

# ゼオライトの合成とその特性

板 橋 慶 治  
井 川 一 成

## Synthesis and Characteristic Properties of Zeolites

Keiji ITABASHI  
Kazushige IGAWA

Zeolite has excellent properties as adsorbents, ion exchangers, and catalysts for wide industrial uses. The fundamental properties of zeolites attributed to the structural characteristics of aluminosilicate frameworks are described. Synthetic methods of zeolites are summarized and the TSK method for producing TSZ series of siliceous zeolites are outlined.

### 1. はじめに

当社では昭和44年に、自社技術によりA型及びX型ゼオライトを基本とする吸着剤「ゼオラム」を商品化してゼオライト事業への第一歩を踏み出して以来、ゼオライトの合成とその利用技術について工業界のニーズに対応すべく、常にその follow を行って来た。昭和56年には、当時リン酸系ビルダーに代る合成洗剤用ゼルダーとして求められていた、A型ゼオライトを基本とするゼオライトビルダー「トヨビルダー」の商品化を行った。また、このような当社の合成技術の蓄積をもとに、主に触媒用途を対象とした5種類のハイシリカゼオライト「TSシリーズ」の工業的製造法を昭和58年に確立した。

このような経過を経てゼオライトの特性である吸着、イオン交換、触媒作用を利用した三大分野への進出を果たした。

ゼオライトの吸着分離技術分野での応用は古く、合成ゼオライトの工業利用が始まって以来30年の歴史を有するが、工業技術の高度化、多様化に伴いそのニーズは高純度化、効率化を求めてますます高まっているのが現状である。また触媒の分野においても、石油危機以来の脱石油をめざしたC<sub>1</sub>化学を始めとして、石油の重質化対策や石油化学製品製造時の効率的触媒としてゼオライトは熱い期待を受けている。

ゼオライトは合成したままの粉末状態で用いられる事は稀である。吸着分離あるいは触媒特性を発現させる為のイオン交換方法や造粒技術、焼成技術も同時に開発さ

れ、あらゆるニーズに対応できる体制が整っている。

### 2. ゼオライトの構造とその特性

#### [1] 骨格構造

ゼオライトとは結晶性含水アルミノ珪酸塩の総称であり、天然ゼオライトと合成ゼオライトに大別される。その化学組成は一般式  $M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$  ( $n$  は陽イオンMの原子価、 $x$  は2以上の数、 $y$  は吸着水量を表わす) で表わされる。 $x$  の値は一般にシリカ/アルミナ比あるいは珪礬比と呼ばれ、ゼオライトの耐熱性や耐酸性または吸着特性の差異を表わす場合の指標となる数値で、2~数1000まで変化する。

ゼオライトの構造には天然物、合成物を合わせて38種存在することが現在までに報告されている。その基本構成単位はSi (またはAl) を中心とする  $SiO_4$  ( $AlO_4$ ) 四面体 (Fig. 1) であり、これが環状に連結したものが Fig. 2 に示した第二次構成単位 (SBU)<sup>1)</sup> である。全てのゼオライトはこれらの第二次構成単位が規則正しく三次元的に配列したものとみなすことができる。このような骨格

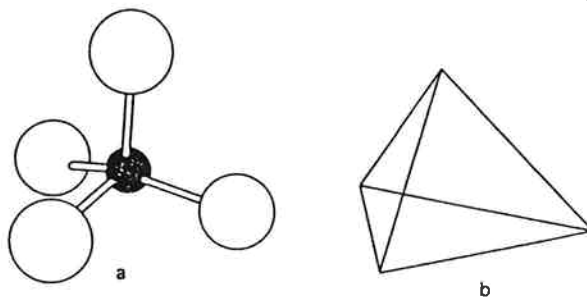


Fig. 1 Representation of  $SiO_4$  or  $AlO_4$  tetrahedron

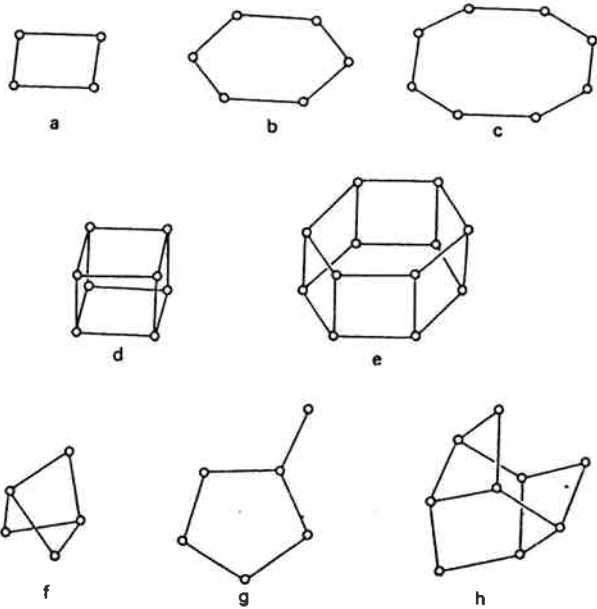
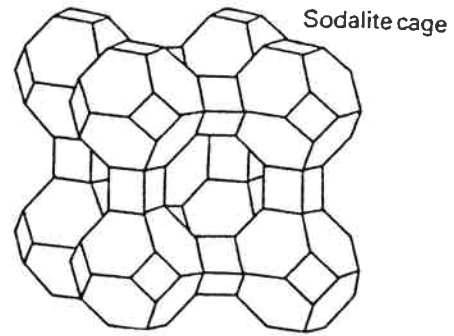


Fig. 2 Secondary building units (SBU)-(a) single four-ring (S4R); (b) single six-ring (S6R); (c) single eight-ring (S8R); (d) double four-ring (D4R); (e) double six-ring (D6R); (f) complex 4-1 ( $T_5O_{10}$  unit); (g) complex 5-1 ( $T_8O_{16}$  unit); (h) complex 4-4-1 ( $T_{10}O_{20}$  unit)

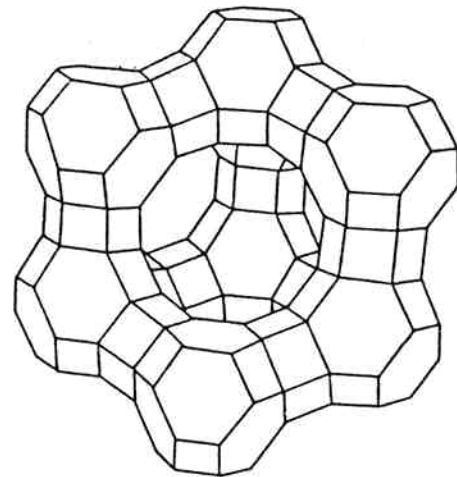
構造を構成することが、ゼオライトが大きな空洞や均一な細孔を形成する理由である。また  $AlO_4$  四面体は  $SiO_4$  四面体と異なり負に荷電しているので、電気的中和を保持する為アルカリ金属やアルカリ土類金属などの陽イオンを細孔や空洞内に保有している。したがってゼオライトの構造上の理解の為に結晶学的単位胞を表わす構造式  $M_x/n[(AlO_2)_x(SiO_2)_y]wH_2O$  を用いる方が便利である。(n は陽イオンMの原子価, (x+y) は単位胞に含まれる四面体の総数, y/x は一般式における珪礬比の  $1/2$  に相当, w は吸着水分子数を表わす) ゼオライトを化学組成の共通点で分類することの利点はあまりなく、むしろ天然及び合成ゼオライト、さらには存在可能な骨格構造をも含めて骨格を成構する SBU による分類が好ましい。Table 1 にいくつかのゼオライトの分類例を示す。ま

Table 1 Classification of Zeolites by SBU and Examples

Group	Secondary Building Unit (SBU)	Zeolite	Typical Unit Cell Contents
1	Single 4-ring, S4R	Analcime	$Na_{16}[AlO_2]_{16}(SiO_2)_{32} \cdot 16H_2O$
2	Single 6-ring, S6R	Offretite	$(K_2, Ca)_2.7[(AlO_2)_{5.4}(SiO_2)_{12.6}] \cdot 15H_2O$
3	Double 4-ring, D4R	A	$Na_{12}[(AlO_2)_{12}(SiO_2)] \cdot 27H_2O$
4	Double 6-ring, D6R	X	$Na_{86}[(AlO_2)_4(SiO_2)_{106}] \cdot 264H_2O$
5	Complex 4-1, $T_5O_{10}$ unit	Edingtonite	$Ba_2[(AlO_2)_4(SiO_2)_6] \cdot 8H_2O$
6	Complex 5-1, $T_8O_{16}$ unit	Mordenite	$Na_8[(AlO_2)_8(SiO_2)_{40}] \cdot 24H_2O$
7	Complex 4-4-1, $T_{10}O_{20}$ unit	Clinoptilolite	$Na_6[(AlO_2)_6(SiO_2)_{30}] \cdot 24H_2O$



(a) Zeolite A



(b) Faujasite (X, Y) framework

Fig. 3 Structure of zeolites A, X and Y

た Fig. 3 (a), (b)には D4R 及び D6R から成る A 及び X 型ゼオライトの構造を示す。

〔2〕 一般的特性

(1) 細孔容積

前記したような理由によりゼオライトは大きな空洞や細孔を有するが、その大きさは種々のガスの吸着容量を測定することによって算出することが出来る。ところでゼオライトの細孔率(ゼオライト結晶単位体積あたりの細孔容積:  $V_f$ )は骨格密度( $1000\text{\AA}^3$  あたりに含まれる  $SiO_4$  または  $AlO_4$  四面体の数: df) と密接な関係があり、

Fig.

1  
o

Fig.

骨格  
ろ  
15Å  
可能  
るが  
と d  
り、  
推定

(2)  
ゼ  
造中  
な静  
であ  
こと  
a)  
るこ  
径分  
よっ

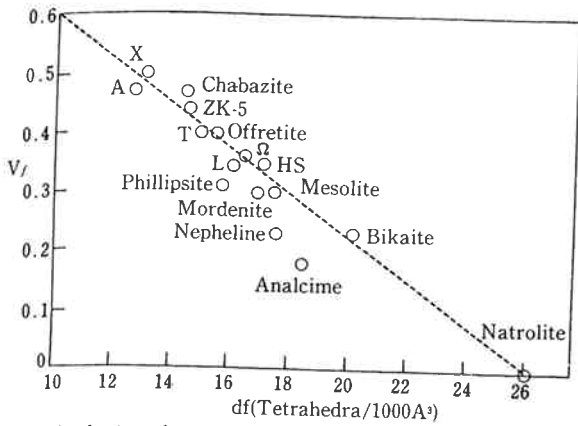


Fig. 4 Relation between the measured void volume expressed as the void fraction  $V_f$  and the framework density,  $d$ . The dashed line connects the points corresponding to  $V_f=1.0$  at  $d=0$  and  $V_f=0$  at  $d=26$ . The line is therefore expressed by  $V_f=d/26+1$ .

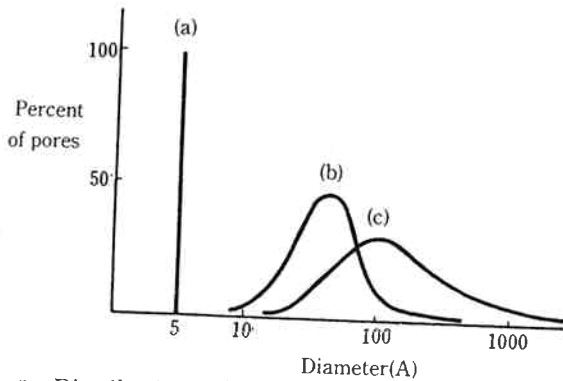


Fig. 5 Distribution of pore sizes in microporous adsorbents. (a) Dehydrated zeolite, e. g., type A; (b) typical silica gel; (c) activated carbon

骨格密度の減少と共に増大する (Fig. 4)<sup>2)</sup>。現在のところ  $V_f$  が最大のゼオライトはA及びX型の $\sim 0.5$ である。15Åの直径の18員環を有するゼオライトは構造的に存在可能であり、その  $V_f$  の計算値は0.6であるとされているがこのゼオライトは未だ合成されていない。この  $V_f$  と  $df$  の関係から未知の構造を推定することも可能であり、また  $V_f$  の測定から構造未決定ゼオライトの  $df$  を推定することも可能である。

(2) 吸着特性

ゼオライトへのガスの吸着現象は、ゼオライト骨格構造中の  $(AlO_4)^-$  に結合したイオンを中心とする局在的な静電場と分子の持つ極性ととの相互作用に起因するものであり、ゼオライト吸着剤の特徴として次の点を挙げる事が出来る。

a) 分子の大きさによって吸着分子の篩い分けが出来ること。Fig. 5 に示したように他の吸着剤が幅広い細孔径分布を持つのに対して、ゼオライトはその結晶構造によって3~10Åの範囲で均一な径の細孔を有する為、細

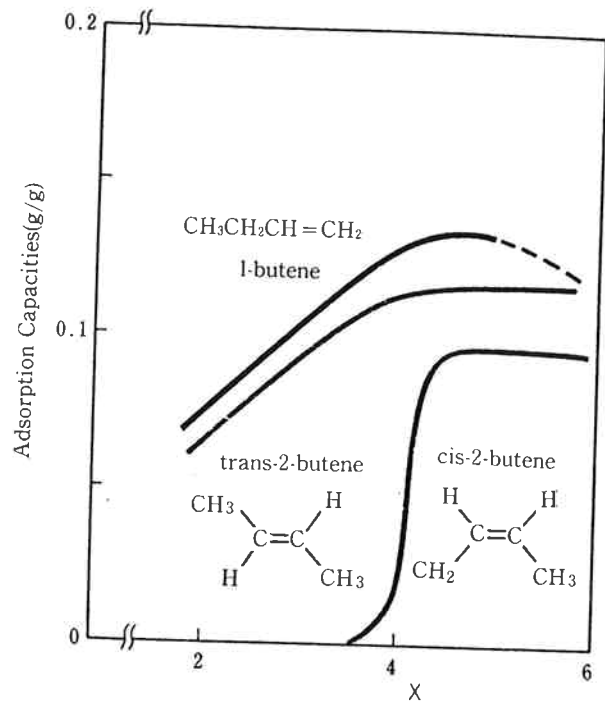


Fig. 6 Adsorption capacities on  $(K_{12-2x} Zn) A$  孔径よりも小さい分子のみを吸着する。細孔の大きさは-Si-O-Si-または-Si-O-Al-で形成される酸素環の種類によって決まり、4, 6, 8, 10及び12員環まで知られている。同一員数の酸素環でもゼオライトの種類によって孔径に多少の差があるが、員数環とその大きさはほぼTable 2の如くである。6員環を通過できる分子はほとんどないので吸着分離に利用できるのは8員環以上の細孔である。また細孔径は交換されるイオン種とその交換率によっても変化することは以前から知られていたが、近年A型ゼオライト中の交換イオン種の組み合わせとそのサイト選択性が詳細に研究された結果、微細な細孔径のコントロールが可能となった。従来型の3, 4, 5 A型では分離不可能であった分子同志、例えば1-buteneとcis-2-butene及び  $SiH_4$  と  $PH_3$  の分離などが可能となった<sup>3,4)</sup>。その例を Fig. 6 に示す。

b) 双極子、四重極子及び $\pi$ 電子を持つ分子また分極性の強い分子を選択的に吸着する。この性質を利用して、互いに共吸着する分子同志でも選択吸着による分離が可能である。5 A型ゼオライトによる空気分離( $N_2$  吸着型)などがその例である。

Table 2 Free dimension of n-rings

6	$\sim 2.1 \sim$
8	$\sim 4 \sim$
10	$\sim 5.5 \sim$
12	$\sim 8 \sim$

(3) イオン交換特性

ゼオライトのイオン交換特性は、ゼオライトの骨格構造中の  $(AlO_4)^-$  に起因する負電荷を電氣的に中和する為結合している陽イオンの存在に起因するものである。この陽イオンは容易に他の陽イオンと交換することが出来る。その理論的交換容量は単位重量あたりの  $AlO_4^-$

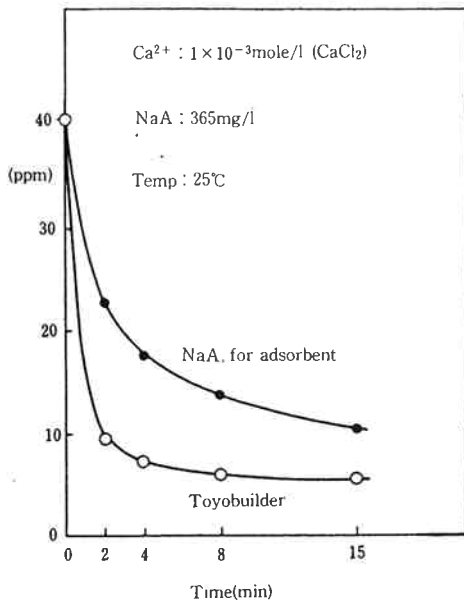


Fig. 7 Ion exchange rate of Toyobuilder for  $Ca^{2+}$

の量、すなわちゼオライトの  $SiO_2/Al_2O_3$  比によって決まる。ゼオライトのイオン交換機構は複雑であるが、ゼオライトの種類によってイオンに対する選択性、交換容量が異なる事がイオン交換剤としての利用価値を高めている。特にナトリウムA型ゼオライトは  $Ca^{2+}$  イオンに対する交換容量及び選択性が高いばかりでなく、交換速度も十分速いことが合成洗剤用ビルダーとして使用される大きな理由である (Fig. 7)。

また、イオン交換機能のさらに重要な点は

- a) イオン交換によって細孔径や選択吸着特性を変化させて吸着剤としての応用が拡大できること
- b) プロトン型に交換したものは固体酸として作用するので固体酸触媒として利用できること
- c) 分子レベルの均一な細孔を有するイオン交換型触媒または金属担持触媒として使用できること

であり、いわゆるイオン交換剤としてよりも“特定のイオンと交換したもの”の方がはるかに利用価値が高い。

(4) 触媒特性

ゼオライト触媒の特性をその機能別に挙げると、

- a) 固体酸機能
- b) 分子形状選択機能
- c) カチオン交換機能
- d) 多孔質担体機能

の機能がある。これらの機能の発現はゼオライトのイオン交換機能と結晶であるが故の構造の均一性に因る。

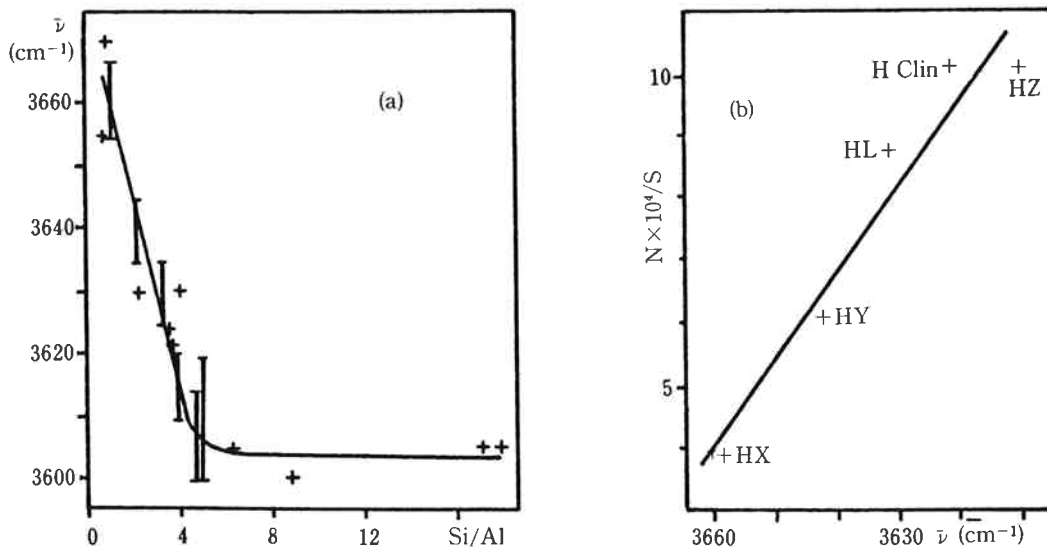
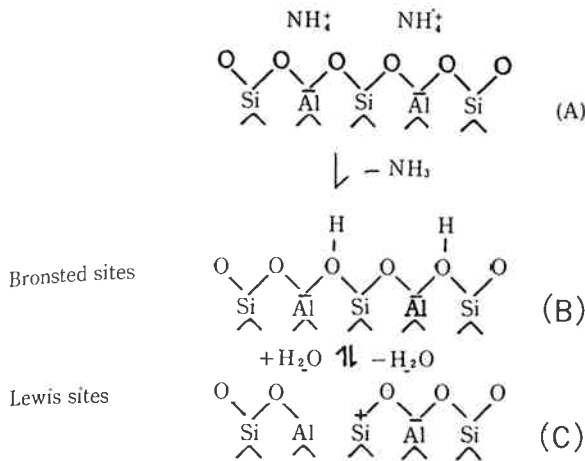
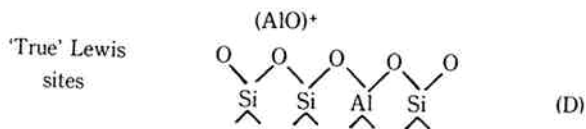


Fig. 8 (a)-Change in wavenumber of the hydroxyl vibrating in the large cavities as a function of Si/Al ratio. From left to right: A, GeX, X, Y, chabazite, L,  $\omega$ , dealuminated Y, dealuminated Y, offretite, mordenite, clinoptilolite, dealuminated Y, dealuminated mordenite, ZSM-5.  
(b)-Turnover number (N) at 100°C for isopropanol dehydration as a function of hydroxyl wavenumber.



a) の固体酸発現機構は上記のようなモデルで説明されている。すなわち、NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 交換型を加熱すると NH<sub>3</sub> が脱離して OH 基が形成される。これが Brønsted 酸点である。

これをさらに高い温度で焼成すると脱水されて Lewis 酸点が形成される。従来はこのモデルにおける三配位の Al が Lewis 酸点であると考えられていたが、このような構造は特に水蒸気が存在する高温下においては必ずしも安定ではなく、Al は格子外に外れて骨格が再構築されて生成するカチオン種が真の Lewis 酸点であるとの説も提案されている<sup>5,6)</sup>。



その固体酸の強度は SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比が高い程強くなり、反応活性も高くなると言われている (Fig. 8(a), (b))。また SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比が高い程耐熱性、耐酸性にも優れている。ハイシリカゼオライトの合成の価値はここにある。また c) は触媒反応の制御や改良に役立つ遷移金属カチオン等をイオン交換により導入する事によるものである。b) はいずれかの方法でゼオライトに触媒作用を持たせた上でさらに結晶構造中の細孔の均一性を利用するものである。また d) はイオン交換能と細孔の均一性を同時に利用するものである。しかしながら現実の触媒反応においては、これらの機能が複合的、相乗的に作用していると考えられる。

### 3. ゼオライトの合成

地質学や鉱物学の分野におけるゼオライトの合成研究は19世紀後半にまで遡るが、今日のゼオライト合成技術は1940年代以降、ゼオライト化学の創始者である R. M. Barrer らによって始められた非平衡状態からの合成手

法が基礎となっている。このような手法によって現在までに合成されたゼオライトはその名称別に分類すると200に近い数に上るが、1978年までに公認されている構造種はわずか38種である<sup>7)</sup>。しかしながらこれらの構造は結晶学的に可能な構造種のわずか10%程度にすぎないという推算もあるので、前記した200種の中のゼオライトも含めて新規構造ゼオライト合成の可能性はまだ有ると言える。

#### 〔1〕 合成手法とその条件

含水アルミノ珪酸塩であるゼオライトはアルミナ源、シリカ源、アルカリ源及び水の混合物を密閉系で加熱する、いわゆる水熱合成によって得られる。工業的に有用なゼオライトのほとんどは非平衡系からの準安定相として合成される。これらの系では平衡到達時間が比較的長い、ほとんどの場合に結晶化時間を延長するとゼオライトが安定相へと転移する。その例を Fig. 9 に模式的に示す。

上記のように、非平衡系からの合成であるが故に、ある原料組成から出発した時に生成する結晶相とその経時変化、温度変化及び原料組成比を変えた場合の変化等を知ることがゼオライト合成研究の第一歩である。目的とするゼオライトが純粹に得られる生成領域とその結晶化条件の決定は数多くの合成実験により初めて可能となる。

ゼオライト合成の基本的条件を挙げると次の通りである。

- a) 反応活性の高い原料を用いること
  - b) 構造選択性の高い陽イオンを用いること
  - c) 反応混合物の均一化を図ること
  - d) ゲルの過飽和度を高めて核発生を促進すること
- 原料混合物である水性ゲルは通常 200°C 以下の温度、及びその温度での自生圧力下で結晶化される。約 100°C 以上の温度を必要とする場合はオートクレーブが必要となる。反応時間は通常、数時間～数日の範囲である。

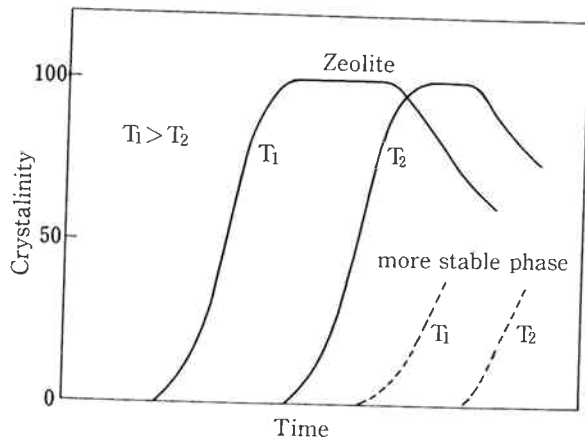


Fig. 9 Crystallization curve of a zeolite and transformation to a stable phase.

東曹法によるハイシリカゼオライト製造法の特徴は、原料として“粒状無形アルミノ珪酸塩均一相化合物”を用いることと、有機または無機添加剤を全く使用しない事にある<sup>8,9,10)</sup>。この均一相化合物は一般的には珪酸ソーダと硫酸バンドとから任意の SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比のものが得られる。本法はさらに下記のような利点を持っている。

- a) 均一化合物の物性コントロールにより、結晶化速度及び生成ゼオライトの SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比の調整が容易である。
- b) 均一化合物の組成が均一であり、反応性が高いので不純物の生成が少ない。
- c) スラリー濃度を上げて粘度の上昇が少ない為、合成バッチ収率が高い。
- d) 安価な原料を有効に利用出来る。

これらの利点はゼオライト合成の基本的条件にも十分適っていると云える。

〔2〕 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比のコントロール

結晶の SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比がほとんど変化しないA型ゼオライトを除いて、Faujasite (X, Y) 型及びL型ゼオライトはその程度は小さいが SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比が変化する。また、SBU が 5-1 に属する Mordenite や ZSM-5 型はその比が大きく変化する。これらのゼオライトの SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比は原料組成比を変えることにより任意の値にコントロールすることが出来る<sup>11)</sup>。モルデナイトの合成における場合の例を Fig. 10 に示す。すなわち、原料の SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比が同じ場合は Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> 比が低い方が生成物の SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比が高く、また Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> 比が同じ場合は SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比を高くすれば SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比の高いものが得られる。

〔3〕結晶化のメカニズム<sup>12)</sup>

ゼオライトの結晶化は水性ゲル→核形成→結晶成長→結晶の段階を経るものと考えられるが、核形成は溶解相でおこるとする説とゲル固相が結晶に転位するとの説があり、その詳細なメカニズムについては未だ不明

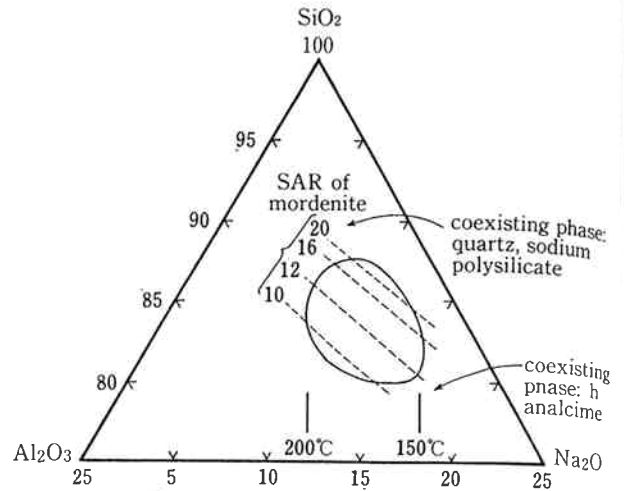


Fig. 10 Triangle diagram of the composition of reactants, and temperature suitable to produce siliceous mordenite. (SAR: SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比)

な点が多い。しかしながら、水性ゲル中のカチオンがシリケート及びアルミネートイオン種の形成に重要な役割を果たしていることは、ある骨格構造を選択的に形成するイオンが存在することからも明らかであり (Table 3), 水和イオンの大きさがそれを左右していると考えられる。

例えば、鉍化剤無添加系からでもハイシリカモルデナイトや ZSM-5 型ゼオライトが生成することは既に知られているし、これらのゼオライトの生成領域の近くに Na-Ferrierite の狭い生成領域が存在することも見出されている<sup>13)</sup>。ところがこれらの原料系に K<sup>+</sup> イオンを共存させると Ferrierite の生成領域は非常に拡大され、12~20の SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比の Ferrierite が安定的に生成することが明らかとなった。その変化を Fig. 11 に示す。また、近年有機カチオンを用いて合成されている新規な構造のゼオライトは、有機カチオンによる特異的な“template”効果の結果と見なすことが出来る。

〔4〕ゼオライト製品

上記した事以外にゲル化条件や攪拌の有無、あるいは熟成等がゼオライトの結晶化に大きな影響を及ぼす。同

Table 3 Zeolite syntheses in relation to cation environments<sup>12)</sup>

Zeolite	Cations in reaction mixture	Preferred cations
Faujasite type	Na, (Na, Li), (Na, Ba), (Na, NMe <sub>4</sub> )	Na
Zeolite A tpe	Na, (Na, K), (Na, Ba), (Na, NMe <sub>4</sub> ), etc	Na
Offretite type	(Na, Ba), (Na, K, NMe <sub>4</sub> ), (Na, Ba, NMe <sub>4</sub> ) etc	(Na, K, NMe <sub>4</sub> )
Mordenite	Na, Ca, Sr	Na, alkaline earth ions
Chabazite type	K, Sr, (K, Na), (K, Li), (K, Ba)	K
Zeolite L	(K, Na), K, Ba, (Ba, K), (Na, Ba)	K, Ba
Ferrierte type	Sr	Sr
Zeolite ZK-5 type	Ba, (Na, Ba), (K, Ba), (Li, Cs, NMe <sub>4</sub> )	Ba
Zeolite ZSM-2 type	(Li, Cs, NMe <sub>4</sub> )	Li

Table 4 Zeolite products of TSK

Name	Grade	Zeolite type	Chemical composition*	Effective pore diameter (Å)	use
Zeolum	A-3	A	$(\text{Na}, \text{K})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	3	} Adsorbent
	A-4		$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{AlO}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	4	
	A-5		$(\text{Na}_2, \text{Ca})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	5	
	F-9	X	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.5\text{SiO}_2$	8	
Toyobuilder	Powder	A	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$		} Detergent builder
	Granule	A			
TSZ	300	Y	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5 \sim 6\text{SiO}_2$	8	} Adsorbent Catalyst
	400	Offretite/Erionite	$(\text{Na}, \text{K})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \sim 7\text{SiO}_2$	4	
	500	L	$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \sim 6\text{SiO}_2$	8	
	600	Mordenite	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10 \sim 20\text{SiO}_2$	7	
	700	Ferrierite	$(\text{Na}, \text{K})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12 \sim 20\text{SiO}_2$	4	

\*Chemical composition is based on unhydrous base.

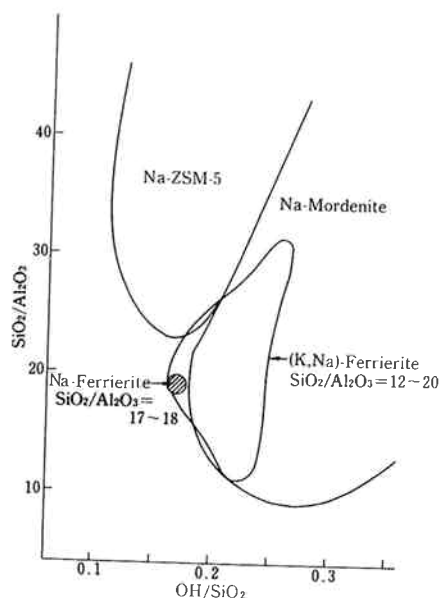


Fig. 11 Reactant composition diagram for Na-Ferrierite and (K, Na)-Ferrierite at 180 °C

じ型のゼオライトであっても、用途に応じて求められる製品特性は異なり、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  比や結晶形状、粒子径など合成過程で決まるこれらの物性は、1つ1つのこれらの因子を組み合わせることによってコントロールされる。

さらにゼオライト成形体は合成された結晶粉末をもと

に、そのゼオライトの持つ特性が最大限に発揮されるように、結合剤の選択をはじめ造粒、焼成等の過程を含む成形技術によって完成される。

Table 4 に当社のゼオライト製品とその特性を示す。尚、詳細な製品特性については各々のゼオライトについての製品紹介<sup>14,15,16)</sup>を参照されたい。

#### 引用文献

- 1) D. W. Breck, Zeolite Molecular Sieves (1974)
- 2) D. W. Breck, and R. W. Grose, Molecular Sieves, ACS 121, 319 (1973)
- 3) T. Takaishi et al, JCS Faraday Trans. I, 71, 97 (1975)
- 4) 遊佐, 八翎, 高石, 応用物理, 42, 851 (1973)
- 5) J. Klinowski et al, Nature, 296, 533 (1982)
- 6) S. Beran, J. Phys. Chem., 85, 1951 (1981)
- 7) W. M. Meier and D. H. Olson, Atlas of Zeolite Structure Types (1978)
- 8) 特開昭 59-54, 620
- 9) " 59-73, 421
- 10) " 59-73, 424
- 11) K. Itabashi, T. Fukushima and K. Igawa, Zeolites, Zeolites in press.
- 12) R. M. Barrer, Hydrothermal Chemistry of Zeolites (1982)
- 13) " 59-69, 419
- 14) 三浦, 辻内, 森下, 深沢, 東洋曹達研究報告, 21, (2), 89 (1977)
- 15) 宮崎, 浅野, 相本, 有家, 東洋曹達研究報告, 25, (2), 133 (1981)
- 16) 板橋, 井川, 有家, 東洋曹達研究報告, 29, (1), 33 (1985)