



## 高圧下で合成された微量試料の粉末 X 線回折測定 ：新規酸化タンタル高圧相の結晶構造解析

佐々木 拓也, 森 唯人, 丹羽 健, 長谷川 正  
名古屋大学 大学院工学研究科

キーワード：超高压力合成法, 酸化タンタル, 結晶構造解析, 光触媒

### 1. 背景と研究目的

光触媒は、セルフクリーニング作用を利用した防汚機能や汚染された空気や水の浄化機能を持つ機能性材料として多岐に渡って利用されている。中でも、水から水素及び酸素を生成する水分解反応は新たな水素エネルギー生産技術として注目されている。このような高効率な水素製造プロセスの実現には、可視光応答性を示す高量子効率な光触媒材料が必要である。光触媒への利用が可能な  $\text{TiO}_2$  などの半導体材料のバンド構造は結晶構造に大きく依存する。例えば、 $\text{TiO}_2$  は rutile 型よりも anatase 型のほうが活性が高いように、相転移により効率が向上する例が報告されている[1]。このような結晶構造の相転移に伴う光触媒活性の向上は、高効率で動作する新たな光触媒の探索に有用である。本研究では相転移を起こす反応場として高圧環境下に着目し、 $\text{TiO}_2$  と同様に  $d^0$  系カチオンを含む  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  の高温高圧処理を行った結果について報告する。

### 2. 実験内容

試料の高温高圧処理には DIA 型マルチアンビルプレスを使用した。原料粉末  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  (常温常圧相, 直方晶  $Pmm2$ ) を出発原料とし、出発試料を充填した高圧セルを 6 GPa まで加圧した。1200 °C で 30 分間、加熱を行った後、減圧して試料を回収した。得られた試料は粉碎し、放射光粉末 X 線回折測定により評価を行った。

### 3. 結果および考察

高圧高温処理後の XRD パターンは出発試料 (常温常圧相  $L\text{-Ta}_2\text{O}_5$ , 直方晶  $Pmm2$ ) とは異なる回折線が出現した。これらのピークは、既知の常圧相 (高温相  $H\text{-Ta}_2\text{O}_5$  相 (単斜晶  $C2$ ) [2] など) や高圧相 ( $B\text{-Ta}_2\text{O}_5$  相 (単斜晶  $C2/c$ ),  $Z\text{-Ta}_2\text{O}_5$  相 (単斜晶  $C2$ ) [3]) とは一致しないことから、本実験において新たな  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  の高圧相が生成したと推察される。この新規高圧相は直方晶系で指数付けされ、格子定数は  $a = 6.5024(8)$  Å,  $b = 10.5430(10)$  Å,  $c = 3.9094(7)$  Å であった。モデル構造を探索したところ、格子定数  $a = 6.716(1)$  Å,  $b = 11.960(2)$  Å,  $c = 4.1469(5)$  Å の  $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$ [4] と軸比がよく一致していた。そこで、 $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$  をモデルとして XRD パターンをシミュレーションしたところ、回収試料の XRD パターンとシミュレーションしたパターンはピーク位置、回折強度ともに類似していた。このことから、本実験において得られた新たな  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  の高圧相は  $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$  型構造だと推察される。この新規高圧相の熱処理後の XRD パターンと既知の高圧相の合成条件から、この新規  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  高圧相は既知の高圧相 ( $Z\text{-Ta}_2\text{O}_5$ ) から常圧相  $L\text{-Ta}_2\text{O}_5$  への相転移の間にみられる中間相であり、常圧下に準安定的に回収される相であると考えられる。今後は、この  $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$  型  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  のより詳細な構造解析と光触媒特性に関する測定を行う予定である。

### 4. 参考文献

- [1] M. Xu, Y. Gao, E.M. Moreno, M. Kunst, M. Muhler, Y. Wang, H. Idriss, and C. Wöll, Phys. Rev. Lett., 106, 138302 (2011).
- [2] N.C. Stephenson and R.S. Roth, J. Solid State Chem., 3, 145–153 (1971).
- [3] I.P. Zibrov, V.P. Filonenko, M. Sundberg, and P.-E. Werner, Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci., 56, 659–665 (2000).
- [4] B.O. Loopstra, Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem., 26, 656–657 (1970).