

報 文

粉末回折法による合成 A 型ゼオライトの
結晶構造の高精度解析と可視化紺谷 貴之^{®1}, 小澤 哲也¹, 藤 縄 剛¹, 大野 敦子², 中村 利廣²

ゼオライトは結晶水を含んでいるアルミノケイ酸塩であり、加熱によって結晶水が失われると分子オーダーの細孔ができることから、吸着剤や触媒の担持体として利用されている。ゼオライトの物性は、本質的な結晶構造に由来する部分のほか、合成段階での残存非晶質相、使用環境下での脱水によって大きく変化することが知られている。そこでこの報告では、粉末回折法による結晶構造の精密化手法を用いて、合成ゼオライトの結晶水を含めた結晶構造解析と全定量分析を行った。更に微細構造の観察を行うために、maximum-entropy method を用いて回折データから電子密度分布を算出しイメージ化した。本解析で得られた非晶質相の定量値や結晶水数は従来法による結果と良好な一致を示しており、結晶構造の詳細に関する情報が得られる粉末回折法による結晶構造の精密化とイメージングが非晶質や多数の結晶水を含んでいたり、正確な結晶情報を与えない複雑な組成の試料の解析に有効であることを明らかにした。

1 緒 言

ゼオライトは結晶水を含んでいるアルミノケイ酸塩であり、加熱によって結晶水が失われると分子オーダーの細孔ができることから、吸着剤として利用されている。また、有機合成の分野においても、固体酸性・形状選択性といった特徴を持つことから触媒としても利用されている。ゼオライト A は 1952 年に合成され、1954 年に市販された最初の合成ゼオライトであり、特異な吸着性から吸着剤として使用され、各種ガスの精製や乾燥、洗剤中に混入して硬水を軟化させるための補助剤（洗剤用ビルダ）として利用されている¹⁾。

ゼオライト A の結晶構造は Breck ら²⁾、Reed ら³⁾の粉末 X 線回折法による骨格構造の検討から始まり、Smith ら⁴⁾による単結晶 X 線構造解析によって絶対構造が導かれた。また、Gramlich ら⁵⁾は結晶水を含めた絶対構造を単結晶法によって導き、結晶水の数と位置を決定した。しかし、ゼオライト A はアルミノケイ酸ナトリウム塩ゲルから結晶化させるために、結晶化初期に多量の核結晶が析出して微結晶の集合体になりやすく、単結晶 X 線構造解析を必要とする大きな結晶を合成することが難しい⁶⁾。そこで、加藤ら⁷⁾は粉末 X 線構造解析の手法である Rietveld 解析を用いてカチオン置換型ゼオライト A の結晶構造解析を行っている。

実際に使用される合成ゼオライトは 10 μm 以下のゼオライト粉末に石英ガラス、シリカ、アルミナ、天然鉱物などの結合剤を混入して球状・柱状・粒子状に成型する。この成型にはゼオライト粉末と結合剤を物理的に混ぜ合わせて成型する粉末造粒と、ゼオライト合成原料であるゲル状混合物をあらかじめ目的の形状に成型し、反応と成型を同時に進行させる反応造粒の 2 種類の方法がある。粉末造粒では、ゼオライト粉末に対して 15~25% 程度の結合剤と粘性の高い有機物の結合助剤を混入するが、反応造粒では 5% 程度の結合剤で造粒することができる。この結合剤の添加量は少ないほど、成型した粒子当たりの吸着容量を高くすることができるが、機械強度を低下させる問題が生じる。また、粉末造粒は物理的混合によるゼオライト結晶の破壊を伴い、反応造粒では反応残分が生じる。したがって、ゼオライト製品では吸着に寄与しない非晶質と考えられる相の含量を求めておくことが重要である。更にゼオライト A では酸性域においてアルカリ成分が溶け出し、結晶が分解して非晶質となるため、この分解量を管理する必要がある⁷⁾。

ところで、粉末 X 線回折法による定量分析は各分野で用いられているが、非晶質試料では結晶相のように化学組成や構造を反映した明瞭な回折線が観測されない⁸⁾ので、従来の定量分析法を適用することは不可能である。また、従来の結晶化度解析による非晶質の定量では結晶相と非晶質相の化学組成が同一であることが前提であるため、本例で使用することはできない。そこで、本報告では粉末 X 線結晶構造解析の手法である Rietveld 法を用いて⁸⁾合成ゼオ

¹ 株式会社リガク: 196-8666 東京都昭島市松原町 3-9-12² 明治大学理工学部応用化学科: 214-8571 神奈川県川崎市多摩区東三田 1-1-1

ライト A 製品の結晶水を含めた結晶構造解析と全定量分析⁹⁾を試みた。

また、近年、粉末回折データから求めた構造因子からフーリエ合成や maximum-entropy method (MEM) を用いて電子密度分布を求める手法が確立している¹⁰⁾。本報告においては、微細構造の観察を行うために、それらの手法を用いて回折データから電子密度分布を算出しイメージ化した。

2 実験と解析手法

2.1 装置

X 線回折装置には、リガク X 線回折装置 RINT-2500 に銅回転対陰極とグラフアイトモノクロメーター、シンチレーションカウンター、回転試料台を取り付けたものを使用した。測定条件は、出力: 50 kV - 300 mA, Divergence Slit: 1/2°, Receiving Slit: 0.15 mm, 走査範囲: $2\theta = 5^\circ \sim 100^\circ$ を定時計数法で計数時間: 1.0 秒, 計数間隔: 0.01° で Bragg-Brentano 法で走査した。

蛍光 X 線分析装置には、リガク X 線分析装置 RIX-3000 に Rh 管球を取り付け、定性分析と fundamental parameter 法による定量分析を行った。また、試料の結晶水の分析は、リガク熱分析装置 TAS-300/TG-DTA を使用し行った。

2.2 試薬と試料

試料は PRAYON-RUPEL 製合成ゼオライト A 粉末であり、格子定数測定の内部標準物質として NIST640b-Si 粉末、定量分析の内標準物質として UC 製 α - Al_2O_3 (TypeC) 粉末を使用した。

2.3 Rietveld 法

Rietveld 解析における各測定点の回折強度は以下の式で定義される⁸⁾。

$$I = S|F|^2 mLP(\theta)G(\theta) + BG(\theta) \quad (1)$$

ここで、 I : 回折強度, S : 尺度因子, g : 占有率, F : $\sum g f T \exp\{2\pi i(hx + ky + lz)\}$, f : 原子散乱因子, T : $\exp\{-(B \sin^2 \theta) / \lambda^2\}$, B : 熱振動パラメーター, λ : 入射 X 線の波長, x, y, z : 部分座標, h, k, l : ミラー指数, m : 多重度, $LP(\theta)$: ローレンツ・偏光因子, $G(\theta)$: Profile 関数, $BG(\theta)$: Background 関数。

また、Alexander によると、ある混合物試料の特定の結晶成分からの回折線は次の式で定義される¹¹⁾。

$$I = K \frac{1}{V^2} \frac{V}{2\mu} |F|^2 mLP(\theta) + BG(\theta) \quad (2)$$

ここで、 K : 装置定数 ($I_0 A \lambda^3 / 32 \pi r$) ($e^4 / m_e^2 C^4$), I_0 : 入射 X 線強度, A : X 線照射面積, r : 回折計の半径, e : 電子の電荷, m_e : 電子の質量, C : 光速, v : 単位格子の体積, μ : 平均線吸収係数, V : 目的成分の体積比。

式(1), (2)より、以下の式が導かれる。

$$SG(\theta) = K \frac{1}{v^2} \frac{V}{2\mu} \quad (3)$$

更に、結晶相 n 個で構成される試料の i 番目の結晶相の定量値は以下で算出される⁹⁾¹²⁾。

$$W_i = \frac{S_i v_i Z_i M_i}{\sum S_n v_n Z_n M_n} \times 100 \quad (4)$$

ここで、 W_i : i 番目の結晶相定量値 (mass%), S : 尺度因子, v : 単位格子の体積 ($\text{\AA}^3$), Z : 単位格子中の化学式数, M : 化学式量。

ところで、非晶質が存在する試料では非晶成分による散乱強度をバックグラウンドとして解析から除外しているために、精密化された Rietveld 解析の尺度因子から求めた結晶相の定量値と真の定量値に差異が生じる。しかし、既知量の標準物質を添加するか、他の定量分析法にて 1 相以上の結晶相の定量値が既知であるならば、その真の定量値と非晶質相を除外した Rietveld 法による仮の結晶相定量値より非晶質相の濃度が算出できる。

仮に、 N 相の結晶相と非晶質相から成る混合試料のうち、ある結晶相の含有量 C_{STD} が既知であるとする。また、精密化された Rietveld 解析の尺度因子から求めた n 結晶相中の結晶相重量比を C'_n 、既知物質の重量比を C'_{STD} 、各結晶相の真の定量値を C_n とすると、非晶質相の定量値 C_A は式(5)で表すことができる。

$$\begin{aligned} C_n &= \frac{C'_n}{C'_{\text{STD}}} C_{\text{STD}} \\ C_A &= 100 - C_{\text{STD}} - \sum C_n \end{aligned} \quad (5)$$

ここで、 C_A : 非晶相の定量値 (mass%), C_n : 各結晶相の定量値 (mass%), C'_n : 各結晶相の Rietveld 法による重量比, C_{STD} : 既知物質の定量値 (mass%), C'_{STD} : 既知物質の Rietveld 法による重量比。

今回の実験では被検試料である合成ゼオライト A 粉末に内部標準試料として α - Al_2O_3 粉末を 40 mass% 添加し、エタノールを加えて湿式混合した試料を用いて定量分析を行った。試料の Rietveld 法による結晶構造精密化は、泉¹³⁾によって開発された RIETAN を用いた。

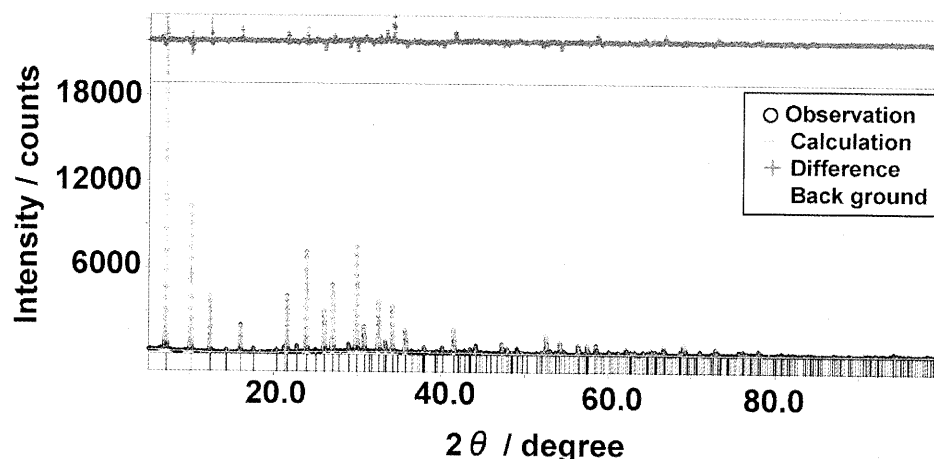


Fig. 1 Rietveld refinement pattern for zeolite-A powder (Refined crystal structure)

Table 1 Quantitative results of zeolite-A powder by XRF

Element	Analytical line	Intensity/kcps	Atomic, %
Na	Na-K α	31.2018	32.19
Al	Al-K α	584.2277	34.47
Si	Si-K α	359.8227	33.20
S	S-K α	0.6561	0.02
Cl	Cl-K α	0.1620	0.05
K	K-K α	0.5356	0.01
Ca	Ca-K α	1.4522	0.03
Ti	Ti-K α	0.1401	0.02
Fe	Fe-K α	1.1092	0.01

2.4 差フーリエ合成

差フーリエ合成は観測した結晶構造因子と定義したモデルの結晶構造因子の差を係数としてフーリエ合成するフーリエ級数法であり, 合成されたフーリエ図は, 実際の構造と仮定した構造の間のずれに関係しているため, モデルと実際の誤差を電子密度として観察することができる¹⁴⁾. この手法は, 構造モデルに含まれていない原子の位置決定などに有効と考えられる. 本報告では, 結晶水の状態を検討するために, 結晶水の原子座標情報がない場合と, ある場合でそれぞれ Rietveld 解析を行い, その結果得られた構造因子を用いて差フーリエ合成を行い比較した.

2.5 MEM 解析

MEM は電子密度解析法の中では最も実測に近い解析結果をもたらすものの一つである. MEM を単位胞内の電子密度分布に適用し, 誤差の範囲内で観測構造因子と一致した計算構造因子を与え, しかも情報エントロピーを最大とするような電子密度分布を決定する. 本報告では, RIETAN で計算した構造因子に対し, 泉ら¹⁵⁾¹⁶⁾によって開発された PRIMA を用いて MEM 解析を行い微細構造の観

察を行った. 得られた電子密度分布のデータの可視化にはリガク製ソフトウェア Visual RIETAN 及び, 泉ら¹⁵⁾¹⁶⁾によって開発された VEND を用いた.

3 結果と考察

3.1 X 線回折法と蛍光 X 線法を用いた結晶相及び化学組成の同定

試料の X 線回折図形を Fig. 1 に示し, 蛍光 X 線分析法による化学組成の定量分析結果を Table 1 に示す. 試料の回折図形について ICDD (international centre for diffraction data) データベース¹⁷⁾を用いて同定したところ, $\text{Na}_{96}\text{Al}_{96}\text{Si}_{96}\text{O}_{384} \cdot 216\text{H}_2\text{O}$ が同定されたが, 相対強度に若干の差異が見られたため, 化学組成もしくは, 結晶水量が異なるものと考えられる. しかし, 蛍光 X 線分析法による元素分析結果の Na : Al : Si 比が 1 : 1 : 1 であったことから, 試料の化学組成は $\text{Na}_{96}\text{Al}_{96}\text{Si}_{96}\text{O}_{384} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ と決定した.

また, 測定回折図形を詳細に検討した結果, 微弱ながら非晶質相の存在を示すハローパターンが観測されていることから, 反応造粒による合成残分が, 造粒用結合剤の混入が予想されるが, 今回の試料に関しては, いずれの合成過程をとっているのかは不明である. しかし, 非晶質ハローパターンの形状が, ゼオライト A の粉末造粒に使用される一般的な非晶質結合剤の石英ガラスと異なることから, 反応造粒による合成残分であると考えた.

3.2 空間群と格子定数の決定

結晶水を含むゼオライト A (hydrated zeolite-A) の空間群は無水ゼオライト A が帰属する $Pm\bar{3}m$ とは異なり, $Fm\bar{3}c$ に属することを SEFF ら¹⁸⁾が提唱し, Gramlich ら⁵⁾が単結晶 X 線構造解析で確認している. そこで, 試料の粉末回折図形から得た反射情報を高木¹⁹⁾によって開発された空間群決定プログラム “CELL” によって解析したとこ

ろ、同様に $Fm\bar{3}c$ ですべての反射が帰属したことから本試料の空間群を $Fm\bar{3}c$ と決定した。また、試料の精密な格子定数は、内部標準として NIST640b-Si 粉末を 20 mass% 添加した試料を用いて、虎谷²⁰⁾によって開発された Pawley 法を用いた全パターンフィッティングプログラム“WPPF”で算出した。WPPF 解析で得られた格子定数算出結果を Table 2 に示す。バックグラウンドを含めた解析の精度を表す R_{wp} の値は 8.46%，フィッティングの良好さを表す S の値は 2.68 であり、解析は良好に行われたことが分かる。

Table 2 Lattice constants of zeolite-A powder by WPPF

Method	WPPF (Whole Powder Pattern Fitting method)
Sample	Zeolite-A (hydrated)
Internal standard	NIST640b Si
Crystal system	Cubic
Space group	$Fm\bar{3}c$
Lattice constant/Å	24.5990(5)
R_{wp} , %	8.46
R_p , %	5.44
S	2.68

Table 3-a Crystal data of hydrated zeolite-A by Rietveld refinement

Sample	Zeolite-A(hydrated) powder
Composition	$Na_{96}Al_{96}Si_{196}O_{384} \cdot 183.7H_2O$
Crystal system	Cubic
Space group	$Fm\bar{3}c$
Lattice constant/Å	24.5935(1)
R_{wp} , %	9.42
R_p , %	7.07
R_t , %	6.26
R_f , %	4.65
S	1.52

ここで得られた格子定数は $a = 24.5990 \text{ Å}$ であり、この値を Rietveld 解析の初期値として用いることにした。

3・3 Rietveld 法による結晶構造解析

結晶構造解析のための初期構造は Gramlich ら⁵⁾の文献値を用いた。試料の Rietveld 解析結果を Fig. 1 に、精密化した構造パラメーターを Table 3 に示す。また、精密化された結晶構造を Fig. 2 に示す。解析の精度を表す R_{wp} の値は 9.42%，フィッティングの良好さを表す S の値は 1.52 であり、解析は良好に行われたことが分かる。精密化の結果、格子定数は $a = 24.5935 \text{ Å}$ となった。

3・4 Rietveld 法による定量分析

内部標準として $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末を 40 mass% 添加した試料

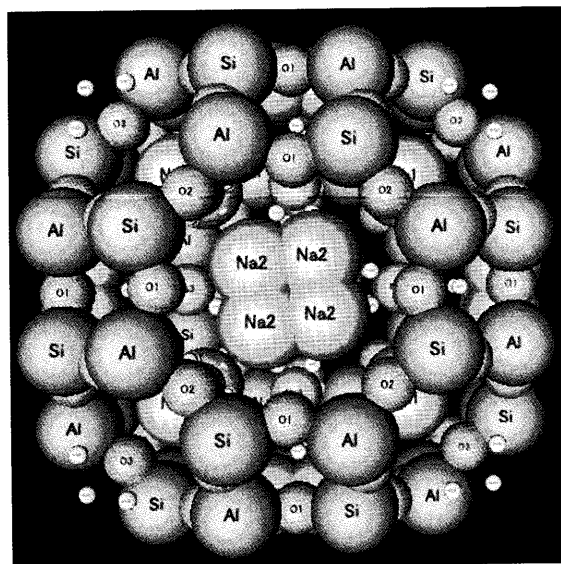


Fig. 2 Crystal structure of zeolite-A (with H_2O)

Table 3-b Atomic populations and positions of hydrated zeolite-A by Rietveld refinement

Atom	Site	Occup.	x	y	z
Si ⁴⁺	96i	1	0	0.00923(2)	0.1844(2)
Al ³⁺	96i	1	0	0.1851(3)	0.0894(2)
O ²⁻ (1)	96i	1	0	0.1121(3)	0.2470(6)
O ²⁻ (2)	96i	1	0	0.1461(4)	0.1466(4)
O ²⁻ (3)	192j	1	0.0519(2)	0.0581(2)	0.1706(1)
Na ⁺ (1)	64g	0.83(2)	0.1222(2)	0.1222(2)	0.1222(2)
Na ⁺ (2)	96i	0.30(1)	0	0.277(2)	0.215(2)
Na ⁺ (3)	96h	0.18(1)	1/4	0.1304(8)	0.130(1)
H ₂ O(1)	192j	0.0992(6)	0.0271(1)	0.0270(4)	0.0770(4)
H ₂ O(2)	192j	0.0992(6)	0.0270(4)	0.0271(1)	0.0770(4)
H ₂ O(3)	64g	0.53(1)	0.1456(5)	0.1456(5)	0.1456(5)
H ₂ O(4)	192j	0.185(3)	0.1196(4)	0.1633(6)	0.2300(5)
H ₂ O(5)	192j	0.185(3)	0.1633(6)	0.1196(4)	0.2300(5)
H ₂ O(6)	192j	0.089(2)	0.053(1)	0.2(5)	0.1994(6)
H ₂ O(7)	192j	0.089(2)	0.2(5)	0.053(1)	0.1994(6)
H ₂ O(8)	8a	0.77(1)	1/4	1/4	1/4

の Rietveld 解析結果を Fig. 3 に示し, 精密化された尺度因子から算出された非晶質相を含めた全定量分析値を Table 4 に示す. なお, Rietveld 解析における試料ゼオライト A の構造パラメーターは, 試料純物の Rietveld 解析で得られた値で固定した. また, 表には既存の解析手法による非晶質相の定量値との比較のために Vonk 法²¹⁾による結晶化度解析から算出した分析値も併せて示してある. Rietveld 解析によって得られた非晶成分の定量値は 25.2 mass% で, Vonk 法で求めた値 25.7 mass% と非常によく一致していることが分かった. ところで, 結晶化度解析は結晶相と非晶質相の化学組成を同一として理解しているため, 両手法による非晶質相の定量値が一致したことは, 本試料中の非晶質相の化学組成が結晶相と近似していることを示唆している.

3・5 結晶水の解析

試料の TG-DTA 測定結果を Fig. 4 に示す. 測定に用いた試料量は 26.290 mg で, 測定温度範囲は室温 ~ 300°C, 昇温速度は 5°C/min の測定条件で行った. TG-DTA の結果から室温 ~ 72.7°C の範囲で付着水の脱離による減量が起こっており, その後, 結晶水の蒸発による減量が起こっていることが分かった. このとき, 脱水による吸熱ピークも確認されている. 加熱による全減量は 18.28 wt% で, 付

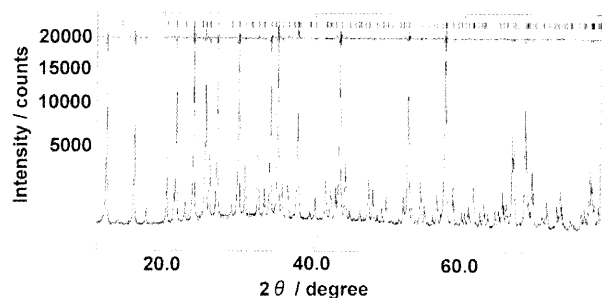


Fig. 3 Rietveld refinement pattern for zeolite-A + Al_2O_3 (Refinement for quantitative analysis)

着水による減量 2.65 wt% を差し引くと, 結晶水の減量は 15.63 wt% であった. 単位格子当たりの結晶水を含まないゼオライト A ($\text{Na}_{96}\text{Al}_{96}\text{Si}_{196}\text{O}_{384}$) の式量が 13637.76, 結晶水 (H_2O) の式量が 18 であるから, Rietveld 法によって求められた非晶質量と加熱による重量変化から求めた結晶水数は単位格子当たり 188 個であり, 試料純物の精密化された占有率から求めた結晶水数 184 個と近い値を示した. よって, Rietveld 解析によって求められた結晶水数がほぼ妥当であることが確認された.

3・6 差フーリエ及び MEM 解析

Rietveld 解析の結果得られた結晶構造因子から求めた, 結晶水情報なしの場合の差フーリエ合成図を Fig. 5 に, 結晶水情報がある場合の差フーリエ合成図を Fig. 6 に示す. 両者共に差フーリエ合成結果の $z = 0.22$ における切断面を右側に, 結晶構造が左側に示してある. Fig. 5 を見ると, $\text{Na}^+(2)$ や $\text{Na}^+(3)$ の原子位置の周辺に実際の構造と仮定した構造との差による電子密度分布が生じており, その周辺に結晶水が存在することが予測される. 一方, Fig. 6 では電子密度の隔たりが少ないので, 結晶水情報を含めたモデルが妥当であると考えられる.

結晶水を含めた合成ゼオライト A の結晶構造モデルの妥当性が認められたため, 同様のパラメーターを用いて MEM 解析を行った. 結果として, 合成ゼオライト A の電子密度分布を得ることができた. 結果から作成した電子密度分布を Fig. 7-a に, 等電子密度曲面を Fig. 7-b に示す.

Table 4-b Content of crystalline and amorphous phase in zeolite-A by Rietveld refinement and Vonk method

Phase	Content/mass%	
	Rietveld refinement	Crystallinity by Vonk
Hydrated zeolite-A	74.8	74.3
Amorphous	25.2	25.7

Table 4-a Crystal data of zeolite-A + Al_2O_3 powder by Rietveld refinement

Sample:	Zeolite-A powder	Internal standard:	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ powder
Crystal sys.	Cubic	Crystal sys.	Hexagonal
Space group	$Fm\bar{3}c$	Space group	$R\bar{3}c$
Lattice const. /Å	$a_0 = 25.5990(5)$	Lattice const. /Å	$a_0 = 4.7579(0)$ $c_0 = 12.988(6)$
R_i , %	7.71	R_i , %	5.87
R_F , %	4.80	R_F , %	3.66
Scale factor	$1.6651(8) \times 10^{-4}$	Scale factor	$1.3549(3) \times 10^{-1}$
	R_{wp} , %		15.15
	R_p , %		11.75
	S		5.05

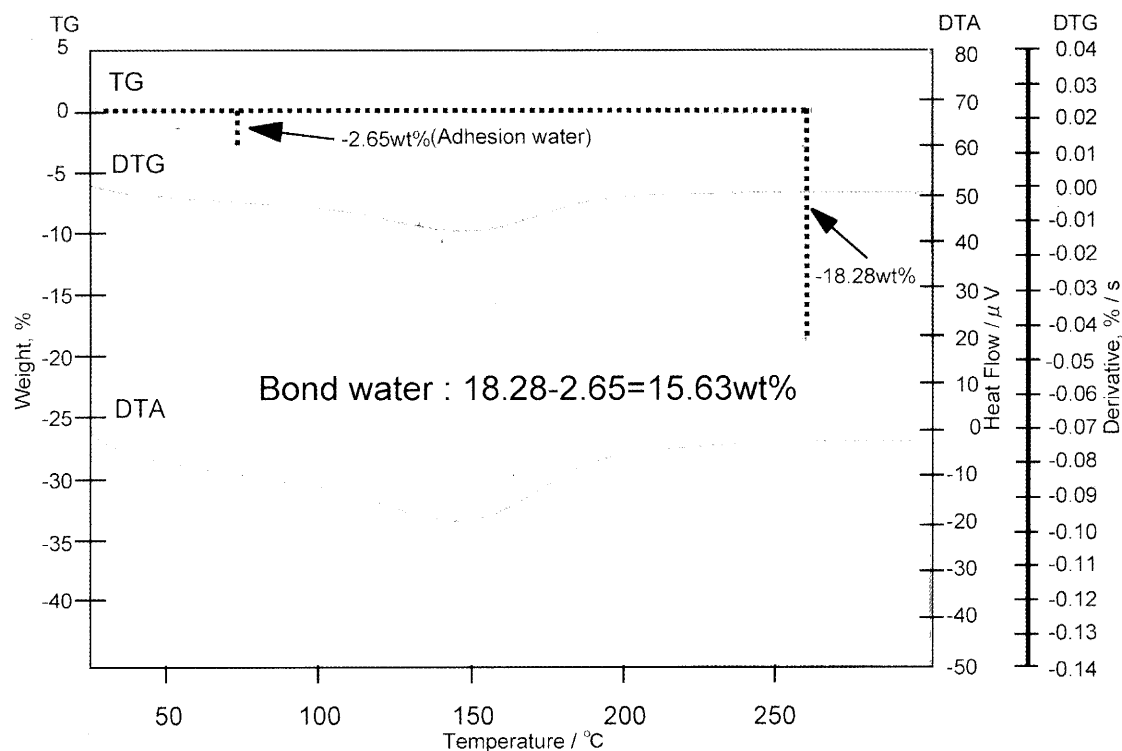
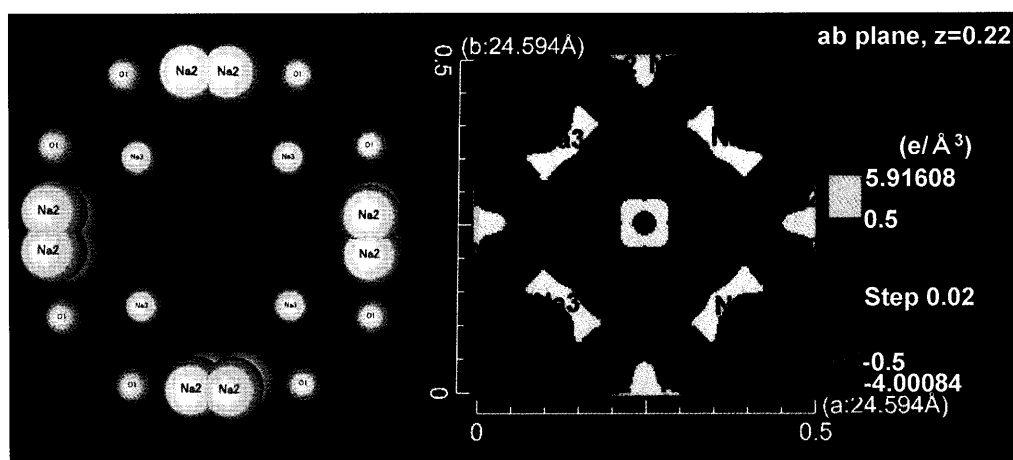


Fig. 4 TG/DTA spectrum of zeolite-A

Fig. 5 Crystal structure and difference Fourier map of zeolite-A (without H₂O)

図から合成ゼオライト A 分子の原子配置及び原子の結合状態を可視化できた。得られた電子密度分布は、結晶水の結合部位を含めて Rietveld 解析で精密化された原子座標位置と矛盾しなかった。

4 結 言

Rietveld 法と結晶化度解析から求めた非晶質の定量値を比較したところ、同様の結果が得られたことから、Rietveld 法による定量分析は非晶質相を含む試料の分析に対して有効であることが明らかになった。また、Rietveld

法と熱分析から求めた結晶水数もよく一致したことから、ゼオライトのような多数の結晶水を含む試料の結晶構造解析にも有効であることが分かった。更に Rietveld 法と差フーリエ合成、MEM 解析を併用することによって微細構造のイメージングが可能であり、一部の原子座標情報がない場合の構造決定に有効であることが分かった。

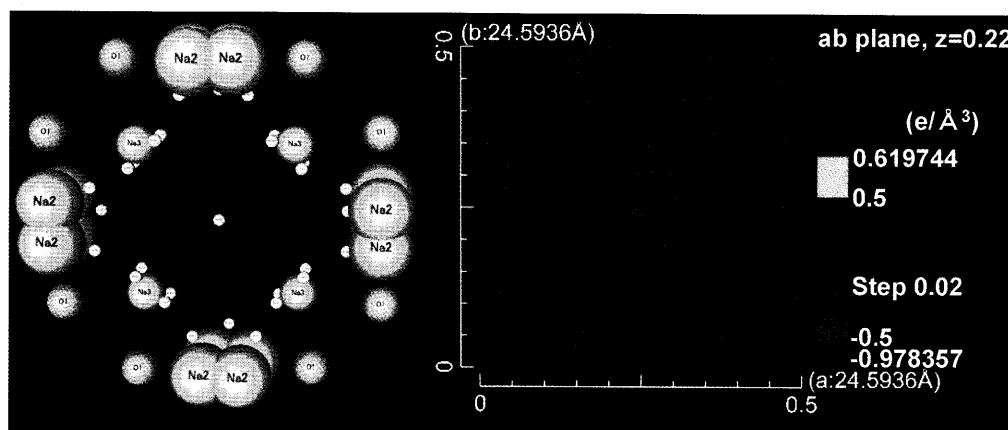
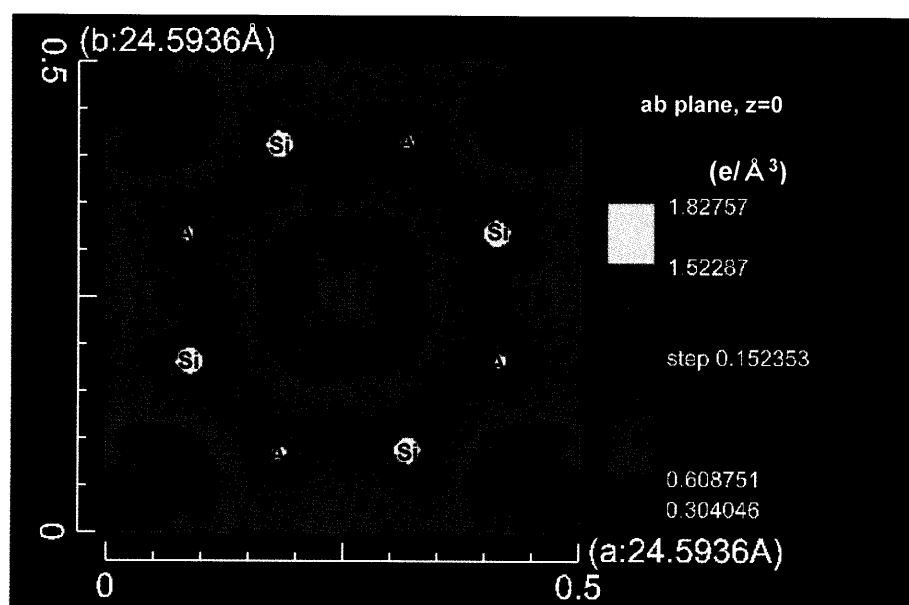
Fig. 6 Crystal structure and difference Fourier map of Zeolite-A (with H₂O)

Fig. 7-a Electron density map of zeolite-A

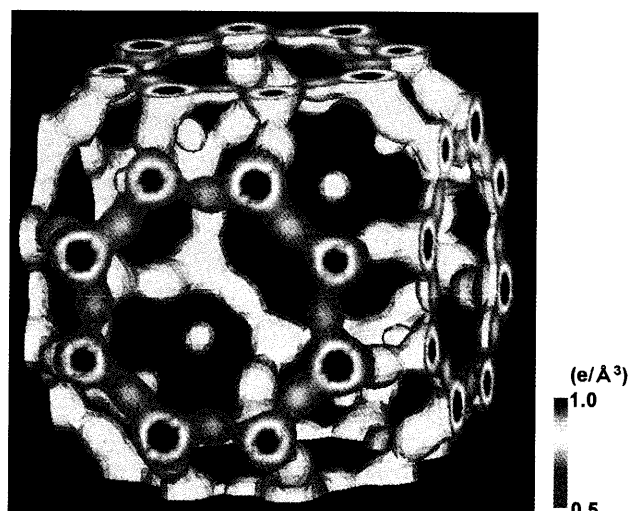


Fig. 7-b Isosurface of electron density of zeolite-A

文 献

- 1) 富永博夫: “ゼオライトの化学と応用”, (1978), (講談社).
- 2) D. W. Breck, W. G. Eversole, R. M. Milton, T. B. Reed, T. L. Thomas: *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 5963 (1956).
- 3) T. B. Reed, D. W. Breck: *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 5972 (1956).
- 4) J. V. Smith, L. G. Dowell: *Z. Kristallogr.*, **126**, 135 (1968).
- 5) V. Gramlich, W. H. Meier: *Z. Kristallogr.*, **133**, 134 (1971).
- 6) 原 伸宜, 高橋 浩: “ゼオライト—基礎と応用”, (1975), (講談社).
- 7) M. Kato, H. Moriya, T. Ohgushi: *Adv. X-ray Chem. Anal. Jpn.*, **25**, 111 (1994).
- 8) H. M. Rietveld: *J. Appl. Cryst.*, **2**, 65 (1969).

- 9) D. L. Bish, S. A. Howard: *J. Appl. Cryst.*, **21**, 86 (1988).
- 10) M. Sakata, R. Mori, S. Kumazawa, M. Takata, H. Toraya: *J. Appl. Cryst.*, **23**, 526 (1990).
- 11) L. Alexander, H. P. Klug: *Anal. Chem.*, **20**, 886 (1948).
- 12) R. J. Hill, C. J. Howard: *J. Appl. Cryst.*, **20**, 467 (1987).
- 13) F. Izumi: *J. Cryst. Soc. Jpn.*, **27**, 23 (1985).
- 14) 日本分析化学会 X 線分析研究懇談会編: “粉末 X 線解析の実際—リートベルト法入門”, (2002), (朝倉書店).
- 15) F. Izumi, S. Kumazawa, T. Ikeda, W. Z. Hu, A. Yamamoto, K. Oikawa: *Mater. Sci. Forum*, **198**, 321 (2000).
- 16) R. A. Dilanian, F. Izumi: “Super-fast Program, PRIMA, for the Maximum-Entropy Method”.
- 17) International Centre for Diffraction Data, Powder diffraction file No. 39-0222 (1995).
- 18) K. Seef, D. P. Shoemaker: *Acta Crystallogr.*, **22**, 162 (1967).
- 19) Y. Takagi: *J. Cryst. Soc. Jpn.*, **35**, 225 (1993).
- 20) H. Toraya: *J. Appl. Cryst.*, **19**, 440 (1986).
- 21) C. G. Vonk: *J. Appl. Cryst.*, **6**, 148 (1973).

Accurate Analysis and Visualization of Crystal Structure of Synthetic Zeolite-A by X-Ray Powder Diffractometry

Takayuki KONYA¹, Tetsuya OZAWA¹, Go FUJINAWA¹,
Atsuko OONO² and Toshihiro NAKAMURA²

¹ Rigaku Corporation, 3-9-12, Matsubara-cho, Akishima-shi, Tokyo, 196-8666

² Department of Applied Chemistry, Meiji University, 1-1-1, Higashimita, Tama-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa, 214-8571

(Received 9 December 2005, Accepted 16 February 2006)

The crystal structure ($\text{Na}_{96}\text{Al}_{96}\text{Si}_{96}\text{O}_{384} \cdot 183.7\text{H}_2\text{O}$) and the phase content of synthetic zeolite-A were determined by X-ray powder diffraction data using the Rietveld method. The result of a Rietveld refinement for a structure determination gave $R_{\text{wp}} = 9.42\%$ and $S = 1.52$. The electron density image, calculated with the maximum-entropy method, proved the reliability of the refined crystal structure. The content of zeolite-A calculated by a scale factor obtained by the Rietveld refinement was 74.8 mass%, which was identical to the value of 74.3 mass% by Vonk's crystallinity analysis. The residue of zeolite-A might be an amorphous or amorphous-like phase. The number of bond water calculated by the Rietveld refinement was 184, the same as that of thermogravimetry.

Keywords : zeolite; powder X-ray diffraction; Rietveld method; maximum-entropy method.