

奨励金No.1618

原子クラスターの固有原子配列を利用した高効率 CO₂ 変換/ H₂ 生成触媒の開発

塚本 孝政

東京大学生産技術研究所 講師

Development of catalysts efficiently converting CO₂/generating H₂ by utilizing unique atom arrangements of atomic clusters

Takamasa Tsukamoto

Institute of Industrial Science, The University of Tokyo, Lecturer



本研究では、顕著な量子サイズ効果により特異な構造と反応性を示すクラスター物質に着目し、高効率な CO₂ 変換/H₂ 生成触媒への応用を検討した。独自の「クラスター周期表」と量子化学計算により正四面体型卑金属クラスター M₂₈ を設計し、これを独自のクラスター合成法「アトムハイブリッド法」により合成した。得られたクラスターは、CH₄ と CO₂ を H₂ と CO に変換する「メタン乾式改質反応」において、従来型ナノ粒子触媒を上回る高い活性を示した。

In this study, we focused on cluster materials, which exhibit unique structures and reactivities arising from pronounced quantum size effects, and investigated their application as highly efficient catalysts for CO₂ conversion and H₂ production. A tetrahedral base-metal cluster, M₂₈, was designed using our original “periodic table for clusters” concept in combination with quantum chemical calculations, and was synthesized by the atom-hybridization method. The resulting cluster exhibited higher catalytic activity than conventional nanoparticle catalysts in the dry reforming of methane, a reaction that converts CH₄ and CO₂ into H₂ and CO.

1. 研究内容

1.1 本研究の目的

本研究では、顕著な量子サイズ効果により特異な構造および物性を示す極小の粒子状物質である「クラスター物質」に着目し、申請者が近年開発した独自の設計理論および合成技術を基盤として、高効率な CO₂ 変換/H₂ 生成触媒への応用可能性を検討した。クラスター物質は、一般的なナノ粒子よりもさらに小さい 10～100 個程度の原子から構成される直径約 1 nm の超微粒子であり、量子サイズ効果の影響を強く受けることから、従来のナノ粒子には見られない特異な電子状態や化学反応

性を示すことが期待されている。本研究では、この特徴を活用し、メタン（CH₄）と二酸化炭素（CO₂）から水素（H₂）および一酸化炭素（CO）を生成するメタン乾式改質反応に着目した。本反応は二種類の温室効果ガスを有用な化学原料へ同時変換でき、かつ水素の生成を伴うことから、環境・エネルギー分野において重要な反応として注目されている。特に、本研究では触媒の候補として、高い対称性を有するクラスターに着目した。高対称構造に由来する特徴的な電子状態および原子配列を活用することで、従来のナノ粒子触媒とは異なる新たな反応経路を実現し、CH₄ の C-H

結合切断に関わる活性化障壁の大幅な低減を目指した。

1.2 本研究の経過

初めに、メタン乾式改質反応に適したクラスター触媒の設計を行った。クラスターの高対称構造に起因する特異な反応性を活用するため、新たに正四面体型の対称構造を有する卑金属クラスターを触媒候補として選定した。クラスター構造の予測には、申請者が独自に提案した設計理論である「クラスター周期表」を用いた。この理論と量子化学計算を組み合わせることで、安定な正四面体型クラスターの原子数および原子配置構造を予測し、当該触媒反応に有効な表面原子配列を持つクラスターの設計を検討した。その結果、28 原子程度の卑金属 M から成るクラスター (M_{28}) が、安定な四面体型の原子配列構造を持つ可能性があることを、理論的に予測される電子状態に基づいて明らかとした。

続いて、この設計指針に基づき、申請者が開発した高分子カプセルを利用する独自のクラスター合成手法「アトムハイブリッド法」により触媒の合成を行った。本合成法は、多数の塩基性ユニットを内包する高分子カプセル内部に、酸性の金属塩を集積し、これを鋳型とすることで所望のクラスターを合成する手法ものである。本検討では、有機的な構造を持つ X を対アニオンとする卑金属の塩 (MX_2) を原料とし、これを錯体形成反応を通じてカプセル内部に 28 原子集積した後、還元剤を添加することで金属クラスター M_{28} を得た。得られたクラスターはただちにカーボン担体およびシリカ担体に担持することで安定化を図った。その後、走査透過電子顕微鏡 (STEM)、エネルギー分散型 X 線分析 (EDX)、X 線光電子分光法 (XPS)、X 線吸収微細構造解析 (XAFS) など複数の高度分析手法を用いて構造評価を行った。その結果、合成したクラスターが設計段階で予測した正四面体型構造を有していることを明らかにした。

最後に、当該クラスター触媒のメタン乾式改質反応への応用を試みた。常圧流通式の触媒分析システムを用いて実際に触媒反応試験を実施した結果、 CH_4 および CO_2 を同時に導入した条件下において、クラスター触媒による H_2 および CO への変換反応を再現良く確認することに成功した。さらに、同一金属元素から構成される従来型ナノ粒子触媒と比較したところ、本研究で開発したクラスター触媒は著しく高い触媒活性を示した。この結果は、高対称クラスター構造がメタンの C-H 結合活性化を促進し、活性化障壁を大きく低減できる可能性を示唆するものである。すなわち、本研究で提案した「高対称クラスターを活用した新しい触媒設計コンセプト」の有効性を支持する成果が得られた。

1.3 今後の検討

現在、反応機構の詳細を明らかにするため、温度依存性、反応ガス濃度依存性および反応ガス組成依存性に関する系統的な評価を進めている。これらの実験により、見かけの活性化エネルギーの算出や、触媒の耐久性・被毒耐性の評価を行い、メタン乾式改質反応におけるクラスター触媒の反応過程および反応機構の解明を目指す。また、構成原子数や立体構造の異なるクラスター、ならびに他の金属元素から成るクラスターへの展開も進めている。電子顕微鏡観察による実構造解析と触媒性能との相関を検討することで、クラスター構造と反応性の関係を体系的に理解し、今後の触媒設計指針の構築につなげる予定である。

2. 発表（研究成果の発表）

- ・塚本孝政、“クラスター物質を基盤とする量子サイズ触媒の設計”、デノラ・ペルメレック株式会社 講演会（株）デノラ・ペルメレック、2026）
- ・塚本孝政、“1 原子レベルで設計するクラスターが拓く新材料”、ATAC DAY 2026 ピッチイベント（丸ビルホール、2025）

- ・塚本孝政、“クラスター物質を基盤とする新物質科学領域の開拓”、分子研所長招聘研究会：物質創製に基づく機能・物性開拓（分子科学研究所、2025）
- ・塚本孝政、“実験と理論から拓く量子サイズ物質の新化学領域”、物質材料研究機構 MANA セミナー（物質材料研究機構、2025）
- ・塚本孝政、“クラスター物質の化学～幾何学に基づく分子設計理論～”、「幾何学と様々な自然科学」ワークショップ（東京理科大学、2025）