

アカデミックプログラム [A講演] | 08. 触媒：口頭A講演

📅 2025年3月27日(木) 9:00 ~ 11:20 📍 [C]C404(第2学舎 2号館 [4階] C404)

[[C]C404-2am] 08. 触媒

座長：吉川 聡一、長谷川 慎吾

◆ 日本語

9:00 ~ 9:10

[[C]C404-2am-01]

複合フッ化物の電気化学的二酸化炭素還元特性

○前畑 一真¹、小林 浩和²、山内 美穂^{1,2,3,4,5} (1. 九大理化、2. 九大K-NETs、3. 九大先導研、4. 九大I2CNER、5. 東北大AIMR)

◆ 日本語

9:10 ~ 9:20

[[C]C404-2am-02]

デラフォサイト型Cu酸化物の電気化学的CO₂還元反応における層間カチオンの影響○松鶴 恭弘¹、安齊 亮彦²、堂ノ下 将希^{1,2}、小林 浩和^{1,3}、山内 美穂^{1,2,4,5} (1. 九大院理、2. 九大先導研、3. 九大K-NETs、4. 東北大AIMR、5. 九大I2CNER)

◆ 日本語

9:20 ~ 9:30

[[C]C404-2am-03]

ヘテロ積層Cu-Ag触媒の電気化学的CO₂還元特性○木村 要二郎¹、山内 美穂^{1,2,3,4} (1. 九大I2CNER、2. 九大先導研、3. 九大K-NETs、4. 東北大AIMR)

◆ 日本語

9:30 ~ 9:40

[[C]C404-2am-04]

Cu錯体触媒の配位子構造が電気化学的CO₂還元における生成物選択性に与える影響○木場 結月¹、田代 麻桜¹、長谷川 慎吾¹、信田 尚毅¹、上野 和英¹、本倉 健¹ (1. 横浜国立大学)

9:40 ~ 9:50

休憩

◆ 日本語

9:50 ~ 10:00

[[C]C404-2am-05]

リン酸処理した真鍮電極を用いた二酸化炭素の電解還元に関する研究

○山内 麻衣¹、古川 行夫¹ (1. 早大院・先進理工)

◆ 日本語

10:00 ~ 10:10

[[C]C404-2am-06]

N-ヘテロサイクリックカルベン配位子を修飾した銅ナノキューブ電極触媒の調製

○谷相 俊輔¹、邨次 智¹、唯 美津木^{1,2} (1. 名大院理、2. 名大物国セ)

◆ 日本語

10:10 ~ 10:20

[[C]C404-2am-07]

非銅系金属触媒を用いたCO₂の電解還元によるC3+化合物の生成

○吉田 遼太郎¹、中曽根 空¹、井上 明哲¹、原田 隆史¹、中西 周次¹、神谷 和秀¹ (1. 大阪大学)

◆ 日本語

10:20 ~ 10:30

[[C]C404-2am-08]

金属ポルフィリンを用いた高耐久性CO₂還元電極触媒の探索

○茂木 はるこ¹、佐野 雄紀¹、豊田 良順¹、岩瀬 和至²、高石 慎也¹、坂本 良太¹ (1. 東北大学大学院 理学研究科 化学専攻、2. 東北大学 多元物質科学研究所)

◆ 日本語

10:30 ~ 10:40

[[C]C404-2am-09]

金属ナノ粒子電極を用いた含窒素化合物への電気化学還元的CO₂固定化反応

○横田 瑛生¹、吉川 聡一¹、河底 秀幸^{1,2}、山添 誠司¹ (1. 都立大理、2. さきがけ)

10:40 ~ 10:50

休憩

◆ 日本語

10:50 ~ 11:00

[[C]C404-2am-10]

生体触媒を利用した低濃度CO₂を原料とする生分解性プラスチック原料合成系に関する研究

○堀川 篤哉¹、天尾 豊² (1. 大阪市立大学、2. 大阪公立大学)

◆ 日本語

11:00 ~ 11:10

[[C]C404-2am-11]

ルテニウムサブナノ粒子触媒による二酸化炭素の選択的水素化

○住久 貴俊¹、ATQA Augie²、森合 達也¹、今岡 享稔¹、山元 公寿¹ (1. 科学大化生研、2. 東大院理)

◆ 日本語

11:10 ~ 11:20

[[C]C404-2am-12]

Sr-Mn系ペロブスカイト酸化物を触媒とした逆水性ガスシフト反応

○金田 篤樹¹、浪花 晋平¹、井口 翔之¹、寺村 謙太郎^{1,2} (1. 京都大学、2. 京都大学福井謙一記念研究センター)

複合フッ化物の電気化学的二酸化炭素還元特性

(九大理化¹・九大 K-NETs²・九大先導研³・東北大 AIMR⁴・九大 I²CNER⁵)

○前畑 一真¹・小林 浩和²・山内 美穂^{2,3,4,5}

The electrochemical CO₂ reduction reaction properties of ternary fluoride (¹*Department of Chemistry, School of Science, Kyushu University*, ²*Research Center for Negative Emissions Technologies, Kyushu University*, ³*Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University*, ⁴*Advanced Institute for Materials Research, Tohoku University*, ⁵*International Institute for Carbon-Neutral Energy Research, Kyushu University*)

○Kazuma Maehata,¹ Hirokazu Kobayashi,² Miho Yamauchi^{2,3,4,5}

Fluorine has the highest electronegativity of all elements and then metal fluorides are expected to exhibit unique catalytic properties due to strong interactions with substrate molecules, driven by significant electric polarization within their structure. In this study, we focus on Cu-containing ternary fluorides as a novel catalyst for electrochemical carbon dioxide reduction (eCO₂R). Cu-containing ternary fluorides were synthesized via hydrothermal synthesis from BaF₂ and CuF₂. The obtained sample was identified as Ba₂CuF₆ by Rietveld refinement of XRD pattern and SEM-EDX. In the results of eCO₂R, Ba₂CuF₆ showed high selectivity for CH₄, in contrast to Cu powder, which mainly produces ethylene.

Keywords : *Electrochemical CO₂ reduction; Fluoride*

フッ素は全元素の中で最も高い電気陰性度を有する。この特徴により、金属フッ化物を触媒として利用した場合、界面に生じる大きな電気分極により、触媒と基質分子との相互作用が変化し、特異な反応特性が発現すると期待される。そこで我々は、電気化学的な二酸化炭素還元反応(eCO₂R)において有用な触媒である銅を構成要素とする複合フッ化物に着目した。本研究では、銅複合フッ化物を合成し、その eCO₂R 活性を調べ、銅粉末や金属フッ化物の反応特性との比較を行なうことを目的とする。

フッ化バリウムおよびフッ化銅を原料に用いた水熱合成により、バリウムを含む銅フッ化物を合成した。粉末 X 線回折パターンをリートベルト法を用いて解析した結果、得られた試料は空間群 Cmca を持つ Ba₂CuF₆ であり、未反応のフッ化バリウムが不純物として含まれていることがわかった。また、走査電子顕微鏡-エネルギー分散型 X 線分光法により、試料の組成が Ba₂CuF₆であることを確認した。eCO₂R の評価は、触媒を担持したカーボンペーパーをカソード電極として使用し、ガス拡散セルを用いた定電位電解により実施した。その結果、銅粉末ではエチレンが主生成物であるのに対し、Ba₂CuF₆は高いメタン選択性を示すことがわかった (Fig. 1)。詳細については当日議論する。

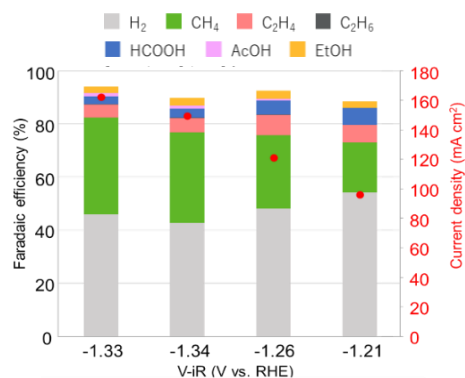


Fig. 1 Ba₂CuF₆ の eCO₂R 特性

デラフォサイト型 Cu 酸化物の電気化学的 CO₂ 還元反応における層間カチオンの影響

(九大院理¹・九大先導研²・九大 K-NETs³・東北大 AIMR⁴・九大 I²CNER⁵)

○松鶴恭弘¹・安齊亮彦²・堂ノ下将希^{1,2}・小林浩和^{1,3}・山内美穂^{1,2,4,5}

Influence of interlayer cations on electrochemical CO₂ reduction properties of the delafossite-type Cu oxides (¹*Department of Chemistry, Graduate School of Science, Kyushu University*, ²*Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University*, ³*Research Center for Negative Emissions Technologies, Kyushu University*, ⁴*Advanced Institute for Materials Research, Tohoku University*, ⁵*International Institute for Carbon-Neutral Energy Research, Kyushu University*)

○Takahiro Matsuu,¹ Akihiko Anzai,² Masaki Donoshita,^{1,2} Hirokazu Kobayashi,^{1,3} Miho Yamauchi^{1,2,4,5}

Cu-based catalysts are known to produce valuable organic compounds in electrochemical carbon dioxide reduction (eCO₂R).¹⁾ In this study, we focus on delafossite-type Cu oxides (CuMO₂, e.g., M=Al, Fe, Ga), which have two-dimensional layers consisting of Cu⁺, because the substitution of the cations in the M-site is expected to influence the eCO₂R properties through the modification of the electronic structures and the Cu–Cu distances. Thus, we have prepared CuAl_{1-x}Fe_xO₂ ($x = 0, 0.01, 0.2$, and 0.5) and CuGaO₂ and investigated their structural and catalytic properties to elucidate their relevance.

The catalysts were synthesized using the Pechini's method and characterized by synchrotron powder X-ray diffraction (XRD) measurements. The XRD peaks of CuAl_{1-x}Fe_xO₂ shifted to the lower angles with increasing x content (Fig.1). The Rietveld refinement showed that the lattice constant a of CuAl_{0.5}Fe_{0.5}O₂ and CuGaO₂ were 2.95 and 2.98 Å, respectively, indicating that Cu–Cu distances in both samples are nearly identical. The catalytic performance was evaluated using a flow-type cell.²⁾ The eCO₂R activities and product selectivities of the prepared delafossites were found to depend on the compositions of elements in the M-site.

Keywords: Electrochemical CO₂ reduction; Delafossite

銅触媒は電気化学的な二酸化炭素還元 (eCO₂R) において有用な有機物を与えることが知られている。¹⁾ 本研究では、Cu⁺層間の M サイトカチオンの組成制御により、酸化物の電子構造および銅間距離の制御が期待されるデラフォサイト型 Cu 酸化物 CuMO₂ (M=Al, Fe, Ga) に着目する。はじめに、CuAl_{1-x}Fe_xO₂ ($x = 0, 0.01, 0.2, 0.5$) および CuGaO₂ を作製し、その構造を調べるとともに、eCO₂R 特性と構造の相関を明らかにした。

試料は錯体重合法により合成した。放射光を用いた粉末 X 線回折測定の結果、CuAl_{1-x}Fe_xO₂ の回折ピークが、 x の値の増大とともに、低角度側へシフトすることがわかった (Fig. 1)。Rietveld 解析の結果より、CuAl_{0.5}Fe_{0.5}O₂ と CuGaO₂ の格子定数 a は、それぞれ 2.95 Å と 2.98 Å であり、これら 2 種の試料は同程度の銅間距離を有していることがわかった。フローセル²⁾ を用いてそれぞれの eCO₂R 特性を評価したところ、層間 M サイトカチオンの違いにより、eCO₂R 活性や生成物選択が異なることがわかった。

1) Y. Hori *et al.*, *Electrochim. Acta.* **1994**, 39, 1833–1839.

2) S. Ma *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 47–50.

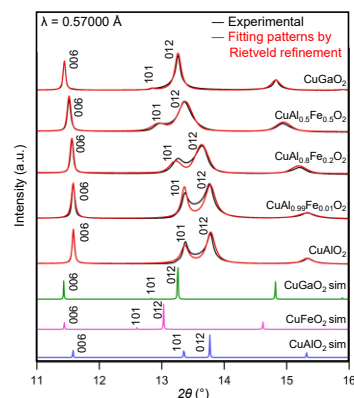


Fig. 1 合成した CuAl_{1-x}Fe_xO₂ と CuGaO₂ の XRD パターン.

ヘテロ積層 Cu-Ag 触媒の電気化学的 CO₂ 還元特性

(九大 I²CNER MCI-CNRC¹・九大先導研²・九大 K-NETs³・東北大 AIMR⁴)

○木村 要二郎¹・山内 美穂^{1,2,3,4}

Electrochemical CO₂ Reduction Properties of Hetero-Layered Cu-Ag Catalysts

(¹ I²CNER MCI-CNRC, Kyushu University, ²IMCE, Kyushu University, ³K-NETs, Kyushu University, ⁴AIMR, Tohoku University)○Yojiro Kimura,¹ Miho Yamauchi,^{1,2,3,4}

Heterojunctions not only produce novel electronic and geometric structures of interfaces not observed in individual components, but also provide tunable electronic states of the components through charge transfer.¹ The optimized electronic structures of the interface of Cu and Ag nanoparticles are known to enhance the selectivity for C₂ products in the electrochemical CO₂ reduction reaction (eCO₂RR).² In this study, we focused on hetero-layered Cu-Ag catalysts with controllable thickness and aimed to investigate the effects of Cu and Ag layer thickness on the electronic structures and eCO₂R properties systematically.

We prepared hetero-layered Cu-Ag catalysts on PTFE membrane filters by vacuum deposition. Scanning Electron Microscopy analysis of the catalyst cross-section revealed its hetero-layered structure on the filter. We also observed that crystallite size of Cu increased while that of Ag decreased as the Cu/Ag ratio increased. The hetero-layered Cu-Ag catalysts exhibited synergistic effects with relatively high selectivity for CH₄, even though both Cu and Ag individually showed low selectivity for CH₄. The Cu/Ag ratio-dependence of selectivity and the observed synergistic effects will be discussed.

Keywords : Electrochemical CO₂ reduction; Nanoparticle; Hetero-layer

異種固体が接合したヘテロ接合は、構成固体単体では得られない特異な電子状態や界面構造を創出するのみならず、固体間での電荷移動により構成固体の電子状態制御が可能である¹。ナノ粒子を用いた Cu 触媒と Ag 触媒の接合では、界面の電子状態が、電気化学的 CO₂ 還元反応 (eCO₂RR) における C₂ 成分の選択率向上に寄与することが知られている²。本研究では、膜厚制御が可能なヘテロ積層 Cu-Ag 触媒に着目し、Cu 層・Ag 層の厚みを制御することで系統的に電子状態を変化させ、その触媒特性に対する効果を調べた。

真空蒸着法により、PTFE メンブレンフィルターに Cu と Ag を順に蒸着し、触媒を作製した。触媒試料断面の走査電子顕微鏡観察から、メンブレンフィルター上に Cu と Ag が順に積層したヘテロ積層構造を触媒が有することを明らかにした (図 1)。また、粉末 X 線解析から、Cu/Ag の組成比が増加するにつれ、Cu の結晶子サイズが大きく、Ag の結晶子サイズが小さくなることを確認した。続いて、フローセルを用いた電気化学的 CO₂ 還元特性評価を行うことで、Cu・Ag 単体触媒では低選択率を示す CH₄ が、ヘテロ積層 Cu-Ag 触媒では高選択率を示すシナジー効果を見出した。当日は、Cu/Ag の組成比による eCO₂RR の選択率変化とそのシナジー効果について詳細に議論する。

1) Pham, P. V. *et al.*, *Chem. Rev.* **2022**, 122 (6), 6514–6613.

2) Ma, Y. *et al.*, *Adv. Mater.* **2022**, 34, 2110607.

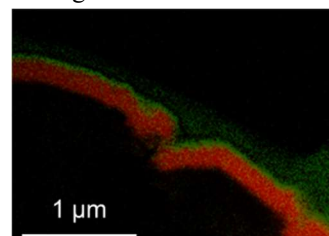


図 1. ヘテロ積層 Cu-Ag 触媒の SEM-EDS 像 (Cu: red, Ag: green)

Cu 錯体触媒の配位子構造が電気化学的 CO₂還元における生成物選択性に与える影響

(横国大理工) ○木場 結月・田代 麻桜・長谷川 慎吾・信田 尚毅・上野 和英・本倉 健

Effect of Ligand Structure of Cu Complex Catalyst on Product Selectivity in CO₂ Electroreduction (*Department of Chemistry and Life Science, Yokohama National University*)
○Yuzuki Kiba, Mao Tashiro, Shingo Hasegawa, Naoki Shida, Kazuhide Ueno, Ken Motokura

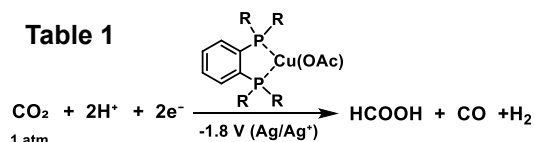
The electrochemical conversion of CO₂ into value-added chemicals is an essential technology for carbon-neutral society and has been intensively studied. We have previously reported that Cu complex with 1,2-bis(diphenylphosphino)benzene (dppbz) ligand selectively catalyzed the CO₂ electroreduction to CO and that the addition of quinone mediator switched the selectivity to formic acid. In this study, with the aim to improve the Faraday efficiency (FE) of formic acid, we examined the effect of ligand structure and found that the introduction of electron withdrawing substituents increased the FE of formic acid. Bulk electrolysis was performed in acetonitrile solvent under CO₂ atmosphere using H-type cell at -1.8 V (vs Ag/Ag⁺). Formic acid was obtained with a FE of 21.6% in the presence of 1 mM of Cu(dppbz) and 5 mM of benzoquinone (**Table 1**). FE of formic acid was increased up to 37.3% by the introduction of electron-withdrawing substituents such as -F and -CF₃ groups.

Keywords : Electrochemical CO₂ reduction; Copper; Diphosphine

CO₂ の有用物質への電気化学的変換はカーボンニュートラル実現のための重要な技術として精力的に研究が行われている。我々はこれまでに、CO₂ の電気化学的還元において 1,2-bis(diphenylphosphino)benzene (dppbz) を配位子とする Cu 錯体触媒を用いると CO が選択的に得られること、およびキノン類を添加した条件ではギ酸が生成することを報告している¹⁾。本研究では、ギ酸生成効率の向上を目的として Cu 錯体の配位子構造を検討し、電子求引性置換基の導入が有効であることを見出した。H 型セルを使用し、溶媒をアセトニトリル、電解質を TBAPF₆、電位を -1.8 V (vs Ag/Ag⁺) とし、Cu 触媒 1 mM とベンゾキノン 5 mM を用いて CO₂ の電解を実施した。無置換の dppbz 配位子の場合はギ酸のファラデー効率 (FE) が 21.6%であったのに対し、電子求引性置換基の -F あるいは -CF₃ を芳香環に導入することでギ酸の FE が 37.3%まで向上することが明らかとなった (**Table 1**)。

1) 田代麻桜, 臼井慧, 信田尚毅, 上野和英, 長谷川慎吾, 本倉健, 第 135 回触媒討論会, 名古屋, 2024 年 9 月。

Table 1



-R	FE(%)		
	HCOOH	CO	H ₂
	37.1	9.9	49.2
	37.3	53.7	8.4
	27.6	19.6	36.8
	21.6	12.8	52.7
	0	0	0

リン酸処理した真鍮電極を用いた二酸化炭素の電解還元に関する研究

(早大院先進理工) ○山内 麻衣・古川 行夫

Study on Electrolytic Reduction of CO₂ Using Phosphoric Acid Treated Brass Electrodes
(Graduate School of Advanced Science and Engineering, Waseda University) ○Mai Yamauchi, Yukio Furukawa,

In carbon recycling the development of high performance catalytic electrode materials will promote the electrolytic reduction of CO₂ to CH₄ using renewable energy. In this study, we investigated the performance of electrolytic conversion of CO₂ to CH₄ with an electropolished brass plate as the working electrode. Electrolytic reduction of CO₂ was performed in a one-compartment cell containing a 0.1 M KHCO₃ aqueous solution saturated with CO₂ using the electropolished brass plate (Cu:Zn weight ratio, 60:40, 65:35, or 70:30) as the working electrode, a Pt plate as the counter electrode, at the voltage $V_e = -1.9, -2.1, -2.3$, and -2.5 V vs the Ag/AgCl electrode. Products CH₄, C₂H₄, and CO were quantitatively analyzed by IR, H₂ by GC-TCD, CH₃OH and C₂H₅OH by GC-MS. Firstly, an electrode of brass with Cu:Zn = 60:40 (abbreviated as Cu60Zn40) was electropolished in 85% phosphoric acid with a Pt counter electrode at $V_e = 1.2$ V vs Ag for 15, 60, 120, and 240 s; then the CO₂ electrolytic reduction was performed with the electrode. The largest amount of CH₄ was obtained for 60 s. Thus, electrolytic reduction of CO₂ at various conditions was performed with the electrode electropolished for 60 s. As a result, the electrolytic reduction with the Cu60Zn40 at $V_e = -2.5$ V vs Ag/AgCl gave the Faraday efficiency (FE) of 57 % for CH₄ and the FE of 26 % for H₂. Since CH₄ and H₂ can be separated, this H₂ can be used as green hydrogen.

Keywords: CO₂ Electrolytic Reduction; Copper-Zinc Alloy; Electrolytic Polishing; Methane

再生可能エネルギーを用いた CO₂ 電解還元により都市ガスの主成分である CH₄ を直接合成する反応は、カーボンリサイクルにおいて有用である。そのためには、高性能な電極触媒材料を開発することが必須である。本研究では、電解研磨した真鍮を電極触媒として使用して CO₂ から CH₄ への電解還元を検討した。CO₂ を飽和させた 0.1 M KHCO₃ 水溶液を 1 室の電解槽にいて、電解研磨した真鍮板 (Cu:Zn 重量比, 60:40, 65:35, 70:30) を動作電極, Pt を対極として、電極電位 $V_e = -1.9, -2.1, -2.3, -2.5$ V 対 Ag/AgCl で電解還元を行った。生成物 CH₄ と C₂H₄, CO は IR で、H₂ は GC-TCD で、CH₃OH と C₂H₅OH は GC-MS で定量分析した。電解還元に先立ち、85%リン酸中で Cu:Zn = 60:40 の真鍮 (Cu60Zn40 と略す) を動作電極, Pt 板を対極, $V_e = 1.2$ V vs Ag で、15, 60, 120, 240 s 電解研磨したのち、CO₂ 電解反応 ($V_e = -2.5$ V 対 Ag/AgCl) を行って CH₄ 生成量を測定したところ、60 s で最も生成量が多く、以後 60s 電解研磨した電極で反応を行った。その結果、Cu60Zn40 を用いて $V_e = -2.5$ V の場合に、CH₄ のファラデー効率 (FE) は 57%で、H₂ の FE は 26%であった。生成した CH₄ と H₂ は分離可能で H₂ はグリーン水素として利用できる。本研究で開発した電解研磨 Cu60Zn40 を電極触媒とした CO₂ 還元はカーボンリサイクルで有用と期待される。

N-ヘテロサイクリックカルベン配位子を修飾した銅ナノキューブ電極触媒の調製

(名大院理¹・名大物国セ²) ○谷相 俊輔¹・邨次 智¹・唯 美津木^{1,2}

Preparation of Cu nanocube electrocatalysts functionalized by N-heterocyclic carbene ligands (¹Graduate School of Science, Nagoya University, ²Research Center for Materials Science, Nagoya University) ○Shunsuke Taniai,¹ Satoshi Muratsugu,¹ Mizuki Tada^{1,2}

We prepared copper (Cu)-nanocube catalysts functionalized with N-heterocyclic carbene (NHC) for C₂-selective electrochemical CO₂ reduction. The synthesized Cu nanocubes were characterized by XRD, SEM, and TEM. The prepared Cu nanocubes were functionalized with N-heterocyclic carbene (NHC) (1,3-dicyclohexylimidazol-2-ylidene (ICy)), and the attachment of ICy on the Cu nanocubes was characterized by TGA and FT-IR. The electrochemical CO₂ reduction reaction performances of the prepared catalysts were also investigated.

Keywords : Copper, Nanocube, N-Heterocyclic carbene, Electrochemical CO₂ reduction reaction

CO₂ reduction reaction: CO₂RR は、常温常圧において CO₂ を有用物質への変換プロセスとして近年注目されている。本研究では、CO₂RR において C₂ 選択性が期待される Cu ナノキューブの表面上に、N-ヘテロサイクリックカルベン (NHC) 配位子を修飾することで、更なる C₂ 選択性向上を目指した電極触媒の創出を目指した。

Cu ナノキューブ (**Cubic-Cu**) は、oleylamine 溶媒中、CuBr と *tri*-octylphosphine oxide (TOPO) を混合し、窒素雰囲気下 533 K で加熱還元を行うことで合成した (**Figure 1**)。¹ **Cubic-Cu** の XRD では、Cu₂O 及び CuO に帰属されるピークは観測されず、Cu に帰属されるピークのみが確認され、Cu ナノキューブに特徴的である(200)面に帰属されるピーク強度が(111)面に帰属されるピーク強度よりも大きく観測された (**Figure 2**)。SEM および、TEM 画像から評価した粒子形状、格子面間隔の結果と合わせて、平均粒径 50 nm の **Cubic-Cu** の生成を確認した。

続いて、合成した **Cubic-Cu** に、NHC 配位子の一種である 1,3-dicyclohexylimidazol-2-ylidene (ICy) を修飾した **ICy-Cubic-Cu** を調製した。調製した **ICy-Cubic-Cu** の TGA、FT-IR による構造解析から、**Cubic-Cu** 上に ICy カルベンの修飾が示唆された。調製した **ICy-Cubic-Cu** の CO₂ 特性活性についても併せて報告する。

(1) A. Loiudice *et al*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 5789–5792.

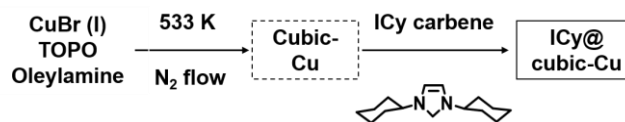


Figure 1. NHC 修飾 Cu ナノキューブ (**ICy-Cubic-Cu**) の合成スキーム。

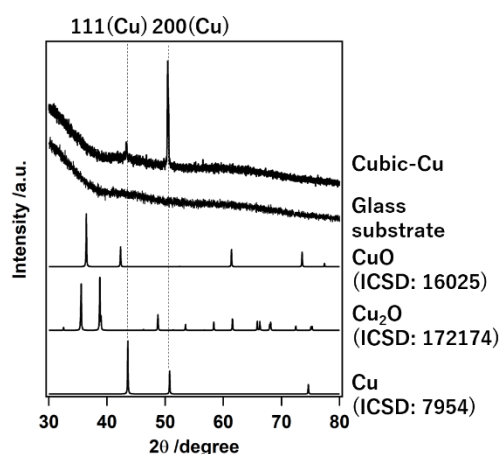


Figure 2. 調製した **Cubic-Cu** の XRD。

非銅系金属触媒を用いた CO₂ の電解還元による C₃₊化合物の生成

(大阪大学¹) ○吉田 遼太郎¹・中曽根 空¹・井上 明哲¹・原田 隆史¹・中西 周次¹・神谷 和秀¹

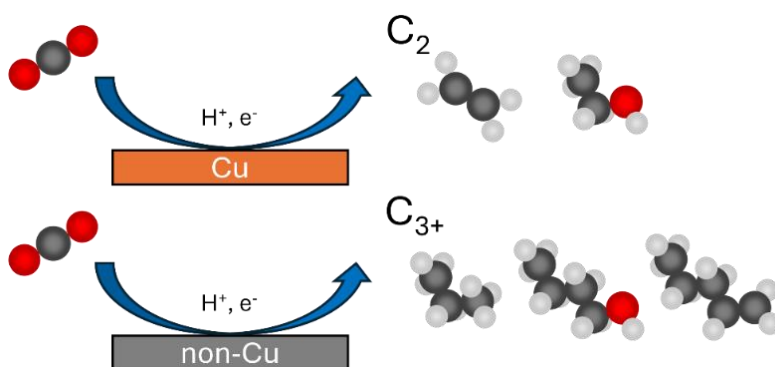
CO₂ electrolysis with non-Cu metal catalysts for the production of C₃₊ organic compounds

(¹Osaka University) ○Ryotaro Yoshida¹, Sora Nakasone¹, Asato Inoue¹, Takashi Harada¹, Shuji Nakanishi¹, Kazuhide Kamiya¹

Electrochemical CO₂ reduction reaction (CO₂RR) using electricity derived from renewable energy sources has attracted a lot of attention. Cu-based catalysts have been extensively studied for their remarkable selectivity toward C₂ compounds, such as C₂H₄ and C₂H₅OH. In recent years, however, it has been increasingly revealed that metal catalysts other than Cu, such as Ni and Co (non-Cu catalysts), can produce C₃₊ organic compounds, albeit with low current efficiency. The C₃₊ formation reaction is believed to proceed through a pathway different from the conventional C₂ formation, and elucidating this pathway is expected to open up new possibilities for this technology. We systematically evaluated the C₃₊ production abilities of nanoparticles composed of first-row transition metals as electrocatalysts for CO₂ reduction and analyzed their underlying reaction mechanisms.

Keywords : CO₂ electrolysis, Non-Cu electrocatalysts, C₃₊ organic compounds

再生可能エネルギー由来の電力を活用した CO₂ の電解還元が注目を集めている。本技術の触媒としては、C₂ 化合物 (C₂H₄ や C₂H₅OH など) を高い選択性で生成可能な Cu 触媒がこれまで盛んに研究されてきた。一方で、近年では、Ni や Co といった Cu 以外の金属触媒 (non-Cu 触媒) を用いることで、Cu 触媒では生成しない C₃ 以上の長鎖炭素化合物を、低効率ながらも生成できることが報告されはじめた。この C₃₊ 化合物生成は、従来の C₂ 化合物生成とは異なる経路を経て進行していると考えられており、その経路の解明は、本技術の付加価値を大きく高めることにつながる。本研究では、第 1 遷移金属からなるナノ粒子を電極触媒として使い、CO₂ 電解における C₃₊ 生成特性を体系的に評価するとともに、その反応メカニズムを詳細に検討した。



金属ポルフィリンを用いた高耐久性 CO₂ 還元電極触媒の探索

(東北大学大学院 理学研究科 化学専攻¹・東北大学 多元物質科学研究所²)
 ○茂木 はるこ¹・佐野 雄紀¹・豊田 良順¹・岩瀬 和至²・高石 慎也¹・坂本 良太¹
 Exploration of Durable CO₂ Reduction Electrocatalysts based on Metalloporphyrins
 (¹Department of Chemistry Graduate School of Science, Tohoku University, ²Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University) ○Haruko Moteki,¹
 Yuki Sano,¹ Ryojun Toyoda,¹ Kazuyuki Iwase,² Shinya Takaishi,¹ Ryota Sakamoto¹

This study aims at developing CO₂ reduction reaction (CO₂RR) electrocatalysts with both durability and reaction selectivity. We focused on metal complexes of 5,10,15,20-tetrakis(4-ethynylphenyl)porphyrin (MTEPP) and successfully synthesized NiTEPP, ZnTEPP, PdTEPP, and CuTEPP. It is remarkable that a sample where NiTEPP was calcined at 600°C on a carbon support demonstrated high CO selectivity in even at a high current density of 100 mA/cm².

Keywords : Coordination Chemistry; Electrocatalyst; Metalloporphyrin; Carbon dioxide reduction reaction; Thermal Polymerization

近年、地球温暖化などの環境問題の一因である二酸化炭素を常温常圧で有用な化合物に変換する二酸化炭素還元反応 (CO₂RR) 電極触媒が注目されている。その中でも金属ポルフィリンのような分子触媒は反応選択性が高く、分子設計の変更によって反応性の制御が可能である^[1]。しかし、現在報告されている金属ポルフィリンの二酸化炭素還元電極反応は最大でも数 10 mA/cm² という低電流密度で測定されており^[2]、実用化のための電流密度とは程遠い。本研究では、触媒として加熱処理による安定性の実現のための熱重合部位を付与した 5,10,15,20-Tetrakis(4-ethynylphenyl)porphyrin の金属錯体 (MTEPP) に着目し (図 1)、耐久性と反応選択性の両方を併せ持つ触媒の探索を目的とした。

本研究では 4 種の MTEPP (M = Ni, Cu, Zn, Pd) を合成し、電極触媒の中心金属や担持剤としての炭素基材、熱処理方法等の条件検討をし CO₂RR 触媒能を評価した (図 2)。NiTEPP を異なる炭素基材に担持し (①、②) 性能を比較したところ反応選択性に差異が生じた。②を 600 °C で焼成したサンプル (③) では 10 mA/cm² において CO₂RR 生成物である CO が選択的に生成し、さらに 100 mA/cm² においても性能を維持することが明らかになり (④)、高耐久性が期待される結果となった。

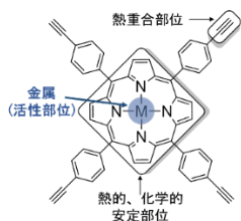


図 1. MTEPP の分子構造。

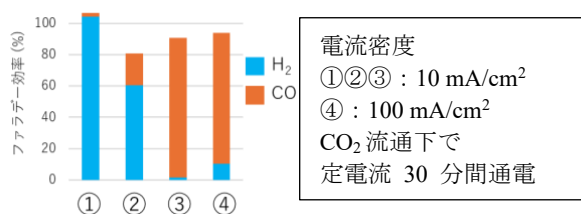


図 2. NiTEPP 電極触媒の CO₂RR 生成物。

[1] R.B. Ambre *et al.*, *Chem. Commun.* **2016**, 52, 14478.

[2] Gu, Shengshen, *et al.*, *Chemical Engineering Journal*. **2023**, 470, 144249.

金属ナノ粒子触媒を用いた含窒素化合物への 電気化学還元的 CO₂ 固定化反応

(都立大理¹・さがけ²) ○横田 瑛生¹・吉川聡一¹・河底秀幸^{1,2}・山添誠司¹

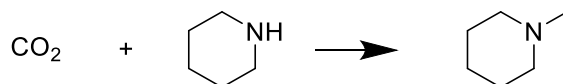
Electrochemical reductive CO₂ fixation reaction into N-containing compounds over metal nanoparticle electrodes (¹Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University, ²JST-PRESTO)

○Eisei Yokota¹, Soichi Kikkawa¹, Hideyuki Kawasoko^{1,2}, Seiji Yamazoe¹

The *N*-methylamines are useful compounds as precursors and intermediates for pharmaceuticals and agrochemicals, however, excess amount of methylation reagents is required in the current commercial synthesis. The utilization of formaldehyde derived from electrochemical CO₂ reduction as a carbon source for *N*-methylation reaction is favorable on the viewpoints of green chemistry and energy utilization. Although it is reported that Co-complex-loaded carbon electrode promotes electrochemical synthesis of *N*-methylpiperidine from CO₂-derived formaldehyde and piperidine, there are few reports on such electrochemical *N*-methylation using CO₂ as a carbon source (**Scheme 1**)¹⁾. In this study, we applied various carbon-supported metal nanoparticle catalysts as working electrodes in three-electrode H-type cell to the electrochemical synthesis of *N*-methylated products using CO₂ as a carbon source. *N*-methylated products were produced from formaldehyde and secondary amines over Pt nanoparticle electrodes under the electrochemical reduction condition.

Keywords : *Electrochemical reduction; N-containing compounds; CO₂ fixation reaction; metal nanoparticles*

N-メチルアミン類は医薬品や農薬などの前駆体や中間体として有用な化合物であるが、現行の合成法では過剰量のメチル化剤を必要とする。CO₂ 電解由来のホルムアルデヒドを *N*-メチル化の炭素源として利用できれば、グリーンケミストリーやエネルギー利用の観点で好ましい。既報¹⁾にて、コバルト錯体を担持した炭素電極を用い、CO₂ 由来のホルムアルデヒドとピペリジンにより *N*-メチルピペリジンを電解合成できることが報告されているが (**Scheme 1**)、報告例は限定的である。本研究では、種々のカーボン担持金属ナノ粒子触媒を作用極とした三電極式の H 型セルを用いて CO₂ を炭素源とする *N*-メチルアミン類の電解合成を検討した。Pt ナノ粒子電極を作用極に用いた電解還元条件下において、ホルムアルデヒドと 2 級アミンから *N*-メチルアミン類の形成を確認した。



Scheme 1. Electrochemical reductive *N*-methylation using CO₂ as carbon source.

- 1) C. L. Rooney *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2021**, 143, 19983-19991.

生体触媒を利用した低濃度 CO₂ を原料とする生分解性プラスチック原料合成系に関する研究

(大阪市大¹・大阪公大²)○堀川 篤哉¹・天尾 豊^{1,2}

Studies on the synthesis of biodegradable plastic precursor from low concentration of carbon dioxide using biocatalysts (¹Osaka City University, ²Osaka Metropolitan University)

○Atsuya Horikawa¹, Yutaka Amao^{1,2}

In recent years, technology that directly utilizes low concentrations of CO₂ contained in exhaust gas from thermal power plants has been attracting attention. Furthermore, fumarate is a useful unsaturated dicarboxylic acid that can be used as a precursor for biodegradable plastics. We have been reported that the development of fumarate synthesis from CO₂ gas with bio/photocatalytic system using visible light¹⁾. In this study, we also attempted to develop a fumarate synthesis from low concentration of CO₂ and pyruvate that regenerates NADH consisting of zinc tetrakis (4-*N,N,N*,-trimethylaminophenyl) porphyrin (ZnTMAP), pentamethylcyclopentadienyl rhodium(III) complex [Cp*Rh(bpy)H₂O]²⁺ and triethanolamine (TEOA), in conjunction with an enzyme reaction of pyruvate carboxylase (PC), malate dehydrogenase (rMDH), and fumarase (FUM).

Keywords: Biocatalysts; Carbon dioxide fixation; Unsaturated dicarboxylic acid

地球温暖化の主な原因物質である CO₂ を有効利用する方法の一つとして、火力発電所等の排ガスに含まれる 15%程度の CO₂ を、濃縮過程を経ずに直接利用する技術が注目されている。当研究室では、生体・光触媒系を用い CO₂ ガスとバイオマス由来化合物であるピルビン酸から可視光を駆動力として生分解性プラスチック原料であるフマル酸合成系を構築している¹⁾。しかしながら、この系では、低濃度 CO₂ ガスを原料とすることができない欠点がある。そこで、本研究では、低濃度 CO₂ を原料として用いることを目的とし、ピルビン酸カルボキシラーゼ(PC)、リンゴ酸脱水素酵素(rMDH)及びフマラーゼ(FUM)を用いた酵素反応と亜鉛テトラキス (4-*N,N,N*-トリメチルアミノフェニル) ポルフィリン(ZnTMAP)、ペンタメチルシクロペンタジエニルロジウム (III) 錯体 [Cp*Rh(bpy)H₂O]²⁺ 及びトリエタノールアミン(TEOA)からなる可視光駆動型 NADH 再生系とを連動させフマル酸合成系(図 1)構築を試みた。

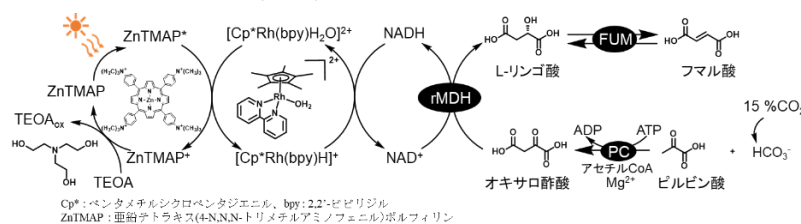


図 1 CO₂ とピルビン酸を原料とする可視光駆動型フマル酸合成系

1) M. Takeuchi, Y. Amao, *Dalton Transactions*, **2024**, 53, 418

ルテニウムサブナノ粒子触媒による二酸化炭素の選択的水素化

住久 貴俊¹、Augie Atqa¹、森合 達也¹、今岡 享稔¹、山元 公寿¹ (1. 科学大化生研)

CO₂ activation by molybdenum-platinum alloy sub-nanoparticles (¹Lab Chem Life Sci., Tokyo Tech) Takatoshi Sumihisa, Augie Atqa, Tatsuya Moriai, Takane Imaoka, Kimihisa Yamamoto

The development of catalysts capable of reducing carbon dioxide under low temperature and low pressure conditions to selectively produce valuable compounds is highly sought after. Metal and alloy sub-nanoparticles with diameters of approximately 1 nm often exhibit exceptional catalytic properties that are absent in larger nanoparticles or bulk materials. Sub-nanoparticles, which allow for a virtually limitless range of alloy compositions, hold the potential to create unprecedentedly active and selective CO₂ reduction catalysts. This study aims to evaluate the catalytic properties of ruthenium (Ru) sub-nanoparticles for CO₂ reduction and to explore catalysts capable of synthesizing methanol and hydrocarbons, which are highly valuable as energy carriers. Recently, we reported that sub-nanoparticles of molybdenum-platinum (Mo-Pt) alloys with a particle size of approximately 1 nm can promote the reverse water-gas shift (RWGS) reaction at room temperature and atmospheric pressure. The RWGS reaction, an endothermic reaction that typically requires high temperatures to proceed, serves as the starting point for all CO₂ conversion processes. Therefore, enhancing the activity and selectivity by significantly lowering the activation energy of this reaction is a key objective. In this presentation, we will report the synthesis of Ru sub-nanoparticles and their performance as catalysts in the CO₂ hydrogenation reaction, focusing on their conversion efficiency and selectivity.

二酸化炭素を低温低圧で還元し有用な化合物を選択的に得られる触媒が渴望されている。粒径が 1nm 程度の金属や合金サブナノ粒子は、ナノ粒子やバルクにはない優れた触媒特性を示すことがあり、あらゆる合金組成が得られるサブナノ粒子ではこれまでにない活性や選択性の CO₂還元触媒が創出できる可能性がある。

本研究はルテニウムサブナノ粒子の二酸化炭素に対する触媒特性を評価、エネルギー担体としての利用価値の高いメタノールや炭化水素の合成を可能にする触媒の探索を目的としている。最近、我々は粒径 1 nm 程度のモリブデンと白金の合金サブナノ粒子が RWGS 反応を室温かつ大気圧下で進行させることを報告している。RWGS 反応は吸熱反応であり、高温条件下でないと反応が進行しにくい、すべての CO₂ 転換の起点になる反応であり、反応の活性化エネルギーを大幅に低下させることによる活性や選択性の向上が期待されている。本発表では Ru サブナノ粒子の合成及び、これを触媒とした CO₂水素化反応における転化率と選択性について報告する。

Sr-Mn 系ペロブスカイト酸化物を触媒とした逆水性ガスシフト反応

(京大院工¹・京大福井センター²) ○金田 篤樹¹・浪花 晋平¹・井口 翔之¹・寺村 謙太郎^{1,2,3}

Reverse water-gas shift reaction using Sr-Mn-based perovskite oxide catalysts (¹*Graduate School of Engineering, Kyoto University*, ²*Fukui Institute for Fundamental Chemistry, Kyoto University*) ○Atsuki Kaneda,¹ Shimpei Naniwa,¹ Shoji Iguchi,¹ Kentaro Teramura^{1,2}

The reverse water–gas shift (*r*WGS) reaction, which is one of the hydrogenation of CO₂, is deemed as a promising technology for recycling atmospheric CO₂.¹⁾ Conventional supported catalysts suffer from low *r*WGS selectivity due to successive hydrogenation of CO into CH₄. In a previous study, we have reported that SrTi_{1-x}Mn_xO₃, in which a part of Ti atoms in SrTiO₃ is substituted for Mn, promotes the *r*WGS through the Mars–van Krevelen mechanism.²⁾ In this mechanism, lattice oxygens were reduced by H₂ to form oxygen vacancies, and the vacancies split CO₂ into CO. In the present study, we found that SrZr_{1-x}Mn_xO₃ showed higher *r*WGS activity than SrTi_{1-x}Mn_xO₃. When the reaction was carried out at 873 K, the yield of CO was 32% over SrTi_{0.9}Mn_{0.1}O₃. In contrast, the yield was improved to 52% over SrZr_{0.9}Mn_{0.1}O₃.

Keywords: CO₂ hydrogenation, reverse water-gas shift reaction, perovskite oxide, Mars–van Krevelen mechanism

H₂によってCO₂をCOへと触媒的に還元する逆水性ガスシフト(*r*WGS)反応は、大気中のCO₂を資源化する技術である¹⁾。*r*WGSに用いられる多くの担持金属触媒では、生成したCOが逐次的に水素化され、CH₄も生成することが問題である。我々はこれまでの研究で、ペロブスカイト酸化物であるSrTiO₃のTiの一部をMnで置換したSrTi_{1-x}Mn_xO₃が、Mars–van Krevelen機構に基づき選択的に*r*WGSを促進することを報告している²⁾。この機構では、格子酸素がH₂によって還元され、生成した酸素空孔がCO₂をCOに開裂する。本研究では、BサイトにZrを有するSrZr_{1-x}Mn_xO₃が、SrTi_{1-x}Mn_xO₃よりも高い効率で*r*WGSを促進することを見出した。873KにおけるCO収率は、SrTi_{0.9}Mn_{0.1}O₃を用いた場合には32%であったのに対し、SrZr_{0.9}Mn_{0.1}O₃では52%に向上した。

キーワード：CO₂水素化、逆水性ガスシフト反応、ペロブスカイト酸化物、Mars–van Krevelen 機構

- 1) W Wang, S. Wang, X. Ma, J. Gong, *Chem. Soc. Rev.* **2011**,40, 3703.
- 2) H. Matsuo, M. Kobayashi, S. Naniwa, S. Iguchi, S. Kikkawa, H. Asakura, S. Hosokawa, T. Tanaka, K. Teramura, *J. Phys. Chem. C* **2023**, 127, 8946.