



金属酸化物上に担持した酸化ガリウム光触媒の構造解析

吉田 朋子

大阪公立大学 人工光合成研究センター

キーワード：Ga K-edge XAFS 測定, 酸化ガリウム光触媒

1. 背景と研究目的

酸化ガリウム (Ga_2O_3) は, Ag 助触媒を担持することで CO_2 還元反応を進行させる光触媒であるが, 光触媒活性が低く, さらなる高活性化が求められる. 本研究では, Ga_2O_3 を様々な金属酸化物に担持させることによって触媒の比表面積や塩基性度などを変化させ, さらなる CO_2 還元活性の向上を目指した. 本研究では担体の種類による Ga_2O_3 の構造変化について知見を得るために, Ga K-edge XAFS 測定を行った. 今回は非担持 Ga_2O_3 に比べて高活性試料と低活性試料の XAFS の詳細な比較を行い, 両者における局所構造の違いを調べることを目的とした.

2. 実験内容

Ga_2O_3 の金属酸化物への担持は含浸法によって行った. 各金属酸化物に Ga_2O_3 の前駆体である $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ を担持量が $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ の時に最高活性を示した 40 wt% となるように加えた. そこに蒸留水を 200 mL 加えて加熱攪拌を行い蒸発乾固させた. その後, 大気中で 823 K で蒸発乾固させた試料を 4 時間焼成することによって Ga_2O_3 を各金属酸化物に担持させた. また, 比較用として同じ手順で Ga_2O_3 のみを加え, 試料を調製した. これらの調製した試料について, Ga K-edge XAFS スペクトルを AichiSR BL11S2 にて透過法により測定した.

3. 結果および考察

Fig. 1 及び Fig. 2 に Ga_2O_3 よりも高活性試料と低活性試料について測定した Ga K-edge EXAFS をフーリエ変換して得られる動径構造関数を示す. $1.5 \text{ \AA}$ 付近のピークは Ga-O 結合対に, $2.8 \text{ \AA}$ 付近のピークは Ga-(O)-Ga または Ga-(O)-M (M は担体の金属原子) に帰属される. $1.5 \text{ \AA}$ 付近のピークに対して Curve-fitting を行った結果を Table 1 に示す. 低活性試料である MgO や ZnO に担持された Ga_2O_3 は, 担体と複合酸化物を形成している可能性が XRD 測定から示唆されていたが, これらの試料の Ga-O 結合距離は長く, 複合酸化物の結合距離に近かった. 一方, 高活性試料である La_2O_3 や Al_2O_3 担持 Ga_2O_3 は Ga-O の結合距離が $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ や $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ よりも短かった. これは Ga-O-Al (La) 結合など担体との結合によって距離が短くなったと考えられる. このように, Curve-fitting を行うことで, 低活性試料と高活性試料における Ga 原子周辺の局所構造の違いが明確になった.

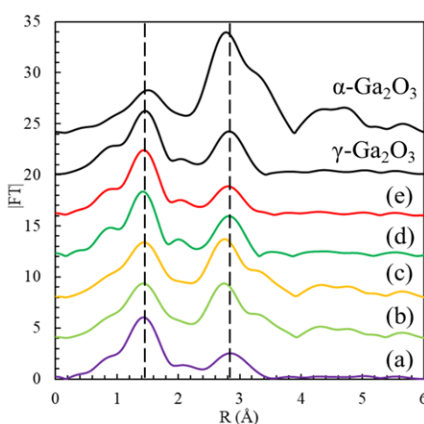


Fig.1 各担体に Ga_2O_3 を担持した試料の Ga K-edge EXAFS 動径構造関数 (a) Y_2O_3 (b) Nd_2O_3 (c) Gd_2O_3 (d) Al_2O_3 (e) La_2O_3

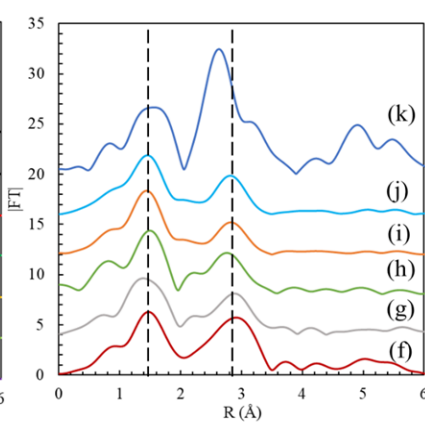


Fig.2 各担体に Ga_2O_3 を担持した試料の Ga K-edge EXAFS 動径構造関数 (f) MgO (g) CeO_2 (h) ZrO_2 (i) TiO_2 (j) ZSM-5 (k) ZnO

Table 1 Ga_2O_3 参照試料及び各担体に担持された Ga_2O_3 の Ga-O 結合に対する Curve-fitting 結果

担体	N (配位数)	R (結合距離)	dE	担体	N (配位数)	R (結合距離)	dE
$\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$	4.14	1.95	4.71	Gd_2O_3	3.73	1.93	-0.95
$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$	3.71	1.89	5	ZrO_2	3.95	1.92	7.06
$\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$	3.71	1.91	6.7	CeO_2	3.69	1.92	5.11
GaOOH	3.86	1.96	5.42	TiO_2	3.76	1.91	6.19
ZnO	5.41	1.99	8.94	La_2O_3	4.43	1.9	7.41
MgO	3.97	1.94	8.02	Y_2O_3	3.5	1.9	6.66
ZSM-5	3.47	1.93	6.65	Al_2O_3	3.21	1.89	5.74
Nd_2O_3	3.66	1.93	-1.3				