

銀形ゼオライト蛍光体における局所構造の時間変化 II

Time-resolved study of of local structure in luminescent silver zeolites II

沖田紗彩, 岡良樹, 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, Yoshiki OKA, 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。銀形ゼオライトを加熱（もしくは真空排気）して Ag イオンを還元させると、Ag クラスタが形成され、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いる。このとき、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]。

また、最近我々は、真空排気開始から 1 分以内に銀形ゼオライトの発光強度に大きな変化があることを観測した。そこで、本研究ではその間の構造変化を調べるために数ミリ秒の時間分解能を持つ Dispersive XAFS (DXAFS) 法を用いた。銀形ゼオライト X 型に対して、真空排気と大気導入の過程における Ag-K 端 DXAFS 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 400°C で 3 時間加熱し、室温まで冷却する処理を行った後、その粉末試料をプレスすることによってペレット状にした。これは、試料の密度の均一性を高めるためである。その後、真空排気を行ったのち大気を導入し、それらの開始から終了までの過程において 100 ミリ秒毎に 25 秒間、更に 30 分後に 1 度 Ag-K 端の DXAFS を測定した。測定は PF-AR NW2A にて透過法にて行った。

3 結果および考察

Ag 形ゼオライトの X 型について、真空排気・大気導入過程の前後における規格化 XANES スペクトルを図 1 に示す。まずこれまで NW10A にて測定した

30 分間の時間変化の再現性を確かめるために、同じく Ag 形ゼオライト X 型の粉末試料に対して NW10A にて Quick モードで測定した XANES スペクトルとの比較を示す。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]。

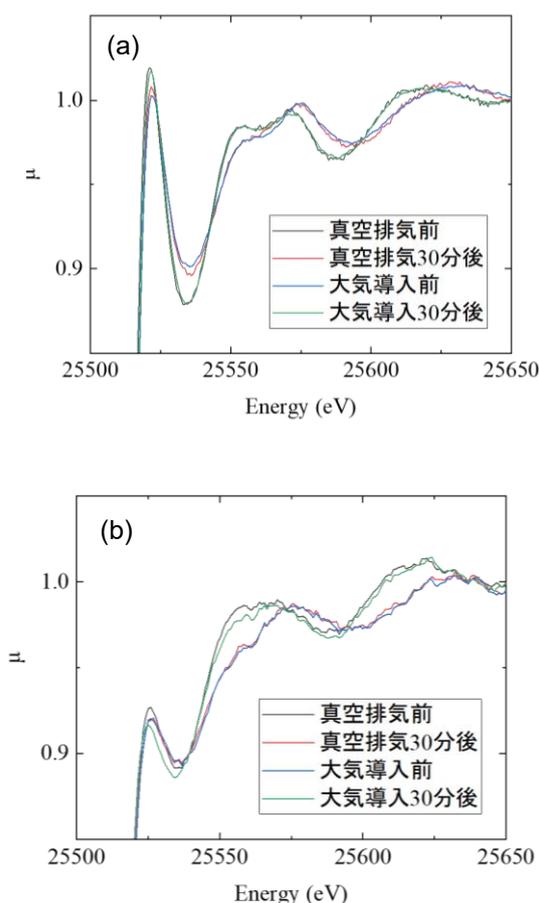


図 1 : 銀形ゼオライトの X 型の Ag-K 端 XANES : (a)NW10A における QXAFS 測定および (b)NW2A における DXAFS 測定。

その結果、予想通り両者にはエネルギー分解能に違いはあるものの、概ね XANES は再現されており、DXAFS 法で測定したスペクトル(b)においても、QXAFS 法(a)で測定したときに見られるような等吸収点が再現された。

次に、測定開始から 5 秒後に真空排気を開始し、合計 15 秒間測定した規格化吸収スペクトルを図 2 に示す。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ある。

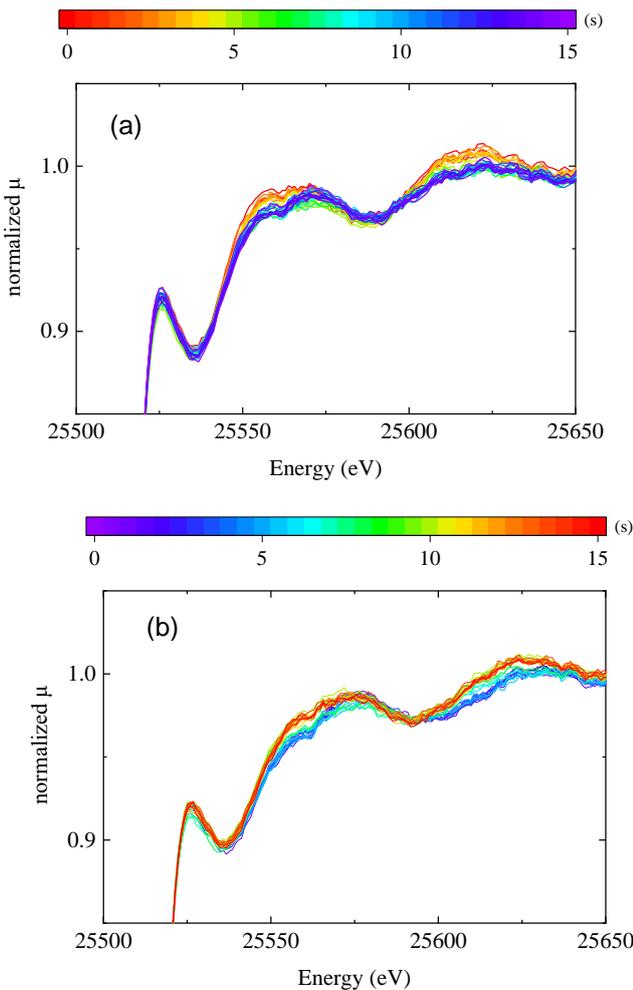


図 2：銀形ゼオライト Ag-K 端の XANES：(a)真空排気過程および(b)大気導入過程。（測定開始 5 秒後に真空排気および大気導入を開始）

上述のように、真空排気開始後の吸収スペクトルにも等吸収点が存在すると仮定できる。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、大気中と真空中の XANES スペクトルを基準として 0~100%まで重みを付けた。

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

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

この 0~100%までの吸収スペクトルのモデルに実験結果をフィッティングすることにより、大気中を 100%とした真空中との混合比 α (%)を導出した。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 3 に示す。

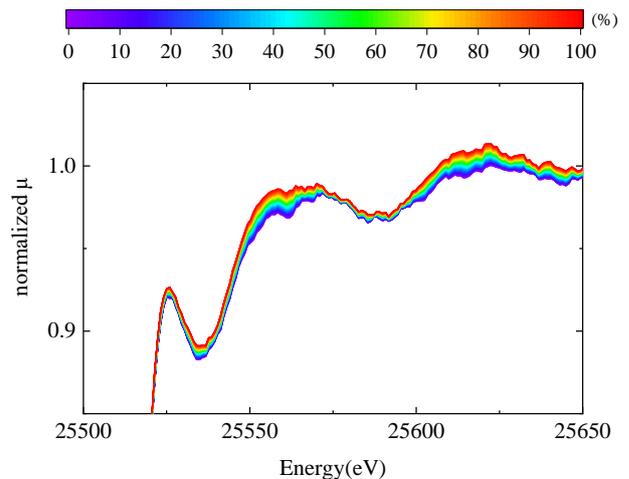
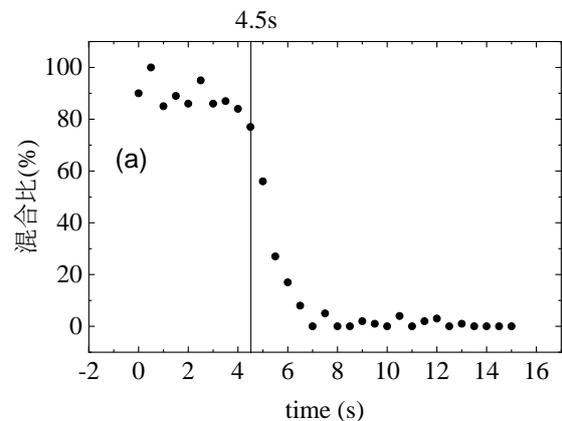


図 3：銀形ゼオライト Ag-K 端 XANES を用いて導出したモデルスペクトル

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%とした真空中との混合比 α [%]を 50 ミリ秒毎の全てのスペクトルにおいて導出した。その時間変化を図 4 に示した。測定開始 5 秒後に真空排気を開始している。



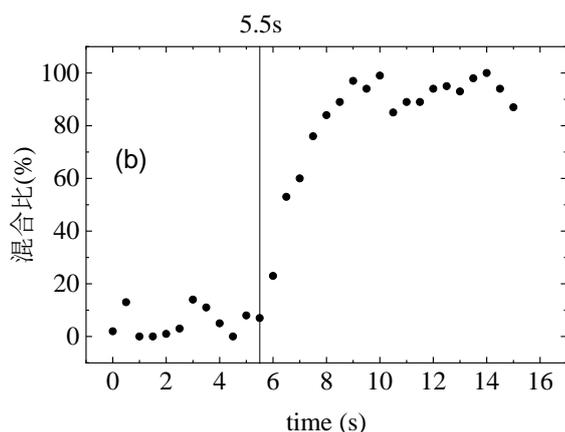


図4：銀形ゼオライト X における混合比の時間変化：(a)真空排気過程および(b)大気導入過程。（測定開始 5 秒後に真空排気および大気導入を開始）

測定開始 5 秒後に真空排気開始をしていることから、真空排気開始約 1 秒以内に大きな変化が起こっていることがわかる。また、大気導入過程については、開始から約 4 秒以内に大きな変化が起こっていることがわかる。測定開始後、真空排気・大気導入を開始するタイミングは手動で計っていたが、1 秒以内に大きな変化が起こる本実験においては、トリガーを設定してより正確なタイミングで真空排気・大気導入を開始する必要があるとわかった。測定開始後、真空排気を開始する前に本来は変化しないはずの混合比が揺らいでいるが、これはビームのシャッターを開けてからすぐに測定を開始したことにより、分光結晶が定常状態になるまでにビーム位置が安定しなかったことが原因ではないかと考えられる。

4 まとめ

DXAFS 測定においても、30 分毎の測定では QXAFS 測定と同じく等吸収点が見られた。さらに真空排気・大気導入開始から 10 秒の変化においては、30 分毎の変化とは異なる構造変化が起こっている可能性が考えられる。

DXAFS スペクトルは位置による吸収量の差からノイズが生じてしまい、それと比較して振動が小さい EXAFS を解析することは困難であった。測定手法の特性上、試料全体の密度を均一にする工夫を重ねる必要がある。

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.