

ナノクラスター精密担持による機能表面化学

Functionalized Surface Chemistry Enabled by Precision-Controlled Nanocluster Immobilization



中嶋敦氏は、ナノクラスターによる表面修飾を実現するために、高品質かつ高強度のナノクラスター生成法と精密担持法を新たに構築し、合成未踏であった担持ナノクラスターの機能表面化学を解明した。ナノクラスターを活用した触媒活性やプラズモン応答といった新たな機能表面の創出を進め、ナノクラスター科学の新たな可能性を切り拓いた。以下に、同氏の主な業績を紹介する。

1. ナノクラスターによる新たな表面修飾手法の開発

同氏は、高出力パルスマグネトロンスパッタリング法に基づくナノクラスター生成技術を開発し、ナノクラスターイオンを従来の10~100倍程度、生成させることを可能にした。この手法は、ナノクラスターイオンの並進エネルギー分布が狭いため蒸着効率に優れ、表面を乱さない高品質なイオンビーム源であることが特徴である。この技術により、超原子と呼ばれる新しいナノクラスターを数多く見いだした。具体的には、金属(M)内包シリコンケージ超原子($M@Si_{16}$)やホウ素原子内包アルミニウムケージ超原子($B@Al_{12}$)など、高次構造を有するナノクラスター超原子の選択的生成を可能にした。また、電子受容型の C_{60} や電子供与型のコロナン誘導体(HB-HBC)を活用した有機分子修飾基板を用いて、ナノクラスターの精密担持法を開発した。有機基板を活用することで、担持ナノクラスターの電荷状態や局所的な分子間相互作用を精密に制御できるようになり、ナノクラスターの特性に応じた担持状態の最適化を実現し、ナノクラスター修飾による表面の機能性を大幅に向上させた。さらに、この手法を用いてナノクラスターを液体や粉体に直接打ち込むことで、ナノクラスター分散液や粉体の作製も可能となり、ナノクラスター担持体の適用範囲を大きく広げた。

2. 担持ナノクラスターの物性評価

$M@Si_{16}$ 超原子は、遷移金属原子Mを中心にSi原子16個のケージ構造をもち、高い構造対称性と68電子の2D殻閉殻に基づく化学的安定性を示す。多様な金属原子の $M@Si_{16}$ 超原子に対して表面担持を展開し、 $M@Si_{16}$ 超原子の新たな周期律を実証した。3族、4族、5族、6族の遷移金属原子を内包することで、各 $M@Si_{16}$ 超原子がそれぞれハロゲン様、貴ガス様、アルカリ金属様、アルカリ土類金属様の化学的性質を示すことを、走査型トンネル顕微鏡やX線光電子分光法および担持超原子の酸化耐性を通じて明らかにした。さらに、広域X線吸収微細構造(EXAFS)解析を通じて金属内包構造を同定し、多様な $M@Si_{16}$ 超原子に適した有機基板を組み合わせることで、金属内包構造の電子配置に基づく担持 $M@Si_{16}$ 超原子の周期律を解明した。

また、Al原子13個が集合したナノクラスターの負イオン(Al_{13}^- 超原子)は、中心原子を12個の原子が取り囲む正20面体構造による幾何的安定性と、総価電子数40個による電子的安定性の両方を兼ね備えている。この Al_{13}^- 超原子やAlと同族のホウ素を中心とする $B@Al_{12}^-$ 超原子を気相合成して基板担持した。その結果、n型 C_{60} 有機基

板上で酸化されやすい性質を示す一方で、p型HB-HBC有機基板上では電荷移動型錯体として化学的に安定化することを明らかにした。これにより、有機基板上の電荷状態の制御による、超原子の表面修飾を実現した。

さらに、貴金属ナノクラスターのプラズモン光学応答の起源を解明した。銀原子数を峻別したナノクラスターを C_{60} 基板上に蒸着し、超高速フェムト秒レーザー光を用いた2光子光電子分光法(2PPE)を適用して局在表面プラズモン共鳴(LSPR)の光学特性の起源を解明した。9原子以上の銀ナノクラスターがLSPR応答を示すことを実証し、プラズモン励起電子の緩和ダイナミクスが50フェムト秒以下という非常に短い寿命をもつことを明らかにした。この成果は、プラズモン光学応答を活用した新たな光学デバイス設計の基盤となることを示した。

3. 担持ナノクラスターを活用した機能物性化学

同氏の研究成果は、ナノクラスターを機能単位として活用する表面修飾の可能性を大幅に広げた。白金ナノクラスターを用いた燃料電池触媒の開発では、高純度の白金ナノクラスターを単一サイズで基板に担持する技術を確認した。この手法により、従来の標準触媒に比べて約2倍の触媒活性を実現し、燃料電池の低コスト化と効率向上への新たな道筋を示した。

また、 $M@Si_{16}$ 超原子を多層に担持した集積膜を作製し、その超原子集積膜がホッピング伝導性に基づく新たな電気伝導特性を示すことを明らかにした。さらに、超原子集積膜では電気伝導特性が内包金属元素によって変化することを実証し、特に、アルカリ金属様の $M@Si_{16}$ 超原子がほかの $M@Si_{16}$ 超原子に比べて高い電気伝導性をもつことを示した。これにより、超原子周期律を活用した電子材料設計の新たな指針を提供した。

さらに、光電子放射顕微鏡法(PEEM)を用いて、銀ナノクラスターのLSPR応答を増感剤として活用し、埋もれた界面での表面プラズモンポラリトン(SPP)の伝播特性を解明した。この手法により、銀ナノクラスターを用いることで、有機分子膜に覆われた金属界面のSPPを非侵襲的に観察できることを示し、新たなプラズモニクデバイス設計に向けた評価法を構築した。

以上のように、中嶋氏は、新たなナノクラスターイオン源と有機基板を用いた単分散担持法を基盤として、ナノクラスター担持による機能表面化学を開拓し、中心原子置換型の $M@Si_{16}$ 、 $X@Al_{12}$ などの超原子の基板担持に成功し、担持超原子群の周期律を解明するとともに、銀ナノクラスターのプラズモン光学応答に関する根源的な理解を深めた。さらに、精密担持ナノクラスターを光学素子や電極触媒に展開できる物質群として実証し、新たな機能表面化学を拓いた。これらの数多くの顕著な業績は日本化学会賞に値するものと認められた。