

(様式第5号)

希土類イオンが導入されたL型ゼオライトの精密構造および局所構造の解析
Crystal structure and local structure analysis of L-type zeolite doped with rare-earth element

永井杏奈、田畑友望、宗亮佑、松田元秀
A. Nagai, T. Tabata, R. So, M. Matsuda

熊本大学
Kumamoto University

- ※1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後2年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です（トライアル利用を除く）。
- ※3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より1人以上）。

1. 概要

本研究では、ゼオライトの配向プロセスの開発を目的として、イオン交換を利用して磁気感受性を高めたゼオライトを作製し、汎用の磁石で作る0.9Tの磁場環境下でその磁場配向性を調査した。本研究課題では、 Ho^{3+} をイオン交換したL型ゼオライトの測定、リートベルト解析、MEM解析を行った。リートベルト解析の結果より、 Ho^{3+} のイオン交換は主にL型ゼオライトのサイトBで起こっていることが示された。

The purpose of this study was to develop an orientation process for zeolites. Zeolites with enhanced magnetic susceptibility were prepared by ion-exchange, and their magnetic orientation was investigated under a 0.9 T magnetic field environment.

In this research project using synchrotron radiation XRD, Rietveld and MEM analyses were performed on Ho^{3+} ion-exchanged L-type zeolite. The results of Rietveld analysis indicated that the introduced Ho^{3+} ions were mainly occurred at site B in the L-type zeolite.

2. 背景と目的

本研究グループは、これまでに結晶の磁気異方性というゼオライトの物理的性質に着目した磁場配向プロセス[1]によって、磁場印加方向に沿ってゼオライトが配向する現象を見出し、モルデナイト[2-4]や結晶構造に大きな異方性を有するL型ゼオライト(K-L)[5,6]の磁場配向に世界で初めて成功した。この成果はゼオライトの応用において有益な知見であったが、磁場配向には高価な超伝導マグネットを用いた12T程度の強磁場が必要であるという課題があった。

本研究では、より汎用的なゼオライトの配向化技術の開発を目的として、低い磁場環境下での結晶構造に大きな異方性を持つL型ゼオライトの配向制御について検討した。大きな磁気モーメントを持つイオンである種々の希土類イオンをイオン交換反応によってL型ゼオライト構造内に導入し、汎用のネオジム磁石(0.9T)を用いた、これまでの報告に比べてきわめて低い磁場環境下での磁場配向を検討した。

本利用課題では希土類イオンとしてホルミウムイオン(Ho^{3+})を用いて実験を行った。これまでに Ho^{3+} をイオン交換したL型ゼオライト(Ho-L)は磁場環境下で成形体を作製するとc軸配向することがわかっており、 Ho^{3+} の導入サイトやその電子状態を調査するため、リートベルト解析およびMEM解析を試みた。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

測定サンプルとして、 Ho^{3+} をイオン交換によりK-Lへ導入することで、 Ho^{3+} イオン交換L型ゼオライト(Ho-L)を作製した。Ho-Lの Ho^{3+} の導入サイトについて検討を行うため、イメージングプレート、PILATUS検出器を用い、測定を行った。測定結果はリートベルト解析により Ho^{3+} 導入による構造の変化について検討した。

4. 実験結果と考察

L型ゼオライトの構造は、カンクリナイトケージと二重六員環から構成され、カチオンは6種類の位置、サイトA~Fに存在することが報告されている。サイトAは二重六員環内、サイトBはカンクリナイトケージ内、サイトCは非平面八員環の中心、サイトDは接続部にある非平面八員環と十二員環の間の領域、サイトEは2つの隣接する非平面八員環の中間、サイトFは十二員環の中央にある。

Fig.1(a)に原料であるK-Lのリートベルト解析結果を示す。この結果から、K-Lの K^+ はサイトBに約2個、サイトDに約4個、サイトEに約3個存在していることがわかり、既報の論文[5]と同様の結果が得られた。

Fig.1(b)にHo-Lのリートベルト解析結果を示す。Ho-Lにおいて Ho^{3+} は主にサイトBに導入されており、同時にサイトBで K^+ が減少していることがわかった。

以上の結果から、Ho-Lでは、 Ho^{3+} のイオン交換はサイトBで起こっていることが示された。

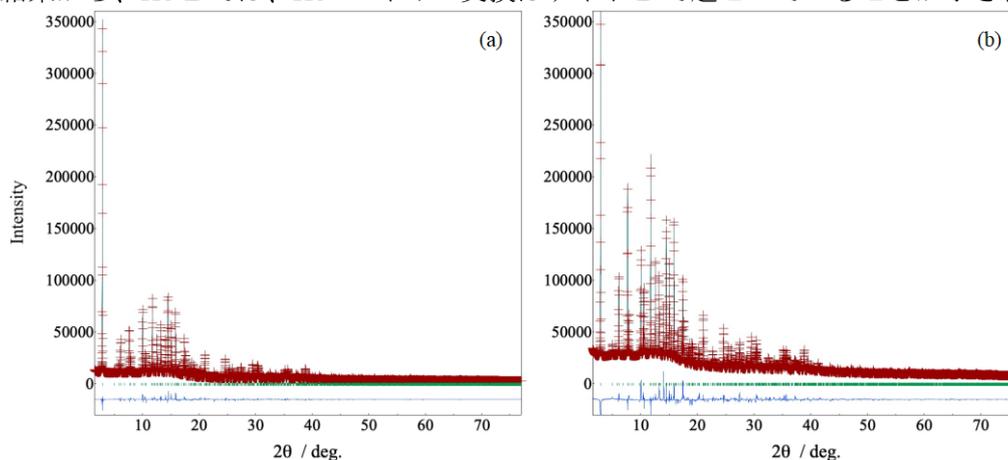


Fig.1 リートベルト解析の結果

(a)K-L: $R_{wp}=4.360\%$, $R_e=0.337\%$, $S=12.9438$ (b)Ho-L: $R_{wp}=5.354\%$, $R_e=0.335\%$, $S=15.9938$

また、この結果をもとにMEM解析により、電子密度分布から、 Ho^{3+} の導入向き等について検討を行ったが、 Ho^{3+} が局所的に存在していることや、放射光強度の問題から解析は困難であった。

5. 今後の課題

サイト間のゼオライト骨格と導入イオンの相互作用を第一原理計算により検討し、実験結果と比較、考察する。

6. 参考文献

- [1] T. S. Suzuki *et al.*, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **7**, 356-364, 2006
- [2] C. Matsunaga *et al.*, *Chem. Lett.*, **39**, 347-349, 2010
- [3] C. Matsunaga *et al.*, *Microporous Mesoporous Mater.*, **151**, 188-194, 2012
- [4] C. Matsunaga *et al.*, *Materials Lett.*, **93**, 408-410, 2013
- [5] T. Ohgushi *et al.*, *Microporous Mesoporous Mater.*, **117**, 472-477, 2009.

7. 論文発表・特許 (注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

(特許)

- ・特願 2021-131174

8. キーワード (注：試料及び実験方法を特定する用語を2~3)

ゼオライト、リートベルト解析

9. 研究成果公開について

トライアル利用のため、該当なし