

口頭発表 | 口頭発表

2026年5月26日(火) 9:30 ~ 10:30 | B会場(平安)

B01-04

司会:多田 昌平(北海道大学)

◆ 日本語

9:30 ~ 9:45

[B01] Bi/Co二元金属電極触媒を用いたCO₂電気化学還元

○呂 ナ¹、彭 明明¹、神谷 憲児¹、錢 衛華¹ (1. 東京農工大学)

◆ 日本語

9:45 ~ 10:00

[B02] 光加熱型タンデム触媒反応によるCH₄とCO₂からの合成ガスとC₂₊炭化水素の合成

○山本 旭¹、エルナガル ハマダ アシュラフ²、吉田 寿雄² (1. 近畿大学、2. 京都大学)

◆ 日本語

10:00 ~ 10:15

[B03] チタン-ジルコニウム複合酸化物担体を用いる低温二酸化炭素回収と電場駆動型水素化による一酸化炭素生成

○井上 大地¹、津野地 直¹、別井 魁²、小河 脩平²、辻 悦司¹、片田 直伸¹ (1. 鳥取大学、2. 高知大学)

◆ 日本語

10:15 ~ 10:30

[B04] Direct Air Capture用アミノシラン修飾吸着材の無溶媒合成

○津野地 直^{1,2}、李 金瑞²、定金 正洋² (1. 鳥取大学、2. 広島大学)

Bi/Co 二元金属電極触媒を用いた CO₂ 電気化学還元

(農工大) ○ロナ・彭 明明・神谷 憲児・銭 衛華

1. 緒言

電気化学的方法では、再生可能な電気エネルギーを用いて、水との反応により常温・常圧下で CO₂ を高付加価値化学品へ変換できるため、カーボンニュートラルを実現する有望な技術として注目されている。Bi 触媒では CO₂RR において CO、HCOOH、CH₃OH などの化合物は生成できるが、単独では選択性や活性に限界があるため、他金属との組み合わせによる特性向上が求められる。そこで、本研究では、CO₂RR におけるギ酸生成効率の向上を目的とし、Cu 等の助金属を添加した Bi 系バイメタル触媒を調製し、CO₂ のギ酸への変換を検討した。触媒調製においては、助金属種類および添加量、ならびに合成法はギ酸選択性への影響を検討した。さらに、調製した触媒の構造および電気化学特性を評価した。

2. 実験方法

Bi バイメタル電極触媒を三段階法で調製した。(1) Metal–Organic Layers (MOL) 合成：主金属 Bi、助金属 Cu、Co、Sn、Au の塩を用い、4,5-イミダゾールジカルボン酸およびピペラジンとともに H₂O 中で攪拌混合後、水熱合成より MOL を合成した。(2) 電極作成：得られた MOL をイソプロパノールおよび Nafion 溶液に分散して触媒粒子インクを調製し、カーボンペーパー上にスプレー塗布した。(3) 電極触媒作成：作製した電極を N₂ 飽和 0.5 M KHCO₃ 水溶液中で、-1.0 ~ -1.8 V (vs. Ag/AgCl)、50 mV s⁻¹ で 100 サイクルの CV 処理を行い、還元した。

触媒の解析には XRD および SEM を用い、ナノ構造および活性部位形成過程を評価した。電気化学特性は、N₂ または CO₂ 飽和 KHCO₃ 水溶液中で CV および LSV により測定した。さらに、CO₂ 飽和電解液中、-1.4 ~ -1.7 V (vs. Ag/AgCl) で CO₂RR を行い、ギ酸生成に対する活性および選択性を検討した。

3. 結果および考察

いずれの電極触媒で、CO₂RR における陰極生成物は主にギ酸であった。

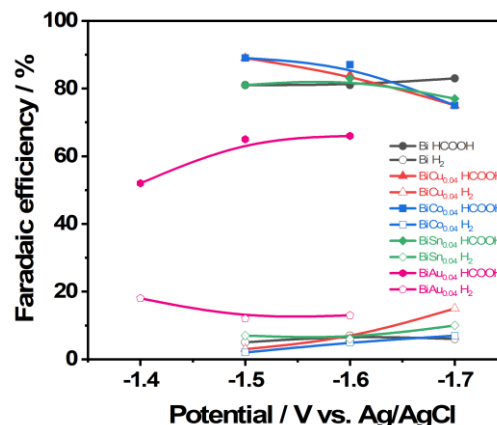


Fig.1 Faradaic efficiency for formate at a potential range from -1.4 V to -1.7 V vs. Ag/AgCl in CO₂ saturated 0.5 M KHCO₃ electrolyte.

Fig. 1 に種々の電極触媒を用いた CO₂RR における HCOOH および H₂ のファラデー効率を示す。(1) 助金属 Cu、Co、Sn を添加した Bi 系バイメタル電極触媒においては、HCOOH のファラデー効率 (FE) が向上する傾向が見られた。具体的には、BiCo_{0.04} を用いた場合、-1.5 V vs. Ag/AgCl において HCOOH の FE は約 89 % と最も高く、H₂ 生成は低く抑えられた。これに対し、BiAu_{0.04} では助金属の添加による HCOOH の FE の顕著な向上は見られなかったものの、HCOOH の生成量は増加する傾向が確認された。(2) 助金属 Cu、Co、Au を添加した Bi 系バイメタル電極触媒においては、単一金属 Bi と比較して HCOOH の生成量はいずれも増加しており、-1.5 V vs. Ag/AgCl では BiCu_{0.04}、BiCo_{0.04} および BiAu_{0.04} でそれぞれ約 0.06 mmol、0.03 mmol および 0.03 mmol の増加が確認された。

触媒の解析結果から、助金属の導入により Bi 表面の電子状態および CO₂ 吸着特性が変化し、生成物選択性に大きく影響することが示された。特に Co 添加触媒では CO₂ 活性化と HER 抑制が促進され、高効率な HCOOH 生成に寄与したと考えられる。

1) Hou, X., You, F., Zhao, M., Peng, M., Lyu, N., Kamiya, K., Qian, E., Sustainable Energy & Fuels, 2025, 9, 3004–3013.

光加熱型タンデム触媒反応による CH₄ と CO₂ からの合成ガスと C₂₊炭化水素の合成

(近畿大学*, 京都大学**) ○山本 旭*・Hamada A. El-Naggar**・吉田寿雄**

1. 緒言

メタンの CO₂ 改質 (DRM, $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$, 式 1) は, CO₂ の排出削減と資源化に資する触媒技術として知られている. 一方で, 本反応は強い吸熱反応であるため, 高い転化率を得るためには 600 °C 以上の高温条件が必要となる. この反応進行のための熱エネルギーを集光した太陽光により供給する光加熱型の DRM 反応が近年精力的に研究されている. 既報[1]では生成物は合成ガスであるが, これをより高付加価値で貯蔵容易な化合物へ変換できれば新たな太陽光利用プロセスとしての展開が期待される. 本研究では, 光加熱下で形成される温度勾配を有する反応場に着目し, 単一触媒リアクターへの集光光照射下において高温の触媒前段部で CO₂ 改質反応を, 低温の後段部で合成ガスをエタンやプロパンなどの C₂₊炭化水素へ逐次的に変換することを目的として検討を行った.

2. 実験

触媒調製は, 既報[2]の SiO₂ 被覆 Ni-Co 合金ナノ粒子触媒の調製法を一部修正して実施した[3]. 最初に, ニッケルとコバルトの水酸化物ナノプレートを手熱合成法により調製した. その後, 界面活性剤存在下でオルトケイ酸テトラエチルの加水分解により, 得られたナノプレートを SiO₂ で被覆した. 得られた固体に対して, 焼成および水素還元を行い, SiO₂ で被覆された Ni-Co 合金ナノ粒子触媒を得た. 仕込みの金属含有量は, 典型的には 7.5 wt%とし, Ni と Co の物質質量比を変化させた触媒を同手法により調製した. 調製した触媒は, 以降では物質質量比を用いて, Ni₁₀₀@SiO₂, Ni₉₅Co₅@SiO₂, Ni₅₀Co₅₀@SiO₂, Co₁₀₀@SiO₂ と記載する.

光加熱下での触媒活性試験は常圧固定床流通型反応装置を用いて行った. 打錠成形および粉碎により, 顆粒状とした触媒を平板型の石英製リアクター (内部空間: 20 × 20 × 1 mm³) に充填し, 水素還元前処理を施した後に, CH₄/CO₂/N₂/Ar の混合ガスを流通させた. また, 反応ガスへの水蒸気の添加効果も検

討した. 光照射は, 集光レンズとカットオフフィルターを備えた 300 W Xe ランプを用いて行い, 光の波長は 420 nm 以上に制限した. また, 生成物の分析には, オンラインで接続した GC-TCD (CO₂, CH₄, CO, H₂) と GC-FID (C₂₊)を用いた.

3. 結果および考察

粉末 XRD 分析から, 600 °C での水素還元処理後において, Ni₁₀₀@SiO₂, Ni₉₅Co₅@SiO₂ および Ni₅₀Co₅₀@SiO₂ では, 対応する金属の回折線のみが観察され, シェラー式から金属の結晶子径は 13-19 nm 程度となった. また, 窒素吸脱着等温線の BJH プロットから, いずれのサンプルも約 2 nm を中心とする細孔径分布を有し, 多孔質の SiO₂ シェルが形成したものと考えられる.

得られた触媒を用いて, 光加熱型のメタン改質反応を検討した. Ni₉₅Co₅@SiO₂ を触媒として用い, CH₄/CO₂/H₂O/N₂/Ar = 2/1/1/1/5 の混合ガスを 100 mL min⁻¹ で供給し, 光照射におけるスポット位置をガス流れに対して, 上流部, 中間部, 下流部と変化させた. その結果, 上流部に光照射した場合では, CO (~8 mmol h⁻¹) と H₂ (~22 mmol h⁻¹) の生成とともに, 約 10 μmol h⁻¹ 程度の反応速度でエタンが生成した. また, それに加えて微量ではあるが, エチレン, プロパン, プロピレンなどの生成が認められた.

ガスの流れに対して下流部に光照射した場合や電気炉で加熱を行った場合では, C₂₊の生成はほとんど認められなかった. また, 下流部の触媒を不活性な SiO₂ で置き換えた場合には, C₂₊はほとんど生成しなかった. これらの結果から, ガス流れの上流部の高温部 (~740 °C) でメタン改質反応により合成ガスが生成し, それが低温 (~200 °C) の下流部で逐次的に反応し, C₂₊炭化水素が生成したと考えられる.

4. 参考文献

- 1) Z. Rao et al., *Nat. Commun.*, **2025**, 16, 9605.
- 2) H. A. El-Naggar et al., *ChemCatChem*, **2024**, 17, e202401396.
- 3) H. A. El-Naggar et al., *Solar RRL*, **2025**, 9, 2500021.

チタン-ジルコニウム複合酸化物担体を用いる低温二酸化炭素回収と電場駆動型水素化による一酸化炭素生成

(鳥取大*・高知大**) ○井上 大地*・津野地 直*・別井 魁**・小河 脩平**・辻 悦司*・片田 直伸*

1. 緒言

Dual functional material (DFM)はCO₂回収・変換工程を高い効率で行うと期待される。最近我々はTiO₂担持 Pt, K に150℃(廃熱温度域)でCO₂を吸着させた後、水素中で電場を印加すると選択的にCOが生成することを見出した。そこでPt, Kをよく分散させ活性を上げるため、高表面積 Ti-Zr 複合酸化物担体を調製した。

2. 実験

グラフト法ではTi源であるチタンテトライソプロポキシドの加水分解で得た表面積621 m² g⁻¹のTiO₂ 3.00 gをテトラキス(2,4-ペンタンジオナト)ジルコニウム0.78~3.7 g/トルエン151 cm³混合液に懸濁、60℃で24 h攪拌、遠心分離で固体を得た。共沈法ではテトラヒドロフラン(THF)784 cm³にTi源30~36 gとジルコニウムテトラブトキシド2.8~12 gを溶解、攪拌下で水/THFと混合後、遠心分離で固体を得た。また、Zrを修飾しないサンプルとして、グラフト法で用いたTiO₂を用いた。これらを大気中300℃で6 h焼成し、うち1 gをK₂CO₃ 3 mmolを含む水20 cm³中で加熱攪拌して蒸発乾固させ、その後、ビスアセチルアセトナト白金0.3 mmolを含むアセトン16 cm³中で加熱攪拌して蒸発乾固させた。Microtrac-Bel BELSorp miniで77 Kでの窒素吸着等温線を、エネルギー分散型X線分光(EDX, JEOL JSM-IT800)によりバルク組成を、X線光電子分光(XPS, JEOL JPS-9200)により表面組成を測定した。150℃で各5分ずつの①5% CO₂/Ar②Ar③H₂(このとき電場印加)④Ar供給を繰り返し、③で得られたCO量を全体の時間(100分)で割って生成速度を算出した。

3. 結果および考察

Zrを含まない純TiO₂担体はアナターゼ構造であったが、共沈法・グラフト法で得られた担体は非晶質であり、ともに、純TiO₂に比べて表面積が増加した。また、グラフト法でも共沈法でも、Zrの導入量が増すとバルクでも表面でもZrが増し、表面/バルクZr比はおおよそ2であった。これは、TiO₂のコアにZrの多いシェルが被覆することで焼成時の粒子凝集が抑制されていることを示している。

純TiO₂と比較すると、Pt, K担持後の触媒重量あたりの活性(CO生成速度)はグラフト法ではZr導入によって低下し、共沈法では増加しかつバルクZr比=0.11で最大となった(Fig. 1a)。しかしな

がら、同程度のバルクZr比であっても、共沈法はグラフト法より表面積が低く(Fig. 1b)、共沈法の高活性はその表面組成・構造に由来することが示唆された。表面積当たりの触媒活性は純TiO₂で高く、Zrの導入で低下したが、共沈法では実際に低下が緩やかであった(Fig. 1b)。このことから、共沈法では高活性に寄与する表面Ti種(純TiO₂ and/or Ti-Zr複合酸化物)の露出と高表面積を両立したため高い触媒活性が得られたと考えられる。

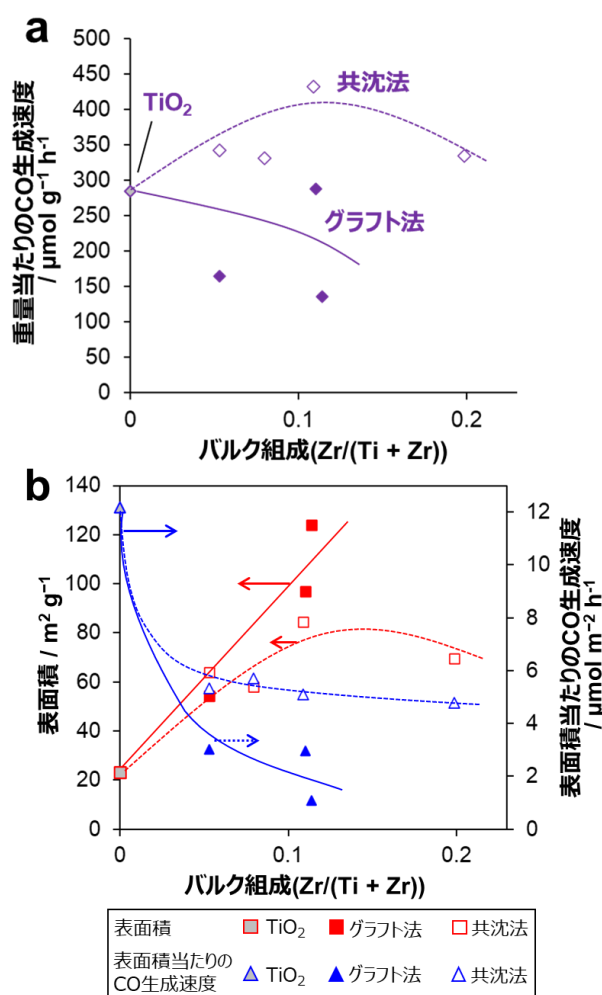


Fig. 1. (a)バルク組成と重量当たりのCO生成速度、(b)表面積(左軸)、表面積当たりのCO生成速度(右軸)との関係。

謝辞 この成果は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の未踏チャレンジ(JPNP14004)の結果得られたものです。

文献 1) K. Tomozawa, *et al.*, *ChemCatChem* **17**, e202401775 (2025).

Direct Air Capture 用アミノシラン修飾吸着材の 無溶媒合成

(鳥取大*・広島大**) ○津野地 直^{*,**}・李 金瑞^{*,**}・定金 まさひろ^{*,**}

化石資源に頼らない持続可能な社会を実現するためには、Direct Air Capture (DAC)によって、大気中の二酸化炭素を直接回収する必要がある、DACの回収コストの低減と大規模化が求められる。

アミノ基をもつシランカップリング剤を多孔質材料上に固定したアミノシラン修飾吸着材は二酸化炭素への高い吸着選択性と繰り返し使用に対する耐久性から DAC において有望とされる。アミノシラン修飾吸着材は、多孔質材料とシランカップリング剤を有機溶媒中で熱処理することで得るが、添加されるアミノシランのうち修飾されるのは一部のみであり、高額なアミノシランの過剰な使用が製造コストを引き上げてしまう。

我々は、アミノプロピルトリメトキシシランを多孔質シリカに対して含浸担持することで、最小減のシランカップリング剤使用量でアミノシラン修飾吸着材を合成した^{1,2)}。得られた吸着材は、模擬 DAC 条件にて既存アミノシラン修飾吸着材と同等の性能を示すことが分かり、さらに、合成時に用いたアミノシランの90%以上が固定化されていること、三次元または大きな内径を持つ細孔がアミノシランの均一な修飾に有利なことを見出した^{1,2)}。

ここでは、含浸法を改良した、有機溶媒を用いない合成法 (solvent-free (SF)法) を報告する³⁾。毛細管現象を利用して乾燥前処理を行った多孔質担体 (SBA-15) の細孔にアミノプロピルトリメトキシシランを液体として導入した後、加熱により細孔表面へ修飾する。粉末 X 線回折より (Fig. 1)、シラン液が細孔内に導入されることで、細孔構造に由来する回折が消失し、乾燥後に細孔の構築によって再度回折パターンが生じていることが分かる。さらに、SF 法は、有機溶媒中で熱処理を行う既存法や上述した含浸法では細孔が閉塞されてしまうようなアミノシラン担持量が多い場合でも、均一な細孔径と高い表面積を示した。

Fig. 2 に、SF 法、含浸法によって得られたアミノシラン修飾吸着材に対して、乾燥条件または湿潤条件下で 400 ppm 二酸化炭素を繰り返し吸脱着させた際の吸着容量を示す。SF 法は含浸法より高くかつ既存のアミノシラン修飾吸着材と同等の繰り返し吸着容量を示した。²⁹Si 核磁気共鳴(NMR)では、両サンプル間のアミノシラン修飾環境の差は認められなかったことから、SF 法の高い吸着容量は、その均一かつ大きな細孔径が二酸化炭素吸着に対する水の競争吸着を抑制したため生じたと考えた。また、SF 法はジアミンやトリアミン構造を持つ異なるア

ミノシランに対しても有効であり、得られた吸着材は、400 ppm 二酸化炭素に対して既存アミノシラン修飾材料と同等の吸着量を示した。

有機溶媒を用いる場合、その分離や回収に伴う追加エネルギーや人体・環境に配慮した設備投資が必要であり、製造コストが増加する。SF 法はシラン使用量低減と合わせこれら観点からも経済的に有利であり、実用的な DAC 用吸着材調製法として期待できる。

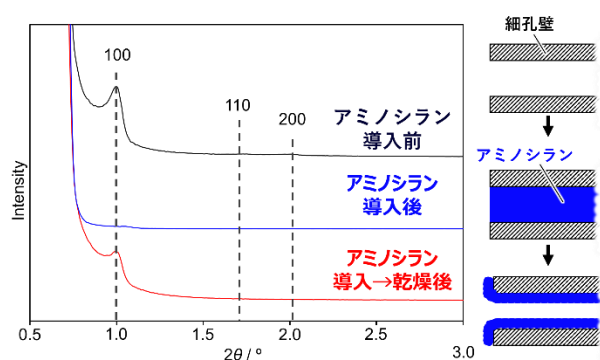


Fig. 1 アミノシラン導入、乾燥前後の多孔質担体 (SBA-15) の XRD パターン

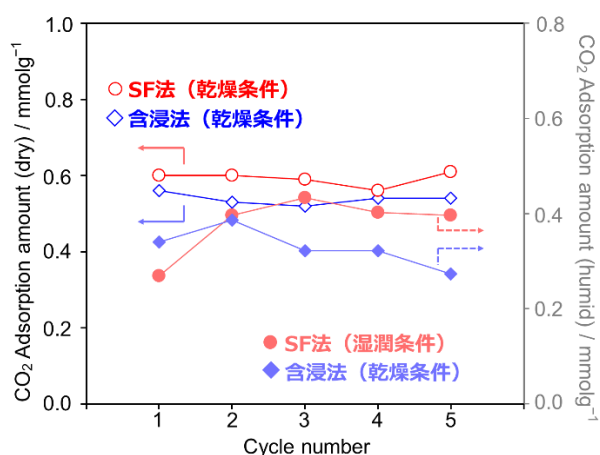


Fig. 2 繰り返し試験における吸着容量

謝辞

この成果は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の未踏チャレンジ (JPNP14004) の結果得られたものです。

文献

- 1) J. Li. et al., *J. Porous Mater.*, **31**, 1289 (2024).
- 2) J. Li. et al., *Langmuir*, **42**, 22283 (2024).
- 3) J. Li. et al., *RSC Advances*, **15**, 39672 (2025).

Supplementary Journal Cover