

令和 5 年 6 月 4 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K21099

研究課題名（和文）エネルギー選別供給型触媒反応の開拓

研究課題名（英文）Catalytic reactions supplied with selective energy

研究代表者

中村 潤児（Nakamura, Junji）

九州大学・カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所・教授

研究者番号：40227905

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,800,000円

研究成果の概要（和文）：CO₂の水素化によるメタノール合成にCu/ZnO系触媒が用いられる。この触媒反応の活性点および反応メカニズムは長らく論争となっている。研究代表者は、Cu表面でCO₂からフォーマート中間体が生成し、CuZn合金サイトでフォーマートの水素化が進行してメタノールが生成すると主張している。CO₂からのフォーマート生成にはO-C-O変角振動を励起することによって進行し、フォーマートの水素化は触媒表面で進行する。本研究では、低温でメタノールを進行させることを目的として、まず、フォーマートの水素化の反応メカニズムを解明し、さらに遠赤外線ヒーターを用いた反応器を設計した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

CO₂からのメタノール合成は、温室効果ガスであるCO₂の化学的転換として最も有望である。世界中でメタノール合成触媒の研究が盛んであるが、触媒活性点及び反応メカニズムについては論争になっている。本研究では、原子状水素を水素源として使用するという特殊な実験手法を用いて不安定なジオキシメチレン中間体を初めて観測することに成功した。この研究成果は論文誌JACSにて報告した。さらに、メタノール合成のポテンシャルダイアグラムを作成することができた。また、フォーマートの水素化過程を促進する道筋が得られ、触媒反応温度を低下させる可能性が示された。これらの成果はメカニズム論争を終結させる重要な結果である。

研究成果の概要（英文）：Cu/ZnO catalysts are used for methanol synthesis by hydrogenation of CO₂. The active sites and reaction mechanism of this catalytic reaction have long been controversial. We have claimed that formate intermediate is initially formed from CO₂ on the Cu surface, and the hydrogenation of formate proceeds at the CuZn alloy site to produce methanol. Formation of formate from CO₂ proceeds by exciting O-C-O bending vibration, and hydrogenation of formate proceeds on the surface of the catalyst. In this study, we first clarified the reaction mechanism of the hydrogenation of the formate and designed a reactor using a far-infrared heater for the purpose of producing methanol at a low temperature.

研究分野：触媒化学

キーワード：メタノール合成 Cu/ZnO触媒 CO₂の水素化 エネルギー選別

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

Cu/ZnO 系触媒による CO₂ からのメタノール合成について、活性点及び反応メカニズムの論争が長年続いている。現在、フォーメート中間体(HCOO_a)を経由する反応メカニズムが有力であるが、フォーメート以降の水素化過程のメカニズムが不明である。研究代表者は DFT 計算結果に基づき以下のスキームのようにジオキシメチレンを経由するメカニズムを想定しているが、実験的に明らかにされていない。また、この反応メカニズムにおける Zn の効果も明らかではない。一方、研究代表者は、CO₂ からフォーメートを生成する過程において、反応速度が、CO₂ の振動状態によって決まることを見出している。

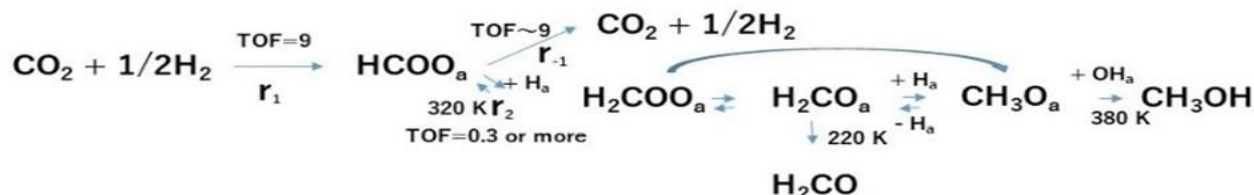


図 1. CO₂ の水素化によるメタノール合成の想定される反応メカニズム。Cu/ZnO 系触媒の場合のメカニズムであり、図中の TOF は 523K、18atm での文献値である。

2. 研究の目的

本研究では、Cu/ZnO 系触媒による CO₂ からのメタノール合成を効率よく低温で進行させるために、触媒を低温に保ちながら CO₂ の振動を選択的に励起しフォーメートを生成させるとともに、低温でフォーメートの水素化を進行させることを目標としている。そのために、まず、選択励起の反応器を試作することと、フォーメート以降の水素化過程のメカニズムを解明することを本研究の目的とした。

3. 研究の方法

(1) フォーメート以降の反応メカニズム

フォーメートに水素原子が付加して生成すると想定される吸着種がジオキシメチレン (H₂CO_a) およびホルムアルデヒド (H₂CO_a) である。両者は室温で不安定であるため、フォーメートの水素化物を観測することが困難である。すなわち、Cu 触媒による水素分子の解離は室温ではほとんど進行しないためである。そこで、本研究では、単結晶モデル触媒である Cu(111) にギ酸からフォーメートを生成させた後、原子状水素をフォーメートと反応させ、フォーメートの水素化を試みた。原子状水素は、赤熱したタングステン線に H₂ 分子を触れさせることによって生成させた。生成物は、反射吸収赤外分光法 (IRAS) および昇温脱離実験によって (TPD) によって検出した。

(2) 反応器の作製

反応器内に遠赤外線ヒーターを設置する常圧流通式反応装置を作製する。

4. 研究成果

(1) フォーメート以降の反応メカニズム

実験では、表面温度 313 K の Cu (111) 表面上に酸素 500 L、ギ酸 (HCOOH) 500 L をそれぞれ曝露することで生成したフォーメートに対し、表面温度を 200 K に冷却して原子状水素 44 L を曝露し水素化を試みた。また、この間の表面上の吸着種の状態を反射赤外吸収分光法 (IRAS) により測定し、水素曝露後には TPD 測定を行い、生成物の解析を行った。まず、フォーメートを生成させた Cu (111) 表面の基板温度を 200 K に低下させて IRAS 測定を行った。その結果、比較的高い温度領域で観測されるバイデンテートフォーメートに加え、不安定なモノデンテートフォーメートの生成が観測された。基板温度が 313 K から 200 K へと低下した場合、バイデンテートフォーメートの約 30% がモノデンテートフォーメートに遷移し、再び 313 K に上昇させるとモノデンテートフォーメートはほぼ全部がバイデンテートフォーメートに遷移した。したがって、2 種類のフォーメートが表面温度に対し可逆的に変化することがわかった。次に、Cu (111) 表面上に生成したフォーメートに対し、基板温度を 200 K に低下させ、原子状水素の曝露を行った。その結果、水素曝露量の増加に伴いフォーメートが減少し、メタノール合成反応において経由するとされる中間種の一つであるジオキシメチレン種 (H₂CO_a) とみられる新たな中間種を観測した。また、水素曝露後に昇温脱離 (TPD) 測定を実行した結果、ジオキシメチレン同様、経由するとされる中間種の一つであるホルムアルデヒドを初めて観測した。

IRAS および TPD 実験において温度と吸着量の関係解析して、H₂CO_a → HCOO_a + H_a および H₂CO_a → HCHO + O_a の活性化エネルギーを見積もると、それぞれ 63 kJ/mol および 68 kJ/mol となった。これらの値と第一原理計算および文献データを用いて、銅表面上で CO₂ から H₂CO_a を経由した

CH₃OH 合成のエネルギーダイアグラムを作成した (図 2)。この図から、バイデンテート HCOO_a から H₂COO_a への水素化が律速段階となり、その活性化エネルギーは 121±8 kJ/mol と見積もられた。さらに CO₂ からのメタノール合成の見かけの活性化エネルギーは 68±8 kJ/mol となり、実際の Cu 粉体触媒上での見かけの活性化エネルギーと合致した。つまり、CO₂ の水素化によるメタノール合成では、HCOO_a および H₂COO_a を経由して水素化が進行し、HCOO_a+H_a→H₂COO_a が反応律速過程であることが裏付けられた。以上の研究成果は JACS 誌にて発表した。

今回明らかになった反応過程をもとに、Cu/ZnO 系触媒の活性点とその役割を明らかにするべく研究を続けている。また、律速過程となる HCOO_a+H_a→H₂COO_a の反応を加速する触媒および反応システムの開発につながると期待される。

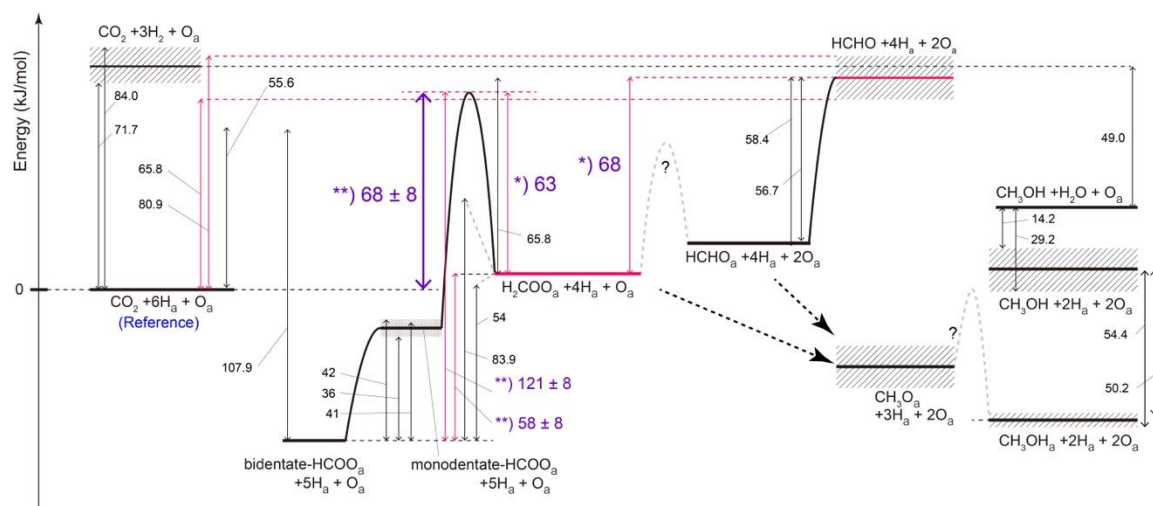


図 2. 本研究で得た CO₂ の水素化によるメタノール合成のエネルギーダイアグラム。紫字が今回の結果から解析した各種活性化エネルギーに対応し、その他の数値は文献値を表す。HCOO_a+H_a→H₂COO_a の活性化エネルギー 121±8 kJ/mol が最も高く、反応が進行する定常状態ではメタノール合成全体の見かけの活性 68±8 kJ/mol となり、銅粉体触媒上の値と合致することが分かった。

(2) 反応器の作製

CO₂ の変角振動を励起させるために遠赤外セラミックヒーターを内蔵した常圧流通式反応器を試作している。実験結果を得るには至っていないが、研究を継続している。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 近藤剛弘, 全家美, 中村潤児	4. 巻 63
2. 論文標題 振動エネルギーが駆動するCO ₂ 分子の表面反応	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 表面と真空	6. 最初と最後の頁 629 ~ 634
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1380/vss.63.629	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 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 1件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Kotaro Takeyasu
2. 発表標題 Detection of unstable intermediates for CO ₂ conversion into methanol on a Cu(111) model catalyst
3. 学会等名 6th International Conference on Catalysis and Chemical Engineering (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小島隆聖、澤樹 保隆、菅亮人、武安光太郎、近藤剛弘、藤谷忠博、中村潤児
2. 発表標題 Cu触媒を用いたCO ₂ 水素化によるメタノール合成の不安定中間体
3. 学会等名 第128回触媒討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小島隆聖、澤樹保隆、武安光太郎、近藤剛弘、藤谷忠博、中村潤児
2. 発表標題 Cu(111)表面上での CO ₂ 水素化によるメタノール合成の不安定中間体
3. 学会等名 2021年日本表面真空学会学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小島隆聖、菅亮人、武安光太郎、近藤剛弘、藤谷忠博、中村潤児
2. 発表標題 Cu系粉体触媒上でのCO ₂ 水素化における反応中間体の観測
3. 学会等名 第126回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 澤樹保隆、武安光太郎、近藤剛弘、藤谷忠博、中村潤児
2. 発表標題 Cu単結晶表面での低温におけるCO ₂ 水素化素過程の解析
3. 学会等名 第126回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 菅亮人、小島隆聖、武安光太郎、近藤剛弘、中村潤児、藤谷忠博
2. 発表標題 Zn/Cu(111)モデル触媒におけるメタノール合成反応機構の解析
3. 学会等名 2020年日本表面真空学会学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 澤樹保隆、武安光太郎、近藤剛弘、藤谷忠博、中村潤児
2. 発表標題 Cu(111)単結晶表面での低温におけるCO ₂ 水素化素過程の解析
3. 学会等名 2020年日本表面真空学会学術講演会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

筑波大学 触媒表面科学研究グループ
https://www.ims.tsukuba.ac.jp/~nakamura_lab/
筑波大学 触媒表面科学研究グループ
https://www.ims.tsukuba.ac.jp/~nakamura_lab/

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
---------	---------