

XAFS による銀型ゼオライト中の Ag クラスタ形成及び崩壊過程の研究

宮永崇史 (弘前大理工)、鈴木裕史 (弘前大理工)、成田 翔 (弘前大理工)、重野 友 (弘前大理工)、木村佳文 (弘前大理工)

銀型ゼオライト A を減圧下または常圧下で加熱することにより結晶水が脱離し、これに伴い細孔中の Ag^+ イオンが還元され、 Ag^0 原子となり、それを中心に Ag クラスタを形成することが知られている[1]。また、大気中 500°C で 24 時間保持し、室温まで戻す冷却過程において $80\sim 50^\circ\text{C}$ 付近で 2.1eV にピークを持つ強い PL が発生した[2]。このように、銀型ゼオライト中で Ag クラスタが形成される過程や Ag クラスタが崩壊して中間体を形作る過程は温度や真空度、骨格に存在する酸素や水分子と共存する酸素の共存など複雑な条件が影響していることが推察される。そこで、本研究では銀型ゼオライト中で、Ag クラスタの形成および崩壊するメカニズムを解明するために、様々な条件下で EXAFS による局所構造解析を行った。

まず、真空下 500°C における加熱過程において Ag-K EXAFS を解析したところ、 $150\sim 230^\circ\text{C}$ 付近で Ag クラスタの形成が見られた。そのときのクラスタに関与する Ag-Ag 配位数が約 1.5 から 3.3 へと増加した。また 500°C から室温までの冷却過程とその後の大気導入の過程では、形成したクラスタを維持したままほとんど変化が見られなかった。また、室温まで冷却後に酸素導入や大気導入を行った結果、大気の導入直後に水分子の吸着と Ag クラスタの崩壊が見られた。真空下 300°C までの加熱過程でもクラスタは形成するが、冷却過程においては、真空下 500°C 加熱と同様に Ag クラスタの崩壊は見られなかった。の形成が見られた。そのときの Ag-Ag 配位数は約 1.3 から 3.1 へと増加した。また冷却過程においては、Ag-Ag 配位数が 3.1 から 2.8 とわずかの減少が見られ、Ag クラスタが若干小さくなったと考えられる。また、大気中 400°C まで加熱する過程における Ag クラスタの形成・崩壊の挙動は、大気中 500°C とほぼ類似している。

さらに、冷却過程で酸素と水分を遮断する目的で、試料をガラス密封セルに封入し EXAFS 測定を行った。加熱する温度によって、クラスタが崩壊するときの温度に差が表れた。 500°C まで加熱した試料では約 85°C 、 450°C 加熱では約 80°C 、 400°C 加熱では約 75°C において崩壊が起こっている。より高温加熱して形成されたクラスタの方が、より活性が高くなり、冷却過程においても水分子の吸着とそれによる Ag クラスタ崩壊を引き起こしやすくなる。そのため、加熱温度が低いほど転移温度が低温側へシフトしたと考えられる。

さらに、我々は Ag 原子が Al 原子の近傍に存在し、クラスタ形成によってその位置を変化させると推測している。そこで、クラスタ形成条件の変化によって、Al 原子近傍の局所構造変化を調べる目的で、Al-K 吸収端の XAFS スペクトルを測定し、Ag 原子の存在によってスペクトルが変化することを確認した。

参考文献

[1] Y. Kim and K. Seff, *J. Chem. Soc.*, **100:22**, 6986-6996 (1978).

[2] H. Hoshino, Y. Sannohe, Y. Suzuki, T. Azuhata, T. Miyanaga, K. Yaginuma, M. Itoh, T. Shigeno, Y. Osawa and Y. Kimura, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **77**, 064712-7 (2008).