

## ZSM-5 ゼオライトナノ細孔中でのキセノン原子の吸着

(京都工芸繊維大院・工<sup>1</sup>, 岡山大院・自然科学<sup>2</sup>) ○山下 裕生<sup>1</sup>, 湯村 尚史<sup>1</sup>,  
鳥越 裕恵<sup>2</sup>, 黒田 泰重<sup>2</sup>, 小林 久芳<sup>1</sup>

【緒言】アルミノケイ酸塩の一種 ZSM-5 ゼオライトは  $\text{SiO}_2$  骨格を基本とした 5 員環, 6 員環, および 10 員環から構成される. 特に 10 員環はナノメートルサイズの細孔を有しており, 様々な種類のカチオン ( $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$  など) が担持される. ZSM-5 は特異な触媒作用を示すことで知られているが, その化学反応はゼオライトナノ細孔内部で起こるものと考えられている. 現在, ZSM-5 内部の様々な情報を探る実験的手法の一つに  $^{129}\text{Xe}$ -NMR 測定が行われているが, その実験から ZSM-5 に配位した銅カチオンとキセノン原子との間には他のアルカリ金属カチオン間にはみられない特異な相互作用があることが報告されている [1]. この実験的知見の理解を深めるため, 本研究では ZSM-5 ナノ細孔中でのキセノン原子の特異な挙動についての詳細を密度汎関数法で検討した [2].

【計算】本研究では ZSM-5 中の 10 員環ナノ細孔を十分再現出来るモデル ( $\text{Si}_{92}\text{O}_{151}\text{H}_{66}$ ) を用いて, その内包カチオン ( $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ) とキセノン原子との相互作用を密度汎関数 (B3LYP) 法計算を用いて議論した. 基底関数として, キセノン原子および内包カチオンに SDD 基底, カチオンに配位している 2 つの酸素原子に 6-31G\* 基底, 他の原子に 3-21G 基底を用いた. 一般に ZSM-5 中には数多くのカチオン結合サイトが存在することが知られている. 本研究では代表的な以下の結合サイトを考えた (図 1): ストレートチャンネルとジグザグチャンネルの交差点付近の結合サイト (i), ストレートチャンネル壁面の 5 員環上 (ii) の結合サイト及び 6 員環上 (iii) の結合サイト. これら 3 つの結合サイトを考えることで, キセノン-カチオン相互作用のサイト依存性を調べた.

【結果・考察】銅担持 ZSM-5 中にキセノン原子が吸着された最適化構造を 3 つの結合サイトについて図 1 に示す. 密度汎関数法計算の結果, 交差点付近に位置した銅カチオンはキセノン原子とある程度強く相互作用することが分かった. この時, 安定化エネルギーは 9.0 kcal/mol となり, この値は 5 員環上および 6 員環上の場合と比べて大きい. また, 銅カチオンとキセノン原子間距離については, 5 員環上 (2.729 Å) および 6 員環上 (3.348 Å) に銅カチオンが位置している場合よりも交差点付近に位置した場合の方が短い距離 (2.570 Å) となった. キセノン原子がゼオライト内部に吸着した際の安定化エネルギーの大きさが結合サイトにより異なるのは, カチオンのゼオライト骨格への配位環境に関係していると考えられる. ゼオライト骨格に配位しているカチオンとキセノン原子とが相互作用する場合, 骨格自体にも変形が生じる. この変形による不安定化エネルギーがサイト依存性の起源となる. つまり 5 員環上および 6 員環上におけるカチオ

ンのゼオライト骨格への配位数は交差点付近における配位数（二配位）よりも大きく、骨格変形由来の不安定化エネルギーが交差点付近に比べて大きな値になる。そのためキセノン原子が吸着することによる系全体としての有意な安定化は得られない。

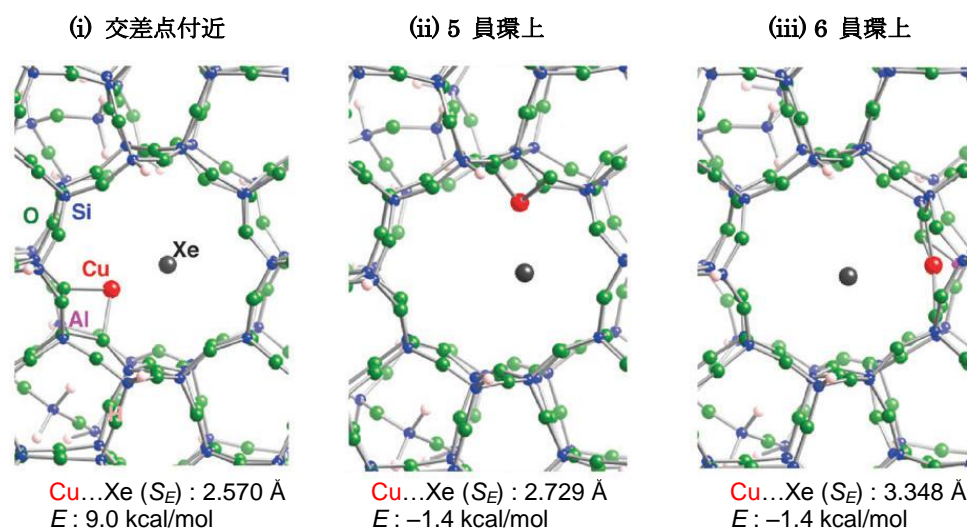


図 1 キセノン原子が銅担持 ZSM-5 中の 3 種類のカチオン配位サイトに吸着した最適化構造。 $S_E$  はカチオンとキセノン原子の距離を表し、 $E$  はキセノン原子の吸着による系全体の安定化エネルギーを表している。

このサイト依存性はアルカリ金属担持ゼオライトの場合にはみられず、ナトリウムカチオンとリチウムカチオンの場合ではいずれの結合サイトにおいてもキセノン原子がゼオライト内部に吸着することができなかった。一般にキセノン原子が一価カチオンに近づく場合、キセノン原子の電子分布が分極されキセノン原子とカチオン間に誘起相互作用が生じ安定化する。しかしこの誘起相互作用からアルカリ金属カチオンと銅カチオンの計算結果の違いを説明することは難しい。そこで詳細な電子密度分析を行い、ゼオライト骨格に担持された一価カチオンの電子状態を調べた。その結果、銅カチオンが骨格酸素原子に配位すると、10 個の  $3d$  電子のうち一部が  $4s$  軌道に昇位することが明らかになった。この昇位により銅の  $3d$  軌道はキセノン原子の  $5s$  電子を受容することが可能になり、系のエネルギーは安定化する。一方、アルカリ金属カチオンの場合はそのような顕著な電荷移動は起こらないため、キセノン原子はアルカリ金属カチオンに近づけないことが分かった。この計算結果は、キセノン原子が二配位銅カチオンのみを認識することを明らかにしたものであり、二配位銅カチオンが触媒活性点として働くことを考えると、 $^{129}\text{Xe-NMR}$  が触媒研究において重要な測定であることが示唆される。

#### 【参考文献】

- [1] H. Torigoe, T. Mori, K. Fujie, T. Ohkubo, A. Itadani, K. Gotoh, H. Ishida, H. Yamashita, T. Yumura, H. Kobayashi, Y. Kuroda, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2010, **1**, 2642.
- [2] T. Yumura, H. Yamashita, H. Torigoe, H. Kobayashi, Y. Kuroda, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 2392.