

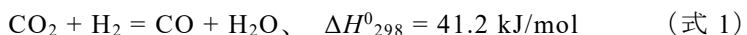
卑金属から成る高性能逆水性ガスシフト反应用触媒の開発

大阪大学大学院 工学研究科マテリアル生産科学専攻

栗原 泰隆

1. はじめに

地球温暖化の主な原因物質とされる二酸化炭素(CO₂)排出量削減のためには、CO₂を有用物質へと再利用する技術(Carbon capture and utilization (CCU))の開発が今後益々重要となる^{1,2}。CO₂と水素(H₂)との反応により得られる一酸化炭素(CO)は、アルコールなどの基礎化学品の合成やフィッシャートロプシュ(FT)法による合成燃料の製造に用いられ、工業的に有用である³。現行のCO製造プロセスは、コークスや天然ガスに含まれるメタンガスの水蒸気改質である。化石資源を原料とする従来の製造法に対し、CO₂をH₂と反応させてCOを製造する反応(逆水性ガスシフト(Reverse water-gas shift; RWGS)反応、式1)には、地球温暖化の原因物質であるCO₂を再エネ水素との反応により有用物質に変換できる利点がある⁴。



本反応は可逆な吸熱反応であり、化学平衡の制約により高温域でしか高い反応率が得られない。工業的には、十分なCO生成速度を達成するため、Cu/ZnO/Al₂O₃等を触媒として500℃以上の高温で行われる。しかしながら、高温域でのRWGS反応では、副反応のサバティエ反応(CO₂ + 4H₂ → CH₄ + 2H₂O)によるCO選択性の低下や、活性金属種の凝集に伴う活性低下が問題となる。カーボンニュートラル社会の実現を目指そうとする社会的要請を背景に、高温域でも高い触媒活性とCO選択性、耐久性を兼ね備えたRWGS反应用触媒の開発が必要とされている。

2. 逆水性ガスシフト反応に求められる触媒と課題

500℃以上の高温域でRWGS反応に高活性を示す触媒として、Cu/ZnO/Al₂O₃などの触媒が有効であることが知られているが、高温環境下ではZnOの昇華やCuの凝集によって活性が急激に低下する問題がある。近年では、Ni担持Ce-La複合酸化物触媒などのセリウム酸化物(CeO₂)を主成分とした触媒が数多く報告されており、CeO₂中の格子酸素欠損がCO₂活性化に寄与することが見出されている⁵。しかしながら、セリウム(Ce)やランタン(La)はレアアースであり、NiやMoなどの卑金属に比べて高価である。今後需要が拡大するであろうCO₂利用技術の実用化を目指す上で、触媒コストの低減は最重要課題の一つであり、工業レベルでの利用にあたっては貴金属フリー・レアアースフリーな安価な触媒の開発が求められている。

著者らはこれまでの研究において、モリブデン酸化物に微量のPtを添加した触媒(Pt/MoO_x触媒)が低温～高温域でのRWGS反応において、既存触媒(Cu系触媒)やその他の触媒と比較して優れた活性、選択性、耐久性を有することを見出している⁶⁻⁹。本触媒では、Ptナノ粒子がH₂を活性化することでMo酸化物を還元(MoO_x + δH₂ → MoO_{x-δ} + δH₂O)し、還元されたMo酸化物がCO₂と反応する(MoO_{x-δ} + δCO₂ → MoO_x + δCO)ことで効率的にCOが生成する⁹。実用化に向けて魅力的な触媒性能が得られているが、添加金属として高価かつ希少なPtを利用することが欠点である。Pt添加量はわずか1～3 wt%であるが、Ptは高価かつ資源量の限ら

れる貴金属であるため、実用段階で必須となる触媒ラージスケール合成ではトータルコストを押し上げる直接的な原因となってしまう。貴金属と同じように H_2 の活性化が可能な卑金属として Co, Ni, Cu などが挙げられるが、 CO_2 水素化反応において Co, Ni 系触媒は CO よりも CH_4 を生成しやすいため選択性低下につながる。また、Cu 系触媒は容易に凝集するため触媒の耐久性が課題とされている。したがって、実用化に資する RWGS 反应用触媒の開発に当たっては、高温域でも高い触媒活性と CO 選択性、耐久性を兼ね備えた貴金属フリーな安価な触媒の開発が求められている。

3. 本研究の目的

本研究では、従来の Pt/MoO_x 触媒に含まれる Pt を Ni や Cu などの卑金属で置き換えた廉価な RWGS 反应用触媒の開発を行うことを目的とした（図 1）。置き換える元素は、Pt と同様に H_2 活性化能を有し、資源的にも豊富な第 4 周期元素(Ni, Co, Cu)を主なターゲットとした。開発した触媒は実反応温度域での RWGS 反応試験によりその触媒性能を評価し、添加する卑金属元素の種類や添加量、触媒調製法を最適化することで触媒活性、選択性の向上を図った。さらに、第 3 元素の添加による触媒性能の向上も試みた。各種分光分析により触媒構造解析を行い、卑金属元素や Mo 酸化物の果たす役割など触媒反応機構についても解明を行った。また、実用性を評価するため、長時間反応試験による耐久性評価も行った。

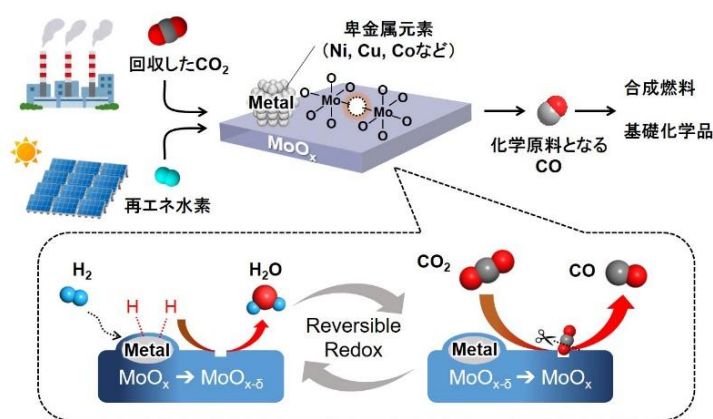


図 1 . 本研究の概要

4. 実験方法

触媒調製は、クエン酸を添加剤とした液相法により合成した¹⁰。具体的には、金属 M (M = Ni, Co, Cu) と Mo が等モル比となるように金属 M の硝酸塩水和物とモリブデン酸アンモニウム四水和物((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O)およびクエン酸を蒸留水に溶解させた後、エバポレーターにより溶媒を蒸発させた。クエン酸の添加量は前駆体金属量の 110 mol%とした。得られたゾルを 100 °C で乾燥、500 °C 大気中で焼成し、M-Mo 複合酸化物を得た。これを水素気流中 500 °C で 30 分間水素還元し、触媒 (M@MoO_x (M = Ni, Co, Cu)と表記)を得た。第 3 元素 M' (M' = Ba, Mg, Ca, Sr, Na, K, Rb)を添加する場合は、M' が Mo に対して 10 mol%となるように金属 M' の硝酸塩水和物を水溶液に混合し、上記と同様の手順で調製した (Ni@MoO_x+M' と表記)。

RWGS 反応は図 2 に示す固定床流通式反応装置を用い 500 °C、常圧、 $\text{CO}_2/\text{H}_2(=1/1)$ ガス流通下で実施した。固定床流通式反応装置は主にガス混合器、反応槽、冷却トラップ、ガスクロマ

トグラフ(GC)分析装置から構成される。反応管は石英製(外径φ6 mm、内径φ4 mm、長さ280 mm)で、ここに触媒を充填して反応を行った。標準的な反応条件として、触媒量は10 mg、ガス流量は100 mL/min ($\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:1$, GHSV = 600,000 mL/g-cat/h)、反応温度500 °Cの条件で反応を行った。出口ガスは、冷却トラップに通じて副生する水を除去した後、定量管を通じて一定量をGC(島津GC-2014、メタナイザー・FID検出器付き、Active carbon カラム)に導き、反応ガスに含まれる CO_2 、 CO および CH_4 を定量した。反応ガスに含まれる CO および CH_4 の量から生成物生成速度および CO 選択率を評価した。



図2. 触媒性能評価に用いた固定床流通式反応装置の写真

5. 卑金属から成る触媒の性能評価

初めに、最適な活性金属種を選定するために $\text{M}@\text{MoO}_x$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Cu}$)触媒を用いてRWGS反応を行った(図3)。 $\text{Ni}@\text{MoO}_x$ が最も優れた触媒活性を示し、その CO 生成速度は1083 mmol/g-cat./h、 CO 選択率は99.4%であり、従来の Pt/MoO_x 触媒(951 mmol/g-cat./h、99.8%)に匹敵する性能を示した。次に、最適な触媒の構造を調査するために異なる調製法で調製した $\text{Ni}-\text{MoO}_x$ 系触媒を用いてRWGS反応を行った(図4)。 Ni/MoO_x 触媒は $\text{Ni}@\text{MoO}_x$ 触媒とほぼ同量の Ni と Mo を含有するが、 Ni 粒子を $\alpha\text{-MoO}_3$ 上に含浸担持して調製した比較触媒である。 Ni/MoO_x 触媒は $\text{Ni}@\text{MoO}_x$ 触媒と同等の CO 生成速度(1003 mmol/g-cat./h)を示したが、より多くの CH_4 を生じ、 CO 選択率は95.9%と低かった。一般的に、 Ni 系触媒を用いた CO_2 水素化反応では CH_4 が主生成物として得られることが知られており、 $\text{Ni}@\text{MoO}_x$ で高い CO 選択率が得られたのは触媒ナノ構造の違いや $\text{Ni}-\text{MoO}_x$ 間の相互作用が影響した可能性がある。また、 $\text{Ni}@\text{MoO}_x$ 触媒において、調製時の Ni/Mo 比を変えてRWGS反応に用いたところ、 Mo の含有率が高まるにつれて CO 生成速度は徐々に低下した一方で、 CO 選択率は100%に近づいた。

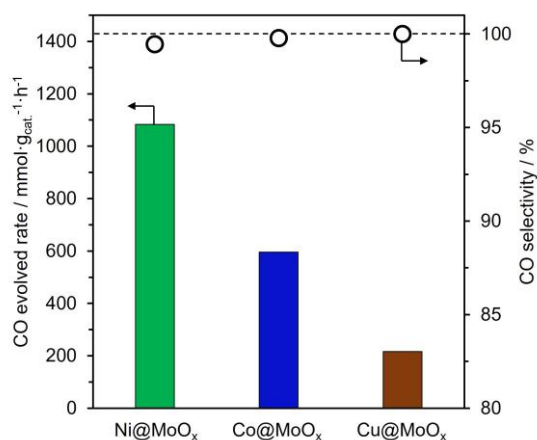


図3. $\text{M}@\text{MoO}_x$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Cu}$)触媒のRWGS反応における触媒性能比較

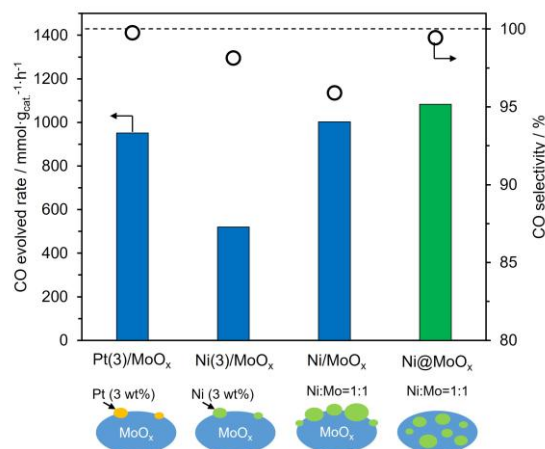


図4. 異なる方法で調製した $\text{Ni}-\text{MoO}_x$ 触媒のRWGS反応における触媒性能比較

6. Ni@MoO_x 触媒の高活性・高選択性発現要因の調査

M@MoO_x (M = Ni, Co, Cu)触媒の水素昇温反応(H₂-TPR)プロファイルと比較したところ、Ni@MoO_x 触媒は反応温度と同じ 500 °C 付近で急速な H₂ 消費ピークを生じた。これに対して Co@MoO_x 触媒は 600 °C 以上で H₂ 消費ピークを示した。Co@MoO_x 触媒の CO 生成速度が Ni@MoO_x 触媒と比較して低かったのは、Co 粒子の水素活性化能が Ni 粒子に比べて低かったためであると考えられる。

Ni@MoO_x 触媒の TEM 像からは、Mo 酸化物母相に粒子径約 18 nm 程度の Ni ナノ粒子が分散している様子が確認された(図 5 (a))。一方、Ni/MoO_x 触媒では Ni の粒子径が不均一であり(平均粒子径約 22 nm)、一部凝集した Ni 粒子が観察された。Ni@MoO_x 触媒と Ni/MoO_x 触媒の H₂-TPR プロファイルと比較したところ、Ni@MoO_x 触媒では 530 °C 付近に単一の還元ピークを生じた一方で、Ni/MoO_x 触媒ではブロードな還元ピークを生じた。これは、Ni@MoO_x 触媒では Ni と Mo がよく混合されていたことにより Ni と Mo 酸化物の還元が同時に進行した一方で、Ni/MoO_x 触媒では多くの Ni が表面に露出していたことが原因で Ni→Mo 酸化物の順で逐次的に還元が進行したことを示唆している。500 °C 水素還元後の触媒の結晶構造を X 線回折(XRD)測定により分析したところ、Ni@MoO_x 触媒では Mo 化合物に由来する回折はほとんど確認されず、非晶質化した Mo 酸物の形成が示唆された(図 5 (b))。一方、Ni/MoO_x 触媒では熱力学的に安定な定比性酸化物である MoO₂ に由来する回折が見られた。XRD パターンから算出した Ni@MoO_x 触媒と Ni/MoO_x 触媒の Ni 粒子の結晶子径はそれぞれ 5.9, 11.4 nm であり、担持法により調製した触媒(Ni/MoO_x 触媒)ではより大きな Ni ナノ粒子の形成が確認された。Ni/MoO_x 触媒で触媒活性が低下した要因は、MoO₂ 相の形成と粗大な Ni 粒子の形成が要因と考えられた。

Ni@MoO_x 触媒と Ni/MoO_x 触媒のナノ構造の違いを明らかにするために、CO 昇温脱離(CO-TPD)測定を行い、触媒の CO 吸着特性を評価した。いずれの触媒も 25 °C 付近に Ni 粒子表面に吸着した CO の脱離に由来するピークが観察されたが、Ni/MoO_x 触媒に比べ Ni@MoO_x 触媒の CO 吸着量はやや少なかった。この結果から、液相法で調製した Ni@MoO_x 触媒は Ni ナノ粒子表面が MoO_x で被覆された構造をしており、触媒構造中に多数の Ni-MoO_x 界面が形成され、この界面が RWGS 反応の主たる活性サイトとして機能し、高活性が達成されたものと考えられる。また、被覆構造により Ni への CO 吸着が抑制され、この CO 吸着抑制効果が高い CO 選択性発現の要因となったものと推察される。

7. 第三元素添加による高性能化の試み

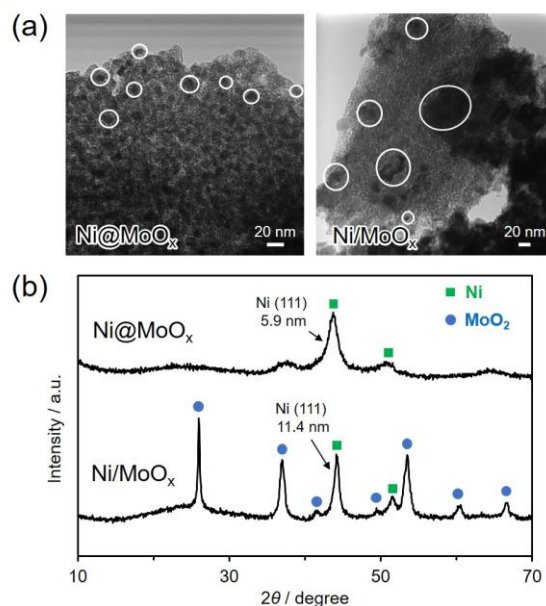


図 5. Ni@MoO_x 触媒および Ni/MoO_x 触媒の(a) TEM 像および(b) XRD パターン

Ni@MoO_x 触媒の高活性化を目的として第3元素(M')の添加を行い、RWGS 反応における触媒性能評価を行った(図6)。第3元素としては、CO₂ 吸着能の向上や Ni への電子注入効果を期待して、アルカリ金属(Na, K, Rb)およびアルカリ土類金属(Mg, Ca, Sr, Ba)を検討した。ほとんどの第3元素添加で触媒活性は低下したが、Ba を添加した場合のみ触媒活性が向上した。Mo の 10 mol%相当の Ba を添加した試料(Ni@MoO_x+Ba)で最大の CO 生成速度(1228 mmol/g-cat./h)を示し、CO 選択率は 99.3%と Ba 添加前と比較してほとんど変化しなかった。

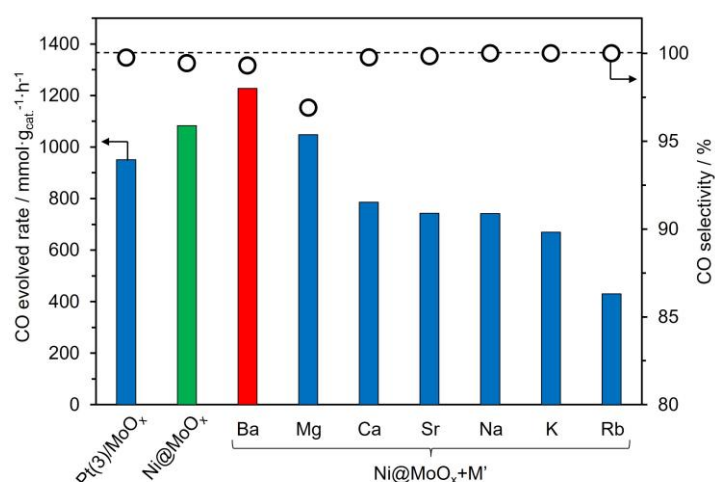


図6. Ni@MoO_x触媒および Ni@MoO_x+M' (M' = Ba, Mg, Ca, Sr, Na, K, Rb)触媒の RWGS 反応における触媒性能比較

第3元素である Ba 添加の有効性を確認するために、同様の方法で調製した Co@MoO_x+Ba や Cu@MoO_x+Ba での RWGS 反応を行ったところ、いずれの触媒も Ba 添加前と比較して CO 選択性を維持しつつ CO 生成速度が向上した。また、Ni@MoO_x+Ba 触媒について Ba 添加量の最適化を図ったが(Ba/Mo = 1 / 10 / 25 mol%)、Ba/Mo = 10 mol%が最適な添加量であり、Ba 添加量が過剰になると触媒活性は低下する傾向が見られた。このように、Ni@MoO_x 触媒に適量の Ba を添加することで高 CO 選択性を維持したまま CO 生成速度がさらに向上することがわかった。

Ni@MoO_x 触媒および Ni@MoO_x+Ba 触媒を用いて反応温度依存性を調査したところ、すべての温度域で Ni@MoO_x+Ba 触媒が 1.1~1.2 倍程度高い CO₂ 転化率を示した。Arrhenius プロットにより両触媒の見かけの活性化エネルギーを求めたところ、それぞれ 23.1, 24.0 kJ/mol であり明確な差は見られなかった。また、Ba 添加による CO 生成速度の向上要因を特定するために、H₂, CO₂ 分圧依存性を評価した。H₂ に対する反応次数は Ni@MoO_x, Ni@MoO_x+Ba でそれぞれ 0.81, 0.86 と決定され、Ba 添加によりわずかに増加した。この結果は Ba 添加により H₂ が関わる反応素過程が抑制された可能性を示唆している。一方、CO₂ に対する反応次数は Ni@MoO_x, Ni@MoO_x+Ba でそれぞれ 0.37, 0.30 と求められ、Ba 添加により減少した。この結果は Ba 添加により CO₂ が関わる反応素過程が促進されたこと示唆している。これらの結果から、Ba 添加による活性向上の要因は、活性化エネルギーの低下によるものではなく、活性サイト数の増加などの頻度因子の寄与によるものであり、特に CO₂ 吸着・活性化サイト数の増加の寄与が大きいものと推察された。

8. 第三元素添加による触媒活性向上要因の調査

走査透過型電子顕微鏡(HAADF-STEM)観察および EDX マッピング像から、Ni@MoO_x+Ba 触媒中の Ba は Mo 酸化物相に均一に分散していることが確認された(図 7 (a))。EDX ライン分析において、Ni ナノ粒子周辺に Mo 酸化物が偏在している様子が確認され(図 7 (b))、上述したような MoO_x による Ni ナノ粒子の内包構造が示唆された。

Ni@MoO_x+M 触媒 (M' = Mg, Ca, Sr, Ba) の XRD 測定を行い、第 3 元素添加後の触媒の結晶構造を調査した(図 8 (a))。全ての試料で Ni は fcc 構造の Ni、Mo は非晶質 Mo 酸化物として存在することが確認された。Ni (111)の回折ピークから Ni 結晶子径を算出したところ、いずれも 5~8 nm であり触媒活性との相関は見られなかった。Ni@MoO_x+Ca や Ni@MoO_x+Ba では CaO/BaO が大気中の CO₂ と反応してできる CaCO₃/BaCO₃ に由来する回折ピークが確認され、Ba が CO₂ 吸着能を担っている可能性が示唆された。そこで、CO₂ 昇温脱離(CO₂-TPD)測定を行い、触媒の CO₂ 吸着能を評価した(図 8 (b))。興味深いことに、Ni@MoO_x 触媒、Ni@MoO_x+Ba 触媒のいずれも、吸着した CO₂ が CO₂ (*m/z* = 44) ではなく CO (*m/z* = 28) として脱離することが確認された。これは、CO₂ が脱離する際に MoO_x によって脱酸素され CO が生じたためと推察される。CO₂ 脱離ピークの強度は Ni@MoO_x+Ba の方が大きく、Ba 添加によって CO₂ 吸着能が向上したことが確認された。

このように、Ni@MoO_x 触媒に Ba を添加することで、H₂ 活性化能の低下や CO₂ 還元能の低下は抑制しつつ CO₂ 吸着能が向上し、その結果 CO 生成速度の向上につながったものと推察された。

9. 触媒耐久性の評価

触媒の耐久性を評価するために 500 °C にて 10 h の長時間反応試験を実施した(図 9)。Ni@MoO_x 触媒、Ni@MoO_x+Ba 触媒は市販の Cu 系触媒(Cu/ZnO/Al₂O₃)よりも 10 時間にわたっ

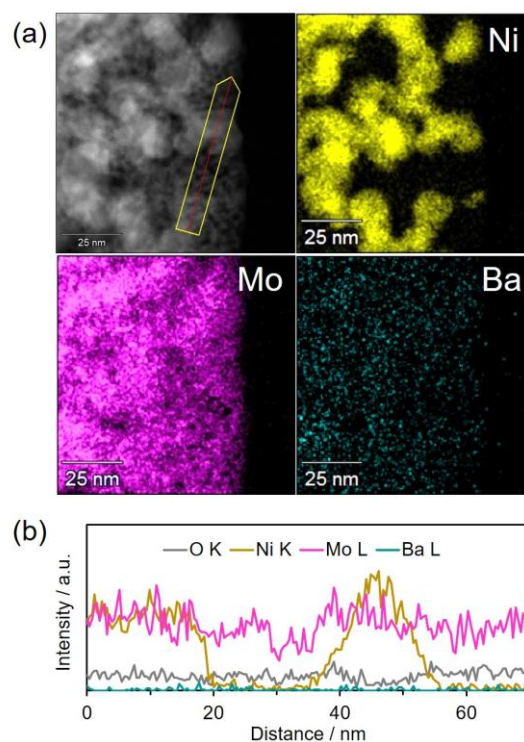


図 7 . Ni@MoO_x+Ba 触媒の (a) HAADF-STEM 像と EDX マッピング像、(b) EDX ライン分析プロファイル

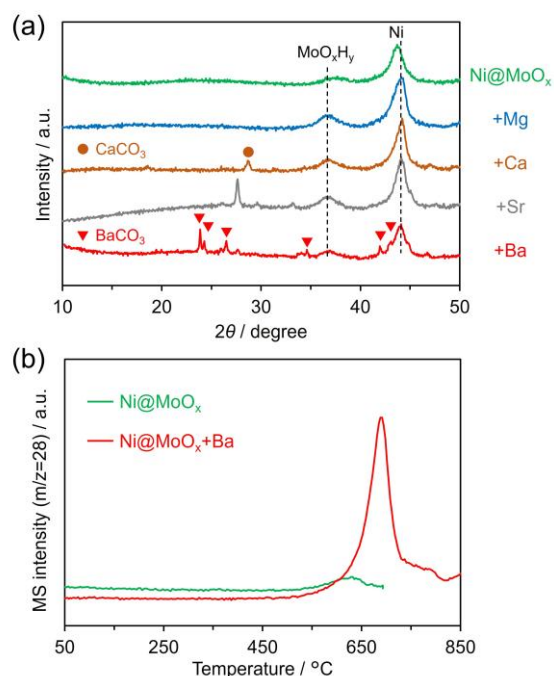


図 8 . Ni@MoO_x および Ni@MoO_x+M' (M' = Mg, Ca, Sr, Ba)触媒の (a) XRD パターンおよび (b) CO₂-TPD プロファイル

て安定した CO_2 転化率を示し、 CO 選択性も 99.5%以上を維持した。 $\text{Ni@MoO}_x+\text{Ba}$ 触媒は Ba 未添加の触媒よりも長時間にわたって高い CO_2 転化率を示した。この結果から、液相法により調製した Ni 粒子内包型の触媒は高い耐久性を発現することが確かめられた。

10 h 反応後の触媒の XRD 測定を行い、反応中の触媒構造の変化を調査した。 Ni@MoO_x 触媒、 $\text{Ni@MoO}_x+\text{Ba}$ 触媒はいずれも Ni 由来の回折ピーク強度や半値幅は変化しておらず、 Ni 粒子の凝集は確認されなかった。この Ni 粒子の凝集抑制は Mo 酸化物の内包による効果と考えられる。一方で、これらの触媒において Mo 酸化物に由来する回折ピークは反応後に消失し、新たに $\alpha\text{-MoC}$ が形成されていることがわかった。これは、RWGS 雰囲気下で生じた CO によって MoO_x 種が浸炭されたためであると考えられる⁹。 $\alpha\text{-MoC}$ もまた RWGS 反応に高活性を示す触媒として知られており¹¹、RWGS 反応中の $\alpha\text{-MoC}$ の形成が触媒耐久性の向上に寄与した可能性もあるため、今後より詳細な触媒構造解析および触媒劣化抑制機構の解明が必要である。

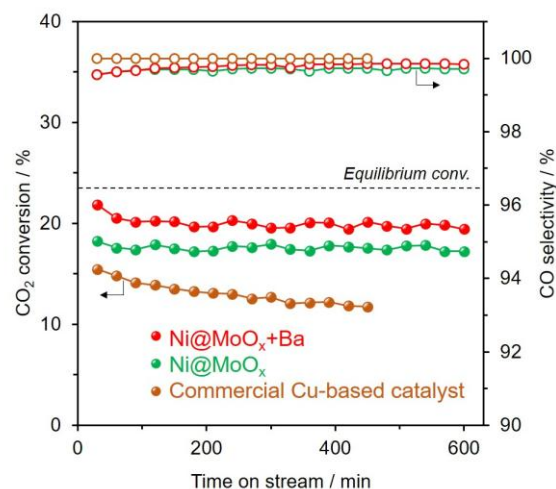


図 9. Ni@MoO_x 触媒、 $\text{Ni@MoO}_x+\text{Ba}$ 触媒および市販 Cu 系触媒の RWGS 反応における触媒耐久試験結果

10. まとめ

本研究では、 Ni ナノ粒子と Mo 酸化物から成る Ni@MoO_x 触媒が高温での RWGS 反応において従来触媒よりも高活性、高選択性、高耐久性を発現することを見出した。 Ni ナノ粒子表面に存在する MoO_x が Ni ナノ粒子の CO 被毒や凝集の抑制に寄与し、これが高 CO 選択性、高耐久性発現の要因であると推察された。さらに、第 3 元素として適量の Ba を添加することで、選択性、耐久性を維持したまま高活性化可能であることを見出した。開発した $\text{Ni@MoO}_x+\text{Ba}$ 触媒では Ni ナノ粒子が H_2 活性化サイト、 MoO_x が CO_2 活性化サイト、 MoO_x 中に分散した BaO が CO_2 吸着促進サイトとしてそれぞれ機能し、RWGS 反応を効率よく進行させるものと推察された。本研究で得られたこれらの知見は、高活性、高選択性、高耐久性を兼ね備えた安価な RWGS 反应用触媒の開発に向けて新たな設計指針をもたらし、今後益々社会的需要の高まる CO_2 有効利用のための触媒技術開発に貢献するものと期待される。

謝辞

本研究は公益財団法人天野工業技術研究所、2023 年度研究助成を受けて実施されました。ここに記して謝意を示します。

参考文献

- 1) J. Artz, T. E. Müller, K. Thenert, J. Kleinekorte, R. Meys, A. Sternberg, A. Bardow, and W. Leitner, “Sustainable Conversion of Carbon Dioxide: An Integrated Review of Catalysis and Life Cycle Assessment”, *Chem. Rev.*, 118, 434–504 (2018).
- 2) C. Hepburn, E. Adlen, J. Beddington, E. A. Carter, S. Fuss, N. Mac Dowell, J. C. Minx, P. Smith, and C. K. Williams, “The Technological and Economic Prospects for CO₂ Utilization and Removal”, *Nature*, 575, 87–97 (2019).
- 3) X. Gao, T. Atchimarungsri, Q. Ma, T. S. Zhao, and N. Tsubaki, “Realizing Efficient Carbon Dioxide Hydrogenation to Liquid Hydrocarbons by Tandem Catalysis Design”, *EnergyChem*, 2, 100038 (2020).
- 4) S. W. Park, O. S. Joo, K. D. Jung, H. Kim, and S. H. Han, “Development of ZnO/Al₂O₃ Catalyst for Reverse-water-gas-shift Reaction of CAMERE (Carbon Dioxide Hydrogenation to Form Methanol via a Reverse-water-gas-shift Reaction) Process”, *Appl. Catal. A Gen.*, 211, 81–90 (2001).
- 5) C. Alvarez-Galvan, P. G. Lustemberg, F. E. Oropeza, B. Bachiller-Baeza, M. Dapena Ospina, M. Herranz, J. Cebollada, L. Collado, J. M. Campos-Martin, V. A. de la Peña-O’Shea, J. A. Alonso, and M. V. Ganduglia-Pirovano, “Highly Active and Stable Ni/La-Doped Ceria Material for Catalytic CO₂ Reduction by Reverse Water-Gas Shift Reaction”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 14, 50739–50750 (2022).
- 6) H. Ge, Y. Kuwahara, K. Kusu, and H. Yamashita, “Plasmon-induced Catalytic CO₂ Hydrogenation by a Nano-sheet Pt/H_xMoO_{3-y} Hybrid with Abundant Surface Oxygen Vacancies”, *J. Mater. Chem. A*, 9, 13898-13907 (2021).
- 7) Y. Kuwahara, T. Mihogi, K. Hamahara, K. Kusu, H. Kobayashi, and H. Yamashita, “A Quasi-stable Molybdenum Sub-oxide with Abundant Oxygen Vacancies that Promotes CO₂ Hydrogenation to Methanol”, *Chem. Sci.*, 12, 9902-9915 (2021).
- 8) 桑原泰隆、楠和樹、山下弘巳、「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」、国立大学法人大阪大学、特許第 7481738 号。
- 9) T. Yamada, Y. Kuwahara, and H. Yamashita, “Contiguous Mo Atom Pairs and SMSI Effect in MoO_x Reinforce Catalytic Performance in Reverse Water-Gas Shift Reaction”, manuscript submitted.
- 10) 桑原泰隆、山田剛寛、「ニッケル含有触媒およびそれを用いた一酸化炭素の製造方法」、国立大学法人大阪大学、特願 2024-192282。
- 11) M. A. Khoshooei, X. Wang, G. Vitale, F. Formalik, K. O. Kirlikovali, R. Q. Snurr, P. Pereira-Almao, O. K. Farha, “An Active, Stable Cubic Molybdenum Carbide Catalyst for the High-temperature Reverse Water-gas Shift Reaction”, *Science*, 384, 540-546 (2024).