

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	温和な条件下でのメタノール合成に向けた触媒探索
Title(English)	Search for Catalysts toward Methanol Synthesis at Mild conditions
著者(和文)	杉山博信
Author(English)	Hironobu Sugiyama
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第12398号, 授与年月日:2023年3月26日, 学位の種類:課程博士, 審査員:細野 秀雄,北野 政明,真島 豊,松石 聡,鎌田 慶吾,片瀬 貴義
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12398号, Conferred date:2023/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

(博士課程)

## 論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第	号	学位申請者氏名	杉山 博信		
論文審査 審査員		氏名	職名		氏名	職名
	主査	細野 秀雄	特命教授		松石 聡	准教授
	審査員	真島 豊	教授	審査員	片瀬 貴義	准教授
		北野 政明	教授			
		鎌田 慶吾	准教授			

### 論文審査の要旨 (2000 字程度)

メタノールはアンモニアに次いで大量に生産されている化成品で、C1 化学の原料や燃料添加剤として用いられる。また、近年ではエネルギーキャリアとしての利用も注目されている。その合成には CO の水素化反応 ( $\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\Delta H_{298\text{K}} = -90.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) と  $\text{CO}_2$  の水素化反応 ( $\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\Delta H_{298\text{K}} = -49.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) という 2 つのルートがある。両反応に対して Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒が高い活性を示すことが知られているが、この触媒上では CO や CO<sub>2</sub> の十分な活性化が困難であるため、高温・高圧の反応条件 (200-300 °C, 5-10 MPa) を要することが課題の一つになっている。省エネルギーの観点からより温和な条件 (特に低温) で作動する触媒の開発が望まれている。このような背景から、本研究は CO および CO<sub>2</sub> から温和な条件下でメタノールの合成を可能にする固体触媒の探索を目的としたものである。

本論文は全 6 章から構成されている。Chapter 1. “General introduction”では、メタノールの用途、低温メタノール合成の意義、および提案されているメタノール合成の反応経路について総括し、本論文の目的とためのアプローチ手法を述べ、最後に内容についての概要を記している。Chapter 2. “Low-temperature methanol synthesis by a Cu-loaded lanthanum hydride”では銅担持水素化ランタン触媒 (Cu/LaH<sub>2+x</sub>) を用いて、CO からの低温メタノール合成における水素化物担体の促進効果を調査している。Cu/LaH<sub>2+x</sub>は、工業用触媒 (Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) が活性を示さない 100 °C 以下の低温域でも活性を示し、140 °C での触媒回転数 (TOF) は工業用触媒と比べて 20 倍以上向上し、見かけの活性化エネルギーは半分以下にまで減少することを見出している。これは、Cu/LaH<sub>2+x</sub>では従来の銅系触媒とは異なる反応機構で反応が進行することを示唆していると捉え、水素化物担体の役割を実験・計算の両面から調査した。CO をプローブ分子とした FT-IR 測定から、担体から銅への電子供与を確認している。さらに、D<sub>2</sub>を用いたメタノール合成と DFT 計算から、担体中の H<sup>-</sup>が直接反応に関与することで、HCO 形成 (律速過程) の活性化エネルギーが大きく低下することを見出した。これらの結果から、電子供与性および H<sup>-</sup>供給能を有する水素化ランタンを銅触媒の担体とすることで、CO からの低温メタノール合成を促進できると結論付けている。Chapter 3. “Electronic promotion in methanol synthesis over Cu-loaded ZnO based catalysts”では、H<sup>-</sup>を含まず組成により大きく電子特性 (仕事関数やキャリア濃度) が制御可能で、且つ工業用触媒に組成がちかい ZnO-SiO<sub>2</sub> (ZSO) に着目し、CO からの低温メタノール合成における担体の電子的促進効果を調査している。ZSO ナノ粒子は熱プラズマ法により作製し、スパッタ法で作製された ZSO 薄膜と同様の構造 (ZnO:Si+非晶質相)

や電子特性 (Si 量の増加に伴う仕事関数の低下と Zn リッチ組成での高キャリア濃度) を示す ZSO ナノ粒子を得ている。様々な組成の ZSO ナノ粒子に銅 (2 wt%) を担持して CO からのメタノール合成を行うと、Zn リッチ組成の ZSO を担体とした場合に、明確な活性の向上と見かけの活性化エネルギーの低下が確認された。その一方で、Si リッチ組成の ZSO を担体とした場合には、そうした促進効果は見られなかった。Si リッチ組成の ZSO も低い仕事関数を有することを考えると、これらの結果は担体から担持金属への効果的な電子供与のためには低い仕事関数だけでなく、高いキャリア濃度 (金属的) であることが重要であることを明らかにしている。また、Cu/ZSO 上では Cu/LaH<sub>2+x</sub>ほど見かけの活性化エネルギーが低下せず、低温活性も促進されなかったことから、CO からのメタノール合成に対して電子的促進効果は有効であるが、H<sup>-</sup>を加えて用いることで更に低温化が促進されると結論付けている。Chapter 4. “hcp-PdMo intermetallic as a candidate for low-temperature methanol synthesis catalyst” では、酸化物前駆体の簡便な窒化処理により PdMo 金属間化合物が得られることを発見し、メタノール合成触媒としての応用を試みている。本手法で作製した PdMo 金属間化合物には微量のアニオン (N, O) が含まれており、TPD により除去すると Pd と Mo に分相してしまうことから、これらのアニオンは相の安定化に寄与していることを明らかにしている。次に、PdMo を Mo<sub>2</sub>N に担持した PdMo/Mo<sub>2</sub>N 触媒の CO からのメタノール合成活性を Pd/Mo<sub>2</sub>N 触媒や Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒と比較している。その結果、PdMo/Mo<sub>2</sub>N は 140 °C / 1 気圧で Pd/Mo<sub>2</sub>N より 45 倍以上、Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と比較しても 15 倍以上高いメタノール合成活性を得ている。Chapter 5. “Room-temperature CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol over hcp-PdMo catalyst” では、PdMo/Mo<sub>2</sub>N 触媒の CO<sub>2</sub> からのメタノール合成への応用を試みている。PdMo/Mo<sub>2</sub>N 触媒は、CO<sub>2</sub> からのメタノール合成に対しても低温域で Pd/Mo<sub>2</sub>N より高い活性を示し、さらに、加圧条件下 (0.9 MPa) では室温 (25 °C) での 50 時間以上にわたる継続的にメタノールが合成されることを見出している。また、FT-IR による反応中間体観察や反応次数測定の結果から PdMo 触媒上での CO<sub>2</sub> からのメタノール合成は、CO からのメタノール合成の時と同じ反応経路で進行を示唆する結果を得ている。Chapter 6. ”General conclusion” では、本研究で得られた成果を総括している。

以上を要するに、本研究は、CO または CO<sub>2</sub> からの低温・低圧化でのメタノールを合成を可能にする触媒の探索を行い、銅を水素化物、およびシリコンをドーピングした酸化亜鉛ナノ結晶 (ZSO) 上に担持することで、担体のヒドリドイオンや低仕事関数の担体からの電子供与によって、温和な条件下で工業触媒に比べ桁高い活性を実現している。また、PdMo という金属間化合物を用いると CO<sub>2</sub> からメタノールを室温付近でも生成できることを見出している。生成速度は僅かなので室温合成へのヒントが得られたレベルであるが、科学的に重要な知見と評価できる。よって、本論文は博士 (工学) に値すると判断する。

注意: 「論文審査の要旨及び審査員」は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。