HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Hydrogenation of Carbon Dioxide over Doped Metal Oxide Catalysts [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	Shaikh, Nazmul Hasan Mohammad Dostagir
Citation	北海道大学. 博士(理学) 甲第14690号
Issue Date	2021-09-24
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/83217
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	theses (doctoral - abstract and summary of review)
Additional Information	There are other files related to this item in HUSCAP. Check the above URL.
File Information	Dostagir_review.pdf (審査の要旨)

Instructions for use

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

学 位 論 文 審 査 の 要 旨

博士の専攻分野の名称　博士（理学）　氏名　シェーク　ナズムル　ハーサン　モハーメッド　ドスタギル

審査担当者	主査	教授	長谷川 淳也
	副査	教授	向井 紳
	副査	教授	村越 敬
	副査	准教授	中島 清隆
	副査	教授	福岡 淳

学 位 論 文 題 名

Hydrogenation of Carbon Dioxide over Doped Metal Oxide Catalysts
（ドープ型金属酸化物触媒による二酸化炭素の水素化）

大気中の二酸化炭素（CO2）濃度削減のために、CO2 から燃料・化学品への変換法の開発が世界的に注目を集めている。ここで重要な反応は、CO2 からメタノールまたは CO への水素化である。なぜならメタノールまたは一酸化炭素（CO）が得られれば、これらを中間原料として工業的に重要な各種化合物に変換できる。これまでにさまざまな CO2 水素化触媒が報告されているが、特定の生成物に対する高生産性と高選択性を兼ね備えたものは少なく、新たな触媒の開発が課題となっている。本論文では、CO2 水素化によるメタノールおよび CO 合成のためのドープ型金属酸化物触媒の設計と反応機構に関する研究を行っている。

第 1 章では本論文の背景と目的について述べられている。

第 2 章では酸化インジウム（In2O3）に金属をドープした触媒による CO2 からメタノールへの水素化について記されている。In2O3 は CO2 水素化によるメタノール合成の触媒となることが知られているが、CO2 転化率が低いためメタノールの生産性も低い。本論文では In2O3 に各種遷移金属をドープした触媒を調製し反応性を検討した。その結果、Rh ドープ In2O3 が高選択性を保持したまま、1.0 gMeOH h-1 gcat-1 という高いメタノール生産性を示すことを見いだした。これはこれまでに報告されている値のなかで最高のものの一つである。さらに構造キャラクタリゼーションにより Rh の促進効果を検討し、In2O3 結晶中で Rh が原子状に分散し、水素化条件において触媒表面上の Rh に隣接する In2O3 で酸素欠陥が生じていることが分かった。この Rh-Vo-In（Vo は酸素欠陥）サイトに CO2 が吸着し、Rh による H2 解離で生成した H 種が表面上を移動して吸着 CO2 と反応してギ酸塩中間体（HCOO）が生成する。HCOO はさらに水素化されメタノールが生成する。このように In2O3 の酸素欠陥に隣接した原子状金属は CO2 水素化能を向上させる。

第 3 章ではドープ型金属酸化物触媒による CO2 から CO への還元（逆水性ガスシフト反応）について述べられている。各種触媒の検討から、コバルト（Co）をドープした酸化ジルコニウム（ZrO2）が CO2 転化率 20　第 4 章では金属酸化物としてチタニア（TiO2）とジルコニア（ZrO2）を用い金属として In をドープした触媒（In-TiO2、In-ZrO2）を調製し、CO2 水素化を行った結果が述べられている。In-TiO2 では水素化条件下で酸素欠陥をもつ In-Vo-TiO2 サイトが生成し、TiO2 が水素化条件で容易に還元されるため In も還元され、CO2 の直接還元により CO が生成する。一方、In-ZrO2 では ZrO2 は還元されず H2 解離による H 種を用いてギ酸塩が生成し、ギ酸塩がさらに水素化されてメタノールを与えると記されている。

第 5 章では結果と考察をまとめ研究を総括している。

以上のように本論文ではドープ型金属酸化物による CO2 水素化反応について、触媒の調製法と反応法を検討することにより、メタノールおよび CO を合成する新たな高性能触媒の開発に成功している。さらに、反応機構の詳細な解析と合理的な推論により各触媒の特徴を明確にしている。これらは高い新規性・独創性を有しており、触媒化学に対して貢献するところ大なるものがある。

よって、著者は北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格あるものと認める。