

銅サブナノ粒子の高感度ラマン分光分析法による物性評価

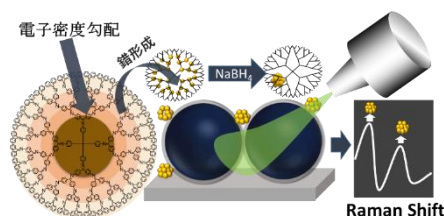
(東工大化生研¹、JST-ERATO²、山梨大学³) 楊 文豪¹、葛目 陽義^{2,3}、山元 公寿^{1,2}
 Characterization of copper sub-nanoparticles by High Sensitive Raman Spectroscopy (¹ Laboratory for Chemistry and Life Science Institute of Innovative Research of Tokyo Institute of Technology, ²JST-ERATO, ³ University of Yamanashi) ○ WenHao Yang,¹ Akiyoshi Kuzume,^{2,3} Kimihisa Yamamoto^{1,2}

Subnano-particles with diameter about 1 nm exhibit specific properties and activities which are significantly different from that of nanoparticles and bulks. In particular, copper subnanoparticles (Cu SNPs) were found to exhibit discrete activity with respect to the number of constituent atoms in the oxidation reaction of carbon monoxide. However, the molecular vibrational signals of Cu SNPs were very weak due to their small size, making it extremely difficult to interpret their structural and chemical information. Therefore, the mechanism of the reaction remains to be elucidated. Our team developed an effective way to detect subnanoparticles by using gold and silver core-shell (Au@Ag) nanoparticles as an optical enhancement device which enabled direct observation of sub-nanoparticles with high sensitivity. In my study, the temperature-modulated Raman signals of Cu SNPs were successfully captured using the Au@Ag enhancement device. Furthermore, the structural and electronic states of the sub-nanoparticles were evaluated in combination with XPS measurements.

Keywords : Surface Plasmon, Raman, Au@Ag nanoparticles, Sub-nanoparticles.

数個から数十個の原子から構成されるサブナノ粒子はバルクやナノ粒子とは異なる幾何学的な構造や特異的な電子状態を示し、新規材料として近年注目されている⁽¹⁾。サブナノ粒子の合成では、樹状構造の高分子(デンドリマー)を分子鋳型として用いた精密金属集積法を採用することで、様々な金属に対してサイズや構成原子数を制御できる。銅サブナノ粒子 Cu SNPs は、一酸化炭素の酸化反応において構成原子数に対して、離散的な活性を示した。しかしながら、一般的にサブナノ粒子は非常に小さいため、分子振動信号が微弱で、その構造や化学情報を捉えることが困難であり、その触媒反応機構は実験的に解明されていない。そこで、当研究室では金銀コアシェル (Au@Ag) ナノ粒径を増強素子として開発することで、高感度にサブナノ粒子を直接観察することに成功した。

本研究では、この Au@Ag 増強素子を用いて Cu SNPs のラマン信号を捉えるだけでなく、構成原子数のわずかな違いによるスペクトル変化を観測することに成功した。更に XPS 測定と組み合わせてサブナノ粒子の構造および電子状態を解析した。Cu SNPs を触媒とした一酸化炭素酸化反応について、Operando 計測することで、その反応機構の理解を目指す。



1) K. Yamamoto, T. Imaoka, W. Chun, O. Enoki, H. Katoh, M. Takenaga, A. Sonoi, *Nature Chem.* 2009, 1, 397-402.