



2022年3月15日

報道関係者各位

慶應義塾大学

アルミニウム超原子修飾基板の作成に成功 —新規ナノ構造体による化学変換やセンサーなどの機能基板の開発—

慶應義塾大学工学部の中嶋 敦 教授、渋谷 昌弘 特任准教授（研究当時。現・大阪市立大学准教授）、井上 朋也 助教らは、気相中で生成したアルミニウムナノクラスター超原子^{※1}を有機分子で修飾した有機基板^{※2}に担持^{※3}することでアルミニウム超原子修飾基板を作製すること成功し、アルミニウム 13 量体超原子が負イオン状態で基板上に固定化されることを明らかにしました。

新規ナノ構造体による機能基板の開発は、化学変換過程やエネルギー変換過程の一層の効率化を通して、エネルギーや環境の問題を克服するために極めて重要です。原子が数個から数十個集合したナノクラスターのなかには、原子と同じような電子状態をとることから、ナノクラスター超原子と呼ばれるナノ構造体があることが知られていました。しかし、原子数、組成を単一にしたナノクラスター超原子の生成が難しいことに加えて、基板表面では、表面の特性や構造の乱れのために、ナノクラスター超原子が変形したり、電荷状態が変化することなどによって安定化できないという課題がありました。

本研究グループは、気相法^{※4}により清浄なアルミニウム 13 量体超原子 (Al_{13}^-) を大量合成して、担体として C_{60} などの有機分子で修飾した有機基板を用いることによって、 Al_{13}^- 超原子を秩序的に基板固定させました。アルミニウム原子の集合したナノ構造体は、極めて酸化されやすい化学種ですが、13 原子を集合させて秩序化膜を作成させることによって、その酸化反応性を 2 桁程度低減できることを見出しました。これらの結果は、アルミニウム超原子による機能ナノ構造体基板の開発として利用価値が高いと考えられます。また、これらの成果は、次世代の化学変換、エネルギー変換を実現するナノ構造体の機能創成につながることで期待されます。

本研究成果は、2022年3月14日（英国時間）にシュプリングー・ネイチャーの学術誌「Nature Communications」で公開されました。

1. 本研究のポイント

- ・原子が数個から数十個集合したナノ構造体の中には、特定の原子組成で特異的な機能を示すナノクラスター超原子と呼ばれるナノ構造体が存在することが知られていた。
- ・原子数や組成を完全に制御した純粋な超原子を大量に合成し、非破壊かつ安定的に基板に固定化する技術が確立されていなかった。
- ・気相法により大量合成した高純度なアルミニウム 13 量体超原子を有機分子で修飾した有機基板に非破壊担持することに成功した。
- ・担持されたアルミニウム 13 量体超原子の電子状態や化学反応性を解析したところ、電子供与性の基板分子との相互作用により超原子が極めて安定的に担持されていることを示した。
- ・超原子を基礎とした秩序化されたナノ構造体を活用することで、ありふれた元素を用いた次世代の高効率化学変換触媒やエネルギー変換材料の創成が期待される。

2. 研究背景

原子が数個から数十個程度が集合化したナノメートル（ナノは10億分の1）サイズの構造体（ナノクラスター）の中には、特定の原子数で安定的に存在する「ナノクラスター超原子（以下単に超原子）」の存在が認められており、次世代の人間社会を支えるナノマテリアル物質群として期待されています。例えば、太陽電池などの材料に広く用いられている炭素の60量体（ C_{60} フラーレン）は代表的な超原子の一つであり、気相中での化学合成により、新たな超原子の探索やその機能評価が進められています。このような気相で合成される超原子を固体基板上に担持することで、安価な金属で合成される新規ナノ構造体を用いた化学触媒や、優れた光電変換性能をもつエネルギー変換材料への応用が期待されています。

中でも、アルミニウム（Al）原子13個が集合化したナノクラスターの負イオン（ Al_{13}^- 超原子）は最も研究されている超原子の一つであり、Al原子の周りに12個の原子が取り囲んだ正20面体構造をなすことによる安定性（構造安定性）と、総価電子数が総計40電子による安定性（電子的安定性）の両方を兼ね備えています（図1）。電子的安定性はAl原子がもつ3個の価電子（合計39個）に加えて、電子1個を負イオンとして補うことで40電子という魔法数（電子閉殻）をとることに起因しており、負イオン状態（ Al_{13}^- ）で安定となることがフッ素原子や塩素原子に類似していることから、ハロゲン超原子とも呼ばれています。

新奇なナノ材料への応用の観点からは、このような気相での高い安定性が見出されている超原子を清浄かつ大量に合成して、固体基板上に秩序性よく固定化する技術が必要です。また、気相で安定な超原子でも、基板表面に衝突する際の構造変形や凝集に加えて、荷電状態が変化することより超原子本来の性質が失われてしまう、といった多くの課題がありました。加えて、Al原子自体が極めて化学反応性に富んでいることから、負イオン状態の Al_{13}^- 超原子を安定的に表面に担持することは難しいとされていました。

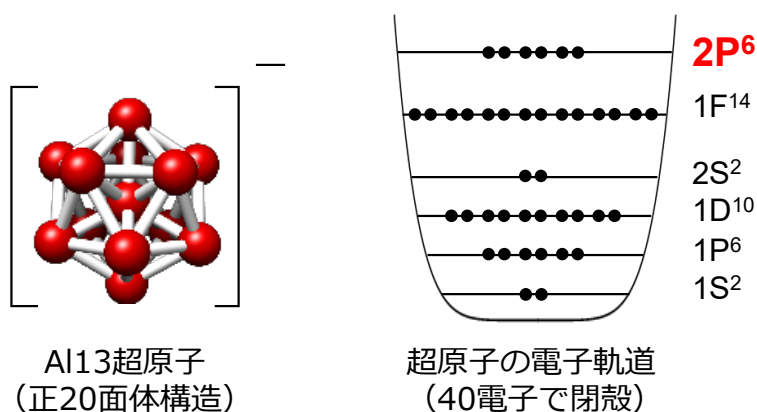


図1. アルミニウム13量体負イオン（ Al_{13}^- 超原子）の幾何構造と電子構造

3. 研究内容・成果

◆質量選別アルミニウムナノクラスターの表面担持

本研究グループでは、真空中でナノクラスターを大量合成できる気相ナノクラスター作製装置（nanojima®）^{※5)}の開発を進め、1秒間当たり10～100億個にも達する純粋な Al_{13}^- 超原子の大量合成に成功しました。これに、ナノクラスターの基板への衝突エネルギーを制御させながら、基板表面に担持（ソフトランディング）できる装置を融合することにより、1～数時間程度の稼働時間で原子1個の精度で質量選別された Al_{13}^- 超原子を非破壊で基板表面に敷き詰めることを可能にしました。

さらに、負イオン状態で安定な Al_{13}^- 超原子が、基板表面上でもその荷電状態を保てるように、電子供与性 (p 型) の有機半導体分子であるコロネン誘導体 (HB-HBC) ^{※6)} で表面修飾した秩序性の高い有機基板を用いました。また、比較のために電子受容性 (n 型) である C_{60} フラーレンで表面修飾した有機基板も用意し、それぞれに Al_{13}^- 超原子を担持し、電子状態や化学的安定性の評価を行いました。

◆アルミニウム 13 量体負イオン (Al_{13}^- 超原子) の安定性の評価

上記の手法により n 型 (C_{60}) および p 型 (HB-HBC) 有機分子で表面修飾した秩序性の高い基板 (以下、有機基板) に担持された Al_{13}^- 超原子を、超高真空を維持したまま X 線光電子分光 (XPS) ^{※7)} 装置に搬送して、その電荷状態や化学反応特性を評価しました。n 型 C_{60} 有機基板に秩序的に担持した Al_{13}^- 超原子の Al 原子の酸化状態は +3 価になっており、超原子担持直後に Al_{13} が超高真空中でわずかに残留している酸素や水分子と反応したことを示しています (図 2a 下)。実際に、さらに反応性の酸素ガスを導入した後でもスペクトルがほとんど変化しなかったことから (図 2a 上)、n 型 C_{60} 基板上では Al_{13} が容易に酸化されることが明らかになりました (図 2b)。

一方、p 型 HB-HBC 有機基板に秩序的に担持された Al_{13}^- 超原子では、Al 原子の酸化状態は 0 価であり (図 2c 下)、 Al_{13}^- 超原子が酸化されずに個々の超原子が単分散されて基板表面に固定化されていることがわかりました。また、酸素気体と反応させると Al 原子の酸化状態は +3 価に変化しました (図 2d)。さらに、p 型 HB-HBC 有機基板の電子状態を確認したところ、HB-HBC 分子は Al_{13} に電子を供与することで正電荷を帯びていることがわかりました。これらの結果から、フッ素原子や塩素原子などのハロゲン元素と同様に、 Al_{13} のハロゲン超原子が p 型 HB-HBC 有機基板上で Al_{13}^- 超原子として、秩序性よく安定化されていることを見出しました (図 2d)。この知見は、適切な有機分子の被覆によって、ナノ構造体を担持させる基板の特性を秩序的に改変することで、荷電状態 (正イオンや負イオン) を制御して超原子を基板表面に担持することが可能であることを示しており、超原子をナノ構造体の単位に用いた機能基板を創成する上で新たな有機基板の指針をも明らかにしました。

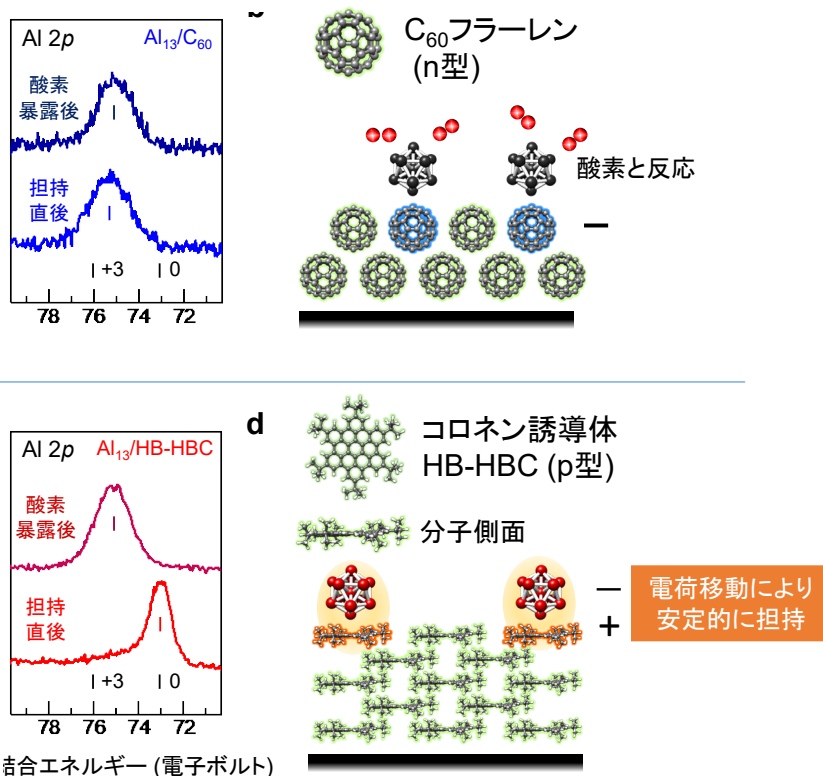


図 2. XPS スペクトル(a, c) と、 Al_{13}^- 超原子の担持状態のイメージ(b, d)。

◆Al₁₃-超原子の特異的安定性の検証

Al₁₃-超原子の担持状態における特異的な安定性を検証するために、13個以外の様々な原子数のAlナノクラスター (Al_n、nは構成原子数、n = 7-24) を同様な手法で合成し、p型HB-HBC有機基板上に蒸着しました。単一サイズのAl_n-ナノクラスターを基板に担持蒸着させて、酸素気体を曝露する前後でXPSスペクトルを測定し、各サイズでの酸化反応性を評価したところ、Al₁₃-超原子の化学的安定性が他のサイズのAl_n-ナノクラスターの反応性と比較して、2桁程度も安定であることを実証しました(図3)。この結果は、大量合成装置 nanojima®を用いて、清浄なAl_n-ナノクラスターをサイズ選別して表面担持することを可能にしたことで得られる成果であり、単一元素で構成されるナノクラスターにおいて、特定原子数だけ(本研究ではAl原子13個)に発現する超原子の振る舞いを表面担持状態において明らかにしました。

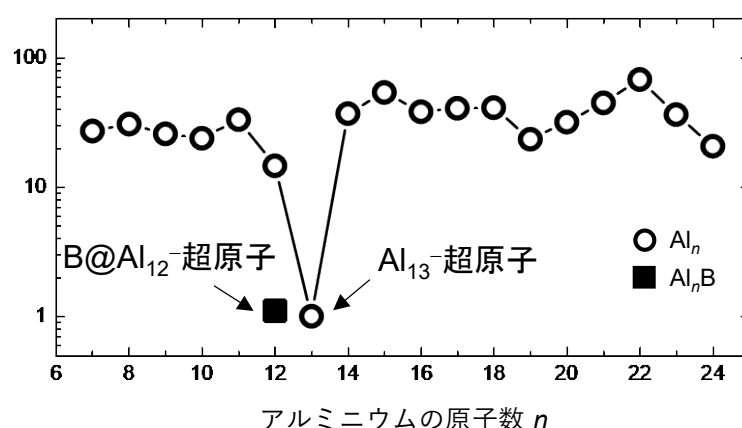


図3. 担持されたアルミニウムナノクラスターの酸素との相対的反応性。
Al₁₃-およびB@Al₁₂-超原子の特異的安定性が実証された。

◆ホウ素内包アルミニウム超原子の特異的安定性

Al₁₃-超原子の安定性を支えているもう一つの要因は、Al原子1個の周囲を12個のAl原子が取り囲んだ正二十面体構造 (Al@Al₁₂構造、@は内包されているという意味、(図1)) をとることによる構造安定性です。これまでに本研究グループは、気相での実験から、中心のAl原子1個を周期表上で同族のホウ素(B)原子に置き換えることによって、その構造安定性が高くなることを明らかにしました。そこで、AlターゲットにB元素を混ぜてB@Al₁₂-超原子を生成させ、p型HB-HBC有機基板上に担持・蒸着し、Al₁₃-超原子と同様に酸素との反応性を調べたところ、Al₁₃-超原子と同等以上の化学的安定性をB@Al₁₂-超原子が示すとともに(図3)、B原子がAl₁₂に取り囲まれた内包構造を保ったまま基板に担持されていることを明らかにしました。単一の元素の超原子では、構成原子数の違いだけが制御変数ですが、このように異なる元素を組み合わせることで、合成できる超原子の種類やその安定性の制御の可能性が格段に高まります。Al₁₃-超原子に加えて、B@Al₁₂-超原子の合成・担持・評価という一連の成果は、超原子を活用した機能ナノ物質の創成に向けて、大きな一歩を踏み出すことを示すものです。

4. 今後の展開

本研究により、超原子で構成されるナノ構造体をボトムアップ的に合成し、秩序的な有機基板の表面上に安定的に担持するための指針が得られたことで、これまで気相で見出されたAl₁₃-超原子を機能物質科学へと活用する道が拓かれました。さらに、2成分B@Al₁₂-超原子への展開は、超原子を基礎とした新規ナノ構造体の研究が今後大きく広がる可能性を示すものであり、原子を1つ1つ組み合わせてナノ構造を創成するナノ物質科学の進展を促すと考えられます。本研究を起点とする超原子と表

面科学の融合的研究により、これまでの常識を超えた次世代の化学変換、エネルギー変換を実現するナノ構造体の機能創成が期待されます。

※本成果は、以下の研究プロジェクトの一部として得られました。

- ・日本学術振興会科学研究費補助金 基盤研究 (A) 「超原子周期律による精密層界面の機能物性科学」(研究代表者: 中嶋敦、2019年4月～2022年3月、JP19H00890)
- ・日本学術振興会科学研究費補助金 基盤研究 (C) 「Microspot 光電子顕微鏡による表面プラズモンのイメージング」(研究代表者: 洪田昌弘、2018年4月～2021年3月、JP18K04942)
- ・日本学術振興会科学研究費補助金 挑戦的研究 (開拓) 「ケージ状ナノクラスター複合薄膜の創製とその熱電変換特性の解明」(研究代表者: 中嶋敦、2017年6月～2020年3月、JP17H06226)
- ・日本学術振興会科学研究費補助金 挑戦的研究 (萌芽) 「有機分子基板に均一担持した金属間化合物ナノクラスター電極触媒の精密創製と活性評価」(研究代表者: 中嶋敦、2021年7月～2023年3月、JP21K18939)
- ・文部科学省科学研究費補助金 学術変革領域 (A) 「超秩序構造科学」(領域代表: 林好一) 公募研究 (研究代表者: 中嶋敦、2021年9月～2023年3月、JP21H05573)

<原論文情報>

学術誌名: Nature Communications

論文タイトル: “Al₁₃⁻ and B@Al₁₂⁻ superatoms on a molecularly decorated substrate”

著者: Masahiro Shibuta¹, Tomoya Inoue², Toshiaki Kamoshida², Toyooki Eguchi³, and Atsushi Nakajima^{1,2}

¹慶應義塾大学基礎科学・基礎工学インスティテュート、²慶應義塾大学理工学部、³東北大学大学院理学研究科

URL: <https://www.nature.com/articles/s41467-022-29034-9>

DOI: 10.1038/s41467-022-29034-9

<用語説明>

※1) 超原子

数個以上の原子の集合体でありながら、1個の原子の電子状態と類似した電子状態をもつことによって、原子集合体があたかも1個の原子であるかのように振る舞うナノクラスターのこと。

※2) 有機基板

グラファイトなどの母体基板に、真空蒸着により機能性有機分子を薄膜化した秩序性の高い基板のこと。

※3) 担持

触媒単位であるナノクラスターやナノ粒子などを、固体表面や粉体表面に付着させて固定させること。

※4) 気相法

ヘリウムガスなど気体中にイオンやプラズマなどが存在する状態で物質を合成する方法を指す。極めて純度の高い条件下で溶媒のない雰囲気下で反応させるので不純物が混入しにくい。え、反

応性の高い金属元素を原料とするナノ構造体の合成に適用できる。質量分析の技術と組み合わせることで原子数を精密に選別したナノクラスター（超原子を含む）の表面担持が可能である。

※5) 気相ナノクラスター作製装置 (nanojima®)

大電力パルスマグネトロンスパッタリング (HiPIMS) 法により生成した、サブナノサイズのナノクラスターイオンを基板や粉体に非破壊で単分散蒸着することにより、配位子のない清浄なサブナノ触媒を効率よく気相合成できる装置。株式会社アヤボの商標登録によって、nanojima®と呼称される。

※6) HB-HBC

hexa-*tert*-butyl-hexa-*peri*-hexabenzocoronene (C₆₆H₆₆)。多環芳香族炭化水素の一つであり、p型半導体としての性質をもつ平面型有機分子を指す。

※7) X線光電子分光法 (XPS)

X線を試料に照射して放出される光電子のエネルギーを測定することで、試料物質の組成や構成元素の化学的結合環境を測定する方法のこと。

※ご取材の際には、事前に下記までご一報くださいますようお願い申し上げます。

※本リリースは文部科学記者会、科学記者会、各社科学部等に送信させていただいております。

・研究内容についてのお問い合わせ先

慶應義塾大学 理工学部 化学科 教授 中嶋 敦 (なかじま あつし)

TEL : 045-566-1712 FAX : 045-566-1697 (化学科共通) E-mail : nakajima@chem.keio.ac.jp

・本リリースの配信元

慶應義塾広報室 (澤野)

TEL : 03-5427-1541 FAX : 03-5441-7640

Email : m-pr@adst.keio.ac.jp <https://www.keio.ac.jp/>