

(様式第5号)

L型ゼオライトに導入した遷移金属イオンの価数評価 Valence evaluation of transition metal ions introduced into L-type zeolite.

永井杏奈、宗亮佑、野田尚吾
Anna Nagai, Ryosuke So, Shogo Noda

熊本大学
Kumamoto University

- ※1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後2年以内に研究成果公開〔論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表〕が必要です（トライアル利用を除く）。
- ※3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より1人以上）。

1. 概要

本研究では、遷移金属イオン(Mn, Co, Cu)をイオン交換によりL型ゼオライト構造内に導入した時の各遷移金属イオンの価数を調査した。実験は室温大気下で行い、金属箔、酸化物等の参照試料と各遷移金属イオンを導入したL型ゼオライトのXAFSスペクトルを測定した。Coをイオン交換により導入したL型ゼオライト(Co-L)はイオン結晶である $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ に最も類似したスペクトル形状であったことから、 Co^{2+} 且つ6配位であることが示唆された。

(English)

In this study, we investigated the valence of transition metal ions (Mn, Co, and Cu) introduced into the L-type zeolite structure by ion exchange. This experiment was performed under room temperature. XAFS spectra of reference samples (metal foil, oxide, etc.) and L-type zeolite doped transition metal ion were measured. The spectral shape of L-type zeolite doped with Co by ion exchange (Co-L) was most similar to that of the ionic crystal $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. It indicates that it has divalent cations and a coordination number of six.

2. 背景と目的

本研究では、低磁場環境下でゼオライトを配向化させるプロセスを行っており、遷移金属イオンをイオン交換によりゼオライト構造内に導入する手法を用いている。イオン交換によりL型ゼオライト(K-L)構造内へMn, Co, Cuイオンを導入することで磁気感受性を高めたゼオライトを作製し、0.9 Tの低磁場環境下でのゼオライトの配向体作成を行っている。

これまでに、導入イオン種によって異なる配向性を示すことがわかっており、これはイオンの導入サイトおよびゼオライト構造内での電子状態が影響しているものと考えている。本実験では、イオン交換により導入された遷移金属イオンの価数を評価することを目的として研究を行った。

3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

実験は、室温大気下で透過法により、Mn K端、Co K端、Ni K端、Cu K端の測定をXAFS(XANES)領域にて行った。

標準試料および各ゼオライト試料は、窒化ホウ素と十分に混合した後、ペレット状に一軸加圧成形した。また、0価の標準試料については金属箔を用いた。Table 1に示す作製したペレットと各金属箔はすべてポリエチレンの袋にそれぞれ入れて測定を行った。

Table 1 測定に用いた試料

Reference standard sample	Maker
Mn foil	Nilaco Corporation
Mn-L	-
MnCl ₂ · 4H ₂ O	FUJIFILM Wako Chemicals Corporation
MnO	Kojundo Chemical Lab. Company
Mn ₂ O ₃	Kishida Chemical Company
MnO ₂	Kojundo Chemical Lab. Company
Co foil	Nilaco Corporation
Co-L	-
Co(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	Khishida Chemical Company
CoO	Kojundo Chemical Lab. Company
Co ₃ O ₄	Sigma-Aldrich Company
Cu foil	Nilaco Corporation
Cu-L	-
Cu(NO ₃) ₂ · 3H ₂ O	FUJIFILM Wako Chemicals Corporation
Cu ₂ O	FUJIFILM Wako Chemicals Corporation
CuO	FUJIFILM Wako Chemicals Corporation

4. 実験結果と考察

Fig. 1 に Co をイオン交換により導入した L 型ゼオライト(Co-L)および参照試料の XAFS スペクトルを示す。この結果から、Co-L は Co 金属箔とは大きく異なるスペクトル形状を示し、Co³⁺を含んだ Co₃O₄ では、K-edge が高エネルギー側へシフトしている様子が観察された。また、Co-L はイオン結晶である Co(NO₃)₂ · 6H₂O に最も類似したスペクトル形状であることから、Co(NO₃)₂ · 6H₂O に近い電子状態であることが推測される。さらに、Fig. 2 に約 7708 eV 付近の pre-edge ピークを拡大したスペクトルを示す。Co を導入した Y 型ゼオライトを用いて XAFS を行った報告^[1]によると、CoO や CoCl₂ · 6H₂O は 6 配位の Co²⁺が存在しているのに対して、スピネル構造を持つ Co₃O₄ は、4 配位の Co²⁺と 6 配位の Co³⁺が存在するため、強い電気双極子遷移に起因した pre-edge ピークを示すことがわかっている。よって、6 配位構造を有する CoO や Co(NO₃)₂ · 6H₂O と同程度の pre-edge ピークを示していることから、Co-L の Co²⁺は 6 配位である可能性が示唆された。

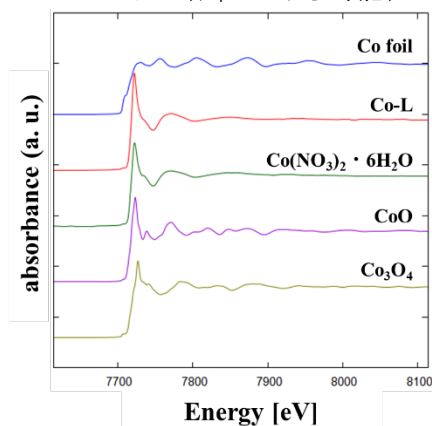


Fig.1 各 Co 試料の XAFS スペクトル

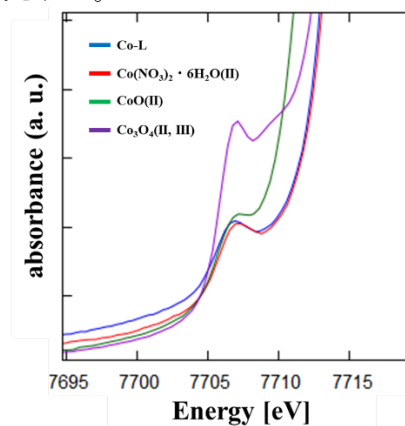


Fig.2 pre-edge ピークの拡大

5. 今後の課題

本研究で用いた遷移金属イオン交換 L 型ゼオライトは遷移金属イオンの導入率が低いため、Mn や Cu の十分なスペクトルを得ることができなかった。今後は導入率の向上と比較するための参照試料の再検討が必要である。

6. 参考文献

[1] P. Khemthong *et al.*, *Mater. Chem. Phys.*, **121**, 131-137 (2010).

7. 論文発表・特許

T. Tabata *et al.*, *Dalton Trans.*, **51**, 9601-9605 (2022)

8. キーワード

ゼオライト、イオン交換

9. 研究成果公開について

① 論文 (査読付) 発表の報告

(報告時期: 2024 年 3 月)

