

# ●放射光XAFSによる鉄含有ゼオライトの分析

(株)東ソー分析センター 南陽事業部 解析グループ 高橋 裕一  
岡 秀行

## 1. はじめに

放射光とは光速に近い電子が磁場などにより進行方向を曲げられた際、運動の接線方向に発生する電磁波であり、実験室で用いられるX線管球よりも強度の大きいX線を、全ての波長領域について得ることが出来る。この放射光のメリットを用いることで実用上可能となった分析手法にXAFS (X-ray Absorption Fine Structure, X線吸収微細構造) 法がある。XAFS法では分析対象とする元素のX線吸収スペクトルを測定し、価数、配位数、結合距離、熱振動因子 (構造の乱雑さ) といった、他の分析手法では取得困難な局所構造に関する情報を元素選択的に得ることが出来る。このため、XAFS法は先端材料のナノ構造解析の手法として近年広く用いられている。

本報告では、Feを含有するゼオライトの構造解析にXAFS法を適用し、材料特性に重要な役割を果たすとされるFeの分散性の評価方法を開発した結果を紹介する。

## 2. Feの状態分析法

少量の金属元素を添加したゼオライトは、石油化学分野等において触媒材料として広く用いられている。添加された金属元素は触媒活性種である場合が多く、金属元素の凝集が生じると活性は低下する。そのため、ゼオライト中の金属元素の分散性が重要であり、ゼオライト表面や内部に高分散で存在する状態が望ましいと考えられる。Fe含有ゼオライトでは、Feの分散性及び局所構造を解析する代表的な分析手法として、紫外可視吸光法 (UV-Vis) 及びXAFS法が知られている<sup>1,2)</sup>。

### [1] UV-Vis

ゼオライト等の粉末試料のUV-Vis測定では、試料表面における紫外可視光の拡散反射率を測定し、Kubelka-Munk式で強度を補正する。図1に、Fe含有ゼオライトの拡散反射UV-Visスペクトルを示す。波長200nm~700nmにFe由来の幅広い吸収が見られ、文献<sup>1)</sup>より、波長領域に従って3成分のFeに分離できる。

(①高分散Fe：吸収波長~300nm、②FexOyクラスター：300~400nm、③酸化鉄粒子：400nm~) 各成分のピーク面積の強度比から、ゼオライト中のFe分散性が評価可能である。

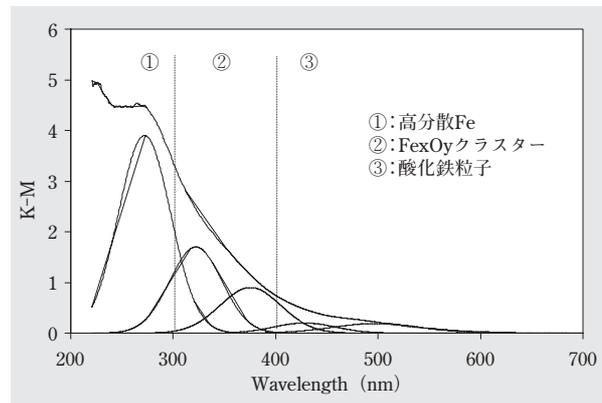


図1 Fe含有ゼオライトの拡散反射UV-Visスペクトル

### [2] XAFS

XAFSでは、試料に含まれるFeのX線吸収スペクトルを測定し、その微細構造からFeの局所構造に関する情報を得る。図2に、放射光施設である佐賀県立九州シンクロトン光研究センター (佐賀県鳥栖市、SAGA-LS) の物質科学ビームライン (BL15) でのXAFS測定の様子を示す。適切な厚みに錠剤成型した試料に分光結晶 Si(111) で単色化したX線を照射し、

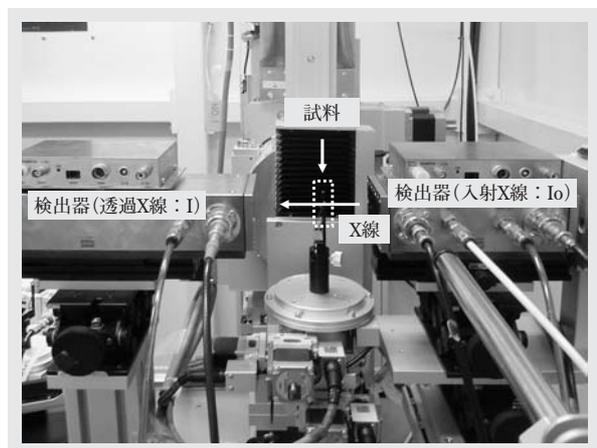


図2 XAFS測定の様子 (SAGA-LS BL15実験ハッチ)

室温大気下、透過法で測定する。

図3に構造既知の参照試料である酸化鉄 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) 及びリン酸鉄 ( $\text{FePO}_4$ )、図4にFe含有ゼオライトのXAFSスペクトルを示す。図3、図4で、Fe K殻 (1s 電子) のX線吸収による吸光度の急激な立ち上がりが見られる。この立ち上がりは吸収端 (K-edge) と呼ばれ、エネルギー位置よりFeの価数情報が得られる。酸化鉄 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) 及びFe含有ゼオライトの吸収端位置は共に約7125eVであり、ゼオライト中のFeは3価で存在すると考えられた。また、FeのK-edge XAFSスペクトルには、吸収端よりも低エネルギー側にプリエッジピークと呼ばれる微小ピークが観測される。このピーク強度はFe配位環境の反転対称性の有無を反映し、4配位四面体構造 (Td) で大きく、6配位八面体構造 (Oh) で小さくなることが知られている<sup>3,4)</sup>。図3において、Feが6配位八面体構造である酸化鉄はプリエッジピーク強度が小さく、4配位四面体構造であるリン酸鉄は強度が大きいことが確認できる。従って、Fe含有ゼオライトa、bのプリエッジピーク強度の差

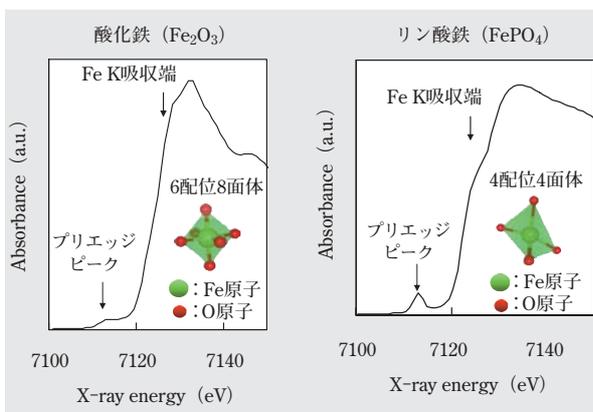


図3 参照試料のXAFSスペクトル (Fe K-edge)

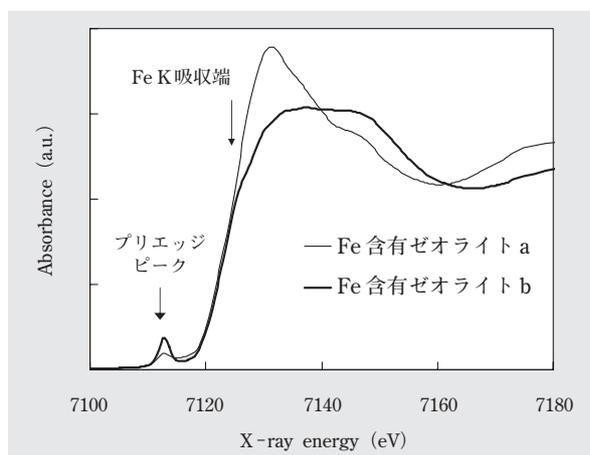


図4 Fe含有ゼオライトのXAFSスペクトル (Fe K-edge)

異 (図4) は、Feが異なる配位環境にあることを示していると考えられる。プリエッジピーク強度が小さいaのFeはOhへ、強度が大きいbのFeはTdへの帰属が推定される。このように、XAFS法によりゼオライト中のFeの配位状態の解析が可能である。

### 3. XAFSによるFe分散性の新規評価手法

XAFSのプリエッジピークを用いた配位状態の解析は、ピークの帰属や理論が既に確立され、多くの機能性材料の解析に用いられている<sup>2)</sup>。更に、様々な鉄化合物を解析した報告<sup>5)</sup>において、Fe-O 8面体の重合度に関する情報が、FeのK吸収端とプリエッジピークとの間 (以下、領域A) に含まれている可能性が示されている。そこで、Fe重合度 (分散性) を評価するため、領域Aを用いた新規構造解析手法を検討し、従来法のUV-Vis法との相関を検証した。

#### [1] UV-Vis

はじめに、調整条件の異なるFe含有ゼオライト5試料 (a~e) について、UV-Vis法<sup>1)</sup> によりFe分散性を評価した。スペクトルを波形分離し、Fe<sup>3+</sup>成分 (図1の①、②、③) のピーク面積より、全Fe成分に対する高分散Feの割合 (式1) をFe分散性の指標として求めた。表1に、UV-Vis法で求めた各試料のFe分散性を示す。

$$\text{Fe分散性} = \frac{\text{①}}{\text{①} + \text{②} + \text{③}} \times 100 \text{ (面積\%)} \quad (1)$$

#### [2] XAFS

次に、領域Aを含むXAFSスペクトルのプリエッジを解析した。文献<sup>5)</sup>を参考にして、凝集Feモデルである酸化鉄 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) を解析した (図5)。ピーク i、ii は配位環境に由来し、酸化鉄中のFeは6配位八面体構造であるため強度は小さい。また、領域Aにブロードなピークが観測され、ピーク iii、iv、v に波形分離できる。Fe含有ゼオライト間の比較を行った結果

表1 UV-Vis法より求めたFe含有ゼオライトのFe分散性

Fe含有ゼオライト	Fe分散性 (面積%)
a	50.4
b	94.2
c	63.2
d	79.6
e	58.8

(図6)、領域Aに強度の違いが観測された。領域Aの強度は、酸化鉄(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)が最も大きく、この強度がFe8面体の重合度(分散性)を反映している可能性が考えられた。そこで、領域Aを波形分離し、面積強度を算出した(図7、表2)。尚、図5で酸化鉄のプリエッジを5本のガウス関数で波形分離したが、解析の任意性を低減するため、Fe含有ゼオライトは2本のガウス関数で解析した。(式2)

$$F(E) = \frac{X_0}{(E-X_1)^2+X_2} + X_3 \cdot \exp\left\{-\frac{(E-X_4)^2}{X_5}\right\} + X_6 \cdot \exp\left\{-\frac{(E-X_7)^2}{X_8}\right\} \quad (2)$$

Eは入射X線のエネルギー、X<sub>0</sub>~<sub>8</sub>は最小自乗法により最適化する変数を表す。右辺第1項は、Fe K吸収端の裾であるバックグラウンドを、第2項はプリエッジピークを表し、第3項の積分値が領域Aの面積である。解析の結果、試料間の差異が明らかになり、Fe分散性の違いが推定された。そこで、Fe分散性の本評価方法を検証するため、領域Aの面積強度とUV-Vis法で求めたFe分散性との関係を調べた(図8)。酸化鉄は凝集Feモデルであるため、Fe分散性は0%とした。両

者の間には良い相関関係が確認され(R<sup>2</sup>=0.95)、Fe K-edge XAFSスペクトルの領域AはFe分散性を反映し、その面積強度よりゼオライト中のFeの分散性を定量的に評価出来ることが明らかになった。

現在、領域Aピークの理論的背景は良く理解されていないが、同じ3d遷移金属であるNiの場合、NiOのNi原子間の電荷移動(4p-3d)の考慮により、領域Aピ

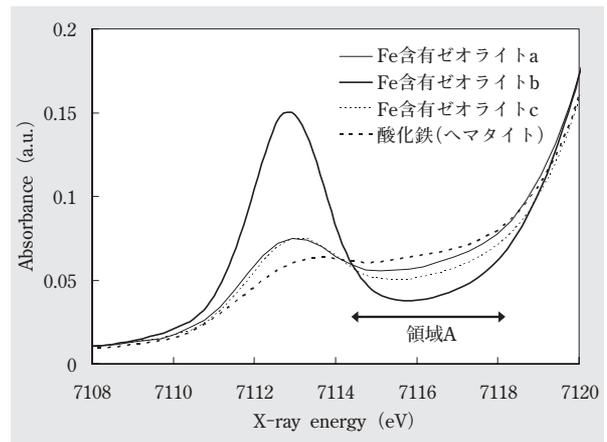


図6 Fe含有ゼオライト及び酸化鉄のプリエッジ領域比較

表2 XAFSスペクトルの領域Aの面積強度

	領域Aの面積強度 (×10 <sup>-2</sup> 任意単位)
Fe含有ゼオライトa	8.2
Fe含有ゼオライトb	2.2
Fe含有ゼオライトc	6.1
Fe含有ゼオライトd	3.2
Fe含有ゼオライトe	7.7
酸化鉄	12.4

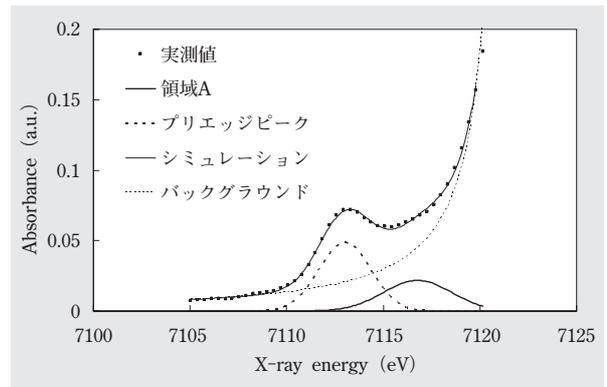


図7 Fe含有ゼオライトのプリエッジ解析例

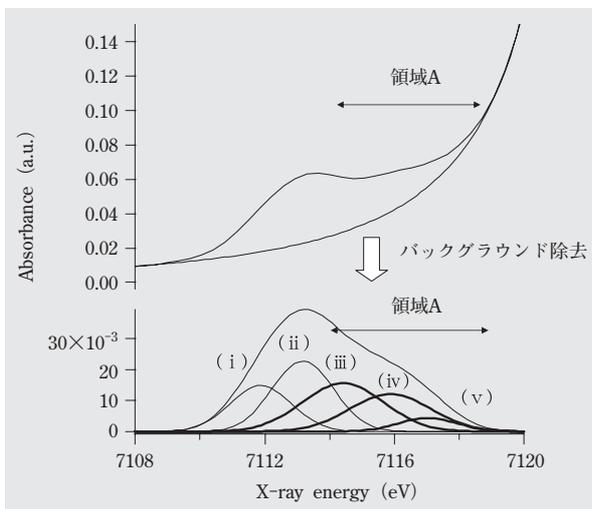


図5 酸化鉄(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)のプリエッジ領域解析

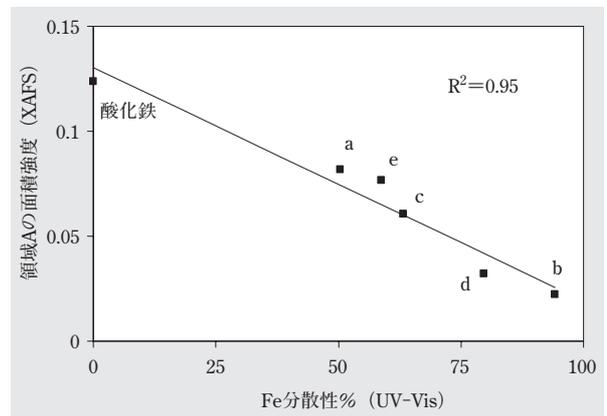


図8 領域Aの面積強度とFe分散性(UV-Vis)との相関

ークが再現出来るという理論解析結果が報告されている<sup>6)</sup>。Feも同様に、 $\text{Fe}_x\text{O}_y$ クラスターや酸化鉄などの凝集Feでは、近接Feサイト間の電荷移動が起こり易く、領域Aピークが生じるのではないかと推察される。

#### 4. まとめ

放射光施設を利用したXAFS測定及びプリエッジピークの比較により、Fe含有ゼオライト中のFe原子の配位状態に関する知見の取得が可能になった。

今回、Fe K吸収端とプリエッジピークの間領域(領域A)に着目し、ゼオライト中のFe原子の分散性を定量的に評価する新規手法を確立した。領域Aは、通常XAFS解析ではあまり着目されないエネルギー領域であるが、従来法のUV-Vis法との対比より、Feの分散性に関する情報を含んでいることが明らかになった。このようにXAFS法は各種金属の局所構造解析に有効であり、既存解析技術との組み合わせにより、様々な材料への応用が期待される。

#### 文 献

- 1) M. Schwiddera, M. S. Kumarb, K. Klementieva, M. M. Pohlb, A. Brucknerb, and W. Grunert, *J. Catal.*, **231**, 314 (2005)
- 2) S. H. Choi, B. R. Wood, A. T. Bell, M. T. Janicke, and K. C. Ott, *J. Phys. Chem B.*, **108**, 8970 (2004)
- 3) T. Yamamoto, *Adv. X-ray. Chem. Anal.*, **38**, 45 (2007)
- 4) T. E. Westre, P. Kennepohl, J. G. DeWitt, B. Hedman, K. O. Hodgson, and E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 6297 (1997)
- 5) M. Wilke, F. Farges, P. Petit, G. E. Brown, and F. Martin, *Am. Mineral.*, **86**, 714 (2001)
- 6) C. Gougoussis, M. Calandra, A. Seitsonen, Ch. Brouder, A. Shukla, and F. Mauri, *Phys. Rev. B.*, **79**, 045118 (2009)