

氏名	マセシヨウ 馬 清祥
学位の種類	博士 (工学)
学位記番号	富理工博甲第 71 号
学位授与年月日	平成 26 年 3 月 21 日
専攻名	ナノ新機能物質科学専攻
学位授与の要件	富山大学学位規則第 3 条第 3 項該当
学位論文題目	Catalytic Conversion of Carbon Dioxide (二酸化炭素の触媒転換)
論文審査委員 (主査)	會澤 宣一 波多野 雄治 椿 範立 米山 嘉治

学位論文の要旨

学位論文題目: Catalytic Conversion of Carbon Dioxide (二酸化炭素の触媒転換).

ナノ新機能物質科学専攻

氏名: 馬 清祥

Catalytic Conversion of Carbon Dioxide

Carbon dioxide is well-known greenhouse gas. Chemical utilization of CO₂ is a challenging and important topic. The objective of this thesis aims at development of various efficient catalysts for the process of conversion of carbon dioxide to syngas and valuable produce. The thesis contains two main parts. The main content of first part is about catalytic conversion of carbon dioxide to syngas. This part contains chapter 2, chapter 3 and chapter 4. The content of second part is about catalytic conversion of carbon dioxide downstream product dimethyl carbonate (DMC) to dipropyl carbon via transesterification. The detailed contents are displayed as following:

In chapter 2, Ni nanoparticles loaded inside or outside carbon nanotubes (CNTs) were selectively prepared via wet chemical method to study the different catalytic site position effect such as inside and outside CNTs for methane dry reforming reaction. The catalysts were characterized by N₂ adsorption, transmission electron micrographs (TEM), X-ray diffraction (XRD), H₂-temperature programmed reduction (H₂-TPR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Raman spectroscopy. TEM images and XPS demonstrated that most of nickel nanoparticles were controlled to be loaded at interior or exterior surface of CNTs. The H₂-TPR analysis results showed that the nickel oxide at the inside of the CNTs was easier to be reduced by H₂, which was attributed to the confinement effect of CNTs. The effects of catalytic sites position at interior or exterior surface of CNTs on catalytic activity were researched by CO₂ reforming of CH₄. The reaction results showed that the catalytic activity and stability of interior-Ni/CNTs was higher than that of exterior-Ni/CNTs catalyst. All these can be ascribed to the electric density difference between interior and exterior surface of CNTs and the confinement effect of CNTs. The analysis of spent catalysts indicated that amorphous carbon formed on the catalyst with Ni particles inside

CNTs channels, while another type of graphite carbon appeared on the catalyst with Ni particles outside CNTs channels.

Mesoporous metal oxide with uniform pores, high surface, and narrow pore size distribution is highly desirable for catalysis applications. In chapter 3, Ni and Pd were impregnated on this support to obtain both monometallic and/or bimetallic catalysts. The fresh and spent catalysts were characterized by N₂ adsorption–desorption isotherms, transmission electron micrographs (TEM), X-ray diffraction (XRD), H₂-temperature programmed reduction (H₂-TPR), Raman spectroscopy and temperature programmed hydrogenation (TPH). Characterization results indicated that the catalysts had uniform mesoporous structure and the metallic particles were well dispersed on the surface of mesoporous alumina (MA). TPR results displayed that trace Pd significantly enhanced the reducibility of catalyst. The catalytic data demonstrated that Pd promoted Ni catalyst had higher catalytic activity compared to monometallic Ni/MA and Pd/MA catalysts. The TEM and coke analysis results indicated that different carbon species were formed according to the active metal, which was the key reason for catalyst deactivation. The trace Pd addition could prevent the formation of filament carbon, which caused the breakage of catalyst and pressure drop in the reactor.

In chapter 4, a mesoporous Ni-Al (Ni-Al₂O₃) composite oxide catalyst (NiMA) prepared by a single-step surfactant-templating method and a nickel supported on mesoporous Al₂O₃ catalyst (Ni/MA) prepared by impregnation were tested in methane dry reforming. Both catalysts exhibited high BET surface area, large pore volume and narrow pore size distribution. Nickel species were well dispersed in the form of surface nickel aluminate phase for both catalysts. During the reduction and reaction, nickel aluminate was gradually reduced to generate highly dispersed nanosized nickel particles. Both catalysts showed good catalytic performance in dry reforming reaction, due to the small nickel crystalline and strong metal to support interaction, since highly dispersed nickel species could suppress coking, the strong metal to support interaction could resist sintering. However, NiMA catalyst exhibited better catalytic performance than Ni/MA catalyst. This can be explained by higher nickel dispersion and stronger nickel-alumina interaction for

NiMA than those for Ni/MA. Hence, NiMA catalyst prepared by one step template method could be served as a superior catalyst candidate for carbon dioxide reforming of methane.

Dipropyl carbonate (DPC) has larger molecular weight, higher flash point and stronger antioxidation than DMC; it can be used as a more stable and safer electrolyte for lithium ion batteries in extreme environment such as high temperature and oxygen environment. In chapter 5, Dipropyl carbonate (DPC) was selectively synthesized via transesterification of dimethyl carbonate (DMC) and n-propanol over Mg-Al composite oxide containing La catalysts. The effect of La content ($n_{\text{Mg}}:n_{\text{Al}}:n_{\text{La}}=3:1:x$) in the catalyst on the synthesis of DPC was investigated. And the catalyst exhibited the highest catalytic activity when x was tuned to 0.7. Under the optimized reaction conditions, the DMC conversion and DPC selectivity were 98.4% and 95.4%, respectively. These catalysts were characterized by thermogravimetry differential thermal analysis (TG-DTA), X-ray diffraction (XRD), nitrogen adsorption-desorption, Fourier transform infrared (FT-IR), temperature programmed desorption with CO_2 (CO_2 -TPD) and scanning electron micrograph (SEM). It was clarified that the amount of basic sites of moderate strength, formed by chelating bidentate carbonate, was enhanced with the La content increasing until $x=0.7$, which were the catalytically-active sites for this reaction. But when La content x reached 1.0, these sites were transformed to bridging bidentate carbonate, leading to a loss of the catalytic activity to some extent. These findings indicated that La content controlled the catalytic performance of the composite oxides catalysts via structure change of the basic sites.

【論文審査の結果の要旨】(馬 清祥)

当学位審査委員会は本論文を詳細に審査し、かつ論文審査会を平成 26 年 2 月 10 日公開で開催し、その発表と質疑応答について審査した。その審査結果を下記のようにまとめる。

二酸化炭素の触媒転換が重要な課題であり、本論文は主に二酸化炭素とメタン（天然ガス、シェールガス）から合成ガス（一酸化炭素と水素の混合ガス）を合成する触媒に関する内容である（二、三、四章）。更に二酸化炭素とメタノールからジメチルカーボネート(DMC)を簡単に作れるので、DMC とプロパノールからジプロピルカーボネート(DPC)の合成研究も行った（五章）。

本論文は六章で構成される。各章の要約を以下に示す。

第一章では本論文の緒論として、本研究の目的、背景、既存の発見を論じた。

第二章ではカーボンナノチューブ(CNT)を触媒担体とし、選択的にニッケルを CNT の内部あるいは外部担持することに成功した。これらの触媒を二酸化炭素とメタンから合成ガスを合成する反応にテストした。内部担持触媒は拡散不利にもかかわらず、外部担持触媒より遥かに高い活性を示した。多様な分光手法を使って、活性の差の原因は CNT の内部電子リッチによってニッケルが還元されやすいことであると解明した。

第三章ではメソポーラスアルミナ担体(MA)の、二酸化炭素とメタンから合成ガスを合成する反応に応用可能性を検討した。MA にニッケルのみ担持、パラジウムのみ担持、ニッケルとパラジウム同時担持という三つの触媒を調製し、活性、寿命を検討した。反応活性について、ニッケルとパラジウム同時担持触媒はニッケルのみ担持触媒ならびにパラジウムのみ担持触媒より高い活性を示した。触媒寿命についてもニッケルとパラジウム同時担持触媒は最も長い寿命を示した。各種の物理・化学分光分析を行い、これらの原因を究明した。MA の高比表面積があつて、高度に分散されたニッケル酸化物は還元されにくい。しかしパラジウムが同伴すると、パラジウムが水素分子によって容易に低温で還元された。還元された金属パラジウムは更に Spillover 効果によって、水素分子をエネルギーの高い水素原子に変換させ、生成したエネルギーの高い水素原子が難還元性のニッケル酸化物をスムーズに還元でき、高い活性は現れた。パラジウムの同伴によってニッケル触媒の失活原因である炭素生成が抑制され、触媒の寿命は飛躍的に延長できた。

第四章では、MA 触媒におけるニッケルの配置効果を検討した。最新のメソポーラス体合成技術を駆使し、ニッケルをメソポーラスアルミナのバルク相にインプットすることができた。三次元アルミナに囲まれたニッケル粒子が成長

できず、安定した高活性を達成できた。メソポーラス構造を有するアルミナも高い物質移動効率を保証してもらえるので、このようなシナジー効果が本触媒の高活性と長寿命を実現できた。一方 MA 表面に担持したニッケルは粒子成長が激しく、活性が低下した。

第五章では DMC とプロパノールからジプロピルカーボネート(DPC)の合成反応に関する研究である。DPC は電解液、電池流体として広く使われている。マグネシア-アルミナ系の粘土に希土類ランタン酸化物を選択的に添加することで、エステル交換反応である本反応に対する活性が飛躍的に増大することを発見した。複数の分光機器を使って、そのメカニズムを解明した。ランタン酸化物の添加によって、活性中間体であるキレート・バイデンテト炭酸根が効率よく生成されて、DPC の快速生成につながったことは明らかになった。

第六章はまとめと展望が述べられている。

上記の内容は国際学術専門誌に原著論文 5 報として掲載された。

当審査委員会は以上を総合的に判断した結果、審査論文は、エネルギー、環境、無機化学合成、触媒調製、ナノ科学諸分野において、学術的価値のある知見を与えていると判断し、博士の学位論文として十分な価値を有し、博士の学位を授与するに値する論文であると判定した。