



## 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 L<sub>3</sub>-edge XANES 測定, 銀担持酸化ガリウム光触媒, 光励起波長依存性

### 1. 背景と研究目的

光触媒である酸化ガリウム (Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) に銀助触媒を担持することで、水による CO<sub>2</sub> 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<sup>1)</sup>。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、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に予め金属種の Ag 助触媒を担持した試料の in-situ XANES 測定を試みた。不活性ガスである He と水蒸気を流した状態で光照射しながら、Ag L<sub>3</sub>-edge XANES スペクトルをリアルタイムで測定した。今回は、銀助触媒の化学状態変化について励起光波長が及ぼす影響について調べた。

### 2. 実験内容

Ag/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は光析出法で調製した。石英製の反応セルに Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末と AgNO<sub>3</sub> 粉末、反応溶液 (0.5 M NaHCO<sub>3</sub> + 20 vol% メタノール水溶液) 10 mL 入れ、CO<sub>2</sub> 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/cm<sup>2</sup> 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。He/H<sub>2</sub>O 混合ガス (水蒸気は蒸留水に He ガスをバブリングすることで供給した) を 100 mL/min の流速で in-situ セルに導入し、370nm よりも長波長の光を通す光学フィルター (37L カットフィルター) を取り付け 300 W Xe ランプを用いて光照射を行いながら Ag L<sub>3</sub>-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

Ag/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の拡散反射スペクトルの測定から、370nm よりも長波長の光を照射した場合には、Ag ナノ粒子助触媒の表面プラズモン共鳴吸収が起こるが、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のバンド間励起は起こらないことが分かっている。Fig.1 に He/H<sub>2</sub>O 混合ガス中で 370nm よりも長波長の光を照射した Ag/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の Ag L<sub>3</sub>-edge XANES スペクトルを示す。光照射前は酸化由来のピークがなく、ほとんど金属状態で担持されていることが示唆されているが、60 分間光照射すると、XANES スペクトルの吸収端付近 (3350 eV~3365 eV) の吸収が僅かに減少していることが見出された。前回の測定において、He/H<sub>2</sub>O 混合ガス中で Xe ランプの全波長領域の光を照射した際には、このようなスペクトルの変化は観測されておらず、銀助触媒の化学状態変化について励起光の波長が影響を及ぼす可能性が示唆された。

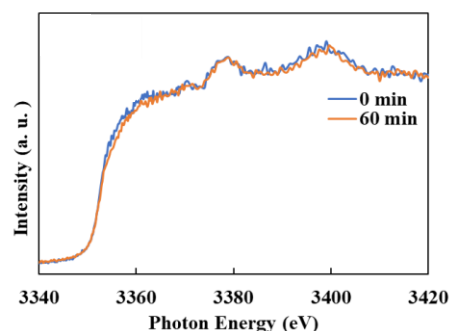


Fig.1 Ag L<sub>3</sub>-edge XANES spectra of Ag/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> irradiated by Xe lamp through 37L cut-off filter

### 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.