

Vol.25

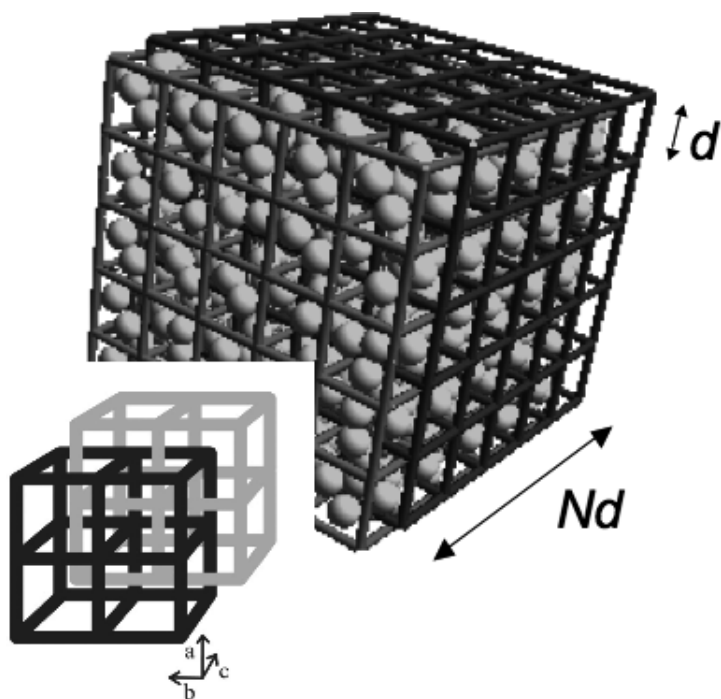
No.1

2008

目 次

巻頭言	ゼオライトとの関わり	
 岡崎 肇 ...	1
解 説	ナノ空間における単純流体の相挙動を 理解するー分子シミュレーションを 活用した相境界検討と 配位錯体系ナノ空間への展開ー	
 宮原 稔 ...	2
解 説	ゼオライトの自動車後処理触媒への適用	
 仲辻忠夫 ...	13
解 説	アンモニア IRMS-TPD 法と DFT (密度汎関数) 計算を併用する ゼオライトブレンステッド酸性質に 関する研究	
 丹羽 幹, 片田直伸, 鈴木克生 ...	22
平成19・20年度理事会および総会	30

レポート (34) お知らせ (37) 会則 (39)
投稿規定 (41) 法人会員名簿 (43)



相互貫入型ジャングルジムのユニットセルと吸着スナップショット

左下：相互貫入のイメージ図

(提供：京都大学大学院工学研究科・宮原 稔)

(説明はp.9)

《 巻頭言 》

ゼオライトとの関わり

新日本石油株式会社 中央技術研究所

岡崎 肇 (ゼオライト学会 副会長)



2008年度、副会長を仰せつかりました。よろしくお願いいたします。昨年の第1巻を見ると、巻頭言に辰巳会長が1980年代のことを書いておられました。1980年代とはまさに筆者がゼオライトの世界に足を踏み入れたところであり、懐かしく思い出させてもらいました。ここで筆者も、自分とゼオライトの関わりについて紹介させていただきたく思います。

日本石油（現在の新日本石油）は、1980年新燃料油技術開発研究組合（略称RAPAD。やがて他の二つの研究組合と統合されて石油産業活性化センターPECとなる）に、「合成ガスからの軽質炭化水素製造技術の開発」というテーマで参画しました。ここで筆者は入社後最初の研究テーマとして、メタノールから芳香族炭化水素を合成する触媒の開発を担当しZSM-5の合成研究を始めるのですが、これがゼオライトとの出会いでした。当時、研究所の中にゼオライト合成の経験者はおらず、八嶋先生や菊地先生の研究室をお訪ねしてゼオライト合成やFT合成の話を聞かせていただきました。当時の触媒誌に小野先生が書かれたZSM-5の総説はまさに筆者の研究生活の原点となりました。そのころMobil社（現在のExxon Mobil社）はすさまじい勢いで特許を出しており、数多くのZSM-ファミリーが合成されていましたが、中でもZSM-5は別格でした。何とか違うものかと思って挑んでも、どのようにtemplateを変えても、結晶が生成しないか、生成してもZSM-5の域を出ないという状況でした。ゼオライトを合成ガスと結び付けることが研究組合の主題でしたが、今から30年近く前にも合成ガスを原料とした化学（まさにC1化学）について、研究組合をつくって研究していたというのは面白いことです。

このころの記憶で非常に鮮明に残っているのが、第5回国際ゼオライト会議（1980年ナポリ）のproceedingsにL. B. Sandが発表したZSM-5のSEM写真で、ゼオライトの神秘さに強く引きつけられま

した。これに刺激を受けてZSM-5のモルフォロジーにのめり込み、結晶サイズを調整する方法として特許化し、結晶サイズの差異でMTG反応での選択性が大きく変わることを示しました。

ZSM-5の合成に続いてかなりの時間を費やしたのは、その酸性質の調整でした。ZSM-5をさまざまな物質と混合し焼成することによって、ZSM-5の酸量および酸強度を減少させてMTG反応に適用したところ、触媒寿命が格段に向上することを見出しこれも特許化しました。

ZSM-5の研究は、1985年ころには脱ろう反応に移っていくこととなりました。MTG反応で検討したZSM-5は脱ろう反応の触媒でもあり、Mobil社にはMLDW, MDDWというプロセスがありました。脱ろうは石油精製会社の関心事の一つで、潤滑油および重質軽油の両者でプラント導入のタイミングがありました。ZSM-5の脱ろう反応での特徴をしつこく追いかけて、理解を深めて実運転のナビゲーションをした時期でした。

1990年代に入ると、ゼオライト型水素化分解触媒の開発がテーマとなりました。固体酸としてのゼオライトを水素化分解触媒の分解活性成分として組み込むものでした。市販のゼオライト型水素化分解触媒は、分解率は高いものの、ナフサが主生成物で、中間留分の収率を高くすることは困難とされてきました。高分解率を維持しつつ、ナフサの収率を減らして中間留分の収率を高くする、というのが研究の目標でした。ここでの研究の主役はY型に移りました。この触媒は1997年に完成し、実装置に導入されるに至りました。

以上が筆者とゼオライトの関わりですが、現在は「研究者がどのようなゼオライトを持ち出してきた、どのように使おうとするのか」を見守る立場にあります。この立場を意識しつつ、学会の運営に少しでもお役に立てるよう微力を尽くしたいと思います。

《 解 説 》

ナノ空間における単純流体の相挙動を理解する ー 分子シミュレーションを活用した相境界検討と 配位錯体系ナノ空間への展開 ー

宮原 稔

京都大学 大学院工学研究科 化学工学専攻

ナノ細孔空間では、細孔壁からの引力場やナノスケール界面の効果によって、バルク相とは顕著に異なる相挙動を示す。スリット状やシリンダ状といった単純な幾何形状の細孔空間であっても、相挙動には多くの影響因子が重畳する結果、その理解には困難があり、特に固相の関与する相挙動についてこれが顕著であったが、我々は、種々の分子シミュレーション手法を活用し、影響因子の一つずつを単独にえぐり出して解析することによりその効果を見極め、熱力学的モデル化を行うことでその理解を図ってきており、少なくともスリット状ナノ空間での単純流体の相境界（凝縮・凝固・昇華および三重点）はいまやすべて解析的に予測可能となった。本稿ではこれらの検討を概説し、また他の幾何形状についての相図を俯瞰するとともに、「柔軟な」配位錯体（MOF）の吸着誘起格子構造転移への最近の研究展開を解説する。

1. はじめに

細孔に存在する分子集団は、固体からの引力ポテンシャル場や微視的スケールの界面の影響を受けることで、バルク相とは異なる相挙動を示す。固体壁の及ぼすポテンシャル場の典型的スケールは数nmであり、従って、このような特異な現象はナノメータスケールの制限空間で顕著に発現することになる。

このような現象をどのように解明・理解し、どのようにモデル化してゆけばいいのであろうか。むしろ、実験を種々の系で行い、結果を吟味することは重要である。例えばしかし、凝縮現象に影響を与える因子は、空間サイズ、空間形状、固体表面ポテンシャル場など、多種にわたる。たとえば、ある系の実測挙動がある理論・モデルで表現できなかった場合、それが理論の不備であるのか、実測した系での

影響因子自体がモデルからはずれたものであるからなのか、判断のつけようがない。

この問題に対して、分子シミュレーション手法は、種々の特性値が全て厳密に既知である「理想実験系」としての優位性が高く、複合系でのモデル検証に活用可能である。この検証を経たのちならば、理想系で成功したモデルが実在系で失敗した際には、その原因を検討することで、現象に関与している実在因子に肉薄できよう。複数因子の重畳する現象に対していきなり実在系での検討を行ったのでは不可能なアプローチである。

このような問題意識に立って著者らは、制限空間内での相転移現象を対象に、分子シミュレーションによる現象の解明・解析と、その熱力学的・工学的モデル化に取り組んできた。特に、物質種に依存しない汎用性を可能な限り追求するため、この分野でしばしば実験対象となる水（＝複雑分子）ではなく、単純流体をなすLennard-Jones系での相平衡を理解する必要があると考えた。

本稿では、ナノ空間内での状態変化の基礎を概観したのち、著者らが取り組んできた、ナノ細孔内で

受理日：2008年1月7日

〒615-8510 京都市西京区京都大学桂

京都大学 大学院工学研究科 化学工学専攻

e-mail: miyahara@cheme.kyoto-u.ac.jp

のLennard-Jones 物質の相図と相平衡の熱力学に関する研究結果について、その概要を紹介するとともに、ナノ空間における相図の全容を俯瞰する。最後に、「ゲート効果」とも呼ばれる、配位高分子多孔体 (Metal Organic Framework : MOF) での吸着誘起格子構造転移への展開として、最近行った自由エネルギー解析結果を紹介する。

なお、第2節は相状態を考える前提としての古典的理解の解説であり、吸着に明るい諸兄は読み飛ばしていただければ幸いである。

2. 物理吸着の古典論的理解と一次転移の成立条件

物理吸着により細孔内に存在する物質の状態を議論するには、固体表面のもつポテンシャルエネルギーと細孔サイズを合わせ考える必要があり、それらの要因次第で、生じる現象と機構が様変わりする。以下にその古典的な理解を概説する。

2.1 分子－固体間相互作用

吸着現象の根源は、固体表面が作り出す引力相互作用エネルギーにあり、そこに親和性のある分子が引きつけられることで濃度上昇が起こる。引力相互作用の代表例は、いわゆる van der Waals (vdW) 力であって、その引力ポテンシャルエネルギーは距離 r の -6 乗に比例する¹⁾。これに加えて、近距離斥力エネルギーを距離 r の -12 乗で表したものが、無極性分子間によく適用される Lennard-Jones (LJ) 相互作用エネルギーである。

$$\phi^{\text{LJ}}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (1)$$

ここで ϵ と σ は相互作用エネルギーと分子サイズを表すパラメータである。

固体表面から距離 z だけ離れた位置にある (吸着) 分子は、固体を構成する原子・分子のすべてと相互作用すると考えられるので、半無限に広がる固体中の原子 (数密度 N_s) について足し合わせることで、固体表面との相互作用エネルギーを考えることができる。吸着分子 (添字 g)－固体原子 (添字 s) 間の LJ 相互作用パラメータを ϵ_{gs} および σ_{gs} としてこれを行えば、斥力が -9 乗、引力エネルギーが -3 乗の9-3ポテンシャルエネルギーが得られる。

$$\phi^{9-3}(z) = \frac{4\pi}{3} \epsilon_{gs} \sigma_{gs}^3 N_s \left[\frac{1}{15} \left(\frac{\sigma_{gs}}{z} \right)^9 - \frac{1}{2} \left(\frac{\sigma_{gs}}{z} \right)^3 \right] \quad (2)$$

この「足し合わせ」で象徴されるように、一般に吸着分子は、同種分子間相互作用エネルギーの数倍～数十倍の引力を固体表面から受けることになる。

このほか、固体についての積分を、2次元的な固体「面」について行い、斥力と引力の次数が10と4の10-4ポテンシャル、さらに、10-4面が間隔 Δ で積み重なったものとして提案された Steele の10-4-3ポテンシャルなども代表的な相互作用モデルである。

なお、以上のポテンシャルは全て単一固体表面のものであるから、例えば幅 H のスリット細孔内の場合には、内部空間の位置 z での相互作用エネルギーは、向かい合う二つの固体壁からの寄与 ($\phi^i(z)$ と $\phi^i(H-z)$) の足し合わせとなる。

$$\phi^{\text{pore}}(z) = \phi^i(z) + \phi^i(H-z) \quad (3)$$

この際に z の原点は固体壁表面原子の中心にとるため、その近傍は実質的に吸着分子が入れない領域であることから、 H は実験系で対象とする細孔径とは1 σ 前後の違いがあることに注意が必要である。

ともあれ、以上のいずれのポテンシャルをとっても、その実質的な作用範囲は5 σ 程度であって、(3)式の重ね合わせの結果、およそ10 σ 程度以下の細孔ではその影響が顕在化し、たとえば後述するように、3～4 nm 程度の細孔で Kelvin 式がかなりの誤差を与えてしまうこととなる。また、2～3 σ 程度の作用範囲において引力効果は極めて顕著であり、これにより5～6 σ 程度 (約2 nm 程度) 以下の細孔内分子はこのポテンシャル場に強く拘束され、次節の「マイクロ孔充填現象」が生じる。このように、相状態はポテンシャル空間の特性と表裏一体に関わっている。

なお、シリンダ状細孔については、数学的記述が複雑になるが、同様の概念に基づくポテンシャルとして、9-3に相当するもの²⁾、10-4に相当するもの³⁾などが提出されている。

2.2 マイクロ孔充填現象と一次転移の消失

マイクロ孔内では、前述の通り、向かい合う細孔壁の及ぼす引力ポテンシャルが重なり合い、ポテンシャル場は極めて低い (負で絶対値は大きくて安定な) ものとなる。例えば、グラファイト質固体表面

は、細孔評価に多用される N_2 や Ar などの分子に対して、同種分子間相互作用エネルギーの十倍にも及ぶ安定化エネルギーを与え、細孔内ではそれがさらに数十% 増~2 倍程度まで高められる。吸着分子は、このような強い引力場に、液体に近いエントロピー状態でトラップされ、いわゆる「マイクロ孔充填現象」が生じる。この場合、強い引力場ゆえに、(平衡バルク相の条件にもよるが) 細孔内流体は容易にバルク相状態よりも高密度化し得る。

また一般に、細孔径が小さくなるほど、その内部の流体の臨界温度は低下し、マイクロ孔内では、次節で述べる毛管凝縮のような「一次相転移」が消失する(あるいは極めて低温下でしか生じなくなる)ことが知られており、このことは「非常に均一な径をもつ多孔体内であっても吸着等温線はなだかな上昇しか示さない」という事実などから実験的にも示されている。なお、マイクロ孔内であっても「2 次元的な」相転移-Layering Transition に類似の機構によるもの-はもちろん生じ得ることを附記する。

2.3 Kelvin 式と Gibbs-Thomson 式

およそ 2 nm 程度以上の細孔内では、固体に接触している吸着分子層はさておき、細孔の内部空間に位置する分子集団は、凝縮(気液)や凝固(固液)などの一次相転移を示し得る。細孔径評価に多用される毛管凝縮現象はその一例であって、細孔のサイズ(幅 H) 内に厚み t の吸着膜があって、その内部コア空間(半径 r) で凝縮が生じる相対圧力 p_g/p_s との関係が、例えばスリットについて、(4)式の修正 Kelvin 式で与えられることから、20 世紀後半には、細孔分布の日常的測定法として定着している。

$$H = 2r + 2t = \frac{2v\gamma}{RT \ln(p_s/p_g)} + 2t \quad (4)$$

ここで v は凝縮液のモル体積、 γ は液の表面張力である。

これは曲率を持つ気液界面に起因する Young-Laplace 効果に基づく定式化であり、いわば「液体側の事情」のみを斟酌するものであって、確かに約 10 nm 程度以上の空間サイズについては正しい。しかし、数 nm サイズの細孔になると事情が変わり、凝縮現象は Kelvin の原理では表現不能となってしまう-まず第一には、固体表面からの引力場が凝縮現

象に寄与するからである。

凝縮と同様に、凝固現象にも、流体と固体表面との相互作用は多大に影響を与える。引力強度や空間の形状などの諸因子の重畳により、ナノ空間での凝固点はバルク相での凝固点より低くも高くもなり得ることをすでに我々は明らかにしているが、一方、Kelvin 式と同一の古典的概念に基づき、固液界面張力 γ_{sl} 、固相分子容 v_s 、界面接触角 θ 、融解エンタルピー Δh_m を用いて細孔内の凝固点 T のバルク凝固点 T_f からの変動を記述する Gibbs-Thomson 式

$$T_f - T = \frac{2\gamma_{sl}T_f}{H\Delta h_m} v_s \cos\theta \quad (5)$$

は、凝固点が低下する場合に限り、また、空間サイズが約 10 nm 以上の場合に限り、凝固点を表現し得るにすぎない。

以下には、上述したナノ空間特有の因子によって、相挙動がどのように影響されるのかを、主に概念に絞って、最近の成果を解説する。

3. ナノ細孔内凝縮現象

3.1 シングルナノ空間での Kelvin モデルの破綻

全自動吸着測定装置の普及により、毛管凝縮による多孔体の細孔分布測定はきわめて容易なものとなってきたが、その解析結果の盲信は危険である。

IUPAC 定義に言うマイクロ孔では、前述の通り細孔壁からの引力場によるマイクロ孔充填現象が吸着の支配原理となって「凝縮」という一次相転移は消失するため、毛管凝縮原理に基づく細孔分布推算は意味をなさない。一方で、10 nm 程度以上の細孔については、本理論の適用は極めて健全といえる。現在も問題を孕むのはこの狭間の領域-シングルナノ領域-である。

Kelvin モデルが、ナノ細孔については細孔径を過小評価することが 80 年代後半ごろからたびたび指摘されている⁴⁻¹⁴⁾。ところが、90 年代になっても細孔径評価手法としては依然として Kelvin モデルが多用されつづける問題が残された。細孔特性評価の観点から正確さと簡便さを兼ね備えたモデルが存在しなかったであろう。

3.2 凝縮機構の概念と細孔内液体の特徴

以上のような問題意識から筆者らは、ナノ細孔内

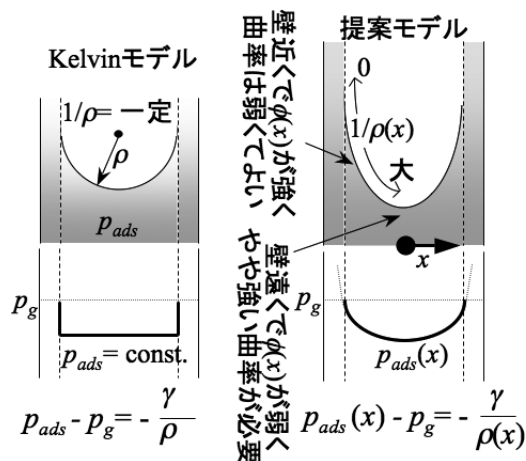


図1 ナノ空間内凝縮機構の概念

凝縮を表現する簡易モデルの構築を行った。モデルの概念のみを示せば図1のようになる¹⁵⁻¹⁷⁾。ポイントは、細孔壁引力の効果、および、曲がった表面の平面の値よりも強い表面張力という、二つのナノ特有の因子により、Kelvinモデル(図1左)で予想されるよりも凝縮が容易になるという概念である。スリット形状に対する基礎式は、

$$RT \ln \frac{p_g}{p_s} = - \frac{v\gamma(\rho)}{\rho(x)} + \Delta\phi(x) \quad (6)$$

であり、凝縮に要する自由エネルギーが、局所曲率半径 ρ に依存した表面張力 $\gamma(\rho)$ によるYoung-Laplace効果(右辺第一項)に加えて細孔壁引力相互作用 $\Delta\phi(x)$ (同第二項)の和で補償される。このとき、分子は曲率効果しか考慮しない場合に比べ「楽に」凝縮できるので、ある細孔径に対する凝縮の相対圧 p_g/p_s はKelvin式が与えるよりも低いものとなる。

なお、ここで第二項は、(2)式に例示したような「固体表面(細孔空間内)の相互作用そのもの」ではなく、それが吸着質自身の液体状態に比べてどれだけ強いかという「過剰量」であって、標準等温線の吸着厚みデータから推定可能である¹⁸⁾。以上の詳細は原報(スリット¹⁵⁾、シリンダ¹⁷⁾)あるいは解説¹⁹⁾を参照頂きたい。

Kelvinモデルの過小評価の度合いは細孔径にはあまり依存せずほぼ一定の誤差を示すが、その値は細孔壁の引力の強さで変わる。例を挙げれば、カーボ

ン系材料で1 nm強、シリカ系で1 nm弱、MCM-41系で0.5~0.7 nmである。すなわち、シリカゲルのピーク細孔径が、Kelvinモデルに基づくBJH法やDH法などで3 nmと出たら、実は4 nm弱であると理解すべきである。(6)式に基づいたモデルは、何らの追加測定なしにこれらを正しく推定可能であり、理想実験系としての分子シミュレーション結果との比較・検証¹⁵⁻¹⁷⁾を経て、超均質メソ多孔体FSM-16を用いた実在系との比較²⁰⁾でも、その妥当性を示した。

なお、臨界凝縮状態で細孔内液体が示す圧力はバルク圧よりはるかに低く、ナノ細孔内ではマイナス百気圧のオーダーにあるが、平衡気相が飽和蒸気圧に近づけば気液界面の曲率が「ゆるむ」ことで負の絶対値は減少し、飽和蒸気圧下では細孔壁相互作用力によってむしろ圧縮状態になり得るという多様性も、ナノ細孔内液体の特徴として重要である。これについては凝固現象との関連で次節でも言及する。

4. ナノ細孔内凝固現象

細孔内凝固現象についての理解は、凝縮現象に比べさらに心許ない。細孔内凝固点の実験例自体は多く、半世紀以上にわたって、多孔体内での凝固点「降下」が種々の液体について実測されている²¹⁾一方で、用いられてきた多孔体に多様性が極めて乏しい—シリカ系の材料に限られる—からである。従って、多様な系での凝固挙動の検討が望まれるところであるが、その目的に最適と思われる分子シミュレーション手法が制限空間内固液相転移現象に適用された例は90年代までには極めて少なかった²²⁾。

こうした場での固液相転移現象には、少なくとも

- 1) 細孔壁相互作用力²³⁾
- 2) 細孔幾何形状²⁴⁾
- 3) 平衡バルク気相圧²⁵⁾

などの諸因子が多分に影響すると筆者らは考えてきたが、こうした効果が複雑に拮抗するであろう実在系の結果をいくら積み重ねても、現象の整理・体系化にはほど遠いと言わざるを得ない。ここにふたたび分子シミュレーションの必然があった。

これまでに、細孔内凝固点は常に降下するのではなく種々の多様性を示し得ることを分子シミュレーションで明らかにしてきたが、その起源は、凝縮現象と同様に、界面張力効果と細孔壁ポテンシャル効

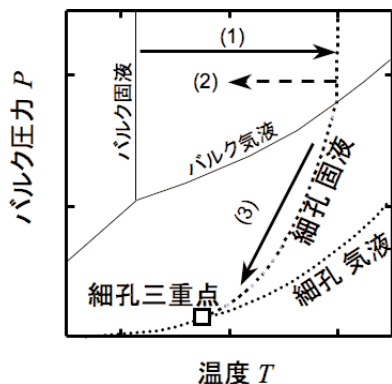


図2 バルク相図に重ねて示された強引力壁からなるスリット状ナノ細孔内での相境界の概念

果にあると考えており、細孔内分子集団が「感じる」圧力が平衡バルク相とはまったく異なるという観点から、工学的モデル化を併せて行っている。これらの検討の結果として構築された、カーボンなどの強引力ナノ細孔内の相図は、概念的に図2のようになる。

まず、(流体自身の固体状態よりも) 引力の強いスリット空間内では圧縮効果により凝固点が上昇し得ることを初めて示し²³⁾、凝固点予測モデルを提案した [図2の矢印(1)]。またシリンダ状細孔内では分子が結晶配置を取り難いのでスリットよりも凝固点は低下すること [同矢印(2)]²⁴⁾、さらに、平衡バルク相が飽和蒸気圧以下の気相の場合には、毛管凝縮液体内の負圧の甚だしい変化によって、細孔内固液共存線が著しい曲がりを出すこと [同矢印(3)]²⁵⁾などを明らかにしている。さらに、細孔内三重点を決定・モデル化し²⁶⁾、引き続き検討した昇華曲線の検討^{27,28)}により、細孔内相図の全容を明らかにした。同時に進めたモデル化によって、スリット状ナノ細孔内における単純流体の相境界はいまやすべて解析的に予測可能である²⁷⁾。以下に、その概要を解説する。

4.1 飽和蒸気圧下でのスリット細孔内凝固点²³⁾

平衡バルク相が気液境界線上にあるという条件下で (すなわち飽和蒸気暴露または液浸漬状態の多孔体)、グラファイト壁細孔内のLJメタンが示す平均密度を、温度に対して示したのが図3である。 σ で無次元化した種々の細孔幅 H^* について、ある温度

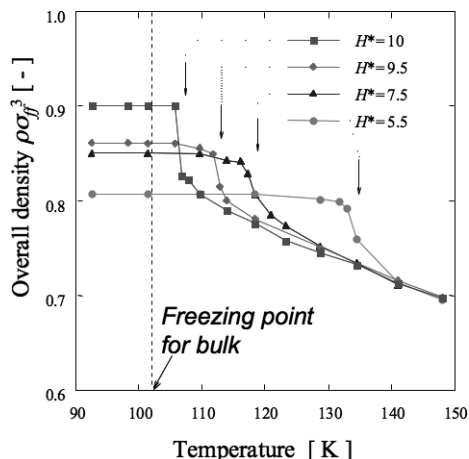


図3 グラファイト壁からなるスリット細孔内でのLJメタンの密度変化。平衡バルク相は気液境界線上

で急激な密度変化を示し、それより以下の温度では熱膨張係数がほぼ零となるため、これは固体状態への転移と考えられる。しかも転移はこのLJ流体のバルク凝固点102 Kよりも有意に高い温度で起こり、そのずれ幅は細孔径に顕著に依存している。

また、細孔壁相互作用の効果の検証のため、「弱い」壁の特殊な例として、LJメタン自身で構成された細孔壁、および引力のないHard wallを設定した場合には、Hard wall内では凝固点が著しく低下する一方、メタン壁細孔内ではバルク凝固点 (102 K) 近傍で転移が発生しており、妥当かつ示唆に富む結果が得られた。すなわち、「細孔壁ポテンシャルが自身の固体状態よりも強いのか弱いのか」が、凝固点上昇/降下の分れ目であることを明確に示しており、この考えに基づき、流体自身の固体状態と比した「細孔内での過剰ポテンシャル」 $\Delta\Psi$ を用いて、次式の通りバルク相凝固点 T_f からの凝固点変動 $T_a - T_f$ のモデル化と検証に成功している。

$$\frac{T_a - T_f}{T_f} = - \frac{\Delta\Psi}{\Delta h_m} \quad (7)$$

4.2 ナノ細孔での擬似高压効果

前節での凝固点上昇の起源は、細孔壁引力による擬似高压状態と考えているが、これと整合する他の実験事例は多い。まず著者ら²⁹⁾は、液相吸着系ではあるが、ナノ細孔性活性炭への芳香族化合物の水溶

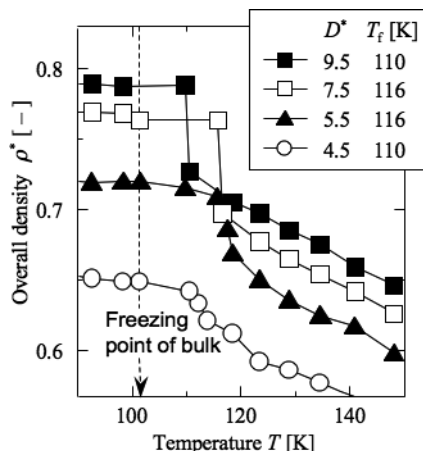


図4 カーボン壁からなるシリンダ細孔内でのLJメタンの密度変化。平衡バルク相は気液境界線上

液からの吸着について、ナノ空間内の吸着分子は、バルク状態が常圧にあっても、細孔内では分子容がかなり小さくなり、千気圧程度に圧縮された状態にあると考えてモデル化が可能であることを明らかにしている。また、金子ら³⁰⁻³²⁾の一連の検討により、活性炭素繊維の1 nm程度の細孔空間内で種々の高圧下類似の現象が見出されている。例えば、NOの二量化とNO₂への迅速反応³⁰⁾、NOと水のクラスレート形成³¹⁾、メタンハイドレート類似構造の形成³²⁾などが挙げられる。これらは、バルク相では千気圧オーダーの圧力下ではじめて生じる現象であり、相互作用の強い壁からなるナノ制限空間が、高圧類似の状態を作り出すことを示す好例と言えよう。

4.3 シリンダ状細孔内凝固点：幾何形状効果²⁴⁾

最も単純な細孔形状のもう一つの例としてシリンダが挙げられよう。この「単純な」系では、凝固挙動はスリットよりかなり複雑となる。シリンダ内では、分子集団がその望むままの固体格子構造をとるのに明らかに困難が伴うからである。細孔壁ポテンシャルに圧縮されつつも幾何学的に不利な制限条件を課せられた分子集団は「苦しまぎれ」の凝固挙動を示した。カーボン壁シリンダ細孔内での平均密度は温度に対して図4となり。どの細孔径 D^* でもバルク凝固点より高い温度において密度の急激な変化が生じ、凝固点の上昇が認められたのはスリットと同様であるが、細孔内凝固点は110 K近傍に留まり、スリッ

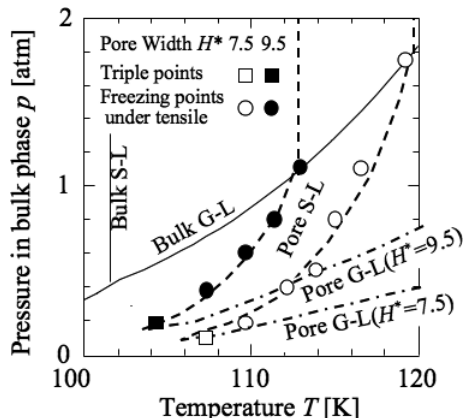


図5 バルク相図に重ねて示された、グラファイト壁からなるスリット細孔内でのLJメタンの固液境界と三重点。気液境界のモデル予測も併せて示す

トで見られたような細孔径に対する単調な傾向が存在しない。これは、細孔径が小さいほど、固体的な秩序配置形成にはより大きな障害を受けるであろう一方で、壁引力の重なりによって強い相互作用力を受け強く圧縮されるという、二つの効果が競合・相殺した結果が「細孔径に鈍感な凝固点上昇」と考えられよう。

以上の検討は全て「飽和蒸気圧下」であったことを改めて述べておきたい。ナノ細孔内分子集団の状態は多様であり、次節で述べるように、平衡バルク相条件によっては全く異なった温度での転移も起こり得る。

4.4 毛管凝縮条件下での凝固現象：tensile 効果²⁵⁾

毛管凝縮条件下では細孔内液体の圧力は気相圧よりかはるかに小さく、容易に負圧 (tensile) 状態となる。前節に、圧縮効果が凝固点上昇を生み出す起源であろうと述べた。ならば毛管凝縮条件下での負圧効果は凝固点の降下を生じさせるはずであろう。

飽和蒸気圧以下の種々の平衡気相圧力と平衡にあるスリット状カーボン壁細孔内でのLJメタンの固液共存点を図5にバルク相図^{33,34)}と併せて記すが、バルク相の凝固点は圧力に対して極めて鈍感で殆ど変化しないのに、細孔内凝固点はバルク相の平衡蒸気圧に対して著しい変化を示した。この凝固点降下は、細孔内凝縮液が感じている圧力降下の帰結である。なお、図中の破線は筆者らによる熱力学モデルであ

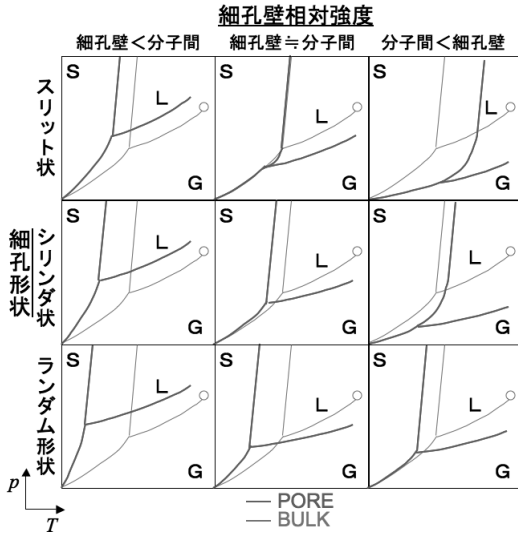


図6 バルク相図に重ねて表したナノ細孔内であり得る様々な状態図。細孔壁の引力強度と細孔の幾何形状に依存しての多様性が少なくとも定性的に俯瞰できる

り、分子シミュレーション結果を良好に表現している。導出の詳細はここでは省略するが、バルクの固液共存線を表すClausius-Clapeyron式を細孔内凝縮液に適用した上で、細孔内凝縮液が感じる圧力を、バルク蒸気圧の飽和値からの自由エネルギー偏倚 $kT \ln(p/p_s)$ に関係づけることにより、液体の分子あたりの体積 v_l とバルク相での固液共存線の傾きを与えるエントロピー差と分子容差の比 $(\Delta s/\Delta v)_{\text{bulk}}$ を用いて、次式の共存線の関係 (p, T) が導出できる。

$$p = p_s(T) \exp \left[- \left(\frac{\Delta s}{\Delta v} \right)_{\text{bulk}} \frac{v_l}{kT} (T_a - T) \right] \quad (8)$$

4.5 臨界凝縮条件下での凝固現象：三重点²⁶⁾

前出の図5中に四角プロットで示した点は、分子シミュレーションで得られた細孔内三重点の二例である。これは、十分に長い凝縮液相を、それよりもまたさらに十分長い細孔中に保持した状態（すなわち「臨界凝縮状態」）での凝固転移を検出することで得た。

$H^* = 7.5$ の細孔における、飽和蒸気圧下での凝固点 T_a は約 118 K であり²³⁾、細孔壁ポテンシャルによる圧縮効果によって著しい凝固点上昇を示しているが、この凝固点上昇のうち 11 K が、毛管凝縮による

tensile 効果によって打ちされたことにより、三重点温度 107 K は、結果的にバルク相との差が小さい。一方、三重点の圧力は著しくバルクの値より著しく低下している。

図中の破線群は、3.2 節の気液平衡（毛管凝縮）モデルと、4.4 節の tensile 効果に基づく凝固モデルによる予測である。したがって、これらの交点が三重点の予測値となるが、これらは分子シミュレーション結果を良好に表現している。なお、LJ 流体のバルク相での性質はほぼ完全に把握されている^{33,34)}ため、これらの二つのモデルは一切の調節パラメータを含まないことを附記する。

4.6 細孔内固相が示す圧力：昇華曲線^{27,28)}

残された共存線はただ一つ、昇華曲線あるいは気固共存線である。詳細は省略するが、強引力壁スリット細孔内での分子シミュレーション結果は、昇華曲線が、小さい細孔ほど顕著に右シフト（凝固点上昇）する結果を与えた。一方、前項の細孔内三重点、ここでは $(p|_A, T|_A)$ と書くが、これを基点とした Clausius-Clapeyron 型の簡易なモデル

$$\ln \frac{p|_B}{p|_A} = - \frac{\Delta h_s}{k} \left(\frac{1}{T|_B} - \frac{1}{T|_A} \right) \quad (9)$$

によって、任意の昇華線上の点 B $(p|_B, T|_B)$ が予測できることを明らかにしている。ここで Δh_s (LJ 流体の昇華エンタルピー) は文献^{33,34)}で与えられ、ここでも調節パラメータは一切不要である。

4.7 ナノ細孔空間での相挙動の俯瞰

以上の検討とモデル化により、少なくとも、強引力壁のスリット細孔内の単純流体については、図2に定性的に示した状態変化は、すべて定量的な予測が可能である。ここで留意頂きたいのは、図2や5のように、細孔内相図を細孔「外」での平衡圧力で記述することの重要性である。すなわち、細孔内シミュレーションは常にそれと平衡なバルク相の状態を明らかにしつつ行わねば意味がない — 細孔内部の圧力を直接測定したり制御する術を我々は持ち得ず、したがって、それと平衡にあるバルク相の圧力を通じてしか、我々は物質状態の制御を行い得ないからである。

一方、シリンダ状細孔では凝固に対する阻害効果

が明らかとなった。この定量化にはいまだ困難が伴うが、少なくとも定性的には、このような幾何学的な阻害効果と、細孔壁引力強度を二つの重要な因子として、図6のような俯瞰が可能であろう。まず上段のスリット状細孔では、壁引力が強いほど、気液境界は下へ、固液境界は右へシフトするとともに、流体分子間と同等かそれより強い場合には tensile 効果による曲がった固液境界線部分が発現する。一方、シリンダ細孔では、スリットと比して、気液境界はほぼ変化しない(「液体」に対しては幾何阻害は無視できるため)ものの、固液境界は幾何阻害により低温側へシフトする。秩序性がさらに失われたランダム形状空間では固液境界の低温シフトはより顕著となり、各々の細孔強度に対応して、下段のような相図となるであろうことが予想される。

定量性確立はいまだ途上にあっても、このような俯瞰は、ナノ空間での物質状態が重要となる操作・設計において、技術者・研究者の意志決定に幾ばくかの貢献を与え得るものと期待しつつ、ここに示した次第である。定量的検証を見ていないがゆえ、その妥当性・健全性について、何なりと諸賢のご意見を頂戴できれば有り難く存ずるところである。

5. 配位錯体の吸着誘起格子構造転移

有機金属フレームワーク(MOF)として知られる多孔性配位錯体のうち、相互貫入型や積層型など柔軟な構造変化が可能な第三世代MOFは、ゲート効果と呼ばれる特異な吸着挙動を示すことが知られているが、その機構は実験的にも理論的にも未解明の点が多い。著者ら³⁵⁾は最近、相互貫入ジャングルジム(JG)型のナノ空間における吸着挙動について、分子シミュレーションを活用した自由エネルギー解析により吸着誘起構造転移の機構解明を試みたので以下に概説する。

5.1 方法

ナノ配位空間の本質的な特徴を見出すべく、錯体の詳細な原子構造には拘泥せずに、現実系の特徴を有しつつ単純なナノ空間を設定した上で、平衡バルク相状態を設定可能なGCMC法により検討した。

「柱」を12-6型LJ分子の一本鎖としてモデル化し、図7のように、格子間隔 d の立方格子状に柱を配置した二つの錯体モデルを相互貫入させ、ユニットセ

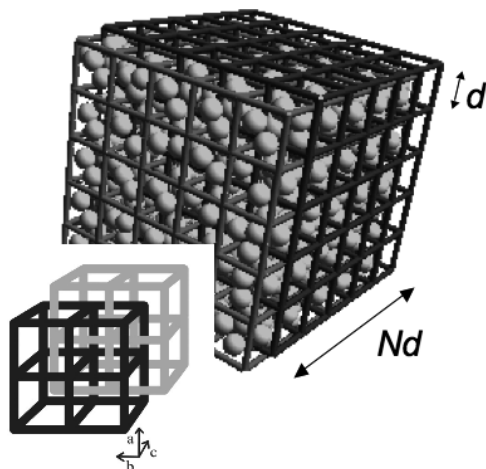


図7 相互貫入型ジャングルジムのユニットセルと吸着スナップショット(左下:相互貫入のイメージ図)

ルを構成した。これに周期境界を設定することで無限の広がり模擬している。吸着質分子はLJメタンである。無次元温度 $kT/\epsilon = T^* = 1$ ($T = 148.1$ K)のもとで、種々の気相圧について、JGの相対位置(ずれの度合い“Gap”)に対してGCMCを行い、吸着状態と全系の自由エネルギーマップを求めた。

5.2 結果概要

種々の検討の結果、吸着に伴いJG間の相対位置に対する自由エネルギープロファイルは、柱の太さ、相互作用強度、単位格子サイズ、吸着分子の大きさ、引力強度などに応じて多様な変化を示し、これに対応して種々の様式の構造転移を示し得ることが明らかとなった。その中で、Benzene様分子柱が 3σ の格子間隔で構成する相互貫入JGにおいて、図8に示すように、低圧では相互に中心に位置する無吸着状態($\text{Gap} = 1.5\sigma$)が安定である一方、気相圧の増加に伴い、柱同士が密着することで吸着分子を受け入れた状態が徐々に安定化されて第二極小を生じ、さらに高圧では極小値の大小が逆転し、吸着空間を生み出す構造転移を発生し得ること、いわゆるゲート効果が発現することが自由エネルギーマップから証明された。また、極小間には熱的に有意な高さのエネルギー障壁が存在しており、これがゲート効果のヒステリシスの起源と考えられよう。このときの吸着等温線は図9となり、有意なヒステリシスを持つゲート効果が予測可能である。

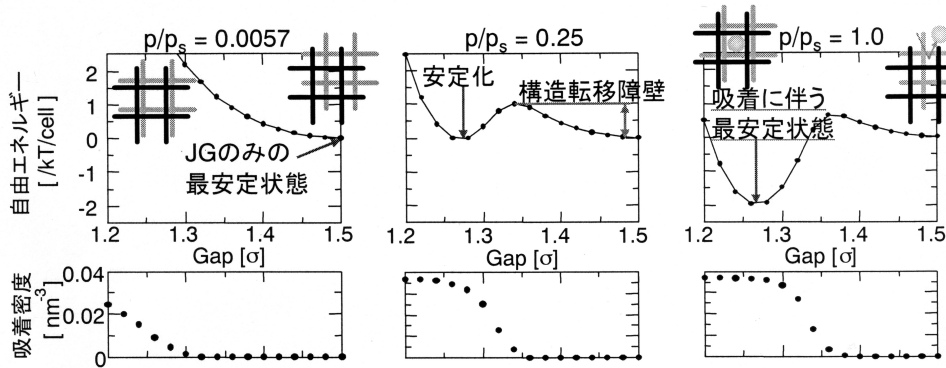


図8 二つのJG間のずれ (Gap) に対する自由エネルギープロファイル。Gap = 1.5 は中央 (対称) 配置を意味する。下段は各 Gap における吸着密度

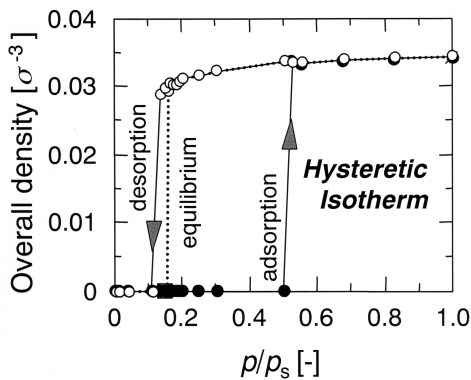


図9 自由エネルギー変化から求められた吸着等温線。ヒステリシスを伴うゲート効果が現れている

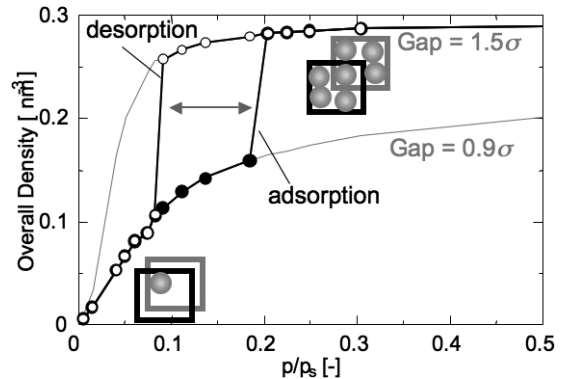


図10 「細い」柱についての自由エネルギー解析から予測された、図9とは異なる機構での格子構造転移の例

一方、少し細い柱×3σ間隔格子では (図10)、低圧では柱接着時 (Gap = 0.9σ) が安定で当初から吸着空間が存在するため徐々に吸着量が増加するが、高圧では中心配置で高吸着量を持つ状態がGlobal minimumに代わるという、上記とは異なる機構での構造転移が見出された。

上記を始めとする多様性は全て空間の特性値から理解及び予測が可能であり、本研究成果は、多孔性錯体への吸着における格子構造転移と低圧吸着ヒステリシスに向けて、独創的理解を与える新機軸となり得よう。今後もさらなる展開を進める予定である。

6. おわりに

ナノ空間特有の因子が引き起こす特異な相挙動について述べてきた。いずれの場合も、特異性の起源

として、細孔壁からの引力相互作用—特に細孔内分子集団自身の相互作用強度に比しての相対的強度—がまず第一に重要であり、さらに、それによって誘起される圧縮効果やナノ細孔内ゆえに成立し得る tensile 状態などの細孔内液体特有の「圧力」が、相転移変動を生じさせる重要因子と考えている。

細孔内現象解析の際にまず重要なことは、実験にしろシミュレーションにしろ、必ずその細孔領域と平衡なバルク条件を明らかにしつつ、検討を行うことであろう。例えば製造プロセスで操作者が制御できるのは、マクロなバルク因子だけなのであるから。

また、分子シミュレーションを用いる際には、それが必ず現実系とのリンクを保っていることが肝要である。例えば「シミュレーションでは設定できるが現実にも求めようのない物性や条件」をモデルに持

ち込んだところで、それは工学としては何の役にも立たない。これに加え、現象の鍵となる物性・特性値が何なのかを見出すことに努めると同時に、世には日々新しい物質が創出されるのであるから、任意の物質系に対してその特性値を同定できる手法開発が、モデル化の両輪として必要となろう。

こうした点を意識しつつ筆者らは、多数の因子が拮抗する細孔内諸現象の理解とモデル化を行い、必要最小限の実験から系を特徴づける物理量を抽出し、諸現象を合目的的に予測できる工学的手法の確立を、今後また目指してゆきたいと考えている。

文 献

- 1) J. N. Israelachvili 著 (近藤 保, 大島広行訳), 分子間力と表面力, 第2版, 朝倉書店, p.27 (1996).
- 2) B. K. Peterson, J. P. R. B. Walton, and K. E. Gubbins, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **82**, 1789 (1986).
- 3) 例えば A. V. Neimark and A. Vishnyakov, *Phys. Rev. E*, **62**, 4611 (2000) などで適用されている。
- 4) D. Nicholson, *J. Physics D*, **1**, 3416 (1968).
- 5) R. Evans and P. Tarazona, *Phys. Rev. Lett.*, **52**, 557 (1984).
- 6) R. Evans and U. M. B. Marconi, *Chem. Phys. Lett.*, **114**, 415 (1985).
- 7) R. Evans, U. M. B. Marconi, and P. Tarazona, *J. Chem. Phys.*, **84**, 2376 (1986).
- 8) B. K. Peterson, J. P. R. B. Walton, and K. E. Gubbins, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, **82**, 1789 (1986).
- 9) B. K. Peterson and K. E. Gubbins, *Mol. Phys.*, **62**, 215 (1987).
- 10) G. S. Heffelfinger, F. van Swol, and K. E. Gubbins, *Mol. Phys.*, **61**, 1381 (1987).
- 11) B. K. Peterson, K. E. Gubbins, G. S. Heffelfinger, U. M. B. Marconi, and F. van Swol, *J. Chem. Phys.*, **88**, 6487 (1988).
- 12) P. B. Balbuena and K. E. Gubbins, *Fluid Phase Equilib.*, **76**, 21 (1992).
- 13) S. Jiang, C. L. Rhykerd, and K. E. Gubbins, *Mol. Phys.*, **79**, 373 (1993).
- 14) C. Lastoskie, K. E. Gubbins, and N. Quirke, *J. Phys. Chem.*, **97**, 4786 (1993).
- 15) T. Yoshioka, M. Miyahara, and M. Okazaki, *J. Chem. Eng. Japan*, **30**, 274 (1997).
- 16) M. Miyahara, T. Yoshioka, and M. Okazaki, *J. Chem. Phys.*, **106**, 8124 (1997).
- 17) M. Miyahara, H. Kanda, T. Yoshioka, and M. Okazaki, *Langmuir*, **16**, 4293 (2000).
- 18) M. Miyahara, T. Yoshioka, J. Nakamura, and M. Okazaki, *J. Chem. Eng. Japan*, **33**, 103 (2000).
- 19) 宮原 稔, 触媒, **41**, 15 (1999).
- 20) H. Kanda, M. Miyahara, T. Yoshioka, and M. Okazaki, *Langmuir*, **16**, 6622 (2000).
- 21) 例えば J. A. Duffy, N. J. Wilkinson, H. M. Fretwell, M. A. Alam, and R. Evans, *J. Phys. Cond. Matter*, **7**, L713 (1995); 古くは W. A. Patrick and W. A. Kemper, *J. Chem. Phys.*, **42**, 369 (1938) など。
- 22) 現実的な系での検討は W. J. Ma, J. R. Banavar, and J. J. Koplik, *J. Chem. Phys.*, **97**, 485 (1992); M. Miyahara and K. E. Gubbins, *J. Chem. Phys.*, **106**, 2865 (1997); M. W. Maddox and K. E. Gubbins, *J. Chem. Phys.*, **107**, 9659 (1997); H. Dominguez, M. P. Allen, and R. Evans, *Mol. Phys.*, **96**, 209 (1999) などに限られる。
- 23) M. Miyahara and K. E. Gubbins, *J. Chem. Phys.*, **106**, 2865 (1997).
- 24) H. Kanda, M. Miyahara, and K. Higashitani, *Langmuir*, **16**, 8529 (2000).
- 25) M. Miyahara, H. Kanda, M. Shibao, and K. Higashitani, *J. Chem. Phys.*, **112**, 9909 (2000).
- 26) H. Kanda, M. Miyahara, and K. Higashitani, *J. Chem. Phys.*, **120**, 6173 (2004).
- 27) H. Kanda, M. Miyahara, and K. Higashitani, *Adsorption*, **11**, 295 (2005).
- 28) H. Kanda and M. Miyahara, *J. Chem. Phys.*, **126**, 054703 (2007).
- 29) M. Miyahara, S. Iwasaki, and M. Okazaki, "Fundamentals of Adsorption", M. D. LeVan ed., Kluwer Academic Publishers, Boston, p.635 (1996).
- 30) K. Kaneko, *Carbon*, **38**, 287 (2000).
- 31) K. Kaneko, *Colloids Surfaces A*, **109**, 319 (1996).
- 32) J. Miyawaki, T. Kanda, T. Suzuki, T. Okui, Y. Maeda, and K. Kaneko, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 2187 (1998).
- 33) D. A. Kofke, *J. Chem. Phys.*, **98**, 4149 (1993).
- 34) R. Agrawal and D. A. Kofke, *Mol. Phys.*, **85**, 43 (1995).
- 35) 杉山隼人, 足立裕文, 渡邊 哲, 田中秀樹, 宮原 稔, 第60回コロイドおよび界面化学討論会講演要旨集, 3F04, p.255 (2007)

Understanding Phase Behavior of Simple Fluid Confined in Nanospace
– Molecular Simulation Study for Finding Phase Boundaries
and Exploring into MOF Nanospace –

Minoru Miyahara

Department of Chemical Engineering, Kyoto University

The phase behavior of fluid confined in nanospace often significantly differs from those in bulk phase, because of the possible effects of attraction from pore walls and interfaces in nanoscale. Even for such simple geometries as slit and cylinder, much difficulty comes from simultaneous affection of numerous factors onto the phase behavior, which especially applies to those involving solid phase. The authors employed various types of molecular simulation techniques in order to elucidate the influence of each factor, which was to be thermodynamically modeled for prediction of the phase boundaries. On the basis of the series of findings and models, an entire phase diagram of confined Lennard-Jones fluid, at least in slit-shaped nanopore, can now be predicted, which includes all of the phase boundaries for gas-liquid, liquid-solid, gas-solid coexistence, and the triple point. This article reviews first the recent activities by the authors, then overviews the phase diagram for other geometries, and finally presents hot results for the adsorption-induced lattice structure transition of "flexible" nanoporous bodies (MOF: Metal-Organic Frameworks).

Keywords: Nanopores, Lennard-Jones Fluid, Capillary Condensation, Freezing/Melting,
Molecular Dynamics, Grand canonical Monte Carlo

《 解 説 》

ゼオライトの自動車後処理触媒への適用

仲辻忠夫

岡山大学大学院環境学研究科

自動車排ガス中に含まれる有害成分は、窒素酸化物、一酸化炭素、炭化水素及び未燃カーボンなどから構成されるパティキュレートである。これらの排ガス成分の排出規制は、日本、米国、ヨーロッパにおいて一段と強化されることとなっている。一方、地球温暖化抑制の点から、熱効率に優れ、ガソリンより精製過程が少なく、燃料精製時において二酸化炭素排出量は抑えられる軽油を燃料としているディーゼル車の自動車に占める割合は、今後増加するものと考えられている。そこで、酸素を多量に含有するディーゼル車の排ガス中の4元成分を排出規制に適合させるために、様々な検討がなされてきた。本稿では、大型ディーゼル車への適用がなされてようとしている窒素酸化物浄化のための尿素による選択的接触還元法およびディーゼル乗用車への適用が検討されているリッチ・リーンサイクル法を用いたアンモニア吸蔵-窒素酸化物還元触媒法において、ゼオライトが重要な役割を担っていることを明らかにする。

1. はじめに

近年、地球の平均気温は急激に上昇している。それに起因するものと考えられる海面の上昇や、気候変動が観測され、生態系や人類の活動への悪影響が懸念されている。地球温暖化は、人為起源の温室効果ガスに起因するものであり、二酸化炭素がその主因と考えられている。国内における二酸化炭素の発生源の2割は運輸部門であり、その排出量は確実に増加している。そのため、自動車からの二酸化炭素削減が急務となっている。

ディーゼル車は、ガソリン車に比べ、熱効率が高く、走行距離当たりの燃料消費量が低い。そのため、ディーゼル車の走行距離当たりの二酸化炭素排出量は、ガソリン車に比べ、より低いものとなる。しかも、燃料である軽油はガソリンより精製過程が少なく、燃料精製時においても二酸化炭素排出量は抑えられるという利点を有している。これらのことから、地球温暖化を抑制するためにはガソリン車よりディ

ーゼル車を運輸手段として用いることが好ましく、世界的にディーゼル車の自動車に占める割合が今後増加するものと考えられている。

一方、ディーゼルエンジンは、高温、高圧の空気の中に燃料のみを噴射し、拡散燃焼するため、着火・燃焼が均一にならず、粒子状物質、窒素酸化物が、ガソリン車に比べ、より多く発生するという問題を有している。日本においてこれらの物質は、自動車窒素酸化物・粒子状物質法により規制され、2009年にはポスト新長期規制が導入されることとなっている。そのため、窒素酸化物や粒子状物質はガソリン車と同等の規制を受けることになり、世界でもトップクラスの厳しい基準となることが予定されている。

ディーゼルエンジンの燃焼における窒素酸化物と粒子状物質の生成に関して、トレードオフの関係があることは良く知られている。これは、窒素酸化物の生成抑制には、燃焼温度の低下が必要であり、その結果、燃料の燃焼が不完全となり粒子状物質が増加し、一方、粒子状物質の排出を抑制するためには、燃焼温度を上げることが必要となり、サーマル窒素酸化物が増加し、窒素酸化物の生成量が増えるという不可避免的な現象を意味している。したがって、窒素酸化物と粒子状物質の排出を同時に効率的に抑制

受理日：2007年12月12日

〒700-8530 岡山市津島中3-1-1

岡山大学大学院環境学研究科

e-mail: nakatuji@cc.okayama-u.ac.jp

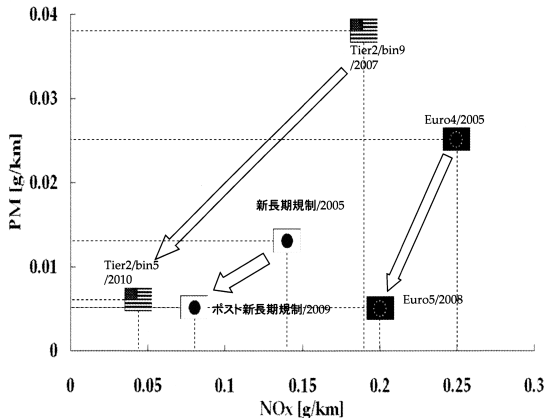


図1 世界のディーゼル乗用車の排出ガス規制値の趨勢

するためには、排ガスの後処理が必須となる。また、窒素酸化物の削減に有効な後処理技術の開発によって、燃焼の最適化を計り、熱効率を理論効率に近づけることが可能となれば、さらに二酸化炭素を削減することが可能となるもの考えられる。

したがって、来るべき厳しい排出規制（NO_x、PM低減に対する欧米と日本のアプローチに違いがある。欧米では発がん性に着目して、PM低減を優先。日本では道路沿道における喘息対策の視点からNO_x低減が優先されてきたが、日本と欧米における技術開発のシナジー効果によって排出ガス対策は大きく進展し、今後の規制値は日米欧ともに同レベルに近づき、二酸化炭素の排出を含めて排出規制がなされる。図1参照）に対応すべく、ディーゼルエンジンの改良のみならず、NO_x、PM低減に対応した様々な触媒システムを組み合わせた後処理技術の技術開発が急務となっている（図2参照）。現在、実用化が可能な後処理技術として尿素による選択的接触還元法¹⁻³⁾、窒素酸化物吸蔵還元触媒法^{4,5)}及びアンモニア吸蔵触媒法^{6,7)}などが提案されている。この中で、トラックなどの大型ディーゼル車への適用がなされようとしている尿素による選択的接触還元法及び乗用ディーゼル車に好適とされるアンモニア吸蔵触媒法において用いられる触媒の重要な構成成分として、ゼオライトが用いられている。以下、著者らの研究結果に基づき、これらの尿素による選択的接触還元法及びアンモニア吸蔵触媒法による窒素酸化物低減技術について詳述する。

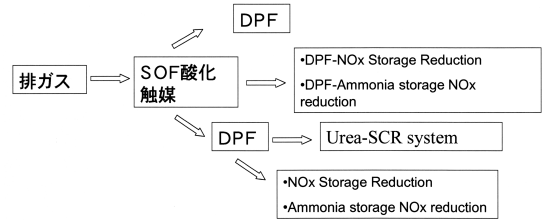


図2 ディーゼル車の後処理システム。SOF: 可溶性油分, DPF: ディーゼル微粒子除去装置

2. 尿素による選択的接触還元法

2.1 尿素による選択的接触還元法について

リーン条件（酸素過剰条件）下には燃料を燃焼させるディーゼルエンジン等から生成した排ガスに還元剤として尿素水を注入し、触媒に接触させることによって、排ガス中の窒素酸化物を選択的に接触還元する方法が広く検討され、チタニア系及びゼオライト系など種々の触媒が提案されてきた。当初、これらの技術は、ボイラーなどの固定発生源のための窒素酸化物浄化技術として開発されたが、厳しいディーゼル車の排ガス規制に適合した効率的なリーン条件での窒素酸化物浄化技術に特化して、最近急速に開発が進められている。ディーゼル車のための尿素による選択的接触還元法は、通常、四種類の触媒コンバーターから構成されている。四種類の触媒コンバーターは、上流側から、一酸化窒素酸化触媒層（一酸化窒素／二酸化窒素のモル比が1の時、窒素酸化物の還元性が最大となる⁸⁾）とともに、低温特性が高められる⁹⁾、尿素を加水分解する触媒層（チタニア、酸型ゼオライトなどの固体酸）、尿素-選択的接触還元触媒層（五酸化バナジウム-三酸化タングステン/チタニア、Feなどの金属担持ゼオライト⁹⁾）およびリークアンモニア除去触媒層（Pt系触媒）から構成されている。

尿素-選択的接触還元触媒に関しては、ヨーロッパでは、主として、五酸化バナジウム-三酸化タングステン/チタニア系触媒が、ディーゼルトラックに適用されている。一方、日本では、五酸化バナジウム-三酸化タングステン/チタニア系触媒の毒性及び低い耐熱性の点から、ディーゼルトラック用尿素-選択的接触還元触媒として、遷移金属担持ゼオライト系触媒を適用すべく、ディーゼルトラックメーカーを中心に広く検討がなされている。

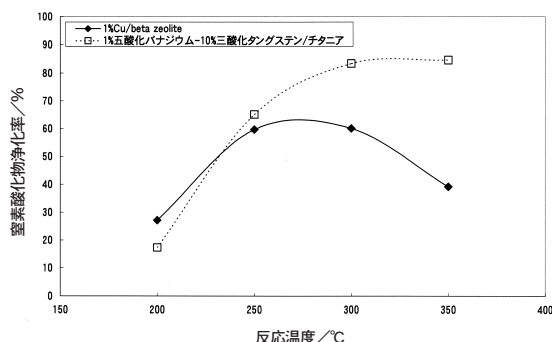


図3 1%Cu/ベータゼオライト及び1%V₂O₅-10%WO₃/TiO₂上のアンモニア-SCR

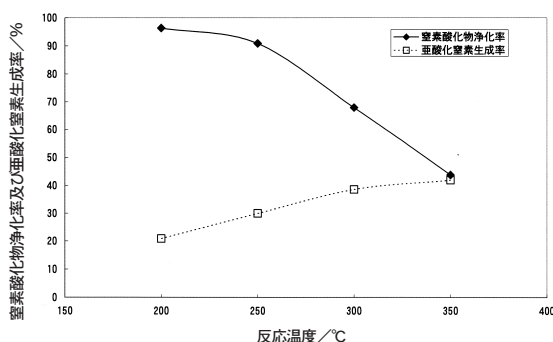


図4 1%Fe/SUZ-ゼオライト//1%Pt/セリア上でのアンモニア-SCR

2.2 尿素-選択的接触還元触媒としての遷移金属担持ゼオライト触媒

遷移金属担持ゼオライト触媒（1%Cu担持ベータゼオライト（ケイバン比=25）及び1重量%五酸化バナジウム10重量%三酸化タングステン担持チタニア（アナタース型酸化チタン，比表面積：136 m²/g，SO₄²⁻含有量：0.2重量%）のアンモニアを還元剤とした窒素酸化物還元試験の結果を図3に示す。反応条件は，ガス組成が，一酸化窒素：100 ppm，アンモニア：100 ppm，二酸化硫黄：50 ppm，酸素：9.0%，一酸化炭素：0.2%，プロピレン：500 ppm，水：6.0%，SVが5万h⁻¹である。触媒は，400 c.p.s.i.のコージェライトハニカムに100 g/Lの割合で触媒を塗布して調製した。1重量%五酸化バナジウム10重量%三酸化タングステン担持チタニアの場合，これらの触媒の本試験条件での窒素酸化物還元率は，350～400℃において，85%程度であり，特に250℃以下の低温域において低く，この触媒単独では，ディーゼルトラック用触媒としては，問題があると考えられる。そこで，実用的には，低温性能を向上させるために，尿素-選択的接触還元触媒層の前段に，一酸化窒素の一部を二酸化窒素に酸化させる酸化触媒層（Pt系触媒）が必要となる。

そこで，著者らは，酸化触媒層を前段に設置することなく触媒のみで実用的機能を持たせるべく検討を加えた。その結果，低温性能を大きく改善した触媒（二層触媒：表面層（1重量%Fe担持SUZ-4，塗布量：50 g/L）；内部層（1重量%Pt担持セリア，塗布量：100 g/L）を見出した。その触媒の性能試験結果を，図4に示す。この触媒において，低温にお

いて重酸化窒素の生成率が低く性能が高い理由は，内部層触媒（1重量%Pt担持セリア）において一酸化窒素の一部が二酸化窒素に酸化され，表面層（1重量%Fe担持SUZ-4触媒）においてアンモニアとの還元反応が効率的に進行することによるものと考えられる²⁾。

3. アンモニア吸蔵触媒法

リーン条件で窒素酸化物を浄化する方法として，炭化水素¹⁰⁾，水素¹¹⁾，一酸化水素¹²⁾を用いた選択的接触還元法など様々な方法が提案されてきた。しかし，これらの方法は，窒素酸化物と還元剤との低い選択反応性，狭い温度ウインドーなどの点から，実用化が困難とされてきた。そこで，これらの問題を解決する方法として窒素酸化物貯蔵-還元システムが提案された。このシステムは，以下の二つの燃焼工程（リッチ・リーンサイクル運転）から構成される。① 燃料リーン条件での燃焼，② 周期的に燃料を短時間，化学量論量を上回る量にて燃焼室に供給するというリッチ条件での燃焼法。このリッチ・リーンサイクル運転法を窒素酸化物吸蔵触媒に適用することによって，リーン燃焼エンジンを備えている自動車から排出される窒素酸化物を高効率に浄化することが可能となった。即ち，第1の工程においては，リーン条件下，白金やロジウム触媒上で一酸化窒素は二酸化窒素に酸化され，この二酸化窒素は炭酸カリウムや硝酸バリウムのようなアルカリ化合物からなる吸収剤に吸収される。次いで，第2工程のためのリッチ条件が形成され，このリッチ条件が数秒間，持続される。このリッチ条件下，上記吸蔵さ

れた二酸化窒素は上記吸収剤から放出されて、白金やロジウム触媒上で炭化水素、一酸化炭素又は水素によって効率よく窒素に還元されるとされている。この窒素酸化物貯蔵-還元システムは、硫黄酸化物の不存在下であれば、長期間にわたってよく作動するが、硫黄酸化物が存在すれば、リーン及びリッチいずれの条件下においても、アルカリ化合物上の二酸化窒素吸収サイトにおける硫黄酸化物の不可逆的吸収によって、システムは急激に劣化するという問題を有している。そこで、高い窒素酸化物浄化能、広い温度ウインドーを有するリーン条件での窒素酸化物浄化法の開発が強く望まれてきた。

著者らは、この問題を解決すべくいくつかの提案を行ってきた。ひとつは、窒素酸化物貯蔵-還元システムの劣化の問題点を軽減する提案であり、具体的には、選択された硫黄酸化物トラップを窒素酸化物貯蔵-還元触媒の前段に設けることにより、窒素酸化物貯蔵-還元システムの防止を計る方法¹³⁾あるいは、硫黄酸化物劣化後の触媒再生が容易な窒素酸化物貯蔵-還元触媒¹⁴⁾の提案である。しかし、これらも硫黄酸化物トラップの交換が必要である、触媒再生が容易であっても強制再生が必要であるという実用的な面からの問題が依然として残った。他の方法は、リッチ条件で還元された超微粒子Rh担持ベータゼオライト上で、リーン条件で過渡的に一酸化窒素が分解されると考えられる方法である¹⁵⁾。しかし、この方法は、硫黄酸化物によって全く劣化しないことが明らかとなったものの、窒素酸化物浄化能の点で、実用レベルから程遠いものであった。

そこで、① リーン時に窒素酸化物を中性もしくは弱アルカリ性材料（窒素酸化物の吸着能に優れたセリア系酸化物¹⁶⁾上に吸着させる。（炭酸カリウムや硝酸バリウムのようなアルカリ化合物材料を吸着剤とすると貴金属の低温還元能が大きく低下し、低温での高い窒素酸化物浄化率が得られない。）② リッチ時にこの吸着した窒素酸化物をアンモニアに転換し、このアンモニアを触媒の1構成要素であるゼオライトなどの固体酸上に吸着させる。③ さらに、リーン条件下で、この吸着したアンモニアを用いて、気相中の窒素酸化物と選択的に反応させ、窒素に転換するという触媒反応システムのコンセプト（図5参照）を創出し、このコンセプトに従った触媒設計を行った^{6,7)}。

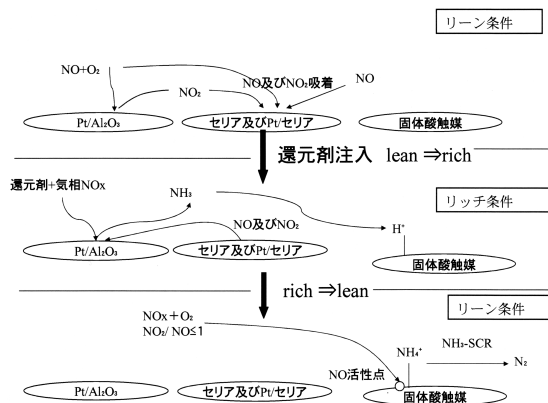


図5 アンモニア吸蔵法の反応コンセプト図

表1 セリア系酸化物及び1重量%Pt担持/セリア系酸化物の比表面積と200～400℃における窒素酸化物飽和吸着量。ただし、Re1及びRe2は、希土類元素を表す

	BET surface area (m ² /g)	Amount of NOx adsorption (mg/g)		
		200℃	300℃	400℃
CeO ₂	210	7.4	7.5	8.4
Ce-Zr-O _x	154	—	—	—
Ce-Re1-Re2-O _x	205	9.1	10.1	7.9
Pt/CeO ₂	181	11.6	12.2	12.2
Pt/Ce-Zr-O _x	138	2.2	3.3	4.4
Pt/Ce-Re1-Re2-O _x	187	9.9	13.6	11.5

3.1 中性もしくは弱アルカリ性窒素酸化物吸着材料の評価

窒素酸化物の吸着能に優れた各種セリア系酸化物を用いて、ガス組成：一酸化窒素：400 ppm；酸素9%；水分：6%を通じ、出口窒素酸化物濃度が入口濃度に至るまで、窒素酸化物の吸着を行ない、200, 300, 400℃各温度での窒素酸化物の飽和吸着量を求めた。その結果を、表1に示す。ある種のセリア-希土類複合酸化物がセリアに比べて高い窒素酸化物飽和吸着を示し、これにPtを担持することによって、さらに高い飽和吸着量を示した。これは、セリア-希土類複合酸化物上への窒素酸化物の吸着が一酸化窒素及び二酸化窒素として吸着することによって考えられる。

3.2 固体酸のアンモニア吸着能評価

各種固体酸触媒を用いて、ガス組成：アンモニ

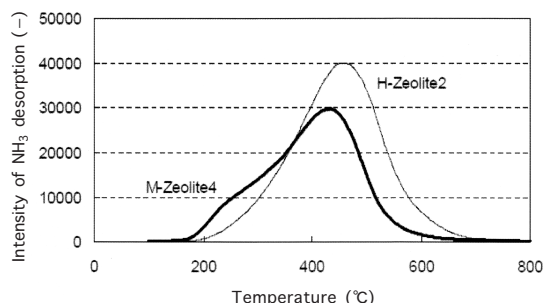


図6 酸型ゼオライト及び遷移金属イオン交換ゼオライトのアンモニア昇温脱離試験（アンモニア吸着温度：100℃）

表2 各種固体酸上の200～400℃におけるアンモニア飽和吸着量（mg/g）

	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ ratio	200℃	300℃	400℃
H-Zeolite1	10	36.7	25.5	15.0
H-Zeolite2	20	37.3	27.8	17.8
H-Zeolite3	25	20.3	12.4	6.2
M-Zeolite4	7	36.7	28.7	18.5
SiO ₂ -Al ₂ O ₃	—	11.8	7.9	4.5
ZrO ₂	—	6.7	4.5	2.2

ア：400 ppm；酸素9%；水分：6%を通じ，出口アンモニア濃度が入口濃度に至るまで，吸着を行ない，200，300，400℃各温度でのアンモニアの飽和吸着量を求めた。その結果を，表2に示す。ジルコニア，シリカーアルミナに比べ，酸型ゼオライトが非常に高い飽和アンモニア吸着量を示した。さらに，アンモニア型ゼオライトのアンモニア基を遷移金属で置換した遷移金属イオン交換ゼオライトも，酸型ゼオライトとほぼ同程度の高い飽和アンモニア吸着量を示した。さらに，アンモニアを飽和吸着させた酸型ゼオライト及び遷移金属イオン交換ゼオライトの昇温脱離試験を行った。その結果を図6に示す。遷移金属イオン交換ゼオライトの方が低温でアンモニアが脱離することから，固体酸強度は，酸型ゼオライトの方が若干強いものと思われる。しかし，水熱耐久性は，遷移金属イオン交換ゼオライトの方が高く，アンモニア吸蔵触媒法に用いる触媒材料としては，遷移金属イオン交換ゼオライトの方が好ましいものとの結論が得られた。

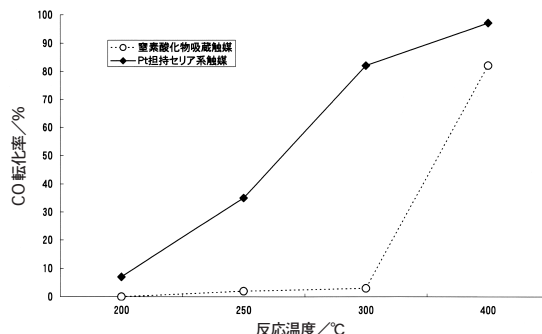


図7 Pt担持セリア及び窒素酸化物吸蔵触媒上での水性ガスシフト反応。SV: 50,000 h⁻¹, CO: 2%, H₂O: 7%, N₂: balance

3.3 水性ガスシフト反応評価

還元剤種による窒素酸化物のアンモニアへの還元活性を示す温度は，水素<一酸化炭素<炭化水素の序列に従って，高くなる。したがって，低温作動性の要求されるディーゼル車の排ガス処理には，水素が最も好ましい還元剤となる。しかし，リッチ時に生成する主な還元剤は，一酸化炭素であるため，触媒は，高い水性ガスシフト反応機能を持つことが望まれる。そこで，Pt担持セリア系触媒の水性ガスシフト反応性を，炭酸カリウム及び炭酸バリウムを窒素酸化物吸蔵材料とした窒素酸化物吸蔵触媒と比較して評価を行った。その結果を図7に示す。窒素酸化物の吸着材料としてセリア系酸化物を用いているPt担持触媒の方が，低温側で水性ガスシフト反応を進行させていることが明確に示された。したがって，Pt担持セリア系酸化物をアンモニア吸蔵触媒の材料として用いることが好ましいという結論に至った。

3.4 固体酸上でのアンモニア吸蔵反応の検証

図5に示した反応コンセプトに従い固体酸上で吸蔵アンモニアによる選択的窒素酸化物還元反応が進行することを，(1)アンモニア吸着（一定量のアンモニアを12秒間投入），(2)過剰アンモニアの除去，(3)反応ガス中に一酸化窒素1000 ppm及び酸素9%を含有するガスを通じ，吸蔵アンモニアによる選択的窒素酸化物還元反応のステップ反応を行うことにより，検証した。その結果を，図8に示す。酸化窒素1000 ppm及び酸素9%を含有するガスを通じた直後に，アンモニアによる選択的窒素酸化物還元反応

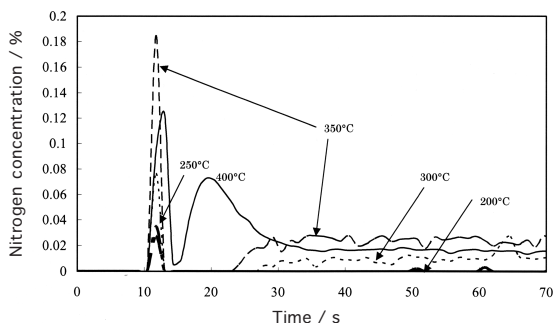


図8 H-モルデナイト（ケイバン比=20）上でのアンモニア吸蔵反応

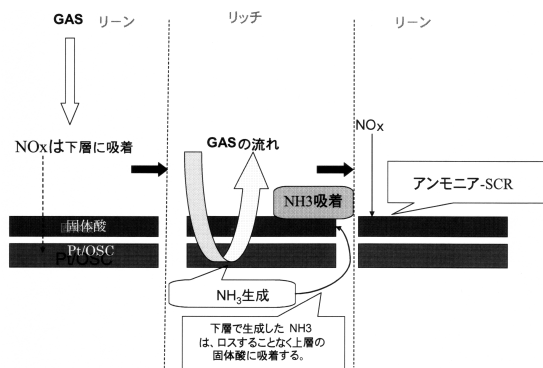


図9 2層ハニカム触媒（表面層：固体酸；内部層：Pt/セリア系酸化物）の反応モデル

の化学的当量を超える窒素の生成が、高温ほど多く見られた。これは、弱い酸点に吸着したアンモニアが酸化され生成した窒素酸化物と吸蔵アンモニアが反応したことによると考えられる。その後、化学的当量の20から70%程度の窒素の連続的生成が反応期間（1分間）において見られた。したがって、酸型ゼオライトのような固体酸にアンモニアを吸蔵させれば、固体酸上で連続的にアンモニア吸蔵反応を進行させられることが明らかとなった。

3.5 好ましい触媒構造の決定—単層触媒と2層触媒

アンモニア吸蔵反応機能を有する触媒は、リーン時に処理ガス中の窒素酸化物を吸着し、リッチ時に吸着した窒素酸化物をアンモニアに還元する機能を有するPt担持セリア系酸化物とリッチ時に還元生成したアンモニアを吸着し、リーン時に吸着アンモニアにより処理ガス中の窒素酸化物を選択的に還元する遷移金属ゼオライトから構成される。これらを機

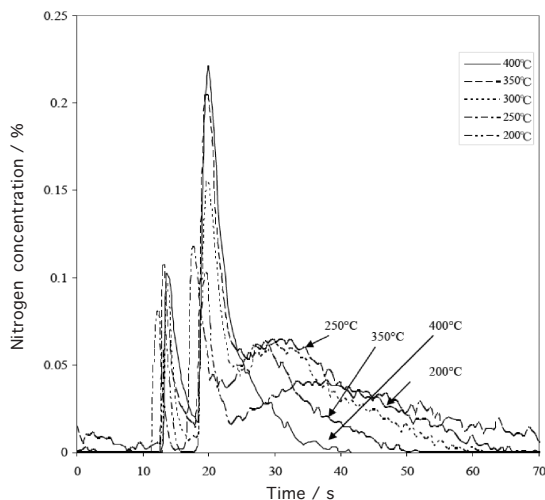


図10 リッチ・リーンサイクル運転下での窒素生成プロファイル触媒（二層触媒：表面層（H-モルデナイト），内部層（Pt/セリア））

械的に混合した触媒は、Pt担持セリア系酸化物と遷移金属ゼオライトが近傍に存在するため、リッチ時に還元生成し、固体酸上に吸着したアンモニアが、リーン条件下でPt担持セリア系酸化物上において、窒素酸化物を還元するために利用されずに酸化・消費されるという問題点が検討の中で明らかとなった。そこで、さらに検討を加えた結果、表面層に遷移金属ゼオライト、内部層にPt担持セリア系酸化物を配置するという二層構造型触媒が、最もアンモニア吸蔵反応に好適であることが明らかとなった。（図9に二層構造型触媒の反応モデルを示す。）

この二層構造型触媒を用いたリッチ・リーンサイクル運転下での窒素生成プロファイルを図10に示す。なお、この試験は、リーン条件において、一酸化窒素：1000 ppm；酸素：6%；バランス：ヘリウムのガスを通じ、反応開始10秒後に水素を5秒間投入することにより反応条件をリッチとし、その後、再びリーン条件において反応を行う手順で行った。試験結果が示すように、リッチ時にわずかの窒素生成が見られるが、大部分の窒素がリーン条件下で生成した。したがって、この二層構造型触媒上において、リーン時に吸着した窒素酸化物がリッチ時にアンモニアに還元し、このアンモニアが固体酸に吸着し、この吸着アンモニアが気相の窒素酸化物とリーン条件下で、選択的に還元反応し、窒素を生成するとい

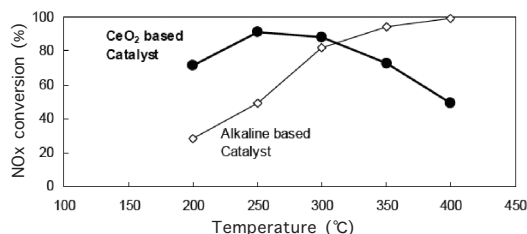


図11 2層型アンモニア吸蔵触媒と窒素酸化物吸蔵触媒の温度特性

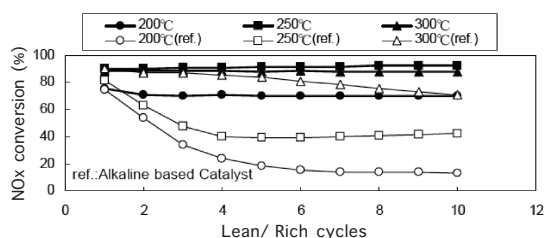


図12 アンモニア吸蔵触媒及び窒素酸化物吸蔵触媒上でのリッチ・リーンサイクル運転下における窒素酸化物浄化率の経時的変化

うステップ反応が進行していることが明らかとなった。因みに、窒素酸化物吸蔵触媒上でのリッチ・リーンサイクル運転下での窒素生成プロファイルにおいて、生成窒素の全量はリッチ条件において見られ、このことから、アンモニア吸蔵反応は、窒素酸化物吸蔵触媒反応と全く異なる反応ステップで窒素酸化物が浄化されていることが明らかとなった。

さらに、2層型アンモニア吸蔵触媒とアルカリ性材料を含有する窒素酸化物吸蔵触媒との温度特性を比較した。その結果を図11に示す。2層型アンモニア吸蔵触媒の方が、明らかに低温での性能が高く、熱効率の高く排ガス温度の低いディーゼル車には、2層型アンモニア吸蔵触媒が好適であることが示された。また、300℃以下の低温域において、リッチ・リーンサイクル運転を繰り返す、リッチ運転において触媒が再生され、リッチ・リーンサイクル運転における触媒反応サイクルが正常に機能しているかどうかを、2層型アンモニア吸蔵触媒とアルカリ性材料を含有する窒素酸化物吸蔵触媒を用いて確認した。その結果を図12に示す。2層型アンモニア吸蔵触媒は、200～300℃の温度において、リッチ・リーンサイクル運転を繰り返しても、性能が低下し

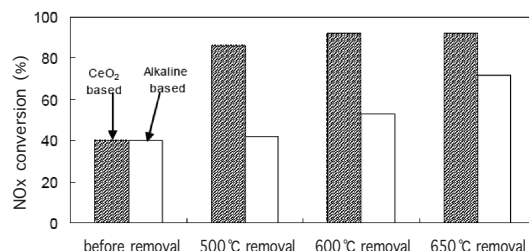
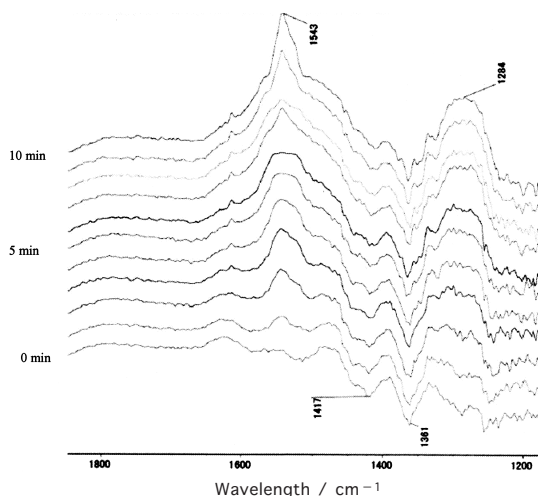
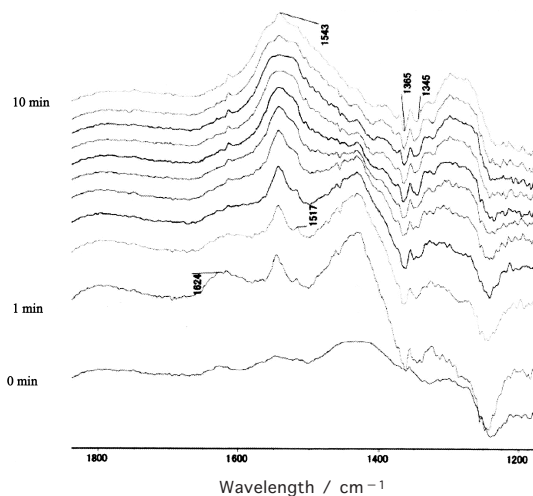
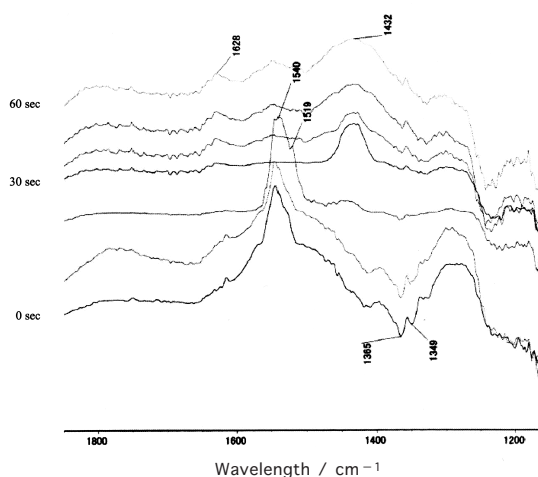


図13 アンモニア吸蔵触媒及び窒素酸化物吸蔵触媒の硫黄酸化物劣化後の再生性

ないのに対し、アルカリ性材料を含有する窒素酸化物吸蔵触媒は、300℃においても性能が低下した。これは、リッチ時に吸蔵した窒素酸化物が完全に還元除去されずに、サイクルを繰り返すごとにガス中の窒素酸化物の吸蔵量が低下することによって考えられる。このことから、ディーゼル車には、2層型アンモニア吸蔵触媒が好適であるということができる。

3.6 アンモニア吸蔵触媒及び窒素酸化物吸蔵触媒の硫黄酸化物劣化後の再生性

強いアルカリ性材料を含有する窒素酸化物吸蔵触媒は、硫黄酸化物劣化後に触媒を再生するために、強いリッチ条件と高い温度が必要であるという問題を有する。一方、アンモニア吸蔵触媒は、強いアルカリ性材料を含有しないため、硫黄酸化物劣化後の再生条件が緩和されることが期待された。そこで、アンモニア吸蔵触媒及び窒素酸化物吸蔵触媒を窒素酸化物浄化率が同程度になるまで劣化させ、ストイキ条件で500℃、600℃及び650℃において再生試験を行った。その結果を、図13に示す。アンモニア吸蔵触媒は、500℃においても、かなりの程度再生されることが確認された。さらに再生温度を600℃までに上げると、初期の性能まで再生されることが明らかとなった。一方、窒素酸化物吸蔵触媒は、500℃においては、全く性能が回復せず、600℃において、若干の性能が回復した。しかし、650℃においても、初期の性能まで再生されなかった。したがって、アンモニア吸蔵触媒は、窒素酸化物吸蔵触媒に比べて、硫黄酸化物により劣化した後においても、容易に再生できることが確認された。

図14 *In situ* FTIRによる反応ステップ解析－リーン条件図16 *In situ* FTIRによる反応ステップ解析－リーン条件図15 *In situ* FTIRによる反応ステップ解析－リッチ条件

3.7 *In situ* FTIRによる反応解析

リッチ・リーンサイクル条件下でアンモニア吸蔵反応が進行することをさらに明らかにするために、粉末状アンモニア吸蔵触媒を用いて、各反応ステップの吸着種に由来する赤外吸収スペクトルを経時的に観察した。その結果を、図14、図15及び図16に示す。図14に示すように、リーン条件（NO:2000 ppm，酸素：8%，バランス：ヘリウム）においては、窒素酸化物種に帰属する 1543 cm^{-1} の吸収ピークが経時的に成長し、図15に示すように、リッチ条件（水素：2%，バランス：ヘリウム）においては、

1543 cm^{-1} の吸収ピークが経時的に減衰するとともに、アンモニア陽イオンに帰属する 1432 cm^{-1} の吸収ピークが経時的に成長した。さらに、リッチ条件後のリーン条件においては（図16）、 1432 cm^{-1} の吸収ピークが経時的に減衰するとともに、窒素酸化物種に帰属する 1543 cm^{-1} の吸収ピークが経時的に成長した。これらの観察結果から、アンモニア吸蔵触媒上で、リッチ・リーンサイクル条件下においてアンモニア吸蔵反応が進行していることは明らかである。

4. 結論

- (1) Pt/セリア系材料及び固体酸（金属担持ゼオライト）からなるアンモニア吸蔵触媒は、リッチ・リーンサイクル法を用いることにより、ディーゼルエンジン車の排ガスに好適な $200\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ の温度領域で、高効率に窒素酸化物を浄化することが確認された。
- (2) このシステムにおいて、窒素酸化物は下記のステップで浄化されるものと考えられる。
 - ① リーン条件で、セリア系酸化物材料上に窒素酸化物が吸着される。
 - ② リッチ条件で、吸着窒素酸化物がアンモニアに還元され、生成したアンモニアが固体酸に吸着される。
 - ③ 最後に、リーン条件で気相窒素酸化物が吸着アンモニアと選択的接触還元反応し、窒素酸

化物が浄化される。

- ④ アンモニア吸蔵触媒は、強いアルカリ性材料を含有する窒素酸化物吸蔵触媒に比べて、硫酸化物により劣化した後も、より低温で再生することが明らかとなった。

5. 謝辞

本稿にかかる研究は、国立フィンランド技術センターと（株）本田技術研究所との共同研究によりなされたもので、研究成果の公表に辺り、（株）本田技術研究所の大野弘志氏及び佐藤尚宏氏、国立フィンランド技術センターの松原学氏及びルオトイステンマッキ氏に深く感謝するものであります。

文 献

- 1) H.-Y. Chen and W. M. H. Sachtler, *Catal. Today*, **42**, 73 (1998).
- 2) A. C. Akah, G. Nkeng, and A. A. Garforth, *Appl. Catal. B*, **74**, 34 (2007).
- 3) 特許公開 2006-326437.
- 4) S. Matsumoto, H. Watanabe, T. Tanaka, A. Isoya, and K. Kasahara, *Nippon Kagaku Kaishi*, 997 (1996).
- 5) W. Bogner, M. Krämer, B. Krutzsch, S. Pischinger, D. Voigtländer, G. Wenniger, F. Wirbeleit, M. S. Brogan, R. J. Brisley, and D. E. Webster, *Appl. Catal. B*, **7**, 153 (1995).
- 6) T. Nakatsuji, M. Matsubara, J. Rouistenmäki, N. Satoh, and H. Ohno, *Appl. Catal. B*, **77**, 190 (2007).
- 7) N. Satoh, H. Ohno, and T. Nakatsuji, *Proceedings of Aachen Colloquium*, 259 (2007).
- 8) T. Nakatsuji and A. Miyamoto, *Catal. Today*, **10**, 21(1991).
- 9) A. Akah, C. Cundy, and A. Garforth, *Appl. Catal. B*, **59**, 221 (2005).
- 10) T. Nakatsuji, *Appl. Catal. B*, **25**, 163 (2000).
- 11) A. Ueda, T. Nakano, M. Azuma, and T. Kobayashi, *Catal. Today*, **45**, 135 (1998).
- 12) T. Yoshinari, K. Sato, M. Haneda, Y. Kintaichi, and H. Hamada, *Appl. Catal. B*, **41**, 157 (2003).
- 13) T. Nakatsuji, R. Yasukawa, K. Tabata, T. Sugaya, K. Ueda, and M. Niwa, *SAE paper*, 980932 (1998).
- 14) T. Nakatsuji, J. Rouistenmäki, N. Nishiaki, G. Fukushima, and K. Uchimura, *SAE Paper*, 2003-01-1158 (2003).
- 15) T. Nakatsuji and V. Komppa, *Applied Catalysis B: Environmental*, **30**, 209 (2001).
- 16) T. Nakatsuji, H. Shimizu, and R. Yasukawa, *Shokubai*, **36**, 100 (1994).

Application of Zeolites to Aftertreatment-Catalysts for Automobiles

Tadao Nakatsuji

Graduate School of Environmental Science, Okayama University

From the points of lower CO₂ emission in the production of light oil and in driving cars than gasoline-cars, diesel cars are one of the most promising vehicles. However, it was likely that aftertreatment of exhaust gases from diesel-engine cars was more difficult than that of gasoline-engine cars. It was because the exhaust gases contain a lot of oxygen, resulting in a low reduction efficiency of NO_x. Then, two kinds of technologies of NO_x reduction in lean conditions have been investigated using a zeolite as a catalyst component. One is urea-SCR and the other is ammonia-storage NO_x reduction in rich/lean operations. In the two NO_x reduction technologies, the zeolite plays an important role as an ammonia adsorbent. Ammonia-storage NO_x reduction in rich/lean operations proceeds in the following steps: NO_x adsorption on OSC materials in the lean operation, reduction of the adsorbed NO_x on Pt and ammonia-storage on metal-zeolite and finally NO_x reduction on the catalyst using stored ammonia.

Keywords: zeolite, diesel cars, NO_x reduction, urea-SCR, ammonia-storage NO_x reduction

《 解 説 》

アンモニアIRMS-TPD法とDFT（密度汎関数）計算を併用するゼオライトブレンスレッド酸性質に関する研究

丹羽 幹, 片田直伸, 鈴木克生

鳥取大学工学部

ゼオライト中のBrønsted酸点の研究におけるわれわれの最近の研究成果をまとめた。アンモニアの昇温脱離（TPD）測定はIRを同時に測定する方法（IRMS-TPD）とすることにより、非常に強力なキャラクタリゼーション手段となることがわかった。なかでも、Brønsted酸点の分布、構造が詳しくわかるようになったのは大きな進歩である。さまざまなゼオライトで得られたBrønsted酸強度（アンモニア吸着熱） ΔH はOHのIRバンド位置と相関性があり、またこれはパラフィン分解反応のターンオーバー数ともよい相関性を示した。これらは、物理化学および触媒化学的に合理的な実験結果である。さらに、密度汎関数（DFT）法により計算したアンモニアの吸着熱はIRMS-TPD実験で得た ΔU 値とよく一致することを認めた。すなわち、アンモニアTPD測定による酸強度 ΔH がはじめて理論的に支持された。このようにして、実験と理論を併用するBrønsted酸点を詳しく研究するための新しい研究方法がえられた。

1. はじめに—これまでのアンモニアTPD法による酸性質測定研究

アンモニアを塩基性分子のプロープとして用いるアンモニア昇温脱離（TPD）法は、固体試料の酸性質を測定する方法としてよく利用されていることは周知のとおりである。しかしアンモニアTPDの物理化学は簡単でなく、操作と解析には慎重な配慮が必要である。この方法を用いる酸性質の測定については、すでに著者らによるいくつかの総説^{1,2)}があるのでそれらを参考にしてもらいたい。著者らの目的は、酸点の量と強度を正確に測定することであり、そこから得られる酸点の特徴を理解し、これを新しい触媒の開発に利用できるようにすることである。酸性質を示す固体の中でも、ゼオライトはきわめて精緻な構造をもち、われわれにもっとも好都合な研究場

を提供している。

ところがこれに反し、アンモニアTPDの酸性質測定方法を否定する意見³⁾が公表されたり、反対にその特徴をまったく承知していないと見受けられる実に簡単な誤りを含む論文が発表されたりすることがある。つまり、この測定方法の評価と利用には研究者による幅の広い分布があり、評価が一定でない特徴がある。

この評価のばらつきの原因となっているのは、おそらく何が測定されているのかが不明確なためであろうと考えられる。実際脱離するアンモニアがどういう酸点に吸着しているかはTPD実験からはまったくわからない。そのため、酸点構造を適当に推測するか、あるいは別の測定方法とあわせて結論を得るしかない。この不明瞭さは現代のキャラクタリゼーション技術にとって致命的な欠点といえるかもしれない。

これまでの著者らのゼオライト酸性質に関する結論は次の二つの結論に要約される。すなわち、(1) 酸量は骨格内のAl量に等しい、(2) 酸強度は濃度に依存せず、ゼオライトの構造に依存する、である。かなり長い間行ってきた研究の行き着いた結論はこ

受理日：2007年12月21日

〒680-8552 鳥取市湖山町南4-101

鳥取大学工学部物質工学科

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

のような大変に簡明なものである。これらは、構造と組成が簡単なゼオライト中の酸点に関する結論であるが、世間で一般に使われているゼオライトの多くは異元素を含むか、欠陥を多く持つものがおおく、それらはやや複雑な酸性質を呈する。その研究過程で、アンモニアTPDの限界を実感することがしばしばあり、新しい測定法の開発を迫られることとなった。

2. IRとMSを併用するアンモニアTPDの研究

アンモニアをゼオライトに吸着させ、温度を徐々に上げながら連続的にIRを測定し、吸着種の強度変化を測定することによって吸着種の熱的挙動を測定する方法—IR-TPD測定—はすでに複数の研究例⁴⁾が報告されていた。しかし、IRとMSを同時に測定し、吸着アンモニア種と脱離アンモニアを同時に測定する方法は報告されていなかった。IRが吸着種に関する多くの重要な情報をあたえることはよく知られており、このIRとMSを併用する測定方法にそれほどのオリジナリティーを主張することはできない。しかし、IRの定性に強い特徴とMSの定量性の二つが合わさったときに、非常に興味深い研究が行われることを実感したのはわれわれがおそらく最初である。

当初、われわれの意図したものは、 NH_4^+ と NH_3 吸着種のIR-TPDをMS-TPDと照合することによって、脱離アンモニアの吸着サイトがBrønsted酸点かLewis酸点かを決定することであった。実際、この吸着種の判定はいくつかの実験で利用されている。しかし、欠陥の少ない正確な構造を持つゼオライトを測定したとき、測定された酸点はほとんどBrønsted酸点ばかりであり、Brønsted/Lewis酸点の区別はそれほど興味深いものではなかった。ところが、Brønsted酸点を正確に測定することによって、さらに興味深い実験結果が得られることがわかってきた。それがBrønsted酸点の分布と酸点構造に関する物理化学的事実である。

最初に興味深い事実を観察したのは、モルデナイト酸点に関する研究である⁵⁾。酸型モルデナイトは約 3600 cm^{-1} にOHバンドが観察される。アンモニアを吸着させると、このOHバンドの強度は完全に消失し、昇温してアンモニアが脱離するにともない徐々に強度が回復する。図1はその様子を示したものである。OHバンド位置をよくみると、373 Kで

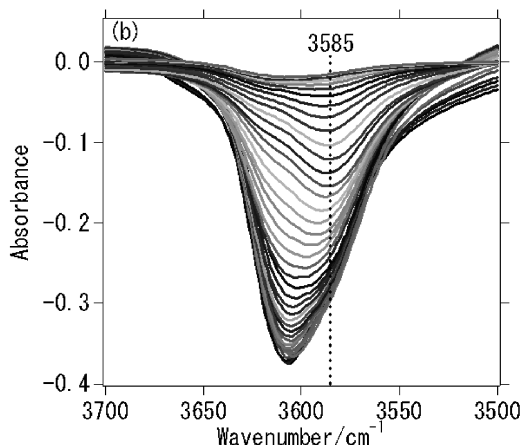


図1 HMのOH領域におけるIR差スペクトル：下から上に、373から773 Kにおける測定

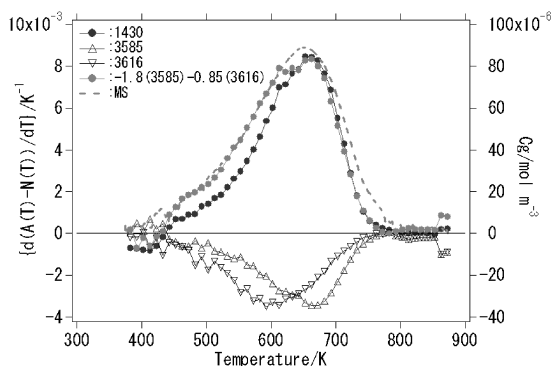


図2 HM上のIRMS-TPD

は 3616 cm^{-1} に見られたものが、温度を上げると徐々に低波数にシフトし、 3585 cm^{-1} に吸収が見られるようになる。測定温度をあげると、IRバンド位置はわずかに低波数にシフトするが、図1はこのシフトを補正した後のものである。図1で温度上昇にともないバンドの位置がシフトするようになるのはOHバンドが二種類ありそれらの強度比が温度によって変わるためである。バンド強度を分割し、温度変化にともなうそれぞれの強度変化を計算し、その温度に対する微分変化を測定温度に対してプロットすることによって、IR-TPDと呼ぶ曲線が得られる。図2のマイナス側の二本の曲線がそれで、二種類のOHに関するIR-TPDである。図は省略するが、アンモニアの吸着によって 1430 cm^{-1} に吸着 NH_4^+

の変角振動が見られる。いうまでもなくこれは Brønsted 酸点上の NH_4^+ であることがわかる。このバンド強度の昇温による変化を測定し、その温度に対する微分変化を計算して、測定温度に対してプロットしたものが図2のプラス側に示されている。さらに、同時に MS によって測定した脱離アンモニアの温度に対する変化—MS-TPD—も図2のプラス側に示したが、 NH_4^+ の IR-TPD とよく一致していることがわかる。二種類の OH に吸着していた NH_4^+ が脱離することによって、三種の IR-TPD と一つの MS-TPD が得られ、これらは相互に関連している。つまり、アンモニアは二種の Brønsted 酸点に吸着しており、そこから脱離したアンモニアを MS で検出している。したがって、ここには二種類の Brønsted 酸点があると結論づけることができる。図は省略するが、OH バンドは異なる吸光度係数をもつので、それを補正することによって二種類の OH の TPD による定量的な変化が得られる。その結果から、以前提案したアンモニア TPD の理論式にしたがって、酸量と酸強度に相当するアンモニア吸着によるエンタルピー変化 (ΔH) を決定することができる。3616 cm^{-1} の OH はモルデナイト 12 員環に位置するものであり、また 3585 cm^{-1} は 8 員環の OH に帰属される。シリカアルミナ比が 15 の酸型モルデナイト (触媒学会参照触媒 JRC-Z-M15 から調製した) についていえば、前者と後者の酸量は、それぞれ、0.42, 0.77 mol kg^{-1} であり、酸強度 ΔH は、147, 155 kJ mol^{-1} と決定された。

このようにして、あたらしい IRMS-TPD 測定では、これまでの TPD とは比較にならないほどの詳しい酸点に関する情報が手に入るようになった。ここにはじめて、酸量、酸強度、構造に関するデータが一度に得られたことになるが、これはこの分野の研究における非常に重要な進歩である。

3. Brønsted 酸点の分布に関する研究

上で述べた特徴をいかすべく、いろいろな酸型ゼオライトの酸点を測定したところ、いくつかの興味深い結論を得ることができた。Brønsted 酸点の分布の点で興味深い結果をあたえるのは、Y ゼオライトとチャバサイトである。ことに Y ゼオライトは触媒活性との相関性についても興味深い結果をあたえ、本研究の特徴が最もよく生かされているので、こ

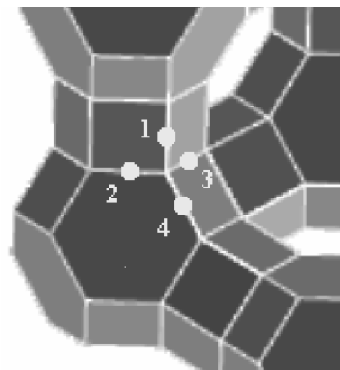


図3 Yゼオライトの構造, 番号1から4は構造の異なるO原子を示す

で紹介したい。

Y ゼオライトは、その構造からは想像できないが、一種類の T サイトしかないのが特徴である。これに四つの酸素が正四面体構造をなして結合しているので、構造的には 4 種類の Brønsted 酸点が存在することとなる。図3に Y ゼオライトの構造と、1 から 4 の番号がつけられた 4 種類の O を示した。Brønsted 酸点 O(1)H は 12 員環のスーパーケージを向いており、O(2)H と O(3)H は、それぞれ 6 員環のソーダライトケージおよび六角プリズム内にあることがわかっている。しかし、中性子回折の測定⁷⁾では O(4)H は見つからなかったとされ、存在しないことになっている。

図4の上部に示したが、通常の IR 測定では、HY には二本の OH がみられ、低波数の OH はソーダライトケージおよび六角プリズム中、また高波数の OH はスーパーケージ中にあると同等されている。これに対し、IRMS-TPD 実験では、図4の下部にある消失した OH の回復過程を示す図に見られるように、二本の OH がそれぞれ二つに分かれ、その結果合計四本の OH がみられるようになる。これをそれぞれ分割し、上で説明したようにして 4 種の IR-TPD を計算し、図5のマイナス側に示した。一方アンモニア吸着種として NH_4^+ と NH_3 が、それぞれ 1500 から 1320 cm^{-1} 、および 1665 cm^{-1} に観測される。 NH_4^+ のバンドは幅広で一本とはいえないので、三本のバンドに分割して解析し、 NH_3 のものとあわせて、これらの IR-TPD を図5のプラス側に示した。また同時に測定した MS-TPD も示している。この図5

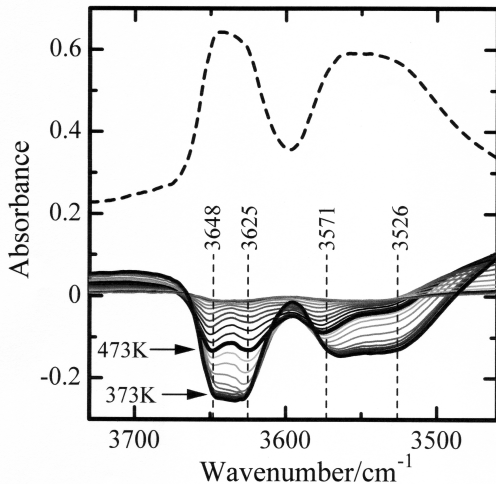


図4 HY上のOH領域におけるIR-TPD：破線は脱気後のReferenceスペクトル

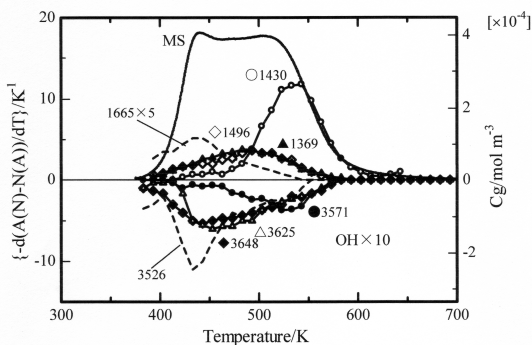


図5 HY上のIRMS-TPD

のIR-TPDは上下が対称になっていないので解析がむずかしいが、吸光度係数の逆数に相当する係数を適当に仮定することによって、強度変化を解析した。はじめに、 NH_4^+ 種の1430, 1369, 1496 cm^{-1} の三種のバンドに対しては、1.0, 3.3, 3.3の係数を、また NH_3 種の1665 cm^{-1} のバンドには19の係数をかけ、それらを合計すると、MS-TPDに一致する。またOHバンドに対しては、3648, 3625, 3571 cm^{-1} のOHに対して、 -1.44 , -1.5 , -6.0 の係数をかけて合計すると、これは三種の NH_4^+ のIR-TPDの合計に一致し、また3526 cm^{-1} のOHに -1.6 をかけたものは NH_3 のIR-TPDに一致する。最後にTPDの理論式を用いて個々のOHの補正されたIR-TPDを

表1 4種のHYゼオライトOHのバンド位置、酸量、酸強度

バンド位置 cm^{-1}	同定	酸量 mol kg^{-1}	酸強度 ΔH kJ mol^{-1}
3648	O(1)H	0.58	108
3625	O(1' or 4)H	0.57	110
3571	O(2)H	1.1	119
3526	O(3)H	0.80	105

解析することによって、4種類のBrønsted酸OHの酸量と酸強度が決定される(表1)。

非常に煩雑な説明が続いたが、ここで結論をまとめておきたい。Yゼオライトにアンモニアを吸着すると NH_4^+ と NH_3 があらわれ、これらはそれぞれ高温と低温で脱離するアンモニアをあたえる。OHは4種類みられるが、 NH_4^+ 生成に関係しているものはそのうちの3種類で、これまでの研究を参考に同定すると、3648, 3624, 3571 cm^{-1} のOHはそれぞれO(1)H, O(1' or 4)H, O(2)Hである。ここで、O(1' or 4)Hは結論を保留したもので、隣接Alの影響でシフトしたO(1)Hか未確認のO(4)Hのいずれかを示している。3526 cm^{-1} に見られる残りの一つのOHはO(3)Hで NH_3 との相互作用をもち、 NH_4^+ を与えないと考えられるが、これは六角プリズム中の狭い空間にあるためだと考えている。もっとも強い酸点はソーダライトケージ中にあるO(2)Hだが、立体障害のため触媒活性には無縁であろう。表1に示したYゼオライト中の4種OHの酸性質に関するデータはこの方法だけが出すことのできるものであることに注意してもらいたい。この研究では、IRMS-TPD法の特徴と有利さが顕著に示されている。

4. Brønsted酸点の強度とIRバンド位置、および触媒活性との相関性

今まで述べてきたモルデナイトやYゼオライトでは複数のBrønsted酸点があり、その分布がこの方法によってあきらかになる。しかし、このほかのBEA[®]、MFI、それにMWWなどの酸性質も同じ方法で測定したが、明確な酸点の分布が見られない。ここには、構造の異なる多くの種類のBrønsted酸点が存在するのであるが、分布を示すほどのおおきなエネルギーの違いはないのであろう。しかし、多くのゼオライトの酸性質を測定することによって次の

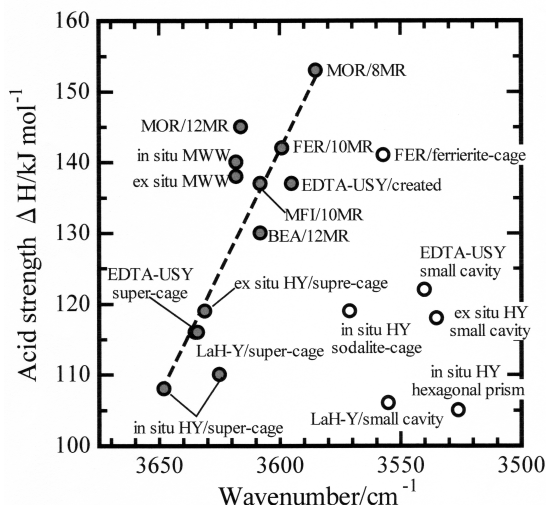


図6 いろいろなゼオライトのBrønsted酸点強度 ΔH とそのOHバンド位置の相関性。黒丸は8-12員環、白丸は6員環内OHを示す

ような重要な知見が得られた。

初めに図6はBrønsted酸点の酸強度 ΔH とOHのIRバンド位置の関係を示したものである⁹⁾。6員環のOHには相関性がないが、8から12員環にあるOHについて両者は大体よい相関性がある。ここには、HY、アルカリ土類イオン交換Yゼオライト、USY、BEA、MFI、MWW、FER、MORなどの代表的なゼオライトの酸性質がプロットされている。OHのIRバンド位置が低波数になるほどOHの結合エネルギーは小さくなり、反対に NH_4^+ の結合エネルギーはおおきくなるので、 ΔH が大きくなると説明できる。したがって、ややばらつきがあるものの、この相関性には物理化学的に確かな根拠がある。プロットのばらつきはアンモニアが二座または三座でゼオライト骨格に吸着するなどの立体構造のばらつきなどが影響しているのであろう。これに対し、6員環内のOHにおいては、Yゼオライト中のO(3)Hで観察されたように、立体障害によって酸強度 ΔH が弱められているか、BEAゼオライトの6員環内で報告されているように¹⁰⁾、水素結合によってOHの距離に変動があり、これにともなってバンド位置が異なるか、のどちらかあるいは両方が影響していると考えられる。図6は測定した ΔH を別の測定で得たパラメータに相関づけたという意味で、高い意義

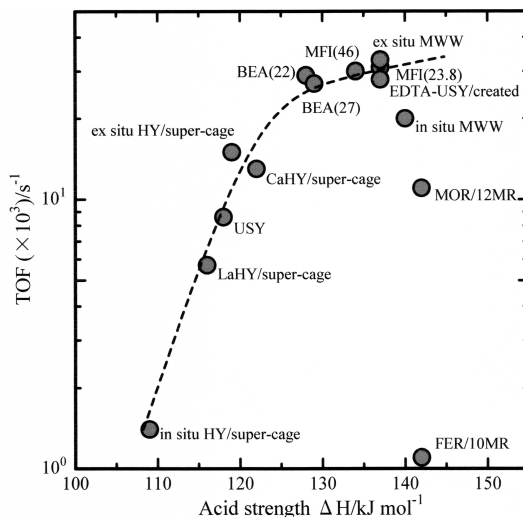


図7 いろいろなゼオライトにおけるオクタン分解反応のTOFと酸強度 ΔH の相関性

を認めることができる。

以前Jacobsは、OHのバンド位置がゼオライト元素のSandersonの平均電気陰性度に依存するという相関性を提出している¹¹⁾。これは、電気陰性度が大きいほど、バンド位置は低波数にシフトするというもので、FAU、LTL、それにMFIなどの12および10員環中のOHに関する有名な相関性である。これはゼオライトを構成するすべての元素の組成がOHバンド位置、すなわち酸強度に影響するというもので、シリカアルミナ比と酸強度の間に相関性があるとの結論を導くものである。しかし、現在の段階でかれらのまとめたデータをみると、一般性が必ずしもなく、都合のよいものを適当に並べたもののように見える。組成も一つのパラメータと見ることもできようが、これを広範囲に適用することは難しいと思われる。たとえば、MFIゼオライトの酸強度が組成によって広範囲に変わることを明らかにした研究はあるだろうか。

もうひとつ興味深い相関性は図7に示した ΔH とパラフィン分解反応のTOFの関係である⁹⁾。この相関性の背景には、HaagとDessauによるパラフィン分解機構がある¹²⁾。彼らは高温、低圧の条件ではパラフィン分解はBrønsted酸点上で5配位のcarboniumイオンを中間体とする一次反応機構により進むとしている。そこで、炭化水素とBrønsted酸

点のどちらにも一次反応が成立することを確認した条件、温度500℃オクタン14 Torr、で反応速度を測定し、Brønsted酸点数でこれを割ることによって、TOFを計算した。なお、ここで複数のBrønsted酸点がある場合は、大きな細孔のつよい酸強度 ΔH を持つBrønsted酸点を活性サイトとした。図7はTOFが ΔH につよく依存することを示している。ただし、MORの強い酸点での値がやや小さくなっていることについては、今後の検討が必要かもしれない。しかしこれを除くと、パラフィンの分解がHaag-Dessau機構によりBrønsted酸点上で進行することを裏付けている結果である。これは、TPD測定によってもとめた酸強度 ΔH の触媒反応との相関性を明確に示した結果である。

5. DFT計算によるアンモニア吸着熱の計算と実験値との一致

これまではIRMS-TPD法による酸性質の測定について、その背景と実験結果について述べてきた。その結果、Brønsted酸点について、非常に詳細な検討が可能となることがわかった。ことに、従来はまったくわからなかった酸点の構造に関して、明確な結論が得られ、Brønsted酸点の物理化学的考察が徐々に精密化されることを実感した。その研究の延長上にあるのが、次に述べるBrønsted酸点へのアンモニア吸着熱の密度汎関数理論(DFT)計算である。われわれは理論計算については初心者であり、理論的な知識に乏しい。しかし、現在市販されている計算ソフトはその知識のないところを補って余りある。現在はAccelrys社のMaterials Studio Dmol³を使って、アンモニアの吸着熱を計算している。また、スペインのValencia工科大学にあるA. Corma率いるゼオライト研究の巨大な組織の一員で、理論計算を担当しているG. Sastre博士に要点をみてもらい、議論しながら研究を進めている。

一例としてFAUにおける計算例を示す。図8はMaterials StudioにあるゼオライトのLibraryからとったYゼオライトの結晶モデルである。末端をHでとじているので、図にあるモデルの構造は、 $\text{HAlSi}_{47}\text{O}_{78}\text{H}_{36}$ である。Tサイトは合計48あり、ここにBrønsted酸点が一つだけあることを示している。中央のスティックとボールで示した部分をEmbedded 8Tクラスターと呼んでおり、Brønsted酸点の中核

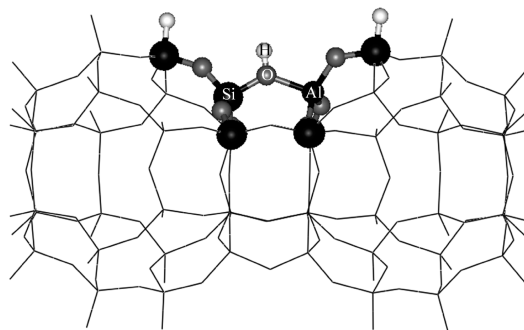


図8 DFT計算で用いたYゼオライト結晶モデル：中央に示したのが最適化されたBrønsted酸点Embedded 8T Cluster

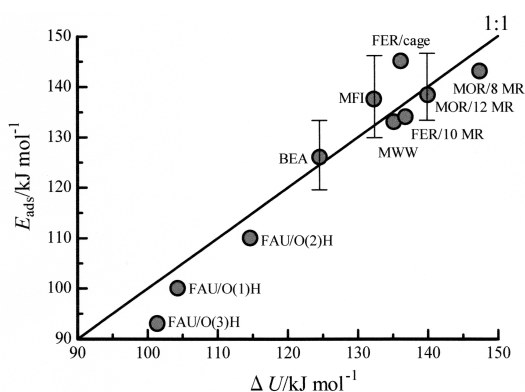


図9 DFT法で計算したアンモニア吸着エネルギー E_{ads} とIRMS-TPD実験で得た ΔU の相関性

的なモデルである。図に示されているのは上でも説明したO(1)Hである。計算では、このカラーで示した部分だけを最適化し、安定な構造モデルとその際の安定化エネルギー値を得る。なお、計算は交換汎関数BLYPを使用して行った。つぎにここに NH_4^+ を吸着させ、おなじく安定化エネルギー値を計算する。 NH_4^+ の吸着エネルギーはこのようにして得た計算値から、式 $E_{\text{ads}} = (E_{\text{H-Z}} + E_{\text{NH}_3}) - E_{\text{NH}_4\text{-Z}}$ により計算する。一方実験では ΔH を求めたが、 E_{ads} に対応するためには内部エネルギー変化 ΔU にしておいたほうが理論的には正しい。実際にはそれほどの差はないが、式 $\Delta U = \Delta H - RT$ で ΔU を計算する。ただし、温度 T は脱離ピーク温度としている。図9はこのようにして計算した吸着エネルギー E_{ads} を ΔU に対してプロットしたもので、両者はよい一致を示

表2 4種のHCHAゼオライトOHのバンド位置, 酸量, 酸強度 ΔU , 理論値 E_{ads}

バンド位置 cm^{-1}	同定	酸量 mol kg^{-1}	ΔU kJ mol^{-1}	E_{ads} kJ mol^{-1}
3644	O(2)H	0.50	134	127.9
3616	O(1)H	0.65	131	129.3
3575	O(3)H	0.52	128	131.3
3538	O(4)H	0.40	101	110.1

している¹³⁾。実験結果が理論計算によりうまくサポートされており, 大変に興味深いものがある。

この理論計算においては, 計算対象の元素数(クラスターサイズ)や構造のとりかた, また汎関数はどれを使うとよいかなどの検討が必要であるが, すでにそれらの多くは検討済みであり, おおむね上で説明した方法でよいことがわかっている。またここには, 理論的に安定化した構造の幾何学パラメータとアンモニア吸着エネルギーがどのように関連しているかを研究するための興味深いデータが提供されている。

6. IRMS-TPD と DFT 計算を併用する酸性質研究

これまでの説明でわかるように, 現在, 実験と理論の両面でBrønsted酸点を詳細に検討することのできる研究体制が整っている。もともとこの手法はゼオライトだけに限るものでなく, 酸化物も研究対象としているのであるが, 酸化物の場合酸点の分布が幅広いことや, OHバンドが幅広いことが多いなどの特徴があり, これらが詳しい研究には大きな障害となっている。これに比較すると, ゼオライトは大変に研究しやすい状況にある。二つの研究例を紹介して本稿をおえる。

チャバサイトはYゼオライトと同じく, Tサイトが一種類しかなく, 四種のOHの可能性があるが, 実際IRでも4本のIRバンドが観察される。それらのBrønsted酸点強度を実測し, さらにDFT計算によって計算した。表2に示すように, ΔU と E_{ads} 値はほぼ一致しており, 正確に同定・測定されていることを立証している¹⁴⁾。

Yゼオライトは石油精製の触媒として使用されて

おり, 人類の福祉に貢献するもっとも重要なゼオライト触媒といえよう。純粋なHYは実際には不活性であり, スチーミングしてUSYとするか, アルカリ土類イオン交換Yゼオライトとすると活性を示す。この, ゼオライト触媒研究者として非常に興味深い対象は長い間の研究にもかかわらず, 依然として明確になっていないところがある。CaやBaをイオン交換したMHYゼオライトの酸性質をIRMS-TPDで測定し, これをDFT計算で確認した結果, ソーダライトケージ中の交換サイトにイオン交換された M^{2+} によって, スーパーケージ中のBrønsted OH酸強度がよくなり, 触媒活性を持つようになることがわかった¹⁵⁾。このモデルはおそらくUSYに対しても適用されると思われる。

文 献

- 1) N. Katada and M. Niwa, *Catalysis Surveys from Asia*, **8**, 161-170 (2004).
- 2) 片田直伸, 丹羽 幹, ゼオライト, **21**, 45-52 (2004).
- 3) R. J. Gorte, *Catal. Lett.*, **62**, 1 (1999).
- 4) 例えば, A. Trunschke and B. Hunger, *Topics in Catal.*, **19**, 215 (2002).
- 5) M. Niwa, K. Suzuki, N. Katada, T. Kanougi, and T. Atoguchi, *J. Phys. Chem., B*, **109**, 18749 (2005).
- 6) K. Suzuki, N. Katada, and M. Niwa, *J. Phys. Chem., C*, **111**, 894 (2007).
- 7) M. Czjzek, H. Jobic, A. N. Fitch, and T. Vogt, *J. Phys. Chem.*, **96**, 1535 (1992).
- 8) M. Niwa, S. Nishikawa, and N. Katada, *Microp. Mesop. Mater.*, **82**, 105 (2005).
- 9) K. Suzuki, T. Noda, N. Katada, and M. Niwa, *J. Catal.*, **250**, 151 (2007).
- 10) H. Fujita, T. Kanougi, and T. Atoguchi, *Appl. Catal., A: General*, **313**, 160 (2006).
- 11) P. A. Jacobs and W. J. Mortier, *Zeolites*, **2**, 226 (1982).
- 12) W. O. Haag and R. M. Dessau, "8th International Congress on Catalysis, Proceedings", Verlag Chemie, Weinheim, Vol.II, p.305 (1984).
- 13) K. Suzuki, G. Sastre, N. Katada, and M. Niwa, *Chem. Lett.*, **36**, 1034 (2007).
- 14) K. Suzuki, G. Sastre, N. Katada, and M. Niwa, *PCCP*, **9**, 5980 (2007).
- 15) T. Noda, K. Suzuki, N. Katada, and M. Niwa, unpublished.

Combined Study on the Brønsted Acidity in Zeolites using
IRMS-TPD (Infrared Spectroscopy / Mass Spectroscopy Temperature-Programmed Desorption) of
Ammonia Measurement and DFT (Density Functional Theory) Calculation

Miki Niwa, Naonobu Katada, and Katsuki Suzuki

Department of Chemistry and Biotechnology, Graduate School of Engineering, Tottori University

Our recent progress in the study of Brønsted acidity in zeolites is reviewed. A new method of IRMS-TPD of ammonia provides us with valuable information on the Brønsted acidity. DFT calculations of the heat of ammonia adsorption support the IRMS-TPD measurements. Thus, we have a new combined method of experiment and theory to study the Brønsted acidity in zeolites.

Keywords; IRMS-TPD, ammonia, Brønsted acidity, DFT calculation

平成19・20年度理事会および総会

ゼオライト学会の平成19・20年度新旧合同理事会が平成19年11月6日(火)に、総会が平成19年11月7日(水)に秋田キャッスルホテル(秋田市)にて開催された。

平成19・20年度新旧合同理事会

平成19年度理事および平成20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19年度事業報告

松方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19年度会計報告

岡本財務理事より別掲の本会の決算について報告があり、承認された。丹羽監事より決算内容の確認の報告がされた。

- ・会誌へのカラー掲載のため、編集発行経費が大幅に予算超過した。
- ・雑収入には、著者から事務局に支払われたカラー掲載に伴う経費増加分、別刷りの追加注文が含まれる。

3. 平成19年度編集委員会報告

西編集理事よりゼオライトニュースレターの出版状況等の報告があった。

- ・Vol.24 No.1および3で図表をカラー掲載した(カラー掲載に伴う経費増加分は、原則著者負担とする)。

4. 平成20年度役員改選

役員推薦委員会の報告に基づき、別掲の平成20年度役員候補者および各担当予定を承認し、総会に諮ることとした。

5. 平成20年度事業計画

松方企画委員長から別掲の事業計画案についての提案・説明があり、承認された。

6. 平成20年度予算

岡本財務理事から予算案についての説明があり、承認された。

- ・単年度としては赤字予算である。
- ・支出項目に学会出版物の電子化作業保守費、広

報委員会経費が新たに加わった

- ・委員長が在京から地方に代わったことに伴う交通費増加のため、編集委員会経費、企画委員会経費が増額となった

7. ゼオライト学会会則改正

新たに「広報委員会」を置くこととする。「広報委員会」は会誌、研究発表会講演予稿集などの学会の各種資料のアーカイブ化、およびホームページの維持管理を担当する。

平成20年度総会

平成19年度事業報告

1. 第22回ゼオライト研究発表会

第22回実行委員会(実行委員長:窪田好浩(横浜国立大))

開催日:2006年12月5日(火)~6日(水)

場所:タワーホール船堀(江戸川区)

共催等:化学工学会、触媒学会、石油学会、日本イオン交換学会、日本エネルギー学会、日本化学会、日本セラミック協会、日本地質学会、日本粘土学界、有機合成協会

2. 2007ゼオライトフォーラム

世話人:小倉 賢(東大)

開催日:2007年6月20日(水)

会場:東京大学

共催:触媒学会(規則性多孔体研究会)、生産技術研究奨励会研究委員会「機能性ナノ空間材料創製研究会」

協賛:日本化学会、触媒学会、石油学会

テーマ:ゼオライト触媒は今:つくる。つかう。

参加者:講師4名、一般59名、学生33名

3. 第15回ゼオライト夏の学校

世話人:池田卓史(産総研)、山本勝俊(東北大)

開催日:平成19年9月6日(木)~8日(土)

場所:東北大学川渡共同セミナーセンター(宮城県大崎市)

協賛:化学工学会、触媒学会、石油学会、日本イオン交換学会、日本エネルギー学会、日本化学会、

日本吸着学会, 日本セラミックス協会, 日本地質学会, 日本粘土学会, 日本膜学会, 有機合成化学協会 (順不同)

参加者: 45 名 (学生 15 名, 一般: 18 名, 講師 6 名, 世話人 6 名)

平成 19 年度ゼオライト学会決算

収 入 (単位 円)	実績	予算	差引
法人会員会費	4,200,000	4,000,000	200,000
個人会員会費	1,354,000	1,600,000	△246,000
学生会員会費	29,000	34,000	△5,000
研究発表会収入	312,069	0	312,069
ゼオライトフォーラム収入	70,000	0	70,000
サマースクール収入	340,577	0	340,577
預金利息	2,373	100	2,273
雑収入	329,747	150,000	179,747
前年度繰越金	2,945,561	2,945,561	0
合 計	9,583,327	8,729,661	853,666

支 出 (単位 円)	実績	予算	差引
ニュースレター編集発行費	3,418,464	3,050,000	368,464
総会開催費	0	50,000	△50,000
研究発表会補助金	400,000	400,000	0
ゼオライトフォーラム補助金	200,000	200,000	0
サマースクール補助金	250,000	250,000	0
学会出版物の電子化作業経費	0	1,500,000	△1,500,000
事務局経費	1,454,460	1,500,000	△45,540
交通通信費	102,675	300,000	△197,325
理事会経費	13,032	100,000	△86,968
企画委員会経費	128,615	100,000	28,615
国際交流基金	0	0	0
消耗品費	87,024	0	87,024
備品費	84,872	0	84,872
振込手数料	4,566	0	4,566
予備費	0	1,279,661	△1,279,661
合 計	6,143,708	8,729,661	△2,585,953

次年度繰越金 3,439,619

差引は実績から予算を引いたもの。

平成 19 年度国際交流基金決算

収 入 (単位 円)	実績	予算	差引
前年度繰越金	14,763,371	14,763,371	0
ZMPC2006 事務局から	2,592,687	0	2,592,687
預金利息等	6,471	1,000	5,471
合 計	17,362,529	14,764,371	2,598,158
支 出 (単位 円)	実績	予算	差引
雑費	840	3,000	△2,160
ZMPC2009 事務局へ	1,000,000	1,000,000	0
次年度繰越金	16,361,689	13,761,371	2,600,318
合 計	17,362,529	14,764,371	2,598,158

次年度繰越金 16,361,689

会員数

法人会員	39 社
個人会員 (国内)	288 名
個人会員 (国外)	20 名
学生会員	15 名
名誉会員	1 名
(2007 年 9 月 30 日現在)	

今年度は法人会員, 個人会員, 名誉会員は減少した。
名誉会員の村上雄一様, 小泉光恵様がご逝去された。

平成 20 年度役員

(敬称略)

会 長	辰 巳 敬 (東工大) *
副会長	黒田 一幸 (早稲田大)
	岡崎 肇 (新日石) *
理 事	佐野 庸治 (広島大) 「編集委員長」 *
	増田 隆夫 (北大) 「企画委員長」 *
	山崎 康夫 (日本化学) 「財務委員長」
	稲垣 伸二 (豊田中研) 「広報委員長」 *
	大久保達也 (東大) 「庶務」
	西 宏二 (防衛大) 「編集」

武脇 隆彦（三菱化学）「庶務」
 窪田 好浩（横浜国大）「企画」
 福永 哲也（出光興産）「広報」*
 前田 和之（東農工大）「財務」*
 西山 憲和（阪大）「広報」*
 北村 勝（住友化学）「庶務」
 鈴木 滋雄（東ソー）「企画」*
 木村 辰雄（産総研）「企画」
 近江 靖則（広島大）「広報」
 中田 真一（秋田大）「企画」
 畑中 重人（新日本石油）「財務」
 三島 雄二（ズードケミー）「企画」*

監 事 丹羽 幹（鳥取大）
 猪俣 誠（日揮）*

*印 新任

平成20年度事業計画

1. 1. 第23回ゼオライト研究発表会
 第23回実行委員会（実行委員長 中田真一（秋田大））

開催日：平成19年11月7日(水)～8日(木)

場所：秋田キャッスルホテル（秋田市）

共催等：日本化学会，触媒学会，日本吸着学会，日本粘土学会，日本地質学会，石油学会，化学工学会，日本イオン交換学会，日本ゾルーゲル学会，日本セラミックス協会，日本エネルギー学会，日本膜学会，有機合成化学協会，グリーンプロセスインキュベーションコンソーシアム，国立大学法人秋田大学，日本素材物性学会，NPO法人秋田土壌浄化コンソーシアム

2. 2008ゼオライトフォーラム

開催日：2008年6月頃を予定

3. 第16回ゼオライト夏の学校

開催日：2008年9月初旬を予定

4. ゼオライト誌の電子化作業の完成

ゼオライト学会のニュースレター，研究発表会予稿集等のゼオライト学会が過去に出版した出版物の電子化を図り，HP上での検索・閲覧等のサービスを通じて学会の利便性を向上させることを目的に行う。2007年12月初旬運用開始予定。

平成20年度予算

収 入（単位 円）	
法人会員会費	3,900,000
個人会員会費	1,540,000
学生会員会費	30,000
預金利息	100
書籍頒布	125,000
雑収入	150,000
前年度繰越金	3,439,619
合 計	9,184,719
支 出（単位 円）	
ニュースレター編集発行，委員会経費	3,205,000
総会開催費	0
研究発表会経費	400,000
ゼオライトフォーラム経費	200,000
夏の学校経費	250,000
学会出版物の電子化作業経費	1,500,000
学会出版物の電子化作業保守費	230,000
事務局経費	1,473,000
交通通信費	200,000
理事会経費	100,000
企画委員会経費	250,000
広報委員会経費	100,000
国際交流基金	0
消耗品費	90,000
備品費	0
振込手数料	5,000
書籍購入費	80,000
予備費	1,101,719
合 計	9,184,719

平成20年度国際交流基金予算

収 入 (単位 円)	
前年度繰越金	16,361,689
預金利息等	1,000
合計	16,362,689
支 出 (単位 円)	
雑費	3,000
ZMPC2009 事務局へ	1,000,000
次年度繰越金	15,359,689
合計	16,362,689

第24回ゼオライト研究発表会

第24回実行委員会（実行委員長 窪田好浩（横浜国立大））
開催日：2008年11月26日（水）～27日（木）
場所：タワーホール船堀（江戸川区）

ZMPC2006 決算報告

ZMPC2006（2006年7月30日（日）～8月2日（水）、米子コンベンションセンターにて開催）について、片田氏（ZMPC2006 Organizing Committee, Secretary, 鳥取大）より決算報告があった。

収 入 (単位 円)	
登録費	
会員（事前）	4,050,000
会員（当日）	850,000
一般（事前）	7,548,009
一般（当日）	2,310,000
学生（事前）	1,220,000
学生（当日）	150,000
同伴者	240,000
小計	16,368,009

展示料	
展示料	600,000
小計	600,000
補助金	
ゼオライト学会国際交流基金	0
コンベンションビューロー	3,000,000
村田学術財団	200,000
花王芸術科学財団	100,000
その他	704,342
小計	4,004,342
雑収入	
利息	2,225
小計	2,225
合計	20,974,576

支 出 (単位 円)	
渡航滞在費補助	2,318,300
会場借上費	3,481,935
登録・旅行業務費	4,051,090
会場運営費	1,658,934
広報費	352,820
資料作成費	770,652
会議費	610,247
事務費	499,427
議事録出版費	995,028
飲食料費	1,680,016
プレ・ポストシンポジウム補助	800,000
Social Program 費	3,183,440
合計	20,401,889

差し引き（収入超過） 572,687
収入超過分572,687円は、ゼオライト学会国際交流基金に加えた。

《 レポート 》

第23回ゼオライト研究発表会報告

秋田大学工学資源学部 小笠原正剛

平成19年11月7日（水）、8日（木）の両日に秋田キャッスルホテルを会場として第23回ゼオライト研究発表会が行われました。今回は現地実行委員の1人として運営に携わらせて頂きましたので、実施概要について報告致します。

総合・一般講演は例年通り3会場で行われ、97件の発表がありました。題目と要旨から、講演で取り扱っている物質（材料）に焦点をあてて大まかに分類すると、ゼオライトを主とした発表数が約5割、メソ多孔体やメソ領域の構造体に関する研究が約4割、そして層間化合物等のその他が1割という分布でした。また総合講演は10件で、うち6件がメソ多孔体に関するものでした。一方、講演申し込みの際に選択された研究分野の割合を見ると、約4割が“合成”で、続いて“触媒”と“吸着”となっていました。この上位3分野で講演件数の7割強を占め、いずれの総合講演もこの3分野でのものでした。ただし、“合成”の分野で申し込まれている発表でも、実際には得られた新規な多孔質材料について触媒や吸着剤としての詳細な評価や、高度な構造解析を行っている内容もありました。

特別講演の講師は林繁信先生（産総研）と岡本康昭先生（島根大）でした。林先生の講演「固体NMRによる多孔質材料のナノ空間における分子の運動の

解析」では、様々な分子をプローブとし固体NMRを用いた、ゼオライトやメソ多孔体などの細孔構造や細孔表面性質の詳細なキャラクタリゼーションの結果が紹介されました。また岡本先生の講演「ゼオライト細孔内クラスターの合成、構造、触媒特性」では、ゼオライトの細孔を利用して合成したナノクラスターについてXPSやXAFS等により詳細に解析し、触媒活性との関係が論じられました。

懇親会では、辰巳会長の挨拶の後に黒田副会長からZMPC 2009についての案内がありました。続いて秋田大学工学資源学部長吉村昇教授の歓迎の挨拶の後に、西村陽一元副会長の乾杯の音頭により賑やかに宴が開始されました。会の終盤には次回研究発表会の実行委員長である窪田教授（横国大）からの挨拶に続いて、丹羽前会長の締めめの言葉がありました。来年は東京での開催で、タワーホール船堀を会場とすることが濃厚とのことですが、今回以上の活発な議論が繰り広げられることを期待します。

本研究発表会の参加者数は225名、懇親会参加者数は141名でありほとんどが秋田県外からの参加者でした。末筆になりましたが、遠くから足を運んでいただいた研究発表会への参加者および、ブースに出展していただいた企業の皆様に厚く御礼申し上げます。



特別講演の様様



懇親会にて辰巳会長挨拶

天然ゼオライト・珪藻土産地及び加工工場視察研究会報告

秋田大学工学資源学部 小笠原正剛

第23回ゼオライト研究発表会にあわせて、平成19年11月9日（金）に秋田県内3社の採石地ならびに加工工場を会場とし、天然ゼオライト・珪藻土産地及び加工工場視察研究会を実施しました。

朝7時に秋田キャッスルホテル前を総勢30名で出発し、秋田市内で稼働している原油採掘ポンプを横に見ながら、約1時間40分後に最初の訪問先であるサン・ゼオライト工業（株）に到着しました。始めに、秋田県のゼオライト産業について説明を受けました（図1）。秋田県二ツ井地区のゼオライトはクリノプチロライトを主成分とし、高品質であることや豊富な埋蔵量を有すること、またかつては7社が操業していたが現在は2社になったことなどの説明がありました。工場内を一周した後、七折山の北東側斜面にある採石地（図2）に向かいました。ここは本誌Vol.24, No.3, pp.88-92に里川重夫先生により報告された“日本のゼオライト産地探訪記”の写真8, 9と同じ場所になります。筆者らが3年前に訪問したときよりも掘り進められており、景観も変わっていました。

次に東北ゼオライト工業（株）の加工工場に移動し、天然ゼオライトの加工・出荷までの工程について詳しく説明を受けました。二ツ井産のゼオライト

は、土壌改良材、水処理濾過材、畜産動物飼料、育苗培土、調湿材などとして利用されており、それぞれ製品に合わせて粉碎・分級し、主にフレコンバッグや20 kg 袋にて出荷されているとのことでした（図3）。最近では首相官邸や横浜国際総合競技場への納入実績があるとのことでしたが、この他にもゴルフ場など全国のスポーツ施設の芝生の土壌によく使われているとのこと、知らないうちに二ツ井産ゼオライトの上を歩いた経験がある方もいるかもしれません。また、9月に秋田県北部を襲った大雨災



図2 天然ゼオライトを背景に集合写真



図1 二ツ井地区の天然ゼオライトについて説明を受けている様子



図3 工場内にて製品の説明を受けている様子

害の時に、浸水被害地に天然ゼオライトの焼成品を撒くことで乾燥時間を早めることが出来、地元の人から喜んでもらえたということでした。加工工場から採石地までは30分程かかりましたが、移動途中には木々の紅葉や野生のサルの子を見ることができました。採石は露天掘りにより行われていました(図4)。原石はやや緑色で、堆積層の間に水が流れた部分には鉄分が付着し赤茶色になっていました。

午後は昭和化学工業(株)秋田工場にて珪藻土産業の説明を受けた後(図5)、工場施設と採石地の見学をしました。珪藻土の現在の国内における最大の用途は濾過助剤であり、製品出荷量の約4割を占め



図4 天然ゼオライト採石地



図5 日本の珪藻土産業について説明を受けている様子

るということでした。求められる濾過性能・特徴が用途によって変わるため、特に粒子径を調整することを目的として融剤焼成品が生産されていました。また、秋田県鷹巣北部で採掘される珪藻土は、海水成で1000万年前に堆積した古い年代のものであるとのことでした。採石地は今では海岸線から約30 km内陸にありますが、大昔は海だったということで、地球の長い歴史の中での大きな地形の変化を感じました。図6の写真は採石地にて珪藻土を観察しているところですが、鉱石はやや赤みがかった白色でした。手に取ってみると、午前中に見て触ったゼオライトよりも明らかに脆く、珪藻の殻の堆積物であることが容易に想像できました。

前日の雨で地面のゼオライトは水を含み少しぬかるんでいましたが、当日は天候に恵まれスムーズに日程をこなすことが出来ました。参加者の皆様のご協力に感謝いたします。末筆になりましたが、視察研究会のために採石地および加工工場を開放していただいた3社に深謝するとともに、当日丁寧に案内していただいたサン・ゼオライト工業(株)成田廣造代表取締役社長、東北ゼオライト工業(株)鈴木清貴取締役、昭和化学工業(株)秋田工場 野口泰彦工場長、佐々木馨副工場長にこの紙面を借りて厚く御礼申し上げます。



図6 珪藻土採石地

お知らせ

第24回ゼオライト研究発表会

主 催：ゼオライト学会
 会 期：2008年11月26日（水）～27日（木）
 会 場：タワーホール船堀（江戸川区）
 実行委員長：窪田好浩（横浜国立大学）
 詳細は次号でお知らせいたします。

日本膜学会第30年会

主 催：日本膜学会
 協 賛：ゼオライト学会ほか
 会 期：2008年5月15日（木）、16日（金）
 会 場：東京理科大学 森戸記念館（〒162-0825
 東京都新宿区神楽坂4-2-2）

プログラム：

第30回年会記念企画：歴代会長、現会長、他「膜学会30年間の歩みと展望」
 人工膜特別講演：国武豊喜（北九州市立大学 副学長・教授）「巨大ナノ膜の進歩」
 生体膜特別講演：楠見明弘（京都大学 物質細胞統合システム世界拠点・再生医工学研究センター教授）「1分子追跡で見る細胞膜上のシグナル変換」
 人工膜関連シンポジウム「水処理・気体分離膜技術開発の現状と今後の課題」：植村忠廣（東レ）「RO/NF膜の現状と今後の課題」／久保田昇（旭化成ケミカルズ）「MF/UF技術の現状と今後の展望」／喜多英敏（山口大学大学院理工学研究科）「気体分離膜の展望」
 生体膜関連シンポジウム「手法で語る生体膜研究…今昔」：乾 賢一（京都大学医学部附属病院薬剤部）「薬物輸送トランスポーターの研究と今後の展開」／上坂伸宏（日本医科大学生理学）「赤血球膜のしなやかさ（変形能）に関する研究の変遷

と展望—“血液サラサラ・ドロドロの誤謬”も考慮して—」／大木和夫（東北大学大学院理学研究科）「生体膜の機能を探る物性測定—スピンラベル法からイメージング法まで—」／原 諭吉（東京医科歯科大学大学院保健衛生学研究科）「イオン能動輸送機構の解明と今後の展開」／稲葉 睦（北海道大学大学院獣医学研究科）「膜疾患＝支える／動かす、隔てる／通すの異常を見つめる」

食品関連シンポジウム「食品製造プロセスにおける膜技術の新展開—食の安全・信頼の確保に向けて—」：青木 裕（アルファ・ラバル）「遠心分離・膜分離・遠心薄膜濃縮を組み合わせた飲料製造プロセスのトータル・ソリューション」／田辺忠裕（エコラボ）「食品加工用膜分離装置の洗浄」／田中孝明（新潟大学工学部）「生分解性プラスチック製ろ過膜の開発」

日本膜学会膜学研究奨励賞受賞者記念講演：須丸公雄（産業技術総合研究所）「光応答性ポリマーの開発とその機能性薄膜への応用に関する研究」／田中将史（神戸薬科大学）「脂質膜構造により制御されるアポリポ蛋白質A-Iの結合性と構造変化」
 参加費（講演要旨代を含む）：

事前登録 一般会員 8,000円 学生 3,000円 非会員 11,000円／当日登録 一般会員 9,000円 学生 3,000円 非会員 12,000円／法人登録費 30,000円（事前登録割引はありません。5名まで入場可能です。）非会員の方は、年会費 3,000円（一般、学生とも）を支払いいただき、入会されることをお勧めいたします。

懇親会：2008年5月15日（木）会費 5,000円

事前参加登録：所定の振替用紙を利用ください。事前参加登録締切は2008年4月18日（金）です。それ以降は当日登録の参加登録費を申し受けます。事前に参加登録をされた方には、要旨集を年会前に送付いたします。振替用紙お持ちでない場合は事務局までご申請下さい。

問い合わせ先：

日本膜学会事務局第30年会係、〒113-0033 東京都文京区本郷5-26-5-702, 担当・木下,
 TEL.&FAX. 03-3815-2818

E-mail: membrane@mua.biglobe.ne.jp

http://www.soc.nii.ac.jp/membrane/

第27回無機高分子シンポジウム

(無機高分子研究会設立30周年記念シンポジウム)

地球環境改善に寄与する無機高分子の開発とその展望

主 催：高分子学会 無機高分子研究会

協 賛：ゼオライト学会ほか

会 期：2008年5月16日(金) 9:20～17:10

会 場：東京理科大学1号館17F 記念講堂(新宿区
神楽坂1-3, Tel 03-3260-4271)

プログラム：

透明シリコン材料とLEDへの応用(東レ・ドウコーニング) 吉武 誠/21世紀型・海洋バイオ燃料製造システムの研究開発(三菱総合研究所) 香取 義重/環境問題を支える機能性高分子材料(積水化学工業) 中壽賀 章/無機高分子の可能性(京都大学) 中條 善樹/無機と高分子からのハイブリッド材料とその機能(豊田中央研究所) 白杵有光/次世代環境エネルギー技術開発：半導体用高純度炭化ケイ素及びLiイオン電池用不燃添加剤(ブリジストン) 荻野隆夫・大月正珠/無機高分子を利用した無機材料作製プロセス(早稲田大学) 菅原 義之/無機高分子研究会の30年と将来(愛知学院大学) 梶原鳴雪

定 員：100名

参加費：企業 13,650円, 大学・官公庁 5,250円, 学生 2,100円, 名誉・終身・フェロー・ゴールド・シルバー会員 2,100円, 無機高分子研究会メンバー (a) 企業 10,500円, (b) 大学・官公庁 4,200円

懇親会：18:00～20:00 懇親会会場ホテルメトロポリタンエドモント

懇親会費：5000円。懇親会費は懇親会会場にてお支払いください。

申込方法：学会ホームページ, または下記申込書に必要事項を記入の上, FAX または郵送にてお申し込みください。

申込先：(社) 高分子学会 第27回無機高分子シンポジウム係, 〒104-0042 東京都中央区入船3-10-9 新富町ビル6F, TEL. 03-5540-3770, FAX. 03-5540-3737

<http://www.spsj.or.jp/>

第19回キャタリシススクール

主 催：触媒学会

共 催：大倉理研, 島津製作所, 日本電子, 日本分光, 日本ベル, 日立ハイテクノロジーズ, ユアサオオニクス, リガク

協 賛：ゼオライト学会ほか

会 期：2008年6月9日(月)～13日(金)

会 場：東京大学 駒場リサーチキャンパス

プログラム：

6月9日(月)

触媒反応とは何か(東工大) 岩本正和/吸着と反応速度(筑波大) 富重圭一/触媒反応工学(宇都宮大) 伊藤直次/触媒調製I(千葉大) 佐藤智司

6月10日(火)

触媒調製II(早稲田大) 松方正彦/キャタリゼーションI：担持金属触媒(産総研) 白井誠之/キャタリゼーションII：酸・塩基触媒(東工大) 小松隆之/触媒劣化(エヌ・イー ケムキャット) 室井高城

6月11日(水)

分析実習(共催分析機器メーカーにおける実習)

6月12日(木)

触媒研究室一日体験(大学の研究室における実習)

6月13日(金)

工業触媒I：不均一系触媒(コスモ石油) 藤川貴志/燃料電池(出光興産) 松本寛人/工業触媒II：均一系触媒(三菱化学) 高橋和成/環境触媒(名古屋大) 薩摩篤

参加申込締切：5月9日(金) 定員(50名)になり次第締切

参加費：80,000円(主催/協賛学会員), 100,000円(一般)

参加申込方法：触媒学会HP(<http://www.shokubai.org>)より申込書をダウンロードし, 下記へFAXにてお送りください。

問い合わせ・申込先：

〒263-8522 千葉市稲毛区弥生町1-33, 千葉大学 大学院工学研究科 共生応用化学専攻, 一國伸之, TEL. 043-290-3380, FAX. 043-290-3401
E-mail: ichikuni@faculty.chiba-u.jp

ゼオライト学会会則

(1984年1月11日制定, 2007年11月7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) 会誌の発行
- (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、広報など）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、会誌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。

第10条 本会に広報委員会を置く。

2. 広報委員会は、会誌・研究発表会講演予稿集など学会の各種資料のアーカイブ化、およびホームページの維持管理を担当する。
3. 広報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11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ものとする。

(会計)

第12条 本会の経費は、会員が提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	5,000円
----	----	--------

(学生)	年額	2,000円
------	----	--------

2. 法人会員	年額	1口 100,000円
---------	----	-------------

2. 本会の事業年度は、毎年10月1日に始まり、9月30日に終わる。

(事務局)

第13条 本会の事務局の所在地は下記のとおりとする。

〒101-0032 東京都千代田区岩本町1-6-7 宮沢ビル601, 有限会社 オフィス・ソフィエル,
Tel:03-5821-7120, Fax:03-5821-7439

E-mail: sec@zeo-japan.com

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

改訂 平成17年1月19日

改訂 平成17年11月21日

改訂 平成18年12月5日

改訂 平成19年11月7日

「ゼオライト」投稿規定および原稿執筆要項

投稿論文

1. ゼオライト, メソ多孔体およびこれに関連する研究分野で, 原著論文に限る。
2. 原則, 和文とする。

投稿

1. 投稿資格

投稿者は原則, 本学会個人会員および法人会員の企業に属する者に限る。共著の場合には執筆者に本学会会員が含まれていけばよい。

2. 投稿方法および投稿先

原稿は原則, 電子投稿 (PDF ファイルが望ましい) とする。投稿先は, ゼオライト誌編集委員長 宛とし, sec@zeo-japan.com へ送付する。また, 郵送の場合は「投稿論文在中」と朱書きし, 下記の住所へ送付する。

〒101-0032 東京都千代田区岩本町 1-6-7
宮沢ビル 601 オフィス・ソフィエル内
ゼオライト学会事務局 気付
ゼオライト誌編集委員長 宛

著作権

本誌に掲載された論文の著作権はゼオライト学会に帰属する。

執筆要領

1. 原稿は, A4 版に横書とする。
2. 本文の行間はダブルスペースとし, 12 ポイントのフォントサイズを用いる。フッターには (ページ数/全ページ数) を入れる。
3. 原稿は以下の順に記載する。
 - (1) 論文題目
 - (2) 著者氏名
 - (3) 所属
 - (4) 投稿責任者の氏名および連絡先 (e-mail が望ましい)
 - (5) 和文要約
 - (6) キーワード (五つまで)
 - (7) 本文 (緒言, 実験, 結果および考察, 結論等)

(8) 引用文献

(9) 表

(10) 図キャプション

(11) 図

(12) 英文要約

4. 引用文献は, 引用順に本文末尾にまとめて, 下記の例にしたがって記す。雑誌略名は既刊を参照する。本文中引用の文献が複数の場合は, 引用箇所右肩に 8), 2,3), 4-6), 5,8,12) のように記す。

1) 雑誌

(洋雑誌) M. E. Davis and R. F. Lobo, *Chem. Mater.*, **4**, 756 (1992).

(和雑誌) 板橋慶治, 笠原泉司, 高石哲男, 日本化学会誌, 318 (1989).

2) 図書

(洋図書) R. M. Barrer, *The Hydrothermal Chemistry of Zeolites*, Academic Press, London (1982).

(和図書) 小野嘉夫, 八嶋建明編, ゼオライトの科学と工学, 講談社, p.143 (2000).

3) 特許

(外国特許) R. M. Milton, Union Carbide Corporation, US Patent, 2882243 (1959).

(日本特許) ***, 特開平 18-***** (2006).

5. 図ないし表は, 1 ページに一つとする。

6. 英文要約には, 論文題目, 著者氏名, 所属, 要約 (200 words 程度), キーワードを英文で記載する。

その他

1. 掲載が決定した場合, 別途事務局に電子ファイルを提出する。
2. 本誌に掲載された論文については, PDF ファイルを著者に贈呈する。
3. 出版に関わる費用のうち, カラーページ分は著者負担とする。

ゼオライト学会出版物の電子化

広報委員会

広島大学大学院工学研究科

近江靖則

ゼオライト学会出版物の電子化は、ゼオライト（ZEORAITO）誌、および研究発表会予稿集等の過去の出版物を電子化し、HP上に検索／縦覧が可能なシステムを構築することを通じ、会員の皆様へのサービス向上を推進することを目的としています。

平成16年度から企画委員会にて検討がはじまり、松方企画委員長のもと、サービス開始までの手順／問題点の抽出やPDF化／検索システム機能の仕様検討等による実施スケジュールの計画、およびPDF化／検索システム化の作業委託先の選定等に関する議論が重ねられました。平成18年12月の第22回ゼオライト研究発表会（東京）とともに開催された総会において、これらの作業内容と予算が承認され、具体的な作業を開始しました。委託先は、各社へのヒアリング結果から慶応大学における学位論文検索システムの構築／保守管理の実績があった鹿島メディアバインド（株）殿を候補に絞り、PDF化品質、検索システム機能、費用、納期、スケジュール等に関するプレゼンテーションを企画委員会にて行い、委員の方々とデスカッションを経て決定しました。その後、ゼオライト誌の全バックナンバーの確保、PDF化／システム化作業等が順調に進捗し、平成19年11月の第23回ゼオライト研究発表会（秋田）とともに開催された総会において、デモによる紹介とシステムの完成が松方企画委員長より報告されました。翌12月には試行運用を開始し、企画委員会によるシステムの最終調整作業、各個人／法人会員の皆様へのID／パスワードの発行等を完了し、本年1月より本格運用が開始されています。

本システムでは、キーワード検索結果からID／パスワードにて各記事／論文をダウンロードできるサイトと、ID／パスワードにてゼオライト誌のバックナンバーを各巻ごとに全文縦覧できる二つのサイトが用意されています。また、キーワード検索のサイトでは会員以外の方々も検索一覧までの利用が可能です。なお、ID／パスワードの管理には十分にご留意をお願い致します。

キーワード検索用のサイト：<http://www.jaz-online.org/search.html>

ゼオライト誌の縦覧サイト：<http://www.jaz-online.org/fulltext.html>

今後の作業は、平成20年度より設置された広報委員会に引き継がれ、第23回ゼオライト研究発表会の予稿集を近日中に公開する予定です。また、今後開催される第24回以降の研究発表会の予稿集は、各研究発表会の約一ヶ月後を目安に、公開を予定しています。

最後になりましたが、本システムの立ち上げにご尽力された松方企画委員長、千代田化工建設（株）の岡田様、静岡理工科大学の山崎先生をはじめとする企画委員の方々、また、バックナンバーの確保にご協力を頂きました秋田大学の中田先生、鳥取大学の片田先生、ならびにPDF化／検索システム構築の作業を担当された鹿島メディアバインド（株）の方々に厚く御礼申し上げます。

ゼオライト学会法人会員名簿

(平成20年2月現在, 五十音順)

- | | |
|---------------------------|---------------------|
| 1. 旭化成ケミカルズ (株) | 20. 東京ガス(株) |
| 2. 出光興産 (株) | 21. 東ソー (株) |
| 3. 宇部興産 (株) | 22. 東燃化学(株) |
| 4. エア・ウォーター(株) | 23. 東レ (株) |
| 5. エクソンモービルカタリスト(株) | 24. (株) 豊田中央研究所 |
| 6. エヌ・イー ケムキャット(株) | 25. 日揮(株) |
| 7. 花王 (株) 素材開発研究所 | 26. 日揮ユニバーサル(株) 研究所 |
| 8. コスモ石油 (株) 中央研究所 | 27. 日本ガイシ (株) |
| 9. JFE 技研 (株) | 28. 日本化学工業(株) |
| 10. (株) ジャパンエナジー 精製技術センター | 29. 日本ケッチェン(株) |
| 11. 昭和電工(株) 研究開発センター | 30. 日本ベル(株) |
| 12. 触媒化成工業(株) | 31. (株) 物産ナノテク研究所 |
| 13. 新東北化学工業 (株) | 32. 水澤化学工業(株) |
| 14. 新日本石油(株) | 33. 三井化学(株) |
| 15. ブードケミー触媒 (株) | 34. 三菱化学(株) |
| 16. 住友化学 (株) | 35. 三菱レイヨン(株) |
| 17. 太陽日酸 (株) | 36. ユアサアイオニクス (株) |
| 18. 千代田化工建設(株) | 37. ユニオン昭和(株) |
| 19. 帝人ファイバー (株) | 38. ライオン(株) |

編集後記

ゼオライトの研究にかかわるようになったのは大学を卒業してからであるが、もう25年経過する。ゼオライト研究発表会には何回目から参加したのかと気になって調べてみると、第1回からである。留学、出向のため数回は参加できなかったが、それ以外は前回秋田開催の第23回まで参加しており我ながらよく続いている感心している。この間ゼオライト学会の研究分野はメソポーラス物質まで拡大し、本学会から世界に誇るべき成果が出続けており、大変誇りに思っているのは私だけであろうか。

ところで、一昨年12月の当学会総会で学会が発行した出版物の電子化が認められ、昨年11月にはまずゼオライト誌 (Zeolite) の電子化が終了し検索および全文を見ることができるようになった。さっそく利用してみるとこれまでの解説記事を簡単に検索することができ、改めて本研究分野の多様さを実感した次第である。今後の本学会の発展のためには、これからも会員皆様のご意見、ご提案をもとに本誌の魅力をさらに向上させていく努力が必要であると痛感している。

(T. S.)

ゼオライト／ZEORAITO (Zeolite) 編集委員

委員長

佐野庸治 (広島大)

Editor-in-Chief

Tsuneji Sano (*Hiroshima University, Higashi-Hiroshima*)

幹事

西 宏二 (防衛大)

Managing Editor

Koji Nishi (*National Defense Academy, Yokosuka*)

伊藤宏行 (エヌ・イー ケムキャット)

Hiroyuki Itoh (*N. E. CHEMCAT Corp., Numazu*)

稲垣怜史 (横浜国大)

Satoshi Inagaki (*Yokohama National University, Yokohama*)

牛尾 賢 (触媒化成工業)

Masaru Ushio (*Catal. Chem. Ind. Co., Ltd., Kawasaki*)

近江靖則 (広島大)

Yasunori Oumi (*Hiroshima University, Higashi-Hiroshima*)

岡本真琴 (九州国際大)

Makoto Okamoto (*Kyushu International University, Kitakyushu*)

岡本昌樹 (東工大)

Masaki Okamoto (*Tokyo Institute of Technology, Tokyo*)

小川 宏 (東ソー)

Hiroshi Ogawa (*TOSOH Corp., Shunan*)

清住嘉道 (産総研)

Yoshimichi Kiyozumi (*AIST, Sendai*)

里川重夫 (成蹊大)

Shigeo Satokawa (*Seikei University, Musashino*)

杉田啓介 (住友化学)

Keisuke Sugita (*Sumitomo Chemical Co., Ltd., Niihama*)

杉山和正 (東北大)

Kazumasa Sugiyama (*Tohoku University, Sendai*)

辻 勝行 (昭和電工)

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

松本明彦 (豊橋技科大)

Akihiko Matsumoto (*Toyohashi Univ. of Tech., Toyohashi*)

吉川正人 (東レ)

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

涌井顕一 (出光興産)

Kenichi Wakui (*Idemitsu Kosan Co., Ltd., Ichihara*)

ゼオライト／ZEORAITO (Zeolite)

Vol.25, No.1 平成20年3月10日発行

発 行 ゼオライト学会

〒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

e-mail: sec@zeo-japan.com

(連絡はFax またはe-mail にてお願いいたします。)

URL <http://wwwsoc.nii.ac.jp/zeolite/index.html>

印 刷 有限会社 オフィス・ソフィエル