

令和 6 年 6 月 24 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究

研究期間：2022～2023

課題番号：22K14538

研究課題名（和文）Operando分光と理論計算に立脚した二酸化炭素水素化反応場の設計と創出

研究課題名（英文）Design and creation of carbon dioxide hydrogenation reaction fields based on Operando spectroscopy and theoretical calculations

研究代表者

峯 真也 (Mine, Shinya)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・研究員

研究者番号：00913865

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,600,000円

研究成果の概要（和文）：カーボンニュートラル社会を実現するためには、CO₂を再生可能エネルギー由来のH₂で還元し、有用な化成品へと変換する触媒プロセスを確立する必要がある。本研究では、低温下でCO₂を水素化し、COやメタノールを選択的に合成する固体触媒プロセスを開発し、その反応メカニズムを各種分光法により明らかにした。得られた成果を査読付き国際誌にオープンアクセス論文として掲載した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

触媒反応を「その場」で観察する技術であるin situ/operando分光法を駆使することで、開発した触媒の作用メカニズムを明らかにすることができた。本研究により得られた成果は、CO₂を水素化することで有用な化成品を製造する触媒プロセスを開発するための学理の構築に貢献するものである。

また、固体触媒の設計理論は体系化されていない部分が多く、触媒探索の方法論は「絨毯爆撃的なスクリーニング」から脱却できていない。本研究の遂行にあたって蓄積されたデータを元に、次に検討する価値のある有望触媒を提案する機械学習モデルを構築した。今後は実験と機械学習の協働により、開発が加速化されることが期待できる。

研究成果の概要（英文）：To achieve a carbon-neutral society, it is necessary to establish catalytic processes that reduce CO₂ using hydrogen derived from renewable energy sources and convert it into useful chemical products. In this study, we developed a solid catalyst process that selectively synthesizes CO and methanol by hydrogenating CO₂ at a low temperature. The reaction mechanism was elucidated through various spectroscopic methods. The results obtained were published as an open-access paper in a peer-reviewed international journal.

研究分野：触媒化学

キーワード：二酸化炭素 固体触媒 in situ/operando分光 第一原理計算 機械学習

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

カーボンニュートラル社会を実現するためには、CO₂を再生可能エネルギー由来のH₂で還元し、有用な化成品へと変換する触媒プロセスを確立する必要がある。この考えのもとで現在、CO₂/H₂混合ガスから合成ガスの主成分であるCOや、メタノールやエタノール等の低級アルコール類を合成する触媒プロセスの開発・改良研究が世界中で活発に行われている。CO₂は化学的に安定であることから、一般にその変換難易度は高い。CO₂/H₂混合ガスからCOやメタノールを合成する固体触媒プロセスは既に一部で工業化されているが、既存のプロセスでは反応に高温・高圧を要することが課題である。更なる省エネルギー化や触媒の耐久性向上の観点から反応の低温化・低圧駆動化が求められている。しかしながら、熱力学的に不利な低温・低圧条件下における触媒開発はいまだ報告例が少なく、有効な触媒活性点構造や作動メカニズム等未解明な部分が多く残されている。

2. 研究の目的

上述の背景の下、本研究では、以下の2項目の研究課題に取り組んだ。

- (1) 低温・低圧条件下におけるCO₂/H₂混合ガスからCOやメタノールを合成する反応系に有効な開発済み触媒の作動機構を、DFT計算や各種*in situ/operando*分光を駆使して明らかにし、触媒設計指針となりうる新たな予測記述子を抽出すること
- (2) 得られた知見をもとに機械学習の技術を用いて、次に検討すべき触媒材料を提案するシステムを構築し、実験と機械学習予測の協働により、CO₂/H₂混合ガスからCOを合成する逆水性ガスシフト(以下、RWGSと表記)反応に有効な新規多元素触媒を見出し、その作動メカニズムを明らかにすること。

本報告書においては、以降紙面の都合上、項目(2)で得られた研究成果について詳述する。

3. 研究の方法

反応としてCO₂/H₂からCOを合成するRWGS反応を選定し、省エネルギー化や工場排熱の有効利用の観点から、250°C以下の「低温」で駆動する触媒開発に焦点を当てた。予備検討の過程で、低温RWGS反応は添加元素の種類と担持量の影響を受けやすいことが明らかとなり、3wt%の白金(Pt)と、添加元素として10wt%のモリブデン(Mo)を、酸化チタン(TiO₂)に担持した高活性触媒(Pt(3)/Mo(10)/TiO₂)を実験主導で見出した。この高活性触媒を凌駕する新触媒を、機械学習主導で見出そうと試み、添加元素を最大5種類まで増やして探索を実施した。触媒は、TiO₂(P25)、各種金属(M)塩、Pt(NH₃)₂(NO₃)₂(フルヤ金属)を用いて逐次含浸法により調製したPt(3)/M₁(X1)-...M₅(X5)(max)/TiO₂; Xは重量%。RWGS反応は、固定床連続フロー反応器を用いて大気圧下、250 で実施した。

機械学習モデルの構築にあたっては、我々の研究グループにおいて開発した、触媒組成を構成元素の特徴量で重み付けした予測記述子を用いた(図1)。触媒組成のみを記述子に用いたものをConventional method、元素特徴量記述子のみを用いたものをProposed method (explorative)、それら両方を用いたものをProposed method (exploitative)とした。獲得関数としてExpected Improvement (EI) 値を用い、予測器には決定木系の回帰分析手法の一種であるExtra Tree Regressor (ETR)を使用した。45点の初期データセットから、ML予測+実験のサイクルを45回繰り返すことにより、合計300件の触媒活性を調査した。

触媒の構造はXRD, XPS, HAADF-STEM測定を行うことで、また、作用機構はOperando XAS, IR測定により明らかにした。

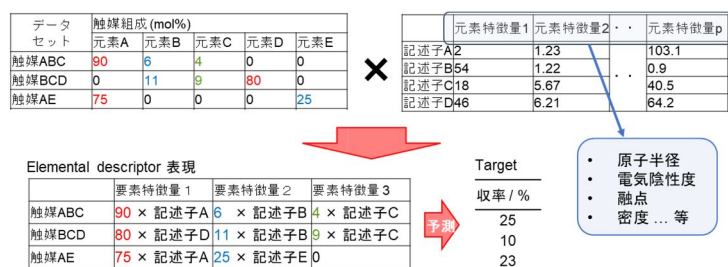


図1. 元素特徴量を用いた記述子の作成方法。触媒構成元素そのものを学習に使うのではなく、その特徴量(原子半径、電気陰性度等)と構成比の積を予測記述子として使用することで、化学における「外挿的」探索を可能にした。

4. 研究成果

事前にPt(3)/Mo(10)/TiO₂を含む45点の実験データセットを作成し、初期データとした。横軸を機械学習による探索回数(Iteration)、縦軸を(A)予測精度と(B)活性(CO生成速度)してプロットした結果を図2として示す。16回の探索(データ数約80点)で、予測精度(R²値)の向上とともに最高活性を更新し、300点の実験の中で、既報の最高活性触媒を上回る触媒を100点以上見出すことに成功した。最高活性触媒は「Pt/Rb(1)-Ba(1)-Mo(0.6)-Nb(0.2)/TiO₂」である。ここに含まれているニオブ(Nb)は、探索0回目のオリジナルデータセットには含まれていない元素であり、研究者が予想しなかった組み合わせから高活性触媒を見出すことに成功した。未利用元素を含む新

触媒を提案するという意味において、化学における「外挿」領域の探索に成功したと言える。

続いて、実験と機械学習予測の協働により見出したこの最高活性触媒の作用メカニズムを明らかにし、更なる改良触媒の開発及び、学理基盤の構築に貢献することを目的に、*in situ/operando* 分光をはじめとする種々の実験検討を行った。

まず初めに、構成する各元素を1つずつ抜いて活性評価を行う対照実験を実施し、最高活性を示すにはいずれの構成元素も必要であることを確認した。HAADF-STEM 画像観察より、各添加元素は TiO₂ 上に均一に担持されていることを、XRD より H₂ 還元前処理前後においても、TiO₂(P25)に帰属されるピークのみが見られ、明らかな凝集種は生じないことを確認した。また、XPS より、Mo を除く全ての構成元素は、H₂ 還元後にも最安定酸化物として存在していることを明らかにした。I XANES, IR 測定より、MoO_x はレドックス種として、Rb₂O と BaO は塩基として反応を促進することを

明らかにした(図3参照)。アレニウスプロットより、活性化エネルギーは添加元素を加えることで低下し、最高活性触媒で最も小さくなることがわかった。さらに、CO の見かけの反応次数に着目すると、Nb を添加することで反応次数が大きく低下することがわかった。この結果は、Nb が CO による被毒を抑制することを示唆している。その他 XPS 分析などを通して、Nb は担持 Pt を電子不足にすることを明らかにした。

以上をまとめると、機械学習で見出した Pt/Rb-Ba-Mo-Nb/TiO₂ 触媒において、Mo はレドックス機構で CO₂ を CO へ還元する本反応の中心元素であり、Ba と Rb は塩基として中間体の生成を促進し、Nb は Pt を電子不足にして CO による被毒を抑制することを明らかにした。

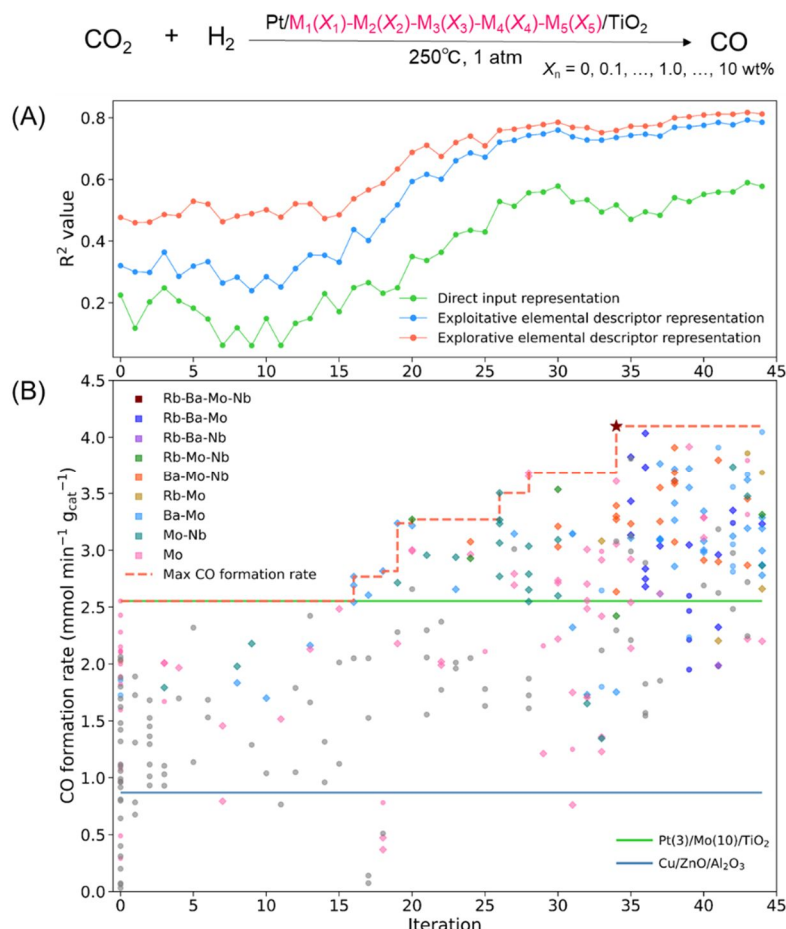


図 2. Extra Tree Regressor (ETR)に基づく探索的 ML 手法と抽出的 ML 手法を用いた RWGS 触媒探索の結果。元のデータセットに存在しない元素を含む触媒は菱形の記号で示し、元のデータセットに存在する元素を含む触媒は灰色で着色した円で示す。赤の点線は、各反復における最良の CO 生成率を表す。R²値は、実験的検証の前の各反復のデータセットについて、交差検証法を用いて計算した。

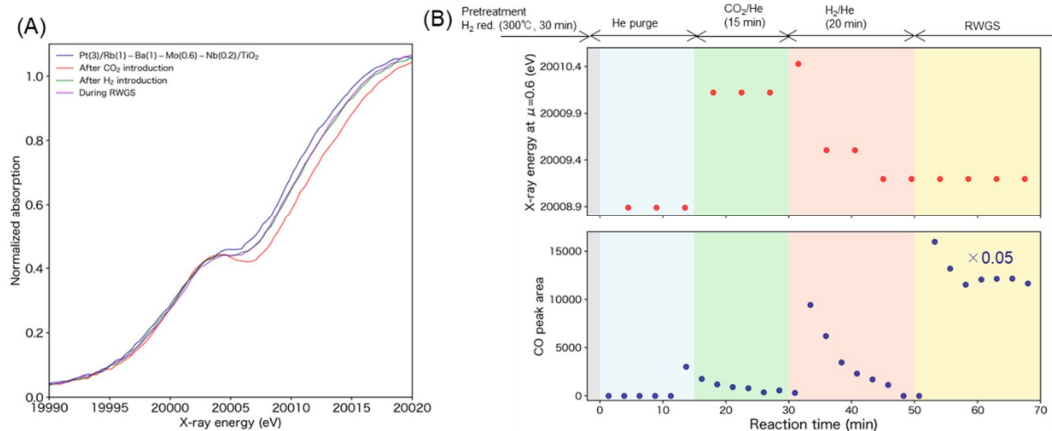


図 3. Pt(3)/Rb(1)-Ba(1)-Mo(0.6)-Nb(0.2)/TiO₂ の Operando Mo K 吸収端 XANES とピークシフトの経時変化。300 °C での H₂ 還元前処理後、250 °C で 25%CO₂/He、75%H₂/He、25%CO₂+75%H₂ を順次流して測定した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計10件（うち査読付論文 9件 / うち国際共著 6件 / うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 Kubota Hiroe, Jing Yuan, Wan Li, Tong Jiahuan, Zhang Ningqiang, Mine Shinya, Toyao Takashi, Toyoshima Ryo, Kondoh Hiroshi, Ferri Davide, Shimizu Ken-ichi	4. 巻 13
2. 論文標題 Operando Spectroscopic Study of Reduction and Oxidation Half-Cycles in NH ₃ -SCR over CeO ₂ -Supported W ₀₃	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ACS Catalysis	6. 最初と最後の頁 9274 ~ 9288
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.3c01665	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 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 Mine Shinya, Toyao Takashi, Shimizu Ken-ichi, Hinuma Yoyo	4. 巻 52
2. 論文標題 Comparison of Matlantis and VASP Bulk Formation and Surface Energies in Metal Hydrides, Carbides, Nitrides, Oxides, and Sulfides	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 757 ~ 759
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.230253	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 Wang Gang, Mine Shinya, Chen Duotian, Jing Yuan, Ting Kah Wei, Yamaguchi Taichi, Takao Motoshi, Maeno Zen, Takigawa Ichigaku, Matsushita Koichi, Shimizu Ken-ichi, Toyao Takashi	4. 巻 14
2. 論文標題 Accelerated discovery of multi-elemental reverse water-gas shift catalysts using extrapolative machine learning approach	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 5861
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-023-41341-3	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 Zhang Ningqiang, Tong Jiahuan, Miyazaki Shinta, Zhao Shirun, Kubota Hiroe, Jing Yuan, Mine Shinya, Toyao Takashi, Shimizu Ken-ichi	4. 巻 57
2. 論文標題 Mechanism of NH ₃ -SCR over P/CeO ₂ Catalysts Investigated by Operando Spectroscopies	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Environmental Science & Technology	6. 最初と最後の頁 16289 ~ 16295
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.est.3c05787	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 Wang Gang, Mine Shinya, Chen Duotian, Jing Yuan, Ting Kah Wei, Yamaguchi Taichi, Takao Motoshi, Maeno Zen, Takigawa Ichigaku, Matsushita Koichi, Shimizu Ken-ichi, Toyao Takashi	4. 巻 -
2. 論文標題 Accelerated discovery of multi-elemental reverse water-gas shift catalysts using extrapolative machine learning approach	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ChemRxiv	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) 10.26434/chemrxiv-2022-695rj	査読の有無 無
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 Kubota Hiroe, Mine Shinya, Toyao Takashi, Shimizu Ken-ichi	4. 巻 13
2. 論文標題 Regeneration of atomic Ag sites over commercial γ -aluminas by oxidative dispersion of Ag metal particles	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Catalysis Science & Technology	6. 最初と最後の頁 1459 ~ 1469
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2CY01950G	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, 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 該当する

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 該当する

1. 著者名 El-Hosainy Hamza, Mine Shinya, Toyao Takashi, Shimizu Ken-ichi, Tsunoji Nao, Esmat Mohamed, Doustkhah Esmail, El-Kemary Maged, Ide Yusuke	4. 巻 19
2. 論文標題 Layered silicate stabilises diiron to mimic UV-shielding TiO2 nanoparticle	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Materials Today Nano	6. 最初と最後の頁 100227 ~ 100227
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.mtnano.2022.100227	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 2件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 峯 真也
2. 発表標題 「外挿的」探索を可能にする機械学習モデルの開発とCO2還元反応に有効な新規触媒探索への展開
3. 学会等名 日本化学会第104春季年会（招待講演）
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 峯 真也
2. 発表標題 機械学習 × 分子シミュレーション × 材料評価の協働による新規固体触媒の開発
3. 学会等名 マテリアルDXシンポジウム（招待講演）
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 Shinya Mine, Kah Wei Ting, Yoyo Hinuma, Zen Maeno, Takashi Toyao, Ken-ichi Shimizu
2. 発表標題 An experimental and theoretical investigation of metal - support interactions in various kinds of metal oxide-supported rhenium materials
3. 学会等名 TOCAT9 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 峯 真也, 陳 鐸天, 王 剛, 鳥屋尾 隆, 瀧川 一学, 松下 康一, 清水 研一
2. 発表標題 機械学習により見出された逆水性ガスシフト反応に有効な多元素触媒の作用機構研究
3. 学会等名 第130回触媒討論会
4. 発表年 2022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
---------	---------