

2023年10月10日

報道関係者各位

慶應義塾大学

## アルミニウム超原子へのホウ素ドーピング効果の解明に成功 —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井上 朋也 助教、畑中 美穂 准教授、中嶋 敦 教授は、気相中で生成したアルミニウムナノクラスター超原子<sup>※1)</sup>にホウ素原子が添加（ドーピング）された際に、その幾何構造との協奏によって反応活性化と不活性化の二面性があることの解明に成功し、超原子の構造上でホウ素原子が占める位置によって反応性が制御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り、異なる元素を添加するとその反応性が大きく変化す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、電荷状態が変化したりすることなどによって、異原子を添加した効果が正しく議論できないという課題がありました。

本研究グループは、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を確認しました。さらに、複合超原子を基礎としたナノ構造体を活用することで、異原子が添加された際に、その幾何構造が協奏して反応活性化と不活性化の二面性をもつことも解明しました。これらの結果は、次世代の化学変換、エネルギー変換を実現する複合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、2023年10月4日（米国時間）にアメリカ化学会の学術誌『*Journal of the American Chemical Society*』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<sup>※2)</sup>により大量合成した高純度なアルミニウム-ホウ素の複合 13 量体超原子を、単一組成、かつ有機分子で修飾した有機基板<sup>※3)</sup>に非破壊担持<sup>※4)</sup>することに成功した。
- ・担持されたアルミニウム-ホウ素 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、Al 原子 1 個を B 原子と置換した  $Al_{12}B$  超原子では、B 原子が 12 個の Al 原子に内包されて安定化された。
- ・Al 原子をさらに 1 個、B 原子と置換した  $Al_{11}B_2$  超原子では、その 2 個目の B 原子は表面に露出して大きく活性化された。
- ・複合超原子を基礎としたナノ構造体を活用することで、異原子が添加された際に、その幾何構造が協奏して反応活性化と不活性化の二面性をもつことを解明することに成功した。
- ・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、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」の存在が知られており、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）は代表的なナノクラスター超原子の一つであり、気相中での化学合成により、新たなナノクラスター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ナノクラスター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。

このナノクラスター超原子では、異なる元素を添加するとその反応性が大きく変化す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、電荷状態が変化したりすることなどによって、異原子を添加した効果が正しく議論できないという課題がありました。これまでに、私たちは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）を用いることにより、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に成功していました（2022年3月15日（火）慶應義塾プレスリリース; *Nature Communications*, 13, 1336 (2022)）。

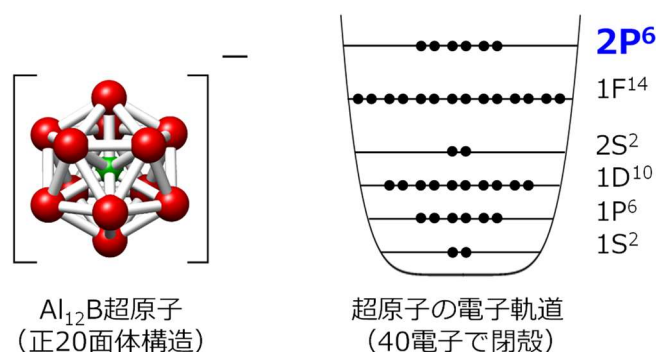


図1. アルミニウム-ホウ素13量体負イオン（ $Al_{12}B^-$ 超原子）の幾何構造と電子構造。

## 3. 研究内容・成果

### ◆質量選別アルミニウム-ホウ素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®）<sup>\*5)</sup>の開発を進め、1秒間当たり10~100億個にも達する純粋な $Al_{13}^-$ とともに、周期律上でAlと同族のホウ素(B)が添加された $Al_{12}B^-$ 超原子や $Al_{11}B_2^-$ 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  $\text{Al}_{12}\text{B}^-$  や  $\text{Al}_{11}\text{B}_2^-$  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  $\text{Al}_{12}\text{B}^-$  超原子や  $\text{Al}_{11}\text{B}_2^-$  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) <sup>※6)</sup> で表面修飾した有機基板を用いました (図 2a, 2b)。この有機基板に  $\text{Al}_{12}\text{B}^-$  超原子や  $\text{Al}_{11}\text{B}_2^-$  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。

#### ◆ホウ素を添加したアルミニウム 13 量体負イオン ( $\text{Al}_{12}\text{B}^-$ 、 $\text{Al}_{11}\text{B}_2^-$ 超原子) の安定性の評価

上記の手法により p 型 (HB-HBC) 有機分子で表面修飾した有機基板に担持された  $\text{Al}_{12}\text{B}^-$  超原子や  $\text{Al}_{11}\text{B}_2^-$  超原子を、超高真空を維持したまま X 線光電子分光 (XPS) <sup>※7)</sup> 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。有機基板に秩序的に担持した  $\text{Al}_{11}\text{B}_2^-$  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  $\text{Al}_{11}\text{B}_2^-$  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 2c 下)。実際に、さらに反応性の酸素ガスを導入した後もスペクトルがほとんど変化しなかったことから、有機基板上では  $\text{Al}_{11}\text{B}_2^-$  超原子は容易に酸化されることが明らかになりました。

一方、p 型 HB-HBC 有機基板に担持された直後の  $\text{Al}_{12}\text{B}^-$  超原子では、Al 原子の酸化状態は 0 価であり (図 2c 中)、 $\text{Al}_{12}\text{B}^-$  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。ここで、 $\text{Al}_{12}\text{B}^-$  超原子では、B 原子が内包されていることから、 $\text{B@Al}_{12}^-$  と表記することもできます。また、酸素気体に曝露させて反応させると Al 原子の酸化状態は +3 価に変化しました (図 2c 上)。これらの結果は、ホウ素原子の添加がその幾何構造と協奏して、反応活性化と不活性化の二面性をもつことを示しており、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異原子添加による反応制御の指針を明らかにしました。

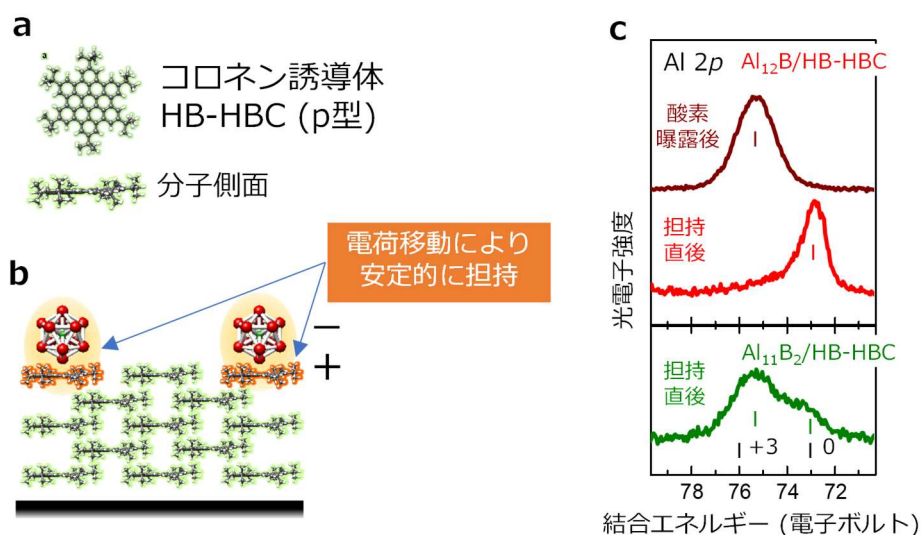


図 2. コロネン誘導体 (HB-HBC) の構造 (a)、 $\text{Al}_{12}\text{B}^-$  超原子の担持状態のイメージ (b)、および、 $\text{Al}_{12}\text{B}^-$  超原子と  $\text{Al}_{11}\text{B}_2^-$  超原子の Al 2p の XPS スペクトル (c)。

#### ◆ホウ素の外接、内包による反応制御と $\text{Al}_{12}\text{B}^-$ 超原子の特異的安定性

ホウ素原子の添加による反応性の変化を解明するために、15 個程度までのさまざまな原子数の Al-B ナノクラスター ( $\text{Al}_n\text{B}$ 、 $n$  は構成原子数、 $n = 6-14$ ) 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  $\text{Al}_n\text{B}$  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系統的に評価したところ、B 原子の添

加によって  $Al_n$ -ナノクラスターは多くのサイズで酸化反応が活性化されていました。一方、 $Al_{12}B$ -超原子では、他のサイズの  $Al_nB$ -ナノクラスターの反応性と比較して、2桁程度も特異的に安定であることを実証しました (図 3)。さらに、 $Al_{11}B_2$ -超原子は先に述べたように容易に酸化し、その活性化は、 $Al_{12}B$ -超原子に比べてほぼ 3 桁に及ぶことがわかりました。

この結果は、大量合成装置 nanojima®を用いて、清浄な  $Al_nB$ -ナノクラスターをサイズ選別して表面担持できたことで得られる成果であり、異原子添加された複合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 12 個と B 原子 1 個) に発現する超原子の振る舞いとその幾何構造と協奏する様子を表面担持状態で明らかにしました。

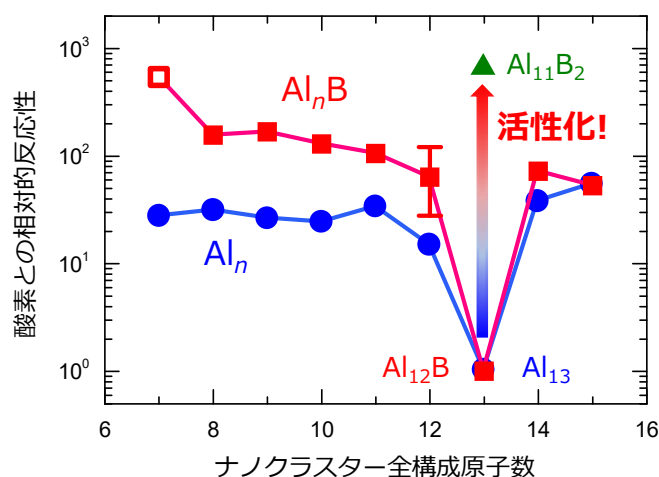


図 3. 担持されたアルミニウムナノクラスターの酸素との相対的反応性。  
 $Al_{13}$ -および  $Al_{12}B$ -超原子の特異的安定性が実証された。

#### 4. 今後の展開

本研究により、異原子添加された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、その反応性が幾何構造とどのように相関するかの知見が得られたことで、これまで気相で見出された Al-B 超原子を機能物質科学へと活用する道が拓かれました。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 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: *Journal of the American Chemical Society*

論文タイトル：“Oxidative Activation of Small Aluminum Nanoclusters with Boron Atom Substitution prior to Completing the Endohedral B@Al<sub>12</sub><sup>-</sup> Superatom”

著者：Tomoya Inoue<sup>1</sup>, Miho Hatanaka<sup>1</sup>, and Atsushi Nakajima<sup>1</sup>

<sup>1</sup>慶應義塾大学理工学部

<https://doi.org/10.1021/jacs.3c06191>

<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) 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。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。

※3) 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。

※4) 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。

※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®と称される。

※6) HB-HBC

hexa-*tert*-butyl-hexa-*peri*-hexabenzocoronene (C<sub>66</sub>H<sub>66</sub>)。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) XPS

X-ray Photoelectron Spectroscopy の略称で、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 (望月)

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

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