

氏名	全家美
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	博甲第8028号
学位授与年月日	平成29年3月24日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
審査研究科	数理解物質科学研究科
学位論文題目	

Eley-Rideal type mechanism of CO₂ hydrogenation to formate on Cu catalysts
(銅触媒でのイレイリディール型メカニズムによるCO₂のフォルメートへの水素化)

主査	筑波大学教授	理学博士	中村潤児
副査	筑波大学教授	博士(理学)	岡田晋
副査	筑波大学教授	理学博士	齋藤一弥
副査	筑波大学教授	博士(工学)	佐々木正洋
副査	筑波大学准教授	博士(工学)	近藤剛弘
副査	筑波大学特命教授	工学博士	堀池靖浩

論文の要旨

本論文は、Cu 触媒表面における CO₂ の水素化による吸着フォルメート種(HCOO)生成過程のメカニズムおよびダイナミクスに関する研究を纏めたものである。特に、フォルメートの生成過程は CO₂ 分子が Cu 表面上の水素原子に直接衝突して反応するEley-Rideal 型のメカニズムによるものであることを実証したことが要点である。本論文の内容を大別すると、i)エネルギーを制御した CO₂ 分子線を用いた研究と、ii)フォルメートの分解で表面から脱離する CO₂ 分子のエネルギー状態の研究である。

第一の CO₂ 分子線の研究では、Cu 単結晶表面に原子状の水素を吸着させておいて CO₂ 分子線を照射しフォルメートの生成を調べた。もし CO₂ がいったん Cu 表面に化学吸着した後に水素原子と反応するならば、CO₂ と Cu 表面は熱的に平衡化するので、その反応速度は Cu 表面温度に依存するはずである。一方、CO₂ が Cu 表面に熱的にトラップされずに水素原子と直接反応するならば(Eley-Rideal 型メカニズム)、その反応速度は Cu 表面温度には依存せず、CO₂ 分子のエネルギー(並進、振動または回転)に依存するはずである。そこで、並進および振動エネルギーを制御した CO₂ 分子線を用いて、Cu 表面温度を 150 K 程度に制御しつつ、フォルメートの生成速度を測定した。フォルメートの生成は、赤外分光法および昇温脱離実験によって定量的に検出した。その結果、CO₂ 分子の並進エネルギーと振動エネルギーを大きくするとフォルメート生成速度は増加し、なかでも振動エネルギーの増加による速度増加は著しかった。一方、表面温度の変化による速度変化は見られなかった。このことから、フォルメート生成の活性化に要するエネルギーは CO₂ の並進・振動エネルギーであり、Cu 表面からエネルギーを供給するものではないことが明らかとなった。このことは、CO₂ が Cu 表面と化学吸着することなく直接水素原子と衝突して反応

するEley-Rideal 型メカニズムであることを明らかにしたことを意味している。このメカニズムでは、ホルムート生成の微視的過程において、Cu 表面とCO₂が熱的非平衡である点が重要である。そこで、反応過程の詳細を第一原理計算によって調べた。その結果、直線的 CO₂ 分子が銅表面に吸着した水素原子にアプローチする際にトータルエネルギーが 0.15 eV 程度増加し、さらに遷移状態(0.6 eV)に近づくにつれ CO₂の O-C-O 角が 155° 程度まで曲がり、遷移状態で CO₂の炭素原子が水素原子と結合することがわかった。これは、Eley-Rideal 型メカニズムが第一原理計算で再現されたことを意味する。計算で求めた活性化エネルギーの 0.6 eV は高圧反応実験で測定された 0.55 eV とよく対応し、実験と理論計算の一致が得られた。さらに、CO₂分子が単に表面に接近するだけでエネルギーが上昇することは、Cu 表面とCO₂分子の間に反発力(パウリ反発)が働いていることを意味し、それに打ち勝って近づくエネルギーとして、CO₂の並進エネルギーが必要とみなせる。また、CO₂分子が表面に接近後に O-C-O 軸が曲がるという結果は、CO₂分子への振動エネルギー供給がホルムート生成に必要であることを意味している。

第二の研究として、ホルムート生成のメカニズム・ダイナミクスの詳細を明らかにするため、その逆反応であるホルムートの分解による CO₂の脱離を調べた。特に重要なのは、CO₂脱離分子の並進エネルギーが 0.1 eV であり、第一原理計算の値と一致し、さらに並進エネルギーはホルムート分解時の Cu 表面温度には依存しなかったことである。この結果は、ホルムート生成において反応速度が表面温度に依存しないという分子線実験の結果とよく対応する。すなわち、遷移状態において Cu 面上の水素原子と CO₂分子が熱的に非平衡であることがホルムート分解反応においても示された。

以上、分子線研究、脱離分子のエネルギー測定および第一原理計算の結果から、ホルムート生成のメカニズムとダイナミクスが明らかとなった。すなわち、メカニズムはEley-Rideal 型であり、遷移状態において CO₂分子と Cu 表面が熱的に平衡化せず、そのため、CO₂分子を直接励起することによって反応が進行する。そのエネルギーは、並進エネルギーが 0.1 eV 程度で、振動エネルギーが 0.5 eV 程度と見積もられた。

審 査 の 要 旨

[批評]

CO₂の水素化反応によるメタノール合成はCO₂の化学的転換として現実的に最も有効な反応である。この反応にはCu系触媒が活性であることが広く知られている。反応温度は523 K以上であるが、エネルギー効率の観点から低温化が求められている。そのためにはCO₂の活性化機構を明らかにする必要がある。Cu触媒表面上でのメタノール合成において、CO₂活性化の最初の素過程がホルムート生成反応である。CO₂分子がCu表面上の水素原子と反応してホルムートが生成するが、このメカニズムがEley-Rideal型であることが速度解析から示唆されていた。しかしこれまで明確な実験的証拠が乏しく推察に留まっていた。本研究では、ホルムート生成反応がこのメカニズムによるものであることを分子線、並進エネルギー測定および第一原理計算によって明確に示した。Eley-Rideal型メカニズムは、工業的触媒反応では知られていない機構であり、本研究の成果の第一の意義は、触媒反応においてEley-Rideal型メカニズムの例を世界で初めて明らかにしたことにある。その意味で、学術的な価値は極めて高い。このメカニズムの特長は熱的非平衡な性質であり、CO₂活性化の指針を与えるものである。すなわち、CO₂の特に振動エネルギーを励起することが、CO₂活性化に必要であることを明らかにした。実験結果と第一原理計

算がすべて整合していることから、メカニズムおよびダイナミクスに関する結論の信頼性は高い。本研究の成果を基に、今後 CO₂削減を目的とした触媒システムの構築が期待される。反応分子や触媒への供給エネルギーを制御した未来型化学工業が到来すると予想され、高いエネルギー効率で CO₂を化学的に転換する反応器が現れるであろう。その際に、本研究成果が真に威力を発揮するものと期待される。すなわち、本論文は学術的価値をもつだけでなく、CO₂削減という地球的課題に大いに貢献する社会的価値を有する基礎研究である。

〔最終試験結果〕

平成29年1月18日、数理物質科学研究科学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

〔結論〕

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。