

# X線吸収分光法によるゼオライト合成水溶液内の局所構造評価

## Investigation of local structure existing in aqueous solutions for zeolite synthesis using x-ray absorption spectroscopy

小平哲也<sup>1</sup>, 阪東恭子<sup>2</sup>

<sup>1</sup>産業技術総合研究所, 化学プロセス研究部門

<sup>2</sup>産業技術総合研究所, ナノ材料研究部門

<sup>1,2</sup>〒305-8565 つくば市東 1-1-1 中央第 5

Tetsuya KODAIRA<sup>1,\*</sup> and Kyoko K. BANDO<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Research Institute of Chemical Process Technology,

<sup>2</sup>Nanomaterials Research Institute,

<sup>1,2</sup>National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST),

1-1-1 Higashi, Tsukuba, 305-8565, Japan

### 1 はじめに

ゼオライトは一般にアルミノケイ酸塩骨格からなる多孔質結晶である。その基礎研究として、結晶成長過程の理解が求められるが、分析手法が限られるために、特定の骨格構造・化学組成のものが対象とされてきた。

X線吸収分光法(XAS)は対象元素を選択した電子状態や周辺環境の情報を得られる特徴を有するため、乱れた系の局所情報を入手可能である。しかし、軽元素から構成される一般的なゼオライトを対象とした場合、X線K吸収端エネルギーが低いために、その合成溶液などでは溶媒のX線吸収が測定を困難にしている。

本課題では、最も生産・利用されているアルミノケイ酸塩のA型ゼオライトと同じく図1のLTA型骨格構造を有するリン酸ガリウム塩に着目した。

(以下、GaPO<sub>4</sub>-LTAと略記。) Ga K吸収端エネルギーは10 keV程度であり、水によるX線吸収も影響しないと判断し、課題申請を行った。なお、XAS初心者であること等を踏まえP課題で応募した。

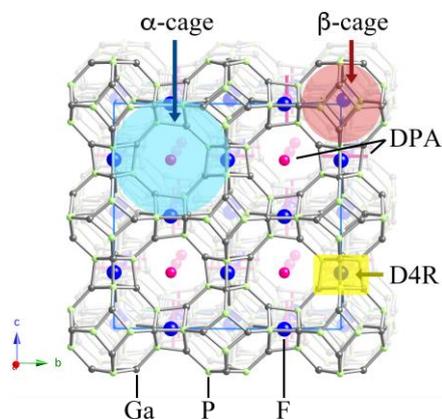


図1 GaPO<sub>4</sub>-LTA結晶構造。GaとP原子をつなぐO原子は省略。DPA: dipropylamine, D4R: double four-membered ringの略。

### 2 実験

測定対象試料は、X線吸収強度が適切となるよう、BNに分散するGaPO<sub>4</sub>-LTA濃度を調整したもの、及び、その試料厚を適切に調整したGaPO<sub>4</sub>-LTA合成溶液である。合成溶液にはフッ化水素酸を含むため、溶液厚を任意に調整できるポリイミド窓付きテフロンセルを設計・作成の上、利用した。測定は、BL-9C及びNW-10Aにおいて透過法にて室温環境にて実施した。

### 3 結果および考察

BL-9Cにて測定を行ったところ、Si 111分光器のエネルギー分解能ではGaPO<sub>4</sub>-LTAとその合成溶液ではXANES領域での吸収端エネルギーの有意な差を議論することはできなかった。故に、NW-10AのSi 311分光器と高調波カットミラー利用の元で、ビームスリット幅を狭めた最高エネルギー分解能( $\Delta E/E = 1 \times 10^{-4}$ @9 keV)にて測定したXANES領域の結果を図2に示す。

合成溶液と最終産物のGaPO<sub>4</sub>-LTAにおける吸収端エネルギー位置の明瞭な違いが観測された。ちなみに、この合成溶液を水熱反応させると、当該GaPO<sub>4</sub>-

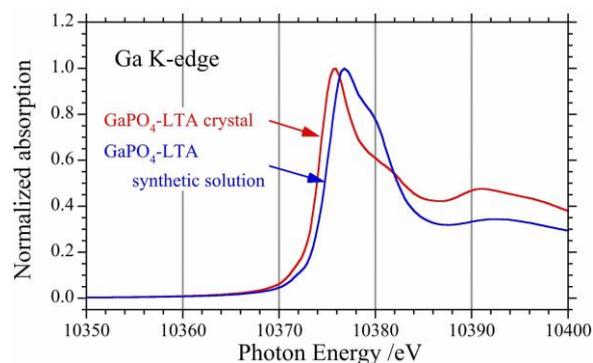


図2 GaPO<sub>4</sub>-LTA及びその合成溶液のXANES領域スペクトル

LTA が合成できることを確認済みである。合成溶液の吸収端位置（一次微分ピークエネルギー）は  $\text{Ga}^{3+}$  イオンを含む水溶液とほぼ同じであった。他方、 $\text{GaPO}_4$ -LTA では、 $\alpha$ -石英様  $\text{GaPO}_4$  と吸収端位置に近く、比較対象とした  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  は更に低エネルギー側に吸収端が存在したことから、結晶構造には余り依存せず  $\text{GaPO}_4$  骨格内の Ga は  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  のそれよりも酸化数が高く、共有性とイオン性が共存していることが判明した。

#### 4 まとめ

本レポートでは、XANES 領域に着目して、 $\text{GaPO}_4$ -LTA とその合成溶液の差異について記述した。EXAFS 領域の解析を通じ、合成溶液内に  $\text{Ga}^{3+}$  イオンと相互作用するイオン等の種類と距離、配位数についての情報が得られると期待される。

#### 謝辞

本結果は科研費基盤(B) (17H03396)の一部として実施した。

\* kodaira-t@aist.go.jp