



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

大阪公立大学 人工光合成研究センター

キーワード：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，Ga₂O₃ に Ag 助触媒を含浸法で担持した試料（0.5wt% Ag/Ga₂O₃）に対して，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，試料の in-situ Ag L₃-edge XANES 測定を試みた．前回の測定では，He 雰囲気下で照射しながら XANES を測定した．比較として，今回は CO₂ 雰囲気下で照射しながら測定することを試みた．また XANES スペクトルの測定結果を，当研究室で構築した in-situ 拡散反射測定の結果と比較検討した．

2. 実験内容

含浸法で調製した試料（0.5wt% Ag/Ga₂O₃）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 ガスを 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．一方，同じ条件で CO₂ ガスを流し照射しながら，in-situ 拡散反射スペクトルの測定も行い，それぞれ結果を比較した．

3. 結果および考察

Fig.1 に，CO₂ ガスを流しながら照射した時の Ag L₃-edge XANES スペクトルを示す．照射前には 3380 eV や 3400 eV の金属 Ag 特有の微細構造と共に，3353 eV 付近に酸化物由来の white line がみられたことから，反応前は一部の金属 Ag と酸化状態の Ag が共存していると考えられる．その後ガスを流し続けながら 60 分間照射を続けたが，スペクトルの形状はほとんど変化しなかった．

一方，同じ試料に CO₂ 雰囲気下で 120 分間照射しながら UV-Vis 拡散反射スペクトルを測定すると，照射前には 290 nm 以下に Ga₂O₃ のバンド間遷移に由来する大きな吸収ピークのみが現れていたが，試料に対して照射を開始すると可視光領域に Ag の局在表面プラズモン励起に帰属される吸収が現れ，照射時間とともに成長していることが確認できた．つまり照射によって酸化状態であった Ag が還元されたことが分かる．拡散反射測定と XANES 測定との結果が異なるのは前回の He 雰囲気下で測定した際にも認められた結果であり，双方が観察している深さ領域の違いが反映されたのではないかと推測している．

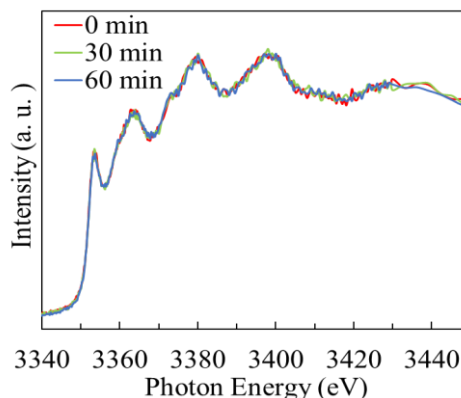


Fig.1 Ag/Ga₂O₃ に対して CO₂ 雰囲気下で 60 分間照射しながら測定した Ag L₃-edge XANES スペクトル

4. 参考文献

1) M. Yamamoto, T. Yoshida *et al.*, J. Mater. Chem. A, 3 (2015) 16810-16816.