

Ag ゼオライト骨格の Al-K 端及び Si-K 端 XAFS 解析 XAFS analysis of Al K-edge and Si K-edge for Ag-type Zeolite

米谷陸杜, 中村暦, 宮永崇史, 鈴木裕史
弘前大理工, 〒036-8561 青森県文京町 3

Rikuto Yoneya, Reki Nakamura, Takafumi Miyanaga, Yushi Suzuki
Hirosaki Univ. Science and Technology, 3 Bunkyou-cho, Hirosaki, Aomori, 036-8561, 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フォトルミネセンス(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 クラスター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。しかし、Na ゼオライトにおいても Ag ゼオライトと同様に 2.1eV 付近にピークを持つ非常に微弱な 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 が確認されている。また、加熱時に形成された Ag クラスターは冷却後に崩壊している事が確認されているが、クラスター崩壊後も PL の増大が確認されており、これらのことから、PL の発光点はゼオライト骨格であると予測される。[2] そのため、骨格成分である Al 及び Si を中心原子として Ag ゼオライト A, X, Y 型の K 端 XAFS による局所構造解析を行った。

2 実験

Ag ゼオライトを大気中でそれぞれ 300°C、400°C、500°C で 3 時間加熱し、再び室温まで冷却した試料をそれぞれ用意する。また、Na ゼオライト及び Ag ゼオライトそれぞれの未加熱試料を用意し、5 つの試料について、Al と Si の K 端 XAFS 解析を行った。ただし、Si に関しては 500°C 加熱の試料については測定していない。ビームラインは、Al-K 端は BL-11A、Si-K 端は BL-11B を、それぞれ用いて測定を行い、解析は athena と artemis を用いて行い、カーブフィッティングによって第一近接原子との原子間距離及び Debye-Waller 因子を導出した。[3]

3 結果および考察

ゼオライト A 型における Al-K 端、Si-K 端それぞれの XANES スペクトル、EXAFS $k^2\chi(k)$ スペクトル、EXAFS フーリエ変換スペクトルを以下に表す。

3-1 Al-K 端

まず Ag ゼオライト A 型 Al-K 端 XANES スペクトルを以下の Fig.1 に示す。

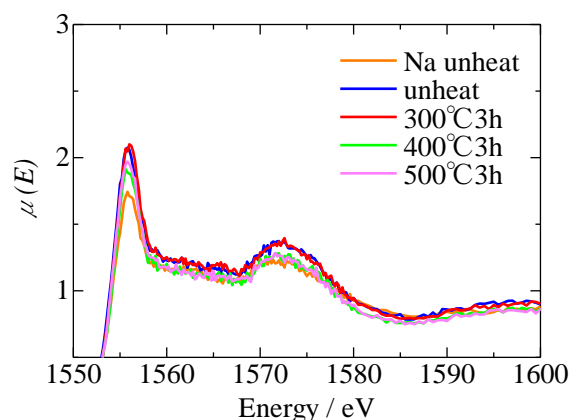


Fig.1 Ag ゼオライト A 型 Al-K 端 XANES スペクトル

吸収端のピークに着目すると、Na 形試料のピークが、Ag 形の試料に比べて低いことが分かる。Ag 形試料の加熱温度によってばらつきがあるが、相関は見られなかった。

次に、EXAFS $k^2\chi(k)$ スペクトル及び EXAFS フーリエ変換スペクトルを、以下の Fig.2 及び Fig.3 に示す。

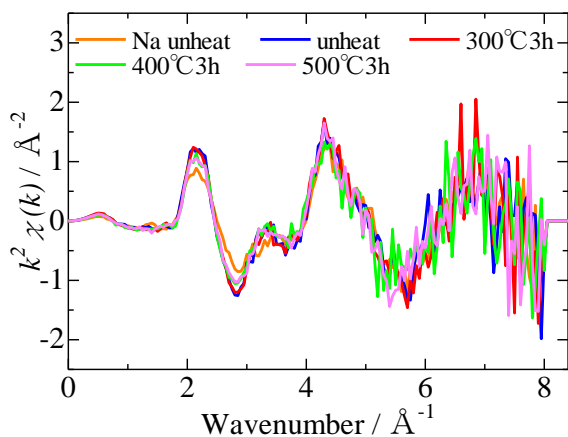


Fig.2 Ag ゼオライト A 型
Al-K 端 EXAFS $k^2\chi(k)$ スペクトル

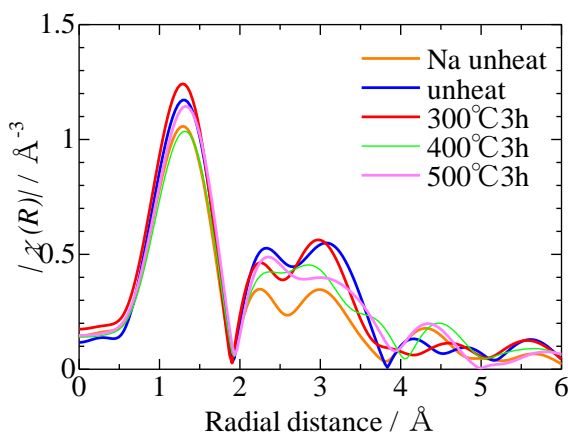


Fig.3 Ag ゼオライト A 型
Al-K 端 EXAFS フーリエ変換スペクトル

それぞれのスペクトルにて、加熱温度による構造の違いがわずかながらに現れた。加熱温度の違いによるスペクトルの違いの相関は見られなかったが、Na 形試料については、XANES スペクトルと同様に、Ag 形試料に比べて低いピークを示していた。また、X 型及び Y 型についても、同様の結果が得られた。

次に、フーリエ変換スペクトルの第一ピーク (0.6~1.9Å) についてカーブフィッティングを行い、第一近接原子 (Al-O) との原子間距離と Debye-Waller 因子を導出した結果を以下の Table 1 に示す。まず原子間距離について、A 型、X 型、Y 型共に、Na 形試料に比べて Ag 形試料の方がわずかに長いという結果になった。A 型及び Y 型は、300°C 加熱試料で原子間距離が長くなり、加熱温度を上げることで原子間距離が短くなるという結果となった。また、X 型に関しては、加熱試料による変化はほとんど見られず、一定を示していた。

次に Debye-waller 因子について、加熱温度による相関は見られなかったが、A 型、X 型、Y 型共に、各スペクトルにて低いピークを示していた Na 形試料の Debye-Waller 因子が大きいという結果となった。これは Na 形試料が、Ag 形試料に比べて構造にゆらぎがある事を示している。

Table 1 Ag ゼオライト中の Al-O の原子間距離 R[Å] と Debye-Waller 因子 σ [Å]

Al-O	Ag-A		Ag-X		Ag-Y	
	R[Å]	σ [Å]	R[Å]	σ [Å]	R[Å]	σ [Å]
Na unheat	1.731	0.075	1.722	0.058	1.676	0.071
unheat	1.737	0.057	1.730	0.057	1.692	0.060
300°C 3h	1.735	0.044	1.728	0.077	1.671	0.050
400°C 3h	1.751	0.076	1.730	0.067	1.695	0.070
500°C 3h	1.747	0.056	1.724	0.044	1.690	0.079

3-2 Si-K 端

次に、Si-K 端の測定結果を、以下に示していく。まず、Ag ゼオライト A 型における Si-K 端 XANES スペクトルを、以下の Fig.4 に示す。

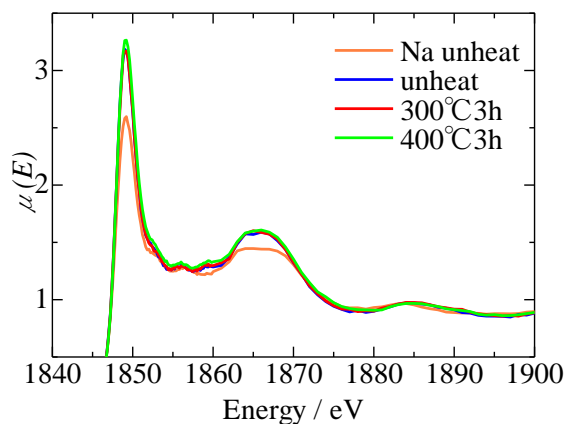


Fig.4 Ag ゼオライト A 型 Si-K 端 XANES スペクトル

Al-K 端に比べて、試料毎のスペクトルのばらつきはほとんど現れず、同じようなスペクトルの形をとっており、加熱試料による違いは見られなかった。しかし Si-K 端についても、Al-K 端同様、Na 形試料のみ、吸収端のピークが低いスペクトルが現れた。

次に、EXAFS $k^2\chi(k)$ スペクトル及び EXAFS フーリエ変換スペクトルを、以下の Fig.5 及び Fig.6 に示す。

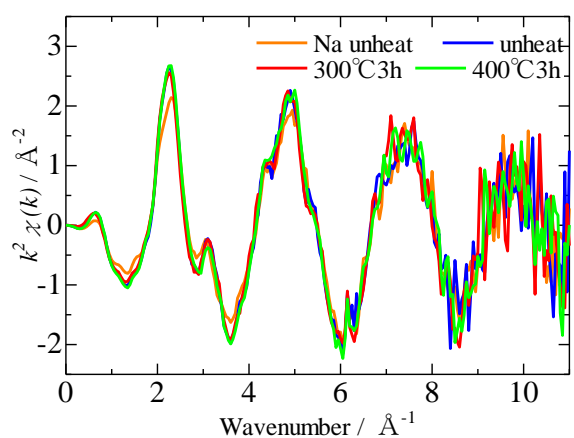


Fig.5 Ag ゼオライト A 型 Si-K 端 EXAFS $k^2\chi(k)$ スペクトル

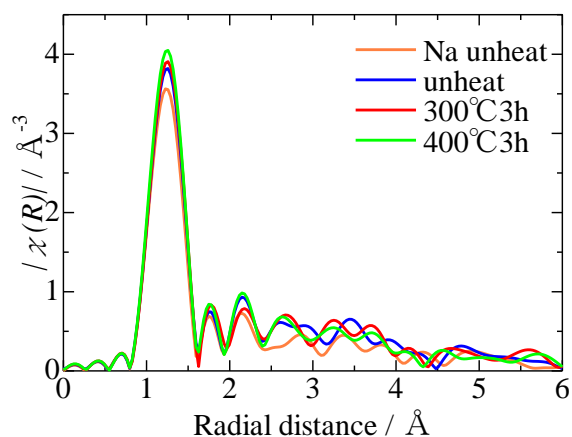


Fig.6 Ag ゼオライト A 型 Si-K 端 EXAFS フーリエ変換スペクトル

XANES スペクトル同様、ばらつきはほとんど現れず、同じようなスペクトルの形をとっており、加熱試料による違いは見られなかった。また、ここでも Na 形試料のピークの低さが見られた。X 型及び Y 型のスペクトルに関しても同様の傾向が見られた。

次に Al-K 端同様、フーリエ変換スペクトルの第一ピーク (0.8~1.6 Å) についてカーブフィッティングを行い、第一近接原子 (Si-O) との原子間距離と Debye-Waller 因子を導出した結果を以下の Table 2 に示す。

原子間距離は、Al-O と違い、Na 形試料と Ag 形試料がほぼ同じという結果が現れた。加熱試料に関しては Al-O とは違い、A 型及び Y 型においては、300°C 3 時間加熱試料は未加熱試料より短く、温度を上げると原子間距離が伸びるという結果となった。また Al-O と同様、X 型においてはほとんど原子間距離の変化はなく、一定の値を示していた。

次に Debye-Waller 因子について、こちらも Al-O と同様、試料毎にばらつきがあり、明確な相関は見られなかったが、Al-O と様に Na 形試料の値が大きく現れ、こちらも Ag 形試料に比べてゆらぎがあることが分かった。

また、Si-O については 500°C の加熱試料の測定は行っていないが、Al-O の傾向を考慮すると、300°C 加熱試料の原子間距離より大きな値を示すと考えられる。

Table 2 Ag ゼオライト中の Si-O の原子間距離 R[Å]と Debye-Waller 因子 σ [Å]

Si-O	Ag-A		Ag-X		Ag-Y	
	R[Å]	σ [Å]	R[Å]	σ [Å]	R[Å]	σ [Å]
Na unheat	1.597	0.045	1.619	0.045	1.601	0.055
unheat	1.600	0.037	1.619	0.032	1.601	0.046
300°C 3h	1.604	0.027	1.619	0.041	1.606	0.049
400°C 3h	1.599	0.024	1.618	0.036	1.604	0.047

以上の結果からモデルを考えると、A型及びY型においては、未加熱試料を基準として、300°Cに加熱した試料では、O原子がAl原子側により、温度を上げると今度はSi原子側によって配位するという結果となった。

このことをAgゼオライトのPL増大条件と照らし合わせてみると、加熱温度が上がり、500°CでPL強度がピークを示すA型及びY型においては、PLが増大するにつれてO原子がSi原子に配位しているということになる。また、どの温度でも常に一定の値にPL強度が増大するX型では原子間距離の変化がほとんどないという結果となった。

4 まとめ

本研究において分かったことは、

- Na形試料は、Ag形試料に比べてDebye-Waller因子が大きくなる、すなわち、Ag形試料に比べて構造のゆらぎが大きい。
- 加熱温度によってO原子の配位がSi原子またはAl原子に寄り、その変化が最も大きいのは300°Cの加熱試料であること。また、A型及びY型についてはそのような変化が見られるのに対し、X型においてはほとんど変化が見られず、原子間距離は一定を示している。
- 上記の原子配位の動きとPL増大の強度の変化が一致している。

ということである。しかし、これまでの研究から、「PLの発光点はゼオライト骨格である」という仮説がたてられているが、本研究の結果から、その根拠となる明確な結果は得られなかった。骨格成分におけるO原子の配位とPL増大に相関があるというのが本研究の結果であるが、温度に関わらずAgゼオライトの加熱試料は未加熱時に比べてPL強

度が増大することを考えると、PLそのものを引き起こす要因はまた別に存在すると考えられる。また、ゼオライトの骨格上は、X型とY型は同じ形をとっており、A型のみが違う形をとっているが、PL増大も原子配位も、同じ傾向が見られたのはA型とY型であり、X型は大きな変化がなかった。このことから、安定したPLを発現するための、適切なSi及びAlの組成比と原子配位が存在し、それがX型のそれらに近いのではないかと考えられる。

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] A.Nakamura, M.Narita, S.Narita, Y.Suzuki, T.Miyanaga, J. Phys. Conf. Ser, 502, 012033 (2014).
- [3] <http://cars9.uchicago.edu/ifeffit/Downloads>

*h17ms216@hirosaki-u.ac.jp