

## 《解説》

 $^{129}\text{Xe}$  NMR法によるゼオライトの特性把握

北海道大学触媒研究センター（研究生） 伊藤 太郎

## 1. はじめに

ゼオライトの特性を把握する方法は数多くあるが、筆者らによって始められた<sup>1)</sup>  $^{129}\text{Xe}$  NMR法によるゼオライト<sup>2)</sup>、あるいは金属クラスターを担持したゼオライト<sup>3)</sup>に対する研究は、他の方法とはまた異なった角度からの知見を加える事が出来る。

Xeはいわゆる不活性ガスなので、他の物質と化合しにくく、その持つ大きな球対称の電子雲が何らかの原因で歪むと、それは敏感にNMRの化学シフトとして反映されるので、Xeをプローブ原子として試料に送り込み、 $^{129}\text{Xe}$  NMRの信号の解析から試料の様々な情報を得る事ができる。例えばゼオライトそのものについてはその空孔構造<sup>4~9)</sup>、X線回折等によっては測定し得なかった微小な結晶にまで至るゼオライトの結晶化度<sup>10)</sup>その延長としてゼオライト合成過程に於ける結晶成長の各段階の情報<sup>11)</sup>、ゼオライト内壁にあるカチオンの作る電場<sup>12)</sup>、カチオン交換を行った時の交換率<sup>13)</sup>、ゼオライトの脱水吸水のプロセス<sup>14)</sup>、あるいはゼオライトを触媒として使用した時に起る炭素析出のプロセス<sup>15)</sup>等があり、また金属クラスターを担持したゼオライトについては、金属クラスター1個に含まれる平均原子数の決定<sup>3,16)</sup>、ゼオライト結晶の内と外に形成された金属クラスターの判定<sup>17)</sup>、金属クラスター表面で起る $\text{H}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{CO}$ 等ガスの吸着と反応過程<sup>3,18~20)</sup>。一たん形成された金属クラスターが高温処理によって結晶外へ移動する現象<sup>21,22)</sup>、最近では合金クラスターの研究にまで及んでいる<sup>23)</sup>。さらにこの $^{129}\text{Xe}$  NMRによる研究の適用範囲はゼオライトのような規則的な空孔構造を持たない系や<sup>24)</sup>、低温測定を行えば普通の担持金属触媒にも応用できる事を指摘しておきたい。本稿ではまず簡単にこの測定法の原理についてふれ、そのいくつかの応用例と特に金属クラスターを含むゼオライトの系について話を進めていきたい。

2.  $^{129}\text{Xe}$  NMRの原理と測定法

Xeは常温ではガスであり、ゼオライトのような

多孔質物質に吸蔵されるとその空孔内でもたえず空間を移動し、その内壁あるいは他のXe原子と激しく衝突を繰り返しているためXeの電子雲は球対称から歪む。あるいはその空孔内に電場等があっても電子雲は分極されて歪む。このように何らかの原因で電子雲が歪むと外部磁場をかけられた時にその電子雲に流れる反磁場電流の大きさは、孤立したXe原子の場合のそれに比べて通常小さくなる。これがXe NMRの化学シフト $\delta$ として観測される。孤立したXe原子の共鳴位置を基準にとるとシフトは通常低磁場(高周波数)側に起る。ゼオライトに吸蔵されたXe原子の化学シフトは一般的には次式で表わされる。

$$\delta = \delta(S) + \delta(E) + \delta(\text{Xe})$$

ここで $\delta(S)$ はXe原子と空孔内壁との衝突による項、 $\delta(E)$ は電場による分極、あるいはXe原子からの電荷移動に伴うシフト、最後の $\delta(\text{Xe})$ はXe同士の衝突によって引起される項であり、空孔内に於けるXe密度 $[\text{Xe}]$ の関数である。それらの関係を図1に示してある。空孔内に電場がない時は、図1-aの様 $\delta$ と $[\text{Xe}]$ は直線関係にある。電場等が

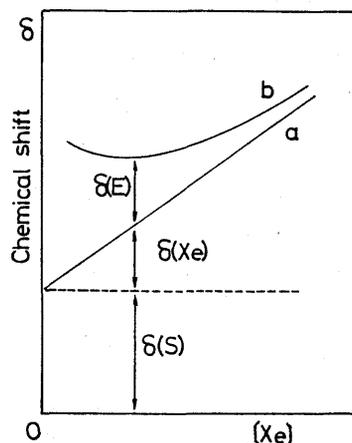


図1  $^{129}\text{Xe}$ 密度 $[\text{Xe}]$ と化学シフト $\delta$ の関係を示す模式図

aは電場のない時、bは電場等のある時

あるとこの直線にさらに双曲線項の加わったbという曲線になる。電場を持つサイトはXe原子に対しては他よりも強い吸着サイトになり、Xe密度が小さい時はその強いサイトにXeがより長く滞在し、Xe密度が増えるに従って他の状態が増えて、それらXe原子間の交換が起る。普通常温ではその交換速度はNMRの観測周波数の逆数の時間よりも速い為にNMRの信号は一本となり、Xe密度に対して双曲線的に変化する事になる。これをもう少し詳しく説明すると、図2に模式的に表わすように、サイト1 (S<sub>1</sub>: この場合強い電場のサイト) に吸着したXeの数をn<sub>1</sub>、その時の化学シフトをδ<sub>1</sub>、サイト2 (S<sub>2</sub>: 電場をほとんど無視できるそれ以外のサイトで、1価のカチオンのみのゼオライトの内壁に対応<sup>12)</sup>) に吸着したXeの数をn<sub>2</sub>、その時の化学シフトをδ<sub>2</sub>、ガス相のXeの数をn<sub>g</sub>、Xe同士の衝突によるシフトをδ<sub>Xe</sub>として、これら3つの状態が速い交換を行っている場合の化学シフトδ<sub>ex</sub>は次式で表わされる。

$$\delta_{ex} = \frac{n_1 \delta_1 + n_2 \delta_2 + n_g \delta_{Xe}}{N} \quad (1)$$

ここでN=n<sub>1</sub>+n<sub>2</sub>+n<sub>g</sub>である。またn<sub>1</sub>, n<sub>2</sub>, n<sub>g</sub>は各状態の専有確率と考えてもよい。いまS<sub>1</sub>に吸着した時のδ<sub>1</sub>を電場の効果によるものδ<sub>E1</sub>と機械的なショックによる効果δ<sub>S1</sub>にわけられるとすると、δ<sub>1</sub>=δ<sub>E1</sub>+δ<sub>S1</sub>と書ける。δ<sub>2</sub>は電場の効果が無視できるとしたので、機械的なショックによる効果だけでδ<sub>2</sub>=δ<sub>S2</sub>でありこれらを(1)式に代入すると

$$\delta_{ex} = \frac{n_1 \delta_{E1} + n_1 \delta_{S1} + n_2 \delta_{S2} + n_g \delta_{Xe}}{N}$$

となる。Xeと異なる固体表面とのショックの間には差がないと考えて、δ<sub>S1</sub>=δ<sub>S2</sub>とすると

$$\delta_{ex} = \frac{n_1 \delta_{E1}}{N} + \frac{(n_1 + n_2) \delta_{S2} + n_g \delta_{Xe}}{N}$$

となり、第2項はちょうど内壁に電場等のない通常のゼオライトの化学シフトを表わす式になり、図1の直線aに対応する。曲線bとaは解析的に差し引く事ができて、その差は

$$\Delta \delta = \frac{n_1 \delta_{E1}}{N}$$

となり、もしNが大きな範囲でn<sub>1</sub>が飽和している時はn<sub>1</sub>δ<sub>E1</sub>は一定となり、ΔδはXe濃度Nに対して双曲線函数になる。

別の言い方をすると、図3に模式的に示されるように常温で観測される信号b(δ<sub>ex</sub>)は通常の(又は

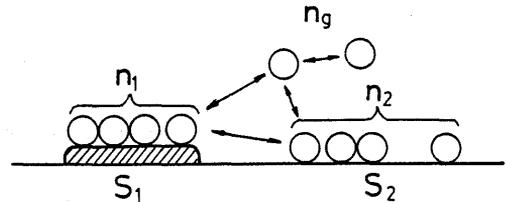


図2 ゼオライト内壁上のXe(○で表わす)の吸着と交換を表わす模式図

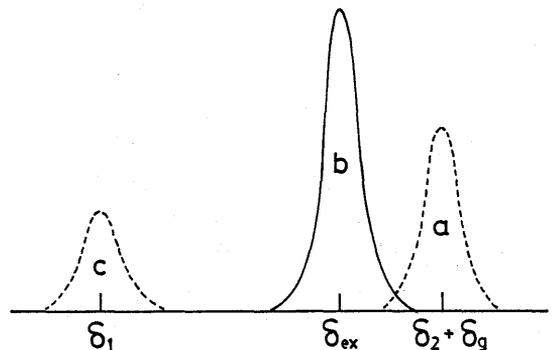


図3 速い交換によってaとcはコアレッセンスを起し、aとcの重心の位置にbが観測される

ホストのゼオライトの示す信号a(δ<sub>2</sub>+δ<sub>Xe</sub>)と、強い吸着点にXeが止っているとすれば現れるであろう信号c(δ<sub>1</sub>)の重心の位置に対応している。速い交換によって信号が一本になる現象はNMRのコアレッセンスと呼ばれている。またXe原子は数十、数百個のゼオライトのケージ間を素速く移動するので、観測されるNMR信号はある程度の拡がりを持った局所的な空間の平均的な情報を反映していると考えてよい。もちろんあまり広い拡がりを持った空間全体にわたっては平均化されなくて、個々の局所的な場所からのNMR信号の重ね合せとなる。

金属クラスターを内包するゼオライトなどの場合も同様でクラスターのゼオライト結晶内の分布が図4aに表わされる様に均一であれば、NMR信号は対称で幅の比較的狭いものになるし、cの様に結晶表面付近のみにクラスターが集中し、中心部はからっぽの時はそれぞれの部分に対応する信号が2本現れるし、その中間で、クラスター密度がbの様に部分ごとに異なる場合は、信号の幅が広がったり、非対称になったりする。つまり<sup>129</sup>Xe NMR法によりゼオライト結晶内に金属クラスターが一様に形成されているかどうかを判定する事が出来る。

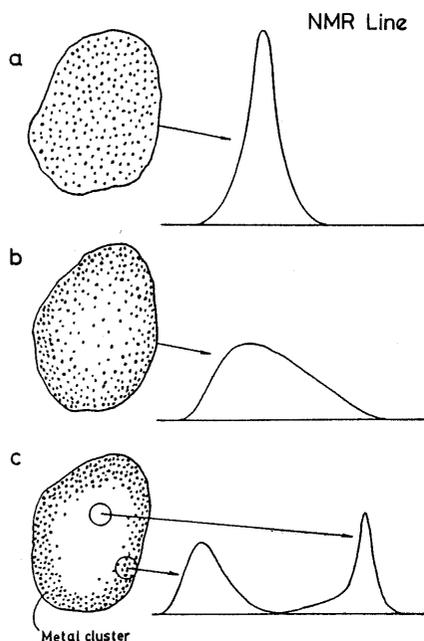


図4 左側の楕円形のもはゼオライトの結晶で、その中の小さな黒点は金属クラスターを表わす

a, b, c 3つの異なるクラスター分布に対応して観測される<sup>129</sup>Xe NMR 信号の波形を模式的に表わしている

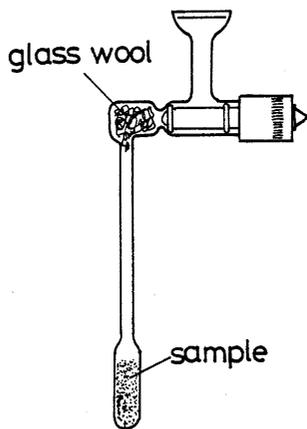


図5 <sup>129</sup>Xe NMR 測定用試料管

測定方法は試料をボールジョイントとコックのついた図5のようなNMR測定用のアンブルに入れ、真空系とガス導入系につなぎ、試料を昇温排気したのち、それにXeを導入し、NMRスペクトロメータにかけて信号を得る。あらかじめその試料に対するXeの吸着等温線を測定しておけば、信号の化学

シフト、波形等のXe密度依存性が得られる。NMRの測定には筆者らはBruker社製のCXPパルスFTスペクトロメータを使用した。測定周波数は24.9 MHzでS/N比改善の為、通常数百回から数千回の積算を行う。パルスの繰返し周期は0.1~数秒である。

### 3. 簡単な空孔構造のゼオライト

#### a. 内壁の電場が無視できる場合

図6は通常のNaY型ゼオライトのNMR信号の例である。それぞれのピークに付けてある数字は導入Xeの平衡ガス圧である。圧力の増加に伴って信号強度と化学シフトが増加しているのがわかる。この化学シフトをXeの密度に対してプロットしたのが、図7であり、 $\delta$ と[Xe]が直線関係にある。このNaYゼオライトのAl/Siは2.42であったが、その比を大幅に変化させた場合でもこの直線からほとんどずれない事実からNa<sup>+</sup>の作る電場は無視できる程小さい事がわかった<sup>25)</sup>。

図8はY型ゼオライトのカチオンを1価の他のカチオンに変化させた場合と、他の構造のゼオライトの場合<sup>4)</sup>で、いずれも観測されるNMR信号は1本である。Xe密度を零に外挿した時に得られる $\delta_s$ はゼオライトの空孔のサイズと密接な関係がある<sup>6)</sup>。定性的には空孔のサイズが小さくなる程 $\delta_s$ は大きくなる。いくつかのゼオライトの場合例えばZSM-11やZSM-5は直線が、あるXe密度以上に折れ曲っているが、この理由は空孔内におけるXe原子のパーコレーションの問題によるのではないか

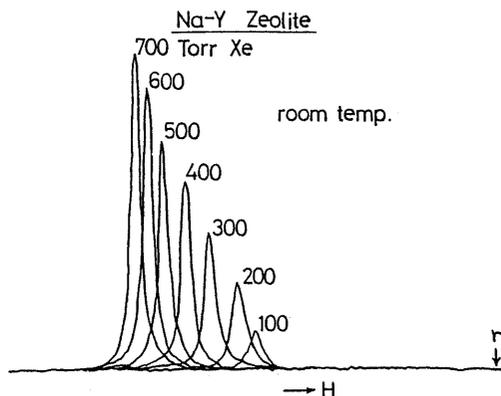


図6 標準的NaYゼオライトに対する<sup>129</sup>Xe NMRの観測波形

rはリファレンスの位置。右方向が高磁場側。ピークの数字はXeの平衡圧。

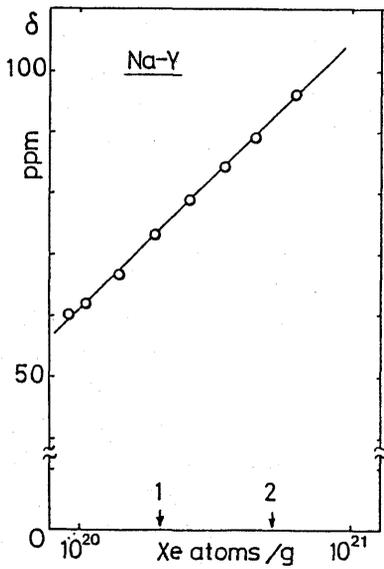


図7 図6のシフトをXe密度でプロットしたもの  
横軸上の1,2の矢印はNaYスーパーケージ1個当りのXe原子の数

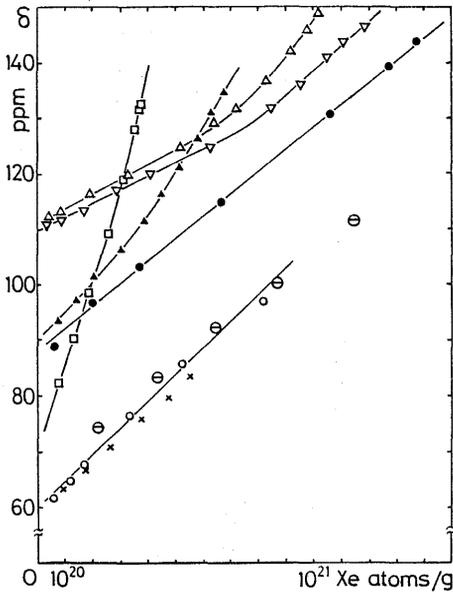


図8 種々のゼオライトのNMRシフト対Xe密度の関係  
×: HY, ⊖: LiY, ○: NaY, □: Ω, ●: ZK4  
▲: KL, ▽: ZSM-11, △: ZSM-5

と考えている。

b. 内壁の電場が無視できない場合

図9はY型ゼオライトのNa<sup>+</sup>を2価のカチオンで置換していった時の測定例である<sup>18)</sup>。この結果を見てわかるようにカチオンの交換率がある値を越えると双曲線項が付け加わり、交換率の増加に伴ってそれが増えていく。2章の測定原理の所でも述べたように、これは2価のカチオンのサイトが強い吸着点として働く為である。何故ある交換率(例えばMg<sup>++</sup>の場合は60%)以下ではその効果が現れないのかという理由は、カチオン交換がまず始めにソーダライトの内から起り<sup>18)</sup>、あるサイト(複数)が交換し終わってからスーパーケージ内のカチオンが交換される事による。Xe原子は大きすぎてソーダライトの入口を通過できない。

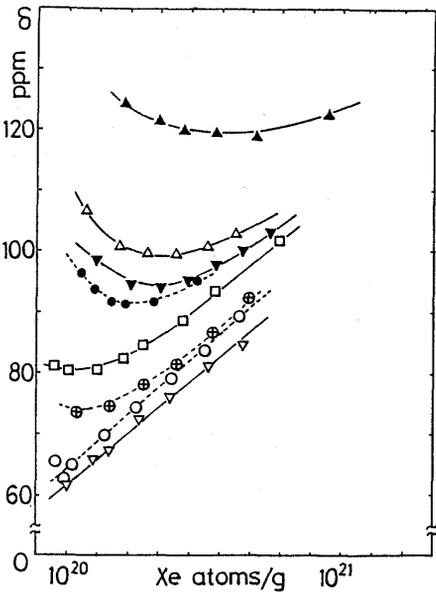


図9 2価のカチオンを含むY型ゼオライトのNMRシフト対Xe密度  
▽: Ca<sub>0.54</sub>Y, ▼: Ca<sub>0.71</sub>Y, △: Ca<sub>0.78</sub>Y,  
▲: Ca<sub>0.85</sub>Y, ○: Mg<sub>0.88</sub>Y, ⊕: Mg<sub>0.82</sub>Y,  
●: Mg<sub>0.71</sub>Y, □: Sr<sub>0.54</sub>Y  
(但しそれぞれの元素のあとの数字はNaと交換した割合を表わす。)

4. 2種類の異なる空孔を持つゼオライト

Xeのはいれる異なるサイズの空孔を持つゼオライトで、その空孔間のXeの交換が充分速くない場合はXe NMRの信号は2本になる。図10はH型モルデナイトの観測信号で<sup>4)</sup>、モルデナイトの空孔構造はc軸にそったトンネルとそのトンネルの途

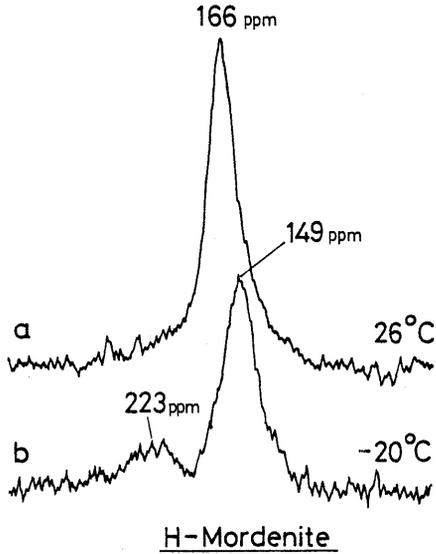


図10  $^{129}\text{Xe}$  NMRの信号波形

aは常温の場合でチャンネルとサイドポケット間の交換が充分速い為信号は一本であるが、温度を下げるとbのように信号はそれぞれのサイトからのものに別れる

中にサイドポケットと呼ばれるくぼみがあり、Xeはそこにもはいる事ができる。aは室温の場合で信号は一本であるが、少し温度を下げるとそれら異なった空孔間の交換が遅くなり信号はbのように2本にわかれる。223 ppmの信号がサイドポケットにはいったXeからのものである。

図11は2本のNMR信号を持つゼオライトの例で<sup>6)</sup>、いずれもXeのはいる事のできる異なった空孔を持ち、かつそれら空孔間の交換がそれ程速くない場合である。

5. ゼオライトの脱水と吸水のプロセス

ゼオライトを扱う者にとって興味があるのはゼオライトの脱水・吸水のプロセスがどのように進行するかという事であるが、NaYゼオライトについて、 $^{129}\text{Xe}$  NMR法で調べた結果を紹介しよう<sup>14)</sup>。図12は少しずつ昇温脱水しながらXeを導入してそのつどXe NMRの $\delta$ のXe密度依存性を測定したものである。各線につけた数字は水分飽和状態の時を1として、どれだけ水分が残っているかを示すものである。水が脱けるに従って $\delta_s$ が減少すると同時に、直線の勾配も下がっている。この $\delta_s$ と勾配を水分

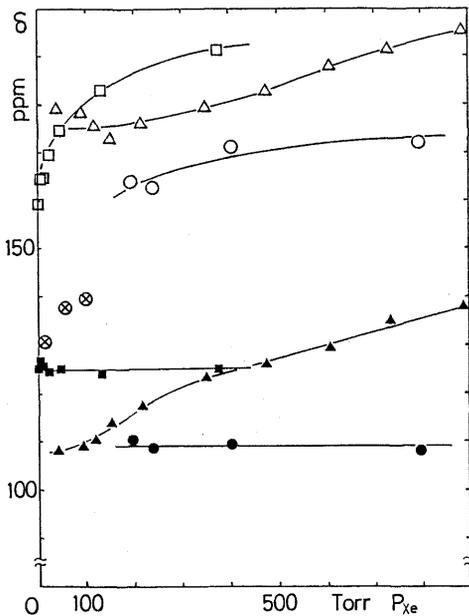


図11 2つの異なるケージを持つゼオライトのNMRシフト対Xeの平衡圧のグラフ

- ⊗ : Na-フェリエライト
- : K-フェリエライト
- △▲ : Na-RHO

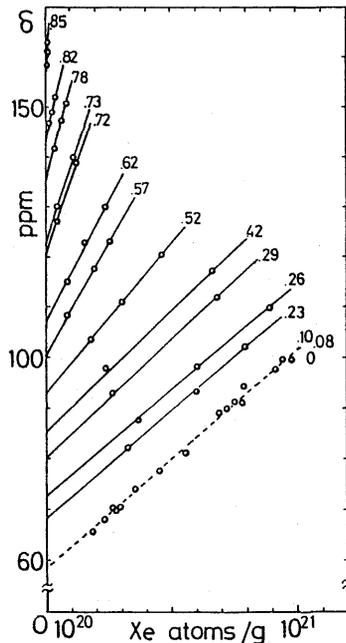


図12 NaYの脱水過程に於ける $^{129}\text{Xe}$  NMRのシフト対Xe密度

グラフの各線の端に付いている数字は、飽和を1とし、それと比べての含水率

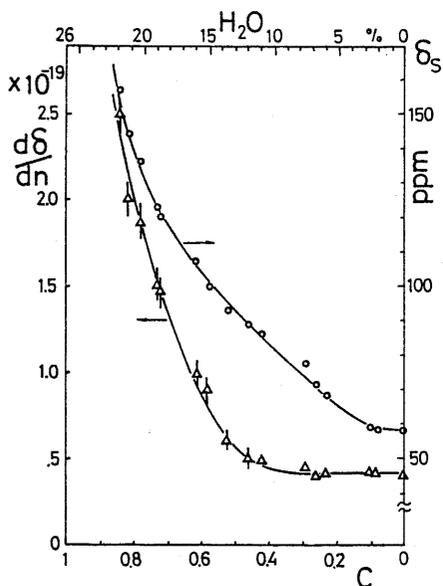


図 13 図 12 のグラフの勾配  $d\delta/dn$  と Xe 密度を零に外挿した時のシフト  $\delta_s$  を含水率  $C$  でプロットしたもの

上の横軸の % は、水分飽和時の NaY 総重量のうち水分の占める割合は 26% であるが、それから出発した水分含有率

含有率でプロットしたのが図 13 である。  $\delta_s$  は Xe 原子がゼオライト中を運動する時、ゼオライトの内壁との衝突の度合に関係した量であり、  $\delta_s$  が小さくなるに従って Xe はゼオライト結晶中を拡散し易くなっていると考えてよい。一方直線の勾配は Xe に与えられたフリースペースに関係した量と考えてよく、勾配が強いのはフリースペースが小さい事に対応する。この観測の結果わかった事は含水率約 40% 以下では水分はスーパーケージの中にはほとんど無くなっているが、空孔内のガス拡散に対しては約 10% の含水率に致るまで大きな影響を与える位置に吸着している事である。

完全に乾燥した NaY ゼオライトに常温で水蒸気を加え、少しずつ吸水させていった時の観測波形の変化を図 14 に示す。この時試料管はいつも鉛直に保ち、ゼオライト粉体をかき混ぜないようにした。含水量が増えるに従って、信号強度は減少するが、たえずシフトの変らない 2 本の信号 a と b が共存する。a は含水率 0.1 以下 (あるいは乾燥したまま) の信号位置に対応し、b は含水率 0.6 の信号位置に対応する。この試料管の中で起った事を模式的に表わしたものが図 15 で、吸水が 3 つのゾーンに分れて

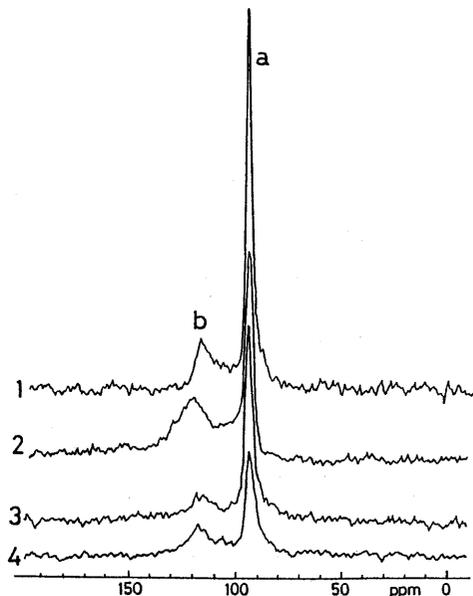


図 14 乾燥した NaY に少しずつ含水させていった時の  $^{129}\text{Xe}$  NMR 信号

1 :  $C=0.067$ , 2 :  $C=0.27$ , 3 :  $C=0.37$ , 4 :  $C=0.58$  の含水率に総体としては対応。a は乾燥状態 (厳密には  $C=0.1$  以下), b は  $C=0.6$  の信号位置に対応する。水分で飽和した NaY には Xe がはいらないので 1 → 4 と信号強度が下っているのは飽和した結晶が存在する事を示唆している。



図 15 鉛直に立てた NaY の上方から室温で水蒸気を導入した時、試料中に現れる異なった含水率のゾーンを表わす

a : 乾燥状態, b :  $C=0.6$ , c : 飽和に近い含水

上から下へと進行して行く事を示している。a が乾燥状態, b が 0.6 の含水率, c が飽和したゾーンに対応する。ここで興味深いのは、吸水の過程が連続的に進むのではなく、ある中間 (この場合  $C=0.6$ ) のステップをとっている事である。何故そうなるのか

という事については今後の研究が待たれる。

### 6. 金属クラスターを内包するゼオライト

ゼオライトは普通のアルミナやシリカと同様に金属触媒の担持体として使用される事があるが、その特異な性質、例えば規則的な空孔構造とそのサイズの均一性、あるいは内部に電場がある、等から他の担持体上の金属触媒とは異なった性質を持つ可能性がある。ここでは金属-ゼオライト系の特性把握にはたす<sup>129</sup>Xe NMRについて述べたい。

金属表面にXeはcharge-transfer no-bond吸着を行い、その吸着エネルギーは約8 kcal/mol<sup>26)</sup>であり、ゼオライト内壁4~5 kcal/molより高いので、この系へのXeの吸着はヘテロジニアスな表面への吸着になり第2章で扱ったように $\delta$ -(Xe)曲線に双曲線項がはいってくる。Xe密度を零に外挿した時のシフトの大きさは数百から千ppmにも達し、カチオンの作る電場による場合等と比べるとその大きさは1桁違う。これはゼオライト中に形成された金属クラスターが電子欠乏形になっているというBoudartらの指摘<sup>27)</sup>と合せて考えるならば、Xeからの外殻電子がよりクラスター側に移行し易い為であると思われる。一方これら金属クラスターを含むゼオライトに種々のガスを少しずつ導入して<sup>129</sup>Xe NMRを観測すると面白い現象が見られる<sup>18,20)</sup>。H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO等はすべて金属クラスターに吸着するが、例えば、Ptクラスターに常温ではH<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>はまず1クラスター当り1分子ずつ吸着を開始し、すべてのクラスターがガス分子を吸着してから、1クラスター当り2分子目の吸着が始まるが、COは各クラスターにいきなり飽和吸着を起していき、高温ではこれが逆転してO<sub>2</sub>は各クラスター当り飽和吸着を起すようになるが、COの場合は1分子ずつの吸着が進行する。

図16にPt<sub>7,8</sub>/NaYにH<sub>2</sub>ガスを吸着させた例を示してある。1は還元排気した後の何も吸着していないPtクラスターを含む場合でaの信号がこれに対応する。2, 3...と順次H<sub>2</sub>ガスを少しずつ導入していった時の観測波形である。aの信号強度が減少して新たな信号bが現れるが、このbは1クラスター当りH<sub>2</sub>を1分子ずつ吸着している信号に対応し、aが消滅した時のH<sub>2</sub>分子の導入数がクラスターの総数であり、この触媒に含まれる金属原子数を知っていればただちに金属クラスター1個当りの平均原子数が求まる(この場合は7.8原子であった)。他の

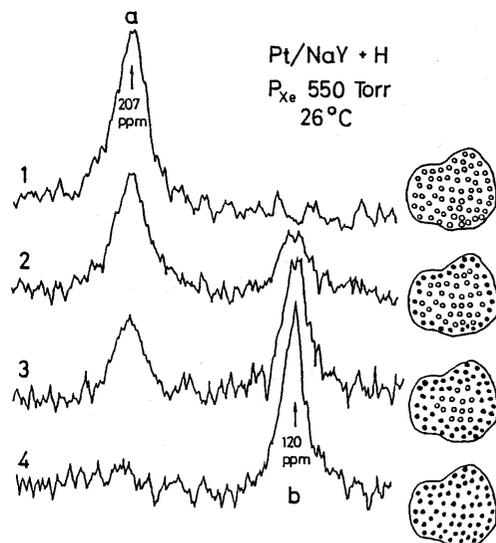


図16 Pt/NaYにH<sub>2</sub>を少しずつ導入していった時の<sup>129</sup>Xe NMR観測波形

1.還元直後、2, 3...とH<sub>2</sub>を加えていく。右の図はそれぞれの信号に対応したゼオライトの結晶を模式的に示す。その中の小さな白丸はPtクラスター、黒丸はH<sub>2</sub>1分子を吸着したPtクラスター

ガスの場合も同様でクラスターがガス分子を吸着すると<sup>129</sup>Xe NMRの化学シフトは小さくなるが、これは吸着ガスがXe原子とクラスターの接触をステリックに防いでいる事も考えられるが、むしろクラスターの電子状態が変わる、例えば、電子欠乏的でなくなっているのではないかと考えている。

### 7. 合金クラスターを内包するゼオライト

筆者らは最近二元合金クラスターをNaYゼオライト中に形成させた試料の特性把握を<sup>129</sup>Xe NMRで行ったのでそれについて最後にふれてみたい<sup>28)</sup>。

Rh<sub>6-x</sub>Ir<sub>x</sub>/NaY (x=0, 2, 4, 6)はShip-in-a-bottle合成法でNaYゼオライトの中に[Rh<sub>6-x</sub>Ir<sub>x</sub>(CO)<sub>16</sub>]を形成し酸素気流中で昇温してCOをとばし、それを今度は水素還元して得られる(図17)。それら試料にXeガスを導入して得られた信号が図18に示してある。Xeの平衡圧は400 Torrでその時のNaY単独の信号位置が矢印で示してある。各試料ともNaYに対応する位置には信号がなく、線幅はそれぞれの信号位置とNaYの信号位置の距離に比べて充分小さく、かつ波形が対称形である事から、2章の原理の所で述べたように合金クラスターはゼオライト結晶内に均一に形成されている事がわ

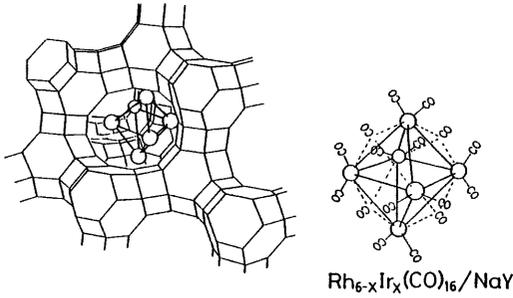


図 17 右はRh-Ir カルボニルクラスターの立体構造。左はNaYのスーパーケージにトラップされているRh・Ir合金クラスターを表わす

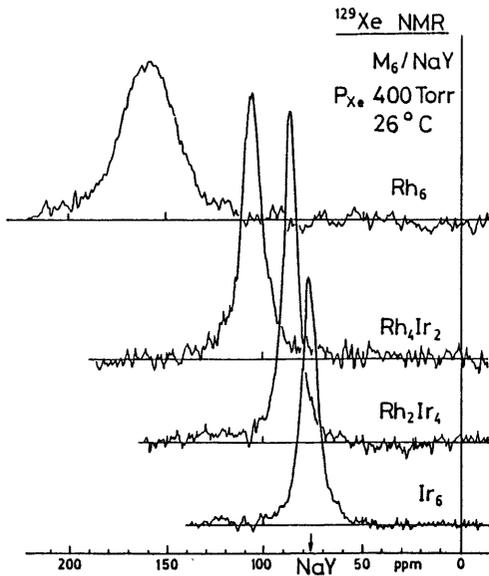


図 18  $Rh_{6-x}Ir_x/NaY$ 系の $^{129}Xe$  NMR 信号波形

横軸上に矢印でNaYのみの時の信号位置を示す

かる。それぞれの試料の化学シフトをXe密度に対してプロットしたのが図19である。Rh<sub>6</sub>/NaYは大きな双曲線項を含むが、Irがはいるに従ってそれが急速に減少している。この事からRh<sub>6</sub>は電子欠乏度が高いが、Irがはいる事によって急速にそれが下がっている事がわかる。これは触媒反応、例えばn-ブタンの水素化分解のTurn-over 周波数の測定結果とも一致している。さらにこれら試料の中間組成のものが本当に合金クラスターであるか、それとも元素毎の分離が起っていないかという点については、もし分離が起っていれば、これら観測され

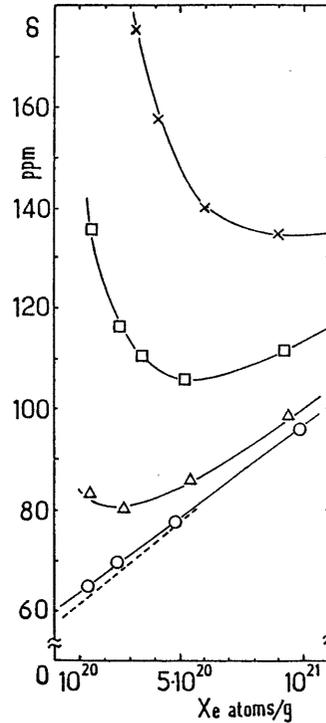


図 19  $^{129}Xe$  NMRのシフト対Xe密度

× : Rh<sub>6</sub>/NaY, □ : Rh<sub>4</sub>Ir<sub>2</sub>/NaY,  
△ : Rh<sub>2</sub>Ir<sub>4</sub>/NaY, ○ : Ir<sub>6</sub>/NaY,  
点線はNaYのみの時を表わす

た曲線間の間隔が組成変化に対して比例配分（この場合等間隔）にならないけれども、実際は等間隔になっておらず、例えばXe密度 $5 \times 10^{20}$  atoms/gの時のRh<sub>6</sub>, Rh<sub>4</sub>Ir<sub>2</sub>, Rh<sub>2</sub>Ir<sub>4</sub>, Ir<sub>6</sub>/NaYの化学シフトはそれぞれ148, 106, 85, 78 ppmでそれらの間隔は42, 21, 7 ppmであり、各元素の分離を起していない事がわかる。



図 20 ゼオライト中のムッシュ・ゼノン

## 8. おわりに

以上述べて来たようにゼオライト等多孔質物質の研究に  $^{129}\text{Xe}$  NMR 法は大変有効である。この研究を始めたのは 1978 年でその時のテーマはゼオライトの内部の電場を NMR 法によって測定できないかという事であった。これ程まで多方面にわたって応用範囲が広がるとは思わなかったというのが現在の正直な感想である。

## 参考文献

- 1) T. Ito and J. P. Fraissard; Proc. Vth Int. Conf. Zeolites, Napoli, 1980, p. 510.
- 2) J. P. Fraissard and T. Ito; *Zeolites*, **8** (1988), 350.
- 3) L. C. de Ménorval, T. Ito and J. P. Fraissard; *Trans. Faraday Soc. I*, **78** (1982), 403.
- 4) T. Ito, L. C. de Ménorval, E. Guerrier and J. P. Fraissard; *Chem. Phys. Lett.*, **111** (1984), 271.
- 5) M. Springuel-Huet, J. Demarquay, T. Ito and J. P. Fraissard; Proc. Conf. Innovation in Zeolite Materials Science, Nieuwpoort, 1987, (Elsevier Science Publishers B.V. 1987), 183.
- 6) T. Ito and J. P. Fraissard; *Zeolites*, **7** (1987), 554.
- 7) J. A. Rimeester; *J. Am. Chem. Soc.*, **104** (1982), 289.
- 8) J. A. Ripmeester; *J. Magnetic Resonance*, **56** (1984), 247.
- 9) T. T. P. Cheung, C. M. Fu and S. Wharry; *J. Phys. Chem.*, **92** (1988), 5170.
- 10) M. A. Springuel-Huet, T. Ito and J. P. Fraissard; Proc. Conf. Structure and Reactivity of Modified Zeolites, Prague, 1984 (Elsevier Science Publishers B. V. 1984), p. 13.
- 11) T. Ito, J. P. Fraissard, J. B. Nagy, N. Dewaele, Z. Gabelica, A. Nastro and E. G. Derouane; Proc. 8th Int. Conf. Zeolites, Amsterdam, 1989 in press.
- 12) T. Ito and J. P. Fraissard; *J. Chim. Phys.*, **83** (1986), 441.
- 13) T. Ito and J. P. Fraissard; *Trans. Faraday Soc. I*, **83** (1987), 451.
- 14) A. Gedeon, T. Ito and J. P. Fraissard; *Zeolites*, **8** (1988), 376.
- 15) T. Ito, J. L. Bonardet, J. P. Fraissard, J. B. Nagy, C. André, Z. Gabelica and E. G. Derouane; *Appl. Catalysis*, **43** (1988), L5.
- 16) T. Ito, L. C. de Ménorval and J. P. Fraissard; *J. Chim. Phys.*, **80** (1983), 573.
- 17) J. P. Fraissard, T. Ito, L. C. de Ménorval and M. A. Springuel-Huet; Proc. Int. Conf. Microstructures in Zeolites, Bremen, 1982, (Elsevier Scientific Publishing Comp. 1982), p. 179.
- 18) J. P. Fraissard, T. Ito and L. C. de Ménorval; Proc. 8th Int. Congr. Catalysis, Berlin, 1984, III-25.
- 19) L. C. de Ménorval, J. P. Fraissard, T. Ito and M. Primet; *Trans. Faraday Soc. I*, **81** (1985), 2855.
- 20) 伊藤太郎, J. P. Fraissard and L. C. de Ménorval; 触媒, **26**, No. 5 (1984) 372.: 伊藤太郎; 触媒, **27**, No. 7 (1985) 495.
- 21) W. E. Scharpf, R. W. Crecey, B. C. Gates and C. Dybowski; *J. Phys. Chem.*, **90** (1986), 9.
- 22) L. Petrakis, M. A. Springuel-Huet, T. Ito, T. R. Hughes, I. Y. Chan and J. P. Fraissard; Proc. 9th Int. Congr. Catalysis, Calgary, 1988, p. 348.
- 23) M. Ichikawa, L. Lao, T. Ito and A. Fukuoka; *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **87** (1989), in press.
- 24) E. Weist, W. C. Conner, J. P. Fraissard and T. Ito; Proc. 3rd Int. Conf. Fundamentals Adsorption, Sonthofen, 1989 in press.
- 25) T. Ito and J. P. Fraissard; *J. Chem. Phys.*, **76** (1982), 5225.
- 26) B. E. Nieuwenhuys, O. G. Van Aardenne and W. M. H. Sachtler; *Chem. Phys.*, **5** (1974), 418.
- 27) R. A. Dalla Betta and M. Boudart; Proc. Vth Int. Cong. Catalysis, Palm Beach, 1972, Ed, J. Hightower, Elsevier, **96** (1973), 1329.