

《 解 説 》

ゼオライト (ZSM-5:JRC-Z5-25H) 微粒子凝集体の
メソ孔と微粒子内部のマクロ孔

仲井和之, 白曼雅子, 直野博光

日本ベル株式会社

ZSM-5 粉体 (ゼオライト参照触媒 JRC-Z5-25H, NH₄ 型 ZSM-5) を室温で脱気して Sample I を調製し, 真空中と大気中で 535℃ 加熱して Sample II, III, IV を調製した (図2参照)。SEM 写真より, ZSM-5 試料は 200 nm 前後の多面体微粒子の凝集体であり, 微粒子間にはスリット型の細孔が認められる。ZSM-5 試料に対して, 窒素ガスの吸・脱着等温線 (77 K) を測定した。吸着等温線を t 法で解析して微粒子間のメソ孔と ZSM-5 微粒子内部のマクロ孔を評価した。凝集体の微粒子間の細孔は水で満たされているが, 室温 10 分脱気で除去され, 細孔幅 3.3 nm のスリット型メソ孔を生成する。535℃ 加熱により, マクロ孔内の凝縮ガスが脱気されマクロ孔が生成する。しかし, 微粒子間のメソ孔はほとんど影響を受けない。水蒸気下で加熱した Sample III のマクロ孔の体積 (148 mm³/g) は, 水蒸気に曝されていない Sample II, IV のマクロ孔体積 (167 mm³/g) より 12 % 少ない。Sample III のメソ孔体積は逆に増加することより, マクロ孔の一部が水蒸気の影響を受けて崩壊し, メソ孔が生成したと結論した。NH₃-TPD 曲線より, Sample III の酸量が Sample II, IV の酸量の 20 % にまで減少する。

1. はじめに

窒素吸着等温線 (77 K) が粉体の表面積や細孔構造の評価に広く利用されている^{1,2)}。今回取り上げる ZSM-5 ゼオライト粉体は 200 nm 前後の多面体微粒子の凝集体からできている (cf. 図3)。微粒子間にはスリット型のメソ孔が観察され, 微粒子内部には楕円状マクロ孔 (0.53 × 0.56 nm, 0.51 × 0.55 nm)³⁾ が 3 次元ネットワークを形成している。従って, ZSM-5 ゼオライト粉体 (参照触媒: JRC-Z5-25H) の細孔構造は, 微粒子間の細孔 (メソ孔) と微粒子内部の細孔 (マクロ孔) を個々に評価することが必要である。

このような粉体の細孔構造を調べるに先立って, 以下のモデル粉体の細孔構造について解説する。その結果を踏まえて ZSM-5 ゼオライト粉体の細孔構造

を評価する。多孔性材料の細孔構造を窒素吸着等温線に基づいて評価する場合, 基礎データとして無孔性微粒子に対する窒素の t -曲線または α_s -曲線が必要である。ここでは, 無孔性シリカ微粒子に対する窒素吸着データ⁴⁾を用いて(1)式⁵⁾より t -曲線を(2)式¹⁾より α_s -曲線を計算した。

$$t = 0.354 \frac{V}{V_m} \quad (\text{nm}) \quad (1)$$

$$\alpha_s = \frac{V}{V_{0.4}} \quad (2)$$

ここで, V_m は BET 単分子層吸着量, $V_{0.4}$ は相対圧 0.4 での吸着量である。今回用いた無孔性シリカ微粒子の場合, V_m は 1.425 cm³ (STP)g⁻¹ で, BET 表面積は 6.20 m²/g である。なお, V は任意の相対圧での吸着量である。(1)式, (2)式で計算した t 値ならびに α_s 値を表 1 に示す。

第 1 のモデル粉体として, 微粒子自体には細孔がなく, 微粒子間にはスリット型のメソ孔 (2 ~ 50 nm) が形成されている場合を取り上げる。このよう

受理日: 2005 年 9 月 26 日

〒561-0807 豊中市原田中 1 丁目 9-1

日本ベル株式会社

e-mail: kazu@nippon-bel.co.jp

表1 Standard t and α_s values for nonporous silica.

P/P^0	t / nm	α_s	P/P^0	t / nm	α_s
0.01	0.234	0.44	0.54	0.623	1.16
0.02	0.259	0.48	0.56	0.636	1.19
0.03	0.279	0.52	0.58	0.648	1.21
0.04	0.294	0.55	0.60	0.663	1.24
0.05	0.307	0.57	0.62	0.681	1.27
0.06	0.319	0.60	0.64	0.701	1.31
0.07	0.329	0.61	0.66	0.720	1.34
0.08	0.339	0.63	0.68	0.740	1.38
0.09	0.347	0.65	0.70	0.763	1.42
0.10	0.356	0.67	0.72	0.783	1.46
0.11	0.364	0.68	0.74	0.808	1.51
0.12	0.371	0.69	0.76	0.835	1.56
0.13	0.379	0.71	0.78	0.863	1.61
0.14	0.386	0.72	0.80	0.895	1.67
0.15	0.394	0.73	0.81	0.917	1.71
0.16	0.399	0.74	0.82	0.937	1.75
0.17	0.406	0.76	0.83	0.960	1.79
0.18	0.411	0.77	0.84	0.982	1.83
0.19	0.416	0.78	0.85	1.01	1.88
0.20	0.421	0.79	0.86	1.04	1.93
0.22	0.434	0.81	0.87	1.07	2.00
0.24	0.446	0.83	0.88	1.11	2.07
0.26	0.456	0.85	0.89	1.15	2.15
0.28	0.466	0.87	0.90	1.20	2.24
0.30	0.479	0.89	0.91	1.25	2.33
0.32	0.491	0.92	0.92	1.31	2.44
0.34	0.501	0.93	0.93	1.38	2.57
0.36	0.511	0.95	0.94	1.49	2.78
0.38	0.524	0.98	0.95	1.70	3.17
0.40	0.536	1.00	0.96	1.92	3.58
0.42	0.546	1.02	0.97	2.29	4.27
0.44	0.561	1.05	0.975	2.59	4.83
0.46	0.573	1.07	0.98	2.99	5.58
0.48	0.586	1.09	0.985	3.79	7.07
0.50	0.598	1.12	0.99	5.38	10.04
0.52	0.611	1.14			

な粉体の例として板状微粒子の凝集体がある。このモデル粉体に対する窒素吸着等温線は図1(a)のパターンを与える。この吸着等温線の t -プロット⁶⁾を試みると、図1(b)の結果が得られる。図1(b)の特徴は、吸着過程において毛管凝縮が起こらず、 t -プロットは原点を通る直線を与えることである。直線Iの勾配より粉体微粒子凝集体の細孔表面 (A_{meso}) と外部表面 (A_{ex}) の和が求まる。相対圧の増加につれて吸

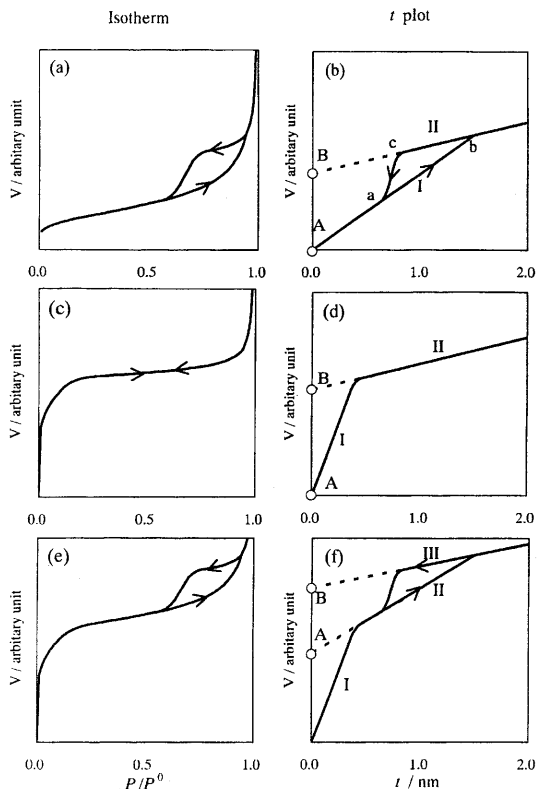


図1 Adsorption isotherms of nitrogen (77 K) and their t plots for porous model adsorbents. (a), (b): adsorbent of slit-shaped mesopore, (c), (d): adsorbent of micropore, (e), (f): adsorbent of both of slit-shaped mesopore and micropore.

着層の厚みが増加し、スリット型細孔（メソ孔）が液体窒素で充満すると t -プロットの勾配が小さくなる（b点）。図1(b)の場合、スリット型メソ孔の幅を3.0 nmに設定している。屈曲点以降では、微粒子凝集体の外部表面へののみ窒素分子が吸着する。脱着過程では、粉体（微粒子凝集体）の外部表面から窒素分子が脱着していく。従って、図1(b)の直線IIの勾配は、微粒子凝集体の外部表面積 (A_{ex}) を与える。脱着過程のある領域（c-a間）でメソ孔から毛管蒸発（毛管凝縮の逆過程）が起こり、スリット型メソ孔の隙間が現れる。図1(b)の直線IIを $t=0$ に外挿した吸着量（B点）より微粒子間のメソ孔の容積 (V_{meso}) が求まる。また、(3)式より、スリット型メソ孔の平均幅 (\bar{W}) が評価できる。

$$\bar{W} = \frac{2V_{\text{meso}}}{A_{\text{meso}}} \quad (3)$$

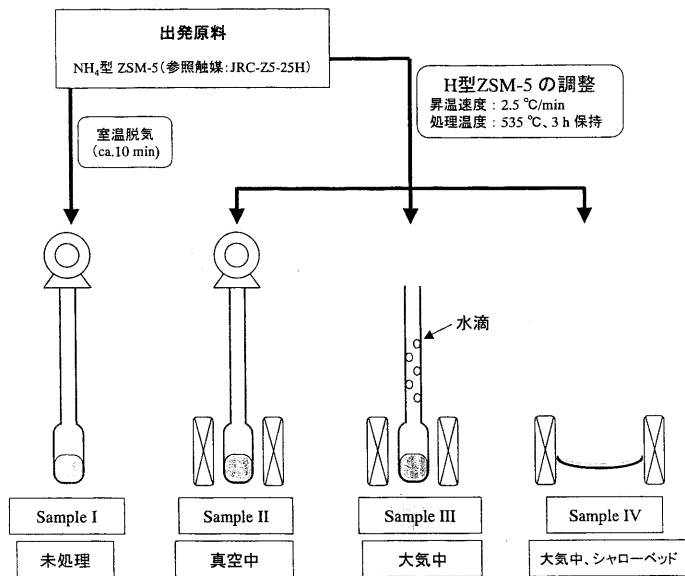


図2 Preparation of NH_4 -ZSM-5 (Sample I) and H-ZSM-5 (Samples II, III, IV).

第2のモデル粉体として、微粒子の内部にはマイクロ孔が形成されているが、微粒子間の空隙がメソ孔 (2~50 nm) より大きいマクロ孔の場合である。このような粉体の例としては、結晶子の大きいゼオライトや活性炭などがある。このモデル粉体に対する窒素吸着等温線は図1(c)のパターン (I型の等温線で吸着過程と脱着過程でヒステリシスが生じない) を与える。この吸着等温線の t -プロットを試みると、図1(d)の結果が得られる。図1(d)の特徴として、最初の直線Iの勾配が大きく、ある t 値以降から勾配の小さい直線IIとなる。直線Iの勾配から全面積 ($A_{\text{micro}} + A_{\text{ex}}$)、直線IIの勾配から外部面積 (A_{ex}) が評価できる。また、直線IIを $t = 0$ に外挿した吸着量 (B点) より微粒子中のマイクロ孔の容積 (V_{micro}) が求まる。

第3のモデル粉体として、微粒子自体にマイクロ孔が存在し、かつ微粒子間にもスリット型のメソ孔 (2~50 nm) が形成されている場合である。即ち、第1と第2の粉体の細孔構造を合わせもつ多孔性材料であり、今回用いたZSM-5ゼオライト粉体の細孔構造に対応している。第3の粉体に対する窒素吸着等温線は図1(e)のパターンを与える。この吸着等温線の t -プロットを試みると、図1(f)の結果が得られる。図1(f)の特徴は、最初の直線Iの領域は全ての表面に窒素分子が吸着する過程である。従って、直線

Iの勾配より ($A_{\text{micro}} + A_{\text{meso}} + A_{\text{ex}}$) が求まる。マイクロ孔への窒素分子の充填が終わると、直線IIが得られる。直線IIの勾配より ($A_{\text{meso}} + A_{\text{ex}}$) が求まり、脱着過程の直線IIIの勾配より (A_{ex}) が評価できる。更に、直線IIと直線IIIを $t = 0$ に外挿した吸着量 (B-A点) からメソ孔の容積 (V_{meso}) が求まり、吸着量 (A点) からマイクロ孔の容積 (V_{micro}) が求まる。メソ孔の平均幅は(3)式で計算される。

2. 試料調製と窒素吸着等温線測定

触媒学会参照触媒委員会より提供された NH_4 型ZSM-5 (参照触媒: JRC-Z5-25H) を出発原料とした。図2はH-型ZSMの調製方法を示している。Sample Iは室温で脱気した試料で、 NH_4 型ZSM-5の状態のため、未処理と記述した。Sample IIは、出発原料を真空中で昇温し、535℃で3時間保持したH-型ZSM-5であり、ZSM-5粉体から放出される蒸気 (水蒸気とアンモニア蒸気) は試料管から直ちに除去される。Sample IIIは、出発原料を大気中で昇温し、535℃で3時間保持したH-型ZSM-5である。図2に示すように、Sample IIIの調製時には、加熱によって出発原料から放出された蒸気が試料管の内壁に液体 (アンモニアを含む水滴) となって凝縮する。従って、Sample IIIは水蒸気に曝された状態で加熱されていることになる。後に述べるように、

Sample IIIの細孔構造は水蒸気の影響で変化することが判明する。Sample IVは、磁器製の皿に出発原料を薄く（5ミリ以下）置いて、大気中で昇温し535℃で3時間保持したH-型ZSM-5である。この場合は、試料から放出された蒸気が大気中に放出され、

蒸気の凝縮が起こらない。

Samples I, II, IIIのSEM写真を図3に示す。図3より、今回用いたZSM-5粉体は、200 nm前後の多面体微粒子の凝集体であり、微粒子間にはスリット型の細孔が認められる。また、図3より、加熱処理による微粒子の凝集状態にはほとんど変化が認められない。

窒素吸着等温線（77 K）はBELSORP-mini IIで測定した⁷⁾。この装置の特徴は、液体窒素の液面変化および装置全体の温度変化による死容積を連続的に測定できる定容量型吸着装置である。

3. 窒素吸着等温線

図4はSamples I～IVの窒素吸着等温線（77 K）を示す。吸着量等温線の縦軸は、左右のスケールで表示してある。左側のスケールでは、吸着等温線の全体像を示し、右側のスケールでは、吸着量を拡大し、ヒステリシス領域を見やすくしている。

Sample Iの場合、NH₄-型ZSM-5粉体を室温で約10分間真空脱気している。窒素吸着等温線の測定に先だって、粉体試料を真空脱気する必要がある。その際、出発原料と比較して9～10 wt%の重量減が起

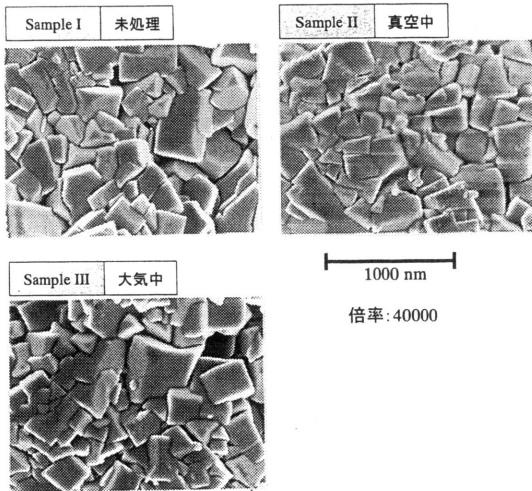


図3 SEM photographs of NH₄-ZSM-5 (Sample I) and H-ZSM-5 (Samples II, III).

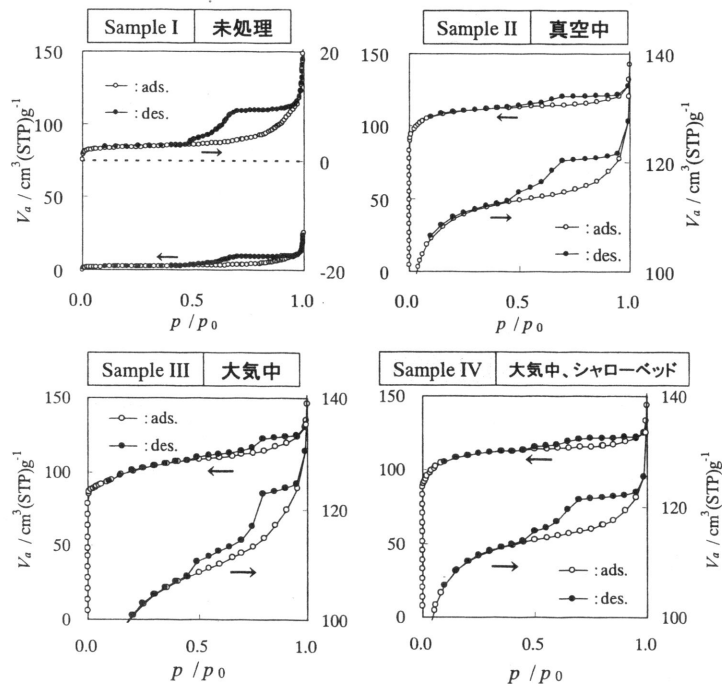


図4 Adsorption-desorption isotherms of NH₄-ZSM-5 (Sample I) and H-ZSM-5 (Samples II, III, IV).

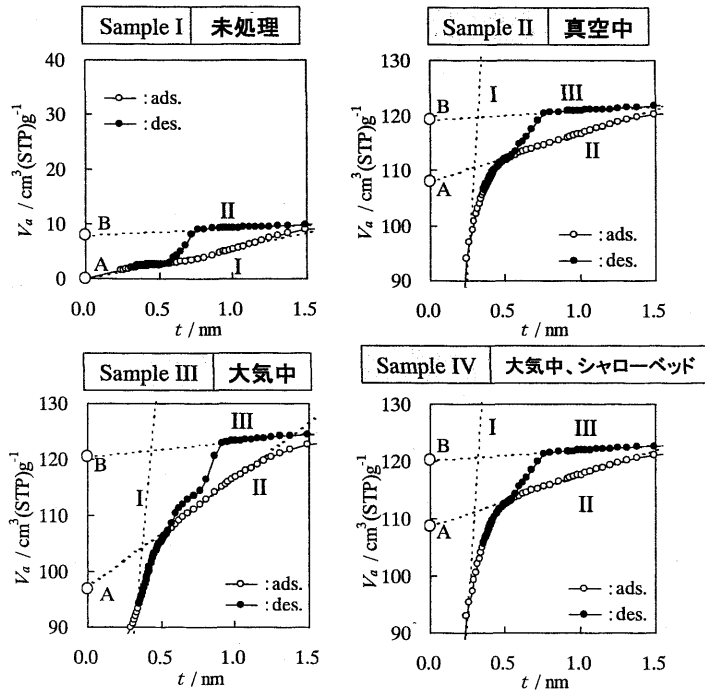


図5 t plots of NH_4 -ZSM-5 (Sample I) and H-ZSM-5 (Samples II, III, IV).

こる。この重量減は出発原料の微粒子間のメソ孔に凝縮していた水分が室温脱気で除去されたためと解釈している。Sample Iの吸着等温線 (cf. 図4) は IUPAC IV型を与え、相対圧0.43で閉じるヒステリシスとなり、メソ孔の存在を示している。

Samples II, III, IVの場合、窒素吸着等温線 (cf. 図4) はIUPAC I型とIV型が重なったパターンを示している。これらのH-型ZSM-5試料では、初期の吸着量が縦軸に沿って立ち上がり、その後小さいヒステリシスが現れる。ヒステリシス領域の吸・脱着等温線を拡大した等温線で比較すると、Samples IIとIVは同様なパターンを示すが、Sample IIIのパターンは異なっている。Samples II, III, IVでは出発原料と比較して、19~20 wt%の重量減が起こる。この重量減は、微粒子間の水分除去に加えて、微粒子内のマイクロ孔からのアンモニア分子と水分子の脱離が535℃処理で起こったと解釈している。

4. 窒素吸着等温線の解析, t 法

図5はSamples I~IVの窒素吸着等温線の t プロットを示す。 t プロットは次のようにして作製する。ある相対圧での吸着層の厚さ (t) を表1より読み

とり、その値を横軸に取る。同じ相対圧の吸着量 (V_a) を図4より読みとり、縦軸に取る。各相対圧について、 t 対 V_a をプロットすると図5の結果が得られる。

4-1 Sample I (未処理試料) の細孔構造

Sample Iの t プロット (cf. 図5) は、第1のモデル粉体の t プロット (cf. 図1(b)) に対応している。吸着過程の t プロットは原点を通る直線を与え、メソ孔への毛管凝縮がほとんど認められない (cf. 図5, Sample I)。この実験事実よりZSM-5微粒子間にはスリット型のメソ孔が形成されていると結論できる (「5. スリット型メソ孔の細孔分布」を参照)。この結論とSample IのSEM写真 (cf. 図3) より、ZSM-5微粒子間にはスリット型の隙間があり、出発原料ではその細孔が凝縮水で塞がっているであろう。この水分は、室温で真空脱気すると簡単に取り除かれるため、9~10 wt%の重量減が起こると推定している。

Sample Iの直線Iの勾配より $A_{\text{meso}} + A_{\text{ex}} = 9.9 \text{ m}^2/\text{g}$ 、直線IIの勾配より $A_{\text{ex}} = 1.9 \text{ m}^2/\text{g}$ が求まる。 A_{ex} は微粒子凝集体の外部表面、 $(A_{\text{meso}} + A_{\text{ex}})$ は微粒子自体の表面積に対応している。また、Sample Iのスリ

ット型細孔の体積は直線IIを $t=0$ に外挿した吸着量(B点)から $V_{\text{meso}}=13 \text{ mm}^3/\text{g}$ と求まり、スリット型細孔の平均幅が(3)式より $d_{\text{W(av)}}=3.3 \text{ nm}$ と評価できる。 t プロットからSample Iの粉体特性に関して重要な知見が得られることが判る。ここで、信頼できる t プロットを求めるには、高相対圧領域までの詳細な窒素吸着等温線が必要であることを指摘しておく。図4に示すように、相対圧0.99までの窒素吸着等温線を精度良く測定している⁷⁾。

4-2 Samples II, III, IV (処理試料)の細孔構造

Samples II~IVの t プロット (cf. 図5)は類似したパターンを示している。図5の t プロットの直線Iは全て原点を通っている。直線Iは微粒子内部のマクロ孔(535℃処理で生成した細孔)、微粒子間のメソ孔、微粒子凝集体の外部表面への窒素分子の吸着過程を示している。先に指摘したように、その勾配から($A_{\text{micro}}+A_{\text{meso}}+A_{\text{ex}}$)が求まる。マクロ孔への窒素分子の充填が直線I, IIの交点近傍で終了し、続いてメソ孔と外部表面への吸着が開始される。直線IIの勾配より($A_{\text{meso}}+A_{\text{ex}}$)が求まり、脱着過程の直線IIIの勾配より(A_{ex})が評価できる。更に、直線IIと直線IIIを $t=0$ に外挿した吸着量(B-A点)からメソ孔の体積(V_{meso})が求まり、吸着量(A点)からマクロ孔の体積(V_{micro})が求まる。メソ孔の平均幅は(3)式で計算される。以上のようにして求めた数値を表2に示している。

まず、微粒子凝集体の外部面積(A_{ex})に着目すると、未処理試料(Sample I)と処理試料(Samples II~IV)の表面積の変化は $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 程度であり、SEM写真でも凝集体の形態に変化が認められない(cf. 図3)。従って、微粒子凝集体の形態は535℃処理によって影響を受けないことが判る。

次に、Samples II~IVの A_{meso} , A_{micro} , V_{meso} , V_{micro} の比較を試みる。表2から明らかなように、真空中処理(Sample II)と大気中シャローベッド処理(Sample IV)では、これらの数値に差が認められない。しかしながら、大気中処理(Sample III)の数値は他の処理の数値よりも顕著な違いが認められる。即ち、マクロ孔の面積が $513 \text{ m}^2/\text{g}$ (Samples II, IVの平均値)より $371 \text{ m}^2/\text{g}$ (Sample IIIの値)へ28%減少し、マクロ孔の体積は $168 \text{ mm}^3/\text{g}$ (Samples II, IVの平均値)より $148 \text{ mm}^3/\text{g}$ (Sample IIIの値)へ12%減少する。逆にメソ孔の面積は 10.5

表2 Porous character of $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$ (Sample I) and H-ZSM-5 (Samples II, III, IV).

	A_{ex}	A_{meso}	A_{micro}	V_{meso}	V_{micro}	\bar{W}	W_{peak}
	$\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$			$\text{mm}^3 \text{ g}^{-1}$		nm	
Sample I	1.6	8.0	0	13	0	3.3	3.5
Sample II	2.3	11	515	17	167	3.1	3.4
Sample III	3.1	29	371	39	148	2.7	5.2
Sample IV	2.5	10	510	17	169	3.4	3.3

m^2/g (Samples II, IVの平均値)より $29 \text{ m}^2/\text{g}$ (Sample IIIの値)へ2.8倍増加し、メソ孔の体積は $17 \text{ mm}^3/\text{g}$ (Samples II, IVの平均値)より $39 \text{ mm}^3/\text{g}$ (Sample IIIの値)へ2.3倍増加する。

これらの数値と試料調製条件との関係を検討する。試料調製で指摘したように、Sample IIIは水蒸気に曝された状態で加熱されていることになる。この加熱条件の下ではH-型ZSM-5のマクロ孔の一部が崩壊(A_{micro} , V_{micro} の減少)してメソ孔へと変化(A_{meso} , V_{meso} の増加)すると結論できる。それに対して、出発原料を数ミリの厚さで加熱した場合(Sample IV)は、真空中で加熱した場合(Sample II)と同じ細孔構造を与えている。後に述べるように、Sample IIIのマクロ孔の崩壊はH-型ZSM-5の酸サイトの著しい減少をもたらす。

5. スリット型メソ孔の細孔分布

スリット型メソ細孔への吸着分子の吸着過程と脱着過程を図6に示す。吸着過程では毛管凝縮が起これず、吸着の進行(相対圧の増加)に伴って吸着層の厚さが増加する。 t プロットで原点を通る直線が得られる場合に相当する。吸着層の厚さがスリット細孔幅の半分に達すると、細孔が吸着分子で満たされる。脱着過程では、ある相対圧まで減少すると、毛管蒸発が起これ細孔に空隙ができる。さらに相対圧が減少すると吸着層の厚さが減少する。

Innes法⁸⁾に従って、Samples I~IVのメソ孔の細孔分布を脱着等温線を用いて計算した。細孔分布曲線を図7に、分布曲線のピーク値(W_{peak})を表2に示す。Samples I, II, IVのピーク値は細孔幅 $3.3\sim 3.5 \text{ nm}$ を与えるが、Sample IIIのピーク値は 5.2 nm を与え、メソ孔の幅が増大している。このようなメソ孔の増大は、微粒子表面近くのマクロ孔が水蒸気の影響で崩壊したためと推定している。

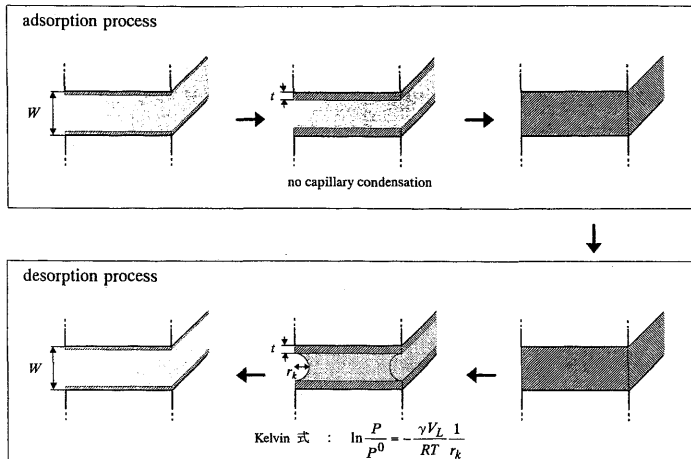


図6 Adsorption and desorption processes for slit-shaped mesopore.

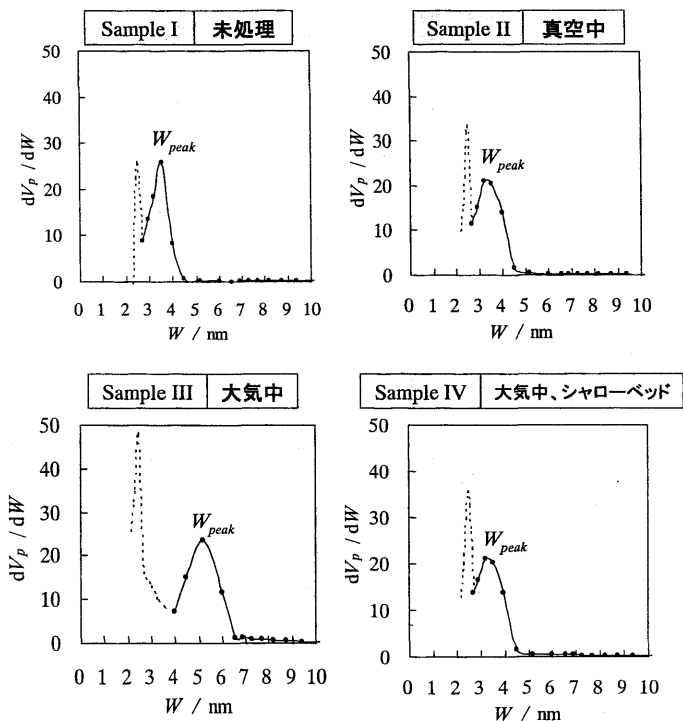


図7 Pore size distributions of slit-shaped mesopores of $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$ (Sample I) and H-ZSM-5 (Samples II, III, IV).

(3)式で計算したメソ孔平均幅 (\bar{W}) は Sample III で 2.7 nm を与え、ピーク値とは逆の傾向を示している (cf. 表2)。この原因は1次粒子の表面のフラクタルが上昇し、メソ孔の表面積が増加したため、もはやスリット型と仮定した(3)式がモデル的に成立しないためと推定している。

なお、図7の点線で示したピークについて触れておきたい。図4に示したように、全ての試料でヒステリシスは相対圧0.43前後で閉じている。相対圧0.5から0.43領域の脱着量が、図7の点線のピークに対応し、細孔幅のピーク値が全て2.5 nmを与える。点線で示した細孔分布に関しては、真の細孔分布で

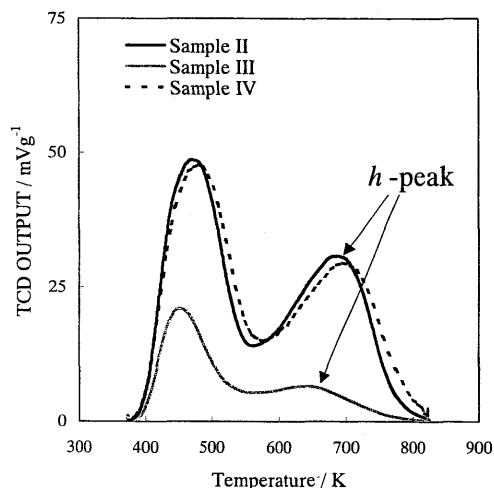


図8 NH₃-TPD curves of H-ZSM-5 (Samples II, III, IV).

ないことが指摘されている)。窒素吸着等温線 (77 K) では、どのような多孔性材料においてもヒステリシスが相対圧0.43で閉じることが指摘されており^{1,2)}、その原因について今日盛んに議論されている。

6. マイクロ孔の崩壊と酸サイトの減少

先に、水蒸気に曝された試料 (Sample III) では、マイクロ孔の一部が崩壊していることを示した。ここでは、H型ZSM-5の酸サイトが処理条件によりどのような影響を受けるかについて検討する。図8は、Samples II~IVに対するNH₃-TPD曲線である。NH₃-TPD曲線はBEL-CAT (TCD検出器) を用いて測定した。測定条件は参照触媒委員会の提案する、前処理をHeキャリアガス中で500℃、1時間行った後、100℃まで降温しアンモニアを吸着および物理吸着分を脱着させた後、10℃/min.の昇温速度にて測定を行った。

図8から明らかのように、Sample IIIのNH₃-TPD曲線はSamples II, IVのそれと著しく異なっている。高温ピーク (*h*-peak) の面積より酸量を求めると¹⁰⁾、Sample IIで1.07 mmol/g (乾燥前重量)、1.34 mmol/g (乾燥後重量)、Sample IIIで0.22 mmol/g (乾燥前重量)、0.27 mmol/g (乾燥後重量)、Sample IVで1.01 mmol/g (乾燥前重量)、1.26 mmol/g (乾燥後重量)であった。この結果からSample IIIの酸量が、Samples II, IVの酸量の約20%に過ぎないことが得られた。Sample IIIの場合、試料調製時に水

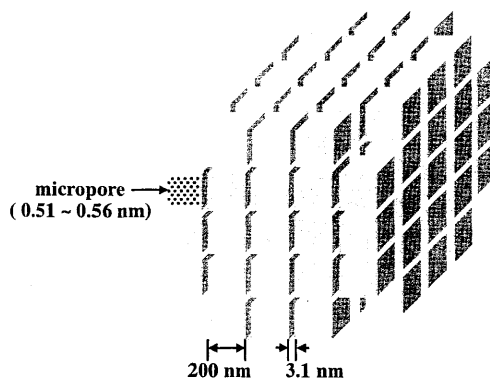


図9 Porosity model of H-ZSM-5.

蒸気が影響して、マイクロ孔の一部が崩壊し、酸サイトが劇的に減少することが判明した。これは水蒸気処理による脱アルミ現象が起きているためであると考えられる。

7. まとめ

窒素吸着等温線 (77 K) を解析すると、ZSM-5粉体のメソ孔やマイクロ孔に関して重要な知見が得られる。Sample II (535℃中真空処理) の細孔モデル図を図9に示している。微粒子の平均直径 ($d = \text{ca. } 200 \text{ nm}$) が式 $d = (6/p \times A)$ より求まる。微粒子径を求めるに際して、粒子の形状を立方体と仮定し、微粒子の面積 ($A = A_{\text{ex}} + A_{\text{meso}} = 13.3 \text{ m}^2/\text{g}$) とHe置換法で測定した微粒子の密度 ($2.3 \text{ g}/\text{cm}^3$) を用いた。また、微粒子間の隙間 (スリット型細孔) として $\bar{W} = 3.1 \text{ nm}$ が求まる。マイクロ孔は微粒子中に存在し、その面積は $515 \text{ m}^2/\text{g}$ 、体積は $167 \text{ mm}^3/\text{g}$ と評価できる。

謝 辞

この報告をまとめるに際して、鳥取大学工学部の丹羽 幹教授ならびに片田直伸助教授から貴重なご意見をいただきました。厚く感謝いたします。

文 献

- 1) S. J. Gregg and K. S. W. Sing, "Adsorption, Surface Area and Porosity", 2nd ed., Academic Press, London (1982).
- 2) F. Rouquerol, J. Rouquerol, and K. Sing, "Adsorption by Powder & Porous Solid", Academic Press, San Diego (1999).

- 3) A. Dyer, "An Introduction to Zeolite Molecular Sieves", John Wiley & Sons, Chichester (1988).
- 4) M. Hakuman and H. Naono, *J. Colloid Interface Sci.*, **241**, 127 (2001).
- 5) B. C. Lippens, B. G. Linsen, and J. H. de Boer, *J. Catalysis*, **3**, 32 (1964).
- 6) B. C. Lippens and J. H. de Boer, *J. Catalysis*, **4**, 319 (1965).
- 7) K. Nakai, J. Sonoda, H. Iegami, and H. Naono, *Adsorption*, **11**, 227 (2005).
- 8) B. Innes, *Anal. Chem.*, **29**, 1069 (1957).
- 9) J. C. Groen and J. Pérez-Ramírez, *Applied Catalysis*, **268**, 121 (2004).
- 10) 丹羽 幹, 片田直伸, 表面, **37**, 371 (1999).

Mesoporous and Microporous Texture of Zeolite Powder (ZSM-5: JRC-Z5-25H)

Kazuyuki Nakai, Masako Hakuman, and Hiromitsu Naono
BEL JAPAN, INC.

The ZSM-5 powder (zeolite reference material: JRC-Z5-25H, NH₄-type) was degassed at ca. 25 °C to obtain Sample I, whereas Samples II, III, IV were prepared by heating the ZSM-5 powder at 535 °C under different atmospheric conditions. The SEM photographs show that the ZSM-5 powder consists of an aggregate of fine particles of ca. 200 nm and the crevices between primary particles are slit-shaped pores. The adsorption-desorption isotherms of nitrogen at 77 K were measured for Samples I ~ IV. The isotherms were analyzed using the *t* method in order to evaluate the mesoporous and microporous texture of the zeolite powder. The *t* plot of Sample I indicates that the slit-shaped mesopore of 3.3 nm was formed by degassing the ZSM-5 powder at ca. 25 °C for 10 min. The *t* plots of Samples II ~ IV indicate that the closed micropores, which are filled mainly with water, are changed into the open micropores under the treatment of 535 °C. Micropore volume depends on the atmospheric conditions; Sample III, which was heated under exposure of water vapor, has the micropore volume of 148 mm³/g, while Sample II, IV, which was heated without exposure of water vapor, has the micropore volume of 167 mm³/g. It was found that mesopore volume of Sample III is larger than that of Sample II, IV. These results lead to conclusion that the water vapor plays an important role for degradation of micropore. The degradation of micropore was influenced on acidity of ZSM-5; it was found from the NH₃-TPD curves that the acidity of Sample III is only 20 % of Sample II, IV.

Keywords: ZSM-5 zeolite, nitrogen adsorption isotherm, *t* plot, mesoporous texture, microporous texture, NH₃-TPD