Ag 形ゼオライトの Ag クラスター崩壊過程における その場 PL・XAFS 測定

In-situ Photoluminescence & XAFS study of Ag-type zeolite at cluster collapse process

弘前大院理工　°山内一真，鈴木裕史，米谷陸杜，宮永崇史

Grad. Sch. of Sci. & Technol., Hirosaki Univ.

°Kazuma Yamauchi, Yushi Suzuki, Rikuto Yoneya, Takafumi Miyanaga

E-mail: uc@hirosaki-u.ac.jp

[緒言] 銀をゼオライトにドープした銀形ゼオライトは、加熱等の処理により強いフォトルミネッセンス(PL)を発現する[1]。この材料はレアアースを使用しないため、様々な応用が期待されている。我々はX線吸収端微細構造分析(XAFS)と赤外吸収測定(IR)を用いてPL発現機構の解明を試みてきた。その結果、加熱、あるいは真空に引くことにより銀クラスターが形成されることを確認し、またPLが観測される条件ではクラスターが完全に崩壊していることを解明した[2]。さらに、この時ゼオライト骨格振動に変化が現れていることをIRスペクトルから確認した[3]。また、XAFSの測定条件と対応させるためにAg形ゼオライトをNa形ゼオライトで希釈した試料でPLとXAFSの同時測定を行った。その結果、希釈していないAg形ゼオライトと同様にAg^{+}イオンの動きを観測することができた。PLの強度は冷却直後の時間変化とともに強くなり、過程はXAFSの変化とよく対応していた[4]。今回は希釈した試料でAgクラスター形成から崩壊過程までのPL測定を試みた。加熱中は熱励起状態によってPLが測定できないため、試料を真空条件にすることによってAgクラスターの形成を行い、このAgクラスターの形成から崩壊過程のPL測定とXAFS測定を行った。

[実験方法] Ag形ゼオライト試料はNa形ゼオライト[東ソー株式会社製] Xを用い、それぞれイオン交換法(0.1M硝酸銀水溶液，25℃、24時間浸漬)により作成された。Ag形とNa形ゼオライトを質量比1:9で混合希釈したものとAg形ゼオライトとアルミナを質量比1:9で混合希釈したものを試料とした。試料を400℃で3h加熱し、冷却後にRVX3(真空装置)にセットして真空中、大気導入後のPL及びXAFS測定をそれぞれ行った。PL測定は、励起光源に低圧水銀灯(SAN-EI ELECTRIC社製 UVF-203S)と313 nmバンドパスフィルターを用い、小型分光器(Spectra View 2100，K-MAC社製)にて観測した。XAFS測定は高エネルギー加速器研究機構(KEK)放射光研究施設(PF-AR)のNW10Aにて蛍光法で行った(測定吸収端はAg-K: 25.5keV)。 XAFSスペクトルの解析はAthenaとArtemis [5]を用いた。

[結果] アルミナで希釈したAg形X型ゼオライトを400℃・3h加熱し、冷却後に真空に引き、真空中、大気導入後のPL[Fig.1]とχ(k) [Fig.2]スペクトルを下図に示す。試料を真空にすることによってPL強度が激減し、大気を導入することで真空中よりも約7倍も強度が増大する(Fig.1)。χ(k)スペクトルの3~4.5 k/$Å^{-1}$付近を見ると、真空にすることによってAgクラスターが形成されていることが確認できる。そして、大気導入を行うことでAgクラスターが崩壊することが確認された (Fig.2)。PL強度変化とχ(k)の変化を比較すると、クラスターの形成/崩壊とPL強度が対応していることが明らかである。詳しくは当日報告する。

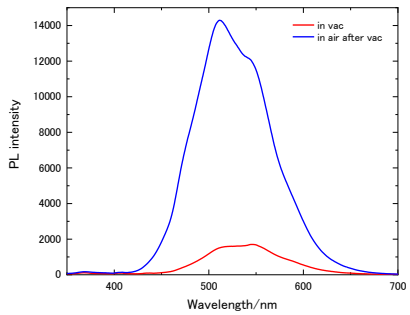

Fig.1 アルミナ希釈した Ag-X 型ゼオライトによる PL

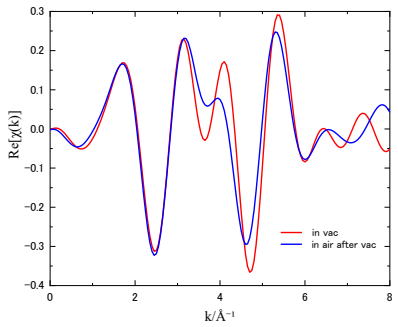

Fig. 2 アルミナ希釈した Ag-X 型ゼオライトによる $k^2\chi(k)$スペクトル

[1] H. Hoshino, Y. Sannnohe, Y. Suzuki, T. Azuhata, T. Miyanaga, K. Yaginuma, M. Itho, T. Shigeno, Y. Osawa, Y. Kimura , J. Phys. Soc. Jpn., Vol. 77, No. 6, 2008, 064712-1 - 064712-7.
[2]: A. Nakamura, M. Narita, S. Narita, Y. Suzuki, T. Miyanaga, Journal of Physics: Conference Series 502 (2014), Apr. 2014, 012033-1 – 012033-4.
[3]: S. Narita, T. Miyanaga,and Y. Suzuki, Adv. Appl. Phys., ,Vol. 4, 2016, no. 1, 13-22.
[4]: K.Yamauchi et.al. 第79回応用物理学会秋季学術講演 19p-437-11
[5] http://bruceravel.github.io/demeter/