

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	ゼオライトに固定化した金属微粒子の耐熱安定性向上に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	後藤秀和
Author(English)	Hidekazu Goto
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第12875号, 授与年月日:2024年9月20日, 学位の種別:課程博士, 審査員:多湖輝興,関口秀俊,山中一郎,下山裕介,横井俊之
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12875号, Conferred date:2024/9/20, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	応用化学 応用化学	系 コース	申請学位 (専攻分野)： 博士 Academic Degree Requested Doctor of	(工学)
学生氏名： Student's Name	後藤 秀和		審査員主査： Chief Examiner	多湖輝興

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

高い耐熱性が金属ナノ粒子触媒の実用化には求められる。金属ナノ粒子触媒は高比表面積や特徴的な表面エネルギーから高い触媒活性が知られる。近年は触媒寿命の向上技術が開発されており、金属酸化物による物理的な固定化が金属ナノ粒子の安定化に有効であることが示されつつある。ゼオライトは金属ナノ粒子の安定固定化に適していると考えられる。これには2つの理由がある。まずゼオライトが細孔を有するため、触媒反応の原料と生成物の拡散性が良いことがあげられる。次に、ゼオライトが一般的な金属酸化物とは異なり、熱凝集・焼結しないため、高温環境において担体の再構成に起因する金属ナノ粒子の凝集が生じない点である。そこで本研究では、比較的高温まで安定に細孔構造を維持しうる Beta 型と MFI 型に焦点を当てた。金属ナノ粒子を固定化したゼオライトを合成し、熱安定性と高温アプリケーションにおける評価を行うことで、金属ナノ粒子触媒の実用化への本手法の適用を検討した。

最初に、Ni ナノ粒子を内包した Beta 型ゼオライト触媒 (Ni@Beta) の合成法を開発し、その安定性を評価した。Ni@Beta の合成法を検討した結果、Ni フィロシリケートを Ni 源として水熱合成することで Ni@Beta を得ることに成功した。Ni@Beta 中の Ni の安定性は空気環境下 900 °C の処理により確認した。この結果、Ni がナノ粒子状態で内包構造を維持したことから、Ni@Beta は Ni の凝集抑制効果のある触媒であると結論された。また、Beta 型ゼオライトの結晶性が低下し、非晶質化することで Ni が凝集することから、ゼオライトの劣化により Ni が凝集するメカニズムであることも明らかとなった。

Ni はゼオライトのトルエン吸着能に作用し、トルエンの吸着熱が大きくなる。Ni がナノ粒子として存在することでトルエンの吸着能が向上することが確認され、これはゼオライトと Ni の界面が増加することに起因すると考察された。Ni@Beta が Ni ナノ粒子内包構造を維持することをトルエンの吸着能の評価により確認した。Ni がナノ粒子で固定化されている Ni@Beta が、900 °C の熱処理後に高いトルエンの吸着能を示したことから、高い熱負荷環境であっても Ni@Beta が優れたトルエンの吸着能を有することが示された。これらのことから高い熱負荷環境においてトルエンを吸着するアプリケーションである自動車用触媒としての Ni@Beta の利用可能性を示すことができた。

次に、Ag ナノ粒子内包 MFI 型ゼオライト (Ag@MFI) の合成法を開発した。貴金属などのフィロシリケートを形成しない金属を内包する技術は錯体やミセルを用いた手法がすでに知られている。しかし担持量の制限や複雑な触媒調製法であることから、より応用展開が期待できる合成手法を検討した。この検討の結果、Ag@MFI は金属ナノ粒子を担持したシリカゾルを前駆体として合成できることが明らかになった。Ag は高表面積なシリカゾルを担体とすることでナノ粒子として担持され、この Ag 担持ゾルを水熱処理することで、ゼオライトの結晶化過程で Ag ナノ粒子がゼオライト構造内に取り込まれることを確認した。

Ag@MFI 中の Ag ナノ粒子の安定性は 750 °C の熱処理によって確認し、Ag が安定に内包構造を維持されることを確認した。さらに Ag@MFI の安定性をより実用的な環境で評価するため、750 °C でエタンから主にエチレン、ベンゼン、トルエンを生成する脱水素芳香族化反応により評価した。Ag@MFI は反応後に Ag ナノ粒子が内包された構造を維持しており、実用雰囲気下でも安定に触媒として利用可能であることが確認された。

金属ナノ粒子のゼオライト内包技術によれば、金属ナノ粒子が金属の融点近傍まで安定に存在できる可能性を示した。これは金属のナノ粒子生成技術だけではなく、高い耐熱性を持つゼオライトを選定することの重要性を示唆した。特に高耐熱性の MFI 型ゼオライトに Ag を内包したことで初めて融点近傍まで Ag ナノ粒子が安定に存在できることが確認された。また、本検討で得られた Ag@MFI の MFI 骨格構造は 900 °C の高温でも細孔構造を維持する非常に耐熱性の高い MFI 骨格構造であった。金属ナノ粒子を含むシリカゾルを得ることができれば安定性の高い金属ナノ粒子内包 MFI 型ゼオライト触媒を得られると考えられる。本研究で得られた金属ナノ粒子内包 MFI 型ゼオライト触媒の合成方法と金属ナノ粒子内包ゼオライトに関する知見は今後の金属ナノ粒子の研究・開発において重要な知見となると考えられる。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ (T2R2) にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。
Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of Graduate major in	応用化学 系 コース	申請学位（専攻分野）： Academic Degree Requested	博士 Doctor of (工学)
学生氏名： Student's Name	後藤秀和	審査員主査： Chief Examiner	多湖輝興

要旨（英文 300 語程度）

Thesis Summary (approx.300 English Words)

This dissertation, titled "Study on Improving the Thermal Stability of Metal Nanoparticles Encapsulated in Zeolites," consists of six chapters and explores the synthesis methods, catalytic properties and thermal stability of metal nanoparticle-encapsulated zeolites.

Chapter 1 provides an overview of the properties of zeolites and metal-supported catalysts, explaining the necessity of effective utilization of metal resources and petrochemical raw materials as well as environmental regulations. The functions and expected effects of highly thermally stable metal nanoparticle catalysts are also discussed.

The synthesis and evaluation of Ni nanoparticle-encapsulated Beta (Ni@Beta) catalysts were conducted by using NiPS as a precursor. On the basis of the obtained Ni@Beta thermal aging at 900 ° C, it was confirmed that the Ni nanoparticles were encapsulated in Beta zeolites resulting prevent aggregation of Ni. This high thermal stability demonstrated that Ni@Beta is promising as an automotive exhaust purification catalyst. The toluene adsorption capacity of Ni@Beta was confirmed for application as an HC trap catalyst for automotive catalysts. The encapsulated Ni species enhanced the toluene adsorption interaction.

The synthesis methods and thermal stability of Ag nanoparticle-encapsulated MFI zeolites (Ag@MFIs) were explored, in which Ag nanoparticles were used as precursors of Ag particles. Ag@MFI was found to be thermally stable below 75 0° C, and its catalytic activity for ethane/ethylene aromatization was confirmed.

Finally, the research is summarized, highlighting the successful development of a universal synthesis method for metal-encapsulated zeolites using PS. This new method allows the production of thermally stable metal nanoparticle catalysts at high temperatures.

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).