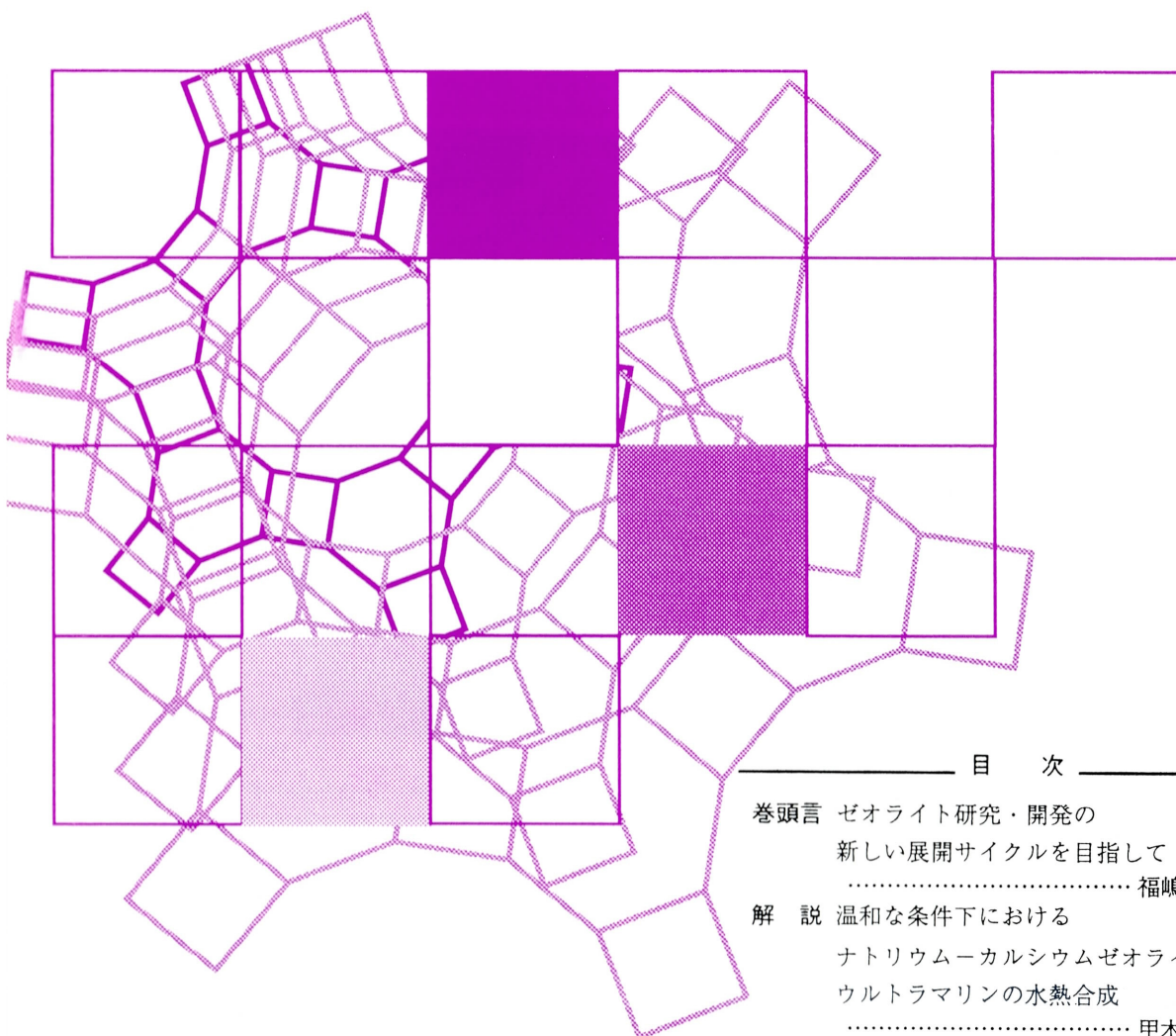


Vol.19
No.1
2002

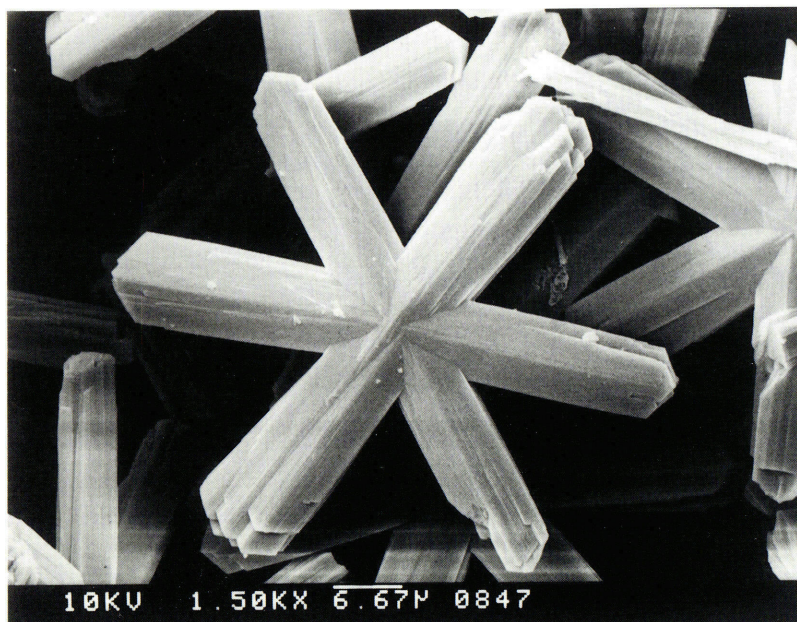
ゼオライト

ZEOLITE NEWS LETTERS



目 次

巻頭言	ゼオライト研究・開発の 新しい展開サイクルを目指して 福嶋喜章 ...	1
解 説	温和な条件下における ナトリウム-カルシウムゼオライトおよび ウルトラマリンの水熱合成 甲木和子 ...	2
解 説	自動車触媒システムへのゼオライト利用 加藤克昭, 永田 誠, 小林武史 ...	11
解 説	金属錯体を用いたマイクロポラス材料の 設計およびその天然ガス吸着材の応用 関 建司 ...	22
平成13・14年度理事会および総会	29

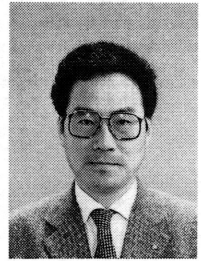


特異な形態を有するMTW型高シリカゼオライトZSM-12」
(提供：岐阜大学 工学部 応用精密化学科 窪田好浩, 杉 義弘)

(説明はp.39)

前号 Vol.18, No.4 の表紙裏の写真が違っておりました。
関係各位にお詫び申し上げます。ここに再度掲載させていただきます。
ゼオライト編集委員会

《 巻頭言 》

ゼオライト研究・開発の
新しい展開サイクルを目指して株式会社 豊田中央研究所
福島喜章 (ゼオライト学会 副会長)

三代目古今亭志ん朝が昨年10月に亡くなった。もう少し高座を観て聴いておけばよかったと後悔している。ある嘶のまくらで彼は以下のような趣旨の意見を披露していた。「嘶家には今後名人は出ないだろうが、職人の世界には出続けるであろう。後者の造ったモノに欠陥があると、それを購入した消費者は大きな被害を受ける。それに対してTV時代となった現代では前者は少々まずい芸をしていても、お客に大きな被害感情を与えなくなってしまった。」

多くの学問も人間の欲と結びついた時を起点として大きく発展した。ゼオライトが学問として発展する起点となった“分子篩作用”の発見から本年は70年目、人工ゼオライトの工業的生産のきっかけとなったA型ゼオライトの合成の成功から50年目、メソポーラスシリカが世の中に公表されて10年目の記念の年が本年2002年、ということなる。この間、新種ゼオライトの合成とそれを使った新プロセスとが約10年周期でうまく絡み合って発展してきた。メソポーラス物質の面白くかつ重要な使い方が明らかにされ、合成の分野でも新たなブレイクスルーを可能にする発見がそろそろ出てくる時期にさしかかっている。楽しみな記念の年の幕開けと言える。

この10年という周期は重要な意味を含んでいると最近思うようになった。よく「10年先の研究」と言う。そうすると、私のように入社23年目の技術者は二つ以上の実用化技術にかかわっていないといけないことになる。そう考えると恥ずかしくなる。私が比較的基礎的な研究から関わった数少ない成功例

を整理してみると、開発や研究開始のきっかけとなった発見から、実用化までの期間は確かに約10年であった。10年以内の仕事は悠長な基礎研究から始めている余裕はない。10年以上になると評価される者も評価する者も、実用化の時点で現役でいる確率が低くなる。20年以上経ってしまうと、せっかくの優れた研究成果の特許の効力が消滅してしまう。

研究開発のフェーズは基礎(探索)研究から始まって、先行開発、開発、生産技術開発、そして営業開発と移行しなければならない。これらは必ずしも直列に進むわけではないが、10年周期を実現するには、約3年で次のフェーズに移らなければならないことになる。基礎研究であるという理由は同一テーマを同一フェーズで悠長に行って良いという理由にはならない。ゼオライト関連研究・開発の場合、これまではこれらのフェーズがうまく干渉しあって発展して来ているようにみえる。それは志ん朝が指摘しているように、我々の損得と深く結びついてきたためであろう。今後もこのような良い循環が継続し得るかどうか、の兆候がここ数年の間に現われなければいけない時期にさしかかっている。楽しみであると同時に不安でもある。

本年は我が国における学問の神様である菅原道真の没後千百年の年でもある。学問を極めて不遇の中で死んで千年後に神社に祭られ、歌舞伎や文楽の主役になるよりも、私は生きている内に認められ、来年度の給与査定に良い成績を獲得したい。ゼオライトの研究・開発サイクルの順調な回転を期待する。

《 解 説 》

温和な条件下におけるナトリウム－カルシウムゼオライト
およびウルトラマリンの水熱合成

甲木和子

東邦大学理学部化学科

ゼオライトの結晶化や生成するゼオライトの種類には、種々の合成条件が影響をおよぼす。それゆえ、同じ結晶形を持つゼオライトでも、その反応条件を適切に選ぶことにより、一般的に行われている合成条件より温和な条件下での結晶化も可能であると考えられる。また、反応温度 100℃ 以下の温和な条件下では、反応が比較のおだやかに起るため、反応過程を解明できる可能性があることや、オートクレーブなどの反応容器を必要としないため、実験が簡便にまた安価に行える等の利点がある。そこで、これまでの合成条件よりかなりおだやかな、反応温度 80℃ でのナトリウム－カルシウムゼオライトの合成について筆者等の検討を中心に解説する。また、ラピス・ラズリの人工鉱物であるウルトラマリンは、ゼオライトの一種であるソーダライト構造を持ち、その一般的な合成法は、800～950℃ での乾式法である。しかしながら、ソーダライトは温和な条件下での水熱合成が可能である。そこで、100℃ 前後でのウルトラマリンの水熱合成についても合わせて解説する。

1. はじめに

ゼオライトの合成は 100～200℃ で行われるのが一般的である。しかしながら、この反応条件下ではオートクレーブなどの特別な反応容器を必要とするため、手軽に多量の反応系での検討は困難である。それに比べると 80℃ 以下の温度での合成はポリプロピレン瓶などを用いて簡便で安価に行える利点がある。それと同時に反応が比較のおだやかに起るため、その反応過程が解明できる可能性があると思われる。一方、100℃ 以下の温和な条件下での合成は、当然合成できるゼオライト鉱物の種類は限られてくる。しかしながら、ゼオライトの結晶化および生成する種類におよぼす影響は、さまざまな物があることもまた良く知られている。それゆえ、同じ結晶形を持つゼオライトでも、反応条件を適切に選択することにより、一般的に行われている反応条件よりおだやかな条件下での合成も可能であると考えられる。

ここでは、80℃ でのナトリウム－カルシウムゼオ

ライトおよび 100℃ 前後でのウルトラマリンの水熱合成について述べる。

2. ナトリウム－カルシウムゼオライトの合成

ナトリウムやカリウムを含むアルミノシリケートゲルは比較的結晶化しやすいものが多いが、それに比べるとカルシウムやリチウムを含む反応系は結晶化しにくくなる。例えば前者の系では、100℃ またはそれ以下でも結晶化するが、後者の系では結晶化には少なくとも 150℃ 以上の反応温度が必要であると Barrer 博士と彼の共同研究者達¹⁻³⁾によって報告されている。しかしながら、ゼオライトの結晶化には、ケイ素源やアルミニウム源等の出発原料が大きな影響を与えることは広く知られている。それと同時に、塩や水やその両方の存在が結晶化を促進することもまた明らかにされている⁴⁾。そこで、出発原料に塩を中心に選び、適切な反応系を調製することにより、温和な条件下 (80℃) においてもナトリウム－カルシウムゼオライトの合成が可能ではないかと考えられる。

そこで、出発原料として、ケイ素源にオルトケイ酸ナトリウム水溶液 (1 mol dm⁻³)、アルミニウム

源に水酸化アルミニウム微粉末を用い、カルシウム源に1 mol dm⁻³の水溶液とした① 硝酸カルシウム、② 塩化カルシウム、③ ヨウ化カルシウム、④ 硝酸カルシウム、⑤ 酢酸カルシウム、⑥ プロピオン酸カルシウムの6種の反応系を用いた。合成方法は攪拌下ケイ素源にアルミニウム源、カルシウム源を徐々に順次加え、2nNa₂O · 2CaO · Al₂O₃ · nSiO₂ · xH₂O (1 ≤ n ≤ 20, x = 83 ~ 610) の組成の懸濁液を調製した。得られた懸濁液を十分かき混ぜた後ポリ瓶に移し、熟成のため室温で一晩静置後、80 °Cに調

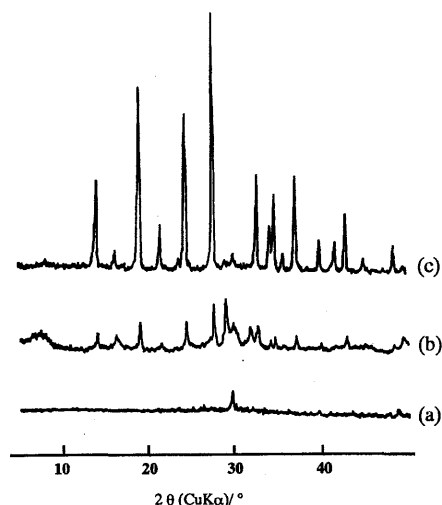


図1 ゲル1 (a), ゲル2 (b) および塊状物 (c) の粉末X線回折図

整した電気恒温器に入れ、7~35日間静置反応させた。生成物は全てゲル状物中に塊状物を含むため、熱湯を用いてデカンテーションにより分離した。全ての生成物について、XRD分析を行った。いずれの反応系に於いても3種類の生成物が得られた。すなわち、n=1~3ではゲル状物(ゲル1)のみ、n≥4ではゲル状物(ゲル2)と塊状物が得られた。反応系①の3種の生成物のXRDの結果を図1に示す。図1より、ゲル状物はいずれも結晶度が低く、塊状物のみが良い結晶状態を示すことが明らかとなった。反応系②~⑥のいずれのXRDも同様の結果を示すため、塊状物についてのみ詳細な検討を行った。図1より反応系①で得られた塊状物は、水和カンクリナイト(CAN)であり、n=4~20、合成時間7~35日の広い領域でCANのみが生成した⁵⁾。それに比べ、反応系②~⑥では短い反応期間でフォージャサイト形ゼオライト(FAU)が生成し反応時間が長くなるに従って図2に示すように、各反応系により異なるゼオライトへと変化生成していく。その変化生成過程は、反応系①に比べてかなり複雑であったが、6種の反応系を用いて水和カンクリナイト、フォージャサイト、水和ソーダライト、アウイン、ジスモンディンの5種のナトリウム-カルシウムゼオライトが得られた。

反応系②~⑥では全て短い反応時間でFAUが生成し、反応時間が長くなるに従って異なる結晶形へと

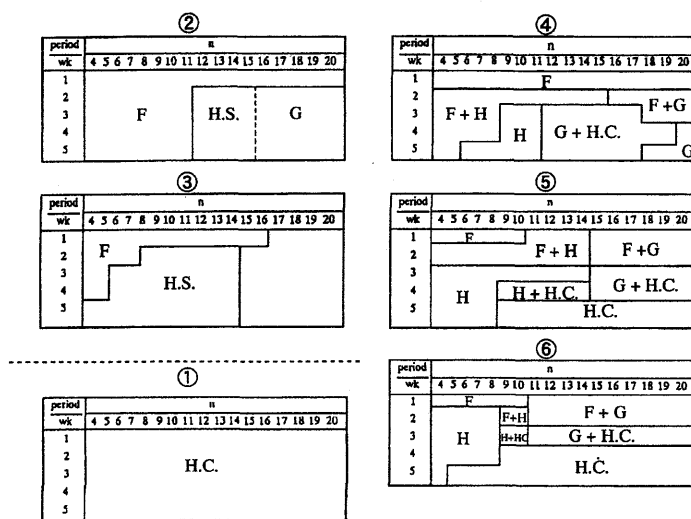


図2 反応系②~⑥で得られた塊状物の生成物領域。

F: フォージャサイト型, H.S.: 水和ソーダライト, G: ジスモンディン, H: アウイン, H.C.: 水和カンクリナイト

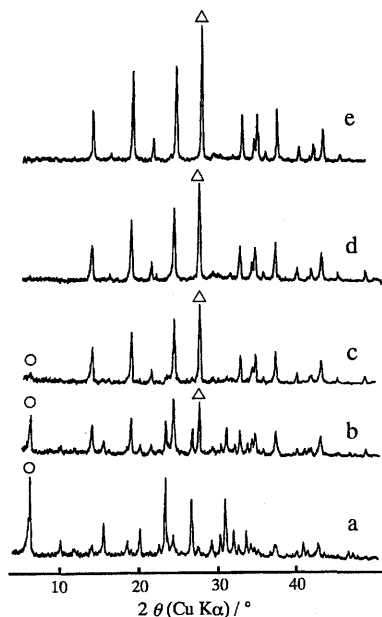


図3 短時間合成で得られた塊状物の粉末X線回折図。

(a) 1日, (b) 2日, (c) 3日, (d) 4日, (e) 5日, (○) FAUの主ピーク, (△) CANの主ピーク

変化するのに比べ、反応系①ではCANのみが生成し、いずれも良い結晶度を示した。この違いの原因を知るために、反応時間を1日から5日と短くして検討した。得られた塊状物のXRDの結果を図3に示す。図3は1日の反応では $d(\text{\AA})=15$ 付近 (○の付いたピーク) に特徴のある強い回折ピークを示すFAUが生成し2日になるとFAUの示すピークの減少とCANに特徴的な新しいピーク $d(\text{\AA})=3.27$ (△の付いたピーク) が観察され、FAUとCANの混在を示す。4日以上ではFAUに起因するピークが完全に消滅し、純粋なCANのみが得られることが明らかである。これらのことより、反応系①においても反応系②～⑥と同様、短い反応時間でFAUが生成し、反応時間が長くなるに従ってCANへと変化生成していくことが明らかになった。しかしながら、他の反応系に比べて4日という短い反応時間でCANのみが得られ、CANに特異的に有効である特徴を持つ。これらをこれ迄の主なCAN (Na-型) の合成条件と比較すると、Barrer等⁶⁻⁸⁾は異なる3種の出発物質を用いて250～390℃、3日～17日で、Guth⁹⁾は250℃、15日で、青木ら¹⁰⁾は300℃、5日でそれぞれ得ている。これらの中には共生物を含む物も多い。そこで、この特異性が何に

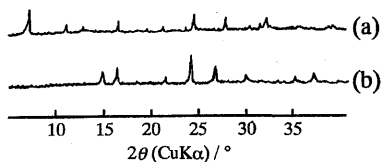


図4 硝酸カルシウムを除いた出発物質から得られた生成物の粉末X線回折図。(a) 24時間, (b) 48時間

起因するかを調べるために、反応系①からカルシウム源のみを除いて結晶化させた結果を図4に示す。図4より、1日の反応ではFAUに特徴的なピークが見られるが結晶度は図3のaに比べ非常に低いのが分かる。また、2日の反応ではCANに類似した回折ピークを示すが、そのピーク強度比にはかなり違いが生じている。これは図3に比べて結晶化度が明らかに不十分であり、そのために起ったものと考えられる。図3と4の比較から明らかのように、硝酸カルシウムの存在はCANの形成を促進する傾向があることを示唆している。これらのことより、CANの生成に対する特異性は硝酸イオンに起因すると思われるため、硝酸カルシウムの代りに硝酸ナトリウムを用いての合成検討を行った。その結果は図3とほぼ同じであり硝酸カルシウムと硝酸ナトリウムは同じ効果を示した。それゆえ、この反応系①の特異性は主に硝酸イオンの存在に起因していることが示唆された。この結果はGuth⁹⁾による AO_m^n -型のイオン (NO_3^- , SO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , MO_4^{2-} , WO_4^{2-} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-}) の存在はカンクリナイトの誘導体を生成するのに有効であるとの報告と一致する。

3. ナトリウム-カルシウムカンクリナイトの結晶成長過程

先に述べたように、反応系①はCANに特異的に有効で、広い生成領域で単一物質が得られる。このCANは反応の初期段階でFAUが生成し、反応時間が経過するに従って変化生成するが、この変化する段階では、得られる塊状物の収量が著しく減少する。この減少は変化していく過程で、先に生成したFAUの結晶が、一旦解けて崩壊した後に、改めて新しいCANの結晶の核が発生し、成長していく可能性を示唆している。実際、中川ら¹¹⁾はここで述べる方法と異なる条件下でのケイ酸塩鉱物の結晶過程の研究を行い、反応系の溶解過程を経て、新たな結晶が生成

されると報告している。そこで、FAUからCANへと変化し、最終的には単一のCANへ変化する様子を詳しく追跡するため、生成物の収量が最も多くしかも結晶度も良い $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5$ の領域を用いて検討した¹²⁾。CANの単一物質が生成する4日(96時間)までを3時間毎にチェックし、その反応系に起る時間的变化をXRDやSEMなどにより確認した。また、結晶化の始まる時間を知るために反応初期では1時間毎に確認した。塊状物は4時間から生成するが、生成物は結晶化していない。しかしながら反応時間が5時間になると結晶化が始まることが分かった。5時間から96時間までのXRDの結果を図5に示す。5時間では結晶度は低いが、FAUの特徴を示す回折ピークが現れ始め、反応時間が長くなると共に成長していく様子が認められる。24時間になると初めてわずかではあるがCANの結晶生成を示す回折ピーク(図中の○印)が混在し始める。その後、時間とともにFAUの回折ピークは徐々に減衰し、一方CANの回折ピークが次第に成長していく、ほとんどの場合96時間で完全にCANのみの回折ピークを示す。

つぎに、図5に対応する塊状生成物をSEMで観察した結果を図6((a)-(h))に示す。FAUの回折ピークが現れ始めた5時間の(a)から明かなように、この反応時間ではまだ結晶のはっきりした形は見出せない。結晶形が明確に観察されるようになるのは(b)に示すように15時間からで、FAUには糸まり状と正八面体を示す二つの結晶形が存在する。また、(c)に示すように24時間になると、FAUの生長している様子が観察されるとともに、糸まり状の結晶にはごく一部であるが、すでに崩壊が始まっていることが明らかとなり、XRDの結果と一致する。(d)に示すように27時間になると、糸まり状の結晶が解けて崩壊した部分から、CANの特徴である六方柱状の結晶が生成していく状態が観察される。しかし、正八面体のFAUには全く崩壊は見られず成長のみが観察される。45時間で初めて(e)に見られるように、多くの正八面体の結晶にも崩壊の兆しが見られる。この反応時間になると糸まり状の結晶は完全に崩壊しその存在は確認されない。51時間を経過した物は(f)に示すように、溶けてどろどろになった状態の中から、新しいCANの六方柱状の結晶が生成し、生長していく様子がはっきりと認められる。(g)に示すように78時間で得られた物で、正八面体の結晶が溶解し、崩壊していく

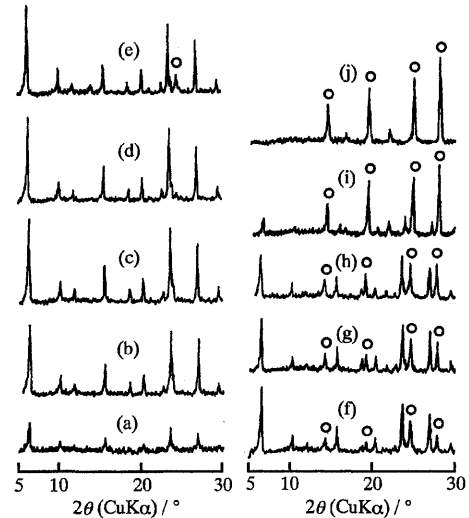


図5 種々の反応時間で生成した塊状生成物の粉末X線回折図：(a) 5, (b) 8, (c) 15, (d) 18, (e) 24, (f) 36, (g) 51, (h) 66, (i) 75, (j) 96時間。(○) 水和カンクリナイトのピーク

様子をつぶさにとらえることができた。(h)に示すように96時間になるとCANの示す六方柱状の結晶のみとなり、その生長の様子が観察される。

以上の結果より、FAUからCANへの変化生成過程は、反応初期段階で生成したFAUの結晶が一旦溶けて崩壊し、溶解した部分に新たにCANの核が発生し時間とともに生長していく。

中川ら¹¹⁾は、150～270℃における長石-NaOH-H₂O系の結晶化過程の研究において、パーサイト(perthite, カリ長石)およびこれと同じ組成のガラスを反応系として用い、両者の反応生成物や反応過程を比較している。その反応過程はガラスでは溶解過程を経るのみであるのに対し、パーサイトでは溶解過程に加え、パーサイト表面における生成層の結晶核生成過程を含む。この相違は、パーサイトが規則的な三次元構造を持つことにより、無秩序な構造のガラスに比べT-O結合がきれにくいいため溶解速度が小さいことや、生成物の結晶核形成に何らかの関係があるためと考察している。我々の用いた反応系①は、中川等のパーサイトを用いた系と同様の結果を示した。FAUはパーサイトと同じく規則性のある三次元骨組構造を持つ物であることを考えるとわずける。

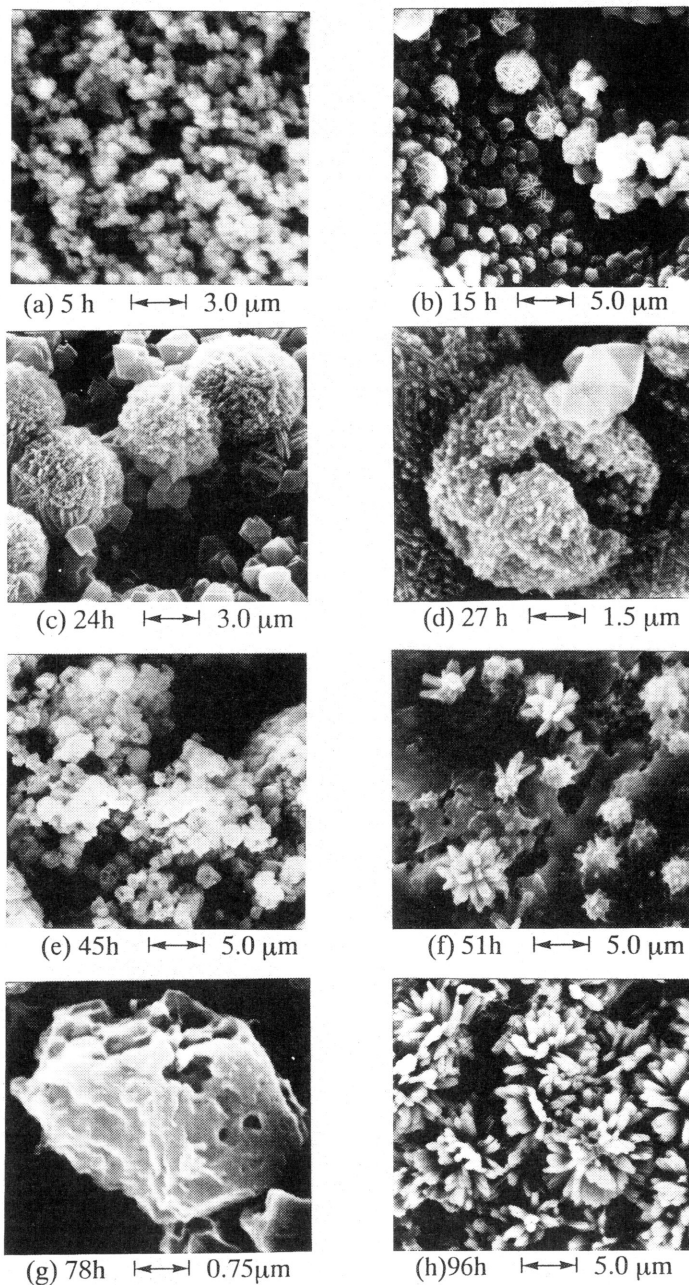
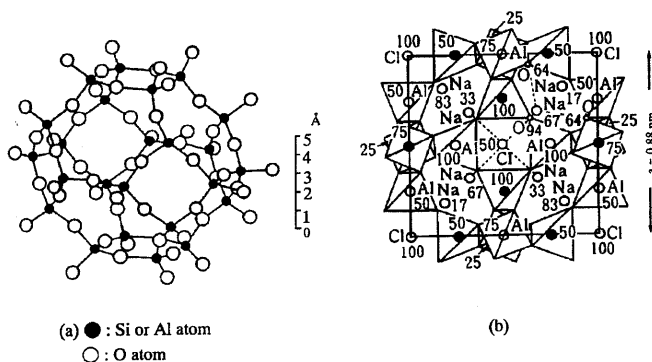


図6 SEMによるNa-Ca水和カンクリナイトの生成における結晶成長過程の観察

以上のように、結晶成長過程を詳細に明らかにできたのは、反応系①が硝酸イオンを含むことにより、CANに特異的に有効であることや、反応性に富んだ物となったことによると考えられる。実際、Kumaruら¹³⁾は硝酸イオン、過塩素酸イオン、リン酸イオン、硫酸イオン、炭酸イオンなどを少量加えることによ

り、結晶化する割合が5倍になる（即ち、十分な結晶化度の結晶が得られるのに必要な時間が1/5となる）と最近報告している。これらのイオンの存在は、ゼオライトの構造の基礎となるケイ酸イオンのクラスター成長を促進させることによると考えられている。それと同時に、合成条件が温和であることによ

図7 β ケージ (a) とソーダライト (b) の基本的な原子配列

り、反応が比較のおだやかに起り、それらの過程を段階的にとらえることができたことなどによると思われる。

4. ウルトラマリンの水熱合成

天然の青色鉱物であるラピス・ラズリは中国、ペルシャ、チベットで太古の時代に見いだされ、マルコ・ポーロの時代から西洋に広く知られるようになった。このような深みのある青色がコバルトや銅系鉱物を使っでは出せないため、貴石として鑑賞されるとともに、顔料としても珍重されてきた。ウルトラマリンは、このラピス・ラズリの人工鉱物であり、ゼオライトの一種であるソーダライト構造を持つ。その発色源は三次元カゴ型構造 (β ケージ) の中に取り込まれた硫黄 (多硫化物) である。 β ケージの骨格を構成している基本原子を用いて表示すると図7の(a)¹⁴⁾のように表すことができ、ソーダライト (SOD) の場合は(b)¹⁵⁾のように表すことができる。即ち、このSODの β ケージに存在する2個の Cl^- が S_x^- と置換された¹⁶⁾形で多硫化物を取り込まれる。ウルトラマリンは青色顔料として卓抜した物であり、人工鉱物として得られるまではラピス・ラズリを粉碎して用いる以外に、この色を得ることができなかったため高価な顔料であった。それゆえ最初に工業的合成に成功したGuimetは1828年にナポレオンより賞を与えられた程である¹⁷⁻¹⁹⁾。工業的な過程で諸条件が適切に調整できるので、青や赤や紫などの無数の色合いのウルトラマリンが合成可能^{19,20)}である。初期にウルトラマリンの組成や構造を明らかにしたのは、Jaeger²⁰⁾であるが発色団に対する正確な結論は得ていなかった。その後の研究でも青色の発色団

が S_2^- であるか S_3^- であるか長い間の議論があったが、1976年にCottonら²¹⁾は精度の高い量子化学計算によって、 S_3^- が青色の発色団であることを示し、Clarkら²²⁾の振動スペクトル (ラマン、赤外など) を用いての研究により実証された。そして、種々の色合いを示すウルトラマリンの中には S_3^- と S_2^- のラジカルアニオンが存在するが、緑のウルトラマリンには S_2^- の方が S_3^- に比べて多く存在し、赤いウルトラマリンにはその他に第三の種として、中性の S_4 分子を含んでいることを明らかにしている。その一般的な合成法はソーダライト骨格がカオリンなどの粘土鉱物を原料として、熱分解や焼結により容易に形成されるため、高温 (800~950 °C) での乾式法によるものがほとんどである。また、同じ β ケージとそれより少し大きな α ケージから成り立つA型ゼオライト (LTA) や β ケージとそれより大きな独特のカゴ型 (スーパーケージ) とで成り立つゼオライトX (FAU) を用いて硫化ナトリウム水溶液を含浸させたり^{23,24)}、固体のまま混合する¹⁴⁾などの方法で硫黄を取り込ませる合成法なども検討されているが、いずれも高温での乾式法が用いられている。一方、SODは80 °Cの温和な条件下で、カオリンを原料として水熱法を用いて合成²⁵⁾されている。同様に80 °Cでの水熱法により、我々は先に述べたようにナトリウム-カルシウムゼオライトとして合成している。また、ウルトラマリンの水熱合成の例としては、オートクレーブを用いて410~420 °Cでの報告²⁶⁾がある。これらのことを考えあわせ、我々は出発原料などの条件を適切に選り100 °C前後での温和な条件下におけるウルトラマリンの水熱合成の可能性を探究した²⁷⁾。

出発原料として、ケイ素源：メタケイ酸ナトリウ

表1 粉末X線回折データ

水和ソーダライト ^{a)}		ウルトラマリン ^{b)} (市販品)		試料1		試料2		水和カンクリナイト ^{c)}	
d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀
6.28	80	6.28	18	6.15	29			6.30	65
								5.46	14
						4.62	42	4.60	66
4.44	30	4.46	9	4.37	7				
		4.27	4			4.10	14	4.12	15
		3.85	11					3.82	5
3.63	100	3.66	100	3.58	100	3.60	100	3.63	76
		3.39	16						
		3.28	12			3.21	54	3.21	100
		3.08	11	3.04	8				
								2.963	10
2.866	9			2.788	11				
						2.722	25	2.724	56
		2.698	16						
		2.660	31						
						2.571	27	2.601	33
2.56	80			2.550	21			2.551	23
								2.500	11
						2.405	20	2.404	28
2.37	30			2.254	8			2.250	14
2.09	80	2.120	11	2.080	26	2.100	35	2.098	37

a) D. W. Breck, "Zeolite Molecular Sieves" Jhon Wiley and Sons, Inc. (1974) p.360.

b) 関東化学株式会社製 c) 文献5

ム九水和物, アルミニウム源: ① 水酸化アルミニウム, ② アルミン酸ナトリウム, 硫黄源: ① 硫化ナトリウム九水和物, ② 硫化ナトリウム九水和物+硫黄粉末, ③ 多硫化アンモニウム (5%) 水溶液, ナトリウム源: 水酸化ナトリウム, 塩素源: 塩化ナトリウムを用いた。SODはSi/Al=1, Na/Al \geq 20で, Cl⁻, Br⁻, I⁻などを含む条件下で合成されやすいとされている⁹⁾。そこで, Cl⁻を含む場合(方法I)と含まない場合(方法II)に分けて検討した。いずれの場合もSi/Al=1/3~3, Na/Al=20~36, S/Al=4~7, 方法IにおいてはCl/Al=1/2~10となるよう変化させ80℃または120℃で7日~14日水熱合成した。出発物質の調製は全てかき混ぜながら以下の二つの方法で行った。(1) 溶液にした硫黄源にナトリウム源(固体), ケイ素源(固体または1 mol dm⁻³溶液)およびアルミニウム源の順に加える。(2) ケイ素源(1 mol dm⁻³溶液)にナトリウム源(固体), 硫黄源(固体), アルミニウム源の順に加える。いずれの場合にも, 全液量を一定にするために必要なら水を加える(方法Iでは, 最後に塩化ナトリウム溶液

を加える。)

方法Iおよび方法IIにおいて得られた, 全ての生成物のXRD分析結果を表1に示す。表1から水和ソーダライト(SOD)にほぼ一致するもの(sample 1)とSODと水和カンクリナイト(CAN)が混在したものの(sample 2)の2種が生成していることが分かる。得られた生成物はこの時点ではほとんどが無色である。しかし, これらの生成物を電気炉で900℃前後で数分ないし数時間加熱した結果, いろいろな色調に発色した物が得られた。方法Iでは, 黄, 黄緑, 薄緑, 青緑, 暗緑, 薄青, 青, 暗青色などさまざまな色合いのものが得られた。さらに, 薄桃色の生成物も1個であるが得られている。方法IIでは青色系統のものが大半を占め, エメラルドグリーン系統のものが一部得られるのみである。これら二つの方法を比較すると, 青いウルトラマリンを合成するには方法IIの方が適当であるが, 色の多様性はIの方がまさっている。また, 加熱に対する安定性をくらべると, 市販のウルトラマリンは950℃で1時間加熱すると脱色してしまうのに比べ, ここでの合成物は1000℃

1時間までは、どちらの方法で得られた生成物も安定であり、この時青色は最も良い発色を示す物が多い。特に方法Iでの生成物はIIでの生成物よりさらに安定であり、加熱前後において構造に大きな変化は見られない物が多い。その代表例として、900℃で加熱すると4分で薄い緑青色に着色し、時間とともに青い色が増していき、18時間の加熱で初めて濃い青色の最高着色を示す物を得た。その加熱によるXRD回折パターンを図8に示す。図8より、回折像には加熱による変化はほとんど見られず、熱的に非常に安定な物であることが分かる。

出発物質中のSi/Alの割合と着色度、収量、結晶度の関係は、いずれの合成法に於いてもSi/Al=1で最も良い場合が多い。SODもCANもその組成におけるSi/Al比が1であることは良く知られている。このことから、Si/Al=1の場合に最も生成しやすいためと考えられる。また、Na/Al比は30以上が適切であった。さらに、合成温度は方法Iでは80℃、IIでは120℃が適当であることが明らかとなった。これは、方法IではCl⁻を含むためSODが比較的容易に形成されることによると考えられる。また、方法I、IIのいずれに於いても出発物質の調製に関しては、硫黄源を溶液として用いた(1)の方が、アルミニウム源では水酸化アルミニウムを用いた方が良い着色を示す物が多く得られた。

つぎに、合成物の結晶の種類と発色度を検討すると、方法IではSODのみのものには、無色のものやごく薄い青色を示すのみのものが多く、色の種類に関わらず良く着色している物では、SODとCANの混在する回折像を示す。方法IIにおいては、SODのみの回折像を示す生成物の中に、濃青色に着色している物も数個あるが、傾向としてはIと同じである。この原因を考えると、CANは出発物質中に AO_m^{n-} イオンが存在すると生成しやすいとされており^{5,9)}、出発物質の調製は空气中でかき混ぜながら行うため、硫黄源の一部が酸化されて SO_x^{y-} 形となり結晶中に取り込まれるためと考えられる。

全硫黄の含有量は、市販のウルトラマリンの3.31%に比べて、ここで得られた生成物の中で良い着色を示す物は平均3.87%を示した。現段階では市販の着色には及ばないが、硫黄の含有量が多い程良い顔料となるため、温和な条件下の水熱合成により、さらに良い着色度のウルトラマリンの合成の可能性が

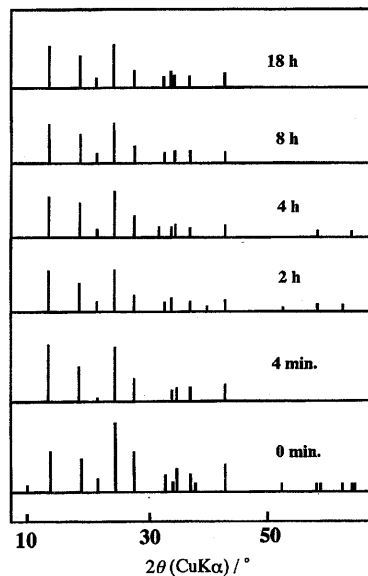


図8 合成したウルトラマリンの900℃での加熱時間による粉末X線回折パターンの変化

示唆された。

5. おわりに

現在、80℃での鉄^{28,29)}、クロム、マンガンなどの遷移金属を骨格に導入したゼオライトの合成を検討し、数種のゼオライトの結晶化に成功している。これらを含めた、温和な条件下での合成検討から、出発原料の選択など、合成条件が結晶化や生成するゼオライトの種類におよぼす要因の複雑さを実感している。しかしながら、それ故に、まだまだ温和な条件下でも合成可能なゼオライトに出会えるものと期待している。

謝 辞

ここに示した筆者の成果の大部分は、多くの学生諸氏の協力を得て、彼等とともに遂行してきた物です。また、多くの先生方の御指導もいただきました。ここに記して感謝いたします。

文 献

- 1) R. M. Barrer and E. A. D. White, *J. Chem. Soc.*, **1951**, 1267.
- 2) R. M. Barrer, J. W. Baynham, F. W. Bultitude, and W. M. Meier, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 195.
- 3) R. M. Barrer and P. J. Denny, *J. Chem. Soc.*, **1961**,

- 983.
- 4) D. W. Breck, "Zeolite Molecular Sieves", A Wiley-Interscience Publication, U.S.A. p.410.
 - 5) K. Katsuki and K. Majima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**, 2576 (1982).
 - 6) R. M. Barrer and E. A. D. White, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 1561.
 - 7) R. M. Barrer and D. J. Marshall, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 6616.
 - 8) R. M. Barrer and D. J. Marshall, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 6621.
 - 9) J. L. Guth, *Rev. Chim. Mineral*, **2**, 127 (1965).
 - 10) M. Aoki and H. Abe, *J. Japan. Assoc. Min. Petr. Econ. Geol.*, **70**, 295 (1975).
 - 11) 中川善兵衛, 畠平誠一, 浦部和順, 山田久夫, 岩石鉱物鉱床学会誌, **68**, 58 (1973).
 - 12) 甲木和子, 真島久之助, 吉野諭吉, 日化, **1989**, 313.
 - 13) R. Kumar, A. Bhaumik, R. K. Ahedi, and S. Ganapathy, *Nature*, **381**, 298 (1996).
 - 14) 田村幾夫, 杉山則正, 月館隆明, 東洋曹達研究報告, **22**, 13 (1980).
 - 15) 富永博夫編, "ゼオライトの科学と応用", 講談社サイエンスフィク, p.11 (1987).
 - 16) J. S. Prener and R. Ward, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 2780 (1950).
 - 17) R. M. Barrer, "Hydrothermal Chemistry of Zeolite", Academic Press, London, p.308 (1982).
 - 18) 石田信伍, 顔料, **28**, 7 (1984).
 - 19) H. J. Emeleus and J. S. Anderson, "Modern Aspects of Inorganic Chemistry", Routledge, London, Second, p.251 (1952).
 - 20) F. M. Jaeger, *Trans. Faraday. Soc.*, **25**, 320 (1929).
 - 21) E. A. Cotton, J. B. Harmon, and R. M. Hedges, *J. Amer. Chem. Soc.*, **98**, 1417 (1976).
 - 22) R. J. H. Clark and D. G. Cobold, *Inorg. Chem.*, **17**, 3169 (1978).
 - 23) 石田信吾, 藤村義和, 藤吉加一, 若松盈, 窯業協会誌, **90**, 50 (1982).
 - 24) 石田信吾, 藤村義和, 藤吉加一, 若松盈, 窯業協会誌, **91**, 62 (1983).
 - 25) R. M. Barrar, J. F. Cole, and H. Sticher, *J. Chem. Soc. (A)*, **1968**, 2475.
 - 26) S. D. McLaughlan and D. J. Marshall, *J. Phys. Chem.*, **74**, 1359 (1970).
 - 27) 甲木和子, 吉野諭吉, 日化, **1989**, 364.
 - 28) 甲木和子, 岡本美紀, 市川恵美, 岩品篤, 小池心吾, 山本育宏, 竹内俊夫, 吉野諭吉, 日化, **1995**, 689.
 - 29) 甲木和子, 古嶋彰子, 山本育宏, 竹内俊夫, 吉野諭吉, 日化, **1996**, 849.

Hydrothermal Synthesis of Na-Ca Zeolites and Ultramarine under Mild Conditions

Kazuko Katsuki

Department of Chemistry, Faculty of Science, Toho University

The crystallinity and crystal form of zeolites, prepared through the wet method, are often strongly affected by synthetic conditions. The selection of appropriate raw materials and its compositions makes possible to form highly crystallized zeolites even at much lower temperatures than those usually used in zeolite synthesis ($>100\text{ }^{\circ}\text{C}$) without using any special reaction vessels such as autoclave. The zeolite formation proceeds comparatively slowly upon such mild heating, meaning that it is very convenient for the monitoring the zeolite crystallization processes and crystal form change. This paper mainly describes the results of our synthesis of Na-Ca zeolites at $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ and their reaction mechanisms. In addition, this low-temperature synthetic technique (around $100\text{ }^{\circ}\text{C}$) was also applied to the production of ultramarine with a sodalite-like structure, known as an artificial mineral of lapis lazuli, although ultramarine usually requires high temperatures such as $800 - 950\text{ }^{\circ}\text{C}$ in dry process. The present idea is based on the fact that sodalites can also be synthesized through the low-temperature hydrothermal synthesis.

Keywords: hydrothermal synthesis, mild conditions, Na-Ca zeolites, ultramarine

《 解 説 》

自動車触媒システムへのゼオライト利用

加藤克昭, 永田 誠, 小林武史

エヌ・イー ケムキャット株式会社

今日、ほぼ全てのガソリン自動車には三元触媒が広く普及し、環境への寄与は誰もが認めるところとなっている。しかしながら、近年の環境に対する関心の高まりから自動車排気ガス用の触媒には新たな機能が要求されるようになってきた。そのような要求に応えるための一つの材料として、ゼオライトの利用が検討されてきた。ガソリン自動車では、エンジン始動時に排出される炭化水素(HC)を一時的にゼオライト上に吸着し、三元触媒が機能する温度になってから脱離して浄化するHCトラップ触媒が検討されてきた。現状では、吸着したHCの脱離温度は三元触媒の活性開始温度よりも低く、そのままでは脱離HCは十分に浄化されないが、排気システムの工夫により、近年、実用化されるに至った。また、いままで触媒が装着されていなかったディーゼル車でも昨今の排気ガス規制強化に伴い、触媒の使用が不可欠になりつつある。これらの規制に対して、ディーゼル自動車に使用される触媒にゼオライトは大きなウエイトを占める材料である。ディーゼル自動車の場合、ゼオライトに求められる機能は酸素過剰雰囲気下での窒素酸化物の還元浄化である。ゼオライトは反応場の提供および還元剤として、HC-SCRの場合はHCを、尿素-SCRの場合は NH_3 をトラップする役割を担うと考えられている。また、ディーゼル自動車の場合、ガソリン自動車よりも排気温度が低く、ガソリン自動車と同様にゼオライトのHCトラップ機能も利用されている。

ガソリン及びディーゼル車の排気ガス浄化触媒の材料として広く利用されるためには、耐熱性の改良など多くの課題が残っており、排気システムとのマッチングが不可欠である。

1. 緒言

1960年代に始まる急激な工業化とモータリゼーションに伴い大気汚染が深刻化した。これを期に1970年代半ばから、アメリカおよび日本では排気ガス規制が導入され¹⁾、一酸化炭素(CO)、炭化水素(HC)および窒素酸化物(NO_x)の排出が規制されるようになった。膨大な研究の結果、エンジンを理論空燃比に制御することを可能にするジルコニア酸素センサー²⁾と三元触媒を組み合わせることで、CO、HC、 NO_x を同時に浄化できるようになった³⁾。今日では、ガソリン自動車にはほぼ例外なく三元触媒が搭載されるようになり、自動車排ガス用触媒の環境への寄与は高く評価されるようになった。しかし、大都市圏では環境基準が十分に達成されていない地域が多

く残っており、特に排気ガス中のHC排出規制は段階的に強化されている。また、地球温暖化に対する関心の高まりから、燃費に優れたディーゼルエンジン及びガソリンリーンバーンエンジンが注目されてきている。これらを背景として、自動車排気ガス用触媒には更なる性能向上と新しい機能が求められるようになってきた。

2. HC排出の低減

排気ガス中で規制の対象となっている三成分の中でも特に、光化学スモッグの発生原因となるHCおよび NO_x に関しては、一段と厳しくその排出が規制されている。表1に米国カリフォルニア州におけるガソリンエンジンの排気ガス規制値の変遷についてまとめた。これらの規制値は定められた走行パターン(図1)⁴⁾を用いた際の排出量を重量基準(g/mile)で規制している。これまでもHCを中心に規制が強化されてきたが、SULEV規制では更に厳しい値となっている。

〒410-0314 沼津市一本松678

エヌ・イー ケムキャット株式会社

沼津事業所 第三工場 技術部 研究開発課

表1 カリフォルニア州排ガス基準

排ガス成分	1993年	TLEV	LEV	ULEV	SULEV
NMOG	0.25	0.125	0.075	0.04	0.008
NO _x	0.4	0.4	0.2	0.2	0.02
CO	3.4	3.4	3.4	1.7	1.0

・単位 (g/mile)

・NMOG : Non-methane Organic Gas

・LEV : Low Emission Vehicle

・TLEV : Transient LEV

・ULEV : Ultra Low Emission Vehicle

・SULEV : Super Ultra Low Emission Vehicle

・TLEV/LEV/ULEV 規制 : 1995年より段階的に導入 (8万マイル耐久後の保証値)

・SULEV 規制 : 2003年以降に導入 (12万マイル耐久後の保証値)

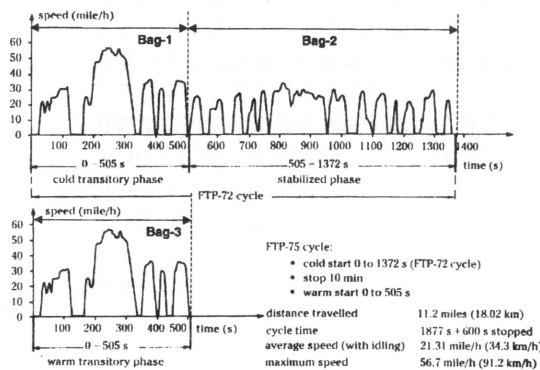


図1 カリフォルニア州の走行パターン (FTPモード) 4)

主に未燃焼のガソリンに由来するHC排出は、図1に示した走行モードにおいて、特にエンジン始動直後の120秒間で全体の約80%を占めることが分った(図2)。したがって、HCの排出量を低減するには、エンジン始動直後の排出を減らすことが不可欠である。しかし、三元触媒が十分な浄化性能を発揮するにはある温度以上に暖められることが必要であるが、エンジン始動直後では触媒が機能を発現するまでには暖められていない。そこでヒーターによって触媒を暖める電気加熱触媒なども盛んに検討されたが⁵⁾、バッテリーにかかる負荷や、部品点数が多くなるなどの問題があり、非常に限られた範囲での実用化にとどまっている。

2.1 HC吸着触媒

この冷間時のHCを低減するために、触媒が機能するまでは排出されるHCをゼオライトのような多

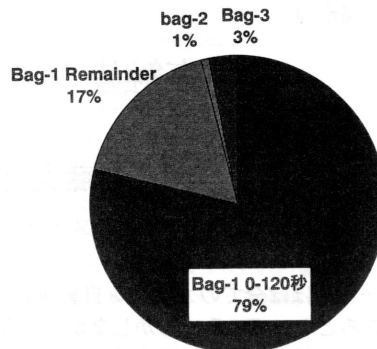
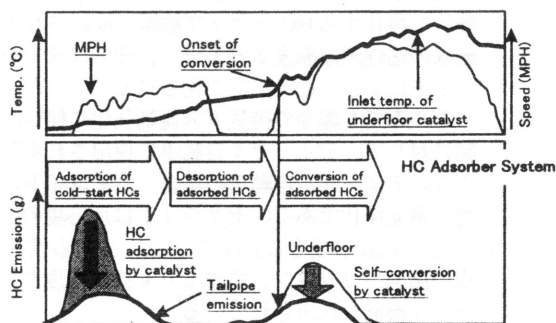


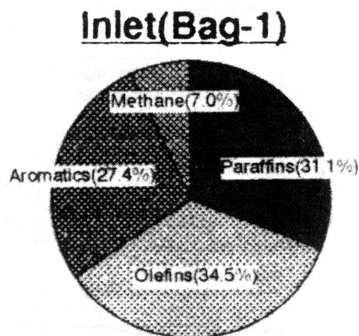
図2 FTPモードでのHCの排出内訳

図3 HC吸着システムによる排出低減のメカニズム⁷⁾

孔性の材料で一時的に吸着し、温まったところで脱離する吸着HCを活性化した三元触媒で浄化するというシステムが検討されてきた⁶⁾。図3にHC吸着触媒を使用した際の概念とHC排出挙動を示す⁷⁾。このシステムが効率的に機能するためには、HC吸着材が1)多くのHCを、2)より高い温度まで吸着し、触媒の浄化性能が3)低い温度で機能すること、が重要である。

2.2 ゼオライトによるHCの吸着

ゼオライトによるHC吸着は、細孔内へ拡散したHCがAl近傍の局在化した静電場とHCの極性に起因する。HCが細孔内に拡散することから、ゼオライトの細孔径とHC分子サイズが関係してくる。冷間始動時にエンジンから排出されるHC種は、オレフィン、パラフィン、芳香族が約30%ずつで、残りがメタンである(図4)⁸⁾。これらのHC種とゼオライト種の間で吸着特性の関係が調べられた結果、細孔径がHC分子の直径+0.1 nmの時にHCは最もよく捕集されるという報告がある⁹⁾。また、極性のより高い水

図4 エンジン始動時における排出HC種の内訳⁸⁾

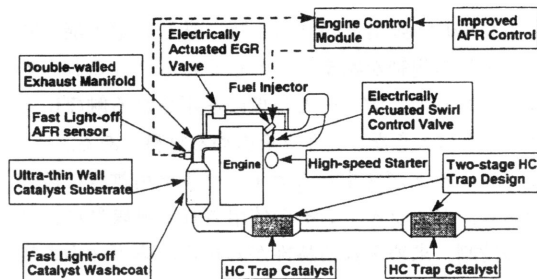
が存在する場合、吸着サイトには水が優先的に吸着されるためHC吸着性能は低下する¹⁰⁾。水蒸気の共存によるHC吸着性能の低下を抑制するため、様々なカチオンでゼオライトをイオン交換してHCと水の選択性を調整する事も試みられた。ゼオライトのHC吸着特性はイオン交換された金属種により大きく異なり、Pdをイオン交換することで吸着性能が大幅に向上したことが報告されている¹⁰⁾。また、HC吸着触媒の前側に、“水トラップ”を配することなども検討された¹¹⁾。

一方、HCは保持力の弱い物理吸着により捕集されているため、触媒温度や触媒容量の影響を強く受ける¹²⁾。吸着されたHCが効率良く浄化されるには、触媒が活性化するまで保持される必要がある。吸着HCの脱離に関しても、材料面からの研究がなされており、ゼオライトの細孔径や骨格構造が影響する事がわかっている⁷⁾。またカチオンのイオン交換によっても、脱離特性が変わってくる¹⁰⁾。

ゼオライトの劣化

HC吸着触媒におけるゼオライトの劣化要因としては、熱によってゼオライトの結晶構造が崩壊し、HC吸着機能が失われることといわれている¹³⁾。自動車への使用を考えると、水蒸気の共存下で800℃以上の熱に曝されることが想定されるので、このような厳しい条件下で骨格構造を保つゼオライトが要求されている。ゼオライトの耐水熱性はその結晶構造やSi/Al比に依存し、その比が高い方が耐熱性には有利であるといわれているが、1,100℃程度までは吸着性能は著しい劣化はないという報告もなされている⁹⁾。

吸着特性の劣化の一方、脱離特性の劣化も考える

図5 日産セントラCAの排気後処理技術¹⁴⁾

必要がある。この場合の劣化とは、吸着HCが容易に脱離するようになるということである。この劣化については、耐久後では脱Alが起ることで疎水性が向上し、ゼオライトと吸着HCの相互作用が弱くなるためと考えられている¹⁰⁾。

HC吸着触媒の実用化

1990年代前半から研究が続けられてきた、ゼオライトを用いたHC吸着触媒は1999年になってようやく実用化された。また2000年には、世界でもっとも厳しい規制であるカリフォルニア州のSULEV規制を初めてクリアし、「道路周辺の大気よりも排気ガスの方がきれい」という清浄性を実現した(図5)。これらの排気システムでは、脱離HCの浄化率を向上させるため、材料以外の面から様々な工夫がなされている。触媒を担持するセラミックの担体のセルを粗くし、触媒内を通過する排気ガスの線速度を下げる方法や¹²⁾、2個のHC吸着触媒を直列で使い、前側の触媒から脱したHCを、下流に配したHC吸着触媒で再度吸着し浄化するといった方法である¹⁴⁾。

HC吸着触媒におけるゼオライト利用の課題

HC吸着触媒は長年の研究を経て、様々なシステムとの組み合わせによりようやく実用化に至った。しかし、広く一般的に使われるには、材料としての特性の向上が不可欠である。そのうちでも、HCの脱離特性、特に温度に対する脱離挙動の改善がもっとも重要な課題であろう。

3. ディーゼルエンジン用ゼオライト触媒

近年ディーゼル車の排ガス規制はヨーロッパ、米国、日本において急激に厳しくなり、規制スケジュールも前倒しで実施されようとしている。日本においては2003年からPM (Particulate matter: いわゆる煤) を主とした新短期規制が始まり、2005年から

は更なるPM排出量の低減, 特に厳しい窒素酸化物の排出量の規制が始まろうとしている¹⁵⁾。これらの規制に対して, ディーゼル車に使用される触媒にゼオライトは大きなウエイトを占める材料である。

ゼオライトが含まれるディーゼル車用触媒は多様であり, ゼオライトもその使用される触媒種によりその役割, 求められる特性が異なる。排ガス中の炭化水素, 一酸化炭素, 酸化窒素, PMの4種類の公害物質を同時に浄化する触媒には酸化窒素を還元する場合としてのゼオライトが添加されている。炭化水素, 一酸化炭素を主として酸化する触媒においては触媒温度がまだ低く, 活性が立ち上がっていない場合, あるいは炭化水素が過剰に触媒上に供給されたときに一時的に炭化水素を吸着し, 触媒温度が活性温度域になった際, また, 触媒上の炭化水素濃度が一定濃度以下になった際に触媒作用による酸化にて, 温度, ガス雰囲気が過渡的に変化した場合も総合的な炭化水素浄化率を向上させる。尿素-SCR (Selective Catalytic Reduction: 選択還元) 触媒においては尿素が加水分解された際に生じるアンモニアを還元剤とし, 酸化窒素を選択的に還元する。

ディーゼル車に使用される触媒は水熱条件 (水分は6~10%程度, 温度は700℃程度まで) にさらされ, また軽油中に含まれる硫黄分のため硫黄被毒を受ける。劣化したゼオライトの解析手法として, 水熱耐久性は固体NMRによるSi/Al比の分析, 硫黄被毒に関してはXRF, EPMA等による複合的な分析手法が用いられる。

ここでは現在使用されている, あるいは今後使用される可能性のあるゼオライトを含むディーゼル車用触媒, 及びそれらの耐久性評価方法について紹介する。

3.1 4-way 触媒

ディーゼル排ガス中には炭化水素, 一酸化炭素, 酸化窒素, PMの4種類の公害物質が含まれており, これらを同時に浄化するタイプの触媒が4-way触媒と呼ばれる。ディーゼル車の排ガスは基本的に酸化雰囲気 (空気過剰) のため, 炭化水素, 一酸化炭素, PMの酸化には有利であるが, 酸素過剰の条件下で窒素酸化物を還元するのは容易ではない。この酸化雰囲気において炭化水素を還元剤として窒素酸化物を選択的に還元 (HC-Selective Catalytic Reaction,

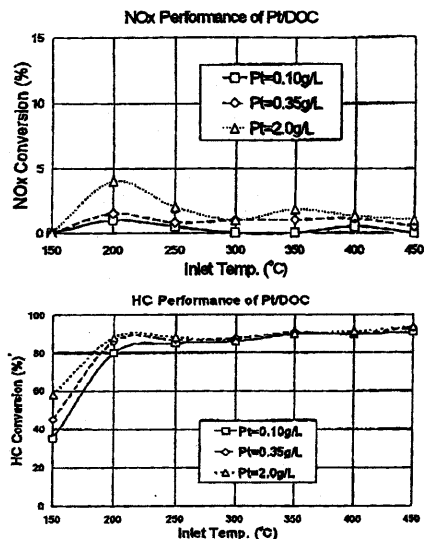


図6 各種酸化触媒のNO_x及びTHC転化率の比較¹⁸⁾。燃料: 軽油 (S=0.05 wt%)。DOC: Diesel Oxidation Catalyst

以下HC-SCRと略) する触媒としてPt/ZSM-5触媒, Cu-ZSM-5触媒, Ir系触媒, Pt/Al₂O₃系触媒等が検討されている¹⁶⁻²⁰⁾。

4-way 触媒によるNO_x浄化特性

4-way触媒を成立させるためには, 窒素酸化物の低減が課題であり, より実用的なNO_x還元反応を選択することが重要である。ディーゼル排ガスは酸素過剰と同時にHC濃度がNO_x濃度よりも相対的に低く, 高いNO_x浄化性能が得にくいという問題があるが, 一部の車両に採用されている。図6及び図7に示すようにゼオライトとして選択したY-zeoliteあるいはZSM-5からなるPt担持触媒と一般的な酸化触媒であるPt/Al₂O₃をPassive条件下にてエンジン評価すると酸化触媒ではNO_x浄化性能がほとんど発現しないが, Pt/ZSM-5では200℃から250℃の温度領域にて10%以上のNO_x浄化性能が発現する¹⁸⁾。Pt担持量が同等な場合, Pt/ZSM-5と酸化触媒の見かけ上のHC浄化特性は同等であるが, Pt/ZSM-5上に活性化された炭化水素種がNO_x浄化性能に寄与したものと考えられている。また, HC浄化性能が同等にもかかわらずPt/Y-zeoliteでもNO_x浄化性能は発現しない。ゼオライト上の酸性度や細孔構造の相違によりゼオライト上に吸着された還元剤である炭化水素に関して微視的なHC/NO_x比の相違やより還元性の高い炭化水素

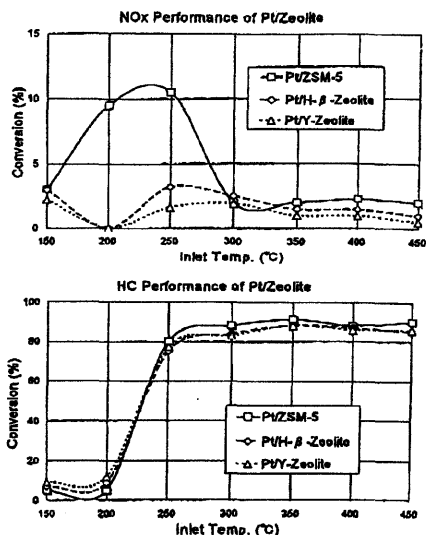


図7 各種Pt/ゼオライト触媒のNO_x及びTHC転化率の比較¹⁸⁾。Pt担持量：0.35g/L，燃料：軽油 (S=0.05 wt%)

種の生成に寄与しているものと推定されている。

4-way 触媒の問題点

一般的にPassive条件下ではディーゼル排ガス中のHC/NO_x比は3より低いが、HC-SCRの場合、排ガス中への炭化水素の追加添加はNO_x浄化率の向上には有効である(図8)¹⁸⁾。しかしながら、還元剤である炭化水素の追加添加には、ディーゼルエンジンにて重要な燃費悪化の問題と同時にその他のPM、炭化水素及び一酸化炭素の浄化についても総合的に考慮する必要がある。また、活性金属としてIrや卑金属を選定した場合、そのNO_x浄化性能の発現温度が高いために窒素まで還元可能であるが、Pt系触媒の場合はN₂O副生の危惧があり、その抑制が重要である。

3.2 HC-trap タイプの酸化触媒

ディーゼル車において実際に触媒が使用される場合、ディーゼル車の走行条件(すなわち、速度、負荷条件、等)により触媒の温度、触媒上のガス雰囲気は過渡的に変化する。炭化水素、一酸化炭素を主として酸化する触媒においてこのような過渡条件下で効率的に炭化水素を浄化しようとする際、ゼオライトが触媒に添加される。ゼオライトは触媒温度がまだ低く、活性が立ち上がっていない場合(例えばエンジンが冷えた状態からの車の走り始め)、一時的

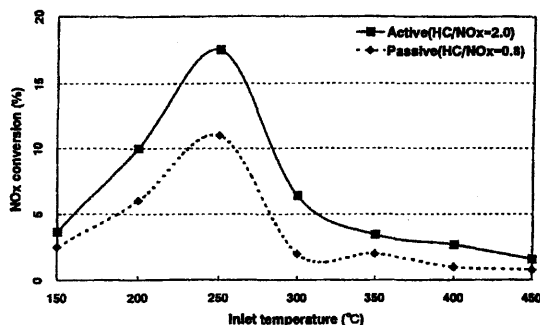


図8 Pt/ゼオライト触媒におけるHC添加効果¹⁸⁾

に炭化水素を吸着し触媒温度が活性温度域になった際、炭化水素を燃焼する。あるいは炭化水素が過剰に触媒上に供給されたときには浄化しきれない炭化水素を吸着しておき、触媒上の炭化水素濃度が一定濃度以下になった際に触媒作用により酸化することにより温度、ガス雰囲気が過渡的に変化した際の総合的な炭化水素浄化率を向上させる²¹⁻²⁴⁾。

当該機能に関しては、特にガソリンエンジンでのコールドスタート時に排出される炭化水素の吸着用として実用化されており、排出される炭化水素の炭素数に対して最適なゼオライトが選定されている。当該機能に関しては、ECモードと称される過渡運転評価を前提とするヨーロッパ向けの乗用車用触媒のみならず、1199モードと称される北米のトラック用過渡運転評価に対しても有効である²¹⁾。

3.3 尿素-SCR触媒

尿素-SCRは尿素が加水分解したときに生じるアンモニアを還元剤として窒素酸化物を還元する触媒である²⁵⁾。この際、尿素水はエンジンからテールパイプまでの排気管でSCR触媒直前で最適なNH₃/NO比でスプレーすることにより供給される。触媒としては各種金属元素でイオン交換された各種ゼオライト(ZSM-5、等)が用いられるが、一般的に水熱条件下での安定性が問題となる。ここではアンモニアを還元剤としたSCR触媒の活性、メカニズムについて記述する。

NH₃-SCRによるNO浄化特性

Maら²⁶⁾によりFe-ZSM-5とCu-ZSM-5のアンモニアによるNO選択還元特性が報告されている(図9)。ここでFe-ZSM-5はFeCl₃とH-ZSM-5を出発原料として調製されている。NO浄化活性立ち上がりに関

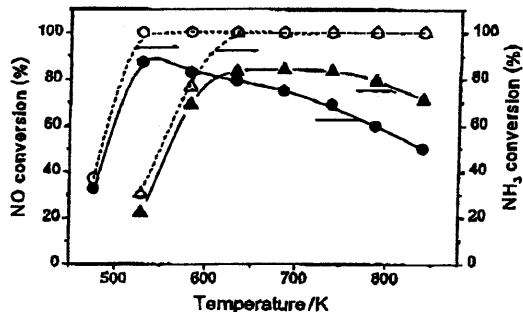


図9 NOのNH₃による選択還元特性。(○, ●) Cu-ZSM-5-14-220, (△, ▲) Fe-ZSM-5-14-300。ガス条件; 1000 ppm NO, 1000 ppm NH₃, 2 % O₂, balance He, SV = 304,000 hr⁻¹ 14)

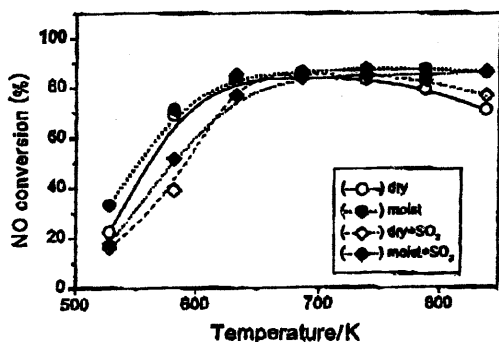


図10 Fe-ZSM-5における水とSO₂のNO活性に対する影響。ガス条件; 1000 ppm NO, 1000 ppm NH₃, 2 % O₂, balance He, SV = 304,000 hr⁻¹。湿度条件: dry 乾燥, moist 2.5 % H₂O添加, +SO₂ 200 ppm SO₂添加¹⁴⁾

してはCu-ZEM-5の方がFe-ZEM-5よりも低温活性が80℃ほど優れているが、高温活性に関してはFe-ZSM-5の方が優れている。Fe-ZSM-5は573 Kから823 Kの広い温度域に渡って75 %以上の高いNO浄化活性を示し、その耐久性も優れる。NO浄化活性は水、SO₂の存在により促進されるが低温においてはSO₂は被毒による活性低下を引き起こす(図10)。Fe-ZSM-5は比較的耐久性を有し、広い温度ウインドウを示すが、低温活性に劣るため、評価モードによってはこの点を改善する必要があるものと考えられる。NH₃-SCRにおけるNO/NH₃吸着温度特性

Fe-ZSM-5のアンモニアによるNO浄化に関してはTPD (Temperature Programmed Desorption), TPSR (Temperature Programmed Surface Reaction) によ

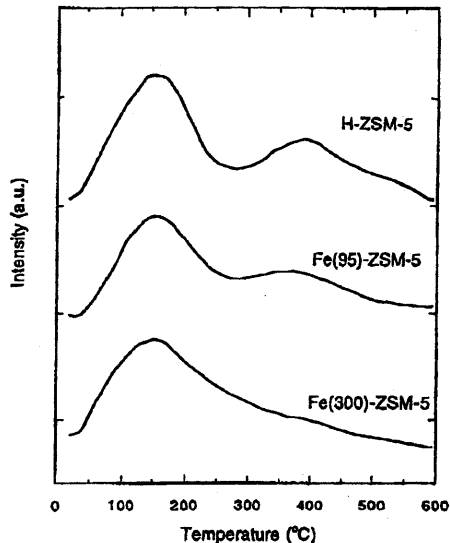


図11 H-ZSM-5およびFe-ZSM-5のNH₃-TPD プロファイル (Feの括弧内の数字はFeの交換レベル)。サンプルは25℃, NH₃/He中で前処理をした後測定²⁷⁾

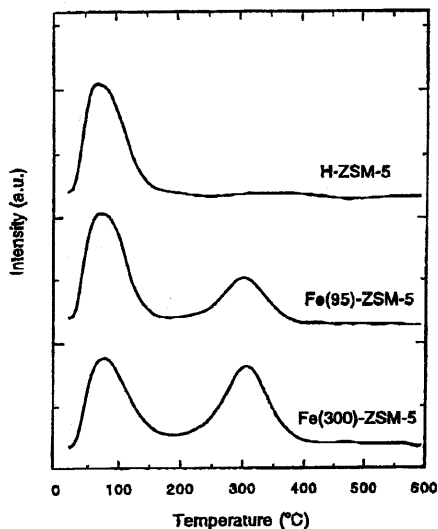


図12 H-ZSM-5およびFe-ZSM-5のNO_x-TPD プロファイル (Feの括弧内の数字はFeの交換レベル)。サンプルは500℃, NO + NO₂/He中で前処理をした後測定²⁷⁾

ってゼオライトからのNO脱離温度挙動、表面でのNO-NH₃の反応温度挙動が検討されている²⁷⁾。TPDの結果によるとFe-ZSM-5においてNO_xとNH₃は両者ともFe-ZSM-5上に吸着し、その量はFeの交換率によって大きくは影響されない(図11, 12)。Fe含有

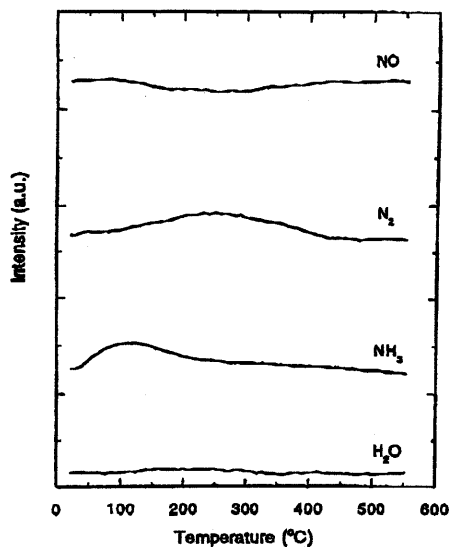


図13 Fe(95)-ZSM-5のTPSR プロファイル。室温にて1000 ppm NH_3/He に1.5 hr 暴露した後に1000 ppm NO/He 中で測定²⁷⁾

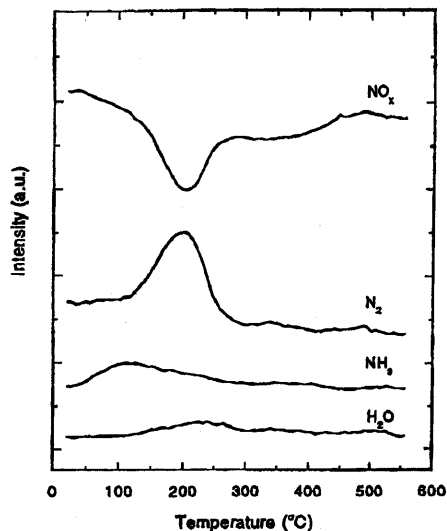


図15 Fe(95)-ZSM-5のTPSR プロファイル。室温にて1000 ppm NH_3/He に1.5 hr 暴露した後に1000 ppm $\text{NO} + 2\% \text{O}_2/\text{He}$ 中で測定²⁷⁾

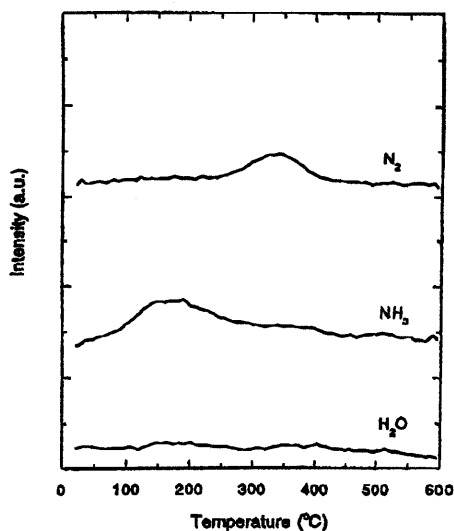


図14 Fe(95)-ZSM-5のTPSR プロファイル。室温にて1000 ppm NH_3/He に1.5 hr 暴露した後に2 % O_2/He 中で測定²⁷⁾

量を増加させると化学吸着した NO_x (主としてFeサイトに結合した NO_2) は増加し、一方、化学吸着した NH_3 (主としてBrønsted酸上の NH_4^+) はFeイオンによるプロトンの置換によって減少する。TPSRの結果、Fe-ZSM-5上に吸着した NH_3 は NO 、 O_2 、

$\text{NO} + \text{O}_2$ 、 NO_2 と反応し H_2O 、 N_2 そして/あるいは N_2O を生成する (図13-15)。その反応活性の順序は $\text{NO}_2 \sim \text{NO} + \text{O}_2 > \text{NO} > \text{O}_2$ である。

Fe-ZSM-5のXPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy), ESR (Electron Spin Resonance), H_2 -TPR (Hydrogen TPR) によるFeカチオンの状態解析, FT-IRによる NO および NH_3 の吸着挙動温度特性評価が検討されている²⁸⁾。XPS, ESR解析の結果、Feカチオンは主に4配位の Fe^{3+} の状態で存在している。そしてこの Fe^{3+} は水素により300～600℃の温度で部分的に Fe^{2+} イオンに還元される。しかしながら、500℃において酸素が供給された場合、酸化は可逆的に起こる。

FT-IRによりFe-ZSM-5上の NO 、 NH_3 の吸着温度特性が検討された。30℃、 NO/O_2 雰囲気中で処理され、He中で100℃に加熱されたFe-ZSM-5上で 1682 cm^{-1} (N_2O_3)、 1575 cm^{-1} (nitrate) のピークは減少し、 1614 cm^{-1} (NO_2) のピークが若干増加した。これは100℃において上記2種の吸着分子が NO_2 に転換したためと考えられる。さらに温度を300、400℃と上げると NO_2 のピークは減少し、消滅した(図16)。しかしながら、 NO/O_2 雰囲気下では400℃においても NO (200℃での NO (1876 cm^{-1}) が400℃では 1906 cm^{-1} と 1852 cm^{-1} にスプリット) / NO_2 (200℃での

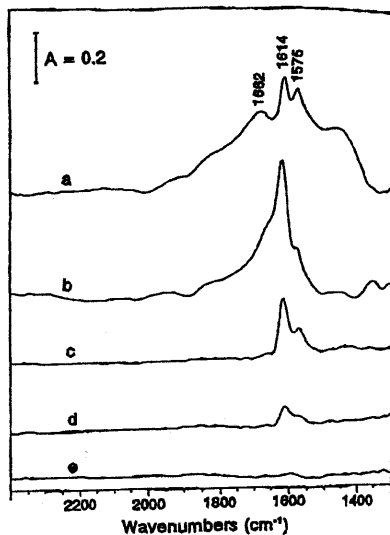


図16 Fe-ZSM-5におけるIRスペクトル。30℃で30 min, 1000 ppm NO + 2 % O₂/He 中処理した後Heでパージ。(a) 30℃, (b) 100℃, (c) 200℃, (d) 300℃, (e) 400℃²⁸⁾

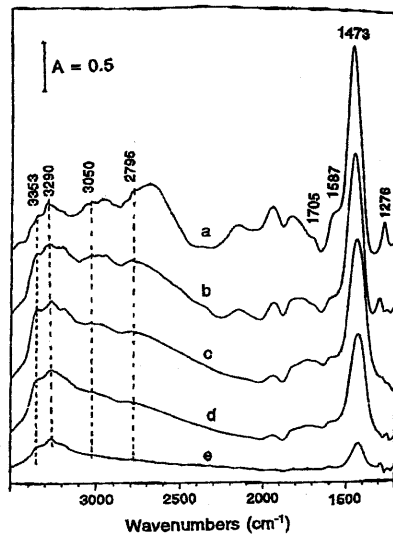


図18 Fe-ZSM-5におけるIRスペクトル。30℃で30 min, 1000 ppm NH₃/He 中処理した後Heでパージ。(a) 30℃, (b) 100℃, (c) 200℃, (d) 300℃, (e) 400℃²⁸⁾

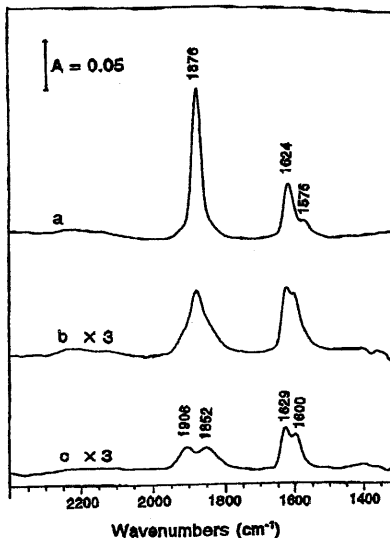


図17 Fe-ZSM-5におけるIRスペクトル。1000 ppm NO + 2 % O₂/He 中で測定。(a) 200℃, (b) 300℃, (c) 400℃²⁸⁾

NO₂ (1624 cm⁻¹) が1629 cm⁻¹と1600 cm⁻¹にスプリット) 種がFe-ZSM-5上に存在することが示唆された(図17)。NH₃においては1473 cm⁻¹のBrønsted 酸上に化学吸着したNH₄⁺などは室温から

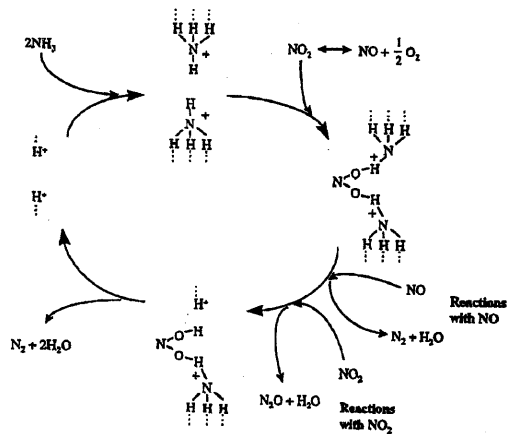


図19 SCRにおけるゼオライト上のNO_xとNH₃の反応メカニズム²⁹⁾

300℃まではある程度の量が吸着し、400℃においても若干の吸着が認められた(図18)。

NH₃-SCRにおけるNO浄化反応機構

NH₃-SCRのNO浄化機構に関する提案もなされている²⁹⁾。図19に示されたゼオライト上でのNO_xとNH₃の反応機構においては下記の四つの点が留意されている。

i) SCRにおける反応の量論性 (すなわち NO:NH₃:O₂=4:4:1)

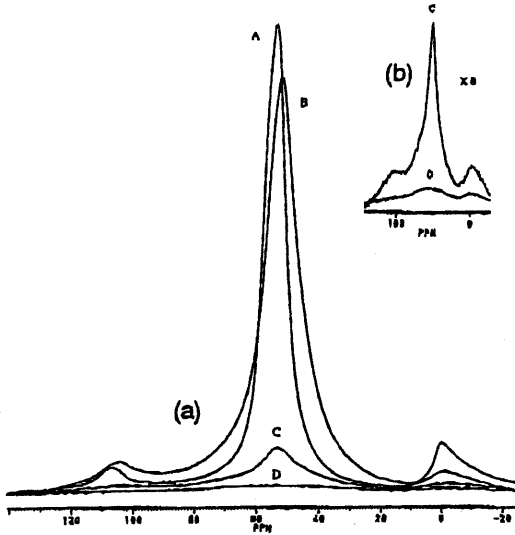


図20 (a) $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$ のZSM-5における ^{27}Al のMAS n.m.r.スペクトル。700℃における水熱処理前後。(A) Fresh H-form, (B) Fresh Cu-exchanged, (C) steamed Cu-exchanged, (D) steamed H-form。(b) (C)(D)の拡大³⁷⁾

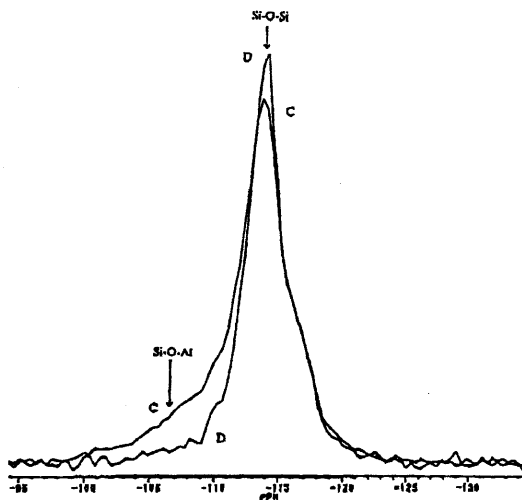


図21 (C)及び(D)における ^{29}Si のMAS n.m.r.スペクトル³⁷⁾

ii) NO還元中の N_2O 生成がないこと

iii) NO_2 還元中の N_2O 生成

iv) NO/NO_2 比が1:1時の活性の増大

反応メカニズムについては他の文献も多数出ているので参考にされたい³⁰⁾。

ゼオライト触媒の評価方法

既にディーゼル触媒に使用されるゼオライトの評

価方法としてTPDによるゼオライト上のNO, NH_3 の吸着温度特性の評価, TPSRによるNO/ NH_3 の反応温度特性の評価, XPS, ESR, H_2 -TPRによるFe-ZSM-5におけるFeカチオンの状態解析, FT-IRによる表面吸着挙動の解析について述べた。ここではNMRによるゼオライトの構造安定性評価について記述する。

ゼオライトはSi/Alの酸化物を基本組成とし、その各種耐久処理を受けた後の構造安定性はNMR測定によるSi/Al比を測定することにより評価される³¹⁻³⁷⁾。ゼオライトの脱アルミ (De-alumination) により、Brønsted酸の吸着サイトの減少が起こればSCR触媒の活性低下に結びつく。図20と図21はCu-ZSM-5の ^{27}Al , ^{29}Si -MAS n.m.r.を測定したものである³⁷⁾。プロトンタイプ、およびCuイオン交換ZSM-5とも700℃での水熱処理後は54 ppmのピークが急激に減少していることから脱アルミが進んでいることがわかる。各々の脱アルミ度合いはそれぞれ96.7%, 75%であった。 ^{29}Si の測定の結果、106 ppmのSi-O-Alピーク強度に関してはCuイオン交換ZSM-5の方がプロトンタイプのZSM-5よりも高いことからCuイオン交換ZSM-5の方が耐久性のあることが裏付けられた。

3.4 将来の展望

国内、国外でのディーゼル車排ガス規制強化の流れの中、国内においては新長期規制の導入が2005年に2年間前倒しになり、ディーゼル各社は排ガス中の炭化水素、一酸化炭素、PMの浄化もさることながら酸化窒素の浄化技術開発に注力している。酸化窒素の浄化技術においては燃料である軽油中の硫黄濃度が触媒の劣化に大きな影響を及ぼすが、2003年から50 ppm以下の軽油が供給されることが確定している。

新長期規制の厳しい排ガス規制に対応した窒素酸化物の低減技術として、比較的エンジン排気量の小さいものから中位のものまでは NO_x 吸蔵触媒、比較的大きなものには前述した尿素-SCRが有望な技術であると考えられている。このうちゼオライトを使用する尿素-SCRに関しては評価モードとして採用される比較的低温域の低いトランジエントモードに対応するための活性低温化、ゼオライト上に吸着したアンモニアの脱離によるアンモニアスリップが改善されなければならない点となるであろう。

4. 結語

ゼオライトはその特異なHCやNH₃の吸着機能にて自動車用排ガス浄化用触媒の機能材料として欠くことできない材料となっている。今後もガソリン及びディーゼル車の排気ガス浄化触媒の材料として広く利用されるためには、耐熱性の改良など多くの課題が残っており、排気システムとのマッチングが不可欠である。

文 献

- 1) T. Hules, "Evolution of Federal Light-duty Mass Emission Regulations", SAE Paper No.730554 (1973).
- 2) G. Engh, "Development of the Volvo Lambda-Sound System", SAE Paper No.770295 (1977).
- 3) E. Koberstein, "Characterization of Multifunction Catalyst for Automotive Exhaust Purification", SAE No.770366 (1977).
- 4) P. Degobert, "Automobiles and Pollution", Society of Automotive Engineering, Inc., p.101-151 (1996).
- 5) P. Langen, M. Theissen, J. Mallong, and R. Zielinski, "Heated Catalytic Converter Competing Technologies to Meet LEV Emission Standards", SAE paper No.940470 (1994).
- 6) M. J. Heimrich, L. R. Smith, and J. Kitowski, "Cold-Start Hydrocarbon Collection for Advanced Exhaust Emission Control", SAE paper 920847 (1992).
- 7) S. Yamamoto, K. Matsushita, S. Etoh, and M. Takaya, "In-line Hydrocarbon (HC) Adsorber System for Reducing Cold-Start Emissions", SAE paper No.2000-01-0892 (2000).
- 8) T. Yamada, K. Kayano, and M. Funabiki, "The Effectiveness of Pd for Converting Hydrocarbons in TWC Catalysts", SAE paper No.930253 (1993).
- 9) T. Kanazawa and K. Sakurai, "Development of the Automotive Exhaust Hydrocarbon Adsorbent", SAE paper No.2001-01-0660 (2001).
- 10) 池田卓弥, 増田強志, 金坂浩行, 沢本国章, 向井恒三郎, "エンジン排気中HCの吸着材の調整とその特性", 日産技報, 54 (1994).
- 11) T. H. Ballinger, W. A. Manning, and D. S. Lafyatis, "Hydrocarbon Trap Technology for the Reduction of Cold-Start Hydrocarbon Emissions", SAE 970741 (1997).
- 12) 山本伸司, 高谷真弘, 上久保真紀, 松下健次郎, "HC吸着触媒を用いたコールドエミッション低減技術-第3報", 自動車技術会前刷集, No.105-00 20005504 (2000).
- 13) B. H. Engler, D. Lindner, E. S. Lox, K. Ostgathe, A. Schafer-Sindlinger, and W. Muller, "Reduction of Exhaust Gas Emission by Using Hydrocarbon Adsorber Systems", SAE paper No.930738 (1993).
- 14) K. Nishizawa, S. Momoshima, M. Koga, and H. Tsuchida, "Development of New Technologies Targetting Zero Emissions for Gasoline Engines", SAE paper No.2000-01-0890 (2000).
- 15) 中央環境審議会, 今後の自動車排ガス低減対策のあり方について (第四次答申) (2000).
- 16) K. C. C. Kharas, US Patent 6235255 (2001).
- 17) M. Deeba, Y. K. Lui, and J. C. Dettling, US Patent 6093378 (1998).
- 18) K. Katoh, Y. Kosaki, T. Watanabe, and M. Funabiki, Society of Automotive Engineering, SP-1353, 119-128 (1998).
- 19) 赤間 弘, 上條元久, 上久保真紀, 北原靖久, 松下健次郎, 自動車技術会, 学術講演会前刷集, No.26-99 (1999).
- 20) R. J. Farrauto and M. Deeba, US Patent 5804155 (1998).
- 21) M. Kawanami, A. Okumura, M. Horiuchi, A. Schaefer-Sindlinger, and K. Zerafa, Socia, Society of Automotive Engineering, No.961129 (1996).
- 22) S. A. Roth, J. C. Dettling, and M. Yassine, US Patent 6311484 (2001).
- 23) P. L. Burk, J. K. Hochmuth, J. C. Dettling, R. M. Heck, J. J. Steger, and S. J. Tauster, US Patent 6171556 (2001).
- 24) T. Kurokawa, T. Saito, Y. Terasawa, and A. Wakasa, JP Patent 2000213336 (2000).
- 25) J. Gieshoff, M. Pfeifer, A. Schafer-Sindlinger, P. C. Spurk, G. Garr, T. Leprince, and M. Crocker, Society of Automotive Engineering, SP-1581, 135-142 (2001).
- 26) A.-Z. Ma and W. Grunert, Chemical Commun. (Cambridge), (1), 71-72 (1999).
- 27) R. Q. Long and R. T. Yang, *J. Catal.*, **198**(1), 20-28 (2001).
- 28) R. Q. Long, R. T. Yang, *J. Catal.*, **194**(1), 80-90 (2000).
- 29) J. Eng and C. H. Bartholomew, *J. Catal.*, **171**(1), 27-44 (1997).
- 30) M. Richter, R. Eckelt, B. Parltitz, and R. Fricke, *Appl. Catal., B*, **15**(1-2), 129-146 (1998).
- 31) K. C. C. Kharas, US Patent 5968466 (1999).
- 32) T. C. Tsai, H. Y. Kung, S. T. Yu, and C. T. Chen, *Appl. Catal.*, **50**(1), 1-13 (1998).
- 33) N. Guan, X. Shan, X. Zeng, S. Liu, S. Xiang, U. Illgen, and M. Baerns, *Stud. Surf. Sci. Catal*, **135**, 5114-5123 (2001).
- 34) T. Tabata, H. Ohtsuka, G. Bellussi, and L. M. F.

- Sabatino, Proc. Int. Zeolite Conf., 12th, Vol.2, 1169-1176 (1999).
- 35) Z. Feng and W. Keith Hall, *J. Catal.*, **166**(2), 368-376 (1997).
- 36) T. Tabata, M. Kokitsu, O. Okada, T. Nakayama, T. Yasumatsu, and H. Sakane, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **88**, 409-16 (1994).
- 37) R. A. Grinstead, H. W. Jen, C. N. Montreuil, M. J. Rokosz, and M. Shelef, *Zeolites*, **13**(8), 602-6 (1993).
- 36) T. Tabata, M. Kokitsu, O. Okada, T. Nakayama, T.

Zeolite Use for the Auto Exhaust Catalyst System

Katsuaki Katoh, Makoto Nagata, and Takeshi Kobayashi

Research & Development Section, Numazu Plant, N. E. Chemcat Corporation

Today, the three-way-conversion (TWC) catalyst is employed in almost gasoline-powered vehicle and the contribution of TWC catalyst on environment have been well known. The additional function, however, has been required for the auto-exhaust catalyst with the rise of concern for the environmental.

As one of the potential material for the request, the zeolite has been studied. The zeolite has been studied as a hydrocarbon (HC) trap material in the gasoline-engine vehicle. In this application, HC emitted at the cranking is trapped on the zeolite temporarily, then released as the temperature rising and purified by TWC function. The conversion of released HC is not sufficient because HC is released before TWC catalyst is not activated enough. Recently, the HC trap catalyst has been successfully developed with the optimization of the exhaust system.

On the other hand, the catalyst becomes essential in the diesel-engine vehicle due to the introduction of stricter legislation and the zeolite is one of the important materials for the legislation. In the diesel application, NO_x reduction under oxidizing condition is required for zeolite. It is considered that the zeolite provides a reaction field and trapping function of reductants. The zeolite is required as HC trap under the low temperature exhaust-gas, too.

For the spreading of the zeolite material in the auto-exhaust catalyst application, not only a solution of various problems like thermal stability but also the combination with the exhaust system must be essential.

Keywords: TWC catalyst, zeolite, hydrocarbon trap, diesel, gasoline, HC, NO_x reduction

《 解 説 》

金属錯体を用いたマイクロポラス材料の設計および
その天然ガス吸着材の応用

関 建司

大阪ガス株式会社 開発研究部

近年、新しい多孔質材料の開発において金属錯体が注目されており、多孔性骨格を有する錯体は、従来の吸着材である活性炭およびゼオライトに比べて分子（細孔）構造の設計、制御が可能であり、触媒、分離およびガス吸着等の応用面において期待される。本論文では、これまでに開発してきた2種類のジカルボン酸銅錯体についてその合成法、構造、吸着に関する物性および近年クリーンなエネルギーとして注目されている天然ガスの主成分であるメタンの吸着性能について概説する。今回開発した錯体は以下のような特徴を有していた。銅塩とジカルボン酸の反応より合成された二次元錯体は均一なマイクロ細孔およびガス吸着性能を有しており、これらの錯体の構造および特性はジカルボン酸の種類に依存し、これらを変えることにより自由に細孔構造を制御することができる。さらにこれらの二次元錯体の空隙率および吸着性能を改善するために、上記錯体に軸配位子を反応させることにより合成された三次元錯体は、細孔構造は同様に制御が可能であり、空隙率および吸着性能とも二次元錯体に比べて大幅に改善され、メタン吸着量は活性炭の理論限界値を凌駕できる可能性を有する。

1. はじめに

天然ガスは、石油の約2倍の埋蔵量が見込まれており、発熱量に対する二酸化炭素の発生量も少ない上、含有される少量の硫黄分も簡単に取り除けるため、21世紀を担うクリーンなエネルギーとして注目されている。現在、天然ガスは、圧縮（CNG）あるいは液化（LNG）することで貯蔵、輸送されている。CNGは室温で、圧力に応じて多量のガスを貯蔵できる手法であり（例えば30気圧では標準状態における単位容積当りの貯蔵ガス容積（貯蔵率）30）、一方、LNGは、極低温（ -162°C ）に保持する必要があるものの、ガスの貯蔵設備をより小さく、より多量の貯蔵ができる（貯蔵率600）手法であるという特長を有している。しかし、CNGの場合は貯蔵量を増やそうとすると高压に耐えるボンベが必要となり、またLNGの場合はタンクに入ってくる熱による蒸発ガス（BOG）の処理が必要となるなどの課題もある。

これらの課題を解決するために、以前より、より低圧で高压下（200気圧）でのCNG並の貯蔵が可能である貯蔵方法として、天然ガスを吸着材に高密度で吸着貯蔵させる方法が研究されている¹⁻⁷⁾。高い吸着ポテンシャルを有する微小な細孔内において、圧力だけでは液化しない天然ガスの主成分であるメタンが液体状態に近い密度で物理吸着される現象を利用して、大量に貯蔵させようとする技術である。このような魅力的な新貯蔵・輸送方式が、実用化されれば、用途に応じて軽装備で安全性の高い天然ガス貯蔵が可能になる。しかしながら、この貯蔵方法が実用化されていない最大の理由は、メタンの臨界温度が190 Kとたいへん低く、このような超臨界気体は非常に吸着されにくいという固有の物性を有しており、さらに、メタンの吸着に有効な細孔を数多く有している吸着材が存在していなかったことが挙げられる。

一方、近年、細孔構造の制御が可能な多孔質材料として、多孔性骨格を有する金属錯体の開発およびそのガス吸着材への応用が注目されている⁸⁻³⁸⁾。金属錯体（配位高分子）は、多座配位子がつなぎとな

る二つ以上の金属イオンに配位結合して、一から三次元にわたる構造をもつものである。このような錯体を用いた多孔材料の細孔形状および細孔内の化学的環境は、出発物質である金属イオンの配位構造および有機配位子の分子構造によりミクロレベルでの設計が可能である。例えばガス吸着性能を有する錯体としては以下に示すようなものが報告されている。

① $\{\text{CuSiF}_6(4,4\text{-bipyridine})_2\}_n$ ¹⁹⁾

ビピリジンと銅イオンにより形成された平面格子構造を軸配位子である SiF_6^{2-} により架橋された三次元構造を有しており、比表面積、細孔容量および細孔径がそれぞれ $1337 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 0.56 ml/g 、 $8 \times 8 \text{ \AA}$ である。また、常温でメタン吸着活性を有しており、その性能は 6.5 mmol/g (at 3.5 MPa) であり、既存材料のゼオライト 5A を凌駕している。

② $\{\text{Zn}_2(p\text{-(OOC-Ph-COO)})_2\}_n$ ¹⁵⁾

Zn の金属塩とテレフタル酸より合成された錯体であり、金属イオンを頂点とし金属とテレフタル酸とによる二次元格子構造を形成し、それが規則正しく積層することにより、一次元方向にチャンネルを創り出している。このチャンネルがマイクロポアとして吸着貯蔵に使われる。錯体の比表面積、細孔径およびミクロ細孔容量は、 $270 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $6 \times 6 \text{ \AA}$ 、 0.10 ml/g 程度である。

③ $\{\text{Zn}_4(\text{O})(p\text{-(OOC-Ph-COO)})_3\}_n$ ¹³⁾

四つの Zn イオンと一つの酸素原子により形成された 4 面体構造のクラスターをジカルボン酸により架橋された三次元構造を有する。 $8 \times 8 \text{ \AA}$ の均一な三次元的な細孔（隣接するクラスターの中心間距離： 12.94 \AA ）、Langmuir 比表面積 $2900 \text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔容量約 1 ml/g と非常に高いポロシティを有する。

④ $\{\text{Cu}_2(\text{pzdc})_2(\text{L})\}_n$ (pzdc = pyrazine-2,3-dicarboxylate; L = a pillar ligand)¹⁷⁾

銅イオンとピラジンジカルボン酸により形成された二次元 Layer を軸配位子 (L) により架橋された層状構造を有する。この層間が細孔となり、軸配位子の種類により細孔径を制御することが可能である。細孔径は軸配位子により制御でき、 $4 \times 6 \text{ \AA}$ 、 $9 \times 6 \text{ \AA}$ および $10 \times 6 \text{ \AA}$ の錯体が合成されており、いずれも常温でメタン吸着活性を有している。その性能は既存材料のゼオライトと同様である。

⑤ $\{\text{Cu}_3(1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{COOH})_3)_2\}_n$ ¹⁴⁾

銅イオンをトリメシン酸のカルボキシル基により

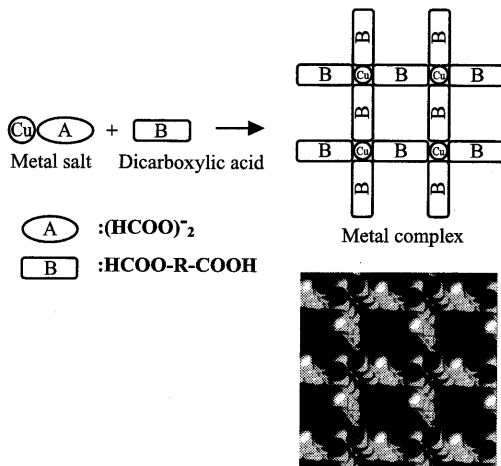


図1 二次元金属錯体の合成法および構造

架橋された二核構造を有する三次元錯体である。分子内に約 $9 \times 9 \text{ \AA}$ のサイズの三次元的な細孔を有しており、その BET 比表面積および細孔容量は、 $692 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 0.333 ml/g である。

一方、著者らは、これまで銅塩とジカルボン酸から合成した二核構造を格子の要とする二次元ジカルボン酸銅が均一な細孔を形成し、種々のガスを吸着することを見出した^{8,9,11,12)}。またごく最近、前記二次元ジカルボン酸銅を二座配位可能なトリエチレンジアミン (TEDA) で架橋した Cubic 構造を有する三次元ジカルボン酸銅がこれまでの錯体に比べてはるかに高い空隙率を有することを見出した^{10,21,22)}。

本報では、このように吸着式ガス貯蔵の実用化におけるキーテクノロジーであるメタン吸着材として、細孔径を自由に制御でき、かつ均一な細孔分布に揃えることが可能であるこれまでとは全く異なるタイプの金属錯体について当社の開発した錯体の合成法、構造およびガス吸着性能を中心に紹介する。

2. 金属錯体

2.1 金属錯体の合成法、構造および特長

2.1.1 二次元ジカルボン酸銅錯体

図1に示されるように、金属塩と有機酸を溶媒に溶解させ、反応を制御するための添加剤を加え、数日間静置させると、結晶化された金属錯体が得られる。生成した錯体の構造は、金属原子を頂点とし金属と有機酸とによる二次元格子構造を形成し、それが規則正しく積層することにより、一次元方向にチ

チャンネルを創り出している。このチャンネルがマイクロポアとして吸着貯蔵に使われる。

2.1.2 三次元ジカルボン酸銅錯体

上記二次元錯体のLayer同士を新たな配位子である軸配位子 (pillar ligand) による架橋することによりより安定な三次元に構造が制御された錯体を合成することができる。上記と同様にして、金属塩と種々のジカルボン酸 (フマル酸、テレフタル酸、スチレンジカルボン酸およびビフェニルジカルボン酸) より二次元錯体を合成し、さらにTEDA等の二座配位可能な配位子を反応させることにより目的の三次元ジカルボン酸銅が得られる。XRPD, 元素分析および磁化率の結果より、得られた化合物はすべてジカルボン酸と銅からなる二核構造の二次元シート同士が軸配位子であるTEDAにより架橋された3次元ネットワーク構造 (図2) を有すると思われる。

これらの金属錯体は、以下のような特長を有している。

- ① 出発原料の有機酸を変えることにより、自由に

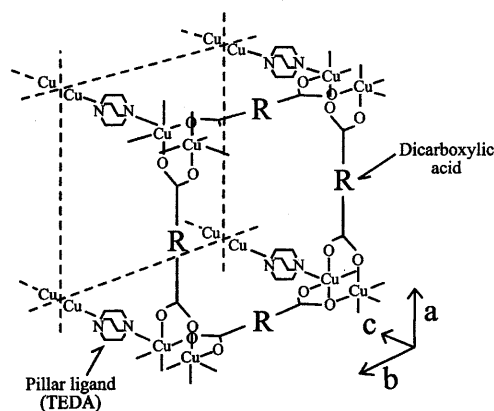


図2 三次元金属錯体の推定構造

チャンネルの大きさが制御できる。

- ② 均一な細孔径を有している。

- ③ 最適な細孔径に揃えることにより、無駄な空隙を作らないようにできるため、体積あたりの吸着量を向上させることができる。

- ④ 合成には、高温や高圧を必要とせず、出発物質も安価であるため、低コスト吸着材である。

錯体は上記特長からも明らかのように、メタン吸着材として最適な構造が設計できるため、高性能なメタン吸着材として期待できる。

2.2 各種物性と貯蔵性能

2.2.1 二次元ジカルボン酸銅錯体

これらの錯体の物性は、(株) 島津製作所製 ASAP2000Mを用いて、低温下でのアルゴン吸着法により評価を行った (表1)。錯体の比表面積、細孔径および細孔容量は、骨格の大きさを決定する有機酸によって異なるが、基本的には数百~千 (m^2/g), 5~8 Å, 0.2~0.5 (cm^3/g) 程度であり、有機酸が大きくなるに従って大きくなる傾向にある。また、細孔径分布はいずれの錯体においても均一であり配位子により制御可能である。

図3は、代表的な金属錯体であるフマル酸銅のメタン吸着特性を示している。その貯蔵率は、同条件下のCNG貯蔵と比べると、本吸着材を用いた吸着貯蔵の方が圧力に依存するが3~10倍程度高く、特に低圧下でははるかに有利である。また、この貯蔵性能は既存材料の中で最も性能が高いと言われていた高表面積活性炭の吸着能力に匹敵する。比表面積がそれほど大きくないにもかかわらず大きなメタン吸着能を有するのは、単位細孔あたりのメタン吸着量が、従来の活性炭に比べて3倍程度大きいからであり、効果的に細孔がメタンの吸着に寄与して

表1 アルゴン吸着により得られた二次元錯体の物性値

Dicarboxylic acid (Ligand)	Surface area		Micropore volume ^a / $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	Pore size / Å
	BET / $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	Langmuir / $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$		
Cyclohexanedicarboxylic acid	347	456	0.15	4.9
Fumaric acid	416	557	0.17	5.4
Terephthalic acid	545	708	0.22	6.0
Biphenyl dicarboxylic acid	999	1322	0.42	7.8

^a Estimated from the obtained value at $P/P_0=0.11$, which is associated with a pore size of 20 Å using the HK method.

いる。更にメタン吸着に最適な細孔径を設計することにより、メタン貯蔵能を向上させることが期待される。そこでコンピューターシミュレーションにより、メタン吸着材としての最適な細孔径のシミュレーションを行った。その結果、更に大きな細孔径(最適値約10~13 Å)を有する錯体の方がより高い空隙率およびメタン吸着性能を有することが判明した。しかしながら、細孔径を今回合成した最大の細孔径を有するビフェニル錯体(7.8 Å)以上にすると、骨格自体の構造安定性が低下し、合成時の反応溶媒等細孔内に存在する吸着質を完全に取り除くと骨格が壊れる。そこで、以下に示すような二次元構造を軸配位子により架橋した三次元錯体により、その構造安定性および空隙率の向上を図った。

2.2.2 三次元ジカルボン酸銅錯体

これらの錯体の構造を、同様に低温下でのアルゴン吸着法により評価した(図4)。表2に示すように、ジカルボン酸のサイズが大きくなるに従って比表面

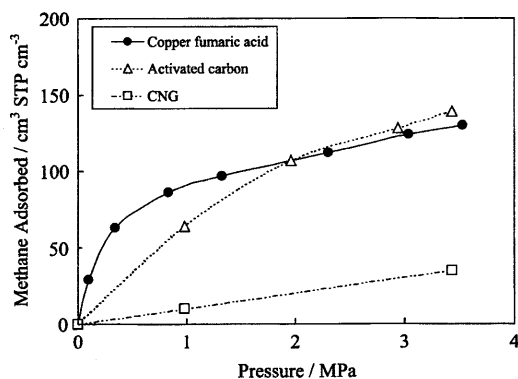


図3 メタン吸着等温線 (298 K)

積、細孔容量ともに増大しており、細孔径も大きくなっている。特に、カルボン酸としてビフェニルジカルボン酸を用いた場合、錯体の比表面積が3000 m²/g以上であり、高比表面積活性炭のレベルを有していた。このことは、原料のカルボン酸により細孔の制御が可能であることを示している。また、細孔径を Horvath-Kawazoe 法により評価した結果、図5

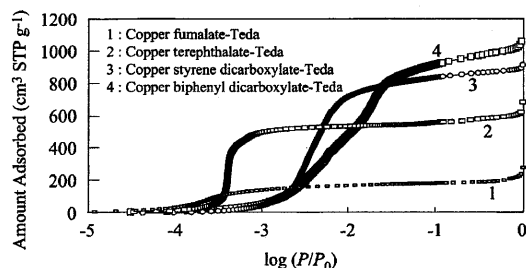


図4 アルゴン吸着等温線 (87.3 K)

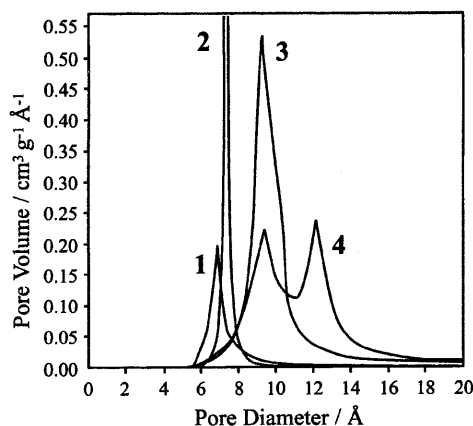


図5 金属錯体の細孔径分布

表2 アルゴン吸着により得られた三次元金属錯体の物性値

Metal complex	S.A. / m² g⁻¹	Micropore volume / cm³ g⁻¹		Effective Pore size / Å	Porosity / %
		HK ^a	DR		
3D Fumalate (1)	606	0.23	0.24	7.0(8.9) ^b	33
3D Terephthalate (2)	1891	0.71	0.70	7.4(11.1)	58
3D Styrene carboxylate (3)	3129	1.07	1.11	9.5(13.2)	65
3D Biphenyl carboxylate (4)	3265	1.18	1.26	10.8(15.9)	68
2D Terephthalate	545	0.22	0.21	6.0(11.4)	30

^a Estimated from the obtained value at $P/P_0=0.11$ which is associated with the value of 20 Å pore size.

^b Cu-Cu distance obtained from XRPD pattern.

に示すように細孔径はいずれの錯体においても均一なマイクロ細孔を有していた。三次元錯体は同じカルボン酸配位子を用いた二次元錯体に比べて比表面積、細孔容量ともに増大しており、軸配位子架橋により空隙率が増大することが判明した。この細孔は溶媒分子が抜けたあとも安定に維持され、熱分析および粉末X線の結果、約200～250℃の高い熱安定性を示した。

次にメタン吸着量を評価するために、298 Kにて高圧下における吸着等温線の測定を行った(図6)。重量当りの吸着量は低圧力領域では吸着ポテンシャルの大きな細孔径が小さい錯体が有利であるが、メタン(天然ガス)の吸着貯蔵にて一般に使用される圧力である3.5 MPaでは、細孔径および空隙率の大きな錯体が有利である。また、スチレンジカルボン錯体(3)とビフェニルジカルボン錯体(4)の3.5 MPaにおける性能は空隙率の大きさに反してほぼ同じである。このことは、ビフェニル錯体の細孔

径になると吸着ポテンシャルが3.5 MPaでのメタンの吸着にとっては小さく、さらなる細孔径の拡大は吸着性能向上につながらないことを示している。よって、3.5 MPaの圧力領域での本三次元錯体におけるメタン吸着性能の最適な細孔径は、スチレンジカルボン錯体とビフェニルジカルボン錯体の近傍であると考えられる。これらの錯体の重量当りのメタン吸着量は、前述の高比表面積活性炭(AX21)3.4.7)とほぼ同等の性能を有している。さらに、メタン吸着貯蔵性能の実用面で最も重要である体積当りの貯蔵量を評価するためには、錯体のみかけ密度の評価をする必要がある。そこで錯体の構造および密度を明らかにするために電顕による構造評価および水銀圧入法による結果から錯体の密度の評価を行った。錯体(3)を例に取り、その結果について説明する。図7に示した錯体(3)のSEMおよびAFM写真より、本錯体は約70 nmの一次粒子が凝集して約0.2 μm の厚みを有する板状の二次粒子から形成されていることがわかる。また、図8に示す水銀圧入法の各錯体における二つのピークは上記電顕写真の一次粒子および二次粒子の空隙に対応するものである。これらの結果より、テレフタル酸錯体、スチレンジカルボン錯体とビフェニルジカルボン錯体の一次粒子の密度(かさ密度)を算出し、その値より体積当りのメタン貯蔵量の推定を行った。その結果、錯体の単位体積当りの273 K、0.1013 MPa換算での貯蔵されているメタンの体積(貯蔵率)はそれぞれ188, 225および225であった。この結果は、同条件下における、メタン吸着に対して理想の構造を有する活性炭の理論限界値³⁹⁾である198を凌駕している。

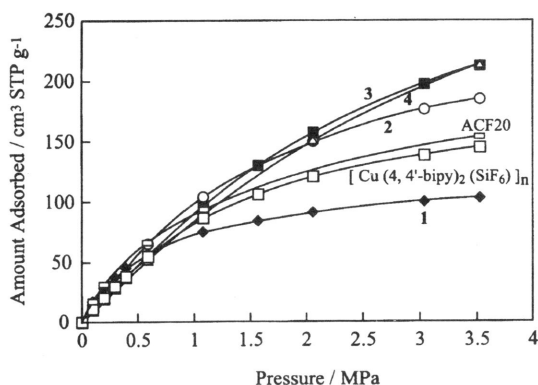


図6 メタン吸着等温線 (298 K)

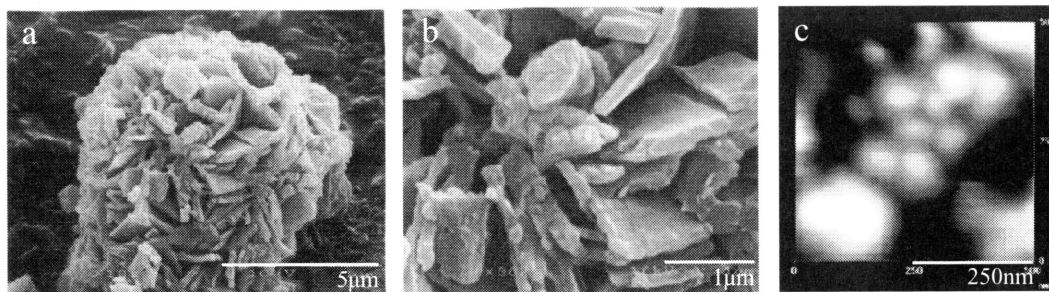


図7 スチレンジカルボン酸銅錯体(3)のSEMおよびAFM写真

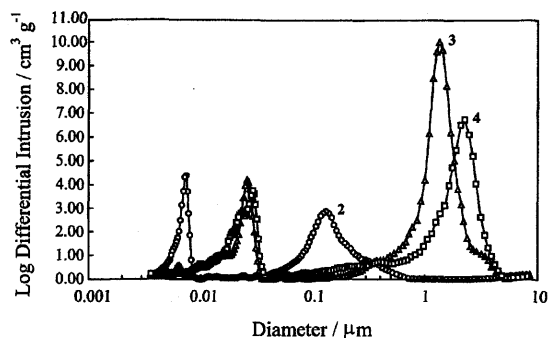


図8 金属錯体の水銀圧入曲線

3. 最後に

本材料は均一な細孔を有する高比表面積多孔質体であり、しかも安価に合成することができるため、新たな材料として期待されると思われる。さらに、錯体のモノリス状態における3.5 MPaでの体積あたりのメタン吸着性能予想値は、20 MPaの圧力下での圧縮貯蔵率とほぼ同じであり、さらに最適構造を有する活性炭の理論値を超えるため、実用化に向けての課題は、いかに粒子間の空隙を少なく成型できるかであると考えられる。

4. 謝辞

本研究の一部は、新エネルギー産業技術総合研究機構 (NEDO) からの委託研究の一環として実施したものである。また、本錯体の合成に際し、有益なご助言をいただきました神奈川大学 森和亮教授、京都大学 北川進教授、静岡大学 近藤満助教授および横浜市立大学 高見澤先生に深く感謝いたします。

文 献

- 1) R. Chahine and T. K. Bose, *20th Bien. Conf. on Carbon*, (American Carbon Soc.), 638 (1991).
- 2) R. A. Innes, F. E. Lutinski, M. L. Occelli, and J. V. Kennedy, *Proceedings of the 22nd Automotive Technology Development Contractors' Coordination Meeting*, 73 (1985).
- 3) D. F. Quinn and J. A. F. MacDonald, *Carbon*, **30**, 1097 (1992).
- 4) J. A. F. MacDonald and D. F. Quinn, *Fuel*, **77**, 61 (1998).
- 5) O. Talu, *Fundamentals of Adsorption*, **80**, 655 (1992).
- 6) A. Golovoy, *Compressed Natural Gas*, 39 (1983).
- 7) N. D. Parkyn and D. F. Quinn, *Porosity in Carbons*, Edward Arnold, 291 (1995).
- 8) W. Mori, F. Inoue, K. Yoshida, H. Nakayama, and S. Takamizawa, *Chem. Lett.*, 1219 (1997).
- 9) K. Seki, S. Takamizawa, and W. Mori, *Chem. Lett.*, 122 (2001).
- 10) K. Seki, S. Takamizawa, and W. Mori, *Chem. Lett.*, 332 (2001).
- 11) K. Seki, S. Sujimoto, and W. Mori, *Proceedings of the 1998 International Gas Research Conference*, (Gas Research Institute), 165 (1998).
- 12) K. Seki, M. Fujiwara, W. Mori, and S. Takamizawa, *Patent No.*, JP 09132580 (1995) and EP 0727608 (1996).
- 13) H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, and O. M. Yaghi, *Nature*, **402**, 276 (1999).
- 14) S. S.-Y. Chui, S. M.-F. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen, and I. D. Williams, *Science*, **1148**, 283 (1999).
- 15) H. Li, M. Eddaoudi, T. L. Groy, and O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 8571 (1998).
- 16) M. Kondo, M. Shimamura, S. Noro, S. Minakoshi, A. Asami, K. Seki, and S. Kitagawa, *Chem. Mater.*, **12**, 1288 (2000).
- 17) M. Kondo, T. Okubo, A. Asami, S. Noro, T. Yoshitomi, S. Kitagawa, T. Ishii, H. Matsuzaka, and K. Seki, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **111**, 140 (1999).
- 18) M. Kondo, T. Yoshitomi, K. Seki, H. Matsuzaka, and S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **36**, 1725 (1997).
- 19) S. Noro, S. Kitagawa, M. Kondo, and K. Seki, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **39**, 2081 (2000).
- 20) M. Eddaoudi, D. B. Moler, H. Li, B. Chen, T. M. Reineke, M. O'Keeffe, and O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.*, **34**, 319 (2001).
- 21) K. Seki, *Chem. Commun.*, 1496 (2001).
- 22) K. Seki and W. Mori, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 1380 (2002).
- 23) B. Chen, M. Eddaoudi, T. M. Reineke, J. W. Kampf, M. O'Keeffe, and O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 11559 (2000).
- 24) M. Eddaoudi, H. Li, and O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 1391 (2000).
- 25) B. Chen, M. Eddaoudi, S. T. Hyde, T. M. Reineke, M. O'Keeffe, and O. M. Yaghi, *Science*, **291**, 1021 (2001).
- 26) S. Kitagawa and M. Kondo, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **71**, 144 (1998).
- 27) L. C. Tabares, J. A. R. Navarro, and M. Salas, *J.*

- Am. Chem. Soc.*, **123**, 383 (2001).
- 28) K. S. Min and M. P. Suh, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 6834 (2000).
- 29) V. Nossov, D. V. Soldatov, and J. A. Ripmeester, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 3563 (2001).
- 30) Y. Manaov, D. V. Soldatov, J. A. Ripmeester, and J. Lipkowski, *J. Phys. Chem. B.*, **104**, 12111 (2000).
- 31) D. V. Soldatov, J. A. Ripmeester, S. I. Shergina, I. E. Sokolov, A. S. Zanina, S. A. Gromilov, and Y. A. Dyadin, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 4179 (1999).
- 32) L. G. Beauvais, M. P. Shores, and J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 2763 (2000).
- 33) K. S. Min and M. P. Suh, *Chem. Eur. J.*, **7**, 303 (2001).
- 34) K. S. Min and M. P. Suh, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 6834 (2000).
- 35) D. V. Soldatov, A. T. Henegouwen, G. D. Enright, C. I. Ratcliffe, and J. A. Ripmeester, *Inorg. Chem. Soc.*, **40**, 1626 (2001).
- 36) T. M. Reineke, M. Eddaoudi, D. Moler, M. O'Keefe, and O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 4843 (2000).
- 37) D. Li and K. Kaneko, *Chem. Phys. Lett.*, **335**, 50 (2001).
- 38) D. Li and K. Kaneko, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 8940 (2001).
- 39) K. R. Matranga, A. L. Myers, and E. D. Glandt, *Chem. Eng. Sci.*, **47**, 1569 (1992).

Design of Microporous Materials using Metal Complexes and its Application to Natural Gas Adsorbents

Kenji Seki

Research & Development Department, Osaka Gas Co., Ltd.

A great deal of attention has been directed toward the use of coordination polymers in the design and syntheses of new porous materials. These coordination polymers with open frameworks are widely regarded as attractive materials for applications in catalysis, separation, gas adsorption and molecular recognition. Compared with conventional porous materials such as zeolites or activated carbons, these coordination polymers have the higher potential because of designable framework, high microporosity and flexible framework based on a variety of coordination geometries of metal centers and multifunctionality of bridging organic parts.

In this paper, the gas adsorption properties of two-dimensional metal coordination polymer complexes synthesized by the reaction between copper salts and dicarboxylic acids, and three-dimensional metal complexes synthesized from the two-dimensional polymers and pillar ligands were characterized. The characterization by gas adsorption indicated that these coordination polymers have uniform micropores, high porosities and gas adsorption capacities. These properties depend on the kind of dicarboxylate and by changing it, the porosity and the pore size of polymer can be controlled. The measurements of methane adsorption isotherms revealed that all coordination polymers have methane adsorption capacities and especially three-dimensional polymers synthesized from copper styrene dicarboxylate and copper 4,4-biphenyl dicarboxylate, which have a ideal pore size and distribution for methane adsorption, have higher methane adsorption capacities than that of the theoretical maximum for activated carbon.

Keywords: microporous material, metal complex, coordination polymer, copper dicarboxylate, methane adsorbent

平成13・14年度理事会および総会

ゼオライト学会の平成13・14年度新旧合同理事会、総会、講演会および懇親会が、平成14年1月17日に学術総合センターおよび学生会館（東京）にて開催された。

平成13・14年度新旧合同理事会

平成13年度理事、平成14年度理事候補者による合同理事会が開催され、以下の議案が審議された。

1. 平成13年度事業報告

堂免企画委員長より別掲の事業について報告があり、承認された。

2. 平成13年度決算

丹羽庶務理事より別掲の本会および国際交流基金の決算について報告があり、承認された。

3. 平成14年度役員候補者

役員推薦委員会の報告に基づき、別掲の平成14年度役員候補者および各担当予定を承認し、総会に計ることとした。

4. 平成14年度事業計画

堂免企画委員長より、別掲の事業について提案・説明があり、承認された。

5. 平成14年度予算

丹羽庶務理事より別掲の本会および国際交流基金の予算について説明があり、承認された。

6. その他

- ① 会員名簿を今年度も電子メールにて配布する。
- ② 事務局から個人会員への連絡には電子メールを使用する。
- ③ ホームページを薩摩企画理事を中心として今年度中に立ち上げ、維持管理を近江氏（北陸先端大）に願う。
- ④ 今年度よりニューズレター編集業務の一部をオフィスソフィエルに委託する。
- ⑤ 丹羽庶務理事より、財政上の理由から今年度より研究発表会における学生への旅費援助を中止したいとの申し出があった。

平成13年度総会

平成13年度事業報告

1. 総会講演会 平成13年1月18日（木）、東京ガーデンパレス

甲木和子（東邦大学）「温和な条件下におけるゼオライト鉱物類の合成」

東尾保彦（広栄化学工業（株））「ヘテロ環合成とゼオライト触媒」

2. 講習会「リートベルト法（RIETAN-2000）を用いたゼオライト化合物の構造モデル精密化について」 平成13年5月25日（金）、産業技術総合研究所 共用講堂 小会議室、参加者 21名（学生 9名）、世話人：清住嘉道（産総研）

3. 第9回ゼオライト夏の学校 平成13年6月7日（木）～9日（土）、東レ蓼科ブルーベリーハウス、参加者 41名（学生 22名）、世話人：大久保達也（東大）、吉川正人（東レ）

4. ゼオライトフォーラム シンポジウム「ゼオライトの民間技術開発の最前線」 平成13年9月7日（金）、産業技術総合研究所（独立行政法人）共用講堂 第2会議室、参加者 48名（学生 8名）、世話人：清住嘉道（産総研）、谷口政碩（産総研）

5. ゼオライト研究発表会 平成13年11月21日（水）～22日（木）、島根県民会館、世話人：岡本康昭（島根大）他

平成13年度決算

収入 (単位 円)	実績	予算	差引
法人会員会費	4,399,475	4,200,000	△199,475
個人会員会費	964,000	990,000	26,000
学生会員会費	15,000	18,000	3,000
預金利息	771	1,500	729
雑収入	165,858	21,000	△144,858
前年度繰越金	766,413	766,413	0
合 計	6,311,517	5,996,913	△314,604

支 出 (単位 円)

ニュースレター

編集発行費	2,634,652	2,600,000	△34,652
総会開催費	476,368	450,000	△26,368
講習会経費	0	200,000	200,000
研究発表会経費	0	400,000	400,000
ゼオライトフォーラム経費	0	200,000	200,000

サマースクール経費

	244,490	200,000	△44,490
事務局経費	499,235	600,000	100,765
交通通信費	471,292	300,000	△171,292
理事会経費	414,380	350,000	△64,380
編集委員会経費	35,652	100,000	64,348
企画委員会経費	22,050	50,000	27,950
国際交流基金	250,000	250,000	0
予備費	0	296,913	296,913
合 計	5,048,119	5,996,913	948,794

次年度繰越金 1,263,398

差引は予算から実績を引いたもの。

平成13年度国際交流基金決算

収 入 (単位 円)

前年度繰越金	15,713,504
ゼオライト学会から	250,000
預金利息等	50,828
	16,014,332

支 出 (単位 円)

ZMPC2003事務局へ	1,000,000
交通通信費	735

1,000,735

次年度繰越金 15,013,597

平成14年度役員

(敬称略)

会 長	瀬川 幸一 (上智大)
副会長	福嶋 喜章 (豊田中研)* [企画] 丹羽 幹 (鳥取大) [庶務事務局]
理 事	小松 隆之 (東工大) [編集委員長] 馬場 俊秀 (信州大) [企画委員長] 大久保達也 (東京大)* [企画/庶務] 清住 嘉道 (産総研)* [企画] 辻 勝行 (昭和電工)* [企画] 里川 重夫 (東京ガス)* [編集] 薩摩 篤 (名古屋大)* [企画/庶務] 加藤 正直 (豊橋技科大)* [企画] 岡本 康昭 (島根大)* [企画] 伊藤 浩文 (日揮)* [財務] 山本 貞明 (三井化学)* [財務] 直井 武信 (東ソー)* [財務] 室井 高城 (エヌ・イー ケムキャット)* [庶務] 瀬戸山 亨 (三菱化学) [庶務] 杉本 道雄 (出光興産) [財務] 奥原 敏夫 (北海道大) [企画] 古川 泰治 (触媒化成) [財務] 大砂 哲 (東北大) [企画] 水上富士夫 (産総研) [庶務] 角田 隆 (旭化成) [企画]
監 事	佐藤 洋 (工業所有権協力センター)* 菊地 英一 (早稲田大)

ただし*印 (平成14年度), 無印 (平成14・15年度)

平成14年度事業計画

平成14年度予算

1. 総会講演会

日 時：平成14年1月17日（木）
 場 所：学術総合センター
 講演者：近藤正和（BNRI，三井造船）「ゼオライト膜の実用化」
 辰巳 敬（横浜国大）「メソポーラスモレキュラーシーブの合成とその機構について」

収 入（単位 円）

法人会員会費	4,300,000
個人会員会費	990,000
学生会員会費	18,000
預金利息	1,500
雑収入	21,000
前年度繰越金	1,263,398
合 計	6,593,898

2. 講習会「電子顕微鏡」

日 時：5月の連休明け頃を予定
 世話人：大砂 哲（東北大）
 場 所：日本電子（昭島）

支 出（単位 円）

ニュースレター	
編集発行費	2,720,000
総会開催費	400,000
講習会経費	200,000
研究発表会経費	400,000
ゼオライトフォーラム経費	200,000
サマースクール経費	250,000
事務局経費	600,000
交通通信費	500,000
理事会経費	350,000
編集委員会経費	100,000
企画委員会経費	50,000
国際交流基金	500,000
予備費	323,898
合 計	6,593,898

3. 第10回ゼオライト夏の学校

日 時：平成14年7月23日（火）～25日（木）
 世話人：稲垣伸二（豊田中研），窪田好浩（岐阜大）
 場 所：つどいの丘（全トヨタ労連研修センター）

4. ゼオライトフォーラム

日 時：9月頃を予定
 世話人：薩摩 篤（名古屋大），加藤正直（豊橋技科大）
 場 所：名古屋地区において開催予定

5. ゼオライト研究発表会

日 時：平成14年11月21日（木）～22日（金）
 場 所：早稲田大学国際会議場

平成14年度国際交流基金予算

収 入（単位 円）

前年度繰越金	15,013,597
ゼオライト学会より	500,000
預金利息等	30,000
	15,543,597

支 出（単位 円）

雑費	3,000
ZMPC2003 事務局へ	1,000,000
次年度繰越金	14,540,597
	15,543,597

ゼオライト学会会則

(1984年1月11日制定, 1998年4月1日改訂)

(名称)

第1条 本会は、ゼオライト学会（英文名：Japan Association of Zeolite, 略称JAZ）という。

(目的)

第2条 本会は、天然および合成ゼオライト（ゼオライト類似の結晶性鉱物、モレキュラーシーブ等を含む）に関する基礎研究および利用技術の一層の発展を図るため、その研究開発に携わるものが一堂に集まり、情報や意見の交換を通じて相互に交流する機会を作ることを目的とする。

(事業)

第3条 本会は、前条の目的を達成するため、次の事業を行なう。

- (1) 研究発表会、講演会、国際シンポジウム、見学会等の開催
- (2) ニュースレターの発行
- (3) 本分野に関する国内外の学協会との交流

(役員)

第4条 本会に、役員として会長、副会長 2名、理事若干名および監事 2名を置く。

2. 役員の任期は2年とする。ただし、再任を妨げない。

(総会)

第5条 総会は少なくとも年1回これを開催し、事業報告、決算、事業計画、予算、会則の変更等重要事項を決定するとともに、役員の選任を行なう。

(役員の選任および職務)

第6条 役員は、理事会が委嘱した推薦委員会の推薦に基づき、総会において選任するものとする。

2. 会長は、本会を代表し、会の運営に当たる。
3. 副会長は、会長の職務を補佐、代行する。
4. 理事は、会長を補佐し、本会の運営（企画、庶務、財務、編集など）を分掌する。
5. 監事は、本会の財産の状況を監査する。

(理事会)

第7条 本会に理事会を置く。理事会は、会長、副会長および理事をもって構成する。

2. 会長は、必要と認めた場合、理事会を開催することができる。
3. 理事会は、本会の運営に関する大綱を検討し、その結果を総会に提案するものとする。

(委員会)

第8条 本会に企画委員会を置く。

2. 企画委員会は、本会事業の企画および運営を担当する。

3. 企画委員会の組織および運営については別に定める。

4. 委員の任期は2年とする。ただし、再任を妨げない。

第9条 本会に編集委員会を置く。

2. 編集委員会は、ニュースレターの編集および刊行を担当する。

3. 編集委員会の組織および運営については別に定める。

4. 委員の任期は2年とする。ただし、再任を妨げない。

(会員)

第10条 会員は、本会の趣旨に賛同する個人および法人とする。

個人会員は、氏名および所属を本会に登録する。

法人会員は、代表会員の氏名および所属を1名以上5名以内で本会に登録する。

名誉会員は、ゼオライトの基礎研究、利用技術または本会の発展に特に功績があり、理事会において承認された者とする。

(会計)

第11条 本会の経費は、会員が拠出する会費によって支弁するものとする。

年会費 1. 個人会員

一般 年額 3,000円

(学生) 年額 1,000円

2. 法人会員 年額 1口 100,000円

2. 本会の事業年度は、毎年1月1日に始まり、12月31日に終わる。

(事務局)

第12条 本会の事務局の所在地は下記のとおりとする。

〒680-0945 鳥取県鳥取市湖山町南4-101

鳥取大学工学部物質工学科 丹羽研究室 内

電話 & Fax: 0857-31-5256

E-mail: zeo@chem.tottori-u.ac.jp

この会則は、昭和59年1月11日より施行する。

改訂 昭和63年1月20日

改訂 平成2年1月18日

改訂 平成9年1月24日

改訂 平成10年4月1日

《 レポート 》

「ゼオライトフォーラム」参加報告

早稲田大学 理工学部 山崎淳司

ゼオライトフォーラム（ゼオライトの民間技術開発の最前線）が、昨年9月7日（金）に茨城県つくば市の産業技術総合研究所共用講堂にて開催された。開会の辞に続き、菊地会長から「21世紀のゼオライト学会への期待」と題してご挨拶があった。今回のフォーラムは2部構成で、前半2件が天然ゼオライトの利用に関する講演、後半2件が工業化学分野から合成ゼオライトの利用に関する講演で、いずれも企業での実用研究・開発の最前線の内容であった。

前半は、まず信興建設（株）の西川豊氏が「水質浄化施設における「ゼオライト等の浄化システム」と題する講演で、多摩川で1年間の連続試験をした成果を中心に話された。また、鹿島建設（株）の寒河江昭夫氏は「建設空間へのゼオライトパネルの利用」と題して、天然ゼオライトを調湿剤として用いた吸放湿性建材開発についての、これまでの取り組みと今後の展望について話された。休憩をはさんで後半の講演では、まず出光石油（株）の涌井顕一氏から「希土類修飾ゼオライトによるアルカンのクラッキング」と題して、希土類を担持したゼオライトを用いた炭化水素の

接触分解プロセスについての、これまでの研究成果について紹介された。また、三菱化学（株）の瀬戸山亨氏からは「企業における固体酸触媒の開発—ゼオライト、メソポーラス材料あれこれ—」の題目で、酸触媒反応のためのゼオライト類およびメソポーラス材料開発について、製造コスト、操作性の改善、プロセス効率化など、実用化するための様々な課題について、実例を引用されながら話された。各講演は、質問時間を含めて45分間と短い時間であったが、いずれも内容豊富で、参加者から活発な質問がとんでいた。今回のフォーラムは若干アナウンス期間が短かったにもかかわらず50名以上の参加者があり、熱心に拝聴している様子であった。講演会終了後は、すぐ側の会場で懇親会が開かれ、にぎやかな雰囲気の中でさらに情報交換があらこちらでなされていた。今回のフォーラムは天然と合成ゼオライトの実用研究・開発の多面性をあらためて認識させられる内容であった。

最後に、今回のフォーラムの世話人としてご尽力された産業技術総合研究所の谷口政碩氏と清住嘉道氏に、心より感謝の意を申し上げます。

《 レポート 》

「第17回ゼオライト研究発表会」の報告

島根大学 久保田岳志, 田中秀和

「第17回ゼオライト研究発表会」がゼオライト学会主催の下、平成13年11月21日（水）、22日（木）の両日にわたって開催されました。本発表会の運営に携わった関係で、私共が今回の発表会を報告させていただきます。本研究会は年1回、東京と地方で交互に開催され、本年度の研究発表会は島根県松江市の島根県民会館を会場として行われました。島根県という、決して交通の便が良いとは言えない場所にも関わらず、参加者197名（内訳は正会員130名、学生会員49名、非会員18名）と非常に多くの方に参加していただきました。会期の間は絶好の好天に恵まれ、市内観光の方も好評だったようです。喫茶コーナーでは「松江城の堀川遊覧船に乗ったが、とても良かった」という声も聞こえました。

一般発表件数は92件で、ゼオライトの合成、物性測定、および触媒への利用等広範な領域からの発表がありました。発表の行われた3会場とも、活気ある討論が行われていると感じました。島根県は日本有数の天然ゼオライト鉱床を有していますが、そのような土地柄のせいか、昨年度に比べて天然ゼオライトに関する発表が目立ったのが特徴でした。天然

ゼオライトは経済性等の利点があり、これからも天然ゼオライトの有効利用のための研究が発展することが期待されます。

2件の講演が特別講演として島根県民会館大会議室で行われました。1件は島根県鉱業振興協会会長の伊藤瑞章先生による、「新資源斐川マイカ（セリサイト）の特性と其の利用」という講演でした。伊藤先生は斐川マイカの発見、成因の研究およびその利用に尽力なされており、本講演でも発見の経緯や研究、開発の方法論について、熱弁を振るっていただきました。

2件目は金子克美教授（千葉大理）による「低次元性ナノ空間の分子集団科学」という講演でした。金子先生は、1次元および2次元のナノ空間として円筒形、スリット型細孔を、物質系として $\text{AlPO}_4\text{-5}$ やカーボンを用い、そこに閉じこめられた種々の分子の状態とその集合状態を分かりやすく説明されました。特に、吸着初期の分子の集合状態を吸着科学的かつ計算科学的に解明された結果は、多孔質物質を扱う我々にとって非常に興味が持たれました。近年、「ナノ空間の利用」について注目されています



一般公演風景

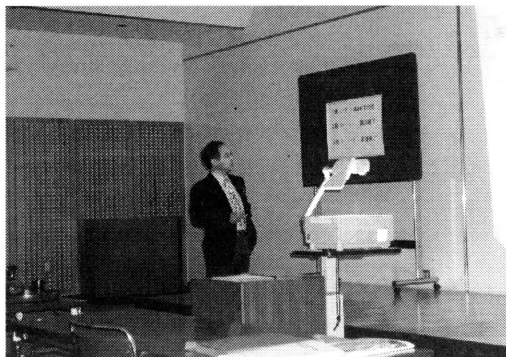


伊藤先生による特別講演

が、そのためにはこのような基礎的なデータが必要不可欠になってくると思います。

初日の夕方より県民会館隣のサンラポーむらくもで懇親会が行われ、93名の参加がありました。菊地会長の挨拶の後、伝統芸能の安来節の公演もあり、会は終始和やかな雰囲気で行われました。

最後に、本研究発表会に参加していただいた方々を初め、本会の運営にご協力いただいた全ての皆様に感謝いたします。



金子先生による特別講演

第17回ゼオライト研究発表会エクスカーショ ン 天然ゼオライト鉱床と石見銀山探訪 参加記

島根県産業技術センター 野田修司

第17回ゼオライト研究発表会エクスカーションは研究発表会終了の翌日平成13年11月23日勤労感謝の日に行われた。参加者は菊地会長初め32名と予想を超えて多く、28人乗りのバスの他に自動車2台を追加する事になった。エクスカーションは島根県の天然ゼオライト鉱床、石見銀山、ゼオライト加工工場そして出雲大社を巡るコースである。

朝8時20分に松江駅集合。11月下旬の山陰の空はこのツアーを歓迎するかのように雲一つない青空の晴天となった。開催者としては何よりの心配が消え、まず一安心。8時30分に松江駅を出発し、最近開通した山陰自動車道を経由して島根県瀬戸内市天河内の天然ゼオライト鉱床に向かった。途中、日本海が見渡せる道の駅「きらら多伎」で小休憩をとる。ここはイチジクが特産でイチジクアイスクリームが好評であった。10時20分に予定通り天然ゼオライト鉱床に到着した。

好天が続いていたため心配していた鉱床内の通路にはぬかるみもなく、安心して歩けたのは幸いであった。まず、採掘現場をバックに全員で記念撮影。

島根県には稼業中のゼオライト鉱床が3箇所あるが、この瀬戸内市天河内の鉱床が露天掘りのものでは

最大規模である。鉱床の説明は島根県産業技術センターのOBでゼオライト鉱床の地質調査を手がけてこられた井上多津男氏にお願いし、休日にも拘わらず時間を割いていただいた。この鉱床のゼオライトはmordeniteを主体とするがclinoptiloliteを含むものもある。成因は100～200 mの凝灰岩質層が火山岩の貫入により熱水変質したものである。従って、貫入火山岩



写真1 天然ゼオライト鉱床にて

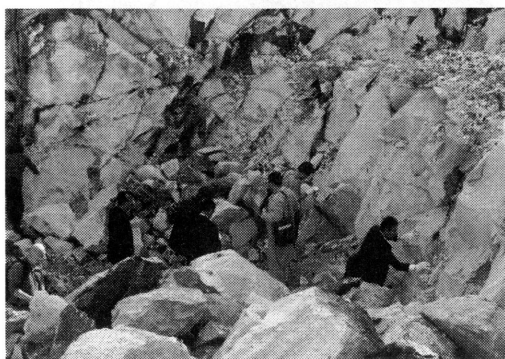


写真2 ゼオライトのサンプリング

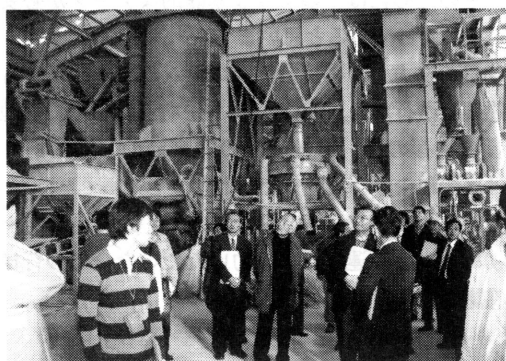


写真3 天然ゼオライト加工工場にて

付近ほどゼオライト含有量が高く、その幅はCEC比較で約120~160 meq/100 gである。説明後、全員で鉱床の最上部まで急坂道を登り、ゼオライト岩のサンプリングを行った。下山後、再びバスで大田市大森町の見石銀山に向かった。

11時30分石見銀山駐車場に到着。ここから龍源寺間歩（間歩とは採鉱坑道のこと）まで片道約1 kmの散策、青空と竹林と真っ盛りの紅葉に包まれた静かな参道を歩ききると龍源寺間歩の坑道入口に着いた。この間歩は銀山最大のもので300 mの地下坑道が公開されていた。間歩を通り抜けて駐車場までまた歩く。途中の土産物屋のお兄さんの話だと、江戸の初期1600年前半、江戸の人口が14万人の時、銀山には20万人が住むという盛況であったそうだ。また、作業人の収入は歩合制になっており1間掘った銀の量によって支払われていたと言うことでこれが間歩の語源と言うことであった。バスで大森代官所跡までもどり、ここで昼食、代官そば定食によりやくありつく、12時30分。鉱床探訪ツアーで十分な運動後の食事はアツという間におわり、40分の自由散策となった。13時45分石見銀山を出発し、出雲市の天然ゼオライト加工工場に向かった。

14時45分加工工場に到着。この工場は午前中に訪問した鉱床のゼオライト岩を搬入し、加工して商品としている会社である。搬入したゼオライト岩の大きさは5 cm以下の物であり、加工工程はロータリーキルン乾燥、ハンマーミル粉碎、フルイ分離、計量、袋詰めである。工場では開発課長の原氏から説明があり、参加者からは用途、価格等の質問が相次いだ。15時

10分ゼオライト加工工場を出発し、最後の訪問地の出雲大社に向かう。

出雲大社では現地の案内人さんの引率による行動となった。折しも次の日の11月24日は全国の神様が出雲大社に集合される日で神在祭りの準備の最中とのことであった。また、本殿の入り口付近には最近発掘された古代の大社の心柱のレプリカが設置されており、直径1 mもの大木が3本、帯で束ねられた巨大な姿を目の当たりにすることができた。古代の出雲大社はこの48 mもの巨大な柱群の上に建造されていたという、参加者全員の驚きだった。また、案内人さんによればここでの礼拝の作法は2拝4打1拝なのだが、その前に住所氏名を言っておかないと神様が誰に何をして良いのか分からないと言うことだった。神様なら分かると思っていただいていたのだが。ツアーの最後は土産物屋での買い物。15時15分出雲大社を後にして、帰路に向かった。

大変ハードなスケジュールにも拘わらず、参加者の皆さんに喜んでいただいたのはひとえに天気恵みを下さった神々様のお陰と感謝した。また、ツアーに同席していただいたバスガイドの高橋さんは終始我々に気を配りながらも郷土の地理、歴史、言い伝え等の楽しいお話をプロのガイドさんの口調で語っていただいた。お陰で少しも退屈することなく快適なツアーとなったことに、末尾ながら感謝し上げる。終わりに、島根県にこのようなゼオライト資源があることを知っていただき、研究、応用等に利用していただければ幸甚である。

タイトルサービス

MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS

Vol. 50 No. 1

December 2001

Photoionization of <i>N</i> -alkylphenothiazines with different alkyl chain lengths in mesoporous silicoaluminophosphate molecular sieves with different pore sizes	
J. Y. Bae and L. Kevan	1
The stability of nanosized HZSM-5 zeolite: a high-resolution solid-state NMR study	
W. Zhang, X. Han, X. Liu and X. Bao	13
Synthesis and crystal structure of rhodanide-enclathrated sodalite $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6(\text{SCN})_2$	
J.-Ch. Buhl, Th. M. Gesing and Ch. Gurriss	25
Vapor phase transport synthesis of un-supported ZSM-22 catalytic membranes	
S. G. Thoma, D. E. Trudell, F. Bonhomme and T. M. Nenoff	33
Dealumination and surface fluorination of H-ZSM-5 by molecular fluorine	
N. A. Sánchez, J. M. Saniger, J.-B. d'Espinose de la Caillerie, A. L. Blumenfeld and J. J. Fripiat	41
Transformation of mesophase pitch into different carbons by heat treatment and KOH etching	
H. Teng and T.-C. Weng	53
ESR characterization of vanadium centers supported on Al-containing mesoporous silica	
E. Bastardo-Gonzalez, W. Jones, K. Bahranowski, M. Fabanowska and E. M. Serwicka	61
On the formation of vertically oriented MCM-22 zeolite crystal films	
M. Cheng, G. Hu, D. Tan and X. Bao	69
Synthesis of functionalized porous silicas via templating method as heavy metal ion adsorbents: the introduction of surface hydrophilicity onto the surface of adsorbents	
B. Lee, Y. Kim, H. Lee and J. Yi	77
Role of framework on NH_4NO_3 occlusion in zeolite pores	
M. Park, S. C. Shin, C. L. Choi, D. H. Lee, W. T. Lim, S. Komarneni, M. C. Kim, J. Choi and N. H. Heo	91

MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS

Vol. 50 No. 2-3

December 2001

Synthesis and permeation properties of ion-exchanged ETS-4 tubular membranes	
G. Guan, K. Kusakabe and S. Morooka	109
Transformation of amorphous silica colloids to nanosized MEL zeolite	
S. Mintova, N. Petkov, K. Karaghiosoff and T. Bein	121
Synthesis of aluminophosphate molecular sieve $\text{AlPO}_4\text{-11}$ nanocrystals	
G. Zhu, S. Qiu, F. Gao, G. Wu, R. Wang, B. Li, Q. Fang, Y. Li, B. Gao, X. Xu and O. Terasaki	129
Structure and Brønsted acid sites of ferrierite	
Y. Yokomori, J. Wachsmuth and K. Nishi	137
Synthesis and single crystal structure of an AFX-type magnesium aluminophosphate	
P. Feng, X. Bu and C.-S. Yang	145
An anionic framework aluminophosphate $\text{I}(\text{CH}_2)_6\text{N}_4\text{H}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}[\text{Al}_{11}\text{P}_{12}\text{O}_{48}]$ and computer simulation of the template positions	
W. Yan, J. Yu, Z. Shi, P. Miao, K. Wang, Y. Wang and R. Xu	151

Nanosized zeolite films for vapor-sensing applications	
S. Mintova and T. Bein	159
NO ⁺ ions as IR probes for the location of OH groups and Na ⁺ ions in main channels and side pockets of mordenite	
C. Henriques, O. Marie, F. Thibault-Starzyk and J.-C. Lavalley	167
The entrapment of UO ₂ ²⁺ in mesoporous MCM-41 and MCM-48 molecular sieves	
K. Vidya, S. E. Dapurkar, P. Selvam, S. K. Badamali and N. M. Gupta	173
Template-free synthesis and adsorption properties of microporous crystal AlPO ₄ -H3	
K. Kunii, K. Narahara and S. Yamanaka	181
(CH ₃ CH[NH ₃]CH ₂ NH ₃) _{1/2} ·ZnPO ₄ , a zincophosphate analogue of aluminosilicate zeolite thomsonite	
H. Y. Ng and W. T. A. Harrison	187
Preparation of MFI type tubular membranes by steam-assisted crystallization	
S. Alfaro, M. Arruebo, J. Coronas, M. Menéndez and J. Santamaría	195
Direct impregnation method for preparing sulfated zirconia supported on mesoporous silica	
C.-L. Chen, T. Li, S. Cheng, H.-P. Lin, C. J. Bhongale and C.-Y. Mou	201
Redox behavior and selective oxidation properties of mesoporous titano- and zirconsilicate MCM-41 molecular sieves	
K. Chaudhari, R. Bal, D. Srinivas, A. J. Chandwadkar and S. Sivasanker	209

MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS

Vol. 51 No. 1

January 2002

Characterization of lithium sites in dehydrated LiCaNaKLSX by ⁷ Li MAS NMR spectroscopy	
H. Oka, S. Kasahara, T. Okada, S. Yoshida, A. Harada, H. Ohki and T. Okuda	1
Synthesis of a new template-free microporous silicoaluminophosphate (Si ₂ AlP ₃ O ₁₃) and its characterization by solid-state NMR	
H. Nakayama, H. Kataoka, Y. Taketani, C. Sumita and M. Tshako	7
Dynamic behavior of acetonitrile molecules adsorbed in AlPO ₄ -5 and SAPO-5 studied by ¹ H and ² H NMR	
S. Ishimaru, K. Gotoh, M. Ichikawa and R. Ikeda	17
The performance of Ti-MCM-41 in aqueous media and after mechanical treatment studied by in situ XANES, UV/Vis and test reactions	
A. Hagen, K. Schueler and F. Roessner	23
Effect of the deposition temperature on the chemical vapour deposition of tetraethoxysilane on ZSM-5	
H. Manstein, K. P. Moller, W. Bohringer and C. T. O'Connor	35
Intermolecular cyclization of ethanolamine to 1,4-diazabicyclo (2.2.2) octane over modified pentasil zeolites	
N. Srinivas, D. Venu Gopal, B. Srinivas, S. J. Kulkarni and M. Subrahmanyam	43
Multiwavelength X-ray diffraction studies of ZnGaPOs; distinguishing isoelectronic framework cations	
A. R. Cowley, R. H. Jones, S. J. Teat and A. M. Chippindale	51
Experimental studies on safety and efficacy of the dietary use of a clinoptilolite-rich tuff in sows: a review of recent research in Greece	
S. C. Kyriakis, D. S. Papaioannou, C. Alexopoulos, Z. Polizopoulou, E. D. Tzika and C. S. Kyriakis	65
Comments on "Vanadium- and chromium-containing mesoporous MCM-41 molecular sieves with hierarchical structure" [Micropor. Mesopor. Mater. 43 (2001) 227-236]	
J. C. Groen, J. Perez-Ramrez and L. A. A. Peffer	75

JOURNAL OF POROUS MATERIALS

Vol. 8 No. 4

December 2001

Asymmetric Inorganic Membranes Through Langmuir-Blodgett Deposition and Plasma Processing	
E. Soterakou, K. Beltsios, T. Steriotis and N. Kanellopoulos	251
Characterization and Adsorption Behavior of ZSM-5 Zeolite Film on Cordierite Honeycombs Prepared by a Novel in situ Crystallization Method	
C. D. Madhusoodana, R. N. Das, Y. Kameshima, A. Yasumori and K. Okada	265
Porous Clays and Pillared Clays-Based Catalysts. Part 2: A Review of the Catalytic and Molecular Sieve Applications	
Z. Ding, J. T. Klopogge, R. L. Frost, G. Q. Lu and H. Y. Zhu	273
Synthesis and Photocatalytic Activity of Titania Pillared Clays	
T. Kaneko, H. Shimotsuma, M. Kajikawa, T. Hatamachi, T. Kodama and Y. Kitayama	295
Porous $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ Obtained from Polymeric Systems Prepared by the Sol-Gel Process	
L. Valdez-Castro, J. Méndez-Vivar and R. Mendoza-Serna	303
High Temperature Stabilisation of Pores in Sol-Gel Titania in Presence of Silica	
K. G. K. Warriar, S. Rajesh Kumar, C. P. Sibu and G. Werner	311
The Structure of Carbon Blacks Measured with (Ultra)-Small Angle X-Ray Scattering	
M. Weth, J. Mathias, A. Emmerling, J. Kuhn and J. Fricke	319
Oil Palm Trunk as a Raw Material for Activated Carbon Production	
M. Z. B. Hussein, M. B. B. A. Rahman, A. H. Yahaya, T.-Y. Y. Hin and N. Ahmad	327

表紙裏写真の説明

特異な形態を有するMTW型高シリカゼオライトZSM-12」
(提供：岐阜大学 工学部 応用精密化学科 窪田好浩, 杉 義弘)

12員環一次元細孔をもつ高シリカゼオライトZSM-12 (MTW) は、基本的に細孔方向にのびた細長い結晶子から成り、60度の角度をなして双晶をつくりやすい傾向にあります。しかし、写真のように大きく形良く成長したものは珍しく、初めて見たときは驚きました。結晶のモルフォロジーは、様々な外的要因に影響されるため特定の要因のみと相関づけることはできません。ただ、写真の結晶は、スピロジアミン型の有機テンプレート剤を用いたときのみ再現性良く得られるため、テンプレート剤が重要な役割を果たしていることは確かです。

S. Ritsch, N. Ohnishi, T. Ohsuna, K. Hiraga, O. Terasaki, Y. Kubota, and Y. Sugi, "High-resolution electron microscopy study of ZSM-12 (MTW)", *Chem. Mater.*, **10**, 3958-3965 (1998).

お知らせ

平成14年度講習会のご案内
「ゼオライトのためのTEM観察」

恒例となりました当学会の講習会ですが、本年度は日本電子(株)のご協力により、透過電子顕微鏡(TEM)をテーマに企画いたしました。近年とくに使い勝手が容易になってきたTEMですが、ゼオライトの観察を行うためには、多少の注意とテクニックが必要です。今回の講習会では、TEM操作の経験を多少なりとも有する方を対象とした、ゼオライトの同定のための測定方法や解析法などの講義と実習を行います。

主 催：ゼオライト学会

日 時：平成14年5月29日(水) 10:00～16:30

会 場：日本電子株式会社 本社 開発館(〒196-8558 東京都昭島市武蔵野3-1-2) 参加者には、後日交通案内などをお送りいたします。

内 容：

格子定数測定/EDS分析の注意点/高分解能観察などの講義(午前)と実習(午後)。試料はMFI, LTLなどを予定しています。なお、装置の性格上、実習中に参加者が操作を行うのはごく短時間に限られます。講師・操作担当者との質疑応答とその操作実演を通じて、操作法等の理解を深めて頂くことが実習の主な目的となります。

参加費：ゼオライト学会員 5,000円、非会員 6,000円、学生 3,000円(昼食代を含む)

参加定員：10名(予定)。なお定員に達した際には期限前であっても締め切らせて頂きます。

申込期限：平成14年5月10日(金)

申込先：氏名、所属、連絡先(郵便番号、住所、電話番号、Fax番号、E-mailアドレス)、TEM使用歴(年数など)を明記の上、下記までE-mailまたはFaxでお申し込み下さい。

〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平2-1-1、東北大学金属材料研究所 大砂 哲

Fax. 022-215-2126 (Tel. 022-215-2128)

E-mail: ohsuna@imr.tohoku.ac.jp

第10回ゼオライト夏の学校

本年度で第10回目となるゼオライト夏の学校を下記のように東海地区で企画いたしました。今回も研究の最先端でご活躍されている先生により、ゼオライトの基礎的事項から最近の話題まで、幅広い内容でご講演いただく予定です。また、ポスターセッションも企画いたしましたので、多数のご参加をお待ちしております。

主 催：ゼオライト学会

日 時：平成14年7月23日(火)～7月25日(木)

会 場：つどいの丘(全トヨタ労連研修センター)

愛知県西加茂郡藤岡町大字西中山字清水口133番

TEL: 0565-76-1221, FAX: 0565-76-1226,

<http://www.d-cruise.co.jp/support/contents/relaxhen/kensyu/tudoi/>

講 義：

「ナノサイズパーツ集積によるゼオライト合成ー層状ケイ酸塩を部品としてゼオライトを組み立てるー」清住嘉道(産総研)／「メソポーラスシリカの触媒への応用」吉田寿雄(名古屋大)／「吸着の理論と実際」瀬戸山徳彦(豊田中研)／「金属ナノ細線の casting 合成と触媒反応」福岡 淳(北大)／「固体酸性質の測定」片田直伸(鳥取大)／「企業における固体酸触媒の開発(ゼオライト・メソポーラス材料)」瀬戸山 亨(三菱化学)

ポスター発表：20件程度

定 員：42名

参加費：一般 30,000円、学生 15,000円(テキスト・宿泊・懇親会費を含む)

申込締切：5月28日(火)

申込先：氏名・年齢・性別・所属・連絡先・ポスター発表の有無(有の場合は発表タイトル)を明記の上、下記窪田までe-mailまたはFAXでお申し込みください。

第10回ゼオライト夏の学校世話人：

稲垣伸二(豊田中研)

TEL: 0561-63-8493, FAX: 0561-63-5443,

E-mail: inagaki@mosk.tytlabs.co.jp

窪田好浩(岐阜大工)

TEL: 058-293-2600, FAX: 058-293-2597,

E-mail: kubota@apchem.gifu-u.ac.jp

第18回ゼオライト研究発表会

11月に早稲田大学で開催

第18回ゼオライト研究発表会は、11月21日(木)と22日(金)の両日、東京都新宿区の早稲田大学国際会議場で開催されることになりました。詳細は次号でお知らせいたします。

ZMPC 2003

INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ZEOLITES AND MICROPOROUS CRYSTALS

First Circular

Sapporo Convention Center, Sapporo, Japan

August 3-6, 2003

Organized by Japan Association of Zeolite

The Organizing Committee cordially invites you to participate in the International Symposium on Zeolites and Microporous Crystals (ZMPC 2003). It will be held during August 3-6, 2003 in Sapporo, Japan. The Japan Association of Zeolite will organize this meeting as a continuation of ZMPC'93, '97 and 2000.

Scope

The Symposium is aimed at promoting the fundamental and applied studies of zeolites, microporous and mesoporous materials, and layered compounds.

The major topics of the Symposium will be:

1. Mineralogy and Crystallography
2. Synthesis
3. Characterization
4. Ion Exchange and Modification
5. Catalysis
6. Adsorption and Diffusion
7. Membrane and Films
8. Computational Chemistry
9. Intercalation and Crosslinking
10. New Materials
11. New Technologies

Scientific Program

In each subject area there will be presentations by

invited speakers and general papers of oral or poster sessions. The selection of oral or poster paper will be based on extended abstracts. Detailed of the extended abstracts will be announced in the second circular, call for papers.

Proceedings

The organizers expect to publish the Proceedings of the Symposium including invited presentations and oral papers after a scientific review.

Language

English is the official language of the Symposium.

Key Dates

July 31, 2002	Distribution of second circular
October 31, 2002	Deadline for extended abstract
January 31, 2003	Notice of acceptance
February 28, 2003	Final circular
May 31, 2003	Deadline of registration

Correspondence

Prof. Kohichi Segawa, Chairman, ZMPC 2003
Dept. of Chemistry, Sophia Univ., 7-1 Kioi-cho, Chiyoda-ku, Tokyo 102-8554, Japan
FAX: +81-3-3238-4350, TEL: +81-3-3238-3452
e-mail: k-segawa@sophia.ac.jp
<http://ac3.as.akita-u.ac.jp/ZMPC2003/>

Organizing committee

K. Segawa, *Chairman* (Sophia Univ.), T. Okuhara, *Secretary* (Hokkaido Univ.), M. Niwa, *Publication* (Tottori Univ.), T. Tatsumi (Yokohama National Univ.), A. Yamazaki (Waseda Univ.), S. Nakata (Akita Univ.), T. Masuda (Hokkaido Univ.), M. Matsukata (Waseda Univ.), T. Okubo (The Univ. of Tokyo), Y. Higashio (Koei Chemical), H. Ichihashi (Sumitomo Chemical), M. Imanari (Mitsubishi Chemical), S. Inagaki (Toyota Central R&D Lab.), H. Ishida (Asahi Kasei), M. Iwamoto (Tokyo Inst. of Technology), M. Kubo (Tohoku Univ.), K. Kuroda (Waseda Univ.), A. Miyamoto (Tohoku Univ.), M. Nakano (Tosoh), S. Namba (Teikyo Univ. of Sci. and Tech.), Y. Okamoto (Shimane Univ.), T. Sano (Japan Adv. Inst. Sci. Tech.), T. Sato (Shin Tohoku Chemical Industry), S. Satokawa (Tokyo Gas), O. Terasaki (Tohoku Univ.), K. Tsutsumi (Toyo Hashi Univ. of Technology), H. Uchida (Showa Denko), K. Usui (Cosmo Oil), S. Yamamoto (Mitsui Chemicals)

ゼオライト学会法人会員名簿

(平成14年2月現在, 五十音順)

- | | |
|------------------------|---------------------|
| 1. 旭化成工業(株) | 21. (株) 豊田中央研究所 |
| 2. 出光興産(株) | 22. 日揮(株) |
| 3. イハラケミカル工業(株) | 23. 日揮ユニバーサル(株) 研究所 |
| 4. エア・ウォーター(株) | 24. 日石三菱(株) |
| 5. エヌ・イー ケムキャット(株) | 25. 日本化学工業(株) |
| 6. 鹿島建設(株) | 26. 日本ケッチェン(株) |
| 7. (株)クボタ | 27. 日本鋼管(株) |
| 8. コスモ石油 (株) 中央研究所 | 28. 日本酸素(株) |
| 9. (株) ジャパンエナジー中央研究所 | 29. 日本ベル(株) |
| 10. 昭和電工(株) 総合研究所 | 30. 日本モービルカタリスト(株) |
| 11. 触媒化成工業(株) | 31. 北陸電力(株) |
| 12. 新東北化学工業(株) | 32. 丸善石油化学(株) |
| 13. ブードケミー触媒 (株) 技術研究所 | 33. 水澤化学工業(株) |
| 14. 住友化学工業(株) | 34. 三井化学(株) |
| 15. 千代田化工建設(株) | 35. 三菱化学(株) |
| 16. 帝人(株) | 36. 三菱重工業(株) 技術本部 |
| 17. 東京ガス(株) | 37. 三菱レイヨン(株) |
| 18. 東ソー(株) | 38. ユニオン昭和(株) |
| 19. 東燃化学(株) | 39. ライオン(株) |
| 20. 東燃ゼネラル石油 (株) 総合研究所 | |

編集後記

大学の研究室では2月（あるいは1月）が1年で最も忙しい月と言えます。最近は博士課程に進む学生がかなり減ったため、私の研究室では修士論文発表会が最も大きなイベントとなります。今年は4年に一度の冬季オリンピックとも重なり、私にとって寝不足の日々が続くことは必至です。当の修士2年生が発表前にオリンピックを生で見ていることはないと思いますが、この時期になると時々気になることがあります。それは修士2年生に対して就職内定先企業から与えられる「課題」です。主に英語に関するものですが、英語が得意な学生は希な我が研究室では、この「課題」にかなりの労力を裂かれている様子です。2年間着実に研究を進めていれば間際になって慌てることはないのですが、1月、2月の踏ん張りが修士論文の出来を大いに左右するのが常であります。できれば「課題」の時期をずらせていただければと感じております。

さて、今年より山崎前編集委員長のとを引き継ぐことになりました。私の使命は、山崎前委員長のような卓越した手腕を持たない者でも何とか委員長を務めることができるということを、実績として示すことであると思っております。幸い里川幹事に編集作業の詳細なマニュアルを作成していただきましたので、各委員のご協力を得て私でも何とかするのはと感じ始めております。2年後には「これなら私にもできる」と皆さんが思えるような、そんな委員長を目指しております。

(T. K.)

ゼオライト (Zeolite News Letters) 編集委員

委員長

小松隆之 (東工大大学院理工)

Editors-in-Chief

Takayuki Komatsu (*Tokyo Institute of Technology, Tokyo*)

幹事

里川重夫 (東京ガス)

Managing Editors

Shigeo Satokawa (*Tokyo Gas Co. Ltd., Tokyo*)

市橋 宏 (住友化学工業)

Hiroshi Ichihashi (*Sumitomo Chemical Co. Ltd., Ehime*)

大久保達也 (東大大学院工)

Tatsuya Okubo (*The University of Tokyo, Tokyo*)

萩原成騎 (東大大学院理)

Shigenori Ogihara (*The University of Tokyo, Tokyo*)

久保百司 (東北大学院工)

Momoji Kubo (*Tohoku University, Sendai*)

斎藤純夫 (触媒化成工業)

Sumio Saito (*Catal. Chem. Ind. Co., Ltd., Kawasaki*)

穴戸哲也 (広島大学工)

Tetsuya Shishido (*Hiroshima University, Hiroshima*)

杉本道雄 (出光興産)

Michio Sugimoto (*Idemitsu Kosan Co. Ltd., Sodegaura*)

鈴木邦夫 (産総研)

Kunio Suzuki (*Natl. Inst. Mater. Chem. Res., Tsukuba*)

高木由紀夫 (エヌ・イー ケムキャット)

Yukio Takagi (*N. E. CHEMCAT Corp., Shizuoka*)

辻 勝行 (昭和電工)

Katsuyuki Tsuji (*Showa Denko K.K., Kawasaki*)

中野雅雄 (東ソー)

Masao Nakano (*TOSOH Corp., Yamaguchi*)

野村淳子 (東工大資源化学研)

Junko Nomura (*Tokyo Institute of Technology, Tokyo*)

山崎淳司 (早大理工)

Atsushi Yamazaki (*Waseda University, Tokyo*)

吉川正人 (東レ)

Masahito Yoshikawa (*Toray Ind., Inc., Nagoya*)

三井物産 BNRI

無機系ナノポーラス材料研究開発会社
株式会社バイオ・ナノテック・リサーチ・インスティテュート

無機化学系・化学工学系技術者募集

三井物産はサイエンスを切り口に21世紀型の産業創出を目指してナノテクノロジーに取り組んでおります。総合商社としては例を見ない極めて異例な取り組みであります。ナノテクノロジー創出の最適プラットフォームとしての研究開発会社を自ら設立し、国内外の産学官共同により、迅速な事業化を目指しております。この取り組みの中で無機系ナノポーラス材料の研究開発会社として(株)バイオ・ナノテック・リサーチ・インスティテュートを設立しました。現在はナノポーラスゼオライト膜を利用したバイオマスアルコール製造システムの開発を行っており、今後は更に無機系ナノポーラス材料の他用途への研究開発を展開して行きます。新テクノロジーの事業化への道のりは果てしなく長く不連続であり、その開発には幾つもの組織が係わり莫大な費用が投下されていますが、明確な出口が設定されず、余りにも不連続に開発は進められて来ましたが、私共は新テクノロジーを確実に世に送り出すため、不連続な研究を融合させる斬新な発想を持ち、自発的な行動で既存の概念を打破できる実行力のある技術者を募集します。

I. 主席研究員

- 担当職務分野**
無機系ナノポーラス材料の実用化に向けた研究開発およびそのマネージメント
- 必要な能力、経験**
(1)無機化学系研究者
(2)民間企業で研究開発プロジェクトを統括した経験があること
- 資格**
大卒以上、望ましくは大学院卒、5年以上の実務経験を有すること、35歳以上を希望
- 勤務地**
研究所(つくば市)

II. ゼオライト等無機化合物による分離膜の合成

- 担当職務分野**
無機化合物系分離膜の合成とその解析
- 必要な能力、経験**
(1)ゼオライト等無機化合物の合成を中心とする研究または開発経験者
(2)無機化合物による分離膜の開発または製造経験者
(3)無機化合物の構造解析経験があれば尚可
- 資格**
大卒以上、望ましくは大学院卒、3年以上の実務経験を有すること、年齢不問
- 勤務地**
研究所(つくば市)

III. 化学工学プロセスの研究開発

- 担当職務分野**
無機系ナノポーラス材料を利用した膜分離プロセスの研究開発
- 必要な能力、経験**
(1)民間企業での化学プラントの研究または開発経験者
(2)ベンチプラントまたはパイロットプラントの設計、運転経験があれば尚可
- 資格**
大卒以上、3年以上の実務経験を有すること、年齢不問
- 勤務地**
研究所(つくば市)

IV. 化学プラントの運転

- 担当職務分野**
ベンチプラント、パイロットプラントの運転
- 必要な能力、経験**
(1)民間企業での化学プラントの運転経験者
(2)ベンチプラントまたはパイロットプラントの運転および評価経験者
- 資格**
高専卒以上、5年以上の実務経験を有すること、年齢不問
- 勤務地**
研究所(つくば市)

応募方法

下記の提出書類による1次選考の後、面接による2次選考の日程をご連絡いたします

- 提出書類** 履歴書：自由書式、市販履歴書用紙と同等の内容で
職務経歴書：自由書式
 - 書類提出先** e-mail address: general@BNRI.co.jpに添付ファイルで送付
- 当社の概要についてはHP: www.mitsui.co.jp/nanoをご覧ください

ゼオライト Vol.19, No.1 平成14年3月10日発行

発行 ゼオライト学会

〒680-0945 鳥取市湖山町南4-101

鳥取大学 工学部 物質工学科 丹羽研究室内

Tel. 0857-31-5256 Fax. 0857-31-5256

e-mail: zeo@chem.tottori-u.ac.jp

(連絡はFax またはe-mail にてお願いいたします。)

印刷 有限会社 オフィス・ソフィエル

〒101-0032 東京都千代田区岩本町1-6-7 宮沢ビル601

Tel. 03-5821-7120 Fax. 03-5821-7439