

Press Release

2022 年 6 月 20 日

京都大学アイセムス（物質－細胞統合システム拠点）

東京大学大学院総合文化研究科

正電荷の酸化物クラスターの発見 酸触媒としての高い可能性

京都大学アイセムス 陰山 洋 連携主任研究者（兼 工学研究科教授）、同 阿部 竜 連携主任研究者（兼 工学研究科教授）、同 工学研究科 渡邊 雄貴 元大学院生、同 理化学研究科 金 賢得 助教、同 野田 泰斗 助教、東京大学大学院総合文化研究科 内田 さやか 准教授、東京工業大学フロンティア材料研究所 山本 隆文 准教授（元京都大学助教）は、米国 国立標準技術研究所、ロシア スコルコヴォ工科大学、ベルギー アントワープ大学との共同研究によって、正の電荷を帯びた酸化物クラスターをもつ新規化合物の合成に成功し、同物質が固体酸として優れた触媒になることを明らかにしました。これまで、酸化物クラスターの研究のほとんどは負の電荷をもつものに限られていたことから、本発見によって新たな機能材料としてのフロンティアが拓けました。

本研究で得られた水素、アンチモン、酸素、ヨウ素から構成される新物質は、光機能材料の探索過程で偶然得られました。ポリ酸と呼ばれる遷移金属酸化物クラスターのほとんどは、負の電荷をもつものに対し、最先端の構造解析法である電子線トモグラフィーなどを用いて決定された本物質のクラスターは正に帯電されていることが特徴です。このクラスターの表面に存在するプロトン（ H^+ ）が弱く結合することによって同物質は酸（プロトン）触媒として高い活性を示すことを発見しました。これまで、未開拓であった正電荷クラスター化合物を基点とした構造、組成制御には大きな発展のスペースがあることから、SDGs の目標 9（産業と技術革新の基盤をつくろう）の達成に資する触媒材料としての開発が期待されます。

本研究成果は、特別推進研究「水素イオンセラミクス」、戦略的創造研究推進事業 CREST「アニオン超空間を活かした無機化合物の創製と機能開拓」の一環として行われ、米国の科学誌 *Science Advances* 誌で米国時間 6 月 17 日に掲載されました。

1. 背景

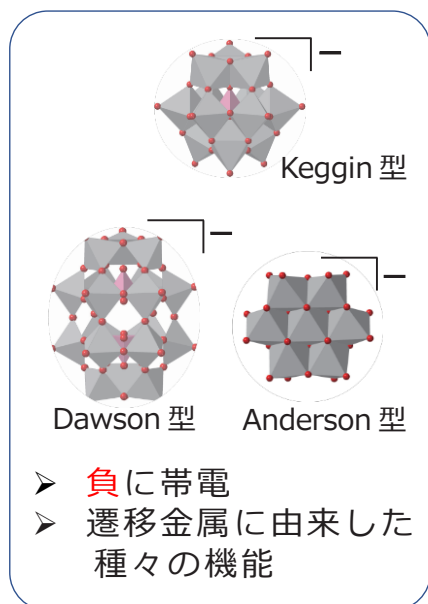
ポリ酸^{*1}と呼ばれる主に遷移金属と酸素からなる酸化物クラスターを含む化合物は、19 世紀の前半に初めて合成されて以来、触媒特性、光機能や生化学的作用などが発現することから、機能材料として多くの研究が行われてきました。図左に示すように Keggin 型、Anderson 型、Dawson 型などの代表的な酸化物クラスター^{*2}では、クラスター自身の元素置換が可能であるだけでなく、クラスターと組み合わせる原子や分子を変えることで膨大な種類の化合物が得られています。しかし、機能材料として研究されている酸化物クラスターのほとんどは共通して負電荷を有していました。

2. 研究内容と成果

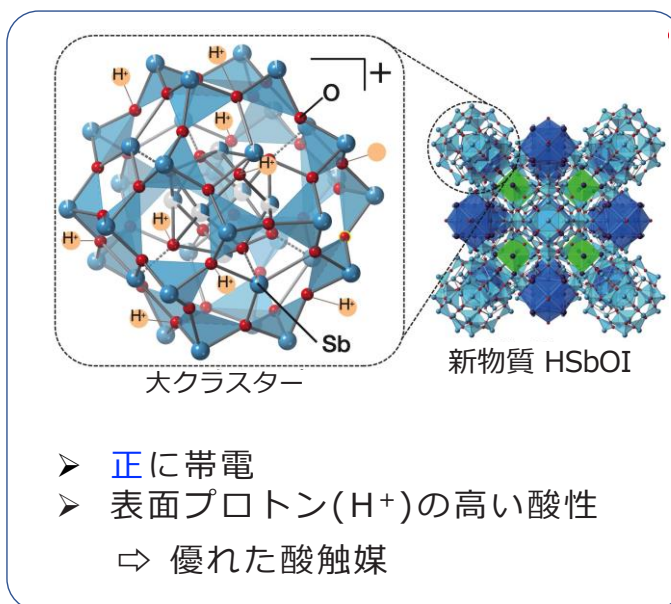
本研究に先立ち、陰山教授と阿部教授らは、酸素と塩素が共存する複合アニオン化合物が、可視光で水を分解して、水素と酸素を発生できる優れた半導体光触媒であることを 2016 年に京都大学よりプレスリリースしています^{※3}。さらなる光触媒活性の向上を目指して、塩素よりも電気陰性度が小さいためバンドギャップが小さく、さらに長波長の可視光を有効利用できることが期待できるヨウ素を含む複合アニオン化合物の検討を行なったところ、偶然にも水素、アンチモン、酸素、ヨウ素からなる新物質（以下、HSbOI と表記）を発見しました^{※4}。この新物質は、大、中、小の 3 つのクラスターから構成されていますが（図右）、このうち大クラスターは正の電荷を帯びているのが特徴です。これまで、莫大な研究がなされてきたポリ酸における酸化物クラスターは負の電荷をもっています。この大クラスターのもう一つの特徴は、その表面に存在するプロトン（ H^+ ）が非常に弱く結合していることです。実際、 1H 固体 NMR 測定によって表面プロトンの化学シフトの値は、固体超酸^{※5}として知られる Keggin 型ポリ酸やゼオライトのそれに匹敵し、これは第一原理計算によってもサポートされました。

そこで固体酸触媒としての活用を検討しました。典型的な酸触媒反応であるピナコール転位反応においては、トルエン中において、転化率 100%、ピナコールへの選択性が >99% と、固体触媒として著しく高い触媒性能を示しました。これは、よく知られたポリ酸 $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$ にも匹敵する結果です。また、Barbier-Grignard 反応^{※6}においても多孔性で大きな比表面積を有するメソポーラスシリカよりも高い触媒回転頻度^{※7}を示しています。この結果は、本物質には多孔性がなく反応が結晶表面でしか進行していないことを考えると驚くべき結果です。このように本物質は、酸触媒として非常に高い反応活性及び選択性をもつことから、これまで用いてきた酸触媒とは異なる新たな知見を与え、持続可能な開発目標（SDGs）の達成に資する触媒材料としての開発が期待されます。

従来の酸化物クラスターの例



本研究で得られた酸化物クラスター



また、本物質における結晶構造解析は、三次元電子線回折トモグラフィー（electron diffraction tomography; 3D-ED）を放射光 X 線回折と組み合わせることで行われました。3D-ED は、従来の単結晶構造解析において必要とされていた $100\mu m$ （100 分の 1mm）より小さな結晶サイズの試料においても構造決定が可能なため、近年有機物やタンパク質の構造解析手段として注目を集めています。本手法は、ポリ酸のような単位格子中に数百個の原子を含む酸化物クラスター物質（HSbOI では約 800 個）では初めて適用した例となります。今後、この手法を用いるこ

とで、これまで構造解析が困難であった材料も構造解析がなされ、新たな科学が切り開かれることが期待されます。

3. 今後の展開

新しい化合物や分子の発見がゲームチェンジャーとなり、これまでにない新しい研究分野を切り開くことは化学、物理のさまざまな分野でみられてきました。従来型の負電荷の酸化物クラスター物質では、元素置換や有機官能基の付加などクラスター自体の修飾や、様々なカチオンと組み合わせた複合体の形成により、様々な機能の探索が行われてきました。本研究で得られた正電荷をもつ酸化物クラスターでも同様の戦略（クラスターの修飾、アニオン性材料との複合化）によって、この酸化物クラスターを基調として様々な新物質が得られることが期待できるため、例えば、多孔性の導入による酸触媒としてのさらなる機能向上だけでなく、プロトン伝導性や電気・光応答などを複合的に利用した新しい機能が獲得できる可能性があります。

4. 用語解説

※1 ポリオキシメタレート（Polyoxometalate; POM）とも呼ばれる。

※2 Keggin型、Anderson型、Dawson型は、それぞれ $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ 、 $[H_x(M'O_6)_6M_6O_{18}]^{n-}$ 、 $[X_2M_{18}O_{62}]^{n-}$ （ $(M(M') = Mo, W, V, \text{など})$ 、 $X = S, P, Si$ など）の組成で表される酸化物クラスターを有する。

※3 酸フッ化物（ O^{2-} , F^- ）および酸窒化物（ O^{2-} , N^{3-} ）のような、単一の化合物に複数のアニオン種が含まれる無機固体の総称。2016年のプレスリリース（<https://www.kyoto-u.ac.jp/ja/research-news/2016-02-18-3>）では、酸塩化物（ O^{2-} , Cl^- ）が優れた可視光触媒になることを報告した。

※4 単位格子当たりの組成は $H_{51}Sb_{143}O_{200}I_{80}$ （ $Z = 4$ ）と表される。ただし、水和水を除いた。大、中、小のクラスターごとに分けると $[H_{10.7}Sb_{32.1}O_{44}][H_{2.1}Sb_{2.1}O_6][Sb_{0.76}I_6]_8 \cdot 25H_2O$ と記述される。

※5 100%硫酸よりも酸性が強い酸のうち、室温で固体状態のもの。硫酸処理ジルコニアやヘテロポリ化合物（ $Cs_{2.5}$ ）などが知られている。

※6 環境に優しい水中での反応が可能な C-C結合形成反応。典型的な酸触媒反応の一つである。

※7 Turn over frequency (TOF)と呼ばれる、触媒の重要な特性値の一つ。触媒 1 分子が単位時間あたりに生成物に変換できる分子数の最大値である。

5. 研究プロジェクトについて

本研究は、特別推進研究「水素イオンセラミクス」（22H04914）、科学技術振興機構 戦略的創造研究推進事業 CREST「アニオン超空間を活かした無機化合物の創製と機能開拓」（JPMJCR1421）の一環として行われました。

6. 論文タイトル・著者

Polyoxocationic antimony oxide cluster with acidic protons

（参考訳：酸性プロトンをもつカチオン性のアンチモン酸化物クラスター）

著者：Yuki Watanabe, Kim Hyeon-Deuk, Takafumi Yamamoto, Masayoshi Yabuuchi, Olesia M. Karakulina, Yasuto Noda, Takuya Kurihara, I-Ya Chang, Masanobu Higashi, Osamu Tomita, Cedric Tassel, Daichi Kato, Jingxin Xia, Tatsuhiko Goto, Craig M. Brown, Yuto Shimoyama,



Naoki Ogiwara, Joke Hadermann, Artem M. Abakumov, Sayaka Uchida, Ryu Abe, and Hiroshi Kageyama

Science Advances | DOI: [10.1126/sciadv.abm5379](https://doi.org/10.1126/sciadv.abm5379)