

Pt 担持モリブデン亜酸化物触媒を用いた CO₂ 水素化によるメタノール合成反応

(阪大院工¹・京大 ESICB²・JST さきがけ³・京都工繊大⁴) ○桑原泰隆^{1,2,3}・浜原幸治¹・三保木隆志¹・小林久芳^{1,4}・山下弘巳^{1,2}

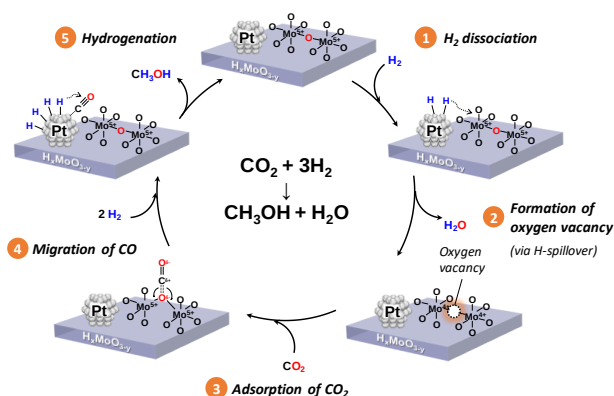
CO₂ Hydrogenation to Methanol using Pt-loaded Molybdenum Sub-oxide Catalyst (¹Graduate School of Engineering, Osaka University, ²Unit of Elements Strategy Initiative for Catalysts & Batteries, Kyoto University, ³JST PRESTO, ⁴Kyoto Institute of Technology)

○Yasutaka Kuwahara,^{1,2,3} Koji Hamahara,¹ Takashi Mihogi,¹ Hisayoshi Kobayashi,^{1,4} Hiromi Yamashita^{1,2}

Production of methanol from CO₂ is a promising chemical process that can alleviate both the environmental burden and the dependence on fossil fuels. We herein report that oxygen-defective molybdenum sub-oxide coupled with Pt nanoparticles (Pt/H_xMoO_{3-y}) affords high methanol yield in liquid-phase CO₂ hydrogenation under relatively mild reaction conditions (total 4.0 MPa, 200 °C), outperforming other oxide-supported Pt catalysts in terms of both the yield and selectivity for methanol. Experiments and comprehensive analyses reveal that abundant surface oxygen vacancies in H_xMoO_{3-y} confer the catalyst with enhanced adsorption and activation capability to transform CO₂ to CO, and the Pt nanoparticles act as hydrogenation sites for the CO intermediate to afford methanol. Based on the experimental and computational studies, an oxygen-vacancy-mediated “reverse Mars–van Krevelen” mechanism is proposed.

Keywords : CO₂ Hydrogenation; Methanol Synthesis; Molybdenum Oxide; Oxygen Vacancy

CO₂をメタノールへと直接変換することができれば、地球温暖化問題と資源枯渇問題を同時に解決できる有効な技術となり得る。本研究では、Pt ナノ粒子を固定化したモリブデン亜酸化物(Pt/H_xMoO_{3-y})触媒が、比較的温和な反応条件(4.0 MPa, 200 °C)での液相 CO₂ 水素化反応において、他の酸化物担持 Pt 触媒よりも高いメタノール収率を与えることを見出した¹⁾。実験および種々のキャラクタリゼーションから、モリブデン酸化物中に導入された酸素欠陥²⁾が CO₂を吸着・活性化することで CO 中間体を生成し、Pt ナノ粒子が水素化サイトとして機能することで最終的にメタノールが生成するものと推察された。実験および DFT 計算から、酸素欠陥を介した逆 Mars-van Krevelen 機構により反応が進行するものと推察された。



1) Y. Kuwahara, T. Mihogi, K. Hamahara, K. Kusu, H. Kobayashi, H. Yamashita, *Chem. Sci.*, **2021**, *12*, 9902. [Selected as Inside Front Cover]

2) Y. Kuwahara, Y. Yoshimura, K. Haematsu, H. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, *140*, 9203.