

超安定な極小サイズの銀ナノクラスターを開発 ～新しい触媒、光機能材料、抗菌・抗ウイルス剤などへの応用に期待～

1. 発表者：

鈴木 康介（東京大学大学院工学系研究科 応用化学専攻 准教授）
米里 健太郎（東京大学大学院工学系研究科 応用化学専攻 博士課程3年生）
伊藤 宏泰（研究当時：東京大学工学部 応用化学科 4年生）
横川 大輔（東京大学大学院総合文化研究科 広域科学専攻 准教授）
山口 和也（東京大学大学院工学系研究科 応用化学専攻 教授）

2. 発表のポイント：

- ◆微小な銀ナノクラスターは幅広い応用が期待される材料でありながら、その安定性に課題があった。
- ◆筒状に結合したタングステン酸化物の内部空間を利用することで、世界で初めてわずか7個の銀原子から構成される安定な銀ナノクラスターの合成に成功した。
- ◆化学品の効率的な合成を行うための触媒や、光機能材料、抗菌・抗ウイルス剤などへの応用が期待される。

3. 発表概要：

東京大学大学院工学系研究科の鈴木康介准教授、山口和也教授らの研究グループは、同大学院総合文化研究科の横川大輔准教授らと共同で、わずか7個の銀原子から構成される安定な銀ナノクラスター（注1）の開発に成功しました。

微小な銀ナノクラスターは、金属としての銀や単一の銀イオンとは全く異なる性質を示し、多様な触媒特性や物性の発現が期待される材料です。構造や電子状態が制御された銀ナノクラスターの合成が望まれています。数個の原子からなる銀ナノクラスターは安定性に課題があり、その合成や利用が困難でした。本研究では、筒状に結合した分子状タングステン酸化物（注2）の内部空間を利用することで、「超安定な極小サイズの銀ナノクラスター」の製造法を発見しました。これにより、銀原子が表面に露出しているにもかかわらず、前例のない高い安定性を示す銀ナノクラスターの開発が可能になりました。本成果により、銀ナノクラスターと金属酸化物を組み合わせた多様な構造や用途の材料設計ができるようになります。

今後、この新規材料を利用した能動的な反応制御による化学品の合成や、光機能材料、抗菌・抗ウイルス剤などへの応用が期待されます。

本研究成果は、7月10日にドイツ学術誌「Angewandte Chemie International Edition (アンゲヴァンテ・ケミー国際版)」のオンライン版に、Very Important Paper (重要論文) として掲載されました。

なお、本研究は、科学技術振興機構 (JST) 戦略的創造研究事業さきがけ研究領域「電子やイオン等の能動的制御と反応」(研究総括：関根 泰) における研究課題「金属酸化物クラスターによる多電子・プロトン移動触媒の創製」(研究者：鈴木 康介)、日本学術振興会科学研究費助成事業 (20H02749, 20H04659) 及び Core-to-Core Program による支援を受けて行われました。

4. 発表内容：

【研究背景】

数個～数百個程度の銀原子が集合して生成する銀ナノクラスターは、金属としての銀や単一の銀イオンでは実現できない特異な触媒特性や物性を示します。銀ナノクラスターは大きさや形によって多彩な性質を示すため、その構造を制御することにより新しい機能材料の開発が可能になると期待されます。特に、担体（注3）となる金属酸化物と複合化することにより、銀ナノクラスターと金属酸化物の協奏的・相補的な機能の実現が期待でき、工業合成化学における重要な触媒材料にもなります。しかし、微小な銀ナノクラスターは非常に不安定で容易に分解してしまうことが課題であり、構造や電子状態を精密に制御して銀ナノクラスターを合成し、安定に保持する手法が求められています。

分子状タングステン酸化物は、電子や水素イオンの受け渡しにおける独特な性質を示すことや高い安定性を示すことから触媒として重要な材料の1つとされています。特に、安定構造から一部が欠損した欠損型分子状タングステン酸化物は、様々な金属イオンと反応し、導入した金属種を安定化することができるため、さらに高活性・高選択的な物質変換を可能にする触媒の開発や、光機能材料などへの応用が期待されています。

【研究内容】

本研究では、世界で初めて、筒状の分子状タングステン酸化物の内部空間を利用して、わずか7個の銀原子から構成される「超安定な極小サイズの銀ナノクラスター」の製造法を発見しました。この銀ナノクラスターは銀原子が表面に露出しているにもかかわらず、固体状態だけでなく溶液中に溶解した状態においても、非常に高い安定性を示すことを見いだしました。

単結晶 X 線構造解析（注4）により、3個の欠損型分子状タングステン酸化物と銀イオンが反応することで、筒状タングステン酸化物が生成し、その内部に7個の銀原子から構成される銀ナノクラスターが生成したことが明らかになりました。この筒状タングステン酸化物の構造、及び7個の銀原子から構成されるクラスター構造は、いずれも世界で初めて見いだされた構造です。また、この銀ナノクラスターでは、銀原子が材料表面に露出していることが分かりました。このような配位子（注5）で保護されていない銀原子は、露出した銀原子を反応活性点とした触媒反応や、抗菌・抗ウイルス剤などへの応用に重要ですが、同時に銀クラスターの分解や構造変化の原因になります。しかし、今回合成した銀ナノクラスターは、有機溶媒中での紫外可視吸収スペクトル（注6）から、銀ナノクラスターの構造は1週間以上変化せず、非常に優れた安定性を持つことを見いだされました。銀ナノクラスターがかさ高いタングステン酸化物に囲まれることで、銀ナノクラスターの構造や電子状態が安定に保持されたと考えられます。これは、既存の銀ナノクラスターが溶液中では数日程度で分解してしまうことと比較しても、特筆すべきことです。また、この化合物の量子化学計算により、光に応答して銀ナノクラスターからタングステン酸化物への電子移動が起こることが見いだされ、2つの材料を複合化したことで初めて実現される特異な挙動が明らかになりました。

【今後の展開】

優れた安定性を示す銀ナノクラスターとタングステン酸化物の双方の機能や電子移動特性を生かして、化学反応を能動的に制御することにより、高付加価値の化学品合成が期待できます。また、これらの材料は、光機能材料、抗菌・抗ウイルス剤、センサーなどへの応用も期待されます。さらに、本研究の合成手法を応用し、構成元素の選択や構成原子数の制御を実現することで、様々な組成・構造・物性を有する新規材料を設計できるようになります。

5. 発表雑誌：

雑誌名：「Angewandte Chemie Internal Edition（アンゲヴァンテ・ケミー国際版）」

論文タイトル：An Ultrastable, Small $\{Ag_7\}^{5+}$ Nanocluster within a Triangular Hollow Polyoxometalate Framework

著者：Kentaro Yonesato, Hiroyasu Ito, Daisuke Yokogawa, Kazuya Yamaguchi, Kosuke Suzuki

DOI 番号：10.1002/anie.202008402

アブストラクト URL：<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/anie.202008402>

6. 問い合わせ先：

<研究に関すること>

東京大学大学院工学系研究科 応用化学専攻
准教授 鈴木 康介（スズキ コウスケ）

<JST 事業に関すること>

科学技術振興機構 戦略研究推進部 グリーンイノベーショングループ
嶋林 ゆう子（シマバヤシ ユウコ）

<報道に関すること>

東京大学大学院工学系研究科 広報室

科学技術振興機構 広報課

7. 用語解説：

（注1）銀ナノクラスター

数個～数百個程度の銀原子から構成される、数ナノメートル以下の大きさの銀化合物。

（注2）分子状タングステン酸化物

原子番号74の元素であるタングステンと酸素からなる分子状の化合物。

（注3）担体

微粒子の触媒を支える土台となる物質。

（注4）単結晶 X 線構造解析

化合物の単結晶に X 線を照射し、回折点を収集・解析することで構造を決定する方法。

（注5）配位子

一般に、溶液中での銀ナノクラスターの合成では、不安定な銀ナノクラスターを保護するために塩化物イオン、チオラート、ホスフィンなどの化学種を配位子として溶液中に共存させる。これらの化学種は銀ナノクラスター表面に結合し、銀クラスターの分解や凝集、構造変化を抑制する役割や、化学的・物理的な性質を制御する役割を担う。

（注6）紫外可視吸収スペクトル

物質が吸収する光の波長と吸光度を示すスペクトル。銀ナノクラスターの可視紫外吸収スペクトルは、銀ナノクラスターの構造や電子状態に大きく依存するため、構造や電子状態の安定性を評価する際に有用な分析手法の1つである。

8. 添付資料：

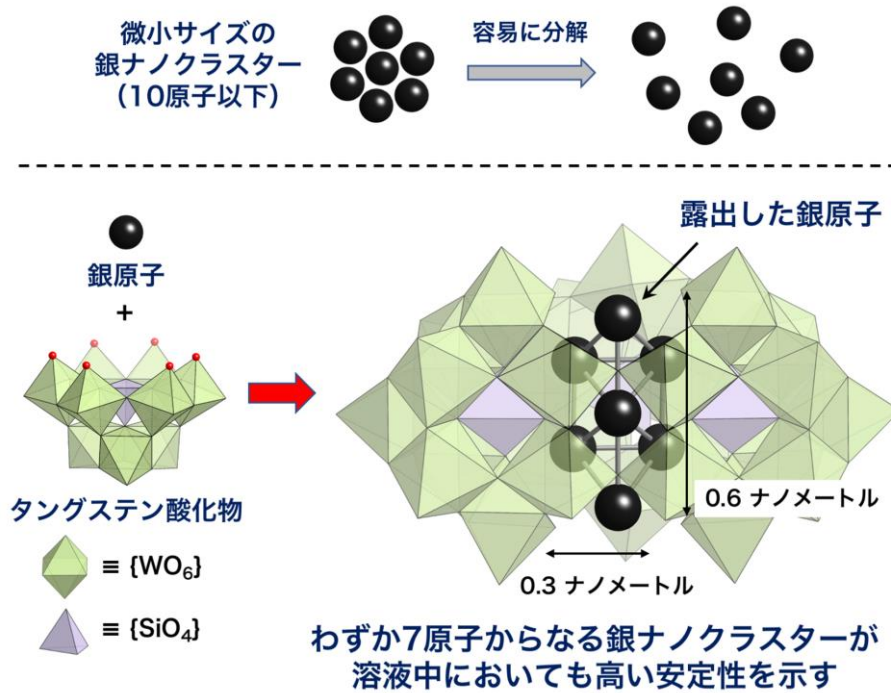


図1. 本研究成果の概要図

微小な銀ナノクラスターは安定性が極めて低いため容易に分解することが課題であった。本研究により、タングステン酸化物を筒状に縮合することで、その内部空間で7原子から構成される銀ナノクラスターを合成できる。生成した銀ナノクラスターは表面に露出した銀原子を有しているにもかかわらず、固体状態だけでなく溶液中においても極めて高い安定性を示す。

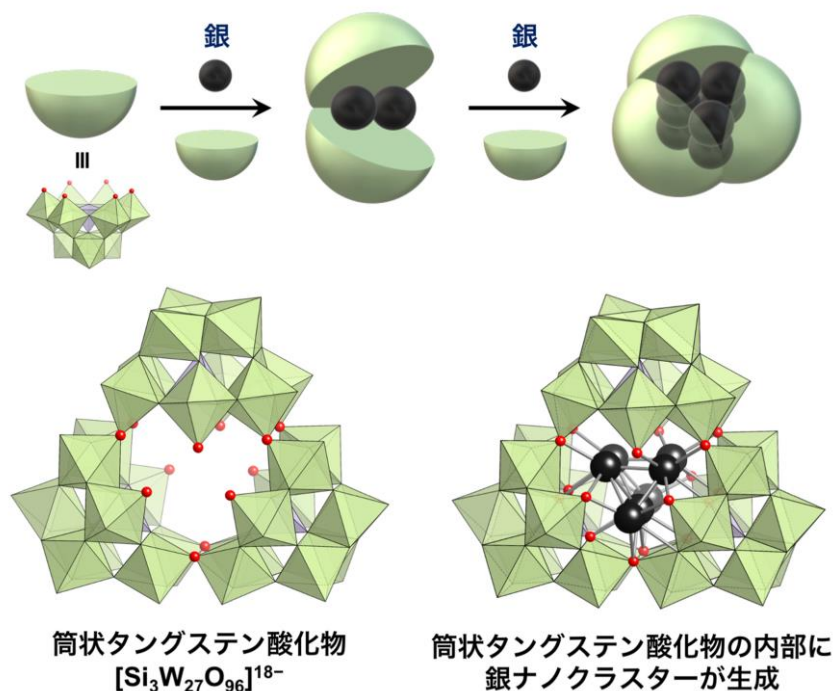


図2. 分子状タングステン酸化物と銀イオンが反応して銀ナノクラスターが生成するスキーム
分子状タングステン酸化物と銀イオンを反応させることで、銀イオンを鋳型として3個のタングステン酸化物が筒状に縮合する。この筒状タングステン酸化物の内部に銀ナノクラスターが生成する。

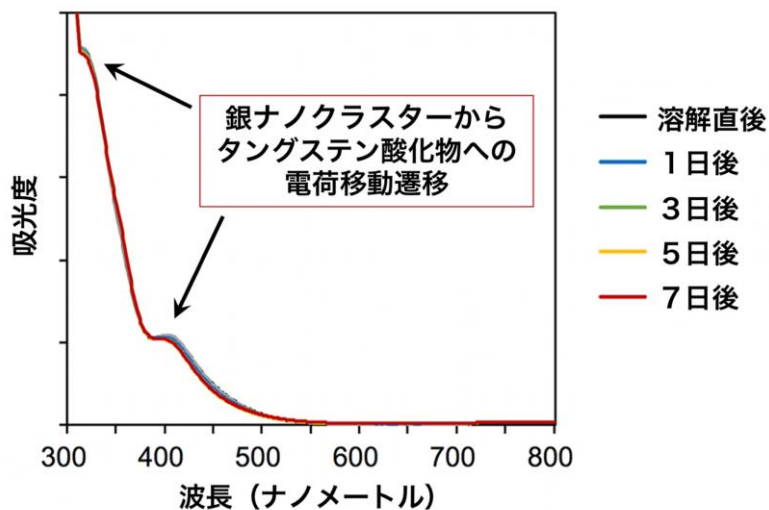


図3. 銀ナノクラスターの紫外可視吸収スペクトル

銀ナノクラスターの有機溶媒（アセトニトリル）中での紫外可視吸収スペクトルは、1週間経過してもほとんど変化しない。このことから、今回合成した銀ナノクラスターは溶液中で構造や電子状態が変化せず、極めて安定であることが分かる。また、量子化学計算より、320ナノメートル、420ナノメートル付近の吸収帯は、銀ナノクラスターからタングステン酸化物への電荷移動遷移に由来することが明らかになった。