

実施課題番号 2007B1937

実施課題名 Reverse strike 共沈法で調製した高活性  $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒の活性サイトの XAFS による構造解析

実験責任者 京都大学大学院工学研究科物質エネルギー化学専攻 岩本伸司

使用ビームライン BL14B2

実験結果

### 1. 緒言

ソルボサーマル法で調製した  $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 固溶体がメタンによる NO の高選択的還元触媒になることをすでに報告している[1]。より簡易な調製法である共沈法で高活性な  $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 固溶体を調製できることを見出した。(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> を沈殿剤として、その水溶液に Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Ga(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 水溶液を一気に加えると (reverse strike 法) dawsonite 型 NH<sub>4</sub>Al(OH)<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>) (AACH)、NH<sub>4</sub>Ga(OH)<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>) (AGCH) が得られた[2,3]。XRD では Al と Ga が固溶していることを示す (Fig. 1)。これらを焼成して得た酸化物の構造を XAFS による解析で解明することを図った。

### 2. 実験

AACH と AGCH の混合物は 3 ~ 5 倍の (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> の水溶液に Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Ga(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 水溶液を一気に加え、得た沈殿を洗浄後 100 °C で乾燥した。その後 200, 400, 600, 700, 800 °C で 3 時間焼成した。BN と混合してペレット状にした後、XAFS 測定 (Ga K-edge Si(311)モノクロメーターquick XAFS 法) を室温でおこなった。

### 3. 結果と考察

Fig.1 に 100 °C で乾燥した後の様々な Ga 比で調製した AACH-AGCH の XRD パターンを示す。ピークが Ga 含量とともに低角度にずれることから調製後の AACH-AGCH が固溶していることを示している。ただし、XRD は結晶部分の情報であり、アモルファス部分のは得られないことから、XAFS による構造解析を試みた。Fig. 2 に合成直後の AACH-AGCH (Ga 含量 50%) そのものを 200, 400, 600, 700, 800 °C で焼成した混合酸化物の XANES スペクトルを示す。dawsonite の中心 Al と Ga はともに 6 配位構造をとっていた。ピーク位置は焼成したものに比べると高エネルギー側にある。しかし、典型的な 6 配位化合物の Ga(acac)<sub>3</sub> や Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の 6 配位構造に帰属されるピーク位置とは一致せず、少し低エネルギー位置にある。dawsonite は平面の 4 つの酸素 (M-O-H) と上下に 2 つの酸素 (M-O-M) が位

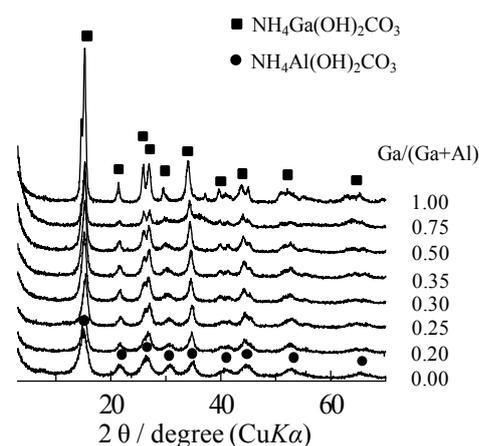


Fig. 1 XRD patterns of precursors prepared with various ratio of Ga/(Ga+Al).

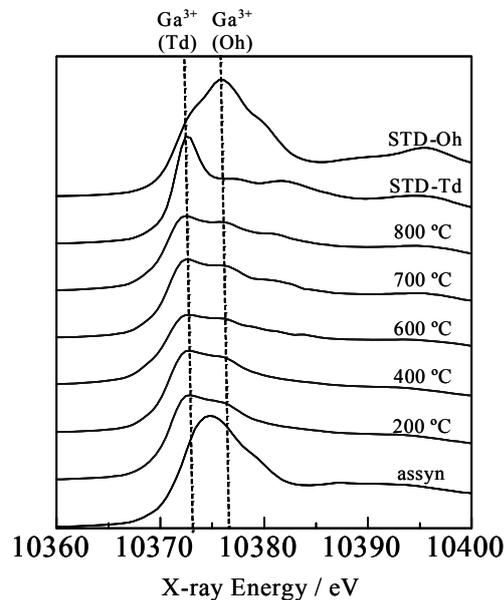


Fig.2 Ga K-edge XANES spectra of AACH-AGCH(Ga=50%) and derived mixed oxides

置しているが、前者の方が距離は少し短い。そのため、金属-酸素間の平均距離は、全て M-O-M の  $\text{Ga}(\text{acac})_3$  と比べて短くなるため、このような結果になったと考えられる。焼成していくと、6 配位に位置していた Ga イオンは 4 配位に位置するようになった。これは  $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  固溶体の Ga イオンは 4 配位に位置するという報告と一致している[4]。

#### 4 . 参考文献

- [1] M. Takahashi et al., Appl. Catal. B **70**(2006) 73 and references cited therein.
- [2] K. Morinaga, T. Torikai, K. Nakagawa, S. Fujino, Acta. Mater., **48**(2000) 4735.
- [3] Z. Luo, M. Lu, J. Bao, W. Liu, C. Gao, Mater. Lett., **59**(2005) 1188.
- [4] M. Takahashi et al., Spring 8 User Experiment Report No. 15(2005A), p. 261.