

ルテニウム原子を炭素材料に高密度固定することに成功 —CO₂を高選択的にギ酸へ変換、 希少な貴金属を有効利用する触媒材料開発に期待—

【発表のポイント】

- 前駆体^(注1)の分子設計を拡張し、その構造を精密に設計して炭素化^(注2)することで、凝集^(注3)しやすいルテニウム (Ru)^(注4)を最大 11 重量%含みながら、原子 1 個ずつ分散した状態で炭素材料中に固定化した「単原子触媒」^(注5)を開発しました。
- 開発した触媒を二酸化炭素 (CO₂) の水素化反応に用いたところ、99%以上の選択率で有用化学品であるギ酸^(注6)を生成しました。繰り返し使用しても Ru 原子の凝集は見られず、安定した触媒性能を示しました。
- Ru に限らず、多様な貴金属を単原子状態で高密度に固定化する新しい材料設計指針につながることで期待される成果です。

【概要】

金属原子を一つひとつ孤立させて固定化した単原子触媒は、金属資源を効率よく利用できる次世代触媒として注目されていますが、Ruのような貴金属は含有量を増やすと原子同士が凝集しやすく、高密度な単原子触媒の実現が困難でした。

東北大学、筑波大学、京都大学、アイントホーフェン工科大学、金沢大学および大阪大学の研究グループは、Ruを含む前駆体の分子構造を精密に設計し、これを炭素化するボトムアップ合成法^(注7)により、最大 11 重量%の Ru を単原子状態で炭素材料中に固定化することに成功しました。得られた触媒を CO₂ の水素化反応に適用し、99%以上の選択率でギ酸を生成するとともに、繰り返し使用しても Ru 原子の凝集が見られず、触媒性能が維持されることを実証しました。本成果は、凝集しやすい貴金属を高密度に単原子状態で固定化する新しい材料設計指針を示すものです。

本研究成果は、2026 年 9 月 3 日（中央ヨーロッパ時間）に、ドイツ化学会の学術誌 *Angewandte Chemie International Edition* に掲載されました。

【詳細な説明】

研究の背景

単原子触媒は、触媒活性点となる金属を原子 1 個ずつ担体上に分散・固定化した触媒です。理論上、すべての金属原子を触媒反応に利用できるため、貴金属使用量の削減と高い触媒性能を両立できる次世代触媒として注目されています。例えば、Ru 単原子触媒は、水素化反応やアンモニア合成など幅広い触媒反応で優れた性能を示すことが知られています。一方、実用的な触媒として高い

反応性能を発揮するためには、活性点となる単原子を高密度に固定化し、単位重量当たりの活性点数を増やすことが重要です。しかしながら、Ruをはじめとする貴金属種は単原子状態で不安定であり、触媒の調製時や反応条件下で容易に凝集するため、高密度な単原子触媒を合成することが課題となっていました。

本研究グループは、金属ポルフィリン錯体^(注 8)などの前駆体分子結晶を直接炭素化する独自のボトムアップ合成法により、原子状分散した金属が炭素骨格中に規則的に固定化された「規則性炭素化物構造体 (Ordered Carbonaceous Framework, OCF)」^(注 9)を開発してきました。これまで、ポルフィリン配位子を用いた前駆体設計では、主に Fe、Co、Ni などの 3d 卑金属種を対象としてきました。一方で、Ru のような原子サイズの大きな貴金属種への展開は、ポルフィリンのような剛直な環状配位子では困難でした。

今回の取り組み

東北大学多元物質科学研究所の吉井 丈晴 准教授、同大学材料科学高等研究所 (WPI-AIMR) の西原 洋知 教授、筑波大学数理物質系の千田 晃生 助教 (東北大学在籍時より本研究に従事)、京都大学大学院工学研究科の Tan-Hao Shi 博士 (研究当時)、生越 友樹 教授、大阪大学大学院工学研究科の桑原 泰隆 准教授らの研究グループは、これまでポルフィリン系前駆体を中心に展開してきた OCF 型単原子触媒の分子設計を拡張し、従来の剛直な環状配位子に代えて、柔軟な配位構造を形成できるターピリジル配位子に着目し、新しい Ru 錯体前駆体を設計・合成しました (図 1a)。この前駆体分子結晶を窒素雰囲気下、700°C 以下で熱処理することで、Ru 原子を含む OCF (Ru-OCF) へと変換することに成功しました (図 1b)。高角度散乱暗視野走査透過型電子顕微鏡 (HAADF-STEM) による観察から、Ru が粒子を形成せず、単原子状態で炭素骨格中に規則的に配列していることを確認しました (図 1c)。さらに、X 線吸収微細構造 (XAFS) 解析^(注 10)などから、炭素化後も前駆体に由来する Ru と窒素の配位構造が保たれ、Ru 原子同士の結合が形成されていないことが示されました。また、元素分析から、得られた材料は最大 11 重量%の Ru を含むことが分かりました。これまで報告されている Ru 単原子触媒では、Ru 含有量が 2 重量%前後にとどまる例が多い中、本研究では最大 11 重量%という高い含有量を実現しました。以上の結果から、前駆体分子の配位構造を拡張して設計することで、これまで適応が困難であった Ru についても、単原子状態と高い含有量を両立して炭素骨格中に固定化できることが明らかになりました。

さらに、得られた単原子 Ru 触媒を CO₂ 水素化反応に適用したところ、99% を超える高い選択率で CO₂ をギ酸へと転換しました。単原子触媒では、反応中の金属原子の凝集による性能低下が課題となる場合がありますが、本触媒では繰り返し使用しても触媒活性はほとんど低下せず (図 2a)、XAFS 解析などから触媒反応後も Ru 原子の凝集は確認されませんでした (図 2b)。

今後の展開

本成果は、凝集しやすい貴金属を単原子状態で高密度に固定化するための、新しい材料設計指針を示すものです。今回用いたターピリジル配位子は、Ruだけでなく、白金やパラジウム、イリジウムなどさまざまな貴金属と錯体を形成できます。そのため、本手法を応用することで、Ru以外の貴金属についても、高密度な単原子触媒を構築できる可能性があります。

このような展開により、希少な貴金属を原子レベルで有効利用する触媒材料の開発につながることを期待されます。今後は、今回実証した CO₂ 資源化反応に加え、有機合成反応などさまざまな触媒反応への展開を目指します。

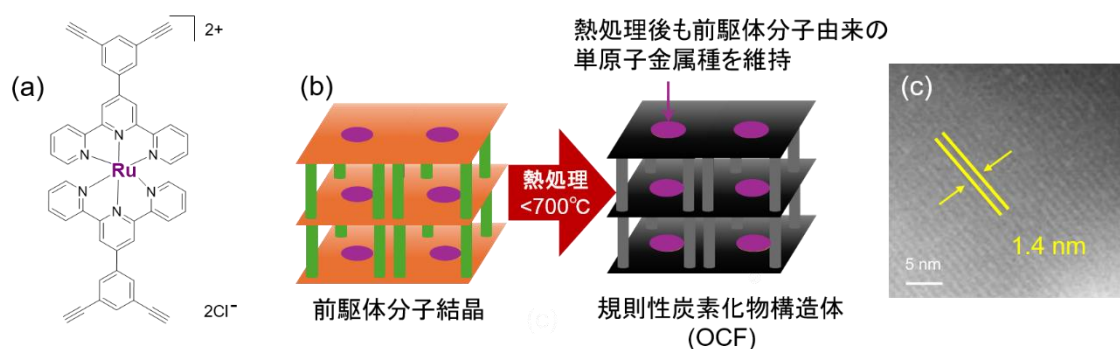


図 1. (a) 本研究で前駆体として使用した Ru ターピリジル錯体。(b) ボトムアップ合成手法により OCF が得られる様子。(c) 得られた Ru-OCF の HAADF-STEM 像。

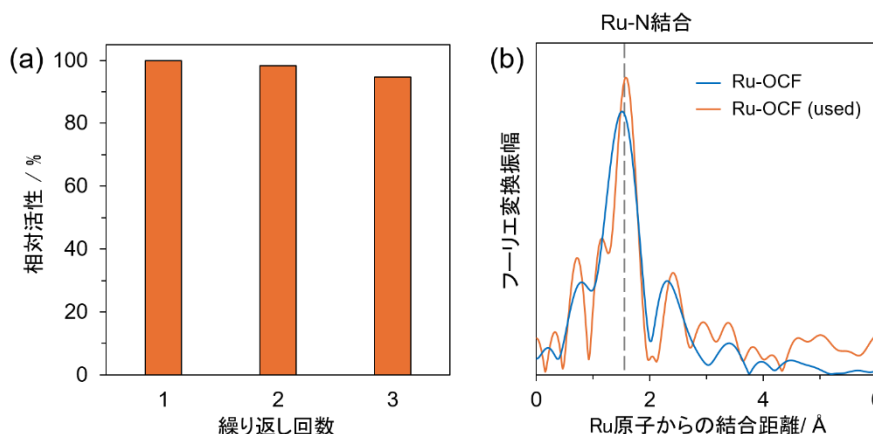


図 2. (a) Ru-OCF を用いた繰り返し CO₂ 水素化反応試験による耐久性評価、(b) 触媒反応前後の XAFS 解析から得られた Ru 周辺の局所構造を示す動径構造関数。反応前後とも Ru と窒素の結合に由来するピークのみが見られ、Ru 原子同士による結合は確認されないことから、Ru 原子が凝集せず、単原子状態を維持していることが示されます。

【謝辞】

本研究は、科学技術振興機構（JST） 戦略的創造研究推進事業 CREST（JPMJCR24S6、JPMJCR18R3）、科学研究費補助金（JP23H00227、JP23H02063、JP21K14490、JP22KJ0294）、公益財団法人近藤記念財団（2025-04）、「物質・デバイス領域共同研究拠点」における「人と知と物質で未来を創るクロスオーバーアライアンス」の支援を受け実施しました。

【用語説明】

注1. 前駆体

目的とする材料をつくるための原料。本研究では、Ru を含む炭素材料の原料として用いた分子を指す。

注2. 炭素化

有機物を酸素がほとんど存在しない条件で加熱し、炭素を主成分とする材料へと変換すること。

注3. 凝集

分散していた原子が互いに集まり、粒子を形成する現象。単原子触媒では、金属原子が凝集すると単原子状態が失われる。

注4. ルテニウム（Ru）

白金やパラジウムと同じ白金族元素の一つ。希少な貴金属であり、水素化反応などさまざまな化学反応の触媒として利用されている。

注5. 単原子触媒

金属を原子1個ずつ孤立した状態で担体上に固定した触媒。金属原子を効率よく触媒反応に利用できるため、貴金属の使用量を抑えながら高い触媒性能を得られる材料として注目されている。

注6. ギ酸

最も単純なカルボン酸の一種。繊維・皮革の加工や化学製品の原料として利用されるほか、水素を効率よく貯蔵・輸送できる「液体有機水素キャリア」としても注目されており、カーボンニュートラル社会を支える有用な化学品として期待されている。

注7. ボトムアップ合成法

分子などの構成単位を一つひとつ組み上げるようにして、大きな目的材料を合成する方法。

注8. 金属ポルフィリン錯体

窒素原子を4つもつ環状分子（ポルフィリン）の中心に金属原子が配位した化合物。ヘモグロビンやクロロフィルなど天然にも見られる構造をもち、単原子触媒の前駆体として広く利用されている。

注9. 規則性炭素化物構造体 (Ordered Carbonaceous Framework, OCF)

前駆体分子の規則的な配列を利用し、金属原子が炭素骨格中に規則的に固定化された炭素材料。詳細は下記の論文等を参照：

Nat. Commun. 2017, 8, 109. (DOI. 10.1038/s41467-017-00152-z)

Chem. Commun. 2022, 58, 3578-3590. (DOI. 10.1039/d1cc07228e)

注10. X線吸収微細構造 (XAFS) 解析

物質にX線を照射した際の吸収スペクトルから、特定の元素の周囲にある原子の種類や結合状態、原子間距離などの局所構造を調べる分析手法。本研究では、Ru原子周辺の局所構造を解析することで、Ruと窒素との結合や、Ru原子の凝集を示すRu原子同士の結合の有無を調べた。

【論文情報】

タイトル : Polypyridyl Coordination Motifs as Precursors for Ordered Carbonaceous Frameworks toward High-Density Ru Single-Atom Catalysts

著者 : Koki Chida, Tan-Hao Shi, Takeharu Yoshii*, Yuichiro Hayasaka, Yu Gao, Hao Zhang, Nikolay Kosinov, Shigehisa Akine, Kazuhide Kamiya, Kaining Li, Yoshifumi Kondo, Yasutaka Kuwahara*, Tomoki Ogoshi*, Hirotomo Nishihara

*責任著者 : 東北大学多元物質科学研究所 准教授 吉井 文晴

大阪大学 大学院工学研究科 准教授 栗原 泰隆

京都大学大学院工学研究科 教授 生越 友樹

掲載誌 : Angewandte Chemie International Edition

DOI : 10.1002/anie.6197340

URL : <https://doi.org/10.1002/anie.6197340>