

A2-05

微小活性点の機構解明にむけた 超高感度ラマン分光法の開発

葛目陽義（山梨大・クリーンエネルギー研究センター）

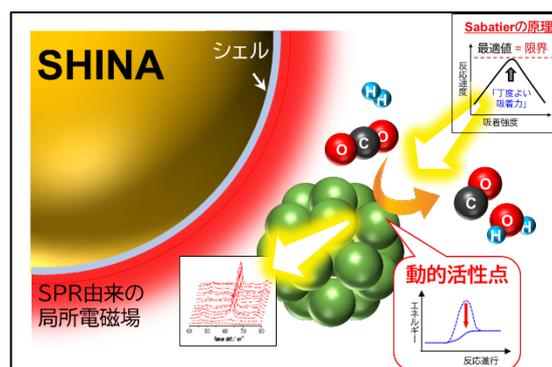
不均一触媒における反応は表面で進行するため、その結晶構造や電子状態が反応速度に大きく影響を与える。表面吸着が伴う反応では Sabatier の原理と呼ばれる定性的概念が知られている。つまり「表面吸着力が強すぎても、弱すぎてもだめで、丁度いい吸着力の時に反応速度が最適化される」というもので、吸着エネルギーと反応速度の関係は火山型プロットを示す。この火山型プロットの頂上に位置する最適値が Sabatier 原理の限界であり、それ超越する反応速度は原理上実現不可能である。また多段階逐次反応の場合は、すべての反応ステップで最適化することは困難である。これら限界を超えるためには、結晶構造や電子状態が常に変化し予想できない活性サイトに注目する必要がある。

物質の大きさが 1 nm 程度にまで微小化すると、構成する原子数も 100 個以下に減少する。このような微小粒子では、配位不飽和の表面原子の割合が多くなり、バルク結晶構造からは非定常的に歪んだ非晶質な結晶構造を示す。また電子状態も量子サイズ効果と相まって離散的、特異的に変化する。この微小粒子の非定常・離散的な表面活性サイトは動的活性点と呼ばれ、バルクとは異なる特異的な反応活性を示すことが分かり始めている [1]。この微小粒子の動的活性点での特異的な反応活性の発現機構を理解するためには、表面挙動を選択的にかつ原子レベルで超高感度に検出する測定法が必須となる。特に反応中での反応中間体や吸着種を計測できるその場振動分光法が有効である。そこで注目したのがシェル被覆ナノ粒子増強ラマン分光法（SHINERS 法）である。

SHINERS 法は表面増強ラマン分光法（SERS 法）の応用版で、増強素子として利用する金ナノ粒子の表面を無機シェルで被覆することで、化学的、電子的に不活性にしつつ、シェル被覆ナノ増強素子（SHINA）近傍の試料について固有のラマン信号を高感度、選択的に検出することを可能とした。SHINERS 法では、これまでの SERS 法では困難とされてきた平滑面、絶縁体や半導体、バイオ系試料などの直接検出を可能とし、さらに電気化学条件下、高温条件下、特定ガス雰囲気下などでの in situ 計測も可能な強力な表面解析振動分光法である

[2]。さらに SHINERS 法の SHINA に新機能を付加することで、感度を向上させ、様々な in situ 計測への適応が可能である。これまでに従来の SHINERS 法よりも 100 倍以上の感度向上に成功し、単原子触媒上の吸着種の直接 in situ 計測に成功した [3]。

本発表では、超高感度ラマン分光法による微小粒子における表面種の直接検出技術の開発と、バルクやナノ素材とは異なる微小粒子表面の動的活性点の分光特性挙動について紹介する。



1) T. Imaoka, A. Kuzume, et al. *Coord. Chem. Rev.* **2023**, 474, 214826.

2) A. Kuzume et al. *Sci. Adv.* **2019**, 5, eaax6455; *Electrochim. Acta* **2014**, 139, 281; *Electrochim. Acta* **2014**, 133, 132; *Electrochim. Acta* **2013**, 112, 933.

3) Y. Tang, N. Haruta, A. Kuzume, K. Yamamoto *Molecules* **2021**, 26, 5099

PROFILE

葛目陽義（山梨大学クリーンエネルギー研究センター 准教授）

[経歴] 2004年英国リバプール大学大学院化学専攻 Ph.D.課程修了 (Ph.D.)。スペインアリカンテ大学、慶応義塾大学理工学部、東北大学原子分子材料科学高等研究機構、スイスベルン大学化学生化学科にてポスドク、助教を歴任。2011年～2013年に Marie Curie IIF Fellow、2016年から東京工業大学科学技術創成研究院特任准教授兼 ERATO 山元アトムハイブリッドプロジェクトグループリーダーを経て、2020年10月から現職。[専門] 電気化学、ナノ科学、固液界面分光分析。