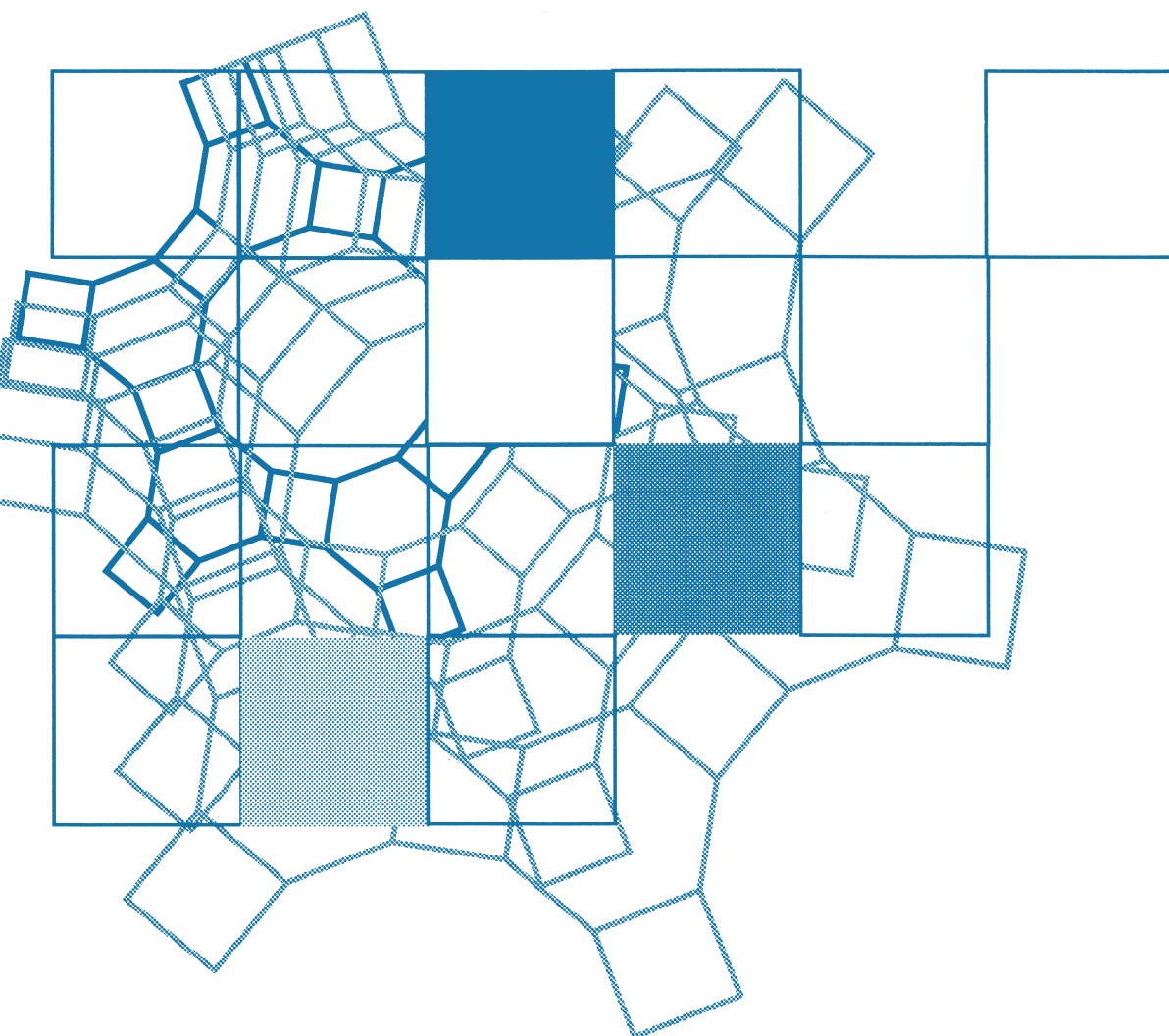


Vol.36
No.2
2019

ゼオライト



日本ゼオライト学会
Japan Zeolite Association

目次

解 説	単分散メソポーラスシリカナノ粒子の精密作製とコロイド結晶の構築	
山本瑛祐・黒田一幸	29
解 説	自動車用 SCR 触媒の現状と課題	
堀 正雄・林 嘉行・梅野高弘	38
基礎講座 (第六回)		
	MOF とは何ですか?	48
受賞者の声		49

レポート (52) お知らせ (55) 法人会員名簿 (59)

《 解 説 》

単分散メソポーラスシリカナノ粒子の
精密作製とコロイド結晶の構築

山本瑛祐*・黒田一幸**、***

ナノ粒子を規則配列させたコロイド結晶は、フォトニック結晶やユニークなテンプレートなど様々な展開が期待される物質である。本稿では、メソポーラスシリカナノ粒子(MSNs)に着目し、コロイド結晶を構築するために必要な単分散性や分散安定性を有するMSNsの作製方法およびその規則集積について概説する。一般にコロイド状MSNsの作製には通常のMSNsと比して作製条件に制限があるが、精密構造制御にはシードグロース法を利用した合成が有効であった。ここではシードグロース法を用いてコロイド状MSNsを精密設計し、コロイド結晶化した我々の報告を中心に紹介する。さらに、最近では、作製したMSNsの単分散性を維持したまま形態を制御する方法を確立しつつあり、中空粒子やクロズドポアを有するMSNsの作製についても説明する。

キーワード：単分散，コロイド結晶，メソポーラスシリカ，コロイドナノ粒子

1. はじめに

粒子が規則的に配列した物質はナノ粒子結晶やコロイド結晶などと呼ばれ、その規則性を生かした様々な応用が期待されている^{1,2)}。これらは主としてコロイド粒子の自己集合により構築されており、規則的な集積を達成するためには単分散性(この言葉は粒子が孤立して分散しているという意味でも近年使われているようだが、ここでは粒径分布の相対標準偏差が10%未満であるという本来の定義で用いる)と高い分散安定性の両立が必須であるため、コロイド結晶が構築できる組成は限定される。その代表例が、シリカナノ粒子が規則配列したコロイド結晶であり、リソグラフィーマスクやフォトニック結晶として利用されるなど、その基礎研究や応用展開は古くから行われてきた³⁾。特に、シリカナノ

粒子の粒径を制御することで、コロイド結晶の周期性や細孔径を制御可能であるため、粒径制御は重要な課題の一つであるが、近年ではStöber法の改良により100 nmを切るような粒径の小さなものでも単分散コロイドナノ粒子を作製し、コロイド結晶化できるようになっている。これらの粒径の小さなシリカナノ粒子で構築されるコロイド結晶を利用した研究も精力的に行われてきた⁴⁻⁹⁾。例えば、その粒径制御性の高さと選択的除去能を生かし、様々な物質のテンプレートとして利用されている。特に、シリカナノ粒子をテンプレートとして得られる多孔性の金属や金属酸化物は規則的かつ非常にアクセス性の高い構造であるため、触媒や電極材料などの幅広い応用が期待される物質群である¹⁰⁻¹³⁾。この他にも、複数種類のシリカナノ粒子を同時に集積することで超格子結晶を構築し、4種類の細孔を有するメソポーラス物質を創製したり¹⁴⁾、シリカコロイド結晶自体を結晶化させたりすることで機能化するなど¹⁵⁾、その発展は止まるところがない(Fig. 1)。

近年では単純なシリカナノ粒子を集積させるだけでなく、メソポーラスシリカナノ粒子(MSNs)を精密に設計し集積する技術も開発され始めてきた。メソポーラスシリカは均一な細孔や高い比表面積、修飾可能な表面を生かし、ゲスト種の導入による様々

受理日：2019年2月19日

*名古屋大学未来材料システム研究所

〒464-8601 愛知県名古屋市中種区不老町

E-mail: e-yamamoto@imass.nagoya-u.ac.jp

**早稲田大学理工学術院先進理工学部応用化学科

〒169-8555 東京都新宿区大久保3-4-1

E-mail: kuroda@waseda.jp

***早稲田大学各務記念材料技術研究所

Copyright © 2019 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

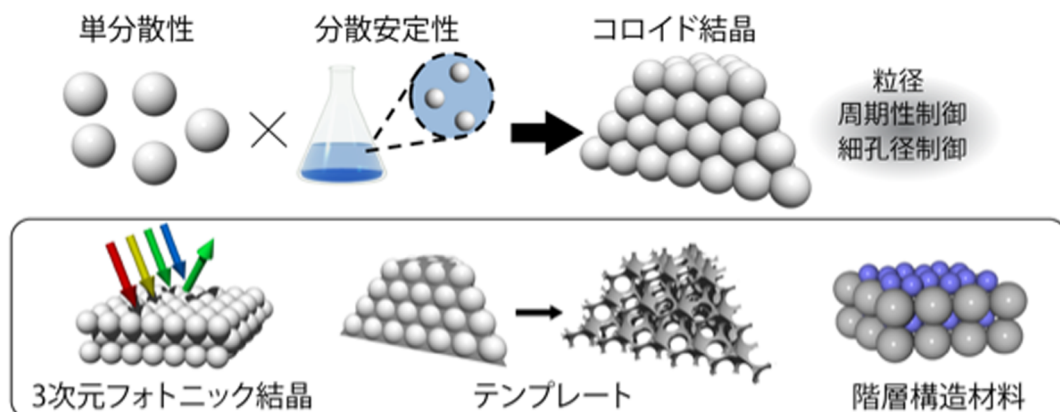


Fig. 1. シリカ系ナノ粒子のコロイド結晶とその様々な展開

な機能性付与が可能である。2003年から矢野らを中心に粒径が数百nm程度のMSNsを利用したフォトニック結晶としての応用が検討され始めており¹⁶⁾、密な構造のナノ粒子結晶やコロイド結晶では発現し得ないユニークな機能を有することが明らかになっている。例えばフォトニック結晶として利用する場合にメソ細孔に選択的に機能物質を導入することで、フォトニックバンドを乱すことなく機能化できる。また、MSNsで構成されるコロイド結晶のメソ細孔に酸化鉄ナノ粒子を導入した場合には磁気光学特性効果の増強も確認されている¹⁷⁾。この他にも蛍光色素を導入することでレーザーとしての利用が検討されているほか¹⁸⁾、高い比表面積を利用したセンサーとしても活用されている。また、テンプレートとして利用する場合にも、細孔内部に反応物を詰めることで従来にはない新規物質を創製することも可能である^{19,20)}。このように、MSNsのコロイド結晶は基礎的には興味深い性質を示すことが知られているが、シリカ系ナノ粒子で注目を集める粒径が100 nm以下のナノ粒子ではそもそもコロイド結晶の構築自体に至っていなかった。

本稿では、一般論として高い分散安定性を有するMSNsを作製するための方法について説明したのちに、単分散性と高い分散安定性とが両立するメソポーラスシリカナノ粒子を作製した報告を中心にまとめた。これらを規則的に配列させ、コロイド結晶化する方法についても解説する。また、最近の進展として、単分散コロイド状メソポーラスシリカナノ粒子の形態や細孔を独立して後から精密に制御する

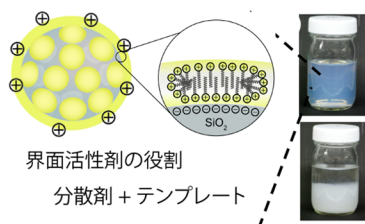
ことが可能になってきており、これらについても簡単に紹介する。

2. コロイド状メソポーラスシリカナノ粒子

一般的にカチオン性界面活性剤のミセル溶液に対して塩基とテトラアルコキシシラン ($\text{Si}(\text{OR})_4$, $\text{R} = \text{Et}, \text{Me}$) を加え、加水分解・縮重合反応を行うことによりシリカ-有機メソ複合体が形成される。得られた複合体を焼成や化学処理によって有機成分 (= テンプレート) を除去することで、メソポーラスシリカが得られる。このとき、pHや溶液中のSi濃度を調節することによって粒径100 nm以下のナノ粒子を得ることができ、Mannらが粒径数十nm程度のMSNsを作製して以来²¹⁾、様々なMSNsが作製されている。しかし、ほとんどの報告は分散安定性について言及しておらず、凝集体として得られているものと推察される²²⁾。

我々が知る限りではコロイドMSNsという単語が利用されるようになったのは2007年のBeinらの報告が初めてである²³⁾。これまでMSNsの分散安定性については明瞭に議論がなされたことがほとんどなくTEM観察による議論に限定されていたが、この報告を契機に多くの論文で動的光散乱法などによるMSNsの分散安定性について議論がなされるようになった。それ以降、多くの論文でコロイド状という言葉が使われているが、1次粒子の状態の高い分散安定性を有するMSNsについて記した論文は一握りに限られる。高い分散安定性を有するMSNsの作製は二つの過程で決まる。一つ目は界面活性剤-シリ

STEP1: 界面活性剤シリカ複合体の作製



STEP2: 分散性を維持した鑄型除去

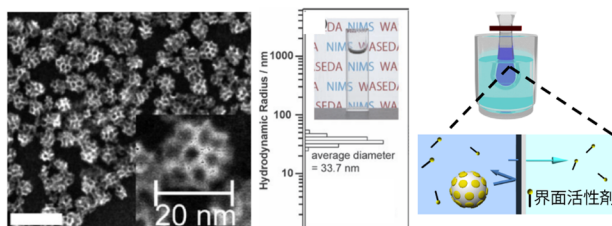


Fig. 2. コロイド状メソポーラスシリカナノ粒子の合成に向けた二つの過程

カ複合体を作製する過程、二つ目は界面活性剤を除去する過程である (Fig. 2)。

界面活性剤-シリカ複合体を作製する過程において、メソポーラスシリカがナノ粒子として得られているからといって、コロイドであるとは限らない点に注意が必要である。分散安定性の高い界面活性剤-シリカ複合体を作製する方法の一つが界面活性剤濃度を上げることである。作製段階において高い分散性を維持させるためには、セチルトリメチルアンモニウムブロミド (CTAB) などの界面活性剤ミセルが鑄型として働きつつ、粒子表面で分散剤としても働く必要がある。実際に、Si/CTAB比を変化させていくと、CTAB量が少ない時には白濁したナノ粒子の沈殿物が得られるが、CTABの量を増やしていくとナノ粒子がコロイドになることが明らかになっている²⁴⁾。

さらに、得られたコロイド粒子から界面活性剤を除去する過程においても、粒子が不可逆的に凝集することが多い。MSNsは一般的に表面にシラノール基を多く有しており、一度凝集するとシラノール基同士の脱水縮合により粒子同士が連結してしまう。遠心分離による沈降と塩酸エタノール溶液による抽出を繰り返す操作は分散性を維持しつつMSNsの鑄型を除去する最も一般的な手法ではあるが、粒径の比較的大きな粒子にしか適用できず、MSNsのロスも多い。筆者らのグループでは分散したMSNsの精密作製を目指し、様々な合成を行ってきた。透析膜を利用して酢酸/エタノール混合溶液に対する溶媒置換を繰り返すことで、凝集過程を経ずに界面活性剤を除去可能ということを明らかにしている。実際に、この手法で作製したコロイド状MSNsはTEM像から算出される平均粒径と動的分散測定により測定した流体力学的直径がほとんど一致しているこ

とを確認した²⁵⁾。最近では、Heynesらが不可逆的な凝集をしないように表面修飾を行ったり²⁶⁾、Beinらが分散したまま焼成することで鑄型を除去したりするなど²⁷⁾、多様な手法が開発されている。これらの二つの要素を考慮することで初めてコロイド状MSNsを作製することが可能である。

3. 単分散コロイド状メソポーラスシリカナノ粒子

先述のようにコロイド状MSNsの作製には大量の界面活性剤を使用するが、これらは核発生を促進することにも繋がるため、自発核が大量に析出することになる。そのため、多くのコロイド状MSNsは粒径分布の標準偏差は比較的大きいものになっている。そこで、我々はシードグロース法による粒子成長を単分散MSNsの作製に適用することにした²⁸⁾。ただし、単純に作製ステップを分けるだけでは自発核の発生を抑えることができなかったために、MSNsの作製に利用するテトラアルコキシシランを使い分け、シード作製時と粒子成長過程で加水分解速度を制御することで自発核発生の抑制を狙った。Fig. 3 (左上) が核となるMSNsのTEM像であるが、この時点で標準偏差が約5 nm程度の非常に粒径分布の狭いMSNsを得ることに成功した。得られた種粒子をテトラプロポキシシラン (TPOS) を用いて核成長させることで、自発核を抑えつつ粒子成長させた。この時、TPOSを加える回数を増やしていくことで粒径を制御可能であり、60 nmから160 nmまで幅広い範囲で粒径を制御することに成功した。いずれも粒径分布の絶対標準偏差はほとんど変化しておらず、最初のシード粒子の単分散性を反映したMSNsが得られている。このことから、MSNsのシードグロースにおいても、古典的な核発生理論を適用した粒径制御方法が活用できるのだろうと考えてい

る。

そこで、さらにこの単分散メソポーラスシリカナノ粒子の細孔径を粒径と独立して制御することを考えた。一般に古典的な核発生理論におけるLaMer機構で得られる粒子の場合には、粒子成長過程において自発核発生がない時にシードの大きさと数に変化がなく粒径が一定となる。このシード成長の段階においては、テトラアルコキシシランの加水分解を著しく早めるなど自発核発生を促進する物質でなければ様々な添加物を導入可能である。我々はこれまでに分散安定性を維持しつつ細孔径を拡大するためにトリイソプロピルベンゼン (TIPB) をミセル膨潤剤

として添加することが有効であることを明らかにしていたが、単純にTIPBの添加は同時に粒径も大きく変化させてしまうことが判明していた²⁹⁾。これは粒子の核発生速度が変化し、粒子数などが大きく変化することに起因する。そこで、このTIPBをシード粒子作製後の粒子成長過程のみに添加させた。これにより、細孔径をTIPB量、粒径をTPOS量で独立して制御可能なMSNsの作製法を確立した。この細孔拡大MSNsの細孔の詳細な構造は明らかになっていないが、窒素吸脱着等温線からは二種類の細孔が混じっていることが確認されている。実際に、粒径が60 nmから80 nm程度のMSNs粒子の細孔径の

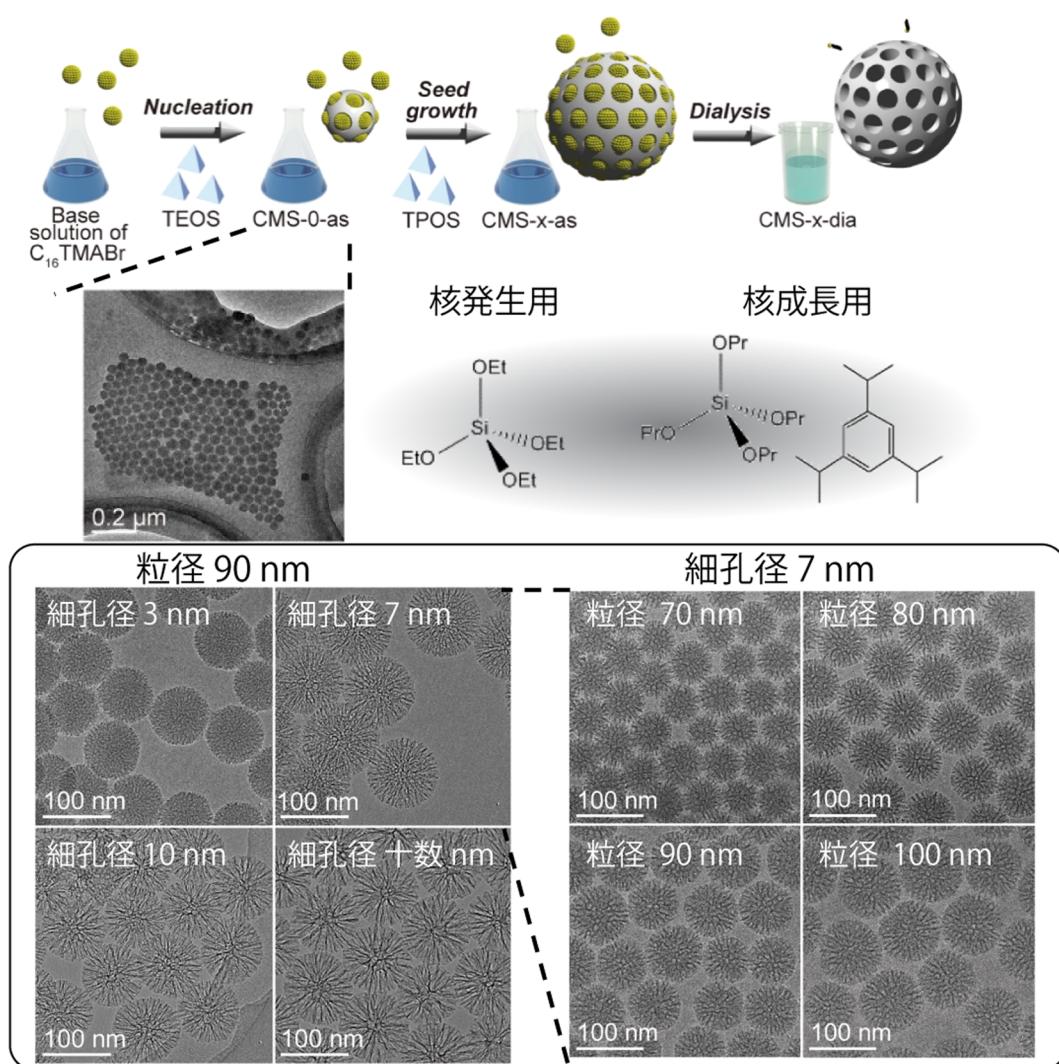


Fig. 3. シードグロース法を利用した単分散コロイド MSNs の合成方法と粒径および細孔系の独立した制御

みを3 nmから十数nmまで大きく変化させることに成功している (Fig. 3 (下))³⁰⁾。細孔径の大きなMSNsには様々なゲスト種を導入することが可能になり、ナノ粒子やタンパク質など多様な物質を内部に導入可能になる。この粒子成長過程において添加可能な物質はミセル膨潤剤に限らず、有機アルコキシシランなども添加可能であり、テトラアルコキシシランとのco-condensationにより単分散MSNsを機能化することも可能である。実際に、アミノプロピルトリエトキシシランを加えても単分散性を維持しつつ粒子成長することを確認しており³¹⁾、MSNsの精密作製法として様々な展開が期待される。

4. メソポーラスシリカナノ粒子のコロイド結晶

一般的にコロイド結晶が得られるためには、単分散性と分散安定性の両立が必要である。我々が作製してきた単分散MSNsは規則配列に必要な粒径分布の狭さは有していたが、単純なコロイド結晶の濃縮や乾燥では規則配列には至らなかった。これはMSNsの分散安定性の低さに起因すると予想した。一般的にコロイド粒子を結晶化させるためには、剛体球斥力のみを仮定した場合だと体積分率 ϕ が0.49まで濃縮する必要がある。このような濃縮状態でも分散状態を保ち続けることができる粒子が結晶化する。シリカ系粒子の場合には静電相互作用が働くために0.49よりは低い濃度でも結晶化が進行するが、極めて高い分散安定性が必要になるという点では変

わりない。従来のコロイド状MSNsでは全く報告されていなかった濃度の領域であり、多くの単分散MSNsは分散安定性の欠如により規則配列に至っていないと推測される。

MSNsは表面にシラノール基(Si-OH)を有しており、等電点(pH2)以上ではプロトンが解離することでシラノレート基(Si-O⁻)になる。このシラノレート基の負電荷による静電相互作用が主な斥力として作用することで、MSNsは分散している。このような静電相互作用で分散する粒子における斥力をさらに増加させるためには、脱塩が効果的であることは知られている。溶液中に反対電荷のイオンを取り除くことで、電荷の影響を遮蔽するものがなくなり拡散電気二重層が広がるためである (Fig. 4 (左))。そこで、作製したMSNsの溶液をイオン交換樹脂に浸漬したところ、拡散電気二重層が広がったためか明確なイリデッセンスが観察され、溶液中で疎充填型コロイド結晶を構築していることが示唆された。この十分に斥力が働いている状態でコロイド溶液を乾燥したところMSNsが規則的に配列することが確認された。これはMSNsの粒径が60 nmから100 nm程度まで作製した全ての単分散MSNsに適用可能であり、いずれも規則配列することを確認している²⁸⁾。細孔を拡大したMSNsでも同様に規則配列が可能ではあったが、細孔を拡大することで機械的強度が落ちることは確認しており、特に細孔径が10 nm以上のMSNsに関しては乳ばちを利用した粉

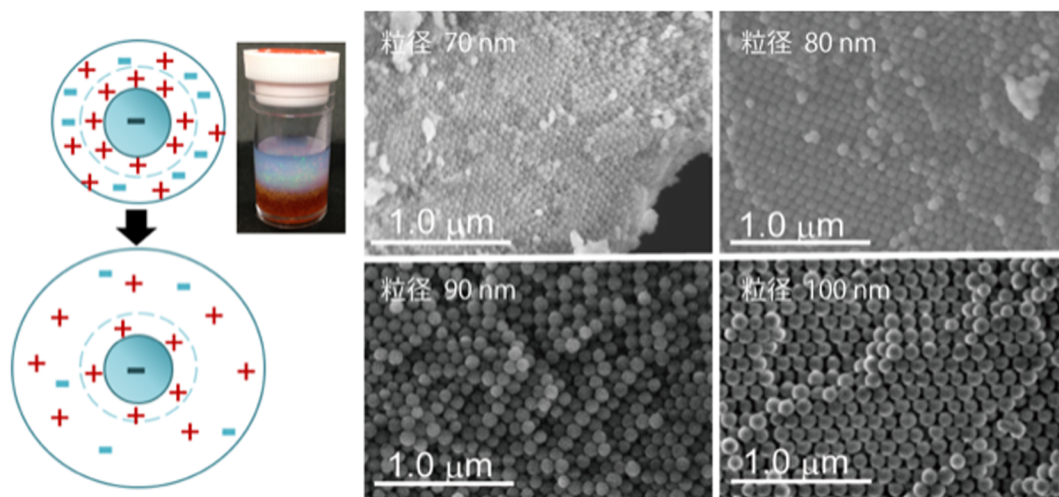


Fig. 4. (左)脱塩による分散安定性向上の模式図および外観写真, (右) 作製したコロイド結晶のSEM像

碎程度の加圧で構造が崩壊してしまうことも判明している³⁰⁾。これらのMSNsはコロイド結晶を構築するものとしては最小の大きさであり、ユニークなテンプレートなどへの展開を期待している。

5. 単分散コロイド状メソポーラスシリカナノ粒子の形態制御

メソポーラスシリカナノ粒子といっても、その形態や構造は多岐にわたる。例えば、中空粒子やクロズドポアを持つ粒子は内部に様々な物質を貯蔵することができるため、コロイド結晶としての価値が高い。しかしながら、単純なメソポーラスシリカナノ粒子でさえ単分散コロイド状で作製することが難しい中で、これらの形態制御まで同時に行うことは容易ではない。これらの達成には単分散コロイドナノ粒子の形態を後からpost-treatmentにより変化させることが有効である。

こういったpost-treatmentにより単分散性と分散安定性を維持しつつ形態変化に成功した例をここでは紹介する。近年注目を集める材料の一つに中空ナノ粒子が挙げられ、メソポーラスシリカナノ粒子に

有機架橋型アルコキシシランを添加したところ、コア粒子が溶解して中空粒子が得られることが確認された³²⁾。この中空ナノ粒子は元のメソポーラスシリカナノ粒子の大きさを反映したものであり、粒径や単分散性、分散安定性をほぼ保持していたことから、形態を後から制御することに成功したといえる。通常シリカ系粒子をテンプレートとしてシェルを被覆する場合には、コアシェル型ナノ粒子になり、中空化には塩基処理などによるエッチングが必要となるが³³⁾、この手法では有機アルコキシシランを添加して加熱するという極めて簡便な手法でコロイド状中空ナノ粒子を得ることに成功している。この手法は単分散メソポーラスシリカナノ粒子の簡便な精密作製に繋がるため、この現象のさらなる調査を行った。

有機シロキサンを利用したシリカの溶解現象はこれまでも報告されており、オルガノシリカエッチングと呼ばれるシリカナノ粒子のエッチングとして提唱されていた^{34, 35)}。この他にもいくつか有機シロキサンによる溶解現象は提案されていたが、実際にはそのメカニズムの詳細は不明であった³⁶⁾。そ

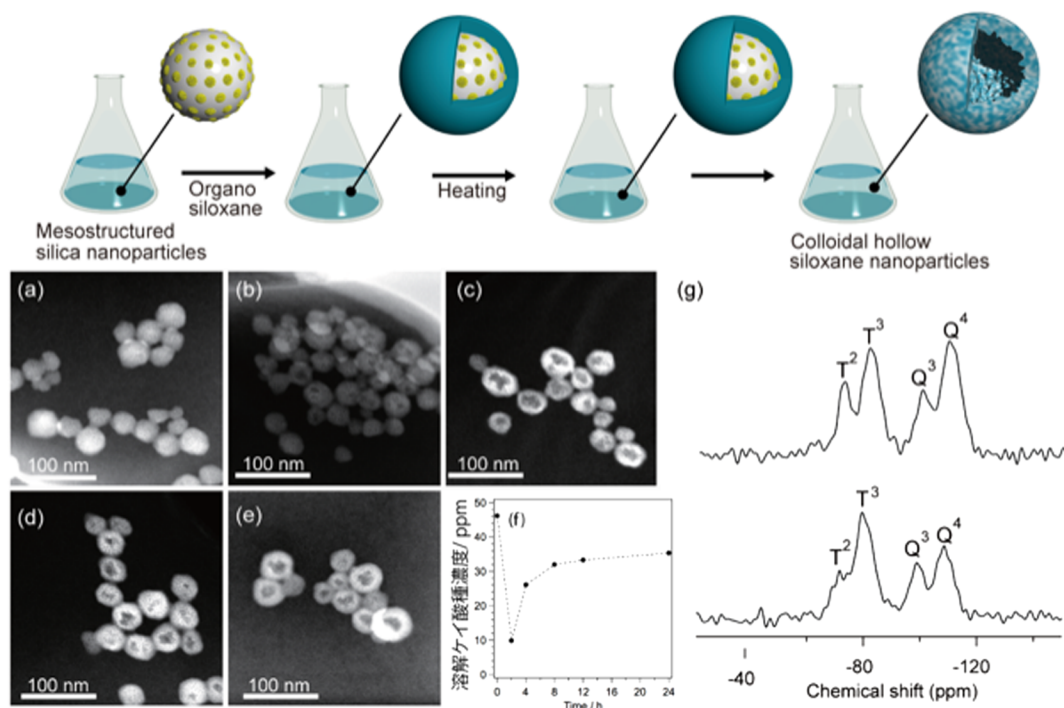


Fig. 5. 中空ナノ粒子の作製スキーム, (a-e) HAADF-STEM像(それぞれ2, 4, 8, 12および24時間経過後の像), (f) ICP発光分光分析により算出した溶解Si量および(g) NMRスペクトル((上)2時間後, (下)24時間後)

のような中、この中空粒子が形成する現象は、コア粒子が単純に溶媒中に溶解するエッチング現象ではないことを我々は明らかにした。具体的には、Fig. 5(a-e)に示すようにコアシェル粒子が形成後、コアに存在するQ環境のシリケートが溶解してシェルにはほぼ全量が再析出することで中空化が進行していることが明らかになった (Fig. 5(f))。特に二次元NMRの結果からQ環境シリコンはT環境シリコンと混ざっていることが示唆されており、シェル部の再構築とコアの溶解は同時に進行していることが予想された。実際に、ICP発光分光分析 (Fig. 5(f)) や幾何学的な体積計算の結果もQ環境シリコンが溶媒にほとんど溶け出していないことを示唆している。有機シロキサンを利用したナノ構造体作製は非常に一般的な手法であるが、このようにQ環境シリコンと複合化することでシリカを溶解させるといった現象は学問的にも材料合成手法としても非常に面白いものである。現在のところ、有機シロキサンが T^2 ユニットを多く保持している場合にはこのような溶解再析出が進行することが明らかになっており、さらなる組成や構造体の展開を進めている。規則配列するナノ粒子の作製にも成功しつつあるため、今後ともさらなる検討を予定している。

最近の報告としてMSNsの単分散性を維持しつつクローズドポアを付与することも試みている。例えば、MSNsの分散液のpHや粒子濃度を適切に制御したのちに、テトラアルコキシシランを添加して加水分解・重縮合させることで、MSNsの内部細孔を維持しつつ密なシリカシェルで被覆することに成功した³⁷⁾。この内部細孔は外部空間から隔離されており、窒素分子のアクセスもできないクローズドポアとなっている。このシリカ被覆の際に、MSNsの細孔内部に事前に蛍光色素を導入しておくことで、クローズドポアの内部に色素を閉じ込めることにも成功している。このクローズドポアを有するMSNsは元のMSNsの粒径や単分散性を維持しており、アクセス性のみを制御することに成功したともいえる。この他にも、鋳型除去前のメソポーラスシリカナノ粒子をエタノールと共に水熱処理することで、単分散性を維持しつつクローズドポアを有するMSNsを作製することにも成功している。この方法に関しては得られているMSNsの内部構造などは不明瞭であり、メカニズムも調査段階ではあるが、単

純な水熱操作だけでクローズドポアが得られるという点で非常に興味深い現象であり、簡便に形態制御する手法としての展開も期待される。

6. おわりに

本稿では、メソポーラスシリカナノ粒子のコロイド結晶を作製するため、精密に単分散コロイド状メソポーラスシリカナノ粒子を作製する手法を紹介した。これまでに、粒径や細孔径を厳密に独立して制御し、規則的に配列させることができるようになってきている。近年では、それに止まらず単分散性を維持した形態制御方法も確立されつつあり、コロイド結晶の幅も大いに広がることが予想される。コロイド結晶の元となるMSNsの精密設計自体は成熟しつつあるが、全ての要素を複合的に制御するという点においては未だに発展途上である。実際に、形態制御と構造制御の両立は未だに一部のMSNsでしか報告がなされておらず、自在に制御可能だという水準には達していない。今後は作製したコロイド結晶自体を利用する研究が推進されると共に、粒子自体の設計方法の確立も続けていくべき課題である。

謝辞

本稿に記した筆者らの研究成果は以下の共同研究者らの努力と科学研究費補助金(15J06919)および国際科学技術共同研究推進事業(分子技術)「触媒のための新規2次元および3次元メソスケール構造形成に向けた分子制御ハイブリッドナノビルディングブロックの自己集合」の援助によってなされたものであり、ここに記して感謝する。

共同研究者：下嶋敦教授、和田宏明教授、浦田千尋氏、大西健太氏、森聖矢氏、内田早紀氏、程鹿々氏

参考文献

- 1) M. A. Boles, M. Engel, D. V. Talapin, *Chem. Rev.*, **116**, 11220 (2016).
- 2) Y. Xia, B. Gates, Y. Yin, Y. Lu, *Adv. Mater.*, **12**, 693 (2000).
- 3) F. Marlow, Muldarisnur, P. Sharifi, R. Brinkmann, C. Mendive, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 6212 (2009).
- 4) C. Wang, Y. Zhang, L. Dong, L. Fu, Y. Bai, T. Li, J. Xu, Y. Wei, *Chem. Mater.*, **12**, 3662 (2000).
- 5) K. Osseo-Asare, F. J. Arriagada, *Colloids and Surf.*, **50**, 321 (1990).
- 6) Y. Huang, J. E. Pemberton, *Colloid Surf. A*, **360**, 175 (2010).

- 7) Y. Huang, J. E. Pemberton, *Colloid Surf. A*, **377**, 76 (2011).
 - 8) R. Watanabe, T. Yokoi, E. Kobayashi, Y. Otsuka, A. Shimojima, T. Okubo, T. Tatsumi, *J. Colloid Interface Sci.*, **360**, 1 (2011).
 - 9) K. M. Choi, K. Kuroda, *Chem. Commun.*, **47**, 10933 (2011).
 - 10) G. L. Egan, J. S. Yu, C. H. Kim, S. J. Lee, R. E. Schaak, T. E. Mallouk, *Adv. Mater.*, **12**, 1040 (2000).
 - 11) Y. Kuroda, K. Kuroda, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 6993 (2010).
 - 12) L. Ye, Y. Wang, X. Chen, B. Yue, S. Chi Tsang, H. He, *Chem. Commun.*, **47**, 7389 (2011).
 - 13) J. Han, V. Crespi, *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 696 (2001).
 - 14) Y. Kuroda, Y. Shimbo, Y. Sakamoto, H. Wada, K. Kuroda, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **55**, 10702 (2016).
 - 15) T. Matsuno, Y. Kuroda, M. Kitahara, A. Shimojima, H. Wada, K. Kuroda, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **55**, 6008 (2016).
 - 16) K. Yano, Y. Fukushima, *J. Mater. Chem.*, **13**, 2577 (2003).
 - 17) S. Murai, S. Yao, T. Nakamura, T. Kawamoto, K. Fujita, K. Yano, K. Tanaka, *Appl. Phys. Lett.*, **101**, 151121 (2012).
 - 18) H. Yamada, T. Nakamura, Y. Yamada, K. Yano, *Adv. Mater.*, **21**, 4134 (2009).
 - 19) N. Tatsuda, T. Nakamura, D. Yamamoto, T. Yamazaki, T. Shimada, H. Inoue, K. Yano, *Chem. Mater.*, **21**, 5252 (2009).
 - 20) Y. Wang, F. Caruso, *Adv. Funct. Mater.*, **14**, 1012 (2004).
 - 21) C. E. Fowler, D. Khushalani, B. Lebeau, S. Mann, *Adv. Mater.*, **13**, 649 (2001).
 - 22) E. Yamamoto, K. Kuroda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **89**, 501 (2016).
 - 23) K. Möller, J. Kobler, T. Bein, *Adv. Funct. Mater.*, **17**, 605 (2007).
 - 24) H. Yamada, C. Urata, S. Higashimori, Y. Aoyama, Y. Yamauchi, K. Kuroda, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 3491 (2014).
 - 25) C. Urata, Y. Aoyama, A. Tonegawa, Y. Yamauchi, K. Kuroda, *Chem. Commun.*, 5094 (2009).
 - 26) Y. S. Lin, N. Abadeer, K. R. Hurley, C. L. Haynes, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 20444 (2011).
 - 27) V. Cauda, C. Argyo, D. G. Piercey, T. Bein, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 6484 (2011).
 - 28) E. Yamamoto, M. Kitahara, T. Tsumura, K. Kuroda, *Chem. Mater.*, **26**, 2927 (2014).
 - 29) H. Yamada, H. Ujiie, C. Urata, E. Yamamoto, Y. Yamauchi, K. Kuroda, *Nanoscale*, **7**, 19557 (2015).
 - 30) E. Yamamoto, S. Mori, A. Shimojima, H. Wada, K. Kuroda, *Nanoscale*, **9**, 2464 (2017).
 - 31) S. Rahmani, J. Budimir, M. Sejalón, M. Daurat, D. Aggad, E. Vives, L. Raehm, M. Garcia, L. Lichon, M. Gary-Bobo, J.-O. Durand, C. Charnay, *Molecules*, **24**, 332 (2019).
 - 32) E. Yamamoto, S. Uchida, A. Shimojima, H. Wada, K. Kuroda, *Chem. Mater.*, **30**, 540 (2018).
 - 33) N. Koike, T. Ikuno, T. Okubo, A. Shimojima, *Chem. Commun.*, **49**, 4998 (2013).
 - 34) H. Zou, R. Wang, X. Li, X. Wang, S. Zeng, S. Ding, L. Li, Z. Zhang, S. Qiu, *J. Mater. Chem. A*, **2**, 12403 (2014).
 - 35) Y. Yang, J. Liu, X. Li, X. Liu, Q. Yang, *Chem. Mater.*, **23**, 3676 (2011).
 - 36) Z. Teng, X. Su, Y. Zheng, J. Zhang, Y. Liu, S. Wang, J. Wu, G. Chen, J. Wang, D. Zhao, G. Lu, *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 7935 (2015).
 - 37) E. Yamamoto, K. Nagata, K. Onishi, C. Urata, A. Shimojima, H. Wada, S. Takeoka, K. Kuroda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **90**, 706 (2017).
-

Precise Preparation of Monodispersed Mesoporous Silica Nanoparticles and Fabrication of Colloidal Crystals

Eisuke Yamamoto* and Kazuyuki Kuroda**, ***

*Institute of Materials and Systems for Sustainability, Nagoya University

**Department of Applied Chemistry, Faculty of Science & Engineering, Waseda University

***Kagami Memorial Research Institute for Materials Science and Technology, Waseda University

Colloidal crystals, ordered assembly of nanoparticles, have attracted great attentions in various fields as photonic crystals and templates. In this review, the preparative methods of mesoporous silica nanoparticles (MSNs) with high monodispersity and colloidal stability were presented. Fabrication of colloidal crystals composed of MSNs was also mentioned. Although the preparation conditions of colloidal MSNs have generally been limited, a seed-growth method allowed precise structural design of colloidal MSNs. Our reports on the precise design of colloidal MSNs using the seed-growth method and fabrication of colloidal crystals were introduced. In addition, the preparation methods of MSNs with hollow structure and closed pores were discussed because recent researches clarified that the structure and morphology of MSNs can be controlled while retaining their monodispersity.

Key words: monodispersity, colloidal crystals, mesoporous silica, colloidal nanoparticles

Copyright © 2019 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

《 解 説 》

自動車用SCR触媒の現状と課題

堀 正雄・林 嘉行・梅野高弘

自動車排ガスに含まれる窒素酸化物 (NOx: 一酸化窒素と二酸化窒素などの総称) の排出抑制のために、金属イオン交換ゼオライト触媒を用いたアンモニアを還元剤とする選択還元法 (SCR: Selective Catalytic Reduction) が実用化されている。アンモニアSCRは炉やボイラー、化学プラントなどの固定発生源のNOx浄化方法として有効な方法であったが、自動車に搭載するためには様々な課題を克服する必要があった。またゼオライトも、自動車排ガス浄化用の触媒材料として実用化されるまでに、様々な検討がなされた。本稿では、ゼオライトベースのアンモニアSCR触媒の実用化までの道のりと現状について解説し、さらに今後の改良のために必要となる課題を検証する。

キーワード: SCR, NOx, アンモニア, 自動車排ガス, 銅イオン交換ゼオライト

1. はじめに: 自動車用SCR触媒とゼオライト触媒

1.1 排気ガス浄化触媒の状況

自動車から排出される有害物質によって深刻な環境破壊が引き起こされた事例は、古くは1940年代にロサンゼルス市で発生した光化学スモッグに遡る。従来の石炭煤煙由来の「黒いスモッグ」ではなく、晴れた日に発生する「白いスモッグ」による深刻な健康被害や農作物を含めた植物への影響が顕在化した。当初は発生原因がわからなかったが、その後の研究により大気中でNOxや炭化水素類 (HC) から光化学反応によりオゾンやペルオキシアシルナイトレートなどの光化学オキシダントが生成することが、スモッグの発生に大きくかかわることが明らかとなった。また、NOxは酸性雨の原因にもなり、大気への放出を厳しく制限する機運が高まった。自動車用エンジンは、光化学スモッグの原因となるNOxやHCだけでなく、人体に有害な一酸化炭素 (CO) および粒子状物質 (PM) を排出する。このため、これらの有害物質の大気への放出を抑制するために、1960年代より自動車排気ガス規制導入が検討され、現在も継続的に強化されている。自動車エ

ンジンの燃焼方法の改良なども検討されたが、1970年代以降は触媒反応により有害物質を浄化する方式が主流となっていった。

自動車から排出される有害物質のうち、HC, CO, PMは主に燃料の燃え残りとして生成されるが、酸化反応により水 (H₂O) および二酸化炭素 (CO₂) に酸化され無害化される。一方NOxは、エンジンのシリンダー内部で燃焼反応により高温で窒素と酸素が化合することにより生成したいわゆるThermal NOxで、主成分は一酸化窒素 (NO) であり、無害化のためには窒素 (N₂) と酸素 (O₂) に分解する必要がある。NOの生成エンタルピーは標準状態で負 (-90 kJ/mol) であり、常温でも分解側に有利なはずであるが、2NO→N₂+O₂はスピンの禁制で極めて起こりにくい反応となる。これを打破するため、様々な触媒が検討されてきた。

1.2 NOx浄化触媒の検討

現在、ガソリンエンジンの排ガス浄化に用いられているのは、次のような手法である。まずシリンダーに取り込む空気を燃料が過不足なく燃焼する量に調節することによって、排ガスが酸化還元のバランスの取れた条件になるように保ち、触媒によってHC, COの酸化とNOxの還元を同時に行うものである。触媒によって三成分の除去を同時に行うので、三元触媒法と呼ばれる。燃料と空気の比率 (空燃比) を調整するためには酸素センサーと電子制御された燃料噴射システムを用い、触媒としては白金、パラジウム、ロジウムを含む貴金属触媒が用いられ

受理日: 2019年2月25日

〒650-0047 兵庫県神戸市中央区港島南町4-2-16

ユミコア日本触媒株式会社

E-mail: masao.hori@umicoreshokubai.com

Copyright © 2019 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

る。これにより、エンジン始動時を除いては空燃比が量論比に保たれる限りは高いNOx浄化率が得られる。しかし、燃費を重視したリーンバーンエンジン(空気の比率が燃料より過剰)では三元触媒が作動せずNOxが浄化できない。一方ディーゼルエンジンは、少量の燃料を大量の空気で燃焼させることにより、有害物質の生成量がガソリンエンジンと比較して少なく、燃費もよいことからCO₂の排出が少ないこともあって、クリーンなエンジンと言われてきた。しかし、規制強化によりNOx排出量が厳しく規制されると、ディーゼルにおいても高い効率でNOxを除去する必要性が生じた。つまり、ガソリンエンジンでもディーゼルエンジンでも、酸化雰囲気下でのNOx浄化が大きな課題となってきたわけである。

一方、ボイラーや工場などの固定発生源からのNOx浄化に有効な方法として、アンモニア(NH₃)を還元剤とするSCR法が提案され、1960年代に精力的に検討された。その結果、バナジウム-チタニア系触媒をハニカム状に押し出し成型した触媒が1970年代に実用化された。バナジウム系触媒を用いたアンモニアSCR法の自動車排ガスへの適用も1980年代に検討されたが、いくつかの問題があり広く普及することにはなかった。バナジウムが耐熱性に乏しく、自動車排ガスの温度条件に耐えられない懸念があったこと、押し出し成型触媒が自動車の振動に強度的に耐えられなかったこと、また安全上の観点から還元剤のアンモニアの車載に懸念があったためである。しかし2000年以降に、車載しても安全な尿素水からアンモニアを生成する方式が確立され、バナジウム触媒の改良や本稿の主題であるゼオライト系アンモニアSCR触媒が見出された結果、アンモニアSCR触媒が自動車用脱硝触媒として大きく普及することになった。

1.3 ゼオライトの自動車排ガス触媒への適用

ここで、ゼオライトが自動車排ガス触媒に適用された経緯を見てみよう。遷移金属をイオン交換したゼオライトがアンモニアを用いた選択還元脱硝反応に活性があることは、古くから見出されていた¹⁾。1980年代に銅イオン交換ゼオライトがNOxの直接分解を起こすことが見出され、大きく注目された²⁾。これは、ゼオライトにイオン交換された銅が低温から特異的な酸素放出特性を示すことから、NOxが

乖離吸着した後に酸素を放出することにより、NOxを直接分解することができるというものであり、特に銅イオン交換ZSM-5型ゼオライト(銅MFI)が高いNOx分解能を示すとされた³⁾。その後、HCの共存により酸化雰囲気でも高い浄化率でNOxを浄化されることが見出された^{4,5)}。過剰のHCの存在により高いNOx浄化性能を示すことから、この反応は完全な選択還元反応ではなく、HCの酸素による酸化と並立する準選択還元反応と考えられる。しかし一方で、ある程度酸素濃度が高くないとNOx浄化率も低下することから、含酸素の反応中間体の存在や活性種のredoxが議論された。この銅ゼオライト触媒は、排気中に含まれるHCが還元剤となることから自動車排ガス浄化への適用も期待されたが、市場への投入は限定的なものであった。その理由としては、自動車排ガスで想定される高温での耐久性に懸念があったこと、高い浄化を得るためにはNOxに対して相当量のHCが必要であったこと、そしてNOx浄化率が300~400℃にピークを持つ温度特性であり、エンジン排気温度がこの領域を外れたときに十分な浄化性能が得られなかったことが挙げられる。追加のHC源としてディーゼル燃料を噴射するシステムと銅ゼオライト触媒を組み合わせ、ディーゼルエンジン搭載使用過程車の規制対応(Retrofit)としてCARB(California Air Resources Board: カリフォルニア州大気資源委員会)の認証を受けた例を図1に示す。

NOx浄化触媒からは外れるが、ゼオライトの自動車触媒への適用が検討される中で、別の用途が脚光を浴びた。ゼオライトの細孔をうまく設計することで、自動車排ガス中のHCを吸着捕集できることが見出されたのである。ゼオライト自体にはHCを浄化する機能はないが、貴金属触媒と組み合わせたり、ゼオライトに貴金属を担持したりすることによって、脱離するHCを浄化することが試みられた。これは、触媒が活性化する温度に達するまでのHCを浄化する方法として、ガソリンエンジンおよびディーゼルエンジンの触媒へ実装された。特にディーゼルエンジンは排気温度が低いため、酸化触媒が作動する温度より低い条件ではゼオライトを用いてHCの排出を抑制することが一般的となった。ここでもゼオライトの耐久性が課題となったが、シリカ(Si)/アルミナ(Al)比の最適化や結晶欠陥の抑

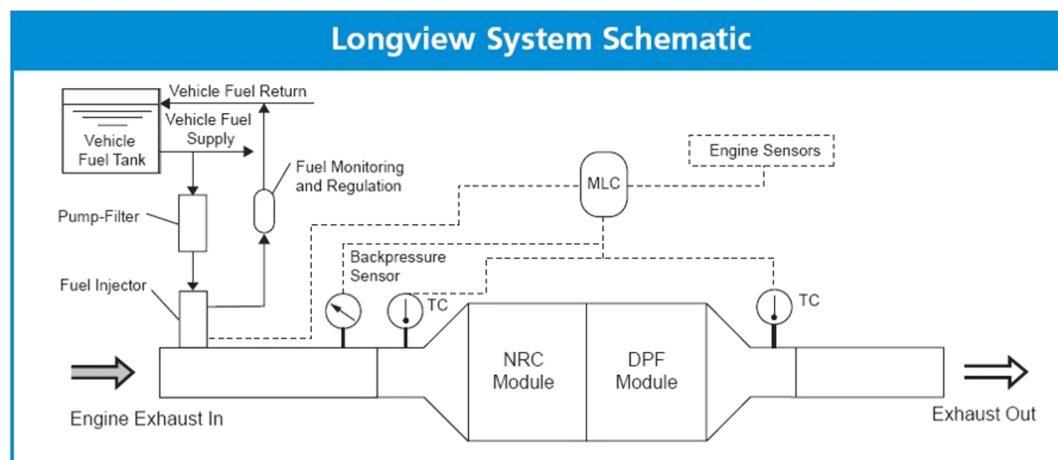


図1. 銅ゼオライト触媒を用いたHC-NOx還元システム

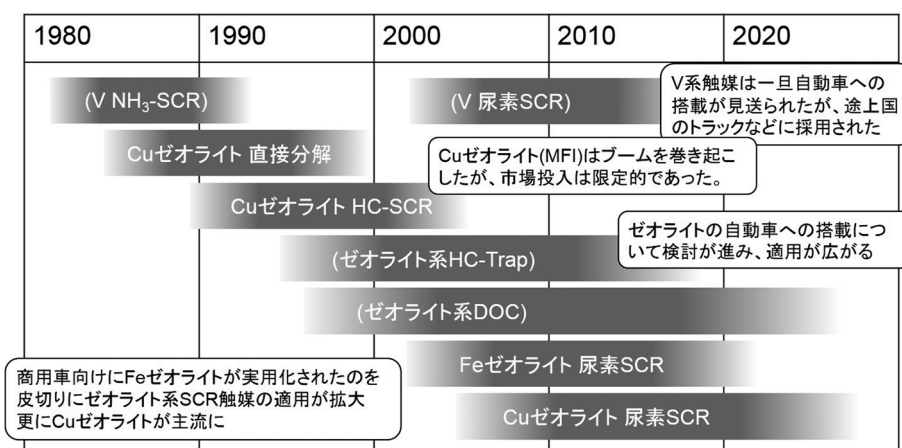


図2. 自動車用SCR触媒とゼオライトとのかかわり

制など、後にアンモニアSCR触媒にも適用できる様々な検討が行われた。

そして2000年以降、ディーゼル排ガスのNOx浄化が強く求められるようになり、特定の条件で高いNOx浄化率を示す鉄ゼオライト系触媒が見出され、これと尿素水噴射システムを組み合わせた尿素SCRシステムが大型商用車用に搭載された⁶⁾。その後、ディーゼル乗用車が欧州を中心に普及し、大型商用車よりもさらに低い温度で作動するSCR触媒が必要になった。これに対し、銅ゼオライト触媒が低温から高い性能を示すことが見出された⁷⁾。これにより、銅ゼオライトによるNOx還元触媒が提唱されてから、紆余曲折の末に三十余年を経て自動車

用脱硝触媒として実用化されたのである。図2に、自動車用SCR触媒とゼオライトのかかわりを示す。

2. 自動車用SCR触媒の現状

2.1 SCRシステムと反応の概要

ディーゼルエンジン用SCRシステムの概要を図3に示す。まずエンジン排ガスはディーゼル酸化触媒(DOC: Diesel Oxidation Catalyst)およびディーゼル微粒子フィルター(DPF: Diesel Particulate Filter)によってHC, CO, PMが浄化される。その後燃料中に尿素水を噴霧しSCR触媒に導入することにより、尿素が分解して生じたアンモニアとNOxが反応してN₂, H₂Oとなり無害化される。触媒はセラミック

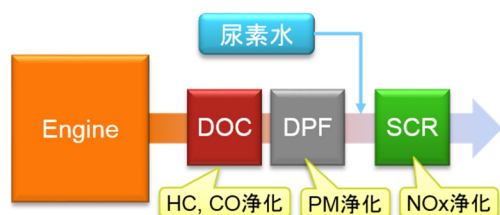
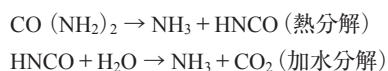


図3. ディーゼルエンジン用SCR触媒の概要

スやステンレス箔をハニカム状に成型したもの(担体)に、触媒成分をコートしたものが用いられるが、バナジウム系SCR触媒では触媒成分そのものを成型したものも一部用いられている。ガスがハニカム体を通過する途中でコートされた触媒成分と接触して反応する、固定床流通反応システムである。一般的に自動車用排ガスに含まれるNO_xの濃度は、数十～数千ppmである。NO_xの排出基準は、乗用車の場合、定められた走行条件で排出する量(質量)の上限が定められている。従って、エンジンから排出されるNO_xの量によって必要となるNO_x浄化率は変動するが、排出基準が厳しくなるにつれて概ね90%以上の高い浄化率が必要となっている。流入する排ガス流量をSCR触媒のハニカム担体の見かけ容積で割った空間速度は、エンジン運転条件によっては数十万/hrに及ぶため、反応速度だけでなく拡散などの物質移動も考慮した触媒設計が必要である。また反応温度は、通常のディーゼルエンジンの運転条件であれば触媒入り口で120℃から350℃程度だが、一時的に800℃以上になることもあるため、短時間でもある程度の高温に耐える触媒設計が必要となる。

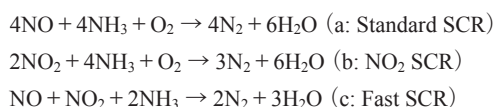
自動車用の尿素水としては、一般的に32.5%尿素水(AdBlue[®]:ドイツ自動車工業会の登録商標)が用いられる。尿素水は排気中に噴霧されSCR触媒に接触する過程で、次の反応によってアンモニアを生成する。



尿素が完全に分解する温度はSCR触媒入り口で170℃程度であり、これより低い温度で尿素を噴射してもNO_xを浄化できないばかりか、場合によっては凝集した尿素で触媒が閉塞してしまうこともあ

るため、ある程度排気温度が上昇した条件でのみ尿素水が噴射される。排出されるNO_xに見合った量のアンモニアが生成するよう尿素水の噴射量は制御されるが、NO_xに対するアンモニア量の過不足を平滑化し、また尿素の分解温度以下でもある程度NO_xを分解するために、SCR触媒にはアンモニアの吸着保持能力が求められることがある。なお、以下本稿では特に断りのない限りアンモニアとNO_xが反応する場合のSCRについて記述する。

発生したアンモニアと排気ガス中のNO_xがSCR触媒上で反応するが、反応式を量論的に表すと以下の三つが挙げられる。



一般的にNOだけが供給されるStandard SCRは、速度が遅いと言われている。一方、NOとNO₂が1:1の比率で反応するFast SCRは、その名のとおり速く低温からでも反応が進行する。

様々な金属をイオン交換したゼオライトがアンモニアSCR触媒として研究されたが、最初に実用化されたのは鉄ゼオライト触媒である。図4に、鉄ゼオライト触媒のアンモニアSCR特性を示す。鉄ゼオライト触媒はNOだけが供給されるStandard SCR条件では、ディーゼルエンジンの通常走行条件である150～300℃の触媒温度で十分なNO_x浄化性能が得られない。これに対し、NO/NO₂が1/1に調節すると、低温でも高いNO_x浄化性能を示す。このため、初期の自動車用SCR触媒システムは、貴金属を含有するディーゼル酸化触媒で排気ガス中のNOの一部をNO₂に変換し、鉄ゼオライト触媒で可能な限りFast SCRを実現する方法が用いられる。しかし、条件の変動やディーゼル酸化触媒の劣化によるNO₂生成特性の変移により、理想的なNO/NO₂比率を維持することは難しい。

一方、銅ゼオライト触媒はNOだけが供給される条件でも、低温からNO_x浄化性能を示すことが明らかとなった。前述したとおりエンジン排ガス中のNO_xの主成分はNOであり、NO/NO₂比を考慮しなくてよい銅ゼオライトSCR触媒は運用上有利である。このため、使用温度条件が比較的低温となるディーゼル乗用車を皮切りに、銅ゼオライトSCR

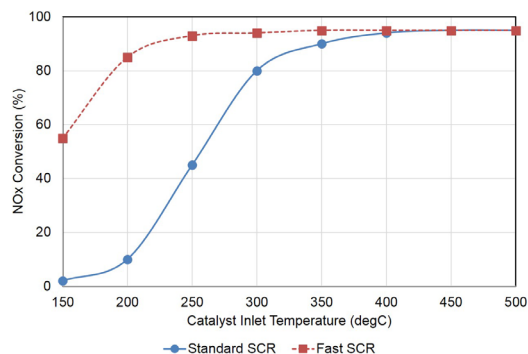


図4. 鉄MFI触媒のSCR性能

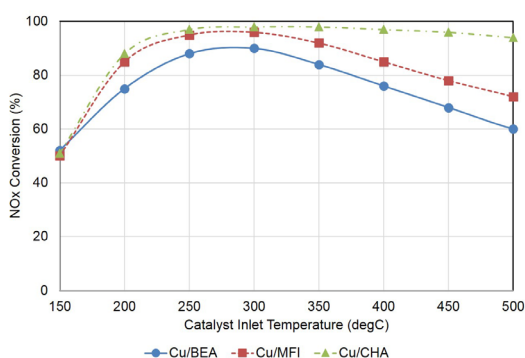


図6. 各種銅ゼオライト触媒のStandard SCR性能

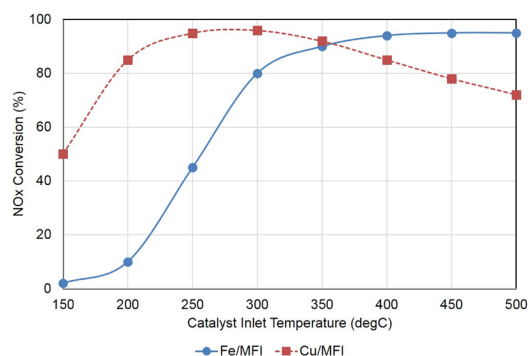


図5. 鉄MFI, 銅MFI触媒のStandard SCR性能

触媒の適用が広がっていった。図5に、鉄ゼオライトと銅ゼオライトのFast SCR条件でのNOx浄化性能を示す。

2.2 銅ゼオライト系SCR触媒の特徴

自動車用SCR触媒に用いられる銅ゼオライトは、合成ゼオライトに銅をイオン交換したものが用いられる。ゼオライトとしては合成ゼオライトが用いられ、自動車排ガス浄化触媒への適用検討の経緯から当初MFIやBEAが検討された。MFIは10員環構造 (Medium pore), BEAは12員環構造 (Large pore) であり、約0.55~0.68 nm径の細孔を有する。これらのゼオライトは比較的分子サイズの大きなHCも吸着できるため、HCを還元剤として用いたり、低温でのHCを吸着捕集したりする場合には有利であった。また、比較的Si/Al比が高いものが合成しやすく耐熱性向上に期待が持てることも、自動車排ガス浄化触媒に適用する材料としては好ましいと考えられていた。しかし、様々なゼオライトがSCR触媒材料として検討される中で、銅イオン交換小細孔ゼ

オライトがより高いNOx浄化性能を示すことが明らかとなった⁷⁾。図6に、各種ゼオライトに銅をイオン交換した場合のアンモニアSCR性能を示す。チャバサイト (CHA) 構造を持つSSZ-13は、MFIやBEAより高い性能を示した。

CHA型構造は3次元の細孔構造を有し、8員環の細孔径はメタンの分子サイズとほぼ同程度の約0.37 nmであるが、8員環六つに囲まれたchaケージは比較的大きなキャビティを有している。チャバサイトは天然鉱物として存在もするが、工業的にはアルミノケイ酸塩型でかつAl含有量の少ないSSZ-13やシリコアルミノリン酸塩型であるSAPO-34が合成され、オレフィン合成プロセスなどに高活性を示すことが知られている。SSZ-13はSi/Al比10~400まで合成できるが、Si/Al比が低いと耐熱性が低く、Si/Al比が高いとイオン交換サイトが減少する。合成するには高価な有機構造規定剤 (OSDA) を用いる必要があるが、低廉な合成法の研究も進められている⁸⁾。

銅CHA型ゼオライトが高いアンモニアSCR性能を示すメカニズムについては、今日でも世界中の研究者により精力的に議論されている⁹⁻¹³⁾。XAFS, UV-Vis, IR, EPR, TPDなどによる銅の状態解析, NMR, XRDによるゼオライトの構造解析, さらにDFTなどの計算化学による検討により、高分散に配置した銅イオンのredoxがSCRを促進している可能性が示唆されている。さらに、ゼオライト構造の影響、酸点の役割、反応中間体などの解析が進められている。

3. 自動車用SCR触媒の課題

今後自動車用エンジンがさらに改良されると共に、NO_x排出規制が強化されることに伴い、さらなる自動車用SCR触媒の改良が求められている。ここでは、銅ゼオライトSCR触媒の今後の課題を列挙する。

3.1 性能のさらなる向上

まず必要なのは、低温でのNO_x浄化率向上である。自動車用エンジンの燃費改良はますます進んでおり、熱効率50%達成も現実味を帯びてきている¹⁴⁾。一般にエンジンの熱効率が向上すると燃焼中に発生するNO_xは減少するが、排気温度も低下するため、排ガス触媒の低温性能も改善が求められる。前述したとおり、現在の自動車用SCRシステムでは還元剤のアンモニアを尿素水の分解から得ているため、尿素分解温度以下ではアンモニアSCRを起こすことができない。これに対し、触媒上にある程度アンモニアを吸着保持しておき、尿素水を噴射できない低温ではそれを用いてNO_xを浄化することも行われている。しかし、過剰なアンモニア吸着は不測のアンモニア放出を招く恐れがあり、また劣化によりアンモニア吸着量が変化するため、低温NO_x浄化性能を吸着アンモニアだけに依存するのはリスクがある。尿素の分解を促進させる検討や、デバイスを用いて固体尿素から生成させたアンモニアを供給する検討も行われており、200℃以下でのNO_x浄化率の向上を推進する必要がある。

一方、高温側の浄化性能も改善が必要である。ディーゼルエンジンでは、触媒の搭載位置にもよるが、通常の走行条件では反応温度は400℃以下で使われることが多い。しかし、規制強化によりこれまで想定していなかった高い温度での浄化が求められることが想定されている。高速道路での走行や、貨物をフルに積載して斜面を登攀するような場合、あるいはディーゼル微粒子フィルター上のPMを再生するために排気温度を意図的に高温にするようなケースでは、触媒入り口温度で500℃以上から瞬間的には800℃以上になる可能性がある。高速や高負荷条件ではエンジンから排出されるNO_x量も増加するため、より高いNO_x浄化率を維持する必要がある。

また、建設機械や農耕機械のような自動車以外のエンジンにも、排気規制強化に伴い自動車と同様の

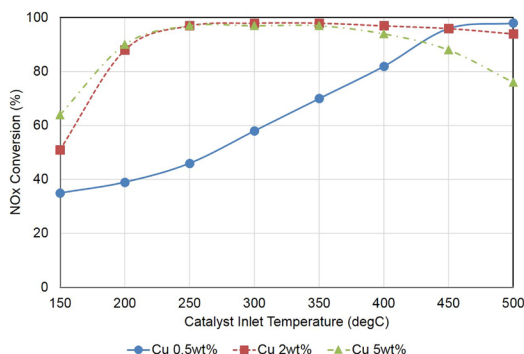


図7. 銅CHA触媒のStandard SCR性能

排ガス浄化触媒システムの適用が拡大していく中で、より幅広い温度条件で高いNO_x浄化率を確保する必要がある。

図7に、銅CHA SCR触媒で銅担持量に対するNO_x浄化率の変化を示す。銅の担持量が増加するにつれ、低温でのNO_x浄化率が向上することが見て取れる。これは、低温では単純に活性点の数が多いことが有利に働くためと考えられる。一方400℃以上のNO_x浄化性能が低下していくことがわかる。これは、高温では銅の量が多い場合アンモニアの酸化が併発してしまい、NO_xの還元に寄与できるアンモニアが減少することと、アンモニア自身の酸化により生成したNO_xが排出量に加味されてしまうことによるものと考えられる。ただし、低温側の性能と高温側の性能が二律背反にあるわけではなく、過剰な銅が凝集して生成した酸化銅(CuO)がアンモニアの酸化を促進する可能性があり、ゼオライト中の適切な位置への銅の配置が鍵になると考えられている。

3.2 耐久性の改善

自動車排ガス浄化触媒は基本的に車両やエンジンと同じライフタイムを期待され、場合によっては数十万kmの走行後も使用される。規制にもよるが、実使用条件での長時間での使用後の排出量を保証する必要がある、言い換えれば劣化後にどれだけの性能を保持しているかが求められる。自動車排ガスは条件が大きく変動するため劣化要因は様々だが、以下実際に課題となりうる劣化の例を挙げる。

熱劣化は、自動車排ガス触媒がある程度的高温に晒されることから、避けて通れない劣化要因となる。一般に熱劣化はアレニウス則に従い温度と時間

により予測されるが、自動車触媒の場合突発的な高温に晒されて一気に触媒成分の相変化が起こる場合があり、注意が必要である。例えばディーゼルエンジンでは、通常は比較的低温の状態では運転されているが、前述したようなディーゼル微粒子フィルターの再生モードなどで短期間ながら急激な高温に晒されることがあり、場合によってはそれが熱劣化の主要因となる。特にゼオライトを用いた触媒の場合、アルミナなどの従来の自動車触媒材料よりも耐熱性が低く、800℃程度の条件を超えると劣化が著しいと言われる。これは、水の共存下で高温に晒されたとき、骨格中のアルミニウムが脱離する脱アルミという現象によるものと考えられている。脱アルミが起こるとゼオライトの構造が崩壊していくが、完全に構造が崩壊していなくても、銅などの活性種がイオン交換サイトに安定に保持されなくなって遊離する、固体酸点が消失してアンモニア吸着能力が低下してしまう、などによりNOx浄化性能が低下すると考えられる。これを抑制するために、ゼオライトの構造安定性を増す¹⁵⁾、脱アルミを抑制する、活性種の分散安定性を維持する、などの検討が行われている。

一般に自動車排ガス触媒は、低温では被毒を除いて劣化することはないと考えられてきた。ところが、銅ゼオライト系の触媒では比較的低温で特異的な性能低下を起こす例が報告されている。銅をイオン交換したSAPO-34が高いアンモニアSCR性能を示すことが報告された。CHA型ゼオライトの構造の一部がリン(P)で置き換えられたシリコアルミノフォスフェートSAPO-34は耐熱性が高いことで知られていたが、銅SAPO-34が70℃の水熱条件下で不可逆的な性能低下を示すことが報告された¹⁶⁾。この報告では、SAPOの構造の破壊は見られておらず銅の遊離が劣化の主要因としているが、いずれにしても比較的低温でも性能が低下する要因があることに留意する必要がある。

排気ガス中に含まれる様々な成分による被毒は、自動車触媒における性能劣化の要因の一つとして常に考慮すべき課題である。特に燃料や潤滑油に含まれる硫黄は、エンジンでの燃焼で酸化され二酸化硫黄などの状態で触媒に付着し、性能を低下させる。銅ゼオライトSCR触媒においても、硫黄による性能低下が報告されている¹⁷⁾。ゼオライトは酸性酸

化物であるケイ酸が主成分であるため、硫黄がゼオライトやその中に分散される銅と化学結合を起こすリスクは比較的小さいが、低温では物理的に吸着した硫黄分により拡散阻害を起こし性能が低下してしまう。これは高温で処理することによりある程度再生することが可能であるが、高温での再生処理によりゼオライト構造の破壊など不可逆的な劣化を進行させてしまうリスクがある。また、排ガス中のHCがSCR触媒上流のディーゼル酸化触媒などで十分に浄化できない場合、SCR触媒に含まれるゼオライトに吸着されて性能低下を引き起こすことがある¹⁸⁾。これも熱により再生可能であるが、急速な昇温処理で蓄積したHCが一気に燃焼することで、ゼオライト触媒が熱劣化するリスクがある。以上のように、被毒による劣化の回避は被毒物質の付着抑制と共に、熱による再生を期待すると結局はゼオライト触媒の耐熱性向上が必要となる。

厳密には被毒による劣化ではないが、SCR用の触媒は銅ゼオライト触媒に限らず微量の貴金属の共存で著しいNOx浄化性能低下を起こすことも留意すべきである¹⁹⁾。これは貴金属がアンモニアを酸化する能力が極めて高いため、SCRよりもアンモニア酸化のほうが優先して起きてしまうためである。自動車用SCRシステムではディーゼル酸化触媒など貴金属を含有する触媒の下流にSCR触媒を配置するが、使用過程において何らかの要因で貴金属が上流の触媒から飛来しSCR触媒に付着した場合、不可逆的な劣化が起きたように見えてしまう。また製造過程においても、貴金属やその他のアンモニア酸化に活性のある物質が混入しないよう注意が必要である。このことは、SCR用のゼオライトをスクリーニングする場合にも同様である。

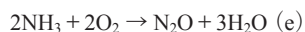
これ以外に考慮すべき劣化として、機械的損傷による触媒成分の消失がある。ゼオライトは多孔質体であり、ハニカムにコートするにしても成型して使用するにしても、アルミナなどと比較して機械的強度を確保することが難しい。そのため、粉末状のゼオライトにバインダーを混合してコートしたり成型したりすることが一般的である。このとき、バインダーの量や種類を調節して、使用中の体積変化や振動によりゼオライトが剥落してしまうことを抑制しつつ、ゼオライトの細孔を閉塞して活性を低下させない工夫が必要となる。

3.3 副生成物などの抑制

アンモニア SCR は比較的選択性の高い反応であるが、自動車排ガスのように雰囲気が大きく変動する条件で使用する際には、様々な副次的排出物の抑制を考慮しなければならない。

まず留意すべきは、アンモニアスリップと呼ばれる未反応のアンモニアの放出である。低温ではある程度ゼオライトで吸着保持することも可能だが、NO_x に対して過剰なアンモニアが供給されたり、流入する NO_x に対して反応速度が十分でなかったりした時に、未反応のアンモニアが排出されてしまう。アンモニアは毒性があり、少量でも悪臭源になるため、アンモニアが排出しないように供給量を適切に調節すると共に、十分な反応速度が得られるような触媒設計をすることが必要である。また、現在実用化されているシステムでは、SCR 触媒出口に小型の酸化触媒 (ASC: Ammonia Slip Catalyst) を配置して余剰のアンモニアを酸化している例もある。

また、亜酸化窒素 (N₂O) の排出も注意しなければならない。従来は、専ら NO_x として NO および NO₂ が規制の対象であり、毒性および光化学オキシダント生成能力の比較的低い N₂O は規制対象外であった。しかし、温室ガス効果による地球温暖化が大きな問題になる中で、CO₂ の 300 倍と言われる温室ガス効果を持つと言われる N₂O も、排出規制が適用されつつある²⁰⁾。アンモニア SCR システムで N₂O が発生するスキームは以下が考えられる。



(d) は NO₂ とアンモニアが化合して生じた硝酸アンモニウムが分解して N₂O が発生するもので、200℃ 以下で十分な NO_x 浄化反応が進行しない場合に起こる。触媒上で NO₂ が生成しない場合起こりにくい。ゼオライト触媒が過剰なアンモニア吸着能力を有していた場合、吸着したアンモニアと排ガス中に含まれる NO₂ が結合してこの反応が起こる可能性がある。(e) はアンモニアの酸化反応で、300℃ 以上で顕著になる。銅ゼオライトにおいて、銅が高分散にイオン交換されている場合はこの反応は起きにくい。しかし、銅のイオン交換の不全や過剰な銅の担持あるいは熱劣化などで CuO が凝集した場合この反応が生じる。また前述のように、貴金属が SCR

触媒に付着したり、スリップしたアンモニアを ASC で酸化したりした場合にも、この反応により N₂O の排出量が増加することがある。

それ以外にも、銅ゼオライトを自動車排ガス浄化触媒に適用するに当たり、様々な副次的な排出物の検証が行われた。一つは、排気ガス中に含まれる多環芳香族炭化水素 (PAHs: Polyaromatic Hydrocarbons) と塩素が、銅ゼオライト触媒上で化合してダイオキシンを生じるというものである。PAHs は PM にも含まれるが、塩素は通常は排ガスに含まれない。しかし、海水中の塩分 (塩化ナトリウム) や凍結防止剤である塩化カリウムが、エンジンの吸気系から微量でも吸入され排気に混入する可能性が指摘された。これに対しては大規模な実証試験の結果、最終的に問題のないことが確認された²¹⁾。小細孔ゼオライトの場合、PAHs が内部に入り込みにくいこともリスク低減につながると考えられている。もう一つは、銅自体の大気への放出である。日本において自動車排ガス規制導入の黎明期である 1970 年代に発行された運輸省 (当時) の技術指針において、「バナジウム、クロム、マンガン、コバルト、ニッケル、銅を排ガス触媒に用いる場合、これらが使用中に大気に放出されないこと」という記載があった。使用を禁止するものではないが、「放出されないこと」を証明することが困難なため、長い間これらを用いた触媒を実用化することが日本では躊躇された。しかし、欧州のディーゼル乗用車で銅ゼオライト触媒が普及するに及び、国土交通省・環境省による「排出ガス後処理装置検討会」によって「(銅が) 大気中に放出しないものであることを検証する際の試験方法」が規定された¹⁸⁾。これに則って銅の排出がないことを確認することで、わが国でも自動車用銅ゼオライト SCR 触媒の本格的な普及が始まった。これらの事例はもはや路傍の石ではあるが、新しい技術の実用化に当たって克服していかねばならなかったハードルとして記憶にとどめたい。

4. おわりに

本稿では、銅ゼオライト触媒が紆余曲折の末に自動車用 SCR 触媒として実用化されていく中で行われた検討を俯瞰するために、あえてその「前夜」についても誌面を割かせていただいた。自動車は電動化が大きな流れではあるが、電動化の主力であるハ

イブリット・カーにも内燃機関は搭載される。「電力のインフラ整備とグリーン化」「電池の安定供給」が達成されるまでは、内燃機関の果たす役割はまだ大きい。さらなるCO₂排出削減のためにディーゼルエンジンやガソリンリーンバーンエンジンを有効に活用するためにも、排ガス浄化技術の高度化もますます重要度が増している。一方で、本稿で述べた課題の数々は、解決されたものも含めて実用化への挑戦の中で様々なアプローチに中から見出されたものである。だが、今後は紆余曲折を可能な限り短縮し、効率よく開発していくことも重要となっている。そのために、課題に直結した基礎研究を、オープンイノベーションにより促進することも重要となっていくと考えられる。その取り組みの一つに、日本の自動車メーカーが連合してエンジンの低燃費化と排ガス後処理の基盤研究のため設立した自動車内燃機関技術研究組合(AICE)の活動がある。AICEのワーキンググループで、アンモニアSCR触媒に適したゼオライトの解析と、活性および耐久性に影響を及ぼす因子の解明、さらには次世代のゼオライトの設計に関する研究が行われている²²⁾。これは、日本における産産学連携のモデルケースとなりうる活動と言えるだろう。

参考文献

- 1) T. Seiyama, T. Arakawa, T. Matsuda, Y. Takita, N. Yamazoe, *J. Catal.*, **48**, 1 (1977).
- 2) M. Iwamoto, S. Yokoo, K. Sakai, S. Kagawa, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **77**, 1629 (1981).
- 3) 岩本正和, 水野哲孝, 触媒, **32**, 462 (1990).
- 4) 岩本正和, 小討論会「窒素酸化物低減のための触媒技術」予稿集, 17 (1990).
- 5) W. Held, A. Koenig, T. Richter, *SAE Tech. Paper*, 900496 (1990).
- 6) 平田公信, 触媒, **48**, 593 (2006).
- 7) J. H. Kwak, R. G. Tonkyn, D. H. Kim, J. Szanyi, C. H. F. Peden, *J. Catal.*, **275**, 187 (2010).
- 8) H. Imai, N. Hayashida, T. Yokoi, T. Tatsumi, *Microporous Mesoporous Mater.*, **196**, 341 (2014).
- 9) D. W. Fickel, E. D'Addio, J. A. Lauterbach, R. F. Lobo, *Appl. Catal. B*, **102**, 441 (2011).
- 10) Y. Mao, Z. Y. Wang, H. F. Wang, P. Hu, *ACS Catal.*, **6**, 7882 (2016).
- 11) C. Paolucci, A. A. Verma, S. A. Bates, V. F. Kispersky, J. T. Miller, R. Gounder, W. N. Delgass, F. H. Ribeiro, W. F. Schneider, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, 11828 (2014).
- 12) F. Gao, D. H. Mei, Y. L. Wang, J. Szanyi, C. H. F. Peden, *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 4935 (2017).
- 13) T. V. W. Janssens, H. Falsig, L. F. Lundegaard, P. N. R. Venneström, S. B. Rasmussen, P. G. Moses, F. Giordano, E. Borfecchia, K. A. Lomachenko, C. Lamberti, S. Bordiga, A. Godiksen, S. Mossin, P. Beato, *ACS Catal.*, **5**, 2832 (2015).
- 14) 内閣府, 総合科学技術・イノベーション会議の戦略的イノベーション創造プログラム(SIP)「革新的燃焼技術」プレスリリース, <https://www.jst.go.jp/pr/announce/20190116/index.html> (accessed 2019-01-23)
- 15) 国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO) プレスリリース, https://www.nedo.go.jp/news/press/AA5_100911.html (accessed 2019-01-23)
- 16) K. Leistner, L. Olsson, *Appl. Catal. B*, **165**, 192 (2015).
- 17) P. S. Hammershoi, A. D. Jensen, T. V. W. Janssens, *Appl. Catal. B*, **238**, 104 (2018).
- 18) 国土交通省, 「排出ガス後処理装置検討会」資料, http://www.mlit.go.jp/jidosha/jidosha_fr1_000032.html (accessed 2019-01-23)
- 19) H. Jen, J. Girard, G. Cavataio and M. Jagner, *SAE Int. J. Fuels Lubr.*, **1**, 1553 (2009).
- 20) 鈴木央一, 石井 素, 交通研フォーラム2008講演資料, <https://www.ntscl.go.jp/forum/2008files/08-03k.pdf> (accessed 2019-01-23)
- 21) Z. Liu, N. Ottinger, J. Wall, P. Barge, *SAE Int. J. Engines*, **4**, 1402 (2011).
- 22) 小倉 賢, 触媒討論会討論会A予稿集, **120**, 245 (2017).

Current Status and Future Aspects of SCR Catalyst for Automotive Emission Control

Masao Hori, Yoshiyuki Hayashi, Takahiro Umeno

Umicore Shokubai Japan Co., Ltd.

SCR (Selective Catalytic Reduction) by using metal ion-exchanged zeolite as catalyst and ammonia as reducing agent, has been used to control nitrogen oxide (NOx: nitrogen monoxide and nitrogen dioxide) included in the automotive exhaust. SCR was effective way to control NOx in the exhaust from stationary emission source like as furnaces, boilers and chemical plants, nevertheless there were a lot of issues to be solved when SCR was applied to automotive. In addition, many issues were considered until zeolite was authorized as the material for automotive emission control catalyst. This article comments about the zeolite-based ammonia SCR catalyst, the distance until the practical use, the present conditions, and issues for future improvement.

Key words: SCR, NOx, ammonia, automotive exhaust, Cu ion exchanged zeolite

Copyright © 2019 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

《基礎講座（第六回）》

MOF とは何ですか？

金属有機構造体 (metal-organic framework: MOF) は、金属イオンと、分子内に2つ以上の配位部位を持つ有機分子 (有機配位子) の配位結合によって形成される結晶性の多孔性物質で、多孔性配位高分子 (porous coordination polymer: PCP) とも呼ばれます^{1,2)}。MOFを形成する代表的な金属イオンとしては、 Al^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 等、有機配位子としては、カルボキシル基を含む化合物や窒素を含む複素環式化合物等が挙げられます。構成する金属イオンと有機配位子の組み合わせが多様であるため、現時点で報告されているMOFの種類は、1000種類以上とも言われています。MOFの名称は、研究者が所属機関の名称等を用いて独自に命名する例が多くあります。尚、名称中の元素記号は、MOFを構成する金属イオンを示します。

MOFとゼオライトとの類似性に注目すると、金属イオンの Co^{2+} や Zn^{2+} とイミダゾール類から形成されるMOFは、ゼオライト型イミダゾール構造体 (zeolitic imidazolate framework: ZIF) と呼ばれ、ゼオライトと同様の基本構造を有します。これは、イミダゾール類が形成する配位結合の角度が約 145° であり、ゼオライトの SiO_4 単位のSi-O-Siの角度と類似しているためです。例えば、 Zn^{2+} と2-メチルイミダゾールから形成されるZIF-8のトポロジーは、ソーダライト (SOD) と同じです。

MOFは、その構造に応じて、高い比表面積、シャープな細孔径分布、構造柔軟性等の特徴を持つことが知られています。研究例の多いMOFのBET^[1]比表面積の報告例としては、Cu-BTC^[2]: 約 $2000 \text{ m}^2/\text{g}$ 、ZIF-8^[3]: 約 $1800 \text{ m}^2/\text{g}$ 、UiO-66^[4]: 約 $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 、MIL-100 (Fe)^[5]: 約 $2100 \text{ m}^2/\text{g}$ 、等が挙げられます。最も高い比表面積を持つMOFとしては、 $7000 \text{ m}^2/\text{g}$ を示すNU-110^[6]が報告されています。細孔径は、最も狭いネック部分では最小 0.3 nm 程度から、最も大きなケージ部分では 10 nm 程度まで報告されています。MOFの骨格構造を形成する配位結合は比較的弱い結合であるため、一部のMOFは構造に柔軟性があり、ゲスト分子の吸脱着による細孔径の変化、一定の圧力以上で急激に吸着が始まるゲート型の気体吸着特性、吸着による結晶の体積変化を示すことが報告されています^{3,4)}。

以上のようなMOFの特徴を生かし、新規なMOFの開発、構造や吸着特性に関する基礎研究⁵⁾、そして様々な応用へ向けた研究が進められています。応用例としては、気体の吸蔵、触媒、センサー、プロトン伝導材料、吸着材料⁶⁾、分離膜^{7,8)}、合成場としての利用⁹⁾、等が挙げられます。

参考文献

- 1) 北川 進編, “集積型金属錯体—クリスタルエンジニアリングからフロンティアオービタルエンジニアリングへ”, 講談社, 東京 (2001).
- 2) 北川 進編, “配位空間の化学—最新技術と応用—”, シーエムシー出版, 東京 (2009).
- 3) “MOFの合成研究と細孔の特徴黎明期から成長期の研究例をみて”, ゼオライト, **28** (2) (2011) 55–64.
- 4) “多孔性金属錯体によるナノ空間の科学”, ゼオライト, **33** (1–2) (2016) 28–39.
- 5) “ナノ空間における単純流体の相挙動を理解する—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—”, ゼオライト, **25** (1) (2008) 2–12.
- 6) “多孔性錯体材料 (PCP) を用いた新しい CO_2 分離・変換の化学”, ゼオライト, **30** (3) (2013) 73–84.
- 7) “金属有機構造体を用いた気体分離膜”, ゼオライト, **31** (2) (2014) 43–51.
- 8) “水系合成法によるZIF-8 MOFの形態制御と膜分離への展開”, ゼオライト, **33** (1–2) (2016) 1–11.
- 9) “MOFの細孔空間を活用した高分子合成”, ゼオライト, **31** (3) (2014) 71–77.

用語説明

- [1] BET: Brunauer, Emmett and Teller (BET) method
- [2] Cu-BTC: Copper benzene tricarboxylate, 別名, $[\text{Cu}_3(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ (TMA = benzene-1,3,5-tricarboxylate)
- [3] ZIF-8: zeolitic-imidazolate framework-8
- [4] UiO: University of Oslo (Zirconium 1,4-dicarboxybenzene MOF)
- [5] MIL: Materials of Institute Lavoisier
- [6] NU: Northwestern University

第34回ゼオライト研究発表会 若手優秀講演賞 受賞者の声

若手研究者部門

A24「ゼオライト合成の多様化を目的とした多段階の合成ゲル調製法の開発とCHAゼオライト合成への適用」

広島大学大学院 津野地 直

この度は、若手優秀講演賞という大変名誉ある賞をいただきまして、身に余る光栄と存じます。学会ご関係の皆様および審査くださいました方々に、心より感謝申し上げます。

今回私は、ゼオライト合成における出発ゲルの組成調製を多段階で行うことで、優れた合成結果が得られることを明らかにしました。ゼオライトは水熱条件下で合成されるため、その骨格構築過程を直接的に操作することはいまだ困難です。一方で、合成原料としてゼオライトを用いることで、目的ゼオライトの迅速な結晶化や相選択制御の向上が報告されており、間接的ながら、原料から任意のアルミノシリケート中間体を選択的に生成することでゼオライトの合成特性を制御できる可能性が示されています。しかしながら、本手法を含む既存の骨格構築過程の制御手法は、いまだ特異な出発物質・添加物を必要とし、その応用範囲を狭めていました。

本研究では、ゼオライト合成のさらなる多様化を目指し、一般的な非晶質原料から意図的に特異なアルミノシリケート種を構築する手法として、シリカ原料を分割して添加する多段階の合成ゲル調製法を試み、高結晶性のCHAゼオライトナノ結晶の迅速な合成に成功しました。合成ゲル中の固相および液相をXRD, Raman分光法, ESI-MS分析により調査したところ、合成ゲルの初期調製段階で形成された高い縮合度を持ったアルミノシリケート種が、シリカ原料添加後も残存し、効果的にCHAゼオライトの形成に寄与したことが示唆されました。さらに、本手法によって得られたCHAゼオライト触媒が、アンモニアを用いたNO_xの還元反応に対して高い触媒性能を示すことも明らかにしました。今後は今回の名誉ある受賞を励みにし、様々な合成系へ本合成コンセプトを適用し、詳細なゼオライト合成メカニズムの解明を進めて参りたいと思います。

学生部門

A15「計算機支援によるヘテロ原子位置の制御されたゼオライトの設計と合理的合成」

東京大学大学院工学系研究科化学システム工学専攻 大久保・脇原研究室 D3 村岡恒輝

この度は名誉ある賞をいただき大変光栄に思います。発表のチャンスをくださった学会関係者の皆様に感謝申し上げます。

大久保達也先生、Watcharop CHAIKITTISILP先生からご指導、チャレンジングなテーマに取り組むチャンス、そして世界中の先生方と意見を交わす機会をいただけたことにより、今回の発表内容を作り上げることができました。深く感謝申し上げます。また、発表内容の一部はHouston大学Rimer研究室、早稲田大学の下嶋敦先生、東京大学生産技術研究所の吉川健先生、築場豊様との共同研究です。

ゼオライト骨格中のAl原子位置が、触媒反応や他の特性に影響を与える重要な因子であることは本研究発表会でも種々報告されてきました。しかし、狙った位置にAl原子を導入する方法の開発は難しくゼオライト合成の最大の課題の一つであると思います。私たちは実験と理論計算の融合による研究でこの課題に取り組み、一部の系でAl原子位置が熱力学的安定性の影響を強く受けることを見出しました。そこで、OSDAを変えることで人為的に系の熱力学的安定性を制御し、異なる位置にAl原子を導入できることを示しました。

ゼオライト研究発表会には第30回から参加させていただき、皆様の発表から多くのことを学んで参りました。皆様にお返ししていけるよう精進して参りたいと思います。

B15「ゼオライトに共担持したPt, Feのアルカン単純脱水素に対する触媒特性」

早稲田大学 D3 牛木涼友

この度は第34回ゼオライト研究発表会の若手優秀講演賞を授与していただき、大変光栄に思っております。学会関係者の方々、審査の先生方、ならびに発表を聴いてくださった方々に心より感謝申し上げます。

私はゼオライトに共担持させたPtとFeのプロパン、ブタンの両脱水素に対する高い触媒活性とその発現の要因についてご報告させていただきました。これら軽質アルカンの脱水素はシェール資源革命や脱石油の動きから、オレフィンソースとして注目が集まっております。共担持されたFeによって高分散に担持されたPtは高活性、長寿命の特異的な脱水素活性を示すことが明らかとなりました。従来、生成したオレフィンがマイクロ細孔内で重合しやすいことからゼオライトを脱水素触媒の担体に用いることは悪手であり、ほとんど報告がありませんでした。しかし、今回、ゼオライトのマイクロ細孔は高分散なPt種を形成させる特異的な空間として働き、優れた新規脱水素触媒系の発見につながることであります。ゼオライトが有する「空間」は活性点形成にも利用することができ、非常に興味深いです。

今回の受賞を励みに、今後はさらなる研究成果を挙げられるよう精進していく所存です。最後になりますが、本研究を進めるにあたり、日々のご指導をくださった松方正彦先生、酒井求さん、研究活動に協力していただいた研究室の皆さんに深く感謝申し上げます。

B8「水素キャリアとしてのギ酸利用のためのPdAg合金担持塩基修飾メソポーラスカーボン触媒の開発」

大阪大学大学院工学研究科 D1 増田晋也

この度開催されました第34回ゼオライト研究発表会におきまして若手優秀講演賞を受賞させていただきました。大変光栄に思うと共に、発表の場をいただきました学会関係者の皆様ならびに共同発表者の皆様に深く御礼申し上げます。

近年化石燃料に代替する次世代エネルギー源として水素が大きな注目を集めていますが、水素は爆発性の高さや常温常圧で気体であることから貯蔵・運搬に課題があります。そのため水素の新たな貯蔵方法として、他の元素と結合させ水素キャリア分子に変換して保存する方法が考案されています。こうした分子の中でもギ酸は高い水素含有量や常温で安定に液体で存在することから水素貯蔵材料として近年注目されています。本研究では水素供給・貯蔵のためのギ酸の分解による水素生成反応およびCO₂の水素化によるギ酸合成反応の両反応に対して高い活性を示す触媒を開発しました。本触媒はギ酸と二酸化炭素を相互変換する上で、フェニルアミン官能基を修飾したメソポーラスカーボン上に担持されたPdAg合金が有効に作用することを見出し、Pdとフェニルアミン分子の相互作用が計算的にも両反応の活性化エネルギーを低減することを見出しました。

今後も本研究での成果を発展させ、ギ酸を運用するための実用的な触媒系の開発に邁進する所存です。今後ともご指導ご鞭撻の程よろしくお願い申し上げます。

B13「コーク抑制を可能とするメタンドライリフォーミング用Ni@Silicalite-1触媒の開発」

東京工業大学物質理工学院応用化学系 多湖研究室 M2 小林昂仁

メタンと炭酸ガスから合成ガスを生成するメタンドライリフォーミング (DRM) は、温室効果ガスである上記ガスの化学転換として有効な触媒反応プロセスであるが、激しいコーク生成とNiのシントリングによる触媒劣化が課題となっている。この課題を解決する触媒として、本研究ではNi内包シリカを出発原料として、Ni超微粒子をゼオライトで包接した構造を持つNi@Silicalite-1を開発した。コーキング挙動を調べるための低温DRM試験 (600℃)、および熱安定性を調べる高温DRM試験 (850℃) から、Ni@Silicalite-1は含浸法で調製したNi/Silicalite-1と比較して優れたDRM触媒性能 (コーク抑制能、活性、熱安定性) を有することが示された。同触媒ではNi超微粒子がゼオライトにより包接されているため、コーク生成とNiのシントリングが物理的に抑制されたと考えられる。

この度は若手優秀講演賞にお選びいただき、誠にありがとうございます。この場をお借りして、研究のご

指導をいただいた多湖輝興教授ならびに藤埴大裕助教に御礼申し上げます。この受賞を励みに、化学工学を通じて社会に貢献できますよう一層精進して参ります。

C5「Sub-100 nmの単分散SiO₂コア-TiO₂シェル粒子の作製とコロイド」

早稲田大学先進理工学研究科 M1 佐々木 萌

若手優秀講演賞を頂けたことを大変光栄に思います。光触媒能や高屈折率といった有用な性質を有するチタニアコロイド結晶の触媒やフォトニック結晶といった応用に向けては、構造周期の大きさや比表面積に関わる粒径の制御が必要となります。しかし、従来作製されたチタニアコロイド結晶のほとんどはサブマイクロメートルサイズの粒子で構成されたものであり、粒径200 nm以下での粒径制御は困難となっています。これは、一般的なTi源であるTiアルコキシドの反応性が非常に高く、コロイド結晶の構築に必要な単分散かつ分散安定性の高いチタニア粒子の合成が困難であるためと考えられます。そこで私は、高い分散安定性を有し精緻な粒径制御が可能なシリカ粒子をコアとして利用し、水に溶解し温和に反応するTiペルオキソ錯体を前駆体としてチタニアで被覆しました。これにより、粒径100 nm以下の単分散コロイド状シリカコア - チタニアシェル粒子を作製し、溶媒蒸発によりコロイド結晶の作製に成功しました。今回このような賞をいただけたのは、ご指導いただいた先生方、ディスカッションを重ねてくださった先輩方、そして研究室の方々のおかげです。この受賞を励みとして立派な研究者となれるよう、より一層精進していきたいと思っています。

《 レポート 》

第34回ゼオライト研究発表会報告

産業技術総合研究所 若林 隆太郎

第34回ゼオライト研究発表会が平成30年11月29、30日の2日間にわたり北海道函館市の函館アリーナにて開催されました。全国から162名の方が参加され、例年通り3会場(A, B, C)に分かれ発表が行われました。今回の講演の内訳は、総合講演5件、一般講演57件の合計62件の研究発表と特別講演1件でした。

個人的な話で恐縮ですが、学生時代に所属していた研究室ではゼオライト研究発表会に参加していたメンバーがいたものの、私自身は参加の機会がなく、学位取得から7年目にして当方初めてのゼオライト研究発表会への参加となりました。遅ればせながらゼオライト研究発表会に参加して改めて感じたことは、ゼオライトやメソ多孔体の研究の幅広さ・奥深さです。研究発表会の告知にも「研究の基礎から応用まで」との記載がありますが、新規材料の合成や原理解明、構造解析、分離、触媒、エネルギー応用など、多種多様な研究についての発表を拝聴することができ、私自身もっと視野を広く持って研究に取り組んでいかなければならないと、決意を新たにいたしました。

今年度の特別講演は、広島大学の佐野庸治先生による「耐久性ゼオライトの合成—脱アルミニウムとの戦い—」という題目のご講演でした。佐野先生のご発表では、ゼオライトを工業的に利用する際に課題となる脱アルミニウム挙動の分析や、ゼオライトを原料として異なる構造のゼオライトを合成するゼオライト水熱転換法、さらにはその際にリンを含有する有機構造規定剤を利用して合成できるリン修飾小細孔ゼオライトとその NH_3 -SCR特性など、長年のご研究の成果を惜しみなく披露していただきました。

また、初日夜の懇親会では研究発表をされた方とディスカッションをしたり、恩師や同門の先輩・後

輩を含めた多数の方々と歓談の時間を持つことができたりと、大変充実した時間を過ごしました。

最後となりますが、初めてのゼオライト研究発表会への参加は今後の自身の研究活動を進めていく上で、学術的な知見を多数得ることができた一方、人的な交流を深めることができ、大変有意義な時間となりました。このような場を企画・運営していただいた日本ゼオライト学会の皆様にはこの場を借りて御礼申し上げます。次回のタワーホール船堀での研究発表会にも参加して研究発表ができるよう、日々の研究活動に邁進してきたいと思います。



佐野先生の特別講演の様子

《 レポート 》

第2回ゼオライトセミナー参加報告

大阪大学大学院基礎工学研究科 井上 玲奈

2018年12月17日に大阪大学基礎工学国際棟において、第2回ゼオライトセミナーが開催されました。筆者は2018年に大阪大学大学院基礎工学研究科に入学し、ゼオライトに関する研究を行っております。今回はゼオライトに関する基礎と最新の研究を聞く良い機会だと思い、参加させていただきました。今年度は、西日本の研究機関を中心に広島大学の佐野庸治先生、マイクロトラック・ベルの仲井和之先生、鳥取大学の片田直伸先生、大阪大学の山下弘巳先生の4名のご講演がありました。

最初に、「進化するゼオライト合成」と題して、ゼオライトを機能性材料として利用していく際の課題と解決策について、ご自身の研究結果と織り交ぜて、佐野先生にお話しいただきました。水蒸気条件下で進行する脱アルミニウムの現象・機構と、ゼオライトの固体酸性を維持しつつ脱アルミニウムを抑制する方法を紹介されました。その中でも、リン修飾したゼオライトは耐水熱安定性が著しく向上したと報告され、非常に魅力的で、更なるゼオライト触媒の可能性を感じました。

次に、「ガス吸着法による多孔体材料の比表面積・細孔分布解析— $N_2/Ar/GCMC/NLDFT/QSDFT$ の選択—」という題目で仲井先生にご講演いただきました。

我々の研究室でもマイクロトラック・ベル製のBELSORPを多くの学生が使用しており、測定する材料の吸着ガスの選択と吸着理論の選択の際の考え方は非常に参考になり、測定方法や解析方法を見直すきっかけとなりました。

また、「ゼオライトの酸強度を決めるのは何か」と題して、片田先生が酸性質測定の意義をお話しされました。片田先生らが開発されたアンモニアIRMS-TPD法は、酸量・酸強度・酸の種類を同時に測定できる手法であり、それを用いたゼオライト酸点の研究が大きく進んでいることを知りました。これらの研究では、わずか10 pmの原子位置の違いを区別することができ、また、この非常に精密な構造が触媒機能の差を発現させていることを知りました。

最後に、「ナノ多孔体・プラズモニク触媒創製による新水素プロセス構築」という題目で、山下先生に研究グループの最近の研究内容を紹介していただきました。最近注目を集めている光触媒の研究は非常に興味深く、金属ナノ粒子の表面プラズモン共鳴を利用し、可視光を吸収した活性な微粒子は、様々な化学反応を駆動する無機材料として、知識を広げるきっかけとなりました。

今回、第2回ゼオライトセミナーに参加してみて、



「佐野先生の講演の様子」



「懇親会の様子」

ゼオライトの基礎から発展まで、ゼオライトの専門家の先生方から広範囲にわたるお話を伺うことができ、貴重な時間を過ごさせていただきました。また、講演後のポスターセッション・懇親会では、普段お

話しできない他大学の先生や学生、そして企業の方々と多く交流の場をもつことができ、知識を深めるいい機会になったと思います。

お知らせ

行事予定

会期	イベント名	主催	場所
2019年6月7日	第5回参照ゼオライト討論会	日本ゼオライト学会	東京・目黒区
6月7日	2019年度ゼオライトフォーラム	日本ゼオライト学会	東京・目黒区
6月19～21日	第30回キャタリシススクール	触媒学会	東京・文京区
7月7～12日	19th International Zeolite Conference		オーストラリア・パース
9月2～4日	第26回ゼオライト夏の学校	日本ゼオライト学会	東京・八王子市
9月10～12日	第63回粘土科学討論会	日本粘土学会	埼玉・さいたま市
10月10日	第3回ゼオライトセミナー	日本ゼオライト学会	福岡・北九州市
12月4日	第6回参照ゼオライト討論会	日本ゼオライト学会	東京
12月5, 6日	第35回ゼオライト研究発表会	日本ゼオライト学会	東京・江戸川区
2021年8月1～5日	International Symposium on Zeolite and Microporous Crystals 2021 (ZMPC2021)		沖縄・宜野湾市

詳細は日本ゼオライト学会のwebサイト (<https://jza-online.org/events>) を参照ください。

2019年度ゼオライトフォーラムと 2019年度社員総会のお知らせ

開催日：2019年6月7日(金)

場所：東京大学駒場Ⅱリサーチキャンパス生産技術研究所 An棟2階・As棟3階

(〒153-0041 東京都目黒区駒場4-6-1, アクセスは<https://www.iis.u-tokyo.ac.jp/ja/access/>参照)

時 間	催 し	場 所
10:00～12:00	第5回参照ゼオライト討論会(開催に向け準備中, 別途お知らせします)	As棟3階 As311-312室
12:10～13:00	2019年度第1回評議員会(昼食付き, 評議員の皆様は別途ご案内します)	As棟3階 As313-314室
13:00受付開始 13:30～16:30	2019年度ゼオライトフォーラム 「多孔質材料の未来予想図」	An棟2階コンベンションホール
16:45～17:45	2019年度社員総会	An棟2階コンベンションホール
18:00～	懇親会	An棟2階コンベンションホールホワイエ

An棟2階とAs棟3階はつながっています。An棟2階にはトイレ・自動販売機・喫煙所はありません。As棟3階の施設をお使いください。

2019年度ゼオライトフォーラム 「多孔質材料の未来予想図」

主催：日本ゼオライト学会

協賛：調整中

日時：2019年6月7日(金) 13:30～16:30

場所：東京大学駒場Ⅱリサーチキャンパス生産技術研究所 An棟2階コンベンションホール

(東京都目黒区駒場4-6-1, アクセスは<https://www.iis.u-tokyo.ac.jp/ja/access/>参照)

プログラム：

ジョンソン・マッセイ・ジャパン 山田 岳

「ディーゼル排気後処理技術—課題とゼオライト技術の応用」

ソウル国立大学 Do Heui Kim

「Novel zeolite-based catalysts for the zero emission vehicles」

東京大学 植村卓史

「ナノ空間で高分子を制御する」

参加費：一般会員(協賛学会会員含む)3,000円, シニア・学生会員1,000円, 非会員5,000円

* 下記電子メール宛に事前参加登録を5月31日(金)までをお願いいたします。申込に際しては、氏名、所属、懇親会への参加の有無をお知らせください。なお、午前中の参照ゼオライト討論会(開催に向け準備中)にもご参加いただけます。

懇親会：18:00からAn棟2階コンベンションホールホワイエにて。参加費4,000円程度(予定)。

参加申込、問い合わせ先：小倉 賢・鳥居純子(東大生研) jtorii@iis.u-tokyo.ac.jp

展示も募集中です。お申し込み、お問い合わせは上記小倉／鳥居まで。

一般社団法人日本ゼオライト学会 2019年度社員総会

皆様のお手元に郵送しております社員総会開催通知に記載の通り、社員総会を開催しますので、社員の皆様にはご出席くださいますようお願いいたします。

日 時：2019年6月7日（金）16:45～17:45
場 所：東京大学駒場Ⅱリサーチキャンパス生産技術研究所 An棟2階コンベンションホール
（東京都目黒区駒場4-6-1、アクセスは<https://www.iis.u-tokyo.ac.jp/ja/access/>参照）

定款により、本学会の社員は個人（一般・シニア・名誉）会員および法人会員と定められています。今回は事務局の移転に伴う定款の改訂を提案いたします。審議のためには、社員の過半数のご出席（委任状含む）が必要となりますので、どうかご協力ください。

社員の皆様は開催通知に同封した用紙に出欠の有無を記入し、また委任状を提出される場合には必要事項を記入し、4月25日（木）までに到着するよう事務局に電子メール、Fax、郵送または直接ご提出ください。委任状のみは社員総会当日代理人が持参されても結構です。

2019年度会費納入のお願い

一般社団法人日本ゼオライト学会 会員各位

平素は学会活動にご協力いただきありがとうございます。

皆様のお手元に2019年度年会費請求書を郵送しております。ご納入のほど、よろしくお願いいたします。

第26回ゼオライト夏の学校

2019年度のゼオライト夏の学校を、東京都・八王子で開催いたします。ゼオライトおよび関連多孔体の研究を新たに開始した学生・若手教員、企業の方を主たる対象として、研究の一線でご活躍されている講師の方々に、多孔体の合成、キャラクターゼーションなどの基礎から応用事例などのトピックスまで、初学者にも分かり易く解説していただく予定です。ポスター発表も企画しますので、多くの皆様のご参加をお待ちしています。

主 催：日本ゼオライト学会
協 賛：未定
会 期：2019年9月2日(月)午後～9月4日(水)午前
会 場：大学セミナーハウス
〒192-0372 東京都八王子市下柚木1987-1 (<https://iush.jp/>)
JR八王子駅からバス(八60・八61・八63)にて約25分
野猿峠(やえんとうげ)バス停下車、徒歩約8分

講師(敬称略)：

吉田将之(マイクロトラックベル)
「ゼオライト吸着等温線測定・解析の基礎と実践(仮)」
稲垣怜史(横浜国大)
「ゼオライト合成の基礎知識(仮)」
佐々木優吉(ファインセラミックスセンター)
「規則性ナノ空間材料の結晶構造解析」
高羽洋充(工学院大)
「分子シミュレーションによるゼオライト膜透過性の理論的評価」
松田亮太郎(名古屋大)
「ナノポーラス金属錯体の科学～基礎から最先端研究まで～」
岡崎純也(日揮)
「ゼオライト膜のプロセス展開(仮)」

※講義の順序は上記の並びと変わる可能性があります。

ポスター発表：20件程度 なお発表内容は部外秘とし、予稿集などの印刷物も作らないクローズドな催しとします。

参加募集人数：50名程度

参 加 費：本学会会員40,000円、学生25,000円、一般50,000円。

当日会場でお支払いください。

申 込 方 法：電子メールにて以下の情報を下記連絡先にご連絡ください。

1氏名、2性別、3年齢あるいは学年、4所属(大学の方は研究室名まで)、5連絡先(住所、電話番号)、6メールアドレス、7ポスター発表の意向

申 込 締 切：2019年7月12日(金)

世 話 人：野村幹弘(芝浦工業大学)、岡崎純也(日揮)

申込・問い合わせ先：野村幹弘(芝浦工業大学)

TEL: 03-5859-8160

E-mail: Lscathy@shibaura-it.ac.jp

一般社団法人日本ゼオライト学会 法人会員名簿

(平成31年4月現在, 五十音順)

- | | |
|-------------------------|-------------------|
| 1. 旭化成(株) | 19 太陽化学(株) |
| 2. (株)アントンパール・ジャパン | 20 大陽日酸(株) |
| 3. 出光興産(株) | 21 千代田化工建設(株) |
| 4. イビデン(株) | 22 帝人(株) |
| 5. 宇部興産(株) | 23 東ソー(株) |
| 6. エア・ウォーター(株) | 24 (株)豊田中央研究所 |
| 7. エヌ・イー ケムキャット(株) | 25 日揮(株) |
| 8. 花王(株)マテリアルサイエンス研究所 | 26 日揮触媒化成(株) |
| 9. (株)キャタラー | 27 日揮ユニバーサル(株)研究所 |
| 10. クラリアント触媒(株) | 28 日本ガイシ(株) |
| 11. コスモ石油(株)中央研究所 | 29 日本ケッチェン(株) |
| 12. JXTGエネルギー(株)中央技術研究所 | 30 日立造船(株) |
| 13. (株)シナネンゼオミック | 31 富士化学(株) |
| 14. (株)島津製作所 | 32 マイクロトラック・ベル(株) |
| 15. 昭和電工(株) | 33 水澤化学工業(株) |
| 16. 新東北化学工業(株) | 34 三井化学(株) |
| 17. 住友化学(株) | 35 三菱ケミカル(株) |
| 18. セイケムジャパン合同会社 | 36 ユニオン昭和(株) |

編集後記

私が本誌編集委員会に参加して、10年ほど経ちました。その間に多くの方々に解説記事などを執筆していただきました。ゼオライトをはじめ規則性多孔体に関する最新の研究・開発の成果を寄稿していただくことで、本学会員に有意義な話題を提供できてきたと感じております。

この10年の間には、本学会の社団法人化という大きな変化もありましたが、編集委員会としては、編集業務の一部を外部委託したことが大きな変化と言えます。編集業務の一部委託により、編集委員会開催時には、新たな解説原稿に関する議論に多くの時間を費やすことができるようになっております。これからも本学会員の皆様により一層有用な情報をお伝えし、研究・開発の一助となるよう努めていきます。

また次号より編集幹事となる予定です。正確でバリューの高い情報を発信できるよう編集委員長を補佐してまいります。皆様の変わらぬご愛顧とともに、皆様が知りたい情報などをお教えいただければ幸いです。

(D. M.)

ゼオライト／ZEORAITO (Zeolite) 編集委員

委員長

西山憲和 (大阪大)

Editor-in-Chief

Norikazu Nishiyama (*Osaka University, Toyonaka*)

幹事

稲垣怜史 (横浜国大)

Managing Editor

Satoshi Inagaki (*Yokohama National University, Yokohama*)

近江靖則 (岐阜大)

Yasunori Oumi (*Gifu University, Gifu*)

奥村 和 (工学院大)

Kazu Okumura (*Kogakuin University, Tokyo*)

上村佳大 (産総研)

Yoshihiro Kamimura (*AIST, Tsukuba*)

杉田修一 (ユニオン昭和)

Shuichi Sugita (*UNION SHOWA K. K., Tokyo*)

石原慎二郎 (住友化学)

Shinjiro Ishihara (*Sumitomo Chemical Co., Ltd., Sodegaura*)

鶴田俊二 (日揮触媒化成)

Shunji Tsuruta (*JGC Catal. Chem., Kitakyushu*)

富田俊弘 (日本ガイシ)

Toshihiro Tomita (*NGK Insulators, Ltd., Nagoya*)

檜木祐介 (東ソー)

Yusuke Naraki (*TOSOH Corp., Shunan*)

原 伸生 (産総研)

Nobuo Hara (*AIST, Tsukuba*)

原 雅寛 (三菱ケミカル)

Masahiro Hara (*Mitsubishi Chemical Corporation, Yokohama*)

深澤 峻 (出光興産)

Shun Fukazawa (*Idemitsu Kosan Co. Ltd., Sodegaura*)

望月 大 (東京電機大)

Dai Mochizuki (*Tokyo Denki University, Tokyo*)

山崎淳司 (早稲田大)

Atsushi Yamazaki (*Waseda University, Tokyo*)

ゼオライト／ZEORAITO (Zeolite)

Vol. 36, No. 2 平成31年4月15日発行

発 行 一般社団法人日本ゼオライト学会

〒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://www.jaz-online.org>

印 刷 株式会社 国際文献社

世界唯一の粉粒体総合分析機器メーカー マイクロトラック・ベル

信頼のブランドで最適な評価装置をご提案します

世界最高峰の吸着装置 **高温蒸気吸着仕様リリース**

高精度ガス／蒸気吸着量測定装置

BELSORP-max II

- 極低圧3検体、最大4検体の同時測定でさらにハイスループットな装置へと進化
- 「ガス導入量最適化機能 (Gas Dosing Optimization)」を新搭載。過去の測定データを用いて測定条件を自動で最適化
- バルブのアクティブ制御により測定時間を大幅短縮
- フリースペース連続測定法 (AFSM™) による高精度測定
- 前処理から測定まで完全自動測定 (オプション) 測定前の液体窒素の注入を自動化し、シームレスな測定を実現
- 測定範囲：比表面積； $0.01\text{m}^2/\text{g} \sim (\text{N}_2)$ 、 $0.0005\text{m}^2/\text{g} \sim (\text{Kr})$ 細孔分布； $0.35 \sim 500\text{nm}$ (直径)

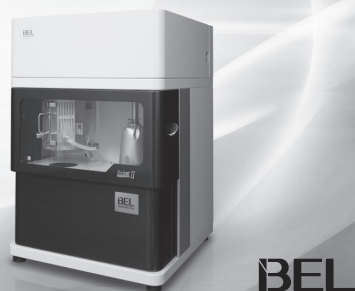


固体触媒のキャラクタリゼーションに！

触媒分析装置

BELCAT II

- TPD測定による酸／塩基性やバルス測定による金属分散度、BET比表面積や吸着破過曲線、各種触媒反応などさまざまな測定が可能
- ガス混合機能の標準化により、任意の比で混合ガスを調整可能
- 蒸気導入ユニットの低価格・オプション化を実現
- 温度範囲：常温～ $1,200^\circ\text{C}$ (オプション $-120 \sim 1,200^\circ\text{C}$)
- 使用可能ガス： H_2 、 O_2 、 N_2 、 NO 、 NH_3 等



あなたの世界をより広く、より深く

レーザ回折・散乱式 粒子径分布測定装置

マイクロトラック® MT3000 IIシリーズ

- 測定範囲： $0.02 \sim 2,800\mu\text{m}$
- 試料の特性に合った試料循環器やサンプルコンディショナを豊富にラインナップ
- 湿式・乾式の交換は秒オーダーで可能
- 測定をしながらデータ解析が可能



未来をひらくナノの表現力

動的光散乱式 粒子径分布・ゼータ電位・分子量測定装置

ナノトラック® Nanotrak Wave IIシリーズ

- 測定範囲： $0.8 \sim 6,500\text{nm} / \pm 200\text{mV} / 300\text{Da} \sim 20\text{MDa}$ (MW)
- 測定セル部に光ファイバーを採用、微弱な散乱光を捉えるFFTヘテロダイン法により低濃度～高濃度まで安定した測定を実現！
- 試料の入れ替えや電極の抜き差しなしで粒子径とゼータ電位の測定が可能



評価項目 粒子径分布、粒子形状観察 (画像解析)、個数カウント、スラリー分散性 (ゼータ電位 / 流動電位)、比表面積／細孔分布、吸着破過曲線、吸着速度評価、触媒評価 (反応、TPD/TPR/TPO、金属分散度)、親・疎水性評価、高圧吸着量評価、多成分吸着量評価、真密度測定、燃料電池評価、高分子材料評価、ガス分析

マイクロトラック・ベル株式会社

〒559-0031 大阪市住之江区南港東8丁目2番52号 TEL: 06-7166-2161 (代表)

大阪営業所
TEL: 06-7166-2162

東京営業所
TEL: 03-6756-7391

名古屋営業所
TEL: 052-228-6020

www.microtrac-bel.com
E-mail sales-all@microtrac-bel.com

