



先端研究施設共用促進事業 フォトンファクトリーの産業利用促進 利用報告書（修正案）

課題番号： 2010I010
研究責任者： 高橋 裕一、株式会社東ソー分析センター
利用施設： 高エネルギー加速器研究機構 放射光科学研究施設 BL-9C、11A
利用期間： 2010年 9月～2011年 12月

XAFSによる金属含有ゼオライトの構造解析 XAFS analysis on metal modified zeolites

高橋 裕一¹、中西 健太¹、小西 健久²
Hirokazu Takahashi¹, Kenta Nakanishi¹, Takehisa Konishi²

¹株東ソー分析センター、²千葉大学理学部
¹ Tosoh Analysis and Research Center, ² Faculty of Science, Chiba University

アブストラクト

Fe含有ゼオライトにおける高温多湿下での構造変化及びFe種の存在サイトを解明することを目的として、XAFSによる構造解析を行った。その結果、水蒸気雰囲気中でFeが構造変化する様子が直接観察され、金属種の安定性に関する理解が深まった。また、Al K吸収端のXANES領域に特徴的なピークが見られ、ゼオライト骨格のAl近傍にFe種が存在することが示唆された。

We performed Fe K-edge XAFS measurements on Fe-modified zeolites to characterize the coordination environment of the Fe species in water vapor atmosphere at high temperature. We found that the spectral shape of Fe K-edge XANES changed reversibly with temperature. This suggests that the valence state of Fe in zeolites changed reversibly in water vapor atmosphere. We also performed Al K-edge XAFS measurements on the Fe-modified zeolites. The shoulder peak at about 1570eV in Al K-edge XANES was ascribed to Fe-Al interaction by FEFF8 calculation.

キーワード： 金属含有ゼオライト、触媒、水熱処理、Fe K-edge XAFS、Al K-edge XAFS

1. はじめに

【背景】

微量の金属成分 (Fe) を母材であるゼオライト (組成： $(\text{SiO}_2)_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_y \cdot z\text{H}_2\text{O}$) に添加した金属含有ゼオライトは、石化分野など、様々な用途に用いられている触媒材料である。一般に、添加された金属種はカチオンの状態でゼオライト中のAl近傍に存在する。

このゼオライト材料では、金属種の存在状態が材料特性に大きな影響を与える。従って、製品開発において、触媒性能の向上等の課題解決のためには、金属種の構造解析が必須である。特に、金属種の構造安定性の評価のため、in-situでの金属種の構造変化や、金属-ゼオライト(Al)間の相互作用に関する知見が重要である。

【目的】

金属含有ゼオライトについて、①金属種 (Fe) 及び②ゼオライト (Al)、の両面からXAFS解析

する。①よりin-situでの金属種の構造変化に関する知見を、②よりゼオライト-金属間の相互作用に関する知見を得る。

【目標】

①in-situ Fe K-edge XAFS測定
履歴の異なる試料のXAFS解析 (室温、大気下) により、高温多湿環境でFe状態が変化することが既に分かっている。本実験では、多湿下で昇温しながらXAFS測定を行うことにより、in-situでのFe状態 (価数、配位状態) の変化過程及び変化が生じる温度を明らかにする。

②Al K-edge XAFS測定
母材ゼオライト及び金属含有ゼオライトのAl K-edge XAFSを測定し、材料性能に重要なFeの存在サイトを明らかにするため、第一原理電子状態計算による構造モデリングおよび多重散乱理論によるスペクトル計算を行う。

2. 実験

・ Fe K-edge XAFS

水蒸気発生装置及びin-situ XAFS測定用セル（ガス流通型）を用い、測定セル内に水蒸気を流通させ、試料温度700°Cまでin-situ XAFS測定を行った。尚、結露を防ぐため、水蒸気は150°Cに昇温した時点で測定用セルに導入した。試料はFeを2wt%含有するゼオライト粉末を乳鉢で30分程度混合/均一化し、透過法測定用のリングに手押しでプレスした錠剤を透過法で測定した。

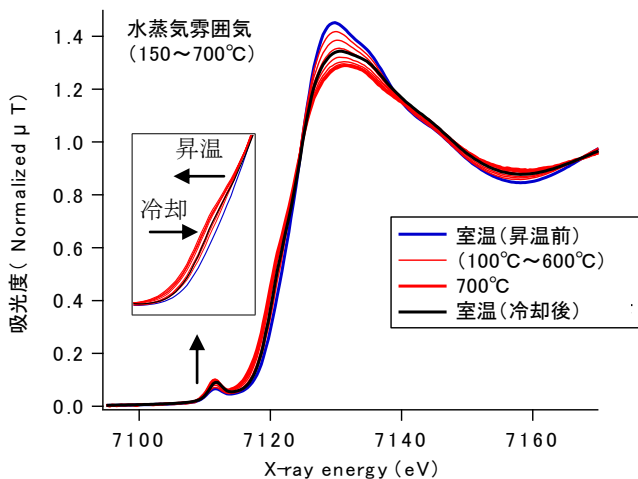
・ Al K-edge XAFS

ゼオライト粉末及びFeを2wt%含有するゼオライト粉末について、Al K-edge XAFSを蛍光法で測定した。

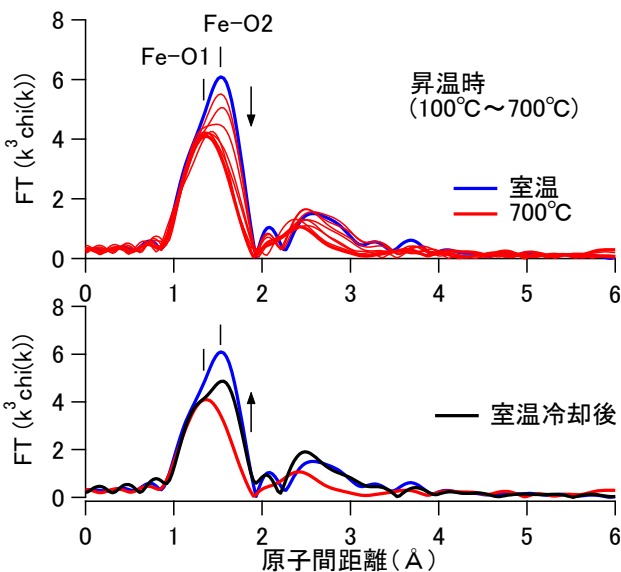
3. 結果および考察

3-1) 高温多湿下でのFe状態変化

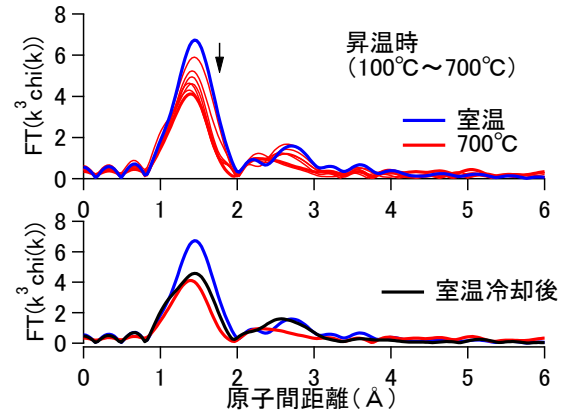
Fe状態変化を観測するため、室温~150°C（大気下）、150°C~700°C（水蒸気下）でin-situ XAFS測定を行った。また、水蒸気雰囲気のまま試料を室温まで自然放冷し、再度XAFS測定した。



【図1】 in-situ XAFS(Fe K-edge) 測定結果



【図2】 EXAFS 動径分布解析結果
(水蒸気下測定)



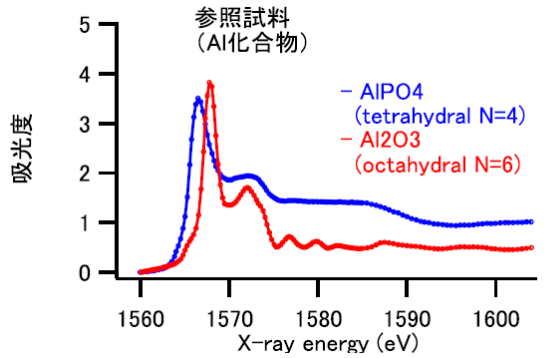
【図3】 EXAFS 動径分布解析結果
(乾燥空気下測定)

昇温時には、Fe K 吸収端が低エネルギー側にシフトし、7110eV 付近に見られるプリエッジピークの強度が増大する傾向が見られた。このことから、Fe の一部成分が昇温により還元され ($\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$)、配位状態が変化 (6 配位 \rightarrow 4 配位) していると考えられた。この変化は、300~400°C で特に顕著であった。また、試料を 700°C から室温に冷却し、XAFS 測定した結果、XANES スペクトルは一部元に戻る傾向を示した。

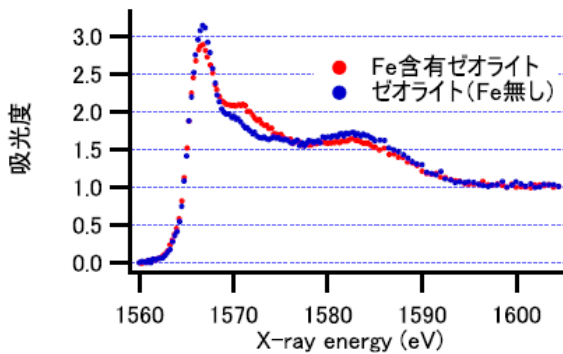
EXAFS 動径分布解析の結果を図 2 に示す。最近接ピークの形状から、Fe 原子近傍には結合距離の異なる 2 種類の O が存在すると推察した。図 2 上より、Fe との原子間距離が長い O (O2) は、昇温により選択的に減少する傾向が見られた。また、図 2 下より、室温冷却後に Fe-O2 が再観測された。このことから、O2 を H_2O 由来の O と推定した。また、O1 はゼオライト骨格由来の O と考えられた。一方、乾燥空気下で測定した場合は、冷却後に最近接ピークが増大しなかった。【図 3】

3-2) 金属-ゼオライト (Al) 相互作用

前記 3-1) の検討結果から、ゼオライト骨格の O 近傍に Fe が存在すると推察された。更に、Fe はゼオライト骨格の Al と電荷補償していると考えられることから、Fe を含まないゼオライト粉末と Fe 含有ゼオライト粉末 (Fe 2wt%) を Al K-edge XAFS 測定し、スペクトル比較した。また、参照試料として、 AlPO_4 (4 配位 Al) と Al_2O_3 (6 配位 Al) を測定した。何れの試料も、スペクトルのピーク位置及び形状は AlPO_4 の場合に類似しており、ゼオライト中の Al は酸素 4 配位構造と考えられた。このことから、Al 原子はゼオライト骨格中に存在することが確認された。また、1570eV 付近のピーク強度が、試料中の Fe の有無により変化する傾向が見られた。

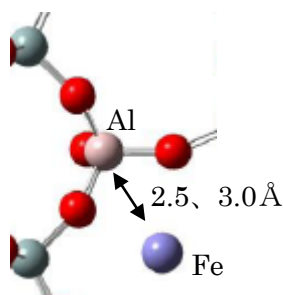


【図 4】 Al K-edge XAFS (参照試料)



【図 5】 Al K-edge XAFS

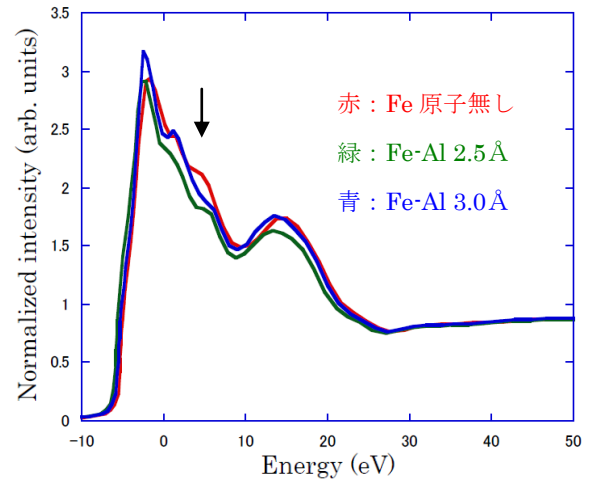
Al K-edge の XANES 解析は、モデル構造【図 6】を用いた X 線吸収スペクトルの理論計算を行い、実測との比較によって実施した。計算には Feff8[1]を用い、Z+1 近似[2]を行っている。ゼオライト結晶構造中の Si サイト (4 配位構造) を Al 原子に置換し、Al 近傍に Fe 原子を配置した場合としない場合で理論計算した結果、実測スペクトルの変化が生じた 1570eV 付近 (図中矢印) で、吸収強度の差が生じた。



【図 6】 Al K-edge XANES 計算に用いた構造モデル (一部抜粋)

現段階においては、計算スペクトルが実測スペクトルの形状を完全に再現できてはいないため、構造の決定には至っていないが、XANES 形状の違いが見られ、解析が可能であることが確認された。【図 7】 現在、Fe 原子の位置を推定するために Gaussian03[3]および Gaussian09[4]を用いた

構造最適化計算による構造モデルを作成している。



【図 7】 FEFF8 による Al K-edge XAFS 計算結果

4. まとめ

in-situ XAFS 測定により、高温多湿下での Fe 状態変化を直接観察することが出来、一部の Fe 成分が構造変化していることが分かった。このことから、目標の①を達成することが出来た。また、Fe K 吸収端の EXAFS 解析及び Al K 吸収端の XANES から、目標②の金属原子とゼオライト骨格との相互作用と思われる情報が得られたが、詳細な解析には多重散乱理論によるシミュレーション計算が必要であることが分かった。Fe の可逆的な状態変化から、高温多湿条件下でも、Fe は初期の構造を比較的保っている可能性が示唆され、Fe とゼオライト骨格 (Al) との相互作用が材料の安定性に重要であることが分かった。今回の実験で得られた結果を多重散乱理論により詳細解析し、他の分析手法の結果と併せて考察することで、Fe の存在状態を更に明確化していく予定である。

参考文献

- [1] J. J. Rehr, S. I. Zabinsky, R. C. Albers Phys. Rev. Lett., Vol. 69, p.3397, (1992)
- [2] K. Nakanishi, T. Ohta J. Phys. Condens. Matter, Vol. 21, 104214 (2009)
- [3] M. J. Frisch et al., Gaussian03 Revision C.02. Gaussian, Inc., Wallingford, CT, (2004)
- [4] M. J. Frisch et al., Gaussian09 Revision B.01. Gaussian, Inc., Wallingford, CT, (2009)

成果発表状況：

Al K 吸収端の多重散乱解析及び XAFS 以外の結果を取り纏めて投稿準備中