

放射光複合分光による Ni ナノ粒子の助触媒発現に関する電荷移動観測

Observations of charge transfer for cocatalyst expression mechanism of Ni nanoparticles by composite spectroscopy with synchrotron radiation

○(M2) 河合 均¹, 山本宗昭², 吉田朋子², 保井 晃³, 三村功次郎⁴, 池永英司^{1,3,5}

Nagoya Univ.¹, Osaka City Univ.², JASRI³, Osaka Pref. Univ.⁴, Nagoya Univ. IMASS.⁵, Kawai

Hitoshi¹, Yamamoto Muneaki², Yoshida Tomoko², Yasui Akira³, Mimura Kojiro⁴, Ikenaga Eiji^{1,3,5}

E-mail: kawai.hitoshi@h.mbox.nagoya-u.ac.jp

本研究は、現在 SPring-8 (大型放射光施設) において開発が進んでいる共鳴硬 X 線光電子分光 (Resonant HAXPES, r-HAXPES) および X 線吸収分光 (XAFS) 計測法を併用する複合分光[1]から、固体光触媒 Ga_2O_3 の表面に担持された Ni ナノ粒子の助触媒機能を解明することを目的とする。一般に半導体をはじめとする固体光触媒の反応は光触媒表面で進行していることから、殆どの研究において極微量の助触媒を添加し、異なる構造相を接合した界面や光触媒表面の配位不飽和サイトを利用して、触媒反応効率・選択性の改良が試みられてきた[2]。固体光触媒反応は、このような特異的な活性サイトで進行している表面反応であり、光触媒機能発現を理解し、制御するためには、活性サイトだけの局在した原子構造・電子構造 (活性サイトの電子準位、電荷移動など) を理解することが必要不可欠である。

XAFS 分光法は元素選択的な分析手法であり、注目する元素の電子状態に関する情報を得ることができるため、光触媒機能向上のために極微量添加される助触媒の局所構造・電子状態解析にしばしば応用されてきた。しかし、XAFS スペクトルはこれらの平均的な情報を与えるため、「原子価数の異なる助触媒」が混在している時にこれらを区別した解析において、特に機能発現サイトと考えられる「助触媒—光触媒界面」だけの局所構造や局在した電子状態について情報を得ることは困難であった[3]。そこで本研究では、固体光触媒 Ga_2O_3 表面に担持された Ni ナノ粒子助触媒機構に着目し、界面の化学結合状態を敏感に反映する HAXPES と XAFS を組み合わせ、局在した電子状態や電荷移動観測から助触媒発現の理解へ展開する。

SPring-8 BL09XU にて、r-HAXPES 測定及び SDD を用いた蛍光 XAFS 測定を行った。試料は Ga_2O_3 に Ni を 2.0 wt% 含有させ、試料帯電を防ぐためにカーボンブラックを混合した。

r-HAXPES 測定によって得られた Ni2p 光電子スペクトル (例: $h\nu = 8324 \text{ eV}$) を Fig. 1 に示す。カーブフィッティングの結果よりスペクトルには、メタル、NiO、 Ni_2O_3 及び Charge Transfer (CT) の 4 つのピーク成分を明らかにした。各 Photon Energy で測定した Ni2p r-HAXPES spectra において、メタルピークの収量強度で規格化した各収量と XAFS 法による吸収スペクトルを Fig.2 に示した。この吸収スペクトルにおけるプレエッジピークは Ni 3d⁹ 軌道と O 2p⁵ 軌道の混成軌道への e_g 遷移である[4]。CT 及び Ni_2O_3 の収量増大が顕著にこの e_g 遷移で起きることが分かった。これは Ni-O 間における電荷移動を示唆している。詳細は本講演にて発表する。

[1] E. Ikenaga *et al.*, Synchrotron Radiation News 31, No.4, 2018.

[2] M. Yamamoto *et al.* Catal. Today, 303, 334, 2018.

[3] M. Akatsuka *et al.* Phys: Conference Series, 712, 012056, 2016.

[4] David Jacob, J. Fernández-Rossier, and J. J. Palacios, Phys. Rev. B 74, (2006)

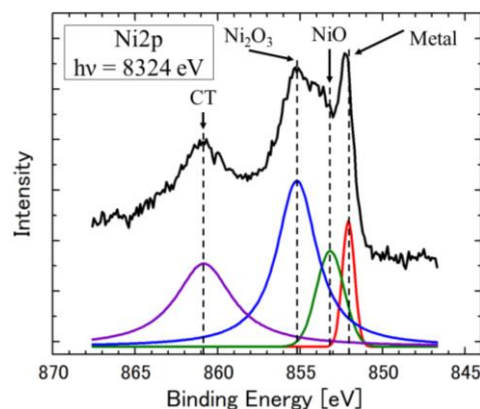


Fig. 1 Ni2p r-HAXPES spectra at $h\nu = 8343 \text{ eV}$. Each component is shown in this figure.

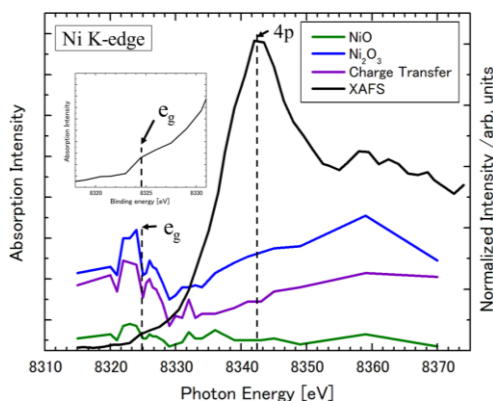


Fig. 2 Ni K-edge XAFS spectra and r-HAXPES each electron yield intensity, respectively. Yield ones are normalized by Ni metal yield intensity. The inset shows the magnified pre-edge region of XAFS. Transition from Ni1s to e_g level is indicated.