

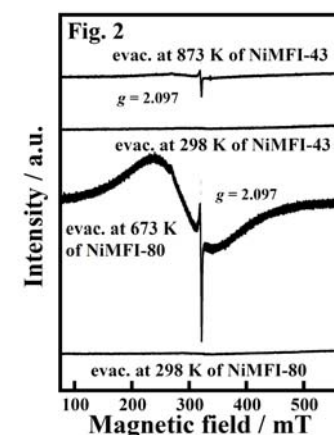
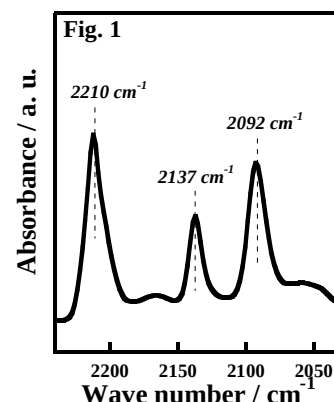
MFI 型ゼオライトにイオン交換されたニッケルイオンの状態変化：イオン交換量，CO 処理の影響

(岡山大院¹・京都工繊大²)○松嶋尚也¹・織田晃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】遷移金属イオン交換ゼオライト（特に，MFI 型）は大変興味深い特性を示す．たとえば，CuMFI は室温での N_2 吸着， NO の分解や CH_4 の活性化反応に有効に働き，ZnMFI は室温で H_2 や CH_4 などを活性化することが明らかになっている．これらの特性発現は，ゼオライト空間を特異反応場としたことによる効果であり，酵素が有する特性との類似性などの点から大変興味深い．酵素系に注目すると，Ni イオンを含むヒドロゲナーゼは室温での水素の活性化反応における触媒として機能している．今回，ゼオライト空間の特異性という観点から，NiMFI に注目し，ゼオライト空間内の Ni イオンの状態および特徴を調べた．

【結果と考察】NiMFI-80 試料(イオン交換量 80%， $\text{Si}/\text{Al} = 11.9$)を用い，Ni の状態の検討を行う目的で，まず，真空熱処理試料への CO 吸着(IR)測定を行った．673 K 処理試料では， 2210 cm^{-1} および $2137, 2092\text{ cm}^{-1}$ に，それぞれ Ni^{2+} 種， Ni^+ 種に吸着された CO によるバンドが観測された(Fig. 1)．また， 2060 cm^{-1} 付近に $\text{Ni}^0\text{-CO}$ 種に帰属できる幅広いバンドも観測された．次に， Ni^+ 種の形成量のコントロールをめざして，高温での CO 処理を行った．その結果， Ni^+ 種の量は増加した．しかし，その後の真空排気により $2\text{Ni}^+ \rightarrow \text{Ni}^{2+} + \text{Ni}^0$ という不均化反応が生じることがわかった．以上のことから，MFI 中の Ni 種については， Ni^{2+} で安定に存在する種， Ni^+ 種として比較的安定に存在する種，不均化反応を経て Ni^0 または $\text{Ni}_n^{\delta+}$ (金属クラスターイオン)に変化する種が存在することが明らかになった．次に，イオン交換量の少ない NiMFI-43 試料について，CO 吸着実験を行い，NiMFI-80 の場合とほぼ同様の結果を得た．また，高温での CO 処理の結果においても同様の結果を得た．NiMFI-80 試料について同様の処理を行ったものと比較して高温処理試料中の Ni^+ 量はほとんど変わらないことから， Ni^+ が安定に存在できるサイトの量は 2 種類の試料でほとんど同じであるといえる．一方，NiMFI-43 試料では Ni^0 種はほとんど形成されていないことが XAFS データから明らかになった．

今回見出した種の磁気的性質についての情報を得るために，各系の ESR 測定を行った．その結果，NiMFI-80 試料でのみ幅広いスペクトルを得た(Fig. 2)．これは $\text{Ni}_n^{\delta+}$ 種(おそらく，超常磁性的な性質を有する)であると推定でき，ゼオライト細孔の特異場の効果によるものであると解釈している．MFI 特異場中に形成された Ni^+ 種および $\text{Ni}_n^{\delta+}$ 種の構造および電子状態の特徴を議論する．



Changes in the state of nickel ion exchanged in MFI-type zeolite: effects of ion-exchange capacity and CO-treatment

M. MATSUSHIMA, A. ODA, A. ITADANI, T. OHKUBO, T. YUMURA, H. KOBAYASHI, and Y. KURODA (Okayama Univ. & Kyoto Inst. Tech.; e-mail: kuroda@cc.okayama-u.ac.jp)

The sub-nanosized pore made of zeolite affords a specific reaction field for the exchanged ion in zeolite, resulting in the development of a fascinating adsorption feature, as well as of a catalytic reaction fields. In the present work, we examine the properties of the exchanged nickel-ion in MFI depending on the ion-exchange capacities. The formation of both Ni^+ and $\text{Ni}_n^{\delta+}$ (cluster ion) species were clearly evidenced by experiments carried out by IR utilizing CO as a probe molecule and XAFS methods. The amounts of Ni^{2+} for the sample evacuated at 673 K are almost same in the samples having different ion-exchange capacities, whereas the $\text{Ni}_n^{\delta+}$ species is observed only in the NiMFI-80 sample. The formed $\text{Ni}_n^{\delta+}$ species shows super-paramagnetic nature which is scarcely found in the bulk system. The formation of Ni^+ and $\text{Ni}_n^{\delta+}$ is ascribable to the unique specificity of zeolite composed of a nano-reaction pot.