

## 金ナノ粒子による CO 酸化反応に新機構を発見

～“混成電位駆動型触媒反応”が低温での高活性の鍵に～

### ポイント

- ① 金触媒による常温 CO 酸化反応（※1）は、熱だけではなく混成電位（Mixed Potential, ※2）によって駆動されていた。
- ② 金ナノ粒子（Au NPs）と窒素ドーパ還元グラフェン酸化物（NrGO）を空間的に分離したモデル電極系を開発。
- ③ 測定された反応電流と混成電位が、各半反応から独立に取得した電気化学データと一致し、理論フレームワークの正しさを裏付けた。

### 概要

九州大学カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所（WPI-I<sup>2</sup>CNER）の中村潤児特任教授、Mo Yan 学術研究員、北海道大学触媒科学研究所の武安光太郎准教授、筑波大学国際マテリアルズイノベーション学位プログラム（博士後期課程）の Muhammad Asif 氏および Ravi Singh 氏らの研究グループは、金ナノ粒子による常温一酸化炭素（CO）酸化反応が、熱的な触媒作用だけではなく、新たに提唱した“混成電位駆動型触媒反応”という電気化学的メカニズムで進行することを世界で初めて実証しました。

これまで、CO の酸化反応は温和な条件下でも進行することが知られていましたが、その根本的な駆動原理は不明でした。本研究では、腐食現象やガルバニ電池に類似した電位差に基づく反応メカニズムが支配的であることを決定的に示しました。この成果は、従来の不均一系触媒反応（※3）に対する常識を覆し、電気化学の視点を触媒化学に導入する大きな転換点となるものです。

本研究グループは、混成電位駆動型触媒反応の理論モデルを実証するために、金ナノ粒子と窒素ドーパ還元グラフェン酸化物をそれぞれ担持した2つの電極を、電解液中に空間的に分離して配置した独自のモデル電解セルを設計しました。両電極を外部回路で短絡接続し、外部電圧を一切加えない条件で、反応ガス（CO+O<sub>2</sub>）を導入したところ、自発的な電流の流れと CO<sub>2</sub>生成が確認されました。さらに、得られた電流と混成電位の値は、それぞれの半反応（CO 酸化：COOR、酸素還元：ORR）から独立に取得した電流-電位曲線による理論的予測と定量的に一致しました。これは、CO 酸化反応が実際には腐食現象のように電位差によって駆動されていることを意味し、従来想定されていた熱駆動型メカニズムとは根本的に異なるものです。

本研究は、従来の不均一系 CO 酸化反応に関する定説に対して、電気化学的視点に基づく新しいパラダイムを提案するものです。腐食やガルバニ電池と同様の仕組みが触媒反応において機能することを明確に示し、電位差を活用した新しい触媒設計の可能性を拓くとともに、有害な CO を効率的に処理する環境技術への応用も期待されます。特に、エネルギー変換やカーボンニュートラルの実現を目指す現代社会においては、熱・電気の両エネルギーの最適利用が求められており、本成果はその核心に迫るものです。

本研究成果は、2025年6月25日（水）付で、Wiley社の国際学術誌『Advanced Science』にオンライン公開されました。

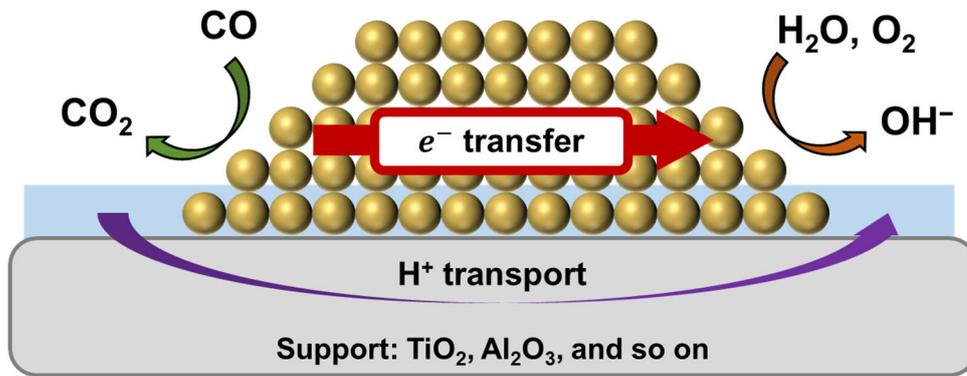


図 水中における金触媒による常温 CO 酸化では、CO 酸化と酸素還元が、電池を短絡したような状態をつくり、混成電位によって駆動される経路がある。

### 【研究の背景と経緯】

一酸化炭素 (CO) の常温酸化は、排ガス浄化や燃料電池などにおいて極めて重要な触媒反応であり、その反応機構の解明は、環境技術とエネルギー変換技術の両面で大きな波及効果をもたらします。中でも、金ナノ粒子を酸化物や炭素担体に担持した触媒は、特に水分の存在下で卓越した反応性を示すことが知られてきましたが、水がどのように反応を促進しているかについては、長年にわたり明確な説明がなされていませんでした。

本研究チームは、この課題に対して独自の視点からアプローチし、新たな触媒反応メカニズムである「混成電位駆動型触媒反応 (Mixed-Potential-Driven Catalysis)」を提唱しました (Communications Chemistry, 2024 年掲載)。このメカニズムは、腐食現象に類似した電気化学的プロセスをベースに、水を含む気相環境下でも電極反応が協奏的に進行することを前提としています。特筆すべきは、反応の自由エネルギー差が過電圧として現れ、それによって触媒反応が自発的に駆動されるという点です。まさに、電池の正極・負極をショートさせた際に生じる現象と本質的に同じ原理が、CO 酸化を常温で促進する鍵であることが明らかになりました。

この混成電位駆動型触媒反応は、今後さまざまな反応系に応用可能であり、例えば  $\text{CO}_2$  からエタノールを合成する反応系においても、同様の電気化学的カップリングが働いている可能性が示唆されています。

### 【研究の内容と成果】

本研究では、CO 酸化反応が混成電位によって駆動されることを実証するため、空間的に分離されたアノードおよびカソードを備えたモデル電解セルを設計しました。アノードとカソードとは電極の総称であり、アノードでは反応物が電子を失い、カソードでは反応物が電子を受け取ります。アノードには金ナノ粒子を担持した炭素紙を、カソードには窒素ドープ還元グラフェン酸化物を担持した炭素紙を用い、それぞれをリン酸緩衝水溶液中に配置。外部電位を一切加えず、外部回路で短絡状態とすることで、反応が自発的に進行するかを調べました。

さらに、不活性ガス、CO、 $\text{O}_2$ 、 $\text{CO} + \text{O}_2$  の混合ガスといった雰囲気周期的に切り替えることで、短絡電流と混成電位をリアルタイムで測定。加えて、各半反応 (CO 酸化および酸素還元) の独立した電流-電位曲線を取得し、理論的に予測される混成電位と総電流との整合性を検証しました。

本研究は、湿潤気相条件下において金触媒による常温 CO 酸化反応が、CO 酸化反応 (COOR) と酸素還元反応 (ORR) の電気化学的カップリングによって駆動されることを、実験的に明確に示しました。とりわけ、電気的に短絡された 2 つの電極が混合ガス環境下で自発的に反応電流を発生し、その大きさ

が各触媒の活性に依存していた点は、電気化学的機構の成立を強く裏付ける結果です。

実験で得られた混成電位、短絡電流、半反応ごとの電流-電位特性、ならびに CO<sub>2</sub> 生成量はすべて、理論モデルから導かれる予測と高い一致を示しました。また、文献上でも、液相と湿潤気相における CO 酸化反応の TOF (Turnover Frequency) が近似していることから、本機構が広範な環境下で成立する可能性が示唆されます。

従来、金触媒の高活性や水による促進効果は経験的に知られていたものの、その本質的なメカニズムには不明瞭な部分が残されていました。本研究は、電気化学的視点に基づく包括的な説明を提示することで、この分野に新たな理解の枠組みを提供しました。

### 【今後の展開】

本成果は、金触媒を用いた CO 酸化反応に関する長年の議論に終止符を打つ画期的なものです。

「混成電位駆動型触媒反応」という新しい概念の確立は、今後の触媒研究の方向性を大きく変える可能性を秘めています。

特に、CO のような有害物質を低温かつ高効率で分解・除去する技術は、環境保全やエネルギー変換技術にとって極めて重要です。また、カーボンニュートラル社会の実現に向けて、エネルギーキャリア選択の要となる触媒反応において、エネルギー効率の定量的評価が求められる中で、本メカニズムの活用は大きな意味を持ちます。

今後、熱エネルギーと電気エネルギーの最適活用という視点からも、「混成電位駆動型触媒反応」は、基礎から応用に至るまで幅広い研究と技術開発の対象となることが期待されます。

### 【参考図】

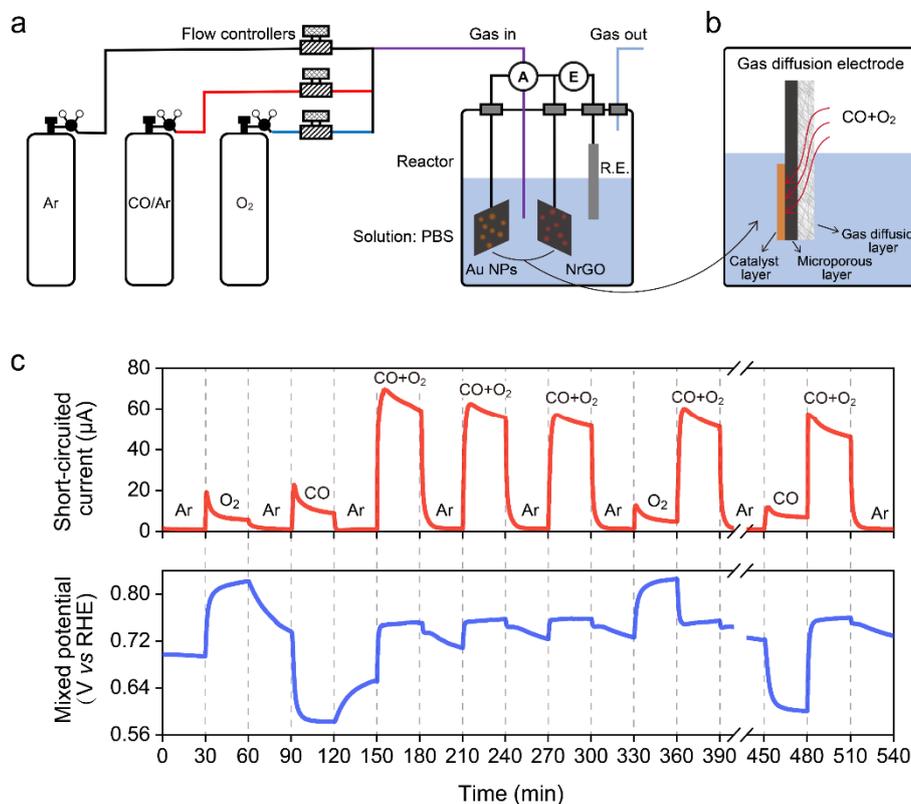
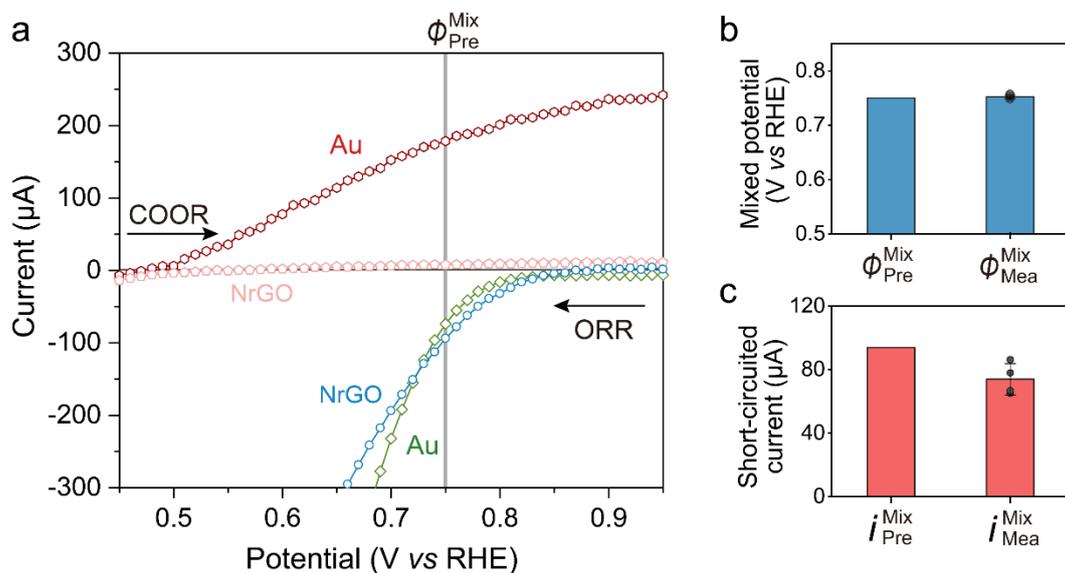


図 1. 短絡電流と混成電位の測定。(a) CO と O<sub>2</sub> を単一セルに導入し、金ナノ粒子電極と窒素ドープ還元グラフェン酸化物電極を短絡して電流と混成電位を同時測定。(b) 触媒層、マイクロポラス層、ガス拡散層からなる GDE 構造。(c) Ar、CO、O<sub>2</sub>、CO+O<sub>2</sub> の切り替えにより、短絡電流と混成電位を周期的に観測。



**図 2.** CO 酸化および酸素還元反応挙動に基づく混成電位および短絡電流の予測。(a) 金ナノ粒子電極および窒素ドーピング還元グラフェン酸化物電極における CO 酸化反応および酸素還元反応の電流-電位曲線。CO 酸化は酸素を含まない条件、酸素還元は一酸化炭素を含まない条件でそれぞれ測定された。両反応の電流値の合計がゼロとなる交点が混成電位として灰色の線で示されている。(b)、(c) 短絡実験により得られた混成電位 (b) および反応電流 (c) と、(a)の各半反応の電流-電位特性から独立に予測された値との比較。予測値と実測値が良好に一致していることが示されている。

### 【用語解説】

(※1) CO 酸化反応 … 一酸化炭素 (CO) を酸素 ( $O_2$ ) と反応させて二酸化炭素 ( $CO_2$ ) を生成する反応。排ガス浄化や燃料電池などで重要な基本反応であり、低温での効率的な酸化触媒の開発が進められている。

(※2) 混成電位 … 酸化反応と還元反応という 2 つの電気化学的半反応 (※4) が同一電極または系内で同時に進行する際、両反応の電流が釣り合う点で自発的に形成される電位のこと。外部から電圧を加えなくても反応が進行するため、腐食現象やガルバニ電池、混成電位駆動型触媒反応などで重要な概念である。

(※3) 不均一系触媒反応 … 固体触媒と気体または液体など異なる相の反応物が接触して起こる触媒反応。反応は主に固体表面で進行し、産業用触媒プロセス (排ガス処理、化学合成など) に広く応用されている。

(※4) 電気化学的半反応 … 電極上で起こる電子の授受に関与する反応で、酸化または還元のいずれか一方を指す。例えば、CO の酸化 (COOR) や  $O_2$  の還元 (ORR) などが該当し、これらが対になって全体の酸化還元反応が構成される。

### 【謝辞】

本研究は JSPS 科研費・基盤研究 S【JP23H05459】、JST 科学技術イノベーション創出に向けた大学フェローシップ創設事業の助成【JPMJFS2106】を受けたものです。

【論文情報】

掲載誌：Advanced Science

タイトル：Mixed-Potential-Driven Catalysis: An Electrochemical Mechanism for Room-Temperature CO Oxidation on Gold Catalysts

著者名：Mo Yan<sup>1</sup>、Asif Muhammad<sup>2</sup>、Ravi Singh<sup>2</sup>、Kotaro Takeyasu<sup>3</sup>、Junji Nakamura<sup>1</sup>（<sup>1</sup>九州大学カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所（WPI-I<sup>2</sup>CNER）、<sup>2</sup>筑波大学国際マテリアルズイノベーション学位プログラム、<sup>3</sup>北海道大学触媒科学研究所）

DOI：10.1002/adv.202505994

オープンアクセス：<https://advanced.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adv.202505994>

【お問合せ先】

九州大学カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所（WPI-I<sup>2</sup>CNER）

[担当]I<sup>2</sup>CNER・Q-PIT 共通事務支援室 学術支援・渉外グループ

[拠点ウェブページ] <https://i2cner.kyushu-u.ac.jp/ja/>