

## 第3章 in situ FT-IR を用いた CO<sub>2</sub> 水素化反応の中間体観察

### 3.1 緒言

Cu/ZnO 系触媒を用いるメタノール合成反応に対して多くの研究がなされているにもかかわらず、反応機構に関しては十分に明らかになっていない。Cu/ZnO 触媒上で CO<sub>2</sub> の水素化によるメタノール合成を行うと、Cu および担体上にフォーマート (HCOO) が生成するが、フォーマートが反応中間体であることが一般的に受け入れられている。これまでに反応機構に関して報告されていることを簡単にまとめる。Yoshihara ら [1] は多結晶 Cu 上で CO<sub>2</sub> の水素化によるメタノール合成を行い、反応後の Cu の表面全体がフォーマートで覆われていることを X 線電子分光法により確認した。その時、炭素や酸素を含む他の吸着種が観察されなかったことからメタノール合成の律速過程はフォーマート種の水素化以降の素過程であることを報告した。Fujita ら [2] は Cu/ZnO 触媒上での CO<sub>2</sub> の水素化によるメタノール合成反応で、Cu 上のフォーマート種から Zn 上のメトキシ種への水素化速度がメタノール生成速度とよく一致することから、この反応は Cu 上のフォーマート種を経由してすることと Cu 上のフォーマート種から Zn 上のメトキシ種へのステップが律速過程であると報告した。Nakamura ら [3-5] は、赤外反射吸収分光法 (IRAS) 装置を用いて、Cu (111) と Zn/Cu (111) 上で CO<sub>2</sub> の水素化反応を行い反応中間体を観察した。その結果、Cu (111) 上では Cu 上のフォーマートのみが観察されたが、Zn/Cu (111) 上では Cu 上のフォーマートと共に Cu-Zn 上の傾いて吸着しているフォーマート種を観察した。さらに Zn/Cu (111) 上では、メトキシ種も観察されたことから、Cu 上に生成したフォーマートが Cu-Zn 上に移動して反応性が高くなりメトキシへと水素化されたと結論づけた。Rasmussen ら

[6,7]はメタノール合成速度の反応ガス組成、および全圧依存性からメタノール合成反応の律速段階はジオキシメチレン( $\text{H}_2\text{CO}_2$ )もしくはホルムアルデヒド( $\text{HCHO}$ )の水素化であると報告した。この他にも多くの研究[8-10]が行われたが、フォーマートからメトキシまでにホルミル( $\text{CHO}$ )を通るのかホルムアルデヒドを通るのかは明らかではない。以上で示したように  $\text{CO}_2$  の水素化によるメタノール合成反応で反応機構がいまだに論争中である。

以上に述べた報告でもフォーマートの水素化以降が律速である説が主流であり、一般的に認められている。また、フォーマートは他の中間体より安定であり、 $\text{CO}_2$  の水素化によるメタノール合成反応はフォーマートを經由する次式(3-1)のようなステップで進行することは強く支持されている。そのため、フォーマート中間体について調べることはメタノール合成反応の反応機構を解明するために重要であると考えている。



第2章で  $\text{CO}_2$  の水素化によるメタノール合成反応で活性点は Cu-Zn であることを明らかにしたが、この Cu-Zn 活性点は式(3-1)のどの段階に影響を及ぼすかに興味をもたれる。

そこで第3章では粉体触媒上で活性点(Cu-Zn)の役割を明らかにするため in situ FT-IR を用いて、Cu/SiO<sub>2</sub> 触媒と (Zn)Cu/SiO<sub>2</sub> 触媒上で  $\text{CO}_2$  の水素化反応を行い反応中間体を調べた。さらに、単結晶モデル触媒を用いた結果と比較して論争中である反応機構を明らかにすることを目的として研究を行った。

## 3.2 実験

### 3.2.1 実験装置

(1)装置全体の概略図は Fig.3.1 (a)に示す。触媒上に生成する反応中間体の挙動を調べるためにフーリエ変換赤外分光法 (FT-IR、JASCO FT/IR-610)を用いた。装置の構成を簡単にまとめると、FT-IR 本体(光源部→干渉計→試料部→検出部→増幅器→A/D変換器→フーリエ変換部)、パーソナルコンピュータ(データ処理部→表示記録)、プリンタ(印刷)となる。

反応セルは高温、高圧で反応ができる拡散反射測定 (DRIFTS)用の Spectra Tech model 0030-102 を用いた。反応セルの window には ZnSe を用いた。拡散反射する周辺の図を Fig.3.1 (b)に示した。反応温度を計る熱電対は反応セルの真ん中にあるサンプルカップの中にあり、触媒層に接しているなので実際の反応温度とは異なる。そこで、温度補正を行った。その結果を Fig.3.1 (c)に示した。反応セルは圧力 100 atm、温度 850 K まで使用できるように設計している。

### (2)フーリエ変換赤外分光法 (Fourier Transform Infrared Spectroscopy; FT-IR)

測光原理について次に簡単にまとめる。赤外光源からの光は、いろいろな波長の光の集合である。これをコリメーター鏡で平行にしてからマイケルソン干渉計に導入する。マイケルソン干渉計はビームスプリッター、固定鏡、移動鏡とで構成されており、光はビームスプリッターに入射し、二つの光束にわけられる。光束の一つは固定鏡で、もう一つは移動鏡で反射され、ビームスプリッターに戻される。光は位相が同じになると強め合い、位相が違うと弱めあう干渉現象を起こす。マイケルソン

干渉計内の移動鏡を動かすことにより、光路差による位相差を生じ光の強弱を作り出す。干渉計を経た光は、試料ホルダ位置で焦点を結ぶ。ここに試料を置く。試料からの透過光は、検出器に集光される。移動鏡の移動距離に対する光の強度変化は干渉波となる。この干渉波は検出器で電気信号に変えられ、メインアンプで増幅されてからデジタル信号に変換される。横軸に移動鏡と固定鏡の光路差、縦軸に光の強度をとって描いた図形を干渉図形（インターフェログラム）という。この干渉形をフーリエ変換して、波数に対する強度分布すなわち赤外スペクトルを得る。スペクトルはプリンタに出力される。フーリエ変換の積分範囲を考慮すると、光路差がゼロから無限大までである。しかし、実際の干渉計では、光路差無限大まで測定することはない。ある有限の範囲で移動させてフーリエ変換を行うことにより裾の部分に振動を持ったスペクトルが得られる。そこで、これを補正するためフーリエ変換を行う前に干渉計図に、光路差に従って減少する関数（アポダイゼーション関数）を掛ける。本装置では、登録されている中で任意にアポダイゼーション関数を選択することができる。この補正された干渉図形をフーリエ変換すると、連続した波長での強度すなわちスペクトルが得られる。フーリエ変換によって得られるスペクトルは、シングルビームスペクトルである。そのため、バックグラウンドデータを測定する必要がある。今回用いた装置では、自動的に試料の測定データをバックグラウンドデータで割り、透過スペクトル(%T)で表示することができるようになっている。

### (3) 拡散反射法 (DRIFTS)

FT-IR により得られた情報としては分子の構造、表面吸着種の種類や構造、吸着状態などがある。また、FT-IR の大きな特徴の一つとしては

全波数域のスペクトルを当時に測定できる点である。FT-IR の測定法には透過法、拡散反射法、全反射吸収法、高感度反射法などがあるがここでは本研究で用いた拡散反射法について次に説明する。

拡散反射測定法には粉体試料の赤外スペクトルを容易かつ感度良く測定できるという特徴がある。拡散反射法は粉体や粗面をもつ試料(紙、ガラス繊維など)のバルク分析だけでなく、粉体に吸着した物質の確認、構造推定に有力な情報を提供する。拡散反射法の原理は次のようである。粉体試料に光を照射すると試料面から広い立体角にわたって放射する反射光が観測される。セットされた粉体触媒上で光反射の様子を模式的に Fig.3.2 に示す。粉体に照射された光の一部は粒子表面で正反射される。粉体粒子はあらゆる方向を向いているので、正反射光も色々な方向を向く。残りの光は粒子内部に屈折、進入し、試料内部で屈折透過、光散乱、表面反射を繰り返し拡散されてゆく。この拡散光の一部は再び試料面から空気中に放射される。拡散反射光は粉体試料内での光拡散過程で、粉体の内部を何回も繰り返し通過するので透過吸収バンドのある粉体試料では、その吸収波数位置で吸収される。したがって、拡散反射スペクトルは透過スペクトルと類似な測定を行うことが出来る [11,12]。

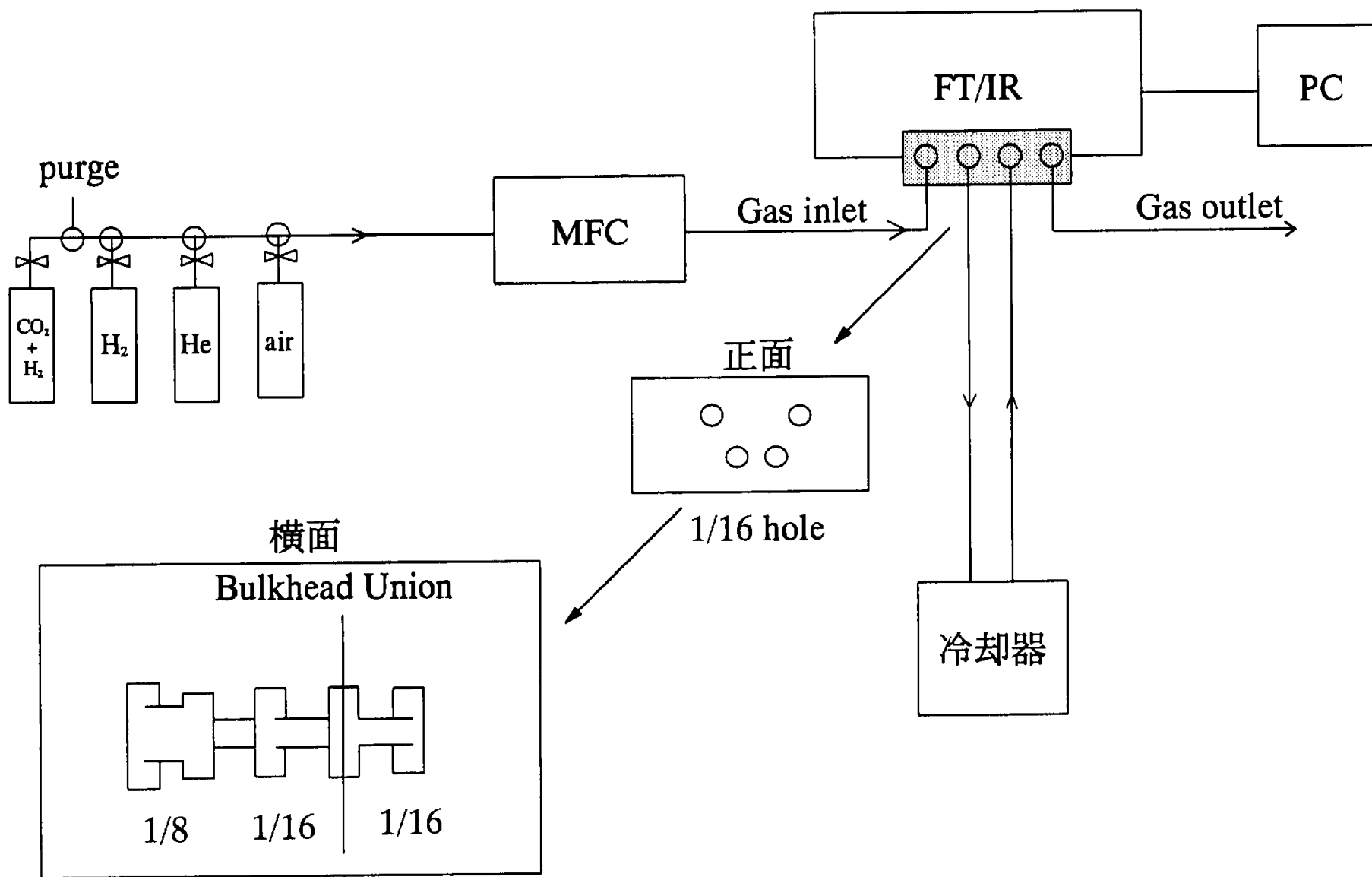


Fig.3.1(a) Schematic of an in situ FT-IR combined with DRIFTS.

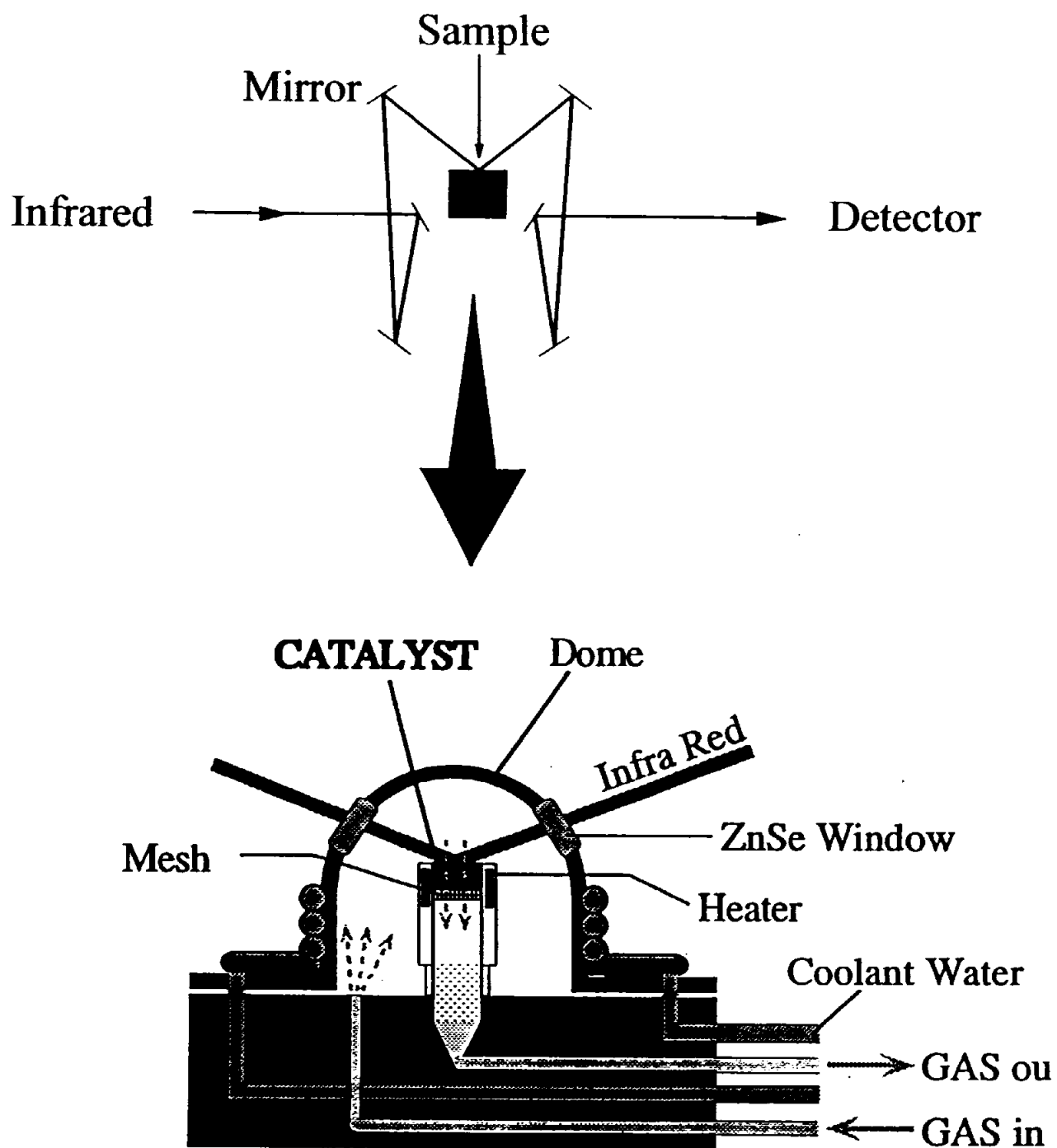


Fig.3.1(b) Reactor cell in FT-IR

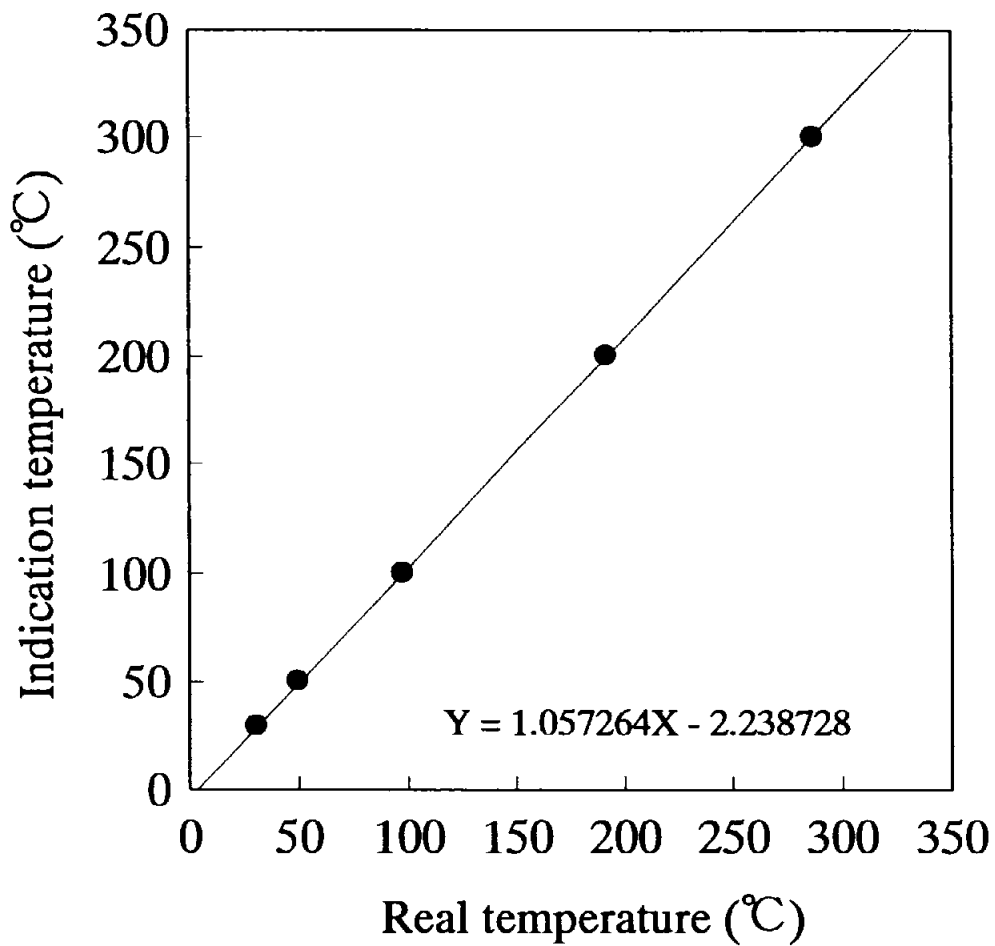
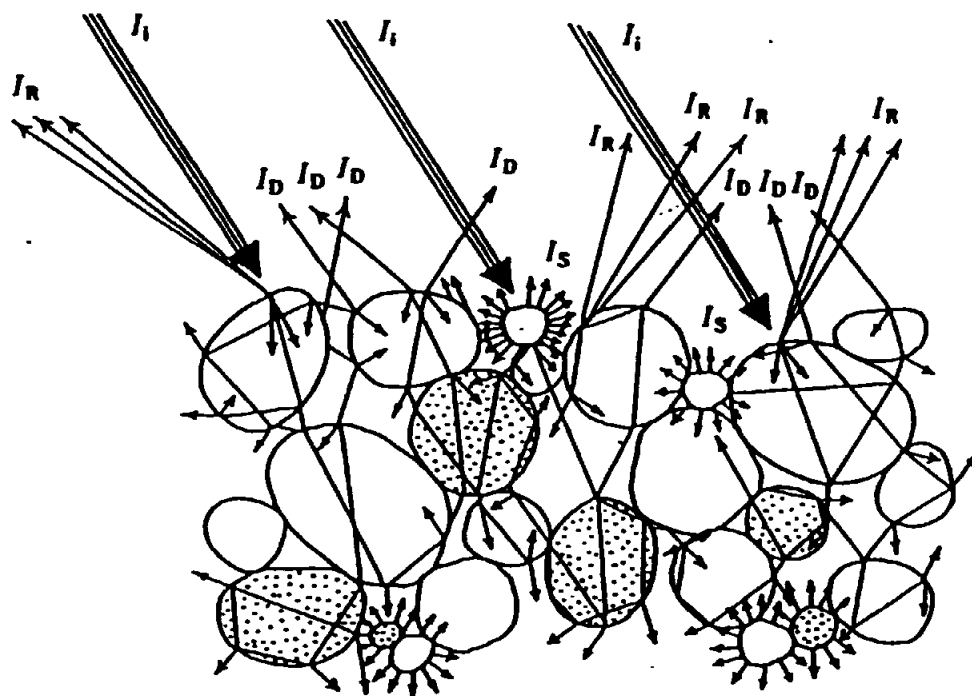


Fig.3.1(c) The correction of the reaction temperature in the reaction cell.





$I_i$  : 入射光、  
 $I_s$  : 散乱光、  
 $I_R$  : 表面反射(正反射)光、  
 $I_D$  : 拡散反射光

Fig.3.2 The diffuse process of the light on the powder catalysts.

### 3.2.2 触媒調製

触媒は  $\text{Cu}/\text{SiO}_2$ 、 $(\text{Zn})\text{Cu}/\text{SiO}_2$  を用いた。 $\text{Cu}/\text{SiO}_2$  および  $\text{ZnO}/\text{SiO}_2$  は Fig.3.3 と Fig.2.1 (b) に示したようにアルコキシド法で調製した。 $\text{Cu}/\text{SiO}_2$  もアルコキシド法で調製した理由は、含浸法よりもアルコキシド法の方が銅の表面積が大きいため、より多くの中間体を得ることができるからである。今回アルコキシド法で得られた銅の表面積は約  $10 (\text{m}^2/\text{g-cat})$  であり、Table 2.2 に示した含浸法より調製した銅表面積より約 10 倍程度大きい。銅の表面積を増やした方が中間体が多く生成するため IR ピークの観察が容易になるためである。

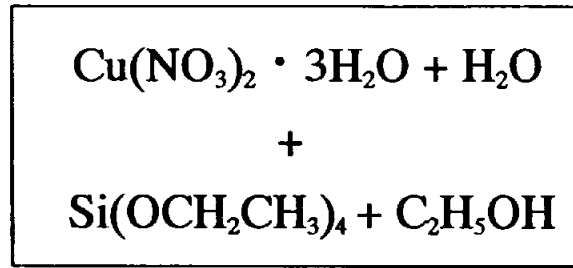
触媒の前処理として、 $\text{Cu}/\text{SiO}_2$  触媒は加圧式固定床流通式反応装置で 50 atm、523 K で 2 時間水素還元を行った。 $(\text{Zn})\text{Cu}/\text{SiO}_2$  触媒は加圧式固定床流通式反応装置で  $\text{Cu}/\text{SiO}_2 + \text{ZnO}/\text{SiO}_2$  物理混合触媒を 523 K で 2 時間還元した後、所定の還元温度で 2 時間還元を行った。 $\text{CO}_2$  の水素化反応を行い活性を確認した後、 $\text{ZnO}/\text{SiO}_2$  をメッシュ ( $<150 \mu\text{m}$ ) のふるいを用いて除去して得たものが  $(\text{Zn})\text{Cu}/\text{SiO}_2$  である。

### 3.2.3 反応条件

反応ガスは  $\text{H}_2/\text{CO}_2 (=3/1)$  の混合ガスを反応セルに MFC を通して 75 cc/min で供給した。反応温度は 363 K で、圧力は 1 atm で反応中間体を調べるために比較的到低い条件で行った。すべての触媒は固定床流通式反応装置を用いて活性を確認した後 FT-IR の測定に用いた。中間体を調べる前に FT-IR の反応セルの中で 523 K、常圧で 1 時間水素還元を行った。吸収スペクトルは積算回数 100、分解能は  $4 \text{ cm}^{-1}$  で得られた。スペクトルは液体窒素で冷やした mercury-cadmium-telluride (MCT) 検知器によって得られた。

### 3.2.4 反応手順

- (1) RESUME スイッチは ON の状態になっていることを確認する。
- (2) MCT 検知器を用いるため MCT 検出器用蓋を開け、液体窒素を入れる。  
液体窒素は約 3 時間に一回添加した。
- (3) POWER スイッチをオンにすると本体警告音がピーピーピーと鳴る。
- (4) 警告音の後 2-3 秒待って PC の電源を入れる。
- (5) 水素ガスを流す。
- (6) 冷却水を循環させ、触媒の還元を始まる。この時、温度は Programmer を用いて自動的にコントロールした。
- (7) 還元処理を行う間に当日測定したデータを保存する場所を指定。測定パラメータ設定。
- (8) 還元後、反応温度まで温度を設定し、オートアラインメントでエネルギーを最適になるように触媒が入っているカップの高さを調整する。
- (9) 水素中でバックグラウンドの測定して、ファイル番号をつけて保存。
- (10) 水素中でサンプルを測定し、異常がないことを確認後、反応ガスを導入する。
- (11) サンプル測定を行う。
- (12) 得られたスペクトルを保存する。保存は設定することによって自動的に保全できる。
- (13) 測定終了後、温度を下げ、室温になったことを確認する。
- (14) 冷却水を循環中止する。
- (15) 反応ガスを止める。
- (16) 測定終了後 PC の電源を切る。
- (17) POWER スイッチを OFF にする。



HNO<sub>3</sub>

攪拌

Gel

乾燥 (383 K, 12 h)

燒成 (673 K, 2 h)

粉碎 (<150 μ m)

Fig.3.3 Preparation of Cu/SiO<sub>2</sub> by alkoxide method.

### 3.3 結果および考察

#### 3.3.1 Cu/SiO<sub>2</sub> 触媒上での反応中間体

Cu/SiO<sub>2</sub> 触媒上で CO<sub>2</sub> の水素化反応を行った時に得られたスペクトル全体を Fig.3.4 に示す。Cu/SiO<sub>2</sub> 触媒上では四つのピークが観察された。これらのピークは CO<sub>2</sub> の水素化によって生成される Cu 上のフォーマート (HCOO) 種に帰属した。フォーマート種は Fig.3.5 に示したように、種々の伸縮振動モードをもち、それぞれに対応するピークが現れる。吸着種の量が多いほどピーク強度が強くなる。Cu/SiO<sub>2</sub> 触媒上で観察された四つのフォーマートピークは Fig.3.6 に示すように時間と伴い増加し、約 60 分付近で飽和になった。各フォーマート種の build-up カーブを Fig.3.7 に示した。

このフォーマート種は、本研究室で単結晶を用いて表面科学的な研究をするグループが走査型トンネル顕微鏡 (STM) を用いて観察している [13,14]。すなわち、単結晶 Cu(111) 上に常圧で CO<sub>2</sub> の水素化反応を行うと、Cu(111) 表面上にフォーマート種が生成することを STM で観察している。銅上に生成するフォーマート種は、Fig.3.8(a) に示すように被覆率が小さい時には鎖状に並ぶ様子が観察された。この鎖は Fig.3.8(b) に示すように吸着フォーマート種の間には引力が、鎖と鎖の間は反発力が働くためであると考えられた。被覆率が大きくなるにつれ、Fig.3.8(c) と (d) に示すようにフォーマートの吸着構造は c(2x8)、p(2x4)、(7x7)、p(2x3)、(5x5) および c(2x4) と変化することが明らかとなった。フォーマートは被覆率の小さな変化に対応して種々の秩序構造をとることが示された。今回 FT-IR によって観察されたフォーマートピークを分子レベルで観察すると Fig.3.8(c) のような秩序構造をしていると考えられる。

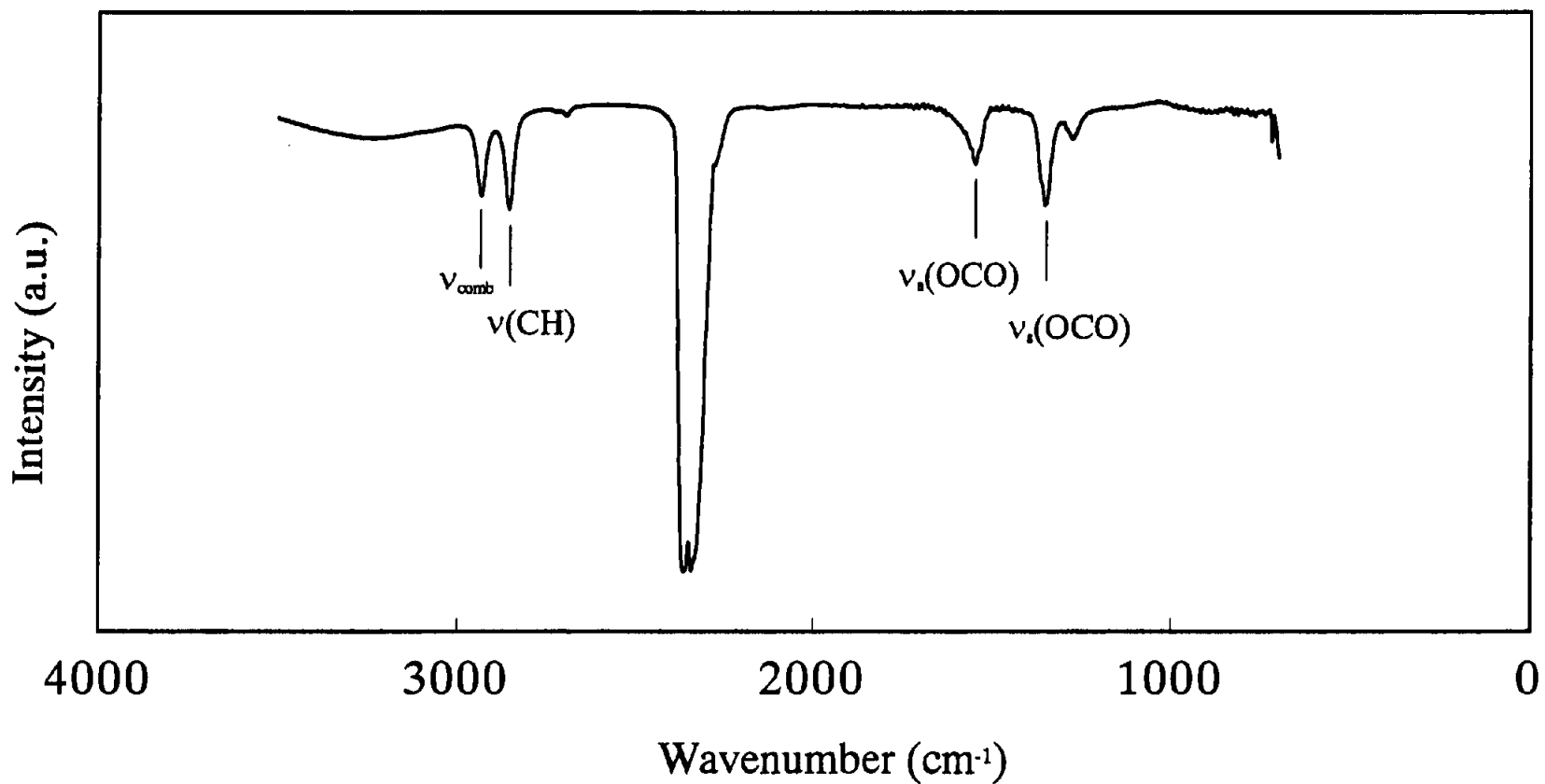
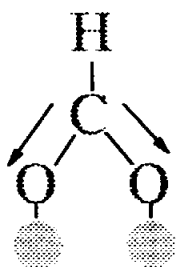


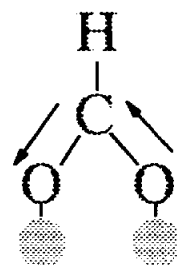
Fig.3.4 IR spectra on Cu/SiO<sub>2</sub> catalyst at steady state during CO<sub>2</sub> hydrogenation(363 K and 1 atm).

$\nu_s(\text{OCO})$



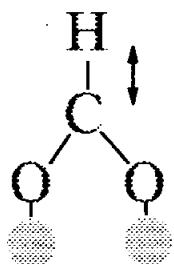
(a)  $1350 \text{ cm}^{-1}$

$\nu_a(\text{OCO})$



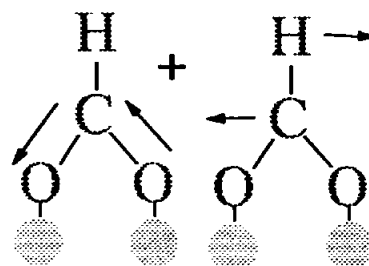
(b)  $1550\text{-}1590 \text{ cm}^{-1}$

$\nu(\text{CH})$



(c)  $2850 \text{ cm}^{-1}$

$\nu_{\text{comb}}$



(d)  $2930 \text{ cm}^{-1}$

Fig.3.5 Various vibrational modes of the formate species.

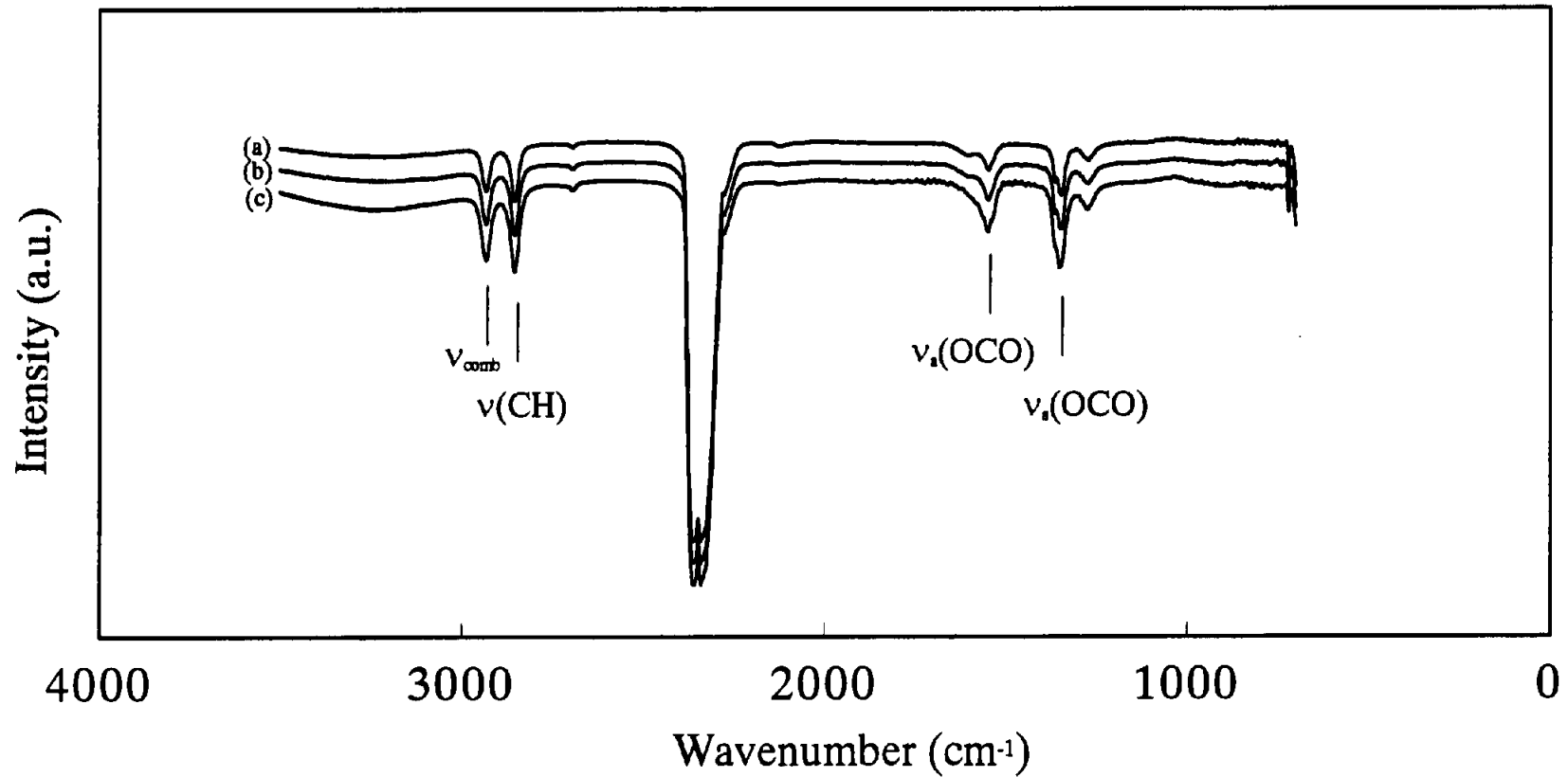
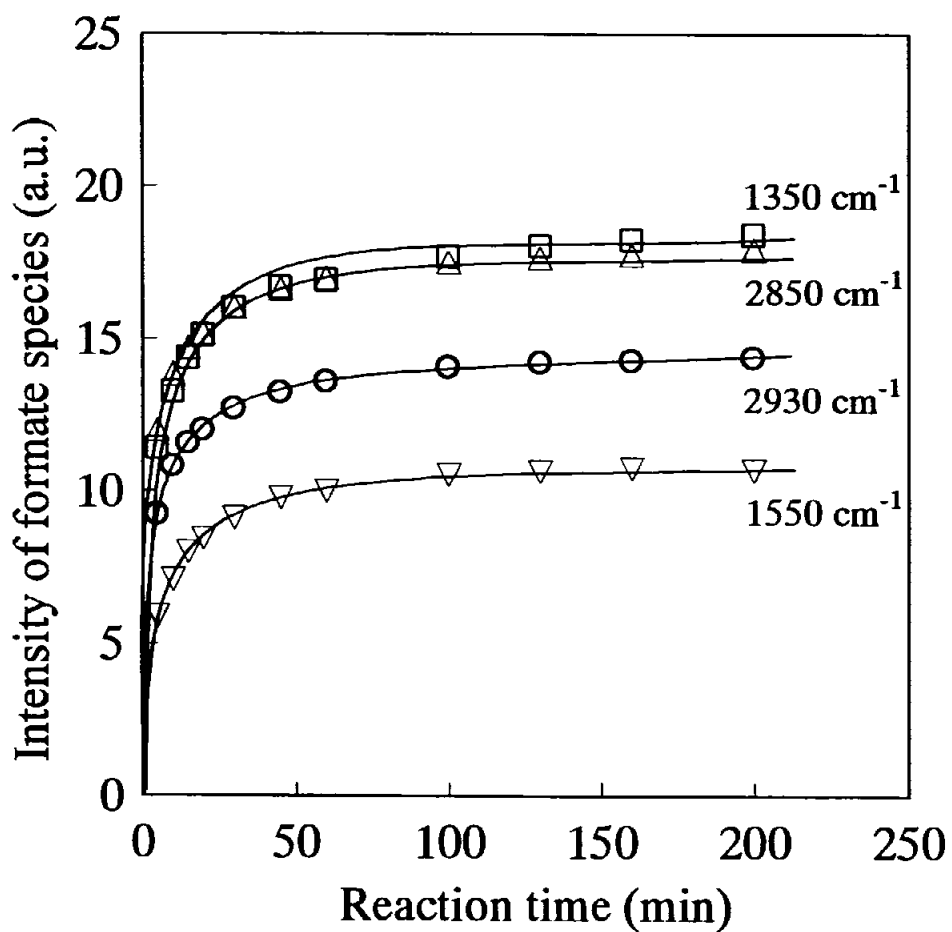
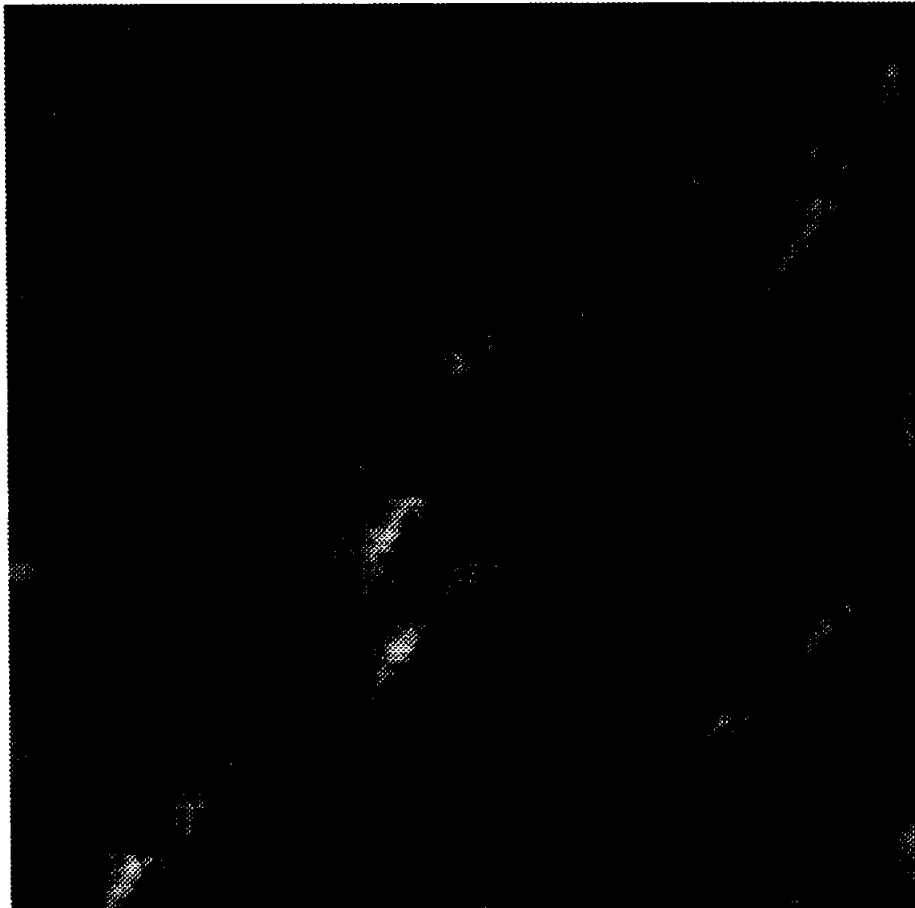


Fig.3.6 IR spectra on Cu/SiO<sub>2</sub> catalyst during CO<sub>2</sub> hydrogenation at 363 K and 1 atm. (a) 5 min, (b) 15 min, (c) 200 min.





**Fig.3.7** Build-up curve of the formate species on Cu/SiO<sub>2</sub> catalysts during CO<sub>2</sub> hydrogenation at 363 K and 1 atm.



**Fig.3.8(a) STM image of a Cu(111) surface after exposure to 380 Torr CO<sub>2</sub>+380 Torr H<sub>2</sub> at 323 K for 20 min. 300 x 300 Å<sup>2</sup>. Sample bias voltage(V<sub>s</sub>); -0.01 V. Tunnel current(I<sub>t</sub>); 1.0 nA.**

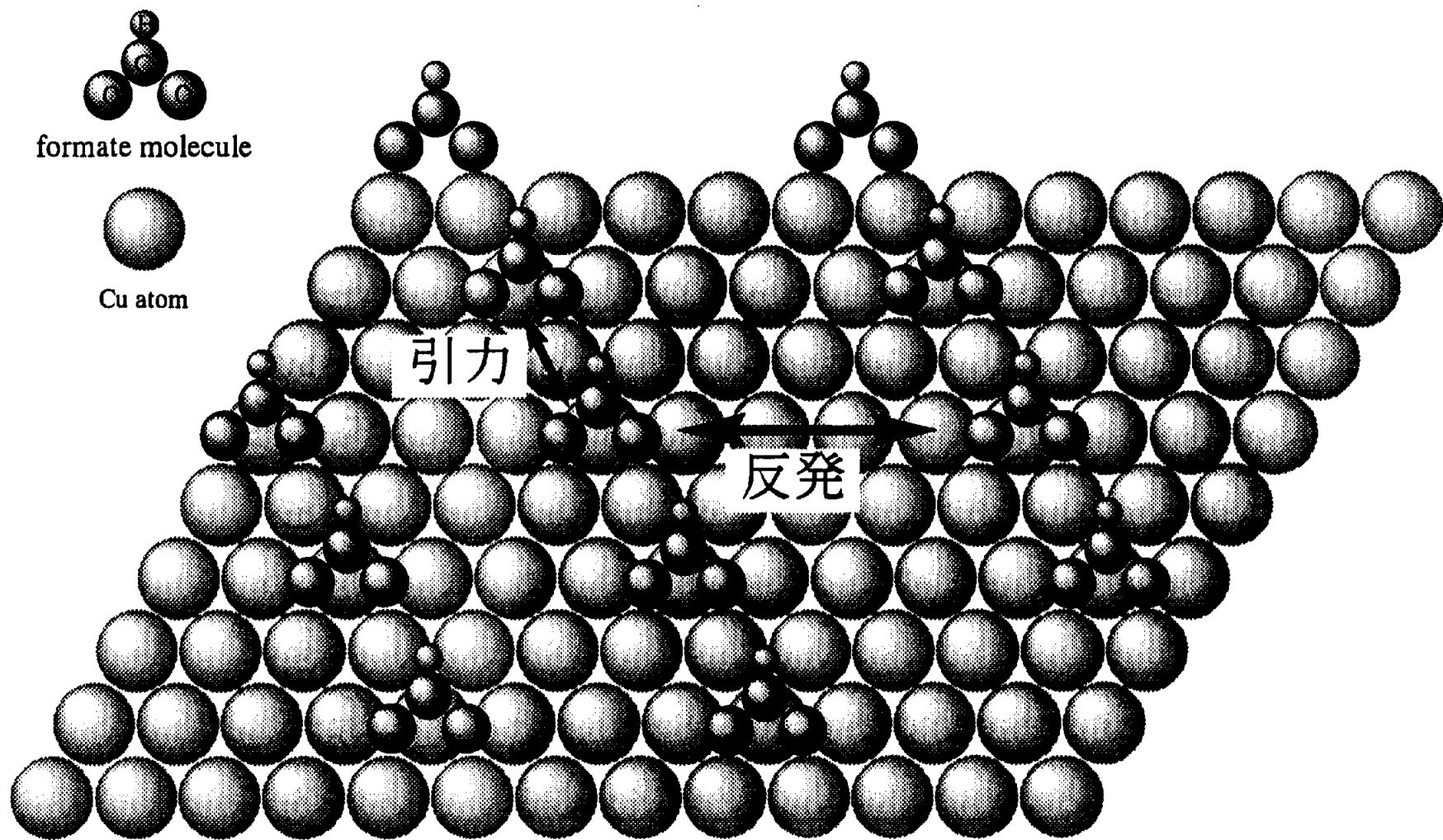


Fig.3.8(b) Chain model for formate molecules adsorbed on Cu(111)

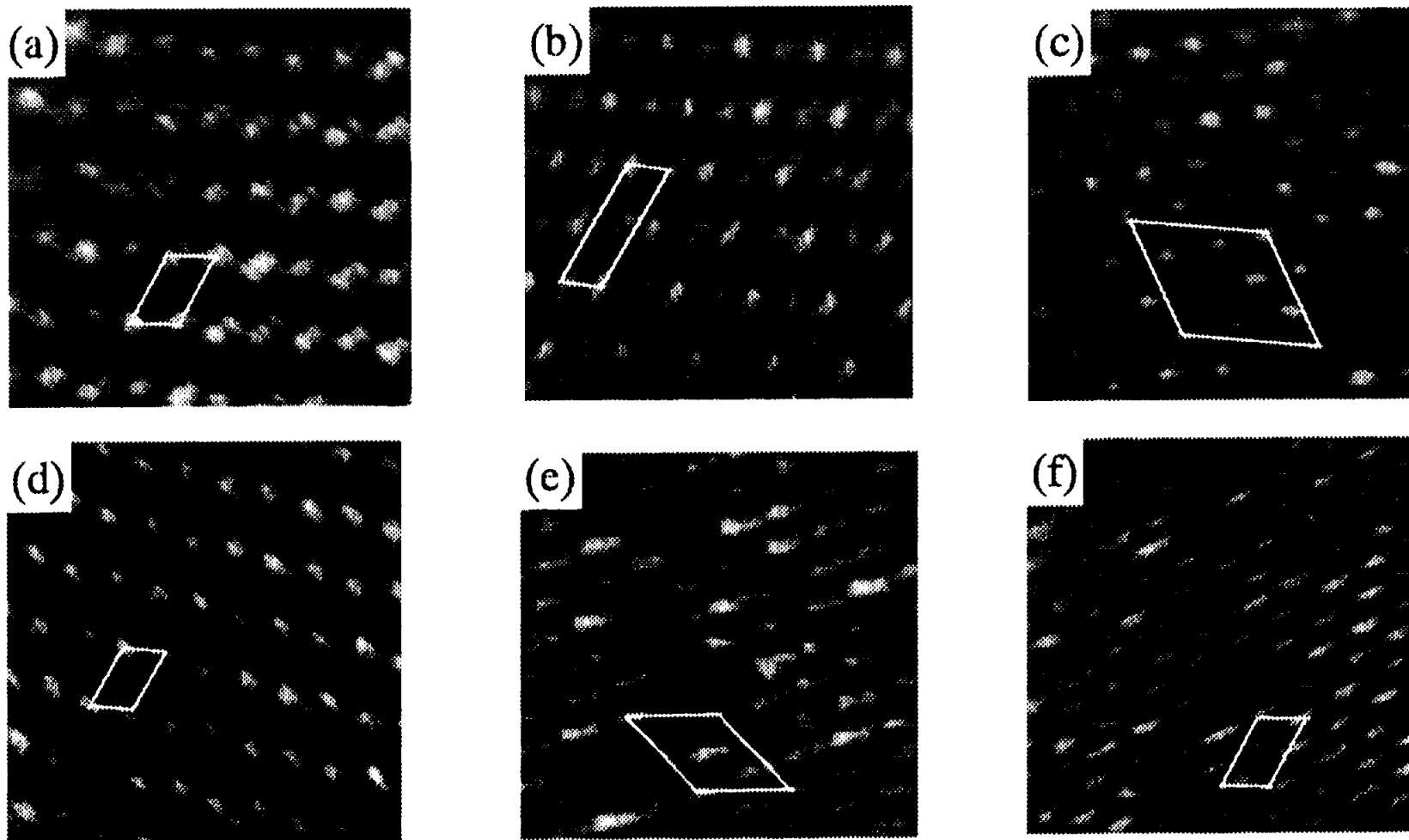


Fig.3.8(c) STM images of a Cu(111) surface after exposure to 380 Torr CO<sub>2</sub>+380 Torr H<sub>2</sub> at 323 K for 20 min (a)-(c), 343 K for 30 min (d), 343 K for 90 min (e), and 343 K for 60 min (f). The ordered structures of (a)-(f) were attributed to p(2x4), c(2x8), (7x7), p(2x3), (5x5) and c(2x4). 50 x 50 Å<sup>2</sup>. Sample bias voltage(V<sub>s</sub>); -0.01 V. Tunnel current(I<sub>t</sub>); 0.8-1.0 nA.

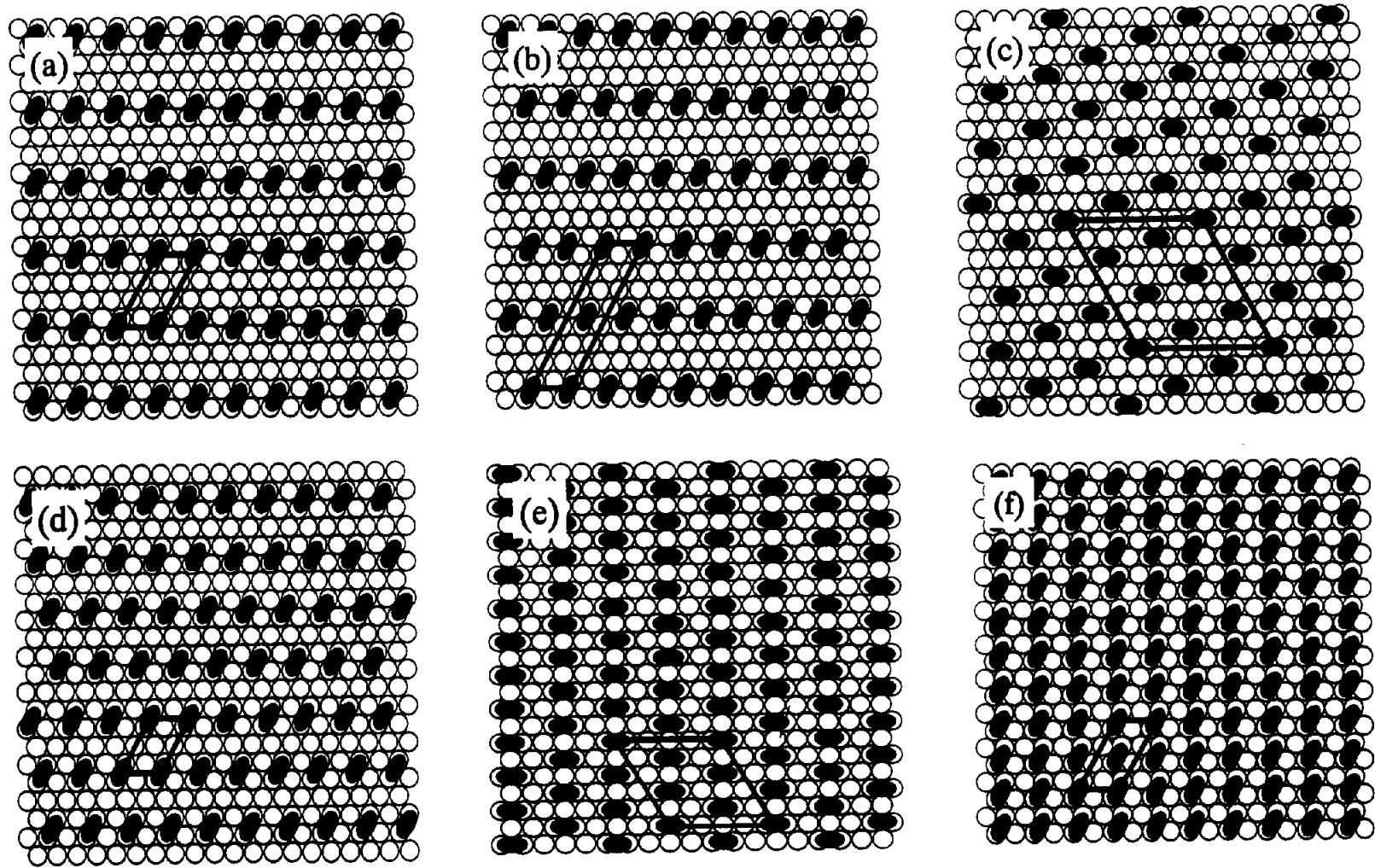


Fig.3.8(d) Adsorption model for the STM images of Fig.3.8.(c). (a) p(2x4), (b) c(2x8), (c) (7x7), (d) p(2x3), (e) (5x5), (f) c(2x4).

### 3.3.2 (Zn)Cu/SiO<sub>2</sub> 触媒上での反応中間体

Fig.3.9 (a) に示したように、物理混合触媒を 723K の還元温度で還元させ Zn を Cu 粒子に移動させ、ZnO/SiO<sub>2</sub> を取り除いて得た (Zn)Cu/SiO<sub>2</sub> 触媒を用いた。Fig.3.4 に示すように Cu 上のフォーマート種以外に 1590 cm<sup>-1</sup> 付近で新たなピークが観察された [15,16]。このピークは Cu-Zn 上のフォーマートと帰属した。Cu-Zn 上の 1590 cm<sup>-1</sup> 付近のピークは他の Cu 上のピークより強度が大きい。Cu-Zn 上の 1590 cm<sup>-1</sup> のピーク変化は、Fig.3.9 (b) に示したように反応時間と伴い増大することがわかった。その build-up カーブを Fig.3.9 (c) に示す。Fig.3.10 に示したように、金属表面上に電荷が生じると金属にも鏡像 (imaging potential) ができる。それは表面平行成分 (a) と表面垂直成分 (b) にわけられる。(a) に示したように表面平行成分はお互いに相殺され平行方向の振動はなくなる。しかし、分子が傾くと電荷が浮いてる状態 (c) のようになり、表面垂直成分と表面平行成分が生じ、金属表面上に鏡像ができる。表面平行成分は相殺するが表面垂直成分は 2 倍に強くなる。この現象によって Cu-Zn 上のフォーマートは傾いているため Cu-Zn 上に吸着しているフォーマートピークが強くなったと考えている。これらの結果は単結晶を用いた研究でも得られている。第 3 章の本研究では、特に 1590cm<sup>-1</sup> 付近の Cu-Zn 活性点上のピークに注目して実験を行った。還元温度を変化させて作った触媒、すなわち Cu 粒子に移動する Zn の量を制御し調製した各々の (Zn)Cu/SiO<sub>2</sub> を用いて、活性点の多少によって Cu-Zn 活性点上のピークがどのように変化するかを検討した。その結果を Fig.3.11 に示す。還元温度 623K (a) と 698K (b)、723K (c) の還元処理後得られた (Zn)Cu/SiO<sub>2</sub> 触媒を用いて得られたスペクトルである。調製した触媒の還元温度が高いほど Cu-Zn 上のフォーマートピークの強度は強くなった。この結果は還元温度を高くすると活性点

が多く形成されることを意味する。すなわち、Cu-Zn 活性点が多く存在すると活性点上に吸着するフォーマートが増加する。より広い範囲で触媒の還元温度を変化させ、活性点上のフォーマートピーク強度を調べ、メタノールの活性と比較した結果を Fig.3.11 に示した。点線は第 2 章で示した物理混合触媒の還元温度の変化に対するメタノールの収率を表している。実線が  $1590 \text{ cm}^3$  の Cu-Zn 活性点上のフォーマート種のピーク強度を還元温度の変化に対してプロットした結果である。触媒の還元温度が高いほど Cu-Zn 上のフォーマートピーク比が大きくなった。この Cu-Zn 活性点上のフォーマートピーク強度は  $\text{CO}_2$  の水素化より得られたメタノールの収率と相関関係を示した。この結果は、次のようにまとめられる。

i) 還元温度を高くして調製した (Zn)Cu/SiO<sub>2</sub> は Cu-Zn 活性点が多く形成され、活性点上のフォーマートピーク強度が増加した。

ii) 還元温度に対する活性点上のフォーマートピーク強度とメタノール活性の変化は類似している。

この二つの結果から、 $\text{CO}_2$  の水素化では、Cu-Zn 活性点上に吸着したフォーマート種がメタノールへと水素化されるものと結論づけた [15,16]。

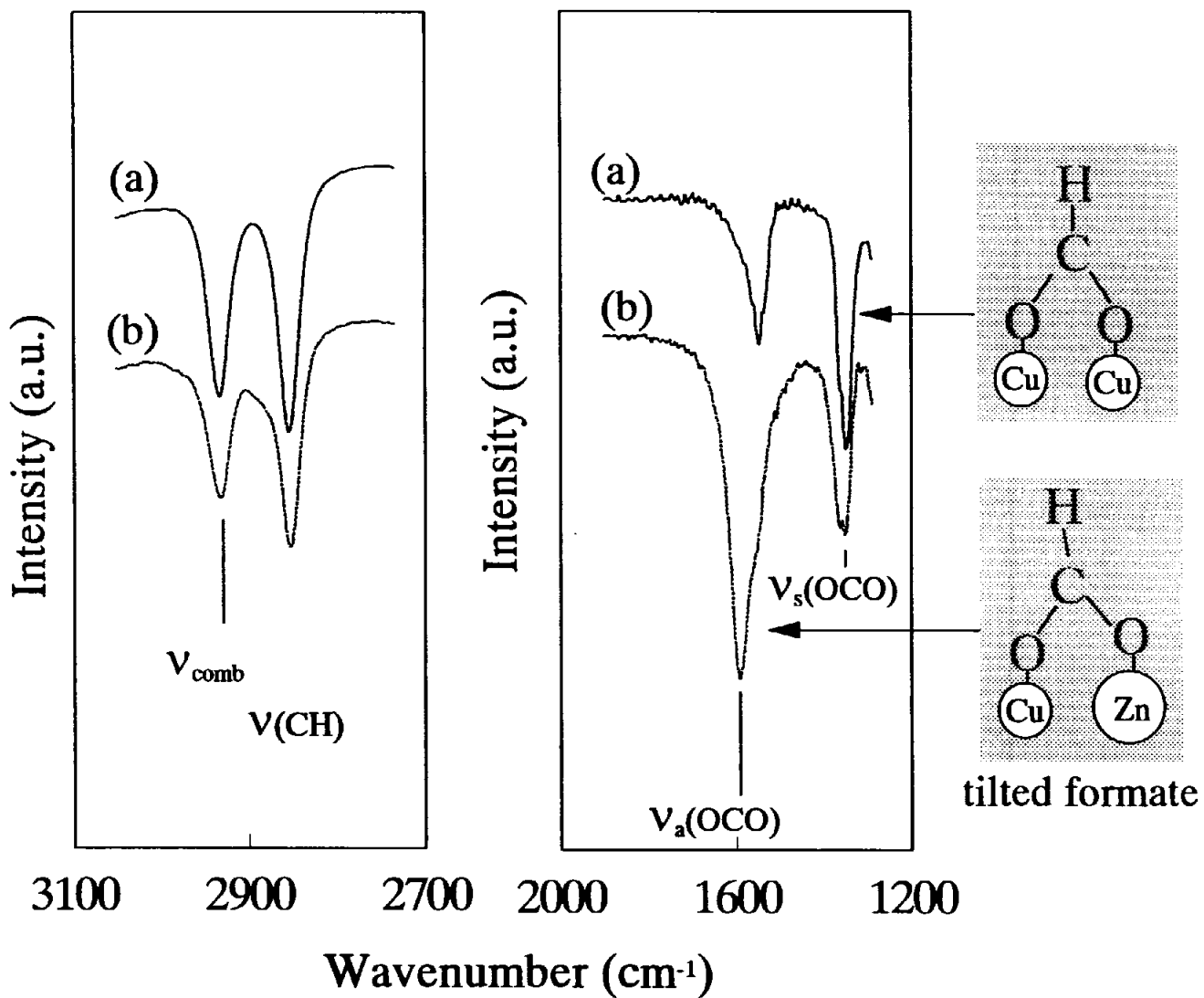


Fig.3.9(a) IR spectra of the formate species on Cu/SiO<sub>2</sub>(a) and (Zn)Cu/SiO<sub>2</sub>(b) catalysts.



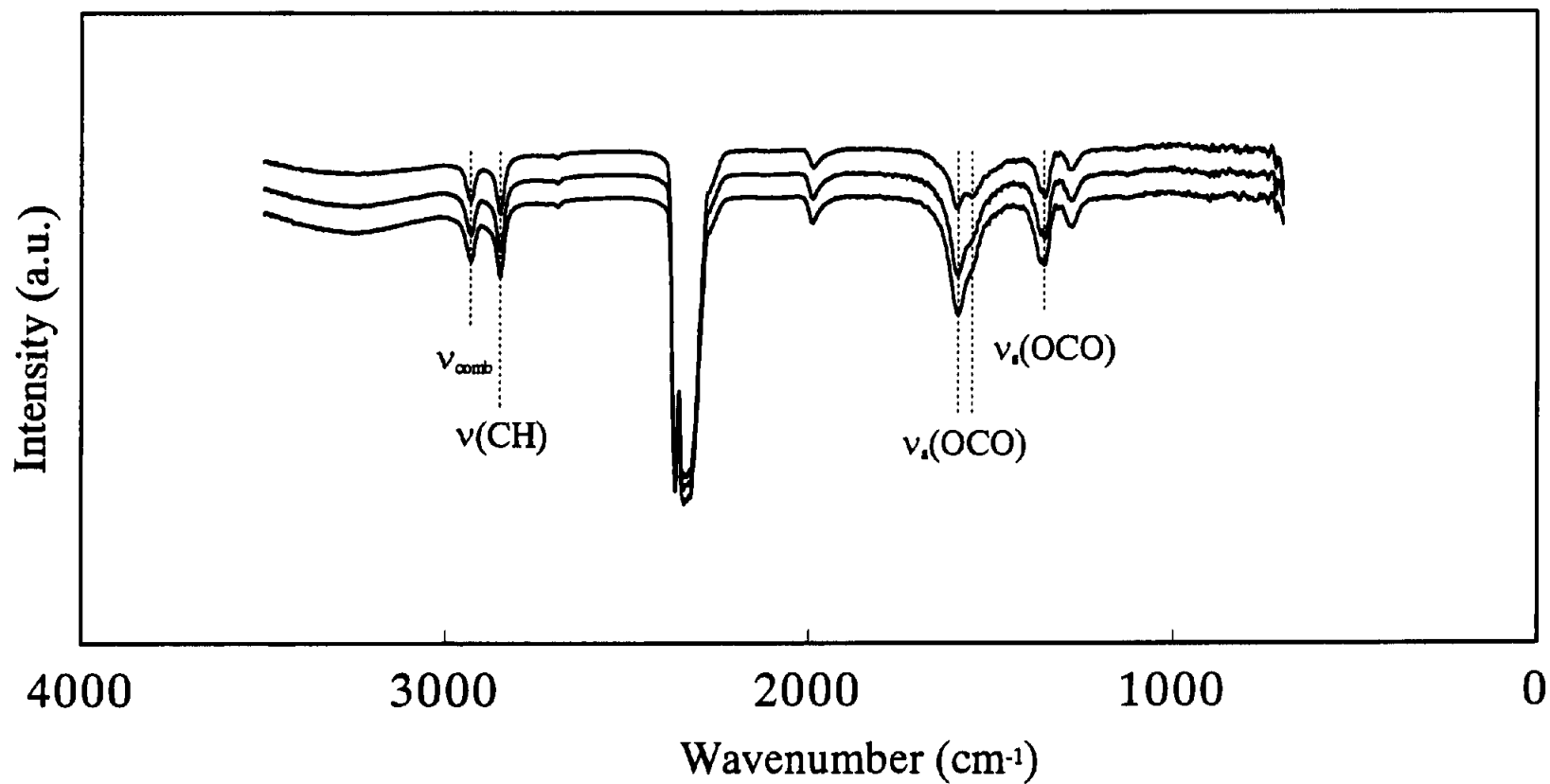


Fig.3.9(b) IR spectra on (Zn)Cu/SiO<sub>2</sub> catalyst during CO<sub>2</sub> hydrogenation at 363 K and 1 atm. (a) 15 min, (b) 100 min, (c) 200 min.

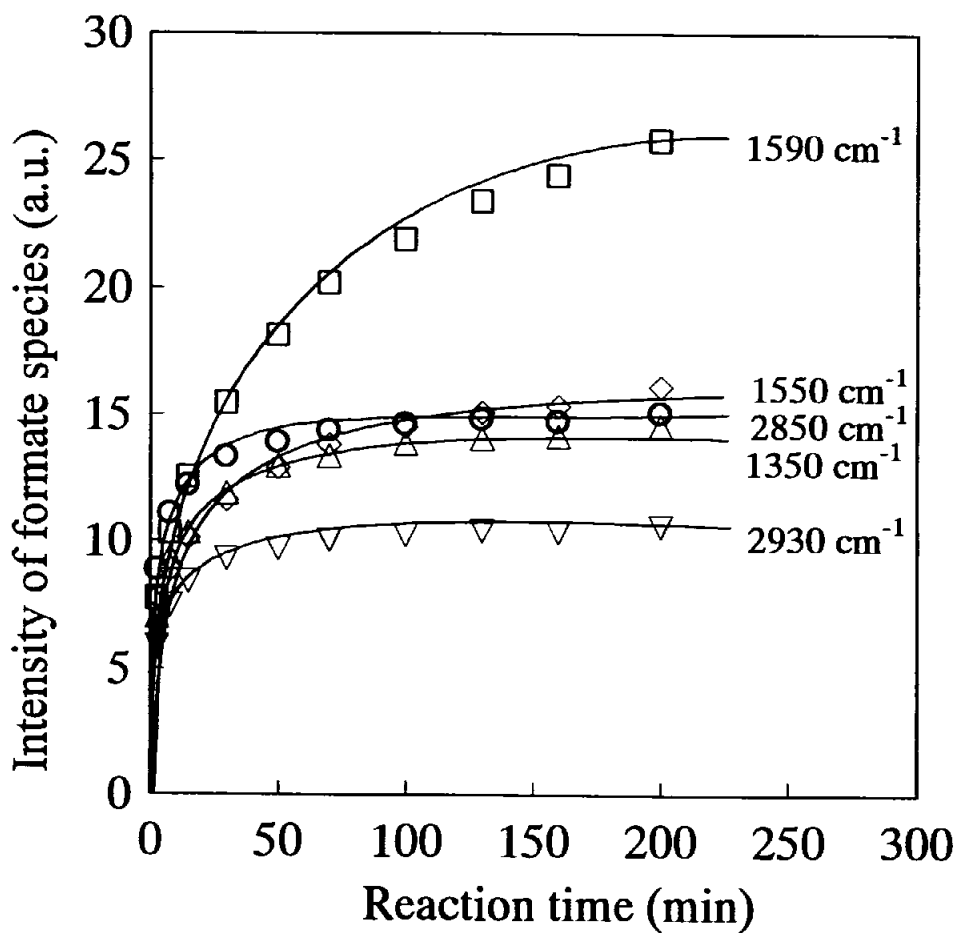


Fig.3.9(c) Build-up curve of formate species intensity as a function of reaction time during the CO<sub>2</sub> hydrogenation. Reduction temperature : 723 K.

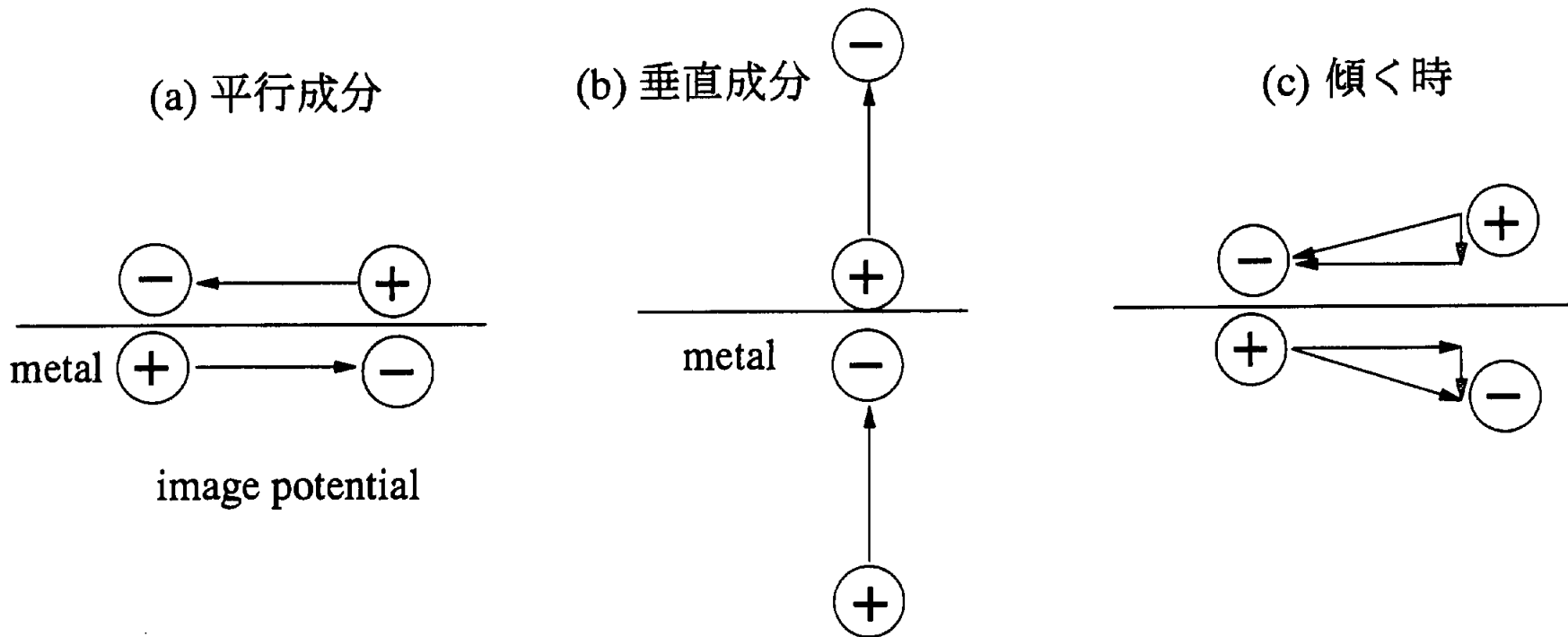


Fig.3.10 Rule of the perpendicular selectivity to the surface.

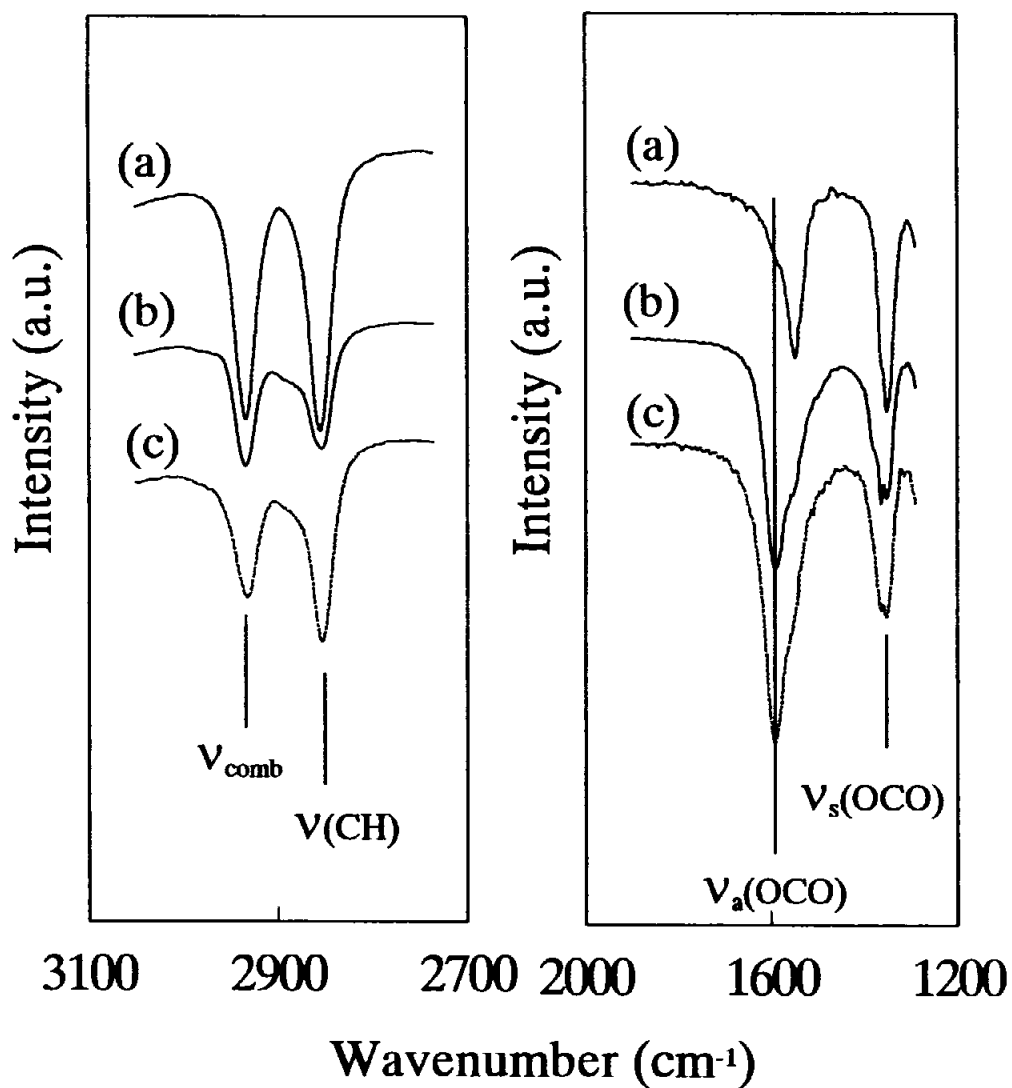


Fig.3.11 IR spectra of the formate species on various (Zn)Cu/SiO<sub>2</sub> catalysts during CO<sub>2</sub> hydrogenation. Reduction temperature : (a) 623 K, (b) 698 K, (c) 723 K.

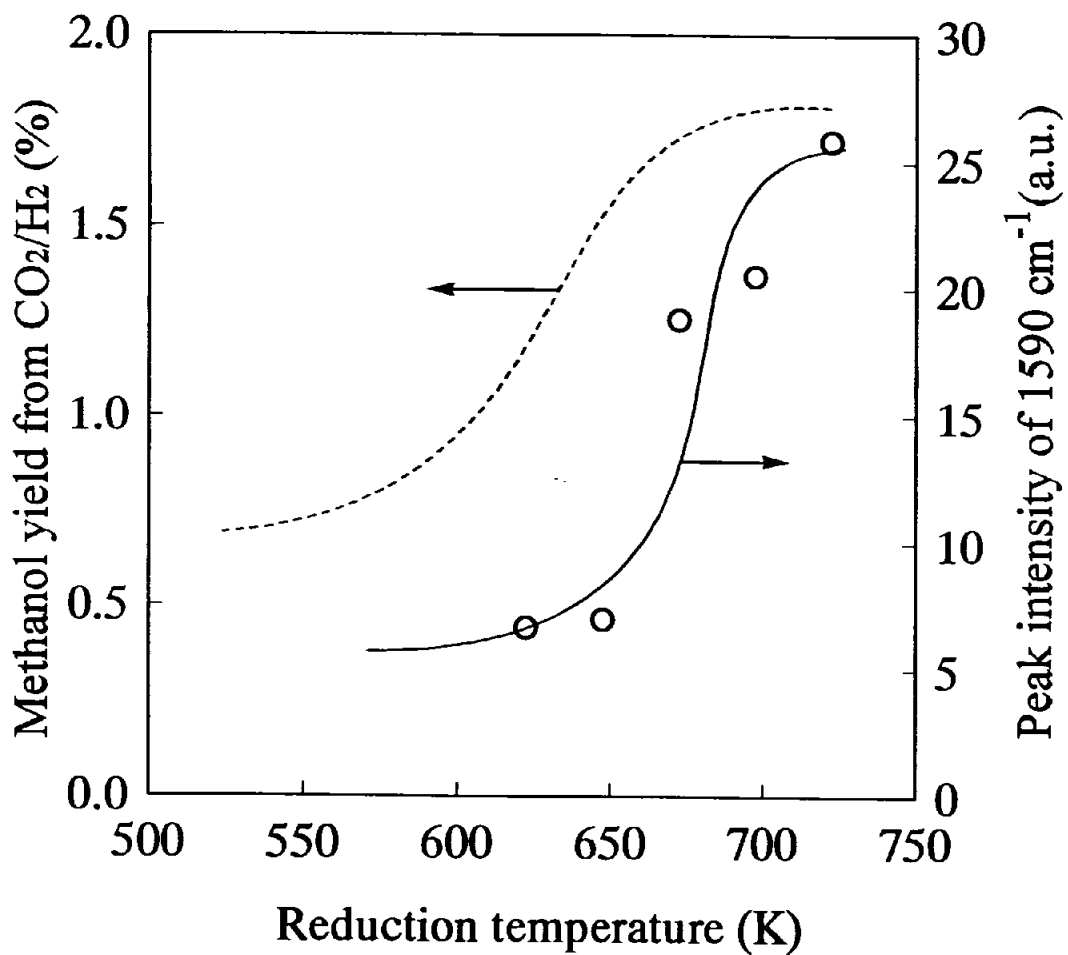


Fig.3.12 Activity for CO<sub>2</sub> hydrogenation as a function of the tilted formate intensity adsorbed on Cu-Zn site.

### 3.3.3 表面科学的手法で得られた結果との比較

本研究室では、単結晶を用いて表面科学的研究をするグループが赤外反射吸収分光法 (IRAS) 装置を用いて実験を行っている。その結果を第 3 章で得られた結果と比較した。清浄な単結晶 Cu(111) と Cu(111) に Zn を蒸着した Zn/Cu(111) 上で CO<sub>2</sub> の水素化反応を行い、得られた in situ IRA スペクトルを Fig.3.13 に示す (760 Torr, 343 K) [3-5]。清浄な Cu(111) では Cu 上のフォーマートしか観察されなかった。一方、Zn/Cu(111) 上では Cu 上のフォーマート以外にも Cu-Zn 上で表面に対して傾いた非対称伸縮振動フォーマートが観察された。さらにメトキシも観察された。これらの結果から、Cu 上でフォーマートが形成されて、そのフォーマートが Cu-Zn 上へ移動して、反応性が高くなってメトキシへと水素化されたことを示す。IRAS によって観察された 1585 cm<sup>-1</sup> のピーク、すなわち OCO 非対称伸縮振動によって現れたピークが本研究で得られた活性点上のピーク (1590 cm<sup>-1</sup>) に対応すると考えている。

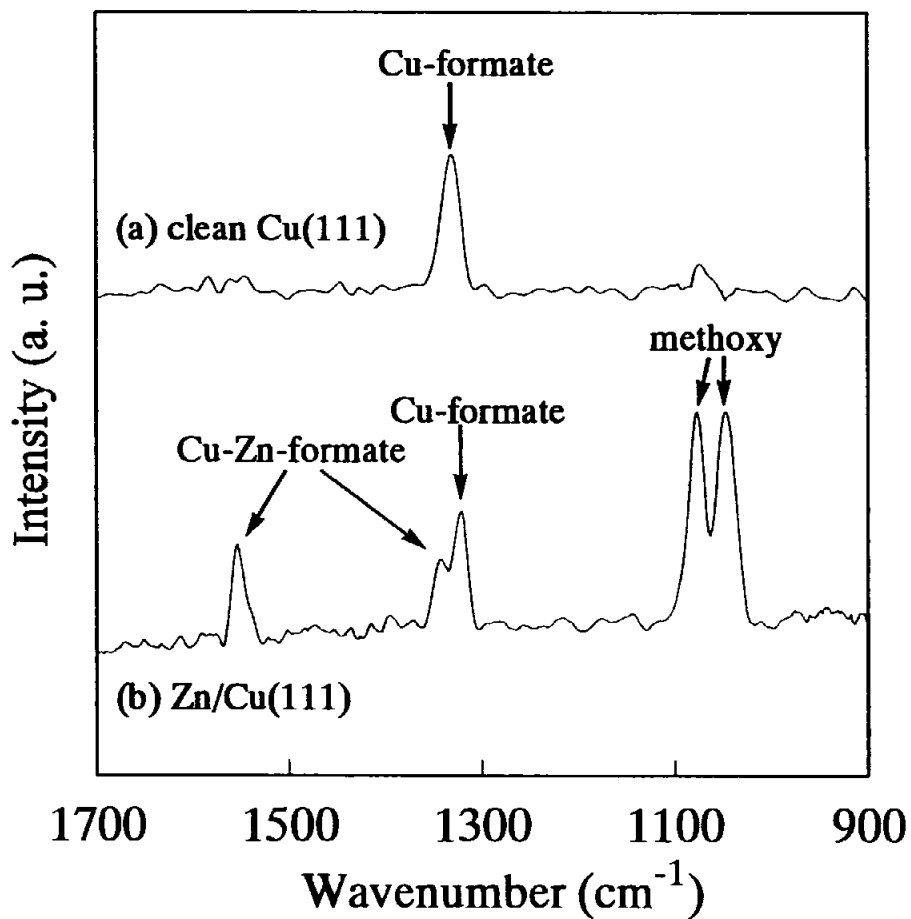


Fig.3.13 in situ IR spectra of formate species and methoxy species on clean Cu(111) and Zn/Cu(111) ( $\Theta_{\text{Zn}} = 0.15$ ) during CO<sub>2</sub> hydrogenation at 343 K.

### 3.3.4 CO<sub>2</sub> の水素化によるメタノール合成の反応機構

単結晶モデル触媒を用いた結果では CO<sub>2</sub> の水素化によるメタノール合成の反応機構は Fig.3.14 のようにまとめた。水素が Cu 上で解離し、CO<sub>2</sub> が Cu 上の水素と結合してフォーマート (HCOO) が生成され、活性点 Cu-Zn 上にフォーマートが移動し、Cu-Zn 上で反応性が高くなり、メトキシ、メタノールへと水素化される反応機構である。本研究で粉体触媒を用いても Fig.3.14 のような反応機構で進行すると考えている。

CO<sub>2</sub> の水素化によるメタノール合成反応で、本研究によって得られた結果は、以下のようである

- i) Cu 上でフォーマート種が生成されることが確かめられた。
- ii) 活性点 Cu-Zn 上のフォーマート種を経てメタノールへと水素化されることが示された。
- iii) 活性点 (Cu-Zn) の役割は Cu-Zn 上のフォーマートの水素化を促進させることが示された。

これらの結果は表面科学的手法を用いた単結晶モデル触媒を用いた結果と良く一致することがわかった。



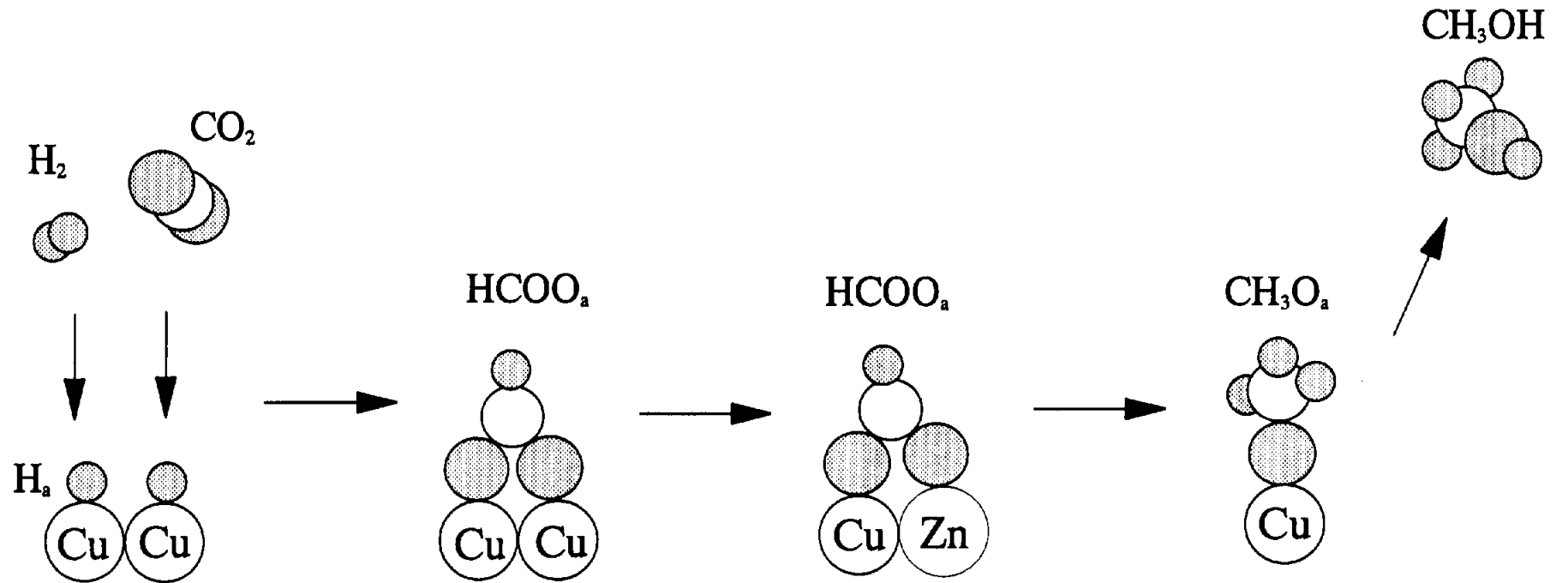


Fig.3.14 Mechanism for methanol synthesis by CO<sub>2</sub> hydrogenation over Zn/Cu(111).

### 3.4 結論

本章では、in situ FT-IR を用いて、Cu/SiO<sub>2</sub> 触媒と各還元温度で調製した (Zn)Cu/SiO<sub>2</sub> 触媒上で CO<sub>2</sub> の水素化反応を行い、反応中間体を調べ、活性点 (Cu-Zn) の役割および反応機構の検討を行った結果、明らかになった内容を以下にまとめる。

(1) CO<sub>2</sub> の水素化での活性点が多くなると Cu-Zn 活性点上のフォーマート種が増加することによって活性点上のフォーマートピークが増大したこと。

(2) 活性点上のフォーマートピーク強度とメタノールの活性が相関があること。

(1) と (2) の結果から、CO<sub>2</sub> の水素化によるメタノール合成で活性点として働く Cu-Zn サイトの役割は Cu-Zn 上のフォーマートの水素化を促進させることが明らかとなった。本章で得られた結果を単結晶で得られた結果と比較し、CO<sub>2</sub> の水素化によるメタノール合成反応の反応機構に関して明らかになった部分を以下にまとめる。

Cu/ZnO 系触媒上で CO<sub>2</sub> の水素化を行うと、Cu 上でフォーマートが生成される。そのフォーマートは Cu-Zn 上に移動する。Cu-Zn 活性点上のフォーマートが活性化されメトキシ、メタノールへと水素化されたと結論づけた。粉体触媒を用いた用いた本章の結果は単結晶モデル触媒を用いた結果と良く一致し、Zn/Cu (111) モデル触媒の妥当性が支持された。

### 参考文献

- [1] J. Yoshihara, S. C. Parker, A. Schafer and C. T. Campbell, Catal. Lett. **31** (1995) 313.

- [2] S. Fujita, M. Usui, E. Ohara and N. Takezawa, *Catal. Lett.* **13**(1992)349.
- [3] 中村功、筑波大学大学院博士論文、(1999)123.
- [4] I. Nakamura, H. Nakano, T. Fujitani, T. Uchijima and J. Nakamura, *Surf. Sci.* **402-404** (1998) 92.
- [5] 中野美尚、中村功、藤谷忠博、内島俊雄、中村潤児、第 80 回触媒討論会(A)、3B06(1997).
- [6] P. B. Rasmussen, M. Kazuta and I. Chorkendorff, *Surf. Sci.* **318**(1994)267.
- [7] P. B. Rasmussen, P. B. Holmblad, T. S. Askgaard, C. V. Ovesen, P. Stoltze, J. K. Nørskov and I. Chorkendorff, *Catal. Lett.* **26**(1994)373.
- [8] M. Bowker, R. A. Hadden, H. Houghton, J. N. Hyland and K. C. Waugh, *J. Catal.* **109**(1988)263.
- [9] T. Tagawa, G. Pleizer and Y. Amenomiya, *Appl. Catal.* **18**(1985)285.
- [10] E. Shustorovich and A. T. Bell, *Surf. Sci.* **253**(1991)386.
- [11] 田隅三生、落合周吉、加藤裕志、古川行夫、増谷浩二、FT-IR の基礎と実際、東京化学同人、(1994)96.
- [12] 西澤誠治、インスペック、**6**(1985)93.
- [13] 櫛田泰宏、崔永樹、藤谷忠博、内島俊雄、中村潤児、表面科学、**18** (1997) 478.
- [14] T. Fujitani, Y. Choi, M. Sano, Y. Kushida and J. Nakamura, *J. Phys. Chem B*,**104**(2000)1235.
- [15] 崔永樹、中村潤児、藤谷忠博、第 86 回触媒討論会(A)、4G21(2000).
- [16] T. Fujitani, Y. Choi and J. Nakamura, in preparation.