



ガス分子吸着特性に関わる銀ナノ粒子の化学状態

吉田 朋子

大阪市立大学 複合先端研究機構

キーワード : Ag L₃-edge XANES, 二酸化炭素還元反応, 酸化ガリウム光触媒, 銀助触媒

1. 背景と研究目的

酸化ガリウムに銀助触媒を担持すると、水を電子源とした CO₂ の光触媒的還元反応が促進され、CO 生成量が増加する。また銀担持量や加熱処理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) 測定及び TEM による銀助触媒の観察により、担持量に伴う銀助触媒の構造や電子状態の変化について詳しく調べた。

2. 実験内容

銀担持酸化ガリウム (Ag/Ga₂O₃) 触媒は、酸化ガリウム (Ga₂O₃) 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 ~ 5.0 wt% とした。この触媒の TEM 像を名古屋大学超高压顕微鏡施設において JEM-ARM 200F 及び HITACHI-H-800 電子顕微鏡を用いて加速電圧 200kV で測定した。

Ag L₃-edge 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主に XANES スペクトルを取得した。Ag K-edge XAFS 測定は高エネルギー加速器機構 NW10A において室温で、部分蛍光収量法により大気中で測定した。

3. 結果および考察

TEM 観察の結果、0.1 wt% Ag/Ga₂O₃ 触媒中には 1 nm 程度の Ag クラスタが主に存在しており、1.0 wt% Ag/Ga₂O₃ 触媒中では主に 2 ~ 10 nm の Ag 粒子、5.0 wt% Ag/Ga₂O₃ 触媒中では数十 nm を超える粒子が多数存在していることが明らかとなった。

Ag L₃-edge XANES (Fig.1) 及び Ag K-edge EXAFS 解析の結果、1 nm 程度の Ag クラスタは、Ag-Ag 結合距離がバルク Ag のものと同様であることから金属種と考えられるが、Ag 4d 軌道電子の密度がバルク Ag よりも増加していることが示唆された¹⁾。1.0 wt% Ag/Ga₂O₃ 触媒中の 2 ~ 10 nm 程度の Ag 粒子については 2 種類の Ag-Ag 対が認められ、その原子間距離から Ag 金属粒子と AgGaO₂ のような複合酸化物種が混在していると推測された。5.0 wt% Ag/Ga₂O₃ 触媒中に存在する数十 nm の大きな粒子はバルク Ag と同じ局所構造であることが明らかとなった。

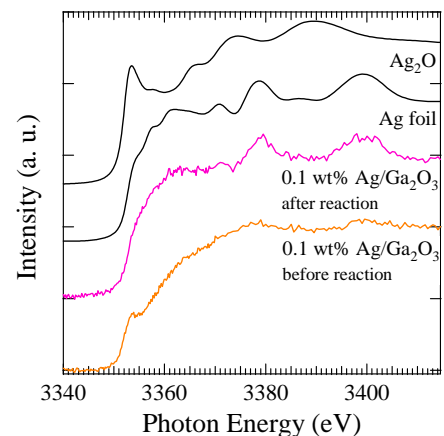


Fig.1 Ag L₃-edge XANES spectra of 0.1wt% Ag/Ga₂O₃, 1 wt% Ag/Ga₂O₃, Ag foil and Ag₂O.

4. 参考文献

1) M. Yamamoto, T. Yoshida, N. Yamamoto, T. Nomoto, A. Yamamoto, H. Yoshida and S. Yagi, *J. Phys: Conference Series*, 712 (2016) 012074 (4 pages).