

Ag 置換量の異なる Ag 形ゼオライト Y 型の局所構造の変化 Study of local structure in different Ag substitution quantity of silver zeolites-Y

目黒晴輝, 富岡凌輔, 宮永崇史, 鈴木裕史
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

Haruki MEGURO, Ryosuke TOMIOKA, Takafumi MIYANAGA and Yushi SUZUKI
Graduate School of Science and Technology, Department of Science and Technology,
Hirosaki University, 3Bunkyo-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、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が、その発光メカニズムは未だ解明されていない。Ag 形ゼオライトを加熱して Ag イオンを還元させると、Ag クラスタが形成され、その後室温まで冷却することにより Ag クラスタが崩壊することが、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 (Photoluminescence, PL) が增大することも観測されている。Ag クラスタ形成時に PL が発現せず、Ag クラスタ崩壊後に発光強度が増大していることから、Ag クラスタ自体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予想されている[1]。また、Ag イオンが少ないゼオライトを加熱することでも、発光強度の増大が確認された。加熱による発光強度の変化は、300°C 加熱で PL 強度が増大し、600°C 加熱では 300°C 加熱よりも発光強度が小さくなる結果が得られた。さらに、Ag 置換量によっても発光強度が変化することも確認された。

ゼオライト骨格中の Al 付近は、局所的に負に帯電していることから、電気的中性を保つためその付近に陽イオンが存在する。これにより、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が大きいと Ag イオン数は少なくなり、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が小さいと Ag イオン数が多くなるような関係が得られる。本研究では、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比の異なる 3 種類のゼオライトを用いて、PL に関与する Ag 原子の割合を高くするために、ゼオライト中のユニットセルあたりの Ag イオン数を少なくした、Ag-水素 (H) 形ゼオライト Y 型について、Ag-K 端 XAFS を測定し、Ag 周辺構造と PL の変化の関係を考察した。

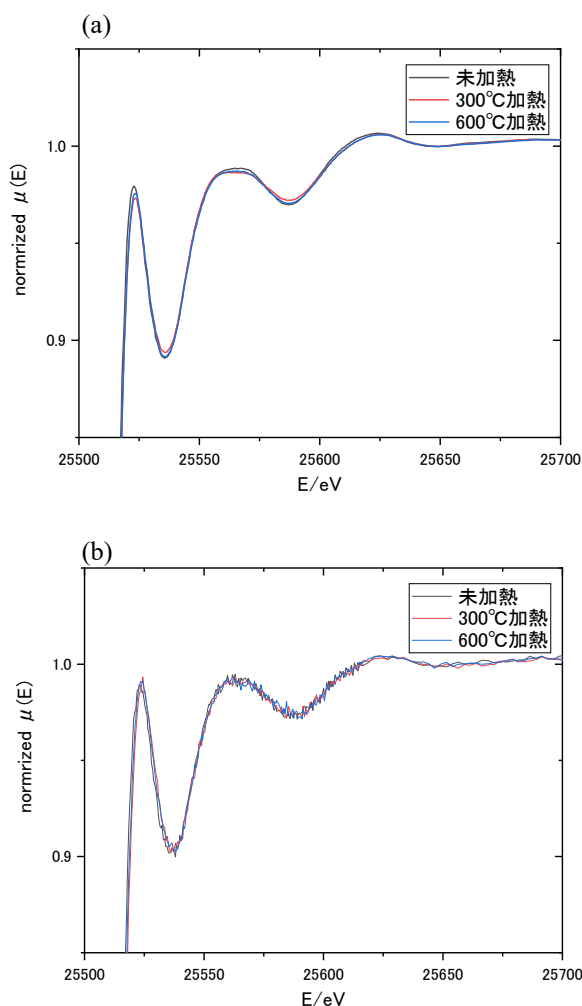
2 実験

Si/Al 比の異なる 3 種類 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$: 5.5, 11.1, 14.7) の H 形ゼオライト Y 型の一部の H イオンを Ag イオンに置換して、ユニットセルあたりの Ag イオン数の異なる Ag-H 形ゼオライト Y 型を得た。以後それぞれのゼオライトを、 $\text{Ag}_{10.3}\text{-H}$ ゼオライト、 $\text{Ag}_{3.4}\text{-H}$ ゼオライト、 $\text{Ag}_{1.5}\text{-H}$ ゼオライトと呼ぶ。Ag の下付き文字は、EPMA で求めたゼオライト中のユニットセルあたりの Ag 置換量を示している。それぞれの試料

を 300°C あるいは 600°C で加熱する処理を行った。その後、未加熱試料と各々の温度で加熱した試料について、Ag-K 端の XAFS を測定した。XAFS 測定は PF-AR NW10A にて、透過法を用いて行った。XAFS 解析ソフトウェアとしては Athena・Artemis を用いた[2]。

3 結果および考察

Ag-H 形ゼオライト Y 型について、Ag-K 端 XAFS 測定によって得られたスペクトルを規格化したものを図 1 に示す。



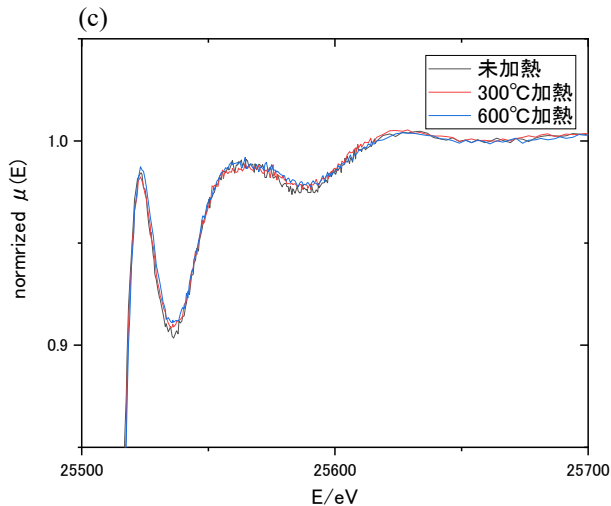


図 1 : Ag-H 形ゼオライト Y 型の Ag-K 端 XAFS スペクトルの加熱温度による変化 : (a) $Ag_{10.3}\text{-H}$, (b) $Ag_{3.4}\text{-H}$, (c) $Ag_{1.5}\text{-H}$

XAFS スペクトルの大きな変化は見られなかった。次に、測定で得られた XAFS スペクトルから EXAFS の振動を抽出し、その後フーリエ変換したスペクトルを図 2 に示す。

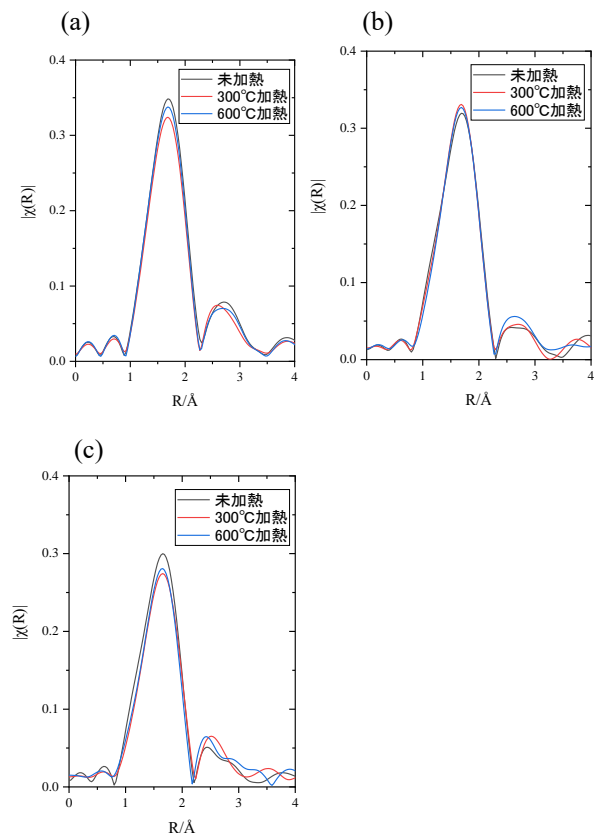


図 2 : Ag-H 形ゼオライト Y 型の EXAFS スペクトルをフーリエ変換したスペクトルの加熱による変化 : (a) $Ag_{10.3}\text{-H}$, (b) $Ag_{3.4}\text{-H}$, (c) $Ag_{1.5}\text{-H}$

ここで、約 1.7Å 付近に位置する第 1 ピークが第一近接原子である O に相当し、約 2.7Å 付近に位置する第 2 ピークが第二近接原子である O、及び Ag に相当する。なお、図中スペクトルの色は、黒が未加熱試料、赤が 300°C 加熱試料、青が 600°C 加熱試料で統一している。本研究では、約 1.7Å 付近の第一ピークに、ゼオライト骨格中の酸素とゼオライト中に含まれる水分子中の酸素の配位が寄与しているというモデルを考慮し解析を行った。

XAFS 解析ソフト Artemis を用いて、カーブフィッティングにより算出した Ag とそれぞれの原子の間の原子間距離を表 1 に示す。ここでは、ゼオライト骨格中の酸素 (Near-O) の結果のみを示す。

表 1 Ag-H ゼオライト Y 型の未加熱、300°C 加熱、600°C 加熱におけるフィッティング結果

	Radial distance(Å)		
	$Ag_{10.3}\text{-H}$	$Ag_{10.3}\text{-H}$	$Ag_{1.5}\text{-H}$
未加熱	2.30	2.27	2.25
300°C 加熱	2.29	2.27	2.24
600°C 加熱	2.29	2.27	2.25

いずれの試料も加熱による変化はほとんど見られなかったが、Ag の置換量が増えると、Ag と Near-O の間の原子間距離が大きくなるような Ag 置換量依存の変化が見られた。これは、ゼオライト骨格内に Ag が多く存在することで、Ag イオン同士の電氣的斥力が強くなり、互いに骨格から離れるようになるためであると考えている。

4 まとめ

本研究では、ゼオライト中のユニットセルあたりの Ag イオン数を少なくした、Ag-H 形ゼオライト Y 型について、Ag-K 端 XAFS を測定し、Ag 周辺構造と PL の変化の関係を考察した。その結果、新たに Ag 置換量依存の原子間距離の変化が確認された。

また、本研究の加熱試料は、加熱後に一度室温まで冷却したものをを用いているため、加熱の最中の局所構造の変化が観測できない。今後は、時間分解 XAFS 法を用いて XAFS と PL の同時測定を行い、Ag 周辺の局所構造の変化と PL の変化を同時に観測することにより、PL 増大と局所構造の変化の関係を調査する。

参考文献

- [1] A. Nakamura, M. Narita, S. Narita, Y. Suzuki, T. Miyanaga, J. Phys. Conf. Ser., 502, 012033 (2014)
- [2] B. Ravel, M. Newville, J. Synchrotron Radiat., 12(4), 537-541(2005)

* takaf@hirosaki-u.ac.jp