

本日 14 時に配信したプレスリリースの内容に一部誤りがありましたので、あらためて訂正したものを配信させていただきます。皆さまにはご迷惑をお掛けし、申し訳ございません。

■訂正箇所（1 ページ目リード文の研究者名） 誤：市川琢己 正：市川琢己

プレスリリース



2024 年 3 月 6 日

報道関係者各位

慶應義塾大学

アルカリ土類金属原子に類似し、強い酸化耐性を持つ超原子の合成に成功 —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—

慶應義塾大学大学院理工学研究科の寺坂一也（研究当時、修士課程 2 年）、市川琢己（修士課程 2 年）、慶應義塾基礎科学・基盤工学インスティテュート（KiPAS）の洪田昌弘研究員（研究当時。現・大阪公立大学准教授）、慶應義塾大学理工学部の畑中美穂准教授、中嶋敦教授らは、タングステン金属原子をケイ素ケージで内包したナノ構造体が、球形構造との協奏によってアルカリ土類金属原子に類似した超原子^{*1}であることの解明に成功しました。超原子のライブラリーの多様化を実現し、固体表面上にアルカリ土類金属原子様超原子をはじめて固定化しました。

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構造体の中には、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、異なる元素を内包させ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構造変形するなど、電荷状態の制御が容易でなく、また超原子の種類が 1 電子のやり取りに限られる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の大量に合成し、非破壊かつ安定的に基板に固定化する技術を確立しました。さらに、中心金属原子を置換した超原子を基礎としたナノ構造体を活用することで、中心金属原子が変化した際に、その幾何構造が協奏して、2 電子を供与して基板上で安定化することも解明しました。これらの結果は、超原子の多様化によって次世代の化学変換、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を期待されます。

本研究成果は、2024 年 3 月 1 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。
- ・気相法^{*2}により大量合成したタングステン金属(W)原子をケイ素(Si)原子 16 個のケージに内包させた超原子を、単一組成、かつ有機分子で修飾した有機基板^{*3}に非破壊担持^{*4}することに成功した。
- ・担持された W 原子内包 Si ケージ超原子の電子状態や化学反応性を解析したところ、2 電子が基板に供与されて、+2 価の正イオンとして安定化された。
- ・+2 価の正イオンの W 原子内包 Si ケージ超原子は、優れた酸化耐性を発揮し、Si ケージに内包された W 原子を酸化されない状態に保つことに成功した。
- ・金属内包 Si ケージ超原子を基礎としたナノ構造体を活用することで、球形構造と協奏したアルカリ土類金属原子に類似した 2 電子供与性の超原子の創製に新たに成功した。
- ・ありふれた元素を用いた超原子周期律の多様化を基礎として、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」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^{※5)}）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。

炭素ナノ物質の研究開発が集中的に行われる一方、その他のナノ物質群の研究開発は大きく立ち遅れています。特に高度情報化社会の礎であるシリコンナノエレクトロニクス^{※6)}では、シリコン（ケイ素）を基本骨格とし、遷移金属^{※7)}原子などの添加によってさらに高い機能性をもたせたナノ物質を創製することで、ボトムアップ的にエレクトロニクス材料を構築するための、新たなナノ物質が望まれています。中でも、遷移金属原子を内包してその周囲を16個のSi原子が取り囲んだ「金属内包シリコンナノクラスター」は最も研究されている超原子の一つであり、最密充填された球状構造をもつことによる安定性（構造安定性）と、総価電子数が総計68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、Si原子16個と中心金属原子がもつ価電子に加えて、電子1個の授受によって68電子という魔法数（電子閉殻）をとることに起因しており、3族の遷移金属原子では、ハロゲン超原子と呼ばれ、4族、5族の遷移金属原子では、それぞれ希ガス超原子、アルカリ金属超原子と呼ばれています。

これらのナノクラスター超原子では、電子閉殻から1電子異なる超原子について詳しく調べられ、異なる遷移金属原子への置換によって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、異なる遷移金属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。これまでに本研究グループは、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)）。

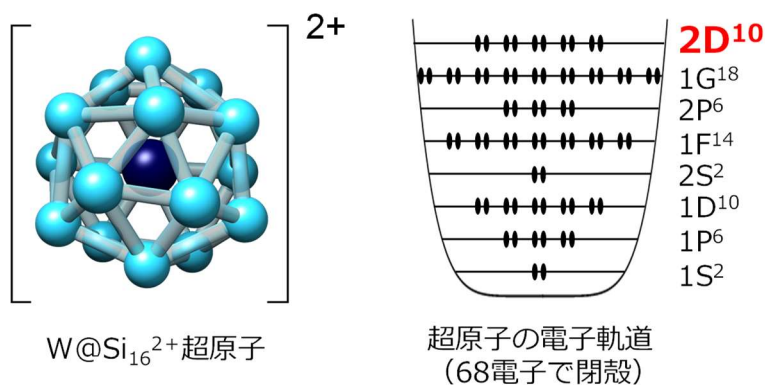


図1. W原子内包Siケージ超原子（W@Si₁₆²⁺超原子）の幾何構造と電子構造。

3. 研究内容・成果

◆質量選別タングステン-ケイ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®) ^{※8)} の開発を進め、1 秒間当たり 10~100 億個にも達する純粋な W@Si₁₆ 超原子の大量合成に成功しました。ここで、W 原子が Si ケージ内に内包されていることから、W@Si₁₆ と表記しています。そして、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 W@Si₁₆ 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、正イオン状態で安定な W@Si₁₆²⁺ 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 (n 型) の有機半導体分子であるフラーレン (C₆₀) で表面修飾した有機基板を用いました。この有機基板に W@Si₁₆²⁺ 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。

◆タングステン金属原子内包ケイ素ケージ超原子 (W@Si₁₆²⁺ 超原子) の電子物性と構造の評価

上記の手法により n 型 (C₆₀) 有機分子で表面修飾した有機基板に担持された W@Si₁₆ 超原子を、超高真空を維持したまま X 線光電子分光 (XPS) ^{※9)} 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。図 2 は、C₆₀ 有機基板に W@Si₁₆ 超原子ナノクラスターを蒸着させて得られる XPS スペクトルです。XPS スペクトルは原子の結合様式や電荷状態などの化学的環境の情報を与えます。Si 原子 (図 2 (ア)) と W 原子 (図 2 (イ)) のそれぞれの XPS スペクトルでは、いずれの原子も化学的環境が単一で、その両者の組成比は 16:1 でした。また、有機基板に秩序的に担持した W@Si₁₆ 超原子の酸化状態は +2 価になっており、W@Si₁₆²⁺ 超原子として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。

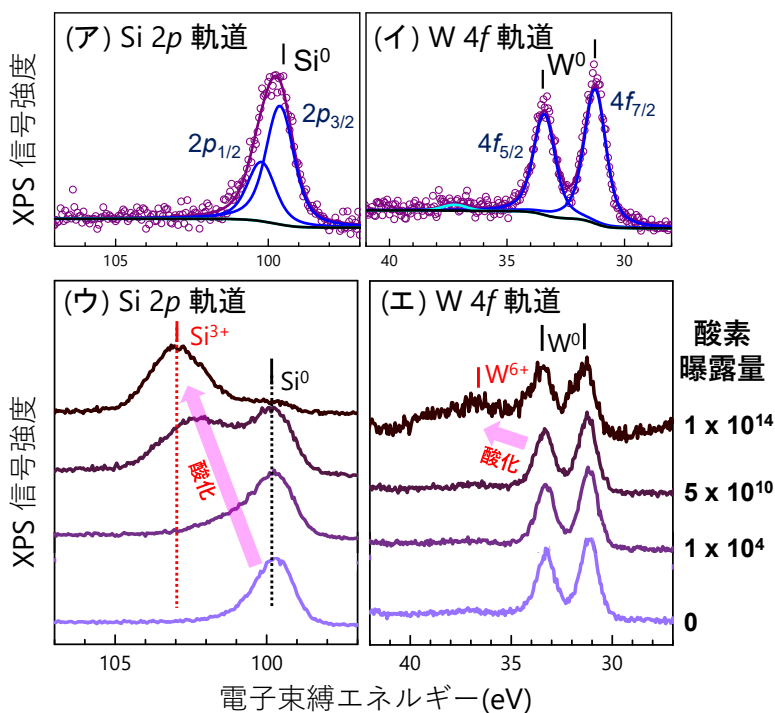


図 2. 基板表面に固定された W@Si₁₆ 超原子ナノクラスターの Si 原子(ア)と W 原子(イ)の XPS スペクトルとその酸素気体の曝露に伴う XPS スペクトル変化 ((ウ) と (エ))。

◆タングステン金属原子内包ケイ素ケージ超原子 (W@Si₁₆²⁺超原子) の高い酸化耐性

また、酸素気体に曝露させて反応させると、まず Si 原子の酸化が進行し (図 2 (ウ))、Si 原子の酸化が相当進んでから W 原子の酸化が起きました。これらの結果から、W@Si₁₆ 超原子が C₆₀ 有機基板上で +2 価の酸化状態をとり、金属内包球状構造であり、優れた酸化耐性をもつことを示しています。タングステン金属原子を中心原子とすると、図 3 のように電子 2 個を基板に与えることで電子閉殻となり、その球状構造と協奏して安定化す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アルカリ土類金属原子様の超原子の創製に成功したものです。

この結果は、大量合成装置 nanojima®を用いて、清浄な W@Si₁₆ 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 W 原子 1 個と Si 原子 16 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。

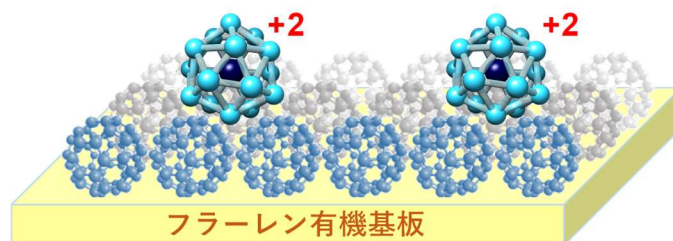


図 3. フラーレン (C₆₀) 有機基板上に固定された W@Si₁₆²⁺超原子。

4. 今後の展開

本研究により、金属内包シリコンナノクラスターを基本単位としたナノ構造体をボトムアップ的に合成し、機能制御されたナノクラスターを積み木のように組み上げて自然界に存在しない人工機能材料や微細加工技術の限界を超える超高集積電子デバイスを実現するための新たな基盤技術や機能物質科学を開拓することが可能になりました。本研究は、その基盤となるアルカリ土類金属様の超原子をはじめて実現したもので、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：“Alkaline Earth Metal Superatom of W@Si₁₆: Characterization of Group 6 Metal Encapsulating Si₁₆ Cage on Organic Substrates”

著者： Kazuya Terasaka,¹ Toshiaki Kamoshida,¹ Takumi Ichikawa,¹ Takaho Yokoyama,¹ Masahiro

Shibuta,² Miho Hatanaka,¹ and Atsushi Nakajima^{1,2}

¹慶應義塾大学理工学部

²慶應義塾基礎科学・基盤工学インスティテュート (KiPAS)

DOI : <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jacs.3c12619>

<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) C₆₀ フラーレン

炭素原子 60 個からなる中空かご状ナノ物質。n 型半導体としての性質をもつ。

※6) シリコンナノエレクトロニクス

シリコンを主成分とするナノ物質の電子的性質を利用する工学分野。

※7) 遷移金属

鉄、コバルト、ニッケルなどに代表される一群の金属。多様な元素と結合することができるため、広く工業利用されている。

※8) 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。

※9) 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/>