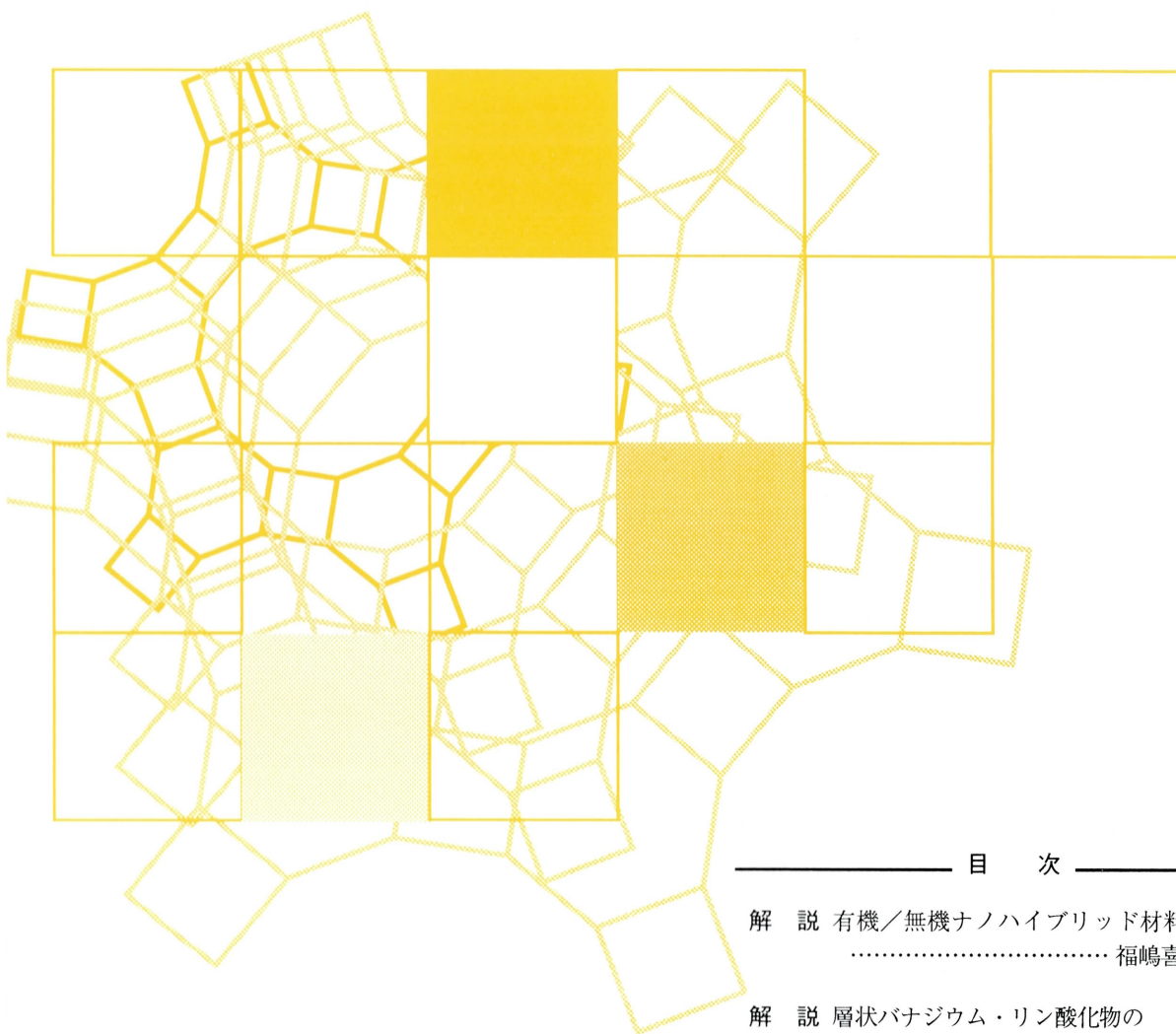


Vol.18
No.4
2001

ゼオライト

ZEOLITE NEWS LETTERS

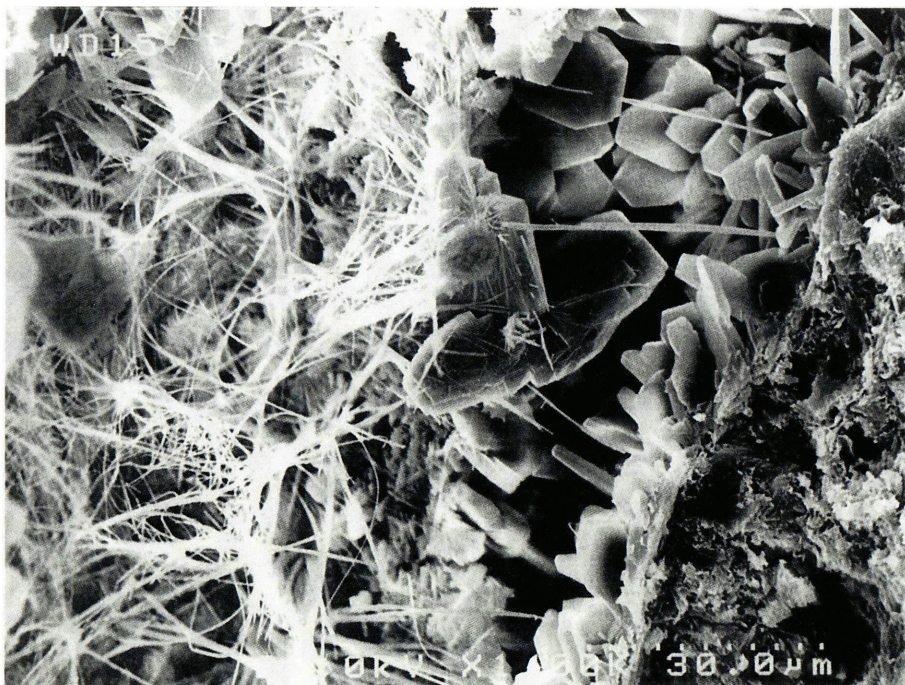


目 次

- 解 説 有機／無機ナノハイブリッド材料
..... 福島喜章 ... 133
- 解 説 層状バナジウム・リン酸化物の
インターカレーションと剥離
..... 中戸晃之, 山本尚毅, 奥原敏夫 ... 139
- 解 説 赤外分光法から分かるゼオライトのこと
..... 野村淳子, 堂免一成 ... 146

ゼオライト学会
Japan Association of Zeolite

レポート (153) タイトルサービス (158)
お知らせ (171) 法人会員名簿 (175)



30 μm

特異な形態を有するMTW型高シリカゼオライトZSM-12」
(提供：岐阜大学 工学部 応用精密化学科 窪田好浩)

(説明はp.157)

《 解 説 》

有機／無機ナノハイブリッド材料

福嶋喜章

株式会社豊田中央研究所 第2特別研究室

粘土鉱物の層間重合により得られた、ナイロン／粘土鉱物ハイブリッド (NCH) を始めとする有機ポリマーと層状粘土鉱物とのナノコンポジットが注目されている。これらの材料では、1 nm の厚さの無機ケイ酸塩層がポリマー母相に分散しているばかりではなく、数nmの範囲でポリマーが無機層の影響を受けた配列をしている。これらのナノハイブリッド材料特有の構造が、ガスバリア特性や燃焼遅延特性などに影響を与えていると推測されている。また、これらのコンポジットでは粘土鉱物と水との複合体である“粘土”中のケイ酸塩層と類似したカードハウス構造をとることが近年見出されている。このように、nm-スケールでの構造が興味有る材料特性を説明するのに不可欠な因子であり、そのようなナノ構造を実現する手段の一つとして、有機物質と無機物質とのハイブリッド化が有効であることがあらためて認識された。

1. はじめに

「粘土鉱物とポリアミドとの層間化合物」の研究を始める際の企画書を改めてみると、表題のような「ナノハイブリッド」という、うたい文句が掲げられていた。その当時は粘土鉱物を構成する珪酸塩層の厚さが約1 nmであり、その無機層が有機層に分散する材料であり、また従来の複合材とは違うことを強調するために、「有機／無機ナノハイブリッド」と単純に命名した。

しかし、近年ナノテクノロジーが注目され始めると、このような根拠でこれを「ナノ材料」と呼んで良いかどうか疑問を持つようになった。“11th Toyota Conference”を“Nanostructured materials in Biological and Artificial Systems”¹⁾というテーマで開催するにあたり、“ナノメートルのスケールの用語ぬきには、その特性や性質を説明あるいは特徴づけられない材料”とナノ材料をあえて定義した。これは、組織委員の一人であったミシガン州立大学のPinnavaia教授の提案による定義であったが、私自身まだ充分には理解できていない。

また、ハイブリッドあるいはコンポジット材料と

従来の複合材あるいは混合物との差違も、必ずしも明確ではない。真の意味での“雑種”になっているかを吟味する必要がある。

私自身が研究開発に携わった「ナイロン／粘土鉱物ナノハイブリッド (NCH)」とその後のこの分野での展開をふりかえり、あらためて“ナノ”と“ハイブリッド”の意味を考えてみたい。

2. ナイロン／粘土鉱物ハイブリッド (NCH)

粘土鉱物の層間で有機高分子を重合すると、有機成分が少ない場合は、層間のゲスト有機分子がホスト無機層に平行に配列することが多い。層間領域に有機分子が2～3層配列した層間化合物は合成されているが、それ以上に有機物を増加させても層間領域には侵入出来ない場合が多い。ナイロンの場合もモノマーにアミノ酸を用いてその脱水縮合により合成すると、ナイロン量の増加に伴い層間距離は増大するが、層間に高分子鎖が平行に3層存在している状態に対応する2.3 nm以上には増大しなかった²⁾。これに対して、モノマーに環状のε-カプロラクタムを用い、その開環触媒作用を持つイオンを層間に予め吸着させることにより、ナイロン量の増大に伴い層間距離が増大し³⁾、厚さ約1 nmの粘土鉱物を構成する単位シリケート層がナイロン-6中に分散することを見出した⁴⁾。

表1 NCH(1015C2)の機械特性⁶⁾

	単位	方法 ASTM	NCH		通常の6-Nylon	
			絶乾 状態	通常 雰囲気	絶乾 状態	通常 雰囲気
引張り強度	N/mm ²	D638	89	49	78	41
引張りのび	%	D638	5	>200	100	>200
曲げ強度	N/mm ²	D790	136	54	107	39
曲げ弾性率	N/mm ²	D790	579	1,304	2,795	755
アイゾット衝撃値	N・cm/cm	D638	910	500	800	420
熱変形温度	℃	D648				
1.85 N/cm ²				140		75
0.44 N/cm ²				197		180
水透過速度	g/m ²	JIS-				
30 μm厚さ	・ 24 hours	Z208		106		203
比重				1.15		1.14

表2 NCH フィルムの物理特性⁷⁾

	単位	方法 ASTM-	6-ナイロン			6/66-ナイロン		
			NCH		標準品	NCH		標準品
			1022C2	1022CM1		5034C2	5034CM4	
引張強度	N/mm ²	D882	86	84	92	81	58	82
引張のび	%	D882	520	460	560	460	520	500
引張弾性率	N/mm ²	D882	883	837	579	637	520	402
ヘイズ	%	D1003	1.2	1.0	1.3	2.2	4.4	9.8
グロス	%	D523	153	157	150	149	147	110
酸素	cc/m ² ・24hr							
ガス	D3985							
透過	RH 0 %		21	17	43	23	19	43
性	RH 65 %		22	15	45	23	11	44
	RH 100 %		95	75	160	89	49	165
	(23℃)							

酸素ガス透過性は厚さ30 μmのフィルム

その他は厚さ60 μmのフィルムの特性

このように、ポリマー母相中に無機層が高分散することにより、ほんのわずかな無機成分の添加でポリマーの特性が著しく改善されることが期待された⁵⁾。材料の機械的特性、特に剛性や熱変形温度の向上、に注目したトヨタ自動車(株)、宇部興産(株)および(株)豊田中央研究所の3社共同開発の結果、ナイロン・クレイハイブリッドNCHが誕生した。このNCHの特性を表1⁶⁾および表2⁷⁾に示した。この材料は下記の特徴を持つ。

- ① ガラス繊維強化ポリアミドに近い剛性を持つ。

- ② 高い熱変形温度を示す。それと同時に
 ③ 非強化ポリアミド樹脂の引張り伸び特性・
 靱性を兼ね備えている。
 ④ 通常のポリアミドに比べて吸水速度が遅く、
 寸法安定性がある。
 ⑤ 水蒸気・ガスバリア性に優れる。
 ⑥ 通常のポリアミドに比べて透明性が高い。
 ⑦ 成形性が良好である。

添加量がほんのわずかで上記の特徴が実現し、工業的に大規模に採掘・利用されているベントナイト

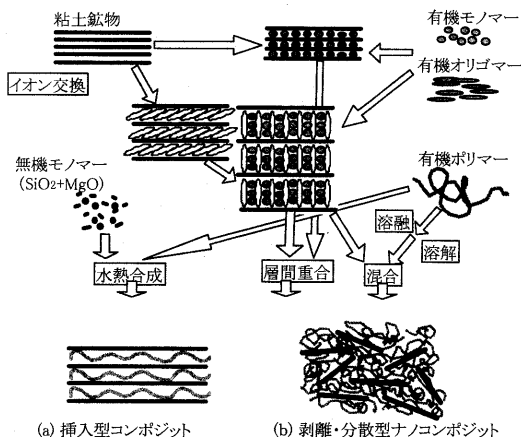


図1 有機ポリマー/粘土鉱物 コンポジットの合成ルート⁹⁾

の主成分を用い、しかもこのハイブリッド化のための特殊なプロセスはほとんど必要ない。そのため通常のポリアミド樹脂と比べて大きなコスト上昇は伴わない。

これらの特性の内、ガスバリア特性がこれまでのナイロンにない特性として注目され、当初開発されたナイロン6系に加えて、ナイロン12、ナイロン6/66系も開発された^{7,8)}。ナイロン6フィルムは靱性、耐熱・耐寒性、耐油・耐薬品性、および耐ピンホール性に優れている。その特性を活かして、ハム・ソーセージなどの畜肉加工品、チーズ・バターなどの乳製品、かまぼこ等の水産加工品、冷凍食品などの包装に使用されている。しかし、ナイロンフィルムは塩素系有機高分子に比較するとガスバリア性に劣っているため、バリア性が必要な場合は、バリア材とのラミネートやコーティングが必要であった。この粘土鉱物とのハイブリッド化により、塩素を含まずしかも安価なガスバリア材が実現した。さらに透明性の向上、延伸性や深絞り性などの成形性も向上した。このようなガスバリア材としての用途が今後拡大すると期待されている。

3. NCH以降の展開

層状無機酸化物と有機化合物との複合体の研究は、私自身は本来のインターカレーションから離れて、メソポーラスシリカの合成へとシフトした。一方、このナイロン・クレイハイブリッドの成功に刺激されて、層状無機鉱物の構成ユニットまで分解して有

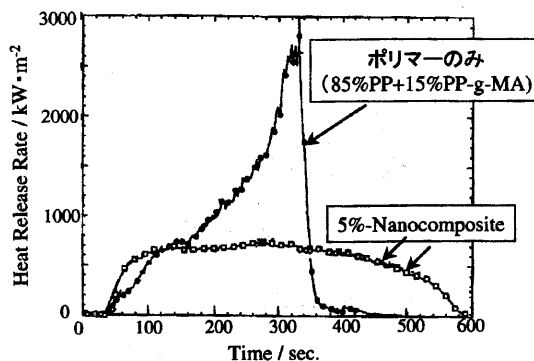


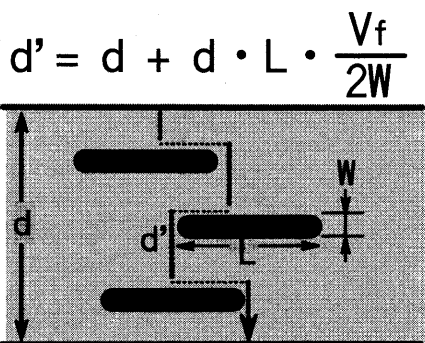
図2 熱流速 50 kW/m² で加熱した時の発熱挙動¹¹⁾

機高分子母相中に分散したナノコンポジットの合成に関する研究開発が急激に増大した。合成方法もナイロンで行った層間重合法のほかに、図1⁹⁾に示したように、有機高分子融体との機械的混合、溶媒の利用、有機高分子の存在下での層状無機鉱物の合成などの手法が提案され、エポキシ、アクリル、ポリスチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン、シリコーン、SBS、ポリイミドなどのほとんどのポリマーで同様の試みがなされた。1998年2月のMODERN PLASTICS誌¹⁰⁾にはこのような考え方でナノコンポジットを開発する意志表示をしている企業として、豊田中央研究所と宇部興産の他に、Nanocor (米)、Dow Chemical (米)、Ford Motor (米)、Allied Signal (米)、Solutia Inc (米)、Claytec (米)、ICI Polyester (英)、DuPont (独)、Industrial Technology Res. Inst. (台湾) が紹介されている。これらはNCHと同様に機械的・熱的特性の改善を目指しているものが多い。

前節で紹介した機械的特性等の他に、図2で示したように、燃焼による急激な発火がコンポジット化することにより抑えられ、炭化することも、新たにみだされている¹¹⁾。このような広範囲での開発により、リサイクルしやすい汎用ポリマーへの展開が期待されている。

4. ナノコンポジットへの挑戦

ここで得られた材料は構造と特性から判断して、ナノハイブリッド材料と言えるだろうか？ナノコンポジットを特集した1999年発行のChemical & Chemical Engineering News¹²⁾では、「骨、アワビの貝殻、トヨタ・カムリの空気取り入れ口のカバー



拡散距離； d' 、フィルム厚さ； d
粘土層の大きさ； L
粘土層の厚さ； W
粘土の体積分率； V_f

図3 有機ポリマー／粘土鉱物ハイブリッドフィルムのガス透過モデル¹³⁾

(事実とは異なるが原文のまま引用) および日本で使用されている脱臭剤は全てナノコンポジットを基本とした材料である。」と紹介されている。しかし、これらのコンポジットの特性は分子レベルでのアロイ化あるいはマクロな混合物の特性から外挿して類推される特性が多い。

例えば、ガス遮蔽性能も図3に示したように母相中に障害物として存在する板による迂回効果で説明されている¹³⁾。したがってこの特性は“ナノメートルのスケールの用語”ぬきでも説明できる特性であり、前述の定義による“ナノ材料”の範疇には入らない。しかし、ケイ酸塩層の表面とポリマーとの界面で、以下に紹介するような特殊なポリマー鎖の配列が実現していたとすると、僅かであっても両者の特性の平均値からずれた特性が観測されるはずである。このガス遮蔽特性も上記の“理論”値からのずれがあることを私は期待している。ナイロンばかりではなく、ポリプロピレンでも界面付近での構造異常が見出されており、このことが、燃焼における発熱抑制にも関連していると推測している。

4.1 ナノハイブリッド構造

原子・分子の大きさから、より大きい長さ単位へ広げて考える、いわゆる“ボトムアップ”の立場からナノ材料を定義すると、前述の定義は以下のように書き換えられる。材料の持つ特性、例えば触媒能、

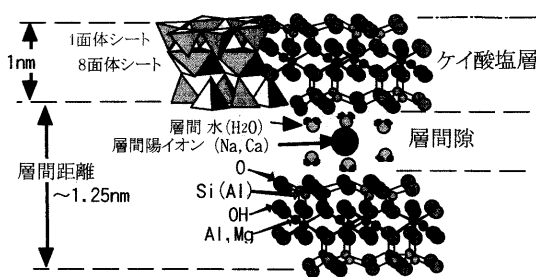


図4 粘土鉱物の基本構造

溶解能、あるいは吸着能などは孤立した原子あるいは小さな分子では現れるものではなく、その特性はそれらが集合体になって初めて利用できるものである。したがって、ナノ材料は“材料がある特性を発現するのに必要な最低の長さの単位で構成されている材料”とも言える。例えば、図4に示したケイ酸塩層は、これ以上分解すると粘土の特性を説明することが出来ない、単なる元素、あるいは構造を説明するための構成単位にすぎなくなる。その大きさ(厚さ)が約1 nmであることは、単なる偶然ではないと思われる。粘土鉱物のケイ酸塩層は粘土の特性を示すための最低単位と言える。このケイ酸塩層の厚さと同程度のスケールでの構造変化が複合体で観測されている。

粘土鉱物の層間で重合したポリアミド-6は層間距離が約1.8 nm (すなわちケイ酸塩層表面から約0.4 nm) までの高分子鎖は無機層の構造に強く束縛された配列をしている。さらに層間距離が約10 nmまでは通常のポリマーとは異なった配列をし、それ以上では通常のポリマーと同様の構造を持つと考えられる。層間距離が1.8 nmまでの複合体はポリアミド-6固有の融解やX-回折ピークが観測されず、層間距離が3.5 nmから10 nmで通常のポリアミド-6では見られない γ 型の結晶ピークが観測される事実が上記の構造を示唆している²⁾。このような無機層からの距離に応じたポリマーの階層構造は、マレイン酸変成ポリプロピレンとのナノコンポジットでも見出されている¹⁴⁾。この場合も、2~3 nm, 7~15 nm およびそれ以上の厚さで構造が変化していることを示唆するX線回折、偏光顕微鏡観察結果が得られている。このように有機高分子／粘土鉱物ハイブリッドでは、ナノハイブリッド構造を持っていることは間

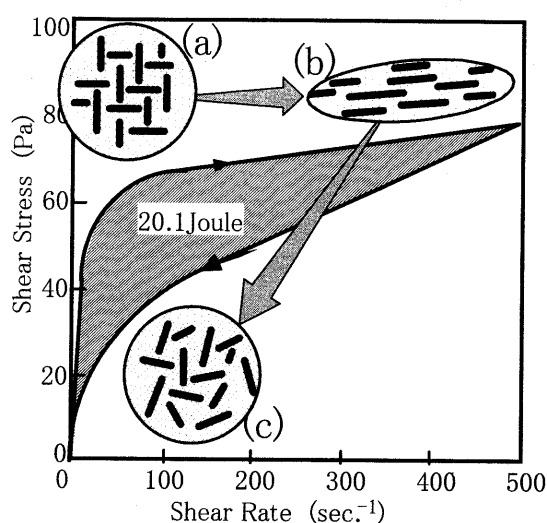


図5 Na-モンモリロナイト (1 g) / 水 (10 g) 懸濁液の流動特性と、懸濁液中の、(a) せん断力を加える前、(b) 流動中、(c) せん断力を取り除いた後、のケイ酸塩層の配列モデル

違いがないようであるが、それがどのような特性に反映しているかについては、十分に解明されていない。

4.2 ハイブリッド材料の流動特性

“硬い”、“燃えない”などの無機酸化物の持つ特性の他に、層状珪酸塩（粘土鉱物レイヤ）の個性は、ハイブリッド材料に残っているだろうか？

粘土の持つ重要な特性はその可塑性であり、それを支配するのは粘土鉱物と水との複合体における流動特性である。粘土（粘土鉱物と水との複合体）ではケイ酸塩層の表面の影響で分極した水分子鎖を介して層の端と基底面が結合した、図5(a)に示したような、いわゆるカードハウス構造をしていると言われている。これにせん断力を加えると、そのエネルギーによりこの構造が破壊され、せん断方向にケイ酸塩層が図5(b)のように配列する。その結果、図5に示したようなチクソトロピー流動を示す。せん断力を取り除いてもすぐにカードハウス構造は回復せず、徐々に安定構造にもどる。この回復過程は非常に微小なせん断力下での粘性上昇で観測される。

射出成形などの流動成形されたポリマー／粘土鉱物ハイブリッド材料では、成形時の流動方向に層が配列した、図5(b)の状態に類似した構造になっていることが多い。前述のマレイン酸変成ポリプロピレ

ンの液体相と粘土鉱物とを高せん断力で混練して得られた複合体を、低せん断力で粘性を測定すると、カードハウス構造への変化を示唆する粘性の上昇が観測された¹⁵⁾。ポリマー複合体においても粘土と同様なカードハウス構造に向かった流動特性を示すことが示された。この材料は、カードハウス構造を持つことによる特異な機械的性質などの材料特性のほかに、成形時の流動特性にも、“粘土”に類似した特性を持つことが期待される。ナノハイブリッド材料としての特性が初めて確認された例として興味深い。

5. おわりに

研究・開発における“ナノバブル”と言われるように、“ナノ”を使った研究提案が流行っている。ここで改めて考察したように、“nm”は材料の特性を支配する重要なスケールであり、異種物質間のハイブリッド化は、その特性を引き出すための有効な手段であると確信する。

材料における“ナノ”が“バブル”で終わらせないためにも、“nm”の意味をもう一度考え直して、ナノハイブリッド材料に再度挑戦してみたい、と考えている。

文 献

- 1) "Nanostructured Materials in Biological and Artificial Systems", ed. by A. Yamagishi and Y. Fukushima, Elsevier, pp175 (1998).
- 2) Y. Fukushima and A. Usuki, 粉体および粉末冶金, **39**, 1045 (1992).
- 3) Y. Fukushima and S. Inagaki, *J. Inclusion Phenomena*, **5**, 473 (1987).
- 4) Y. Fukushima, A. Okada, M. Kawasumi, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, *Clay Miner.*, **23**, 27 (1988).
- 5) T. Kurauchi, A. Okada, T. Nomura, T. Nishio, S. Saegusa, and R. Deguchi, *SAE Technical Paper Series*, 910584 (1991).
- 6) Technical data of UBE Nylon (UBE NYLON NCH Series).
- 7) 森 弘昭, 工業材料, **45**[13], 38 (1997).
- 8) 藤本隆俊, コンバーテック, **1994**[6], 24 (1994).
- 9) 福嶋喜章, 日本化学会誌, **2000**[9], 605 (2000).
- 10) *Modern Plastics*, Feb., pp26 (1998).
- 11) J. W. Gilman, T. Kashiwagi, A. B. Alexander, R. H. Harris Jr., L. Brassell, V. Lori, J. Mark, and L. Catheryn, National Institute of Standards and Testing (NIST) "Flammability of Polymer Clay Nanocomposites

- Cntsotium: Year One Annual Report".
- 12) R. Dagani, *Chem. Chem. Engineer. News*, June 1999, 25 (1999).
- 13) K. Yano, A. Usuki, and A. Okada, *J. Polym. Sci. A, Polym. Chem.*, **31**, 2493(1993).
- 14) P. H. Nam, P. Maiti, M. Okamoto, T. Kotaka, N. Hasegawa, and A. Usuki, *Polymer*, **42**, 9633 (2001).
- 15) M. Okamoto, P. H. Nam, P. Maiti, T. Kotaka, N. Hasegawa, and A. Usuki, *Nano Letters*, **1**, 295 (2001).
-

Organic/Inorganic Nano-hybrid Materials

Yoshiaki Fukushima

Toyota Central Research and Development Labs. Inc.

A development of polymer/clay minerals nanocomposites, such as Nylon/clay hybrid (NCH), is one of the latest attractive subjects. An interesting nano-structure, in which an arrangement of polymer chains near silicate layer surfaces is strongly influenced by the inorganic substances, was also shown, besides a uniform dispersion of the inorganic layers in the polymer matrixes. The nano-structure is expected to attribute to the interesting properties of the composite materials, such as gas-barrier properties and a flame retardant effect. A card of house structure, that is a characteristic arrangement of silicate layers in clay mineral aqueous suspensions, was found in the polypropylene/clay nanocomposite. It is re-confirmed that the characters of the composite cannot be described by anything else than the term of nm-length scale, and an organic/inorganic hybrid is an effective technique for controlling the nano-structure.

Keywords: nylon, clay minerals, polypropylene, polymer, flame retardant,
house of card structure

《 解 説 》

層状バナジウム・リン酸化物のインターカレーションと剥離

中戸晃之^{*,**}, 山本尚毅^{***}, 奥原敏夫^{***}

* 東京農工大学農学部環境資源科学科, ** 科学技術振興事業団さきがけ研究21,

*** 北海道大学大学院地球環境科学研究科物質環境科学専攻

層状リン酸バナジル $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のインターカレーションと層の剥離について、著者らの結果を中心に解説する。バナジウム・リン酸化物は触媒やその前駆体として重要な物質群である。その中で $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ は、層状構造を有し、層間に様々な有機分子を挿入（インターカレート）する。ただし、 $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の層構造はそれほど頑丈ではなく、極性の高い有機分子との反応によって崩壊する。一方最近、極性有機分子をインターカレートさせた $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を極性有機溶媒に分散させることで、層を剥離させられることが分かってきた。得られた剥離層から、元の $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ とは異なる形態で VOPO_4 の層状構造を再構築させることも可能である。これらの性質はバナジウム・リン酸化物のナノ構造修飾に有用である。

1. はじめに

ある種の無機層状物質がその層間に他の分子・イオンをインターカレートして層間化合物を形成する現象はよく知られている。最近では、層状ホストとゲストの単なる組み合わせから、ナノレベルでの異方的構造規制によって特異な機能を引き出すことを明確に意識する方向へ、研究が進展している。

インターカレーション反応性を示す層状酸化物の一種に、層状リン酸バナジル二水和物 $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ¹⁾がある。 $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ はアルコール還元によって $\text{VOPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ を生じ、この物質は *n*-ブタンの選択酸化による無水マレイン酸製造の工業触媒の前駆体として知られている²⁾。

著者らは、 $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ からの新規高性能触媒の開発を研究する過程で、 $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のインターカレーション化学に関するいくつかの新しい性質、特に VOPO_4 -有機層間化合物の剥離を明らかにした。この知見は、層状バナジウム・リン酸化物の nano-fabrication の手法として触媒調製に限らず広く応用可能と思われる。本稿では、層状バナジウム・リン酸化物の中で $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ に焦点を絞り、インタ

ーカレーション反応と剥離の特徴について著者らの結果を中心に紹介する。既往研究の網羅は意図していないので、文献³⁾を参照していただきたい。

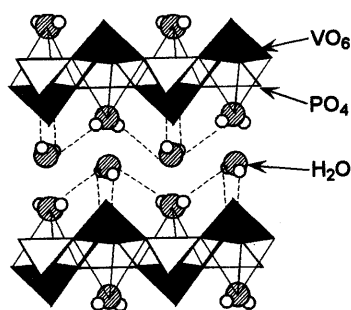
2. 層状物質の剥離

剥離とは、層状結晶の層間が媒質中で無限に拡大し、(理想的には)各層が均一に分散した状態になることである。これは新しい現象ではない。スメクタイト族粘土鉱物が水中で無限膨潤することは古くから知られていた。また1970年代以後、層状遷移金属カルコゲン化合物⁴⁾、リン酸ジルコニウム⁵⁾、ペロブスカイト型層状ニオブ酸⁶⁾の剥離が報告されたが、特段の注目は集めなかった。

しかし最近、層状酸化物の剥離層を使った無機-有機ナノ交互積層膜の調製が報告され^{7,8)}、状況が一変した。これらの研究で剥離層は、無機単分子層と位置づけられ、新規な nanoassembly を構築するためのモジュールとして用いられている。層状物質の剥離・再構築を利用する nanochemistry の概念である。以来、剥離の研究が盛んになっている。

3. $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の構造^{9,10)}

$\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の層状構造は、 VO_6 八面体と PO_4 四面体が頂点共有で連結してできる VOPO_4 層と層間 H_2O 分子とから成り立っている (図1)。層間に交

図1 VOPO₄·2H₂Oの構造

換性のイオンは存在しない。VO₆八面体の頂点の1個は層間H₂O分子のOが占めており、H₂Oと反対側の位置のOはV=O結合を形成している。一方VOPO₄層は、配位多面体が頂点共有で連結したsingle layerであり、Zr(HPO₄)₂など他の層状金属リン酸化物の結晶層よりも薄くflexibleである。これらより、VOPO₄·2H₂Oの層構造はさほど頑丈ではないと予想される。

4. VOPO₄·2H₂Oのインターカレーション化学

4.1 インターカレーションの機構

VOPO₄·2H₂Oのインターカレーション反応には二つの機構がある。極性中性分子の層間への吸着と、ゲストからホスト層への電子移動を伴う層間固定化とである。表1にVOPO₄·2H₂Oへのインターカレーションが報告されている主なゲスト種を示す。

VOPO₄·2H₂Oが中性分子をインターカレートするには、ホスト層とゲストとの間に何らかの相互作用が働く必要がある。相互作用が何かについての決定的な見解はまだないが、CasánらはVOPO₄·2H₂Oがブレンステッド酸性を有する（層間水がH₃O⁺になる）と主張しており²⁴⁾、Kalousováらはルイス塩基性中性分子がインターカレートすると考えている³⁾。一方、表1に示した分子は粘土鉱物のカオリナイトにインターカレートされる分子と共通性が高い。カオリナイトではホスト層との水素結合によってゲストが層間に固定される²⁵⁾。Benešらは最近、VOPO₄層間へのアルコールの固定化にホスト-ゲスト間の水素結合が関与していると推定している¹²⁾。

VOPO₄·2H₂Oのインターカレーション反応性は、層間水の有無によっても左右される。VOPO₄·2H₂Oの層構造は水分子をホスト層のVO₆八面体に組み込

表1 VOPO₄·2H₂Oにインターカレートする（とされている）主なゲスト種

ゲスト種	特徴	文献
1-アルコール	無水VOPO ₄ との反応	11, 12
1, ω-アルカンジオール	マイクロ波照射下でVOPO ₄ ·2H ₂ Oと反応	12
ポリエチレングリコール	マイクロ波照射下で反応	13
アルキルアミン	層構造崩壊（本文参照）	14, 15
ピリジン	ゲストのN原子がホストのVに直接配位？	16
アニリン	層間でアニリニウムイオンとして存在	17
ピロール誘導体	層間重合を起こす	18
アミド		19
カルボン酸		20
アルデヒド		21
メタロセン	レドックス機構	22
金属イオン	レドックス機構	23

むことで成立しており、層と層間水との相互作用はかなり強い。VOPO₄·2H₂Oとの直接反応で層間化合物を形成するゲストは、この相互作用を断ち切れる極性の高い分子に限られる。極性の低い分子との層間化合物も、無水VOPO₄との反応によって合成できるが、多くは不安定で空気中に放置するとゲスト分子とH₂Oとの置換が起こる。以下、代表的なゲストについて若干説明する。

4.2 アルコール

アルコールは、VOPO₄のインターカレーション化学で最も広く検討されているゲストの一つである。極性が低いので通常はVOPO₄·2H₂Oを脱水してからでないとインターカレートせず、層間化合物を空気さらすと容易にVOPO₄·2H₂Oに戻る¹¹⁾。ただしエタノールについては、VOPO₄·2H₂Oとの直接反応によって水とエタノールがcointercalateされた層間化合物が生成するとの報告²⁶⁾がある（否定的な報告²⁷⁾もある）。

最近、VOPO₄·2H₂Oとアルコールとの混合物をマイクロ波照射することでインターカレーションが起こることが報告された¹²⁾。また、VOPO₄·2H₂Oをアルコール中で攪拌しながら徐々に加熱する方法でも、インターカレーション（と剥離）が起こることが分かりつつある²⁸⁾。これらより、VOPO₄·2H₂Oとの直接反応によってアルコール分子がインターカ

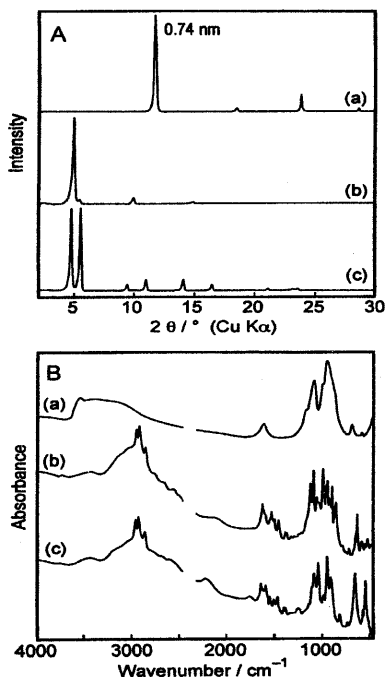


図2 VOPO_4 -ヘキシルアミン系の粉末X線回折パターン (A) と赤外吸収スペクトル (B) : (a) $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (b) $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ とヘキシルアミンとの室温10分の反応による生成物, (c)室温24時間の反応による生成物

レートする場合があるのは確実と言える。しかし、反応条件の何が鍵かなど、未解明なことがらも多い。

4.3 アミン

層状物質とアミン（特にアルキルアミン）との反応は、インターカレーションの指標として様々な系で研究されてきた。 $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ とアルキルアミンとの反応も早くから検討されており、生成物の基本面間隔などのデータから、 $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ へアルキルアミンがインターカレートすることは疑いなさそうに思える^{14,15)}。しかし著者らの追試の結果は、層間化合物の形成を否定するものであった²⁹⁾。

$\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ とヘキシルアミンとの反応をX線回折で追跡すると、 $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の基本面間隔が増大したと考えられる物質が短時間で生成する。ところが反応時間を延長すると、基本面間隔に対応するらしきピークが複数現れ、単純に層間化合物が生成したとは考えにくい（図2A）。またIRスペクトルでは、 VOPO_4 層の骨格振動領域の吸収プロファイルが大きく変化しており、V-P-Oの結合様式が保た

れていないことを示唆している（図2B）。さらにSEM観察の結果、生成物の形態は $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のそれとは全く異なっていた。生成物の収率も低い。

これらより、 $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ とアルキルアミンとの反応では、 $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ が溶解して何らかの結晶性有機バナジウム・リン酸化合物が析出すると思われる。トポタクティクな反応ではなく、バナジウム・リン酸化合物“メソ構造体”の生成と考えた方が適切である。アルキルアミンの極性が高いため、層の骨格構造を破壊するのであろう。同様の例は、インターカレーションであると報告されている他の層状物質-アルキルアミン系の反応にも存在すると思われるが、表に出にくい類の話ではある。

一方、アニリン¹⁷⁾やピロロール¹⁸⁾などの芳香族アミンは、アルキルアミンよりも極性が低いため、 $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の層構造を破壊せずにインターカレートする。しかし著者らが $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と4-ブチルアニリンとの反応を調べたところ^{29,30)}、短時間の反応では層間化合物が生成するものの、反応時間の延長によって徐々に層構造が破壊されることが分かった。このようなアミンとの反応性は、 $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の層構造が頑丈でないことを裏付けている。リン酸ジルコニウムなどではアミンとの反応による層構造の破壊は起こらない。

4.4 アミド

アルコールやアミンと $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ との反応結果から、層構造を破壊せずに安定な層間化合物を形成するためのゲストの条件は、ある程度の極性があるが高すぎないことであると分かる。この条件に合う有機分子としてアミドが考えられる。Laraらは各種のアミドと $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ とを反応を報告している¹⁹⁾。著者らは、 $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ とアクリルアミドとの反応を調べた³¹⁾。その結果、層間でアクリルアミドが単分子層で存在するものと2分子層で存在するものの、2種類の層間化合物を得（以下2分子層型、単分子層型の層間化合物と表記する）、層構造の破壊は認められなかった。配向の違いは、反応後の洗浄溶媒を変えることでもたらされる。ゲストの極性がそれほど強くないため、 VOPO_4 層との相互作用も（層間化合物を形成するには十分ではあるが）あまり強くないことを示している。以上より、アミド類は概ね $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と安定な層間化合物を形成すると言える。

5. VOPO₄-有機層間化合物の剥離と再構築

5.1 インターカレーションから剥離へ

2で述べたように、層状物質が剥離するとは媒質中で層間が無限に拡大することである。そのためには、層間に大量の媒質分子が入り込む必要がある。粘土鉱物の場合、層間カチオンの水和によって水分子が層間に取り込まれる。層の電荷密度が低いため層間カチオンと層との静電引力が弱く、大量の水分子が容易に層間に侵入する。これに対して層電荷密度の高いリン酸ジルコニウムや層状ニオブ酸塩は、層間カチオンをテトラメチルアンモニウムイオンに代えて初めて水中で剥離する⁸⁾。かさ高いイオンを層間に導入することでホスト-ゲスト間の静電引力が弱まり、水和が可能になるものと思われる。

著者らは、任意の層間化合物でゲストが溶媒和する条件（ゲストの層間密度や親和性の高い溶媒）を見つけれればその層間化合物を剥離させられるものと考え、VOPO₄·2H₂Oやその層間化合物の剥離をめざした。VOPO₄·2H₂Oは水に溶解するため、有機分子との層間化合物を有機溶媒で剥離させる方針で検討を行った。以下にその概要を述べる。

5.2 VOPO₄-4-ブチルアニリン層間化合物の剥離^{29,30)}

この層間化合物は、ゲストの高い極性によりホスト-ゲスト間の相互作用が強い。そのため、剥離にはかなり極性の高い有機溶媒が必要であると考え、テトラヒドロフラン（THF）を用いた。層間化合物をTHF中で攪拌した後静置すると、茶色（層間化合物の色）透明の上澄液と沈降した粉末とに分かれる。粉末を分離した上澄液は長期間安定に保たれる。VOPO₄·2H₂OはTHFに溶解しないので、THF中で層構造が崩壊することは考えにくい。よって、剥離が起こったのではないかと推定できる。

THF処理後の溶液が層間化合物の剥離層を含むなら、適切な溶媒除去によって層状構造が再構築されるはずである。実際、基板へのコーティングや溶媒の乾燥除去を行うと、層間化合物の構造が再生された。基板にコートして再構築させる方が結晶性（積層性）のよい試料が得られる。剥離層は溶媒の蒸発に伴って徐々に積み重なってゆくと考えられるので、平板上で溶液を乾燥させることで規則性の高い積層構造が再構築されるのだろう。

再構築物の形態を変化させることも可能である。剥離層溶液を α -Al₂O₃微粒子上に滴下して乾燥させ

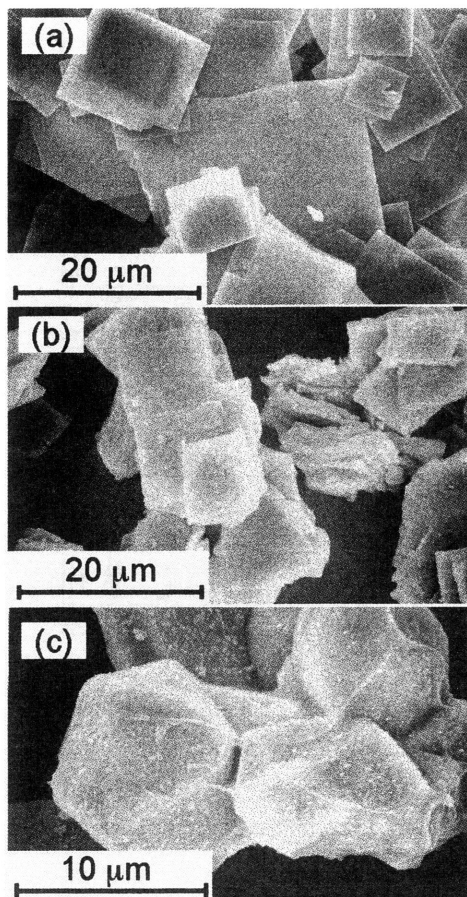


図3 走査電子顕微鏡写真：(a) VOPO₄·2H₂O, (b) VOPO₄-4-ブチルアニリン層間化合物, (c) 層間化合物の剥離層溶液を α -Al₂O₃粒子に滴下、乾燥させて得た再構築物。10 μ m程度の多面体粒子は α -Al₂O₃

ると、粒子を覆う薄衣のような再構築物が得られる（図3）。単にビーカー中で溶媒除去したときの再構築物は、元の層間化合物の板状粒子よりも細かな粒子の集合体である。これらより、形態変化の要因など不明の点も多いものの、剥離・再構築によって通常法では得られない形態の層状バナジウム・リン酸化合物を調製できる可能性が示されたと言える。

ただし、VOPO₄-4-ブチルアニリン層間化合物はホスト-ゲストの結合が強く有機成分を完全に除去することが難しい。そのため触媒素材への応用には限界があると考え、次にホスト-ゲスト相互作用のより弱いVOPO₄-アクリルアミド層間化合物の剥離を検討した。

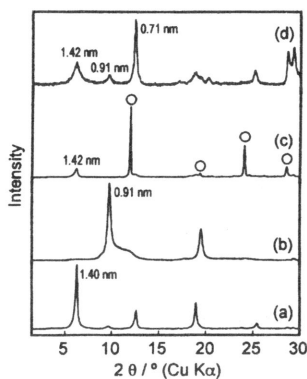


図4 粉末X線回折パターン：(a) 2分子層型VOPO₄-アクリルアミド層間化合物（剥離前），(b) 単分子層型VOPO₄-アクリルアミド層間化合物（剥離前），(c) 2分子層型層間化合物を1-ブタノール中で剥離・再構築させた試料（未洗浄，○はアクリルアミド結晶の回折線），(d) 単分子層型層間化合物を1-ブタノール中で剥離・再構築させた試料（ヘプタン洗浄後）

5.3 VOPO₄-アクリルアミド層間化合物の剥離³¹⁾

この層間化合物をよく分散させられる有機溶媒を探索したところ，1-および2-ブタノールが有効であった。前述のように，VOPO₄-アクリルアミド層間化合物には2分子層型，単分子層型の2種類が存在し，両者ともこれらのアルコールに高い分散性を示す。層間化合物の色（緑）のついた透明な上澄液が得られ，長期間保持される。上澄液を沈降物と分離した後，溶媒を蒸発乾固させてX線回折を行うと，VOPO₄の層状構造の再生が確認され，上澄液中が剥離層を含んでいることが分かる。

しかし剥離・再構築の挙動は，VOPO₄-4-ブチルアニリン層間化合物とは少し異なっていた。2分子層型VOPO₄-アクリルアミド層間化合物を剥離・再構築させた試料のX線回折パターン（図4）には，層間化合物を示す回折線とともに，アクリルアミド結晶に起因する回折線が現れる（洗浄によって除去できる）。再構築後の層間化合物のアクリルアミド含量は，剥離前の層間化合物中よりも少ない。また，単分子層型層間化合物の剥離・再構築後には，2分子層型，単分子層型の両層間化合物と，アクリルアミドがデインターカレートしたVOPO₄・*n*H₂Oとの，3種類の相が現れる（アクリルアミド結晶も析出する）。すなわち，剥離・再構築の際に層間アクリル

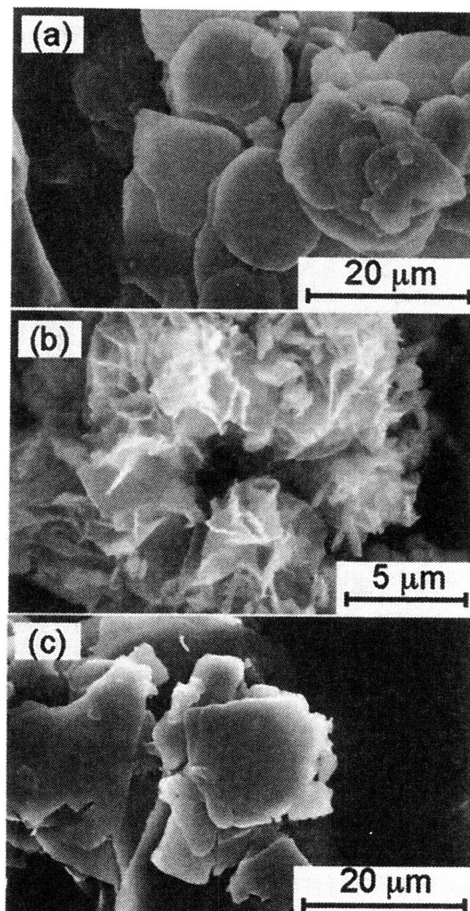


図5 走査電子顕微鏡写真：(a) 2分子層型VOPO₄-アクリルアミド層間化合物（剥離前），(b) 2分子層型層間化合物を1-ブタノール中で剥離・再構築させて得られた粒子（ヘプタン洗浄後），(c) 層間化合物のうち剥離せず沈殿した粒子

アミドの再分配（デインターカレーションや再インターカレーション）が起こっている。層間化合物を溶媒中で攪拌するとゲストが再分配されることは，ゲストを完全に引き抜いたバナジウム・リン酸化物の再構築体を調製できる可能性を示している。

5.4 剥離のメカニズム

これまでのVOPO₄-有機層間化合物の特徴の一つに，部分的にしか剥離しないことがある。どのような部分が剥離するのであろうか。この問題に対する手がかりは，VOPO₄-アクリルアミド層間化合物の形態観察を行うことで得られた。図5に示すように，剥離前の層間化合物は出発物質のVOPO₄・2H₂Oに

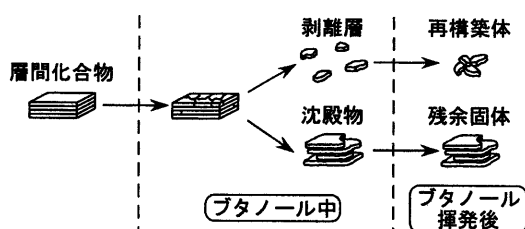


図6 VOPO₄-アクリルアミド層間化合物の剥離・再構築過程のモデル

類似した板状粒子からなっている。これに対して、剥離・再構築後の試料は、小さく薄いフレック状粒子の凝集体である。一方剥離しなかった残留物は、破断したような部分も見えるものの、元の層間化合物の板状の形態を概ね保持している。VOPO₄-4-ブチルアニリン層間化合物系でも、再構築物の粒子サイズは剥離前の層間化合物と比べて小さいことが観察されている。

このような形態変化から、著者らは、層間化合物の板状粒子が破断しつつ剥離するプロセス (図6) を提案する。VOPO₄-アクリルアミド層間化合物にブタノールが入り込むと、VOPO₄結晶層は応力を受け、結晶層が集まってできている板状粒子は破断する。小さく破断された粒子片は溶媒中にうまく分散して剥離するが、大きな粒子片は剥離せずに沈降すると考えられる。上澄液だけを取り出せば、ほぼ均一な剥離層のコロイド溶液が得られる。

このような剥離機構が成り立つと思われる系は、リン酸ジルコニウムや層状ニオブ・チタン酸など、かなり多いと考えられる。これらの物質の剥離では、溶媒処理後に懸濁液から非剥離粒子を沈降除去することが行われている。これに対してスメクタイト族粘土鉱物はほぼ完全に剥離する。これは粘土鉱物の粒径が小さいためであると考えられる。すなわち、剥離には層状結晶のlateral方向のサイズが大きな意味を持っていると考えられる。しかし現在までのところ、粒径と剥離挙動との関係に着目した研究はないようである。

6. おわりに

VOPO₄・2H₂Oのインターカレーションと剥離の検討を通じて、剥離とは特殊な現象ではなくインターカレーションの延長と理解すべきものである、と

体感できた。ゲストと溶媒を工夫すれば、層間化合物を形成する層状物質のほとんどを剥離させられると予想される。そのためには、当然ながらその物質のインターカレーション反応を理解することが重要である。著者らが提起した、有機分子をインターカレートさせて有機溶媒で膨潤させる手法は、その後層状複水酸化物の剥離に利用されている³²⁾。

今後の課題は再構築の制御であろう。VOPO₄・2H₂Oでは、再構築物として薄衣状の試料やフレック状粒子のバラ状凝集体が得られたりしている。しかし、粘土鉱物のカードハウス構造を形成させるのと同様のレベルであり、新規な規則構造を組み立てるには至っていない。他の層状物質でも、積層体の構築に関しては研究が進んでいるが、剥離層から構築できるナノ構造はそれだけではないはずである。

文 献

- 1) G. Ladwig, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **338**, 266 (1965).
- 2) G. Centi, F. Trifirò, J. R. Ebner, and V. M. Franchetti, *Chem. Rev.*, **88**, 55 (1988).
- 3) J. Kalousová, J. Votinský, L. Beneš, K. Melánová, and V. Zima, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **63**, 1 (1998).
- 4) D. W. Murphy and G. W. Hull Jr., *J. Chem. Phys.*, **62**, 973 (1975).
- 5) G. Alberti, M. Casciola, and U. Costantino, *J. Colloid Interface Sci.*, **107**, 256 (1985).
- 6) M. M. Tracy, S. B. Rice, A. J. Jacobson, and J. T. Lewandowski, *Chem. Mater.*, **2**, 279 (1990).
- 7) E. R. Kleinfeld and G. S. Ferguson, *Science*, **265**, 370 (1994).
- 8) S. W. Keller, H.-N. Kim, and T. E. Mallouk, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 8817 (1994).
- 9) H. R. Tietze, *Aust. J. Chem.*, **34**, 2035 (1984).
- 10) M. Tachez, F. Theobald, J. Bernard, and A. W. Hewat, *Rev. Chim. Mienr.*, **19**, 291 (1982).
- 11) L. Beneš, J. Votinský, J. Kalousová, and J. Klikorka, *Inorg. Chim. Acta*, **114**, 47 (1986).
- 12) L. Beneš, K. Melánová, V. Zima, J. Kalousová, and J. Votinský, *Inorg. Chem.*, **36**, 2850 (1997).
- 13) K. Melánová, L. Beneš, V. Zima, and R. Vahalová, *Chem. Mater.*, **11**, 2173 (1999).
- 14) K. Beneke and G. Lagaly, *Inorg. Chem.*, **22**, 1503 (1983).
- 15) L. Beneš, R. Hyklová, J. Kalousová, and J. Votinský, *Inorg. Chim. Acta*, **177**, 71 (1990).
- 16) J. W. Johnson, A. J. Jacobson, J. F. Brody, and S.

- M. Rich, *Inorg. Chem.*, **21**, 3820 (1982).
- 17) H. Nakajima and G. Matsubayashi, *Chem. Lett.*, 423 (1993).
 - 18) G. Matsubayashi and H. Nakajima, *Chem. Lett.*, 31 (1993).
 - 19) M. M. Lara, L. M. Real, A. J. Lopez, S. B. Gamez, and A. R. Garcia, *Mater. Res. Bull.*, **21**, 13 (1986).
 - 20) L. Beneš, J. Votinský, J. Kalousová, and K. Handlíř, *Inorg. Chim. Acta*, **176**, 255 (1990).
 - 21) K. Melánová, L. Beneš, and V. Zima, *J. Solid State Chem.*, **157**, 55 (2001).
 - 22) E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, M. Martínez-Lara, and L. Moreni-Real, *J. Incl. Phenom.*, **5**, 335 (1987).
 - 23) J. W. Johnson and A. J. Jacobson, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **22**, 412 (1983).
 - 24) N. Casán, P. Amorós, R. Ibañez, E. Martínez-Tamayo, A. Beltrán-Porter, and D. Beltrán-Porter, *J. Incl. Phenom.*, **6**, 193 (1988).
 - 25) 黒田一幸, 表面, **27**, 77 (1989).
 - 26) S. Okuno and G. Matsubayashi, *Chem. Lett.*, 799 (1993).
 - 27) L. Beneš, K. Melánová, M. Trchová, P. Čapková, J. Kalousová, J. Votinský, and V. Zima, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2289 (1999).
 - 28) 日吉範人, 山本尚毅, 奥原敏夫, 第86回触媒討論会A講演予稿集, 3E09 (2000).
 - 29) T. Nakato, Y. Furumi, N. Terao, and T. Okuhara, *J. Mater. Chem.*, **10**, 737 (2000).
 - 30) T. Nakato, Y. Furumi, and T. Okuhara, *Chem. Lett.*, 611 (1998).
 - 31) N. Yamamoto, T. Okuhara, and T. Nakato, *J. Mater. Chem.*, **11**, 1858 (2001).
 - 32) M. Adachi-Pagano, C. Foreno, and J.-P. Besse, *Chem. Commun.*, 91 (2000).

Intercalation and Exfoliation of Layered Vanadium Phosphorus Oxides

Teruyuki Nakato^{*,**}, Naoki Yamamoto^{***}, and Toshio Okuhara^{***}

^{*}Dept. of Environmental and Natural Resource Science, Faculty of Agriculture,
Tokyo Univ. of Agriculture and Technology

^{**}PRESTO, Japan Science and Technology Corp.

^{***}Div. of Materials Science,
Graduate School of Environmental Earth Science,
Hokkaido Univ.

This review summarizes recent studies, mainly ours, of the intercalating and exfoliating properties of layered vanadyl phosphate $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Vanadium phosphorus oxides are important materials as catalysts or their precursors, and $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ is a typical layered vanadium phosphorus oxide. This material is intercalated with various organic molecules, although the layered structure is not so rigid; the layered structure collapses by reactions with highly polar organic compounds. Exfoliation of VOPO_4 nanosheets is a recent progress of the intercalation chemistry of this oxide. Intercalation compounds of $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ with polar organic molecules can be exfoliated by dispersion in polar organic solvents, and the exfoliated layers are reconstructed into the layered structure but with morphologies being different from that of original $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. These properties will be useful for nanostructural modification of vanadium phosphorus oxides.

Keywords: layered vanadium phosphorus oxides, intercalation, exfoliation, reconstruction, polarity of organic molecules.

《 解 説 》

赤外分光法から分かるゼオライトのこと

野村淳子, 堂免一成

東京工業大学資源化学研究所

赤外分光法はゼオライトの研究に広く用いられ, その結果から多くの情報を得ることができる。最も多い研究例は, プローブ分子を用いたブレンステッド酸点, ルイス酸点の観測で, 通常ピリジンが用いられている。ここでは先ず, ブレンステッド酸点, 特徴的な赤外吸収を示す酸性水酸基, の位置の同定(細孔内/外)と, 吸着分子との相互作用による赤外吸収の変化について述べた。次に, 低温での炭化水素種の吸着に関する研究の結果得られた, ゼオライト上での分子も動きや様々な吸着状態に関する知見, 特に定量分析の重要性について示した。また, 定量分析の手法を, オレフィンの反応を具体例として解説した。最後に, ゼオライトの研究に非常に有効である新しい手法「2D-COS 法」について紹介する。

1. はじめに

赤外分光 (IR) 法がゼオライトの研究に用いられる場合, その多くは酸点のプロープ法で, ブレンステッド酸点とルイス酸点を区別して観測することができる。プロープ分子としては, 実験法の簡便さからピリジンが最も多く用いられているが, 試料の冷却が可能であれば, CO, N₂, パラフィンなど, 弱く吸着する分子や反応分子そのものを用いてゼオライトの酸点の観測を行うことができる。この場合, 吸着分子の塩基性が小さいため, 非常に強い酸点のみの情報を抽出できるという利点がある¹⁾。比較的簡単に作成できる冷却セルの図は, 引用文献に紹介した²⁾。酸点をプロープ分子で観測したIRの結果と, 実際の酸触媒反応の結果は必ずしも一致しない場合があることが問題点として指摘されているが, 最近, CD₃CNでいろいろなゼオライトを観測した酸強度の序列が, *n*-ヘキサンクラッキングの活性の順列と良い一致を示すという報告があり, これについては最近の総説で紹介したのでここでは省略する³⁾。また, 実際の触媒反応の条件下 (*in-situ*) での吸着種の観測例も数多く報告されているが, 結果が複雑すぎて詳細な知見を得ることは困難である。

プロープ分子として最も適しているのは, 反応分子そのものである⁴⁾。パラフィンの場合は低温でのみ不可逆吸着種が観測され, 高温では気相との平衡吸着種が反応中間体へと変化するので, 反応直前・直後の分子の吸着形態を観測することは難しい。一方オレフィンの場合, 室温以下の温度で不可逆吸着種の様々な吸着状態や反応を詳細に検討することができる。本稿では, プロトン型ゼオライトの酸点に関してIRから得られる情報と, 炭化水素種, 特にオレフィンの吸着・反応の詳細について紹介する。

2. 水酸基の位置と定量

ゼオライト上で酸性水酸基は細孔内に, シラノールは外表面に存在するといわれている。しかし, 「本当にそうなのか」という疑問もしばしば投げかけられる。ここでは, ピリジンをフェリエライトに室温以下の温度で吸着させることで, シラノールと酸性水酸基の存在場所について確認した結果を示す⁵⁾。

図1(a)は前処理後のフェリエライトのIRスペクトルで, シラノールと酸性水酸基がそれぞれ3750 cm⁻¹と3608 cm⁻¹に観測されている。これに235 Kでピリジンを吸着させ真空排気した後に測定したスペクトルが(b)である。水酸基の伸縮振動の領域(3500~3800 cm⁻¹)を見ると, ピリジン吸着によってシラノールのピークが完全に消失しているのが分かる。図1(c)には, (b)-(a)の差スペクトルを表したが, シラノール

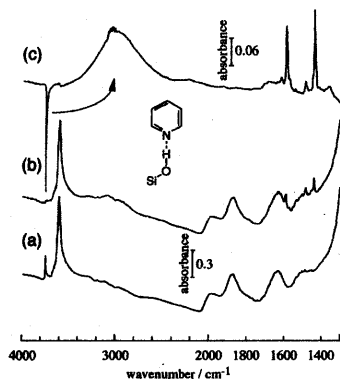


図1 フェリエライトへのピリジンの吸着, (a) 前処理後のフェリエライトのIRスペクトル, (b) 室温でピリジン吸着, 排気後のスペクトル, (c) (a)と(b)の差スペクトル

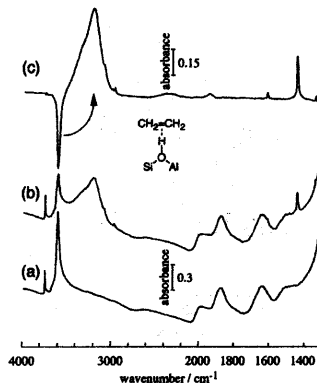


図2 フェリエライトへのエチレンの吸着, (a) 前処理後のフェリエライトのIRスペクトル, (b) 221 Kでエチレン吸着, 排気後のスペクトル, (c) (a)と(b)の差スペクトル

の逆ピークがシャープに表れている一方, 酸性水酸基のピークは若干のシフトによって微分型になっているのみである。すなわち, この温度でピリジンはフェリエライトの細孔内には入れずに, 外表面にのみ吸着した結果である。(温度を上げると細孔内に入ってしまう。) このことから, 用いたフェリエライトでは, シラノールは外表面に, 酸性水酸基は細孔内にもみ存在することがわかった。なおピリジンが吸着した結果, 孤立した状態から水素結合性に变化したシラノールの吸収は $2400 \sim 3600 \text{ cm}^{-1}$ にブロードに観測されている。この方法で, ピリジンはフェリエライトより小さい細孔径のゼオライトにしか用いることができないが, ピリジンの代わりにコリジン (トリメチルピリジン) 等の大きな塩基性分子を用いれば, 他のゼオライトにも応用できる。また, IRスペクトルで観測しながら, あらかじめ分かった量のピリジンを少しずつ吸着させて, 吸着量に対してシラノールピークの積分強度の減少をプロットすることで外表面のシラノールの定量を行うこともできる。

酸性水酸基の定量は, 先とは逆に, シラノールには吸着せず酸性水酸基のみに不可逆吸着する分子を用いて行うことができる。オレフィン, は, 室温以下の温度で酸性水酸基に不可逆吸着しシラノールには吸着しないので, 酸性水酸基の定量には適した分子である。ZSM-5やモルデナイトでは, 直鎖のオレフィンはこの温度で十分に細孔内に侵入し酸性水酸基に吸着できるが, フェリエライトの場合, 細孔径が小さいのでエチレンあるいはプロピレンを用いるのが適当である。

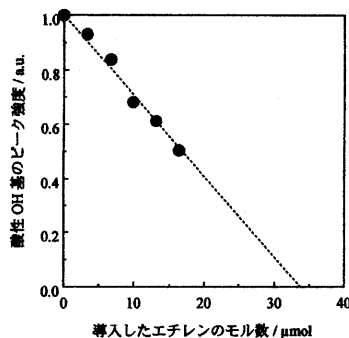


図3 酸性OH基の定量

図2には221 Kで定量中, 酸性水酸基が約半分エチレンで吸着された際のIRスペクトルを示した。減少した孤立酸性水酸基 (3608 cm^{-1}) はエチレンと水素結合した水酸基へと変化し, 3200 cm^{-1} 付近にブロードに観測されるようになる。この時, 外表面にあるシラノールはいっさい変化していないので, エチレンの吸着量が酸性水酸基の量と1:1で対応する。ゼオライトに分かった量のオレフィンを, 場合によってはヘリウムやアルゴンで希釈して導入し, 導入分子の吸着が完了した時の酸性水酸基のピーク積分強度をオレフィン分子の導入量に対してプロットする。図3に示した様に吸着前に観測された酸性水酸基の積分強度を1とすると, エチレンの導入量に対して直線的に減少する。この直線を積分強度ゼロに外挿することで観測している酸性水酸基全体の吸光度をモル数に換算することができる。この時定量に用いたスペクトルが図2(b)で,

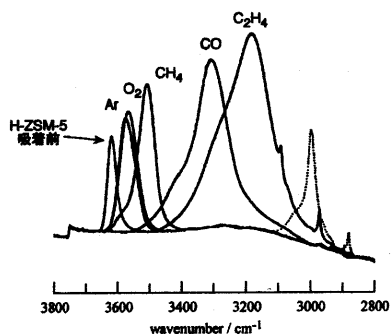


図4 吸着に伴う酸性OH基の波数シフト⁶⁾。点線はメタンのCH伸縮振動

水素結合性と孤立した酸性水酸基のOH伸縮振動が重なっているのがわかる。従って、吸着量が増すと、ベースラインの引き方によって誤差が大きくなるので、約半分量までの定量点を用いたが、エチレン吸着で孤立した酸性水酸基の全部が水素結合性の物に変化するのは確認済みで、必ず確かめる必要がある。

3. 酸性水酸基と吸着種との相互作用

酸性水酸基に分子が吸着するとOH伸縮振動は低波数にシフトするが、そのシフト量は相互作用の強さによって異なる。吸着が強ければ強いほど、水素結合性水酸基のピークはより低波数に、よりブロードに観測される。図4ではH-ZSM-5上に様々な分子を吸着させた時の酸性水酸基の吸収バンドを比較しているが、アルゴンからエチレンへと吸着が強くなるほど、吸収はより低波数に、よりブロードに現れている⁶⁾。水素結合(吸着)の強さとOH伸縮振動吸収の位置と幅に対する吸着分子のプロトンアフィニティーの関係に関しては、引用文献⁷⁾に詳しくまとめられている。

4. 吸着分子の動き⁸⁾

1-ブテンをあらかじめ重水素化したプロトン型ZSM-5 (D-ZSM-5) 上に低温で吸着させ、真空排気下で昇温した際のIRスペクトルの変化を図5に示した。H-ZSM-5を用いた場合、水素結合した酸性水酸基の伸縮振動吸収と吸着オレフィンのCH伸縮振動が重なり、両者共に明確なピーク位置や波形が分からなくなる。一方、D-ZSM-5を用いると孤立した酸性水酸基のOD伸縮振動は低波数に同位体シフトし、 2671 cm^{-1} に現れ、この問題を回避できる。図5で155～

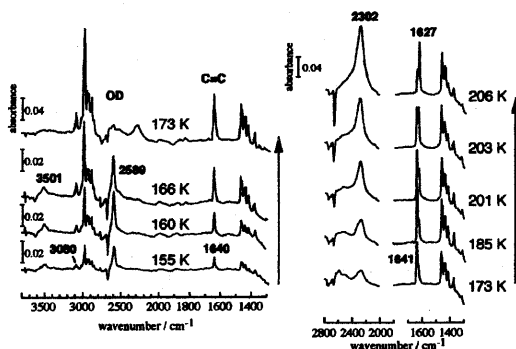


図5 D-ZSM-5上への1-ブテンの低温での吸着

166 Kでは1-ブテンと相互作用した酸性OD基は 2589 cm^{-1} に観測されている。1-ブテンの特性吸収バンドは 3080 cm^{-1} ($=\text{CH}_2\text{ str.}$) および 1640 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C str.}$)に観測されている。OD伸縮振動とオレフィンの $\text{C}=\text{C}$ 伸縮振動は、他の分子と相互作用することにより共に孤立している時の波数から低波数にシフトし、そのシフト量だけ相互作用が強いことが分かっている。低温ではOD及び $\text{C}=\text{C}$ 伸縮振動はそれぞれ 82 cm^{-1} 、 1 cm^{-1} 孤立したものより低波数にシフトしている。これらのシフト量は非常に小さくまた、 $\text{C}=\text{C}$ 伸縮振動がほとんど変化していないことより166 K以下の温度では1-ブテンは $\text{C}=\text{C}$ 結合で酸性水酸基に吸着したいわゆる π 吸着をしていないことが分かる。この約 80 cm^{-1} 程の低波数シフトは、パラフィンが吸着した際に観測されるので、この温度領域で1-ブテンはアルキル基とOD基の相互作用によって吸着している構造が明かになった。173 Kになると吸着1-ブテンは存在しているが 2589 cm^{-1} のアルキル基と相互作用したOD伸縮振動および孤立水酸基の逆ピークが消失している事から、アルキル基で酸性水酸基に吸着していた1-ブテンが昇温に伴ってゼオライト骨格の壁に移動したことがわかる。即ち200 K以下の温度ですでにオレフィンが細孔内を移動しているのである。これを図6に模式的に表したが、アルキル基での吸着と、格子の壁への吸着が平衡にありこれらを介して分子が細孔内を移動しているのである。前者の方が若干エネルギー的に安定であるために低温領域でよりはっきりと観測されたものと考えられる。

更に温度が上昇すると、今度は強く水素結合したODバンドが 2302 cm^{-1} に、 $\text{C}=\text{C}$ バンドが 1627 cm^{-1} に現れ、両者が良く対応してしだいに強度を増してく

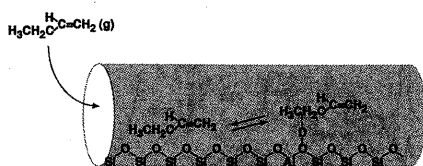


図6 1-ブテンのアルキル基での酸素点への吸着と格子への吸着

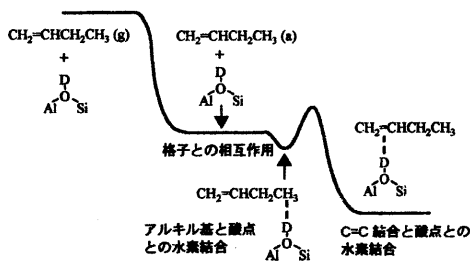


図7 D-ZSM-5上への1-ブテン吸着のエネルギーダイアグラム

る(図5右)。これらのシフト量は非常に大きく、特にC=Cのピークが低エネルギーにシフトしていることから、1-ブテンのC=C結合と酸性OD基の相互作用により π -水素結合錯体を形成していることが確認できる。以上の結果を図7にまとめて示したが、アルキル基で吸着したオレフィン分子はある活性化エネルギーを越えて π 型吸着種を形成するということが分かった。この活性化エネルギーは酸性水酸基へオレフィン分子内の二重結合が近づくための立体障害によるものと考えている。

従来、オレフィンと酸性水酸基との初期の相互作用は π -水素結合錯体とされていたが、低温で分子の動きを詳細に観測した結果以下のことが実験的に明らかになった。

- ① オレフィンアルキル基でも酸性水酸基に水素結合できる。
- ② ゼオライト骨格にも吸着できる。
- ③ π -水素結合錯体を生成するのにも活性化エネルギーが存在する。

また図7に示したゼオライト細孔内での1-ブテンの動きはエチレン、プロピレン、2-ブテン、イソブテンにも共通して観測される。

プロピレンの場合も145 Kでは孤立系からあまりシフトしていないOD、C=Cバンドが観測されるが、

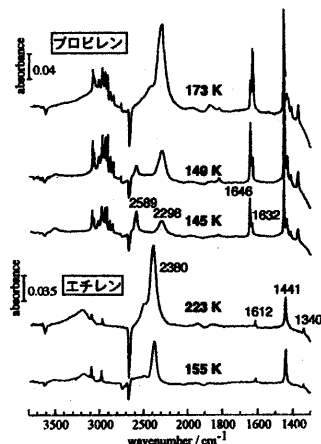


図8 D-ZSM-5上へのエチレン、プロピレンの低温での吸着

173 Kでは2298 cm^{-1} と1632 cm^{-1} の π -水素結合錯体へと変化している(図8)。エチレンはアルキル基を持たないため弱い水素結合は形成しないが、図8で155 Kと223 Kで1441 cm^{-1} (IR活性)のエチレンのピークが増加していないのに本来IR不活性なC=C伸縮振動(1612 cm^{-1})と π -水素結合錯体のOD伸縮振動のピークが223 Kで増加しているので、ゼオライトの骨格に吸着したエチレンがODとの π -水素結合錯体へと変化した様子が確認できる。

ゼオライト酸性水酸基上へのオレフィン吸着のエネルギーダイアグラムは、ゼオライトの細孔径の大きさに依存する。細孔径の大きなモルデナイトやY型ゼオライトではZSM-5とは異なり温度領域で明確に吸着形態を区分することができず、3種類の吸着が混在し、最終的には一番安定な π -水素結合錯体が観測される。逆に細孔径の小さなフェリエライトの場合、オレフィン分子が細孔内に侵入するための活性化エネルギーが存在しているため、低温領域では外表面のシラノールへの吸着が観測される。そして、昇温に伴って分子は細孔内に入るが、その温度では既に安定な π -水素結合錯体を形成する。この過程について、次に述べる。

5. 炭化水素分子の細孔内への侵入⁹⁾

フェリエライトに253 Kで1-ブテンを吸着させ、気相存在下で放置すると、1-ブテンが酸性水酸基に π 吸着する経時変化が観測される。これは図9のスペクトルで時間が経過すると共に次第に孤立酸性水酸基の

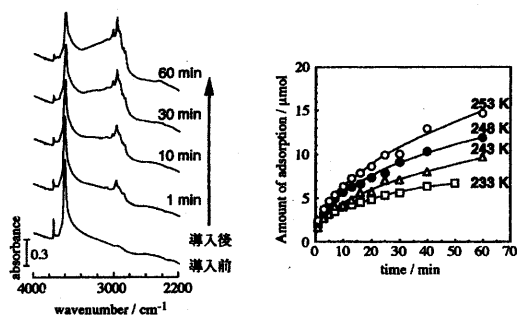


図9 253 Kにおけるフェリエライトへの1-ブテンの吸着 (左) と各温度での吸着量の経時変化 (右)

ピークが減少していることから分かる。吸着により減少する孤立酸性水酸基のピーク強度の減少、即ち π 吸着種の量を色々な温度で時間に対してプロットすると、図9右の様に温度依存性が観測された。これは、1-ブテンがフェリエライトの細孔内に侵入していくための活性化エネルギーが存在することを示唆している。フェリエライトの酸性水酸基への吸着は拡散の速度式で表すことができ、活性化エネルギーは1-ブテンで23 kJ/mol、シス-2-ブテンで28 kJ/molという値が得られた。なおトランス-2-ブテンは拡散が速く測定できなかった。この序列は各ブテン分子の最小分子径の順と一致する。またパラフィンの吸着においても類似的吸着の活性化エネルギーが認められた。

6. プロトン付加を伴うオレフィンの反応

エチレン、プロピレンは室温付近の温度でゼオライトの酸性水酸基からのプロトン付加を受けすみやかに重合する。これらオレフィンがゼオライト上で初期に生成するオリゴマーやポリマーのIRスペクトルの解析は既に報告されているので¹⁰⁾、ここではブテンの反応について紹介する。 π 吸着した1-ブテンは230 K以下の温度領域で既に2-ブテンへと反応するが、この反応機構¹¹⁾に関しては本稿では省略し、室温で1-ブテンから生成した2-ブテンが更に反応する際のIRスペクトルの定量的な解析について述べる¹²⁾。1-ブテンを室温でH-ZSM-5に導入しすぐに真空排気を行い、スペクトルの経時変化を観測した。反応初期では1-ブテンと同様に酸性水酸基に2-ブテンが π 吸着しているため孤立酸性水酸基のピーク(3610 cm^{-1})は減少し、水素結合性水酸基のブロードな吸収が現れる(図10(A))。孤立酸性水酸基のピーク面

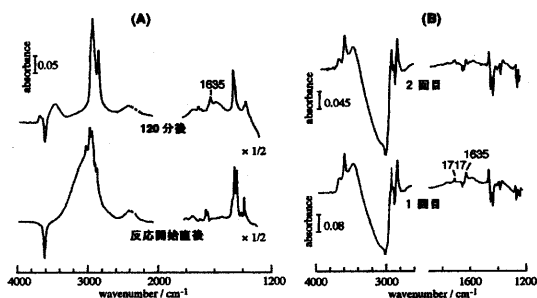


図10 ブテンの室温反応中のIRスペクトル。(A) 反応開始直後と120分後のスペクトルおよび、(B) ブテン導入一回目と二回目の(120分後)-(反応開始直後)の差スペクトル

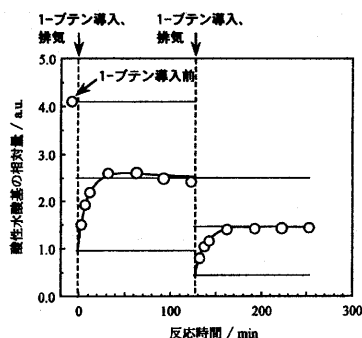


図11 1-ブテンの反応中の酸性OH基の量の経時変化

積をプロットすると、図11の様に導入と同時に減少しているのが分かる。真空中放置するとスペクトルも変化し(図10(A))、孤立酸性水酸基のピーク強度をプロットすると、初期に減少した量の半分が回復していく様子が観測された。2時間後、系が安定した後に再び1-ブテンを導入すると、1回目と同様に減少量の半分が回復した。即ち、二つふさいでいた吸着サイト(酸性水酸基)の一つが空いたことを示す。このことから、反応生成物は二量体(3, 4-ジメチル-3-ヘキセン)に帰属された。更に図10(B)に1回目と2回目の反応で、1-ブテン導入直後と2時間後の差スペクトルを示したが、強度が違うだけで全く同じものが得られた。即ち、先に吸着している分子と2回目に導入された分子は反応せず、前者が吸着している状態で空いている酸性水酸基上で1回目と全く同じ反応が進行したことを示している。図10(A)の2時間反応後のスペクトルで、回復しなかった孤立酸性水酸基は逆ピークとして観測され、これは3500 cm^{-1} 辺りの弱い水素結合

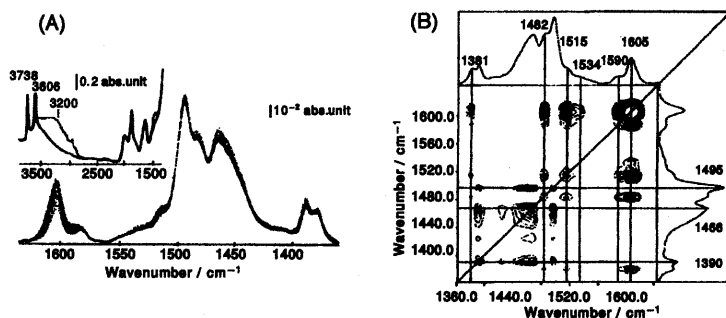


図12 H-ZSM-5上での o -キシレン異性化反応中のIR スペクトル変化。(A) 通常のFT-IR スペクトル, (B) 2D-COS スペクトル

性的の水酸基に帰属される。この波数に現れる弱い水素結合性的水酸基は、パラフィン吸着の際に観測されることから、二量体生成物がアルキル基で吸着していることが示唆される。図10(B)でみると、減少した 3200 cm^{-1} の強い水素結合性水酸基が 3500 cm^{-1} の弱い水素結合性水酸基と元の孤立酸性水酸基に変化した様子が分かる。この様に、吸着した反応生成物のスペクトルそのものからだけでなく、酸性水酸基の挙動を詳細に調べ、さらに定量を行うことで、反応の種類等をより明確にすることができる。

7. 2D-COS 法による *in-situ* 観測

最近、時間分解IR法を応用した2次元相関(2D-COS) IR法という新しい手法が、ゼオライト上での o -キシレンの異性化反応中の表面種やコークの観測に有用であることが示された^{13,14)}。図12(A)は473 KでH-ZSM-5に o -キシレンを反応させて4分から14分の間に測定された通常のFT-IRスペクトルである。反応物である o -キシレンの吸収ピークの減少といくつかの新たなピークの生成は認められるが、その詳細に関しては分かりにくい。通常、芳香族化合物の特性吸収は $1650\sim 1350\text{ cm}^{-1}$ に現れ、異性体を分離して解析するのは難しい。また、反応中に生成するコークも $1650\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ と同じ様な領域にブロードな吸収を示すので、同定および解析は更に困難である。このような系に2D-COSは有効である。

図12(B)に(A)に対応する2D-COSスペクトルを示した。二つの波数軸を持つスペクトルからは、それぞれ二つの波数間の相関、「二つの波数での吸収が同様に変化するか、無関係にふるまうのか」がわかる。変化に関する情報であるため、増加と減少の二通りのスペクトルが得られる。図12(B)は増加分の変化を表

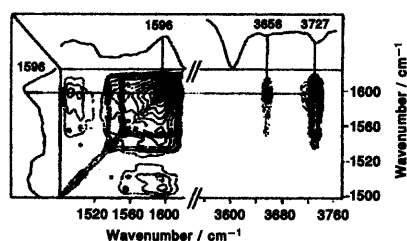


図13 H-ZSM-5上での o -キシレン異性化反応中のコーク生成。2D-COS スペクトル

したスペクトルである。図12(B)で縦線を引いて上方に示した波数(1381, 1482, 1515, 1534, 1590, 1605 cm^{-1})は生成物である m -キシレンに、右方に示した波数(1495, 1466, 1390 cm^{-1})は o -キシレンに帰属される。 m -キシレンに特徴的な 1605 cm^{-1} を線に沿って見てみると、対応して増加している吸収領域が等高線の盛り上がりとして観測される。 1605 cm^{-1} の自身のピーク位置の直ぐ下の等高線が広がっていることから 1590 cm^{-1} の弱い吸収の存在がわかる。また、同じ線上で縦軸 1520 cm^{-1} 付近に2本、 1480 cm^{-1} および 1380 cm^{-1} に等高線で示されたピークが確認できる。これらは一次元のFT-IRスペクトル(図12(A))では o -キシレンのピークに隠れてしまい、変化がよく分からないが、2D-COSスペクトルでは、共に増加している吸収ピーク(この場合6本)の群が分かり、同一の種に帰属することができる。

573 KでH-ZSM-5上での o -キシレンの異性化反応中、一次元のFT-IRスペクトルでは同定できないコークの生成が2D-COSスペクトルでははっきりと観測することができる。図13は、同反応中60分間に測定した188スペクトルの2D-COS分析で、 $1360\sim 1650\text{ cm}^{-1}$ の吸収に対応した同じ吸収領域の増加分(左)とOH

伸縮振動領域の減少分(右)を表している。左の等高線では 1596 cm^{-1} の交点にピークがあり、低波数側にブロードに広がった形であることが分かる。このコークのピークトップはもとのスペクトルのそれとはずれており、通常のIRスペクトルでは検知することが困難である。更にそれと対応して $1520\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ に弱い二つのピークも認められる。OH伸縮振動の領域では、 3656 cm^{-1} と 3727 cm^{-1} に減少ピークが現れ、これらは外表面のシラノールと骨格外のAlOHに帰属される。一方、プレnstेटド酸性水酸基のピーク(3610 cm^{-1})は影響を受けていない。即ち、コークは酸性水酸基上には生成せず、シラノールと骨格外のAlOH上で生成することを示している。

この様に、まだ一般に広く知られてはいないが、2D-COS法から得られる情報量は多く、今後特にゼオライトの研究で有用性を発揮するであろう。

文 献

- 1) F. Wakabayashi and K. Domen, *Catal. Surv. Jpn.*, 181 (1997).
- 2) 近藤淳子, 堂免一成, 触媒, **32**, 206 (1990).
- 3) 野村淳子, 触媒, **42**, 526 (2000).
- 4) J. A. Lercher, G. Grndling, and G. Eder-Mirth, *Catal. Today*, **27**, 353 (1996).
- 5) J. N. Kondo, E. Yoda, H. Ishikawa, F. Wakabayashi, and K. Domen *J. Catal.*, **191**, 275 (2000).
- 6) M. A. Makarova, A. F. Ojo, K. Karim, M. Hunger, and J. Dwyer, *J. Phys. Chem.*, **98**, 3619 (1994).
- 7) C. Pazé, S. Bodiga, C. Lamberti, M. Salvalaggio, A. Zecchina, and G. Bellussi, *J. Phys. Chem B*, **191**, 4740 (1997).
- 8) J. N. Kondo, K. Domen, and F. Wakabayashi, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 2259 (1998).
- 9) E. Yoda, J. N. Kondo, F. Wakabayashi, and K. Domen, *Appl. Catal. A*, **194-195**, 275 (2000).
- 10) F. Geobaldo, G. Spoto, S. Bordiga, C. Lamberti, and A. Zecchina, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **93**, 1243 (1997).
- 11) J. N. Kondo, K. Domen, and F. Wakabayashi, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 5477 (1997).
- 12) J. N. Kondo, L. Shao, K. Domen, and F. Wakabayashi, *Catal. Lett.*, **47**, 129 (1997).
- 13) F. Thibault-Starzyk, A. Vimont, C. Fernandez, and J.-P. Gilson, *Chem. Commun.*, 1003 (2000).
- 14) F. Thibault-Starzyk, A. Vimont, and J.-P. Gilson, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **135**, 120-01 (2001).

What are Found by Infrared (IR) Spectroscopy on Zeolites

Junko N. Kondo and Kazunari Domen

Chemical Resources Laboratory, Tokyo Institute of Technology

IR spectroscopy is known to be very informative method for the studies of zeolites, and identification of Brønsted and Lewis acid sites is widely conducted by using probe molecules. In this article, different use of probe molecule-IR method is firstly introduced, which determines the locations of the acidic OH groups and silanols on zeolites. Secondary, the transformation of the IR band of acidic OH groups due to various types of interaction is explained by using some different adsorbed molecules. Using this knowledge, the observation of olefin adsorption at low temperature range revealed that different structures of adsorption exist for the same molecules. The diffusion process of butene molecules was clearly found for ferrierite zeolite also at low temperature range. As a result, the dynamic behaviors of molecules adsorbed on zeolites were described, and they varied depending on the pore sizes of zeolites. A method for quantification is introduced, and the importance of it is emphasized by quantitative analysis of the acidic OH groups observed during reactions of olefins on zeolites. The determination of dimerization of a reaction of butene at room temperature and the elucidation of the structure of produced dimer molecules are shown as examples. Finally, the effectiveness of the newly developed two-dimensional infrared (2D-COS) method for the studies of reactions on zeolites is demonstrated.

Keywords: IR spectroscopy, zeolites, acid sites, adsorption, reaction, quantification

〈 レポート 〉

13th International Zeolite Conference 参加記

名古屋大学大学院工学研究科 稲木喜孝

開催地はフランスの南のモンペリエという古くからある町でした。歴史ある大学のある学生の街で、市街地中央の広場にはいつも若い人で溢れている過ごしやすいところでした。

第13回を迎える国際ゼオライト学会は参加者1100人あまり、plenary講演5件を含む口頭発表約160件、ポスター発表700件あまりという盛況な学会となりました。Plenary終了後、ホールから出る人の多さにエスカレーターが緊急停止するなどの混乱が起こるほどでした。懸念された大量の講演予稿集は、本会はPlenary, Keynote以外はCD-ROMとして配布され、比較的身軽な帰国ができました。しかしながら帰ってCD-ROMを見てみると日本語フォントが文字化けしているという弊害も実はあったりしました。ポスター会場には貴重な天然ゼオライトの結晶が多数展示されており、普段粉体しか見ていない身としては非常に興味深かったです。

私の発表テーマは新規メソポーラス塩基触媒開発で、国内の学会ではこれから盛り上がる感のあるテーマです。しかしながら本学会では塩基に関する数多くの講演、ポスター発表があり、さらに私のポスターにも海外の塩基触媒研究者の方達が多数訪れ、ディスカッションして下さったのが非常に嬉しかったです。Plenaryは個人的にはSchüthさんのメソポーラス材料の講演が印象深く感じました。初の合成以来10年経ちますが、ここ3年の論文が全体の半数を占めるようで、テーマの成熟によるのか、特に最近の報告には斬新で興味深い新物質、応用例が見られたように感じました。近年の動向や自分の知らない分野の研究を一度に見ることができるのが学会の良いところですね。遠路はるばる国際学会に参加しましたが、それだけの価値があったと思われます。

会の4日目に行われたIZA Business Meetingでの最重要課題は、第15回IZC開催地決定でした(2004年

第14回IZCは南アフリカ、ケープタウン)。今回立候補した北京(中国)とソレント(イタリア)による派手なプレゼンテーションが行われ、投票によって北京が開催地に決定しました。決め手になったのは「参加者への無料ランチ」でしょうとの声も。折しもこの頃、どういう偶然か北京オリンピックの開催も決定していました。また、IZA Councilの会長以下4名の実行委員の交代と、Council memberの改選(今回は7名)がありました。25人の候補者から新たなCouncil memberとして、日本からは寺崎先生と辰巳先生が、韓国からはRyoo先生が選出されました。第15回開催地も含め、今回のIZA meetingではアジアの躍進が目立ちました。ゼオライト界に技術的、教育的な貢献をした研究者に送られるIZA賞はLovat V.C. Reesさんが、ポーラス物質に関する技術の向上に貢献した研究者に毎回送られるBreck賞は、今回は新規なSDA(structure-directing agent)を利用して大口径ゼオライトを合成したStacey Zonesさんが獲得しました。(以上に関する詳細は<http://www.iza-online.org/>で公開されています。)



本学会には講演の他にも多くのイベントが用意されており、Conference dinnerの他に、コンサート（弦楽四重奏）やEvening Outingが催されました。Evening Outingは野外での牛追いゲームの見物とdinnerからなるものでした。このときのdinnerでは、バンド演奏にあわせて参加者が踊りだし、dinnerが終わりがけても踊りの輪と歓声が途絶えないほど盛り上がりしました。もちろん踊りの中には日本人の姿もありました。文句を言えば、炎天下の中1時間近く、二度も待たされたことです。非常にのんびりで、これぞ地中海沿岸気質？、といったところ。Conference dinnerも深夜まで音楽と料理にワインを十分に堪能できるも

のでした。これはフランスならではの？と思ったのが、食事のメインの後、デザートの前に出てくるチーズ盛り合わせ。口直しの意味なのでしょうか？、美味しかったけど不思議な気分でした。帰りにはChairmanのProf. Fajulaに一台一台バスを見送って頂きました。

会議最終日のConcluding remarksではChairman Prof. Fajulaより次回第14回IZC（ケープタウン）の組織委員memberにワインが渡され、3年後の祝杯を誓って閉幕となった。高緯度ながら暑く、いつまでも日の沈まない南フランスでの学会は非常に有意義なものでした。

IZC13 Pre-Conference Schoolに参加して

早稲田大学 理工学部応用化学科 稲垣 怜史

2001年7月、Montpellier（フランス）で開催されたIZC13に先だち、Poitiers（フランス）にて7月4日～7日の4日間、IZC13のPre-Conference Schoolが催された。会場はPoitiers大学構内の「Ecole Supérieure d'Ingénieurs de Poitiers (ESIP)」であった。大学の様子は自然に囲まれた広大な敷地に余裕をもって講義棟、研究棟、学生寮が立ち並んでおり、ひじょうにゆったりとした印象を受けた。また山あいに位置するためか気候も涼しく、快適に4日間を過ごすことができた。

今回のPre-Schoolは、“Zeolites for Cleaner Technologies”と題して行われ、Grace Davison, UOP, Shell, Sud-Chemie, Exxon Mobil, Aachen, IFP, ENIといったヨーロッパを中心とした石油化学系の企業からの講師が多く招かれていた。また30カ国以上から約140名の参加者があり、たいへん大規模な勉強会であった。

ヨーロッパからの参加者はドクターコースの学生が多かったようだが、中堅の研究者の方々も多く見られ、とくに日本の勉強会とは異なり、企業からの参加者も4割程度とたいへん多かったように思われる。また、メキシコ、ベネズエラ、南アフリカ、マダガスカルといった国々からの参加者もあり、ひじょうに国際

的な印象を受けた。残念ながら日本からの参加者は筆者1名であった。そのため、講演だけではなく食事のときなどにも英語を必要とされる環境であり、このことだけでも非常に有意義な経験をすることができた（英語が堪能でない筆者にとっては、はじめは精神的につらかったのだが…）。

講演全体については、勉強会らしく講師の方々は石油化学と触媒の基礎の部分から話し始められていた

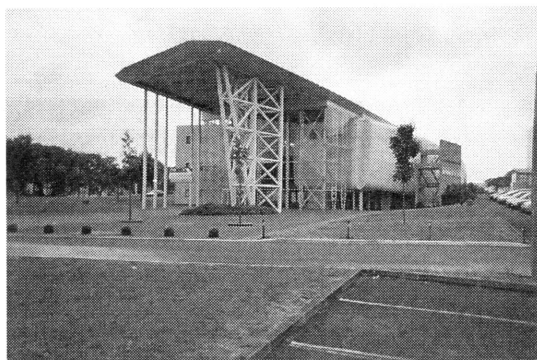


写真1 現代的な建築様式の講演会場「ESIP」、会議場・実験室がある。

が、自分の専門分野に話が展開すると熱くなって語られる方が多く、研究に対するエネルギーを感じた。印象的な講演を挙げると、J. S. Beck (Exxon Mobil) の“Aromatic Alkylation - Towards Cleaner Process”と題した講演である。Mobilが近年、開発したMCM-22ゼオライトがもつ特異的な結晶構造は芳香族のアルキル化活性に影響を及ぼすという内容であり、新規ゼオライトの合成から触媒への展開という、ゼオライト研究者のサクセス・ストーリーを垣間見ることができた。また、P. A. Jacobs (KU Leuven) の“Catalytic with Fine Chemicals using Zeolitic Materials as Heterogeneous Catalysts”と題した講演では、ファイン・ケミカルズへのゼオライトやメソポーラス物質の適応について具体的な反応を例として細かな説明があり、ゼオライトの新規利用分野への展開を期待させる内容であった。さらに、W. F. Hölderich (RWTH-Aachen)からは“Zeolite catalysts in the Synthesis of Fragrances and Flavours”と題した講演があり、こちらでも香料の合成プロセスへのゼオライトの触媒としての適用について、将来的な展望を含めた講演であった。

また、参加者からのポスター発表も「合成」「キャラクターゼーション」「触媒」の3セッションで合計32件あった。ポスターは初日から最終日まで休憩所に貼られていたので、講演の合間や食事の後などには、講師の方々や各国の参加者とのディスカッションが常に行われ、盛況であった(筆者は残念ながら不参加だったが・・・)。

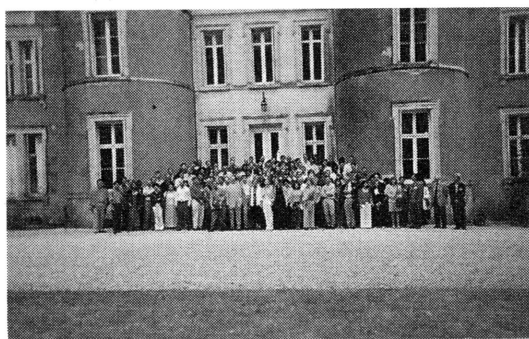


写真2 Banquet会場の古城の前での集合写真.

講演後には初日はPoitiersの教会めぐり、2日目はPoitiers近郊にあるテーマパーク「Futuroscope」へとくりだし、そして3日目は湖畔にある小さな城でのBanquetと毎日、何かしらのイベントがあった。フランスはこの時期、夜10時まで日が出ているため、宿に戻るのには12時過ぎ、という状況で、ヨーロッパ人のタフさには閉口した面もあったが、各イベントは老若男女が楽しめるように企画されていて、参加者との交流を深めるよい機会であった。

筆者はPre-schoolと本会議とあわせて10日間、国際会議に出席したが、どちらでもたいへん有意義な経験をすることができたと思います。ぜひこの体験を求めて、日本からのPre-schoolへの参加が増えることを願ってペンを置きます。

《 レポート 》

“13th International Zeolite Conference FIELD TRIP” に
参加して

愛媛大学 工学部 大川政志

13th International Zeolite Conference (IZC) FIELD TRIPが、2001年7月13日から16日までの4日間、フランス南部のMASSIF CENTRALにて開催された。参加者は、フランス、ベルギー、ルーマニア、アメリカ、台湾などから約30名、日本からの参加者は4名であった。FIELD TRIPは、ゼオライトの熱水鉱床や地質・鉱物学的に興味深い場所を巡る旅行である。

IZCの終了後、バスにてMontpellierを後にし、3時間ほどで宿泊地のRodezへ到着。この街の中心には大聖堂があり1時間程度の市内を散策した後、夕食となった。

翌朝、Rodezから1時間ほどバスで走り1番目のゼオライト採集場所である“Roc de Gerles quarry”へ到着。この場所に産する主なゼオライトはanalcimeである。各自にハンマーと安全めがねを渡され採石場の上へ向かった。鉱物採集の経験もほとんど無く、ゼオライト採集は初めてのため、僕にはどの岩石を採取すべきかが分からなかった。FIELD TRIP経験者である八嶋先生のアドバイスのもと、それらしき岩石を見つけてはハンマーで叩いてはみるが、なかなかゼオライトは見つからず、たまに白い鉱物が見つかったもcalciteであった。analcimeが含まれる岩石を高台から投げてもらい、そこからのゼオライト採集となった。また、第二採集所への移動のバスの中でDi Renzo氏が採集したゼオライトがお土産として参加者に手渡された。

Espalionという町の郊外の公園へバスにて移動し、昼食をとった。その後、第二の採集場所である“Puech de Vermus quarries”へ移動。しばらく登りの林道を歩き、途中で道をそれ草むらを抜けると採集場所へ到着した。ここでは、“phillipsite”を容易に採すことが出来た。足元にある岩石の隙間にゼオライトが生えているのである。岩石の表面にあるものは風化が進んでいるため、岩石を叩き割ってきれいな結晶の

採集をした。

この日は、“Chaudes-Aigues”という町で宿泊。この地名は古いフランス語で「熱い水」という意味であり、名前の示すとおり、82℃の温泉が湧いている町であった。温泉が町じゅうに行き渡っていて、その温泉を利用した洗い場や熱水博物館“Géothermia”の見学が行われた。見学途中で大雨に降られたが、FIELD TRIPの期間中で雨らしい雨はこの時だけであった。温泉のある場所なのに温泉に入らなかったのは残念ではあった。

3日目の午前中は、“Le Martinet”へ向かった。この場所は、前日訪れた採集地とは異なり、民家の中の“崖”や“どて”という感じの場所である。土手の泥の中に白い石が容易に見つかり、それがすべてchabaziteであった。

その後、“Chaux de Bergonne”へ向かった。昼食後、小高い丘へ向かって歩いた。丘の頂上を過ぎた頃から、ガイドをしていていたスタッフが目標を見失ったらしくしばらく迷っていたが無事ゼオライトの採集地へ到着。大きな岩石が積み上げられていた場所で



写真1 Chaux de Bergonneにて
(白い部分がゼオライト)



写真2 Le Martinet にて

あった。その岩石を割ると隙間にびっしりとゼオライトが産していた。ここでも容易に“phillipsite”を採取できたが、それ以外のゼオライト種もいくつか含まれていたようである。

夕方には、“Puy de Lemptégy”の噴火口跡を見学し、夕食のレストランのある“Puy de Dôme”の頂上へ向かった。ご存知の方もいるかもしれないが、“Puy de Dôme”は、ミネラルウォーターのVolvicのラベルに描かれている山である。頂上を1時間程度散策した後夕食。この日は、ふもとの“Clermont Ferrand”にて宿泊となった。

これまで北上を続けた旅行であったが、最終日は東の“Mont Semiol”へ向かった。登山道の入口のような場所で場所を降りた。しばらく歩いたところの崖

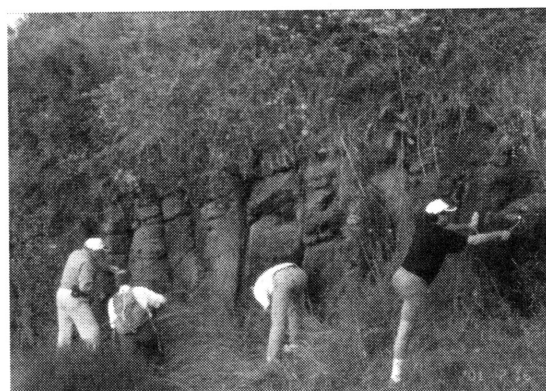


写真3 Mont Semiol にて

および道が採取の場所であった。崖をハンマーで砕いたり、道に露出している岩石を砕いたりして、ゼオライトの含まれている岩を取り出した。ここで採取したゼオライトはphillipsiteがほとんどであった。昼食を取った後、Montpellierへ戻りFIELD TRIPの終了となった。

初めて参加したFIELD TRIPでしたが、全日を通じて楽しく過ごすことができました。ただ、大きな失敗をしたと思うのはルーペを持参しなかったことである。ゼオライトを探すには必需品であると痛感しました。

最後に、このような企画をしていただいたIZC13の組織委員の方々にこの場を借りて感謝いたします。

表紙裏写真の説明

特異な形態を有するMTW型高シリカゼオライトZSM-12」

(提供：岐阜大学 工学部 応用精密化学科 窪田好浩)

12員環一次元細孔をもつ高シリカゼオライトZSM-12 (MTW) は、基本的に細孔方向にのびた細長い結晶子から成り、60度の角度をなして双晶をつくりやすい傾向にあります。しかし、写真のように大きく形良く成長したものは珍しく、初めて見たときは驚きました。結晶のモルフォロジーは、様々な外的要因に影響されるため特定の要因のみと相関づけることはできません。ただ、写真の結晶は、スピロジアン型の有機テンプレート剤を用いたときのみ再現性良く得られるため、テンプレート剤が重要な役割を果たしていることは確かです。

S. Ritsch, N. Ohnishi, T. Ohsuna, K. Hiraga, O. Terasaki, Y. Kubota, and Y. Sugi, "High-resolution electron microscopy study of ZSM-12 (MTW)", *Chem. Mater.*, **10**, 3958-3965 (1998).

タイトルサービス

MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS

Vol. 43 No. 3

May 2001

Mesoporous high-surface-area activated carbon	
Z. Hu and M. P. Srinivasan	267
Adsorption of volatile organic compounds in Y zeolites and pillared clays	
J. Pires, A. Carvalho and M. B. de Carvalho	277
The tetraethylammonium cation in a double three-ring silicate heteronetwork clathrate and a polyhedral clathrate hydrate: low-temperature single-crystal X-ray diffraction studies on $(\text{NEt}_4)_6[\text{Si}_6\text{O}_{15}] \cdot 40.8\text{H}_2\text{O}$ and $\text{NEt}_4\text{OH} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	
M. Wiebcke and J. Felsche	289
Synthesis of NaA zeolite membranes from clear solution	
X. Xu, W. Yang, J. Liu and L. Lin	299
Regarding pressure in the adsorber of an adsorption heat pump with thin synthesized zeolite layers on heat exchangers	
A. M. W. Wojcik, J. C. Jansen and Th. Maschmeyer	313
Template-free secondary growth synthesis of MFI type zeolite membranes	
M. Pan and Y. S. Lin	319
Synthesis and structure of pure silica-RUB-10 (structure type: RUT) obtained with pyrrolidine as the structure directing agent	
B. Marler, U. Werthmann and H. Gies	329
The aldol condensation of lower aldehydes over MFI zeolites with different acidic properties	
E. Dumitriu, V. Hulea, I. Fechete, A. Auroux, J.-F. Lacaze and C. Guimon	341
Synthesis and characterisation of the mesoporous silicate SBA-2 and its performance as an acid catalyst	
H. M. A. Hunter and P. A. Wright	361

MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS

Vol. 44-45 No. 0

April 2001

EPR investigations on the formation of micelle-templated silica	
M. F. Ottaviani, A. Galarneau, D. Desplandier-Giscard, F. Di Renzo and F. Fajula	1
Synthesis of cubic mesoporous MCM-48 materials from the system $\text{SiO}_2\text{:CTAOH/Br:H}_2\text{O}$	
M. L. Peña, Q. Kan, A. Corma and F. Rey	9
X-ray structural modeling of silicate mesoporous mesophase material	
L. A. Solovyov, S. D. Kirik, A. N. Shmakov and V. N. Romannikov	17
Investigations by fluorescence techniques of the mechanism of formation of silica- and alumina-based MCM-41-type materials	
L. Sicard, J. Frasc, M. Soulard, B. Lebeau, J. Patarin, T. Davey, R. Zana and F. Kolenda	25
Comparative textural study of highly ordered silicate and aluminosilicate mesoporous mesophase materials having different pore sizes	
V. B. Fenelonov, A. Yu. Derevyankin, S. D. Kirik, L. A. Solovyov, A. N. Shmakov, J.-L. Bonardet, A. Gedeon and V. N. Romannikov	33

Non-ionic surfactant ($C_{13}EO_m$, $m=6, 12$ and 18) for large pore mesoporous molecular sieves preparation	
J. L. Blin, A. Becue, B. Pauwels, G. Van Tendeloo and B. L. Su	41
Ion mediation and surface charge density in phase transition of micelle templated silica	
B. Echchahed, M. Morin, S. Blais, A.-R. Badiei, G. Berhault and L. Bonneviot	53
Highly ordered mesoporous silica structures templated by poly(butylene oxide) segment di- and tri-block copolymers	
C. Yu, Y. Yu, L. Miao and D. Zhao	65
Ordered mesoporous silicas prepared from both micellar solutions and liquid crystal phases	
N. R. B. Coleman and G. S. Attard	73
Synthesis of novel super-microporous silicates by ω -hydroxy alkyl ammonium halide bolaform surfactant templating	
S. A. Bagshaw and A. R. Hayman	81
Synthesis of large pore silica with a narrow pore size distribution	
B. Lindlar, A. Kogelbauer, P. J. Kooyman and R. Prins	89
Evolution of mesoporous materials during the calcination process: structural and chemical behavior	
F. Kleitz, W. Schmidt and F. Schüth	95
Influence of pH and nature of the anion on the synthesis of pure and iron-containing mesoporous silica	
L. Pasqua, F. Testa, R. Aiello, F. Di Renzo and F. Fajula	111
Hydrothermally-induced morphological transformation of mesoporous MCM-41 silica	
R. Mokaya	119
Post-synthesis treatment of acid-made mesoporous silica materials by ammonia hydrothermal process	
H.-P. Lin, C.-Y. Mou, S.-B. Liu, C.-Y. Tang and C.-Y. Lin	129
Mesoporous silica spheres via 1-alkylamine templating route	
K. Kosuge and P. S. Singh	139
Fine tuning of the interaction between Pluronic surfactants and silica walls in SBA-15 nanostructured materials	
Y. Bennadja, P. Beaunier, D. Margolese and A. Davidson	147
Synthesis of ordered mesoporous carbon molecular sieves CMK-1	
S. H. Joo, S. Jun and R. Ryoo	153
Liquid crystal phase templated mesoporous platinum alloy	
G. S. Attard, S. A. A. Leclerc, S. Maniguet, A. E. Russell, I. Nandhakumar, B. R. Gollas and P. N. Bartlett	159
Hybrid ethane-siloxane mesoporous materials with cubic symmetry	
S. Guan, S. Inagaki, T. Ohsuna and O. Terasaki	165
Synthesis and characterization of tubular aluminophosphate mesoporous materials containing framework magnesium	
N. C. Masson and H. O. Pastore	173
Aluminophosphate-based mesoporous molecular sieves: synthesis and characterization of TAPOs	
X. S. Zhao and G. Q. (Max) Lu	185
Investigation of the mechanism of the surfactant removal from a mesoporous alumina prepared in the presence of sodium dodecylsulfate	
L. Sicard, P. L. Llewellyn, J. Patarin and F. Kolenda	195
Thermally stable mesoporous alumina synthesized with non-ionic surfactants in the presence of amines	
V. González-Peña, I. Díaz, C. Márquez-Alvarez, E. Sastre and J. Pérez-Pariente	203
Binary Cu-Al mesophases precursors to uniformly sized copper particles highly dispersed on mesoporous alumina	
S. Valange, J. Barrault, A. Derouault and Z. Gabelica	211
Preparation and characterization of mesoporous zirconium oxide. Part 2.	
V. I. Pârvulescu, V. Pârvulescu, U. Endruschat, Ch.W. Lehmann, P. Grange, G. Poncelet and H. Bönemann	221
Sphere templating methods for periodic porous solids	
A. Stein	227
Synthesis of macrostructured MCM-48 molecular sieves	
Ch. Danumah, S. Vaudreuil, L. Bonneviot, M. Bousmina, S. Giasson and S. Kaliaguine	241

Preparation of macrostructured metal oxides by sedimentation-aggregation	
S. Vaudreuil, M. Bousmina, S. Kaliaguine and L. Bonneviot	249
Experimental study of the effect of Si/Al composition on the aluminum distribution in (Al)MCM-41	
J. Ddeck, Nadda ilková and Jiř ejka	259
Novel post-synthesis alumination method for MCM-41 using trimethylaluminum	
Y. Oumi, H. Takagi, S. Sumiya, R. Mizuno, T. Uozumi and T. Sano	267
Preparation and characterization of mesoporous molecular sieves containing Al, Fe or Zn	
A. Katovic, G. Giordano, B. Bonelli, B. Onida, E. Garrone, P. Lentz and J. B. Nagy	275
Incorporation of zinc into silica mesoporous molecular sieves	
S. Kowalak, K. Stawiski and A. Makowiak	283
A novel synthesis route of well ordered, sulfur-bearing MCM-41 catalysts involving mixtures of neutral and cationic surfactants	
I. Díaz, C. Márquez-Alvarez, F. Mohino, J. Pérez-Pariente and E. Sastre	295
Screening of rare earth metal grafted MCM-41 silica for asymmetric catalysis	
G. Gerstberger and R. Anwander	303
Scandium methyl surface species via SOMC on MCM-41 silica	
I. Nagl, M. Widenmeyer, E. Herdtweck, G. Raudaschl-Sieber and R. Anwander	311
Preparation of vanadium- and chromium-substituted KIT-1 disordered mesoporous materials by direct incorporation	
C. Pak and G. L. Haller	321
TiO _x overlayers on MCM-48 silica by consecutive grafting	
M. Widenmeyer, S. Grasser, K. Köhler and R. Anwander	327
Characterization of titanium-containing mesoporous silica molecular sieve SBA-15 and generation of paramagnetic hole and electron centers	
Z. Luan and L. Kevan	337
Elucidating the local environment of Ti(IV) active sites in Ti-MCM-48: a comparison between silylated and calcined catalysts	
M. L. Peña, V. Dellarocca, F. Rey, A. Corma, S. Coluccia and L. Marchese	345
Synthesis and characterization of hydrotreating Mo catalysts supported on titania-modified MCM-41	
T. Klimova, E. Rodríguez, M. Martínez and J. Ramírez	357
Transition metal containing mesoporous silicas - redox properties, structure and catalytic activity	
M. Stockenhuber, R. W. Joyner, J. M. Dixon, M. J. Hudson and G. Grubert	367
Synthesis and characterization of Pt/MCM-41 catalysts	
N. Yao, C. Pinckney, S. Lim, C. Pak and G. L. Haller	377
Preparation and characterization of ruthenium clusters on mesoporous supports	
M. Hartmann, C. Bischof, Z. Luan and L. Kevan	385
Bimetallic clusters supported on mesoporous silica: the effects of support interactions on cluster morphology	
S. T. Bromley, G. Sankar, C. R. A. Catlow, J. M. Thomas and T. Maschmeyer	395
Synthesis and characterisation of MCM-41 supported nickel oxide catalysts	
D. J. Lensveld, J. G. Mesu, A. J. van Dillen and K. P. de Jong	401
New approaches to anchoring or inserting highly dispersed tungsten oxo(peroxo) species in mesoporous silicates	
J.-M. Brégeault, J.-Y. Piquemal, E. Briot, E. Duprey, F. Launay, L. Salles, M. Vennat and A.-P. Legrand	409
Formation of CdS nanoparticles within functionalized siliceous MCM-41	
H. Wellmann, J. Rathousky, M. Wark, A. Zukal and G. Schulz-Ekloff	419
Characterization of Beta/MCM-41 composite molecular sieve compared with the mechanical mixtur	
W. Guo, L. Huang, P. Deng, Z. Xue and Q. Li	427
An example of mesostructured zeolitic material: UL-TS-1	
D. T. On, D. Lutic and S. Kaliaguine	435
Directional energy migration in an oriented nanometer-scale host/guest composite: semiconducting polymers threaded into mesoporous silica	
S. H. Tolbert, J. Wu, A. F. Gross, T.-Q. Nguyen and B. J. Schwartz	445

Reactivity of the surface hydroxyl groups of MCM-41 towards silylation with trimethylchlorosilane	
B. H. Wouters, T. Chen, M. Dewilde and P. J. Grobet	453
Organic functionalization of mesoporous molecular sieves with Grignard reagents	
K. Yamamoto and T. Tatsumi	459
Oxide loaded ordered mesoporous oxides for catalytic applications	
F. Schüth, A. Wingen and J. Sauer	465
Chemoselective reduction of prostaglandin intermediates by liquid-phase hydrogen transfer on Pt-Sn/MCM-41 catalysts	
S. Coman, F. Cocu, V. I. Parvulescu, D. De Vos and P. A. Jacobs	477
Ru-MCM-41 catalysts for diastereoselective hydrogenation	
M. Florea, M. Sevinci, V. I. Pârvulescu, G. Lemay and S. Kaliaguine	483
Ultrastable MSU-G molecular sieve catalysts with a lamellar framework structure and a vesicle-like particle texture	
S.-S. Kim, Y. Liu and T. J. Pinnavaia	489
Alkylation and disproportionation of aromatic hydrocarbons over mesoporous molecular sieves	
Jiř ejka, A. Krejř, Nadda ilková, J. Ddeek and J. Hanika	499
Prominent catalytic activity of Ga-containing MCM-41 in the Friedel-Crafts alkylation	
K. Okumura, K. Nishigaki and M. Niwa	509
Comparison of mesoporous silica and alumina supports for palladium-catalyzed carbon-carbon coupling reactions: unexpected high acceleration by supported cetyltrimethylammonium bromide	
E. Paetzold, G. Oehme, H. Fuhrmann, M. Richter, R. Eckelt, M.-M. Pohl and H. Kosslick	517
Chiral proline-derivative anchored on mesoporous silicas and their application to the asymmetric diethylzinc addition to benzaldehyde	
S.-W. Kim, S. J. Bae, T. Hyeon and B. M. Kim	523
MCM-41 as a highly active catalyst for Diels-Alder reaction of anthracene with <i>p</i> -benzoquinone	
T. Kugita, M. Ezawa, T. Owada, Y. Tomita, S. Namba, N. Hashimoto and M. Onaka	531
Suzuki reaction over palladium-complex loaded MCM-41 catalysts	
H. Kosslick, I. Mönnich, E. Paetzold, H. Fuhrmann, R. Fricke, D. Müller and G. Oehme	537
Characterization and hydrodesulfurization catalysis on WS ₂ supported on mesoporous Al-HMS material	
T. Chiranjeevi, P. Kumar, S. K. Maity, M. S. Rana, G. M. Dhar and T. S. R P. Rao	547
Application of porous inorganic materials to adsorptive separation of methylalumoxane used as co-catalyst in olefin polymerization	
T. Sano, H. Hagimoto, S. Sumiya, Y. Naito, Y. Oumi, T. Uozumi and K. Soga	557
Methanol decomposition over palladium supported mesoporous CeO ₂ -ZrO ₂ mixed oxides	
M. P. Kapoor, A. Raj and Y. Matsumura	565
Catalytic application of Mo-incorporated SBA-1 mesoporous molecular sieves to partial oxidation of methane	
L.-X. Dai, Y.-H. Teng, K. Tabata, E. Suzuki and T. Tatsumi	573
Role of pore size and surface properties of Ti-MCM-41 catalysts in the hydroxylation of aromatics in the liquid phase	
J. He, W.-P. Xu, D. G. Evans, X. Duan and C.-Y. Li	581
Hydroxylation of phenol over surface functionalized MCM-41 supported metal catalyst	
C. W. Lee, D. H. Ahn, B. Wang, J. S. Hwang and S.-E. Park	587
A comparison between [Ti]-MCM-41 and amorphous mesoporous silica-titania as catalysts for the epoxidation of bulky unsaturated alcohols	
C. Berli, G. Ferraris, M. Guidotti, G. Moretti, R. Psaro and N. Ravasio	595
Alkene and thioether oxidations with H ₂ O ₂ over Ti- and V-containing mesoporous mesophase catalysts	
N. N. Trukhan, A. Yu. Derevyankin, A. N. Shmakov, E. A. Paukshtis, O. A. Kholdeeva and V. N. Romannikov	603
Catalytic oxidation of α -eicosanol into eicosanic acid in the presence of Ti-MCM-41 or active component supported Ti-MCM-41 catalysts	
Q. Kan, Y. Bi, Z. Ying, T. Wu and K. Zhen	609

The current role of mesostructures in composite materials and device fabrication	
R. C. Hayward, P. Alberius-Henning, B. F. Chmelka and G. D. Stucky	619
Hierarchically structured functional porous silica and composite produced by evaporation-induced self-assembly	
H. Fan, S. Reed, T. Baer, R. Schunk, G. P. López and C. J. Brinker	625
The interpretation of X-ray diffraction data for the determination of channel orientation in mesoporous films	
H. W. Hillhouse, J. W. van Egmond, M. Tsapatsis, J. C. Hanson and J. Z. Larese	639
Stability against color fading of azo dyes encapsulated in Ca-aluminosilicate mesoporous substrates	
Z. Gabelica, S. Valange, M. Shibata, H. Hotta and T. Suzuki	645
Mesoporous thin film TiO ₂ electrodes	
L. Kavan, J. Rathouský, M. Grätzel, V. Shklover and A. Zukal	653
Structural studies on surfactant-templated silica films grown at the air/water interface	
K. J. Edler, A. Goldar, A. V. Hughes, S. J. Roser and S. Mann	661
Mesoporous silica fibers: internal structure and formation	
F. Marlow and F. Kleitz	671
Electrode modification with spin-coated films of mesoporous molecular sieve silicas	
C. Song and G. Villemure	679
The sorption properties of as-synthesized and calcined MCM-41 and MCM-48	
J. C. Vartuli, A. Malek, W. J. Roth, C. T. Kresge and S. B. McCullen	691
Capillary condensation in MMS and pore structure characterization	
A. V. Neimark and P. I. Ravikovitch	697
An experimental approach to test sorption mechanisms in MCM-41	
M. McNall, R. L. Laurence and W. C. Conner	709
Adsorption on Ti- and Al-containing mesoporous materials prepared from fluorosilicon	
S.-Y. Jeong, H. Jin, J.-M. Lee and D.-J. Yim	717
Characterization of modified mesoporous silicas using argon and nitrogen adsorption	
M. Kruk and M. Jaroniec	725
Methanol interaction with mesoporous silica-aluminas	
C. Flego, A. Carati and C. Perego	733
Pulsed field gradient NMR studies of diffusion in MCM-41 mesoporous solids	
F. Stallmach, A. Gräser, J. Kärger, C. Krause, M. Jeschke, U. Oberhagemann and S. Spange	745
Immobilized enzymes in ordered mesoporous silica materials and improvement of their stability and catalytic activity in an organic solvent	
H. Takahashi, B. Li, T. Sasaki, C. Miyazaki, T. Kajino and S. Inagaki	755
Enzyme immobilisation using siliceous mesoporous molecular sieves	
H. H. P. Yiu, P. A. Wright and N. P. Botting	763
Separation of biological molecules using mesoporous molecular sieves	
J. M. Kisler, A. Dähler, G. W. Stevens and A. J. O'Connor	769
Mechanical properties of mesoporous silicas and alumina-silicas MCM-41 and SBA-15 studied by N ₂ adsorption and ¹²⁹ Xe NMR	
M.-A. Springuel-Huet, J.-L. Bonardet, A. Gédéon, Y. Yue, V. N. Romannikov and J. Fraissard	775
The role of silica chemistry in controlling phase transitions in silica/surfactant composite materials	
A. F. Gross, E. J. Ruiz, V. H. Le and S. H. Tolbert	785
Acid sites in mesoporous materials: a DRIFTS study	
V. L. Zholobenko, D. Plant, A. J. Evans and S. M. Holmes	793
Surface acidity diagnosis and catalytic activity of AISBA materials obtained by direct synthesis	
A. Gédéon, A. Lassoued, J. L. Bonardet and J. Fraissard	801

MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS

Vol. 46 No. 1

July 2001

Synthesis of microporous titanosilicate ETS-10 with TiF_4 or TiO_2	
X. Yang, J.-L. Paillaud, H. F. W. J. van Breukelen, H. Kessler and E. Duprey	1
Chemical vapor deposition of silica on silicalite crystals and shape-selective adsorption of paraffins	
H. A. Begum, N. Katada and M. Niwa	13
Characterization of aluminosilicate zeolites by UV Raman spectroscopy	
Y. Yu, G. Xiong, C. Li and F.-S. Xiao	23
Crystallization mechanism of all-silica zeolite beta in fluoride medium	
D. P. Serrano, R. Van Grieken, P. Sánchez, R. Sanz and L. Rodríguez	35
Temperature programmed desorption of toluene, p-xylene, mesitylene and naphthalene on Na-AISI-MCM-41 and H-AISI-MCM-41	
V. R. Choudhary and K. Mantri	47
Synthesis, structure determination and characterization of a new layered aluminophosphate templated by piperazinium ions	
A. Tuel, V. Gramlich and Ch. Baerlocher	57
Synthesis of large mordenite crystals in the presence of aliphatic alcohol	
T. Sano, S. Wakabayashi, Y. Oumi and T. Uozumi	67
A negative deviation from Porod's law in SAXS of organo-MSU-X	
Z. H. Li, Y. J. Gong, D. Wu, Y. H. Sun, J. Wang, Y. Liu and B. Z. Dong	75
In situ spin trapping of $\cdot\text{OH}$ radicals photochemically generated by thiophene oligomers incorporated in copper-doped ZSM-5 zeolite in aqueous medium	
G. Čílek, F. Šeršić and A. Bumbálová	81
Encapsulation of iron phthalocyanine in sol-gel materials	
A. B. Sorokin, P. Buisson and A. C. Pierre	87
Microporous channel and crystallite surface effects on xenon atoms as studied by ^{129}Xe NMR: shielding and exchange of xenon in SAPO-11 and AlPO_4 -11 molecular sieves	
T. Koskela, M. Ylihautila and J. Jokisaari	99
Verification of linear Na_3^{2+} clusters in zeolite X	
L. Zhu and K. Seff	111

MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS

Vol. 46 No. 2-3

August 2001

An in situ calorimetric study of the synthesis of FAU zeolite	
S. Yang, A. Navrotsky and B. L. Phillips	137
Effect of inorganic salt addition during synthesis on pore structure and hydrothermal stability of mesoporous silica	
J. Yu, J.-L. Shi, H.-R. Chen, J.-N. Yan and D.-S. Yan	153
Self-diffusion of simple alcohols in heteroionic forms of LTA zeolites	
A. Dyer and S. Amin	163
Realumination of dealuminated HZSM-5 zeolites by acid treatment: a reexamination	
A. Omegna, M. Haouas, A. Kogelbauer and R. Prins	177
Generation of active sites for ethane aromatization in ZSM-5 zeolites by a solid-state reaction of zinc metal with Brønsted acid sites of the zeolite	
J. Heemsoth, E. Tegeler, F. Roessner and A. Hagen	185

Synthesis and characterization of borosilicates with the EUO framework topology	
R. Millini, L. C. Carluccio, A. Carati and W. O., Jr. Parker	191
Nitrogen adsorption properties of cubic and orthorhombic Li-exchanged low silica X	
S. Yoshida, S. Hirano, A. Harada and M. Nakano	203
Anchoring of a nickel(II) Schiff base complex onto activated carbon mediated by cyanuric chloride	
A. R. Silva, C. Freire, B. de Castro, M. M. A. Freitas and J. L. Figueiredo	211
Zeolite ZSM-5 synthesized in space: catalysts with reduced external surface activity	
E. N. Coker, J. C. Jansen, F. DiRenzo, F. Fajula, J. A. Martens, P. A. Jacobs and A., Jr. Sacco	223
Removal of dimethyl sulfide and t-butylmercaptan from city gas by adsorption on zeolites	
H. Wakita, Y. Tachibana and M. Hosaka	237
Preparation of ZSM-5 thin film on cordierite honeycomb by solid state in situ crystallization	
C. D. Madhusoodana, R. N. Das, Y. Kameshima, A. Yasumori and K. Okada	249
Synthesis of periodic mesoporous organosilica with remarkable morphologies	
C. H. Lee, S. S. Park, S. J. Choe and D. H. Park	257
Exchange of Co(II) ions in H-BEA zeolites: identification of aluminum pairs in the zeolite framework	
O. Bortnovsky, Z. Sobalík and B. Wichterlová	265
Uptake of arsenite and arsenate by clinoptilolite-rich tuffs	
M. P. Elizalde-González, J. Mattusch, R. Wennrich and P. Morgenstern	277
A practical approach to the treatment of adsorption-desorption isotherms, acidity and catalytic behaviour of zeolite catalysts	
J. Horniakova, M. Králik, A. Kaszonyi and D. Mravec	287
FTIR study of species arising after NO adsorption and NO + O ₂ co-adsorption on CoY: comparison with Co-ZSM-5	
E. Ivanova, K. Hadjiivanov, D. Klissurski, M. Bevilacqua, T. Armaroli and G. Busca	299
Diffuse reflectance UV-Visible spectroscopy for the qualitative and quantitative study of chromophores adsorbed or grafted on silica	
S. Lacombe, H. Cardy, N. Soggiu, S. Blanc, J. L. Habib-Jiwan and J. Ph. Soumillion	311
FTIR studies of unusual OH groups in steamed HNaY zeolites: preparation and acid properties	
O. Cairon, K. Thomas and T. Chevreau	327
Modeling competitive adsorption of chlorinated volatile organic compounds with the Dubinin-Radushkevich equation	
T. P. O'Connor and J. Mueller	341

MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS

Vol. 47 No. 1

September 2001

Lower temperatures for the preparation of thinner zeolite A coatings	
T. Çetin, M. Tathier, A. Erdem-Şenatalar, U. Demirler and M. Ürgen	1
Mesoporous HMS molecular sieves supported cobalt catalysts for Fischer-Tropsch synthesis	
D. Yin, W. Li, W. Yang, H. Xiang, Y. Sun, B. Zhong and S. Peng	15
Study of diffusion and counter-diffusion of <i>para</i> - and <i>ortho</i> -xylene in H-SSZ-24 and H-ZSM-11 zeolites	
R. Roque-Malherbe and V. Ivanov	25
Modeling the thermoelectric transport properties of nanowires embedded in oriented microporous and mesoporous films	
H. W. Hillhouse and M. T. Tuominen	39
Preparation and characterization of spherical TiO ₂ -SiO ₂ particles	
F. Garbassi and L. Balducci	51
Homogeneous OH groups in dealuminated HY zeolite studied by IR spectroscopy	
J. Datka, B. Gil, T. Domagaa and K. Góra-Marek	61

Improvement of coke-induced selectivation of H-ZSM-5 during xylene isomerization	
F. Bauer, W.-H. Chen, Q. Zhao, A. Freyer and S.-B. Liu	67
Zeolite L synthesis using different molar gel compositions for the purpose of minimizing reagent waste	
Y. Wan, C. D. Williams, C. V. A. Duke and J. J. Cox	79
Multinuclear high resolution solid state NMR characterization of zeolites Nu-10 and ZSM-5 synthesized in the presence of tetraethylenepentamine and diaminopropane	
C. Pellegrino, R. Aiello, F. Testa, F. Crea, A. Tuel and J. B. Nagy	85
Realistic random sphere pack model for the prediction of relative permeability curves	
S. A. Sasloglou, J. K. Petrou, N. K. Kanellopoulos and G. P. Androutsopoulos	97

MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS

Vol. 47 No. 2-3

October 2001

Preparation of thin supported MFI membranes by in situ nucleation and secondary growth	
C. Algieri, G. Golemme, S. Kallus and J. D. F. Ramsay	127
Synthesis and characterization of Mu-19, a new zincophosphate with a three-dimensional 12-membered ring channel system	
A. Simon, L. Josien, V. Gramlich and J. Patarin	135
X-ray absorption measurement and density functional theory analysis of gallium in gallium-containing beta zeolites	
A.-C. Wei, P.-H. Liu, K.-J. Chao, E. Yang and H.-Y. Cheng	147
Diffusion of linear and branched C ₆ alkanes in silicalite-1 studied by the tapered element oscillating microbalance	
W. Zhu, F. Kapteijn and J. A. Moulijn	157
Preparation and characterization of manganese oxide confined within ordered porous zirconium oxide channels	
H.-R. Chen, J.-L. Shi, W.-H. Zhang, M.-L. Ruan and D.-S. Yan	173
Highly selective Si-MCM-41 supported InCl ₃ , GaCl ₃ , FeCl ₃ and ZnCl ₂ catalysts for low temperature esterification of <i>tert</i> -butanol by acetic anhydride	
V. R. Choudhary, K. Mantri and S. K. Jana	179
Piperazine templated 3D fluorogallophosphate: synthesis and characterization of Ga ₅ (PO ₄) ₅ F ₄ ·2[N ₂ C ₄ H ₁₂]	
F. Bonhomme, S. G. Thoma, M. A. Rodriguez and T. M. Nenoff	185
Mapping out the connectivities in intermediate gel phases of molecular sieve synthesis by solid-state NMR	
Y. Huang and D. Machado	195
Engineering the shape of zeolite crystal grain in MFI membranes and their effects on the gas permeation properties	
L. T. Y. Au, W. Y. Mui, P. S. Lau, C. T. Ariso and K. L. Yeung	203
Synthesis, crystal structure and characterization of AP2DAO, a new layered aluminophosphate templated by 1,8-diaminooctane molecules	
A. Tuel, V. Gramlich and Ch. Baerlocher	217
Characterisation of calcined silica-pillared zirconium phosphate: a Cu ²⁺ e.p.r. study	
F. Khattou, G. Aptel, D. J. Jones, B. Deroide, J. Rozière and J.-V. Zanchetta	231
Thermal treatments of activated carbon fibres using a microwave furnace	
P. J. M. Carrott, J. M. V. Nabais, M. M. L. R. Carrott and J. A. Menéndez	243
Aromatization of dilute ethylene over Ga-modified ZSM-5 type zeolite catalysts	
V. R. Choudhary, P. Devadas, S. Banerjee and A. K. Kinage	253
Rietveld refinement of a chabazite-like aluminophosphate containing a [Ni(1,2-diaminoethane) ₂ O ₂] ²⁻ complex bridge	
A. Meden, L. B. McCusker, C. Baerlocher, N. Raji and V. Kauai	269
Textural properties of layered double hydroxides: effect of magnesium substitution by copper or iron	
G. Carja, R. Nakamura, T. Aida and H. Niiyama	275
Enthalpies of formation of microporous titanosilicates ETS-4 and ETS-10	

H. Xu, Y. Zhang and A. Navrotsky	285
On the interpretation of the NH ₃ -TPD patterns of H-ZSM-5 and H-mordenite	
F. Lónyi and J. Valyon	293
A zinc chromate of type Φ_V : synthesis and structure	
I. D. Ospina, L. A. Palacio, A. Echavarría, A. Simon and C. Saldarriaga	303
Characterisation of the microporosity of chromia- and titania-pillared montmorillonites differing in pillar density. II. Adsorption of benzene and water	
M. Sychev, R. Prihod'ko, A. Stepanenko, M. Rozwadowski, V. H. J. (San) de Beer and R. A. van Santen ...	311
Adsorption of nitrogen, neopentane, <i>n</i> -hexane, benzene and methanol for the evaluation of pore sizes in silica grades of MCM-41	
M. M. L. R. Carrott, A. J. E. Candeias, P. J. M. Carrott, P. I. Ravikovitch, A. V. Neimark and A. D. Sequeira	323
Incorporation of tungsten trioxide into faujasites and sodalites by solid-state reactions	
C. Lau, S. Brück, H.-J. Mai and U. Kynast	339
Sorption of 4,4'-bipyridine in Na ₄ ZSM-5 zeolites: spectroscopic and modelling studies	
A. Moissette and C. Brémard	345
The characterization of the structure and texture of pillared interlayer materials	
B. Fenelonov, A. Yu. Derevyankin and V. A. Sadykov	359
Effect of the degree and type of the dealumination method on the structural, compositional and acidic characteristics of H-ZSM-5 zeolites	
C. S. Triantafillidis, A. G. Vlessidis, L. Nalbandian and N. P. Evmiridis	369
Porous structure of a sepiolite as deduced from the adsorption of N ₂ , CO ₂ , NH ₃ and H ₂ O	
M. Molina-Sabio, F. Caturla, F. Rodríguez-Reinoso and G. V. Kharitonova	389
On the synthesis of ferrisilicates mesoporous molecular sieves	
M. Alves and H. O. Pastore	397
Chemical chaperones: influence of carboxylate orientation on the refolding of glucose oxidase	
C. V. Kumar and A. Chaudhari	407

MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS

Vol. 48 No. 1-3

November 2001

Growth models in microporous materials

M. W. Anderson, J. R. Agger, N. Hanif and O. Terasaki	1
High silica zeolites with three-dimensional systems of large pore channels	
M. A. Cambor, P. A. Barrett, M.-J. Díaz-Cabañas, L. A. Villaescusa, M. Puche, T. Boix, E. Pérez and H. Koller	11
Quantitative analyses for TEA ⁺ and Na ⁺ contents in zeolite beta with a wide range of Si/2Al ratio	
M. Matsukata, M. Ogura, T. Osaki, E. Kikuchi and A. Mitra	23
Zeolite beta spheres	
L. Tosheva, B. Mihailova, V. Valtchev and J. Sterte	31
Synthesis of giant zeolite crystals by a bulk material dissolution technique	
S. Shimizu and H. Hamada	39
Towards rational design and synthesis of aluminophosphates with 2-D layer and 3-D open-framework structures	
J. Yu, J. Li and R. Xu	47
Tailoring molecular sieve properties during SDA removal via solvent extraction	
C. W. Jones, K. Tsuji, T. Takewaki, L. W. Beck and M. E. Davis	57

Cobalt substitution in ETS-10	
A. Eldewik and R. F. Howe	65
Hierarchical porous structures by using zeolite nanocrystals as building blocks	
L. Huang, Z. Wang, H. Wang, J. Sun, Q. Li, D. Zhao and Y. Yan	73
Following the hydrothermal crystallisation of zeolites using time-resolved in situ powder neutron diffraction	
R. I. Walton, R. I. Smith and D. O'Hare	79
A novel synthesis route for high surface area spinels using ion exchanged zeolites as precursors	
W. Schmidt and C. Weidenthaler	89
Investigations of host-guest interactions in zeolitic systems by FT-Raman spectroscopy	
Y. Huang, J. H. Leech, E. A. Havenga and R. R. Poissant	95
Surface structures of zeolites studied by atomic force microscopy	
S. Sugiyama Ono, O. Matsuoka and S. Yamamoto	103
EPR spectroscopy of copper and manganese complexes encapsulated in zeolites	
T. H. Bennur, D. Srinivas and P. Ratnasamy	111
Unique surface and catalytic properties of mesoporous aluminosilicates	
F. Fajula and D. Brunel	119
Comprehensive characterization of highly ordered MCM-41 silicas using nitrogen adsorption, thermogravimetry, X-ray diffraction and transmission electron microscopy	
M. Jaroniec, M. Kruk, H. J. Shin, R. Ryoo, Y. Sakamoto and O. Terasaki	127
Counterion and alcohol effect in the formation of mesoporous silica	
H.-P. Lin, C.-P. Kao and C.-Y. Mou	135
In situ investigations of the formation mechanism of mesoporous materials via the dynamics and ordering of spin-probes - pH and Si/surfactant effect	
J. Zhang and D. Goldfarb	143
Synthesis and characterization of tin oxide-modified mesoporous silica by the repeated post-grafting of tin chloride	
Y. Teraoka, S. Ishida, A. Yamasaki, N. Tomonaga, A. Yasutake, J. Izumi, I. Moriguchi and S. Kagawa	151
Incorporation of tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II) cations ($[Ru(bpy)_3]^{2+}$) into a mesoporous silica	
M. Ogawa, T. Nakamura, J. Mori and K. Kuroda	159
Reversible coordination change of chromium in Cr-MCM-41 and Cr-MCM-48 studied by X-ray absorption near edge structure	
C. Pak and G. L. Haller	165
Preparation and catalysis of Pt and Rh nanowires and particles in FSM-16	
A. Fukuoka, N. Higashimoto, Y. Sakamoto, S. Inagaki, Y. Fukushima and M. Ichikawa	171
Synthesis, characterization and catalytic testing of a 3-D mesoporous titanasilica, Ti-TUD-1	
Z. Shan, J. C. Jansen, L. Marchese and Th. Maschmeyer	181
Photoionization of <i>N</i> -alkylphenothiazines in titanosilicate mesoporous TiSBA-15 molecular sieves	
Z. Luan, J. Y. Bae and L. Kevan	189
Equilibrium and nonequilibrium molecular dynamics studies of diffusion in model one-dimensional micropores	
J. M. D. MacElroy and S.-H. Suh	195
A comparative simulation study of the adsorption of nitrogen and methane in siliceous heulandite and chabazite	
T. J. Grey, K. P. Travis, J. D. Gale and D. Nicholson	203
Thermodynamics of nitrogen and oxygen sorption on zeolites LiLSX and CaA	
D. Shen, M. Bülow, S. R. Jale, F. R. Fitch and A. F. Ojo	211
Separation of close-boiling hydrocarbon mixtures by MFI and FAU membranes made by secondary growth	
S. Nair, Z. Lai, V. Nikolakis, G. Xomeritakis, G. Bonilla and M. Tsapatsis	219
Oriented zeolite MFI monolayer films on metal substrates by in situ crystallization	
Z. Wang and Y. Yan	229
Modification of pore size of MFI-type zeolite by catalytic cracking of silane and application to preparation of H ₂ -separating zeolite membrane	
T. Masuda, N. Fukumoto, M. Kitamura, S. R. Mukai, K. Hashimoto, T. Tanaka and T. Funabiki	239

Estimation of inorganic gas permeability through an MFI-type silicalite membrane by a molecular simulation technique combined with permeation theory

R. Nagumo, H. Takaba, S. Suzuki and S. Nakao	247
Base catalysis on microporous and mesoporous materials: recent progress and perspectives	
J. Weitkamp, M. Hunger and U. Rymas	255
Enantioselective oxidation of sulfide to sulfoxide on Ti-containing mesoporous silica prepared by a template-ion exchange method	
M. Iwamoto, Y. Tanaka, J. Hirosumi, N. Kita and S. Triwahyono	271
Zeolite coated structures for the acylation of aromatics	
A. E. W. Beers, T. A. Nijhuis, F. Kapteijn and J. A. Moulijn	279
Hydroamination of 6-aminohept-1-yne over zinc based homogeneous and zeolite catalysts	
J. Penzien, T. E. Müller and J. A. Lercher	285
Ritter-type reactions catalyzed by high-silica MFI zeolites	
T. Okuhara and X. Chen	293
Decarbonylation of group six metal carbonyl $M(CO)_6$ ($M=Cr, Mo, W$) encaged in FAU zeolites: basicity of framework oxygen	
Y. Okamoto and T. Kubota	301
Cu-substituted molecular sieves as liquid phase oxidation catalysts	
B. Chou, J.-L. Tsai and S. Cheng	309
Use of a confined space (zeolite) in enantio- and diastereo-selective photoreactions	
J. Shailaja, J. Sivaguru, S. Uppili, A. Joy and V. Ramamurthy	319
Characterization of the VS-1 catalyst using various spectroscopic techniques and its unique photocatalytic reactivity for the decomposition of NO in the absence and presence of C_3H_8	
S. Higashimoto, M. Matsuoka, S. G. Zhang, H. Yamashita, O. Kitao, H. Hidaka and M. Anpo	329
Deactivation of mordenite-type zeolite catalyst by HCl for the reduction of NO_x with NH_3	
G. G. Park, H. J. Chae, I.-S. Nam, J. W. Choung and K. H. Choi	337
Preparation and catalytic study of metal modified TS-1 in the oxidation of benzene to phenol by N_2O	
L. V. Pirutko, A. K. Uriarte, V. S. Chernyavsky, A. S. Kharitonov and G. I. Panov	345
High throughput experimentation for the synthesis of new crystalline microporous solids	
J. M. Newsam, T. Bein, J. Klein, W. F. Maier and W. Stichert	355
Combinatorial chemistry - The emperor's new clothes?	
D. Akporiaye, I. Dahl, A. Karlsson, M. Plassen, R. Wendelbo, D. S. Bem, R. W. Broach, G. J. Lewis, M. Miller and J. Moscoso	367
First principles calculation of the free energy barrier for the reaction of methanol in a zeolite catalyst	
M. C. Payne, M. Hytha, I. tich, J. D. Gale and K. Terakura	375
Quantum chemical calculations on the stability of different conformations of silicate building block structures in relevance to zeolite synthesis	
S. Krishnamurty, S. Pal, A. Goursot and R. Vetrivel	383

MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS

Vol. 49 No. 1-3

November 2001

The influence of surface acid density on the freezing behavior of water confined in mesoporous MCM-41 solids

S. Sklari, H. Rahiala, V. Stathopoulos, J. Rosenholm and P. Pomonis	1
Photoinduced reaction of arene singlets with carbon tetrachloride in zeolite Y	
E. H. Ellison and J. K. Thomas	15

Preparation of MFI membranes of enlarged area with high reproducibility M. Noack, P. Kölsch, R. Schäfer, P. Toussaint, I. Sieber and J. Caro	25
Sol-gel polymer-template synthesis of mesoporous WO_3/ZrO_2 O. V. Melezhyk, S. V. Prudius and V. V. Brei	39
Solid-state modification of Y zeolites (NaY or LaNaY) by $\text{MnCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$: comparison with V_2O_5 , MoO_3 and Sb_2O_3 J. Thoret, P. P. Man, P. Ngokoli-Kekele and J. Fraissard	45
Effects of catalytic acid and templating surfactant concentrations on mesostructure of submillimeter-thick mesoporous silica by solvent evaporation synthesis S. Nagamine, K. Kurumada, M. Tanigaki and A. Endo	57
Mesoporous alumina catalytic material prepared by grafting wide-pore MCM-41 with an alumina multilayer M. V. Landau, E. Dafa, M. L. Kaliya, T. Sen and M. Herskowitz	65
Acidic porous clay heterostructures: study of their cation exchange capacity M. Benjelloun, P. Cool, T. Linssen and E. F. Vansant	83
Synthesis and characterization of ureidopropyl-MSU-X silica Y. J. Gong, Z. H. Li, D. Wu, Y. H. Sun, F. Deng, Q. Luo and Y. Yue	95
Reversibility of dealumination-realumination process of BEA zeolite Y. Oumi, R. Mizuno, K. Azuma, S. Nawata, T. Fukushima, T. Uozumi and T. Sano	103
Solid-state rubidium exchange of zeolite NH_4Y M. F. Ciralo, J. C. Hanson and C. P. Grey	111
Synthesis of MCM-48 via phase transformation with direct addition of NaF and enhancement of hydrothermal stability by post-treatment in NaF solution W. J. Kim, J. C. Yoo and D. T. Hayhurst	125
A solid solution model for Si-Al substitution in disordered FAU and LTA zeolites P. S. Neuhoff and J. F. Stebbins	139
Synthesis of Al-rich ZSM-12 using TEOH as template S. Gopal, K. Yoo and P. G. Smirniotis	149
Theoretical study of metronidazole adsorption on clinoptilolite A. Lam, A. Rivera and G. Rodríguez-Fuentes	157
A new structure-directing agent for the synthesis of pure-phase ZSM-11 P. M. Piccione and M. E. Davis	163
Synthesis of mesoporous structured material based on tin oxide Y. Wang, C. Ma, X. Sun and H. Li	171
The luminescent behavior of the steamed EuY zeolite incorporated with vanadium and rare earth passivators G. L. Baugis, H. F. Brito, W. de Oliveira, F. R. de Castro and E. F. Sousa-Aguiar	179
Synthesis and characterization of mesoporous titania and silica-titania materials by urea templated sol-gel reactions J.-Y. Zheng, J.-B. Pang, K.-Y. Qiu and Y. Wei	189
Pillaring of different smectite members by chromium species (Cr-PILCs) C. Volzone	197

JOURNAL OF POROUS MATERIALS

Vol. 8 No. 2

March 2001

Preparation of Titanium Oxide Supported MCM-48 by the Designed Dispersion of Titanylacetylacetonate K. Schrijnemakers and E. F. Vansant	83
Silica-Pillar Formation Mechanism in Layer Structured Manganese Titanate Z. Xu, K. Kunii and S. Yamanaka	91

Synthesis of Titania Pillared Mica in Aqueous Solution of Acetic Acid	
T. Kaneko, M. Fujii, T. Kodama and Y. Kitayama	99
Order Distance Estimation in Porous Glasses via Transformed Correlation Function of Small-Angle Scattering	
W. Gille, D. Enke and F. Janowski	111
The Dependence of Pore Size Distribution on Porosity in Hot Isostatically Pressed Porous Alumina	
Y. B. P. Kwan, D. J. Stephenson and J. R. Alcock	119
Monoclinic Zirconia Microfiltration Membranes: Preparation and Characterization	
F. Shojai and T. Mäntylä	129
The Effect of Large Particles on Microfiltration of Small Particles	
S. S. Madaeni	143
Experimental and Kinetic Studies on Pore Development During CO ₂ Activation of Oil-Palm-Shell Char	
J. Guo and A. C. Lua	149
Carbon Cloth Reinforced Carbon Aerogel Films Derived from Resorcinol Formaldehyde	
J. Wang, M. Glora, R. Petricevic, R. Saliger, H. Proebstle and J. Fricke	159
Electrical Transport Properties of Carbon Aerogels	
J. Wang, S. Q. Zhang, J. Shen, Y. Z. Guo, S. M. Attia, B. Zhou, Z. Q. Lai, G. Z. Zheng and Y. S. Gui	167

JOURNAL OF POROUS MATERIALS

Vol. 8 No. 3

October 2001

Stereological Macropore Analysis of a Controlled Pore Glass by use of Small-Angle Scattering	
W. Gille, D. Enke and F. Janowski	179
Stray Field Magnetic Resonance Imaging (STRAFI) of Water Transport in Ceramic Substrates	
B. Newling, D. R. Ward and V. Vijayakrishnan	193
Sintering Effects on the Porous Characteristics of Functionally Gradient Ceramic Membrane Structures	
K. Darcovich, F. N. Toll and A. Meurk	201
Surface Area Characteristics of Woodceramics	
T. X. Fan, T. Hirose, T. Okabe and D. Zhang	211
Structure and Surface Transformations of Humic-Adsorbed Synthetic Hydrotalcite-Like Materials	
M. Z. B. Hussein, Z. Zainal and E. M. Choong	219
Detrital Mg(OH) ₂ and Al(OH) ₃ in Microwaved Hydrotalcites	
G. Fetter, A. Botello, V. H. Lara and P. Bosch	227
Preparation of Porous Silica from Mechanically Activated Kaolinite	
J. Temuujin, G. Burmaa, J. Amgalan, K. Okada, Ts. Jadambaa and K. J. D. MacKenzie	233
Computational Studies in the AlPO ₄ -34 System	
D. Stojakovic and N. Rajic	239

お知らせ

第4回独創的高機能材料創製技術シンポジウム
分子協調材料研究開発 成果発表会

分子協調材料研究開発は、1997年度より産学官の共同研究による経済産業省プロジェクトとして行ってきました。研究開発の目的は、分子協調作用を利用して新規機能材料を創製し、高性能な発光・表示材料、光学材料、光電導材料、触媒、分離膜等の開発に資することを目指しています。今年度は最終年度にあたるので、成果発表会の開催と同時に、成果として得られた試料、試作品を展示いたします。多数の皆様のご来場を歓迎いたします。

主 催：新エネルギー・産業技術総合開発機構、
(財)化学技術戦略推進機構

共 催：(社)高分子学会

後 援：経済産業省

協 賛：ゼオライト学会ほか

期 日：2002年1月24日(木)、25日(金)

会 場：アルカディア市ヶ谷私学会館

プログラム：

1月24日(木)

◎分子協調材料プロジェクトの概要(新エネルギー・産業技術総合開発機構)

◎自己組織化膜材料の研究開発(1)

研究開発概要(産総研・玉置敬)

光によって分子を並べる—その原理と応用(東理大総研・市村國宏/東工大資源研・森野慎也、中川勝/産総研・松澤洋子/JCII・松永代作)

光に応答する自己組織化膜の開発(産総研・玉田薫、Tianxin Wei、秋山陽久)

リोटロピック液晶色素を並べてマイクロパターン偏光素子を作る(JCII・松永代作/産総研・玉置敬、秋山陽久、横山浩、清水洋、物部浩達/東理大総研・市村國宏)

◎メソフェーズ材料の研究開発(1)

研究開発概要(産総研・清水洋)

光重合性液晶の重合過程と構造形成(東工大院理工・竹添秀男、長坂千嘉夫、高西陽一/JCII・河村丞治、長谷部浩史/大日本インキ化学工業・小

野善之、小尾直紀/産総研・清水洋)

ディスコチック液晶の光重合による光電特性の高機能化検討(JCII・井上昌章/JSR・右近正克、渡邊毅、熊野厚司/産総研・物部浩達、清水洋)

新しい光・電子材料としてのボルフィリン金属錯体液晶(産総研・清水洋、杉野卓司、物部浩達、Julio Santiago, Jonathan Hill)

◎マイクロポーラス材料の研究開発(1)

研究開発概要(産総研・濱田秀昭)

有機テンプレートとゼオライト構造の関関(岐阜大工・杉義弘、窪田好浩)

メタロシリケート材料の合成(JCII・倉田洋平/産総研・花岡隆昌/昭和電工・相澤利行/産総研・濱田秀昭)

フッ素イオン存在下でのゼオライト合成とその物性(産総研・鈴木邦夫、早川孝、浜川聡、濱田秀昭) 大細孔メタロシリケートの合成と新しい機能の発現(横国大工・辰巳敬、呉鵬、車順愛)

1月25日(金)

◎自己組織化膜材料の研究開発(2)

新しい有機電界発光材料の開発とその特性(JCII・堀田収/産総研・玉置敬)

自己組織化膜の形成過程と構造の評価(産総研・野副尚一)

電界に応答して可逆的に動的挙動を起こす自己組織化膜の開発(JCII・福島均/産総研・玉置敬/セイコーエプソン・山田周平)

自己組織化膜における有機分子のナノ操作とその応用(産総研・中村徹/東大院理・近藤寛、太田俊明/産総研・松本睦良)

◎メソフェーズ材料の研究開発(2)

ディスコチック液晶ゲルの構造制御と電荷移動特性(東大院工・加藤隆史、溝下倫大/JCII・井上昌章/JSR・右近正克、渡邊毅、熊野厚司/産総研・物部浩達、清水洋)

棒状液晶を並べて固める—高透明な複屈折フィルムの実現—(JCII・河村丞治、長谷部浩史/大日本インキ化学工業・小野善之、小尾直紀/産総研・清水洋)

ディスコチック液晶を並べる・並べ替える技術(産総研・物部浩達/阪大自由電子レーザ研・栗津邦男/JCII・右近正克/産総研・杉野卓司、清水洋)

◎マイクロポーラス材料の研究開発 (2)

形態制御マイクロポーラス材料の合成 (JCII・清水
愼一／産総研・濱田秀昭)

層状ケイ酸塩からのゼオライト合成 (産総研・清
住嘉道／NEDO・F. Kooli)

ゼオライトを原料とするメソ多孔体の合成 (早大
理工・稲垣怜史, 菊地英一, 松方正彦)

細孔径制御メソポーラス材料の高圧吸着 (JCII・
後藤康友／豊田中研・瀬戸山徳彦, 龍田成人, 福
嶋喜章／岐阜工・大久保貴子, 窪田好浩, 杉義弘)

参加申込先: (財) 化学技術戦略推進機構 研究開発
事業部・前田正彦,

TEL: 03-5283-3260, FAX: 03-5282-0252

e-mail: maeda@jcii.or.jp

Zeolite '02

6th International Conference on the Occurrence, Properties, and Utilization of Natural Zeolites

June 3 - 7, 2002

Aristotle University, Thessaloniki, Greece

We are in the pleasant position of announcing the organization of the 6th International Conference on the Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites (Zeolite '02). This scientific meeting will be organized, under the auspices of the International Committee on Natural Zeolites (ICNZ), by the Aristotle University of Thessaloniki and the Institute of Geology and Mineral Exploration (IGME) in the Campus of the Aristotle University during the period 3rd to 7th of June 2002. Zeolite '02, like its predecessors (Tucson 1976, Budapest 1985, Havana 1991, Boise 1993, Ischia 1997), will treat all aspects and developments in the fields of: Geology, Mineralogy, Occurrence ; Crystal Chemistry and Structure ; Characterization and Properties ; Modification and Commercialization ; Applications.

The conference program will include plenary lectures, oral presentations, poster sessions, round-table discussions and industrial exhibitions.

Organizing Committee

Panagiotis Misaclides (Aristotle Univ.): Chairman
Anestis Filippidis (Aristotle Univ.): Vice-Chairman
Nikolaos Arvanitidis (IGME)
Athanasios Godelitsas (TVX Hellas)
Anna Kassoli-Fournarakis (Aristotle Univ.)
Ulrich Lutat (Silver and Baryte Ores Mining Co)
Ioannis Marantos (IGME)
Konstantinos Sikolidis (Aristotle Univ.)
Michael Stamatakis (Univ. of Athens)
Ananias Tsirambides (Aristotle Univ.)
Dimitrios Zamboulis (Aristotle Univ.)

International Scientific Committee

Th. Armbruster (Switzerland), G. Artioli (Italy), D. L. Bish (USA), R. S. Bowman (USA), R. Catlow (U.K.), C. Colella (Italy), E. Djourova (Bulgaria), A. Dyer (U.K.), B. Fursenko (Russia), Z. Gabelica (France), S. P. Gabuda (Russia), H. Giess (Germany), D. Kallo (Hungary), E. Krogh-Andersen (Denmark), F. Liebau (Germany), D.W. Ming (USA), F. A. Mumpton (USA), G. Pe-Piper (Canada), O. Petrov (Bulgaria), G. Rodriguez-Fuentes (Cuba)

The Venue

The Conference will take place in the Campus of the Aristotle University of Thessaloniki. The Campus is very centrally located in the city center of Thessaloniki.

Presentations and Proceedings

The selection of presentations will take place on the basis of a 2-page extended abstract. The abstracts of the selected contributions will be included in the Book of Extended Abstracts, which will be distributed to the participants. The Conference Proceedings will be published as a special volume of a scientific journal of international recognition. The contributions that will be included in the proceedings will be subjected to the normal evaluation procedure of the journal. Instructions for the preparation of the Extended Abstracts and the manuscripts will be provided through this web page in the Fall of 2001.

Conference Fees

	Early payment (before 1st Feb. '02)	Late payment (after 1st Feb. '02)
Participants	300 euro	350 euro
Students**	200 euro	250 euro
Companions	120 euro	150 euro

(**does not include the proceedings volume)

The conference fee includes the cost of participation in all scientific and social activities (e.g. welcome drink, guided tours, mid-conference excursion), the Proceedings volume, coffee breaks and light lunch buffet during the days of presentations and the conference dinner. The conference fee does not include accommodation costs in Thessaloniki.

Estimated cost of the 2.5-day post-conference field trip to the Thrace region zeolite deposits including accommodation and breakfast: 130 euro per person in double room and 150 euro per person in single room.

Conference Bank Account

Account Number: EUR 5202- 010732-662

(Account holder: P. Misaelides oder A. Filippidis for ZEOLITE '02)

PIREUS BANK S.A., Angelaki, Thessaloniki Branch
18, Angelaki Street, GR-54621 Thessaloniki, GREECE
SWIFT-Code: PIRBGRA1202

Accommodation

The city of Thessaloniki offers a variety of accommodation possibilities of every price level. The Organizers will try to arrange special conditions for the conference participants. A list of associated hotels and hostels will be provided with the second circular but the participants can feel free, if they wish, to make their own arrangements.

Social Program

The ZEOLITE '02 program will include a variety of social activities for the participants and their companions. These activities include, among others, a welcome drink, guided tours of Thessaloniki, museum visits, a mid-conference excursion and a conference dinner. Detailed information will be provided with the Second Circular of the conference.

Field Trip

A 2,5-day field trip to the major natural zeolite deposits of the Thrace area, N.E. Greece will be organized after the end of the scientific part of the conference. This trip will also include visits of two important archaeological sites of the historic region of Thrace. Estimated cost of the field trip(including accommodation & breakfast): 130 euro in double room and 150 euro in single room.

Important Dates

Deadline for Abstract submission; **1st January 2002**

Notification of Acceptance; **March 2002**

Final Conference Program; **April 2002**

Deadline for Proceedings manuscript; **3rd June 2002**

Address for Correspondence

Prof. Panagiotis Misaelides

Department of Chemistry, Aristotle University

P.O. Box 1547, GR-540 06 Thessaloniki, Greece

Tel.: +30 31 997789; Fax.: +30 31 997753

E-mail: misailid@chem.auth.gr

<http://icnz.lanl.gov/zeo2002.html>



**THE FOURTH INTERNATIONAL
TOKYO CONFERENCE ON
ADVANCED CATALYTIC SCIENCE AND
TECHNOLOGY**

**July 14, Sunday - 19, Friday, 2002
Tokyo, Japan**

The Fourth Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT 4) will be held from July 14 to July 19, 2002 in Tokyo. The Catalysis Society of Japan will organize this meeting as a continuation of TOCAT (1990), TOCAT 2 (1994) and TOCAT 3 (1998). The past three conferences have

earned a good reputation as a new series of international conferences on catalysis that have significantly filled the gap between research and technology in catalysis.

Scope of the Conference

The fourth TOCAT conference follows the concept of the past three conferences, hoping to stimulate closer ties between academia and industry. This conference should greatly contribute to the promotion of new concepts and approaches for the development of useful catalytic systems.

We welcome papers on the following topics: For the general session

New concepts for catalysis / Advanced materials for catalysis / Environmental catalysis / Green catalysis / Catalysis in energy conversion / Photocatalysis / Solid acids and bases / Selective oxidation / Organometallic catalysis / Structured catalysts and reactors

For the industrial session

Catalytic materials for industrial processes / Newly developed industrial processes / Catalysts and processes for environmental protection / Catalysts and processes for petroleum refining and petrochemicals / Catalysts and processes for fine chemicals / Catalysts and processes for polymerization

Scientific Program

The scientific program will consist of plenary and invited lectures, and approximately thirty oral and sixty poster presentations for the general session. Thirty to forty papers will be presented from the industrial sector during the one and a half days of the industrial session.

Plenary Lectures

- *Acid and base catalysis for production of chemicals and fine chemicals, **A. Corma**, *ITQ, Spain*
- *Catalysts for the internal combustion engine today; catalysts for fuel cells tomorrow, **R. J. Farrauto**, *Engelhard, USA*
- *Catalysis and surface science: How to bridge the gaps?, **H. J. Freund**, *MPI, Germany*
- *Catalysis and environmental applications of gold nanoparticles, **M. Haruta**, *AIST, Japan*
- *Combinatorial chemistry in materials and catalysis research, **W. F. Maier**, *Universitaet Saarland, Germany*
- *New catalysts for living radical polymerization, **K.**

Matyjaszewski, *Carnegie Mellon University, USA*

*Development of palladium-lead intermetallic compound catalysts, **S. Yamamatsu**, *Asahi Chemical, Japan*

A partial list of the invited speakers is as follows:

P. Barger (UOP, USA), K. P. de Jong (Utrecht U., The Netherlands), J. Dumesic (U. Wisconsin, USA), T. Fujita (Mitsui Chemicals, Japan), F. Kapteijn (T. U. Delft, The Netherlands), E. Kohler (Sued-Chemie, Germany), C. Li (Chinese Academy of Sciences, China), H. Olivier-Bourbigou (IFP, France), S.-E. Park (KRICT, Korea), P. Pichat (CNRS, France), M.H. Rei (Chang Gung U., Taiwan), S. Sivasanker (NCL, India), M. Watanabe (Yamanashi U., Japan)

Correspondence

Secretary, TOCAT 4, Professor Takashi Tatsumi
Div. of Material Science & Chemical Engineering,
Yokohama National Univ., 79-5 Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama 240-8501, Japan, FAX: +81-45-339-3941,
TEL: +81-45-339-3943, E-mail: ttatsumi@ynu.ac.jp

Key dates

Notice for acceptance of papers: December 25, 2001
Distribution of final circular: January 25, 2002
Deadline for registration: April 30, 2002
Deadline for full paper: July 14, 2002

National Advisory Board

M. Ichimura (Tokyo),	E. Kikuchi (Tokyo)
M. Misono (Tokyo),	Y. Moro-oka (Tokyo)
Y. Ono (Yokohama),	T. Onoda (Tokyo)
K. Segawa (Tokyo),	A. Shiga (Tsukuba)
M. Ueshima (Suita),	T. Yashima (Tokyo)
S. Yoshida (Kyoto)	

Organizing Committee Executives

H. Hattori, Hokkaido Univ. (Chairman)
T. Tatsumi, Yokohama National Univ. (Secretary)
A. Igarashi, Kogakuin Univ. (Treasurer)
M. Anpo, Osaka Prefecture Univ. (Program & publication)
M. Onaka, The Univ. of Tokyo (Program & publication)
M. Kobayashi, Nippon Shokubai (Industrial session)
T. Miyake, Tosoh (Industrial session)
H. Sato, Sumitomo Chemical (Industrial session)
K. Domen, Tokyo Institute of Technology (Local arrangements)

ゼオライト学会法人会員名簿

(平成13年11月現在, 五十音順)

- | | |
|------------------------|---------------------|
| 1. 旭化成工業(株) | 23. (株) 豊田中央研究所 |
| 2. 出光興産(株) | 24. 日揮(株) |
| 3. イハラケミカル工業(株) | 25. 日揮ユニバーサル(株) 研究所 |
| 4. エア・ウォーター(株) | 26. 日石三菱(株) |
| 5. エヌ・イー ケムキャット(株) | 27. 日本化学工業(株) |
| 6. 鹿島建設(株) | 28. 日本ケッチェン(株) |
| 7. (株) クボタ | 29. 日本鋼管(株) |
| 8. (株) コスモ総合研究所 | 30. 日本酸素(株) |
| 9. (株) ジャパンエナジー中央研究所 | 31. 日本ベル(株) |
| 10. 昭和電工(株) 総合研究所 | 32. 日本モービルカタリスト(株) |
| 11. 触媒化成工業(株) | 33. 富士石油(株) |
| 12. 新東北化学工業(株) | 34. 北陸電力(株) |
| 13. 住友化学工業(株) | 35. 丸善石油化学(株) |
| 14. 千代田化工建設(株) | 36. 水澤化学工業(株) |
| 15. 帝人(株) | 37. 三井化学(株) |
| 16. 東京ガス(株) | 38. 三菱化学(株) |
| 17. 東ソー(株) | 39. 三菱重工業(株) 技術本部 |
| 18. 東ソー(株) 東京研究所 | 40. 三菱レイヨン(株) |
| 19. 東燃化学(株) | 41. ユニオン昭和(株) |
| 20. 東燃ゼネラル石油 (株) 総合研究所 | 42. ユニチカ(株) |
| 21. 東北電力(株) 研究開発センター | 43. ライオン(株) |
| 22. 東洋シーシーアイ(株) | |

編集後記

本誌「ゼオライト」は日本国内からの投稿は邦文で、海外からの投稿は英文で記述されています。ゼオライトに関する最近のトピックスが、本文はもとより図表まで母国語で読めるのは誠にありがたいと思うのですがいかがでしょうか。本誌は天然から合成ゼオライト、さらにはゼオライト類縁結晶やメソポーラス物質まで包含し、これらの鉱物を結晶、物性、合成、触媒、吸着など様々な観点から解説しています。

バックナンバーを見ると有益な情報が沢山あることに気付かれることでしょう。今後とも紙面を一層充実させて行きますので、まだ個人会員に加入しておられない方は是非加入され、都度郵送される本誌を手元に置くことをお勧めしたいと思います。

(H. I.)

ゼオライト (Zeolite News Letters) 編集委員

委員長

山崎淳司 (早大理工)

Editors-in-Chief

Atsushi Yamazaki (Waseda University, Tokyo)

幹事

里川重夫 (東京ガス)

Managing Editors

Shigeo Satokawa (Tokyo Gas Co. Ltd., Tokyo)

市橋 宏 (住友化学工業)

Hiroshi Ichihashi (Sumitomo Chemical Co. Ltd., Ehime)

大久保達也 (東大大学院工)

Tatsuya Okubo (The University of Tokyo, Tokyo)

萩原成騎 (東大大学院理)

Shigenori Ogihara (The University of Tokyo)

久保百司 (東北大学院工)

Momoji Kubo (Tohoku University, Sendai)

小松隆之 (東工大大学院理工)

Takayuki Komatsu (Tokyo Institute of Technology, Tokyo)

斎藤純夫 (触媒化成工業)

Sumio Saito (Catal. Chem. Ind. Co., Ltd., Kawasaki)

宍戸哲也 (広島大学工)

Tetsuya Shishido (Hiroshima University, Hiroshima)

杉本道雄 (出光興産)

Michio Sugimoto (Idemitsu Kosan Co. Ltd., Sodegaura)

鈴木邦夫 (工技院物質研)

Kunio Suzuki (Natl. Inst. Mater. Chem. Res., Tsukuba)

高木由紀夫 (エヌ・イー ケムキャット)

Yukio Takagi (N. E. CHEMCAT Corp., Shizuoka)

辻 勝行 (昭和電工)

Katsuyuki Tsuji (Showa Denko K.K., Kawasaki)

中野雅雄 (東ソー)

Masao Nakano (TOSOH Corp., Yamaguchi)

野村淳子 (東工大資源化学研)

Jyunko Nomura (Tokyo Institute of Technology, Tokyo)

吉川正人 (東レ)

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

ゼオライト Vol.18, No.4 平成13年12月10日発行

発行 ゼオライト学会

〒680-0945 鳥取市湖山町南4-101

鳥取大学 工学部 物質工学科 丹羽研究室内

Tel. 0857-31-5256 Fax. 0857-31-5256

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

(連絡はFax またはe-mail にてお願いいたします。)

印刷 有限会社 オフィス・ソフィエル

〒101-0032 東京都千代田区岩本町1-6-7 宮沢ビル601

Tel. 03-5821-7120 Fax. 03-5821-7439