

研究終了報告書

「酸素欠損型モリブデン酸化物のプラズモン光反応場を利用した革新的 CO₂変換反応の開発」

研究期間： 2019 年 10 月～2023 年 3 月

研究者： 桑原 泰隆

1. 研究のねらい

二酸化炭素(CO₂)を炭素源として利用し、カーボンフリーの再エネ水素と反応させて一酸化炭素(CO)やメタノールなどの有用化成品へと変換することができれば、地球温暖化問題と化石資源の枯渇問題を同時に解決できる有効な技術となり得る。CO₂水素化によるCO生成反応(逆水性ガスシフト反応)は $\Delta H^0_{298} = 41.2$ kJ/molの吸熱反応であり、転化率は熱平衡に支配されるため一般的にはCu/ZnO等を触媒として400℃以上の高温で行われる。CO₂/H₂からのメタノール合成反応は $\Delta H^0_{298} = -49.8$ kJ/molの発熱反応であるが、十分な反応速度を得るため工業的には200～300℃、圧力3～7 MPaの反応条件で行われている。化学的に安定なCO₂を低温域(200℃以下)でCOやメタノールへと選択的に変換するためには、低温でCO₂とH₂を活性化可能な触媒材料の開発が鍵である。

本研究では、酸素欠損型モリブデン酸化物の持つ“酸素欠陥”と“表面プラズモン共鳴(SPR)”現象に着目した。すなわち、“酸素欠陥”の酸素原子に対する強い配位能力によりCO₂分子を活性化するとともに、光照射下で“表面プラズモン共鳴”によって誘起される電荷分離ないし周囲に伝播する増強電場・局所加熱場を利用することで、光をエネルギー源として利用し、低温でCO₂からのCOまたはメタノール合成を可能にする革新的プラズモン触媒技術の開発を目的とした。酸素欠損型モリブデン酸化物を基軸とし、形状や組成を精密制御した材料を開発することで収率、光子利用効率を向上させることに加え、各種分光測定による構造・物理化学特性の評価、その場観察や理論計算の支援による反応機構の解明を行うことで、CO₂変換反応を表面プラズモン共鳴作用により促進するプラズモン触媒設計論とこれを利用した触媒反応プロセスの創出を目指した。

2. 研究成果

(1) 概要

本研究では、酸素欠損型モリブデン酸化物の持つ「酸素欠陥サイト」と「表面プラズモン共鳴効果(SPR)」とを利用し、光をエネルギー源に利用して低温(200℃以下)でも効率的にCO₂を変換できる触媒技術の開発に取り組んだ(図1)。具体的には、①酸素欠損型モリブデン酸化物を用いた逆水性ガスシフト反応、②酸素欠損型モリブデン酸化物を用いたメタノール合成反応、の2つを軸に研究を進めた。また、③光照射下での光誘起反応促進メカニズムの解明を行った。

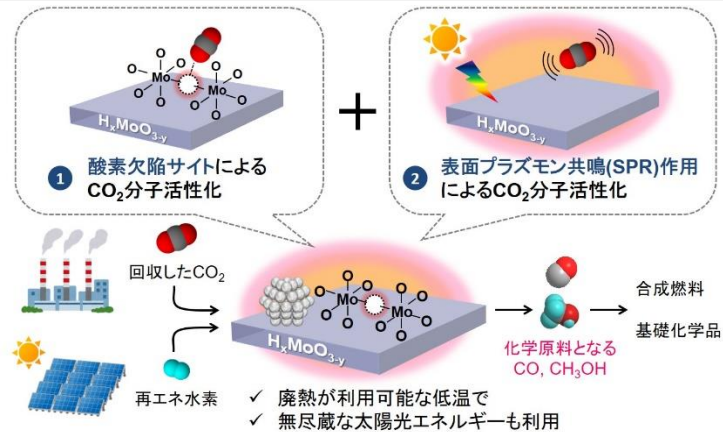


図1 本研究の概要

- ① α - MoO_3 に Pt ナノ粒子を固定化した触媒を用いると、 140°C という低温でも逆水性ガスシフト反応において優れた触媒活性を示し、さらに可視光照射下では SPR 由来光吸収に応じて CO 生成速度が向上することを見出した(文献1)。水素還元時にモリブデン酸化物構造中に多量の酸素欠陥が導入され、この酸素欠陥が CO_2 分子から酸素原子を引き抜くことで CO を生成する反応機構(逆 Mars-van Krevelen 型機構)を突き止めた。また、高比表面積を有するナノシート状のモリブデン酸化物を利用することで、より高い CO 生成速度と光子利用効率が達成できることを見出した(文献1)。さらに、Mo-W-O 複合酸化物を触媒担体に用いると、より長波長の近赤外光を利用して反応速度を向上できることを見出した(文献3)。
- ② α - MoO_3 に Pt ナノ粒子を固定化した触媒を用い、 200°C 、 $\sim 4\text{ MPa}$ の加圧下で CO_2 水素化を行うと CO に加え、メタノールが生成することを見出した(文献2)。水素還元時に多量の酸素欠陥が導入され、この酸素欠陥が関与する逆 Mars-van Krevelen 型機構で CO_2 から CO への脱酸素反応が進行すること、さらに CO 中間体が Pt ナノ粒子上で逐次水素化されることでメタノールが生成することを見出した(文献2)。また、触媒に可視光を照射しながら反応を行うと、SPR 由来光吸収に応じて CO およびメタノール生成速度が向上することを見出した。
- ③各種分光測定による解析の結果、酸素欠損型モリブデン酸化物では励起電子が短時間で非発光的に緩和し熱へと変換されることがわかった。触媒表面温度測定から、光照射時に触媒が局所的に加熱されていることを突き止め、光照射下においては主に光熱変換効果によって触媒温度が局所的に上昇することで反応速度が加速されるものと結論付けた(文献3)。

(2) 詳細

研究テーマ①「酸素欠損型モリブデン酸化物を用いた逆水性ガスシフト反応」

CO_2 および H_2 ガス流通下で固体触媒に光を照射できる流通式反応装置を作製し、触媒性能および光照射による促進効果を検討した。 140°C 、常圧($\text{CO}_2 : \text{H}_2 = 1 : 1$)において、Pt 担持酸素欠損型モリブデン酸化物触媒($\text{Pt}/\text{H}_x\text{MoO}_{3-y}$)は他の酸化物担持 Pt 触媒に比べ高い CO 収率

を与え、約 1.2 mmol/g-cat/h の速度で連続的かつ 99.5%以上の選択率で CO を生成することが確認された(図2、文献1)。様々な実験的事実から、優れた触媒活性発現の要因は、Pt ナノ粒子によって低温でも H₂ 開裂と MoO₃ への水素スピルオーバーが起こること、モリブデン酸化物中に形成される格子酸素欠陥により CO₂ 脱酸素反応が促進されることにあると推察された。XPS 測定や in situ XAFS 測定により、H₂、CO₂ 雰囲気下では Mo がそれぞれ還元、酸化されていることを確認し、格子酸素欠陥の生成と消費を伴ったいわゆる逆 Mars-van Krevelen 型機構により反応が進行していることを明らかにした(文献3)。

さらに、反応器上部に設けた石英窓から可視光($\lambda > 450$ nm)を照射すると、光照射に応じて反応速度は可逆的に変化し、酸素欠損型モリブデン酸化物の SPR 由来光吸収を利用して反応速度を能動的に制御するという当初の研究コンセプトを立証できた。その他にも様々な金属酸化物を調べたが、暗所下および光照射下のいずれにおいても Pt/H_xMoO_{3-y} 触媒が最も高い CO 生成速度を示すことがわかった(図2、文献1)。Pt/H_xMoO_{3-y} 触媒は SPR に由来する 590 nm を最大吸収波長とする可視光～近赤外光域にかけた強い光吸収を示す。触媒に紫外光や近赤外光を照射した場合に比べ、可視光を照射した場合に著しい触媒活性の向上が見られ、SPR 作用を介して逆水性ガスシフト反応が促進されているものと考えられた。

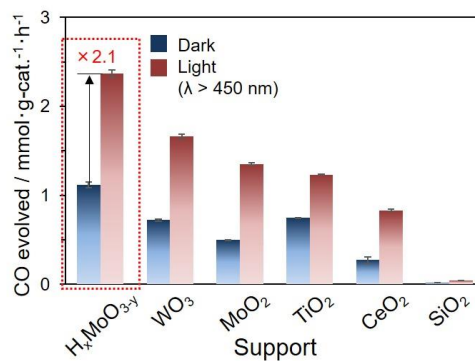


図2 各種 Pt 担持金属酸化物を触媒に用いた逆シフト反応の結果 (140℃、常圧、CO₂ : H₂ = 1 : 1)。

逆水性ガスシフト反応においてさらに優れた固体触媒を創製すべく、モリブデン酸化物の形態や組成制御を行った。様々な粒子形状を有するモリブデン酸化物を検討した結果、高比表面積を有するナノシート状のモリブデン酸化物を利用することで高い CO 生成速度や光子利用効率が達成できることを見出した(文献1)。酸化物の厚みが数十 nm まで薄片化されることで、表面に露出した反応に関与する酸素欠陥サイト数が増加したことが、活性向上の主たる要因であると考えられた。また、Mo-W 複合酸化物に Pt ナノ粒子を固定化した触媒(Pt/H_xMoWO_{3-y})では Pt/H_xMoO_{3-y} 触媒に比べ長波長域($\lambda > 700$ nm)の光に応答した SPR 光吸収を示し、より長波長の光を利用して CO 生成速度を向上できることがわかった(文献3)。

研究テーマ②「酸素欠損型モリブデン酸化物を用いたメタノール合成反応」

Pt 担持酸素欠損型モリブデン酸化物触媒(Pt/H_xMoO_{3-y})が熱触媒として CO₂ からのメタノール合成反応に優れた活性・選択性を示すことを見出した(図3(a)、文献2)。液相、200 °C、4.0

MP ($\text{CO}_2 : \text{H}_2 = 1 : 3$)での CO_2 水素化反応において本触媒はおよそ 0.9 mmol/g-cat/h の速度でメタノールを生成し、既存の触媒に匹敵する活性・メタノール選択性を示した。触媒構造解析より、水素気流下で還元すると、Pt 上で解離した水素のスピルオーバーによりモリブデン酸化物担体が結晶構造変化を伴いながら還元し、このとき多量の酸素欠陥が形成することがわかった。比較反応試験やin situ DRIFT測定より、Pt担持酸素欠損型モリブデン酸化物触媒上では格子酸素欠陥を介した“逆 Mars-van Krevelen 機構”によって CO_2 脱酸素反応が進行し、CO 中間体がPt ナノ粒子上で逐次水素化されることでメタノールが生成するものと推測された(図3(b))。Mo K-edge in situ XAFS 測定やDFT 計算による反応経路探索からも反応経路の妥当性を確認した(図3(c))。

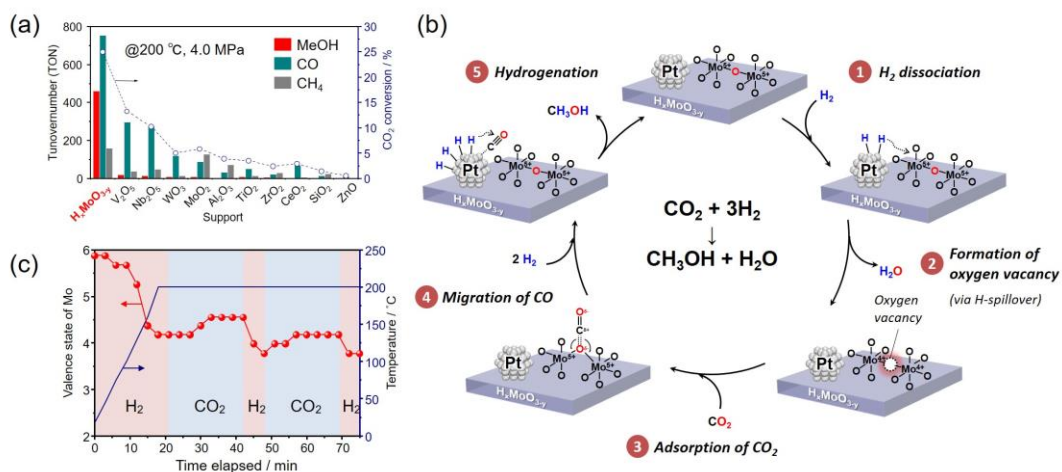


図3 (a) 各種 Pt 担持金属酸化物を触媒に用いた液相 CO_2 水素化反応の結果 (200 °C、4 MPa、 $\text{CO}_2 : \text{H}_2 = 1 : 3$)。 (b) Pt 担持酸素欠損型モリブデン酸化物を用いた CO_2 水素化反応における反応メカニズム。 (c) in situ Mo K-edge XAFS 測定から求めた H_2/CO_2 流通下における Mo 価数の変化。

液相での CO_2 -メタノール変換反応で得られた知見を基に、光照射窓を備えた加圧可能な流通式反応器を作製し、気相中、加圧条件下での CO_2 からのメタノール合成反応を実施した。200 °C、2.0 MPa ($\text{CO}_2 : \text{H}_2 = 1 : 3$)において $\text{Pt}/\text{H}_x\text{MoO}_{3-y}$ 触媒は他の酸化物担持 Pt 触媒に比べて高い CO_2 転化率およびメタノール選択率を示した。さらに、触媒に可視光 ($\lambda > 450 \text{ nm}$) を照射すると、暗所下の時と比べ生成速度は1.3倍程度に向上した。本反応においても逆シフト反応の場合と同様に、SPR 由来光吸収により反応が促進されたものと推測された。

研究テーマ③「光照射下での光誘起反応促進メカニズムの解明」

SPR を介した反応促進メカニズムは、大きく分けて(i) 増強電場効果、(ii) 電子移動メカニズム、(iii) 局所加熱効果に分けられる。放射温度計を用いて石英窓越しに光照射時の触媒表面温度を測定したところ、暗所下に比べ約 30°C の触媒表面温度の上昇が確認された。酸素欠損型モリブデン酸化物は水素還元時の Mo 4d 軌道への電子注入に伴い、金属的な連続したバンド構造を有している。時間分解マイクロ波伝導度測定による光励起キャリアダイナミクス解析から、光吸収によって励起されたフェルミ準位近傍の Mo 4d 軌道電子は短時間で非発光的

に緩和し、そのほとんどが熱エネルギーに変わっていることがわかった(図4)。これらの実験的事実から、本反応において光照射下では光熱変換効果により触媒が局所的に加熱され、これが反応速度の向上をもたらす支配的な要因であると結論付けられた。

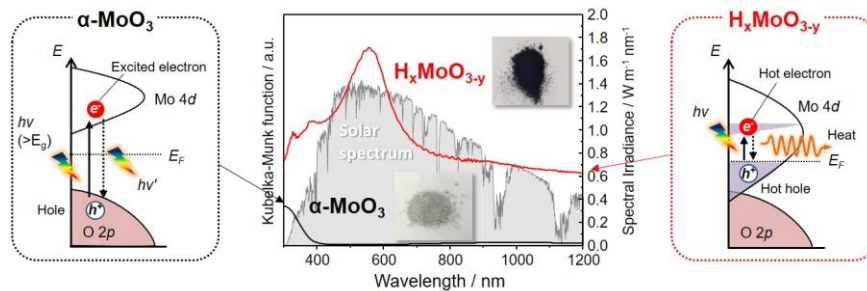


図4 α - MoO_3 と $\text{Pt}/\text{H}_x\text{MoO}_{3-y}$ の光吸収スペクトルとバンド構造および励起キャリア緩和過程の模式図。

3. 今後の展開

酸素欠損型モリブデン酸化物は構造内に多数の格子酸素欠陥を内包でき、酸素欠陥が CO_2 分子の活性点として機能することで CO へと還元する極めて高いポテンシャルを有している。本研究では低温で同時に H_2 分子を活性化するため、Pt ナノ粒子と組み合わせることで、 200°C 以下の低温でも CO_2 水素化反応に高活性を示す触媒の開発に成功した。固定床流通式反応装置を用いた気相での反応試験においても、本触媒が従来触媒(Cu系触媒)を凌駕する触媒活性と CO 選択率を有することを明らかにしており、実用化の可能性を秘めた触媒材料になると考えている。一方で、光照射下における光利用効率はまだまだ改善の余地があり、今後、より精密な酸化物の形態・組成制御や金属-担体界面の形成などを改良することで更なる性能向上を図っていきたい。本研究での検討の結果、光照射下では主に“光熱変換効果によって触媒が局所加熱されることで反応速度が向上する”ものと結論付けたが、新たな測定評価手法を取り入れ光誘起反応促進効果を完全に解明することで、プラズモン触媒に対する新たな学理構築につながるものと期待している。

CO_2 水素化反応は将来のカーボンニュートラル社会の実現を目指す上で避けて通れない重要かつ社会的創成の高い触媒技術である。今後、本研究で得られた成果を基に金属酸化物の格子酸素欠陥を利用した新たな触媒化学の分野を開拓するとともに、企業などと連携して実用化に向けた触媒反応システムの開発と実用性の評価を行い、2050年のカーボンニュートラルに貢献する触媒技術となるよう展開していく予定である。

4. 自己評価

逆シフト反応やメタノール合成反応はよく知られた触媒反応であるが、酸素欠損型モリブデン酸化物の表面プラズモン共鳴由来光吸収を利用した反応速度の能動的制御を立証できたことは大きな成果であったと考えている。カーボンニュートラル社会の実現に向け重要な CO_2 水素化反応において、金属酸化物の格子酸素欠陥を利用した逆 Mars-van Krevelen 型機構が重要な役割を果たし、 200°C 以下の低温でも活性を示す固体触媒を報告できたことは社会への波及効果が大きく、今後の研究の発展につながる基盤技術を構築できたと言える。研究期間の後半は、実験、その場観察手法、DFT 計算などの手法を駆使して、光誘起反応促進効果の詳細の解明に注力し、主に“光熱変換効果によって触媒が局所加熱されることで反応速度が向上する”ものと結論付けた。当

初期待していた表面プラズモン共鳴効果に基づく増強電場や電子移動効果による反応促進効果については、完全に解明し切れていない部分もあり、今後の検討課題になる。しかしながら、DFT計算や、電気化学測定を積極的に取り入れ、反応機構や材料の光化学特性の評価を実施できたことや、新触媒材料開発に繋がったことは今後の研究にもつながる大きな成果であると考えている。今後、更なる高性能触媒の開発と、実用化に向けた触媒反応システムの開発、実用性の評価を行い、2050年のカーボンニュートラルに貢献する触媒技術となるよう展開していきたい。

本研究を通じて得られた研究成果は計15報の学術論文や総説・解説として公に発表することができた。うち、4報については国際学術誌のカバーピクチャーにも選定された (Chemical Science, Journal of Materials Chemistry A, Chemical Communications, Catalysis Science & Technology)。また、さきがけの領域会議やグループ活動を通して、いくつかの領域内共同研究を進めることができ、今後の研究活動に役立つと考えている。

5. 主な研究成果リスト

(1) 代表的な論文(原著論文)発表

研究期間累積件数:9件

1. H. Ge, Y. Kuwahara, K. Kusu, H. Yamashita, “Plasmon-induced Catalytic CO₂ Hydrogenation by a Nano-sheet Pt/H_xMoO_{3-y} Hybrid with Abundant Surface Oxygen Vacancies”, *Journal of Materials Chemistry A*, **2021**, 9 (24), 13898-13907.

Pt ナノ粒子を固定化した Mo 酸化物が 140°C、常圧という温和な条件での逆水性ガスシフト反応に高活性を示すこと、さらに可視光照射下では表面プラズモン共鳴に基づく光吸収により CO 生成速度が飛躍的に向上することを見出した。また、CO 生成速度は Mo 酸化物の形態に依存し、特に、ナノシート構造で比表面積の高い Mo 酸化物を用いると高い CO 収率を達成できることを見出した。

2. Y. Kuwahara, T. Mihogi, K. Hamahara, K. Kusu, H. Kobayashi, H. Yamashita, “A Quasi-stable Molybdenum Sub-oxide with Abundant Oxygen Vacancies that Promotes CO₂ Hydrogenation to Methanol”, *Chemical Science*, **2021**, 12 (29), 9902-9915.

Pt ナノ粒子を固定化した Mo 酸化物が液相での CO₂ 水素化反応によるメタノール合成に高活性を示すことを見出した。その場測定や DFT 計算により、Pt ナノ粒子からの水素スピルオーバーにより形成した格子酸素欠陥が CO₂ 脱酸素反応の活性点として機能し、CO 中間体が Pt ナノ粒子上で逐次水素化されることでメタノールが生成する反応機構を明らかにした。

3. H. Ge, Y. Kuwahara, K. Kusu, H. Kobayashi, H. Yamashita, “Enhanced Visible-NIR Absorption and Oxygen Vacancy Generation of Pt/H_xMoWO_y by H-spillover to Facilitate Photothermal Catalytic CO₂ Hydrogenation”, *Journal of Materials Chemistry A*, **2022**, 10 (20), 10854-10864.

Pt ナノ粒子を固定化した Mo-W 複合酸化物が 140°C、常圧という温和な条件での逆水性ガスシフト反応に高活性を示し、水素還元時に Mo-W 複合酸化物内に形成される格子酸素欠陥が CO₂ 脱酸素反応の活性点となることを見出した。さらに光照射下では表面プラズモン共鳴に基づく光吸収により CO 生成速度が飛躍的に向上し、主に光熱変換効果により触媒表面温度が局所的に加熱されることで CO 生成速度が向上する光作用機構について報告した。

(2) 特許出願

研究期間全出願件数: 1 件 (特許公開前のもも含む)

1	発 明 者	桑原泰隆、楠和樹、山下弘巳、
	発 明 の 名 称	白金担持モリブデン酸化物触媒、ならびにその触媒を利用した一酸化炭素およびメタノールの製造方法
	出 願 人	国立大学法人大阪大学
	出 願 日	2020/5/28
	出 願 番 号	2020-093711
	概 要	Pt ナノ粒子を固定化した Mo 酸化物を水素還元処理することで構造変化を伴いながら多量の格子酸素欠陥が導入されることを見出し、これを利用した CO ₂ 水素反応による CO やメタノールの製造方法を開発した。

(3) その他の成果 (主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

(学会招待講演)

1. 桑原泰隆、“酸素欠損型 Mo 酸化物触媒を利用した低温での CO₂ 水素化反応”、2022 年度触媒学会「水素の製造と利用に関するシンポジウム」、オンライン、2022 年 11 月 9 日
2. 桑原泰隆、“モリブデン酸化物への欠陥導入による高機能化と触媒反応への応用”、近畿化学協会 2022 年度第 1 回キャタリストクラブ例会、オンライン、2022 年 5 月 17 日
3. 桑原泰隆、“モリブデン酸化物の欠陥構造を利用した固体触媒の開発”、日本セラミックス協会 第 34 回秋季シンポジウム、オンライン、2021 年 9 月 1 日
4. 桑原泰隆、“CO₂ 水素化によるギ酸・メタノール合成を目的とした固体触媒の開発”、触媒学会 第 126 回触媒討論会、オンライン、2020 年 9 月 16 日

(受賞)

1. 石油学会 2020 年度奨励賞 (ENEOS 賞)、2021 年 11 月 11 日
2. 触媒学会 2020 年度奨励賞、2021 年 3 月 16 日

(プレスリリース)

1. 光で二酸化炭素を有用な化学原料に高効率変換—150°C以下の低温でCO₂からCOを選択的に合成できる新触媒技術—

大阪大学/JST プレスリリース、2021 年 5 月 26 日

URL (大阪大学): <https://www.eng.osaka-u.ac.jp/wp-content/uploads/2021/05/PR20210526.pdf>

URL (JST): <https://www.jst.go.jp/pr/announce/20210526-2/index.html>