

学位論文審査結果の概要

|  |   |
|--|---|
| 氏 名  | MA YUFEI（馬 宇飛）  |
| 学位論文審査委員氏名   | 主査 阿 布 里 提  |
|  | 副査 小 野 俊 郎  |
|  | 副査 官 国 清  |
|  | 副査 稲 村 隆 夫  |
|  | 副査 花 田 修 賢  |
| 論 文 題 目  | Preparation, modification and application of molybdenum carbide catalyst for hydrogen production(炭化モリブデン基触媒の創製及びその触媒を用いた水素製造に関する研究) |
| 審査結果の概要（2,000 字以内）   |   |
| <p>水素製造プロセスでは触媒が非常に重要な役割を果たし、高性能触媒の開発は環境調和かつ高効率な水素製造技術の重要課題となっている。本論文では、昇温反応法(TPR)などの手法によって様々な金属担持炭化モリブデン基新規触媒材料を創製すると共に、メタノールの水蒸気改質による水素製造応用に展開し、XRD、SEM、TEM、XPS、BET、FT-IR、HR-TEM、STEM 等による触媒の物理化学的特性を分析する他、触媒活性の長時間安定性についても評価も行ったものである。本論文は英語で書かれており全部で8つの章から構成されている。</p> <p>第1章では、メタノール水蒸気改質反応の原理や従来の触媒及び課題を整理議論しながら、炭化モリブデンの物理化学的特性とその触媒特性について述べるとともに、本研究の目的とその背景について述べている。</p> <p>第2章では、本研究に用いた実験材料と装置の他、触媒の調製方法ならびに分析評価手法などについて詳細に述べている。</p> <p>第3章では、昇温炭化反応手法を用いて遷移金属(Fe,Co,Ni)担持炭化モリブデン触媒を合成し、これらの触媒をメタノール水蒸気改質に供して反応特性を評価している。その結果、Ni 担持炭化モリブデン(Ni-Mo<sub>2</sub>C)は低温度域でも高い触媒活性を示す他、温度変化に対する高い安定性も併せ持ち、400℃で10時間反応を経てもメタノール転化率は80%以上に維持することを明らかにすると共に、反応機構を解明するモデルを提案している。また、触媒の性能に及ぼす金属添加量の影響についても検討し、Niの最適担持量が2.4mol%で、300℃近傍で50時間の反応を経てもメタノール転化率は89%以上に維持することを明らかにしている。</p> <p>第4章では、Cu 担持炭化モリブデン触媒(Cu-Mo<sub>2</sub>C)を合成しメタノール水蒸気改質に供して反応特性を評価している。Cu-Mo<sub>2</sub>Cの結晶構造を解析した結果、Cuの担持量が1.6～10mol%範囲においては、Cu-Mo<sub>2</sub>Cのα相結晶(α-Mo<sub>2</sub>C<sub>1-x</sub>)はCuの担持量増加に伴って増加し、10mol%以上では低下することと、25mol%からはα相が消え、主に六方晶系β相(β-Mo<sub>2</sub>C<sub>1-x</sub>)に変化することを明らかにした。また、メタノール水蒸気改質反応においては、Cu対Moのモル比率は1対9の場合極めて高い触媒活性と安定性を示し、300℃近傍で50時間の反応を経てもメタノールの転化率は90%以上に維持することと、200℃近傍でも60%以上に維持することを明らかにしている。</p> <p>第5章では、Pt担持炭化モリブデン触媒を合成しメタノール水蒸気改質に供して、低温(150～400℃)における反応特性を評価している。その結果、多面体形状のPtナノ粒子は互いに独立した状態で炭化モリブデンに担持されシンタリングを抑えられていたため、表面エネルギーが高く、高い触媒活性を持つ触媒の開発に成功している。この触媒をメタノール水蒸気改質に用いた結果、200℃近傍ではメ</p> |   |

タノールの転化率は 100%に維持した他、水性ガスシフト反応にも用いた結果、150℃近傍で 50 時間の反応を経ても CO の転化率は 100%に維持することを明らかにしている。

第 6 章では、有機―無機ナノハイブリット法を用いてナノワイヤ状炭化モリブデン触媒創製に成功し、この触媒を低温(200~400℃)メタノール水蒸気改質に供して反応特性を評価している。SEM と TEM による解析の結果、新規ナノワイヤ状炭化モリブデン触媒は 10・20nm の粒子で構成され、従来の製造方法で得られた炭化モリブデン触媒と比較検討をした結果、200℃近傍で従来型炭化モリブデン触媒は活性を示さなかったことに対し、新規ナノワイヤ状炭化モリブデン触媒はメタノール転化率が 30%以上に示した。また、400℃近傍でも従来型炭化モリブデン触媒のメタノール転化率は 9 時間の反応を経て 100%から 0%に低下したことに対し、新規ナノワイヤ状炭化モリブデン触媒は 12 時間の反応を経てもメタノール転化率は 95%以上に維持することを明らかにしている。

第 7 章では、より詳細なメタノール水蒸気改質反応の情報を得るために、炭化モリブデン触媒( $\beta$ -Mo<sub>2</sub>C)の他、Ni(1.6mol%)-Mo<sub>2</sub>C、Cu(10mol%)-Mo<sub>2</sub>C 及び Pt(1.6%)-Mo<sub>2</sub>C 触媒を用いてメタノール水蒸気改質の反応機構を解明している。その結果、 $\beta$ -Mo<sub>2</sub>C と Ni(1.6mol%)-Mo<sub>2</sub>C 及び Pt(1.6%)-Mo<sub>2</sub>C 触媒を用いた場合、メタノール水蒸気改質反応は中間生成物質のギ酸メチル(HCOOCH<sub>3</sub>)とギ酸(HCOOH)を経て H<sub>2</sub> と CO<sub>2</sub> に分解する過程と、Cu(10mol%)-Mo<sub>2</sub>C の場合、反応温度が 200℃以上の場合上記反応と類似の反応素過程となるが、低温域(100~200℃)では(HCOOH)を経て H<sub>2</sub> と CO<sub>2</sub> に分解するメカニズムを明らかにしている。

第 8 章では、これまでの研究結果をまとめるとともに、今後の展望を述べている。

以上を要約するに、本論文は、低温での触媒活性が高いのみならず、耐炭素析出性、耐シンタリング性に優れ、耐久性も高い水素製造用触媒の開発を目的に、新規触媒の創製とその活性向上のメカニズム及び効果を明らかにしたものである。本研究で得られた知見は、今後の水素製造技術進展における基礎から応用にわたる有益な情報を提供するもので、学術及び技術の発展に寄与するところが少なくない。

よって本論文は博士(工学) の学位論文として合格と認められる。

#### 学位論文の基礎となる参考論文

- |         |  |
|---------|--|
| (1) 題 名 | Low-temperature steam reforming of methanol to produce hydrogen over various metal-doped molybdenum carbide catalysts (各種金属添加炭化モリブデン触媒を用いた低温メタノール水蒸気改質による水素製造) |
| 公表の方法   | International Journal of Hydrogen Energy, 39 巻, 1 号, 258-266 頁に掲載  |
| 公表の年月   | 2014 年 1 月   |
| (2) 題 名 | Catalytic activity and stability of nickel modified molybdenum carbide catalysts for steam reforming of methanol (メタノール水蒸気改質反応用 Ni 担持炭化モリブデンの触媒活性と耐久性)         |
| 公表の方法   | Journal of Physical Chemistry C, 118 巻, 18 号, 9485-9496 頁に掲載   |
| 公表の年月   | 2014 年 4 月   |
| (3) 題 名 | Highly-efficient steam reforming of methanol over copper modified molybdenum carbide (高効率メタノール水蒸気改質反応用 Cu 担持炭化モリブデン触媒)   |
| 公表の方法   | RSC Advances, 4 巻, 44175-44184 頁に掲載  |
| 公表の年月   | 2014 年 9 月   |
| (4) 題 名 | Steam reforming of methanol for hydrogen production over Nanostructured wire-like molybdenum carbide catalyst (ナノワイヤ状モリブデン触媒を用いたメタノール水蒸気改質による水素製造)             |
| 公表の方法   | International Journal of Hydrogen Energy, 39 巻, 33 号, 18803-8811 頁に掲載  |
| 公表の年月   | 2014 年 11 月  |
| (5) 題 名 | Embedded structure catalyst: a new perspective from noble metal supported on molybdenum carbide (埋め込み構造の触媒: 貴金属担持炭化モリブデン基触媒技術の新展開)                             |
| 公表の方法   | RSC Advances, 5 巻, 15002-15005 頁に掲載  |
| 公表の年月   | 2014 年 12 月  |