

2025 年 7 月 14 日

報道機関 各位

国立大学法人東北大学

銅ナノ粒子触媒の原子レベルでの電荷状態制御に成功

— 脱炭素社会に貢献する高活性・高安定な CO₂還元触媒開発の指針に —

【発表のポイント】

- 原子レベルの緻密な設計により、特異な電子構造を有する粒径約 1 nm の超微細な金属ナノ粒子（ナノクラスター^{（注1）}）の精密合成に成功しました。
- 得られた新規ナノクラスターは、一般に不安定とされる電子構造を持ちながらも、電気化学的二酸化炭素（CO₂）還元^{（注2）}触媒として高い構造安定性を示すことが明らかになりました。
- 原子レベルでの幾何構造と電子構造の精密制御により、高い活性と高い耐久性を両立する触媒の開発が可能となり、脱炭素社会の実現に貢献することが期待されます。

【概要】

カーボンニュートラル社会の実現に向け、再生可能エネルギーを利用して CO₂を有用な有機化合物に変換する「電気化学的 CO₂還元反応（CO₂RR）」は、非常に注目されている技術です。この反応の高効率化と生成物の選択率^{（注3）}制御には、優れた電極触媒の開発が不可欠です。

東北大学多元物質科学研究所の根岸雄一教授、川脇徳久准教授、Sourav Biswas 助教、同大学院理学研究科の神山真帆 大学院生、東京理科大学大学院理学研究科修士課程の新行内大和 大学院生（研究当時）、尾上雅季 氏、米国ヴァンダービルト大学の De-en Jiang 教授らの共同研究グループは、粒径約 1 nm の極微細な銅（Cu）ナノクラスター（NC）「Cu₂₃NC」の精密合成に成功しました。

このナノクラスターは、これまで触媒構造を不安定化させると考えられていた 0 価の Cu を含みながらも、独自の構造設計によって高い安定性を確保しており、CO₂還元反応において優れた触媒性能を発揮することが明らかになりました。

本研究成果は、2025 年 6 月 26 日（米国時間）公開の米国化学会誌 Journal of the American Chemical Society に掲載されました。

【詳細な説明】

研究の背景と意義

大気中への二酸化炭素（CO₂）排出量の増加は、地球温暖化や気候変動に大きな影響を与えていることが多くの研究により明らかになっています。そのため、CO₂の排出量を実質的にゼロのカーボンニュートラル達成が急がれます。CO₂削減の手段の一つとして注目される電気化学的 CO₂還元は、再生可能エネルギー由来の電力を用いて CO₂を常温常圧下において有用な炭化水素化合物に変換できるため、CO₂を資源化することが可能であり、カーボンニュートラルの達成に向けて重要な技術の一つとされています。

しかし、このような CO₂還元の高活性化と選択率制御のためには、反応を促進する電極触媒の更なる開発が必要不可欠です。銅（Cu）は CO₂を還元して様々な炭化水素化合物を生成しうる触媒用の金属として知られています。銅触媒の中でも最近注目を集めているのが、配位子により保護され、原子レベルでの精密合成可能な原子の集合体であるナノクラスター（NC）です。Cu NC は特殊な幾何・電子構造を有することから、主たる CO₂還元生成物やその選択率を制御することが可能です。一方で、現在報告されている多くの Cu NC は 1 価の Cu のみで構成されており、0 価の Cu を含む Cu NC は、その低い安定性のため触媒応用は困難であり、報告例は非常に限られています。そのため、電子構造が CO₂還元活性にどのような影響を与えるかを探ることには、今後の触媒設計の指針を得るために大きな意義があると言えます。

このような背景から、本研究グループでは、原子レベルでの幾何・電子構造の設計により、特殊な電子構造を有しながら安定な Cu NC の合成し、その CO₂還元触媒活性を評価することで電子構造による CO₂還元を与える影響の調査を試みました。

今回の取り組み

本研究では、従来では Cu NC の構造を不安定化させ得る 0 価の Cu を有するにもかかわらず、優れた構造安定性をもつ新規 Cu NC の創成に成功しました。具体的には、Cu NC 合成における、還元時の条件を緻密に制御することで、0 価の Cu を有するが、それにもかかわらず、優れた構造安定性をもつ新規 Cu NC 「Cu₂₃ NC」〔Cu₂₃H₄(SC₇H₇)₁₈(PPh₃)₆〕：SC₇H₇ = *p*-toluenethiolate, PPh₃ = triphenylphosphine の精密合成に成功しました。結晶構造を解析した結果、2 つの Cu₁₂ 量体（Cu₁₂H₂(SC₇H₇)₇(PPh₃)₃）が中心の 0 価の Cu 原子を共有して融合し、この融合部分を 4 つの SC₇H₇ で保護した構造を有していることが明らかになりました（図 1）。

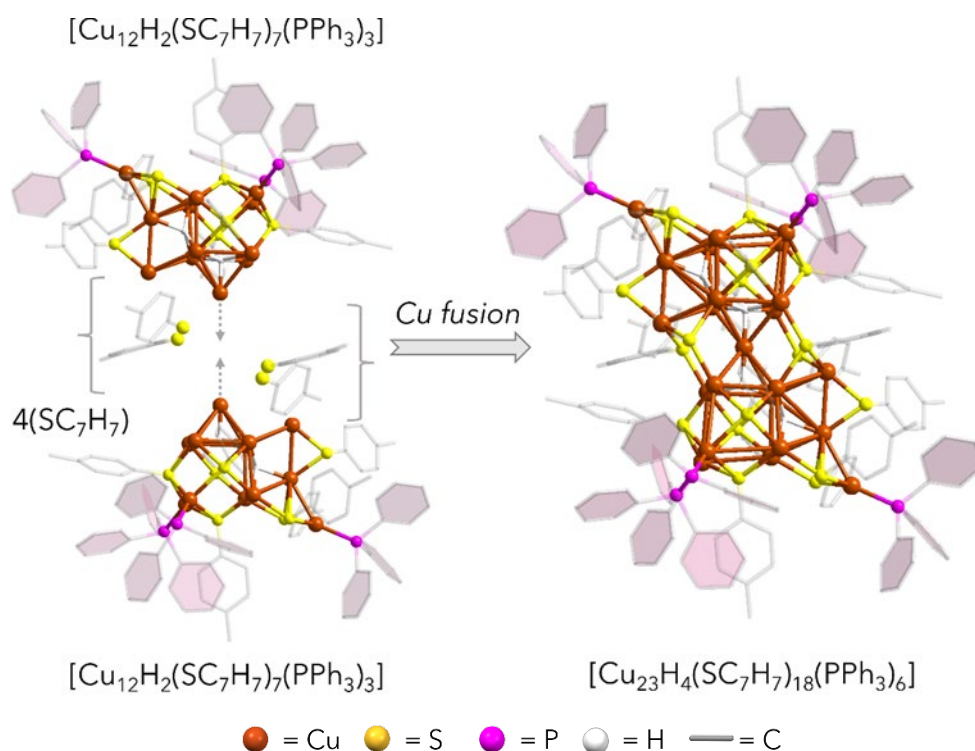


図 1. Cu_{23} NC の幾何構造（配位子の水素（H）原子は省略）

この幾何構造について詳しく見ると、格子内に-1 価の水素イオンであるヒドリド (H^-) が存在しており、この存在により Cu-Cu 結合が強化されています。さらに、外側に位置する配位子間に働く相互作用が全体をパッキングしており、Cu NC の構造を不安定化させ得る 0 価の Cu を有しながらも、高い構造安定性を示すことが期待されます。

そこで、今まで 0 価の Cu を含む Cu NC では、その安定性の低さから困難であった触媒応用を試みました。 Cu_{23} NC をカーボンプラック (CB) 上に担持させ、 CO_2 流通下において定電位電解を行い、生成物のファラデー効率^(注4)を求めました (図 2)。その結果、-1.2 V vs. 可逆水素電極電位 (RHE) においてギ酸 (HCOOH) が約 26%、一酸化炭素 (CO) が約 2.6% の選択率で生成することが明らかとなりました。

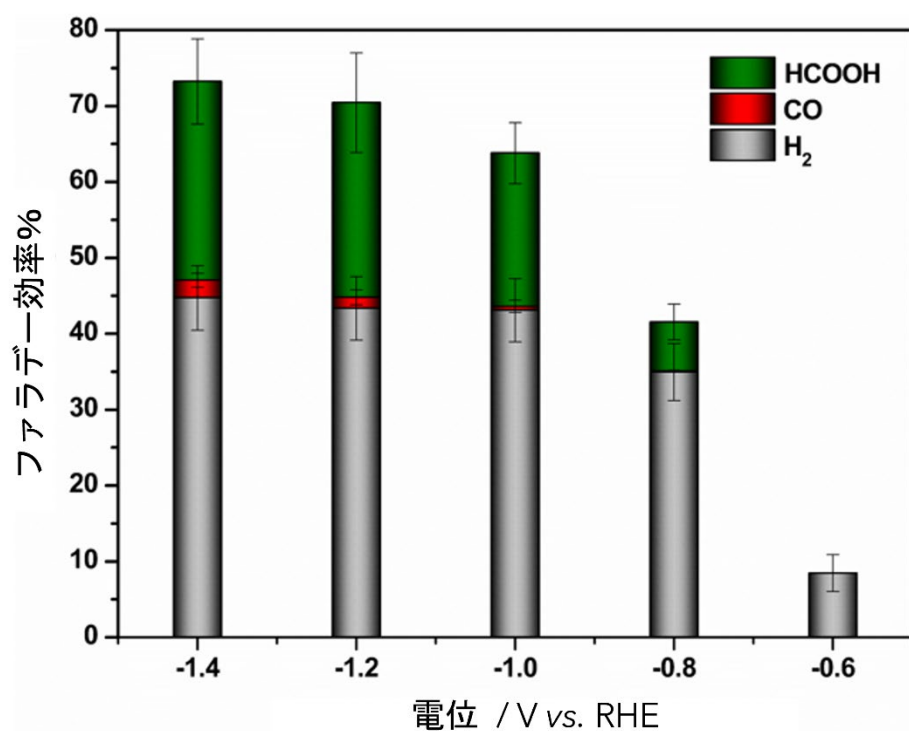


図 2. Cu₂₃ NC の各電位におけるファラデー効率

主な生成物として HCOOH が生成したことについて、密度汎関数理論 (DFT) 計算^(注5)により検討したところ、アンテナ状の Cu₃ ユニットが両側に結合することで形成されている中空の三角柱状サイトが水素吸着と CO₂ 還元活性中心であることが確認されました (図 3.ab)。CO₂ 還元における主な 2 つの反応経路を比較すると、*CO の生成に比べて *HCOOH の生成に対して優位であることが明らかとなりました (図 3.c)。この DFT 計算の結果は実験結果ともよく一致しており、Cu₂₃ NC が CO よりも HCOOH 生成を選択的に促進することを強く裏付けています。

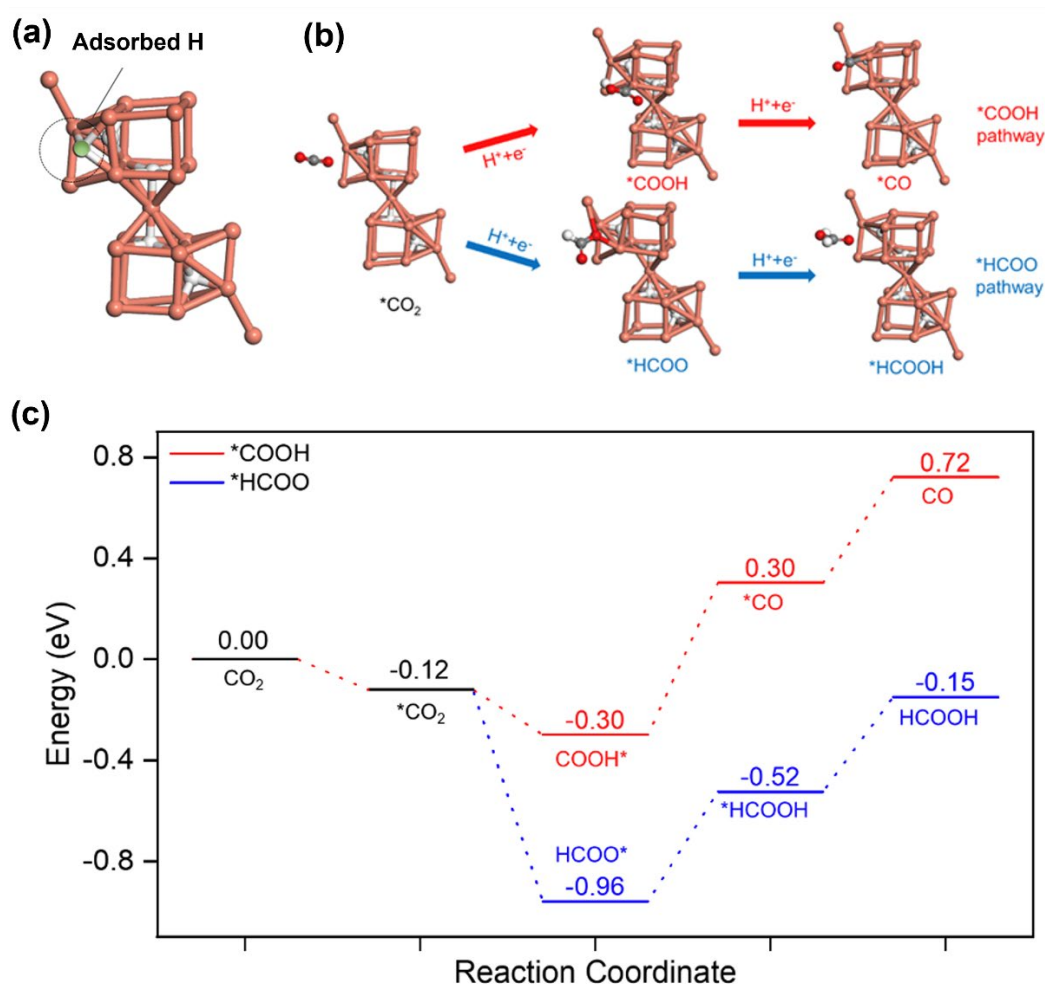


図 3. (a) 活性部位における水素の吸着、(b) Cu₂₃ NC の活性部位における反応物・中間体・生成物の DFT 最適化吸着構造、(c) CO₂ 還元における 2 つの反応経路の DFT 計算によるエネルギープロファイル

さらに、Cu K 端における *in-situ* での X 線吸収微細構造解析^(注6) により、電気化学測定中の Cu₂₃NC の構造安定性を調査しました。電気化学測定前と電気化学測定中の Cu₂₃ NC 担持電極触媒 (Cu₂₃/CB) のフーリエ変換広域 X 線微細吸収構造 (FT-EXAFS) 解析の結果、電気化学測定中 Cu と配位子との結合は維持されており、NC の凝集生じていないことから、Cu₂₃ NC の構造はおおよそ維持されていることが明らかになりました (図 4)。従来、0 価の Cu を有する Cu NC は、その不安定さから触媒応用が困難であったが、Cu₂₃ NC は電気化学測定中、高い構造安定性を示したことは、注目すべき結果であると言えます。

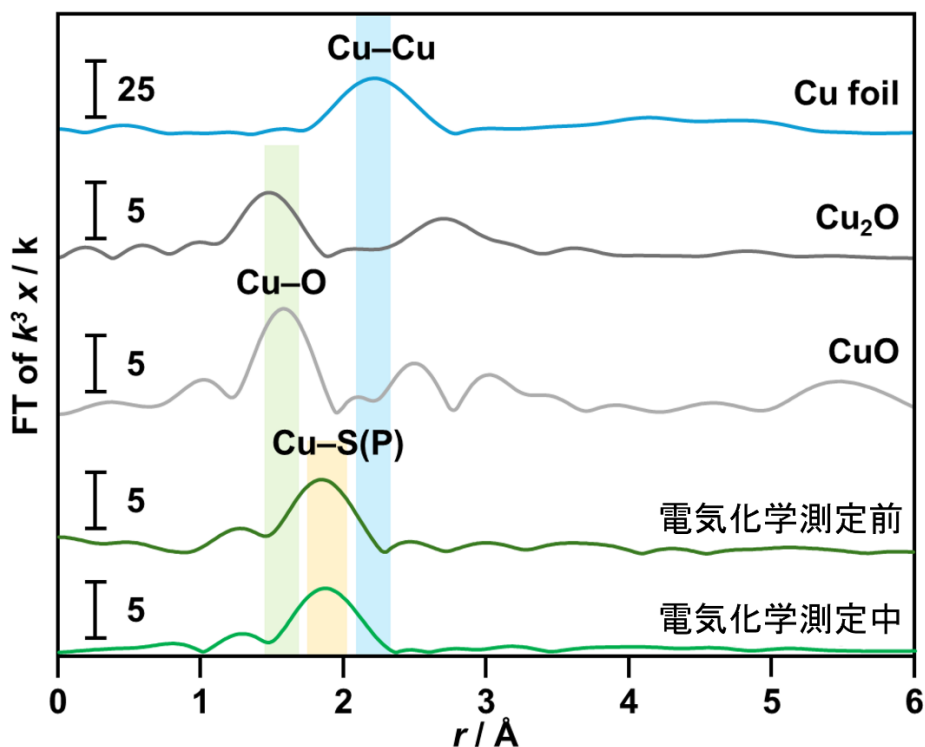


図 4. 標本 (Cu foil, Cu₂O, CuO) と電気化学測定前と電気化学測定中の Cu₂₃/CB の FT-EXAFS スペクトル

以上のように、本研究グループでは、幾何構造を緻密に制御し設計することにより、従来では Cu NC の構造を不安定化させ得るとされる 0 価の Cu を有するにもかかわらず、優れた構造安定性をもつ新規 Cu NC (Cu₂₃ NC) の創成に成功しました。得られた Cu₂₃ NC は、格子内のヒドリドの存在や配位子間に働く相互作用によって安定化が生じており、電極触媒に応用すると電気化学測定中においても高い構造安定性を示すことが明らかになりました。

今後の展開

幾何・電子構造を緻密に制御し設計することで、特殊な電子構造を有しながらも、高い構造安定性を示す Cu NC を作り出すことが可能です。電子構造は CO₂ 還元触媒を設計するうえで重要であり、電極触媒を原子レベルで精密に設計することにより、高活性かつ高選択的な CO₂ 還元が可能となり、今後の脱炭素社会の実現に一步近づくことが期待されます。

【謝辞】

本研究は、日本学術振興会科研費 (JP24K01459、JP23KK0098、JP23H00289、JP22K19012)、新学術領域研究「水圏機能材料」

(JP22H04562) の支援、矢崎科学技術振興記念財団、ATI 研究助成、高橋産業経済研究財団、熊谷科学技術振興財団、小笠原敏晶記念財団、米国エネルギー科学、基礎エネルギー科学、化学・地球科学・バイオサイエンス部門触媒科学プログラムからの助成を受けて実施しました。

【用語説明】

- 注1. ナノクラスター：特異な電子構造を有する粒径約 1 nm の超微細な金属ナノ粒子。
- 注2. 電気化学的二酸化炭素 (CO₂) 還元：電気分解反応によって CO₂ (二酸化炭素) を分解し、酸化物から酸素を減らすことで、有用な物質へと変換する反応。
- 注3. 選択率：生成物の中から、目的物が得られた割合。電気化学反応におけるファラデー効率。
- 注4. ファラデー効率：加えた電流が、目的の生成物を作るために実際に使われた割合。
- 注5. 密度汎関数理論 (DFT) 計算：電子の密度分布。この電子密度と個々の電子間に働く相互作用を考慮することで安定構造を計算することができ、触媒反応にも利用できる。
- 注6. X線吸収微細構造解析：物質にX線を照射した際の吸収変化を測定することで、原子の種類や周囲の構造、化学状態などを調べる手法。

【論文情報】

タイトル：Atomically Precise [Cu₂₃H₄(SC₇H₇)₁₈(PPh₃)₆] Nanocluster: Structural Integration of Johnson Solids through a Cu(0) Center and Electrocatalytic Functionality

著者：Sourav Biswas¹、新行内大和²、神山真帆¹、尾上雅季²、Haohong Song³、Bo Li⁴、Song Wang⁵、川脇徳久^{1*}、De-en Jiang^{4*}、根岸雄一^{1*} (1. 東北大学多元物質科学研究所、2. 東京理科大学理学研究科、3. Interdisciplinary Materials Science, Vanderbilt University、4. Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Vanderbilt University、5. Hefei National Research Center for Physical Sciences at the Microscale, School of Chemistry and Materials Science, University of Science and Technology of China)

*責任著者：東北大学多元物質科学研究所 教授 根岸雄一
東北大学多元物質科学研究所 准教授 川脇徳久
Vanderbilt University Prof. De-en Jiang

掲載誌：Journal of the American Chemical Society

DOI：10.1021/jacs.5c05665

【問い合わせ先】

（研究に関すること）

東北大学多元物質科学研究所

教授 根岸雄一

TEL: 090-4200-9467

Email: yuichi.negishi.a8@tohoku.ac.jp

（報道に関すること）

東北大学多元物質科学研究所 広報情報室

TEL: 022-217-5198

Email: press.tagen@grp.tohoku.ac.jp