

アカデミックプログラム [B 講演] | 22. 資源利用化学・環境・グリーンケミストリー：口頭B 講演

📅 2025年3月26日(水) 13:00 ~ 15:10 🏢 [A]D502(第3学舎 4号館 [5階] D502)

[[A]D502-1pm] 22. 資源利用化学・環境・グリーンケミストリー

座長：川本 益揮、尾上 順

📌 日本語

13:00 ~ 13:20

[[A]D502-1pm-01]

プルシアンブルー薄膜の荷電状態制御による希少金属元素のリサイクル：（1）イントロ

○尾上 順¹、中谷 真人¹、北河 康隆² (1. 名古屋大学、2. 大阪大学)

📌 日本語

13:20 ~ 13:40

[[A]D502-1pm-02]

プルシアンブルー薄膜の荷電状態制御による希少金属元素のリサイクル：（2）Rh収着率向上の理論解析

○北河 康隆¹、本城 一樹¹、高島 将吾¹、柴田 果歩¹、原田 茉依¹、中谷 真人²、尾上 順² (1. 大阪大学、2. 名古屋大学)

📌 日本語

13:40 ~ 14:00

[[A]D502-1pm-03]

プルシアンブルー薄膜の荷電状態制御による希少金属元素のリサイクル：（3）Pdの高選択・高効率回収

○中谷 真人¹、北河 康隆²、尾上 順¹ (1. 名古屋大学、2. 大阪大学)

14:00 ~ 14:10

休憩

📌 日本語

14:10 ~ 14:30

[[A]D502-1pm-04]

ペロブスカイト化合物の動的構造変換によるアンモニアの化学貯蔵

○川本 益揮¹、伊藤 嘉浩¹、小林 玄器¹ (1. 理研)

📌 日本語

14:30 ~ 14:50

[[A]D502-1pm-05]

ギ酸による水素の貯蔵と再生 ～CO₂水素化とギ酸脱水素反応～○大野 聖海^{1,2}、兼賀 量一²、川波 肇^{1,2} (1. 筑波大学、2. 産業技術総合研究所)

📌 日本語

14:50 ~ 15:10

[[A]D502-1pm-06]

マイクロ波によるアミン吸収剤の選択加熱によるCO₂脱離の加速○原 理佳子¹、Muraleedharan Mahesh³、山田 秀尚⁴、Maamoun Abdelhak Ibrahim²、井倉 則之²、椿 俊太郎^{2,3} (1. 九州大学大学院生物資源環境科学府、2. 九州大学大学院農学研究院、3. 九州大学I2CNER、4. 金沢大学)

プルシアンブルー薄膜の荷電状態制御による希少金属元素のリサイクル：(1) イントロダクトリー

(名大院工¹・阪大院基礎工²) ○尾上 順¹・中谷真人¹・北河康隆²

Recycling of precious metals using valence-controlled Prussian blue films: (1) Introductory (¹Graduate School of Engineering, Nagoya University, ²Graduate School of Engineering Science, Osaka University) ○Jun Onoe,¹ Masato Nakaya,¹ Yasutaka Kitagawa²

We have demonstrated that Prussian blue (PB) exhibit a higher uptake performance for platinum-group-metals (PGMs = Ru, Rh, and Pd) *via* substitution with Fe ion of those framework in a nitric acid solution when compared to that of conventional sorbents such as zeolite and activated carbon. However, it takes more than one week to achieve the sorption equilibrium even for Pd ion exhibiting the highest substitution efficiency among PGMs. In addition, the PB nanoparticles are essentially difficult to be handled for practical use. To solve these issues, we examined to boost the uptake performance of spin-coated PB film electrochemically in combination with theoretical analysis based on first-principles calculations.

Keywords : Prussian blue; Recycling; Precious Metals; valence-controlled; electrochemically

我々は金属有機ナノ空間材料の一種でこれまで北斎・ピカソが絵の具の材料として愛用していたプルシアンブルー (PB) が既往の収着材 (活性炭, ゼオライトなどの粘土層) と比べて高レベル放射性廃液 HLLW に含まれる PGMs (Ru, Rh, Pd) を骨格の Fe イオンと置換しながら高効率に収着することを報告してきた[1-2]。一方, PB ナノ粒子を用いた収着では, 「収着平衡に達するまでに 1 ヶ月以上の長期間を要すること」や「ナノ粒子のためハンドリングが困難であること」など実際のプロセス導入に向けての課題もわかってきた。

本シリーズ講演では, これら 2 つの課題解決へ向けて, PB ナノ粒子を薄膜化し, PB 薄膜の酸化還元状態を制御することにより収着素過程で律速となるイオン拡散を加速し, PGM イオンの収着性能の向上とその理論解析に関する成果を報告する[3]。図 1 に PB 薄膜の酸化還元状態を制御することによる Rh イオン拡散の加速による収着性能向上の概念図を示す。詳細は当日報告する。

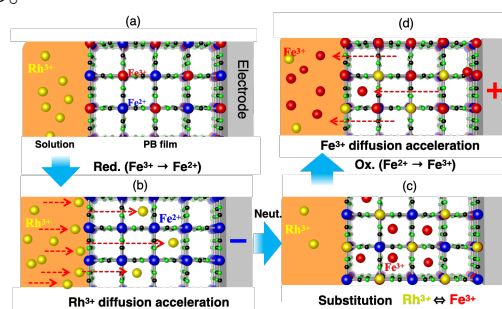


図 1 PB 薄膜の酸化還元状態の制御によるイオン拡散加速による収着速度の高速化の概念図。

[1] J. Onoe *et al.*, *RSC Adv.* **11**, 20701 (2021).

[2] S. Wanatabe *et al.*, *Sci. Rep.* **12**, 5135 (2022).

[3] 尾上ら：特願2024-128192 (2024).

プルシアンブルー薄膜の荷電状態制御による希少金属元素のリサイクル：(2) Rh 収着率向上の理論解析

(阪大院基礎工¹・阪大基礎工²・名大院工³) ○北河 康隆¹・本城 一樹¹・高島 将吾²・柴田 果歩²・原田 茉依²・中谷 真人³・尾上 順³

Recycling of precious metals using valence-controlled Prussian blue films: (2) Theoretical analysis to increase Rh sorption ratio (¹Graduate School of Engineering Science, Osaka University, ²Faculty of Engineering Science, Osaka University, ³Graduate School of Engineering, Nagoya University) ○Yasutaka Kitagawa,¹ Kazuki Honjo,¹ Shogo Takashima,² Kaho Shibata,² Mai Harada,² Masato Nakatani,³ Jun Onoe³

It has been known that Prussian blue (PB) nanoparticles sorb platinum group metals (PGMs) ions by replacing Fe(II) or Fe(III) in its framework. It has also been found that the uptake performance of the PB thin film is enhanced by controlling the valence states of PB electrochemically. In this study, a potential energy surface of the PGMs ion in the PB lattice is examined by density functional theory (DFT) calculations to discuss the diffusion in the lattice under applied electric field. In this talk, we present the results of Rh³⁺ ion in the finite PB cluster model.

Keywords : Prussian Blue, adsorption ion, Density Functional Theory calculation, Potential energy surface, ONIOM calculation

これまでに、金属配位高分子の1つであるプルシアンブルー (PB) のナノ粒子が、PGMs や Mo に対して高い収着性能を有することが示され、この際、格子内部の PGMs イオンが、2 価または 3 価の鉄と置き換わることが明らかとなっている。また、それらを薄膜化したものを電気化学的に制御することで、吸着性能が向上することも分かっている。そこで本研究では、PB の Fe イオンの電荷状態や外部電場の有無によって、格子内での PGMs イオンのポテンシャルエネルギー面がどのように変化するかを、理論計算により求めた。具体的には、図 1 (A) に示したような有限サイズの格子モデルクラスターを構築し、中心の格子内での Rh³⁺ のポテンシャル面を ONIOM 法と密度汎関数理論 (DFT) 法とを併用し計算した。その結果、図 (B) に示したようなポテンシャルエネルギーマップが得られ、これを解析することにより、Rh³⁺ イオンの挙動を考察した。当日は、PB の還元状態や電場を加えた際のポテンシャルエネルギー面も議論する。

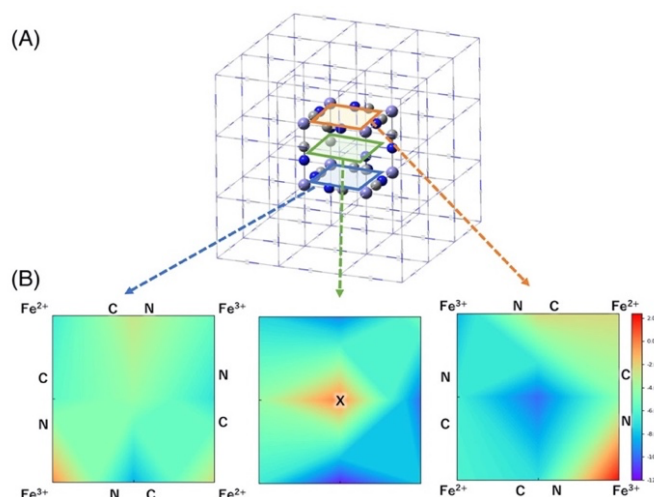


図 1 (A) 計算に用いたモデル構造。(B) DFT 計算により得られた格子中の Ru³⁺ イオンのポテンシャルエネルギー面

プルシアンブルー薄膜の荷電状態制御による希少金属元素のリサイクル：(3) Pd の高選択・高効率回収

(名大院工³・阪大院基礎工²) ○中谷 真人¹・北河 康隆²・尾上 順¹

Recycling of precious metals using valence-controlled Prussian blue films: (3) Highly selective and efficient recovery of palladium (¹Graduate School of Engineering, Nagoya University ²Graduate School of Engineering Science, Osaka University) ○Masato Nakaya,¹ Yasutaka Kitagawa,² Jun Onoe¹

We have previously found that Prussian Blue (PB) nanoparticles sorb platinum group elements (PGMs) such as Ru, Rh, and Pd by replacing the divalent or trivalent iron of the PB framework. Recently, we discovered that the PGM uptake performance of PB film was enhanced by controlling its valence states electrochemically, and more recently it is interesting to note that Pd was selectively and efficiently recovered among them.

Keywords : Prussian blue, Recycling, Pd selective and efficient uptake, valence-controlled, electrochemically

高レベル放射性廃液(HLLW)に含まれる PGMs は触媒など希少金属として知られており、これを HLLW から高効率に回収することは元素戦略的に重要である。とくに、短寿命核種の Ru/Rh から長寿命核種を含む Pd の分離は貯蔵の観点から重要である。これまで我々は、プルシアンブルー (PB) ナノ粒子が既往の収着材に比べて PGMs に対して高い収着性能を有することを見出した^[1]。本研究では、Co, Ni, Mo, Ru, Rh, Pd, Cs イオンを含む 7 成分溶液中で PB 膜の電位を制御することで、Pd イオンを高選択かつ高効率で収着できることを見出した^[2]ので報告する。

スピコートによって Ta 基板上へ厚さ約 230 nm の PB 薄膜を作製し、7 成分溶液へ浸漬させた。浸漬中に PB 薄膜の電位を n V (n : -0.4~0.5 V) と 1.1 V (vs Ag/AgCl @ 3M-KCl) の間で線形掃引した。収着特性を調べるために、SEM-EDX を用いて PB 中の N に対する Co, Ni, Mo, Ru, Rh, Pd, Cs の組成比を測定し、PB 単位格子当たりのイオン数(イオン数密度)を評価した(図 1)。SEM-EDX 結果から、Pd は、 $n > -0.1$ V の条件では主に PB 中の Fe と置換することで収着され、 $n < -0.1$ V では表面電析によって急速に収着されることが分かった。また、 n を下げるにつれ Pd 選択率(紫☆)も急増し、高選択率(95%以上)での Pd 収着が実現した。さらに、PB 膜の電位をステップ制御することで、高い Pd 選択率(98%)を保持しながら、高効率回収(6.9 g/PB-1g)することにも成功したので詳細を報告する。

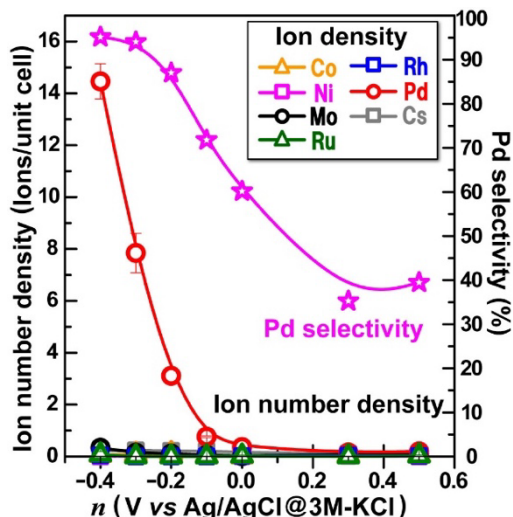


図 1. PB 薄膜の収着特性に与える電位の影響. 7 成分溶液中において、PB 薄膜の電位を n V $\approx$ 1.1 V (vs Ag/AgCl@3M-KCl) の条件で 2 時間線形掃引した。

[1] S. Wanatabe *et al.*, *Sci. Rep.* **12**, 5135 (2022). [2] 尾上, 中谷, 他, 特願2024-128192 (2024).

ペロブスカイト化合物の動的構造変換によるアンモニアの化学貯蔵

(理研 CPR) ○川本 益揮・伊藤 嘉浩・小林 玄器

Chemical Storage of Ammonia by Dynamic Structural Transformation of Perovskite Compounds (*RIKEN Cluster for Pioneering Research*) ○Masuki Kawamoto, Yoshihiro Ito, Genki Kobayashi

Ammonia (NH_3) is a hydrogen energy carrier showing a large gravimetric hydrogen density and has attracted attention as a carbon-free fuel for thermal power stations. However, NH_3 is a corrosive gas that is difficult to handle and store. Therefore, a new method for safe and convenient storage of NH_3 is awaited.

We found that hybrid organic–inorganic perovskite compounds exhibit chemical storage of NH_3 at ambient temperature and pressure through dynamic structural transformation. A perovskite compound $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (EAPbI_3) with a one-dimensional (1D) columnar structure became Pb(OH)I with a two-dimensional (2D) layered structure when exposed to NH_3 (aq) vapor. NH_3 was chemically transformed to less corrosive nitrogen compounds and stored on the surface of Pb(OH)I . The adsorption isotherm indicated that the NH_3 storage capacity is 10.2 mmol g^{-1} at 25°C and 1 bar. The reverse reaction occurred when Pb(OH)I containing the nitrogen compounds was heated at 50°C under vacuum, yielding structural transformation to EAPbI_3 and NH_3 extraction reversibly.

Keywords : Ammonia; Hybrid Organic–Inorganic Perovskite; Hydrogen Carrier; Energy Storage

アンモニア (NH_3) は、大きな水素質量密度を示す水素エネルギーキャリアであり、カーボンフリーの火力発電用燃料として注目されている。しかし NH_3 は腐食性のガスであるため、取り扱いや貯蔵が難しい。したがって、 NH_3 を安全かつ簡便に貯蔵する新しい手法が待望されている。

我々は、有機–無機ハイブリッドペロブスカイト化合物が動的な構造変換を伴い、常温常圧で NH_3 を化学貯蔵することを見いだした¹⁾。一次元柱状構造を示すペロブスカイト化合物 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3\text{PbI}_3$

(EAPbI_3) は、 NH_3 水の蒸気にあふれると二次元層状構造の Pb(OH)I となった (図 1)。このとき、 NH_3 は化学変換によって腐食性の低い窒素化合物へ変化し、 Pb(OH)I の表面に貯蔵された。吸着等温線より、 NH_3 の貯蔵量は 25°C 、1 bar で 10.2 mmol g^{-1} であつ

た。また、窒素化合物を含む Pb(OH)I を真空下 50°C で加熱すると逆反応が起こり、 EAPbI_3 への構造変換と NH_3 の取り出しを可逆的に誘起した。

1) J. R. Muralidhar, K. Salikolimi, K. Adachi, D. Hashizume, K. Kodama, T. Hirose, Y. Ito, M. Kawamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, 145, 16973.

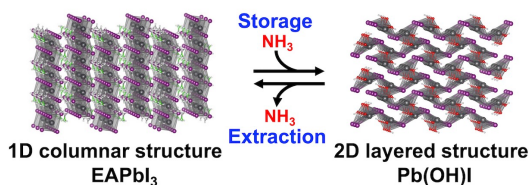


図 1 EAPbI_3 と Pb(OH)I の NH_3 貯蔵と取り出しに伴う動的構造変換。

ギ酸による水素の貯蔵と再生 ～CO₂ 水素化とギ酸脱水素反応～

(筑波大院理¹・産総研²) ○大野 聖海^{1,2}・兼賀 量一²・川波 肇^{1,2}

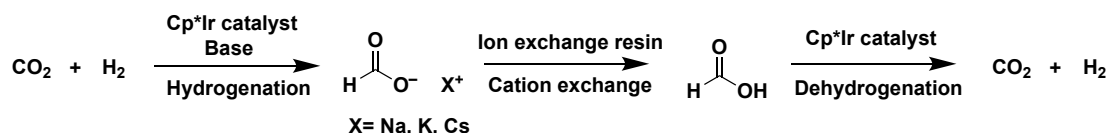
Hydrogen Storage and Regeneration via Formic Acid ~CO₂ hydrogenation and Formic Acid Dehydrogenation~ (¹*Graduate School of Science and Technology, University of Tsukuba*, ²*National Institute of Advanced Industrial Science and Technology*) ○Seo Ono,^{1,2} Ryoichi Kanega,² Hajime Kawanami^{1,2}

Formic acid can store up to 590 L of hydrogen (H₂) per liter, making it a promising hydrogen carrier. However, its use is accompanied by the simultaneous emission of carbon dioxide (CO₂) with H₂, necessitating the utilization of CO₂. The conversion of CO₂ to formic acid has been widely studied under basic conditions, with homogeneous catalysts based on precious metals such as Ir and Ru exhibiting high activity in converting CO₂ to “formate salts”.¹ However, to recover H₂, the formate salts must be further converted into formic acid.

In this study, a developed a straightforward process for extracting formic acid from formate derived from CO₂. Under high-pressure and basic conditions, CO₂ hydrogenation catalyzed by Ir complex generated up to 0.8 M formate. Formic acid was subsequently extracted from the formate using ion-exchange resins, and the regeneration of H₂ from the extracted formic acid was demonstrated using the Ir complex. The overall reaction efficiency exceeded 90.0%, successfully validating the concept of H₂ storage and regeneration via formic acid as a hydrogen carrier.

Keywords : *Hydrogen; Formic acid; Carbon dioxide; Iridium complex*

ギ酸は1 Lで水素 (H₂)を 590 L 貯蔵可能であるため、水素キャリアとして有用である。しかし、H₂と同時に二酸化炭素 (CO₂)も排出されるため、CO₂の利用が求められる。CO₂のギ酸への変換は、塩基条件下での水素化が多く研究されており、Ir や Ru などの貴金属系均一錯体が高い活性で CO₂ から “ギ酸塩” へと変換する。¹しかし、H₂を得るためには “ギ酸塩” をギ酸に変換する必要がある。そこで、本研究では、ギ酸を CO₂ から得られたギ酸塩を簡便な方法で抽出するプロセスを開発した。高圧・塩基条件下で、Ir 錯体を触媒とした CO₂ 水素化により、最大 0.8 M の高い濃度のギ酸塩を生成し、H₂を貯蔵した。得られたギ酸塩からイオン交換樹脂でギ酸へと変換し、Ir 錯体触媒によりギ酸から H₂を再生する検討を行った。結果、総反応効率は 90.0 % を超え、水素キャリアであるギ酸を介した H₂ の貯蔵と再生の概念実証に成功した。



Scheme 1 CO₂ とギ酸を介した水素の貯蔵と再生プロセス

1) S. Chatterjee *et al.*, *Energy Environ. Sci.*, 2021, **14**, 1194-1246.

マイクロ波によるアミン吸収剤の選択加熱による CO₂脱離の加速

(九大院生資環¹・九大院農²・九大 I2CNER³・金沢大⁴) ○原 理佳子¹・Maamoun Ibrahim²・井倉 則之²・椿 俊太郎^{2,3}・Muraleedharan Nair Mahesh³・山田 秀尚⁴
Acceleration of CO₂ desorption by microwave selective heating of amine absorbent (¹ Graduate School of Bioresource and Bioenvironmental Sciences, Kyushu Univ. ² Faculty of Agriculture, Kyushu Univ. ³ I2CNER, Kyushu Univ., ⁴ Kanazawa Univ.) ○Rikako Hara,¹ Maamoun Ibrahim,² Noriyuki Igura,² Shuntaro Tsubaki^{2,3} Muraleedharan Nair Mahesh,³ Hidetaka Yamada,⁴

The chemical absorption method by amines is an effective process for capturing CO₂, but it requires a large amount of energy to desorb CO₂ by heating. Here, we demonstrate the acceleration of CO₂ desorption from solid amine adsorbents by molecular-selective heating using microwaves (MW). We found that CO₂ adsorption of amine forms carbamate, which enhances microwave absorption properties. Then, we screened amine and polyethyleneimine adsorbents that are effective in microwave absorption properties, and they were immobilized on the SiO₂ and zeolite supports. These materials achieved about a 1/10 reduction and more than 2 times enhancements in the CO₂ desorption time and rate, respectively.

Keywords : CO₂; Chemical absorption method; microwaves

化学吸収法は CO₂を回収する有効な手段だが、吸収剤の加熱による CO₂脱離に多大なエネルギーを要する。本研究は、マイクロ波 (MW) による分子高選択的な加熱により、アミン吸収剤からの CO₂脱離を促進した。CO₂吸収によるカルバメート形成によって大きくマイクロ波吸収が向上することを見出した (Fig. 1)。¹⁾これに基づき、アミン吸収剤およびポリエチレンジアミン (PEI) の複素誘電率を測定し、マイクロ波吸収性に優れた CO₂吸収材を探索した。一方、担体の複素誘電率から、マイクロ波透過性に優れた担体としてゼオライトやシリカが有効であることを見出した。そこで、マイクロ波吸収性に優れたアミン吸収剤を担持した固体吸収剤を開発した。本吸収剤は MW の照射によって脱離時間約 1/10、脱離速度約 2 倍以上を達成した。これより、MW は化学吸収法の効率化において有用であることが示唆された。

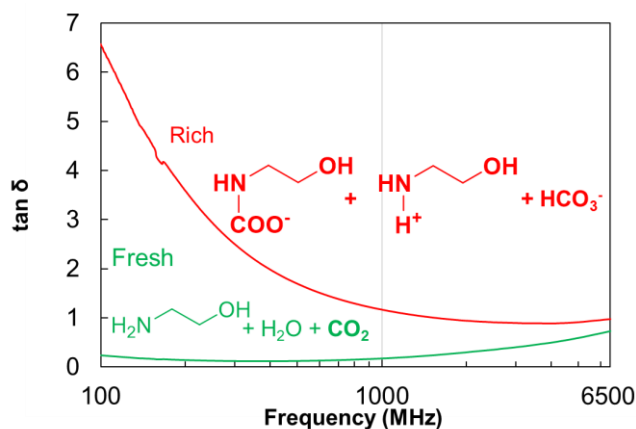


Figure 1: The comparison of the dielectric loss tangent ($\tan \delta$) between CO₂-fresh and CO₂-rich MEA.

- 1) Tsubaki et al., *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2020**, 8, 36, 13593-13599.