

令和 6 年 5 月 15 日現在

機関番号：10101

研究種目：国際共同研究加速基金（国際共同研究強化(B））

研究期間：2020～2023

課題番号：20KK0111

研究課題名（和文）Operando ME分光に立脚した固体触媒反応場の設計と創出

研究課題名（英文）Design and creation of catalytic reaction fields using operando ME spectroscopy

研究代表者

鳥屋尾 隆（Toyao, Takashi）

北海道大学・触媒科学研究所・准教授

研究者番号：80775388

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 14,400,000円

研究成果の概要（和文）： Modulation Excitation (ME)法は分光法におけるシグナル/ノイズ(S/N)比を劇的に向上させ、物理・化学現象の動的過程に関与する種を選択的に解析することのできる強力な手法である。本研究では、Operando ME分光を用いた検討を通して、CO₂水素化反応に有効な触媒反応場を設計することを目的とした。より具体的には、150℃程度の低温におけるCO₂/H₂からのメタノール合成に対して、Operando ME分光を適用して反応機構解明及び触媒反応場設計指針の構築を目指した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

Operando ME分光を用いた検討により、CO₂水素化反応、特に、CO₂/H₂からの低温メタノール合成反応に有効な触媒設計を行うにあたって重要な知見が得られた。得られた結果および触媒設計指針を基に、更なる触媒性能の向上と実用化に向けた研究開発を進めることを計画している。また本研究では、反応場での触媒の活性化というより一般性の高いユニークな現象も発見した。CO₂水素化反応のみならず、他の触媒反応や、物質のダイナミクスが関わる幅広い科学分野において本研究成果が活用されると期待できる。

研究成果の概要（英文）： Modulation Excitation (ME) is a powerful method that can dramatically improve the signal/noise (S/N) ratio in spectroscopy and selectively analyze species involved in the dynamic processes of physical and chemical phenomena. It is. The purpose of this study was to design an effective catalytic reaction site for CO₂ hydrogenation reactions through studies using Operando ME spectroscopy. More specifically, we applied Operando ME spectroscopy to methanol synthesis from CO₂/H₂ at a low temperature of about 150℃ with the aim of elucidating the reaction mechanism and establishing guidelines for designing a catalytic reaction field.

研究分野：触媒化学

キーワード：固体触媒 Modulation Excitation 触媒反応場 オペランド分光

1. 研究開始当初の背景

Modulation Excitation (ME)法は分光法におけるシグナル/ノイズ(S/N)比を劇的に向上させ、物理・化学現象の動的過程に関与する種を選択的に解析することのできる強力な手法である。本研究では、このME分光と、触媒動作条件下で触媒の分光学的評価と触媒活性・選択性の測定を同時に行う手法と定義されている *Operando* 観測とを組み合わせることで触媒反応機構研究を行い、触媒反応場の設計指針を確立する。触媒反応としては主に CO₂ の水素化反応を扱う。得られる触媒設計指針に基づいて実触媒を開発するとともに、当該分野の学術基盤を確立する。

2. 研究の目的

本研究では、*Operando* ME 分光を用いた検討を通して、CO₂ 水素化反応に有効な触媒反応場を設計することを目的とした。より具多的には、150 °C 程度の低温における CO₂/H₂ からのメタノール合成に対して、*Operando* ME 分光を適用して反応機構解明及び触媒反応場設計指針の構築を目指した。

3. 研究の方法

触媒反応の実施や *In situ/Operando* ME 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も行った。

4. 研究成果

150 °C 程度の低温における CO₂/H₂ からのメタノール合成反応に有効な TiO₂ 担持 Re 触媒 (Re(3)/TiO₂; Re = 3wt.%) に対して、ME X-ray Absorption Spectroscopy (XAS)測定を行い、Re の酸化状態とその構造変化をリアルタイムで追跡した(Figure 1)。加えて、Ambient Pressure X-ray Photoelectron Spectroscopy (AP-XPS)測定も行い、触媒表面の Re の酸化数を調査した(Figure 2)。これらの実験を行う中で、CO₂/H₂ を交互に系中に導入する過渡応答実験を行う中で、触媒活性が向上するユニークな現象を発見した(Figure 1a)。HAADF-STEM 測定を行ったところ、実験中に Re 種の再分散が起きていることが分かった(Figure 3)。

Diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy (DRIFT)を用いた表面吸着種に関する調査も行った。水素還元前処理後の Re/TiO₂ に CO₂/H₂ 混合ガスを導入すると、メトキシ種およびギ酸塩種に由来する吸収が観測された(Figure 4)。同位体を用いた実験や過渡応答実験等から(Figure 5)、Re/TiO₂ 上での低温メタノール合成はこれらの表面中間体を經由して進行することが示唆された。これら実験結果より、Figure 5e の反応機構を通して本反応が進行していると結論した。

以上の結果は、CO₂/H₂ からの低温メタノール合成反応に有効な触媒設計を行うにあたって重要な知見であり、より良い触媒開発の実現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。

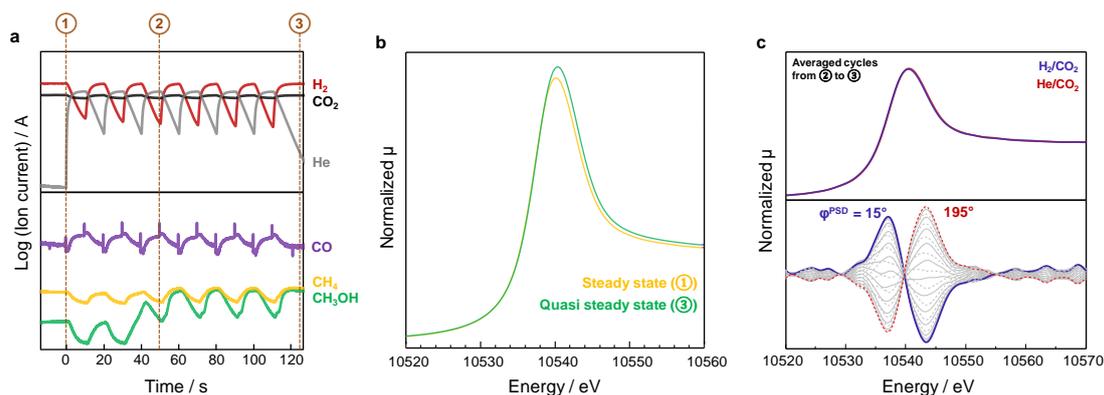


Figure 1 Transient H₂+CO₂ and He+CO₂ experiment. a Corresponding normalized ion current signal from a mass spectrometer. b *operando* Re L₃-edge XANES spectra. c Phase-resolved amplitude spectra from Re L₃-edge XANES: Spectra is within φ^{PSD} = 0-360° at steps of φ^{PSD} = 15°. He balances are used in the CO₂ phase to maintain partial pressure. Reaction conditions: H₂/CO₂ = 3, T = 150 °C, P = 10 bar, F_{total} = 10 Nml min⁻¹.

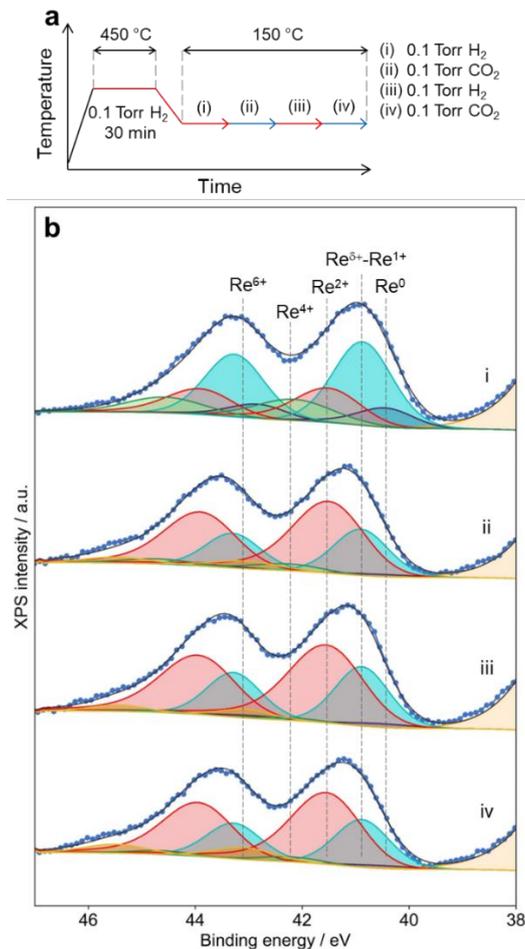


Figure 2 (a) Experimental conditions during the AP-XPS study. (b) Re 4f AP-XPS spectra of Re/TiO₂ under exposure to (i) H₂, (ii) CO₂, (iii) H₂, and (iv) CO₂ at 150 °C. Blue dots: raw spectrum; black line: sum; yellow: Re⁶⁺; green: Re⁴⁺; red: Re²⁺; light blue: Re^{d+}-Re¹⁺; navy: Re⁰; beige: Ti 3p.

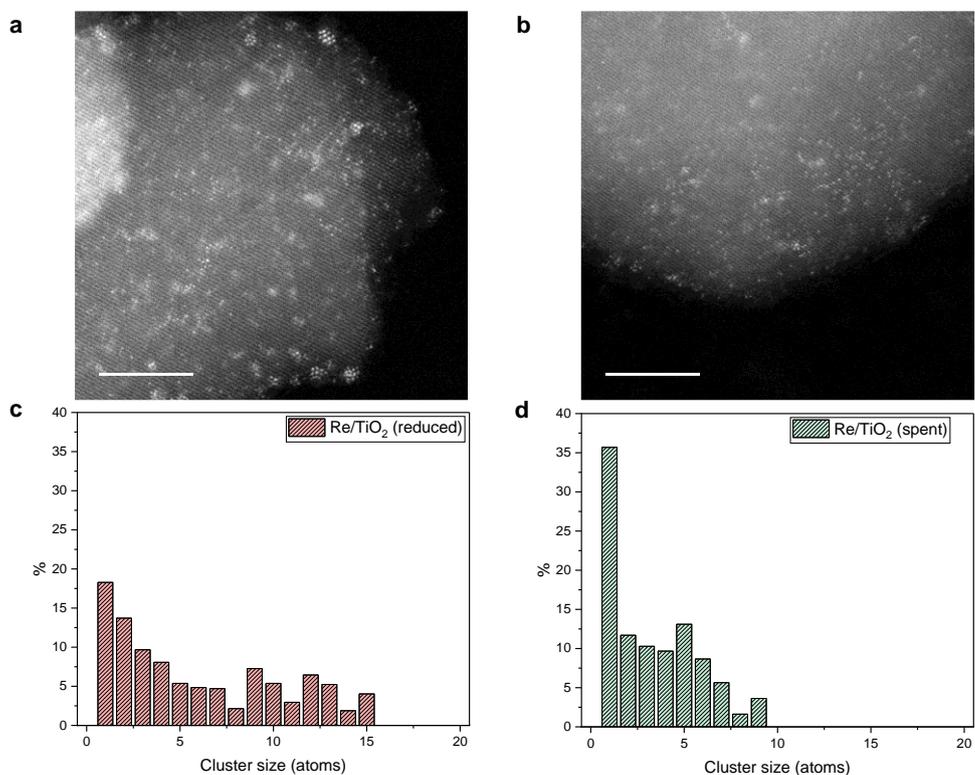


Figure 3 Representative HAADF-STEM images of Re/TiO₂: a after reduction (500 °C in H₂) and b after the transient experiment (150 °C and 10 bar). c Re cluster size distribution of Re/TiO₂ was determined from HAADF-STEM: c after reduction (500 °C in H₂) and d after the transient experiment (150 °C and 10 bar).

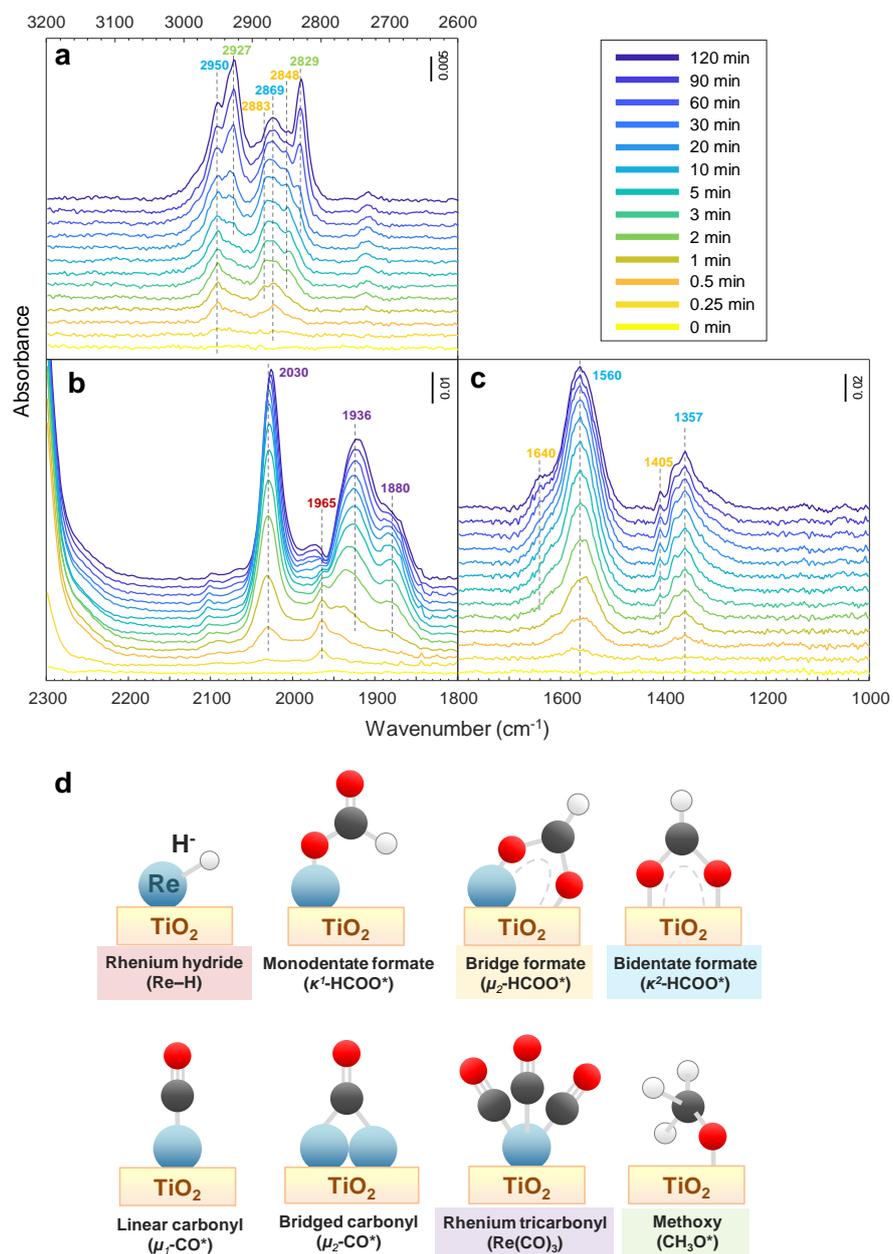


Figure 4 Temporal evolution of surface species obtained by *operando* DRIFTS during the initial phase of the reaction with H_2+CO_2 over pre-reduced 3 wt% Re/TiO_2 . a $\nu(\text{C-H})$ region, b, c $\nu(\text{C-O})$ region, and d structures of relevant surface species. Reaction conditions: 10 mg catalyst, $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 3$, $T = 150\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 10\text{ bar}$, $F_{\text{total}} = 10\text{ NmL min}^{-1}$.

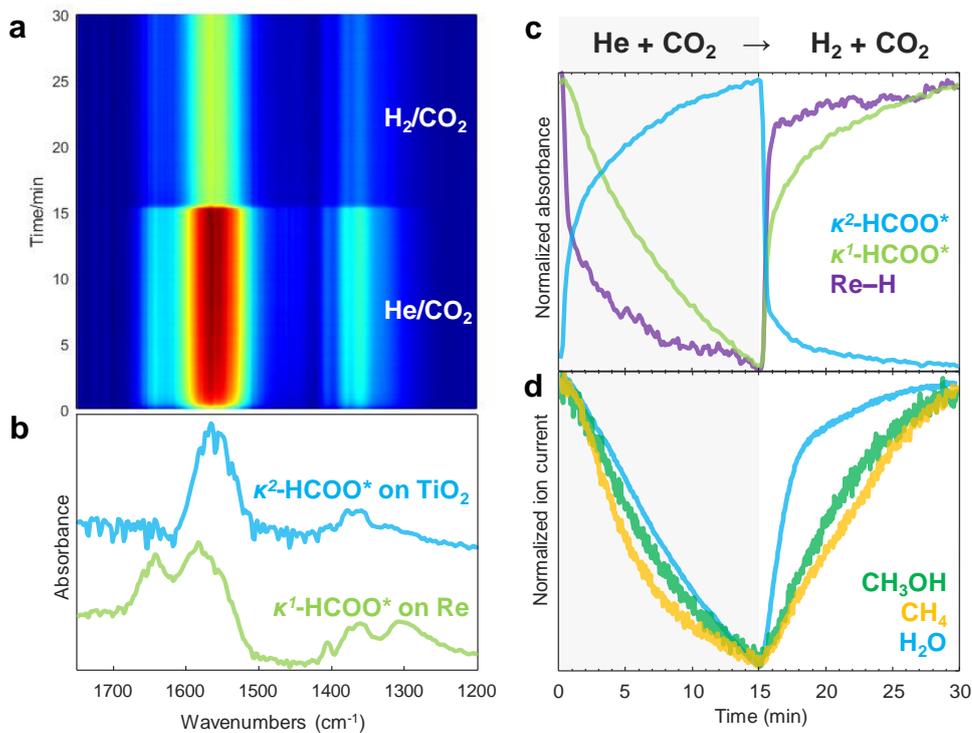


Figure 5 Transient DRIFTS study on CO₂ hydrogenation over 3 wt % Re/TiO₂ catalyst. a Time-resolved DRIFT spectra upon transient concentration perturbation using H₂+CO₂ and He+CO₂ at 150 °C and 10 bar. b Components spectra obtained by multivariate spectral analysis applied on the time-resolved DRIFT spectra. c Concentration profiles of the corresponding components spectra obtained by the multivariate spectral analysis. d Corresponding normalized ion current signal obtained from MS. e Proposed mechanism for CO₂ activation to monodentate formate. Possible dihydride species are shown as monohydride. Reaction conditions: 10 mg catalyst, H₂/CO₂ = 3, T = 150 °C, P = 10 bar, F_{total} = 10 NmL min⁻¹.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Ting Kah Wei, Mine Shinya, Ait El Fakir Abdellah, Du Pengfei, Li Lingcong, Siddiki S. M. A. Hakim, Toyao Takashi, Shimizu Ken-ichi	4. 巻 24
2. 論文標題 The reducibility and oxidation states of oxide-supported rhenium: experimental and theoretical investigations	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 28621 ~ 28631
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2CP04784E	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 Jing Yuan, Wang Gang, Mine Shinya, Kawai Jumpei, Toyoshima Ryo, Kondoh Hiroshi, Zhang Xiaorui, Nagaoka Shuhei, Shimizu Ken-ichi, Toyao Takashi	4. 巻 416
2. 論文標題 Promoting effect of basic metal additives on DeNOx reactions over Pt-based three-way catalysts	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Catalysis	6. 最初と最後の頁 209 ~ 221
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jcat.2022.10.018	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 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 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 該当する
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 NH3-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 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 Jing Yuan, Wang Gang, Ting Kah Wei, Maeno Zen, Oshima Kazumasa, Satokawa Shigeo, Nagaoka Shuhei, Shimizu Ken-ichi, Toyao Takashi	4. 巻 400
2. 論文標題 Roles of the basic metals La, Ba, and Sr as additives in Al ₂ O ₃ -supported Pd-based three-way catalysts	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Catalysis	6. 最初と最後の頁 387 ~ 396
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jcat.2021.06.016	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 Mine Shinya, Yamaguchi Taichi, Ting Kah Wei, Maeno Zen, Siddiki S. M. A. Hakim, Oshima Kazumasa, Satokawa Shigeo, Shimizu Ken-ichi, Toyao Takashi	4. 巻 11
2. 論文標題 Reverse water-gas shift reaction over Pt/MoO _x /TiO ₂ : reverse Mars-van Krevelen mechanism via redox of supported MoO _x	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Catalysis Science & Technology	6. 最初と最後の頁 4172 ~ 4180
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1CY00289A	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 Phongprueksathat Nat, Ting Kah Wei, Mine Shinya, Jing Yuan, Toyoshima Ryo, Kondoh Hiroshi, Shimizu Ken-ichi, Toyao Takashi, Urakawa Atsushi	4. 巻 13
2. 論文標題 Bifunctionality of Re Supported on TiO ₂ in Driving Methanol Formation in Low-Temperature CO ₂ Hydrogenation	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ACS Catalysis	6. 最初と最後の頁 10734 ~ 10750
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.3c01599	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 該当する

〔学会発表〕 計4件 (うち招待講演 3件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 鳥屋尾隆
2. 発表標題 固体触媒を用いた二酸化炭素水素化による低温メタノール合成
3. 学会等名 2022 年度触媒学会「水素の製造と利用に関するシンポジウム」(招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 鳥屋尾隆
2. 発表標題 機械学習を用いたCO2水素化触媒の開発とin situ/operando実験による作用機構調査
3. 学会等名 NanospecFY2022mini (招待講演)
4. 発表年 2022年

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

1. 発表者名 Yuan Jing · Gang Wang · Shinya Mine · Takashi Toyao · Zen Maeno · Shuhei Nagaoka · Ken-ichi Shimizu
2. 発表標題 Roles of Ba on Al2O3-Supported Pd-based Catalyst under Practical Three-Way Catalysis Condition
3. 学会等名 第128回 触媒討論会
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
研究 分担者	前野 禪 (Maeno Zen) (30721154)	北海道大学・触媒科学研究所・特任講師 (10101)	

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
---------	---------