



## 酸化ガリウム光触媒上の銀ナノ粒子化学状態分析

吉田 朋子

名古屋大学エコトピア科学研究所

### 1. 測定実施日

2014年 4月 17日 10時 - 14時 (1シフト) , BL6N1  
2014年 4月 30日 10時 - 14時 (1シフト) , BL6N1  
2014年 9月 3日 10時 - 14時 (1シフト) , BL6N1  
2014年 10月 21日 10時 - 14時 (1シフト) , BL6N1  
2014年 11月 5日 10時 - 14時 (1シフト) , BL6N1  
2014年 12月 11日 10時 - 14時 (1シフト) , BL6N1  
2014年 12月 18日 10時 - 14時 (1シフト) , BL6N1  
2015年 2月 3日 10時 - 14時 (1シフト) , BL6N1  
2015年 2月 26日 10時 - 14時 (1シフト) , BL6N1

### 2. 概要

銀担持ガリア光触媒 ( $\text{Ag}/\text{Ga}_2\text{O}_3$ ) の Ag  $L_3$ -edge XAFS スペクトルを測定し TEM による観察結果と対応させた. その結果, 1 wt%  $\text{Ag}/\text{Ga}_2\text{O}_3$  触媒では, 主に 2~25 nm 程度の銀粒子が形成されているが, この銀粒子は部分的に酸化されていることが示唆された. 一方, 0.1 wt%  $\text{Ag}/\text{Ga}_2\text{O}_3$  触媒では 1nm 以下の小さな銀粒子が生成しており, この銀粒子は  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  との結合により高分散されていると結論した.

### 3. 背景と研究目的

酸化ガリウムに銀助触媒を担持すると,  $\text{CO}_2$  の光触媒的還元反応が促進され,  $\text{CO}$  生成量が増加する. また銀担持量によって反応速度や生成物選択率が変化するため, 触媒中の銀の電子状態が反応メカニズムに影響を与えていると考えられるが, 具体的な影響は明らかとなっていない. 本研究では, X 線吸収微細構造 (XAFS) 測定により, 担持した銀の電子状態を明らかにすることを目的とした.

#### 4. 実験内容

銀担持酸化ガリウム ( $\text{Ag}/\text{Ga}_2\text{O}_3$ ) 触媒は、酸化ガリウム ( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ) に硝酸銀水溶液を含浸、乾燥させた後に焼成 (大気中, 673 K, 2h) を行い調製した. 担持量は 0.1 ~ 1.0 wt% とした. XAFS 測定はあいち SR BL6N1 にて行った. He ガス雰囲気下, 室温で, 部分蛍光収量法により Ag  $L_3$ -edge XANES スペクトルを取得した.

#### 5. 結果および考察

Fig. 1 に調製直後の  $\text{Ag}/\text{Ga}_2\text{O}_3$  触媒の Ag  $L_3$ -edge XANES スペクトルを示す.  $\text{Ag}/\text{Ga}_2\text{O}_3$  触媒のスペクトルは, Ag foil と Ag 酸化物スペクトルの線形結合で再現されないことから,  $\text{Ag}/\text{Ga}_2\text{O}_3$  触媒中の Ag は単純な金属や酸化物として存在していないことが明らかとなった. 銀担持量の増加に伴って酸化物由来の 3353 eV の吸収ピークが増大し, その変化は 0.5 wt% から 1.0 wt% にかけて顕著であった. 調製直後の触媒を真空下で加熱 (673 K, 2h) した後の 1.0 wt%  $\text{Ag}/\text{Ga}_2\text{O}_3$  触媒のスペクトルは Ag foil のものに近づいたが, 他の触媒の変化は僅かだった. 以上のことから, 1.0 wt%  $\text{Ag}/\text{Ga}_2\text{O}_3$  触媒中の Ag 粒子は, 大半が真空加熱で分解するような酸化状態にあり, 0.1 ~ 0.5 wt%  $\text{Ag}/\text{Ga}_2\text{O}_3$  触媒中では, 真空加熱で変化しないような担体との相互作用の強い極微小な Ag 粒子が主であると結論付けた. この考えは, 低担持量の触媒の XANES スペクトルがブロードであることから支持される.

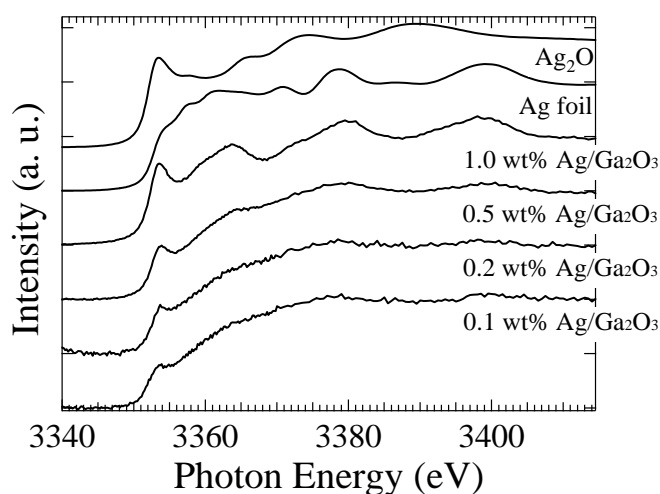


Fig.1 Ag  $L_3$ -edge XANES スペクトル

TEM 観察では、1.0 wt% Ag/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒では 2 ~ 25 nm の Ag 粒子が多数観察された。一方、0.1 wt% Ag/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒では比較的大きな粒子（10 ~ 20 nm）は極微量ながら観察されたが、数 nm の粒子は殆ど観察されなかった。XAFS 測定の結果を踏まえると、0.1 wt% Ag/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒中には TEM により観察できないサブナノメートルオーダーの Ag 粒子が多く存在していると予想される。

## 6. 今後の課題

今後は、Ag 粒子と Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒との相互作用について考察するために複合酸化物を調製し、その XANES スペクトルを測定する予定である。

## 7. 参考文献

- 1) M. Yamamoto et al., e-J. Surf. Sci. Nanotech. 12 (2014) 299.
- 2) T. K. Sham., Phys. Rev. B, 31 (1985) 1888.