

アカデミックプログラム [A講演] | 08. 触媒：口頭A講演

2024年3月19日(火) 13:30 ~ 15:30 会場 A1457(14号館 [5階] 1457)

[A1457-2pm] 08. 触媒

座長：吉川 聡一、宍戸 哲也

◆ 日本語

13:30 ~ 13:40

[A1457-2pm-01]

TiO₂ナノ粒子内包中空シリカの合成と電極固定化による機能化○原田 隆史¹、神谷 和秀¹、中西 周次¹ (1. 阪大)

◆ 日本語

13:40 ~ 13:50

[A1457-2pm-02]

立体選択性を切り替える刺激応答性グアニジン触媒の開発

○古市 達也¹、神出 啓義、今堀 龍志¹ (1. 東京理科大学大学院)

◆ 日本語

13:50 ~ 14:00

[A1457-2pm-03]

固体酸触媒を用いた水熱糖化反応における種々のバイオマスの反応性の評価

○須藤 雅也¹、余 少¹、神谷 憲児¹、銭 衛華¹ (1. 東京農工大学)

◆ 日本語

14:00 ~ 14:10

[A1457-2pm-04]

硫酸化TiO₂/SiO₂を用いたリグノセルロース系バイオマスの水熱糖化○渡辺 ひかる¹、余 少樺¹、神谷 憲児¹、銭 衛華¹ (1. 東京農工大学)

◆ 日本語

14:10 ~ 14:20

[A1457-2pm-05]

タイトルSrTiO₃ナノ粒子の酸塩基性質へのAサイト金属ドーピング効果○相原 健司¹、青木 航流¹、鎌田 慶吾¹ (1. 東工大 フロンティア材料研)

14:20 ~ 14:30

休憩

◆ 日本語

14:30 ~ 14:40

[A1457-2pm-06]

Cu(I)複合金属酸化物を用いた二酸化炭素還元触媒の開発

○高橋 渉真¹、吉川 聡一¹、山添 誠司¹ (1. 東京都立大学)

◆ 日本語

14:40 ~ 14:50

[A1457-2pm-07]

二酸化炭素水素化によるメタノール合成における金属添加担持金触媒

○野本 賢俊¹、中川 拓海¹、三浦 大樹^{1,2}、穴戸 哲也^{1,2} (1. 東京都立大学、2. 東京都立大学 水素エネルギー社会構築推進研究センター)

◆ 日本語

14:50 ~ 15:00

[A1457-2pm-08]

担持Au触媒によるH₂-D₂交換反応

○奥住 雄一郎¹、中川 拓海¹、三浦 大樹^{1,2}、穴戸 哲也^{1,2} (1. 東京都立大学、2. 東京都立大学 水素エネルギー社会構築推進研究センター)

◆ 日本語

15:00 ~ 15:10

[A1457-2pm-09]

アミノポリマーを鋳型としたPdAgナノ粒子内包中空シリカ触媒の合成とCO₂からのギ酸合成反応への応用

○櫻井 幹宏¹、桑原 泰隆¹、山下 弘巳¹ (1. 大阪大学大学院工学研究科)

◆ 日本語

15:10 ~ 15:20

[A1457-2pm-10]

担持AuPd合金触媒を利用した二酸化炭素水素化による連続ギ酸合成

○桐野 凌汰¹、三浦 大樹¹、穴戸 哲也¹ (1. 東京都立大学)

◆ 日本語

15:20 ~ 15:30

[A1457-2pm-11]

Co系触媒を用いたプラズマ触媒によるCO₂水素化反応

○井上 琴音¹、神谷 憲児¹、銭 衛華¹ (1. 東京農工大学)

TiO₂ ナノ粒子内包中空シリカの合成と電極固定化による機能化

(阪大院基礎工) ○原田 隆史・神谷 和秀・中西 周次

Synthesis of TiO₂ nanoparticles encapsulated in a hollow silica sphere and its functionalization by electrode immobilization (*Graduate School of Engineering Science, Osaka University*)

○Takashi Harada, Kazuhide Kamiya, Shuji Nakanishi

It has been reported that capsule-like structures encapsulating TiO₂ particles in a hollow sphere exhibit various properties by using the pore structure and internal space of the hollow sphere.¹⁻³⁾ In general, many of them require multiple steps for synthesis. Therefore, it is necessary to develop a simple synthesis method and to precisely control shell pores and internal space for efficient reactions. In this study, we synthesized capsule-like structures encapsulating TiO₂ nanoparticles in a hollow silica sphere (TiO₂@SiO₂) by using Ti-containing metal organic frameworks (MIL-125) as templates. The MIL-125 particles were coated with silica and calcined to remove the organic ligands to obtain TiO₂@SiO₂ (Figure 1). Without the silica coating, the TiO₂ nanoparticles were agglomerates of 40 nm in diameter, but with the silica coating, agglomeration was suppressed and TiO₂ particles of about 10 nm in diameter were highly dispersed in a hollow silica space. TiO₂@SiO₂ with controlled shell thickness were immobilized on electrodes and its photoelectrochemical reactions were investigated.

Keywords : capsule-like structure; Titanium dioxide; hollow silica sphere

TiO₂ 粒子を中空状の粒子に内包したカプセル型構造体は、中空粒子のシェル構造や内部空間をうまく利用することで様々な特性を示すことが報告されている。¹⁻³⁾このような特徴から微小なナノリアクターとしての利用が期待されている。しかしながら、合成に多段のステップを要することが課題としてあげられる。そのため、簡便に合成する手法の開発や、効率的な反応のためにシェル細孔や内部空間を精密に制御することが求められる。本研究では、Ti 含有金属有機構造体 (MIL-125) 粒子を鋳型として、シリカで被覆した後に焼成し有機配位子を除去することで、TiO₂ ナノ粒子を中空シリカに内包したカプセル型構造体 (TiO₂@SiO₂) を得た (図 1)。シリカで被覆しない場合、焼成後には 40 nm の TiO₂ 粒子の凝集体となるが、シリカで被覆することで、凝集を抑制し 10 nm 程度の TiO₂ 粒子を内包したカプセル型構造体を得ることができた。シェルの厚みを制御したカプセル型構造体を電極上に固定化し、光電気化学反応を行った結果についても報告する。

- 1) S. Ikeda, H. Kobayashi, T. Sugita, Y. Ikoma, T. Harada, M. Matsumura, *Appl. Catal. A*, **2009**, 363, 216.
- 2) R. Purbia, S. Paria, *Nanoscale* **2015**, 7, 19789.
- 3) Y. Kuwahara, Y. Sumida, K. Fujiwara, H. Yamashita, *ChemcatChem*, 2016, 8, 2781.

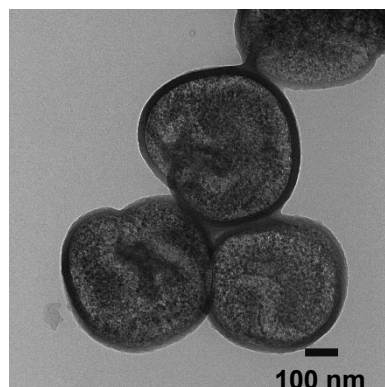


図 1 TiO₂@SiO₂ の TEM 像

立体選択性を切り替える刺激応答性グアニジン触媒の開発

(東理大院工) ○古市 達也・神出 啓義・今堀 龍志

Development of stimuli-responsive guanidine catalyst switching stereoselectivity
(Graduate School of Engineering, Tokyo University of science) ○Tatsuya Furuichi,
Masayoshi Jinde, Tatsushi Imahori

Stimuli-responsive catalysts that switch the catalytic functions by external stimuli have been increasingly developed in recent years. However, stimuli-responsive catalysts switching selectivity or reaction type have not been developed well. In this study, we designed and developed an azobenzene-based stimuli-responsive guanidine catalyst that switches the stereoselectivity of the catalysis. We envisioned that the shielding environment of the catalytic active center, guanidine, would be inversed by the photo-responsive structural changes of the azobenzene core to switch the stereoselectivity of the catalysis. In the *trans*-azobenzene state, a phenyl group of the chiral acetal would shield front side of the guanidine as shown in Figure 1. On the other hands, in the *cis*-azobenzene state, the benzene ring of azobenzene would shield the back side of the guanidine, we assumed. The synthesized catalyst was utilized in 1,4-addition reaction of 1,3-diesters to nitrostyrene and Friedel-Crafts reaction of indole and pyruvate to evaluate their switchable functions.

Keywords : Stimuli-responsive catalyst, asymmetric synthesis, guanidine, azobenzene

外部刺激によって触媒機能を切り替える刺激応答性触媒は、単一反応性の触媒では困難な高度な化学変換を実現できるため、研究開発が進められている。我々のグループも、光や熱で異性化するアゾベンゼンを骨格に用いて刺激応答性触媒の開発を行ってきた。これまでに開発された刺激応答性触媒の多くは、触媒活性を切り替えるものであるが、より高度な化学変換を実現するためには立体選択性や反応の種類を切り替える刺激応答性触媒の開発が必要である²⁾。

本研究では、反応の立体選択性を切り替える刺激応答性グアニジン触媒の開発を行った。アゾベンゼンの外部刺激応答性の構造変換を利用し、触媒活性中心であるグアニジン近傍の遮蔽環境を反転させ、触媒反応の立体選択性の切り替えを試みた。触媒の *trans*-アゾベンゼン体では、キラルなアセタール

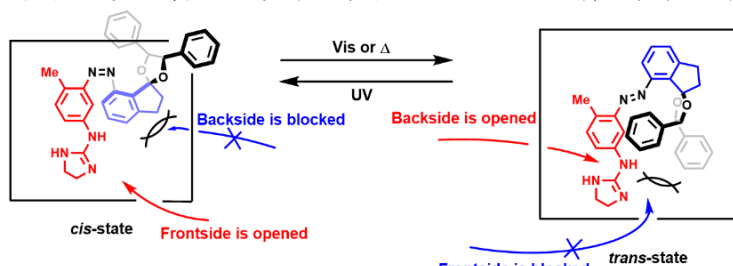


Figure 1. Design of photo-switchable guanidine catalyst that switches stereoselectivity

のフェニル基が触媒活性中心のグアニジンの図表側を遮蔽し、*cis*-アゾベンゼン体では、アゾベンゼンのベンゼン環がグアニジンの図裏側を遮蔽すると想定した (**Figure 1**)。合成した触媒をニトロスチレンと 1,3-ジカルボニル化合物の 1,4-付加反応、インドールとピルベートの Friedel-Crafts 反応に適用し、触媒の機能評価を行った。

1) T. Imahori, R. Yamaguchi, S. Kurihara *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 10802-10807.

2) B. L. Feringa, J. Wang *Science*. **2011**, *331*, 1429-1432.

固体酸触媒を用いた水熱糖化反応における 種々のバイオマスの反応性の評価

(農工大工) ○須藤雅也・余少桦・神谷憲児・銭衛華

Evaluation of Hydrothermal Reactivity of Various Lignocellulosic Biomass in Hydrothermal Saccharification Using Solid Acid Catalyst (*Tokyo University of Agriculture and Technology*)

○Masaya Sudo, She Shaohua, Kenji Kamiya, Eika W. Qian

Hydrothermal saccharification of lignocellulosic biomass using solid acid catalysts has attracted much attention. However, existing solid acid catalysts still have a problem of low monosaccharide yield. In addition, biomass is diverse and reactivity varies. In this study, hydrothermal saccharification of various herbaceous biomass was performed using commercial and synthetic solid acid catalysts, and their reactivity was evaluated.

The results of hydrothermal saccharification of several types of biomasses using Amberlyst-35d are shown in Fig. 1. During the reaction, a 60 cc pressure-resistant metal tube was used as a reactor, and the temperature was increased to 150 °C in an incubator with a vibration function and oscillated at 120 Hz to investigate the effect of reaction time on the monosaccharide yield. Regardless of the reaction time, Rice straw1 had the lowest monosaccharide yield and liquefaction rate. For the other biomasses, the increase in monosaccharide yield was significantly attenuated after 45 min. It can be considered that the reaction of Rice straw1 is slow due to the high percentage of cellulose in the biomass, and the fact that almost all of the hemicellulose in the other biomass was converted to monosaccharides at the 45 min reaction time.

Keywords : Solid Acid Catalyst; Lignocellulosic Biomass; Hydrothermal Reaction; Rice Straw

固体酸触媒を用いたリグノセルロース系バイオマスの水熱糖化は注目されている。一方、既存の固体酸触媒では単糖収率が未だ低いという問題点がある。また、バイオマスは多様で反応性も異なる。本研究では、市販や合成した固体酸触媒を用い、様々な草本質系バイオマスの水熱糖化反応を行い、それぞれの水熱糖化反応性を評価した。

Amberlyst-35d を使用して数種類のバイオマスの水熱糖化実験を行った結果を Fig. 1 に示す。なお、実験では 60 cc 耐圧チューブリアクターを使用して、振動機能付き

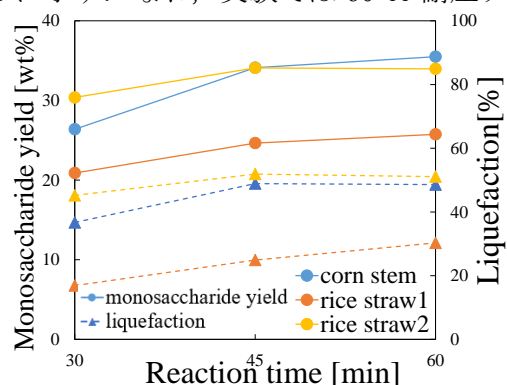


Fig. 1 Hydrothermal Reaction of Biomass with Amberlyst-35d

恒温槽で 150 °C まで昇温して 120 Hz で振動しながら反応を行い、反応時間の变化の単糖収率への影響を調べた。反応時間によらず、Rice straw1 は、単糖収率、液化率共に低かった。また、それ以外のバイオマスは反応時間 45 min から単糖収率の増加量が大きく減衰していた。これは、Rice straw1 ではバイオマス中のセルロースの割合が多いため反応が遅いことが、それ以外のバイオマスでは物質中のヘミセルロースが 45 min の時点でほぼ全て単糖に変換されたことがそれぞれの原因であると考えられる。

硫酸化 TiO₂/SiO₂ を用いたリグノセルロース系バイオマスの水熱糖化

(農工大工)・○渡辺 ひかる・余 少樺・神谷 憲児・銭 衛華
Hydrothermal saccharification of Lignocellulosic Biomass by Using Sulfated TiO₂/SiO₂
(Tokyo University of Agriculture and Technology) ○Hikaru Watanabe, Shaohua She, Kenji Kamiya, Eika W. Qian

Substitution of petroleum resources with biomass-derived resources will solve the resource depletion problem and environmental problem. Cellulose and hemicellulose, which are components of lignocellulosic biomass such as corn stems, can be hydrolyzed into monosaccharides such as C5 sugars and C6 sugars in the presence of acid catalysts. Attaching oxo acid such as sulfuric acid to the surface of metallic oxide, extremely strong acidity develops. In this study, we performed a saccharification reaction on corn stems utilizing sulfated TiO₂/SiO₂ and assessed its hydrothermal reactivity.

Feed, catalyst, and water were placed in a tube reactor and heated and vibrated in a constant temperature bath. After the reaction, the solution was measured by HPLC. At a reaction temperature 160 °C, the monosaccharide concentration was highest when TiO₂/SiO₂ = 0.3. Although the reaction temperature was varied, 160 °C was the optimal temperature.

Keywords : Lignocellulosic Biomass; Saccharification; Catalyst; Solid Acid Catalyst; Sulfated Titania

石油資源からバイオマス由来の資源への代替は、資源枯渇問題や環境問題の解決につながる。リグノセルロース系バイオマスに含まれるセルロース・ヘミセルロースは、酸触媒の存在下で単糖である C5 糖や C6 糖へと分解することができる。硫酸などのオキシ酸を金属酸化物の表面に固定すると、非常に強い酸性が発現する。そこで本研究では、SiO₂ に TiO₂ をコーティングし硫酸化した固体酸触媒を開発した。また、糖化の研究が進んでいる稲わらの代わりにトウモロコシの茎を原料とした。そして、水熱糖化反応における TiO₂ コーティング量の影響を検討した。

チューブリアクターに原料・触媒・水を入れ恒温槽で加熱・振動し、反応後水溶液を HPLC で分析したところ、反応温度 160 °C では TiO₂/SiO₂=0.3 のときに単糖濃度が最も高かった。また反応温度を変えて反応させたものの、160 °C が最適温度であった。

Table 1 Liquefaction rate and concentration of products from hydrolysis trials using sulfated TiO₂/SiO₂.

Temperature [°C]	TiO ₂ /SiO ₂ ratio [-]	Time [min]	K_{liq}^a [%]	Concentration [wt%]				
				S_{og}^b	C_5	C_6	S_{mono}^c	HF^d
160	0.1	120	38.5	0.91	0.10	0.07	0.18	0.06
	0.2	120	42.0	0.93	0.13	0.09	0.22	0.07
	0.3	120	44.2	0.97	0.16	0.12	0.28	0.07
140	0.3	180	34.4	0.97	0.09	0.14	0.23	0.02
180	0.3	60	47.7	0.76	0.19	0.07	0.26	0.13

^a K_{liq} : liquefaction rate; ^b S_{og} : oligosaccharide; ^c S_{mono} : monosaccharide; ^d HF : HMF and furfural

SrTiO₃ ナノ粒子の酸塩基性質への A サイト金属ドーピング効果

(東工大 フロンティア材料研) ○相原 健司・青木 航流・鎌田 慶吾

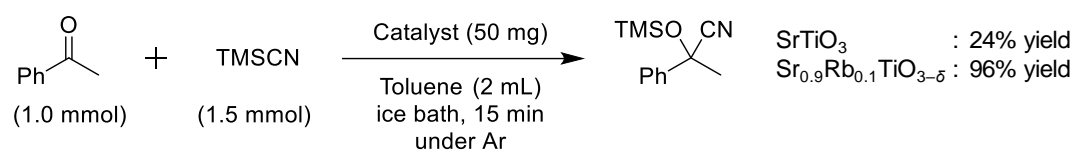
Effect of A-site doping on the acid–base properties of SrTiO₃ nanoparticles

○Takeshi Aihara, Wataru Aoki, Keigo Kamata (MLS, Tokyo Tech)

Metal doping into perovskite oxides leads to the formation of oxygen vacancies and high-valence metals, which increases catalytic performance of perovskite oxides. However, there are few papers about doping effect on acid-base properties of perovskite oxides. Recently, we reported highly active SrTiO₃ nanoparticles for base-catalyzed reactions. In this study, the effect of A-site doping on acid-base properties of SrTiO₃ catalyst were investigated. The catalytic performance for the cyanosilylation of acetophenone with TMSCN was strongly affected by the types of doing metal and 10% Rb-doped SrTiO₃ (Sr_{0.9}Rb_{0.1}TiO_{3-δ}) showed the highest activity compared to the other metal-doped or pristine SrTiO₃. No significant difference in the XRD patterns between the fresh and used Sr_{0.9}Rb_{0.1}TiO_{3-δ} was observed, suggesting that the catalyst is stable during the reaction. The recovered catalyst was reused without a substantial loss of performance.

Keywords : Perovskite oxides, SrTiO₃, Acid-base catalyst, Doping

ペロブスカイト酸化物に対する異種金属ドーピングは、酸素欠陥や高原子価金属の生成に寄与し、材料の触媒活性を大きく向上させることが知られている¹⁾。その一方、ドーピングがペロブスカイト酸化物の酸塩基性質に与える影響は、検討例が少ない。我々はこれまでに SrTiO₃ が液相の塩基触媒反応に対して優れた活性を示すことを報告しているが^{2,3)}、さらなる活性の向上を目指し、SrTiO₃ に対するアルカリ金属のドーピング効果を検討した。アルカリ金属を 10%ドーピングした SrTiO₃ 触媒を用いてアセトフェノンのシアノシリル化を検討したところ、触媒活性はドーピング金属に強く依存し、中でも Rb をドーピングした触媒 (Sr_{0.9}Rb_{0.1}TiO_{3-δ}) は、最も高い触媒性能を示した (Scheme)。反応前後で Sr_{0.9}Rb_{0.1}TiO_{3-δ} の XRD パターンに変化がなかったことから、バルク構造は安定であることが示され、さらに本触媒は、活性が低下することなく再利用可能であった。



Scheme. Cyanosilylation of acetophenone with TMSCN over SrTiO₃ and Sr_{0.9}Rb_{0.1}TiO_{3-δ}.

- 1) S. Royer, D. Duprez, F. Can, X. Courtois, C. Batiot-Dupeyrat, S. Laassiri, H. Alamdari, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 10292.
- 2) T. Aihara, W. Aoki, S. Kiyohara, Y. Kumagai, K. Kamata, M. Hara, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2023**, *15*, 17957.
- 3) T. Aihara, W. Aoki, M. Hara, K. Kamata, *Catal. Today* **2024**, *428*, 114448.

Cu(I)複合金属酸化物を担体とした触媒開発

(都立大理¹⁾ ○高橋 渉真¹・吉川 聡一¹・山添 誠司¹

Development of catalysts using Cu(I)-based mixed metal oxides as a support material (¹*Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University*) ○Shoma Takahashi,¹ Soichi Kikkawa,¹ Seiji Yamazoe¹

Metal nanoparticles (MNPs) are widely used as catalysts and are supported on materials such as metal oxides to increase their catalytic surface area with high dispersion. Cu(I)-based mixed metal oxides (Cu(I)MMOs) are expected as support materials to have geometric and electronic interaction with the supported MNPs due to their unique coordination environment and characteristic band structure with shallow potential energy of the valence band consisted of monovalent Cu species. In this study, MNPs were supported on various Cu(I)MMO by an impregnation method, and the catalytic properties were evaluated by using gas phase CO₂ hydrogenation reactions. Cu(I)MMOs were prepared by a solid-solution reaction method. As for CuAlO₂, Cu₂O and Al₂O₃ were mixed and pelletized, and the pellet was calcined at 1050°C under N₂ flow²⁾. MNP catalysts were fabricated by an impregnation of metal salt precursors onto the obtained Cu(I)MMO, followed by calcination and reduction. In the presentation, the structure of the resulting supported MNPs and the CO₂ hydrogenation activity will be discussed. **Keywords :** Copper-based composite metal oxide; Supported metal nanoparticles catalyst; metal-support interaction

金属ナノ粒子は触媒として広く用いられており、触媒反応に有効な表面積を増やすため、金属酸化物などの支持体上に分散担持して調製される。Cu(I)を含む複合金属酸化物は、その特異な配位環境や1価のCu種に由来する浅い価電子帯のポテンシャルエネルギーによる特徴的なバンド構造を有しているため、担体として担持金属ナノ粒子との幾何・電子的な相互作用が期待できる(図1)¹⁾。本研究では、種々のCu(I)複合金属酸化物の担体としての応用を目的とし、金属ナノ粒子を含浸法により担持した触媒を調製し、触媒特性を気相CO₂水素化反応から評価した。Cu(I)を含む複合金属酸化物は固相合成法により調製した。例えば、CuAlO₂は既報に従いCu₂O及びAl₂O₃を混合して錠剤成型し、N₂流通下、1050°Cで焼成した²⁾。得られた複合金属酸化物に金属塩前駆体を含浸担持し、焼成、還元することでCu(I)複合金属化合物を担体とした金属ナノ粒子触媒を調製した。発表では、得られた担持金属ナノ粒子の構造とCO₂水素化反応活性について議論する。

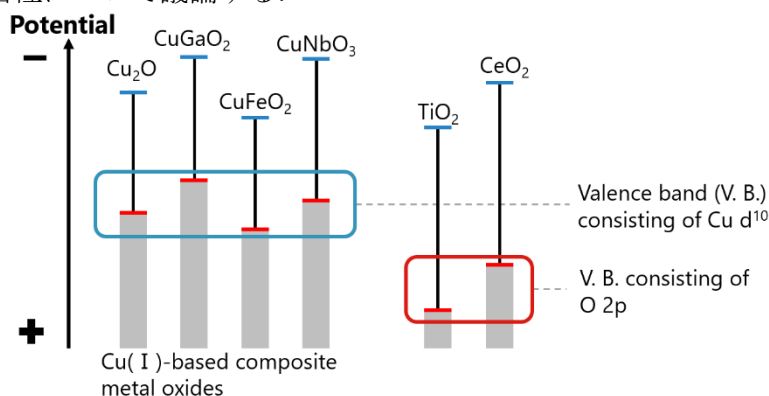


図1. Cu(I)複合金属酸化物とTiO₂及びCeO₂のバンド構造

- 1) K. Rajeshwar *et al.*, *J. Electrochem. Soc.* **2018**, 165, H3192
- 2) A. N. Banerjee *et al.*, *Thin Solid Films.* **2003**, 440, 5

二酸化炭素水素化によるメタノール合成における金属添加担持金触媒

(東京都立大学¹・東京都立大学 水素エネルギー社会構築推進研究センター²) ○野本賢俊¹・中川 拓海¹・三浦 大樹^{1,2}・宍戸 哲也^{1,2}

Hydrogenation of carbon dioxide to methanol over metal-doped supported gold catalyst (¹Tokyo Metropolitan University, ²Research Center for Hydrogen Energy-based Society, Tokyo Metropolitan University) ○Katsutoshi Nomoto,¹ Takumi Nakagawa,¹ Hiroki Miura,^{1,2} Tetsuya Shishido,^{1,2}

Hydrogenation of carbon dioxide to methanol is an important reaction to achieve carbon neutrality. Zirconium oxide-supported gold catalyst (Au/ZrO₂) exhibited higher turnover frequency than copper catalysts in methanol synthesis¹. Kinetic study suggested that hydrogenation of the intermediate is the rate-determining step. Therefore, rhodium with high hydrogenation activity was doped on Au/ZrO₂ (xAu1Rh/ZrO₂: x=Au/Rh molar ratio). 10Au1Rh/ZrO₂ showed lower CO₂ conversion and methanol selectivity (Fig. 1). 1Au1Rh/ZrO₂ exhibited higher methanol selectivity (34.8%) than bare Au/ZrO₂ (18.7%) and lower methane selectivity (7.3%) than Rh/ZrO₂ (19.0%) at the same Rh loading as 1Au1Rh/ZrO₂. These results indicate that doping Au/ZrO₂ with appropriate amount of Rh improves the methanol selectivity.

Keywords : Hydrogenation of carbon dioxide; Methanol; Supported gold catalyst

二酸化炭素水素化によるメタノール合成は、カーボンニュートラルに貢献できる重要な反応である。酸化ジルコニウム担持金触媒(Au/ZrO₂)は銅系触媒より高いメタノール生成の触媒回転頻度を示す¹。速度論的検討から、中間体の水素化の過程が律速段階に関与することが示唆された。

そこで、水素化能の高いロジウムを添加した Au/ZrO₂ 触媒 (xAu1Rh/ZrO₂: x=Au/Rh molar ratio)を調製した。Au/ZrO₂ と比較して、10Au1Rh/ZrO₂はCO₂転化率とメタノール選択率が減少した(Fig. 1)。一方で、1Au1Rh/ZrO₂はAu/ZrO₂(18.7%)より高いメタノール選択率(34.8%)を示し、同じRh担持量のRh/ZrO₂(19.0%)より低いメタン選択率(7.3%)を示した。これらの結果は、適量のRh添加がAu/ZrO₂のメタノール選択性を向上することを示している。

1) 中川拓海, 三浦大樹, 宍戸哲也, 第132回触媒討論会, 北海道大学, 2023, 3D18.

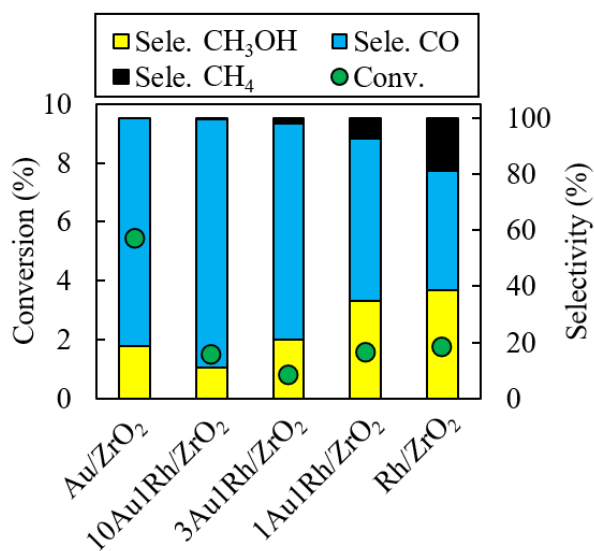


Fig. 1 Catalytic performance in CO₂ hydrogenation. Conditions: 200 °C, 4 MPa (H₂/CO₂/Ar=72/24/4), 100 mL min⁻¹ g_{cat}⁻¹.

担持 Au 触媒による H₂-D₂ 交換反応

(東京都立大学¹・水素エネルギー社会構築推進センター²) ○奥住 雄一郎¹・中川 拓海¹・三浦 大樹^{1,2}・宍戸哲也^{1,2}

H₂-D₂ exchange reaction over supported gold catalysts (¹*Tokyo Metropolitan university*, ²*Research center for Hydrogen Energy-based society*) ○ Yuichiro Okuzumi¹, Takumi Nakagawa¹, Hiroki Miura^{1,2}, Tetsuya Shishido^{1,2}

The catalytic conversion of CO₂ with green hydrogen to value-added products such as methanol and formic acid is an important technology to achieve a carbon-neutral society. Supported gold catalysts exhibit higher TOF values for methanol production by CO₂ hydrogenation at lower temperatures than conventional copper-based catalysts. Based on the kinetic analysis, we proposed that the rate-determining step in methanol synthesis is the hydrogenation of intermediates (HCOO- to CH₃O-). In this study, the H₂-D₂ exchange reaction was performed to evaluate the hydrogen activation ability of supported gold catalysts with different gold particle sizes, and the correlation between the hydrogen activation ability and the activity for the methanol synthesis was discussed.

The order of activities for the H₂-D₂ exchange by supported gold catalysts with different gold particle sizes on the same support was consistent with that for methanol synthesis. Moreover, these activities were correlated with the length of the perimeter between gold and support. This result strongly suggests that the perimeter interface between the gold and the support is the main active site for both the H₂-D₂ exchange and methanol synthesis.

Keywords : *Hydrogenation of carbon dioxide; H₂-D₂ exchange reaction ;Methanol, Supported gold catalyst*

カーボンニュートラル社会実現のために大気や排ガスから回収した CO₂ を再生可能エネルギー由来のグリーン水素と反応させメタノール(CH₃OH)等の有用化製品に転換する触媒技術は重要である。担持金触媒は、CO₂ 水素化による CH₃OH 合成反応に対して、工業的に用いられている銅系触媒より低温域でメタノール生成に対する高い TOF 値を示す。また、このとき CH₄ をほとんど生成しない^{1,2}。我々は、担持金触媒を用いた速度論的検討から、CH₃OH 合成反応での律速段階が中間体の水素化過程であると推定している。本研究では、水素重水素交換反応 (H₂-D₂ 交換反応) によって金粒子径を変化させた担持金触媒による水素の活性化能を評価し、水素の活性化能と CH₃OH 合成反応の活性との相関を考察した。

同一の担体で金粒子径が異なる担持金触媒による H₂-D₂ 交換反応、CH₃OH 合成反応の活性に対する活性の序列は一致しており、いずれの反応についても金と担体との接合界面の量に相関していた。この結果は、金と担体との接合界面がいずれの反応についても主な活性点であることを示唆している。

1)H. Sakurai et al., *Appl. Catal. A* **1993**, 102, 125 – 136.

2)中川, 三浦, 宍戸, 第 130 回触媒討論会 1G22.

アミノポリマーを鋳型とした PdAg ナノ粒子内包中空シリカ触媒の合成と CO₂ からのギ酸合成反応への応用

(阪大院工) ○櫻井 幹宏・桑原 泰隆・山下 弘巳

Synthesis of aminopolymer-templated hollow silica catalysts encapsulating PdAg nanoparticles and their application to formic acid synthesis from CO₂ (*Graduate School of Engineering, Osaka University*) ○Mikihiro Sakurai, Yasutaka Kuwahara, Hiromi Yamashita

We have previously reported that a hollow silica catalyst encapsulating PdAg alloy nanoparticles and aminopolymer (poly(ethyleneimine):PEI) improved CO₂ hydrogenation to formate under basic conditions¹⁾. Formate synthesis under basic conditions requires post-treatment to obtain formic acid. Therefore, formic acid synthesis under neutral conditions is desired. In this study, we synthesized a hollow silica catalyst encapsulating PdAg alloy nanoparticles and PEI and applied it to formic acid synthesis in pure water. The hollow silica catalyst (PdAg+PEI@HSS) was synthesized by using PEI as a template and by forming a silica shell around the conjugate of PEI and PdAg nanoparticles²⁾. The synthesized catalyst showed about three times higher activity than that without alloying with Ag due to the improvement of HCO₃⁻ hydrogenation activity by alloying Pd with Ag. The catalytic activity was also dramatically enhanced by encapsulating PEI inside the shell. The hollow silica also prevented elution of PEI, making it possible to use it repeatedly.

Keywords : CO₂ Hydrogenation; Formic Acid; Hollow Structure Catalyst; Aminopolymer; PdAg Alloy Nanoparticles

我々はこれまでに PdAg 合金ナノ粒子とアミノポリマー(poly(ethyleneimine):PEI)を中空シリカに内包し複合化することで、塩基性条件下において高効率に CO₂ をギ酸塩へ変換できることを報告している¹⁾。塩基性条件下では純粋なギ酸を得るための後処理が必要になるため、中性条件下での効率的なギ酸合成が望まれる。本研究では PdAg 合金ナノ粒子と PEI を内包した中空構造触媒を合成し、純水中でのギ酸合成反応へと応用するとともに、PdAg 合金ナノ粒子およびポリマーの果たす役割について調査した。中空構造触媒(PdAg+PEI@HSS)は PdAg ナノ粒子と PEI からなる複合体をテンプレートとし、周囲にシリカシェルを形成させる手法で合成した²⁾。調製した中空構造触媒は Ag と合金化しない場合に比べて約 3 倍の触媒活性を示した。これは Ag との合金化により HCO₃⁻に対する水素化能が向上したためと考えられる。また、中空空間への PEI の内包により触媒活性が飛躍的に向上した。さらに、中空シリカの保護効果により触媒は繰り返し利用が可能であった。

Table. Production of formic acid from CO₂ and H₂*

Entry	Catalyst	TON
1	Pd+PEI@HSS	30
2	PdAg+PEI@HSS	86
3	PdAg@HSS	3
4	PdAg@HSS+PEI	21

*catalyst (50 mg), solvent (H₂O, 10 mL), H₂ (2.0 MPa), CO₂ (2.0 MPa), 40 °C, 6 h

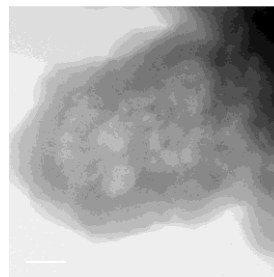


Fig. TEM image of PdAg+PEI@HSS.

1) Y. Kuwahara, Y. Fujie, T. Mihogi, H. Yamashita, *ACS Catal.*, **10**, 6356 (2020).

2) Y. Kuwahara, H. Kango, H. Yamashita, *ACS Catal.*, **9**, 1993 (2019).

担持 AuPd 合金触媒を利用した二酸化炭素水素化による連続ギ酸合成

(東京都立大学¹・東京都立大学 水素エネルギー社会構築推進研究センター²) ○桐野 凌汰¹・三浦 大樹^{1,2}・宍戸 哲也^{1,2}

Continuous production of formic acid by hydrogenation of carbon dioxide over supported AuPd alloy catalysts (¹ Tokyo Metropolitan University, ² Research Center for Hydrogen Energy-based Society, Tokyo Metropolitan University) ○Ryota Kirino,¹ Hiroki Miura,^{1, 2} Tetsuya Shishido,^{1,2}

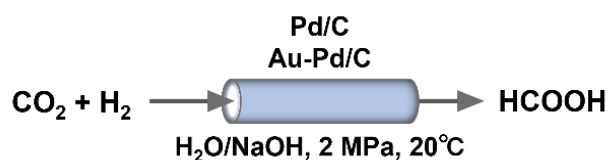
Highly efficient synthesis of hydrogen carriers is one of the key technologies to achieve a hydrogen society. Formic acid (HCOOH) is one of the promising hydrogen carrier candidates to meet the U.S. Department of Energy (DOE) 2025 target (1.3 kWhL⁻¹). Selective formic acid synthesis by carbon dioxide hydrogenation using various catalysts has been studied mostly in batch reactors. On the other hand, there have been few studies on the continuous synthesis of formic acid using a flow reactor. In this study, we investigated the continuous synthesis of formic acid in a flow reactor using supported AuPd alloy catalysts.

Formic acid was selectively and continuously formed using a supported AuPd alloy catalyst (Au:Pd ratio = 1:1) at 20 °C under CO₂/H₂ mixed gas and NaOH aqueous solution. The formation rate of formic acid reached about 3 times per catalyst weight and 10 times per Pd weight compared to the supported Pd catalyst.

Keywords : Hydrogenation of carbon dioxide; Formic acid, Flow reaction; Supported metal catalysts

高効率な水素キャリアの合成は、水素の高度な利活用において重要な技術の一つである。ギ酸は、米エネルギー省（DOE）の 2025 年目標（1.3 kWhL⁻¹）を満たす有望な水素キャリアの候補の一つである。これまで様々な触媒を用いた二酸化炭素水素化による選択的ギ酸合成はそのほとんどがバッチ式反応器によって検討され、ギ酸の連続合成に関する検討例は少ない。本研究では、担持 AuPd 合金触媒を用いてフロー反応器による連続ギ酸合成について検討を行った。

担持 AuPd 合金触媒（Au:Pd 比=1:1）を用いて CO₂/H₂ 混合ガスおよび NaOH 水溶液流通下、20℃で反応を行ったところ、ギ酸（HCCOH）が選択的かつ連続的に生成した。ギ酸生成速度は、担持 Pd 触媒と比較して触媒重量あたりで約 3 倍、Pd 重量あたりで約 10 倍に達した。



Co 系触媒を用いたプラズマ触媒による CO₂ 水素化反応

(農工大工) ○井上 琴音・神谷 憲児・銭 衛華

Plasma catalytic CO₂ hydrogenation using Co-based catalysts (*Tokyo University of Agriculture and Technology*) ○Kotone Inoue, Kenji Kamiya, Eika W. Qian

CCU that synthesize C₂+hydrocarbons and alcohols from CO₂ are important to reduce the CO₂ content in the atmosphere. Previous studies have reported that Co catalysts are superior for C-H bond formation in plasma catalytic CO₂ hydrogenation, but there are few reported cases of Co-based binary catalysts.¹ Since we consider that Fe could enhance formation of C-C bond and alcohol, Ru could improve hydrogenation, and Mn could make carbon chain to grow, in this study, these were added on to Co catalyst.²⁻⁵ When the Mn-Co catalyst was used, the maximum H₂ and CO₂ conversions were 60% and 45%, respectively, and the CH₄ selectivity was 87%, indicating that improved conversion and CH₄ selectivity were possible. The formation of C₂+hydrocarbons and alcohols were also observed, indicating the usefulness of the metal support.

Keywords : Cobalt catalyst; CCU; hydrogenation; Plasma

C₂+炭化水素やアルコールは、化成品の原料や燃料になりうる有用な化合物である。大気中の CO₂ 含有量の削減のため、CO₂ からこれらの化合物を合成する CCU が重要である。CCU 技術の一つであるプラズマ触媒反応は、熱触媒反応と比較して温和な条件で行うことができ、電力での駆動が可能であるため、再生可能エネルギーと組み合わせることに適している。既往研究では Co 触媒が C-H 結合生成に優位であることが報告されているが、Co 系二元触媒の報告例は殆どない¹⁾。本研究では、Co 触媒に助金属を担持し、助金属が生成物に与える影響を調査した。Fe は炭素鎖成長とアルコール生成、Ru は水素化能力、Mn はアルコール生成を促進すると考え、これらを助触媒として Co 触媒に担持し、これらの Co 系触媒を用いてプラズマ CO₂ 水素化反応を行った²⁻⁵⁾。無触媒条件では H₂、CO₂ 転化率は 6%、14%、CH₄ 選択率は 1%程度であった。しかし Mn-Co 触媒を使用した場合、最大で H₂、CO₂ 転化率は 60%、45%、CH₄ 選択率は 87%となり、転化率向上、CH₄ 選択性の向上が可能であった。また、C₂+炭化水素やアルコールの生成も確認されており、金属担持の有用性も示された。

Table 1 Conversion and product selectivity in plasma catalytic CO₂ hydrogenation.

Experiment	Conversion [%]		Selectivity [%]		
	H ₂	CO ₂	CO	CH ₄	C ₂ H ₆
No catalyst	5.86	14.2	74.9	0.86	0.00
Al ₂ O ₃	6.32	20.8	83.1	1.41	0.00
Co/Al ₂ O ₃	54.4	43.8	18.7	82.0	2.64
Fe-Co/Al ₂ O ₃	7.48	8.11	26.9	60.7	2.08
Ru-Co/Al ₂ O ₃	42.6	35.3	23.0	78.7	1.35
Mn-Co/Al ₂ O ₃	60.3	44.5	12.3	87.7	2.42

1) J. Wang *et al.*, *Green Chem.* **2021**, 23, 1642–1647. 2) Y. Ma *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, 145, 20792–20800. 3) S. Meng *et al.*, *AIChE J.* **2023**, 69, e18154. 4) B. Ashford *et al.*, *J. CO₂ Util.* **2022**, 57, 101882. 5) J. Huang *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2022**, 61, 7266–7274.