



Ga₂O₃/Al₂O₃ 光触媒の配位構造解析

吉田 朋子

大阪市立大学 人工光合成研究センター

キーワード： Ga K-edge XANES, Ga₂O₃ 光触媒

1. 背景と研究目的

酸化ガリウム(Ga₂O₃)は水存在下での光照射によってCO₂を還元し、CO、H₂、O₂を生成することが報告されているが¹⁾、更なる反応活性の向上が望まれる。本研究ではGa₂O₃を比表面積の大きいAl₂O₃に担持することにより、その触媒活性を向上させることを目的とした。Ga₂O₃の担持量を変えることにより、Ga周辺の配位構造が変化することが期待される。本研究では、Ga K-edge XANESを用いた定量的解析法を利用して、異なるGa₂O₃担持量で調製した試料(Ga₂O₃/Al₂O₃)における配位構造の違いについて調べた。

2. 実験内容

Al₂O₃へのGa₂O₃の担持は含浸法で行った。蒸留水にγ-Al₂O₃と、Ga(NO₃)₃·8H₂OをGa₂O₃としての担持量が1, 5, 10, 20 wt%となるように秤量して加え、攪拌しながら蒸発乾固した後、大気中773Kで4時間焼成して試料を得た。その他、参照試料としてβ-Ga₂O₃とγ-Ga₂O₃も用意した。これらの光触媒のGa K-edge XAFSスペクトルをあいちシンクロトロン光センターBL5S1において透過法により測定した。

3. 結果および考察

Fig.1にGa₂O₃/Al₂O₃試料のGa K殻吸収端XANESスペクトルを、β, γ-Ga₂O₃のスペクトルと共に示す。10375 eVおよび10379 eV付近の二つの明確なピークは、内殻電子の空軌道への励起(1s→4p軌道への遷移)を示しており、それぞれ四面体配位サイト：Ga(t)および八面体配位サイト：Ga(o)に帰属することができる。前者のピークはGa₂O₃担持量に伴って小さくなり、後者のピークは成長することからGa₂O₃担持量によってGa(t)とGa(o)の割合が変化していることが分かる。10384 eV付近の小さなピークは、隣接原子による励起電子の多重散乱効果を示している。

真空準位(連続状態)への遷移はアークタンジェント関数で近似し、空軌道への励起(1s→4p軌道への遷移)と多重散乱効果を示すピークについては、擬フォーク関数で近似した。これらの関数を用いてXANESスペクトルをフィッティングし、Ga(t)とGa(o)にそれぞれ帰属される10375 eVと10379 eVのピーク面積比を用いてGa(t)とGa(o)の割合を算出した(Fig.2)。Ga₂O₃/Al₂O₃試料については、担持量が少ないほど4配位サイトが支配的であった。これは、Ga原子が欠陥型スピネル構造であるγ-Al₂O₃中に固溶すると、4配位サイトが増加するという観点から見れば、含浸法でも微量ながらAl₂O₃にGa₂O₃が固溶していることが考えられる。また固溶でなくてもAl₂O₃との界面では結合により4配位構造を形成しやすいと推測される。Ga₂O₃担持量が増えるとγ-Ga₂O₃の配位サイト比に近づいていくことが明らかとなった。

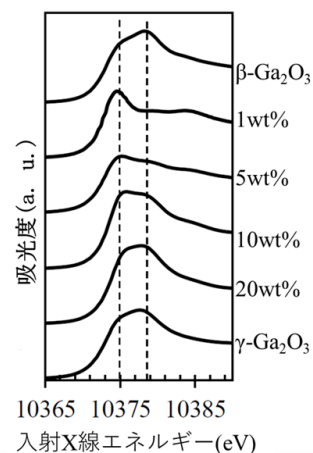


Fig.1 Ga₂O₃/Al₂O₃ 試料の Ga K-edge XANES

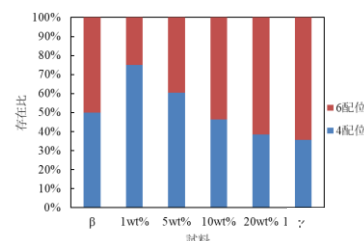


Fig.2 Ga₂O₃/Al₂O₃ 試料中の Ga(t)及びGa(o)の割合

4. 参考文献

1) R. Ito, M. Akatsuka, A. Ozawa, Y. Kato, Y. Kawaguchi, M. Yamamoto, T. Tanabe, T. Yoshida, ACS Omega, 4 (2019) 5451-5458.