

提案代表者

齋藤 進 名古屋大学 学際統合物質科学研究機構 (IRCCS) /
大学院理学研究科 理学専攻 教授

共同研究者

Jung Jieun 名古屋大学 杉本 敏樹 分子科学研究所

1. はじめに

二酸化炭素 (CO₂) は魅力的な炭素資源である^[1]。CO₂を二電子還元することで工業的に有用な一酸化炭素 (CO)^[2] やギ酸 (HCO₂H)^[3] が得られる。なかでも水を電子源・水素源とするCO₂還元を促進する電極・電解触媒として、固体金属や金属錯体が注目されている。より高 (過) 電圧を必要とし生成物選択性が低い固体金属電極と比較し、金属錯体 (担持) 電極では低電圧 (省エネ) 化が可能である。後者では種々の金属と緻密に設計された有機配位子との組み合わせに基づく分子論的なアプローチが容易であり、触媒の少量化・軽量化と電子移動効率の向上という点でも有望である^[4]。そこでは錯体触媒を電極表面に強固にかつ安定に固定化する有効な技術の開発が必須である。しかし、電気による錯体構造の分解や、電極表面からの錯体の剥離でCO₂還元能が大きく低下するため、触媒の高持続性の実現は大きな課題である。本研究ではこれらの課題を解決し、電気エネルギーを太陽光から取得することで、究極的には人工光合成 (2CO₂ + 2H₂O → 2HCO₂H + O₂) の社会実装技術までへと金属錯体電極の潜在性を展望している。具体的には (PNNP)Ir 錯体を炭素材料 (CP: Carbon Paper) に担持装着で作製した [(PNNP)Ir]/CP 材料を電極とし、電気に対する高い耐久性を有する錯体電極

還元触媒を開発した。

2. (PNNP)Ir 錯体の固定化と電気化学的性質

当研究室ではCO₂光還元触媒としてPNNP四座配位子を有するイリジウム錯体 Mes-IrPCY2 (図1a) を開発している。このIr錯体は単核・単独の自己光増感型錯体触媒を用いる既存系と比べて圧倒的な触媒回転数 (TON > 10,400) を示す^[5]。PNNP配位子はピピリジン (bpy) 部位と二つの有機リン (P) 部位で構成され、bpyやPに様々な置換基を導入することで金属錯体に多様な電子のおよび立体的性質を組み込める。

一方、本研究では合成した様々な (PNNP)Ir 錯体をピロール (Pyr) 重合体、炭素粉末とともにカーボンペーパー (CP) に塗布した。この方法でCP電極の表面に (PNNP)Ir 錯体を物理的に固定化することで、[(PNNP)Ir]/CP を作製

した。特に [Mes-IrPPh₂]/CP 電極の形態を、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて観察した。エネルギー分散型X線分光法 (EDS) による [Mes-IrPPh₂]/CP の元素マッピング画像からは、電極表面上でN、P、およびIrの均一な分布が示され、側面から観察すると Mes-IrPPh₂ がCP 上面に集中していた。[Mes-IrPPh₂]/CP 電極の線形掃引ボルタンメトリー (LSV) 測定を行った結果、小さな開始電圧 ($E_{on} = -0.24$ V vs RHE) で触媒電流が発生した (図1b)。

3. [(PNNP)Ir]/CP を用いたCO₂の電気還元

作製した電極を用いて、水中におけるCO₂の電気還元反応を検討した。Nafion有機薄膜でアノードPt電極 (電子生産地) とカソードCO₂還元電極 (電子消費地) が仕切られた二室型の電解セルを用いて実験した (図2)。CO₂雰囲気下、0.5 M KHCO₃電解質水溶液

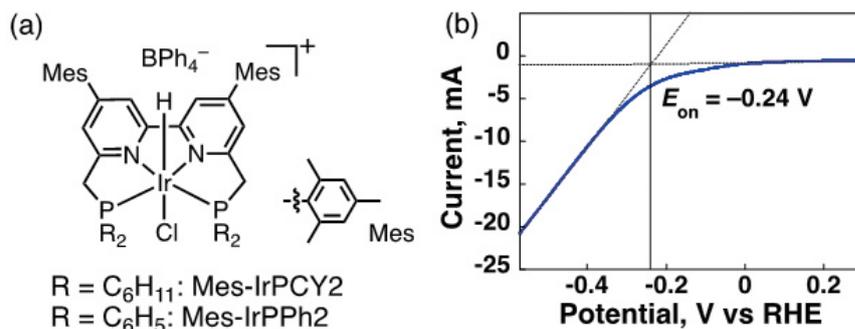


図1. (a) (PNNP)Ir 錯体の構造と (b) Mes-IrPPh₂ を用いた CO₂還元における LSV 曲線。

に[(PNNP)Ir]/CP電極を浸し、 -0.37 V vs RHEの電圧を3時間、作動電極を通じて印加することでCO₂還元能を評価した。その結果, Mes-IrPPh₂ (2.86 μmol) が最も優れた性能を示し、生成物(ギ酸 + CO)の総量は0.765 mmol、ギ酸生成のファラデー効率は86.4%、電流密度は 5.49 mA cm^{-2} に達した。さらに、印加電圧を -0.27 V vs RHEまで下げても高ファラデー効率 >95%を示した。電圧印加を168時間まで伸ばすとギ酸生成量は12.5 mmolまで直線的に上昇したことから、[Mes-IrPPh₂]/CP電極触媒は本条件下、劣化しにくいことが示された。

4. 界面観測の革新

水溶液中の電極界面を精密計測するために、複数のフェムト秒パルスを時間・空間的に重ねてコヒーレントに誘起する3次非線形ラマン分光に立脚した界面計測法の開発に取り組んできた。研究当初、水溶液や電極のバルク由来の巨大な信号に埋没して界面信号を計測することが困難になるという問題にも阻まれた。しかし、計測スキームの試行錯誤により、当該手法の従来からの問題点であったバルク由来の巨大信号を約4桁以上も抑制することに成功し、溶液や電極のバルク由来の信号に埋没することなく電極界面由来の信号を有効に計測する方法論を確立

することに成功した。

5. おわりに

本研究では、PNNP型四座配位子をもつIr錯体を用いて、新規CO₂還元電極触媒を開発した。光エネルギーだけではなく電気エネルギーを使用しても、(PNNP)Ir錯体のCO₂還元触媒としての高持続性を証明した。CO₂の水中電気還元には有効な金属錯体-炭素電極(カソード)に対する非破壊*in-situ*非線形ラマン分光計測の結果のフィードバックを受けて、更なる高耐久性・性能を示す電極触媒の開発を展開する。

最後に、分子科学研究所の課題研究と杉本敏樹准教授からの大きな支援を受け、多くの共同研究者と活発な議論を行うことができました。この場をお借りして厚く御礼申し上げます。

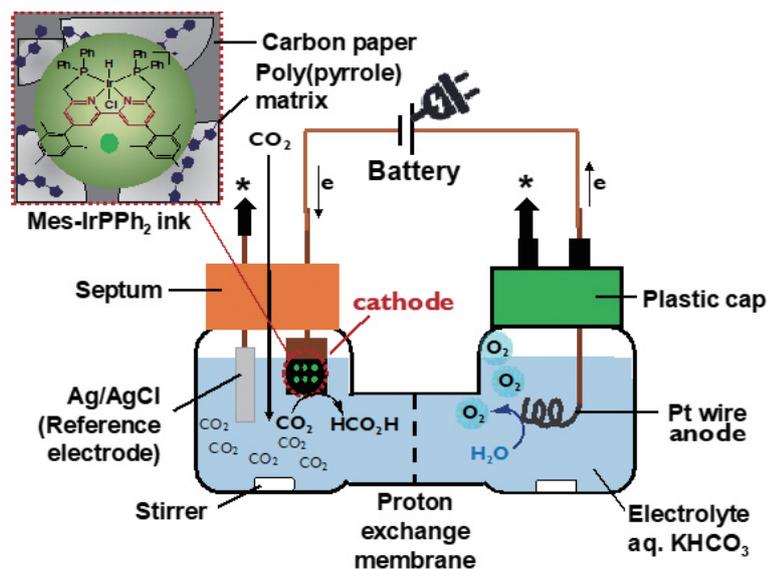


図2. (PNNP)Ir錯体電極とCO₂電解セルの構成。*電気化学分析計測器の接続部位。



さいとう・すすむ
CO₂の触媒の資源化に挑み始めてはや10年余。2022年から小職がCREST PIとなり、杉本博士との本格的な共同研究につながった本課題研究に感謝しています。電極劣化機構の解明では今後とも杉本博士にお世話になりつつ世界に冠たるCO₂還元錯体電極触媒を発明し、社会実装につなげていくことが夢です。

参考文献

- [1] Francke, R.; Schille, B; Roemelt, M. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 4631–4701.
- [2] Gopalakrishnan, V. N.; Nguyen, D.-T.; Becerra, J.; Sakar, M.; Ahad, J. M. E.; Jautzy, J. J.; Mindorff, L. M.; Béland, F.; Do, T.-O. *ACS Appl. Energy Mater.* **2021**, *4*, 6005–6014.
- [3] Zhuo, T.-C.; Song, Y.; Zhuang, G.-L.; Chang, L.-P.; Yao, S.; Zhang, W.; Wang, Y.; Wang, P.; Lin, W.; Lu, T.-B.; Zhang, Z.-M. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 6114–6122.
- [4] Sun, L.; Reddu, V.; Fisher, A. C.; Wang, X. *Energy Environ. Sci.* **2020**, *13*, 374–403.
- [5] (a) Kamada, K.; Jung, J.; Wakabayashi, T.; Sekizawa, K.; Sato, S.; Morikawa, T.; Fukuzumi, S.; Saito, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 10261–10266.
(b) Kamada, K.; Jung, J.; Kametani, Y.; Wakabayashi, T.; Shiota, Y.; Yoshizawa, K.; Bae, S. H.; Muraki, M.; Naruto, M.; Sekizawa, K. Sato, S.; Morikawa, T.; Saito, S. *Chem. Commun.* **2022**, *58*, 9218–9221.

提案代表者

藤川 茂紀 九州大学
カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所 (I2CNER) 主幹教授
WPI主任研究員
ネガティブエミッションテクノロジー研究センターセンター長

共同研究者

高谷 光 帝京科学大学
長坂 将成 分子科学研究所
奥村 慎太郎 京都大学
魚住 泰広 分子科学研究所

このたびレターズの誌面をお借りし、私たちが2021～2022年度に取り組んだ課題研究を振り返りたいと思います。この研究は九州大学の藤川が提案者、分子研の魚住が受入教員となり、全体のアレンジを担当する高谷（現・帝京科学大学（課題研究当時・京都大学））、ビームラインを利用した測定実験を遂行する長坂（分子研）、測定対象となる有機化学実験を実施する奥村（現・京大（課題研究当時・分子研））のチームで進められました。2021年度には「有機ナノ薄膜観察窓を有する溶液軟X線XAFSセルとSi-L NEXAFS測定系の開発」を進め2022年度に「新型溶液軟X線XAFSセルを用いるSi-L NEXAFS測定による檜山カップリング機構解析」を実施しました。

X線吸収分光は有機化学研究において汎用される赤外、紫外、核磁気共鳴などの分光分析と比較して、日常的に利用できる分光分析装置ではありませんし、そのデータ解析も簡単ではありません。それゆえ多くの有機化学研究者にとってX線吸収分光は研究の日常からは縁遠い存在です。軟X線吸収分光（NEXAFS）を用いて実際の有機化学反応溶液のin situ NEXAFS測定が実施できれば、反応系中で発生する反応活性種の、例えば炭素—ヘテロ元素結合の結合長に関する精密な構造情報を与えるであろうことから、各種反応解析における有用性が大いに期待され

ます。しかし一方で、そもそも有機化学反応のin situ測定を実現する測定セルとして何を使えばいいのかさえも十分に確立してはいませんでした。魚住研究室は従来にない極めて高活性な檜山カップリング反応剤を開発し、その活性種が反応系中で発生するアリアルシリケート種であろうことを見出していました。一方で長坂は薄型溶液セルの開発と、それを用いた溶液試料のX線吸収分光測定を進めつつありました。その両者と協働している高谷は、かねてより有機分子変換反応の開発研究を学術背景にもちながら、多様な反応および構造の解析にX線吸収分光を利用してきたことから“分子研発の反応を分子研固有ビームラインで測定・解析する他所では実現できない独自性が高い共同研究ができる！”と着想します。

これは独自性が高いだけでなく、有機分子変換として極めて汎用されている檜山カップリング反応の反応機構の精密研究を可能化する学術的意義も大きな試みです。

しかし一方、従来から溶液XAFSで用いられている窒化ケイ素（SiN）薄膜はケイ素を含んでいるため、ケイ素含まず60～200 eVエネルギー領域で高い透過性を示し、なおかつ耐溶媒性と機械強度に優れた100 nm厚程度の薄膜を開発する必要があります。そこで有機ナノ薄膜開発のエキスパートである藤川が開発したポリアミド化合物などの有機ナノ薄膜を観察窓材とする60～200 eVの低エネルギー領域でNEXAFS測定を行える新しい溶液XAFSセルの開発から始めることとしました。実は藤川と魚住は以前に理化

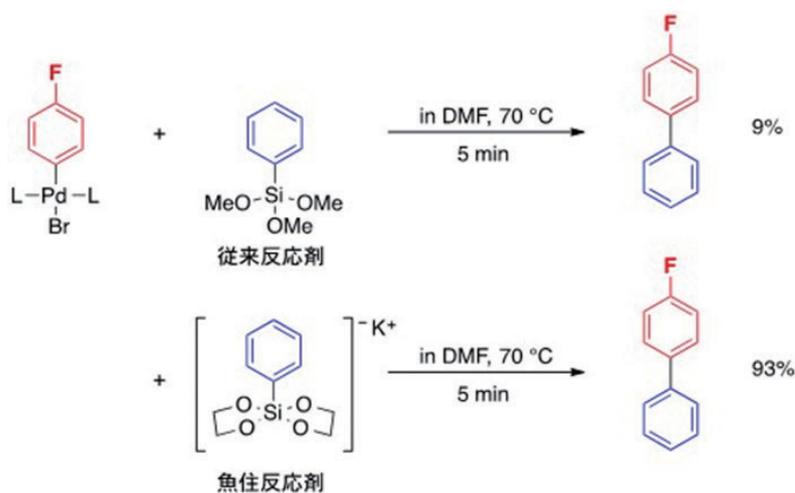


図1.高活性Hiyama反応。

学研究所で同じ研究プロジェクト内のチームリーダーとして一つの実験室をシェアしていた仲であり、話はトントン拍子に進みます。

実際の詳細研究結果は、今まさに投稿論文を準備中なのでレターズ誌面での紹介は控えさせていただきますが、課題研究は十分な成果を上げたものと自負しています。溶液軟X線XAFSビームライン (BL3U) の担当者である長坂および高谷がNEXAFS測定を行い、NEXAFS分析のための檜山カップリング反応サンプル (反応基質、触媒、反応溶液) については、魚住および奥村らが合成を行い、測定に際して試薬の混合や反応溶液の調製を行いました。その上で長坂・高谷らが内核励起ab initio計算に基づくシミュレーションを、NEXAFS解析の結果得られた電子状態・分子構造情報に基づくDFT計算による精密な分子構造の導出と反応機構解析を奥村が行うことによって、檜山カップリングにおける有機ケイ素化合物の反応機序を解明することができました。

しかし、この共同研究の話がトントンと進む傍らで、コロナ禍はドンドン

深刻さを増していました。課題研究の開始の頃には国内の多くの地域が緊急事態宣言下となっており、まだワクチン接種も始まっていませんでした。そのため課題研究の実施は、各サイトで各論的に展開し、測定の中心プレーヤーである長坂を軸として、九州の藤川から窓材が提供され、所内・魚住グループの奥村が測定試料の調製実験を行い、長坂・高谷が測定・解析を実行。高谷は時として学術的な意味で共通言語を持たないビームライン研究者とフラスコ化学実験者の「通訳」として重要な役目を果たしました。その間、研究参加者の各サイト間の往来は「ゼロ」という先例のない課題研究スタイルとなりました。

今回この雑文にて課題研究の概要を報告するにあたり、本来であれば提案者の藤川や受入教員の魚住が単名で寄稿すべき紹介記事かもしれませんが、しかし高分子材料開発、反応開発、測定法開発という3局の研究者が、相互に往来もできない状況下で進めた共同利用、課題研究です。ここに実施者の連名での報告とさせていただきます。

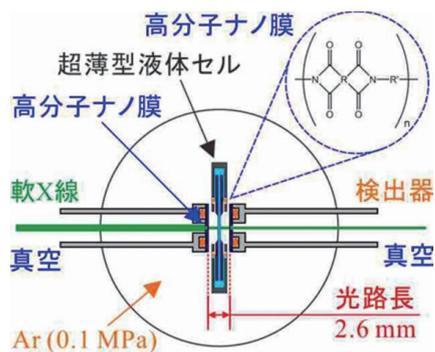
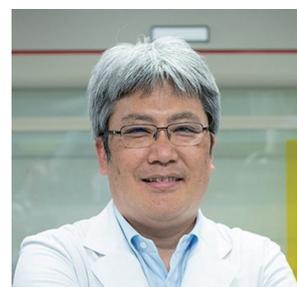


図2.有機ナノ膜測定セル。



ふじかわ・しげのり
1999年に学位 (九州大学) を取得後、Yale大学にて分子認識化学研究に従事。帰国後、理化学研究所にて、ナノ材料研究に従事し、副チームリーダー・チームリーダーを歴任する。2012年九州大学に着任し、分離ナノ膜研究に着手。2020年より、内閣府のムーンショット型研究開発事業・研究プロジェクト代表として、分離膜を使った大気からの直接的CO₂回収する研究活動を行っている。

キラル物質におけるマルチスケール量子機能の 統一描像の確立

提案代表者

岸根 順一郎 放送大学教養学部 教授

共同研究者

加藤 雄介 東京大学 楠瀬 博明 明治大学 佐藤 琢哉 東京工業大学
戸川 欣彦 大阪公立大学 山本 浩史 分子科学研究所

キラリティという用語は、右手と左手のように鏡像関係にあるが重ならない形態を意味します。分子の形を表す言葉として、分子科学の幅広い分野に浸透していると思います。ここで注目すべきは、マクロな手とミクロな分子がさりげなく同じ「キラリティ」という用語で結びついている点です。これ自体、重要な問題を提起しています。なぜなら、私たち物質科学研究者の主要な目標は、マクロな古典世界とミクロな量子世界を結びつけ、物質の機能をマルチスケールで探索することだからです。「分子と手」の結びつきは、キラリティのマルチスケール性を象徴しています。このことから、キラリティという共通のキーワードのもとに、物理・化学・生命科学、さらには宇宙科学に及ぶ広大な研究領域が広がるのが理解できます。キラリティは、これらの分野をつなぐコンセプトであるといえます。

私たちがキラリティに注目する理由は、一見幾何学的で静的な概念であるキラリティが、電荷・軌道・スピン・格子振動といった量子自由度を結びつけるからです。この結びつきから豊かな物質機能が生まれます。身近な喩えとして、らせん階段を上下に昇降すれば、必然的にらせん軸周りに回転することになります。つまり、並進と回転が結合します。この見方を物質内部に適用すると、電気と磁気自由度が結

びつくことを意味します。

最近、この視点を源流として、物質の構造と機能を探求する「キラル物質科学」と呼ばれる研究分野が湧出しています。実際にChiral Magnetism、Chiral Plasmonics、Chiral Spintronics、Chiral Phononics、Chiral Optics、Chiral Electronicsといった若い分野が存在し、それぞれ状況を呈しています。これらの分野名からChiralの冠を取り去っていただき。物理・化学の全分野にまたがる分野名が連なっていることにお気づき頂けるでしょう。

前置きが長くなりましたが、今回の課題研究の目的は、上記のようなキラリティの魅力に取りつかれた6名のメンバー（実験3、理論3）が結集し、キラル物質において電子のスピン、軌道、原子核の振動といったミクロな量子力学的自由度の結合が果たす役割を解明することです。手段として円偏光ラマン分光やスピン偏極輸送測定を用い、有機・無機、伝導体・半導体・誘電体、バルク結晶・薄膜など幅広い物質群のキラル応答を精査してきました。これらの実験研究に、理論物理サイドからの研究を結びつけました。

本課題研究期間中に得られた成果の一部をご紹介します。キラル結晶特有の格子振動（フォノン）を円偏光ラマン散乱で観測し、ラマン選択則を通してキラリティに由来するフォノンの量

子数を同定することに成功しました（佐藤、岸根、戸川ら、Nature Physics **19**, 35-39 (2023)）。また、キラル無機結晶の代表である水晶（絶縁体）に熱勾配をかけるとスピンが誘導される現象が発見されました（戸川ら、Phys. Rev. Lett. **132**, 056302 (2024)）。さらに、キラリティを量子論的に定義する枠組みを理論的に提案しました（楠瀬、山本、岸根、Israel Journal of Chemistry **62** (11-12), e202200049 (2022)、Appl. Phys. Lett. **124**, 260501 (2024)）。

これらは一見異なる分野の研究に見えるかもしれませんが、実際にはここ数年で世界的に研究競争が激化している「キラルな分子や結晶中を通過した電子のスピンが巨大な偏極を示す（つまりスピンの向きが揃う）」現象の解明に関連しています。この現象はイスラエルのNaamanらのグループが発見し、Chirality-induced Spin Selectivity（略称CISS）と呼ばれています。CISSは、DNAやペプチドから無機結晶に至る「マルチスケール」で発現し、「磁場いらず」でスピンが揃い、しかも「室温」で起きるといった魅力的な条件を満たす現象です。この機構の解明は極めてインパクトの大きな課題です。今回の課題で得られた成果は、すべてCISS現象の機構解明という大きな目標へ向けての重要なステップとなるものです。

今回のメンバーは、上記の研究を

今後も組織的に展開するため、分子研にイニシアティブ拠点「Quantum Mechanical Research Initiative for Chiral Materials (QuaRC)」を立ち上げました (<https://www.quarc-ims.com/>)。分子研の共同利用機関としての利点を活かし、物理・化学両面からキラリティ研究を推進するコンソーシアムの中心として今後発展させていきたいと考えています。

最後になりますが、萌芽的なアイデアを出し合ったり、それを煮詰めたりする作業は、ホワイトボードを前にした長時間の耐久レースとなります。これは、対面で集まらないことには不可能です。今回の課題研究期間中、メンバー6名が入れ代わり立ち代わり岡崎

に集まり、このような議論の機会が何度も持てたこと自体が大きな成果だったと言えます。

研究所への要望

コーヒープレイクでの雑談からしばしば新たな共同研究が生まれるように、対面での議論は極めて生産効率の高い“研究方法”です。本文にも書きましたが、志を同じくする研究者がホワイトボードを前に議論する場（アゴラ）を確保することは極めて有用です。今回の様に、そのような場で実験研究と理論研究が手を取り合ってシナジー効果を発揮できる環境を、分子研がプロモートし続けていただければ幸いです。



きしね・じゅんいちろう

学位取得後の1996～2003年、(当時の)理論研究系助手として分子研に在籍。2012年より現在の放送大学に所属。2019～2022年、客員教授として再び分子研に在籍。専門分野は物性理論(磁性や超伝導の理論)ですが、この20年ほどは、キラリティが絡む現象全般に興味を持って研究を進めています。分子研助手時代に学んだ、「物質を物理と化学の両面から見る」というスタイルが現在の研究に直結しています。



今回の課題研究メンバー (左より、戸川・山本・岸根・加藤・楠瀬・佐藤)

施設だより

分子研クリーンルームの利用例

装置開発ユニット技術職員 高田 紀子

2019年度の施設改修に伴い、共同研究棟C棟1Fにクリーンルームが新たに設置され、これまで別々の部屋にあったリソグラフィ関連設備が1か所に集約されました(図1)。総面積200 m²程度あるクリーンルーム内には、電子ビーム描画装置、マスクレス露光装置、スパッタ装置、蒸着装置、ドライエッチング装置などのリソグラフィ関連設備に加え、顕微鏡や段差計などの観察・測定装置が設置されています。これら

の装置を使って、研究者からの依頼を受けて実験に使用するデバイスの製作や、施設利用ユーザーへの技術的サポートを行っています。製作依頼に関しては所内から受けることが多いですが、所外からでも、文部科学省のマテリアル先端リサーチインフラ事業を通して施設利用として受け入れることが可能です。また、最近では装置開発室で製作受託の制度を取り入れ、所外からの製作依頼に対して有償で応えるといっ

たことも行っています。

製作サンプルは大きく分けると、金属薄膜での微細パターンとマイクロ流路があります。金属薄膜での微細パターンはおそらくこれまで依頼を受けてきた中で最も多く、幅が数μm～数100 μm程度の電気回路やアライメント用パターン、光学実験で用いるスリットやアパーチャ構造などを製作してきました(図2(a))。2018年度に新たに電子ビーム描画装置が導入されてからは、1 μmを切るパ