



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 人工光合成研究センター

キーワード：in-situ Ag L₃-edge XANES 測定, 銀担持酸化ガリウム光触媒

1. 背景と研究目的

光触媒である酸化ガリウム (Ga₂O₃) に銀助触媒を担持することで、水による CO₂ の還元反応における CO の生成活性が向上することが報告されている¹⁾。還元サイトである銀の粒子サイズや化学状態が反応に影響を及ぼすと考えられるが、反応中の銀の状態変化は解明されていない。

本研究では、反応雰囲気下での銀助触媒の化学状態の変化を観察するため、AichiSR で開発されたセルを用いて in-situ XANES 測定を試みた。これまでの in-situ UV-vis 拡散反射測定から、光触媒反応中の銀助触媒は金属状態であることが示唆されたため、今回の測定では Ga₂O₃ に予め金属種の Ag 助触媒を担持した試料を調製した。この試料を用いて、今回は、CO₂ と水蒸気フロー下で照射しながら、Ag L₃-edge XANES スペクトルをリアルタイムで測定し、銀助触媒の状態変化を観察した。

2. 実験内容

Ag/Ga₂O₃ は光析出法で調製した。石英製の反応セルに Ga₂O₃ 粉末と AgNO₃ 粉末、反応溶液 (0.5 M NaHCO₃ + 20 vol% メタノール水溶液) 10 mL 入れ、CO₂ ガスを 3 mL/min で流しながら Xe ランプからの紫外光を 2 時間照射して調製した。Xe ランプの光量は 254±10 nm において 30 mW/cm² であった。銀の担持量は 0.5 wt% とした。

試料の in-situ XAFS 測定は、AichiSR BL6N1 にて大気圧 He チャンバー中に in-situ 測定セルを導入して実施した。CO₂/H₂O 混合ガス (水蒸気は CO₂ ガスでバブリングすることで導入) を 100 mL/min の流速で in-situ セルに導入し、300 W Xe ランプを用いて照射を行いながら Ag L₃-edge XANES スペクトルを蛍光収量法により測定した。

3. 結果および考察

Fig.1 に CO₂/H₂O 混合ガス中で照射した試料の Ag L₃-edge XANES スペクトルを示す。XANES スペクトルを測定する際には Xe ランプによる照射を停止した。照射前のスペクトルには、3378eV や 3400eV に金属の Ag に特有な微細構造が観察されたことから、Ag 助触媒は、ほとんど金属状態で Ga₂O₃ 上に担持されていることが確認できた。He/H₂O を導入した際には金属状態で担持された Ag ナノ粒子や大きな Ag 粒子も、照射より表面の一部が酸化されることが明らかとなった。これに対して CO₂/H₂O を導入したときの結果は、スペクトルがほとんど変化しなかった。つまり、照射しても CO₂ が存在すると酸化され難いことを表していると考えられる。

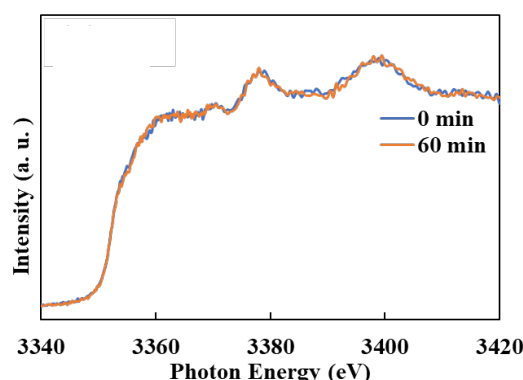


Fig.1 Ag L₃-edge XANES spectra of Ag/Ga₂O₃ irradiated by Xe lamp under the CO₂/H₂O gas flow

4. 参考文献

1) M. Yamamoto, T. Yoshida, N. Yamamoto, T. Nomoto, Y. Yamamoto, S. Yagi and H. Yoshida, J. Mater. Chem. A, 3 (2015) 16810-16816.