

Vol.10
No. 4
1993

ゼオライト

ZEOLITE NEWS LETTER



目 次

特 集

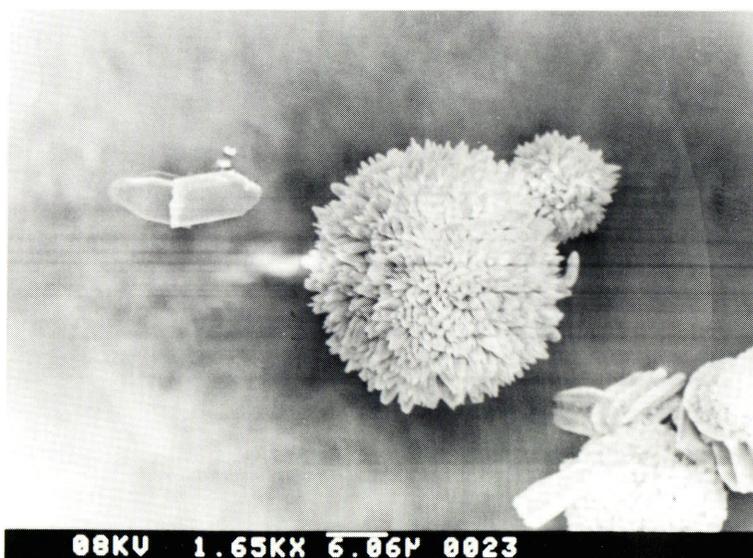
「ゼオライトのキャラクタリゼーション技術
における最近の進歩」

上松敬禧, 加藤正直, 丹羽 幹
堤 和男, 中田真一, 寺崎 治
岡本康昭, 小宮山政晴, 荻原成騎

文献紹介(218, 220) お知らせ(222)

秋の学会から(226)

最近の公開特許から(231)



AlPO₅に少量のFeが骨格置換されたFAPO-11

(提供：防衛大化学 横森慶信)

特集「ゼオライトのキャラクタリゼーション における最近の進歩」によせて

編集委員長 上 松 敬 禧

ゼオライト研究会が発足したのは1984年1月11日、ニューズレターの創刊号が発刊されたのは同年4月3日である。以来早くも10年を経た。その間、個人会員約100名から300名、法人会員も約60社となり、日本での国際会議(ZMPC)も2回主催するまでに成長した。その経緯は創刊号の小泉光恵先生とVol. 10, No. 1の富永博夫先生の貴稿に詳しい。ニューズレターも歴代の編集委員会の努力で無事10巻を数え、季刊発行の会員の情報誌として、総説、解説記事とコミュニケーション等により研究会の発展に幾分かの貢献してきたものと自負している。

さて、10周年を記念して、ささやかながら、本編集委員会のできる範囲での企画を心がけてきた。Vol. 10, No. 1から、すでに表紙のデザインを一新したが、本号では、記念特集を組んでみた。

ゼオライトの科学の発展は凄まじく、当初種切れかに見えた合成ゼオライトも、時に応じて新規に開発されてきた。特に最近では、ポーラスクリスタル

も、当初のマイクロアシリケート体だけでなく、層状構造やヘリックスなどの高次構造も含めて、論理的設計が検討される時代となり、その意味では3次元空間の合成設計は有機高分子より進歩しているとさえ思わせる。また、新規ゼオライトや修飾ゼオライトの新しい構造や物性の開発、および、吸着分離、触媒、量子機能材料等への応用開発も盛んであり、ゼオライト国際会議やGordon Conferenceでの討論も真に過熱状態である。

そこで、編集委員会は、この際にゼオライトの魅力ある性質を十分に把握するための各種キャラクタリゼーションの方法をまとめてみるのも意義あることと考え、本号の特集課題とした。執筆にご協力戴いた各著者には心からの謝意を表したい。また、特集号の企画は始めてでもあるので、今後の希望も含めて、編集委員会宛に、ご意見をお寄せ下されば、次の機会に反映出来るものと期待している。

《解 説》

XRDによるゼオライト結晶構造の解析

加藤 正直

豊橋技術科学大学分析計測センター

ゼオライトの構造決定に関するいくつかのトピックスを概説する。
特に骨格外カチオンサイトの決定と、X線異常散乱のゼオライト科学への応用について述べる。

1. XRD法によるゼオライト類の構造解析

XRD法はLaueによる単結晶試料による回折パターンの発見以来物理、化学、鉱物学などの分野においてXRD法を応用したさまざまな解析手法が広く用いられている。それらのうち、結晶構造の解析は特に重要な分野である。構造解析では単結晶法による手法が代表的であるが、今日では解析の方法もほとんど確立したとあってよく、結晶解析の専門家できなくとも完全な単結晶さえ手に入れることができれば、よほど複雑な構造をとらない限り、ほとんど自動的に結晶構造を知ることができるようになった。しかも、この方法で得られる結晶構造が現在のところ、もっとも信頼性の高い構造に関する知見を与えている。したがって、最終的な結晶構造に関する知見を得るために、研究者は大きな努力を払って単結晶を得ようとしている。最近のゼオライト科学の分野ではクローバライトの構造解析¹⁾がその例にあたる。

ところがゼオライト化合物を扱う分野をはじめとして、いわゆる最先端の材料なり、素材を対象とする研究分野においては、構造解析の対象となる物質は、研究の初期段階で単結晶として得られることはほとんどないといってよいであろう。多くの場合、試料の形態として微少結晶の集合体としての、いわゆる粉末試料として得られる。この試料は結晶子のサイズとして大きくとも数 μm であり、しかも2次粒子であることがおおいから、単結晶と同じ方法で解析することはできない。また、特性的に優れた物質の構造をできる限り迅速に得る必要があることは改めて言うまでもない。したがって、粉末試料それ自身を対象として構造解析をおこなう以外に方法はない。

この困難を克服する手法として、粉末X線回折法

のみから結晶構造を発生させ構造決定をおこなう方法がある。この方法は、McCuskerら²⁾をはじめとするいくつかのグループにより精力的に展開されており、いくつかの系で成功例が報告されている。粉末X線回折法のみから結晶構造を明らかにする方法は非常に意義深く、興味をそそられる分野であり、ゼオライト科学の分野においても重要であると思われる。しかし、基本的な骨格構造はすでに知られている場合には、Rietveld法が大きな力を発揮するものと考えられる。

Rietveld法は、当初粉末試料を対象とした中性子回折による構造解析手法として1969年にRietveld³⁾により提案された方法で、現在粉末X線回折法に拡張され広く用いられている。先のMcCuskerらの方法にも応用されている。Rietveld法の原理は以下のものである。すなわち、実測の*i*番目の回折強度 $Y_{o,i}$ と計算強度 $Y_{c,i}$ の残差自乗和 $S(\mathbf{x})$

$$S(\mathbf{x}) = \sum w_i [Y_{o,i} - Y_{c,i}]^2 \quad (1)$$

を最小にする一組の変パラメータ \mathbf{x} を非線形最小自乗法により精密化する。ここで、 w_i は重みであり、 $Y_{c,i}$ は(2)式に従って、計算される。

$$Y_{c,i} = \sum_k s_k |F_k|^2 m_k P_k L(\theta_k) G(\Delta\theta_{ik}) + Y_{b,i} \quad (2)$$

ここで、 s_k はスケールファクタ、 m_k は多重度、 P_k は試料の選択配向による回折強度の系統的な強度変化を補正する選択配向関数、 $L(\theta_k)$ はLorentz因子、 $G(\Delta\theta_{ik})$ は回折ピークのプロファイル関数、 $Y_{b,i}$ は*i*番目のステップのバックグラウンド強度である。多重度が関数にはいるのは粉末回折においては原点から等距離にある回折線が重なるためである。結晶構造自身を反映する構造因子 F_k を与える式は単結晶法と変わることはないが、多重度により粉末回折法では得られる情報量が著しく減じてしまう。した

がって解析が困難になる場合がある。それでも、最近になって Rietveld 法が普及し始めたのは計算機の発達の恩恵にあずかるところが大きい。

さて、Rietveld 法は(2)式からもわかるように、それ自身で構造を発生することはできない。この点が単結晶法と決定的に異なる点である。仮定された構造から回折強度を計算し、実測回折強度と比較することによって、最適な構造へと導くことが本来の使用形態といってよい。したがって、全く構造に関する知見が無い場合は原理的には Rietveld 法を利用することはできない。

すでにご存じのように、ゼオライトの吸着特性や触媒活性などの物理化学的に興味ある特性は、ゼオライトの骨格構造におけるアルミニウム原子配置と、骨格外に存在するカチオンの種類と位置によって大きく左右されると考えられている。これらのうち、カチオンの位置は骨格におけるアルミニウム配置と密接に関連していると考えるのが自然であるから、結局骨格におけるアルミニウム配置がゼオライトの物理化学的特性に大きく影響すると考えられ、骨格におけるアルミニウム配置を決定することは非常に重要であるといえる。しかし、残念ながら、XRD における X 線の散乱強度は骨格中のケイ素原子とアルミニウム原子ではほとんど差がないため、XRD のみからアルミニウムの位置を決定することはできないのが現状である。これを解決する方法の一つとして、中性子回折法が考えられるが、この方法は一般性に乏しい。研究者としては現有手法でアルミニウム配置に関する知見を得ることとなるが、ここで有効なのが、骨格外カチオンの位置を精密に知ることである。骨格外カチオンの位置から、間接的にアルミニウム配置に関する知見を得ようと言うわけである。このような研究には Rietveld 法は最適であろう。

最近の骨格外カチオン位置に関する研究として、Huddersman らによる、ZSM-5 におけるタリウム位置を決定した例⁴⁾がある。骨格外カチオンとしては通常ナトリウム、カリウムなどが一般的であるが、ここではイオン交換により、骨格外カチオンを原子番号 81 のタリウムとしている。先の X 線回折強度式(2)において、構造因子は原子の有する電子数が多ければ、大きな値を取ることが知られている。これは、骨格外の原子位置を決定するにあたっては、軽元素よりも重原子のほうが正確に位置決定できることを示唆している。ただし、原子番号の増加とともにイオン半径も大きくなるので、必ずしもイオン

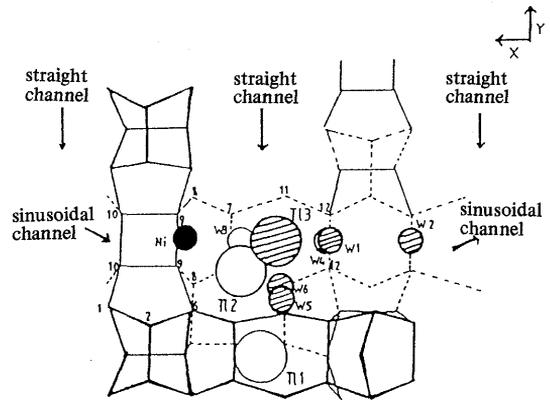


図1 ZSM-5におけるタリウムイオンサイト。(001)面への投影図(Huddersman, and Rees⁴⁾)

●は Liu ら⁵⁾によって決定されたニッケル原子位置、
⊗がタリウム位置である。

半径が小さい場合と同じ位置に存在するとは限らない。この点に関する注意は必要であろう。彼らはこの方法によって、タリウム原子は ZSM-5 の 10 員環チャンネルと 8 員環チャンネルの交点付近に存在することを示し(図1)、以前のニッケル原子を骨格外に含んだ ZSM-5 に関する研究⁵⁾とから、ZSM-5 においてはアルミニウム原子が straight channel と sinusoidal channel 交点の 4 員環に存在する可能性があることを示唆している。

また、最近われわれは Rietveld 法によりゼオライト L のカチオンサイトの状態を検討した⁶⁾。骨格外カチオンとしてプロトンとカリウムを含み、それらカチオンの組成の異なる試料をイオン交換によって調整した。それら一連の試料にたいし Rietveld 解析をおこなうことによって、ゼオライト L の 5 種類のカチオンサイトの席占有率から各サイトにおけるカリウム分布を見積もった。それによると、ゼオライト L には 5 種類のカチオンサイトが存在するとされているが、実際にカチオンが分布するのはそれらのうち 3 種類のサイトであることが確認された⁷⁾。さらに、3 種類のサイトのうち、メインチャンネル壁面に位置するサイト(Dサイト)のカリウム占有率はカリウム含有量の減少とともに減少することがわかった。残り 2 種はカンクリナイトケージ(Bサイト)と隣接するカンクリナイトの中心(Cサイト)に位置するが、これら 2 種類のサイトのうち、Cサイトのカリウム占有率はカリウム含有率の減少とともに緩やかに減少し、Bサイトはほとんど変化しないことが示

された。Dサイトはメインチャンネル壁に存在するのであるからもっともカリウム含有量の変化を敏感に反映することは当然であるが、残り2種のサイトにおける占有率の含有量依存性はこれまで明らかにされていないと思われる。また、これらの結果は、さまざまなカリウム含有量を有するゼオライトLにおける吸着特性の変化⁸⁾をよく説明している。

そのほかRietveld法を応用した例には、gonnar-dite⁹⁾とLinde Q¹⁰⁾の構造決定、ゼオライトYへのクロロフォルムとジクロロベンゼンの吸着位置を検討した例¹¹⁾、ゼオライトAの吸着特性と誘電特性の異常をカチオンサイトの熱処理による変化として観測した例¹²⁾などがある。

2. X線異常散乱¹³⁾による骨格外カチオン配位状態の解析

入射X線の波長が、試料を構成している元素の吸収端波長に近い場合、X線の散乱能(f)は、通常用いる入射X線波長に依存しない f^0 項のみでは記述できず、入射X線波長に強く依存する異常散乱項と呼ばれる項、すなわち、 f' 項と f'' 項を考慮する必要がある。一般に吸収端波長より高いエネルギー側では、吸収係数に微細構造が現れ、いわゆるEXAFSによる解析がおこなわれている。EXAFSが吸収短波長の短波長側を利用するのに対し、異常散乱(共鳴散乱とも呼ばれる)法は長波長側を利用する。解析の結果、X線異常散乱法はEXAFSと同じく目的元素の周囲の環境に関する情報が得られるが、X線異常散乱による構造解析においては、EXAFSにおいて必要となる位相シフトなどのパラメータが不要であるなど、勝れた面が多くある。とくに、X線異常散乱強度のエネルギー依存性の測定は2~300 eVの範囲でおこなえばよいので、従来のX線では困難であった、隣接する原子番号を有する元素を含む試料にも応用が可能である点はことに有用である。また、この方法がEXAFSとことなり、X線を試料に透過させる必要がないことも、今後ゼオライト科学の分野での応用が広まるものと考えられる。

A.P.Wilsonら¹⁴⁾は、異常散乱法が元素に特有なことを利用し、ナトリウムと亜鉛を骨格外カチオンとして含むゼオライトY中における、亜鉛原子の水和状態について解析している。骨格外カチオンと水分子の位置については、通常のXRD解析から知ることが可能である。しかし、2種類以上のカチオンが含まれる場合は解析は非常に困難である。席占有

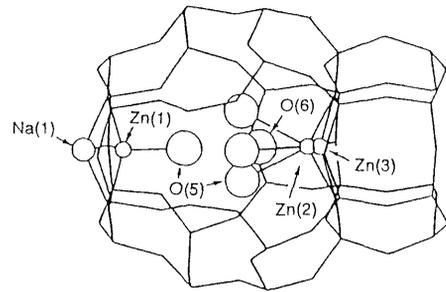


図2 ゼオライトY中の骨格外カチオン位置 (Wilsonら¹⁴⁾)

ナトリウム原子(Na(1))とZn(2)は6配位であるが、Zn(1)とZn(3)は4配位である。Zn(2)は3個の骨格酸素と3個の水分子(O(5))によって配位され、Zn(3)は3個の骨格酸素と1個の水分子(O(6))によって配位される。

率から一つまり、サイトの座標における電子密度から、推定する以外にXRDから知る方法はない。彼らは亜鉛の吸収端から離れた波長のX線による回折図形から、骨格原子と、骨格外のカチオンと水分子の座標を得た(図2)。ついで、異常散乱の解析から4配位と6配位の亜鉛原子が存在するが、5配位の亜鉛原子は存在しないことを突き止めた。その結果、亜鉛原子はゼオライトYを構成するソーダライトケージ中に4配位と6配位の状態で存在することを示した。

異常散乱法は、EXAFSと同じく問題とされる原子の吸収端波長に近い入射X線を必要とする。通常のX線回折法で使用されるX線源ではターゲット原子の特性X線は強いのであるが、波長の自由度は著しく小さい。そのため、これまで実験室規模で異常散乱法を利用することは少なかったが、現在では従来のX線管球よりもはるかに強力なX線を放射できるシンクロトロン放射光を利用できる状況となったので、今後この方法が広く普及するものと考えられる。

以上、最近3年間のゼオライトに関係するXRD法の文献から、筆者が興味を持ったものについてまとめてみた。ゼオライトの構造は直接吸着特性など様々な特性に影響を与えるので大変重要である。XRD法は構造決定の分野で大きな役割を果たすことは間違いないが、最終的な構造に至るためには、XRD法ばかりでなく、固体NMR、電子顕微鏡などの機器分析的手法のほかに、従来の緻密な吸着実験などが重要であるといえる。

参考文献

- 1) M. Estermann, L. B. McCusker, C. Baerlocher, A. Merrouche, and H. Kessler, *Nature*, **352**, 320 (1991).
- 2) L. B. McCusker, *Acta Cryst.*, **A47**, 297 (1991).
- 3) H. M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.*, **2**, 65 (1969).
- 4) K. D. Huddersman, and L. V. C. Rees, *Zeolites*, **11**, 270 (1991).
- 5) Z.-Y. Liu, W.-J. Zhang, Q. Yu, L. Guanglie, W.-R. Li, S.-J. Wang, Y.-S. Zhang, and B.-X. Lin, Proceedings of the 7th International Zeolite Conference, (Ed. by Y. Murakami, A. Iijima, and J. W. Ward) Kodansha Elsevier, Tokyo (1986), p. 415.
- 6) 平野正義, 加藤正直, 浅田栄一, 堤和男, 白石敦則, X線分析の進歩, **23**, 101 (1992).
- 7) R. M. Barrer, and H. Villiger, *Z. Kristllogr.*, **128**, 352 (1969).
- 8) K. Tsutsumi, A. Shiraishi, K. Nishimiya, M. Kato, T. Takaishi, "Chemistry of Microporous Crystals", Ed. by T. Inui, S. Namba, T. Tatsumi, p. 141, Kodansha, Tokyo (1991).
- 9) G. Artioli, and M. R. Torres Salvador, *Mater. Sci. Forum.*, **79-82**, 845 (1991).
- 10) K. J. Andries, H. J. Bosmans, and P. J. Grobet, *Zeolites*, **11**, 124 (1991).
- 11) Z. A. Kaszkur, R. H. Jones, J. W. Couves, D. Waller, C. Richard, A. Catlow, and J. M. Thomas, *J. Phys. Chem. Solids*, **52**, 1219 (1991).
- 12) 加藤正直, 守屋英朗, 大串達夫, 投稿中.
- 13) Y. Waseda, "Novel application of anomalous (resonance) X-ray scattering for structural characterization of Disordered Materials", Springer-Verlag, (1984).
- 14) A. P. Wilson, A. K. Cheetham, S. C. Tang, and W. J. Reppart, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, 1485.

Structure Determination of Zeolite by XRD Method

Masanao KATO

Toyohashi University of Technology

Some topics about structure determination of zeolite are outlined. Especially, they include the determination of non-framework cation sites, and the application of anomalous scattering of X-ray to zeolite science.

Key words: Zeolites, Powder XRD, Rietveld refinement, Anomalous scattering, Cation sites.

《解 説》

ゼオライトの固体酸性の測定法— アンモニアの昇温脱離とピリジン吸着

丹 羽 幹

鳥取大学工学部物質工学科

アンモニアの昇温脱離法の実験方法及び解析方法について解説した。はじめに、装置を実際に製作できるように実験装置とTPDセルの実例を示した。つぎに、TPDスペクトルから酸量と酸強度をどのように測定するかをのべた。酸量は酸点からの脱離と同定される高温側の脱離ピークから求められる。一方、酸強度を測定するために、新しい理論式を提出した。この理論式から酸強度を測定するための多点法と一点法を紹介した。最後に、Bronsted酸とLewis酸を識別するためのピリジン吸着によるIR法についてのべた。

1. はじめに

プロトン、アルカリ土類、希土類などのイオンで交換したゼオライトは強い酸点を持ち、これが重要な触媒作用を演じている。したがって、その酸量と酸強度が正確に測定できれば触媒作用を考察するに不可欠な基礎知識が得られる。このための方法として、ゼオライトの小さい細孔径を考慮し、分子径がもっとも小さい塩基性分子アンモニアをプローブとする方法が考えられている。一つは微分吸着熱測定であり、本特集号に堤による解説がある¹⁾。この章ではもう一つの方法であるアンモニアの昇温脱離法について述べることにする。なお、最後にピリジンの吸着による酸性質の解析に関する解説をつけ加えた。

アンモニアの昇温脱離法による酸性質の測定は微分吸着熱測定に比べて、実験方法が簡単で、実験装置の製作も容易であるなどの理由から現在盛んに行われている。当初予測された測定原理は、アンモニアは塩基として酸点に吸着する、酸強度に応じて異なる温度で脱離する、の二点に要約される。この簡単な原理によれば、アンモニアの昇温脱離実験を行うことによって、酸量と酸強度の両方が、簡単にまた精度よく測定されることになる。ところが、その後の検討で明らかになったように、ゼオライトからのアンモニアの昇温脱離は実験条件に依存した複雑な現象であり、このように簡単な原理は成立していない。

この解説では、初めに実験方法をのべ、次に酸量

と酸強度がどのようにしてTPD法によってもとめられるかをのべることにする。

2. 実験方法

2.1 実験装置

実験装置の一例を図1に示した。

装置はガラス製がよく、ステンレス製でもアンモニアによる系の汚れが問題になる場合があるといわれている。検出器は熱伝導度検出器(TCD)、質量分析器(MS)、または滴定のどれかを用いるのがよく、これ以外はすすめられない。TCDは簡便なためにもっともよく用いられているが、NH₃以外のガスにも応答する欠点がある。MSではリークバルブからの注入量を低くおさえるために、ゼオライト量を少量とすることが必要である。なお、*m/e*は16, 17のどちらでもよいと報告されている。滴定はアンモニアのみを検出し、感度も高く、応答も良いといわれているが、実施例がすくない。この方法は、事実上アンモニアだけを検出する方法であるから、別のガスを随伴させることもできる。また、アンモニアの分解がおこっていても、測定が可能である。

図の装置では前処理のためとキャリアガスを排気するために二台の真空ポンプが備えられている。キャリアガス側に真空ポンプを用いる理由は、セル内を減圧にし、キャリアガスの流速を早くして、アンモニアの脱離を低温で終結させるためである。こうしないと、脱離温度が700℃以上のような高温

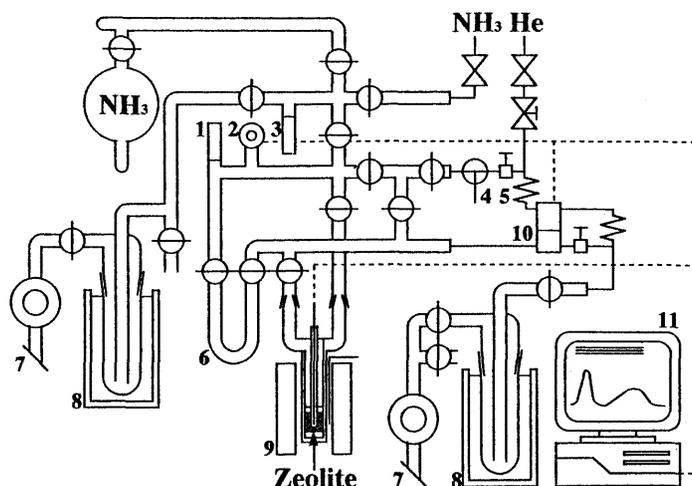


図1 アンモニアのTPD法実験装置図

1. 圧力計(常圧用), 2. 圧力計(中圧用), 3. 圧力計(低圧用), 4. ソープフィルムメータへ, 5. ニードルバルブ, 6. サンプルループ, 7. 真空ポンプ, 8. 液体窒素トラップ, 9. 電気炉, 10. TCD, 11. パソコン

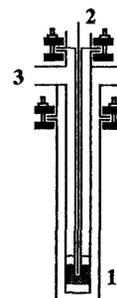


図2 TPDセル

1. ゼオライト
2. 熱電対
3. 真空ポンプへ

にまで上がることがあり、ゼオライト構造の破壊による水が脱離ピークとなってあらわれるので、スペクトルが複雑になる。

図2にセルの一例を示した。これは兩宮らの設計²⁾に基づくもので、本体は石英により作製されている。キャリアガスは、いったんセルの外側をとおり、予熱してから、固体層にはいるのが特徴である。また、熱電対は固体層に近い位置に接触しておかれていることも特徴と言えよう。

この他、電気炉と昇温プログラム付きのコントローラのよい組み合わせを選ぶ必要があるが、PID制御の温度コントローラにはパラメータを自動的に決めてくれるものがあり、これを選ぶのが無難である。

2.2 測定条件

以下の3つの測定条件は触媒学会参照触媒委員会が設定したもので、TPD法の標準的な条件である³⁾。

- (1) 前処理, 500°C, 1時間。
- (2) アンモニア吸着, 排気, 100°C。
- (3) 昇温速度, 10°C/min。

(1)は水分を十分に除くことを意図したものである。(2)は酸点からアンモニアが脱離しはじめる温度よりも、やや低い温度に設定されているのが特徴である。(3)は実用的な理由から決まったものである。これらについては、現在特に問題がない。

実際に実験を行う上でこれ以上に重要な条件はゼ

オライト量とキャリアーガス流速の選択である。これについては次に詳しく述べるが、標準的な条件として W/F が 10^{-3} (g.min/ml)が平均値で、この0.1倍から10倍の範囲内で実験が行われている。

3. 解析

3.1 TPDスペクトルから酸量の定量

図3にTPDスペクトルの一例を示した。モルデナイトやZSM-5などのプロトン型ゼオライトではこのように、二つの脱離ピークが現れるのが特徴である。このうち、低温側は酸点でなく、高温側が酸点に吸着したアンモニアの脱離によるものである⁴⁾。したがって、高温側の脱離ピーク量を測定することによって酸量を決定することができる。

図のように二つのピークがよく分離していれば、これを分けることはむずかしくない。しかし、場合によってはこれらがかさなり、分離が難しい場合がある。これをどうするかが問題である。Y型ゼオライトは分離の難しい例で、これからの研究を待ちたい。

3.2 TPDスペクトルから酸強度の決定

ごく最近のJ.P.C.のような主要な論文においてさえ、酸強度をピーク温度から推定する報告があるが、これは誤りである。その根拠はアンモニアのTPDにおいてはいったん酸点から脱離したアンモ

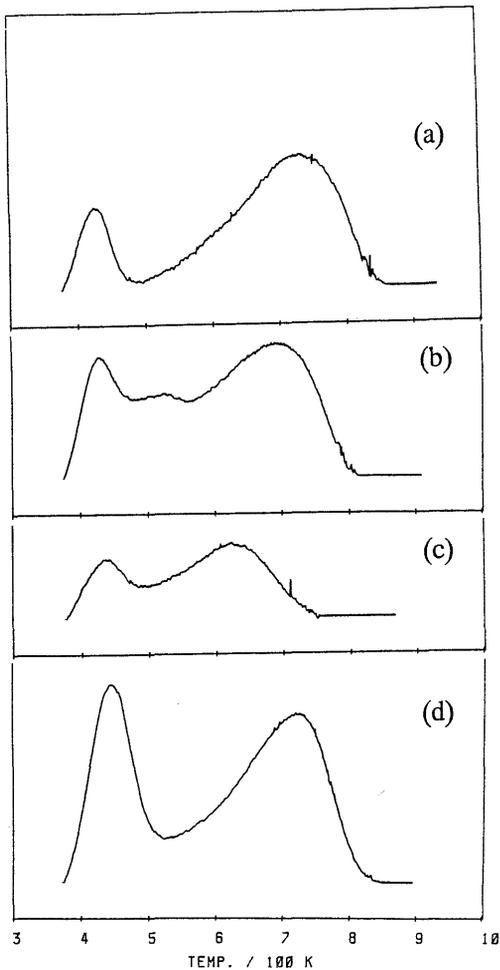


図3 TPD測定結果の一例

(a) H-モルデナイト (b) CaOH (c) HZSM-5
(d) H-フェリエライト (H:プロトン型)

ニアが下流の酸点に再度吸着する条件で測定が行われているため、接触時間(=W/F)が長い、あるいは酸量(酸密度といってもよい)がおおいと、脱離温度は高温にシフトするからである⁴⁾。ゼオライト量、流速など実験条件をすべて同じにしても、ゼオライトによって酸量が異なるので、これが原因でピーク温度が変わり、ピーク温度から酸強度に関するゼオライトの序列を厳密に決定することはできない。

理論的な式は、はじめ、Cvetanovic, 雨宮²⁾によって提出されていたが、彼らの式は一種類の触媒における現象を解析するためのものであり、多種類の吸着点量の異なる試料に適用することはできない。このような場合の正しい理論式は以下のものである⁵⁾。

$$\ln Tm - \ln \frac{A_0 W}{F} = \frac{\Delta H}{RTm} + \ln \frac{\beta (1-\theta)^2 (\Delta H - RTm)}{P^0 \exp(\Delta S/R)}$$

この式の記号は以下のような内容を示す。

A_0	酸量 [mol g ⁻¹]
F	キャリアーガス流速 [m ³ s ⁻¹]
ΔH	脱離エンタルピー変化 [J mol ⁻¹]
P^0	標準圧 (1.013×10 ⁵) [J m ⁻³]
R	気体定数 (8.31) [J mol ⁻¹ K ⁻¹]
ΔS	脱離エントロピー変化 [J mol ⁻¹ K ⁻¹]
Tm	ピーク温度 [K]
W	ゼオライト量 [g]
β	昇温速度 [K s ⁻¹]
θ	ピークにおけるアンモニアによる被覆率 [-]

この式の右辺第二項は事実上定数であるから、1/Tmに対して左辺をプロットすると直線が得られ、その勾配からΔHを計算することができる。この値がエネルギー単位でゼオライトの酸強度を示している。この方法がゼオライトの酸強度をアンモニアのTPDにより測定する最も信頼できる方法である。実際この方法により求めたΔHの値はアンモニアの微分吸着熱測定によって求められた値とだいたい一致している。

この方法を酸強度測定のための多点法とよび、つぎに紹介する一点法と区別している。一点法というのは式中にあるパラメータのうち、唯一測定できないΔSの値を仮定することにより、一回の実験から計算によりΔHを求める方法である⁶⁾。

一般に、液体が沸騰する場合、沸点(Tb)とΔHの値は分子によって異なるが、ΔS(=ΔH/Tb)は分子による差がほとんどない。これは物理化学のTroutonの規則である⁷⁾。この規則を応用すると、吸着アンモニアと気体アンモニア間のエントロピー差ΔSが一定で、ΔHはゼオライトにより異なると考えることができる。いいかえると、ゼオライト上のアンモニアの吸着強度には差があるが、吸着状態の規則性はゼオライトによらず一定とみなすことができる。一点法はこのような考えに基づくものである。いまのところ、ΔSとしていくつかの実測値の平均値 150 J K⁻¹ mol⁻¹を推薦している。この値は400℃のアンモニアと固体状態のアンモニア間のエントロピーの差にだいたい一致しているので、吸着状態のアンモニアは固体状態に近いものと考え

ている。

4. ピリジン吸着による酸性質の解析

酸点がBronsted (B)酸かLewis (L)酸かを区別するための方法として、IRにより吸着ピリジンを区別して定量する方法が広く行われている。この場合、上のTPD法とは異なり、アンモニアは用いられないが、その理由は吸着種の吸光度係数が大きく異なり、B酸点ばかりが強調されるためである。ピリジンを用いるにあたって注意することはピリジンがゼオライトの細孔内に十分はいるような条件であるかどうかである。このための具体的な手段は吸着温度をあげることで、ZSM-5でも150℃で吸着させれば、十分であるといわれる。

B酸点とL酸点の定量的な区別はいくつかの検討を経て、研究がほぼ完成しており、最近これに対する何等の疑問も提出されていない。定量的な数値の

一例として、 1540 cm^{-1} と 1450 cm^{-1} をそれぞれB酸、L酸固有の振動数と見なし、それぞれの吸光度係数として3.03, 3.26 ($\text{cm}/\mu\text{mol}$)を採用する⁸⁾。

引用文献

- 1) 堤, ゼオライト, **10**, 000 (1993).
- 2) R. J. Cvetanovic, Y. Amenomiya, *Advan. Catal.*, **17**, 103 (1967).
- 3) 参照触媒利用の手引, 触媒学会参照触媒委員会, 1993.
- 4) M. Niwa, M. Iwamoto, K. Segawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **59**, 3735 (1986).
- 5) M. Sawa, M. Niwa, Y. Murakami, *Zeolites*, **10**, 307 (1990).
- 6) M. Sawa, M. Niwa, Y. Murakami, *Zeolites*, **11**, 93 (1991).
- 7) “アトキンス, 物理化学 第4版” p.134, 千原, 中村訳, 東京化学同人1993.
- 8) T. R. Hughes, H. M. White, *J. Phys. Chem.*, **71**, 2193 (1967).

Measurements of Zeolite Acidity by the Methods of Temperature Programmed Desorption of Ammonia and of Infrared Spectroscopy of Adsorbed Pyridine

Miki Niwa

Department of Materials Science, Faculty of Engineering, Tottori University

Recent progress of temperature programmed desorption (TPD) of ammonia to measure the zeolite acidity was summarized. First, details of the experimental apparatus and measurement cell were mentioned. The quantitative method to measure the amount and strength of zeolite acidity was then shown. The desorption peak at higher temperature was ascribable to ammonia molecule which had been adsorbed on the acid sites. A theoretical equation for the TPD on zeolites was derived; based on this equation, the strength of zeolite acidity was able to be determined. In addition, one-point method to determine the strength of acidity was proposed. Infrared spectroscopic methods using pyridine adsorption to discriminate between Brønsted and Lewis acid site were also mentioned.

Key words: Acidity, Temperature programmed desorption, Ammonia, Pyridine, Infrared spectroscopy.

《解 説》

吸着カロリメトリーによるゼオライトの研究

堤 和 男

豊橋技術科学大学

吸着熱の熱力学的定義および吸着熱の直接測定によるゼオライトの特性化について解説した。ゼオライトの表面状態と吸着親和性、およびゼオライト細孔空間内での吸着分子の挙動が、吸着熱の値からエネルギー的に解析し得ることを示した。

1. 緒 言

ゼオライト科学はゼオライトの用途が、イオン交換、吸着、触媒、ビルダーと拡大するにつれて発展してきた。モービル社のZSM-5の合成によるインパクトが10年以上続いた後、最近はVPI-5, EMT, CLO, MCM-41, MCM-48など新種のゼオライトの合成ラッシュとなっている。

ゼオライトの吸着特異性は nm オーダーの規則的な細孔が作る「ナノ空間」内の特異なポテンシャル場がその要因である。細孔がこの程度の大きさだと、内部表面積が外部表面積の100倍以上になることが多く、その活性はすべて細孔内の活性に支配されることになる。このような空間内にある吸着分子は周囲のあらゆる壁のポテンシャル場の影響を受けるため、非特異的吸着分子でも特異的な吸着状態をとることがある。

本稿では、筆者らの最近の研究を中心にゼオライトへの吸着熱によりゼオライト表面および吸着状態を如何に特性化し得るかを述べる。

2. 吸着熱の定義

2.1 積分吸着熱

いま、2つのセルを有する閉じた系を考え、これが全て等温熱量計内にあるものとする。初期状態では、セルAは真空下で一定重量の吸着剤を有し、セルBには吸着質が圧力Pだけ存在する。A-B間を開き、吸着が起き Q_{int} が発生すると、圧力は P_f に変化する。初期状態と最終状態での系の物理量は表1のようになる。積分吸着熱 q_{int} は

$$q_{int} = Q_{int} / N_a \tag{1}$$

で示される。外部との仕事の交換が無ければ、系の内部エネルギーの変化は

表1 系の物理定数

	初期状態	最終状態
温度	T	T
全気体分子数	N	$N - N_a$
全吸着分子数	0	N_a
Aの圧力	0	P_f
Bの圧力	P	P_f
気体分子のモル内部エネルギー	e_g	e_g
吸着分子のモル内部エネルギー	/	e_a
系の全内部エネルギー	E_i	E_f

$$E_f - E_i = Q_{int} \tag{2}$$

に従う。この内部エネルギーの変化は

$$E_f - E_i = (N - N_a) e_g + N_a e_a - N e_g = N_a (e_a - e_g) \tag{3}$$

となる。(2), (3)より

$$Q_{int} = N_a (e_a - e_g) \tag{4}$$

$$q_{int} = e_a - e_g \tag{5}$$

となる。なお、内部エネルギー変化の代りに、エンタルピーの変化

$$Q'_{int} = H_f - H_i \tag{6}$$

を吸着熱と定義することもあるが、厳密には、これは吸着のエンタルピー変化と定義すべきである。

2.2 微分吸着熱

微分吸着熱 q_d は次式で定義される。

$$q_d = (\partial Q_{int} / \partial N_a)_T \tag{7}$$

したがって

$$q_d = e_a - e_g + N_a (\partial e_a / \partial N_a)_T \tag{8}$$

実験的には、 Q_{int} が N_a の関数として十分な圧力範囲にわたり測定され、 N_a の各変化量が十分小さければ q_d は計算できる。試料重量 M_s で単位重量当たりの吸着モル数 α 、単位重量当たりの単分子層吸着モ

ル数 α_m (被覆率 $\theta = \alpha/\alpha_m$) とすると

$$q_d = 1/M_s (\partial Q_{\text{int}}/\partial \alpha)_T \\ = 1/M_s \alpha_m (\partial Q_{\text{int}}/\partial \theta) \quad (9)$$

または

$$q_d = e_a - e_g + \theta (\partial e_a/\partial \theta)_T \quad (10)$$

が成り立つ。

3. 吸着熱による解析

3.1 表面構造と極性(親-疎水性)

アルミノ珪酸塩型ゼオライトは、骨格が負に帯電し細孔内に交換性陽イオンを含むので電場が形成され表面は極性になる。その結果、双極子あるいは四極子を有する吸着質は表面と特異的相互作用を示すようになって、吸着熱が大きくなる。Na-Ca-A型ゼオライトへの水素、アルゴン、メタンの吸着熱は分極率に対して直線的に変化し、固体-気体相互作用が分散および誘起効果だけで決まることを示す。一方、窒素および一酸化炭素では直線性からずれ、その度合いはCa交換率の高いものほど大きい。窒素の場合はその四極子と電場勾配との相互作用、一酸化炭素では更に双極子-電場相互作用が加わるわけである^{1,2)}。

この表面静電場は、ゼオライトが親水性を示す原因になる。ゼオライトへの吸着は前述のようにナノ細孔内へのポアフィリングでも起こるので、吸着相互作用がファンデアワールズ力の場合でも吸着ポテンシャルの重量があり、吸着を容易にする。ゼオライトがアルカンなどの無極性分子でも単独なら吸着し得るのはそのためである。ただし、水などの極性分子が共存すると競争吸着となり無極性分子への選択性は低下する。しかし、物理化学的処理によりゼオライトの脱アルミニウムを行うと、ゼオライトは疎水化して水の存在下でも有機物を吸着するようになる³⁻⁵⁾。このような処理をしたゼオライトへの浸漬熱(固体を液体に浸漬した際に生じる熱。飽和吸着量までの全吸着熱と全吸着分子の液化熱の和)は図1のようになる。水への浸漬熱はアルミニウム量が低い場合と高い領域ではそれぞれ一定で、中間領域ではアルミニウム量とともに増加する。アルミニウムが少ない場合には疎水性のシロキサン結合表面への吸着で、アルミニウムが増すと電場が形成され親水的になる。ある値以上になっても吸着し得る水の量は限られるので浸漬熱は一定になる。クロロホルムでも電場-双極子の相互作用の低下が低Al領域で観察される。ヘキサンは無極性なので電場の影

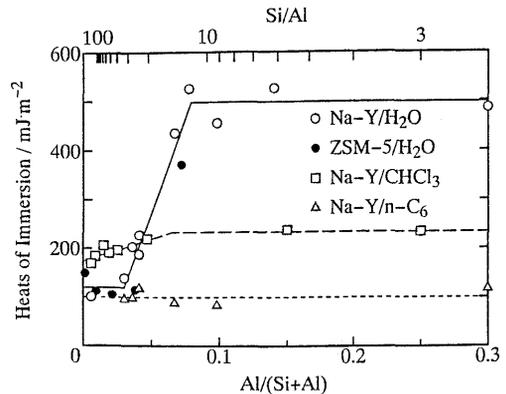


図1 ゼオライト浸漬熱とアルミニウム含量

響は受けない。水の浸漬熱が低下する $\text{Al}/(\text{Si}+\text{Al}) = 0.1$ 以下では、水共存下でも有機物の選択吸着が起こる。

ゼオライトの極性(親水性)の原因には欠陥構造もある。 AlPO_4-5 は骨格内で電荷のバランスがとれており、無極性で疎水性といわれている。しかし、水の吸着熱は初期に 90 kJ/mol という高い値を示す⁶⁾。これはP-O-Al結合のP, Al またはその両方が骨格から脱離して生成するT (P または Al)-OH によることが骨格酸素の交換反応からも示唆される。

3.2 表面構造と酸-塩基性

ゼオライトの固体酸点の数および強さはアンモニア、ピリジン、ピペリジンなどの塩基の吸着測定から、前者は吸着量、後者は吸着熱により解析できる。種々のSi/Al比を有するNaおよびプロトン型モルデナイトへの40~200℃でのアンモニアの吸着熱を測定した⁷⁾。Na型は吸着熱の吸着量依存性が殆ど見られないのになら、プロトン型は熱が明白に2段階に分かれる。吸着初期の熱は高くその値はSi/Al比の増加にしたがい大きくなり、また対応する吸着量は構造中のプロトン量に合致する。したがって、この熱はアンモニアが酸点と相互作用したもので、酸強度はプロトンへの骨格のアニオンシールドが小さいゼオライト(すなわち、Si/Al比の大きいもの)ほど高くなるわけである。これらの結果は、フェリエライト、ZSM-5などでも同様である。なおモルデナイトの場合、低温では酸性サイトへの選択的吸着が起こらない。ボルツマン分布にしたがった吸着が起こるとすれば低温ほど選択性が高くなるはずだが、この場合はモルデナイトの細孔が小さいこと、および一次元であることによる吸着拡散の阻

害効果が示される。

ゼオライトLはその構造内に7個のカチオンサイトを有する。これを固体酸として考えた場合、反応に関与するプロトンは12員環のストレート孔路の壁面の8員酸素環よりなるポート面に位置する。ゼオライト中には前述のようにSiあるいはAlの分布または酸素の配置などに欠陥または不整が存在する。そのため、理想的なゼオライトLではポート中に1または3個のアルミニウムが存在するのにたいし、実際のLでは種々のアルミニウム配置と分布がある。プロトン型ゼオライトLのアルミニウムの配置と分布をMAS-NMR法により解析し、アンモニアの高温吸着熱を測定した⁸⁾。ポートにはその中のAlの分布により6種類がありそのうち5種類がこの試料で存在する。吸着熱は吸着量にたいして図2のような段階的変化をし、各段階での吸着量は各ポートの存在量の計算値とよく合う。吸着熱はポート内にアルミニウムが少ないものほど大きくなり、アニオンのシールド効果を示している。安定性からみてプロトンはアニオンシールドの大きいサイトから優先的に配置するわけで、アルミニウムが1個しかないポートへのプロトン配置による強酸点の生成は難しい。

3.3 表面構造と吸着エネルギー分布

吸着熱の吸着量依存性から表面の吸着サイトのエネルギー分布を導出できる^{9~11)}。一般に、異なった吸着エネルギー分布を有するサイトへの吸着はボルツマン分布にしたがって起こり、必ずしも真の分布通りにはいかない。Langmuirの単分子吸着のモデルを不均一なエネルギー分布を有する系に適用し、繰り返し計算によって吸着熱曲線からエネルギー分布曲線を導出した。固体表面の吸着サイトをI個のエネルギーレベルに分割し、エネルギー ϵ_i および ϵ_{i+1} のレベルの被覆率をそれぞれ θ_i, θ_{i+1} と定義する。各レベルで気相と吸着相が平衡であり、Langmuirの式が成立するならば、(11)

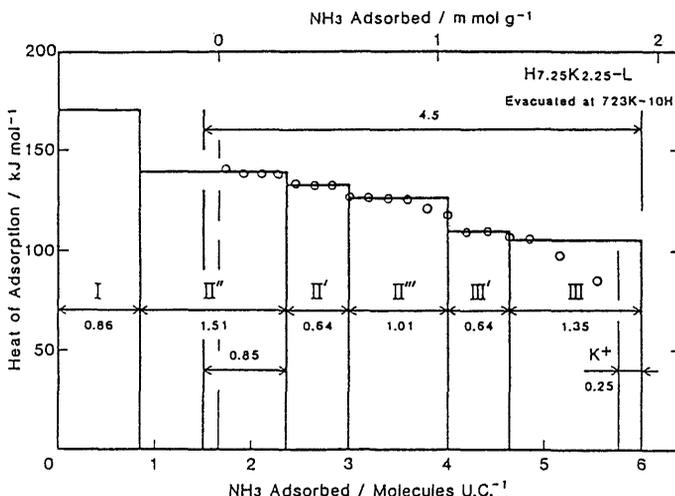


図2 ゼオライトLへのアンモニア吸着熱(623 K)と構造から推定されるカチオンサイトの量とエネルギーレベル (ローマ数字は8員酸素環中のアルミニウムの数を示す)

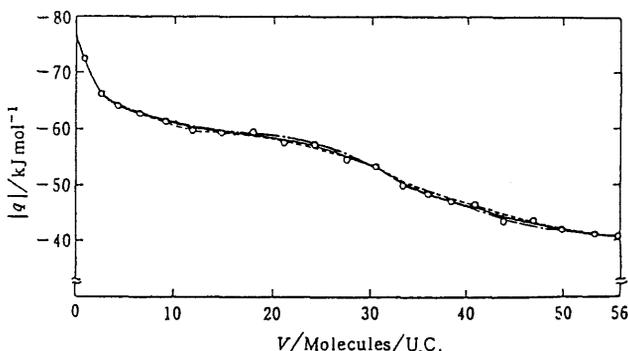


図3 Na-Cs-Yへのアンモニア吸着熱(373K)

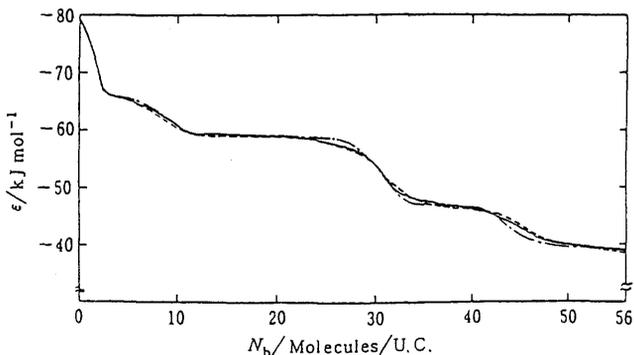


図4 図3より導出されるNa-Cs-Yの吸着エネルギーレベル

式が導かれる。

$$\theta_{i+1} = 1 / [\exp(-\varepsilon_i + \varepsilon_{i+1} / RT) \cdot (1/\theta_i - 1) + 1] \quad (11)$$

エネルギー分布と吸着温度を与えれば、(11)式を基本として吸着熱曲線は一義的に求まるが、その逆の計算は(11)式に基づく繰り返し計算によってもっとも確からしいエネルギー分布曲線を求めることになる。Na-Yゼオライトに373Kでアンモニアを吸着すると図3のような吸着熱曲線が得られる。これよりエネルギー分布曲線を求めると図4のように、59および46 kJ/molにプラトーを有する分布となる。Na-YのNaイオンは、単位胞のうち29.5個はラージキャビティー内で最も吸着分子と反応し易いサイトにあり、19.1個は次いで反応性の高いサイトにある。図4の分布はこれらがそのプラトー域に対応することを示している。

3.4 ナノ空間での吸着状態

ナノメータ空間内では吸着分子が通常の固体表面とは異なった吸着ポテンシャル場であり、また吸着分子間の相互作用も特異性を示す。図5は疎水性のゼオライトZSM-5への水の吸着熱を示す。熱曲線は3つの領域よりなる。初期の高い吸着熱とその低下、次いでプラトー領域、最後に吸着熱の急激な増加である¹²⁾。第1の段階では水の双極子とカチオン-骨格アニオンで作る電場との相互作用を示し、吸着分子の数はカチオン数に対応している。吸着エントロピーおよび吸着水のDSCとの結果から、プラトー領域での吸着水はゼオライト表面からの束縛は小さく自由水のような挙動をする。第3の吸着熱の急激な立ち上がりはゼオライト細孔内での吸着水のクラスター生成を示唆している。ゼオライト表面か

らの束縛の少ない吸着水は互いに水素結合により会合する。このような現象は、親水性ゼオライトではもちろん起こらず、疎水性ゼオライトでも細孔が大きいものでは観察されない。またZSM-5でもメタノールでは起こらない。すなわち、クラスター生成の条件は、吸着分子と表面との弱い相互作用(疎水性表面と水)、適度の大きさの吸着空間、および吸着分子間の強い相互作用(水における水素結合)などが考えられる。水20分子よりなる五角12面体のクラスターを考えると、その径はちょうどZSM-5の細孔径に合致する。

4. おわりに

ゼオライトの研究における吸着カロリメトリーの役割を筆者の研究室の結果を基に紹介した。反応を支配するのは物質収支とエネルギー収支であり、これは表面を含む系でも同様である。吸着熱の測定は後者を解析するものであり大変重要でありながら辛気くさいので最近の若い人には嫌われがちで、世界的にも研究者が不足気味である。吸着熱の一点を直接測定するためには最低でも2時間、時には24時間以上必要である。吸着等温線を同時に測定する場合、一つの吸着系で50点以上測定する事もある。紹介した測定例にかけた時間を計算して頂きたい。

カロリメトリーはしばしばごみ箱といわれる。系の関与するすべての相互作用のエネルギー収支を拾うためである。しかし、その中から、貴重な情報を集めるのもまた快感である。限られた紙面のためその一端を紹介しただけであるが、小文によりこの分野に興味を抱く研究者が少しでも増えれば幸甚である。

文 献

- 1) T. Masuda, K. Tsutsumi and H. Takahashi, *J. Colloid & Interface Sci.*, **77**, 232 (1980).
- 2) T. Masuda, K. Tsutsumi and H. Takahashi, *J. Colloid & Interface Sci.*, **77**, 238 (1980).
- 3) T. Kawai and K. Tsutsumi, *Colloid & Polymer Sci.*, **270**, 711 (1992).
- 4) T. Kawai and K. Tsutsumi, *Colloid & Polymer Sci.*, in press.
- 5) K. Tsutsumi, T. Kawai and T. Yanagihara, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, in press.
- 6) A. Endoh, K. Mizoe, K. Tsutsumi and T. Takaishi, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **85**, 1327 (1989).
- 7) K. Tsutsumi and K. Nishimiya, *Thermochimica Acta*, **143**, 299 (1989).
- 8) K. Tsutsumi, A. Shiraiishi, K. Nishimiya, M. Kato and T. Takaishi, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **60**, 141

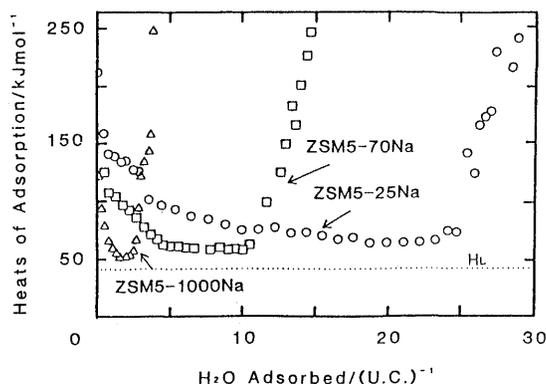


図5 Na-ZSM-5への水の吸着熱

Si/Al比; 25Na:12.9 70Na:46.3 1000Na:685

- (1991).
- 9) K. Tsutsumi, Y. Mitani and H. Takahashi, *Colloid & Polymer Sci.*, **263**, 832 (1985).
- 10) K. Tsutsumi, Y. Mitani and H. Takahashi, *Colloid & Polymer Sci.*, **263**, 838 (1985).
- 11) K. Tsutsumi, Y. Mitani and H. Takahashi, *Colloid & Polymer Sci.*, **264**, 445 (1986).
- 12) K. Tsutsumi and K. Mizoe, *Colloids & Surfaces*, **37**, 29 (1989).

Studies on Zeolites by Adsorption Calorimetry

KAZUO TSUTSUMI
Toyohashi University of Technology

Heats of adsorption, their thermodynamical definition and their direct measurement, as well as their application for zeolite characterization were briefly reviewed.

Adsorption characteristics of zeolites are characterized by the presence of regular pore structure called nano-space and also of active adsorption sites. The former contributes to the adsorption of pore filling type with van der Waals interaction and the latter to the specific adsorption with higher interaction energy. Analysis of heats of adsorption of a variety of adsorbates can lead to the characterization of zeolite surfaces with regards to their polarity (hydrophilicity-hydrophobicity), acid-base character, surface energy distribution, adsorbed states and so on.

Key words: Zeolite, Nano-space, Adsorption, Calorimetry, Heats of Adsorption.

《解説》

固体NMRのゼオライトへの応用—最近の話題—

中 田 真 一

千代田化工建設(株)・総合研究開発センター

ゼオライトのキャラクタリゼーションの手段として、固体NMRは欠かせないものになってきた。固体NMRによれば、観測する核(プローブ)まわりの近距離秩序に関する情報が得られる。特に ^{29}Si -MASによる骨格Si/Al比の算出や ^{27}Al -MASによるAl-Oの配位状態の識別の目的では汎用的に使われている。ここでは、ゼオライトと固体NMR両方の進歩が密接な関係にあるその背景をレビューした。そして、固体NMRの測定手法の新たな展開として、ゼオライトの ^{27}Al -DORスペクトルを例にとってその有効性について述べた。

1. ゼオライトと固体NMR

固体(高分解能)NMR装置が一般に使われ始めたのは1980年代初めであるが、無機化合物への応用は、ゼオライトに対する適用で始まったといえる。現在では固体NMRは、ゼオライトのキャラクタリゼーションには不可欠の手段になってきている。その発展の背景を整理してみると、まず第1に、ゼオライトの骨格構成元素であるSi, Alをはじめ、 AlPO_4-n や $\text{SAPO}-n$ のP, メタロシリケートのB, GaなどがNMR活性であることがあげられる。特にアルミノシリケートの骨格のSi/Al比の算出に ^{29}Si -NMRは有効であり、ゼオライトに対する最も汎用的な使い方となっている。またカチオンとして存在する, Na, Li, Cu(I)などもNMR活性である。さらに、ゼオライト合成時に用いるテンプレートとしての有機化合物の変化やゼオライト触媒上での反応(吸着)物の解析には ^{13}C 核をプローブとして活用できる。

第2には、ゼオライトそのものがきわめて整然とした三次元ネットワーク構造をとり、XRDなどによる構造解析結果とNMRからの情報を合わせることによって、マイクロ配列を議論できることであろう。換言すれば、いくらNMRでシャープなピークを有するスペクトルが得られてもそれは近距離秩序に関する情報であって、化学構造の全体像を理解するには他のアプローチによる情報も必須ということである。

第3には、VPI-5¹⁾やcloverite²⁾, MCM-41³⁾などといった大孔径型モレキュラシーブ(ゼオライ

トあるいはその類縁体)の出現である。すなわちゼオライトの合成化学、構造化学への寄与という点でも固体NMRは重要な位置付けにある。

そして第4として、ゼオライトの応用面での新たな展開があげられる。良い例が高シリカゼオライトやメタロシリケート、 AlPO_4-n , $\text{SAPO}-n$, $\text{MeAPO}-n$ のような表面酸性の精密な制御をも意図した、触媒としての高機能化である。これらの設計には固体NMRによるマイクロな化学的情報が欠かせない。以上、便宜的に4つの背景に整理してみたが要するに、“ゼオライトと固体NMRは切っても切れない縁である”ということである。後述のDOR(Double Rotation)法の説明でもわかるが、マテリアル(ゼオライト)の進歩が、それを解析する手段(固体NMR)の発展に密接に関係している良い例といえる。

本稿では、ゼオライトに関係する固体NMRの新しい展開としてDORに的を絞って最新の研究事例を紹介する。固体NMRの基礎・原理^{4~8)}, 測定の実際⁹⁾, ゼオライトの固体NMR^{10~16)}についてはそれぞれ文献などをご参照いただければ幸いである。なお、固体NMRは広義には、広幅パルス法やスピネコー法なども含むが、ここでは一般にいう固体高分解能NMR法を指すこととする。

2. 固体NMRの新しい測定手法

固体NMRでよく用いられるパルス系列は、[single pulse], [single pulse + ^1H -decoupling], [cross polarization (CP) + ^1H -decoupling]の3

種類である。ここでCPは、 ^{29}Si や ^{13}C などの $I=1/2$ の希薄スピンの核に主に用いられる感度向上と積算効率の改善を目的とする手法である。ゼオライトについてもこれら3つのパルス系列がゼオライト種あるいは目的に応じて使い分けられる。これらのほか、一般にパルステクニックとして溶液NMR同様、COSY, INADEQUATEないしJ分解一次元、INADEQUATEないしJ分解二次元スペクトルなどがある⁹⁾。

これらに加え、新しい測定手法ないしパルステクニックにはつぎのようなものがある¹⁷⁾。

- DAS (Dynamic Angle Spinning) • DOR
- CRAMPS (Combined Rotation And Multiple Pulse NMR Spectroscopy) • HETCOR (Solid State Heteronuclear Correlation) • Variable Amplitude Cross Polarization • Triple Resonance Experiments

3. Mutiple Axis Spinning

静磁場方向に対して 54.7° (Magic Angle)をなす軸のまわりで高速回転させることにより、固体特有の線幅の広がり原因である、“双極子相互作用”および“化学シフトの異方性”が除去され、ピーク先鋭化(ナローイング)をはかることができる。この方法をMAS (Magic Angle Spinning)法という。

また ^{23}Na , ^{27}Al , ^{17}O のような核四極モーメントをもっている観測核で、結合の対称性が悪い試料の場合(ゼオライトなどはほとんどそうであるが)、核四極相互作用が原因で線幅が広がる。一次の核四極相互作用による線幅の広がりにはMAS法で除去できないことが多い。そこで考えだされたのが、DAS¹⁸⁾あるいはDOR¹⁹⁾である。ともに2つの軸のまわりで

試料を高速回転させる方法で、二次の核四極相互作用による線幅を除去することができる。図1にMAS, DAS, DORの概念の模式的図を示す。図中、円柱状のものがロータ(試料管)である。

3.1 DAS

DASは、静磁場(B_0)と試料の回転軸となす角を θ_1 , θ_2 とすると、最初に θ_1 で回転させた後で θ_2 で回転させ、その間にパルスを照射して2つの分極があるきまった時間だけ展開するようにする方法である⁹⁾。

3.2 DOR

一方、DORは B_0 に対する 54.74° の軸(R_1)のまわりで大きなロータを回転させ、その中に試料を入れた小さいロータを R_1 に対して 30.56° の軸(R_2)まわりで回転させる、二重回転方式である。回転速度は現在のところ外側ロータが $>1\text{ kHz}$ 、内側ロータが $>5\text{ kHz}$ となっている¹⁷⁾。DORのゼオライトへの応用例を紹介する。

3.2.1 AlPO_4-11 の ^{27}Al -DOR

Grobetら²⁰⁾は AlPO_4-11 の ^{27}Al -DORの結果を報告している。図2のaが、通常の ^{27}Al -MASスペクトルである(回転数 3 kHz)。38 ppmと28 ppmに4配位のAl-O (Al [tet]), および20 ppmに6配位のAl-O (Al [oct])に起因するピークがそれぞれ現れている。後者のAl [oct]は、骨格の4配位のAl-Oに水分子からの2(OH)が化学吸着した形態とされている(AlPO_4 系が含有する金属イオンの配位環境に起因して、水分子のOHを可逆的に吸脱着するなどその局所構造が柔軟性をもつ²¹⁾ことは、仲代ら²²⁾によっても報告されている)。

図2のbは、 ^{27}Al -DORスペクトルである(cはbを波形分離したもの)。Al [tet]に起因するピークがさらにナローイングして($1500\text{ Hz} \rightarrow 200\text{ Hz}$)

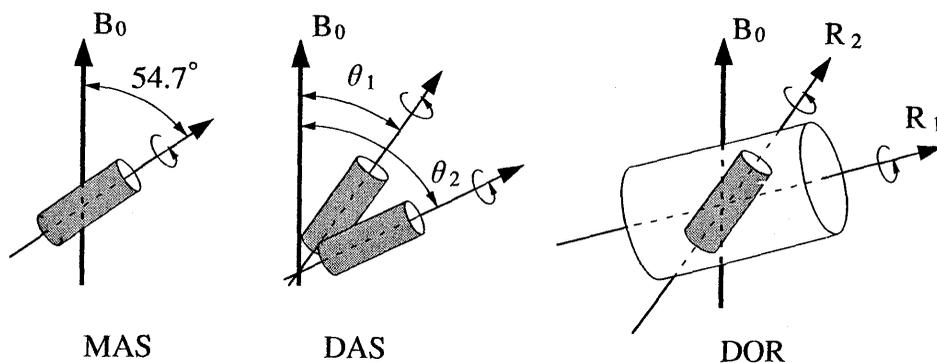


図1 MAS, DASおよびDORの模式的概念図

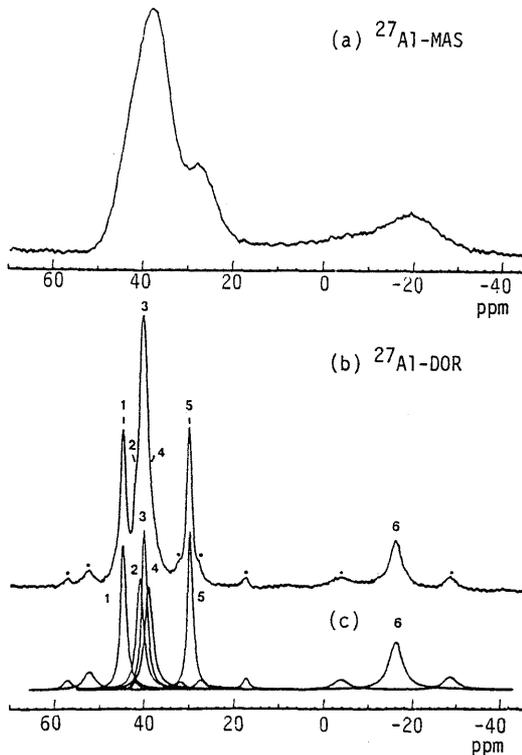


図2 $\text{AlPO}_4\text{-11}$ (焼成後水和) の ^{27}Al -NMR スペクトル²⁰⁾
(磁場強度はいずれも 11.7 T)

その結果新たなピークの分裂が見られ5つの(電子的にないし結晶学的に非等価な)サイトの顕在化が認められている。これから、この試料については、MASだけでは ^{27}Al の二次の核四極相互作用が消去されなくて、 $\text{Al}[\text{tet}]$ サイトの識別が十分できないことがわかる。これに対して、 $\text{Al}[\text{oct}]$ に帰属されるピークはDORでも1種類となり、5つの $\text{Al}[\text{tet}]$ サイトが2(OH)の配位で同じような電子的環境の $\text{Al}[\text{oct}]$ サイトになったといえる。

これらDORで観測された Al-O の6つのサイトに起因するピークの ^{27}Al 化学シフトは、表1のように、測定する磁場強度(B)に依存し、 B^{-2} に比例する。したがって Al-O サイトの ^{27}Al 化学シフトによる特定化には注意を要する。詳しくは原報²⁰⁾を参照されたい。

3.2.2 Yゼオライトの ^{27}Al -DOR

Rayら²⁸⁾は、Yゼオライトの ^{27}Al -DORを報告している。試料は、 $\text{Si}/\text{Al}=25$ の市販品(Linde)をアンモニウムイオン交換後熱処理したもの(LZ-Y72)、それをさらにアンモニウムイオン交換(LZ-

表1 $\text{AlPO}_4\text{-11}$ (焼成後水和) の ^{27}Al -DOR の結果²⁰⁾

磁場(T)	δ_{obs} (ppm)					
	Al_1	Al_2	Al_3	Al_4	Al_5	Al_6
4.7	39.2 (16)	35.7 (16)	34.8 (17)	24.4 (17)	13.4 (16)	-51.3 (18) ^a
8.5	43.3	39.6	38.5	36.1	26.8	-22.7
9.4	43.6 (16)	40.1 (16)	39.2 (18)	37.8 (17)	27.6 (15)	-20.0 (18)
11.7	44.6 (17)	40.9 (14)	39.8 (15)	38.9 (19)	29.7 (17)	-15.8 (18)
$\delta_{\text{iso}}^{\text{CS}}$ (ppm)						
45.4 41.7 40.6 41.9 32.9 -8.7 ^b						

^a ()内は信号(SSBを含む)の相対強度

^b 精度 0.2 ppm

Y82)、そして熱処理したもの(LZ-Y20)である。骨格からのAlの脱離率が、LZ-Y72=LZ-Y82が25%、LZ-Y20が65%という脱アルミニウムYゼオライトである。図3に ^{27}Al DORスペクトルを示す(130.3 MHz)。LZ-Y72およびLZ-Y82において、MASでは見られなかった $\text{Al}[\text{tet}]$ に起因するピーク(47.5 ppm; 矢印)が新たに観察されている。MASとDOR共通に観察される $\text{Al}[\text{tet}]$ ピーク(60 ppm)との差、すなわち二次の核四極相互作用によるシフトが-13.5 ppmであり、6.2 MHzの e^2qQ/h

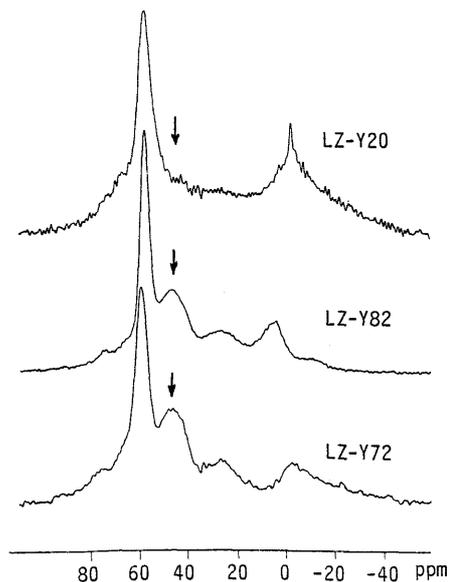


図3 脱アルミニウムY型ゼオライトの ^{27}Al -DOR スペクトル²⁸⁾

の値と対応するとしている。脱アルミニウムが極端に進行したLZ-Y20のDORスペクトルでは、47.5 ppmにはピークが見られなく、この場合、Al[tet]サイトの二次の核四極相互作用は大きくないとしている。

このように、Al[tet]サイトも質的に異なる複数の形態が存在しうること、またゼオライトの種類(基本構造、構成元素、電荷の状態、脱アルミニウムによる欠陥部位の状態など)によって²⁷Alまわりの環境(二次の核四極相互作用の大きさ)が異なることなどが、DORという新しい固体NMRの方法ではじめて明らかになってきた。なおDORについては薩摩²⁴⁾による解説が詳しい。

4. おわりに

ゼオライトに関係深い新しい固体NMRの展開として、DORについて紹介した。このほかにも主として有機化合物に対して有効とされている、¹H-CRAMPSや各種パルステクニックの適用などゼオライトあるいはその類縁体に対する新しい応用が今後期待される。また、ゼオライトを触媒として用いる場合、触媒上での吸着物質の挙動をその場観察することも、反応機構を考える上で大事である。いわゆる *in-situ* NMR法に代表される動的キャラクターゼーションである²⁵⁾。これまでもいくつか報告されている²⁶⁾が、現段階では通常のプローブやロータでの測定は難しい。

固体NMRが汎用的に使われだして約10年であるが、当初²⁹Si-MASで骨格のSi/Al比を求め、²⁷Al-MASでAl-Oの配位状態を識別できることが、ゼオライトのケミストリーに対して大きなブレークスルーになったと思う(定量性の問題などまだまだ課題はあるが)。今、ゼオライトの固体NMRについてはその次の段階(世代)にきているといえる。すなわち、NMR装置あるいは測定手法やパルステクニックの進歩は、ゼオライトのミクロな秩序に対して質的にもっと深い、かつ幅広い化学的情報を与えるようになってきた。あるいはその可能性を十分秘めているといえる。本稿で紹介したDORが良い例であろう。今後、固体NMRのハード、ソフト両面でのさらなる進歩および汎用化が、ゼオライトの機能の解明、あるいは新たなゼオライト種の創製につながることを大いに期待する。

文 献

1) Davis, M. E., Saldarriaga, C., Montes, C., Garaces,

- J. and Crowder, C., *Nature*, **331**, 698 (1988); Davis, M. E. (小野嘉夫訳), *化学と工業*, **44**, (1), 31 (1991). (この記事の中で、VPI-5の²⁷Al-DORの結果を紹介(Wu, Y., Chmelka, B. F., Pines, A., Davis, M. E., Grobet, P. J. and Jacobs, P. A., *Nature*, **346**, 550 (1990)している。)
- 2) Esterman, M., McCusker, Baerlocher, C., Merrouche, A. and Kessler, H., *Nature*, **352**, 320 (1991).
- 3) Kresge, C. T., Leonowicz, M. E., Roth, W. J., Vartuli, J. C. and Beck, J. S., *Nature*, **359**, 710 (1992).
- 4) Mehring, M., "Principles of High Resolution NMR in Solids", Springer-Verlag, Berlin (1983).
- 5) Fyfe, C. A., "Solid State NMR for Chemists", C. F. C. Press, Glueph, Canada (1983).
- 6) Gerstein, B. C., *Anal. Chem.*, **55**, 781A (1983); *ibid.*, **55**, 899 (1983).
- 7) Oldfield, R. J., and Kirkpatrick, *Science*, **227**, 1537 (1985).
- 8) 齋藤 肇, 現代化学増刊(11), "高分解能NMR", 齋藤 肇, 森島 績編, 東京化学同人(1987)p. 32.
- 9) "チャートで見る材料の固体NMR", 林 繁信, 中田真一編, 講談社(1993).
- 10) Thomas, J. M. and Klinowski, J., *Adv. Catal.*, **33**, 199 (1985).
- 11) Engelhardt, G. and Michel, D., "High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites", John Wiley & Sons, New York (1987).
- 12) 中田真一, 浅岡佐知夫, 高橋弘光, *ゼオライト*, **2**, 1 (1985).
- 13) 中田真一, 浅岡佐知夫, *触媒*, **29**, 634 (1987).
- 14) 浅岡佐知夫, 中田真一, "ゼオライトの科学と応用", 富永博夫編, 講談社(1987) p. 24.
- 15) 浅岡佐知夫, 中田真一, *表面*, **26**, 133 (1988).
- 16) 中田真一, *化学工業*, **41**, 354 (1990).
- 17) JEOL '93 固体NMR ユーザーズミーティング資料(1993年9月29日).
- 18) Llor, A. and Virlot, J., *Chem. Phys. Lett.*, **152**, 248 (1988).
- 19) Samoson, A., Lippmaa, A. and Pines, A., *Mol. Phys.*, **65**, 1013 (1988); Samoson, A. and Lippmaa, A., *J. Magn. Reson.*, **84**, 410 (1989).
- 20) Grobet, P. J., Geerts, H., Martens and Jacobs, P. A., Proceedings 9th Intern. Zeolite Confer., Montreal, 1992, Eds. by von Ballmoos, R. et al., Butterworth-Heinemann (1993), p. 545.
- 21) 小野嘉夫, *PETROTCH*, **16**, 225 (1993).
- 22) Nakashiro, K., Ono, Y., Nakata, S. and Morimura, Y., *Zeolites*, in press.
- 23) Ray, G. J. and Samoson, A., *Zeolites*, **13**, 410 (1993).
- 24) 薩摩 篤, *触媒*, **35**, 50 (1993).
- 25) 中田真一, *化学工学*, **57**, 712 (1993).
- 26) 例えば, Munson, E. J., Lazo, N. D., Moellenhoff, M. E. and Haw, J. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 2738 (1991); Munson, E. J. and Haw, J. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 6303 (1991).

Application of Solid-State NMR to Zeolites – Recent Topics –

Shinichi NAKATA

Chiyoda Corporation, R & D Center

Within about 15 years, high-resolution solid-state NMR has developed and has been widespread into an effective means of elucidating suitable detail information on the micro-environments of a range of various types of solid materials including zeolites and their families. For example, it is possible to calculate the silicon to aluminum ratio of zeolitic framework from the ^{29}Si -magic angle spinning (MAS) spectrum, while the ^{27}Al -MAS spectrum gives information on the coordination states. In this review, a background of progress of solid-state NMR in relation to an advent of new zeolitic materials was briefly summarized. Moreover the usefulness of the double rotation (DOR) NMR, new meaningful technique which averages the anisotropy of the second-order quadrupolar interactions, and the applicability to the distinction of Al-O sites of zeolites were described by comparison with usual MAS method.

Key words: Solid state NMR, Double rotation NMR, Zeolite, Aluminophosphate, Characterization.

《解 説》

ゼオライトの電子顕微鏡観察

寺 崎 治

東北大学理学部物理

走査電子顕微鏡 (SEM) および透過電子顕微鏡 (TEM) によるゼオライトの結晶外形, 表面構造, 微細構造観察の現状を概観した。SEM 像として FAU 単結晶の表面に見られる双晶欠陥の跡, LTA 単結晶の成長外形の観察例を示した。また, TEM 像としては, LTL の面欠陥, MFI の対称要素, FAU の結晶成長表面ステップや双晶および脱アルミニウムの影響を示す高分解能像を示した。

1. はじめに

天然鉱物を研究する上で組成, 密度, 硬度, 色, 結晶の外形などは極めて基礎的な情報である。この中で, 結晶の示す外形からその対称性 (構造のミクロな対称である並進等が観測されないので点群に相当) を議論することは X 線で構造解析がなされるずっと以前から行われてきた。黄鉄鉱の例を挙げる。この結晶は様々な外形を示し, その中で立方体を示す場合には, $\{100\}$ 面内に見える一方向に走る筋から $\langle 100 \rangle$ は 4 回軸ではなく 2 回軸, $\langle 111 \rangle$ が 3 回軸であることが判る。従って, 点群 $m\bar{3}$ に属する立方晶と判定出来たのはよく知られたことである。

ところで, ゼオライト結晶の外形を知るのに最近では光学顕微鏡より走査電子顕微鏡 (SEM) が使用されることが多くなって来ている。それには, SEM の操作と試料調製の簡便性, 焦点深度の深さ, 合成される結晶の一次粒子径が小さいため高倍率が要求されること等が理由として考えられる。更に, 最近では低加速電圧で結晶表面の微細構造, 巨視的形態以上の観察が可能になってきた。他方で, 比較的大きい良質の結晶が合成されるようになってきたので光学的対称性を示すコノスコープや表面の勾配の情報を与える微分干渉顕微鏡等を含む光学顕微鏡が少し見直されても良いように思える。

一般に物質の構造は二点で散乱された波の干渉効果 (回折) を利用して研究され, X 線回折, 中性子回折, 電子線回折法等がある。ゼオライトの場合には小さい一次結晶粒からなるので, 粉末による X 線回折, 中性子回折法を用いることが多い。一方, 透過電子顕微鏡 (TEM) を用いれば電子回折図形のみならず透過像も単結晶の情報として得られ, 現状では

TEM 観察はゼオライトの微細構造研究に最も有効な実験手法といえる。これまで X 線粉末回折図形から構造が議論されている研究の幾つか (例えば MEL (ZSM-11 型)) が微細構造の上から再検討を迫られることになるかと私は考えている。

本稿では “ゼオライトのキャラクタリゼーション” 手法としての SEM 法および TEM 法の簡単な説明と例題を挙げながら, これらが極めて有力な手段であることを示すことを試みる。

2. SEM 像

SEM 像とは (入射=一次) 電子を試料上で走査させ出てくる熾光, 特性 X 線の強度, 反応電子あるいは二次電子またはオージェ電子の電流密度を場所の関数として同期記録した像のことである。通常二次電子像が用いられることが多いので以下ではこの場合に限って議論する。

像のコントラストは

- ① 表面の立体構造 (トポロジー)
- ② 原子番号 (Z コントラスト)
- ③ 表面の静電場, 磁場
- ④ 結晶の導電性
- ⑤ 結晶方位

によって変化することを頭に入れて置くことは実験結果の解釈や計画に有効であろう。最近では原子レベルの表面の情報を引き出すため, エネルギー広がり狭い二次電子だけで, あるいは, 試料にバイアスをかけて結像させる試みもなされている。

ゼオライトは基本的に絶縁体に属する。従って, ゼオライトを金属微粒子でコートして導電性を得ればこれまでのように高加速電圧で大まかな形態の観

察は充分可能である。しかし、より良質のゼオライトの合成とその方法の探索にはより微細な構造観察が必要となる。ところで、二次電子数と一次(入射)電子数の比は加速電圧に依存し、それが1に比べて小さいと絶縁体試料ではいわゆるチャージアップの問題が生じる。一方、加速電圧を下げると(特に2~3kV以下)その比が1に近づき、試料が絶縁体でもその影響が少なくなることが知られている。したがって低加速電圧で観察すれば、ゼオライト試料表面を金属粒子でコートする必要がないかあるいは少量で済むようになる。更に、入射電子の侵入深さが浅くなるので試料の表面情報がより忠実に反映された微細な凹凸構造が観察可能となるが、低加速電圧では分解能の低下がこれまでの問題点であった。しかし、最近では高輝度の電界放出型電子線源(FE)が実用的になり、1kVの加速電圧でも3nmの分解能が得られるまでになっている。

ここでSEMの分解能を考えてみる。それは基本的にビーム径 d によって与えられ、電子銃の試料面での見かけの大きさ d_0 、球面収差、色収差、回折収差によるビーム広がり d_s, d_c, d_d とし、各々が独立事象であるから

$$d = (d_0^2 + d_s^2 + d_c^2 + d_d^2)^{1/2}$$

で与えられる。

$$\text{ただし } d_0 = (2/\pi\alpha) \cdot (I_p/B)^{1/2}$$

$$d_s = 0.5 C_s \alpha^3$$

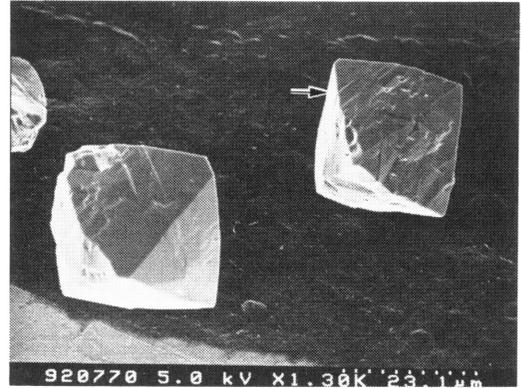
$$d_c = 0.5 C_c (\Delta V/V) \alpha$$

$$d_d = 0.61 \lambda / \alpha$$

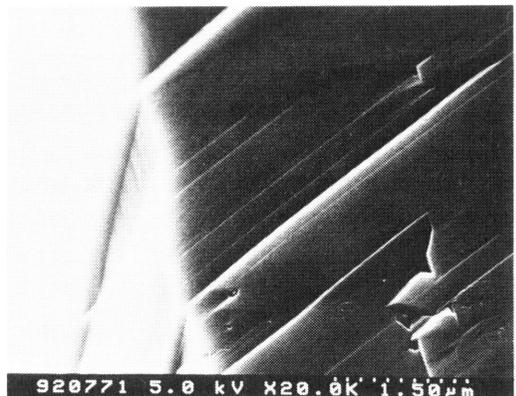
である。ここで電子銃の輝度 B (加速電圧 V に比例)、プローブ電流 I_p 、ビーム開き角 α 、球面収差係数 C_s 、色収差係数 C_c 、電子の波長 λ 、電子ビームのエネルギー幅 ΔV である。代表的な各々の値を表1に示す。分解能 d は20~30kVの高加速電圧では d_s と d_d でほぼ決まり、一方、5kV以下の低加速電圧では d_c と d_d でほぼ決まる。これらのことから高分解能の条件として、電子源として輝度が高くエネルギー幅が小さく、対物レンズの球面、色収差の小さいこと

表1 各種電子銃の特性

	W-filament	LaB ₆	FE
電子源の大きさ	~30 μm	~10 μm	~50 \AA
輝度 B ($\text{A}/\text{cm}^2 \cdot \text{sr}$)	~ $5 \cdot 10^4$	~ $5 \cdot 10^6$	~ 10^9
電子ビームのエネルギー幅 4V (eV)	~2	~2	0.2~0.3
C_s ~20mm (アウトレンズ型)	~2.5mm (インレンズ型)		
C_c ~10mm (アウトレンズ型)	~2.0mm (インレンズ型)		



(a)



(b)

図1 FAU単結晶のSEM像(a)とその高倍率像(b)

が求められる。フィラメントがFEであればLaB₆の場合の1/10の加速電圧(V)でも同じ分解能が得られる。

SEMのもう一つの特徴である焦点深度 F_{SEM} が

$$F_{SEM} = d / \tan \alpha \sim d / \alpha, (\alpha \sim 10^{-3} \text{ rad.})$$

で与えられ、光学顕微鏡の焦点深度 F_{OM} に比べて大きい。 F_{SEM}/F_{OM} の比の値は1 μm の分解能で~100、0.5 μm では~1000、更に高分解能になると一層大きくなり、SEMの優位性は著しいものとなる。

図1は我々が合成したFAU単結晶を5kVで無蒸着で撮影したSEM像である低倍像(a)とその右側の粒子の矢印付近の高倍像(b)である。高倍像から多数の双晶が{111}に<110>に平行な跡を残していることが判る。FAUは結晶性が良い程熱的に安定で、その良否は簡便には結晶外形が{111}からなるきれいな正八面体を示して

いるかどうかで判定出来る。

3. 結晶の外形は何を伝えているか？

結晶の外形には成長形と平衡形とがある。結晶の成長形とは結晶成長速度が異方的であることにより定まる形で、結果として成長速度の遅い面で囲まれた多面体になる。この成長速度は過飽和度や温度等の成長条件に敏感に左右されるので厄介である。この条件把握の困難さがゼオライトを合成してみた素人であることを痛感させられる点である。一方、平衡形とは熱平衡状態の体積一定下で実現する形であり、結晶の全表面エネルギー（エントロピー項が無視出来ない温度では全表面自由エネルギー）を最小にする条件で決められる。この条件から有名で簡単なウルフの定理

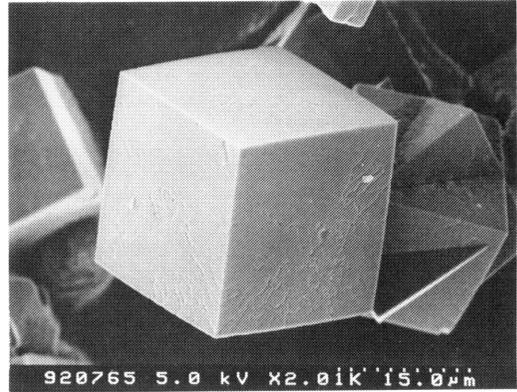
$$r_n / h_n = \text{一定}$$

が導かれる。ここで結晶内のある点(ウルフ点)から n で指定される面までの距離 h_n 、その単位面積当りの表面エネルギー r_n である。 r_n は単純にはある面 n で結晶を分割した時切るボンドの単位面積当りのエネルギーで見積れるであろう。

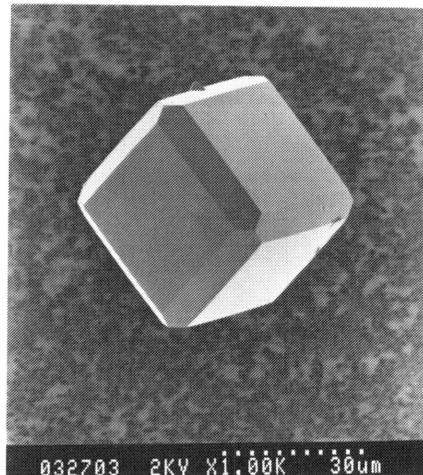
LTAは空間群 $Fm\bar{3}c$ に属する。合成したLTAの結晶が示す外形は通常 $\{100\}$ からなる立方体型(図2a)であるが、その他に $\{110\}$ からなる面が顔を出す事(図2b)がある。どうも後者の方が結晶質が良さそうであり、前者では多数の“転位”が観察されることが多い。これは上の単純な見積りで予測出来る平衡形が $\{110\}$ を主な外表面とすることに関係しており、過飽和度が低い程結晶成長速度が遅く、結晶性はより高くなると同時に外形は平衡形に近くなるとすれば理解できる。

4. TEMによる研究の歴史

1955年英国ケンブリッジのMenterが初めてTEMを用い結晶格子縞の観察を行った。その後暫くおいてオーストラリア(CSIRO)のSandersがWadsleyと共にブロック構造酸化物の格子像の観察を行いその手法の有用性を改めて示した。次いで当時米国のアリゾナ大にいた飯島氏(現NEC)が高分解能電子顕微鏡(HREM)像として発展定着させたものである。Menterは当時の電子顕微鏡の分解能が低いことを考慮し単位胞の大きな結晶(珍しい天然鉱物FAUとフタロシアニン)を用い実験を行った。また、Sanders氏は周知の通り電子顕微鏡による著名なゼオライト研究者である(1989年死去)。結晶



(a)



(b)

図2 異なった外形を示すLTA単結晶のSEM像(a, b)

格子像、構造像の発見者および中興者が共にゼオライトに興味の対象としたのは偶然であろうか。その後1980年代にケンブリッジのThomasグループ(Bursill, Audier, Millward等)がHREMを用いたゼオライト微細構造の研究を始めた。しかしこのグループもThomasがRoyal Institutionに移るとほぼ同時に消滅し、現在この種の研究グループは細々と続けている我々(大砂, Alfredsson)位であろうか。

5. HREM像の具体例

紙幅に限られているので、いくつかの例を挙げそれらを個別的に説明する。最初の例はPt-LTL系触媒として最近注目されているLTLをチャンネルに平行なc-軸から観たHREM像(図3)である。図中

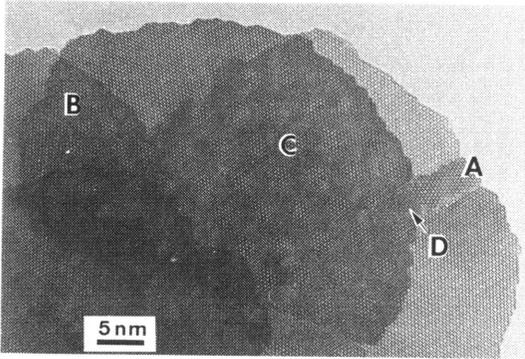


図3 LTLの高分解能電子顕微鏡像,
c-軸入射, 400 kV

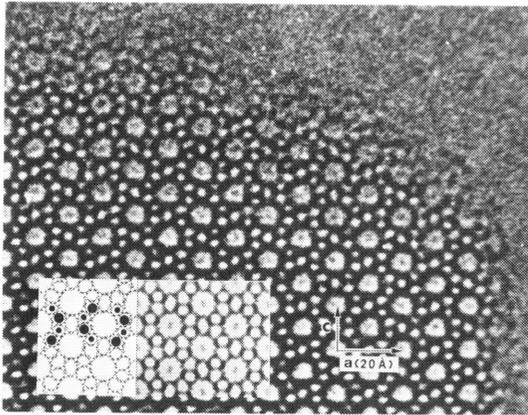


図4 MFIの高分解能電子顕微鏡像,
b-軸入射, 400 kV

のAでは約 30° 回転した結晶粒が貫入している。B, Cは二つの結晶がc-軸の周りに各々 10° と 4° 回転して重なった領域に相当している。これらの場合の回転角は任意で、したがって重なり境界には結晶学的関係はない。一方、Dではその回転角は約 32° に固定され二つの結晶はいわゆる coincidence boundary を形成することになり、チャンネルの $1/13$ だけが有効に作用する。

第二の例はb-軸入射のMFI(ZSM-5)のHREM像(図4)である。この像は完全結晶に相当しており、10員環の主チャンネルは勿論のこと、6員環と二種類の大きさの異なる5員環の全てがきれいに見える。計算像および骨格の投影図を挿入して示した。二種類の5員環(骨格図において大小の黒丸で区別した)の幾何学的配列から、この結晶がチャンネルの中心を通るb-c面が鏡面対称(MELに相当)ではなく、

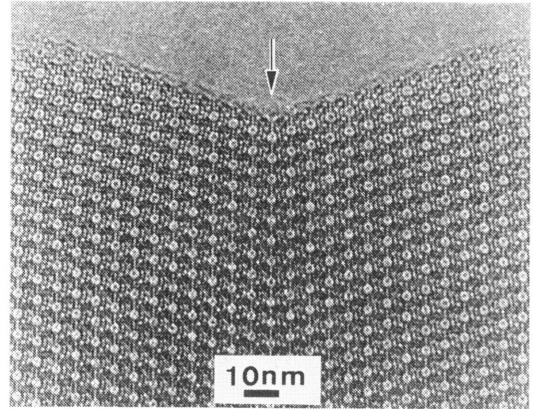


図5 FAUの双晶の高分解能電子顕微鏡像,
 $\langle 110 \rangle$ 入射, 400 kV

チャンネルおよび6員環の中心に2回軸を有するMFIであることが明瞭に読み取れる。チャンネルの中心に見える黒いコントラストは電子光学的理由による偽のコントラストである。その詳細は文献を参照いただきたい^{1~3)}。

第三の例はFAUの双晶を示す $\langle 110 \rangle$ 入射のHREM像(図5)である。矢印の位置に双晶面があり、左右が鏡面対称になっている。この像から、双晶面の位置に局部的にEMT(六方FAUに相当)が形成されていることが判る。双晶面を有する結晶では片側が $\langle 110 \rangle$ 入射の回折条件を正確に満たすと他方がそれから外れる場合が多い。しかし、この像は結晶が良質であるため両側ともその条件をほぼ正確に満たしている珍しい例である。この場合も分解能が高いため第二の例と同様に偽の黒いコントラストがチャンネル中心に現われている。

結晶成長の過程を考える上で原子スケールでの表面構造観察は重要である。第四の例はFAU結晶の表面構造を示すHREM像(図6 a, b)である。通常メノウ乳鉢で砕いた粉末試料をグリッドに分散させてのせ観察するが、この場合は結晶は砕かず合成されたままの状態成長表面を観察した。図のa, bは同一試料で厚さが異なる二カ所の拡大像で、それに適合する計算像をほめ込んである。この計算は両者とも図6 cのIに相当する表面、即ち二重6員環が取り除かれ不完全な β -cageが表面を形成しているモデルに基づいている。同様に、表面が完全な二重6員環で構成されている図6 cのIIに相当するHREM像も観測されている。これらの観察からFAUの二重6員環が結晶成長において重要な構造単位の

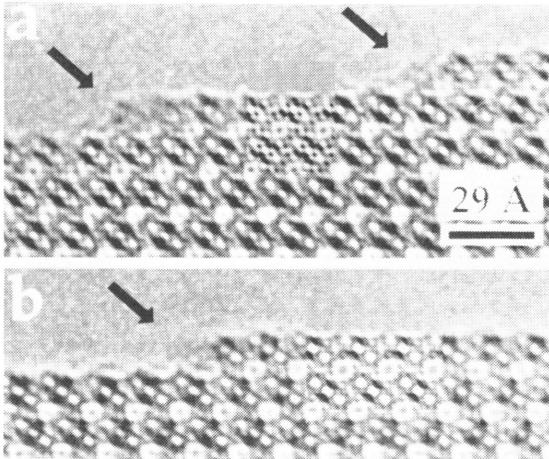


図6 FAUの表面構造を示す高分解能電子顕微鏡像(a, b), $\langle 110 \rangle$ 入射, 400 kV. 計算に用いた表面構造モデル(c)

役割を果たしていると結論できる。詳細は文献^{4,5)}を参照されたい。

最後の例は脱アルミ過程の観察である。この観察のためには

- ① きれいな結晶外形を示す結晶のきれいな表面,
- ② マイルドな脱アルミ処理,

の条件が必要である。15-crown-5 を鋳型に正八面体を示すFAU結晶を合成し, ammonium hexafluorosilicate 溶液で脱アルミ処理を行った試料のHREM像を図7に示す。ゼオライトよりも密度の高いアモルファス状の膜が元の結晶外形に沿って付着し, 同時に多くのメソポーアを形成している様子が原子スケールで示されている。これらの詳細は近く投稿予定の文献⁶⁾で議論する。

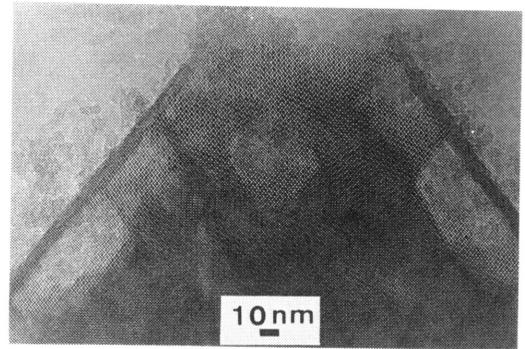


図7 脱アルミ処理を施したFAUの高分解能電子顕微鏡像, $\langle 110 \rangle$ 入射, 400 kV

6. おわりに

わが国はTEMおよびSEMのハードの分野で世界のトップにある。この利点を生かし, それらをゼオライトの微細構造研究に利用するソフト面での能力向上が我々に求められている。これまで残念ながら自前の装置を持たず, 多くの方の援助と協力を得て研究を進めてきた。その中で, 研究者間の共同と協力の重要性を感じており, 今後もゼオライト研究会会員との横の関係を深め研究を進めたい。尚一層のご協力をお願いしたい。

謝 辞

渡邊伝次郎教授, 故Sanders博士, Sir John M. Thomas, Prof. Sten Anderssonには激励, 討論, 援助をいただいた。大砂哲氏, Viveka Alfredssonに研究協力を, 野末泰夫氏には激励を, また中泉泰氏にSEMの現状を教えていただいた。記してこれらの方に感謝いたします。

文 献

- 1) 寺崎 治, 渡邊伝次郎, 津野勝重, 電子顕微鏡, **24**, 178 (1989).
- 2) V. Alfredsson, O. Terasaki and J.-O. Bovin, *J. Solid State Chem.*, **84**, 171 (1990).
- 3) V. Alfredsson, O. Terasaki and J.-O. Bovin, *J. Solid State Chem.*, **105**, 223 (1993).
- 4) V. Alfredsson, T. Ohsuna, O. Terasaki and J.-O. Bovin, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **32**, 1210 (1993).
- 5) T. Ohsuna, O. Terasaki, S. W. Carr, M. W. Anderson, V. Alfredsson, J.-O. Bovin and D. Watanabe, 投稿準備中.
- 6) T. Ohsuna, O. Terasaki, D. Watanabe, M. W. Anderson and S. W. Carr, 投稿準備中.

Electron Microscopic Observations of Zeolites

Osamu TERASAKI

Department of Physics, Faculty of Science, Tohoku University

Recent observations of fine structures of zeolites, by using SEM and TEM techniques, are reviewed by showing some examples. As for SEM images, traces of external surface twin planes in FAU single crystals and crystal morphologies of LTA single crystals are shown. Also, HREM images which disclose planar defects in LTL, symmetry elements of MFI, and for FAUs surface steps, twin planes and dealumination effects are shown.

Key words: Electron microscopy, Fine structures of zeolites, Defects, Dealumination, Surface steps.

《解 説》

XPSによるゼオライトのキャラクタリゼーション

岡 本 康 昭

大阪大学基礎工学部化学工学科

XPSを用いたゼオライトのキャラクタリゼーションから得られる外表面および細孔内表面特性に関する最近の知見をまとめた。合成ゼオライトの表面組成は、調製法、粒径に依存し、脱アルミ処理、表面修飾等により大きく変化する。XPSはゼオライトの電子状態、化学結合状態に関しても重要な知見を与える。ゼオライトのAl含量の増加、カチオンの電気陰性度の減少と共にO1s単位の結合エネルギーは減少し、格子酸素の電子密度(塩基性)が増大することを示している。ゼオライトの塩基性は吸着ピロールのN1sスペクトルにより評価できる。ゼオライトの塩基強度は細孔内で不均質であり、カチオンに隣接する格子酸素の塩基強度は他の格子酸素に比べて強いことが明らかになってきた。酸の種類、量については、吸着ピリジンのXPSから知ることができる。触媒作用との関連についても簡単に触れた。

ゼオライト“表面”は、粒子の外表面と結晶細孔内表面に分けられる。細孔内表面はイオン交換、吸着、触媒作用に関し形状選択性、静電場などゼオライト特有の機能が発揮される場であり、外表面は非選択的作用場となる。X線光電子分光法(XPS)は表面敏感な分析法である^{1~8)}。ゼオライトの場合XPSにより約5nm程度の表面層について組成、化学状態に関する情報を得ることができる。外表面状態の分析は直接行うことができる。しかし、細孔内表面状態を明らかにするためには、ゼオライト粒子の末端まで結晶性の良い試料が望ましい。少なくとも表面層の組成がバルクと等しいことが必要である。XPSによるゼオライトのキャラクタリゼーションに関しては、既に解説が出されている⁴⁾。ここでは、主として最近の報告を紹介し、ゼオライトのXPS分析の現状と有用性を示したい。

1. 外表面状態

合成ゼオライトの外表面組成はバルク組成とほぼ等しい場合が多い^{4,5)}。しかし、ZSM-5など高シリカゼオライトでは、表面組成は試料に依存する。合成時におけるシリカ源、水熱処理時間やAl含量により異なるものと推定されている⁹⁾。さらに、ZSM-5の表面組成は粒子サイズや結晶形態にも依存し、0.1~0.5 μm の粒子ではほぼ均一であるが、5 μm 以上の大きい粒子では表面Al含量が高く不均一であることがXPSを用いて明らかにされている⁶⁾。

Barrら⁷⁾は、モルデナイト、ZSM-5外表面にはAlがアルミナ、アルミネートとして濃縮されていることをAl 2p単位のXPSスペクトルのブロードニングの解析から結論している。ALPO₄、SAPOの表面組成に関する研究例は少ない。ALPO₄-5、-11では、表面とバルクの組成はほぼ等しいが、SAPO-5では、P含量に比べAl含量はバルクの約1.7倍、Si量は約4倍であることが報告されている⁸⁾。

ゼオライトの高機能化のため脱アルミ化、表面修飾など種々の処理が行われている。酸あるいはEDTAによる脱アルミ化では、表面のAl濃度はバルクに比べて少ない^{4,5)}。(NH₄)₂SiF₆溶液による脱アルミ化でも同様であることがゼオライトTで示されている⁹⁾。一方、四塩化珪素を用いたAlのSiによる置換反応(723~823K)によるゼオライトYの脱アルミ化の場合、格子から除去されたAlはゼオライト外表面に蓄積される¹⁰⁾。しかし、ZSM-5では最外表面の脱アルミ化が優先的に進行する例が見いだされている¹¹⁾。水蒸気処理による脱アルミ化では、四塩化珪素を用いた場合と同様に外表面へのAlの蓄積が起こることが知られている⁵⁾。水蒸気処理後、酸処理を行うと表面に濃縮されたAlは除去され、表面はむしろAl不足になることがフェリエライトなどで見いだされている^{5,12)}。

ゼオライトをNaGaO₂溶液で処理することにより、SiのGa置換が起こりガロシリケート、ガロアルミノシリケートを合成することができる¹³⁾。Liuら¹⁴⁾は、

ゼオライトベータのGa化過程をXPS等を用いて詳細に検討し、次のことを見いだした。1) 反応の進行と共に外表面Si/Ga, Si/Al比は減少する, 2) バルクでのSi/Ga比も減少するが、その値は表面に比べて低い, 3) バルクのSi/Al比は殆ど変化せず、元のゼオライトと同じである, 4) Si/(Ga+Si)比は、Ga化終了後(約6時間)では表面、バルクで同一であった。これらのことより、SiのGaによる置換反応がゼオライト粒子内部まで起こり、Ga化と同時に格子外Alによる格子のAl化も進行すると結論している。

ゼオライト外表面の表面修飾は、外表面の非選択的反応の抑制、細孔孔径の微調整を目的に行われている。種々のゼオライトのトリフェニルフォスファイト(TMP)による修飾後、XPSを用いてPの分布を検討したところ、細孔径の大きなHY、H-ZSM-34(細孔孔径12員環)では、TMPは細孔内へも均一に分布しているが、H-RHO(8員環)では外表面が選択的にTMPで修飾され、非選択的触媒反応が抑えられることがわかった¹⁵⁾。丹羽ら¹⁶⁾は、テトラメトキシシランのCVD法によるH-モルデナイト、H-ZSM-5の細孔孔径制御に必要なシリカ層は、それぞれ1~3層、4~5層であることをXPSなどを用いて結論している。H-ZSM-5をGa₂O₃酸化物粒子で修飾した場合、803~848Kでの水素還元によりGa 3dのXPS強度が増加すること、Ar⁺エッチングにより強度が変化しないことより、Gaは還元中ZSM細孔内へと拡散しアルカンの芳香族化の選択性を上げると考えられている¹⁷⁾。両成分の物理混合物をボールミルで処理中に強い相互作用が生じたためと推定されている。

2. ゼオライトの電子状態

ゼオライトの細孔内表面の特性を明らかにするためには構成成分の電子状態に関する知見が必要である。XPSにより細孔内表面の情報を得る場合、少なくとも表面組成がバルク組成と等しいゼオライトについて検討しなければならない¹⁸⁾。

ゼオライトの構成元素であるSi, Al, O, カチオンの結合エネルギー(BE)は組成、カチオンの種類により大きく変化することが見いだされている^{7, 18~21)}。O1s単位について図1に示したように、Al含量の増大につれ、全ての構成元素のBEが低下する。BEの変化の程度はO1s > Si2p >> Na1s ~ Al2pである^{7, 18~20)}。また、カチオンの電気陰性度の減少と

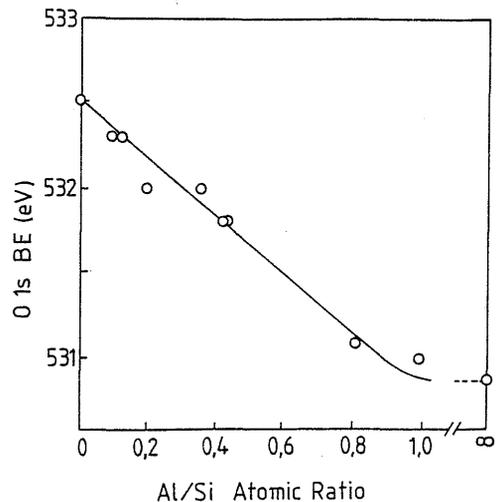


図1 ナトリウム型ゼオライトA, X, YおよびモルデナイトのO1s単位結合エネルギーのAl/Si原子比依存性(Al/Si=0および∞は、それぞれSiO₂, Al₂O₃の値を用いている)

共に同様なBEの低下が見られる。さらに、種々のアルカリ金属イオン交換ゼオライトで、各XPSピークのブロードニングは見られず、複数のピークの重なりとはみなされない。ゼオライトには、構造上何種類かの少しずつ異なった状態が存在するがXPSの分解能では区別できないか、あるいは平均化(非局在化)していると考えられる。

このようなゼオライトの構成元素のBEの変化をBarrら^{7, 19)}は、グループシフト²²⁾の考え方で説明を試みている。すなわち、ゼオライトは(SiO₂)と(M⁺AlO₂⁻)から構成され、その組成によりBEが決定されている。XPSの結果から、(SiO₂)を相対的にイオン結合性の強い(M⁺AlO₂⁻)で置換することにより、Si-O結合の共有結合性が増し、ゼオライトAでSi-Oの共有結合性は最大となる。逆に(M⁺AlO₂⁻)を共有結合性の強い(SiO₂)で置換するとAl-O結合のイオン性は増大し、シリカライトで最大となる。このような結合状態の変化は、Al含量の増加と共に格子酸素の分極率が高くなることと関係していると推定される。

Okamotoら¹⁸⁾は、ゼオライト構成成分のBEのAl含量、カチオン依存性を図2に示す共鳴構造を考へることにより説明した。酸素の電気陰性度が大きいことを考慮すると、カチオンMの電気陰性度が小さくなるにつれM-O結合の共有結合性は小さくなり、構造IIの寄与が増大すると考えられる。すな

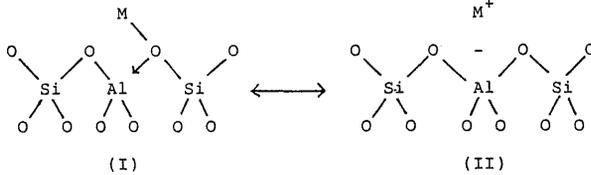


図2 ゼオライトの結合状態モデル

わち、酸素原子上の負電荷密度は増大し、Al および Si 原子上の正電荷密度は減少する。この事は、カチオンの電気陰性度の減少と共に O1s, Al 2p, Si 2p 準位の BE が減少することと一致する。また、Al 含量の増大につれ、ゼオライト格子上的電子密度の増加が予想され、BE の変化を容易に説明できる。

化合物の構成元素の電荷密度は Sanderson の電気陰性度平均化原理^{23, 24)}により推算することができる。この原理より求めたゼオライト格子酸素の電荷 q_o と O1s 準位の BE との間には直線関係が見いだされている⁴⁾。Huang ら²⁰⁾はゼオライトタイプの変化による終状態効果は無視できないとしているが、ゼオライト系においては XPS の BE は近似的に電荷密度の変化すなわち初期状態の変化を反映していると推定される⁴⁾。しかし、Al 2p, Na 1s 準位の BE 変化は、それぞれの電荷密度変化から予想される化学シフトの大きさに比べて非常に小さい。電気陰性度平均化原理では、ゼオライト内での結合法則、Loewenstein 則を無視しているためと考えられる。Al は全て Al (O-Si)₄ の配位状態にあり、しかもその電荷密度の変化は小さいことを考慮すると、図2の構造Ⅱの負電荷は Al 原子に結合した格子酸素原子およびそれに結合した Si 原子にかなり局在していると考えなければならない。それにもかかわらず O1s あるいは Si 2p 準位の XPS ピークの半値幅が小さいのは、Huang ら²⁰⁾も指摘しているように、格子位置、結合原子による電子密度変化を反映するにはそれらの化学シフトの大きさが十分でないためと推定される。

Al-Si 系ゼオライトに比較して SAPO, ALPO₄ の電子状態に関する研究例は少ない。Stoch ら²¹⁾は、SAPO の O1s 準位の BE が Si-Al 系に比べて小さく、SAPO の弱い酸性と関係していると指摘している。また、Suib ら⁸⁾は、Al, Si の化学状態プロット^{3, 3)}を用いて P の存在により Al に結合した酸素の分極率が高くなるが、Si に結合した酸素は影響

されない結論している。

3. ゼオライトの酸、塩基性質

ゼオライト中の Al 含量の増加、あるいはカチオンの電気陰性度の低下に伴って格子酸素の電子密度が増大する、すなわち格子酸素の塩基強度が強くなる。塩基性酸化物 Al₂O₃ や MgO 表面に吸着した Mo(CO)₆ は容易に塩基サイトで脱カルボニル化され、サブカルボニル種が安定化されることが知られている²⁶⁾。各種カチオン交換 Y, X 型ゼオライトに吸着した Mo(CO)₆ は真空中で加熱することにより脱カルボニル化され Mo(CO)₃ が生成する²⁶⁾。Mo(CO)₆ の分解温度は O1s 準位の BE の減少と共に低下し、一方、Mo(CO)₃ の分解温度は上昇することが分かった²⁷⁾。IR などの結果より、Mo(CO)₃ はゼオライト格子酸素 Oz と結合して Mo(CO)₃(Oz)₃ を形成していると推定される^{26~28)}。図3に示すように、Mo(CO)₃ の Mo 3d_{5/2} 準位の BE がゼオライトの O1s 準位の BE の減少につれ低下することから、Mo 原子の電子密度は格子酸素の電子対供与能力の増大と共に増加することが分かる²⁸⁾。しかし、格子酸素と相互作用の弱い Mo(CO)₆ では変化が見られない。以上のことは、XPS で求めた O1s 準位の BE がゼオライト格子酸素の塩基強度の良い尺度となっていることを示唆している。

ゼオライトの塩基サイトによる触媒作用の例は多く、注目されている²⁹⁾。トルエンのメタノールによ

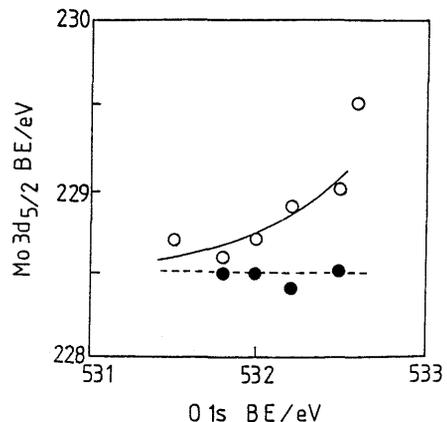


図3 カチオン交換 Y 型ゼオライトに固定化された Mo(CO)₆ (●), Mo(CO)₃ (○) 種の Mo 3d_{5/2} 準位結合エネルギーのゼオライト格子酸素の O1s 準位結合エネルギー依存性

る側鎖アルキレーション, 2-プロパノールの脱水素反応, γ -ブチロラクトンの H_2S による γ -チオブチロラクトンへの転化などいずれもY型よりもX型が高い活性を示し, カチオンでは $Li < Na < K < Rb < Cs$ の順に活性が上昇する。これらの結果は, 少なくとも定性的には $O1s$ 準位のBEから推定される塩基強度の順序とよく一致している。しかし, XPSの分解能は格子酸素の種々の状態を区別できるほど十分ではないので, 触媒作用のように活性サイトの局所構造が関係する場合には, 注意深く議論する必要があろう。

塩基強度は吸着ピロールのNH伸縮振動数 ν_{NH} のシフトから推定されている。各種カチオン交換ゼオライトに吸着したピロールについて, Sandersonの電気陰性度平均化原理に基づいて求めた格子酸素の電子密度の増大と共に ν_{NH} が低下することがIRを用いて見いだされている³⁰⁾。最近, Huangら^{20, 31)}はゼオライトに吸着したピロールの状態をXPSを用いて検討している。結果の一部を表1に示した。アルカリ金属イオン交換X型ゼオライトに吸着したピロールによる $N1s$ スペクトルはピーク分離の結果3本のピークからなることがわかった。ピーク1は表1の全てのゼオライトで共通に存在しており, Na^+ カチオンに隣接した格子酸素に吸着したピロールに帰属され, ピーク2はBEが交換カチオン種に依存することから交換カチオンに隣接した格子酸素に吸着したピロールに依るものと帰属されている。塩基強度が強くなるに従い $N1s$ 準位のBEが低下することより, 格子酸素からピロールへの電子移動が格子酸素の電子密度が高くなるにつれ強くなることを示唆している。ピーク3はカチオンに直接隣接しない格子酸素に吸着したピロールによると推定されている。塩基性の比較的弱いY型ゼオライトではピーク3に対応する $N1s$ ピークは見いだされていない。以上の帰属はIRによる結果とも一致する³²⁾。

異なるカチオンを含むゼオライトでそれぞれのカチオン種に対応する吸着ピロール種がみられることは, ゼオライトの塩基サイトの強度, すなわち格子酸素の電子密度は細孔内で不均質であることを示唆している²⁰⁾。図2の構造IIによる負電荷は主としてカチオン近傍の格子酸素, すなわちAlに結合した格子酸素に局在していると推定される。この事は,

表1 ゼオライトXに吸着したピロールの $N1s$ ピークの結合エネルギー(eV)とピーク強度(%)

ゼオライト	カチオン組成	$N1s$ ピーク		
		ピーク1	ピーク2	ピーク3
CsX	$Cs_{28.8}Na_{66.6}$	399.7 (51.3)	398.3 (41.0)	401.5 (7.7)
RbX	$Rb_{37.7}Na_{47.7}$	399.8 (46.3)	398.7 (37.1)	401.6 (16.6)
KX	$K_{48.3}Na_{37.1}$	399.8 (44.0)	399.1 (43.7)	401.5 (12.3)
NaX	$Na_{86.4}$	399.8 (87.0)	399.8 (87.0)	401.5 (13.0)
LiX	$Li_{54.3}Na_{31.1}$	399.7 (37.3)	400.3 (50.4)	401.5 (12.3)

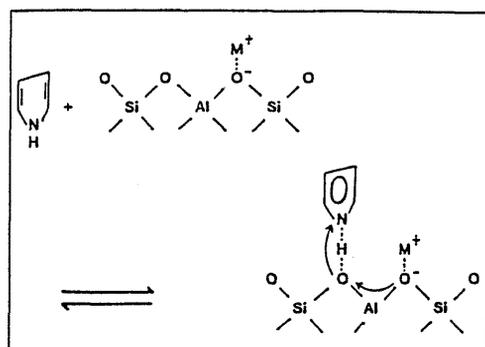


図4 ゼオライトに吸着したピロールの結合モデル³¹⁾

先にも指摘したようにAl, Naの内殻準位のBEがAl含量に殆ど依存しないことと一致していると思われる。Huangら^{20, 31)}は, 図4に示すピロールの吸着モデルを提案している。しかし, カチオンと吸着ピロール環との直接の相互作用により塩基サイトの不均質性が強調されている可能性もあろう。

ゼオライトの酸性質はピリジン吸着をプローブとして知ることができる。Boradorら³³⁾は, H-ZSM-5に吸着したピリジンのXPSスペクトルより, 398.7, 400.3, 402.1 eVに3種の $N1s$ ピークを見いだした。ゼオライトの加熱排気温度, ピリジンの脱離温度などの検討より, BEの小さい順にL酸点, 弱いB酸点, 強いB酸点に吸着したピリジンに帰属されている。IRではB酸点に吸着したピリジンは一種類しか見いだされず, XPSで見られる弱いB酸点の特定はできていない。XPSの場合, ピーク強度比が直接吸着量の比を表しているので各酸量の定量性はIRより優れている。HY³⁴⁾, ZSM-22³⁵⁾, Al-, Fe-, B-ZSM-5³⁶⁾ゼオライト系の酸性質についても同様にピリジン吸着のXPSにより検討されている。

4. おわりに

ゼオライトのXPSによるキャラクタリゼーションは非常に広範な系について行われてきた。また、単に表面組成分析という観点からのみならず、最近ではゼオライトの化学結合状態、電子状態という本質的な議論もされるようになってきた。今後、XPS測定上の問題点も含め、より詳細な議論がなされることを期待したい。さらに、アルミノシリケート系以外の $ALPO_4$ 、SAPO、メタロシリケート、各種層状化合物についてもXPSによるキャラクタリゼーションが系統的になされ、その物性、機能の理解が深まることが望まれる。また、ここでは紙数の都合で触れられなかったが、ゼオライト細孔内の遷移金属錯体、金属クラスター、金属酸化物など、最近急速に発展しつつある領域にもXPSは多く利用され、興味深い知見が集積されている。今後とも、ゼオライトと言う基礎科学的にも工学的にも興味の尽きない、重要な物質系に、XPSがさらに応用されゼオライト科学の発展に役立つことを期待したい。

文 献

- 1) 日本化学会編「電子分光」(1977).
- 2) 岡本康昭, 触媒, **27**, 36, 205 (1985).
- 3) D.ブリッグス, M. P.シーア「表面分析」アグネ承風社, 1990.
- 4) 岡本康昭, 表面科学, **12**, 596 (1991).
- 5) E. Ponthieu, P. Grange, *Zeolites*, **12**, 402 (1992).
- 6) E. G. Derouane, J. P. Gilson, Z. Gabelica, C. Monsty-Desbupuoit, J. Verbist, *J. Catal.*, **71**, 447 (1981).
- 7) T. L. Barr, M. Linska, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 3178 (1986).
- 8) S. L. Suib, A. M. Winiiecki, A. Kostapapas, *Langmuir*, **3**, 483 (1987).
- 9) J. N. Ness, D. J. Joyner, A. P. Chapple, *Zeolites*, **9**, 250 (1989).
- 10) A. Corma, V. Formes, O. Pallota, J. M. Cruz, A. Ayerbe, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 333 (1986).
- 11) S. Namba, A. Inaoka, T. Yashima, *Zeolites*, **6**, 107 (1986).
- 12) Y. S. Yin, A. Anroux, J. C. Vedrine, *Appl. Catal.*, **37**, 21 (1988).
- 13) J. M. Thomas, X. Lin, *J. Phys. Chem.*, **90**, 4843 (1986).
- 14) X. Liu, J. Lin, X. Lin, J. M. Thomas, *Zeolites*, **12**, 936 (1992).
- 15) D. R. Corbin, M. Keane, L. Abrams, R. D. Farlee, P. E. Bierstedt, T. Bein, *J. Catal.*, **124**, 268 (1990).
- 16) 丹羽 幹, 村上雄一, 日本化学会誌, **32**, 410(1989).
- 17) V. Kanazirev, G. L. Price, G. Tyuliev, *Zeolites*, **12**, 846 (1992).
- 18) Y. Okamoto, M. Ogawa, A. Maezawa, T. Imanaka, *J. Catal.*, **112**, 427 (1988).
- 19) T. L. Barr, *Zeolites*, **10**, 760 (1990).
- 20) M. Huang, A. Adnot, S. Kaliaguine, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10005 (1992).
- 21) J. Stoch, J. Lercher, S. Ceckiewicz, *Zeolites*, **12**, 81 (1992).
- 22) 池田重良「電子分光」(日本化学会編)1977, p. 188.
- 23) T. R. Sanderson, "Chemical Bonds and Bond Energy", Academic Press, New York, 1976.
- 24) W. J. Mortier, R. A. Schoonheydt, *Prog. Solid State Chem.*, **16**, 1 (1985).
- 25) 岡本康昭, 触媒, **32**, 188 (1990).
- 26) Y. Okamoto, A. Maezawa, H. Kane, I. Mitsushima, T. Imanaka, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **84**, 851 (1988).
- 27) A. Maezawa, H. Kane, Y. Okamoto, T. Imanaka, *Chem. Lett.*, 241 (1988).
- 28) Y. Okamoto, T. Imanaka, K. Asakura, Y. Iwasawa, *J. Phys. Chem.*, **95**, 3700 (1991).
- 29) Y. Ono, "Catalysis by Zeolites" (B. Imelik et al.) Elsevier, Amsterdam, 1980, p. 19.
- 30) D. Barthomeuf, *J. Phys. Chem.*, **88**, 42 (1984).
- 31) M. Huang, A. Adnot, S. Kaliaguine, *J. Catal.*, **137**, 322 (1992).
- 32) M. Huang, S. Kaliaguine, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **88**, 751 (1992).
- 33) R. B. Borado, A. Sayari, A. Adnot, S. Kaliaguine, *J. Phys. Chem.*, **94**, 5989 (1990).
- 34) R. B. Borado, A. Adnot, S. Kaliaguine, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **86**, 3949 (1990).
- 35) R. B. Borado, A. Adnot, S. Kaliaguine, *Zeolites*, **12**, 76 (1992).
- 36) R. B. Borado, A. Adnot, S. Kaliaguine, *J. Catal.*, **126**, 26 (1990).

Characterization of Zeolites by XPS

Yasuaki OKAMOTO

Department of Chemical Engineering,
Faculty of Engineering Science, Osaka University

Recent applications of XPS techniques to zeolites are reviewed to show characteristics of external and inner pore surfaces. The surface composition of zeolite is dependent on a synthesis method and particle size and strongly modified by dealumination procedures and surface modifications. XPS provides important information on the electronic structure and chemical bondings of zeolites. It is reported that the O1s binding energy decreases, that is, the electron density of framework oxygen increases with the increase in the Al-content or with the decrease in the electronegativity of the extraframework cation. Bonding models of zeolites proposed in literature are critically reviewed. The basicity of zeolite can be evaluated by an XPS study of pyrrol adsorption. The framework oxygens adjacent to the cation are proposed to be strongly basic. The acidic nature is characterized by pyridine adsorption. The N1s binding energy depends on acid form (L or B) and acid strength. Catalytic properties of zeolite are briefly discussed on the basis of the XPS characterization.

Key words: XPS, Zeolite, Surface composition, Bonding nature, Basic sites, Acidic sites, Catalysis.

《解説》

原子間力顕微鏡(AFM)による ゼオライトの表面形態観察と構造解析

小宮山 政 晴

山梨大学教育学部化学教室

原子間力顕微鏡 (AFM) による天然ゼオライト 6 種類の表面観察例を紹介した。これらはいずれも原子レベルに近い分解能を達成しているが、得られた像の解釈には議論がある。空気中および種々の液体中での観察結果から、吸着も含めてこれら天然ゼオライトの表面構造について考察した。

1. はじめに

走査型トンネル顕微鏡 (STM) およびそれから派生した原子間力顕微鏡 (AFM) などの種々の走査プローブ顕微鏡 (SPM) は、測定雰囲気を選ばずに高分解能で表面凹凸像を観測できるという特異な性能を有している。SPM によれば試料によっては容易に原子像を観察できるため、特に表面科学の分野で活発な研究が展開されてきた。

図 1¹⁾ に示すように、SPM は基本的には鋭い探針の先端で試料の表面をなぞるタイプの顕微鏡である。探針の移動にはピエゾ素子を用いている。現在では圧電定数 1 nm/V 程度のピエゾ素子が市販されているため、探針の位置を 1/100 nm 以下の精度で制御するのはさほど難しくない。これが、SPM が電子顕微鏡のようなレンズ系もない簡便な装置で原子分解能を達成できる一つの理由である。より広い領域の観察には、圧電定数の大きなピエゾ素子を用いればよい。現在市販の SPM では 100 μm 程度までの観察が可能なピエゾ素子も使用されている。

さて、このようにして試料表面の凹凸を測定するには、試料表面に対する針の相対位置を正確に知る必要がある。これは探針と試料表面との間の距離に敏感な物理量の検出によって行われており、この検出物理量の種類によって種々の SPM が開発されている。これを表 1 にまとめた。SPM の種類により観察可能な試料系が異なることがわかる。本稿でとりあげるゼオライトは導電性を有しないため、STM による表面観察は不可能で、AFM による観察が行われている。

AFM はその発表以来いくつかの方法が開発されてきたが、現在主流となっているのは図 2²⁾ に示すようなもので、カンチレバーとよばれる探針とてことを一体化したものの脊にレーザー光をあて、試料-針間の原子間力によるカンチレバーのたわみがなくなるように試料-探針間距離を調節しながら XY 方向に走査して試料の表面凹凸像を得る。STM 同様種々の試料で原子分解能が達成されている。以下これまでに報告された AFM によるゼオライトの観

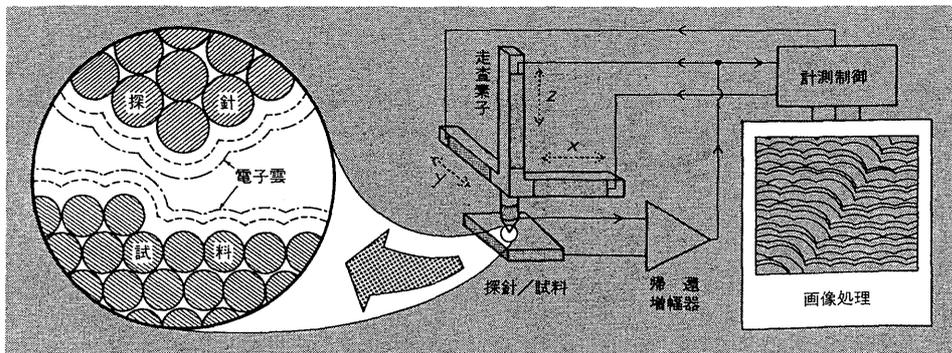
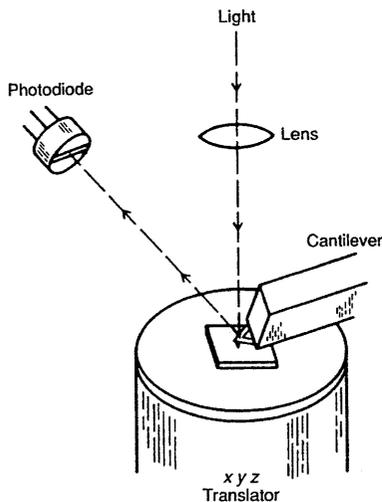


図1 SPMの基本構造¹⁾

表1 走査プローブ顕微鏡SPMの分類

装置	検出物理量	対象試料系
走査型トンネル顕微鏡 STM (Scanning Tunneling Microscope)	トンネル電流	導電体
原子間力顕微鏡 AFM (Atomic Force Microscope)	原子間力	限定なし
磁気力顕微鏡 MFM (Magnetic Force Microscope)	磁気力	磁性体
摩擦力顕微鏡 FFM (Frictional Force Microscope)	摩擦力	限定なし
バリスティック電子放射顕微鏡 BEEM (Ballistic Electron Emission Microscope)	トンネル電流	金属/半導体 界面
走査型近接視野光学顕微鏡 SNOM (Scanning Near-field Optical Microscope)	トンネル電流 +光	限定なし
走査型イオン伝導顕微鏡 SICM (Scanning Ion Conductance Microscope)	イオン電流	水溶液中

(注：主要なものだけをまとめた。これ以外にも相当数のSPMが開発されている。
点線の上側は現在一般に市販されているものである。)

図2 AFMの基本構造²⁾

察例をまとめて紹介する。

2. 試料の形態と調製

SPMでは装置の構造と取り扱いが比較的簡単である(我々の研究室ではSTMによるグラファイト原子像の観察は卒論学生が装置に習熟するために与える最初の仕事である)ため、適切な試料調製が研究の成否を分けることが多い。前記のSPMの原理からして、ふわふわな粉体や探針に引きずられてしまうような柔らかい物体が測定対象として難しいことは容易に想像できる。ゼオライト等に関しては次

の2種類の試料形態の観察が報告されている。

2.1 天然ゼオライト結晶

粉末が難しければ大きな多結晶または単結晶体をというのは当然の帰結であるが、ゼオライトの場合SPM観察に使用できるような人工の大きな結晶は知られていない。そこで天然のゼオライト結晶がAFM観察に用いられている。クリノプロライト²⁾、スコレサイト³⁾、フォージャサイト³⁾、スティルバ이트^{3, 4)}、シャバサイト⁴⁾、ヒューランダイト^{4, 5)}が、水中²⁾、アルコール中²⁾、電解質溶液中^{2, 3)}、空气中^{3~5)}で観察されている。液体中での観察例が多いのは、一般に液体中の方がAFM観察が安定していて容易であることによるものであろう。

2.2 天然粉末

天然の粉末をAFM観察したという報告が一報だけある⁶⁾。試料は層状粘土鉱物(モンモリロナイトおよびイライト)で、粉末を濃い水懸濁液にしてステンレス板またはマイラーフィルム上に塗布し、乾燥させたものを試料としている。この場合には粉末粒子間に水分が残り、その表面張力によって粉末が相互に固定されているのではないかと推測される。

3. 天然ゼオライトのAFM観察像

本稿で紹介するゼオライトのAFM観察像はいずれも原子サイズに近い分解能を達成している。多くの場合得られた像を二次元フーリエ変換して得た周期性はX線回折による構造パラメータと1割程度の

誤差内で一致しているが、観察された構造の解釈にはいくつかあり、シリケートまたはアルミネートの四面体構造が一つの点として見えているとするもの、SiまたはAlに結合している表面水酸基が見えているとするもの、また酸素環が全体として一つの点に結像しているとするものがある。いずれの場合も後述するように表面の吸着物との関係が明確ではないため、現在のところいずれが正しいかの判断は難しい。以下ゼオライトの種類ごとにAFM観察結果を列記する。

3.1 クリノプチロライト

クリノプチロライトは最も早くにAFM観察されたゼオライトである。図3²⁾Aはこのゼオライトの(010)面の結晶構造をシリケートおよびアルミネートの四面体構造を単位として示したものである。Bはこの面の純水中でのAFM像で、右上に結晶構造

図が挿入してある。このAFM像からは白い点は何に相当するのか判別しがたいが、著者らは各四面体構造が解像されたものとしている。

なお類似の物質として石英ガラス表面でシリケートの四面体構造をAFM観察したという報告⁷⁾がある。

3.2 スコレサイト

図4³⁾にスコレサイト(001)面の構造(左)とその空気中でのAFM像(右)を示した。いずれも単位胞を実線で示してある。この場合もクリノプチロライト同様白い点として観察されているのはシリケートおよびアルミネートの四面体構造であるとしている。この像は図3のクリノプチロライトに比べて分解能が高く、結晶構造との対応がより明瞭であるように見受けられる。

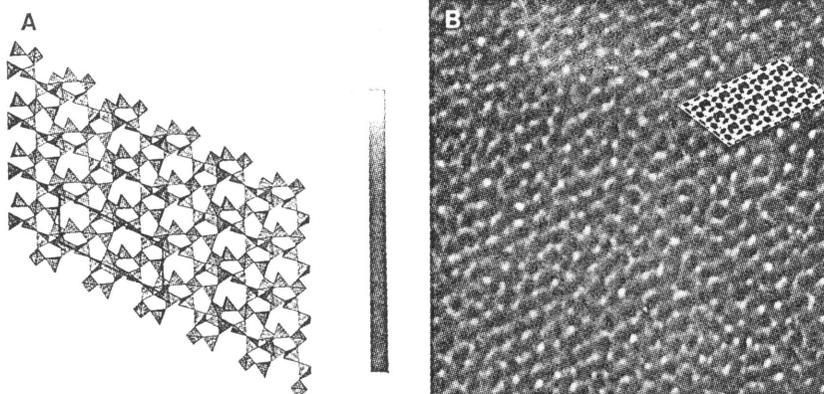


図3 クリノプチロライト(010)面の結晶構造図(A)とその純水中AFM像(B)²⁾
B図の観察領域は16.7 nm×16.7 nm。B図右上には結晶構造図が挿入してある。

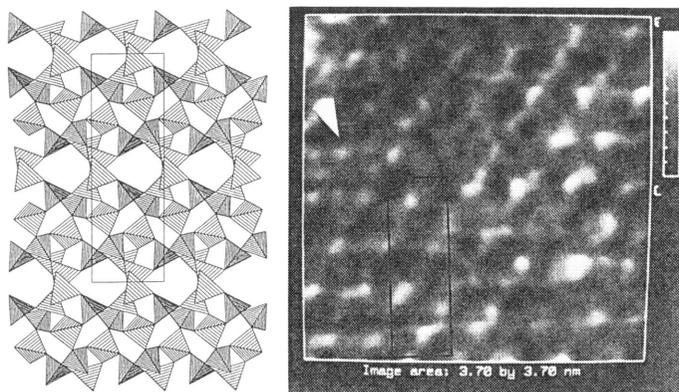


図4 スコレサイト(001)面の結晶構造(左)とその空気中AFM像(右)³⁾
いずれの図にも単位胞を実線で示してある。AFM図の観察領域は3.7 nm×3.7 nm。

3.3 スティルバイト

図5³⁾は0.1M NaOH中で測定したスティルバイト(010)面の広領域像(左)と高分解能像(右)である。広領域像には天然スティルバイトに特有とされる“束状”構造がテラスの積重なりとして観察されている。右図はこのようなテラスの一つの高分解能像で、ここでも観察されているのは各四面体構造であるとしている。図中に酸素6員環の細孔部分を結んだ単位胞三つを実線で示してある。

3.4 フォージャサイトおよびシャバサイト

フォージャサイト(111)面³⁾およびシャバサイト劈解面⁴⁾の観察が試みられているが、結晶構造と比較できるような像は現在のところ得られていない。

3.5 ヒューランダイト

図6⁵⁾は0.1M NaOH中でのヒューランダイト(010)面の広領域(左)および高分解能(右)AFM像である。広領域像から観察表面はステップの多い構造であることがわかる。高分解能像にはノイズが目

立つが明らかな周期性が見受けられ、これは図中に単位胞を示したようにa, c軸からなる面と考えることができる。ここで見られている白い点をSiおよびAl原子上の表面水酸基と考えて二次元フーリエ変換から求めたこの単位胞の大きさはバルクに比べて1~2割ほど大きく、著者らはこれを一種の表面再構成のためであると考えている。

クリノプチロライトとヒューランダイトはいずれも単斜晶系に属し格子定数もほとんど等しいが、図3と図6のAFM像(いずれも(010)面を見ている)が互いに類似しているかどうかには議論の余地がありそうである。さらに我々もヒューランダイト劈解面の空气中AFM観察を試みており、6回対称に近い明瞭な周期構造を得ているが、これらの結果とは必ずしも一致していない。これらぐいちがいの理由は現在のところ明らかではないが、表面吸着物の影響(後述)およびAFM測定荷重やダブルチップによる原子像反転の可能性⁸⁾も含めて検討が必要であろう。

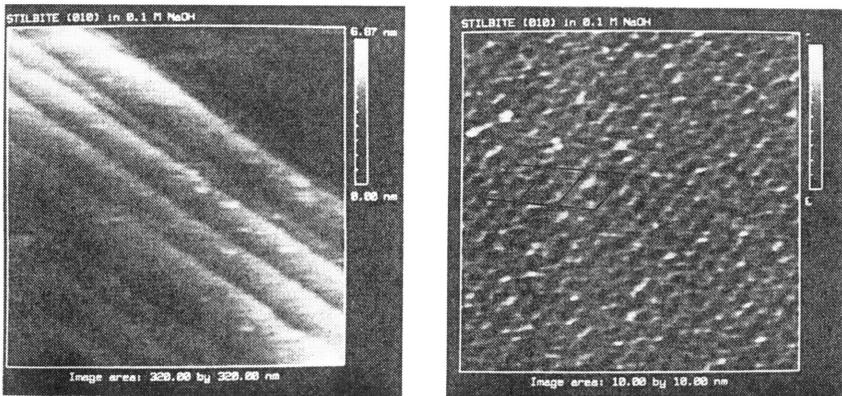


図5 0.1M NaOH中でのスティルバイト(010)面の広領域(左)および高分解能(右)AFM像³⁾
広領域像は320nm×320nm, 高分解能は10nm×10nm。高分解能像中には単位胞3つが実線で示してある。

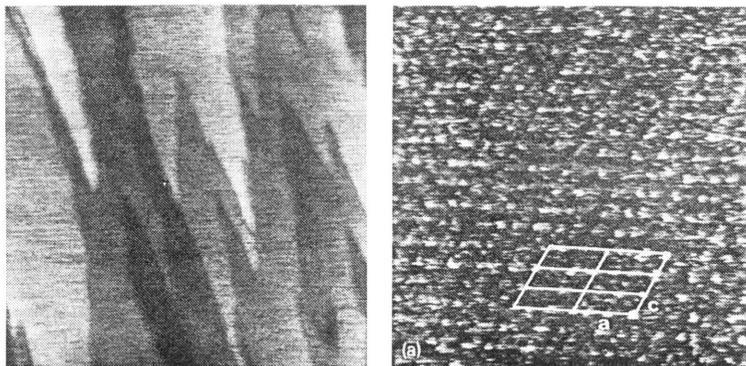


図6 0.1M NaOH中でのヒューランダイト(010)面の広領域(左)および高分解能(右)AFM像⁵⁾
広領域像は1μm×1μm, 高分解能像は12.5nm×12.5nm。高分解能像には単位胞6つが記入してある。

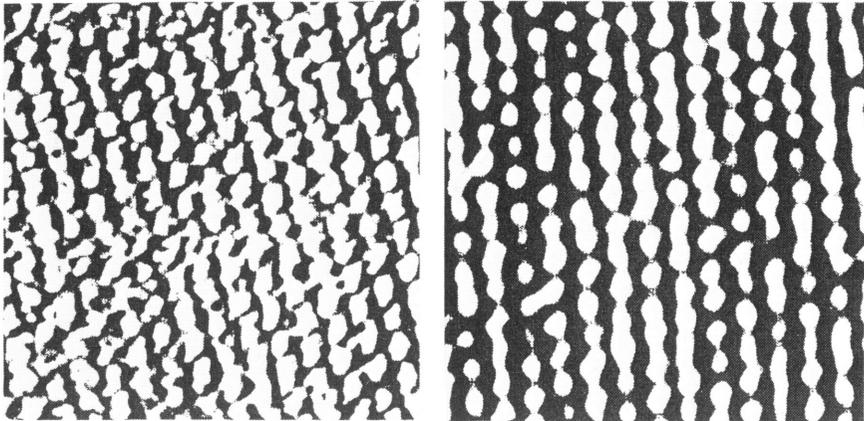


図7 Na置換したモンモリロナイト(左)およびイライト(右)の空气中AFM像⁶⁾
 観察領域はいずれも 6.6 nm×6.6 nm。

3.7 層状粘土鉱物 (モンモリロナイトおよびイライト)

図7⁶⁾はNa置換したモンモリロナイト(左)およびイライト(右)の空气中AFM像である。これまでの試料と異なりこの両者は粉末の形態で観察されている。いずれの像も6回対称の周期構造が見られる。著者らはこれを表面シロキサン酸素イオン6個からなるリング(図8⁶⁾)が一つの点として見えているものとしている。この解釈によれば探針は実際に原子のある位置ではなくそれによって囲まれた中央部で最も斥力を受けていることになるが、それに関する説明はない。この場合も表面吸着物の影響と測定荷重による原子像反転の可能性を考慮して解釈する必要があるかも知れない。

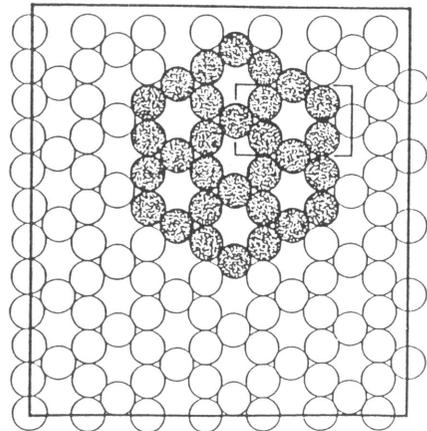


図8 2:1粘土鉱物基底面の酸素イオン配列⁶⁾

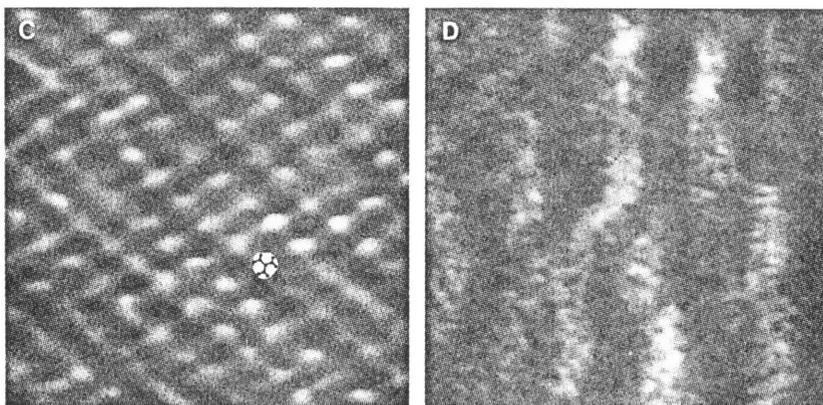


図9 tert-ブタノール中(左)および tert-ブチルアンモニウム水溶液中(右)でのクリノプチロライト表面のAFM像²⁾
 左図は 8.35 nm×8.35 nm, 右図は 16.7 nm×16.7 nm。

4. ゼオライト表面への分子の吸着とナノ加工

クリノプロチロライト表面を異なる液体中で観察した例が報告されている。図9²⁾がそれで、左は tert-ブタノール中、右は tert-ブチルアンモニウム水溶液中での AFM 像である。これを図3の純水中での像と比較すると明らかな違いが見られる。著者らはこれを表面吸着物のためであるとし、図9(左)では tert-ブタノール1分子が水酸基を8員環中に挿入して吸着した場合に相当する周期配列構造(図中に分子1個の C-O 軸投影図が記してある)が、また図9(右)では tert-ブチルアンモニウムカチオンのクラスターが観察されたものとしている。

図9のデータについては表面再構成のためではないかという指摘⁵⁾もあるが、このようなデータを見ると、水中観察はもとより空气中観察においても表面に強く吸着された水分子(たぶん下地のゼオライト構造に対応した周期構造をしているものと予想される)は AFM で観察されていないのかどうか気になるところである。上記いくつかの研究における像解釈の違いの原因の一つはこのようなところにあるのかも知れない。

文献²⁾の著者らはさらに、図9(右)に示した tert-ブチルアンモニウムカチオン吸着表面に探針で強い力を加えて図10に見られるような“x”という文字を書いている。このような構造生成の機構についての詳しい説明はないが、新しいバイオセンサー作成の方法になり得るものとしている。

引用文献

- 1) 小野雅俊, 化学, **45**, 666 (1990).
- 2) A. L. Weisenhorn, J. E. MacDougall, S. A. C. Gould,

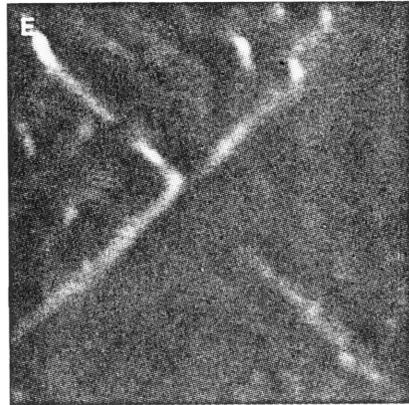


図10 tert-ブチルアンモニウムカチオンが吸着したクリノプロチロライト表面に探針で強い力を加えて“書いた”文字“x”のAFM像²⁾

観察領域 550 nm × 550 nm。

- S. D. Cox, W. S. Wise, J. Massie, P. Maivald, V. B. Elings, G. D. Stucky and P. K. Hansma, *Science*, **247**, 1330 (1990).
- 3) J. E. MacDougall, S. D. Cox, G. D. Stucky, A. L. Weisenhorn, P. K. Hansma and W. S. Wise, *Zeolites*, **11**, 429 (1990).
- 4) 小宮山政晴他, 未発表データ.
- 5) L. Scandella, N. Kruse and R. Prins, *Surf. Sci. Lett.*, **281**, L331 (1993).
- 6) H. Hartman, G. Sposito, A. Yang, S. Manne, S. A. C. Gould and P. K. Hansma, *Clays Clay Mineral.*, **38**, 337 (1990).
- 7) H. Heinzelman, E. Meyer, P. Grutter, H.-R. Hidber, L. Rosenthaler and H.-J. Guntherodt, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **6**, 275 (1988).
- 8) F. Ohnesorge and G. Binnig, *Science*, **260**, 1451 (1993).

Surface Observation and Structural Characterization of Zeolites by Atomic Force Microscopy

Masaharu KOMIYAMA

Department of Chemistry, Yamanashi University

Reports on surface observations of six natural zeolites by atomic force microscopy (AFM) were reviewed. All these works appear to have achieved atomistic resolution, although there seems to be some controversy as to the interpretation of the AFM images obtained. The surface structures of these natural zeolites, including the ones possibly caused by adsorption, were discussed in light of the AFM images obtained under various liquids as well as under ambient conditions.

Key words: Zeolite, Atomic force microscope, Surface structure, Adsorption.

《解説》

天然ゼオライトの化学分析値の評価

—特に堆積岩中の斜プチロル沸石—輝沸石系ゼオライトについて—

荻原成騎

東京大学大学院理学系研究科

天然ゼオライトの化学分析には、EPMA、湿式法、XRFなどが用いられるが、EPMA (WDX) についてはNaに、湿式法についてはAlに問題を含んでいる。そこで、それぞれのNa及びAlは、ゼオライトにおけるAlと骨格外陽イオンの関係式、 $Al + Fe = Na + K + 2(Ca + Mg + Ba + Sr)$ に他の元素の分析値を代入して求めた。埋没続成作用によって形成された斜プチロル沸石—輝沸石系ゼオライトの分析値(文献値)をこの方法で得られた値に置き換えると、 $Si + Al + Fe : O$ の関係は生の分析値よりもずっと理論値($Si + Al + Fe : O = 1 : 2$)に近づき、受け入れ易いものとなる。ただし、微小電流を用いるEPMA (EDX) の場合には、Na補正の必要はない。

1. はじめに

天然のゼオライトの研究の歴史は古く、玄武岩の晶洞中に成長した麗しい結晶は、初期の研究者の興味を集めた。また、熱水脈中に見い出されたり、長石類やカスミ石の変質生成物として産出することも知られている。1950年代後半には、X線回折装置の発達によって多量のゼオライトが堆積岩中から発見された¹⁾。これは凝灰岩中の火山ガラスが、空隙水と反応して変質交代したものである。このような天然ゼオライトの化学組成を用いた地質学鉱物学的研究は、古くから行われている^{2~4)}。

また、近年ゼオライトは、触媒、イオン交換剤、吸着剤などとして利用され目ざましい普及を見せている。機能材料としてのゼオライトの特性は、その組成、構造と深く関係しており、合成、応用技術分野においてもゼオライトの正確な化学組成を得ることは、重要な課題である。

一般にゼオライトの化学分析は、湿式法、EPMA、XRFなどの方法で行われる。しかしながら、ゼオライトという結晶の特質によって、また、天然ではその産状から、どのような分析方法も何等かの問題を伴う。ここでの分析精度は、分析者の資質、技量だけでなく、分析機器の特質、分析原理によるところが大きい。そこで今回は、各分析方法の吟味、評価を行い、さらにそれぞれの特性から分析値(文献値)の補正を試みた。特に今回は埋没続成作用によ

って形成された堆積岩中の斜プチロル沸石—輝沸石を例に、現在までに得られている文献値について分析方法ごとに補正を試みた。埋没続成作用によって形成された堆積岩中の斜プチロル沸石—輝沸石系ゼオライトは、我が国で資源として採掘されている代表的ゼオライトであると同時に、最も化学分析の困難な鉱物の一つである。

2. 化学分析値の評価と補正法

ゼオライトの化学組成は一般に $(Li, Na, K)_a (Mg, Ca, Sr, Ba)_d [Al_{(a+2d)} Si_{n-(a+2d)} O_{2n}] \cdot mH_2O$ として示される。ここで、構造骨格を構成する原子は[]内で表され、()内は骨格外の陽イオンである。このゼオライト化学組成を単純に、構成する正四面体構造の単位によって表すと

$Si_2O_4 - Na_2Al_2O_4 - K_2Al_2O_4 - (Mg, Ca, Sr, Ba)Al_2O_4$ と表される。これによって以下の関係が導かれる。

$$Al = Na + K + 2(Ma + Ca + Sr + Ba) \quad (1)$$

$$Si + Al : O = 1 : 2 \quad (2)$$

古くから用いられているEb%は、(1)式を基にしたゼオライト化学分析値の信頼性を評価する指標である⁵⁾。

$$Eb\% = 100 \times [Al - (Li + Na + K)$$

$$- 2(Ca + Mg + Ba + Sr)]$$

$$/ [(Li + Na + K) + 2(Ca + Mg + Ba + Sr)]$$

この指標は、Alに対するチャンネル内の陽イオ

ン量の過不足を議論するものであり、通常は±10%以内であれば、その分析値は受け入れられている。今回は、さらに(2)の關係を用いて単位格子当りのSi+Al量の評価を行うことを考案した。構造骨格内のOに対するSi+Alの比が2:1になるかどうかで分析値を評価しようとするものである。斜プチロル沸石-輝沸石系ゼオライトの場合には、単位格子当りO=72.00とすると、Si+Al=36.00であるはずである。この値からのSi+Al量のずれで分析値を評価する。

また、Alの格子点にFe³⁺も入ることが知られているため⁶⁾、実際の議論ではAlをAl+Feとして扱った。

3. 分析法の評価と補正

3.1 EPMA分析

1960年代に開発されたEPMAによって、それまで不可能であった多くの微小な鉱物の化学分析が可能になった。この結果、地球科学は飛躍的に進歩した。また、ゼオライトについても電子線に対して打たれ強い種類にとっては、正確な化学分析が行われるようになった。しかし、斜プチロル沸石-輝沸石系ゼオライトについては、その限りではなかった。EPMA分析、特にWDX(波長分散X線分光法)では比較的大きな電流を用いる。その為、分析時に電子線によって被るダメージ、主に脱水および構造破壊などにより、アルカリ、特にNaの蒸発が生じる(Fig.1)。こうして、EPMA(WDX)によって得られた分析値はNaの補正が必要となる。しかし、た

とえ同一機、同一条件で行った分析であったとしても、単純にNaの分析値にある係数を乗じただけでは、良い補正は行えない。これは分析を行っている結晶の方位に起因するものであり、たとえば、分析を行っている面が(010)のような物質の移動路となる面と交差していた場合と、平行である場合とではNaの損失量が大きく異なるからである。

そこでEPMA(WDX)によって得られた分析値は前述の(1)式より

$$\text{Na} = (\text{Al} + \text{Fe}) - [\text{K} + 2(\text{Ca} + \text{Mg} + \text{Ba} + \text{Sr})] \quad (3)$$

として、Na値はこれに補正不用なK, Ca, Mg, Alを代入し間接的に求めることにした。Fig.2に埋没

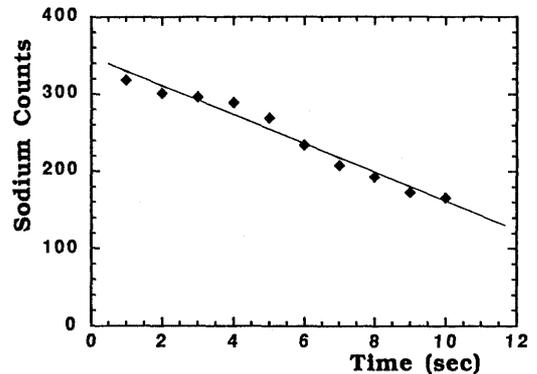


Fig. 1 Na decay plots for clinoptilolite (Na = 1.54%) from Nakanosawa tuff⁷⁾ under a stationary electron microprobe beam using 15 keV, 1.2×10^{-8} A and 10 μm beam diameter, utilized JEOL-733II superprobe.

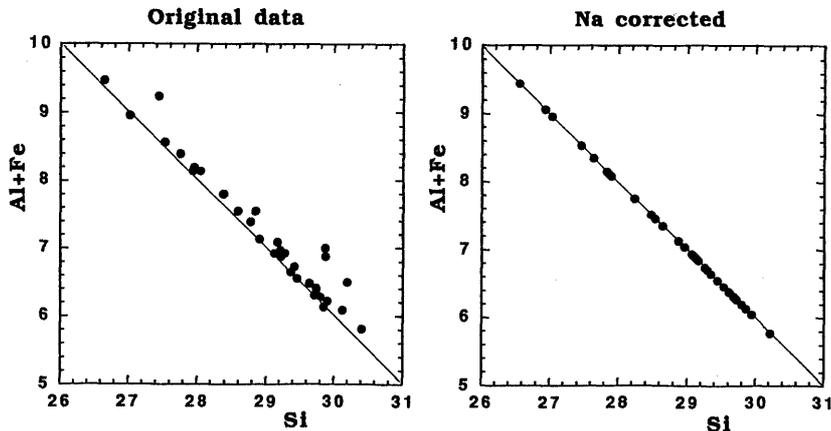


Fig. 2 Si:(Al+Fe) diagram of clinoptilolite-heulandite series from burial diagenesis analyzed by EPMA. (left): original data, (right): Na corrected. Straight line indicates $\text{Si} + \text{Al} + \text{Fe} = 36.00$

続成作用によって形成された斜プチロル沸石について EPMA (WDX) によって直接求めた Na 値と上記の方法で補正した Na 値を用いて計算した単位格子当りの Si-(Al+Fe) 関係を示す。EPMA (WDX) による Na の実測値を用いた場合 $Si + Al + Fe > 36$ である。これは分析値における Na の不足によって、単位格子における他の陽イオンの占める割合が大きくなった為である。これに対して上記方法で補正を行った場合 $Si + Al + Fe = 36.00$ の理論値とほとんど一致する。ここで、Na は文献値に約 5% から 50% の加算を行った。言い換えれば、EPMA (WDX) による分析では Na が 5-50% 不足している。

このように間接的に求めた Na 値は、直接求めた Na 値よりもずっと受け入れられ易いものである。EPMA (WDX) による分析においては、Na 値は直接得られた物を用いず、上記の方法で計算した値を用いることを推奨する。

これに対して、最新型の EDX (エネルギー分散 X 線分光法) を用いた場合には、微小電流を用いて、しかもビームを走査させることによって、分析時に試料の被るダメージが格段に小さい。ここでは長時間の分析においても Na の蒸発は見られない (Fig. 3)。EDX による化学分析は、斜プチロル沸石-輝沸石系ゼオライトには最適であると考えられる。ただし、EDX の分析精度は、WDX に比べて一般に広く受け入れられているわけではない。

3.2 湿式化学分析

湿式化学分析を行うためには、純粋な試料が多量 (数 100 mg 程度) に必要である。天然においては、

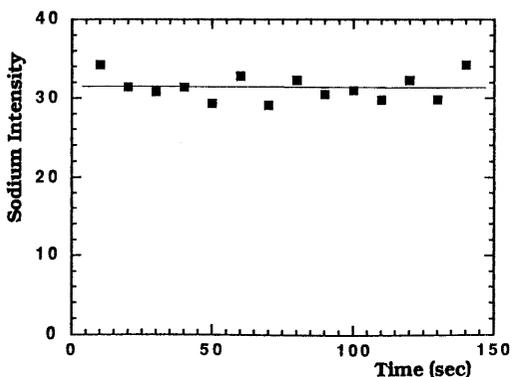


Fig. 3 Na plots of clinoptilolite (Na=1.54%) from Nakanosawa tuff⁷⁾ under electron microbeam using 15 keV, 5×10^{-10} A and $3.3 \times 4.3 \mu\text{m}$ scanning area, utilized JEOL-JSM840 (SEM) and LINK-AN10000 (EDS).

どんなに高純度にゼオライト化した凝灰岩でも 100%ゼオライトではない。そこで重液分離や磁気分離などによって抽出を行うが、粘土鉱物やクリストバライトの混入を防ぐことはできない。このように、湿式分析では試料の準備 (純粋化) に問題を含んでいる。そこで、実際には X 線粉末回折法により不純物量を定量し、湿式分析により得られた値の補正を行うことが多い。

湿式分析法では、機器分析の発達によって非常に精度よくアルカリの分析が行えることが特徴である。これに対して、Si や Al は相変わらず昔ながらの沈澱法で行われている場合が多い。もちろん沈澱法が信頼性の高い分析方法であることは疑う余地はないが、正確な分析を行うには高い技術を要する。そもそも、湿式化学分析における Al 値は、酸化物 R_2O_3 という沈澱から Fe_2O_3 , MnO, TiO_2 , P_2O_5 および SiO_2 を引いた残りとして求められる。そのために Al 値には、差し引く全て元素の分析誤差が集約される。一般的な火山岩の湿式化学分析を非熟練者が行うと、 Al_2O_3 値に数%もの誤差が生じる場合がある。天然ゼオライトの化学分析では、わずかな試料を用いて分析を行う場合が多く、問題は深刻である。そこで今回は、Al 値は実際に分析して得られた値を用いずに (1) の関係式から

$$Al = Na + K + 2(Ca + Mg + Ba + Sr) - Fe \quad (4)$$

とし、これに正確と思われるアルカリ、アルカリ土類の値を代入して求めた。Fig. 4 に埋没続成によって形成された斜プチロル沸石-輝沸石系ゼオライトの分析値 (文献値)、及び上記の方法で補正した Al 値を用いて計算した Si-(Al+Fe) の関係を示す。補正による値と実際の分析値を用いた場合と比較すると格段の進歩が見られるが、 $Si + Al + Fe = 36.00$ の直線にぴったりと載るわけではなく、僅かにばらつく。このばらつきは、試料の純度に起因する誤差であると考えられる。

3.3 XRF 分析

堆積岩中のゼオライトを XRF を用いて分析することは、非常に希であり、分析例も数少ない。XRF 分析における問題点は、第一に湿式法と同様に多量の純粋な試料が必要なことである。さらに、EPMA を用いた場合と同様に、試料のビード化時の加熱により、アルカリ、特に Na が多量に失われることも大きな問題である。この損失量は加熱状態の違いで大きく変わってくる。

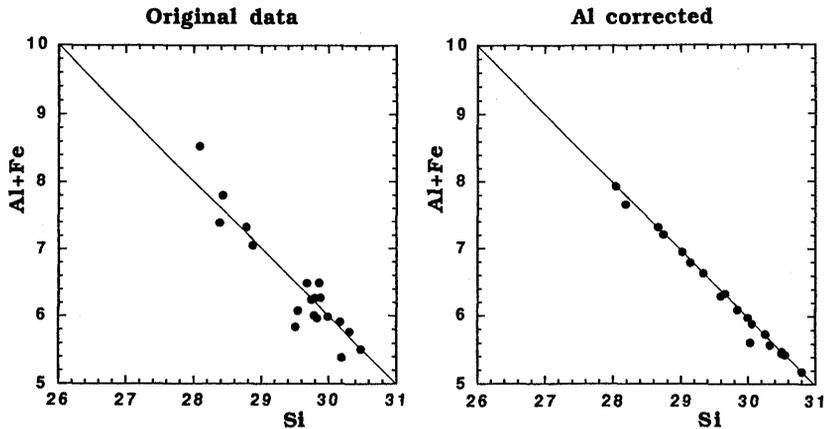


Fig. 4 Si: (Al+Fe) diagram of clinoptilolite-heulandite series from burial diagenesis analyzed by wet process. (left): original data, (right): Al corrected. Straight line indicates $Si + Al + Fe = 36.00$.

4. まとめ

天然ゼオライトの化学分析を行う場合、湿式分析ではAlに、EPMAではNaに問題がある。そこで今回は、Al及びNaをそれぞれゼオライトにおけるAlと骨格外陽イオンの関係式、 $Al + Fe = Na + K + 2(Ca + Mg + Ba + Sr)$ に他の元素の分析値を代入して求めた。埋没成作用によって形成された堆積岩中の斜ブチロル沸石-輝沸石系ゼオライトの分析値(文献値)をこの方法で求めた値に置き換えると、単位格子当りの $Si + Al + Fe$ 値は生の分析値よりもずっと理論値に近づき、受け入れ易いものとなる。ただし、微小電流を用いて分析が行うことができる最新型のEPMA(EDX)を用いた場合には、Na補正の必要ない場合もある。XRFについては、試料の純度、及びNaに問題があると思われる。

参考文献

- 1) Coombs, D. S., Ellis, A. J., Fyfe, W. S. and Taylor, A. M. (1959) *Geochim. Cosmochim. Acta*, **17**, 440-471.
- 2) Ames, L. L. Jr., Sand, L. B. and Goldich, S. S. (1958) *Econ. Geol.*, **53**, 22-37.
- 3) Sudo, T., Nishiyama, T., Chin, K. and Hayashi, H. (1963) *J. Geol. Soc. Japan*, **69**, 1-14.
- 4) Boles, J. R. (1972) *Am. Miner.*, **57**, 1463-1493.
- 5) Alberti, A. (1975) *Tscherm. Miner. Petr. Mitt.*, **22**, 25-37.
- 6) Alietti, A., Brigatti, M. F. and Poppi, L. (1977) *Neues Jahrb. Miner. Monatsh.*, **1977**, 493-501.
- 7) Iijima, A. (1971) *Am. Chem. Soc. Chem. Ser.*, **101**, 540-547.

分析値の出典

- Ames, L. L. Jr., Sand, L. B. and Goldich, S. S. (1958) *Econ. Geol.*, **53**, 22-37.
- Boles, J. R. (1972) *Am. Miner.*, **57**, 1463-1493.
- Boles, J. R. and Coombs, D. S. (1975) *Geol. Soc. America Bull.*, **86**, 163-173.
- Bramlette, M. N. and Posniak, E. (1933) *Am. Miner.*, **18**, 167-171.
- Broxton, D. E., Brish, D. L. and Warren, R. G. (1987) *Clays and Clay Minerals*, **35**, 89-110.
- 本多朔朗・根岸敏雄(1968), 粘土科学, **7**, 22-34.
- Iijima, A. (1971) *Am. Chem. Soc. Chem. Ser.*, **101**, 540-547.
- Iijima, A., Matsumoto, R. and Tada, R. (1980) In: Lee, M. and Stout, L. N. (eds) *Initial Reports of the DSDP*, **56/57**, 1143-1158.
- 木崎善雄(1963), 粘土科学, **3**, 228.
- Kusakabe, H., Minato, H., Utada, M., and Yamanaka, T. (1981) *Sci. Pap. Fac. Educa., Univ. Tokyo*, **31**, 39-59.
- Lee, Y. I. (1988) *Chem. Geol.*, **67**, 261-273.
- Mason, B. and Sand, L. B. (1960) *Am. Mineral.*, **45**, 341-350.
- Minato, H. and Aoki, M. (1978) *Sci. Pap. Fac. Educa., Univ. Tokyo*, **28**, 205-214.
- Minato, H. and Aoki, M. (1979) *Sci. Pap. Fac. Educa., Univ. Tokyo*, **29**, 63-74.
- 湊 秀雄・歌田 実(1968), 岩鉱, **60**, 213-221.
- Minato, H. and Utada, M. (1971) *Am. Chem. Soc. Chem. Ser.*, **101**, 535-539.
- Minato, H., Aoki, M., Inoue, A. and Utada, M. (1980) *Sci. Pap. Fac. Educa., Univ. Tokyo*, **30**, 67-78.
- Sameshima, T. (1978) In: Sand, L. B. and Mumpton, F. A. (eds) *Natural Zeolites*, Pergman, Oxford, pp. 221-234.
- Sudo, T., Nishiyama, T., Chin, K. and Hayashi, H. (1963) *J. Geol. Soc. Japan*, **69**, 1-14.

Evaluation of Natural Zeolite Compositions Analyzed by Different Methods
– A Case Study of the Clinoptilolite-Heulandite Series Zeolite –

Shigenori OGIHARA
Geological Institute, University of Tokyo

Chemical compositions of zeolites have been analyzed by many researchers with various methods, such as wet chemical process, EPMA and XRF. Author try to evaluate the different analytical methods and correct the data analyzed on the basis of the evaluation. In the case of wet chemical process and EPMA, the corrected Al and Na values are more acceptable than original one respectively.

《レポート》

ZMPC '93 シンポジウム報告

(名大工) 泉 有 亮

ゼオライトおよび多孔質結晶に関する国際シンポジウム(International Symposium on Zeolites and Microporous Crystals, ZMPC '93)が、8月22日から25日まで、名古屋国際会議場において開催された。このシンポジウムは、1990年にゼオライト研究会主催で東京上智大学において開催された多孔質結晶の化学に関する国際シンポジウム(CMPC)の成功が多孔質結晶の科学と技術における学際的・国際的研究に対する期待とニーズの大きさを反映したものであるとの認識のもとに、国際的にますます進展しているこの分野の研究に呼応するため、ゼオライト研究会主催の2回目の国際会議として、国際都市への発展をめざす名古屋市において開催することとし、平成3年に組織委員会を発足させ実施の運びとなった。

開催地の国際的知名度の点で、当初いささか不安もあったが、海外からの参加申し込みが予想外に多く、蓋を開けてみると、世界的不況と未曾有の円高というダブルパンチにもかかわらず、登録者総数は295名に達し、海外からの参加者も28ヶ国91名の多くを数え、とくに若い科学者の参加が目だったことが今回の特色である。また、困難な状況の中で東欧諸国からも8名の方々が参加されるなど、まさに国際会議にふさわしい集いとなった。挨拶抜きで始まったウェルカムパーティにも大勢が集まり、旧知の仲間同士で互いに再会を喜び、和気あいあいの内に散会した。

今回は、海外から17名の研究者をお呼びして、7件の招待講演と10件の依頼講演が行われ、国内からは2件の招待講演と18件の依頼講演をお願いした。一般参加者の口頭発表25件を合わせ、招待・依頼講演を含む口頭発表件数は合計62件であった。ポスター発表の多かったことも今回の特徴で、95件(国内59件)に達した(表参照)。ゼオライト関連の国際会議が各国で目白押しに企画されている中、これだけの参加者が集まったのは、ゼオライトおよび多孔質結晶の高度機能材料としてのポテンシャルを如実に示すものであり、その合成・構造・物性・機能の



会場となった名古屋国際会議場



Welcome Party



村上組織委員長によるオープニング挨拶

科学と技術の研究が活発な上昇期にある証左といえよう。

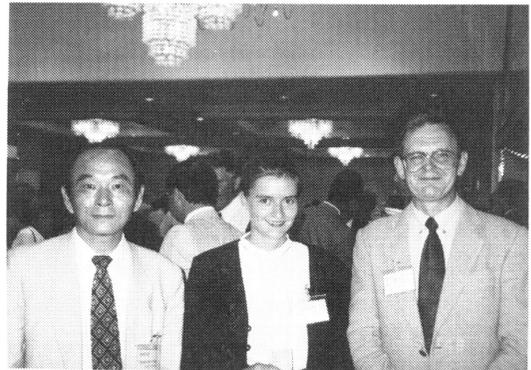
23日、村上組織委員長の開会の辞により会議は始まった。招待講演では、固相イオン交換によるゼオライト合成(ドイツ, Karge 博士), ゼオライトを反応場とする芳香族のアシル化反応(オランダ, Bekkum 教授), Ni 導入による芳香族化触媒 Pt/Lゼオライトの安定化(米国, Haller 教授), ゼオライト中の低級炭化水素吸着挙動(英国, Rees 教授), 新しい FCC 用ゼオライト触媒(スペイン, Corma 教授), 炭化水素の分解・芳香族化触媒としての耐熱性架橋粘土(中国, Min 博士), 金属含有 ZSM-5 ゼオライトのアルカン活性化機構(日本, 小野教授), 層状化合物の架橋と酸性度制御(米国, Clearfield 教授), 同型置換メタロシリケートの新しい炭化水素転化触媒機能(日本, 乾教授)についての発表があった。依頼講演を含む口頭発表においても, ゼオライトおよび多孔質結晶の新しい研究成果が多く示され, 終始活発な討論が行われた。2日間行われたポスター発表の会場も, 常に活気に満ち, 若い研究者たちの親密な交流が目立った。また, ベルギーの Gabelica 博士による世界各地の美しい天然ゼオライトのスライド映写と宮本教授によるゼオライト化学のコンピュータグラフィックスのデモンストレーションは暫々な試みとして注目を集めた。

名古屋国際ホテルでのバンケットでは, Karge, 小野, Haller の各先生から, 挨拶と次期国際ゼオライト会議(ドイツ), TOCAT 2・国際酸塩基触媒会議(札幌)・次次期国際ゼオライト会議(韓国), および次期国際触媒会議(米国)の準備状況について報告があったあと, ゼオライト研究会々長の村上先生の音頭で乾杯し, 参加者 200 名が賑やかに懇親を深め

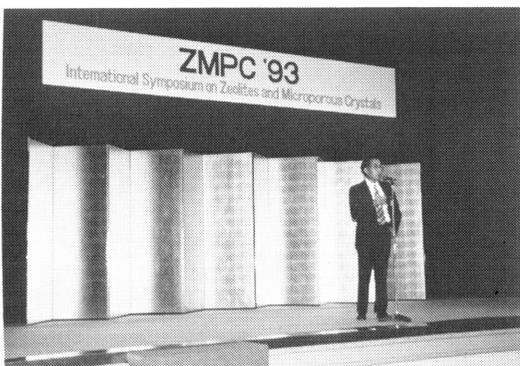
た。途中, Bonneviot 氏から 1995 年にカナダで開催されるゼオライト国際シンポジウムについて紹介があり, この分野の活発な活動を慶んだ。25日, 泉の閉会の辞を最後に, 再会を期待しつつ, 閉会した。



Banquet 会場風景



右から Prof. Laniecki, Miss Hagen, Prof. Hattori (Banquet 会場にて)



Banquet での村上組織委員長の乾杯



泉総務委員長によるクローイング挨拶

今回のシンポジウムでは、東海地区の組織委員と地区運営委員が中心となって運営に当たったが、首都圏以外の地域で開催した国際会議として、所期の目的を十二分に達成できたものと考えている。会の

企画・実行に当たって多大な親身のご協力をいただいた全組織委員の皆様はじめ、国内・海外から参加いただいた皆様に厚く感謝申し上げる次第である。

表 内容によって分類した発表件数

内容	Plenary	Oral	Poster	合計
結晶化学		7	6	13
合成		8	13	21
イオン交換・修飾	1	3	9	13
吸着・拡散	1	5	15	21
インターカレーション・架橋	1	5	6	12
ホスト-ゲスト相互作用	1	3	5	9
触媒	5	19	34	58
応用		3	7	10
合計	9	53	95	157

Plenary & Oral Presentation から

(名大工) ト部 和 夫

今回のZMPC'93国際シンポジウムでは、Plenary 9件、Oral 53件、合計62件の研究が口頭発表された。このうち、外国からの発表は42件と全体の68%を占めており“国際”シンポジウムにふさわしい割合であったと思われる。

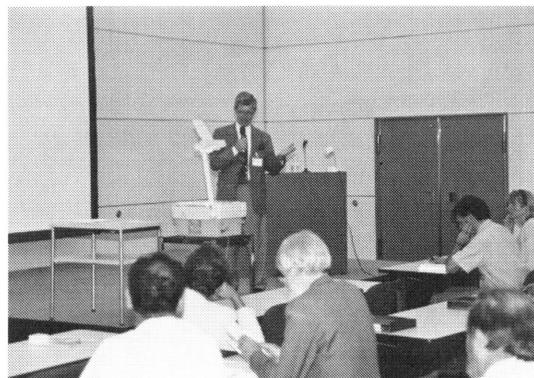
今回の発表を内容項目別に分類し、その発表件数を表に示した。特徴的なのは、1990年のCMPCシンポジウムの場合同様、Plenary、Oral共に「触媒」に関する発表が多く1/3強に及んでいることである。ゼオライトを主体とするマイクロ多孔体は、最近、機能材料として色々な方面からの検討が盛んであるが、依然として触媒機能に大きな期待がかけられている

ことの反映と思われる。「触媒」について「結晶化学」、「合成」の研究が幾分か多かったが、他の項目と殆んど差が見られないのも、今回の特徴と言える。言い換えると、合成、構造、吸着・拡散特性、イオン交換・修飾、ホスト-ゲスト相互作用、他の応用などという多方面からの、マイクロ多孔質材料に対する関心の高まりの現われと言える。

既知の触媒系、例えばPt/L-ゼオライトによる芳香族化反応(PL03, OA14)、芳香族化触媒としてのZn/ZSM-5ゼオライト(PL07, OA08)、酸化触媒としてのTi-Silicate(OA16, OA17, OC07, OC09)、メタロシリケート触媒(PL09, OB04, OB07, OC06, OC08)、FCCのための新しいゼオライト触媒(PL05)など、また形状選択性の話題(OA01-07)に対しては、いつもながらの活発な議論が行われていた。色々な有機反応へのゼオライト



Prof. KargeのPlenary Lecture



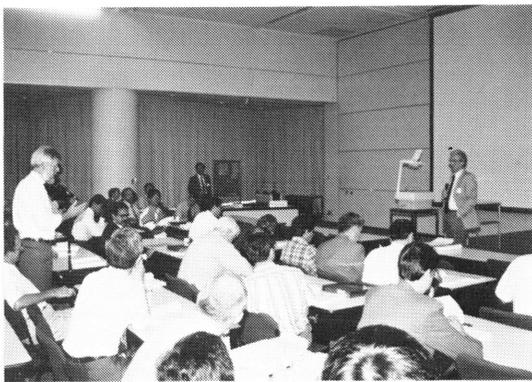
Prof. HallerのPlenary Lecture

触媒の可能性 (PL02, OA15, OA18, OA22, OA23, OB23) にも聴衆の関心は高かった。ゼオライトを用いた芳香族のアシル化反応についての招待講演 (PL02) の中で Bekkum 教授が、「昨年モービル社から発表された極めて均質なメソ多孔体である MCM-41 は Fries 転位反応に活性である」と発表されたのを初め、架橋粘土についての Clearfield 教授の講演 (PL08) や他の関連した発表 (OB13, OB21) でもこの MCM-41 が盛んに話題となっていた。Cloverite (OC05) など大孔径モレキュラーシーブを越えたメソ多孔体に対する大きさ期待の高まりが感じられる。

粘土を含む層状化合物に関する研究も着実に進展している (PL06, PL08, OB10-14, OA18-19)。最近、八面体骨格からなるモレキュラーシーブが発表され始めたが、天然品のトドロカイトとして知られている 1 次元トンネル構造を持つマンガン酸化物と関連化合物の合成 (OC01) の講演には多くの質問がなされた。カチオン交換能を有しており、センサー、吸着剤、触媒への応用の面から興味深い。また、単分散な粒子分布を持つコロイド状ゼオライトを合成したという面白い発表 (OC04) もあった。

ゼオライトの固相反応 (PL01, OA08)、構造解析 (OB05-07)、吸着挙動の解析 (PL04, OB15-20)、金属含有ゼオライトのキャラクタリゼーション (OA10-13) についても進展が見られる。

今回外国から 94 名という多くの参加者があり、上記の Plenary, Oral 講演に対して活発な質疑・応答に加わられたため、国際シンポジウムにふさわしい雰囲気も十分なものであった。以上、筆者の興味に基づいた内容的に偏った報告となりましたが、お許し頂きたいと思います。



Prof. Rees の Plenary Lecture での討論

Poster Session から

(名大工) 尾中 篤
(名大工) 薩摩 篤

8月24日と25日に行われたポスターセッションでは、総数109件の発表があった。これは当初の参加見込み(60件程度)を大きく上回るものであり、会場が間に合わずポスターボードの3割から4割がロビーにまではみ出してしまふほどの盛況ぶりであった。国別の内訳では、国外から36件(ヨーロッパ20, アジア・オセアニア13, 北米2, 南米1), 国内から59件と、海外からの参加が多いことが目立った。

- まず、ポスター発表の主な研究傾向を挙げる;
- ゼオライトの新しい合成法, 新しい出発原料に関する研究 (5件)
 - 新型ゼオライト, メソ多孔体の合成研究 (5件)
 - ゼオライト合成におけるテンプレート剤の効果に関する研究 (5件)
 - ゼオライト構造, 粘土層構造, 物性に関する情報を, NMR, FT-IR, XPSなどを用いて行った研究 (9件)
 - 吸着基質とゼオライト構造の相関を, コンピューターシミュレーションや, NMRで調べた研究 (2件)
 - 修飾ゼオライト, 修飾粘土鉱物の物性研究 (23件)
 - ゼオライト薄膜の電極への応用, 分離膜としての適用研究 (3件)
 - 地球環境保全問題の高まりから, フロン, 放射性物質, 磷酸塩, 炭酸ガス等の吸着に関する研究 (7件)
 - 基礎化学原料の選択的変換反応(加水分解, 官能基変換, 芳香族化, 異性化, 改質等)に関する研究 (15件)
 - ゼオライト系触媒による芳香族化合物の選択的アルキル化に関する研究 (9件)
 - ゼオライト-NO_x還元に関する研究 (7件)
 - シリケートマイクロ空間を有機反応場として活用し, 機能性材料合成・ファインケミカルズ合成に求められる高度な機能・反応制御の実現を目的とした研究 (8件)

次に、発表テーマが重ならなかったユニークな研究について2, 3具体的に紹介することとする。

H. Hamdan (Malaysia) らにより “Rice Husk

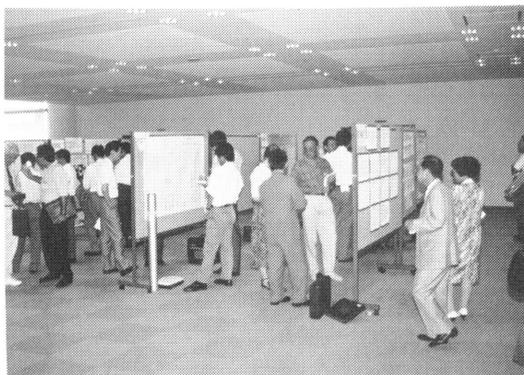
(稲のもみがら)”をシリカ源にしてゼオライトを合成する試みが報告されていた(P106)。Malaysiaではゼオライトの原料は輸入に頼らざるを得ず、より安価な原料を探したいという経済事情があるらしい。この国のある種の稲のもみがらには特にシリカ分を多く含み、灰にした場合、シリカ含有率は95%以上という。不純物としてはAl, Fe, Na等が含まれる。この“もみがら”から、立派にY-ゼオライト、ZSM-5が合成されていた。

K. Hayakawa (Japan)らは、ゼオライト表面上を界面活性剤で修飾することにより、ゼオライト表面の疎水性を高め、医薬品のキャリアーとしての可能性を示した(P137, P224)。通常のゼオライトへの有機物質の吸着は、細孔サイズに吸着質のサイズがフィットする事が前提であった。この研究では、ゼオライト表面をカチオン性界面活性剤で修飾することで、疎水性領域が形成され、大きな分子径を有する医薬品クロロキンの吸着量が界面活性剤の量に応じて増大する。多孔質物質の示す形状選択性の概念は、単純な分子の大きさのみを考慮するだけでなく、吸着質の化学特性と、周りの場(環境)の

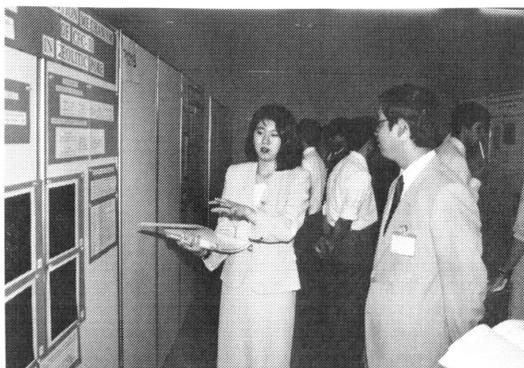
性質の相関をも考えにいれて、議論していく段階へ入ったのではなかろうか。

層状化合物の分野では S. Inagaki (Japan)らにより報告された Kanemite の細孔制御が注目される(P223)。この層状シリケートは $C_nH_{2n+1}N^+(CH_3)_3 Cl^-/Br^-$ ($n=8\sim 18$) 水溶液で処理することにより、六角形の規則正しいメソポア (1.5~2.8 nm) が形成され、その大きさは alkyltrimethylammonium の炭素数により制御することができる。その細孔制御の自由度、高い表面積 (500~1026 m^2/g) を特徴とする材料として、今後触媒反応などへの応用が期待される。

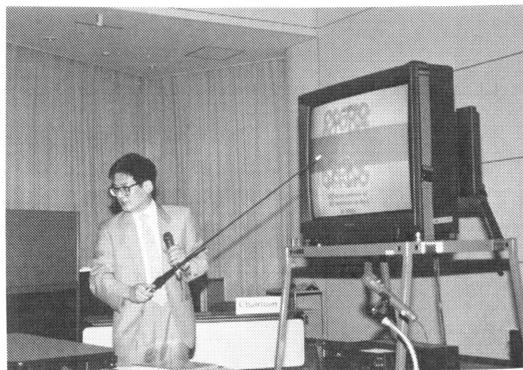
また、今回はポスター発表と同時進行で Pictorial Side Presentation が行われた。24日は“Natural Zeolites of the World: a pictorial overview”と題して、Z. Gabelica (Belgium)による天然ゼオライトのスライド上映があった。この発表には実に240枚ものスライドが用意された。発表の中心は30点あまりの天然ゼオライト結晶の写真であるが、ゼオライト採掘へ至る過程、さらには以前来日した際の思い出として、すもう、水彩画などのスライドも交えて、約1時間にわたって紹介が行われた。25日には“Structure and Dynamics of Zeolites as Investigated by Molecular Dynamics”と題し、A. Miyamoto (Japan)らによる33インチ大画面テレビを使った分子動力学(MD)計算のビデオによる紹介が行われた。この内容に関しては午前中に行われた口頭発表の際に多くの質問が相次ぎ、また昼休みのうちからPictorial会場には参加者が詰めかけるなど、MD計算に対する参加者の関心の高さがうかがわれた。講演ではOHPによるMD計算の解説がなされた後、ゼオライト中の窒素分子の拡散、熱によるゼオライト構造の破壊過程などのビデオが紹介された。



ポスター会場風景



ポスター会場での討論



宮本教授による Pictorial Presentation

Gordon Research Conferenceに参加して

東ソー(株)化学研究所 板橋慶治

GRC on “Zeolitic and Layered Structures” は6月21～25日、Plymouth State College (New Hampshire, USA) で開かれた。

通常の国際会議とは異なり、GRCは非公式、非公開のディスカッションミーティングである。開催場所はBostonから北へ約200 km、ニューイングランドの小さな田舎町の上記大学である。事務局からの案内だけを頼りに、多少心細く思いながら6月20日の午後、Bostonからのチャーターバスへ乗るべくホテルでチェックアウトしたところで、千葉大・上松敬禧先生、早稲田大・黒田一幸先生とばったり出会った。以後食事をしたり、おしゃべりをしながら、今度は多少の余裕を持って2時間のバスの旅を楽しむことができた。日本からの参加者は、東北大・寺崎治先生、群馬大・佐藤満雄先生、東大・辰巳敬先生を加えて6名であった。

会議はMorning sessionとEvening sessionに分れ、ゼオライトの合成、構造、触媒、キャラクターゼーション、ホスト・ゲスト化学、新規構造物質など9 sessionで計22件の発表と討論が行われた。審査、承認された参加登録者は111名、全部の講演を同じ教室で十分聴くことができた。参加者は大学、企業の第一線の研究者、特に若手の研究者が目立った。ほとんどがノーネクタイであり、全くのリラックスモードである。インフォーマルな会議であるせいか発表者はトークの初めにジョークで聴衆を沸かせ、活発で真剣な討論の中にも笑いがあるのはIZCでも国内の学会でも味わえない雰囲気であった。時間制限のために質問が遮られることがなく、挙手をする人がいなくなるまで討論が続けられた。

口頭発表だけでなく、2回に分けて計36件のポスターによる発表が行われた。夕食前の2時間が決められた発表時間であるが、それで終る人はほとんどなく、Evening session後もビールを片手に深夜まで議論するグループがあちこちに見られ、その熱気は相当なものであった。小生も延べ4時間を超える

ポスター発表を行った。聴衆の評判が良かったこともあって、終了後のビールの旨かったこと！

今回のハイライトは従来のゼオライトにはなかった数10Åの細孔が規則正しく配列した新しい分子篩MCM-41、層状珪酸塩経由のmesoporous silicaやトンネル状細孔を有するマンガン酸化物そしてゼオライト類似クラスレートの構造解析などが同時に詳細に報告されたことであろう。今後の新たな展開を大いに期待させる点でexcitingであり、まさにGRCが標榜する“Frontiers of science”を感じることができた。

昼食後から夕食までの間はフリータイムである。昼寝、ハイキング、テニス、水泳なんでもOK、大学のスポーツ施設が利用できる。残念ながらラケットとシューズを持って行くほどの勇気がなかった小生は、小さな大学町の周辺や緑深い森林公園の散歩を楽しんだ。

夕食時でさえサービスされないアルコールがEvening session後にやっと解禁となり、宿泊場所に決められた学生寮のロビーがサロンに早替りする。ビール、ワインを飲みながら議論の続きをする人、ビリヤードに興ずる人、ZMPCの話題、テレビのバスケットボールに一喜一憂する人、さまざまである。

朝、昼、晩の三食を大学構内のカフェテリアで気の合った者同士がテーブルを囲んでする食事は、アルコールがなくても回を重ねるごとに和やかな雰囲気となり、初対面の人との会話もスムーズになっていくのは自然のなりゆきであろう。揃いのTシャツ、ショートパンツの女子高校生アルバイトの少女たちがいていいに、そしてきびきびと動いてサービスしてくれたのが清々しくて印象的であった。

5日間の会議が終わる頃には、新たに目にした、耳にした情報に圧倒されるような気持ちであった。会議の後に訪問したMITとCALTECHで、サイエンスに注ぐアメリカの情熱、実績と伝統にさらに圧倒された短いアメリカの旅であった。

文献紹介

層間にポリオキソメタレートを持つハイドロタルサイトの共沈法による直接合成

Direct Synthesis of Polyoxometallate-Pillared Layered Double Hydroxide by Coprecipitation
E. Narita, P. D. Kaviratna and T. J. Pinnavaia, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1**, 60 (1993)

ハイドロタルサイト(LDH)は正の電荷を持つ基本層からなり、層間にアニオンと水が存在している。近年、LDHの層間にイオン交換などによりポリオキソメタレート(POM)を挿入する試みがなされているが、様々な問題点がある。本研究では、 α -[SiW₁₁O₃₉]⁸⁻の酸性溶液中でZn²⁺とAl³⁺イオンを共沈させることにより、[Zn₂₄Al₈(OH)₆₄][α -SiW₁₁O₃₉]の組成を持つ、層間9.8ÅのLDH誘導体を合成した。一般に、POMは塩基、LDHは酸性条件下で加水分解を起こしてしまうが、LDHを形成するメタルイオンとPOMアニオンを選択することにより、弱酸性条件下でLDH-POMの共沈が可能となった。この調製法では、温度、pH、有機溶媒の添加などにより副生成物をかなり抑えることができる。(辰巳)

一次元細孔内へのフラーレンの取り込み

The Confinement of Buckminsterfullerene in One-dimensional Channels

M. W. Anerson, J. Shi, D. A. Leigh, A. E. Moody, F. A. Wade, B. Hamilton and S. W. Carr, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **6**, 533 (1993)

酸素18員環で細孔径12.5ÅのVPI-5の細孔内に、分子径10ÅのC₆₀を取り込んだ。方法は極めて簡単で、C₆₀ 0.05gをベンゼン100mlに溶かし、0.5gのVPI-5を加えて50°Cで24時間攪拌するだけである。このVPI-5をXRD、電顕、NMR、IR、TG、発光分析を行った結果、フラーレンはVPI-5の一次元の細孔内に入っていることがわかった。細孔内に取り込まれたC₆₀はVPI-5との相互作用が強く、580-680°Cで分解するまで細孔内から放出されない。(辰巳)

過酸化水素とチタノシリケートによる低級オレフィンのエポキシ化

Epoxidation of Lower Olefins with Hydrogen Peroxide and Titanium Silicalite
Mario G. Clerici and Patrizia Ingallina, *J. Catal.*, **140**, 71 (1993)

穏やかな条件下TS-1を触媒とした低級オレフィンのエポキシ化の報告。反応は過酸化水素の薄いアルコール溶液または水溶液中、室温付近で行っている。メタノール中、C₄-C₈直鎖オレフィン、塩化アリル、アリルアルコールの反応では、速い反応速度と高い選択性(72-93% on H₂O₂)を示す。エポキシドの加溶媒分解と溶媒の酸化が主な副反応である。収率と反応速度はつぎのような要素に左右される。すなわち

- 炭素鎖長またはオレフィンの断面積
(n -C_n > n -C_{n+1}, 1-hexene ≫ cyclohexene)
- 電子吸引性置換基
(1-butene > allyl chloride > allyl alcohol)
- 溶媒
(methanol > ethanol > *t*-butanol)

である。

反応性は二重結合の位置と立体構造、それに枝分かれにも依存する。これは次のような誘起効果と形状選択性から確認できる。

- trans*-2-butene < isobutene < 1-butene
- < *cis*-2-butene,
- 2-methyl-1-butene < 1-pentene,
- 3-methyl-1-butene < 2-methyl-1-butene
- < 2-methyl-2-butene

エポキシ化反応では立体配置は保持される。水酸化ナトリウムは低濃度では反応速度を遅くせず、1-buteneのエポキシ化では収率を97%まで改善する。高い塩基濃度では、TS-1の活性は減少し最終的には不活性になる。強塩基であるTPA-OHは、そのかさ高さのため細孔内に入ることができないので反応速度に影響しない。触媒活性は酸により改善される。酸素移動過程で不均一過酸の機構が考えられる。Tiサイトで、Ti-OOHとROHにより作られる五員環構造が活性種として提案されている。(辰巳)

***n*-ヘキサン芳香族反応におけるPt担持ゼオライトのハロカーボン及びアルカリによる処理効果**

Improvement of partinium-supported zeolite catalysts for *n*-hexane aromatization by halo-carbon treatment and alkaline soaking

M. Sugimoto, H. Katuno and T. Murakawa, *Applied Catalysis*, **96**, 201 (1993)

n-ヘキサン芳香族化反応用のPt担持ゼオライト(Y型, モルデナイト, L型)触媒において, アルカリまたはハロカーボン処理による効果を検討した。Y型ではKClでイオン交換した後, Ptをイオン交換で担持すると, 芳香族の収率は最も高く55%に達する。モルデナイトではRbClでイオン交換した後, さらにRbOH水溶液で処理し, Ptをイオン交換により担持すると芳香族の収率は最も高く53%に達する。いずれの場合もNa型に比べ, アルカリでイオン交換すると酸点の量及び酸強度が減少することをNH₃-TPDにより確認している。その結果, Pt原子の電子不足が和らげられることが芳香族収率の向上につながったものと推測している。L型ではK-LにPtを含浸すると, 芳香族の収率は最も高く81%に達する。さらにPtを含浸する前にK-LをCF₄またはCF₃Clで処理すると収率は向上し, 89.5%に達する。Pt原子とゼオライト格子の酸素原子との相互作用が減少し, Ptが電子リッチになるためであると推測している。(辰巳)

マイクロ多孔性バナドシリケート結晶に関する研究 II. FTIR, NMR, ESR スペクトルとVS-2によるアルキルベンゼンの酸化反応

Studies on Crystalline Microporous Vanadium Silicates. II. FTIR, NMR, and ESR Spectroscopy and Catalytic Oxidation of Alkylaromatics over VS-2

P. R. Hari Prasad Rao, A. A. Belhekar, S. G. Hedge, A. V. Ramaswamy and P. Ratnasamy, *J. Catal.*, **141**, 595 (1993)

MEL構造を持つ vanadium silicates, VS-2

(Si/V=79, 122, 161)を調製した。本報ではキャラクタリゼーションとしてIR, NMR, ESRを, 触媒反応としてH₂O₂によるトルエンとキシレンの酸化反応が述べられている。吸着アンモニアとピリジンのIRスペクトルから, 弱いBrønsted及びLewis酸点の存在が分かった。また, 触媒中のV量と, 水素結合した水酸基の濃度の間には正の相関があった。⁵¹V MAS-NMRスペクトルでは, ただ一種のV種が観察され, 4配位のVイオンと類似していた。V₂O₅等のVクラスターは存在しなかった。触媒中のV量の増加にともないESRのピーク強度と単位格子体積が増加することからV⁴⁺イオンがMEL骨格に入っていることが分かる。VS-2はトルエンを酸化してクレゾール, ベンジルアルコール, ベンズアルデヒドを生成する。キシレン異性体の酸化反応の比較から, ほとんどのVイオンはMELの細孔構造中に存在する。(辰巳)

マイクロ多孔性バナドシリケート結晶に関する研究 III. VS-2による*n*-アルカンとシクロヘキサンの選択的酸化

Studies on Crystalline Microporous Vanadium Silicates. III. Selective Oxidation of *n*-Alkanes and Cyclohexane over VS-2

P. R. Hari Prasad Rao, A. V. Ramaswamy and P. Ratnasamy, *J. Catal.*, **141**, 604 (1993)

VS-2を用いたアルカンの酸化反応を行った。チタノシリケートと異なり, VS-2はアルカンの1級炭素も酸化し, 1級アルコールとアルデヒドを生成する。酸化転化率とH₂O₂選択率は*n*-C₆>*n*-C₇>*n*-C₈>cyclohexaneの順に減少し, アルカンのゼオライト中の拡散速度の速さと同じ順序になった。反応溶媒も酸化反応に影響を持ち, 非プロトン性溶媒でかつ極性の高いアセトニトリルが最も好ましかった。ラジカル型の間体がESRから確認された。過酸化ラジカル中間体を通した酸化反応機構が提案されている。(辰巳)

文献紹介

ZEOLITES (目次)

Vol. 13, No. 5 (1993)

PAPERS

The liquid-phase hydrogenation of methyl acetoacetate using nickel-exchanged Y zeolite catalysts: Part III. The role of surface acidity

M. A. Keane 330

ニッケル交換Y型ゼオライト触媒を用いたアセト酢酸メチルの液相水素化: Part III. 表面酸性の役割

Time dependence of the structural changes occurring in NH₄-Y zeolite on dealumination: A preliminary study using energy-dispersive X-ray diffraction

A. T. Steel and E. Dooryhee 336

脱アルミニウム時にNH₄-Y上で生ずる構造変化の時間依存: エネルギー分散X線回折を用いた予備研究

Highly selective bromination of toluene in a bromine-oxirane-zeolite system

F. de la Vega, Y. Sasson and K. Huddersman 341

臭素-オキシラン-ゼオライト系でのトルエンの高選択的臭素化

Deterioration of CaNaA-type zeolites by hydrothermal treatment and under the conditions of hydrocarbon separation processes

R. Seidel and B. Staudte 348

熱処理および炭化水素分離プロセスの環境下におけるCaNaA型ゼオライトの劣化

Synthesis, characterization, and catalytic properties of titanium silicates prepared using phosphonium ions

A. Tuel and Y. Ben Taârit 357

ホスホニウムイオンを用いて合成したチタニウムシリケートの合成, キャラクターゼーション, 及び触媒性能

Characterization of titania silicalites

G. Deo, A. M. Turek, I. E. Wachs, D. R. C. Huybrechts and P. A. Jacobs 365

チタニアシリケートのキャラクターゼーション

Thermal expansion of clathrasil pyroolidene dodecasil-3C

J. S. Tse, D. D. Klug, J. A. Ripmeester and M. Zakrzewski 374

ピロリジン包接ドデカシル-3Cの熱膨張

The design of ion-exchange processes

H. Sherry 377

イオン交換プロセスの設計

On the possibility of incorporating Mn (II) and Cr (III) in SAPO-34 in the presence of isopropylamine as a template

N. Rajić, D. Stojaković, S. Hočvar and V. Kaučič 384

テンプレートとしてイソプロピルアミンが存在するSAPO-34へのMn(II)とCr(III)の導入の可能性について

Highly resolved ¹H MAS n.m.r. spectra of dehydrated zeolite HY

P. G. Clarke, K. Gosling, R. K. Harris and E. G. Smith 388

脱水されたゼオライトHYの高分解¹H MAS n.m.r. スペクトル

The gas-phase decomposition of nitromethane over metal ion-exchanged sodium Y zeolite and sodium X zeolite

C. J. Blower and T. D. Smith 394

金属イオン交換されたナトリウムY型ゼオライトとナトリウムX型ゼオライト上でのニトロメタンの気相分解

Adequate reporting of zeolite synthesis in the literature IZA Synthesis Commission 399

文献におけるゼオライト合成についての適切な報告の仕方

Patent Report 403

Book Review 408

MICROPOROUS MATERIALS

Vol. 1, No. 4 (1993)

Single step dealumination of zeolite beta precursors for the preparation of hydrophobic adsorbents

E. Bourgeat Lami, F. Fajula, D. Anglerot and T. Des Courleres 237

疎水性吸着剤の調製のためのゼオライト-β前駆体の一段脱アルミニウム

On the physisorption isotherm of the MFI-type zeolites: the high-pressure hysteresis

P. L. Llewellyn, Y. Grillet, J. Patarin and A. C. Faust 247

MFI型ゼオライトの物理吸着等温線: 高圧の履歴

Solid-state NMR investigation of the novel microporous gallophosphate cloverite

H. Meyer zu Altenschildesche, H.-J. Muhr and R. Nesper 257

ガロホスフェート・クロバライトの固体NMR

Structure-directing effects in the crown ether-mediated syntheses of FAU and EMT zeolites

S. L. Burkett and M. E. Davis 265

クラウンエーテルを媒体としたFAUおよびEMTゼオライトの合成における構造方向性効果

SHORT COMMUNICATIONS

Photochemical behavior of perovskite-related layered niobates $HA_2Nb_3O_{10}$ (A=Ca, Sr) intercalated with methylviologen

T. Nakato, K. Ito, K. Kuroda and C. Kato 283
メチルピオロゲンによりインターカレートされたペロブスカイト類縁層状ニオブ化合物： $HA_2Nb_3O_{10}$ (A=Ca, Sr) の光化学的挙動

A new method for preparing microporous titanium pillared clays

J.-T. Lin, S.-J. Jong and S. Cheng 287
マイクロポーラスなチタン・ピラー粘土の新しい調製法

News Section 291

Patent Section 295

Vol. 1, No. 5 (1993)

Static pyrene excimer formation at hydrophobic zirconium phosphate surfaces: the salt effect

C. V. Kumar, E. H. Asuncion and G. Rosenthal. . . 299
疎水性リン酸ジルコニウム表面でのピレン・エキシマーの形成：塩の効果

Structural studies of a gallosilicate of the ZSM-5 type zeolite using high resolution electron microscopy, optical diffractometry and linear image processing

D. R. Acosta, A. Loske, I. Schifter and M. L. Guzmán 309

高分解能電顕，光学回折および線形画像法によるガロシリケート(ZSM-5型ゼオライト)の構造に関する研究

A microcalorimetric investigation of heteropolyacids L. C. Jozefowicz, H. G. Karge, E. Vasilyeva and J. B. Moffat. 313

ヘテロポリ酸のマイクロカロリメトリの検討

Vapor phase Beckmann rearrangement of cyclopentanone oxime over high silica HZSM-5 zeolites

T. Takahashi, K. Ueno and T. Kai. 323

高シリカHZSM-5ゼオライトによるシクロペンタノンオキシムの気相ベックマン転位

Inverse shape selectivity in molecular sieves: observations, modelling, and predictions

D. S. Santilli, T. V. Harris and S. I. Zones. 329

モレキュラシーブにおける逆形状選択性：観察，モデリングおよび予測

Characterization of basicity in alkaline cesium-exchanged X zeolites post-synthetically modified by impregnation: a TPD study using carbon dioxide as a probe molecule

M. Laspéras, H. Cambon, D. Brunel, I. Rodriguez and P. Geneste 343

合成後の含浸によるアルカリ性セシウム交換Xゼオライトの塩基性質のキャラクタリゼーション：プローブ分子としてCO₂を用いたTPD

SHORT COMMUNICATION

In-situ observation of crystal growth of zeolite ZSM-5 under steaming conditions by optical microscopy

T. Sano, Y. Kiyozumi, F. Mizukami, A. Iwasaki, M. Ito and M. Watanabe. 353

スチーム条件下でのZSM-5ゼオライトの結晶成長の光学顕微鏡での in-situ 観察

お知らせ

第9回ゼオライト研究発表会

- 主催** ゼオライト研究会 (10時00分から)
- 共催等** 日本化学会中国四国支部, 日本粘土学会, 石油学会, 触媒学会, 有機合成化学協会, 日本セラミックス協会, 日本イオン交換学会, 日本地質学会, 化学工学協会
- 日時** 11月25日(木) 26日(金)
- 会場** 鳥取厚生年金会館(鳥取市扇町176, TEL 0857-22-8100 FAX 0857-22-8130)
- 交通** JR 鳥取駅南口から徒歩2分。鳥取空港から連絡バス, 高速バスとも鳥取駅下車 JR 鳥取駅を通り抜け南口から徒歩2分。
- 登録費** 会員(主催並びに共催等の学協会の個人会員, およびゼオライト研究会団体会員の法人会員に属するものを含む)4,000円, 学生1,000円, 非会員6,000円(予稿集代を含む。当日申し込み受け付けます)
- 発表時間** 特別講演50分, 総合研究発表25分(20分講演, 5分討論), 一般研究発表20分(15分講演, 5分討論)
- 懇親会** 11月25日(木)講演終了後, 会場にて。会費4,000円(学生2,000円)の予定。
- 問い合わせ先** 〒152 東京都目黒区大岡山2-12-1 東京工業大学工学部化学工学科, 馬場俊秀
TEL 03-3726-1111 内線2625
FAX 03-3729-8499
- プログラム**
- 第1日目 11月25日(木)**
- 午前の部**
- A会場 (9時00分から)**
- A1. 各種ゼオライト上でのフェノールのアミノ化によるアニリンの合成(鳥取大工)○飯島伸介・片田直伸・丹羽 幹
- A2. 希土類修飾モルデナイト触媒によるナフタレンのイソプロピル化反応(物質研・大阪ガス*)
○金 鍾鎬・松崎武彦・花岡隆昌・窪田好浩・杉義弘・屠 新林*・松本 勝*
- A3. 低級パラフィン芳香族化用メタロシリケート触媒上の析出コークの性状と反応の安定性(京大工)○松岡昭彦・山田輝之・乾 智行
- A4. SAPO-5を触媒として用いた2-イソプロピルナフタレンのアルキル化(東工大)○益川解文・小松隆之・八嶋建明
- A5. 1-メチルナフタレンの異性化反応(川崎製鉄)○信澤達也・高木嘉則・鈴木利英
- A6. 高シリカHZSM-5触媒によるベックマン転移反応における触媒活性劣化(鹿児島大工)○高橋武重・甲斐敬美 (11時00分から)
- A7. FAPO触媒を用いたトルエンのメタノールによるアルキル化反応(防衛大化学)○谷川龍仁・横森慶信
- A8. 多価カチオン交換脱アルミモルデナイト触媒の酸点制御とメタノール転化反応(名大工・鳥取大工*)○石倉利康・薩摩 篤・丹羽 幹*・服部忠・村上雄一
- A9. 粘土への固体塩基性の付与とその触媒特性(名大工)○鈴木尚登・卜部和夫・泉 有亮
- 午後の部**
- A会場 (13時00分から)**
- 特別講演1** 高純度化天然ゼオライトによるアンモニウムイオン除去(島根県立工業技術センター) 野田修司 (14時00分から)
- A10. ゼオライト細孔内高担持金属クラスターとそれを用いたメタンの活性化(北大触セ)沈 国成・紫藤貴文・大西隆一郎・○市川 勝
- A11. NO還元反応に対する空間速度及び共存ガスの影響(北大触セ)○八尋秀典・Hyun Khil Shin・平林 浩・大戸亀久美・中谷仁郎・水野哲孝・岩本正和
- A12. Fe-MFIによるNO_xの選択的還元反応(上智大理工)○瀬川幸一・功力竜介・松崎尚子 (15時00分から)
- A13. 各種メタロシリケート触媒の性状とNO除去性能(京大工)○岩本伸司・乾 智行
- A14. NO_x還元用多価イオン交換ZSM-5の配位構造と電子状態(東北大工)○久保百司・丸屋英二・辻道万也・姫井浩明・片桐昌彦・Rajappan

Vetrivel・宮本 明

A 15. 固定化担持した銅(I)イオン触媒の構造とCO, NO吸着に及ぼすゼオライト担体の影響(阪府大工) ○辻 浩二・松岡雅也・山下弘巳・安保正一

(16時00分から)

A 16. ゼオライト内酸化鉄クラスターの調製とNO還元反応活性(阪大基礎工) ○岡本康明・菊田博昭・大戸慶治・今中利信

A 17. 水蒸気存在下におけるGaおよびInイオン交換ゼオライト上でのCH₄によるNO選択還元反応(早大理工) ○余語克則・小野 隆・小倉 賢・寺崎郁恵・菊地英一

A 18. Pdイオン交換ゼオライトによるNO-CH₄-O₂反応(東大工) ○西坂至子・御園生 誠

午前の部

B会場 (9時00分から)

B 1総. 層状ビスマスモリブデン酸セシウム水和物の合成とイオン交換能(信州大繊維・東工大工材研*・桐蔭横浜大**) ○村上 泰・山口布士人*・石山 修*・今井久雄**

B 2総. 層状ビスマスモリブデン酸とピリジンの反応(信州大繊維・東工大工材研*・桐蔭横浜大**) ○村上 泰・山口布士人*・石山 修*・今井久雄**

(9時50分から)

B 3総. 有機アンモニウムピラー化サポナイトフィルムによる光活性種の組織化(早大理工) ○小川誠・高橋 克・黒田一幸

B 4総. 粘土鉱物を用いたポルフィリン合成の新展開(名大工・コルゲート大*) ○篠田智隆・尾中篤・泉 有亮・Ernest G. Nolen*

B 5. ゴル架橋粘土多孔体の合成と吸着特性(広大工) ○木戸正樹・山中昭司

(11時00分から)

B 6. γ -リン酸ジルコニウム層間表面へのグラフト反応(広大工) ○山中昭司・大野健志・中野秀之

B 7. 不斉アミン誘導体による γ -リン酸ジルコニウムの修飾と不斉認識機能(千葉大工) 島津省吾・青木牧子・○上松敬禧

B 8. Cu²⁺交換セピオライトのESR(新潟大工) ○桜井典子・木村美和子・北山淑江

午後の部

B会場 (14時00分から)

B 9総. メソポーラスシリケート; MPS-16, の合成と構造(豊田中研・早大理工*) ○稲垣伸二・山田有理・福嶋喜章・黒田一幸*

B 10総. 80℃における鉄含有リンデB型ゼオライトの合成(東邦大理・上智大理工) ○甲木和子・小池心吾・山本育宏・竹内俊夫・吉野諭吉

(14時50分から)

B 11. 大谷石-アプライトからの多孔質セラミックの作製(龍谷大理工) ○後藤義昭・小泉光恵

B 12総. 石炭灰のゼオライト転換と農業用資材としての再資源化・有効利用(愛媛大農) ○逸見彰男

B 13. (Na, K)置換型ローモンタイトの合成と性質(早大理工) ○山崎淳司・石田弘徳・白木崇裕・大塚良平

(15時55分から)

B 14. Gyroliteの固相炭酸化反応(岡山理大・物質研・早大教育) ○西戸裕嗣・堀田照文・堤 貞夫

B 15総. 玄武岩中のゼオライト-産状と成因(東大総合研究資料館) ○歌田 実

B 16. 山形県米沢市小野川地域新第三系のゼオライト(地調・東北大*) ○谷口政碩・金子信行・佐々木清隆*・小田幸人*

第2日目 11月26日(木)

午前の部

A会場 (8時40分から)

A 19. アンモニアの昇温脱離スペクトルを用いた吸着エンタルピー分布の計算(京大工) 増田隆夫・○宮本英治・橋本健治

A 20. ホージャサイト型ゼオライトのSi/Al比, 原子配列, 酸強度分布, ラジカル濃度の比較(富山医薬大薬) ○柏木 寛

A 21. 各種メタロシリケートの同形置換金属と酸特性の計算化学的検討(京大工・阪府高専*) ○松葉勝彦・田中祐一・後藤成志・中崎義晃*・井上正志・乾 智行

(9時40分から)

A 22総. チタノシリケートを触媒とした酸化反応における反応性を支配する因子について(東大工) ○辰巳 敬・浅野圭子・坂下 春

A 23. 銅イオン交換ZSM-5ゼオライトによる酸化二窒素の光触媒的分解反応の機構(東工大工) ○海老谷幸喜・諸隅宗宏・森川 陽

A24. H型ZSM-5ゼオライトを触媒とする水素化による酸化二窒素の還元反応(東工大)大塩敦保・○海老谷幸喜・森川 陽

(10時45分から)

A25. ゼオライトハニカムの成形および触媒担体への適用(武田薬品・水澤化学*) ○毛利元哉・大町佳宏・木村俊雄・竹内辰郎・岡林誠治*

A26. イオン交換法による金属-ヒドロキシアパタイトの調製と触媒作用(千葉大工) ○袖沢利昭・中山智弘・佐藤智司・野崎文男

A27. SAPO-34触媒を用いたCO₂からエチレンの選択的合成(京大工) ○竹口竜弥・西山英宏・井上雅仁・乾 智行

A28. 金属イオン交換ゼオライト上のNO吸着における破過曲線の解析(北大触セ) 張 文祥・八尋秀典・水野哲孝・泉 順・○岩本正和

午後の部

A会場 (13時00分から)

特別講演2 Large zeolite monocrystals—their growth and usage (A. F. Ioffe Physical Technical Institute (S.-Petersburg, Russia) Vitalii PETRANOVSKII

(14時00分から)

A29. Pd-Yゼオライトの触媒作用(1)メタンの部分酸化(長崎大教養) ○松本泰重・田辺秀二

A30. Pd-Yゼオライトの触媒作用(2)一酸化窒素の還元(長崎大教養) ○田辺秀二・松本泰重

A31. Pt/L触媒へのカリウム塩添加の効果(東大工) ○戴 連欣・坂下春・辰巳 敬

(15時00分から)

A32総. ゼオライト触媒上での脱硫反応と新規脱硫触媒への展開(室蘭工大) ○杉岡正敏

A33. ハイシリカゼオライトによる代替フロン蒸気の吸着除去(2)(明治大・東ソー*) 竹内 雍・○宮田徳雄・浅野精一*・原田雅志*

(15時45分から)

A34. NaX型ゼオライトを用いたフロン11の吸着と分解(早大理工) ○平岩万奈・山崎淳司・大塚良平・名古屋俊士

A35. アルカリ金属イオン交換ZSM-5ゼオライトへの二酸化イオウの吸着(東北大工) ○加藤雅裕・佐和山一郎・山崎達也・小沢泉太郎

A36. コーク付着にともなうY型ゼオライトの結晶内の拡散係数の変化(京大工) 増田隆夫・○後藤

友彰・橋本健治

午前の部

B会場 (8時40分から)

B17. フェリエライト骨格中のAlの分布(豊橋技科大・東ソー*) ○加藤正直・高石哲男・板橋慶治*

B18総. アナルサイム型骨格中のAlの規則分布(豊橋技科大名誉) ○高石哲男

B19. ZSM-5ゼオライト中カチオンの居住領域(豊橋技科大) ○大串達夫・市野里美・丹羽敏之 (9時45分から)

B20総. ゼオライトフレームワークのコンピュータモデリング(群馬大工) ○佐藤満雄

B21. FAU, EMT結晶の脱Al処理による非晶質化; HREMによる観察(いわき明星大理工・東北大理*・UMIST**) ○大砂 哲・寺崎 治*・渡辺伝次郎・M.W. Anderson**

B22総. ZSM-5の相転移(豊橋技科大名誉) ○高石哲男

(10時55分から)

B23. ゼオライト空隙中のクラスター: 電子顕微鏡観察を中心として(東北大理) ○寺崎 治・大砂 哲・岡本康昭・野末泰夫

B24. Cd²⁺にイオン交換したLTAゼオライトとCdSクラスターの詰めこみ(東北大理) ○門司太郎・寺崎 治・野末泰夫

B25総. ゼオライト中のアルカリ金属クラスターの電子物性(東北大理) ○野末泰夫・小平哲也・大鷲 智・後藤武生・門司太郎・寺崎 治

午後の部

B会場 (14時00分から)

B26. MD計算によるY型ゼオライトのAlの位置の推定(日輝・東北大工*) ○川野昌弘・宮本明*・久保百司*・姫井浩明*

B27. 非水溶媒系ソーダライトのX線Rietveld解析(群馬大工) ○小島英嗣・三宅通博・佐藤満雄

B28. SO₄²⁻, S²⁻を含むカンクリナイトの合成とシンクロトンX線Rietveld解析(群馬大工) ○親藤 隆・鈴木英紀・三宅通博・佐藤満男

(15時00分から)

B29. AlPO₄-5, SAPO-5の酸水溶液中での挙動(水澤化学) ○栗田信秀・小島盛次・阿部 潔

B30. ゼオライト細孔中での水分子の微細構造とダ

- イナミックス (東北大工) ○宮本 明・辻道万也・大久保真也・高羽洋充・近江靖則・片桐昌彦・Rajappan Vethvel・久保百司
- B31. A型ゼオライト内における小分子の吸着と拡散の分子動力学法を用いた検討 (京大工) ○田中祐一・松葉勝彦・後藤成志・乾 智行
(16時00分から)
- B32. MD計算によるシリカライト中のメタンの拡散

- 挙動の研究 (日揮・Keel Univ*・英国王立研**) ○川野昌弘・B. Vessal*・C. R. A. Catlow**
- B33. ゼオライト薄膜の合成とガス透過特性 (阪大基礎工) ○西山憲和・松方正彦・上山惟一
- B34. Ag-H-ZSM-5 を触媒をするペンタン転化反応の初期過程 (東工大工) ○井上能博・小野嘉夫

新刊雑誌“MICROPOROUS MATERIALS”の紹介

本誌前号でも紹介がありましたが、標題の新しい学術雑誌が今年2月にElsevierから発刊になりました。隔月の発行で、使用言語は英語となっています。

対象となる物質としては、ゼオライトおよびその類縁体、粘土などを含む層状化合物、ピラー体、ホスト-ゲスト化合物、カーボン・モレキュラシーブ、キレート化合物、多孔質金属酸化物など、かなり広い範囲にわたります。

また内容としては、合成ないし調製、キャラクターゼーション、化学的ないし物理的修飾、分離・精製、拡散、吸着、触媒反応などの基礎的な研究内容から、環境保全のための汚染物質の除去、触媒反応や吸着分離のプロセス、さらには電子材料や光デバイス、メンブレン、水素貯蔵、ヒートポンプといった技術的応用に関する内容まで幅広く扱います。

雑誌の構成は、オリジナル論文、速報、総説、ケ

ースタディ、最新の技術報告の投稿から成る部分が主で、巻末には開催予定の学会などのアナウンスや終了した学会のレポートがNEWS SECTIONに、最新特許の紹介がPATENT SECTIONにそれぞれ掲載されます。

EditorにはProf. J. Weitkampが、Consulting EditorにはProf. P. A. Jacobsがそれぞれ就いています。またRegional Editorには瀬川幸一教授(上智大)とProf. S. L. Suibがなっており、国内からの投稿は直接、瀬川教授に郵送可能となっています。この雑誌の特長は、投稿・受理から審査、掲載までが他誌と比べ比較的短い期間であるところにあります。ゼオライト研究会々員の積極的な投稿を歓迎するとのEditorの方々からのメッセージです。なお、詳細は下記までおたずね下さい。

〒102 千代田区紀尾井町7-1
上智大学理工学部化学科 瀬川幸一
TEL 03-3238-3452
FAX 03-3238-3361

《秋の学会から》

日本化学会第 66 秋季年会 (含連合討論会)

(1993年9月27日~30日)
 (関西学院大学(西宮市))

- D120 層状化合物への光応答性化合物のインターカレーション(山形大工・TDK)○佐藤重光・多賀谷英幸・桑原恒男・小形綾子・守岡宏之・門川淳一・鳥マサ・千葉耕司
- 1D121 層状複合酸化物 $\text{Li}[\text{Ca}_2\text{Na}_{n-3}\text{Nb}_n\text{O}_{3n+1}]$ ($n=3, 4$) および $\text{LiLaNb}_2\text{O}_7$ のリチウムインターカレーション(新潟大工)○神哲郎・上松和義・佐藤峰夫
- 3D108 NH_4 -ゼオライト A から生成したムライトの性質(栃木県南工指・龍大理工)○松本泰治・後藤義昭
- 3D115 層状ペロブスカイト化合物 $\text{YBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_y$ の磁性と結晶化学(東北大工)○遠藤忠・川口洋一・滝沢博胤・島田昌彦
- 3D123 カルボキシエチルリン酸ジルコニウムによるアルキルジアミンのインターカレーションと層間アミド化(宮崎大工)○渡邊慎一・町田正人・木島剛
- 3D124 ウロコ鉄鋳型層状チタン酸のイオン交換/インターカレーション性の構造面からの考察(無機材研)○佐々木高義・渡辺遵・小松優
- 3D126 陰イオン界面活性剤架橋型層状複水酸化物への各種有機化合物の二次インターカレーション(岩手大工・八戸高専)○成田榮一・山岸俊秀・花松美加子
- 3D127 Ca-Al 系硝酸型層状複水酸化物への各種脂肪族カルボン酸イオンのインターカレーション(岩手大工・八戸高専)○成田榮一・山岸俊秀・秋戸満・高橋諭
- 3D128 DNA および RNA を構成するヌクレオチドの層状複水酸化物へのインターカレーション(八戸高専・岩手大工)○會澤敏雄・若松義信・成田榮一
- 3D129 フッ素四ケイ素雲母への有機化合物のインターカレーション(東工大資源研・埼玉工大工)○遠田伊佐久・浅井隆・上田渉・森川豊
- 3D130 ハイドロタルサイト型化合物への有機アニオンのインターカレーション(TDK・山形大工)○桑原恒男・鬼塚理・多賀谷英幸・千葉耕司
- 4D101 ブセライト($\text{Na}_4\text{Mn}_{14}\text{O}_{27}$)の層間架橋(長崎大工)○中里克己・森口勇・寺岡靖剛・鹿川修一
- 4D103 無機層状化合物による機能分子の配列固定化(物質研)○阿澄玲子・橋浩昭・田中基雄・松本睦良
- 4D104 不斉有機化合物による γ -リン酸ジルコニウムの修飾と不斉認識機能(千葉大工)○島津省吾・青木牧子・岩井亮・上松敬禧
- 4D112 層状シリケートからの新規結晶性多孔材料の合成(豊田中研)○稲垣伸二・山田有理・福嶋喜章
- 4D134 芳香族化合物を層間に含む Mg-Al 系層状複水酸化物の XRD, DTA/TG 等による合成条件の検討(徳島大工・富田製薬・四工試)本庄克宏・石川雄一・絹川謙作・金崎英二・谷文緒・大久保彰・大井健太
- 2F227 ハイドロタルサイト様化合物より調製した複合酸化物触媒による NO 分解反応(近畿大理工・阪市工研)○生頼浩・古南博・橋本圭司・計良善也
- 2F304 Pt/H-Ga-シリケート触媒による石炭液化油軽油溜分の芳香族化(京大工)○井上正志・黒川貴弘・屠新林・乾智行
- 2F309 β 型メタロシリケートを用いたジメチルナフタレン異性体の分離(京大工)○蒲書斌・乾智行
- 3F312 ミクロ多孔性結晶を用いた圧温度変動吸着分離(PTSA)法による二酸化炭素の濃縮分離(京大工)○ワラポーン・タナクランサン・竹口竜弥・乾智行
- 4F301 招待講演 環境保全の化学の進展(東大工)御園生誠
- 4F302 銅イオン交換ゼオライト触媒上での NO 還元機構(北大触媒セ)○八尋秀典・由宇喜裕・武田博嗣・張文祥・水野哲孝・岩本正和
- 4F303 NO 選択還元反応における Cu イオン交換 SAPO 触媒の活性と耐熱性(大分大工)○滝田祐作・香川勝・石原達己・水原由加子
- 4F304 層状担持 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{ZrO}_2$ 触媒上での NO_x の選択的還元反応の機構(阪府大工・神戸大医短)○小西祥一郎・中谷年成・大野隆・幡山文一・宮田壽

4F306 Ce-ZSM-5触媒上でのNO還元除去反応のIRによる検討(東大工)○宮本誉介・安田弘之・御園生 誠

4G203 依頼講演 インターカレーションを利用した有機/無機ナノコンポジット(豊田中研)福島喜章

4G204 テトラメチルアンモニウムピラー化サポナイトへのp-ニトロアニリンのインターカレーションと生成物のSHG(早大理工・理研フロンティア)○高橋 克・小川 誠・雀部博之・黒田一幸

4G205 層状ビスマスモリブデン酸の構造とインターカレーション(東工大工材研)○村上 泰・山口布士人・石山 修・今井久雄・八島正知・垣花真人・吉村昌弘

4G206 機能的層状リン酸塩へのインターカレーション(神戸女薬大・神戸大工)○檀上真弓・馬場嘉信・津波古充朝・成相裕之・本岡 達

第4回固体の反応性討論会

P8 フォーゼサイト型ゼオライトにおける交換カチオンとAlの微細分布(東北大工)○姫井浩明・丸屋英二・片桐昌彦・久保百司・宮本 明

第72回触媒討論会

1H301 ゼオライトと水との酸素同位体交換反応(北大触媒セ)峯尾和江・森 寛・水野哲孝・○岩本正和

1H302 フェリシリケート骨格に組み込まれたFe³⁺の酸化触媒特性(東工大理・西東科大)Md. Azhar Uddin・○小松隆之・難波征太郎・八嶋建明

1H303 脱アルミニウムモルデナイト触媒によるピフェニルのアルキル化反応(物質研・大阪ガス)○杉 義弘・松崎武彦・金 鍾鎬・窪田好浩・屠新林・松本 勝・前田豊広

1H304 特別講演 非正常反応の制御へ踏み込む触媒化学(京大工)乾 智行

1H306 希土類イオン交換ZSM-5触媒上でのNO還元除去反応機構(東工大)○安田弘之・宮本誉介・横山周史・御園生 誠

1H307 NO_x還元用の多価イオン交換ZSM-5の微細構造(東北大工)○久保百司・姫井浩明・岡 義二・丸屋英二・片桐昌彦・宮本 明

1H308 NaYおよびZSM-5ゼオライト捕捉Au(I)触媒のCOおよびNO吸着特性とNO+CO反応活性(北大触媒セ) 裘 式綸・大西隆一郎・○

市川 勝

2H305 特別講演 ゼオライト触媒で何ができるか(東工大工)小野嘉夫

2H106 特別講演 メタロシリケートの触媒作用(東工大理)八嶋建明

3H105 ミクロ細孔中での吸着分子のダイナミックス(東北大工)○片桐昌彦・高羽洋充・宮本 明

3H116 銅イオン(I)触媒の構造とNO光触媒分解活性に及ぼすゼオライト担体の影響(阪府大工)○辻 浩二・塩谷 靖・山下弘巳・安保正一

3H117 Eu/K-Y zeolite触媒の排気温度に対するEu種の状態変化(京大工・東工大工)○花田朋子・田中庸裕・吉田郷弘・馬場俊秀・小野嘉夫

3H118 ゼオライト細孔内に構築された酸化モリブデンの構造とメタノール酸化活性(阪大基礎工)○菊田博昭・小林靖浩・岡本康昭・今中利信

4H102 β型メタロシリケートの迅速合成とDMN異性体分離特性(京大工)○蒲 書斌・乾 智行

4H103 β型メタロシリケートの置換金属と酸特性に関する計算化学的評価(京大工・阪府高専)○松葉勝彦・田中祐一・後藤成志・中崎義晃・井上正志・乾 智行

4H104 各種イオン交換A型ゼオライト内における極性分子の細孔内拡散の計算化学的評価(京大工)○田中祐一・松葉勝彦・後藤成志・乾 智行

3H203 ゼオライト担持Rh, Ni複合酸化物触媒を用いたシクロヘキサン脱水素反応(筑波大物質工)○清野 充・国森公夫

3H204 金属塩による芳香族化反応用Pt/KL触媒の修飾(東大工)○戴 連欣・坂下 春・辰巳敬

3H205 プロパン転化反応におけるH-Ga-シリケート触媒の劣化と再生に対するPt修飾効果(京大工)○山田輝之・松岡昭彦・乾 智行

3H206 低級パラフィン芳香族化用メタロシリケート触媒の作動条件と安定性(京大工)○松岡昭彦・山田輝之・井上正志・乾 智行

3H213 ゼオライト触媒によるパラフィンの異性化におけるスピルオーバー水素の役割(東大工)○張 愛華・中村育世・藤元 薫

3H214 ゼオライト触媒によるトルエンの不均化反応におけるスピルオーバー水素の役割(東大工)○中村育世・楊 鳴銅・藤元 薫

4H203 銅含有ZSM-5ゼオライトによる酸化二窒素の光分解反応(東工大工)○海老谷幸喜・諸

- 隈宗宏・森川 陽
- 2H311 二酸化炭素分離に対するゼオライト細孔構造の計算化学的評価(阪府高専・京大工)○中崎義晃・後藤成志・田中祐一・乾 智行
- 3H308 HZSM-5上でのエタン芳香族化によるCO₂の触媒還元(名大工)○遠藤正人・薩摩 篤・服部 忠・村上雄一
- 3H309 HZSM-5+金属酸化物上でのプロパンの芳香族化によるCO₂の触媒還元(名大工)○西宏二・山内正一・薩摩 篤・服部 忠・村上雄一
- 3H314 金属イオン交換シリコアルミノホスフェート(SAPO)による炭化水素を用いたNO_xの選択分解(7)(大分大工)○香川 勝・石原達己・水原由加子・滝田祐作
- 3H318 β型メタロシリケート触媒のNO除去性能(京大工)○岩本伸司・岡部優志・乾 智行
- 3H324 Feゼオライトを用いたNO_xの選択的還元(上智大理工)○功刀竜介・松崎尚子・瀬川幸一
- 3H325 ゼオライトおよびアルミナ上でのメタンによるNO選択還元反応に対する水蒸気の影響(早大理工) 余語克則・○小倉 賢・新谷紀行・杉浦行寛・菊地英一
- 3H326 Gaイオン交換ゼオライト上でのNO選択還元反応機構(早大理工) 余語克則・○小野隆・岡崎尚彦・菊地英一
- 3H327 NO-C₃H₆-O₂反応におけるアルカリ金属イオン交換ゼオライトの触媒活性(名大工)○山田建治・薩摩 篤・服部 忠・村上雄一
- 3H328 Cu-ZSM-5の選択還元脱硝活性に対する高温水蒸気処理の影響(長崎大工)○宮崎勝市・古川博志・寺岡靖剛・鹿川修一
- 4H301 ゼオライト構造の破壊過程のダイナミックス:(1)ZSM-5型ゼオライト(東北大工)○近江靖則・山野英雄・片桐昌彦・久保百司・宮本明
- 4H302 ゼオライト構造の破壊過程のダイナミックス:(2)A型およびY型ゼオライト(東北大工)近江靖則・姫井浩明・○山野英雄・片桐昌彦・久保百司・宮本 明
- 2H407 粘土触媒を用いたFriedel-Crafts反応における基質選択性(3)(名大工)○松岡宏典・卜部和夫・泉 有亮
- 2H410 チタノシリケート触媒を用いた芳香族炭化水素の酸化反応(東大工)○浅野圭子・柳沢和宏・坂下 春・辰巳 敬
- 2H514 ハイドロタルサイト層間へのポリ酸の挿入とアルケン酸化反応触媒としての応用(東大工)○辰巳 敬・山本勝俊
- 2H519 ゼオライト担持有機モリブデン錯体の調製と脱硫活性(東北大工)○河原 幹・岩橋潤治・鄭 晋・山田宗慶
- 3H501 USYゼオライトの脱アルミニウム挙動(コスモ石油)○丹野正樹・佐藤一仁・大井 満
- 3H524 TS-1, TS-2を触媒としたケトンのAmmoximation反応(東大工)○ニザミディン・辰巳 敬
- 4H503 フォージャサイト型ゼオライトの微細構造と吸着過程のダイナミックス(東北大工) 姫井浩明・○丸屋英二・片桐昌彦・久保百司・宮本明
- 4H504 ゼオライト細孔中の水分子の構造とダイナミックス(東北大工) 辻道万也・姫井浩明・高羽洋充・○大久保真也・片桐昌彦・久保百司・宮本明
- 4H506 ゼオライト膜による拡散・分離過程のダイナミックス(東北大工)○久保百司・近江靖則・高羽洋充・宮本 明
- 4H514 ゼオライト細孔中での金属量子線形成の可能性に関する理論的評価(東北大工)○姫井浩明・山内 亮・片桐昌彦・久保百司・宮本 明
- 2H614 逐次イオン交換したPd-SAPO-5を用いたメタンの低温酸化(大分大工)○隅 秀明・石原達己・水原由加子・瀧田祐作
- 4H601 低級オレフィン類の高オクタン価イソパラフィン系ガソリンへの転化(京大工)○金 眞培・竹口竜弥・乾 智行
- 4H602 ゼオライト触媒の酸点制御によるメタノール転化反応の劣化抑制(名大工・鳥取大工)○石倉利康・薩摩 篤・丹羽 幹・服部 忠・村上雄一
- 4H603 in situ赤外分光法によるH-ZSM-5上でのメタノールの吸着および反応(国立科博・東工大資源研)○若林文高・近藤淳子・堂免一成・広瀬千秋
- 4H604 2,6-ジイソプロピルナフタレン合成におけるモルデナイトの形状選択性(早大理工)○松田 剛・澤田久美・前田雅也
- 4H605 修飾モルデナイト触媒による多環芳香族のイソプロピル化(大阪ガス・物質研)○屠 新

林・松本 勝・前田豊広・杉 義弘・松崎武彦・
金 鍾鎬・花岡隆昌・窪田好浩

4H606 SiHZSM-5上の炭化水素分解反応(鳥
取大工)○石田明久・瀬野尾宣久・丹羽 幹

4H607 各種ゼオライト上でのフェノールのアミ
ノ化によるアニリンの合成(鳥取大工)○飯島伸
介・片田直伸・丹羽 幹

4H609 ゼオライト触媒を用いたメチルアミンの
選択的合成(上智大理工)○山本博道・丸山ゆみ
こ・瀬川幸一

4H610 ゼオライトを用いたエチレンジアミンの
選択的合成(上智大理工)○水野佐江子・丸山ゆ
みこ・瀬川幸一

化学工学会第26回秋季大会

(1993年9月30日~10月2日)

(京都大学総合人間学部)

G125 A型ゼオライト膜生成に対する合成条件の
影響(京大工)増田隆夫・○佐藤敦司・原 博久・
丹羽健太郎・橋本健治

K303 ゼオライト混入高分子膜による空気脱湿
操作(新潟大工)○伊東 章・今泉 憲・佐々木
秀明・(水澤化学)米倉 実

M213 合成ゼオライト5Aを吸着剤とする*n*-パ
ラフィン類の固定層吸着(関東学院大工)○柴田
映・野田 清・香川詔士・原 博和・(住金化工)
鈴木伸幸

M214 合成ゼオライト5Aへの*n*-パラフィン類
の多成分吸着平衡の測定(関東学院大工)○森
邦博・小林秀行・野田 清・香川詔士

M302 ミクロ細孔中での超臨界流体のダイナミ
ックス(東北大工)○片桐昌彦・高羽洋充・宮本
明

M303 ゼオライト細孔中での超臨界流体の挙動
(東北大工)○高羽洋充・片桐昌彦・久保百司・
宮本 明

M304 超臨界ガス中における有機化合物のMSC
への吸着(2)(明大)茅原一之・○青木健二・

M305 超臨界二酸化炭素中のジメチルナフタレン
異性体のゼオライトによる分離(九大工)○内田
博久・森 康彦・東 秀憲・古屋 武・岩井芳夫・
荒井康彦・(神鋼)山本浩司・美藤 裕

N317 ハイドロタルサイト等の担体上での分子金
属クラスターの固定化法の開発(阪大基礎工)○
上野晋司・金田清臣・今中利信

O123 ゼオライト細孔中での金属 quantum wire
形成の可能性に関する理論的評価(東北大工)○
姫井浩明・山内 亮・片桐昌彦・久保百司・宮本
明

P118 膜状ゼオライトの合成(京大工)○佐藤敦
司・増田隆夫・橋本健治

P220 水晶振動子を利用したゼオライト結晶内の
拡散係数の測定— N_2 ・*n*-ペンタン成分系への適
用—(東工大)○林 賢二・川上竜司・中村隆一・
新山浩雄

P302 ゼオライト構造の破壊過程のダイナミック
ス:(1)ZSM-5型ゼオライト(東北大工)○近
江靖則・山野英雄・片桐昌彦・久保百司・宮本
明

P303 ゼオライト構造の破壊過程のダイナミック
ス:(2)A型およびY型ゼオライト(東北大工)
近江靖則・姫井浩明・○山野英雄・片桐昌彦・久
保百司・宮本 明

T217 ゼオライト細孔内酸化モリブデンクラスタ
ーの構造制御と触媒特性(阪大基礎工)○岡本康
昭・小林靖浩・菊田博昭・今中利信

T218 フォーサイト型ゼオライトにおける交
換イオンの微細分布(東北大工)姫井浩明・○丸
屋英二・片桐昌彦・久保百司・宮本 明

T219 ゼオライト細孔中の水分子の構造とダイ
ナミックス(東北大工)辻道万也・姫井浩明・高羽
洋充・○大久保真也・片桐昌彦・久保百司・宮本
明

T220 イオン交換ゼオライト上での吸着過程のダ
イナミックス(東北大工)○姫井浩明・片桐昌彦・
久保百司・宮本 明

V206 ゼオライト触媒を用いた廃プラスチック熱
分解油の改質反応によるガソリン製造—スチーム
の影響—(京大工)増田隆夫・Ahmad R. Songip・
橋本健治・(三和化工)○桑原 浩

石油学会創立35周年記念大分大会

(11月17日~11月19日)

石01 FCC触媒用ゼオライトのキャラクタリゼ
ーション(コスモ石)○丹野正樹, 辻井 貢, 大
井 満, 世良 力

石02 ゼオライト存在下における*n*-ヘキサンの
熱分解反応(東工大)○岡田英二, 仲代克己, 小
野嘉夫

石03 酸化チタンおよびゼオライト触媒上のヘキ

- サンの分解 (山口大) ○土屋 晉, 萩原 滋, 酒多喜久, 今村速夫
- 石 17 ゼオライト担持複合貴金属触媒の水素化脱硫活性 (室蘭工大) ○前崎直人, 栃山千賀, 佐渡文彦, 杉岡正敏
- 石 18 重質油水素化分解における鉄ゼオライト触媒の寿命 (出光) ○仲井 敏, 山岸孝司, 飯野明
- 石 40 超臨界 *n*-ペンタンを溶媒とした H-ZSM-5 上でのエチレンの低重合 (東大) ○石田真太郎, 中村育世, 藤元 薫
- 石 41 水素のスピルオーバー効果を利用したゼオライト触媒による低級パラフィンの異性化 (東大) 中村育世, 張 愛華, ○藤元 薫
- 石 42 SAPO-5 およびモルデナイトを用いたクメンのイソプロピル化における形状選択性 (東工大) 鄭 晟煥, 陣 宏, ○小松隆之, 八嶋建明
- 石 53 乾燥ゲルからのゼオライト合成と薄膜化への応用 (阪大) ○松方正彦, 西山憲和, 上山惟一
- 石 67 金属イオン交換シリコアルミノホスフェートによる NO_x の選択的還元反応 (大分大) ○香川勝, 石原達己, 水原由加子, 滝田祐作
- 石 71 モルデナイト触媒による 4-アルキルピフェニルのアルキル化反応 (大阪ガス) ○屠 新林, 松本 勝, (物質研) 杉 義弘, 松崎武彦, 花岡隆昌, 窪田好浩, 金 鍾鎬
- 石 74 SiHZSM-5 触媒上での多環芳香族化合物の選択的アルキル化反応 (鳥取大) ○丹羽 幹, 岩城克亮, (名大) 遠藤正人, 村上雄一
- 石 75 ゼオライト触媒による含ハロゲン化合物の反応 (鹿児島大) ○高橋武重, 甲斐敬美, 小玉卓也
- 石 77 架橋粘土の細孔構造制御によるキシレン異性化中の不均化反応抑制 (名工試) ○鈴木憲司, 森 聡明
- 石 90 金属ポルフィリン架橋型モンモリロナイトの合成とオレフィンの酸素酸化反応に対する触媒活性 (石巻専修大) ○亀山 紘, 天野 昶

最近の公開特許から

国内特許

- 5-84416: 可燃性揮発性有機化合物の回収方法 (三菱重工業)
- 5-84432: ゼオライト膜, その製法及び化学的反応又は物理的分離を実施する方法 (デグッサ)
- 5-84439: 抗菌活性炭とそれの製造方法 (サントリー, タクマ)
- 5-84443: 触媒支持体用のセラミック被覆 (ジェネラル モーターズ)
- 5-84871: 包接容器 (旭化成工業)
- 5-85708: アルゴンの回収方法 (日本酸素)
- 5-85902: 生分解性ポリマーを含有する徐放性農薬製剤及びその製造方法 (日本化薬)
- 5-85956: エチルビフェニル類の製造方法 (呉羽化学工業)
- 5-85962: 2, 6-ジアルキルナフタレンの製造方法 (三井石油化学工業)
- 5-85963: 2, 6-ジエチルナフタレンの製造方法 (三井石油化学工業)
- 5-85974: クメンヒドロペルオキシドからフェノールとアセトンを製造する方法 (テキサコ CHEM)
- 5-85978: 2位置換6-イソプロピルナフタレンの製造方法 (三井石油化学工業)
- 5-86053: トリオキサンの製造法 (旭化成工業)
- 5-86369: 土壌改良材及びその製造方法 (芙蓉セラミック)
- 5-86849: 内燃機関の排気浄化装置 (トヨタ自動車)
- 5-86863: 内燃機関の排気浄化装置 (アドバンス コージェネレーションシステム)
- 5-87477: 全熱交換器用素子の製造法 (西部技研, 限 利実)
- 5-87983: 放射性物質付着表面の除染方法及び装置 (石川島播磨重工業)
- 5-92113: 抗菌性エアフィルタ及びその製造方法 (テクノ菱和, 品川燃料, 日本エアーフィルター)
- 5-92120: 酸素富化方法 (バイエル)
- 5-92140: 混合遷移金属酸化物触媒を用いる一酸化炭素の変換 (フィリップ モリス プロダクツ)
- 5-92187: フッ素含有水の処理方法 (栗田工業, 橋本化成)
- 5-93580: 冷蔵庫 (松下電器産業)
- 5-94866: 発熱体 (松下電器産業)
- 5-95774: ラミナの乾燥方法及び乾燥装置 (日本たばこ産業)
- 5-96016: 健康用装着具 (吉富信義)
- 5-96132: 排気浄化用触媒システム (豊田中央研究所, トヨタ自動車)
- 5-96133: 多段階触媒システム (コーニング)
- 5-96156: 冷蔵庫用脱臭装置 (松下電器産業)
- 5-96169: 水素化用触媒及びその製造方法 (花王)
- 5-96173: 芳香族炭化水素製造用触媒およびその製造方法並びにその触媒を用いた芳香族炭化水素の製造方法 (日鉱共石)
- 5-96174: 炭化水素接触分解用組成物およびその製造法 (触媒化成工業)
- 5-96175: 変性結晶性アルミノシリケートゼオライトの製造方法 (触媒化成工業)
- 5-96176: 触媒体 (松下電器産業)
- 5-96177: 失活触媒の再生方法 (出光興産)
- 5-96178: 発熱体 (松下電器産業)
- 5-96182: 炭化水素吸着能を有する排気ガス浄化用触媒 (日産自動車)
- 5-97426: 繊維状アルミノケイ酸塩及びその製法 (水沢化学工業)
- 5-97427: 変性ホージャサイト型ゼオライトの製造方法 (触媒化成工業)
- 5-97428: 変性ホージャサイト型ゼオライトおよびその製造方法 (触媒化成工業)
- 5-97429: ゼオライト (イムペリアル CHEM IND)
- 5-97718: 線状オレフィンからなる供給原料の変換方法 (シェル)
- 5-97731: 含酸素化合物の製造方法及びそれに用いる触媒 (工業技術院長)
- 5-97736: 環状オレフィンの水和反応方法 (旭化成工業)
- 5-97737: アルキルフェノールの製造方法 (四日市合成)
- 5-97738: アルキルフェノール類の異性化方法 (ユ-オーピー)
- 5-97747: ゼオライト触媒を用いるアルキル第3級アルキルエーテルの合成方法 (テキサコ CHEM)
- 5-97778: 2-アミノインダンおよびその塩類の製

- 造方法 (川崎製鉄)
- 5-98184: 塗料 (松下電器産業)
- 5-98185: 塗料 (松下電器産業)
- 5-98270: 重質炭化水素油の接触水素化処理方法 (出光興産)
- 5-98271: 炭化水素類の水素化分解方法 (日鉱共石)
- 5-98292: プリント基板用洗浄剤組成物 (日本石油化学)
- 5-98293: 洗浄剤組成物 (日本石油化学)
- 5-98480: 洗浄剤組成物 (日本石油化学)
- 5-98506: 脱臭性および抗菌性を有する繊維の製造方法 (前田信秀)
- 5-98564: 脱臭性および抗菌性を有する繊維構造物の製造方法 (前田信秀)
- 5-99538: 吸着式熱交換器 (ダイキン工業)
- 5-103823: 消脱臭剤組成物 (理研香料工業)
- 5-103911: 濾材による固液分離方法 (生物系特定産業技術研究推進機構)
- 5-103952: 排ガス中の窒素酸化物の除去方法 (産業創造研究所)
- 5-103953: 排ガス中の窒素酸化物除去方法および除去触媒 (バブコック日立)
- 5-105412: ガリウム及びリンを含有する合成ミクロ多孔質固体, その合成方法, 並びに触媒及び吸着剤としての用途 (ナショナル エルフ アキテーヌ プロデュクシオン)
- 5-105420: ゼオライト結晶体の合成膜およびその製造方法 (日本碍子)
- 5-105496: 遠心力成形用ノロ低減剤 (電気化学工業)
- 5-105548: 無機質天然土材や無機質廃材を用いた新規セラミクス多孔体およびその製造方法 (後藤義昭)
- 5-105609: 殺菌剤 (品川燃料, シナネンゼオミック)
- 5-105639: 2, 6-ジエチルナフタレンの製造方法 (新日鉄化学)
- 5-106934: 吸着式空調和機 (ダイキン工業)
- 5-109385: 蛍光ランプ (ウシオ電機)
- 5-111367: 食品及びその食品の製造方法 (アダプトゲン製薬)
- 5-111618: 一酸化炭素の除去方法 (三井東圧化学)
- 5-111687: 抗菌性改水器 (日板研究所)
- 5-111694: 有機廃水の処理方法 (小林達治ら)
- 5-112088: 感圧複写帳票 (トッパン ムーア)
- 5-112475: 1, 2, 4, 5-テトラエチルベンゼンの製造方法 (新日鉄化学)
- 5-112477: アルケニルベンゼン及びその誘導体の製造方法 (帝人)
- 5-112550: エポキシ化合物の製造法 (東ソー)
- 5-112785: 重質炭化水素油の処理方法 (出光興産)
- 5-113201: 燃焼装置 (東陶機器)
- 5-113202: 燃焼装置 (東陶機器)
- 5-113203: 燃焼装置 (東陶機器)
- 5-114486: 電界発光素子 (リコー)
- 5-115239: 園芸用シート (住友化学工業)
- 5-115681: 洗濯方法及び洗濯装置 (ライオン)
- 5-115737: 脱臭除湿機能を有する吸着体を使用した脱臭除湿冷房方法 (西部技研, 隈 利実)
- 5-115739: 湿度交換器 (日本電熱, 三井鉱山)
- 5-115749: 排気ガス浄化装置 (マツダ)
- 5-115751: ガス燃焼排ガスの処理方法および該方法に用いられる触媒 (東京瓦斯)
- 5-115752: ディーゼル排気中の粒子の量および/または大きさを低下させるための触媒の使用 (バイエル, フォルクスワーゲン)
- 5-115774: 溶剤ガス吸着剤 (三菱重工業)
- 5-115785: エチルアミン製造用触媒 (ズイーオフ ユーエルズ リサーチ)
- 5-116914: 超純粋窒素の製造方法及び装置 (レール リクイッド SA プール レチュードエ レクスプロワタシオン デ プロセデ ジオルジュ クロード)
- 5-116915: 窒素ガスの製造方法 (三井造船)
- 5-116917: 新規結晶性微孔質リン酸ガリウム, その置換誘導体, およびこれらの製造方法 (アンステ, フランセ デュ ペトロール)
- 5-116918: 結晶アルモホスフェート-モレキュラーシーブの製法及び分離法及び触媒反応の実施法 (フエライ, アルミニウムベルケ, ロイナ ヴェルケ)
- 5-116930: 白色導電性粉末 (日本化学工業)
- 5-116933: 粉塵混合物及び洗滌水からのアンモニア乃至はアンモニウム化合物の回収又は除去方法 (マルティン GMBH ヒュア ウムヴェルトー ウント エネルギー-テクニク, テクフォーム ENG)
- 5-117168: 芳香族炭化水素の選択的アルキル化の触媒的方法 (モンサント ヨーロッパ)
- 5-117175: デュレンの製造方法 (コスモ総合研究

- 所, コスモ石油)
- 5-117256: 4-メチルチアゾールの合成 (メルク
エンド CO)
- 5-117261: エチル化されたジフェニレンオキサイ
ド類の製造方法 (新日鉄化学)
- 5-117507: 生分解性プラスチック製品 (新東ダ
ストコレクター)
- 5-117665: 重質炭化水素油の接触水素化処理方法
(出光興産)
- 5-117666: 重質炭化水素油の水素化処理方法 (出
光興産)
- 5-117667: ガス流中のオレフィンの2段階選択異
性化方法 (ユーオーピー)
- 5-117688: 無ゼオライトまたは低ゼオライト洗剤
(ロケット フレール)
- 5-118026: 泥土の投棄方法 (東亜建設工業)
- 5-118561: 炬燵 (松下電器産業)
- 5-118593: 化学蓄熱システム及びそのシステムに
用いられる化学蓄熱装置 (日立製作所)
- 5-118743: 断熱箱体 (松下冷機)
- 5-123355: 無水脱臭剤を含む吸収製品 (キムバリ
ー クラーク)
- 5-123504: 廃液の処理方法 (三興油脂, 吉岡 徹)
- 5-123523: NO_x混入を防止できる液化炭酸ガス製
造装置 (日本鋼管, 鋼管サンソセンター, アドケ
ムコ)
- 5-123577: 窒素酸化物除去用触媒 (三菱油化, 三
菱油化エンジニアリング, 触媒化成工業)
- 5-123578: 炭化水素転化触媒の製造方法 (日本触
媒)
- 5-123582: 立体効果による選択性触媒およびその
製造方法 (日本たばこ産業)
- 5-123584: 炭化水素油の水素化処理用触媒組成物
の製造方法 (コスモ総合研究所, コスモ石油)
- 5-123670: 有害物質の封鎖材および封鎖材の施工
法 (タクマ, アキレス)
- 5-124703: ごみ収納器 (松下電器産業)
- 5-124707: ごみ収納器 (松下電器産業)
- 5-124811: ゼオライトの合成方法 (コスモ総合研
究所, コスモ石油)
- 5-124919: 抗菌性セラミックス (サンギ)
- 5-124984: 芳香族炭化水素のアルキル化方法 (コ
スモ総合研究所, コスモ石油)
- 5-125003: 1-クロロ-3, 4-ジフルオロベンゼン
の製造方法 (イハラケミカル工業)
- 5-125223: ハイドロタルサイト被覆粒子, その製
法及び樹脂用配合剤 (水沢化学工業)
- 5-125368: 結晶性シリケート触媒およびこれを用
いる改質方法 (シェブロン リサーチ)
- 5-125618: 導電抗菌消臭性複合繊維 (三菱レイ
オン)
- 5-125683: 記録紙の抄紙用パルプ懸濁液調製法
(神崎製紙)
- 5-126078: 圧縮機 (松下冷機)
- 5-126432: 吸着式空気調和機 (ダイキン工業)
- 5-126995: 放射性ヨウ素化合物の沈澱分離方法
(動力炉核燃料開発事業団)
- 5-131116: CO₂の吸着方法 (エヌオーケー)
- 5-131118: 触媒反応方法および装置 (コーニング)
- 5-131138: 脱臭触媒体 (松下電器産業)
- 5-131139: 酸化触媒体 (松下電器産業)
- 5-131577: ハニカム状成形体の端面処理強化法
(西部技研, 限 利実)
- 5-131744: 感熱記録体 (本州製紙)
- 5-132305: 高純度アルゴン製造方法 (エアプロダ
クツ)
- 5-132310: ゼオライトSSZ-32 (シェブロン リ
サーチ)
- 5-132375: 陶磁器質焼結体の製造方法 (東レ)
- 5-132435: 接触脱塩化水素する方法 (東ソー)
- 5-132523: 環状オレフィン系重合体の製造方法
(出光興産)
- 5-132677: 軽質炭化水素からエーテルに富むガン
ソリンの転化法 (モービル オイル)
- 5-132680: 重質油の分解方法 (石油産業活性化セ
ンター)
- 5-132681: 水添分解方法 (シェル)
- 5-132697: 織物付着防止のための組成物及び方法
(クロロックス)
- 5-133222: 内燃機関の排気浄化装置 (トヨタ自動
車)
- 5-133530: 加熱調理器 (松下電器産業)
- 5-133614: 電気温風暖房機 (シャープ)
- 5-133659: ゼオライトの吸着脱着速度を促進する
特殊な支持体及び前記支持体へのゼオライト沈着
方法 (プレーザ クロード アントワース, 日本
真空技術)
- 5-133870: 水分除去装置 (日立製作所)
- 5-135621: 誘電材料 (松下電器産業)
- 5-137936: ガス吸着剤とその製造方法 (三菱重工

- 業)
- 5-137940: 乾燥器 (松下電器産業)
- 5-137941: 吸着式ガス分離装置 (三菱重工業)
- 5-137942: 脱臭装置 (ダイキン工業)
- 5-137964: 窒素酸化物の除去方法 (日本石油, 石油産業活性化センター)
- 5-138016: 脱アルミニウム化されたゼオライトYを含有する成形体, その製造法および該成形体からなる吸着体 (デグッサ)
- 5-138022: ラクトンの製造方法 (日本たばこ産業)
- 5-138029: 排気ガス浄化用触媒の製造方法 (マツダ)
- 5-138030: 窒素酸化物の還元用触媒および窒素酸化物の接触還元分解方法 (触媒化成工業, 三菱油化, 三菱油化エンジニアリング)
- 5-138031: 炭化水素接触分解用触媒組成物 (触媒化成工業)
- 5-138032: 水素化分解触媒組成物 (触媒化成工業)
- 5-138033: 改良された金属担持結晶質アルミノシリケートの製造方法及びそれを用いた炭化水素類の改質方法 (出光興産)
- 5-138034: 改質されたゼオライトアルキル化触媒およびその使用方法 (フィナ テクノロジー)
- 5-138035: 排気ガス浄化用触媒 (マツダ)
- 5-138036: 排気ガス浄化用触媒及びその製造方法 (マツダ)
- 5-138045: 排気ガス浄化用触媒の製造方法 (マツダ)
- 5-139719: 吸着剤, 触媒及びセラミック及び耐火物前駆物質としての柱状構造物の形成されたメタカンダイト粘土組成物 (エクソン リサーチ アンド ENG)
- 5-139720: 無機層状多孔体の製造方法 (三菱金属)
- 5-139721: 遷移金属含有合成ゼオライトAの製造方法 (エヌオーケー)
- 5-139722: 結晶ゼオライトの製造方法 (シェル)
- 5-139723: 金属含有結晶質アルミノシリケートの製造方法 (出光興産)
- 5-139724: 金属含有結晶質アルミノシリケートの製造方法 (出光興産)
- 5-139742: 水素化ゲルマニウムの精製方法 (日本パイオニクス)
- 5-139743: 水素化ゲルマニウムの精製方法 (日本パイオニクス)
- 5-140002: アルキル置換芳香族炭化水素の製造方法 (日本石油化学)
- 5-140003: アルキル置換芳香族炭化水素の製造方法 (日本石油化学)
- 5-140005: アルケニルベンゼン及びその誘導体の製造方法 (帝人)
- 5-140013: パラクロロトルエンの製造方法 (呉羽化学工業)
- 5-140014: パラジクロロベンゼンの製造方法 (呉羽化学工業)
- 5-140037: 多価アルコールの脂肪酸エステル製造方法 (花王)
- 5-140038: 多価アルコールの脂肪酸エステル製造方法 (花王)
- 5-140093: ケトオキシム又はアルドオキシム含有アミド混合物の処理法 (デー エス エム)
- 5-140139: ラクトン類の製造法 (東ソー, 相模中央化学研究所)
- 5-146218: 作物栽培用人工培土 (大塚産業)
- 5-146225: VA菌根菌含有組成物及びこれを用いる植物の栽培方法 (出光興産)
- 5-146370: まな板 (長谷川化学工業)
- 5-146633: 希薄窒素酸化物含有空気の浄化方法 (三菱重工業)
- 5-146634: 脱硝機能を備えたアンモニア分解触媒および排ガス浄化方法 (バブコック日立)
- 5-146676: 吸着性ゼオライト含有ハニカム状セラミック体およびその製造方法 (カワタ, 大阪府)
- 5-146682: 排気ガス浄化用触媒 (三菱重工業)
- 5-146683: 触媒体およびその製造方法 (松下電器産業)
- 5-146684: 芳香族炭化水素製造用成形触媒の製造方法 (日鉱共石, 水沢化学工業)
- 5-146790: 糸状性細菌生育阻害剤 (大洋香料)
- 5-147912: 不活性ガスの精製方法 (ビーオーシーグループ)
- 5-147925: ゼオライト及びその製造方法 (東ソー)
- 5-147926: 3A型ゼオライト成形体の製造方法 (東ソー)
- 5-148111: プラスチック用徐放性抗菌剤 (三愛石油)
- 5-148165: 1-メチルインダン及びジフェニルブタンの製造法 (東燃)
- 5-148184: カルボン酸エステルの製造法 (三井東圧化学)
- 5-148223: ϵ -カプロラクタムの製造方法 (住友

化学工業)

- 5-148253: ラクトン類の製造方法 (東ソー, 相模中央化学研究所)
- 5-149130: 内燃機関の排気浄化装置 (日産自動車)
- 5-149842: 水素化ガス含有ガス中の酸素分析方法および装置 (日本パイオニクス)
- 5-150277: 金属微粒子分散材料およびその製造方法 (松下電器産業)
- 5-153863: VA菌根菌の増殖方法 (出光興産)
- 5-153874: ベタがけ栽培用不織布シート (鐘紡)
- 5-153910: 液体, 特に生コーヒー水抽出物を脱カフェイン処理する方法及び装置 (ヤコプス ズシヤルト)
- 5-154070: 温水洗浄便座 (松下電器産業)
- 5-154174: ギプス下巻き用不織布包帯 (鐘紡)
- 5-154187: 電車貯溜式トイレ用消臭カートリッジ (三菱金属)
- 5-154303: キシレン異性体混合物からエチルベンゼン又はエチルベンゼンとパラキシレン混合物を分離する方法 (台湾笨乙希工業股ふん)
- 5-154339: 窒素酸化物の除去方法 (神戸製鋼所)
- 5-154349: 燃焼排ガス中の窒素酸化物の除去方法および該方法に用いられる触媒 (東京瓦斯)
- 5-154384: 窒素酸化物接触還元用触媒 (石油産業活性化センター, 工業技術院長, コスモ石油, 堺化学工業)
- 5-154385: キシレン異性化触媒及びキシレン類の異性化反応方法 (三菱石油)
- 5-154386: 亜酸化窒素の直接分解触媒 (三菱重工業)
- 5-155603: 塩素ガスの濃縮方法および装置 (三井東圧化学)
- 5-155611: ゼオライトの製造法 (日本碍子)
- 5-155612: ゼオライトのイオン交換方法 (東ソー)
- 5-155657: ゼオライトからの高密度リユースサイト及び/又はポルサイトを主成分とするセラミック (ユーオーピー)
- 5-155785: 天然ガスからの液体炭化水素の接触製造方法 (アンスチ. フランセ デュ ペトロール)
- 5-155815: グリセロール誘導体の製造方法 (三井石油化学工業)
- 5-156106: 粉体成型用塩化ビニル系樹脂組成物 (旭電化工業)
- 5-156124: フェノール樹脂組成物 (旭有機材工業)
- 5-156269: ガソリン組成物 (東燃)
- 5-157011: ディーゼルエンジン (渡辺清一)
- 5-157133: ディスクブレーキ用ブレーキパッド (トヨタ自動車)
- 5-157284: 基材又は基盤表面の接触角の増加防止方法及び装置 (荏原インフィルコ)
- 5-157400: 吸着式反応器 (住友精密工業, 前川製作所)
- 5-157444: 冷蔵庫用脱臭除菌装置 (日立製作所)
- 5-161540: 炊飯器 (シャープ)
- 5-161671: 消臭性を有するオムツ (鐘紡)
- 5-161819: 車両貯溜式トイレ用植物油系消臭カートリッジ (三菱金属)
- 5-161888: 池や湖の水を改質するシステム (境秀章, 高橋国雄)
- 5-163015: ゼオライトX型成型体の製造方法 (東ソー)
- 5-163125: 口腔用組成物 (品川燃料)
- 5-163126: 口腔用組成物 (花王)
- 5-163169: 2-エチルナフタレンの分離方法 (新日鉄化学)
- 5-163170: 2,6-ジアルキルナフタレンの製造方法 (新日鉄化学)
- 5-163361: フィルム用樹脂組成物の製造方法 (旭化成工業)
- 5-163376: プラスチック成形体の表面処理方法 (日本石油化学)
- 5-163386: 帯電防止性樹脂組成物 (東京インキ)
- 5-501849: ゼオライト凝集体及び触媒 (エクソソリサーチ アンド ENG CO)
- 5-502009: ゼオライトSSZ-33 (シェブロン リサーチ アンド テクノロジー)
- 5-502012: メチルナフタリンの接触不均化反応方法 (モービル オイル CORP)
- 5-502035: ナフタリンのアルキル化方法 (モービル オイル CORP)
- 5-502052: 石油炭化水素原料の改質方法 (エクソソリサーチ アンド ENG CO)
- 5-502249: 液体洗剤 (ユニリーバー NV)
- 5-502855: エーテルの製造方法 (モービル オイル CORP)
- 5-503032: 不均一触媒を製造するための方法および装置 (ネスラ OY)
- 5-503310: 接触分解方法 (モービル オイル CORP)
- 5-503499: 合成多孔質結晶性物質, その合成お

- US 5211935 : SYNTHESIS OF CRYSTALLINE MORDENITE-TYPE MATERIAL (Mobil)
- US 5212127 : PROCESS FOR REACTIVATING A DEACTIVATED DEHYDROCYCLODIMERIZATION CATALYST (UOP)
- US 5212131 : LOW PRESSURE DROP FILTER (Innovative Research Enterprises)
- US 5213593 : PRESSURE SWING SORPTION SYSTEM AND METHOD (Pall)
- US 5213779 : PROCESS FOR OPTIMIZING THE REMOVAL OF NOX AND SOX FROM GASES UTILIZING LANTHANIDE COMPOUNDS (Gas Desulfurization Corp)
- US 5213786 : SYNTHESIS OF CRYSTALLINE SILICATE ZSM-11 (Mobil)
- US 5214013 : ION EXCHANGE MEDIA OF BONDED NATURAL ZEOLITE FINES (-)
- US 5214084 : STABILIZED POLYPROPYLENE RESIN COMPOSITION (Sumitomo Chemical)
- US 5214217 : METHOD FOR ONE-STEP SYNTHESIS OF METHYL T-BUTYL ETHER (Texaco)
- US 5215192 : METHOD FOR IMPROVING THE ARCHIVAL PROPERTIES OF PROCESSED PHOTOGRAPHIC FILM IN A STORAGE ASSEMBLY FOR ACHIEVING THE SAME (Eastman Kodak)
- US 5215648 : HYDROCARBON CONVERSION PROCESSES USING SSZ-31 (Chevron)
- US 5215690 : METHOD OF MAKING ACTIVATED CARBON AND GRAPHITE STRUCTURES (Corning)
- US 5215736 : MORDENITE TYPE ZEOLITE AND ITS PREPARATION PROCESS (Institut Francais du Petrole)
- US 5215950 : CATALYST CONTAINING A ZEOLITE, A NOBLE METAL FROM THE FAMILY OF PLATINUM, AN ALKALI METAL OF AN ALKALINE EARTH METAL AND AN ADDITIONAL METAL, AS WELL AS THE USE THEREOF IN THE AROMATIZATION OF HYDROCARBONS CONTAINING 2 TO 4 CARBON ATOMS PER MOLECULE (-)
- US 5216058 : STABILIZER COMPOSITIONS FOR HALOGEN-CONTAINING POLYMERS AND POLYMER COMPOSITIONS CONTAINING SAME (Vista Chemical)
- US 5216100 : NON-TOXIC STABILIZING AGENT FOR AQUEOUS SUSPENSIONS OF SODIUM SILICO-ALUMINATES (Coatex Ste)
- US 5217667 : METHOD FOR MAKING CONDUITS HAVING A SHOCK ABSORBING SHELL (Progressive Polymerics)
- US 5217935 : PROCESSES FOR REGENERATING CATALYSTS CONTAMINATED WITH CARBONACEOUS MATERIALS (ABB Lummus Crest)
- US 5218003 : LIQUID PHASE PROCESS FOR DIMETHYL ETHER SYNTHESIS (Air Products and Chemicals)
- US 5218015 : HARDENING AGENT COMPOSITION, METHOD OF PREPARING THE SAME AND THERMOSETTING EPOXY RESIN COMPOSITION BASED ON SURFACE TREATED ZEOLITES (Somar)
- US 5218116 : PROCEDURE FOR THE PREPARATION OF NITROXYL RADICALS OF STERICALLY HINDERED AMINES (Enichem Sintesi)
- US 5218122 : PYRIDINE BASE SYNTHESIS PROCESS AND CATALYST FOR SAME (Reilly Industries)
- US 5219544 : METHOD OF PURIFYING THE EXHAUST GASES FROM PLANTS FOR THE PRODUCTION OF CEMENT CLINKER (Krupp Polysius)
- US 5219545 : CATALYST AND METHOD FOR CATALYTICALLY DECOMPOSING NITROGEN OXIDES (Tosoh)
- US 5219546 : SYNTHESIS OF CRYSTALLINE MORDENITE-TYPE MATERIAL (Mobil)
- US 5219547 : SYNTHESIS OF CRYSTALLINE MORDENITE-TYPE MATERIAL (Mobil)
- US 5220078 : ONE STEP SYNTHESIS OF METHYL T-BUTYL ETHER FROM T-BUTANOL USING FLUOROPHOSPHORIC ACID-MODIFIED ZEOLITE CATALYSTS (Texaco)
- US 5220080 : CHROMIA ON METAL OXIDE CATALYSTS FOR THE OXIDATION OF METHANE TO METHANOL (Sun)
- US 5220086 : CATALYTIC PROCESSES IN THE PRESENCE OF ZEOLITES OF INCREASED INTERNAL ACID ACTIVITY AND DECREASED EXTERNAL ACID ACTIVITY (Mobil)
- US 5220089 : OLEFIN UPGRADING BY SELECTIVE CATALYSIS (Mobil)
- US 5220099 : PURIFICATION OF A HYDROCARBON FEEDSTOCK USING A ZEOLITE ADSORBENT (Exxon)

- US 5220102 : PROCESS FOR SEPARATING NORMAL OLEFINS FROM NON-NORMAL OLEFINS (UOP)
- US 5220797 : ARGON RECOVERY FROM ARGON-OXYGEN-DECARBURIZATION PROCESS WASTE GASES (BOC)
- US 5221520 : APPARATUS FOR TREATING INDOOR AIR (North Carolina Center for Scientific Research)
- US 5221573 : ADSORBENT TEXTILE PRODUCT (Kem-Wove)
- US 5221648 : HIGHLY ATTRITION RESISTANT MESOPOROUS CATALYTIC CRACKING CATALYSTS (Exxon)
- US 5223022 : ION-EXCHANGE AGENT AND USE THEREOF IN EXTRACTING HEAVY METALS FROM AQUEOUS SOLUTIONS (Engelhard)
- US 5223145 : REMOVAL OF MERCURY FROM PROCESS STREAMS (UOP)
- US 5223237 : PROCESS FOR REMOVING SULFUR OXIDES FROM A GAS STREAM (Lehigh University)
- US 5223240 : METHOD OF PREPARING ZEOLITE Y (Degussa)
- US 5223589 : PROCESS FOR SEPARATING DURENE FROM SUBSTITUTED BENZENE HYDROCARBONS (UOP)
- US 5223601 : PHENOLIC COMPOUNDS CONTAINING/NEUTRAL FRACTIONS EXTRACT AND PRODUCTS DERIVED THEREFROM FROM FRACTIONATED FAST-PYROLYSIS OILS (Midwest Research Institute Ventures)
- US 5224975 : LITTER BOX DEODORIZER (-)
- US 5225071 : REFORMING/DEHYDROCYCLIZATION CATALYSTS (UOP)
- US 5225097 : SKIN PH FREEZER BAR AND PROCESS (Procter & Gamble)
- US 5225098 : NEUTRAL PH FREEZER BAR AND PROCESS (Procter & Gamble)
- US 5225179 : METHOD OF MAKING MOLECULAR SIEVES (Chevron)
- US 5225383 : DISTILLATE HYDROGENATION CATALYST (Amoco)
- US 5225572 : PROCESS FOR PRODUCING PYROMELLITIC DIANHYDRIDE (Nippon Steel Chemical)
- US 5225580 : PROCESS FOR SEPARATING FATTY ACIDS AND TRIGLYCERIDES (UOP)
- US 5225602 : PHENYLACETALDEHYDES AND THE PREPARATION OF PHENYLACETALDEHYDES (BASF)
- US 5225609 : PRODUCTION OF TERTIARY ALKYL ETHER USING IMPROVED ZEOLITE CATALYST (Mobil)
- US 5226933 : PRESSURE SWING ADSORPTION SYSTEM TO PURIFY OXYGEN (Ohio State University)
- US 5227022 : PROCESS FOR INCREASING PULP BRIGHTNESS WITH ZEOLITES AND EASILY DECOMPOSABLE ORGANIC CHELATING AGENTS (Degussa)
- US 5227086 : FRAMED SKIN PH CLEANSING BAR (Procter & Gamble)
- US 5227351 : SORBENT FOR USE IN HOT GAS DESULFURIZATION (U S of America Energy Department)
- US 5227352 : CATALYST COMPOSITION FOR CATALYTIC CRACKING OF HYDROCARBON OIL AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME (Petroleum Energy Center Foundation)
- US 5227529 : PROCESS FOR THE ACYLATION OF NAPHTHYL ETHERS WITH THE AID OF ZEOLITE CATALYSTS (Hoechst)
- US 5227534 : ETHER PRODUCTION WITH MULTI-STAGE REACTION OF OLEFINS (Mobil)
- US 5227555 : PRODUCTION OF GASOLINE FROM LIGHT HYDROCARBONS (ABB Lummus Crest)
- US 5227557 : PROCESS FOR THE AROMATIZATION OF HYDROCARBONS CONTAINING 2 TO 4 CARBON ATOMS PER MOLECULE MOLECULE (Institut Francais du Petrole)
- US 5227558 : AROMATIC ALKYLATION PROCESS EMPLOYING STEAM MODIFIED ZEOLITE BETA CATALYST (Fine Technology)
- US 5227564 : PROCESS FOR THE PREPARATION OF TERTIARY OLEFINS (Dairen Chemical)
- US 5227569 : SKELETAL ISOMERIZATION OF N-BUTYLENES TO ISOBUTYLENE ON BORON-BETA ZEOLITES (Texaco)
- US 5228888 : ECONOMICAL AIR SEPARATOR (BOC)
- US 5228979 : HYDROCRACKING WITH A CATALYST CONTAINING A NOBLE METAL AND ZEOLITE BETA (Union Oil)
- US 5228980 : FLUIDIZED CATALYTIC CRACKING PROCESS EMPLOYING SHELL-COATED FCC CATALYSTS (Engelhard)
- US 5229018 : COMPLETION AND WORKOVER FLUID FOR OIL AND GAS WELLS COMPRISING GROUND PEANUT HULLS (-)

- US 5229026 : LINEAR VISCOELASTIC AQUEOUS LIQUID AUTOMATIC DISHWASHER DETERGENT COMPOSITION (Colgate
-Palmolive)
- US 5229089 : RECOVERY OF FLAMMABLE MATERIALS FROM GAS STREAMS (BOC)
- US 5229341 : CRYSTALLINE OXIDE MATERIAL (Mobil)
- US 5229438 : TWO-COMPONENT EPOXY RESIN COMPOSITIONS (Mitsui Petrochemical)
- US 5229488 : METHOD FOR MANUFACTURE OF AN ABSORBENT RESIN (Nippon Shokubai Kagaku Kogyo)
- US 5229899 : APPARATUS AND METHOD FOR CONTROLLING VAPOR PHASE WITHIN AN ENCLOSURE (IBM)
- US 5230790 : HYDROCARBON CONVERSION PROCESSES USING MODIFIED ZEOLITE OMEGA (UOP)
- US 5230893 : STABLE AGROCHEMICAL COMPOSITIONS INCLUDING ALPHA-UNSATURATED AMINE DERIVATIVE AND ACID
INCORPORATED INTO A CARRIER (Takeda Chemical)
- US 5231063 : COMPOSITE ADSORBENT AND PROCESS FOR PRODUCING SAME (Toyota)
- US 5231064 : CRACKING CATALYSTS COMPRISING PHOSPHORUS AND METHOD OF PREPARING AND USING THE SAME
(Mobil)
- US 5231187 : SYNTHESIS OF 4-METHYL THIAZOLE (Merck)

編集後記

最近、新しいゼオライト(ファミリー)が2, 3年おきに報告されている。それはゼオライトの合成科学あるいは構造化学におけるブレークスルーといえよう。しかしいずれも大孔径のものであり、利用面での工夫が焦点となろう。ところで CVD などによれば細孔入口を小さく制御できる。ゼオライトの触媒としての利用を考えたとき、逆に任意に大きくすることはできないのだろうか? 固体酸性を強くしかもシャープな強度分布にできないものだろうか? ひとつ『ZSM-5を越えられるか』というフレーズが流行ったが、越えたと考えていいのだろうか? ……ゼオライトから『Newの発見』[巻頭言, 化学, Vol. 48 (1993)]が続くことを期待したい。そのNewは『“当たる”ものではなく, 設計するものである』[化学工学, 特集「次世代触媒の夢と課題」, No. 10 (1993)]という意気込みで挑戦したいものだ。しかも分子・原子レベルで、動的設計の理念をもって。

ということで、『ゼオライト』発刊10周年を記念して、キャラクターゼーションの特集号を組んでみましたが、いかがだったでしょうか。ご意見・ご感想などいただければ幸いです。Vol. 11からまた新たな気持ちで、編集委員一同がんばって、(もっと)²ユニークなジャーナルにしていきたいと思っています。ご支援よろしくお願いたします。(S.N.)

「ゼオライト」編集委員

上松敬禧(委員長 理事 千葉大工)	鈴木利英(川崎製鉄)
勝田匡俊(理事 丸善石油化学)	高橋武重(鹿児島大工)
大串勉(触媒化成工業)	辰巳敬(東大工)
荻原成騎(東大理)	中田真一(千代田化工建設)
後藤義昭(龍谷大理工)	仁田健次(出光興産)
佐藤洋(住友化学工業)	森下悟(東ソー・ゼオール)
多田国之(東レ)	八嶋建明(東工大理)
寺崎治(東北大理)	山崎淳司(早大理工)

ゼオライト Vol. 10, No. 4 平成5年11月1日発行

発行 ゼオライト研究会

〒152 東京都目黒区大岡山2-12-1
東京工業大学工学部化学工学科小野研究室内
電話(03)3726-1111 内線2123
FAX(03)3729-8499

印刷 技研プリント株式会社

〒170 東京都豊島区北大塚1-16-6 大塚ビル内
電話(03)3918-7348 FAX(03)3918-7385