



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
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第14690号
Issue Date	2021-09-24
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/83217
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Dostagir_review.pdf, 審査の要旨



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
(ドーブ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 合成のためのドーブ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）に金属をドーブした触媒による 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ブした触媒を調製し反応性を検討した。その結果、Rh ドーブ 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章ではドーブ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）をドーブ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 をドーブした触媒（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ブ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。