

亜鉛形ゼオライトにおける酸化亜鉛種と PL の関係 Relationship between PL and Zinc Oxide Species in Zinc Zeolites

弘前大院理工 °大川内雅斗 宮永崇史 鈴木裕史

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

°Masato Ookawauchi, Takafumi Miyanaga, Yushi Suzuki

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

[緒言]

銀をゼオライトにドーブ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。我々は様々な測定方法を用いて PL 発現機構の解明を試みてきた。そして、X 線吸収端微細構造分析(XAFS)により加熱等の処理中 Ag クラスターが形成され、PL が観測される大気共存下・室温において形成されたクラスターが崩壊していることを解明した[2]。このことから、ゼオライトの PL の原因は Ag クラスターによるものではない事が明らかになった。そこで、銀以外の添加元素について PL 発現の有無を探索し、亜鉛をドーブすることでも PL が発現することを確認した。さらに、置換する温度が高い時には、ゼオライト内に酸化亜鉛種が形成されており、強い PL が得られる事が分かった。また、そのときにはゼオライト骨格が破壊されている。本実験では、亜鉛形ゼオライト中の酸化亜鉛種の有無と PL の関係を解明するために、EPMA 測定 of ケミカルシフトと PL 測定を比較する。

[実験方法]

Zn 形ゼオライト粉末試料は市販の Na-X 型ゼオライト[東ソー株式会社製、合成ゼオライト]を用い、イオン交換法の条件として酢酸亜鉛水溶液を用い、濃度を 0.1M、0.01M、温度を 25℃～80℃、浸漬する時間を 24h、大気中で風乾する時間を 24h として作成した。

PL 測定は、試料を 300℃で 3h 加熱し、加熱終了後 30 分経過した後に分光蛍光光度計(F-2700 形 分光蛍光光度計 日立ハイテクサイエンス社製)を用いた。

EPMA 測定は、室温で硬化するエポキシ樹脂で封入し、研磨することで粒子断面を露出させエネルギー分散型 EPMA(EDS)で測定を行った。

[結果]

Fig.1 に 80℃の酢酸亜鉛水溶液(0.1M)に 24h 浸漬することにより作製し、未加熱、300℃で 3h 加熱した Zn 形 X 型ゼオライトの EPMA による定性分析の結果を示す。今回測定された特性 X 線では、未加熱、加熱後ともに Lβ 線/Lα 線が 1/3 程度なので、未加熱、加熱後ともに酸化亜鉛種が形成されている事が分かる。しかし、加熱することによって PL は大きく変化することが分かっている。これは EPMA では亜鉛が金属か酸化物かの判別のみしか測定出来ないためであると予想される。これらのことから、ゼオライト内では酸化亜鉛種の大きさや価数が変化していることが予想される。また、亜鉛形ゼオライト固有の PL であると考えられていた、置換の温度が低い場合のサンプルについては現在測定中である。詳細は発表当日に報告する。

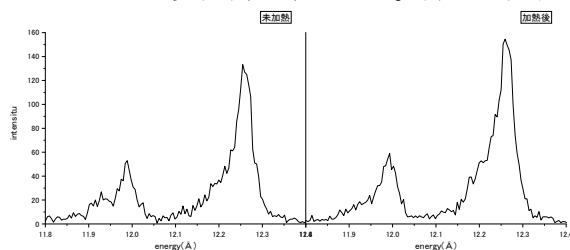


Fig.1 EPMA spectrum of Zn type zeolite X. ion-exchange concentration is 0.1 M and ion-exchange temperature is 80℃ and heating temperature is 300℃ and heating time is 3h

[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] 大川内 雅斗 等, 14a-D215-6, 2020 年 第 67 回 応用物理学会春季学術講演会