

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5244276号  
(P5244276)

(45) 発行日 平成25年7月24日(2013.7.24)

(24) 登録日 平成25年4月12日(2013.4.12)

(51) Int.Cl.

F 1

B01J 37/00	(2006.01)	B01J	37/00	Z
B01J 23/46	(2006.01)	B01J	23/46	Z
B01J 23/52	(2006.01)	B01J	23/52	Z
B01J 23/75	(2006.01)	B01J	23/74	3 1 1 Z
B01J 23/755	(2006.01)	B01J	23/74	3 2 1 Z

請求項の数 4 外国語出願 (全 27 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2001-175271 (P2001-175271)

(22) 出願日

平成13年6月11日 (2001.6.11)

(65) 公開番号

特開2002-11354 (P2002-11354A)

(43) 公開日

平成14年1月15日 (2002.1.15)

審査請求日 平成20年6月2日 (2008.6.2)

(31) 優先権主張番号 0007473

(32) 優先日 平成12年6月9日 (2000.6.9)

(33) 優先権主張国 フランス (FR)

前置審査

(73) 特許権者 591007826

イエフペ エネルジ ヌヴェル  
1 F P E N E R G I E S N O U V E L  
L E Sフランス国 92852 リュエイユ マ  
ルメゾン セデックス アヴニュ ド ボ  
ワーブレオ 1 エ4

(74) 代理人 100060874

弁理士 岸本 瑛之助

(74) 代理人 100079038

弁理士 渡邊 彰

(74) 代理人 100106091

弁理士 松村 直都

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 化学結合のデスクリプタを用いて前記化学結合を生じさせる使用法を有する新規物質の設計

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

新規活性結晶質物質  $M_{A_B}$  を選択する方法であって、該方法は少なくとも 1 つの化学結合を形成または改質するかあるいは前記結合の形成を回避するために用いる方法であり、該物質の活性元素が該物質の使用特性の推定（概算）による  $A_B$  であり、該使用特性が、触媒活性、又は放射性同位元素の貯蔵に対する適性ないし可能性である、方法であって、次の段階：すなわち

(a) 物質群  $M_{X_Y}$  の活性元素が  $X_Y$  であり、かつ、前記物質の使用特性を測定 (measure) する指數  $R_{X_Y}$  が公知である物質群  $M_{X_Y}$  についてのデスクリプタ  $D_{X_Y}$  の値の決定 (determination) 段階、

(b) デスクリプタ  $D_{X_Y}$  と指數  $R_{X_Y}$  の間の相関関係  $R_{X_Y} = f(D_{X_Y})$  の図表または数学的表現の段階、

(c) 物質  $M_{A_B}$  に関するデスクリプタ  $D_{A_B}$  の計算段階、および

(d) 値  $D_{A_B}$  を相関関係  $R_{X_Y} = f(D_{X_Y})$  に関係付けることによって、あるいは前記相関関係の数学的表現を用いることによって、物質  $M_{A_B}$  に関する使用特性の推定 (estimation) を構成する指數  $R_{A_B}$  の決定段階を含む方法であって、

デスクリプタ  $D_{X_Y}$  が、次の段階：すなわち

(1) 現存する構造からの類推性による、あるいは実験的結晶学のデータ・ベースによる物質  $X_Y$  の結晶特徴の同定段階、

(2)  $X_Y$  のブラベ (Bravais) 結晶格子の単位格子当たりの全体エネルギーの計算段階

10

20

- 、  
 (4) 最適単位格子 X Y の Y 型原子を除去することにより得られる準単位格子 X の構築段階、  
 (5) X のブラベ結晶格子の単位格子当たりの全体エネルギー  $E_x$  の計算段階、  
 (6) 最適単位格子 X Y 内のコンプレメント(complement) X に属する原子全体を除去することにより得られる準単位格子 Y の構築段階、  
 (7) Y のブラベ結晶格子の単位格子 Y 当たりの全体エネルギー  $E_y$  の計算段階、  
 (8) 最適単位格子 X Y 内の Y 原子の第 1 配位球体に存在する X 原子の数 n の決定段階  
 、  
 (9) 最適単位格子 X Y 当たりの Y 原子の数 b の決定段階、および 10  
 (10) デスクリプタ  $D_{X,Y} = [E_{X,Y} - (E_X + E_Y)] / n b$  の計算段階  
 を含む方法を用いて決定され、  
 デスクリプタ  $D_{A,B}$  が、次の段階：すなわち  
 (1') 現存する構造からの類推性による、あるいは実験的結晶学のデータ・ベースによる物質 A B の結晶特徴の同定段階、  
 (2') A B のブラベ (Bravais) 結晶格子の単位格子当たりの全体エネルギーの計算段階、  
 (4') 最適単位格子 A B の B 型原子を除去することにより得られる準単位格子 A の構築段階、  
 (5') A のブラベ結晶格子の単位格子当たりの全体エネルギー  $E_A$  の計算段階、 20  
 (6') 最適単位格子 A B 内のコンプレメント(complement) A に属する原子全体を除去することにより得られる準単位格子 B の構築段階、  
 (7') B のブラベ結晶格子の単位格子 B 当たりの全体エネルギー  $E_B$  の計算段階、  
 (8') 最適単位格子 A B 内の B 原子の第 1 配位球体に存在する A 原子の数 n の決定段階、  
 (9') 最適単位格子 A B 当たりの B 原子の数 b の決定段階、および  
 (10') デスクリプタ  $D_{A,B} = [E_{A,B} - (E_A + E_B)] / n b$  の計算段階  
 を含む方法を用いて決定される、  
 新規物質  $M_{A,B}$  を選択する方法。  

**【請求項 2】** 30  
 物質 A B が触媒であり、使用特性が、化学反応における前記触媒の触媒活性である、請求項 1 記載の方法。

**【請求項 3】**  
 使用特性が、固体無機マトリックス中の放射性同位元素の封じ込め (hold) 能力である、請求項 1 記載の方法。

**【請求項 4】**  
 物質 A B に関する結晶学資料データが、入手できない場合、段階 (2) と段階 (4) の間に、  
 (3) 採用された計算方法に応じて全体エネルギーを最小にしつつ全体エネルギー  $E_x$  40  
 $y$  の最適単位格子 X Y を規定する構造の単位格子パラメータの値の反復探求段階を行い、物質 A B に関する結晶学資料データが、入手できない場合、段階 (2') と段階 (4') の間に、  
 (3') 採用された計算方法に応じて全体エネルギーを最小にしつつ全体エネルギー  $E_{A,B}$  の最適単位格子 A B を規定する構造の単位格子パラメータの値の反復探求段階を行う、請求項 1 記載の方法。

**【発明の詳細な説明】**  
**【技術分野】**  
**【0001】**  
 本発明は、活性元素が A B である物質  $M_{A,B}$  の、例えば固体無機マトリックス中の触媒活性あるいは放射性同位元素の封じ込め能力のような使用特性 (property of use) の推 50

定方法に関する。さらに本発明は、例えば酸素または硫黄含有化合物もしくはハロゲン化物に対する物質の親和力のような、マトリックス A に対する元素または元素 B 群の化学親和力の決定方法にも関する。この多かれ少なかれ重要である親和力によって、例えば硫黄含有化合物もしくはハロゲン化物による、あるいは酸化による腐食に対する該物質の耐性を特徴付けることが可能になる。これらの方の多数の他の適用が考えられる。それらのうちのいくつかのものは、後に詳述される。従って、より一般的には、本発明による方法によって、デスクリプタ D<sub>A B</sub> により特徴付けられる少なくとも 1 つの化学結合の形成もしくは改質を生じさせるか、あるいは前記結合の形成の回避を必要とする使用法を有する新規物質の選択または設計が可能になる。

【先行技術】

10

【0002】

本先行技術において、特定の適用のための物質の選択または設計は、試行錯誤に従って、実験的基礎に関してのみ検討されている。このやり方は、当然長くかつコスト高である。この探求段階の有意の軽減を可能にするいかなる方法は、技術的および経済的利点を示すものである。

【0003】

物質の非常に多数の使用特性は、それらの組成物に固有な化学凝集力によって広範囲において直接決定される。すなわち、これは、例えば金属とその合金、セラミックス、および構造物質の機械特性（弾性モジュール、耐破断性、硬度等）の場合であるか、あるいはさらには例えば貯蔵目的の無機質構造内での放射性活性元素の捕獲のために有効に使用される、主元素が可溶性である場合である。これらの化学凝集力もまた物質のあらゆる表面特性を決定するものである。該物質の技術的重要性は、当業者に公知である。すなわち摩擦係数、摩耗抵抗、腐食作用、酸化耐性、接着性、潤滑性、および触媒活性等である。

20

【0004】

さらに該化学凝集力は、物質の局部的原子構造を支配し、その結果、その電子構造およびこれから誘導されるあらゆる物理特性（電子、光学、磁気等）を支配する。そういうわけで、電流の新規高温超伝導相の探求、あるいはさらにはより効果的な燃料電池の製造のための改良イオン伝導率を有する新規固体電解質の探求は、特別な局部的機構を有する化合物の探求に帰着する（例えば J.B. Goodenough、Nature、404巻、2000年4月20日、821～822頁、および引用例を参照）。

30

【0005】

新規物質の特定の適用のための探求への当業者は、今日固体の化学である科学的規律によって編み出された知識および方法にできる限り頼っている。後者は、生成エンタルピーの標準的な概念に基づく一定の温度および圧力条件下に構造の相対的安定性を定量化する。

【0006】

非常に多数の化合物の標準生成エンタルピーが、実験的に測定され、かつ作表された。エンタルピーによって、例えば実験条件の領域を位置づけることを目的として、有用ないわゆる「相（フェーズ）」図表（ダイヤグラム）を作成することが可能になる。これらの領域の内部において、興味ある構造が安定して存在する。したがって、これらの資料データおよび図表は、規定された使用領域において新規安定な相の発明のために限定された値を有する。従って、せいぜい当業者が、公知の構造および組成の相から類似体および化学的直感によって結論を引き出すものである。

40

【0007】

その作用を論理的に導くために、有機または無機化合物の合成を実践する科学者は、化学的親和力の概念を早くから考え出した。次いで物質の原子構造が、確定された時に、原子間結合力の概念が開発された。現代理論化学は、原子状、分子状または結晶状の構造内部における化学結合の定量的予測理論の構造を中心目的とする。

【0008】

量子物理によって、数学理論の基礎が提供された。該理論の極度の精密性（精度）は、

50

電子コンピューターのパワーの増大が、より複雑な化学組成物に対して構成成分の式のデジタル解明を可能にするにつれて、それだけにいっそう、より広い領域において立証される。いわゆる「ab initio(最初から)」計算技術は、経験に基づく資料データを予め認識することによって妨げられないので、これらの技術を、研究室におけるあらゆる合成実験に先立って、特定の組成物の化学構造の安定性、幾何学、並びに物理的および化学的特性を予想するために有効利用することが考えられることになる程度に、少なくとも20年来、開発してきた。

#### 【0009】

この「コンピューター・アシスト物質の設計」は、方法論の非常に活発な探究領域であるが、それについて、実際の成功例はごく限定された数しかない。これらの成功例は、特別な場合に限られる。例えば金属ニッケルをベースとする蒸気を用い、かつ表面における金原子の選択的担持による改善された安定性を有する炭化水素リフォーミング触媒を開発すること(F.Besenbacher et al. Science, 279巻、1913~1915頁、1998年3月20日)、あるいはさらには電圧を有意に改善しかつリチウムバッテリーの重量およびコストを低減させる陰極の組成物を明らかにすること(G.Ceder et al. Nature, 392巻、694~696頁、1998年4月16日)である。これらの最近の成功例の場合は、実験的測定によって経験に基づいて確認された、直感による源の設計の計算による立証アプローチをむしろ例証する。

10

#### 【0010】

そのような進展の経済的利点は、現時点では明らかに証明されていない。しかしながら、あらゆる当業者によって、試行錯誤による予備実験に基づく原理の優越性がそれらに付与される。その現実化は、行われる計算の迅速性とコストとに依存している。

20

#### 【0011】

この観点から見れば、電子回路の集積技術における進歩は、特定コストでの計算パワーの時間を越えた急速な増大によって、近未来における決定的で驚異的な躍進を予測させる。予期しないことではあるが、本発明による方法は、この方向において、結晶質固体中の化学結合の量的デスクリプタの迅速なab initio計算方法として、予測される。これにより、第一の技術的重要性の多数の適用のための効率の程度によって、後者を分類することが可能になる。

#### 【0012】

先に規定された「コンピューター・アシスト物質の設計」とは正反対と見なされる新規物質の予備探究の戦略は、数年以来から出現している「組み合わせの化学」からなり(例えば米国特許U.S.-A-5959297およびU.S.-A-5985356)、これは、いわゆる「高流量の実験」技術と組合わされるとき、意味がある。この場合、このアイデアは予め規定された組成物および合成の条件の隔たりを実験によって系統的に予測することを意味する。これらの系統的な組み合わせにより生じた物質は、単数または複数の所期特性に従った分類を可能にする試験については、ちょうど充分であり極少量で調製される。テストをパスする組み合わせによって、より制限された予測的隔たり(スペース)を再規定することが可能になる。該隔たりの内部で、当初のターゲットに合致する組み合わせの同定を精選するために組み合わせ合成と試験との手順が繰り返されてよい。従って、見出された単数または複数の組み合わせば、正確にその使用特性を測定するために、より大量に合成される。

30

#### 【0013】

「組み合わせの化学」へのアプローチは、最近、重要な技術開発を導いた相当な投資の対象になっている。この背景においては、情報技術によって、高テンポで合成されかつ試験された非常に多数のサンプルの特性の管理および追跡が促進されている。さらに該情報技術によって、高テンポで一般にロボット化された合成および試験のプロセスの操作が可能になる。「組み合わせの化学」のターゲットは、今日まで例えば新規分子薬剤、新規発光性物質(U.S.-A-6013199)、新規重合触媒(U.S.-A-6034240、U.S.-A-6043363)、大きな磁気・抵抗を有する新規物質(U.S.-A-5776359)であるか、あるいはさらには新規不均質触媒であった(S.M.Senkan dans Nature, 39

40

50

4巻、350～353頁、1998年7月23日)。

【0014】

「組み合わせの化学」の当業者によって、組み合わせ領域の無分別な探究は、一般に非常に低い成功率を示すことが急速に認識され、低い成功率は、非常に多数の実験によっても充分にバランスのとれていないリスクを生じた。それ故に、改善方法が提供された。これらは、先駆的知識の要素によって探究を導くことに帰する。さらに分類のサイクルは、次の分類のサイクルをよりよく導くことを可能にする知識の入力と考えられてよい。そういうわけで、Baernsらによって、例えばいわゆる人工進化手順の有益性が証明された(Baernsら、『The Knowledge Foundation』(Fondation du Savoir)によって組織化されたconference sur les approches combinatoires pour la decouverte de nouveaux materiaux(「新規物質発見のための組み合わせのアプローチ」に関する講演(研究会))、San Diego、CA、USA、2000年1月23～25日)。

【0015】

別の方法は、目指す特性による成績(パホーマンス)指数を、各化合物を同定しかつ「デスクリプタ」と呼ばれるデジタルパラメータ群に相關させることによって、構造・特性的定量的関係(R Q S P)を開発させることにある。デスクリプタは、一般に理論計算により生じる。すなわち分子量、分子ボリューム、幾何学的形態のファクター、電荷の平均分布のモーメント、トポロジカル指数、例えば『Catalyse combinatoire et haut debit de conception et d'evaluation de catalyseurs』(Combinatorial catalysis and high throughput catalyst design and testing)におけるJ.M. Newsam、Series de publication NATO ASI、編集長E.G. Derouane、Editeur Kluwer Academic、Dordrecht、1999年を参照。現代のリニアまたは非リニア回帰方法によって、多くの場合、成績指標と制限されたデスクリプタ群の多変量の数学的機能との良好な相関関係を確立することが可能になる。そのような相関関係によって、組み合わせの探究を、成績指標の理論的モデルを立てる機能を最大限にする理論的デスクリプタを有する化学構造に、導くことが可能になる。しかしながら、理論的デスクリプタの方法は、現実的には分子化合物に関してほとんど独占的に適用され、結晶質物質に関するデスクリプタの例は知られていない。

【0016】

本発明の発明者によって、遷移金属の硫化物中の金属・硫黄結合のエネルギーの初期デスクリプタ設計およびそのような硫化物の触媒活性を特徴付けるためのその使用が記載されている研究業績が既に出版されている(『Catalysis Today』(La Catalyse Aujourd'hui)、50巻、629～636頁、1999年、フランス特許F R - 2758278)におけるH.Toulhoatらを参照)。しかしながら、この初期デスクリプタは、それらの文献においてはユニットセルによって同定可能と考えられるタイプの結合の数に対するユニットセル当たりの固体の粘着エネルギーの比として規定されている。この規定は、本発明によるデスクリプタについて提供される規定とは異なり、かつこれから誘導されるものでもない。

【発明の概説】

【0017】

本発明には、任意の結晶質固体中にある原子対の間の化学結合の理論的デスクリプタの族(ファミリー)が、特定の用途をもつ新規固体を見出すためにどのように使用されうるかが記載されている。予期しないことではあるが、これら新規デスクリプタは、例えば触媒活性、あるいはさらには放射性同位元素の貯蔵に対する適性ないし可能性のような結晶質固体の多数の技術的使用特性に関して予測能力を有する。

【0018】

本発明は、新規物質の予備探究のあらゆる形態に適用される。該新規物質の所期特性は、計算方法が特定されているデスクリプタと相関関係可能を有してよい。本発明は、特に結晶質または一部結晶質である固体形態の活性物質を見出すために、高流量合成および分類のための新規技術を使用する場合に、特別な利点を示す。

【0019】

本発明は、デスクリプタからの、活性元素がA Bである物質M<sub>A B</sub>のある特定の使用特

10

20

30

40

50

性の推定方法に関する。このデスクリプタは、各物質に関係付けられ、計算された定量であり、かつ前記物質の使用特性と相関関係を有してよい。この使用特性は、本発明による方法を用いて決定されるものである指数  $R_{A_B}$  によって推定される。従って、物質の使用が触媒作用である場合、その使用特性（触媒活性）は、触媒される反応または転換反応の速度の測定によって定量化されてよい。研究される使用特性が、物質の耐腐食性である場合、この特性は、例えば前記物質の酸化速度を用いて定量化できる。前記デスクリプタは、エネルギーの次元を有しあつ一般式  $A_B$  の物質中において、元素または元素群  $B$  と、元素または元素群  $A$  との間の化学結合エネルギーを表わすものと考えられる。

#### 【0020】

従って、本発明による方法は、活性元素が  $A_B$  である物質  $M_{A_B}$  の使用特性の推定なし概質方法である。従って、本発明による方法によって、物質  $M_{A_B}$  の使用特性の推定を構成する指数  $R_{A_B}$  を決定することが可能である。

#### 【0021】

前記方法は、次の段階：

- (a) 物質群  $M_{x_y}$  の活性元素が  $X_Y$  であり、かつ、前記物質の使用特性を測定する指数  $R_{X_Y}$  が公知である物質群  $M_{x_y}$  についてのデスクリプタ  $D_{x_y}$  の値の決定段階、
  - (b) 相関関係  $R_{X_Y} = f(D_{x_y})$  の図表または数学的表現の段階、
  - (c) 物質  $M_{A_B}$  に関するデスクリプタ  $D_{A_B}$  の計算段階、および
  - (d) 値  $D_{A_B}$  を相関関係  $R_{X_Y} = f(D_{x_y})$  に関係付けることによって、あるいは前記相関関係の数学的表現を用いることによって、物質  $M_{A_B}$  に関する使用特性の推定を構成する指数  $R_{A_B}$  の決定段階
- を含む。

#### 【0022】

さらに本発明によって、別の元素、あるいは元素群からなるマトリックス  $A$  に対する元素または元素群  $B$  の化学親和力、例えば炭化物を生成するための金属に対する炭素の親和力、あるいは酸化物を生成するための金属に対する酸素の親和力を決定することが可能になる。

#### 【発明の説明】

#### 【0023】

本発明には、予め規定された使用のための物質の設計および／または選択方法が記載されている。実際、本発明による方法によって、使用特性を推定することが可能になり、それ故に例えば不均質触媒における適用について、この使用における物質の成績レベルを推定することが可能になる。さらに少なくとも 1 つの化学元素からなるマトリックス  $B$  に対して、少なくとも 1 つの化学元素からなるエンティティ  $A$  の化学親和力を決定することも可能になる。

#### 【0024】

本発明による方法は、特定の化学元素についての物質の親和力を測定する定量計算を基本にしている。それによって、特定の使用特性の予測が可能である。この使用は、例えば当業者に公知のサバチア (Sabatier) の原理による不均質触媒作用や、無機マトリックス中への挿入による放射性活性元素の貯蔵や、接着または湿潤の促進や、付着力および組み合わされる機械特性、並びに耐腐食性であってもよい。このリストは、限定的ではない。

#### 【0025】

一般に、別の元素または元素群に対して存在する元素または元素群の化学親和力を生じさせるあらゆる使用が、この使用について新規物質を選択するために、あるいは元素または元素群の化学親和力の程度を決定するために、本発明による方法を用いて研究されてよい。

#### 【0026】

本発明による方法では、アルゴリズムまたは計算方法、およびエネルギーの次元を有する  $D_{x_y}$  (または  $D_{A_B}$ ) 型の量が使用される。一般式  $X_Y$  (または  $A_B$ ) の物質中の化学結合エネルギーのデスクリプタと呼ばれるこれらの量の各々は、元素  $Y$  ( $B$ ) およびそ

10

20

30

40

50

の補数 X ( A ) の間に含まれる。X、Y、A または B は、原子の任意の数で構成されてよくかつ変化する化学量論を有する。従って、例えば本発明による方法を、炭化物 M<sub>3</sub>C ( A B ) を生成するために、炭素原子 C ( 元素 B ) と、3 つの金属原子 M<sub>3</sub> を含む群 ( A と呼ばれる元素群 ) との間の親和力の測定の場合に適用することが可能である。さらに本発明による方法を、酸化物 M<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( A B ) を生成するために、2 つの金属原子 M<sub>2</sub> で構成される群 ( 群 A と呼ばれる ) に対して、3 つの酸素原子 O<sub>3</sub> で構成される群 ( B と呼ばれる元素の群 ) の親和力を測定する場合に適用することも可能である。他の例証が、特に実施例において以下に記載される。

#### 【 0 0 2 7 】

物質 X Y の結晶特徴が、結晶学のデータ・ベースにおいて入手できる場合、デスクリプタ D<sub>X Y</sub> および / またはデスクリプタ D<sub>A B</sub> は、次の段階を含む方法 P 1 を用いて計算されてよい：すなわち 10

( a 1 ) 実験的結晶学のデータ・ベースにおける物質 X Y ( または A B ) の結晶特徴の同定段階、

( a 2 ) X Y ( または A B ) のブラベ結晶格子 ( lattite ) の単位格子当たりの全体エネルギーの計算段階、

( a 3 ) 最適単位格子 X Y ( または A B ) から B 型原子を除去することにより得られる準単位格子 X ( または A ) の構築段階、

( a 4 ) X ( または A ) のブラベ結晶格子の単位格子当たりの全体エネルギー E<sub>X</sub> ( または E<sub>A</sub> ) の計算段階、 20

( a 5 ) 最適単位格子 X Y ( または A B ) の補数 X ( または A ) に属する原子全体を除去することにより得られる準単位格子 Y ( または B ) の構築段階、

( a 6 ) B のブラベ結晶格子の単位格子 Y ( または B ) による全体エネルギー E<sub>Y</sub> ( または E<sub>B</sub> ) の計算段階、

( a 7 ) 最適単位格子 X Y ( または A B ) 内の Y ( または B ) 原子の第 1 配位球体に存在する X ( または A ) 原子の数 n の決定段階、

( a 8 ) 最適単位格子 X Y ( または A B ) 当たりの Y ( または B ) 原子の数 b の決定段階、および

( a 9 ) 次式 : D<sub>X Y</sub> = [ E<sub>X Y</sub> - ( E<sub>X</sub> + E<sub>Y</sub> ) ] / n b ( または D<sub>A B</sub> = [ E<sub>A B</sub> - ( E<sub>A</sub> + E<sub>B</sub> ) ] / n b ) を適用することによるデスクリプタ D<sub>X Y</sub> ( または D<sub>A B</sub> ) の計算段階。 30

#### 【 0 0 2 8 】

さらにデスクリプタ D<sub>X Y</sub> および / または D<sub>A B</sub> は、方法 P 2 を用いて計算されてもよいが、例えば物質 X Y の結晶特徴が、結晶学のデータ・ベースにおいて入手できない場合は、独占的ではない。

#### 【 0 0 2 9 】

方法 P 2 には、次の段階が含まれる :

( a 1 ) 現存する構造からの類推性による、あるいは実験的結晶学のデータ・ベースにおける物質 X Y ( または A B ) の結晶特徴の同定段階、

( a 2 ) X Y ( または A B ) のブラベ結晶格子の単位格子当たりの全体エネルギーの計算段階、 40

( a 3 ) 採用された計算方法に応じて全体エネルギーを最小にしつつ全体エネルギー E<sub>X Y</sub> ( または E<sub>A B</sub> ) の最適単位格子 X Y ( または A B ) を規定する構造の単位格子パラメータ値の反復探求段階、

( a 4 ) 最適単位格子 X Y ( または A B ) から B 型原子を除去することにより得られる準単位格子 X ( または A ) の構築段階、

( a 5 ) A のブラベ結晶格子の単位格子当たりの全体エネルギー E<sub>X</sub> ( または E<sub>A</sub> ) の計算段階、

( a 6 ) 最適単位格子 X Y ( または A B ) 内の補数 X ( または A ) に属する原子全体を除去することにより得られる準単位格子 Y ( または B ) の構築段階、 50

(a 7) Y(またはB)のプラベ結晶格子の単位格子Y(またはB)当たりの全体エネルギー $E_Y$ (または $E_B$ )の計算段階、

(a 8) 最適単位格子XY(またはAB)内のY(またはB)原子の第1配位球体に存在するX(またはA)原子の数nの決定段階、

(a 9) 最適単位格子XY(またはAB)当たりのY(またはB)原子の数bの決定段階、および

(a 10) 次式： $D_{XY} = [E_{XY} - (E_X + E_Y)] / nb$ (または $D_{AB} = [E_A - (E_A + E_B)] / nb$ )を適用することによるデスクリプタ $D_{XY}$ (または $D_{AB}$ )の計算段階。

#### 【0030】

10

従って、段階(a)～段階(d)を含む本発明による使用特性の推定方法の実施化にのために、方法P1のみか、または方法P2のみか、またはさらにはあるときには方法P1および別のあるときには方法P2が種々のデスクリプタの計算のために使用される。

#### 【0031】

結晶特徴の同定方法は、当業者に公知である。この同定方法は、ユークリッド幾何学の三次元空間におけるこれら3つの単位ベクトルa、bおよびcの座標；ついで非対称単位格子を構成する原子群と、該3つのベクトルa、bおよびcで構成される対照(レフェレンス)におけるそれらの座標；並びに最後に単位格子の原子位置の全体を復元するために非対称単位格子の原子位置に適用すべき対称の操作全体；による結晶のプラベ結晶格子の元素状単位格子を測定することにある。無限の完全な結晶構造は、3つのベクトルa、bおよびcに沿った空間内の単位格子の並進(translation)操作によって完全に決定される。3つの並進を除く対称操作全体は、空間群(space group)と呼ばれる、原子団の数学的理論の意味において原子団を形成する。これらの原子団の数は有限であり、その専門用語が列挙されて存在する。

20

#### 【0032】

結晶化合物(結晶物質とも呼ばれる)の結晶特徴の決定を可能にする実験的技術は、X線のような電磁波またはニュートロンのような微粒子の回折現象に頼っている。1991年にChichesterでJohn Wiley and Sonsによって編集された、J.P.Eberhart教授の著書『物質の構造および化学分析(Structure et analyse chimique des materiaux)(Structural and chemical analysis of materials)』が、固体の結晶特徴の決定の理論的および技術的基礎の記載について参照されている。物質の非常に多数の結晶特徴は、実験的に決定されておりかつ公にアクセス可能なデータベース、例えばInstitut de Chimie Minerale GmelinおよびドイツのKarlsruheのle Centre d'Informations Factuelles(Gmelin-Institut fuer Anorganische Chemie et Fachinformationszentrum)によって生産された『Base de donnee des Structures Cristallines Minerale』(Inorganic Crystal Structure Database ou ICSD)、あるいはさらにはカナダ、オッタワでJohn R. Rodgers教授のグループによって作成された『Crystmet』ベースに列挙されて存在する。これら2つのデータベースは、特にUSA(アメリカ国)、CA92057、Oceanside、Palermo Drive 5031、SciCo Inc.社およびフランス国ルマン、72000, avenue F.A.Bartholdi, 44 Materials Design S.A.R.L.による電子化形態で販売されている。

30

#### 【0033】

40

現存する構造からの類推による構造の決定は、単に当業者に公知の化学的類似性に基づく、公知構造の原子の置換による仮説構造を設計することからなる。一般式XY(またはAB)の結晶物質に関して、単位格子当たりY(またはB)型原子の数bは、上記で説明された方法による単位格子の原子位置全体を認識することにより明らかに推論される。

#### 【0034】

全体エネルギーの計算方法は、好ましくは単位格子に局在する原子芯の結晶格子によって決定される周期的クーロン法則に従う場(field)内での物質XY(またはAB)のエレクトロンの挙動を記載するシュレディンガー(Schrodinger)式の解決方法であり、より好ましくは密度の関数理論から推論される解決方法(例えば編集長C.R.A.Catlowおよび

50

A.K.Cheetham、195~238頁、1997年、Dordrecht、Kluwer Scientificにより出版された『Nouvelles Tendances dans la Chimie des Materiaux』(New trends in materials chemistry)におけるE.Wimmerの論文を参照)である。

#### 【0035】

X Y (またはA B) の最適単位格子におけるY (またはB) 原子の第1配位球体に存在するX (またはA) 原子の数nの決定方法は、次のように規定される。すなわち該方法は、先に記載された方法に従って、X Y (またはA B) の結晶物質の単位格子を構成する原子の原子位置全体のデータを必要とする。Y (またはB) 原子が選択される。その物質の中心の位置は、いわゆる『第1配位球体』と呼ばれる球体の中心部として選ばれる。その半径は、通常化学結合の長さに一致する値、すなわち約0.05~0.4ナノメートル、好ましくは0.1~0.3ナノメートルにセットされて、この球体内にY (またはB) の同じまたは匹敵しうる距離に位置する、Y (またはB) の第1隣接原子を組み入れるようにする。10

#### 【0036】

本発明は、特に活性元素がA Bである物質M<sub>A B</sub>の使用特性の推定方法E<sub>P</sub>に関する。実際、本発明による方法によって、物質M<sub>A B</sub>の使用特性の推定を構成する指數R<sub>A B</sub>を決定することが可能である。

#### 【0037】

前記方法E<sub>P</sub>には、次の段階：すなわち

- (a) X Yである活性元素と、前記物質の使用特性を測定する公知の指數R<sub>X Y</sub>とを有する物質M<sub>X Y</sub>群についてのデスクリプタD<sub>X Y</sub>の値の決定段階、20
- (b) 相関関係R<sub>X Y</sub> = f(D<sub>X Y</sub>)の図表化または数学的表現の段階、
- (c) 物質M<sub>A B</sub>に関するデスクリプタD<sub>A B</sub>の計算段階、および
- (d) 値D<sub>A B</sub>を、相関関係R<sub>X Y</sub> = f(D<sub>X Y</sub>)の形で記録するか、あるいは前記相関関係の数学的表現を用いることによって、物質M<sub>A B</sub>に関する使用特性の推定を構成する指數R<sub>A B</sub>の決定段階が含まれる。

#### 【0038】

予期しないことではあるが、デスクリプタD<sub>A B</sub>によって、物質M<sub>A B</sub>に関する使用特性の値を推定することが可能になる。該物質の活性元素は、前記デスクリプタが関係する結晶性または半結晶性化学物質A Bである。30

#### 【0039】

例えば純粋遷移金属の活性度を有效地に比較できる固有の反応速度のような、使用特性を測定する指數R<sub>X Y</sub>の実験値は、例えばエチレンまたは他のオレフィンの水素化、ベンゼンの水素化、一酸化炭素の水素化、トルエンの水蒸気脱アルキル、パラフィンまたは芳香族化合物のアルキル化、水素化処理、異性化、水素化クラッキング、ジオレフィンおよびアセチレンの選択的水素化あるいはリフォーミング反応のような工業的メリットを有する多数の反応について文献では使用可能である。この例示は、限定的ではない。

#### 【0040】

多数の試みが、金属の種々の説明的(記述的)パラメータに、あるいは該金属の物理・化学特性を測定する種々の量にこれらの速度データを相關させるために行われた。既に認められた反応速度よりも高い反応速度を有するであろう新規触媒組成物を同定するための、当業者を納得させるガイドを今日まで何ら供給し得なかった。40

#### 【0041】

非常に予期しないことではあるが、本発明によるデスクリプタD<sub>X Y</sub>に応じて、種々の化学反応における活性値(指數R<sub>X Y</sub>)をシフトして、化学反応に応じて異なる場所に位置する活性の最大値R<sub>max</sub>を有する火山状曲線が得られることが証明された。特徴的形狀の最大値を有する主要曲線は、各化学反応に対応する。この最大値の横座標は、それ自体特徴的である。今や新規触媒物質M<sub>A B</sub>に対応するデスクリプタD<sub>A B</sub>を計算することが可能である。また主要曲線に関して、あるいは相関関係R<sub>X Y</sub> = f(D<sub>X Y</sub>)の数学的表現を使用することによる計算に関して、所期化学反応における該触媒物質の反応速度R50

$A_B$  を提供することが可能である。

#### 【0042】

従って、例えば炭素を含む分子の多数の変換 (transformation) 反応において、この場合(例えば化学反応速度によって測定される)金属および遷移金属の合金の触媒活性レベルである指数  $R_{X_Y}$  の使用特性は、検討される金属Mの曲線に関するデスクリプタ  $D_{M_C}$  と相関関係づけられることが見出される。例えば、M-Cが遷移金属の炭化物である場合、 $D_{M_C}$  には、金属・炭素結合のエネルギーが記載される。デスクリプタ  $D_{M_C}$  と、実際的なメリットを有する多数の反応について実験的に測定される金属Mの固有の触媒活性との間に相関関係が存在することが見出される。従って、対応するデスクリプタを計算することによって、先駆的に別の金属あるいは金属化合物の活性を見出すことが可能である。

10

#### 【0043】

これらの相関関係は、当業者に公知のSabatierの原理に従うようである。この原理によれば、さらに特定の化学反応速度Vが検討される場合、該反応を触媒することが可能な表面積を有する一連の物質の存在下に他のすべての事柄が同じであり、該速度は、反応体と、大きすぎもしないし小さすぎもしない表面積との間の相互作用力Fに関して最大である。当業者が、座標Vおよび座標Fの平面において実験の各々の箇所に加わることが可能である場合、一般に専門用語「火山状曲線」(volcano curve)と呼ばれる、非常にはっきりした最大限の曲線が得られる(例えばM.Boudart教授の論文:すなわちLe Manuel de Catalyse Heterogene (Handbook of Heterogeneous Catalysis)における『Principes de Catalyse Heterogene』(Principles of heterogeneous catalysis)1~13頁、編集長G.Ertlら、編者Wiley-VCH、Weinheim、1997年を参照)。

20

#### 【0044】

別の適用分野では、 $D_{A_B}$  が、元素Bによる組成物Aの触媒の被毒作用の卓越したデスクリプタであることが明らかになる。

#### 【0045】

特に高流量での実験と、化学組成物のスペース組み合わせ探索とをつなぎ合わせる事前の探究が検討される場合、デスクリプタ  $D_{A_B}$  は、物質の設計において多数の適用を有する。すなわち、単独で、あるいは所期使用特性と組み合わされて相関されるデスクリプタ  $D_{A_B}$  の先駆的な(a priori)計算によって、メリットのない多数の組成物を除去することが可能になり、かつ本発明による方法の単数または複数のデスクリプタによって予測される、メリットを有する組成物だけに実験的証明を割り当てることにより大幅に節約をすることが可能になる。

30

#### 【0046】

前記デスクリプタの種々の計算段階は、例えば電子計算機またはコンピューターを用いるような、当業者に公知のあらゆる手段を用いて行われてよい。好ましくは、本発明による方法の段階の全部または一部を自動化しうる情報手段、および種々の計算が使用される。

#### 【0047】

純粋遷移金属の活性を正当に比較しうる反応速度の固有実験値は、例えばエチレンの水素化、ベンゼンの水素化、一酸化炭素の水素化、トルエンの水蒸気脱アルキル、およびその他の反応のような工業的メリットを有する多数の反応に関する文献において使用できる。この例示は限定的ではなく、あらゆる触媒反応が、本発明による方法において検討されてよい。

40

#### 【0048】

本発明の非常に役立つ別の適用は、例えば原油の蒸留によって得られる炭化水素から完全に分離するのが困難である硫黄含有または窒素含有ヘテロ原子化合物のような、反応体の残留不純物による被毒に抵抗する触媒を探究することにある。当業者には、例えば精製操作における水素化、異性化、あるいは水素化分解で使用される遷移金属をベースとする触媒に関する硫黄原子または窒素原子(SまたはN)の強い毒性は公知である。多数の研究業績が、そのような毒の存在下に充分な活性を保持する合金または化合物の探究に捧げ

50

られている。デスクリプタ  $D_{M\text{P}}$  (ここで  $P$  が毒元素であり、 $M$  が触媒組成物である) によって、 $M$  に対する  $P$  の毒性の量的分類(比例分類)を行うことが可能になる。従って、当業者は、本発明による方法を用いる予備計算によって、公知組成物に対するよりも弱い毒  $P$  の毒性が示される組成物だけを、調製およびテストすればよい点で、相当の利点を見出す。

#### 【0049】

後述の実施例によって説明されるこれらの結果によって、新規触媒の探究分野での本発明の一般的な効果が証明されるが、本発明は、この單一分野に限定されない。

#### 【0050】

いくつかの核反応によって生成される長い寿命期間を有する人工放射性活性元素は、生物学上の危険性を構成し、かつ強制的に封じ込められねばならない。当業者によって好まれる非常に長期間の封じ込め手段として、大きな化学的不活性を有する鉱物中のこれらの元素の固溶液中への封じ込めば、活性の実験的および理論的な探究の対象となる(例えば『L'elimination des armes au plutonium』(Disposal of weapons plutonium)、編集長E.R.Merzら、Kluwer Academic出版、Dordrecht、1996年を参照)：鉱物  $Z$  中の放射性元素  $R_e$  の溶解度は、 $R_e$  と、構造  $Z$  内で最も近接する隣接物を構成する原子との間の結合エネルギーに明らかに直接関係する。本発明による方法を用いて計算されるデスクリプタ  $D_{Z_{R_e}}$  によって、この溶解度の推定へアクセスすることが可能になる。

#### 【0051】

計算の理論的性質によって、現存する鉱物内の  $R_e$  の溶解度と、 $R_e$  の同位体がそれから導入される組成物中の公知結晶学的構造との推定が可能になる。さらにそれによって、 $R_e$  が、 $R_e$  とは異なる大部分の元素を有する鉱物内に挿入位置または置換位置で導入される場合に、この溶解度を推定することが可能になる。従って、本発明による方法は、結晶性、または少なくとも1つの局所的原子オーダーを有する構造のより迅速な決定のための非常に効果的な手段であり、これらは、生物圏における危険な放射性元素の有効な金属イオン封鎖(sequestration)(マスキング)を確保することが可能である。

#### 【0052】

さらに本発明は、少なくとも1つの元素からなるマトリックス  $A$  に対する、元素または元素  $B$  の全体の化学親和力の決定方法  $A_F$  に関する。前記方法は、次の段階を含む：すなわち

- (a) 物質  $A_B$  の結晶特徴の同定、 $A_B$  の単位格子当たりの全体エネルギーの計算、あるいは全体エネルギー  $E_{A_B}$  の最適単位格子  $A_B$  のパラメータの値の反復探求段階、
- (b) 最適単位格子の  $B$  型原子を除去することによる準単位格子  $A$  の構築段階、
- (c)  $A$  の単位格子当たりの全体エネルギー  $E_A$  の計算段階、
- (d) 最適単位格子で補数  $A$  に属するあらゆる原子を除去する準単位格子  $B$  の構築段階、
- (e)  $B$  の単位格子当たりの全体エネルギー  $E_B$  の計算段階、
- (f) 最適単位格子の  $B$  原子の第1配位球体に存在する  $A$  原子の数  $n$  の決定段階、
- (g) 最適単位格子の  $B$  原子の数  $b$  の決定段階、および
- (h) 式  $D_{A_B} = [E_{A_B} - (E_A + E_B)] / nb$  によるデスクリプタ  $D_{A_B}$  の計算段階。

方法  $A_F$  は、好ましくは以下に挙げられる適用に使用されてよいが、独占的ではない。いずれにせよ、実験データ(物質  $X_Y$  に関する結晶学のデータおよび使用特性を測定する指標  $R_{X_Y}$ )が、充分に文献中に存在するか、あるいは以前に測定されている場合、さらに方法  $E_P$  は、有利にはこれら種々の場合に適用されてもよい。

#### 【0053】

本発明による方法は、種々の化学腐食形態に耐性である物質の探究に適用されてよい。酸化による腐食の場合において、酸素に対する物質の親和力が研究される。従って、物質  $A_O$  内の酸素および化合物  $A$  の結合のデスクリプタ  $D_{AO}$  が、最小であるように化合物  $A$  が探究される。 $A$  は、例えば金属の合金であってもよい。

10

20

30

40

50

## 【0054】

硫黄化合物（デスクリプタ $D_{A_S}$ の値による分類）、あるいはハロゲンX（X = Cl、F、BrまたはI）（デスクリプタ $D_{A_X}$ の値による分類）による腐食により耐性である物質をより探究するために、類似的に方法を行うことが可能である。

## 【0055】

さらに水素化物AH内のデスクリプタ $D_{A_H}$ の最小値の判断基準に従って金属合金を分類することにより、水素によってあまり脆化され得ない金属合金Aを探究することも可能である。反対に、表面硬化および物質Aの摩擦による摩耗抵抗を促進させる元素Pの探究は、物質AP中のデスクリプタ $D_{A_P}$ の最大値の判断基準によって効果的に進められてよい。

10

## 【0056】

物質Aおよび物質Bの接着を促進させる元素Cまたは多元素化合物Dの探究は、デスクリプタ $D_{A_C}$ およびデスクリプタ $D_{B_C}$ 、あるいはさらにはデスクリプタ $D_{D_A}$ およびデスクリプタ $D_{D_B}$ の共同の最大値の判断基準による分類によって進められてよい。同様に液体Bによる固体Aの湿潤を促進させる元素または化合物の探究は、対応するデスクリプタ $D_{A_B}$ の高い値を生じさせる選択によって進められる。そのような手法は、適切なデスクリプタの共同の最小値の判断基準による分類によって、脱湿潤性または不親和性を促進させる元素または化合物の探究に移し換えられてよい。

## 【0057】

さらに本発明は、特性が、局所の化学組成物によって決定されるのが公知である特性、特に光学特性、電子特性または磁気特性を有する物質の探究に適用されてよい。

20

## 【0058】

そういうわけで、M.JansenおよびH.P.Letschert(Nature、404巻、980～982頁、2000年4月27日)により、カドミウムおよびセレンイウムのような環境に対する毒性化学元素を除いて、赤色から黄色の範囲で新規無機顔料が見出された。そのためには、これらの著者は、この着想を、選択幅の禁止バンドを示す電子構造を有する半導体物質の調製に適用した。この着想は、当業者に公知である(J.A.van Vetchen et al、Revue de Physique(Phys.Rev.B)2、2160～2167頁、1970年)。

## 【0059】

この着想によれば、半導体結晶固体の禁止バンド幅は、一方では原子価の電子軌道の被覆の程度によって、他方では固体中に存在するカチオンおよびアニオン間の電気陰性度の差によって決定される。従って、さらにこれらの量が、カチオンおよびアニオン間の化学結合のエネルギーに直接関連することは公知である。

30

## 【0060】

燃料電池内の固体電解質として使用される酸化物のイオン伝導率は、主として結晶格子内の酸素アニオンの移動度によって決定される。この移動度は、これらアニオンとマトリックスとの間の化学結合のエネルギーに直接関連し、本発明によるデスクリプタによって定量化される。従って、本発明は、J.B.Goodenough教授によって『Conception de conducteurs ioniques oxydes』(「Oxide-ion conductors by design」、Nature、404巻、2000年4月20日、821～822頁)に示唆されているように、例えば酸素の結晶内空洞を示すフルオライト構造の酸化物中の系統的カチオン置換を検討することにより、非常に高い伝導率の新規酸化物族の探究に適用されるものである。

40

## 【0061】

この原理による探究において、検討される仮説の構造が、一般式AOによって表される場合、標準結晶学位置でのOに対するデスクリプタ $D_{A_O}$ と、標準位置および隣接する結晶内空洞(gap)との間の $D'_{A_O}$ を最大にする中間位置でのOに対するデスクリプタ $D'_{A_O}$ との差 $D'_{A_O} - D_{A_O}$ の、本発明による計算によって、所期使用特性である、結晶質マトリックス内の元素Oの電気領域での移動度と相關される測定が提供される。最も有利な構造は、 $D_{A_O}$ の最小値に対応するものである。

## 【0062】

50

光学特性、電子特性または磁気特性に関する物質の探究に、本発明の別の適用がなされることは可能である。記載される例示は、限定されない。

### 【0063】

従って、要約すると、本発明は、活性元素が A B である物質  $M_{A_B}$  の使用特性の推定方法に関し、該方法は、次の段階：

- (a) 物質群  $M_{X_Y}$  の活性元素が X Y であり、かつ、前記物質の使用特性を測定する指數  $R_{X_Y}$  が公知である物質群  $M_{X_Y}$  についてのデスクリプタ  $D_{X_Y}$  の値の決定段階、
- (b) 相関関係  $R_{X_Y} = f(D_{X_Y})$  の図表化または数学的表現の段階、
- (c) 物質  $M_{A_B}$  に関するデスクリプタ  $D_{A_B}$  の計算段階、および
- (d) 値  $D_{A_B}$  を、相関関係  $R_{X_Y} = f(D_{X_Y})$  に關係づけるか、あるいは前記相関関係の数学的表現を用いることによって、物質  $M_{A_B}$  に関する使用特性の推定を構成する指數  $R_{A_B}$  の決定段階が含まれる。

### 【0064】

本発明による方法において、物質の結晶特徴が、入手可能である場合、デスクリプタ  $D_{X_Y}$  および / またはデスクリプタ  $D_{A_B}$  は、場合によっては次の段階を含む方法 P 1 を用いて計算されてよい：すなわち

- (a 1) 実験的結晶学のデータ・ベースにおける物質 X Y (または A B ) の結晶特徴の同定段階、

(a 2) X Y (または A B ) のブラベ結晶格子の単位格子当たりの全体エネルギー  $E_{X_Y}$  (または  $E_{A_B}$ ) の計算段階、

(a 3) 最適単位格子 X Y (または A B ) から B 型原子を除去することにより得られる準単位格子 X (または A ) の構築段階、

(a 4) X (または A ) のブラベ結晶格子の単位格子当たりの全体エネルギー  $E_X$  (または  $E_A$ ) の計算段階、

(a 5) 最適単位格子 X Y (または A B ) 内の補数 X (または A ) に属する原子全体を除去することにより得られる準単位格子 Y (または B ) の構築段階、

(a 6) B のブラベ結晶格子の単位格子 Y (または B ) 当たりの全体エネルギー  $E_Y$  (または  $E_B$ ) の計算段階、

(a 7) 最適単位格子 X Y (または A B ) 内の Y (または B ) 原子の第 1 配位球体に存在する X (または A ) 原子の数 n の決定段階、

(a 8) 最適単位格子 X Y (または A B ) による Y (または B ) 原子の数 b の決定段階、および

(a 9) 次式： $D_{X_Y} = [E_{X_Y} - (E_X + E_Y)] / nb$  (または  $D_{A_B} = [E_{A_B} - (E_A + E_B)] / nb$ ) を適用することによるデスクリプタ  $D_{X_Y}$  (または  $D_{A_B}$ ) の計算段階。

### 【0065】

本発明による方法では、さらにデスクリプタ  $D_{X_Y}$  および  $D_{A_B}$  は、場合によっては次の段階を含む方法 P 2 を用いて計算されてよい：すなわち

- (a 1) 現存する構造からの類推性による物質 X Y (または A B ) の結晶特徴の同定段階、

(a 2) X Y (または A B ) のブラベ結晶格子の単位格子当たりの全体エネルギー  $E_{X_Y}$  (または  $E_{A_B}$ ) の計算段階、

(a 3) 採用された計算方法に応じて全体エネルギーを最小にしつつ全体エネルギー  $E_{X_Y}$  (または  $E_{A_B}$ ) の最適単位格子 X Y (または A B ) を規定する構造の単位格子パラメータの値の反復探求段階、

(a 4) 最適単位格子 X Y (または A B ) から B 型原子を除去することにより得られる準単位格子 X (または A ) の構築段階、

(a 5) A のブラベ結晶格子の単位格子当たりの全体エネルギー  $E_X$  (または  $E_A$ ) の計算段階、

(a 6) 最適単位格子 X Y (または A B ) の補数 X (または A ) に属する原子全体を除

10

20

30

40

50

去することにより得られる準単位格子Y（またはB）の構築段階、

(a7) Y（またはB）のブラベ結晶格子の単位格子Y（またはB）当たりの全体エネルギー $E_Y$ （または $E_B$ ）の計算段階、

(a8) 最適単位格子XY（またはAB）内のY（またはB）原子の第1配位球体に存在するX（またはA）原子の数nの決定段階、

(a9) 最適単位格子XY（またはAB）当たりの原子Y（またはB）の数bの決定段階、および

(a10) 次式： $D_{XY} = [E_{XY} - (E_X + E_Y)] / nb$ （または $D_{AB} = [E_A - (E_A + E_B)] / nb$ ）を適用することによるデスクリプタ $D_{XY}$ （または $D_{AB}$ ）の計算段階。

10

#### 【0066】

さらに方法P1を用いていくつかのデスクリプタと、方法P2を用いて他のデスクリプタとを計算して本発明による方法を使用することも可能である。

#### 【0067】

さらに本発明は、マトリックスAに対する元素または元素Bの全体の化学親和力の決定方法にも関し、該方法は、次の段階：すなわち

(a) 物質ABの結晶特徴の同定、ABの単位格子当たりの全体エネルギーの計算、あるいは全体エネルギー $E_{AB}$ の最適単位格子ABのパラメータの値の反復探求段階、

(b) 最適単位格子のB型原子を除去することによる準単位格子Aの構築段階、

(c) Aの単位格子当たりの全体エネルギー $E_A$ の計算段階、

20

(d) 最適単位格子で補数Aに属するあらゆる原子を除去する準単位格子Bの構築段階、

(e) Bの単位格子当たりの全体エネルギー $E_B$ の計算段階、

(f) 最適単位格子のB原子の第1配位球体に存在するA原子の数nの決定段階、

(g) 最適準単位格子のB原子の数bの決定段階、および

(h) 式 $D_{AB} = [E_{AB} - (E_A + E_B)] / nb$ によるデスクリプタ $D_{AB}$ の計算段階を含む。

物質ABに関する結晶学資料データが、入手できる場合、段階(a)は、物質ABの結晶特徴の同定と、ABの単位格子当たりの全体エネルギーの計算とを含む。これらの結晶学資料データが、入手できない場合、段階(a)は、全体エネルギー $E_{AB}$ の最適単位格子ABのパラメータの値の反復探求を含む。対応する結晶学資料データが、入手できる場合でも、前記反復探求を行うことがいずれにせよ可能であり、時には好ましい。

30

#### 【0068】

本発明による方法では、物質ABは、例えば触媒であってよく、使用特性は、例えば化学反応における前記触媒の触媒活性、あるいは不純物による被毒に対するその抵抗であつてよい。さらに使用特性は、場合によっては固体無機マトリックス中への放射性元素の封じ込め力であつてもよい。

#### 【0069】

多数の他の使用特性が検討されてもよい。従つて、本発明による方法において、使用特性は、例えば物質の腐食耐性、水素による物質の脆化、別の物質への付着、完全性（無傷状態）に悪影響を与える機械作用（例えば変形、破断または摩耗）への物質の抵抗、液体による湿潤性または非湿潤性からなる群から選ばれてよい。さらに該使用特性は、光学特性、磁気特性または電子特性からなる群から選ばれてよい。

40

#### 【0070】

従つて、本発明は、一般に新規物質の設計のための本発明による方法のうちの1つの方法の使用法に関する。新規物質の使用によって、少なくとも1つの化学結合の形成または改質を生じるか、あるいは前記結合の形成の回避を必要とする。従つて、この新規物質は、最も一般的には改善された使用特性を有する。

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0071】

50

触媒物質の新規組成物の探究への適用：純粋遷移金属の各々である活性成分を有する触媒の相対活性が公知である場合、この最初の一連の実施例において、2つの遷移金属の合金である活性成分を有する接触物質（触媒）の組成物を同定するための、本発明による方法のメリット（有益性）が説明される。研究される接触反応は、エチレンの水素化、ベンゼンの水素化、およびメタンへの一酸化炭素の水素化反応である。

【0072】

[実施例1：デスクリプタの計算]

金属炭化物の場合には、本発明による方法によって、対応する炭化物の結晶特徴から遷移元素全体のための金属・炭素結合のデスクリプタ  $D_{M_C}$  を計算することが可能になる。これらの特徴は、Mede A インターフェースのヴァージョン1.1.1.4でMaterials Design s.a.r.l.社により販売されている版において、データ・ベース『Crystmet』中に大部分が書き留められた（note）。Crystmetのベースには欠けていた特徴を有する炭化物に対して、金属の面心立方状結晶格子内の立方体の中心部への炭素挿入用化合物に相当する、 $BaTiO_3$ 型ペロブスカイト  $M_4C$  構造を採用することにより、かつケースバイケースで最適立方体状単位格子、すなわち全体電子エネルギーの最小値に対応する立方体状単位格子の辺（edge）の値  $a$  を探究することにより、手法を類似的に行つた。

【0073】

全体電子エネルギーの計算を、Mede A インターフェースのヴァージョン1.1.1.4でMaterials Design s.a.r.l.社により販売されているElectrAプログラムを実行して行った。得られた結果を、表1に示す。

【0074】

10

20

【表1】

金属	炭化物	対照炭化物	$\eta_{\text{xb}}$	$E_{\text{mc}} \times 2$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$E_{\text{h}} \times 2$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$E_{\text{c}} \times 2$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$D_{\text{mc}} \times 2$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )
Ir	Ir <sub>4</sub> C	Opt (a=0.408nm)	6x1	-374344416	-374147297	-196731	64.6
Os	Os <sub>4</sub> C	Opt (a=0.400nm)	6x1	-362303712	-362106520	-196715	79.4
Pt	Pt <sub>4</sub> C	Opt (a=0.416nm)	6x1	-386641954	-386444654	-196719	96.8
Re	ReC	27291	6x1	-87777536	-87579546	-197304	114.3
Pd	Pd <sub>4</sub> C	Opt (a=0.411nm)	6x1	-106056569	-105859011	-196721	139.5
Rh	Rh <sub>4</sub> C	Opt (a=0.412nm)	6x1	-100565402	-100367684	-196725	165.5
Ru	Ru <sub>4</sub> C	Opt (a=0.410nm)	6x1	-95249682	-95051829	-196727	187.6
Ni	Ni <sub>3</sub> C	86574	6x2	-48220390	-47823840	-393805	228.7
Cr	CrC	62507	6x1	-5704630	-5505845	-197300	247.5
Cu	Cu <sub>4</sub> C	Opt (a=0.405nm)	6x1	-34896080	-34697720	-196735	270.8
Fe	Fe <sub>2</sub> C	81656	6x2	-27076100	-26678772	-394046	273.5
W	WC	34902	6x1	-84893258	-84694296	-197174	297.9
Co	Co <sub>2</sub> C	27080	6x2	-29607825	-29210080	-394058	307.2
Ta	Ta <sub>4</sub> C <sub>3</sub>	84332	6x3	-328082780	-327485482	-591115	343.5

## 【0075】

表1：種々の遷移金属に関するデスクリプタ  $D_{\text{mc}}$  の計算

( 単位格子が、ElectrAプログラム中で実行された計算方法に従って最適単位格子であるとき、略号 Opt によって示される場合 ) 表1において、参照(参照欄)は、Crystmet ベース中の順序番号を指示するか、あるいは最適化により生じた最適単位格子パラメータ『a』を指示する。

## 【0076】

## [実施例2：エチレンの水素化]

この実施例において使用される指数  $R_{\text{mc}}$  は、代表的な一連の遷移元素のエチレンの水素化に関する相対固有触媒活性  $A_{\text{r}} = h \text{y} d \text{c}^2 \text{h}^4$  である。これらの活性は、金属膜上で (O.Beeck, Modern. Phys., 17, 61, 1945年およびDisc. Faraday Soc., 8, 118, 1950年) か、あるいはシリカ上で担持状態 (G.C.A.Schuitら、Adv.Catalysis 10, 242, 1958年) で様々な著者によって 273 K および 0.1 MPa で測定された。二人の著者が、特に活性金属の2つの実施形態について同じ結果を見出した。

## 【0077】

表2は、これらの利用できる実験結果を示し、かつそれらを、表1から結論づけられた

、本発明による方法を用いて計算された、デスクリプタ  $D_{MC}$  の値と組み合わせている。活性は、この反応に関して公知であって最も活性な金属であるロジウムの1原子当たりの活性に関係している。従って、 $A_r^{hydC2H4} (Rh) = 1$  である。

## 【0078】

## 【表2】

金属 M	$A_r^{hydC2H4}$	$D_{MC} \times 2$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	
Ir	0.135	64.6	10
Pt	0.207	96.8	
Pd	0.43	139.5	
Rh	1.0	165.5	
Ru	0.74	187.6	
Ni	0.12	228.7	
Cr	0.015	247.5	
Cu	0.017	270.8	20
Fe	0.041	273.5	
W	0.018	297.9	
Ta	0.0123	343.5	

## 【0079】

表2：エチレンの水素化反応に対する遷移金属の相対活性度および対応するデスクリプタ  $D_{MC}$  の値。（遷移金属は、 $D_{MC}$  の次第に増加する値毎に分類される。）

図1は、表2の結果のグラフ表示である。このグラフにおいて、横座標での  $D_{MC}$  と縦座標での  $A_r^{hydC2H4}$  をプロットする。座標 ( $D_{MC}$ 、  $A_r^{hydC2H4}$  (M)) の各点は、実施形態とは無関係に検討される反応に関する、金属Mの固有の触媒機能を特徴付けている。これらの点の全体を結ぶことによって、非常に予期しないことではあるが、「火山状」主要曲線を得ることが証明される。

## 【0080】

## [実施例3：ベンゼンの水素化]

この実施例において使用される指数  $R_{MC}$  は、ベンゼンの水素化に関する相対固有触媒活性度  $A_r^{hydC6H6}$  である。これらの活性度は、代表的な一連の遷移元素について種々の著者によって373Kおよび0.1MPaで測定された（例えばフランス特許FR-2072586およびJ.F.Le Pageらによる著書『Catalyse de Contact』(Contact Catalysis)、英語改訂版『Applied Heterogeneous Catalysis』、294頁、Technip出版、パリ、1987年を参照）。

## 【0081】

表3は、これらの利用できる実験結果を示し、かつそれらを、表1から結論づけられた、本発明による方法を用いて計算された、デスクリプタ  $D_{MC}$  の値と組み合わせている。活性は、この反応に関して公知であって最も活性な金属である白金の1原子当たりの活性に関係している。従って、 $A_r^{hydC6H6} (Pt) = 1$  である。

## 【0082】

## 【表3】

金属 M	$A_r^{\text{hydC}_6\text{H}_6}$	$D_{MC} \times 2$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	
Ir	0.0067	64.6	
Os	0.075	79.4	
Pt	1	96.8	
Re	0.059	114.3	10
Pd	0.055	139.5	

## 【0083】

表3：ベンゼンの水素化反応に対する遷移金属の相対活性度および対応するデスクリプタ  $D_{MC}$  の値。（遷移金属は、 $D_{MC}$  の次第に増加する値毎に分類される。）

図2において、表3の結果をグラフ上に表すために、横座標での $D_{MC}$  と縦座標での $A_r^{\text{hydC}_6\text{H}_6}$  を表示した。座標 ( $D_{MC}$ 、 $A_r^{\text{hydC}_6\text{H}_6}$  (M)) の各点は、実施形態とは無関係に検討される反応に関する、金属Mの固有の触媒機能を表した。これらの点の全体を結ぶことによって、改めて「火山状」主要曲線を得ることが証明される。

## 【0084】

## [実施例4：一酸化炭素の水素化]

この実施例において使用される指数  $R_{MC}$  は、一酸化炭素のメタンへの水素化反応に関する相対固有触媒活性度  $A_r^{\text{hydCO}}$  である。これらの活性度は、代表的な一連の遷移元素について種々の著者によって 548 K および 0.1 MPa で、 $\text{H}_2 / \text{CO}$  モル比 = 3 を伴って測定された。採用された値は、M.A.Vanniceによって出版された臨界分析(Catal Rev. Sci. Eng. 14, 2, 153~191頁、1976年)に由来している。

## 【0085】

表4は、これらの実験結果を示し、かつそれらを、表1から結論づけられた、本発明により計算された、デスクリプタ  $D_{MC}$  の値と組み合わせている。活性度は、この反応に関して公知であって最も活性な金属であるルテニウムの1原子当たりの活性度に關係している。従って、 $A_r^{\text{hydCO}} (Ru) = 1$  である。

## 【0086】

## 【表4】

金属 M	$A_r^{\text{hydCO}}$	$D_{MC} \times 2$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	
Ir	0.127	64.6	
Pt	0.156	96.8	
Pd	0.304	139.5	40
Rh	0.313	165.5	
Ru	1.000	187.6	
Ni	0.600	228.7	
Fe	0.589	273.5	
Co	0.387	307.2	

## 【0087】

表4：一酸化炭素のメタネーション反応に対する遷移金属の相対活性度および対応するデ

50

スクリプタ  $D_{MC}$  の値。(遷移金属は、 $D_{MC}$  の次第に増加する値毎に分類される。)

図3は、横座標での $D_{MC}$ と縦座標での $A_r^{hydCO}$ とを伴った表4の結果のグラフ表示である。座標( $D_{MC}$ 、 $A_r^{hydCO}$ (M))の各点は、実施形態とは無関係に検討される反応に関する、金属Mの固有の触媒機能を表している。これらの点の全体を結ぶことによって、改めて「火山状」主要曲線を得ることが証明される。

#### 【0088】

[実施例5：予測された活性度と、実験的に測定された活性度との比較]

検討された反応に対する一連の2つの遷移金属の合金の成績レベル(活性度)を、実験的に測定した。さらに、各合金のデスクリプタ  $D_{MC}$  を、合金に対して採用された組成および結晶構造を当然考慮に入れて決定した。表5に、選択された二金属対と、デスクリプタ  $D_{MC}$  の計算について必要な中間結果とを示す。

#### 【0089】

【表5】

金属対	炭化物	対照炭化物	$n \times b$	$E_{MC} \times 2$	$E_M \times 2$	$E_c \times 2$	$D_{MC} \times 2$
				(kJ.mol <sup>-1</sup> )	(kJ.mol <sup>-1</sup> )	(kJ.mol <sup>-1</sup> )	(kJ.mol <sup>-1</sup> )
Au	Au <sub>4</sub> C	Opt (a=0.417nm)	6x1	-399199021	-399002251	-196716	9.0
Ir	Ir <sub>4</sub> C	Opt (a=0.408nm)	6x1	-374344416	-374147297	-196731	64.6
Os	Os <sub>4</sub> C	Opt (a=0.400nm)	6x1	-362303712	-362106520	-196715	79.4
IrOs	Os <sub>3</sub> IrC	Opt(a=0.404nm)1	6x1	-365313907	-365116667	-196739	83.4
Pt	Pt <sub>4</sub> C	Opt (a=0.416nm)	6x1	-386641954	-386444654	-196719	96.8
IrRe	Re <sub>3</sub> IrC	Opt(a=0.406nm)	6x1	-356472810	-356275504	-196740	94.4
Re	ReC	27291	6x1	-87777536	-87579546	-197304	114.3
PtAu	Pt <sub>3</sub> AuC	Opt(a=0.417nm)	6x1	-389781487	-389584010	-196716	126.8
PtPd	Pd <sub>3</sub> PtC	Opt(a=0.414 nm)	6x1	-176202917	-176005434	-196721	127.1
Pd	Pd <sub>4</sub> C	Opt (a=0.411nm)	6x1	-106056569	-105859011	-196721	139.5
PdAu	Pd <sub>3</sub> AuC	Opt(a=0.415nm)	6x1	-179342450	-179144864	-196719	144.4
PdAg	Pd <sub>3</sub> AgC	Opt(a=0.412nm)	6x1	-107473939	-107276290	-196696	158.8
Ni	Ni <sub>3</sub> C	86574	6x2	-48220390	-47823840	-393805	228.7
FeCo	FeCoC	81656 の誘導体	6x2	-28341529	-27944516	-394033	248.2
FeNi	FeNiC	81656 の誘導体	6x2	-29677722	-29280498	-394033	265.9
Fe	Fe <sub>2</sub> C	81656	6x2	-27076100	-26678772	-394046	273.5
Co	Co <sub>2</sub> C	27080	6x2	-29607825	-29210080	-394058	307.2

#### 【0090】

表5：採用された金属対。

#### 【0091】

10

20

30

40

50

(物質は、デスクリプタ  $D_{MC}$  の次第に増加する値毎に分類される。該金属対に存在する純粹金属に帰属する資料データは、イタリック体の細字で記載される。他の記号表記は、表 1 で明示された記号表記と同じである。)

図 1 ~ 図 3 に示された主要曲線に対応するグラフの横座標軸上に合金について得られた  $D_{MC}$  の値を記録することにより、対応する反応に対する合金についての予測される活性度である相対触媒活性値を主要曲線上に縦座標において判読することが可能である。

#### 【0092】

表 6 に、検討された各合金について、デスクリプタ  $D_{MC}$  の値、予測された活性度および実験的に測定された活性度を示す。この表によって、本発明により、一方では実験的測定の誤差を考慮に入れ、他方では、活性二金属の組み合わせの種類について生み出される近似値の誤差を考慮に入れることにより、予測的活性度と実験的活性度との間の充分な一致を得ることが可能になるのが証明される。

#### 【0093】

##### 【表 6】

金属対	$D_{MC} \times 2$	反応	実験的活性度	参考文献	予測的活性度
Os <sub>3</sub> Ir	83.4	Hyd B	12.7 (Os=1)	(a)	3.8 (Os=1)
Re <sub>3</sub> Ir	94.4	Hyd B	4.6 (Re=1)	(b)	14.9(Re=1)
Pt <sub>3</sub> Au	126.8	Hyd X	0.7 (Pt=1)	(c)	0.33 (Pt=1)
Pd <sub>3</sub> Pt	127.1	Hyd X	0.26 (Pt=1)	(c)	0.32 (Pt=1)
Pd <sub>3</sub> Au	144.4	Hyd E	1.6 (Pd=1)	(d)	1.24 (Pd=1)
Pd <sub>3</sub> Ag	158.8	Hyd E	1.3 (Pd=1)	(e)	1.98 (Pd=1)
FeCo	248.2	Méth.	1.15 (Fe=1)	(f)	1.19 (Fe=1)
FeNi	265.9	Méth.	0.7 (Fe=1)	(f)	1.02 (Fe=1)

10

20

30

- (a) G. Leclerc et al., Bull. soc. Chim. Belg. ,88, 7-8, p 577, 1979.
- (b) J.P. Brunelle et al., CRAS Série C, T282, p 879-882, 1976.
- (c) E. Guillon, Thèse Université Paris VI, Chap II, p112, 1999.
- (d) S.H. Inami, H. Wise, J. Catal., 46, p 204, 1977.
- (e) M. Kowaka, J. Jap. Inst. Metals, 23, p 655, 1959.
- (f) J.A. Amelse et al. , J. Catal. 72, p 95, 1981.

40

#### 【0094】

表 6 : 実施例 1 で採用された金属対についての、本発明による予測的触媒活性度と実験的活性度との比較。

#### 【0095】

デスクリプタ  $D_{MC}$  の値は、k.J. モル<sup>-1</sup>である。検討された反応は、ベンゼンの水素化 (Hyd B、参考文献 a および b ) またはキシレンの水素化 (Hyd X、参考文献 c )、エチレンの水素化 (Hyd E、参考文献 d および e )、並びに一酸化炭素のメタンへの水素化 (Meth. 参考文献 f ) である。実験的活性度または予測的活性度を、純粹金属の活性度に対する相対値で表示した。予測的活性度を、図 1 ~ 図 3 の主要曲線上の直線補間によって得る。

50

## 【0096】

本発明による方法によって、実験的に認められる効果、例えば：

- ・ベンゼンの水素化におけるオスミウムおよびレニウムに対するイリジウムの有意の促進効果、
  - ・モノ芳香族化合物の水素化における白金に対する金およびパラジウムのマイナス効果、
  - ・エチレンの水素化におけるパラジウムに対する金および銀の促進効果、
  - ・メタネーションにおける鉄に対するコバルトの僅かな促進効果、および
  - ・メタネーションにおける鉄に対するニッケルの有意効果のほぼ不存在
- を提供することが可能になる。

## 【0097】

10

従って、本発明による方法は、任意の数および割合での元素の組み合わせに適用される。またこの方法によって、予め決定されていた純粋元素に関する主要曲線（活性度 /  $D_{M_c}$ ）を有する接触反応に関するこの組み合わせの使用特性（触媒活性度）の予備分類を目的とする評価が可能になる。

## 【0098】

## [実施例6：放射性元素の貯蔵物質の探究への適用]

フルオロアパタイト  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  は、放射線に由来する被害に最も抵抗する物質のうちの1つとして公知である。そういうわけで、この鉱物の構造的類似性が、環境に対して危険な放射性元素の同位体の貯蔵のために提案された。さらにそのような構造性類似物の天然の例である、Okloのbritholites、時代遅れの原子炉のサイトが存在する（R.Brosら、Radiochim.Acta 74、277、1996年）。該britholitesは、一般式  $\text{Ca}_{10-\frac{y}{2}}\text{E}_{\frac{y}{2}}(\text{SiO}_4)_y(\text{PO}_4)_6-\frac{y}{2}(\text{F}, \text{OH})_2$ （式中、Eは、希土類または酸化度3のアクチノイドであり、yは、実数0～6である）を有し、かつフルオロアパタイトの構造に由来する同じ結晶学構造を有し、特に六方単位格子と、空間群（P63/m）の対称と同じかそれより小さい対称とを伴っている。カチオンは、結晶学的に同等でない2つのサイトを占める。（1）の型は、第1配位球体内に9つの第1隣接酸素Oを有し、（2）の型は、第1配位球体内に6つの第1隣接酸素Oと、ヒドロキシリ基OHの第1隣接F（フッ素）またはO（酸素）とを有する。より大きいイオン半径と弱い電荷とのカチオンは、サイト（1）についてより大きな親和力を有する一方で、より小さいイオン半径と強い電荷とのカチオンは、サイト（2）についてより大きな親和力を有することは実験的に公知である（J.Linら、Materials Chemistry and Physics、38、98～101頁、1994年）。

20

## 【0099】

本発明による方法を、表7で規定されるケースにおいてデスクリプタ  $D_{AB}$  を推定するために適用した。

30

## 【0100】

【表7】

構造	元素B	マトリックスA	ケース
$\text{Ca}_4^{(1)}\text{Ca}_6^{(2)}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	Ca (サイト1)	$\text{Ca}_6^{(2)}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	1
$\text{Ca}_4^{(1)}\text{Ca}_6^{(2)}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	Ca (サイト2)	$\text{Ca}_4^{(1)}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	2
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	Ca (任意のサイト)	$(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	2の2
$\text{Sr}_4^{(1)}\text{Sr}_6^{(2)}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	Sr (サイト1)	$\text{Sr}_6^{(2)}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	3
$\text{Sr}_4^{(1)}\text{Sr}_6^{(2)}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	Sr (サイト2)	$\text{Sr}_4^{(1)}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	4
$\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	Sr (任意のサイト)	$(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	4の2
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	—	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6$	5
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	F	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6$	6
$\text{Ca}_4^{(1)}\text{Ca}_5^{(2)}\text{U}^{(2)}(\text{SiO}_4)(\text{PO}_4)_5\text{F}_2$	U (サイト2)	$\text{Ca}_4^{(1)}\text{Ca}_5^{(2)}(\text{SiO}_4)(\text{PO}_4)_5\text{F}_2$	7
$\text{Ca}_4^{(1)}\text{Ca}_5^{(2)}\text{U}^{(2)}(\text{SiO}_4)(\text{PO}_4)_5\text{F}_2$	Ca (サイト2)	$\text{Ca}_4^{(1)}\text{U}^{(2)}(\text{SiO}_4)(\text{PO}_4)_5\text{F}_2$	8
$\text{Cs}^{(1)}\text{Cs}^{(1)}\text{Ca}_5^{(2)}\text{U}^{(2)}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	Cs (サイト1)	$\text{Cs}^{(1)}\text{Ca}_5^{(2)}\text{U}^{(2)}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	9
$\text{Cs}^{(1)}\text{Cs}^{(1)}\text{Ca}_5^{(2)}\text{U}^{(2)}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	Ca (サイト1)	$\text{Cs}^{(1)}\text{Ca}_5^{(2)}\text{U}^{(2)}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	10
$\text{Cs}^{(1)}\text{Cs}^{(1)}\text{Ca}_5^{(2)}\text{U}^{(2)}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	U (サイト2)	$\text{Cs}^{(1)}\text{Cs}^{(1)}\text{Ca}_5^{(2)}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	11
$\text{Cs}^{(1)}\text{Cs}^{(1)}\text{Ca}_5^{(2)}\text{U}^{(2)}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	Ca (サイト2)	$\text{Cs}^{(1)}\text{Cs}^{(1)}\text{U}^{(2)}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	12

## 【0101】

表7：実施例6の研究のケースでの規定（括弧内に説明をすることにより、サイト（1）またはサイト（2）での当該元素の位置決定を示す）。

## 【0102】

以下の実施例において、計算されたデスクリプタを、例えば、6のケースでのU・マトリックス結合のエネルギーのデスクリプタについて、 $D_{m\ U\ 6}$ によって注目する。

## 【0103】

フルオロアパタイトおよびブリトライト(britholites)構造の結晶学的特徴が、ICSDのデータ・ベース(ICSDベースの参照番号9444)内で見出された。種々のデスクリプタの計算に存在する完全なまたは部分的な種々の構造の単位格子当たりの全体エネルギーのab initioの決定を、Molecular Simulations Inc.社、6985 Scranton road, CA 92121-3752、USAによって販売されている、ソフト「CASTEP」を用いて得た。全部の単位格子は最適化されなかったのに、一方ではフルオロアパタイトの当初単位格子は保存されていた。本発明によるデスクリプタの計算に存在しつつこの実施例について得ら

れる種々の量を、表 8 にまとめる。

【0104】

【表 8】

ケース	デスクリプタ	$n_{xb}$	$E[AB]$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$E[AB-B] \times 2$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$E[AB-A] \times 2$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$D[AB] \times 2$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )
1	D <sub>mCa1</sub>	9x4	-2224947.555	-1832982.568	-386969.842	1387
2	D <sub>mCa2</sub>	7x6	-2224947.555	-1636683.288	-580826.534	177.1
2 の 2	D <sub>mCa2bis</sub>	7,8x10	-2224947.555	-1244786.335	-968522.4154	149.2
3	D <sub>mSr3</sub>	9x4	-2066270.622	-1737771.771	-323791.119	130.8
4	D <sub>mSr4</sub>	7x6	-2066270.622	-1573285.003	-486176.910	162.1
4 の 2	D <sub>mSr4bis</sub>	7,8x10	-2066270.622	-1244786.335	-810478.644	141.1
5	D <sub>mSr5</sub>	3x2	-2155822.089	-2052644.693	-96484.504	1115.5
6	D <sub>mF6</sub>	3x2	-2224947.555	-2096062.721	-127306.756	263.0
7	D <sub>mU7</sub>	7x1	-2256817.771	-2119698.721	-135204.7331	273.5
8	D <sub>mCa8</sub>	7x5	-2256817.771	-1767347.797	-483937.02	31.6
9	D <sub>mCs9</sub>	9x1	-2219511.52	-2166370.398	-53339.046	-22.0
10	D <sub>mCa10</sub>	9x3	-2219505.785	-1926116.524	-290174.559	39.7
11	D <sub>mU11</sub>	7x1	-2219505.785	-2082594.463	-135204.733	243.8
12	D <sub>mCa12</sub>	7x5	-2219505.785	-1730197.794	-483937.02	30.7

【0105】

表 8 : 本発明によるデスクリプタの計算(これらのケースの番号付けを、表 7 に示す)。

【0106】

溶解度の比を、表 9 に示す。これらの比を、デスクリプタから推定する。該デスクリプタの値を、Boltzmann (ボルツマン) の法則に由来する一般式 :

$R S [ A_i / B_j ] = E \times p ( ( D_{m A_i} - D_{m B_j} ) / k T )$  により、表 8 に示す。これらを、1700K の参照温度に戻した。これは、構成成分の鉱物源からのbritholites の合成が効果的である温度であった (L.Boyer、INP説、Toulouse (トゥールーズ) 1998年7月)。この一般式では、k は、ボルツマン定数であり、かつ 0.00831156 kJ · モル<sup>-1</sup> · k<sup>-1</sup> と等値である。T は、ケルビン絶対温度であった。

【0107】

$D_{m C_a 1}$  および  $D_{m S_r 3}$  の比較によって、一方ではフルオロアパタイト中のサイト (1) での Ca および Sr の溶解度比を推定することが可能になり、 $D_{C_a 2}$  および  $D_{S_r}$

$r_4$  の比較によって、他方ではフルオロアパタイト中のサイト(2)での Ca および Sr の溶解度比を推定することが可能になる。これによって、カルシウムでの置換によるストロンチウムの放射性活性同位元素の貯蔵のためのフルオロアパタイトの潜在力を推定することが可能になる。補足的な比較は、 $D_{m\text{Ca}2\text{bis}}$  および  $D_{m\text{Sr}4\text{bis}}$  をもたらす。すなわち、この比較によって、フルオロアパタイト中の任意のサイトでの Ca および Sr の溶解度の全体比を推定することが可能になる。

## 【0108】

$D_{m\text{I}5}$  および  $D_{m\text{F}6}$  の比較によって、フルオロアパタイト中の I および F の溶解度比を推定することが可能になる。これによって、フッ素での置換によるヨウ素の放射性活性同位元素の貯蔵のためのフルオロアパタイトの潜在力を推定することが可能になる。 10

## 【0109】

$D_{m\text{U}7}$  および  $D_{m\text{Ca}8}$  の比較によって、ブリトライト中のサイト(2)での U および Ca の溶解度比を推定することが可能になる。これによって、サイト(2)におけるカルシウムでの置換によるウラニウムの放射性活性同位元素の貯蔵のためのブリトライトの潜在力を推定することが可能になる。

## 【0110】

一方では  $D_{m\text{Cs}9}$  および  $D_{m\text{Ca}10}$ 、並びに他方では  $D_{m\text{U}11}$  および  $D_{m\text{Ca}11}$  の比較によって、一方ではフルオロアパタイト中のサイト(1)での Cs および Ca の、他方ではサイト(2)での U および Ca の溶解度比を推定することが可能になり、これによって、カルシウムでの置換によるセシウムおよびウラニウムの放射性活性同位元素の同時貯蔵のためのフルオロアパタイトの潜在力を推定することが可能になる。 20

## 【0111】

## 【表9】

Ai/Bj	RS[Ai/Bj]	貯蔵鉱物	貯蔵すべき元素
Sr4bis/Ca2bis	0.56	フルオロアパタイト	Sr
Sr3/Ca1	0.57	フルオロアパタイト	Sr
Sr4/Ca2	0.348	フルオロアパタイト	Sr
I5/F6	1.7,10 <sup>26</sup>	フルオロアパタイト	I
U7/Ca8	2.8,10 <sup>7</sup>	ブリトライト	U
Cs9/Ca10	0.013	フルオロアパタイト	Cs
U11/Ca12	0.32,10 <sup>7</sup>	フルオロアパタイト	U

## 【0112】

表9：本発明によるデスクリプタからの 1700K での溶解度比の計算（化学元素と組み合わされる番号付けを、表7に記載したケースにおいて示す）。 40

## 【0113】

表9は、本発明による方法によって、一方ではカルシウム元素での、他方ではフッ素元素でのイオン置換による、一方ではストロンチウム、セシウムおよびウラニウム元素の、他方ではヨウ素元素の放射性活性同位元素を溶解する容量(capacity)に基づいて検討される種々の結晶物質を、量的基準に応じて分類することが可能になることを示す。本発明によって、フッ素での置換によって、ヨウ素およびその放射性活性同位元素についてフルオロアパタイトの非常に高い親和力を予測するのが可能になるのが特に証明される。

## 【0114】

さらにフルオロアパタイトによって、カルシウムでのストロンチウムとその放射性活性 50

同位元素との部分置換も可能になった。ただし、これにより、ストロンチウムは、フルオロアパタイト中においてカルシウムよりも少なく溶解している。得られた Sr<sub>3</sub>/Ca<sub>1</sub> 比は、Sr<sub>4</sub>/Ca<sub>2</sub> 比よりも高い。従って、本発明による方法によって、先に言及した LINらの実験に合致して、結晶学的サイト(1)が、サイト(2)より好まれ、したがって、酸化度 + 2 のストロンチウムが、同じ酸化度 + 2 に対してカルシウムのイオン半径 (0.100 nm) よりも大きいイオン半径 (0.126 nm) を有することを予測するのが可能になった。

### 【0115】

本発明による方法によって、ブリトライドのサイト(2)でのウラニウムの非常に高い溶解度を予測することが可能になる。これは、Congo (コンゴ) の Oklo サイトの時代遅れの原子炉のウラニウムに富むブリトライドの存在によって確認される。その代わりに、フルオロアパタイトのサイト(1)上の Cs<sup>+</sup><sup>1</sup> イオンによる Ca<sup>+</sup><sup>2</sup> イオンの、またサイト(2)上の U<sup>+</sup><sup>3</sup> イオンによる Ca<sup>+</sup><sup>2</sup> イオンの同時置換は、本発明による方法によればデスクリプタ D<sub>mc</sub><sub>s</sub><sub>9</sub> の負の値 (表 8) であるので、不都合な逆プロセスである。従って、本発明により、アクチノイドの貯蔵のために、その性質上フルオロアパタイトを先駆的に除去することが可能になり、かつ当業者が、フルオロアパタイトよりもブリトライドを好む理由を理解することが可能になる。

10

### 【図面の簡単な説明】

#### 【図 1】

図 1 は、表 2 をグラフ化したものである。

20

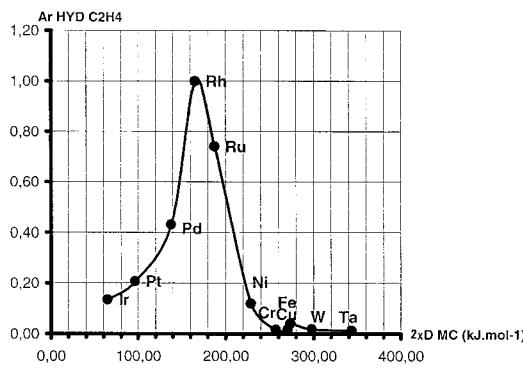
#### 【図 2】

図 2 は、表 3 をグラフ化したものである。

#### 【図 3】

図 3 は、表 4 をグラフ化したものである。

### 【図 1】



### 【図 2】

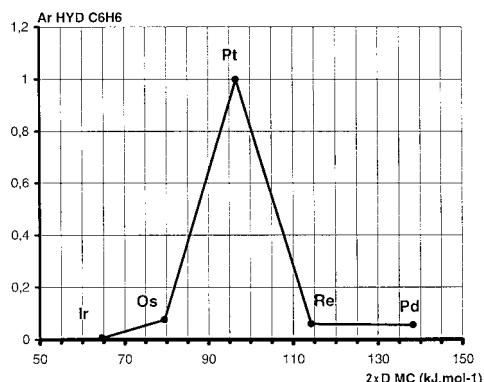


FIGURE 1

FIGURE 2

【図3】

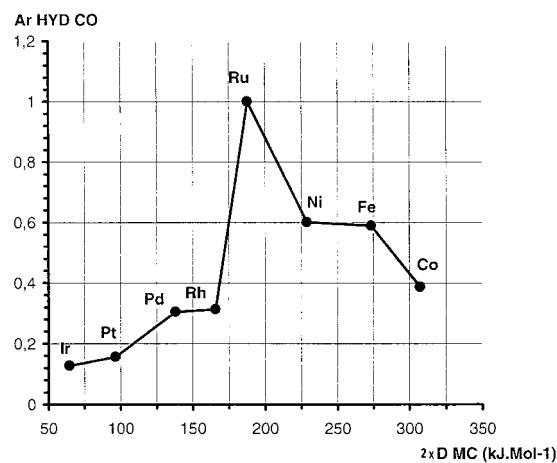


FIGURE 3

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I
B 01 J 23/656 (2006.01)	B 01 J 23/64 104Z
G 21 F 9/16 (2006.01)	G 21 F 9/16 511Z
G 21 F 9/30 (2006.01)	G 21 F 9/30 511Z
C 40 B 30/08 (2006.01)	C 40 B 30/08
C 40 B 40/18 (2006.01)	C 40 B 40/18

(72)発明者 エルヴェ トゥーオア  
フランス国 エルブレ サント デ ナケット 6

審査官 大城 公孝

(56)参考文献 特開平07-210582(JP,A)  
特開平10-211432(JP,A)  
特開平10-334515(JP,A)  
TOULHOAT, H. et al, Transition metals to sulfur binding energies relationship to catalytic activities in HDS: back to Sabatier with first principle calculations, Catalysis Today, 1999年 4月22日, Vol.50, No.3/4, p.629-636, doi:10.1016/S0920-5861(98)00497-0

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
B 01 J 21 / 00 - 38 / 74  
G 06 F 17 / 50