

Ag 形ゼオライト A 型の XAFS 解析と PL サイト遷移 XAFS analysis and PL site transition of Ag-type Zeolite-A

米谷陸杜, 山内一真, 宮永崇史, 鈴木裕史

弘前大学大学院 理工学研究科, 〒036-8561 青森県弘前市文京町 3

Rikuto Yoneya, Kazuma Yamauchi, Takafumi Miyanaga, Yushi Suzuki

Hirosaki Univ. Science and Technology, 3 Bunkyo-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。ゼオライトのイオン交換作用を利用し、銀をイオンのまま安定に担持したものが、Ag 形ゼオライト (Ag ゼオライト) である。

この Ag ゼオライトは 405nm 又は 365nm の光で励起することによって微弱なフォトルミネッセンス (PL) が観測されるが、適当な条件 (温度、時間、雰囲気ガス等) で加熱処理を行うことにより、その強度は数十~数百倍に増強されることが知られている。この PL 強度は雰囲気と加熱条件に影響される事が確認されているが、詳しい発光のメカニズムは未だに解明されていない[1]。

一般に、加熱もしくは真空排気を行った際に形成される Ag クラスターが、強い PL に深く関係していると考えられている。しかし、増強された PL が発現するのは、Ag 形ゼオライトを加熱後、冷却が完了しているときであり、このときには Ag クラスターは崩壊していることが明らかになっている[2]。また、冷却開始直後の PL 強度の時間変化を測定したところ、冷却後約 10 分程度で、PL ピークが約 580nm から 660nm へ遷移することが確認された (Fig.1)。

そこで今回は、蛍光 QXAFS を用いて、Ag 形ゼオライト A 型の Ag-K 吸収端の時間変化を測定し、解析することで、Ag クラスター崩壊過程における Ag ゼオライトの構造変化及び PL サイト遷移との関連について考察した。

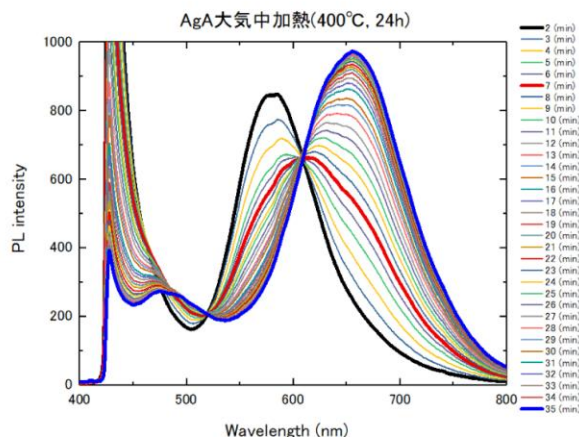


Fig. 1-1 Ag ゼオライトの加熱、冷却直後における PL 強度の時間変化 (405nm 励起)

2 実験

銀形ゼオライトについて、PL ピーク位置の遷移が見られる加熱後の冷却開始直後の Ag-K 端を蛍光 QXAFS で測定、解析を行い、Ag クラスターの崩壊過程における XAFS の変化と PL との相関を考察した。

測定するにあたり、Ag 形ゼオライト 100% で用いるのが好ましいが、高濃度の Ag による自己吸収効果が考えられる。そこで今回は、Ag 形ゼオライトと Na 形ゼオライトを、1:9 の割合で希釈したもの (Ag₁Na₉ ゼオライト) を試料として用いた。試料を 400 で 3 時間または 6 時間加熱したのち、冷却開始直後 2 分後から 1 分ごとに Ag-K 端の QXAFS 測定を行った。実験の手順と概要、及び測定条件は Fig.2 に示す。

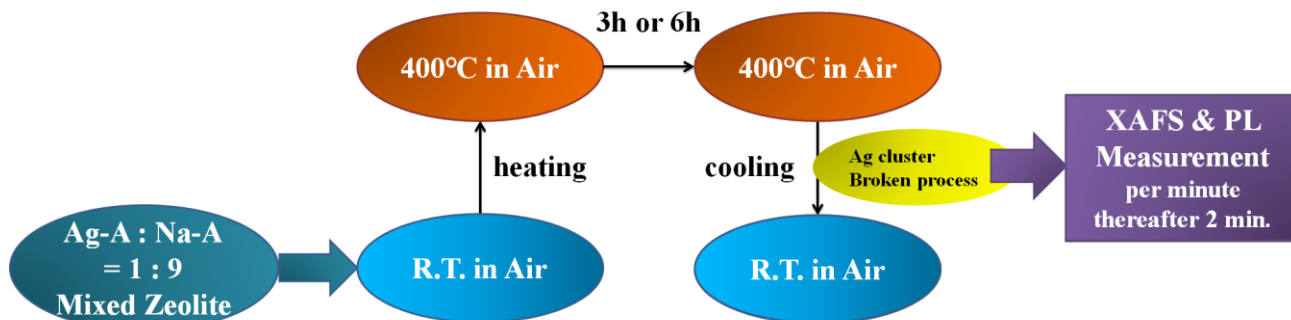


Fig. 2-1 本実験の手順と条件

測定は、高エネルギー加速器研究機構（KEK）の PF-AR の NW-10A ビームラインにて、蛍光 X 線の検出にはライト検出器を用い、0.2mm の深さに削ったアルミナ板に試料を乗せ、X 線を照射した (Fig.3)。得られた吸収スペクトルの解析には、解析用プログラムソフトの Athena 及び Artemis[3]を用いて解析を行った。さらに、同じ割合で希釈した Ag 形ゼオライトを、XAFS 測定時と同じ条件で PL 強度の測定を行った。

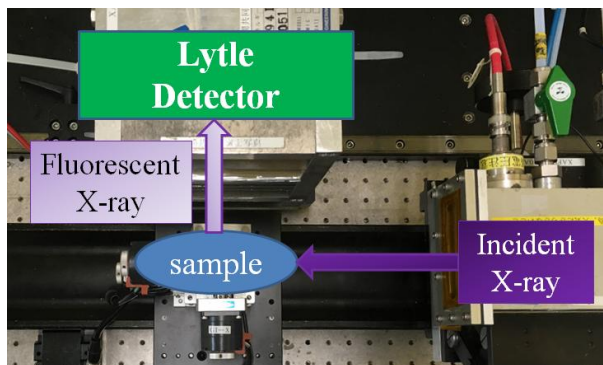


Fig. 2-2 本実験の検出系

3 結果および考察

3.1 PL 測定

Ag₁Na₉ゼオライトを、それぞれ3時間及び6時間加熱し、冷却直後の PL 強度の時間変化を現したスペクトルを Fig.3-1(a)及び(b)に示す。励起光の波長は共に、405nm である。

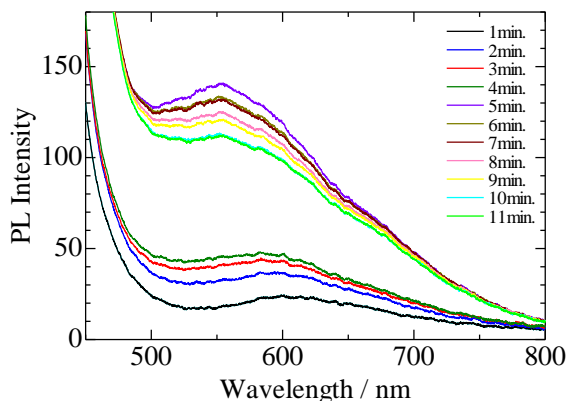


Fig. 3-1(a) Ag₁Na₉ゼオライトの PL 強度の時間変化(3時間加熱、405nm 励起)

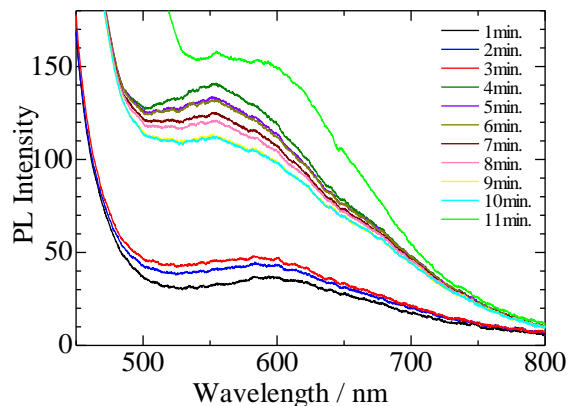


Fig. 3-1(b) Ag₁Na₉ゼオライトの PL 強度の時間変化(6時間加熱、405nm 励起)

3 時間加熱試料は冷却後 5 分後、6 時間加熱試料は 4 分後に、急激に PL 強度大きくなっており、ピーク位置も約 600nm から約 560nm に遷移している。また、ピーク位置が遷移した後は、少しずつ強度が小さくなっている。

3.2 XAFS 測定

Ag₁Na₉ゼオライトを、3 時間及び 6 時間でそれぞれ加熱後、蛍光 QXAFS 測定により得られた X 線吸収スペクトルの時間変化、及びそれらの EXAFS フーリエ変換スペクトル、さらに $R = 0.8\text{--}3.2\text{\AA}$ の範囲における逆フーリエ変換スペクトルをそれぞれ示した。(Fig.3-2(a)~(f))

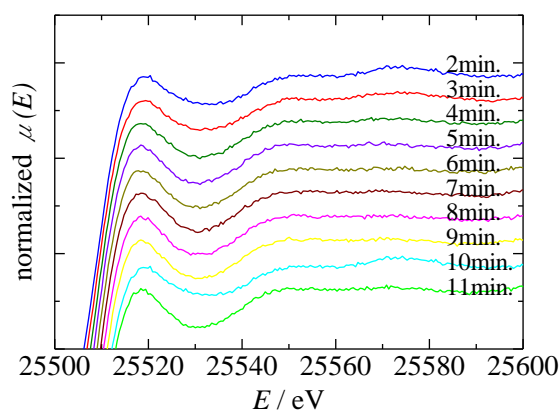


Fig. 3-2(a) 蛍光 QXAFS による Ag₁Na₉ゼオライトの X 線吸収スペクトル (3 時間加熱時)

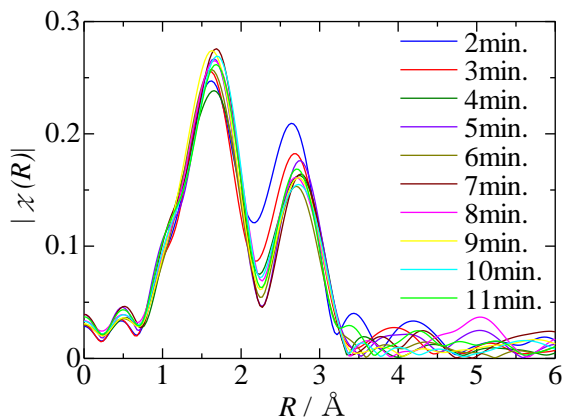


Fig. 3-2(b) Fig.3-2(a)の EXAFS フーリエ変換スペクトル

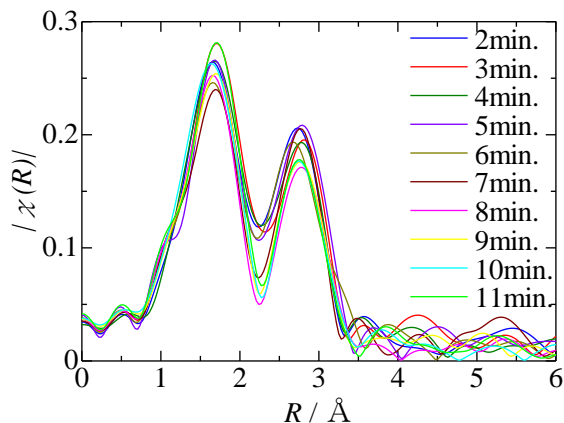


Fig. 3-2(e) Fig.3-2(d)の EXAFS フーリエ変換スペクトル

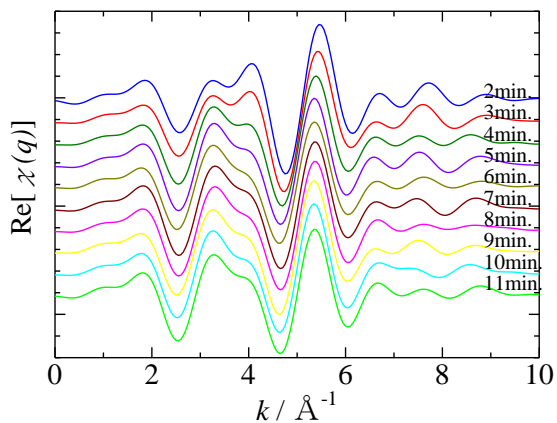


Fig. 3-2(c) Fig.3-2(b)の逆フーリエ変換スペクトル($R = 0.8\text{--}3.2$)

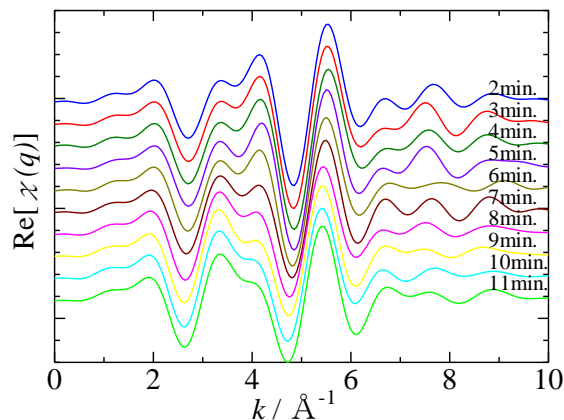


Fig. 3-2(f) Fig.3-2(e)の逆フーリエ変換スペクトル($R = 0.8\text{--}3.2$)

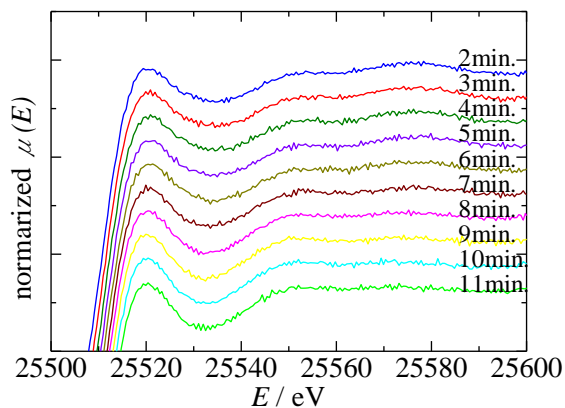


Fig. 3-2(d) 蛍光 XQAFS による Ag_1Na_9 ゼオライトの X 線吸収スペクトル (6 時間加熱時)

逆フーリエ変換スペクトルにおいて、 $k = 2.3\text{--}4.3 \text{ \AA}^{-1}$ 付近の構造が、時間毎に変化している。これはゼオライト構造内で Ag クラスタが崩壊する過程を示していると[1]。これによると、Ag クラスタが崩壊し始めるのは、3 時間加熱では加熱後約 3 分後、6 時間加熱では約 5 分後からであり、崩壊にかかる時間はいずれも約 3 分程度である。冷却直後のゼオライトを放射温度計で測定したところ、表面温度は冷却開始 1 分未満で室温に戻るが、そこからクラスタ崩壊まで時間がかかるのには、結晶水がケージ内に戻るのに時間がかかるためと考えられる。さらにクラスタの崩壊しているときには、既に増大された PL が発現されている。

3.3 カーブフィッティング

XRD における Ag 形ゼオライト(LTA)の結晶データ[4]より、Ag からの原子位置は、第 1 近接から、short Ag-O、Ag-Ag、long Ag-O である (Fig.3-3(a))。これらをそれぞれ $R1$ 、 $R2$ 、及び $R3$ とし、逆フーリエ空間でカーブフィッティングを行った。

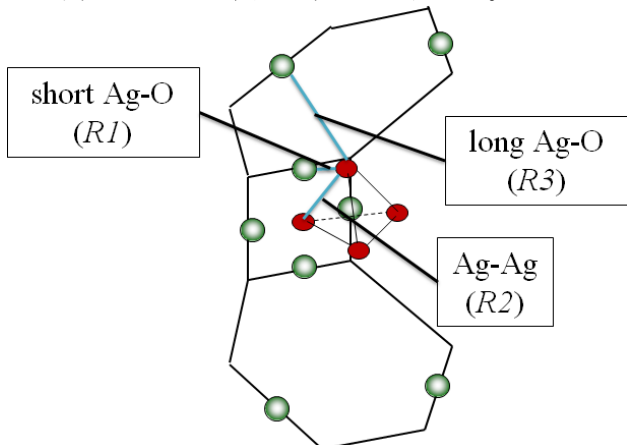


Fig. 3-3(a) フィッティングにおける Ag クラスタ、及び周辺原子の構造モデル

フィッティングにより得られた、それぞれの原子間距離、及び配位数の変化を Fig.7(a)及び(b)に示す。R2 において、Ag クラスタ崩壊とともに、未加熱時の原子間距離に近づいている。このことから、Ag クラスタの崩壊は確認出来た。しかし配位数については、R2 は時間が経つにつれて安定してくることにに対し、R1 及び R3 は離散的な値を示しており、不安定である。このことから、Ag クラスタが崩壊しているのみならず、Ag 及び Ag クラスタそのものがケージ内を移動していることが示唆される。6 時間加熱時の PL 強度において、11 分後に少しだけ増大していることを考慮すると、Ag クラスタが崩壊し、Ag の位置が安定に近づくにつれて、PL 強度も徐々に増大していくことが示唆される。PL 強度が増大する直接の要因は調査中であるが、クラスタの崩壊に伴い、PL のエネルギーシフトを確認することが出来た。このクラスタが何らかの形で PL に影響することが考えられる。

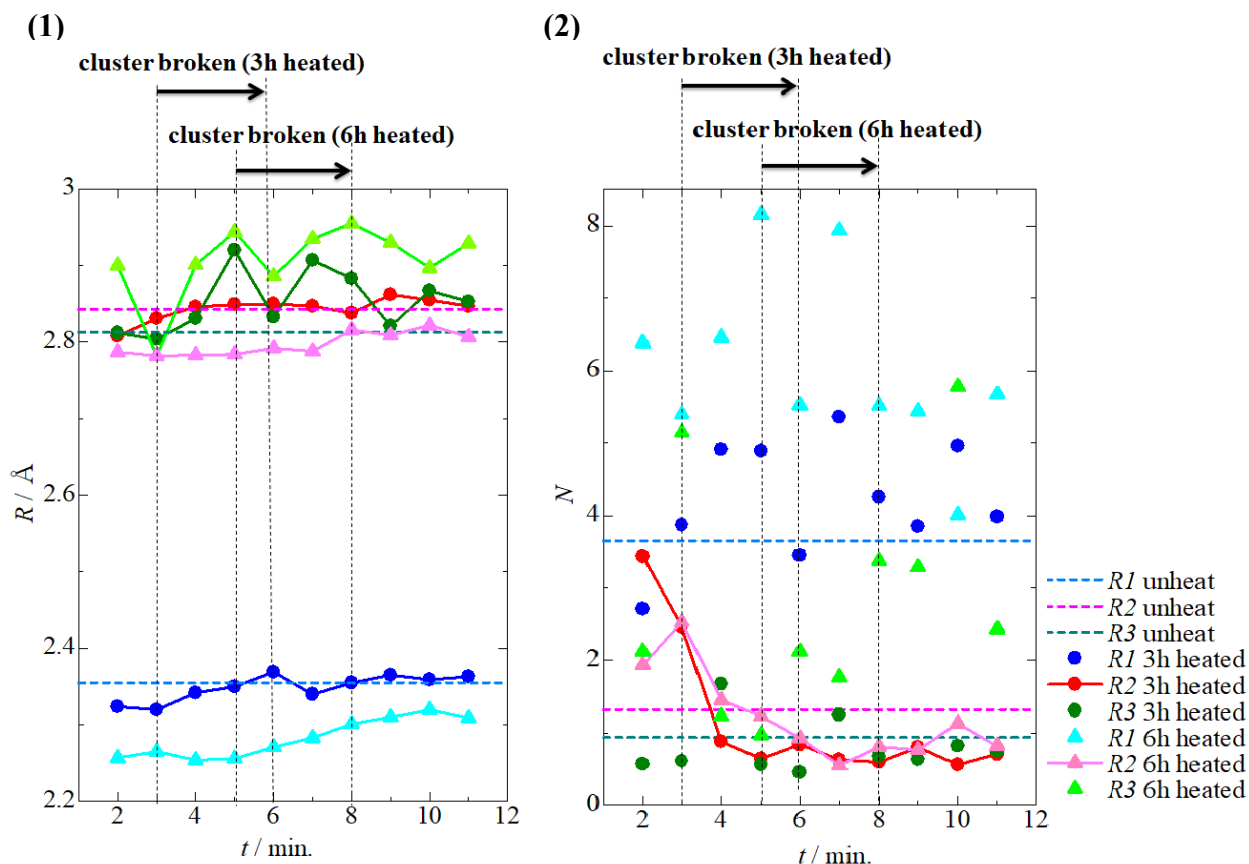


Fig. 3-3(b) フィッティングから得られた Ag 原子周辺の近接原子の原子間距離 $R(1)$ 及び配位数 $N(2)$ の時間依存性

4 まとめ

ゼオライトの加熱後冷却直後に Ag クラスタが崩壊するためには、ある程度の時間を要する。これは結晶水がケージ内に戻るのに時間がかかり、その間は Ag の電荷が不安定であることが考えられる。これが、PL 強度の変化や配位数の不安定さとして現れたことが考えられる。

また、加熱直後にはすでに加熱前の数百から数千倍に増大された PL が確認出来た。これまでの研究から、PL の発光点は骨格であり、クラスタではないとされていたが[2]、今回の実験から、PL が増大する状態においてもクラスタが残っていることを確認できた。崩壊過程において、PL のエネルギーシフトが見られることから、クラスタの崩壊は何らかの形で、PL に影響を与え、それがエネルギーシフトに表れていると考えられる。

今後、ゼオライト A 型の長時間加熱、さらに X,Y 型のクラスタの崩壊を測定し、PL との関係を検討する。

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 , et al. J. Phys. Soc. Jpn., **77**, 064712-7 (2008).
- [2] A.Nakamura , M.Narita , S.Narita , Y.Suzuki , T.Miyanaga , et al. J. Phys. Conf. Ser, **502**, 012033 (2014).
- [3] <https://bruceravel.github.io/demeter/>
- [4] Y.Kim , K Seff , et al. J. Am. Chem. Soc. , **22** , 100 (1978).

* h17ms216@hirosaki-u.ac.jp