



NiO/Ga₂O₃ 光触媒システムにおける界面配位構造分析

池永 英司^{1,2}, 鈴木 智貴², 小川 智史²

1 名古屋大学 未来材料・システム研究所, 2 名古屋大学 工学部

キーワード：界面配位構造, EXAFS, 光触媒機構

1. 背景と研究目的

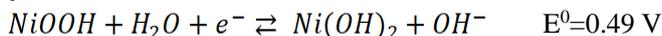
本研究は、Ni ナノ粒子助触媒を Ga₂O₃ 上に担持した光触媒システム (NiO/Ga₂O₃) における界面化学状態 Ni-O-Ga の配位構造を NEXAFS および EXAFS 計測を用いて分析・特定することを目的としている。一般に光触媒機構は、紫外線等の照射により価電子帯電子が伝導帯へ励起されることで電子正孔対が生成される。この電子正孔対の正孔側では酸化反応が、励起電子側では表面近傍の電子の電荷移動により、還元反応が起こることが広く知られている[1]。また助触媒を担持した NiO/Ga₂O₃ のような触媒システムでは、価電子帯へ励起した電子が、助触媒と母材となる光触媒間で電荷移動する機構が、還元側触媒活性を向上させる要因であると考えられている。しかし、その詳細なメカニズムはよくわかっていないのが現状である。このため、界面における反応メカニズム (電子・正孔電荷移動)、化学状態、配位構造の総じた理解が、高い触媒活性を持つ材料開発に指針を与える。

2. 実験内容

SPring-8 での共鳴硬 X 線光電子分光: r-HAXPES 計測[2]を用いた我々の先行研究において、NiO/Ga₂O₃ の界面において Ni-O-Ga 混成結合軌道が生成し、この混成軌道が還元反応における電荷移動を促進させるメカニズムを考察した。そこで本研究では、配位構造を考察するため、XAFS (Ni K-edge, Ga K-edge) 計測を行った。とくに Ni K-edge においては Extend 領域の観測から、動径分布関数を用いた最近接原子間距離から配位構造モデルを得た。

3. 結果および考察

Ni/Ga₂O₃ の焼成温度依存における UV 照射触媒活性結果を図 1 に示す。250°C 加熱で活性が最も高くなることを見出した。これは、HAXPES を用いた先行研究から得た Ni-O-Ga 結合成分面積強度が 250°C でエンハンスする傾向と関係している。このため触媒活性と Ni-O-Ga 結合形成に直接的な相関があることが示唆される。また本研究で得た Ni-XANES 解析から、250°C 加熱のみ UV 照射によって NiOOH が減少し、Ni(OH)₂ が増加する結果が得られた。これは、Ni 表面において以下の反応[4]が起き、母体である Ga₂O₃ から担持 Ni ナノ粒子へ電子移動が促進したことを示す proof であると考察した。



さらに、この電子移動を促進させる界面構造について調べた Ni-EXAFS 動径分布の分析から図 2 のようなスピネル構造 β-Ga₂O₃ の 4 配位 Ga に Ni を置換した構造を考察した。これは先行研究で得た Ni-O-Ga 混成結合軌道の形成を裏付ける結果である。しかし、この 4 配位置換構造は、6 配位置換よりも不安定な構造であるため、とくに 250°C でなぜ 4 配位置換構造を採るのかを追求する必要がある。

4. 参考文献

- [1] A. Kudo and Y. Miseki, *Chem. Rev.*, **38**, 253-278, (2009). [2] E. Ikenaga *et al.*, *S.R.N.*, **31**, 10 (2018).
 [3] S. Zhou, *et al.*, *Chem. Plus. Chem.*, **80**, 223-230, (2015).
 [4] M. Merrill, *et al.*, *J.E.Chem.*, **717**, 177-188 (2014).

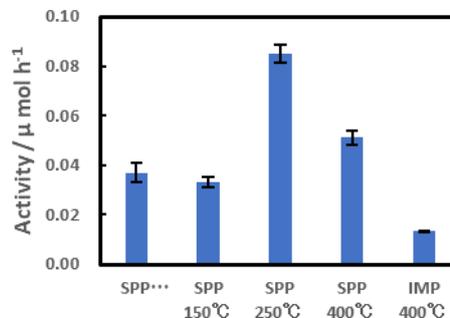


図 1 Ni/Ga₂O₃ の焼成温度依存における H₂ 生成触媒活性

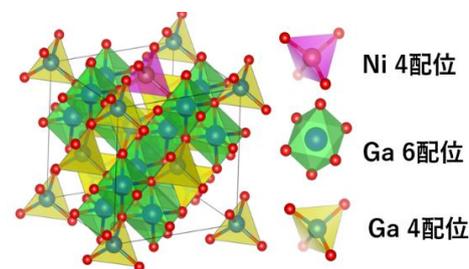


図 2 スピネル構造の Ga 4 配位に Ni 原子が置換した提案構造