

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	MFI型メタロシリケートゼオライトのヘテロ原子の構造特性と触媒活性の相関
Title(English)	
著者(和文)	山田駿介
Author(English)	Shunsuke Yamada
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第12423号, 授与年月日:2023年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:横井 俊之,山中 一郎,多湖 輝興,下山 裕介,松本 秀行
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12423号, Conferred date:2023/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

博士論文

MFI 型メタロシリケートゼオライトの
ヘテロ原子の構造特性と触媒活性の相関

東京工業大学大学院

物質理工学院

応用化学系

応用化学コース

山田 駿介

目次

第1章 序論	2
1.1 地球温暖化への世界への取り組み	2
1.2 触媒開発	2
1.2.1 触媒反応（均一系触媒反応と不均一触媒反応）	2
1.2.2 固体触媒	3
1.2.2.1 固体酸触媒	3
1.2.2.2 固体塩基触媒	3
1.3 ゼオライト	4
1.3.1 ゼオライトの構造	4
1.3.2 ゼオライトの触媒作用	6
1.3.2.1 ゼオライトのイオン交換能と固体酸性質	6
1.3.2.2 ゼオライトの形状選択性	6
1.3.3 ゼオライトの合成方法	7
1.3.4 ゼオライトの結晶化過程	8
1.3.4.1 結晶化過程における無機カチオンの役割	10
1.3.5 ゼオライトの酸点の位置制御	11
1.3.5 メタロシリケートゼオライト	12
1.3.6 ボロシリケートゼオライト	13
1.3.6.1 ボロシリケートの結晶化過程における無機カチオンの役割	13
1.3.6.2 ボロシリケートを鋳型としたポスト合成法	14
1.3.6.3 ボロシリケートの用途	14
1.3.7 アルカンの脱水素反応	15
1.3.7.1 ボロシリケートによるプロパンの脱水素反応	16
1.3.8 チタノシリケート	17
1.3.8.1 TS-1	18
1.3.8.2 Ti-MWW	18
1.3.8.3 Ti-BEA	19
1.3.8.4 メソポーラスチタノシリケート	19
1.3.8.5 オレフィン系化合物のエポキシ化反応	20
1.3.8.6 アルケンのエポキシ化反応活性に寄与するチタノシリケートの因子	20
1.3.8.6.1 細孔径の影響	21
1.3.8.6.2 溶媒の影響	21
1.3.8.6.3 疎水性の影響	21

1.3.8.6.4 基質の影響	22
1.3.8.7 チタノシリケートによるアルケンのエポキシ化反応機構	22
1.3.8.8 チタノシリケートの結晶化に影響を与える因子	23
1.3.8.8.1 TS-1 合成時の溶媒の添加効果	24
1.3.8.8.2 TS-1 合成時の前駆体の影響	24
1.3.8.8.3 無機 Ti 源を用いた TS-1 合成	25
1.3.8.8.4 添加剤を用いた TS-1 合成	25
1.3.8.8.5 TS-1 の合成原料及び条件のパラメータ変更による影響	26
1.3.8.9 チタノシリケートの酸塩基処理による触媒構造及び触媒活性への影響	26
1.3.8.9.1 酸処理の影響	26
1.3.8.9.2 塩基処理の影響	26
1.4 本論文の目的	28
1.5 参考文献	29
第2章 TS-1 ゼオライトの結晶化過程、Ti 種及び触媒特性に及ぼす原料の影響	38
2.1 緒言	39
2.2 実験方法	40
2.2.1 TEOS を Si 源とした TS-1 の合成(TS-1[TEOS])	40
2.2.2 アモルファスシリカを Si 源とした TS-1 の合成(TS-1[SiO ₂])	40
2.2.3 Silicalite-1 を Si 源とした TS-1 の合成(TS-1[Silicalite-1])	40
2.2.4 キャラクタリゼーション	43
2.2.5 触媒反応	44
2.3 結果と考察	45
2.3.1 TS-1 合成における Si 源の影響	45
2.3.2 結晶成長過程における Ti の取り込み量に及ぼす Si 源の影響	47
2.3.3 TS-1 の合成に及ぼす OSDA 量の影響	52
2.3.4 合成した TS-1 の触媒特性	56
2.4 結論	59
2.5 参考文献	60
第3章 調製時の Ti 含有量が異なる TS-1 に対して酸処理が触媒活性へ及ぼす影響	62
3.1 緒言	63
3.2 実験方法	64
3.2.1 TS-1 の合成	64
3.2.2 TS-1 の酸処理	64

3.2.3	キャラクタリゼーション	64
3.2.4	触媒反応	65
3.3	結果と考察	66
3.3.1	Ti 含有量の異なる TS-1 のキャラクタリゼーション結果	66
3.3.2	各 TS-1 の 1-ヘキセンの過酸化水素によるエポキシ化反応結果	75
3.3.2.1	Si/Ti = 50 の TS-1 の 1-ヘキセンの過酸化水素によるエポキシ化反応結果	75
3.3.2.2	Si/Ti = 30 の TS-1 の酸濃度変更による Ti 種の脱離挙動及び 1-ヘキセンの過酸化水素によるエポキシ化反応結果	77
3.4	結論	81
3.5	参考文献	82
第 4 章	MFI 型ボロシリケートのカチオン添加効果が及ぼす構造への影響とその触媒特性	83
4.1	緒言	84
4.2	実験方法	85
4.2.1	B-MFI[TPA+Na]と B-MFI[TPA]の合成	85
4.2.2	B-MFI の酸処理	85
4.3.3	キャラクタリゼーション	85
4.3.4	プロパン脱水素反応	86
4.3	結果と考察	87
4.3.1	B-MFI の合成における Na の添加の有無、H ₂ O 及び B(OH) ₃ 量の影響検証	87
4.3.1.1	Na の添加効果の検証	87
4.3.1.2	ゲル中の H ₂ O 量の影響検証	89
4.3.1.3	ゲル中の B(OH) ₃ の添加量の影響検証	89
4.3.1.4	Si/B 比及び粒径が同等の B-MFI[TPA+Na]と B-MFI[TPA]の合成結果	89
4.3.2	合成した B-MFI[TPA+Na]と B-MFI[TPA]のキャラクタリゼーション	90
4.3.3	合成した B-MFI[TPA+Na]と B-MFI[TPA]を触媒としたプロパン脱水素反応	94
4.3.4	合成した B-MFI[TPA+Na]と B-MFI[TPA]の酸処理による耐酸性評価	95
4.4	結論	97
4.5	参考文献	98
第 5 章	総括	100
5.1	全体総括	101
5.2	発表論文リスト	104
5.3	学会発表	105

5.4 受賞	106
5.5 その他成果	106
5.5.1 特許	106
5.5.2 所属する企業での成果	106
5.6 謝辞	107

第 1 章

序論

1.1 地球温暖化への世界の取り組み

世界の平均気温は、上昇傾向にあり、世界の気温上昇とともに海氷の融解・海面水位の上昇・海面水温の上昇・生態系の破壊などの問題となっている地球温暖化が進行している。1997年の気候変動に関する国際連合枠組条約の京都議定書や2015年のパリ協定の締結等、全世界で地球温暖化への対策に取り組んでいる。

2020年10月に日本政府は、「2050年カーボンニュートラル宣言」を発表し、2050年までに脱炭素社会を実現し、温室効果ガス排出を実質ゼロにすることを目標として掲げた。

カーボンニュートラルの実現に向けての取り組みとしては、再生可能エネルギーを利用した電力の拡大、カーボンニュートラル燃料の利用や資源循環の取り組み（3R：Reduce, Reuse, Recycle）等が挙げられる。また二酸化炭素を回収・貯蔵して地中に貯蔵するCCS（Carbon dioxide Capture and Storage）や分離・貯留した二酸化炭素を利用するCCUS（Carbon dioxide Capture, Utilization and Storage）の取り組みも実施されている。

上記のような施策を推進しつつ、2050年にカーボンニュートラルを達成するためには、更なる科学技術の貢献が必須と考える。

1.2 触媒開発

科学技術の中で「触媒」は、化学反応時間の短縮、廃棄物から有用な化学品への転換や空気浄化など工業的な観点から多くの化学プロセスにおいて、利用されている。多種多様な反応に応じて様々な触媒が開発され、化学工業で欠くことのできないものである。特に近年、二酸化炭素から燃料や各種化学品の合成、バイオマス原料の利活用、メタンから有用化学品への転換など、数多くの反応プロセス用の触媒が開発されている。「触媒」は、カーボンニュートラルへ向けて多大な貢献が期待されている技術の一つであると考えられる。

1.2.1 触媒反応（均一系触媒反応と不均一触媒反応）

触媒反応は、均一系触媒反応と不均一触媒反応に分類される。均一系触媒反応は、触媒と基質が単一の液相内に共存している触媒反応系である。一般に均一系触媒反応は、①有機溶媒中で低温のマイルドな条件下で進行させ、②触媒の活性構造を精密に制御することで、高い選択率が達成される傾向にある。また、③原料、生成物及び触媒も同一の液相内に存在するため、分離工程が必要である。一方、不均一触媒反応では、①反応物や生成物が気体や液体で、触媒層が固体（固体触媒）であるために、反応系と触媒層の接触によって反応が進行する。②触媒の耐熱性により、上限温度が決まるため、広範囲は温度領域に適応可能である。③反応活性は、温度とともに上昇するため、高転化率となるが、選択率の向上は容易ではなく、活性とトレードオフになる場合が多い。④原料、生成物と触媒の分離が容易である、等の特徴を有する[1]。固体触媒は、反応後、分離回収し、触媒の再利用も可能な場合が多いことから、経済的に優れ、かつよりカーボンニュートラルに貢献可能な技術であると考えられている。

固体触媒は、主に固体酸触媒と固体塩基触媒に分類される。

1.2.2 固体触媒

1.2.2.1 固体酸触媒

固体酸触媒の触媒機能は、固体表面に触媒活性を有する Bronsted 酸や Lewis 酸のサイトが存在することに由来している。近年、石油・石油化学工業の進歩に伴い需要が拡大し、研究が盛んに行われている。固体酸触媒としては、以下のような種類が知られている。

①液状酸担持、②単一金属酸化物及び複合金属酸化物（ヘテロポリ酸）、③硫化物、硫酸塩やリン酸塩などの金属塩、④ゼオライト及び非ゼオライト分子篩、⑤天然粘土鉱、⑥陽イオン交換樹脂、⑦固体超酸、等が挙げられる[2-5]。また、担持固体酸として、ポリマーベース固体酸、カーボンベース固体酸[6-10]等があり、新しい固体酸として酸性有機金属骨格材料（MOF）が報告されている[11-12]。

固体酸触媒を用いた代表的な反応としては、①芳香族のアルキル化、②異性化反応、③脱水・縮合反応、④アミノ化、⑤接触分解（クラッキング）反応、⑥芳香族化反応、⑦水和反応、⑧不均化反応、等が挙げられる。

1.2.2.2 固体塩基触媒

固体塩基触媒は、①表面のキャラクタリゼーションにより塩基性部位の存在を示す、②触媒活性が塩基性部位の量または強さと相関があり、CO₂、H₂O、HCl 等の酸性分子によって、活性部位が被毒される、③均一系で塩基触媒反応として知られている反応に対して活性があり類似している、④反応の機構解明や表面の化学種の分光学的観察から、アニオン性中間体が反応に関与していることが示唆されている、等の特徴を有するものと認識されている[13]。

固体塩基触媒としては、例えば、以下のような種類が知られている。

① 単一成分の金属酸化物

アルカリ土類金属酸化物：MgO、CaO、SrO、BaO

希土類酸化物：La₂O₃、Sm₂O₃

その他の酸化物：Al₂O₃、ZrO₂、Y₂O₃、ZnO、TiO₂、MoO₃、ThO₂

② 複成分系金属酸化物

ZnO-Al₂O₃、MgO-TiO₂

③ アルカリイオン交換型ゼオライト：Na-X、Cs-X

アルカリイオン添加ゼオライト：Cs₂O/Cs-X

④ 担持アルカリ金属化合物

アルミナ担持アルカリ金属化合物：Na/Al₂O₃、Na₂O/Al₂O₃

シリカ担持アルカリ金属化合物：Na/SiO₂、Na₂O/SiO₂

アルカリ土類酸化物担持アルカリ金属イオン：Na₂O/MgO

⑤ 粘土鉱物

ハイドロタルサイト：Mg₆Al₂(OH)₁₆CO₃·4H₂O

クリソライト：Mg₃(Si₂O₅)O₃(OH)₄

セピオライト： $\text{Mg}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_2$

⑥ 非酸化物

アルミナ担持 KF： $\text{KF}/\text{Al}_2\text{O}_3$

ゼオライト担持ランタノイドイミド及び窒化物

金属酸窒化物：ALPON、VALPON

固体塩基触媒は、その基本的な性質から、大気環境にさらされると、表面が CO_2 や H_2O で覆われてしまう。また、金属水酸化物や金属炭酸塩から分解して金属酸化物が生成する場合もある。表面やバルクから CO_2 や H_2O を除去するためには、高温での前処理を行い、表面に塩基性サイトを出現させる必要がある。塩基性サイトの生成と触媒活性は、前処理温度によって変化することが知られている。

固体塩基触媒を用いた代表的な反応としては、①アルケンまたはヘテロ原子を含む不飽和化合物の二重結合の異性化反応、②共役アルカジエンの水素化、アミノ化、脱水素環化二量化反応、③ケトンまたはアルデヒドのアルドール付加反応、④共役付加反応、⑤ Tishchenko 反応、等が挙げられる。

1.2.3 固体触媒の反応

固体触媒による反応は、次の5つの連続した過程で進行すると考えられている[1]。

- (1) 反応分子の固体触媒表面への拡散（拡散過程）
- (2) 拡散した反応分子の固体触媒表面への吸着（吸着過程）
- (3) 吸着した反応分子の反応
- (4) 生成物に変換した吸着分子の固体触媒からの脱離（脱離過程）
- (5) 脱離した生成物の拡散（拡散過程）

上記のように固体触媒反応は、化学反応自身の複雑さに加えて、反応場となる固体触媒表面の複雑さもあるため、様々な因子が複雑に絡み合っている。その反応メカニズムの解明には乗り越えるべき壁が多いが、反応メカニズムの解明は極めて重要である。複雑な反応メカニズム解明のアプローチの一つとして、反応あるいは固体触媒を単純化する方法が考えられる。例えば、反応側からのアプローチとしては、モデル反応の実施が挙げられる。また、固体触媒側としては、組成の単純化や特定の結晶構造を有することでより複雑性を緩和できると考える。

固体触媒の中でもゼオライトは、単純化された組成で、かつ特定の結晶構造を有し、さらにユニークな特長を有することから研究が盛んに行われており、報告例も多い。

1.3 ゼオライト

1.3.1 ゼオライトの構造

ゼオライトは、結晶性を有する多孔質アルミノケイ酸塩の総称である。ゼオライト骨格を構成する基本単位は、 $(\text{SiO}_4)^4-$ 及び $(\text{AlO}_4)^5-$ 単位の四面体構造であり、これらは併せて TO_4 と表記され、Tには、SiやAl等が入り、T原子（サイト）と呼ばれる[14]。また、1つの

TO₄単位が4つの頂点酸素をそれぞれ他のTO₄単位と共有し、規則的な配列により3次元構造を形成する (Figure 1-1)。この規則的な配列の違いによりゼオライトには様々な結晶構造が存在する。TO₄単位において、Si及びOのみで構成されている場合は電氣的に中性であるが、Si⁴⁺をAl³⁺に同型置換することにより電氣的な不均衡が生じる。Alサイト近傍の格子酸素上には、電荷補償のために、アルカリ金属またはアルカリ土類金属カチオン（無機カチオン）が存在している。

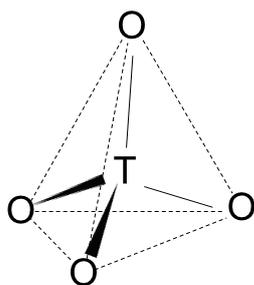


Figure 1-1 TO₄ unit of zeolite structure.

ゼオライトは、細孔の環構造に含まれる酸素原子の数を用いて分類するのが一般的である。複数の細孔システムをもつゼオライトの場合、その中で最も大きな径をもつ細孔システムでそのゼオライトを代表させることが一般的である。また、ゼオライトの骨格のトポロジーは、アルファベット3文字の文字コードで表記される。この構造コードは、International Zeolite Association (IZA)の Structure Commission での審議を経て承認されており、現在（2023年3月）では250種類を超えた構造が承認されている[15]。これらを基にして、現在報告されているゼオライトとしては、小細孔（酸素8員環）では例えば、LTA、等、中細孔（酸素10員環）では例えば、MFI、FER等、大細孔（酸素12員環）では例えば、FAU、MOR[16]、等、超大細孔（酸素14員環以上）では例えば、SFH、等が挙げられる (Figure 1-2) [15]。

本博士論文では、工業的にも製造・利用されている酸素10員環を有する「MFI」骨格を対象とした。

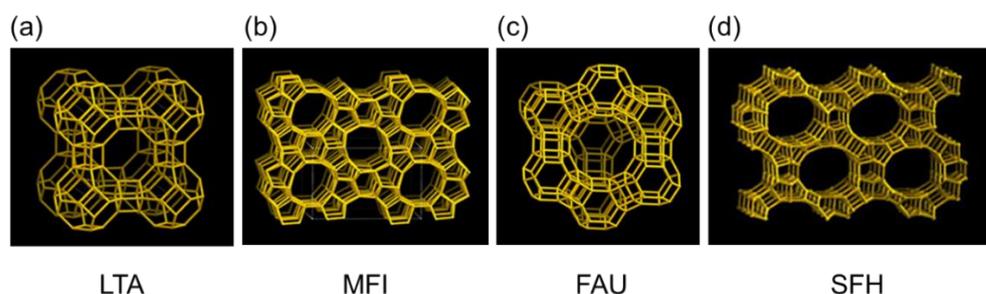


Figure 1-2 Structures of (a) LTA-, (b) MFI-, (c) FAU- and (d) SFH-type zeolites [15].

1.3.2 ゼオライトの触媒作用

ゼオライトは、以下のような特異的な特長を有している[17]。

- ① 酸点を有する。
- ② 籠状の多孔質構造を持つため、高い比表面積及び吸着能力を有する。
- ③ 高比表面積を活かし、金属の担体としても有用である。
- ④ チャネルや空洞の大きさは、反応の基質となる分子にとって好ましい範囲（5～12 Å）であり、同時に形状選択性を有することから、副反応を抑制可能である。

ゼオライトは、上記のような特長を活かし、石油精製、石油化学を始めとする多くの工業プロセスの触媒として活用されている。現在、ゼオライト触媒は、石油系プロセス以外への展開も活発に検討されている[18]。

1.3.2.1 ゼオライトのイオン交換能と固体酸性質

1.3.1 で述べたようにゼオライト中の Si^{4+} を Al^{3+} に同型置換することにより電気的な不均衡が生じる。Al サイト近傍の格子酸素上には、電荷補償のために、アルカリ金属またはアルカリ土類金属カチオンが存在している。これらのカチオンはその他のカチオンとイオン交換することが可能である。例えば、アンモニウムイオンとイオン交換させ、その後焼成することで NH_3 が脱離し、対カチオンとしてプロトンが残存することでゼオライト上に Brønsted 酸点が生じ、固体酸としての機能が発現する[19-21]。またさらに高温で焼成することで、Brønsted 酸点の OH 基が、 H_2O となり脱離することでゼオライト上に Lewis 酸点が発現する (Figure 1-3) [22-24]。一般的に酸量は、ゼオライト骨格中の Al 濃度に依存し、ゼオライトを構成する Si と Al 原子数の比 (Si/Al 比) によって決定される。

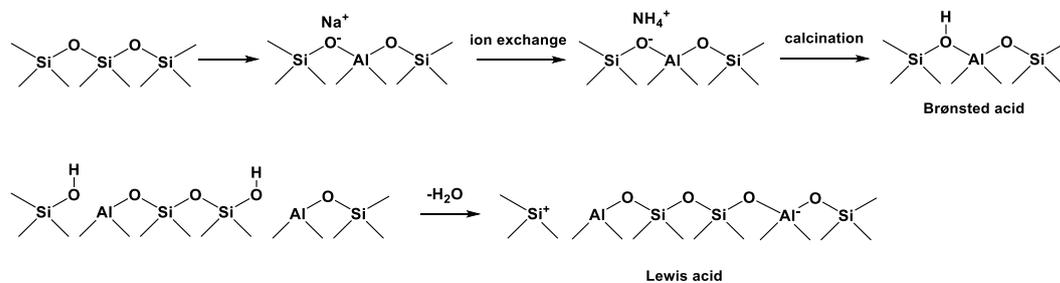


Figure 1-3 Formation of Brønsted and Lewis acids in zeolite [22-24].

1.3.2.2 ゼオライトの形状選択性

ゼオライトは、その結晶構造によって、異なる細孔径を有し、この細孔径を特長とした触媒反応が知られている。細孔径により、小さな分子はゼオライト結晶内部へと侵入できるが、細孔径よりも大きな分子は、結晶内部へ侵入できないという分子篩能が存在する。ゼオライトを触媒として利用する際、分子篩能による形状選択性が存在することが、提唱された[25]。ゼオライトの持つ形状選択性は以下の3つに大別される。

(1) 反応物規制選択性

1つ目は、反応分子の大きさにより決定される選択性である。ゼオライト結晶の細孔内に侵入できない、もしくは侵入しづらい分子の反応が抑制され、容易に侵入可能な反応分子が優先的に反応する。

(2) 生成物規制選択性

最終生成物の分子サイズによって決定される選択性であり、ゼオライト細孔内で生成した分子のうち、細孔内拡散速度が速く、結晶外に出られる分子だけが最終生成物として得られる。籠状構造を持つ様なゼオライトにおいては、細孔径よりも細孔内部の籠の方が空間的に広い場合があり、籠内で細孔径よりも大きな生成物を生成するが、結晶外には出てこられないため、細孔閉塞の原因となり得る。

(3) 遷移状態規制選択性

反応分子及び生成物は細孔内に侵入でき、拡散が阻害されないのにも関わらず、ある種の反応が進行しない場合がある。これは、細孔内で反応分子が反応する際に、嵩高い遷移状態を経由する必要がある時が挙げられる。細孔内へと侵入した反応分子が細孔内で反応するためには、遷移状態での分子の大きさが細孔内部と比較して、十分に小さい必要がある。そのため、反応分子及び生成物は細孔内拡散が十分に可能な大きさであっても、細孔内部で形成される遷移状態が嵩高いために反応は抑制され、より嵩が小さい遷移状態を経由する反応が優先的に進行する。

1.3.3 ゼオライトの合成方法

ゼオライトの合成としては、「水熱合成法」が一般的な合成手法である。水熱合成法は、高温高压下で水が存在する条件にて物質を合成する方法の総称である。具体的には Si 源（アルコキシシラン、ヒュームドシリカ、コロイダルシリカ等）、Al 源（水酸化アルミニウム、アルミニウムアルコキシド）またはその他の金属源及び水を含んだゲルを調製し、そのゲルをオートクレーブに入れ、高温高压条件にて合成する手法である。ゼオライトの合成において、有機構造規定剤（Organic structure directing agents : OSDA）と呼ばれるアミン、4級アンモニウム塩または高 pH 及び温度の条件下で安定に推移し、正の電荷を担うことができる他の有機分子、を添加することで、有機カチオンが Al^{3+} の電荷補償として作用し、様々な骨格を人工的に合成することが可能となった[26-27]。OSDA を使用しない（OSDA フリー）ゼオライトの合成方法も知られており、その場合は、無機カチオンを添加することで、電荷補填を行う[28-29]。無機カチオンは、ゲル中に水酸化物や塩の形態で使用される。OSDA は多くの場合、無機カチオンに比べ、数十倍～数百倍の分子サイズとなるため、OSDA を使用して合成した場合、ゼオライト中に取り込まれるカチオンの総量が減少する。電荷補填から考えた場合、ゼオライト骨格中のカチオン量と Al 原子の量は比例関係にあるため、取り込まれるカチオン量の減少は、骨格内 Al 原子量の減少を意味

する。その結果、OSDAを使用した合成系では、比較的、高シリカゼオライト（低Al量すなわち低酸量）となる。

1.3.4 ゼオライトの結晶化過程

ゼオライトの結晶化は一般的に、(1) 分散した粒子の核形成、(2) ゼオライト結晶の成長、の2段階を経て進行すると考えられている。ゼオライトの結晶成長過程は、古典的には典型的なS字型の結晶化曲線で表される (Figure 1-4) [30-31]。ゼオライトの核形成及び結晶化には、多くの変数が影響を与えることが報告されており、例えば、合成温度、結晶化時間、原料の種類、原料添加の順序、攪拌速度及びエージングの有無、等が挙げられる。

ゼオライトの核形成及び結晶化速度に関しては、合成する原料の前駆体の状態に依存する。例えば、Si源が溶解する際に形成される前駆体は、ゼオライトの結晶化速度だけではなく、結晶の粒子径及び形態にも影響を与える[32-38]。ゼオライトの結晶化は、鑄型となる構造規定剤 (OSDAや無機カチオン (Na⁺やK⁺等)) の補助を受けて進行する。構造規定剤は、結晶構造の安定化に重要な役割を果たし、構造ブロック剤としても寄与する。

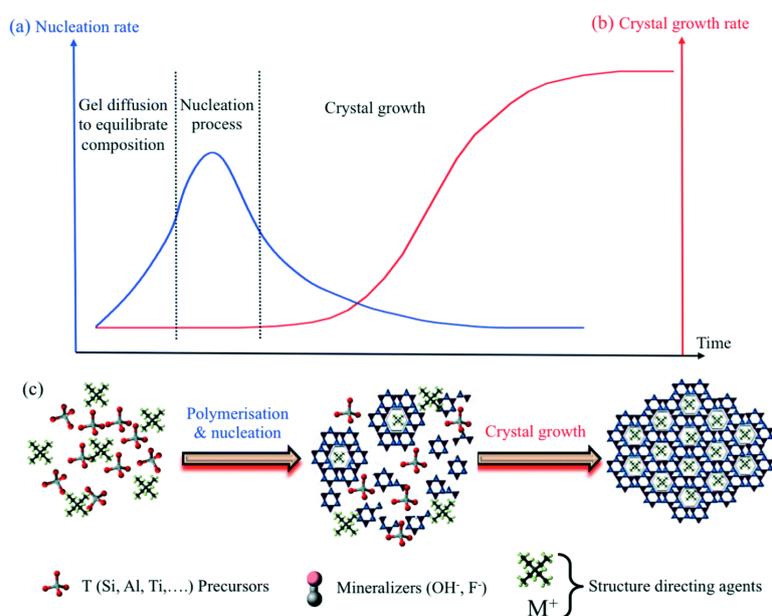


Figure 1-4 Schematic representation of the (a) nucleation rate and (b) crystal growth rate of zeolites described with a typical S-shaped curve, and (c) related rearrangements from amorphous particles into crystalline zeolite during the synthesis [30-31].

MFI型ピュアシリカゼオライト (silicalite-1) において、テトラエトキシシラン (TEOS) をSi源とした場合、合成開始時、すなわち加水分解の前にモノマーシリカ (エトキシ化合物の形態) が存在する。エトキシ基は、OSDAである有機カチオン (テトラプロピルアンモニウム塩: TPA⁺) の存在下で塩基による加水分解を受け、塩基によって安定化

されたシリケート懸濁液を形成する[39-40]。このシリケート懸濁液は、単量体、二量体、オリゴマー等様々なシリケート種からなり、重合体（粒径：2-4 nm）と動的平衡状態にある。TPA⁺の有機構造規定剤は、加水分解段階でサブコロイド粒子の表面に吸着し、粒子の成長中に結晶構造に取り込まれる。

また、溶液²⁹Si NMRとin situ赤外分光法を用いて、TEOSの水酸化テトラプロピルアンモニウム（TPAOH）濃縮水溶液中での低温での重縮合過程に関する研究が報告されている[41]。TPA⁺の構造規定作用により、2環式5量体、5環式8量体、4環式10量体等、疎水性であるSiO₂表面が湾曲したポリシリケートアニオンを形成することが示唆された。このTEOSの重縮合プロセスは、MFI型ゼオライトの結晶化の最初の段階に関連する可能性がある。

また、silicalite-1において、有機カチオン（TPA⁺）の構造規定効果は、有機分子のアルキル基と疎水性シリケート種間のファンデルワールス力により発揮されることが提唱されている[42]。Silicalite-1の合成過程における、CP MAS NMR（¹H及び²⁹Si）の解析により、有機分子とシリケート種間のファンデルワールス力または疎水性相互作用などの弱い非共有分子間相互作用が関係していることが示された（Figure 1-5）[43]。これらの相互作用は、単に有機種が無機固相に吸着しただけでは生成しないため、局所的に無機-有機複合構造が生成していることを示している。この結果は、silicalite-1の合成において、TPA⁺分子がシリケート種を無機-有機複合構造に組織化し、ゼオライトのインターセクション（交差部）の前駆体となるという構造規定のメカニズムと一致している。

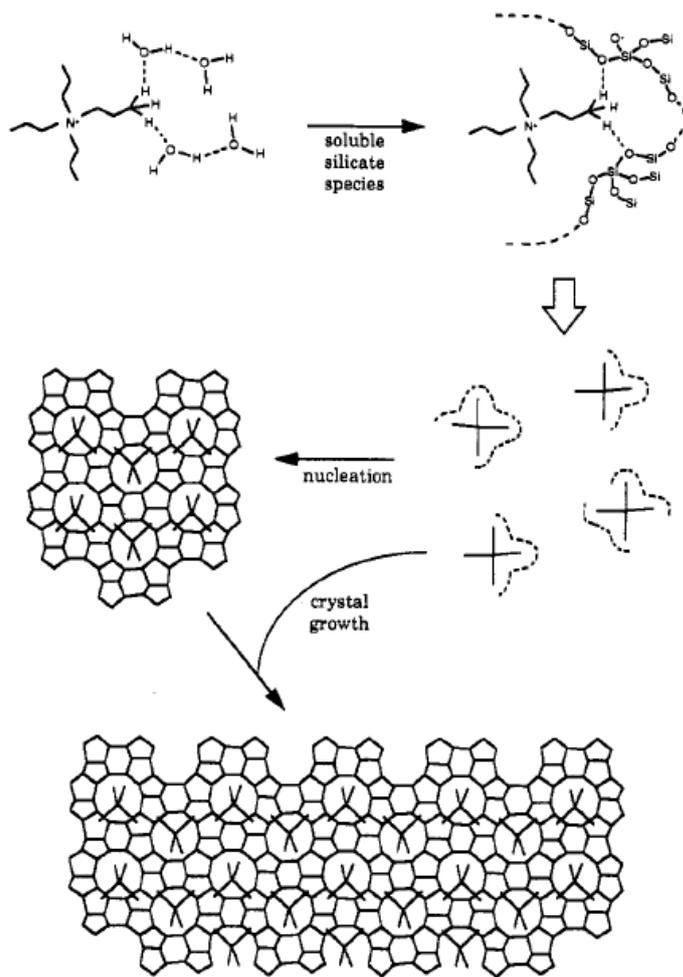


Figure 1-5 Schematic of the proposed mechanism of structure direction and crystal growth involving inorganic-organic composite species in the TPA-mediated synthesis of silicalite-1. The interactions between TPA and silicate within the composite species are detailed in the upper portion of the diagram [43].

1.3.4.1 結晶化過程における無機カチオンの役割

無機カチオンは、ゼオライトの核形成、結晶成長、結晶径、粒子径、結晶形態に重要な役割を果たす[44-49]。具体的には、①無機カチオンが、溶解したシリケートオリゴマーの構造とシリカ凝縮速度に影響を与えること[50]、②無機カチオンの濃度と種類がゼオライト形成の前駆体であるアルミノシリケートゲルの形成に影響を与えること[51]、が報告されている。

また、FER型ゼオライトは、OSDAを用いることなく、無機カチオン (Na^+ や K^+) のみで合成可能であることが報告されている[52]。FERの結晶化過程において、 K^+ はFERのビルディングユニットの形成に寄与し、 Na^+ は最終の結晶化に寄与した。 Na^+ のみでは、FERが形成される領域は非常に狭く、MORが主に形成された。これは、 Na^+ がFERのビルディングユニットの形成とMORの骨格形成の両方に寄与していることを示唆している。

LTA型ゼオライトの合成において、合成溶液中の Na^+ の濃度を変化させ、前駆体粒子の形成とその後の結晶化に及ぼす Na^+ の影響が検証されており、 Na^+ は核生成過程だけでなく、結晶成長過程にも影響を与えることが報告されている[53]。 Na^+ 濃度が低い場合、前駆体粒子の数密度は Na^+ 濃度とともに増加した。これは Na^+ の構造形成への影響と電荷補償の役割に起因する。また、 Na^+ 濃度が比較的高い場合、合成初期に粒径の大きな非晶質粒子が形成されやすいことが確認されたが、これは Na^+ の塩析効果に起因する。

1.3.5 ゼオライトの酸点の位置制御

MFI型アルミノシリケート（ZSM-5）において、イオン半径の異なる無機カチオン（例えば、 Na^+ 、 K^+ ）と有機カチオン（例えば、 TPA^+ ）を併用し、Alの電荷補償の位置を制御することで、酸点となるAlのゼオライト骨格内での位置制御が可能であることが報告されている（Figure 1-6）[54-56]。 TPAOH はイオン半径が大きく、 TPAOH を用いたZSM-5の合成では、Al原子は骨格内において広い空間である交差点（インターセクション）に優先的に位置する。 Na^+ や直鎖アルコールのようなイオン半径の小さい無機カチオンを用いた合成では、Al原子は骨格内において狭い空間である経路部（チャンネル）に優先的に位置する。ZSM-5触媒の酸点（Al原子）の分布の違いは、*n*-ヘキサンの分解やMethanol To Olefins (MTO)反応の触媒性能に影響する。ZSM-5において、酸点の分布（チャンネルとインターセクションの分布）に関しては、*n*-ヘキサンの分解速度とその異性体3-メチルペンタンの分解速度との比と定義されるConstraint Index (CI)により、推定することが可能である（Figure 1-7）[55, 57]。

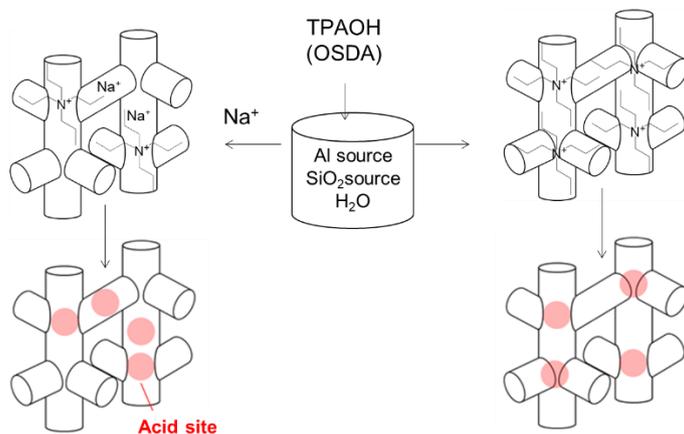


Figure 1-6 Control of Al distribution in ZSM-5 zeolite [54].

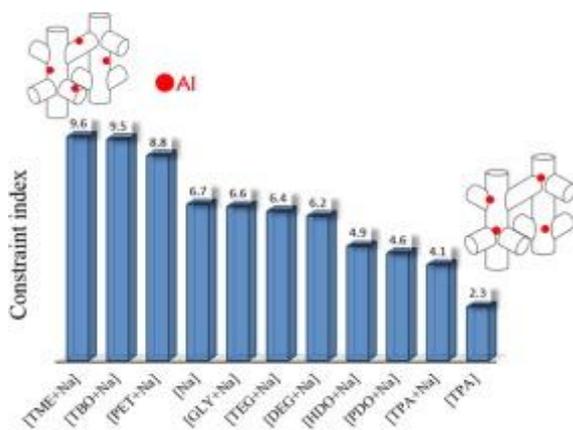


Figure 1-7 Constraint index (CI) values of the ZSM-5 zeolites synthesized from the synthetic gels containing various alcohols. [55].

1.3.5 メタロシリケートゼオライト

ゼオライトにおいて、シリカ骨格の一部をアルミニウム以外のヘテロ原子（例えば、ホウ素、ガリウム、チタン、鉄、バナジウム、クロム、マンガン、亜鉛、錫、等）に置換することが可能であり、骨格内にヘテロ原子を組み込んだものをメタロシリケートゼオライトと呼ぶ。メタロシリケートゼオライトは、各々のヘテロ原子に特長がある固体触媒として機能することが知られている。

メタロシリケートゼオライトは、通常、ヘテロ金属種を含むシリカをベースとしたゲルより水熱合成される[58]。Si-OとM-O（Mはヘテロ原子を表す）の化学結合には、大きな違いがあるため、ゼオライト骨格のヘテロ金属部位は部分的にしか置換されない。その結果、ゼオライト骨格のSi/M比は比較的高くなる。例えば、Sn-BetaのSi/Sn比は、通常の水熱合成で約80が最低値である[59]。また、ピュアシリカのゼオライト骨格にヘテロ原子を置換すると、M-Oの結合長がSi-Oの結合長より長くなるため、ゼオライトのユニットセルが拡大する[60]。このようなメタロシリケートゼオライトでは、多くの場合、ヘテロ金属のクラスターや不純物相が形成される[61]。これらの問題を解決するために、①結晶化速度と加水分解速度を一致させる[62]、②ヘテロ原子のクラスター化を回避するためにヘテロ原子複合体を形成させる[63]、③シード（種結晶）を使用して合成する[64]、④無溶媒で合成する[65]、等が提唱され、検証されている。これらの合成は、メタロシリケートゼオライトを直接合成する場合の方法である。一方、メタロシリケートゼオライトのポスト合成方法としては、金属源によるゼオライトの後処理[66]、ゼオライト転換法[67]、ゼオライトの層間への拡大[68]などが挙げられる。

メタロシリケートゼオライトの代表的なヘテロ原子種と固体触媒としての応用例を Table 1-1 に示した。

Table 1-1 Applications of metallosilicate zeolites as solid catalysts

ヘテロ原子種	固体触媒としての応用例
Fe [69]	オレフィンのオリゴマー化、キシレンの異性化、アルカンの脱水素、ベンゼンやスチレンの酸化反応
Sn [70]	ルイス酸触媒として応用：Baeyer-Villiger 酸化、Oppenauer 酸化、Meerwein-Ponndorf-Verley 還元
Ga [71]	芳香族のアルキル化、異性化、不均化、ベンゼンの酸化反応
B	キシレンの異性化、ベンゼンのアルキル化、シクロヘキサノンオキシムのベックマン転位、アルカン、アルケンの脱水素反応
Ti	アルケンのエポキシ化、フェノールの酸化反応、ケトンのアンモキシメーション

これらのメタロシリケートゼオライトの中でも本博士論文では、①固体触媒としての応用例として特にアルカンの脱水素反応が熱心に研究されており、加えてゼオライト合成のポスト合成の“鑄型”としても応用可能と展開範囲が広く、近年注目されているボロ

(B) シリケートゼオライトと、②開発された歴史が古く、過酸化水素を酸化剤としたアルケンのエポキシ化を始めとする環境負荷の少ないクリーンな酸化反応プロセスの触媒として盛んに応用されているチタノ (Ti) シリケート、に着目した。

1.3.6 ボロシリケートゼオライト

メタロシリケートゼオライトのうち、シリカ骨格にホウ素が同型置換されたゼオライトをボロシリケートゼオライトと呼ぶ。ホウ素はアルミニウムと同族であり、3 価の原子であるため、アルミニウムと同様の挙動を示すかと考えられてきたが、近年、ボロシリケートでは、シリケートまたはアルミノシリケートでも観察されない異なる相が得られる場合もあることが確認されている[72]。水酸化物媒体中で 3 価の化学種をシリカと混合した時のゼオライトゲルの観察結果から、Al 源は、相当するピュアシリカ種よりも大幅に溶解度が低いため、アルミナとシリカの間で重合反応が起こり、ゲルの増粘が見られる。一方、ホウ素を添加した場合は、アルミニウムより可溶性であるため、ゲルから容易に析出するボロシリケート種を形成しないため、重合反応が抑制され、ゲルの増粘が抑制される。この挙動は、アルミノシリケートゲルとボロシリケートゲルでは、3 価の原子が骨格内に取り込まれるメカニズムが異なる可能性があることを示唆している。多くの場合、アルミノシリケートは調製時のゲルよりもアルミニウムリッチになることが観察されるが、ボロシリケートは調製時のゲルよりもホウ素が不足することが多い。この結果は、水酸化物含有系におけるアルミニウムとホウ素の相対的な溶解度と一致する。

1.3.6.1 ボロシリケートの結晶化過程における無機カチオンの役割

ボロシリケートゼオライトとして、ゼオライトの結晶化において、有機カチオンよりも無機カチオンに依存するものとして、高ホウ素濃度 (Si/B = 5) となる MVY 型ゼオライト MCM-70 が報告されている[73]。MCM-70 の合成では、当初、第四級アンモニウム化合物

を使用していたが、ゼオライト骨格には取り込まれていないことが確認された。また、Bはゼオライト骨格構造中の4つの四面体サイトのうち1つを占め、残りの3つの部位はSiが占めることが確認された。骨格内の各B原子に対して、チャンネル内にK⁺が対カチオンとして存在し、これらのK⁺イオンは、骨格中の5つのO原子と1つの水分子に結合している。K⁺が存在する組成において、他のOSDA分子を使用してもMCM-70を生じることが確認されたことから無機カチオンは、ゼオライトの結晶化過程において、重要な役割を担っている。

また、ボロシリケートゼオライトにおいて、Bの配位数は4配位または3配位で存在することが確認されている。Bの対イオンに関して、無機カチオンのNa⁺、Li⁺を含む、NH₄⁺、H(H₂O)_n⁺等の陽イオンは、4配位のBを安定化し、H⁺は、4配位から3配位へのBへの転換を引き起こすことが報告されている[74-75]。これは、H⁺と骨格内の酸素原子の間の強い水素結合によって、B-O-Si結合が一つ切断され、3配位のBとなることを示唆している。

1.3.6.2 ボロシリケートを鋳型としたポスト合成法

アルミノシリケートとして直接合成することができないゼオライト骨格が存在するが、ボロシリケートを経由することで合成（ポスト合成）可能となる場合がある。ボロシリケートゼオライトを合成後にアルミニウム塩溶液で処理することで、骨格中のホウ素とアルミニウムと交換することができる[76-77]。注意すべき点は、ゼオライトの骨格が、水和アルミニウムの陽イオンの輸送が可能なサイズであることであり、通常、中細孔未満（10員環未満）がこれに該当する。また、ホウ素はゼオライトの特定の四面体サイトを占有する傾向があることが示されている[78-80]。これは、ボロシリケートは、アルミノシリケートのAl原子のように負荷のかかる骨格内の位置にBが存在できないことに起因すると考えられている。このことから、直接合成によるBの位置は、Alの位置と異なると予想されている。

ボロシリケートをベースに合成可能なゼオライトの代表例としては、RUB-4[81]、SSZ-33 [82]、CIT-1 (CON) [83]、等が挙げられる。

また、ボロシリケートは、酸処理によって容易に脱ホウ素化される[84]。脱ホウ素化後、脱ホウ素体を鋳型として他のヘテロ原子を導入することで、直接合成することが困難なメタロシリケートゼオライトを合成（ポスト合成）することができることが報告されている[77, 84-85]。金属の導入方法としては、脱ホウ素体をSi源として、①金属源を混合した状態での水熱合成、②有機金属を気相で導入し、化学蒸着（Chemical Vapor Deposition : CVD）させる、等が挙げられる。

1.3.6.3 ボロシリケートの用途

ボロシリケートの具体的な用途としては、例えば、骨組織工学の足場材[86]、高レベル放射性廃棄物の固定化のための廃棄体[87]、平面型固体酸化物燃料／電解槽のシールガラ

ス[88]、触媒、等で活用されている。ボロシリケートゼオライトは、弱酸性触媒として注目されており、例えば、キシレンの異性化反応、ベンゼンのアルキル化反応、メタノール変換反応[89]、気相反応によるシクロヘキサノンオキシムの ϵ カプロラクタムへのベックマン転位[90]、ブタン、1, 3-ペンタジエンやアルカン（プロパン等）の脱水素反応[89, 91]で用いられていることが報告されている。

1.3.7 アルカンの脱水素反応

オレフィンを製造するためのパラフィン脱水素反応は、1930年代後半から行われている。クロミナーアルミナ触媒を使用したブタンの接触脱水素によるブテンの製造し、それを二量化してオクタンに水素添加し、高オクタン価の航空燃料を製造することが行われていた[92]。パラフィン脱水素反応は、化学平衡によって制限される吸熱反応であるため、高転化率には高温または低圧力が必要となる。

アルカンの中でもプロパンの脱水素反応によるプロピレンの合成が、注目されている[93]。プロピレンは、多様な付加価値製品を製造する上で欠かれないが、需要が増大し続けており、既存のナフサや石油等の副生する油のクラッキング反応や流動接触分解（FCC）等の石油系プロセスでは、供給が追い付かない状況である[94]。

現在、工業的に実施されているのは、アルミナに酸化クロムもしくは白金と錫を担持した触媒を用いたプロパン脱水素（Propane DeHydrogenation : PDH）反応である。特に、白金はパラフィンのC-H結合の活性化能に優れ、C-C開裂に対する活性が低いため、良好なPDH触媒活性を有する。PDHは、 H_2 の共生成により非常に吸熱的で平衡制限されるため、転化率を上げるためには高い反応温度が必要である。さらに、PDH反応触媒は表面に炭素が析出するため急速に失活する。この欠点を回避するため、半連続的に触媒を再生できる反応設備の設計が行われてきた[94]。

PDHは上記のような問題点を抱えているため、現在、プロパンの酸化的脱水素反応（Oxidative DeHydrogenation of propane : ODH）が注目されている。ODHに関して、その反応特性から工業的に使用可能なレベルでのプロパンの高い転化率及びプロピレンの高い選択率を有する触媒の開発には至っていない[93, 95]。ODH反応の利点は、①発熱反応である、②熱力学的に制約がない、③低温で反応可能、④酸化的環境により、反応中にコークを除去して触媒の長寿命化が可能、である。これまで、ODH反応において、遷移金属酸化物（例えば、 V_2O_5 、 MoO_3 、 MnO_2 、 Fe_2O 等）やアルカリ土類金属・酸素塩化物が研究されており、特に酸化バナジウムのような酸化還元活性な金属酸化物が注目されている。しかし、C-H結合活性化よりも炭素開裂が促進されるため、炭素酸化物（ CO_x ）へ過剰酸化され、プロピレンの収率及び選択率が低いことが課題となっている。

軽質オレフィン（ C_2 や C_3 ）に対して高い選択性を持ち、 CO_x 生成量が無視できるODH触媒としてホウ素含有材料が期待され、活発に研究されている[93, 95-98]。この触媒性能について、活性サイトの同定と反応機構の研究により、ODH活性における酸化ホウ素の重要な役割が提唱されており、酸化ホウ素表面のアルキルラジカルが気相に放出されて、気

相反応する反応機構が提案されている[99-100]。しかし、酸化ホウ素の揮発性は高く（融点は B_2O_3 で約 733 K）、活性成分の溶出により失活するため、酸化ホウ素触媒の安定性が課題である。この安定性を改良するための解決策としては、担体との相互作用によるホウ素種の固定化やホウ素種を含有する安定な化合物の形成等が挙げられる[100]。

安定した触媒活性を有するホウ素担持触媒としては、SBA-15 担持 B_2O_3 触媒[101]、酸処理した活性炭にホウ素種を担持させた触媒[101]、ホウ素ドーピングシリカナノファイバー[102]、ホウ素・窒素ドーピングメソポーラスカーボン[103]、ホウ素ドーピングシリコン[104]やホウ素ドーピングメソポーラス MCM-41[105]、等が報告されている。

ホウ素種を含有する安定な化合物としては、ホウ素含有リン酸塩、マイクロポーラスリン酸ホウ素 (BPO_4) [102]、 BPO_4 中空球の表面に溶解 B_2O_3 が担持された触媒[106]、ポロシリケートゼオライト[107-109]、六方晶窒化ホウ素 (h-BN)、等が報告されている[110]。h-BN は安定性が高いものの、表面のオキシ官能基化により N 種が消失するため、ホウ素系触媒の再生が重要である。

h-BN、NiB、 B_4C 、HfB₂、WB、Ti₂B や SiB₃₋₆ 等の様々なホウ素含有材料による ODH 反応の結果から、ODH の反応活性には、窒素よりも B 種が不可欠であることが確認された[99, 103]。また、 BO_x/SiO_2 担持触媒において、SiOH 基に近接し、高度に分散した B-OH 基が上の ODH の反応活性サイトであることが示唆されている[111]。

上記のように、SiOH 基に近接し、高度に分散した BOH 基が ODH の活性種であることが示唆されているように、Si と B からなるポロシリケートゼオライトは、B を含有する安定性の高い化合物であることから、ODH 反応の有望な触媒として近年注目されている。

1.3.7.1 ポロシリケートによるプロパンの脱水素反応

B 種の大部分が孤立した $B(OSi)_3$ ユニットの有する B-MWW ポロシリケートにおいて、ODH 反応活性がなかったことから、B-O-B 結合が、ODH 反応活性種であると考えられてきた[112]。しかしながら、近年 3 配位の孤立 B 種からなるオリゴマーフリーな MFI 型ポロシリケートにおいて、ODH 反応活性が有することが報告されている。この報告では、4 配位の B 種から、3 配位の B 種への加水分解とそれに伴う水酸基の発生に由来する $B[OH...O(H)-Si]_2$ というジヒドロキシ B 種が非常に重要であり、この構造を持つ 3 配位の孤立 B 種が、酸素と C-H 結合の反応活性種であることが示されている[107]。また、MFI 型ポロシリケートのナノシートにおいて、高比表面積かつ豊富な SiOH 基を有することから、SiOH 基と隣接した B クラスター中の BOH 基が縮合し、自己分散することが確認された。分散したオリゴマー B 種は、ゼオライト骨格に強く固定化されている。オリゴマーの B 種が増加し、反応中に再分散し、 $Si-O-B(OH)(OX)(X = H \text{ or } B)$ という結合が生成することで、低温 (663 K) で ODH 反応活性が向上することが報告されている[113]。また、結晶成長を途中で止め、不完全な結晶化度を有する MFI 型ポロシリケートは、表面に欠陥が多く、SiOH 基と BOH 基が隣接し、水素結合をした状態となっている。この環境が、ODH 反応において理想的な環境であり、低温で (718 K) 非常に高い活性を有することが報告さ

れている。さらに、ODH 反応中に、B 種が凝集し、SiOH 基と B-O-B(OH)(OX)(X = H or B) となることで活性が向上していると考えられている[114]。また、欠陥構造の多い B-MWW において、3 配位の B 種 (Si-O-B(OH)(OX)(X = H or B)) が ODH 反応の活性点であることが示唆されている[115]。以上の検討では、活性点構造は、Si-O-B(OH)(OX)(X = H or B)であると考えられている。

ポロシリケートを固体触媒として使用する場合、脱ホウ素の容易さが触媒失活の要因となり得るため、ポロシリケートの用途に応じて「触媒活性」と「脱ホウ素能」を制御可能な設計が求められている。

1.3.8 チタノシリケート

メタロシリケートゼオライトのうち、シリカ骨格にチタンが同型置換され、シリカ骨格に Ti 原子が 4 面体で配位しているゼオライトをチタノシリケートゼオライトと呼ぶ[116]。チタノシリケートは 1987 年、イタリアの EniChem 社の Taramasso らによって報告された MFI 構造を有する Ti 含有 Silicalite-1 (TS-1) [117]に始まり、1990 年にはインド National Chemical Laboratory の Reddy らによって MEL 構造を有する TS-2 が報告された。TS-1 は発見以来、過酸化水素を酸化剤とし、環境に優しく様々な有機化合物の酸化反応を促進する触媒として、科学的・技術的に注目されている。例えば、アルケンのエポキシ化反応[118-128]、フェノールの水酸化、エーテルの酸化やケトンのアンモキシメーション反応、等、多種類の有機基質の酸化触媒として応用されている (Figure 1-8) [129-138]。また、TS-1 は、プロピレンやフェノールの酸化、シクロヘキサノンのアンモキシメーション等の反応の触媒として工業的にも活用されている[139]。過酸化水素は他の酸化剤と比較して、有効酸素含有率が高く、水以外の副生成物を生じない上、有機溶媒を必要としないため、環境低負荷の観点から、理想的な酸化剤である。なお、Ti-O-Ti 結合を有するアナターゼ型 TiO₂ を酸化触媒として用いた場合は、過酸化水素の分解活性が高い割に酸化活性が低いことが問題である。

代表的なチタノシリケートゼオライトとして、TS-1 以外にも、Ti-MWW[140]、Ti-BEA[141]、Ti-MSE[142]等が開発され、酸化触媒として応用されている。またメソ孔及び規則性を有するメソポーラスチタノシリケートとして、Ti-MCM-41[143]、Ti-MCM-48[144]や Ti-SBA-15[145]等が報告されており、こちらも酸化触媒として応用されている。

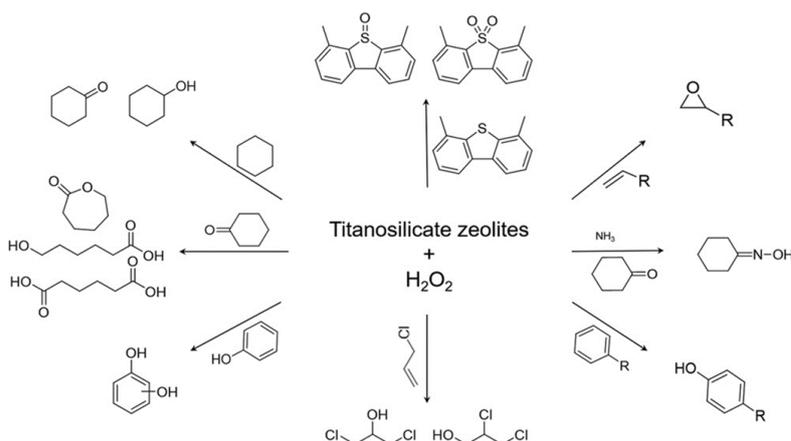


Figure 1-8 Catalytic oxidation reactions on titanosilicate zeolites with H_2O_2 as an oxidant under mild conditions [138].

1.3.8.1 TS-1

TS-1 は、最も早く発見されただけでなく、合成時の添加物や修飾に対する耐性が高いため、様々な有機化合物を過酸化水素で酸化するための最も効率的な触媒の 1 つである[146-147]。TS-1 は酸素 10 員環の比較的狭い細孔径を有するため、特に、低分子（プロピレン、直鎖アルケン、フェノール等）の酸化反応に優れた活性を有する。しかしながら、大きな基質や酸化剤（有機ヒドロペルオキシド等）では、ゼオライト骨格中での拡散が制限されるため、低触媒活性となることが課題として挙げられる。

TS-1 をより安価に合成する方法として、TS-1 の合成原料の中で最も高価である OSDA（TPAOH）をより安価なテトラプロピルアンモニウムブロマイド（TPABr）に変更することが考えられており、アルカリ源としてアンモニアを添加することで、TPABr でも TS-1 が合成可能であることが報告されている[148]。TPABr で合成した TS-1 は、粒径が大きくなる点が課題であったが、原料で使用するシード量を変化させることで、粒径を 200-1200 nm の範囲で調製することが可能となった。

1.3.8.2 Ti-MWW

MWW 骨格は、互いに独立した 2 種類の 2 次元の酸素 10 員環細孔に加えて、12 員環のスーパーケージを持つ構造を有している。このスーパーケージは、結晶の外側ではポケットやカップになっている（Figure 1-9） [15]。MWW において、Al、B、Ga 等の 3 価の金属イオンによって同型置換されたものは合成されていたが、4 価の金属イオンである Ti-MWW の合成は困難であった。これは、Ti 原子が、結晶化を阻害しているためと考えられている[149]。B と Ti を共存させた状態で、OSDA としてピペリジンまたはヘキサメチレンイミンを使用し、酸処理をすることで、Ti-MWW が得られることが報告されている[150]。合成後、酸処理せずに焼成した場合、骨格外 Ti 種が凝縮して TiO_2 のアナターゼとなり、その後酸処理しても除去されない。合成後、焼成前に酸処理を実施することで骨格外 Ti 種

及び B 種が除去され、その後焼成することで、スーパーケージやポケット等の骨格内に 4 配位の Ti 種が形成される。このように合成した Ti-MWW は、同条件での過酸化水素もしくは tert-ブチルヒドロペルオキシド (TBHP) を酸化剤としたアルケンの酸化反応において、他のチタノシリケートと比較して、同等以上の活性を有していることがわかった。この結果から、B 種は、Ti 種の触媒活性に及ぼす影響は少ないことがわかった[151]。

骨格内に B 種を含まない Ti-MWW の合成として、ポスト合成によるアプローチが検討されている[152]。B-MWW を合成し、酸処理することで B 種を除去したものを鋳型とし、Ti 源と OSDA を添加した状態でさらに水熱合成を実施することで、B 種を限りなく除去した Ti-MWW が合成可能である。このポスト法で合成した Ti-MWW は、B 種と Ti 種の共存下で直接合成した Ti-MWW よりも高いエポキシ化酸化活性を有した。

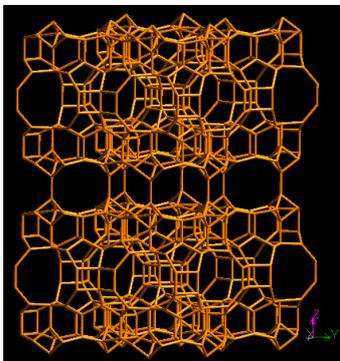


Figure 1-9 Structures of MWW-type zeolites [15].

1.3.8.3 Ti-BEA

大細孔の 12 員環を有する Ti-BEA は、チタノアルミノシリケートとして合成された[153]。その後、OSDA としてテトラエチルアンモニウムヒドロキシド存在下でアルミニウムを含まない Ti-BEA が合成されたが、TS-1 よりも従来の水熱合成において、収率が低いことが課題として挙げられる[154]。Ti-BEA において、Al 源の減量もしくは使用しないことを目指し、収率と触媒特性を向上させるためのアプローチとして、①合成ゲルに脱 Al させた BEA 型ゼオライトをシードとした使用した合成方法[155]、②フッ化物を添加した合成方法[156]、③ドライゲルコンバージョン法[157]、等が検討されている。Ti-BEA は、TS-1 等の 10 員環では反応させにくい立体障害のある基質（例えば、シクロドデセンやシクロヘキセン）に対するエポキシ化に高い活性を示す。

1.3.8.4 メソポーラスチタノシリケート

メソポーラスチタノシリケートの合成方法としては、①テトラプロピルオルソチタネートを Ti 源とする直接水熱合成、または②チタノセンジクロリドを Ti 源とした Atom-planting 法による合成、が一般的である[158]。メソ孔を持つことで、嵩高い酸化剤である TBHP を用いた嵩高い基質のエポキシ化において活性を有する。メソポーラスチタノシリ

ケートの欠点としては、Ti 種を如何に構造内に組み込むかに加え、非晶質であるために細孔内に SiOH 基が多く存在するために親水性である点である。この SiOH 基は、特にエポキシ化反応において触媒の活性と選択性に悪影響を及ぼす[159]。

1.3.8.5 オレフィン系化合物のエポキシ化反応

エポキシ化合物は、電子材料や接着剤等に工業的に利用されており、ジオール、ラクトン、カーボネート等の多種多様な材料の有機合成の中間体として利用される等、化学工業的に非常に重要な化合物である[160]。近年、エポキシ化合物の合成において、環境及び経済的な理由から、より環境負荷の少ないクリーンな酸化プロセスの開発が進められている。その中でも過酸化水素またはアルキルヒドロペルオキシドを酸化剤とし、固体触媒を用いて官能基（例えば、ビニル基、アルコール基等）を有するオレフィン化合物のエポキシ化は、水またはアルコールのみが副生するクリーンな反応として報告されている。その際の固体触媒としては、遷移金属含有触媒を中心とした、担持酸化物、混合酸化物、骨格置換分子篩や層状材料等が報告されている（Table 1-2） [161]。

Table 1-2 Solid catalysts used in liquid-phase epoxidation of functionalized olefins [161].

Material	Catalyst Examples	Ref.
Supported oxides	TiO ₂ /SiO ₂ , ZrO ₂ /SiO ₂ , MO ₃ /Al ₂ O ₃	[162-164]
Mixed oxides	TiO ₂ -SiO ₂	[165-166]
<Framework-substituted ("redox") molecular sieves>		
Silicalites/Zeolite	TS-1, TS-2, VS-1, CrS-2, Ti-MWW, Ti-β	[116, 117, 167-169]
Mesoporous silicate	Ti-MCM-41	[170]
Phosphates	VAPO, CoAPO	[171-172]
<Heterogenized homogeneous catalysts>		
Metal-exchanged zeolites and resins	Mo-doped NaY, polymer-supported metal complexes	[173-174]
Polymerized (chiral) ligands	Branched/cross-linked polytartrate esters	[175]
Tethered or grafted complexes	Mo complex in zeolite Y	[176]
Encapsulated complexes	Mo and V complexes in zeolite Na Y	[177]

近年、この中でも Ti 及び Si をベースとする固体触媒が最も広く研究されている。これは、①一般的に温和な条件下で優れた触媒性能を有し、コストとのバランスが良い、②Ti-O-Si 結合が比較的安定しているため、液相反応における Ti 活性種のリーチングが抑制可能である[178]、ことが要因として挙げられる。Ti 及び Si をベースとする固体触媒の中で、特にチタノシリケートが、過酸化水素を用いたアルケンのエポキシ化反応触媒として注目され、精力的に研究されている。

1.3.8.6 アルケンのエポキシ化反応活性に寄与するチタノシリケートの因子

チタノシリケートの液相酸化反応における触媒活性は、Ti 種の配位状態、細孔径、粒子形態、溶媒効果、疎水性と基質の大きさの関係により影響を受けることが知られている。

1.3.8.6.1 細孔径の影響

細孔径に関して、液相酸化反応においては、一般に小さな結晶からなる触媒がより高活性であることがしばしば観察される[179-180]。分子が細孔内に入り込むことができれば、活性は拡散制御される可能性があり、この場合、拡散する経路長が小さい結晶ほど活性が高くなる[181]。細孔内に入り込めない場合は、外部表面積のみが活性点となるため、粒径の小さい方が、高い触媒活性を有する[182]。

1.3.8.6.2 溶媒の影響

1-ヘキセン及びシクロヘキセンのエポキシ化反応において、TS-1、Ti-BEA、Ti-MWWのエポキシ化活性、選択性及び過酸化水素の有効利用率に対する溶媒の影響について検討されている[183]。TS-1、Ti-BEAにおいて、メタノールとアセトニトリルの混合溶媒が、最も高い触媒活性を示した。TS-1上でのシクロヘキセンのエポキシ化にはメタノールよりもアセトニトリル溶媒の方が触媒活性は高く、これは反応が主に親水性の外表面で起こるためである。TS-1以外のチタノシリケートは、非プロトン性溶媒中では溶媒の極性が大きくなるにつれて触媒活性が上昇した。アセトニトリル溶媒ではエポキシの形成が促進された。過酸化水素の有効利用率は溶媒と触媒構造に影響され、Ti-BEAは溶媒に関係なくTS-1やTi-MWWよりも過酸化水素の有効利用率が非常に低かった。この結果は各々のチタノシリケートの疎水性による影響であると考えられている

1.3.8.6.3 疎水性の影響

チタノシリケートは、その疎水性により活性中心のTi種への水分子の吸着や親水性溶媒によるダメージを軽減でき、Ti種の活性点構造の失活を抑制できる。また、親水性が高すぎると水の吸着が基質の吸着に優先して起こるため、酸化反応活性が低下する。親水性を大きくする原因の一つは、SiOH基である。例えば、親水性で非晶質TiO₂-SiO₂では、酸化剤を過酸化水素とした場合、アルケンのエポキシ化は起こらないが、酸化剤を水の含有量の少ないTBHPとした場合は、アルケンのエポキシ化が進行することが報告されている。一方、基質を親水的な不飽和アルコールとした場合、水の存在下でもTiO₂-SiO₂に吸着できるため、過酸化水素を酸化剤としてもエポキシ化が起こる[184]。

また、フッ化物イオンの存在下で合成したTi-BEAと、フッ化物イオン無の条件下で合成したTi-BEAと比較して、高い疎水性を有し、オレイン酸メチルのエポキシ化活性も向上する結果であった[185]。同様にフッ化物イオン存在下で合成したTi-MWWは、過酸化水素を酸化剤とし、アセトニトリル中での1-ヘキセンのエポキシ化反応活性を向上させた。

TS-1でも同様に疎水化が向上することで、エポキシ化活性を向上した例が報告されている。ポリメチルメタクリレートビーズまたはポリスチレンビーズ存在下でTS-1を水熱合成したものは、疎水性が向上し、過酸化水素の転化率、プロピレンオキシドの選択率及び収率が向上した[186]。また、レゾール樹脂前駆体を炭素源とし、水熱合成時に添加した

TS-1 は、疎水性が向上し、プロピレンのエポキシ化活性及びプロピレンオキシドの選択率が向上した[187]。

別の報告例として、水の存在下で過酸化水素による 1-オクテンのエポキシ化反応において、シラノール nests ((SiOH)₄) を高密度にもつ親水性 Ti-BEA が、疎水性 (シラノール nests 無) Ti-BEA よりも 100 倍以上の速度で反応することが報告されている。水分子とその水素結合相互作用がエポキシ化遷移状態の安定化に寄与していることが示唆されている[188]。

1.3.8.6.4 基質の影響

TS-1 を用いた直鎖アルケンのエポキシ化に関して、炭化水素の鎖長が長くなるにつれて、エポキシ化速度が低下することが報告されている[189]。チタノシリケートは求電子剤として作用するため、異なるアルケンの相対的な反応性は二重結合の求核性に依存するが、制限された遷移状態の形状選択性と反応物及び生成物の拡散も反応性に影響を与える。

1.3.8.7 チタノシリケートによるアルケンのエポキシ化反応機構

高活性なチタノシリケートを開発するためには、その複雑な生成メカニズムを明らかにする必要がある。

チタノシリケート触媒とした過酸化水素によるアルケンのエポキシ化反応に関して提案されている反応機構を、プロトン性溶媒 (例えば、メタノール) の場合を Figure 1-10 に[116]、非プロトン性溶媒 (例えば、アセトニトリル) の場合を Figure 1-11 に示した[190]。Figure 1-10、11 の反応機構により、チタノシリケートの骨格内に孤立した Ti(IV) サイトが活性種であると考えられている。40 年近くの実験的、計算科学的アプローチによるチタノシリケートの研究にも関わらず、チタノシリケートの活性サイトには不明な点が多く残されている[191]。

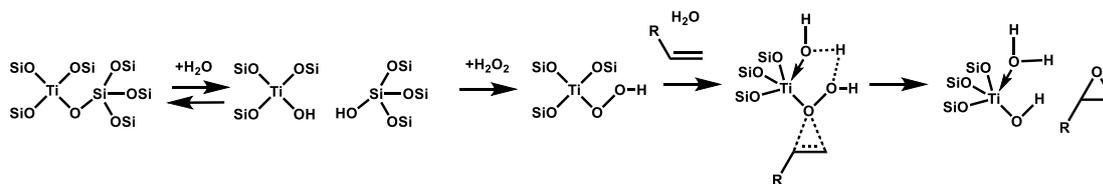


Figure 1-10 Oxidation reaction mechanism of alkenes on titanosilicate catalysts (protic solvent)

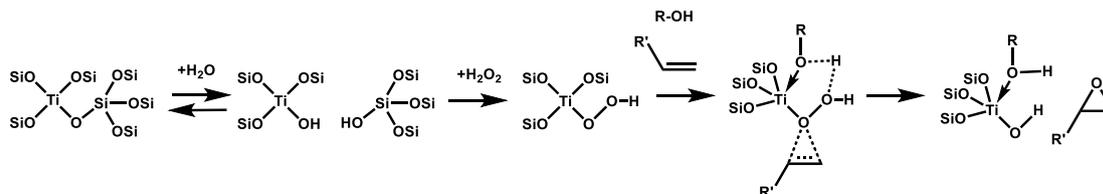


Figure 1-11 Oxidation reaction mechanism of alkenes on titanosilicate catalysts (non-protic solvent)

近年、TS-1に関する新しい知見が、Ti種の活性点構造に一石を投じた。TS-1を $\text{H}_2^{17}\text{O}_2$ と接触させると、二核のTiサイトに関連する架橋ペルオキシ種が顕著に存在することが固体 ^{17}O NMR測定で検出された。この研究により、二核Tiサイトがエポキシ化反応の活性種であることが提案されている (Figure 1-12) [192]。

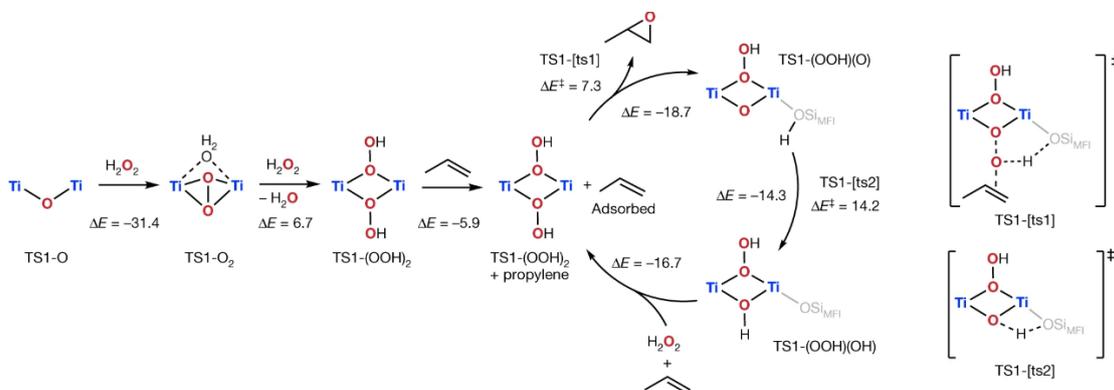


Figure 1-12 Proposed reaction mechanism for propylene epoxidation and calculated energy surface of propylene epoxidation at a dinuclear Ti site (electronic energies are given in kcal mol^{-1}) [192].

1.3.8.8 チタノシリケートの結晶化に影響を与える因子

Figure 1-10 または 11 より、チタノシリケートによるアルケンのエポキシ化反応活性は骨格内 4 配位 Ti 種と考えられている。そのため、ゼオライト骨格内の Ti 種の含有量が増加する程、触媒活性は高くなるが、通常の合成方法であれば骨格内 Ti 種量は、2.5 mol%以下である[193-194]。これは、 Ti^{4+} のイオン直径が、 Si^{4+} のイオン直径よりも大きいため、Ti イオンが骨格内に導入されると格子が膨張することに起因している[195-196]。合成系内の過剰な Ti 種は、アナターゼ型 TiO_2 や 6 配位の骨格外 Ti 種となる。骨格内 Ti 種の含有量を増加させる有効な手段の一つとして、Ti 源と Si 源の結晶化速度を一致させることが挙げられる。Si 源として TEOS、Ti 源としてテトラエトキシチタン (TEOT) を最初に添加し、OSDA として TPAOH を徐々に添加して合成した TS-1 は、骨格内 Ti 種が非常に少ない結果であった[117]。これはチタンアルコキサイドの加水分解速度は、シリカアルコキサイドの加水分解速度よりも速いため、Ti 種の結晶化速度が、Si 種よりも速いことに起因すると考えられる[197]。Ti 種の結晶化速度を下げる、もしくは Si 種の結晶化速度を上げることが Ti 種の骨格内への取り込みが有利であることが確認されているため、この観点から様々な検討がなされている。

例えば、過酸化水素を Ti 源の錯化剤として作用させることで、Ti 源の加水分解を抑制することで、Si 種と Ti 種の加水分解速度を調整した例が報告されている[198]。

また、Si 源として、MFI 型ピュアシリカゼオライトである silicalite-1 を使用した TS-1 の合成も検討されており、合成ゲルが高アルカリ性である場合、合成初期に silicalite-1 の溶解が急激に起こった後、生成した TS-1 の結晶全体に Ti 種が均一に取り込まれることがわかった[199]。一方、合成ゲルが低アルカリ性であると、合成の初期段階で silicalite-1 の溶

解が抑えられ、silicalite-1 の表面で再結晶が起こり、silicalite-1 の外表面近傍に Ti 種が優位に分布した。1-ヘキセンの過酸化水素による酸化反応より、Ti 種が外表面近傍に分布している TS-1 は、過酸化水素の有効利用率の点で、より優れた触媒性能を示した。

1.3.8.8.1 TS-1 合成時の溶媒の添加効果

水系の条件下では Ti 種の重合傾向が強いため、TEOT の加水分解前にイソプロパノール (IPA) を添加し、疎水環境下で合成することで、アナターゼ型 TiO_2 の生成が抑制できることが報告されている[200-202]。Si 源として TEOS を、Ti 源として TEOT よりも加水分解速度の遅いテトラブトキシチタン (TBOT) を使用して、IPA ではなくエタノールを添加して水熱合成した TS-1 は、骨格内 Ti 種の取り込みが促進され、 TiO_2 の生成が抑制でき、シクロヘキサノンのアンモキシメーション反応に関して高い触媒活性を有することが報告されている[203]。

1.3.8.8.2 TS-1 合成時の前駆体の影響

非晶質な $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ のキセロゲルから TS-1 を合成することで TS-1 の結晶化機構を検討した例が報告されている[204]。非晶質 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 固体のキセロゲルは、2 段階のゾルゲルプロセスによって調製された。第一段階で、TEOS を塩酸の添加により室温で加水分解させ、TEOT の IPA 溶液を添加した。第二段階で、TPAOH を滴下してキセロゲルを得た。 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ のキセロゲルに TPAOH を添加し、水熱合成により TS-1 を得た。上記の TS-1 合成過程において、以下 3 ステップにて結晶化が進行することがわかった。

ステップ①：非晶質一次粒子である $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ のキセロゲルが、微粒子材料に変換されると同時に、出発原料の一部が溶解し、シリカのネットワークへ組み込まれていない Ti 種と優先的に作用する。

ステップ②：一次粒子が、凝集プロセスを経て、より大きなユニット（二次粒子）が形成される。Ti 種の環境は変化し、結晶化が開始される前に主に 4 配位 Ti 種となっていた。

ステップ③：二次粒子が、徐々に TS-1 結晶に変化する。

非晶質 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ のキセロゲルからの TS-1 の結晶化は、主に固体-固体の転換によって進行し、原料の非晶質材料が再編成されて結晶性の TS-1 が得られる。これは通常、ゼオライトの結晶化メカニズムとして提案されている 2 段階プロセス（核生成-結晶成長）とは異なると考えられている。

また、TEOS、TEOT 及びジオール化合物を事前にエステル化させたポリマーからの TS-1 の合成が報告されている[205]。ポリマーの耐加水分解性により、TS-1 の結晶化の際に Si 源と Ti 源の加水分解速度の良好なマッチングが実現し、骨格外 Ti 種を含まない TS-1 が合成でき、過酸化水素による n-ヘキサンの酸化で優れた触媒性能を示した。

1.3.8.8.3 無機 Ti 源を用いた TS-1 合成

アルコキサイドである TBOT に比べ、無機の Ti 源は、大幅に安価である。TS-1 の合成原料として、無機の Ti 源を使用した報告例がある。例えば、チタン源に TiCl_3 を用いた場合、 TiCl_3 の加水分解は TBOT と比較して遅いため、骨格外 Ti 種の生成を回避することが可能である[206]。また、 TiF_4 を用いた場合、合成において TiF_4 は TBOT よりも安定であるため、合成した TS-1 において骨格外 Ti 種の生成も回避された。シクロヘキサノンのアンモキシム化及びフェノールの水酸化における触媒反応では、 TiCl_3 及び TiF_4 から合成した TS-1 は、アルコキサイド由来の TS-1 と同等の触媒性能を有することが示された[207-208]。

1.3.8.8.4 添加剤を用いた TS-1 合成

結晶化時の媒介剤として炭酸アンモニウムを添加し、合成ゲルの pH を大幅に下げ、結晶化速度を遅らせるだけでなく、Ti 種の骨格内への取り込み速度と結晶化速度を一致させることで、骨格内の Ti 導入量を増加させることが可能であることが報告されている。推定メカニズムを Figure 1-13 に示した[209]。炭酸アンモニウム添加後、嵩高い粒子からなる無機-有機ゲルを形成し、これがさらに解重合して微粒子の集合体（二次粒子）に再編成される。核生成は凝集体の内側から始まり、結晶成長が起こる。二次粒子は、ゼオライトの核に再編され、球状になり、最後に舟形になった。合成した TS-1 は、直鎖アルケンやアルカン、アルコール、スチレン、ベンゼン等、様々な有機基質の酸化反応において、通常の合成法よりも高い触媒活性を示した。これは、骨格中の Ti 含有量が多いだけでなく、疎水性が向上していることにも起因していると推定されている[209]。

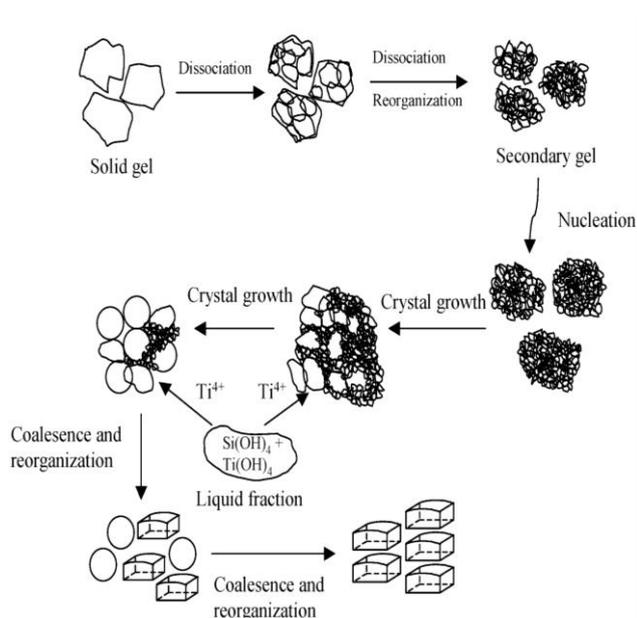


Figure 1-13 Estimated mechanism of TS-1 crystallization process [209].

また、TEOS、TBOT 及び TPAOH の他にデンプンを添加し、水熱合成による TS-1 の合成例が報告されている[193]。デンプンの添加により、TS-1 の結晶化速度が低下したことで Si 種と Ti 種の結晶化速度が一致することで、4 配位の骨格内 Ti 量が増加し、アナターゼ型 TiO₂ の生成が抑制された。1-ブテンのエポキシ化反応において、デンプンを添加して合成した TS-1 は、デンプンを添加せずに合成した TS-1 に比べて高い触媒活性を示した。

1.3.8.8.5 TS-1 の合成原料及び条件のパラメータ変更による影響

TS-1 の合成に関して、Si 源 (TEOS や Colloidal silica) 量、結晶化時間、TPAOH 量、Si/Ti (TEOT 由来) 比、水濃度の影響が報告されている[210]。Si 源として TEOS を使用した場合、結晶子サイズの小さい、高結晶性を有する TS-1 が合成可能であった。TPAOH に含有される不純物としての Na⁺や K⁺等のアルカリ金属含有量が多い程、TS-1 の合成に悪影響を及ぼし、粒子径が大きくなった。これは、Na⁺のイオンが SiOH 基と Si-O-Na 結合を形成し、SiOH 基と TiOH 基の縮合を阻害するためである[211]。TPAOH 量が増加すると、結晶の成長速度が高くなり、大粒径化し、Si 源 (TEOS) 濃度が高いと、核形成速度が速くなり、結晶成長速度が遅くなるため、小粒径化することが確認されている。

1.3.8.9 チタノシリケートの酸塩基処理による触媒構造及び触媒活性への影響

チタノシリケートにおいて、酸処理や塩基処理によって、触媒構造及び活性に与える影響が報告されている。

1.3.8.9.1 酸処理の影響

酸による後処理は、骨格の Ti 種を除去するのに有効な方法である[212]。

硫酸処理において、TiO₂ と硫酸塩の強い相互作用により、Ti 種のマイグレーションが起こる。マイグレーションした Ti 種は硫酸塩と反応して(TiO)₃-S=O or (TiO)-(S=O)₂を形成する (Figure 1-14) [213-214]。硫酸処理により触媒活性が向上するのは、硫酸ラジカルが TiOH 基と相互作用し、TiOH 基のブレンステッド酸部位を失活し、加水分解して触媒活性の高い Ti 種を生成するためと考えられる。もう一つの理由として、より高い配位状態の Ti 種が形成されることが考えられる。ただし、硫酸ラジカルが反応系中に残存することで、反応活性点の解明がより複雑化することが予想される。

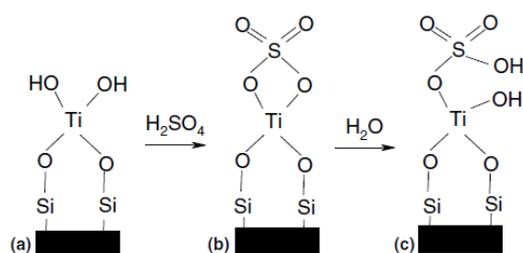


Figure 1-14 Proposed model of the local environment structure of Ti: (a) bipodal; (b) tetrapodal; (c) tripodal [214].

また、カリウムを多量に含む TS-1 を硫酸で処理した場合、オープンサイト:SiOK と TiOH が、SiOH と TiOH のオープンサイトか、Ti(SiO)₄ のクローズサイトになることが報告されている[215]。

また、塩酸による酸処理は細孔内の骨格外 Ti 種の除去に効果的であるが、表面のアナターゼ型 TiO₂ に対する酸処理の効果はあまりなく、処理後もそのほとんどが存在する[216]。しかしながら、TS-1 を焼成した場合、酸処理をしても骨格外 Ti 種の除去は困難である[217]。異なる酸の処理効果を比較すると、強酸は H⁺ をイオン化しやすいため、骨格外 Ti 種の除去に効果がある。適切な濃度の酸で処理すると、TS-1 の活性中心である Ti 種と酸化剤の接触が増加することが見込まれ、活性中間種である Ti-OOH の量が増加することから、反応において転化率や生成物の収率が向上する。

上記の通り酸処理による効果として、Ti 種の配位状態の変化（例えば、Ti 種が 6 配位から 4 配位に変化）が、触媒活性に与える影響に関しては、多く報告されているが、それ以外に触媒活性に寄与する因子についても併せて検討されているものは少なく、議論の余地が残されている。

1.3.8.9.2 塩基処理の影響

塩基による後処理によって、結晶中にマイクロ孔やメソ孔が生成することが知られている。焼成した TS-1 に対して、NH₃、TPAOH や NaOH で塩基処理を実施することで、中空構造やマイクロ孔が生成し、フェノールの酸化によるジヒドロキシルベンゼンの転化率及び選択率が向上することが報告されている[218-219]。TPAOH 等のアンモニウム塩は適量であれば、Si 骨格を溶解する役割だけでなく、再結晶時の OSDA の役割も果たすことができる。したがって、骨格外 Ti 種の溶解と再結晶により、骨格内に Ti 種が取り込まれる可能性がある[220-221]。しかし、イオン半径が大きい TPA⁺ はゼオライトのチャンネル内部まで拡散することができないため、ゼオライト表面での影響に留まる。アンモニアと NaOH を添加した場合は、細孔内での OH⁻ の拡散と溶解を促進することにより、ゼオライトの溶解・再結晶のプロセスが促進されるが、OSDA としては作用しないため、Ti 種の再取り込みが起こりやすく、塩基処理後も骨格外 Ti 種が存在する[222-223]。また、TS-1 をエチルアミンにより後処理することで、欠陥構造かつ活性種と考えられている Ti(OSi)₃OH を生成させること

で、アルケンエポキシ化反応及びシクロヘキサノンアンモキシメーション反応において優れた触媒活性を示すことが確認されている[224]。

1.4 本論文の目的

本論文では、触媒と生成物の分離や触媒の回収が容易であり、また触媒の再利用が可能でカーボンニュートラルに貢献可能な技術である固体触媒に注目した。固体触媒において、その複雑な反応メカニズムの一部を解明するために、特定の結晶構造として、MFI 骨格を有するメタロシリケートゼオライトである MFI 型ボロシリケート及び TS-1 に着目し、そのヘテロ原子の特性と触媒活性の相関に関して検討を行った。

MFI 型ボロシリケート及び TS-1 に関して、特に結晶の形成過程におけるヘテロ原子 (B または Ti) のゼオライト骨格内への取り込まれ方と酸処理におけるヘテロ原子種の脱離の観点から、ヘテロ原子種の特性を検証し、触媒活性との相関を明らかにすることで、高活性なメタロシリケートゼオライトの触媒設計に活用することを本論文の目的とした。

本論文は以下の 5 章により構成されている。

第 1 章 (本章)

第 1 章となる本章では、本論文の研究背景を述べ、研究対象である「ゼオライト」について、構造的特性、形成過程や基本的な触媒作用を中心に述べた。さらに「メタロシリケートゼオライト」として、「ボロシリケート」「チタノシリケート」に関して、報告されている特長を述べた。

第 2 章 TS-1 ゼオライトの結晶化過程、Ti 種及び触媒特性に及ぼす Si 源の影響

第 2 章では、TS-1 ゼオライトの結晶化過程において、MFI 骨格内への Ti 種の取り込みに与える影響と、その Ti 種が 1-ヘキセンのエポキシ化の反応触媒活性に与える影響を検証した。TS-1 の合成において、Si 源と Ti 源の加水分解速度の調整の検討がなされているが、主に Ti 源の加水分解速度の調整手法に関する報告が多い。Si 源の種類が、TS-1 の Ti 種に与える影響及びその触媒活性に関しては、十分に検証されていない。本章では、Si 源の種類として、TEOS、アモルファスシリカ及び silicalite-1 と加水分解速度の異なるものを用いて TS-1 を調製した。また併せて OSDA の添加量及び水熱処理時間についても検討し、各々調製した TS-1 の Ti 種に与える影響を検証し、その各々の Ti 種が、1-ヘキセンのエポキシ化の反応触媒活性に与える影響を検証した。

第 3 章 調製時の Ti 含有量が異なる TS-1 に対して酸処理が触媒活性へ及ぼす影響

第 2 章で、TS-1 の結晶化過程における Ti 種の骨格内への取り込まれ方を検証し、各々の Ti 種がエポキシ化活性に与えた影響を検証した。第 3 章では、Ti 種の酸処理による脱離過程に着目した。Ti 含有量の異なる TS-1 が、酸濃度を変更した酸処理において、Ti 種の脱離、

Ti 種の配位状態及び疎水性に与える影響と、各々の TS-1 が 1-ヘキセンのエポキシ化活性に及ぼす影響を検証した。具体的には、Si/Ti 比を変更した TS-1 を合成し、硝酸の濃度を変更して酸処理することでの TS-1 の Ti 種の特性和触媒活性の相関を検証した。

第4章 MFI 型ボロシリケートのカチオン添加効果が及ぼす構造への影響とその触媒特性評価

第2章において、TS-1 の結晶化過程における Ti 種の取り込まれ方、第3章において、TS-1 の酸処理による Ti 種の骨格からの脱離といった Ti 種の状態が触媒特性に与える影響を検証した。第4章では、他のヘテロ原子である B に着目し、同様にゼオライトの結晶化の過程において B 種の骨格内への取り込まれ方や酸処理による B 種の脱離といった B 種の状態に与える影響を検証した。また、その B 種の状態が、C-H 結合活性に与える影響として、プロパンの脱水素反応にて検証した。具体的には、OSDA として、有機カチオン (TPAOH) と無機カチオンである Na の添加の有無において、MFI 型ボロシリケートゼオライトを合成し、結晶化時の B 種の骨格への取り込まれ方の違い及び触媒活性への影響を検証した。また、取り込まれた B 種の状態が酸処理による脱離能に与える影響を検証した。

第5章 総括

第5章では、本論文を総括し、今後の展望を述べた。

1.5 参考文献

- [1] 大蔦幸一郎・大塚浩二・川崎昌博・木村俊作・田中一義・田中勝久・中條善樹 編, 江口浩一 編著, “触媒化学” 丸善出版 (2015).
- [2] K. Tanabe, W. F. Hölderich, APPL CATAL A-GEN. 181 (1999) 2, 17, 399-434.
- [3] S. Liu, M. Zhu, M. Iqbal, Catalysis Surveys from Asia. 24 (2020) 196-206.
- [4] X. Fu, Guangdong Chem Ind. 39 (2012) 05, 286-287.
- [5] Q. Liu, H. Zhan, M. Tang, Guangzhou Chem Ind. 02 (2008) 14-17.
- [6] X. Liang, Y. Cheng, C. Qi, Solid State Sci. 13 (2011) 9, 1820-1824.
- [7] Z. Wang, Z. Wang, Y. Bai, B. Fu, H. Liu, A. Song, Z. Zhang, M. Zhang, Catal Commun. 27 (2012) 164-168.
- [8] S. Palaniappan, P. Sudhakar, J Appl Polym Sci. 105 (2007) 5, 2760-2763.
- [9] I. F. Nata, C. Irawan, P. Mardina, C. K. J. Lee, Solid State Chem. 230 (2015) 163-168.
- [10] R. T. Mayes, P. F. Fulvio, Z. Ma, S. Dai Phys Chem Chem Phys. 13 (2011) 7, 2492-2494.
- [11] K. Sabyrov, J. Jiang, O. M. Yaghi, G. A. Somorjaj, J Am Chem Soc. 139 (2017) 36, 12382-12385.
- [12] W. Xie, F. Wan Chem Eng J. 365 (2019) 40-50.
- [13] H. Hattori, APPL CATAL A-GEN. 504 (2015) 103-109.
- [14] 小野嘉夫, 八嶋建明, “ゼオライトの科学と工学”, 講談社サイエンティフィク, (2000).
- [15] Database of Zeolite structures, Structure Commission of the International Zeolite Association:

<http://www.iza-structure.org/databases/>

- [16] G. Bergerhoff, W. H. Baur, W. Nowacki, *N. Jb. Miner. Mh.* 198 (1958) 193.
- [17] V. Verdoliva, M. Saviano, S. D. Luca, *Catalysts*. 9 (2019) 3, 248.
- [18] M. Dusselier, M. E. Davis, *Chem. Rev.* 118 (2018) 11, 5265-5329.
- [19] Z. Wang, Y. Jiang, O. Lafon, J. Trébosc, K. D. Kim, C. Stampfl, A. Baiker, J. P. Amoureux, J. Huang, *Nat. Commun.* 7 (2016) 13820.
- [20] E. Schulman, W. Wu, D. Liu, *Materials*. 13 (2020) 8, 1822.
- [21] J. W. Ward, *J. Catal.* 11 (1968) 271.
- [22] H. Yong, D. Coster, F. R. Chen, J. G. Davis, J. J. Fripiat, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 75 (1993) 1159.
- [23] P. A. Jacobs, H. K. Beyer, *J. Phys. Chem.* 83 (1979) 1174.
- [24] D. Freude, T. Frohlich, M. Hunger, H. Pfeifer, G. Scheler, *Chem. Phys. Lett.* 98 (1983) 263.
- [25] P. B. Weisz, *Pure. Appl. Chem.* 52 (1980) 2091.
- [26] R. L. Wadlinger, G. T. Kerr, E. J. Rosinski, U.S. Patent 3308069, 1967.
- [27] R. J. Argauer, G. R. Landolt, U.S. Patent 3702886, 1972.
- [28] R. W. Grose, E. M. Flanigen, Belgian Patent (BE) 851066, 1977.
- [29] R. W. Grose, E. M. Flanigen, U.S. Patent 4257885, 1981.
- [30] R. W. Thompson, *Synthesis Molecular Sieves*, Springer, 1 (1998) 1.
- [31] J. Grand, H. Awala, S. Mintova, *CrystEngComm*. 18 (2016) 650-664.
- [32] P. P. E. A. de Moor, T. P. M. Beelen, R. A. van Santen, *J. Phys. Chem. B.* 103 (1999) 1639.
- [33] E. Persson, B. J. Schoeman, J. Sterte, J. E. Ottersted, *Zeolites*. 14 (1994) 557.
- [34] J. Schoeman, *Microporous Mesoporous Mater.* 22 (1998) 9.
- [36] Q. Li, B. Mihailova, D. Creaser, J. Sterte, *Microporous Mesoporous Mater.* 43 (2001) 51.
- [37] S. Mintova, N. H. Olson, V. Valtchev, T. Bein, *Science*. 283 (1999) 958.
- [38] S. Mintova, N. H. Olson, T. Bein, *Angew. Chem., Int. Ed.* 38 (1999) 3201.
- [39] B. J. Schoeman, H. Chon, S. K. Ihm, Y. S. Uh (Eds.), *Progress in Zeolite and Microporous Materials, Proc. 11th Int. Zeolite Conf.*, Elsevier, Amsterdam. (1997) 2203.
- [40] B. J. Schoeman, *Microporous Mesoporous Mater.* 22 (1998) 1-3, 9-22.
- [41] C. E. A. Kirschhock, R. Ravishankar, L. Van Looveren, P. A. Jacobs, J. A. Martens, *J. Phys. Chem. B.* 103 (1999) 24, 4965-4971.
- [42] H. Gies, B. Marler, *Zeolites*. 12 (1992) 42.
- [43] S. L. Burkett, M. E. Davis, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 17, 4647-4653.
- [44] R. Aiello, F. Crea, A. Nastro, B. Subotić, F. Testa, *Zeolites*, 11 (1991) 8, 767-775.
- [45] A. Erdem, L. B. Sand, L. V. C. Rees, (Ed.), *Proceedings of the Fifth International Conference on Zeolites*, Heyden, Washington, DC (1980) 64.
- [46] A. Nastro, Z. Gabelica, P. B. Bodart, J. Nagy, S. Kaliaguine, A. Mahay (Eds.), *Catalysis on the Energy Scene, Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, London, Philadelphia, Rheine 19 (1984) 131.

- [47] R. Mostowicz, J. M. Berak, D. Drzaj, S. Hočevár, S. Pejovnik (Eds.), *Zeolites: Synthesis, Structure, Technology and Application*, Studies in Surface Science and Catalysis, Elsevier, Washington, DC 24 (1985) 65.
- [48] Z. Gabelica, N. Blom, E. G. Derouane, *Appl. Catal.* 5 (1983) 227.
- [49] R. Aiello, F. Crea, A. Nastro, C. Pellegrino, *Zeolites*, 7 (1987) 594.
- [50] G. Harvey, L. S. D. Glasser, M. L. Ocelli, H. E. Robson, (Eds.), *Zeolite Synthesis*, ACS Symp. Ser. 398, Am. Chem. Soc., Washington D.C. (1989) 49.
- [51] V. G. Il'in, N. V. Turutina, V. N. Solomakha, P. A. Jacobs, R. A. V. Santen, (Eds.), *Zeolites: Facts, Figures, Future*, Studies in Surface Science and Catalysis, 49A, Elsevier, Washington, DC (1989) 345.
- [52] Y. Suzuki, T. Wakihara, K. Itabashi, M. Ogura, T. Okubo, *Topics in Catalysis*. 52 (2009) 67-74.
- [53] W. Fan, M. Ogura, G. Sankar, T. Okubo, *Chem. Mater.* 19 (2007) 8, 1906-1917.
- [54] T. Yokoi, H. Mochizuki, S. Namba, J. N. Kondo, T. Tatsumi, *J. Phys. Chem. C* 119 (2015) 15303-15315.
- [55] T. Biligetü, Y. Wang, T. Nishitoba, R. Otomo, S. Park, H. Mochizuki, J. N. Kondo, T. Tatsumi, T. Yokoi, *J. Catal.* 353 (2017) 1-10.
- [56] T. Yokoi, H. Mochizuki, T. Biligetü, Y. Wang T. Tatsumi, *Chem. Lett.* 46 (2017) 798-800.
- [57] B. M. Lok, T.R. Cannan, C.A. Messina, *Zeolites* 3 (1983) 282-291.
- [58] Q. Wu, C. Xu, L. Zhu, X. Meng, F. S. Xiao, *Catalysis Today* 390-391 (2022) 2-11.
- [59] A. Corma, L. T. Nemeth, M. Renz, S. Valencia, *Nature* 412 (2001) 423-425.
- [60] M. Shibata, Z. Gabelica. *Zeolites* 19 (1997) 246-252.
- [61] Y. N. Ju, Z. H. Shen, J. Zhao, J. Q. Zhao, X. L. Wang, *Acta Phys. Chim. Sin.* 22 (2006) 28-32.
- [62] W. B. Fan, R. G. Duan, T. Yokoi, P. Wu, Y. Kubota, T. Tatsumi, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 10150-10164.
- [63] Z. Y. Yang, H. Li, H. Zhou, L. Wang, L. X. Wang, Q. Y. Zhu, J. P. Xiao, X. J. Meng, J. X. Chen, F. S. Xiao, *J. Am. Chem. Soc.* 142 (2020) 16429-16436.
- [64] H. Y. Zhang, L. L. Chu, Q. Xiao, L. F. Zhu, C. G. Yang, X. J. Meng, F. S. Xiao, *J. Mater. Chem. A*. 1 (2013) 3254-3257.
- [65] L. M. Ren, Q. M. Wu, C. G. Yang, L. F. Zhu, C. J. Li, P. L. Zhang, H. Y. Zhang, X. J. Meng, F. S. Xiao, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 15173-15176.
- [66] J. Zhang, L. Wang, G. X. Wang, F. Chen, J. Zhu, C. T. Wang, C. Q. Bian, S. X. Pan, F. S. Xiao, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 5 (2017) 3123-3131.
- [67] Z. G. Zhu, H. Xu, J. G. Jiang, Y. J. Guan, P. Wu, *J. Catal.* 352 (2017) 1-12.
- [68] F. S. Xiao, B. Xie, H. Y. Zhang, L. Wang, X. J. Meng, W. P. Zhang, X. H. Bao, B. Yilmaz, U. Müller, H. Gies, H. Imai, T. Tatsumi, D. D. Vos, *ChemCatChem* 3 (2011) 1442-1446.
- [69] D. Pinkert, C. Limberg, *Chem. Eur. J.* 20 (2014) 9166-9175.
- [70] Z. Zhu, H. Xu, J. Jiang, Y. Guan, P. Wu, *J. Catal.* 352 (2017) 1-12.
- [71] R. Fricke, H. Kosslick, G. Lischke, M. Richter, *Chem. Rev.* 100 (2000) 2303-2405.

- [72] P. Wagner, Y. Nakagawa, G. S. Lee, M. E. Davis, S. Elomari, R. C. Medrud, S. I. Zones, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 2, 263-273.
- [73] D. Xie, L. B. McCusker, C. Baerlocher, L. Gibson, A. W. Burton, S. J. Hwang, *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 22, 9845-9850.
- [74] C. Fild, D. F. Shantz, R. F. Lobo, H. Koller, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2 (2000) 3091-3098.
- [75] R. de Ruiter, A. P. M. Kentgens, J. Grootendorst, J. C. Jansen, H. van Bekkum, *Zeolite.* 13 (1993) 2, 128-138.
- [76] S.I. Zones, A. Benin, S. J. Hwang, D. Xie, S. Elomari, M. F. Hsieh, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 1462-1471.
- [77] H. Koller, C. Y. Chen, S. I. Zones, *Top Catal.* 58 (2015) 451-479.
- [78] D. Xie, L. B. McCusker, C. Baerlocher, L. Gibson, A. W. Burton, S. J. Hwang, *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 22, 9845-9850.
- [79] A. G. Luke, H. Gies, U. Muller, B. Yilmaz, H. Imai, T. Tatsumi, B. Xie, F. S. Xiao, X. H. Bao, W. P. Zhang, D. D. Vos, *Microporous Mesoporous Mater.* 147 (2012) 102-109.
- [80] D. X. Lynne, B. McCusker, C. Baerlocher, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 50, 20604-20610.
- [81] B. Marler, A. G. Luke, D. H. Gies, *Zeolites* 15 (1995) 388-399.
- [82] F. R. Lobo, M. Pan, I. Chan, H. X. Li, R. C. Medrud, S. I. Zones, P. A. Crozier, M. E. Davis, *Science* 262 (1993) 1543-1546.
- [83] R. F. Lobo, M. E. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 3766-3779.
- [84] C. W. Jones, S. J. Hwang, T. Okubo, M. E. Davis, *Chem. Mater.* 13 (2001) 3, 1041-1050.
- [85] Z. Tang, Y. Yu, Z. Chen, D. Liu, N. Fang, H. Wu, Y. Liu, M. He, *Microporous Mesoporous Mater.* 327 (2021) 111437.
- [86] M. N. Rahaman, D. E. Day, B. S. Bal, Q. Fu, S. B. Jung, L. F. Bonewald, A. P. Tomsia, *Acta Biomaterialia.* 7 (2011) 6, 2355-2373.
- [87] I. W. Donald, B. L. Metcalfe, R. N. J Taylor, *J. Mater. Sci.* 32 (1997) 5851-5887.
- [88] M. K. Mahapatra, K. Lu, *Mater. Sci. Eng. R Rep.* 67 (2010) 5-6, 65-85.
- [89] N. A. Kutz, *ACS Symposium Series.* 368 (1988) 34, 532-541.
- [90] P. Albers, K. Seibold, T. Haas, G. Prescher, W. F. Hölderich, *J. Catal.* 176 (1998) 2, 561-568.
- [91] G. Kumar, D. Liu, D. Xu, L. Ren, M. Tsapatsis, P. J. Dauenhauer, *Green Chem.* 22 (2020) 4147-4160.
- [92] M.M. Bhasin, J. H. McCaina, B. V. Vora, T. P. R. Pujadó, *APPL CATAL A-GEN.* 221 (2001) 1-2, 397-419.
- [93] C. A. Carrero, R. Schloegl, I. E. Wachs, R. Schomaecker, *ACS Catal.* 4 (2014) 10, 3357-3380.
- [94] J. J. Sattler, J. R. Martinez, E. S. Jimenez, B. M. Weckhuysen, *Chem. Rev.* 114 (2014) 20, 10613-10653.
- [95] J. M. Venegas, W. P. McDermott, I. Hermans, *Acc. Chem. Res.* 51 (2018) 10, 2556-2564.
- [96] L. Shi, Y. Wang, B. Yan, W. Song, D. Shao, A. Lu, *Chem. Commun.* 54 (2018) 78, 10936-10946.

- [97] W. P. McDermott, M. C. Cendejas, I. Hermans, *Top. Catal.* 63 (2020) 19-20, 1700-1707.
- [98] J. T. Grant, C. A. Carrero, F. Goeltl, J. Venegas, P. Mueller, S. P. Burt, S. E. Specht, W. P. McDermott, A. Chiericato, I. Hermans, *Science*. 354 (2016) 6319, 1570-1573.
- [99] J. T. Grant, W. P. M. Dermott, J. M. Venegas, S. P. Burt, J. Micka, S. P. Phivilay, C. A. Carrero, I. Hermans, *ChemCatChem* 9 (2017) 3623–3626.
- [100] F. Cavani, F. Trifiro, *Catal. Today*. 51 (1999) 3-4, 561-580.
- [101] W. D. Lu, D. Wang, Z. Zhao, W. Song, W. C. Li, A. H. Lu, *ACS Catal.* 9 (2019) 9, 8263-8270.
- [102] W. D. Lu, X. Q. Gao, Q. G. Wang, W. C. Li, Z. C. Zhao, D. Q. Wang, A. Lu, *Chin. J. Catal.* 41 (2020) 12, 1837-1845.
- [103] R. Goyal, B. Sarkar, A. Bag, F. Lefebvre, S. Sameer, C. Pendem, A. Bordoloi, *J. Mater. Chem. A*. 4 (2016) 47, 18559-18569.
- [104] J. Chen, P. Rohani, S. G. Karakalos, M. J. Lance, T. J. Toops, M. T. Swihart, E. A. Kyriakidou, *Chem. Commun.* 56 (2020) 68, 9882-9885.
- [105] Q. Liu, J. Wang, Z. Liu, R. Zhao, A. Xu, M. Jia, *ACS Omega*. 7 (2022) 3, 3083-3092.
- [106] Q. Liu, Y. Wu, F. Xing, Q. Liu, X. Guo, C. Huang, *J. Catal.* 381 (2020) 599-607.
- [107] H. Zhou, X. Yi, Y. Hui, L. Wang, W. Chen, Y. Qin, M. Wang, J. Ma, X. Chu, F. S. Xiao, *Science*. 372 (2021) 6537, 76-80.
- [108] B. Qiu, F. Jiang, W. D. Lu, B. Yan, W. C. Li, Z. C. Zhao, A. H. Lu, *J. Catal.* 385 (2020) 176-182.
- [109] B. Qiu, W. D. Lu, X. Q. Gao, J. Sheng, B. Yan, M. Ji, A. H. Lu, *J. Catal.* 408 (2022) 133-141
- [110] Z. Liu, B. Yan, S. Meng, R. Liu, W. D. Lu, J. Sheng, Y. Yi, A. Lu, *Angew. Chem. Int. Ed.* 60 (2021) 36, 19691-19695.
- [111] H. Yan, S. Alayoglu, W. Wu, Y. Zhang, E. Weitz, P. C. Stair, J. M. Notestein, *ACS Catal.* 11 (2021) 9370–9376.
- [112] R. A. Natalie, W. D. Rick, C. C. Melissa, P. William, McDermott, T. Brijith, J. R. Aaron, H. Ive, *Angew. Chem. Int. Ed.* 59 (2020) 6546-6550.
- [113] B. Gao, B. Qiu, M. Zheng, Z. Liu, W. D. Lu, Q. Wang, J. Xu, F. Deng, A. H. Lu, *ACS Catal.* 12 (2022) 12, 7368-7376.
- [114] B. Qiu, W. D. Lu, X. Q. Gao, J. Sheng, B. Yan, M. Ji, A. H. Lu, *J. Catal.* 408 (2022) 133-141.
- [115] B. Qiu, F. Jiang, W. D. Lu, B. Yan, W. C. Li, Z. C. Zhao, A. H. Lu, *J. Catal.* 385 (2020) 176-182.
- [116] B. Notari, *Adv. Catal.* 41 (1996) 253-334.
- [117] M. Taramasso, G. Perego, B. Notari, *US Patent* 4, 410, 501 (1983).
- [118] M. Signorile, V. Crocellà, A. Damin, B. Rossi, C. Lamberti, F. Bonino, S. Bordiga, *J. Phys. Chem. C*. 122 (2018) 9021-9034.
- [119] B. Notari, In *Advances in Catalysis*; D. D. Eley, W. O. Haag, B. Gates, Eds, Elsevier Academic Press, Inc. San Diego, 40 (1996) 253–334.
- [120] U. Romano, M. Ricci, *Industrial Applications*. M. G. Clerici, O. A. Kholdeeva, Eds., John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, NJ, (2013) 451-506.

- [121] V. Russo, R. Tesser, E. Santacesaria, M. D. Serio, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 1168-1178.
- [122] M. Lin, C. Xia, B. Zhu, H. Li, X. Shu, *Chem. Eng. J.* 295 (2016) 370-375.
- [123] F. Schmidt, M. Bernhard, H. Morell, M. Pascaly, *Chem. Today.* 32 (2014) 31-35.
- [124] A. L. Adedigba, G. Sankar, C. R. Catlow, Y. Du, S. Xi, A. Borgna, *Microporous Mesoporous Mater.* 244 (2017) 83-92.
- [125] H. K. D. Nguyen, G. Sankar, R. A. Catlow, *J. Porous Mater.* 24 (2017) 421-428.
- [126] A. Welch, N. R. Shiju, I. D. Watts, G. Sankar, S. Nikitenko, W. Bras, *Catal. Lett.* 105 (2005) 179-182.
- [127] G. Xiong, Y. Cao, Z. Guo, Q. Jia, F. Tian, L. Liu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 18, 190-196.
- [128] Y. Zuo, M. Liu, M. Ma, C. Song, X. Guo, *Ind. Eng. Chem. Res.* 56 (2017) 7462-7467.
- [129] W. Adam, A. Corma, T. I. Reddy, M. Renz, *J. Org. Chem.* 62 (1997) 3631-3637.
- [130] J. C. Van Der Waal, M. S. Rigutto, H. Van Bekkum, *Appl. Catal. A.* 167 (1998) 331-342.
- [131] L. J. Davies, P. McMorn, D. Bethell, P. C. B. Page, F. King, *J. Catal.* 198 (2001) 319-327.
- [132] O. J. Kerton, P. McMorn, D. Bethell, F. King, F. Hancock, A. Burrows, C. J. Kiely, S. Ellwood, G. Hutchings, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7 (2005) 2671-2678.
- [133] A. Wróblewska, M. Rzepkowska, E. Milchert, *Appl. Catal. A.* 294 (2005) 294, 244-250.
- [134] A. Wróblewska, J. Wajzberg, E. Milchert, *J. Adv. Oxid. Technol.* 10 (2007) 10, 316-324.
- [135] A. Wróblewska, *Molecules.* 19 (2014) 19907-19922.
- [136] W. Wang, Y. Fu, Y. Guo, Y. Guo, X. Q. Gong, G. Lu, *J. Mater. Sci.* 53 (2018) 4034-4045.
- [137] A. C. Alba-Rubio, J. L. G. Fierro, L. León-Reina, R. Mariscal, J. A. Dumesic, L. M. Granados, *Appl. Catal. B.* 202 (2017) 269-280.
- [138] R. Bai, Y. Song, R. Bai, J. Yu, *Adv. Mater. Interfaces.* 8 (2021) 2001095.
- [139] C. Perego, A. Carati, P. Ingallina, M. A. Mantegazza, G. Bellussi, *APPL CATAL A-GEN.* 221 (2001) 1-2, 63-72.
- [140] S. Zhao, W. Xie, J. X. Yang, Y. M. Liu, Y. T. Zhang, B. L. Xu, J. G. Jiang, M. Y. He, P. Wu, *APPL CATAL A-GEN.* 394 (2011) 1-8.
- [141] T. Blasco, M. A. Camblor, A. Corma, P. Esteve, J. M. Guil, A. Martínez, J. A. P. Melón, S. Valencia, *J. Phys. Chem. B.* 102 (1998) 75-88.
- [142] Y. Kubota, Y. Koyama, T. Yamada, S. Inagaki, T. Tatsumi, *Chem. Commun.* (2008) 6224-6226.
- [143] A. Corma, M. T. Navarro, J. P. Pariente, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 2 (1994) 147-148.
- [144] K. A. Koyano, T. Tatsumi, *Chem. Commun.* 2 (1996) 2, 145-146.
- [145] P. Wu, T. Tatsumi, T. Komatsu, T. Yashima, *Chem. Mater.* 14 (2002) 4, 1657-1664.
- [146] M. Tamura, W. Chaikittisilp, T. Yokoi, T. Okubo, *Micropor. Mesopor. Mater.* 112 (2008) 202-210.
- [147] W. Fan, R. G. Duan, T. Yokoi, P. Wu, Y. Kubota, T. Tatsumi, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 10150-10164.

- [148] J. Přeč, *Catal Rev.* 60 (2018) 1, 71-131.
- [149] M. A. Camblor, C. Corell, A. Corma, M. J. D. Cabañas, S. Nicolopoulos, J. M. G. Calbet, M. V. Regí, *Chem. Mater.* 8 (1996) 10, 2415-2417.
- [150] P. Wu, T. Tatsumi, T. Komatsu and T. Yashima, *J. Phys. Chem. B.* 105 (2001) 15, 2897-2905.
- [151] P. Wu, T. Tatsumi, T. Komatsu and T. Yashima, *J. Catal.* 202 (2001) 245-255.
- [152] P. Wu, T. Tatsumi, *Chem. Commun.* 1026 (2002) 1026-1027.
- [153] M. A. Camblor, A. Corma, A. Martínez, J. P. Pariente, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 8 (1992) 589-590.
- [154] M. A. Camblor, A. Corma, J. P. Pariente, *Zeolites.* 13 (1993) 2, 82-87.
- [155] C. M. A. Camblor, M. Costantini, A. Corma, L. Gilbert, P. Esteve, A. Martínez, S. Valencia, *Chem. Commun.* 11 (1996) 1339-1340.
- [156] T. Blasco, M. A. Camblor, A. Corma, P. Esteve, J. M. Guil, A. Martínez, J. A. P. Melón, S. Valencia, *J. Phys. Chem. B.* 102 (1998) 1, 75-88.
- [157] T. Tatsumi, N. Jappar, *J. Phys. Chem. B.* 102 (1998) 37, 7126-7131.
- [158] T. Maschmeyer, F. Rey, G. Sankar, J. M. Thomas, *Nature.* 378 (1995) 6553, 159-162.
- [159] T. Blasco, A. Corma, M. T. Navarro, J. P. Pariente, *J. Catal.* 156 (1995) 1, 65-74.
- [160] V. Smeets, E. M. Gaigneaux, D. P. Debecker, *ChemCatChem.* 14 (2022) e202101132.
- [161] M. Dusi, T. Mallat, A. Baiker, *Catal Rev.* 42 (2000) 1-2, 213-278.
- [162] F. Wattimena, H. P. Wulff, *British Patent* 1,249,079. 1971.
- [163] F. Wattimena, H. P. Wulff, *U. S. Patent* 1,249,082. 1971.
- [164] S. Imamura, H. Sasaki, M. Shono, H. Kanai, *J. Catal.* 177 (1998) 72-81.
- [165] S. Thorimbert, S. Klein, W. F. Maier, *Tetrahedron.* 51 (1995) 3787-3792.
- [166] D. C. M. Dutoit, U. Göbel, M. Schneider, A. Baiker, *J. Catal.* (1996) 164, 433-439.
- [167] P. Kumar, R. Kumar, B. Pandey, *Synlett.* 4 (1995) 289-298.
- [168] R. Joseph, M. Sasidharan, R. Kumar, A. Sudalai, T. Ravindranathan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1995) 1341-1342.
- [169] M. A. Camblor, A. Corma, A. Martínez, J. P. Pariente, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1992) 589-590.
- [170] P. T. Tanev, M. Chibwe, T. J. Pinnavaia. *Nature.* 386 (1994) 239.
- [171] M. S. Rigutto, H. van Bekkum, *J. Mol. Catal.* 81 (1993) 77-98.
- [172] H. F. W. J. van Breukelen, M. E. Gerritsen, V. M. Ummels, J. S. Broens, J. H. C. van Hooff, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 105 (1997) 1029-1035.
- [173] H. Brunner, A. Stumpf, *Monatsh. Chem. (Wiener),* 125 (1994) 485-489.
- [174] T. Yokoyama, M. Nishizawa, T. Kimura, T. M. Suzuki, *Chem. Lett. Jpn.* 12 (1983) 1703-1706.
- [175] J. K. Karjalainen, O. E. O. Hormi, D. C. Sherrington, *Tetrahedron: Asymmetry.* 9 (1998) 1563-1575.
- [176] A. Corma, A. Fuerte, M. Iglesias, F. Sánchez, *J. Mol. Catal. A.* 107 (1996) 225-234.

- [177] I. W. C. E. Arends, M. Birelli, Pellizon, R. A. Sheldon, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 110 (1997) 1031-1040.
- [178] R. Hutter, T. Mallat, D. Dutoit, A. Baiker, *Top. Catal.* 3 (1996) 421-436.
- [179] T. Tatsumi, K. A. Koyano, Y. Tanaka, S. Nakata, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 117 (1998) 143-150.
- [180] T. Tatsumi, N. Jappar, *J. Catal.* 161 (1996) 570.
- [181] Y. Zuo, M. Liu, T. Zhang, C. Meng, X. Guo, C. Song, *ChemCatChem.* 7 (2015) 2660-2668.
- [182] M. Shakeri, S. B. Dehghanpour, *Microporous Mesoporous Mater.* 298 (2020) 110066.
- [183] W. Fan, P. Wu, T. Tatsumi, *J. Catal.* 256 (2008) 62-73.
- [184] T. Tatsumi, K. Yanagisawa, K. Asano, M. Nakamura, H. Tominaga, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 83 (1994) 17, 417-424.
- [185] T. Blasco, M. A. Camblor, A. Corma, P. Esteve, A. Martínez, C. Prieto, S. Valencia, *Chem. Commun.* (1996) 2367-2368.
- [186] S. Park, K. M. Cho, M. H. Youn, J. G. Seo, J. C. Jung, S. H. Baeck, T. J. Kim, Y. M. Chung, S. H. Oh, I. K. Song, *Catal. Commun.* 9 (2008) 2485-2488.
- [187] B. Wang, H. Han, B. Ge, J. Ma, J. Zhu, S. Chen, *New J. Chem.* 43 (2019) 10390-10397.
- [188] D. T. Bregante, A. M. Johnson, A. Y. Patel, E. Z. Ayla, M. J. Cordon, B. C. Bukowski, J. Greeley, R. Gounder, D. W. Flaherty, *J. Am. Chem. Soc.* 141 (2019) 7302-7319.
- [189] T. Tatsumi, M. Nakamura, K. Yuasa, H. Tominaga, *Chem. Lett.* 19 (1990) 2, 297-298.
- [190] C. W. Yoon, K. F. Hirsekorn, M. L. Neidig, X. Yang, T. D. Tilley, *ACS Catal.* 1 (2011) 1665-1678.
- [191] S. Bordiga, C. Lamberti, F. Bonino, A. Travert, F. T. Starzyk, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 7262-7341.
- [192] C. P. Gordon, H. Engler, A. S. Tragl, M. Plodinec, T. Lunkenbein, A. Berkessel, J. H. Teles, A. N. Parvulescu, C. Copéret, *Nature.* 586 (2020) 708-713.
- [193] T. Zhang, Y. Zuo, M. Liu, C. Song, X. Guo, *ACS Omega* 1 (2016) 5, 1034-1040.
- [194] R. Millini, E. R. Massara, G. Perego, G. J. Bellussi, *J. Catal.* 137 (1992) 137, 497-503.
- [195] C. Lamberti, S. Bordiga, A. Zecchina, G. Artioli, G. Marra, G. Spanò, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 123, 2204-2212.
- [196] S. Bordiga, A. Damin, F. Bonino, G. Ricchiardi, A. Zecchina, R. Tagliapietra, C. Lamberti, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5 (2003) 4390-4393.
- [197] Thangaraj, A.; Sivasanker, S. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 2 (1992) 123-124.
- [198] U. Müller, W. Steck, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 84 (1994) 203-210.
- [199] K. Takaishi, T. Yamamoto, M. Matsukata, *Chem. Lett.* 45 (2016) 532-534.
- [200] A. Thangaraj, R. Kumar, S. P. Mirajkar, P. Ratnasamy, *J. Catal.* 130 (1991) 1-8.
- [201] A. Thangaraj, S. Sivasanker, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 2 (1992) 123-124.
- [202] S. P. Mirajkar, A. Thangaraj, V. P. Shiralkar, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 3073-3079.
- [203] D. G. Huang, X. Zhang, B. H. Chen, Z. S. Chao, *Catal. Today* 158 (2010) 510-514.

- [204] D. P. Serrano, M. A. Uguina, G. Ovejero, R. Van Grieken, M. Camacho, *Microporous Materials*. 7 (1996) 309-321.
- [205] J. Xing, D. Yuan, H. Liu, Y. Tong, Y. Xu, Z. Liu. *J. Mater. Chem. A*. 9 (2021) 6205-6213.
- [206] H. Gao, J. Suo, S. Li, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1995) 835-835.
- [207] M. Shibata, J. Gérard, Z. Gabelica, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 105 (1997) 245-252.
- [208] Y. Zuo, X. Wang, X. Guo, *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2011) 14, 8485-8491.
- [209] W. Fan, R.G. Duan, T. Yokoi, P. Wu, Y. Kubota, T. Tatsumi, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 10150-10164.
- [210] A. J. H. P. van der Pol, J. H. C. van Hooff, *Appl. Catal. A*. 92 (1992) 2, 93-111.
- [211] C. Miao, N. He, Q. Zhu, Y. Yi, Z. Feng, H. Guo, *Catal. Lett.* 150 (2020) 281-290.
- [212] B. Wang, Y. Guo, J. Zhu, J. Ma, Q. Qin, *Coordination Chemistry Reviews* 476 (2023) 214931.
- [213] S. M. Jung, O. Dupont, P. Grange, *APPL CATAL A-GEN*. 208 (2001) 393-401.
- [214] H. Nur, D. Prasetyoko, Z. Ramli, S. Endud, *Catal. Commun.* 5 (2004) 725-728.
- [215] T. Tatsumi, K. A. Koyano, Y. Shimizu, *APPL CATAL A-GEN*. 200 (2000) 125-134.
- [216] A.C. A. Rubioa, J. L. G. Fierro, L. L. Reinac, R. Mariscal, J.A. Dumesic, M. L. Granados, *Appl. Catal., B*, 202 (2017) 269-280.
- [217] G. Xiong, Q. Jia, Y. Cao, L. Liu, Z. Guo, *RSC Adv.*, 7 (2017) 24046-24054.
- [218] Y. Wang, M. Lin, A. Tuel, *Microporous and Mesoporous Materials* 102 (2007) 80-85.
- [219] S. T. Tsai, P. Y. Chao, T. C. Tsai, I. Wang, X. Liu, X. W. Guo, *Catal. Today* 148 (2009) 174-178.
- [220] W. Song, Y. Zuo, G. Xiong, X. Zhang, F. Jin, L. Liu, X. Wang, *Chem. Eng. J.* 253 (2014) 464-471.
- [221] Y. Jiao, A. Adedigba, Q. He, P. Miedziak, G. Brett, N. F. Dummer, M. Perdjon, J. Liu, G. J. Hutchings, *Catal, Sci. Technol.* 8 (2018) 2211-2217.
- [222] B. Wang, M. Lin, X. Peng, B. Zhu, X. Shu, *RSC Adv.* 6 (2016) 44963-44971.
- [223] B. Wang, M. Lin, B. Zhu, X. Peng, G. Xu, X. Shu, *Catal. Commun.* 75 (2016) 69-73.
- [224] L. Wu, Z. Tang, Y. Yu, X. Yao, W. Liu, L. Li, B. Yan, Y. Liu, M. He, *Chem. Commun.* 54 (2018) 54, 6384-6387.

第 2 章

TS-1 ゼオライトの結晶化過程、Ti 種 及び触媒特性に及ぼす原料の影響

2.1 緒言

第1章でも述べたように過酸化水素を酸化剤としたアルケンのエポキシ化を始めとする環境負荷の少ないクリーンな酸化反応プロセスの触媒として、チタノシリケートが注目されている。高活性なチタノシリケートを得るためには、その複雑な生成メカニズムを明らかにする必要がある。ゼオライト骨格に埋め込まれた孤立四面体 Ti 種がエポキシ化反応の活性点として考えられている。チタノシリケートの液相酸化反応における触媒活性に寄与する因子に関して、様々な報告がなされており、例えば、Ti 種の配位状態、細孔径、粒子形態、溶媒効果、疎水性と基質の大きさ、等が挙げられる[1-9]。その中でも活性点の構造である Ti 種の配位状態が与える影響は大きく、チタノシリケート型ゼオライトの触媒性能は、孤立した骨格内の 4 配位 Ti 種の質と量に強く依存すると考えられてきた[10-13]。

Ti 種の配位状態に関して、Ti 原子のゼオライト骨格内への取り込み過程が大きく影響を与え、Ti 前駆体の反応性により影響を受ける。Ti 源の加水分解速度が速く、Si 源との加水分解速度とのミスマッチにより、ゼオライト骨格内に Ti 種が上手く取り込まれないことが起こる。例えば、TS-1 の合成において、Si 源と Ti 源の加水分解速度の調整の検討がなされているが、主に Ti 源の加水分解速度の調整手法に関する報告が多い[14-16]。過酸化水素を Ti 源の錯化剤として作用させることで、Ti 源の加水分解を抑制することで、Si 種と Ti 種の加水分解速度を調整した例が報告されている[17]。Si 源として TEOS または silicalite-1 を、Ti 源として TBOT を使用し、また Ti 源の錯化剤としての過酸化水素の有無に関して、各々の条件で TS-1 を合成し、Ti 種の状態を検討したものが報告されている[18]。結晶化の初期段階では既に MFI 型骨格が形成されているが、Ti 種はほとんど骨格に取り込まれていない。結晶化時間を長くすると、4 配位の骨格内 Ti 種の含有量が急激に増加する。このことから、Ti 種は結晶化前の silicalite-1 に近いシリカリッチゼオライトに取り込まれ、TS-1 が形成されることが示唆されている。

また、TS-1 合成時に炭酸アンモニウムを添加することで、合成ゲルの pH を大幅に下げ、結晶化速度を遅らせるだけでなく、Ti 種の骨格内への取り込み速度と結晶化速度を一致させることで、骨格内の Ti 導入量を増加させることが可能であることが報告されている[19]。このように、結晶化速度と Ti 原子の取り込み速度が重要であることがわかっている。

以上のように TS-1 の合成において様々なアプローチがなされているが、TS-1 の結晶化過程において、Si 源の種類が、TS-1 の形成時の Ti 種に与える影響及びアルケンの液相酸化反応における触媒活性との相関に関して、十分に検討されていない。

そこで本章では、TS-1 の結晶化過程や触媒特性に及ぼす Si 源の影響を検証するために、TEOS、アモルファスシリカ、silicalite-1 の 3 種類の Si 源を用いて、水熱処理時間を変更して TS-1 を調製した。各々の TS-1 について、加水分解、分解、再溶解過程に関して、Ti 種の取り込みとともに検証し、結晶成長機構を詳細に検討した。さらに、OSDA である TPAOH と原料の Si 種の比率を変化させて TS-1 を調製し、Si 種による TPAOH 含有量の影響も検証した。調製した TS-1 の触媒特性を 1-ヘキセンのエポキシ化反応により総合的に評価した。最後に、TS-1 における活性 Ti 種の生成機構を明らかにした。

2.2 実験方法

使用した試薬は以下の通り。

- TEOS (テトラエチルオルトシリケート、東京化成工業)
- ヒュームドシリカ (Cab-O-sil M5、CABOT)
- チタン (IV) テトラブトキシドモノマー (TBOT、Wako)
- 有機構造規定剤 (OSDA) : テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド (25 wt% TPAOH in aqueous solution、東京化成工業)

2.2.1 TEOS を Si 源とした TS-1 の合成(TS-1[TEOS])

Si 源として TEOS を使用した TS-1 (TS-1[TEOS]) の合成は水熱合成にて実施した。まず、テフロンビーカーに蒸留水と TPAOH を加え攪拌した。これに TBOT を加えて 30 分攪拌し、TEOS を加え、TBOT 及び TEOS の加水分解により生じるアルコールを蒸発させるため、353 K のオープンで 2 h 攪拌した。その後、重量を測定し、蒸発した分の水を補填し、ゲルを調製した。最終的に、以下のモル組成となるようにゲルを調製した。1 SiO₂: 0.02 TiO₂: x OSDA: 10 H₂O (x = 0.025, 0.05, 0.09, 0.18)。次に、ゲルをテフロンライニングのステンレス製オートクレーブに移して、443 K まで加熱し、回転 (40 rpm) 下で y h (y = 2, 12, 24, 72) 水熱合成した。得られた固体を遠心分離により回収し、pH が中性となるまで、蒸留水で洗浄した。得られた固体を 373 K で一晩乾燥させた (as-synthesized)。その後、823 K で 10 h 焼成した (as-calcined)。

その後、酸処理として、得られたサンプル 1 g に対して、1 M HCl aq を 30 mL 加え、室温で 24 h 静置した。得られた固体を遠心分離により回収し、pH が中性となるまで、蒸留水で洗浄した。得られた固体を 373 K で一晩乾燥させ、823 K で 10 h 焼成した。

Si 源を TEOS にした場合の TPAOH 及び水熱処理時間の合成条件と Si/Ti 比、結晶性の有無及び調製後に得られた固体の収率に関する結果を Table 2-1 にまとめた。

2.2.2 アモルファスシリカを Si 源とした TS-1 の合成(TS-1[SiO₂])

TS-1[SiO₂]は、上記の TS-1 [TEOS] と同様の手順で調製したが、Si 源を TEOS からアモルファスシリカであるヒュームドシリカ (Cab-O-sil M5、CABOT) に変更した。Si 源をアモルファスシリカにした場合の TPAOH 及び水熱処理時間の合成条件と Si/Ti 比、結晶性の有無及び調製後に得られた固体の収率に関する結果を Table 2-2 にまとめた。

2.2.3 Silicalite-1 を Si 源とした TS-1 の合成(TS-1[Silicalite-1])

TS-1[Silicalite-1]は、上述の TS-1[TEOS]と同様の手順で調製したが、Si 源を TEOS から silicalite-1 に変更した。Si 源として使用した silicalite-1 は、以下のゲル組成及び手順から調製した。

ゲル組成 : 1 SiO₂: 0.25 OSDA: 10 H₂O (OSDA としては、上記と同様の TPAOH を使用)

Silicalite-1 の合成手順: 上記のゲル組成にて、テフロンビーカーに蒸留水、TPAOH 及び TEOS

を加え攪拌した。得られたゲルをステンレス製オートクレーブに移し、403 K まで加熱し、回転 (40rpm) 下で 4 h 水熱合成した。得られた固体を遠心分離により回収し、pH が中性となるまで、蒸留水で洗浄した。得られた固体を 373 K で一晩乾燥させ、空气中 873 K で 6 h 焼成することで silicalite-1 を得た (SEM 画像から推定した粒子径約 100 nm)。

Si 源を silicalite-1 にした場合の TPAOH 及び水熱処理時間の合成条件と Si/Ti 比、結晶性の有無及び調製後に得られた固体の収率に関する結果を Table 2-3 にまとめた。

Table 2-1 Textural properties of TS-1[TEOS]-*x-t* as-synthesized samples.

Sample No.	Sample TS-1[Si source]- OSDA/Si- <i>t</i> (h)	Synthesis parameters			Products information			
		Si source	TPAOH/Si ratio in gel	<i>t</i> (h) ^a	Si/Ti ratio ^b	Ti/Si ratio ^b	Phase(s) ^c	Solid Yield (%)
1	TS-1[TEOS]-0.18-2	TEOS	0.18	2	95	0.011	MFI	78
2	TS-1[TEOS]-0.18-12	TEOS	0.18	12	59	0.017	MFI	46
3	TS-1[TEOS]-0.18-24	TEOS	0.18	24	39	0.026	MFI	96
4	TS-1[TEOS]-0.18-72	TEOS	0.18	72	47	0.021	MFI	≈106
5	TS-1[TEOS]-0.09-2	TEOS	0.09	2	44	0.023	Amr. ^d	102
6	TS-1[TEOS]-0.09-12	TEOS	0.09	12	43	0.023	MFI	89
7	TS-1[TEOS]-0.09-24	TEOS	0.09	24	42	0.024	MFI	≈104
8	TS-1[TEOS]-0.09-72	TEOS	0.09	72	43	0.023	MFI	≈104
9	TS-1[TEOS]-0.05-2	TEOS	0.05	2	40	0.025	Amr. ^d	72
10	TS-1[TEOS]-0.05-12	TEOS	0.05	12	41	0.024	Amr. ^d	95
11	TS-1[TEOS]-0.05-24	TEOS	0.05	24	45	0.022	Amr. ^d + MFI	55
12	TS-1[TEOS]-0.05-72	TEOS	0.05	72	42	0.024	MFI	89
13	TS-1[TEOS]-0.025-2	TEOS	0.025	2	38	0.026	Amr. ^d	29
14	TS-1[TEOS]-0.025-12	TEOS	0.025	12	77	0.013	Amr. ^d	87
15	TS-1[TEOS]-0.025-24	TEOS	0.025	24	37	0.027	Amr. ^d	66
16	TS-1[TEOS]-0.025-72	TEOS	0.025	72	46	0.022	Amr. ^d	75

- a) Time of the hydrothermal treatment
b) Determined by ICP.
c) Determined by the XRD patterns
d) Amr.: amorphous phase

Table 2-2 Textural properties of TS-1[SiO₂]-*x-t* as-synthesized samples.

Sample No.	Sample TS-1[Si source]- OSDA/Si- <i>t</i> (h)	Synthesis parameters			Products information			
		Si source	TPAOH/Si ratio in gel	<i>t</i> (h) ^a	Si/Ti ratio ^b	Ti/Si ratio ^b	Phase(s) ^c	Solid Yield (%)
17	TS-1[SiO ₂]-0.18-2	SiO ₂	0.18	2	89	0.011	Amr. ^d	62
18	TS-1[SiO ₂]-0.18-12	SiO ₂	0.18	12	41	0.024	MFI	94
19	TS-1[SiO ₂]-0.18-24	SiO ₂	0.18	24	62	0.016	MFI	89
20	TS-1[SiO ₂]-0.18-72	SiO ₂	0.18	72	40	0.025	MFI	98
21	TS-1[SiO ₂]-0.09-2	SiO ₂	0.09	2	72	0.014	Amr. ^d	67
22	TS-1[SiO ₂]-0.09-12	SiO ₂	0.09	12	62	0.016	MFI	93
23	TS-1[SiO ₂]-0.09-24	SiO ₂	0.09	24	64	0.016	MFI	89
24	TS-1[SiO ₂]-0.09-72	SiO ₂	0.09	72	60	0.017	MFI	82
25	TS-1[SiO ₂]-0.05-2	SiO ₂	0.05	2	71	0.014	Amr. ^d	69
26	TS-1[SiO ₂]-0.05-12	SiO ₂	0.05	12	82	0.012	MFI	66
27	TS-1[SiO ₂]-0.05-24	SiO ₂	0.05	24	42	0.024	MFI	95
28	TS-1[SiO ₂]-0.05-72	SiO ₂	0.05	72	38	0.026	MFI	83
29	TS-1[SiO ₂]-0.025-2	SiO ₂	0.025	2	220	0.005	Amr. ^d	71
30	TS-1[SiO ₂]-0.025-12	SiO ₂	0.025	12	59	0.017	Amr. ^d + MFI	69
31	TS-1[SiO ₂]-0.025-24	SiO ₂	0.025	24	39	0.026	MFI	84
32	TS-1[SiO ₂]-0.025-72	SiO ₂	0.025	72	39	0.026	MFI	77

- a) Time of the hydrothermal treatment
b) Determined by ICP.
c) Determined by the XRD patterns
d) Amr.: amorphous phase

Table 2-3 Textural properties of TS-1[Silicalite-1]-*x-t* as-synthesized samples.

Sample No.	Sample TS-1[Si source]- OSDA/Si- <i>t</i> (h)	Synthesis parameters			Products information			
		Si source	TPAOH/Si ratio in gel	<i>t</i> (h) ^a	Si/Ti ratio ^b	Ti/Si ratio ^b	Phase(s) ^c	Solid Yield (%)
33	TS-1[Silicalite-1]-0.18-2	Silicalite-1	0.18	2	514	0.002	MFI	22
34	TS-1[Silicalite-1]-0.18-12	Silicalite-1	0.18	12	5	0.200	MFI	13
35	TS-1[Silicalite-1]-0.18-24	Silicalite-1	0.18	24	43	0.023	MFI	64
36	TS-1[Silicalite-1]-0.18-72	Silicalite-1	0.18	72	40	0.025	MFI	89
37	TS-1[Silicalite-1]-0.09-2	Silicalite-1	0.09	2	46	0.022	MFI	65
38	TS-1[Silicalite-1]-0.09-12	Silicalite-1	0.09	12	6	0.167	MFI	12
39	TS-1[Silicalite-1]-0.09-24	Silicalite-1	0.09	24	44	0.023	MFI	73
40	TS-1[Silicalite-1]-0.09-72	Silicalite-1	0.09	72	43	0.023	MFI	90
41	TS-1[Silicalite-1]-0.05-2	Silicalite-1	0.05	2	52	0.019	MFI	90
42	TS-1[Silicalite-1]-0.05-12	Silicalite-1	0.05	12	36	0.028	MFI	75
43	TS-1[Silicalite-1]-0.05-24	Silicalite-1	0.05	24	42	0.024	MFI	93
44	TS-1[Silicalite-1]-0.05-72	Silicalite-1	0.05	72	57	0.018	MFI	98
45	TS-1[Silicalite-1]-0.025-2	Silicalite-1	0.025	2	60	0.017	MFI	98
46	TS-1[Silicalite-1]-0.025-12	Silicalite-1	0.025	12	41	0.024	MFI	91
47	TS-1[Silicalite-1]-0.025-24	Silicalite-1	0.025	24	49	0.020	MFI	94
48	TS-1[Silicalite-1]-0.025-72	Silicalite-1	0.025	72	59	0.017	MFI	≈100

- a) Time of the hydrothermal treatment
b) Determined by ICP.
c) Determined by the XRD patterns

2.2.4 キャラクターゼーション

粉末 X 線回折 (XRD) 測定は、RINT-Ultima III (Rigaku) を用いて、Cu K α X 線源を使用し、以下の条件にて実施した。

X 線源 : CuK α = 1.5450 Å

電圧 : 40 kV

電流 : 40 mA

測定範囲 : 2θ = 2-60 deg.

サンプリング幅 : 0.01 deg.

スキャンスピード : 0.5 deg./min.

発散スリット : 1/2 deg.

発散縦 : 10 mm

散乱スリット : 8.0 mm

受光スリット : 開放

電解放出型高分解能走査型電子顕微鏡 (FE-SEM) 像は、電界放出型走査電子顕微鏡 S-5200 (日立製作所) を用いて以下の測定条件にて、取得した。

加速電圧 : 1 kV

エミッション : 10~20 mA

試料の元素分析は、誘導結合プラズマ発光分光分析装置 (ICP-AES、島津製作所 ICPE-9000) を用いて以下の測定方法にて行った。

測定法 : 検量線法

遠沈管に試料を約 10 mg 入れ、46-48% のフッ化水素酸 (Wako) を 2 mL 加えて完全に溶解させた。得られた溶液を 50 mL メスフラスコに移して希釈し、さらにそこから 10 倍に希釈して実際の測定に使用した。また、検量線を作成するための標準溶液として、ケイ素 (Wako) 及びチタン標準液 (Wako) を使用して調製した。

拡散反射型紫外可視吸光光度分析 (UV-vis) は、JASCO V-650 spectrometer を用いて以下の測定条件にて取得した。

測光モード : Absorbance

レスポンス : Fast

バンド幅 : 10.0 nm

走査速度 : 200 nm/min

測定波長 : 190-600 nm

データ取り込み間隔 : 0.5 nm

ベースライン : BaSO₄

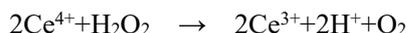
ここで、 O^{2-} から Ti^{4+} への電荷移動に起因する 210-220 nm 付近のバンド及び 260 と 330 nm のバンドは、各々孤立した四面体配位 Ti 種（骨格内 Ti）、八面体配位 Ti 種（骨格外 Ti）及びアナターゼ TiO_2 に帰属した[20]。また、全てのスペクトルの拡散反射率は、Kubelka-Munk 関数に変換した。

2.2.5 触媒反応

1-ヘキセン（東京化成工業，純度：>99.5%）と H_2O_2 （35%水溶液、東京化成工業）の液相酸化反応を、スターラー付アルミブロック恒温槽を使用し、試験管中密閉系にて攪拌条件下で実施した。1-ヘキセン（0.5 mmol）、 H_2O_2 （0.5 mmol）、溶媒としてアセトニトリルを添加し、総容量 2 mL を攪拌子とともに試験管に加え、313 K で 24 h 反応させた。反応後、アセトニトリルを加え、最終生成物をガスクロマトグラフ（GC-2014、島津製作所）で分析した。GC は、キャピラリーカラム（Agilent, DB-1, 内径：0.250 mm, 長さ：30 m, 膜厚：0.50 μ m）、水素炎イオン化検出器（FID）を使用した。収率は、ビフェニル（Wako）を内部標準として GC 分析を行い、以下の式（Figure 2-1）から算出した。反応の主生成物是对应するエポキシ（1,2-エポキシヘキサン）であり、1,2-ヘキサンジオールや、アルコール、ケトン化合物などの副生成物は全ての試料でほとんど生成していないことを確認した。ターンオーバー数（TON）は、触媒運転に使用した TS-1 中の Ti 含有量あたりの 1,2-エポキシヘキセンの総収量を基に推定した。また、反応溶液中の未反応の過酸化水素を以下に示すセリウム塩滴定法により分析した。

セリウム塩滴定法

以下に示す式により、反応液中に含まれる未反応の過酸化水素量を求めた。



過酸化水素の有効利用率は、

$Eff_{H_2O_2} = (\text{生成した 1,2-エポキシヘキサンの収率}) \times 100 / (\text{過酸化水素の転化率})$
で算出した。

$$\text{Conversion of 1-hexene(\%)} = \left(\frac{(\text{Initial 1-hexene mol}) - (\text{1-hexene mol after reaction})}{\text{Initial 1-hexene mol}} \right) \times 100$$

$$\text{Yield of 1, 2-epoxyhexane(\%)} = \left(\frac{\text{1, 2-epoxyhexane mol after reaction}}{\text{Initial 1-hexene mol}} \right) \times 100$$

Figure 2-1 Formulas for 1-hexene conversion and 1, 2-epoxyhexane yield.

2.3 結果と考察

2.3.1 TS-1 合成における Si 源の影響

ゲル組成を $1 \text{ SiO}_2: 0.02 \text{ TiO}_2: 0.18 \text{ OSDA}: 10 \text{ H}_2\text{O}$ と OSDA 量を一定とし、Si 源及び水熱処理時間を変更したものの焼成前の TS-1[TEOS]、TS-1[SiO_2]及び TS-1[Silicalite-1]の XRD パターンと SEM 画像を、Figure2-2 及び Figure2-3 に各々水熱処理時間と共に示した。TS-1[SiO_2]の場合、水熱合成開始 12 h 後に MFI 構造に起因する回折パターンが観察され、TS-1[TEOS]と比較して、MFI 骨格の形成が遅いことが確認された。Si 源が TEOS の場合、加水分解と縮合の過程がシリケート種（核）の生成に関与しているが、Si 源がアモルファスシリカ (SiO_2) の場合、溶解過程を経て、シリケート種を生成しているためと考える。これらの結果から、シリケート種の加水分解及び縮合過程が結晶化速度に大きく寄与していることが示唆された。TS-1[Silicalite-1]の場合、12 h 後に回折パターンの強度が大きく減少したが、その後急激に増加した。これらの変化は、Si 源である silicalite-1 が 12 h 以内に結晶から一旦溶解してシリケート種を形成し、その後、形成されたアモルファスシリケート種が 24 h 後に TPAOH のアシストを受け、MFI 骨格に結晶化したことを示唆している。

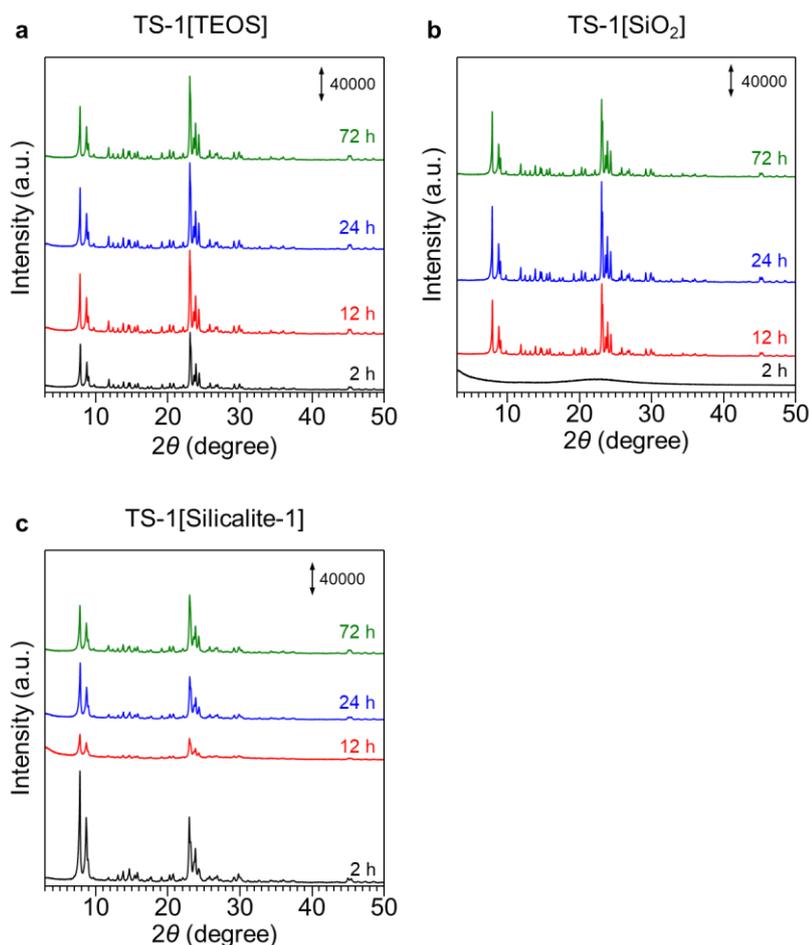


Figure 2-2 XRD patterns of the as-synthesized a TS-1[TEOS], b TS-1[SiO_2] and c TS-1[Silicalite-1] samples with various Si sources. Crystallizations conditions: synthesis gel with the following composition $1 \text{ SiO}_2: 0.02 \text{ TiO}_2: 0.18 \text{ OSDA}: 10 \text{ H}_2\text{O}$.

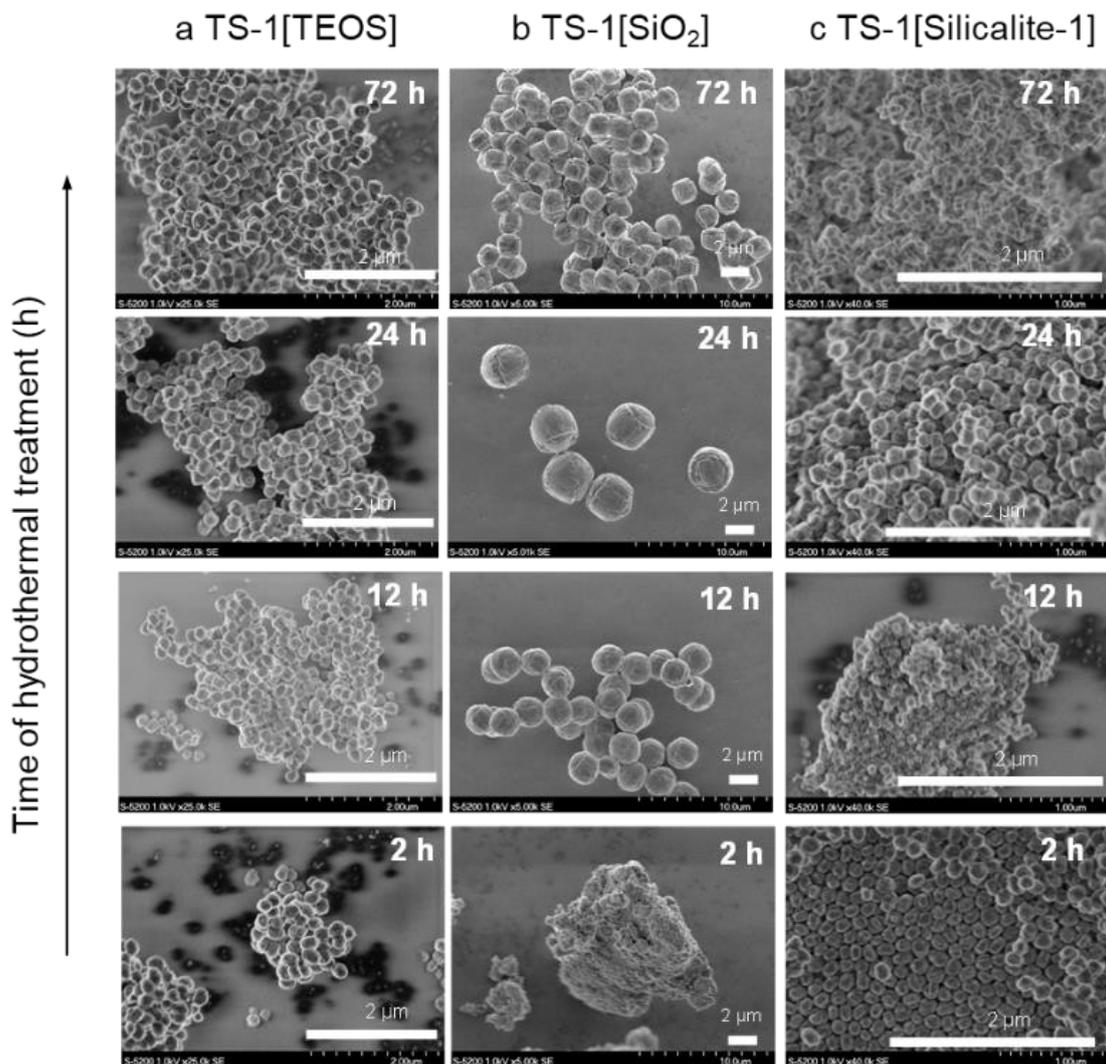


Figure 2-3 SEM images of the as-synthesized TS-1 products (a TS-1[TEOS], b TS-1[SiO₂] and c TS-1[Silicalite-1].) with various Si sources. Crystallizations conditions: synthesis gel with the following composition 1 SiO₂: 0.02 TiO₂: 0.18 OSDA: 10 H₂O.

Figure 2-2 の時間変化における XRD パターンにおいて、TS-1[TEOS]では水熱合成の 12 h 以降結晶成長が見られなかった。Figure 2-3 の SEM 像より、TS-1[TEOS]では 12 h 以降に粒子成長が見られず、粒子径は 200 nm 程度であった。一方、TS-1[SiO₂]は 12 h で MFI 骨格の形成が認められ、XRD パターンから推定される結晶化度は 24 h 後に 130%まで上昇し、72 h 後には 100%に減少した。SEM 画像から 12 h 及び 72 h 後の生成物の粒子径はほぼ 2 μm であるのに対し、24 h 後は約 3 μm と比較的大きくなったことから、24 h 後に結晶が一度溶解し、再度結晶化したことを示した。TS-1[Silicalite-1]では、粒子径の変化の傾向は、TS-1[TEOS]とほぼ同等であったが、粒子径は TS-1[TEOS]より小さかった (約 100 nm)。ゼオライトの小粒径化は、ゼオライトを原料の Si 源として合成した場合の典型的な現象であり、原料として用いたゼオライトに由来する「ナノパーツ」がゼオライトの核形成を加速すると推測する。

2.3.2 結晶成長過程における Ti の取り込み量に及ぼす Si 源の影響

ゲル組成を 1 SiO₂: 0.02 TiO₂: 0.18 OSDA: 10 H₂O と OSDA 量を一定とし、各 Si 源 (TS-1[TEOS]、TS-1[SiO₂]、TS-1[Silicalite-1]) にて合成した TS-1 の各々の水熱処理時間における固体収率と Ti 含有量の時間的変化を Figure 2-4 に示した。また、各々の水熱処理時間に対する UV-vis スペクトルの測定結果を Figure 2-5 に示した。各 Ti 種の割合を定量的に明らかにするために、UV-vis スペクトルのカーブフィッティングを行い (Figure 2-6)、190-220nm (孤立四配位骨格内 Ti 種)、230-265nm (八面体配位骨格外 Ti 種)、270-330nm (TiO₂ 種) のピークを各々 Peak 1、2、3 とし、相対的なピーク面積の割合を Table 2-4 に示した。

TS-1[TEOS]では、水熱合成 2 h で 78%の固体収率を示したが、12 h では 46%に減少し、72 h で約 100%に達した (Figure 2-4 A)。Ti 含有量は 2 h から 24 h まで連続的に増加し、Ti 含有量は少ないが 4 配位骨格内 Ti 種が 2 h で形成された (Figure 2-5 a)。12 h で一旦 Peak 1 の割合が急激に減少したが、水熱処理時間とともに再び増加した (Table 2-4)。2 h で MFI 構造が形成されたが、結晶性が低いことを考慮すると (Figure 2-2 a)、結晶性の「Ti 種の少ない MFI 相」とともにアモルファスなシリケート種が形成されている。このようなアモルファスなシリケート種は 2 h 後に一旦溶解し、固体収率が低下する。その後、アモルファスは、Ti 種を骨格に取り込みながら、再集結することで MFI 骨格を形成し、72 h で TS-1 を形成した。

TS-1[SiO₂]において、水熱処理時間における固体収率と Ti 含有量の傾向は同様であった (Figure 2-4 b)。また、UV-vis スペクトルでは、水熱処理時間増加とともに 260-330 nm 付近のピークが増加する傾向があり、Peak 2 及び 3 の割合が増加した (Table 2-4)。TS-1[SiO₂]では、XRD パターン (Figure 2-2 b) により、12 h で MFI 相が形成され、24 h まで結晶性が向上した。MFI 相の形成は Ti 種を取り込みながら進行し、MFI 骨格内へ取り込まれなかった Ti 種は骨格外種や TiO₂ として形成されたことを示唆した。

TS-1[Silicalite-1]において、水熱処理時間が 2 h から 12 h に増加すると、固体収率が 22% から 13%に減少することから (Figure 2-4 c)、水熱処理の初期に silicalite-1 が溶解してアモルファスとなることが示唆された。ここで 2 h 後では、Ti 量の測定結果から、Ti 種がゼオライト骨格にほとんど取り込まれていない (Si/Ti = 514) ことが確認された。その後、水熱処理時間の経過とともに固体収率及び Ti 含有量が増加したことから、Ti 種が MFI 骨格に取り込まれ、徐々に TS-1 が形成されたことが示唆された。

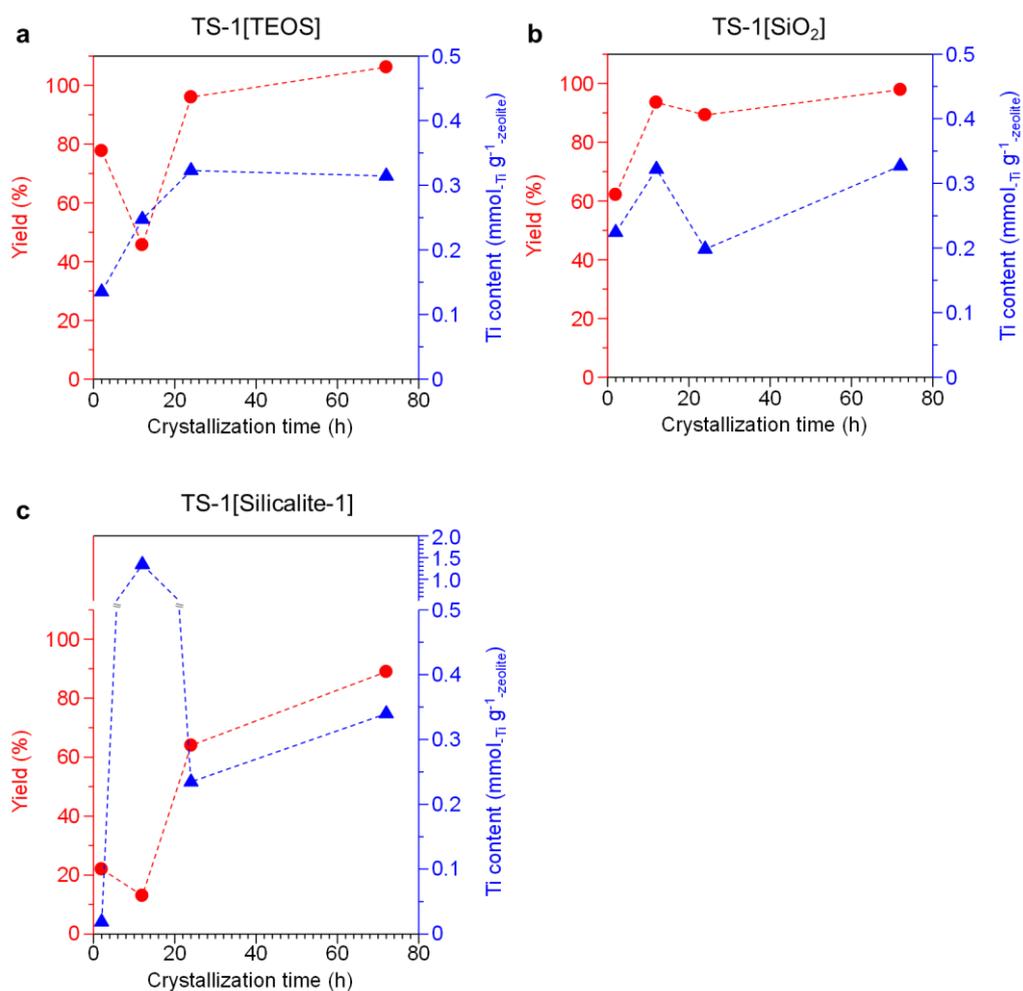


Figure 2-4 Temporal change in solid yield and Ti content in course of crystallization of TS-1 from precursor gel with various Si sources. a: TS-1[TEOS]; b: TS-1[SiO₂]; c: TS-1[Silicalite-1]. Crystallizations conditions: synthesis gel with the following composition 1 SiO₂: 0.02 TiO₂: 0.18 OSDA: 10 H₂O.

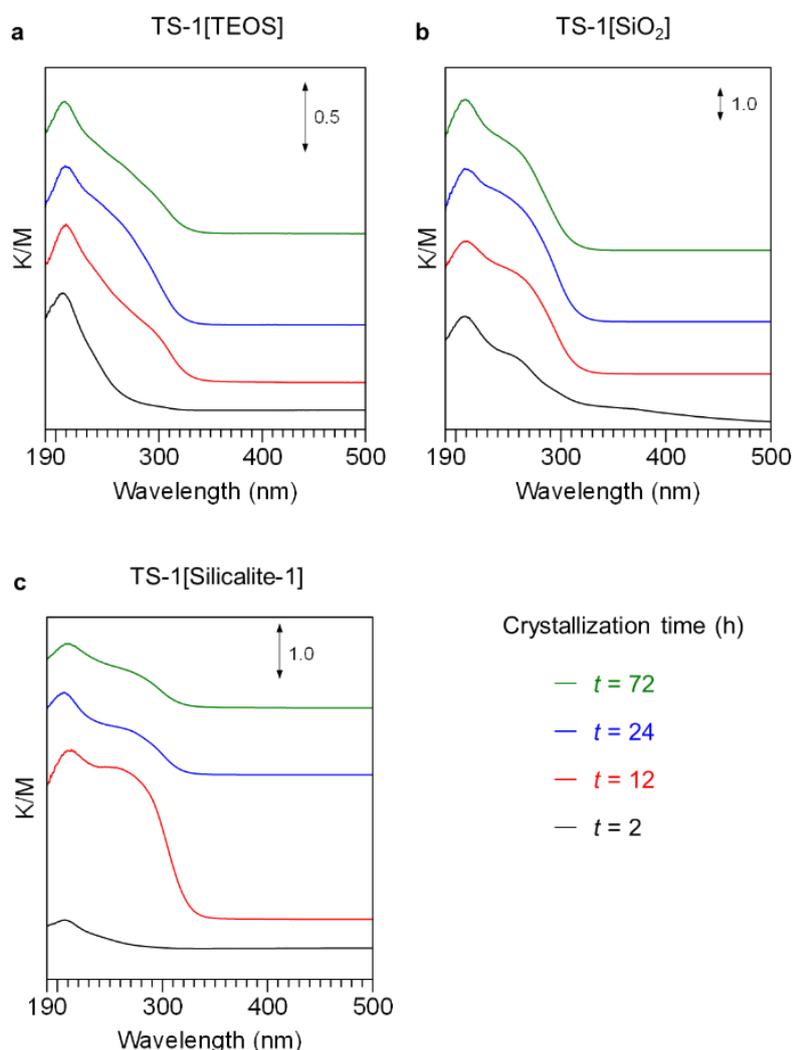


Figure 2-5 UV-vis spectra of TS-1 products with various Si sources. a: TS-1[TEOS]; b: TS-1[SiO₂]; c: TS-1[Silicalite-1]. Crystallizations conditions: synthesis gel with the following composition 1 SiO₂: 0.02 TiO₂: 0.18 OSDA: 10 H₂O.

TS-1 の 101 面 ($2\theta = 7.89^\circ$) と 511 面 ($2\theta = 23.1^\circ$) の XRD 回折パターン強度に関して、Figure 2-7 に示した。水熱処理時間の増加とともに(101)/(511)の強度比は徐々に 0.64 に収束していった。TS-1[Silicalite-1]では、水熱処理時間 2 h で(101)/(511) = 1.7 となり、72 h では 0.83 に減少した。この結果は、511 面に起因する回折線が TS-1 の結晶面の特徴である可能性を示唆するものである。また、この結果は、上述の形成メカニズムを支持する結果である。これらの結果から、TS-1 の形成過程は以下のように考えられる。まず、TBOT の加水分解によって 2 量体や 3 量体の Ti 種などのオリゴマーが形成され、MFI 構造の外表面に分布する。同時に MFI 構造体は溶解し、アモルファス化する。その後、オリゴマー状の Ti 種が徐々に骨格に取り込まれ、TS-1 が形成される[18-19]。

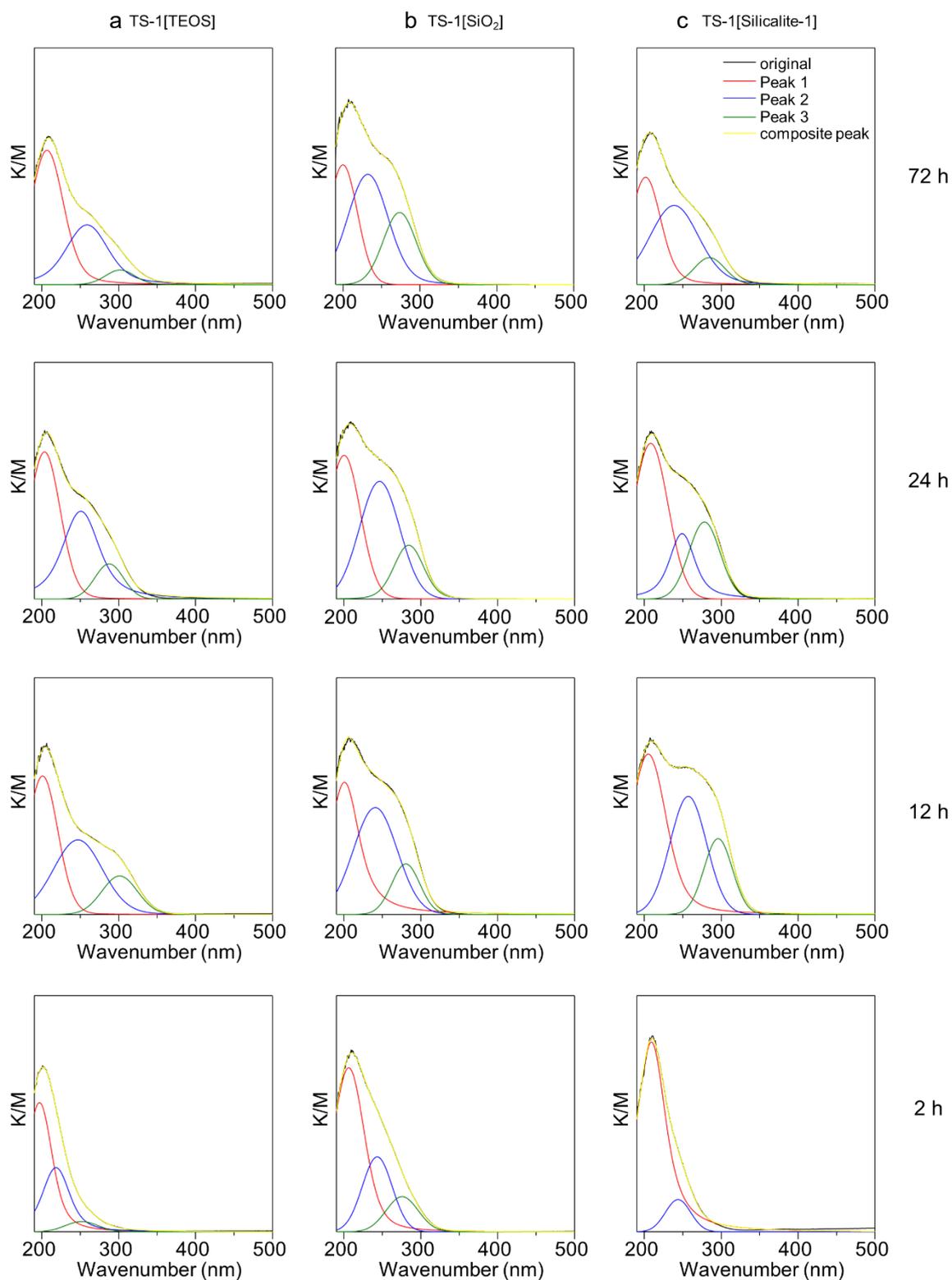


Figure 2-6 Curve fittings of the UV-vis spectra of a: TS-1[TEOS]; b: TS-1[SiO₂]; c: TS-1[Silicalite-1]. Crystallizations conditions: synthesis gel with the following composition 1 SiO₂: 0.02 TiO₂: 0.18 OSDA: 10 H₂O. Crystallization periods: 2-72 h.

Table 2-4 Relative peak areas of Peak 1, Peak 2 and Peak 3 in the UV-vis spectra based on the curve fittings for TS-1[TEOS], TS-1[SiO₂] and TS-1[Silicalite-1], synthesized with the gel composition of 1 SiO₂: 0.02 TiO₂: 0.18 OSDA: 10 H₂O.

Sample No.	Sample TS-1[Si source]- OSDA/Si- <i>t</i> (h)	Treatment	Peak 1 (190-220 nm)		Peak 2 (230-265 nm)		Peak 3 (270-330 nm)	
			Peak Center (nm)	%	Peak Center (nm)	%	Peak Center (nm)	%
1	TS-1[TEOS]-0.18-2	Calcination	197/218	60.8/33.9	252	5.2	-	-
2	TS-1[TEOS]-0.18-12	Calcination	201	45.5	247	40.0	301	14.4
3	TS-1[TEOS]-0.18-24	Calcination	203	48.2	251	41.7	287	10.1
4	TS-1[TEOS]-0.18-72	Calcination	207	59.6	259	35.2	302	5.2
5	TS-1[SiO ₂]-0.18-2	Calcination	206	63.5	243	24.3	276	12.2
6	TS-1[SiO ₂]-0.18-12	Calcination	200	46.5	241	41.0	280	12.5
7	TS-1[SiO ₂]-0.18-24	Calcination	200	42.4	246	42.4	284	15.2
8	TS-1[SiO ₂]-0.18-72	Calcination	200	32.5	232	45.2	273	22.3
9	TS-1[Silicalite-1]-0.18-2	Calcination	209	90.1	244	9.9	-	-
10	TS-1[Silicalite-1]-0.18-12	Calcination	205	50.8	257	32.8	296	16.4
11	TS-1[Silicalite-1]-0.18-24	Calcination	208	54.3	249	21.6	278	24.1
12	TS-1[Silicalite-1]-0.18-72	Calcination	201	42.1	239	48.4	285	9.6
13	TS-1[TEOS]-0.18-72	Acid treatment	207	77.7	261	13.1	301	9.2
14	TS-1[SiO ₂]-0.18-12	Acid treatment	205	75.7	252	19.8	301	4.5
15	TS-1[Silicalite-1]-0.18-72	Acid treatment	204	64.6	257	33.1	306	2.3

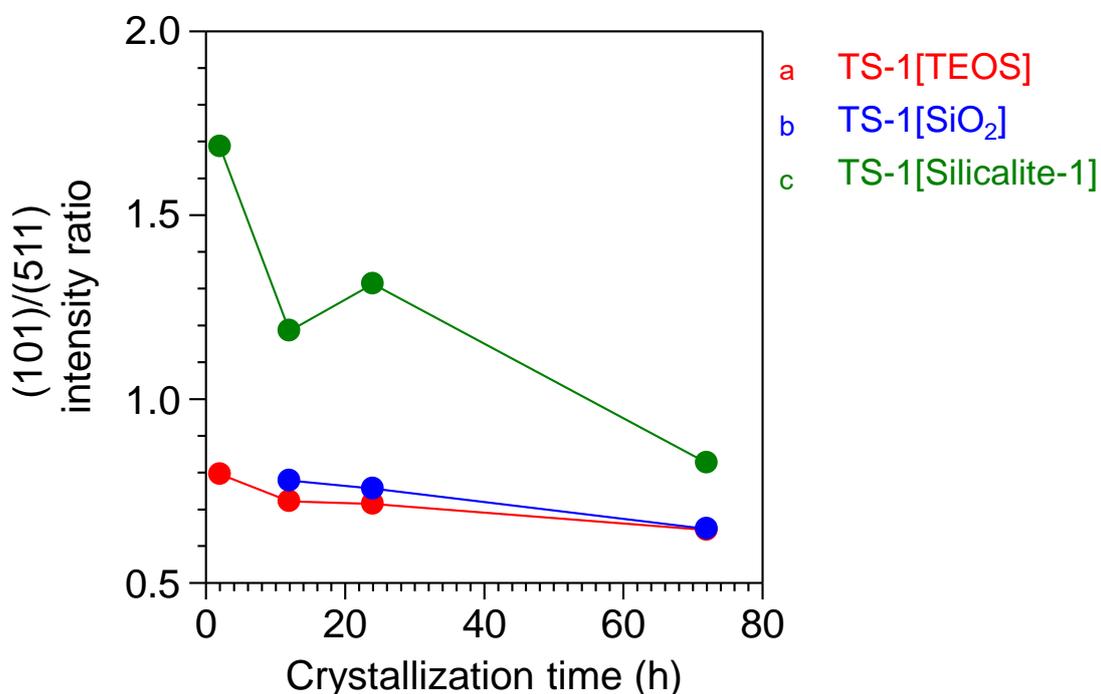


Figure 2-7 Intensity ratio of plane (101) to (511) estimated XRD patterns of the as-synthesized a TS-1[TEOS], b TS-1[SiO₂] and c TS-1[Silicalite-1] samples. Crystallizations conditions: synthesis gel with the following composition 1 SiO₂: 0.02 TiO₂: 0.18 OSDA: 10 H₂O.

2.3.3 TS-1 の合成に及ぼす OSDA 量の影響

2.3.1 及び 2.3.2 の結果から、ゲル組成において、 $1 \text{ SiO}_2: 0.02: \text{TiO}_2: 0.18 \text{ OSDA}: 10 \text{ H}_2\text{O}$ と OSDA を一定にしたものは、検討した Si 源によらず、水熱処理時間が 12 h 以降において MFI 骨格が形成され、その後 Ti 種を取り込みながら溶解・結晶化することが確認された。OSDA は目的とするゼオライト構造の形成に機能することから、ゲル中の OSDA 含有量が TS-1 の形成に与える影響について検討した。OSDA/Si 比を 0.025 から 0.18 の範囲で変更させ、水熱処理時間を変更した場合における TS-1[TEOS]、TS-1[SiO₂]、TS-1[Silicalite-1] の XRD パターンを Figure 2-8 に示した。また、水熱処理時間を 72 h と固定し、OSDA 含有量を変更した場合における TS-1[TEOS]、TS-1[SiO₂]、TS-1[Silicalite-1] の XRD パターンを Figure 2-9 に示した。

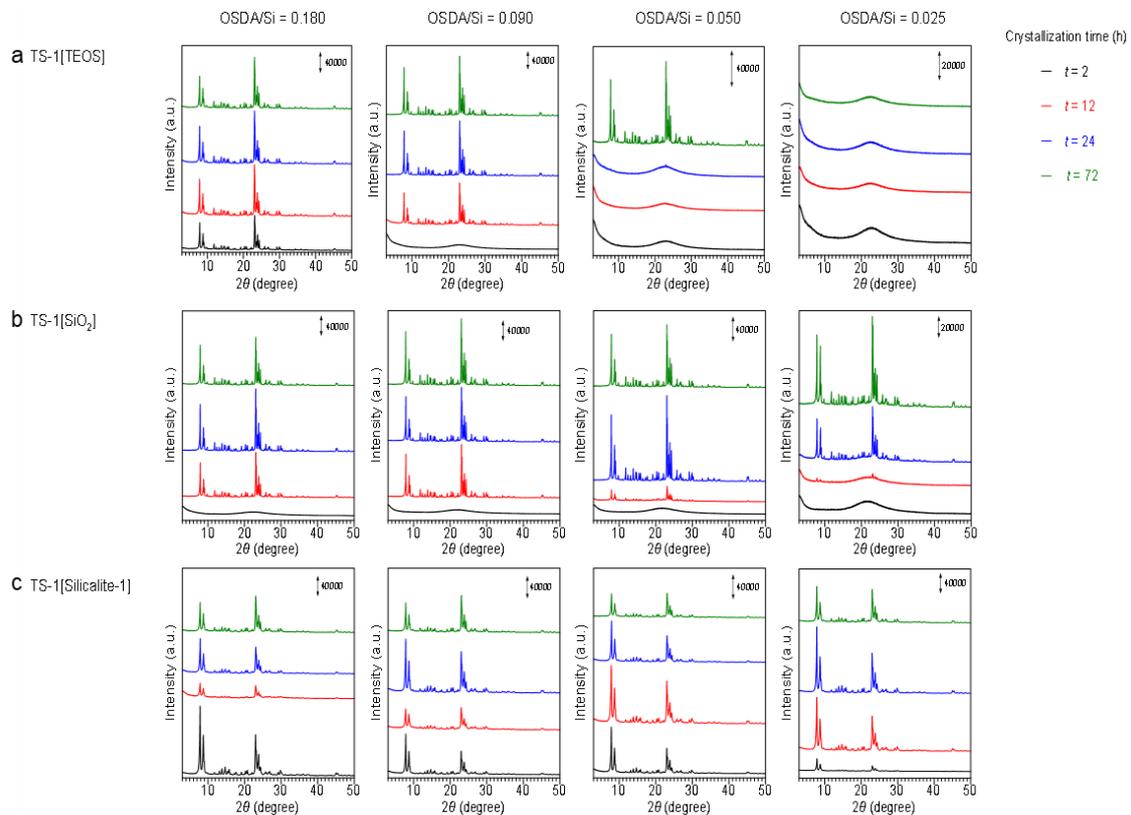


Figure 2-8 XRD patterns of the as-synthesized a TS-1[TEOS], b TS-1[SiO₂] and c TS-1[Silicalite-1] samples synthesized under different crystallizations conditions: synthesis gel with the following composition $1 \text{ SiO}_2: 0.02 \text{ TiO}_2: x \text{ OSDA}: 10 \text{ H}_2\text{O}$ ($x = 0.025, 0.05, 0.09, 0.18$).

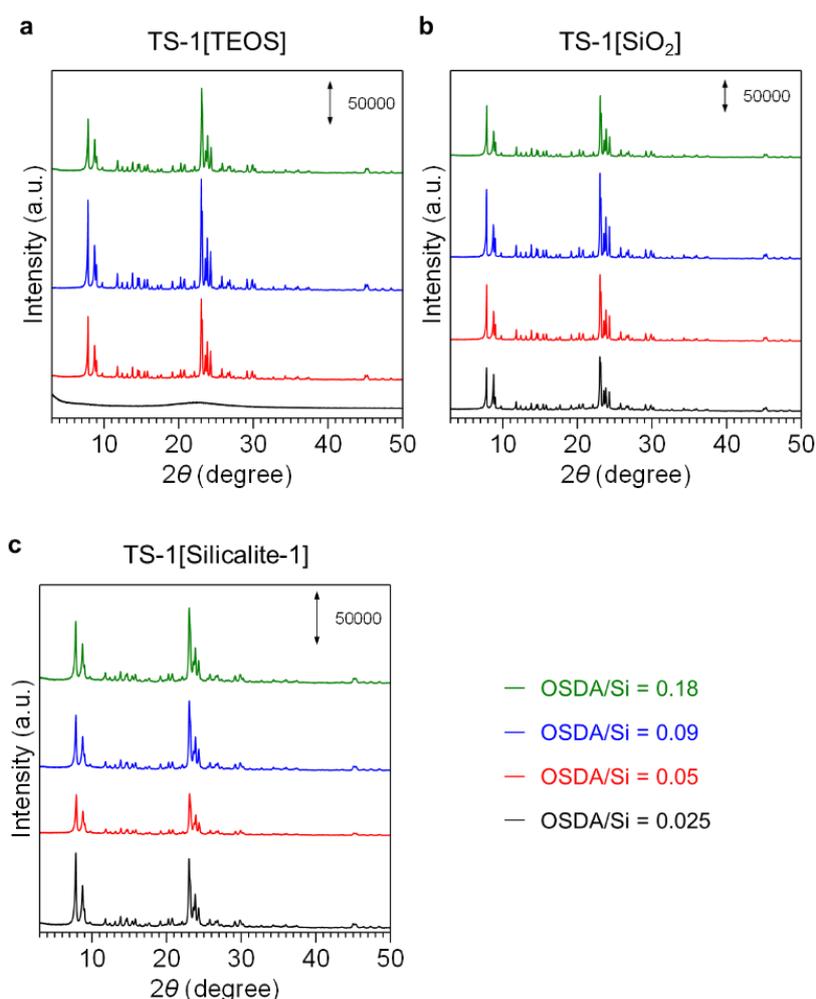


Figure 2-9 XRD patterns of a TS-1[TEOS], b TS-1[SiO₂], c TS-1[Silicalite-1] synthesized with various OSDA/Si ratios. Crystallizations conditions: composition of the synthesis gel (molar ratio): 1 SiO₂: 0.02 TiO₂: x OSDA: 10 H₂O (x = 0.025, 0.05, 0.09, 0.18) hydrothermal treatment period: 72 h.

OSDA/Si モル比の減少により、ゲルの pH 値が低下し、ゼオライトの核生成に影響を与えることが報告されている[18, 21]。Figure 2-8 より OSDA/Si モル比を 0.18 から 0.025 に下げると、MFI 構造の結晶化速度が遅くなることが確認された。

Figure 2-9 の a より、TS-1[TEOS]では、OSDA/Si = 0.025 では MFI 骨格は観察されなかったが、OSDA/Si = 0.05-0.18 では MFI 骨格が観察された。一方、TS-1[SiO₂]と TS-1[Silicalite-1]では、OSDA/Si = 0.025 の条件でも MFI 骨格が確認された。得られた TS-1 の SEM 像を Figure 2-10 に示し、各 OSDA/Si モル比において、SEM 画像から見積もった粒径の推移を Figure 2-11 に示した。TS-1[TEOS]では、OSDA/Si 比の増加に伴い粒径が減少し、OSDA/Si = 0.05、0.09、0.18 で合成した TS-1 の粒径はそれぞれ 7 μm、2 μm、0.2 μm であった。TS-1[SiO₂]では、TS-1[TEOS]と同様に OSDA/Si 比の増加に伴い粒径の減少が観察された (Figure 2-11 b)。TS-1[Silicalite-1]では、粒径に顕著な変化は見られなかった。

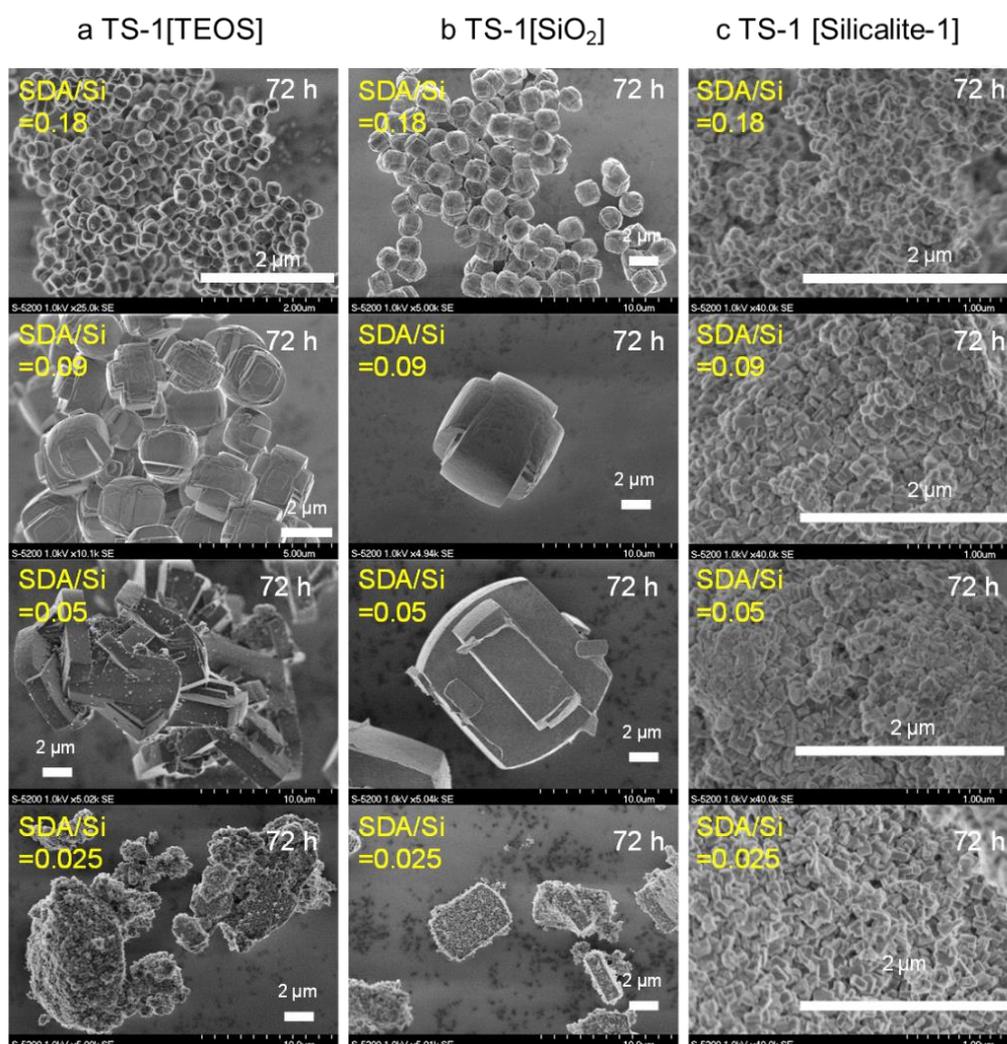


Figure 2-10 SEM images of a TS-1[TEOS], b TS-1[SiO₂] and c TS-1[Silicalite-1] prepared under different crystallizations conditions. Crystallizations conditions: composition of the synthesis gel (molar ratio): 1 SiO₂: 0.02 TiO₂: x OSDA: 10 H₂O (x = 0.025, 0.05, 0.09, 0.18), hydrothermal treatment period: 72 h.

この結果より、OSDA量はTS-1の形成に大きく影響し、その効果はSi源の種類に強く依存することが明らかとなった。これは、OSDAの増加によるゲル中のpHの増加により、Si源の加水分解速度が向上することに起因すると考える。

TS-1[TEOS]、TS-1[SiO₂]、TS-1[Silicalite-1]について、OSDA/Si比を0.025から0.18まで変化させ、水熱処理時間を72hとした場合のUV-visスペクトルをFigure 2-12に示した。TS-1[TEOS]は、OSDA/Si = 0.025において、300 nm付近にピークが見られたが、OSDA/Si = 0.05において一旦減少したが、その後、OSDA/Si比の増加に伴って徐々に増加する傾向であった。また、TS-1[Silicalite-1]では、300 nm付近のピークはOSDA/Si比の増加に伴って徐々に大きくなっていることがわかった。一方、TS-1[SiO₂]では、OSDA/Si = 0.05が300 nm付近に最も高いピークを与えたが、OSDA/Si比の増加に伴い急激に減少した。

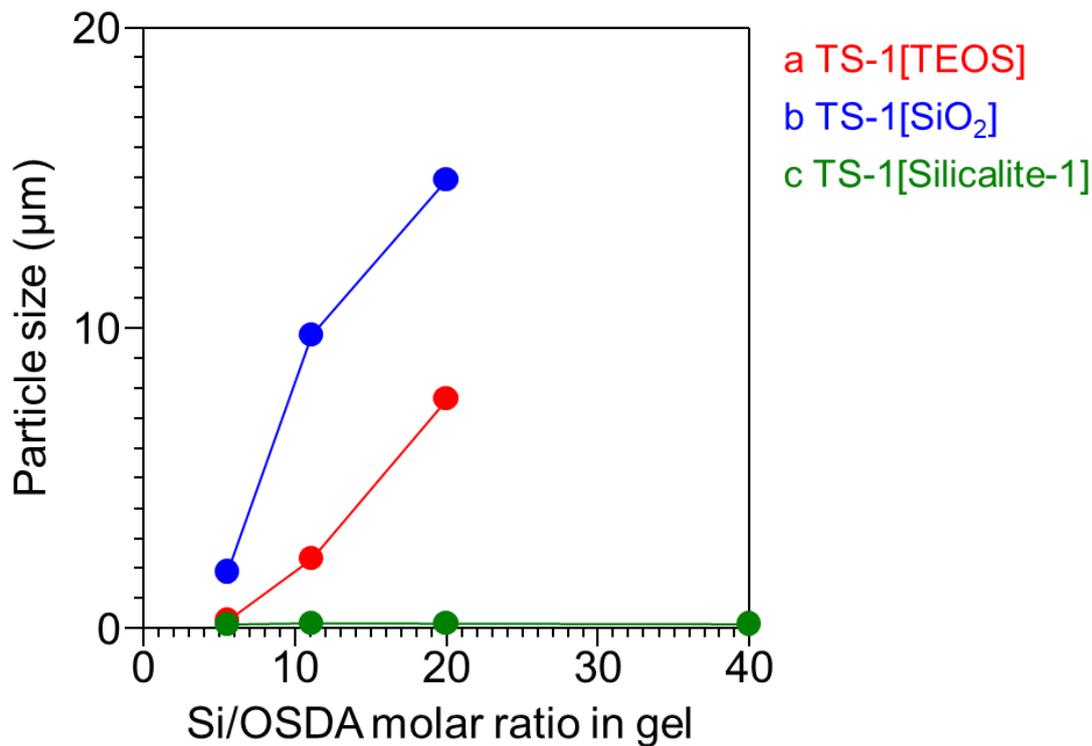


Figure 2-11 Effect of Si/OSDA ratio in starting gel on particles size of TS-1[TEOS], TS-1[SiO₂] and TS-1[Silicalite-1]. Crystallizations conditions: synthesis gel with the following composition 1 SiO₂: 0.02 TiO₂: x OSDA: 10 H₂O ($x = 0.025, 0.05, 0.09, 0.18$) for 72 h.

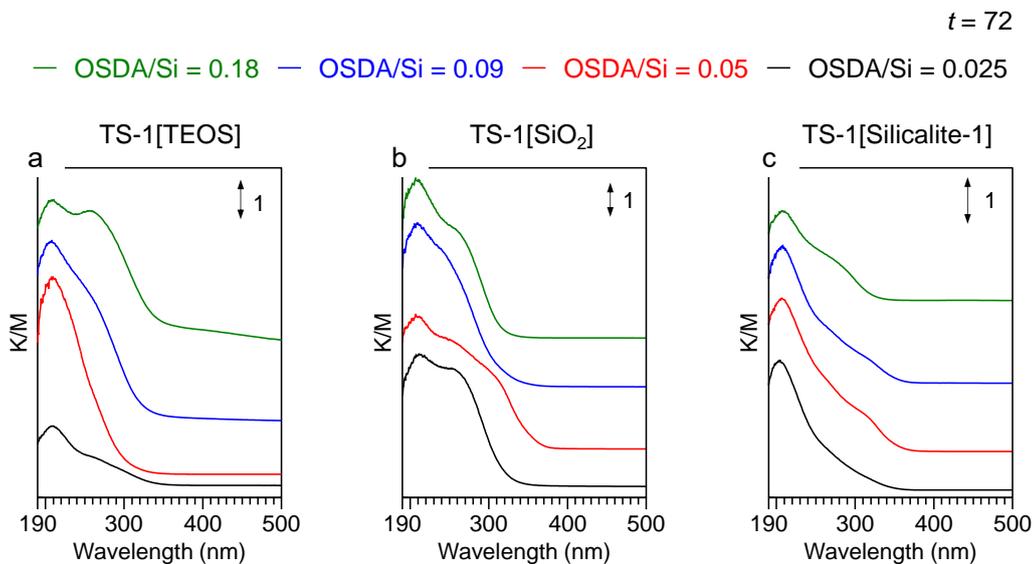


Figure 2-12 UV-vis spectra of a TS-1[TEOS], b TS-1[SiO₂] and c TS-1[Silicalite-1] synthesized with various OSDA/Si ratios. Crystallizations conditions: composition of the synthesis gel (molar ratio): 1 SiO₂: 0.02 TiO₂: x OSDA: 10 H₂O ($x = 0.025, 0.05, 0.09, 0.18$) hydrothermal treatment period: 72 h.

2.3.4 合成した TS-1 の触媒特性

TS-1[TEOS]、TS-1[SiO₂]、TS-1[Silicalite-1]に関して、ゲル組成を 1 SiO₂: 0.02 TiO₂: 0.18 OSDA: 10 H₂O、水熱処理時間を 72 h のものを代表として、H₂O₂による 1-ヘキセンのエポキシ化反応の触媒特性について検討した。また、各々の TS-1 に対して、823 K で 10 h 焼成した後、酸処理を実施した。第 1 章でも述べたが、TS-1 を酸処理すると、骨格外に形成されている不要な Ti 種が除去され、触媒性能が向上することが報告されている[22]。一方、近年、骨格外の Ti 種がより高いエポキシ化活性を持つことが報告されている[23-26]。これらの報告は、Ti 種と H₂O₂ の反応により形成するペルオキシ Ti 種が活性点であると考えられてきたことに起因する。

酸処理後の TS-1 の Si/Ti 比の測定結果及び反応結果を Table 2-5 にまとめた。TS-1[TEOS]、TS-1[SiO₂]、TS-1[Silicalite-1]において、Si/Ti 比はそれぞれ 47 から 78、40 から 49、40 から 60 に増加し、Ti 種が骨格から脱離していることを確認した (Table 2-5)。

Table 2-5 Physicochemical properties and catalytic performance of TS-1[TEOS], TS-1[SiO₂] and TS-1[Silicalite-1] in the epoxidation reaction of 1-hexene before and after acid treatment.

Sample TS-1[Si source]- OSDA/Si- <i>t</i> (h)	Treatment	Si/Ti ^a	Catalytic performance ^b		
			H ₂ O ₂ conversion (%) ^c	Epoxy yield (%) ^d	TON ^e
TS-1[TEOS]-0.18-72	Calcination	47	23	3.6	6
TS-1[TEOS]-0.18-72	Acid treatment	78	34	7.7	21
TS-1[SiO ₂]-0.18-72	Calcination	40	52	10.2	15
TS-1[SiO ₂]-0.18-72	Acid treatment	49	61	14.8	25
TS-1[Silicalite-1]-0.18-72	Calcination	40	22	0.8	1
TS-1[Silicalite-1]-0.18-72	Acid treatment	60	20	4.6	9

a) Determined by ICP.

b) Reaction conditions: 10 mg catalyst, 1-hexene 0.5 mmol, H₂O₂ 0.5 mmol, acetonitrile as a solvent, total volume 2 mL, at 413 K.

c) Determined and Ce(SO₄)₂ aq titration.

d) Determined and estimated by GC.

e) Turn over number (TON) = Moles of epoxy / Mole of Ti in catalyst

各 Si 源で合成した TS-1 に関して、酸処理前後における Ti 種の状態を UV-vis スペクトルで測定した結果を Figure 2-13 に示し、酸処理後に関して、Figure 2-6 と同様にカーブフイッティングした結果を Figure 2-14 及び Table 2-4 に示した。また、H₂O₂ の有効利用率 (Eff_{H₂O₂}(%)) や Ti 1 モル辺りのエポキシ収率 (TON) の反応結果を Figure 2-15 に示した。

Figure 2-13 より、酸処理前の各 TS-1[TEOS]、TS-1[SiO₂]、TS-1[Silicalite-1]では、UV-vis スペクトルに著しい差は見られなかった。しかしながら、エポキシ化活性を比較すると、各 TS-1 間で触媒性能は大きく異なり、TS-1[SiO₂]は TS-1[TEOS]及び TS-1[Silicalite-1]より

も高い触媒活性を示した (Table 2-5)。各 TS-1 に関して、 H_2O_2 分解活性とエポキシ収率を比較すると、序列は、TS-1[SiO_2]、TS-1[TEOS]、TS-1[Silicalite-1]の順であった。なお、TS-1[Silicalite-1]では、ほとんどエポキシ化反応が進行せず、TON は約 1 と非常に低い値であった。

酸処理後において、TS-1[SiO_2]、TS-1[Silicalite-1]は、Peak 1 の割合が増加し、Peak 2 及び 3 の割合が減少した (Table 2-4)。一方、TS-1[TEOS]は、Peak 1 の割合が増加し、Peak 2 が減少したことは、TS-1[SiO_2]、TS-1[Silicalite-1]と同様であるが、Peak 2 は僅かに増加した (5.2→9.2%)。これは TS-1[TEOS]に関して、酸処理において、骨格外 Ti 種が除去しきれないまま焼成したことで、一部、 TiO_2 が生成したと考える。

Figure 2-15 の酸処理後の TS-1 を用いた触媒反応の結果より、各 Si 源における全ての TS-1 において、酸処理により TON 及び H_2O_2 の有効利用率が向上した (Table 2-5)。Figure 2-13 の UV-Vis の測定結果より、TS-1[TEOS]と TS-1[SiO_2]では、酸処理により 260 nm 付近のピークが大幅に減少していることから、酸処理により活性な Ti 種が保持され、不要な Ti 種は除去されたことで TON 及び H_2O_2 の有効利用率が向上したと考える。TON はそれぞれ、TS-1[TEOS]において 6 から 21 に、TS-1[SiO_2]において、15 から 25 に向上した。さらに、TS-1[Silicalite-1]の TON も 1 から 9 と大幅に向上した。

ここで、TS-1[Silicalite-1]は、TS-1[TEOS]や TS-1[SiO_2]とは異なる UV-Vis スペクトルの挙動を示した。Ti 種の状態変化と触媒活性の向上の両方を考慮すると、酸処理によって骨格外の Ti 種が、反応活性な Ti 種に変換されると推定する。なお、 SiO_2 、silicalite-1、 TiO_2 (アナターゼ)、 TiO_2 (ルチル) のいずれの試料において、同条件でのエポキシ化反応を検討したが、エポキシの生成及び H_2O_2 の分解は観察されないことを確認した。また、TS-1 の触媒活性には、TS-1 の疎水性、粒子形態、溶媒効果など考慮すべき因子が多いことが知られている[25]が、本章における結果から、結晶性や Ti 含有量に僅かな違いがあることを加味した上で、300 nm 付近のピークに関連する Ti 種もエポキシ化に対して活性な Ti 種である可能性が示唆された。これらの結果は、近年報告されているように、骨格内の孤立した Ti 以外の特徴的な Ti 種も活性であることを示唆していると考えられる[25-27]。TS-1 の形成過程を考慮すると、Si 源の加水分解及び縮合に伴う MFI 骨格の形成速度と相対し、Ti 種が徐々に MFI 骨格に取り込まれ、反応活性種となる Ti 種が形成されると結論付けた。

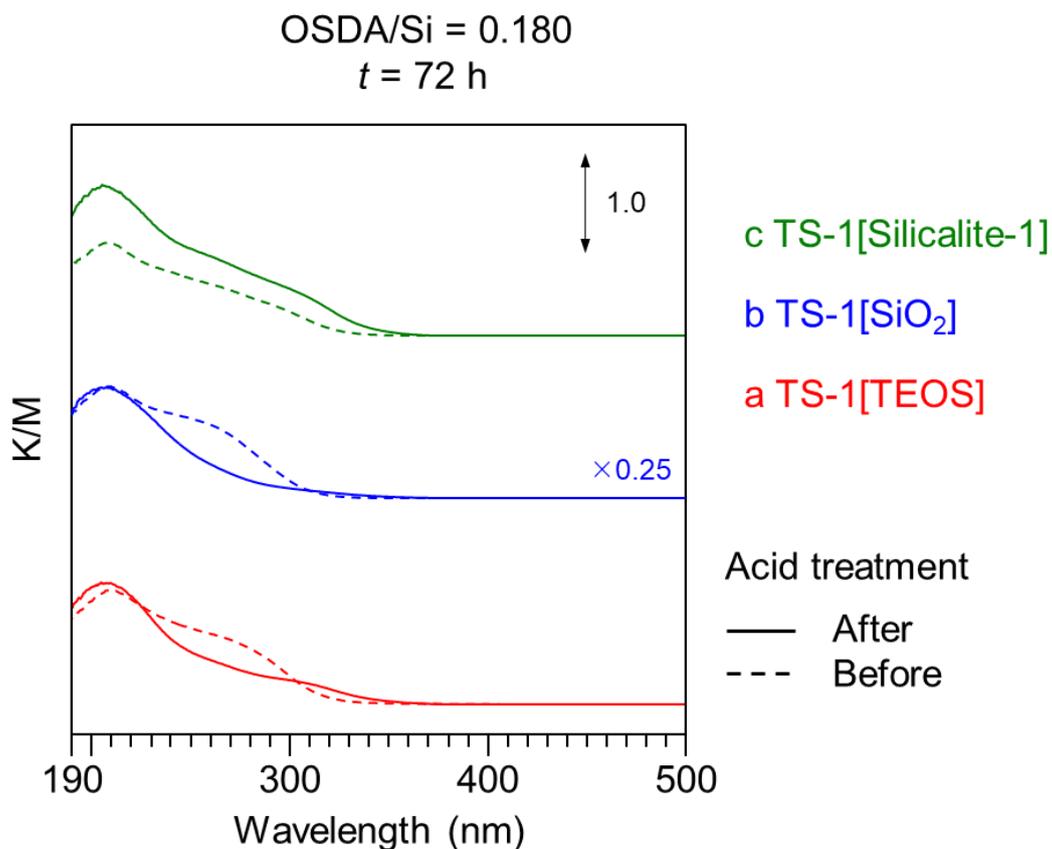


Figure 2-13 UV-vis spectra of TS-1 product, a TS-1[TEOS], b TS-1[SiO₂] and c TS-1[Silicalite-1], synthesized with the gel composition of 1 SiO₂: 0.02 TiO₂: 0.18 OSDA: 10 H₂O and the hydrothermal treatment for 72 h

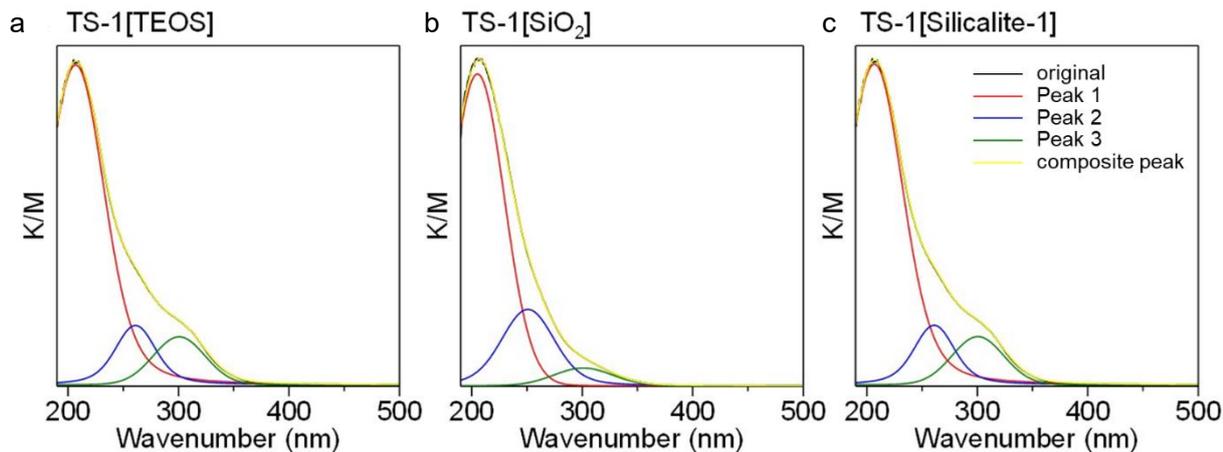


Figure 2-14 Curve fittings of the UV-vis spectra of a TS-1[TEOS]; b TS-1[SiO₂]; c TS-1[Silicalite-1] after the acid treatment. Crystallizations conditions: synthesis gel with the following composition 1 SiO₂: 0.02 TiO₂: 0.18 OSDA: 10 H₂O. Crystallization period: 72 h.

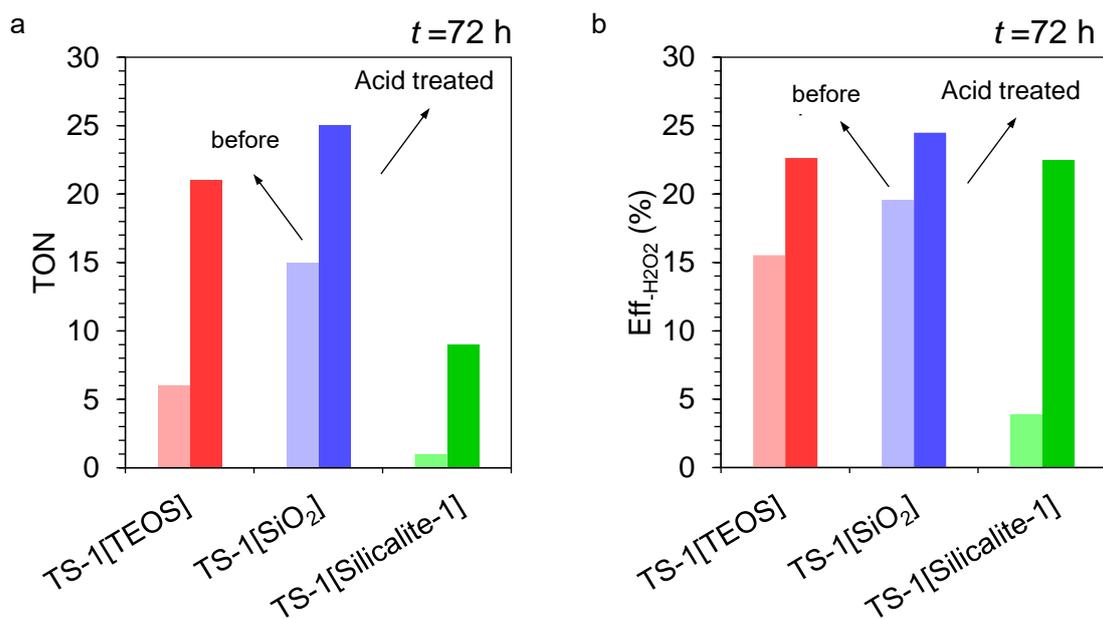


Figure 2-15 Catalytic performances of TS-1 products (TS-1[TEOS], TS-1[SiO₂] and TS-1[Silicalite-1]) as-calcined or as-acid treated. Crystallizations conditions: synthesis gel with the following composition 1 SiO₂: 0.02 TiO₂: 0.18 OSDA: 10 H₂O. **a**: TON; **b**: effective utilization of hydrogen peroxide. Reaction conditions: 10 mg catalyst, 1-hexene (0.5 mmol), H₂O₂ (0.5 mmol), acetonitrile as a solvent, total volume 2 mL, reaction temperature at 313 K for 72 h.

2.4 結論

本章では、Si 源として TEOS、アモルファスシリカ、silicalite-1 の 3 種類を用いて、TS-1 の結晶成長・形成過程に及ぼす影響を検証した。その結果、Si 源が TS-1 の結晶成長及び形成過程に影響を与え、かつ 1-ヘキセンエポキシ化反応の触媒特性に大きな影響を与えることを見出した。これは、Si 源の加水分解及び縮合による結晶化速度の違いによると考える。

OSDA 量の変更は、ゲル中の pH が変動し、Si 源の加水分解速度が変わることで、核形成に影響を与え、TS-1 の形成速度、Ti 種の取り込まれ方、及び粒径といった TS-1 の形成に大きな影響を与えた。

TEOS を Si 源として用いた場合、水熱処理時間の増加に伴い、4 配位の骨格内 Ti 種に続き、6 配位の骨格外 Ti 種が形成されることが確認された。しかし、SiO₂ を Si 源とした場合では、MFI 骨格の形成は、Ti 種を取り込みながら水熱処理時間の増加とともに進行し、その過程において MFI 骨格内に取り込まれなかった Ti 種は、骨格外 Ti 種や TiO₂ として形成された。Silicalite-1 を Si 源では、Ti 種はまず溶解した silicalite-1 に由来する複数のビルディングユニットと結合し、次に骨格外 Ti 種が形成され、最後に再構築した MFI 骨格に取り込まれた。

1-ヘキセンエポキシ化反応の触媒評価から、TS-1[SiO₂]は TS-1[TEOS]、TS-1[Silicalite-1] よりも TON、Eff_{H₂O₂} において高効率であった。シリケート種の溶解と再構築の過程を経て

形成された骨格内 Ti 種は、TEOS と TBOT の反応によって生成される典型的な Ti 種よりも高活性となった。TS-1 の形成過程を考慮すると、Si 源の加水分解及び縮合に伴う MFI 骨格の形成速度と相対し、Ti 種が徐々に MFI 骨格に取り込まれることで反応活性種となる Ti 種が形成された。このように、合成時の Si 源に着目した TS-1 の形成過程に関する知見は、TS-1 触媒の改良の一つの判断材料になるとともに、高活性 Ti 種を含む様々なチタノシリケート型ゼオライトのエポキシ化研究を活性化するものと期待する。

2.5 参考文献

- [1] Y. Zuo, M. Liu, T. Zhang, C. Meng, X. Guo, C. Song, *ChemCatChem*. 7 (2015) 2660-2668.
- [2] M. Shakeri, S. B. Dehghanpour, *Microporous Mesoporous Mater.* 298 (2020) 110066.
- [3] W. Fan, P. Wu, T. Tatsumi, *J. Catal.* 256 (2008) 62-73.
- [4] T. Tatsumi, K. Yanagisawa, K. Asano, M. Nakamura, H. Tominaga, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 83 (1994) 17, 417-424.
- [5] T. Blasco, M. A. Camblor, A. Corma, P. Esteve, A. Martínez, C. Prieto, S. Valencia, *Chem. Commun.* (1996) 2367-2368.
- [6] S. Park, K. M. Cho, M. H. Youn, J. G. Seo, J. C. Jung, S. H. Baeck, T. J. Kim, Y. M. Chung, S. H. Oh, I. K. Song, *Catal. Commun.* 9 (2008) 2485-2488.
- [7] B. Wang, H. Han, B. Ge, J. Ma, J. Zhu, S. Chen, *New J. Chem.* 43 (2019) 10390-10397.
- [8] D. T. Bregante, A. M. Johnson, A. Y. Patel, E. Z. Ayla, M. J. Cordon, B. C. Bukowski, J. Greeley, R. Gounder, D. W. Flaherty, *J. Am. Chem. Soc.* 141 (2019) 7302-7319.
- [9] T. Tatsumi, M. Nakamura, K. Yuasa, H. Tominaga, *Chem. Lett.* 19 (1990) 2, 297-298.
- [10] F. Geobaldo, S. Bordiga, A. Zecchina, E. Giamello, *Catal Lett.* 16 (1992) 109-115.
- [11] D. T. On, L. L. Noc, L. Bonneviot, *Chem. Commun.* (1996) 299-300.
- [12] R. Millini, E. Previde Massara, G. Perego, G. Bellussi, *J. Catal.* 137 (1992) 497-503.
- [13] T. Blasco, A. Camblor, A. Corma, J. P. Pariente, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 11806-11813.
- [14] M. Taramasso, G. Perego, B. Notari, *US Patent* 4,410,501 (1983).
- [15] Thangaraj, A.; Sivasanker, S. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 2 (1992) 123-124.
- [16] K. Takaishi, T. Yamamoto, M. Matsukata, *Chem. Lett.* 45 (2016) 532-534.
- [17] U. Müller, W. Steck, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 84 (1994) 203-210.
- [18] M. Tamura, W. Chaikittisilp, T. Yokoi, T. Okubo, *Micropor. Mesopor. Mater.* 112 (2008) 202-210.
- [19] W. Fan, R.G. Duan, T. Yokoi, P. Wu, Y. Kubota, T. Tatsumi, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 10150-10164.
- [20] L. Wang, Y. Wang, Y. Liu, H. Wu, X. Li, M. He, P. Wu, *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 8594-8602.
- [21] E. G. Derouane, G. Zelimir, *J. Solid State Chem.* 64 (1986) 296-304.
- [22] J. Zhang, S. Jin, D. Deng, W. Liu, G. Tao, Q. Luo, H. Sun, W. Yang, *Microporous Mesoporous Mater.* 314 (2021) 110862.
- [23] W. J. Xu, T. J. Zhang, R. S. Bai, P. Zhang, J. H. Yu, *J. Mater. Chem.* 8 (2020) 9677-9683.

- [24] Y. Wang, L. Li, R. Bai, S. Gao, Z. Feng, Q. Zhang, J. Yu, *Chin. J. Catal.* 42 (2021) 2189-2196.
- [25] Y. Wang, S. Wang, T. Zhang, J. Ye, X. Wang, D. Wang, *Trans. Tianjin Univ.* 23 (2017) 230-236.
- [26] C. N. Soekiman, K. Miyake, Y. Hayashi, Y. Zhu, M. Ota, H. A. Jabri, R. Inoue, Y. Hirota, Y. Uchida, S. Tanaka, C. Y. Kong, N. Nishiyama, *Mater. Today Chem.* 16 (2020) Article 100209.

第 3 章

調製時の Ti 含有量が異なる TS-1 に対して酸処理が触媒活性へ及ぼす影響

3.1 緒言

第2章において、Si源及びOSDA量がTS-1の結晶化過程におけるTi種の取り込みへの影響を検証し、1-ヘキセンのエポキシ化反応活性に及ぼす影響を検証した。Si源の加水分解及び縮合に伴うMFI骨格の形成速度と相対し、Ti種が徐々にMFI骨格に取り込まれることで反応活性種となるTi種が形成された。シリケート種の溶解と再構築の過程を経て形成された骨格内Ti種は、TEOSとTBOTの反応によって生成される典型的な孤立した骨格内Ti種よりも高活性となった。また、酸処理によって、反応に寄与しないTi種が脱離し、Ti種の状態が変化することで、エポキシ化反応活性が向上することがわかった。

第1章でも述べたが、酸処理は、骨格外のTi種を除去するのに有効な方法として知られている[1-3]。特に、骨格外Ti種を除去するためには、塩酸、硫酸や硝酸の強酸での酸処理が有効である。焼成前のTS-1を酸処理することで、骨格外TiO₂を効率的に除去可能であることが確認されている[4]。また、酸強度も骨格外Ti種に与える影響は大きく、強酸は、弱酸よりも骨格外TiO₂の除去に有効である。塩酸において、モル濃度に依存して、骨格外Ti種が除去される。

骨格外Ti種の大部分は、酸処理後に焼成する前の段階で除去されるが、骨格内Ti種はほとんど影響を受けない。また、焼成することでアモルファスTiO₂がアナターゼ型TiO₂に変化するため、酸処理後に安定構造となったアナターゼTiO₂の除去は困難である。これらの理由から、焼成前後のいずれで酸処理を行うかは、触媒特性に大きな影響を与える。酸処理により、活性中心と酸化剤の接触が増えるため、活性中間種であるTiOOHの量も増え、反応系の転化率や生成物の収率が向上することが報告されている[4]。酸処理後において、UV-VisやRamanによるTi種の配位状態に着目し、反応結果との相関を検証した報告例は数多く見られる[3-4]。ここで酸処理によってTi種の配位状態が変わるということは、Ti種の結合形態が変わっているため、例えば、酸処理によってTiOH基（及びSiOH基）の量がかわることで親疎水性に影響を与える可能性がある。親疎水性は、アルケンのエポキシ化反応に影響を与え、疎水性を向上させることで、エポキシ化反応活性が向上することが報告されている[5-9]。疎水性向上策としては、第1章でも述べたが、チタノシリケートの合成時に添加物を添加する方法が検討されている[7, 8, 10]。ただし、添加剤を添加していないTS-1において、酸濃度を変更した酸処理によって親疎水性に与える影響に関しては、十分に検証されていない。

そこで本章では、Ti含有量の異なるTS-1が、酸濃度を変更した酸処理において、Ti種の脱離、Tiの配位状態及び疎水性に与える影響と、各々のTS-1が1-ヘキセンのエポキシ化活性に及ぼす影響を検証した。具体的には、Si源として最も報告例が多く、ゲル調製の際に均一な分散が可能であるTEOSを使用し、Si/Ti比を変更したTS-1を合成し、硝酸の濃度を変更して酸処理することでのTS-1の特性と触媒活性の相関を検証した。

3.2 実験方法

3.2.1 TS-1 の合成

第2章と同様に、OSDAとしてTPAOHを、Ti源としてTBOTを使用した。また、Si源としては、第2章において、酸処理前後でのSi/Ti比の差が最も大きく、またTS-1の合成方法としても報告例も多いTEOSを使用した。TEOS、TPAOH、TBOTと蒸留水を以下のモル組成にてゲルを調製した。 $1 \text{ SiO}_2 : x \text{ TiO}_2 : 0.12 \text{ OSDA} : 10 \text{ H}_2\text{O}$ ($x = 00.033, 0.020, 0.014, 0.012$)。調製したゲルを298 Kで3 h攪拌し、テフロンライニングのステンレス製オートクレーブに移して、443 Kまで加熱し、回転(40 rpm)下で5日間水熱合成を実施した。得られた固体を遠心分離により回収し、pHが中性となるまで、蒸留水で洗浄した後、373 Kで終夜乾燥後、823 Kで10 h焼成した。

3.2.2 TS-1 の酸処理

TS-1の酸処理は、1Mまたは6M HNO_3 水溶液(liquid/solid = 50 ml·g⁻¹)を用いて、リフラスク下で20 h実施した。得られた固体を遠心分離により回収し、pHが中性となるまで、蒸留水で洗浄した後、373 Kで終夜乾燥後、823 Kで10 h焼成した。

3.2.3 キャラクターゼーション

XRD、ICP-AES及びUV-Visは、第2章と同様の機器にて実施した。

電解放出型高分解能走査型電子顕微鏡(FE-SEM)像は、電界放出型走査電子顕微鏡S-9000(日立製作所)を用いて以下の測定条件にて、取得した。

加速電圧：1 kV

エミッション：10~20 mA

試料の比表面積を測定するために窒素吸脱着及び水吸着測定に関して、MicrotracBEL製のBELSORP-maxを用いて、以下の条件にて実施した。Brunauer-Emmett-Teller(BET)法によってBET比表面積を算出した。

【窒素吸脱着】

測定温度：液体窒素温度(77 K)

前処理温度：623 K

前処理時間：12 h

【水吸着】

測定温度：298 K

前処理温度：623 K

前処理時間：12 h

核磁気共鳴 (Nuclear Magnetic Resonance : NMR) において、²⁹Si magic angle spinning(MAS) NMR スペクトルの測定は、JEOL-600 A (日本電子 (JEOL)) を用いて以下の条件にて実施した。

装置モード：マジック角度回転 (MAS)

磁場：14.1 T, 600 MHz

回転数：15 kHz

緩和時間：30 sec

スキャン回数：500 回

標準サンプル：Poly-dimethyl silane, -34 ppm

フーリエ変換赤外分光法 (Fourier Transform Infrared Spectroscopy : FT-IR) は、FT/IR-4000 (日本分光 (JASCO)) を測定装置とし、閉鎖循環系と組み合わせた温度可変な IR セルを用いて、以下の条件にて実施した。

使用モード：mercury cadmium telluride (MCT)

サンプル量：60 mg

直径：20 mm (ディスクをプレスして作製)

前処理：623 K、1 h 真空排気

測定温度：298 K

スキャン回数：64 回

3.2.4 触媒反応

1-ヘキセン (東京化成工業, 純度: >99.5%) と H₂O₂ (35%水溶液、Wako) の液相酸化反応を、パーソナル有機合成装置のケミステーションを用いて、試験管中密閉系、攪拌条件下で実施した。1-ヘキセン (1 mmol)、H₂O₂ (1 mmol)、溶媒としてアセトニトリルまたはメタノールを 2 mL 添加し、攪拌子を試験管に加え、303 K で反応させた。反応後、アセトニトリルを加え、最終生成物をガスクロマトグラフ (GC-2014、島津製作所) で分析した。GC には、キャピラリーカラム (Agilent, DB-1, 内径 0.250 mm, 長さ 30 m, 膜厚 0.50 μm)、検出器としては FID を使用した。収率は、ビフェニル (Wako) を内部標準として GC 分析を行い、第 2 章と同様に算出した。反応の主生成物は対応するエポキシ (1,2-エポキシヘキサン) であり、1,2-ヘキサジオールや、アルコール、ケトン化合物などの副生成物は全ての試料でほとんど生成していないことを確認した。ターンオーバー数 (TON) は、触媒運転に使用した TS-1 中の Ti 含有量あたりの 1,2-エポキシヘキサンの総収量を基に推定した。また、反応初期の単位時間における Ti 1 モル辺りのエポキシの生成モル量として、TON を単位時間で割ったものを TOF (h⁻¹) と定義した。また、反応溶液中の未反応の過酸化水素は、ヨウ素電量滴定法により分析した。過酸化水素の転化率は、ヨウ素電量滴定法を原理とする分析装置 (平沼産業) を用いて測定した。過酸化水素の有効利用率 (%) は、第 2 章と同様の方法にて算出した。

3.3 結果と考察

3.3.1 Ti含有量の異なる TS-1 のキャラクタリゼーション結果

合成した TS-1 に関して、酸処理前後の Si/Ti 比を ICP-AES によって測定結果を Table 3-1 に、XRD のパターンでの測定結果を Figure 2-1 に各々示した。

Figure 3-1 より、酸処理前後で (101)、(200)、(501)、(303)、(133) の結晶面に対応する $2\theta = 7.8, 8.7, 23.2, 23.8, 24.3^\circ$ に回折ピークがあり、全ての試料において、MFI 骨格を有することを確認した[11]。Table 3-1 の結果より Si/Ti の仕込み比が、30 の場合において、6M HNO₃ aq の酸処理によって、15% の Ti が、1M HNO₃ aq の酸処理によって、20% の Ti が流出していることを確認した。Si/Ti の仕込み比が、50 から 85 の場合において、Si/Ti 比は酸処理前後で同等であった。

Figure 3-2 に各 Si/Ti 比における TS-1 の酸処理前後での SEM 測定結果を示した。Figure 3-2 より、全ての TS-1 においてキュービック形状であった。Si/Ti=30 では、粒径が約 1.5 μm であり、Si/Ti=50–85 に関しては、粒径が約 1 μm であった。いずれの Si/Ti 比においても、酸処理前後で粒径の大きさは同等であることを確認したため、今回の酸処理条件において、酸処理は粒径に影響を与えないことがわかった。また、今回の粒径は 1 μm 以上となり、大粒径であるため、これらのサイズが反応活性に与える影響はほとんどないと考えている。

Figure 3-3 に各 Si/Ti 比における TS-1 の酸処理前後での UV スペクトルの測定結果を示した。Si/Ti = 30 の酸処理前において、330 nm 付近に TiO₂ のピークを確認した。この 330 nm ピークは、1M 及び 6M HNO₃ aq のいずれの酸処理後も残存していた。330 nm 付近の TiO₂ のピークに関しては、Si/Ti = 30 以外の他の Si/Ti 比では確認できなかった。このピークは、TS-1 の結晶化の際に MFI 骨格内に取り込まれなかった Ti 種が存在し、焼成により酸化されて TiO₂ になったことに由来するものと考えられる。また、Si/Ti=30 において、骨格外 Ti 種のピーク (260 nm) 強度比が酸処理により増加した。これは酸処理によって、骨格内の 4 配位の Ti 種 (210 nm) の Ti(OSi)₄ の結合が切れて、骨格外 Ti 種に変化したためと考えられる。Table 3-1 の結果より、Si/Ti = 30 は酸処理によって、Ti 種の流出が認められたが、Figure 3-3 の結果から、TiO₂ のピークにほとんど変化が見られないことから、骨格内 4 配位の Ti 種もしくは、骨格外 Ti 種の一部が流出したと推定した。次に Si/Ti = 50、70 及び 85 において、Figure 3-3 の UV の測定結果より、酸処理前後でピーク形状はほぼ同等であった。

Table 3-1 Si/Ti ratio of TS-1 products synthesized with various Si/Ti ratios before and after acid treatment. Acid treatment conditons: after 1M or 6M HNO₃ aq.

Si/Ti ratio preparation	Si/Ti ^a before	Si/Ti ^a 1M HNO ₃ aq	Si/Ti ^a 6M HNO ₃ aq
30	41	48	51
50	45	44	45
70	58	55	63
85	71	63	71

^aDetermined by ICP-AES

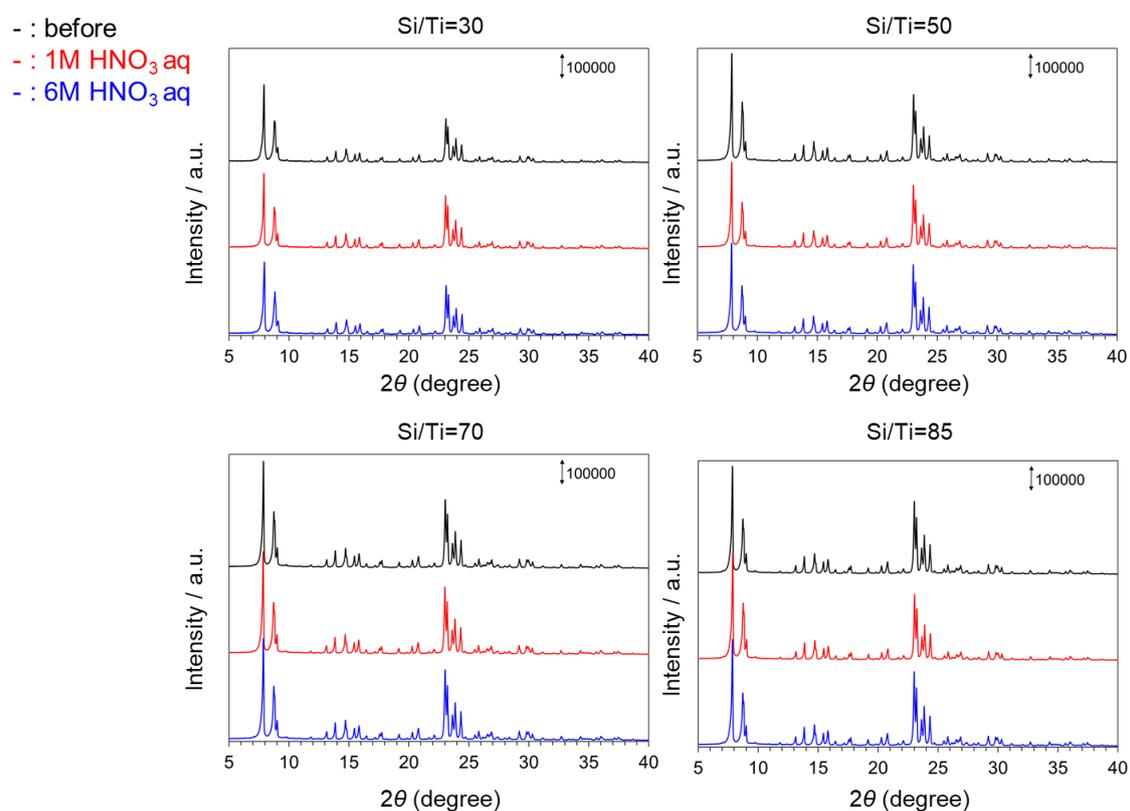


Figure 3-1 XRD patterns of TS-1 products with various Si/Ti ratio before and after acid treatment. Black line: before; Red line: after 1M HNO₃ aq; Blue line: after 6M HNO₃ aq.

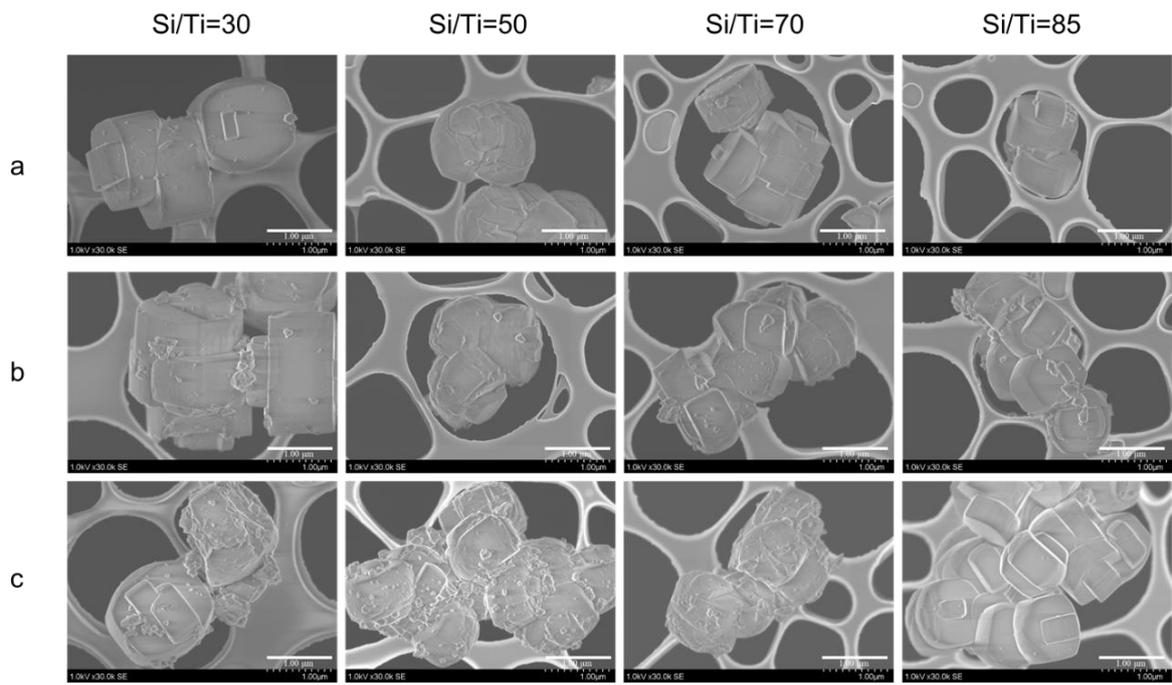


Figure 3-2 SEM images TS-1 products with various Si/Ti ratio before and after acid treatment.
a: before; b: after 1M HNO₃ aq; c: after 6M HNO₃ aq.

- : before
- : 1M HNO₃ aq
- : 6M HNO₃ aq

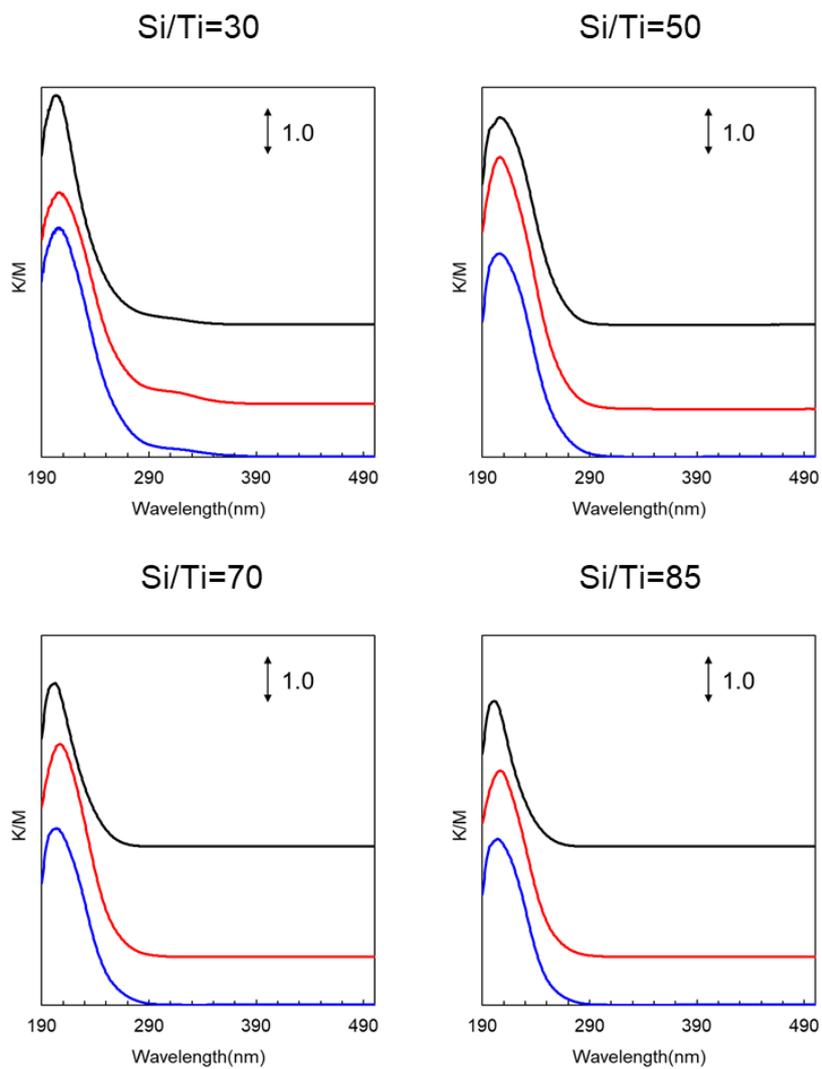


Figure 3-3 UV-Vis spectra of TS-1 products with various Si/Ti ratio before and after acid treatment. Black line: before; Red line: after 1M HNO₃ aq; Blue line: after 6M HNO₃ aq.

Figure 3-4 に各 Si/Ti 比における TS-1 の酸処理前後での N₂ 吸脱着等温線の測定結果を示した。いずれの Si/Ti 比においても、同様の吸着等温線となり、酸処理前後においてメソ孔の生成は認められなかった。

酸処理前後における N₂ 吸脱着測定による BET の比表面積の推移を Figure 3-5 に示した。Figure 3-5 より、いずれの Si/Ti 比においても、酸処理により、BET の比表面積が減少した。また、1M HNO₃ aq よりも 6M HNO₃ aq の方が、減少率が増加していることから、酸濃度と BET 比表面積の減少率は一致する傾向であった。これは、酸処理により TS-1 の欠陥サイトの親水性である SiOH 基または TiOH 基の縮合反応が一部進行し、疎水性が向上したと考える。

Figure 3-6 各 Si/Ti 比における TS-1 の酸処理前後での 298 K での H₂O 吸着の BET の比表面積の測定結果を示した。いずれの Si/Ti 比においては、Figure 3-5 の N₂ 吸着の結果と同様に酸処理により、BET の比表面積が減少し、疎水化していることを確認した。また、1M HNO₃ aq よりも 6M HNO₃ aq の方が、減少率が増加していることから、酸濃度と BET 比表面積の減少率は一致する傾向であった。Figure 3-5 より N₂ の物理吸着量が酸処理により低下したため、H₂O の物理吸着量が低下することは当然と考える。H₂O は、物理吸着に加えて、化学吸着の影響も考える必要がある。

ここで、物理吸着と化学吸着量を測る一つの指標として、各々の Si/Ti 比において、H₂O で測定した BET 比表面積を N₂ で測定した BET 比表面積で割り、比を算出したものを S_{H₂O} BET/S_{N₂} BET ratio と定義し、各々の Si/Ti 比において酸処理前後の計算値を Figure 3-7 に示した。

Figure 3-7 より、Si/Ti 比が 30 及び 50 に関しては、Figure 3-5、3-6 の傾向と同様に、酸処理により、BET 比率は減少し、1M HNO₃ aq よりも 6M HNO₃ aq の方が、減少率が増加していることから、酸濃度と BET 比率の減少率は一致する傾向であった。ただし、どちらの Si/Ti 比酸処理前後の N₂ 吸着量はそれほど変わらずに、H₂O 吸着量が減少している傾向があることから、表面の疎水化が進行している影響が大きいと考える。

また、Figure 3-8 より、Si/Ti = 70 及び 85 に関しては、酸処理後により、BET 比率が小さいことは同様の傾向であるが、酸濃度には減少率は酸濃度に依存せず、ほぼ同等であった。Figure 3-5、3-6 より、Si/Ti = 70 及び 85 は、N₂ 及び H₂O の両方とも酸処理による減少率が同等であることから、物理吸着量が低下したことによる影響が大きいと考える。

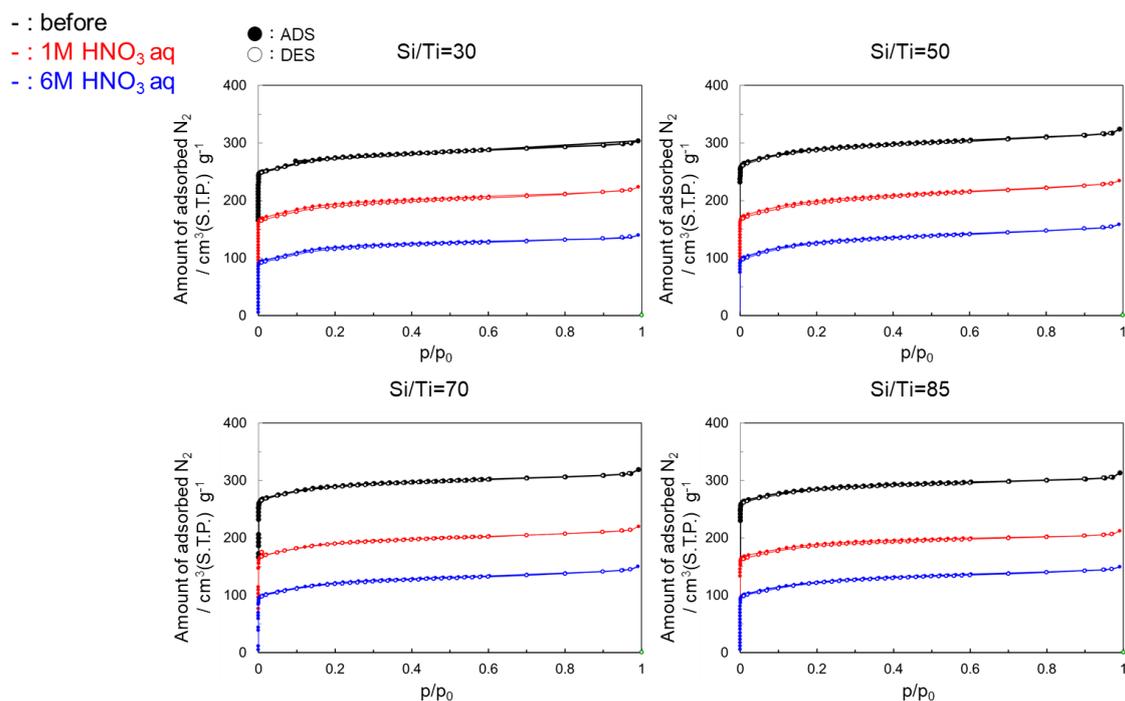


Figure 3-4 N₂ adsorption/desorption isotherm of TS-1 products with various Si/Ti ratio before and after acid treatment. Black line: before; Red line: after 1M HNO₃ aq; Blue line: after 6M HNO₃ aq.

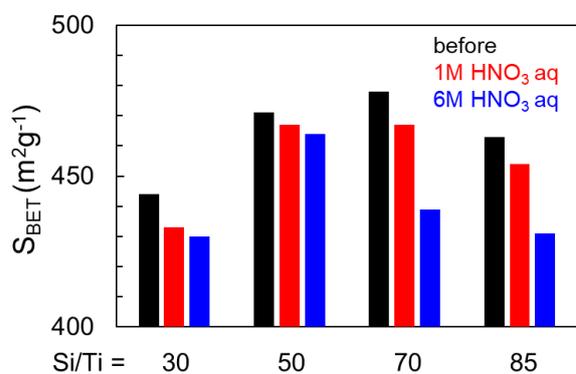


Figure 3-5 BET surface area evaluated N₂ adsorption of TS-1 products with various Si/Ti ratio before and after acid treatment.

Black bar line: before; Red bar line: after 1M HNO₃ aq; Blue bar line: after 6M HNO₃ aq.

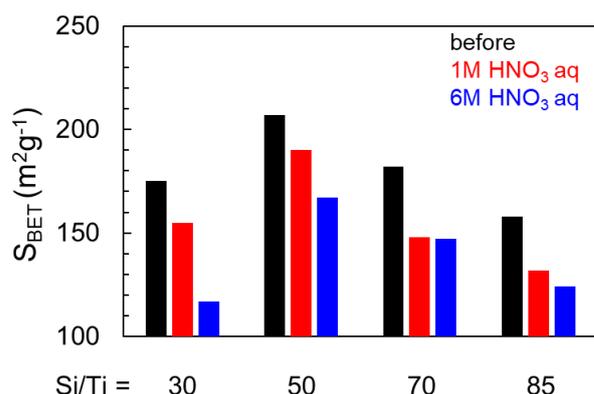


Figure 3-6 BET surface area evaluated H₂O adsorption of TS-1 products with various Si/Ti ratio and acid treatment conditions.

Black bar line: before; Red bar line: after 1M HNO₃ aq; Blue bar line: after 6M HNO₃ aq.

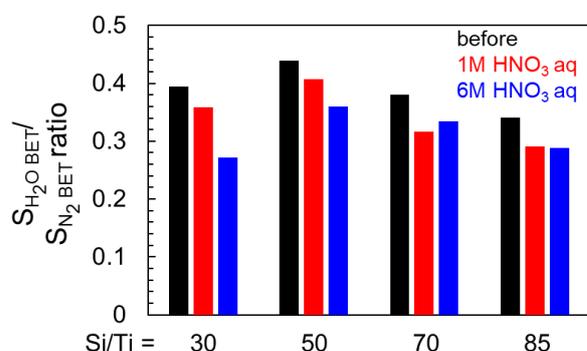


Figure 3-7 BET surface area ratio of H₂O adsorption and N₂ adsorption of TS-1 products with various Si/Ti ratio before and after acid treatment.

Black bar line: before; Red bar line: after 1M HNO₃ aq; Blue bar line: after 6M HNO₃ aq.

Figure 3-8 に各 Si/Ti 比における酸処理前後の TS-1 の ²⁹Si MAS NMR の測定結果を示した。いずれの Si/Ti 比でかつ酸処理前後であっても -95 - -105 nm における Q3 (Si(O)₃SiOH) のピークが確認された。また同様に -113 ppm に Q4 ((SiO)₄Si) のピークが、また -116 ppm に Si の結合の一つが Ti に同型置換されたと推定される Si(OTi)(OSi)₃ のピークが確認された[12]。

Figure 3-9 に各 Si/Ti 比における酸処理前後の TS-1 の FT-IR の測定結果を示した。いずれの Si/Ti 比において、孤立 SiOH 由来の 3740 cm⁻¹ のピークが確認できた。Figure 3-8 の ²⁹Si MAS NMR の結果からもいずれの TS-1 においても SiOH の存在を示す Q3 のピークが見られていることから、Figure 3-9 の FT-IR の結果と相関する。3300 - 3700 cm⁻¹ のブロードなバンドは、SiOH または TiOH 基のプロトンがゼオライト骨格中の格子酸素と水素結合し、相互作用していることを示唆していると考えられる[13]。ここで、Si/Ti=30、50 は、Si/Ti=70、85 と比較して、より短波長までブロードニングしていた。これは、ゼオライト骨格中の格子酸

素と水素結合しており、かつプロトンの距離が互いに近接していることを示唆していると考えられる。

Figure 3-9 の FT-IR の結果による SiOH または TiOH 基の構造の違いは TS-1 中の親疎水性に影響を与えると考える。

ここまでの各々の Si/Ti 比における TS-1 のキャラクタリゼーション結果より、Si/Ti = 30 では、酸処理により一部 Ti 種の脱離が確認され、疎水性が向上し、脱離度及び疎水性は、両方とも酸濃度に依存する結果であった。Si/Ti = 50 では、酸処理により Ti 種の脱離は確認されなかったが、疎水性が向上する結果であった。疎水性は、酸濃度に依存した。また、Si/Ti = 30 及び 50 に関しては、Figure 3-9 の FT-IR の結果より、ゼオライト骨格中の格子酸素と水素結合しているプロトンの距離が互いに近接していた。

また、Si/Ti = 70 及び 85 に関しては、酸処理により Ti 種の脱離は確認されなかった。N₂ 吸脱着及び H₂O 吸着による BET 比表面積において、両方とも酸処理により、BET 比表面積は減少したが、S_{H₂O} BET / S_{N₂} BET ratio における減少率で比較すると、減少率は酸濃度に依存せず、ほぼ同等であった。

以降、Ti 種の脱離及び疎水性向上の観点から Si/Ti = 30 を、疎水性向上の観点から Si/Ti = 50 に関して、1-ヘキセンの過酸化水素によるエポキシ化反応活性との相関を検討した。

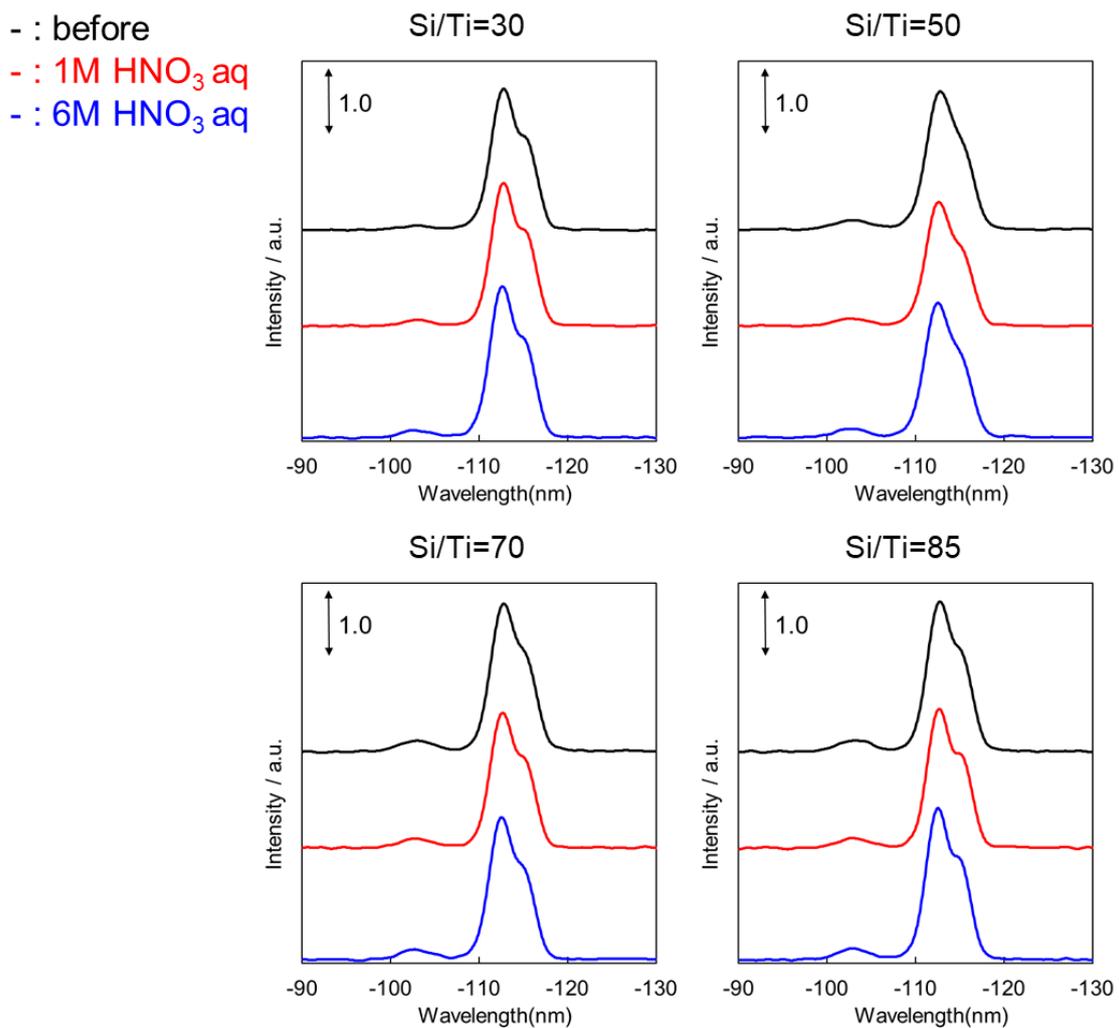


Figure 3-8 ²⁹Si MAS NMR of TS-1 products with various Si/Ti ratio before and after acid treatment. Black line: before; Red line: after 1M HNO₃ aq; Blue line: after 6M HNO₃ aq.

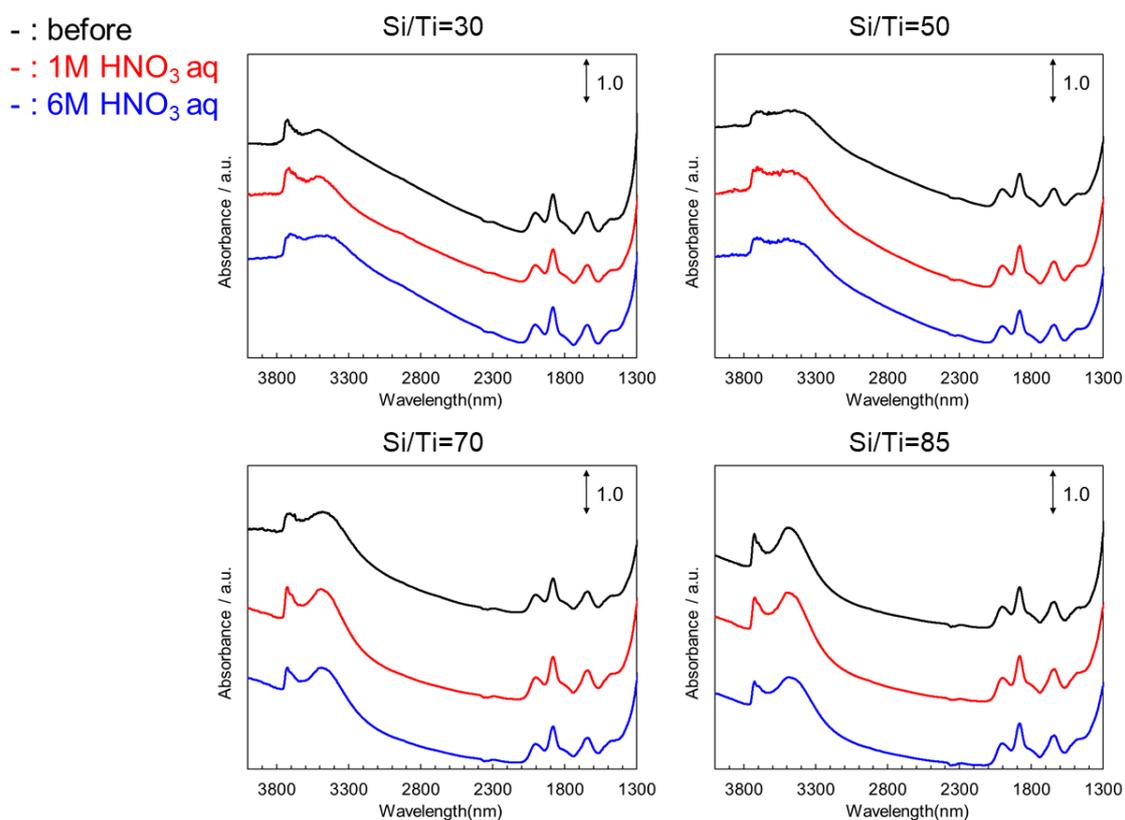


Figure 3-9 FT-IR spectra of TS-1 products with various Si/Ti ratio before and after acid treatment. Black line: before; Red line: after 1M HNO₃ aq; Blue line: after 6M HNO₃ aq.

3.3.2 各 TS-1 の 1-ヘキセンの過酸化水素によるエポキシ化反応結果

3.3.2.1 Si/Ti = 50 の TS-1 の 1-ヘキセンの過酸化水素によるエポキシ化反応結果

Si/Ti = 50 における酸処理前後でのアセトニトリルまたはメタノールを溶媒とした時の各々の TS-1 に関する、1-ヘキセンの過酸化水素によるエポキシ化反応結果を、Figure 3-10 に、反応条件及び反応結果を Table 3-2 にまとめた。

アセトニトリルまたはメタノールのどちらの溶媒であっても酸処理前が、今回の反応条件下では最大の TOF (53 or 211) となった。また、酸処理によって TOF が低下し、TOF の低下は酸濃度に依存することがわかった。これは、Figure 3-7 の H₂O 吸着と N₂ 吸脱着の BET 比表面積比の傾向と一致していることから、1-ヘキセンのエポキシ化反応において、疎水性が非常に重要な因子であり、疎水性が向上したことで反応結果が低下したと考える。

また、Figure 3-9 の FT-IR において、酸処理前は、酸処理後と比較して 3300 cm⁻¹ 前後のピークがさらにブロードニングしていることから、ゼオライト骨格中の格子酸素と水素結合しており、かつよりプロトンの距離が互いに近接していた。Figure 3-11 に第 1 章でも述べた提案されているチタノシリケートを触媒としたアルケンのエポキシ化反応メカニズム反応

を記載した[14-15]。ここで、プロトンの距離が近接していることで、親水性が向上し、過酸化水素によるペルオキシ種の形成速度が向上し、反応活性が上がったと考える。

また、メタノールの方がアセトニトリルよりも TOF が向上したのは、Figure 3-11 のメカニズムにおいて、プロトン性溶媒であるメタノールは、アルケンとペルオキシ種との反応の際にプロトンを供与しやすいためであると考えられる。これは先行文献による結果と一致する[16]。

過酸化水素の有効利用率に関しては、アセトニトリル溶媒では、酸処理後で向上し、メタノール溶媒では同等であった。アセトニトリル溶媒では、酸処理後、過酸化水素により生成したペルオキシ種が、分解されずにエポキシ化されていることから、過酸化水素により生成するエポキシ化に寄与しないペルオキシ Ti 種は、減少していると考ええる。

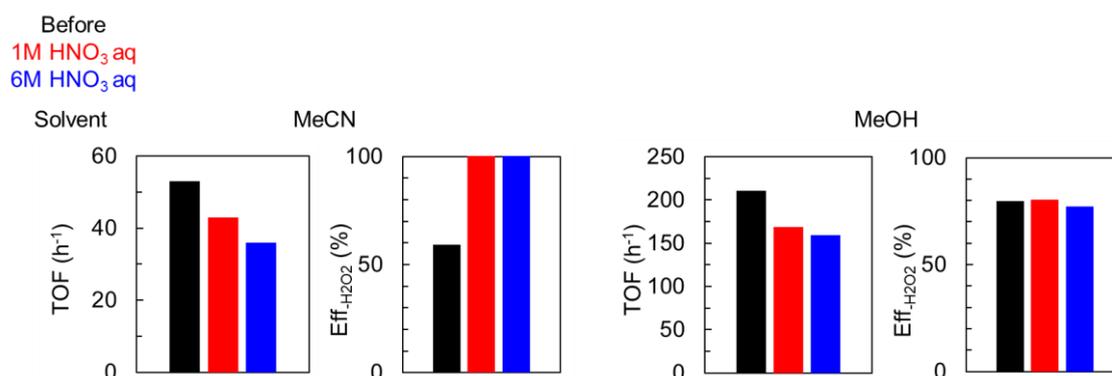


Figure 3-10 Catalytic performances of TS-1 products with Si/Ti ratio 50 before and after acid treatment. Reaction solvent: MeCN or MeOH.

Black bar line: before; Red bar line: after 1M HNO₃ aq; Blue bar line: after 6M HNO₃ aq.

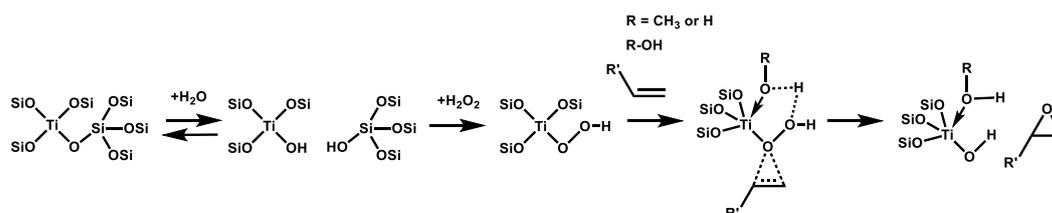


Figure 3-11 Oxidation reaction mechanism of alkenes on titanosilicate catalysts

Table 3-2 Catalytic conditions and performances of TS-1 products with Si/Ti ratio 50 before and after acid treatment. Reaction solvent: MeCN or MeOH.

Acid treatment conditons: after 1M or 6M HNO₃ aq; Time: 20 h with reflux.

Sample No.	Treatment	Si/Ti ^a ratio	Solvent	Reaction time (min)	Catalytic performance ^b				
					1-hexene conversion(%) ^c	H ₂ O ₂ conversion(%) ^d	Epoxy yield (%) ^e	TON ^e	TOF ^f
1	before	45	MeCN	15	10.6	8.1	4.8	13	53
2	1M HNO ₃ aq	44	MeCN	15	5.5	3.7	3.8	11	43
3	6M HNO ₃ aq	45	MeCN	15	7.2	1.6	3.3	9	36
4	before	45	MeOH	15	18.9	23.3	18.6	53	211
5	1M HNO ₃ aq	44	MeOH	15	15.6	18.8	15.1	42	169
6	6M HNO ₃ aq	45	MeOH	15	21.4	19.4	15.0	40	159

a) Determined by ICP-AES.

b) Reaction conditions: 10 mg catalyst, 1-hexene 1 mmol, H₂O₂ 1 mmol, MeCN or MeOH 2mL as a solvent, at 303 K.

c) Determined and estimated by GC.

d) Determined iodometric titration

e) Turn over number (TON) = Moles of epoxy / Mole of Ti in catalyst.

f) Turn over frequency (TOF) = Moles of epoxy per mol of Ti in unit time.

3.3.2.2 Si/Ti=30 の TS-1 の酸濃度変更による Ti 種の脱離挙動及び 1-ヘキセンの過酸化水素によるエポキシ化反応結果

Si/Ti = 30 において、1M 及び 6M HNO₃ aq いずれの酸処理においても Ti 種の脱離が確認された。酸濃度への依存性をより詳細に検証するために、1M 及び 6M HNO₃ aq に加えて、13M HNO₃ aq でも同様の条件にて酸処理を実施した。

Table 3-3 に各々の酸処理条件前後での Si/Ti 比を ICP-AES によって測定した結果をまとめた。13M HNO₃ aq の酸処理後の Si/Ti 比は、酸処理前とほぼ同等であり、Ti 種の脱離挙動は見られなかった。

Figure 3-11 に酸処理前後での XRD の測定結果を示した。Figure 3-11 より、酸処理前後で (101)、(200)、(501)、(303)、(133) の結晶面に対応する $2\theta = 7.8, 8.7, 23.2, 23.8, 24.3^\circ$ に回折ピークがあり、全ての試料において、MFI 骨格を有することを確認した。酸濃度が非常に高い 13M HNO₃ aq の酸処理でも MFI 骨格は維持されていた。

Table 3-3 Si/Ti ratio of TS-1 products before and after acid treatment.

Acid treatment conditons: after 1M 6M or 13M HNO₃ aq; Time: 20 h with reflux.

Si/Ti ^a before	Si/Ti ^a 1M HNO ₃ aq	Si/Ti ^a 6M HNO ₃ aq	Si/Ti ^a 13M HNO ₃ aq
41	48	51	37

^aDetermined by ICP-AES

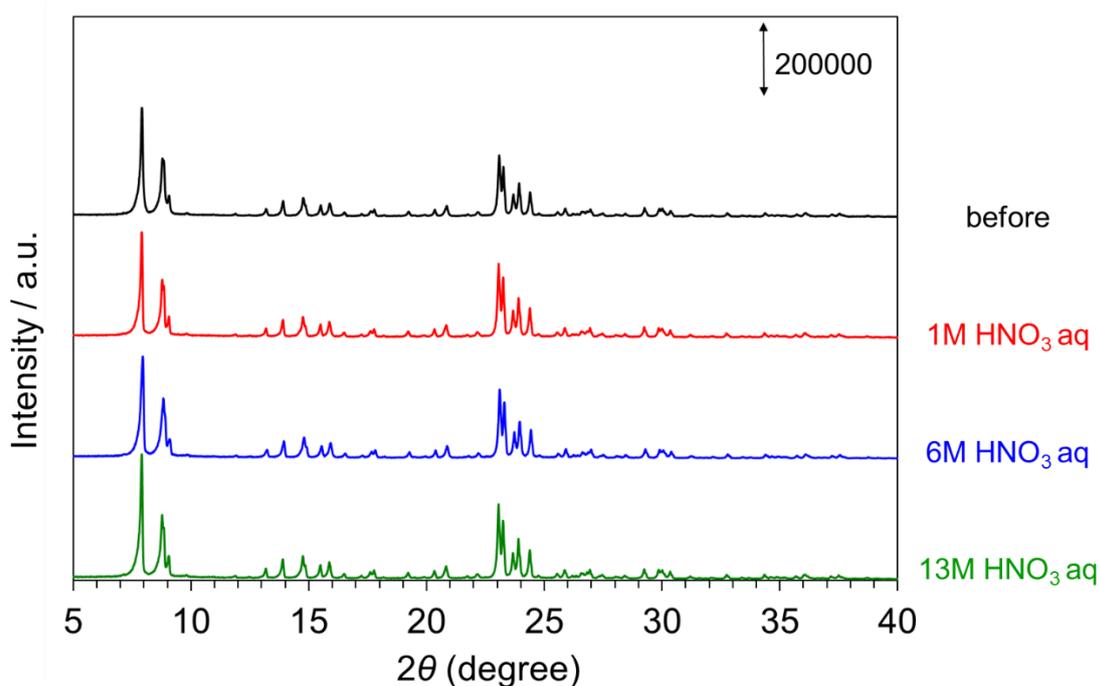


Figure 3-11 XRD patterns of TS-1 products with Si/Ti ratio 30 before and after acid treatment. Black line: before; Red line: after 1M HNO₃ aq; Blue line: after 6M HNO₃ aq; Green line: after 13M HNO₃ aq.

Figure 3-12 に酸処理前後での UV-Vis の測定結果を示した。Figure 3-12 より、13M HNO₃ aq の酸処理後において、280-380 nm のピークが増加した。これは酸処理によって、骨格内の 4 配位の Ti 種の Ti(OSi)₄ の結合が切れて、骨格外 Ti 種及び TiO₂ に変化したためと考える。高濃度の HNO₃ aq での酸処理は、Ti 種の配位状態に大きな影響を与えることが確認された。Table 3-3 より、13M HNO₃ aq の酸処理において、Si/Ti 比は同等であったことから、骨格内 Ti 種は、全量骨格外 Ti 種または TiO₂ に変化したことが示唆された。

Figure 3-13 に酸処理前後における N₂ 吸脱着 (Figure 3-13 a) 及び 298 K での H₂O 吸着 (Figure 3-13 b) 測定による BET の比表面積の推移と、各々の BET 比表面積から算出した S_{H₂O} BET/S_{N₂} BET ratio (Figure 3-13 c) を示した。Figure 3-13 より、いずれの HNO₃ aq の濃度においても、酸処理前よりも疎水性は向上する結果であった。これは、酸処理において親水性である SiOH 基または TiOH 基の縮合反応が一部進行し、疎水性が向上したと考える。ただし、13M HNO₃ aq の酸処理では、6M HNO₃ aq の酸処理よりも疎水性が低下した。これは、Figure 3-12 の UV-Vis の測定結果より、骨格外 Ti 種及び TiO₂ が増加していることから、これらの Ti 種の影響により親水性が向上したと考える。

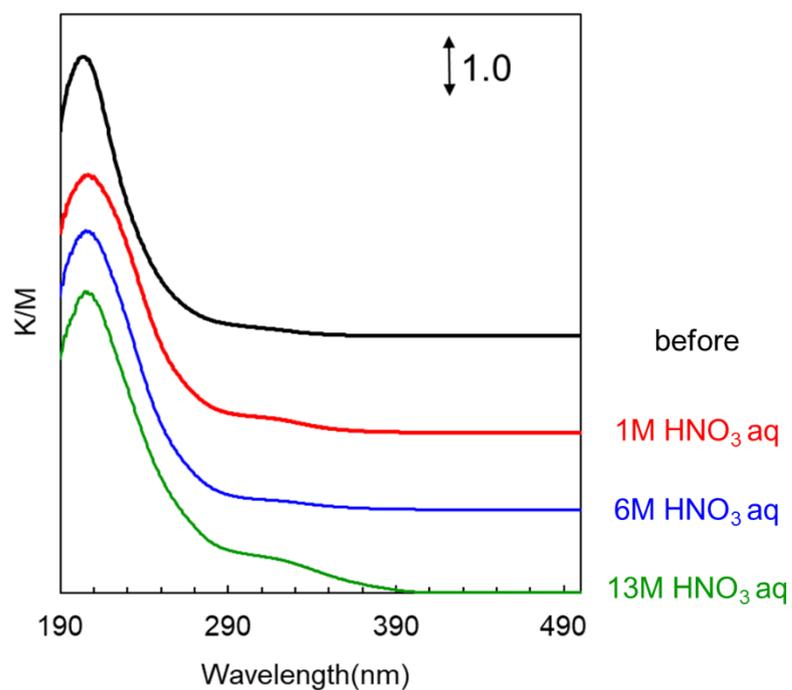


Figure 3-12 UV-Vis spectra of TS-1 products with Si/Ti ratio 30 before and after acid treatment. Black line: before; Red line: after 1M HNO₃ aq; Blue line: after 6M HNO₃ aq; Green line: after 13M HNO₃ aq.

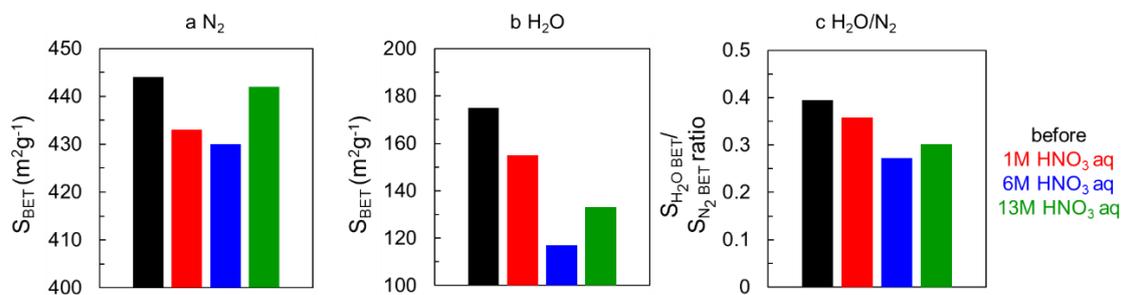


Figure 3-13 BET surface area of (a) N₂ adsorption and (b) H₂O adsorption and (c) BET surface area ratio of H₂O adsorption and N₂ adsorption of TS-1 products with Si/Ti ratio 30 before and after acid treatment.

Black bar line: before; Red bar line: after 1M HNO₃ aq; Blue bar line: after 6M HNO₃ aq; Green bar line: after 13M HNO₃ aq.

アセトニトリルを溶媒とした時の酸処理前後での各々の TS-1 に関して、1-ヘキセンの過酸化水素によるエポキシ化反応結果を、Figure 3-14 に、反応条件及び反応結果を Table 3-4 にまとめた。全ての酸処理条件において、酸処理前よりも TOF が向上し、過酸化水素の有効利用率はほぼ同等であった。1M 及び 6M HNO₃ aq においては、Table 3-1 より、酸処理により 15 - 20%の Ti が流出していることから、反応に寄与していない、もしくは、反応を阻害していた Ti 種が流出したため、TOF が向上したと推定した。また、全ての酸処理の条件により疎水性が向上したことによる影響も大きいと考える。疎水性が向上したことで基質である 1-ヘキセンの TS-1 への吸着速度が向上することで TOF が向上したと考える。

過酸化水素の有効利用率は、酸処理前後においてもほぼ同等の 50%超であったことから、過酸化水素により生成するエポキシ化に寄与しないペルオキシ Ti 種は、酸処理後も残存していると考えられる。

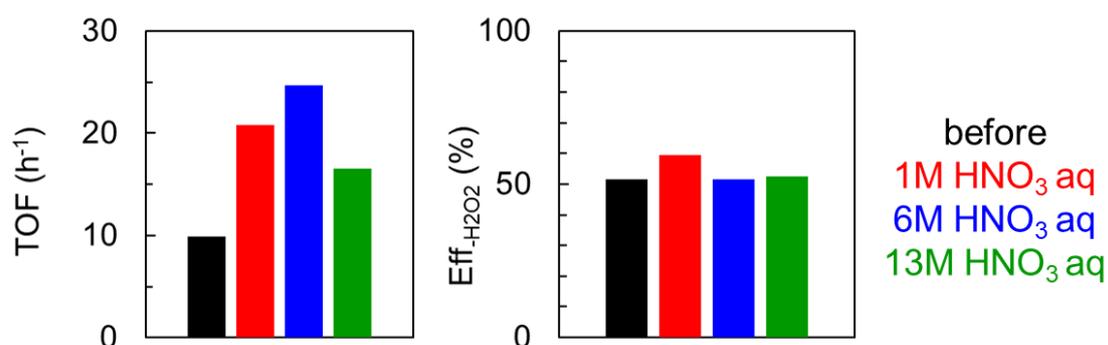


Figure 3-14 Catalytic performances of TS-1 products with Si/Ti ratio 30 before and after acid treatment. Black bar line: before; Red bar line: after 1M HNO₃ aq; Blue bar line: after 6M HNO₃ aq; Green bar line: after 13M HNO₃ aq.

Table 3-4 Catalytic conditions and performances of TS-1 products with Si/Ti ratio 30 before and after acid treatment. Reaction solvent: MeCN.

Acid treatment conditons: 1M, 6M or 13M HNO₃ aq; Time: 20 h with reflux.

Sample No.	Treatment	Si/Ti ^a ratio	Reaction time (min)	Catalytic performance ^b				
				1-hexene conversion(%) ^c	H ₂ O ₂ conversion(%) ^d	Epoxy yield (%) ^c	TON ^e	TOF ^f
1	before	41	30	9.7	3.5	1.8	5	10
2	1M HNO ₃ aq	48	30	14.8	6.8	3.5	10	21
3	6M HNO ₃ aq	51	30	11.1	7.6	4.0	12	25
4	13M HNO ₃ aq	37	30	14.7	6.3	3.6	8	17

a) Determined by ICP-AES.

b) Reaction conditions: 10 mg catalyst, 1-hexene 1 mmol, H₂O₂ 1 mmol, acetonitrile 2mL as a solvent, at 303 K.

c) Determined and estimated by GC.

d) Determined iodometric titration

e) Turn over number (TON) = Moles of epoxy / Mole of Ti in catalyst.

f) Turn over frequency (TOF) = Moles of epoxy per mol of Ti in unit time.

以上の結果から、Si/Ti = 30 においては酸処理後で TOF が向上し、Si/Ti = 50 においては、酸処理後で TOF が低下した。いずれの Si/Ti 比においても今回検討した 1M 以上の濃度の HNO₃ aq の処理後では疎水性が向上した。ここで Si/Ti = 30 においては、疎水性が向上することで、TOF が向上したが、Si/Ti = 50 においては、疎水性が向上することで、TOF が低下した。これは、各々の Si/Ti 比における活性点構造である TS-1 中の Ti 種の状態が異なるためであると考えられる。通常の TS-1 の合成方法における骨格内 Ti 種量は、2.5 mol%以下 (Si/Ti 比で 40 以上) であることが報告されている[17-18]。これは、Ti⁴⁺のイオン直径が、Si⁴⁺のイオン直径よりも大きいため、Ti イオンが骨格内に導入されると格子が膨張することに起因しており、合成系内の過剰な Ti 量は、アナターゼ型 TiO₂ や 6 配位の骨格外 Ti 種となる[19-20]。本章での TS-1 の合成に関しては、加水分解速度の調整や添加剤を加えたりしておらず、通常の合成方法の範囲に含まれると考える。よって、Si/Ti = 30 では、系内では過剰な Ti 量となるため、TS-1 中の Ti 種には TiO₂ や 6 配位の骨格外 Ti 種が含まれていた。このような Ti 種の配位環境下では 4 配位 Ti 種の活性点構造への基質のアクセス性がエポキシ化反応活性に寄与しており、疎水性である基質のアクセス向上に、疎水性の向上が寄与したことで TOF が向上したと考える。一方、Si/Ti = 50 では、合成系内での Ti 量は TS-1 適量であり、Ti 種はゼオライト骨格内に取り込まれる。このような Ti 種の配位環境下では 4 配位 Ti 種の活性点構造への過酸化水素のアクセス性がエポキシ化反応活性に寄与しており、より親水性であることが有利となることで TOF が低下したと考える。

本章において、1M 以上の HNO₃ aq.濃度での酸処理により疎水化した TS-1 を調製することができた。これまでの報告では TS-1 の疎水化は、添加剤を用いたものであった。本章では、Si/Ti 比の違いが、酸処理により、Ti 種の脱離へ影響を及ぼし、疎水性が向上することで、1-ヘキセンのエポキシ化反応活性に影響を及ぼすことが明らかとなった。本章の結果は今後、高活性な TS-1 を設計する上で重要な知見となると考える。

3.4 結論

本章では、Si/Ti 比を変更 (Si/Ti = 30, 50, 70, 85) した TS-1 を調製し、酸処理が Ti の脱離、Ti 種の状態及び疎水性に与える影響に関して検証した。

いずれの Si/Ti 比においても 1M 以上の濃度の HNO₃ aq の処理において疎水性が向上した。これは親水性である SiOH 基または TiOH 基の縮合反応が一部進行し、疎水性が向上したと考える。

また、TS-1 調製時の Ti 含有量によって、酸処理前後における Ti 種の脱離挙動及び 1-ヘキセンのエポキシ化反応活性が異なることがわかった。Si/Ti = 30 においては、系内では過剰な Ti 量となるため、TS-1 中の Ti 種には TiO₂ や 6 配位の骨格外 Ti 種が含まれていた。酸処理により一部 Ti 種の脱離が見られた。このような Ti 種の配位環境下では、4 配位 Ti 種の活性点構造への基質のアクセス性がエポキシ化反応活性に寄与しており、疎水性である基質のアクセス向上に、疎水性の向上が寄与したことで TOF が向上した。一方、Si/Ti = 50 においては、合成系内での Ti 量は適量であり、Ti 種はゼオライト骨格内に取り込まれる。こ

のような Ti 種の配位環境下では 4 配位 Ti 種の活性点構造への過酸化水素のアクセス性がエポキシ化反応活性に寄与しており、より親水性であることが有利となることで TOF が低下した。Si/Ti 比の違いが、酸処理により、Ti 種の脱離へ影響を及ぼし、疎水性が向上することで、1-ヘキセンのエポキシ化反応活性に影響を及ぼすことが明らかとなった。

3.5 参考文献

- [1] B. Wang, Y. Guo, J. Zhu, J. Ma, Q. Qin, *Coordination Chemistry Reviews* 476 (2023) 214931.
- [2] A.C. A. Rubio, J. L. G. Fierro, L. L. Reina, R. Mariscal, J.A. Dumesic, M. L. Granados, *Appl. Catal., B*. 202 (2017) 269-280.
- [3] G. Xiong, Q. Jia, Y. Cao, L. Liu, Z. Guo, *RSC Adv.* 7 (2017) 24046-24054.
- [4] A. C. A. Rubio, J. L. G. Fierro, L. L. Reina, R. Mariscal, J. A. Dumesic, L. M. Granados, *Appl. Catal. B*. 202 (2017) 269-280.
- [5] T. Tatsumi, K. Yanagisawa, K. Asano, M. Nakamura, H. Tominaga, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 83 (1994) 17, 417-424.
- [6] T. Blasco, M. A. Camblor, A. Corma, P. Esteve, A. Martínez, C. Prieto, S. Valencia, *Chem. Commun.* (1996) 2367-2368.
- [7] S. Park, K. M. Cho, M. H. Youn, J. G. Seo, J. C. Jung, S. H. Baeck, T. J. Kim, Y. M. Chung, S. H. Oh, I. K. Song, *Catal. Commun.* 9 (2008) 2485-2488.
- [8] B. Wang, H. Han, B. Ge, J. Ma, J. Zhu, S. Chen, *New J. Chem.* 43 (2019) 10390-10397.
- [9] D. T. Bregante, A. M. Johnson, A. Y. Patel, E. Z. Ayla, M. J. Cordon, B. C. Bukowski, J. Greeley, R. Gounder, D. W. Flaherty, *J. Am. Chem. Soc.* 141 (2019) 141, 7302-7319.
- [10] W. Fan, R.G. Duan, T. Yokoi, P. Wu, Y. Kubota, T. Tatsumi, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 10150-10164.
- [11] Z. Li, X. Chen, W. Ma, Q. Zhong, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 8 (2020), 8496-8504.
- [12] C. Xia, M. Lin, B. Zhu, Y. Luo, X. Shu, *Zeolites - Useful Minerals.* (2016).
- [13] M. Signorile, V. Crocellà, A. Damin, B. Rossi, C. Lamberti, F. Bonino, S. Bordiga, *J. Phys. Chem. C*. 122 (2018) 9021-9034.
- [14] B. Notari, *Adv. Catal.* 41 (1996) 253-334.
- [15] C. W. Yoon, K. F. Hirsekorn, M. L. Neidig, X. Yang, and T. D. Tilley. *ACS Catal.* 1 (2011) 1665-1678.
- [16] W. Fan, P. Wu, T. Tatsumi, *J. Catal.* 256 (2008) 62-73.
- [17] T. Zhang, Y. Zuo, M. Liu, C. Song, and X. Guo, *ACS Omega.* 1 (2016) 5, 1034-1040.
- [18] R. Millini, E. R. Massara, G. Perego, G. Bellussi, *J. Catal.* 137 (1992) 497-503.
- [19] C. Lamberti, S. Bordiga, A. Zecchina, G. Artioli, G. Marra, G. Spanò, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 2204-2212.
- [20] S. Bordiga, A. Damin, F. Bonino, G. Ricchiardi, A. Zecchina, R. Tagliapietra, C. Lamberti, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5 (2003) 4390-4393.

第 4 章

MFI 型ボロシリケートのカチオン添加効果が及ぼす構造への影響とその触媒特性評価

4.1 緒言

第2章及び第3章にて、TS-1の結晶化過程におけるTi種の取り込まれ方と酸処理によるTi種の脱離といったTi種の状態が触媒特性に与える影響を検証した。本章では他のヘテロ原子である”B”に着目し、同様にゼオライトの結晶化の過程においてB種の骨格内への取り込まれ方や酸処理によるB種の脱離といったB種の状態に与える影響を検証した。

第1章でも述べたが、無機カチオンは、ゼオライトの核形成、結晶成長、結晶径、粒子径、結晶形態に重要な役割を果たす[1-6]。MFI型アルミノシリケートであるZSM-5において、無機カチオン（例えば、 Na^+ 、 K^+ ）と有機カチオンの空間の広がりを利用し、酸点となるAlのゼオライト骨格内での位置制御が可能である[7-9]。

Alと同族のBのゼオライトであるボロシリケートの合成に関して、ゼオライト合成時のAl源とB源の溶解性が異なるため、ゼオライト骨格内に取り込まれるメカニズムが異なる可能性が示唆されている[10]。ボロシリケートの合成時のBの対イオンに関して、無機カチオンの Na^+ 、 Li^+ を含む、 NH_4^+ 、 $\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n^+$ 等の陽イオンは、4配位のBを安定化し、 H^+ は、4配位から3配位へのBへの転換を引き起こすことが報告されている[11-12]。これは、 H^+ と骨格内の酸素原子の間の強い水素結合によって、 $\text{B}-\text{O}-\text{Si}$ 結合が一つ切断され、3配位のBとなることが示唆されている。

第1章でも述べたが、ボロシリケートゼオライトは、ODH反応触媒として近年注目されており、活性点構造に関する研究が進んでいる。B種の大部分が孤立した $\text{B}(\text{OSi})_3$ ユニットを有するB-MWWにおいて、ODH反応活性がなかったことから、 $\text{B}-\text{O}-\text{B}$ 結合が、ODH反応活性種であると考えられてきた[13]。しかしながら、近年3配位の孤立B種からなるMFI型ボロシリケートにおいて、ODH反応活性が有することが報告されている。このMFI型ボロシリケートは、TPAOH由来の水以外に余分な水を添加していない状態で、Si源をアモルファスシリカ、B源をホウ酸として水熱合成したものである。この報告では、4配位のB種から、3配位のB種への加水分解とそれに伴う水酸基の発生に由来する $\text{B}[\text{OH}...\text{O}(\text{H})-\text{Si}]_2$ というジヒドロキシB種が非常に重要であることを ^{11}B や ^1H (MAS) NMRにて同定し、この構造を持つ3配位の孤立B種が、酸素とC-H結合の反応活性種であることを示している[14]。また、MFI型ボロシリケートのナノシートの合成において、高比表面積でかつ豊富に存在するSiOH基と隣接するBOH基が活性点構造に非常に重要であることが示されている[15]。また、結晶化の途中で止め、結晶化度が非常に低く、表面に欠陥サイトを多く含むMFI型ボロシリケートは、SiOH基とBOH基が隣接し、水素結合をした状態が活性点構造に非常に重要であることが示されている[16]。いずれも活性点構造は、 $\text{Si}-\text{O}-\text{B}(\text{OH})(\text{OX})(\text{X}=\text{H or B})$ であると考えられている。

また、ボロシリケートは、ゼオライトのポスト合成時の鑄型としても有用である。 B^{3+} はイオン半径が小さく、酸処理によって容易に脱B化するため、脱B体を鑄型として利用される場合もある[17-18]。

以上の通り、ボロシリケートにおいて、「触媒活性」と「脱B性能」を制御可能な設計因子の解明は非常に重要であり、それにはB種の状態の制御が非常に重要であると考え

る。MFI型ポロシリケートにおいて、Na⁺などの無機カチオンの添加により、B種の状態制御として4配位のB種を安定化させることが確認されているが、そのようなB種の状態がプロパンの脱水素反応能（C-H結合活性能）に与える影響は、十分検証されていない。

本章では、「触媒活性」と「脱B性能」に寄与する因子を検討するため、無機カチオン添加の有無が、結晶化時のB種の骨格への取り込まれ方、及び触媒活性へ与える影響を検証した。また、取り込まれたB種の状態が酸処理による脱離能に与える影響を検証した。触媒活性の確認としては、モデル反応として、工業的にも実施されており、高い反応温度では反応の進行が確認されているPDH反応により触媒活性を検証した。上記の通りプロパンの脱水素反応は、先行研究により活性点構造が提示されていることから、触媒構造の比較検討が可能である。

具体的には、MFI型ポロシリケートの合成において、OSDAとして、有機カチオンのみ[TPA]または有機及び無機カチオン[TPA+Na]を添加し、水熱合成を実施して検証した。

4.2 実験方法

4.2.1 B-MFI[TPA+Na]と B-MFI[TPA]の合成

第2章、第3章と同様に、MFI骨格合成用のOSDAとしてTPAOH使用したが、TPAOHに含有されるNaやKの影響を排除するために、高純度であるAlfa Aesar社の40%水溶液品を使用した。Si源としては、TEOSを使用した。B源としては、ホウ酸（Wako）を、Na源としては、NaCl（Wako）を使用した。TPAOH、TEOS、（NaCl）と蒸留水とをよく混合したゲルを353 Kで24 h加熱攪拌した後、ホウ酸を加え、30 min室温で攪拌後、テフロンライニングのステンレス製オートクレーブに移して、443 K、回転（40 rpm）下で3日間水熱処理を行った。得られた固体を遠心分離により回収し、中性になるまで蒸留水で洗浄した。得られた固体を373 Kで乾燥し、823 Kで10 h焼成し、それぞれB-MFI[TPA+Na]、B-MFI[TPA]とした。

4.2.2 B-MFIの酸処理

B-MFIの酸処理は、1Mまたは6M HNO₃水溶液（liquid/solid = 50 ml·g⁻¹）を用いて、室温またはリフラックス下で1 hをx回（x = 1, 2）実施した。得られた固体を遠心分離により回収し、pHが中性となるまで、蒸留水で洗浄した後、373 Kで終夜乾燥後、823 Kで10 h焼成した。

4.3.3 キャラクターゼーション

XRD、ICP-AES、SEM、N₂吸脱着、²⁹Si magic angle spinning(MAS)NMR及びFT-IRは、第3章と同様の条件及び機器にて実施した。ICP-AESに関して、検量線を作成するための標準溶液として、ケイ素（Wako）及びボロン標準液（Wako）を使用して調製した。ただし、FT-IRの前処理の温度は変更した。

^{11}B magic angle spinning(MAS) NMR スペクトルの測定は、JEOL-600 A (日本電子 (JEOL)) を用いて以下の条件にて実施した。

装置モード：マジック角度回転 (MAS)

磁場：14.1 T, 600 MHz

回転数：15 kHz

緩和時間：30 sec

スキャン回数：500 回

標準サンプル： H_3BO_3 , 19.49 ppm

Na^+ 量は、原子吸光分析装置 AA-6200 (島津製作所) を用いて以下の測定方法にて行った。
測定法：検量線法

遠沈管に試料を約 10 mg 入れ、46-48%のフッ化水素酸 (Wako) を 2 mL 加えて完全に溶解させた。得られた溶液を 50 mL メスフラスコに移して希釈し、さらにそこから 10 倍に希釈して実際の測定に使用した。また、検量線を作成するための標準溶液として、ナトリウム (Wako) を使用して調製した。

ゼオライト中に含有される TPAOH 量は、CHN 分析にて vario-EL III (Elementar) を用いて測定した。

4.3.4 プロパン脱水素反応

プロパン脱水素反応は、常圧固定床流通式反応装置 (Figure 4-1) にて行った。200 mg の触媒を、Ar フロー (30 mLmin^{-1}) 中、823 K で 2 h、前処理した。反応は、 $\text{C}_3\text{H}_8/\text{N}_2 = 0.28/0.72 \text{ mLmin}^{-1}$ の組成の流動ガス混合物中、873 K で行った。反応物及び生成物の分析は、TCD 及び FID 検出器を備えたオンラインガスクロマトグラフ (GC-2014, 島津製作所) を用いて行った。TCD 検出器 (カラム：島津製作所, Shincarbon-ST 50/80, 内径 3 mm, 長さ 6 m) にて、内部標準である N_2 を解析し、FID 検出器 (カラム：Agilent, CP-Silica PLOT, 内径 0.53 mm, 長さ 30 m, 膜厚 $6 \mu\text{m}$) にて、各炭素化合物を解析した。

また、プロパンの転化率及びプロピレンの収率は、内部標準である N_2 を用いて以下の式により算出した (Figure 4-2)。

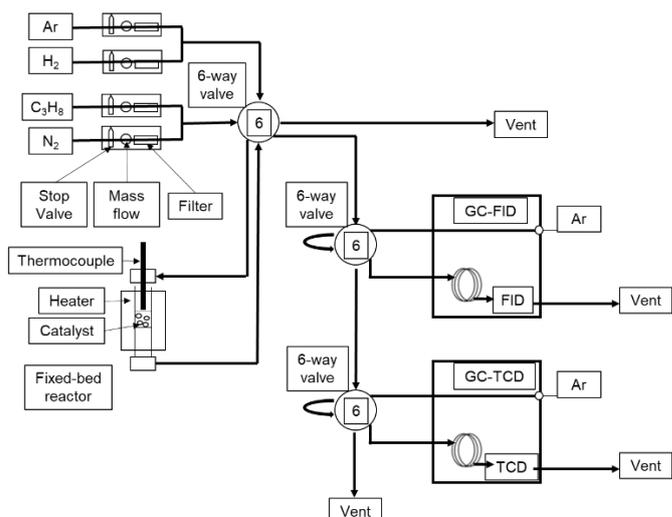


Figure 4-1 Continuous flow reactor under atmospheric pressure.

$$\text{Conversion of propane(\%)} = \left[\frac{(\text{Area of propane before reaction}) - \left(\frac{\text{Area of propane after reaction}}{X \text{ Area of N}_2 \text{ after reaction}} \right) \times (\text{Area of N}_2 \text{ before reaction})}{\text{Area of propane before reaction}} \right] \times 100$$

$$\text{Yield of propylene(\%)} = (\text{Conversion of propane}) \times \left[\frac{\text{Area of propylene after reaction}}{(\text{Area of propane before reaction}) - (\text{Area of propane after reaction})} \right]$$

Figure 4-2 Formulas for propane conversion and propylene yield.

4.3 結果と考察

4.3.1 B-MFI の合成における Na の添加の有無、H₂O 及び B(OH)₃ 量の影響検証

B-MFI の合成において、Na の添加の有無と、H₂O 及び B(OH)₃ の量が、B の骨格内への取り込み量及び粒径に与える影響を検証した。ゲル組成は、1 TEOS: 0.25 TPAOH: x B(OH)₃: y H₂O (: 0.1 NaCl) (x : 0.05, 0.1, y : 10, 15, 20, 30, 40) にて実施した。Table 4-1 に、検討したゲル組成及び分析結果をまとめ、Figure 4-3 に SEM の測定結果を示した。

4.3.1.1 Na の添加効果の検証

Table 4-1 の Entry 2 と 7 の比較により、Na の添加効果を確認した。SEM により粒径を確認したところ、Na を添加した方が、約 1.7 倍大粒径化した。これは、Na を添加することにより、ゼオライトの結晶成長が促進したためと考える。次に、Si/B 比の比較より、Na を添加した方が、B の取り込み量が増加した。原子吸光により、Na 量を測定し、CHN 分析による焼成前の B-MFI に含まれる TPAOH 量を測定し、それらの測定結果から算出した MFI のユニットセル辺りのカチオン量を算出した。Na を添加したものは、ユニットセル辺りのカチオン量が増加したことから、B のカウンターカチオン量が増加したため、B の取り込み量が増加したと考える。ただし、Si/B 比から考えた取り込まれた B 量とカチオン量

を比較すると (B/(TPA⁺+Na⁺))、Entry 2 では 0.92、Entry 7 では、0.94 と、ほぼ同等であったため、取り込まれる B 量は、対カチオン量に依存した。

Table 4-1 Physicochemical Properties of the B-MFI

Entry	Sample	Cation	H ₂ O	H ₃ BO ₃	Na amount (ppm) ^a	Na/unit cell	TPAOH/unit cell ^b	Si/B ^c cal	B/(TPA ⁺ +Na ⁺) (mol)	Particle size (nm) ^d
1	B-MFI[TPA+Na]	NaCl	20	0.1	209	2.6	3.6	29	0.97	280
2	B-MFI[TPA+Na]	NaCl	15	0.1	233	2.9	3.6	28	0.92	190
3	B-MFI[TPA+Na]	NaCl	10	0.1	220	2.8	3.7	21	1.04	120
4	B-MFI[TPA+Na]	NaCl	15	0.05	268	3.4	3.6	48	0.57	200
5	B-MFI[TPA]	-	40	0.1	30	0.4	4.2	50	0.76	200
6	B-MFI[TPA]	-	30	0.1	26	0.3	4.3	47	0.79	160
7	B-MFI[TPA]	-	15	0.1	26	0.4	4.2	49	0.94	110

^aNa amount: Na amount in the sample determined by atomic absorption spectrometry.

^bTPAOH amount: CHN

^cSi/B: Si/B atomic ratio in the sample determined by ICP-AES.

^d: Evaluated by SEM

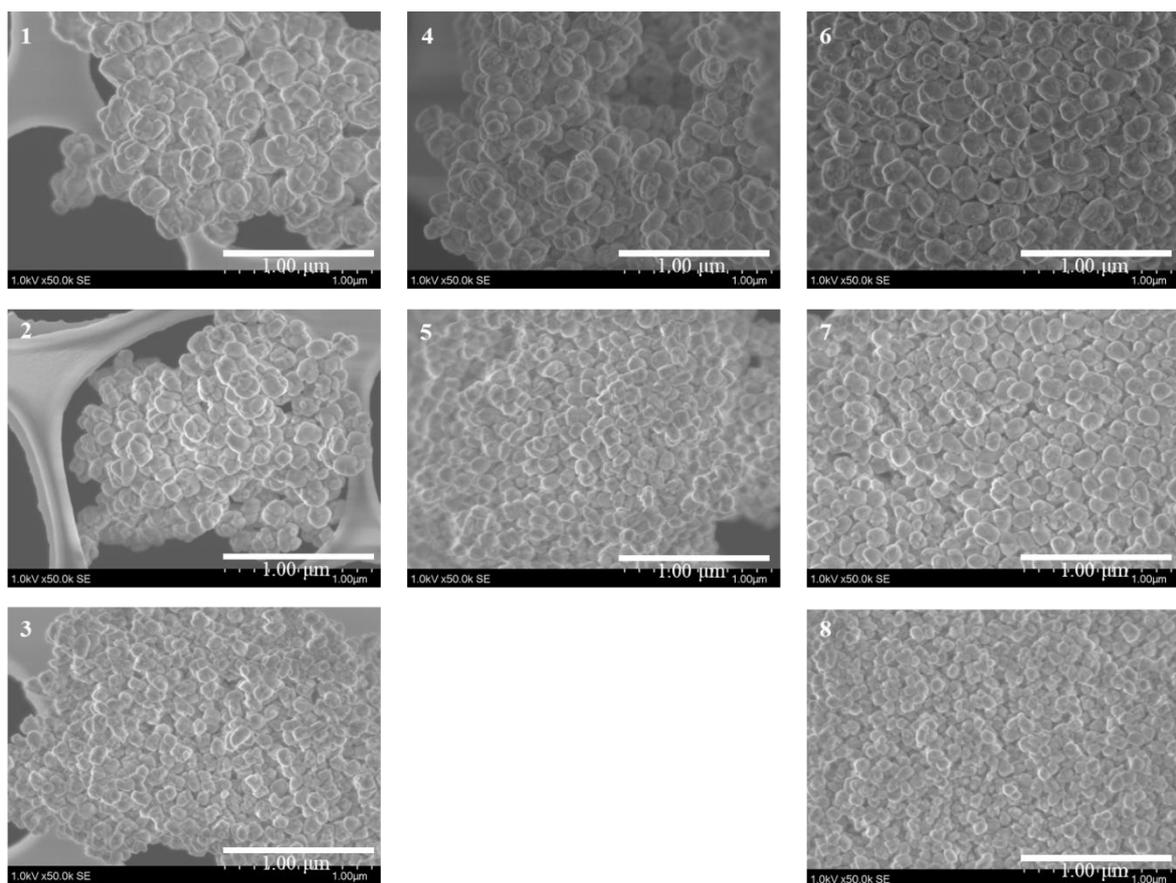


Figure 4-3 FE-SEM images of the B-MFI (listed in order of entry in Table 1).

4.3.1.2 ゲル中の H₂O 量の影響検証

H₂O 量が、Si/B 比と平均粒子径に与える影響を Figure 4-4 にまとめた。Figure 4-4 より、Na の添加の有無に関わらず H₂O 量を減少することで、Si/B 比の減少と小粒径化が確認された。これは、H₂O 量の減少により、ゼオライトの核形成が促進され、B の取り込み量が増加し、小粒径化が起こったためと考える。

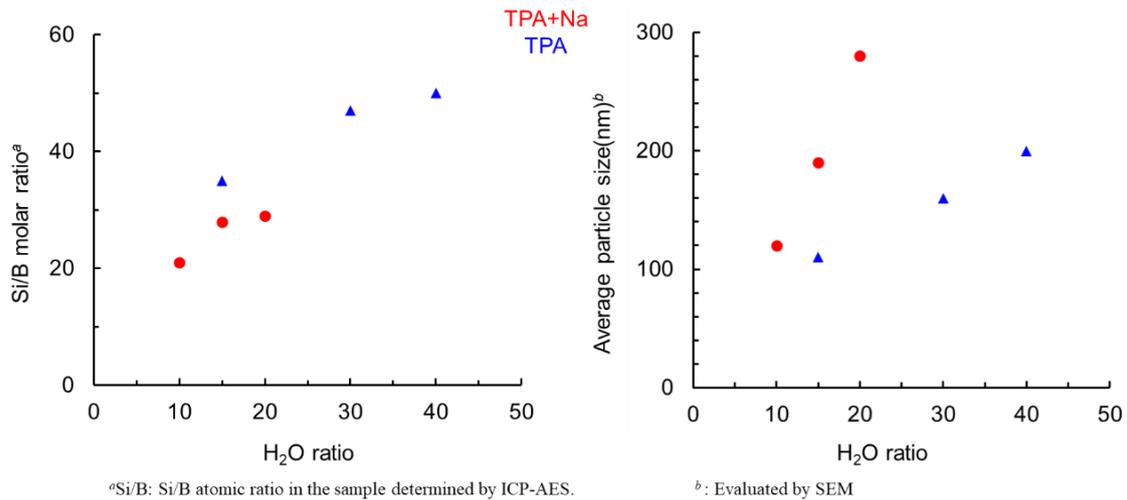


Figure 4-4 Effect of varying H₂O content on Si/B ratio and average particle size.

4.3.1.3 ゲル中の B(OH)₃ の添加量の影響検証

Table 4-1 の Entry 2 と 4 の比較により、Na を添加した状態での B(OH)₃ の添加効果を確認した。B(OH)₃ の添加は、B の取り込み量に影響を与え、B の添加量を 0.5 倍にした Entry 4 は、Entry 2 と比較して、B の取り込み量が、0.58 倍となった。ユニットセル辺りの TPAOH 量は、同等であった。また、B(OH)₃ の添加は、粒径に影響を与えなかった。

4.3.1.4 Si/B 比及び粒径が同等の B-MFI[TPA+Na] と B-MFI[TPA] の合成結果

Table 4-1 の Entry 4 と 5 において、Si/B 比及び粒径が同等になったため、以降この組成の B-MFI[TPA+Na] (1 TEOS: 0.25 TPAOH: 0.05 H₃BO₃: 15 H₂O: 0.1 NaCl, Si/B=48, 粒径: 200 nm) と B-MFI[TPA] (1 TEOS: 0.25 TPAOH: 0.1 H₃BO₃: 40 H₂O, Si/B=50, 粒径: 200 nm) に関して、詳細に検討した。また、各々の B-MFI に関して、N₂ 吸脱着測定による BET 比表面積 (S_{BET}) を測定した結果より、B-MFI[TPA+Na] は、S_{BET} = 406 (m²g⁻¹)、B-MFI[TPA] は、S_{BET} = 417 (m²g⁻¹) となり、ほぼ同等であった。

Figure 4-5 に XRD の測定結果を示した。(101)、(200)、(501) の結晶面に対応する 2θ = 7.8、8.7、23.2° に回折ピークがあり、全ての試料において、MFI 骨格を有することを確認した。

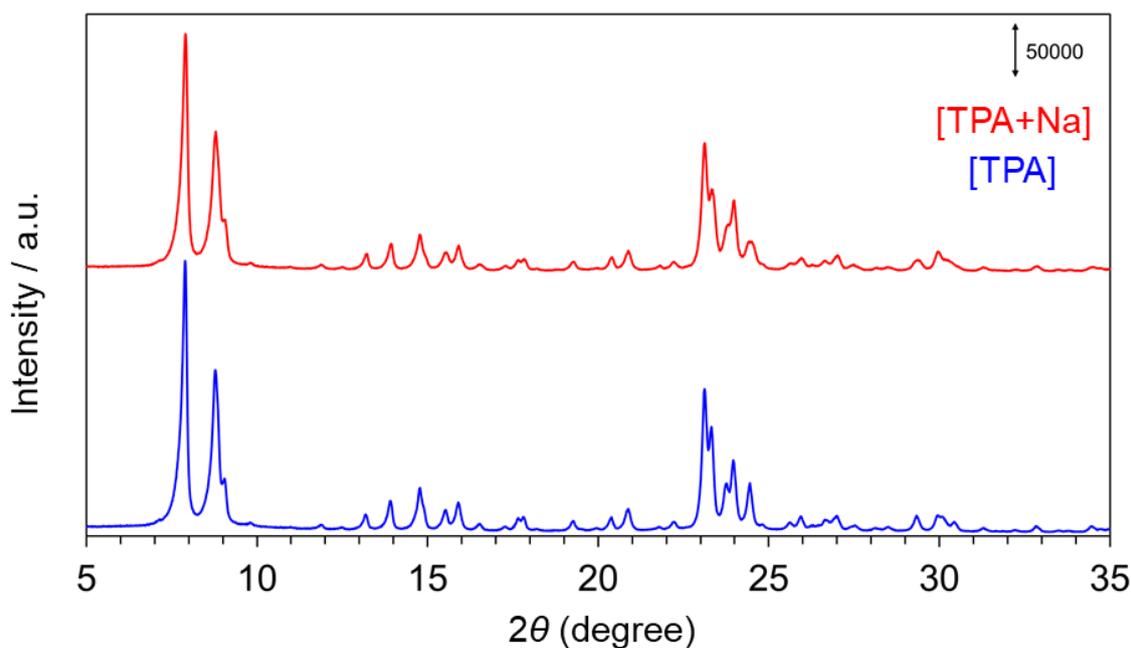


Figure 4-5 XRD patterns of B-MFI[TPA+Na] and B-MFI[TPA].

4.3.2 合成した B-MFI[TPA+Na]と B-MFI[TPA]のキャラクタリゼーション

B-MFI[TPA+Na]と B-MFI[TPA]の ^{11}B MAS NMR の測定結果を Figure 4-6 に、 ^{29}Si MAS NMR の測定結果を Figure 4-7 示した。

Figure 4-6 から B-MFI[TPA+Na]と B-MFI[TPA]のいずれにおいても-5 ppm 付近に 4 配位の B 種のピーク ($\text{B}(\text{OSi})_4$) が確認されたことから、B 種が MFI 骨格内に取り込まれていることが確認された。B-MFI[TPA+Na]と B-MFI[TPA]のいずれにおいても、-2 ppm 付近に僅かにピークが見られ、B-MFI[TPA+Na]は、B-MFI[TPA]と比較して、僅かに高磁場側にブロードニングしていた。これは、4 配位の B 種を維持していることから、 $\text{B}(\text{OH})(\text{OSi})_3$ のピークに由来すると推定した[19-20]。0-15 ppm 付近に見られる 3 配位の B 種のピークは、B-MFI[TPA+Na]と B-MFI[TPA]のいずれの場合も確認されなかった。SiOH 及び/または H_2O が骨格外 B の近接した位置に存在した場合に見られる 15-20 ppm 付近にピークも確認されなかった[14]。

Figure 4-7 より、B-MFI[TPA+Na]と B-MFI[TPA]のいずれにおいても、-102 ppm 付近に Q3 ($\text{Si}(\text{O})_3\text{SiOH}$) のピークが、-106 ppm 付近に Q4 の ($\text{Si}(\text{O})_3(\text{OB})$) と推定されるピークが、-111 - -115 ppm 付近に Q4 の ($\text{Si}(\text{O})_4$) のピークが見られた[21-22]。

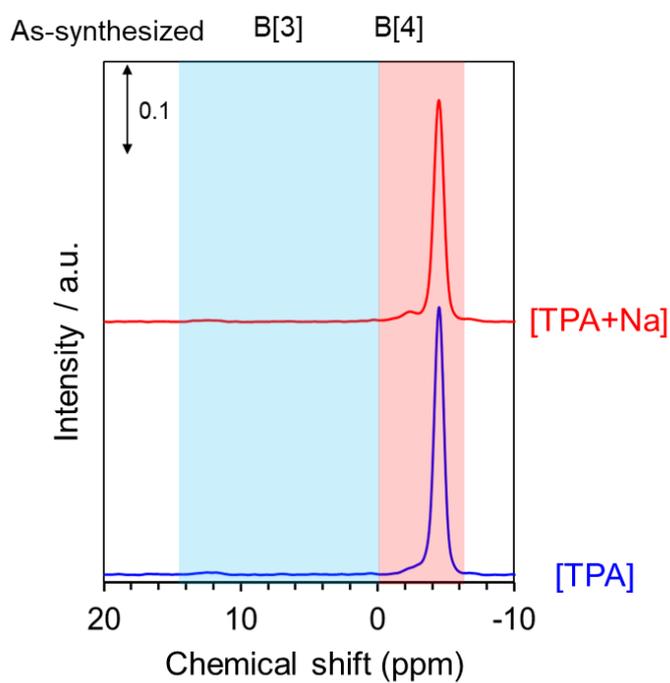


Figure 4-6 ¹¹B MAS NMR spectra of B-MFI[TPA+Na] and B-MFI[TPA].

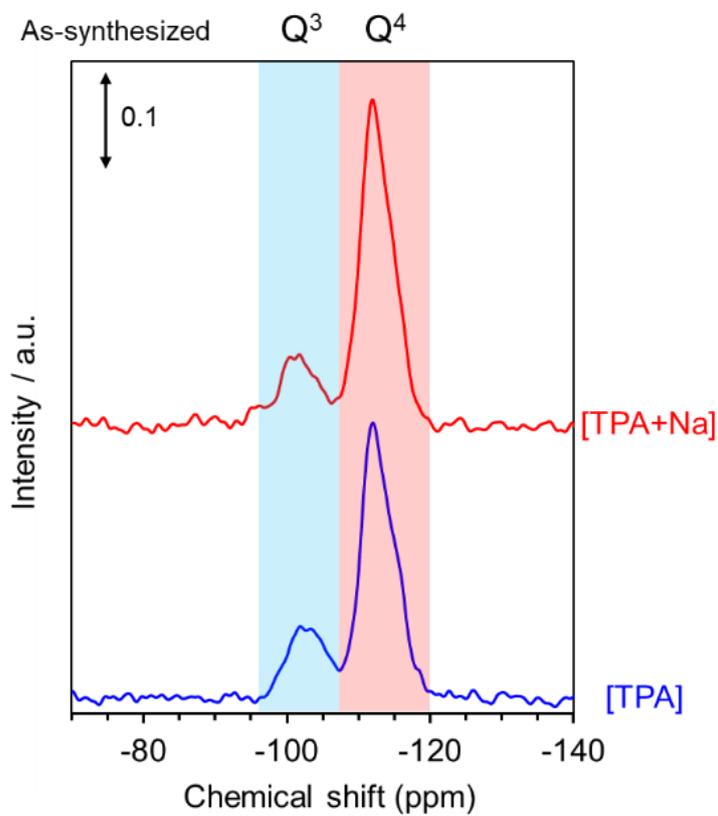


Figure 4-7 ²⁹Si MAS NMR spectra of B-MFI[TPA+Na] and B-MFI[TPA].

B-MFI[TPA+Na]と B-MFI[TPA]の FT-IR の測定結果を Figure 4-8 に示した。前処理及び測定条件は、323 K、真空排気で 1 h 加熱後、298 K で測定 (Figure 4-8 black line)、続けて 573 K、真空排気で 1 h 加熱後、298 K で測定 (Figure 4-8 red line)、さらに続けて 673 K、真空排気で 1 h 加熱後、298 K で測定 (Figure 4-8 blue line) である。

B-MFI[TPA+Na]において、 3740 cm^{-1} に孤立した SiOH 由来のピークを確認した。また、前処理の温度が、323 K から 573 K の間で、 $3500 - 3700\text{ cm}^{-1}$ のピークが減少していた。これは、近接していた SiOH 基が、真空排気中で加熱した際に脱水縮合した影響であると考えられる。また、 3680 cm^{-1} に SiOH と B(OH)との水素結合によると推定されるピークを確認した[22]。一方、B-MFI[TPA]においては、前処理の温度が、323-673 K の間においてピークにほとんど変化が見られなかった。 3725 cm^{-1} のピークは、SiOH または BOH 基のプロトンがゼオライト骨格中の格子酸素と強く水素結合していることを示唆している。SiOH または BOH 基の格子酸素との強い水素結合を有しているため、真空排気中の加熱において、脱離または縮合が見られなかったと考える。また、 $3100 - 3745\text{ cm}^{-1}$ において、非常にブロードニングしたピークが見られた。これは SiOH または BOH 基由来のプロトンが、ゼオライト骨格中の酸素原子と水素結合し、かつ水素結合しているプロトンの距離が、互いに近接している状態と考える。上記の結果から、B-MFI[TPA+Na]と B-MFI[TPA]の SiOH または BOH 基の結合状態に関して、予想される模式図を Figure 4-9 に示した。

また、Figure 4-8 の B-MFI[TPA+Na]と B-MFI[TPA]の FT-IR のスペクトルに関して、ゼオライトの格子振動に由来する $1500 - 2100\text{ cm}^{-1}$ のピークを比較した場合、B-MFI[TPA+Na]の方が、ピーク強度が高く、ピークがシャープであるため、結晶化度が高く、高い均一性を有していると考えられる。

ここまでの結果から、 TPA^+ 及び Na^+ のカチオンが、ゼオライトの構造へ与える影響に関して表現した模式図を Figure 4-10 に示した。イオン半径の小さい Na^+ が存在することで、MFI 骨格内において空間的に狭い所であってもボロンのカウンターカチオンとして Na^+ が存在することが可能であるため、結晶化がより進行したと考える。その結果、結晶化度が向上し、SiOH 基または BOH 基由来の OH 基の量が減少したと考える。このことから、B-MFI[TPA+Na]と B-MFI[TPA]の B 種に関して、ゼオライト骨格中の空間的な位置は異なる可能性があると考えられる。

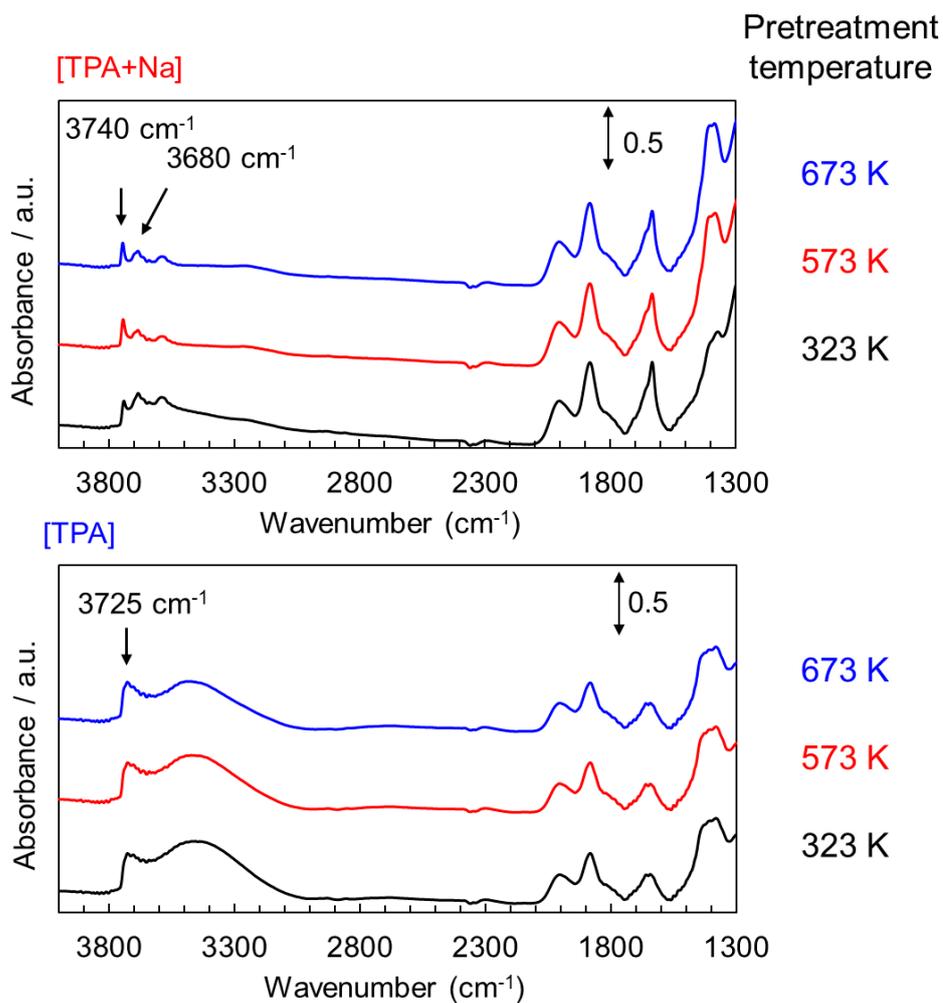


Figure 4-8 FT-IR spectra of B-MFI[TPA+Na] and B-MFI[TPA]. Pretreatment temperature, black line: 323 K; red line: 573 K; blue line: 673 K. Measurement conditions: 298 K.

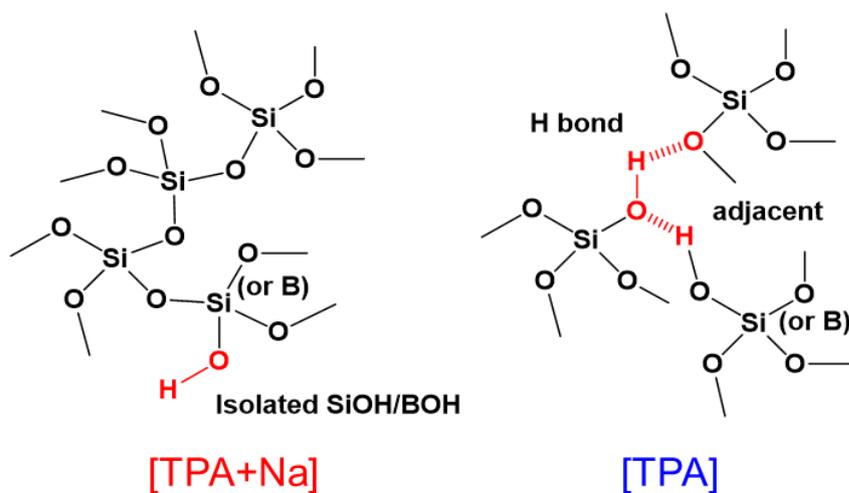


Figure 4-9 Anticipated schematic diagram of B-MFI[TPA+Na] and B-MFI[TPA].

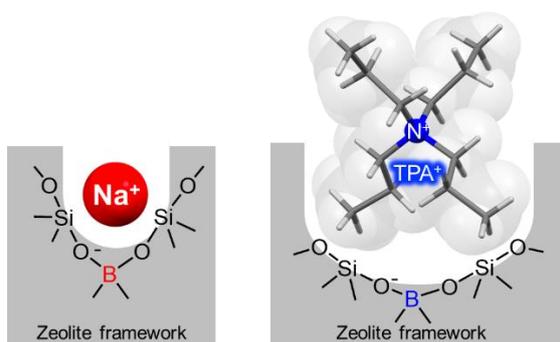


Figure 4-10 Schematic representation of the effect of TPA⁺ and Na⁺ cations on zeolite structure.

4.3.3 合成した B-MFI[TPA+Na]と B-MFI[TPA]を触媒としたプロパン脱水素反応

Figure 4-11 に B-MFI[TPA+Na]と B-MFI[TPA]を触媒としたプロパン脱水素反応結果を示した。反応の初期活性として、15 min の転化率に関して、B-MFI[TPA]の方が、B-MFI[TPA+Na]よりもプロパンの転化率及びプロピレンの収率が各々約 2% 高い結果となった。ボロシリケート上におけるプロパンの脱水素反応に関して、想定されるメカニズムを Figure 4-12 に示した[23-24]。Figure 4-8 の FT-IR の結果より、SiOH または BOH 基由来のプロトンの周辺環境が、B-MFI[TPA]と B-MFI[TPA+Na]では異なる。B-MFI[TPA]は、プロトンがゼオライト骨格中の格子酸素と水素結合しており、かつプロトンが互いに近接していた。また、B-MFI[TPA+Na]は、SiOH または BOH 基が少なく、孤立していた。Figure 4-12 から想定されるにプロパン脱水素反応は、BOH 基を起点として進行すると考えらる。また ODH 反応におけるボロシリケートの反応活性種の先行研究により、BOH 基が反応の活性点構造であることが提示されている。B-MFI[TPA]の OH 基量が多く、かつプロトンが近接している構造は、このメカニズム及び先行研究による活性点構造から考えた場合、有利であると考えられるため、高い初期反応活性を有したと考える。

しかしながら、60 min 以降の反応は、B-MFI[TPA]の転化率及び収率が低下し、B-MFI[TPA+Na]とほぼ同等の転化率及び収率となった。これは、B-MFI[TPA]において、反応中に Figure 4-9 で示したようなプロトンが互いに近接した構造が崩れ、孤立した SiOH または BOH 基になったことで、B-MFI[TPA+Na]と B-MFI[TPA]の構造の差がなくなったためと推定した。

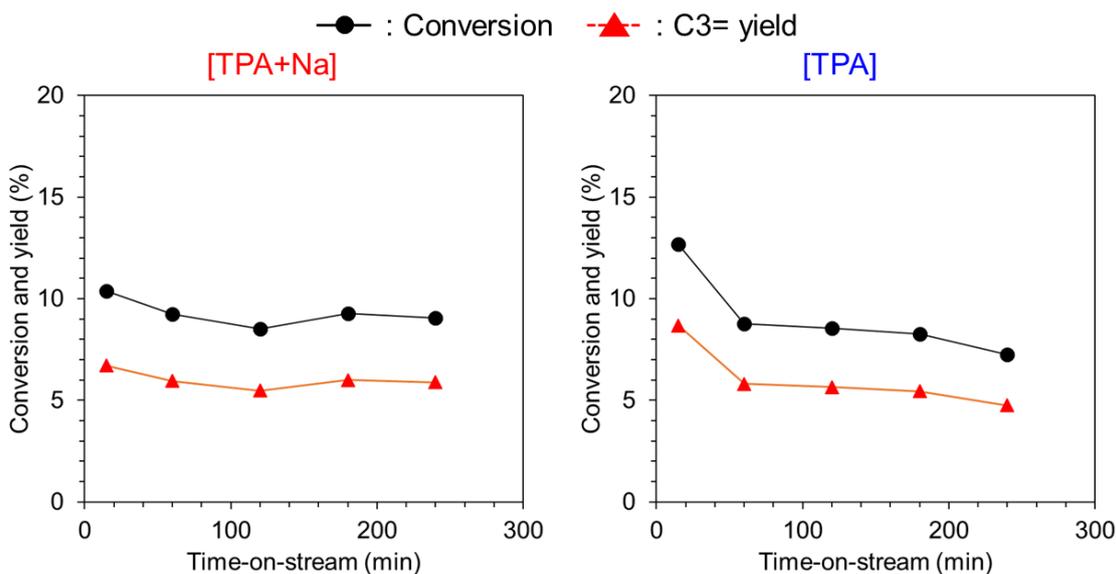


Figure 4-11 Propane dehydrogenation reaction over B-MFI[TPA+Na] and B-MFI[TPA] at time-on-stream of 60 min. Catalysis amount: 200 mg. Reaction conditions: $C_3H_8/N_2 = 0.28/0.72 \text{ mLmin}^{-1}$; total pressure, 1 MPa.

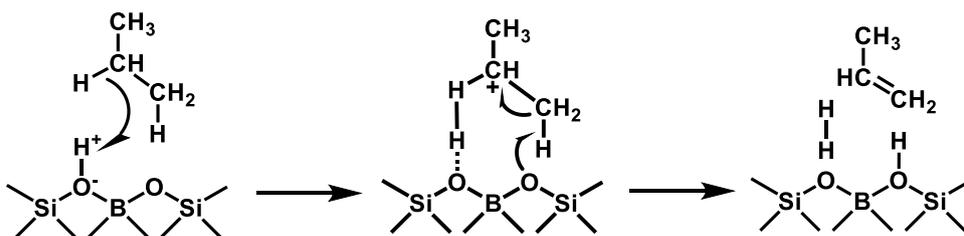


Figure 4-12 Anticipated reaction mechanism of propane dehydrogenation on borosilicate zeolite [23-24].

4.3.4 合成した B-MFI[TPA+Na]と B-MFI[TPA]の酸処理による耐酸性評価

B-MFI[TPA+Na]と B-MFI[TPA]の耐酸性の評価として、1M または 6M HNO_3 で酸処理を実施した (各々 de-B-MFI[TPA+Na]、de-B-MFI[TPA]と記載)。Si/B 比の推移を Table 4-2 に、酸処理後の XRD 及び SEM の測定結果を Figure 4-13、4-14 に示した。

まず、Figure 4-13 より、いずれの条件での酸処理後も MFI 骨格を維持していることを確認した。また、Figure 4-14 より、酸処理前後で粒子径及び粒子形状に変化はなく、今回の酸処理条件では、影響がないことを確認した。

Table 4-2 より、Na を添加した B-MFI[TPA+Na]の方が、1M HNO_3 aq の酸処理 1 回目で約 1.1 倍、2 回目で約 1.2 倍、6M HNO_3 aq の酸処理では、約 1.8 倍 B 種の脱離が抑制されており B 種が骨格中に残存していることから、耐酸性を有することがわかった。これは、Figure 4-8 の FT-IR の結果から、B-MFI[TPA]は、SiOH または BOH 基が多く、欠陥構造が多いため、親水性が向上し、酸による脱離が促進されたと考える。

Table 4-2 Si/B molar ratio of the B-MFI[TPA+Na] and B-MFI[TPA] after the acid treatment

Entry	condition	Sample	Times of acid treatment		
			Fresh	1 st	2 nd
1	C1	de-B-MFI[TPA+Na]	48	73	91
2	C2	de-B-MFI[TPA+Na]	48	235	-
3	C1	de-B-MFI[TPA]	50	87	112
4	C2	de-B-MFI[TPA]	50	425	-

C1 : 1M HNO₃ at room temperature for 1h, 2 times,

C2 : 6M HNO₃ at reflux for 1h

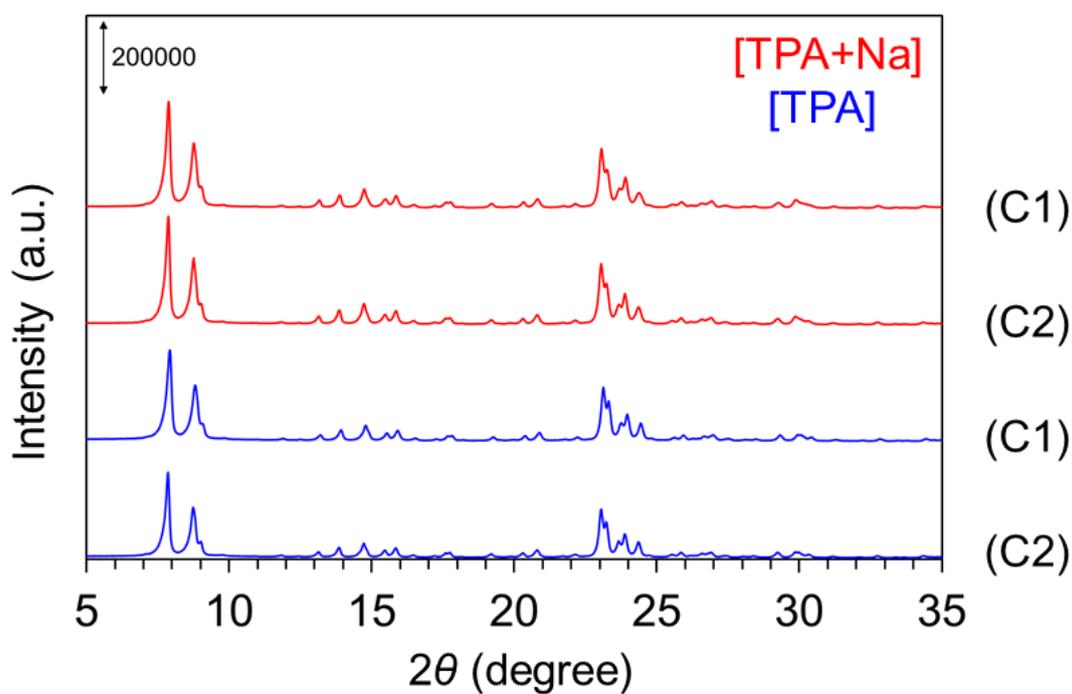


Figure 4-13 XRD patterns of de-B-MFI[TPA+Na] and B-MFI[TPA].

C1: 1M HNO₃ at room temperature for 1h, 2 times; C2: 6M HNO₃ at reflux for 1h.

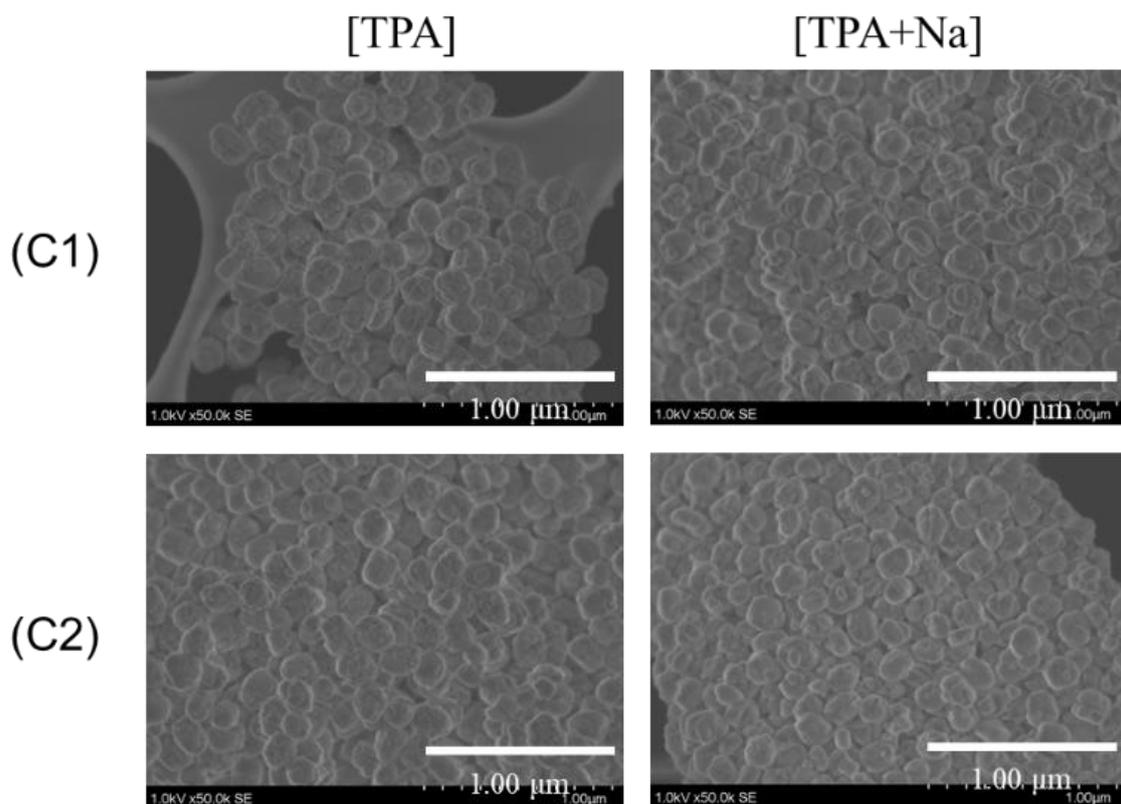


Figure 4-14 SEM images of de-B-MFI[TPA+Na] and B-MFI[TPA].

C1: 1M HNO₃ at room temperature for 1h, 2 times; C2: 6M HNO₃ at reflux for 1h.

4.4 結論

本章では、ボロシリケートゼオライトの「触媒活性」と「脱B性能」に寄与する因子を検討として、無機カチオンの添加有無による、結晶化時のB種の骨格への取り込まれ方の違い及び触媒活性への影響を検証した。また、取り込まれたB種の状態が酸処理による脱離能に与える影響を検証した。

有機カチオンとして TPA⁺を、無機カチオンとして Na⁺を添加し、MFI型ボロシリケートを合成した。同等のB量のゲル組成にて、Na⁺を添加することで、ゼオライト骨格内へのBの取り込み量は増加した。Na⁺を添加したB-MFI[TPA+Na]は孤立したSiOH基を有した一方で、無機カチオンを添加せずに合成したB-MFI[TPA]において、SiOHまたはBOH基由来のプロトンが、ゼオライト骨格中の格子酸素と水素結合しており、水素結合しているプロトンの距離が、互いに近接していることが確認された。これは、ボロシリケートの形成時にボロンのカウンターカチオンとして、イオン半径の小さいNa⁺が存在することで、MFI骨格内において空間的に狭い所であっても存在することが可能であるため、結晶化がより進行した。また、同様の理由で、Na⁺が存在することで、ゼオライト骨格内へのBの取り込み量が増加した。

モデル反応として、プロパンの脱水素反応活性を確認したところ、B-MFI[TPA]の方が、高初期活性となった。ボロシリケートの上でのプロパン脱水素反応は、BOH 基を起点として進行すると推測され、また先行研究のプロパン脱水素反応は、BOH の OH 基が活性点構造であることが提示されている。B-MFI[TPA]の OH 基量が多く、かつプロトンが近接している構造は、このメカニズム及び先行研究による活性点構造から考えた場合、有利であるため、高い初期反応活性を有した。

一方、B-MFI[TPA]の方が、低酸耐性であった。これは SiOH や BOH 基が多く、欠陥構造が多いため、親水性が向上し、酸による脱離が促進した。

本章において、「触媒活性」及び「耐酸性」に対して、無機カチオンの添加は影響を与える因子であることが明らかとなった。

4.5 参考文献

- [1] R. Aiello, F. Crea, A. Nastro, B. Subotić, F. Testa, *Zeolites*. 11 (1991) 8, 767-775.
- [2] A. Erdem, L. B. Sand, L. V. C. Rees, (Ed.), *Proceedings of the Fifth International Conference on Zeolites*, Heyden, Washington, DC (1980) 64.
- [3] A. Nastro, Z. Gabelica, P. B. Bodart, J. Nagy, S. Kaliaguine, A. Mahay (Eds.), *Catalysis on the Energy Scene, Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, London, Philadelphia, Rheine. 19 (1984) 131.
- [4] R. Mostowicz, J. M. Berak, D. Drzaj, S. Hočevár, S. Pejovnik (Eds.), *Zeolites: Synthesis, Structure, Technology and Application, Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, Washington, DC. 24 (1985) 65.
- [5] Z. Gabelica, N. Blom, E. G. Derouane, *Appl. Catal.* 5 (1983) 227.
- [6] R. Aiello, F. Crea, A. Nastro, C. Pellegrino, *Zeolites*. 7 (1987) 594.
- [7] T. Yokoi, H. Mochizuki, S. Namba, J. N. Kondo, T. Tatsumi, *J. Phys. Chem. C*. 119 (2015) 15303-15315.
- [8] T. Biligetü, Y. Wang, T. Nishitoba, R. Otomo, S. Park, H. Mochizuki, J. N. Kondo, T. Tatsumi, T. Yokoi, *J. Catal.* 353 (2017) 1-10.
- [9] T. Yokoi, H. Mochizuki, T. Biligetü, Y. Wang, T. Tatsumi, *Chem. Lett.* 46 (2017) 798-800.
- [10] P. Wagner, Y. Nakagawa, G. S. Lee, M. E. Davis, S. Elomari, R. C. Medrud, S. I. Zones, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 2, 263-273.
- [11] N. A. Kutz, *ACS Symposium Series*. 368 (1988) 34, 532-541.
- [12] P. Albers, K. Seibold, T. Haas, G. Prescher, W. F. Hölderich, *J. Catal.* 176 (1998) 2, 561-568.
- [13] R. A. Natalie, W. D. Rick, C. C. Melissa, P. William, McDermott, T. Brijith, J. R. Aaron, H. Ive, *Angew. Chem. Int. Ed.* 59 (2020) 6546-6550.
- [14] H. Zhou, X. Yi, Y. Hui, L. Wang, W. Chen, Y. Qin, M. Wang, J. Ma, X. Chu, F. S. Xiao, *Science*. 372 (2021) 6537, 76-80.

- [15] B. Gao, B. Qiu, M. Zheng, Z. Liu, W. D Lu, Q. Wang, J. Xu, F. Deng, A. H. Lu, *ACS Catal.* 12 (2022) 7368-7376.
- [16] B. Qiu, W. D. Lu, X. Q. Gao, J. Sheng, B. Yan, M. Ji, A. H. Lu, *J. Catal.* 408 (2022) 133-141.
- [17] H. Koller, C. Y. Chen, S. I. Zones, *Top Catal.* 58 (2015) 451-479.
- [18] Z. Tang, Y. Yu, Z. Chen, D. Liu, N. Fang, H. Wu, Y. Liu, M. He, *Microporous Mesoporous Mater.* 327 (2021) 111437.
- [19] R. de Ruiter, A. P. M. Kentgens, J. Grootendorst, J. C. Jansen, H. van Bekkum, *Zeolite.* 13 (1993) 2, 128-138.
- [20] S. J. Hwang, C. Y. Chen, S. I. Zones *J. Phys. Chem. B.* 108 (2004) 18535-18546.
- [21] S. A. Axon, J. Klinowski, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 1929-1932.
- [22] H. Koller, C. Y. Chen, S. I. Zones, *Top Catal.* 58 (2015) 451-479.
- [23] T. F. Narbeshube, H. Vinek, J. A. Lercher, *J. Catal.* 157 (1995) 388-395.
- [24] T. Li, T. Shoinkhorova, J. Gascon, J. R. Martínez, *ACS Catal.* 11 (2021) 7780–7819.

第 5 章

総括

5.1 全体総括

本研究では、固体触媒のその複雑な反応メカニズムの一部を解明するために、特定の結晶構造として、MFI 骨格に着目し、MFI 骨格を有するメタロシリケートゼオライトのヘテロ原子種の特性和触媒活性の相関を検証した。MFI 型ボロシリケート及び TS-1 に関して、特に結晶の形成過程におけるヘテロ原子 (B または Ti) 種のゼオライト骨格内への取り込まれ方と酸処理におけるヘテロ原子種の脱離の観点から、ヘテロ原子種の状態を検証し、そのヘテロ原子種が触媒活性に与える影響を検証した。第 1 章では、研究背景を述べ、第 2 章及び 3 章において、チタノシリケートである TS-1 を、第 4 章において MFI 型ボロシリケートに関して研究した。

第 2 章では、TS-1 の結晶化において、Ti 種の取り込まれ方に着目し、Si 源として TEOS、SiO₂、silicalite-1 の 3 種類を用いて、TS-1 の結晶成長・形成過程に及ぼす影響を検証した。その結果、Si 源が TS-1 の結晶成長及び形成過程に影響を与え、かつ 1-ヘキセンエポキシ化反応の触媒特性に大きな影響を与えることを見出した。これは、Si 源の加水分解及び縮合による結晶化速度の違いによると考える。

OSDA 量の変更は、ゲル中の pH が変動し、Si 源の加水分解速度が変わることで、核形成に影響を与え、TS-1 の形成速度、Ti 種の取り込まれ方、及び粒径といった TS-1 の形成に大きな影響を与えた。

TEOS を Si 源として用いた場合、水熱処理時間の増加に伴い、4 配位の骨格内 Ti 種に続き、6 配位の骨格外 Ti 種が形成されることが確認された。しかし、SiO₂ を Si 源とした場合では、MFI 骨格の形成は、Ti 種を取り込みながら水熱処理時間の増加とともに進行し、その過程において MFI 骨格内に取り込まれなかった Ti 種は、骨格外 Ti 種や TiO₂ として形成された。Si 源として silicalite-1 とした場合では、Ti 種はまず溶解した silicalite-1 に由来する複数のビルディングユニットと結合し、次に骨格外 Ti 種が形成され、最後に再構築した MFI 骨格に取り込まれることが明らかになった。

1-ヘキセンエポキシ化反応の触媒評価から、Si 源として SiO₂ を用いたものが、最大の TON、Eff_{H₂O₂} を示した。シリケート種の溶解と再構築の過程を経て形成された TS-1 の Ti 種は、TEOS と TBOT の反応によって生成される典型的な Ti 種よりも高活性となった。TS-1 の形成過程を考慮すると、Si 源の加水分解及び縮合に伴う MFI 骨格の形成速度と相対し、Ti 種が徐々に MFI 骨格に取り込まれることで反応活性種となる Ti 種が形成された。

第 3 章では、Si/Ti 比を変更した TS-1 を合成し、酸処理が Ti 種の脱離、Ti 種の状態及び疎水性に与える影響に関して検証した。

酸処理において疎水性が向上する傾向であった。これは親水性である SiOH 基または TiOH 基の縮合反応が一部進行し、疎水性が向上したと考える。

TS-1 合成時の Ti 含有量によって、酸処理前後における Ti 種の脱離挙動及び 1-ヘキセンのエポキシ化反応活性が異なることがわかった。合成ゲル中で過剰な Ti 量となった場合、

TS-1 中の Ti 種には TiO_2 や 6 配位の骨格外 Ti 種が含まれていた。このような Ti 種の環境下では、酸処理により一部 Ti 種の脱離が見られた。また、4 配位 Ti 種の活性点構造への基質のアクセス性がエポキシ化反応活性に寄与しており、疎水性である基質のアクセス向上に、疎水性の向上が寄与したことで TOF が向上した。一方、合成ゲル中での Ti 量が TS-1 の形成において適量であった場合、Ti 種は、ゼオライト骨格内に取り込まれる。結果として、酸処理による Ti 種の脱離は確認されなかった。このような Ti 種の環境下では 4 配位 Ti 種の活性点構造への過酸化水素のアクセス性がエポキシ化反応活性に寄与しており、より親水性であることが有利となることで TOF が低下した。

第 4 章では、ボロシリケートゼオライトの「触媒活性」と「脱 B 性能」に寄与する因子の検討として、無機カチオンの添加有無による、結晶化時の B 種の骨格への取り込まれ方の違い及び触媒活性への影響を検証した。また、取り込まれた B 種の状態が酸処理による脱離能に与える影響を検証した。

有機カチオンとして TPA^+ を、無機カチオンとして Na^+ を添加し、MFI 型ボロシリケートを合成した。同等の B 量のゲル組成にて、 Na^+ を添加することで、ゼオライト骨格内への B 種の取り込み量が増加した。 Na^+ と TPA^+ を添加した MFI 型ボロシリケートは孤立した SiOH 基を有した一方で、 Na^+ を添加せずに TPA^+ のみで合成した MFI 型ボロシリケートにおいて、 SiOH または BOH 基由来のプロトンが、ゼオライト骨格中の格子酸素と水素結合しており、水素結合しているプロトンの距離が、互いに近接していることが確認された。これは、ボロシリケートの形成時にボロンのカウンターカチオンとして、イオン半径の小さい Na^+ が存在することで、MFI 骨格内において空間的に狭い所であっても存在することが可能であるため、縮合反応がより進行したと。また同様の理由で、 Na^+ が存在することで、ゼオライト骨格内への B 種の取り込み量が増加した。

モデル反応として、プロパンの脱水素反応活性を確認したところ、 TPA^+ のみで合成した MFI 型ボロシリケートの方が、高初期活性となった。ボロシリケートの上でのプロパン脱水素反応は、 BOH 基を起点として進行すると考えられており、 OH 基量が多く、かつプロトンが近接している構造は、活性点構造に対して有利であるため、高い初期反応活性を有した。

一方、 TPA^+ のみで合成した MFI 型ボロシリケートの方が、低酸耐性であった。これは SiOH や BOH 基が多く、欠陥構造が多いため、親水性が向上し、酸による脱離が促進した。

第 2 章から第 4 章にかけての検証により、MFI 骨格を有するチタノシリケート及びボロシリケートにおいて、結晶化過程におけるヘテロ原子種のゼオライト骨格内への取り込まれ方やヘテロ原子種のゼオライト骨格からの脱離挙動を中心としたヘテロ原子種の特性が、触媒活性と非常に大きな相関があることを見出した。

以上、本論文にて明らかとなったチタノ及びボロシリケートゼオライトのヘテロ原子種
の特性と触媒活性の相関関係の知見を活かし、より高活性なメタロシリケートゼオライト
の触媒の開発に繋げ、更には他のヘテロ原子種によるメタロシリケートゼオライトを始め
とするゼオライト全般に対して、本論文で得られた知見を展開し、ゼオライト触媒の開発
をより活性化したいと考える。

5.2 発表論文リスト

【博士論文関連の筆頭著者論文】

- 1) **Shunsuke Yamada**, Shuhei Yasuda, Willie Yang, Masamichi Hosaki, Takeshi Matsumoto, Junko N Kondo, Toshiyuki Yokoi, “Impact of raw materials for TS-1 zeolite on its crystallization process, Ti species and catalytic properties”, *Catalysis Today*. In Press (第2章と関連)

【その他筆頭著者論文】

- 2) **Shunsuke Yamada**, Takumi Isogai, Ryugo Tero, Yohko Tanaka-Takiguchi, Toru Ujihara, Makoto Kinoshita, and Kingo Takiguchi, “Septin Interferes with the Temperature-Dependent Domain Formation and Disappearance of Lipid Bilayer Membranes”, *Langmuir* 2016, 32, 48, 12823–12832.

【所属研究室からの材料合成に関する共著論文】

- 3) Yibing Cai, Takeshi Matsumoto, Shuhei Yasuda, **Shunsuke Yamada**, Yin Liu, Yunan Wang, Peipei Xiao, Junko N Kondo, Toshiyuki Yokoi, “Catalytic C–C bond formation over platinum nanoparticle catalyst on three-dimensional porous carbon”, *Catalysis Today*. In Press

【その他共著論文】

- 4) Yoshihiro Kon, Shota Tsurumi, **Shunsuke Yamada**, Toshiyuki Yokoi, Tadahiro Fujitani, “Selective monoallylation of anilines to N-allyl anilines using reusable zirconium dioxide supported tungsten oxide solid catalyst”, *RSC advances*, 2022, **12** (19), 11877-11884.
- 5) Yohko Tanaka-Takiguchi, Toshiki Itoh, Kazuya Tsujita, **Shunsuke Yamada**, Miho Yanagisawa, Kei Fujiwara, Akihisa Yamamoto, Masatoshi Ichikawa, and Kingo Takiguchi, “Physicochemical Analysis from Real-Time Imaging of Liposome Tubulation Reveals the Characteristics of Individual F-BAR Domain Proteins”, *Langmuir* 2013, 29, 1, 328–336.

5.3 学会発表

- 1) 18th Japan-Korea Symposium on Catalysis 2021年11月23日 オンライン 口頭発表
発表タイトル「Effect of crystal growth pathway of TS-1 zeolite on the incorporation of Ti into the framework」
○**Shunsuke Yamada**, Shuhei Yasuda, Willie Yang, Masamichi Hosaki, Takeshi Matsumoto, Junko N. Kondo, Toshiyuki Yokoi
* Young Oral Presentation Award 受賞

- 2) Pacifichem 2021年12月20日 オンライン 口頭発表
発表タイトル「Controlling the location of heteroatoms based on the B-site controlled MFI zeolite」
○**Shunsuke Yamada**, Lu Yao, Shuhei Yasuda, Takeshi Matsumoto, Ryota Osuga, Junko N. Kondo, Toshiyuki Yokoi

- 3) 第129回触媒討論会 2022年3月30日 オンライン ポスター発表
発表タイトル「MFI ボロシリケートの B 原子の位置制御とその評価」
○**山田 駿介**, 陸 遥, 保田 修平, 松本 剛, 大須賀 遼太, 野村 淳子, 横井 俊之

- 4) The 9th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology(TOCAT9) 2022年7月26日
福岡国際会議場 (ポスター発表自体はオンライン) ポスター発表 発表タイトル
「Impact of raw materials for TS-1 zeolite on its crystallization process, state of Ti species and catalytic properties」
○**Shunsuke Yamada**, Shuhei Yasuda, Willie Yang, Masamichi Hosaki, Takeshi Matsumoto, Junko N. Kondo, Toshiyuki Yokoi
* RSC Poster Award - Energy Advances - 受賞

- 5) 第130回触媒討論会 2022年9月21日 富山大学 口頭発表
発表タイトル「MFI型ボロシリケートのカチオン添加効果が及ぼす構造への影響とその触媒特性評価」
○**山田 駿介**, 保田 修平, 梶熊 俊紀, 陸 遥, 松本 剛, 大須賀 遼太, 野村 淳子, 横井 俊之

- 6) 第52回石油・石油化学討論会 2022年10月27日 口頭発表
発表タイトル「調製法の異なるチタノシリケートに対する酸処理の触媒反応への影響」
○**山田 駿介**, 保田 修平, 松本 剛, 野村 淳子, 今 喜裕, 横井 俊之

5.4 受賞

- 1) 18th Japan-Korea Symposium on Catalysis 2021年11月23日 オンライン 口頭発表
Young Oral Presentation Award 受賞
- 2) The 9th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology(TOCAT9) 2022年7月26日
RSC Poster Award - Energy Advances - 受賞

5.5 その他成果

5.5.1 特許

特願 2021-145502 「カルボニル基含有化合物の製造方法」

発明者：横井 俊之、保田 修平、松本 剛、山田 駿介

5.5.2 所属する企業での成果（2020年4月以降）

1) 学会発表

RadTech Asia 2022 2022年8月25日 口頭発表

発表タイトル「Synthesis of UV curable amide-imide resins and its physical properties」

○Shunsuke Yamada, Nozomi Takagi, Masaaki Toda

2) その他所属する会社での筆頭特許数

公開：13 報

未公開：69 報

5.6 謝辞

本博士論文は、東京工業大学物質理工学院応用化学系応用化学コースナノ空間触媒研究ユニット横井研究室で行った研究をまとめたものです。

本博士論文を作成するあたり、多くの方々のご協力を賜りました。ここに厚く御礼申し上げます。

横井俊之准教授には、指導教員として直接ご指導いただきました。まず、博士課程に入学するにあたり社会人である私を受け入れてくださったこと、大変感謝しております。また、博士課程の研究に関して、平日のほとんどは会社に行っていたが故に色々とお面倒をお掛けしたと思いますが、私のやりたい研究テーマをさせていただき、誠に感謝しております。また、学会発表もさせていただいたことも感謝しております。

野村淳子教授には、研究面、特に IR に関して多くのご助言をいただき、ディスカッションのお時間をいただきました。直接の学生ではなかったですが、多くの指導の時間を私に割いていただいたこと、大変勉強になりました。心から感謝申し上げます。色々なお話を拝聴させていただいたことも、私にとっては金言でした。

産業技術総合研究所触媒化学研究センター革新的酸化チームの今喜裕研究チーム長には、博士課程への進学相談、研究のディスカッションや人生の相談など多岐に渡って多くの時間を頂戴しました。感謝してもしきれない御恩を感じています。今後の人生においても引き続き何卒よろしくお願い申し上げます。

現北海道立総合研究機構の松本剛さんは、最も一緒に研究室に泊まった方でした。夜他愛もない話も沢山させていただきました。また、松本さんの働き方は、私より年上とは思えない程、非常にパワフルでした。私も見習って、もっと頑張りたいと思います。そんなパワフルな松本さんでも北海道は寒いと思いますので、ご自愛いただければと思います。

現天府新能源研究院の王勇さんとは、実験装置の使い方や実験に関してディカッションさせていただきました。私の拙い英語にもいつも笑顔で教えてくださる王さんに日々感謝しておりました。

保田修平特任助教は、私の人生観を変えてくださいました。その知識量、考え方、生き様、大変感服しております。研究のディスカッションを始め色々な話題に関して、多くの時間お話をさせていただき、私も色々と考えさせられました。私の研究者としてのレベルの向上は保田さんのおかげです。保田さんにお会いできたことは、この

博士課程における最大の価値でした。心より感謝しております。益々のご活躍を祈念いたします。

現東北大学多元物質科学研究所 プロセスシステム工学研究部門 ハイブリッドナノ粒子研究分野の大須賀遼太助教には、基本的な実験のやり方を教えていただき、また多くのディスカッションの時間をいただきました。大変感謝しております。研究に対する知識量、活力、見習いたいところが多々あり、一研究者として尊敬しております。

博士研究員の Peipei さんは、席が近く、毎日夜遅くまで頑張ってもらってる姿を見し、自分も頑張らないと、と思わせてくれる存在でした。

中村先生には、固体 NMR 測定で大変お世話になりました。お元気でお過ごしされることを祈っております。

秘書の武内さん、廣瀬さんには、色々とサポートしていただき、大変お世話になり、誠にありがとうございました。

博士課程の Willie くん、陸くん、澤田くん、中村くん、Cai さん、修士課程の于くん、忼熊くん、豊田くんとは、研究とは関係ない話をしたり、実験でフォローしてもらったりと色々と絡む機会がありました。年上で絡みづらかったかと思いますが、私を受け入れてくれたこと、感謝申し上げます。

卒業生の保崎くんからは、TS-1 のテーマを引き継ぎ、論文発表から学会発表までできました。結果を恩返しでき、良かったです。これからの活躍を祈っています。

その他、研究室の諸先輩、後輩の皆様にも大変お世話になり、感謝申し上げます。皆様の今後のご活躍をお祈りしております。

最後に、この3年間週の半分程度不在であった私を受け入れてフォローし、励まし、支えてくれた妻の真由美及び長男の暁翔には、心から感謝申し上げます。

また、私が不在の中、家族のフォロー、特に子育てをフォローしてくれた、義母、義姉、父、母にも感謝申し上げます。

また、私を気遣い応援し続けてくれた祖母及び祖父に感謝の意を述べ、ここに謝辞とさせていただきます。

2023年3月 山田 駿介