

令和 6 年 6 月 22 日現在

機関番号：84502

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2023

課題番号：21K14708

研究課題名（和文）時分割X線異常散乱測定によるゼオライト結晶化メカニズムの解明

研究課題名（英文）Elucidation of Zeolite Crystallization Mechanism by Time-Resolved Anomalous X-ray Scattering Measurements

研究代表者

山田 大貴（Yamada, Hiroki）

公益財団法人高輝度光科学研究センター・回折・散乱推進室・研究員

研究者番号：50873684

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,500,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、シリコン源やアルミニウム源、構造規定剤（無機カチオンや有機カチオン）、アルカリ源、水を混合した後一定時間水熱合成することで得られるゼオライトおよびその前駆体に対して量子ビームを最大限に活用した元素選択精密構造解析を実施し、前駆体構造中の構造規定剤周辺環境を解析した。その結果、Cs周辺環境が合成系によって特異的に異なること、またCs周辺の構造形成が比較的大きなクラスター単位で形成することが初めて明らかになった。特に本研究で重要な役割を果たしたX線異常散乱法はゼオライト前駆体において適用されてケースはこれまでなく、その有用性を世界に先駆けて示すことができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本成果は日本が世界に誇る大型放射光施設Spring-8を用いて、環境触媒として多岐にわたって用いられているゼオライトと呼ばれる材料の生成過程の構造変化を詳細に解析したものである。元素選択的な新しいアプローチを用いてゼオライト前駆体の構造形成に寄与する因子を同定することで、将来的には生成するゼオライトの物性の合理的な制御へとつながることが期待される。

研究成果の概要（英文）：In this study, element-selective analysis was performed to reveal the environment surrounding the structure-defining agent in the precursor structure. As a result, it was clarified for the first time that the environment around Cs differs specifically depending on the synthesis system, and that the structure around Cs is formed in relatively large clusters. In particular, the anomalous X-ray scattering method, which played an important role in this study, has never been applied to zeolite precursors before, and its usefulness was demonstrated for the first time in the world.

研究分野：放射光

キーワード：ゼオライト 非晶質 PDF解析 放射光 X線異常散乱

様式 C-19、F-19-1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

CO₂ 吸着や自動車排ガス浄化触媒として注目を集めている多孔質材料であるゼオライトは、シリコン源やアルミニウム源、構造規定剤（無機カチオンや有機カチオン）、アルカリ源、水を混合した後に一定時間水熱合成することで得られるが、その過程で生成するゼオライト前駆体は非晶質であることからその結晶化メカニズムの理解はいまだ限定的である。申請者はこの非晶質ゼオライト前駆体の構造を明らかにするために、合成中の *in-situ* PDF 解析が可能なシステムを構築、測定を実施した。その結果、複数ゼオライトの合成溶液中での高濃度の成分である非晶質アルミノシリケート前駆体のリング構造の形成過程の違いが明らかになった (Yamada *et al.*, *J. Phys. Chem. C* 2019)。現在では本手法で様々な合成中のアルミノシリケートのリング構造変化の比較・評価が既に可能になっており、多くの研究で活用されている。

一方ゼオライトの結晶化は構造規定剤の周辺に規則性を有したアルミノシリケートが包接し進行することから、アルミノシリケートのリング情報に加えて構造規定剤—アルミノシリケートの複合的な構造形成を理解する必要がある。しかしながらアルミノシリケート種と比較して構造規定剤は一般的に低濃度であり PDF への寄与が小さいため、*in-situ* PDF 法のみで決定的な情報を得ることが困難であった。これを解決するには元素選択的な構造解析手法を用いて合成溶液中の構造規定剤の関連する情報のみを抽出するアプローチが必要となる。

元素選択的な構造解析手法としては XAFS や NMR 法が知られているが、最近接を超えた距離の相関や構造の観察が必ずしも得意ではない。そのため中距離構造 (> 4 Å) の解析に有用である

新しい元素選択的な分析技術のゼオライト合成への応用が課題となっている。この観点から、照射する X 線のエネルギーを元素吸収端近傍で変えることで発生する AXS 効果を PDF 解析へ適用した場合、原理的には溶液中の逐次的反応を詳細に追跡可能になる。しかし従来の AXS 測定は長時間 (1-数日程度) を要するため合成中

の時間変化の追跡が困難である。一方高速測定に有用なさまざまな種類の 2 次元検出器が台頭してきており、これらを AXS 測定に適用すれば測定時間の大幅な短縮が可能になると考えられる。以上の背景から、本研究では高速 2 次元検出器を活用することで測定時間を劇的に短縮、*in-situ* AXS 解析に資する新しい測定アプローチを見出すことに取り組んだ。

2. 研究の目的

上記のような背景から、本研究ではこれらの問題を解決するため、ゼオライト合成中の特定の元素環境の解析が可能な高速 X 線異常散乱法を確立し、ゼオライト前駆体構造中の構造規定剤周辺環境の可視化を目指した。対象としては Cs 可能なゼオライトである RHO 型ゼオライトおよび ANA 型ゼオライトとした。RHO 型ゼオライト中の Cs は *d8r* と呼ばれる特異的な構造の中心に位置することが知られており、前駆体中で特徴的な構造が形成している可能性がある。

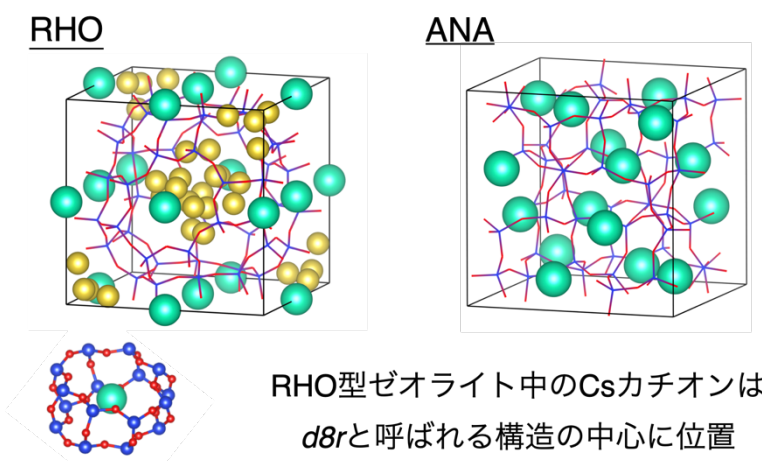


図 1 RHO 型ゼオライトと ANA 型ゼオライトの結晶構造

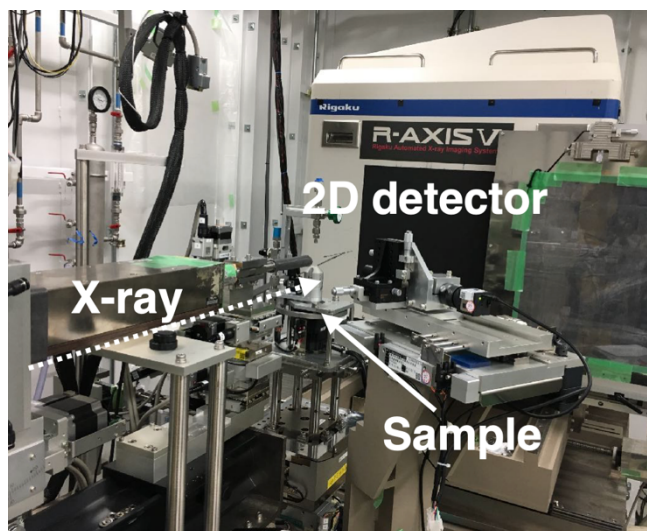
3. 研究の方法

X線異常散乱実験は以下の手順で実施した。使用したX線のエネルギーとしては吸収端のエネルギーからそれぞれ500, 1000 eV離れた35.485 (near edge), 34.985 (far edge) keVとした。測定はBL22XU (SPring-8)でフラットパネルディテクターを用いた二体分布関数解析用のセットアップで行った(図2)。まずRHO型ゼオライト前駆体をカプトンのキャピラリーに封入し、far edge, near edgeのエネルギーのX線で散乱パターンを測定した。その後それぞれの散乱パターンにバックグラウンド処理を施し、蛍光成分を除去後にそれぞれの散乱強度を規格化、そして差分を抽出した。抽出された差分散乱強度を下規格化することで部分構造因子を算出し、さらに得られた結果をもとに逆モンテカルロ法を用いた非晶質構造モデリングを実施した。

また、構造規定効果の元素種による違いを確認するために、CsではなくBaを用いて合成することのできるPHI型ゼオライトの合成系にも注目し、同様のアプローチで解析を実施した。

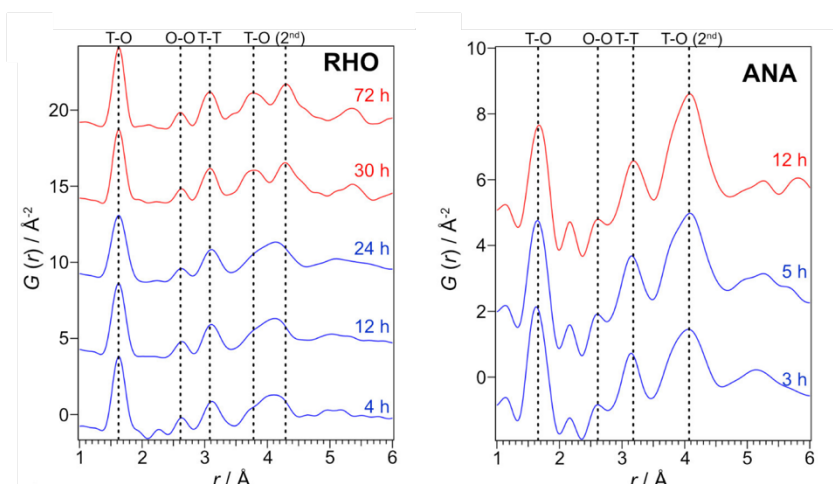
4. 研究成果

Csを用いて合成されるRHO, ANA型ゼオライトの非晶質前駆体のサブナノスケールでの構造変化を理解するために、まずPDF解析を実施した。得られたPDFを図2に示す。先行研究から、1.6Å、2.6Å、および3.1Åの相関は、それぞれT (SiまたはAl) -O、O-O、およびT-T距離と考えられる。さらに、3.7-4.1Å付近のピークは、4員、5員、6員環のTから2番目の酸素までの距離(T-O 2nd)に対応している。同様に、4.4Å付近のピークは主に大きな環のT-O 2ndの距離として同定され、5.0Åの相関はT-T 2ndに関連している。誘導期間中に大きな相関の変化が観察されなかったことから、RHOゼオライトの構造形成は限定的であり、前駆体には長距離秩序がないことを示している。また、RHO-72hでは3.5Åに



Setup in BL22XU@SPring-8

図2 BL22XUで実験した際のセットアップ。二次元検出器を用いた分オーダーでの高速測定が可能である。



誘導期間におけるアルミノシリケートの構造変化は観察されず

濃度の薄いCs由来の相関を抽出し構造規定効果を観察するのは困難

図3 RHO型ゼオライト、ANA型ゼオライトの通常のPDF解析の結果。

小さなピークが出現している。このシグナルは Cs-O 相関に由来すると考えられるが、Cs 濃度が低い場合強度が低く構造解析が容易ではないことが確認された。ANA 型ゼオライトにおいても同様の挙動が確認され、通常の PDF 解析を用いた場合アルミノシリケート骨格由来の情報が支配的に観察され、2.5 mol%と濃度の低い Cs に由来する相関の分析が困難であることが確認された。

一方、X 線異常散乱法により算出した Cs 由来の成分を抽出した部分 PDF からは T-O や T-T などのアルミノシリケート骨格由来の相関が観察されないことから、X 線異常散乱測定を実施することで Cs 由来の相関の解釈が容易であることが確認できた。例えば、RHO-12h と RHO-24h を比較すると、Cs-O および Cs-T 相関に由来する 3.9Å のピーク高さは、RHO-24h の方が RHO-12h よりも大きく Cs 周辺の配位数が合成中に増加したことを示唆している。さらに、RHO-24h では 7-8Å 付近の構造秩序化が進行している。この 7-8Å の距離は $d8r$ ユニット間の長さに匹敵し、RHO 合成中に結晶様構造の大きなクラスターが形成されたことを示唆している。このように、ANA と RHO の前駆体間でも長距離領域のプロファイルの差が大きいことから、陽イオンの原子型は同じであっても、それぞれの前駆体が SDA 周辺に固有の局所環境を持つことがわかる。

詳細に Cs 由来の構造を解析するため、逆モンテカルロ法を用いた非晶質構造解析を実施した。その結果、ANA と比べて RHO 型ゼオライト前駆体中の Cs 周辺にすでに $d8r$ 類似構造が Cs 周辺に誘起されていること、さらにこの構造が合成時間を経るにつれて増加していることが示唆された。このような知見を従来の解析法で得ることは困難であり、ゼオライト結晶化メカニズム解明における本アプローチの有用性が示されたといえる。

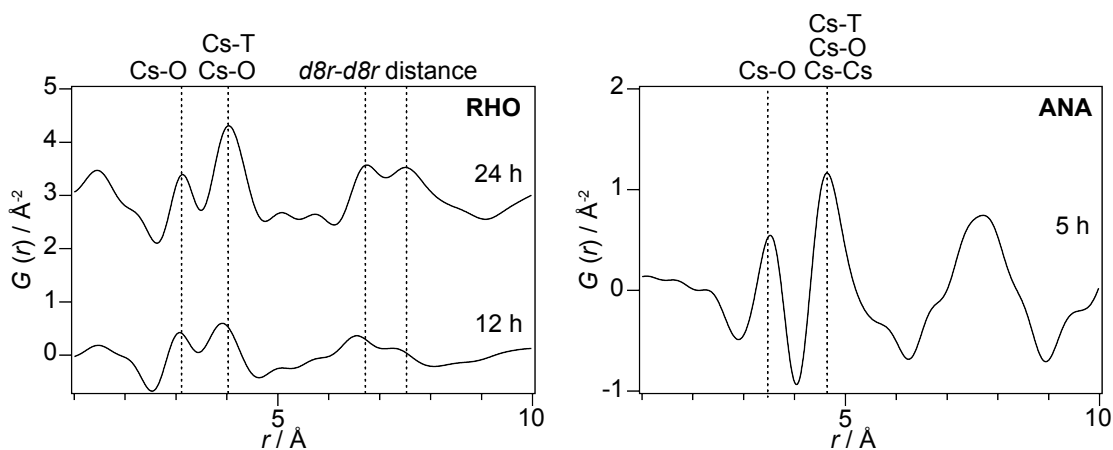


図 4 RHO 型ゼオライト、ANA 型ゼオライトの異常散乱 PDF 解析の結果。

まとめ、今後の展望

本研究を通じて X 線異常散乱法を用いた測定が高速に実施可能になり、さらにゼオライトの前駆体形成を理解する上で本アプローチが非常に有用であることが明らかになった。既に本研究の主たる成果として 2 本、派生する成果として 1 本の論文が国際誌に受理されており総じて順調に研究が完了したといえる。In situ の測定結果に関しても論文投稿の準備が進んでおり、この手法を様々なゼオライト種に展開していくことでゼオライトの形成メカニズムがより深く理解されていくことが期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Yamada Hiroki, Horikawa Hirofumi, Anand Chokkalingam, Ohara Koji, Ina Toshiaki, Machida Akihiko, Tominaka Satoshi, Okubo Tatsuya, Liu Zhendong, Iyoki Kenta, Wakihara Toru	4. 巻 14
2. 論文標題 Atom-Selective Analyses Reveal the Structure-Directing Effect of Cs Cation on the Synthesis of Zeolites	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 3574 ~ 3580
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcllett.3c00432	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yamada Hiroki, Nakada Kengo, Takemoto Michitaka, Ohara Koji	4. 巻 29
2. 論文標題 Fully automated measurement system for temperature-dependent X-ray total scattering at beamline BL04B2 at SPring-8	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Synchrotron Radiation	6. 最初と最後の頁 549 ~ 554
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1107/S1600577521013527	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 YAMADA Hiroki, CHEN Ching-Tien, IYOKI Kenta, OKUBO Tatsuya, WAKIHARA Toru	4. 巻 64
2. 論文標題 Elucidation of the Crystallization Mechanism of Zeolites by using Pair Distribution Function Analysis	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Nihon Kessho Gakkaishi	6. 最初と最後の頁 219 ~ 224
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.5940/jcrsj.64.219	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hu Peidong, Deguchi Makiko, Yamada Hiroki, Kobayashi Kentaro, Ohara Koji, Sukenaga Sohei, Ando Mariko, Shibata Hiroyuki, Machida Akihiko, Yanaba Yutaka, Liu Zhendong, Okubo Tatsuya, Wakihara Toru	4. 巻 26
2. 論文標題 Revealing the evolution of local structures in the formation process of alkaline earth metal cation-containing zeolites from glasses	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 116 ~ 122
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D3CP04954J	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 10. 山田大貴・堀川裕史・Anand Chokkalingam・伊奈稔哲・町田晃彦・冨中悟史・大久保達也・劉振東・伊與木健太・脇原徹
2. 発表標題 元素選択的な分析によるゼオライト合成中のCsカチオンの構造規定効果の解明
3. 学会等名 第38回ゼオライト研究発表会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------