

軟X線発光分光によるゼオライトネットワークの 3次元構造解析

(東北大^{*}・QST^{**}) 二宮翔^{*}・板本航輝・荻原彩加^{*}・Ralph Ugalino^{**}
 Zhong Yin^{*}・西堀麻衣子^{*}

1. 緒言

ゼオライトは SiO_4 四面体を基本とする結晶性多孔質材料であり、触媒や吸着材として幅広く利用されている。その機能は細孔構造の形状選択性やヘテロ原子置換による酸性点の発現に依存するため、結晶化過程を理解・制御することが応用設計上の重要課題である。従来、ゼオライト結晶の解析には X 線回折や透過電子顕微鏡が用いられ、結晶構造や原子配列が議論されてきた^{1,2)}。また、非晶質前駆体を含む構造変化を議論するためには、X 線・中性子全散乱測定と二体分布関数 (PDF) 解析が有効であり、 $\text{Si}-\text{O}$ や $\text{Si}-\text{Si}$ 結合距離の変化から小員環構造の形成が示唆されている³⁾。結晶化メカニズムの本質的理解のためには、局所的な距離情報に加えて角度やトポロジーを含めた解析が必要である。そこで本研究では、軟 X 線発光分光 (XES) を用いた電子状態計測と第一原理シミュレーションを組み合わせ、非晶質前駆体におけるネットワーク構造の三次元的解析を試みた。

2. 実験および計算方法

試料として Fe を導入した MWW 型ゼオライトを合成し、SPring-8 BL01B1 および BL27SU にて、Fe K-edge XAS、O K-edge XAS および O1s XES を測定した。さらに、量子化学計算プログラム ORCA⁴⁾を用いて構造最適化および XES スペクトルシミュレーションを実施し、 $\text{Si}-\text{O}$ 結合距離、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合角、 $\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 二面角の変化がスペクトル形状に及ぼす影響を検討した。

3. 結果と考察

XRD の結果、合成初期は非晶質 SiO_2 および $\alpha\text{-FeOOH}$ が主体であり、合成時間の進行に伴い MWW ゼオライトのピークが増大した。UV-vis および Fe K-edge XAS から、Fe は合成の進行に従って 6 配位から 4 配位へ移行し、ゼオライト骨格に取り込まれることが明らかとなった。しかしながら、XAS のみでは四面体ユニット間の結合状態変化を十分に捉えることができなかった。これに対して O1s XES では、合成時間とともにピーク間強度比が系統的に変化し、差分解析により非晶質前駆体における O 結合状態の変化を敏感に反映することが示された (Fig. 1)。シミュレーションとの比較から、この変化は主として O-Si-O-Si 二面角の増大に起因することが明らかとなった。特に、層内 10 員環近傍と層間 10 員環近傍で二面角

が異なることが、結晶化過程における異方的な成長と対応することが示唆された。

以上の結果から、XES とスペクトルシミュレーションの組み合わせは、非晶質前駆体を含む酸化物ネットワークの三次元構造変化を捉える有効な手法であることを示した。本研究は、ゼオライトの結晶化メカニズム解明に加え、非晶質材料やガラスの構造解析にも応用可能であり、今後の機能性材料設計への展開が期待される。

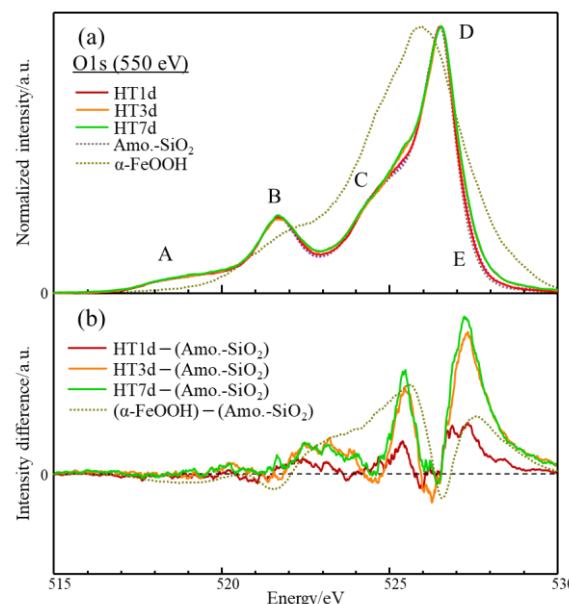


Fig. 1 O 1s XES spectra for synthesized zeolites and reference standards with increasing synthesis time. These spectra were normalized by setting the baseline intensity to 0 and the maximum intensity to 1. (b) Difference spectra subtracted with the spectra for amorphous SiO_2 .

4. 謝辞

本研究の一部は科学研究費補助金 (21H05011, 25H00900) の助成を受けて行った。放射光実験は SPring-8 BL01B1 および BL27SU (課題番号: 2022B1784, 2023B1033, 2024B1515, 2025A1210) で実施した。

- 1) C. W. Andersen, M. Bremholm, P. N. R. Vennestrom, et al., *IUCrJ*, **2014**, 1, 382-386.
- 2) X. Tang, J. Ye, L. Guo, et al., *Adv. Mater.*, **2023**, 35, 25, 2208504.
- 3) A. Minami, P. Hu, Y. Sada, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2022**, 144, 23313-23320 (2022)
- 4) M. Roemelt, D. Maganas, S. DeBeer, F. Neese, *J. Chem. Phys.*, **138**, 2040101, (2013).