

(大阪大院工<sup>A</sup>・京都大触媒電池<sup>B</sup>・JST さきがけ<sup>C</sup>)○近藤吉史<sup>A</sup>・井坂祐輔<sup>A</sup>・桑原泰隆<sup>A,B,C</sup>・森浩亮<sup>A,B</sup>・山下弘巳<sup>A,B,\*</sup>

## 1. 緒言

Metal-Organic framework(MOF)は金属酸化物クラスター間を有機リンカーで架橋された多孔質材料であり、MOFの3次元規則的空孔は有機分子や金属ナノ粒子を内包することができる。さらに有機リンカーを変更することで、可視光応答性などの化学的特性を容易に調整することが可能である。チタン酸化物クラスター間を2-アミノテレフタル酸で架橋した構造を持つ MIL-125-NH<sub>2</sub> は可視光応答型光触媒として機能することが知られている。<sup>1</sup> また、有機金属錯体の1つである[Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>錯体も可視光応答型光触媒として働くことが知られている。この[Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>錯体を可視光応答型 MOF と複合化させることで、光触媒活性の向上を目指した。本研究では、MIL-125-NH<sub>2</sub> 細孔内に[Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>錯体を内包した新規光触媒材料(Ru(bpy)<sub>3</sub>@MIL-125-NH<sub>2</sub>)を調製した。Ru(bpy)<sub>3</sub>@MIL-125-NH<sub>2</sub> を可視光照射下でのベンジルアルコール酸化反応に用いたところ、従来の MIL-125-NH<sub>2</sub> と比較し光触媒活性が大幅に向上することを見出した。<sup>2</sup>

## 2. 実験

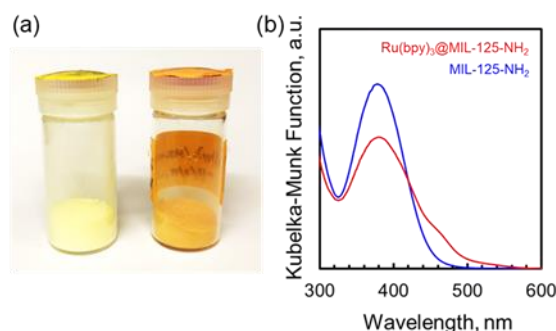
Ru(bpy)<sub>3</sub>@MIL-125-NH<sub>2</sub> の調製は、Ar 雰囲気下でチタン酸テトライソプロピルと2-アミノテレフタル酸、[Ru(bpy)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub> を、無水 DMF と無水メタノールの混合溶液中で攪拌し、150℃で2日間ソルボサーマル合成を行った。その後、遠心分離、洗浄し、150℃で1晩真空乾燥を行うことで、橙色の[Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>内包 MIL-125-NH<sub>2</sub> 粉末を得た(Figure 1(a))。また、比較試料として、既報に従い MIL-125-NH<sub>2</sub> を調製した。得られた触媒の結晶構造は XRD により同定し、光吸収特性を UV-Vis 測定により評価した。反応試験は、短波長カットフィルター(λ > 450 nm)を備えたキセノンランプを光源として、ベンジルアルコールを添加した酸素飽和アセトニトリル溶液を用いて行った。生成したベンズアルデヒドの定量はガスクロマトグラフィーを用いて行った。

## 3. 結果と考察

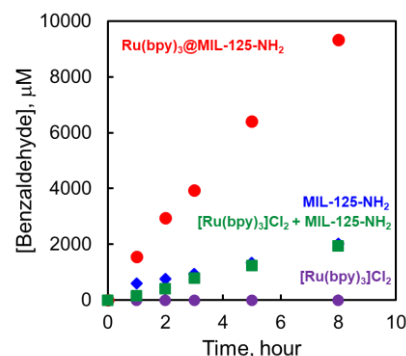
調製した Ru(bpy)<sub>3</sub>@MIL-125-NH<sub>2</sub> は MIL-125 の結晶構造を有していた。Ru(bpy)<sub>3</sub>@MIL-125-NH<sub>2</sub> の UV-Vis 測定の結果より、[Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>に由来する吸収帯が見られた(Figure 1(b))。XAFS 測定より MOF 内の Ru 種は[Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>と同じ配位状態であり、錯体構造を維持したまま MOF 内に存在することが示唆された。さらにアセトニトリル中で Ru(bpy)<sub>3</sub>@MIL-125-NH<sub>2</sub> を7時間攪拌した後の上澄み液の UV-Vis スペクトルより、[Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>に由来する吸収ピークが見られなかった。以上の結果より、[Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>錯体は MIL-125-NH<sub>2</sub> 内に固定化されていることが示唆された。

Ru(bpy)<sub>3</sub>@MIL-125-NH<sub>2</sub> 及び MIL-125-NH<sub>2</sub> を用いて、可視光(λ > 450 nm)照射下でのベンジルアルコー

ルの酸化反応を行った。両者の触媒存在下において、ベンズアルデヒド生成が確認された(Figure 2)。Ru(bpy)<sub>3</sub>@MIL-125-NH<sub>2</sub> を用いた場合、ベンズアルデヒド生成量は大幅に増加した。[Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>錯体の効果を検討するために、[Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>錯体のみ及び[Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>錯体と MIL-125-NH<sub>2</sub> の物理混合において、同様の条件で反応試験を行った。その結果、[Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>錯体のみの場合ではベンズアルデヒドは生成されず、物理混合の場合では MIL-125-NH<sub>2</sub> の場合とほとんど差はなかった。つまり、[Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>錯体を MIL-125-NH<sub>2</sub> に内包することにより、優れた触媒活性を示すことが分かった。



**Figure 1.** (a) Images of MIL-125-NH<sub>2</sub> (left) and Ru(bpy)<sub>3</sub>@MIL-125-NH<sub>2</sub> (right). (b) UV-Vis reflectance spectra of MIL-125-NH<sub>2</sub> (blue) and Ru(bpy)<sub>3</sub>@MIL-125-NH<sub>2</sub> (red).



**Figure 2.** Time courses of benzaldehyde production under visible light (λ > 450 nm) irradiation of MIL-125-NH<sub>2</sub>, Ru(bpy)<sub>3</sub>@MIL-125-NH<sub>2</sub>, [Ru(bpy)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub> + MIL-125-NH<sub>2</sub> and [Ru(bpy)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub>.

## 参考文献

- 1) Y. Isaka, Y. Kondo, Y. Kawase, Y. Kuwahara, K. Mori, H. Yamashita, *Chem. Commun.*, **2018**, 54, 9270.
- 2) Y. Isaka, Y. Kondo, Y. Kuwahara, K. Mori, H. Yamashita, *Catal. Sci. Technol.*, **2019**, 9, 1511.

\*山下弘巳 Tel&amp;Fax: 06-6879-7460

E-mail: yamashita@mat.eng.osaka-u.ac.jp

こんどうよしふみ・いさかゆうすけ・くわはらやすたか・もりこうすけ・やましたひろみ

(東大院工)

○岸本史直\*・脇原徹・大久保達也

## 1. 緒言

「人工光合成」による太陽光エネルギーと水を利用した水素製造技術の課題の1つに、水分解反応に高活性な光触媒が、高い光子エネルギーを持つ短波長光(<450 nm)でしか駆動せず、大部分の太陽光を利用できていないことが挙げられる<sup>1</sup>。ここで、太陽光中の長波長光を短波長光に変換する方法として、三重項-三重項消滅(TTA)過程に基づくフォトン・アップコンバージョン(TTA-UC)が注目されている(図1(a))<sup>2</sup>。しかし、中間状態である  $T_1$  状態の分子は、水・酸素によって失活しやすい。水分解を目的とした人工光合成系へ TTA-UC を導入するには、これらの分子群の水・酸素からの保護が必須となる。

本研究では、アルキルアンモニウムカチオンによって疎水化された層状化合物の層間に、増感剤としてルテニウムトリスジメチルピリジン( $\text{Ru(dmb)}_3^{2+}$ )、受容体としてジフェニルアントラセン(DPA)を導入し、水および酸素による消光を防いだ TTA-UC 発光粒子(UCP)を開発することを目的とした(図1(b))。得られた UCP を Pt 担持  $\text{WO}_3$  光触媒( $\text{Pt/WO}_3$ )と組み合わせて、水溶液中でのローダミン B 光分解を実証した<sup>3</sup>。

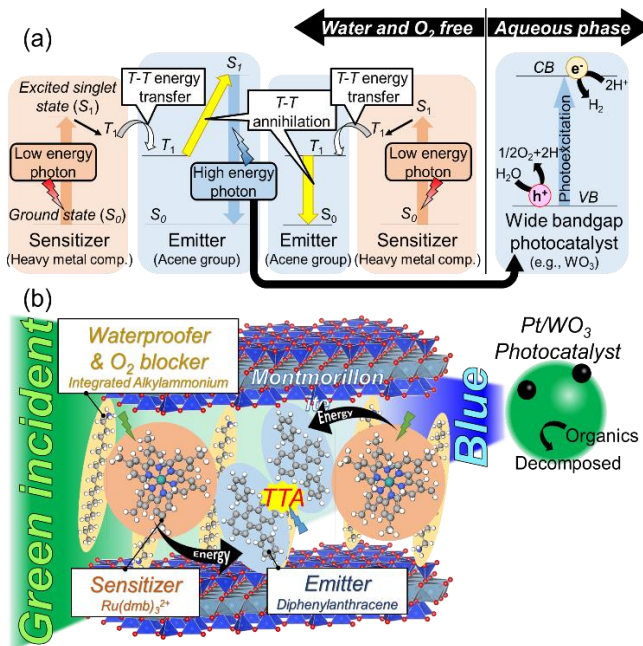


図1. (a)TTA-UC の機構と光触媒反応への利用。

(b)本研究で創出する UCP の構造

## 2. 実験

天然モンモリロナイトを、CTAB と反応させ、層間拡張・疎水化した。この試料を  $\text{Ru(dmb)}_3^{2+} \cdot 2\text{PF}_6^-$  のアセトニトリル溶液に 24 h 分散した。得られた試料を DPA のトルエン溶液に分散した。得られた UCP を  $\text{Pt/WO}_3$  光触媒と共にローダミン B 水溶液(1 mM)に分散し、Xe ランプを照射してローダミン B 光分解反応への実証実験を行った。

## 3. 結果と考察

得られた UCP の励起発光スペクトルを図2に示す。 $\text{Ru(dmb)}_3^{2+}$  を励起する 514 nm 照射下において、419 nm と 432 nm にピークをもつ DPA の  $S_1 \rightarrow S_0$  緩和由来の発光が観測された。この結果は、514 nm 光が 419 ~432 nm 光に変換されたこと示す。

ローダミン B の光分解実験では、ローダミン B の初期濃度( $C_0$ )からの変化率( $C/C_0$ )を UV-Vis 吸収スペクトルによって決定し、図3にプロットした。 $\text{Pt/WO}_3$  単体は  $\lambda > 300$  nm 照射下で自己励起によってローダミン B を分解するが、 $\lambda > 440$  nm 照射下では分解速度が低下する。ここに UCP を添加すると、分解速度が向上した。すなわち UCP が照射光中の長波長光を短波長光(400~440 nm)に変換し、 $\text{Pt/WO}_3$  光触媒を駆動させたと考えられる。

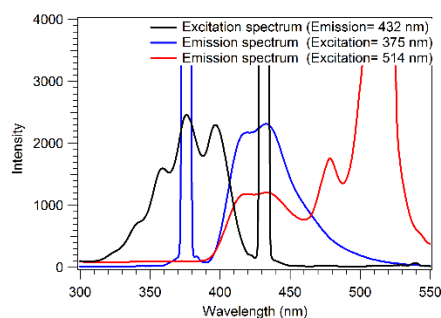


図2. UCP の励起発光スペクトル

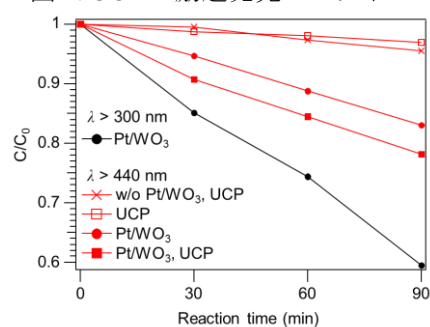


図3. ローダミン B 光分解による濃度変化

## 4. 結言

疎水化したモンモリロナイト層間に  $\text{Ru(dmb)}_3^{2+}$  と DPA を充填することで、水溶媒中で駆動するフォトンアップコンバージョン粒子の創出に成功した。長波長光を短波長光に変換することで、ワイドバンドギャップな  $\text{WO}_3$  光触媒によるローダミン B の分解反応を駆動させることができた。

## 参考文献

1. T. Takata, et al., *Nature*, **2020**, 581, 411.
2. R. Islangulov, et al., *Chem. Commun.*, **2005**, 3776.
3. F. Kishimoto, et al., *ACS Appl. Mater. Interface*, **2020**, 12, 7021.

\*岸本史直, kfuminao@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp

きしもとふみなお・わきはらとおる・おおくぼたつや

# A Hydrophobic Titanium Doped Zirconium-Based Metal Organic Framework for Photocatalytic Hydrogen Peroxide Production in Two-Phase System

(Osaka Univ.<sup>A</sup> • ESICB, Kyoto Univ.<sup>B</sup> • JST PRESTO<sup>C</sup> • Sorbonne Univ.<sup>D</sup>)

○Xiaolang Chen<sup>A</sup> • Yasutaka Kuwahara<sup>A,B,C</sup> • Kohsuke Mori<sup>A,B</sup> •

Catherine Louis<sup>D</sup> • Hiromi Yamashita<sup>A,B\*</sup>

## 1. Introduction

Hydrogen peroxide ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) can act as a multifunctional oxidant, and is widely used in various chemical industries and environmental treatment.<sup>1-4</sup> Photocatalytic synthesis of  $\text{H}_2\text{O}_2$  from  $\text{O}_2$  coupled with the synthesis of valuable products from benzyl alcohol (BA) by hydrophobic metal organic framework (MOF) is attractive.<sup>2-4</sup> Herein, hydrophobic titanium doped zirconium-based MOF (OPA/ $\text{Zr}_{100-x}\text{Ti}_x$ -MOF) were synthesized and used for photocatalytic  $\text{H}_2\text{O}_2$  production in two-phase system (water/BA). The enhanced activity for  $\text{H}_2\text{O}_2$  production is attributed to the effective Ti-doping and the unique hydrophobic nature of the catalyst. This study has greatly extended the new application of hydrophobic MOFs in the field of photocatalytic energy production.

## 2. Experimental

Ti doped  $\text{NH}_2$ -UiO-66(Zr) ( $\text{Zr}_{100-x}\text{Ti}_x$ -MOF) were prepared *via* a solvothermal method with addition of varied amounts of  $\text{Ti}^{4+}$  (titanium isopropoxide was used as the  $\text{Ti}^{4+}$  precursor). The selected molar ratios of  $\text{Ti}/(\text{Ti}+\text{Zr})$  were 0%, 5%, 7.5% and 10%. The samples are denoted as  $\text{Zr}_{100}$ -MOF,  $\text{Zr}_{95}\text{Ti}_5$ -MOF,  $\text{Zr}_{92.5}\text{Ti}_{7.5}$ -MOF and  $\text{Zr}_{90}\text{Ti}_{10}$ -MOF, respectively. Then, octadecylphosphonic acid (OPA) was used to modify these samples and the obtained samples are denoted as OPA/ $\text{Zr}_{100-x}\text{Ti}_x$ -MOF ( $x = 0, 5, 7.5, 10$ ). The photocatalytic activity test was examined in the two-phase system composed of water (2.0 mL) and BA (5.0 mL) under visible light irradiation ( $\lambda > 420 \text{ nm}$ ).

## 3. Results and Discussion

Fig. 1 shows the water contact angles of  $\text{Zr}_{100}$ -MOF,  $\text{Zr}_{92.5}\text{Ti}_{7.5}$ -MOF, OPA/ $\text{Zr}_{100}$ -MOF and OPA/ $\text{Zr}_{92.5}\text{Ti}_{7.5}$ -MOF. The water contact angles of  $\text{Zr}_{100}$ -MOF and  $\text{Zr}_{92.5}\text{Ti}_{7.5}$ -MOF are  $30^\circ$  and  $0^\circ$  (Fig. 1a and c), respectively, indicating their hydrophilic property. In contrast, the water contact angles for OPA/ $\text{Zr}_{100}$ -MOF and OPA/ $\text{Zr}_{92.5}\text{Ti}_{7.5}$ -MOF are  $127^\circ$  and  $139^\circ$  (Fig. 1b and d). The higher water contact angles exceeding  $90^\circ$  indicate that OPA has transformed MOFs into hydrophobic materials.

The results in  $\text{H}_2\text{O}_2$  production in two-phase system are shown in Fig. 2a and b. OPA/ $\text{Zr}_{100-x}\text{Ti}_x$ -MOF showed

higher activity of  $\text{H}_2\text{O}_2$  production (Fig. 2b) than  $\text{Zr}_{100-x}\text{Ti}_x$ -MOF (Fig. 2a), reflecting the better catalytic performance of hydrophobic MOFs. Spatial separation of MOFs and produced  $\text{H}_2\text{O}_2$  can suppresses overreduction of  $\text{H}_2\text{O}_2$ .<sup>2</sup> Additionally, OPA/ $\text{Zr}_{92.5}\text{Ti}_{7.5}$ -MOF have better activity than other OPA modified MOFs. Similar trend was shown in Fig. 2a for  $\text{Zr}_{92.5}\text{Ti}_{7.5}$ -MOF. It illustrates that doping Ti with a molar rate of 7.5% is optimal. Hence, Ti species plays a crucial role in the improvement of activity for  $\text{H}_2\text{O}_2$  production.

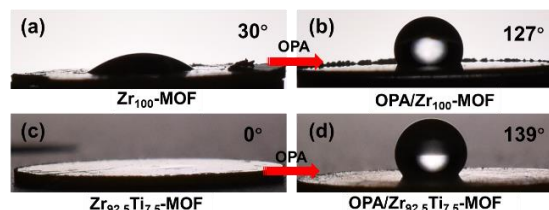


Fig. 1 The water contact angles of (a)  $\text{Zr}_{100}$ -MOF, (b) OPA/ $\text{Zr}_{100}$ -MOF, (c)  $\text{Zr}_{92.5}\text{Ti}_{7.5}$ -MOF and (d) OPA/ $\text{Zr}_{92.5}\text{Ti}_{7.5}$ -MOF.

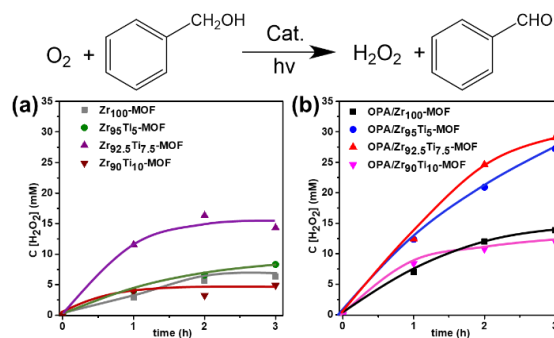


Fig. 2 Time courses of  $\text{H}_2\text{O}_2$  production of (a)  $\text{Zr}_{100-x}\text{Ti}_x$ -MOF and (b) OPA/ $\text{Zr}_{100-x}\text{Ti}_x$ -MOF under photoirradiation ( $\lambda > 420 \text{ nm}$ ) in two-phase system.

## References

- 1) Y. Isaka, Y. Kondo, Y. Kawase, Y. Kuwahara, K. Mori, H. Yamashita, *Chem. Commun.* 54, 9270-9273 (2018).
- 2) Y. Isaka, Y. Kawase, Y. Kuwahara, K. Mori, H. Yamashita, *Angew. Chem. Int. Ed.* 58, 5402 (2019).
- 3) Y. Kawase, Y. Isaka, Y. Kuwahara, K. Mori, H. Yamashita, *Chem. Commun.* 55, 6743 (2019).
- 4) X. Chen, Y. Kuwahara, K. Mori, H. Yamashita, *J. Mater. Chem. A* 8, 1904-1910 (2020).

\*Hiromi Yamashita Tel & Fax: 06-6879-7460

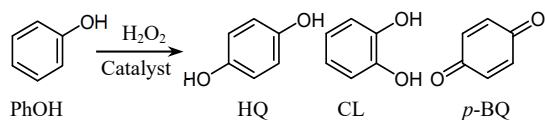
E-mail: yamashita@mat.eng.osaka-u.ac.jp

しゃおらんちえん・くわはらやすたか・もりこうすけ・きやさりんるいす・やましたひろみ



## 1. 緒言

12-10-10 員環の三次元細孔構造を有する MSE 型チタノシリケート Ti-MCM-68 は、 $\text{H}_2\text{O}_2$  を酸化剤とするフェノールの酸化反応 (Scheme 1) において、既存のチタノシリケート触媒である TS-1 に比べて優れた触媒性能を示す<sup>1,2)</sup>。従来の調製法は、水熱合成した Al-MCM-68 の骨格から Al を酸加水分解により脱離させ、生じた欠損サイトに  $\text{TiCl}_4$  の蒸気を接触させて高温で Ti 導入を行うものである。本研究では、ミクロ孔内の骨格へのより簡便な Ti 導入法として、液相での Ti 修飾を検討した。また、得られたチタノシリケートのフェノール酸化反応に対する触媒性能を評価した。



Scheme 1

## 2. 実験

Al-MCM-68の水熱合成は既知の方法<sup>1-3)</sup>で行った。650°Cで10 h焼成し、有機物を除去した試料を13.4 mol/Lの濃硝酸中で還流条件下24 h加熱することで、脱Al体であるdeAl-MCM-68を得た。この脱Al体に①  $\text{TiCl}_4$  トルエン溶液を加え、室温でAr雰囲気下1 h攪拌することでTi-MCM-68\_tolueneを、②四塩化チタン水溶液 ( $\text{TiCl}_4$  と  $\text{H}_2\text{O}$  の反応生成物) を加え、室温で空気雰囲気下1 h 攪拌することでTi-MCM-68\_ $\text{Ti}^{4+}/\text{H}_2\text{O}$ をそれぞれ得た後、650°Cで4 h熱処理を施すことで、Ti-MCM-68\_toluene\_cal, Ti-MCM-68\_ $\text{Ti}^{4+}/\text{H}_2\text{O}$ \_calをそれぞれ得た。また比較のために、気相  $\text{TiCl}_4$  処理により Ti-MCM-68\_v, Ti-MCM-68\_v\_calを得た<sup>1,2)</sup>。

フェノールの酸化は、チタノシリケート触媒、フェノール、30wt%  $\text{H}_2\text{O}_2$ (aq)を耐圧容器中100°Cで10 min 攪拌することにより行った。反応終了後、反応液に対して十分なアセチル化処理を施し、生成物をGC (FID) で分析した。未反応の  $\text{H}_2\text{O}_2$  はヨウ素滴定により定量した。

## 3. 結果と考察

粉末XRDより、調製したすべてのチタノシリケートはMSE骨格を保持していることがわかった。DR UV-visスペクトルについては次のとおりである。Ti-MCM-68\_tolueneでは、260 nm付近のメジャーピークとともに、四配位Ti種のclosed site,  $\text{Ti}(\text{OSi})_4$ に帰属される210 nm付近のマイナーピークも見られた。Ti-MCM-68\_ $\text{Ti}^{4+}/\text{H}_2\text{O}$ では、四配位Ti種のclosed site,  $\text{Ti}(\text{OSi})_4$ に帰属される210 nm付近のピークのほかに、open siteの四配位Ti種( $\text{HO})\text{Ti}(\text{OSi})_3$ に帰属される250 nm付近のピークも見られた<sup>4)</sup>。気相処理で得たTi-MCM-68では、熱処理後には210 nmのピークを保持したまま250 nm付近の肩ピークが減少したことが確認

できた。Ti-MCM-68\_ $\text{Ti}^{4+}/\text{H}_2\text{O}$ \_calでも熱処理後に250 nm付近のピークが減少する様子が観測された。

Table 1 にフェノール酸化の反応結果を示す。Ti-MCM-68\_ $\text{TiCl}_4$ /tolueneは、気相処理を施したTi-MCM-68と同等程度のTi含有量であったにもかかわらず、触媒活性が著しく低かった。本反応に対して活性点として機能するTiが少ないと言え、DR UV-visスペクトルの結果とも合致する。一方、Ti-MCM-68\_ $\text{Ti}^{4+}/\text{H}_2\text{O}$ はTi含有量と触媒活性いずれにおいても、気相処理で得たTi-MCM-68\_vと同等程度であった (Table 1, Run 3, 5)。2種類の液相修飾法の効果の違いは主として溶液中のTi源の構造に起因すると考えられる。 $\text{TiCl}_4$ トルエン溶液中では、 $\text{TiCl}_4$ が分子構造を維持したまま振舞い、その分子サイズと12員環windowの大きさがほぼ同等であるため、室温ではTiが活性点となりうるサイトに導入されなかったのに対し、水溶液中ではTiは $[\text{Ti}(\text{OH}_2)]^{4+}$ などのイオン種として存在し、配位子交換しながらミクロ孔内を拡散した $\text{Ti}^{4+}$ が、活性点となりうるサイトに効率良く導入されたものと考えられる。

熱処理を施したTi-MCM-68\_ $\text{Ti}^{4+}/\text{H}_2\text{O}$ \_calは、熱処理前のものと比較して触媒性能が大きく向上した。これは、触媒粒子が熱処理により疎水化され、基質であるフェノールがミクロ細孔内に進入しやすくなったためと考えている。

Table 1 Oxidation of phenol with  $\text{H}_2\text{O}_2$  over Ti-MCM-68 catalysts

Run	Catalyst	Ti content (mmol/g)	TON <sup>a</sup>	Yield (%)	p-Sel. (%) <sup>b</sup>
1	Ti-MCM-68_toluene	0.378	—	<0.1	—
2	Ti-MCM-68_toluene_cal	0.417	12	2.5	64.9
3	Ti-MCM-68_ $\text{Ti}^{4+}/\text{H}_2\text{O}$	0.206	121	11.4	61.2
4	Ti-MCM-68_ $\text{Ti}^{4+}/\text{H}_2\text{O}$ _cal	0.214	832	88.9	76.3
5	Ti-MCM-68_v	0.250	150	17.1	58.0
6	Ti-MCM-68_v_cal	0.250	272	32.3	74.0

Reaction conditions: catalyst, 20 mg; PhOH, 21.3 mmol;  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 4.25 mmol;  $\text{H}_2\text{O}$ , 17.9 mmol; temperature, 100°C; time, 10 min.

a. Turnover number,  $(\text{HQ}+\text{CL}+\text{p-BQ})\text{-mol}/\text{Ti-mol}$ .

b. p-Selectivity =  $(\text{HQ}+\text{p-BQ})\text{-mol}/(\text{HQ}+\text{CL}+\text{p-BQ})\text{-mol}$ .

- 1) Y. Kubota *et al.*, *Chem. Commun.*, **44**, 6224 (2008)
- 2) S. Inagaki *et al.*, *Green Chem.*, **18**, 735 (2016)
- 3) D.C. Calabro *et al.*, US Patent 6,049,018 (2000)
- 4) M. Sasaki *et al.*, *ACS Catal.*, **4**, 2653 (2014)

\*窪田 好浩 e-mail: kubota-yoshihiro-sr@ynu.ac.jp  
おだがわ しょうた, いしづかりょう,  
いながき さとし, くぼた よしひろ



(横浜国大)○稲垣 怜史\*・浅沼 開・横瀬 結友・窪田 好浩

## 1. 緒言

過酸化水素 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) を酸化剤とする酸化反応には、ゼオライトの骨格構造をもつチタノシリケートが触媒として活用されている<sup>1-5)</sup>。我々は Ti-MCM-68 (MSE) が TS-1 (MFI) を上回る高いフェノール酸化活性とパラ体であるヒドロキノンへの選択性を示すことを見出してきた<sup>3-4)</sup>。さらに Ti-beta (\*BEA) では、フェノール酸化の活性発現の主たる要因として疎水性の制御に注目して研究を進めている<sup>5)</sup>。また Ti-MCM-68<sup>3-4)</sup> や Ti-beta<sup>5)</sup> といった酸素 12 員環マイクロ孔が反応場となる触媒では、EtOH などの添加によってパラ選択率が向上することを見出している。本研究では、Ti-beta にシリル基修飾し、マイクロ孔内の疎水化と細孔空間の狭小化を図ることを目的とした。

## 2. 実験方法

有機の構造規定剤を用いずに合成された Al-beta (Si/Al = 5.6) を、 $\text{NH}_4^+$  イオン交換、スチーミング処理、硝酸処理を経て脱 Al 体 (Si/Al > 1000) を得た<sup>6)</sup>。この脱 Al 体に対して  $\text{TiCl}_4$  を含んだ Ar を 500°C で 1 時間流通させ、[Ti]-beta を得た<sup>5)</sup>。続いて、[Ti]-beta とシリル化剤 ( $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$ ,  $\text{PhSiCl}_3$ ) をトルエン中で攪拌しながら 130°C で 24 h の処理を行い、シリル基修飾した [Ti]-beta を得た。

フェノールの酸化は、所定量の 30wt%  $\text{H}_2\text{O}_2$  (aq), チタノシリケート触媒、フェノール、添加剤 (EtOH, *i*-PrOH) を混合し、70°C で 60 min, 実施した。生成物は、反応液にアセチル化処理を施した後 GC (FID) で分析した。未反応の  $\text{H}_2\text{O}_2$  はヨウ素滴定により定量した。

## 3. 結果・考察

TG-DTA 測定より、シリル基修飾量は  $\text{Me}_2\text{Si}$ -[Ti]-beta

では 0.721 mmol  $\text{g}^{-1}$ ,  $\text{PhSi}$ -[Ti]-beta では 0.650 mmol  $\text{g}^{-1}$  と見積もられた。これらの試料の水蒸気吸着等温線を比較すると、シリル基修飾体は [Ti]-beta に比べて疎水化していることがわかった。

フェノールの酸化の結果を Table 1 に示す。まず添加剤を加えない系では、[Ti]-beta の TON が 90 であったのに対して、シリル基修飾体の TON は飛躍的に向上した。これは beta のマイクロ孔内が疎水化したことによって、フェノールがマイクロ孔内の Ti 活性点へ拡散しやすくなったためと考えられる。しかしシリル基修飾による選択性の変化は乏しかった。次に添加剤として EtOH または *i*-PrOH を加えた系では、どの触媒でも TON の減少が見られるものの、パラ体が有利に生成するようになった。特に  $\text{PhSi}$ -[Ti]-beta の系で EtOH を加えた場合には、TON が 138 と比較的高く、なおかつパラ選択率が 76% という高い値となった。これは、(1) beta のマイクロ孔内でのフェニル基、および (2) マイクロ孔内の SiOH と相互作用している EtOH、に由来する立体規制の増大によるものと考えられる。

- 1) B. Notari, *Adv. Catal.*, **41**, 253 (1996).
- 2) P. Wu *et al.*, *Catal. Surv. Asia*, **8**, 137 (2004).
- 3) Y. Kubota *et al.*, *Chem. Commun.*, 6224 (2008).
- 4) S. Inagaki *et al.*, *Green Chem.*, **18**, 735 (2016).
- 5) 武山ら, 第 34 回ゼオライト研究発表会, B17 (2018).
- 6) Y. Kubota *et al.*, *Chem. Mater.*, **26** (2), 1250 (2014).

\*稲垣 怜史, inagaki-satoshi-zr@ynu.ac.jp

いながき さとし・あさぬま かい・よこせ ゆう・くぼた よしひろ

Table 1 Catalytic properties of [Ti]-beta and silylated [Ti]-beta in the oxidation of phenol with  $\text{H}_2\text{O}_2$  in cosolvent<sup>a</sup>

Catalyst	Ti content (mmol $\text{g}^{-1}$ )	$\text{R}_n\text{Si}$ content (mmol $\text{g}^{-1}$ ) <sup>b</sup>	Additive	Additive /PhOH	TON <sup>c</sup>	Yield (%)				<i>p</i> -Sel. (%) <sup>d</sup>
						Total	HQ	CL	<i>p</i> -BQ	
[Ti]-beta	0.334	—	none	—	90	14.0	1.2	8.3	4.5	40.7
			EtOH	2.04	27	4.3	1.4	1.7	1.2	60.5
			<i>i</i> -PrOH	1.57	27	4.3	0.9	1.7	1.8	61.4
$\text{Me}_2\text{Si}$ -[Ti]-beta	0.176	0.721	none	—	280	28.3	1.4	14.0	12.9	50.5
			EtOH	2.05	46	3.9	1.2	1.4	1.4	65.0
			<i>i</i> -PrOH	2.03	44	4.5	0.9	1.2	2.3	71.1
$\text{PhSi}$ -[Ti]-beta	0.187	0.650	none	—	328	28.2	1.5	16.2	10.5	42.6
			EtOH	2.09	138	11.6	6.1	2.8	2.7	75.9
			<i>i</i> -PrOH	2.06	33	2.7	1.0	0.8	0.9	70.4

a. Reaction conditions: catalyst, 20 mg; phenol, 21.25 mmol;  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 4.25 mmol; temperature, 70°C; time, 60 min.

b. Analyzed by TG-DTA.

c. TON = Mols of (HQ+CL+*p*-BQ) per mol of Ti.

d. *p*-Sel. = mol-(HQ+*p*-BQ)/mol-(HQ+CL+*p*-BQ).

# FAU 型ゼオライトを原料にした チタノシリケートゼオライトの合成

(東工大科技創研<sup>A</sup>・産総研<sup>B</sup>) ○保崎正道<sup>A</sup>・Willie Yang<sup>A</sup>  
・大須賀遼太<sup>A</sup>・西鳥羽俊貴<sup>B</sup>・野村淳子<sup>A</sup>・横井俊之<sup>A</sup>

## 1. 緒言

チタノシリケートゼオライトは、 $H_2O_2$ を酸化剤とした液相選択酸化反応において優れた触媒活性を示すことが知られている[1]。現在、チタノシリケートゼオライトの合成には、水熱合成法、ポスト法、ドライゲルコンバージョン法、フッ化物合成法、アトムプランティング法などが用いられている。合成手法によって、合成可能な構造が異なり、その触媒特性も異なるため、様々な合成手法を開発することは、高活性なチタノシリケートを得るための重要なアプローチの1つである。一方、ゼオライトの合成手法としてゼオライト転換法があり[2]、シリカ原料としてゼオライトを用いることで、非晶質原料からは合成されないゼオライトの合成や、結晶性の高いゼオライトの合成などが期待できる。しかしながら、ゼオライト転換法をチタノシリケートゼオライトの合成に用いた研究報告例は少ない。

そこで本研究では、チタノシリケートゼオライトの新規合成プロセスの開発を目的とし、FAU型ゼオライトを原料に用いたチタノシリケートゼオライトの直接合成を行い、触媒特性を評価した。

## 2. 実験

シリカ源としてFAU型ゼオライト(HSZ-390HUA、東ソー、Si/Al=250)、チタン源にtetrabutyl orthotitanate (TBOT)、有機構造規定剤にtetrapropylammonium hydroxide (TPAOH)を用いて、合成を行った。結晶化温度を170℃、結晶化時間を72時間とし、550℃で10時間焼成した後、1MのHCl aq.または2MのHNO<sub>3</sub> aq.を用いて24時間の酸処理を行った。

得られたサンプルのキャラクタリゼーションは、XRD、SEM、UV-vis、ICP-AES、窒素吸脱着測定により行った。また、触媒特性については1-hexeneのエポキシ化反応により評価を行った。

## 3. 結果と考察

FAU型ゼオライトを用いてゲル組成を、1 SiO<sub>2</sub> : 0.02 TiO<sub>2</sub> : x TPAOH : 10 H<sub>2</sub>O (x = 0.18, 0.09, 0.05, 0.025)として水熱合成を行い、得られたサンプル名をTi-Al-MFI\_xとした。XRDパターンから、OSDA量が異なるすべてのサンプルでMFI構造由来のピークが見られたが、Ti-Al-MFI\_0.025のみ非晶質相が確認された (Fig. 1)。SEM像から、OSDA量に伴って得られた結晶の粒子径及び形状に変化が生じた。x = 0.025, 0.05では結晶が板状であったが、OSDA

量の増加に伴い粒子径は小さくなり形状は球状に変化した。元素分析の結果より、as-synthesizedのサンプル中のSi/Tiはx = 0.025, 0.05, 0.09, 0.18の場合、それぞれ65、55、45、51であった。Si/Alはいずれも400程度であった。Fig. 2にas-synthesizedのサンプルのUV-visスペクトルを示す。OSDA量による影響はTi種の状態でも確認され、OSDA量増加に伴い骨格外Ti種由来のピークが減少した (Fig. 2)。これらの結果は、結晶化過程におけるOSDA量と骨格内に取り込まれるTiが関係していることを示唆している。当日の発表では、結晶化過程の検討や触媒特性についても発表する。また、MFI型以外のチタノシリケートの合成についても発表する。

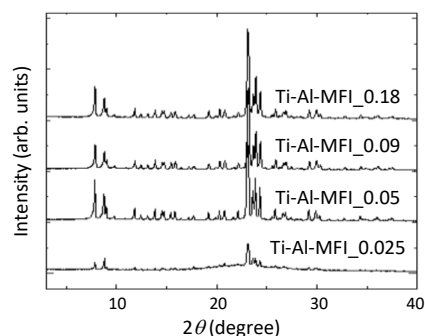


Fig.1 XRD patterns of Ti-Al-MFI\_0.18(a), Ti-Al-MFI\_0.09(b), Ti-Al-MFI\_0.05(c) and Ti-Al-MFI\_0.025.

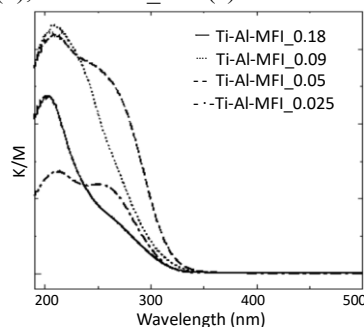


Fig.2 UV-vis spectra of Ti-Al-MFI.

## 4. 参考文献

- [1] P. Wu *et al.* Catal. Surv. Asia, **8**, 137 (2004).
- [2] T. Sano *et al.* J. Jpn. Petrol. Inst., **56**, 183 (2013).

\*横井俊之 (yokoi@cat.res.titech.ac.jp)

ほさきまさみち・ういりーやん・おおすがりょう  
た・にしとばとしき・のむらじゅんこ・よこいとし  
ゆき

# B7総

## 1. 緒言

電子顕微鏡法は材料科学において必要不可欠な手法となっており、ゼオライト構造解析においても多くの成果をこれまでにあげている。しかしゼオライトは電子線に対する耐性が低いことから解析レベルが大きく制限を受け、従来の高分解能電子顕微鏡 (HRTEM) 法では骨格形態とそれぞれの細孔チャンネルとが分解されて観察するにとどまっていた。一方で球面収差補正といった近年の電子光学における大きな発展を受け、ゼオライトやゼオライト類縁体の構造観察レベルも大きく向上した。

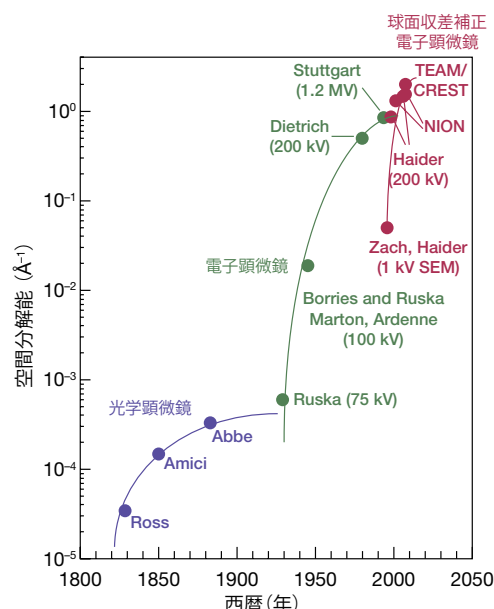


図1 顕微鏡における空間分解能の推移 [1,2]

図1に示すように、球面収差補正技術の適用によって電子顕微鏡の空間分解能は飛躍的に向上したが、ゼオライト構造解析における最も大きな変化は細孔内カチオンの観察が可能になったことにある [3-5]。本総合講演においては電子顕微鏡のいくつかの結像法について特徴を示しながら、近年のカチオン観察事例について報告する。

## 2. 実験

複数の市販ゼオライト(東ソー製)およびそのカチオン交換した材料を観察ターゲットとして用いた。粉末状の結晶ゼオライトは瑪瑙乳鉢により粉碎・薄片化し、それを電子顕微鏡用支持膜上に保持し観察試料とした。観察装置としては加速電圧 200kV の収差補正透過電子顕微鏡 (AC-HRTEM, 日本電子製 JEM2200FS) および収差補正走査透過電子顕微鏡 (AC-STEM, 日本電子製 JEM2100F) を

用いた。AC-HRTEM での観察モードでは正球面収差イメージング (PCSI) と負球面収差イメージング (NCSI) を、AC-STEM 法では検出器の種類によって高角度環状暗視野 (HAADF-STEM) 法および環状明視野 (ABF-STEM) 法を用いてそれぞれの像を比較した(図2参照)。

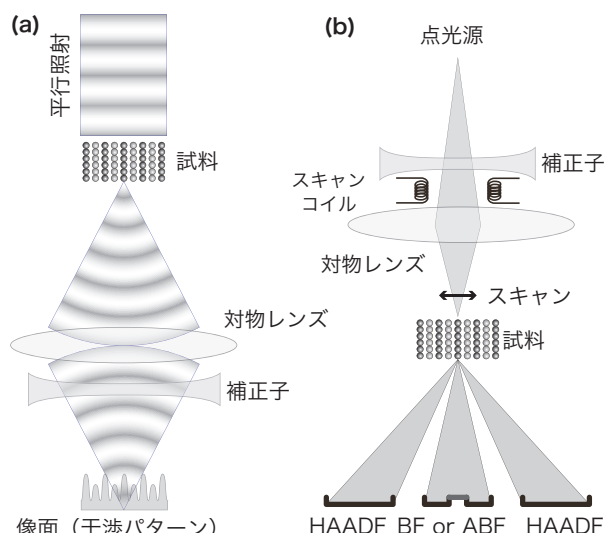


図2 結像法の比較 (a)AC-HRTEM 法, (b)AC-STEM 法

ゼオライト観察は低い電子線量により結像されるため、取得画像はショットノイズが優勢となる場合がある。そこで本研究では像質に応じて、画像処理を加えることでランダムノイズを除去しスムーズな画像を得ることとした(図3参照)。

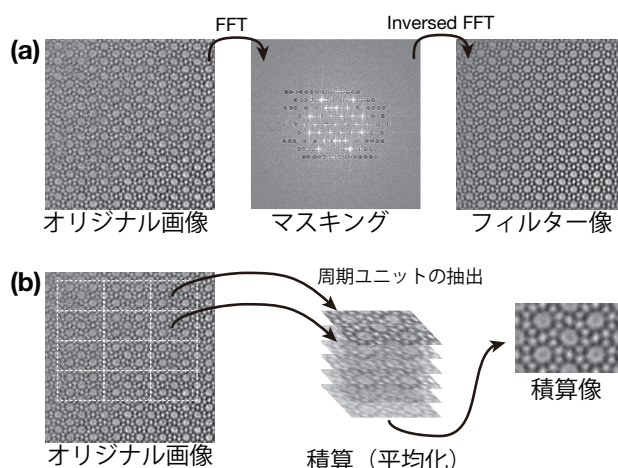


図3 ランダムノイズの除去法 (a)FFT フィルター法, (b)積算法

## 3. 結果と考察

はじめに重元素である Cs カチオンに置換した NaA 型ゼ



オライトの観察像を図 4 に示す。これらの像において原子カラム位置は PCSI および ABF-STEM 観察では暗いコントラスト, NCSI および HAADF-STEM 観察では明るいコントラストとしてそれぞれ結像されている。

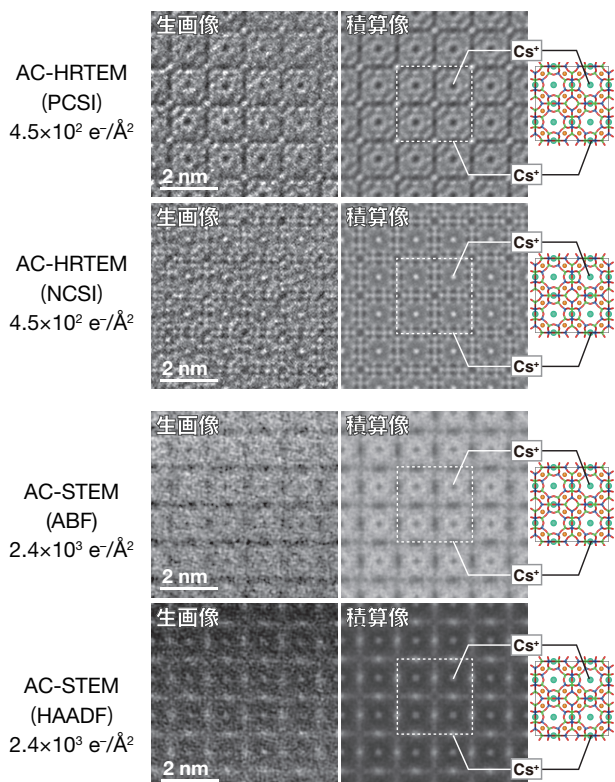


図 4 様々な結像モードによる Cs 交換 NaA 型ゼオライトの観察像 [3](像の左側にはそれぞれの像取得における電子線照射密度を示している)

限られた電子線量で結像されているため図 4 に示すそれぞれの生画像は非常にノイズーとなっているが、画像処理後の像では 8MR 内において保持された Cs カチオンが明瞭に観察されている。また AC-HRTEM 法に比べて AC-STEM 法での電子線照射量が 1 桁近く大きくなっているにも関わらず生画像の S/N 比がより低くなっているのは、これら結像モードのシグナル検出効率の違いに起因している。特に HAADF-STEM 観察では軽元素のシグナルが大きく低下するため、重元素である Cs のコントラストが強調され、骨格構造を像として捉えることができていない。ただし同時取得が可能な ABF-STEM 像を重ねて解析することで、骨格と Cs カチオンの構造関係を解析することが可能である。

次に図 5 には軽元素である Na カチオンの観察事例として NaA ゼオライトの観察像を示す。Cs 交換したものと比較して NaA ゼオライトは電子線への耐性が低いため、特に AC-STEM 法での像質は低いものとなっている。しかし AC-HRTEM 像の詳細な解析からは、8MR 内で非局在化した Na カチオン揺らぎを像として捉えることができた。カチオンの保持構造の違いはそれぞれのイオン半径の違いと細孔径とのマッチングの差に起因している。

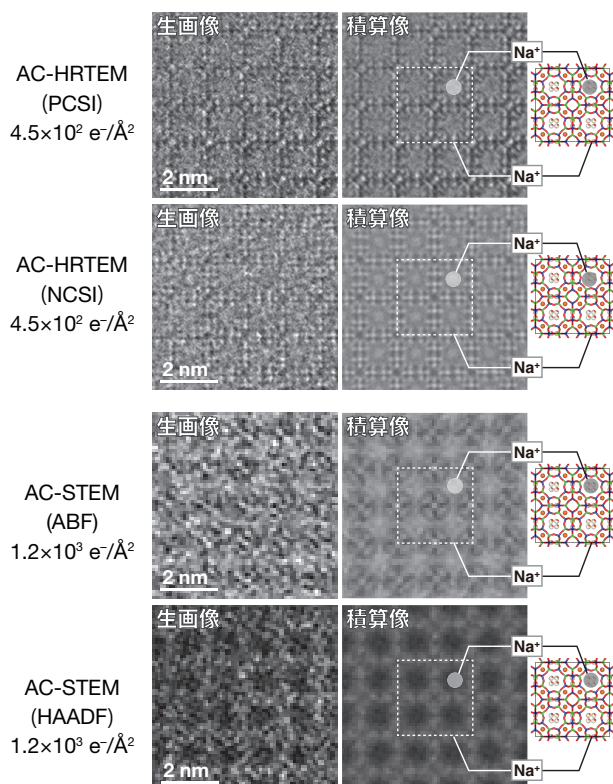


図 5 様々な結像モードによる NaA ゼオライトの観察像 [4](像の左側にはそれぞれの像取得における電子線照射密度を示している)

上記のように結像モードを複合的に用いることにより、電子顕微鏡観察のコントラスト解析の信頼性は大きく向上することがわかる。また本講演においては銀クラスターカチオンの解析事例についても紹介する。

## 謝辞

本研究の一部は JST・CREST, および JSPS・新学術領域研究の支援により行われた。本研究の一部は文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業(微細構造解析)の支援により京都大学で実施された。

## 参考文献

- [1] H. Rose, *Ultramicroscopy* **56**, 11 (1994)
- [2] D. A. Muller, *Nat. Mater.* **8**, 263 (2009)
- [3] K. Yoshida *et al.* *Sci. Rep.* **3**, 02457 (2013)
- [4] K. Yoshida *et al.*, *Micropor. Mesopor. Mater.*
- [5] A. Mayoral *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.* **55**, 16127-16131 (2016)
- [6] A. Mayoral *et al.* *Micron* **68**, 146-151 (2015)

\*吉田 要 FAX:052-871-3599

E-mail: kaname\_yoshida@jfcc.or.jp

よしだ かなめ、さかい もとむ、くらた ひろき、なかひら あつし、まつかた まさひこ、ささき ゆうきち

(東農工大院工<sup>A</sup>・高輝度光科学研究センター<sup>B</sup>)○前田和之<sup>A</sup>・民田博章<sup>A</sup>・近藤篤<sup>A</sup>・河口彰吾<sup>B</sup>

【緒言】多孔体の細孔構造評価には一般に窒素等のガス吸着が多用されるが、特にミクロ孔を有する材料は I 型の等温線を与えるものがほとんどであった。近年、一般的な I 型とは異なる吸着等温線を与える構造柔軟性 MOF が報告され、breathing や gate adsorption など構造変化に伴う特異な吸着挙動が明らかにされた。また、無機 3 次元骨格を有するゼオライトにおいても、高シリカ MFI 型ゼオライトでは単純な I 型ではなく吸着等温線が二段階で立ち上がることが知られている。この吸着量増加は単斜晶から直方晶への相転移によるものであることが仲井らにより明らかにされた<sup>1)</sup>。

我々が 1990 年代に報告した AlMepO- $\alpha$  及び AlMepO- $\beta$  は、メチルホスホン酸とアルミニウム源から得られるミクロ多孔体で、ともに ALPO と同様の構造規則性無機 3 次元骨格を有し、骨格に結合したメチル基により覆われた疎水性 1 次元細孔を有する<sup>2,3)</sup>。窒素ガス吸着により AlMepO- $\beta$  は I 型等温線を与えるのに対し、AlMepO- $\alpha$  では低圧部において二段階で立ち上がる等温線を与える<sup>4)</sup>。このメカニズムについて吸着窒素分子がパッキングの変化を伴い単位胞あたり 2 分子から 6 分子に増加するモデルを提案したが、これまで実験的な証拠は得られていなかった。本研究では in situ XRD を用いて窒素ガス吸着状態の AlMepO- $\alpha$  の構造変化について検討した結果について報告する。

【実験】水熱合成法により得られた AlMepO- $\beta$  を原料とし、500 °C での水蒸気処理により相転移させて AlMepO- $\alpha$  を合成した<sup>5)</sup>。透過法による in situ XRD 測定は SPring-8 BL02B2 にて行い、同ビームライン設置のガス吸着ラインを用い、試料を詰めたガラスキャピラリー内の真空脱気及び窒素ガス導入を行った。まず真空脱気下で 723 K まで昇温させた後、降温の途中で異なる温度で XRD 測定を行った。液体窒素吹付けにより 94 K に保持した後、窒素ガスを一定圧導入し、圧力変動及びパターンの変化がなくなるまで XRD を何回か測定した。さらに導入圧を変えて測定を繰り返した。

【結果と考察】真空脱気を 723 K で行った試料により得られた窒素吸着等温線は、吸着量は既報<sup>5)</sup>よりやや少ないものの、 $P/P_0 = 0.02$  付近で明瞭な二段階目の立ち上がりを示した。この試料を真空脱気下において温度を変えて測定した in situ XRD 回折パターンは温度によらず結晶系 trigonal、空間群  $P31c$  で指数付けでき、単結晶構造解析<sup>3)</sup>で得られている原子座標を初期値と

してリートベルト法により精密化することができた。得られた格子定数は温度に対して連続的に変化しており、明確な相転移挙動は確認されなかった。94 K においてキャピラリー内に窒素ガスを導入して測定したところ、平衡圧  $P = 13.2$  kPa ( $P/P_0 = 0.027$ ) まではわずかな格子定数の変化のみで単一相を保持したが、それ以上の平衡圧では低角側に新たな回折線が現れた。既存の相を  $np$ 、新たに生じた相を  $lp$  と称する。圧力上昇に従って徐々に  $lp$  相の強度が増加したが、 $P = 100$  kPa に至っても両相が共存していた。 $lp$  相も同じく  $P31c$  で指数付けでき、格子定数は  $lp$  相の方が  $a$ 、 $c$  ともに大きいことから、骨格対称性を保持しつつ格子が拡大する breathing が起きていると考え、両相ともチャンネル内に窒素分子を配置し構造精密化を行った。多相 Rietveld 解析を行ったところ、 $np$  相では  $P = 13.2$  kPa まで窒素分子の席占有率が徐々に増加し、より高い圧力では単位胞当たり約 2 分子を維持した。一方  $lp$  相では出現当初から席占有率はほぼ 1 (Fig. 1、単位胞あたり 6 分子) であった。尺度因子より両相のモル分率を求め、単位胞当たりの平均窒素分子数を圧力に対してプロットしたところ

(Fig. 2a)、測定温度が異なるにも関わらず実測の窒素吸着等温線 (77 K、Fig. 2b) の挙動と概ね一致し、以前に提案したモデルが裏付けられた。

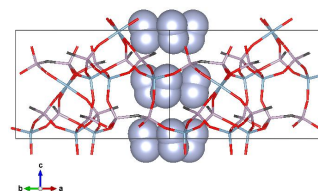
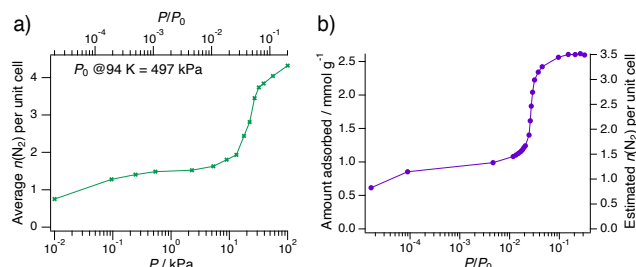
Fig. 1  $lp$  相の構造 ( $P = 27.1$  kPa)

Fig. 2 (a) 単位胞あたり平均窒素分子数、(b) 窒素吸着等温線

- 1) K. Nakai et al., *Proc. 16th Int. Zeolite Conf.*, 2010.
- 2) K. Maeda et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1994**, 33, 2335.
- 3) K. Maeda et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1995**, 34, 1199.
- 4) K. Maeda et al., *J. Phys. Chem. B*, **1997**, 101, 4402.
- 5) K. Maeda et al., *Chem. Lett.*, **1997**, 26, 879.

\*前田和之 E-mail : k-maeda@cc.tuat.ac.jp

まへだかずゆき・みんなひろあき・こんどうあつし・かわぐちしょうご

(東ソー<sup>A</sup>・東ソー・ゼオラム<sup>B</sup>)○福井めぐ<sup>A\*</sup>・平野茂<sup>A</sup>・岡庭宏<sup>A</sup>・徳永敬助<sup>B</sup>・吉田智<sup>A</sup>

## 1. 諸言

希ガス的一种であるキセノン (Xe) は、医療用麻酔ガス、ロケットや宇宙探査機のイオンエンジン推進剤、半導体のエッチングガスなど様々な用途で需要が増加している<sup>[1]</sup>。しかし、Xeは空気中に0.087ppmと微量しか存在しない貴重なガスであり、今後、価格の高騰化が予想される。このため、混合ガス中から微量のXeを回収し再利用することが求められる。

上記の背景を受けて、Xe吸着材の開発を目的とし、種々のゼオライトの中からXeの選択吸着に適するゼオライト構造および交換カチオンの効果を検証した。

## 2. 実験方法

各種ゼオライトをイオン交換し、試料を調製した。Ag 交換は硝酸アンモニウム水溶液でアンモニウム交換後、60℃の硝酸銀水溶液中で 20h 攪拌することで行った。Xe 吸着量は 350℃2h の真空排気による前処理後、定容量式ガス吸着法により 25℃で測定した。Ag の凝集状態は紫外可視分光法 (UV-Vis) により解析した。

## 3. 結果と考察

種々の Na 型ゼオライトの Xe 吸着性能を比較した。低圧域での Xe 吸着量は FER>MFI>CHA>MOR であり、10 員環細孔ゼオライトの吸着量が多かった。中でも FER の吸着量が最も多く、FER の 10 員環細孔が 4.3Å の Xe 分子に好適であったと推定される。

FERについて、1価の交換カチオンの効果を検証した。低圧域での Xe 吸着量は Ag>Li>Na>K であった(図1)。Li、Na、K のアルカリ金属では、Xe 吸着量の序列はイオンの表面電荷密度の序列と一致した。アルカリ金属修飾品では表面電荷密度の大きなイオンがXeを誘起分極して吸着するものと考えられる。

交換カチオンの効果としては Ag が最も大きかった。Ag の表面電荷密度は K と同程度であることから、アルカリ金属とは異なる吸着機構であると推定される。ま

た、Ag 修飾ゼオライトの中でも、Ag-FER が特に優れた Xe 吸着性能を示した (図2)。

さらに、Ag-FER に空気中で 500℃3h の熱処理を施すことで Xe 吸着量は約 10%増加した (図2)。UV-Vis により Ag の状態解析を行ったところ、Ag 修飾ゼオライトは熱処理により Ag モノマーイオンが減少し、Ag クラスターイオンが増加した。このことから、Ag 修飾ゼオライトによる Xe 吸着機構は、ゼオライト中の Ag モノマーイオンよりも微細な Ag クラスターイオンの寄与が大きいことが示唆された。

実用化を想定して成形体を調製し、Xe 吸着性能を評価した。Ag-FER は成形体としても粉体の Xe 吸着性能が維持されることを確認した。

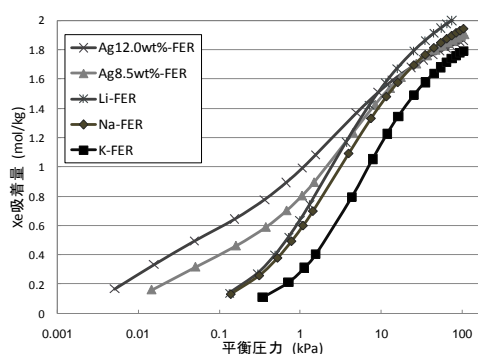


図1 Xe 吸着性能への交換カチオンの影響

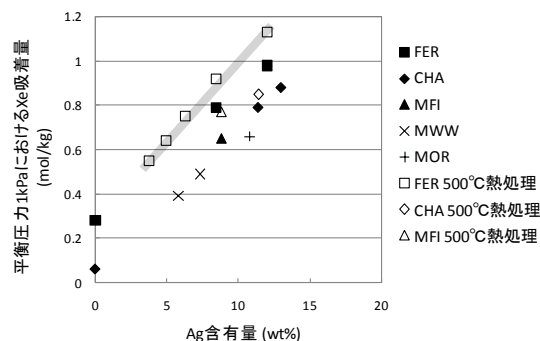


図2 各種ゼオライトの Xe 吸着量の Ag 含有量依存性

参考文献 [1]ガスレビュー, 928 (2020)

福井めぐ E-mail: megu-fukui-ry@tosoh.co.jp  
ふくいめぐ・ひらのしげる・おかにわひろし・  
とくながけいすけ・よしださとし



(東京大学<sup>A</sup>・Univ. Caen<sup>B</sup>) 崔 智慧<sup>A</sup>・今関友洋<sup>A</sup>・Valentin Valtchev<sup>B</sup>・茂木堯彦<sup>A</sup>・○小倉 賢<sup>A\*</sup>

## 1. 緒言

本研究を通じて、メソポーラスゼオライトの新しい使い方を提案することを目的としている。

ミクロポーラス結晶であるゼオライトにメソ孔を形成させる方法は古くから知られている。その多くは、分子サイズのマクロ孔内でのトラフィックに触媒特性が律せられることに由来する機能不全を回避したい動機に基づいている。強酸を用いた加熱処理による骨格からの dealumination, NaOH などアルカリの水溶液による desilication, 界面活性剤との協奏作用やフッ化物法など、様々な方法がこれまでに提案されてきた[1]。またその評価は、触媒反応に対する動力学的効果を検証して報告されている。近年では、メソポーラスゼオライトという新たなカテゴリーが世界的に認知されるようになった。いまでも数多くの研究者が新規合成法ならびに新規機能解明に取り組んでいるものの、触媒作用の改善が主目的な研究にほぼ限定的である。

本研究では、ゼオライト本来のマクロ孔内表面で起こる吸着現象と、メソ孔内部空間で起こす熱回収・供給システムといった「場の分離」により全く別な機能を併せもつ素材として、メソポーラスゼオライトに期待し、可能性を追究している[2]。ミクロ孔内部で起こる吸着によって発せられる熱エネルギーを、メソ孔内部に導入した相転移物質 (Phase Change Matter, PCM) により回収する、熱回収型吸着材である (図1)。これにより、理想的な完全断熱型吸着系が実現され、熱力学的に有利な低温での吸着能が改善されることが期待される。

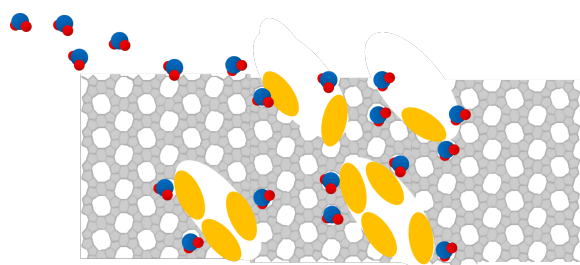


図1 メソポーラスゼオライト+PCM コンポジット熱回収型吸着材による水蒸気吸着イメージ。

## 2. 実験

PCM/多孔体コンポジットによる熱回収型吸着材の創製については、これまでに報告してきた論文を参照されたい[2-5]。報告の多くは、熱バランスを考慮した熱回収型吸着プロセスの理論計算による妥当性評価を行なっているものでもある。

今回ターゲットにしたゼオライトは SSZ-13 (参照ゼオライト) である。組成が Si/Al=9 であり, NaOH による desilication ではメソ孔を形成しにくいいため, NH<sub>4</sub>F 処理による部分溶解を試みた[6]。

得られた PCM/メソポーラス SSZ-13 による水蒸気吸着を固定床流通式吸着評価装置にておこない, 発生する吸着熱を温度上昇として測定した。

## 3. 結果および考察

SEM による試料観察 (図2) では, 粒子表面上にメソ孔のみならずマクロ孔の形成が確認された。N<sub>2</sub> 吸着によるポロシティ測定により, メソ孔の形成を確認した一方で, ミクロ孔が一部消失されることも確認した。

このようにして作成したメソポーラス SSZ-13 へ, 相転移物質 PCM としてパラフィン (C<sub>22</sub> 主成分) を気相輸送法にて導入した。一部のミクロ孔で閉塞が起こっているようであるが, ほぼメソ孔内でのみ PCM が導入されたようで, N<sub>2</sub> 吸着ではメソ孔容積の大幅な減少が確認された。

水蒸気吸着への PCM/メソポーラス SSZ-13 の適用試験では, 吸着による固定床部の急激な温度上昇が抑えられ, わずかではあるが初期の水蒸気吸着量, すなわち吸着速度の改善がみられた。またこの吸着熱回収プロセスは, 繰り返し回数に依らずに一定の効果を得ることが明らかとなった。

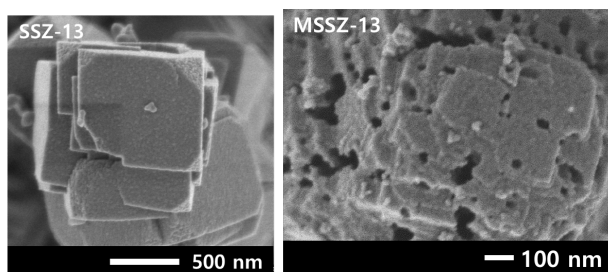


図2 参照 SSZ-13 ゼオライトとメソポーラス SSZ-13 の SEM 像。

## 引用文献

- [1] Ogura and Matsukata, *Mesoporous Zeolites: Preparation, Characterization and Applications*, J. Garcia-Martinez, K. Li (Ed), Wiley, 2015.
- [2] Choi and Ogura, *Chem. Lett.*, **49**, 450 (2020).
- [3] Choi, Fujita, Ogura, Sakoda, *Adsorption*, **24**, 345 (2018).
- [4] Choi, Yoshie, Moteki, Ogura, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **58**, 10114 (2019).
- [5] Choi, Yoshie, Moteki, Ogura, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **53**, 626 (2020).
- [6] Choi, Valtchev, Moteki, Ogura, *Adv. Mater. Interfaces*, DOI: 10.1002/admi.202001085.

\*小倉 賢, E-mail: oguram@iis.u-tokyo.ac.jp

ちえじへ・いませきともひろ・ばれんていんばるちえふ・もてきたかひこ・おぐらまさる

(関西大エネ環<sup>A</sup>・岐阜大共用セ<sup>B</sup>・横浜国大院<sup>C</sup>)○樋口雄斗<sup>A</sup>・宮川紗奈<sup>A</sup>・近江靖則<sup>B</sup>・稲垣怜史<sup>C</sup>・田中俊輔<sup>A\*</sup>

## 1. 緒言

近年、地球温暖化が深刻化していく中、各国に対して温室効果ガスである CO<sub>2</sub>の排出量低減が求められている。発電所や化学工場などから排出される CO<sub>2</sub>の吸収にはアミン溶液などが用いられる場合があるが、水域及び大気への環境負荷や吸収後の CO<sub>2</sub>の回収に大きなエネルギーを必要とすることなどが懸念されている。そこで、近年注目されているのは多孔性材料の一種であるゼオライトを用いた分離プロセスであり、中でも CHA 型ゼオライトは CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>及び CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>分離に対して高い選択性を有することが報告されている<sup>[1]</sup>。一般的に、CHA 型ゼオライトはシリカ源及びアルミ源と *N,N,N*-trimethyl-1-adamantammonium hydroxide (TMAdaOH) などの有機構造規定剤 (OSDA) を用いて水熱合成法 (Hydrothermal synthesis : HTS) により得られるが、合成時に大量の水を用いることや OSDA の焼成除去を必要とすることなどから環境及び製造コストに負荷がかかると考えられる。

本研究では、CHA 型ゼオライトを FAU 型ゼオライトを前駆体として OSDA を用いず少量の水で合成する水蒸気供給転換法 (Steam Assisted Conversion : SAC) により合成することを試みた。また、得られた生成物の CO<sub>2</sub>吸着特性の検討を行った。

## 2. 実験方法

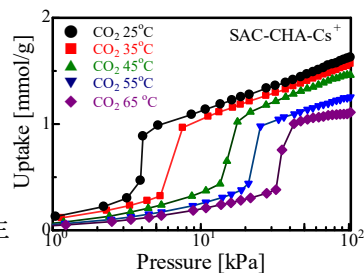
Na<sup>+</sup>-FAU 型ゼオライト (Si/Al = 2.8、東ソー) 3.0 g と KOH 粉末 0.2 g、ジルコニアボール (直径10 mm) 5つを遊星ボールミル容器内に仕込み、150 rpm、1 h 混練した。得られた混合物に純水0.2 g を加えて軽く混ぜ、オートクレーブで120 °C、24 h 加熱することで生成物を得た。また、混練後の混合物を純水3.0 g と別々でテフロン容器に仕込み、160 °C、24 h 加熱することでも生成物を得た。また、比較対象として従来の HTS で合成した CHA 型ゼオライトも用意した。

次に、得られた生成物 1.0 g を100 mL の1 M XCl<sub>aq</sub> (X = Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>) に加え、80 °C、4 h 加熱攪拌を行った。以下、サンプル名は (合成法) - 骨格コード - (電荷補償カチオン) で表記する。

## 3. 実験結果及び考察

PXRD 測定結果より、120 °C、24 h の SAC で得られた生成物は CHA 及び PHI 構造を有することが確認できた。また、160 °C、24 h の SAC で得られた生成物は PHI の構造を有することが確認できた。Fig. 1に SAC-CHA-Cs<sup>+</sup>の25 °C ~ 65 °C、CO<sub>2</sub>吸着等温線を示す。種々の温度において吸着等温線はシグモイド型を示した。これは、RHO 型ゼオライトなどに見られる細孔内に存在する Cs<sup>+</sup>がある閾圧で移動することにより生じた Trapdoor 現象<sup>[2]</sup>であると考えられ

る。また、HTS-CHA-Cs<sup>+</sup>は I 型の等温線を示し、SAC-PHI-Cs<sup>+</sup>は SAC-CHA-Cs<sup>+</sup>同様シグモイド型の吸着等温線を示した。以上より、HTS-CHA と SAC-CHA で CO<sub>2</sub>吸着挙動が異なる原因としては、(1) CHA と PHI の物理的混晶、(2) CHA と PHI の複合構造、(3) 骨格内 Al 配置の違いが考えられる。(1)に関しては HTS-CHA-Cs<sup>+</sup>と SAC-PHI-Cs<sup>+</sup>を種々の割合で物理混合させて CO<sub>2</sub>吸着測定を行った結果、SAC-CHA-Cs<sup>+</sup>とは異なる挙動の吸着等温線が得られた。したがって、SAC-CHA-Cs<sup>+</sup>が示すステップ吸着挙動は単に PHI が存在していることが原因でないと考えられる。(2)に関して CO<sub>2</sub>供給下での FT-IR 測定結果より、HTS-CHA-Cs<sup>+</sup>は CO<sub>2</sub>圧力が極低圧から40 kPa にかけて1671 cm<sup>-1</sup> から1662 cm<sup>-1</sup>へ、SAC-PHI-Cs<sup>+</sup>では1625 cm<sup>-1</sup>から1642 cm<sup>-1</sup>へのピークシフトが観測された。SAC-CHA-Cs<sup>+</sup>では15 kPa 付近で1662 cm<sup>-1</sup>から1642 cm<sup>-1</sup>へのピークシフトが確認できたことから、SAC-CHA-Cs<sup>+</sup>では CHA 及び PHI が複合していることが示唆された。(3)に関しては各サンプルにおいて<sup>27</sup>Al MQ-MAS NMR を測定した。各サンプルにおいて60 ppm 付近にスペクトルが確認できたことから Al は4配位で骨格内に存在していると考えられる。また、SAC-CHA-Cs<sup>+</sup>のスペクトル分布は HTS-CHA-Cs<sup>+</sup>より広がっていることから異なる結合角の Al サイトが存在していることが示唆された。また、<sup>133</sup>Cs NMR スペクトルより、SAC-CHA は HTS-CHA よりも低磁場にピークが存在することから Cs<sup>+</sup>サイト周辺の密度が低いことが考えられる。したがって、SAC-CHA は HTS-CHA よりも骨格内に Al サイトが高分散で存在しており、Cs<sup>+</sup>は[Al-O-Si]<sup>-</sup>から束縛されずに細孔内を移動することで、Trapdoor 現象が生じたと考えられる。

Fig. 1 CO<sub>2</sub> adsorption isotherms

## 4. 結言

SAC により FAU 型ゼオライトから CHA 型及び PHI 型ゼオライトへの結晶転換が可能であることが明らかとなった。また、SAC-CHA は PHI との複合及び HTS-CHA とは異なる Al 配置により CO<sub>2</sub>に対してステップ吸着挙動を引き起こしたと考えられる。

## 参考文献

- 1) J. Yang et al., *J. Chem. Eng. Data*, **57** (2012) 3701-3709
- 2) J. Shang et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **134** (2012) 19246-19253

田中俊輔 Email: [shun\\_tnk@kansai-u.ac.jp](mailto:shun_tnk@kansai-u.ac.jp)ひぐち ゆうと、みやがわ さな、おうみ やすのり  
いながき さとし、たなか しゅんすけ

(北大院環境科学<sup>A</sup>・北大院地球環境<sup>B</sup>)○中村太一<sup>A</sup>・大友亮一<sup>B\*</sup>・神谷裕一<sup>B</sup>

## 1. 緒言

Hf 含有ベータゼオライト (Hf-Beta) は MPV 還元反応などに対して他のメタロケイ酸塩ゼオライトと比較して高い Lewis 酸触媒活性を示す<sup>1)</sup>。しかし、これまで Hf-Beta の合成はフッ化水素酸を用いた水熱合成に限られており、長期間に及ぶ結晶化を要していた。我々はドライゲルコンバージョン (DGC) 法を用いて Hf-Beta の短時間合成に成功しているが<sup>2)</sup>、ゼオライト骨格内に導入される Hf が少ない問題があった。また、出発ゲル中の水が Hf の骨格導入や活性サイトの形成に及ぼす影響は明らかにされていない。そこで本研究では、含水量の異なる出発ゲルから Hf-Beta を合成し、ゲル中の水が Hf-Beta の結晶化、Hf の骨格導入および触媒活性に及ぼす影響を検討した。

## 2. 実験

シリカ源にフュームドシリカ (AEROSIL 300)、種結晶に市販の Al-Beta を酸処理して得た脱 Al-Beta (シリカ原料の 1 wt. %) を用いた。1 SiO<sub>2</sub> : 0.54 TEAOH : 0.01 HfCl<sub>4</sub> : 0.54 NH<sub>4</sub>F : 8.2 H<sub>2</sub>O のモル組成比のゲルを 60 °C で乾燥し、H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> = 1.2, 5.9 の濃厚ゲルを調製した。このゲルを PTFE 内筒オートクレーブ内で 180 °C、所定時間静置し水熱処理した。生成物を水/エタノールにより洗浄し、乾燥後 650 °C、6 h 空気焼成した。比較として、HF を用いた水熱合成法により Hf-Beta-D を合成した。Lewis 酸触媒特性は 4-methylcyclohexanone と 2-propanol の MPV 還元反応により評価した。

## 3. 結果と考察

各 Hf-Beta の相対結晶化度、触媒活性を Table 1 に示す。H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> = 1.2 では 12 h、5.9 では 24 h で結晶性の高い\*BEA 型ゼオライトが得られた。触媒活性は H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> = 1.2 では低活性であったが、5.9 では Hf-Beta-D と同等以上の高活性を示した。本法により、高活性な Hf-Beta の短時間合成に成功した。

続いて、種結晶を用いずに Hf-Beta を合成し、ゲル中の水が結晶化、Hf の導入、触媒活性に及ぼす影響を検討した (Fig. 1)。H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> = 1.2 では 8-16 h の間に急激に結晶化が進行し、16 h でほぼ完了した。Hf の導入量は仕込み量の 35 %にとどまった。H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> = 5.9 の結晶化は比較的遅く、48 h まで緩やかに進行し、72 h で結晶化度がほぼ 100 %に達した。6 h での Si/Hf 比は 155 であったが、時間の経過とともに Si/Hf 比が 220 程度まで上昇した。42 h 以降は一転して、結晶化の進行とともに Si/Hf 比が低下し、結晶化と Hf の導入が同時に進行している様子がみられた。72, 96 h での Si/Hf 比は 150 程度と、仕込み Hf 量の 70 %近くが骨格内に導入された。H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> = 1.2, 5.9 とともに結晶化に伴い触媒活性が発現し、結晶化度の上昇に伴って活性も上昇した。CD<sub>3</sub>CN-IR 測定から Hf 種を調べたところ、2312, 2308 cm<sup>-1</sup> に Hf(IV) を中心とする Lewis 酸点に吸着した CD<sub>3</sub>CN の CN 伸縮振動が観測された。H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> = 5.9 のゲルから合成した Hf-Beta

で Lewis 酸性 Hf (IV) サイト由来のピークが大きく観測された。ゲル中の水が少ないと結晶化は素早く進行するが、Hf は骨格に導入されにくくなった。水が多いと結晶化速度が低下する一方で、Hf は多く骨格に導入された。

Table 1. 含水量の異なる出発ゲルから合成した Hf-Beta の相対結晶化度と触媒活性。

H <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub> (-)	Time / h	Relative crystallinity (%)	Yield <sup>b</sup> (%)
1.2	12	98	19
	24	100	16
5.9	24	95	73
	36	100	75
8.0 <sup>a</sup>	21 d	-	71

<sup>a</sup> Hf-Beta-D. <sup>b</sup> Yield of *cis*-4-methylcyclohexanol.

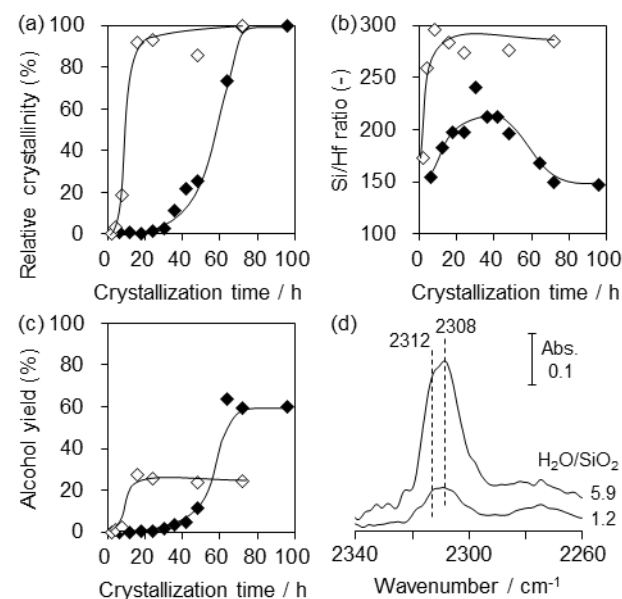


Fig. 1 結晶化時間と(a) 相対結晶化度, (b) Si/Hf, (c) 触媒活性の関係。H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> = ◇ 1.2, ◆ 5.9. (d) Hf-Beta の CD<sub>3</sub>CN 吸着 IR 差スペクトル (結晶化時間 72 h, CD<sub>3</sub>CN 導入圧 100 Pa)。

## 参考文献

- 1) M. Koehle, R. F. Lobo, *Catal. Sci. Technol.*, 2016, **6**, 3018.
- 2) 中村, 大友, 神谷, 第35回ゼオライト研究発表会, B5 (2019).

大友亮一\* (e-mail: otomo@ees.hokudai.ac.jp)

なかむらたいち・おおともりょういち・かみやゆういち



(秋田大院理工<sup>A</sup>・秋田大理工<sup>B</sup>) ○小笠原正剛<sup>A\*</sup>・齋藤あすか<sup>B</sup>・  
清水芽依<sup>B</sup>・赤沼玲奈<sup>A</sup>・齊藤寛治<sup>A</sup>・加藤純雄<sup>A</sup>

## 1. 緒言

層状ペロブスカイト型化合物  $\text{HfCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  は、インターカレート能を有し、長鎖アルキルアミンとの有機無機複合体を形成する。その後、この複合体を TEOS 中で攪拌し焼成することで層間架橋体となることが報告されている<sup>1)</sup>。また、 $\text{HfCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  の層間に第四級アンモニウムイオンを含む複合体は塩基触媒活性を有し、酸点と塩基点が共存することで酸塩基連続反応を進行させることが明らかになっている<sup>2)</sup>。層間架橋体に塩基点を形成させることが出来れば、高比表面積を活かした機能性材料の設計が可能になると期待される。そこで本研究では、複合体の TEOS 処理と焼成により層間架橋体  $\text{SiO}_2$ -pillared  $\text{HfCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  を調製し、これをホスト化合物とした新たな複合体の調製及び塩基触媒活性の評価を行った。

## 2. 実験

### 2.1 層間架橋体の調製

既報<sup>2)</sup>に従い、 $\text{HfCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  とヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロリド ( $\text{C}_{16}\text{TMACl}$ ) から複合体  $\text{HfCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}\text{-C}_{16}\text{TMA}$  を調製し、粉末 X 線回折法 (XRD) による相同定を行った。また、有機種量は CHN 分析による炭素含有率から求めた。層間架橋体調製は以下の手順で行った。 $\text{HfCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}\text{-C}_{16}\text{TMA}$  0.6 g を TEOS 30 mL に分散し、室温で 24 h 攪拌後、ろ過、エタノール洗浄し、60 °C で一晩乾燥した。この操作を 2 回繰り返して、TEOS- $\text{HfCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}\text{-C}_{16}\text{TMA}$  とした。この試料を 500 °C で 4 h 焼成し、 $\text{SiO}_2$ -pillared  $\text{HfCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  を得た。

### 2.2 層間架橋体を用いた有機無機複合体の調製

蒸留水 102.4 mL に 0.1 mol/L  $\text{C}_{16}\text{TMACl}$  水溶液 5.8 mL を加え、 $\text{SiO}_2$ -pillared  $\text{HfCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  を 0.3 g 分散して 30 °C で 1 h 攪拌後、沈殿物をろ過により回収し乾燥した。得られた試料を  $\text{SiO}_2$ -pillared  $\text{HfCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}\text{-C}_{16}\text{TMA}$  とする。

## 3. 結果と考察

Fig. 1 に  $\text{HfCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  と、各処理後生成物の XRD パターンを示す。 $\text{HfCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}\text{-C}_{16}\text{TMA}$  及びその後の処理生成物には、いずれも  $d = 2.79 \sim 3.74$  nm のピークが見られ  $\text{HfCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  の層間が拡張されていた。500 °C での焼成後試料である  $\text{SiO}_2$ -pillared  $\text{HfCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  の最も低角度側に見られたピークの  $d$  値は、焼成前試料である TEOS- $\text{HfCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}\text{-C}_{16}\text{TMA}$  に比べて小さくなった。これは、焼成によりシリカの重縮合が進んだためと考えられる。また、 $\text{SiO}_2$ -pillared  $\text{HfCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  の  $S_{\text{BET}}$  は約 200  $\text{m}^2/\text{g}$  だった。

Table 1 に各試料の有機種量と、Knoevenagel 反応の触媒として用いたときの生成物の収率を示す。有機種量を比

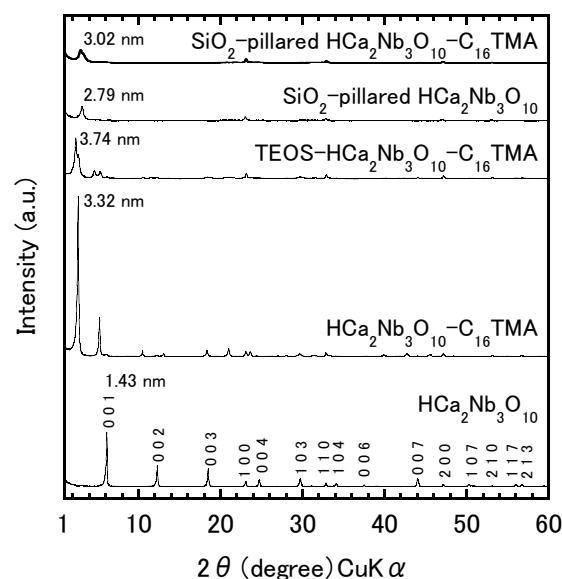


Fig. 1 各試料の XRD パターン

Table 1 各試料の有機種量と Knoevenagel 反応におけるシアノケイ皮酸エチルの収率

触媒	有機種量 (mmol/g)	収率 (%)
$\text{HfCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}\text{-C}_{16}\text{TMA}$	0.56	59
TEOS- $\text{HfCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}\text{-C}_{16}\text{TMA}$	0.44	45
$\text{SiO}_2$ -pillared $\text{HfCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}\text{-C}_{16}\text{TMA}$	0.13	44

※反応条件: ベンズアルデヒド, シアノ酢酸エチル各 1 mmol  
反応温度 50 °C, 反応時間 60 min

較すると、層間架橋体を無機種として得られた複合体  $\text{SiO}_2$ -pillared  $\text{HfCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}\text{-C}_{16}\text{TMA}$  は、TEOS 処理前の複合体  $\text{HfCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}\text{-C}_{16}\text{TMA}$  の 1/4 程度の有機種を含んでいた。また、すべての触媒において Knoevenagel 反応が進行し、 $\text{SiO}_2$ -pillared  $\text{HfCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}\text{-C}_{16}\text{TMA}$  は有機種量が TEOS- $\text{HfCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}\text{-C}_{16}\text{TMA}$  より少ないにもかかわらず、同等の生成物収率を示した。以上の結果より、層間架橋体に第四級アンモニウムイオンを再度含有させることで、塩基触媒活性を示すことがわかった。

## 文献

- 1) K. Domen, et al., *Catal. Today*, **16**, 479 (1993).
- 2) M. Ogasawara, et al., *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **128**, 51 (2020).

\*小笠原正剛 Fax : 018-837-0404

e-mail : oga@gipc.akita-u.ac.jp

おがさわらまさたか, さいとうあすか, しみずめい,  
あかぬまれな, さいとうかんじ, かとうすみお

# B14 Cu イオン交換ゼオライト結晶内における NO の拡散機構

(北海道大) ○九嶋恵伍・中坂佑太\*・清水研一・柴田元・増田隆夫

## 1. 緒言

ディーゼルエンジン排ガスに含まれる  $\text{NO}_x$  を高度に浄化するための触媒開発が広く行われており、Cu イオン交換ゼオライトを用いた  $\text{NH}_3\text{-SCR}$  反応が注目されている<sup>1)</sup>。触媒の活性点である Cu イオンのほとんどはゼオライトの細孔内に存在するため、触媒の性能を適切に評価するためにはゼオライト結晶内における NO の拡散機構を理解することが重要である。本研究では、Cu-CHA と Cu-ZSM-5 を用いて NO の拡散係数測定を行い、ゼオライトの細孔構造の違いが NO の拡散機構に及ぼす影響について検討した。

## 2. 実験

H-CHA (Si/Al=12, 東ソー) を酢酸銅水溶液中でイオン交換することにより Cu-CHA (Cu 量: 0.11, 0.64, 1.8, 3.5 wt%) を得た。Cu-ZSM-5 は Cu 量が 0.30, 0.97 wt% のものを使用した<sup>2)</sup>。得られたゼオライトの特性評価は XRD, 窒素吸着測定装置, SEM, XRF を用いて行った。

NO の吸着等温線および結晶内拡散係数測定は定容法を用いて行った<sup>2)</sup>。測定は、100~150 °C の温度範囲で行った。

## 3. 結果と考察

図1は Cu-CHA における NO の吸着等温線 (100 °C) を示す。吸着等温線は Langmuir 型 ( $q = aq_s P / (1 + aP)$ , ここで  $q$  は吸着量,  $a$  は吸着平衡定数,  $q_s$  は飽和吸着量,  $P$  は平衡圧を示す) の吸着等温式を用いて表された。飽和吸着量 ( $q_s$ ) を求めたところ、飽和吸着量は Cu 量に対して線形の関係にあった。Cu-ZSM-5 と同様に NO の主な吸着サイトが Cu イオン上であり、細孔表面への吸着量は少ないことがわかった。

図2は Cu-CHA および Cu-ZSM-5 結晶内における NO の拡散係数 (100~150 °C) の温度依存性を示す。結晶内拡散係数の対数値は温度の逆数に対してそれぞれ一本の直線で相関され、いずれの試料においても、温度が高くなるほど結晶内拡散係数は大きな値を示した。Cu-CHA 結晶内の NO の拡散係数は Cu-ZSM-5 に比べ小さな値を示した。一方、NO の Cu-CHA 結晶内拡散係数の活性化エネルギー (7 kJ/mol) は Cu-ZSM-5 (21 kJ/mol) に比べ小さい値であった。また、この値は Y 型ゼオライト結晶内の炭化水素の拡散係数の活性化エネルギーと同程度であった<sup>3)</sup>。CHA は Y 型ゼオライト同様、その結晶内にチャネルより大きな空間 (ケージ) を有している。ケージ内での NO の滞留の影響により、Cu-ZSM-5 とは異なる拡散機構で NO は Cu-CHA 細孔内を拡散している

と考えられる。

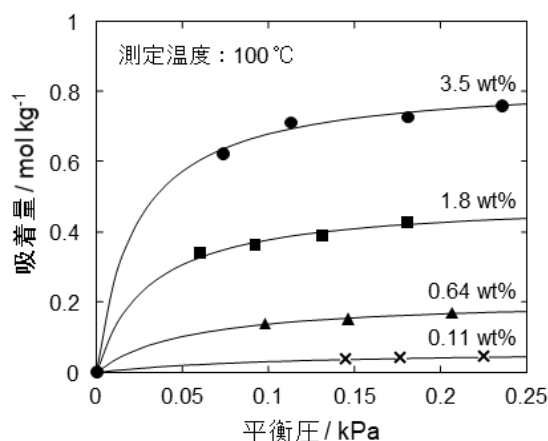


図1 Cu-CHA における NO の吸着等温線

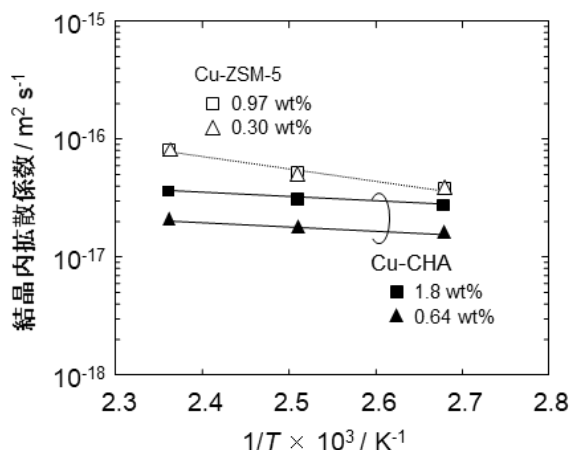


図2 Cu-CHA および Cu-ZSM-5 における結晶内拡散係数の温度依存性

## 4. 謝辞

本研究は、令和元年度に実施した自動車用内燃機関技術研究組合との共同研究事業の成果です。関係者各位に深く感謝の意を表します。

- 1) F. Gao, et al., *J. Catal.*, 300 (2013) 20.
- 2) Y. Nakasaka, et al., *Catal. Today*, 332 (2019) 64.
- 3) T. Masuda, et al., *Chem. Eng. Sci.*, 51 (1996) 1880.

\*中坂佑太 (nakasaka@eng.hokudai.ac.jp)  
くしまけいご・なかさかゆうた・しみずけんいち  
しばたげん・ますだたかお

# B15 金属含有ゼオライト調製における有機シランの添加効果

(東工大科技創研<sup>A</sup>・早大先進理工<sup>B</sup>・早大材研<sup>C</sup>)○坂本健太<sup>A</sup>・保田修平<sup>A</sup>・  
大須賀遼太<sup>A</sup>・小池正和<sup>B</sup>・黒田一幸<sup>B,C</sup>・野村淳子<sup>A</sup>・横井俊之<sup>\*A</sup>

## 1. 緒言

Ptを含有したゼオライトは、脱水素反応などの触媒として用いられている。含浸担持法などの通常のポスト法によって調製したPt触媒は、高温反応条件下で凝集することが知られており、耐シンタリング性のあるPtナノ粒子を含有したゼオライトの調製法が検討されている<sup>1</sup>。近年、ゼオライトの合成ゲル中に、Pt源とともにメルカプトシランなどの有機シランを添加するワンポット合成法が報告されている<sup>2</sup>。本研究では、アミノシランの添加がPt含有Silicalite-1の合成に与える影響について検討した。

## 2. 実験

Si源であるTEOS, SDAであるTPAOHとともに、Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>・nH<sub>2</sub>O, N-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]エチレンジアミン (NNsilane) を添加して、モル組成比(1-x) TEOS: x NNsilane: 0.35 TPAOH: 20 H<sub>2</sub>O: 0.0015 Ptの前駆体ゲルを調製した。その後、オートクレーブ中で攪拌(40 rpm)しながら、140 °C, 48 hの条件で水熱合成した。得られた白濁溶液を遠心分離したのち、洗浄、乾燥して生成物を得た。次いで550 °C, 3 hの条件で空気焼成し、xNNsilane-Pt/S-1を得た。また、比較としてエチレンジアミンを添加して合成したサンプル(xNNAmine-)、添加剤を加えずに合成したサンプル(NL-)および含浸担持法によってPt担持量が1.0 wt%となるように調製したサンプル(IMP-1.0Pt/S-1)を用いた。各サンプルに対し、XRD測定、N<sub>2</sub>吸脱着測定、ICP-AES分析、COパルス吸着、TEM観察等のキャラクタリゼーションを行った。

## 3. 結果および考察

XRDパターンより、各サンプルがMFI型構造を有することを確認した。また、NL-Pt/S-1, IMP-1.0Pt/S-1のパターンでは、Pt(111)に由来するピークが観察されたが、NNsilaneを添加したサンプルでは観察されなかった。NNsilaneを添加することでPtが高分散に導入されている事が示唆された。

0.10NNsilane-Pt/S-1とIMP-1.0Pt/S-1のTEM像をFig. 1 (a)に示す。0.10NNsilane-Pt/S-1のTEM像から、1 nm以下のPt微粒子がゼオライト粒子内に観察された。一方、IMP-1.0Pt/S-1では最外表面近傍に比較的大きい10 nm程度のPt粒子が観察された。よって、NNsilaneを添加した直接合成によりPtを微粒子化できることが分かった。

合成ゲル中のNNsilane量に対するゼオライト収率

をFig. 1 (b)に示す。全Si中に占めるNNsilane量が約10%を超えると、ゼオライト収率が大幅に低下することが確認された。

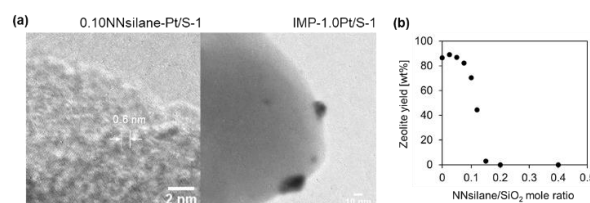
ICP-AES分析、COパルス吸着より算出したPt含有量、分散度評価の結果をTable 1に示す。

0.05NNsilane-Pt/S-1, NL-Pt/S-1, IMP-1.0Pt/S-1の順にPt粒子径が大きくなる結果が得られ、TEMの結果と同様にNNsilaneの添加効果を支持している。これらの結果より、Pt含有Silicalite-1の調製時、合成ゲル中へNNsilaneを添加することによって、Pt粒子を超微粒子サイズで導入できることがわかった。

**Table 1** Pt content, dispersion and particle size of Pt-containing samples

Sample	Pt content <sup>a</sup> [wt%]	Dispersion <sup>b</sup> [%]	Pt particle size <sup>b</sup> [nm]
0.025NNsilane-Pt/S-1	0.67	40.6	2.79
0.05NNsilane-Pt/S-1	0.70	48.7	2.32
0.075NNsilane-Pt/S-1	0.91	35.8	3.17
0.05NNAmine-Pt/S-1	0.61	40.2	2.82
NL-Pt/S-1	0.99	16.8	6.76
IMP-1.0Pt/S-1	1.06	10.0	11.37

<sup>a</sup> ICP-AES. <sup>b</sup> CO-pulse chemisorption.



**Fig. 1** (a) TEM images of 0.10NNsilane-Pt/S-1 and IMP-1.0Pt/S-1. (b) Effect of NNsilane/SiO<sub>2</sub> ratio on zeolite yields.

1) Liu, L., Lopez-Haro, M., Lopes, C.W. *et al.*, *Nat. Mater.* **18**, 866–873 (2019).

2) M. Choi, Z. Wu, E. Iglesia, *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 9129–9137 (2010).

\*横井俊之, yokoi@cat.res.titech.ac.jp

さかもとけんた, やすだしゅうへい, おおすがりょうた, こいけまさかず, くろだかずゆき, のむらじゅんこ, よこいとしゆき



## 1. 緒言

電力と排熱の両方を有効活用できる都市ガスを燃料とした家庭用燃料電池システムは、二酸化炭素排出量を抑えることが可能となるため近年注目を集めている。都市ガスには漏えい検知材として硫黄化合物が含まれている。しかし燃料電池システム中の水蒸気改質プロセスで触媒毒となるため、予め取り除く必要がある。本研究では、硫黄化合物としてジメチルスルフィド ( $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ 、以下 DMS) を用い、水素を添加せずに DMS を硫化水素 (以下  $\text{H}_2\text{S}$ ) などの回収しやすい物質に転換することを目的にしている。これまでにアルミナにニッケルを担持して硫化させた  $\text{NiS}/\text{Al}_2\text{O}_3$  が  $400^\circ\text{C}$  で DMS 分解に高い活性を示すことを報告した[1]。また、硫化処理が不要である H-BEA 型ゼオライト ( $\text{Si}/\text{Al}=18.5$ ) も反応温度  $500^\circ\text{C}$  で高活性を示すことを見出した[2]。本研究では、H-BEA 型ゼオライトに各種金属を担持して、より DMS 分解能の高い触媒の開発を目指した。

## 2. 実験方法

触媒は H-BEA 型ゼオライト ( $\text{Si}/\text{Al}=18.5$ 、クラリアント触媒社製) と各種金属硝酸塩水溶液を用いて含浸法にて調製した。H-BEA 型ゼオライト 3 g に対してイオン交換水 100 mL と各種金属硝酸塩をゼオライト中のイオン交換容量と添加する金属イオンの価数の比 ( $\text{Al}/\text{M}$ ) が 2 : 1 (銅とコバルトは 2 価カチオンとして算出) になるよう加えた。 $50^\circ\text{C}$  で攪拌し、減圧下  $70^\circ\text{C}$  で蒸発乾固させた後、 $110^\circ\text{C}$  で 24 h 乾燥させ、 $400^\circ\text{C}$  で 2 h 焼成して触媒とした。

DMS 分解試験は常圧固定層流通式反応器を用いて行った。触媒 100 mg を反応管 (6 mm i.d.) に充填し、反応温度は  $300\text{--}500^\circ\text{C}$  で行った。原料となる DMS 濃度は 100 ppm、流量は  $100\text{ mL min}^{-1}$  ( $\text{N}_2$  balance) で供給し、出口ガスは GC-FPD および GC-FID を用いて分析した。

## 3. 結果及び考察

各種金属イオンを担持したゼオライトを用いて  $400^\circ\text{C}$  で DMS 分解除去試験を行い触媒活性を比較した。試験開始 4 h 後の各硫黄成分存在割合を図 1 に示す。金属を担持していない H-BEA 型ゼオライトでは 80% の未反応 DMS が検出された。アルカリ土類金属を担持したゼオライトでは  $\text{H}_2\text{S}$  の生成が見られたが、H-BEA 型ゼオライトと比べて DMS 分解能に大きな差はなかった。これに対して遷移金属を担持したゼオライトでは  $\text{H}_2\text{S}$  や  $\text{CH}_3\text{SH}$  が多く検出され、高い DMS 分解活性を示した。特にコバルトを担持し

た Co/H-BEA 型ゼオライトは全ての DMS が  $\text{H}_2\text{S}$  や  $\text{CH}_3\text{SH}$  に分解されており、最も高い分解活性を示した。図 2 は  $\text{Al}/\text{Co}=4$  の条件で調製した Co/H-BEA 型ゼオライト触媒を用いて行った試験の出口ガスを分析した結果である。未反応 DMS は終始検出されず、試験開始 50 min 後には  $\text{H}_2\text{S}$  が確認され始め、最大で約 75% が  $\text{H}_2\text{S}$  に分解することが判明した。

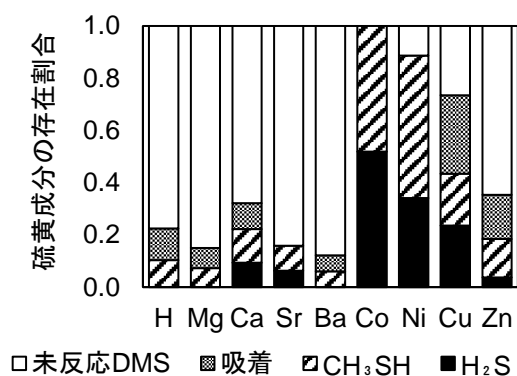


図 1 金属担持 H-BEA の DMS 分解試験 ( $400^\circ\text{C}$ 、反応開始後 4 h) の硫黄生成物分布

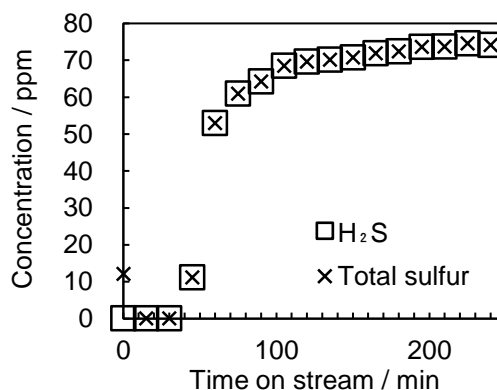


図 2 Co/H-BEA ( $\text{Al}/\text{Co}=4$ ) を用いて  $400^\circ\text{C}$  で DMS 分解試験を行った場合の生成物

## 参考文献

- [1] N. Shimoda, N. Koide, M. Kasahara, T. Mukoyama, S. Satokawa, *Fuel*, **232**, 485 (2018).
- [2] K. Oshima, R. Kadonaga, M. Shiba, M. Sohmiya, S. Satokawa, *Int. J. Hydrogen Energy*, **45**, 27647(2020).

\*里川重夫 e-mail: satokawa@st.seikei.ac.jp  
かどなが りな・しば むねひろ・やまもと ちさと・  
うちだ あすか・おおしま かずまさ・さとかわ しげ  
お

(鳥取大<sup>A</sup>・横浜国立大<sup>B</sup>) ○福井萌麗<sup>A</sup>・山本花菜<sup>A</sup>・森脇優<sup>A</sup>・  
浅沼開<sup>B</sup>・稲垣怜史<sup>B</sup>・窪田好浩<sup>B</sup>・辻悦司<sup>A</sup>・菅沼学史<sup>A</sup>・片田直伸<sup>A\*</sup>

## 1. 緒言

YNU-5 (YFI 構造)ゼオライト<sup>1)</sup>は2次元 12-ring とこれらをつなぐ twin 8-ring, これらとシリケート1層で隔てられた single 8-ring を持ち, 大細孔(12-ring)からアクセス可能な強 Brønsted 酸点を持つ<sup>2)</sup>. 本研究では脱 Al YNU-5 ゼオライト<sup>3)</sup>の酸性質を解析した.

## 2. 実験

Si, Al 源をコロイダルシリカと Y 型ゼオライトとして  $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{NaOH} : \text{KOH} : (\text{CH}_3)_2(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NOH} : \text{H}_2\text{O} = 1.0 : 0.026 : 0.15 : 0.135 : 0.17 : 6.5$  のゲルを調製し, 4 日間水熱合成して YNU-5 ゼオライトを得た<sup>1)</sup>. 脱 Al は YNU-5 ゼオライトの硝酸処理により, 硝酸濃度-温度-時間の組み合わせが C1: 2 mol  $\text{dm}^{-3}$ -還流-2 h, C2: 1 mol  $\text{dm}^{-3}$ -還流-24 h, C3: 2 mol  $\text{dm}^{-3}$ -353 K-2 h の3条件で行った<sup>3)</sup>. 誘導結合プラズマ発光分光分析で化学組成, アンモニア IRMS-TPD<sup>4)</sup>で酸性質を測定した. 量子化学計算では YFI 骨格の単位格子に結晶学的位置の異なる1組の Al と対カチオン(H or  $\text{NH}_4$ )を含むモデル全てについて, HCTH407 汎関数を用いて最適化構造とエネルギーを求めた.

## 3. 結果と考察

脱 Al 前の YNU-5 ゼオライト(#1 および #2,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  でイオン交換して IRMS-TPD の前処理時に 813 K で脱  $\text{NH}_3$  したもの)では Al と Brønsted 酸点の数が概ね一致し, Brønsted 酸点は, 多くは 140~170  $\text{kJ mol}^{-1}$  のアンモニア脱離エンタルピー(以後  $\Delta H$ )を示したが, 一部は 100~140  $\text{kJ mol}^{-1}$  を示し, Brønsted 酸強度分布は広がった(Fig. 1)<sup>2)</sup>. C1, C2 の条件(還流温度)で  $\text{Si}/\text{Al}_2 = 75 \sim 101$  程度に脱 Al した YNU-5 では Brønsted 酸点の数は Al と同じように減少した. 強弱にわたって全体に Brønsted 酸点は減少したが, 元々少なかった弱い側の 100~140  $\text{kJ mol}^{-1}$  はほぼ消失した.

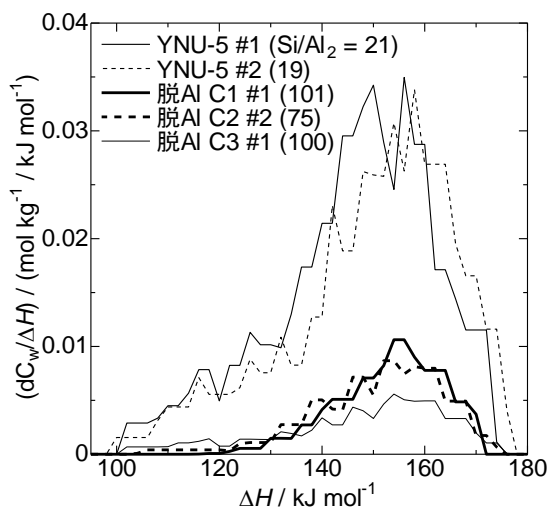


Fig. 1 Brønsted 酸強度分布実測値

量子化学計算からは Al と H の結晶学的位置によって  $\Delta H$  が異なると見積もられた. YFI 構造では T サイト, O サイトとも多くは 12-ring と single 8-ring の両方からアクセス可能だが, O 原子の向きによって H の突き出す方向は 8-ring と 12-ring に分類できる. これらの  $\Delta H$  を見積もると, 12-ring に突き出た H では 120~140  $\text{kJ mol}^{-1}$ , 8-ring では 140~170  $\text{kJ mol}^{-1}$  に分布する(Fig. 2)ので, 脱 Al によって 12-ring に突き出した弱い Brønsted 酸点が完全に除かれたと考えられる.

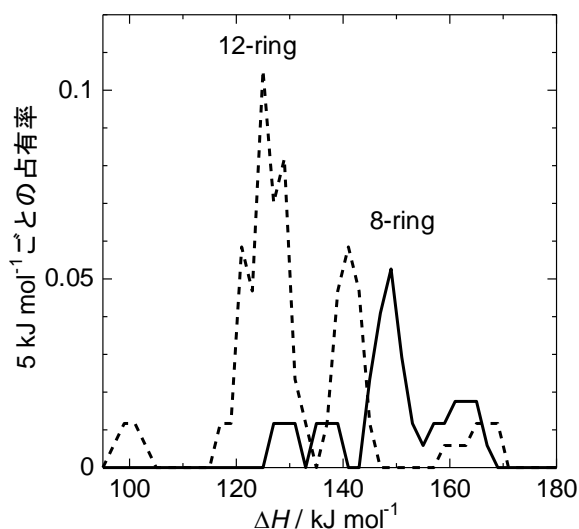


Fig. 2 量子化学計算による 12-ring と 8-ring に突き出た Brønsted 酸点の強度分布

本研究の一部は JST CREST JPMJCR17P1 および科研費 16H04568 の補助を受けた.

- 1) N. Nakazawa et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 7989 (2017)
- 2) 山本ら, 第 126 触媒討論会, 1F16 (2020)
- 3) N. Nakazawa et al., *Micropor. Mesopor. Mater.*, **280**, 66 (2019)
- 4) S. Suganuma et al., *Mol. Catal.*, **435**, 110 (2017)

\*片田直伸, email: katada@tottori-u.ac.jp

ふくい もえり, やまもと かな, もりわき ゆう,  
あさぬま かい, いながき さとし, くぼた よしひ  
ろ, つじ えつし, すがぬま さとし, かただ なお  
のぶ

## 1. 緒言

ゼオライトの骨格構造は現在 253 種類の骨格構造が存在する。しかし、その中でも産業上有用な骨格構造は限られており、新たな可能性を持つ新規骨格は常に求められている。最近、我々は新規な骨格構造である YFI 型のゼオライト YNU-5 の合成に成功した<sup>1)</sup>。

YFI は、2 次元の 12 員環マイクロ孔と 1 次元の 8 員環マイクロ孔が交差した 3 次元細孔と、独立した 1 次元 8 員環マイクロ孔から成る細孔構造を有する。YNU-5 は 12 員環細孔側から接近可能な強い酸点を有していることが、ごく最近明らかとなった<sup>2)</sup>。本研究では、YNU-5 を触媒として dimethyl ether-to-olefin (DTO) 反応および ethylene-to-propylene (ETP) 反応に適用しその触媒性能を評価した。

## 2. 実験

既報<sup>1,3)</sup>に基づき、YNU-5 を合成した。NH<sub>4</sub><sup>+</sup>型へのイオン交換は硝酸アンモニウム水溶液を用いて行った。合成した YNU-5 を parent 体として、濃度 0.5–13.4 mol/L の硝酸を用いて還流条件で 24 時間、硝酸処理を行った。調製した試料は粉末 XRD, ICP-AES などの手法を用いて分析した。触媒反応に用いる試料は 400 kg/cm<sup>2</sup> で加圧成形したものを 500–600 μm に整粒した。DTO および ETP 反応は固定床流通式反応装置で行った。石英管に触媒 100 mg を充填し、空気流通下 550°C で 1 時間前処理を行った（この前処理により、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-YNU-5 は H<sup>+</sup>-YNU-5 となる）。キャリアガスとして He または 1%CH<sub>4</sub>/He を用い、反応温度を 400°C に設定し、得られた生成物を GC (FID) で分析した。DTO 反応では W/F 値が 20 g-cat·h/mol となるようにジメチルエーテル (DME) の流量を設定し、ETP 反応では W/F 値が 16.5 g-cat·h/mol となるようにエチレンの流量を設定した。また、反応後の触媒の析出炭素量は TG-DTA により見積もった。

## 3. 結果と考察

粉末 XRD パターンより YFI が単相で得られたことを確認した。また、イオン交換処理および酸処理を施しても結晶構造が保たれた。

YNU-5 を触媒として用いた DTO 反応および ETP 反応の結果を Table 1 および Fig. 1 に示す。DTO 反応においては parent YNU-5 (Si/Al = 9.4) は高い初期転化率を示し、高度に脱 Al した YNU-5 (Si/Al = 287) であっても、parent 体と同様に高い転化率を示した。一方で ETP 反応においては parent YNU-5 (Si/Al = 9.8) では 71% と高い初期転化率を示したが、脱 Al した YNU-5 (Si/Al = 31 および 60) は初期転化率が parent YNU-5 (Si/Al = 9.8) と比較して大きく低下した。ETP 反応では反応の進行に強い酸点が必要であることから、脱 Al によって強い酸点が減少し、触媒活性が低下したものと考えられる。

ETP 反応の転化率と生成物分布 (Fig. 1) に注目すると、H<sup>+</sup>-YNU-5 (Si/Al = 9.8) は時間経過に伴い急激に失活した。適度に脱 Al した deAl-YNU-5 (Si/Al = 31) では、初期の転化率こそ低いものの失活が抑制され、time on stream (TOS) = 0.5 min の時点で高いオレフィンの選択率が得られた。これは酸点となる Al の含有量の減少により逐次反応が抑制され、炭素析出が抑えられたためと考えられる。H<sup>+</sup>-YNU-5 (Si/Al = 9.8) および deAl-YNU-5 (Si/Al = 31) では TOS = 0.5 min の時点では C<sub>4</sub> paraffin 成分の選択率が高いのに対して、TOS を延ばすとプロピレン選択率が高くなった。炭素析出により YNU-5 のマイクロ孔が狭まったことが、プロピレンの選択率向上の一因と考えられる。

Table 1 Conversion in DTO and ETP reactions

reaction	catalyst	Si/Al	TOS (min)	conversion (%)
DTO	H <sup>+</sup> -YNU-5	9.4	5.0	99
	deAl-YNU-5	55	5.0	97
	deAl-YNU-5	287	5.0	80
ETP	H <sup>+</sup> -YNU-5	9.8	0.5	71
	deAl-YNU-5	31	0.5	17
	deAl-YNU-5	60	0.5	6

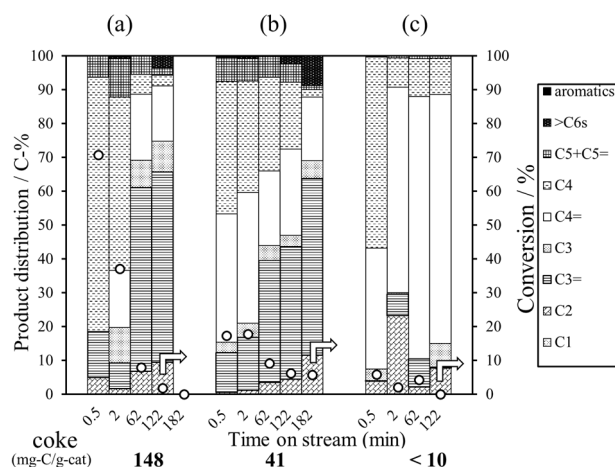


Fig. 1 Conversion and product distribution in ETP reaction at 400°C over (a) H<sup>+</sup>-YNU-5 (Si/Al = 9.8), (b) deAl-YNU-5 (Si/Al = 31), and (c) deAl-YNU-5 (Si/Al = 60).

- 1) N. Nakazawa *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 7989 (2017)
- 2) 福井ら, 第 36 回ゼオライト研究発表会予稿集, B17 (2020)
- 3) N. Nakazawa *et al.*, *Microporous Mesoporous Mater.*, **280**, 66 (2019)

\*窪田 好浩 e-mail: kubota-yoshihiro-sr@ynu.ac.jp

すぎもと りょうた, あさぬま かい, いながき さとし, くぼた よしひろ

## 1. 緒言

固体酸触媒として古くから用いられているゼオライトだが、その触媒作用の全貌に関しては、未だ不明な点が多々残っている。それは、「酸性質」に関しても決して例外ではなく、従来の酸性質評価方法で評価した結果と実際の触媒反応結果から推測される酸性質との間には、相関が得られない場合があることが報告されている<sup>1)</sup>。その他にも、ゼオライトを用いた酸触媒反応中には、格子の酸素が協奏的に反応に関与していたり<sup>2)</sup>、細孔空間が発現する **Confinement effect** により、反応中間体が安定化したり<sup>3)</sup>など、様々な触媒作用が関与していると考えられる。つまり、「酸触媒反応」とは言え、その触媒活性は酸性質にのみ依存する訳ではなく、実際にはゼオライトの持つ様々な触媒作用が協奏的に働くことで、特異的な酸触媒特性を示していると言える。そこで本研究では、in-situ 赤外分光 (IR) 法を用いることで、ゼオライトの触媒作用に関わる種々の触媒特性評価を行った。アルミノシリケート型ゼオライトが発現するブレンステッド酸性質は、Si 原子と Al 原子との間の架橋水酸基に起因する。そして、この酸性水酸基は、IR スペクトル中に OH 伸縮振動として明確に観測される。そのため、吸着分子と酸点とが相互作用を起こす際、両方の様子をスペクトルとして同時に可視化することができる。したがって、IR を用いたゼオライトのキャラクタリゼーションは古くから盛んに行われてきた。本研究では、in-situ 測定による高温での酸性質やプロトン体のゼオライトが持つ格子酸素の塩基性の評価を行い、ゼオライト触媒機能の全貌解明に向けて、ゼオライトの持つ様々な触媒特性についての検討を行った。

## 2. 実験方法

サンプル 30–50 mg を自立ディスクへと成型し、閉鎖循環系へと接続された石英製の温度可変 IR セル内に設置した。IR スペクトルの測定は、773 K で 1 時間サンプルの真空排気前処理を行った後に行っている。プローブ分子の導入も閉鎖循環系内で行った。

## 3. 結果と考察

はじめに、高温での酸性質について検討するため、測定温度を変化させた時のゼオライト酸性水酸基の IR スペクトルに着目した。Fig. 1 には、ZSM-5 の IR スペクトルの温度変化を示した。373 K から 773 K まで測定温度を上昇させていくと、酸性水酸基に由来する OH 伸縮振動 ( $3609\text{ cm}^{-1}$ )

の積分強度の減少と、ピーク波数の低波数シフトが観られた。また、これらの現象は温度に対して可変であり、373 K 以下ではほとんど変化しないことが確認できた。そこで、まずは積分強度の減少に着目してみると、この現象は、酸性水酸基の解離によって説明することができる。OH 伸縮振動の減少が酸性水酸基の解離によるものだと仮定すると、Fig. 2 のような酸性水酸基が結合を持った状態と解離した状態の平衡状態が存在すると考えられる。また、酸性水酸基の積分強度を定量的に取り扱うことで、van't Hoff の式を用いて酸性水酸基の解離エンタルピー ( $\Delta H$ ) を算出することができる。実際に、ZSM-5 以外のゼオライトでも同様の傾向が観られ、**MOR** や **CHA** などのその他の骨格構造と解離エンタルピーを比較すると、骨格構造が異なることで、解離エンタルピーの値も異なることが明らかとなった。今回の場合、解離エンタルピーの値が小さい程、酸性水酸基が解離しやすいことを意味するため、高温におけるゼオライトの酸強度の 1 つの指標として本手法が有効であることが示された。また、興味深いことに、解離エンタルピーの値は、同一のゼオライトでも温度領域によって異なることも明らかとなった。これは、同じゼオライトでも酸性水酸基の解離挙動が温度によって異なることを意味しており、従来の低温での酸性質評価と高温領域での酸性質との相関が得られない原因の 1 つであると考えられる。

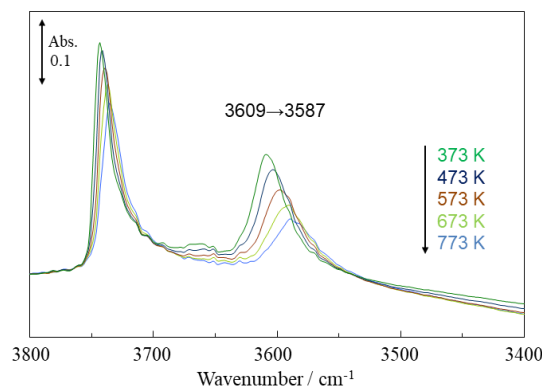


Fig. 1 IR spectra of ZSM-5 at various temperatures above 373 K.

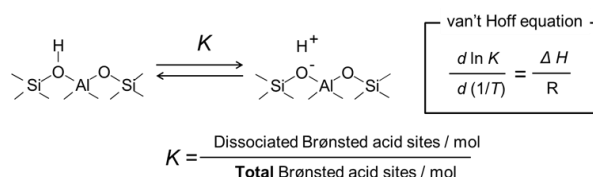
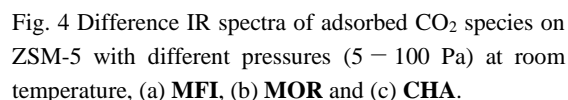
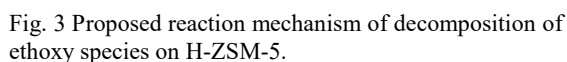


Fig. 2 Equilibrium between undissociated and dissociated states of acidic OH groups on zeolite.



高温での酸性質や酸性水酸基の解離挙動について検討する中で、ゼオライトの格子酸素は等価ではないことが明らかとなった。また、先行研究では、ゼオライトの格子酸素が塩基点として協奏的に反応に関与していることも示唆されている (Fig. 3)。これらのことを踏まえ、プロトン体のゼオライトの格子酸素は塩基性を帯びているのではないかとの仮説を立てた。実際に、格子酸素の塩基性を証明するため、様々なプローブ分子を試行錯誤した結果、 $\text{CO}_2$  がゼオライト格子酸素の塩基性質を評価できるプローブ分子であることを見出した。Fig. 4 には、**MFI**、**MOR**、**CHA** 型のゼオライトに  $\text{CO}_2$  を吸着させた際の IR 差スペクトルを示した。



全てのゼオライトにおいて  $\text{C}=\text{O}$  伸縮振動領域に複数のピークが観測された。これらのピークは気相分子の  $\text{CO}_2$  ( $2349\text{ cm}^{-1}$ ) に比べシフトしていることから、ゼオライト上への吸着によって相互作用を受けた  $\text{CO}_2$  分子に由来していることがわかる。また、この時ゼオライト上の酸性水酸基の  $\text{OH}$  伸縮振動には変化が観られなかったことから、これらの吸着  $\text{CO}_2$  のピークはゼオライト酸性水酸基とは相互作用を持っていないことが明らかとなった。その後、さらに導入圧力を上げていくと、全てのサンプルにおいて、 $2349\text{ cm}^{-1}$  にピークが観測された。この時、ゼオライト酸性水酸基の減少ピークと、水素結合性の増加ピークが同時に観測されたため、 $2349\text{ cm}^{-1}$  のピークはゼオライト酸性水酸基と水素結合した  $\text{CO}_2$  であることがわかった。したがって、低圧時に観測されている  $2369\text{--}2354\text{ cm}^{-1}$  付近のピークは、ゼオライトの格子酸素上に吸着した分子状吸着  $\text{CO}_2$  であると考えられる。また、その本数や波数が各ゼオライトにより大きく異なっていることが明らかとなった。また、格子酸素上の  $\text{CO}_2$  のピークの本数はゼオライトの持つ T サイトの種類が多いほど多く、T サイトの種類が少ない SSZ-13 では、ほぼ 1 種類のピークのみが観測された。これらの結果から、ゼオライト上にはその骨格構造によって異なる環境の格子塩基点が存在していることが明らかとなった。

これらの結果を踏まえ、発表ではゼオライト格子酸素の塩基性とゼオライト酸性質の関係性について議論した結果についても報告する。

- 1) P. Saw *et al.*, *J. Phys. Chem.*, 99, 13763 (1995).
- 2) J. N. Kondo *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.*, 6, 2243 (2015).
- 3) M. Boronat *et al.*, *ACS Catal.*, 9, 1539 (2019).

○おおすがりょうた・よこいとしゆきの  
のむらじゅんこ

# 固相イオン交換法により調製された Rh(II) 担持ゼオライト触媒 のメタン部分酸化反応特性

(名大院工<sup>A</sup>・京都大 ESICB<sup>B</sup>)○堀江瑞希<sup>A</sup>・織田晃<sup>A,B</sup>・青野康志郎<sup>A</sup>・沢邊恭一<sup>A</sup>・薩摩篤<sup>A,B\*</sup>

## 1. 緒言

埋蔵量が豊富なメタンを化学的に付加価値の高い部分酸化物へ一段階で変換する触媒の開発が盛んに行われている。近年, Rh 担持ゼオライトが O<sub>2</sub> と CO を含む反応系において, メタンの酢酸への変換に対し高い活性を示す触媒として報告された。<sup>[1]-[3]</sup> これらの報告では, ゼオライトのイオン交換サイト上に形成する単核 Rh<sup>+</sup>種が活性サイトとして提案されている。しかし, ゼオライト細孔内の Rh 種は様々な状態で存在し得ることが知られており, イオン交換法や反応条件の最適化により, 新たな反応場創出の可能性はある。

本研究では, 既報では十分に検討されていない固相イオン交換法によって調製された Rh ゼオライトのメタン部分酸化反応に対する触媒活性を評価した。また固相イオン交換法によって創り出される反応場を, CO を分子プローブとした IR 測定 (CO-IR) により解析した。

## 2. 実験

**触媒調製**: NH<sub>4</sub>-MFI (東ソー社製) を 600°C で大気焼成し, H-MFI を得た。これと RhCl<sub>3</sub>・3H<sub>2</sub>O を乳鉢で混合し, 500°C N<sub>2</sub> 雰囲気下で焼成した。この試料を 80°C で洗浄し, 一晩乾燥し, Rh-MFI を得た。この方法で Si/Al および Rh/Al が異なる Rh-MFI を調製した。

**CO-IR**: 10%O<sub>2</sub>-Ar ガス流通下, 400°C で処理を行った後, 300°C に降温し, 4000 ppm CO-Ar ガスにさらし, IR 測定を行った。バックグラウンドには CO 処理前の試料の IR スペクトルを用いた。

**活性試験**: 未焼成の試料 10 mg と H<sub>2</sub>O 10 mL, 攪拌子を耐圧管に入れ, CH<sub>4</sub> 20~30 bar, CO 4~5 bar, O<sub>2</sub> 2 bar を充填した。その後, 150°C のオイルバス内で 1500 rpm で攪拌しながら 1 h 反応させた。反応後, 系中の溶液を一部抽出し, <sup>1</sup>H NMR 測定により液体生成物の定量定性を行った。

## 3. 結果と考察

異なる Si/Al を有する MFI に Rh/Al=1.0 の割合で Rh を固相イオン交換し, それらについて CO-IR 測定を行った (Fig. 1a)。2046 cm<sup>-1</sup> と 2111 cm<sup>-1</sup> 付近に観測されたバンドは, 既報より Rh<sup>+</sup>-(CO)<sub>2</sub> に由来するバンドに帰属される。一方, 2104 cm<sup>-1</sup> と 2146 cm<sup>-1</sup> 付近に観測されたバンドは既報では観測されていない。Rh<sup>+</sup>由来のバンドに比べ, 高エネルギー側に観測されることから Rh<sup>2+</sup>-(CO)<sub>2</sub> に由来するバンドであると考えられる。この帰属は DFT 計算からも支持された。また Si/Al = 11.9 を有する MFI について, 低 Rh 担持量領域においても Rh<sup>+</sup>-(CO)<sub>2</sub> と Rh<sup>2+</sup>-(CO)<sub>2</sub> に

由来するバンドが観測された (Fig. 1b)。これらの結果は, 固相イオン交換法を用いることで, 既報とは異なる状態で Rh イオンをゼオライト細孔内に導入できることを意味する。

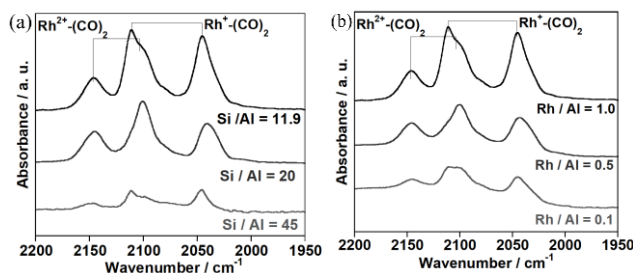


Fig. 1. (a) Si/Al, (b) Rh/Al が異なる Rh-MFI の CO-IR スペクトル。

様々な組成を有する Rh-MFI を固相イオン交換法で調製し, 触媒活性スクリーニングを行った結果, Si/Al = 20, Rh/Al = 0.1 の試料で高い活性が見出された (Fig. 2)。この試料は低い O<sub>2</sub> 圧領域 (< 2.1 bar) で酢酸生成に対して高い活性を示した。更に, CO 圧を 4 bar から 5 bar にすると酢酸選択性が向上した。これは既報の O<sub>2</sub>, CO 圧依存性とは異なる傾向である。このことから, 固相イオン交換法によって既報とは異なった反応場が創出されたと解釈できる。

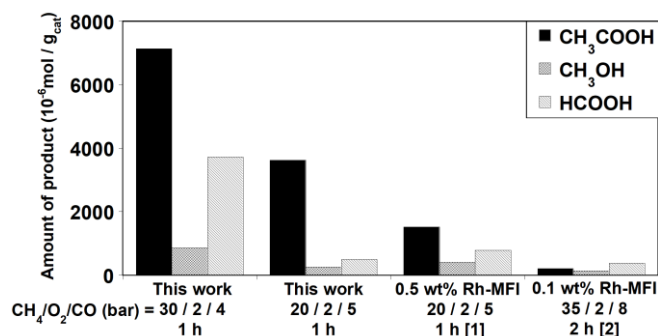


Fig. 2. メタン酸化反応における先行研究との比較。

- [1] J. Shan *et al.*, *Nature*, **2017**, 551, 605.  
[2] Y. Tang *et al.*, *Nat. Commun.*, **2018**, 9, 1  
[3] T. Moteki *et al.*, *ChemCatChem*, **2020**, 12, 2957

\*薩摩篤 Email: satsuma@chembio.nagoya-u.ac.jp

ほりえみずき・おだあきら・あおのこうしろう・さわべきょういち・さつまあつし

# B21 液相メタン部分酸化反応を高効率で引き起こす Fe-zeolite の設計

(名大院工<sup>A</sup>・広島大<sup>B</sup>・京都大 ESICB<sup>C</sup>)

○青野康志郎<sup>A</sup>・村田和優<sup>A</sup>・津野地直<sup>B</sup>・織田晃<sup>A,C</sup>・薩摩篤<sup>A,C\*</sup>

## 1. 緒言

埋蔵量が豊富で安価なメタンを、付加価値の高いメタノールやギ酸などへ低コスト且つ高効率で変換する技術が求められている。2012 年、過酸化水素を酸化剤として用いた Fe-zeolite での液相メタン部分酸化反応が報告された。<sup>[1]</sup> この反応系は、室温近傍でも触媒反応が進行する唯一の系であり、現在でも多くの研究がなされている。<sup>[2]</sup>

活性点としてのイオン交換金属種は骨格 Al サイトによって安定化される。気相系では、活性点は特異な Al 配置によって形成されると考えられてきた。<sup>[3]</sup> しかし、液相系でのメタン部分酸化触媒反応における Al 配置の役割に関して言及された例はほとんどない。

本研究では、Fe-zeolite を用いた液相メタン部分酸化反応において、Al 配置の違いが及ぼす影響を調べ、高効率でメタンを部分酸化する Fe-zeolite の設計を目指した。

## 2. 実験

**触媒調製:** 既報<sup>[4]</sup>に従って、無機、有機構造規定剤として Na<sup>+</sup>, TPA<sup>+</sup> を用い、Al 配置が異なる MFI (Si/Al = 23.4, 25.8) を合成した。合成後、NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 前駆体溶液を用いて NH<sub>4</sub><sup>+</sup> イオン交換を行った。なお、TPA<sup>+</sup> のみを用いて合成した試料を [TPA]-MFI、Na<sup>+</sup> と TPA<sup>+</sup> を用いて合成した試料を [TPA, Na]-MFI と表記する。

TOSOH 社の MFI (Si/Al = 22.0)、及び上記方法で合成した MFI を、FeSO<sub>4</sub>・7H<sub>2</sub>O とアスコルビン酸の混合溶液に 80 °C で分散させ、Fe イオン交換を施した。その後室温で洗浄、真空乾燥させ、Fe-zeolite を得た。

**活性試験:** 500 °C で 3 時間の水素還元処理をした試料 27 mg と 0.5 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 10 mL、攪拌子を耐圧管に加え、CH<sub>4</sub> 30 bar を充填した。その後、1500 rpm で攪拌しながら 50 °C で 30 分間反応させた。反応後、<sup>1</sup>H NMR 測定を行い、部分酸化生成物である MeOH, MeOOH, HCHO, HCOOH の生成量を分析し、その総和 [mmol/(g<sub>cat</sub>・h)] を触媒活性として評価した。

## 3. 結果と考察

各試料について、イオン交換回数に対する Fe 担持量のプロットを Fig. 1 に示す。ここでは、イオン交換 1 回につき、0.1 M の Fe 前駆体溶液で 1 時間のイオン交換を施している。いずれの試料でも 10 回のイオン交換で Fe 担持量が飽和した。また、[TPA]-MFI のみ、イオン交換効率が著しく高く、1 回のイオン交換 (図中の○) でその他の試料の飽和 Fe 担持量と同程度交換され、[TPA]-MFI の飽和 Fe 担持量はその他の試料の約 2.5 倍高かった。

これらの結果は、[TPA]-MFI とその他の試料で Al 配置が異なることを支持している。

Al 配置が触媒活性に及ぼす影響を調べるため、Al 配置が異なる試料に対して、Fe 担持量を変化させ触媒活性を評価した (Fig. 2)。[TPA]-MFI は、1 回のイオン交換 (図中の○) で既報の最高値<sup>[2]</sup>に匹敵する触媒活性 53.6 mmol/(g<sub>cat</sub>・h) を示した。これは [TPA]-MFI が活性点を高効率で形成できることを意味する。また、各試料において、0.5 wt% 以下の領域では、Fe 担持量の増加に伴い触媒活性が単調に増加した。同領域において [TPA, Na]-MFI と [TPA]-MFI の触媒活性を比較すると、ほぼ同一の Fe 担持量-触媒活性相関を示すことが分かった。これは触媒活性が Al 配置の影響をほとんど受けず、Fe 担持量によって制御されることを意味する。以上の結果から、同程度の Si/Al を持つゼオライトにおいて、高機能性 Fe-zeolite の設計には Fe 担持量の制御が重要であることが分かった。

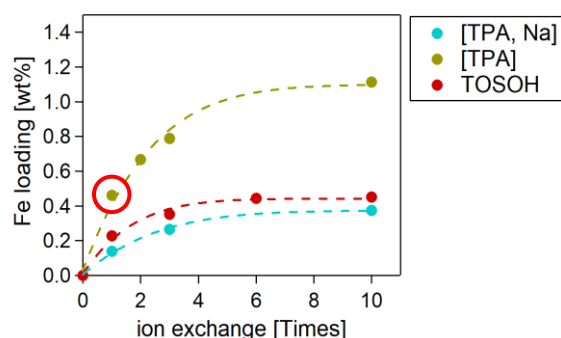


Fig. 1. 各試料のイオン交換回数毎の Fe 担持量。

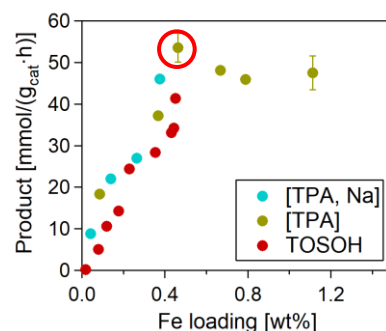


Fig. 2. 各試料の触媒活性。

[1] C. Hammond et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51, 5129.

[2] M. Shahami et al. *Catal. Sci. Technol.*, **2019**, 9, 2945.

[3] M. L. Bols et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, 140, 12021.

[4] T. Yokoi et al., *J. Phys. Chem. C*, **2015**, 119, 15303.

\*薩摩篤 Email: satsuma@chembio.nagoya-u.ac.jp

あおのこうろう・むらたかずまさ・つのじなお・おだあきら・さつまあつし



(鳥取大工) ○坪川翔・中村浩史郎・辻悦司・菅沼学史・片田直伸

## 1. 緒言

シェールガス革命以降、非在来型天然ガスの供給量が増加しており、天然ガス成分の化学製品への転換技術が求められている。天然ガスに含まれているエタンはエチレンへの脱水素を経て化学製品へと変換することができるが、多段プロセスのためエネルギー消費が大きい。我々は Co/MFI ゼオライトを触媒とするメタンによるベンゼンのメチル化法<sup>1)</sup>、続いて Pb/MFI ゼオライトを触媒とするエタンによるベンゼンのエチル化を見出した<sup>2)</sup>。そこでエタンによるトルエンのエチル化を試み、ベンゼンの反応と比較した。

## 2. 実験

Pb/MFI (Pb/Al モル比 = 0.48) は  $\text{NH}_4\text{-MFI}$  [ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 22$ ] と硝酸鉛 [ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ] を用いてイオン交換法により調製した。反応は固定床流通式で行った。触媒 0.300 g を内径 10 mm の反応管に詰め、窒素流 ( $1.23 \text{ mmol min}^{-1}$ ) 中  $550^\circ\text{C}$  で 1 h 前処理を行い、 $525^\circ\text{C}$  でベンゼン (2.7 kPa) またはトルエン (0.75 kPa) 蒸気を含むエタン ( $1.23 \text{ mmol min}^{-1}$ ) 混合気体 (全圧は大気圧) の流通を開始した。出口気体をサンプリングループから六方コックを用いてガスクロマトグラフに注入し定量した。

## 3. 結果と考察

Fig. 1 (上) に示すように、Pb/MFI を触媒として  $525^\circ\text{C}$  でエタンとベンゼンを流通させるとエチルベンゼンおよび水素化されたスチレンが生成し、これらの生成速度は緩やかに低下した。<C5 炭化水素とトルエンはベンゼンの水素化分解 (エタンは単なる水素源) によって生成され、一方、ナフタレンはエチルベンゼンのさらなるエチル化による  $\alpha$ -ジエチルベンゼンを経由してできたと推測される。水素化分解の速度の低下は速く、目的反応 (エタンによるベンゼンエチル化) とは異なる活性点で進んだことが示唆される。物質収支は高かった。

エタンとトルエンの反応 (Fig. 1, 下) ではエチル化速度 (エチルトルエン・ビニルトルエンの生成速度の合計) はベンゼンのエチル化速度より低かった。ベンゼン環の水素化分解でできたとされる <C5 炭化水素に加え、ベンゼンが比較的多く生成し、また物質収支が低く、これはトルエンのメチル基部分が炭素質などに変わったためと推測される。ベンゼンのエチル化生成物 (エチルベンゼン、スチレン、ナフタレン) も比較的多く、これはトルエンよりベンゼンの方がエチル化されやすいため、副生したベンゼンが優先してエチル化されたためと考えられる。

Brønsted 酸を触媒とするアルコールなどのアルキル化剤によるアルキル化では、ベンゼンより電子供与基を有するトルエンの方が反応性が高い。しかし今回はトルエンの方が反応性が低く、副反応をより速く起こす傾向にあった。Co/MFI 上のメタンによるベンゼンメチル化ではベンゼンが Co に吸着した錯体がメタン活性化の活性種として働くことがわかっており<sup>4)</sup>、Pb/MFI 上でのエチル化においても芳香族が吸着した錯体を活性種とする、Brønsted 酸機構とは異なる機構で進行したと推測される。

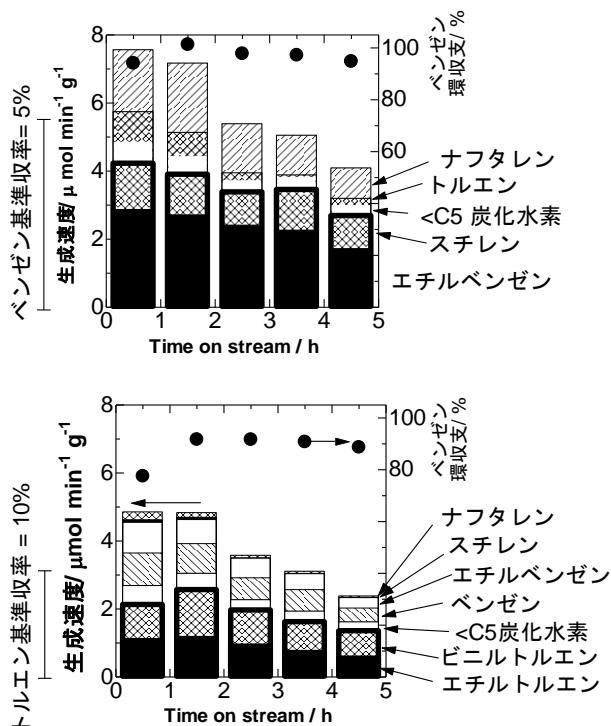


Fig. 1 Pb/MFI 上での (上) エタン+ベンゼン, (下) エタン+トルエン反応速度の経時変化

本研究の一部は JST CREST JPMJCR17P1 の支援を受けた。

- 1) K. Nakamura et al., *ChemCatChem*, **10**, 3806 (2018)
- 2) 中村ら, 第 124 回触媒討論会, 3J16 (2019)
- 3) T. Sano et al., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **29**, 257 (1986)
- 4) 未発表

\*片田直伸, katada@tottori-u.ac.jp

つばかわかける・なかむらこうしろう・つじえつし・すがぬまさとし・かただなおのぶ



(大阪大院工<sup>A</sup>・京都大触媒電池<sup>B</sup>・JST さきがけ<sup>C</sup>)  
○山崎友香理<sup>A</sup>・桑原泰隆<sup>A,B,C</sup>・森浩亮<sup>A,B</sup>・山下弘巳<sup>A,B\*</sup>

## 1. 緒言

表面プラズモン共鳴(SPR)は金属ナノ粒子表面上の電荷密度が局所的に変化する現象であり、Au、Ag、Cuなどで報告されている。SPRを利用した可視光応答型光触媒の研究は盛んに行われており、特に機能性担体とプラズモンナノ粒子を複合化することでSPRを効率良く利用することのできる複合型触媒の開発が注目を浴びている。本研究では、多孔質シリカがもたらす機能性担体としての有用性に着目した。階層的に配列したマクロポーラスシリカは物質移動効率を向上させ、さらに光散乱特性を示すことが報告されている。また、規則的に配向したメソポーラス構造は優れた物質拡散性と高い比表面積を有することから、触媒担体として多用されている。さらに、マクロ孔とメソ孔の両方から構成されるマクロメソポーラス構造は光散乱特性、高い物質移動効率、高比表面積を有することが期待できる。そこで本研究では、マクロメソポーラスシリカ(MMS、Figure 1 (A))、マクロポーラスシリカ(Macro)、メソポーラスシリカ(Meso)、細孔を持たないシリカ(SiO<sub>2</sub>)を調製し、これらの担体の構造の違いがAgナノ粒子(Ag NPs)のSPRによる触媒活性に及ぼす影響を調査した。

## 2. 実験

担体として用いた多孔質シリカは既報に従い、マクロ孔とメソ孔のテンプレートとしてそれぞれポリメタクリル酸メチルコロイド結晶(PMMA)とトリメチルスチアリルアンモニウムクロリド(CTAC)を用いて調製した<sup>2)</sup>。その後、調製したシリカ担体をAgNO<sub>3</sub>、1-ヘキサノール、ラウリン酸ナトリウムと混合し、マイクロ波を照射してAgをアルコール還元した。調製した触媒のキャラクタリゼーションはFE-SEM、TEM、XRD、N<sub>2</sub>吸脱着測定を用いて行った。触媒活性は暗所、および可視光照射下でNaBH<sub>4</sub>を還元剤とした4-ニトロフェノールの還元反応によって評価した。

## 3. 結果と考察

FE-SEM観察とN<sub>2</sub>吸脱着測定より、PMMAとCTACはそれぞれ直径約300 nmのマクロ孔と約2-3 nmのメソ孔を形成するテンプレートであり、MMSが最も高い比表面積を持つことが分かった(Figure 1 (B))。UV-vis-NIR拡散反射スペクトル測定の結果、MMS及びMacroでは700 nm以上の長波長領域の光の散乱が確認された。以上の結果より、MMSはマクロポーラス構造による光散乱特性と、メソ孔の付与による高い比表面積を有することから、プラズモン

触媒の担体として有望であると考えられる。

マイクロ波照射によるアルコール還元法を用いて、調製した4種類のシリカ担体にAgを担持した結果、MMSとMacroではAg NPsがマクロ孔内に高分散に析出し、Ag/MesoとAg/SiO<sub>2</sub>では外表面に担持されていることが分かった。UV-vis 拡散反射スペクトル測定から、いずれの担体を用いた場合にもAg NPsのSPRに由来する光吸収が確認された。

調製したAg/シリカ複合型触媒を用いてNaBH<sub>4</sub>を還元剤とした4-ニトロフェノールの還元反応を行った結果、暗所下、可視光照射下ともにAg/MMSが最も高い活性を示した(Figure 1 (C))。マクロメソポーラス構造が有する光散乱特性と基質拡散性は触媒活性を向上させることが示唆された。

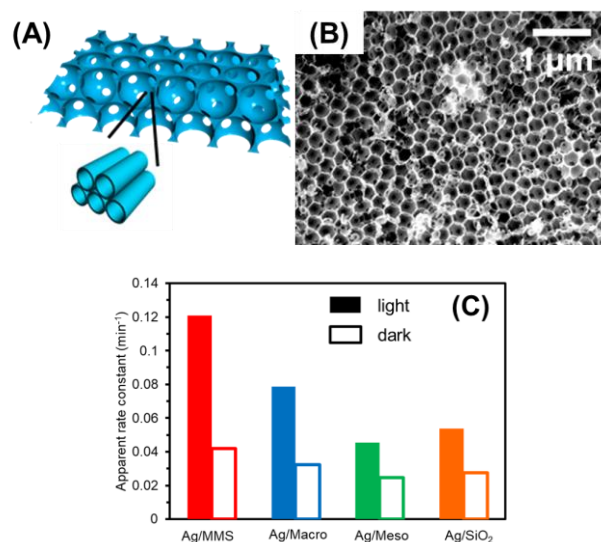


Figure 1 (A) Illustration of MMS, (B) FE-SEM image of MMS, and (C) the apparent rate constant of 4-NP reduction over Ag/MMS, Ag/Macro, Ag/Meso, and Ag/SiO<sub>2</sub> under the dark condition and light irradiation.

## 参考文献

- 1) H. Yamashita, K. Mori, Y. Kuwahara, T. Kamegawa, M. Wen, P. Verma, M. Che, *Chem. Soc. Rev.* 47, 8072 (2018)
- 2) T. Kamegawa, Y. Ishiguro, H. Seto, H. Yamashita, *J. Mater. Chem. A*, 3, 2323 (2015)

\*山下弘巳 Tel: 06-6879-7457、Fax: 06-6105-5029

E-mail: yamashita@mat.eng.osaka-u.ac.jp

やまざきゆかり・くわはらやすたか・もりこうすけ・やましたひろみ

(東大院工<sup>A</sup>・東大生研<sup>B</sup>) ○河野愛紗<sup>A</sup>・茂木堯彦<sup>B</sup>・小倉 賢<sup>\*B</sup>

## 1. 緒言

ゼオライトやメソポーラスシリカを窒化して骨格内酸素を窒素に置換すると、固体塩基触媒として用いることができる。これは導入された窒素の非共有電子対が塩基点として作用するためである<sup>[1]</sup>。窒化シリカは高活性ではあるが加水分解されやすいうえ、合成には有毒なアンモニアガスを高濃度かつ高温で使う必要であるという欠点がある。

カーボンナイトライドも窒化シリカと同様に、ドーブされた窒素原子が活性点となる固体塩基触媒である。合成の際にメソポーラスシリカ等のテンプレートを使用することで、多孔質カーボンナイトライドを得ることができる<sup>[2]</sup>。カーボンナイトライドは窒化シリカより耐水性に優れるため、脱水縮合や水溶媒中でも安定性の高い触媒となることが期待される。

本研究では、窒化メソポーラスシリカおよび多孔質カーボンナイトライドに含まれる窒素の塩基性触媒活性を比較した。

## 2. 実験

合成した SBA-15 をアンモニアガス流通下で 973–1173 K に加熱することによってシリカ骨格内に窒素原子を導入した NSBA-15-X(X:窒化温度)を得た<sup>[1]</sup>。

SBA-15 の細孔内で、同モル量の四塩化炭素とエチレンジアミンを 363 K で 6 時間加熱攪拌し重合させた。得られた試料を窒素流通下で 673–873 K で 5 時間加熱し炭素化させた後、5 wt% のフッ酸でテンプレートを除去し多孔質カーボンナイトライド PCN-X(X:炭素化温度)を得た<sup>[2]</sup>。

塩基触媒特性評価には Knoevenagel 縮合を用いた。トルエン溶媒を用いて、ベンズアルデヒド、シアノ酢酸エチルを 1 mmol ずつ混合し触媒 10 mg を加えた。溶液を 333 K で 3 時間加熱攪拌し、GC にて定量分析した。

## 3. 結果と考察

元素分析によって各試料の窒素含有量を測定した。NSBA-15 系の窒素含有量は NSBA-15-973 が 7.86 wt%、NSBA-15-1073 が 13.1 wt%、NSBA-15-1173 が 18.2 wt% であり、高温で窒化するほど窒素原子が多く導入される傾向が見られた。一方、PCN 系の窒素含有量は PCN-673 が 22.0 wt%、PCN-773 が 26.1 wt%、PCN-873 が 19.7 wt% と

なった。これは低温では炭素化が不完全なため、未反応のまま残っていたエチレンジアミンがテンプレート除去と同時に溶出し、高温では PCN 中の窒素が分解されるためと考えられる。

合成した PCN-873 の XPS スペクトル (N1s 軌道) を Figure 1 に示す。ピークには 2 つの山が存在し、398 eV 付近のピークはピリジンなどの六員環に含まれる窒素 (C=N-C)、400 eV 付近のピークはアミンに由来するものと考えられる<sup>[2]</sup>。

各試料の窒素含有量と Knoevenagel 縮合における 3 時間後の目的生成物の収率の関係を Figure 2 に示す。NSBA-15 系と比べ、PCN 系の生成物収率は 1/10 以下であった。炭素と結合した窒素はケイ素と結合した窒素と比べて触媒活性が低い可能性が考えられる。

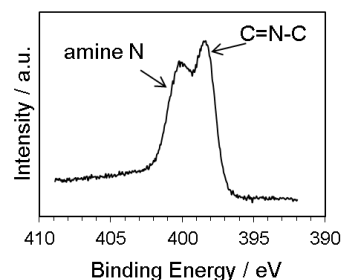


Figure 1 PCN-873 の N1s 軌道の XPS スペクトル。

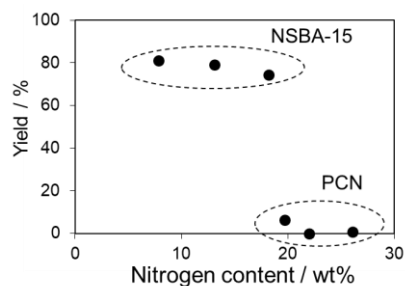


Figure 2 NSBA-15 と PCN の生成物収率比較。

## 引用文献

[1] T. Hasegawa *et al.*, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2010**, 132(1-2), 290.

[2] A. Vinu, *Adv. Funct. Mater.*, **2008**, 18(5), 816.

\*小倉 賢, oguram@iis.u-tokyo.ac.jp

かわのあいさ、もてきたかひこ、おぐらまさる

# PdAg Nanoparticles and Amino Polymer Confined within Mesoporous Hollow Carbon Spheres as an Efficient Catalyst for Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to Formate

(Osaka Univ.<sup>A</sup> • ESICB, Kyoto Univ.<sup>B</sup> • JST PRESTO<sup>C</sup> • Sorbonne Univ.<sup>D</sup>)

○Guoxiang Yang<sup>A</sup> • Yasutaka Kuwahara<sup>A,B,C</sup> • Shinya Masuda<sup>A</sup> •

Kohsuke Mori<sup>A,B</sup> • Catherine Louis<sup>D</sup> • Hiromi Yamashita<sup>A,B\*</sup>

## 1. Introduction

The greenhouse effect is now a global widespread concern. The chemical conversion of CO<sub>2</sub> to beneficial compounds has attracted great interest. Formate is considered as a promising hydrogen storage material because its hydrogen storage capacity is high (53 g L<sup>-1</sup>). Thus, the CO<sub>2</sub> hydrogenation catalyst is used to generate formate, which must be studied to ensure effective CO<sub>2</sub> utilization and achieve economically viable CO<sub>2</sub>-mediated hydrogen cycles. Recently, palladium (Pd) based heterogeneous catalysts are highly active for the synthesis of formate from CO<sub>2</sub>.<sup>1</sup> However, the activity of these metal nanoparticles (NPs) gradually decreases because of easy agglomeration and loss. An effective method is to use an ideal carrier (inorganic carrier or organic blocking agent) to stabilize highly dispersed metal NPs to solve these problems. Mesoporous hollow carbon spheres (MHCS) is one of the most ideal carriers for immobilizing metal NPs by providing excellent stability.<sup>2</sup>

## 2. Experimental

The MHCS were synthesized through an *in situ* free assembly method. SiO<sub>2</sub>@RF core-shell structure material was first synthesized by using tetrapropyl orthosilicate as a silica source for SiO<sub>2</sub> particles and resorcinol and formaldehyde as carbon sources. After pyrolysis to carbonize the organics and etching in NaOH to remove the SiO<sub>2</sub> template, the hollow structured MHCSs were obtained. Then amino-polymer dispersed in MHCSs (P@MHCS) were synthesized through polymerization of ethylene diamine and carbon tetrachloride. Pd<sup>2+</sup> and Ag<sup>+</sup> metal ions were bound through the amino-polymer dots. They were reduced by NaBH<sub>4</sub> to form PdAg-P@MHCS.

## 3. Results and Discussion

Fig. 1 shows that NPs are encapsulated into the hollow cavities and carbon wall. EDS mapping analysis displays that the N atoms as blue dots are evenly distributed throughout the MHCS, showing that polymer is incorporated in both the shell and hollow regions. Pd atoms as violet dots and Ag atoms as yellow dots are seen in not only hollow but also shell regions, evidencing the

formation of the hollow nanostructure consisting of PdAg bimetallic NPs evenly dispersed in both the shell and hollow regions.

As shown in Fig. 2, PdAg-P@MHCS showed a significantly better activity than the catalyst without amino polymer (PdAg@MHCS), the catalyst without SiO<sub>2</sub> being removed (PdAg-P@MHCS (with SiO<sub>2</sub>)), and other non-hollow structured catalysts, indicating that amino polymer can help to protect the catalyst from agglomeration and the hollow structure helps to protect the catalyst.

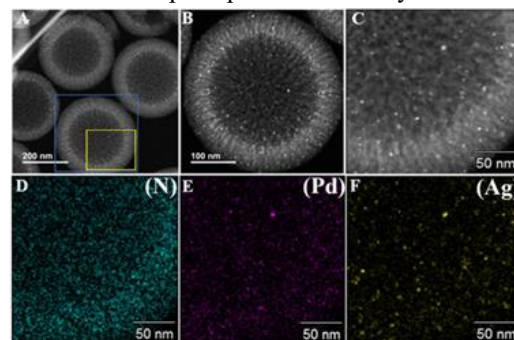


Fig. 1 The High-angle annular dark-field STEM (HAADF-STEM) and the corresponding elemental maps of Pd<sub>2</sub>Ag<sub>8</sub>-P@MHCS (Pd weight was 1 wt%, Pd: Ag = 2:8).

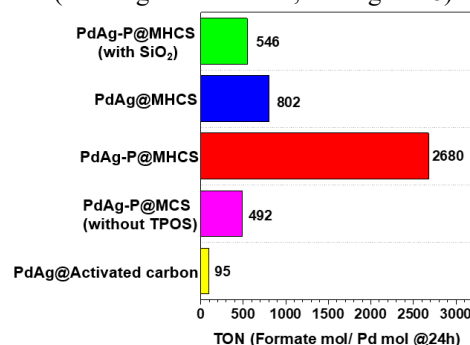


Fig. 2 Comparison of the catalytic activities of a series of supported PdAg catalysts during CO<sub>2</sub> hydrogenation. TON values were determined based on quantities of Pd atoms.

## References

- 1) Y. Kuwahara, Y. Fujie, T. Mihogi and H. Yamashita, *ACS Catal.* 10, 6356-6366 (2020).
- 2) G. Yang, Y. Kuwahara, S. Masuda, K. Mori, C. Louis and H. Yamashita, *J. Mater. Chem. A* 8, 4437-4446 (2020).

\*Hiromi Yamashita Tel & Fax: 06-6879-7460

E-mail: yamashita@mat.eng.osaka-u.ac.jp

ようこくしょう・くわはらやすたか・ますだしんや・もり  
こうすけ・るいすきやさりん・やましたひろみ

(横浜国大) 浅沼 開・稲垣 怜史・○窪田 好浩\*

## 1. 緒言

我々が合成に成功した YFI 型新規骨格ゼオライト[Al]-YNU-5 は, Si/Al 比が約 8 の多次元大細孔アルミノシリケートであり, 骨格内 Al を豊富に含む<sup>12)</sup>. そのため, ポスト処理で脱 Al し, 生じた欠損サイトにヘテロ元素を導入すれば, 様々な新規触媒の開発が期待できる. その中で我々は, チタノシリケートを触媒とする液相酸化反応について, 触媒の親疎水性に注目しながら研究を進めている<sup>3)</sup>. 本研究では, [Al]-YNU-5 のスチーミング処理や酸処理を組み合わせた脱 Al 処理条件を検討した. さらにそれぞれの脱 Al 体に対して  $\text{TiCl}_4$  の蒸気処理を施し, 得られたチタノシリケートのアルケンやフェノールの酸化反応に対する触媒性能を評価した. 本稿ではフェノールの酸化について記述する.

## 2. 実験

[Al]-YNU-5 は既知の方法<sup>12)</sup>で合成した. 550°C で焼成して有機物を除去したものを parent 体と呼ぶことにする. 異なる 3 種類の脱 Al 体 A, B, C を以下の手順で得た. ① Parent 体を還流条件下で 2 度酸処理し, 脱 Al 体 A を得た. ② Parent 体を硝酸アンモニウム水溶液でイオン交換し,  $\text{NH}_4^+$  型とした. 次いで 550°C または 700°C でスチーミングし, それぞれを還流条件下で酸処理することにより, 脱 Al 体 B または C を得た. 脱 Al 体 A, B, C に対して, それぞれ 600°C で  $\text{TiCl}_4$  蒸気処理を施した後, 550°C で熱処理することで, 対応するチタノシリケート [Ti]-YNU-5\_A, [Ti]-YNU-5\_B, [Ti]-YNU-5\_C を得た.

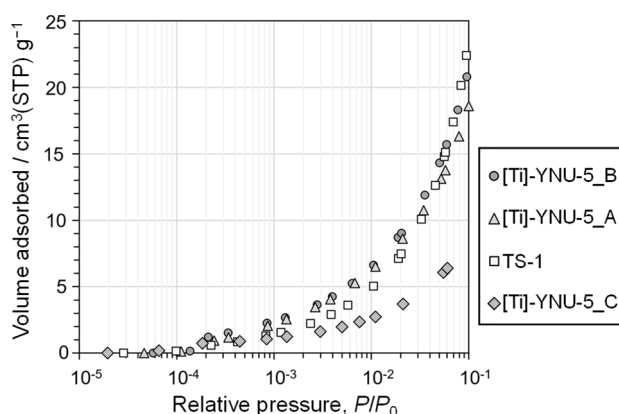
フェノールの酸化は, 30wt%  $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$ , チタノシリケート触媒, フェノールを耐圧容器中 100°C で 10 min 攪拌することにより行った. ただし, 共溶媒を加える場合は 70°C, 60 min の条件で行った. 反応終了後, 反応液に対して十分なアセチル化処理を施し, 生成物を GC (FID) で分析した. 未反応の  $\text{H}_2\text{O}_2$  はヨウ素滴定により定量した.

## 3. 結果と考察

粉末 XRD より, 調製したすべてのチタノシリケートは YFI 骨格を保持していることがわかった. その中でも [Ti]-YNU-5\_C は最も高い結晶性を有していた. 700°C でのスチーミングでは脱 Al とともに起こる Si-migration の速度が比較的大きいことが脱 Al 体 C の欠損数の少なさにつながり, 結果として骨格を最も安定したためと考えられる. 調製した脱 Al 体 A, B, C のバルク Si/Al 比はいずれも 300 以上であり, 高度な脱 Al を達成したことがわかった. また, [Ti]-YNU-5\_A, [Ti]-YNU-5\_B, [Ti]-YNU-5\_C の DR UV-vis スペクトルには, 四配位で closed site の Ti 種 ( $\text{Ti}(\text{OSi})_4$ ) に帰属されるピークが 210 nm 付近に認められた. 調製したチタ

ノシリケートの 25°C における水蒸気吸着等温線 (Fig. 1) より, 疎水性の序列が  $\text{C} > \text{A} \approx \text{B}$  であることがわかった.

フェノール酸化の結果を Table 1 に示す. TON が比較的高い値を示したのは 2 度の酸処理を経た [Ti]-YNU-5\_A と 550°C でのスチーミング処理と酸処理を経た [Ti]-YNU-5\_B であった. この理由として, [Ti]-YNU-5\_A および [Ti]-YNU-5\_B の細孔表面には欠損が適量存在し, 適度な親疎水性を有していることにより, Ti 活性点へのフェノール,  $\text{H}_2\text{O}_2$  双方の拡散性が比較的高いことが考えられる.

Fig. 1 H<sub>2</sub>O adsorption isotherms for titanositicates.Table 1 Oxidation of phenol with  $\text{H}_2\text{O}_2$  over titanositicates<sup>a</sup>

Catalyst	Ti content / mmol g <sup>-1</sup>	TON <sup>b</sup>	Yield <sup>c</sup> / %	p-Sel. <sup>d</sup> / %
[Ti]-YNU-5_A	0.229	122	14.4	51.6
[Ti]-YNU-5_B	0.267	101	13.8	52.9
[Ti]-YNU-5_C	0.183	24	2.0	34.8
TS-1	0.384	91	15.7	56.5

a. Reaction conditions: catalyst, 20 mg; phenol, 21.25 mmol;  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 4.25 mmol; temperature, 100°C; time, 10 min.

b. Turnover number, mols of [hydroquinone (HQ) + catechol (CL) + p-benzoquinone (p-BQ)] per mol of Ti.

c. Based on  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

d. p-Selectivity, mols of (HQ+p-BQ) per mols of (HQ+CL+p-BQ).

1) N. Nakazawa *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 7989 (2017)

2) N. Nakazawa *et al.*, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **280**, 66 (2019)

3) 武山ら, 第 34 回ゼオライト研究発表会, B17 (2018)

\*窪田 好浩 e-mail: kubota-yoshihiro-sr@ynu.ac.jp  
あさぬま かい, いながき さとし, くぼた よしひろ