X 線吸収スペクトルによる
亜鉛ガリウム酸化物ナノ粒子の結晶性評価

江場宏美，桜井健次

Crystallinity Evaluation of Zinc-Gallate Nanoparticles Using X-Ray Absorption Spectra

Hiromi EBA and Kenji SAKURAI

X 線分析の進歩 第 39 集（2008）抜刷

Copyright ©
The Discussion Group of X-Ray Analysis,
The Japan Society for Analytical Chemistry

X線吸収スペクトルによる
亜鉛ガリウム酸化物ナノ粒子の結晶性評価

江場宏美，桜井健次*

Crystallinity Evaluation of Zinc-Gallate Nanoparticles Using X-Ray Absorption Spectra

Hiromi EBA and Kenji SAKURAI *

Musashi Institute of Technology, Faculty of Engineering
1-28-1 Tamazutsumi, Setagaya, Tokyo 158-8557, Japan
* National Institute for Materials Science
1-2-1 Sengen, Tsukuba, Ibaraki 305-0047, Japan

(Received 11 February 2008, Accepted 12 February 2008)

Spinel-type nanoparticles of $ZnGa_2O_4$ were synthesized by several kinds of low-temperature methods and X-ray absorption spectra of the materials were observed using synchrotron radiation. Crystallinity of each material was evaluated from XANES and radial distribution function obtained by Fourier transform of EXAFS. It was concluded that $ZnGa_2O_4$ obtained by hydrothermal method has the highest crystallinity, while maintaining a small particle size.

[Key words] EXAFS, XANES, Local structure, Radial distribution function, Site observation, Low-temperature synthesis, Nanocrystal, Spinel-type structure, Photocatalyst

数種類の低温合成法により作製したスピネル型酸化物$ZnGa_2O_4$のナノ粒子について，放射光を利用してX線吸収スペクトルを測定した．吸収端構造や，広域X線吸収微細構造から求めた動径分布関数を試料間で比較することにより，結晶性の評価を行った．その結果，水熱合成法で作製した試料は，粒径が小さいながら結晶性も特に良好であることが確認された．

［キーワード］ X線吸収端構造，広域X線吸収微細構造，局所構造，動径分布関数，サイト分析，低温合成，ナノ結晶，スピネル型構造，光触媒

1. はじめに

亜鉛ガリウム酸化物 $ZnGa_2O_4$ は，主に発光材料として研究が進められているほか，近年光触媒として，水分解水素生成活性のあることが見出され[1)]，注目されている物質である．著者らは，光触媒としての活性向上のためには，比表面積の大きいナノ粒子を作ることが有効と考えて研究を進めてきた．低温合成法による $ZnGa_2O_4$ ナノ粒子の作製を試み，これまでに亜鉛および

武蔵工業大学工学部　東京都世田谷区玉堤1-28-1　〒158-8557
＊独立行政法人 物質・材料研究機構　茨城県つくば市千現1-2-1　〒305-0047

ガリウムの硝酸塩混合物を 230℃～ の低温度で熱分解することにより $ZnGa_2O_4$ が形成されることを, 蛍光 X 線イメージング法による X 線吸収微細構造（XAFS）の観察[2] などによって報告している．また，他の複数の低温合成法によっても $ZnGa_2O_4$ が合成できることを確認している．しかし，実際に活性の高い光触媒とするためには，ナノ粒子であるというだけでなく，光照射により生成した電子－正孔対のトラップサイトとなる欠陥が少ない結晶であることも重要である. そこで本研究では, 複数の低温合成法によって得られたナノ粒子について，粉末 X 線回折（XRD），透過型電子顕微鏡（TEM）によって観察・評価するとともに，X 線吸収スペクトル測定を行い，X 線吸収端構造（XANES）および広域X線吸収微細構造（EXAFS）から結晶性を評価することを試みた．$ZnGa_2O_4$ はスピネル型（AB_2O_4）の結晶構造をとり，酸素の四面体型 4 配位の A サイトを Zn^{2+} イオンが, 八面体型 6 配位の B サイトを Ga^{3+} イオンが占めるとされている．しかしながらスピネル型結晶では，金属イオンが A-B サイト間に分布する例が多く知られており，Zn^{2+} は A サイトを好む傾向があるものの，その選択性は絶対的ではない． X 線を利用した結晶構造の解析には一般的に X 線回折が用いられるが，Zn と Ga のように原子番号が近いときには相互の識別は困難であり，このような場合には EXAFS による局所構造の解析が有効である.

2. 試料合成

試料は，沈殿法，塩の熱分解法，水熱合成法，メカノケミカル法, そして比較として高温固相反応法によって作製した．沈殿法では，まず $Zn(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ および $Ga(NO_3)_3{\cdot}7\sim9H_2O$ それぞれを精製水に溶解して 1 mol / L の水溶液を調製し，それらを組成比（Zn：Ga ＝1：2 ）に混合した水溶液に，当量より過剰の 1mol / L NaOH 水溶液を加えて沈殿を生成させ，これに空気を吹き込みながら 80 ℃で 3 時間加熱・熟成させた. 沈殿した微粒子を集め, 水洗・乾燥して回収した．塩の熱分解法では，沈殿法で用いたものと同じ硝酸塩混合水溶液を，電気炉に入れて空気中で加熱し，蒸発乾固させるとともに，そのまま 300 ℃ まで昇温し, 途中数回かき混ぜながら合計 40 時間加熱した. 水熱合成法では, 硝酸塩混合水溶液に当量の NaOH 水溶液を加え，直後にオートクレーブに移し, 攪拌しながら 200 ℃で 64 時間加熱処理した. 沈殿した微粒子を集めて回収し，乾燥させた．メカノケミカル法による合成では，ZnO と Ga_2O_3 の粉末試薬を組成比のとおりに秤量し，合計で 1.3 g ほどの粉末を，アルミナ（Al_2O_3：99.9%）製の内容積 80 ml の容器に，同じくアルミナ製の直径 11 mm のボール 20 個（合計 58 g）とともに入れ，遊星型ボールミル（伊藤製作所㈱ 製 LA-PO.4）を用いて毎分 200 回転で 5 時間のミリングを行った．このときのボール:原料粉末の重量比はおよそ 45:1 であった. なお, 容器内の雰囲気は空気のまま密閉し，またスポットエアコンを用いて容器外部から冷気をあて，ミリングに伴う温度上昇を抑えるようにした．高温固相反応は，メカノケミカル法と同様の原料酸化物をめのう乳鉢に入れ，アセトンを加えてよく混合した後，電気炉を用いて 1100 ℃，16 時間焼成した.

得られた 5 種類の多結晶体粉末について粉末 XRD パターンの測定（RIGAKU Rint-2000，Cu Kα 線，40 kV-300 mA および RIGAKU Ultima3，Cu Kα 線，40 kV-40 mA）を行い，生成物の確認を行った．さらに，TEM（JEOL JEM-2100F,

200 kV）により微粒子の形態観察および，エネルギー分散型 X 線分光分析（EDS）による組成分析を行った.

3. X 線吸収スペクトル測定

上記 5 種類の試料について，茨城県つくば市にある高エネルギー加速器研究機構・放射光科学研究施設（KEK-PF）のビームライン BL-4A および BL-9C において， Si(111) 二結晶モノクロメータを用い，Zn および Ga K 吸収端から EXAFS 領域までの X 線吸収スペクトルの測定を室温において行った. Zn K の測定はすべて 9C において（2.5 GeV，320 ～ 400 mA），セルロース希釈ペレット試料についてイオンチェンバを用いた透過モードでおこなった．一方，Ga K の測定は，一部は 4A において（3 GeV，150 mA 前後）透過法，残りは 9C において（2.5 GeV，300 ～ 330 mA），薬包紙上に試料の微小量を展開し Lytle 検出器を用いた蛍光法によって測定した．このときエネルギースキャンのステップ幅と測定点数は，Zn K，Ga K それぞれについてすべての測定において同じパラメータ（合計点数約 600 点）を利用した. また両ビームラインでの測定におけるエネルギーをそろえるため，銅箔の吸収端を用いてエネルギー校正した.

EXAFS スペクトルの解析は，winxas2.1 プログラムを用いて行った．吸収端前の吸収曲線を victreen 式でフィットしてバックグラウンドを除去し，規格化し，吸収の立ち上がりの変曲点を吸収端エネルギー E_0 として k 空間に変換したあと，cubic spline による μ_0 フィットによって EXAFS 振動 $\chi(k)$ を抽出した. これに k^3 の重みをかけ，Zn K は $k = 5 \sim 12$ (Å^{-1})，Ga K は $k = 3 \sim 12$ (Å^{-1}) の範囲でフーリエ変換し, 動径分布関数を得た.

4. 結果と考察

5 つの試料について得られた XRD パターン（Fig.1）から，いずれの試料もスピネル型結晶であることが確認された．高温固相反応による試料の回折ピークがシャープであるのに対し，低温合成により得られた試料はいずれもブロード

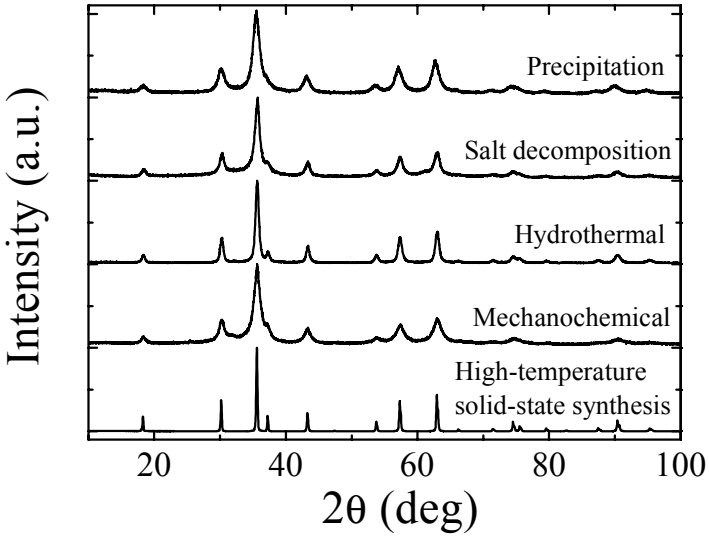

Fig.1 XRD pattern of synthesized materials of $ZnGa_2O_4$.

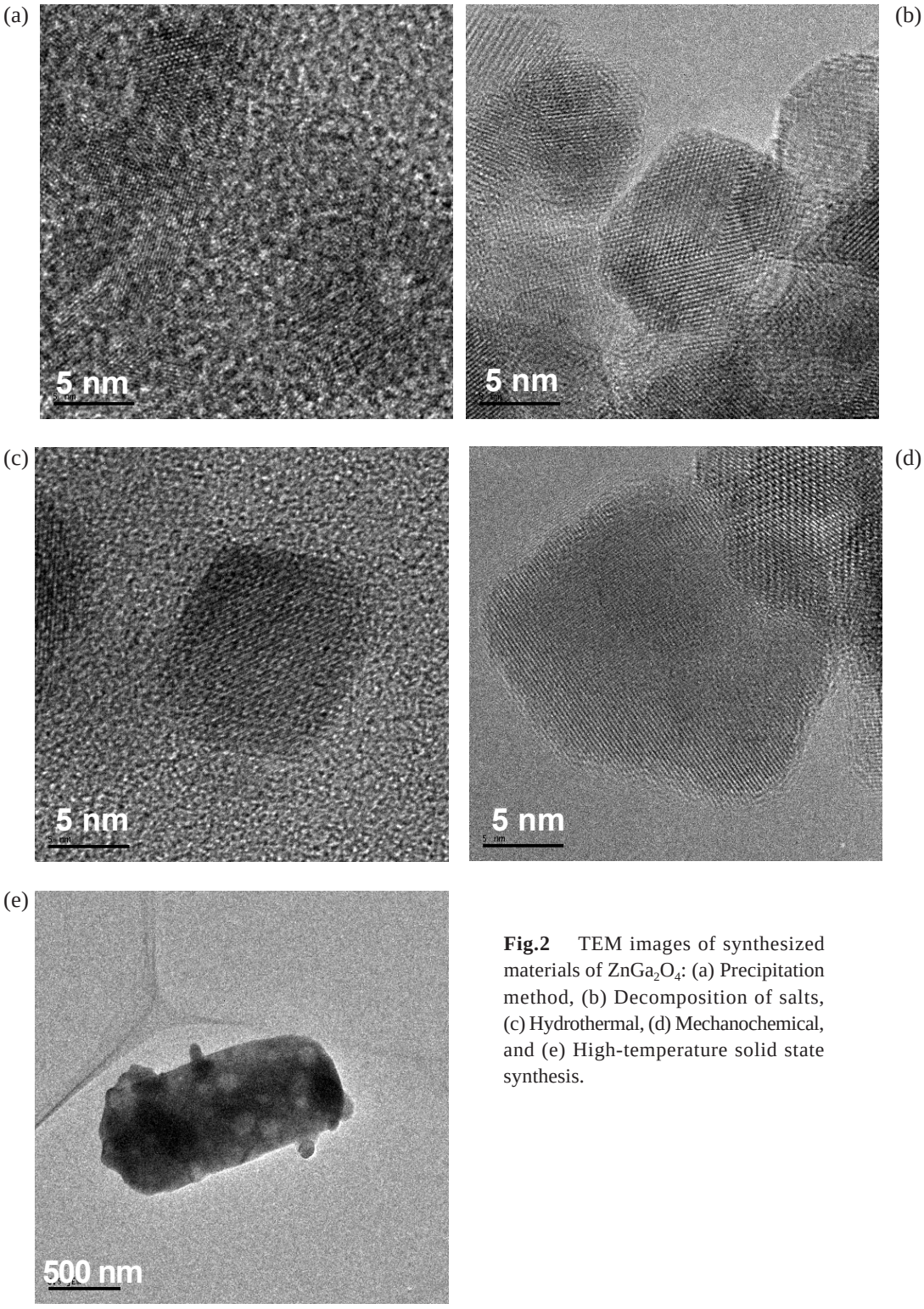

Fig.2 TEM images of synthesized materials of $ZnGa_2O_4$: (a) Precipitation method, (b) Decomposition of salts, (c) Hydrothermal, (d) Mechanochemical, and (e) High-temperature solid state synthesis.

なプロファイルを示しており，ナノ結晶の形成が示唆されると同時に，結晶構造の乱れも予想された．

TEM 像を Fig.2 に示した．高温固相反応試料は結晶粒が粗大化し，長辺が 1 μm 以上ある．一方，低温合成試料ではナノ粒子が形成されている．沈殿法では粒径 5 nm 程度と，特に小さいナノ粒子が見られる．塩熱分解法と水熱法では粒径 10 nm 強，メカノケミカル法では 20 nm 強である．特に水熱法試料は外形が整っており，格子縞の方位もそろっていることから，単結晶のナノ粒子であることがわかる．水熱法試料は，粒子サイズが他の低温合成試料と同様に十分小さいながら，XRD パターンは相対的にシャープであることから，プロファイルのブロードニングは主に粒径の小ささによるもので

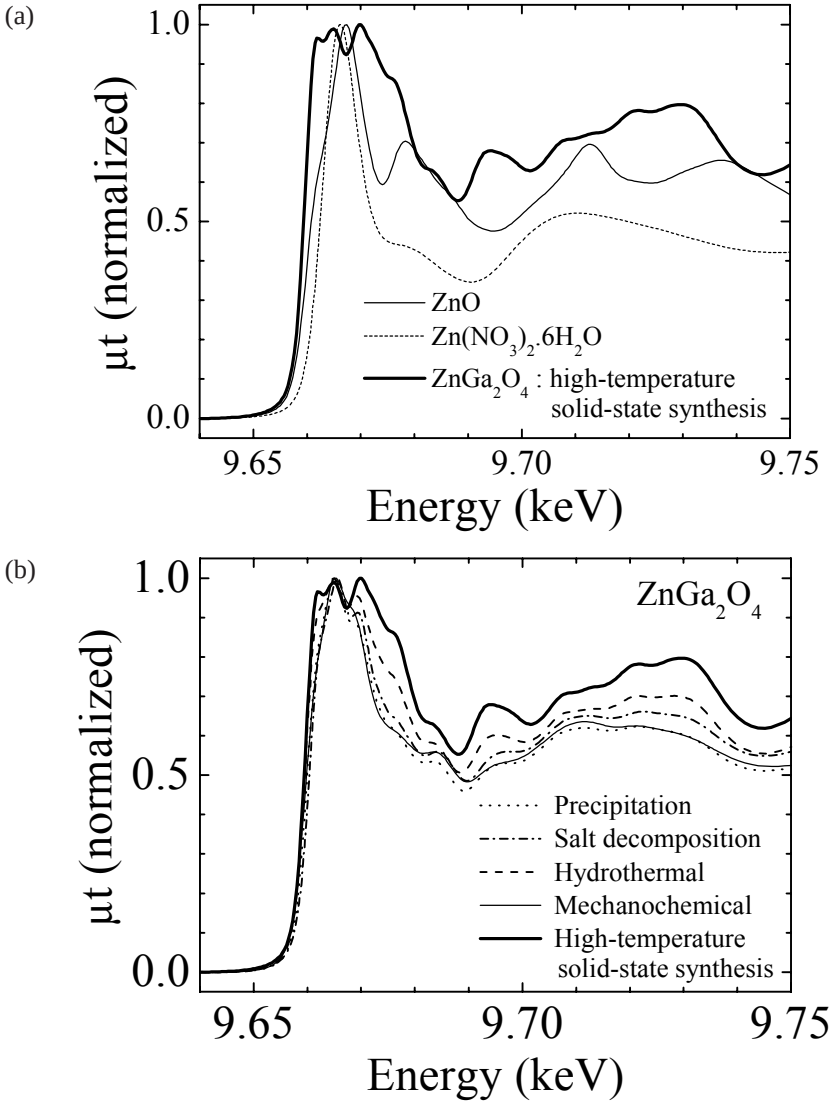

Fig.3 X-ray absorption near-edge spectra of (a) synthetic starting materials as references and (b) synthesized $ZnGa_2O_4$ at Zn K-edge.

あり，結晶中の構造の乱れ・歪みも小さいと期待できた．

EDS による組成分析の結果，いずれの試料についても硝酸成分の残留や不純物の混入などは見られなかった．Zn：Ga の組成比は各試料中において部分的なばらつきがあり，また塩熱分解法により合成した試料では他の試料よりも相対的にGa 濃度が高い傾向がみられたが, いずれの試料についても，ほぼ 1：2 であった．

Fig.3 は (a) 参照試料（合成原料）および，(b) 5 つの試料の Zn K の XANES スペクトルであり，第 1 ピーク（ホワイトライン）で規格化してある．ZnO はウルツ鉱型構造で Zn は O により四面体型 4 配位されており，一方 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ の

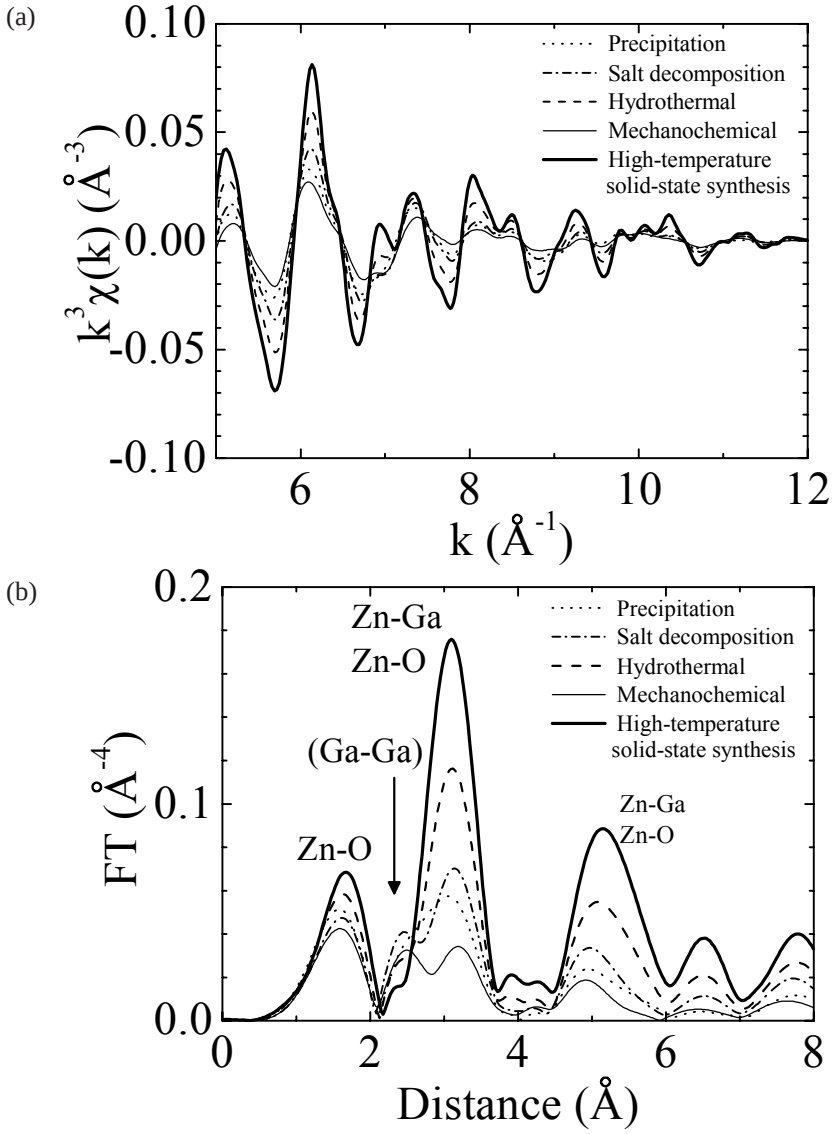

Fig.4 (a) Zn K-edge EXAFS spectra (after background subtraction, k^3-weighted) and (b) their Fourier transforms of synthesized $ZnGa_2O_4$.

Zn はO の八面体型 6 配位サイトにある．Zn および他の多くの遷移金属において，第一近接の陰イオンが八面体型 6 配位をするときにホワイトラインが強いことが知られているように[3-5]，$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ では，ZnO と比べて相対的にホワイトラインが強い．$ZnGa_2O_4$ の高温固相反応試料は ZnO と同様，ホワイトラインは相対的には弱く，Zn が四面体型 4 配位の A サイトにあると考えて矛盾しない．一方で，$ZnGa_2O_4$ではホワイトライン部分がスプリットしており，これは 1s 軌道から異なる複数の非占有軌道への電子遷移に由来する．ホワイトラインの強度やエネルギーの八面体型 6 配位との相違も，軌道間の電子遷移の観点から説明される[4]．

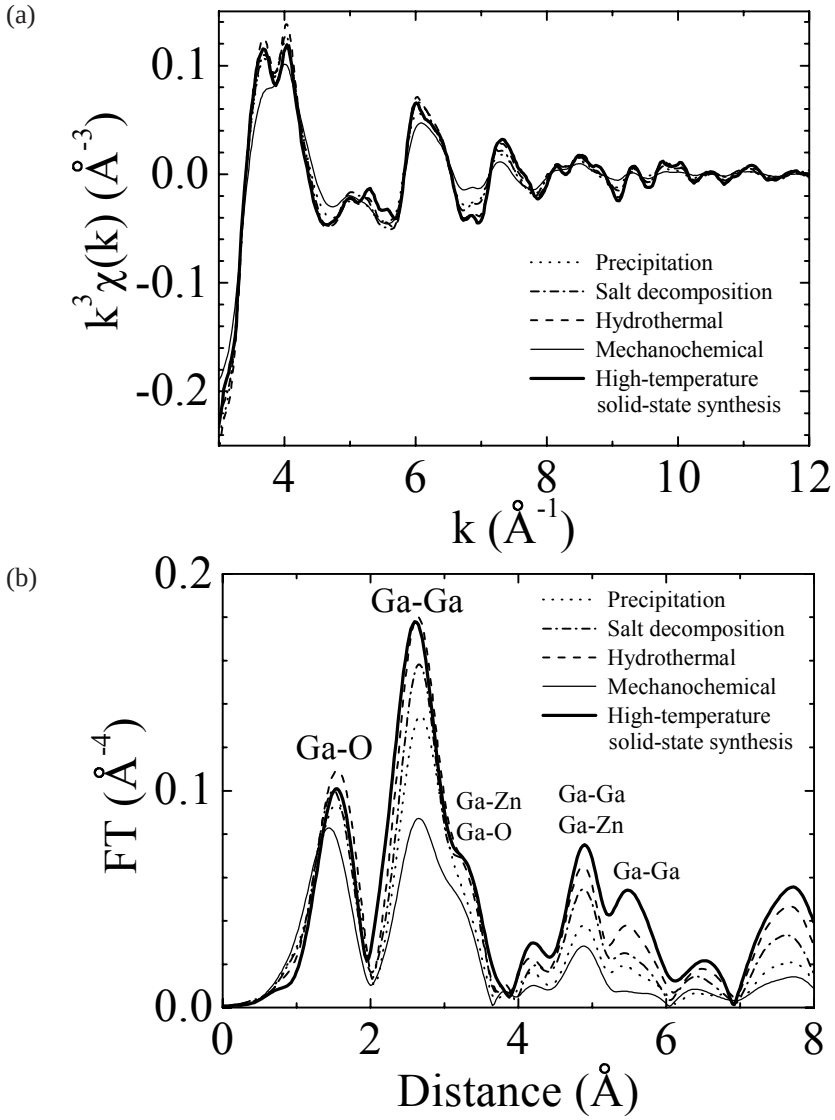

Fig.5 (a) Ga K-edge EXAFS spectra (after background subtraction, k^3-weighted) and (b) their Fourier transforms of synthesized $ZnGa_2O_4$.

低温合成試料と高温固相反応試料のXANESを比較すると（Fig.3(b)），吸収端のエネルギーに大きな違いは見られないが，ホワイトライン付近の形状が少しずつ異なっており，Znのまわりの幾何配置や電子状態に少なからず相違のあることがわかる．その中で水熱法試料は，～EXAFS領域まで含めて高温固相反応試料の構造に最も近く，局所構造や電子状態が類似していることがわかる．したがって，低温合成試料の中では結晶性がもっとも良好であると予想できる．一方で，沈殿法試料やメカノケミカル試料ではホワイトラインが相対的に強く，スプリットも明瞭ではない．つまりは，ZnのAサイト選択性の低下や，電子状態の相違によってホワイトラインの形状が変化し，また乱れが存在することでスペクトル構造がぼやけていると予想された．

Zn K の EXAFS スペクトルより抽出されたEXAFS振動をFig.4 (a) に示し，動径分布関数をFig.4 (b)に示す．またGa KのEXAFSより得られたものを，Fig.5 (a), (b) に示す．ここで位相シフトは考慮していないので，動径分布の絶対値には0.3~0.5 Å 程度のずれがある．高温固相反応試料と水熱法試料では，動径分布の第1近接（Fig.4 (b) の Zn-O および，Fig.5 (b) の Ga-O），第2近接（Zn-Ga と Zn-O，および Ga-Ga）ともに振幅が大きい．これに対し，沈殿法試料やメカノケミカル試料では振幅が小さく，局所的な配位構造の乱れを示唆する．Znの動径分布においては，第2近接の手前に小さなピークも見られている．これは，Bサイト間の距離（Ga-Ga）に相当し，一部のZnイオンがBサイトに入っていることを意味する．特に塩熱分解法試料とメカノケミカル試料において，相対的にこのBサイトピークの強度が強い．メカノケミカル法における合成過程を考えると，固体に機械的衝撃が加えられ，圧縮・摩擦・せん断などによって歪や欠陥が導入され，構造が乱れることが予想される．また蓄積された機械的エネルギーによって準安定相が形成されることも知られており，一般的にAサイトに入りやすいZn^{2+}が，一部Bサイトに入っているという分析結果が報告されている[6]．塩熱分解法や沈殿法においても，XRDパターンが示すとおり長距離秩序はスピネル型構造のそれになっているが，短距離秩序には乱れがあり，局所的な欠陥や歪みを生じていると考えられる．一方の水熱法試料では，XRDパターンのシャープさ，TEM像により観察されたナノ結晶の整った形状，XANESおよび動径分布の高温固相反応試料との類似性から，ナノ粒子でありながら高い結晶性を有していることが明らかである．水熱条件下では，低温度でも結晶化が進みやく，ナノサイズを維持したまま良好な結晶が形成されたと考えられる．

5. 結　論

$ZnGa_2O_4$のナノ粒子はいろいろな低温合成法を用いて比較的容易に得ることができるが，合成法によって生成物の結晶性（原子配列の秩序性と乱れ）には差があり，X線吸収スペクトルの測定によってその評価・比較を行うことができた．水熱合成法では，良好な結晶性を有する粒径10 nm程度のナノ粒子を得られることがわかった．このことから，水熱合成法によって高活性の光触媒を実現できると期待している．

謝　辞

試料のTEM観察を行ってくださった，物質・材料研究機構の田中美代子主幹研究員に感謝いたします．本研究は科学研究費補助金・若手研究B（課題番号：17750146）のもと遂行されま

した．また，KEK-PF における X 線吸収スペクトル測定（放射光共同利用実験課題：2006G330）では，物質構造科学研究所の飯田厚夫教授（BL-4A），野村昌治教授（BL-9C）にお世話になりました．ここに感謝の意を表します．

参考文献

1） K.Ikarashi, J.Sato, H.Kobayashi, N.Saito, H.Nishiyama, Y.Inoue: *J. Phys. Chem. B*, **106**, 9048 (2002).

2） 江場宏美，桜井健次：X 線分析の進歩 , **38**, 121 (2007).

3） J.Garcia, A.Bianconi, M.Benfatto, C.R.Natoli: *J. de Phys. Colloq*. (Paris), **47**, Issue C-8, Part 1, 49 (1986).

4） J.Rose, I.Moulin, A.Masion, P.M.Bertsch, M.R. Wiesner, J.-Y.Bottero, F.Mosnier, C.Haehnel: *Langmuir*, **17**, 3658 (2001).

5） G.A.Waychunas, C.C.Fuller, J.A.Davis, J.J.Rehr: *Cosmochimica Acta*, **67** (5), 1031 (2003).

6） D.J.Fatemi, V.G.Harris, V.M.Browning, J.P.Kirkland: *J. Appl. Phys.* **83**, 6867-6869 (1998).