2A16

イオン交換Y型ゼオライトにおけるキセノンの吸着挙動の高圧^{129}Xe NMR による研究

(阪大院理[1]・阪大博物館[2])○前澤国芳[1]、上田貴洋[1,2]、宮久保圭祐[1]、江口太郎[1,2]

【序】ゼオライトは、沸石水を含む含水アルミノケイ酸塩であり、電荷バランスを保つために存在するアルカリ、あるいはアルカリ土類金属イオンは比較的容易に他のイオンと交換する。イオン交換によりゼオライト結晶の細孔径や静電場などを変調し、吸着特性や触媒特性などを系統的に変化させることができる。１価のカチオンによる置換は、細孔内の静電場にほとんど影響しないが、イオン半径の違いによる細孔径の変化が期待できる。このような、微視的細孔構造の変化は、エネルギー的に準安定な吸着サイトの生成や、吸着分子の交換プロセスなどに影響を及ぼすと考えられる。高圧^{129}Xe NMRは、高圧条件下で測定を行うため、細孔内でのキセノンどうしの相互作用を詳細に調べることができる。本研究では、アルカリ金属置換によって得られたY型ゼオライト(NaY、KY、RbY、CsY) について、高圧^{129}Xe NMR測定を行い、イオン交換がゼオライトの細孔構造へ及ぼす影響について検討した。

【実験】NaY ゼオライト (東ソー)を出発物質として、アルカリイオンによる交換を行った。イオン交換の有無は、粉末X線解析、IR、Far-IR、蛍光X線分析を用いて確かめた。イオン交換した試料の細孔容積は、N_2の吸着等温線により求めた。400℃で真空加熱することにより脱水処理した粉末試料について、研究室自作の圧力可変プローブを装着したBruker MSL 200 分光計により圧力範囲 0.01 – 8 MPa、温度 298 Kで^{129}Xe NMR スペクトル (共鳴周波数 55.6 MHz) を*in situ*測定した。

【結果と考察】0.1 MPa 以上の圧力では、^{129}Xe NMR スペクトルには共存するキセノンガスに対応する共鳴線とゼオライト細孔内に吸着したキセノンに対応する 2 本の共鳴線が、それぞれ 0 ppm 付近と 50 – 200 ppm 付近に分離して観測された。Fig. 1. は、ゼオライトの細孔内に吸着したキセノンと、共存するキセノンガスの^{129}Xe 化学シフトの圧力依存性を示す。いずれの試料においても 0.01 – 1 MPa の圧力範囲では、Langmuir タイプの吸着挙動を示し、

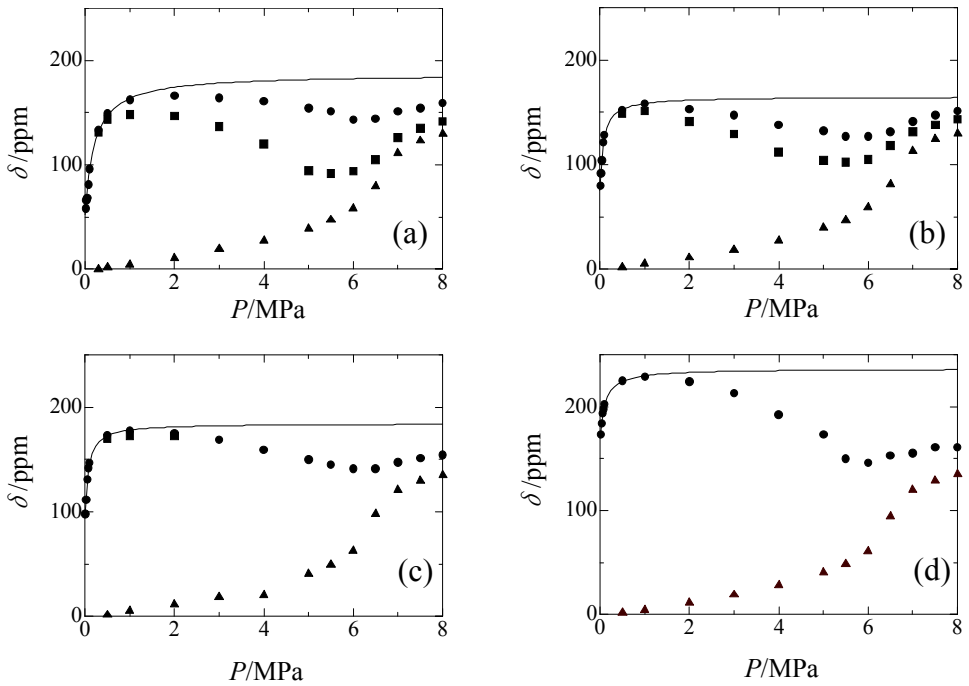

Fig. 1. Pressure dependence of ^{129}Xe chemical shift values for Xe gas (▲) and Xe (● , ■) confined in NaY (a) , KY (b) , RbY (c) , CsY (d) zeolites .

式（1）で^{129}Xe化学シフトの圧力依存性を説明できる。

$$\delta(P) = \delta_{\mathrm{s}} + \delta_{\mathrm{Xe-Xe}} \frac{KP}{1+KP} \qquad (1)$$

ここで、δsは、Xeと細孔壁の衝突によってきまる化学シフトの寄与、$\delta_{\mathrm{Xe-Xe}}$は、キセノンどうしの衝突による寄与、Kは、吸着速度と脱離速度の比である。δsは、ゼオライトの細孔径に反比例することが知られている。化学シフトの圧力依存性から式（1）によって求めたδsは、NaYではδs = 52.5 ppm、KYではδs = 75.5 ppm、RbYではδs = 94.9 ppm、CsYでは= 170 ppmとなった。このδsの増加は、ゼオライト内に存在するカチオンのイオン半径の増加(Na^+ = 0.116 nm、K^+ = 0.152 nm、Rb^+ = 0.166 nm、Cs^+ = 0.181 nm)がもたらす細孔径の減少を示唆している。

Fig. 1. においてキセノンガスのピークの化学シフト値は、6 MPa 付近で超臨界流体 (臨界圧P_c = 5.8 MPa) への転移のため急激に低磁場シフトする。一方、細孔内に吸着したキセノンの化学シフト値は、1 MPa 以上の圧力では圧力の増加とともに高磁場シフトする。これは、ゼオライト細孔内に吸着したキセノンと粉末試料の粒界近傍に存在するキセノンガスとの交換によるものと考えられる。また、NaY、KYでは、細孔内に吸着したキセノンに対し 0.5 MPa 以上の圧力で２本の共鳴線が観測された。これらのゼオライトに 2 つの吸着サイトが存在する事を示唆している。2 本の共鳴線が分離して観測されたことからこの 2 つの吸着サイト間の交換は、キセノンガスとの交換に比べて遅いと考えられる。化学交換について、より詳細な情報を得るために 2 サイトの化学交換を仮定した線形シミュレーションにより、吸着したキセノンからキセノンガスへの交換速度を見積もった(Fig. 2)。シミュレーションの結果、NaYとKYでは、6MPa付近でより大きな高磁場シフトを示すピークに対応する吸着サイトの方が、もう一方の吸着サイトより吸着したキセノンからキセノンガスへの交換が速いことがわかった。また、Na^+からイオン半径の大きなK^+へ置換することによって、2 つの吸着サイトにおけるキセノンガスの交換速度の差が小さくなる傾向が見られた。よりイオン半径の大きなRb^+やCs^+による置換体では、2 つのサイトの交換が十分に速く、区別できなくなっていることを示唆している。

RbYで得られた交換速度は、NaYやKYの遅い交換速度とほぼ一致する。一方、CsYの交換速度は、NaYやKYの速い交換速度に近い。これから、RbYでは遅い交換速度を与えるサイトの寄与が支配的であり、CsYでは速い交換速度を与えるサイトが支配的であることがわかる。これは、Rb^+からイオン半径が大きなCs^+へ置換することにより遅い交換速度を与えるサイトの細孔容積が小さくなり、遅い交換速度を与えるサイトにキセノンが吸着しにくくなることを示唆している。

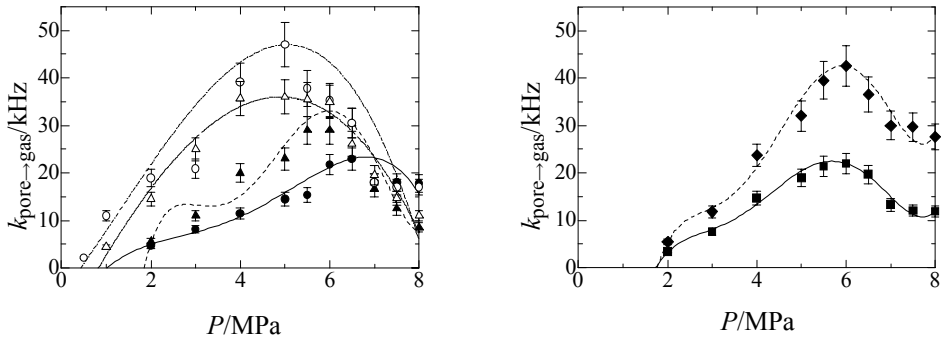

Fig. 2. Pressure dependence of exchange rates : NaY (● , ○) , KY (▲ , △) , RbY (■) , and CsY (◆) .