



高圧下で合成された微小試料の常圧および高圧その場回折測定 ：超高压下における結晶成長実験

丹羽 健, 柴田 壮理, 佐々木 拓也, 長谷川 正
名古屋大学工学研究科

キーワード：ダイヤモンドアンビルセル, 超高压合成, 光触媒, 酸化物

1. 背景と研究目的

TiO₂は紫外線照射下で光触媒作用を示すが、太陽光を用いる場合はその光エネルギーの数%しか利用できない。そこで光吸収効率改善のために色素増感太陽電池開発の他に、結晶形態^[1]や結晶構造、他元素ドーパや固溶などによるバンドギャップ制御の研究などが数多くおこなわれてきた。本研究室では過去に、ギガパスカル領域の超臨界水および超臨界酸素中において、ごく短時間で rutile 型 TiO₂, GeO₂, SnO₂ の数百 nm から数ミクロンサイズからなる中空角柱状結晶を育成することに成功した。極微小な中空角柱状結晶であれば、粒状や柱状結晶よりも比表面積が大きく、光触媒として有用であると考えられる。そしてバンドギャップ制御の観点から、他元素ドーパ、もしくは他成分との固溶体として中空角柱状結晶が合成できれば、さらなる機能向上が期待できる。そこで本研究は、当研究室で構築した超高压下における中空角柱状結晶育成技術を、多成分系酸化物の単結晶育成に応用し、新規な多成分系酸化物の結晶成長および、得られた新物質を明らかにすることを目的とした。その過程において、ごく微小な試料の相同定における回折測定が必要不可欠なことから、BL2S1 における回折実験をおこなったので報告する。

2. 実験内容

様々な化合物合成実験に取り組んでいるが、ここでは TiO₂-SnO₂ 系について述べる。rutile 型 TiO₂ と SnO₂ の粉末を化学両論比 1:1 で 1 時間混合を行った後、ハンドプレス機によってペレット状に加工したものをアルミナるつぼに入れ、スーパーカンタル炉で 10 時間 1500℃で合成した。合成試料の一部を粉碎し、ポリイミドキャピラリーの先端に固定し、あいち SR の名古屋大学 BL2S1 にて試料を回転させながら回折プロファイルを測定した。

3. 結果および考察

超高压実験に用いる焼成試料の評価について述べる。Fig.1 に焼成前後の X 線回折パターンを示す。合成前の試料のプロファイルにはお互い近い回折角に、TiO₂ および SnO₂ 由来の回折ピークが検出された。一方、合成後はピークの本数が減少し、全てのピークが $a = 4.6420(2)$, $c = 3.0316(2)$ の単一なルチル型相で指数付けできた。過去に TiO₂ と SnO₂ は全率固溶体を形成することが報告されており^[2,3]、本結果も過去の結果と整合的である。現在、より詳細な元素分析に加えて、この出発物質を用いた超高压下における(Ti,Sn)O₂ の結晶成長実験も行っている。

4. 参考文献

- [1] G. P. Mor *et al.*, Sol. Energ. Mat. Sol. Cells, 90 2011 (2006).
- [2] L. W. Coughanour *et al.*, J. Res. National Bureau of Standards, 54, 149-62 (1955).
- [3] M. PARK *et al.*, J. AM. Ceram. Soc., 58 [1-2] 43-47 (1975).

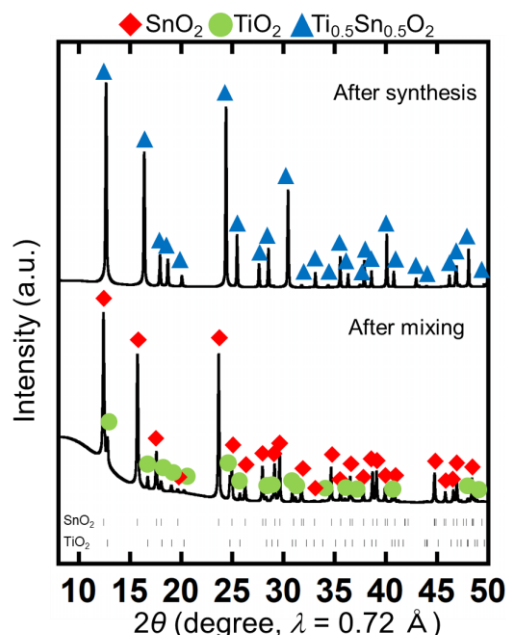


Fig.1 合成前後の X 線回折パターン
上 After synthesis 下 After mixing