

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) 13:00 ~ 15:40 🏢 [C]C404(第2学舎 2号館 [4階] C404)

[[C]C404-2pm] 08. 触媒

座長：三浦 大樹、増田 晋也

◆ 日本語

13:00 ~ 13:10

[[C]C404-2pm-01]

Niサブナノ粒子の精密合成とメタン活性化挙動の解明

○菊地 優真¹、森合 達也¹、吉田 将隆¹、Atqa Augie²、塚本 孝政^{3,4}、今岡 享稔¹、山元 公寿¹ (1. 科学大化生研、2. 東大院理、3. 東大生研、4. 東大院工)

◆ 日本語

13:10 ~ 13:20

[[C]C404-2pm-02]

第10族金属サブナノ粒子を触媒とした水素による一酸化窒素還元反応

○藤枝 海琉¹、森合 達也¹、吉田 将隆¹、今岡 享稔¹、山元 公寿¹ (1. 科学大化生研)

◆ 日本語

13:20 ~ 13:30

[[C]C404-2pm-03]

小分子の多電子還元におけるサブナノ粒子の電極触媒作用

○高信 昌彦¹、飯塚 忠寿¹、今岡 享稔¹、山元 公寿¹ (1. 科学大化生研)

◆ 日本語

13:30 ~ 13:40

[[C]C404-2pm-04]

菱面体硫化ホウ素とカーボン担体の相互作用が酸素発生反応特性に及ぼす影響

○大岩 香凜¹、上野 凜平⁷、李 宇⁷、李 玲慧⁷、辻 流輝⁶、大木 理⁶、Susmita Roy⁶、宮川 仁²、谷口 尚²、近藤 剛弘^{3,4,5,6} (1. 筑波大学 理工学群 応用理工学類、2. 国立研究開発法人物質・材料研究機構、3. 東北大学 材料科学高等研究所、4. 筑波大学 エネルギー物質科学研究センター、5. 筑波大学 ゼロCO₂エミッション機能性材料開発研究センター、6. 筑波大学 数理物質系・物質工学域、7. 筑波大学 大学院 数理物質科学研究群)

◆ 英語

13:40 ~ 13:50

[[C]C404-2pm-05]

Tetradentate-Phosphine-Protected Au Nanoparticles Supported on Cs₂CO₃ as Robust Oxidation Catalyst○Yiwei Wu¹, Shinya Masuda¹, Kosuke Sakamoto¹, Haru Hirai¹, Tatsuya Tsukuda¹ (1. The Univ. of Tokyo)

13:50 ~ 14:00

休憩

◆ 日本語

14:00 ~ 14:10

[[C]C404-2pm-06]

透過電子顕微鏡法によるゼオライト担持銅ナノ粒子触媒の断面観察

○山本 若葉¹、安原 聡¹、柴田 昌照¹、岩月 晴頌²、坂根 駿也³、田中 秀樹² (1. 日本電子株式会社、2. 中央大学、3. 茨城大学)

◆ 日本語

14:10 ~ 14:20

[[C]C404-2pm-07]

汎用機械学習ポテンシャルと実験データを組み合わせた合金触媒探索と活性解明

○久間 馨¹、丸田 悠斗²、スーサン メニェス アスペラ¹、ヘラルド ヴアラデスウェルタ¹、難波 優輔¹、草田 康平²、北川 宏²、古山 通久¹ (1. 信州大学、2. 京都大学)

◆ 日本語

14:20 ~ 14:30

[[C]C404-2pm-08]

DFT計算による糖変換反応における触媒設計

○津田 宗幸¹、東田 憲太郎¹、久世 卓也¹、高野 一史¹、宮崎 玲²、長谷川 淳也² (1. 株式会社アイシン、2. 北海道大学)

◆ 日本語

14:30 ~ 14:40

[[C]C404-2pm-09]

タンデム触媒によるモデルバイオメタノールの酸化的改質における一酸化炭素濃度の低減

○小野寺 春花¹、栗山 丈人¹、野本 賢俊¹、三浦 大樹¹、穴戸 哲也¹ (1. 東京都立大学)

◆ 日本語

14:40 ~ 14:50

[[C]C404-2pm-10]

【講演取り下げ】金属クラスター含有酵素HCP/CODHファミリーの祖先型の構造-機能相関の解析

14:50 ~ 15:00

休憩

◆ 日本語

15:00 ~ 15:10

[[C]C404-2pm-11]

尿素誘導体合成触媒としてのBi 系トポロジカル絶縁体の応用

○成田 翔海¹、Jiang Li¹、宮崎 雅義¹、細野 秀雄¹、北野 政明¹ (1. 東京科学大学)

◆ 日本語

15:10 ~ 15:20

[[C]C404-2pm-12]

錯体重合法で調製した鉄系触媒のアンモニア合成活性

○高畑 知夏¹、稲津 晃司¹ (1. 沼津工業高等専門学校)

◆ 日本語

15:20 ~ 15:30

[[C]C404-2pm-13]

Ru担持ペロブスカイト型酸化物触媒のアンモニア合成特性

○田中 直生¹、梅野 磨比流¹、野口 朋寛²、山内 美穂^{1,2,3,4} (1. 九大院理、2. 九大先導研、3. 東北大 AIMR/WPI-AIMR、4. 九大I2CNER)

◆ 日本語

15:30 ~ 15:40

[[C]C404-2pm-14]

Mo/H-MFI触媒によるメタン芳香族化高活性への反応圧・共存水素分圧効果

三田 裕也¹、小菅 愛理¹、園部 裕也¹、倉持 健太¹、○有谷 博文¹ (1. 埼玉工業大学)

Ni サブナノ粒子の精密合成とメタン活性化挙動の解明

(科学大化生研¹・東大院理²・東大生研³・東大院工⁴) ○菊地 優真¹・森合 達也¹・吉田 将隆¹・Augie Atqa²・塚本 孝政^{3,4}・今岡 享稔¹・山元 公寿¹

Precision synthesis of nickel sub-nanoparticles and investigation of their methane activation behavior (¹*Lab. Chem. Life Sci., Institute of Science Tokyo*, ²*Graduate School of Science, The University of Tokyo*, ³*Institute of Industrial Science, The University of Tokyo*, ⁴*Faculty of Engineering, The University of Tokyo*) ○Yuma Kikuchi,¹ Tatsuya Moriai,¹ Masataka Yoshida,¹ Atqa Augie,² Takamasa Tsukamoto,^{3,4} Takane Imaoka,¹ Kimihisa Yamamoto,¹

Sub-nanoparticles (SNPs) with a diameter of about 1 nm have unique geometric structures and reactivity depending on the atomicity. In this work, we succeeded in the precise synthesis of Ni SNPs with various atomicity by the template method using the original dendrimer¹⁾. We subsequently applied the Ni SNPs as the catalysts in the non-oxidation coupling reaction of methane (NOCM), resulting that they demonstrated high catalytic performance compared to that of Ni bulk and nanoparticles. In addition, XANES and EXAFS spectral changes during the NOCM using Ni SNPs were observed through in-situ measurements (Fig. 1). It suggests that the reaction behavior of Ni SNPs depended on the atomicity.

Keywords : Sub-nanoparticle; Nickel; Methane; Non-Oxidative Coupling; XAFS

粒径約 1 nm 程度のサブナノ粒子は、核数に依存した幾何構造や反応性を示す。本研究では、当研究室が独自に開発したデンドリマー鑄型法¹⁾を採用することで、核数の異なる Ni サブナノ粒子の精密合成に成功した。また、これらをメタンの非酸化カップリング (NOCM) 反応に触媒として応用したところ、Ni バルク体や Ni ナノ粒子と比較して、非常に高い活性を示した。さらに、in-situ XAFS 解析からは、NOCM 反応の進行に伴う XANES・EXAFS スペクトルの変化を確認した (Fig. 1)。XANES スペクトルにおけるホワイトラインの変化は、Ni 原子とメタンもしくは反応中間体との結合に由来するものだと考えられる。また、これらの変化度が核数によって大きく異なったため、反応中における Ni サブナノ粒子の反応挙動が核数毎に異なることが示唆された。

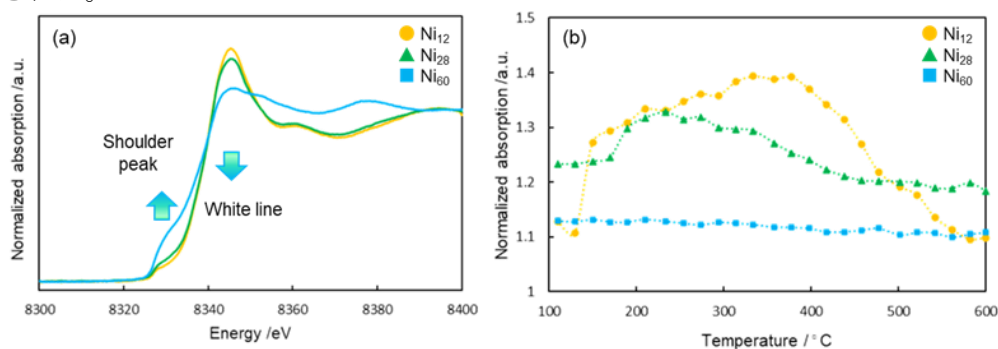


Fig. 1. (a) Ni K-edge normalized XANES spectra in NOCM at 300°C and (b) the transition of adsorption on white line of Ni₁₂, Ni₂₈ and Ni₆₀ during NOCM reaction.

1) T. Moriai *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 23051–23055.

第 10 族サブナノ粒子を触媒とした水素による一酸化窒素還元反応

(科学大化生研¹) ○藤枝 海琉¹・森合 達也¹・吉田 将隆¹・今岡 享稔¹・山元 公寿¹

NO reduction reaction by hydrogen catalyzed by group 10 metallic sub-nanoparticles
(¹Lab. for Chemistry and Life Science, Science Tokyo) ○Kairu Fujieda,¹ Tatsuya Moriai,¹ Masataka Yoshida,¹ Takane Imaoka,¹ Kimihisa Yamamoto¹

Sub-nanoparticles (SNPs) with a diameter of about 1 nm have shown unique properties not found in nano or larger materials. However, it has been difficult to obtain SNPs with controlled atomicity in high yield using conventional methods. In this work, we succeeded in synthesizing Ni SNPs by using the original dendrimer¹⁾ developed in our laboratory as a template. They demonstrated high catalytic performance compared to nano and bulk Ni through the hydrogen reduction of nitric monoxide. Furthermore, the activity of the Ni SNPs depended on the atomicity, resulting that Ni₂₈ showed the highest performance.

Keywords : Dendrimer, Sub-nanoparticle, Catalyst, NO reduction, Group 10 metal

粒径約 1 nm の極微粒子はサブナノ粒子と呼ばれ、ナノ以上の物質には見られない性質を示すことが知られている。しかし、従来の合成法ではその核数を制御し、高収率でサブナノ粒子を得ることは困難であった。本研究では、当研究室で開発した dendrimer¹⁾ を鋳型として用いることで、第 10 族金属である Ni サブナノ粒子の合成に成功した (Fig. 1a)。Ni サブナノ粒子を一酸化窒素の水素還元反応の触媒として用いたところ、Ni サブナノ粒子はナノ粒子やバルク体と比較して高い活性を示した。さらにサブナノスケールにおいてもその核数によって活性が異なる核数依存性が確認され、構成原子が 28 個からなる Ni₂₈ が最も高い活性を示した (Fig. 1b)。

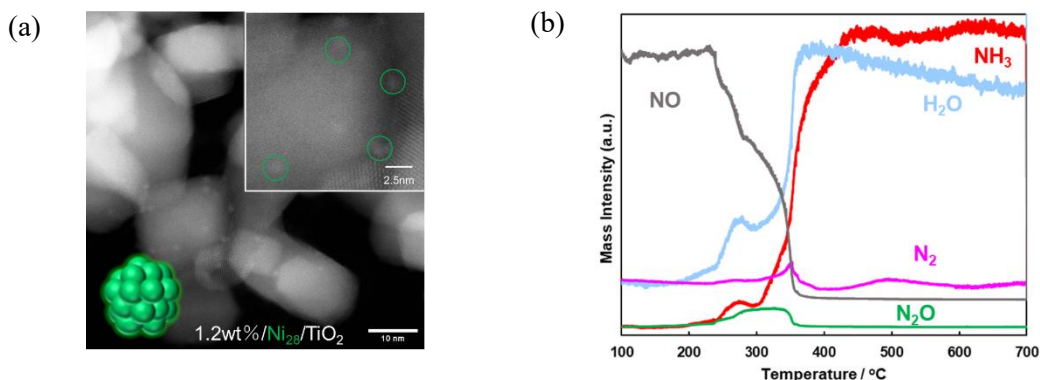


Fig.1 (a) STEM images of Ni₂₈ on titanium oxide (Ni₂₈/TiO₂). (b) The transition of the mass intensity of NO, NH₃, H₂O, N₂ and N₂O during temperature-programmed NO hydrogenation for Ni₂₈/TiO₂. Reaction condition: NO:H₂:Ar=1:10:9, 20 mL/min, +5.0 °C/min, from 100 °C to 700 °C, 1 atm, 50 mg of catalysts (1.2wt% of Ni to TiO₂).

1) T. Moriai *et al*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 23051–23055

小分子の多電子還元におけるサブナノ粒子の電極触媒作用

(科学大化生研¹) ○高信 昌彦¹・飯塚 忠寿¹・今岡享稔¹・山元公寿¹

Electrocatalysis of sub-nanoparticles in multi-electron reduction of small molecules

(¹Laboratory for Chemistry and Life Science, Institute of Science Tokyo) ○ Masahiko Takanobu,¹ Tadatoshi Iitsuka,¹ Takane Imaoka,¹ Kimihisa Yamamoto¹

Electrochemical multi-electron reduction of small molecules like CO₂ is gaining attention for converting industrial emissions into valuable chemicals. The carbon dioxide reduction reaction (CO₂RR) can produce useful hydrocarbons and CO, but its efficiency is limited by the competitive hydrogen evolution reaction (HER), which reduces CO selectivity.

Sub-nanoparticles, around 1 nm in size, offer unique electronic properties, high surface areas, and diverse active sites, making them promising catalysts for multi-electron transfer reactions. This study synthesized palladium Pd sub-nanoparticles(SNP) using phenylazomethine dendrimer (DPA-G4) as a template under mild liquid-phase conditions. The Pd SNP were evaluated for their catalytic performance in CO₂RR, demonstrating potential to improve CO selectivity and suppress HER.

Keywords : Cluster; Dendrimer; Electrochemistry; Catalysts; Small molecules;

工業的に排出される硝酸イオンや二酸化炭素などの小分子を電気化学的な多電子還元を用いることで有用な化学種へ変換する取り組みが盛んに行われている。特に二酸化炭素還元反応は CO₂ を電極表面で還元することにより、炭化水素などの有用な化学種に変換可能である CO を生成する反応である。しかし、従来の電極触媒においては競合する水素発生反応 (HER) が起こりやすく、H₂の生成が CO の選択性を低下させる要因となっていた。その課題を解決する 1 つの方法としてサブナノ粒子を用いることが挙げられる。ナノサイズよりも小さい 1nm 前後のサブナノ粒子は、「特異的な電子状態」や「高い比表面積」を持つことや、その非晶質構造から多様な活性部位を有しており、多電子移動反応における電極触媒としての応用が期待される。本研究では、樹状高分子であるフェニルアゾメチンデンドリマー (DPA-G4) を鋳型として温和な液相条件での Pd サブナノ粒子の合成を行い、得られた触媒を二酸化炭素還元反応において触媒活性評価を行った。

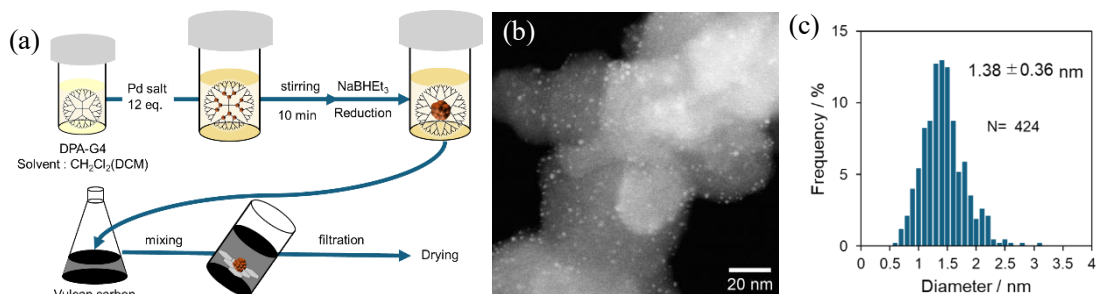


Fig. (a) Synthesis scheme of Pd SNP using the dendrimer template. (b) HAADF-STEM image of Pd SNP on Carbon Black. (c) The histogram of a diameter of Pd SNP on Carbon Black.

菱面体硫化ホウ素とカーボン担体の相互作用が酸素発生反応特性に及ぼす影響

(筑波大学¹・物質・材料研究機構²)・○大岩 香凜¹・上野 凜平¹・李 进宇¹・李 玲慧¹・辻 流輝¹・大木 理¹・Susmita Roy¹・宮川 仁²・谷口 尚²・近藤 剛弘¹

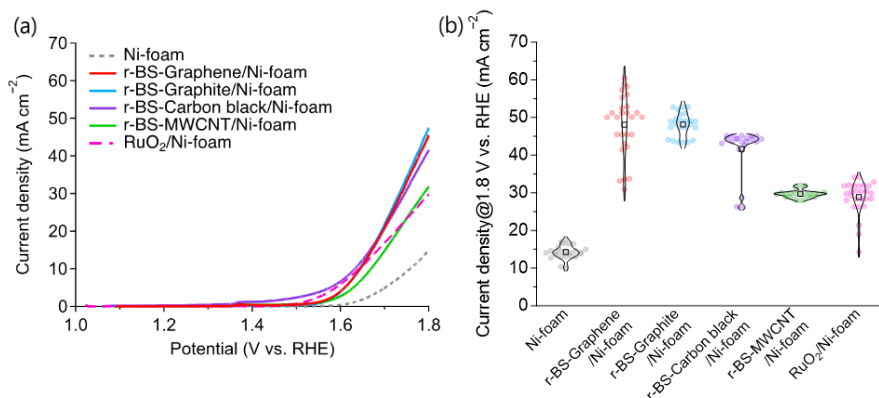
Effect of the Interaction Between Rhombohedral Boron Monosulfide and Carbon Supports on Oxygen Evolution Reaction (¹University of Tsukuba, ²National Institute for Materials Science)

○Karin Oiwa,¹ Rinpei Ueno,¹ Jinyu Li,¹ Linghui Li,¹ Ryuki Tsuji,¹ Osamu Oki,¹ Susmita Roy,¹ Masashi Miyakawa,² Takashi Taniguchi,² Takahiro Kondo¹

A key challenge is the development of environmentally friendly catalysts to improve the efficiency of the oxygen evolution reaction (OER). In this study, rhombohedral boron monosulfide (r-BS) was used as a catalyst, and its interaction with conductive carbon supports (graphene, graphite, carbon black, and multi-walled carbon nanotubes, MWCNTs) was investigated to understand its effect on OER performance. The catalytic activity was evaluated using linear sweep voltammetry, and data variability was analyzed with violin plots, revealing the impact of carbon support properties on catalyst activity and durability. This presentation will discuss the mechanisms behind activity enhancement and durability improvements based on the characteristics of each carbon support.

Keywords : *Water Electrolysis; Metal Free; Carbon Materials*

酸素発生反応 (Oxygen Evolution Reaction: OER) の効率化を実現する環境負荷の低い触媒の設計は重要な課題である。本研究では、菱面体硫化ホウ素 (Rhombohedral Boron Monosulfide: r-BS) を触媒として用い、導電性を付加するカーボン担体 (グラフェン、グラファイト、カーボンプラック、多層カーボンナノチューブ (MWCNT)) との相互作用が OER 特性に与える影響を検討した。リニアスイープボルタンメトリーによる活性評価およびバイオリンプロットを用いたデータのばらつき解析により、カーボン担体の特性が触媒活性や耐久性に与える影響が明らかとなった。本発表では、各担体の特徴に基づく活性向上メカニズムや耐久性評価の詳細について議論する。



1) Boron monosulfide as an electrocatalyst for the oxygen evolution reaction has been reported. L. Li, *et al.*, *J. Eng. Chem.* **2023**, 471, 144489.

Tetradentate Phosphine-Protected Au Nanoparticles Supported on Cs_2CO_3 as Robust Oxidation Catalyst

(¹Graduate School of Science, The Univ. of Tokyo) ○Yiwei Wu,¹ Shinya Masuda,¹ Kosuke Sakamoto,¹ Haru Hirai,¹ Tatsuya Tsukuda¹

Keywords: Au nanoparticle; Heterogenous catalyst; Multidentate phosphine ligand

An essential issue in the development of metal nanoparticle (NP) catalysts is the stabilization of the NPs against aggregation while leaving the surface exposed. To overcome this problem, we have used linear polymers such as PVP to stabilize Au NPs, which are active in the aerobic oxidation of alcohols.¹ However, the PVP-stabilized Au NPs are not robust enough for catalysis under harsh conditions. In this work, we used bulky multidentate phosphine ligands to improve the stability of AuNPs with the expectation that part of the surface will be exposed due to steric hinderance between the bulky ligands (Figure 1a).

Au NPs protected by monodentate triphenylphosphine (TPP), bidentate 1,2-bis(diphenylphosphino)ethane (DPPE), and tetradentate tris(2-(diphenylphosphino)ethyl)phosphine (TDEP) were synthesized by reducing the Au-phosphine and AuSMeCl complexes in dichloromethane (Figure 1b). Transmission electron microscopy revealed that average particle sizes of Au:TPP, Au:DPPE and Au:TDEP were 2.8 ± 0.5 nm, 2.2 ± 0.5 nm, and 2.2 ± 0.6 nm, respectively, which were consistent with the crystalline sizes estimated from powder X-ray diffraction patterns. The catalytic activity of these phosphine-protected Au NPs was compared using the aerobic oxidation of benzyl alcohol (BnOH) as a model reaction. During the catalytic reaction, the Au NPs were deposited on the powder of Cs_2CO_3 , which acts as a base for the deprotonation of BnOH. Au:TDEP/ Cs_2CO_3 catalysts showed good activity and stability in benzyl alcohol (BnOH) oxidation.

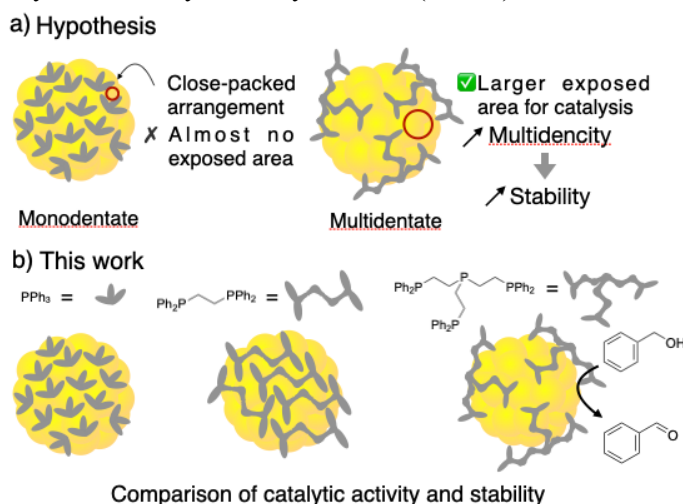


Figure 1. a) The hypothesis of using multidentate ligand. b). The main content of this work.

1) S. Hasegawa, S. Masuda, S. Takano, K. Harano, T. Tsukuda, *ACS. Catal.* **2022**, *12*, 6550.

透過電子顕微鏡法によるゼオライト担持銅ナノ粒子触媒の断面観察

(日本電子¹・中大理工²・茨大理工³) ○山本 若葉¹・安原 聡¹・柴田 昌照¹・岩月 晴頌²・坂根 駿也³・田中 秀樹²

Cross-sectional observation of Cu nanoparticle catalysts supported on zeolite by transmission electron microscopy (¹*EM Application Department, JEOL Ltd.*, ²*Graduate School of Science and Engineering, Chuo University*, ³*Graduate School of Science and Engineering, Ibaraki University*) ○Wakaba Yamamoto,¹ Akira Yasuhara,¹ Masateru Shibata,¹ Harunobu Iwatsuki,² Shunya Sakane,³ Hideki Tanaka²

Metal nanoparticles (NPs) have been widely studied due to their high catalytic reactivity. NPs synthesized within the zeolite pores have a characteristic size that depends on their pore diameter. Fine Cu NP within the micro pores of zeolite synthesized by photoreduction has been reported to exhibit higher catalytic activity than the oversized particles on the zeolite surface. In this study, we prepared the cross-sectional lamella of Cu NP supported on zeolite (Cu NP-zeolite) using the FIB method and observed it by transmission electron microscopy (TEM), JEM-ARM200F. Fig.1 shows the scanning transmission electron microscopy (STEM) image and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) mapping results of Cu NP-zeolite. Enrichment of Al was observed around the mesopore of the zeolite and Cu NPs were found to form preferentially in the Al-rich area.

Keywords : copper nanoparticle; zeolite; catalysis; transmission electron microscopy

金属ナノ粒子 (NP) は高い比表面積を持ち高い触媒活性を示すことから、ナノレベルで粒径を制御できる NP の合成法は注目を集めている。光還元法により Cu NP をゼオライトの細孔径を利用し合成すると、NP の粒径をナノスケールで制御することができる。ゼオライトのミクロ細孔内の微細な Cu NP は、ゼオライト表面に形成される粗大 NP に比べ高い触媒活性を示すことが報告されており、Cu NP の粒径および形態は触媒活性において重要な要素となることがわかった[1]。本発表では、さらなる触媒活性機構の解明を目的とし、光還元法によりゼオライトと Cu NP の複合体 (Cu NP-zeolite) を合成し、FIB 法により断面観察用試料を作製した。透過電子顕微鏡 JEM-ARM200F を用いて Cu NP-zeolite の観察および元素分析を行った。

Cu NP-zeolite の高角度散乱環状暗視野走査透過電子顕微鏡 (HAADF STEM) 像およびエネルギー分散型 X 線分光 (EDS) 法による元素分布を図 1 に示す。矢印でしめすゼオライトのメソ細孔表面に Al の濃化がみられ、さらにその周辺で Cu ナノ粒子が優先的に形成したことがわかった。

1) S. Sakane. et al., *ACS Omega*. **2024**, 9, 970.

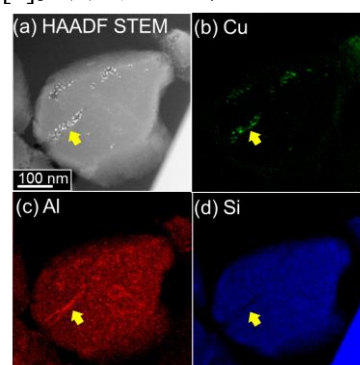


図 1. Cu NP-zeolite の(a)HAADF STEM 像と(b)Cu、(c)Al および(d)Si の EDS マップ。(JIB-PS500i (FIB)により断面試料作製)

汎用機械学習ポテンシャルと実験データを組み合わせた合金触媒探索と活性解明

(信州大学¹、京都大学²) ○久間 馨¹、丸田 悠斗²、スーサン メニェス アスペラ¹、ヘラルド ヴァラデスウェルタ¹、難波 優輔¹、草田 康平²、北川 宏²、古山 通久¹
 Exploration and reactivity analysis of alloy catalyst using universal machine learning interatomic potentials (¹*Shinshu University*, ²*Kyoto University*) ○Kaoru Hisama¹, Yuto Maruta², Susan Menez Aspera¹, Gerardo Valadez Huerta¹, Yusuke Nanba¹, Kohei Kusada², Hiroshi Kitagawa², Michihisa Koyama¹

Applying materials informatics to catalysis often faces difficulty in revealing mechanisms behind catalytic reactions. First-principles calculations, on the other hand, is restricted by high computational cost. In this study, we employed a universal neural network potential to accelerate data-curation, with the aim of searching for multi-element alloy catalysts through data-driven approach and simultaneously clarify theoretical origin of reactivity. We explored the RuRhPdIrPt alloys and in combination with Au, Ag, Sn, Ni, and Cu to find catalysts for hydrogen evolution reaction. The adsorption energy distributions calculated for the nanoparticle models that matches the experimental compositions are presented as histograms (Fig. 1a), converted into a two-dimensional feature using t-SNE, and predicted the activity using Gaussian process regression (Fig. 1b). As a result, it showed good accuracy as a two-variable model, and we were able to narrow down the active adsorption sites.

Keywords : *Hydrogen Evolution Reaction; Neural Network Potential; High-entropy alloy*

マテリアルズ・インフォマティクスを触媒化学に応用する場合、活性メカニズムはブラックボックスである。他方、第一原理計算を用いる場合は計算コストの制約が大きい。そこで本研究では汎用ニューラルネットワークポテンシャルを用いて高速にデータを収集、実験の活性を記述・予測し、合金触媒の探索と理論的な活性解明とを同時に実現することを企図する。RuRhPdIrPt 五元系合金と Au, Ag, Sn, Ni, Cu 添加した水素発生反応触媒を対象とした。実験の組成に合わせたナノ粒子モデルの水素吸着エネルギー分布をヒストグラムに変換し(Fig. 1a)、t-SNE を用いて 2 次元に次元削減し、ガウス過程回帰を用いて予測した(Fig. 1b)。その結果、2 変数モデルとしては良好な精度を示し、活性な吸着サイトを絞り込むことができた。

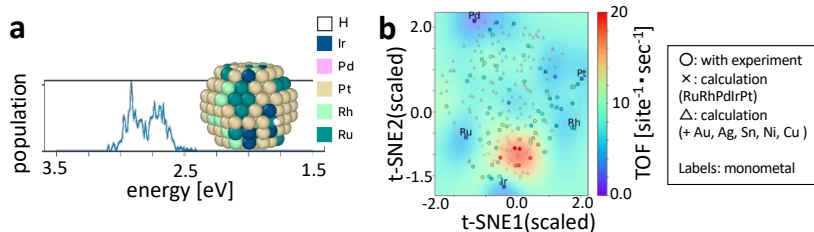


Fig. 1 (a) Example of the histogram of H adsorption energy of Ru₂₈Rh₁₆Pd₁Ir₁₈Pt₁₃₈ alloy. (b) Map of the catalytic reactivity by turn over frequency (TOF) as a function of t-SNE features

謝辞 本研究は環境省の「地域資源循環を通じた脱炭素化に向けた革新的触媒技術の開発・実証事業」の支援を受けた。

DFT 計算による糖変換反応における触媒設計

(株式会社アイシン¹、北海道大学²) ○津田 宗幸¹、東田 憲太郎¹、久世 卓也¹、高野 一史¹、宮崎 玲²、長谷川 淳也²

DFT study on the catalyst design for sugar conversion reactions (¹*AISIN CORPORATION*, ²*Hokkaido University*) ○Muneyuki Tsuda¹, Kentaro Toda¹, Takuya Kuze¹, Kazufumi Kono¹, Ray Miyazaki², Jun-ya Hasegawa²

Polylactic acid (PLA), a type of bioplastic, has higher production costs compared to conventional petroleum-based plastics. To reduce the costs, it is essential to develop catalysts that enhance the yield of lactic acid. This study focuses on the reaction that converts glucose, a monosaccharide, into lactic acid. The conversion reaction can be primarily divided into three steps: (1) the isomerization of glucose, (2) the retro-aldol reaction of fructose, and (3) the isomerization of C3 intermediates. Since steps (1) and (3) are assumed to proceed via similar mechanisms, this study focuses on steps (1) and (2). Quantitative evaluation of lactic acid yield is generally challenging. Therefore, in this study, density functional theory (DFT) calculations of lactic acid and the energetic span model¹⁾ were used to predict trends in yield. As the catalyst, a cluster model of beta-type zeolite supported with metals was adopted. The metals considered were Sn, In, and Pd, which were pre-screened and supposed to be incorporated into the zeolite framework (referred to as Sn-BEA, In-BEA, and Pd-BEA, respectively). The energetic span of Sn-BEA was estimated to be 24.1 kcal/mol for step (1) (involving intramolecular and molecule-catalyst hydrogen transfer) and 33.5 kcal/mol for step (2) (involving C-C bond cleavage and molecule-catalyst hydrogen transfer). The results for In-BEA and Pd-BEA will be discussed during the presentation.

Keywords : *Ab initio calculations, Density functional theory, Energetic span model, Biomass, Catalyst*

バイオプラスチックであるポリ乳酸は、従来の石油由来プラスチックに比べて製造コストが高い。このコストを削減するためには、乳酸の収率を高める触媒の開発が必要である。本研究では、単糖であるグルコースを乳酸に変換する反応に焦点を当てる。この変換反応は主に3つのステップに分けられる：①グルコースの異性化反応、②フルクトースのレトロアルドール反応、③C3 中間体の異性化反応である。①と③は同様のメカニズムで進行すると考えられるため、本研究では①と②に絞って検討を行う。乳酸の収率を定量的に評価することは一般的に困難である。そこで、本研究では乳酸の DFT 計算とエネルギー-spanモデル¹⁾を用いて、収率の傾向を予測した。触媒としては、金属を担持したベータ型ゼオライトのクラスターモデルを採用した。担持する金属としては、事前にスクリーニングされた Sn、In、Pd を考慮し、これらの金属がゼオライトの骨格に組み込まれることを想定している（それぞれ Sn-BEA、In-BEA、Pd-BEA と記載）。Sn-BEA のエネルギー-spanは、①の反応で 24.1 kcal/mol（分子内および分子-触媒間の水素移動）、②の反応で 33.5 kcal/mol（C-C 結合の切断および分子-触媒間の水素移動）と見積もられた。In-BEA および Pd-BEA の結果については、当日議論する予定である。

1) S. Kozuch and S. Shaik, *Acc. Chem. Res.* **2011**, 44, 101-110.

タンデム触媒によるモデルバイオメタノールの酸化改質における一酸化炭素濃度の低減

(東京都立大学¹) ○小野寺春花¹・栗山丈人¹・野本賢俊¹・三浦大樹¹・宍戸哲也¹

Reduction of carbon monoxide in autothermal reforming of model bio-methanol by tandem catalyst (¹Tokyo Metropolitan University) ○Haruka Onodera,¹ Taketo Kuriyama,¹ Katsutoshi Nomoto,¹ Hiroki Miura¹, Tetsuya Shishido¹

Autothermal reforming (ATR) of methanol is one of the key reactions for on-site hydrogen supply to fuel cells. Recently, biomass-derived methanol (bio-methanol) has been attracting attention. The bio-methanol contains a trace of impurities such as ethanol¹⁾, and impurities reduce the catalytic activity and durability for ATR by Cu/ZnO/Al₂O₃ (CZA)²⁾. Rh-doped CZA (Rh-CZA) showed high durability, while the concentration of carbon monoxide (CO) was higher than CZA. The tandem catalyst of Rh-CZA and CZA showed high durability. Moreover, the tandem catalyst reduced CO concentration compared to Rh-CZA. These results indicate that the tandem catalyst promotes 1) the dissociation of C–C bond in ethanol, 2) ATR, and 3) the water gas-shift reaction.

Keywords: Bio-methanol, Autothermal reforming, Tandem catalyst

メタノールの酸化改質反応(ATR)は、燃料電池へのオンサイトの水素供給に利用される重要な反応である。一方、カーボンニュートラルの観点から、バイオマス由来のメタノール(バイオメタノール)が注目されている。通常、バイオメタノールはエタノールなどの微量の不純物が含まれている¹⁾。エタノールなどの不純物は、Cu/ZnO/Al₂O₃ (CZA)による ATR の活性と耐久性を低下させる²⁾。Rh を添加した CZA (Rh-CZA)は耐久性が向上するものの、CZA と比較して一酸化炭素 (CO)濃度が高くなった (Fig. 1)。Rh-CZA と CZA を積層したタンデム触媒は、高い耐久性を維持しながら Rh-CZA と比較して CO 濃度が低下した。これらの結果は、タンデム触媒がエタノールに含まれる C–C 結合の解離と ATR、水性ガスシフト反応を同時に促進できることを示している。

1) P. Gautam et al., *Fuel* **2020**, 273, 117783.

2) K. Nomoto et al., *Appl. Catal. B Environ.* **2023**, 325, 122374.

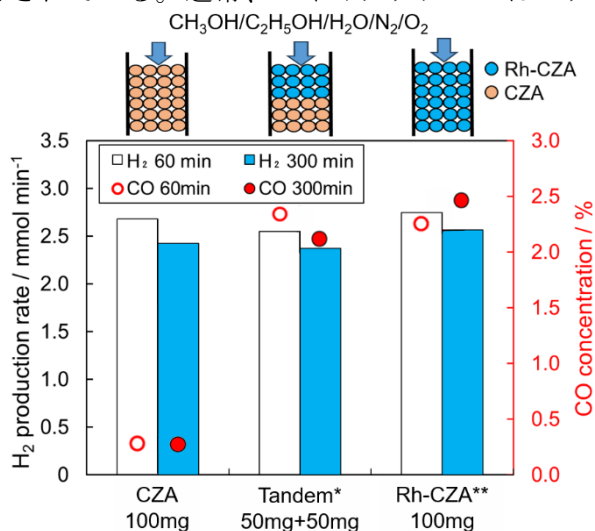


Fig. 1 H₂ production rate and CO concentration in ATR of model bio-methanol.

*1wt%Rh-CZA+CZA, **0.5wt%Rh-CZA.

Conditions: CH₃OH/C₂H₅OH/H₂O/N₂/O₂= 1.23/0.01/1.48/1.23/0.41 mmol min⁻¹. 200 °C.

尿素誘導体合成触媒としての Bi 系トポロジカル絶縁体の応用

(東京科学大¹) ○成田 翔海¹・Jiang Li¹・宮崎 雅義¹・細野 秀雄¹・北野 政明¹
 Application of Bi-based topological insulators as catalysts for the synthesis of urea derivatives
 (¹Institute of Science Tokyo) ○Sekai Narita,¹ Jiang Li,¹ Masayoshi Miyazaki,¹ Hideo Hosono,¹
 Masaaki Kitano¹

Topological insulators (TIs) are insulators in the bulk interior, but exhibit unique high electronic conductivity at their surfaces. This surface state is known as topological surface states (TSSs), and it is theoretically extremely robust and attractive as a catalyst.

In this study, we applied Bi-based TIs as catalysts for synthesizing urea derivatives from CO, O₂, and amines. When using n-butylamine as a substrate, the corresponding urea derivative was synthesized even at room temperature, and 99% yield was achieved in 4 h at 40°C. The recycling test revealed that only Bi₂Se₃ with topologically insulating ground state showed stable activity over at least twenty times (Fig. 1) and no catalyst leaching into the reaction solution. This stable catalytic activity is considered to be realized by TSSs of TIs.

Comparing the electronic state of Bi₂Se₃ before and after the catalytic reaction, oxygen species bonded with surface Se is estimated to be an intermediate of the reaction. The reaction mechanism analysis using DFT calculations revealed that O₂ is activated to the singlet state by the strong spin-orbit coupling of Bi.

Keywords: Synthesis of Urea Derivatives; Topological Insulators; Spin-Orbit Coupling

トポロジカル絶縁体 (TIs) は、バルク内部は絶縁体である一方で、特異的に高い電子伝導性を示す安定な表面状態 (TSSs) を有している。

本研究では、アミンと CO と O₂ を用いた尿素誘導体合成の触媒として、Bi 系 TIs を適用した。基質に n-ブチルアミンを用いると室温でも反応が進行し、40°C では 4h で収率 99% を達成した。再利用実験の結果、TIs である Bi₂Se₃ では少なくとも 20 回にわたって安定した活性を示し (Fig. 1)、Bi および Se の溶出も起こっていないことが確認された。ゆえに、この触媒の安定性は TIs の TSSs によるものと考えられる。

触媒反応前後の Bi₂Se₃ の電子状態から、触媒表面の Se と結合した酸素種が反応中間体だと推測された。DFT 計算を用いて反応機構を解析したところ、Bi の強いスピン軌道相互作用によって O₂ が一重項状態へ活性化されることが判明した (Fig. 2)。

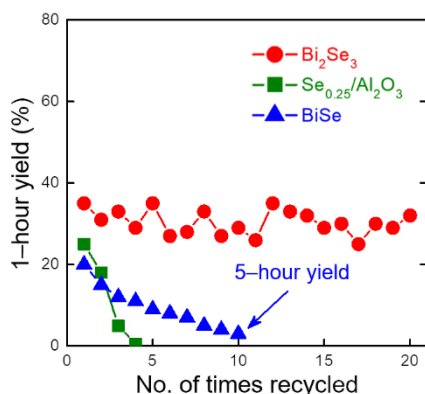


Fig. 1 Recycle measurement of Bi₂Se₃, Se/Al₂O₃ and BiSe

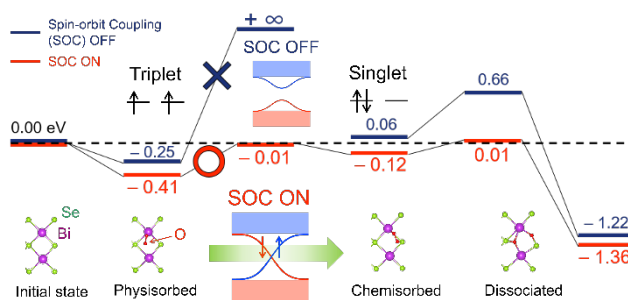


Fig. 2 Dissociation process of molecular oxygen over Bi₂Se₃ estimated by DFT calculations

錯体重合法で調製した鉄系触媒のアンモニア合成活性

(沼津高専¹) ○高畑 知夏¹・稲津 晃司¹

Ammonia Synthesis activity of Iron-based Catalysts Prepared by Complex Polymerization Method (¹National Inst. Technol. Numazu College) ○Chinatsu Takahata¹, Inazu Koji¹

Demand for ammonia is expected to increase due to the growing world population and the potential use as a CO₂-free fuel. Catalysts for ammonia synthesis are important for improving the energy efficiency and reducing CO₂ emissions in the production. Iron-cobalt catalysts prepared with mixed metal oxide precursors are highly active precious metal-free catalysts for ammonia synthesis. The activity of the catalysts is enhanced by complex polymerization with organic acids rather than by physical mixing or co-precipitation of the corresponding metal oxides. In this study, the effects of the type of organic acid on the precursor oxides and catalysts and their activity are examined. The catalysts prepared with succinic or citric acid exhibit the highest activity among the investigated ones despite their low specific surface area and small iron crystallites in these catalysts are likely to be responsible for the high activity (Fig.1).

Keywords : Ammonia Synthesis, Iron-based Catalyst, Sol-gel Method, Organic Acids

年間約2億トンの生産量であるアンモニアには、世界人口の増加とCO₂フリー燃料としての期待による一層の需要が見込まれる。アンモニア合成触媒は、製造時のエネルギー効率向上とCO₂排出量低減に資する重要な技術要素である。我々はこれまでに、混合金属酸化物を前駆体とする鉄-コバルト系触媒が高いアンモニア合成活性を示す貴金属フリー触媒であることを見出している。この触媒の活性は、前駆体の混合金属酸化物を物理混合や共沈法で調製するより有機酸を用いる錯体重合法で調製することで向上した。さらに、用いる有機酸の種類が、前駆体酸化物と触媒、およびその活性へ及ぼす影響を検討した結果、コハク酸あるいはクエン酸を用いて調製した触媒は低比表面積であるにもかかわらず、高活性を示し、これは鉄結晶子径が小さいことなどによると考えられた(図1)。

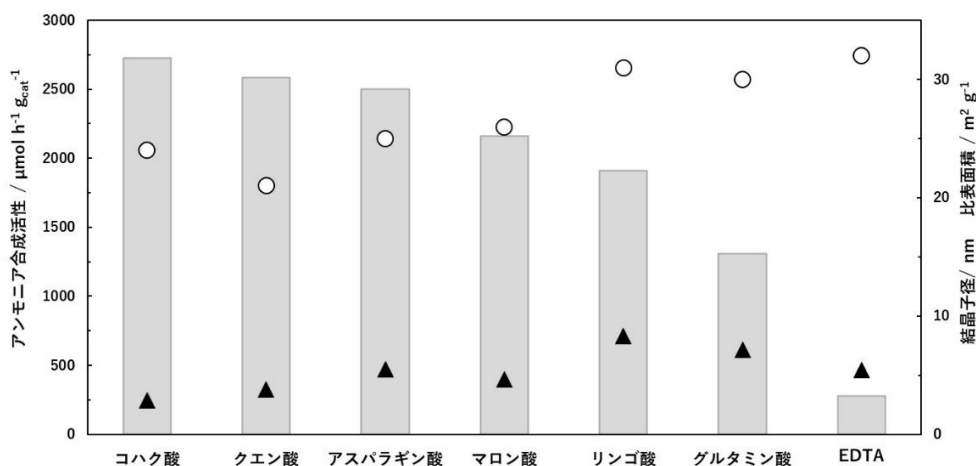


図1 錯体重合法で調製した鉄-コバルト-マグネシア触媒のアンモニア合成活性および結晶子径(○)と比表面積(▲), 400 °C, 大気圧, $p_{\text{H}_2}/p_{\text{N}_2}=3.0$, WHSV 18000 mL h⁻¹ g⁻¹, $n_{\text{Fe}}/n_{\text{Co}}/n_{\text{Mg}}=0.75/0.21/0.040$.

Ru 担持ペロブスカイト型酸化物触媒のアンモニア合成特性

(九大理¹・九大先導研²・東北大 AIMR³・九大 I²CNER⁴)

○田中 直生¹・梅野 磨比流¹・野口 朋寛²・山内 美穂^{1,2,3,4}

Ammonia synthesis properties of perovskite oxide-supported Ru catalysts

(¹School of Science, Kyushu University, ²Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University, ³Advanced Institute for Materials Research, Tohoku University

⁴International Institute for Carbon-Neutral Energy Research, Kyushu University)

○Nao Tanaka,¹ Mahiru Umeno,¹ Tomohiro Noguchi,² Miho Yamauchi^{1,2,3,4}

The catalytic activity for ammonia synthesis on Ru nanoparticles is modified through electronic interactions with the supports.¹⁾ The electronic states of perovskite oxides (ABO₃) can be controlled by their crystal structures and oxygen vacancies. In this study, we prepared perovskite oxide-supported Ru catalysts (Ru/ABO₃), where the A site was La or Y and the B site was Fe or Cr, to promote catalytic performance of Ru nanoparticles.

ABO₃ was synthesized using nitrates of La or Y as a A and Fe or Cr for a B metal ion by complex polymerization method, then Ru nanoparticles were loaded by impregnation on ABO₃ according to previous reports^{2,3)}. XRD measurement confirmed that the samples were perovskite oxides. SEM-EDS and TEM measurements confirmed that Ru nanoparticles with diameter 10±7 nm are homogeneously distributed on ABO₃ grains (Fig. 1) and their loading amount of Ru was approximately 4wt%. The ammonia synthesis activities were measured by temperature programmed reaction method (250-600 °C). The results of ammonia synthesis activities of each Ru/ABO₃ will be discussed on the presentation.

Keywords : Perovskite; Ammonia synthesis

Ru ナノ粒子担持アンモニア合成触媒は穏やかな反応条件において高い触媒活性を示すことが知られており、その触媒活性は担体と Ru ナノ粒子間の電子的相互作用に影響されると考えられる¹⁾。我々は、結晶構造や酸素欠陥量の調整により電子状態が制御可能なペロブスカイト型酸化物 (ABO₃) を新規のアンモニア合成触媒の担体として着目する。本研究では、A サイトが La または Y、B サイトが Fe または Cr である ABO₃ に Ru ナノ粒子を担持した Ru 担持 ABO₃ 触媒 (Ru/ABO₃) を作製し、その触媒特性と金属種との相関を調べることを目的とする。

既報^{2,3)}を参考に、La または Y 硝酸塩、Fe または Cr 硝酸塩を用いて錯体重合法により ABO₃ を合成した。また、含浸法により Ru ナノ粒子が担持された Ru/ABO₃ を調製した。

ABO₃ の粉末 X 線回折測定を行なったところ、ペロブスカイト型酸化物に特徴的なパターンが観測されたことから、目的とする酸化物が作製されたことがわかった。Ru/ABO₃ の走査型電子顕微鏡エネルギー分散型 X 線分光法および透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察を行なったところ、直径 10±7 nm の Ru ナノ粒子が ABO₃ 粒子上に均一に分散しており (図 1)、Ru の担持量は約 4wt% であることが明らかとなった。Ru/ABO₃ のアンモニア合成活性を昇温反応法 (250-600 °C) により調べた。Ru/ABO₃ の触媒活性の詳細については当日議論する。

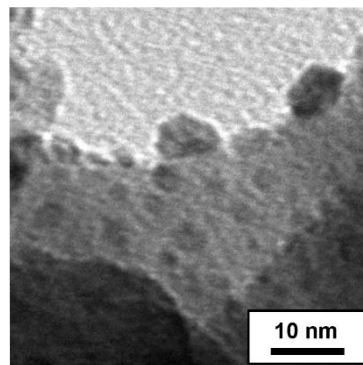


図 1 Ru/YCrO₃ の TEM 像

1) Y. V. Larichev et al., *J. Phys. Chem. C*, **2007**, 111, 9427.

2) H. Zheng et al., *Small*, **2023**, 19, 2205625.

3) K.K.Ghuman et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2019**, 21, 5117.

Mo/H-MFI 触媒によるメタン芳香族化高活性への反応圧・共存水素分圧効果

(埼玉工業大) 三田 裕也・小菅 愛理・園部 裕也・倉持 健太・○有谷 博文

Effect of reaction pressure and hydrogen partial pressure for high methane aromatization reactivity over Mo/H-MFI catalysts (*Saitama Institute of Technology*) Yuya Mita, Airi Kosuge, Yuya Sonobe, Kenta Kuramochi, ○Hirofumi Aritrani

Catalytic methane aromatization over Mo/H-MFI (Si/Al₂=23-80) catalyst at 750°C showed high activity at high pressures under reaction pressures below 0.2 MPa, and also showed a suppression effect on deactivation with increasing a partial pressure of H₂ co-feed (0-5%). The profiles temperature-programmed oxidation over each catalyst after the reaction showed a relation between the initial reaction activity and the amount of deposited carbon, regardless of the reaction pressure. It is proposed that the suppression effect of carbon deposition due to increasing coexisting hydrogen partial pressure.

Keywords : Methane dehydroaromatization; Mo/H-MFI catalyst; Temperature-programmed oxidation; Hydrogen co-feed

メタン脱水素芳香族化(MTB 反応)は重要な直接 GTL プロセスであるが、炭素析出による経時失活が不可避であり、その抑制策が高活性化と同時に求められる。本研究では、失活抑制として担体酸強度抑制や反応時 H₂ 微量添加等を反応活性の圧力依存性とともに検討し、失活抑制に有効な条件と形成活性種との関連性を検討した。Mo(5wt%)/H-MFI 触媒は H-MFI (Si/Al₂=23-80)に MoO₂(acac)₂ 非水含浸後乾燥、600°C 焼成し得た。活性は CO(2%)+Ar 前還元処理後、CH₄(20%)+ H₂(0-5%)+Ar(Base)を反応ガスとし各圧力下での 750 定温反応から評価した。その結果、常圧(0.1 MPa)反応時は H-MFI 担体の低 Si/Al₂ 比で高活性傾向であったのに対し、0.2 MPa までの高圧側反応ではいずれの担体組成比でも顕著な MTB 高活性を示し、とくに H₂(2%)共存反応では Mo/H-MFI(Si/Al₂=50)での失活抑制効果が最も顕著であった。反応後触媒の TPO より、反応時の圧力によらず反応初期活性と析出炭素量との関係が見られ、2% までの共存 H₂ 分圧の増大による炭素析出抑制効果が反応圧に依存せず認められた。一方、過剰の H₂ 添加は高活性に寄与しないこと、および反応後に形成される Mo₂C 活性種は高活性時にβ-Mo₂C が共存した炭化還元種となることが推定された。

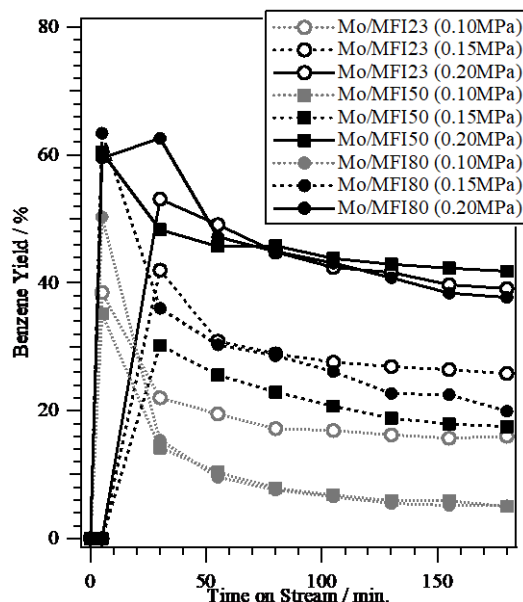


Fig. 1 Catalytic MTB activity over 5wt% Mo/H-MFI (Si/Al₂=23-80) at 1023 K under 0.1-0.2 MPa.