

令和 6 年 6 月 26 日現在

機関番号：13201

研究種目：若手研究

研究期間：2022～2023

課題番号：22K14540

研究課題名（和文）界面反応活性種の粒子サイズ制御に基づく選択酸化と二酸化炭素転換反応への展開

研究課題名（英文）Deployment for Selective Oxidation and Carbon Dioxide Conversion Reactions Based on controlling active site of surface

研究代表者

保田 修平（Yasuda, Shuhei）

富山大学・学術研究部工学系・特命助教

研究者番号：40883632

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,500,000円

研究成果の概要（和文）：近年、ゼオライト系触媒は、低温でのCO₂捕捉・分離に大きな可能性を示している。しかし、この優れた貯蔵材料を気相反応における活性化に利用することは、まだまだ注目されていない。本研究では、CO₂活性化におけるゼオライト触媒の役割について、金属種の精密制御、粒子サイズ、活性点複合型触媒について適切に検討することにより、触媒性能における「活性点」の制御を実現した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

特定の活性点構造を適切に調製し、反応機構について解析し明らかにすることは、同時に触媒反応における複雑な反応素過程を紐解くことにつながり、根本的な活性点構造、反応の解明、さらには新規反応開拓に期待できる。本研究では実用化には至っていないが、従来の二酸化炭素転換反応に対する従来の視点とは異なる深い洞察を与えることができ、新規な触媒プロセスの開発に期待できる。

研究成果の概要（英文）：In recent years, zeolite-based catalysts have shown great potential for CO₂ capture and separation at low temperatures. However, the use of this excellent storage material for activation in gas-phase reactions has not yet received much attention. In this study, the role of zeolite catalysts in CO₂ activation was investigated by appropriately examining the precise control of metal species, particle size, and the "active center" in the catalysis.

研究分野：触媒化学

キーワード：CO₂活性 金属種精密制御

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

地球温暖化の主要因と考えられる CO₂ を未利用炭素資源と捉え、水素を用いて有用化合物へと化学的に変換するための研究が長年行われてきた。しかし、水素が化石資源のリフォーミング反応および水性ガスシフト反応によって CO₂ の排出を伴いながら製造されている事を鑑みると、このような従来型の CO₂ 変換反応が CO₂ 削減へ貢献するのは困難である。CO₂ は石油精製プロセスをはじめとするエネルギー関連業界で多く排出されている。一方、石油精製プロセスにおいて、低級炭化水素の有効利用化についても検討されている。このことから、低級炭化水素を化学的に未利用 CO₂ と同時に有効活用することができれば、再生可能かつ CO₂ 削減可能な新規化学プロセスの確立につながると期待される。したがって、化石資源由来の水素を直接的に用いない CO₂ と低級炭化水素とを組み合わせることで基幹化学品原料を合成することができれば、CO₂ 削減および持続可能な開発目標に大きく貢献可能な革新的技術となると考えた。

そこで、触媒表面上の CO₂ 活性化メカニズムについて検討した。CO₂ 触媒的変換反応には、メタンドライリフォーミング (DRM) 反応や逆水性ガスシフト (RWGS) 反応など、いくつかのルートがある。DRM では、CH₄ と CO₂ という 2 つの温室効果ガスから合成ガス (CO、H₂ の混合ガス) が得られる。そして合成ガスから、フィッシャー・トロプシュ合成 (FTS) によって炭化水素が合成される。一方、RWGS 反応はエネルギーを消費する吸熱反応であるため、熱力学的には高温でのみ有利である [4]。Cr、Ni、Ru、Rh、Pd などの金属系触媒は、RWGS 反応をより速い速度で促進するのに有効であると主張されている。触媒設計の観点からは、複雑化している CO₂ 水素化反応の反応経路と反応速度論をよく理解し、確実な性能を達成する必要がある。触媒表面の CO₂ 活性化メカニズムと触媒性能の関係解明は CO₂ 変換反応に高活性な触媒設計に期待できる。

2. 研究の目的

上述したように、CO₂ 変換反応は複雑な反応機構で進行している。「CO₂ の吸着」、「様々な反応中間体」、「生成物」という大きく 3 つの触媒ステップで進行しており、CO₂ の吸着サイトは主に触媒の塩基サイトに吸着される。触媒の“活性化サイト”を適切に制御、配置し表面種を明らかにすることで、CO₂ 変換高活性な触媒の設計、CO₂ の新規反応ルートを発見することにつながると考えた。本研究では、粒子サイズ、活性点複合型触媒に着目する。「粒子」、「活性点」を精密制御することで触媒性能の制御・向上につながると考えた。本研究で重点的に取り組んだのは以下の 3 つであった。

1. 粒子の位置・サイズを精密制御する調製手法の開発
2. ゼオライトの電気的相互作用を利用し新たに特異的な界面を発現させる調製手法の開発
3. 固体触媒表面上での CO₂ 変換活性の詳細検討

これらを通じ、既存の金属種触媒では成し得ない新規的な触媒活性点を構築し、劇的に機能性を高める超高選択的な反応場を有する固体触媒の創製、それら触媒上での CO₂ 活性化メカニズムを明らかとすることを目的とした。

3. 研究の方法

本研究では、第 4 周期元素と、工業的に実用化されているゼオライトである MFI 型、MWW 型、高いポテンシャルを有しているゼオライトである CHA 型ゼオライトとを組み合わせた金属含有ゼオライトを対象とする。1. 調製手法の開発に関しては、1) 有機分子・無機分子カチオンの電荷・サイズによる金属粒子の粒子制御によりすすめ、2. 特定の界面の発現手法の開発に関しては、ゼオライト骨格内 Al 等の影響について着目しターゲット金属種を系統的に検討し、3. では 1. および 2. で得られた触媒を用いてその場解析手法を用いて CO₂ 変換活性の解明について取り組んだ。

4. 研究成果

成果の一例として金属含有ゼオライトの CO₂ 変換活性の分光法を用いたその場解析による反応機構研究について述べる。

金属含有ゼオライト

ゼオライトは、CCUS の分野で準用な役割を果たしている。最近ではゼオライトをベースとした触媒での CO₂ の触媒活性化について広く研究がなされてきているが、反応機構について未解決の課題が多く、活性金属種とゼオライト骨格中の対カチオンとの関係は、これまで報告されていない。金属種ナノ粒子を導入した MWW 型ゼオライトを CO₂ 変換触媒として調製した。さらに、CO₂ 吸着能を向上させる目的で金属含有 MWW に配置制御した様々なカチオン種 (H⁺ およ

び Na^+) を導入した。その結果、ゼオライトの形態を破壊することなく、金属種をナノ粒子として制御できることがわかった。

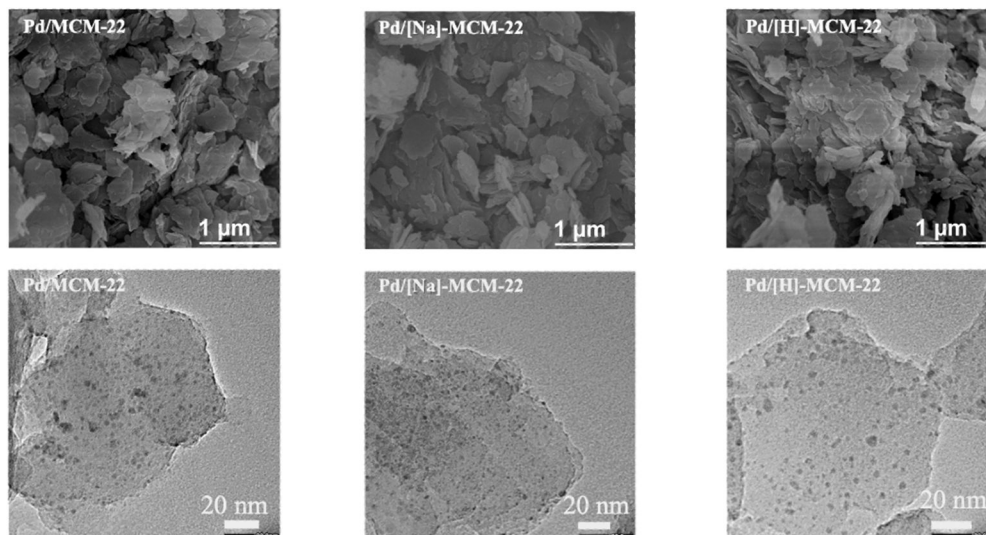


Fig. 1 (上) FE-SEM image and (下) TEM images of Pd-containing MWW zeolites.

Pd 種含有 MWW ゼオライトの *in-situ* DRIFT 分光分析

Fig.2 は、Pd/MCM-22、Pd/[Na]-MCM-22、Pd/[H]-MCM-22 の CO_2 、 H_2 共存下での触媒挙動を示す。Pd/MCM-22 と Pd/[H]-MCM-22 のスペクトルでは、1636, 1617, 1605 cm^{-1} 付近の振動バンドが大きく、それぞれ br-CO_3^* 、 b-HCO_3^* 、 b-HCOO^* 、 H_2O の生成を示している。一方、1526 と 1420 cm^{-1} の間のバンドは、 b-CO_3^* 、 b-HCO_3^* 、 $\text{t-H}_3\text{CO}^*$ 、および m-HCO_3^* の形成に関連していると考えられる。Pd/[Na]-MCM-22 のスペクトルは、Pd-MCM-22 と Pd/[H]-MCM-22 のような特徴を示さなかった。 br-CO_3^* を示すシャープなバンドは確認された。さらに、BAS が Na^+ で置換されているため、プレnstेटド酸点 (BAS) と弱塩基分子の水素結合に関連するフェルミ共鳴がスペクトル中にわずかに見られた。結論として、Pd/[Na]-MCM-22 に吸着した炭酸塩は、IR 観察においてより高くシャープな強度を示したが、これらの種は CO_2 活性化反応中に中間的な重炭酸塩の形成を促進しなかったことを示している。

Pd-MWW ゼオライト触媒のチャージバランスカチオン種 Na^+ および H^+ の CO_2 活性化に及ぼす影響に着目した結果、Pd/MCM-22、Pd/[H]-MCM-22、Pd/[Na]-MCM-22 のゼオライト触媒を電荷バランスカチオン種 Na^+ と H^+ のモル比を変えて合成した。温度プログラムによる CO_2 活性化を測定し、250 °C での触媒挙動を *in-situ* DRIFT 法で観察した。その結果、ゼオライト骨格上の Na^+ は CO_2 の物理的・化学的吸着を劇的に改善すると結論づけた。しかしながら、 Na^+ イオンの添加は触媒性能を低下させた。これはおそらく、低温での気相反応中に炭酸塩および重炭酸塩種と Na^+ が強く結合し、中間体のギ酸、メタノール、メタンへの変換が困難になるためと考えられる。また、*in-situ* DRIFT の結果から、 CO_2 の活性化が、Pd 粒子が提供する還元サイトと連動して、MCM-22 ゼオライトの Al サイトで起こることが示唆された。表面化学種の分析から、反応はギ酸経路をたどることが示され、 CO_2 はまず炭酸塩種として吸着され、次に重炭酸塩、ギ酸塩、メタノールおよびメタノール関連生成物に還元された。

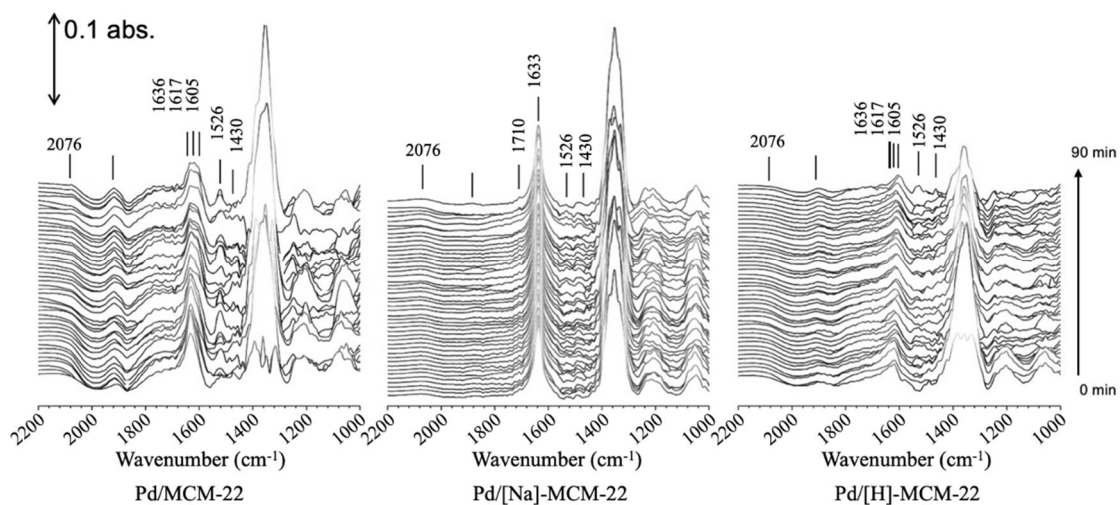


Fig.2 *in-situ* DRIFT spectra of the CO₂ activation of the Pd-containing MCM-22 samples for 90 min.

これらの結果は、CO₂ 活性化におけるゼオライト触媒の役割を明らかにし、CO₂ 高付加価値化合物変換に貢献する。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 4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 Yang Willie, Yasuda Shuhei, Balu Sridharan, Wang Yong, Kondo Junko N., Yang Thomas C.-K., Yokoi Toshiyuki	4. 巻 471
2. 論文標題 A mechanistic study on the CO ₂ activation over Pd-containing MCM-22 zeolite based on DRIFT analysis: Impact of counter cations in the zeolite framework	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Chemical Engineering Journal	6. 最初と最後の頁 144762 ~ 144762
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cej.2023.144762	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 Gu Yongqiang, Gao Weizhe, Wang Wenhong, He Yingluo, Guo Xiaoyu, Yang Guohui, Yasuda Shuhei, Jin Zhiliang, Tsubaki Noritatsu	4. 巻 33
2. 論文標題 Na doped FeZn catalyst prepared by urea self-combustion method for efficient conversion of CO ₂ into liquid fuels	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Materials Today Chemistry	6. 最初と最後の頁 101707 ~ 101707
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.mtchem.2023.101707	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 Yamada Shunsuke, Yasuda Shuhei, Yang Willie, Hosaki Masamichi, Matsumoto Takeshi, Kondo Junko N., Yokoi Toshiyuki	4. 巻 411-412
2. 論文標題 Impact of raw materials for TS-1 zeolite on its crystallization process, Ti species and catalytic properties	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Catalysis Today	6. 最初と最後の頁 113857 ~ 113857
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cattod.2022.07.025	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 Nakamura Kengo, Xiao Peipei, Osuga Ryota, Wang Yong, Yasuda Shuhei, Matsumoto Takeshi, Kondo Junko N., Yabushita Mizuho, Muramatsu Atsushi, Gies Hermann, Yokoi Toshiyuki	4. 巻 13
2. 論文標題 Impacts of framework Al distribution and acidic properties of Cu-exchanged CHA-type zeolite on catalytic conversion of methane into methanol followed by lower hydrocarbons	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Catalysis Science & Technology	6. 最初と最後の頁 2648-2651
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D3CY00127J	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 保田修平、松本剛、横井俊之	4. 巻 4月号
2. 論文標題 二酸化炭素資源化 機能性化学品モノマーの製造	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 クリーンエネルギー	6. 最初と最後の頁 49～53
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	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6件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 3件)

1. 発表者名 Shuheii Yasuda, Takeshi Matsumoto and Toshiyuki Yokoi
2. 発表標題 Zeolite-Supported Ultra-Small Nickel As Catalyst for Oxidative Conversion of Methane to Syngas
3. 学会等名 The 27th North American Catalysis Society Meeting (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Shunsuke YAMADA, Shuheii YASUDA, Willie YANG, Masamichi HOSAKI, Takeshi MATSUMOTO, Junko N. KONDO, Toshiyuki YOKOI
2. 発表標題 Impact of raw materials for TS-1 zeolite on its crystallization process, state of Ti species and catalytic properties
3. 学会等名 TOCAT9 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kengo NAKAMURA, Shuheii YASUDA, Takeshi MATSUMOTO, Junko N. KONDO, Toshiyuki YOKOI
2. 発表標題 Design and synthesis of bifunctional zeolite catalyst for catalytic conversion of methane into methanol followed by lower hydrocarbons
3. 学会等名 TOCAT9 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 悴熊俊紀・保田修平・于牧遠・鹿又 緑斗・Raquel Simancas・松本剛・藤墳大裕・脇原徹・多湖輝興・横井俊之
2. 発表標題 ゼオライト上に導入したCr種の状態とその触媒特性評価
3. 学会等名 第130回触媒討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 于牧遠・保田修平・悴熊俊紀・松本剛・野村淳子・横井俊之
2. 発表標題 Ru含有ゼオライトの直接合成およびメタン転換活性
3. 学会等名 第130回触媒討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Willie Yang, Shuhei Yasuda, Sridharan Balu, Muyuan Yu, Toshiki Kaseguma, Toshiyuki Yokoi
2. 発表標題 CO2 hydrogenation reaction over Pd-containing MWW zeolite catalyst
3. 学会等名 長野大会（第52回石油・石油化学討論会）
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
---------	---------