



ゼオライト骨格中ヘテロ原子の局所構造解析

二宮 翔, 西堀 麻衣子
東北大学

キーワード：zeolite, heteroatoms, soft X-ray absorption spectroscopy

1. 背景と研究目的

ゼオライトはオンゲストロームからナノメートルサイズの細孔をもつ多孔質材料であり、骨格構造、粒子形態制御や異種金属（ヘテロ）原子置換により分子との相互作用をコントロールできることから、触媒や分子の吸着分離・貯蔵に非常に有用である。近年では、ゼオライト骨格内で高度に孤立したヘテロ原子は、通常のパルクな酸化物とは異なる特異的な触媒作用を発現することが知られており[1]、骨格内に Fe, Ga などの 3 価の金属や、Ti, Sn などの 4 価の金属を導入した「メタロケイシリケート」の合成が盛んに行われている。これらの触媒作用はゼオライト骨格内に導入されたヘテロ原子の位置（T サイト）や分布、局所構造に大きく依存するため、目的の触媒反応に合わせてそれらを高度に制御できる合成手法の開発が求められている。しかしながら、導入したヘテロ原子の正確な位置や分布、局所構造を現状の解析手法によって明らかにするには至っておらず、合成手法の高度化とその応用研究にとって大きな課題となっている。そこで本研究では、ゼオライト骨格中に導入した Fe 原子の局所構造を明らかにすることを目的として、軟 X 線吸収分光を用いた状態の異なるヘテロ原子の電子状態変化の観察を試みた。

2. 実験内容

測定には、メカノケミカル（MC）合成した Si-Fe 非晶質複合前駆体（MC 処理時間 24 時間）と、それを水熱（HT）合成することにより得た Fe 含有ゼオライト（[Fe]-MWW）を用いた。これらに対し、BL1N2 において、部分蛍光収量法（PFY）および全電子収量法（TEY）の同時計測により Fe $L_{2,3}$ 吸収端での X 線吸収微細構造（XAFS）スペクトルを収集した。

3. 結果および考察

PFY で得た XAFS スペクトル（Fig.1）から、MC 処理 24 時間後の Si-Fe 非晶質複合前駆体中に含まれる Fe 種は、主として Fe^{3+} として存在することがわかった。このことは、MC 処理によって Fe が非晶質中に固溶していることを示唆する。この前駆体を 7 日間 HT 処理することで合成した [Fe]-MWW の XAFS スペクトルは、前駆体のスペクトル形状と類似していたが、HT 処理を 14 日に増やすと 708 eV 付近のピーク強度が増大した。これは HT 処理時間により Fe 種が Fe^{3+} から Fe^{2+} に変化していることを示しており、MWW の結晶化にともない Fe の配位環境が前駆体とは変化している可能性を示唆する。今後、第一原理計算を併用し、Fe 原子の局所構造について詳細な解析を行う。

4. 参考文献

[1] R. Osuga, et al., *J. Japan Pet. Inst.*, 65(2) (2022) 67.

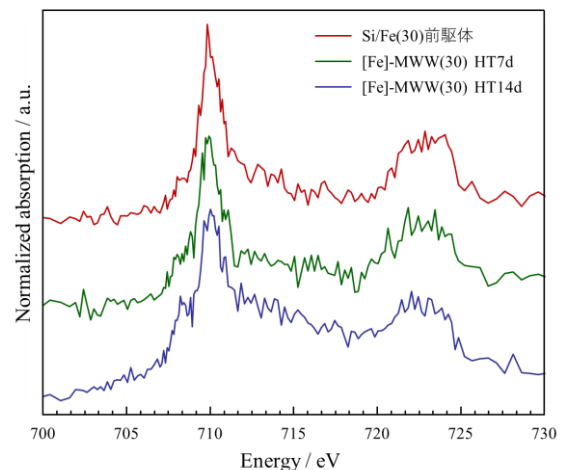


Fig. 1 Si-Fe 非晶質複合前駆体および Fe 含有ゼオライトにおける Fe $L_{2,3}$ -edge XAFS スペクトル（PFY で測定）