

金属イオン交換ゼオライトに対するキセノンの特異吸着構造の解明 Elucidation of Adsorbed Structure of Xenon Molecules Confined in Metal-Ion-Exchanged Zeolites

大久保 貴広, 鳥越 裕恵, 黒田 泰重

Takahiro Ohkubo, Hiroe Torigoe, Yasushige Kuroda

岡山大学大学院自然科学研究科

Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University

銀イオン交換 MFI 型ゼオライト (AgMFI) のナノ空間中におけるキセノン分子の構造を検討するために SPring-8 の BL02B2 を用いて粉末 XRD 測定を行った。試料の前処理において、873 K で真空加熱脱気を行った試料では、銀の結晶由来の回折ピークが認められ、イオン交換した銀が還元されていたが、473 K で真空加熱脱気をした試料では銀の結晶由来のピークは認められず、交換した銀イオンが還元されることなく一価のまま存在していた。このことを踏まえ、473 K で真空加熱脱気した試料にキセノンを吸着させたところ、Bragg 角で 20.9° (波長 : 0.1003 nm) に新たな回折ピークが出現した。このピークは銀-キセノン間の化学結合の形成を示唆しており、AgMFI 中でのキセノンの特異吸着構造が新たに明らかとなった。

We carried out the powder XRD measurements at BL02B2 of SPring-8 to elucidate the characteristic structure of xenon molecules adsorbed into the nanospace of silver-ion-exchanged MFI-type zeolite (AgMFI). Firstly, it is found that the oxidation state of the exchanged-silver-ion remains unchanged as it is even after evacuation at 473 K, although diffraction peak due to the silver metal was recognized for the AgMFI which was evacuated at 873 K. With these results in mind, powder XRD diffraction was examined at 300 K for Xe-adsorbed AgMFI which had been evacuated at 473 K. As a results, a new diffraction band was observed at 20.9° (wave length: 0.1003 nm), indicating the formation of a new type of the chemical bond between xenon and the silver ion in the nanospace of AgMFI.

キーワード : 銀イオン交換 MFI 型ゼオライト、キセノン吸着、希ガス化合物

背景と研究目的 : ナノ空間を多量に有する材料の例としてカーボンナノチューブやゼオライトなどが挙げられる。これらの材料の骨格は、殆ど軽元素により構成されている。軽元素のみで構成されているにもかかわらず、分子篩性や高い触媒活性を示す材料が多い点は非常に興味深く、ナノ空間のサイズ・形状、及び細孔壁の化学状態と吸着分子との関係の詳細を明らかにすることは材料開発の観点からも重要であると考えられる。

これまでに、ゼオライトの酸サイトを遷移元素である銅イオンで交換した銅イオン交換 MFI 型ゼオライト (CuMFI) において、窒素分子が室温付近でも銅イオン近傍に特異的に吸着することが見出されている¹⁾。CuMFI の高い触媒活性は以前から知られているが²⁾、最近ではメタンの活性化³⁾をはじめとする有

機物の反応触媒としても注目を集めている。

金属イオン交換ゼオライトに対する分子の特異吸着現象を解明している過程で、キセノン分子が銀イオン交換 MFI 型ゼオライト (AgMFI) 中の銀イオンと強く相互作用していることを示唆するデータが得られた⁴⁾。しかし、AgMFI にキセノン分子が吸着した際の構造をはじめとし、基本的な知見が未解明のままである。そこで本研究では、AgMFI のナノ空間中でキセノンが銀イオンと強く相互作用するメカニズムを解明するために、AgMFI にキセノンが吸着した際の構造を明らかにすることにした。

実験 : 市販の MFI 型ゼオライト (NaMFI; Si/Al=11.9) を硝酸アンモニウム水溶液でイオン交換し、その後、773 K で真空加熱脱気を行

うことでプロトン交換したゼオライト(HMFI)を得た。このHMFIを硝酸銀水溶液でイオン交換することでAgMFIを調製した。キセノンが吸着した状態でのXRD測定を行うために、専用の石英製キャピラリー(φ0.5)にAgMFIを充填後に研究室の真空ラインに接続し、真空加熱脱気(473 Kまたは873 K、0.1 Pa以下にて1 h)を行った。その後、キセノンを導入し、吸着平衡に達したことを確認しガスバーナーにより封じ切った。キセノンの吸着平衡圧については、室温でそれぞれ0.020, 1.3, 13 kPaの3種類のサンプルを調製した。また、比較のために真空加熱脱気直後に封じ切ったAgMFIも調製した。これらの試料のXRD測定をBL02B2にて行った。

結果・考察： まず、真空加熱脱気を行う際の温度を変え、キセノンが吸着する前のAgMFIの構造について検討した。Fig. 1に示すとおり、473 Kでの真空加熱処理では銀の結晶に帰属されるピークは認められず、交換した銀イオンは還元されることなく一価のまま存在することがわかる。一方、873 Kで真空加熱脱気後の試料では銀の結晶に起因するピークが認められた。この結晶由来のピークの幅を解析すると、形成された銀の大きさはAgMFIのナノ空間サイズよりも大きいことから、試料の外表面に析出している可能性が高いことが明らかとなった。

次に、473 Kで真空加熱脱気後にキセノンが吸着させた試料のXRDパターンをFig. 2に示す。キセノンの吸着平衡圧が0.020 kPaの試料は真空加熱脱気後の試料と変化が認められなかったものの、平衡圧が1.3 kPaおよび13 kPaの試料では $2\theta = 20.9^\circ$ 付近に新たなバンドが見られ、Braggの式から距離を求めると0.276 nmとなった。ここで、キセノンのvan der Waals半径が0.216 nmであること、および銀のイオン半径が約0.08 nm以上であること、そして、過去の文献⁵⁾で報告されている銀とキセノンの化合物におけるAg-Xe間距離が0.266 nmであることを踏まえると、AgMFI中の銀イオンとキセノンとが化学結合を形成している可能性が高いと考えられる。これまで、XAFS測定により銀を中心とした構造を検討してきたが、銀-キセノン間の距離を明瞭に求めることができなかった。今回の実験で、銀イオンの近傍にキセノン分子が特異的に吸着している可能性が新たに示された。

今後の課題： リートベルト解析と最大エントロピー法による解析を行うことで、銀イオ

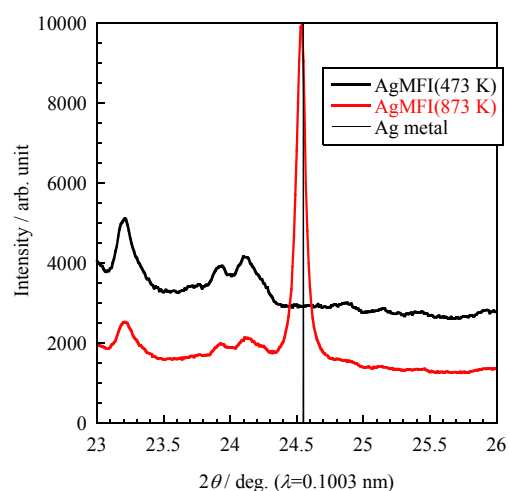


Fig. 1 Powder XRD patterns of AgMFI evacuated at 473 K and 873 K.

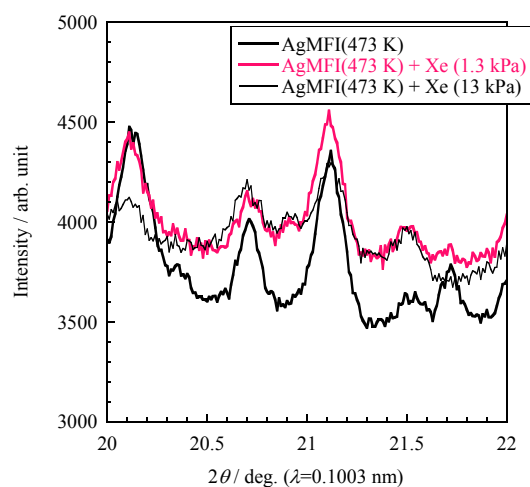


Fig. 2 Powder XRD patterns of AgMFI evacuated at 473 K and Xe-adsorbed AgMFI.

ンに特異吸着したキセノンの構造の詳細を明らかにできると考え、引き続き解析作業を継続する予定である。

参考文献

- 1) A. Itadani, H. Sugiyama, M. Tanaka, T. Mori, M. Nagao and Y. Kuroda, *J. Phys. Chem. C* **111** (2007) 16701.
- 2) M. Iwamoto, H. Furukawa, Y. Mine, F. Uemura, S. Mikuriya and S. Kagawa, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1986) 1272.
- 3) A. Itadani, H. Sugiyama, M. Tanaka, T. Ohkubo, T. Yumura, H. Kobayashi and Y. Kuroda, *J. Phys. Chem. C* **113** (2009) 7213.
- 4) 鳥越裕恵, 森俊謙, 田中大士, 大久保貴広, 後藤和馬, 石田祐之, 黒田泰重, 第 61 回コロイドおよび界面化学討論会要旨集 (2008) 284.
- 5) S. A. Cooke and M. C. L. Gerry, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6** (2004) 3248.