の流路・セル設計などが重要課題として研究が進められている。なかでも触媒開発においては Pt が、反応活性・選択性・安定性の上で総合的に最も優れた素材であり、それを工業的に凌駕する触媒は未だにない。申請者所属機関では、基礎研究として Pt 層で Pt-Co 合金粒子を覆ったコア-シェル触媒を合成し、高い反応性・選択性・安定性を示す触媒の開発に成功した。しかし精密なナノ技術を駆使して開発された高活性触媒を、工業的な燃料電池に組み込んで評価したところ、必ずしも記録的な高活性・高効率を示すとは限らない。この基礎研究と実用化研究の結果には埋められないギャップがあることが燃料電池の研究開発を困難にしてきた。基礎研究については 30 年以上連続と続けられてきた単結晶表面での知見や、精密ナノ粒子合成技術などの知見が蓄積されている。しかし発電中の触媒環境下での反応条件 (高温多湿、高過電圧) を考慮して触媒設計を行う基礎研究は非常に少ない。とくに高過電圧条件下での物質移動過程に注目した触媒設計についてはほぼ前例がなく、基礎・応用の相互フィードバック形式の触媒研究は他に例をみない。発電環境でのオペランド計測では、現在では複雑な測定環境に置かれる触媒の構造解析法として放射光を利用した XAFS 測定が唯一の手法であるが、X 線が透過する箇所全情報の記録されるため、空間の選択的分解能が低い (Nano Energy2018,53,828)。xyz 全方向での空間分解能が高いシェル被覆ナノ粒子増強ラマン分光法 (SHINERS 法) にオペランド計測を組み込む先行研究は皆無である。そこで発電環境における触媒構造や電子状態、劣化プロセスを原子レベルで直接計測するオペランド計測技術を開拓することで、より実用化に有用な知見が抽出でき、健全なフィードバック関係が構築できるのではないかと申請者は考えた。

## 2. 研究の目的

燃料電池の素材開発において、デバイスの本格的な普及に向けた実用化研究で、基礎研究の成果があまり活用できていない問題点がある。本研究では、実用化研究の知見・評価指針に基づく触媒素材の設計を実現するために、発電セルと同じ環境でのリアルタイム計測技術を開発することにより『実用化研究に有用な基礎研究成果を獲得する、オペランド研究の基礎を構築すること』を目的とした。そのため、本研究課題として、過酷な様々な発電環境下での触媒挙動を原子レベルでリアルタイム追跡する直接観察技術(オペランド分光法)の開発を目指す。

## 3. 研究の方法

### (1). シェル被覆ナノ粒子増強ラマン分光法の増強素子開発

既存のシェル被覆ナノ粒子増強ラマン分光法 (SHINERS 法) の増強素子は、粒子径 50-60 nm 程度の Au ナノ粒子表面に 2-3 nm 程度の SiO<sub>2</sub> の薄膜を湿式法で被覆することで合成される。シリカシェル被覆 Au ナノ粒子 (Au@SiO<sub>2</sub> SHIN) は測定試料分子と Au ナノ粒子との直接接触を防ぐことで、電子移動、化学吸着などによる試料分子の物性が変化することを防ぎ、試料分子固有の分光情報を得ることができる。また増強素子同士の凝集・凝固を妨げることで増強能の劣化を防止できる。しかし SiO<sub>2</sub> シェルは温度に対して耐性が限定的である。つまり 200°C までは元の形状を保つが、250°C 以上では SiO<sub>2</sub> シェルが破壊され、増強素子同士が凝集・凝固することが確認されている (図 1)。また、Au@SiO<sub>2</sub> SHIN は中性・酸水溶液中では安定だが、アルカリ条件下ではシリカ層が溶解することから、SHINERS 法の適応環境は限定的になっている。燃料電池や水電解システムではアルカリ条件下での触媒合成が進められている。また CO 酸化や逆水性ガスシフト反応などの化学触媒では 200°C 以上での反応進行が一般的であるが、以上の理由から、研究開始時において SHINERS 法の適応は不相当であった。そこで、オペランド計測を可能とするためには、耐アルカリ性、耐高熱特性を有するシェル被覆ナノ粒子 (SHIN) の合成開発を実施した。具体的には本研究課題では耐熱性シェルとして TiO<sub>2</sub>、耐アルカリ性シェルとして ZrO<sub>2</sub> を新規素材として、増強素子である金、金銀コアシェルナノ粒子に被覆する合成法を開拓した。さらに燃料電池の燃料となる水素の製造システムである水電解の電極触媒について、in situ/operando 計測を行い、反応活性に直接影響する Ni 電極の表面吸着種を同定した。

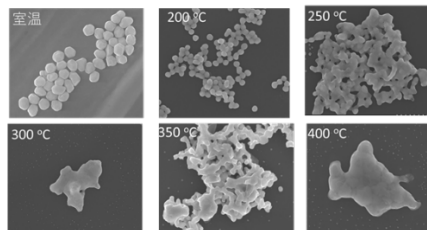


図1: SiO<sub>2</sub> シェル増強素子の耐熱性調査(室温から 400°C へ徐々に昇温)

### (2). TiO<sub>2</sub> シェル被覆ナノ粒子増強素子の合成

核となる増強素子として粒径約 50 nm の Au ナノ粒子水溶液 10 mL を 10 倍に濃縮した後、20 mL バイアル瓶を用いて、イソプロパノールを攪拌しながら加えた。1.0 mM の 3-アミノプロピ

ルトリエトキシシラン (APTES) を 10 秒に一滴ずつ滴下して加え、15 分間攪拌した。その後 TTEAIP を加え 1 時間攪拌して加水分解反応により Au 表面の APTES と TTEAIP が反応することで、TiO<sub>2</sub> 薄膜を Au ナノ粒子表面に成長させ、TiO<sub>2</sub> シェル被覆 Au ナノ粒子 (Au@TiO<sub>2</sub> SHIN) を合成した。加える TTEAIP の量を変化させることで、TiO<sub>2</sub> 薄膜の厚さを制御した。さらに先行研究にある Au を核とし、Ag を外側に被覆した Au@Ag ナノ粒子を増強素子として利用した場合も、同様の合成方法で TiO<sub>2</sub> シェルを被覆することに成功した (Au@Ag@TiO<sub>2</sub> SHIN)。後者は増強能も高く、高感度計測を可能とする増強素子である。得られた TiO<sub>2</sub> 被覆増強素子は UV-Vis, XPS, SEM/TEM, EDX 等で表面物性評価し、2-3 nm の薄膜に精密制御されていることを確認した。TiO<sub>2</sub> 薄膜の TEM 測定から、格子由来の縞が観測されないことからアモルファス (非晶質) 状態になっていることが示唆された。また XPS 測定から、Ti は 4 価であることが確認されたので、アモルファス TiO<sub>2</sub> となっていることが示された。耐高温試験では、500°C まで加熱しても増強素子同士の凝集・凝固は確認されず、さらに高温 SHINERS 測定ではラマン信号の増強が確認され、SHINERS 法の広い適応性を獲得した。(図 2)

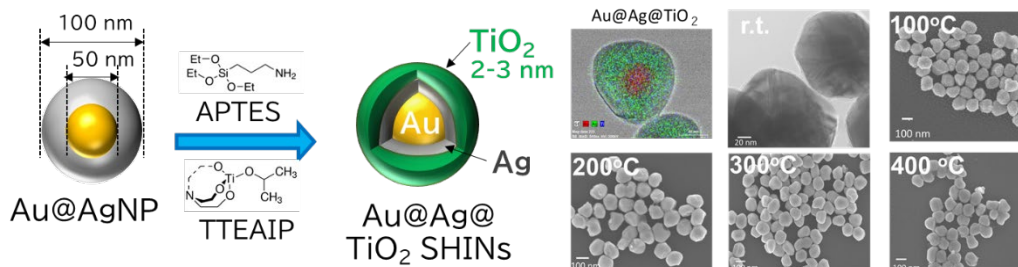


図 2: TiO<sub>2</sub> シェル被覆 Au@Ag 増強素子の合成スキームと EDX マッピング図、および耐熱性調査

今回開発した Au@Ag@TiO<sub>2</sub> SHIN を用いて、Cu<sub>12</sub> クラスターの高温条件下での表面吸着種の変化を計測したところ、Cu-O 結合由来のブロードなラマン信号が、室温から 100°C までは熱膨張由来の低波数シフトを見せるが、100°C 以上では表面に吸着した OH 基の脱水に伴う高波数シフト (負膨張) が観測された。300°C から室温に戻る冷却過程では、冷却伸縮による高波数シフトが観測され、熱の出入りによるヒステリシスが観測された。これは Cu<sub>12</sub> クラスター表面に水分子 (OH 基) が吸着していることを示唆しており、その触媒反応活性への影響が予想される。本実験結果から 300°C 以上でも超高感度に粒子径 1 nm 以下の Cu<sub>12</sub> クラスターの分光信号獲得に成功した (図 3)。

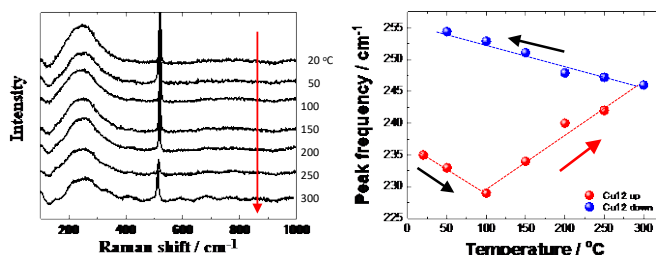


図 3: TiO<sub>2</sub> シェル被覆 Au@Ag 増強素子を用いた Cu<sub>12</sub> クラスターの SHINERS 分析

### (3). ZrO<sub>2</sub> シェル被覆ナノ粒子増強素子の合成

燃料電池や水電解セルでのオペランド測定ではアルカリ電解質による腐食防止のためのアルカリ耐性が必須特性である。そこで ZrO<sub>2</sub> シェルの合成を実施した。既報で使用していた市販のジルコニウム(IV)プロポキシドは空気中の水分により加水分解を起こし、白色沈殿を生じてしまう。そのため Ar ガス環境下でジルコニウムのアセチルアセトン錯体を合成し、錯体溶液を用いて金ナノ粒子表面の被覆を行う改良を導入した。

あらかじめ 120 度の乾燥機で一晩乾燥させた 100 mL ニロフラスコをドライ Ar ガスで満たし、2-プロパノールを 10 mL、アセチルアセトン を 13 μL 静かに加え 10 分攪拌させた。その後ジルコニウム(IV)プロポキシドを徐々に加え、10 分間攪拌した。溶液をすべてニロフラスコと同様の操作で乾燥を行った 25 mL メスフラスコに移し、2-プロパノールを加えジルコニア acac 錯体溶液を作成した。続いてバイアル瓶に作成

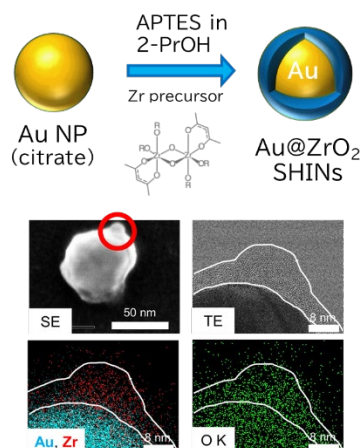


図 4: ZrO<sub>2</sub> シェル被覆 Au 増強素子の合成スキームと EDX マッピング図。

した金ナノ粒子と 2-プロパノールを加え攪拌。ここに、1 mM の APTES 水溶液を加え 20 分攪拌、APTES を金ナノ粒子表面のクエン酸と置換させた。アンモニア水で pH を調整し、ジルコニア acac 錯体溶液を加え、攪拌しながら室温で一晩放置した。その後、遠心分離器にかけ洗浄を行い、反応を止め、Au@ZrO<sub>2</sub> SHIN を合成した (図 4)。ZrO<sub>2</sub> 薄膜の TEM 測定から、格子由来の縞が観測されないことからアモルファス (非晶質) 状態になっていることが示唆された。また XPS 測定から、Zr は 4 価であることが確認されたので、ZrO<sub>2</sub> となっていることが示された。

#### (4). 電気化学条件下における in situ/operando 計測実験

Ni 電極触媒の反応活性向上、反応生成物の制御、耐久性強化など、実用化にむけた課題が多数ある。先行研究から水電解運用中、Ni 触媒表面には吸着酸素種として Ni=O, α-Ni(OH)<sub>2</sub>, β-Ni(OH)<sub>2</sub>, β-Ni(O)OH, γ-Ni(O)OH, ordered-OH, amorphous-OH などが確認されているが、operando 計測による水素発生 (HER)、酸素発生反応 (OER) の過程で、どの吸着酸素種が、どのように触媒活性・選択性・耐久性に影響を与えるかについては未だ解明されていない。さらに酸化状態も 0 価、2 価、3 価に加えて 4 価 Ni(IV) の存在も XAFS 測定から提案されている。これらの議論では、電気化学条件下における in situ/operando 分光計測による吸着種の同定が必要不可欠である。

まずは再現性を確保するために電気化学的前処理を施すことで Ni 電極表面を完全に金属 Ni (0 価) または β-Ni(OH)<sub>2</sub> に変換し、そこから電位掃引して HER から OER の電位領域までの電気化学 in situ SHINERS 測定を実施し、平坦 Ni 電極表面での各表面吸着種の分光学的計測に成功した (図 5)。

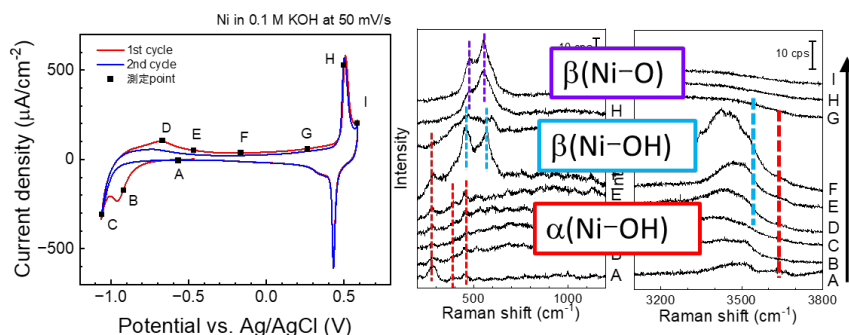


図 5: Ni 平滑電極表面の 0.1M KOH 溶液中での電気化学 in situ 分光スペクトル

電気化学的前処理により金属 Ni 表面を露出させ、α-Ni(OH)<sub>2</sub> を形成した電位 (点 A) から低電位掃引することで金属 Ni まで還元し (点 C)、さらに高電位掃引することで可逆に α-Ni(OH)<sub>2</sub> を形成することを分光学的に証明した (点 E)。さらに高電位掃引することで、α-Ni(OH)<sub>2</sub> から β-Ni(OH)<sub>2</sub> の形成に伴う分光学的変化 (点 F)、さらに β-Ni(OH)<sub>2</sub> から β-Ni(O)OH に酸化される過程を捉えた (点 G)。

続いて前処理として表面を完全に酸化させて β 型吸着酸素種のみ形成させた Ni 電極では、低電位側では Ni-OH 伸縮振動 (ν) と Ni-O 変角振動 (δ) が観測されたことから Ni(OH)<sub>2</sub> の構造が示唆された。CV で酸化ピークがでる電位領域では Ni-O 伸縮振動 (ν) と Ni-O 変角振動 (δ) が観測されたことから Ni(O)O- の酸化物構造が示唆された。最後に酸素発生反応が進行する電位領域では上記のシグナルが高波数側に若干シフトし、同時に 800-1000 cm<sup>-1</sup> にブロードなピークが観測された。これは O-O 伸縮振動であることから Ni-OO- が生成していることが示唆された。OER が進行しているときにだけ O-O 伸縮振動が形成されたことから、β-Ni(O)OH や γ-Ni(O)OH は OER 電位領域に達するとさらに酸化されて Ni-OO- が形成すると考えられる。つまり OER 電位領域では Ni(O)OH + OH<sup>-</sup> → NiOO<sup>-</sup> + H<sup>+</sup> + e<sup>-</sup> と反応が進行し、酸素分子 (O<sub>2</sub>) が抜けていくことが示唆される (図 6)。

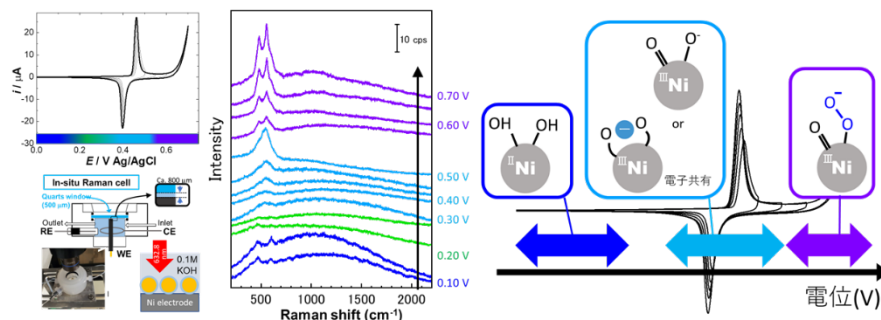


図 6: 表面酸化履歴のある Ni 平滑電極表面の 0.1M KOH 溶液中での電気化学 in situ 分光スペクトルと表面吸着種の電位依存性

今回の *in situ/operando* 分光計測から①Ni 平滑表面での電気化学条件下での *in situ* 分光計測に再現性高く、計測するための前処理条件を確立することに成功した。②吸着酸素種の電位依存変換を分光学的に追跡し、各吸着酸素種の振動モードの実験的捕捉に成功した。特にこれまでの電気化学測定では捉えきれなかった  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> から  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> の、また  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> から  $\beta$ -Ni(O)OH への変換電位を確定することに成功した。③吸着酸素種の形態について、高電位側でプロトンが抜けた形状を示すことを世界で初めて観測した。④OER における反応活性種について Ni 平滑面での Ni-OO-種であることを示唆する実験的証拠を得ることに成功した。

#### 4. 研究成果

本研究課題において、*in situ/operando* 分光計測が期待されるシェル被覆ナノ粒子増強ラマン分光法 (SHINERS 法) の適応性を拡張するため、耐アルカリ性、耐高熱性を付加した増強素子の開発に成功した。燃料電池、水電解システムでは 100°C 以上の高温下、強酸または強アルカリ条件下などの過酷な実用環境で発電・可動している。それらの条件下での直接計測 (*in situ/operando* 計測) を実現することで、これまでに観測が困難であった、分子レベルでの表面吸着種の直接観察に初めて成功した。

特に電気化学条件下での HER 過程、OER 過程の直接観察では、各電極電位における反応中間体・表面吸着物を特定することで、電極表面での反応機構を明らかにし、反応活性種の同定に成功した。本成果である測定技術を実用触媒へ適応することで、実用触媒での反応機構の理解、さらには新機能触媒開発の合成指針の提案を可能にする技術である。

以上から、本研究では、過酷な様々な発電環境下での触媒挙動を原子レベルでリアルタイム追跡する直接観察技術(オペランド分光法)の開発に成功し、発電セルと同じ環境でのリアルタイム計測技術を開発した。『実用化研究に有用な基礎研究成果を獲得する、オペランド研究の基礎を構築すること』で、実用化研究の知見・評価指針に基づく触媒素材の設計を実現するための技術開発という本研究課題の目的を果たした。

さらに上記以外にも、星形ナノ粒子、ロッド型ナノ粒子へのシェル被覆にも成功しており、高波長励起光対応の増強素子を開発したことで、触媒やナノテクノロジー分野のみならず、バイオ系の *in vivo*, *in vitro* 観測への展開の可能性を示した。実際に本研究結果を応用して、ジルコニア素材に吸着したタンパク質の検出計測にも成功し、バイオ系への開拓の原理実証実験に成功した。このバイオ系への計測技術の応用は、研究計画当初に予定していた *in situ/operando* 測定計測の適応性拡大を上回る広域分野への拡張であり、特筆すべき計測技術開発の成果である。

以上の研究成果は関連論文 12 報、学会発表 14 回 (招待講演 3 回) で発表した。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計12件（うち査読付論文 11件／うち国際共著 1件／うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 Zou Quan, Akada Yuji, Kuzume Akiyoshi, Yoshida Masataka, Imaoka Takane, Yamamoto Kimihisa	4. 巻 61
2. 論文標題 Alloying at a Subnanoscale Maximizes the Synergistic Effect on the Electrocatalytic Hydrogen Evolution	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 9675-9675
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/anie.202209675	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 Imaoka Takane, Kuzume Akiyoshi, Tanabe Makoto, Tsukamoto Takamasa, Kambe Tetsuya, Yamamoto Kimihisa	4. 巻 474
2. 論文標題 Atom hybridization of metallic elements: Emergence of subnano metallurgy for the post-nanotechnology	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Coordination Chemistry Reviews	6. 最初と最後の頁 214826-214826
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.ccr.2022.214826	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 8
2. 論文標題 デンドリマーが拓く新機能サブナノ素材の展開（合成と計測）	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 WEB journal	6. 最初と最後の頁 2-7
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 -
1. 著者名 神戸徹也、田辺真、葛目陽義、山元公寿	4. 巻 80
2. 論文標題 神戸徹也、田辺真、葛目陽義、山元公寿「典型金属元素を含むサブナノおよびナノ構造体の精密合成と機能	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Bulletin of Japan Society of Coordination Chemistry	6. 最初と最後の頁 68-71
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 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 葛目陽義	4. 巻 29
2. 論文標題 二酸化炭素の電気化学的還元反応の反応機構理解における in situラマン分光法	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 J. Soc. Inorg. Mater. Japan	6. 最初と最後の頁 371-378
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 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 Yuansen Tang, Naoki Haruta, Akiyoshi Kuzume, Kimihisa Yamamoto	4. 巻 26
2. 論文標題 Development of a highly sensitive Raman spectroscopy for the subnano and single-atom detection	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Molecules	6. 最初と最後の頁 5099
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/molecules26165099	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 Tryk Donald A., Kuzume Akiyoshi	4. 巻 41
2. 論文標題 The electrochemistry of platinum-group and noble metals as it relates to fuel cells and water electrolysis: Vibrational spectroscopic and computational insights	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Current Opinion in Electrochemistry	6. 最初と最後の頁 101372-101372
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.coelec.2023.101372	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 Zou Quan, Kuzume Akiyoshi, Yoshida Masataka, Imaoka Takane, Yamamoto Kimihisa	4. 巻 52
2. 論文標題 Machine Learning Accelerated Discovery of Subnanoparticles for Electrocatalytic Hydrogen Evolution	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 828-831
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.230310	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 該当する

1. 著者名 Kuzume Akiyoshi, Yamamoto Kimihisa	4. 巻 97
2. 論文標題 Dendrimer-induced synthesis of subnano materials and their characterization: establishing atom hybrid science	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 uoae022
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1093/bulcsj/uoae022	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 Sonobe Kazutaka, Tanabe Makoto, Imaoka Takane, Chun Wang-Jae, Ida Yumi, Kuzume Akiyoshi, Yamamoto Kimihisa	4. 巻 7
2. 論文標題 Non-Functionalized Subnanometer Copper Nanoparticles for Low-Temperature Methane Activation	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ACS Applied Nano Materials	6. 最初と最後の頁 5802-5808
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsnm.3c04281	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 Muramatsu Hisanori, Kambe Tetsuya, Tsukamoto Takamasa, Kuzume Akiyoshi, Hosono Reina, Imaoka Takane, Yamamoto Kimihisa	4. 巻 30
2. 論文標題 Synthesis and functionalities of FeSn <sub>12</sub> superatom prepared by single atom introduction with a dendrimer template	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Chemistry ? A European Journal	6. 最初と最後の頁 e202400060
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202400060	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 KUZUME Akiyoshi	4. 巻 67
2. 論文標題 Surface-enhanced Raman Spectroscopy for Solid-liquid Interfacial Analysis Using Shell-isolated Nano-amplifiers	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Vacuum and Surface Science	6. 最初と最後の頁 212-217
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1380/vss.67.212	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14件(うち招待講演 3件/うち国際学会 3件)

1. 発表者名 葛目陽義
2. 発表標題 ナノ界面における電気化学反応の追跡
3. 学会等名 日本化学会山梨地区講演会(招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Heito Hiroshima, Akiyoshi Kuzume
2. 発表標題 Optical enhancement properties of oxide shell in shell-isolated nanoparticle enhanced Raman spectroscopy
3. 学会等名 第103日本化学会春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Akihiro Suzuki, Koki Yaita, Akiyoshi Kuzume
2. 発表標題 Characterization of Nickel anode electrodes under water electrolysis using shell-isolated nanoparticle enhanced Raman spectroscopy
3. 学会等名 第103日本化学会春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 飯塚麗奈、神戸徹也、葛目陽義、山元公寿
2. 発表標題 ホウ素二次元構造体に対する構造制御法の開発
3. 学会等名 第103日本化学会春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 WenHao Yang, Akiyoshi Kuzume, Kimihisa Yamamoto
2. 発表標題 Characterization of Cu sub-nanoparticles using Au-Ag core-shell nanoparticle enhanced Raman spectroscopy
3. 学会等名 Pacifichem 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 A. Kuzume, K. Yamamoto
2. 発表標題 Advancement of shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy for the investigation of subnano-materials under electrochemical conditions
3. 学会等名 Pacifichem 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 A. Kuzume, K. Yamamoto
2. 発表標題 固液界面での極限微小素材の特性解明に向けたシェル被覆ナノ粒子増強ラマン分光法の進展
3. 学会等名 電気化学会第89回大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 WenHao Yang, Akiyoshi Kuzume, Kimihisa Yamamoto
2. 発表標題 銅サブナノ粒子の高感度高温ラマン分光分析法による物性評価
3. 学会等名 日本化学会第102回春季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Koki Yaita, Akiyoshi Kuzume
2. 発表標題 The synthesis of Au@ZrO <sub>2</sub> nanoparticle for SHINER method and its thermal and optical properties
3. 学会等名 日本化学会第102回春季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Akiyoshi Kuzume
2. 発表標題 Exploring in situ/operando surface analytic techniques in atomic scale for clean energy devices
3. 学会等名 Joint Symposium of Energy Materials 2023 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 葛目陽義
2. 発表標題 無機シェル被覆ナノ粒子増強ラマン分光法によるサブナノ粒子の検出の応用
3. 学会等名 アトムハイブリッドシンポジウム2023 (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 葛目陽義、鈴木晃洋
2. 発表標題 無機シェル被覆ナノ粒子増強ラマン分光法によるNi表面解析
3. 学会等名 2023電気化学会秋季大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 A. Sakamoto, S. Rong, K. Kubo, T. Mizuta, A. Kuzume, S. Kume
2. 発表標題 Enhancement of CO2 reduction activity by organic modification on CU2O nanostructures
3. 学会等名 2023電気化学会秋季大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 A. Suzuki, A. Kuzume
2. 発表標題 In situ SHINERS study on Ni electrode 2
3. 学会等名 電気化学会第91回大会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

本研究課題の研究成果は、第12回物質デバイス領域共同研究拠点（本部長 大阪大学産業科学研究所所長黒田俊一教授）より「物質・デバイス共同研究賞」を2024年5月に授与された。課題名「カーボンニュートラルに向けたクリーンエネルギーシステムへの多元サブナノ合金触媒の電気化学特性評価」

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
---------	---------