

## 銀形ゼオライト蛍光体における局所構造の時間変化 I

## Time-resolved study of local structure in luminescent silver zeolites I

沖田紗彩, 小野茉紘, 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, Mahiro ONO, 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、Ag 形ゼオライト X 型の未加熱の試料と加熱処理をした試料に対して、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 X 型を得た。その試料を 3 時間加熱し（500℃、600℃）、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した。真空排気と大気導入はそれぞれ 60 分間行い、その開始から終了までの過程において Quick モードで 2 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

Ag 形ゼオライト X 型について、真空排気・大気導入過程の XANES スペクトルを、2 分毎に 60 分間にわたって測定し規格化した結果を図 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]。以下、スペクトルの色は大気状態のとき赤、真空状態のとき紫になるように統一している。

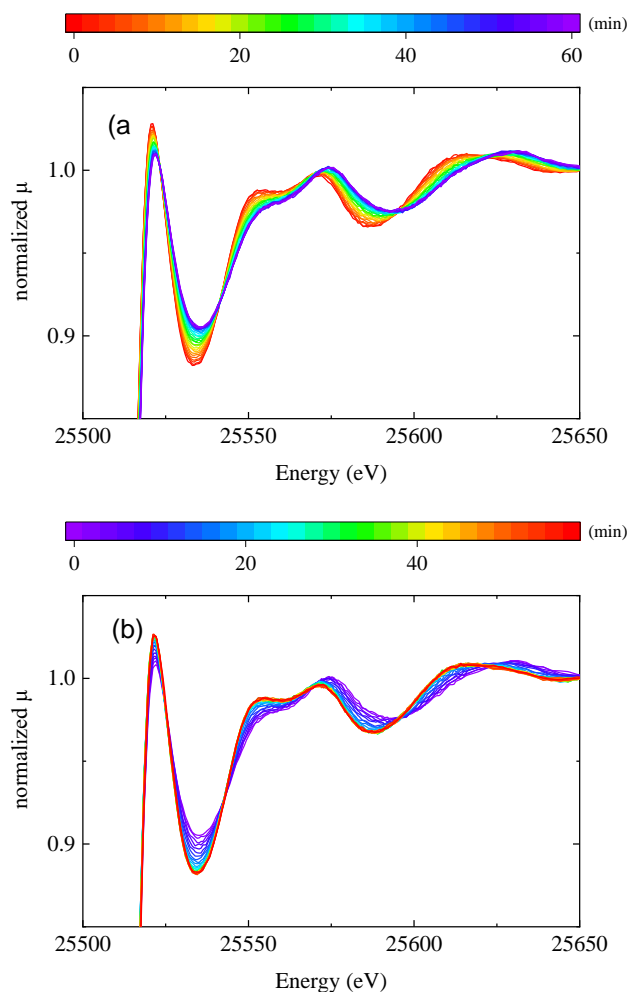


図 1 : Ag 形ゼオライト X 型 (未加熱試料) の Ag-K 端 XANES スペクトルの時間変化 : (a)真空排気過程および(b) 大気導入過程

次に、Ag 形ゼオライト X 型の 500℃で加熱処理をした試料について図 2 に同様に示す。

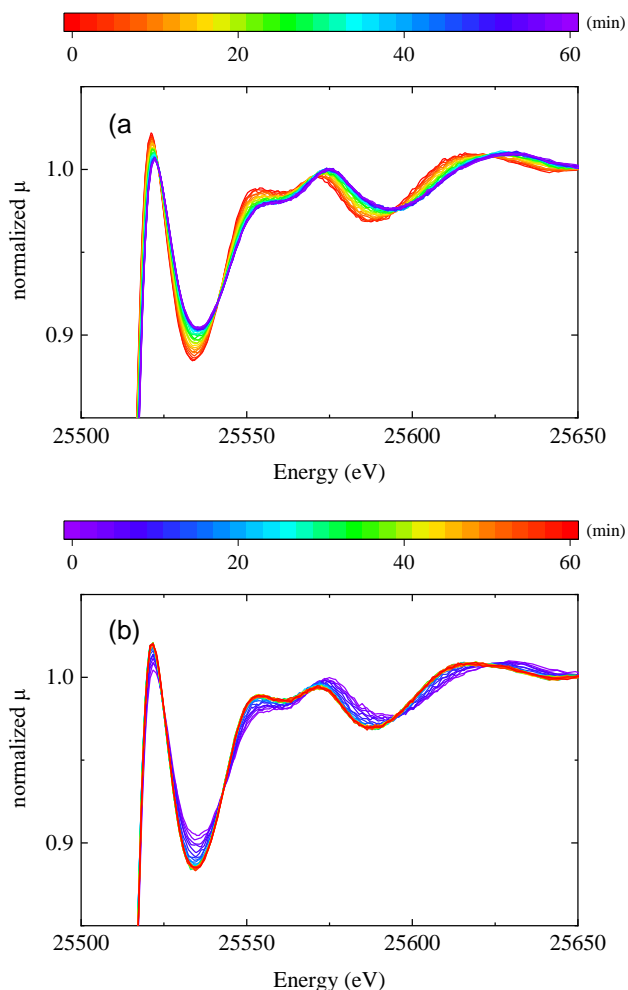


図 2 : Ag 形ゼオライト X 型 (500°C加熱試料) の Ag- K 端 XANES スペクトルの時間変化 : (a)真空排気過程および(b) 大気導入過程

次に、Ag 形ゼオライト X 型の 600°C で加熱処理をした試料について図 3 に同様に示す。

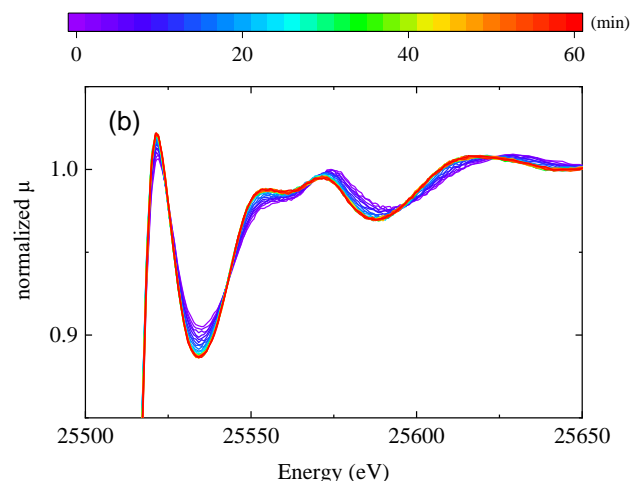
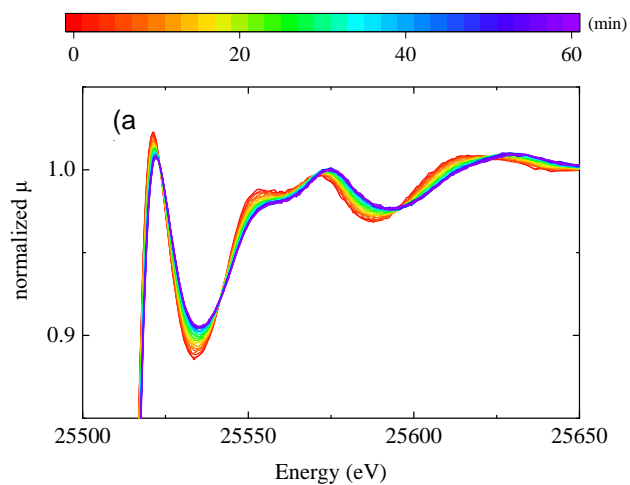


図 3 : Ag 形ゼオライト X 型 (600°C加熱試料) の Ag- K 端 XANES スペクトルの時間変化 : (a)真空排気過程および(b) 大気導入過程

これらの結果より、加熱処理の有無や加熱温度の違いにかかわらず、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。[3] そこで、大気中と真空中の Step モードで測定した XANES スペクトルを基準として、以下の計算式を用いて 0~100%まで重みを付けた。

$$\mu'(E) = (\mu_A(E) \times (100 - \alpha) / 100 + \mu_B(E) \times \alpha / 100)$$

但し  $\alpha = 0 \sim 100$

$\mu_A(E)$  : 大気中の XANES スペクトル  
 $\mu_B(E)$  : 真空中の XANES スペクトル

例として、未加熱試料の大気・真空状態のスペクトルを用いてモデルを導出した結果を図 4 に示す。

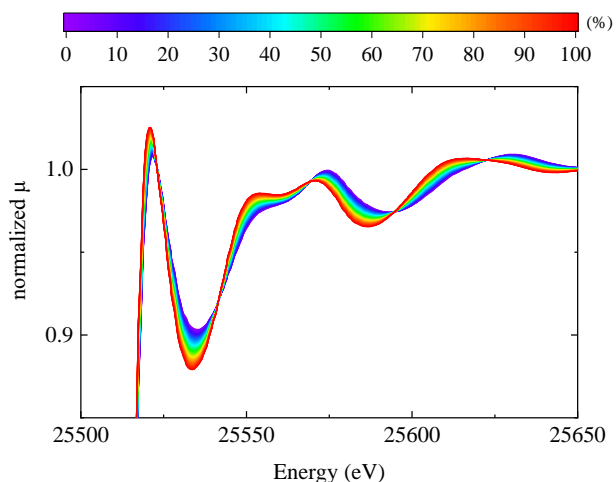


図 4 : 未加熱 Ag 形ゼオライト X 型の Ag- K 端 XANES を用いて導出したモデルスペクトル

この 0~100%までの吸収スペクトルのモデルに実験結果を最小二乗法でフィッティングすることにより、大気中を 100%とした真空の混合比  $\alpha$  [%]を 2分毎の全てのスペクトルにおいて導出した。

更に、XAFS 解析ソフト Artemis を用いて結晶データから計算されたモデルに、Step モードで測定した XAFS スペクトルをフィッティングすることによって、吸収原子 Ag と第二配位子 Ag の大気状態の原子間距離  $R_A$  [Å]と真空状態の原子間距離  $R_B$  [Å]を導出した。これらの原子間距離  $R$  を用いて、以下の式から平均原子間距離  $R'$  [Å]の時間変化を求めた。その結果を図5に示す。

$$R' = R_B + (R_A - R_B) \times \alpha [\%] / 100$$

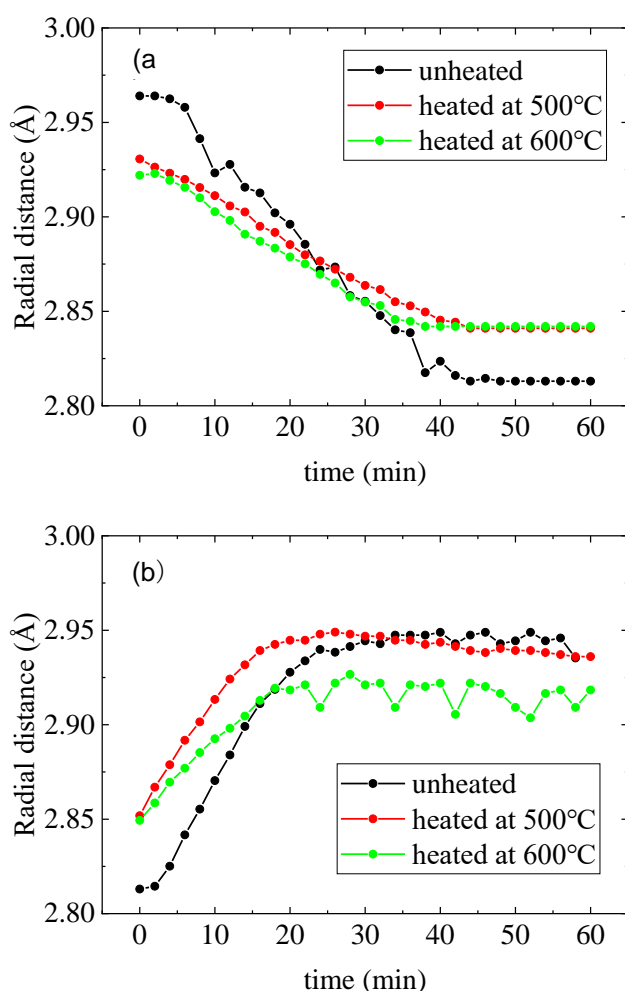


図5 : Ag形ゼオライトX型の混合比モデルから求めたAg-Ag原子間距離の時間変化 : (a)真空排気過程および(b)大気導入過程

未加熱試料と 500°C加熱試料については、真空排気過程は 45分程度、大気導入過程は 25分程度経過した時点で変化が終了した。一方で、600°C加熱試料については、それぞれの過程において 5分程度早く変化が終了した。また、真空排気・大気導入どち

らの過程においても加熱試料のほうが未加熱試料と比較して原子間距離の変化が小さかった。これらのことから、加熱試料の方が未加熱試料よりも緩やかな変化をしているということがわかった。これは、加熱処理により構造が変化し、Ag-Ag原子間距離が近づいた影響が冷却してからも残っていることを示している。このことから、加熱処理をすることにより、骨格構造自体に変化が生じて、冷却・真空排気・大気導入を行ってもAg原子周囲の変化が起きにくくなるのではないかと考えられる。

また、大気導入過程において、600°C加熱試料の時間変化にのみ大きなばらつきが生じている。これは、構造変化自体が小さいため、誤差が大きく影響したのではないかと考えられる。

#### 4 まとめ

本研究では、Ag形ゼオライトX型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。

加熱処理の有無や温度に関わらず、すべての場合の吸収スペクトルに等吸収点が見られ、構造変化が二状態の移り変わりであることがわかった。また、Ag周囲の構造変化については、加熱試料の方が比較的緩やかな変化であった。このことから、一度加熱処理をすることにより、骨格構造自体に変化が生じて、冷却・真空排気・大気導入を行ってもAg原子周囲の変化が起きにくくなるのではないかと考えられる。

#### 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] B. Ravel, M. Newville, ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. *J. Synchrotron Radiat.*, **12**(4), (2005) 537-541.
- [3] E. Sayah, C. La Fontaine, V. Briois, D. Brouri, P. Massiani, *Catalysis Today* **198** (1998) 55-59.

\* takaf@hirosaki-u.ac.jp