本件につきましては、令和８年 11 月 20 日（金）12 時以降の報道としていただきますようお願いいたします。

広島大学　UTokyo　産総研 ともに挑む。つぎを創る。

【本件リリース先】
文部科学記者会、科学記者会、広島大学関係報道機関、大学記者会（東京大学）、経済産業記者会、経済産業省ペンクラブ、中小企業庁ペンクラブ、資源記者クラブ、筑波研究学園都市記者会

NEWS　RELEASE

令和８年 11 月 19 日

結晶の中にある小さな孔の正体は「分子の抜け跡」だった！
-初めて報告されてから 200 年、結晶内部の孔（あな）ができる仕組みを初めて実証-

論文掲載

【本研究成果のポイント】

１．特殊な無機分子（ケギン型シリコタングステート（※1）のアンモニウム塩）が規則正しく並んだ結晶について、内部の構造を詳しく調べることができる大きな単結晶（※2）の作製に成功しました。

２．結晶の中で本来あるはずの分子（シリコタングステート分子）の 25%が欠けており、その「分子の抜け跡」が直径約１ナノメートル（10 億分の１メートル）の非常に小さな孔になっていることを明らかにしました。

３．この小さな孔は、湿度が低い環境でも水分を取り込み、水素イオン（プロトン）の移動を助けることがわかりました。この発見は、触媒、燃料電池やセンサーなどに利用できる新しい材料の開発につながると期待されます。

【論文情報】

タイトル：“Visualizing Microporosity Generated by Polyanion Vacancies in Single Crystals of $(NH_4)_4[SiW_{12}O_{40}]$”

著者：Sugiarto, M. Miyamoto, Y. Yamada, T. Iwano, N. Hiyoshi, S. Uchida, M. Sadakane

掲載雑誌：*Small*

掲載年月日：2026 年 11 月 20 日（金）12 時（日本時間）

DOI：10.1002/smll.76365

【概要】

広島大学大学院先進理工系科学研究科のスギアルト助教と定金正洋教授、東京大学大学院総合文化研究科の内田さやか教授、産業技術総合研究所 化学プロセス研究部門の日吉範人研究グループ付らの研究グループは、特殊な無機分子が規則正しく並んだ結晶について、その内部に存在する非常に小さな孔がどのように形成されるのかを初めて明らかにしました。

研究グループが調べたのは、「ケギン型シリコタングステート」と呼ばれる無機分子からなる物質です。この物質には、直径約 1 ナノメートル（10 億分の 1 メートル）の小さな孔が存在することが知られていましたが、その孔がどのようにできるのかは長年の謎でした。

1998 年には、結晶の中で本来あるはずの巨大な無機分子が部分的に欠けるという考え方が提案されていました。しかし、結晶内部を詳しく調べるために適した大きさと品質を持つ単結晶を作ることが難しく、これまで証明されていませんでした。

今回、研究グループは、詳細な分析が可能な大きな単結晶の作製に成功しました。その内部を X 線や電子顕微鏡などで詳しく調べた結果、本来、分子が存在するはずの場所の約 25%で分子が欠けており、その「分子の抜け跡」が小さな孔になっていることを明らかにしました。これにより、約 30 年前に提案された仕組みを初めて実証しました。

さらに、分子が欠けた場所は結晶全体に均一に分布しているのではなく、特定の方向に沿って集まっていることもわかりました。また、こうしてできた孔は、湿度が低い環境でも水分をすばやく取り込み、水素イオン（プロトン）が移動するための経路として働くことが確認されました。

一般に、材料の内部で原子や分子が欠けている状態は「欠陥」と捉えられます。しかし、今回の研究では、分子が欠けることで生まれた空間が、物質に役立つ機能をもたらすことが示されました。

本成果は、こうした「分子の抜け跡」を積極的に利用することで、燃料電池に用いる水素イオン伝導材料や固体触媒材料、特定の物質を取り込んで分離する技術、センサーなどの新しい機能性材料の開発につながることが期待されます。

本研究成果は、国際学術誌「Small」に、11 月 20 日に掲載される予定です。

【背景】

分子を取り込む「小さな孔」を持つ材料：

内部に微小な孔を持つ多孔質材料（※3）は、孔の中に分子を取り込んだり、分子の大きさによって選別したりできるため、触媒、ガス貯蔵、分離、イオン交換、センサーなど、幅広い分野で利用されています。

代表例として、無機酸化物材料のゼオライトや、金属イオンと有機分子からつくられる金属有機構造体（MOF）があります。これらの材料では、原子や分子が規則正しく組み上がることで、孔が形成されます。完全に規則正しい構造だけでなく、ゼオライトや MOF の骨格の原子の一部が欠けた「欠損」を起こし、その空間がつながって欠損の多い領域を形成することが知られています。ただし、結晶中の分子が欠損して安定な細孔を持つ例はほとんどありません。

巨大な無機分子から成る結晶：

本研究で扱ったポリオキソメタレートは、タングステンやモリブデンなどの金属と酸素からなる、直径約 1 nm の巨大な無機分子です。その一種であるケギン型シリコタングステート$[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$は、シリコン原子を中心として、その周囲をタングステンと酸素からなる骨格が取り囲んだ構造を持ちます。

ポリオキソメタレートは今からちょうど 200 年前にスウェーデンの Berzelius によって報告されました。またケギン型ポリオキソメタレート（※4）のアンモニウム塩やセシウム塩の一部が、直径 2 nm 未満のミクロ細孔（※5）を持つことは、1950 年代からガスや有機分子の吸着実験によって知られていました。さらに、ケギン型リンバナドモリブデート$[PMo_{11}VO_{40}]^{4-}$は、不均一触媒として工業的にも利用されており反応に関わる細孔の理解は重要です。しかし、その孔がどこに存在するのかは明確ではありませんでした。

約３０年前に提唱された「分子欠損モデル」：

$[PMo_{11}VO_{40}]^{4-}$や$[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$のように電荷が４価のケギン型分子では、従来想定されていた立方晶の単位格子に、分子と対イオンを電気的に中性となるように隙間なく配置することができません。この問題を説明するため、ドイツの Schlögl らは 1998 年、$[PMo_{11}VO_{40}]^{4-}$のセシウム塩について、結晶中のポリオキソメタレート分子の 25%が欠損するというモデルを提案しました。

しかし、これらの物質は通常、微細な結晶の集合体として得られます。結晶粒子間の隙間の影響を排除できる数十 μm 以上の大型単結晶を作製することが難しく、このモデルを直接検証できない状態が約 30 年間続いていました。

【研究成果の内容】

１．構造解析に適した大型単結晶を作製：

ケギン型シリコタングステートのアンモニウム塩について結晶化条件を検討し、大型単結晶を得ることに成功しました。大型単結晶を用いることで、微小な結晶粒子同士の隙間による影響を抑え、結晶内部に本来備わっている孔を直接調べることが可能になりました。

２．シリコタングステート分子の 25%が欠損：

単結晶 X 線構造解析（※6）を含む様々な分析の結果、結晶中のシリコタングステート分子の占有率は 75%であり、本来存在する位置の 25%で分子が欠損していることが分かりました。これは、1998 年に Schlögl らが$[PMo_{11}VO_{40}]^{4-}$のセシウム塩について提案した構造モデルと一致します。すなわち、結晶内部のミクロ細孔は、分子間にもともと存在する小さな隙間ではなく、直径約 1 nm のシリコタングステート分子全体が抜けた空間であることが明らかになりました。

３．欠損はランダムではなく、集まって存在：

粉末 X 線回折および透過電子顕微鏡による観察から、欠損サイトは結晶の{111}面（※7）に平行に並び、複数の欠損が集まった領域を形成することが分かりました。したがって、結晶内部は均一ではなく、「欠損の少ない領域」と「欠損の多い領域」に分かれていると考えられます。

４．低湿度でも水を取り込み、プロトンを運ぶ：

分子欠損によって形成されたミクロ細孔は、湿度が低い環境でも水分子をすばやく取り込みました。細孔内に取り込まれた水分子は、プロトンが移動するための経路として働きます。

その結果、$(NH_4)_4[SiW_{12}O_{40}]$は、低湿度条件でもプロトン伝導性（※8）を示しました。一般に、プロトン伝導材料は湿度の低下によって性能が低下しやすいため、低湿度でも水を保持できる細孔は、燃料電池や湿度センサーなどに用いる材料を設計するうえで重要です。

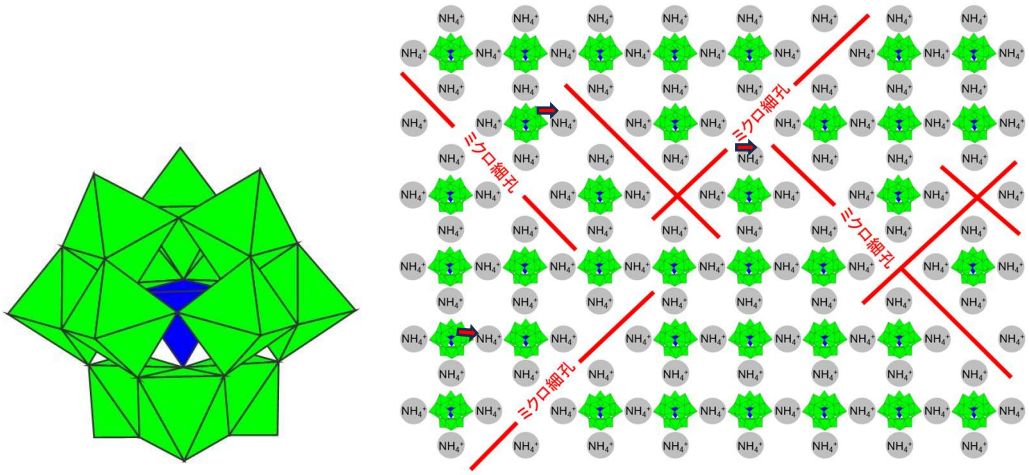
【今後の展開】

今後は、細孔の欠損量と分布を制御する方法を検討します。欠損の量だけでなく、欠損同士がどのようにつながっているかを制御できれば、取り込める分子の大きさや量、結晶内での移動速度を調節できると期待されます。

また、今回の手法を異なる電荷や元素組成を持つケギン型ポリオキソメタレートに展開します。これにより、分子の電荷、対イオン、分子欠損およびミクロ細孔の関係を体系的に明らかにします。さらに、欠損由来の細孔に水、ガス、有機分子などを選択的に取り込ませることで、高性能触媒、高性能プロトン伝導材料、吸着分離材料およびセンサー材料への展開を目指します。

「欠陥をなくす」のではなく、「欠損を機能する空間として設計する」という考え方により、新しい無機多孔質材料の開発につながることが期待されます。

【参考資料】



ケギン型ポリオキソメタレートとミクロ細孔モデル

【用語解説】

（※1）ケギン型シリコタングステート：
シリコン、タングステン、酸素からなる、直径約 1 ナノメートルの無機分子です。「ケギン型ポリオキソメタレート」と呼ばれる物質の一種で、中心にあるシリコン原子をタングステンと酸素が取り囲む構造を持ちます。

（※2）単結晶：
原子や分子が規則正しく並んだ、一つながりの結晶です。複数の小さな結晶が集まったものとは異なり、内部の構造を詳しく調べることができます。

（※3）多孔質材料：
内部に多数の小さな孔を持つ材料です。孔の中に気体や液体の分子を取り込むことができ、ガスの貯蔵や分離、触媒などに利用されています。

（※4）ケギン型ポリオキソメタレート：
タングステンやモリブデンなどの金属原子と酸素原子からなる、直径約 1 nm の無機分子です。中心原子の周囲を金属-酸素骨格が取り囲む構造を持ちます。本研究で用いた$[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$では、1 個のシリコン、12 個のタングステン、40 個の酸素から一つの巨大な陰イオンが構成されています。

（※5）ミクロ細孔：
直径 2 nm 未満の非常に小さな孔です。1 nm は 10 億分の 1 m です。分子と同程度の大きさであるため、特定の分子だけを取り込む吸着や分離に利用できます。

（※6）単結晶 X 線構造解析：
規則正しく並んだ一つの結晶に X 線を照射し、得られた回折パターンから、結晶内部の原子や分子の配置を決定する方法です。精密な解析には、十分な大きさと品質を持つ単結晶が必要です。

（※7）{111}面：
立方体型の結晶を斜めに横切る結晶面の一つです。本研究では、シリコタングステート分子の欠損がこの面に平行に並ぶことが分かりました。

（※8）プロトン伝導：
水素イオンに相当するプロトン（H^+）が物質中を移動する現象です。燃料電池、電解装置、化学センサーなどに関係する重要な性質です。

【お問い合わせ先】

（研究に関すること）
広島大学大学院先進理工系科学研究科　応用化学プログラム
教授　定金 正洋
Tel：082-424-4456
E-mail：sadakane09@hiroshima-u.ac.jp

東京大学大学院総合文化研究科
教授　内田 さやか
Tel：03-5454-6600
E-mail：csayaka@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

産業技術総合研究所　化学プロセス研究部門
研究グループ付　日吉 範人
Tel：050-3522-8290
E-mail：n-hiyoshi@aist.go.jp

（広報に関すること）
広島大学　広報グループ
Tel：082-424-4518
E-mail：koho@office.hiroshima-u.ac.jp

東京大学　教養学部等総務課　広報・情報企画チーム
Tel：03-5454-6306
E-mail：koho-jyoho.c@gs.mail.u-tokyo.ac.jp

産業技術総合研究所　ブランディング・広報部 報道室
E-mail：hodo-ml@aist.go.jp

発信枚数：Ａ４版　５枚