

2021年11月11日(木)

B会場

機能性材料

[1B08-13] 機能性材料(1)

座長:高山 大鑑(東京工業大学)

13:00 ~ 14:30 B会場 (函館アリーナ 会議室B)

[1B08] 硫黄を中心原子として含む新規ポリオキシメタレート

○上田 忠治¹、山崎 直輝¹、小河 脩平¹ (1. 高知大学)

13:00 ~ 13:15

[1B09] ポリオキシメタレートの電気化学的酸化還元反応の解析

○山崎 直輝¹、小河 脩平¹、上田 忠治¹ (1. 高知大学)

13:15 ~ 13:30

[1B10] 特異な層間特性を持つ有機-無機ハイブリッド型層状シリケートの開発

○山本 勝俊¹、池田 卓史²、大津 柚紀子¹、塚本 悠介¹、馬卿¹ (1. 北九州市立大学国際環境工学部、2. 産業技術総合研究所東北センター)

13:30 ~ 13:45

[1B11] メカノケミカル反応によるFe含有非晶質複合酸化物合成メカニズム

○二宮 翔¹、西堀 麻衣子¹、田中 銀平¹、大須賀 遼太¹、藪下 瑞帆¹、真木 祥千子¹、蟹江 澄志¹、村松 淳司¹ (1. 東北大学)

13:45 ~ 14:00

[1B12] YNU-5ゼオライトへの階層構造の導入とヘキサンの接触分解に対する触媒性能の向上

劉 青¹、杉本 遼太¹、稲垣 怜史¹、○窪田 好浩¹ (1. 横浜国立大学)

14:00 ~ 14:15

[1B13] CON型ゼオライトにおける界面活性剤の共存効果とMTO触媒特性

○澤田 真人¹、松本 剛¹、保田 修平¹、野村 淳子¹、横井 俊之¹ (1. 東京工業大学)

14:15 ~ 14:30

機能性材料

[1B14-18] 機能性材料(2)

座長:稲垣 怜史(横浜国立大学)

14:45 ~ 16:00 B会場 (函館アリーナ 会議室B)

[1B14] TUN型ゼオライトの新規合成法の開発と酸触媒反応特性

○陸 遥¹、Qin Feiyu¹、Wang Yong¹、野村 淳子¹、横井 俊之¹ (1. 東京工業大学)

14:45 ~ 15:00

[1B15] メタン転換用ゼオライト触媒の開発ーメタノール經由型炭化水素合成ー

○中村 研吾¹、保田 修平¹、松本 剛¹、野村 淳子¹、藪下 瑞帆²、大須賀 遼太²、村松 淳司²、横井 俊之¹ (1. 東京工業大学、2. 東北大学)

15:00 ~ 15:15

[1B16] 粒子径および形態の異なるTiO₂から合成したTi₂O₃の合成

○岩本 麻子¹、長尾 昌紀¹、大友 亮²、神谷 裕² (1. 北海道大学大学院環境科学院、2. 地球環境科学研究院)

15:15 ~ 15:30

[1B17] 固体CO₂吸収剤を志向したシリカ表面への高密度アミン修飾

○片岡 実織¹、吉川 聡^{1,2}、山添 誠司^{1,2,3} (1. 東京都立大学大学院理学研究科化学専攻、2. 京都大学触媒電池元素戦略研究拠点、3. JST さきがけ)

15:30 ~ 15:45

[1B18] QM/MM ONIOM法を用いた貨幣金属含有ZSM-5によるメタン-エチレン変換反応の探索

○大石 圭悟¹、湯村 尚史¹ (1. 京都工芸繊維大学)

15:45 ~ 16:00

機能性材料

[1B08-13] 機能性材料(1)

座長:高山 大鑑(東京工業大学)

2021年11月11日(木) 13:00 ~ 14:30 B会場 (函館アリーナ 会議室B)

[1B08] 硫黄を中心原子として含む新規ポリオキソメタレートの合成

○上田 忠治¹、山崎 直輝¹、小河 脩平¹ (1. 高知大学)

13:00 ~ 13:15

[1B09] ポリオキソメタレートの電気化学的酸化還元反応の解析

○山崎 直輝¹、小河 脩平¹、上田 忠治¹ (1. 高知大学)

13:15 ~ 13:30

[1B10] 特異な層間特性を持つ有機-無機ハイブリッド型層状シリケートの開発

○山本 勝俊¹、池田 卓史²、大津 柚紀子¹、塚本 悠介¹、馬 卿¹ (1. 北九州市立大学国際環境工学部、2. 産業技術総合研究所東北センター)

13:30 ~ 13:45

[1B11] メカノケミカル反応による Fe含有非晶質複合酸化物合成メカニズム

○二宮 翔¹、西堀 麻衣子¹、田中 銀平¹、大須賀 遼太¹、藪下 瑞帆¹、真木 祥千子¹、蟹江 澄志¹、村松 淳司¹ (1. 東北大学)

13:45 ~ 14:00

[1B12] YNU-5ゼオライトへの階層構造の導入とヘキサンの接触分解に対する触媒性能の向上

劉 青¹、杉本 遼太¹、稲垣 怜史¹、○窪田 好浩¹ (1. 横浜国立大学)

14:00 ~ 14:15

[1B13] CON型ゼオライトにおける界面活性剤の共存効果と MTO触媒特性

○澤田 真人¹、松本 剛¹、保田 修平¹、野村 淳子¹、横井 俊之¹ (1. 東京工業大学)

14:15 ~ 14:30

硫黄を中心原子として含む新規ポリオキシメタレートの合成

う え だ だ だ は る や ま さ き な お き お ご う し ゅ う へ い
(高知大)○上田忠治, 山崎直輝, 小河 脩平

1. 緒言

ポリオキシメタレート(POM)は、中心部分にあるリンやケイ素等と、骨格部分にあるタングステンやモリブデンが酸素を介して結合した巨大な金属酸化物クラスターである。POMは様々な化学的性質を示すので、幅広い分野において応用研究が展開されている。特に、脱硫反応などの触媒として用いられている。また、POMの骨格部分の一部に、他の金属イオンを導入することが可能(金属導入 POM)であり、導入した金属に応じて化学的性質は大きく変化する。これまで報告された金属導入 POM の多くは、中心原子としてリンやケイ素を含むものに限定されていた。触媒として金属導入 POM の汎用性を拡大するためにも、別の元素が中心元素として含まれる POM を開発する必要がある。これまでの研究で、硫黄を中心原子として含む POM($[\text{SM}_{12}\text{O}_{40}]^{12-}$, $[\text{S}_2\text{M}_{18}\text{O}_{62}]^{4-}$ (M=Mo, W))の合成法は、すでに知られている^{1,2)}。本研究では、 $[\text{SM}_{12}\text{O}_{40}]^{12-}$ および $[\text{S}_2\text{M}_{18}\text{O}_{62}]^{4-}$ から溶液の pH をコントロールして、骨格部分の一部が欠損した POM を中間体として合成し、その欠損部位に様々な金属を導入した新規な金属置換タングスト硫酸錯体の合成法の確立を行った。

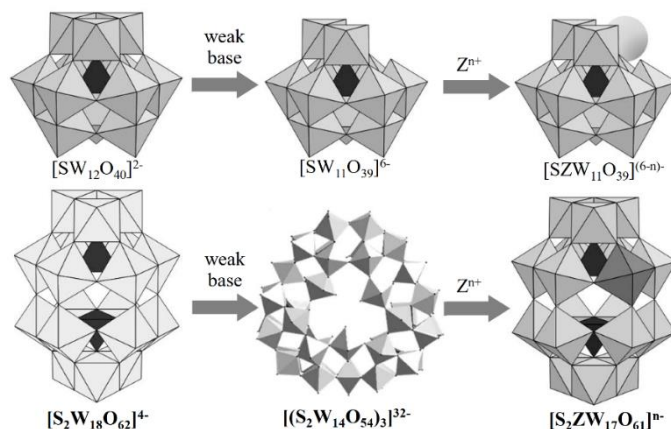
2. 結果と考察

既報の方法で $[\text{SW}_{12}\text{O}_{40}]^{12-}$ および $[\text{S}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{4-}$ を合成し、それを炭酸水素ナトリウムで処理するこ

とによって、骨格部分の一部が欠損した $[\text{SW}_{11}\text{O}_{39}]^{6-}$ と $[(\text{S}_2\text{W}_{14}\text{O}_{54})_3]^{32-}$ をそれぞれ合成することに成功した。さらに、様々な金属イオンと $[\text{SW}_{11}\text{O}_{39}]^{6-}$ と $[(\text{S}_2\text{W}_{14}\text{O}_{54})_3]^{32-}$ を反応させることによって、 $[\text{SZW}_{11}\text{O}_{39}]^{n-}$, $[\text{S}_2\text{ZW}_{17}\text{O}_{61}]^{n-}$ (Z=Co, Cu, Ni, Mn, etc.)の合成単離に成功した (Scheme 1)。単結晶 X 線構造解析およびESI-MSによって新規 POM の構造を確認し、IR, Raman およびサイクリックボルタンメトリーによってキャラクタリゼーションを行った^{3,4)}。

謝辞：本研究は、JSPS 研究拠点形成事業「先進エネルギー材料を指向したポリオキシメタレート科学国際研究拠点」の支援を受けて行われた。

- 1) S. Himeno, M. Takamoto, M. Hoshiba, A. Higuchi, M. Hashimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2004, **77**, 519-524.
- 2) S. Himeno, H. Tatewaki, M. Hashimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2001, **74**, 1623-1628.
- 3) S. Azuma, T. Kadoguchi, Y. Eguchi, H. Hirabaru, H. Ota, M. Sadakane, K. Yanagisawa, T. Hasegawa, T. Ueda, *Dalton Trans.*, 2020, **49**, 2766-2770.
- 4) H. Hirabaru, D. Kawamoto, M. Ohnishi, H. Ota, M. Sadakane, K. Yanagisawa, T. Hasegawa, T. Ueda, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2020, 682-689.



Scheme 1 Preparation Routes of Metal-substituted Tungstosulfates

ポリオキソメタレートの電気化学的酸化還元反応の解析

やまさきなおき おごうしゅうへい うえただだはる
(高知大)○山崎直輝・小河 脩平・上田忠治

1. 緒言

ポリオキソメタレート(POM)は、リン酸や硫酸とタングステン酸やモリブデン酸の縮合反応により生成される無機高分子錯体である。代表的な構造の一つに Keggin 型構造 $[XM_{12}O_{40}]^n$ ($X = S, P$ etc. $M = Mo, W$)が挙げられ、複雑な立体構造を有している。POM の特徴として、他の金属錯体と比較して高い酸化還元電位を有する点、塩酸や硫酸よりも高い酸性度を示す点、腐食性を示さない点等が特徴的である。これらの性質から、石油の脱硫触媒をはじめとして、様々な反応の触媒として利用されている。また、POM は、骨格部分の一部に他の遷移金属を導入することができ(金属導入 POM)、導入した金属に応じて化学的性質が変化する。多くの POM は、電気化学的酸化還元活性で、多段階かつ可逆な酸化還元挙動を示す。さらに、酸やアルカリ金属イオンなどの共存物質が存在すると、その酸化還元挙動が大きく変化的ことが知られている。特に、金属導入 POM に関しては、共存物質として有機分子が存在すると、導入した金属と有機分子との相互作用によって酸化還元挙動は大きく変化する。しかし、各金属導入 POM の酸化還元挙動に対して、どの有機分子が、どの程度影響を及ぼすのか詳細に解明されていない。そこで、本研究では、アセトニトリル中における 4 種の遷移金属導入 POM $[SMn^{III}W_{11}O_{39}]^{4-}$ ($SMnW_{11}$), $[SFe^{III}(OH)W_{11}O_{39}]^{4-}$ ($SFeW_{11}$), $[SCo^{II}W_{11}O_{39}]^{4-}$ ($SCoW_{11}$), $[SCe^{III}W_{11}O_{39}]^{3-}$ ($SCeW_{11}$)の電気化学的酸化還元挙動について、共存する有機分子の影響について詳細に調査した。

2. 結果・考察

支持電解質として 100 mM の $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ を含むアセトニトリル中における 4 つの遷移金属導入 POM($[SZW_{11}O_{39}]^{n-}$ (SZW_{11}) ($Z = Mn, Fe(OH), Co, Ce$))のサイクリックボルタモグラム(CV)を Fig. 1 に示す。その結果、各金属導入 POM 中の導入金属に対応する酸化還元として、250 mV 付近に $Mn(II/III)$ 、-500 mV 付近に $Fe(III/II)$ 、1000 mV 付近に $Co(II/III)$ そして 200 mV 付近に $Ce(III/IV)$ に由来する酸化還元波が観測された。赤線と青線は、それぞれピリジン(py)と 1,10-フェナントロリン(phen)を添加した時の CV である。

$SMnW_{11}$ の場合、py の添加により酸化還元波がわずかに負電位側にシフトしたが、phen を添加した場合、酸化波は大きく正電位側にシフトした。これは py と $SMnW_{11}$ 中の Mn との配位結合力がそれほど大きくないが、phen と Mn との配位結合力が強いために酸化されにくくなったと考えられる。 $SFeW_{11}$ に関しては、py および phen とともに、正電位側に新たな還元波が現れ、対応する酸化波が負側にシフトした。これは、py および phen が Fe^{III} よりも Fe^{II} に配位しやすいため、還元されやすくなったと考えられる。 $SCoW_{11}$ の場合は、py を添加すると酸化還元波が大きく負側へとシフトし、phen を添加すると、酸化波が減少し、還元波が消失して観測されなくなった。 Co は Fe や Mn と比較して py との配位結合力が強いいため、大きく変化したと考えられる。phen を添加すると沈殿が生じていたことから、POM から Co が脱離している可能性が考えられる。 $SCeW_{11}$ の場合は、py および phen を添加すると、観測される電流値が増加した。これは、希土類である Ce^{3+} のイオン半径の大きさと高い配位数から、溶液中では近接の POM と二量体を形成していると考えられており、有機分子の添加によって、単量体となったため、電流値が増加したと考えられる。

謝辞: 本研究は、JSPS 研究拠点形成事業「先進エネルギー材料を指向したポリオキソメタレート科学国際研究拠点」の支援を受けて行われた。

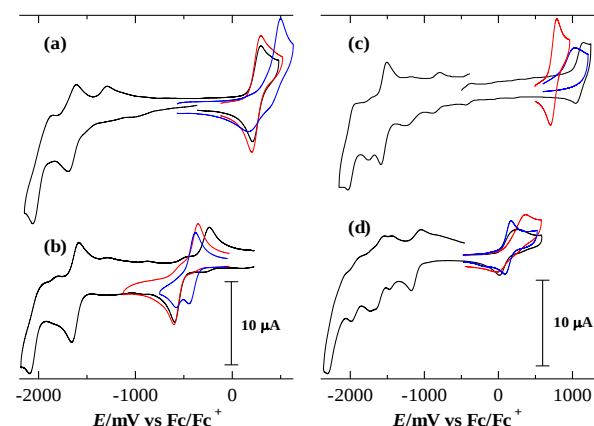


Fig. 1 Cyclic voltammograms of 0.5 mM (a) $[SMnW_{11}O_{39}]^{4-}$, (b) $[SFe(OH)W_{11}O_{39}]^{4-}$, (c) $[SCoW_{11}O_{39}]^{4-}$ and (d) $[SCeW_{11}O_{39}]^{3-}$ in CH_3CN containing 100 mM $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ in the absence (black line), in the presence of 10 mM pyridine (red line) or 0.5 mM 1,10-phenanthroline (blue line).

特異な層間特性を持つ有機－無機ハイブリッド型層状シリケートの開発

（北九市大*・産総研**）○山本勝俊*・池田卓史**・大津柚紀子*・塚本悠介*・馬 卿*

1. 緒言

シリケート材料の有機－無機ハイブリッド化は表面特性の制御のための有効な手段である。我々は末端型有機シランから結晶性有機－無機ハイブリッド型層状アルミノシリケートを合成したことを報告しているが、そのひとつ KCS-11 が特異な層間吸着特性を示したので報告する。

2. 実験

KCS-11 はメチルトリメトキシシランをケイ素源とし、既報¹に従い合成した。KCS-11 のエタノール処理は、KCS-11 をエタノールに分散させ、室温で 24 時間攪拌することにより行った。他の分散媒による処理も同様の手順、条件で行った。

3. 結果および考察

KCS-11 の窒素吸着等温線（Fig. 1a）は IUPAC の II 型を示し、細孔が存在しないことが示唆された。しかし窒素より大きな分子径を持つエタノールの蒸気吸着等温線（Fig. 1b）は I 型を示し、吸着挙動に違いが見られた。そこで KCS-11 をエタノール処理し、その前後の XRD を比較したところ、層間拡張に相当するピーク位置の変化が見られた（Fig. 2）。ここから、KCS-11 は低圧下でも構造変化しながらエタノール分子を層間に取り込み吸着する（所謂、breathing）と考えられた。メタノールやアセトン等、他の両親媒的な分子に対しても同様の層間拡張が見られたが、水あるいは *n*-ヘキサンで処理した場合には層間拡張は見られなかった。Breathing は MOF のような多孔性物質でも見られるが、層状化合物の breathing、さらには分子選択的な breathing は我々の知る限りこの KCS-11 が初めての例である。エタノールを層間導入した KCS-11 を X 線構造解析したところ、エチル基が層表面の疎水的なメチル基の方向に、ヒドロキシ基が親水的な $\text{Na}^+\text{-Al}^-$ 双極子の方向に向くようにエタノール分子が位置しており（Fig.3）、このことが分子選択的な吸着挙動と関係があると思われる。また、さらに興味深いことに 10% という低濃度エタノール水溶液で処理した場合にも層間拡張は見られ、親和性の高い水と混合したエタノール分子があたかも層間に抽出されるかのように KCS-11 に吸着することがわかった。

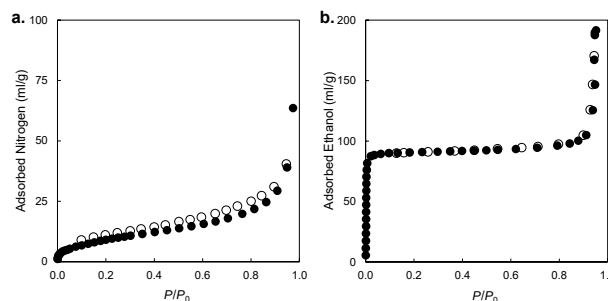


Fig. 1 KCS-11 の吸着脱離等温線.
a. 77 K での窒素吸着, b. 298 K でのエタノール吸着.

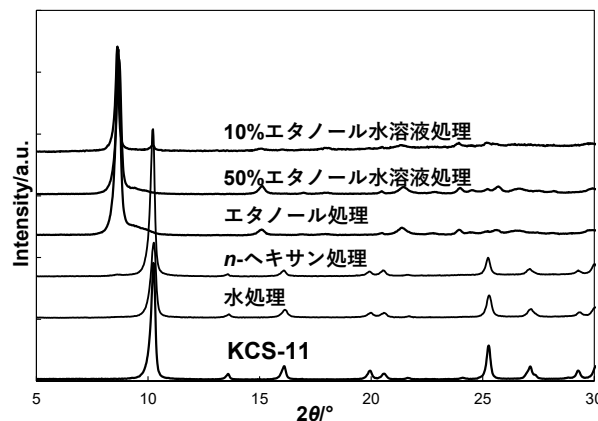


Fig. 2 いくつかの分散媒での処理前後の KCS-11 の XRD パターン.

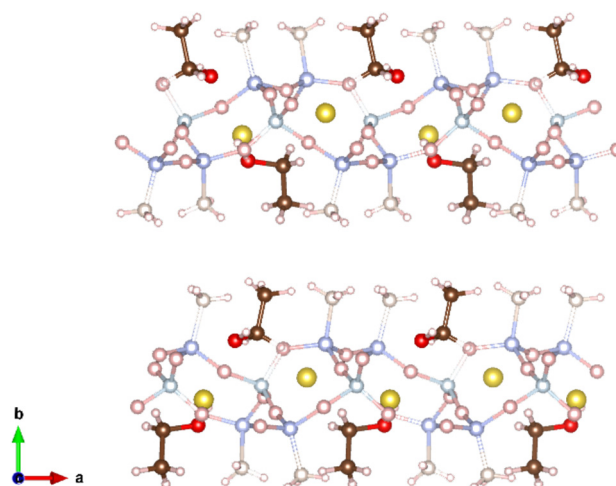


Fig. 3 X 線構造解析で決定したエタノールを吸着した KCS-11 の結晶構造.
VESTA により描画. KCS-11 骨格を淡色で、エタノール分子を濃色で表した.

本研究の一部は JSPS 科研費 JP16K14096 の助成を受けて行われた。
I. K. Yamamoto, T. Ikeda, Y. Tsukamoto, *Mater. Lett.* **288**, 129332 (2021).

メカノケミカル反応による Fe 含有非晶質複合酸化物 合成メカニズム

(東北大) ^{にのみや}二宮 ^{かける}翔・^{にしほり}西堀 ^{まい}麻衣子・^こ田中 ^{たなか}銀平・^{ぎんべい}大須賀 ^お遼太・^お戴下 ^{りょうた}瑞帆・
^{まき}真木 ^{さちこ}祥千子・^{かにえ}蟹江 ^{きよし}澄志・^{むらまつ}村松 ^{あつし}淳司

1. 緒言

メカノケミカル (MC) 反応は非晶質複合酸化物の合成に多く活用されており、これにより得られた非晶質複合酸化物をゼオライト合成に用いると、金属原子がゼオライト骨格中で均一に分散することが報告されている¹⁾。一方で、MC 反応による非晶質複合酸化物の合成メカニズムは、未だ十分に理解されていない。そこで本研究では、MC 反応にともなう非晶質複合酸化物の合成過程を理解することを目的とし、金属種 (Fe) の化学状態および局所構造変化を X 線吸収分光 (XAS) 法で追跡した。

2. 実験方法

SiO₂ (Aerosil 200V) と α -FeOOH を合計 3.0 g、Si/Fe 比が 30 となるよう混合し、ボールミル処理した。処理時間を変えることで反応進行度の異なる Si-Fe 非晶質複合酸化物を合成した。合成した試料は、X 線回折および XAS 測定 (SPRING-8 BL14B2、透過法) により評価した。

3. 結果と考察

合成した試料の X 線回折パターンから、フェウムドシリカに由来するハローピークと α -FeOOH の回折線が確認できた。MC 反応時間によらない α -FeOOH の回折強度が減少したことから、非晶質化が進行したと考えられる。

Fe-K 吸収端 X 線吸収微細構造 (XAFS) スペクトルは MC 反応時間とともに変化し、7107 eV 付近のプレエッジピーク強度が顕著な増加傾向を示すことがわかった (Fig. 1)。プレエッジピークは d 軌道と関連した遷移であり、その強度は Fe3d 軌道と O2p 軌道の混成の大きさに依存する²⁾。 α -FeOOH のような FeO₆ 正八面体の場合、点群は O_h に帰属され、Fe3d と O2p は混成できない。一

方、SiO₂ 中に Fe が置換した FeO₄ 正四面体の場合、点群は T_d に帰属され、混成可能となる。したがって、プレエッジピーク強度は、MC 反応により Fe が SiO₂ 中にどの程度置換したかの尺度とみなせる。本研究 (図 1) で観察したプレエッジピークにおいて、24 h のピーク強度は 0 h と比べて増加しており、MC 反応により Fe が SiO₂ 中に固溶したと考えられる。

次に、MC 反応にともなう Fe 固溶量の変化を検討するため、MC 反応時間 0 h (α -FeOOH) と 24 h から取得したスペクトルを基準として、フィッティングから 4 配位 Fe と 6 配位 Fe の割合を求めた (Fig. 2)。その結果、4 配位 Fe の割合は MC 反応時間に対して単調増加することがわかった。

Fe 近傍の動径構造関数 (RDF) を求めた結果 (Fig. 3)、MC 反応時間によらない Fe-O 結合距離が減少し、12 h 以降で一定となった。一方、Fe-O 結合の RDF 強度は 6 h まで減少したのち、増加に転じた。EXAFS 基本公式から、RDF 強度に寄与する因子として後方散乱因子、配位数、デバイワラー因子が挙げられる³⁾。Fe-O-Fe 結合に由来するピークが確認できないこと、さらに平均配位数が減少傾向にあることから、RDF 強度の増加は静的デバイワラー因子の減少に起因すると考えられる。このことは、MC 反応により非晶質化が進行する一方で、Fe 近傍の局所的構造歪みが緩和していくことを示唆する。

- 1) K. Yamamoto, S.E.B. Garcia, F. Saito, A. Muramatsu, *Chem. Lett.*, **35** (2006) 570.
- 2) T. Yamamoto, *Adv. X-Ray. Chem. Anal., Japan*, **38** (2007) 45.
- 3) M. Newville, *Rev. Mineral. Geochem.*, **78** (2014) 45.

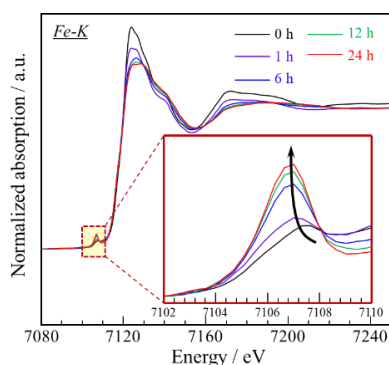


Fig. 1 Fe-K XAFS spectra of Si-Fe amorphous composite oxide.

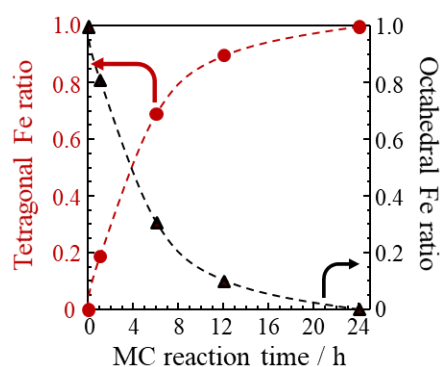


Fig. 2 Variation of tetragonal and octahedral Fe ratio with MC reaction time.

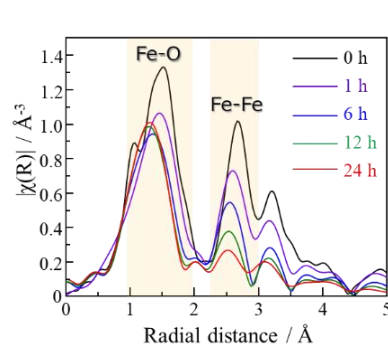


Fig. 3 RDF of Si-Fe amorphous composite oxide.

YNU-5 ゼオライトへの階層構造の導入とヘキサンの接触分解に対する触媒性能の向上

(横浜国大) ^{りゅうちん}劉青・^{すぎもと}杉本遼太・^{いながき}稲垣怜史・^{くぼた}窪田好浩

1. 緒言

我々は最近、シンプルな第四級アンモニウムを有機の構造規定剤(OSDA)として、新規ゼオライト YNU-5 (YFI 骨格)の合成に成功した[1]。12-12-8 員環の3次元細孔と独立した8員環ストレートチャンネルから成り、結晶化時のSi/Al比は約9である。適切な条件の硝酸処理によって、骨格の熱安定性向上を伴う脱Alが可能である[2]。脱Al体はdimethyl ether-to-olefin(DTO)反応やアルカンの接触分解触媒として有効であることが確かめられているが、炭素析出により失活しやすい傾向があり、改善が求められている。解決策の一つとしてナノ粒子化を試みたが、今のところ成功していない。そこで別の解決策として、触媒内の物質移動を促進するための粒子内メソ孔の形成による階層構造の構築を検討した[3]。その結果、塩基処理によって階層構造 YNU-5 を構築し、触媒性能を向上させることに成功したので報告する。

2. 実験

YNU-5の焼成体の塩基処理の典型的な手順を次に示す。YNU-5の焼成体(YFI_calと表記)1.0 gを0.2 mol L⁻¹ NaOH水溶液60 mLに懸濁させ、105°Cの油浴で加熱しながら1 h 攪拌した。混合物を氷冷、遠心分離後、残渣を水洗し、80°Cで一晩乾燥させた。得られた固体(回収率68~70%)をYFI-BTと呼ぶこととする。YFI-BT固体を0.35 mol L⁻¹または2.0 mol L⁻¹の硝酸水溶液中、130°Cのオイルバスを用いて24 h 加熱した。遠心分離、水洗後、80°C乾燥を経て得た固体をdeAl-[YFI-BT](x)と表記する。括弧内の値xは、ICP-AESによるSi/Al比の分析値である。触媒性能に対する階層構造の影響を知るために、通常のYNU-5も同じ条件下で脱Alし、deAl-YFI(x)を得た。

3. 結果と考察

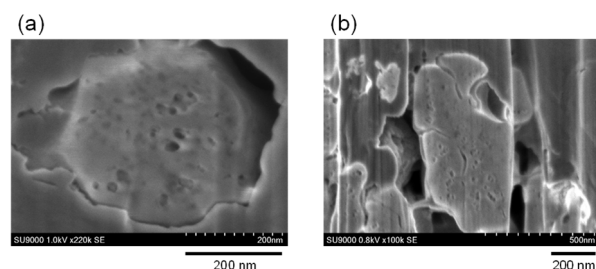


Fig. 1. FE-SEM images of YFI-BT showing the cross-sectional structures: examples of mesopore channels approximately (a) vertical to and (b) parallel to cross-sections.

YNU-5 サンプルは、塩基および酸処理後も高い結晶性を保ち、YFI 骨格に特徴的な粉末 XRD パターンを与えた。結晶形態とサイズはYFI-calとYFI-BTの間で違いが見られなかったが、Fig. 1のFE-SEM像は、メソ孔の存在を示唆している。また、窒素吸着等温線およびそれに基づく一連の解析によってもメソ孔の存在が明瞭に示された。さらにNH₃-TPDにより、塩基処理・酸処理を経ても酸点が損なわれていないことも明らかとなった。

固定床流通反応装置を用いたヘキサン接触分解の結果をFig. 2に示す。Fig. 2aのdeAl-YFI(35)の結果と比較し、deAl-[YFI-BT](35)では明らかに転化率が増加した(Fig. 2b)。階層構造によって、炭素析出が起こってもなお活性低下が抑制されることがわかった。YFI(75)およびdeAl-[YFI-BT](61)のレベルまで脱Alすると、いずれも炭素析出による活性低下が抑制された。この場合でも、階層構造がヘキサン転化率の向上に寄与していると考えている(Fig. 2c, 2d) [3]。

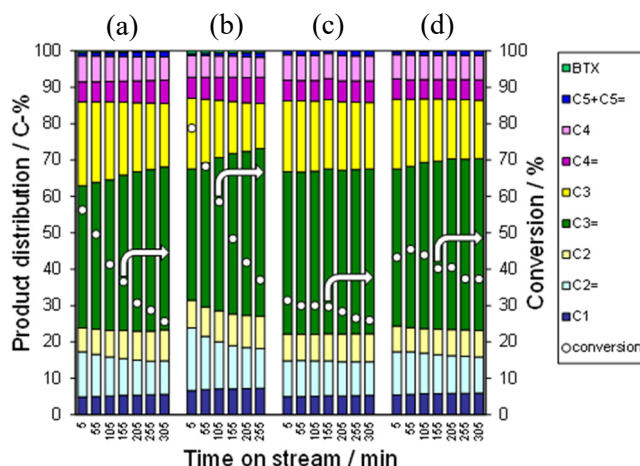


Fig. 2. Product distribution and conversion of hexane over (a) deAl-YFI(35), (b) deAl-[YFI-BT](35), (c) deAl-YFI(75) and (d) deAl-[YFI-BT](61). The number in the parentheses is Si/Al ratio.

Reaction conditions: catalyst, 100 mg; temperature, 550 °C; W/F, 19.6 g-cat h (mol-hexane)⁻¹; He gas flow rate, 40 cm³ (N.T.P.) min⁻¹.

4. 参考文献

- [1] N. Nakazawa, T. Ikeda, N. Hiyoshi, Y. Yoshida, Q. Han, S. Inagaki, Y. Kubota, *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 7989 (2017).
- [2] N. Nakazawa, Y. Yoshida, S. Inagaki, Y. Kubota, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **280**, 66 (2019).
- [3] Q. Liu, R. Sugimoto, S. Inagaki, Y. Kubota, *Chem. Lett.*, **50**, 1725 (2021).

CON 型ゼオライトにおける界面活性剤の共存効果と MTO 触媒性能

(東京工業大*) ○澤田 真人*・松本 剛*・保田 修平*・
野村 淳子*・横井 俊之*

1. 緒言

石油系資源によらない低級オレフィンの製造プロセスとして Methanol-to-olefins (MTO) 反応が、その重要性を増して来ている。MTO 反応用の固体酸触媒として、小細孔または中細孔を有する CHA 型や MFI 型ゼオライト材料がよく検討されてきている。我々は、中細孔と大細孔の両方を有する CON 型ポロアルミノシリケート型ゼオライト (CIT-1) が、MTO 反応において高いプロピレン選択性を示すことを見出している¹⁾。さらに、カチオン性界面活性剤である臭化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム (CTAB) 存在下での水熱塩基処理により、粒子内メソ細孔形成に起因して分子拡散性が向上し、触媒寿命が長寿命化することを報告している²⁾。しかし、このようなポスト処理を含む多段階合成を必要としない、触媒の直接合成法の開発が望まれる。

本研究では、長い MTO 触媒寿命を有する CON 型ゼオライトの直接合成法の開発を目的に、界面活性剤を共存させた合成ゲルからの CON 型ゼオライトの合成と、その基礎物性および MTO 触媒特性に関して詳細に検討を行なった。

2. 実験

Cab-O-Sil (M7D, Si 源), $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (Al 源), H_3BO_3 (B 源), NaOH, N, N, N, -トリメチル(-)-cis-ミルタニルアンモニウムヒドロキシド, CTAB, および 2wt% CIT-1(seed)を含む合成ゲル (仕込み Si/Al 比 = 200, 313, 400, 500 or 600, Si/B 比 = 10) を調製し、170 °C, 7 日間水熱合成した。得られた試料をアンモニウムイオン交換した後、600 °C で焼成した。最終的に得られた試料の同定と基礎物性は、ICP-AES, XRD, SEM, 窒素吸着法, および TPD により測定した。

3. 実験結果および考察

合成ゲル中での CTAB の共存, 非共存に関わらず, 調製した全ての試料はいずれも CON 型骨格に特徴的な XRD パターンを示し, CON 型ゼオライト構造の形成を確認した。得られた CON 型ゼオライトの基礎物性測定結果においては, 合成ゲル中に CTAB を添加した試料において, 添加していない試料よりも外表面積が増大する傾向が確認され, 特にその効果は仕込 Si/Al 比が 400 の試料で顕著であることが判明した (Table 1)。そこで,

CTAB を添加した試料 (CIT-1_C_400) としていない試料 (CIT-1_400) の MTO 触媒特性を検証した (Fig. 1)。いずれも生成物分布に顕著な差異は無いものの, CIT-1_C_400 の方が CIT-1_400 よりも転化率の低下が遅く, 触媒寿命が長寿命化していることが確認された。これらの結果は, 触媒調製時の界面活性剤の共存が, 触媒の粒子形態と MTO 触媒特性に影響を及ぼすことを明確に示唆するものである。

当日は, 触媒の基礎物性と MTO 触媒特性に及ぼす界面活性剤効果の詳細に関して議論する。

Table 1. Physicochemical properties of CON-type zeolite catalyst

CIT-1_	Si/Al ^a	Si/B ^a	酸量 ^b	比表面積 ^c	ミクロ孔容積 ^c	外表面積 ^c
	—	—	/mmol g-cat ⁻¹	/m ² g ⁻¹	/cm ³ g ⁻¹	/m ² g ⁻¹
313	341	31	0.026	600	0.22	53
C_313 ^d	353	29	0.023	640	0.22	102
400	431	31	0.018	591	0.22	59
C_400 ^d	411	28	0.016	625	0.21	113
500	525	30	0.014	599	0.23	58
C_500 ^d	534	29	0.013	627	0.22	102

^a ICP-AES, ^b NH₃-TPD, ^c N₂ ads., ^d catalyst prepared from the gel containing CTAB

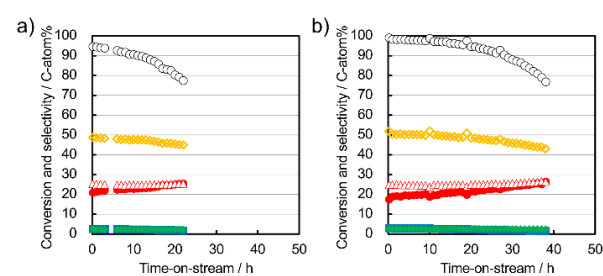


Fig. 1. MTO reaction over a) CIT-1_400 and b) CIT-1_C_400 (50 mg catalyst, 50 % MeOH diluted in N₂ (9.4 mL min⁻¹) WHSV = 15 h⁻¹, W/F = 2.1 g h mol⁻¹, 500 °C, ○: conversion, ■: C2=, ◇: C3=, ▲: C4=, ◆: C1-C4 paraffins, ●: C5s).

1) T. Yokoi *et al.*, *ACS Catal.*, **5**, 4268 (2015).

2) T. Yokoi *et al.*, *Catal. Sci. Technol.*, **10**, 4293 (2020)

機能性材料

[1B14-18] 機能性材料(2)

座長:稲垣 怜史(横浜国立大学)

2021年11月11日(木) 14:45 ~ 16:00 B会場 (函館アリーナ 会議室B)

[1B14] TUN型ゼオライトの新規合成法の開発と酸触媒反応特性

○陸 遥¹、Qin Feiyu¹、Wang Yong¹、野村 淳子¹、横井 俊之¹（1. 東京工業大学）

14:45 ~ 15:00

[1B15] メタン転換用ゼオライト触媒の開発ーメタノール経由型炭化水素合成ー

○中村 研吾¹、保田 修平¹、松本 剛¹、野村 淳子¹、藪下 瑞帆²、大須賀 遼太²、村松 淳司²、横井 俊之¹
（1. 東京工業大学、2. 東北大学）

15:00 ~ 15:15

[1B16] 粒子径および形態の異なる TiO_2 から合成した Ti_2O_3 の合成

○岩本 麻子¹、長尾 昌紀¹、大友 亮一²、神谷 裕一²（1. 北海道大学大学院環境科学院、2. 地球環境科学研究院）

15:15 ~ 15:30

[1B17] 固体 CO_2 吸収剤を志向したシリカ表面への高密度アミン修飾

○片岡 実織¹、吉川 聡一^{1,2}、山添 誠司^{1,2,3}（1. 東京都立大学大学院理学研究科化学専攻、2. 京都大学触媒電池元素戦略研究拠点、3. JST さきがけ）

15:30 ~ 15:45

[1B18] QM/MM ONIOM法を用いた貨幣金属含有 ZSM-5によるメタンーエチレン変換反応の探索

○大石 圭悟¹、湯村 尚史¹（1. 京都工芸繊維大学）

15:45 ~ 16:00

TUN 型ゼオライトの新規合成法の開発と酸触媒反応特性

(東工大) 〇陸 遥^{りく よう}, Qin Feiyu, Wang Yong, 野村 淳子^{のむら じゅんこ}, 横井 俊之^{よこい としゆき}

1. 緒言

3 次元中細孔構造を有する TUN 型ゼオライト (TNU-9) は ZSM-5 (MFI) と構造が似ているため、様々な応用が期待されている。TNU-9 はアモルファス原料を用い、結晶化過程において MWW 型層状中間相を経由して合成される¹⁾。一方、アモルファス原料の代わりにゼオライトを合成出発原料とするゼオライト転換法が注目されており、結晶化時間の短縮化、有機構造規定剤 (OSDA) の使用量の低減化などが期待されている。本研究では、MWW 型ゼオライトである MCM-22 (Si/Al = 11 ~ 40) 及び ITQ-1 (Si/Al = ∞) を出発原料とした新規な TUN 型ゼオライトの合成を試み、その物性ならびに酸触媒性能を TNU-9 と比較した。

2. 実験

MWW 型 MCM-22 (Si/Al = 11 ~ 40) 及び ITQ-1 (Si/Al = ∞) は既報^{2), 3)}の合成条件に基づき 150 °C でそれぞれ 5 と 6 日間水熱処理により合成し、焼成したものを出発原料として用いた。また HS-40 又は Al(NO₃)₃・9H₂O を所要の Si/Al 比に達するように添加した。1,4-MPB (1,4-Bis(N-methylpyrrolidinium)butane) を OSDA とし、TNU-9 を種結晶として用いた。出発原料である MWW 型ゼオライトの Si/Al 比をはじめ、母ゲルの Si/Al 比、OSDA の量、Na の量、水の量、種結晶の量、水熱合成温度などの合成パラメータが TUN 型ゼオライトの結晶化に及ぼす影響を検討した。得られた TUN 型ゼオライト純相を TUN-mww(x) とする (x : MWW 型ゼオライトの Si/Al 比)。比較として TNU-9 を既報¹⁾に従い、アモルファス原料から 160 °C、14 日間の水熱処理により合成した。

TUN-mww(x) と TNU-9 の触媒性能評価は *n*-hexane の接触分解反応により行った。固定床流通式反応装置を用い、*n*-hexane の接触時間 (W/F) は 3.25 g-cat. h mol⁻¹ とした。反応は 500 ~ 600 °C で行い、生成物は GC-FID を用いて分析した。

3. 結果および考察

TNU-9 の結晶化過程において、水熱処理 7 日では MWW 型中間相 (Si/Al = 11.5)、14 日では TUN 相が得られた。それに対し、MCM-22 (Si/Al = 11) を出発原料とした場合、7 日間で純相の TUN-mww(11) の合成に成功した (Fig. 1)。TNU-9 と TUN-mww(11) の Si/Al 比はそれぞれ 14.2 と 14.6 であった。合成条件を精査した結果、出発原料の Si/Al 比、ゲルの Si/Al

比、水熱合成温度などの合成パラメータは TUN 型ゼオライトの生成に影響を及ぼすことが分かった。特に水熱合成温度の影響が大きく、160 °C では出発原料の一部が固体として残ってしまうが、170 °C では最短 5 日間、180 °C では最短 3 日間で純相の TUN-mww(11) を得ることができることが分かった。各合成パラメータが及ぼす影響の詳細については当日報告する。

n-hexane 接触分解反応における初期活性を Fig. 2 に示す。TNU-9 と TUN-mww(11) は同程度の初期活性を持つことが分かった。以上より、MWW 型ゼオライトを合成原料にした新しい TUN 型ゼオライトの調製手法の開発に成功した。

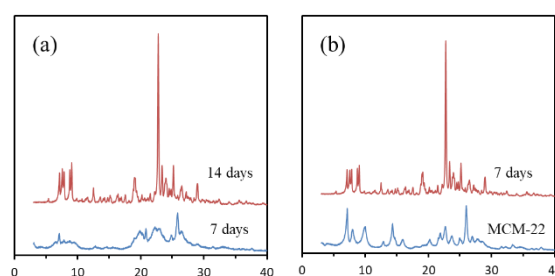


Fig. 1 XRD patterns of (a) TNU-9 samples after 7 and 14 days for hydrothermal treatment and (b) TUN-mww(11) obtained after 7 days for hydrothermal treatment.

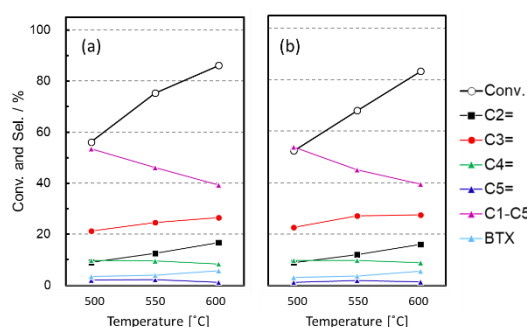


Fig. 2 Conversion and selectivities in *n*-hexane cracking reaction at first 5 min at 500, 550, and 600 °C, over (a) TNU-9 and (b) TUN-mww(11) zeolites.

- 1) S. B. Hong *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 10870 (2007).
- 2) A. Corma *et al.*, *Zeolites*, **16**, 7 (1996).
- 3) M.A. Camblor *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 44-51 (1998)

メタン転換用ゼオライト触媒の開発 —メタノール経由型炭化水素合成—

(東京工業大*・東北大**) ○中村 研吾*・保田 修平*・松本 剛*
 のむら じゅんこ*・やぶした みずほ*・おおすが りょうた**・むらまつ あつし*・よこい としゆき*
 ・野村 淳子*・藪下 瑞帆**・大須賀 遼太**・村松 淳司**・横井 俊之*

1. 緒言

近年、メタンを直接メタノールへと変換する触媒プロセス (MTM 反応) が注目されている。しかし MTM 反応にはメタノールの過酸化に起因するメタノール生成量の頭打ちが問題点として指摘されている¹⁾。一方で、ゼオライトのブレンステッド酸点を活性種とする methanol to olefins (MTO) 反応はメタノールを基礎化学品である低級オレフィンに変換する反応である。本研究ではメタン活性種とブレンステッド酸点の両方を持つゼオライトを合成し、触媒として用いることで MTM 反応から MTO 反応を連続的に進行させることができるタンデム型ゼオライト触媒プロセスの開発を目的とした。また、我々は CHA 型ゼオライトの合成原料を変化させることで骨格内 Al 分布を制御できることを見出している^{2),3)}。本研究では骨格内 Al 分布が触媒活性に及ぼす影響⁴⁾についても併せて検討した。

2. 実験

本研究では有機構造規定材を用いずに合成した CHA 型ゼオライトを触媒として用いた。NaOH および KOH の混合水溶液に Si 源として CAB-O-SIL®M-5 を加えた合成ゲルを調製し、合成ゲルに種結晶となる CHA 型ゼオライトを加えて、150 °C で 2 日間水熱合成を行った (CHA-Am)。その後、アンモニウムイオン交換を行った後、Cu イオン交換によって Cu/CHA-Am を得た。また、Si 源として FAU 型ゼオライト (Si/Al = 15) を用いて、同様の水熱合成時間 (CHA-FAU) と処理を施すことで Cu/CHA-FAU を合成した。

CH₄ の部分酸化反応は、固定床流通式反応装置を用いて行った。触媒を反応管に 100 mg 詰め、アルゴン流通下 500 °C で 1 時間前処理を行った後、反応温度 350 °C にて CH₄, N₂O, H₂O 混合ガス (P_{CH₄} = 0.4 atm, P_{N₂O} = 0.4 atm, P_{H₂O} = 0.08 atm, P_{Ar} = balance) を 25 ml min⁻¹ で供給し、反応を行った。生成ガスを GC-FID 及び GC-TCD にて分析した。

3. 結果と考察

X 線回折パターンより、得られた CHA-Am ならびに CHA-FAU はともに単相で CHA 型構造を有していた。Fig. 1 に調製した試料の ²⁹Si MAS NMR スペクトルを示す。波形分離の結果、Q⁴(2Al) / Q⁴(nAl) の値は CHA-Am では 0.31, CHA-FAU では 0.26 となった (Q⁴(nAl) = (Si(OSi)_{4-n}(OAl)_n)。すなわち、出発

原料によって CHA 型骨格内の Al 分布が異なっていることが分かった。Cu 導入後のサンプルの元素分析の結果より、Cu/CHA-Am は Si/Al = 3.27, Cu/Al = 0.04 であり、Cu/CHA-FAU は Si/Al = 3.46, Cu/Al = 0.03 であった。

Cu/CHA-Am および Cu/CHA-FAU を用いてメタン転換反応を実施した結果を Fig.2(a) に示す。流通時間 70 分以降の生成物分布が大きく異なっており、CHA-Am ではメタノールが主に生成されているのに対して CHA-FAU では低級オレフィンの生成が確認された。また GC-MS の結果(b)から、低級オレフィンを生成した触媒 (Cu/CHA-FAU) でのみ芳香族が確認されており、MTO 反応の進行が示唆された。本発表ではこれらの結果から、反応機構やより高い反応活性を示す金属種の選定などについて議論する。

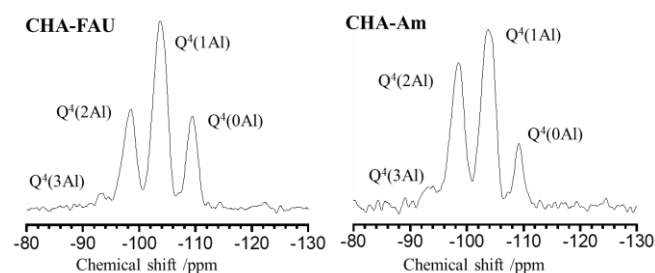


Fig. 1 ²⁹Si MAS NMR spectra of CHA-Am and CHA-FAU

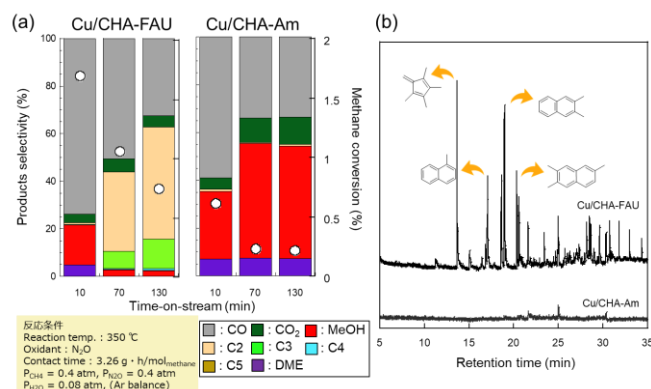


Fig.2 (a) Results of Catalytic conversion of methane over Cu/CHA-Am and Cu/CHA-FAU. (b) GC-MS spectra of catalyst after reaction.

- 1) A. A. Latimer et. al., *ACS Catalysis*, **8**, 6894 (2018).
- 2) T. Nishitoba et. al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **57**, 3914 (2018).
- 3) R. Gounder et. al., *Chem. Mater.*, **28**, 2236 (2016).
- 4) W. F. Schneider et. al., *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 6028 (2016).

粒子径および形態の異なる TiO_2 から合成した Ti_2O_3 の合成

（北海道大学大学院環境科学院*・地球環境科学研究所**）

いわたあさこ ながおまさのり おおともりょういち かみやゆういち

○岩本麻子*・長尾昌紀*・大友亮一**・神谷裕一**

1. 緒言

低原子価チタン酸化物 $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ の一種である Ti_2O_3 は 3 価チタンの酸化物であり、 TiO_2 とは異なる構造や物性を有する。従来、 Ti_2O_3 の合成法として、 H_2 や CaH_2 等を用いて TiO_2 を還元する方法が開発されているが、1000 °C 以上の高温を要すること、あるいは生成物中に異種元素の不純物が残留することなどの問題があった。

我々は、 TiH_2 を還元剤に用いてルチル型 TiO_2 を還元する合成法を開発している。¹⁾ この方法では、従来法と比較すると低温で簡便な操作により Ti_2O_3 を合成することが可能であり、還元剤がチタン化合物であるため生成物中に異種元素の不純物が残留しない利点がある。また、ルチル型 TiO_2 の球状の粒子形態が保持されたまま、 Ti_2O_3 が生成する特徴があった。本研究では、この特徴を利用して、粒子形態の異なるルチル型 TiO_2 やアナタース型 TiO_2 を原料に用いた Ti_2O_3 の合成を検討した。

2. 実験

5 種の市販品 TiO_2 を原料として用い、粒子形態およびサイズを組合せそれぞれ Rod, Sphere-155, Sphere-60, Sphere-15, Sphere-5 と呼称する。 TiO_2 と TiH_2 を所定のモル比で摩砕混合し、前駆体を調製した。前駆体を真空排気下で 670 °C、24 時間加熱

保持をすることで Ti_2O_3 を合成した。得られた試料は、X 線回折、走査型電子顕微鏡 (SEM)、窒素吸脱着測定等で評価した。

3. 結果と考察

TiO_2 原料それぞれに対して最適な $\text{TiO}_2/\text{TiH}_2$ 仕込みモル比を検討した結果、Rod, Sphere-155, Sphere-60, Sphere-15, Sphere-5 ではそれぞれ 2.8, 2.8, 2.6, 2.1, 1.4 で最も単相に近い Ti_2O_3 が合成できた。主な結晶相がアナタース型であった Sphere-60 および Sphere-5 を用いた場合にも Ti_2O_3 が得られ、ルチル型以外の TiO_2 原料からも Ti_2O_3 を合成できることが確認できた。いずれの TiO_2 原料でも量論比 ($\text{TiO}_2/\text{TiH}_2=3.0$) より過剰の還元剤を要した。この理由として、 TiO_2 原料中のヒドロキシ基が加熱過程で縮合して発生した H_2O が還元剤の一部を酸化してしまうことが考えられた。 TiO_2 原料と合成した Ti_2O_3 について SEM 観察を実施したところ (Figure 1), Rod および Sphere-155 では、 TiO_2 原料の形態を保持した Ti_2O_3 が生成した。他 TiO_2 原料では、粒子径がやや拡大していたが、概ね形態の保持された Ti_2O_3 が生成した。

1) M. Nagao, S. Misu, J. Hirayama, R. Otomo, Y. Kamiya, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2020, **12**, 2539–2547 (2019)

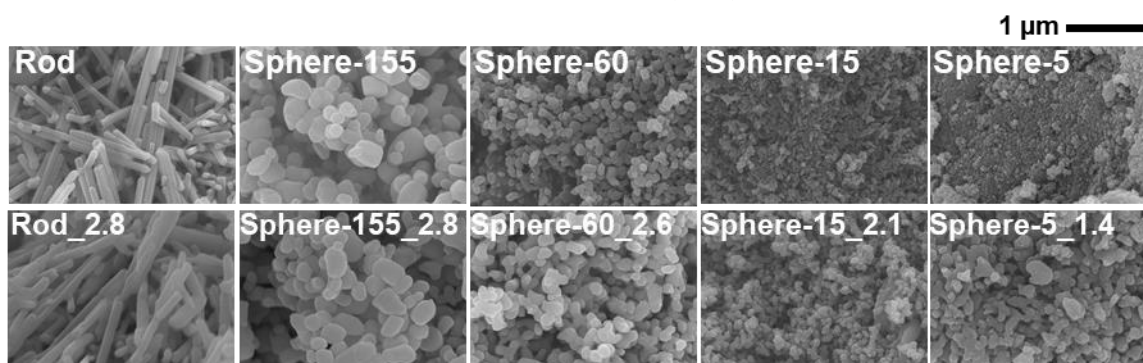


Figure 1 SEM images of (top) TiO_2 precursor and (bottom) Ti_2O_3 .

固体 CO₂ 吸収剤を志向したシリカ表面への高密度アミン修飾

○片岡 実織¹・吉川 聡一^{1,2}・山添 誠司^{1,2,3}
(都立大院理¹・京大 ESICB²・JST さきがけ³)

1. 緒言

大気中の CO₂ 濃度の低減は世界的に取り組むべき目標の 1 つであり、大気中からの CO₂ の直接回収(DAC)が注目されている。CO₂ の回収・貯留技術にはアミンなどの吸収剤を用いた化学吸収法が古くから検討されており、中でも固体表面に化学的にアミンを修飾した固体 CO₂ 吸収剤は回収・再生が容易である。また、大気中の水蒸気への耐性を有しており、DAC に有望な材料群である¹。本材料群ではアミノ基の CO₂ 吸収への利用効率や重量あたりの CO₂ 吸収量が重要な評価指標だが、アミノ基を高密度に修飾することで高いアミノ基利用効率を示すことが報告されている²。一方で、シリカ表面とシラン化剤の反応によりアミノ基を修飾する方法では、重量あたりの CO₂ 吸収量の向上には限界がある。本研究では、高いアミノ基利用効率で低濃度 CO₂ を吸収する固体吸収剤の開発を目的として、ゾル-ゲル法により高密度なクロロプロピル基を有するシリカを合成し、ジアミンのアルキル化により高密度なアミノ基を有するシリカ表面を設計した。

2. 実験

既報³を参考にゾル-ゲル法を用いてクロロプロピル基を有するシリカ(SiO₂-Cl)を調製した。得られた SiO₂-Cl と過剰量のエチレンジアミン(H₂N(CH₂)₂NH₂, EDA)をトルエン中で還流し、洗浄・乾燥させて EDA 修飾シリカ(SiO₂-EDA)を得た。試料の評価は元素分析、熱重量質量分析(TGA-MS)により行った。CO₂ 吸収特性は固定床流通式の反応装置を用いて評価した。0.1 g の SiO₂-EDA を N₂ 流通下、80 °C で前処理した後、400 ppm CO₂ 10 mL/min を流し、下流の赤外分光光度計により CO₂ 濃度を測定した。

3. 結果と考察

元素分析により SiO₂-Cl の C 含有量(18.83 mass%)を評価し、クロロプロピル基の修飾量は 5.2 mmol/g であり、原料のほとんどがシリカ中に固定されたことを確認した。さらに、N 含有量

(5.54 mass%)から SiO₂-EDA が 2.0 mmol/g の末端アミノ基を有しており、SiO₂-Cl の約 38 % のクロロプロピル基をアルキル化したことを確認した。Fig. 1 に SiO₂-EDA の昇温に伴う重量減少を示す。質量分析から、75 °C 付近の重量減少を H₂O 及び CO₂ の脱離に、240 °C 付近の重量減少をアミノ基を含む有機官能基の分解に帰属した。有機官能基が EDA の沸点(116 °C)より高温で分解したことから、EDA がアルキル化によりシリカ表面に化学的に固定されたこと、また、高い熱安定性を有することを示された。

Fig. 2 に SiO₂-EDA の CO₂ 吸収特性を示す。400 ppm CO₂ を 100 % の除去効率で 100 分間にわたって吸収した。また、末端アミンの利用効率は 10 % であった。以上より、低濃度 CO₂ を吸収できる固体吸収剤の合成に成功した。本手法は種々のアミンに汎用的に用いることができる。現在、アミノ基の CO₂ 吸収への利用効率を高めるため、修飾するアミンの種類やアミノ基密度の向上を検討している。

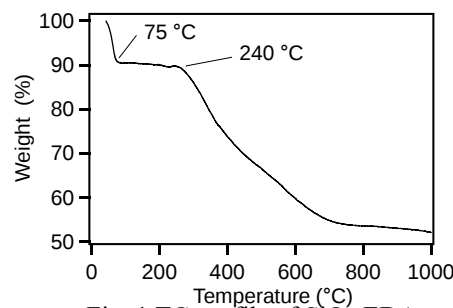


Fig. 1 TG profile of SiO₂-EDA.

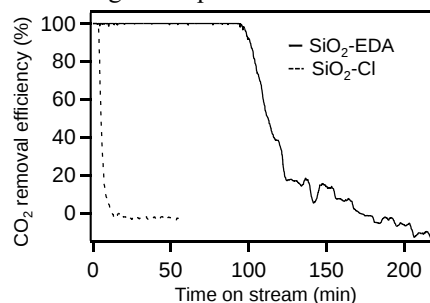


Fig. 2 Removal efficiency of 400 ppm CO₂ over SiO₂-EDA.

- 1) E. S. Sanz-Perez *et al.*, *Chem. Rev.* **116**, 11840 (2016).
- 2) N. Hiyoshi *et al.*, *Micropor. Mesopor. Mater.* **84**, 357 (2005).
- 3) H. Miura *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **141**, 1636 (2019).

QM/MM ONIOM 法を用いた貨幣金属含有 ZSM-5 による メタン-エチレン変換反応の探索

(京都工芸繊維大学) ^{おおいし けいご ゆむら たかし} 大石 圭悟・湯村 尚史

1. 緒言

メタンは工業的に化成品の出発原料として利用されるが、その変換には高いエネルギーを要する。このため、メタンを効率的に変換する触媒の開発が必須である。その有望な候補として銀含有 ZSM-5 ゼオライト (Ag-ZSM-5) が挙げられる。実際、NMR 測定によって Ag-ZSM-5 内部でのメタン-エチレン変換が調査され、エタンを経由した反応経路が提案されている¹⁾。しかし、その反応の詳細は明らかにされていない。そこで、本研究では QM/MM ONIOM 計算を用いて Ag-ZSM-5 内部でのメタン-エチレン変換反応を追跡した。さらに、銅および金を含有した ZSM-5 ゼオライト (Cu-ZSM-5 および Au-ZSM-5) についても同様に解析を行い、触媒活性を比較した。

2. 計算条件

QM/MM ONIOM 計算を用いて、2 分子のメタンを貨幣金属含有 ZSM-5 内部に順次導入し、その反応を追跡した。局所安定構造および遷移状態 (TS) のエネルギーを計算し、ポテンシャルエネルギー曲面を作成した。QM 計算に汎関数を M06L とした密度汎関数法計算を用いた。その際、貨幣金属に SDD 基底関数、他の原子に 6-31G (d,p) 基底関数を用いた。MM 計算の力場に Universal Force Field を適用した。

3. 計算結果および考察

ONIOM 計算によって得られた貨幣金属含有 ZSM-5 内部でのメタン-エチレン変換の反応経路を Scheme 1 に示す。この反応は大きく 3 段階に分けられる。まず、2 分子のメタンのそれぞれ 1 本の C-H 結合が TS1 および TS2 において逐次的に活性化され、ジメチル金属カチオン ($[M(CH_3)_2]^+$) が生成する。

この生成した 2 つのメチル基がカップリングすることでエタンを生成する (TS3)。その後、エタンの 2 本の C-H 結合が TS4 および TS5 において逐次的に開裂してエチレンが生成する。これら ZSM-5 内部での変換反応では、ゼオライト骨格に Brønsted 酸点が形成される Ag-ZSM-5 および Cu-ZSM-5 と、それが形成されない Au-ZSM-5 に分類される。この違いは貨幣金属と炭素との電気陰性度の差で理解できる。

次に、初期状態を基準とした遷移状態の相対エネルギーに注目した (Table 1)。Table 1 より、Ag-ZSM-5 および Au-ZSM-5 のメタン-エチレン変換反応では 2 分子目のメタンの C-H 結合の開裂 (TS2) が律速段階であるが、Cu-ZSM-5 ではエタンの 2 本目の C-H 結合の開裂 (TS5) が律速段階であった。この律速段階での遷移状態のエネルギーの比較より、Cu-ZSM-5 がメタン-エチレン変換に最適な触媒であると考えられる。一方、エタンからエチレン生成までの遷移状態に注目すると、エタン-エチレン変換の触媒として Au-ZSM-5 が有効であるといえる。

Table 1. Relative Energies of TSs from the Initial State (Unit in kcal mol⁻¹).

	TS1	TS2	TS3	TS4	TS5	TS6
Ag-ZSM-5	27.9	60.0	32.9	18.9	51.8	
Cu-ZSM-5	13.8	43.1	16.9	12.7	45.6	
Au-ZSM-5	-5.8	50.3	35.5	7.5	12.8	18.9

1) A. A. Gabrienko *et al.* *J. Phys. Chem. C*, **117**, 7690 (2013)

Scheme 1. Reaction Pathways of the Methane to Ethylene Conversions inside Coinage-Metal containing ZSM-5 zeolites (blue allow; Ag-ZSM-5, red allow; Cu-ZSM-5, yellow allow; Au-ZSM-5).

