

(様式第 5 号)

非晶質ゲル体より形成する ZnGa_2O_4 ナノ結晶の
XAFS 測定による局所構造解析
Local-structure analysis by XAFS of ZnGa_2O_4 nanocrystals
formed from amorphous hydrogel

徳留靖明・竹本晶紀・立花昂毅

Yasuaki Tokudome, Masanori Takemoto, Koki Tachibana

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）

無機ナノ結晶が高濃度かつ安定に分散したコロイド溶液はメソ/マクロ構造が制御された薄膜・粉末・バルク体などのセラミックス成形に利用される。実験者らはエポキシド開環誘起アルカリ化反応により得られる湿潤ゲル体を前駆体とするゲル-ゾル法を利用することで、 CO_2 光還元触媒への利用が期待されている ZnGa_2O_4 から成る濃厚系コロイド溶液の合成を萌芽的に達成している。本研究では、ゲル-ゾル転移における金属種の XAFS 測定をおこなった。ゲル-ゾル転移における金属種の局所構造変化を実験的に明らかにし、 ZnGa_2O_4 の結晶化に応じてアセチルアセトンがキレート配位することで分散剤として作用していることが示された。

(English)

Highly concentrated suspension of inorganic nanomaterials with dispersion stability has attracted considerable attention toward the preparation of ceramics materials with controlled meso/macro porous structures. Recently, we have achieved the synthesis of colloidal suspension of ZnGa_2O_4 through the gel-sol reaction. Herein, XAFS analyses were performed on the precursory hydrogel and colloidal suspension of ZnGa_2O_4 prepared through an epoxide-mediated alkalization. The analyses reveal that local structures of Zn ions in the reaction system changes during the gel-sol reaction. It is suggested that acetylacetone acts as a surface modifier, depending on the change of local structure of Zn, to impart dispersion stability.

2. 背景と目的

複合酸化物ナノ結晶は、高比表面積・溶液中の高い化学/熱的安定性・バルク結晶とは異なる表面特性を示すことが知られている。なかでも、2 価の遷移金属元素を含む複合酸化物は、吸着材・光触媒への実用化が期待されている。複合酸化物ナノ結晶が溶液中に高濃度かつ安定に分散したコロイド溶液は、メソ/マクロ構造が制御された薄膜・粉末・バルク体の合成にも利用される。しかしながら、濃厚系においてはナノ粒子同士の粒子間表面距離が小さいために凝集体を容易に形成し、分散安定な濃厚系コロイド溶液を得ることは容易ではない。実験者らはこれまでに、エポキシド開環誘起アルカリ化反応を利用した独自の手法により、2 価遷移金属元素を含む金属酸化物/水酸化物の合成を報告した（参考文献リストの文献 1、文献 2、文献 3、文献 4）。近年では、この手法を基に材料合成条件を最適化

することで、CO₂ 光還元材料として期待されている ZnGa₂O₄ ナノ結晶から成る濃厚系コロイド溶液が得られることを萌芽的に見出した。本研究では、濃厚系 ZnGa₂O₄ コロイドの形成過程における金属種の局所構造の変化を XAFS 測定により詳細に解析することで、複合酸化物ナノ結晶から成る濃厚系コロイド溶液を得る新しい手法の開発につなげることを目的とする。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

金属塩溶液[Zn²⁺/Ga³⁺ = 0.5 (mol/mol)]にアセチルアセトンを追加した後、pH上昇剤であるプロピレンオキシドを追加して反応溶液を得た。反応溶液を25 °Cの密閉条件下で24時間静置することで非晶質水酸化物ゲルが得られる。湿潤ゲルの60 °Cの条件下で24時間静置することで湿潤ゲルが解膠し、ZnGa₂O₄ ナノ結晶コロイド溶液が得られる。湿潤ゲルおよびコロイド溶液(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 eV)) およびGa-K XAFSスペクトル(吸収端 Ga-K (10.4 eV)) を測定した。X線の検出にイオンチャンバーを用いた。参照試料としてZnO、Ga₂O₃、固相反応法により作製したZnGa₂O₄、および液相法により作製したZn-Al系層状複水酸化物(Zn-Al LDH)のXAFS測定も併せておこなった。粉末試料の場合は、粉末状検体を窒化ホウ素中に均一に分散させてペレット状に成型して測定をおこなった。Table 1に測定試料に関する情報をまとめる。

Table 1. 主な測定試料の情報

ID	試料名	合成方法	合成条件		
			反応温度 / °C	反応時間 / h	アセチルアセトン添加
1	非晶質水酸化物ゲル	液相法	25	24	無
2	非晶質水酸化物ゲル	液相法	25	24	有
4	ZnGa ₂ O ₄ コロイド溶液	液相法	60	24	有
5	ZnGa ₂ O ₄ 粉末	固相法	1000	12	無
6	Zn-Al LDH粉末 ¹⁾	液相法	120	12	無

4. 実験結果と考察

アセチルアセトン未添加で作製した非晶質水酸化物ゲル(Hydrogel (without acac))、固相法により得られた ZnGa₂O₄ (ZnGa₂O₄ (SSR))および Zn-Al LDH の Zn-K XANES スペクトルを Figure 1(a)に示す。非晶質水酸化物ゲルおよび Zn-Al LDH における Zn-K XANES スペクトルは9672 eV にホワイトラインを示した。固相法より得た ZnGa₂O₄ における Zn-K XANES スペクトルは9667 eV にホワイトラインを示した。Zn-Al LDH の結晶構造中において、Zn イオンは6配位の状態で結晶構造中に含まれている (Figure 1(b))。一方で、ZnGa₂O₄ は正スピネル型構造をとる複合酸化物であり、結晶構造中において Zn²⁺は4配位サイトに位置する(Figure 1(c))。非晶質水酸化物ゲルの Zn-K XANES スペクトルは Zn-Al LDH の Zn-K XANES スペクトルの形状が類似していることから、非晶質水酸化物ゲルにおいて Zn 元素は6配位の状態で含有されていることが示唆された。

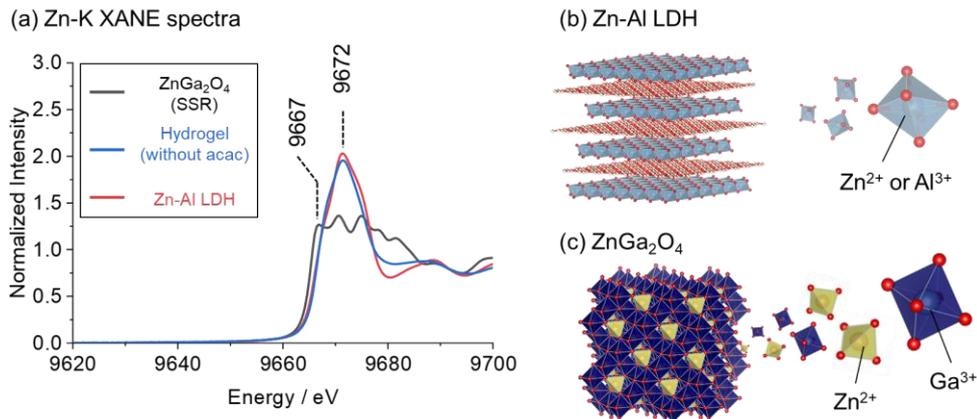


Figure 1. (a) 試料のZn-K XANESスペクトル、(b) Zn-Al LDHと(c) ZnGa₂O₄の結晶構造²⁾

アセチルアセトンを追加して合成した非晶質水酸化物ゲル(Hydrogel (with acac))、ZnGa₂O₄ コロイド溶液および固相法より得られた ZnGa₂O₄ の Zn-K XANES スペクトルと EXAFS スペクトルより算出した動径分布関数を Figure 2 に示す。ZnGa₂O₄ コロイドにおける XANES スペクトルにおいて、湿潤ゲルに比べてホワイトラインの強度が低下した。これは 60 °C の条件下で非晶質水酸化物ゲルが ZnGa₂O₄

へと結晶化していることに起因する(Figure 2(a))。動径分布関数においても、固相法により得られる ZnGa_2O_4 に比べて第 2 配位圏(Zn-Ga、Zn-Zn)のピーク強度は低いものの、非晶質水酸化物ゲルから ZnGa_2O_4 コロイドへと変化した際に第 2 配位圏のピーク強度の増加が見られている。以上より、湿潤ゲルからコロイド溶液が形成する際に、前駆体である非晶質水酸化物に 6 配位状態で含まれる Zn 元素は、 ZnGa_2O_4 結晶中の 4 配位サイトに取り込まれたと考えられる。

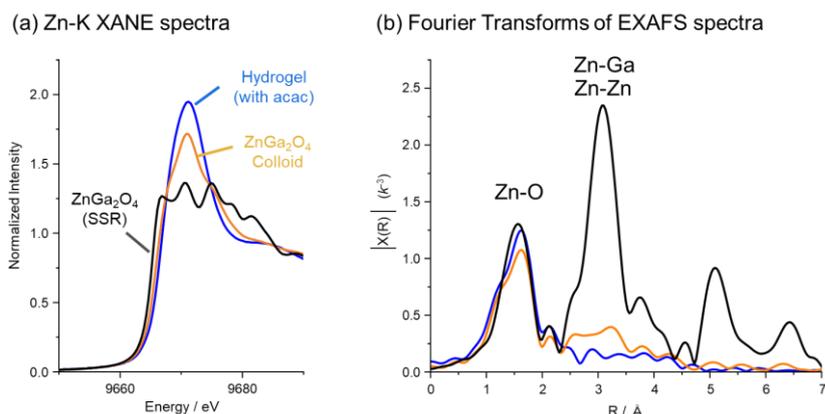


Figure 2. 試料の(a) Zn-K XANES スペクトルおよび(b)動径分布関数

以上のように、非晶質水酸化物湿潤ゲルからコロイド溶液が形成する際に金属種の局所構造が変化していることを実験的に明らかにした。実験者らは、このゲル-ゾル遷移中のアセチルアセトンの光吸収スペクトルの変化³⁾を解析することで、湿潤ゲル中においてアセチルアセトンは配位しておらず、 ZnGa_2O_4 コロイド溶液中において金属イオンにキレート配位していることを既に明らかにしている。本研究の XAFS 測定結果より、非晶質水酸化物から ZnGa_2O_4 の結晶化における金属種の局所構造の変化に応じてアセチルアセトンがキレート配位することで、分散安定な濃厚系コロイド溶液が得られることが示された。

5. 今後の課題

非晶質水酸化物から複合酸化物ナノ結晶への結晶化における金属イオン種の局所構造変化に応じてアセチルアセトンがキレート配位することを実験的に示し、ゲル-ゾル反応を経由したコロイド溶液の合成において反応カイネティクスを制御する手法を新たに開発した。今後は、他元素系の遷移金属を含有する複合酸化物から成る濃厚系コロイド溶液の合成に展開することを検討している。

6. 参考文献

1) L. B. Staal et al., *J. Mater. Chem. A*, **2017**, 5, 21795-21806.; 2) K. Momma et al., *J. Appl. Crystallogr.*, **2011**, 44, 1272-1276.; 3) N. Tohge et al., *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 1994, 2, 581-585.

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, *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, *Chem. Mater.*, 28, 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, *ACS Nano*, 10, 5550-5559, 2016.; [文献4]. M. Takemoto, Y. Tokudome, H. Murata, A. Nakahira, *J. Soc. Mater. Sci., Jpn.*, 2020 (Accepted).

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、コロイド、複合酸化物

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： 2023年 3月)