

Ag 形ゼオライト A 型における Ag 周辺局所構造の時間変化 Time-resolved analysis of local structure around Ag in Ag zeolites-A

目黒晴輝, 佐藤大和, 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, Yamato SATO, 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、その発光機構は未だ解明されていない。しかし、加熱処理を行った Ag 形ゼオライトの真空排気及び大気導入過程で、発光強度が大きく変化することが確認されている。さらに、これまでの研究で、真空排気過程において Ag 原子がクラスターを形成することが明らかにされている。また、Ag クラスターが直接発光機構に関与しているとする理論や、Ag クラスターが発光を妨げているというモデルなど、Ag クラスターと発光機構の関係について様々な議論がされている[1][2]。

本研究では、真空排気及び大気導入過程において、発光強度が増大する波長領域と、減少する波長領域が共存することが報告された Ag 形ゼオライト A 型について、Ag クラスターの発光機構への寄与を明らかにするため、発光強度が変化する過程における Ag 周辺局所構造の時間変化を調査した。

2 実験

Na 形ゼオライト A 型を硝酸銀水溶液に浸漬し、Ag 形ゼオライト A 型を得た。その後、400°C で 3 時間加熱処理を行った試料について Ag-K 端の XAFS 測定を行った。発光強度が変化する真空排気過程及び大気導入過程 60 分間において、Quick XAFS 法により 60 秒毎に 1 スペクトルを測定した。また、Photoluminescence (PL) の強度変化と対応させるため、PL 測定についても同過程 60 分間測定を行った。XAFS 及び PL 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[3]。

3 結果および考察

図 1 に加熱処理を行った Ag 形ゼオライト A 型の真空排気及び大気導入過程における EXAFS $k^2 \chi(k)$ スペクトルを示す。いずれの過程でも時間経過とともに約 2.5-4.0 Å 付近のピークで大きな変化が見られた。

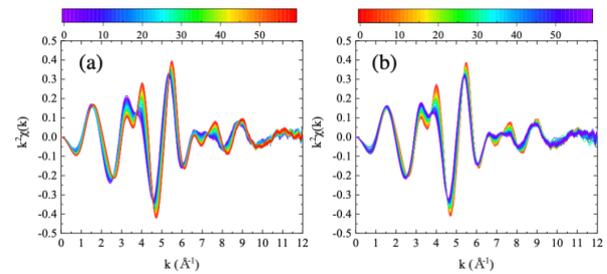


図 1 : Ag 形ゼオライト A 型の EXAFS スペクトル : (a)真空排気過程, (b)大気導入過程

次に、フーリエ変換スペクトルを図 2 に示す。真空排気過程では時間経過に伴い、約 2.7 Å の第 2 ピークの強度が大きくなり、大気導入過程では小さくなる変化が見られた。第 2 ピークは第二近接原子である O と Ag の配位を示すものであり、いずれかの原子の配位数が増加していることを示唆する。

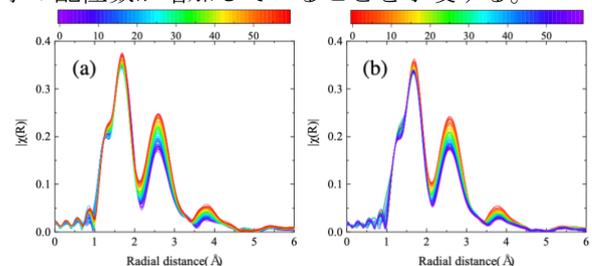


図 2 : Ag 形ゼオライト A 型の動径分布関数 : (a)真空排気過程, (b)大気導入過程

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、真空排気及び大気導入過程における Ag-Ag の配位数と原子間距離の時間変化を図 3 に示す。

真空排気過程で、Ag-Ag の配位数が増加しながら原子間距離が減少していることから、ゼオライト中で Ag 同士がクラスターを形成していることを示唆している。大気導入過程では、それぞれのパラメータが真空排気過程とは、逆の変化をしていることから、形成されたクラスターの崩壊を示唆している。

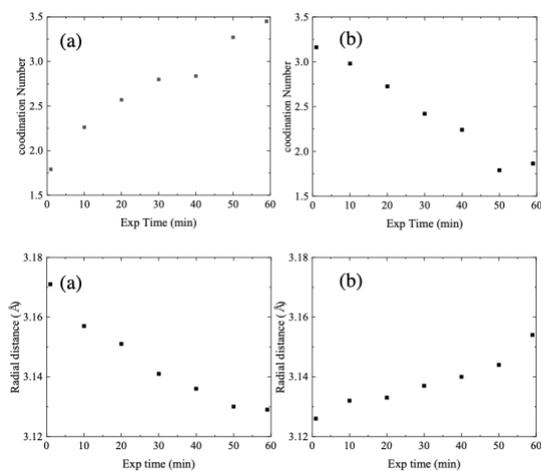


図3：カーブフィッティングにより算出したAg-Agのパラメータの時間変化（上段が配位数、下段が原子間距離）：(a)真空排気過程、(b)大気導入過程

図4に真空排気及び大気導入過程におけるPLスペクトルを示す(励起光の波長は310 nm)。約520 nmのバンドについて、真空排気過程で時間経過とともに発光強度が大きく減少し、大気導入過程で徐々に発光強度が増大している。約660 nmのバンドについては、大気中では見られなかったが真空排気過程で時間経過とともに出現し、大気導入で消光することが観測された。この約660 nmのバンドの強度変化の傾向は、Agクラスターの形成、崩壊の傾向と一致していることから、約660 nmのバンドはAgクラスターの形成に由来するものであると言える。H. Linらは、Ag形ゼオライトA型で見られる赤色の波長(660 nmを含む)は、骨格の O^{2-} から Ag^+-Ag^+ への電荷移動遷移または、 Ag^+ から Ag^+ への電荷移動遷移によって生じる発光であるとしている[4]。本研究は、H. Linらの理論を構造的側面から捉えたと言える。

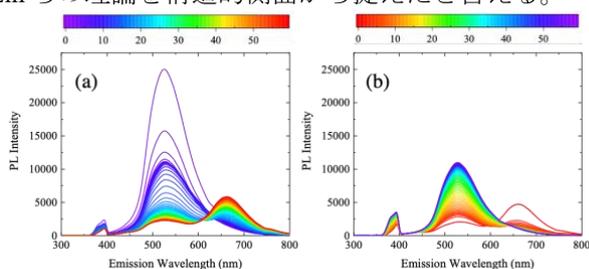


図4：Ag形ゼオライトA型のPhotoluminescenceスペクトル：(a)真空排気過程、(b)大気導入過程

4 まとめ

真空排気過程及び大気導入過程でPL強度が大きく変化するAg形ゼオライトA型において、発光機構を解明するために、同過程での時分割XAFS測定を行い、局所構造の時間変化を調査した。その結果、真空排気過程でAgクラスターの形成、大気導入過程でAgクラスターの崩壊を示唆する結果が得られた。また、約660 nmの蛍光の発光強度の変化の傾向

と一致していることから、約660 nmの蛍光はAgクラスターに由来するものであると示唆された。

約520 nmの蛍光について、Agクラスターを形成しないようなAgの少ない試料でも約520 nmの蛍光が観測されていることから、約520 nmの蛍光は、Agクラスター由来ではなくAgとゼオライト骨格の相互作用によって生じるものであると考えている。

参考文献

- [1] E. Coutino-Gonzalez *et al.*, *J. Mater. Chem. C* **3**, 11857–11867 (2015).
- [2] T. Miyanaga *et al.*, *Microporous Mesoporous Mater.*, **168**, 213–220 (2013).
- [3] B. Ravel *et al.*, *J. Synchrotron Rad.*, **12**, 537-541(2005).
- [4] H. Lin *et al.*, *Nanoscale* **7**, 135-152 (2016).

* takaf@hirosaki-u.ac.jp