

# シリカ被覆 Pd 触媒の開発に関する国際共同研究：回分式シクロヘキサン脱水素反応におけるシンタリング耐性と触媒活性

中川 敬三<sup>1,2,3\*</sup>, 星野尾 知也<sup>3</sup>, 外輪 健一郎<sup>1,2,3</sup>, 杉山 茂<sup>1,2,3</sup>,  
ライラ リキオーク<sup>4</sup>, ヴィンセント デュボワ<sup>4</sup>, ソフィ エルマン<sup>5</sup>

## International Collaborative Research for Development of Silica-coated Pd Catalysts: Sintering Resistance and Catalytic Property for Cyclohexane Dehydrogenation in Batch Reactor

by

Keizo NAKAGAWA<sup>1,2,3\*</sup>, Tomoya HOSHINO<sup>3</sup>, Ken-Ichiro SOTOWA<sup>1,2,3</sup>,  
Shigeru SUGIYAMA<sup>1,2,3</sup>, Laylla RKIOUAK<sup>4</sup>, Vincent DUBOIS<sup>4</sup>, Sophie HERMANS<sup>5</sup>

Here we developed silica-coated Pd catalysts and applied to liquid phase catalytic reaction such as dehydrogenation of cyclohexane. Carbon black (CB)-supported Pd catalysts (Pd/CB) were covered with organosilica layers via the hydrolysis of phenyltriethoxysilane (PhTES). Coverage of Pd nanoparticles with organosilica layers suppressed particle sintering of Pd, as compared to the case of uncovered Pd/CB. The organosilica layers had hydrophobic properties because of the presence of phenyl groups. As a result, the organosilica-coated Pd catalysts prepared using PhTES showed superior catalytic performance for cyclohexane dehydrogenation, even after reduction at 623K under H<sub>2</sub> atmosphere.

Key words: Carbon-supported Pd catalyst, Silica coating, Sintering resistance, Cyclohexane dehydrogenation

1 徳島大学大学院ソシオテクノサイエンス研究部  
先進物質材料部門  
Department of Advanced Materials, Institute of  
Technology and Science,  
The University of Tokushima

2 徳島大学大学院ソシオテクノサイエンス研究部  
フロンティア研究センター地圏環境エネルギー研究部門  
Department of Geosphere Environment and Energy,  
Center for Frontier Research of Engineering,  
The University of Tokushima

3 徳島大学大学院先端技術科学教育部  
Graduate School of Advanced Technology and Science,  
The University of Tokushima

4 ムーリス研究機構物理化学触媒研究科  
Department of Physical Chemistry and Catalysis,  
Meurice Institute

5 ルーヴァン・カトリック大学IMCN研究科  
IMCN Institute,  
Catholic University of Louvain

\*連絡先：〒770-8506 徳島市南常三島町2-1  
徳島大学大学院ソシオテクノサイエンス研究部

## 1. まえがき

金属粒子は担体上に高分散に担持することによってナノスケールオーダーでサイズ制御することが可能であり、これらは触媒として化学品製造のみならず環境負荷物質の低減、クリーンエネルギー創出に利用され、豊かで安全な生活社会を支える機能性材料として重要な役割を果たしている。このような担体上に高分散に担持された金属粒子の安定性が、触媒の活性や寿命に大きな影響を与える。例えば、触媒を高温や還元雰囲気下で長時間使用した場合には、担体上で金属粒子同士が著しく焼結（シタリング）し、その結果金属粒子の比表面積の減少が起こるため、活性点数の減少または活性点構造の質的な変化が起こり、触媒活性や選択性の大きな低下につながる<sup>(1)</sup>。また、固体高分子型燃料電池の電極触媒では酸性や高電位など過酷な条件に晒されるため、利用される Pt や Pd などの貴金属粒子の溶出や脱落による活性低下が問題となる<sup>(2)</sup>。このような触媒劣化は工業用触媒において大きな問題であり、高い耐久性を持つ触媒の開発が必要不可欠である。

触媒の耐久性を向上させる方法として、触媒表面を別の安定な物質で被覆する研究が進められている。特に金属粒子表面を化学処理や構造制御し易いシリカ層で被覆することは、金属粒子の劣化に対する耐久性の向上のみならず、新たな機能性の付与が可能となる<sup>(3-17)</sup>。担体上に担持された金属ナノ粒子が、例えばテトラエトキシシランのようなシリコンアルコキシドの加水分解、重縮合反応により形成した厚さ数〜数十 nm のシリカ層で覆われており、そのため高温下において高いシタリング耐性があることが実証されている。その他、シリカ被覆金属触媒を固体高分子型燃料電池の電極触媒として応用した場合に貴金属粒子の溶出を防ぎ高い触媒活性が発揮することが報告されている<sup>(9)</sup>。筆者らはこれまで、有機シランをシリカの原料に利用し、多孔性シリカ層で被覆された Pt 触媒の調製を行っており、加熱処理による官能基の熱分解によりシリカ層が多孔化するため、反応物質の高い拡散性が得られ優れた触媒活性が得られることが明らかとなった<sup>(14-17)</sup>。このように金属粒子をシリカ層で被覆することは触媒の耐久性を高める効果的な方法であり、またシリカ層への官能基の導入は触媒性能を高めることに繋がる。

本研究では、フェニルトリエトキシシラン(PhTES)をシリカ源に用い、有機シリカ層で被覆されたカーボンブラック(CB)担持 Pd 触媒(Pd/CB)の調製を行った。さらにこれらの触媒を、水素貯蔵・供給システムにおける新たな水素キャリアとして期待される有機ハイドライドの脱水

素触媒<sup>(17-19)</sup>に応用した。Pd は Pt に比べ比較的豊富で安価であり優れた触媒活性を有する<sup>(20-22)</sup>が、Pd のシタリングが起こりやすく容易に劣化してしまうという問題がある。そのため Pd を有機シリカ層により被覆し、Pd のシタリングを抑制することを実証する。

## 2. 実験方法

Pd 粒子の担体として CB (Vulcan XC-72)を用いた。まず CB を  $H_2[PdCl_4]$  水溶液中に分散させ、トリエチルアミンを加えて pH を 10 に調節し、CB 上に Pd 前駆体を析出させた。その溶液を一旦ろ過した後、再度トリエチルアミン水溶液中(pH10)へ分散させ、これを 3-アミノプロピルトリエトキシシラン、次いで種々の有機シラン (テトラエトキシシラン(TEOS)、フェニルトリエトキシシラン(PhTES)) を用いて、333 K、1.5 h の連続した加水分解、重縮合反応により有機シリカ層を形成させた。得られた試料を水素雰囲気下、473 K もしくは 623 K で、3 h 加熱還元処理を行い目的の触媒を得た。以下、得られた触媒を TEOS-Pd/CB 及び PhTES-Pd/CB と表記する。水素雰囲気下における処理温度は触媒名の後に括弧内に記載した。例えば PhTES-Pd/CB を 623K で加熱還元処理した場合は PhTES-Pd/CB(623K)と示す。比較用試料として Pd/CB を含浸法で調製した。その後、これらの触媒を水素雰囲気下で所定の温度で追加の加熱処理を行うことで触媒劣化試験を行った。

有機シリカ層で被覆された CB 担持 Pd 触媒の Pd、 $SiO_2$  及び炭素の担持量は蛍光 X 線(XRF)と元素分析により評価した。透過型電子顕微鏡像は JEM-2100F (JEOL Ltd.)を用いて測定した。試料の比表面積は窒素吸着測定装置 (BELSORP-18SP, Bell Japan Inc.)を用いて測定した。

触媒活性試験は回分式反応器を用いて、外部加熱温度 523 K、冷却温度 278 K の沸騰還流条件下において 150 min 反応させた。基質にはシクロヘキサンを用い、基質量 0.35 ml、触媒量 0.1 g の条件で反応を行った。シクロヘキサンより生成した水素をガスビュレットにて採集した。

## 3. 結果と考察

Table 1 に Pd/CB と様々な有機シランを用いて調製したシリカ被覆 Pd 触媒の Pd、 $SiO_2$  及び炭素の担持量を示す。Pd 担持量は全ての試料において約 2 wt % であった。Figure 1 に異なる温度で加熱処理を行った Pd/CB の TEM 像及び粒子径分布を示す。平均粒子径及び標準偏差の値も合わせて記載する。直径が 10 nm 程度の大きな粒子が観察され、Pd 粒子径は 1~12nm の範囲で観察され、粒

子径分布もブロードであった。また平均粒子径は 623K の加熱処理によって 3.7nm から 5.2nm へと増大した。これは加熱処理によって激しくシンタリングが起きていることを示している。

Table 1 Si, Pd and carbon content in Pd/CB, TEOS-Pd/CB and PhTES-Pd/CB upon reduction and thermal treatment under different conditions.

Catalyst	Temp. <sup>a</sup> (K)	Content (wt%)		
		SiO <sub>2</sub>	Pd	C
Pd/CB	473	-	1.8	98.2
	623	-	1.9	98.1
TEOS-Pd/CB	473	5.6	1.8	91.7
	623	4.9	1.8	92.0
PhTES-Pd/CB	473	5.6	1.9	90.8
	623	5.0	1.7	92.1

<sup>a</sup>Temperature of the reduction or thermal treatment with hydrogen.

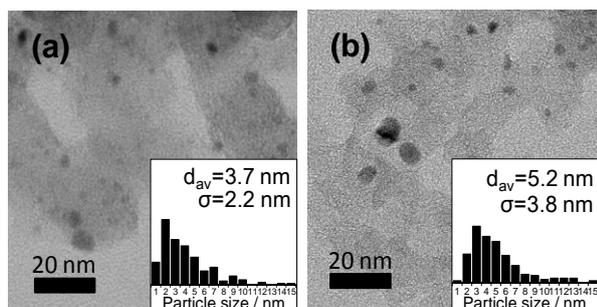


Fig.1 TEM images and Pd particle size distributions of the Pd/CB with reduction at different temperatures: (a) 473 K, (b) 623 K

Figure 2 に異なる温度で加熱処理を行った TEOS-Pd/CB 及び PhTES-Pd/CB の TEM 像及び粒子径分布を示す。ほとんどの Pd 粒子は 1~6nm 程度と小さく保たれており、平均粒子径はいずれも 2~3nm となり、Pd/CB の場合に比べると明らかに小さいことがわかる。さらに細孔径分布も Pd/CB よりもシャープであることがわかる。これらの結果は TEOS-Pd/CB 及び PhTES-Pd/CB において Pd のシンタリング耐性を有していることを示唆している。623K で加熱処理した各触媒の BET 比表面積を測定したところ、Pd/CB が 203.0 m<sup>2</sup>/g であったのに対し、TEOS-Pd/CB 及び PhTES-Pd/CB ではそれぞれ 183.1 及び 183.2 m<sup>2</sup>/g とやや減少していることがわかった。これは CB や Pd 粒子表面がシリカもしくは有機シリカによって覆われたためだと考えられる。

Table 2 に CO 化学吸着測定により見積もった各触媒の Pd 粒子径を示す。加熱処理を行った場合、Pd 粒子径は両温度とも Pd/CB に比べて TEOS-Pd/CB 及び

PhTES-Pd/CB の方が小さく保たれており、高分散な Pd 粒子が形成されていることがわかった。CO 化学吸着で見積もった Pd 粒子径は TEM 観察の結果よりもやや大きい値となったが、いずれも Pd/CB に比べて TEOS-Pd/CB 及び PhTES-Pd/CB の方が小さく保たれており、これからの結果から Pd 粒子がシリカまたは有機シリカによって覆われたため高いシンタリング耐性が得られたと考えられる。

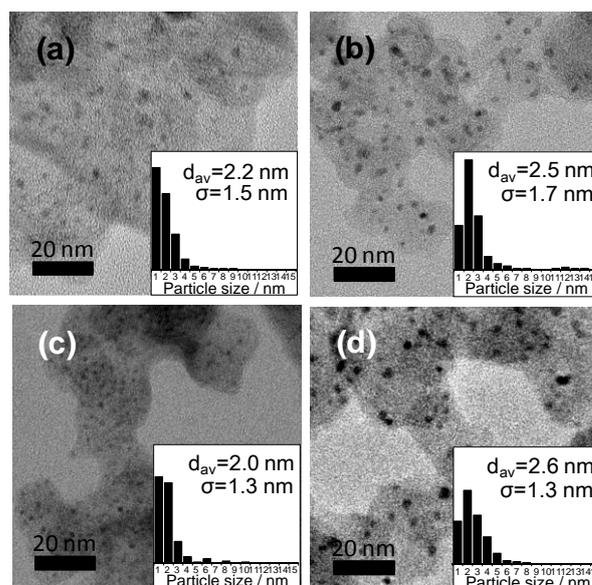


Fig.2 TEM images and Pd particle size distributions of the Pd catalysts with reduction at different temperatures: (a) TEOS-Pd/CB (473 K), (b) TEOS-Pd/CB (623 K), (c) PhTES-Pd/CB(473 K), (d) PhTES-Pd/CB(623 K)

Table 2 Pd particle size estimated by CO chemisorption.

Catalyst	Temp. <sup>a</sup> (K)	Particle size of Pd <sup>a</sup> (nm)
Pd/CB	473	3.9
	623	8.4
TEOS-Pd/CB	473	2.0
	623	3.4
PhTES-Pd/CB	473	2.2
	623	4.0

<sup>a</sup>Temperature of the reduction or thermal treatment with hydrogen.

PhTES-Pd/CB において、シリカ層中に官能基が存在しているかどうか確認するため、TG と FT-IR 測定を行った。Fig.3 に CB, TEOS-Pd/CB 及び PhTES-Pd/CB の TG 測定結果を示す。PhTES-Pd/CB において 650K あたりで重量減少が見られ、全重量の 8wt% が減少した。Fig.4 に PhTES-Pd/CB の FT-IR スペクトル結果を示す。乾燥後及

び 623K で還元処理後においてもフェニル基に由来する Si-C 結合が  $700$  and  $740\text{ cm}^{-1}$  に観察され、これらは過去の文献の値と一致するものであった<sup>(23)</sup>。つまり、これらの結果から、確かにフェニル基シリカ層中に存在していることを示している。

得られた触媒の表面特性を調べるため、水へ分散させた所、Fig.5 に示されるように TEOS-Pd/CB は水に分散したが、PhTES-Pd/CB は水面上に浮遊するような挙動が見られた。これは PhTES-Pd/CB ではシリカ層中にフェニル基が存在し疎水性を示したためだと考えられる。フェニル基のような加水分解されない官能基が無機シリカネットワーク中に導入されると疎水性を示すことが報告されている<sup>(24,25)</sup>。このように、シリカ層へのフェニル基の導入はシリカ被覆 Pd 触媒のシリカ表面を疎水性にすることが可能であることがわかった。

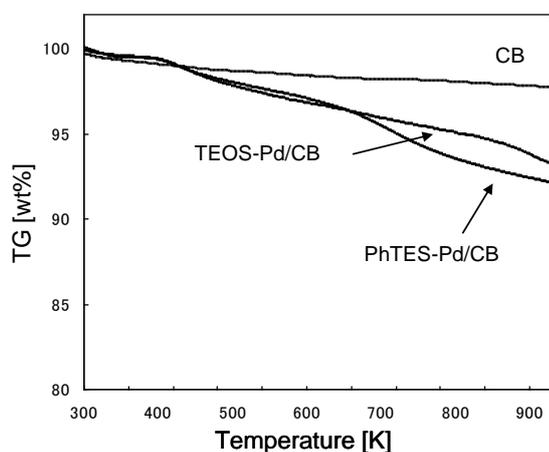


Fig.3 TG curves for CB, TEOS-Pd/CB and PhTES-Pd/CB.

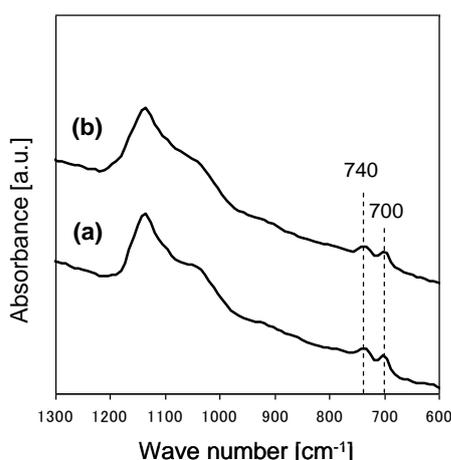


Fig.4 FT-IR spectra of PhTES-Pd/CB: (a) after drying, (b) after reduction at 623 K.

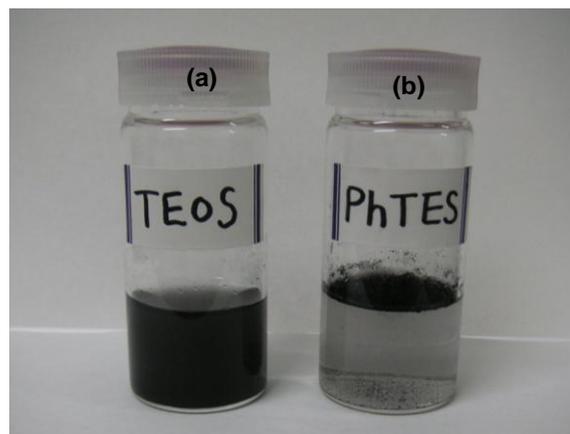


Fig.5 Dispersion of Pd catalysts in water: (a) TEOS-Pd/CB, (b) PhTES-Pd/CB.

シリカ層で被覆された Pd/CB 触媒は、CB 上に Pd 前駆体が吸着した状態で、APTES 及び TEOS または PhTES の連続的な加水分解や重縮合反応により調製される。過去の検討において、APTES は、APTES のアミノ基と CB のグラフェン構造間の相互作用を通じて CB 担体上に吸着し、その結果 1nm 程度の均一なシリカ層で触媒を被覆すると報告している<sup>(9),(11)</sup>。APTES によるシリカ層で被覆された Pd/CB 触媒の存在下において、それに続く有機シランの加水分解や重縮合反応によりシリカが不均一核形成し、数 nm のシリカまたは有機シリカ層による被覆が起これると考えられる。

Pd/CB への有機シリカ層の被覆が触媒活性にどのような効果を示すか評価するため、シクロヘキサン脱水素反応を行った。CO 化学吸着により見積もった Pd 原子数あたりの水素生成速度を評価したところ、Pd/CB の場合  $6.9 \times 10^2\text{ h}^{-1}$  であったのに対し、TEOS-Pd/CB 及び PhTES-Pd/CB はそれぞれ  $5.1 \times 10^2\text{ h}^{-1}$  及び  $5.7 \times 10^2\text{ h}^{-1}$  であり、シリカ被覆 Pd 触媒は Pd/CB よりも低い値となった。Pd を覆う有機シリカ層が反応物質であるシクロヘキサンの拡散の障壁になっている可能性が考えられる。しかし、ここでまず注目すべきは、PhTES-Pd/CB の反応速度は TEOS-Pd/CB よりも高い値を示していることである。一方、次にシリカ被覆 Pd 触媒のシンタリング耐性の効果を見積もるため、反応に使用した触媒中の全 Pd 原子数あたりの反応速度を評価した。その結果を Fig.6 に示す。いずれの Pd 触媒においても加熱温度の増加に伴い、水素生成速度は減少していることがわかるが、TEOS-Pd/CB 及び PhTES-Pd/CB は Pd/CB を上回る生成速度を示していることがわかった。特に PhTES-Pd/CB は最も早い水素生成速度を示した。

これらの結果は Pd 粒子の熱耐久性や Pd 粒子を覆う有機シリカ層の表面特性が関連すると考えられる。全 Pd

原子数あたりの水素生成速度が 623 K での加熱還元処理において大きく減少する結果となったが、これは Pd のシンタリングが起り、有効に Pd が利用されていないことを意味している。一方、シリカ被覆 Pd 触媒では TEM 観察 (Fig.1 及び 2) や CO 化学吸着測定 (Table 2) の結果より高いシンタリング耐性が得られることが達成されている。そのため、シリカ被覆 Pd 触媒では水素雰囲気下 623 K での加熱還元処理においても高分散な Pd 粒子が得られた。さらには、PhTES-Pd/CB は有機シリカ層中のフェニル基の存在により疎水性 (Fig.5) を示しており、その結果シクロヘキサンとフェニル基間の疎水性相互作用が得られたことによりシクロヘキサンの吸着を促進し、高いシクロヘキサン脱水素反応からの水素生成速度が得られたと考えられる。

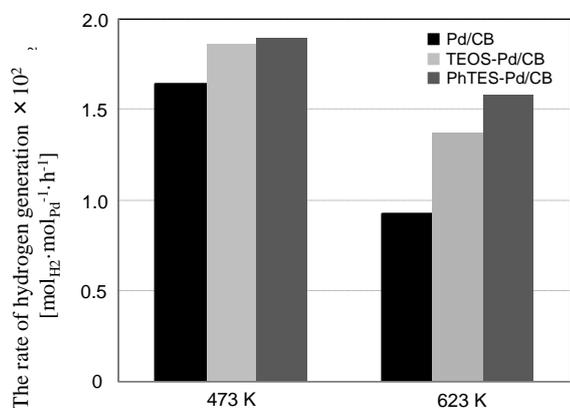


Fig.6 The rate of hydrogen generation over Pd catalysts after reduction at different temperature.

### 3. おわりに

本研究では、有機シリカで被覆された炭素担持 Pd 触媒を調製した。得られた Pd 触媒は 623 K の加熱処理に対して高いシンタリング耐性を示し、また表面が疎水性となったためシクロヘキサン脱水素反応において優れた触媒活性を示すことが明らかとなった。

### 謝辞

本研究は平成 23 年度大学院ソシオテクノサイエンス研究部研究プロジェクトにより行われた。また透過型電子顕微鏡観察には、大学院ソシオテクノサイエンス研究部総合技術センター 植木 智之 氏にご協力頂いた。ここに記して、感謝の意を表します。

このプロジェクトの一部は、科学研究費補助金若手研究 (B) 「優れた活性および耐久性を示す高機能性シリカ被覆脱水素触媒の開発」 (No. 22760599) の資金援助を頂いて遂行されました。

### 参考文献

1. J. Lif, I. Odenbrand, M. Skoglundh, "Sintering of alumina-supported nickel particles under amination conditions: Support effects", *Appl. Catal. A Gen.* **317**, 62-69 (2007)
2. K. Yasuda, A. Taniguchi, T. Akita, T. Ioroi, Z. Siroma, "Platinum dissolution and deposition in the polymer electrolyte membrane of a PEM fuel cell as studied by potential cycling", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 746-752 (2006)
3. M. Kishida, T. Tago, T. Hatsuta, K. Wakabayashi, "Preparation of silica-coated rhodium nanoparticles using water-in-oil microemulsion", *Chem. Lett.*, **29**, 1108-1109 (2000)
4. Masanori Ikeda, Teruoki Tago, Masahiro Kishida and Katsuhiko Wakabayashi, "Thermal stability of an SiO<sub>2</sub>-coated Rh catalyst and catalytic activity in NO reduction by CO", *Chem. Commun.*, 2512-2513 (2001)
5. T. Tago, T. Hatsuta, K. Miyajima, M. Kishida, S. Tashiro, K. Wakabayashi, "Novel synthesis of silica-coated ferrite nanoparticles prepared using water-in-oil microemulsion", *J. Am. Ceram. Soc.*, **85**, 2188-2194 (2002)
6. S. Takenaka, H. Umebayashi, E. Tanabe, H. Matsune, M. Kishida, "Specific performance of silica-coated Ni catalysts for the partial oxidation of methane to synthesis gas", *J. Catal.* **245**, 392-400 (2007)
7. K. Nakagawa, S. Takenaka, S. Imagawa, H. Matsune, M. Kishida, "Effects of coverage of silica-supported Ni catalysts with silica upon formation of carbon nanofibers with uniform diameter by ethylene decomposition", *Chem. Lett.* **36**, 252-253 (2007)
8. S. Takenaka, Y. Orita, E. Tanabe, H. Matsune, M. Kishida, "Structures of silica-supported Co catalysts prepared using microemulsion and their catalytic performance for the formation of carbon nanotubes through the decomposition of methane and ethylene", *J. Phys. Chem. C* **111**, 7748-7756 (2007).
9. S. Takenaka, H. Matsumori, K. Nakagawa, H. Matsune, E. Tanabe, M. Kishida, "Improvement in the durability of Pt electrocatalysts by coverage with silica layers", *J. Phys. Chem. C* **111**, 15133-15136 (2007)
10. S. Takenaka, T. Arike, K. Nakagawa, H. Matsune, E. Tanabe, M. Kishida, "Synthesis of carbon nanotube-supported Pt nanoparticles covered with silica layers", *Carbon.* **46**, 365-368 (2008)

11. S. Takenaka, T. Arike, H. Matsune, E. Tanabe, M. Kishida, "Preparation of carbon nanotube-supported metal nanoparticles coated with silica layers", *J. Catal.* **257**, 345-355 (2008)
12. T. Iguchi, S. Takenaka, K. Nakagawa, Y. Orita, H. Matsune, M. Kishida, "Production of carbon nanotube by ethylene decomposition over silica-coated metal catalysts", *Top. Catal.* **52**, 563-570 (2009)
13. K. Nakagawa, S. Takenaka, H. Matsune, M. Kishida, "Preparation of Silica-coated Pt-Ni Alloy Nanoparticles Using Microemulsion and Formation of Carbon Nanofibers by Ethylene Decomposition", *Stud. Surf. Sci. Catal.* **175**, 793-796 (2010).
14. K. Nakagawa, Y. Tanimoto, K-I. Sotowa, S. Sugiyama, S. Takenaka, M. Kishida, "Effects of Organosilica-derived Microporous Coverage of Carbon-supported Pt Catalysts on Dehydrogenation of Cyclohexane", *Chem. Lett.* **38** 480-481(2009).
15. K. Nakagawa, Y. Tanimoto, T. Okayama, K-I. Sotowa, S. Sugiyama, T. Moriga, "Catalytic Property of Carbon-Supported Pt Catalysts Covered with Organosilica Layers on Dehydrogenation of Organic Hydride", *Stud. Surf. Sci. Catal.* **175**, 201-208 (2010).
16. K. Nakagawa, Y. Tanimoto, T. Okayama, K-I. Sotowa, S. Sugiyama, S. Takenaka, M. Kishida, "Sintering Resistance and Catalytic Activity of Platinum Nanoparticles Covered with a Microporous Silica Layer using Methyltriethoxysilane", *Catal. Lett.* **136**, 71-76 (2010).
17. K. Nakagawa, T. Okayama, Y. Tanimoto, K-I. Sotowa, S. Sugiyama, T. Moriga, S. Takenaka, M. Kishida, "Preparation of Carbon-Supported Pt Catalysts Covered with Microporous Silica Layers Using Organosilanes: Sintering Resistance and Superior Catalytic Performance for Cyclohexane Dehydrogenation", *Appl. Catal. A. Gen.* **419 - 420**, 13-21 (2012)
18. C. Shinohara, S. Kawakami, T. Moriga, H. Hayashi, S. Hodoshima, Y. Saito, S. Sugiyama, "Local structure around platinum in Pt/C catalysts employed for liquid-phase dehydrogenation of decalin in the liquid-film state under reactive distillation conditions", *Appl. Catal. A. Gen.* **266**, 251-255 (2004)
19. W. Ninomiya, Y. Tanabe, Y. Uehara, K-I. Sotowa, S. Sugiyama, "Dehydrogenation of tetralin on Pd/C and Te-Pd/C catalysts in the liquid-film state under distillation conditions", *Catal. Lett.* **110** 191-194 (2006)
20. S. Hermans, C. Diverchy, O. Demoulin, V. Dubois, E.M. Gaigneaux, M. Devillers, "Nanostructured Pd/C catalysts prepared by grafting of model carboxylate complexes onto functionalized carbon", *J. Catal.* **243**, 239-251 (2006)
21. S. Sugiyama, Y. Hirata, K. Nakagawa, K-I. Sotowa, K. Maehara, Y. Himeno, W. Ninomiya, "Application of the Unique Redox Properties of Magnesium ortho-Vanadate Incorporated with Palladium in the Unsteady-state Operation of the Oxidative Dehydrogenation of Propane", *J. Catal.* **260**, 157-163 (2008)
22. S. Sugiyama, N. Sugimoto, A. Ozaki, Y. Furukawa, K. Nakagawa, K-I. Sotowa, "Application of a Microreactor in the Oxidative Dehydrogenation of Propane to Propylene on Calcium Hydroxyapatite and Magnesium ortho-Vanadate Doped and Undoped with Palladium", *J. Chem. Eng. Japan*, **43**, 575-580 (2010)
23. R. Al-Oweini, H. El-Rassy, "Synthesis and characterization by FTIR spectroscopy of silica aerogels prepared using several  $\text{Si}(\text{OR})_4$  and  $\text{R}'\text{Si}(\text{OR}')_3$  precursors", *J. Mol. Struct.* **919**, 140-145 (2009)
24. B. L. Newalkar, S. Komarneni, "Synthesis and characterization of microporous silica prepared with sodium silicate and organosilane compounds", *J. Sol-Gel Sci. Tech.* **18**, 191-198 (2000)
25. Z. Wu, H. Xiang, T. Kim, M-S. Chun, K. Lee, "Surface properties of submicrometer silica spheres modified with aminopropyltriethoxysilane and phenyltriethoxysilane", *J. Colloid Interface Sci.* **304**, 119-124 (2006)