

# Crystalline $Zr_3SO_9$ Oxides with Superior Acid Catalytic Property to the Conventional Sulfated Zirconia

(Kanagawa Univ.<sup>1</sup>, AIST<sup>2</sup>, Hokkaido Univ.<sup>3</sup>, Hokkaido Univ. Education<sup>4</sup>)  
TAO, Meilin<sup>1</sup> · ISHIKAWA, Satoshi<sup>1</sup> · IKEDA, Takuji<sup>2</sup> · YASUMURA,  
Shunsaku<sup>3</sup> · JING, Yuan<sup>3</sup> · TOYAO, Takashi<sup>3</sup> · SHIMIZU, Ken-ichi<sup>3</sup> ·  
MATSUHASHI, Hiromi<sup>4</sup> · UEDA, Wataru<sup>1</sup>

## 1. 研究背景

硫酸根ジルコニア触媒（以下 ZrS）は超強酸性を示す固体触媒としてさまざまな酸反応に用いられております。その優れた触媒性能を理解するため、触媒活性サイト解明を目的とした多くの基礎研究が行われてきました。しかし現在においても結論は得られておりません。触媒作用の理解を阻む大きな要因の一つとして、触媒の組成・構造の不均質性が挙げられます。

我々は最近、組成・構造が均質な結晶性  $Zr_3SO_9$  複合酸化物 ( $Zr_3SO_9$ ) の合成に成功しました。この物質の合成は 1988 年、加藤らによって報告されていたものの<sup>1)</sup>、詳細な結晶構造は明らかにされておらず、かつ酸触媒としての利用は報告されておりませんでした。今回、我々はこの物質の結晶構造解析および酸触媒機能調査を行いました。

## 2. 研究内容

*Ab-initio* 粉末構造解析により  $Zr_3SO_9$  の結晶構造を解明しました。この結晶は層状物質であり、その断面の Zr-O 配列は正方晶  $ZrO_2$  の(101)面と同様でした。この面上には  $SO_4^{2-}$  が均質に分散します。超強酸性が必要とされる n-ブタンの異性化反応において、

$Zr_3SO_9$  は代表的な酸触媒と比べてはるかに高い触媒活性を示し、その活性は ZrS と比べて触媒重量当たりでは 2.5 倍、触媒表面の S 量当たりでは 7.5 倍でした。この反応に対する  $Zr_3SO_9$  の触媒活性は  $H_2O$  の添加により大きく増大しました。in situ IR 分析を行ったところ、水添加により触媒上の Lewis 酸が Brønsted 酸に変化することが分かりました。DFT 計算と IR 分析を組み合わせることで、 $SO_4^{2-}$  を結合した Zr サイトが Lewis 酸として機能すること、これに水が配位した Zr- $H_2O$  サイトが Brønsted 酸として機能することを明らかにできました (図 1)。 $Zr_3SO_9$  は ZrS と類似した物性を示すことから、ZrS のモデル触媒と言えます。 $Zr_3SO_9$  の触媒活性構造を解明したことで、ZrS の真の触媒活性構造を特定できました。

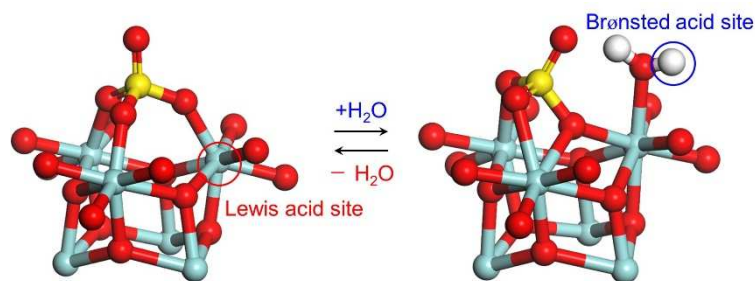


図 1.  $Zr_3SO_9$  の触媒活性構造. 水色, Zr; 黄, S; 赤, O; 白, H.

## 文献

1) C. Li, K. Daimon, U. Murase, E. Kato, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **96**, 980–984 (1988)