

令和 6 年 6 月 12 日現在

機関番号：12101

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04988

研究課題名（和文）ジルコニア系触媒を用いたCO₂水素化によるメタノール合成の分子科学研究課題名（英文）Molecular Science of Methanol Synthesis by CO₂ Hydrogenation using Zirconia-Based Catalysts

研究代表者

城塚 達也 (Joutsuka, Tatsuya)

茨城大学・理工学研究科（工学野）・講師

研究者番号：70823003

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：CO₂は温室効果ガスであり、気候変動や海洋酸性化に悪影響を与える。CO₂の再資源化技術として、水素化によるメタノール合成が注目されており、特にジルコニア系触媒が高い活性と選択性を示す。本研究では分子科学と実験の両面からジルコニア系触媒を用いたCO₂水素化反応を第一原理DFT計算で解明し、高性能触媒の開発を目指した。具体的には、触媒表面のヒドロキシ基やアモルファス性、金属クラスターの影響を考慮し、吸着エネルギーや反応メカニズムを解析した。ZnZrO_x固溶体触媒では、Zn種がH₂を分解し、Zr種がCO₂を活性化することがわかり、Cuナノ粒子生成やInZrO_x触媒によるメタン副生反応も解明された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

パリ協定が掲げる2シナリオに沿ってカーボンサイクルの実現に向けた研究開発が世界的に進んでいる。要となる技術がCO₂の再資源化であり、本研究はジルコニア系触媒をターゲットとしている。この触媒系は高いメタノール選択性により世界中で研究競争が続いており、理論計算による検討も活発になってきている。本研究では、今までの理論計算にて軽視されてきたヒドロキシ基などの反応への寄与を計算により明らかにした。また、計算量の多さから敬遠されてきたアモルファス表面上での反応にも解明した。特に、ZnZrO_xやInZrO_xなどの固溶体触媒表面での反応機構が明らかになったため、今後これらの触媒の更なる応用が期待される。

研究成果の概要（英文）：CO₂ is a greenhouse gas that adversely affects climate change and ocean acidification; as a CO₂ recycling technology, methanol synthesis by CO₂ hydrogenation is attracting attention, and zirconia-based catalysts in particular show high activity and selectivity. In this study, we investigated the CO₂ hydrogenation reaction using zirconia-based catalysts from both molecular science and experimental approaches using first-principles DFT calculations, with the aim of developing high-performance catalysts. Specifically, the adsorption energy and reaction mechanism were analyzed considering the effects of hydroxy groups, amorphous nature, and metal clusters on the catalyst surface; in the ZnZrO_x solid solution catalyst, Zn species were found to decompose H₂ and Zr species to activate CO₂, while Cu nanoparticle formation and InZrO_x catalyzed methane byproduct reactions were also elucidated.

研究分野：計算科学

キーワード：第一原理計算 触媒 CO₂ 分子動力学シミュレーション 表面 固溶体触媒 界面 水素化

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

二酸化炭素 (CO_2) は温室効果ガスの一つであり、気候変動や海洋酸性化に悪影響を及ぼしている。再生可能エネルギーを利用して CO_2 を再資源化することは、 CO_2 排出の緩和とエネルギー問題の解決に寄与するため有望である。 CO_2 の再資源化技術の一例として、 CO_2 水素化によるメタノール合成があり、特に Cu/ZrO_2 などのジルコニア系触媒が注目されている。

ジルコニア系触媒は高い活性と選択性を示すが、その相乗効果の解明は未だ不十分である。触媒開発は、分子科学の進展により、原子レベルでの反応機構や中間体の理解が進み、より精緻な設計が可能となっている。計算化学、特に密度汎関数理論 (DFT) は、触媒反応の分子レベルでの描像を明らかにする上で大きな利点がある。しかし、先行研究には触媒表面のヒドロキシ基の影響を考慮していない、アモルファスな表面構造を再現していない、実際の触媒よりも小さい金属クラスターを用いている、などの問題点がある。これらの問題を解決するためには、実際の触媒に近い条件で研究を進める必要がある。

2. 研究の目的

本研究の目的は、分子科学の視点から実験家 (北海道大学の多田昌平准教授) と連携して、ジルコニア系触媒を用いた CO_2 水素化によるメタノール合成の触媒反応機構を第一原理 DFT 計算で解明することである。吸着から始まる一連の化学反応の理解に理論と実験の両面から取り組み、得られた知見を基に表面構造、結晶性、クラスター依存性などを探求し、より高性能な触媒開発を目指す。また、ヒドロキシ基、表面アモルファス性、金属クラスターの 3 要素にも着目する。

3. 研究の方法

正方晶・単斜晶系ジルコニア触媒結晶表面やその亜鉛との固溶体表面を作成し、cp2k プログラムパッケージを用いて DFT 計算を実施した。[1] 固溶体触媒のバルクでの生成エネルギー、表面での表面エネルギーや吸着エネルギーを計算することにより、触媒の安定性や触媒反応メカニズムを議論した。

また、銅ナノ粒子生成メカニズムを理解するため、スピネル型酸化物 (MgAl_2O_4) 前駆体の DFT 計算を Vienna *Ab initio* Simulation Program (VASP) を用いて実施した。[3] 固溶体触媒の安定構造や Bader 電荷を計算し、触媒の安定性や銅イオンの酸化還元能の起源を議論した。

続いて、ジルコニア結晶とアモルファスジルコニアの反応活性の違いを議論するため、アモルファスジルコニア正方晶・単斜晶系ジルコニア触媒結晶表面を作成し、cp2k プログラムパッケージを用いて DFT 計算を実施した。[3] 表面エネルギーや吸着エネルギーを計算することにより、触媒の安定性や触媒活性の起源を議論した。

最後に、 InZrOx における CO_2 水素化によるメタノール合成の反応メカニズムを VASP による DFT で解明した。[4] ポテンシャル表面エネルギーと活性化エネルギーの計算には、climbing-image nudged elastic band method を用いた。自由エネルギーは基準振動解析を用いて計算した。

4. 研究成果

ZnZrOx ジルコニア系固溶体触媒における吸着構造・エネルギーや反応機構を検討した。[1] ZnZrOx では計算の結果、クラスター中の Zn 種は ZnZrOx 表面で容易に露出することがわかった。この結果は実験結果と一致し、Zn 種が ZnZrOx 表面に偏在し、表面付近に析出したことが示唆された。触媒表面に存在する Zn 種は H_2 を分解する能力を持ち、Zr 種は CO_2 を活性化することがわかった。活性をさらに向上させるには、多くの Zn-O-Zr サイトを持つ触媒を開発することが重要であろう、と示唆された。更に、このような固溶体触媒に関する研究を CuZrOx 固溶体触媒によるアリールボロン酸やイミダゾールなどのカップリングにも発展させることに成功した。[5-6]

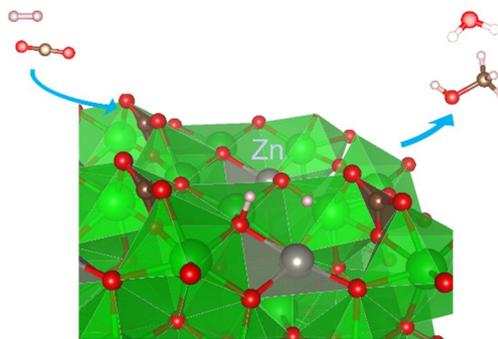


図 1 ZnZrOx ジルコニア系固溶体触媒における CO_2 水素化によるメタノール合成

CO₂水素化を目指したスピネル型酸化物 (MgAl₂O₄) 前駆体を水素化することによる銅ナノ粒子生成メカニズムを DFT 計算により解明した。[2] ドーピング量が多い場合、スピネル構造中に細長い O-Cu 八面体配位 [CuO₆]_{el} が確認された。ドーピング量が減少すると、[CuO₆]_{el} は短い O-Cu 八面体配位 [CuO₆]_s に変形することがわかった。同時に、Cu 原子を取り囲む O 原子は負電荷を帯びるようになり、H₂還元によって 10nm 以下の Cu ナノ粒子が形成すると示唆された。[CuO₆]_s から誘導された Cu ナノ粒子は、CO₂ からメタノールへの水素化に高い選択性を示した。

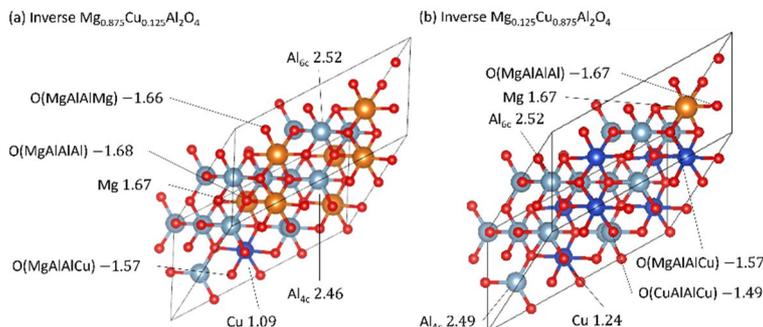


図 2 (a) Mg_{0.875}Cu_{0.125}Al₂O₄ と (b) Mg_{0.125}Cu_{0.875}Al₂O₄ における Bader 電荷

続いて、ジルコニア系触媒における表面アモルファス性とヒドロキシ基の影響を解析した。アニーリングによりバルクジルコニアのアモルファス構造を作成した。動径分布関数などを実験と比較したところ良い一致を示したため、アモルファス表面を作成した。CO₂ の吸着を調べたところアモルファス構造により吸着が弱まることが確認され、実験結果を説明することに成功した。シミュレーションの結果得られたヒドロキシ基を実験と比較すると比較的良い一致を示した。ヒドロキシ化された表面と結晶表面における CO₂ 水素化の反応物と生成物の吸着は大きな変化が見られなかった。

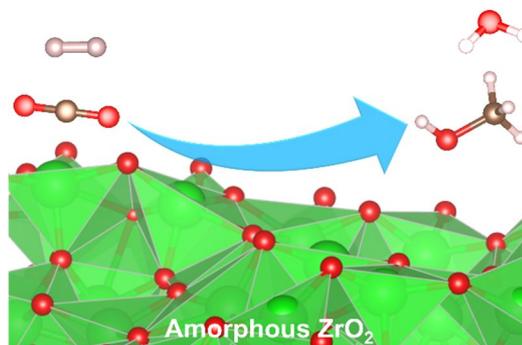


図 3 アモルファスジルコニアにおける CO₂ 水素化によるメタノール合成

実験では InZrO_x 触媒を用いるとメタンが副生することがわかった。一方、DFT 計算により反応経路解析を実施したところ、InZrO_x 触媒表面では、メチル基が移動することによりメタンが副生する反応経路を示唆した。このプロセスの活性化障壁は他の経路よりも大きく、実験結果とも一致する。さらに、CH₃OH の分解も CH₄ の生成に寄与することが示唆された。メチル基は、ZnZrO_x 触媒よりも吸着物と基質の状態密度の重なりが優れているため、InZrO_x 触媒上のみ吸着することができると判明した。

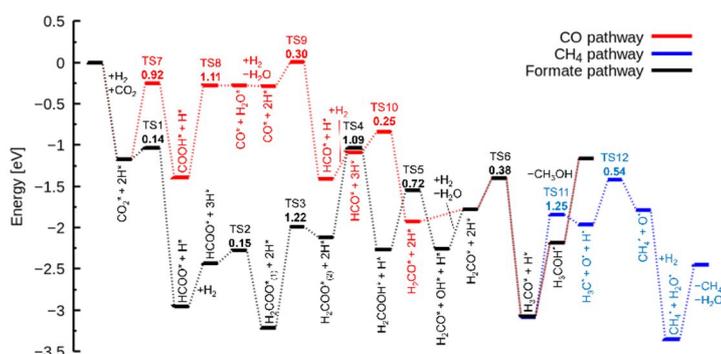


図 4 InZrO_x によるメタノール合成におけるエネルギープロフィール

< 引用文献 >

1. Shohei Tada,* Nagomu Ochiai, Hiroka Kinoshita, Mitsuhiro Yoshida, Natsumi Shimada, Tatsuya Joutsuka,* Masahiko Nishijima, Tetsuo Honma, Noriko Yamauchi, Yoshio Kobayashi, and Kenta Iyoki, ACS Catal., 12 (13), 7748–7759 (2022).
2. Tatsuya Joutsuka,* Ryu Hamamura, Kakeru Fujiwara, Tetsuo Honma, Masahiko Nishijima, and Shohei Tada,* Int. J. Hydrog. Energy, 47 (50), 21369–21374 (2022).
3. Tatsuya Joutsuka* and Shohei Tada,* J. Phys. Chem. C, 127 (14), 6998–7008 (2023).
4. Shohei Tada,* Yurika Ogura, Motohiro Sato, Akihiro Yoshida, Tetsuo Honma, Masahiko Nishijima, Tatsuya Joutsuka,* Ryuji Kikuchi*, Phys. Chem. Chem. Phys., 26, 14037–14045 (2024).
5. Masaru Kondo,* Tatsuya Joutsuka,* Kakeru Fujiwara, Tetsuo Honma, and Shohei Tada,* Catal. Sci. Technol., 13 (7), 2247–2254 (2023).
6. Shohei Tada,* Tatsuya Joutsuka* and Masaru Kondo,* ChemCatChem, in press.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計10件（うち査読付論文 10件 / うち国際共著 1件 / うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Tada Shohei, Ochiai Nagomu, Kinoshita Hiroka, Yoshida Mitsuhiro, Shimada Natsumi, Joutsuka Tatsuya, Nishijima Masahiko, Honma Tetsuo, Yamauchi Noriko, Kobayashi Yoshio, Iyoki Kenta	4. 巻 12
2. 論文標題 Active Sites on Zn _x Zr _{1-x} O _{2-x} Solid Solution Catalysts for CO ₂ -to-Methanol Hydrogenation	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Catalysis	6. 最初と最後の頁 7748 ~ 7759
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.2c01996	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 Joutsuka Tatsuya	4. 巻 126
2. 論文標題 Molecular Mechanism of Autodissociation in Liquid Water: Ab Initio Molecular Dynamics Simulations	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry B	6. 最初と最後の頁 4565 ~ 4571
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.2c01971	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 Joutsuka Tatsuya, Nanasawa Ryota, Igarashi Keisuke, Horie Kazuki, Sugishima Masakazu, Hagiwara Yoshinori, Wada Kei, Fukuyama Keiichi, Yano Naomine, Mori Seiji, Ostermann Andreas, Kusaka Katsuhiko, Unno Masaki	4. 巻 299
2. 論文標題 Neutron crystallography and quantum chemical analysis of bilin reductase PcyA mutants reveal substrate and catalytic residue protonation states	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Biological Chemistry	6. 最初と最後の頁 102763 ~ 102763
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jbc.2022.102763	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 Kondo Masaru, Joutsuka Tatsuya, Fujiwara Kakeru, Honma Tetsuo, Nishijima Masahiko, Tada Shohei	4. 巻 13
2. 論文標題 Catalysis of surface dispersed Cu ₂₊ species on t-ZrO ₂ : square-planar Cu catalyzed cross-coupling of arylboronic acid and imidazole	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Catalysis Science & Technology	6. 最初と最後の頁 2247 ~ 2254
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D3CY00024A	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 Toyoda Gento, Kikuchi Hikari, Yamauchi Satoshi, Joutsuka Tatsuya, Fuse Takashi, Kubota Yusuke	4. 巻 62
2. 論文標題 Study of Cu-growth feature by selective low-pressure chemical vapor deposition using a CuI precursor	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SH1002 ~ SH1002
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1347-4065/acc257	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 Joutsuka Tatsuya, Tada Shohei	4. 巻 127
2. 論文標題 Adsorption of CO2 on Amorphous and Crystalline Zirconia: A DFT and Experimental Study	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 6998 ~ 7008
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.3c01185	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 Joutsuka Tatsuya, Hamamura Ryu, Fujiwara Kakeru, Honma Tetsuo, Nishijima Masahiko, Tada Shohei	4. 巻 47
2. 論文標題 Understanding the structure of Cu-doped MgAl2O4 for CO2 hydrogenation catalyst precursor using experimental and computational approaches	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 International Journal of Hydrogen Energy	6. 最初と最後の頁 21369 ~ 21374
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ijhydene.2022.04.295	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 Joutsuka Tatsuya, Ando Koji	4. 巻 50
2. 論文標題 Efficient Free-energy Calculation of Proton Transfer by Constrained Density Functional Theory and Geometrically Restrained Molecular Dynamics Simulation	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 1325 ~ 1328
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.210132	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 Tada Shohei, Ogura Yurika, Sato Motohiro, Yoshida Akihiro, Honma Tetsuo, Nishijima Masahiko, Joutsuka Tatsuya, Kikuchi Ryuji	4. 巻 26
2. 論文標題 Difference in reaction mechanism between ZnZrOx and InZrOx for CO2 hydrogenation	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 14037 ~ 14045
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D4CP00635F	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 Tada Shohei, Kondo Masaru, Joutsuka Tatsuya	4. 巻 -
2. 論文標題 Oxide Solid-Solution Catalysts with Good Redox Properties for Liquid-Phase Aerobic Additive-Free Oxidation: A Review	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 ChemCatChem	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) 10.1002/cctc.202301367	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 -

〔学会発表〕 計13件 (うち招待講演 5件 / うち国際学会 4件)

1. 発表者名 Tatsuya Joutsuka
2. 発表標題 CO2 Hydrogenation to Methanol by Zirconia Solid Solution: Theoretical Analysis by Ab Initio Calculations
3. 学会等名 7th International Symposium of Quantum Beam Science at Ibaraki University (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Mitsuhiro Yoshida, Tatsuya Joutsuka, Shohei Tada
2. 発表標題 DFT Study of Surface Structure of Solid Solution Catalyst Zn _x Zr _{1-x} O _{2-x} for CO ₂ -to-methanol hydrogenation
3. 学会等名 TOCAT9 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 萬代充裕、飯島愛璃、坏優佳、海野昌喜、城塚達也、森聖治
2. 発表標題 ピリン還元酵素PcyA-ピリベルジン 複合体の計算科学的研究
3. 学会等名 スーパーコンピュータワークショップ2022
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 多田 昌平、落合 和、吉田 光宏、城塚 達也
2. 発表標題 メタノール合成触媒ZnxZr1-xO2-xの活性点構造の解明
3. 学会等名 第130回触媒討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 吉田光宏、城塚達也、多田昌平
2. 発表標題 CO2水素化反応からのメタノール合成用亜鉛ジルコニア触媒のDFT計算による表面構造の解析
3. 学会等名 石油学会第64回年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Mitsuhiro Yoshida, Tatsuya Joutsuka, Shohei Tada
2. 発表標題 DFT Study of Solid Solution Catalyst ZnxZr1 - xO2 - x for Methanol Synthesis via CO2 Hydrogenation
3. 学会等名 17th International Student Conference at Ibaraki (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 城塚達也
2. 発表標題 Constrained DFT計算による凝縮相中における電荷移動反応の解析
3. 学会等名 凝縮系の理論化学2022 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Tatsuya Joutsuka
2. 発表標題 Understanding Charge-Transfer Reactions by Constrained Density Functional Theory
3. 学会等名 日本化学会 第101春季年会 アジア国際シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 吉成啓人、城塚達也
2. 発表標題 電子状態計算によるアナターゼ型TiO ₂ における光触媒活性の解析
3. 学会等名 第21回 大つくば物理化学セミナー
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Tatsuya Joutsuka
2. 発表標題 Theoretical Study of Charge-Transfer Reactions by Constrained Density Functional Theory
3. 学会等名 Sakura Science Workshop at Ibaraki University 2021 (SSWIU2021) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 城塚達也
2. 発表標題 Theoretical Study of Charge-Transfer Reactions in TiO ₂ Photocatalysis
3. 学会等名 化学系学協会東北大会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 吉成啓人、城塚達也
2. 発表標題 酸化チタンにおける光触媒活性：Constrained DFT法による解析
3. 学会等名 第15回分子科学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 吉成啓人、城塚達也
2. 発表標題 電子状態計算によるアナターゼ型酸化チタンにおける光触媒活性の解析
3. 学会等名 第23回理論化学討論会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

所属機関が作成したwebページ https://yoran.office.ehime-u.ac.jp/Profiles/62/0006119/profile.html 個人ページ https://sites.google.com/view/theorchem/ https://chemene.mat.ehime-u.ac.jp/

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	多田 昌平 (Tada Shohei) (60769941)	北海道大学・工学研究院・助教 (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