

令和 5 年 6 月 5 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02749

研究課題名（和文）金属ナノクラスター／酸化ナノ複合体の精密設計と機能開拓

研究課題名（英文）Precise Design of nano-hybrids of metal nanocluster and oxides

研究代表者

鈴木 康介（Suzuki, Kosuke）

東京大学・大学院工学系研究科（工学部）・准教授

研究者番号：40595667

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,600,000円

研究成果の概要（和文）：金属微粒子（ナノ粒子やクラスター）と金属酸化物からなるナノ複合材料は、エネルギー変換や物質変換のための触媒として利用される重要な無機材料であるが、構造、電子状態、界面構造が精密設計された材料の開発は困難であった。本研究では、分子状金属酸化物を用いて銀クラスターを合成することで、明確な分子構造、原子配列、電子状態、界面構造を持つ複合材料の開発に成功した。また、このように開発した複合材料が、金属クラスターと金属酸化物が協奏的に働くことによる特異な物性、反応性、触媒機能を持つことを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、明確な構造や電子状態を持つ金属ナノクラスターと分子状金属酸化物からなる無機複合分子の開発が初めて可能になり、その構造と機能の相関を解明することができた。今後、本合成法を応用することで、様々な元素、構造、配列からなる金属微粒子と金属酸化物の複合材料の開発が可能になり、既存の材料では実現されていない物性や触媒機能を創出できると期待される。

研究成果の概要（英文）：Nanomaterials composed of metal particles (nanoparticles and clusters) and metal oxides are important inorganic materials that are used as catalysts for energy conversion and material conversion. In this study, we succeeded in developing composite materials with well-defined molecular structures, atom arrangements, electronic states, and interface structures by synthesizing silver nanoclusters using molecular metal oxides. This study also revealed various properties of these nanomaterials such as optical properties, reactivity, and catalytic properties.

研究分野：触媒化学、無機化学

キーワード：金属酸化物 ポリオキシメタレート 金属クラスター 触媒

1. 研究開始当初の背景

金属微粒子(ナノ粒子やクラスター)と金属酸化物(担体)からなるナノ複合材料は、金属微粒子と酸化物担体の各構成要素に由来する特性の相補的・協奏的作用、接合界面における電子・プロトンの授受、電子状態の制御等により、特異な触媒作用や物性が発現することから、エネルギー変換や物質変換のための触媒として利用される重要な無機材料である。特に、構造、電子状態、界面構造が精密設計された金属微粒子と金属酸化物担体からなるナノ複合材料は、既存の無機材料ではなし得ない触媒機能をもたらすと期待されるが、原子レベルで設計した材料を開発することは困難であった。

研究代表者らは、アニオン性の分子状金属酸化物(ポリオキシメタレート)を無機多座配位子として利用して、有機溶媒中で反応性を制御してその配位サイトに様々な金属イオンを導入することで、分子性の無機複合触媒を開発することに成功している。本合成法では導入される金属イオンの数や位置を原子精度で制御して合成できることが特徴である。そのため、本合成法を応用して、導入される金属イオンの一部を還元することで金属クラスターを合成することができれば、金属クラスターと金属酸化物からなるナノ複合材料を開発できると期待される。

2. 研究の目的

本研究では、分子状金属酸化物を用いて、構造、組成、電子状態などが原子精度で設計された金属クラスターを合成することで金属クラスター/酸化物ナノ複合体を開発し、その機能を解明することを目的とする。特に、周囲の金属酸化物の構造や電子状態を制御することで、金属クラスターと酸化物の協奏的作用や、効率的な電子移動、金属クラスターの電子状態の制御を可能にし、触媒材料開発や機能材料開発に革新的進化をもたらす新しい材料設計技術を創出することを目指す。

3. 研究の方法

多数の配位サイトを持つ分子状金属酸化物(ポリオキシメタレート)と金属イオンを反応させ、導入した金属イオンを有機溶媒中の温和な反応条件で還元することにより、分子構造、原子配列、電子状態が制御された金属クラスターを合成した。特に、銀クラスターを合成することで、金属クラスター/酸化物ナノ複合材料の合成法を開発した。合成した複合材料の構造決定は、単結晶X線構造解析、質量分析、元素分析等を用いて行った。さらに、このように開発した材料の光学特性、酸塩基への応答性、水素ガス(H₂)との反応性、触媒特性などを調べた。以下に、各研究項目についての詳細な研究成果を述べる。

4. 研究成果

(1) 分子状金属酸化物と銀クラスターからなるナノ複合材料の合成

アセトン中で、三欠損型のポリオキシメタレート(TBA₄H₆[SiW₉O₃₄])と銀イオンを反応させることで、3分子のポリオキシメタレートが筒状に縮合し、7個の銀が取り込んだ構造体(Ag₇)が生成することを見出した。単結晶X線構造解析により、この化合物は筒状に縮合した三量体構造[Si₃W₂₇O₉₆]¹⁸⁻の内部に銀7核クラスターを持つことが分かり(図1a)、7個の銀原子はバルクの銀と同様にfcc型に配列していた(図1b,c)。また、銀原子間の距離は2.69–2.94 Åであり、銀原子間の相互作用があることが示唆された。ESI-MSスペクトルでは、*m/z* = 2144.478 と 2940.071 にイオンピークが観測され、それぞれ、[TBA₅H₂Ag₇(Si₃W₂₇O₉₅)(MeCN)]⁴⁻(理論値 *m/z* = 2144.482) と [TBA₆H₂Ag₇(Si₃W₂₇O₉₅)(MeCN)]³⁻(理論値 *m/z* = 2940.072) に帰属された。この結果、{Ag₇(Si₃W₂₇O₉₆)}は-13の電荷を持つことが分かり、筒状三量体構造[Si₃W₂₇O₉₆]¹⁸⁻が-18の電荷を持つことを考えると、銀クラスターの電荷は+5であることが示唆された({Ag₇}⁵⁺)。そこで、量子化学計算において、銀クラスター部位の酸化状態を変化させて構造最適化を行い、各状態における構造やエネルギーを比較したところ、銀7核クラスターは{Ag₇}⁵⁺の酸化状態であることが確認された。合成溶液中に含まれる微量の水が還元剤として働き、銀イオンの一部を還元したと考えられる。

この化合物のアセトニトリル中における吸収スペクトルでは、420 nm に顕著な吸収帯が観測

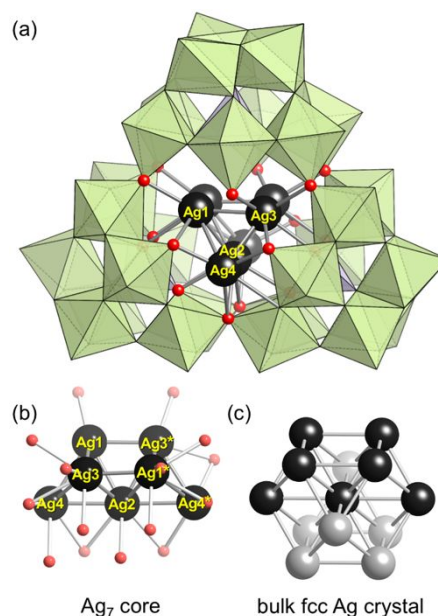


図1. (a) 銀ナノクラスター{Ag₇}⁵⁺と金属酸化物からなるナノ複合体の構造(Ag₇). (b) {Ag₇}⁵⁺および(c)バルクの銀における銀原子の配置。

された。また、この溶液を7日間静置しても吸収スペクトルは変化せず、この化合物が溶液中でも安定に存在できることが分かった。そこで、構造最適化後の座標を用いて TD-DFT 計算を行い、この吸収帯の由来を調べた。420 nm の吸収帯は、HOMO → LUMO、HOMO → LUMO+3、HOMO → LUMO+9 遷移に由来し、これは $\{Ag_7\}^{5+}$ クラスタからタングステン酸化物骨格への電荷移動と、 $\{Ag_7\}^{5+}$ クラスタ内での電荷移動に由来することが分かった。また、300 nm から 400 nm にかけての吸収帯は $\{Ag_7\}^{5+}$ クラスタからタングステン酸化物骨格への電荷移動に由来することが示された。この結果より、銀クラスターとタングステン酸化物からなるナノ複合材料が、銀クラスターからタングステン酸化物への特異な電荷移動特性を持つことが分かり、その光物性や触媒作用に興味を持たれる。

(2) 分子状金属酸化物と銀クラスターからなるナノ複合材料の機能

分子状金属酸化物の酸・塩基特性に着目し、分子状金属酸化物のプロトン化/脱プロトン化によって金属ナノクラスターの電子状態を制御する手法を開発した。分子状金属酸化物と $\{Ag_{27}\}^{17+}$ クラスタからなる複合体 (Ag27; 図 2a) のアセトニトリル溶液に酸を添加すると、酸の添加量に応じて紫外可視吸収スペクトルが変化した。また、酸を添加した後の溶液に塩基を添加すると、元の溶液と同じ紫外可視吸収スペクトルに戻り、酸と塩基による変化は可逆であることが分かった。X 線吸収微細構造 (XAFS) による分析の結果、Ag27 を構成する Ag_{27} クラスタの電子状態が酸の添加量によって変化することが示された。そこで、Ag27 を構成する分子状金属酸化物に 3 個および 6 個のプロトンを付加した構造について、量子化学計算により電子状態を調べ、付加するプロトン量に応じて、各 Ag 原子の自然電荷は顕著に変化することが分かった (図 2b, c)。特に、分子状金属酸

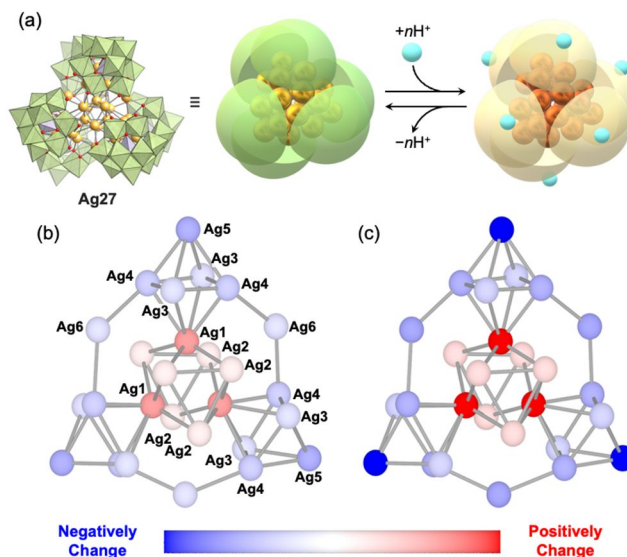


図 2. (a) Ag27 のプロトン化 / 脱プロトン化による電子状態制御, (b) 3 プロトンを付加した時の自然電荷の変化, (c) 6 プロトンを付加した時の自然電荷の変化。

化物にプロトンを付加することにより、 Ag_{27} クラスタの中心付近の Ag 原子の自然電荷は増加 (正に変化) し、表面付近の Ag 原子の自然電荷は減少 (負に変化) することが分かった。

また、Ag27 と水素ガス (H_2) を反応させたところ、反応溶液の紫外可視吸収スペクトルが変化した。質量分析および NMR スペクトルより、2 分子の H_2 は Ag27 との反応によりプロトンと電子に解離することが分かった。XAFS による分析の結果、 H_2 との反応後に Ag27 の分子構造は保たれるが、反応前と比べて Ag27 を構成する Ag_{27} クラスタは還元されたことが分かった。そこで、 H_2 と反応前後の Ag27 の電子状態を量子化学計算により調べた。 H_2 と反応前の Ag27 の LUMO と LUMO+1 は Ag_{27} クラスタに非局在化しており、 Ag_{27} クラスタは還元されることが示唆され、Ag27 と H_2 の反応による紫外可視吸収スペクトルの変化は、 Ag_{27} クラスタの電子状態変化に起因すると考えられた。そこで、2 分子の H_2 との反応後の Ag27 の電子状態を調べるために、Ag27 の分子状タングステン酸化物の酸素原子近傍に 4 個の水素原子を付与した構造について、量子化学計算によって電子状態を調べた。その結果、 H_2 との反応後にはタングステン原子の自然電荷はほとんど変化しないが、 Ag_{27} クラスタの自然電荷が減少することが分かった。また、このナノ複合材料は、その H_2 解離特性と可視光応答性を利用することで、光触媒作用を示すことを見出した。

(3) 環状金属酸化物と銀ナノクラスターからなるナノ複合材料の合成と機能

1 nm の空隙を有する環状金属酸化物と金属イオンを有機溶媒中で反応させることにより、様々な金属イオンを環状金属酸化物の内部空隙に導入する手法を開発した。さらに、この合成法を応用して、環状金属酸化物と銀イオンの反応を温和な還元条件で行うことにより、明確な構造と電子状態を有する銀クラスターが生成することを見出した。特に、*N,N*-ジメチルホルムアミドを還元剤とすることで、 Ag_{30} クラスタが選択的に生成した。単結晶 X 線構造解析により Ag_{30} クラスタと環状金属酸化物からなる複合材料の分子構造を決定し、X 線吸収微細構造スペクトルおよび X 線光電子分光法により電子状態を決定した。この複合材料は、 Ag_{30} クラスタとその周囲の環状金属酸化物が協奏的に働くことで、 H_2 を電子とプロトンに解離することが可能であり、温和な反応条件において H_2 を還元剤として種々の有機基質を選択的に還元することを見出した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件（うち査読付論文 9件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Yonesato Kentaro, Yamazoe Seiji, Kikkawa Soichi, Yokogawa Daisuke, Yamaguchi Kazuya, Suzuki Kosuke	4. 巻 13
2. 論文標題 Variable control of the electronic states of a silver nanocluster <i>via</i> protonation/deprotonation of polyoxometalate ligands	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemical Science	6. 最初と最後の頁 5557 ~ 5561
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2SC01156E	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Koizumi Yoshihiro, Yonesato Kentaro, Yamaguchi Kazuya, Suzuki Kosuke	4. 巻 61
2. 論文標題 Ligand-Protecting Strategy for the Controlled Construction of Multinuclear Copper Cores within a Ring-Shaped Polyoxometalate	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 9841 ~ 9848
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.2c01029	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Xia Kang, Yatabe Takafumi, Yonesato Kentaro, Yabe Tomohiro, Kikkawa Soichi, Yamazoe Seiji, Nakata Ayako, Yamaguchi Kazuya, Suzuki Kosuke	4. 巻 61
2. 論文標題 Supported Anionic Gold Nanoparticle Catalysts Modified Using Highly Negatively Charged Multivacant Polyoxometalates	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 e202205873
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202205873	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Xia Kang, Yamaguchi Kazuya, Suzuki Kosuke	4. 巻 62
2. 論文標題 Recent Advances in Hybrid Materials of Metal Nanoparticles and Polyoxometalates	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 e202214506
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202214506	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yonesato Kentaro, Yamazoe Seiji, Yokogawa Daisuke, Yamaguchi Kazuya, Suzuki Kosuke	4. 巻 60
2. 論文標題 A Molecular Hybrid of an Atomically Precise Silver Nanocluster and Polyoxometalates for H ₂ Cleavage into Protons and Electrons	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 16994 ~ 16998
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202106786	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Sato Kai, Yonesato Kentaro, Yatabe Takafumi, Yamaguchi Kazuya, Suzuki Kosuke	4. 巻 28
2. 論文標題 Nanostructured Manganese Oxides within a Ring Shaped Polyoxometalate Exhibiting Unusual Oxidation Catalysis	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry -A European Journal	6. 最初と最後の頁 e202104051
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202104051	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yonesato Kentaro, Ito Hiroyasu, Yokogawa Daisuke, Yamaguchi Kazuya, Suzuki Kosuke	4. 巻 59
2. 論文標題 An Ultrastable, Small {Ag ₇ } ⁵⁺ Nanocluster within a Triangular Hollow Polyoxometalate Framework	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 16361 ~ 16365
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202008402	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Li Chifeng, Yamaguchi Kazuya, Suzuki Kosuke	4. 巻 60
2. 論文標題 Ligand Directed Approach in Polyoxometalate Synthesis: Formation of a New Divacant Lacunary Polyoxomolybdate [PMo ₁₀₀₃₆]7-	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 6960 ~ 6964
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202016642	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 SUZUKI Kosuke、MIZUNO Noritaka、YAMAGUCHI Kazuya	4. 巻 63
2. 論文標題 New Strategy for Precise Synthesis of Polyoxometalate Catalysts with Designed Active Sites	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the Japan Petroleum Institute	6. 最初と最後の頁 258 ~ 266
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1627/jpi.63.258	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計12件 (うち招待講演 8件 / うち国際学会 3件)

1. 発表者名 鈴木康介
2. 発表標題 ポリオキシメタレート of 酸素酸ユニット欠陥を利用した構造設計と反応性制御
3. 学会等名 第131 回触媒討論会特別シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Kosuke Suzuki
2. 発表標題 Synthesis and Properties of Atomically Precise Metal and Metal-Oxo Nanoclusters with Polyoxometalate Ligands
3. 学会等名 19th Korea-Japan Joint Symposium on Organometallic and Coordination Chemistry (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kosuke Suzuki
2. 発表標題 Synthesis and Catalysis of Multinuclear Metal and Metal-Oxo Clusters with Polyoxometalate Ligands
3. 学会等名 第72回錯体化学討論会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kosuke Suzuki
2. 発表標題 Synthesis and properties of atomically precise silver nanoclusters with polyoxometalates
3. 学会等名 8th Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC8) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kosuke Suzuki
2. 発表標題 Precise synthesis and catalysis of metal oxide nanoclusters
3. 学会等名 Joint symposium of Post Symposium of TOCAT9 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 鈴木康介
2. 発表標題 ポリオキシメタレート触媒の精密設計とその機能
3. 学会等名 触媒学会・触媒工業協会交流サロン (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 鈴木康介
2. 発表標題 ポリオキシメタレートの精密設計とその触媒作用
3. 学会等名 第128回触媒討論会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 鈴木康介
2. 発表標題 金属酸化物ナノクラスターの液相精密合成とその機能
3. 学会等名 第11回 酸化物研究の新機軸に向けた学際討論会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 米里 健太郎、屋内 大輝、山添 誠司、横川 大輔、鈴木 康介、山口 和也
2. 発表標題 銀ナノクラスター-ポリオキシメタレート複合分子の水素解離特性と触媒特性
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 米里 健太郎、鈴木 康介、山添 誠司、山口 和也
2. 発表標題 リング状ポリオキシメタレートに内包された銀ナノクラスターの逐次合成と構造変換
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 岡崎 尚志、米里 健太郎、鈴木 康介、山口 和也
2. 発表標題 合金ナノクラスターを導入したリング状ポリオキシメタレートの合成
3. 学会等名 日本化学会秋季事業 第10回CSJ化学フェスタ2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Kentaro Yonesato, Kosuke Suzuki, Kazuya Yamaguchi
2. 発表標題 Ultrastable Silver Nanoclusters Encapsulated within Trivacant Lacunary Polyoxometalates
3. 学会等名 錯体化学会第70回討論会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 金属ナノクラスター	発明者 鈴木康介, 山口和也, 水野哲孝, 米里健太郎	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2020-149361	出願年 2020年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関