

原子レベルの制御で新たな銅ナノクラスターを開発 — CO₂変換反応の選択的制御が可能なることを実証 —

【発表のポイント】

- 制御が困難な CO₂電解還元反応において、CO₂還元反応の生成物選択性を大きく変化させることに成功しました。
- 原子レベルで構造が規定された銅ナノクラスター^(注1)において、銅の価数状態^(注2) (Cu(I)/Cu(II)比^(注3)) を精密に制御することに成功しました。
- わずかな電子状態の変化によって、CO₂電解還元反応^(注4)の生成物が従来のギ酸 (HCOO⁻) 主体からメタノール^(注5) (CH₃OH) 主体へと大きく変化することを発見しました。
- 原子レベルで電子状態を設計することにより、CO₂変換反応を自在に制御できることが可能となることから、カーボンリサイクルや再生可能エネルギー利用技術への展開が期待されます。

【概要】

CO₂電解還元反応は、再生可能電力を利用して CO₂を有用化学品へ変換できる技術として期待されています。しかし、反応中には多数の反応経路が存在し、目的生成物のみを高選択的に得ることは困難です。しかし、触媒上では複数の反応経路が競合するため、目的生成物を選択的に得ることは容易ではありません。

東北大学多元物質科学研究所の根岸雄一教授、Biswas Sourav 講師（研究当時）らと、インド工科大学インドール校 (IIT Indore) の Pathak Biswarup 教授らの共同研究グループは、50 個の銅原子からなる精密銅ナノクラスターの価数状態を原子レベルで制御し、CO₂還元反応の生成物選択性を大きく変化させることに成功しました。研究グループは、中心に硫化物イオンを内包した新しい銅ナノクラスター S@Cu₅₀ を合成し、その原子構造を単結晶 X 線構造解析^(注7) によって解明しました。電気化学測定の結果、従来の Cu₅₀ クラスターでは主生成物がギ酸であったのに対し、S@Cu₅₀ ではギ酸生成が大幅に抑制され、メタノール生成が顕著に促進されることを発見しました (図 1)。さらに密度汎関数理論 (DFT) 計算^(注8) により、価数状態の変化によって電子構造が変調され、反応中間体^(注9) の安定化機構が変化することで、CO₂還元反応経路そのものが切り替わることを明らかにしました。

本成果は、原子レベルの価数制御によって触媒反応の選択性を自在に制御できることを示したものであり、次世代 CO₂変換触媒の設計指針を与える重要な成果です。

本研究成果は、2026年6月30日公開の学術誌 JACS Au に掲載されました。

【詳細な説明】

研究の背景

CO₂を有用な燃料や化学原料へ変換するCO₂電解還元反応は、カーボンニュートラル社会の実現に向けた重要技術として注目されています。しかし、反応中には多数の反応経路が存在し、目的生成物のみを高選択的に得ることは困難です。原子レベルで構造が規定された金属ナノクラスターは、触媒反応機構を理解するための理想的なモデル触媒です。特に銅は、CO₂から様々な炭素化合物を生成できる数少ない元素として知られています。これまでのチオラート保護銅ナノクラスターでは、CO₂還元反応においてギ酸生成が支配的であり、その反応経路を制御する方法はほとんど知られていませんでした。

今回の取り組み

本研究グループは、中心に硫化物イオン(S²⁻)を内包した新規銅ナノクラスター[S@Cu₅₀S₁₂(S^tBu)₂₀(CF₃COO)₁₂](S@Cu₅₀)を開発しました。単結晶X線構造解析により、このクラスターがS@Cu₁₄S₁₂コアとCu₃₆外殻からなるコアシェル構造を有することを明らかにしました(図2)。X線光電子分光法(XPS)解析の結果、S@Cu₅₀では従来のCu₅₀クラスターよりもCu(II)成分が増加していることが確認されました。両者はほぼ同一の構造を持ちながら電子状態のみが異なるため、価数状態の違いが触媒反応に与える影響を直接検証できる理想的な系となっています。

CO₂電解還元反応を比較した結果、従来のCu₅₀クラスターでは、ギ酸が主体生成物(ファラデー効率^(注6)38%)で、メタノールは生成されませんでした。今回開発したS@Cu₅₀では、ギ酸が11%以下と大幅に抑制され、代わりにメタノールが約19%の効率で選択的に生成されるという顕著な違いが観測されました。興味深いことに、両クラスターの総電流密度はほぼ同じであり、触媒活性そのものではなく、反応経路の選択性のみが変化していることが分かりました。

理論計算の結果、S@Cu₅₀では電子状態の変化によってCO由来中間体が安定化され、段階的な水素化反応が進行することでメタノール生成が促進されることが明らかになりました。一方、従来のCu₅₀ではギ酸生成中間体が優先的に安定化されることが示されました(図3)。

意義と今後の展開

本成果は、金属ナノクラスターにおいて「価数状態」という電子的要因のみを精密に制御することで、触媒反応経路そのものを切り替えられることを実証した初めての研究です。

今後は、この設計指針を他の金属クラスターや電極触媒へ展開することで、CO₂からメタノールや多炭素化合物など高付加価値化学品を高効率で製造する技術の開発につながることを期待されます。また、カーボンリサイクル社会の実現や再生可能エネルギーの有効利用に貢献する新たな触媒設計戦略として発展することが期待されます。

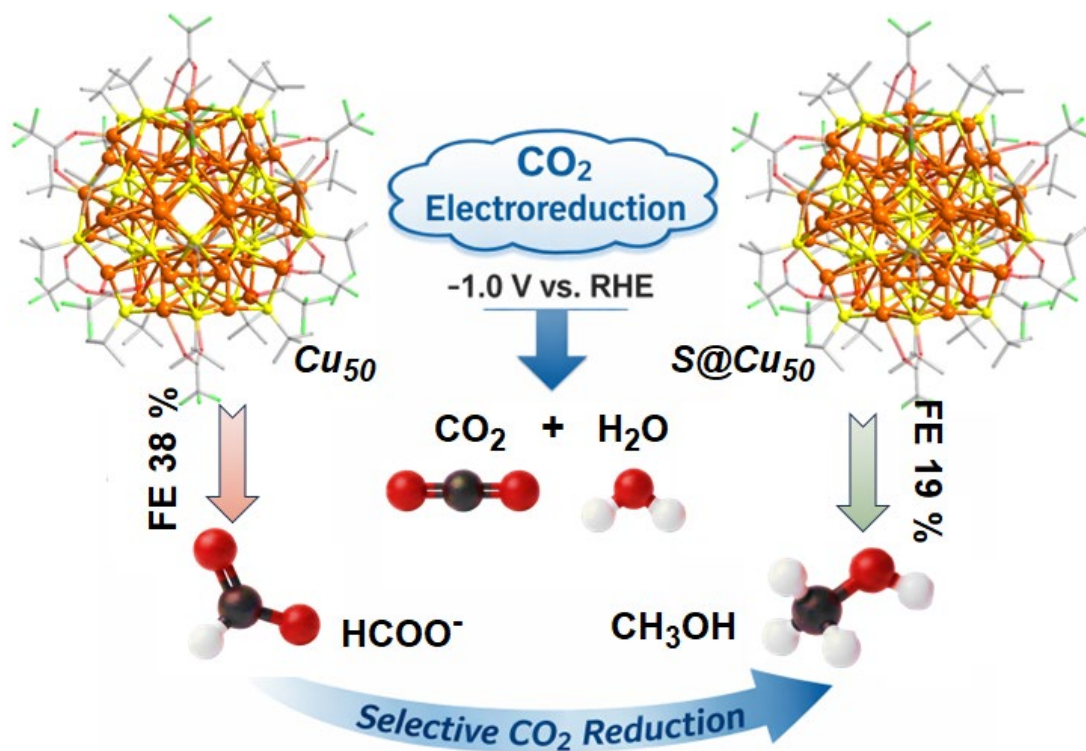


図 1. 銅ナノクラスターの構造と CO₂ 電解還元特性の概要。従来の Cu₅₀ ナノクラスターでは主にギ酸 (HCOO⁻) が生成されるのに対し、硫化物イオンを内包した S@Cu₅₀ ナノクラスターではメタノール (CH₃OH) 生成が促進される。水素原子は見やすさのため省略した。

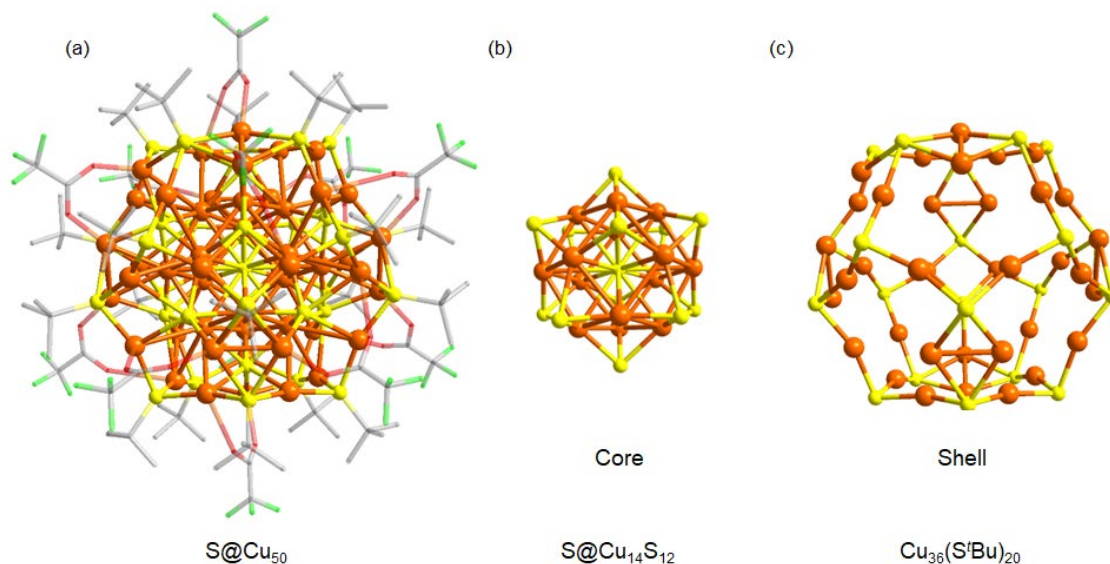


図 2. 合成した S@Cu₅₀ ナノクラスターの詳細構造。(a) コア-シェル全体構造、(b) S@Cu₁₄S₁₂ コア構造、(c) Cu₃₆ 外殻構造。水素原子は見やすさのため省略した。

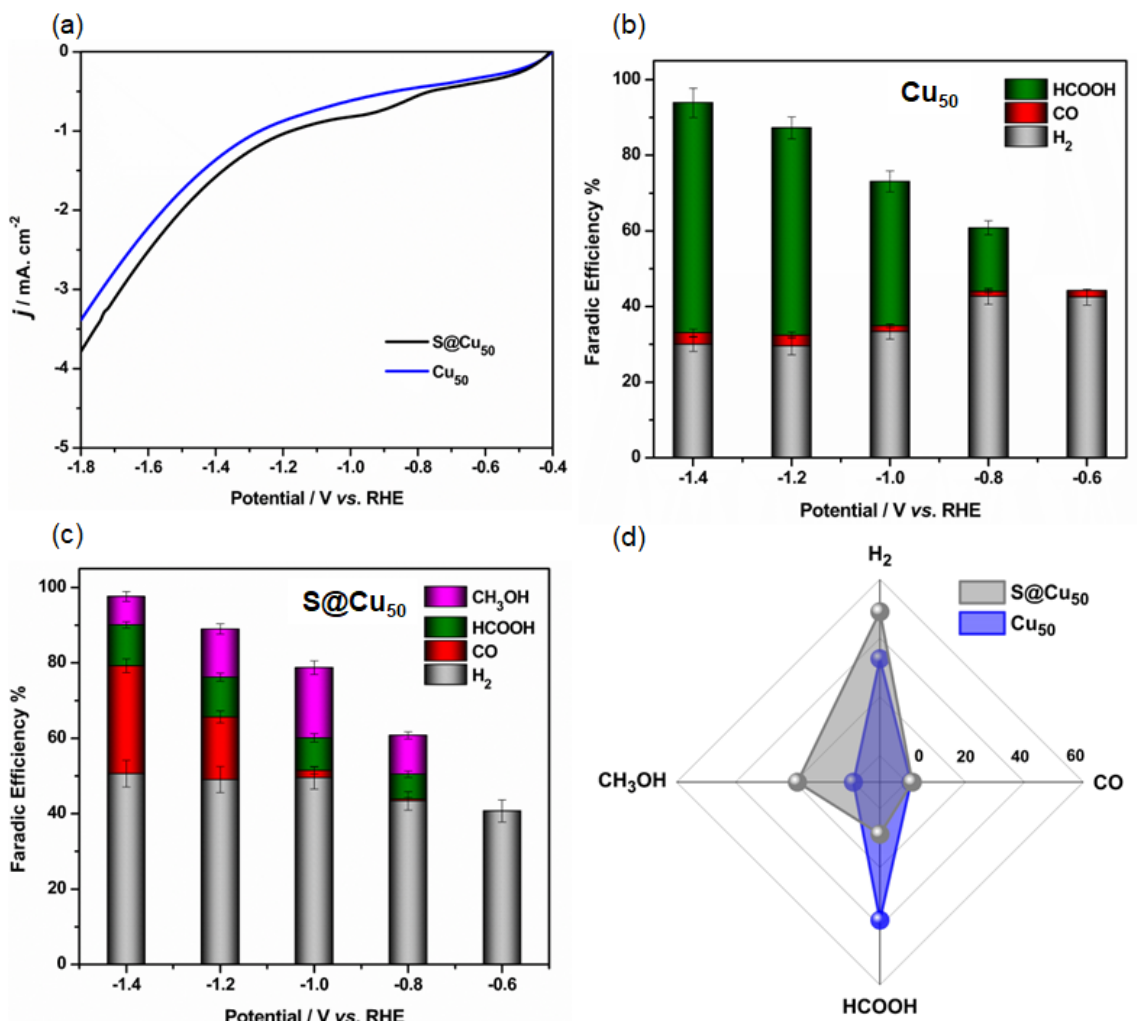


図 3. CO₂電解還元反応における触媒性能の比較。(a) 両ナノクラスターの線形掃引ボルタンメトリー (LSV) 曲線、(b) Cu₅₀ナノクラスターにおける各生成物のファラデー効率 (FE)、(c) S@Cu₅₀ ナノクラスターにおける各生成物のファラデー効率 (FE) の電位依存性、(d) -1.0 V (vs. RHE) における両ナノクラスターの生成物分布の比較。CO₂電解還元反応において、従来の Cu₅₀ ナノクラスターは主にギ酸を生成するのに対し、S@Cu₅₀ ナノクラスターではメタノール生成が促進されることを示した。

【謝辞】

本研究は、JSPS 科研費 (JP23H00289、JP22K19012)、市村清新技術財団、フジクラ財団、パワーアカデミー、岩谷直治記念財団、天野工業技術研究所、中西奨学会、加藤科学振興会、およびホソカワ粉体工学振興財団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
数個から数百個程度の金属原子が集まった、1 ナノメートル前後の極めて小さな粒子。通常のナノ粒子とは異なり、原子数や配列を精密に決定できる場合があり、分子のような離散的な電子状態を示す。
- 注2. 価数状態
原子が化学結合中でどの程度電子を失っているかを表す状態。本研究では、銅原子が主に Cu(I) または Cu(II) として存在しており、その割合の違いが CO₂還元反応の生成物選択性に大きな影響を与えた。
- 注3. Cu(I)/Cu(II)比
銅原子のうち、一価の銅 Cu(I) と二価の銅 Cu(II) がどの割合で存在しているかを示す比。本研究では、この比を原子レベルで制御することで、CO₂還元反応の経路をギ酸生成からメタノール生成へと切り替えた。
- 注4. CO₂電解還元反応
二酸化炭素 (CO₂) に電気エネルギーを与え、ギ酸、一酸化炭素、メタノールなどの有用な化学物質へ変換する反応。再生可能電力を用いることで、CO₂を資源として利用する技術として期待されている。
- 注5. メタノール
化学式 CH₃OH で表される最も単純なアルコール。燃料や化学原料として広く利用されており、CO₂から選択的に合成できれば、カーボンリサイクル技術として重要な意味を持つ。
- 注6. ファラデー効率
電気化学反応において、流した電気量のうち目的生成物の生成に使われた割合を示す指標。値が高いほど、目的物を効率よく生成できていることを意味する。
- 注7. 単結晶 X線構造解析
結晶に X線を照射し、その回折パターンを解析することで、物質中の原子の位置や配列を決定する手法。本研究では、銅ナノクラスターの原子レベルの構造決定に用いた。
- 注8. 密度汎関数理論 (DFT) 計算
量子力学に基づいて物質の電子状態や反応過程を計算する理論手法。本研究では、銅ナノクラスター上で CO₂還元反応がどのように進行するかを解析するために用いた。
- 注9. 反応中間体
化学反応の途中で一時的に生成する化学種。触媒反応では、どの中間体が安定化されるかによって、最終的に生成する物質が大きく変わる。

【論文情報】

タイトル : Atomic-Level Valence-State Engineering Redirects CO₂ Electroreduction on Cu Nanoclusters

著者 : 李斎林,¹ Mandira Ghosh,¹ Mohd Rashid,² Rupa Sarma,¹ Pradip Kumar Mondal,³ 川脇徳久,¹ Sourav Biswas,*¹ Biswarup Pathak,*² 根岸雄一*¹ (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. イタリア国立シンクロトロン放射光研究所)

*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 講師 Sourav Biswas
インド工科大学インドール校 教授 Biswarup Pathak

掲載誌 : JACS Au

DOI : 10.1021/jacsau.6c00817

URL : <https://doi.org/10.1021/jacsau.6c00817>

【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

(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