

Ag ゼオライト X における Al-K 端の XAFS 解析

Structural analysis of Ag-type Zeolite-X by XAFS

中村 曆, 中村 敦, 成田 翔, 宮永 崇史, 鈴木 裕史

弘前大理工, 〒036-8224 青森県文京町 3

Reki Nakamura, Atsushi Nakamura, Sho Narita, Takafumi Miyanaga, Yushi Suzuki

Hirosaki Univ Science and Technology, 3 Bunkyou-cho, Hirosaki, Aomori, 036-824, Japan

1 はじめに

ゼオライトは結晶性のアルミノケイ酸塩で、多孔質の骨格を持つ籠状構造の物質である。銀形ゼオライトは約 405nm の励起光を照射することによって 2.1eV 付近にピークを持つ非常に微弱な PL が発現されるが、適当な温度・時間・雰囲気加熱後冷却することによってその強度は数百倍に増大する[1]。加熱処理後のゼオライトで発現する強い PL の発光点は加熱時に形成された Ag クラスタであるというのが他の研究機関における一般的な考え方である[2]。しかし、Na ゼオライトに於いても非常に微弱ではあるが Ag ゼオライトと同様に 2.1eV 付近にピークを持つ PL を観測でき、カチオン種に依らず同じエネルギー位置にピークを持つ PL が確認されることから、PL の発光点はゼオライト骨格であることが示唆された[3]。そこで本研究では骨格成分である Al を中心原子として Ag ゼオライト X の Al-K edge XAFS による局所構造解析を行った。

2 実験

Ag で置換されたゼオライト X 試料は大気中でそれぞれ 300℃、400℃、500℃まで加熱を行い、加熱温度を保持したまま 24 時間維持し、その後、室温 (30 度付近)まで冷却した。また、比較のため加熱と冷却を行わない未加熱の試料も準備した。Al K 端の XAFS 測定は KEK-PF の BL11A にて、蛍光法にて行った。XAFS データは Athena と Artemis を用いて解析し[4]、カーブフィットにより原子間距離、Debye-Waller 因子を求めた。

3 結果および考察

XAFS 解析によって得られた種々の加熱温度の Ag ゼオライト X に対する Al K-端の EXAFS $k^2\chi(k)$ スペクトルと EXAFS のフーリエ変換スペクトルをそれぞれ Fig.1 と Fig.2 に示す。EXAFS $k^2\chi(k)$ スペクトルでは、加熱温度ごとに構造の違いが見られた。この EXAFS $k^2\chi(k)$ の $k=2\sim 8\text{\AA}^{-1}$ の範囲でフーリエ変換を行った。

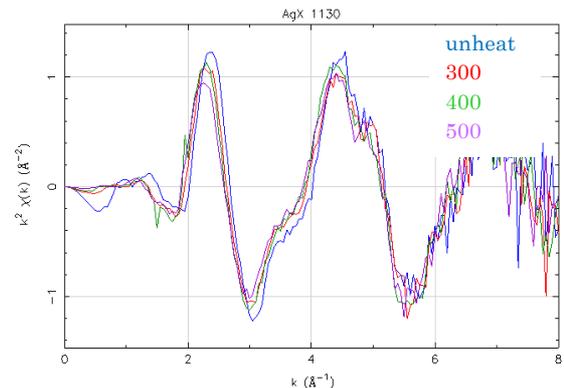


Fig.1 種々の加熱温度の Ag ゼオライト X の Al K-EXAFS $k^2\chi(k)$ スペクトル

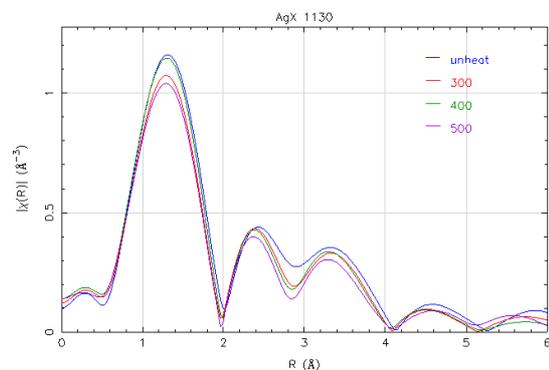


Fig.2 種々の加熱温度の Ag ゼオライト X の Al K-EXAFS フーリエ変換スペクトル

フーリエ変換で違いがみられた Al-O に対応する第 1 ピークに注目し、第 1 ピークにあたる 0.7~1.8 \AA の部分を切り取り、カーブフィッティングを行った。

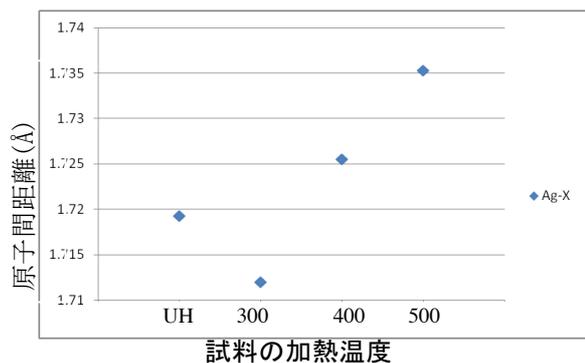


Fig.3 XAFS により求めた第一近接(Al-O)の原子間距離の変化

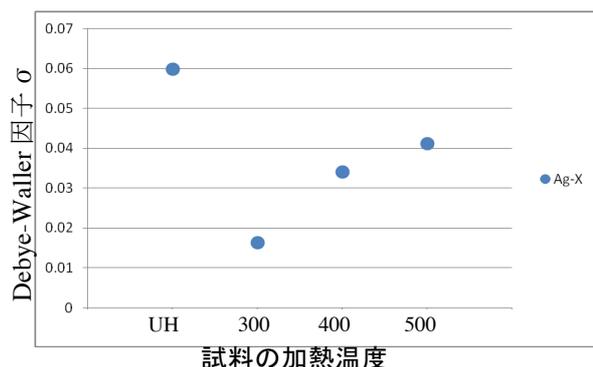


Fig.4 XAFS により求めた Debye-Waller 因子の変化

第一近接(Al-O)の原子間距離および Debye-Waller 因子の変化をそれぞれ Fig.3 と Fig.4 に示す。第 1 近接について、未加熱の状態に対し 300℃加熱では原子間距離(Al-O)は短くなるが、加熱温度を上げていくにつれて伸びている。Debye-Waller 因子についても未加熱の状態に対し 300℃加熱の試料では減少するが、加熱温度を上げていくに従って徐々に増加している。

4 まとめ

Ag ゼオライト X について、加熱温度の違いによって Al 周囲の構造変化を調べた。加熱温度が高いほど、第一近接(Al-O)の原子間距離が長くなり、Debye-Waller 因子が大きくなる結果が得られた。このことは加熱により形成される Ag クラスタer によって Al 周囲の構造が影響を受けていることを示唆している。

参考文献

- [1] H.Hoshino, Y.Sannohe, Y.Suzuki, T.Azuhata, T.Miyanaga, K.Yaginuma, M.Itoh, T.Shigeno, Y.Osawa, Y.Kimura, J. Phys. Soc. Jpn., 77, 064712-7 (2008).
- [2] E.Coutino-Gonzalez et al., Phys. Chem. C, 117, 6998 (2013).
- [3] A.Nakamura, M.Narita, S.Narita, Y.Suzuki, T.Miyanaga, J. Phys. Conf. Ser, 502, 012033 (2014).
- [4]<http://cars9.uchicago.edu/ifeffit/Downloads>