

令和 5 年 6 月 9 日現在

機関番号：32613

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02518

研究課題名（和文）卑金属ヒドリドを基盤とする高機能アルカン脱水素触媒の開発と学理の構築

研究課題名（英文）Development of non-noble metal-hydride catalysts for alkane dehydrogenations

研究代表者

前野 禅（Maeno, Zen）

工学院大学・先進工学部・准教授

研究者番号：30721154

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,600,000円

研究成果の概要（和文）：表面ヒドリド種やバルク水素化物の優れたアルカン脱水素触媒作用の開拓に成功した。エタン脱水素反応に有効なゼオライト内In及びGaヒドリド触媒を開発し、その局所構造が反応選択性と耐久性に密接に関わることを明らかにした。H₂流通下での還元的固相イオン交換では、活性な金属ヒドリド錯体種をその場合成できる利点がある。プロパン脱水素反応においては、バルク金属水素化物が既往の工業触媒系よりも低い活性化障壁で反応を促進することが分かった。触媒寿命が短いなど問題点を抱えているが、これらの解決により水素化物を基盤とする新たなアルカン脱水素用固体触媒の開発が期待される。

研究成果の学術的意義や社会的意義

貴金属ナノ粒子触媒による高効率水素化・脱水素反応において、CaH₂などの水素化物が触媒担体として有効である例がいくつか報告されてきた。しかしながら、金属水素化物自体の脱水素能を網羅的に検討した研究は例がなく、機能発現因子・メカニズムの解明や触媒設計指針の提案まで行った例はなかった。本研究の達成により、触媒合成を含めた資源有効利用を実現する革新的脱水素プロセスの開発につながるだけでなく、表面金属ヒドリドや水素化物を基盤とする触媒科学の学理の構築に貢献しうる。

研究成果の概要（英文）：We developed zeolite-encapsulated 13 group metal hydride catalysts for selective ethane dehydrogenation. Their local structures and relationship with selectivity/durability, and the effect of different zeolite framework were elucidated. We also studied the propane dehydrogenation catalysis of group 3 and 4 metal hydrides. Hydrogen vacancies were involved in the propane dehydrogenation using bulk metal hydrides.

研究分野：触媒化学

キーワード：金属水素化物 表面ヒドリド 水素欠陥 低級アルカン 非酸化的脱水素

1. 研究開始当初の背景

資源の枯渇が懸念されている現代社会において、限りある資源や元素に依存しない化学プロセスの構築に資する触媒開発が切望されている。アルカンの脱水素反応は、シェールガスに含まれる低級アルカンからのオレフィン製造や有機ハイドライドによる水素貯蔵・輸送の基盤技術となる重要な物質変換である。これまで、貴金属である Pt 系触媒が主に应用されているが、コーク生成による選択性の低下や触媒の失活を伴う。また、吸熱反応である脱水素においては、高温での耐久性も求められるが、金属種の凝集・シンタリングによる失活も問題である。高活性・高選択性・高耐久性を有する触媒が求められており、卑金属元素を用いた触媒開発によりこの課題を解決できれば、枯渇性資源・希少元素の利用から脱却する革新的化学プロセスの構築につながる。

本研究では、『卑金属の水素化物・ヒドリド種を基盤としたアプローチ』により、上記課題を解決する触媒の開発を目指す。固体触媒表面上の金属ヒドリド(以下、表面金属ヒドリド)は、古くから脱水素反応の中間体や活性点として考えられているが、一般に不安定なため検出及び構造解析が難しい。故に、触媒機能やその駆動原理も未だ解明されていない部分が多く、特に高温が必要な脱水素反応においては未開拓である。申請者は、2018 年から典型金属・卑金属元素を導入したゼオライトによるメタン・低級アルカン活性化に取り組んでおり、インジウム(In)やガリウム(Ga)の酸化物クラスターの合成・微細構造解析と室温での CH₄ 活性化を検討していた。上記研究にて、ゼオライト内への導入時(還元的イオン交換)の In 種の酸化挙動を *in situ* 分光法で詳細に調べている過程で、500°C 以上での H₂ 処理によりゼオライト内に In ヒドリド種が生成することを見つけた。通常、In ヒドリド錯体は不安定であり容易に分解することが知られており、ゼオライト特有の現象であった。また、H₂ 処理後の In ゼオライト触媒がエタン脱水素反応に優れた耐久性を示す知見を得ていた。上述の背景と申請者の知見に基づき、『高活性な卑金属元素の金属ヒドリド種を規則性担体上に設計することで、高活性・高選択性・高耐久性を示す触媒を開発する』ことを考えた。

2. 研究の目的

本研究の目的は、『卑金属元素の水素化物・表面ヒドリド種の設計により、アルカン脱水素反応に有効な新規固体開発すること』である。本研究の達成は、触媒合成を含めた資源有効利用を実現する革新的脱水素プロセスの開発につながるだけでなく、表面金属ヒドリドを基盤とする触媒科学の学理の構築に貢献しうる。

3. 研究の方法

具体的には、『見出している In ヒドリド種のアルカン脱水素能について、構造活性相関と反応機構を明らかにして、設計指針を導出すること』、『網羅的な検討により、卑金属水素化物・ヒドリド種のアルカン脱水素能を見出すこと』、『創出した指針に基づき優れた高機能水素化物触媒を開発することで、設計指針を実証すること』を行った。

4. 研究成果

4 - 1. ゼオライト内 In ヒドリド錯体種の生成と触媒能

ゼオライトは結晶性の多孔質材料であり、触媒を含めて幅広い分野で利用されている。金属・酸化物表面とは異なり、構造が規定されたイオン交換サイト(以下、Al サイト)を細孔内に有するため、特異な金属錯体種が生成する。これまでに Ga、Zn などのヒドリド種の報告はあるものの、我々が知る限り In ヒドリド種の報告例はなかった。In 導入ゼオライトのメタン活性化能は馬場らや菊池らによって明らかにされ、Al サイト上の In⁺や[InO]⁺が活性種として提案されている。一方で、アルカン脱水素反応はほとんど検討されてこなかった。Ga 導入ゼオライトよりも初期活性が低いことが理由であったと思われる。また、*in situ* 分光測定の研究例もほとんどなく、活性種の局所構造についても未解明な部分が多く残されていた。

我々は、まず初めに In 導入 CHA ゼオライト(In-CHA)を用いて、*in situ* 分光測定と理論計算によりゼオライト内 In 種の局所構造を調査した。ゼオライト内への In 種の導入は一般的な液相イオン交換反応では難しい。In₂O₃ を担持した CHA ゼオライト(In₂O₃/CHA)を高温 H₂ 雰囲気中で処理する固相イオン交換反応により調製した(図 1a)。500 °C、H₂ 気流下にて、固相イオン交換反応中の *in situ* In K 殻 XAS 測定を行ったところ、In₂O₃ の還元により吸収端が低エネルギー側へ大きくシフトし、EXAFS 領域の振動は極めて小さくなった(図 1b)。同様の現象は同族の Ga 導入ゼオライトの *in situ* XAS 測定でも観測されており、Iglesia らは Ga ヒドリド種の生成を示唆すると

論じている。高温 H₂ 処理後の In-CHA の *in situ* FTIR 測定を検討したところ、In-H 結合の伸縮振動に由来するバンドが 1720 cm⁻¹ 付近に観測され、振動数計算からは Al サイト上の [InH₂]⁺ の対称伸縮振動に帰属できた (図 1c)。さらに、H-D 交換反応などの同位体実験を詳細に行うことで、ゼオライト内

図 1. In 導入ゼオライトの合成と In ヒドリド種の局所構造解析

In ヒドリド種の存在を初めて明らかにした。TPR 測定から求まる固相イオン交換中の H₂ 消費量と In 担持量の関係から、全 In 種の大半は In⁺として存在し、ヒドリド種として存在する In 種はごく一部であることが分かった。

InH₃ は In-H 結合が弱く、同族の Ga, Al ヒドリド錯体よりも不安定なため、分子間反応によって容易に分解し、高い配位子を導入しても 200 °C 以下で熱分解する。一方、見出したゼオライト内 In ヒドリド種は 200 °C で真空処理を行っても安定に存在する。この特異な安定性を検討するために、Al サイト上 In⁺からの [InH₂]⁺生成及び [InH₂]⁺からの H₂ 脱離について遷移状態計算を行った (図 1d)。[InH₂]⁺は In⁺よりも熱力学的には不安定であるが、H₂ 脱離の活性化障壁は非常に高く、速度論的に安定化されていることが示唆された。ゼオライト細孔によりヒドリド種が site isolation され、高温でも安定に存在するものと考えられる。

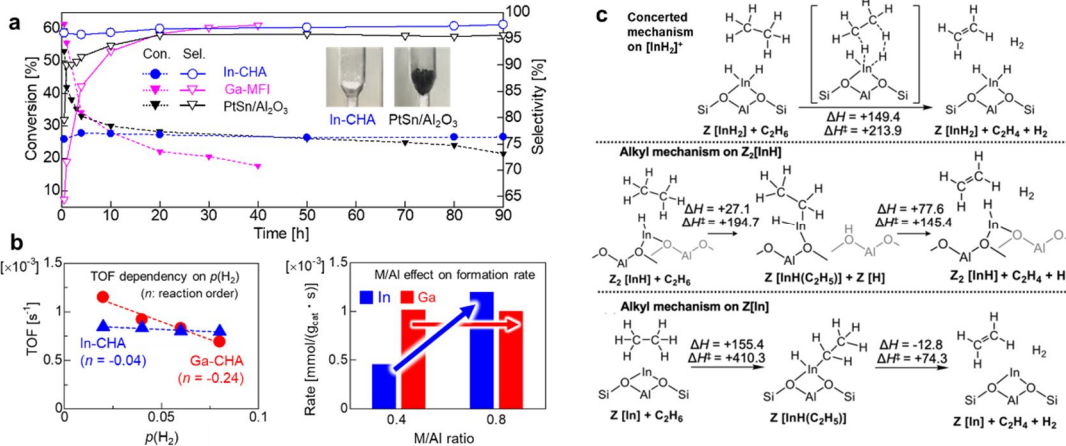
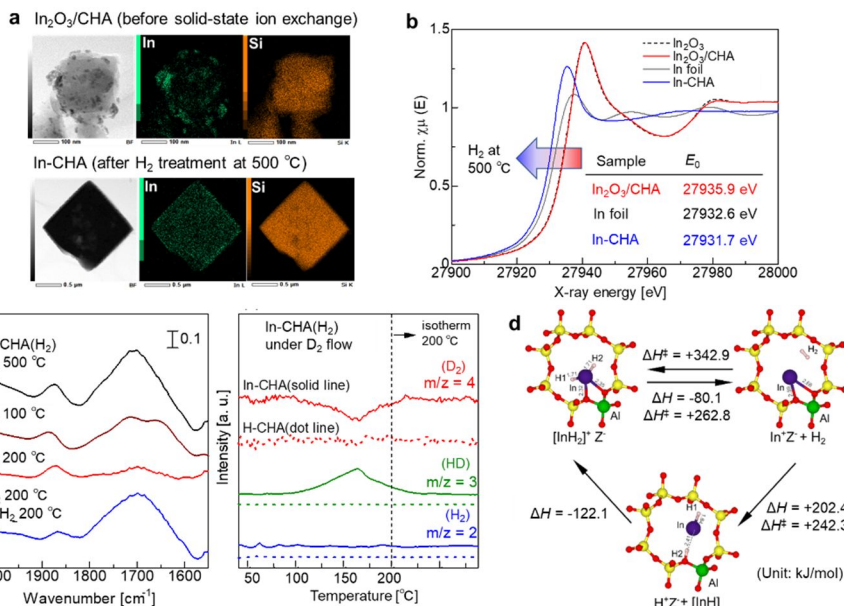


図 2. In 導入ゼオライトによるエタン脱水素反応とその速度論および反応機構解析

見出した In ヒドリド種の触媒作用を調べるために、In-CHA を含む種々の触媒を用いてエタン脱水素反応を検討した。In-CHA は反応初期から高いエチレン選択性を示し、90 時間以上の長時間反応においても転化率は全く低下しなかった (図 2a)。一方、Ga, Zn 導入ゼオライトや PtSn 合金系触媒は、In-CHA より高い初期転化率を示すものの、コーク生成により初期エチレン選択性は非常に低い。反応時間の延長に伴い活性は低下し、最終的には In-CHA の転化率を下回る。In-CHA は高選択的にエタン脱水素反応を促進し、極めて優れた耐久性を有することを特徴とする。

アルカン脱水素反応に古くから利用されてきた Ga 導入 MFI ゼオライト (Ga-MFI) では、モノヒドリド種 ([GaH]²⁺) とジヒドリド種 ([GaH₂]⁺) の両方が生成する。反応速度の H₂ 分圧依存性及び Ga/Al 依存性などの速度論的検討と遷移状態計算から、Ga⁺よりも高活性であることやどちらが主活性点であるか議論されてきた。本研究において In-及び Ga-CHA を比較したところ、異なる H₂ 分圧依存性 M/Al 依存性 (M = In, Ga) を示し、それぞれジヒドリド種 ([InH₂]⁺) 及びモノヒドリド種 ([GaH]²⁺) が活性点であることが示唆された (図 2b)。また、Eyring プロットから In-CHA による脱水素反応の活性化障壁の値は 236 kJ/mol と見積もられ、[InH₂]⁺ 上でのエタンの C-H 結合開裂の活性化障壁の理論値 (213.9 kJ/mol) と近い値であった (図 2c)。一方、In⁺ の場合の活性化障壁の理

論値はこれらの値よりも非常に高く (> 400 kJ/mol), $[\text{InH}_2]^+$ が活性点であると結論付けた。

触媒表面の Brønsted 酸点はカルボカチオン種の生成を経由しながらコーク生成を促進し、選択性の低下や失活を引き起こす。上記遷移状態計算において、ジヒドリド種上でのエタン脱水素では酸点やカルボカチオン種が生成しない (図 2c)。一方、モノヒドリド種上の C-H 結合開裂では酸点やカルボカチオン種が生成し、その後の素過程の活性化障壁が比較的高いことが示唆された。ジヒドリド種が活性点として機能することで、反応中に *in situ* 生成しうる酸点が少ないため、コーク生成が抑制され、In-CHA の優れた選択性と耐久性が発現したと考えられる。

4 - 2 . ゼオライト内 Ga ヒドリド種の構造制御による高機能触媒の開発

上述した通り、ヒドリド種の局所構造が反応選択性やコーク生成抑制に関わることがわかった。一方で、実験からは Ga 導入ゼオライトの方が In より高活性であり、Ga ヒドリド種の方が高活性であることが示唆された。Ga ヒドリド種の局所構造をジヒドリド種に制御できれば、高活性と高選択性を両立した触媒の開発が期待される。

モノヒドリド種の形成には Al サイトが 2 つ必要であるのに対し、ジヒドリド種では必要な Al サイトは 1 つである。Ga 導入量の増大により、1 つの Al サイトで安定化できる $[\text{GaH}_2]^+$ が優先して生成すると考えられる。低活性な Ga^+ も生成するが、触媒表面の酸点の減少によりコーク生成抑制につながる。固相イオン交換時の Ga/Al 及び H_2 処理温度を詳細に検討することで、ゼオライト内 Ga ヒドリド種の構造制御を試みた。

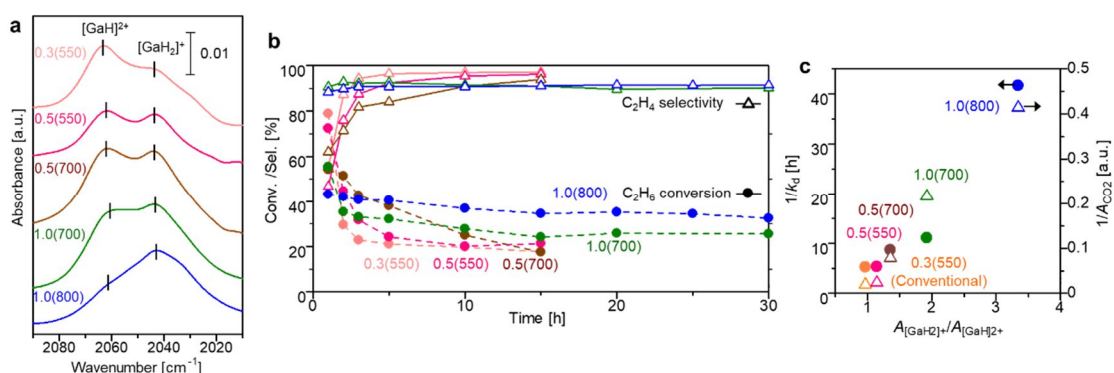


図 3. 種々の条件で調製した Ga 導入ゼオライト内に生成するヒドリド種の構造解析、エタン脱水素反応、およびヒドリド種生成比が触媒活性に与える影響

既報の Ga-MFI の研究は、低担持量 ($\text{Ga}/\text{Al} < 0.5$) あるいは約 500–600 °C での H_2 処理での調製が大半であった。既報に近い $\text{Ga}/\text{Al} = 0.3$, 550 °C で調製した Ga-MFI-0.3(550) では、 $[\text{GaH}]^{2+}$ が主に生成した (図 3a)。しかしながら、未反応の Ga 酸化物種 (GaO_x) 及び酸点が多く残存し、固相イオン交換反応が十分に進行していないことが分かった。 H_2 処理温度を 700 °C まで上げると固相イオン交換が促進され、 GaO_x 及び酸点の減少とともに $[\text{GaH}_2]^+$ の比率が増大した。担持量を $\text{Ga}/\text{Al} = 0.5, 1.0$ と段階的に増やすと、 $[\text{GaH}_2]^+$ の比率はさらに増大するが、700 °C では完全には GaO_x が消失しない。最終的には H_2 処理温度を 800 °C まで上げるとほぼすべての Ga 種がイオン交換され、Ga-MFI-1.0(800) では $[\text{GaH}_2]^+$ が主に観測された (図 3a)。

従来条件で調製した Ga-MFI-0.3(550) はエタン脱水素反応において高い初期転化率を示したが、初期エチレン選択性は非常に低く、数時間で失活した。一方、今回開発した高担持量 Ga-MFI-1.0(800) は優れた選択性を示し、反応時間を延長しても転化率の大幅な低下は見られなかった (図 3b)。最適化した反応条件下において、エチレン生成速度は 72.1 mmol/(g·h) まで達し、既報の非 Pt 系触媒の中で最も高い値であった。

各 Ga-MFI の失活速度の逆数及びコーク生成量の逆数をそれぞれ耐久性及びコーク生成抑制の指標とし、 NH_3 吸着実験から求まる酸量との相関関係を調べた。低・中担持量の Ga-MFI においては酸量の減少に伴い、コーク生成が抑制され耐久性が向上しているが、同程度の酸量を有する Ga-MFI-1.0(700) と 1.0(800) の間では大きな差があり、高担持量 Ga-MFI においては酸量だけでは優れた耐久性を説明できなかった。一方、IR ピーク面積値から規定した $[\text{GaH}_2]^+$ の比率 ($[\text{GaH}_2]^+ / [\text{GaH}]^{2+}$) に対してプロットすると、高担持量 Ga-MFI を含めて良い相関関係が見られた (図 3c)。Ga-MFI-1.0(800) の優れた耐久性は、Ga 導入量の増大により酸量が減少したことだけではなく、Ga ヒドリド種の構造を $[\text{GaH}_2]^+$ に制御したことにも起因することが示された。また、見かけの活性化障壁の値は高担持量及び低担持量 Ga-MFI で大きな違いはなく、また In-CHA の場合の値を大きく下回った。以上のことより、 $[\text{GaH}_2]^+$ は $[\text{GaH}]^{2+}$ と同等の触媒活性を有し、かつ、 $[\text{InH}_2]^+$ と同様に高選択的に反応を促進することが示唆された。

4 - 3 . バルク金属水素化物のアルカン脱水素触媒作用

金属水素化物の触媒研究は、1920-50 年代に CaH_2 や BaH_2 の水素化・脱水素触媒作用¹³⁾ が報告されて以降、近年まで報告例がほとんどなかった。ごく最近になり、金属水素化物や格子水素を有する複合アニオン化合物が、アンモニア合成に有効な触媒あるいは担体として機能すること

が報告され、その機能発現機構が明らかにされてきている¹⁴⁾。一方で、金属水素化物の脱水素触媒作用に関する研究は我々の知る限り最近の報告例はない。

我々は、ゼオライト内 In, Ga ヒドリド種がアルカン脱水素反応の活性点として機能し、優れた活性や耐久性を示したことから、バルク金属水素化物のアルカン脱水素触媒作用の探索を開始した。初めにアンモニア合成に活性を示すことが報告されている TiH₂ を用いて、比較的低温である 450 °C にてプロパン脱水素反応を検討した。TiH₂ は脱水素反応を促進し、ボールミル(BM) 処理により比表面積を増大させると、プロピレン生成速度も増大した。高温でのプロパン脱水素反応の触媒として報告されている TiO₂ は低温条件では低活性であり、TiN は活性をほとんど示さなかったことから、水素化物が特異的に低温でプロパン脱水素反応を促進できることが分かった。

この結果を受けて、第 3 および 4 族金属水素化物のプロパン脱水素能を網羅的に検討した。ScH₂, YH₃, LaH₃ の 3 族金属水素化物は、TiH₂, ZrH₂, HfH₂ の第 4 族金属水素化物より高い収率を示すことがわかった(図 4a)。収率を増加させるために、一連の金属水素化物を BM 処理で粉碎して脱水素反応に用いたところ、LaH₃ が最も良いプロピレン収率を与え、比表面積で規格化した生成速度でも最も良い値であった。酸化物系触媒の中で優れた触媒の一つである ZrO₂ を含む第 3, 4 族金属酸化物を同様の反応条件で比較したところ、いずれの元素についても対応する金属水素化物よりも低い収率と生成速度を示した。一連の金属水素化物を用いたプロピレン生成速度の温度依存性をプロットし、見かけの活性化障壁を比較した。第 3 族金属水素化物の活性化障壁の値は第 4 族金属水素化物よりも低く、上述の反応結果と矛盾しない結果であった(図 4b)。LaH₃ で最も低い値(35 kJ/mol)を示し、同様の条件で PtSn 系及び CrOx 系と比べても低い値であった(それぞれ 74 および 94 kJ/mol)であった(図 4c)。これらは第 3 および 4 族の金属水素化物のプロパン脱水素触媒としての可能性を示す結果である。

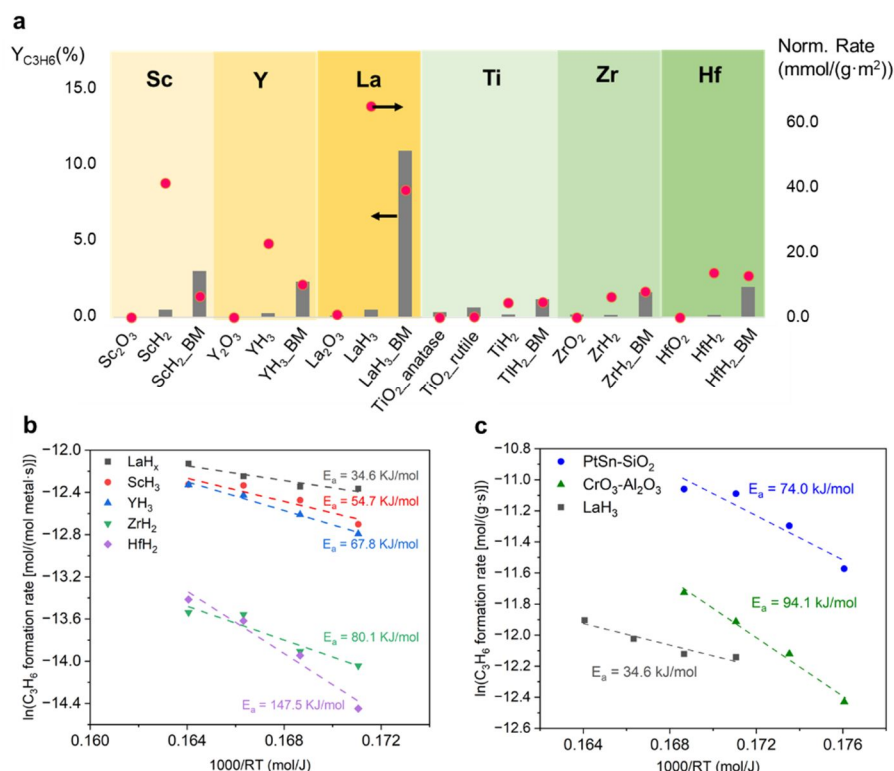


図 4. 第 3,4 族金属水素化物を用いたプロパン脱水素反応の初期活性の比較とアレニウスプロットによる活性化障壁の推定

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計22件（うち査読付論文 20件／うち国際共著 1件／うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Mine Shinya, Ting Kah Wei, Li Lingcong, Hinuma Yoyo, Maeno Zen, Siddiki S. M. A. Hakim, Toyao Takashi, Shimizu Ken-ichi	4. 巻 126
2. 論文標題 Experimental and Theoretical Investigation of Metal-Support Interactions in Metal-Oxide-Supported Rhenium Materials	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 4472 ~ 4482
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.2c00955	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 Li Lingcong, Miyazaki Shinta, Yasumura Shunsaku, Ting Kah Wei, Toyao Takashi, Maeno Zen, Shimizu Ken-ichi	4. 巻 12
2. 論文標題 Continuous CO ₂ Capture and Selective Hydrogenation to CO over Na-Promoted Pt Nanoparticles on Al ₂ O ₃	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Catalysis	6. 最初と最後の頁 2639 ~ 2650
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.1c05339	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, Jing Yuan, Mukaiyama Takumi, Takao Motoshi, Maeno Zen, Shimizu Ken-ichi, Takigawa Ichigaku, Toyao Takashi	4. 巻 51
2. 論文標題 Machine Learning Analysis of Literature Data on the Water Gas Shift Reaction Toward Extrapolative Prediction of Novel Catalysts	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 269 ~ 273
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.210645	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 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/MoO _x /TiO ₂ and Zeolite Catalyst Using CO ₂ and H ₂	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 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 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 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, Wen Yuxiang, Toyao Takashi, Kanda Yasuharu, Shimizu Ken-ichi, Maeno Zen	4. 巻 51
2. 論文標題 Propane Dehydrogenation Catalysis of Titanium Hydrides: Positive Effect of Hydrogen Co-feeding	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 88 ~ 90
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.210577	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 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 γ -Al ₂ O ₃	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 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, Toyao Takashi, Maeno Zen, Shimizu Ken-ichi	4. 巻 11
2. 論文標題 Lean NO _x Reduction by In-Situ-Formed NH ₃ under Periodic Lean/Rich Conditions over Rhodium-Loaded Al-Rich Beta Zeolites	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Catalysis	6. 最初と最後の頁 12293 ~ 12300
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.1c03396	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, Ueda Taihei, Ide Hajime, Otsubo Katsumasa, Liu Chong, Tsunoji Nao, Toyao Takashi, Maeno Zen, Shimizu Ken-ichi	4. 巻 23
2. 論文標題 Local structure and NO adsorption/desorption property of Pd ²⁺ cations at different paired Al sites in CHA zeolite	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 22273 ~ 22282
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1CP02668B	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 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 ₃ -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 Hinuma Yoyo, Mine Shinya, Toyao Takashi, Maeno Zen, Shimizu Ken-ichi	4. 巻 23
2. 論文標題 Surface activation by electron scavenger metal nanorod adsorption on TiH ₂ , TiC, TiN, and Ti ₂ O ₃	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 16577 ~ 16593
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1CP02068D	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/MoOx/TiO2: reverse Mars-van Krevelen mechanism via redox of supported MoOx	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 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 Kubota Hiroe, Liu Chong, Amada Takehiro, Kon Kenichi, Toyao Takashi, Maeno Zen, Ueda Kakuya, Satsuma Atsushi, Tsunoji Nao, Sano Tsuneji, Shimizu Kenichi	4. 巻 -
2. 論文標題 In situ/operando spectroscopic studies on NH3-SCR reactions catalyzed by a phosphorus-modified Cu-CHA zeolite	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Catalysis Today	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cattod.2020.07.084	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 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 TiO2	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 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 Nb2O5	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, 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 該当する

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 Maeno Zen, Yasumura Shunsaku, Wu Xiaopeng, Huang Mengwen, Liu Chong, Toyao Takashi, Shimizu Ken-ichi	4. 巻 142
2. 論文標題 Isolated Indium Hydrides in CHA Zeolites: Speciation and Catalysis for Nonoxidative Dehydrogenation of Ethane	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 4820 ~ 4832
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.9b13865	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 Huang Mengwen、Maeno Zen、Toyao Takashi、Shimizu Ken-ichi	4. 巻 411-412
2. 論文標題 Ga speciation and ethane dehydrogenation catalysis of Ga-CHA and MOR: Comparative investigation with Ga-MFI	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Catalysis Today	6. 最初と最後の頁 113824 ~ 113824
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cattod.2022.06.039	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 Mengwen Huang、Yasumura Shinsaku、Toyao Takashi、Shimizu Ken-ichi、Maeno Zen	4. 巻 25
2. 論文標題 In- and Ga-oxo clusters/hydrides in zeolites: speciation and catalysis for light-alkane activations/transformations	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 10211 ~ 10230
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D3CP00478C	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22件 (うち招待講演 5件 / うち国際学会 3件)

1. 発表者名 前野 禅
2. 発表標題 規則性ナノ空間に着目した触媒研究
3. 学会等名 触媒学会若手会「第 32 回フレッシュマンゼミナール」(招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 宮崎真太・呉子陽・鳥屋尾 隆・前野 禅・清水 研一
2. 発表標題 連続的CO2吸蔵・還元的有効利用に向けた二元機能触媒の開発
3. 学会等名 第10回 JACI/GSCシンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 宮崎真太・鳥屋尾 隆・前野 禪・清水 研一
2. 発表標題 CO ₂ 吸蔵・水素化による選択的CO生成反応に有効な固定化Pt触媒の開発
3. 学会等名 第128回 触媒討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 前野禪・安村駿作・鳥屋尾隆・清水研一
2. 発表標題 インジウム交換ゼオライト触媒による選択的エタン脱水素反応
3. 学会等名 第128回 触媒討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 窪田博愛・峯真也・鳥屋尾隆・前野禪・清水 研一
2. 発表標題 In situ分光・電子顕微鏡を用いた銀アルミナ触媒上のアンカーサイトの研究
3. 学会等名 第128回 触媒討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Gang Wang・Yuan Jing・Takashi Toyao・Zen Maeno・Xiaorui Zhang・Shuhei Nagaoka・Ken-ichi Shimizu
2. 発表標題 Effect of Oxygen Storage Materials on the Performance of Pt-based Three-Way Catalysts
3. 学会等名 第128回 触媒討論会
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 Al ₂ O ₃ -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

1. 発表者名 Mengwen Huang · Lingcong Li · Takashi Toyao · Zen Maeno · Ken-ichi Shimizu
2. 発表標題 Isolated [GaH ₂] ⁺ in MFI zeolites as selective and coke-resistant active sites for ethane dehydrogenation
3. 学会等名 第128回 触媒討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 竹歳昂一郎 · 鳥屋尾隆 · 前野禅 · 大堀鉄平 · 石川直也 · 清水 研一
2. 発表標題 ZrO ₂ 担持Rh触媒を用いたO ₂ 共存下での触媒的N ₂ O分解
3. 学会等名 第129回 触媒討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 向山拓実 · 峯真也 · 鳥屋尾隆 · 前野禅 · 高草木達 · 瀧川一学 · 清水研一
2. 発表標題 外挿的探索を可能にする機械学習モデルを用いた新規触媒探索
3. 学会等名 第128回 触媒討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 S. Yasumura, T. Toyao, Z. Maeno, K. Shimizu
2. 発表標題 Local structure of In-hydride species in zeolite and its reactivity for C ₂ H ₆ dehydrogenation
3. 学会等名 第51回石油・石油化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 前野 禎・鳥屋尾 隆・清水 研一
2. 発表標題 選択的エタン脱水素反応に有効なインジウム導入ゼオライト触媒の開発
3. 学会等名 第51回石油・石油化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 前野 禎
2. 発表標題 ゼオライト内13族金属ヒドリド種を基盤とする高機能エタン脱水素触媒の開発
3. 学会等名 2021年度JPIJS講演会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Shunsaku Yasumura, Taihei Ueda, Hajime Ide, Takashi Toyao, Zen Maeno, Ken-ichi Shimizu
2. 発表標題 Preparation of high-loading Pd-CHA via atomic dispersion of bulk Pd and their NO adsorption/desorption property
3. 学会等名 18th Japan-Korea Symposium on Catalysis (18JKSC) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Mengwen Huang, Zen Maeno, Takashi Toyao, Ken-ichi Shimizu
2. 発表標題 Isolated [GaH ₂] ⁺ in MFI zeolites as coke-resistant active sites for selective ethane dehydrogenation
3. 学会等名 18th Japan-Korea Symposium on Catalysis (18JKSC) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 前野 禪
2. 発表標題 ゼオライト内でin situ生成する金属錯体種の触媒機能開拓
3. 学会等名 フロンティア材料研究所学術講演会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Zen Maeno, Shunsaku Yasumura, Xiaopeng Wu, Mengwsen Huang, Takashi Toyao, Ken-ichi Shimizu
2. 発表標題 Experimental and Theoretical Studies on Isolated Indium Hydrides in CHA Zeolites and Their Catalysis for Ethane Dehydrogenation
3. 学会等名 Pacifichem 2021 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 安村駿作, 鳥屋尾隆, 前野 禪, 清水 研一
2. 発表標題 高担持Pd導入CHAゼオライトの固相合成とNO吸着脱離特性
3. 学会等名 第129回 触媒討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 前野 禎
2. 発表標題 ゼオライト内にin situ生成する新規金属錯体種の局所構造解析と触媒機能開拓
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 安村駿作・Wu Xiaopeng・Chong Liu ¹ ・鳥屋尾隆・前野禎・清水研一
2. 発表標題 CHAゼオライト内Inヒドリドを触媒活性点とする選択的エタン脱水素反応
3. 学会等名 第126回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 前野禎・安村駿作・井出 創・植田泰平・鳥屋尾隆・清水 研一
2. 発表標題 固相イオン交換反応によるPd導入CHAゼオライトの調製とNO吸着特性
3. 学会等名 第126回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 前野禎・Huang Mengwen・安村駿作・鳥屋尾隆・清水研一
2. 発表標題 ゼオライト内Gaヒドリドの構造制御による選択的エタン脱水素触媒の開発
3. 学会等名 第127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〕

2021年度触媒学会奨励賞
<https://catsj.jp/news/11608>
日本化学会第102春季年会「若い世代の特別講演」
<https://confit.atlas.jp/guide/event/cs102nd/sessions/classlist/APSL01>
ゼオライト内In、Gaヒドリド種によるエタン脱水素反応を含む総説がPCCP誌のHOT Articleに選定
<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2023/cp/d3cp00478c>

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