

No.15 SiO₂/Al₂O₃ の異なる Y 型ゼオライトの N₂・Ar 分子の吸着挙動

四重極モーメントを持つ N₂ 分子は、ゼオライトなどの Al カチオンと強く相互作用し吸着（特異吸着）するといわれています。ここでは、N₂@77.4 K、Ar@87.4 K 吸着等温線および、それぞれの α_s カーブ【相対圧： p/p_0 (横軸)、各相対圧における吸着量(V)を $p/p_0=0.4$ での吸着量 $V_{0.4}$ で規格化した値 ($V/V_{0.4}$): α_s (縦軸)】から、各吸着質を用いて、何が評価可能か？を検討してみます。

一般に、Y 型(FAU)ゼオライトなどは、脱アルミにより SiO₂/Al₂O₃ が増加し、ゼオライト由来のマイクロ孔の構造を維持しつつ、メソ・マクロ孔が生成するといわれています。このことは、Y 型ゼオライト 320HOA(SiO₂/Al₂O₃=5.5) (東ソー(株)製)を USY 化ならびに脱アルミ処理を行ったハイシリカゼオライト 390HUA(SiO₂/Al₂O₃=400) の FE-SEM の表面像(図 1 (1))ならびに BIB(Broad Ion Beam)加工断面像から定性的に確認できます(図 1 (2))。これらの試料を BELSORP MAX を用いて極低相対圧($p/p_0=1E-8$)から N₂@77.4 K ならびに Ar@87.3 K 吸着等温線(前処理：300℃、8 h)を測定した結果を図 2 に示します。これらの吸着等温線は Type I+IV に分類され、390HUA(SiO₂/Al₂O₃=400)はヒステリシス形状から、メソ・マクロ孔が発達していることが確認できます(図 2)。

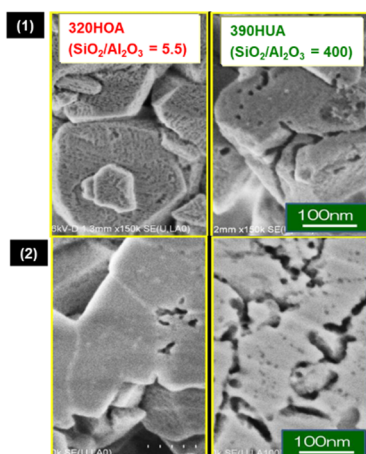


図1 FAUゼオライト：SiO₂/Al₂O₃による細孔構造変化

(1) HSZ粒子表面像/(2) BIB加工断面像

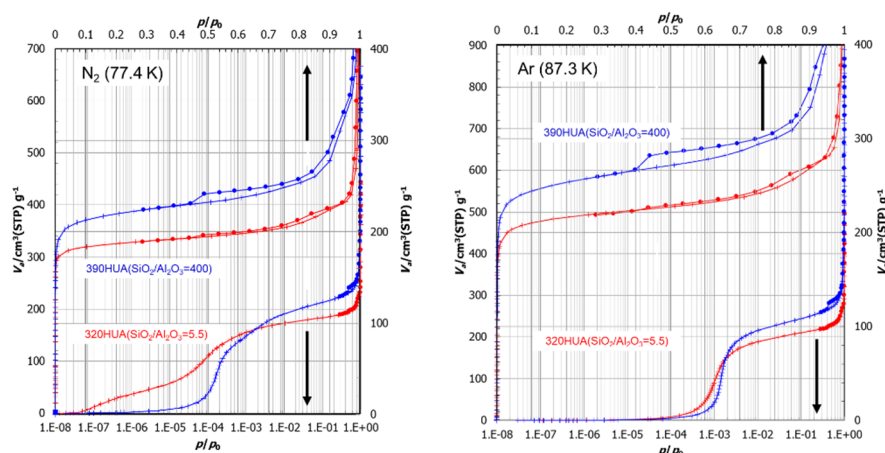


図2 Y型ゼオライトの吸着等温線 (N₂@77.4 K, Ar@87.4 K)

各材料のマイクロ孔への各吸着質 (N₂@77.4 K ならびに Ar@87.3 K) 吸着挙動を把握するため、 α_s カーブを図 3、図 4 に示します。図 3 において、320HOA(SiO₂/Al₂O₃=5.5)は、N₂ の四重極が関与しゼオライト細孔表面に強く吸着することから、低相対圧より徐々に吸着量(α_s 値)が増加し、マイクロ孔を充填していきませんが、390HUA(SiO₂/Al₂O₃=400)は、 $p/p_0=1E-4$ 付近で吸着量 (α_s 値) が急激に増大し、マイクロポアフィリングしていることがわかります。一方 Ar(87.4 K)(図 4)では、Ar が無極性であることから、320HOA および 390HUA とともに、表面状態にかかわらず、ほぼ $p/p_0=1E-3$ 付近で吸着量(α_s 値)の増加挙動が、概ね一致することが確認できます。以上のことから、

N₂@77.4 K 吸着等温線は、ゼオライトの表面特性評価に利用でき、Ar@87.3 K 吸着等温線は表面状態にかかわらずゼオライト細孔構造評価が可能といえます。

本試料 Y 型ゼオライトの細孔構造評価(CY-plot)については資料 No.18(CY-plot 法による Y 型ゼオライトの構造評価) で紹介します。

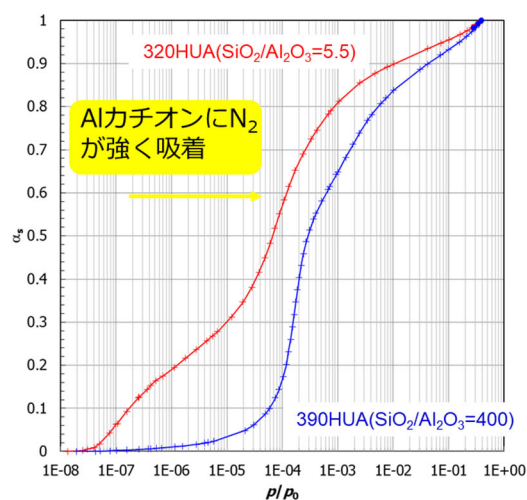


図3 α_s -カーブ(N₂@77.4 K)

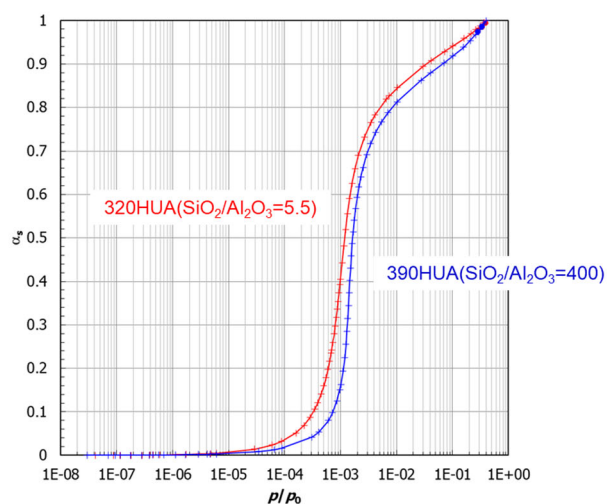


図4 α_s -カーブ(Ar@87.3 K)