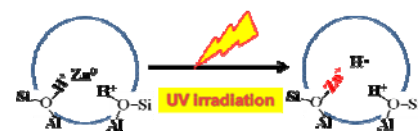


ZnMFI 特異反応場を利用した Zn^0 種形成と UV 光によるその活性化

(岡山大院¹・京都工繊大院²) 織田 晃¹・鳥越裕恵¹・板谷篤司¹・
大久保貴広¹・湯村尚史²・小林久芳²・○黒田泰重¹

【緒言】 12 族元素がとる主な酸化数は 0 価と 2 価であり、1 価の状態は水銀においてはよく知られているけれども、亜鉛についてはほとんど知られていない。特に、常磁性を示す、室温で安定な 1 価亜鉛の存在についての報告はほとんどない。我々は、ZnMFI 中の水素活性サイト上で原子状の Zn^0 種が形成され、この Zn^0 種は、UV 光照射により活性化され、その結果、常磁性 Zn^+ が形成される現象を見出した (Scheme 1)。存在がほとんど知られていない Zn^+ 種がこのような温和な条件で形成される事は驚くべきことであり、ゼオライト特異反応場によって発現した興味深い現象であると考える。 Zn^0 種及び Zn^+ 種の形成過程と Zn^+ 種の反応性について報告する。

【結果と考察】 H_2 を解離吸着させた系において、473 K で真空熱処理を行うと原子状 Zn^0 が形成されることがわかった。この種の形成は、UV-Vis スペクトルおよび XANES スペクトル測定によって確かめた。前述したモデル (M7-S2) を用いることによって、 H_2 吸着種から原子状亜鉛の形成過程についても、再現できることがわかった。さて、 Zn^0 種は ESR



Scheme 1 Formation of Zn^+ under irradiation of UV-light.

不活性である (Fig. 1)。この Zn^0 種は、UV 光照射により、 $g=1.998$ に対称なバンドを与える種に変化することがわかった (Fig. 1)。この種の UV-Vis スペクトルデータも考慮し、 Zn^+ が形成されたものと解釈した。また、 $4s^1$ の電子配置は対称な ESR バンドの出現をうまく説明できる。さらに、励起光の波長領域を変化させると、短波長 (250 nm 以下の波長) の光で活性化することによって、 Zn^+ 種が効率よく形成されることがわかる (Fig. 1)。UV-Vis スペクトル測定と DFT 計算により、この領域には Zn^0 種の ($^1\text{S} \rightarrow ^1\text{P}$) 遷移による吸収が存在することがわかった。 Zn^+ 種形成のメカニズムは、B 酸点上に形成された Zn^0 種を UV 光で励起することによって ($^1\text{S} \rightarrow ^1\text{P}$)、更に ^3P 状態を経て、 Zn^+ 種に変化することが計算によっても示唆された。このようにして形成された Zn^+ 種の反応性を調べる目的で、室温で酸素と相互作用させた。その結果、 Zn^+ 種による ESR バンドは完全に消滅し、新たなパターンのスペクトルが出現した (Fig. 2)。この種は超酸化物 (O_2^-) 種の ESR バンドに帰属できる ($\text{Zn}^{2+}-\text{O}_2^-$ 種の形成)。二つの成分を仮定することでスペクトルは良く再現できた (Fig. 2)。ゼオライトの小さいクラスターモデルを用い、そのサイトに Zn^+ をおき、 O_2 を吸着させると η^1 型で相互作用することが DFT 計算からわかった。この種の赤外振動数は 1115 cm^{-1} と求まり、超酸化物種形成という ESR 測定により得られた結果を支持する。

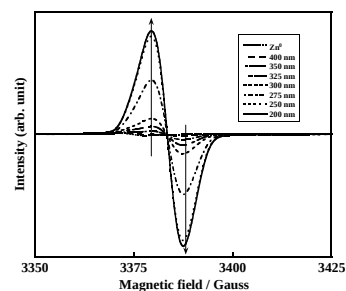


Fig. 1 ESR spectra of the Zn^0 sample under various conditions.

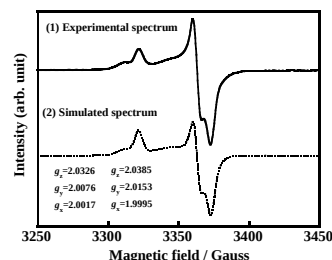


Fig. 2 ESR spectrum of $\text{Zn}^{2+}-\text{O}_2^-$ species.

Making Zn^0 from the Zn^{2+} -Ion Exchanged in MFI and Its Activation by UV-Light Irradiation

A. Oda, H. Torigoe, A. Itadani, T. Ohkubo, T. Yumura, H. Kobayashi, Y. Kuroda (Okayama Univ., kuroda@cc.okayama-u.ac.jp)

The paramagnetic Zn^+ species was, for the first time, successfully prepared by the excitation with the UV light in the region being ascribable to the absorption band due to the $4s-4p$ transition of an atomic Zn^0 species encapsulated in the MFI-type zeolite. The formed species gives a specific ESR band at $g = 1.998$ and also peculiar absorption bands around $38,000$ and $32,500 \text{ cm}^{-1}$, which are clearly indicating the formation the Zn^+ species in MFI. The transformation process ($\text{Zn}^0 \rightarrow \text{Zn}^+$) was explained by considering the mechanism via the excited triplet state (^3P) caused by the intersystem crossing from the excited singlet state (^1P) of an atomic Zn^0 grafted in MFI; the transformation process was well reproduced with the aid of the DFT calculation method. Thus formed Zn^+ species exhibits characteristic reaction nature at room temperature for an O_2 molecule, forming a η^1 -type of $\text{Zn}^{2+}-\text{O}_2^-$ species.