

(様式 2)

## 学位論文の概要及び要旨

氏 名 真田 貴志 印

題 目 ゼオライト酸性質およびその担持金属への効果

### 学位論文の概要及び要旨

超安定化 Y 型 (Ultra stable Y-type : USY) ゼオライトは流動接触分解触媒として広く利用されており、工業的観点から最も重要なゼオライトの一つであると考えられる。従来、USY ゼオライトは触媒活性を高めるために、水蒸気処理や酸、EDTA などによる後処理により、骨格外 Al 種の除去・再挿入、あるいは新たな酸点を形成させる試みがなされている。これら処理は熱的安定性に加えて酸性質も大きく変化させる。これらを利用すれば、狙った酸性質に調節することが可能である。また、多孔質体であるゼオライトは比表面積が高く、優れた担体としての機能を有する。イオン交換サイトに導入された担持金属は、担体との電子的な相互作用に影響されることがわかっている。つまり、担体の酸性度の強さに影響すると考えられる。本研究では、USY ゼオライトのアンモニウム塩水溶液処理による強酸点発現機構を明らかにするとともに、これらゼオライトに Pd および Au を担持した際の効果について論じた。

第 2 章では、酸性質や結晶構造の異なる担体に Pd を導入し、様々な溶媒中で生成する金属 Pd の状態について XAFS 法を用いて検討を行った。硝酸アンモニウム水溶液で処理することで強酸点を発現する USY ゼオライトへ担持した Pd は、 $\sigma$ キシレン中で水素によるバブリングをすることにより原子状にまで高分散した Pd の状態で形成されることが確認された。この原子状 Pd は、鈴木・宮浦カップリング反応に対して非常に高活性を示した。また、NMR を用いた H/D プロトン交換速度の評価より、USY ゼオライトに対し溶媒として  $\sigma$ キシレンが優れていることが示された。酸性質の評価により USY 中に存在する骨格外 Al 種に起因する強酸点の量と触媒活性に相関が見られることから、この酸点が原子上 Pd を安定化に寄与し、高活性を発現することが明らかとなった。

第 3 章では、近年量子サイズ効果により発現する触媒として着目される Au ナノ粒子を安定かつ均一な形でゼオライト上に形成させることを検討した。硝酸アンモニウム水溶液処理により強い Brønsted 酸点を発現する NH<sub>4</sub>置換型 USY ゼオライト上にはイオン交換法により 5.5 wt%まで担持することが可能であった。Na や H 置換の Y 型ゼオライト、NH<sub>4</sub>置換のモルデナイトや ZSM-5 では、高濃度で担持することが困難であった。また、Brønsted 酸強度の異なる Y 型ゼオライトに対して、担持した Au 粒子サイズは相関性を示し、強い Brønsted 酸点の存在により、狭いサイズ分布を持ち、かつナノメートルサイズの Au 粒子が形成することが示された。特に強い Brønsted 酸を有する NH<sub>4</sub>-USY ゼオライトに導入された Au は、水素により均一かつ微細な Au 金属ナノ粒子が形成された。USY ゼオライト上の Au ナノ粒子は 973 K でさえ平均 3.7 nm 径のサイズを保ち、高い熱的安定性を示した。673-973 K で熱還元処理された Au/USY ゼオライトは、ベンジルアルコールの酸化触媒として活性を示し、少なくとも 12 回の再利用が可能であった。強酸点を有する USY ゼオライトを用いることにより Au 粒子サイズを調整できる可能性を示した。

第 4 章では、USY ゼオライトのアンモニウム塩水溶液処理による強い酸性質を発現する機構について <sup>27</sup>Al および <sup>17</sup>O MAS NMR を中心にゼオライトの構造解析を用いて検討した。<sup>27</sup>Al MQMAS NMR スペクトルにてスチーミング処理された USY ゼオライトでは骨格外 Al 種と考えられる歪んだ IV<sub>b</sub>サイトの存在が確認された。IV<sub>b</sub>サイトは DFT 計算により、骨格外である site I'位置に脱アルミ

ニウムにより  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$  が配位し、歪んだ四面体を形成したサイトと考えられている。USY ゼオライトの後処理のうち、強い酸性質を発現したアンモニウム塩水溶液処理にのみ、IV<sub>b</sub> サイトの化学シフトが観察された。これは、アンモニウム塩水溶液により、IV<sub>b</sub> サイトの結合状態または、電子分布の対称性が変化したことを示す。この結果より、 $\text{NH}_4^+$  が  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$  の結合状態を変化させることで、電子分布の局在化を助長し、隣接するスーパーケージの Brønsted 酸を強めていると結論づけた。また、 $^{17}\text{O}$  MAS NMR スペクトルにより、Brønsted 酸点上の O を観測し、酸点の評価手法としての有効性を確認した。

最後に付録として、新規に溶液フロー型の簡易的なセルを用いた時分割 XAFS 手法を開発し、ヒドラジンによる液相還元法で USY ゼオライト上に担持した Pd の金属クラスター核生成の様子をその場測定により観察することを検討した。Pd クラスターの形成は  $\text{Pd}^{2+}$  から  $\text{Pd}^0$  への還元過程の後に、凝集する過程が確認された。未焼成 USY ゼオライト上では、金属 Pd クラスターはおよそ 7.5 の配位数を示し、鈴木・宮浦反応に活性を示すことが明らかとなった。一方、753 K で焼成した USY ゼオライト上の Pd は約 20% 程度が還元できずに、鈴木・宮浦反応において低活性を示した。開発した時分割 XAFS 手法は、液相下における微量な Pd の化学状態や構造などの変化の情報が得られ、核形成の様子を直接観察できる有用な手法であることを示した。