

## 銀形ゼオライト蛍光体における局所構造の時間変化

## Temporal variation of local structure in luminescent silver zeolites

沖田紗彩, 山内一真, 鈴木裕史, 宮永崇史

弘前大学大学院理工学研究科 理工学専攻

〒036-8561 青森県弘前市文京町3番地

Saya OKITA, Kazuma YAMAUCHI, Yushi SUZUKI and Takafumi MIYANAGA

Graduate School of Science and Technology, Department of Science and Technology,

Hirosaki University, 3 Bunkyo-cho, Hirosaki, Aomori, 036-8561, Japan

## 1 はじめに

ゼオライトに Ag イオンを置換した Ag 形ゼオライトは、現在用いられている多くの蛍光体材料とは異なり、レアアースを使用しない安価な蛍光体材料として注目されている。しかし、発光メカニズムは未だ解明されていない。銀形ゼオライトの A、X、Y 型を大気中もしくは真空中で加熱して Ag イオンを還元させると、Ag クラスターが形成され、その後に室温に冷却（真空中の場合は大気を導入）することにより、Ag クラスターが崩壊するということが、これまでの XAFS 解析により明らかにされており、冷却後に発光が増大することも観測されている。このことから、Ag クラスター自身が発光しているのではなく、ゼオライトの骨格が関係していることがわかっている。[1]

そこで本研究では、種々の Ag 形ゼオライトの未加熱の試料と加熱処理した試料に対して、真空排気と大気導入の過程における Ag-K 端 XAFS を測定し、Ag イオン周囲の局所構造の時間変化について考察した。

## 2 実験

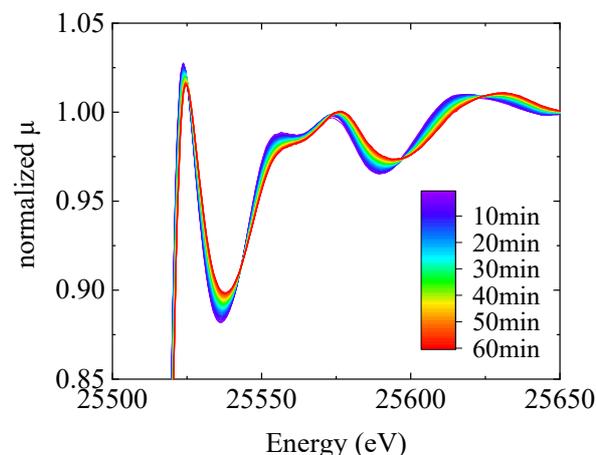
Na 形ゼオライトを Ag イオンで置換し、Ag 形ゼオライトを得た。その試料を骨格構造ごとに適した温度で3時間加熱し（X型は500℃、Y型は600℃、A型は400℃）、室温まで冷却する処理を行った。その後、未加熱の試料と加熱した試料について、それぞれ真空排気を行ったのち大気を導入する工程を2回繰り返した。真空排気と大気導入は XAFS の変化が終了するまで行い、その開始から終了までの過程において Quick モードで1分毎に Ag-K 端の XAFS を測定した。測定は PF-AR NW10A にて、透過法を用いて行った。

## 3 結果および考察

未加熱の Ag 形ゼオライトの X 型について、真空排気過程の1回目と2回目の規格化 XANES スペクトルを、1分毎に60分間にわたって測定した結果を図1に示す。本研究においては、XAFS 解析ソフトウェアとして Athena を用いた。[2] 1回目と2回目で明確な違いが見られず、大気導入過程でも同様の傾向が見られた。これは、真空排気過程で変化した

Ag 周囲の構造が、大気導入過程を経て、実験開始時と近い構造に戻ったからであると考えられる。

(a)



(b)

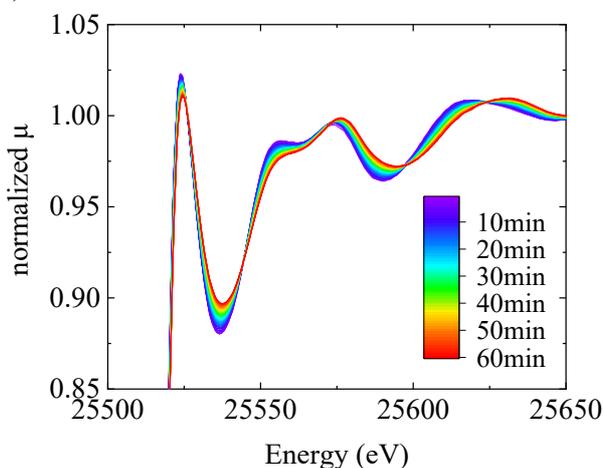


図1 : Ag 形ゼオライト X 型 (未加熱試料) の Ag-K 端 XANES スペクトル

(a)真空排気過程1回目 (b)真空排気過程2回目

また、同じ Ag 形ゼオライトの X 型を加熱処理した試料について、真空排気過程1回目の規格化 XANES スペクトルを、1分毎に60分間にわたって測定した結果を図2に示す。加熱処理を行ったほうが、緑から赤の部分が小さく、早い段階で変化が停滞し始めていることがわかるが、変化の大きさ自体は未加熱試料に比べて小さい。

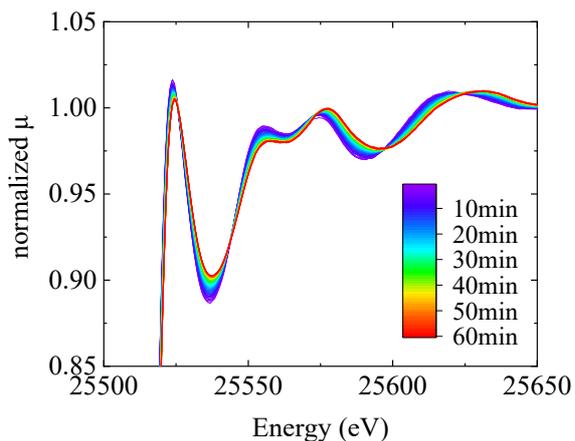


図2 真空排気過程における Ag 形ゼオライト X 型 (加熱試料) の Ag- K 端 XANES スペクトル

次に、Ag 形ゼオライト Y 型の未加熱の試料と加熱した試料について、真空排気過程 1 回目の規格化 XANES スペクトルを、1 分毎に 60 分間にわたって測定した結果を図 3 に示す。X 型と同様に、Y 型についても、加熱試料のほうが変化の大きさ自体が小さいことが確認された。

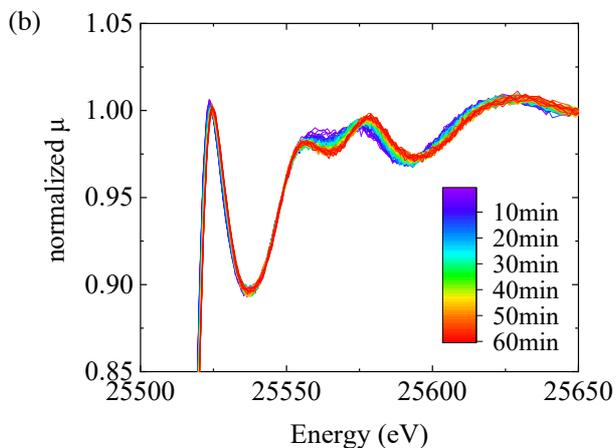
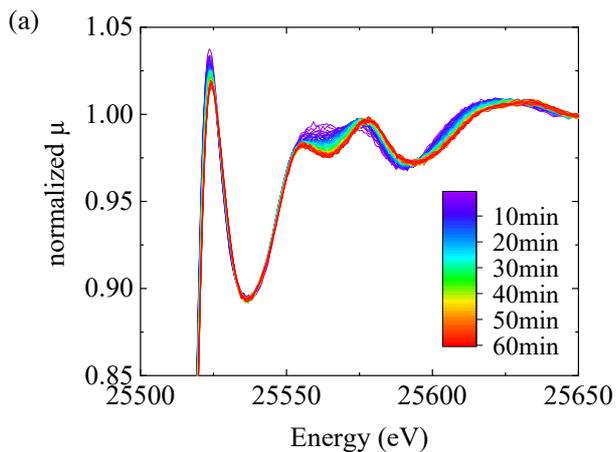


図 3 真空排気過程における Ag 形ゼオライト Y 型の Ag- K 端 XANES スペクトル：(a)未加熱試料 (b)加熱試料

次に、Ag 形ゼオライト A 型の未加熱の試料と加熱した試料について、真空排気過程 1 回目の規格化 XANES スペクトルを、1 分毎に 60 分間にわたって測定した結果を図 4 に示す。X 型・Y 型と同様に、A 型においても、加熱試料のほうが変化の大きさ自体が小さいことが確認された

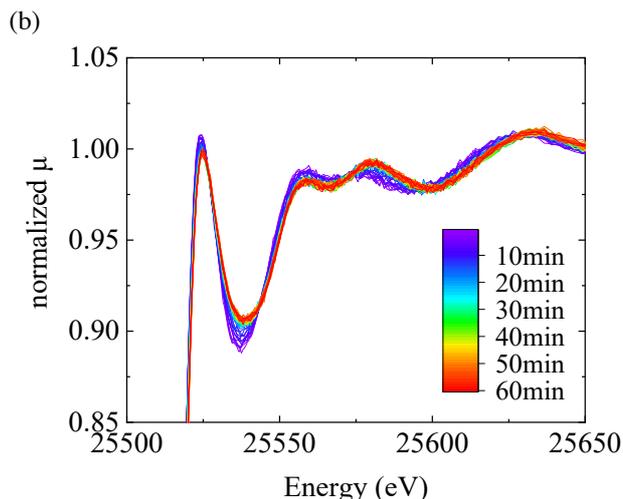
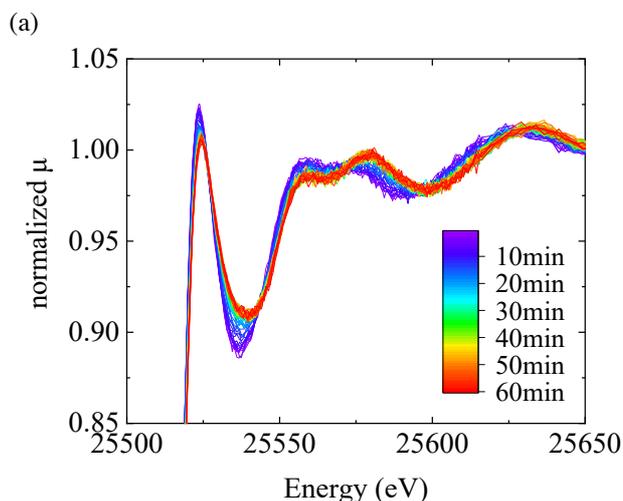


図 4 真空排気過程における Ag 形ゼオライト A 型の Ag- K 端 XANES スペクトル (a)未加熱試料 (b)加熱試料

また、加熱処理の有無や骨格構造にかかわらず、すべてのスペクトルにおいて等吸収点が見られた。等吸収点が存在するとき、物質は初期の種と最終の種のみで二状態の間を移り変わっており、それらの線形結合として表すことができるため、時間の関数として変化の割合を表すことができる。[3] そこで、60 分間の吸収スペクトルを用いて 1 分目と 60 分目の 2 つの吸収スペクトルの線形結合によって、60 本すべての吸収スペクトルを表せると考えた。図 5 に示した大気下での吸収スペクトル A、真空下での吸収スペクトル B、その中間のある状態での吸収スペクトル C を用いて、あるエネルギーのときの吸光度の関係について以下の式で表す。

$$0.01\alpha\mu_A + (1-0.01\alpha)\mu_B = \mu_C$$

$\mu_A$  : A における吸光度

$\mu_B$  : B における吸光度

$\mu_C$  : C における吸光度

$\alpha(\%)$  : C における A の割合

$\alpha$  は A を 100%, B を 0%としたときの中間の状態を表す割合である。図5の①~④の範囲から ( $\mu_A - \mu_B$ ) が大きいときのエネルギーを1つずつ、合計4つ選択する。それを上の式に代入して割合  $\alpha$  を計算し、4点分の割合  $\alpha$  を平均する。これを1分目から60分目までの吸収スペクトルについて繰り返し、それぞれの割合  $\alpha$  を求めた。そしてさらにそれを隣接平均法によりスムージングし、得られた  $\alpha$  の時間変化を図6に結果を示した。(1)は真空排気過程1回目、(2)は真空排気過程2回目を表す。

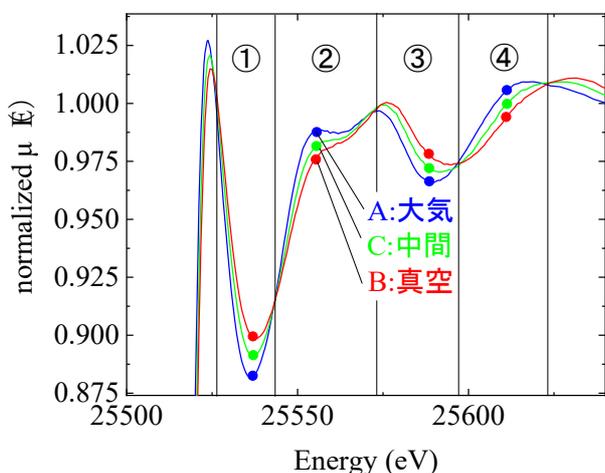
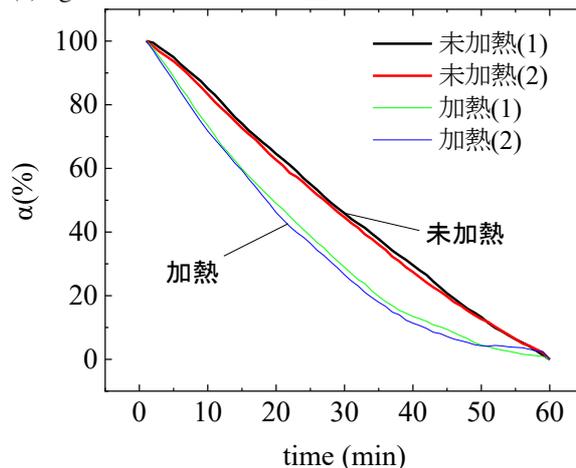


図5 真空排気過程1回目におけるAg形ゼオライトX型(未加熱試料)Ag-K端XANESスペクトル

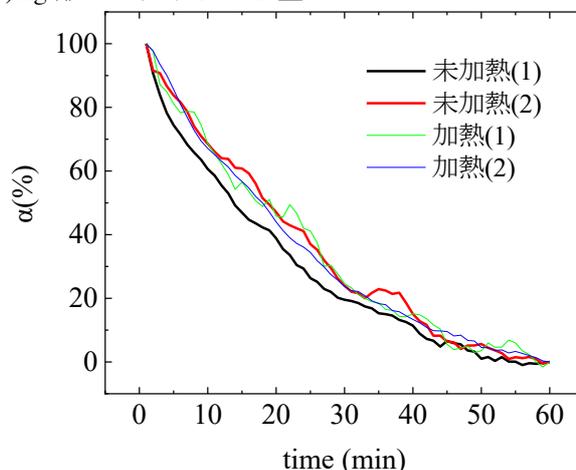
X型の真空排気過程1回目と2回目については吸収スペクトルで見られたとおり、ほとんど変わらない(図6(a))。加熱処理の有無で比較すると、加熱試料の方が早く変化が進行している。これは、加熱処理の際に進んだ構造の変化の影響が残っていることによって、真空排気開始時点で未加熱試料とは構造が異なり、加熱試料のほうが真空排気過程による変化の大きさ自体が小さかったためではないかと考える。このように加熱試料は室温に戻しても加熱処理の影響が残っているのに対し、真空排気過程においては2回繰り返しても同じ結果となることから、加熱処理により形成されるAgクラスターと真空排気により形成されるAgクラスターの種類は異なるのではないかと考える。

Y型はノイズが大きく時間経過を詳細に追うことは困難であったため、真空排気過程1回目と2回目で変化の速度の明確な違いは見られない(図6(b))。

(a)Ag形ゼオライトのX型



(b)Ag形ゼオライトのY型



(c)Ag形ゼオライトのA型

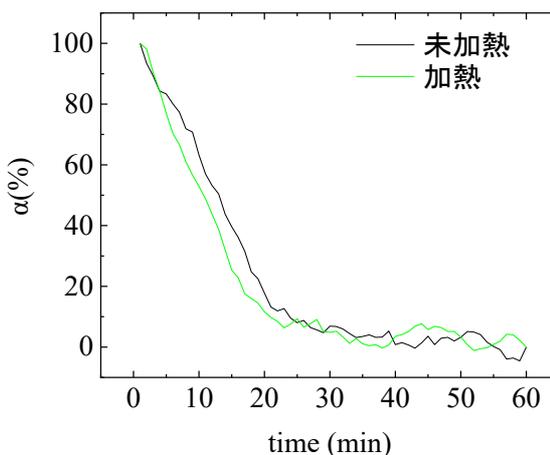


図6 真空排気過程におけるAg形ゼオライトの時間に対する割合変化

加熱処理の有無についても同様である。A 型の真空排気過程については 1 回目のみ実験を行った(図 6(c))。

A 型は X 型と同様に加熱試料の方が変化は早く進行している。また、真空排気開始 20 分間で他の骨格構造と比べて非常に大きく変化し、早く停滞している。これは、初めに Ag ゼオライトを得る準備段階で、A 型の試料のみ Ag イオンが十分に置換されておらず、反応する Ag が少なかったためだと考えられる。A 型は X 型・Y 型と比較すると Al を多く含有する構造を持ち、ゼオライト骨格の  $\text{AlO}_4$  の電荷の不足分を補おうと Ag イオンが分布するため、比較的 Ag の濃度が高くなり S/N 比も最も良いと考えられるが、吸収スペクトルを見るとノイズが大きい。このことから Ag イオンの置換が不十分であったと考えられる。A 型の置換が十分でなかったことはのちの実験で確認済みである。

#### 4 まとめ

本研究では、種々の Ag 形ゼオライトの未加熱の試料と加熱処理した試料に対して、真空排気と大気導入の過程における Ag-K 端 XAFS を測定し、Ag イオン周囲の局所構造の時間変化について考察した。

骨格構造や加熱処理の有無に関わらず、すべての場合の吸収スペクトルに等吸収点が見られた。割合変化の速さについては、Ag ゼオライト X・A 型では加熱試料の方が速く、Y 型では明確な差は見られなかった。そして、すべての骨格構造で、加熱試料のほうが Ag の局所構造の変化の大きさ自体が小さいことが確認されたため、そのことが原因で変化が早く停滞したと考えられる。それに対して、真空排気と大気導入の過程を繰り返すとき、1 回目と 2 回目で Ag の局所構造の時間変化に違いは見られなかった。これらのことから、加熱処理により形成される Ag クラスターと真空排気により形成される Ag クラスターの種類は異なるのではないかと考える。

#### 参考文献

- [1] A. Nakamura, M. Narita, S. Narita, Y. Suzuki, T. Miyanaga, J. Phys. Conf. Ser., **502**, (2014) 012033-1-4.
- [2] <https://bruceravel.github.io/demeter/>
- [3] E. Sayah, C. La Fontaine, V. Briois, D. Brouri, P. Massiani, Catalysis Today **198** (1998) 55-59

\* [h20ms106@hirosaki-u.ac.jp](mailto:h20ms106@hirosaki-u.ac.jp)