

金属内包シリコンケージ超原子の大量合成に成功 —太陽電池や電子デバイスへの応用に期待—

慶應義塾大学理工学部化学科の角山寛規 専任講師、および中嶋敦 教授（慶應義塾基礎科学・基盤工学インスティテュート主任研究員）らは、京都大学化学研究所 水畑吉行 准教授、および時任宣博 教授（同研究所長）らと共同で、気相中で生成させた化学種を液体中に直接打ち込むという新たな手法を開発して、金属原子 1 個を内包したシリコン原子 16 個からなるケージをもつ球形の「金属内包シリコンナノクラスター $M@Si_{16}^{*1)}$ 」を大量合成し、構造決定することに成功しました。

数個から千個程度の原子・分子が集合したナノクラスターは、原子・分子より大きく、またバルク $^{*2)}$ よりも小さく、そのどちらとも違った性質や機能をもっています。その性質が、原子数や組成、荷電状態によって制御できるため、触媒、電子デバイス、磁気デバイスなどへの応用が期待されています。特に、エレクトロニクス分野では、シリコンなど半導体材料のナノクラスター 1 つ 1 つを積み木のように組み上げて、新たな機能をもつ超微細集積構造を生み出す技術が注目されています。しかし、これまで気相合成 $^{*3)}$ されたナノクラスターの生成量が極めて微量であったため、その構造を材料応用の視点から評価することは極めて困難でした。

本研究グループは、チタン(Ti)やタンタル(Ta)の金属原子を内包させた $Ti@Si_{16}$ 、 $Ta@Si_{16}$ を大量に気相合成し、ポリエチレングリコールの液体中に打ち込むことで化学的精製を行いました。また、その構造を評価し、その結果、これらのナノクラスターがこれまでのシリコン化合物にはない新たな結合様式をもつ、かご型構造であることを明らかにしました。これらの結果は、太陽電池や電子デバイスの基盤技術として利用価値が高いと考えられます。本研究結果は、2017 年 8 月 28 日（米国時間）付けで米国化学会の学術誌「J. Phys. Chem. C」オンライン版に公開されました。

1. 本研究のポイント

- ・新しい手法により 100 ミリグラムスケールの金属内包シリコンナノクラスターの合成に成功。
- ・金属内包シリコンナノクラスターが対称性の高いかご型構造であることを明らかにした。
- ・今後、太陽電池や電子・磁気デバイスとしての応用が期待される。

2. 研究背景

新しい機能をもつナノメートル（ナノは 10 億分の 1）サイズの構造体「ナノ物質」の創製は、科学・技術の発展を牽引する重要な基盤技術です。「ナノクラスター」と呼ばれる 1 ナノメートル程度の大きさのナノ物質では、バルクには見られない新しい構造様式（化学結合状態）に基づく新奇な物性の発現が期待でき、豊かな社会を実現する物質科学を進展させる上で重要な物質群です。よく知られたナノクラスターの 1 つが、炭素原子 60 個からなる C_{60} フラーレンで、 C_{60} は太陽電池の電極材料への応用が進められていますが、この C_{60} に続く新たなナノクラスターの大量合成は進んでいませんでした。

本研究グループでは、シリコン原子と遷移金属原子を気相中で混ぜ合わせてナノ構造体を合成する手法を駆使し、シリコン原子 16 個のケージを基本骨格にもつ「金属内包シリコンナノクラスター $M@Si_{16}$ 」を創製する研究を進めてきました。このナノクラスターの興味深い性質の 1 つは、その中心

の金属原子の種類や荷電状態によって化学的性質が著しく変化することです。例えば、Ta@Si₁₆ ナノクラスターは、+1 価の正イオンが化学的に安定であり、アルカリ金属と類似した安定性を示します。一方で、電子の一つ少ない Ti を内包する Ti@Si₁₆ ナノクラスターは中性 (0 価) の状態が安定であり、希ガス原子と類似した安定性を示します。このように、原子が集めたナノクラスターが原子のように振る舞うことから、この M@Si₁₆ ナノクラスターは超原子 (superatom) ※⁴⁾ と呼ばれ、機能デバイスを組み立てる上で重要なナノ物質です。超原子は、中心の遷移金属原子を他の元素で置き換えることで、骨格構造を保ったまま多様な化学的性質の超原子が実現されるので、超原子を基本単位とする新しい周期律に基づくナノ物質科学が期待されています。しかし、従来の気相合成技術で 1 ミリグラムを得るには 100 年かかるほど合成量が少なく、機能物質としての応用のためには、グラムスケールのナノクラスターを高効率で合成する手法が求められていました。

3. 研究内容・成果

◆ナノクラスターの大量合成技術の開発

本研究グループで開発したマグネトロンスパッタリング法※⁵⁾ を用いた気相ナノクラスター作製装置 (nanojima®) にナノクラスターを直接液体中に打ち込む技術と組み合わせることで (図 1)、金属内包シリコンナノクラスターを従来の 10 万倍以上の効率で合成する技術を開発しました。Ti および Ta を内包したシリコンナノクラスター (M@Si₁₆; M=Ti, Ta) を真空中で液体に直接打ち込むことで、M@Si₁₆ ナノクラスターの分散液を作製し、化学的な精製によって試料の純度を高めます。この手法によって、20 時間程度の作製時間で、100 ミリグラム程度のナノクラスター物質を合成することが可能になりました。

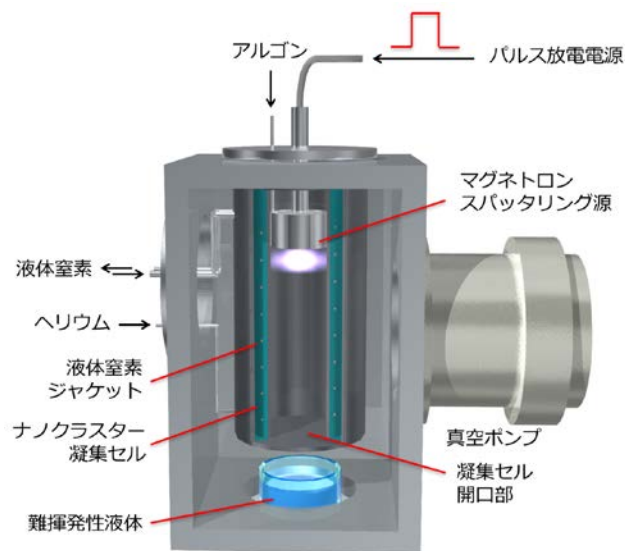


図 1 開発したナノクラスター合成装置の模式図

M@Si₁₆ ナノクラスターをマグネトロンスパッタリング法によって生成し、難揮発性液体中に直接打ち込むことで液体中に捕捉する。

◆ナノクラスターの構造評価

Si 原子に関する核磁気共鳴法 (^{29}Si -NMR) (図 2) による構造評価によって、 M@Si_{16} ナノクラスターの構造が、正四面体対称性のシリコンかご型構造内に中心金属が内包された構造 (図 3) であることを明らかにしました。この構造は、これまでに知られている軌道混成に基づく Si-Si 結合に比べて配位数が高く、結合角も広がっており、遷移金属との複合化による超原子によって新しい結合様式の Si-Si 結合が形成されたものです。

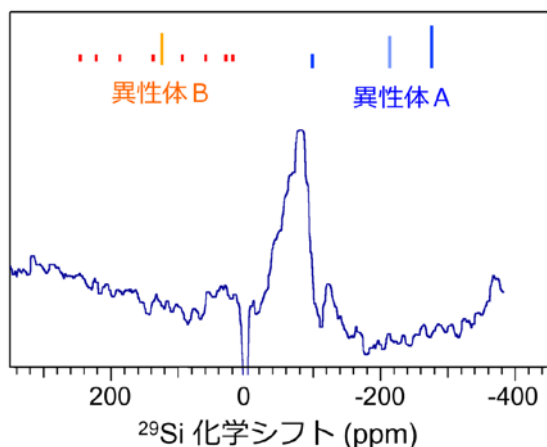


図 2 Ti@Si_{16} ナノクラスターの ^{29}Si 核の核磁気共鳴スペクトル

ポリエチレングリコールの配位およびナノクラスター構造の揺らぎを考慮すると、理論的に予測される Ti@Si_{16} ナノクラスターの 2 つの異性体 A、B のうち、異性体 A が対応すると結論される。

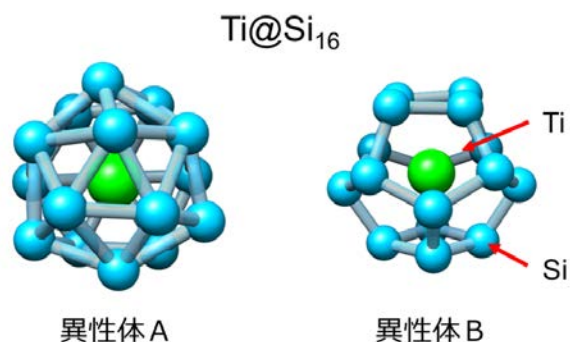


図 3 量子化学計算による Ti@Si_{16} ナノクラスターの安定構造

異性体 B に比べて異性体 A がより安定であり、実測の NMR スペクトルを再現する。

4. 今後の展開

本成果により、金属内包シリコンナノクラスター M@Si_{16} を 100 ミリグラムのスケールで得ることが可能になり、これまでの C_{60} フラーレンに続いて、金属内包シリコンナノクラスターの機能材料への応用の道がひらかれました。今後は、このナノクラスターの電氣的、磁氣的な機能の評価を詳細に進めるとともに、中心金属原子の置換によるナノクラスター超原子の周期律へと展開していきます。

開発した液中捕捉の手法は、 M@Si_{16} に限らず、様々なナノクラスターの合成に有効な手法です。特に反応性が高く、溶液中の化学的な作製法では合成が困難であった、典型元素や前期遷移金属のナノクラスターへの展開が図れます。本成果を契機として、多様なナノクラスターの合成が可能となり、ナノクラスター物質科学の幅がますます広がることが期待されます。

○本成果は、以下の 4 つの事業・研究プロジェクトの一部として得られました。

- ・ 戦略的創造研究推進事業 総括実施型研究 (ERATO)
研究プロジェクト: 「中嶋ナノクラスター集積制御プロジェクト」
研究総括: 中嶋 敦 (慶應義塾大学 理工学部 化学科 教授)
研究実施期間: 平成 21 年 10 月～平成 28 年 3 月
- ・ 慶應義塾基礎科学・基盤工学インスティテュート (KiPAS) (基礎化学・生物学分野)
研究題目: 「ナノクラスターの秩序集積によるシステム化学」

主任研究員：中嶋 敦（慶應義塾大学 理工学部 化学科 教授）

研究実施期間：平成 26 年 4 月～平成 31 年 3 月

- ・日本学術振興会科学研究費補助金 基盤研究（A）「機能ナノクラスター単層膜の複合界面制御とその電子物性の解明」（研究代表者；中嶋敦、平成 27 年 4 月～平成 31 年 3 月）
- ・日本学術振興会科学研究費補助金 若手研究（A）「サイズ・構造を制御したナノクラスター固定化触媒による触媒機能-構造相関の解明」（研究代表者；角山寛規、平成 27 年 4 月～平成 30 年 3 月）

<原論文情報>

学術誌名：The Journal of Physical Chemistry C

論文タイトル：“Development of Integrated Dry-Wet Synthesis Method for Metal Encapsulating Silicon Cage Superatoms of $M@Si_{16}$ ($M = Ti$ and Ta)”

著者：Hironori Tsunoyama¹, Hiroki Akatsuka¹, Masahiro Shibuta², Takeshi Iwasa¹, Yoshiyuki Mizuhata³, Norihiro Tokitoh³, Atsushi Nakajim^{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、³京都大学化学研究所
DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b06449.

<用語説明>

※1) 金属内包シリコンナノクラスター

金属原子を中心にシリコン原子が球状に規則的に配列して形成される超微粒子。本研究ではシリコン原子 16 個が遷移金属原子 (Ti, Ta) 1 つを内包する物質を取り上げている。

※2) バルク

原子や分子が多数集合して固体や液体となった物質のことを指し、表面や界面の影響が乏しいと見なせる。

※3) 気相合成

液体中に目的とする物質が存在する状態で合成する液相合成に対し、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合成する方法を気相合成と呼ぶ。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。活性の高い典型元素のナノクラスターの合成に適用でき、原子数や構造を精密に制御する合成に適している。

※4) 超原子 (superatom)

数個以上の原子の集合体で、球状構造を持つことを特徴とし、1 個の原子の電子構造と類似した電子状態を持つことによって、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。

※5) マグネトロンスパッタリング法

真空下で磁場中に置かれた金属材料 (ターゲット) に、高エネルギーの気体イオンを照射してターゲットから原子を「たたき出す」技術。