

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),<br>学位授与機関:東京工業大学,<br>報告番号:甲第12875号,<br>授与年月日:2024年9月20日,<br>学位の種別:課程博士,<br>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),<br>Conferring organization: Tokyo Institute of Technology,<br>Report number:甲第12875号,<br>Conferred date:2024/9/20,<br>Degree Type:Course doctor,<br>Examiner:,,,,, |
| 学位種別(和文)          | 博士論文  |
| Category(English) | Doctoral Thesis   |
| 種別(和文)            | 要約  |
| Type(English)     | Outline   |

## 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

**【目的】** 金属資源の有効利用の観点から希少資源の代替が求められている。触媒反応に用いられる触媒金属粒子には高い熱的・化学的安定性が必要であり、ゼオライトにより金属微粒子を内包した「金属微粒子内包ゼオライト触媒」は、これに適している。本研究では金属微粒子内包ゼオライトの触媒への応用可能性を、熱的安定性に焦点として明らかにすることを目的とした。

層状ケイ酸塩の一種であるフィロシリケートを金属微粒子前駆体とすることで、MFI型ゼオライトに金属微粒子を固定化できることが知られている。しかし、この手法はBeta型ゼオライトを含む他のゼオライト構造へ適用されていなかった。そこで、第2章及び第3章では金属内包Beta型ゼオライトを開発し、その触媒物性を評価した。

Agなどの貴金属はフィロシリケート(PS)を経由した金属内包ゼオライトの合成が困難である。そこで、第4章および第5章では金属粒子担持シリカを原料とする手法を開発し、得られたAg内包MFIを作成してその触媒物性を評価した。

**【結果】** 本論文の第2章ではNiを含むPSを用いることで、約4 nmのNi微粒子を内包したNi内包Beta型ゼオライトおよび骨格Ga置換したNi内包Betaを合成可能であることが明らかになった。Beta型に包接されたNi含有PSは還元処理によりNi微粒子としてBeta結晶構造内に固定化されていた。

第3章ではNi内包BetaのもつNi内包構造の熱的・化学的安定性を評価した。Ni内包Betaは900 °Cの熱処理によって、Beta型ゼオライトの結晶性は低下してBET比表面積が約30%減少し、Ni粒子径が2 nm増大したものの、Ni粒子包接構造を維持していた。さらにNi微粒子が包接されることでトルエンの化学吸着量が向上し、トルエンの吸脱着によってもNi微粒子の成長が抑制され、内包構造が安定であった。

第4章ではAg微粒子含有ゼオライト前駆体ゲルを出発物質としてゼオライト合成をすることでAg内包MFIを直接合成した。Agは合成後には約5 nmの微粒子状態で存在したが、空気雰囲気での焼成により、微粒子、イオン、クラスターの状態が観察された。750 °Cの熱処理後も微粒子状のAgは内包構造を維持した。

第5章ではAg内包MFIの化学的安定性を750 °Cのエタン転換反応により評価した。Ag内包MFIは芳香族生成を触媒し、微粒子状態のAg粒子がMFI構造内で安定に存在していた。

**【考察】** Ni含有PSがゼオライトの水熱合成環境で安定であることで、合成時にNi含有PS状態でBetaゼオライトに取り込まれた。Ni含有PS中にNiが高分散に存在していることで、還元により高分散にNi粒子が生成すると考えられる。Beta型ゼオライトに内包されたNiはゼオライト構造が維持されることで安定に存在し、骨格Ga置換などによるゼオライト構造の安定性向上がNiの微粒子状態の安定性向上に寄与することが明らかになった。

ゼオライト合成前駆体中のAg粒子は水熱合成環境下でMFI結晶構造に取り込まれたものの、酸素存在下の焼成によるAgイオンへの再分散が示唆された。一方でエタン転換反応ではAg内包MFIは安定したエタン転換活性および芳香族生成活性を示し、反応後にAgは微粒子状態を示したことから、還元雰囲気においてAg微粒子の内包構造が熱的・化学的に安定であることが示唆された。

本研究では、種々の金属内包ゼオライトが合成可能であることが明らかになるとともに、ゼオライト構造に包接された金属微粒子は高い熱的・化学的安定性を示すことが明らかとなった。さらに、金属微粒子内包ゼオライトの安定性におけるゼオライト自体の安定性が寄与することが明らかになった。したがって本研究により、熱的に安定な金属内包ゼオライト触媒の汎用的な合成が可能となり、多様な触媒反応への金属内包ゼオライト触媒の応用が期待される。