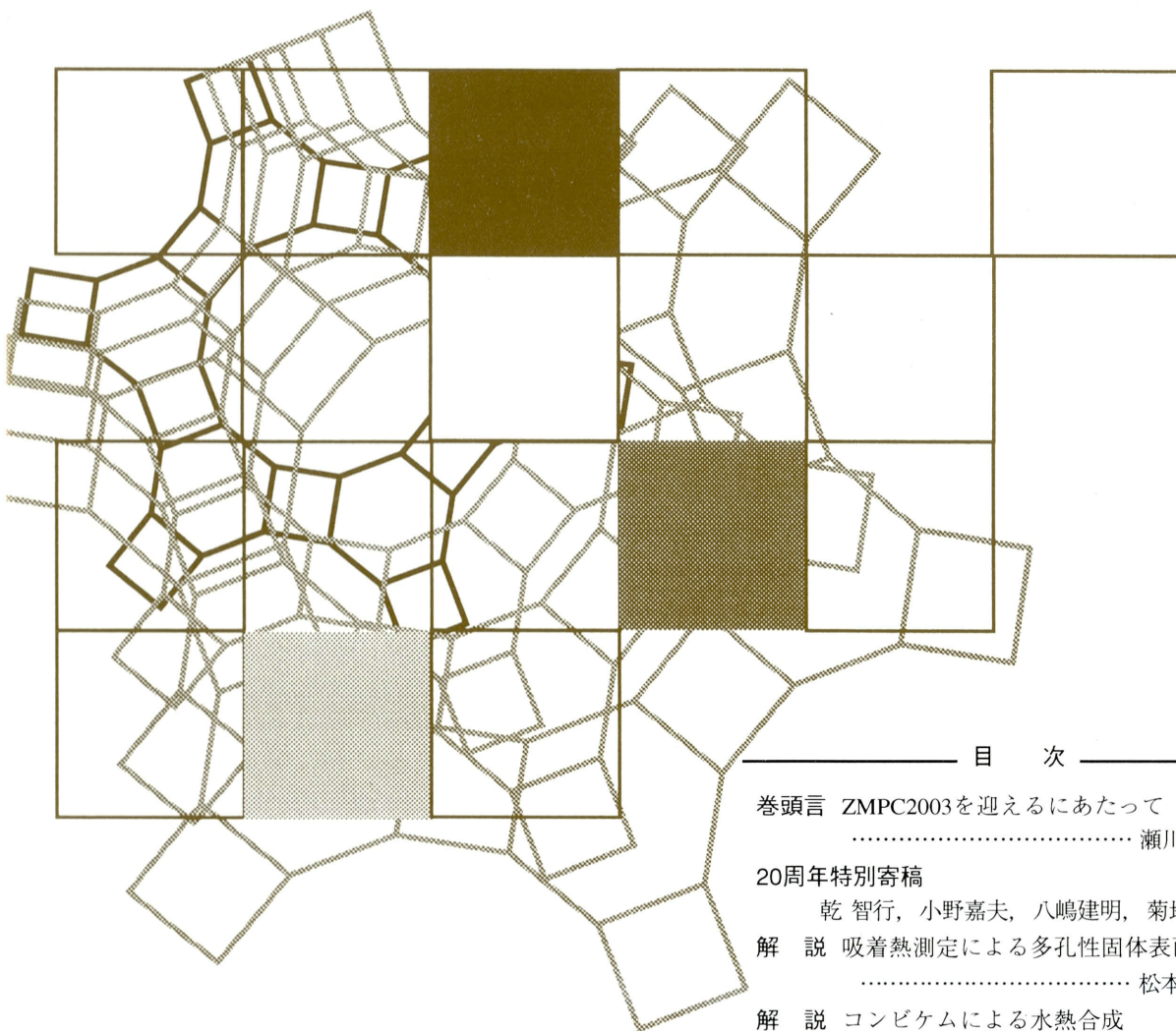


ゼオライト学会20周年
Vol.20
No.1
2003

ゼオライト

ZEOLITE NEWS LETTERS

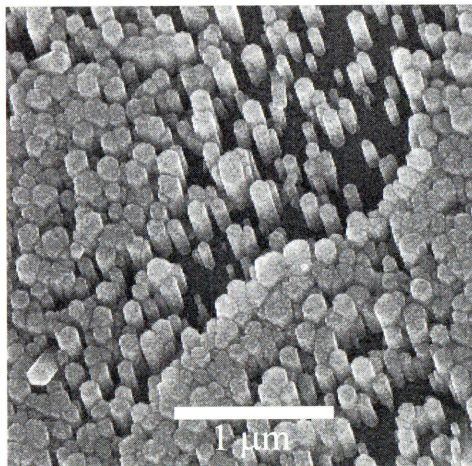


目 次

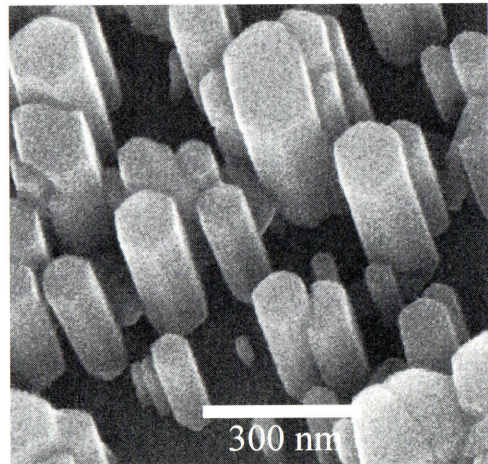
巻頭言 ZMPC2003を迎えるにあたって 瀬川幸一 ...	1
20周年特別寄稿 乾 智行, 小野嘉夫, 八嶋建明, 菊地英一 ...	2
解 説 吸着熱測定による多孔性固体表面の解析 松本明彦 ...	9
解 説 コンビケムによる水熱合成 ー実用化装置へのアプローチ D. Akporiaye, R. Wendelbo, Ø. Vistad, A. Karlsson, M. Plassen, K. P. Lillerud, and J. McCoy ...	18
解 説 洗剤用無機系ビルダーの変遷 蓮見基充 ...	25
平成14・15年度理事会および総会	31

ゼオライト学会
Japan Association of Zeolite

レポート (34) タイトルサービス (35)
お知らせ (38) 法人会員名簿 (39)



低倍率



高倍率

ソーダライト単結晶上にヘテロエピタキシャル成長したカンクリナイト
(提供：東京大学大久保研究室)

(説明はp.34)

《 巻頭言 》

ZMPC2003を迎えるにあたって

上智大学理工学部化学科
瀬川幸一（ゼオライト学会 会長）



ゼオライト学会は、1986年に東京で開催されたIZC（国際ゼオライト会議）の組織委員会を支える組織として産声を上げました。以来、4回に及ぶ国際会議を主催し、国際的に評価される実績を挙げて来ました。これも、会員各位の熱意の賜物と、深く感謝する次第です。本年8月には札幌で、第5回目の主催行事であるZMPC2003を予定しています。この12～3年の間に5回を数える主催行事ともなるとノウハウの蓄積も豊富で、会議運営の経験者も多くなり、お蔭様で開催に向けての準備は順調に進んで居ります。この1月には、論文の採択の決定も無事終わり、いよいよ実際の開催がすぐそばまで迫ってきた感を深めています。しかし、会議の運営に関して手馴れてきたとは言え、大会の成功の鍵は、発表論文の質と、討論の充実に懸かっている訳で、会員各位の大会への積極的なご参加とご協力を、切にお願いする次第であります。1986年のIZC以降、ゼオライト学会が主催した最初の国際会議はCMPC（Chemistry on Microporous Crystals）という会議名で上智大学の図書館会議室で開催された時のことを、つい昨日のことにように思い出します。今は亡

き、富永博夫先生のご指導の下に、多くの会員がそれぞれの役割を立派に果たされたことが、小さいながらも充実した会議を成功裡に終わることが出来た大きな要因となっています。この時の経験を経て、会議運営に関するよき伝統がゼオライト学会の中に生まれた気がいたします。第2回以降はZMPC（Zeolites and Microporous Crystals）と名称が変わり、開催地も、名古屋、東京、仙台と移りながら、会議の規模も徐々に大きくなり、益々、発展を遂げてきました。十年一昔とはよく言ったもので、ゼオライトの分野の最近の発達は目覚しく、会議の中心となるトピックスは、MicroporousのMからMesoporousのMに変わってきた感すらあります。世界の研究の流れに、乗り遅れることなく、むしろ、新しい流れを醸成出来るような、ZMPCであってほしいと願ってやみません。多くのご参加を、お願い申し上げます。

ZMPC2003に関する情報は以下のwebサイトをご参照下さい。

<http://ac3.as.akita-u.ac.jp/ZMPC2003/>

《 20周年特別寄稿 》

ゼオライト研究の興隆と推移この20年

京大名誉教授／エア・ウォーター株式会社最高顧問

乾 智行（平成6・7年度本学会 会長）

1. 創設の頃

2003年の今年、ゼオライト学会が創立20周年を迎える。正確に言えばその前身であるゼオライト研究会が創設されたのは、したがって1983年である。その年、米国のリノで第6回ゼオライト国際会議(6thIZC)が開かれ、いよいよその3年後の7thIZCは1986年に東京で開かれることが決まり、準備の体制を整えるためにも中心となる組織としてゼオライト研究会が設けられた。当時は、1973年に起こった第1次石油危機後のエネルギー資源の供給不安定感も背景となって、とくに米国と日本での対応は目覚ましいものがあつた。米国では、Mobil社をはじめとする石油メジャーが先陣を切って石油代替資源の創製に力を入れていて、とくに1970年代後半に明確な姿を現し始めたH-ZSM-5合成と、そのメタノールから高オクタン価ガソリン合成への適用の成功は、ゼオライト研究の世界にかつてない活況を呼ぼうとしていた。一方、日本では、C₁化学大型国家プロジェクトが発足して、メタノールから石油基幹原料である低級オレフィンを高選択的に合成する課題や、FT合成にゼオライトの要素を加味して生成物炭素数分布にはだかる旧来の壁、Schulz・Flory則、を打開しようとする試みなどを中心として、産・官・学がこぞって熱狂的な研究を展開し始めていた。かつては、このようなベクトルをひとつにする総合的な機会がなかったことにもよるが、その底辺には、やはりゼオライトが果たす形状選択性触媒機能が、天然ガス、水素、一酸化炭素を出発原料とする目的物質合成のための鍵としての見通しが持てたことにもよる。

一方、ゼオライト国際会議において、それまではゼオライト自体が吸着分離剤、FCC触媒に部分的に用いられることはあっても、触媒機能としてはそれほど大勢を占めるほどではなかった。ゼオライトの

合成と構造、物性研究が中心で、勢い天然ゼオライト分野の占める位置も相対的に高く、Mumpton教授らが中心となって会議への貢献を果たしていた。日本でも、IZC開催の準備には、湊先生、飯島先生方がキーパーソンとして当たられ、東大の高橋先生が急逝されてからは、富永先生が替わられた。したがって、ゼオライト研究会の当初は、天然ゼオライト、合成・キャラクタリゼーション、ゼオライト触媒などの各分野がかなり均等な構成を持っていた。

2. ゼオライト研究その後の推移

ゼオライト国際会議の変遷を辿れば、おおむねの推移が観えてくる。第6回の米国リノのあと、第7回IZCは1986年に東京で、第8回は1989年オランダのアムステルダムで、第9回は1992年カナダのモントリオールで、第10回は1994年ドイツのガーミッシュ・パルテンキルヘンで、第11回は1996年韓国のソウルで、第12回は1998年米国のボルチモアで、第13回は2001年フランスのモンペリエで開かれた。そして第14回は2004年南アフリカ共和国のケープタウンで開かれる。最初は3年間隔であった会議は、ゼオライト研究の急速な興隆を受けて第9回からは2年おきとされたが、第13回以降、もとの3年おきに戻された。しかも興隆がもっとも旺盛であった頃は、上記の国際会議以外にもさまざまな会議が開催されたし、触媒関係その他、表にはゼオライトの名が出ていなくとも内実はゼオライトが関与する課題を扱ったものは数知れない。たとえば、私が出席したゼオライト関係の外国での主な国際会議だけでも、1984年チェコスロバキアのプラハ、1987年ベルギーのニューボート、1998年米国のロサンゼルス、1990年米国のボストン、1990年東ドイツのライプツヒヒ、1991年チェコスロバキアのプラハ、1992年ロシアのイエロスラブル、1995年カナダのケベックなどがあり、国内

でもゼオライト研究会・学会が主催したZMPCシリーズも年々国際会議として充実の度を加えてきた。

限られた紙面を割いて、あえてこれら過去20年の会議のほんの目印だけでも綴ってみたのは、過去を鳥瞰して未来を見通するためである。すべての事象はロジスティックカーブによって推移し、長い誘導期間のあと急速に立ち上がる興隆期を迎えるが、早晩、飽和限界へ近づいて終焉期を迎える。おおざっぱに言えば、この推移に例外はない。飽和限界の高みへの接近が、すなわち足早にせまる終焉の序曲に他ならない。このしつこい轍から抜けて更なる成長を遂げる唯一の手段は、新しい原理と新しい方法からなる新しいロジスティックカーブへ更新を図ることにある。

私は、ゼオライト研究会の会長を仰せつかっていった頃の1994年の第10回IZCでゼオライト国際会議評議員に選出され、以後第13回IZCまでの7年間その任にあって、及ばずながらもその務めに当たってきた。会議の運営、分会会の活動、賞の選考、論文の選考など、国際会議の動向を内奥から観る機会ともなった。その立場で、とくにここ十年ほどの動きをみってみる。その前に、当時の国際会議の活況の臨場感を添えるために、第10回IZCの折の、ほんの断片に過ぎないが、ゼオライト研究にいそむ人々の表情を伝える写真2葉を挙げておく。ゼオライト研究に集中する人々がいかに心から快哉の心境でいるのか(写真1)、ゼオライト研究に携わる人々がいかに国境を越えて関心と目標を共有するのか(写真2)、尽きせぬ感慨を抱かずにはいられない。

開催期間が2年間隔に短縮された間の第9回から第12回までの6年間はまさに絶頂の興隆期を反映しており、3年間隔に戻すことが決められた1998年以降は、明らかに飽和期に差し掛かって、新しい方向の模索が行われるようになった。この間、合成面では、

UOPグループによるSAPOシリーズや、Mobilグループならびに早大とトヨタグループによるメソポーラスシリケートの新規な多孔性結晶材料の登場などがあって、大きく集中課題の変遷をもたらした。触媒機能面では、多彩な同型置換によるメタロシリケート群の研究がゼオライト触媒機能の精密化と新開拓に大きく貢献した。ゼオライトを格好な対象とする計算化学やコンピュータ・シミュレーションの進化、表面の精密解析技術の進歩は、合成設計と機能予測への貢献を高めてきている。また、ディーゼルエンジン排気の浄化などの超難課題の打開への糸口を与えたのもゼオライト触媒であった。フェロモンを吸着させたゼオライトなどによる無公害害虫駆除など環境や健康環境への応用などの分野も出てきている。ゼオライト膜による形状選択的分離の目標も新しい視点に立っている。

3. ゼオライト研究今後への期待

H-ZSM-5によるMTGプロセス自体は、コスト面、生成物中に芳香族が多くなる不利などのため中止の方向を余儀なくされたものの、その与えたインパクト、それが発端となった幾多の新展開をみれば、まさしく偉大なブレイクスルーであった。その真価は、この新しい発見が新規なものであるだけでなく、多くの合成、形状選択性、固体酸機能、有用な触媒機能、実用的な耐性などを兼ね備えた複合的な裾野を持った万能に近い材料であったことにある。ここから学び、学会にも期待することは、「森に入って森を見ず」の研究ではなく、「構想は大風呂敷ほど大胆に、実行は小心翼翼と」の気構えで、鳥瞰と精査、5年10年を貫いて不動の根幹を備えた研究に価値が置かれることである。またそれを良しとして迎え入れるゼオライト学会であってほしいと切に念願する。



写真1 ゼオライト研究は嬉しい

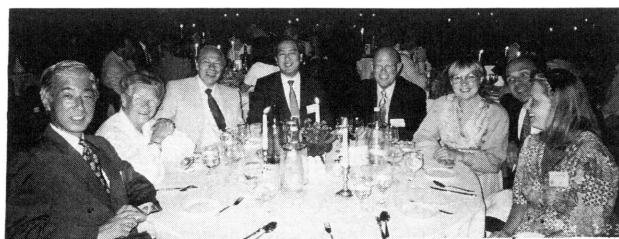


写真2 ゼオライト研究は国境を越えて

《 20 周年特別寄稿 》

「財産」としてのゼオライト学会

大学評価・学位授与機構

小野嘉夫（平成8・9年度本学会 会長）

ゼオライト学会が発足20年であるという。一入の感慨がある。思い出はどうしても設立時にいってしまふ。設立の経緯については、八嶋先生の文に詳しく書かれているのでそちらを見ていただきたい。多少重複するが、補足をひとつだけ。

ある日の昼頃、小泉光恵先生（当時阪大）から電話をいただいた。内容はこうである。国際ゼオライト会議を日本でという話がある。「どないしましょう」。東京出張中で、その日には飛行機で大阪に戻られるという先生と夕刻浜松町でお会いすることだけをお約束して電話を切った。その足で八嶋先生の部屋に行く。「誰がやるのか」、触媒学会があつて触媒の国際会議をやるのではない。石油学会があつて石油の国際会議をやるわけではない。知恵はすぐには出ない。当時、石油学会主催でSynfuelの国際会議があり、富永博夫先生が重要な役割をされたことは聞いていた。八嶋先生に聞いた。「富永先生に頼めないだろうか。」ともかく、夕刻、小泉先生にそのことを提案することにした。浜松町で小泉先生にお会いした時間は30～40分であつたと思う。小泉先生の飛行機の時間もあり、時間は限られていた。結局、八嶋先生が富永先生に連絡を取り、面会のアポイントを取ることだけが決められた。今から考えると、この日がゼオライト国際会議、ゼオライト学会、ゼオライト研究発表会、ZMPCなどすべての出発点であつたと思う。ゼオライト学会にとって、「決定的な半日」であつた。

ゼオライト学会にとって幸いだったことは、すでにゼオライトの分野で国際的に名声のあつた小泉先生、国際会議の実務を実質的にすべて取り仕切っていただいた富永先生のお二人がおられたことであろう。八嶋先生の部屋で、研究会設立の趣意書、募金の趣意書などを書き、そばで八嶋先生が鉛筆を削っ

てくれたのも今となつては懐かしき思い出である。

私自身もゼオライト学会から多くのものを得た。とくに、大きな財産は学会をとおして知り合った国内外の研究者であつた。触媒分野で仕事をしていた私にとって、飯島先生、歌田先生、上田先生、寺崎先生、黒田先生などの方々にお会いする機会は永久になつたかもしれない。学界ばかりでなく、企業の方々も同様である。広がったのはもちろん、人との関係ばかりではない。それらの方々がおられた専門知識、ものの見方からも多くのものを学ばせていただいた。小さいながらも学際的な学会（研究会）の良いところである。ゼオライト学会は私にとって、大きな財産となつた。

学会が研究成果の発表の場であることは当然である。しかし、学会の役割はそれだけではない。もちろん、人の研究の成果を聞く場でもある。だが、もっと重要なことは、他の人の研究発表に対する他の人の質問を聞くことである。他の人の討論からは、自分の知らなかつた考え方が詰まっていると思うからである。討論が学際的であるほどこのことは重要である。すばらしいと思つていた研究の穴を教えられたり、つまらないと思つていた研究の優れた点を教えられたりするからである。だから、こうした討論の聞けないポスター講演を私はあまり好きではない（もちろん、それなりの意義はあるのだが）。この意味で学会にとって懇親会もまた重要な意味をもっている。ゼオライト研究発表会がこうした学際的交流の場を提供しつづけることを期待するものである。

国際的なシンポジウムにも国内の研究発表会と同様な意義がある。とくに、国内で開催する場合には、若い研究者に発表と参加の機会を与えることが国外で開催される場合にくらべて容易である。大学において、国際性という言葉がさげばれて久しく、教官の

国際会議への出席回数や留学生の受け入れ人数などが狙上にのぼる。しかし、もっと重要なのは、自分の大学の学生の国際性である。学生自身の国際的コミュニケーション能力の重要性に対する認識も高くない。大学院クラスの学生が国際的シンポジウムで発表する（ポスターであれ）ことは、こうした能力を開くための絶好の機会である。ZMPCはこうし

た目的のためにも長く続けて頂きたいと願っている。

私自身のためでなく、こうしてみるとゼオライト学会が会員全体の価値ある財産なのです。勝手なことを書かせていただきましたが、ゼオライト学会のますますの発展を祈ります。学際的な交流の場として、国際性を養う場として。そして、とりあえず、本年開催のZMPCを皆さんで盛り上げてください。

《 20周年特別寄稿 》

ゼオライト研究会設立のころ

地球環境産業技術研究機構

八嶋建明（平成10・11年度本学会 会長）

ゼオライト学会は、この度めでたく創立20周年を迎えることになりましたが、私にとりましてゼオライト学会の前身であるゼオライト研究会は、設立前年の1983年2月の初旬、高橋浩先生（東大生産研）の急逝から始まったと言えます。その前年（1982年）の暮れのさる会合で小野嘉夫先生（東工大工）と共に、高橋先生から「次回のゼオライト国際会議を日本に招請しようと思うので、その時にはおまえ達も協力するんだぞ。」と言われておりました。二人とも「はい、分かりました。協力させていただきます。」とお答えしたのですが、当の先生がお亡くなりになってしまうと、国際会議の件はいったいどうなるのかなあと、まだこの時は他人事のように思っておりました。

3月になって、今度は小泉光恵先生（阪大産研）に、モノレールの浜松町駅に小野先生と一緒に呼ばれて、「ゼオライトの国際会議を日本でやることになったときは、お二人のいる東京をお願いします。」

と言われてしまいました。ここで、今まで他人事と思っていたことが急に現実となって目の前に現れたと言うのが実感でした。すぐに「二人ともまだ助教授だし、とても国際会議のお世話は出来ないから、誰か中心となっていただけの教授の先生を探そう。」ということになりました。当時国際会議を開催することは、今以上の一大イベントで、1980年に東京で開催された触媒国際会議の大騒ぎを実行委員の端で見ていた二人としては、これは大変だと言うのが正直な気持ちでした。相談の結果、中心となっていただけの先生は身近では富永博夫先生（東大工）以外にはいないと結論し、小泉先生にもご丁承をいただき、後日小泉、小野両先生とともにお願いにあげました。この当時富永先生の研究室では、まだゼオライト触媒は中心的なテーマではなかったようですが、我々の話を聞くと快く引き受けてくださいました。ただし、このようなイベントは産業界の支援を得られることが大切な条件である。また、支援をお

願う企業は、ゼオライトを製造しているところを中心にすべきであるとのアドバイスを頂きました。そこで相談のうえ、東洋曹達（現東ソー）、東レ、触媒化成、水澤化学、ユニオン昭和の5社にお願いすることになりました。4月になって、これら5社の方々に東大にお集まりいただき、富永先生から国際会議開催に際しての支援をお願い致しましたところ、いずれからも協力的なご返事を頂くことが出来ました。これでひとまず、ゼオライト国際会議の東京招請にゴーサインが出たわけですが、後で聞きますと、高石哲男先生（豊橋技科大）がかなり周到な根回しをしていただいた結果、スムーズに事が運んだと言うのが実態のようです。

次は、7月にアメリカネバダ州Reno市で開催される第6回ゼオライト国際会議での投票に勝つ必要がありました。ご存知のように国際ゼオライト学会は、会議開催中に出席者全員のミーティングで、カウンスルメンバーの交代と次期開催地を投票で決めることになっています。当時は、複数の立候補地が積極的に誘致合戦をするほどではありませんでしたが、やはり不安ではありました。Renoには、当初出席予定の無かった富永先生にもおいで頂き、会議開催中は日本からの参加者それぞれに選挙運動を行いました。その結果、めでたく次回開催地は東京に決定し、富永先生もカウンスルメンバーに選ばれました。

さて、帰国するとすぐに本番の仕事が始まりました。まず組織委員会ですが、小泉チェアマン、富永セクレタリーはすぐに決まりました。しかし、他に協力いただかなければいけない研究者の方々を、触媒以外の分野ではほとんど知らないと言うことを思い知らされました。そこで、多くの分野で活躍している日本のゼオライト研究者を統合するために、既存の学会を横断するような、「ゼオライト」をキーワードにした組織を作ろうと言うことになりました。また、その組織は国際会議開催のための資金集めにも利用すると言うことで、学会はちょっと恐れ多いので「ゼオライト研究会」と名づけることにいたしました。「研究会」と致しましたのには、この組織は国際会議が終われば解散しても良いと言った意識がこの当時あったのも事実です。なお、英文名は富永先生の強い希望で、略号が「ジャズ」になるとして“Japan Association of Zeolite (JAZ)”といたしました。ともかく、国際会議開催まで3年を切

っているのです。来年1月には設立総会を開くことを目標に、関係者全員全力投球で頑張りました。出来るだけ多くのゼオライト関連の研究者を集めると言う意味で、個人会員の年会費は千円と格安にし、大学及び公立研究所の研究者に限定しました。一方で法人会員には、国際会議のための寄付と言う意味を含めて10万円という高めの年会費を設定致しました。これらのほとんどは、知恵者の小野先生のアイデアだったと記憶しています。私も数少ないコネを頼っていくつかの企業にお願いにあがりました。その時には、寄付金だと思って3年間だけでも法人会員になってくださいとお願い致しましたが、このとき入会していただいた企業のうちのほとんどが国際会議終了後も残っていただけたことは、まことにありがたいことでした。一方で、研究会と言う名称のためか、この会がゼオライト関連企業の情報交換や親睦を目的とした会と思われた企業もあったようで、後日これでは学会ではないかと言う文句を頂戴致したこともあります。ともかく嵐のような4ヶ月が過ぎ、個人会員100名、法人会員53社が集まり、事務局を小野先生の研究室に置くことが決まり、1984年1月11日の設立総会を迎えることが出来ました。

今振り返ってみますと、それぞれ中心となって頑張ってくださった皆様の努力の結果ではありますが、短期間にこれだけの会員を集めることが出来たのは、オイルショックがあった後とはいえ日本経済が右肩上がりであったということ、ゼオライトについての研究が日本でも歴史があり、研究基盤があったことが大きかったと思います。これも後日談ですが、会員になっていただいた企業の方から、法人会員として入会するに当たり小野先生と八嶋先生を少し調べさせていただきましたと、にやりとしながら打ち明けられました。日頃の行動にあまり自信の無い私と致しましては、いささかギクリとしたことを覚えております。

研究会が発足できそうなめどが立ったところで、では研究会としての活動はどうするかと言う問題が出てきました。少なくとも会員誌が必要だと言うことになりましたが、まずは国際会議を成功させようという設立の目的と会の規模から考えて2~3ページのニュースレターを年4回発行する程度にしよう。他の活動は最初の1年は他の学会の事業に相乗りさせてもらい、後で考えていこうということになりま

した。結局ニュースレターは、ゼオライトに関する解説、国内外の特許、報文の紹介やタイトルサービス等により、第1号は24ページにもなりました。この原稿を印刷屋に持ち込むと、表紙のデザインは？字体は？紙の質は？等々矢継ぎ早の質問を受け、そのたびに同行の小野先生と勝手に決めていきました。表紙の模様もそのとき印刷屋さんにあった見本の中から選んだものですので、あまり評判が良くなかったのも当然かもしれません。その中で良かったなと今でも思っているのが表紙裏の写真です。表紙の紙は良い紙だから写真を入れられると言われ、ゼオライトの写真を入れることを思いつきました。その後毎号続けるのは結構大変でしたが、今でも続いているのを見るとうれしく思います。また、広告を入れなかったのは、法人会員にこれ以上の負担をお願いするわけには行かないとの考えからでした。一方事業のほうは、すぐに研究発表会や、フォーラム、講習会、夏の学校などが次々と始まり、今では定期的に国際会議を開催するまでに大きく発展しているのはご承知の通りです。

この当時、次には何をしなければいけないということになると、よく小野先生の研究室で小野先生の

書く原稿を私がチェックする、あるいはその逆の役をするということを行いました。上記ニュースレター出版のどたばた、会則の原稿づくりなど、小野先生と私に任された、と言うよりも二人で勝手にやっていたことが多かったと思います。これを許していただいた初代会長の小泉先生、国際会議開催の中心的役割を担っておられた富永先生、および諸先輩の先生方の大きなお心と御寛容さには今更ながら頭の下がる思いです。私にとりましては、楽しい思い出が多く、まさに学会を作り上げていくという楽しさを満喫させていただいた感が致します。

ここで書きましたことは、ゼオライト学会の前身であるゼオライト研究会設立の裏話的なことです。その当時のことに興味のある方は、ニュースレターのVol.1, No.1とVol.10, No.1に詳しい記事が載っておりますのでごらん頂ければ幸いです。日本は現在、ゼオライト研究において世界の情報発信地の一つとして確固とした地位を占めるにいたっております。若い研究者の皆様には、ぜひとも世界のトップランナーとしてますます活躍されますよう期待いたしますとともに、本学会の一層の発展を心から念じてやみません。

《 20 周年特別寄稿 》

ゼオライト雑感

早稲田大学理工学部応用化学科

菊地英一（平成12・13年度本学会 会長）

編集委員会から20周年の記念号に何か書けと言ってきた。「テーマ、タイトルはお任せします」といわれて困った。締め切りの時期が迫って、困ったままこれまでゼオライトと接してきたことを雑感として書かせていただき、責を果たさざるを得なくなった。

初めてゼオライトという名前を耳にしたのは卒論で研究室に入ったときである。1年先輩の松本泰重氏（長崎大名誉教授）がFAUゼオライトの酸触媒反応を研究しておられた。1963年のことで、ゼオライト触媒の研究では走りの頃である。東京工業大学の原研究室で八嶋元会長（もちろん当時学生）が、私が知る限りでは国内唯一の同業者であった。Na型のゼオライトに、HClガスを共存させると、HClの化学吸着（Langmuir型）に対応して活性が発現するなどの結果を発表されていた。私の研究テーマは遷移金属触媒上でのC-C結合の活性化であり、ゼオライトを手がけたのは大分後になってからで、学位取得後Ptなどの金属触媒の担体としての利用であった。高分散金属触媒を目指したが、H⁺型では高分散化できるが金属-酸点からなる触媒体になるし、Na型では金属が容易に凝集する（金属カチオンの還元でプロトンも生じる）ので、理想的な高分散金属のモデル触媒を手に入れることはできなかった。

当時ゼオライトに対するイメージは理想的な結晶で、理想的な触媒物質であった。結晶サイズは異なっても、結晶系は同じだから触媒作用も研究者によって大きくは変わらないと。その後形状選択性なる概念が出てきて結晶サイズで選択性が大きく変化する、ゼオライトにも格子欠陥がかなりある、となって少しずつイメージが異なってきた。最近FE-SEM写真など見せられると、一見きれいな結晶も、微視

的には微粒子の集合だったりする。

わが師山本研一先生は、「石炭はサイエンスの研究の対象にはならない」と常々主張しておられた。石油は炭化水素の混合物だが、石炭は超高分子物質で、産地が異なればもとより、同一産地でも二つと同一物質がない故である。もちろん石炭とは比べ物にならないが、ゼオライトもサイエンスの対象にするには、きちっとしたキャラクタリゼーションが不可欠ということになる。ちょっとした調製法のバリエーションで触媒特性を飛躍的に変化させることも可能となり、技術の対象としては多様性が増して面白くなる。ナノサイズゼオライト触媒なる言葉も出現した。或るひとから「ゼオライトにはJIS規格はないのか」と聞かれたが、「えっ」て聞き返したあと、むべなるかなという気がした。

ゼオライトが今日研究対象として高い関心を得ているのに触媒としての有用性が果たした役割はきわめて大きい。もちろん、まだ触媒として期待するところは限りなく多いのだが、最近の研究発表会にかくも多数の参加者があるのは、触媒以外にも期待が広がっていることの現れであろう。触媒しかわからない私にとっては、格子欠陥やナノ粒子が「あばたも笑窪」にみえても、ゼオライトにさまざまな機能を付与して各種媒体を作るサイエンスを考えると、ゼオライトはやはり理想的な完全結晶であったほうが面白い気がする。

完全な結晶でも、非完全（不完全ではない）な結晶でも、サイエンスのメスが入れればゼオライトは興味の尽きない研究対象である。成人式を迎えたゼオライト学会が多様な価値観に答えうる集団としてますます成長することを願ってやまない。

《 解 説 》

吸着熱測定による多孔性固体表面の解析

松本明彦

豊橋技術科学大学 工学部 物質工学系

固体表面に分子が濃縮される「吸着」は本質的に発熱過程であり、そのとき発生する熱は吸着熱として観測される。吸着熱の大きさは分子と固体表面の相互作用によって決まり、吸着熱の解析により固体表面の化学的、幾何学的構造についての知見を得ることが出来る。ここでは、吸着熱の原因となる固体表面-吸着質間相互作用、吸着熱ならびに微少熱量計を用いた吸着熱測定の原理について概説する。また、吸着熱測定を用いた固体表面の特性化の例を紹介する。

1. はじめに

ゼオライトやメソポーラスシリカなどの多孔性固体表面への分子吸着、化学反応は表面と吸着質間の相互作用によるものであり、相互作用の強さは表面の化学的性質、幾何学的構造ならびに吸着質分子の化学的性質が大きく影響する。固体表面での吸着、反応は一般に赤外分光、紫外・可視分光、核磁気共鳴などの分光測定により解析されている。これらは吸着分子や表面の状態を微視的に捉えることができ、吸着・反応機構について有用な知見を与える。しかし、吸着・反応などを支配する重要な要因である固体表面のエネルギー的特性については十分な情報を与えない。

固体表面-吸着質分子間で相互作用がある場合はそのエネルギー的特性の大小に応じて必ず熱の出入りが起こる^{1,2)}。例えば、気体と固体表面からなる系で物理吸着が起こる場合³⁾、吸着は自発過程であるから系の自由エネルギーは減少する。このとき吸着質は表面に束縛されて自由度が減少するために、系全体のエントロピー変化 (ΔS) は負になる。従ってエンタルピー変化 (ΔH) あるいは内部エネルギー変化 (ΔU) は常に負となり、 ΔH あるいは ΔU が発熱として観測される。また化学吸着の場合は化学反応エンタルピー変化が熱の出入りとして観察される。

このときの熱の出入りは固体表面-吸着質分子間の相互作用の大小あるいは化学反応の種類に対応するから、吸着に伴う熱の出入り (吸着熱) を測定できれば相互作用や表面の化学構造についての情報を直接的に得ることができる。

2. 固体表面-吸着質間相互作用と分子間相互作用

固体表面-吸着質間の相互作用は、固体表面を構成する各原子⁴⁾と吸着質分子間の求引的な相互作用に基づく。分子間に働く求引相互作用には、あらゆる分子 (あるいは原子) について普遍的に作用する非特異的相互作用と、静電的な相互作用に基づく特異的相互作用がある⁵⁾。表面と吸着質分子の性質に基づく相互作用の種類を表1に示す⁵⁾。この表ではカチオンサイトを有するゼオライトは吸着媒のIIに分類される。

多くの原子から構成される表面では、各吸着質分子が表面を構成する原子やイオンなどと相互作用する¹⁾。従って表面と吸着質の相互作用はこれら個々の相互作用の総和で近似される。ゼオライトのようなミクロ細孔内では、細孔壁を構成する各原子からのポテンシャルの重畳によるポテンシャル場の強調や、カチオンサイトの数や配置の違いによりポテンシャル関数は複雑になるが²⁾、基本的には吸着質分子と固体を構成する原子、イオンとの個々の相互作用に基づく。従って、固体表面を構成する原子やイオンと吸着質分子間の相互作用を考慮し、その大きさを見積ることで吸着の強さあるいは吸着熱の大きさが予測できる。また、逆に吸着熱の値から表面化

表1 非特異的および特異的相互作用の有無による吸着質分子と吸着媒の分類²

吸着質分子の種類	吸着媒の型		
	I. イオン, 活性官能基を持たない。 (グラファイト, BN, 飽和官能基のみからなる表面等)	II. 正電荷の集中した部分を持つ。 (酸性水酸基, イオン半径の小さい交換性カチオン等)	III. 負電荷の集中した部分を持つ。(エーテル, ニトリル, カルボニル基, イオン半径の小さい交換性アニオン等)
(a) 球対称の電子殻あるいはσ結合を持つ。(希ガス, アルカン)	主として分散力による非特異的相互作用		
(b) 結合, 結合鎖上に局在電子を持つ。 π結合 (N ₂ , 不飽和・芳香族炭化水素), 孤立電子対 (エーテル, ケトン, 3級アミン, ニトリル, ピリジン等)	非特異的相互作用	非特異的相互作用+特異的相互作用	
(c) 結合鎖上に局在する正電荷を持つ。 (有機金属化合物)	非特異的相互作用	非特異的相互作用+特異的相互作用	
(d) 分子内に高い電子密度を有する部位と正電荷の集中した部位を持つ。	非特異的相互作用	非特異的相互作用+特異的相互作用	

学構造を考察することが出来る。

非特異的相互作用は分散相互作用のことである。分散相互作用の起源は量子力学で説明されるが, 定性的には次のように理解できる^{1,2)}。すなわち, 分子内の電子は常に運動しており, ある瞬間の電子と原子核の配置の違いにより, 瞬間的に多重極子モーメント (双極子, 四重極子等) を生じる⁶⁾。これが, 近傍の分子に共鳴モーメントを誘起する結果, 瞬間的多重極子間に求引的な相互作用 (双極子-双極子, 双極子-四重極子, 四重極-四重極などの各相互作用) が生じる。これが分散相互作用である。この相互作用ポテンシャル (分散エネルギー, U_{dis}) の中では瞬間的双極子間相互作用の寄与が一番大きいために, 通常その他の瞬間多重極子のかかわる相互作用は省略され,

$$U_{dis} = C_{dis} r^{-6} \quad (1)$$

と表される。 C_{dis} は瞬間双極子間相互作用に関する定数であり, さまざまな形で表される。例えば London によると,

$$C_{dis} = -(3/2)(\alpha_A \alpha_B) I_A I_B / \{ (4\pi\epsilon_0 \epsilon_r)^2 (I_A + I_B) \} \quad (2)$$

となる⁷⁾。ここで, α は分極率, I はイオン化エネルギー, ϵ_0 は真空の誘電率, ϵ_r は媒質の比誘電率であり, 添字 A, B は分子 A, B の値であることを示す。この U_{dis} に基づく引力が分散力 (London 力) である。

ゼオライトの場合は細孔内にカチオンサイトが存

在し, それによって静電場が形成される。このため, 細孔内にある分子は分極して誘起双極子を生じ, 電荷-誘起双極子相互作用に基づくポテンシャル (U_p) が生じる⁷⁻⁹⁾。 U_p は

$$U_p = -(1/2)\alpha E^2 \quad (3)$$

で表され, α は吸着質の分極率, E は静電場強度である。イオンなどの電荷 ze (z は価数, e は電気素量) から r だけ離れたところの E は

$$E = ze / (4\pi\epsilon_0 \epsilon_r r^2) \quad (4)$$

であるから, U_p は r^{-4} に比例する。

吸着分子が永久双極子 μ を持つ場合は, 静電場-永久双極子相互作用が発生し, そのポテンシャル $U_{E\mu}$ は, 電場方向と双極子の軸のなす角度を θ として

$$U_{E\mu} = -\mu E \cos \theta \quad (5)$$

で表される。さらに, 二酸化炭素 ($O^{\delta-} = \delta + C^{\delta+} = \delta - O$) のように分子が直線的な四重極子 (一軸性四重極子) Q を持つ場合は, 電場中で電場勾配-四重極子相互作用によるポテンシャル (U_{EQ})

$$U_{EQ} = (1/2)Q(\partial^2 V / \partial t^2) = -(1/2)Q(\partial E / \partial t) = -Qze(3\cos^2\theta - 1) / \{4r^3(4\pi\epsilon_0 \epsilon_r)\} \quad (6)$$

を持つ^{1,7-9)}。 V は静電場のポテンシャル, t は四重極子の対称軸に沿った座標であり, 四重極子の対称軸と電場方向が同じときは t は r に一致する。 θ は t

と r のなす角度である。

この他に、電気的に陰性な原子 (F, O, N, Cl) と、これらの原子に共有結合した水素原子との間に働く水素結合がある。水素結合は一種の静電的相互作用であり、水素結合エネルギー (U_{HH}) は大体 10 ~ 40 kJ/mol の大きさを持つ¹⁰⁾。

以上のエネルギーは全て求引ポテンシャルであるが、分子が表面に非常に接近すると、電子雲の重なりに基づく反撥ポテンシャルが顕著になる。反撥ポテンシャル (U_R) は、 a , B を定数として

$$U_R = B \exp(-ar) \quad (7)$$

の一般形で表されるが、分散ポテンシャルとあわせて計算する際の簡便さから

$$U_R = Br^{-m} \quad (8)$$

のべき関数で表されることが多い。 B は経験定数である。 m は 1 対の原子に対しては通常 12 を割り当てる⁷⁾。

以上をまとめると、物理吸着に関与する相互作用エネルギー (U_{ads}) は次のようになる。

$$U_{ads} = U_{dis} + U_P + U_{E\mu} + U_{EQ} + U_{HH} + U_R \quad (9)$$

このうち、非特異的相互作用の項は第 1 項、特異的相互作用が 2 ~ 5 項に対応する。また厳密には、吸着の進行につれて表面上に分子が密に吸着するようになると、吸着質同士の相互作用も U_{ads} に加わってくる。相互作用のポテンシャルエネルギー井戸が深いほど吸着熱が大きくなる。

一方、表面に物理吸着した気体分子と表面との間で化学反応が起こり、化学結合が生じる化学吸着では、その化学反応エンタルピー、反応の活性化エネルギーならびに物理吸着熱などの総和が吸着熱として観察される⁸⁾。

3. 吸着熱

気体分子が吸着媒へ物理吸着あるいは化学吸着するとき発生する熱のことを広義に吸着熱という。通常は熱力学的関数と関連付けるため、可逆的な物理吸着が起きるときに発生する熱をさす。物理吸着熱の場合でも等温過程と断熱過程では吸着熱の熱力学的な内容が異なるが、吸着媒、吸着質からなる系で、等温で物理吸着が起きて吸着平衡に達する過程で発生する熱を吸着熱とすることが多い。吸着熱を熱力学的に表現すると次のようになる^{11,12)}。

いま、温度 T の等温過程における固体表面への気体吸着を考える。図 1 に示すように、バルブを介して連結された二つの容器 A および B を、無限の熱容量を持つ恒温体 (ヒートシンク) で囲んだ孤立系があるとすると。始状態では、バルブが閉じた状態で、容器 A には圧力 $P = P_1$ で n mol の気体が入れてあり、容器 B は吸着媒 (固体) を入れて真空にしてある。いまバルブを開けると容器 A 内の気体が B に拡散して試料への吸着が起こり、新たな圧力 P_2 で平衡になったとする (終状態)。このとき、始状態と終状態の各熱力学的数値を表 2 のように表すとする。この吸着によって、気体分子 n_a mol が試料に吸着して q^{int} の熱が発生し周囲の恒温相に移ったとすると、 q^{int} を積分吸着熱と定義する。

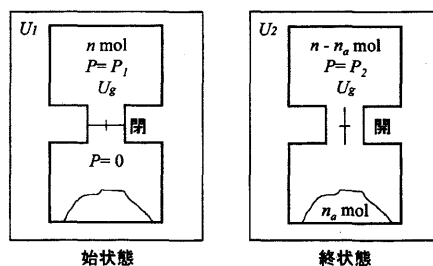


図1 孤立系での等温吸着過程のダイアグラム

表2 吸着前後での熱力学的状態

始状態	終状態
気体のモル内部エネルギー = U_g (J/mol)	吸着質のモル内部エネルギー* = U_a (J/mol)
恒温体のエネルギー = U_1 (J/mol)	恒温体のエネルギー = U_2 (J/mol)
温度 = T (K)	温度 = T (K)
$P = P_1$ における気体のモル数 n (mol)	$P = P_2$ における気体のモル数 $(n - n_a)$ (mol)
吸着量 = 0 (mol)	吸着量 = n_a (mol)

* 厳密には (dU_a/dn_a) は吸着量 n_a によって変化するので、“平均” モル内部エネルギーである。

孤立系であるから、始状態と終状態の系の全エネルギーは等しい。つまり、

$$U_1 + nU_g = U_2 + (n - n_a)U_g + n_a U_a \quad (10)$$

熱力学第1法則より

$$q^{\text{int}} = (U_2 - U_1) + w \quad (11)$$

ここで、系の体積は一定であるから仕事 $w=0$ となり、

$$q^{\text{int}} = U_2 - U_1 = n_a(U_g - U_a) \quad (12)$$

よって、モル積分吸着熱は

$$q^{\text{int}}/n_a = U_g - U_a \quad (13)$$

となる¹³⁾。また、固体の単分子吸着量を $n_{a,m}$ とすると、吸着分子の被覆率 $\theta = n_a/n_{a,m}$ であるから、(12)式は

$$q^{\text{int}} = n_{a,m} \theta (U_g - U_a) \quad (14)$$

となる。

微分吸着熱 q^{diff} は次式によって定義される。

$$q^{\text{diff}} = (\partial q^{\text{int}} / \partial n_a)_{T,\Sigma} = (1/n_{a,m}) (\partial q^{\text{int}} / \partial \theta)_{T,\Sigma} \quad (15)$$

ここで Σ は固体の比表面積を示す。

従って、(15)式に(12)式あるいは(14)式を代入すれば

$$q^{\text{diff}} = (U_g - U_a) - n_a (\partial U_a / \partial n_a)_{T,\Sigma} = (U_g - U_a) - \theta (\partial U_a / \partial \theta)_{T,\Sigma} \quad (16)$$

となる。(16)式から次式が導かれる。

$$q^{\text{diff}} = U_g - n_a [\partial (n_a U_a) / \partial n_a]_{T,\Sigma} \quad (17)$$

通常、微分吸着熱はこの形の q^{diff} を指す。ここで、右辺第2項は吸着した気体の微分モル内部エネルギーである¹⁴⁾。

4. 伝導熱量計の原理と吸着熱の測定^{12,15)}

吸着熱の測定では、微小な熱の発生を短時間から長時間にわたり精度良く検出する必要がある。このために一般に伝導型熱量計が利用される。図2に常温付近の温度領域での熱測定に用いる伝導型熱量計の原理図を示す。伝導熱量計では、容量法吸着測定ラインに直結した試料セルを流動パラフィンが入ったセル容器に浸漬し、セル容器は熱伝導体を兼ねた

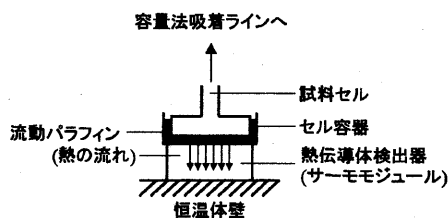


図2 伝導熱量計の構造

感熱素子（サーモモジュール）を介して熱容量の大きな恒温体（ヒートシンク）に熱的に接触させる。吸着に伴う試料の発熱は、試料セル壁→流動パラフィン→セル容器→サーモモジュール→ヒートシンクの順に伝導する。この伝導する熱をセル容器とヒートシンクの温度差としてサーモモジュールで測定する。測定はセル容器部分と恒温体との間の微小な温度差を測定するため、恒温体は温度が $\pm 10^{-2}$ K 程度で一定に保たれている恒温槽に入れてある。特に、吸着熱測定のように微小な温度変化を測定する場合は双子型伝導熱量計が使われる。双子型熱量計は測定用の熱量計と同一構造の熱量計を参照用とし、これら2台の熱量計を恒温体上に対称的に配置し、各熱量計の感熱体出力部を差動的に接続したものである。これにより外温の変動、ノイズなどの試料側、参照側双方の熱量計に共通する影響を相殺でき、高精度な測定ができるようになる。

試料セル内に気体を拡散させて、試料に吸着が起こり熱が発生すると、恒温体と試料容器の間に温度差 (ΔT) が生じる。 ΔT をサーモモジュールで電気信号として検出し、その経時変化を記録する（サーモグラム、図3）。このとき、微小時間 dt での温度差を $d(\Delta T)$ とすると、試料容器に出入りする熱量 dq/dt は Tian の式

$$dq/dt = c d(\Delta T)/dt + \sigma \Delta T \quad (18)$$

で表される。 c は試料および熱伝導体の有効熱容量であり、 σ は見かけの熱伝導係数¹⁶⁾である。

従って熱量は(18)式を時間について積分することで求められる。

$$q = c[\Delta T]_0^\infty + \sigma \int_0^\infty \Delta T dt \quad (19)$$

ここで、吸着前 ($t=0$) と吸着平衡に達した後 ($t=\infty$) で $\Delta T=0$ だから、(18)式の右辺第2項が熱

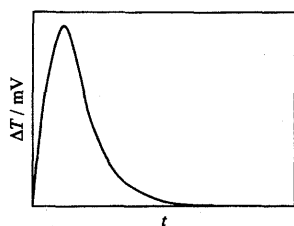


図3 熱量測定における温度差-時間曲線の概念図 (サーモグラム)

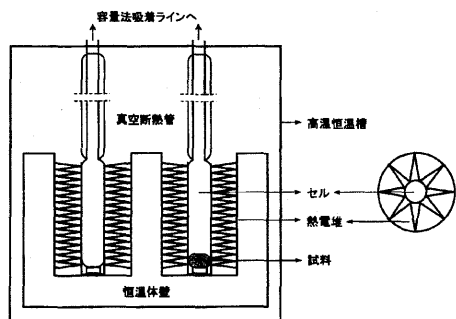


図4 高温伝導熱量計の構造。側面図 (左) および上面図 (右)

量になる。つまり、右辺第2項が、図3に示したサーモグラムの面積に比例する。サーモモジュールに温度係数の小さい抵抗体を取り付けることでジュール熱を供給出来るようにしておき、このジュール熱の大きさとサーモグラムの面積との関係を調べておけば、吸着により得られるサーモグラムから吸着熱量が計算できる。

ゼオライトの酸点への塩基吸着の場合、常温付近では塩基は酸点に選択的に吸着せず、非酸点にも物理吸着する。また、細孔入口付近に吸着した分子が吸着分子の細孔内拡散を妨げる^{12,17)}。このような場合は吸着温度を高温にして、塩基分子の運動エネルギーを高めることで、相互作用の弱い非酸点への物理吸着の頻度が減少し、酸点への化学吸着が優先的に起こるようになる。また、吸着質分子の細孔内拡散が容易になり、細孔内部の酸点にも塩基が拡散・吸着しやすくなるために、塩基吸着量からの酸点量の定量性が向上する。後で述べるように、堤らはモルテナイトのアンモニア吸着熱測定を473～523 Kで行い良好な結果を得ている¹⁷⁾。

高温での測定には高温伝導熱量計を用いる。図4に示すように、高温熱量計は常温熱量計の場合と構

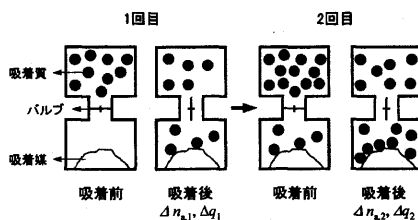


図5a 熱量測定の原理

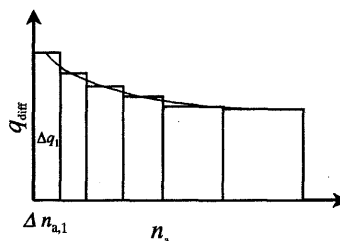


図5b 微分吸着熱曲線の概念図

造が異なり、試料セルを恒温壁に直接接触させ、試料セル周囲に配置した熱電堆により温度変化を検出する。高温熱量計では、測定セルとは別に白金測温抵抗体を入れたセルを用いてジュール熱を発生させ、得られるサーモグラムから基準熱量を計算する。

実験的に微分吸着熱を求めるには、図5aに示すように吸着媒を等温に保っておき、吸着質の圧力を少しずつ変えては順次吸着させ、その都度発生する熱量を熱量計で測定する。 $\Delta n_{a,i}$ (mol) 吸着したときに Δq_i の熱が発生するとき、 $\Delta q_i/\Delta n_{a,i}$ (J/mol) は積分吸着熱に対応するが、 $\Delta n_{a,i}$ を小さくして測定したときの $\Delta q_i/\Delta n_{a,i}$ を近似的に微分吸着熱と考える。こうして、図5b示すように $\Delta q_i/\Delta n_{a,i}$ と $\Sigma \Delta n_{a,i}$ の関係を示すヒストグラムを作成し、各柱状グラフの上部の中間点を連結した曲線を微分吸着熱曲線とする。柱状グラフ上部の中間点を連結するのは、その柱状グラフの幅の吸着量での微分吸着熱の平均値をとるという物理的意味を持つ。従って、吸着量 n_a のときの積分吸着熱は微分吸着熱曲線を吸着量0から n_a まで図積分することにより求めることが出来る。

5. 吸着熱測定による多孔性固体表面の特性化

5.1 分子-固体表面間の相互作用

ゼオライトの細孔内に拡散した分子は、細孔壁を形成する原子と非特異的相互作用をするとともに、

永久多重極子あるいは誘起双極子を有する場合はカチオンサイトによって形成される静電場と特異的相互作用をする。従って、吸着質分子の分極率 α 、双極子モーメント μ 、カチオンの価数 z および吸着質分子半径とイオン半径の和(r)などが吸着の強さ、吸着熱の大きさに関係する。

Barrerは吸着熱から吸着における($U_{\text{dis}} + U_{\text{P}} + U_{\text{R}}$)と($U_{\text{E}\mu} + U_{\text{EQ}}$)の寄与を以下の手法で見積った¹⁸⁾。つまり、希ガスやアルカンのような非極性分子では、($U_{\text{dis}} + U_{\text{P}} + U_{\text{R}}$)のみが吸着に関与する。 U_{dis} 、 U_{P} とも分極率 α を係数に持つから、吸着媒が一定なら、非極性分子の吸着初期における吸着熱($U_{\text{dis}} + U_{\text{P}} + U_{\text{R}}$)は α の増加に伴い増大する(図6)⁸⁾。吸着初期の吸着熱を比較するのは、この領域では吸着質が表面に離散的に吸着し、吸着質間相互作用が無視でき

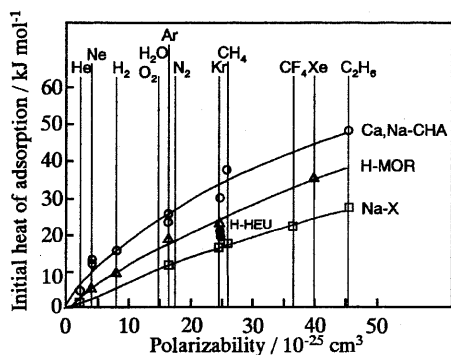


図6 吸着質の分極率と各種ゼオライトへの初期吸着熱の関係

表3 ゼオライトへの分子吸着における各相互作用の寄与

ゼオライト	吸着質	初期吸着熱 / kJ mol ⁻¹	初期吸着熱に対する各相互作用 の寄与 / kJ mol ⁻¹	
			$-(U_{\text{dis}} + U_{\text{P}} + U_{\text{R}})$	$-(U_{\text{E}\mu} + U_{\text{EQ}})$
CHA	N ₂	37.6	27.0	10.7
	N ₂ O	64.0	38.0	25.9
	NH ₃	132	31.4	100*
H-MOR	N ₂	25.9	18.8	7.1
	CO ₂	46.4	28.2	18.2
Na-MOR	N ₂	29.3	18.8	10.5
	CO ₂	65.5	28.2	37.4
Na-X	H ₂ O	c.142	11.1	c.131**

* 物理吸着だけでなく、化学吸着の寄与も含んでいる。

** Na⁺への水和熱を含んでいる。

ると考えられるからである。こうして初期吸着熱と α の関係を求めた後、 α 既知の極性分子の初期吸着熱をこの初期吸着熱- α 曲線上にプロットする。極性分子の場合、($U_{\text{E}\mu} + U_{\text{EQ}}$)の寄与があるため、吸着熱の値は非極性分子の場合より大きくなる。このときの非極性分子の吸着熱との差が($U_{\text{E}\mu} + U_{\text{EQ}}$)に相当する。この方法を用いると各種ゼオライトの初期吸着熱において($U_{\text{dis}} + U_{\text{P}} + U_{\text{R}}$)と($U_{\text{E}\mu} + U_{\text{EQ}}$)の寄与は表3に示すように分離され、極性分子の場合には全吸着熱に対する特性相互作用の寄与が大きいことがわかる。

ゼオライト細孔内のカチオンサイトの価数、イオン半径ならびに分布が変われば、静電場強度、電場勾配が変化し、特異的相互作用の大きさに影響する。図7はNa型LTAを系統的にCa²⁺でイオン交換した試料の各種気体の吸着初期における吸着熱と分極率の関係である¹⁹⁾。水素、アルゴン、メタンの場合についてみると、吸着熱は分極率の増加と共にほぼ直線的に増加する。つまり、これらの分子吸着は、分極率の大きさがかわる U_{dis} と U_{P} の寄与で決まることを示している。これに対して窒素は比較的大きな四重極子モーメント($-4.9 \times 10^{-40} \text{ C m}^2$)を持つために U_{EQ} の寄与が加わり、一酸化炭素では四重極子モーメント($-8.2 \times 10^{-40} \text{ C m}^2$)と双極子モーメント(0.112 D)を持つために($U_{\text{E}\mu} + U_{\text{EQ}}$)が寄与するため初期吸着熱が大きくなる。また、分極率が同じ分子の場合、Ca交換率が高いゼオライトほど静電場強度が大きくなるために²⁰⁾、吸着熱が大きくなる。

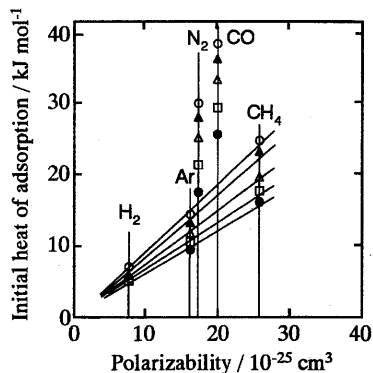


図7 Ca 置換したNa-LTAへの各種吸着質の初期吸着熱。
Ca交換率:○97%;▲85%;△46%;□30%;●0%

5.2 酸-塩基相互作用

H型ゼオライトは酸点を有し固体触媒として用いられている。触媒反応においては酸点の数と強度が触媒活性に影響する。酸点のこれらの特性はアンモニアなどの塩基吸着によって解析でき、酸点数は吸着量から、酸強度は吸着熱の大きさからそれぞれ明らかにできる。

Si/Al比が異なるモルデナイトへの473 Kにおけるアンモニアの微分吸着熱曲線を図8に示す¹⁷⁾。Na型MOR(NaM-10)ではアンモニアは化学吸着せず、Na⁺とNH₃の非特異的および特異的相互作用による物理吸着するため、吸着量によらず吸着熱はほぼ80 kJ/mol程度である。しかし、H型MOR(HM-*n*, *n*はSiO₂/Al₂O₃比)の微分吸着熱曲線には明確なステップが観察され、吸着量が低い領域では140~175 kJ/molとなり、吸着量が増大すると80 kJ/mol程度に急激に減少する。また、吸着初期の吸着熱はSi/Al比が高いH-MORほど高い。低吸着量領域の高い発熱はアンモニアと酸点の酸-塩基相互作用によるもので、高い発熱が終了した時の吸着量は化学組成から求めた酸点の量にほぼ一致する。また、Si/Al比が高いH-MORほど初期吸着熱が高いのは、骨格のAlO₂⁻が離散的に分布する結果、近接するAlO₂⁻による酸点の遮蔽効果(アニオンシールド)が減少することによる。これに対して80 kJ/mol程度の低い吸着熱を示す領域では非酸点(カチオンサイト)への非特異的、特異的相互作用に基づく物理吸着が起きている。

5.3 表面化学構造と吸着性

メソ多孔性シリカの表面は合成・か焼直後は疎水的であるが、水蒸気吸着により親水的に変化する。この表面の疎/親水性変化は吸着等温線ならびに微分吸着熱の変化から調べることができる²¹⁾。合成・か焼直後のFSM-16の水吸着量は相対圧(P/Po) 0.5以下では低く、0.5 < P/Po < 0.6で毛管凝縮により急激に増加する(図9)。このとき微分吸着熱は、吸着初期で20 kJ/mol程度であり、吸着量の増加と共に漸次増大して、毛管凝縮が起ころはじめるときに水の凝縮熱(44 kJ/mol)に近づく(図10)。吸着初期の微分吸着熱はシロキサンからシラノールへのヒドロキシル化の熱(19.5 kJ/mol)²²⁾にほぼ等しいことから、水は疎水性表面に吸着しつつ表面を加水分解してシラノールを生成し、ここに多分子層吸着して

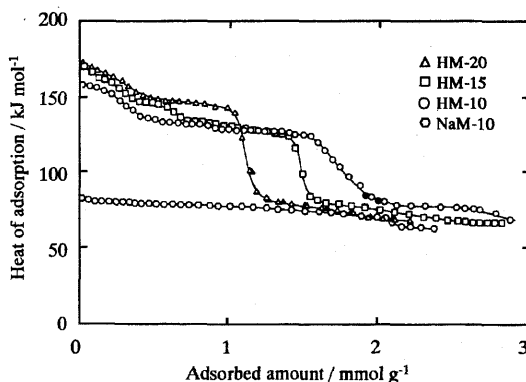


図8 モルデナイトのアンモニア微分吸着熱曲線(473 K)。
Si/Al比: 4.95 (HM-10), 7.45 (HM-15), 10.0 (HM-20), 4.9 (NaM-10)

毛管凝縮する。一方、一旦水が吸着した場合は、表面が親水化しているために水吸着性が高く、低P/Po側で毛管凝縮が起きる²³⁾。この親水化は微分吸着熱の変化に現れ、吸着初期の微分吸着熱は水-表面シラノール間の水素結合により高い値を示し、吸着の進行とともに漸次45 kJ/mol程度まで減少するようになる。

5.4 ミクロ細孔性と吸着熱の相関

細孔径が概ね1 nm以下の細孔内では、相対する細孔壁からのポテンシャルが重なり強調される結果、吸着質は強く吸着する。活性炭素繊維(ACF)は細孔壁がグラファイト基底面からなるスリット型のミクロ細孔を持つため、細孔内のポテンシャルをグラファイト-吸着質分子間の非特異的相互作用に基づくポテンシャルに近似できる。図11に示すように、細孔径が異なるACFのヘキサンの微分吸着熱曲線は細孔径が小さいACFほど吸着熱が高く、細孔径0.7 nmの場合(▲)特に顕著になる²⁴⁾。これは細孔壁ポテンシャルの重なりにより強く吸着したことによるものであり、図12で示す理論計算から求めた相互作用ポテンシャルの井戸の深さに対応する。

6. おわりに

吸着熱の理論と、吸着熱測定の原理および吸着熱測定を用いた多孔性固体表面の解析例について概説した。固体表面の吸着熱測定による解析は、1970~80年代に微少熱量計の改良、特に温度検出器と圧力

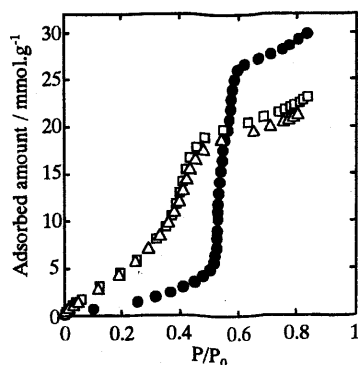


図9 FSM-16の水吸着等温線 (298 K)。

● 吸着1回目; □ 2回目; △ 3回目

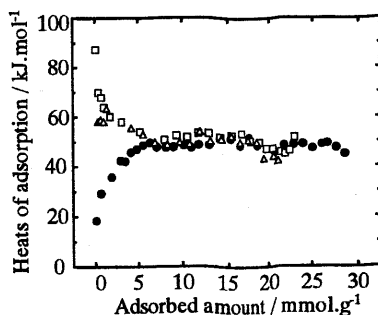


図10 FSM-16の水微分吸着熱曲線 (298 K)。

● 吸着1回目; □ 2回目; △ 3回目

検出器の精度の向上によって飛躍的に発展した。熱測定によるゼオライト表面の詳細な解析も精力的に行われ、それまで理論に基づいて考察されていた現象が、直接実験的に検証された。これらの興味ある研究は参考文献12に詳しく紹介されている。現在、吸着熱測定は吸着化学、触媒化学の分野だけでなく材料開発等の応用分野でも利用され、基礎・応用の両面で表面を解析する重要な手法となっている。

謝 辞

この解説の執筆にあたり、筆者に吸着熱測定の機会を与え、ご指導くださった豊橋技術科学大学 堤和男教授に感謝いたします。また、(株)東京理工代表取締役 萩原清市博士には微量熱量計の構造についての多くをご教示いただきました。記して謝意を表する次第です。

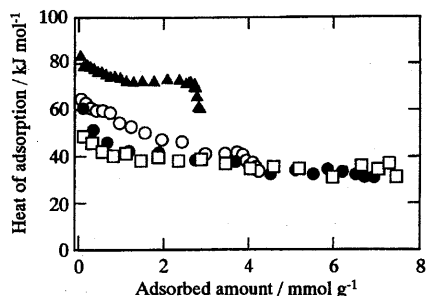


図11 細孔径が異なるACFのn-ヘキサン微分吸着熱。

細孔径: ▲ 0.7 nm, ○ 0.9 nm, ● 1.0 nm, □ 1.1 nm

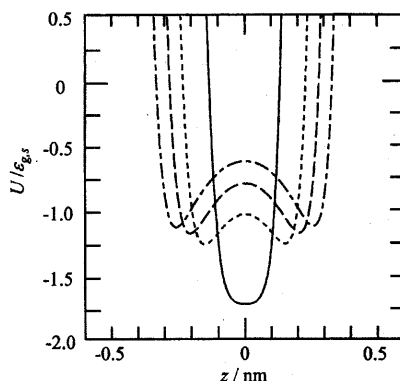


図12 *n*-ヘキサンとACF細孔壁の相互作用ポテンシャル曲線。*z*は細孔中心面からの距離を示す。ポテンシャル軸はLennard-Jonesポテンシャルのエネルギーパラメータ (ϵ) で規格化した値。細孔径が小さくなるほどポテンシャル井戸が深くなる。細孔径: 実線; 0.7 nm, 鎖線; 0.9 nm, 破線; 1.0 nm, 一点鎖線; 1.1 nm

文 献・補 注

- 1) D. M. Young and A. D. Crowel, *Physical Adsorption of Gases*, Butterworth, London, Chap 1,2 (1962); D. M. ヤング, A. D. クロウエル, 「ガスの物理吸着」, 産業図書, 高石, 古山訳, (1967).
- 2) 例えば, S. J. Gregg and K. S. W. Sing, *Adsorption Surface Area and Porosity*, 2nd Ed., Academic Press, London, Chapter 1 (1982); F. Rouquerol, J. Rouquerol, and K. S. W. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids*, Academic Press, London, Chapter 7 (1999).
- 3) 吸着質 (固体表面に吸着した物質) と吸着媒 (固体) の間で電子の授受がない (化学反応が起きない) 吸着を物理吸着, 授受が起きるものを化学吸着という。

- 4) 表面に存在する官能基やイオンなども含む。また、表面の原子だけでなく、相互作用に関与する表面より内部の原子、イオンも含める。
- 5) A. V. Kiselev, *Diss. Faraday Soc.*, **40**, 205 (1965).
- 6) ここでは「瞬間的多重極子」と呼ぶことにする。
- 7) J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, and R. B. Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, Wiley, New York, pp.22-35 (1954).
- 8) R. M. Barrer, *Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves*, Academic, London, Chapter 4 (1978).
- 9) L. E. Drain, *Trans. Faraday Soc.*, **49**, 650 (1953).
- 10) J. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, 2nd Ed., Academic Press, New York, Chapter 4&5 (1992).
- 11) S. Ross and J. Olivier, *On Physical Adsorption*, Interscience, New York, Chapter 3 (1964).
- 12) 堤 和男, 熱測定, **13**, 213 (1986); 堤 和男, 表面科学, **14**, 520 (1993).
- 13) 通常, 積分吸着熱というともル積分吸着熱を示す場合が多い。また, 吸着に伴う系のエンタルピー変化 $H_g - H_a$ を吸着熱とする場合があるが, この場合は体積変化の仕事を含んでおり, 厳密には吸着熱と異なる。
- 14) 吸着温度が異なるいくつかの吸着等温線から, Clausius-Clapeyron 式 $q_{iso} = RT^2(\partial(\ln P)/\partial T)_{na}$ を用いて間接的に微分吸着熱 (等量微分吸着熱, q_{iso}) を算出する場合があるが, この式は可逆吸着の場合にのみ適用できる。従って, 化学吸着の場合は Clausius-Clapeyron 式が適用できない。また, ゼオライトのように吸着等温線が IUPAC Ia 型となるミクロ多孔性固体の場合は, 温度の違いによる吸着量の変化が顕著でないことが多いので注意する必要がある。
- 15) 萩原清市, 各種熱量計の開発と材料研究への応用, 東京理工, 東京 (2001).
- 16) 「見かけの熱伝導係数」としたのは試料, セル, 流動パラフィン, セル容器等熱伝導度係数の異なるものすべてをひとつのものとして考えることによる。
- 17) K. Tsutsumi and K. Nishimiya, *Thermochimica Acta*, **143**, 299 (1989).
- 18) R. M. Barrer, *J. Colloid Interface Sci.*, **21**, 415 (1966).
- 19) T. Masuda, K. Tsutsumi, and H. Takahashi, *J. Colloid Interface Sci.*, **77**, 415 (1980).
- 20) Ca^{2+} はイオン半径 (実行充填半径) が 0.099 nm であり, Na^+ のそれ (0.095 nm) に近いが, 電荷が +2 であることから静電場強度が大きくなる。
- 21) A. Matsumoto, T. Sasaki, N. Nishimiya, and K. Tsutsumi, *Langmuir*, **17**, 41 (2001).
- 22) R. K. Iler, *The Chemistry of Silica*, Wiley-Interscience, New York, Chapter 6, (1979).
- 23) 毛管凝縮の低 P/Po シフトは, 表面での水の多分子吸着層の形成により, 実効細孔半径が減少することによる。
- 24) A. Matsumoto, J. Zhao, and K. Tsutsumi, *Langmuir*, **13**, 496 (1997).

Characterization of Porous Solid Surface by Adsorption Calorimetry

Akihiko Matsumoto

School of Materials Science, Toyohashi University of Technology

Adsorption process that connotes the condensation of gases on free surface is intrinsically an exothermic process, therefore, evolved heats are observed as adsorption heats. Since the values of adsorption heats strongly depend on the interaction between adsorbate molecules and solid surfaces, the careful measurements and analysis of the adsorption heats provide information on the chemical and geometrical aspects of the surface. In this article, the solid surface-adsorption interaction, the adsorption heat and the fundamentals of the adsorption heat measurements are briefly summarized. Several examples of the surface characterization by the adsorption calorimetry are also introduced.

Keywords: adsorption, adsorption calorimetry, adsorption heat, zeolites, acid sites

《 解 説 》

コンビケムによる水熱合成—実用化装置へのアプローチ

Duncan Akporiaye, Rune Wendelbo, Ørnulv Vistad*, Arne Karlsson,

Martin Plassen, Karl Petter Lillerud*, and James McCoy**

SINTEF Applied Chemistry,

*Dept. of Chemistry, University of Oslo, **Torial Technology LLC

ECの主要研究機関の一つであるSINTEF（ノルウェー）と化学プロセス開発会社UOP（米国）は、共同開発により、新規物資の合成から触媒調製および評価スクリーニングにいたるコンビケム装置を開発し2002年、Torial LLCを設立、固体触媒、吸着剤、複合酸化物などを対象とした当該装置の販売と当該技術をベースとした共同開発事業を開始した。

本稿では、コンビケムの実用化モジュール開発の主役を担った水熱合成に焦点を合わせ、ゼオライト、 AlPO_4 、亜鉛シリケートおよびペロブスカイトのコンビケム合成の実施例を紹介し、固体複合物質へのコンビケム利用のメリットと実用性について解説した。

1. はじめに

現在100種類余りのゼオライト相りが知られているが、ゼオライトは、触媒、吸着剤、イオン交換剤など幅広く利用されているため、常に新規な構造、組成の発見が求められている。しかしながら、現在既知のゼオライト構造の数は、理論的に可能な数²⁾に比べればほんのわずかであるにもかかわらず、年間数件の新規ゼオライト構造物しか合成されていないのが実情である。一方、従来のケイ酸アルミ、リン酸アルミに加えて、数多くのフレームワーク組成が知られるようになり、また最近では、ベリリウムシリケート、亜鉛シリケート³⁾のような変わった組成から、未知の構造が得られることが証明されつつある。

（このようなニーズと実践のギャップは）基本的に、合成領域の探索において、実験のキャパ、即ち、世界で年間あたり実施可能な合成試験の件数が限られていることによる。我々の非公式な検索によれば、

実施されるべき合成数は、重要とされている実験パラメーターを勘案すると 10^{18} に上ると推測される。しかるに、世界における年間合成数は $10^4 \sim 10^5$ 程度にとどまっており、これは、水熱合成装置が高額であること、かさばることなどが主要因と考えられる。

また、ゼオライト合成事情を複雑にしている要因としては、合成パラメーターが多いことに加えて、ゼオライトの結晶が基本的に非平衡化学に属しており、結晶化プロセスがなお一部未解明であることが上げられる。即ち、熱力学よりも動力学が重要なのであるが、複合物質の結晶化動力学は非常に複雑で反応工程を予測しにくい。特に、ナノメータースケールでの均一性と凝集性に関する実験条件の制御がまずいと、合成実験結果が意味不明になってしまうことが多い。ゼオライトは一般に準安定相であるが、ある実験条件下でどのような準安定相が結晶化するかを予測する手段としては、現在の知見レベルでは経験に頼るしかない。最初に結晶化した相が、結晶化時間を延長した場合に再溶解することもしばしば見られるのである。

（以上、合成数を飛躍的に増加させる必要があることから）明らかに、この分野への新しい加速試験手法の導入の意義は大きいと考えられる。反応が複雑で従来の実験手法では限界がある場合、多数の試験を同時に平行して実施するコンビケム手法は、例

P.O. Box 124 Blindern, 0314 Oslo, Norway

SINTEF Applied Chemistry

翻訳：日揮ユニバーサル（株）、Tel. 0463-53-8211

e-mail: RFujinaga@n-u.co.jp

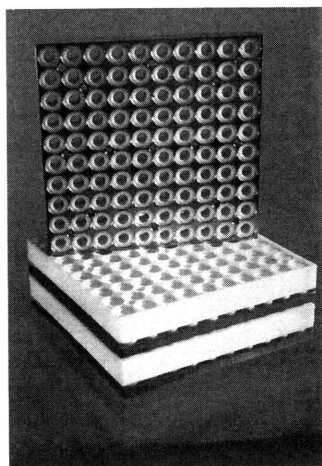


図1 View of prototype Multi Autoclaves allowing parallel synthesis under hydrothermal conditions.

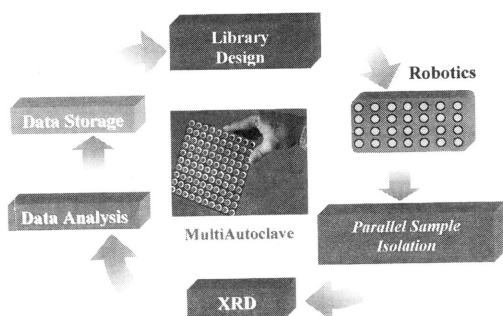


図2 Materials Synthesis System, workflow for hydrothermal synthesis.

例えばゼオライト合成のような、多変数領域でのスクリーニングにきわめて適したものと見える。本手法は、未知の物質がより短期間に合成できるだけでなく、発見された有望新物質の合成条件の最適化にも利用可能であり、何ヶ月も要するテストを週単位で完了することも可能となる。

2. 水熱合成用機器とシステム

多孔性物質の水熱合成へのコンビケム応用は、多数の水熱合成を同時に実施できるマルチオートクレーブ (図1) を核とした複合系システムの開発をベースに行われてきた。このようなシステム開発の成功は、図2に示したように、従来法である“single-experiment-at-a-time手法”を“parallel/automated methodologies手法”に置き換

えることにより達成されたものである。このような複合系へのアプローチの目的は、実験計画からデータの取得解析にいたる過程におけるボトルネックを解消することにある。水熱合成は化学的に複雑で多様であるため、フレキシブルな操作とテクニックが要求される。また、このようなタイプの実験に特有の、ゲルと生成物の混合、処理など、きわめて困難な作業に挑戦することも大事である。

開発されたキーとなる操作、機能例を示す。

- 自動粉体秤取
- 自動液送
- 耐腐食性テフロンライニングのマルチオートクレーブ
- 試薬輸送の均一性
- 最高225℃での水熱合成
- 結晶化における均質性
- 固液分離、洗浄、調製の平行化
- 粉碎、秤取の平行化
- 高速自動X線回折分析
- 実験計画からデータの視覚化にいたる情報処理

平行手法のメリットは、情報処理と自動化を備えた単位操作を円滑に複合化することによってもたらされるもので、このようなメリットは、実験の途中で多くの遷移状態のサンプルを採取すること、また、調製法および性状の基準設定および品質管理などから生れる。さらに、平行手法の価値は、多数の実験、多くの高品質データ取得そしてデータベース構築にいたる研究開発のスピードアップにより高められるものである。

3. コンビケム水熱合成例

3.1 ゼオライト

ゼオライト合成において、最もシンプルでよく知られているのは $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ である。この系は、低コストでかつ比較的低温で合成可能ということで工業的な関心が高く、A, X, Y型のような汎用品、更に、NaPl, sodalite, chabasite, gmeliniteなどは、大量かつ低コストで生産されている。しかしながら、この系に関しても完全に解明されたということではなく、なお、新規な相、既知物質への新たな特性付加および既知物質の安価な合成方法などが発見される余地は残されている。このようなことから、1998年に公開された最初のゼオライ

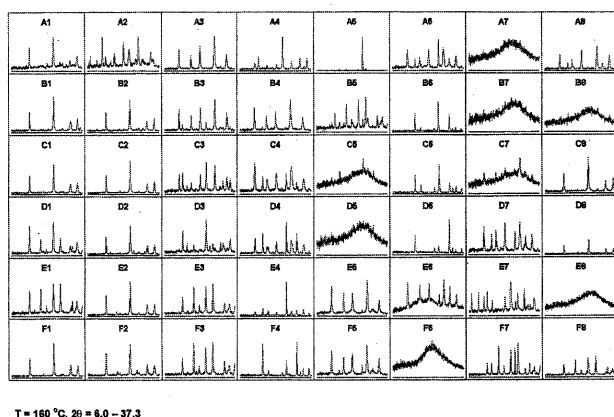


図3 X-ray diffraction pattern thumbnails from a set of zeolite syntheses.

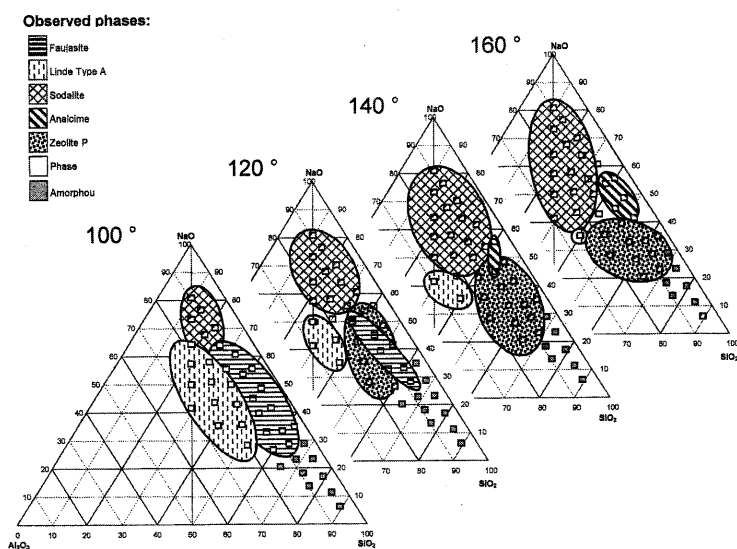


図4 The crystallisation fields for the different zeolite phases obtained at different temperatures are plotted in the four phase diagrams.

ト合成へのコンビナトリアル研究⁴⁾では、この $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 系が選ばれた。この研究では、合成パラメーターとして化学組成のみが検討され、他の重要なパラメーターである水の量、結晶化時間、熟成時間、温度などは固定されたが、当然、製品に影響を与える他の重要なパラメーターである原料、添加物、不純物なども、より詳細にスクリーンにかける必要がある。

現在では、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系においても、新しい改良品や既存品のコストダウンをめざした多くの研究が行われており、化学組成に加えて、水分含有

量、温度、熟成および反応時間を変化させた試験が実施された。ある一連の実験では、異なった組成40種類と、再現性試験のために、これら40種類のうち8種類について同じものを加えた合計48種を充填したプレートで繰り返し試験された。また、いくつかの同組成48充填のいくつかのプレートについて条件を振った試験も実施された。通常のエイジングをしない、即ち、試薬混合後すぐにプレート加熱を実施する方法で、100, 120, 140, 160 °Cと温度を変えて24時間結晶化したX線回折パターン例を図3に示す。回折線図の測定時間は、相解析の場合は低収率

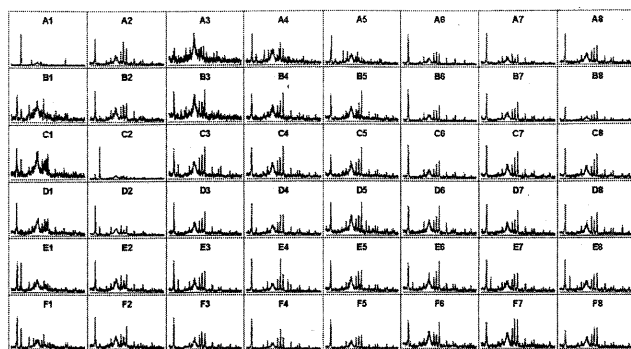


図5 X-ray diffraction pattern thumbnails from a plate of metalloaluminophosphate samples.

かつ混合系であっても2分で充分であった。

得られた各相の結晶化領域を図4の相図にプロットした。ここでは、5タイプの純粋な結晶、2個以上の相が同量程度で結晶化したもの（白抜き）、およびアモルファス（灰色）が示されている。明らかに、異なった相の安定領域は、異なった温度で、異なった広さを示す。100℃においては、中程度のアルカリ組成ではゼオライトAおよびfaujasiteが支配し、強アルカリ組成ではsodaliteとなる。純粋なfaujasiteは120℃では生じず140℃では生成しなかった。その他の低温相であるゼオライトAは昇温に対して鈍感であったが、結晶域は昇温とともに徐々に消滅し、160℃では、たったひとつとなった。つまり、sodaliteの安定領域が温度とともに増加し、analcimeが140℃ぐらいから生ずることがわかる。再現性については、ほとんどが満足できるものであったが、様々な相の異なった結晶間の境界領域では化学反応が非常に敏感であるため、若干の不一致が見られた。

この研究は、(多くのデータ取得が不可欠な) 結晶化領域のマッピングという、コンビケム手法ならではの好実施例であり、ここに示した結果はすべて、4個のマルチオートクレープを用いた、たった一回の試験で得られたものである。

3.2 AIPO₄

多数の合成を同時に実施できるコンビの利点を更に展開するための研究として、メタルアルミノフォスフェートをベースにした複合多成分系の研究が選ばれた。これらは、無機および有機成分に基いた様々なゲル混合物のスクリーニングに焦点を合わせたもので、次の2点を含むものである。① いろいろな組合せのCo, Mg, Siを導入しフレームワーク組

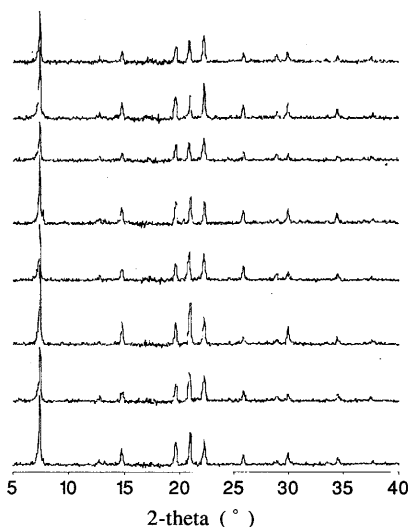


図6 Comparison of replicate samples, replicates within a single plate and between plates.

成を変化させる、同時に②有機テンプレートとして、4種のアミン、シクロヘキシルアミン、シクロペンチルアミン、N-メチルシクロヘキシルアミン、および4-メチルシクロヘキシルアミンの組合せを用いて有機組成を変化させる。

パラレル型実験操作の再現性実証のための一連の実験を含む200種類のゲル混合物のライブラリーを設定した。合成はすべて、最初に無機成分、次に有機成分を混合し、トータル0.5 mlのゲルとした。ゲルの結晶化は200℃、24時間、次いでろ過洗浄をパラレルで実施し、最後にXRDによる相分析を含むキャラクタリゼーションを実施した。

48サンプルを充填したプレートの一つから得た回

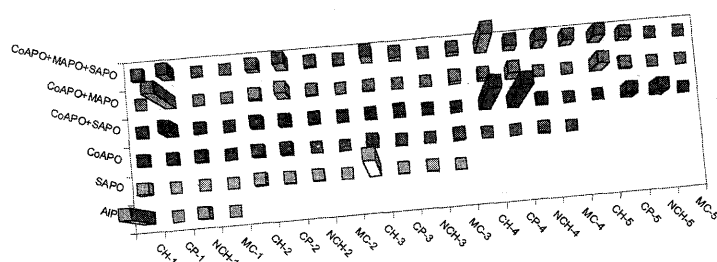


図7 Variation of crystalline products produced as function of gel composition.

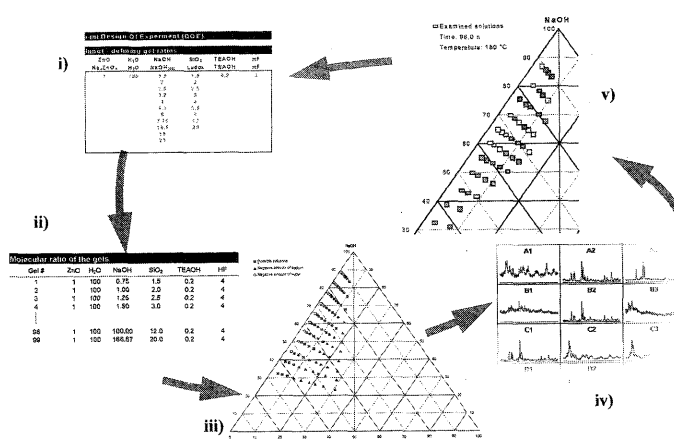


図8 Detailed view of the workflow involved in the design and execution of the combinatorial synthesis in the zinc silicate system.

折パターンを図5に示す。

結晶化度の高い純粋な相から結晶化度の低いものまで示されており、X線分析は特に問題もなく良好な品質データが得られた。図6に示した再現性評価結果も満足すべきものであり、これは、主にAFI相が得られる8種の同一のゲル組成を、プレート内、またプレート間にランダムに分布させたもので、このようなミニスケールであるにもかかわらず、パラレル合成において達成可能な再現性のレベルが判明した。

検討した組成のなかで特定された主たる相はAFIとCHAであった。これら2相について、ある合成パラメーターに基いた相関関係を図7にまとめた。

ここで示された条件下においては、AFI相の存在による影響は驚くほど少なかった。また、シクロヘキサミンとシクロペンチルアミンの存在下でのみ純粋なCHA相が得られた。文献⁵⁾とも一致するが、

CoAPOのゲル組成の中で、CHA相はCo比が高い時に、AFI相は低いCo/Al比においてのみ得られた。

3.3 Znシリケート

Brunner-Meierの、フレームワーク密度と構造内の最少リングサイズとの相関関係⁶⁾によれば、非常に大きい細孔容積を持つ結晶構造を得る重要なルートの一つは、フレームワーク構造内にある3員環の数を最大化し安定化することである。この原理にそった大細孔容積を実現出来ることが、最近、3員環のみで作られた初めてのゼオライト構造物であるOSB-1構造の合成によって確認されている。この新規構造の発見は、細孔が3員環だけで出来ている多孔性物質が、Beシリケートシステムから造られ得ることを示唆しているが、Beは毒性が強い安全な代替イオンが望ましい。一つの候補がZnであり、3または4員環内にZnを入れたVPI-7の合成に成功している。この構造は、天然のBeシリケート鉱物で

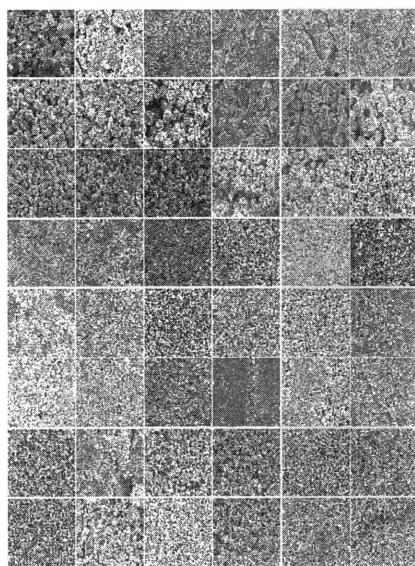


図9 SEM thumbnail pictures obtained from the hydrothermal synthesis of perovskite materials.

あるLovdariteにきわめて近いものであり、シリケート内のBeとZnカチオンの結晶化学的な類似性を示している。更に確認するために、Dmol3を用いた理論計算が行われ、OBS-1構造⁷⁾においてBeのZn代替が可能であるとの結果を得た。

現在最も興味深い3元系Zn-SiO₂-NaOH相において、TEAOHのあり、なしにおけるスクリーニングにコンビケムが利用されてきており、実験の設計と結果を表示出来る汎用のツールが開発されている。実験設計におけるインプット、アウトプットの例を、これらの合成から得られた生成物も含めて図8に表した。ゲル比を表すインプット表 i)から、ゲルの組合せのリスト ii)がつくられる。これらのリストは、実験計画内容を表す3相図 iii)の作成に使われる。可能な組合せのリストは試薬輸送ロボットへのインプットに利用される。合成はすべてゲル量0.95 mlで実施した。同じプレート内でホモジナイズ、ゲルの結晶化は72~96時間、180℃、次いでパラレルろ過、洗浄を実施した。最後に生成物について、XRDによる相解析 iv)および3相図表示 v)などのキャラクタリゼーションを実施した。

いくつかのゲルでは、結晶のほかにアモルファスが生成した。ゲル調製に使用される試薬液によっては、希望する組成が得られない場合があるが、これ

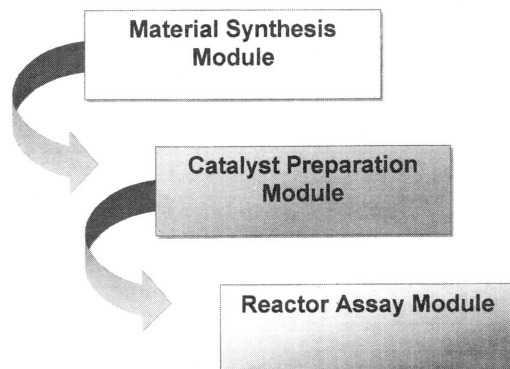


図10 End-To End™ approach to catalyst development.

はZn試薬に起因する。即ち、より高濃度のZn水酸化物を原料とすることが必要で、これにより水の添加量の調節幅が広がるため、Zn濃度をより自由にコントロールでき、結果としてより幅広い組成探索が可能となる。高濃縮したNa₄ZnO₃溶液の場合は、Na/Zn比が最少の4となった。プレートごとの再現性は良好で、選ばれたいくつかのゲル組成でスケールアップに成功した。

Znシリケート合成のコンビケム研究では、現在では更に、結晶化促進剤として濃フッ酸を導入すること、またゲルへの遷移金属の添加などに焦点が合わされている。

3.4 ペロブスカイト

以上のような、コンビケムの多孔性物質合成へのアプローチの成功は、当然ながら、更に他の物質の合成ルートの研究を加速することにもなった。一例として、重要な物質の一つであるペロブスカイト水熱合成へのアプローチがある。ペロブスカイトについて、工業的に関心が高いパラメーターの一つが結晶サイズである。固体と気または液間の物質交換をとまなう場合は固相表面での物質交換が律速となる。このような場合、結晶サイズが小さいほど表面積が大きくなるので有利なことが多い。最近のペロブスカイト水熱合成のスクリーニングにおいては、均一かつ小さい結晶サイズが目標とされ、メタル組成に加えて、結晶化時間、pH、PAAm (polyacrylamide) 添加などをパラメーターとしている。48サンプルの連続写真を撮るため、コンビ用SEMセットが使用された。200℃、23時間で結晶化させた一連の(Ba, Pb)(Zr, Ti)O₃-ペロブスカイトのSEM像(図9)は、

結晶サイズと形態の変化を示している。粒子サイズと化学組成には高い相関関係があるが、pHとPAAm添加の影響は少ないことがこの研究から分かった。たった一回のコンビ実験によって、Tiフリーのサンプルが大きい結晶を形成し、Tiを含む場合はすべて結晶サイズが小さくなるという明確な傾向が得られたのである。

4. むすび

以上、コンビのパラレル水熱合成手法が、ポーラス、ノンポーラスにかかわらず様々な物質合成に適用でき、かつ実用性が高いことを示した。即ち、コンビケムによれば、従来手法では達成不可能な、非常に多くの合成条件を高速度でスクリーニングすることが可能となる。

このような合成装置は、End-To-End™を標榜した固体触媒開発の第一段階で開発されたものであり、更に、触媒調製、反応装置の単位操作が追加され、合成から触媒化、評価そして触媒スクリーニングまでのモジュール (図10) がセットアップされるに至った。このコンビケム触媒開発システムはSINTEF

(ノルウェー) とUOP (USA) により共同開発されたものであり、2002年、UOPにより設立された「Torial LLC」⁸⁾によって、固体触媒、吸着剤その他無機物質の開発をめざしたコンビ装置の販売およびコンビ技術をベースにした開発受託ビジネスを展開している。

文 献

- 1) <http://www.iza-structure.org/database/>
- 2) M. M. J. Treacy, S. Rao, and I. Rivin, Proc. of 9th Int. Zeolite Conf., Montreal, Vol.1, p.381 (1992).
- 3) T. Cheetham, H. Fjellvåg, T. E. Gies, K. O. Kongshaug, K. P. Lillerud, and G. D. Stucky, Proc. Of 13th Int. Zeolite Conf., Montpellier, France, 05-O-05 (2001).
- 4) D. E. Akporiaye, I. M. Dahl, A. Karlsson, and R. Wendelbo, *Angewandte Chemie*, **110**[5], 629-631 (1998).
- 5) J. Batista, V. Kaucic, N. Rajić, and D. Stojaković, *Zeolites*, **12**, 925 (1992).
- 6) G. O. Brunner and W. M. Meier, *Nature*, **337**, 146 (1989).
- 7) O. Swang and K. P. Lillerud, in preparation.
- 8) <http://www.torial.com/>

Combinatorial Hydrothermal Synthesis

Duncan Akporiaye, Rune Wendelbo, Ørnulv Vistad*, Arne Karlsson,
Martin Plassen, Karl Petter Lillerud*, and James McCoy**

SINTEF Applied Chemistry,

*Dept. of Chemistry University of Oslo, **Torial Technology LLC

Some experiment results presented here have demonstrated that combinatorial / parallel hydrothermal synthetic approaches can be successfully applied to a diverse set of chemistries for the preparation of microporous as well as non-microporous materials.

The entire research and development process for material and catalyst preparation, optimization and screening has been achieved through an extensive collaboration between SYNTEF and UOP LLC.

In 2002, UOP formed Torial LLC to commercialize the state-of-the-art combinatorial tools and techniques. Torial provides collaborative research services and combinatorial tools and services to develop zeolite, heterogeneous catalyst, adsorbents, and inorganic materials such as Perovskite.

Keywords: combinatorial, hydrothermal, zeolite, perovskite, catalyst

《 解 説 》

洗剤用無機系ビルダーの変遷

蓮見基充

花王株式会社 ハウスホールド研究所

衣料用重質洗剤（除去しにくい汚れが多く付着した衣料を洗浄するために設計された洗剤）は、主として界面活性剤とアルカリ剤により洗浄力を発揮するが、使用水中のカルシウムやマグネシウムなどの硬度成分により洗浄力は著しく低下する。その為、衣料用粉末洗剤には硬度捕捉成分としてのビルダーが約20～30%配合されており、硬度捕捉成分であるビルダーの機能は洗浄において極めて重要な因子である。硬度成分を捕捉するビルダーとしてトリポリリン酸ナトリウムが広く用いられてきたが、閉鎖水域の富栄養化問題がクローズアップされ、急速にゼオライト（A型）へと移り変わっていった。その後、ビルダーは、衣料用粉末洗剤のコンパクト化の流れと共に、ビルダー本来の機能である硬度成分捕捉能に加え、洗浄力の高い液状非イオン界面活性剤を吸蔵するための吸油能やアルカリ能の機能などをあわせ持つ新たな多機能型ビルダーとして進化を遂げてきた。本報では、洗剤におけるビルダーの役割と、洗剤の転換に伴うビルダーの変遷について述べる。

1. 緒言

我が国における衣料用洗剤は、年間60万トン生産されており、その約90%は粉末タイプとなっている（図1）¹⁾。粉末タイプの衣料用洗剤の特徴の一つとして、無機系のビルダー（硬度成分捕捉剤）を約20～30%と多量に配合していることが挙げられる。粉末洗剤が市場の大部分を占める現状では、無機系ビルダーは質的にも量的にも非常に重要な成分となっている。また歴史的には、無機系ビルダーは、昭和50年代中頃の無リン化、昭和60年代前半のコンパクトタイプへの移行に代表される衣料用粉末洗剤の転換と共に、様々な変革を遂げてきた。

2. 洗剤におけるビルダーの役割

衣料用粉末洗剤におけるビルダーとは、広義には界面活性剤の洗浄能力を向上する作用を持つものであり、アルカリ剤や再汚染防止剤、溶解促進剤なども含まれるが本報においては狭義の硬度成分捕捉剤として記述する。

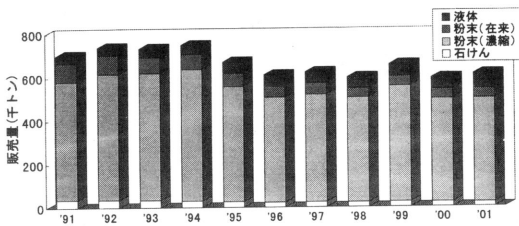
2.1 洗浄とビルダー

表1に代表的な衣料用粉末洗剤の組成を示した²⁾。地域により成分の種類や配合比率は異なるものの、衣料用粉末洗剤を構成する成分は、界面活性剤、アルカリ剤、硬度成分捕捉剤、漂白剤や酵素等の洗浄補助剤、粉末化剤等に大別される。

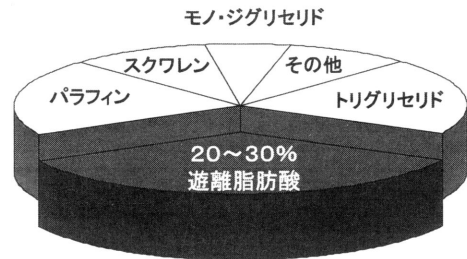
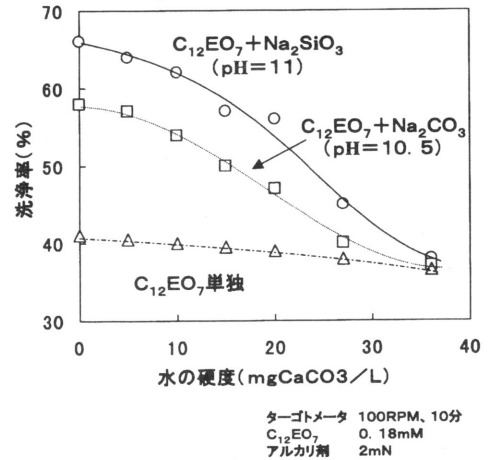
衣料用粉末洗剤は、主として界面活性剤の機能（界面張力低下能、可溶化能、乳化力、浸透力等）とアルカリ剤による皮脂汚れの自己乳化力や、無機汚れの表面電荷を高めその電気的反発力により汚れを脱離させることで洗浄力を発揮する。このような洗浄システムにおいて洗浄力は、使用水中のカルシウムやマグネシウム等の硬度成分により大きく影響される。

現在、衣料用粉末洗剤の主界面活性剤は、親水基がスルホン酸基、硫酸基、カルボン酸基等のアニオン系の界面活性剤であるが、アニオン活性剤は水中の硬度成分と結合し、カルシウム塩となり不溶化することで界面活性剤として機能が低下する。従って、水中の硬度成分を捕捉することは、界面活性剤の機能を十分に発現する上で極めて重要といえる。

一方、洗浄の対象である汚れの面からみても、水中の硬度成分の捕捉は重要である。衣料に関する汚れの種類は、以下のようなものに大別される。

図1 衣料用洗剤の国内販売量推移¹⁾表1 代表的な衣料用粉末洗剤の組成²⁾

成分	配合量(重量%)		
	アメリカ	ヨーロッパ	日本
界面活性剤			
アニオン界面活性剤 (LAS/AS/AES)	20-25	10-15	20-30
ノニオン界面活性剤 (AE)	0-5	0-8	5-10
ビルダー			
ゼオライト	25-30	25-30	20-25
クエン酸塩	0-3	0-4	0-3
ポリカルボン酸塩	0-3	0-5	0-3
アルカリ剤			
炭酸塩	10-25	15-20	5-30
ケイ酸塩	1-3	5-20	3-15
工程剤			
硫酸ナトリウム	10-15	1-5	1-3
酵素	0-3	0-3	0-3
蛍光染料	0.1-0.5	0.1-0.5	0.1-0.5
漂白剤			
過酸化水素(過炭酸塩、過ホウ酸塩)	0-5	13	0-3
漂白活性化剤	0-5	3-7	0-5

図2 エリ汚れ中の油脂組成⁴⁾図3 油脂汚れ洗浄力に対する硬度依存⁵⁾

- ① 人体から分泌される皮脂や食品に由来する油脂汚れ
- ② 人体等に由来するタンパク汚れ
- ③ 泥、排ガス等の粉塵汚れ
- ④ 食品等に由来するシミ汚れ

この中でも、発生頻度が高く、落ちにくい汚れとしてワイシャツのエリ等の皮脂汚れが挙げられる。エリ汚れ中の油脂の代表的な組成を図2に示した。皮脂汚れは遊離脂肪酸、グリセリド、ワックス、スクワレン等の油性汚れが多量存在する^{3,4)}。この中で約30%含まれる遊離脂肪酸は、炭酸ナトリウムや珪酸ナトリウムなどのアルカリ剤により洗濯液中でケン化され、自己乳化がおき、洗浄に寄与する⁴⁾。しかし、水中の硬度成分(カルシウムイオン、マグネシウムイオン)の存在により、自己乳化による洗浄性能は大きく影響される。図3は非イオン性界面活性剤とアルカリ剤による洗浄性の硬度依存性を評価

した結果である。非イオン界面活性剤は官能基を持たず、硬度成分の影響を受けにくい界面活性剤であるにもかかわらず、硬度成分が多い場合には著しく洗浄力が低下する⁵⁾。これは、ケン化から自己乳化に移行する過程で、皮脂汚れに含まれる遊離脂肪酸が洗濯水中の硬度成分と結合して不溶化が起こり、自己乳化が著しく阻害をうけることによると推定できる。即ち、洗剤に配合されたビルダーにより、洗濯水中の硬度成分を速やかに捕捉し、十分に硬度を低下させることが重要となる。

このように、ビルダーの硬度成分捕捉機能には、捕捉容量⁶⁾、捕捉速度、そして汚れ中の脂肪酸よりも硬度成分を安定して保持できる捕捉力が要求される。一般にゼオライトのような水不溶性の無機ビルダーに比較すると、水溶性ビルダーは捕捉速度や汚れ表面に存在する硬度成分の捕捉の点で有利である。その為、衣料用粉末洗剤では通常、アクリル酸系の高分子ポリマー等の水溶性ビルダーと併用されるこ

とが多い。水溶性ビルダーが硬度成分を捕捉し、その後、ゼオライトに受け渡すキャリアー効果により、効果的なビルダーシステムが得られることが知られている⁷⁾。

洗浄における無機系ビルダーの働きは硬度成分捕捉による使用水の軟水化作用だけではない。色素分子の吸着、ヘテロ凝集による洗浄液からの固体粒子の除去、あるいは衣類等への炭酸カルシウムの沈着防止効果などの付加的洗浄機能が知られている^{8,9)}。

2.2 衣料用粉末洗剤の安定性とビルダー

粉末洗剤の場合には、洗浄力以外にも固結（ケーキング）防止等の品質が要求される。衣料用粉末洗剤は吸湿性のある無機塩が配合されていることから、洗剤顆粒が吸湿性を有しており、吸湿の結果、洗剤顆粒同士が固着するという現象を引き起こす。過去、トリポリリン酸ナトリウム（STPP）をビルダーとして配合していたときには、STPPが遊離の水分を水和水として保持していたため、通常の吸湿では洗剤粒子を乾いた状態に保つことが可能であった。しかし、現在の無リン洗剤においては、STPPによる遊離水の保持は期待できない為、替わってゼオライトのような水不溶性微粉体を用いて噴霧乾燥粒子の表面を覆うことで固結を防止している¹⁰⁾。洗剤顆粒の表面被覆には細かい粒径のものが被覆性が高いことから好ましいが、その他、衣類繊維上への残留性や工業的なハンドリング性等の点から、粒度や物性を最適化することが必要である。

3. 衣料用粉末洗剤の変化に伴う無機系ビルダーの変遷

3.1 環境問題に伴うビルダーの変化

最も古い洗剤は石鹼、即ち脂肪酸アルカリ金属塩である。産業革命による石鹼の普及後まもなくして、効率良く、かつ安価に硬度成分を取り除く剤として炭酸ナトリウムや種々の珪酸ナトリウムが石鹼と併用されるようになった。このような洗剤は“Built soap”として知られるようになり、配合された助剤は“Builder”と呼ばれた。その後、各種リン酸塩や縮合リン酸塩に優れたビルダー性能が見出され、多量に使用されるようになった。しかしながら、閉鎖系水域では、流域から肥料や未処理の生活排水が流入したために、一部の湖沼などで富栄養化による水

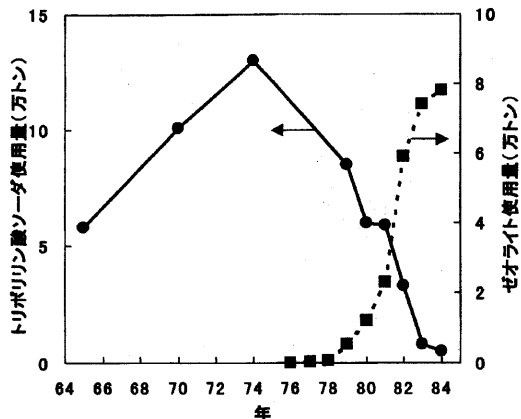


図4 洗剤用ビルダー使用量の変遷

質悪化が認められ、世界的に無リン洗剤が望まれるようになった。日本では、1978年に「瀬戸内海環境保全特別措置法」、1981年には「琵琶湖富栄養化防止条例」が制定されたが、図4に示すように、主に洗剤メーカーの自主的な無リン洗剤への転換により、1984年には衣料用洗剤の無リン化率が90%をこえるという急激な変化を遂げている¹¹⁾。（現在では無リン化率はほぼ100%である。）当時においても衣料用粉末洗剤の使用量は約50万トンと極めて多く、配合されたゼオライトが排水管の詰まりや河川などのヘドロの原因にならないか、水生生物に影響を与えることはないか等の問題が心配された。このような懸念に対し、様々な項目について包括的な検討が行われ、問題がないことが示されている¹²⁾。このような経緯を経て、現在、無機系ビルダーとしてゼオライトが広く用いられるようになっている。

3.2 衣料用粉末洗剤のコンパクト化の流れ

衣料用粉末洗剤の大きな変化の一つにコンパクト化がある。1987年、使用量を容積比率で約1/4、重量比率で約5/8のコンパクトタイプの衣料用粉末洗剤が開発され、消費者の購買行動（重く大きいものは運びにくい）、店頭の売り場面積（欧米に比べ狭い）、住宅事情（洗剤置き場が小さい）などの要因に合致し、日本市場において瞬く間にコンパクト洗剤へ置き換わって行った（図5）。この日本で起ったコンパクト化の潮流は世界市場に波及し、以来、コンパクト洗剤は、衣料用洗剤のデファクトスタンダードになっている。衣料用粉末洗剤のコンパクト化は、



図5 衣料用粉末洗剤のコンパクト化

これまで中空であった洗剤粒子内部を稠密にする高高密度化と賦形剤であった硫酸ナトリウムを可能な限り削減し、界面活性剤やビルダーの濃度を高めた濃縮化技術により達成された。

その後もコンパクト化の流れは続き、かつては40 g/洗濯水30 Lであった洗剤の標準使用濃度が25 g/30 L, 更に20 g/30 Lと変化を遂げている。また、標準使用濃度が15 g/30 Lという超コンパクトタイプのものも登場している。

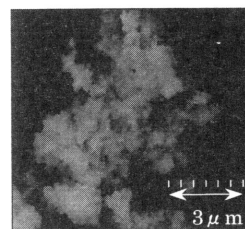
先にも述べた通り、衣料用粉末洗剤は界面活性剤、アルカリ剤、硬度成分捕捉剤が主成分である。コンパクト洗剤においてはこれら3成分で全組成の80～90%を占めており、更なる高性能化もしくはコンパクト化の為に、これら成分の機能向上もしくは複合機能化による配合量の削減が必要であった。

3.3 ゼオライトの高性能化

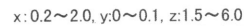
現在、衣料用粉末洗剤に広く使用されているゼオライトはA型ゼオライトである。ゼオライトのSi/Al比はLoewenstein則に従い、1以上の値となる。A型ゼオライトの組成は $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の組成式で表わされ、Si/Al比が1であることから、理論上最も高いカルシウム捕捉能が得られる(表2)。しかしながら、先にも述べたように汚れの洗浄には洗濯水中の硬度成分を速やかに捕捉する硬度成分捕捉速度も重要となる。1988年には高いカルシウム交換速度を有する1次粒子径がサブミクロンオーダーのP型ゼオライトが報告されている¹³⁾。更に、低温でのカルシウム捕捉能を向上する等のP型ゼオライトの高性能化に関する特許も多数出願されている¹⁴⁾。一方、ボールミル中で合成したゼオライト前駆体(非晶質アルミノシリケート)を結晶化したり¹⁵⁾、Al源であるアルミナ三水和物の一部を種としてゲル化槽に直

表2 各種ゼオライトの特徴¹⁹⁾

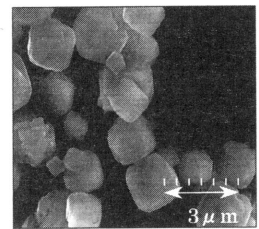
	A	P	X	Y
Si/Al	1.0	1.0～	1.2	2.4
カルシウム交換能 (mgCaCO ₃ /g)	280	250～300	240	190
粒径	2.5～7.0	0.7～2.0	0.1～5.0	0.1～5.0



非晶質アルミノ珪酸塩



M: アルカリ金属 Me: アルカリ土類金属



A型ゼオライト

図6 非晶質アルミノ珪酸塩のSEM像¹⁹⁾

接投入することにより、凝集粒径、または一次粒子の小さいA型、A/X型ゼオライトを製造するというような製造方法の改良に関する技術も見られる¹⁶⁾。

3.4 高吸油能型無機系ビルダー

少量でエリ汚れなどの油性汚れに高い洗浄性を示す界面活性剤として、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル型(一般的にはポリオキシエチレンアルキルエーテル型)の非イオン性界面活性剤がある。特に常温においても液状であるものが洗浄力に優れているが、そのまま粉末洗剤中に多量に配合すると、洗剤粒子表面に液状の非イオン性界面活性剤がシミ出し、洗剤の流動性を著しく悪化させたり、洗剤を充填している紙製の容器にシミが発生し、著しく外観を損ねる等の問題を生じさせてしまう。そこで、常温で液状の非イオン界面活性剤を担持するための吸油能を有するビルダー(吸油担体)が開発された¹⁷⁾。

この吸油担体は $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比率が約1.5～6.0の非晶質アルミノケイ酸塩のビルダーである(図6)。従

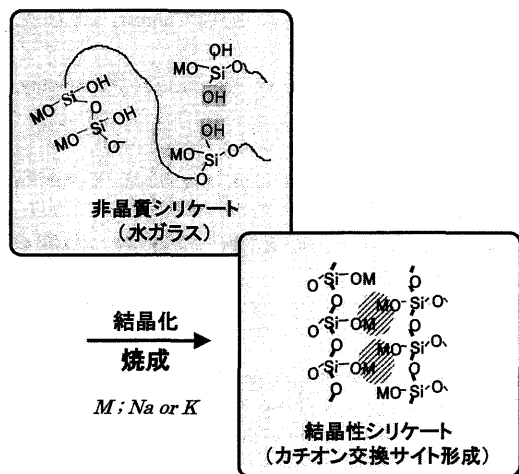


図7 結晶性シリケートの構造

来の油状成分を吸蔵するシリカ系の物質と異なり、硬度成分（カルシウム）捕捉能を有していることが特長である。また、従来の油状成分を吸蔵するシリカ系の物質は衣料用粉末洗剤中に配合されるアルカリ剤と保存中の吸湿による水分からなるアルカリ自由水により SiO_2 が溶解し、その結果洗剤粒子が一部不溶化してしまうという課題があったのに対し、吸油担体はアルカリに対して安定であり、保存安定性にも極めて優れていることも特長の一つである¹⁸⁾。

このような硬度成分捕捉能と、吸油能、更に耐アルカリ性の機能を有する無機系ビルダーの開発により、液状の非イオン界面活性剤を多量に（約20%）配合した、洗浄性に優れ、かつ経時でのシミ出しのない衣料用粉末洗剤が開発されている^{18,19)}。

3.5 マルチ機能ビルダー

近年、特定の結晶相を有するシリケート化合物がマルチ機能ビルダーとして注目を集め、衣料用粉末洗剤に配合されるようになった。結晶性シリケートは、アルカリ剤として広く用いられている非晶質シリケート（粉末珪酸ソーダ）を高温下で焼成することにより形成されたカチオン交換場により、アルカリ能と硬度成分捕捉能の両機能を有する基剤となっている²⁰⁾。

皮脂の自己乳化による洗浄性は、アルカリの質的概念である pH と、量的概念である緩衝能のいずれもが優れていることが好ましい。結晶性シリケート

の pH は、原料である非晶質シリケートに比べて高くなる。これは、非晶質シリケートに存在する遊離の酸点が、結晶化過程において脱水縮合を起こし Si-O-Si 結合を形成することにより、消失することによるものである（図7）。また、緩衝能については、グラム当量で不利であるため中和当量点はソーダ灰に比べ劣るが、実際の洗浄条件である pH10 以上の領域では、高い初期 pH が得られることから、自己乳化する為には、極めて有利なビルダーであるといえる。

また、硬度成分捕捉能についても、A 型ゼオライトに匹敵する（270 mg CaCO_3/g ）上、構造上の特徴から、酸負荷による硬度成分捕捉能の低下（プロトンによる硬度成分捕捉の阻害）をうけにくいという特長も有している。

このような、二つ以上の機能をそれぞれ発現するマルチビルダーの出現により、これまで、別々に配合していた成分の総量が減量でき、他の洗浄成分の増量による性能向上や洗剤の使用量の低減につながることが可能となった。

4. 終わりに

近年、日本の洗濯機は低浴比化（洗濯物の量に対する洗濯水の量が少ない）が進行している。洗濯機の低浴比化は即ち、1 浴当たりの汚れの負荷量が増えることを意味しており、更なる洗剤の高洗浄力化が求められている。また、衣類量が多いことで衣類由来の硬度成分も増加する為、ビルダーの硬度成分捕捉能の強化は今後ますます重要となってくる。

衣料用粉末洗剤は使用量も多く、環境等に及ぼす影響も大きい。それゆえに衣料用粉末洗剤は、常に環境を考慮した設計であることが求められる。また、今後更に洗剤市場を活性化するためにも、洗剤は大きな変革を遂げる必要がある。

このような衣料用粉末洗剤の変化には、無機系ビルダーの進化が大きな役割を担っていることは間違いない。今後も「高性能化、多機能化」、「環境、安全性」をキーワードに新たな無機系ビルダーが開発されることを期待したい。

文 献

- 1) 経済産業省、鉱工業動態統計室。
- 2) M. S. Showell, *Powdered Detergents*, ed. M. S. Showell,

- Marcel Dekker, p.16 (1998).
- 3) 林 信太, 井上恵雄, 油化学, **18**, 176 (1969).
 - 4) 柏 一郎, 桑村秀明, 中重 勇, 稲森正和, 角田光雄, 油化学, **20**, 347 (1971).
 - 5) 山口 修, 小暮栄一, 田村 成, 妻鳥正樹, 第28回洗浄に関するシンポジウム要旨集, p.167 (1996).
 - 6) 村田守康, 荒井明彦, 油化学, **24**, 281 (1975).
 - 7) M. J. Schwunger and H. G. Smolka, *Colloid & Polymer Sci.*, **254**, 1062 (1976).
 - 8) 荻野圭三, "洗剤と洗浄の辞典", 奥山晴彦, 皆川 基 編, 朝倉書店, p.56 (1990).
 - 9) 米山雄二, 油化学, **44**, 2 (1995).
 - 10) A. Suzuki, Proceeding of the 3rd World Conference on Detergents 1993, p.75 (1994).
 - 11) 日本石鹼洗剤工業会リポート No.93, *Clean Age*, 3月号 (1985).
 - 12) P. Kings, W. A. Roland, R. Schmid, and E. Smulders, 油化学, **29**, 699 (1980).
 - 13) P. M. John, S. A. Thomas, B. G. Thomas, and O. T. Jan, EP0384070 (1988).
 - 14) A. C. John, A. Abraham, G. Peter, and H. A. Timothy, WO9403573 (1993).
 - 15) J. Gunther and S. Paul, WO9314029 (1993).
 - 16) A. Moini, C. R. Castellano, and S. M. Kuznicki, US5942207 (1998).
 - 17) 阪口美喜夫, 坂本一朗, 坂本雄一, 黒田 陸, 特開平4-362011.
 - 18) 田方秀次, 第30回洗浄に関するシンポジウム要旨集, p.161 (1998).
 - 19) H. Saijo, A. Tanaka, T. Noguchi, K. Kasai, and S. Tagata, Proceeding of the 4th World Conference on Detergents 1998, p.183 (1999).
 - 20) H. P. Rieck, Proceeding of the 3rd World Conference on Detergents 1993, p.168 (1994).
-

Technical Changes of Inorganic Builders for Laundry Detergents

Motomitsu Hasumi

Household Products Research Laboratories, Kao Corporation

The detergency of heavy-duty laundry detergents is mainly controlled by surfactants and alkali agents. However, detergency is reduced by hardness components, such as calcium and magnesium. The function of the builders, which remove the hardness components, is a very important in washing. That is why laundry powders contain as much as 20 to 30% of these builders. Sodium tripolyphosphate was widely used as a builder. However, Zeolite builders quickly were adopted, as the eutrophication problem in enclosed bodies of water raised public awareness.

Recently, builders with calcium exchange capacity, alkaline ability and liquid carrying capacity for supporting liquid surfactants have been developed. These multi-function builders provide high detergency.

This article describes the changes occurring in heavy-duty laundry detergents, changes of the required function for builders, and the trend of builders.

Keywords: inorganic builder, laundry detergent

平成14・15年度理事会および総会

ゼオライト学会の平成14・15年度新旧合同理事会、総会、講演会および懇親会が、平成15年1月17日に学術総合センターおよび学士会館（東京）にて開催された。

平成14・15年度新旧合同理事会

平成14年度理事、平成15年度理事候補者による合同理事会が開催され、以下の議案が審議された。

1. 平成14年度事業報告
馬場企画委員長より別掲の事業について報告があり、承認された。
2. 平成14年度決算
丹羽庶務理事より別掲の本会および国際交流基金の決算について報告があり、承認された。
3. 平成15年度役員候補者
役員推薦委員会の報告に基づき、別掲の平成15年度役員候補者および各担当予定を承認し、総会に計ることとした。
4. 平成15年度事業計画
馬場企画委員長より、別掲の事業について提案・説明があり、承認された。
5. 平成15年度予算
丹羽庶務理事より本会および国際交流基金の予算について、法人会員数減少に伴う収入減を考慮し個人会員の会費値上を含む3案が提案された。審議の結果、15年度の会費値上げは行わず、別掲の予算案が承認された。
6. その他
 - ① 学会ホームページの維持管理を岡田氏（千代田化工、企画・立案など）および近江氏（北陸先端大、入力・更新など）にお願いする。
 - ② 板橋副会長を会員増強担当とする。
 - ③ ニュースレター解説記事の執筆謝礼をVol.19, No.2より、別刷り50部進呈とした。
 - ④ ニュースレター解説記事を、学会のホームページで試験的に公開する。

平成14年度総会

平成14年度事業報告

1. 総会講演会 平成14年1月17日（木）、学術総合センター
近藤正和（BNRI、三井造船）「ゼオライト膜の実用化」
辰巳敬（横浜国大）「メソポーラスモレキュラーシーブの合成とその機構について」
2. 講習会「ゼオライトのためのTEM観察」 平成14年5月29日（水）、日本電子（株）開発館、参加者 8名（一般 5名、学生 3名）、世話人：大砂哲（東北大）
3. 第10回ゼオライト夏の学校 平成14年7月23日（火）～25日（木）、つどいの丘（全トヨタ労連研究センター）、参加者 48名（一般 17名、学生 31名）、世話人：稲垣伸二（トヨタ中研）、窪田好浩（岐阜大）
4. ゼオライトフォーラム「ゼオライトとナノポーラス材料の最前線」 平成14年9月5日（木）、名古屋大学 ベンチャービジネスラボラトリー、参加人数 41名（一般 34名、学生 7名）、世話人：薩摩 篤（名大）、加藤正直（長岡高専）
5. ゼオライト研究発表会 平成14年11月21日（木）～22日（金）、早稲田大学国際会議場、参加者 234名（一般 144名、学生 61名、非会員 29名）、世話人：松方正彦（早稲田大）、大久保達也（東京大）、清住嘉道（産総研）他

平成14年度決算

収 入 (単位 円)	実績	予算	差引
法人会員会費	3,899,475	4,300,000	400,525
個人会員会費	840,000	990,000	150,000
学生会員会費	11,000	18,000	7,000
預金利息	171	1,500	1,329
雑収入	205,347	21,000	△184,347
前年度繰越金	1,263,398	1,263,398	0
合 計	6,219,391	6,593,898	374,507

支 出 (単位 円)

ニュースレター

編集発行費	2,735,780	2,720,000	△15,780
総会開催費	243,615	400,000	156,385
講習会経費	0	200,000	200,000
研究発表会経費	0	400,000	400,000
ゼオライトフォーラム経費	205,792	200,000	△5,792

サマースクール経費

	161,160	250,000	88,840
事務局経費	955,936	600,000	△355,936
交通通信費	462,049	500,000	37,951
理事会経費	318,304	350,000	31,696
編集委員会経費	100,000	100,000	0
企画委員会経費	12,600	50,000	37,400
国際交流基金	500,000	500,000	0
予備費	0	323,898	323,898
合 計	5,695,236	6,593,898	898,662

次年度繰越金 524,155

差引は予算から実績を引いたもの。

平成14年度国際交流基金決算

収 入 (単位 円)

前年度繰越金	15,013,597
ゼオライト学会から	500,000
ZMPC2000 事務局から	2,041,862
預金利息等	8,552

17,564,011

支 出 (単位 円)

ZMPC2003 事務局へ 1,000,000

交通通信費 735

1,000,735

次年度繰越金 16,563,276

平成15年度役員

(敬称略)

会 長	瀬川 幸一 (上智大)
副会長	丹羽 幹 (鳥取大) [庶務事務局]
	板橋 慶治 (東ソー) *
理 事	小松 隆之 (東工大) [編集委員長]
	馬場 俊秀 (信州大) [企画委員長]
	大久保達也 (東京大) [庶務]
	里川 重夫 (東京ガス) [編集]
	瀬戸山 亨 (三菱化学) [庶務]
	杉本 道雄 (出光興産) [財務]
	奥原 敏夫 (北海道大) [企画]
	古川 泰治 (触媒化成) [財務]
	大砂 哲 (東北大) [企画]
	水上富士夫 (産総研) [庶務]
	角田 隆 (旭化成) [企画]
	吉武 英昭 (横浜国大) * [企画]
	畑中 重人 (新日本石油) * [財務]
	難波征太郎 (帝京科学大) * [企画]
	山崎 誠志 (静岡理工大) * [企画]
	佐野 庸治 (北陸先端大) * [企画]
	東尾 保彦 (広栄化学) * [庶務]
	岡田 佳巳 (千代田化工) * [企画]
監 事	菊地 英一 (早稲田大)
	福嶋 喜章 (豊田中研) *

ただし*印 (平成15・16年度), 無印 (平成15年度)

平成15年度事業計画

平成15年度予算

1. 総会講演会

会 期：平成15年1月17日（金）
 場 所：学術総合センター
 講演者：丸山茂夫（東京大学）「ゼオライト担持触媒CVD法による単層カーボンナノチューブの合成」
 西村陽一「最近の石油精製，石油化学におけるゼオライト触媒」

収 入（単位 円）

法人会員会費	4,000,000
個人会員会費	990,000
学生会員会費	18,000
預金利息	500
雑収入	20,000
前年度繰越金	524,155
国際交流基金から	350,000
合 計	5,902,655

2. 第11回ゼオライト夏の学校

会 期：平成15年6月19日（木）～21日（土）
 場 所：はあとふる千代崎（三菱化学保養所）三重県鈴鹿市
 世話人：山崎誠志（静岡理工科大学），武脇隆彦（三菱化学）

支 出（単位 円）

ニュースレター	
編集発行費	2,800,000
総会開催費	400,000
講習会経費	200,000
研究発表会経費	400,000
ゼオライトフォーラム経費	200,000
サマースクール経費	250,000
事務局経費	600,000
交通通信費	500,000
理事会経費	350,000
編集委員会経費	100,000
企画委員会経費	100,000
国際交流基金	0
予備費	2,655
合 計	5,902,655

3. ゼオライトフォーラム

会 期：平成15年8月1日（金）
 場 所：東京大学
 ZMPCのプレコンファレンスとして開催
 世話人：大久保達也（東京大）

4. 第19回ゼオライト研究発表会

会 期：平成15年11月20日（木）～21日（金）
 場 所：金沢市観光会館
 世話人：佐野庸治（北陸先端大）
 特別講演：L. V. C. Rees氏 他1名

5. 講習会「分子動力学計算をはじめとするコンピュータの利用について」

会期，場所：未定
 世話人：薩摩 篤（名古屋大），高羽洋充（東京大），
 近江靖則（北陸先端大） 他

平成15年度国際交流基金予算

収 入（単位 円）

前年度繰越金	15,013,597
ゼオライト学会より	0
預金利息等	30,000
	15,043,597

支 出（単位 円）

雑費	3,000
ZMPC2003事務局へ	1,000,000
ゼオライト学会へ	350,000
次年度繰越金	13,690,597
	15,043,597

《 レポート 》

「第18回ゼオライト研究発表会」参加報告

愛媛大学 大川政志

平成14年11月21日(木)22日(金)の両日に早稲田大学国際会議場にて「第18回ゼオライト研究発表会」がゼオライト学会主催で開催された。研究発表は、総合講演及び一般講演をあわせて79件あった。特別講演は、「メソポーラス物質の合成化学の新展開」という題目で豊田中研の稲垣伸二氏、「抗菌性ゼオライトを有効成分とした腋臭防止剤の開発」という題目で資生堂の中根俊彦氏により行われた。

稲垣氏の講演は、メソポーラスマテリアル合成に関するこれまで経緯から有機・無機ハイブリッドメソポーラス物質まで幅の広いものであった。有機・無機ハイブリッドメソポーラス物質に関する研究は、今回の研究発表会の一般講演でも多くの報告があり、新規材料開発への流れを感じた。中根氏の講演では普段聞くことのできない化粧品開発の過程が話され、とても

興味深く感じた。アメリカにおける腋臭防止効果試験の話は楽しく聞かせてもらったが、商品化と縁がない大学にいる私にとっては商品化に10年もの年月が費やされることは驚きであった。

今回の研究発表では、OHP以外にプレゼンテーションソフトを利用した講演が何件が行われていた。このような発表は会場の設備に依存してしまうために、短い時間で全面的に変わるとは思えないが、次第に発表形態も変わってゆくのを感じた。

研究発表会の1会場を使用して懇親会が開催された。移動の煩わしさがなく大変便利であった。そのために参加者が多かったのか、食事なども比較的早い時間になくなってしまふほどの盛況振りだった。

最後に、本研究発表会の運営をしていただいたすべての方々に感謝をいたします。

表紙裏写真の説明

ソーダライト単結晶上にヘテロエピタキシャル成長したカンクリナイト

(提供：東京大学大久保研究室)

ゼオライトは、1次元の直線型や3次元の網目型など、それぞれの結晶構造に応じた特異な細孔構造をもっている。これら特異な細孔を自在に繋ぐことができれば、ゼオライト細孔内に原子、分子、クラスターを集積、制御、反応させる場の構築が可能である。本研究室では同じ面構造をもっているが積層順序が異なるゼオライト(ソーダライト： $abcabc$ 、カンクリナイト： $abab$)に注目した。ミリメートルオーダーのソーダライト単結晶育成法を開発し、その表面にカンクリナイトをヘテロエピタキシャル成長させ、互いの細孔を接合し、配向膜を作製することを試みた。ソーダライト(0次元、閉じた細孔を持つ)単結晶を、均一核発生が起らない濃度域のカンクリナイト(1次元細孔を持つ)合成溶液中一定時間浸すことにより、ミリメートルオーダーのカンクリナイト配向薄膜を作製した。ソーダライト単結晶上から六角柱状カンクリナイトが配向成長している様子が分かる。

タイトルサービス

MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS

Vol. 56 No. 3

December 2002

Layered double hydroxides as catalysts for aromatic nitrile hydrolysis

- R. Prihod'ko, M. Sychev, I. Kolomitsyn, P. J. Stobbelaar, E. J. M. Hensen and R. A. van Santen 241
- Incorporation of heteroatoms (Me = Zn, Co, Mn) into framework sites of the gallophosphate molecular sieve ULM-5

- M. Mrak, N. N. Tušar, A. Ristić, I. Arčon, F. Thibault-Starzyk and V. Kaučič 257
- Thermal stability and dehydroxylation of Brønsted acid sites in silicoaluminophosphates H-SAPO-11, H-SAPO-18, H-SAPO-31, and H-SAPO-34 investigated by multi-nuclear solid-state NMR spectroscopy

- A. Buchholz, W. Wang, M. Xu, A. Arnold and M. Hunger 267
- Influence of the active phase loading in carbon supported molybdenum-cobalt catalysts for hydrodeoxygenation reactions

- M. Ferrari, B. Delmon and P. Grange 279
- Synthesis and characterization of zoned MFI films by seeded growth

- Q. Li, J. Hedlund, J. Sterte, D. Creaser and A.-J. Bons 291
- Synthesis and characterization of triclinic MeAPO-34 (Me = Zn, Fe) molecular sieves

- A. Ristić, N. N. Tušar, I. Arčon, F. Thibault-Starzyk, D. Hanžel, J. Czyzniewska and V. Kaučič 303
- AlCl₃-grafted Si-MCM-41 prepared by reacting anhydrous AlCl₃ with terminal Si-OH groups: an active solid catalyst for benzylation and acylation reactions

- V. R. Choudhary and K. Mantri 317

Letter to the Editor : "Study of diffusion and counter-diffusion of para- and ortho-xylene in H-SSZ-24 and H-ZSM-11 zeolites" by R. Roque-Malherbe and V. Ivanov [Micropor. Mesopor. Mater. 47 (2001) 25-38]

..... 321

MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS

Vol. 57 No. 1

January 2003

The mechanical properties of siliceous ZSM-5 (MFI) crystals

- Z. Wang, R. F. Lobo and J. Lambros 1

Synthesis and characterization of colloidal TBA-silicalite-2

- J. Dong, J. Zou and Y. Long 9

Friedel-Crafts type benzylation and benzylation of aromatic compounds over H β zeolite modified by oxides or chlorides of gallium and indium

- V. R. Choudhary, S. K. Jana, N. S. Patil and S. K. Bhargava 21

Adsorption of styrene sulfonate vs. polystyrene sulfonate on layered double hydroxides

- E. M. Moujahid, J. Inacio, J.-P. Besse and F. Leroux 37

Fluorescence of Cascade Blue™ inside nano-sized porous shells of silicate

- A. E. Ostafin, M. Siegel, Q. Wang and H. Mizukami 47

Synthesis of Fe-MFI zeolites in fluoride-containing media

- F. Testa, L. Pasqua, F. Crea, R. Aiello, K. Lázár, P. Fejes, P. Lentz and J. B. Nagy 57

The role of extra-framework cations on the structure of dehydrated Li-ABW. A computer simulation study

- C. Ceriani, E. Fois and A. Gamba 73

Comparing synthesis routes to nano-crystalline zeolite ZSM-5

G. Reding, T. Mäurer and B. Kraushaar-Czarnetzki 83

MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS

Vol. 57 No. 2

January 2003

Dispersion measurement of heteropoly acid supported on KIT-1 mesoporous material

W.-G. Kim, M.-W. Kim, J.-H. Kim and G. Seo 113

Cu²⁺-acetate and Cu²⁺-ammine exchanged heulandite: a structural comparison

T. Armbruster, P. Simoncic, N. Döbelin, A. Malsy and P. Yang 121

Highly porous SiH containing hybrids prepared by a novel process: rapid gelation of hydrogensilsesquioxane under ambient pressure

D. L. Ou and P. M. Chevalier 133

Role and effect of supercritical fluid extraction of template on the Ti(IV) active sites of Ti-MCM-41

M. Chatterjee, H. Hayashi and N. Saito 143

Successive steps of hydration and dehydration of silicoaluminophosphates H-SAPO-34 and H-SAPO-37 investigated by in situ CF MAS NMR spectroscopy

A. Buchholz, W. Wang, A. Arnold, M. Xu and M. Hunger 157

Mono- and bifunctional MFI, BEA and MCM-41 titanium-molecular sieves.

Part 1. Synthesis and characterization

D. Trong On, S. V. Nguyen, V. Hulea, E. Dumitriu and S. Kaliaguine 169

Unusual thermal stabilities of some proteins and enzymes bound in the galleries of layered α -Zr(IV)phosphate/phosphonates

C.V. Kumar and A. Chaudhari 181

Stable iron-incorporated mesoporous silica materials (MFS-9) prepared in strong acidic media

Y. Han, X. Meng, H. Guan, Y. Yu, L. Zhao, X. Xu, X. Yang, S. Wu, N. Li and F.-S. Xiao 191

High loading of C₆₀ in nanochannels of mesoporous MCM-41 materials

C.-H. Lee, T.-S. Lin, H.-P. Lin, Q. Zhao, S.-B. Liu and C.-Y. Mou 199

Corrected crystallographic tables and figure for as-synthesized AlPO₄-14

R. W. Broach, S. T. Wilson and R. M. Kirchner 211

MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS

Vol. 57 No. 3

February 2003

Synthesis, characterization and catalytic application for ethylbenzene dehydrogenation of an iron pillared clay

L. Huerta, A. Meyer and E. Choren 219

A study of the highly crystalline, low-silica, fully hydrated zeolite P ion exchanged with (Mn²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺) cations

J. G. Nery, Y. P. Mascarenhas and A. K. Cheetham 229

K⁺ ion distribution in zeolite ZK-4's with various Si/Al ratios and the contribution of K⁺ ions to K cluster formation

T. Ikeda, T. Kodaira, T. Oh and A. Nisawa 249

On the unusual stability of Maya blue paint: molecular dynamics simulations

E. Fois, A. Gamba and A. Tilotta 263

The effect of the carbonization/activation procedure on the microporous texture of the subsequent chars and active carbons

B. Cagnon, X. Py, A. Guillot and F. Stoeckli 273

Carbon fibers prepared by pyrolysis of methane over Ni/MCM-41 catalyst

J. Jia, Y. Wang, E. Tanabe, T. Shishido and K. Takehira 283

Surface area and microporosity of pillared rectorite catalysts from a hybrid density functional theory method

J. P. Olivier and M. L. Occelli 291

Cumene transformations over mordenite catalysts: a ^{13}C MAS NMR study

I. Irina Ivanova, V. Montouillout, C. Fernandez, O. Marie and J.-P. Gilson 297

Hydrothermal synthesis of new beryllorophosphates MIBeBPO ($\text{M}^{\text{I}} = \text{K}^+, \text{Na}^+ \text{ and } \text{NH}_4^+$)

with zeolite ANA framework topology

H. Zhang, Z. Chen, L. Weng, Y. Zhou and D. Zhao 309

Aromatization of n-heptane over H-AlMFI, Ga/H-AlMFI, H-GaMFI and H-GaAlMFI zeolite catalysts:

influence of zeolitic acidity and non-framework gallium

V. R. Choudhary, S. A. R. Mulla and S. Banerjee 317

【写真募集】

本誌では、ご存知のように毎号、表紙裏にゼオライト等の写真を掲載しております。さらにこの欄を皆様に親しまれるものとするために、会員の皆様から広く作品を募集いたしております。奮ってご応募下さいますようお願い申し上げます。フィルムの添付は不要ですが、なるべく手札サイズの大きさの写真を、説明文と共に下記宛にお送りください。電子ファイルの場合は、下記アドレスまで送信願います。

〒105-0023 東京都港区芝浦1-16-25

東京ガス（株）技術研究所 里川重夫

e-mail: sat@tokyo-gas.co.jp

お知らせ

第11回ゼオライト夏の学校

本年で第11回目となるゼオライト夏の学校を下記の通り企画いたしました。今回も研究の最先端でご活躍されている先生により、ゼオライトの基礎的事項から最近の話題まで、幅広い内容でご講演いただく予定です。また、ポスターセッションも企画いたしましたので、多数のご参加をお待ちしております。

主催：ゼオライト学会

協賛：日本化学会

日時：平成15年6月19日（木）～6月21日（土）

会場：はあとふる千代崎（三菱化学保養所）

三重県鈴鹿市南若松町味増田468-2（TEL. 0593-88-7800）

講義（敬称略，順不同）：

「ゼオライトによる技術革新」

西村陽一（元触媒化成）

「天然ゼオライトの現状と産出状態」

松原 聡（国立科学博物館）

「ゼオライトの電子顕微鏡観察」

大砂 哲（東北大）

「ナノ物質創製のためのゼオライトーナノ物質を創る，測る」

小平哲也（産総研）

「ゼオライト細孔を反応場とする光触媒反応と光化学反応」

山下弘巳（大阪府大）

「ゼオライトを用いたガスの分離・精製」

藤江和彦（日本酸素）

ポスター発表：20件程度

定員：42名

参加費：一般 30,000円，学生 15,000円（テキスト・宿泊・食事・懇親会費を含む）当日会場にて徴収致します。

申込締切：4月30日（水）

申込先：氏名・年齢・性別・所属・連絡先・ポスター発表の有無（有の場合は発表タイトル）を明記の上，下記山崎までe-mailまたはFAXでお申し込みください。

第11回ゼオライト夏の学校世話人：

武脇隆彦（三菱化学）

TEL. 045-963-3196, FAX. 045-963-3974,

e-mail: 2005890@cc.m-kagaku.co.jp

山崎誠志（静岡理工科大）

TEL. 0538-45-0167, FAX. 0538-45-0167,

e-mail: yamazaki@ms.sist.ac.jp

第19回ゼオライト研究発表会

11月に金沢で開催

第19回ゼオライト研究発表会は，11月20日（木）と21日（金）の両日，石川県金沢市の金沢市観光会館で開催されることになりました。詳細は次号でお知らせいたします。

ゼオライト学会法人会員名簿

(平成15年2月現在, 五十音順)

- | | |
|------------------------|--------------------------------------|
| 1. 旭化成工業(株) | 21. 東レ (株) |
| 2. 出光興産(株) | 22. (株) 豊田中央研究所 |
| 3. エア・ウォーター(株) | 23. 日揮(株) |
| 4. エヌ・イー ケムキャット(株) | 24. 日揮ユニバーサル(株) 研究所 |
| 5. 鹿島建設(株) | 25. 日本化学工業(株) |
| 6. (株)クボタ | 26. 日本ケッチェン(株) |
| 7. コスモ石油 (株) 中央研究所 | 27. 日本鋼管(株) |
| 8. (株) ジャパンエナジー中央研究所 | 28. 日本酸素(株) |
| 9. 昭和電工(株) 研究開発センター | 29. 日本ベル(株) |
| 10. 触媒化成工業(株) | 30. 日本モービルカタリスト(株) |
| 11. 新東北化学工業(株) | 31. (株) バイオ・ナノテック・リサーチ・
インスティテュート |
| 12. 新日本石油(株) | 32. 丸善石油化学(株) |
| 13. ズードケミー触媒 (株) 技術研究所 | 33. 水澤化学工業(株) |
| 14. 住友化学工業(株) | 34. 三井化学(株) |
| 15. 千代田化工建設(株) | 35. 三井金属資源開発 (株) 石見鉱業所 |
| 16. 帝人(株) | 36. 三菱化学(株) |
| 17. 東京ガス(株) | 37. 三菱重工業(株) 技術本部 |
| 18. 東ソー(株) | 38. 三菱レイヨン(株) |
| 19. 東燃化学(株) | 39. ユニオン昭和(株) |
| 20. 東燃ゼネラル石油 (株) 総合研究所 | 40. ライオン(株) |

編集後記

2003年、ゼオライトニュースレター20巻は「ゼオライト学会（設立当時は「ゼオライト研究会」）設立20周年」ということで、全4号に渡って記念企画が組まれています。本号と2号では、10周年より後の歴代会長からの寄稿、また、後半の3、4号では「産業界から見たゼオライト20年」と題し、現在何人かの先生方に執筆いただいている最中です。（おたのしみに！）寄稿をお願いした歴代会長の先生方は、ゼオライト研究会設立時は現場の第一線で活躍されていた頃で、記事の中には当時の様子が克明に描かれています。また、ゼオライト研究に対して熱い思いを胸の内に抱かれておられたことも伝わってきて、特に10周年を知らない（私を含めた）会員の方々には大変興味深い記事となっているのではないのでしょうか。私個人としては、記事を拝読し、自分の不真面目さを痛感して大反省です。意を新たにいたしました。

今年の編集委員会では、記念企画の他にも「解説」や「トピックス」では、なるべく広い分野からの情報を集めることを心掛けてゼオライトニュースレターの編集を行っていく予定です。私も、一読者として読むことも楽しみにしながら、編集のお手伝いをしていこうと思っています。

(J. N.)

ゼオライト (Zeolite News Letters) 編集委員

委員長

小松隆之（東工大大学院理工）

Editor-in-Chief

Takayuki Komatsu (Tokyo Institute of Technology, Tokyo)

幹事

里川重夫（東京ガス）

Managing Editor

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, Tokyo)

久保百司（東北大学院工）

Momoji Kubo (Tohoku University, Sendai)

呉 鵬（横浜国大工）

Peng Wu (Yokohama National University, Yokohama)

斎藤純夫（触媒化成工業）

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

穴戸哲也（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（産総研）

Kunio Suzuki (AIST, 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)

西 宏二（防衛大）

Koji Nishi (National Defense Academy, Yokosuka)

野村淳子（東工大資源化学研）

Junko Nomura (Tokyo Institute of Technology, Tokyo)

山崎淳司（早大理工）

Atsushi Yamazaki (Waseda University, Tokyo)

吉川正人（東レ）

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

ゼオライト Vol.20, No.1 平成15年3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。)

URL <http://wwwsoc.nii.ac.jp/zeolite/index.html>

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