

銀形ゼオライト X 中の Ag クラスターの崩壊過程と PL 機構 Collapse process and PL mechanism of Ag cluster in Ag type zeolite X

中村 暦*, 成田 翔, 宮永 嵩史, 鈴木 裕史
弘前大理工, 〒036-8561 弘前市文京町 3

Reki Nakamura*, Sho Narita, Takafumi Miyanaga, and Yushi Suzuki
Hirosaki University, Hirosaki, Aomori, 036-8561, Japan

1 はじめに

ゼオライトは吸着機能・触媒機能・イオン交換機能の3つの特徴がよく知られている。銀形ゼオライトはこのイオン交換機能を利用し、 Na^+ 等の陽イオンを Ag^+ イオンに置換したAgをイオンの状態のまま安定に保持したものである。この銀形ゼオライトは加熱後冷却することによって2.1eV付近に強いピークを持つフォトルミネッセンス(PL)が観測される。このPL強度は雰囲気、温度、時間等の加熱条件に影響される事が確認されているが、その発光機構の詳細は未だ解明されていない。一方で減圧下または大気中の加熱により細孔中の水分子が脱離し、これに伴い Ag^+ イオンの一部が還元され Ag^0 原子となり、それが核となってキャビティ中にクラスターが形成されるという特性をもつ[1]。これまでの研究から銀形ゼオライトAに関して、大気中または減圧下での加熱によりAgクラスターが形成されることは確認されたが、サンプルを冷却後大気に晒すことによって水分子を再び吸着し、Agクラスターが崩壊することが確認された[2]。また、銀形ゼオライトXにおける大気中加熱後冷却処理をしたサンプルについても同じ傾向であることがわかっている。本研究では、真空下加熱を行った銀形ゼオライトXに対し、室温までの冷却過程と大気導入後の経過時間における局所構造解析を行った。その結果からAgクラスターの局所崩壊が温度低下または大気導入(水分子の再吸着)の何れのメカニズムによるものか解明しPL発光機構との関連を調査した。

2 実験

P銀形ゼオライトXの粉末試料は市販のNa形ゼオライトX型[東ソー株式会社製、合成ゼオライト]を用い、イオン交換法(0.1M硝酸銀水溶液、24時間浸漬)により作成された。X線吸収スペクトルの測定は、高エネルギー加速器研究機構(KEK)放射光研究施設(PF)のAR-NW10Aにて行った。測定方法は透過法で、測定した吸収端はAg-K(25.5keV)である。XAFSスペクトルの解析はXANADUコード[3]を用いた。

3 結果および考察

図1は真空中400°Cで3時間および8時間加熱後真空中で冷却した銀形ゼオライトXのEXAFS $\chi(k)$ スペクトルとフーリエ変換スペクトルである。EXAFS $\chi(k)$ スペクトルの 4\AA^{-1} 付近のピークおよびフーリエ変換スペクトルのAg-Agに対応する第二ピークに着目すると、未加熱のサンプルと加熱処理をしたもので大きく異なっている。これらのピークの差異をAgクラスターの有無を判断する一つの基準とみなせる。また、3時間加熱と8時間加熱の2つのサンプルでは加熱中及び真空中冷却した後のAgの局所構造に変化は現れなかった。

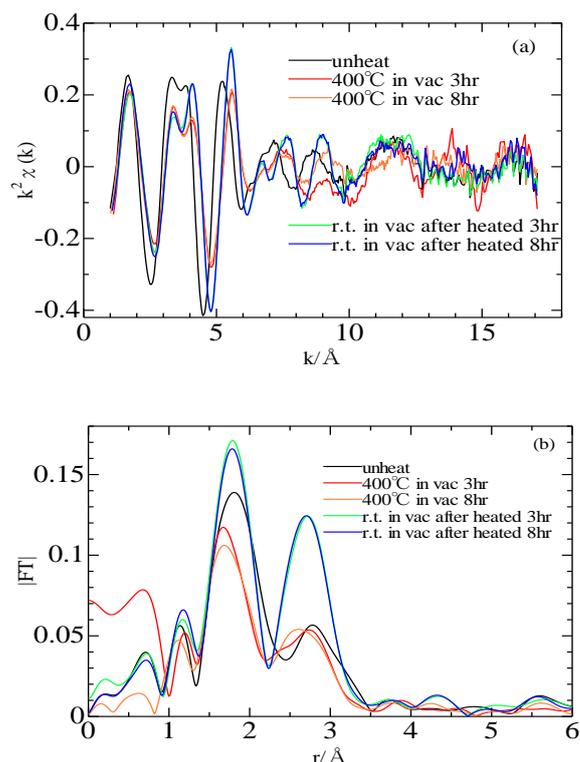


図1 銀形ゼオライトXの真空下で加熱、冷却した過程におけるEXAFS $\chi(k)$ スペクトル(a)とEXAFSフーリエ変換スペクトル(b)

図2は真空中で(a)3時間、(b)8時間加熱後冷却した後大気を導入し、導入後の経過時間ごとのEXAFSフーリエ変換スペクトルである。2.8 \AA 付近のAg-Agに対応する第二ピークにおいて、大気導入

後の時間経過に伴いピークが減衰している。(a)に於いては大気導入後約3時間で急激に銀の局所構造に変化が現れるのに対し、(b)に於いては大気導入後約4時間から徐々に変化していく。

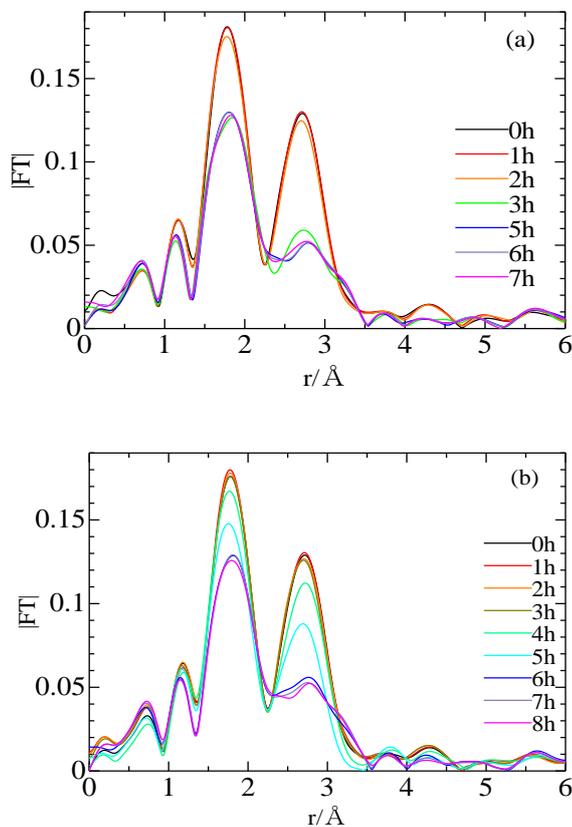


図2 真空中3時間加熱(a)、8時間加熱(b)サンプルの大気導入後の経過時間ごとのEXAFSフーリエ変換スペクトル

図3は大気導入後の経過時間ごとのAg-Agの距離と配位数をカーブフィッティングにより求めた結果である。大気導入後十分な時間が経過することでAg-Agの距離が伸び配位数が減少している。このことは加熱により形成されたAgクラスターが崩壊していることを示唆している。また、大気導入後8時間では未加熱の銀形ゼオライトXのAg-Agの距離2.97[Å]配位数1.35の値とほぼ一致した。Agクラスターの崩壊過程が加熱時間に依存している事とこの崩壊過程に於けるPL発光については現在解析中である。

4 まとめ

図3は大気導入後の経過時間ごとのAg-Agの距離と配位数をカーブフィッティングにより求めた結果である。大気導入後十分な時間が経過することでAg-Agの距離が伸び配位数が減少している。このことは加熱により形成されたAgクラスターが崩壊していることを示唆している。また、大気導入後8時間では未加熱の銀形ゼオライトXのAg-Agの距離

2.97[Å]配位数1.35の値とほぼ一致した。Agクラスターの崩壊過程が加熱時間に依存している事とこの崩壊過程に於けるPL発光については現在解析中である。

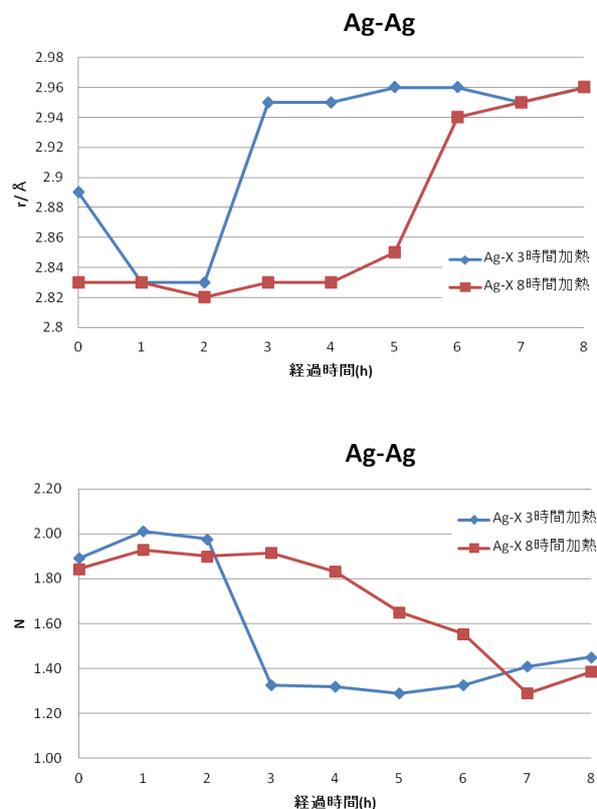


図3 大気導入後の経過時間ごとのAg-Agの距離(上)と配位数(下)

参考文献

[1] Y. Kim and K. Seff, J. Chem. Soc., **100**:22, 6986 (1978).
 [2] A. Nakamura, M. Narita, S. Narita, Y. Suzuki, T. Miyanaga, In-situ XAFS study of Ag clusters in Ag-type zeolite-A, J. Phys. Conf. Ser, **502**, 012032 (2014).
 [3] H. Sakane, T. Miyanaga, I. Watanabe, N. Matsuhashi, S. Ikeda, Y. Yokoyama, Jpn. J. Appl. Phys. **32**, 4641 (1993).

*rorona6651@yahoo.co.jp