

令和 2 年 5 月 14 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B) (特設分野研究)

研究期間：2017～2019

課題番号：17KT0007

研究課題名(和文) X線吸収分光を用いた触媒反応の遷移状態の観察およびその制御

研究課題名(英文) Observation and control of transition state for catalytic reactions by using X-ray absorption spectroscopy

研究代表者

田中 庸裕 (Tanaka, Tsunehiro)

京都大学・工学研究科・教授

研究者番号：70201621

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)：CO₂の水素化に活性を示すAl₂O₃担持Pt触媒について、SPring-8 BL01B1にてオペランドXAS-DRIFTS測定を実施した。その結果、以下に示すCH₄生成機構を提案した。CO₂はAl₂O₃表面の水酸基に吸着し、さらにPt上で解離したH種によりformate種へと水素化され、これが分解してCOが生成したと考えられる。Pt粒子の表面には生成したCOが吸着し、特に担体との界面のPt種ではCO種とH種が共存していると考えられる。このCO種はH種からPtへの電子供与によりCO伸縮振動の振動エネルギーが弱められており、これがCH₄へと水素化されたと考えられる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

不均一系触媒反応における反応機構を「基質や生成物などの分子の振る舞い」に加えて「触媒自体の構造変化」から速度論的に解釈するため、兵庫県佐用市光都に位置する大型放射光施設SPring-8内のBL01B1にX線吸収スペクトルと赤外吸収スペクトルを同時に測定しながら、触媒反応を観察することができるシステムを構築した。このシステムを用いてAl₂O₃担持Pt触媒上でのCO₂の水素化の反応機構解析を行い、詳細な反応メカニズムを提案した。

研究成果の概要(英文)：We elucidated the active sites for unfavorable CH₄ formation over Al₂O₃-supported Pt catalyst during hydrogenation of CO₂ at ambient pressure, by using a combination of X-ray absorption spectroscopy (XAS) and diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy (DRIFTS) with product analysis (operando XAS-DRIFTS). Bicarbonate species are formed on the Al₂O₃ surface upon adsorption of CO₂ at the surface hydroxyl groups of Al₂O₃. Those bicarbonate species are hydrogenated toward CO by hydrogen spillover from Pt surface as the dissociation sites of H₂. The combined data of XAS and DRIFTS revealed that CO species co-adsorbed with H on the perimeter Pt sites at the interface between Pt particles and Al₂O₃ surface, and then further hydrogenation of those CO species led to the CH₄ formation.

研究分野：触媒化学

キーワード：X線吸収分光 赤外吸収分光 オペランド分光 CO₂の水素化

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

触媒反応の遷移状態を制御するには反応機構に関するアプローチが必須である。反応機構を明らかにするには、最初に各素反応を多様な分光法で明らかにし、触媒サイクルを予想する。次に反応温度を変化させた実験からアレニウスプロットにより見かけの活性化エネルギーを見積もり、基質の分圧を変化させた実験から各次数を得ることが一般的に行われている。結果として、反応機構が明らかとなり、律速段階が特定される。最終的には、この律速段階を解消または速めるような触媒設計を行うという触媒開発の手法をとっている。この研究手法で重要なポイントは反応速度論である。すなわち、基質の消費速度あるいは生成物の生成速度をガスクロマトグラフ (GC) や質量分析計 (MS) でモニターすることが触媒研究の基本であった。一方、近年発展が目覚ましい XAFS を用いれば、触媒活性点の構造変化を、実験室とほぼ同じ反応条件で、平衡に達する前の反応初速度を追跡できるようになった。これは、構造変化の反応速度定数を得られることと同義である。このような触媒活性点側から見た反応速度論解析を展開することにより、触媒反応の遷移状態を観察し、基質側から見た反応速度論解析の結果と比較検討して、その制御を精密化することは挑戦的であり、学術的意義も大きいと考えられる。

2. 研究の目的

本研究の目的は、不均一系触媒反応における反応機構を「基質や生成物などの分子の振る舞い」からではなく「触媒自体の構造変化」から速度論的に解釈することにある。すなわち、*in situ* の時間分解 X 線吸収分光 (以下、XAFS と表記する) によって、触媒反応における触媒活性点の構造変化をマイクロ秒オーダーの時系列で追跡することにより、これまで触媒反応から得ていた反応速度に関する情報 (反応速度論解析) を触媒活性点の構造変化からも獲得しようとする試み (構造変化速度論解析) である。

3. 研究の方法

担持 Pt 触媒は $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$ を前駆体に用い、各種担体 (MgO; JRC-MGO-4, TiO_2 ; ST-01, SiO_2 ; JRC-SIO-9, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$; JRC-SAL-1, Al_2O_3 ; JRC-ALO-7, CeO_2 ; JRC-CEO-2, ZrO_2 ; JRC-ZRO-6) への含浸により調製した。Pt 担持量は 5wt% とし、空气中、673 K で 4 時間焼成した。 Al_2O_3 担持 Pt 触媒については 1, 2, 10, 20 wt% の Pt 担持量についても同様に調製した。得られた試料の Pt 粒子径の評価は、CO 滴定により行った。CO₂ の水素化には触媒 27 mg を用い、5% H₂/He による 773 K、30 分間の還元前処理の後に行った。反応ガス (CO₂; 10%, H₂; 40%, N₂; 0.5%, He; balance) を 50 mL min⁻¹ で流通させ、出口ガスを TCD-GC 及び FID-GC により分析した。特徴的な活性を示した Al_2O_3 、 SiO_2 担持 Pt 触媒について、SPring-8 BL01B1 にてオペランド XAS-DRIFTS 測定を実施した。イオンチャンバーにより Pt L 殻の X 線吸収スペクトルを、MCT 検出器を備えた拡散反射型 FT-IR 分光計 (Vertex 70, Bruker) により赤外吸収スペクトルを測定し、出口ガスをガスクロマトグラフ (490 micro GC, Agilent) により分析した。触媒 27 mg を φ7 mm のディスクに成型し、還元前処理後に反応ガス (CO₂; 10%, H₂; 40%, He; balance) もしくは 10% CO/He または 40% H₂/He を 50 mL min⁻¹ で流通し、303 K 及び 373 K から 773 K までの 100 K 毎に活性試験及び X 線吸収・赤外吸収差スペクトル測定を行った。バックグラウンドスペクトルは He 流通下で各温度において測定した。

4. 研究成果

図 1 に、各種担体上に担持した Pt 触媒上での、773 K での CO₂ の水素化における CO 及び CH₄

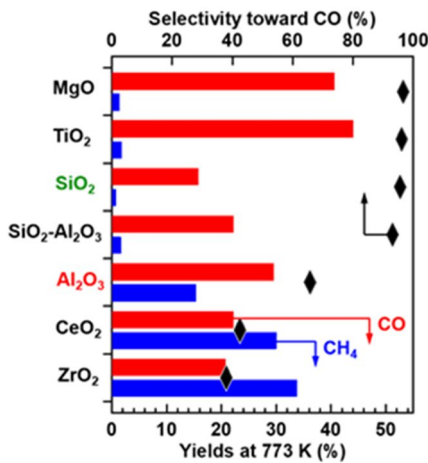


図1 種々の担持Pt触媒上でのCO₂の水素化における生成物収率(下軸, CO; 赤, CH₄; 青)及びCO生成への選択率(上軸).

の生成収率及びCO生成への選択率を示す. MgO, TiO₂, SiO₂及びSiO₂-Al₂O₃を担体に用いると, 高い選択率でCOを生成するのに対し, Al₂O₃, CeO₂, ZrO₂に担持したPt触媒上ではCH₄の生成が認められた. このように, 担体の選択が生成物選択性を大きく左右することが示された.

COのみを生成する試料としてSiO₂担持Pt触媒(Pt/SiO₂)を, CH₄を生成する試料としてAl₂O₃担持Pt触媒(Pt/Al₂O₃)を用い, オペランドXAS-DRIFTS計測を実施した. 下流のガスクロマトグラフから, 573 Kよりも高温においてCH₄が生成することを確認した. さらに, 試料のX線吸収スペクトル及び赤外吸収スペクトルを同時に測定し, 各温度におけるPt種の電子状態及び吸着種をそれぞれ観察した. Pt/Al₂O₃上では, 気相に生成したCO(2050 cm⁻¹から2200 cm⁻¹)及びCH₄(1306 cm⁻¹及び3016 cm⁻¹)に由来する吸収帯が認められた. 一方, Pt/SiO₂上では, COに由来する吸収帯のみが認められた. 1600 cm⁻¹から2100 cm⁻¹にかけてのCO吸着種に関する吸収帯に着目すると, いずれの試料上でも直線型及び架橋型のCO種に由来する吸収が認められた. 直線型のCO種については, Pt/Al₂O₃ではPt/SiO₂に比べて低波数側にブロードな吸収帯を示した. このように, 反応中におけるPt上の吸着種の状態が, 担体の選択によって異なることが示唆された. 一方, Pt L殻のX線吸収スペクトルからPtの電子状態を観察し, 吸着種を定量的に評価した. 図2にPt/Al₂O₃のPt L殻XANESスペクトルを示す. He流通下のスペクトルは吸着種が存在しないPt粒子の電子状態を反映する. 水素化雰囲気下では吸着種の存在によりL₃殻の吸収ピークが高エネルギー側にシフトし, L₂殻の吸収ピークが増大した. これらは, 吸着に伴いPtとCO種またはH種との間に生じた非占有軌道への遷移が加わったためと考えられる. 実際にMansourらの報告に従いXANESスペクトルの吸収断面積からd電子密度を見積もった³⁾. その結果, CH₄が生成するPt/Al₂O₃上では, CO種及びH種が共存していることが示唆された. 一方で, COを選択的に生成するPt/SiO₂に着目すると, 673 Kより高温において, 水素化雰囲気下とCO流通下のd電子密度の差異はほとんど認められなかった. 以上から, SiO₂上のPt表面は主としてCO吸着種が存在していると考えられる.

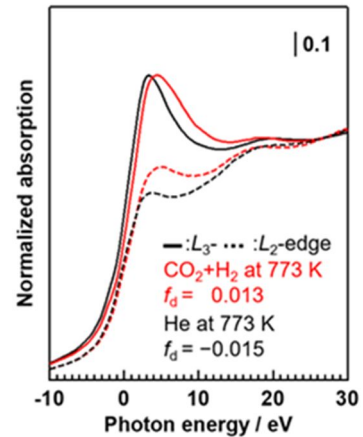


図2 773 Kにて測定したPt/Al₂O₃のPt L₃殻(実線)及びL₂殻(点線)XANESスペクトル. He流通下(黒)及びCO₂の水素化雰囲気下(赤).

Al₂O₃及びSiO₂担体間で最も顕著な差異が認められた673 Kにおける各試料上の直線型及び架橋型CO種の赤外吸収差スペクトルを図3に示す. CO流通下において, Pt/Al₂O₃はPt/SiO₂と比較してブロードな直線型CO種に由来する吸収帯を示した. 低端数側(1980 cm⁻¹)付近のショルダーピークは, Pt粒子とAl₂O₃の界面に存在するPt種上に吸着したCO種の吸収帯に帰属される⁴⁾. 水素化雰囲気下では, Pt/Al₂O₃上の直線型CO種は, CO流通下と比較して低端数側によりブロードな吸収帯を示した. 一般には, 共吸着したH種からの金属種への電子供与によりCO種への逆供与が強まるために, CO伸縮振動の振動エネルギーが弱められたと解釈されている⁵⁾. 高端数側ではピークシフトは認められないため, H種はPt粒子とAl₂O₃の界面のPt種上に存在

すると考えられる。一方で，Pt/SiO₂ではCO吸着量の差異による端数シフトは認められたが，ピークのブロード化は認められなかった。すなわち，水素化雰囲気下においてもSiO₂上のPt表面にはH種があまり存在していないと考えられる。CH₄生成の活性サイトを明らかにするため，異なるPt担持量のPt/Al₂O₃を用い，Pt粒子の粒子サイズがCH₄生成活

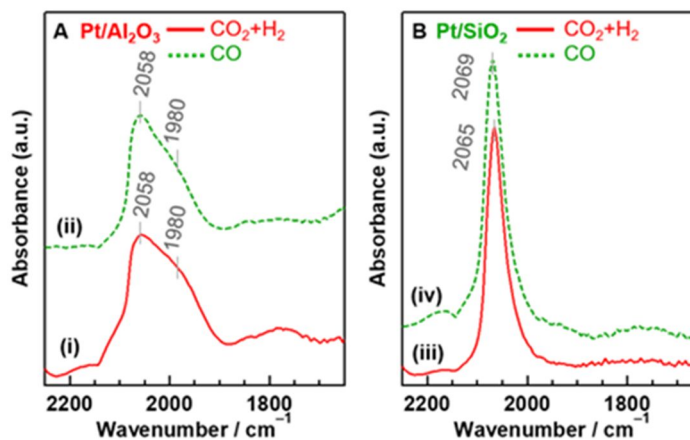


図3 (A)Pt/Al₂O₃及び(B)Pt/SiO₂上での673 Kにおける赤外吸収差スペクトル。CO₂の水素化雰囲気下(実線)及びCO流通下(点線)。

性に与える影響を検討した。種々のPt担持量において，Pt/Al₂O₃上でのCH₄生成収率は，Pt粒子の表面Pt原子数よりも担体との界面に存在するPt原子数とよい相関が認められた。これは，Pt粒子とAl₂O₃の界面がCH₄生成の活性サイトとして機能することを示す結果であると考えている。

以上から，Pt/Al₂O₃上でのCO₂の水素化におけるCH₄生成機構を図3に示す。Pt/Al₂O₃上でのCH₄収率は反応ガス流速に対して負の相関を示したため，気相に生成したCOの逐次的水素化によりCH₄が生成したと考えられる。Al₂O₃表面の水酸基にCO₂が吸着し，さらにPt上で解離したH種によりformate種へと水素化され，これが分解してCOが生成したと考えられる。Pt粒子の表面には生成したCOが吸着し，特に担体との界面のPt種ではCO種とH種が共存していると考えられる。このCO種はH種からPtへの電子供与によりCO伸縮振動の振動エネルギーが弱められており，これがCH₄へと水素化されたと考えられる。以上のように，オペランドXAS-DRIFTS計測を用いて，担持Pt触媒上でのCO₂の水素化におけるCH₄サイトを明らかにした。

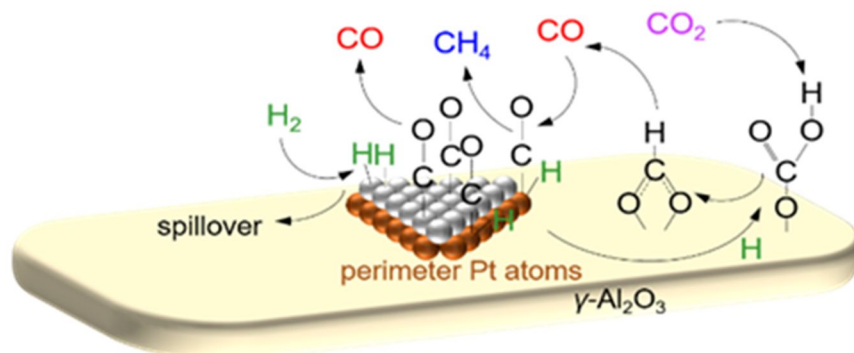


図4 Pt/Al₂O₃上でのCO₂の水素化におけるPt-Al₂O₃界面でのCH₄生成機構。

参考文献

1. W. Wang, S. Wang, X. Ma, J. Gong, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, 40, 3703–3727; Y. Wang, H. Arandiyani, J. Scott, K. Aguey-Zinsou, R. Amal, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2018, 1, 6781–6789.
2. K. Asakura, T. Kubota, W. J. Chun, Y. Iwasa, K. Ohtani, T. Fujikawa, *J. Synchrotron Rad.*, 1999, 6, 439–441.
3. A. Mansour, J. Cook, D. Sayers, *J. Phys. Chem.*, 1984, 88, 2330–2334.
4. D. Ferri, T. Burgi, A. Baiker, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002, 4, 2667–2672.
5. S. Eckle, H. Anfang, R. Behm, *J. Phys. Chem. C*, 2011, 115, 1361–1367.

5. 主な発表論文等

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

1. 著者名 Demizu Akito, Beppu Kosuke, Hosokawa Saburo, Kato Kazuo, Asakura Hiroyuki, Teramura Kentaro, Tanaka Tsunehiro	4. 巻 121
2. 論文標題 Oxygen Storage Property and Chemical Stability of SrFe _{1-x} Ti _x O ₃ ? with Robust Perovskite Structure	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 J. Phys. Chem. C	6. 最初と最後の頁 19358 ~ 19364
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.7b06078	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 Asakura Hiroyuki, Kawamura Naomi, Mizumaki Masaichiro, Nitta Kiyofumi, Ishii Kenji, Hosokawa Saburo, Teramura Kentaro, Tanaka Tsunehiro	4. 巻 33
2. 論文標題 A feasibility study of “range-extended” EXAFS measurement at the Pt L ₃ -edge of Pt/Al ₂ O ₃ in the presence of Au ₂ O ₃	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Analytical Atomic Spectrometry	6. 最初と最後の頁 84 ~ 89
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c7ja00309a	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 Asakura Hiroyuki, Hosokawa Saburo, Ina Toshiaki, Kato Kazuo, Nitta Kiyofumi, Uera Kei, Uruga Tomoya, Miura Hiroki, Shishido Tetsuya, Ohyama Junya, Satsuma Atsushi, Sato Katsutoshi, Yamamoto Akira, Hinokuma Satoshi, Yoshida Hiroshi, Machida Masato, Yamazoe Seiji, Tsukuda Tatsuya, Teramura Kentaro, Tanaka Tsunehiro	4. 巻 140
2. 論文標題 Dynamic Behavior of Rh Species in Rh/Al ₂ O ₃ Model Catalyst during Three-Way Catalytic Reaction: An Operando X-ray Absorption Spectroscopy Study	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 176 ~ 184
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.7b07114	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 -

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Soichi KIKKAWA, Kentaro TERAMURA, Hiroyuki ASAKURA, Saburo HOSOKAWA, Tsunehiro TANAKA
2. 発表標題 High catalytic activity of isolated Pt atoms of Ni-Pt alloy for CO ₂ hydrogenation
3. 学会等名 The 8th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT8) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 吉川聡一, 寺村謙太郎, 朝倉博行, 細川三郎, 田中庸裕
2. 発表標題 In-situ XAFS を用いた担持 Pt ナノ粒子の還元機構の解明
3. 学会等名 第21回 XAFS討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 吉川聡一, 寺村謙太郎, 朝倉博行, 細川三郎, 田中庸裕
2. 発表標題 Niに囲まれた孤立Pt種上でのCO ₂ の水素化
3. 学会等名 第122回触媒討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Soichi KIKKAWA, Kentaro TERAMURA, Hiroyuki ASAKURA, Saburo HOSOKAWA, Tsunehiro TANAKA
2. 発表標題 CO ₂ hydrogenation over isolated Pt atoms of Ni-Pt alloy
3. 学会等名 Osaka-kansai International Symposium on Catalysis (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 KIKKAWA, Soichi; TERAMURA, Kentaro; ASAKURA, Hiroyuki; HOSOKAWA, Saburo; TANAKA, Tsunehiro
2. 発表標題 CO ₂ hydrogenation over isolated Pt atoms surrounded by Ni atoms in Ni-Pt alloy catalyst
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 田中庸裕
2. 発表標題 貴金属使用量減量を指向した自動車排ガス浄化触媒
3. 学会等名 第28回グリーンケミストリーフォーラム（招待講演）
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 小貫哲雄，朝倉博行，細川三郎，寺村謙太郎，田中庸裕
2. 発表標題 Cu-Ni合金触媒を用いた三元触媒反応に対する酸素濃度依存性
3. 学会等名 第120回触媒討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 朝倉博行，細川三郎，寺村謙太郎，田中庸裕
2. 発表標題 Operando XAFS による三元触媒反応中の Rh/Al ₂ O ₃ モデル触媒における Rh 種の動的挙動
3. 学会等名 第120回触媒討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 田中庸裕
2. 発表標題 貴金属使用量減量を指向した自動車排ガス浄化触媒
3. 学会等名 「自動車排気触媒システムの多様性への対応」シンポジウム（招待講演）
4. 発表年 2017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
連携研究者	寺村 謙太郎 (Teramura Kentaro) (80401131)	京都大学・工学研究科・准教授 (14301)	
連携研究者	細川 三郎 (Hosokawa Saburo) (90456806)	京都大学・実験と理論計算科学のインタープレイによる触媒・電池の元素戦略研究拠点ユニット・特定准教授 (14301)	
連携研究者	朝倉 博行 (Asakura Hiroyuki) (40631974)	京都大学・実験と理論計算科学のインタープレイによる触媒・電池の元素戦略研究拠点ユニット・特定講師 (14301)	