

# 大気中で密封された着色銀型ゼオライト12Ag-A の発光 Photoluminescence of Colored 12Ag-A Zeolite Packed under Air

星野 英興\*・三戸 祐介\*\*・柳沼 慶祐\*\*\*  
鈴木 裕史\*\*\*\*・小豆畑 敬\*\*\*\*・宮永 崇史\*\*\*\*  
Hideoki HOSHINO\*・Yusuke SANNOHE\*\*・Keisuke YAGINUMA\*\*\*  
Yushi SUZUKI\*\*\*\*・Takashi AZUHATA\*\*\*\*・Takafumi MIYANAGA\*\*\*\*

## Abstract

The PL and EXAFS measurements were carried out for the 12Ag-A packed in the glass cell under air between 20 and 120°C in the cooling process after heating at 500°C under air. The PL spectra have two peaks around 2.10 and 2.75eV. The temperature variation of the integral intensities for the band at 2.10eV obtained from the PL spectra shows a maximum between 50 and 80°C where the interaction between the adsorbed H<sub>2</sub>O molecule and the zeolite framework is found to become dominant by the IR measurements. The adsorbed H<sub>2</sub>O molecules play important roles for oxidation of Ag atoms in the silver clusters to Ag<sup>+</sup> ions. The EXAFS analyses reveal that the Ag atoms in the (Ag<sup>+</sup>)<sub>8</sub>(Ag)<sub>6</sub> molecules which are stable at complete dehydration are converted into Ag<sup>+</sup> ions by the adsorbed H<sub>2</sub>O molecules and there appear silver clusters consisting of 4~5 silver nuclei in which the 4-ring Ag<sup>+</sup> ions and 8-ring Ag atoms are included. It is discussed that these silver clusters are responsible for the PL emission.






キーワード：銀型ゼオライト A、大気遮断密封容器、PL、EXAFS、IR

## 1. はじめに

白色の銀型ゼオライト A (12Ag-A, 組成： $\text{Ag}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ ) を加熱すると細孔中の結晶水が失われる。結晶水は骨格形成には関わらないので、結晶水が離脱してもゼオライト骨格そのものは保持される。結晶水が全て離脱したゼオライトを大気と接触させると、本来持っていた結晶水量に到達するまで、大気中の水蒸気を取り込み続ける<sup>1)</sup>。結晶水の離脱に伴う Ag<sup>+</sup> イオンの還元により生じた Ag 原子が核となり、ゼオライト細孔中に銀クラスターが形成され着色する<sup>1-7)</sup>。

大気中において 12Ag-A を 500°C で 24 時間加熱した時、還元で生じた Ag 原子は酸素と化合物を作らないので、銀クラスターが形成され黄色に着色

した<sup>4,5)</sup>。図1にまとめたように、その試料を大気中で室温まで冷却する途中白色に変化し、再び黄色へと戻る変化が見られた。同時に紫外線（ピーク波長 365nm と 254nm）や発光ダイオード（ピー

紫外線照射下の発光					
冷却時間	30秒	4分30秒	7分	19分	1週間 168時間
試料温度	361°C	66°C	43°C	28°C	室温
白色光下の色	黄色	薄黄色	白色	黄色	黄土色

白い部分は発光している領域を示す

図1 大気中 500°C で 24 時間加熱着色した 12Ag-A を大気中冷却させたときの PL 発光、冷却時間、試料温度（放射温度計で計測）及び白色光下における色の变化。

\* 弘前大学教育学部理科教育講座

Department of Science Education, Faculty of Education, Hirosaki University

\*\* 光星学院高等学校

Koseigakuin High School, Hachinohe

\*\*\* 苫小牧市立勇払中学校

Yuufutsu Junior High School, Tomakomai

\*\*\*\* 弘前大学理工学部物理科学科

Department of Advanced Physics, Faculty of Science and Technology, Hirosaki University

ク波長400nm)を照射すると、取り出し直後の高温では発光(Photoluminescence: PL)が見られないのに対し、70°C近傍でPLが現れた<sup>4,5)</sup>。今まででは大気中で加熱着色した12Ag-Aを大気中で冷却し室温に長時間放置していたため、着色や発光が変化し続け、ついには全く発光が見られなくなっていた<sup>4,5)</sup>。

本実験では、大気中加熱着色させた12Ag-Aゼオライトの冷却過程で、①PLが出現する温度域で大気との接触を遮断し密封した試料、②大気の代わりに④水蒸気のみを接触させた試料及び③酸素のみを接触させた試料を、それぞれ調製しPLスペクトルを測定した。ゼオライト骨格と関わるH<sub>2</sub>O分子の振る舞いを赤外線(IR)吸収測定で調べた。①の試料を用いEXAFS(Extended X-ray absorption fine structure)測定を行い、銀クラスターの構造を解析し、PL発現のメカニズムを検討した。

## 2. 実験方法

磁製平皿に12Ag-Aを広げて載せ、温度を制御できる電気炉にセットし、大気中で室温から温度を上げ目的温度(100~700°C)において24時間加熱した。大気との遮断・密封には、スライドガラス(1mm厚)にダイヤモンドポインターで直径4mmの穴を開け、カバーガラス(0.15mm厚)にエポキシ系接着剤(耐熱150°C)を塗り、密着を確実にするために、ゴム栓を使ってスライドガラスを押しねじりして貼り付け、ガラス容器とした(図2)。温度制御により40~120°Cを保持できるホットプレート上に、大気中加熱(100~700°C、24時間)着色した12Ag-Aを皿ごと載せて大気中で冷却させ、放射温度計で試料が目的温度に達したことを確認後、直ちに同温のガラス容器に移し、接着剤付きカバーガラスで蓋し密封した(以後、こ

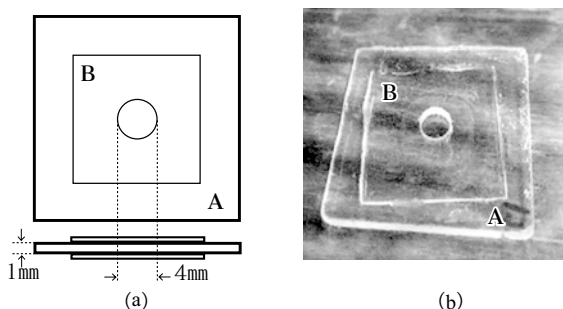


図2 スライドガラス(A)とカバーガラス(B)で作られた缶詰の模式図(a)と写真(b)。



図3 Pyrex ガラス管中で12Ag-Aを大気加熱した後、高温状態において、真空チューブとガラスキャップを用いて大気遮断したときの模式図。

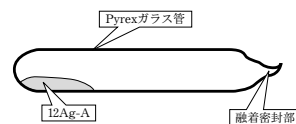


図4 水蒸気または酸素と接触させた12Ag-Aを融着密封したPyrex ガラスアンプル。

れを“缶詰”と呼ぶ)。水蒸気および酸素との置換接触にはPyrexガラス管(肉厚1mm)を用いた。ガラス管に詰めた白色12Ag-Aを電気炉で24時間大気中加熱し、高温下で真空チューブとガラスキャップをつけ大気を遮断した(図3)。その後室温まで冷却し、油回転式真空ポンプで排気後40~110°Cに保持した電気炉に入れ、アスピレータとの接続で水蒸気を、酸素で膨らませたゴム風船との接続で酸素をそれぞれ2時間接触させた後、融着・密封しアンプルとした(図4)。

弘前大学理工学部設置されているOcean Optics USB2000を用い、400nmの照射光を2mmのスポットとして、室温で缶詰およびアンプルに照射し400~800nmの波長領域でPLを測定した。カバーガラスおよびPyrexガラス管によるPLは全く観測されないことを確認した。缶詰を用いAgのK-吸収端(25.5 keV)のEXAFS測定<sup>2,7)</sup>を、KEK(つくば市)のBL-10B及びAR-NWステーションで行った。弘前大学理工学部設置されているABB BOMEM MB-100スペクトロメータを用い、大気中で500°Cまで加熱着色させた12Ag-Aを、大気中で150°Cから10°C刻みで温度低下させる過程でIR吸収<sup>2,7)</sup>を測定した。

## 3. 実験結果および考察

### 3-1 高温下で密封したときのPLスペクトル

Pyrexガラス管を用い200~600°Cで大気中加熱着色させ、図3のように加熱した温度で大気との接触を断ち、そのまま冷却した12Ag-AのPLスペクトルを、未加熱の12Ag-Aのスペクトルと共に図5に示す。白色の未加熱試料では2.75eV近傍にピークが見られたが、黄色に着色した加熱試料のPL強度はほぼゼロであった。また、研究

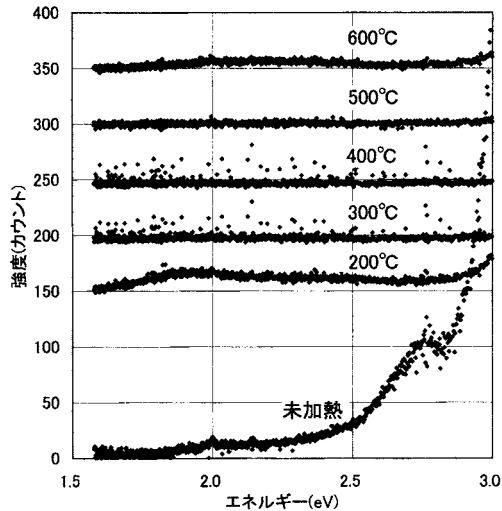


図5 200～600℃で24時間大気中加熱後、高温状態において大気遮断されたPyrex ガラス管中の12Ag-AによるPLスペクトル。

室に保管されていた減圧下の高温加熱で着色した12Ag-A<sup>1,4)</sup>の融着封入アンプルについてもPL測定を行ったが、PLは全く発現しなかった。このアンプルを開け大気と接触させたところ、時間の経過とともに、図1と同様に色に変化しPLが現れた<sup>5)</sup>。これらのことから高温での加熱着色後大気との接触が全くなければ、PLが一切現れないことを確認した。

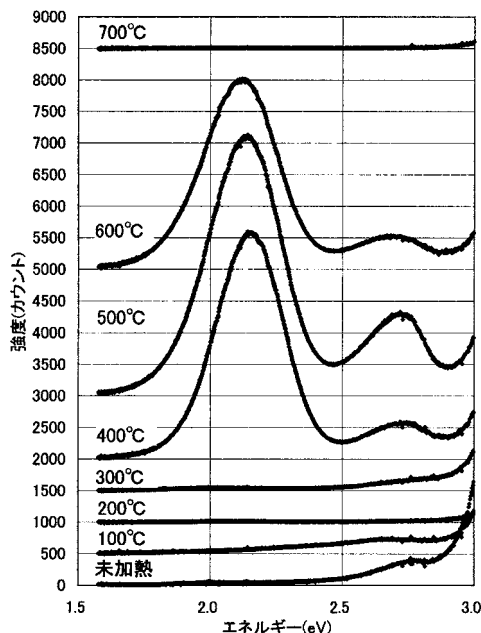


図6 100～700℃で24時間大気中加熱後、70℃において缶詰にされた12Ag-AのPLスペクトル。

### 3-2 大気冷却中で缶詰にした試料のPLスペクトル

加熱温度を変え、70℃で密封した缶詰のPLスペクトルを図6に示す。700℃及び300℃以下では顕著なピークが見られなかった。400から600℃までの温度領域では2.10eV近傍と2.75eV近傍にピークが出現し、2.10eV近傍のピーク強度が著しく大きくなった。この結果、最も顕著なピークが現れた500℃で大気中加熱し、大気中で120から20℃まで、10℃刻みで密封温度を変えて缶詰を調製した。そのPLスペクトルを図7に示す。50～120℃の温度領域において2.10eV近傍のピークが存在し、50～80℃の温度領域で、鮮やかな橙色のPLの強度は最大になった。また、2.75eV近傍のピークは2.10eV近傍のピーク強度が増すほど顕著になった。40℃以下では2.75eV近傍のピークは弱まり、2.10eV近傍のピークはブロードになり強度も減少した。これらのPLスペクトルのGaussian fittingを試みたところ、2.10eV近傍のピークは1.95eVと2.10eVの2つのピークから、2.75eV近傍のピークは2.50eVと2.80eVの2つのピークから、それぞれできあがることが判明した。2.10eV、2.50eVと2.80eVの3つピークの強度は50～80℃の温度領域で極大となった。一方、

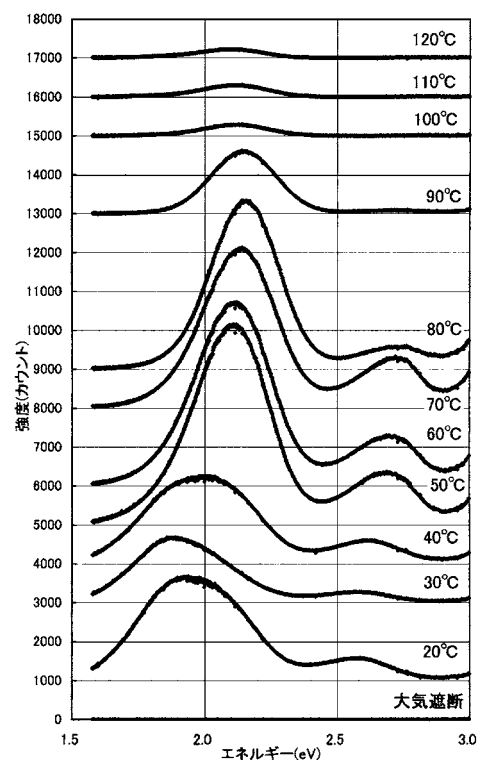


図7 500℃で24時間大気中加熱後、120～20℃において缶詰にされた12Ag-AのPLスペクトル。

1.95eV のピーク強度は120℃からの温度降下と共に増加した。40℃以下では、1.95eV のピーク強度が2.10eV のピーク強度を上回るために、図7に示すようにPL スペクトルのピークはブロードになった。

### 3-3 接触する気体を変えたときのPL スペクトル

500℃で大気中加熱し、水蒸気と接触させて融着・密封したアンプルのPL スペクトルを図8に示す。1.83eV 近傍に現れたピークの強度は、温度により変動した。2.10eV 近傍には肩が現れた

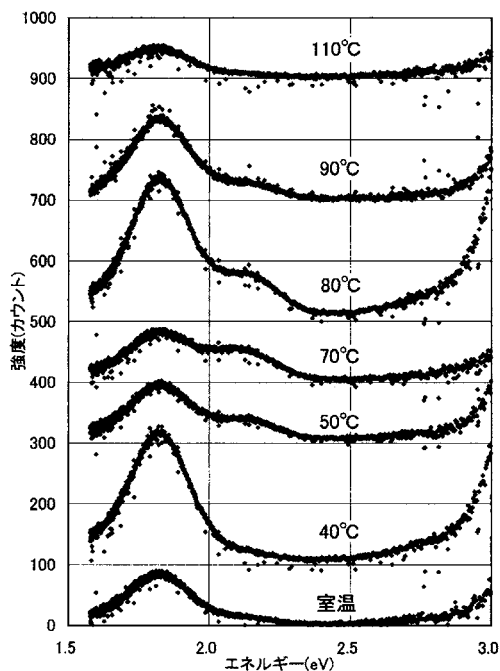


図8 500℃で24時間大気中加熱後、110℃～室温において水蒸気を2時間接触させたアンプル中の12Ag-AによるPL スペクトル。

が、缶詰に出現した2.75eV 近傍のピークは見られなかった。

500℃で大気中加熱した12Ag-A の冷却時(70℃)に接触する気体の違いによるPL スペクトルを図9に示す。缶詰におけるPL 強度が最大で、水蒸気、酸素の順に強度が減少した。特に、酸素との接触では、試料が鮮やかな橙色になったもののPL は全く観測されなかった。これらのことから、PL の発生には水蒸気が不可欠で、さらに水蒸気と酸素が組となることでPL 強度の増加が確認された。

### 3-4 室温で大気と接触させたときのPL スペクトル

Pyrex ガラス管で500℃、24時間大気中加熱・着色させた試料を、500℃のままで大気との接触を遮断・密封し室温まで冷却した。その後24℃、湿度30%の条件で1時間開封して大気と接触させ、再び遮断し2～3日間室温で放置した。この繰り返しで測定されたPL スペクトルを図10に示す。開封前にはPL は観測されなかった。5日後には1.83eV 近傍と2.10eV 近傍にピークが現れた。このスペクトルは、図8の水蒸気接触アンプルのスペクトルと似ている。7日から10日へと時間が経つにつれて2.10eV 近傍の強度が増し、併せて2.75eV 近傍のピークも目立ってきた。12日後には、2.10eV 近傍のピークの強度は減少しブロードになり、17日後には1.9eV 近傍にピークが移り、21日後にはPL が殆ど観測されなくなった。放置日数が7日から21日までのスペクトルと缶詰における80から20℃までの降温過程におけるスペクトル(図7)とが、ほぼ類似であることは注目に値

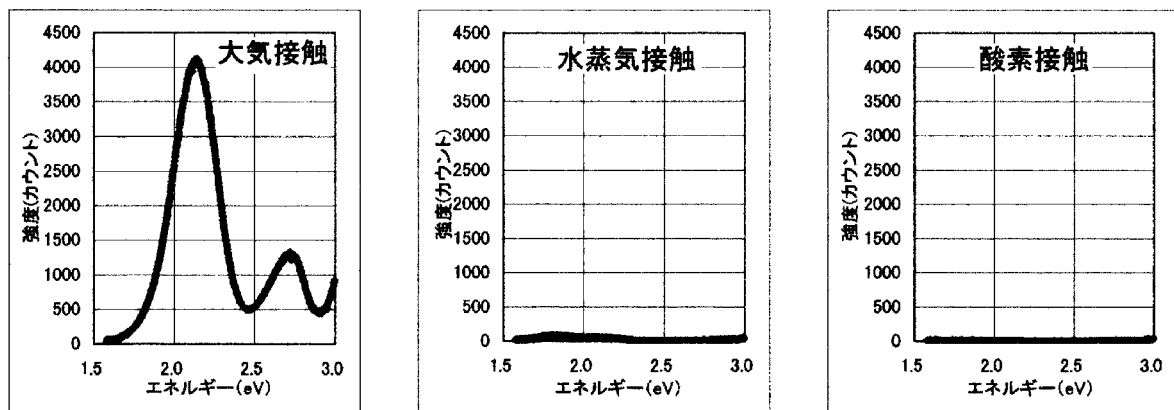


図9 500℃で24時間大気中加熱後、大気接触後缶詰にされた12Ag-A、水蒸気接触させた12Ag-A および酸素接触させた12Ag-A のPL スペクトル。温度はいずれも70℃。

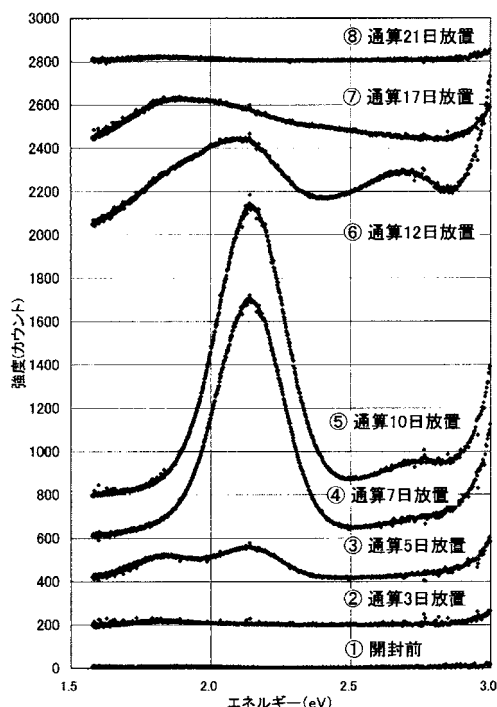


図10 大気遮断したPyrexガラス管(図3)中の12Ag-Aを、室温で開封し1時間大気と接触させ再び遮断し数日間室温に放置した。この繰り返しで測定されたPLスペクトル。

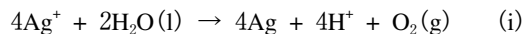
する。ただし、同じように大気と接触するにしても、接触が起きている温度(図10の試料では24℃、図7では20℃以上の高温)の違いが、PL強度の違いとなって現れることは興味深い。

### 3-5 IR吸収スペクトル

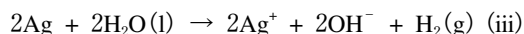
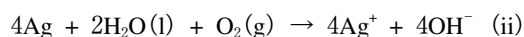
大気中500℃で加熱着色した12Ag-Aを、大気中での冷却過程で測定したIRスペクトルには、150から110℃までの温度領域で全く吸収に変化が見られなかった。100℃以下ではゼオライト骨格(T)とH<sub>2</sub>O分子の酸素(O)との間のT-Oモードによる1068cm<sup>-1</sup>及び667cm<sup>-1</sup>において変化が現れた。1068 cm<sup>-1</sup>の変化は温度降下とともに増加し80℃以下では頭打ちになった。一方、667cm<sup>-1</sup>の変化は温度降下とともに徐々に減少し続けた。IR吸収に著しい変化が現れたこれらの温度領域は、PL強度が増加する温度領域(50～80℃)(図7)と重なっている。加熱着色させた12Ag-Aが大気と接触するとき、細孔に取り込まれたH<sub>2</sub>O分子が液体に変化する100℃以下では、液化した水分子(H<sub>2</sub>O(l))とゼオライト骨格との相互作用が強くなることが示唆された。

### 3-6 H<sub>2</sub>O(l)とO<sub>2</sub>(g)によるAg原子の酸化

ここでは、この細孔中のH<sub>2</sub>O(l)と気体の酸素(O<sub>2</sub>(g))とが関わる酸化還元反応を考える。加熱時には結晶水の離脱に伴って反応(i)が起これ、Ag<sup>+</sup>イオンが還元されて生じたAg原子がクラスターを形成し着色する<sup>1,2,6,7)</sup>。



加熱着色した試料が冷却される過程で、H<sub>2</sub>O(l)とO<sub>2</sub>(g)とが存在するときには反応(ii)(ギブス自由エネルギー変化 $\Delta G_0 = 38.41\text{kJ}$ )が、また、H<sub>2</sub>O(l)のみが関与する時には反応(iii)( $\Delta G_0 = 157.0\text{kJ}$ )が起こるものと考え<sup>8)</sup>。



反応(ii)および(iii)では、 $\Delta G_0$ の値から高温ほど右向きの反応が進み、Ag原子のAg<sup>+</sup>イオンへの酸化がおこる。同じ温度であれば、H<sub>2</sub>O(l)とO<sub>2</sub>(g)が組になった方が $\Delta G_0$ の絶対値がより小さいことから、Ag<sup>+</sup>イオンへの酸化がより容易に起こる。反応(ii)および(iii)では、温度が高くなるほどAg<sup>+</sup>イオンへの酸化が起こりやすくなるが、液体の水分子H<sub>2</sub>O(l)が存在できない100℃以上の高温ではAg<sup>+</sup>イオンへの酸化はほとんど進行しないものと考えられる。これらのことは、酸素と水蒸気を取り込んだ缶詰のPL強度(図7)が、80から50℃までの温度領域で著しく大きくなるのに対して、100℃以上においては著しく小さくなることと対応する。水蒸気だけが接触したアンブルでは反応(iii)だけが関わることになるので、生成するAg<sup>+</sup>イオンが決して多くなく、結果としてPL強度はさほど大きくはならない(図8)。

反応(ii)および(iii)で生成したOH<sup>-</sup>イオンは、反応(i)で生じたH<sup>+</sup>イオンと結びつきH<sub>2</sub>Oとなるので、Ag原子の酸化により生じたAg<sup>+</sup>イオンの存在をより安定にさせる。しかし、反応が十分に進行すると、OH<sup>-</sup>イオンの数が多くなり、Ag<sup>+</sup>イオンとの反応(iv)が起こりやすくなり、Ag<sup>+</sup>イオンの減少が生じると共に、Ag<sub>2</sub>Oが形成され試料が黒ずんでくる。図10の21日後のスペクトルは、反応(iv)の可能性を示唆する。



### 3-7 EXAFSによる銀クラスターの構造とPL発現との相関

AgのK-吸収端において測定されたEXAFSスペクトルが、中心となるAgの周りの短いAg-O

表1 大気中500℃で24時間加熱着色した12Ag-A を大気中で冷却し、大気と遮断した缶詰の25℃における構造パラメータ（接触距離： $r$ 、配位数： $N$ 、根平均自乗変位： $\sigma$ ）

大気中で冷却し、大気と遮断した缶詰とした温度	短い Ag-O			長い Ag-O			Ag-Ag		
	$r / \text{\AA}$	$N$	$\sigma / \text{\AA}$	$r / \text{\AA}$	$N$	$\sigma / \text{\AA}$	$r / \text{\AA}$	$N$	$\sigma / \text{\AA}$
120	2.24	1.8	0.09	2.80	2.0	0.13	2.75	3.9	0.14
100	2.25	1.4	0.08	2.87	1.7	0.13	2.73	3.4	0.14
70	2.31	3.2	0.12	2.97	0.9	0.13	2.76	3.2	0.14
50	2.31	3.6	0.13	2.97	0.5	0.13	2.76	3.3	0.14
30	2.32	3.8	0.13	2.85	0.3	0.13	2.78	3.5	0.14

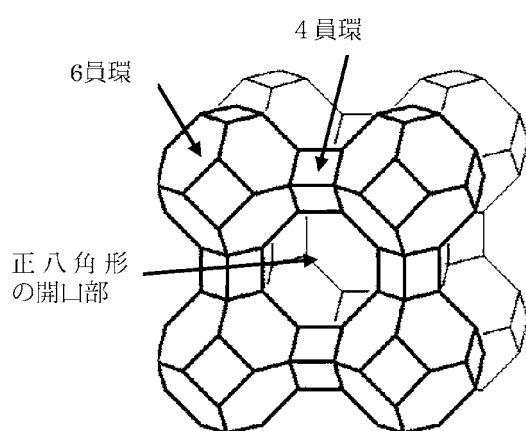


図11 ゼオライト A の骨格模型。

ボンド、長い Ag-O ボンド及び Ag-Ag ボンドからの情報を与えているとして解析し、それぞれのボンドに対する構造パラメータ（接触距離： $r$ 、配位数： $N$ 、根平均自乗変位： $\sigma$ ）を求めた。表1には、大気中500℃で24時間加熱着色後缶詰にした12Ag-A の25℃における構造パラメータを示す。

短い Ag-O ボンドは、ゼオライト A 骨格（図11）の構成単位の一つである6員環の酸素に配位する  $\text{Ag}^+$  イオンに対応する。長い Ag-O ボンドは、4員環の酸素に配位する  $\text{Ag}^+$  イオン（または Ag 原子）、あるいは6員環と4員環で囲まれてできる正八角形の開口部の酸素に配位する  $\text{Ag}^+$  イオン（または Ag 原子）に対応する。Ag-Ag ボンドは、6員環、4員環及び正八角形の開口部に配位する Ag 間の繋がりに対応する<sup>7)</sup>。Ag-Ag ボンドには、EXAFS 測定の特性<sup>2)</sup>から、最も近い接触距離で観測される  $\text{Ag}^+-\text{Ag}^+$ 、 $\text{Ag}^+-\text{Ag}$  または  $\text{Ag}-\text{Ag}$  ボンドのいずれかが対応する。

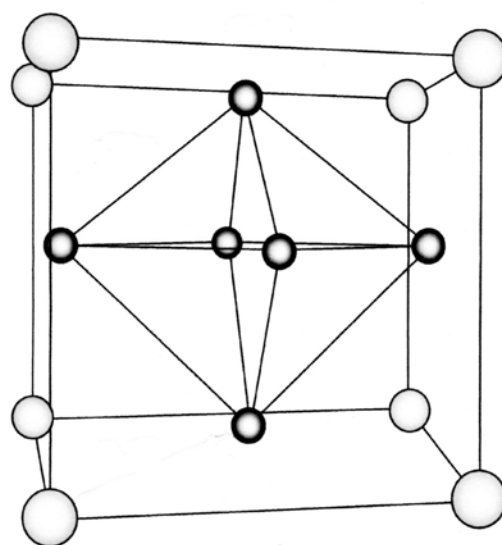


図12  $(\text{Ag}^+)_8(\text{Ag})_6$  クラスターのモデル。大きい丸は6員環の酸素に配位する  $\text{Ag}^+$  イオン、また小さい丸は正八角形の開口部の酸素に配位する Ag 原子を表す。

短い Ag-O ボンドは温度降下と共に接触距離が伸び、 $\text{Ag}^+$  イオンに配位する酸素の数が増す。これは、ゼオライト骨格と関わる  $\text{H}_2\text{O}$  分子の増加による。IR 吸収測定が示すように、ゼオライト骨格と  $\text{H}_2\text{O}$  分子の相互作用がほとんど無視できる120℃では、Ag-Ag ボンドの配位数は3.9である。この配位数は、図11に示すゼオライト A 骨格がその中心部に作り出す直径8.11Å の孔の中で、6員環の酸素に配位する8個の  $\text{Ag}^+$  イオンと正八角形の開口部の中心に配位する6個の Ag 原子とでできる  $(\text{Ag}^+)_8(\text{Ag})_6$  クラスター（図12）の配位数、4.0と良い一致を示す<sup>6,9)</sup>。ただし、このクラスターにおける Ag 原子は4員環の酸素との間で配位位置の交換を頻繁に起こしているので、根平均自乗変位が大きい<sup>9)</sup>。

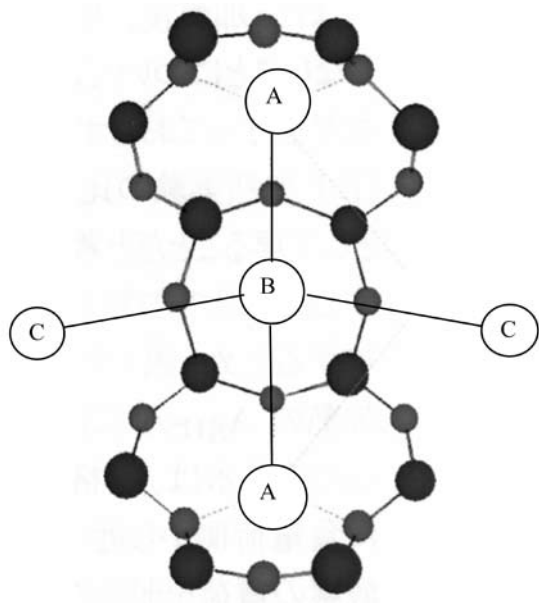


図13  $\text{Ag}_5^{3+}$  クラスターのモデル。大きい黒丸はゼオライト骨格の Si または Al、小さい黒丸はゼオライト骨格の酸素、大きい白丸 A は 6 員環の酸素に配位する  $\text{Ag}^+$  イオン、大きい白丸 B は 4 員環の酸素に配位する  $\text{Ag}^+$  イオン及び、小さい白丸 C は正八角形の開口部の酸素に配位する Ag 原子を表す。

100℃以下ではゼオライト骨格に配位した水分子は  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  となり、ゼオライト骨格との相互作用が増し、 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  からの電荷移動で、 $(\text{Ag}^+)_8(\text{Ag})_6$  クラスター中の Ag 原子の一部が、反応(ii)により  $\text{Ag}^+$  イオンに変わる。この結果、クラスター内の荷電バランスが崩れ<sup>10)</sup>、 $(\text{Ag}^+)_8(\text{Ag})_6$  クラスターが壊れ、中心となる  $\text{Ag}^+$  イオンの周りに 3～4 個の Ag が配位する新たな  $\text{Ag}_m^{3+}$  ( $m=4\sim5$ ) クラスターが誕生する。このクラスターの一例を図13に示す。6 員環の酸素に配位する 2 個の  $\text{Ag}^+$  イオン(A)と 4 員環の酸素に配位する 1 個の  $\text{Ag}^+$  イオン(B)に加え、正八角形の開口部の中心に配位する 2 個の Ag 原子(C)で構成される  $\text{Ag}_5^{3+}$  クラスターである。表 1 にあるように Ag-Ag ボンドの配位数の 3.9 (120℃) から 3.4 (100℃) への減少は、 $(\text{Ag}^+)_8(\text{Ag})_6$  クラスターから  $\text{Ag}_m^{3+}$  クラスターへの変化を示す。

30℃まで Ag-Ag の配位数はほぼ 3.4 前後の値を保つ。Ag 原子の一部が  $\text{Ag}^+$  イオンに変わったことで、Ag-Ag 間の接触距離が増す。70℃以下では、4 員環の酸素または 6 員環と 4 員環で囲まれてできる正八角形の開口部の酸素に配位する  $\text{Ag}^+$  イオンまたは Ag 原子に対応する長い Ag-O ボンドの接触距離が著しく増加し、その配位数は著しく

小さくなる。

Calzaferri ら<sup>11)</sup> は、黄色に着色した 12Ag-A で観測される 526nm の吸収極大は、4 員環の酸素に配位した  $\text{Ag}^+$  イオンの 5s 軌道へ骨格の酸素の孤立電子対からの電荷移動によることを明らかにした。このバンドには 360nm まで広がる裾<sup>11)</sup>があり、400nm の光照射による電子励起を可能にさせる。大気中で冷却し缶詰にした 12Ag-A のゼオライト骨格に取り込まれた  $\text{H}_2\text{O}$  分子により誕生した  $\text{Ag}_m^{3+}$  クラスターは、4 員環の酸素に配位する 1 個の  $\text{Ag}^+$  イオンを中心に、正八角形の開口部の中心に配位する 2 個の Ag 原子で構成される (図13)。400nm の光照射により  $\text{Ag}_m^{3+}$  クラスター中の 4 員環の酸素に配位した  $\text{Ag}^+$  イオン (図13の B) の 5s 軌道へ、骨格の酸素の孤立電子対からの電荷移動が起こると、 $\text{Ag}^+$  イオンと Ag 原子間のオーバーラップが増すとともに、励起された電子の緩和が促され、より低いエネルギー状態への電子遷移が起こり、光が発せられる。この遷移は、Ag 原子が  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  と  $\text{O}_2(\text{g})$  とで酸化されてできる  $\text{Ag}^+$  イオンの数と、酸化されないで残っている Ag 原子の数が拮抗するときに、最も効率が良くなると考えられる。12Ag-A 缶詰の PL スペクトル (図 7) において、2.10eV 近傍および 2.75eV 近傍の PL 強度が極大を示す 50 から 80℃ までの温度領域で、 $\text{Ag}^+$  イオンと Ag 原子が関わる遷移が起こっていると考えられる。Gaussian fitting の結果を考慮すれば、 $\text{Ag}^+$  イオンと Ag 原子が関わる遷移には、2.10eV、2.50eV および 2.80eV の 3 つの異なるエネルギー差に相当する遷移状態の存在が示唆される。

ゼオライトに取り込まれる  $\text{H}_2\text{O}$  の量が増すと、Ag 原子のほとんどは  $\text{Ag}^+$  イオンに酸化される。光照射で電荷移動が起こると、 $\text{Ag}^+$  イオン同士のオーバーラップを介して電子の遷移が起こる。このことで、1.95eV にピークをもつ PL が発現すると考えられる。温度が下がるほど、生成される  $\text{Ag}^+$  イオンの数が増すので、1.95eV の PL の強度は増すことになる。

水蒸気と接触させた着色 12Ag-A でも、反応(iii)により  $\text{Ag}^+$  イオンが生成される。 $\text{Ag}^+$  イオンおよび Ag 原子を介する遷移がそれぞれ起こり、1.83eV 近傍に PL のピークが、そして 2.10eV 近傍にショルダーが出現する (図 8)。ただし、酸素の孤立電子対からの電荷移動の受け皿となる  $\text{Ag}^+$

イオンが、12Ag-A 缶詰ほどには充分に存在しないため、水蒸気と接触させた着色12Ag-A では、2.75eV 近傍の PL ピークは現れないと考えられる。減圧下加熱着色後、融着・密封された12Ag-A 及び大気中200℃以上で加熱着色し高温で大気遮断した12Ag-A (図5) では、 $(Ag^+)_8(Ag)_6$  クラスタが安定で、4員環の酸素に配位する  $Ag^+$  イオンの存在確率は非常に小さいため、PL は発現しない。

#### 4. まとめ

ゼオライトに関する我々の研究は1987年に始まった。当初は12Ag-A を減圧下加熱して種々に着色させたが、その色は減圧状態を破るとたちまちに消えた。さらに長時間大気に曝すと黒ずみが増した。その後大気中での加熱着色に成功した。着色した12Ag-A を大気中に曝し冷却したところ、70℃近傍から UV 照射による美しい発光が現れ始め、室温まで冷却しても発光は続いた。室温での大気中放置が長時間に及ぶと PL は消滅した。何とか PL を長時間維持させられないかと模索し、ついに、スライドガラスとカバーガラスを用いてエポキシ系接着剤で密封するガラス容器(缶詰)にたどり着いた。かくして得られた12Ag-A 缶詰は、大気遮断されてから1年以上経った現在でも発光し続けている。

大気接触させて密封した12Ag-A 缶詰の PL スペクトルには2.10eV 近傍および2.75eV 近傍にピークが現れ、2.10eV における PL 強度は、50~80℃の温度領域で圧倒的に大きくなった。水蒸気接触させて融着密封した12Ag-A では1.83eV に PL のピークが見られ、2.10eV 近傍に肩が出現した。水蒸気接触させた12Ag-A の強度は、12Ag-A 缶詰の PL 強度よりはるかに小さかった。酸素を接触させた12Ag-A では、PL は全く現れなかった。IR 吸収から、100℃以下の温度領域で、ゼオライトに取り込まれた  $H_2O$  分子と骨格との相互作用が顕著になることが見出された。12Ag-A 缶詰においては、閉じ込められた  $O_2(g)$  と  $H_2O(l)$  により、銀クラスターを構成する Ag 原子が  $Ag^+$  イオンへと酸化され、 $Ag_m^{3+}$  ( $m=4\sim5$ ) クラスタが誕生することが、EXAFS スペクトルの解析から示唆された。光照射により、骨格の酸素の孤立電子対か

ら、このクラスターを構成する4員環の酸素に配位する  $Ag^+$  イオンの5s 軌道への電荷移動が起こり、 $Ag^+$  イオンと Ag 原子間のオーバーラップを介して、電子がより低いエネルギー状態への遷移することで光を発することを明らかにした。

#### 謝辞

ゼオライトに関する実験を行った、中田均、横山信子、羽深康之、富岡奈穂美、漆原薫、薦谷康司、小林弥生、相内洗、柳沼慶祐、佐生尚子、三戸祐介の院生・学生各位に感謝します。

#### 参考文献

- 1) 星野 英興, 加熱着色された銀型ゼオライト細孔中の気体吸着、弘前大学教育学部紀要, **75**, 29 (1996) .
- 2) Y. Suzuki, N. Matsumoto, T. Aina, T. Miyanaga, H. Hoshino, In situ infrared and EXAFS studies of an Ag cluster in Zeolite X, Polyhedron **24**, 685 (2005).
- 3) 相内 洗, ゼオライト細孔中の銀クラスターに関する研究、弘前大学大学院教育学研究科教科教育専攻理科教育専修 平成13年度修士論文, p50, (2002).
- 4) 柳沼 慶祐, ゼオライトの熱的性質、弘前大学大学院教育学研究科教科教育専攻理科教育専修 平成15年度修士論文, p55, (2004).
- 5) 三戸 祐介, 大気中加熱した銀型ゼオライト A の着色と発光、弘前大学大学院教育学研究科教科教育専攻理科教育専修 平成18年度修士論文, p63, (2007).
- 6) T. Sun and K. Seff, Silver clusters and chemistry in zeolites, Chem. Rev. **94**, 857 (1994).
- 7) Y. Suzuki, T. Miyanaga, H. Hoshino, N. Matsumoto, T. Aina, In-situ XAFS study of an Ag cluster in Zeolite 4A, Physica Scripta, **T115**, 765 (2005).
- 8) 化学便覧 (改訂3版): 基礎編 II、日本化学会編、丸善 (1984).
- 9) Y. Kim, K. Seff, The octahedral hexasilver clusters, J. Amer. Chem. Soc. **100**, 6989 (1978).
- 10) T. Wasowicz, J. Michalik, Reactions of silver atoms and clusters in Ag-NaA zeolites, Radiat. Phys. Chem. **37**, 427 (1991).
- 11) G. Calzaferri, C. Leiggener, S. Claus, D. Schürch, K. Kuge, The electronic structure of  $Cu^+$ ,  $Ag^+$ , and  $Au^+$  zeolites, Chem. Soc. Rev. **32**, 29 (2003).

(2008. 1. 16受理)