

Ag 形ゼオライト A 型における Ag 周辺局所構造の高速時間変化 Fast 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 同士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]。加えて近年、真空排気開始後数分間に発光強度が急激に変化することが報告されている[文献]。

本研究では、真空排気及び大気導入過程開始直後 1 分間において、発光強度が大きく変化する Ag 形ゼオライト A 型について、発光機構を構造的側面から解明するため、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。試料は錠剤系形成器も用いてペレット状にした。発光強度が大きく変化する真空排気過程及び大気導入過程開始直後 50 秒間において、Dispersive XAFS 法により 200 m 秒毎に 1 スペクトルを測定した。大気導入過程については、真空排気を 60 分間行った直後に測定を行っている。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 50 秒間測定を行った。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開始直後 50 秒間における EXAFS $k^2 \chi(k)$ スペクトルを示す。いずれの過程でも大きな変化は見られない。

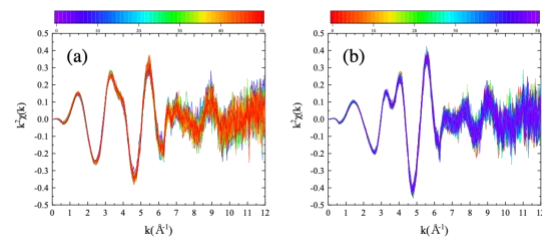


図 1 : Ag 形ゼオライト A 型の EXAFS スペクトル :
(a)真空排気過程, (b)大気導入過程

次に、フーリエ変換スペクトルを図 2 に示す。EXAFS $k^2 \chi(k)$ スペクトルと同様にそれぞれの過程で、大きな変化は見られない。

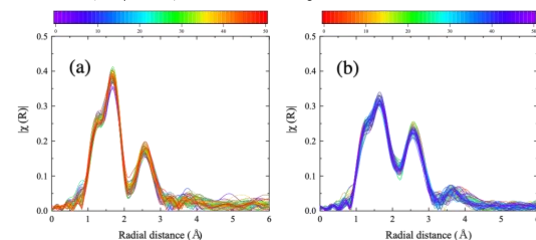


図 2 : Ag 形ゼオライト A 型のフーリエ変換スペクトル : (a)真空排気過程, (b)大気導入過程

図 3 に同過程における PL スペクトルの時間変化を示す。真空排気過程において、約 520 nm の発光強度が急激に減少している。

我々は約 520 nm の蛍光が現れる際、フーリエ変換スペクトルの第 2 ピークが短距離側へシフトする変化が現れることを発見した。この第 2 ピークのシフトは、Ag 原子がゼオライト特有の β ケージに侵入することを表す変化であると考えている。しかし、第 2 ピークのシフトは、ゼオライト中の Ag が極端に少ない試料でのみ確認されており、非常に微小な局所構造の変化であるといえる。また、本研究で用いた A 型ゼオライトの試料はゼオライト中に多くの Ag が配位しており、 β ケージに侵入する Ag よりも β ケージへ侵入しない Ag の数が優勢になり、EXAFS 領域で予想される変化が観測されなかったと考える。

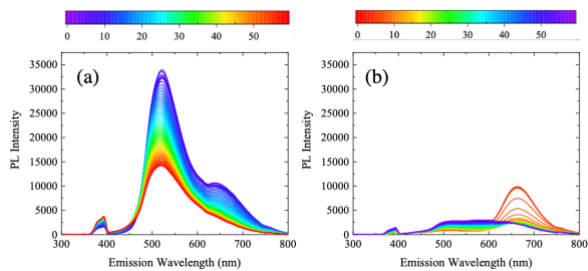


図 3 : Ag 形ゼオライト A 型の Photoluminescence スペクトル : (a)真空排気過程, (b)大気導入過程

4 まとめ

真空排気及び大気導入過程開始直後 1 分間において、発光強度が大きく変化する Ag 形ゼオライト A 型について、発光機構を解明するために、同過程での PL 測定及び XAFS 測定を Dispersive XAFS 法を用いて行った。その結果、約 520 nm の発光強度は大きく変化する一方で、EXAFS $k^2 \chi(k)$ は変化しないことが観測された。

スペクトルに変化が生じなかった原因としては、 β ケージに侵入する Ag よりも、位置が変化しない Ag のほうが優勢になり、 β ケージへの侵入を表す変化が観測されなかったと考えている。

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)

* takaf@hirosaki-u.ac.jp