

令和 5 年 6 月 6 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：20H02750

研究課題名（和文）レドックス型イオン結晶格子を利用した金属クラスターの創成と機能開拓

研究課題名（英文）Synthesis of functional metal clusters using redox-active ionic crystals

研究代表者

内田 さやか（Uchida, Sayaka）

東京大学・大学院総合文化研究科・准教授

研究者番号：10361510

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,900,000円

研究成果の概要（和文）：酸化還元活性なポリオキソメタレート(POM)を構成ブロックとした等構造な3つの多孔性イオン結晶を使用して小核銀クラスターを合成した。結晶を還元させたのち硝酸銀水溶液に浸漬すると結晶の細孔内部へ銀イオンが導入された。このとき、結晶を構成するPOMから電子を受けとることで生成された銀原子が、結晶内部で銀イオンと自己集合することで小核銀クラスターが形成された。得られたクラスターのサイズはPOMから銀イオンへの移動電子数と正の相関をもつことが示され、結晶の細孔内部で形成される小核銀クラスターのサイズが移動電子数という単一のパラメーターによって制御可能であることが本研究によって明らかにされた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

10個以下のごく僅かな数の銀原子の集合体である小核銀クラスターは、無数の銀原子の集合体である金属状銀とは異なり、サイズ（構成する原子の数）に強く依存した触媒活性・発光特性・電子的特性・磁気的特性を示すことから大きな関心を集めている。しかしながら小核銀クラスターは互いに凝集しサイズ成長しようとする傾向が強いため、保護配位子をもたずかつ空気中で安定な小核銀クラスターのサイズ制御された合成法は確立されていない。本研究により結晶の細孔内部で形成される小核銀クラスターのサイズが移動電子数という単一のパラメーターによって制御可能であることが明らかにされた。

研究成果の概要（英文）：We synthesized small silver clusters using three isostructural porous ionic crystals with redox-active polyoxometalate (POM) as a building block. When the crystals were reduced and then immersed in a silver nitrate solution, silver ions were introduced into the pores of the crystals. The silver atoms generated by receiving electrons from POM, self-assembled with the silver ions inside the crystal to form small silver clusters. The size of the clusters positively correlated with the number of electrons transferred from POM to silver ions, indicating that the size of the silver clusters formed in the pores of the crystal can be controlled by a single parameter, the number of transferred electrons.

研究分野：無機化学

キーワード：銀クラスター ポリオキソメタレート イオン結晶 発光特性

## 1. 研究開始当初の背景

数個から数 10 個の金属原子により構成される金属クラスターは、離散的な電子構造、特殊な原子配列、配位不飽和な原子をクラスター表面に多く有することから、バルク金属とは異なる電気伝導性、磁性、光学・触媒機能を示すことが知られている。金属クラスターの合成は気相/液相に大別され、それぞれ、清浄な単一サイズのクラスターが生成するがスケールは極小、スケールアップ可能だが分離精製は煩雑、といった長所/短所を持ち合わせる。金属クラスターは、バルクに対する表面原子の割合が大きいことから高い表面エネルギーを有し、シンタリング(成長・凝集)してしまう。そこで、ポリマーや配位子による保護、担体への担持による安定化がはかれるが、外部分子がクラスター部位に直接アクセスしづらいので内在する機能の一部が失われている。

## 2. 研究の目的

金属酸化物クラスターであるポリオキソメタレート(POM)の負電荷・還元電位・形状をパラメータとすると、金属クラスターの鑄型となるレドックス型イオン結晶の細孔構造と貯蔵電子数が制御され、イオン交換と POM から電子移動を介して細孔内に自発的に生成する金属クラスターの核数・幾何構造・電荷が規定されると期待される。この金属クラスターは、物質拡散が制限され電場勾配のある細孔内で保護無しに安定に存在でき、細孔構造と POM との協奏による触媒機能の発現が期待される。

## 3. 研究の方法

分子構造が同じだが組成(還元特性)が異なる POM を構成要素としたイオン結晶を合成し、塩化セシウム存在下、アスコルビン酸水溶液中で還元したのち、硝酸銀水溶液に漬けた。すると、銀クラスターが自発的に生成する。

## 4. 研究の成果

本研究では、酸化還元活性な POM ( $[PM_{18}O_{62}]^{6-}$ ) を構成ブロックとして用いた互いに等構造な 3 つの多孔性イオン結晶  $A_3[Cr_3O(OOCH)_6(etpy)_3]_3[P_2M_{18}O_{62}]$  ( $etpy = 4\text{-ethylpyridine}$ ,  $A = K$  or  $NH_4$ ,  $M = Mo$  or  $W$ , 以下この結晶を **A- $I_M$**  とする) を使用して小核銀クラスターを合成した。A- $I_M$  を還元剤(アスコルビン酸)により還元させたのち、硝酸銀水溶液に浸漬すると結晶の細孔内部へ銀イオンが導入された(図 1)。このとき、結晶を構成する POM から電子を受けとることで生成された銀原子が、結晶内部で銀イオンと自己集合することで、小核銀クラスターが形成された。発光測定(図 2)、X 線光電子分光、X 線吸収法等の結果から、得られたクラスターのサイズは POM から銀イオンへの移動電子数と正の相関をもつことが示され、結晶の細孔内部で形成される小核銀クラスターのサイズが移動電子数という単一のパラメーターによって制御可能であることが本研究によって明らかにされた。

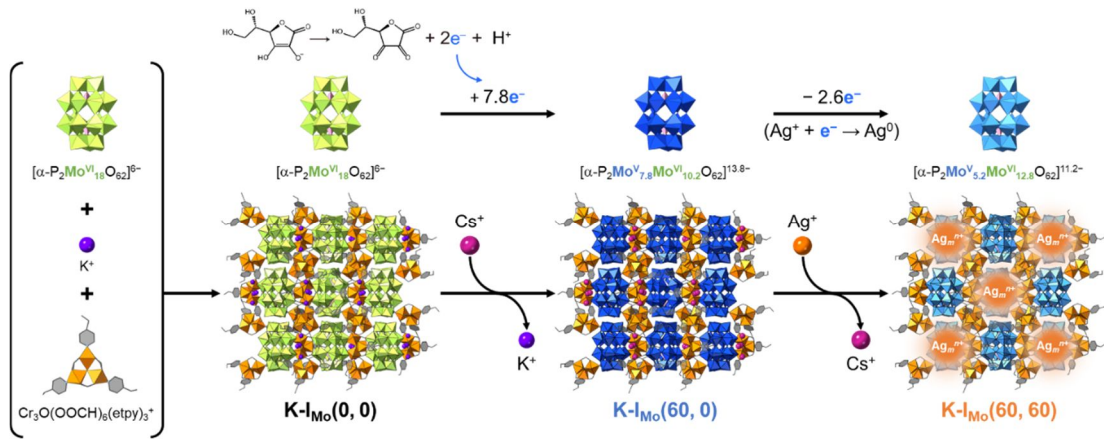


図1．イオン結晶の合成と銀クラスターの生成スキーム．

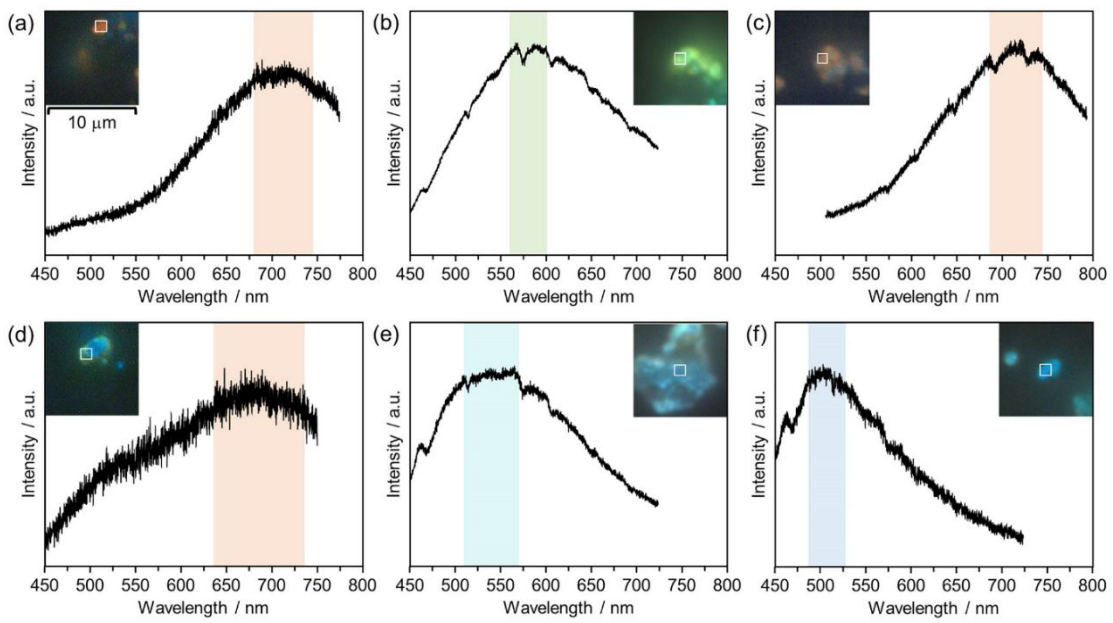


図2．銀クラスターの発光特性．3核が青，4核が緑，6核が赤色に発光する．

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 N. Haraguchi, N. Ogiwara, Y. Kumabe, S. Kikkawa, S. Yamazoe, T. Tachikawa, S. Uchida	4. 巻 -
2. 論文標題 Size-Controlled Synthesis of Luminescent Few-Atom Silver Clusters via Electron Transfer in Isostructural Redox-Active Porous Ionic Crystals	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Small	6. 最初と最後の頁 2300743
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/smll.202300743	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 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 1件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 原口 直哉, 内田 さやか
2. 発表標題 Dawson型ポリオキシメタレートを鋳型に利用した小核銀クラスターのサイズ制御された合成
3. 学会等名 錯体化学会第71回討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 原口 直哉, 荻原 直希, 内田 さやか
2. 発表標題 多孔性イオン結晶の内部空間を利用した小核銀クラスターの合成
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 黒崎 大誠, 荻原 直希, 内田 さやか
2. 発表標題 等構造な多孔性イオン結晶を用いた小核銀クラスターの合成
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 内田さやか
2. 発表標題 分子やイオンの吸着・輸送・変換機能を有する多孔性イオン結晶の創製
3. 学会等名 第128回触媒討論会（招待講演）
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔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
研究分担者	立川 貴士  (Takashi Tachikawa)  (20432437)	神戸大学・分子フォトサイエンス研究センター・准教授   (14501)	
研究分担者	野田 泰斗  (Yasuto Noda)  (00631384)	京都大学・理学研究科・助教   (14301)	

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
---------	---------