

**MFI ゼオライトの構造相転移（単斜晶系/斜方晶系）  
 におよぼす吸着アルゴン（77 K）の影響  
 Effect of Adsorbed Argon on Phase Transition  
 (Monoclinic to Orthorhombic) of MFI Zeolite at 77 K**

仲井和之、吉田将之、千田洋介、白曼雅子、直野博光

Kazuyuki Nakai, Masayuki Yoshida, Yoosuke Senda, Masako Hakuman, and Hiromitsu Naono

日本ベル株式会社

BEL Japan Inc.

MFI ゼオライトの構造相転移におよぼす吸着アルゴンの影響を粉末 X 線回折により研究した。回折実験は大型放射光施設 SPring-8 (BL02B2: X線の波長: 0.8 Å) で行った。MFI ゼオライト (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=1000) を 77 K で真空排気した試料 I、ならびに 77 K で Ar ガスを吸着させた MFI 試料 II, III, IV (平衡圧: 10 Pa、100 Pa、1000 Pa) を用いて、77 K の粉末 X 線回折パターンを調べた。試料 I の回折ピークは単斜晶系 MFI のパターンに相当する。試料 II、III、IV の回折ピークより Ar の吸着が単斜晶系から斜方晶系への相変化に対して顕著な影響を与えることを見出した。

Effect of adsorbed Ar on phase transition of MFI zeolite has been investigated by means of the X-ray beam (its wave length : 0.8 Å) of SPring 8 (BL02B2). Four samples of MFI zeolites were used in the powder X-ray diffraction study; MFI degassed at 77 K (sample I), MFI in which Ar was adsorbed at 77 K under the pressures of 10 Pa, 100 Pa, 1000 Pa (samples II, III, IV). The diffraction pattern of sample I is monoclinic, while the diffraction patterns of samples II, III, IV change from monoclinic to orthorhombic with increase of adsorbed amount of Ar. It was found that the adsorption of Ar at 77 K gives a significant influence on the phase transition of MFI zeolites.

キーワード : MFI ゼオライト、アルゴン吸着、粉末 X 線回折、構造相変化

**背景と研究目的 :** MFI 型ゼオライト (ZSM-5) は実用触媒として利用されており、ナノテクノロジー分野において重要な材料である。MFI には単斜晶系と斜方晶系があり、相転移が 80°C 付近で起こることが報告されている<sup>1,2)</sup>。構造相転移が起きるとゼオライトの micropore channel の形状が変化する。この研究では、低温 (77 K) での Ar の吸着が channel の形状に影響をおよぼし、MFI 型ゼオライトの相転移を引き起こすか否かを粉末 X 線回折より検討する。この研究は、MFI 型

ゼオライトの character を評価する上で重要な知見を与え、ナノテクノロジー分野の進展に寄与すると考えられる。

**実験 :** 日本触媒学会から提供された MFI ゼオライト (JRC-Z5-1000H : SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=1000) を X 線回折実験に用いた。回折実験に先立って、MFI 粉末を 350°C で 10 時間真空処理した。前処理した MFI 粉末を真空状態で 77 K まで冷やした試料 I、さらに 77 K で Ar を吸着させた MFI ゼオライト試料 II, III, IV (Ar の平衡圧 : 10 Pa, 100 Pa, 1000 Pa) について、粉末

X線回折実験を大型放射光施設 SPring-8 (BL02B2 のビーム：波長、0.8 Å) を利用して行った。また、Ar の吸着等温線は高精度吸着装置 (BELSORP-max) により 77 K で測定した。

**結果、および、考察：** 図 1 に Ar 吸着等温線を示す。縦軸の吸着量は  $\alpha_s (=V/V_{0.4})$  で示している。ここで  $V_{0.4}$  は相対圧 0.4 での吸着量であり、 $V$  は任意の圧力での吸着量である。 $\alpha_s=1$  ではゼオライトの micropore channel が吸着分子 (adsorbate) で完全に充填している。吸着平衡圧 10 Pa, 100 Pa, 1000 Pa における吸着 Ar の充填率を図 1 の吸着等温線より求めると、84 %, 90 %, 97 % と評価できる。

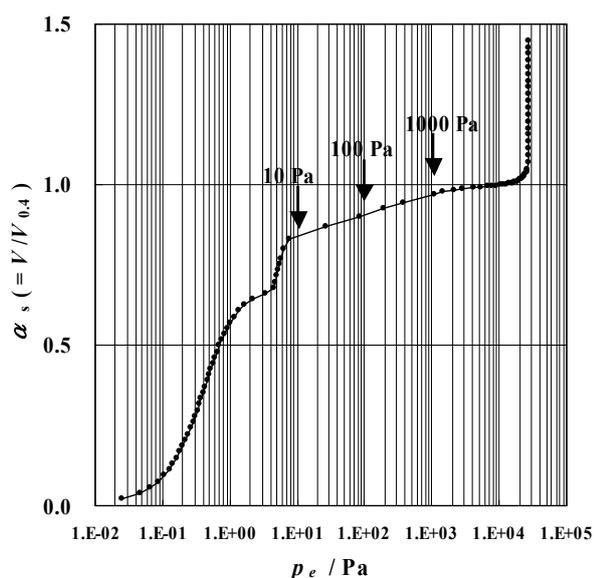


Fig. 1. Ar adsorption isotherm at 77 K for MFI zeolite.

図 2 に MFI 試料 I, II, III, IV の粉末 X 線回折ピークを示す。図 2 には単斜晶系 MFI と斜方晶系 MFI の回折ピークも示している。図 2 から、試料 I (真空脱気試料) の回折パターンは単斜晶系 MFI の回折パターンに対応していることが判る。

MFI ゼオライトの構造相転移の及ぼす吸着 Ar アルゴンの検討するため、我々は単斜

晶系 MFI のピーク a, b, c, d, と斜方晶系 MFI のピーク e, f に着目した。これらのピークを利用すると、単斜晶系 MFI と斜方晶系 MFI の区別が可能であると判断した。

Ar の充填率が 84 % (試料 II) から 97 % (試料 IV) へと増加するにつれて、単斜晶系のピーク a, b, c, d が減少し、斜方晶系のピーク e, f が出現する。この結果は MFI micropore channel への Ar 吸着が channel の形状を変化させ、その結果 MFI の相変化を引き起こしたと判定される。Ar のように相互作用の小さい分子が 77 K で MFI の相変化を起こす興味ある知見を得た。

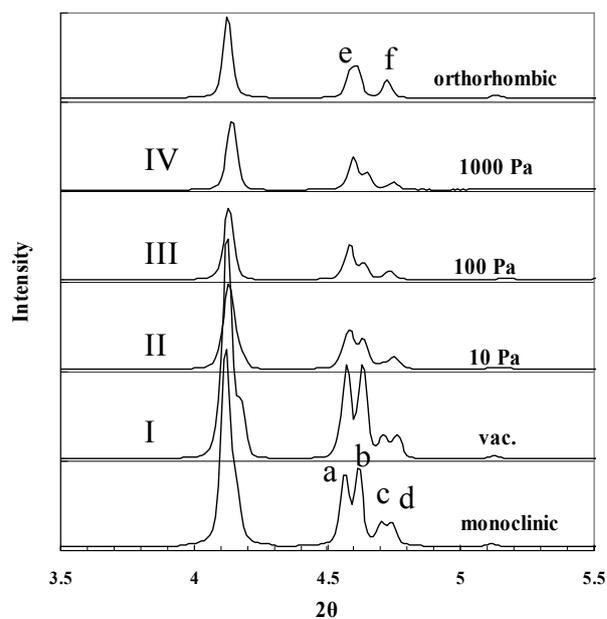


Fig. 2. XRD pattern for MFI zeolite.

### 今後の課題

回折実験のデータ (Fig. 2) を用いて構造解析を進め、MFI の相変化を詳細に検討する。

### 参考文献

- 1) H. van Koningsveld, J. C. Jansen, and H. van Bekkum, *Zeolites*, **7**, 564 (1987).
- 2) B. F. Mentzen, J.-M. Letoffe, and P. Claudy, *Thermochimica Acta*, **288**, 1 (1996).