様式 C-18

反応駆動学：カーボンリサイクルにむけた限界打破への挑戦

領域番号　22B207

令和 4 年度～令和 6 年度

科学研究費助成事業（科研費補助金）

（学術変革領域研究(B)）

研究成果報告書

令和 7 年 6 月

領域代表者　今岡　享稔

東京科学大学・総合研究院・准教授

1　はしがき

本領域全体の共通目標は,「常温・常圧かつ高選択性の CO_2還元反応」を実現し，従来の Sabatier 限界や物質輸送（移動度と選択性）の限界を同時かつ飛躍的に打破する，新たな触媒設計・プロセス基盤を構築することであった．この課題を解決するために，専門分野が異なる 3 班が密に連携し，原子レベルの触媒活性点デザインを進めた. A01 班が Mo–Pt サブナノ粒子触媒の原子精度合成に成功し，はじめて常温・常圧下で CO_2から CO への逆水性ガスシフト反応（RWGS）を実現した．A02 班は MFI ゼオライト内にサブナノ粒子を封入することで，低エネルギー条件下でも高活性・高選択性を示す触媒プラットフォームを確立し，特に Rh＋K^+系では 400 ℃で 6000 $mol_{CO}/mol_{Rh}/h$ の触媒活性と 97 %の選択率を達成した．A03 班は外部刺激応答性を備えた二層構造高分子膜・複合膜を開発し，CO_2透過度と選択性を可逆的かつ精密に制御する技術を確立した．これら三班の成果を「反応場創出→反応駆動→生成物分離」の一貫プロセスとして組み合わせることで，低温低圧環境下での高効率 CO_2資源化を実現する触媒・解析・分離技術を統合的に実証し，多くの論文発表や学会報告を通じて学術変革領域研究（B）として十分な成果を挙げるとともに，新たな研究領域の基盤構築に至った．また，本研究領域では，学際的な連携を通じて若手研究者の育成を促進し，これは受賞や研究者の昇任につながっている．

2　研究組織

領域代表者

今岡 享稔（東京科学大学総合研究院 准教授）

計画研究

<総括班>

研究代表者

・　今岡 享稔（東京科学大学総合研究院 准教授）

研究分担者

・　齋藤 敬（京都大学大学院総合生存学館 教授）

評価グループ

・　西原 寛（東京理科大学研究推進機構総合研究院 教授）

・　黒田 一幸（早稲田大学理工学術院 名誉教授）

・　福岡 淳（北海道大学触媒科学研究所 教授）

<A01 班>

研究代表者

・　今岡 享稔（東京科学大学総合研究院 准教授）

研究分担者

・　葛目 陽義（山梨大学クリーエネルギー研究センター 准教授）

<A02 班>

研究代表者

・　織田 晃（名古屋大学大学院工学研究科 助教*）

*課題終了時点の所属：現在の所属は北海道大学触媒研究所 准教授

研究分担者

・　西村 好史（早稲田大学理工学術院総合研究所 次席研究員）

<A03 班>

研究代表者

・　齋藤 敬（京都大学大学院総合生存学館 教授）

研究分担者

・　久保 祥一（東京科学大学総合研究院 准教授）

３　交付決定額（配分額）

	合計（千円）	直接経費（千円）	間接経費（千円）
令和 4 年度	44,720	34,400	10,320
令和 5 年度	44,720	34,400	10,320
令和 6 年度	44,460	34,200	10,260
総計	133,900	103,000	30,900

４　研究発表

原著論文（査読有）

<A01 班>

1. “Alloying at a Subnanoscale Maximizes the Synergistic Effect on the Electrocatalytic Hydrogen Evolution” Quan Zou, Yuji Akada, Akiyoshi Kuzume, Masataka Yoshida, Takane Imaoka, Kimihisa Yamamoto, Angew. Chem. Int. Ed. 2022, 61, e202209675.
2. “Machine Learning Accelerated Discovery of Subnanoparticles for Electrocatalytic Hydrogen Evolution” Quan Zou, Akiyoshi Kuzume, Masataka Yoshida, Takane Imaoka, Kimihisa Yamamoto, Chem. Lett. 2023, 52, 828-831.
3. “Ultra-small Mo–Pt subnanoparticles enable CO_2 hydrogenation at room temperature and atmospheric pressure” Augie Atqa, Masataka Yoshida, Masanori Wakizaka, Wang-Jae Chun, Akira Oda, Takane Imaoka, Kimihisa Yamamoto, Chem. Commun. 2023, 59, 11947-11950.
4. “Search for Thiol-Protected Gold Clusters Doped with Different Elements Using Dendrimers” Hisanori Muramatsu, Tetsuya Kambe, Takamasa Tsukamoto, Takane Imaoka, Kimihisa Yamamoto, Macromol. Chem.

Phys. 2024, 226, 2400334.

5. “Synthesis of atom-precise supported metal clusters *via* solid-phase peptide synthesis” Takane Imaoka, Nanami Antoku, Yusuke Narita, Kazuki Nishiyama, Kenji Takada, Shogo Saito, Masayoshi Tanaka, Mina Okochi, Miftakhul Huda, Makoto Tanabe, Wang-Jae Chun, Kimihisa Yamamoto, Chem. Sci. 2024, 15, 14931-14937.
6. “Synthesis and functionalities of $FeSn_{12}$ superatom prepared by single atom introduction with a dendrimer template” Hisanori Muramatsu, Tetsuya Kambe, Takamasa Tsukamoto, Akiyoshi Kuzume, Reina Hosono, Takane Imaoka, Kimihisa Yamamoto, Chem. Eur. J. 2024, 30, e202400060.
7. “Non-Functionalized Subnanometer Copper Nanoparticles for Low-Temperature Methane Activation” Kazutaka Sonobe, Makoto Tanabe, Takane Imaoka, Wang-Jae Chun, Yumi Ida, Akiyoshi Kuzume, Kimihisa Yamamoto, ACS Appl. Nano Mater. 2024, 7, 5802-5808.
8. “Carbon nanotube growth catalyzed by metal nanoparticles formed *via* the seed effect of metal clusters” Tatsuya Moriai, Takamasa Tsukamoto, Kaori Fukuhara, Takane Imaoka, Tetsuya Kambe, Kimihisa Yamamoto, Nanoscale Adv. 2025, 7, 346-353.
9. “Capacitance enhancement by ion-laminated borophene-like layered materials” Tetsuya Kambe, Masahiro Katakura, Hinayo Taya, Hirona Nakamura, Takuya Yamashita, Masataka Yoshida, Akiyoshi Kuzume, Kaori Akagami, Ryota Imai, Jumpei Kawaguchi, Shigeyuki Masaoka, Shoichi Kubo, Hiroaki Iino, Atsushi Shishido, Kimihisa Yamamoto, Nat. Commun. 2025, 16, 1073.
10. “In Situ Shell-Isolated Nanoparticle-Enhanced Raman Spectroscopy Study of Nickel Surface Oxides Reveals Previously Unseen Surface Chemical Dynamics” Akihiro Suzuki, Koki Yaita, Gaurav Verma, Gregory Jerkiewicz, Donald A. Tryk, Akiyoshi Kuzume, ACS Electrochem. 2025, 1, 873-885.

<A02 班>

1. “Species-selective nanoreactor molecular dynamics simulations based on linear-scaling tight-binding quantum chemical calculations” Yoshifumi Nishimura, Hiromi Nakai, J. Chem. Phys. 2023, 158, 54106.
2. “Enabling large-scale quantum path integral molecular dynamics simulations through the integration of Dcdftbmd and i-PI codes” Yoshifumi Nishimura, Hiromi Nakai, J. Chem. Phys. 2023, 158, 164101.
3. “Quantum Molecular Dynamics Simulation for *trans-cis* Photoisomerization Process in Photocycle of Photoactive Yellow Protein” Kensuke Ishida, Yoshifumi Nishimura, Hiromi Nakai, J. Comput. Chem. Jpn. 2023, 22, 9-11.
4. “Ultra-small Mo–Pt subnanoparticles enable CO_2 hydrogenation at room temperature and atmospheric pressure” Augie Atqa, Masataka Yoshida, Masanori Wakizaka, Wang-Jae Chun, Akira Oda, Takane Imaoka, Kimihisa Yamamoto, Chem. Commun. 2023, 59, 11947-11950.
5. “Breaking the Structure–Activity Relationship in Toluene Hydrogenation Catalysis by Designing Heteroatom Ensembles Based on a Single-Atom Alloying Approach” Akira Oda, Takahisa Fujita, Yuta Yamamoto, Kyoichi Sawabe, Atsushi Satsuma, ACS Catal. 2023, 13, 10026-10040.
6. “Rutile TiO_2-Supported Pt Nanoparticle Catalysts for the Low-Temperature Oxidation of Ethane to Ethanol” Akira Oda, Yuya Kimura, Koyo Ichino, Yuta Yamamoto, Jun Kumagai, Gunik Lee, Kyoichi Sawabe, Atsushi Satsuma, J. Am. Chem. Soc. 2024, 146, 20122-20132.

7. “Reversible Multi-Complexation of CO_2 to Alkaline Earth Metal Ion-Pair at 400 ppm and 298 K” Akira Oda, Kyoichi Sawabe, Atsushi Satsuma, Angew. Chem. Int. Ed. 2024, 63, e202411969.
8. “Pt single atom alloyed sub-1 nm thick Fe overlayer on supported Cu nanoparticles for methylcyclohexane dehydrogenation” Akira Oda, Kosei Ichihashi, Yuta Yamamoto, Takeshi Ohtsu, Wei Shi, Kyoichi Sawabe, Atsushi Satsuma, J. Mater. Chem. A 2024, 12, 22655-22667.
9. “Excellent capture of N_2O functioning at RT and lower pressure by utilizing an NaCaA-85 zeolite” Suguru Hiraki, Haruka Baba, Ikuka Kobayashi, Akira Oda, Takahiro Ohkubo, Yuka Ikemoto, Taro Moriwaki, Yasushige Kuroda, Chem. Commun. 2024, 60, 4597-4600.
10. “Encapsulated Platinum–Tin Nanoparticles in Silicalite-1 Zeolite for Methylcyclohexane Dehydrogenation” Wei Shi, Akira Oda, Yuta Yamamoto, Seio Harada, Takeshi Ohtsu, Kyoichi Sawabe, Atsushi Satsuma, ACS Sustainable Chem. Eng. 2025, 13, 3608-3621.
11. “Atom-to-nm Scale Engineering of PtCo Alloy Catalysts over Supported Co Nanoparticles for Advanced Toluene Hydrogenation Efficiency in Hydrogen Storage Applications” Akira Oda, Nodoka Ogawa, Yuta Yamamoto, Kyoichi Sawabe, Atsushi Satsuma, ACS Catal. 2025, 15, 3191-3202.

<A03 班>

1. “Eco-Friendly Photoreversible Adhesives Derived from Coumarin-Functionalized Epoxy Soybean Oil” Karteek Boga, Antonio F. Patti, John C. Warner, George P. Simon, Kei Saito, ACS Appl. Polym. Mater. 2023, 5, 4644-4653.
2. “Synthesis and Characterization of Side-Chain Liquid-Crystalline Block Copolymers Containing Cyano-Terminated Phenyl Benzoate Moieties” Kaito Takahashi, Daisuke Taguchi, Takashi Kajitani, Takanori Fukushima, Shoichi Kubo, Atsushi Shishido, Molecules 2023, 28, 7849.
3. “Debonding-on-demand adhesives based on photo-reversible cycloaddition reactions” Moeka Inada, Tatsuhiro Horii, Toshinori Fujie, Takuya Nakanishi, Toru Asahi, Kei Saito, Mater. Adv. 2023, 4, 1289-1296.
4. “Bio-based light-healing isocyanate-free polyurethanes derived from carbonated soybean oil and coumarin” Karteek Boga, Nikhil Rambharosh Dhore, Aruna Palanisamy, Antonio F. Patti, John C. Warner, George P. Simon, Kei Saito, Green Chem. Lett. Rev. 2023, 16, 2283439.
5. “Construction of a MOF/Polysiloxane-Based Nanocomposite Membrane with Precise Gas Separation Phototuning” Abdalrahman U. Alrayyes, Karteek Boga, Huanting Wang, Kei Saito, ACS Appl. Polym. Mater. 2024, 6, 13567-13573.
6. “Inorganic Nanorods Enable the Memorization of Photoinduced Microlens Arrays in Dye-Doped Liquid Crystals” Jose Carlos Mejia, Kyohei Hisano, Miho Aizawa, Kohsuke Matsumoto, Takanori Fukushima, Shoichi Kubo, Atsushi Shishido, ACS Appl. Mater. Interfaces 2024, 16, 69881-69890.
7. “Reversible Photo-Responsive Hydrophobic Coating Synthesized from Lignin-Derivable Molecules on Nanocellulose Films for Packaging Applications” Pallabi Sinha Roy, Naghmeh Nasiri, Antonio F. Patti, Florent Allais, Kei Saito, Gil Garnier, ChemSusChem 2025, 18, e202402113.
8. “Aryl-Ether-Free Polyaromatics-Based Alkaline-Resistant Anion exchange PTFE Composite Membrane” Rikhil R. Iyer, Karteek Boga, Joseph F. Varga, Huanting Wang, Kei Saito, Macro. Chem. Phys. 2025, 226,

2400215.

総説・解説記事

<A01 班>

1. “Atom hybridization of metallic elements: Emergence of subnano metallurgy for the post-nanotechnology” Takane Imaoka, Akiyoshi Kuzume, Makoto Tanabe, Takamasa Tsukamoto, Tetsuya Kambe, Kimihisa Yamamoto, Coord. Chem. Rev. 2023, 474, 214826.
2. “The electrochemistry of platinum-group and noble metals as it relates to fuel cells and water electrolysis: Vibrational spectroscopic and computational insights” Donald A. Tryk, Akiyoshi Kuzume, Current Opinion in Electrochemistry 2023, 41, 101372.
3. “Finding atomic dynamics in metal and alloy subnanometer clusters” Takane Imaoka, Kimihisa Yamamoto, Chem. Lett. 2024, 53, upae147.
4. “Dendrimer-induced synthesis of subnano materials and their characterization: establishing atom hybrid science” Akiyoshi Kuzume, Kimihisa Yamamoto, Bull. Chem. Soc. Jpn. 2024, 97, uoae022.
5. “Spectrometric monitoring of CO_2 electrolysis on a molecularly modified copper surface” Akiyoshi Kuzume, Shoko Kume, Chem. Commun. 2024, 60, 12662-12676.
6. “Surface-enhanced Raman Spectroscopy for Solid-liquid Interfacial Analysis Using Shell-isolated Nano-amplifiers” Akiyoshi Kuzume, Vac. Surf. Sci. 2024, 67, 212-217.
7. “Checking out metal cluster chemistry from living libraries” Takane Imaoka, Kimihisa Yamamoto, Nat. Chem. 2025, 17, 473-474.

<A02 班>

1. “Divide-and-Conquer Linear-Scaling Quantum Chemical Computations” Hiromi Nakai, Masato Kobayashi, Takeshi Yoshikawa, Junji Seino, Yasuhiro Ikabata, Yoshifumi Nishimura, J. Phys. Chem. A 2023, 127, 589-618.
2. “Theoretical Background on Free Energy Calculation UsingFluctuation Theorem and Application to Non-equilibriumMolecular Dynamics Simulation” Sei Tsukamura, Yusuke Sugenami, Yuya Akatsu, Hayato Tahakashi, Yoshifumi Nishimura, Hiromi Nakai, J. Comput. Chem. Jpn. 2025, 24, A3-A11.

招待講演・依頼講演

<A01 班>

1. 今岡享稔，金属サブナノ粒子の原子動態と反応駆動，第 8 回電子状態理論シンポジウム，2022 年 11 月 16 日
2. 今岡享稔，サブナノ粒子による CO2 水素化触媒反応の室温駆動とその機構解明，原子分子ダイナミクスと化学反応駆動のシンポジウム，2023 年 6 月 19 日
3. Akiyoshi Kuzume，Exploring in situ/operando surface analytic techniques in atomic scale for clean energy devices，Joint Symposium of Energy Materials 2023，2023 年 7 月 17 日
4. 今岡享稔，電子顕微鏡による 金属クラスターの動的構造解明 ，実用顕微評価技術セミナー2023 ，2023 年 7 月 27 日
5. Takane Imaoka，Macrocyclic Metal Thiolates Complexes as the Precursors of Subnano-clusters，錯体

化学会第 73 回討論会，2023 年 9 月 21 日

6. 今岡享稔，電子顕微鏡による金属クラスターの動的配位構造の研究，錯体化学会第 73 回討論会，2023 年 9 月 23 日
7. 葛目陽義，無機シェル被覆ナノ粒子増強ラマン分光法によるサブナノ粒子の検出の応用，アトムハイブリッドシンポジウム，2023 年 10 月 31 日
8. 今岡享稔, 電子顕微鏡で明らかにするクラスターの原子ダイナミクス, 日本化学会 第 104 春季年会，2024 年 3 月 20 日
9. Akiyoshi Kuzume，In situ Raman investigation on Ni surfaces in alkaline media，The 75th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry，2024 年 8 月 20 日
10. Takane Imaoka，Dynamic Coordination Structure of Supported Metal Clusters，DST-JSPS joint workshop on “Atomically Precise Materials for Sustainability”，2025 年 2 月 1 日
11. 今岡 享稔，原子分解能透過型電子顕微鏡を用いた原子クラスターにおける超相溶現象の直接観測，日本化学会 第 105 春季年会，2025 年 3 月 28 日

<A02 班>

1. Yoshifumi Nishimura, Hiromi Nakai，Recently added features in DCDFTBMD program，New Horizons in Scientific Software: THE NEW COLLABORATIVE PLATFORM GOES LIFE (NHISS2022)，2022 年 12 月 15 日
2. 西村好史，量子的分子動力学計算プログラム DCDFTBMD の開発状況と最近の応用事例，スーパーコンピュータワークショップ 2022「複雑電子状態の理論・計算科学」，2023 年 1 月 17 日
3. Hiromi Nakai，Yoshifumi Nishimura，Recent updates of DCDFTBMD program: Theory, implementation, and applications，Asia Pacific Conference of Theoretical and Computational Chemistry (APATCC-10)，2023 年 2 月 21 日
4. 織田晃，表面原子が自発的に混ざる，集まる，並ぶ現象を利用した原子スケール触媒設計，第 104 回春季年会 特別企画「グリーン固体触媒材料の精密設計」，2024 年 3 月 20 日
5. 織田晃，XAFS による触媒の構造解析，第 28 回名古屋大学 D センターVBL シンポジウム ～放射光を利用した先端計測と材料開発の関わり～，2024 年 11 月 21 日
6. 織田晃，無機固体表面上で自発的に組み上がるナノ構造体に着目した触媒反応開拓，第 189 回フロンティア材料研究書学術講演会，2025 年 3 月 7 日

<A03 班>

1. Kei Saito，Photo-switchable membranes for gas permeation control，17th Pacific Polymer Conference，2022 年 11 月 14 日
2. Kei Saito，Dynamic polymers using photo-cycloaddtion reactions and their applications，ACS Spring 2023，2023 年 3 月 28 日
3. Kei Saito，Circular Economy and Materials for a Carbon Neutral Future，TGU International Symposium，2023 年 10 月 26 日
4. Shoichi Kubo，Synthesis and alignment control of liquid-crystalline polymer-grafted nanorods，SPIE

Organic Photonics + Electronics, Liquid Crystals XXVIII，2024 年 8 月 19 日

5. Kei Saito，Circular Polymeric Materials，The 10th IUPAC International Conference on Green Chemistry，2024 年 10 月 20 日
6. Kei Saito，Circular Polymers as Green & Sustainable Materials，The 2nd Royal Australian Chemical Institute Green and Sustainable Chemistry and Engineering Conference，2024 年 12 月 10 日
7. 久保祥一，高分子修飾による棒状無機ナノ物質の配向制御，第 63 回セラミックス基礎科学討論会，2025 年 1 月 8 日

受賞

1. 今岡享稔，電子顕微鏡による金属クラスターの動的配位構造の研究，令和 5 年度錯体化学会 学術賞（錯体化学会），2023 年 9 月
2. 今岡享稔，電子顕微鏡を用いた原子クラスターの直接観察による動的構造の解明，日本化学会 第 41 回学術賞（日本化学会 ），2023 年 12 月
3. Augie Atqa，Mechanistic study of CO_2 hydrogenation at room temperature and atmospheric pressure enabled by ultra-small subnanoparticles，第 13 回 CSJ 化学フェスタ 最優秀ポスター発表賞（日本化学会），2023 年 12 月
4. 本庄 紗季，透過型電子顕微鏡を用いた多元合金サブナノクラスターの直接観察，CSJ 化学フェスタ 優秀ポスター発表賞（日本化学会），2023 年 12 月
5. 大黒 諒，電子顕微鏡を用いた原子ダイナミクスの直接観察による金属クラスターの動的構造解明，CSJ 化学フェスタ 優秀ポスター発表賞（日本化学会），2023 年 12 月
6. 成田 侑亮，メタロペプチドの固相合成とクラスターへの変換，CSJ 化学フェスタ 優秀ポスター発表賞（日本化学会），2023 年 12 月
7. 葛目陽義，カーボンニュートラルに向けたクリーンエネルギーシステムへの多元サブナノ合金触媒の電気化学特性評価，物質・デバイス領域共同研究賞（東京工業大学），2024 年 3 月
8. 中条 隼，Pt サブナノ粒子触媒によって駆動する低温 RWGS 反応，第 29 回シンポジウム「光触媒反応の最近の展開」ポスター発表「最優秀賞」（東京理科大学），2024 年 12 月
9. 織田 晃，トルエン－メチルシクロヘキサン系水素キャリア利用における担持白金触媒の省貴金属化および高機能化，2024 年度石油学会奨励賞「学術部門」（石油学会），2025 年 2 月

研究者の昇任

2025 年 4 月　織田晃(A02)　名古屋大学大学院工学研究科・助教 → 北海道大学触媒研究所・准教授(PI)

５　シンポジウム等の主催

- **2023 年 6 月 19 日 @ 東京工業大学大岡山キャンパス**
  領域の研究代表者 3 名に加え，領域外からは観測，触媒，タンパク質の構造ゆらぎ，データサイエンス等の分野で先駆的な研究をされている 7 名の先生方を招聘し，連携に向けた議論を深めた．
- **2024 年 10 月 23 日 @ タワーホール船堀**
  日本化学会が主催する CSJ 化学フェスタの特別企画として，本領域主催で領域の研究成果の報告会

を行なった．講演会には 100 名近いアカデミア研究者，企業研究者，大学院生等が参加し，さまざまな角度から今後の領域の方向性にむけた貴重な意見を頂いた．

- **2025 年 3 月 24 日 @ 東京科学大学すずかけ台キャンパス**

  界面・構造・超原子：金属クラスターが駆動する反応機構の革新(Interfaces, Structures, and Superatoms: Driving Innovations in Reaction Mechanisms with Metal Clusters)というテーマで国際ワークショップを開催した．クラスターの構造ゆらぎを駆動力とした触媒反応を計算化学の立場から研究されている国際的に著名な研究者 A. Alexandrova 先生(UCLA)と，精密に合成された配位子保護クラスターを基軸とした触媒研究で顕著な業績を挙げられている根岸雄一先生(東北大)を領域外から招聘した．

６　研究成果

<A01 班>

5-1-1. サブナノ粒子の構造ゆらぎが生み出す物質の超相溶性の発見

異なる元素を結合して協働効果を生み出すことは，金属触媒の性能向上に効果的な方法である．ナノ粒子化によって表面エネルギー等が駆動力となり金属元素同士の相溶性が向上し，協働効果が利用しやすくなることはこれまで知られていた．しかし，酸化物(無機物)と金属のように物質のカテゴリーが異なる場合，ナノ粒子でも決して混合することはない．これに対し，研究代表者（今岡）は概ね粒径 1.3nm 以下のサブナノスケールのクラスターではその組み合わせによらず自由に混合可能であることを発見した．本研究成果は研究分担者（葛目）との共同研究成果である．

研究代表者（今岡）は，z コントラストを応用した元素識別動態イメージングを用いて，様々な二元素クラスターの原子配列構造を解析している．一例として通常は絶対に混ざり合わない Zr 酸化物と Pt 金属という異質な材料同士が，正則溶液に近いレベルで均一に混合することを発見した．このいわゆる「サブナノ超相溶効果」は多くの元素組成に普遍的であることを原子レベル構造から解明している(Angew. Chem. Int. Ed. 2022）．

この成果を踏まえ，電気化学的水素発生反応（HER）に基づく触媒ベンチマークにより 36 種類の二元クラスターおよびナノ粒子の組み合わせを系統的に評価した．その結果，サブナノスケールのクラスターが常にナノ粒子よりも大きな相乗効果をもたらすことが示され，中でも Pt と Zr の組み合わせで最も大きな相乗効果が発現することを見出している(Angew. Chem. Int. Ed. 2022）．これは，サブナノスケールでは Pt の隣に Zr が配位する確率が大幅に向上し，リガンド効果と呼ばれる電荷移動による触媒加速効果がより働きやすくなったからである．

さらに，こうした「サブナノ超相溶効果」は無機化合物の安定組成にも影響することを見出している．Mo 酸化物・炭化物のクラスター構造を系統的に HAADF-STEM や XAFS で解析，直径 1.3 nm 以上の Mo 粒子は β' -Mo2C のようなカーバイド組成あるいは純粋なオキサイドを形成する一方，それ以下のサイズの粒子はオキシカーバイドを形成することを突き止めている．すなわち，サブナノ領域ではバルクでは発現しない化合物組成が現れることを発見している(Nanoscale 2020）．原子分解能 STEM による動態観察では，オキシカーバイドクラスター内部のみに Mo 原子の動態が観測されており，原子動態が「サブナノ超相溶効果」の駆動力になっているとみられる．

5-1-2. 常温常圧で駆動する Pt-MoO_2 担持サブナノ粒子触媒の創製

酸化物である MoO2 と金属である Pt とがサブナノスケールで相溶した超相溶クラスター担持 TiO_2触媒($Pt_8Mo_4O_x/TiO_2$)はフェニルアゾメチンデンドリマーを鋳型とした合成法で作製し, HAADF-STEM 観察により，Mo–Pt サブナノ粒子は平均径 1.0±0.2 nm で均一に分散していることが確認された．EDS マッピングでは，Mo と Pt がほぼ一様に分散し，コア-シェル構造は見られなかった．

Mo–Pt/TiO_2触媒は，室温（25 ℃）において CO_2を CO に変換する活性を示し，CO_2転化率は 0.15 %, CO 生成選択率は 96 %であった．また，温度を 50 ℃に上げると転化率は 0.28 %，100 ℃では 0.45 %に向上したが, CO 選択率は常に 95 %以上を維持した. 比較試験として単独 Pt/TiO_2触媒を用いたところ，室温では検出限界以下の活性しか示さず，温度依存性からも Mo との複合作用が反応促進に寄与していることがわかった．

反応後の HAADF-STEM 像からは，粒子の凝集やシンタリングはほとんど認められていない．一方，触媒を駆動させながら in-situ XAFS を解析したところ，作動中に Mo は部分的に酸化（Mo^{4+}および Mo^{6+}が混在）し，Pt は主に金属 Pt^0状態で存在していた．水素を導入すると Mo は 4 価に還元，CO_2 を導入すると Mo が 6 価に酸化され, この酸化還元は可逆に繰り返されることも確かめられた. XPS 測定でも，反応前後で Mo^{4+}/Mo^{6+}比に変動が見られ，反応雰囲気下での酸化還元サイクルが示唆された（図 4 A）．

in-situ DRIFTS 観察では，25 ℃下で HCOO 中間体の吸着ピーク（約 1585 cm^{-1}）が迅速に形成され，その後 CO 吸着ピーク（~2090 cm^{-1}）が検出された．また，温度上昇に伴い CO*吸着強度が低下し，脱離が促進される様子が観測された．DFT 計算では，Mo_4Pt_8Ox クラスター上での CO_2吸着エネルギーは –0.82 eV，CO 脱離エネルギーは 1.12 eV であり，Pt 単独クラスターと比較して CO 脱離障壁が約 0.3 eV 低減されていた．これらの結果から，Mo が CO_2吸着・活性化を担い，Pt が CO 脱離を促進する協奏的機構が示唆された．本研究成果は A02 班研究代表者（織田）との共同研究成果である．

本研究は，はじめて常温・常圧下で逆水性ガスシフト反応（RWGS）を実行可能とした点が学術的意義である. 従来, RWGS 反応は高温・高圧条件が必須とされてきたが, 我々の Mo–Pt サブナノ粒子触媒は，室温（25℃）・大気圧下においても CO_2を選択的に CO へ変換できる性能を示した．これはサブナノ粒子特有の“超相溶”効果に由来する．通常，Pt（金属）と Mo 酸化物は互いに混ざり合わず，共同的な触媒作用を示しにくい組み合わせであるが，本研究で用いたサブナノスケールのクラスターでは，Pt と Mo 酸化物が均一に分散し，原子レベルで混合された状態となる．この原子規模での均一分散が，Pt の高い CO 脱離能と Mo 酸化物の CO_2吸着・活性化能を融合させ，はじめて協奏的な触媒作用を可能にした．

本研究が示した，サブナノスケールで実現される Pt–Mo 酸化物の協奏的触媒作用は，従来型触媒では達成困難であった低エネルギー条件下での CO_2変換を可能にした点で，触媒化学分野に新たな概念を提唱した．今後，この原理は他の金属–酸化物系触媒にも応用できる可能性が高く，低温・低エネルギー条件での多電子移動反応やエネルギー効率の高い化学プロセス開発に大きく貢献することが期待される．

<A02 班>

5-2-1. 金属内包技術の確立

金属を内包するうえで, 種結晶支援型の合成手法よりも, 一段階水熱合成手法が有用であることを見出した．一段階水熱合成手法では，少なくとも Pt と Rh，それらの 3d 遷移金属との合金を sub-1 nm サイ

ズから 1〜3 nm サイズに制御しつつ，固体酸点濃度も制御できることが確認された．確認には XPS と HAADF-STEM，XAFS，CO をプローブ分子として用いた FT-IR を併用した．これら構造解析の妥当性は種々の金属内包ゼオライトの構造解析を通じて明らかにした．一段階水熱合成手法を利用することで，本研究が対象とする CO_2 水素化だけでなく，メタンの選択酸化等の他の高難度反応の開拓にも展開でき，そのポテンシャルの高さを確認した．

5-2-2. Rh 内包 MFI ゼオライトによるメタネーションの常圧高速駆動：内包サイズと固体酸点量の制御

Si 源（TEOS）と水，Al 源（Al イソプロポキシド），構造規定剤（TPAOH）から成るゼオライト前駆体のゲルに，Rh エチレンジアミン錯体を混ぜ，一段階で Rh 内包 MFI ゼオライト（Rh@MFI）を合成した．合成後，大気焼成し，引き続き水素還元を施すことで Rh をナノ粒子化した．ゼオライトの合成ゲルには異なる濃度の Al 原料を添加し，固体酸点量の異なるゼオライトを同様に得た．ゼオライト細孔方向から HAADF-STEM 観察し，内包された Rh の構造を直接捉え，2〜3 nm の粒子径にサイズ制御されていることを確認した．固体酸点量の増加に伴い Rh 粒子径は微増する傾向が観測され，固体酸量が内包 Rh 種の構造へ影響を及ぼすこと，即ちそれらが作用していることが示唆された．大気焼成を経ずに還元雰囲気下で焼成した場合には〜1 nm 域に制御された Rh ナノ粒子を内包できた．XPS からは Rh のシグナルはほとんど検出されず，大半の Rh がゼオライト細孔内に保持されていることが確認された．

一連の触媒を用いて常圧メタネーションにおける構造-機能相関を調べた．粒子径が 2 nm 程度，且つ固体酸点を含む場合においてのみ極めて高いメタネーション活性（約 3000 $mol_{CH4}/mol_{Rh}/h$）が発現した．これら値は CeO_2 や TiO_2 等の担体へ担持して得られる Rh 触媒よりも 1 桁以上高い性能であった．高活性でありながらも長時間試験では目立った失活が観測されず，触媒としての機能が確かに確認された．計測された活性は既報の高圧反応系（〜3 MPa）を上回り，本触媒設計手法によってメタネーションの常圧高速駆動が可能であることが示された．

反応条件下での FT-IR 測定により，CO/ギ酸中間体を経由した反応機構でメタネーションが進行することが明らかとなった．固体酸はこの中間体の安定性低下と水素化速度向上に寄与していた．この効果は極めて大きく，固体酸点の有無のみで，メタネーションに対する活性化エネルギーが 30 kJ/mol 以上変動することが見出された．固体酸を含むゼオライト細孔内に閉じ込められることによって，Rh ナノ粒子の表面には CO 被毒耐性が付与され，更には水素スピルオーバー駆動型 CO_2 水素化機構を促進するといった助触媒としての役割を果たしていることが種々の解析から示唆された．つまり，固体酸を含む結晶性の細孔構造を用い，Rh ナノ粒子表面の反応性制御と水素化能の付与を達成したことにより，メタネーションの常圧高速駆動が実現すると言える．

5-2-3. Rh-K@S-1 による RWGS の常圧高速駆動：内包サイズと K ドープ効果

5-2-2 の結果を受け，ゼオライトへの Rh 内包技術を基盤として RWGS の常圧高速駆動も創成した．5-2-2 で示した通り，固体酸はメタネーションを促進する重要な構造因子であった．そこで，固体酸を有さない MFI ゼオライト（Silicalite-1）への Rh 内包を基礎として RWGS の常圧高速駆動を可能にする反応

場を探求することにした．具体的には，Rh ナノ粒子のサイズ効果と，RWGS 促進に不可欠なアルカリ金属の内包効果を検討した．結果として，ゼオライト細孔に閉じ込められた Rh サブナノ粒子と K^+が創る反応場が RWGS の常圧高速駆動を実現できることを見出した．この反応場は RWGS 反応に最適な CO_2 と H_2 の固定化を可能とし，400℃で約 6000 $mol_{CO}/mol_{Rh}/h$ の速度，且つ 97%の選択率で RWGS を触媒した．この性能は既報の Rh 触媒の中で最も高い．また，常圧であっても高圧反応系に匹敵するオーダーの CO 生成速度であり，本研究の触媒設計概念の意義が RWGS の観点からも支持された．

常圧 RWGS 活性試験の条件で DRIFTS を実施したところ，種々の中間体（HOCO，CO_3，CO）に由来するシグナルが観測された．H_2 または CO_2 の供給量に依存してこれら強度は増減し，反応との関連が示された．得られた情報を整理することで，CO_3* → HOCO*→CO*を経由した触媒機構によって反応が進行することが示された．K^+を含まない系ではこのような機構は観測されなかったことから，ゼオライト細孔内に閉じ込められた Rh サブナノ粒子と K^+が創る反応場は，K^+サイトを利用して高速駆動に不可欠な反応中間体の形成と変換を実現していると言える．類似現象は Pt 内包触媒でも観測され，他の金属内包ゼオライト触媒への研究展開も可能であることが示唆された．

5-2-4. CO_2 の超濃縮へ向けた理論予測

大気中に近い低濃度（約 400 ppm）の CO_2 を効率よくゼオライト細孔内で濃縮し，反応に利用するための設計指針の獲得を目的として，CO_2 多分子吸着機構を低圧域で駆動するゼオライト場を理論的に探索した. 特定のゼオライト構造（FER 型ゼオライト）の細孔内部に二つのアルカリ土類金属イオン（Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}）を対として配置した「二核イオン対サイト」が，対サイトにつき 4 分子の CO_2 を固定化できることを見出した．従来，吸着サイトとして働く金属イオン一つにつき CO_2 は高々一分子（実質的には二イオンで一分子）しか捕捉されず，吸着量はイオン数の 0.5 倍が上限となっていた．しかし，本系ではイオン同士をサブナノメートル間隔に固定することで，4 分子もの CO_2 を同時に安定化できることが予測された．これはイオン近接が創る増強電場を駆動力とした新奇 CO_2 吸着機構である．CCSD(T)と ONIOM 法を組み合わせた高精度エネルギー計算により，この多分子吸着機構が室温 400 ppm 以下の領域であっても実現することが予測された．駆動温度-圧力域を予測する方法論を確立後，構造との関連性を整理し, 多分子吸着機構が生じる温度-圧力域を構造の観点で制御できうることが明らかとなった. FER 型ゼオライトへのアルカリ土塁金属の精密配置と金属ナノ粒子の精密内包技術を両立することができれば，極低圧域であっても高速駆動可能な CO_2 還元触媒の創成が期待される．

5-2-5. ゼオライト細孔内への金属サブナノ粒子の閉じ込め効果の理論予測

ゼオライトへの内包が金属サブナノ粒子の構造に与える効果を調査するため，金属種（Cu, Pt），金属粒子数（2-20），温度（室温, 300℃）が異なる条件下での量子分子動力学計算を実行した．真空中におけるシミュレーション結果との比較を通してゼオライトとの相互作用による金属サブナノ粒子の結合長や結合角，電子状態（電荷）の分布の変化が確認された．また，原子間距離に基づく構造ゆらぎの指標（Lindemann index）の解析から，ゼオライト内包時の金属サブナノ粒子の運動の流動性の増加が示唆された．これらは，ゼオライト細孔内へのサブナノ粒子の閉じ込めにより，特異なサブナノ動態が誘起されることを示唆する．

5-2-6. 領域連携成果

A01 班が設計した常温駆動型サブナノ触媒（Pt/Mo/TiO_2 担持系）の反応機構を解明するため，in situ DRIFTS を実施した．本手法により，反応機構予測に不可欠な表面情報を取得し，異常に高い CO 被毒耐性と水素スピルオーバー活性を分光学的に実証するとともに，常温活性発現機構の解明に不可欠な知見を提供した．さらに，A01 班の成功例を踏まえ，A02 班では独自の触媒設計技術を活用し，ゼオライト内包にとどまらない新たなサブナノ Pt 触媒を開発し，CO_2 変換への応用を試みた．具体的には，Pt 単原子 Co 合金サブナノ粒子や Co ナノ粒子担持 Pt-Co 合金サブナノアイランド，Cu ナノ粒子担持 Pt-Fe サブナノレイヤー，TiO_2 担持 PtTi 合金サブナノ粒子などを合成し，CO_2 水素化に応用した．残念ながら，これらの触媒は CO_2 水素化では顕著な活性を示さなかった．しかし，エタン選択酸化によるエタノール合成，トルエン水素化，メチルシクロヘキサン脱水素といった他の反応では，低温または低圧での高速駆動を実現し，当初想定していなかった反応動力学に関する新たな知見を得ることができた．

<A03 班>

5-3-1. 動的高分子膜の合成

本研究で作製したポリシロキサンナノコンポジット膜は，mZIF-8 ナノ粒子がポリマー中に均一に分散した欠陥のない構造を形成していた．SEM 観察により，膜表面は滑らかで連続的な粒子状構造を示し，粒子径は mZIF-8 よりやや大きい約 58〜65 nm であった．これはポリマーがナノ粒子をコーティングし，一体化した構造を形成していることが示唆された．さらに EDX マッピングにより Zn 元素が均一に分布していることも確認され，ナノ粒子が膜全体に良好に分散していることが証明された．

ガス透過試験の結果，mZIF-8 含有量が膜性能に大きな影響を及ぼすことが明らかとなった．5%以下の低含有量では，金属有機構造体の存在によりポリマー鎖の密なパッキングが崩れ，自由体積が増加することでガス透過度が上昇した．しかし 5%以上の高含有量になると，金属有機構造体との強い相互作用によりポリマー鎖が剛直化し，結果としてガス透過度は減少した．一方，CO_2の選択性は高含有量で上昇した．これはアミノ基導入により CO_2との相互作用が強化されたためであると考えられる．

光応答性に関しては，10% mZIF-8 含有膜を用いて詳細な検討を実施した．365 nm の UV 照射によりクマリン基の光環化付加反応が進行し，ポリマーが架橋してガス透過度が大幅に低下した（CO_2で約 43%，O_2で約 29%，N_2で約 20%，C_3H_8で約 13%低下）．これはポリマーの Tg（ガラス転移温度）の上昇と自由体積の減少が要因であることが示唆された．逆に 254 nm の UV 照射により架橋が解離し，ガス透過度は回復した．このプロセスは可逆的であり，複数回のサイクルに耐えることが確認された．

選択性の変化については，架橋初期（UV 照射 240 分，約 70%架橋）までは CO_2や C_3H_8の選択性が一時的に低下したが，さらなる架橋進行後には逆に選択性が向上した．これにより，光照射条件を制御することで膜のガス分離特性を精密に制御できることが実証された．

さらに，熱重量分析（TGA）の結果からは，mZIF-8 添加によってポリマーの分解温度が低下する傾向が確認された．これはナノ粒子界面での架橋が妨害されたこと，および金属有機構造体とポリマーの強い相互作用による影響と考えられる．しかし，金属有機構造体を 30%含有するものでは，ポリマーの剛直化が顕著となり，逆にガス透過性は大きく低下した．

総じて本研究は，光応答性動的高分子が新たな可逆的ガス分離膜の設計に有望であることを示した．特

に，光制御によって透過度と選択性の精密な制御が可能であり，計画通り CO_2回収で高いポテンシャルを有することが示された.

5-3-2. 水を排出する疎水性動的高分子膜の合成

合成した星形光応答性モノマーは，高効率（92%）で 2+2 光環化付加反応による架橋が進行することが確認された．UV-Vis 吸収スペクトルでは 327 nm のピークが架橋に伴い減少し，254 nm 照射により非架橋が進行し部分的そのピークが回復されたこで, その可逆性が確認された. FTIR スペクトルでも架橋・非架橋に伴う炭素―酸素結合（C=O）のピークシフトが観察され，可逆的な構造変化が裏付けられた.

星形光応答性モノマーをコーティングした膜は，コーティングしてない膜と比べ顕著な表面疎水性を示した．接触角は未処理膜で約 31°であったのに対し，星形光応答性モノマーをコーティングした後は約 93°に達した．架橋後は耐水性が向上し，油脂耐性も Kit 値 11 と優れた性能を示した（Kit 値 8 以上が高耐性とされる）．油の染み込み実験でも，未処理膜では裏面に染みが確認されたが，コーティングした膜では 24 時間後でも染みが観察されなかった．また水蒸気バリア性にも大幅な改善が観測された．未処理膜の水蒸気透過率は約 81 $g/m^2/day$ であったのに対し，50%のコーティングにより 16 $g/m^2/day$ まで低減した．また SEM 観察により，コーティング層が約 2.7±0.4 μm の均一な厚みで形成されていることが確認された.

またこの方法を用いることで, ガス透過率も変化させることが可能であった. 未処理膜では酸素透過率は 36.17 $cm^3.mm/m^2/day$ と高かったが，50%コーティング後はわずか 0.10 $cm^3.mm/m^2/day$ まで減少した. 次にその可逆性を検討した. 非架橋後の膜では WVTR が 16→24 $g/m^2/day$, 酸素透過率が 0.10→12.2 $cm^3.mm/m^2/day$，接触角が 93°→86°に変化し，部分的な性能復帰が確認された．これらの結果より，膜の疎水性を変化させながらも，光制御によって透過度と選択性の精密な制御が可能であることが示された.

5-3-3. 支持膜の合成

高分子成長スキームの検証として, 細孔に固定されていない連鎖移動剤を用いた高分子合成, および連鎖移動剤で表面修飾したナノ粒子からの高分子成長を実施し，熱力学物性などを評価した．その結果，当該連鎖移動剤を用いた光誘起重合が有効に進行することを確認した．さらに，色素含有ランダム共重合体がアルミナメンブレンの細孔表面から成長したことは，吸収スペクトル測定において色素由来の吸収が反応時間とともに増加したことからも裏付けられた．加えて，アルミナメンブレンの断面を光学顕微鏡で観察した結果，CO_2 親和性高分子の修飾密度が細孔内で変化していることを示唆する結果を得た．以上の成果をもとに，本メンブレンを基材としたガス透過試験を実施し，選択的輸送に向けた基礎的知見を得た.