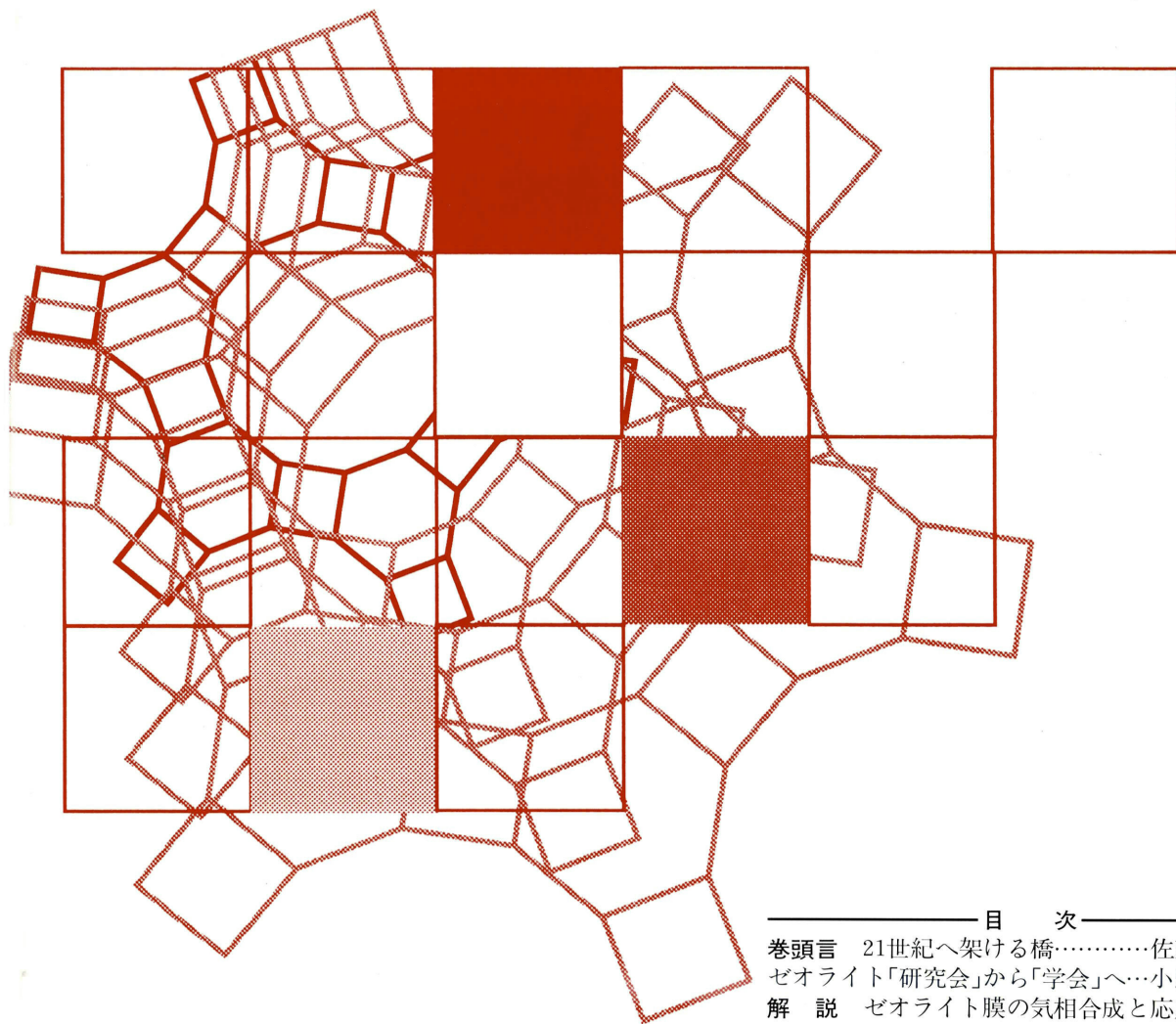


Vol.14  
No. 1  
1997

# ゼオライト

## ZEOLITE NEWS LETTERS



### 目 次

巻頭言	21世紀へ架ける橋……………佐藤徹雄…	1
ゼオライト「研究会」から「学会」へ…	小野嘉夫…	2
解 説	ゼオライト膜の気相合成と応用……………松方正彦…	3
解 説	ゼオライトを利用したホスト— ゲスト複合物質の作成とその新奇特性……………小平哲也…	12
トピックス	透明なゼオライト膜の合成と その性質……………清住嘉道, 水上富士夫…	19
平成8・9年度理事会および総会	……………	23

会則(26) レポート(27) タイトルサービス(29)  
お知らせ(31) 最近の公開特許から(36)  
ゼオライト学会法人会員名簿(43)

ゼオライト学会  
Japan Association of Zeolite



### AFO 多結晶膜

$c$  軸方向が約  $100\text{ }\mu\text{m}$  の針状結晶が，房状になり  
重なり合っていることがわかる。

（提供：工業技術院物質工学工業技術研究所  
清住嘉道・水上富士夫）

## 《巻頭言》

## 21世紀へ架ける橋

新東北化学工業株式会社

代表取締役 佐藤 徹 雄

(ゼオライト学会前副会長)



## 「研究会」から「学会」へ

第7回国際ゼオライト東京会議を開催する受け皿として発足した、「ゼオライト研究会」が、今年1月から「ゼオライト学会」と正式に名称を変えることになった。乾前会長から提案があり2年間の審議を経ての結果であった。国際会議を成功させた後の研究会の活動方針は、①ゼオライト類似物質に対象を広げる。②天然、合成ゼオライト会員の学術交流、産業交流を進める。③国際会議を通して国際交流を進める。それらの活動により研究発表の件数も増え(1996年88件)、会員も増え(法人、個人、学生会員合わせて約440名)内容も充実しその内容は正に学術研究であり、産業交流であり、この度の名称変更は時宜を得たことと思います。

## 「産学」「学際」のより促進

ところでゼオライト学会の活動内容をもう少し精査してみると、前述の①と③については順調な進展を見せていると思います。①についてはメゾポーラスマテリアル、膜等の研究発表が着実に増えている。③についても1990年にCMPC(東京)、1993年ZMPC(名古屋)、そして今年3回目の国際会議であるZMPC(東京)が開かれる。ゼオライト学会が独自にこれ程精力的に国際会議を行なえることは関係する先生方のご尽力によるわけですが、一方ゼオライト学会の基盤がしっかりと形成された証でもあると思います。この他にも2年毎の国際ゼオライト会議があり、国際学術交流は順調に進展しております。しかし②についてはまだまだ十分とは言えないのではないのでしょうか。現に昨年第11回国際ゼオライト会議がソウルで開催されたにもかかわらず、今年1997年9月に天然ゼオライト国際会議がイタリアで開かれるという。私達産業人、特に天然ゼオライトに関係する者の立場からは、どうして一緒にやれないのかと理解に苦しむ。合成ゼオライトには均一性、新規ゼオライトの出現、種類の豊富さ等、研究者の対象としては興味が尽きないと思う。一方天然ゼオライトは国内に広く且つ多量に賦存する。しかも安価である。これらを利用する利用技術、特にゼオライト単体利用でなく複合利用の技術開発の道が期待される。この複合利用技術開発に「産学」「学際」「異業種」の交流が大事になってきます。例えば私達が開発した

呼吸性建材がそうです。ゼオライト、セメントの複合材の利用技術開発です。そこには、ゼネコン、設計会社、建材メーカーと、異業種の交流があり、触媒、建築、化学等の先生方による学際交流があったわけです。ゼオライト複合利用技術には脱酸素剤もあります。和、洋菓子、冷凍食品、果物、ペットフード等身近なものに使用されております。特に洋菓子等は日持ちが長くなるので販売エリアが遠くまで可能になる等そのインパクトは大きなものがあります。また有機発酵肥料もゼオライトの複合利用技術です。

このような複合利用技術の開発プロセスにおいて天然、合成の学術交流、技術交流がもっと促進ができるのではないかと考えております。

もう一つ大事なことは、天然、合成の交流の場がないと天然ゼオライトの間違った利用技術、眉ツバ的な製品、非科学的宣伝が横行する危険性があることです。今だに天然ゼオライトはオールマイティな鉱物、摩訶不思議な鉱物だとしてゼオライトの信用を落とす人々がいるのです。天然ゼオライトは特別な鉱物でも、未知の鉱物でもなく、化学的にも、構造的にも、鉱物学的にも十分解明されているのだという学問的バックグラウンドとしてゼオライト学会が必要であり、又それらを通して学術交流、産業交流がもっと押し進められるべきだと思います。

## 新しい産業技術で21世紀へ

産業の空洞化がさげばれて久しい。その結果国内の事業の廃業率が開業率を上まわるようになり、日本経済の活力低下を招いている。政府はベンチャー、起業家育成と躍起になっている。しかし起業したくとも昔と違って、企業基盤がハイレベルになっているため簡単に事業を起こせなくなっている。

アメリカのカリフォルニアにあるシリコンバレーではスタンフォード大学の存在が大きく、多くのベンチャー企業が育っているという。大学は起業家に研究、情報、人的ネットワーク等を公開支援し、産学共同を推進しているという。それが今のアメリカの力強い経済力に結びついているわけです。

日本においても、産学共同、学際共同で新しい産業技術という橋を21世紀へ向けて架けてほしいものです。そして、その橋は日本経済の活性化へ渡る堅固な確かなものに造られることを念じております。

## ゼオライト「研究会」から「学会」へ

会長 小野 嘉 夫

去る1月24日の総会において、「ゼオライト研究会」は「ゼオライト学会」と改称することになりました。

この件については、この2年来、理事会で議題として取り上げられてきたものであります。昨年1月の理事会において、企画委員会に改称の是非についての検討を委嘱いたしました。その結果、理事会では企画委員会の答申をふまえ、改称の方針を確認し、1月の総会において会則の改訂という形で決定されたものであります。

さて、「改称の理由は何か」ということであります。第一の理由は、「ゼオライト研究会」も発足以来13年を経て、次第に「学会」としての形が整ってきたということです。個人会員の数も約400名となりました。毎年の研究発表会での発表件数も安定し、講習会、フォーラム、見学会などの事業も定常的に開催してまいりました。ZMPCなどの国際会議も主催し、その活動はすでに「立派な学会」としての域に達しているということでもあります。

内容的にも、「ゼオライト」をキーワードに、合成、地質学、結晶学、吸着、触媒などを総合的に議論できる場として、他の学会ではカバーしきれない「学」の領域がしっかりと根付いてきたということでもあります。

改称の第二の理由は「研究会」という名称の不明確性であります。世に「研究会」というものは、数え切れないほどあります。高校性や大学生の各種サ

ークルから、企業間の情報交換会的なものまで、種々雑多なものがあります。したがって、ゼオライト「研究会」という名称は、会員外からは、どのような性格の「研究会」であるのかが分かりにくいという欠点がありました。前述のように、ゼオライト研究会が「学」の会としての活動が定着した今、会の性格がはっきりと分かる名称にしようというものです。これで、研究発表会の会場を借りるたびに、どのような「研究会」であるかを、いちいち、説明しなくてもよくなるというものです。

「学会」となったら、会としての活動が何か変わるのか、というご質問があるかと思います。ニューズレターの表紙がすでに「ゼオライト学会」と印刷されているのに気が付かれたでしょうか。英文名の Japan Association of Zeolite は変えないことと致しました。このままの方が諸外国の同様の組織との並びがよいからです。

しかし、ニューズレターの表紙以外には、会の活動を急に大きく変える予定はありません。今までどりの活動を、今までどうり着実に発展させていくことで、「ゼオライト学会」をますます、「学会」らしくしていきたいと考えています。

「ゼオライト学会」会員諸氏の益々のご協力がゼオライト学会の将来を支えていくのです。

年頭にあたり、「学会」に対しまして、これまでどうりのご支援をお願いいたしますとともに、会員お一人、お一人の「学」の発展を祈念申し上げます。



## 《解 説》

## ゼオライト膜の気相合成と応用

松 方 正 彦

大阪大学基礎工学部化学応用科学科

ドライゲルコンバージョンによる気相中でのゼオライトの結晶化手法について述べた後、特に気相輸送法を用いたゼオライト膜の合成法および結晶化・膜化機構について解説した。気相輸送法により再現性良くゼオライト膜を合成するためには、多孔質支持体上への乾燥アルミノシリケートゲル薄膜の製膜条件が極めて重要である。気相輸送法では、支持体細孔内にゼオライト結晶が緻密に生成し、ゼオライトとアルミナ多孔体のコンポジット層を形成する。ただし、アルミ源の選択によっては支持体表面に配向膜を合成することも出来る。ゼオライト膜の透過分離特性には、ピンホールの有無が重要であることは勿論のこと、混合物の透過に対しては、共存分子の吸着、透過分子の細孔内への吸着速度、形状選択性などが影響する。このため、単成分系の結果から混合物の分離特性を予測することは難しい。ゼオライト膜合成とその利用に関する研究をさらに発展させるには、乾燥ゲルのゼオライトへの結晶化過程のみならず、原料となるアルミノシリケートのゾルゲルの科学、およびゼオライト細孔内への分子の吸着・拡散挙動など多くの基礎研究が待たれる。

## 1. はじめに

ゼオライト膜に関する研究が活発に行われるようになってから、5年程が経過した。その間、研究の興味は、主として合成法の開発と、その最適化に向けられてきたと言ってよい。最近になって、ゼオライト膜の透過分離特性に主眼をおいた研究もなされるようになり、高選択性分離の実例も数多く報告されるようになってきた。A型ゼオライト分離膜に関しては、既に実用化段階に入っており、英国のベンチャー企業であるSMART社からは実験室における溶媒の脱水用に販売されている。また、山口大学の岡本、喜多らと三井造船は、A型膜のモジュール化に成功した<sup>1)</sup>。これらA型膜は、その強い親水性から、浸透気化分離における水選択性膜として既往の有機高分子膜にない、極めて高い水選択性を発揮する<sup>1,2)</sup>。浸透気化分離は、液に膜片面を接触させ、膜の反対側を減圧にして気相とし、透過物質を回収する方法である。

ゼオライト膜に関する報告の数も飛躍的に増え続けており、1992年には高々10報程度であったものが、1996年には凡そ200報余りの関連研究の報告がなされた。1996年8月に韓国ソウルで開催された国際ゼオライト会議では、ゼオライト膜のセッションも始めて設けられ、この分野の最近の活況を示

している。

さて、ゼオライト膜の合成法は、ほとんどが水熱合成によってきたことは、当然とも思われる。しかし、従来法の水熱合成法をそのまま膜合成に適用すると、しばしば問題が生じる。膜合成の場合には、ゼオライト粒子が隙間なく緻密に生成する必要がある、これが従来水熱合成による粉末状ゼオライト合成と最も異なるポイントである。

我々は、あらかじめ、緻密なゲル薄膜を多孔質支持体上に製膜しておき、これを気相中でゼオライトへと結晶化することで緻密なゼオライト膜が得られるのではないかと考えた。そこで、まず気相中でゼオライトを結晶化する手法の開発を行い、その後、ゼオライト膜の結晶化へと研究を進めてきた。

本稿では、ゼオライト膜に期待される無機膜としての特質を述べた後、ゼオライト膜の気相を介した合成法と、その結晶化・膜化機構について述べる。最後に、その透過特性について若干触れたい。

## 2. 膜材料としてのゼオライト

有機膜に先駆けて、無機膜は1940年代に、アルミナ多孔質膜が、クヌッセン拡散係数(分子量)の違いに基づくウラン同位体のガス分離用に既に実用化されていた。その後高分子化学の発展に伴い、有機

高分子膜が、安価で高選択性であることから、主として海水の淡水化など水処理系に対して実用化されてきた。その間しばらく無機膜が省みられることは少なかったが、無機膜多孔質膜がガス分離に対して高選択性を示す実例が報告される<sup>8~9)</sup>に至って、無機膜が再び研究対象とされるようになった。

無機高分子膜が期待されるのは、有機高分子膜と比較して、多くの無機材料が耐薬品性、耐熱性、機械強度に優れている点である。すなわち、有機高分子膜の場合には、有機溶媒中における膨潤による選択性の低下が問題となり、また耐熱温度は470Kを超えることは難しい。ゼオライトの場合には、一般的な無機材料としての特徴以外に、均一で剛直なミクロ細孔をもつことから、形状選択性に基づく高選択性分離が期待されている。他にも親疎水性や、細孔壁-分子間相互作用に基づく分離機能が発現することが期待される。

### 3. ドライゲルコンバージョンによるゼオライト合成

Bibby と Dale<sup>6)</sup>によって、1985年にエチレンジアミン・トリエチルアミン(EDA)の混合蒸気中で、アルミノシリケートの乾燥ゲルがMFIへと結晶化することが報告された<sup>8)</sup>。その後Kimら<sup>9)</sup>と我々<sup>10)</sup>は、この合成法が、MFI以外にも、FER、GMEなど各種のゼオライト合成に有効であること

#### 3.1 気相輸送法

1990年に、Xuらによって、水、エチレンジアミン(EDA)、トリエチルアミン( $\text{Et}_3\text{N}$ )の混合蒸気中で、アルミノシリケートの乾燥ゲルがMFIへと結晶化することが報告された<sup>8)</sup>。その後Kimら<sup>9)</sup>と我々<sup>10)</sup>は、この合成法が、MFI以外にも、FER、GMEなど各種のゼオライト合成に有効であること

を示してきた。

図1には、我々がゼオライト合成に用いているオートクレーブを示す。気相輸送法では、結晶化剤を含まないシリカアルミナゲルを調製し、これを乾燥する。この乾燥ゲルを、オートクレーブ中段に仕込み、オートクレーブ底部に結晶化剤水溶液を入れる。結晶化剤蒸気と水蒸気は、加熱に伴ってゲル中に浸透し、ゼオライトへと結晶化する。結晶化剤蒸気が、気相を介して乾燥ゲルへと輸送されることから、この方法は、Kimらによって気相輸送(Vapor-phase Transport)法と名付けられた<sup>9)</sup>。

#### 3.2 水蒸気処理法

気相輸送法では、結晶化剤が気化することが必要であり、MFI合成に一般に用いられるテトラプロピルアンモニウム(TPA)塩など4級アンモニウム塩は用いることができない。そこで、我々は気化できないテンプレートをあらかじめ乾燥ゲル中に混合し、これを水蒸気中で結晶化させる方法(Steam-assisted Method)を検討している(図1)。

テトラエチルアンモニウム(TEAOH)をテンプレートに用いると、水熱合成では得られない幅広いSi/Al<sub>2</sub>比(約1000まで)のBEAが合成可能である<sup>11)</sup>。また、数十nmのほぼ均一な粒子径をもつBEAが得られ、かつ例えばSi/Al<sub>2</sub>比=30の場合には約2.5時間で結晶化が完結するなど結晶化が速いことが特徴である。BEA以外にも、18-Crown-6を用いるとハイシリカナFAUやEMTが得られる<sup>12)</sup>など、様々なゼオライトの合成が可能である。

さて、気相輸送法、水蒸気処理法は、いずれも乾燥ゲルを気相中で結晶化させる手法であり、水熱合成と異なり原料のゲルの結晶化はほぼ100%に達することが特長である。したがって、乾燥ゲルを多孔質支持体に塗布してゼオライト膜をする場合にも、完全な結晶化が期待できる。

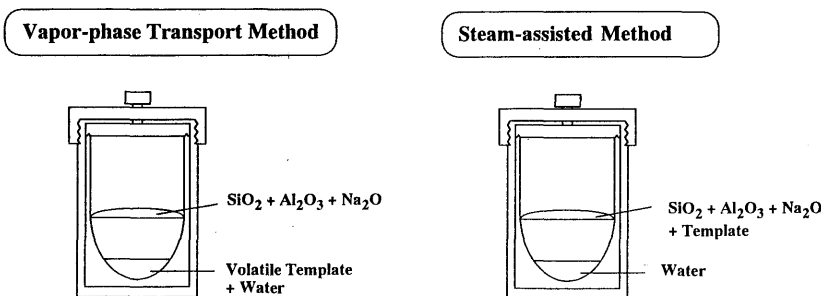


図1 ドライゲルコンバージョン用オートクレーブ

#### 4. 気相を介したゼオライト膜の合成法と膜化機構

##### 4.1 合成手順

図2に気相輸送法によるゼオライト合成法の一般的な手順を示す。まず、通常の水熱合成法と同様にアルミノシリケートとゲルの調製、熟成を行う。これに、多孔質支持体(我々の場合には平均細孔径  $0.1\ \mu\text{m}$  のアルミナ非対称膜)を浸せし、ゲルを塗布後、所定の条件にて乾燥する。これを、オートクレーブに仕込み、気相輸送法で結晶化せしめる。オートクレーブから取り出した後、マッフル炉で焼成し、ゼオライト膜とする。焼成に伴って、有機テンプレートがゼオライト結晶内から除去されるが、その際ゼオライトの格子定数の変化によって、結晶の変形が起きる。これによるピンホールの生成を防ぐため、焼成の際の昇温速度はできる限り小さくすることが望ましく、我々は  $0.1\ \text{K/min}$  を採用している。なお、 $1\ \text{K/min}$  の昇温速度では速すぎる。

##### 4.2 ゲルの製膜

気相輸送法におけるゼオライト膜合成では、オートクレーブ内で起きる現象(結晶化)を制御する因子は限られており(温度、ガス組成、結晶化時間)、原料ゲルの調製とその製膜の条件が、膜合成の成功にとって決定的である。

まずはじめに、乾燥ゲルを多孔質支持体上に製膜する必要がある。表1には種々の pH に調整したアルミノシリケートゲルを用いて、スライドガラス上に製膜を試みた結果を示す<sup>13)</sup>。乾燥温度は  $363\ \text{K}$  である。製膜が可能であるか否かは、ゲルの原料と pH に著しく依存する。水ガラスを用いる場合には  $\text{pH} > 11.6$ 、コロイダルシリカを用いる場合には  $\text{pH} > 12.0$  とする必要があった。それ以下の pH では、乾燥中に目視で確認できる亀裂がゲル薄膜に生じ、やがて剥離してしまう。表1には同条件で調製した乾燥ゲル粉末の BET 比表面積を併せて示してある。pH が高い程乾燥ゲルの比表面積は小さく、乾燥ゲルを支持体上に製膜するにはできるだけゲルを緻密にする必要があることがわかる。ゲルの構造が緻密でないと、乾燥過程で水蒸気がゲルから蒸発するにしたがって、ゲルの収縮が起き剥離の原因となる。

##### 4.3 支持体の影響

さて、ゲルを適当な条件で調製し、これを多孔質アルミナ上に塗布して、気相輸送法により結晶化した結果の例<sup>13)</sup>を、表2に示す。

水ガラスからはアナルサイム(ANA)膜が、コロ

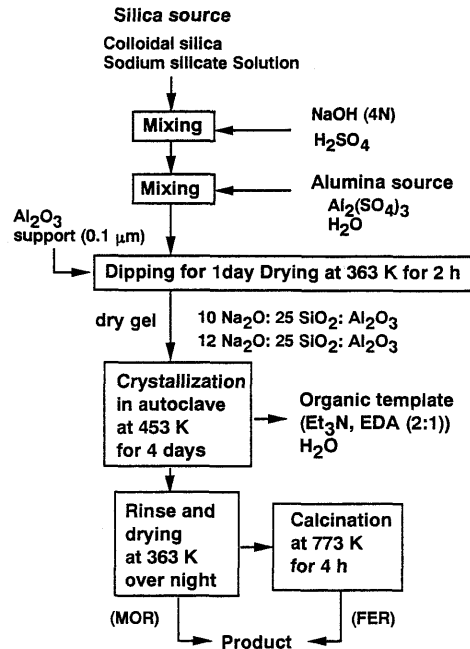


図2 気相輸送法によるゼオライト膜合成法

表1 スライドガラスに製膜した乾燥ゲルの製膜性

Silica source	SiO <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	pH	Specific surface area [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]	Compactness
Sodium Silicate Solution	50	11.66	0.21	good
		11.45	0.27	poor
		11.82	0.20	good
		11.58	0.43	poor
Colloidal Silica	25	11.28	5.22	poor
		12.13	0.11	good
		11.81	0.16	poor
		11.54	0.20	poor

SiO<sub>2</sub> / Na<sub>2</sub>O = 2.1.

表2 気相輸送法により得られるゼオライト膜の構造に及ぼす表面処理の影響

	Silica source	pH	Products
No treatment	Sodium silicate solution	11.7	ANA
	Colloidal silica	12.0	MOR
Surface treatment	Sodium silicate solution	11.7	FER
	Colloidal silica	12.0	MFI

SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 25, SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O = 2.1. Vapor: ethylenediamine, triethylamine and water. Temperature: 453 K. Crystallization time: 4 days.

イダルシリカからはモルデナイト (MOR) 膜が得られた。原料ゲルの  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  比は 25 であり、支持体のアルミナが一部溶解して生成ゼオライト中に取り込まれたため、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  比の低いゼオライトが生成したものと考えられる。こうした、アルミナ支持体の部分的な溶解と、生成ゼオライト骨格中へのアルミニウムの取り込みは、水熱合成によるゼオライト膜合成においてもしばしば指摘されている<sup>14)</sup>。

支持体からのアルミニウムの溶出は、支持体表面をあらかじめコロイダルシリカでコーティングすることで、ある程度抑制が可能である。表 2 に見られるように、表面処理によって FER, MFI といった、よりハイシリカなゼオライト膜が合成できる。ただし、シリカ源によって生成ゼオライト相が異なる。

#### 4.4 膜生成機構

気相輸送法によって合成した MOR, FER 膜を用いて、1,3,5-トリイソプロピルベンゼン (TIPB) の浸透気化法による透過実験を室温で行ったところ、いずれの膜も TIPB の透過流束は FID 型ガスクロマトグラフの検出限界以下であった。したがって、両ゼオライト膜はほぼピンホールが無く、緻密であると考えられる。

図 3 に、MOR, FER 膜表面の SEM 像を示す。両者ともに生成ゼオライトの形状は、水熱合成によって得られるものとよく似ており、この像からは気相輸送法ならではのという特徴はみられない。また、MOR, FER 膜ともに結晶間に多くの隙間が観察さ

れ、支持体表面に生成したゼオライト層は明らかに緻密ではない。

図 4 は、両膜およびアルミナ支持体断面の SEM および FE-SEM 像である。SEM 像からわかるように、アルミナ支持体中にゲルが浸透し、コンポジット膜が形成されている。さらに高倍率の FE-SEM 像から、生成物が支持体のアルミナ粒子間隙を緻密に充填している様子がわかる。さて、支持体表面に生成したゼオライト層を紙ヤスリなどで削り取ってしまっても、膜の XRD は明瞭なゼオライト回折線を与えるため、支持体細孔内にゼオライトが生成していることは明らかである。したがって、緻密なのは支持体とゼオライトのコンポジット層ということになる。

ここで注目したいのは、ゼオライト膜の FE-SEM 像には、数十 nm 程度の粒子が無数に観察される点である。こうした数十 nm の大きさをもつ構造は、粉末状ゼオライトにおいてもしばしば観察される。例えば、FER は薄片状の結晶形態をとることがよく知られているが、この薄片状の結晶をよく観察すると、実は数十 nm の径をもつ針状晶の集合体であることが見てとれる。したがって、ゼオライト膜を構成している数十 nm の粒子は、ゼオライトの結晶そのものと思われる<sup>15)</sup>。

最近、我々は膜の結晶化過程を検討している中で、塗布したアルミノシリケート種は、その場で結晶化するばかりでなく、極めて mobile であることを見出

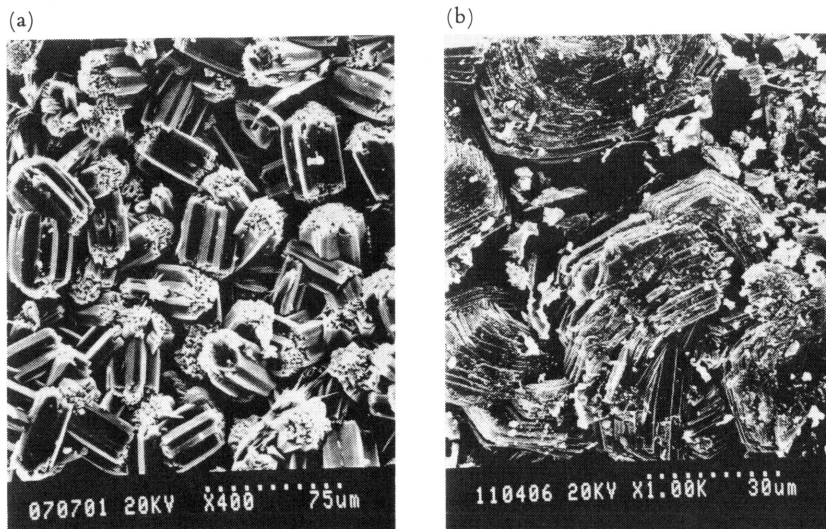


図 3 気相輸送法で合成した膜の表面 SEM 像

(a) MOR 膜, (b) FER 膜



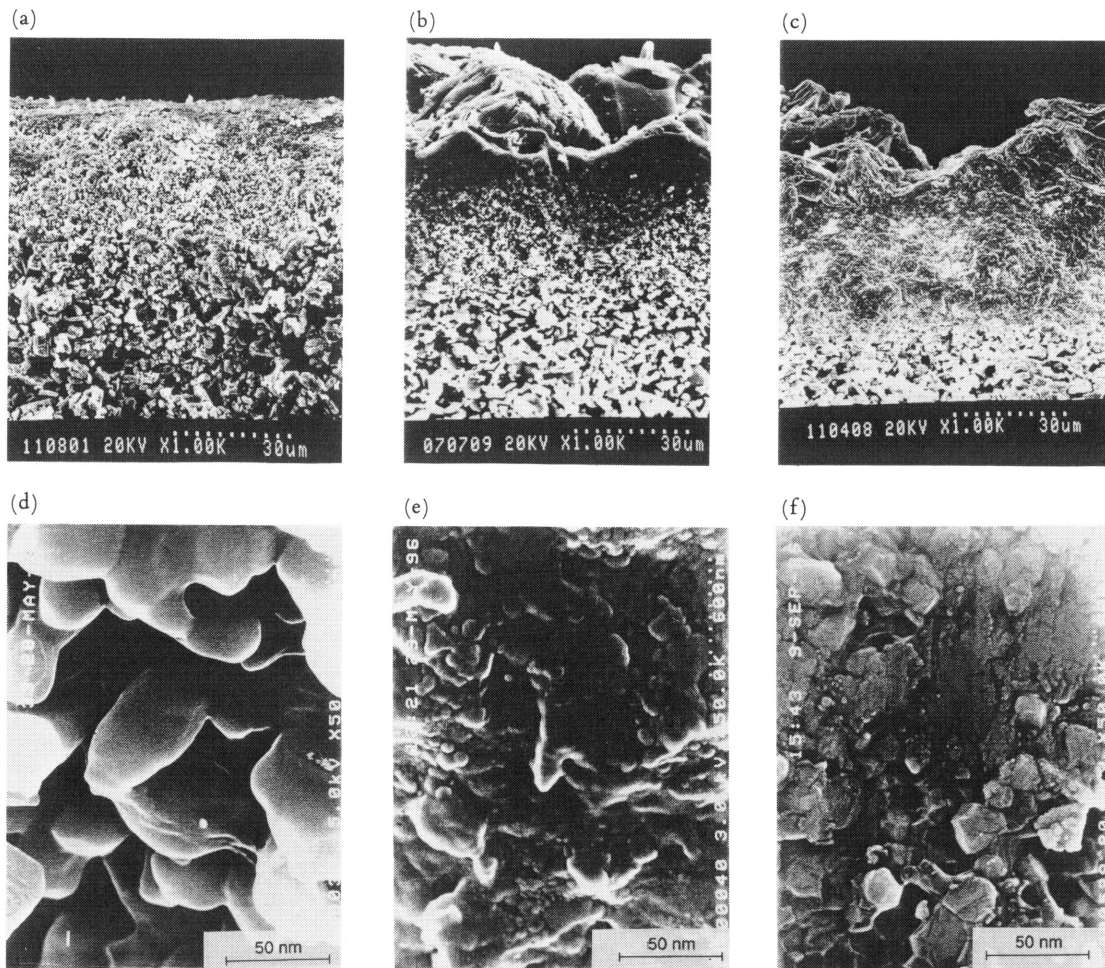


図4 膜断面の(a) - (c) SEM像, (d) - (f) FE-SEM像  
(a), (d) アルミナ支持体, (b), (e) FER膜, (c), (f) MOR膜

した<sup>16)</sup>。このことから、支持体表面に塗布したゲルは結晶化過程で支持体内部に浸透し、ピンホールを勝手に埋めてしまうことが期待できる。よって、ゼオライトの結晶化・膜化の機構から考えて、ピンホールの無い緻密なゼオライト膜は原理的に合成が可能と結論できる。なお、当初考えていたような乾燥ゲル薄膜がそのままゼオライト化する機構は、今のところ支持されない。

図5には、気相輸送法によるゼオライト膜生成機構を、水熱合成法の場合と比較して示した。水熱合成による膜生成機構には様々な提案がなされており、また現実には複数の膜生成機構が存在するようであるが、ピンホールの無い緻密な膜を合成するためには、支持体表面に生成したゼオライト結晶間の Inter-

growthが不可欠とする意見が多い<sup>17, 18)</sup>。一方、気相輸送法の場合には、支持体細孔内にゼオライト結晶を緻密に生成させることが重要となる。

#### 4.5 配向膜の合成

これまで述べてきた、気相輸送法によって合成されたゼオライト膜は、すべてランダムに配向した多結晶膜である。しかし最近、我々は気相輸送法においても、生成ゼオライト結晶の配向性を制御できる場合があることを見出した<sup>19)</sup>。図6, 7には、それぞれMFI配向膜の表面SEM像およびXRDを示す。MFIは支持体表面に対してb軸が垂直に配向している。また、これまで述べてきた場合と異なり、ゼオライト結晶は、支持体表面でかなり緻密に生成している。

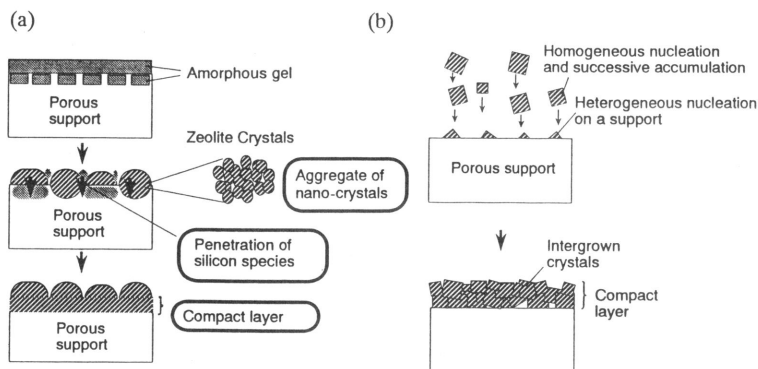


図5 ゼオライト膜の生成機構

(a) 気相輸送法, (b) 水熱合成法

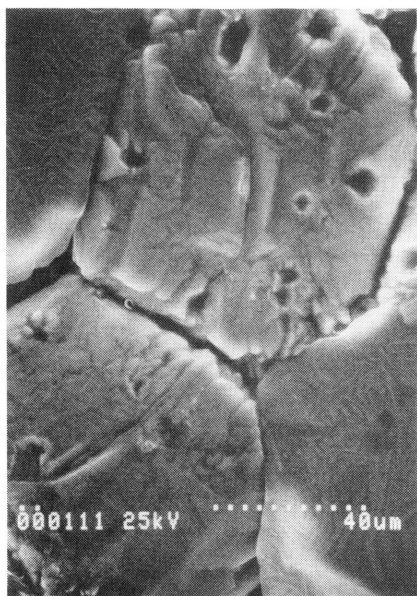


図6 MFI 配向膜表面のSEM像

従来、アルミナ源として硫酸アルミニウムを用いていたが、配向膜ではアルミン酸ナトリウムを用いた。もちろん、ゲルの調製条件（温度、濃度、時間など）は厳密に制御する必要があるが、基本的にはアルミナ源を変えるだけで、ゼオライトの配向性を制御できたことになる。

現在、配向膜が生成する理由を検討しているが、アルミニウム源を変えると、乾燥ゲル中のアルミニウムの配位状態、ゲルの重合度、モルフォロジー、などが変化することがわかってきた。例えば、 $^{27}\text{Al}$ -MAS NMR では、硫酸アルミニウムを用いて調製した乾燥ゲル中には4配位と6配位のアルミニウム

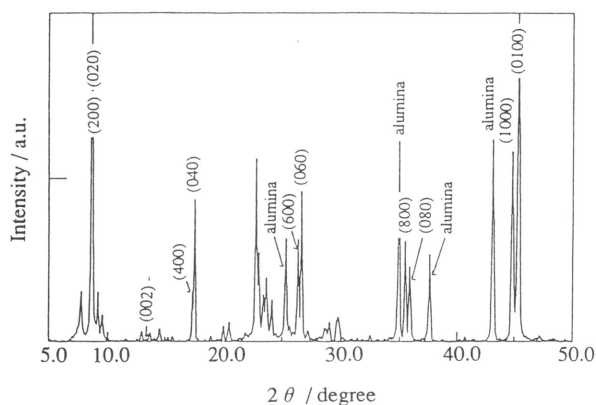


図7 MFI 配向膜のXRD

が共存するが、アルミン酸ナトリウムから調製した乾燥ゲルからは6配位のアルミニウムは検出されない。アルミナ源中のカウンターイオンがゲルの構造、ひいては生成ゼオライト層の構造に決定的な影響をもつように思われる。

#### 4.6 ゼオライト膜の構造制御

以上述べてきたように、気相輸送法を始めとしたドライゲルコンバージョンによって、気相中でゼオライト膜の合成が可能であり、結晶化・膜化機構から考えて、原理的にピンホールのない緻密なゼオライト膜の合成は可能である。その構造制御には、原料の選択、ゲル調製条件、乾燥ゲルの薄膜化手法がいずれも決定的な影響をもつ。アルミノシリケートのゾルゲルの化学を探索し、その精密な制御法を確立することが必要である。

### 5. ゼオライト膜の透過特性

最近、水-アルコールの浸透気化分離<sup>1,2,20)</sup>、直鎖状脂肪族炭化水素と分枝状脂肪族炭化水素(n-/i-ブタン系など)の分離<sup>18)</sup>、水素と炭化水素の分離<sup>21)</sup>など、ゼオライト膜が高い選択性を発揮する例が多く報告されるようになってきた。それらは、すでに他で解説したものも多い<sup>22)</sup>ので、本稿では、筆者らが合成した FER 膜について実験的に得られた、興味深い透過現象の例を述べたい。

#### 5.1 ピンホールの影響

図8は、種々の条件で合成した FER 膜を用いて水素とメタン、それぞれ単独系で透過実験を行った結果である。横軸の水素の透過流束は、ピンホールを通して流れた水素量と対応していると考えている。最も右側のプロットは、アルミナ支持体をそのまま用いたときの結果であり、最も左側のプロットはピンホールのない(TIPBが流れない)FER膜を用いた結果である。図中には、粘性流およびクヌッセン拡散より予測される透過流束の比を併せて示してある。

膜が緻密になる(ピンホールが埋まる)にしたがって、水素に対してメタンの透過流束が相対的に大きくなり、クヌッセン拡散から予測される値から離れていく(Region II)。これは、ピンホールが埋まるにしたがって、透過に対する分子-細孔壁の相互作用(表面拡散)の寄与が大きくなるためと思われる。

さらに、ピンホールが無くなると、再び水素の透過が優先するようになる(Region III)。これは分子がほとんどゼオライトの細孔内を支配的に流れるようになり、分子径の小さい水素の透過がメタンに対して相対的に速くなるためと思われる。

#### 5.2 共存物質の影響

表3には、ベンゼン吸着の前後における水素透過流束を比較した。膜はピンホールのない MOR 膜を用いた。0.036 MPa の差圧でベンゼン蒸気の透過実験を行うと、実験後にはベンゼンはゼオライト細孔内に強く吸着して残留する。そのため、383 K で1 h 真空排気しても水素の透過流束は、ベンゼン吸着前と比較してわずか1/500にしかならない。さらに400 K で10 h 真空排気を行っても、吸着前には戻らない。細孔内に吸着したベンゼンを完全に除去して透過流束をベンゼン吸着前に戻すには、770 K 程度で焼成することが必要である。これは、細孔内に存在する共存物質は分子の透過に著しい影響を及ぼす例である。

図9には、FER 膜を用いた芳香族炭化水素の浸

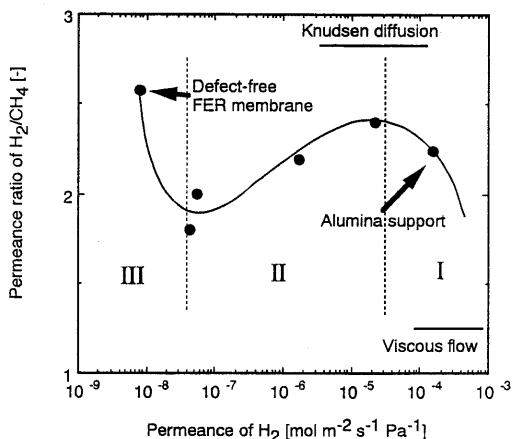


図8 FER膜の水素、メタン透過特性  
透過温度、303 K

表3 FER膜のH<sub>2</sub>透過に及ぼす  
ベンゼン吸着の影響

	Permeability of H <sub>2</sub> [mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> Pa <sup>-1</sup> ]
Before permeation of benzene	1.12 × 10 <sup>-7</sup> (310 K)
After permeation of benzene	
accompanied by evacuation (383 K, 1 h)	2.47 × 10 <sup>-10</sup> (310 K)
accompanied by evacuation (400 K, 10 h)	3.48 × 10 <sup>-8</sup> (310 K)
Permeability of C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> = 1.14 × 10 <sup>-9</sup> (323 K), Δp(C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ) = 0.036 MPa.	

透気化による透過・分離試験結果<sup>15)</sup>を示す。単成分系および2成分混合系の実験結果を比較して示してある。ベンゼン-パラキシレン混合系では、FER膜は101と非常に高い選択性を示した。これは単独系の実験結果で得られた透過流束の比(103)と良く一致する。一方、パラキシレン/オルトキシレン系では、選択性は単成分系から予測される値(5.1)より小さくなるものの、パラ選択性(3.2)を示した。なお、1 nm 程度のピンホールが存在する場合には選択性は全く現れない。

FER は1次元をもち、かつ細孔内での芳香族炭化水素のすれ違いは起きにくい(Single-file Diffusion)ことを考えると、これら選択性の発現の原因は、供給側の細孔への取り込み速度(細孔内への吸着速度)の違いによると思われる。また、いずれも分子が小さく立体障害の少ない分子が優先的に透過しており、細孔内への吸着速度の違いには形状選択性も寄与していると推察される。

#### 5.3 透過・分離特性を支配する因子

以上述べてきたように、ゼオライト膜の透過分離性能は、ピンホールの有無、分子と細孔壁の相互作用

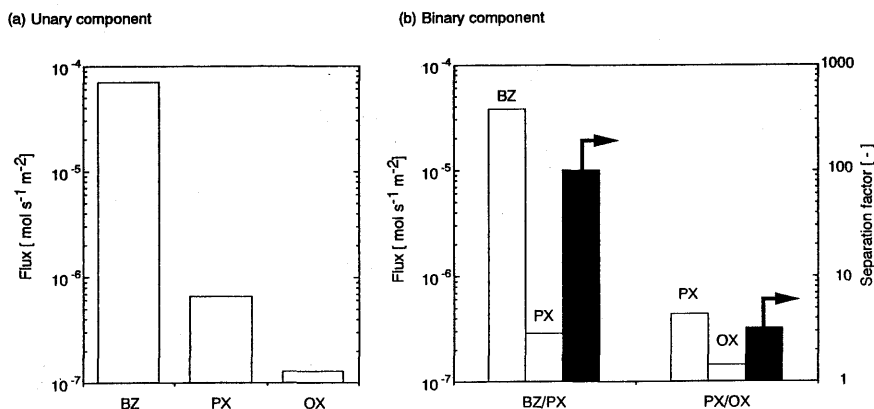


図9 FER膜によるベンゼン/パラキシレンおよびパラキシレン/オルトキシレンの浸透気化分離結果  
透過温度, 303 K

用(表面拡散), 細孔入口付近の吸着現象, 形状選択性, といった複数の因子によって支配される。このため, 単成分系の透過試験結果から混合物の透過分離特性を予測することは難しく, また興味深い点でもある。

## 6. おわりに

最近になって, 「気相輸送法を用いてピンホールのないゼオライト膜は合成出来る」と, ようやく自信をもって言えるようになった。しかし, 再現性のよい合成法の確立はまだみだである。オートクレーブに仕込むまでの, 乾燥ゲル薄膜調製の精密な制御が何よりも重要であり, 原料ゲルの混合方法, 熟成温度, 乾燥条件がわずかに変わっても影響は甚大である。本文中で述べたように, アルミノシリケートのゾルゲルの科学に対する理解を, 是非とも深めなくてはならない。これをしっかりしないと, ゼオライトの結晶化過程の制御に至らない。イオン交換, CVD などによる膜性能の精密な制御など, 試してみたいことは山ほどあるが, 膜合成の再現性なくしては夢のまた夢である。やはり, モノを扱っている以上, Materials Scienceに立脚したエンジニアリングをしなくては行けないと, つくづく実感している。

いろいろな種類のゼオライト膜を自由自在に操り, 高度な分離を達成したい。筆者らの目標のひとつは, ゼオライトメンブレンリアクターの開発と, それによる化学反応プロセスの刷新である。目標に向かってさらに邁進したい。

## 謝 辞

本解説で述べた成果の大部分は, 大阪大学基礎工学部化学応用科学科, 上山惟一教授, 西山憲和助手, 早稲田大学応用化学科, 菊地英一教授との協同研究により得られたものである。また, FE-SEM, SEM, XRDを用いた分析は, 大阪大学GHAS室にお世話になっている。記して謝意を表する。

## 引用文献

- 1) USP-5554286.
- 2) H. Kita, K. Horii, Y. Ohtoshi, K. Tanaka, and K. Okamoto, *J. Mater. Sci. Lett.*, **14**, 206 (1995).
- 3) S. W. Nam and G. R. Gavalas, *AIChE symposium series*, **85**, 68 (1989).
- 4) G. R. Gavalas, C. E. Megiris, and S. W. Nam, *Chem. Eng. Sci.*, **44**, 1829 (1989).
- 5) M. Tsapatsis, S. Kim, S. W. Nam and G. Gavalas, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 2152 (1991).
- 6) D. M. Bibby and M. P. Dale, *Nature*, **317**, 157 (1985).
- 7) 例えば Q. Huo, S. Feng, and R. Xu, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1998**, 1486. W. Xu, J. Li, W. Li, H. Zhang and B. Liang, *Zeolites*, **9**, 468 (1989).
- 8) W. Xu, J. Dong, J. (Jinping) Li, J. (Jianquan) Li, and F. Wu, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1990**, 755.
- 9) M. H. Kim, H. X. Li, and M. E. Davis, *Microporous Mater.*, **1**, 191 (1993).
- 10) M. Matsukata, N. Nishiyama, and K. Ueyama, *Microporous Mater.*, **1**, 219 (1993), *Microporous Mater.*, **7**, 109 (1996).
- 11) P. R. H. Prasad Rao and M. Matsukata, *Chem. Commun.*,
- 12) 菊地英一, 木津功一, 小松原祥子, 松方正彦, 上山惟一, 第12回ゼオライト研究発表会予稿集, p. 45 (1996).



- 13) N. Nishiyama, K. Ueyama, M. Matsukata, *Micro-porous Mater.*, **7**, 299 (1996).
- 14) 例えば E. R. Geus, M. J. Den Exter, and H. Van Bekkum, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **88**, 3101 (1992).
- 15) FER 膜についての実験結果. N. Nishiyama, T. Matsufuji, K. Ueyama, M. Mataukata, Submitted to *J. Membr. Sci.*
- 16) 松藤高明, 西山憲和, 上山惟一, 松方正彦, 第 12 回ゼオライト研究発表会にて発表.
- 17) M.-D. Jia, K.-V. Peinemann, and R.-D. Behling, *J. Membr. Sci.*, **82**, 15 (1993).
- 18) Y. Yan, M. E. Davis, and G. R. Gavalas, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 1652 (1995).
- 19) E. Kikuchi, K. Yamashita, S. Hiromoto, K. Ueyama, and M. Matsukata, Submitted to *Micro-porous Mater.*
- 20) T. Sano, H. Yanagishita, Y. Kiyozumi, D. Kitamoto, and F. Mizukami, *Chem. Lett.*, 2413 (1992). T. Sano, H. Yanagishita, Y. Kiyozumi, F. Mizukami, and K. Haraya, *J. Membr. Sci.*, **95**, 221 (1994).
- 21) F. Kapteijn, W. J. W. Bakker, J. Van de Graaf, G. Zheng, J. Poppe, and J. A. Moulijn, *Catal. Today*, **25**, 213 (1995).
- 22) 松方正彦, 表面, **34**, 385 (1996), 触媒, **38**, 585 (1996).

### Synthesis of Zeolitic Membranes in Gas Phase and Their Applications

Masahiko MATSUKATA

Department of Chemical Engineering, Osaka University  
1-3 Machikaneyama, Toyonaka, Osaka 560, Japan

Synthetic procedure and formation mechanisms of zeolitic membranes by a vapor-phase transport (VPT) method are described after crystallization techniques of zeolites by dry gel conversion are briefly introduced. In synthesizing zeolitic membranes with good reproducibility by the VPT method, conditions for forming a dry aluminosilicate gel thin layer on a porous support are essential. A compact composite layer of zeolite and porous alumina can be formed by the VPT method because zeolite is crystallized in the pores of support. It is possible to synthesize a preferentially oriented zeolitic membranes by the selection of alumina source. Co-adsorption, the rate of molecules entering into zeolitic pores, and molecular sieving property as well as permeation through pinholes significantly influence the permeation and separation properties of zeolitic membranes. It is, thus, difficult to predict separation properties for multicomponent mixtures by using the results of permeation tests for unary systems. Further progress of zeolitic membrane synthesis and its utilization requires fundamental research in broad fields of science such as sol-gel science of aluminosilicate systems, and adsorption and diffusion of molecules in zeolitic pores, other than crystallization of dry gels to zeolites.

Key words: Zeolitic membranes, Synthesis, Dry gel conversion, Vapor-phase transport, Permeation properties.

## 《解 説》

ゼオライトを利用したホスト－ゲスト複合物質  
の作成とその新奇特性

小 平 哲 也

産業技術融合領域研究所

従来の触媒、吸着剤等としての利用法の他に、ゼオライトが種々の興味深い物理現象を示す新複合物質のホストとして注目を浴びている。LTA中のKクラスターの強磁性や、AFI中のパラニトロアニリンによる第二高調波発生等がその代表例であろう。これらの興味深い新たな特性を紹介しながら、ゼオライトの新しい利用法、即ち、新規の複合材料の開拓の魅力と今後の可能性を示す。

## 1. はじめに

ゼオライトの最も良く知られた利用法は触媒、吸着材等ではなかろうか。これらにおいて重要なことの一つは、ゼオライトが巨大な表面積を有し、多数の酸点や吸着サイトが存在することである。もちろん、分子ふるいといった利用法も良く知られるが、この場合ではゼオライトの有効細孔〔窓〕径が分子のサイズ程度であることが重要である。いずれの場合においても、これらの利用法においてはゼオライトが多孔質「結晶」であるということはあまり重要な位置を占めていない。ナノメーターサイズの空洞〔ケージ〕や細孔〔チャンネル〕が配列しているという、ゼオライトの特徴はそれほど重要ではない。

さて、物質科学の一つの分野では物質を小さくし、低次元化（三次元〔固体〕→二次元〔超薄膜〕→一次元〔量子細線〕→ゼロ次元〔クラスター〕）していった場合に元の三次元固体とどのような差違があり、その特徴ある新たな特性がどのように応用できるのか、ということに興味を持たれ、盛んに研究されている<sup>1)</sup>。このような低次元物質を作成する方法は多数知られている。二次元物質の作成における究極の方法としては、走査トンネル顕微鏡（STM）等を用い、原子を一個一個操作して固体表面に希望通りに並べる手法が挙げられる。これはまさしく人為的方法であり、物質設計はかなり研究者の希望通りに行えることが期待される。ところがこのような方法では希望する構造の物質を作成するには膨大な時間と手間を必要とする。また限られた環境下（真空等）においてのみ存在することが予想される。これに対し、自己組織化の手法を用いれば、人為的な方法と比べて物質設計

の自由度が制限されるが、試料作成の手間は大幅に減り、特定の形状・サイズのものを容易に大量に得られる可能性がある。

ゼオライトはナノメーターサイズのケージやチャンネルを有する「結晶」である。よって、厳密な意味では多少異なるであろうが、上記に示した自己組織化を行う上での鋳型として最適である。例えば、ケージ型のゼオライトを用いた場合、各ケージにゲスト物質を導入できれば、特定サイズのクラスターを高密度かつ大量に作成できるだろう。

図1(a)にLTAの $\alpha$ ケージにクラスターが、(b)にAFIのチャンネルに量子細線が存在する様子を模式的に示した。(a)の場合では、クラスターは単純立方構造で配列し、(b)の場合では量子細線は互いに平行に配列している。LTAでは八員環を通じてクラスターの間に何らかの相互作用が生じることが期待される。一方、AFIでは細孔同士をつなぐサブチャンネル等を有さないため、量子細線は互いに孤立しており、相互作用は期待しにくい。このように、ゼオライトの種類とゲスト物質の組み合わせにより、ゲスト物質のサイズ、形状、配列の仕方、相互作用の有無等を制御できると予想される。なお、クラスターが配列し、互いに相互作用している系は「クラスター結晶」と呼ばれている<sup>2)</sup>。これと同様もしくは似た系としてfullerene結晶等が存在する。C<sub>60</sub>結晶にカリウムをドーピングした系が超伝導を示すこと<sup>3)</sup>は有名であり、これはC<sub>60</sub>クラスター一個からは到底予想できない現象である。この様にゼオライト中のクラスター結晶においてもクラスター間の相互作用を起源とする新奇特性が期待される。

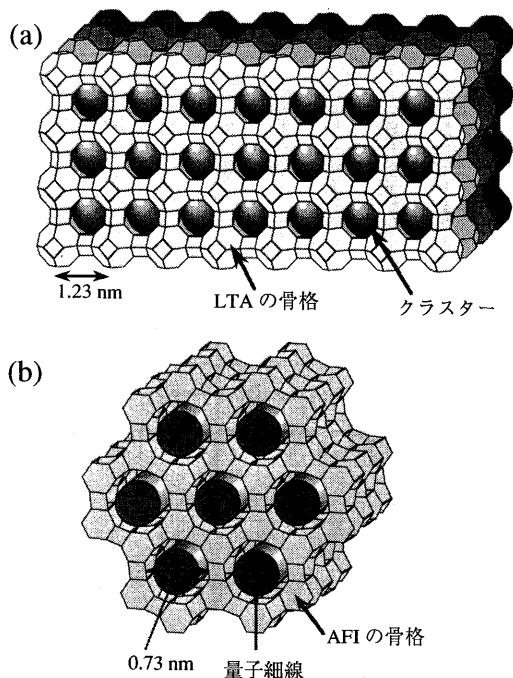


図1 (a): LTA上の配列したクラスター、及び、  
(b): AFI中の量子細線の模式図

クラスター等のゲスト物質をゼオライト中に導入した研究例は既にその化学的特性(触媒等)<sup>4, 5)</sup>を中心にいくつか報告されている。ここでは物理的視点からの新しい特性の発見、その発見機構の解明と応用が興味の中心である。

では、具体的にどのような特性がゼオライト中のクラスターや量子細線において発現するのであろうか。「クラスター結晶」の特性としてはアルカリ金属クラスターのそれが代表的である。これについて物理的厳密性は余り深く追求せず、ここではその物性の多様性を出来るだけ分かり易く紹介したい。なお、物理的側面に立った詳しい議論は寺崎氏、野末氏らによる解説<sup>6~11)</sup>があるので、興味のある方はそちらを参照願いたい。また、量子細線や一次元配列した有機分子をチャンネル型ゼオライトを利用して作成する試みについても簡単に触れる。

## 2. ホスト-ゲスト複合物質系の実際

### 2.1 ホスト-ゲストの組み合わせ

新規材料の開拓においては、その特性を前もって予測することは一般に難しい。ゼオライトを用いた新規物質作成の場合でも同様である。ホストとしてゼオライトはその骨格構造だけでも、約100種類も

ある。一方、ゲストとしてゼオライト中に導入する物質の選択肢も広い。これについては市川氏による総説<sup>4)</sup>に記されている。ここでは、物理現象に着目した場合のホスト-ゲストの組み合わせにおける注意点をまずいくつか示す。

ホストとして当然ながらどのような物質系を作成したいのか、例えばクラスターであればLTA等のケージ型を、量子細線であればMOR等のチャンネル型を選択するのはその骨格の幾何学的構造から容易に想像できる。その他、混晶、欠陥、不純物がないことが望ましい。既に寺崎氏が指摘<sup>6)</sup>しているように、例えばLTLやAFIのような孤立したチャンネルを有するゼオライトの場合、双晶、欠陥、不純物等があれば、チャンネルが塞がれる可能性があり、物質導入が妨げられてしまうことになる。これらのことに留意しながら実際に用いるゼオライトを品質も含めて選ぶ必要がある。

一方、物性の主役となるゲストとなる物質に関しては、元の固体や分子状態等における光、磁性、電気伝導等の特性の理解がなければ、どのような物質をゲストとして選び、どのような測定を行えば新規材料の特徴ある特性を引き出せるのか、といった指針は立てにくい。ゲスト物質導入の方法として最もポピュラーなのは気相導入法であろう。その他にもいくつかの方法が知られている<sup>4, 11)</sup>が、それに関してはここでは割愛する。気相導入法では、導入する物質を加熱し、気相でゼオライトに吸着・導入する。このため、蒸気圧の高いゲスト物質を選択しなければならず、その種類は限られてくるが、その導入量を制御しやすいメリットがある。

### 2.2 アルカリ金属クラスターの新奇特性

ゼオライト中にアルカリ金属クラスターを作成する試みは、塩基性触媒の開発という化学的側面から始まった<sup>12)</sup>。アルカリ金属は別名单純金属と呼ばれるように、最外殻s電子は伝導電子として殆ど自由に結晶内を運動し、電子状態の理解の点では最も簡単な固体の一つと通常言われる。このような単純金属をクラスターのサイズまで小さくしたときに、固体では殆ど「自由」に運動していた電子がその運動範囲の制限を受ける。その結果、電子状態がどのような修正を受けるのか。また先の「クラスター結晶」という言葉に代表されるように、アルカリ金属クラスター間に相互作用が生じる場合、元の単純金属とも孤立したクラスターとも異なった特性も期待できるのか。これらが物理的側面から見たアルカリ金属ク

ラスタに対する研究の興味である。

アルカリ金属をゼオライトに導入した時、どのようなクラスターができるのか。例えば、Si/Al比が2.4のNaタイプのFAU(Na-FAU(2.4)と略記)にNaを希薄に導入したときの室温における電子スピン共鳴[ESR]の実験から、 $\text{Na}_4^{3+}$ というクラスターが $\beta$ ケージ内に形成される<sup>12,13)</sup>ことが分かっている。このことは、導入したNa原子の3s電子の波動関数は元々ゼオライトが有する $\text{Na}^+$ イオンにも広がり、結果としてかなり正に帯電したクラスターとなっていることを意味する。もちろん、ゼオライト骨格自身は負に帯電しているため、試料全体でみれば電気的中性は保たれている。FAUに限らず、LTAやSODのようなローシリカ型のゼオライトにアルカリ金属を導入すると、ゼオライトが予め有するアルカリ陽イオンもクラスター生成に参加するためにクラスターは中性ではなく正に帯電したものとなる<sup>14,15)</sup>。なお、これ以降特に断らない限り電子と記述した場合はゲストのアルカリ金属原子の最外殻のs電子(Na原子では3s電子)のことを指すこととする。

ここでアルカリ金属導入量の制御の重要性について触れる。アルカリ金属では、その基本的電子状態の理解においてアルカリイオンの位置はそれほど重要ではない。そのため、図2(a)に示した様に、例えばクラスターの場合では、構成する個々の陽イオンの位置を正確に決めて電子状態の議論を行わなくとも、一様な正電荷ポテンシャル中に電子が存在するモデル<sup>16)</sup>への置き換えができることが知られている。よって、クラスターの場合では図2(a)の右側に示したような球形のポテンシャル中に電子が存在するモデルを採用することが多い<sup>17)</sup>。図2(b)に示したように球形井戸型のポテンシャルを考えた場合にはエネルギーの低い方から1s, 1p, 1dといった準位が存在する。カッコ内の数字は各軌道を占めうる最大電子数を表す。通常の原子における電子軌道からすればこの様な量子数で表される電子準位は奇異に感じられるが、これはポテンシャルの形状が原子の場合と異なるからである。これらの軌道に順に電子を下から詰めて行くことができれば、原子の周期律表で言うところのH, He, Li, B, …, と原子の種類を変えて行くことに対応する。ちなみに先の $\text{Na}_4^{3+}$ クラスターでは電子一個がクラスターの1s軌道に存在することになる。原子を単位とした固体物質が原子の種類を変えると多様な物性を示すよう

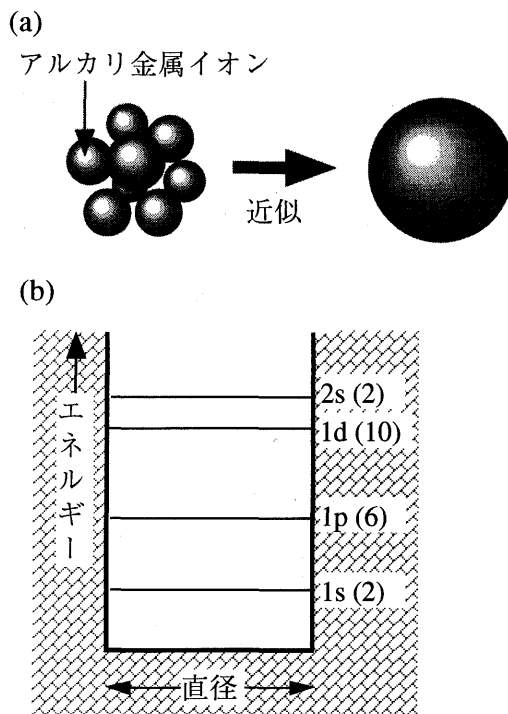


図2 (a): クラスター中の電子に対するポテンシャルの近似の模式図, (b): 球形井戸型のポテンシャル中の電子準位

に、図1のようなクラスター結晶においてもクラスターに含まれる電子数を制御できれば、同じく多様な物性が出現するはずである。この様な期待に対する実際の特性を以下に示す。

### 2.2.1 LTA中のKクラスターの強磁性

Kタイプにイオン交換したSi/Al比が1のLTA[K-LTA(1)]にカリウム(K)を希薄に導入すると、 $\alpha$ ケージにクラスターが形成されることが赤外-可視の光吸収スペクトルから分かっている<sup>18)</sup>。その具体的構造についてはまだ分かっていないが、FAU中のNaクラスターの場合と同様に導入したK原子の4s電子はLTAが予め有する複数の $\text{K}^+$ イオンに広がり、クラスターのサイズは $\alpha$ ケージの内径により決定されている。そこで、クラスター結晶としてのマクロな特性を調べる目的のために磁気測定<sup>19,20)</sup>を行った。

図3は $\alpha$ ケージ当たり5.3個のK原子を導入した場合の1.7 Kにおける磁化曲線を示したものである。外部磁場20 Oeで磁化は飽和傾向を示している。通常良く知られている絶縁体や金属における常磁性状態ではこの様な低磁場では決して磁化は飽和しない。



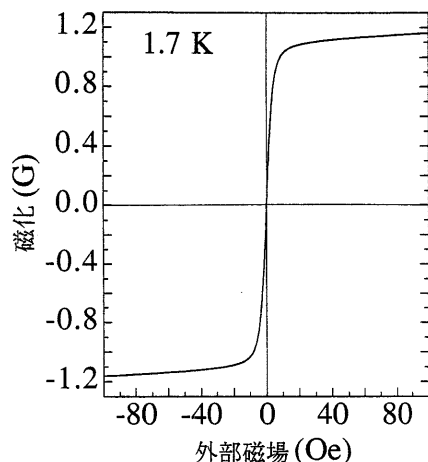


図3  $\alpha$  ケージあたり 5.3 個の K 原子を導入した K-LTA (1) の 1.7 K における磁化曲線

この結果はこの系が強磁性状態にあり、元の K 金属固体や孤立した K クラスターとは全く異なる新たな特性が見出されたことを示している。ゲストの K 原子導入量の系統的制御からこの系の強磁性出現機構については、図 2 (b) に示したクラスターの電子準位という 1p 軌道に存在する電子が重要な働きをしていると考えられ、この電子が K クラスター間を遍歴 [移動] するモデルによりその定性的説明を行った。なお、最近行われた強磁場を用いた磁化過程の測定<sup>21)</sup>からはこれまでのモデルの修正が必要である結果が得られている。

## 2.2.2 その他のゼオライト中のアルカリ金属クラスター

アルカリ金属とゼオライトの組み合わせの仕方により、多様な物性が見出されることが分かってきたが紙面の都合上、ここでそれらを全て解説することは難しい。そこで、LTA をホストとして用いた場合の結果を簡単に表 1 にまとめた。

光学的性質の欄に示した表面プラズモンというのは、孤立した微粒子中の多数の伝導電子が光の電場

により共鳴的に集団で振動させられている光励起状態のことである<sup>28)</sup>。表面プラズモンの励起の有無はゼオライト中の Na クラスターではクラスター間の相互作用、即ち隣接するクラスター間の電子の移動のし易さの度合いが小さく、一方、Rb クラスターはその逆に隣接するクラスター間を電子が比較的自由に移動できることにより、クラスターの孤立性が弱まった結果であると解釈<sup>26)</sup>される。なお、クラスター間の電子移動のし易さは、アルカリ金属のイオン化エネルギー、原子量の違いが反映されていると考えられている。

磁気的性質においても隣接するクラスター間の電子移動のしやすさが反映される。Na クラスターでは強磁性は観測されない<sup>28, 26)</sup>。これは強磁性を引き起こすに十分なクラスター間の電子移動がなかったためと考えられる。一方、K 及び Rb クラスターでは Na クラスターの場合の逆の理由で、強磁性が出現したと考えられる<sup>20, 26, 27)</sup>。

Na クラスターにおいて観測された光化学反応についても簡単に触れる。Na クラスターについては Na 導入量を増すに伴い、その生成位置は  $\beta$  ケージから  $\alpha$  ケージへと入れ替わる<sup>22)</sup>。クラスターが  $\beta$  ケージのみに生成されている場合でも、その光吸収帯に共鳴した波長の光を照射することにより、強制的に  $\alpha$  ケージに準安定な Na クラスターを作成することができる。その様子を図 4 の光吸収スペクトルに示した。実線は光照射前、破線は  $\downarrow$  で示した波長の単色光を照射下でのものである。D<sub>1</sub>、D<sub>2</sub> バンドが  $\beta$  ケージ中の Na クラスターに由来し、C<sub>1</sub>、C<sub>2</sub> バンドは  $\alpha$  ケージに光生成された Na クラスターに由来する。このほか、光誘起 ESR 信号としてもこの  $\alpha$  ケージ中の Na クラスターは観測される<sup>24, 25)</sup>。

最後に FAU 中に種々のアルカリ金属クラスターを作成し、その特性を調べているが、K クラスターを K-FAU (1.1) に作成した場合、K 導入量を系統的に変化させても強磁性相を見出すことはできてい

表 1 LTA 中の Na, K, 及び Rb クラスターの光学的、磁気的性質

アルカリ金属クラスターの種類	Na <sup>22~25)</sup>	K <sup>18~20)</sup>	Rb <sup>25, 26)</sup>
クラスターの生成される場所	$\alpha$ ケージ、 $\beta$ ケージの両方。Na 導入量に依存する。	$\alpha$ ケージのみ。	$\alpha$ ケージのみ。
光学的性質	・表面プラズモンの励起。 ・熱的に可逆な光化学反応。	・表面プラズモンの励起。	・表面プラズモン励起は観測されない。
磁気的性質	・反磁性	・キュリー温度が最大で約 7K の強磁性体。	・キュリー温度が最大で約 2K の強磁性体。

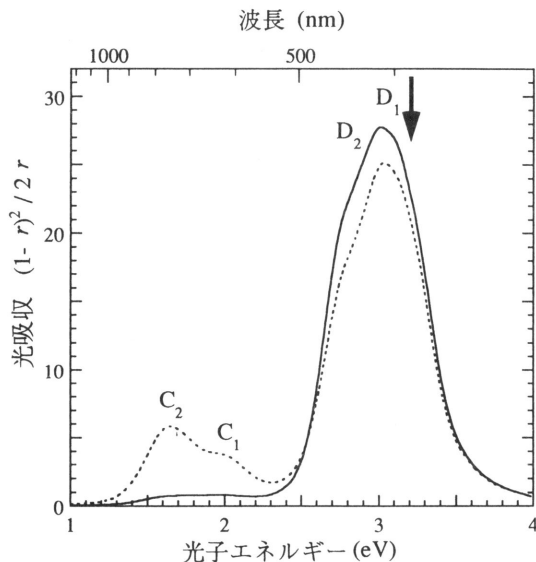


図4 光吸収スペクトルにみられる  
光化学反応の様子

実線: 光照射前, 破線: 光照射下

ない<sup>29)</sup>。Kクラスターはスーパーケージに作成されるが、ケージをつなぐ窓径がLTAよりも大きく、Kクラスター間を電子が移動しやすいこと、及びクラスターがダイヤモンド構造で配列することが関係しているのかも知れない。

### 2.3 一次元細孔を有するゼオライト中のゲスト物質の特性

MOR, MFI (ZSM-5), AFI (AlPO<sub>4</sub>-5)といった一次元チャンネルを有するゼオライトを用いることにより、有機分子等を一次元的に配列させたり、固体では三次元的につながった金属や共有結合を有する物質を一次元化できることが期待される。

パラニトロアニリン分子(PNA)をAFI単結晶に導入し、その二次の光学非線形性を研究した報告<sup>30, 31)</sup>は興味深い。図5(a)に示したようにPNA自身は反転対称性を有さず、永久双極子を持つために原理的には二次の光学非線形性を示しうる。二次の光学非線形とは、ある波長の光を物質に照射すると、元の半分の波長の光が射出される現象であり、第二高調波発生(SHG)とも呼ばれる。しかし、分子が結晶を組む場合には、図5(b)の模式図の様に、永久双極子をトータルとして打ち消すように配列するためにSHGは観測されない。そこでPNAの選択配向の目的にゼオライトの利用が試みられた。その結果、AFI中のPNAによるSHG光が観測されている。

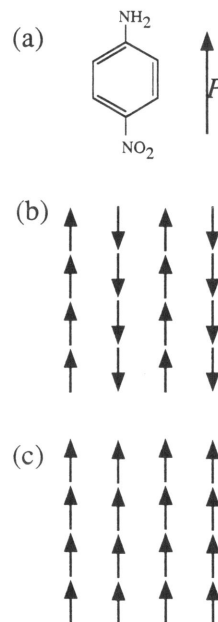


図5 (a): パラニトロアニリン分子の模式図と分極Pの方向, (b): SHGが観測されない分極の配列, 及び, (c): 観測される配列

我々のところにおいてもAFI単結晶を一次元物質作成の目的から利用している<sup>32, 33)</sup>。これまで、金属K、及びSe等の導入を行ってきたが、AFIはアルミノシリケートタイプのゼオライトとはホストとしての振る舞いの様相が異なることが分かってきた。

図6はSeをAFIに吸蔵したときの光学顕微鏡写真である。白黒写真のために多少分かりにくいですが、図中に示した方向に偏光がかけてあり、結晶のc軸と光の電場が平行の時にやや暗く(実際はオレンジ色)に、垂直のときにやや明るく(黄色)になっている。理由は割愛するが、このことはチャンネル内に比較

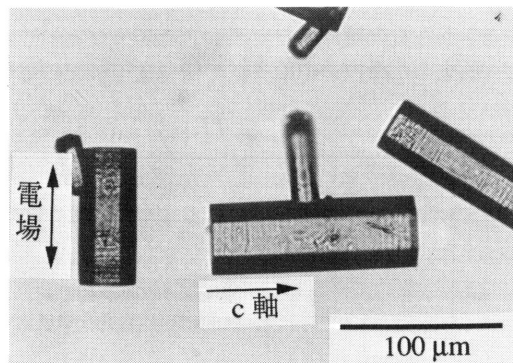


図6 Seを導入したAFIの偏光顕微鏡写真

的短いSe鎖が形成されていることを意味している<sup>83)</sup>。Se鎖の形成はMOR中でも同様に実現できるため、これについては詳しく言及しない。ここで重要なことは、SeはAFIの細孔を飽和するまで導入されていないにも拘わらず、結晶は一樣に着色したことである。このことはSeは比較的一様に分散してチャンネル内に存在することを意味する。MORでは、チャンネルの入口が存在する単結晶の両端から着色が生じ、熱処理時間を増すに伴い、それが結晶内に徐々に広がっていく<sup>9)</sup>。MORと異なり、AFIは細孔内に陽イオンを殆ど持たず、また、細孔内壁が六員環によってのみ形成されているために、Se原子(分子)拡散スピードが速く、結晶の中心付近も短時間で容易に着色したと想像される。

一方、K原子をAFIの細孔中に導入できた場合、互いに孤立した一次元金属の作成が期待されるが、その吸着機構はかなり特異で、結果として細孔の形状に従わないことが分かった<sup>82)</sup>。AFI単結晶は図6に示したように六角柱状であるが、光学顕微鏡像からはその側面からの着色が観察された。この原因はまだ分かっていないが、チャンネルを有しても必ずしも細孔の両端からゲスト物質は導入されるのではないのは事実である。この様に、AFIはアルミノシリケート型のゼオライトとは異なり、ゲスト物質導入の段階で既にかかなり奇妙な振る舞いを示すホストである。

### 3. 今後の課題と可能性

ここまで、クラスターや量子細線の作成の試みと物性等に関し、それぞれケージ型とチャンネル型のゼオライトに導入した場合に分けて簡単な説明を行ってきた。実際のゲスト物質が本当にゼオライト骨格の形状に従うかどうかは、その物質が有する特性とゼオライトの有する特性の両者が関係することから、実験前にゲストのケージやチャンネル内の形態を完全に予測することは難しい。再度、ゼオライトの種類とその中に存在するゲスト物質の形態に関し、期待も込めて表2にまとめた。MFI等のクロスチャンネルを有するゼオライトを用いて量子細線間を架橋したり、またそれ自身がジャングルジムのようにネットワークを形成したりした物質が作成できれば、量子細線の特性を活かした、新たなマクロスコピックな現象の出現に夢が広がる。

ホスト-ゲスト系の作成法に目を向けて見ると、ゼオライト合成時に in-situ でゲスト物質を導入す

表2 ゼオライト骨格の形状から期待されるゲストの形態

LTA, FAU, SOD, RHO等	クラスター, 及びクラスター結晶
LTJ, CAN, AFI, MOR等	量子細線
MFI, MEL等	量子細線, 及び相互作用を有する量子細線

る方法の開拓は興味深い。実際、CAN中にSeをこの方法で導入した例も報告されている<sup>84)</sup>。今後も試料作成の新手法の開拓が期待される。

これまでのホスト-ゲスト系の研究の多くは粉末のゼオライトが用いられてきた。もちろん、基礎研究の範囲では粉末試料であってもそれほど問題はないのかもしれない。しかしながら、昨今の応用研究への結び付きの期待を考えると、巨大単結晶や膜といったゼオライト自身の形態制御に関する研究開発も大きなニーズとなるであろう。

### 4. 最後 に

ゼオライトを用いたホスト-ゲストの新奇特性を始め、筆者の所感に基づいた今後の展開についても触れた。この様な新物質開拓と新奇特性の探索はゼオライト合成に始まり、ゲスト物質の導入、物性測定、構造決定、そして得られた物性の応用と広範な範囲に渡る研究領域であると認識される。それ故、ゼオライトを舞台として、化学、物理といった専門領域の垣根を超え、得意とする領域が異なる多くの研究者によってこの新しい物質科学が更に発展することを期待して止まない。

### 5. 謝 辞

筆者の関わる研究において、融合研クラスターサイエンスグループリーダーである竹尾陽敏氏、東北大学大学院理学研究科物理専攻の寺崎治先生、野末泰夫先生を始め、物質研の水上富士夫氏、清住嘉道氏ら多くの方々に研究上のサポート等を頂きました。これらの方々にこの場を借りてお礼申し上げます。

### 参 考 文 献

- 1) 例えば、「物理学最前線 13」安藤常也著(共立出版), 固体物理, 1975年12月特集号。
- 2) V. N. Bogomolov, *Sov. Phys. Usp.*, **21**, 77 (1978).
- 3) A. Hebard, M. Rosseinsky, R. Haddon, D. Murphy, S. Glarum, T. Palstra, A. Ramirez and A. Kortan, *Nature*, **350**, 600 (1991).

- 4) 市川 勝, ゼオライト, **10**, 9 (1993).
- 5) 岡本康昭, ゼオライト, **10**, 195 (1993).
- 6) 寺崎 治, 固体物理, **27**, 601 (1992).
- 7) 野末泰夫, 固体物理, **28**, 239 (1993).
- 8) 野末泰夫, 小平哲也, 応用物理, **64**, 761 (1995).
- 9) 寺崎 治, 野末泰夫, 平賀賢二, まてりあ, **35**, 876 (1996).
- 10) 野末泰夫, 日本応用磁気学会誌, **17**, 863 (1993).
- 11) 寺崎 治, 日本金属学会会報, **30**, 251 (1991).
- 12) P. Kasai, *J. Chem. Phys.*, **43**, 3322 (1965).
- 13) J. Rabo, C. Angell, P. Kasai and V. Schomaker, *Disk. Faraday Soc.*, **41**, 328 (1966).
- 14) R. Barrer and J. Cole, *J. Phys. Chem. Solids*, **29**, 1755 (1968).
- 15) Y. Nozue, Y. Ikemoto, T. Nakano, O. Terasaki, T. Kodaira and H. Takeo, *Mater. Res. Soc. Jpn. Trans.*, **20**, 458 (1996).
- 16) これはジェリウムモデルと呼ばれる. 詳しくは物理学事典等を参照されたい.
- 17) W. de Heer, *Rev. Mod. Phys.*, **65**, 611 (1993).
- 18) T. Kodaira, Y. Nozue, S. Ohwashi, T. Goto and O. Terasaki, *Phys. Rev.*, **B48**, 12245 (1993).
- 19) Y. Nozue, T. Kodaira and T. Goto, *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 3789 (1992).
- 20) Y. Nozue, T. Kodaira, S. Ohwashi, T. Goto and O. Terasaki, *Phys. Rev.*, **B48**, 12253 (1993).
- 21) 中野岳仁, 池本夕佳, 野末泰夫, 小平哲也, 寺崎 治, 日本物理学会概要集第2分冊 (1996年秋の分科会), p. 384.
- 22) T. Kodaira, Y. Nozue and T. Goto, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **218**, 55 (1992).
- 23) T. Kodaira, Y. Nozue, S. Ohwashi, N. Togashi and O. Terasaki, *Surf. Rev. Lett.*, **3**, 717 (1996).
- 24) T. Kodaira, Y. Nozue and H. Takeo, *Proc. Sci. Tech. Atom. Eng. Mater.*, p. 85, ed. by P. Jena, S. Khanna and B. Rao (World Scientific, 1996).
- 25) 小平哲也, 野末泰夫, 貝瀬正紘, 竹尾陽敏, 寺崎 治, 第10回ゼオライト研究発表会講演予稿集, p. 186.
- 26) Y. Nozue, T. Kodaira, S. Ohwashi, N. Togashi, T. Moji and O. Terasaki, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **84**, 837 (1994).
- 27) Y. Nozue, T. Kodaira, S. Ohwashi, N. Togashi and O. Terasaki, *Surf. Rev. Lett.*, **3**, 701 (1996).
- 28) 「超微粒子とは何か」, 川村 清著 (丸善).
- 29) Y. Nozue, T. Kodaira, S. Ohwashi, O. Terasaki and H. Takeo, *Mat. Sci. Engin. A*, **217/218**, 123 (1996).
- 30) S. Cox, T. Gier, and G. Stucky, *Chem. Mater.*, **2**, 609 (1990).
- 31) L. Werner, J. Caro, G. Finger and J. Kornatowski, *Zeolites*, **12**, 658 (1992).
- 32) Y. Ikemoto, T. Nakano, Y. Nozue, O. Terasaki, T. Kodaira, T. Yamamoto, Y. Kiyozumi and S. Qiu, *Mater. Res. Soc. Jpn. Trans.*, **20**, 474 (1996).
- 33) T. Kodaira, M. Ivanova, Y. Kiyozumi, H. Takeo, T. Yamamoto and V. Poborchii, *Mater. Res. Soc. Jpn. Trans.*, **20**, 470 (1996).
- 34) F. Marlow, K. Hoffmann, G. Lindner, I. Girnus, G. van de Goor, J. Kornatowski and J. Caro, *Micro-porous Mater.*, **6**, 43 (1996).

### Preparation of host-guest materials by using zeolites and their novel properties

Tetsuya KODAIRA

Cluster Science Group, National Institute  
for Advanced Interdisciplinary Research  
1-1-4 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan

Recently, much attention has been paid to zeolites as the stage of new material design which leads to the appearance of novel properties. It is well known, for example, that ferromagnetism is observed in potassium clusters in LTA and that the second harmonic generation is observed in *p*-nitroaniline in AFI. Fascination with the new method and its possibility are introduced.

Key words: Host-guest material, Zeolite, Cluster, Electronic property.



## 《トピックス》

## 透明なゼオライト膜の合成とその性質

清住嘉道・水上富士夫

物質工学工業技術研究所

光学デバイスへの応用や高精度の分離膜への利用の観点から、透明あるいは配向したゼオライト膜が望まれている。しかし、ゼオライト膜は一般的に、膜を構成する各結晶がランダムな無配向の膜として得られる。著者ら<sup>1~8)</sup>は、水銀表面上でゼオライト合成を行うことによって、透明で部分配向したゼオライト膜を合成することができたので、その合成法および性質について紹介する。

## 水銀表面上でのゼオライト膜の合成

水銀面は、原子レベルで平滑な面を有していると期待され、かつ表面張力が大きく(0.48 N/m)、アルカリ溶液中では安定で、沸点も液体金属であるから、360℃とかなり高いため、ゼオライト膜の配向制御を行うのに好適な表面といえる。事実、水銀表面を用いて、蛋白質の結晶や colloidal crystal を規則正しく並べ、その上で結晶成長させることによって、二次元の高品位な単結晶を得ることに成功したとの報告<sup>4)</sup>がなされている。

水銀表面上でのMFI膜の合成法は、以下の通りである。出発原料溶液を  $\text{SiO}_2 \cdot 0.1 \text{Na}_2\text{O} \cdot x \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot$

$0.1 \text{TPABr} \cdot y \text{H}_2\text{O}$  ( $x=0 \sim 0.02$ ,  $y=80 \sim 400$ )のモル組成に調整し、テフロン内筒の底部一面に水銀を敷き詰めたオートクレーブに移す。このオートクレーブを所定の時間・温度にてオープン中で静置することにより、MFI膜を合成した。得られた膜を水洗、乾燥(110℃-20h)した後、550℃で20時間焼成した。

表1に各種の支持体上でMFI膜を合成した結果を示す。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、ポーラスステンレススチール(PSS)、テフロンの場合は、170℃以下の温度領域で膜以外に非晶質相や粉末が得られるのに対して水銀表面上で合成した場合は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、テフロンでは膜化しなかった120℃から膜の生成が認められた。このことは、水銀表面上ではシリカライトの結晶化が促進されることを示している。この結晶化が水銀表面上で促進される理由については、現在のところ以下のように考察している。

液体水銀表面には、固体表面にはない“Ripplon”と呼ばれる表面張力波が存在する。この表面張力波は、振幅がナノメートルスケールで振動している<sup>5)</sup>ので、結晶核生成および結晶成長の促進に寄与して

Table 1 Synthesis of MFI zeolite films on various substrates without stirring.

Substrate	Synthesis conditions		Composition of solids (wt%)				Film thickness (μm)
	Temp.(°C)	Time(h)	A.M.P.*	powdely	cryst.	Film	
$\text{Al}_2\text{O}_3$	150	48	p	>	p	0	350-450
$\text{Al}_2\text{O}_3$	170	48	0		p	<	
PSS**	150	48	p	≈	p	0	350-450
PSS**	170	48	0		20	80	
Teflon	130	48	80		20	0	80 200
Teflon	150	48	0		50	50	
Teflon	170	48	0		20	80	
Mercury	120	48	0		0	100	10
Mercury	130	48	0		0	100	30
Mercury	170	5	0		0	100	20
Mercury	170	10	0		0	100	40
Mercury	170	20	0		0	100	65
Mercury	170	48	0		0	100	120

Composition of synthesis mixture :  $\text{OH}/\text{SiO}_2=0.1$ , Tetrapropylammonium cation/ $\text{SiO}_2=0.1$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=80$ 

\*A.M.P. : Amorphous powder, \*\*PSS : Porous stainless steel, p : Produced

いるのではないかと考えている。

### キャラクターゼーション

得られたシリカライト膜は透明であり、図1に示したように自然光の下で、ロゴマークが透けて見えるのがわかる。この膜は、170℃で20時間水銀表面上で水熱処理して得られたものであり、膜厚は、65  $\mu\text{m}$  である。テフロン上で、同一条件で得られた膜と比べてみても、透明性は格段に水銀表面上で合成した膜の方が良かった。光学材料としての応用に興味を持たれるところであり、現在光学測定や原子間力顕微鏡を用いた表面観察等を行っている。

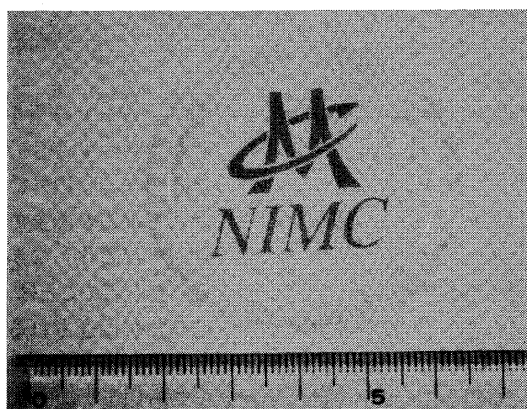


Fig.1 A transparent silicalite film (65  $\mu\text{m}$  thick) hydrothermally synthesized on a mercury surface at 170°C for 20h and calcined at 500°C for 20h.

図2には水銀表面上に得られたシリカライト膜のX線回折図を示す。膜の両面での回折パターンは相違しており、溶液側はランダムな配向のパウダーパターンを示したのに対し、水銀面側は(0k0)面の回折強度が著しく高かった。このことは、水銀面側のMFI結晶がac面(b軸)配向していることを示している。また、(0k0)面の回折強度は反応時間48時間が最大であり、それ以上では減少した。 $\alpha = 49.92^\circ$ における極点測定の結果からも、半価巾は反応時間の増加とともに減少し、48時間で最小となった。その後は半価巾が増大する傾向を示した。これは、水銀面側のゼオライト結晶の配向度が

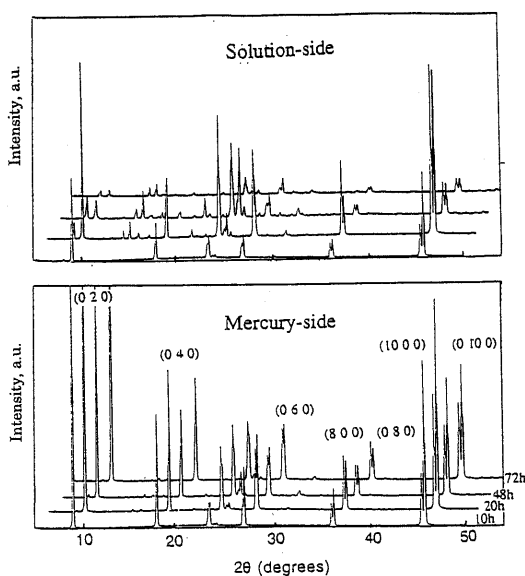


Fig. 2 X-ray diffraction patterns of silicalite films prepared on mercury surface.

48時間で最大になり、その後二次核の発生などが原因で配向度が低下していくものと考えられる。

SEM観察による膜の両面および断面の観察結果(図3)からも、溶液側はランダムな結晶の並び方をしているのに対し、水銀側は結晶化時間の増加とともに、互いの結晶同士が結晶成長を起こすことによって、粒界が埋まっていき、平滑で焼結したような緻密な層になっていることがわかる。また、膜厚は反応時間の増加とともに一義的に増加していくことがわかった。

以上の結果から、水銀表面をMFIゼオライト膜の結晶成長の場として利用することにより、結晶化速度が速く、片面がac軸に配向制御された透明なゼオライト膜が得られることがわかった。

Table 2 Gas permeability performance of silicalite membranes.

Molecular Sizes(Å)	Thickness	P(cm <sup>3</sup> .cm/cm <sup>2</sup> .sec.cmHg)			Yield(ppm)* 2,2-DMB 7.1	Pk O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	Sel. H/DMB
		O <sub>2</sub> 3.4	N <sub>2</sub> 3.6	n-Hex 3.2			
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> substrate	2mm	6.2x10 <sup>-2</sup>	4.8x10 <sup>-2</sup>			1.29	
1	350 $\mu\text{m}$	7.0x10 <sup>-7</sup>	7.5x10 <sup>-7</sup>	107	82	0.93	1.3
2	60 $\mu\text{m}$	2.3x10 <sup>-9</sup>	2.5x10 <sup>-9</sup>	111	97	0.93	1.1
3	65 $\mu\text{m}$	1.7x10 <sup>-9</sup>	2.4x10 <sup>-9</sup>	104	2.0	0.71	52

(Pressure=1.1Kg/cm<sup>2</sup>, Temp.=25°C)  
 1: Silicalite on porous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrate  
 2: Silicalite on Teflon sleeve  
 3: Silicalite on mercury surface  
 \*: Determined by gas chromatography

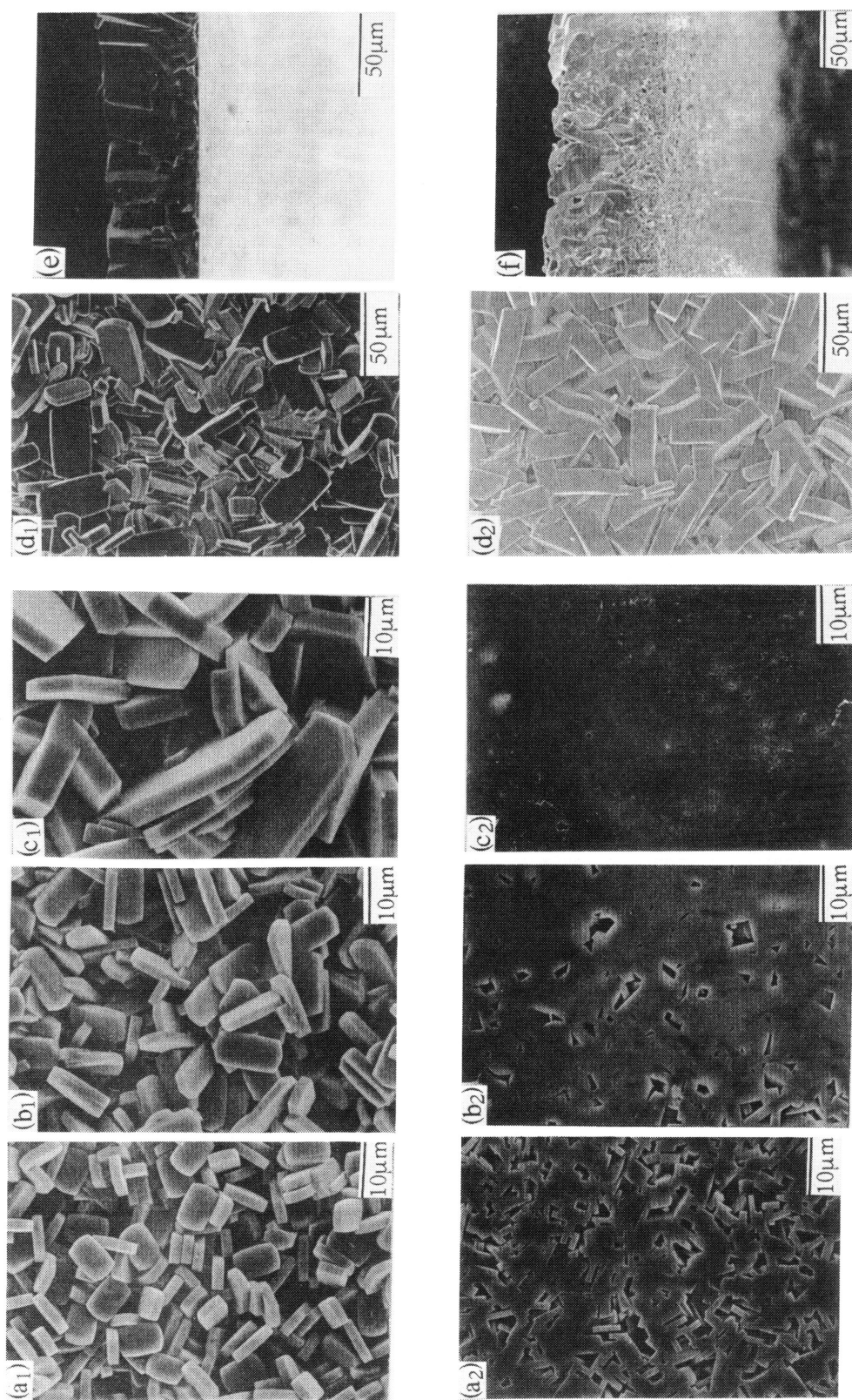


Fig. 3 SEM images of silicalite films hydrothermally synthesized on a mercury surface at 170°C for 20h and calcined at 500°C for 20h. On a mercury surface: (a1–c1) and (e). On Teflon: (d1), (d2) and (f). Solution side: (a1–d1). Substrate side: (a2–d2). Cross section: (e), (f). Crystallization time: (a1) and (a2) = 10h, (b1) and (b2) = 20h, (c1), (d1), (c2), (d2), (e), (f) = 48h.

### ガス透過性能

各種シリカライト膜のガス透過性能を調べた結果を表2に示す。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ やテフロン上で合成した膜の場合、クヌッセン型透過機構で進行しているのに対し、水銀表面上で合成した膜ではクヌッセン型透過機構からはずれた値を示した。さらに、 $n$ -ヘキサン/2,2-ジメチルブタンの分離係数は、他の膜ではほぼ1であるのに対して、約52となった。このことは、膜を構成する各結晶の配向を制御することによりガス透過性能がクヌッセン型から表面拡散、分子ふるい型へと改善されることを示している。

### 文 献

- 1) Y. Kiyozumi, K. Maeda, F. Mizukami, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **98**, 278 (1995).
- 2) Y. Kiyozumi, F. Mizukami, K. Maeda, M. Toba, S. Niwa, *Adv. Mater.*, **8**, 517 (1996).
- 3) Y. Kiyozumi, F. Mizukami, K. Maeda, T. Kozasa, M. Toba, S. Niwa, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **105**, 2225 (1997).
- 4) K. Nagayama, *Nanobiology*, **1**, 25 (1992).
- 5) T. Akiba, H. Yoshimura, K. Namba, *Science*, **252**, 1533 (1991).

## 平成8・9年度理事会および総会

ゼオライト研究会平成8・9年度新旧合同理事会、総会、後援会及び懇親会が、平成9年1月24日(金)東京新橋の蔵前工業会館において開催された。

### 平成8・9年度新旧合同理事会

平成8年度理事、平成9年度新任理事候補者あわせて21名の出席のもとに、小野会長を議長として開催され、以下の議題が審議された。

#### 1. 平成8年度事業報告

難波企画担当理事より、別掲の事業について報告があり、承認された。

#### 2. 平成8年度決算

八嶋副会長より、別掲の总会および国際交流基金の決算についての報告と、川田監事からの監査報告があり、承認された。

#### 3. 平成9年度事業計画

難波企画担当理事より、別掲の事業計画について報告があり、承認された。

#### 4. 平成9年度予算

八嶋副会長より、別掲の总会および国際交流基金の予算について説明があり、承認された。

#### 5. 平成9年度役員候補者

役員推薦委員会の報告に基づき、別掲のように、平成9年度役員候補者及び担当予定を承認し、総会にはかることにした。

#### 6. 会則の改訂について

ゼオライト研究会の学会化についての企画委員会ワーキンググループでの議論が報告された。検討の結果、ゼオライト学会として平成9年度より発足することを総会にはかることにした。

また、名誉会員として新しく、飯島 東会員、富永博夫会員、村上雄一会員が推薦され、承認された。

### 平成8年度事業報告

#### 1. 講演会、研究会、シンポジウム等

##### (1) 総会講演会 1月24日(水) 蔵前工業会館

大井 満(コスモ総研)

「FCC触媒におけるゼオライトの役割」

八嶋建明(東工大理)

「ゼオライト触媒の可能性にかける」

##### (2) 第4回ゼオライト夏の学校

7月12日(金)～14日(日) 池の平山の家

世話人：海老谷幸喜(東工大工)、西山貴人(三菱化学筑波研)

参加者：40名(講師6名を含む)

補助金：20万円

#### (3) 講習会「ゼオライトとメソポーラス物質の合成一解説と実演一」

7月23日(火) 東工大大岡山キャンパス

世話人：◎難波征太郎(帝京科大)、小松隆之(東工大理)

参加者：38名

補助金：3万円

#### (4) ゼオライトフォーラム「ゼオライトを用いるケミカルズの合成技術」

10月18日(金) ホテル倉敷アイビースクエア

世話人：石田 浩(旭化成)

参加者：37名(講師5名を含む)

補助金：25万円

#### (5) 第12回ゼオライト研究発表会

11月28日(木)、29日(金) 上智大学

世話人：◎難波征太郎(帝京科大)、瀬川幸一(上智大理工)、馬場俊秀(東工大工)、小松隆之(東工大理)、山崎淳司(早大理工)

参加者：205名

補助金：485,672円

#### 特別講演：

丹羽 幹(鳥取大工)「アンモニアの昇温脱離法によるゼオライト固体酸性の測定」

富田 彰(東北大反応研)「ゼオライト細孔内への炭素析出と生成炭素の性状」

研究発表：88件

#### 2. ニュースレターの発行(Vol.13) 年4回発行

黒田一幸編集委員長

#### 3. 国内外学協会との交流

##### (1) ZMPC(1997年開催予定)開催準備

小野嘉夫組織委員長

##### (2) 国際ゼオライト協会評議員会

8月15日(木) 11th IZC ソウル

乾 智行：在任中 小野嘉夫：任期満了

八嶋建明：新評議員に選出

##### (3) 共催・協賛事業

第16回表面科学セミナー、第40回粘土科学討論会、第5回イオン交換講習会、第12回日本イオン交換研究発表会・第15回溶媒抽出討論会

## 平成8年度決算

## 1. 収入 (単位: 円)

	実績	予算	差引
1) 法人会員会費	5,299,691	5,300,000	△ 309
2) 個人会員会費	1,029,000	1,110,000	△ 81,000
3) 学生会員会費	32,000	33,000	△ 1,000
4) 預金利息	4,267	15,000	△ 10,733
5) 雑収入	138,230	150,000	△ 11,770
6) 前年度繰越金	1,032,819	1,032,819	0
合 計	7,536,007	7,640,819	△104,812

## 2. 支出 (単位: 円)

1) ニュースレター			
編集発行費	2,578,033	2,600,000	△ 21,967
2) 総会開催費	415,208	400,000	15,208
3) 講演会研究会等			
経費	965,672	750,000	215,672
4) 事務局経費	309,395	500,000	△190,605
5) 交通通信費	781,067	600,000	181,067
6) 理事会経費	404,449	300,000	104,449
7) 編集委員会経費	45,000	100,000	△ 55,000
8) 企画委員会経費	30,797	100,000	△ 69,203
9) 国際交流基金	1,000,000	1,000,000	0
10) 名簿作成費	406,850	800,000	△393,150
11) 予備費	0	490,819	△490,819
合 計	6,936,471	7,640,819	△704,348
繰 越 金	599,536 円		

## 平成9年度役員 (敬称略)

会 長	小野 嘉夫 (東工大)*
副会長	中村 宗和 (千代田化工建設)(企画)
	八嶋 建明 (東大理工)* (企画)
理 事	飯田 逸夫 (エヌ・イーケムキャット)*
	(財務)
	伊藤 浩文 (日揮)* (庶務)
	稲垣 伸二 (豊田中央研究所)(企画)
	岩本 正和 (北大触媒センター)*
	歌田 實 (東大総合研究博物館)* (編集)
	菊地 英一 (早大理工)(庶務)
	黒田 一幸 (早大理工)* (編集委員長)
	酒井 敏幸 (日本モービルカタリスト)
	(財務)
	佐藤 啓一 (三菱化学)* (企画)

佐藤 洋 (住友化学工業)(企画)  
 佐野 庸治 (北陸先端大学院大)\*  
 滝田 祐作 (大分大工)\*  
 多田 国之 (東レ)(編集)  
 谷口 政碩 (地質調査所)(編集)  
 寺岡 靖剛 (長崎大工)(企画)  
 鳥居 一雄 (東北工技研)\*  
 難波征太郎 (帝京科学大)\* (企画委員長)  
 深瀬 聡 (ジャパンエナジー)\*  
 松永 齊 (奥多摩工業)(企画)  
 水上富士夫 (物質工技研)\* (編集)

監 事 佐藤 徹雄 (新東北化学工業)  
 山崎初太郎

◎ただし\*印(平成9年度), 無印(平成9・10年度)

## 名誉会員リスト

(五十音順) (敬称略)  
 (新) 飯 島 東 (石油資源開発)  
 小 泉 光 恵 (龍谷大学)  
 高 石 哲 男  
 (新) 富 永 博 夫 (埼玉工業大学)  
 (新) 村 上 雄 一

## 平成9年度事業計画

## 1. 講演会, 研究会, シンポジウム等

- (1) 総会講演会 1月24日(金) 蔵前工業会館  
 寒河江昭夫 (鹿島建設)  
 「ゼオライトの利用と建築環境」  
 久保百司, 宮本 明 (東北大工)  
 「総合コンピュータ化学システムの開発と  
 ミクロ多孔体への応用」
- (2) 講習会「天然ゼオライト産地見学・採集会」  
 3月16日(日), 17日(月)  
 高草山, 丹沢(予定), 宿泊: 箱根  
 世話人: ◎歌田 實(東大), 中田真一(千  
 代田化工)  
 講 師: 歌田 實(東大), 朴 介龍(東学  
 大)  
 補助金: 20万円予定
- (3) サテライトセミナー「メソポーラスマテリア  
 ル」 7月4日(金) 東大山上会館  
 文部省重点領域研究「特殊反応場の触媒化  
 学」総括班と共催

世話人：黒田一幸(早大理工)， 辰巳 敬  
(東大工)，難波征太郎(帝京科大)

補助金：無し(予定)

(4) 第5回ゼオライト夏の学校

6月27日(金)～29日(日)(予定)

軽井沢(予定)

世話人：吉田寿雄(名大工)， 竹越 覚(出  
光中研)

補助金：20万円予定

(5) 第13回ゼオライト研究発表会

11月27日(木)，28日(金)(予定)

長崎大学(予定)

世話人：◎鹿川修一(長崎大工)，松本泰重  
(長崎大教養)，寺岡靖剛(長崎大工)，馬  
場俊秀(東工大工)，小松隆之(東工大理)，  
山崎淳司(早大理工)

補助金：45万円予定

2. ニュースレターの発行(Vol.14)年4回発行

黒田一幸編集委員長

3. 国内外学協会との交流

(1) ZMPC 8月24日(日)～27日(水)

早大国際会議場 小野嘉夫組織委員長

4. ゼオライト研究会の学会化

平成9年度よりゼオライト学会として発足。

平成9年度予算

1. 収入(単位：円)

1) 法人会員会費(52社)	5,200,000
2) 個人会員会費(390名)	1,170,000
3) 学生会員会費(32名)	32,000
4) 預金利息	4,000
5) 雑収入	100,000
6) 前年度繰越金	599,536

7,105,536

2. 支出(単位：円)

1) ニュースレター編集発行費	2,600,000
2) 総会開催費	400,000
3) 講演会研究会等経費	850,000
4) 事務局経費	500,000
5) 交通通信費	700,000
6) 理事会経費	400,000
7) 編集委員会経費	100,000
8) 企画委員会経費	100,000
9) 国際交流基金積立	1,000,000
10) 予備費	455,536

7,105,536

国際交流基金決算

1. 収入(単位：円)

前年度繰越金	16,946,526
預金利息	178,802
ゼオライト研究会より	1,000,000
	18,125,328

2. 支出(単位：円)

ZMPC シンポジウム準備金	1,500,000
ゼオライト国際学会旅費補助	260,000
振込手数料	824
次年度繰越金	16,364,504
	18,125,328

国際交流基金予算

1. 収入(単位：円)

前年度繰越金	16,364,504
ゼオライト研究会より	1,000,000
預金利息等	150,000
	17,514,504

2. 支出(単位：円)

国際シンポジウム準備金	1,000,000
国際交流費(大学院生旅費援助等)	600,000
次年度繰越金	15,914,504
	17,514,504



# ゼオライト学会会則

(1984年1月11日制定, 1997年1月24日改訂)

(名称)

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

(目的)

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

(事業)

第3条 本会は、前条の目的を達成するため、次の事業を行なう。

(1) 研究発表会、講演会、国際シンポジウム、見学会等の開催

(2) ニュースレターの発行

(3) 本分野に関する国内外の学協会との交流

(役員)

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

2. 役員の任期は2年とする。ただし、再任を妨げない。

(総会)

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

(役員の選任および職務)

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

2. 会長は、本会を代表し、会の運営に当たる。

3. 副会長は、会長の職務を補佐、代行する。

4. 理事は、会長を補佐し、本会の運営(企画、庶務、財務、編集など)を分掌する。

5. 監事は、本会の財産の状況を監査する。

(理事会)

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

2. 会長は、必要と認めた場合、理事会を開催することができる。

3. 理事会は、本会の運営に関する大綱を検討し、その結果を総会に提案するものとする。

(委員会)

第8条 本会に企画委員会を置く。

2. 企画委員会は、本会事業の企画および運営を担当する。

3. 企画委員会の組織および運営については別に定める。

4. 委員の任期は2年とする。ただし、再任を妨げない。

第9条 本会に編集委員会を置く。

2. 編集委員会は、ニュースレターの編集および刊行を担当する。

3. 編集委員会の組織および運営については別に定める。

4. 委員の任期は2年とする。ただし、再任を妨げない。

(会員)

第10条 会員は、本会の趣旨に賛同する個人および法人とする。

個人会員は、氏名および所属を本会に登録する。

法人会員は、代表会員の氏名および所属を1名以上5名以内で本会に登録する。

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

(会計)

第11条 本会の経費は、会員が拠出する会費によって支弁するものとする。

年会費 1. 個人会員

一般 年額 3,000円

(学生) 年額 1,000円

2. 法人会員 年額 1口 100,000円

2. 本会の事業年度は、毎年1月1日に始まり、12月31日に終わる。

(事務局)

第12条 本会の事務局の所在地は下記のとおりとする。

〒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

電話 03-5734-2123

この会則は、昭和59年1月11日より施行する。

改訂 昭和63年1月20日

改訂 平成2年1月18日

改訂 平成9年1月24日

## 《レポート》

## 第12回ゼオライト研究発表会報告

帝京科学大学理工学部 難 波 征太郎

ゼオライト研究会主催による「第12回ゼオライト研究発表会」は、平成8年11月28日(木)、29日(金)の2日間上智大学で開催されました。毎年1回開催されるゼオライト研究発表会の開催地は、東京とその他の地区がほぼ交互になる習慣です。第1回は東京(上智大)、第2回は京都、第3回と第4回は東京(上智大)、第5回は名古屋、第6回は東京(上智大)、第7回は鹿児島、第8回は東京(早大)、第9回は鳥取、第10回は東京(早大)、第11回は松山で、今回の上智大学での開催は第6回以来6年ぶりでした。

今回の講演数は、2件の特別講演を含めて90件でした。前々回の83件よりは多かったのですが、前回の101件よりは少なくなっていました。これは、前回は人気の松山での開催であり、さらに今回は吸着学会と日程が重なったためだと思います。研究発表で特徴的であったことは、ゼオライト以外の物質に関する発表が増えたこと、合成に関する発表が増えて、触媒作用に関する発表が減ったことなどです。

特別講演の講演者と演題はつぎの通りでした。

丹羽 幹先生(鳥取大学工学部)

「アンモニア昇温脱離法によるゼオライト固体

酸性の測定」

富田 彰先生(東北大学反応研究所)

「ゼオライト細孔内への炭素析出と生成炭素の性状」

88件の研究発表は3会場で並行して行われました。参加者は前回とほぼ同じで、200名余でした。今回の特徴は参加者の約1/3が学生であったことです。懇親会は上智大学内の上智会館で行われ、約80名の参加者がありました。

次回は平成9年11月27日(木)、28日(金)の2日間長崎大学で開催される予定です。長崎大学の鹿川先生、松本先生、寺岡先生、東工大の馬場先生、小松先生、早稲田大学の山崎先生がお世話をしてくださる予定です。超人気の(?)長崎ということもあり、多くの研究発表と参加者が見込まれます。会員の皆様のご協力を期待しています。

最後、今回の世話人は、上智大の瀬川、東工大の馬場、小松、早大の山崎と筆者でした。至らないところがあつたかとは思いますが、研究発表会を成功裏に終えることができたのは、偏に参加者のおかげと感謝している次第です。

## Iketani Symposium on Surface Nano-Control of Environmental Catalysts and Related Materials (6th Iketani Conference) 参加記録

鳥取大学工学部 丹 羽 幹

標題の国際会議が日本表面科学会の主催、組織委員長岩沢東京大学教授で、早稲田大学国際会議場にて、平成8年11月25日から27日まで開催された。参加者は約500名と聞いている。盛大な会議で成功裏に開催されたといえよう。筆者は一発表者として、この会に参加したが、後日本誌編集委員長から報告を書くように依頼されたので、およその内容と雰囲気をお知らせしてその役目を果たしたい。

この会議はもともと表面科学会の主催した国際会議であるが、表題にもあるように、その内容は表面

科学と固体触媒ことに環境触媒の二種の内容をミックスした点に特徴があり、筆者のような固体触媒の研究を専門とするものとしては非常にファミリーな内容をもつ学会であった。その内容を大まかに分類すると、プレナリー(9)と招待(11)の講演を表面科学：触媒で2：1、オーラル講演(21)を約1：1、ポスター(152)が約1：1である。このほか企業の研究者によるRD講演が11件あり、ここではおもに環境触媒に関する発表がなされた。これらを総合すると、表面科学と触媒科学の発表がバランス良く配

置されたことがよくわかり、主催者の意図がみえてくる。

ゼオライト関連の発表は表面科学にはわずかであったが、触媒に関連した発表に多数あり、プレナリー講演として行われた G. L. Haller (Yale), 乾 (京都大) それに八嶋 (東工大) による触媒側の三つの講演はすべてメソポーラス物質あるいはゼオライトを用いた材料合成あるいは触媒反応に関するものであった。また、招待講演として行われた van Santen (Eindhoven), H. H. Kung (Northwestern) の一部の内容にもゼオライト触媒が用いられているのみな

らず、これ以外の口頭、ポスター発表においても、多くの講演でゼオライトが用いられていることは記録するに値する。つまり、ゼオライトという材料は表面科学には適さないが、ナノサイズ制御の環境触媒の題材としてはもっとも好適な材料であると認識してよい印象をもった。

なお、最終日に結婚式場として知られる椿山荘にてバンケットが開催され、国際的な交流に花がさいたのであるが、その際の料理が質・量ともにかつてないほど豪華であったことを記録しておきたい。

## タイトルサービス

### ZEOLITES (目次)

Vol. 17, No. 5/6 (1996)

Preparation and characterization of hollow fibers of silicalite-1 V. Valtchev, B. J. Schoeman, J. Hedlund, S. Mintova, and J. Sterte	408
Catalytic synthesis of carbon nanotubes using zeolite support K. Hernadi, A. Fonseca, J. B. Nagy, D. Bernaerts, A. Fudala, and A. A. Lucas	416
Studies on the design of a novel topological structure of a molecular sieve with extra-large open pores B. Li, P. Sun, Q. Jin, and D. Ding	424
Heterogeneity of OH groups in H-mordenites: Effect of dehydroxylation J. Datka, B. Gil, and A. Kubacka	428
Structure-related paraffin sorption in ZSM-5 D. H. Olson and P. T. Reischman	434
Phase transformation of microporous titanosilicate ETS-4 into narsarsukite M. Naderi and M. W. Anderson	437
Co(II) exchange into zeolites A and X from formamide solution depends upon water content D. Bae and K. Seff	444
A study of the initial stage in the crystallization of TPA-silicalite-1 B. J. Schoeman and O. Regev	447
A reexamination of the crystal structure of the zeolite offretite A. Alberti, G. Cruciani, E. Galli, and G. Vezzalini	457
Adhesivity of molecular sieve films on metal substrates S. Mintova, V. Valtchev, and L. Konstantinov	462
A computational investigation of zeolite-chlorofluorocarbon interactions A. R. George, C. M. Freeman, and C. R. A. Catlow	466
The mechanism of faujasite growth studied by crystallization kinetics H. Lechert	473
FTIR. Study of NO adsorption over CoZSM-5 C. Y. Zhu, C. W. Lee, and P. J. Chong	483
Adsorption of acetylene and water on zeolites resulting in hydration to acetaldehyde D. Kalló and G. Onyestyák	489
Crystal structure of a hydrogen sulfide sorption complex of zeolite LTA Y. H. Yeom, Y. Kim, Y. W. Han, and K. Seff	495
Adsorption of methane, ethane, ethylene, and carbon dioxide on silicalite-1 V. R. Choudhary and S. Mayadevi	501
A quantitative shape analysis of organic templates employed in zeolite synthesis R. E. Boyett, A. P. Stevens, M. G. Ford, and P. A. Cox	508
The synthesis of iron cancrinite using tetrahedral iron species K. Latham, C. D. Williams, and C. V. A. Duke	513
The synthesis and characterization of SAPO-43 D. E. Akporiaye, I. M. Dahl, H. B. Mostad, and R. Wendelbo	517

## MICROPOROUS MATERIALS

### CONTENTS

Vol. 7 No. 4

OCTOBER 1996

Supramolecular assemblies of ethidium and acridinium ions at the interlayer regions of $\alpha$ -zirconium phosphate C. V. Kumar, Z. J. Williams and F. Kher	161
Controlling pore size distributions of MCM-41 by direct synthesis C. N. Wu, T. S. Tsai, C. N. Liao and K. J. Chao	173
Computer simulation of the interactions of tetraalkylammonium cations with ZSM-5 and ZSM-11 V. Shen and A. T. Bell	187
The adsorption of carbon monoxide on H-ZSM-5 and hydrothermally treated H-ZSM-5 J. Szanyi and M. T. Paffett	201
Synthesis and characterization of aluminophosphate molecular sieve $\text{AlPO}_4\text{-41}$ from alcohol systems Q. Gao, J. Chen, S. Li and R. Xu	219

## Vol. 7 No. 5

NOVEMBER 1996

Monte Carlo simulations on adsorptions of benzene and xylenes in sodium-Y zeolites T. Kitagawa, T. Tsunekawa and K. Iwayama	227
The distribution of framework aluminum atoms and extraframework exchanged cations in faujasite as studied by molecular dynamics, NMR simulation, neutron diffraction simulation and computer graphics H. Himeji, M. Yamadaya, Y. Oumi, M. Kubo, A. Stirling, R. Vetrivel, E. Broclawik and A. Miyamoto	235
In situ ATR/FTIR study of mesoporous silicate syntheses D. C. Calabro, E. W. Valyocsik and F. X. Ryan	243
Reactions of <i>meta</i> -xylene on zeolites with intersecting medium and large pores. I. Basic studies B. Adair, C.-Y. Chen, K.-T. Wan and M. E. Davis	261
EXAFS and NMR investigation of zinc, manganese and cobalt substituted aluminophosphates with the chabazite structure A. Tuel, I. Arçon, N. N. Tušar, A. Meden and V. Kaučič	271

## Vol. 7 No. 6

DECEMBER 1996

Surface area and microporosity of 1.8nm pillared clays from the nitrogen adsorption isotherm M. J. Remy, A. C. Vieira Coelho and G. Poncelet	287
Synthesis of defect-free zeolite-alumina composite membranes by a vapor-phase transport method N. Nishiyama, K. Ueyama and M. Matsukata	299
Evidence of solid-solid transformations during the TS-1 crystallization from amorphous wetness impregnated SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> xerogels D. P. Serrano, M. A. Uguina, G. Ovejero, R. Van Grieken and M. Camacho	309
Transport diffusion and self-diffusion of benzene in NaX and CaX zeolite crystals studied by ZLC and tracer ZLC methods S. Brandani, Z. Xu and D. Ruthven	323
Study of the reductive solid-state ion exchange of indium into NH <sub>4</sub> NaY zeolite H. K. Beyer, R. M. Mihályi, Ch. Minchev, Y. Neinska and V. Kanazirev	333

## お知らせ

### 第13回ゼオライト研究発表会 11月に長崎で開催

第13回ゼオライト研究発表会は、11月27日(木)と28日(金)の両日、長崎にて開催されることになりました。詳細は次号でお知らせいたします。

### 第5回ゼオライト夏の学校

前回のゼオライト夏の学校はお陰様で大変好評でした。参加者のご意見を参考としながら、第5回の夏の学校を下記のように企画いたしました。

研究の第一人者と共に過ごし、ゼオライトの基礎から最近の話題・展開・展望まで広く学ぶ絶好の機会です。また、自分の研究を発表し、多くのコメントを頂ける貴重な機会です。多数のご参加を期待しております。

主 催：ゼオライト学会

日 時：6月27日(金)～6月29日(日) 2泊3日

場 所：長野県北佐久郡軽井沢町

(出光興産 軽井沢寮)

形 式：講義および研究発表

講師と題目：

橋 本 健 治 (京大工)

「固体酸触媒の活性劣化」

馬 場 俊 秀 (東工大工)

「 $^1\text{H}$  MAS NMR からみたゼオライトのプロトンの性質」

大久保達也 (東大工)

「ゼオライト薄膜合成における核発生と結晶成長」

稲 垣 伸 二 (豊田中研)

「メソポーラスモレキュラーシーブの合成と応用に関する最近の進歩」

黒 田 隆 三 (触媒化成)

「FCC触媒におけるゼオライト」

研究発表：10～20件(ポスター形式を予定。詳細は次号。発表者には些少なからず準備費が支給される予定。)

定 員：先着 40名

参加費用：テキスト・宿泊・懇親会費を含め30,000円、当日会場にて(但し学生、院生は22,000円)

申込締切：5月12日

申込先：氏名・年齢・性別・所属・連絡先・研究発表の有無(有の場合タイトル)を明記の上、下記までお申し込みください。

吉田寿雄 名古屋大学工学部応用化学科

Tel. 052-789-4609; Fax. 052-789-3193

e-mail yoshida@apchem.nagoya-u.ac.jp

竹越 覚 出光興産(株) 中央研究所

石油技術センター

Tel. 0438-75-7019; Fax. 0438-75-4330

## Zeolite '97

5th International Conference on the  
Occurrence, Properties, and Utilization  
of Natural Zeolites

Ischia (Naples), Italy  
September 21-29, 1997

Second Circular

### OBJECTIVES OF THE CONFERENCE

Zeolite '97, the 5th International Conference on the Occurrence, Properties, and Utilization of Natural Zeolites, will be held in Porto d'Ischia (Naples, Italy), September 21-29, 1997. Like the previous Conferences of the same series in Tucson (1976), Budapest (1985), Havana (1991), and Boise (1993), Zeolite '97 will treat all aspects of natural zeolites - their geologic occurrence, their mineralogical and structural characterization, their ion-exchange, adsorption, dehydration, biochemical, and catalytic properties, and their growing use in agricultural, industrial, and pollution-abatement technology.

The meeting will be co-sponsored by the International Committee on Natural Zeolites (ICNZ) and Italian Zeolite Association (*Associazione Italiana Zeoliti*, AIZ).

### TECHNICAL PROGRAM

The Conference will consist of four days of technical sessions, a mid-week full-day excursion to Phlegraean Islands (Ischia, Procida, and Vivara) and Capri and an optional, three-day, post-conference field trip to zeolite deposits in south-central Italy.

### Plenary Lectures

The Organizing Committee is pleased to announce that five renowned scientists have accepted the invitation to present plenary lectures on the following subjects of natural zeolites science and technology:

- **Antony Hall**, Royal Holloway, University of London, UK  
"Large eruptions and large zeolite deposits";
- **Gilberto Artioli**, University of Milan, Italy  
"Recent advances in the crystal chemistry of natural zeolites";
- **Panagiotis Misaelides**, Aristotle University, Thessaloniki, Greece  
"Application of ion beam and surface analytical techniques to the study of natural zeolites";
- **Douglas W. Ming**, NASA, Johnson Space Center, Houston, Texas  
"Advances in the use of natural zeolites for plant growth";
- **Boris A. Fursenko**, Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia  
"Zeolitic tuff utilization in manufacturing innovative materials".

### Conference Papers (Oral and Poster Presentations)

Accepted papers will be presented either in oral or poster sessions according to the Program prepared by the Program Committee. Tentatively five oral sessions and two poster sessions are planned. Selected topics will include Geology and Occurrences, Crystal Chemistry and Mineralogy, Cation-Exchange Properties of Natural Zeolites, Adsorption and Catalytic Properties of Natural Zeolites, and Applications of Natural Zeolites, with special emphasis to the Agricultural, Construction, and Environmental fields.

The Organizing Committee considers the poster presentation as important as the oral presentation, and no difference whatsoever will be made in the publication of both types of papers in the conference volume.

Poster sessions will be scheduled so as not to conflict with any other technical activity. In fact, oral sessions are planned on Monday, Tuesday, Thursday, and Friday mornings and Tuesday afternoon, while poster sessions will be held on Monday and Thursday

afternoons. During the poster sessions, authors will be expected to be available at least for two hours at their posters to discuss their findings in detail with interested parties. We expect that this format will allow the maximum interaction between presenters and conference participants. Every effort will be made to ensure high-quality informative and readable posters.

### CALL FOR PAPERS/POSTERS

All natural zeolite researchers, engineers, and technologists are kindly invited to submit one or more papers/posters for presentation at Zeolite '97. Four copies of two- to three-page, double-spaced extended abstracts (including tables and/or illustrations as needed) should be submitted to the Program Co-Chairman (**Prof. E. Passaglia**) no later than **February 28, 1997**, in accordance with the enclosed instructions. Abstracts of all submitted and invited papers will be critically reviewed by the Program Committee and by members of the International Scientific Advisory Board. Both the title and the abstract itself must be informative; the abstract must contain specific data and/or results and represent a true synopsis of the investigation. Uninformative or "table of contents" type abstracts will be returned. Decisions on abstracts of all submitted papers/posters will be sent to authors by **April 30, 1997**.

Accepted abstracts will be included in the Program and Abstracts booklet to be distributed to technical participants at the meeting. Only the abstracts of fully registered authors (i.e., **fees paid**) will be included in the official Program and Abstracts booklet. The recommended poster format and further instructions for the preparation of posters will be mailed to authors at a later date.

A refereed Conference Volume, edited by C. Colella and F. A. Mumpton, will be published in 1998 and will contain full manuscripts based on both oral and poster presentations. It will be sent to each technical participant as part of his or her registration fee. To expedite publication of the Conference Volume, complete manuscripts must be submitted to the General Chairman before the end of the Conference. Details as to length, format, style, etc. will be provided at a later date. The Zeolite '97 Conference Volume should serve as a useful reference for many years to come.

The official language of the conference will be English; no facilities for translation will be available.



## EXHIBITS

Commercial exhibits of zeolite producers and users, consultants, manufacturers of analytical equipment, and publishers will be on display during the oral and poster sessions. Potential exhibitors should contact the Chairman of the Finance Committee as soon as possible for details on facilities and fees.

## OPTIONAL POST-CONFERENCE FIELD TRIP

An optional, three-day Field Trip will visit the volcanic area of the Phlegraean Fields near Naples and of the northern Latium Region in the central Italy.

The participants of this optional tour will leave Ischia on Saturday, September 27, 1997, in the early morning by air-conditioned motor coach. Places to be visited on the first day include a greenhouse near Licola (Naples), in which experiments on the use of natural zeolites in agriculture are being carried out; a quarry of phillipsite-rich tuff at Grotta del Sole (Naples); the ancient Naples downtown, where many examples of use of zeolitic tuff in construction will be shown.

The itinerary for Sunday, September 28, 1997, is as follows: from Naples to Nola, where a quarry of chabazite-rich Campanian ignimbrite and a plant for the production of tuff powders and grains for various applications will be visited; the trip will continue to Riano (Rome) to visit a quarry of chabazite-rich tuff, and then to the plateau city of Orvieto, where an ancient subterranean pozzolana quarry will be visited.

Places to be visited the third day (Monday, September, 29, 1997) include a quarry of chabazite-rich tuff of the Vulsini Volcanoes at Pitigliano (Grosseto) and the medieval village of Sovana with its Etruscan necropolis, excavated into the zeolitic tuff.

The Field Trip will end on Monday afternoon at Rome Termini Railway Station, which is also the air terminal of the Rome Fiumicino International Airport.

Those interested in taking part in the post-conference Field Trip are advised to register as early as possible, since the number of participants will be limited to about 50. Registration will be accepted on a first-come, first-served basis. Field Trip fees will cover all transportation, three lunches, and half-board accommodations (i.e., dinner, room, and the breakfast the following morning) on Saturday and

Sunday nights. Registered participants will receive a copy of the Field Trip Guide with exhaustive information on the geological, mineralogical, technological, historical, cultural, and artistic aspects of the places to be visited.

## ISCHIA

Ischia, the largest island in the Gulf of Naples, is divided into six villages, with a total of about 45,000 inhabitants. Known as the *Green Island*, due to the typically lush vegetation that covers it entirely throughout the year, the island is of volcanic origin and is characterized by the presence of a phillipsite- and analcime-rich tuff, called the green tuff because of the presence of glauconite. Ischia owes its fame and its advanced economic-social development to the richness that lie in its underground. It has an abundance of thermal-radioactive springs, which for centuries have provided health and physical beauty in a setting that is still ecologically intact.

Ischia is also famous for its ideal climate, its pleasant countryside, and its crystal-clear sea and for its genuine foods and delicious wines, made from grapes grown in zeolitic soil on the slopes of volcanic Mount Epomeo (787 m).

Ischia is an ideal starting point for post-conference vacation trips to Capri, Pozzuoli, and the Phlegraean Fields, downtown Naples (with its old Greek and Roman structure), Pompeii, Herculaneum, Vesuvius, Sorrento, Amalfi, and Paestum.

## SOCIAL PROGRAM

An informal welcoming party is planned for Sunday, September 21, 1997 at the *Hotel Continental Terme*.

The all-day excursion on Wednesday, September 24, will consist of a guided sea tour of Ischia and Procida islands, followed by a trip to Capri, where the participants will spend several free hours visiting some worldwide renowned places, such as the Blue Grotto and the Faraglioni, and, of course, shopping.

An outdoor, self-service conference banquet is planned in the garden of the *Hotel Continental Terme* on Thursday, September 25.

A full, accompanying-guest program will be offered, including guided tours to the major touristic attractions around Naples, e.g. Pompeii and/or Herculaneum excavations, downtown and underground Naples, Amalfi, Sorrento, and Paestum.

## FINANCES

Although the Organizing Committee has been able to provide a few million liras to cover start-up expenses, the overall cost of the conference itself must be covered by participant registration fees, funding from government agencies (which is currently being sought), and contributions from private industrial or commercial organizations that, for the most part, are directly involved in zeolite production, sales, and utilization. Zeolite'97 was organized to serve the needs of the entire natural zeolite community; however, your active participation and financial support are necessary for the success of the Conference.

## ACCOMMODATIONS

The meeting site will be *Hotel Continental Terme*, a first-class hotel located in a park covering 30,000 m<sup>2</sup>, with 250 rooms and 5 suites. It is provided with five swimming pools, including three indoor heated pools, restaurants, party rooms, barbecue, gazebo bar, piano bar, tennis courts, and a bowling alley. Meeting rooms are equipped with the most advanced facilities for conferences, seminars, and conventions. Other top-rated hotels and restaurants are located in the immediate vicinity of the Hotel Continental.

The special Conference rates for the Hotel Continental and other hotels in the vicinity are reported in the enclosed accommodation form.

## GENERAL INFORMATION

Registration fees are as follows:

Technical member	550,000 Lit.*
Student member***	300,000
Accompanying guests***	200,000
Conference banquet****	100,000
Optional 3-day Field Trip	550,000**

\*600,000 Italian Lira after June 30, 1997

\*\*600,000 Italian Lira after June 30, 1997

\*\*\*Conference Volume not included

\*\*\*\*If sufficient funds are available, the cost of the banquet will accordingly be reduced

Registration fees must accompany the registration forms. Registrations may be canceled with full refund until July 15; full refunds cannot be guaranteed after that date.

A few registration-fee scholarships may be available from ICNZ and from the Organizing Committee of Zeolite'97 to bona fide students from countries other than the host country, on written application, in English, to the General Chairman.

A third and final circular containing a detailed technical program and additional travel and accommodation information will be mailed to registered participants in late Spring 1997.

Any other information on Zeolite '97 may be obtained from:

**Dr. Mariarosaria Adabbo**

Secretary Zeolite '97

DIMP - Chimica Applicata

Università Federico II

Piazzale V. Tecchio 80

80125 Napoli, ITALY

Tel. +39 81 7682550, Fax +39 81 7682394

e-mail: [adabbo@unina.it](mailto:adabbo@unina.it)

or from Zeolite'97 web site:

[www.vol.it/ing/zeolite/zeolite.htm](http://www.vol.it/ing/zeolite/zeolite.htm)

## SIDE-EVENTS

Before and after Zeolite '97 in the same Conference site two other events in the field of zeolite science and technology will be organized: the fourth Euroworkshop dealing with *natural* zeolites (September 20-21, 1997), under the auspices of the Federation of the European Zeolite Associations (FEZA) and with the financial contribution of the European Union, and the National Meeting *Giornate di Studio AIZ '97* (September 26-27, 1997).

Further information on the former event and modalities for the participation are included in the enclosed pre-registration form. Participation on the latter meeting, which will be held in Italian, will be free for the foreign registered participants to Zeolite '97.

## DEADLINES

Extended Abstracts due	February 28, 1997
Decisions sent to authors	April 30, 1997
Late surcharge for registration fee	June 30, 1997
Student scholarship applications	June 30, 1997
End of full refund guarantee	July 15, 1997
Submission of conference-volume manuscripts	September 26, 1997

日本表面科学会主催(1997年)  
第18回表面科学セミナー

システムLSI実現をめざして—薄膜材料と表面科学

協賛：ゼオライト学会ほか

高機能化、軽量化が進む携帯用情報機器の性能向上をめざし、高速ロジックLSI、ギガビットDRAM等の各種メモリ、および仕様の異なるこれらのLSIを一つにしたシステムLSIの開発が急ピッチで進められています。

その実現のためには、Si、SiO<sub>2</sub>、Alといった従来の材料に加えて、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>やPZT(Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub>)等の誘電体膜や、高融点金属シリサイドといった新しい薄膜材料の導入が不可欠となっています。また厚さがナノメートルオーダーの極薄酸化膜や、寸法がサブミクロンの多結晶薄膜を再現性よく製膜・加工するための膜質制御・解析技術が、ますます重要となっております。

そこで今回、ULSI薄膜材料について、特に表面・界面に関わりあいの深い製膜、加工技術や物性評価の専門家の方々にお集まりいただき、表面科学の立場からこれらの物性制御と評価技術について議論する機会を設けました。幅広い分野の方々のご参加をお願い致します。

日時：平成9年7月2日(水)、3日(木)

会場：総評会館2F

東京都千代田区神田駿河台3-2 TEL 03-3253-1771 (JR「御茶ノ水」駅下車、または地下鉄千代田線「新御茶ノ水」駅下車、B3出口前)

参加定員：80名(定員に達し次第〆切ります)

参加費：

申込資格	大学・ 国公立研究所	民間企業	1日のみの参加
表面科学会正会員	20,000円	25,000円	—
表面科学会維持会員		20,000円	—
表面科学会賛助会員		25,000円	—
表面科学会学生会員	5,000円		
協賛学協会会員	30,000円	35,000円	20,000円
学生(非会員)	10,000円		
その他	35,000円	40,000円	25,000円

(テキスト代、消費税を含む)

申込締切：平成9年6月18日(水)

申込先：〒113 東京都文京区本郷2-40-13

本郷コーポレーション402 日本表面科学会  
第18回表面科学セミナー係

TEL 03-3812-0266 FAX 03-3812-2897

申込方法：受講者一名につき一枚の官製ハガキまたはFAXを使用して次の項目を記入し、上記の申込先へお申し込み下さい。

- (1) 「第18回表面科学セミナー申し込み」
- (2) 氏名(ふりがなをつけて下さい)
- (3) 勤務先 所属
- (4) 勤務先所在地(〒付記) TEL/FAX
- (5) 自宅住所 (〒付記) TEL/FAX
- (6) 連絡先(自宅または勤務先いずれかを指定)
- (7) 申込資格(上記の参加費表の区分、所属学会等を記入)

## 最近の公開特許から

## 国内特許

- 8-225761: 平版印刷用インキ組成物 (サカタインクス)
- 8-226002: 脇部の汗取りパッド (小林製薬)
- 8-228636: 魚介類飼育水槽の浄化剤及び浄化器 (日本電池)
- 8-229336: 光反応性有害物質除去材およびその製造方法 (三菱製紙)
- 8-229343: 除湿・脱臭体及びその利用方法 (カルシード)
- 8-229351: 耐久性を備えた光反応性有害物質除去材およびその製造方法 (三菱製紙)
- 8-229353: 排ガス浄化材及び排ガス浄化方法 (リケン)
- 8-229355: 排気ガス浄化用触媒 (日産自動車)
- 8-229356: 排ガス浄化装置 (トヨタ自動車, 豊田中央研究所)
- 8-229386: 炭化水素吸着剤及びその製造方法並びに排気ガス浄化触媒 (マツダ)
- 8-229387: 炭化水素の燃焼触媒機能一体化吸着剤および内燃機関排ガス中炭化水素の浄化法 (パプコック日立)
- 8-229393: 排ガス浄化材及び排ガス浄化方法 (リケン)
- 8-229396: 酸性性媒質中で窒素酸化物を窒素に選択的に還元する触媒, その調製方法および使用 (アンスチ, フランセ デュ ペトロール)
- 8-229400: 排ガス浄化用触媒 (豊田中央研究所, トヨタ自動車)
- 8-229403: 排ガス浄化用触媒 (豊田中央研究所, トヨタ自動車)
- 8-229404: 排ガス浄化触媒および排ガス浄化装置 (豊田中央研究所)
- 8-229405: 炭化水素接触分解用触媒組成物 (触媒化成工業)
- 8-229406: 灯油燃焼機器用触媒 (日本石油)
- 8-229591: 水の循環濾過方法及び装置 (西村 勤)
- 8-230991: 窒素ガス自動供給装置 (佐藤重雄)
- 8-231215: 繊維状ゼオライトおよびその製造方法 (大林エンジニアリング)
- 8-231216: 高発泡性ゼオライトの製造方法 (奥多摩工業)
- 8-231261: 珪酸カルシウム板の製造方法 (アスク)
- 8-231453: 傾斜触媒系を用いてイソプロピルアルコールおよびエーテル類を統合的に製造する方法 (テキサコ DEV CORP)
- 8-231456: アリールエーテルの製造方法 (出光興産)
- 8-231460: グルタルジアルデヒドの製法 (ペーアー エス エフ AG)
- 8-233722: 多孔質体の評価方法 (ジャパンエナジー)
- 8-236140: 電極組成物 (日本石油)
- 8-236271: 有機電界発光素子及びその製造方法 (三菱化成)
- 8-238041: 濾過装置 (若林忠信)
- 8-238420: インライン排気システムおよびこれを用いた方法 (コーニング INC)
- 8-238430: 酸化性化合物の化学量論過剰媒質中で窒素酸化物を分子状窒素に還元する触媒, その調製方法および使用 (アンスチ, フランセ デュ ペトロール)
- 8-238608: パーティクルボード (段谷産業)
- 8-239211: 半開放系での均一溶液からのゼオライトおよび中間細孔質固体の合成方法 (アンスチ, フランセ デュ ペトロール)
- 8-239212: 単流イオン交換による混成陽イオン吸着剤の製造法 (プラクスエア テクノロジー INC)
- 8-239279: 窒素含有分子篩活性炭, その製造方法及び用途 (武田薬品工業)
- 8-239332: シクロペンタジエン類の製造方法 (日本石油化学)
- 8-239413: 遷移金属化合物, オレフィン重合用触媒及びそれを用いたオレフィン系重合体 (出光興産)
- 8-239577: 抗菌性シリコーンゴム組成物 (東レダウコーニング シリコーン)
- 8-239598: 粉体塗料 (大日本塗料)
- 8-239600: 塗料組成物 (間組)
- 8-239690: 発泡抑制剤の製造方法 (ダウ コーニング SA)

- 8-239692: 粒子状起泡調節剤及びそれを使用した  
洗剤組成物 (ダウ コーニング SA)
- 8-240362: 冷凍装置 (日立製作所)
- 8-240515: 液体試料の微粒子分析 (エイ テイ  
アンド テイ CORP)
- 8-241737: 酸素選択性透過膜およびそれを用いた  
空気電池 (松下電器産業)
- 8-242684: 有機質基盤の改良方法 (東興建設)
- 8-243337: 脱臭装置 (神戸製鋼所)
- 8-243382: 炭化水素吸着材の製造方法 (日産自動  
車)
- 8-243383: 疎水性脱臭材およびその再生方法 (日  
揮ユニバーサル)
- 8-243393: 排ガス浄化用触媒 (トヨタ自動車)
- 8-243397: 排気ガス浄化用触媒 (日産自動車)
- 8-243398: 排気ガス浄化用触媒 (日産自動車)
- 8-243399: NO<sub>x</sub>含有排ガス浄化用触媒及びその製  
造方法 (東京瓦斯)
- 8-243578: 水処理用ペレット及びその製造方法  
(東北緑化環境保全)
- 8-244148: 機能性板材 (新東北化学工業)
- 8-244149: マット状部材及びその製造方法 (西川  
仙道)
- 8-244764: 防湿段ボールシート及びその製造方法  
(カミ商事)
- 8-245207: 置換ヒドラジンガスの精製方法 (日本  
パイオニクス)
- 8-245216: フォージャサイト型ゼオライトの製造  
方法 (触媒化成工業)
- 8-245301: 抗菌性ポリウレタン成形品及びその製  
造方法 (イノアックコーポレーション)
- 8-245326: 変色作用の少ない抗菌性ゼオライト及  
びその製造法 (鐘紡, 住友精化)
- 8-245374: 貼付剤 (積水化学工業)
- 8-245436: p-キシレンの製造方法 (東レ)
- 8-245442: 芳香族ハロゲン化物の異性化方法 (東  
レ)
- 8-245453: 環状アルコールの製造方法 (三菱化成)
- 8-245454: 環状アルコールの製造方法 (三菱化成)
- 8-245457: アルキルフェノール異性体の分離方法  
(東レ)
- 8-245589: ジ-およびトリ-メチルピリジンの製  
造法 (日東化学工業)
- 8-245599: メラミン類のモノアルキル化法 (日産  
化学工業)
- 8-245603: 統合したエポキシ化方法 (アルコ  
CHEM テクノロジー LP)
- 8-245604: 統合されたエポキシ化法 (アルコ  
CHEM テクノロジー LP)
- 8-245849: 安定化されたポリ塩化ビニル (チバ  
ガイギー AG)
- 8-245883: 調湿性シリコンゴム組成物 (東芝シ  
リコン)
- 8-245886: 低臭気性アミノキシ型液状シリコン  
ゴム組成物 (東芝シリコン)
- 8-245967: 残油の脱金属化の方法 (ハルドール  
トプサー AS)
- 8-245968: 航空タービン燃料の製造方法 (ハルド  
ール トプサー AS)
- 8-245970: 都市ガスの付臭成分除去装置 (東京瓦  
斯, ニシヤマ)
- 8-246484: 下水施設の開口部の蓋構造 (大林組)
- 8-246850: エンジン排ガス中のNO<sub>x</sub>低減装置 (日  
野自動車工業)
- 8-247526: 空気調和機 (東芝, 東芝エー プイ  
イー)
- 8-252086: 多孔質物質に有用微生物群を増殖する  
方法 (祐徳)
- 8-252407: 観賞魚水槽用底砂 (光洋)
- 8-252419: ガス流から二酸化炭素を除去する方法  
(ビー オー シー グループ INC)
- 8-252421: 室内炭酸ガス除去装置 (イナックス)
- 8-252460: 水素添加分解触媒とその製造方法 (チ  
ャイナ ペトロ ケミカル CORP, フーシェン  
リサーチ INST オブ ペトロリアム アンド  
ペトロケミカルズ)
- 8-253311: セピオライトの熱的安定性を向上させ  
る方法 (工業技術院長)
- 8-253312: 鉄含有結晶性アルミノシリケート及び  
それを用いた触媒組成物 (出光興産)
- 8-253313: 合成ゼオライト物質 (東ソー)
- 8-253314: 高結晶性チタノシリケートの製造方法  
(東ソー)
- 8-253374: 珪酸カルシウム板及びその製造方法  
(アスク)
- 8-253376: 触媒, 触媒支持体, または吸着体の製  
造方法 (コーニング INC)
- 8-253386: 肥料用ブロッキング防止剤及びその用  
途 (日本合成化学工業)
- 8-253434: 高純度 1, 3-シクロヘキサジエンの製

- 造法 (旭化成工業)
- 8-253435: 高純度 1, 3-シクロヘキサジエンの製造方法 (旭化成工業)
- 8-253460: 1, 3, 5-トリアジン誘導体のモノアルキル化方法 (日産化学工業)
- 8-253462: N-ビニルオキサゾリドン類の製造方法 (日本触媒化学工業)
- 8-253601: 易熱分解性プラスチックおよびその製造法ならびにこれを用いたプラスチック熱分解法 (三井造船)
- 8-253637: 組成物およびその用途 (クラレ)
- 8-253679: ポリフェニレンサルファイド樹脂組成物 (大日本インキ化学工業)
- 8-255946: レーザー発振素子及びレーザー発振装置 (住友電気工業)
- 8-256894: 塗り箸 (協業組合ワカサ塗センター, 久保孝ペイント)
- 8-257105: 疎水性脱臭材およびその再生方法 (日揮ユニバーサル)
- 8-257301: Y型ゼオライト膜製造法及び液体混合物分離膜 (三井造船)
- 8-257302: ZSM-5型ゼオライト膜の製造法及び液体混合物分離膜 (三井造船)
- 8-257340: 圧カスイング式吸着法における熱回収 (ブラクスエア テクノロジー INC)
- 8-257365: 排ガス脱硝方法及び装置 (川崎重工業)
- 8-257403: 排ガス浄化触媒 (次世代排ガス触媒研究所)
- 8-257407: 内燃機関の排気ガス浄化用触媒 (マツダ)
- 8-257408: 脱硝触媒 (三菱重工業)
- 8-257409: 窒素酸化物除去用触媒およびその触媒を用いた窒素酸化物の除去方法 (日本触媒化学工業)
- 8-257553: ゼオライトによる廃水処理方法 (日本碍子)
- 8-259206: 三ふっ化窒素ガスの精製方法 (日本バイオニクス)
- 8-259221: 高純度のゼオライトの製造方法 (川崎製鉄)
- 8-259275: 複層ガラス (旭硝子)
- 8-259344: 多孔性吸着体 (松下電工)
- 8-259469: 新規な脱アシル化の方法 (野口研究所)
- 8-259476: 改良されたエチルベンゼン製造方法 (ファイナ テクノロジー INC)
- 8-259516: 第三級アミンN-オキシドの製造方法 (広栄化学工業)
- 8-259586: 糖水酸基が遊離のN $\alpha$ -保護-N $\beta$ -グリコシルアスパラギンの製造方法 (野口研究所)
- 8-259959: 炭化水素原料の転化方法, 結晶質アルミノ珪酸塩構造を有する触媒, 及び結晶質アルミノ珪酸塩の製造方法 (インテベップ SA)
- 8-259965: ディーゼル軽油組成物 (出光興産)
- 8-266189: 水清浄材 (オートバックスセブン, 日本動物薬品)
- 8-266629: 医療品質の空気を製造する方法および装置 (フランセーズ ド プロデュイ オクシジェヌ: CO, エチュード エ ドウ レアリザション デキップマン スペスイオー: SOC)
- 8-266865: ディーゼルエンジン用排ガス浄化触媒 (トヨタ自動車, 豊田中央研究所, キャタラー工業)
- 8-266866: 脱臭フィルター (ニチアス)
- 8-266868: 窒素酸化物の除去方法及び装置 (川崎重工業)
- 8-266869: 窒素酸化物の除去方法 (東ソー)
- 8-266870: 脱硝方法 (三菱重工業)
- 8-266894: 吸着体 (松下電工)
- 8-266901: 排気ガス浄化用触媒及びその製造方法 (出光興産, 日産自動車)
- 8-266906: 水性エマルジョンを用いたモレキュラーシーブ構造体及びその製造方法 (コーニング INC)
- 8-268712: モレキュラーシーブおよびその製造方法 (コーニング INC)
- 8-268772: 珪酸カルシウム板及びその製造方法 (アスク)
- 8-268822: 抗菌剤及びその製造方法 (凸版印刷)
- 8-268942: アルキルフェノール異性体の分離方法 (東レ)
- 8-269029: プロピレンオキシドの製造方法 (東ソー)
- 8-269030: プロピレンオキシドの製法 (東ソー)
- 8-269042: トリオキサンの合成方法 (旭化成工業)
- 8-269184: 熱可塑性ポリカーボネートの製造方法 (バイエル AG)
- 8-269464: 炭化水素油の接触分解方法 (ジャパン エナジー)
- 8-271692: 放射性廃液の処理方法 (東芝)
- 8-281054: 回転式有機溶剤蒸気吸着装置のロータ

## — (ニチアス)

- 8-281106: 排気ガス浄化用触媒及びその製造方法 (日産自動車)
- 8-281107: 排気ガス浄化用触媒 (日産自動車)
- 8-281110: 排気ガス浄化用触媒及びその製造方法 (日産自動車)
- 8-281111: 排気ガス浄化用触媒及びその製造方法 (日産自動車)
- 8-281119: 炭化水素の転化方法 (エクソン リサーチ アンド ENG CO)
- 8-283207: メチルアミン類の製造方法 (三井東圧化学)
- 8-283748: 炭化水素転化方法 (シエル INTERN リサーチ マーチャッピー BV)
- 8-290062: 排ガス浄化触媒とその製造方法および排ガス浄化方法 (バブコック日立)
- 8-291096: エチルフェノール異性体の分離方法 (東レ)
- 8-294629: 窒素酸化物還元用触媒の製造方法 (大阪瓦斯)
- 8-294630: 炭化水素転化用触媒 (エクソン リサーチ アンド ENG CO)
- 8-296992: 脱臭機能付き熱交換器 (シャープ)
- 8-299720: 脱臭フィルター (ブリヂストン)
- 8-299756: 低濃度窒素酸化物の除去方法 (三菱重工業)
- 8-299795: 排ガス浄化材及び排ガス浄化方法 (リケン)
- 8-299761: アンモニア分解除去方法 (三菱重工業)
- 8-299801: 排気ガス浄化用触媒 (出光興産, 日産自動車)
- 8-299802: 排ガス浄化用触媒の製造方法 (出光興産, 日産自動車)
- 8-299810: 排ガスの脱硝触媒 (三菱重工業)
- 8-301604: 低濃度酸素用 PSA (昭和エンジニアリング)
- 8-301797: キシレンの製造方法 (東レ)
- 8-301798: ジアリールエタンの製造法 (ペー アー エス エフ AG)
- 8-302371: 合成油, 及び (1-メチルアルキル) ナフタレン化合物の製造方法 (日本鋼管, アドケムコ, 松村石油)
- 8-308917: 脱臭装置 (松下電器産業)
- 8-309146: ガス流れからペルフルオロカーボン類を分離除去する方法 (ビー オー シー グループ INC: ザ)
- 8-309150: 窒素酸化物の除去方法 (東ソー)
- 8-309152: 排ガスの浄化方法 (三菱重工業)
- 8-309180: モレキュラーシーブゼオライトの混合物を用いて空気の酸素を吸着で豊富にする方法 (バイエル AG)
- 8-309196: 酸型ゼオライト触媒, 酸型ゼオライト触媒の製造方法および芳香族ハロゲン化物の異性化方法 (東レ)
- 8-309197: 酸型ゼオライト触媒の製造方法および芳香族ハロゲン化物の異性化方法 (東レ)
- 8-309198: FCC装置中の  $\text{SO}_x$  排出量を低減する接触分解触媒およびそれを用いた接触分解方法 (触媒化成工業)
- 8-309199: 酸型ゼオライト触媒, 酸型ゼオライト触媒の製造方法および芳香族ハロゲン化物の異性化方法 (東レ)
- 8-309200: 使用済みチタン含有モレキュラーシーブを再生する方法 (アルコ CHEM テクノロジー LP)
- 8-309207: 脱硝触媒 (三菱重工業)
- 8-310810: 高純度結晶質シリコアルミノリン酸塩の製造方法 (日本化薬)
- 8-310881: 多孔質焼結体及びその製造法 (大林組, オオタケセラム)
- 8-310974: 予備処理済分子篩を用いる直鎖状オレフィンの骨格異性化方法及び予備処理済篩を含む触媒 (アンスチ, フランセ デュ ペトロール)
- 8-310976: ポリアルキル芳香族炭化水素のアルキル交換 (ファイナ テクノロジー INC)
- 8-310977: 変性シリコアルミノホスフェート分子ふるいを含む触媒を用いる炭素数8の芳香族化合物の異性化方法 (ユーオーピー)
- 8-310979: ビニル系モノマーの精製法 (ブリヂストン)
- 8-310980: フッ素化反応用ハロゲン化炭化水素 (昭和電工)
- 8-311461: プレミアム異性化ガソリン生成用水素処理方法 (インテベップ SA)



US Patent
-----------

## ELECTRORHEOLOGICAL FLUIDS CONTAINING POLYANILINES

Inventors: Bryant Charles P (US); Lal Kasturi (US); Piolet Joseph W (US)

Assignee: Lubrizol Corp The Assignee Code: 50736

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5595680 970121 US 223802 940406

## TEXAPHYRIN SOLID SUPPORTS AND DEVICES

Inventors: Iverson Brent L (US); Kral Vladimir (US); Magda Darren (US);

Sessler Jonathan L (US); Smith Daniel A (US); Thomas Richard E (US)

Assignee: Pharmacyclics Inc; Texas, University of Assignee Code: 39080

83960

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5594136 970114 US 433573 950503

## METHOD OF FABRICATING MOLDED FILTER ELEMENT

Inventors: Yagishita Aisaburo (JP)

Assignee: Unassigned Or Assigned To Individual Assignee Code: 68000

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5593626 970114 US 228623 940418

## TREATING OXIDIZED STEELS IN LOW-SULFUR REFORMING PROCESSES

Inventors: Heyse John V (US); Mulaskey Bernard F (US)

Assignee: Chevron Chemical Co Assignee Code: 29942

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5593571 970114 US 358305 941219

## CATALYST SYSTEM FOR COMBINED HYDROTREATING AND HYDROCRACKING AND A PROCESS FOR UPGRADING HYDROCARBONACEOUS FEEDSTOCKS

Inventors: Habib Mohammad M (US); Moore Richard O Jr (US); Winslow Philip L (US)

Assignee: Chevron USA Inc Assignee Code: 14764

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5593570 970114 US 438150 950509

## APPARATUS FOR THE OXYGEN ENRICHMENT OF AIR

Inventors: Poschl Gunter (DE)

Assignee: PPV-Verwaltungs-AG CH Assignee Code: 39082

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5593480 970114 US 495600 950711

## EPOXIDATION PROCESS

Inventors: Chang Te (US); Crocco Guy L (US); Leyshon David W (US)

Assignee: Unassigned Or Assigned To Individual Assignee Code: 68000

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5591875 970107 US 587183 960116

## ZEOLITE SSZ-41

Inventors: Zones Stacey I (US)

Assignee: Chevron USA Inc Assignee Code: 14764

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5591421 970107 US 273068 940711

## MOISTURE GETTING COMPOSITION FOR HERMETIC MICROELECTRONIC DEVICES

Inventors: Shores A Andrew (US)

Assignee: Alpha Fry Ltd GB

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5591379 970107 US 100181 930802

## MEMBRANE FOR SEPARATING OFF SMALL MOLECULES AND METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF

Inventors: Engelen Charles W R (NL); Van Leeuwen Willem F (NL)

Assignee: Stichting Energieonderzoek Centrum Nederland NL

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5591345 970107 US 307770 950227

## CATALYTIC PROCESS FOR CRUDE OIL DESALTING

Inventors: Shih Stuart S (US)

Assignee: Mobil Oil Corp Assignee Code: 56432

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5591326 970107 US 347934 941201

## PROCESS FOR SWEETENING PETROLEUM CUTS WITHOUT REGULAR ADDITION OF ALKALINE SOLUTION USING A BASIC SOLID CATALYST

Inventors: Courty Philippe (FR); Leporq Serge (FR); Marcilly Christian (FR)

Assignee: Institut Francais du Petrole FR Assignee Code: 31969

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5591323 970107 US 474766 950607

## DEWAXING PROCESS USING ZEOLITE SSZ-25

Inventors: Holtermann Dennis L (US); Innes Robert A (US); Pecoraro Theresa

A (US); Santilli Donald S (US); Ziemer James N (US); Zones Stacey I (US)

Assignee: Chevron USA Inc Assignee Code: 14764

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5591322 970107 US 486478 950607

## PARTICULATE FOAM CONTROL AGENTS

Inventors: Kolaitis Leonidas (BE); Lenoble Bertrand L J (BE); Prince Mark A (BE)

Assignee: Dow Corning S A BE Assignee Code: 14202

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5589449 961231 US 279755 940722

## SYNTHESIS OF CRYSTALLINE POROUS SOLIDS IN AMMONIA

Inventors: Garces Juan M (US); Howard Kevin E (US); Millar Dean M (US)

Assignee: Dow Chemical Co The Assignee Code: 24712

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5589153 961231 US 460166 950602

## PROCESS FOR THE PREPARATION OF HIGH-PURITY LIQUID NITROGEN

Inventors: Gary Daniel (FR)

Assignee: Air Liquide Etude Exploit Procedes FR Assignee Code: 47312

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5589151 961231 US 378447 950125

## METHOD FOR TREATING AMMONIA

Inventors: Iida Kouzo (JP); Morii Atsushi (JP); Naito Osamu (JP); Nakamura Hitoshi (JP); Onishi Toshiyuki (JP)

Assignee: Mitsubishi Jukogyo Kaisha JP

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5589146 961231 US 626577 960402

## METHOD FOR CONTROLLING THE HEATING OF AN ELECTRICALLY HEATABLE CATALYTIC CONVERTER

Inventors: Bruck Rolf (DE); Maus Wolfgang (DE); Swars Helmut (DE)

Assignee: Emitec Gesellschaft fur Emissionstechnologie mbH DE

Assignee Code: 20898

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5588291 961231 US 458493 950602

## EXHAUST GAS CONVERSION METHOD USING THERMALLY STABLE ZEOLITES

Inventors: Swaroop Srinivas H (US); Wusirika Raja R (US)

Assignee: Corning Inc Assignee Code: 21045

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5587137 961224 US 464109 950605

## SEPARATION OF CHLOROPENTAFLUOROETHANE FROM PENTAFLUOROETHANE

Inventors: Corbin David R (US); Diebold Michael P (US); Mahler Barry A (US)

Assignee: Du Pont de Nemours, E I &amp; Co Assignee Code: 25048

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5585529 961217 US 532830 951128

METHODS FOR SURFACE TREATING AND PAINT-COATING RESIN COMPOSITION MOLDED ARTICLES AND PAINT-COATED ARTICLE OBTAINED BY SAID METHOD FOR PAINT-COATING

Inventors: Shinonaga Hideo (JP); Sogabe Satoru (JP)

Assignee: Sumitomo Chemical Co Ltd JP Assignee Code: 81537

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5585187 961217 US 440059 950512

PLASMA CONCENTRATE AND TISSUE SEALANT METHODS AND APPARATUSES FOR MAKING CONCENTRATED PLASMA AND/OR TISSUE SEALANT

Inventors: Antanavich Richard D (US); Dorian Randel (US)

Assignee: PlasmaSeal Corp

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5585007 961217 US 351010 941207

OPACIFYING KAOLIN CLAY PIGMENTS HAVING IMPROVED RHEOLOGY AND PROCESS FOR THE MANUFACTURE THEREOF

Inventors: Arrington-Webb Lee A (US); Malla Prakash B (US)

Assignee: Thiele Kaolin Co Assignee Code: 84304

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5584924 961217 US 296493 940826

ORGANIC-SOLVENT VAPOR ADSORBING APPARATUS

Inventors: Taniguchi Takashi (JP); Yamashita Katsuhiro (JP)

Assignee: Nichias Corp JP Assignee Code: 07821

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5584916 961217 US 303195 940908

PROCESS FOR PRODUCING LOW AROMATIC DIESEL FUEL WITH HIGH CETANE INDEX

Inventors: Hellring Stuart D (US); Kresge Charles T (US); Marler David O (US); Valyocsik Ernest W (US)

Assignee: Mobil Oil Corp Assignee Code: 56432

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5583276 961210 US 442549 950516

INTEGRATED PROCESS FOR THE PRODUCTION OF ISOPROPYL ALCOHOL AND DIISOPROPYL ETHERS

Inventors: Dai Pei-Shing E (US); Knifton John F (US); Taylor Robert J Jr (US)

Assignee: Texaco Inc Assignee Code: 83832

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5583266 961210 US 236807 940502

MIXTURES OF ISOMERIC DECYL ALCOHOLS, PHTHALATES OBTAINABLE THEREFROM, AND THEIR USE AS PLASTICIZERS

Inventors: Bahrmann Helmut (DE); Greb Wolfgang (DE); Heymanns Peter (DE); Lappe Peter (DE); Muller Thomas (DE); Szameitat Jurgen (DE); Wiebus Ernst (DE)

Assignee: Hoechst AG DE Assignee Code: 29472

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5583250 961210 US 484588 950607

DETERGENT COMPOSITIONS

Inventors: van Lare Cornelis E J (NL); Boskamp Jelles V (NL); Houghton Mark P (NL); Joyeux Christophe (NL); Rowe Carolyn A (NL); Verschelling Gilbert M (NL); Zuidgeest Petra (NL)

Assignee: Conopco Inc Assignee Code: 23809

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5583098 961210 US 340969 941117

COPPER-CONTAINING ZEOLITE CATALYSTS

Inventors: Kanazirev Vladislav (BG); Price Geoffrey L (US)

Assignee: Louisiana State Univ & Agricultural & Mechanical College; Bulgarian Academy of Sciences BG Assignee Code: 50592

Patent(No,Date);Applic(No,Date): US 5583081 961210 US 115192 930831

## ゼオライト学会法人会員名簿

(平成9年1月現在)

旭化成工業(株)  
出光興産(株)  
イハラケミカル(株)研究所  
エヌ・イー ケムキャット(株)  
奥多摩工業(株)  
鹿島建設(株)技術研究所  
川崎製鉄(株)技術研究本部  
(株)クボタ  
興亜石油(株)  
(株)コスモ総合研究所  
品川燃料(株)  
昭和シェル石油(株)  
触媒化成工業(株)  
新東北化学工業(株)  
(株)ジャパン・エナジー  
住友化学工業(株)  
住友金属鉱山(株)中央研究所  
住友商事(株)  
セイコー産業(株)  
ゼネラル石油化学工業(株)  
武田薬品工業(株)生活環境事業部  
千代田化工建設(株)  
帝人(株)  
東京ガス(株)  
東ソー(株)東京研究センター  
東ソー(株)ファインケミカル事業部  
東燃(株)

東北電力(株)応用技術研究所  
東洋シーシーアイ(株)  
東レ(株)  
特殊機化工業(株)  
日揮(株)  
日東化学工業(株)  
日本化学工業(株)  
日本ケッチェン(株)  
日本鋼管(株)  
日本酸素(株)  
日本石油(株)  
日本ビルダー(株)  
日本モービルカタリスト(株)  
バイエル(株)  
富士石油(株)  
北陸電力(株)  
丸善石油化学(株)  
水澤化学工業(株)  
三井東圧化学(株)  
三菱化学(株)  
三菱重工業(株)長崎研究所  
三菱石油(株)  
ヤマホ工業(株)  
ユニオン昭和(株)  
ライオン(株)

## —編集後記—

20世紀も残すところあと3年になりました。最近は20世紀の反省と来る21世紀への展望と期待が大きな話題となっています。21世紀には20世紀以上に明るい未来があることを期待します。1900年代の100年間に科学技術は急速に進歩したことは万人が認めるところです。とくに、ここ数10年間の科学技術の進歩はめざましいものがあります。科学技術の進歩のおかげで私たちの日常生活は随分と便利になりました。新しい物質を生み出す科学技術は今後もより一層進歩することでしょう。輝かしい科学技術の進歩は先端技術の進歩の勝利でもあります。この先端技術は21世紀になっても進歩し続けるに違いありません。

しかし、20世紀が終わろうとするこの時期に科学技術の進歩によるマイナスの面も大きく表面に出はじめたのも事実です。科学技術の進歩がもたらした地球規模での環境破壊と汚染、などなど。先端技術の進歩ばかりでは、ますます地球環境が破壊され汚染され続けるでしょう。20世紀の負の遺産を21世紀に残すことは私たちにとっても心苦しいことです。20世紀の輝かしい科学技術の進歩を先端技術というならば、先端技術のもたらすマイナスの部分の後始末する技術(ここでは後端技術と呼びましょう)が今後より一層必要になるのではないのでしょうか。

ゼオライトは高付加価値の製品を生み出す高機能材料として、今後も先端技術の中で大きく進歩することでしょう。しかし、一方ではゼオライトは酸性雨の防止、プラスチック廃棄物の処理、汚染物質の除去、放射性廃棄物(廃水)の処理、汚染土壌の改善、汚水処理、炭酸ガス固定など地球環境改善のために必要な後端技術(これこそ重要な先端技術か)にも大きく寄与できる素晴らしい材料ではないかと思います。ゼオライトを用いるこれらの分野の研究と技術のより一層の進展を期待します。21世紀にはゼオライトが地球を救うことを夢みております。

(S.M.)

## 「ゼオライト」編集委員

黒田 一 幸 (委員長 早大理工)

飯野 明 (出光興産)

井田 孝 徳 (触媒化成工業)

牛尾 賢 (日本石油)

歌田 実 (東大総合研究博物館)

大久保 達 也 (東大大学院工)

荻原 成 騎 (東大大学院理)

佐藤 洋 (住友化学工業)

杉岡 正 敏 (室蘭工大工)

高橋 武 重 (鹿児島大工)

多田 国 之 (東レ)

中田 真 一 (千代田化工建設)

野末 泰 夫 (東北大理)

馬場 俊 秀 (東工大工)

水上 富士夫 (工技院物質研)

室井 高 城 (エヌ・イー ケムキャット)

森下 悟 (東ソー)

山崎 淳 司 (早大理工)

ゼオライト Vol.14, No.1 平成9年3月10日発行

発行 ゼオライト学会

〒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) 5734-2123 (ダイヤルイン)

FAX (03) 5734-2878

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