

令和 5 年 4 月 20 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02775

研究課題名(和文) 二酸化炭素を原料とする高難度分子変換に有効な不均一系触媒の開発

研究課題名(英文) Development of Heterogeneous Catalysts for Challenging Molecule Transformations Using Carbon Dioxide as a Feedstock

研究代表者

鳥屋尾 隆 (Toyao, Takashi)

北海道大学・触媒科学研究所・助教

研究者番号：80775388

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、不均一系触媒を用いて、二酸化炭素を原料とする高難度分子変換反応を開発した。具体的には、新規な不均一系触媒を合成し、それを用いて有機化合物の合成反応を行った。環境負荷の低い、エネルギー効率の高い反応条件を確立することができた。今後、本研究成果を応用し、より広範囲な化合物の合成に向けて研究を進めていく予定である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の学術的意義は、新規な不均一系触媒を合成し、二酸化炭素を原料とする高難度分子変換反応を確立したことである。社会的意義としては、環境保全に大きく貢献することが期待される。二酸化炭素は温室効果ガスの一種であり、大気中の濃度上昇が地球温暖化の原因とされている。本研究成果を応用することで、二酸化炭素を原料とするエネルギー効率の高い反応を利用することができ、環境負荷を大幅に低減することが期待される。また、有機化合物の合成においても、従来法に比べて省エネ・省資源となるため、持続可能な社会の実現に向けた技術開発に繋がると考えられる。

研究成果の概要(英文)：We developed efficient reactions for highly challenging molecule transformations using carbon dioxide as a feedstock with the aid of heterogeneous catalysts. Specifically, novel heterogeneous catalysts were synthesized and used for the synthesis of organic compounds. As a result, the desired compounds were obtained in high yields, establishing environmentally friendly and energy-efficient reaction conditions. In the future, we plan to further apply these findings to a wider range of organic compound synthesis.

研究分野：触媒化学

キーワード：不均一系触媒 CO2 水素化 in situ/operando分光

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

脱石油資源、CO<sub>2</sub> 排出抑制の観点から、再生可能炭素資源からの物質合成が求められているが、CO<sub>2</sub> やバイオマス等の非化石炭素資源は高酸化状態にあるため、その実現には酸化とは逆の還元反応の触媒技術が必要である。しかし、CO<sub>2</sub> は水素化反応における反応性に乏しく、既存の固体触媒では高温・高圧を要するため機能化学品を選択的に合成することは困難である。固体触媒は、触媒/生成物の分離等の問題を回避できる反面、選択的物質合成を指向した基礎研究は萌芽期にある。「二酸化炭素を原料とする高難度分子変換に有効な不均一系触媒の開発」が求められている。

### 2. 研究の目的

本研究では、CO<sub>2</sub> と安価な他分子との一段階反応により高付加価値な化学品合成を可能にする固体触媒を開発することを目的としている。これら反応系に対して、種々の *in situ/operando* 分光法、計算化学的なアプローチを利用して、触媒性能・機能(基質活性化能)と構造(幾何・電子構造)の相関関係を明確化する。それらの知見を新触媒の設計や成果の体系化に利用し、当該分野の学術基盤を確立する。

### 3. 研究の方法

触媒反応の実施や *in situ/operando* 分光などによる実験的な手法に加えて、計算科学的手法を用いた研究を行った。

### 4. 研究成果

CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 混合ガスを用いたアミン及びアンモニアのメチル化によるメチルアミン類の合成に有効な触媒スクリーニングを行った結果、TiO<sub>2</sub> 担体にレニウム(Re)を担持した触媒(Re/TiO<sub>2</sub>)が高活性を示すことが分かった。種々のキャラクタリゼーション結果より、Re の分散性および酸化還元性能が本反応の進行に有効であることが分かった。

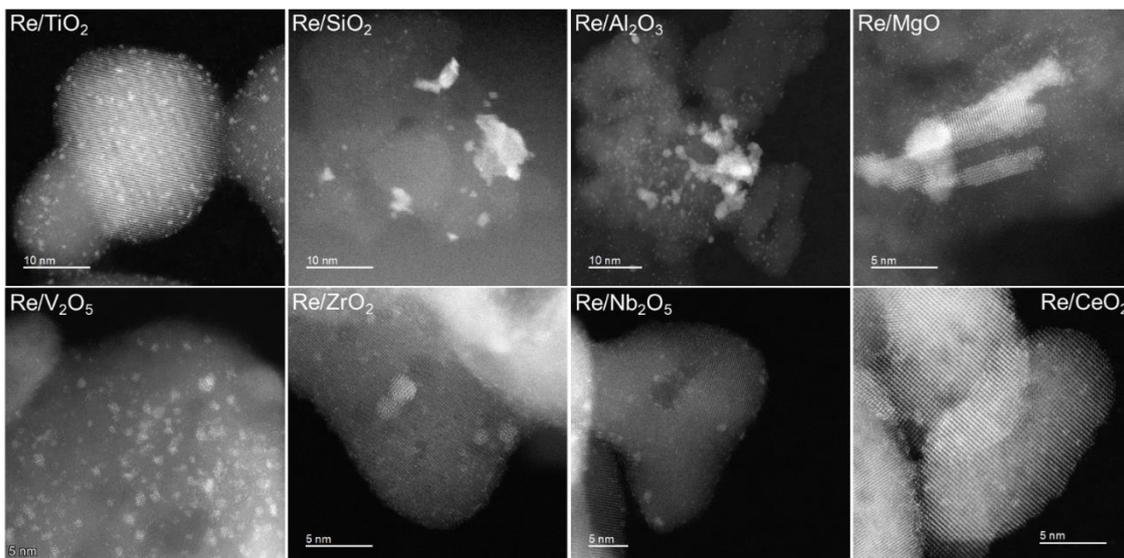
担持金属触媒の活性と安定性は、金属と担体の間の相互作用、いわゆる金属-担体相互作用(Metal-Support Interactions; MSIs) に大きく影響される。したがって、使用する金属や担体に依存する MSIs の挙動を理解することは、酸化物担持金属触媒の活性、選択性、および安定性を制御するために不可欠である。近年の研究により、担持金属の分散度は、金属原子の酸化物担体表面に対する結合エネルギーに支配されていることが報告されているが、これを以て MSIs を包括的に記述する因子とするには課題がある。特に、DFT 計算から求められる電子構造と、実際の担持金属触媒表面の実験観察との間に見られる傾向について分析した研究例は少ないのが現状である。

本研究では、上記反応に高活性であった Re に着目した。Re と TiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、ZrO<sub>2</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、CeO<sub>2</sub> などの各種酸化物担体の間に働く MSIs を記述することを目的として、系統的な研究を行った。

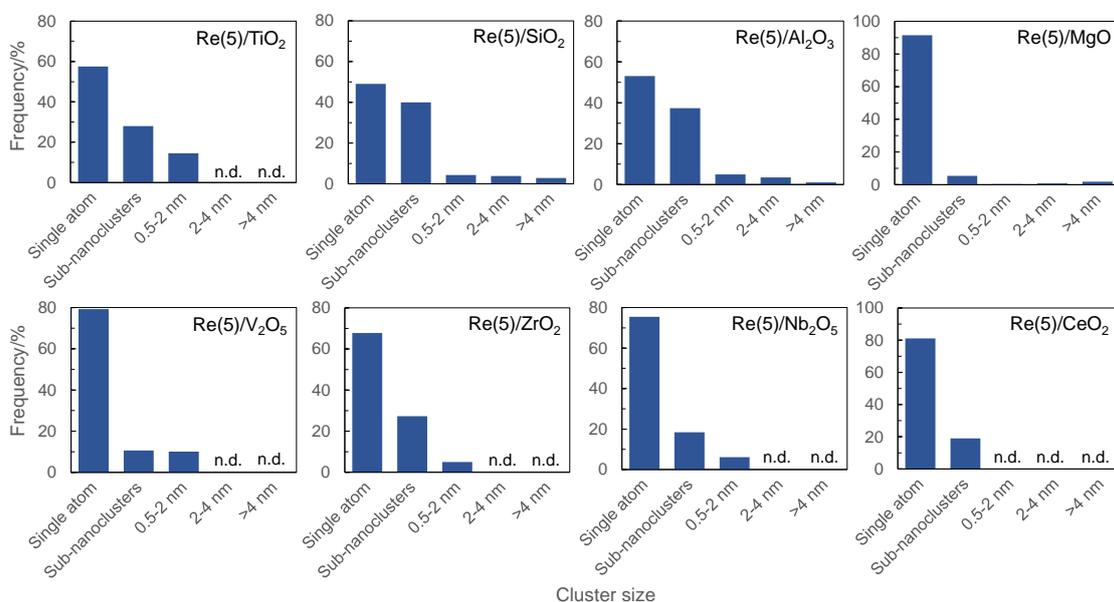
各種 Re(5)/support (5 wt% Re) サンプルは、NH<sub>4</sub>ReO<sub>4</sub> 水溶液に担体を混合する簡単な湿式含浸法により調製した。前処理として、H<sub>2</sub>(20 mL min<sup>-1</sup>) 流通下で 0.5 時間還元して分析用試料を作製し、XRD と走査透過電子顕微鏡(STEM)による構造解析を実施した。DFT 計算は VASP コードを用い、種々の金属酸化物表面への Re 原子の吸着エネルギー ( $E_{ads} = E_{A/S} - E_A - E_S$ ) を算出した。ここで、E<sub>A/S</sub>、E<sub>A</sub>、E<sub>S</sub> はそれぞれ、吸着複合体、自由状態の吸着体、清浄な金属酸化物表面の電子エネルギーである。また、金属酸化物表面における Re の価数状態を評価するために Bader 電荷解析を行った。

XRD および STEM 観察により、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO などのワイドギャップ酸化物上の Re は凝集する傾向があるのに対し、TiO<sub>2</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、ZrO<sub>2</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、CeO<sub>2</sub> など半導体酸化物上の Re は凝集種を含まず高い分散性を示すことがわかった(Figures 1 and 2)。

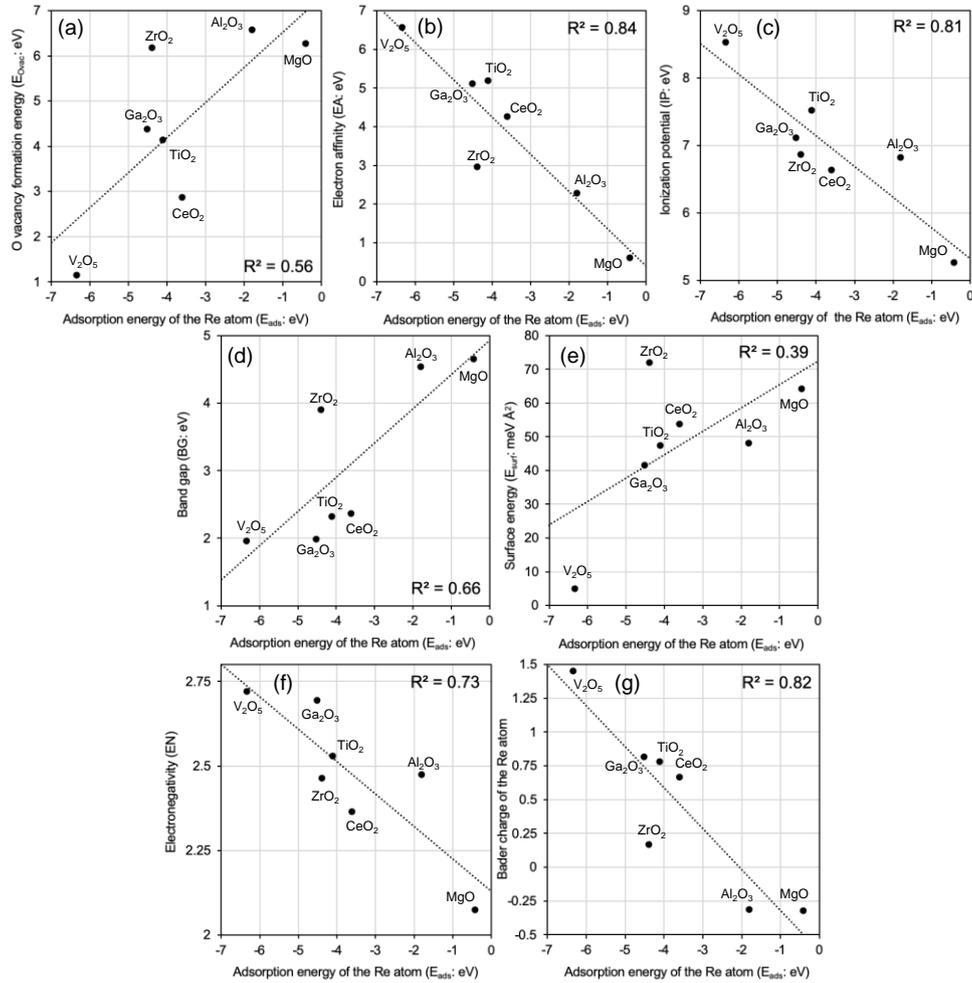
O-空孔形成エネルギー(E<sub>ovac</sub>)、電子親和力(EA)、イオン化ポテンシャル(IP)、バンドギャップ(BG)、表面エネルギー(E<sub>surf</sub>)、電気陰性度(EN)、担持 Re の Bader 電荷を E<sub>ads</sub> の関数としてプロットし、相関関係を調査した結果、E<sub>ads</sub> と EA、IP、Bader 電荷の相関の決定係数(R<sup>2</sup> 値)は 0.8 以上であり、これらの特性と担持 Re 原子の E<sub>ads</sub> との間には、強い相関があることが示された。中でも、EA が最も高い R<sup>2</sup> 値(0.84)を示した(Figure 3)。EA は、真空準位を基準とした伝導帯下端(CBM)の位置に対応することから、担持 Re 原子と担体の伝導帯との間に電子的相互作用が存在することが示唆される。Re の WF よりも高い EA を示す担体(TiO<sub>2</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、CeO<sub>2</sub>)は Re からその CB に電子を受け入れ、強い MSIs を誘起し、結果として E<sub>ads</sub> が大きくなることにより担持 Re 金属を高分散化させる。逆に、Re の WF よりも小さな EA を示す金属酸化物(MgO や Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)は、Re からの電子を CB に取り込まないため、Re に対する MSIs が小さくなり、結果として E<sub>ads</sub> も小さくなることから、凝集が促進される(Figure 4)。以上の結果は、酸化物担体の EA が MSIs を包括的に記述する重要因子であることを示唆しており、担持金属触媒のより良い設計指針の構築に資するものと考えられる。今後は、本研究にて得られた触媒の設計指針を活用し、より高活性な触媒開発を行う。



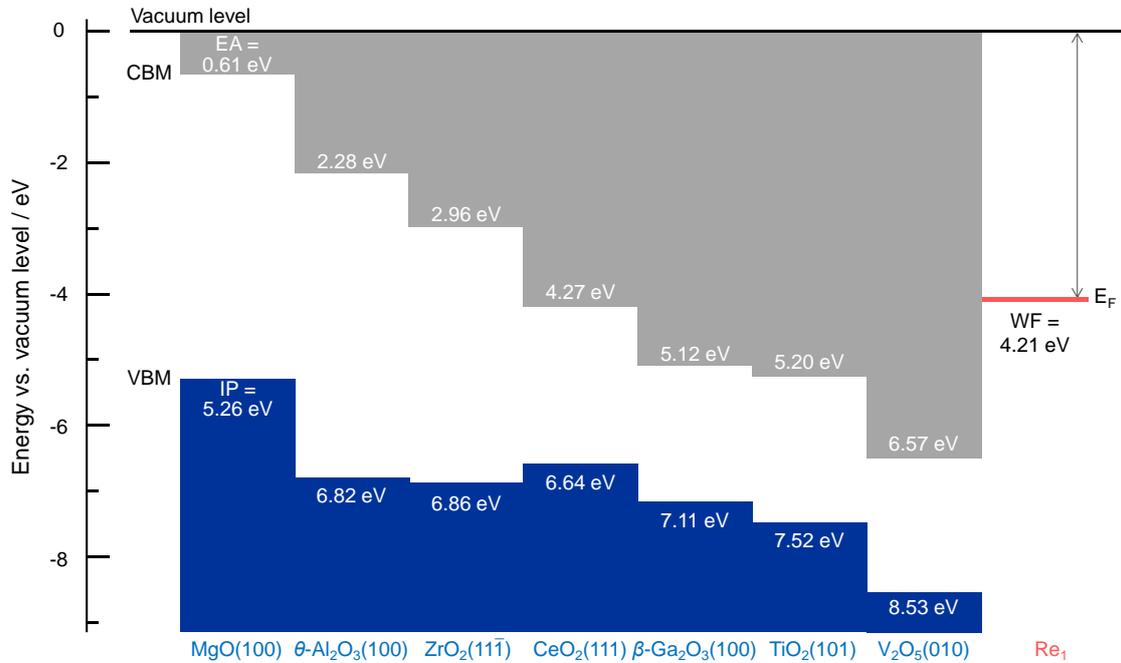
**Figure 1.** HAADF-STEM images of the Re(5)/support samples (support = TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, and CeO<sub>2</sub>); Re = 5 wt%.



**Figure 2.** Particle-size distributions of the Re(5)/support samples (support = TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, and CeO<sub>2</sub>) derived from the STEM observations. Atomically dispersed Re atoms were counted as a single atom, while Re species consisting of two to nine Re atoms were counted as sub-nanoclusters. Re clusters/nanoparticles consisting of more than ten atoms were categorized by their sizes (0.5-2 nm, 2-4 nm, and >4 nm). n.d. denotes “not detected”.



**Figure 3.**  $E_{\text{ads}}$  of a Re adatom on various support-oxide surfaces as a function of (a) O-vacancy-formation energy ( $E_{\text{Ovac}}$ ), (b) electron affinity (EA), (c) ionization potential (IP), (d) band gap (BG), (e) surface energy ( $E_{\text{surf}}$ ), (f) electronegativity (EN), and (g) Bader charge.



**Figure 4.** Valance-band maxima and conduction-band minima with respect to the vacuum level (the negatives of the IP and EA, respectively) for the support-oxide surfaces. Also shown is the work function with respect to the vacuum level (the negative of the  $E_{\text{F}}$ ) for the Re atom (red line) obtained from DFT calculations using the PBEsol functional.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計10件（うち査読付論文 5件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Ting Kah Wei, Imbe Takuto, Kamakura Haruka, Maeno Zen, Siddiki S. M. A. Hakim, Matsushita Koichi, Shimizu Ken-ichi, Toyao Takashi	4. 巻 51
2. 論文標題 Catalytic Methylation of Benzene over Pt/MoOx/TiO2 and Zeolite Catalyst Using CO2 and H2	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 149 ~ 152
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.210664	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Huang Mengwen, Yasumura Shunsaku, Li Lingcong, Toyao Takashi, Maeno Zen, Shimizu Ken-ichi	4. 巻 12
2. 論文標題 High-loading Ga-exchanged MFI zeolites as selective and coke-resistant catalysts for nonoxidative ethane dehydrogenation	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Catalysis Science & Technology	6. 最初と最後の頁 986 ~ 995
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1CY01799C	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kubota Hiroe, Mine Shinya, Toyao Takashi, Maeno Zen, Shimizu Ken-ichi	4. 巻 12
2. 論文標題 Redox-Driven Reversible Structural Evolution of Isolated Silver Atoms Anchored to Specific Sites on $\gamma$ -Al2O3	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Catalysis	6. 最初と最後の頁 544 ~ 559
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.1c04924	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Liu Chong, Malta Grazia, Kubota Hiroe, Toyao Takashi, Maeno Zen, Shimizu Ken-ichi	4. 巻 125
2. 論文標題 Mechanism of NH3-Selective Catalytic Reduction (SCR) of NO/NO2 (Fast SCR) over Cu-CHA Zeolites Studied by In Situ/Operando Infrared Spectroscopy and Density Functional Theory	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 21975 ~ 21987
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.1c06651	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kubota Hiroe, Toyao Takashi, Maeno Zen, Inomata Yusuke, Murayama Toru, Nakazawa Naoto, Inagaki Satoshi, Kubota Yoshihiro, Shimizu Ken-ichi	4. 巻 11
2. 論文標題 Analogous Mechanistic Features of NH <sub>3</sub> -SCR over Vanadium Oxide and Copper Zeolite Catalysts	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Catalysis	6. 最初と最後の頁 11180 ~ 11192
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.1c02860	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ting Kah Wei, Maeno Zen, Siddiki S. M. A. Hakim, Shimizu Ken-ichi, Toyao Takashi	4. 巻 50
2. 論文標題 Reverse Water-Gas Shift Reaction via Redox of Re Nanoclusters Supported on TiO <sub>2</sub>	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 158 ~ 161
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.200692	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Maeno Zen, Wu Xiaopeng, Yasumura Shunsaku, Toyao Takashi, Kanda Yasuharu, Shimizu Ken-ichi	4. 巻 10
2. 論文標題 In-Exchanged CHA Zeolites for Selective Dehydrogenation of Ethane: Characterization and Effect of Zeolite Framework Type	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Catalysts	6. 最初と最後の頁 807 ~ 807
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/catal10070807	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Siddiki S. M. A. Hakim, Rashed Md. Nurnobi, Touchy Abeda Sultana, Jamil Md. A. R., Jing Yuan, Toyao Takashi, Maeno Zen, Shimizu Ken-ichi	4. 巻 11
2. 論文標題 Hydrolysis of amides to carboxylic acids catalyzed by Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Catalysis Science & Technology	6. 最初と最後の頁 1949 ~ 1960
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0CY02230F	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yasumura Shunsaku, Liu Chong, Toyao Takashi, Maeno Zen, Shimizu Ken-ichi	4. 巻 125
2. 論文標題 Lean NOx Capture and Reduction by NH3 via NO+ Intermediates over H-CHA at Room Temperature	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 1913 ~ 1922
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.0c10913	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yasumura Shunsaku, Ide Hajime, Ueda Taihei, Jing Yuan, Liu Chong, Kon Kenichi, Toyao Takashi, Maeno Zen, Shimizu Ken-ichi	4. 巻 1
2. 論文標題 Transformation of Bulk Pd to Pd Cations in Small-Pore CHA Zeolites Facilitated by NO	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 JACS Au	6. 最初と最後の頁 201 ~ 211
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacsau.0c00112	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計1件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 鳥屋尾隆
2. 発表標題 In situ/operando分光を用いた固体触媒研究
3. 学会等名 「低次元系光機能材料研究会」第10回サマーセミナー2021 (招待講演)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------