

(様式第5号)

XAFS解析を用いた ZnGa_2O_4 ナノ粒子分散液 形成メカニズムの解明

XAFS analysis for elucidation of formation mechanism of ZnGa_2O_4 colloidal nanoparticles

徳留靖明・村田秀信・竹本晶紀・藤本晃

Yasuaki Tokudome, Hidenobu Murata, Masanori Takemoto, Akira Fujimoto

大阪府立大学工学研究科

Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University

- ※1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後2年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です（トライアル利用を除く）。
- ※3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より1人以上）。

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

ZnGa_2O_4 は人工光合成の実現に向けた有望な無機系触媒材料の1つであることが知られており、そのナノ微細化や溶媒への分散化が求められている。本研究では、エポキシド開環誘起アルキル化反応により合成した ZnGa_2O_4 ナノ結晶分散液に対する XAFS 測定をおこなった。添加剤として加えているアセチルアセトンが結晶成長のキネティックスをコントロールするとともに表面修飾剤としても作用することで、ナノ粒子分散液の形成に対して重要な役割を果たすことを初めて実験的に明らかにした。

(English)

ZnGa_2O_4 is a promising inorganic photocatalyst to achieve artificial photosynthesis. Nanocrystallization and homogenous dispersion in media of ZnGa_2O_4 have been widely explored. Herein, XAFS analyses were performed on suspensions of ZnGa_2O_4 nanoparticles prepared through an epoxide-driven alkalization. The systematic analyses experimentally revealed that acetylacetone additive works as a crystal growth inhibitor as well as a surface modifier to form unique ZnGa_2O_4 nanomaterials. Further investigation is expected to open up versatile design of oxide-based nanomaterials with the capability of being dispersed in various media.

2. 背景と目的

ZnGa_2O_4 は紫外線照射下で水を還元剤として CO_2 を光還元することが知られており、人工光合成の実現に向けて注目を集める材料のひとつである。 ZnGa_2O_4 結晶のナノ微細化やメソ/マクロ構造制御（多孔化）は触媒特性の向上に向けて重要であるが、従前のプロセスでは粗大結晶粒子が凝集粉末として得られる。一般的に、2価の遷移金属を含む結晶性（水）酸化物をナノ微細化しこれを凝集のない分散液として得ることは困難であるとされており、 ZnGa_2O_4 結晶性ナノ粒子の合成及びその自己組織的構造制御もこれまでに達成されていない。申請者らは、これまでの研究の中で独自の手法を用いて2価遷移金属元素を含む金属水酸化物ナノ粒子水分散液（ナノクラスター）の合成を報告してきた（参考文献リストの文献1、文献2、文献3）。近年、この手法を拡張し材料合成条件を最適化するこ

とで ZnGa_2O_4 ナノクラスターが合成できる可能性を萌芽的に見出した。本研究では、この新しい溶液反応プロセスを XAFS 測定により詳細に解析し、組成汎用的に酸化物ナノセラミックス粒子の分散液合成を実現する新しい手法の開発につなげることを目的とした。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

金属塩溶液($[\text{Zn}^{2+} + \text{Ga}^{3+}] = 620 \text{ mmol/L}$)にアセチルアセトンを追加した後に、pH 上昇剤であるプロピレンオキシドを追加して密閉条件下で静置することで ZnGa_2O_4 ナノ結晶分散溶液を得た。併せて、出発溶液にアセチルアセトンを追加せずに試料を作製することで ZnGa_2O_4 ナノ結晶からなる湿潤ゲル試料を得た。湿潤ゲル状試料およびナノ結晶分散溶液(水/エタノール混合溶媒)は、密閉容器に封入して、大気圧環境下・室温で XAFS 測定をおこなった。試料の Zn-K XAFS スペクトル (吸収端 Zn-K (9.7 keV)) および試料の Ga-K XAFS スペクトル (吸収端 Ga-K (10.4 keV)) を評価した。測定は透過法で行い、X 線の検出にはイオンチェンバーを用いた。参照試料として、固相反応により作製した ZnGa_2O_4 、 ZnO 、 Ga_2O_3 などの XAFS 測定も併せておこなった。粉末試料の場合は、検体を窒化ホウ素中に均一に分散させてペレット状試料として評価した。Table. 1 に主な測定試料に関する情報をまとめる。

Table1. 主な測定試料の情報

	試料形状	合成方法	合成条件		
			反応温度	反応時間	アセチルアセトン(acac)添加
1	粉末	固相法	850 °C	12 h	無
2	湿潤ゲル	液相法	60 °C	24 h	無
3	コロイド		60 °C	24 h	有
4	湿潤ゲル		60 °C	3 h	有

4. 実験結果と考察

試料に対する Ga-K EXAFS スペクトルから算出した動径分布関数を Figure 1 に示す。第一配位圏(Ga-O)においては、溶液法より作製した ZnGa_2O_4 と固相法より作製した ZnGa_2O_4 に大きな差異は見られなかった。一方、溶液法より作製した ZnGa_2O_4 は、固相法より作製した ZnGa_2O_4 に比べて第二配位圏において Ga-Ga および Ga-Zn 結合の存在割合が低いことが明らかになった。これは、固相法により得られた ZnGa_2O_4 に比べて、溶液法により得られた ZnGa_2O_4 は局所的に乱れた結晶構造を有していることを示している。

また、アセチルアセトンを添加して作製した ZnGa_2O_4 ナノ結晶分散溶液の試料において、反応時間が経過するにつれて第二配位圏のピーク強度が増加した。これは、反応が進行するに伴い ZnGa_2O_4 結晶の結晶化が上昇することを示唆している。

アセチルアセトンを添加して作製した ZnGa_2O_4 とアセチルアセトンを添加せずに作製した ZnGa_2O_4 を比較した際、アセチルアセトンを添加せずに作製した ZnGa_2O_4 はより強い第二配位圏のピーク強度を示す。これはアセチルアセトンを添加した場合、 ZnGa_2O_4 の結晶化が阻害されることを意味しており、アセチルアセトン含有系の水酸化物粒子形成とは異なるものの¹、一般的なアルコキシド

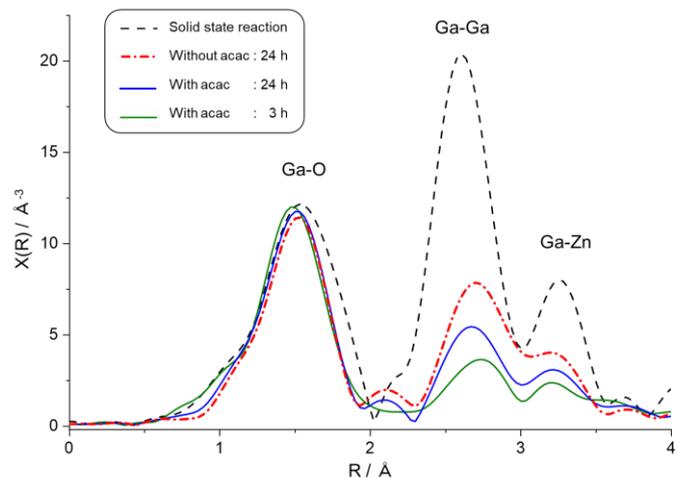


Figure 1 Ga-K EXAFS スペクトルから得た動径分布関数

由来の酸化物形成と類似の反応挙動であると言える²。以上、本実験により、アセチルアセトンが粒子の結晶化のキネティックスをコントロールしながら表面修飾剤としても働いていることを実験的に明らかにすることに成功した。

5. 今後の課題

アセチルアセトンとプロピレンオキシドを用いた溶液合成により得られる ZnGa_2O_4 ナノ結晶は、固相法より得られる ZnGa_2O_4 より局所的に乱れた構造を有していることが明らかとなった。また、アセチルアセトンは結晶成長のキネティックスをコントロールするとともに表面修飾剤としても作用することで、ナノ粒子分散液の形成に対して重要な役割を果たすことを初めて実験的に明らかにした。今後、本材料の触媒活性や表面特性に関するデータと XAFS 測定結果を組み合わせて議論することで、本合成手法で得られる特異な材料の構造 - 特性相関を明らかにすることを予定している。

6. 参考文献

1. Y. Tokudome et al., *ACS Nano*, **10**, 5550-5559, 2016.
2. K. Tadanaga et al., *J. Sol-Gel. Sci. Technol.*, **3**, 5-10, 1994.

7. 論文発表・特許 (注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

[文献 1]. N. Tarutani, Y. Tokudome*, Ma. Jobbágy, G. J. A. A. Soler-Illia*, Q. Tang*, M. Müller, M. Takahashi, "Highly Ordered Mesoporous Hydroxide Thin Films through Self-Assembly of Size-Tailored Nano-Building Blocks: A Theoretical-Experimental Approach" *Chem. Mater.*, 31, 322-33, 2019.

[文献 2]. N. Tarutani, Y. Tokudome*, M. Jobbágy, F. A. Viva, G. J. A. A. Soler-Illia, M. Takahashi, "Single-nanometer Sized Low-Valence Metal Hydroxide Crystals: Synthesis via Epoxide-Mediated Alkalinization and Assembly Towards Functional Mesoporous Materials", *Chem. Mater.*, 28(16), 5606-5610, 2016

[文献 3]. Y. Tokudome*, T. Morimoto, N. Tarutani, P. D. Vaz, C. D. Nunes, V. Prevot, G. B. G. Stenning, M. Takahashi, "Layered Double Hydroxide Nanocluster: Aqueous, Concentrated, Stable, and Catalytically-Active Colloids Towards Green Chemistry", *ACS Nano*, 10, 5550-5559, 2016.

8. キーワード (注：試料及び実験方法を特定する用語を 2～3)

XAFS、複合酸化物、ナノ粒子

9. 研究成果公開について (注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください。提出期限は利用年度終了後2年以内です。例えば2018年度実施課題であれば、2020年度末(2021年3月31日)となります。

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文(査読付)発表の報告

(報告時期： 2021年3月)