

2025年12月11日

報道機関 各位

国立大学法人東北大学

硝酸イオンからアンモニアを80%の選択率で合成 —微粒子触媒における活性サイトの 1原子精度制御によって達成—

【発表のポイント】

- 原子精度でサイズが正確な金属ナノクラスター（金属 NC）^{（注1）}の配位子を制御することで、触媒の活性点（触媒反応が進行する原子）となる露出した銅（Cu）サイトを有する Cu₁₄ NC の創製に成功しました。
- 露出 Cu サイトを有する Cu₁₄ NC は、露出 Cu サイトを持たない Cu₁₄ NC および一般的な Cu ナノ粒子触媒と比較して、電気化学的硝酸イオン還元反応（eNO₃⁻RR）^{（注2）}において硝酸イオンから著しく優先的にアンモニアを選択して合成しました（~80%）。
- 理論計算により、触媒反応が効率的に進行した理由は、NO₃⁻が露出 Cu サイトへ容易に接近できたこと、さらにこの露出 Cu サイトは NO₃⁻中間体が吸着しやすい電子状態を持っていたためであることを明らかにしました。

【概要】

銅ナノクラスター（Cu NC）は、原子レベルで構造が決定されたナノ物質であり、量子化された電子状態に起因する独自の触媒特性を示します。しかし、多くの NC では、その表面は配位子によって完全に覆われ、活性点となる金属原子表面が露出していないため、さらなる高機能化が困難でした。

東北大学 多元物質科学研究所の根岸雄一 教授、川脇徳久准教授らの研究グループは、ほぼ同一の幾何構造を有する Cu₁₄ NC において、用いるチオレート配位子の違いのみで Cu サイトの露出を制御できることを見出しました。その結果、たった1つの露出した Cu サイトを有する Cu₁₄ NC が電気化学硝酸イオン還元反応に対して、著しく高いアンモニア（NH₃）選択性（~80%）および生成速度を示すことを明らかにしました。

これらの知見は、NC 触媒全体の幾何構造だけでなく、反応活性点の原子精度制御が高選択高活性な触媒反応に重要であることを明らかにし、今後様々な金属 NC 触媒の創製に大きく役立つと期待されます。

本研究成果は、2025年12月9日公開の学術誌 ACS Catalysis に掲載されました。

【詳細な説明】

研究の背景と経緯

アンモニア (NH_3) は、肥料や化学製品の基礎原料としての用途に加え、エネルギー密度が高く燃焼しても二酸化炭素を排出しないため、次世代の発電用燃料としても注目を集めています。しかし、 NH_3 合成の主流であるハーバー・ボッシュ法では、高温高压が必要であり、環境負荷が大きいという問題があります。また、農作物の生産性向上のための過剰な施肥や、メッキ工場などで大量に利用される硝酸などに由来した、農業および工業廃水における硝酸イオン (NO_3^-) の排出が世界的に問題となっています。このような NO_3^- は地下水や河川に流れ込み、飲用水の有害化や河川の富栄養化を引き起こし、人体や水生生物に悪影響を及ぼすためです。そこで近年、再生可能エネルギーに由来する電力を用いた電気化学的な NO_3^- 還元 (eNO_3^- RR) による NH_3 合成が注目されています (図 1)。これは、 NO_3^- を有用な化合物である NH_3 へ、常温常圧で直接変換する技術であり、その触媒開発が進んでいます。触媒開発においては、競合反応である水素生成反応 (HER) を抑制することや、副生成物である NO_2^- や NH_2OH の生成を抑制しなければならないという課題もあります。

一方で、金属ナノクラスター (金属 NC) は、数十個程度の金属原子から構成され、原子レベルで構造が規定された物質として知られています。通常のナノ粒子とは異なり、分子のような離散的な電子準位を持ち、特異な触媒特性を示すため、副反応や競合反応を抑制しながら、狙った反応を選択的に促進することも原理的に可能です。多くの金属 NC の表面は、合成時に用いられる有機配位子によって完全に覆われており、活性点となる金属原子表面が露出していないため、比較的 low 活性です。一部の配位子を熱や電気化学的なクリーニングによって脱離させて、反応活性部位を作り出すことが試みられていますが、過度な配位子の脱離は金属 NC の凝集に伴う活性の低下を誘起してしまうという課題がありました。

金属 NC の全体の幾何構造だけでなく、合成時での反応活性点の露出が、触媒活性および選択性のさらなる向上に必要です。このような活性サイトを意図的に制御して合成が可能な金属 NC を創製することが可能になれば、より高い活性と選択性を有する触媒の創製が可能になると期待されます (図 2)。

研究の内容

本研究では、ほぼ同一の幾何/電子構造を持ちながら、Cu 露出サイトを作り分けた Cu NC 触媒の創製に取り組みました。異なる SR 配位子とトリフェニルホスフィン (PPh_3) によって共保護された Cu_{14} 量体 NCs (Cu_{14} NCs) において、配位子間相互作用を利用した活性サイトの創出を試みました。フェニル (Ph) 基における $\pi \cdots \pi$ および $\text{C}-\text{H} \cdots \pi$ 相互作用は Cu NC の全体的な構造の歪みに影響を及ぼす可能性があります。そこで、それらの影響を低減するため、SR 配位子にはあえて Ph 基を含まない配位子を選定しました。中間的な長さのアルキル鎖である 1-Pentanethiolate (SC_5H_{11}) と、コンパクトな構造を持

つ *tert*-Butylthiolate (S^tBu)を、比較対象の SR 配位子として用いたところ、露出した Cu サイトを有する/有さない Cu₁₄ NCs の作り分けに成功しました (図 2)。さらに、得られた Cu₁₄ NCs をカーボンブラック (CB) 上にその電子/幾何構造をおおよそ保ったまま担持することに成功しました。

得られた Cu₁₄ NCs 担持触媒の eNO₃⁻RR 活性を測定したところ、露出 Cu サイトを持つ Cu₁₄ NC は NH₃ に対して非常に高いファラデー効率 (FE)^(注3) を示すことがわかりました (FE_{NH₃} = 78%; 図 3)。NH₃ 生成速度は、露出 Cu サイトを持たない Cu₁₄ NC と一般的な Cu NP/CB のそれぞれ 2.7 倍と 5.7 倍であり、NH₃ をより効率的に生成し、比較的長時間安定な eNO₃⁻RR が可能なことが示唆されました。このような露出 Cu サイトを持つ Cu₁₄ NC の高活性の起源は、Cu₁₄ NC 上の露出 Cu サイトに NO₃⁻ がより容易に接近することができること、Cu₁₄ NC の高い対称性に基づいて構造安定性が高いため NC が凝集しにくく、比較的サイズの大きな Cu NP で生じやすい HER が起こりにくかったためであることを明らかにしました。

今後の展開

本成果は、金属 NC において全体的な幾何構造が触媒活性に与える影響だけでなく「わずか 1 原子の活性サイトの露出が触媒活性を劇的に変える」ことを直接示したものであり、金属 NC 研究における新たなマイルストーンとなると期待されます。これらの知見は、今後様々な金属 NC 触媒を創製していく上で大きく役立つと期待されます。

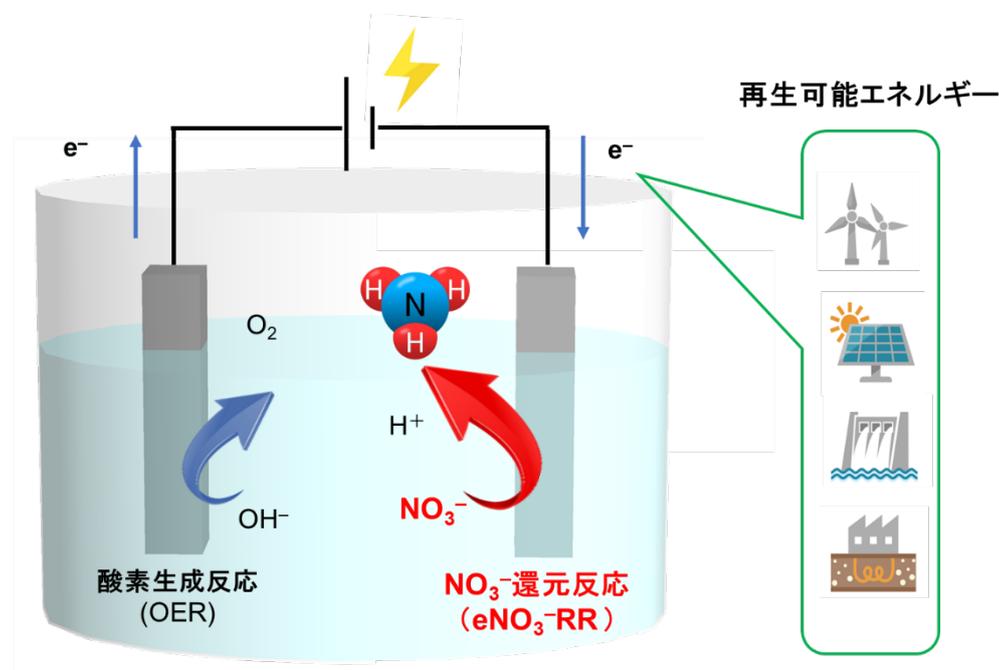
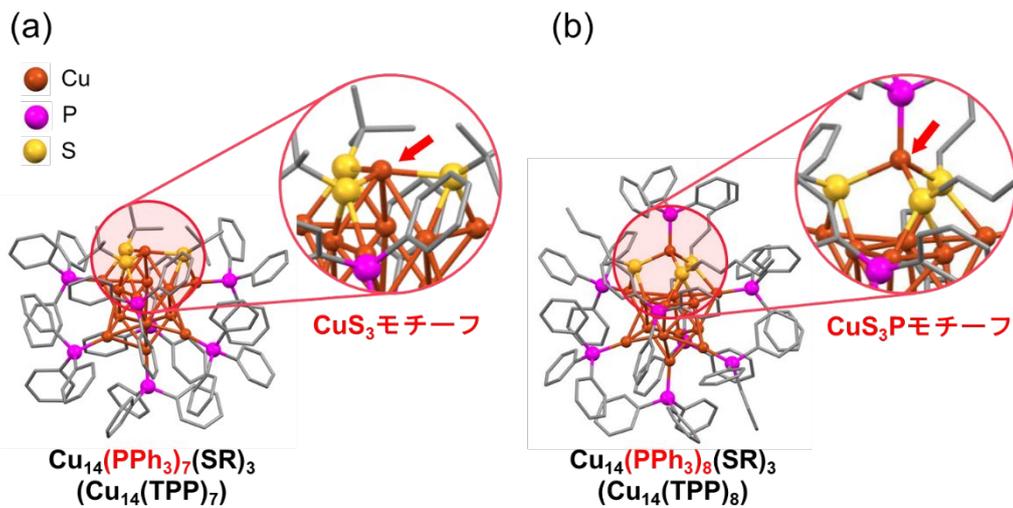


図 1. 電気化学的硝酸イオン還元反応 (eNO₃⁻RR) の反応スキーム。水を電子源およびプロトン源として、工業・農業排水中の硝酸イオンを窒素源として、再生可能エネルギー由来の電力によって、常温・常圧の穏やかな条件下で、基礎化学品であるアンモニアを合成することが可能となる。



チオラート配位子の立体障害を利用することで
露出したCuサイトを有すCuナノクラスターの合成に成功

図 2. (a) 露出 Cu サイトを有する Cu_{14} NC と (b) 露出 Cu サイトを有さない Cu_{14} NC の幾何構造。特徴的な CuS_3 モチーフ上の Cu サイトは配位子によって覆われていないため、露出した活性サイトとなりうる。

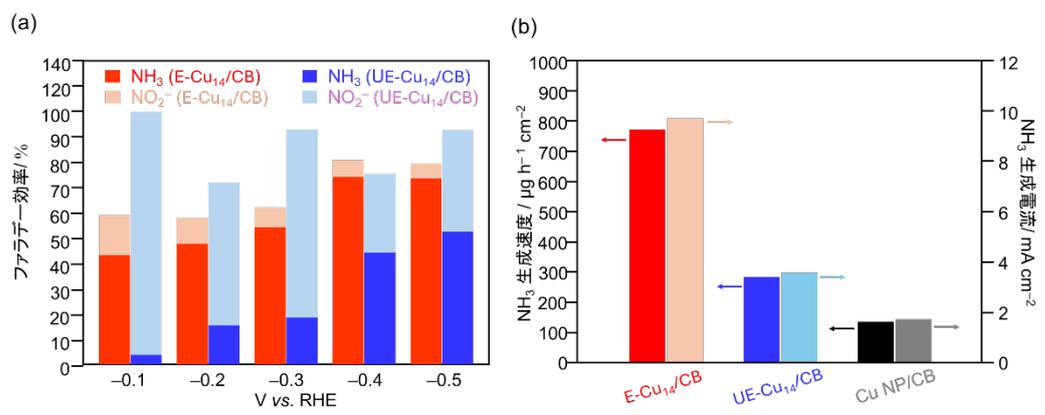


図 3. eNO_3^- RR における (a) ファラデー効率と (b) アンモニア生成速度および生成電流。露出した Cu サイトを有する Cu_{14} NC は高いアンモニア選択性および生成速度を示した。

【謝辞】

本研究は、環境省・（独）環境再生保全機構の環境研究総合推進費（JPMEERF20255RA2）、日本学術振興会科研費（JP23H00289、JP22K19012、JP24K01459）、カーボンリサイクルファンド、日本ガス協会研究助成金制度、矢崎科学技術振興記念財団、小笠原科学技術振興財団からの助成を受けて実施しました。

【用語説明】

- 注1. 金属ナノクラスター（金属 NC）：数個から 100 個以下程度の金属原子が直接的、または配位子を介して集まり、特定の骨格構造を持った微小な集合体のこと。
- 注2. 電気化学的硝酸イオン還元反応（eNO₃⁻RR）：硝酸イオンがアンモニアに完全に還元される電気化学還元反応は、常温・常圧の穏やかな条件下で進行するため、高温・高圧のエネルギー多消費型である従来のハーバー・ボッシュ法に代わる、環境に優しいアンモニア合成法として期待されている。しかし、8 電子移動反応であり、副反応や競合する水素生成反応を抑えることが課題となっている。
- 注3. ファラデー効率（FE）：電気化学反応において、流した全電気量（全電流）のうち、目的とする特定の生成物の生成に実際に使われた電気量（電子）の割合を示す指標。すなわち、電気をどれだけ効率よく目的の生成物に変換できたかを示す「選択率」の指標である。

【論文情報】

タイトル : Exposure of Active Metal Sites on Cu₁₄ Nanoclusters for Highly Selective Electrocatalytic Nitrate Reduction .

著者 : 富張志保,¹ 神山真帆,¹ Harpriya Minhas,² 川脇徳久,^{*1,3} 竹前花南,³ 新行内大和,³ Ziyi Chen,⁴ Biswarup Pathak,^{*2} 根岸雄一^{*1-3} (1. 東北大学多元物質科学研究所、2. インド工科大学インドール校、3. 東京理科大学カーボンバリュー研究拠点、4. ダルハウジー大学)

*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
インド工科大学インドール校 教授 Biswarup Pathak

掲載誌 : ACS Catalysis

DOI : 10.1021/acscatal.5c04431

URL : <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acscatal.5c04431>

【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: 022-217-5604

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

東北大学多元物質科学研究所

准教授 川脇徳久

TEL: 022-217-5606

Email: tokuhisa.kawawaki.d8@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