

電子顕微鏡による金属酸化物メソ結晶の構造解析

利用者：^a神戸大学 立川貴士^a
研究支援者：大阪大学 坂田孝夫

【研究目的】

多孔性と構造規則性を備えたナノ粒子の集合体であるメソ結晶は、光触媒などの光エネルギー変換系への応用が期待されている。メソ結晶における光触媒反応は構成するナノ粒子の構造的特徴を強く反映するため、その構造解析は重要である。本研究では、透過型電子顕微鏡を用いて可視光応答型光触媒として知られる BiVO_4 結晶の構造解析を行うことを目的とした。

【成果】

合成した BiVO_4 結晶は走査型電子顕微鏡観察により十面体構造、粉末X線回折測定により monoclinic-sheelite構造であることが確認された。

図1にTEM像を示す。制限視野電子回折像から、結晶の主面は $\{010\}$ 面と帰属された。また、高分解能TEM像および粉末XRDの解析結果から側面は $\{110\}$ 面と決定された。これまでの研究から、 $\{010\}$ 面が還元活性、 $\{110\}$ 面が酸化活性であると報告されている。各結晶面における光触媒反応性を調べるため、電気化学顕微分光イメージング測定を行った。405nmのレーザー照射により、可視光領域から近赤外領域にわたる幅広い発光スペクトルが観測された。この発光は、伝導帯中の自由電子または浅くトラップされた電子と深くトラップされた正孔との再結合に由来するものである。また、電圧印可による電荷注入に伴う発光強度の変化が観測された。発光強度変化の空間分布解析から、結晶表面における正孔捕捉サイトは BiVO_4 結晶側面の $\{110\}$ 面により多く分布しており、電子捕捉サイトは結晶表面に一様に分布していることが明らかとなった。

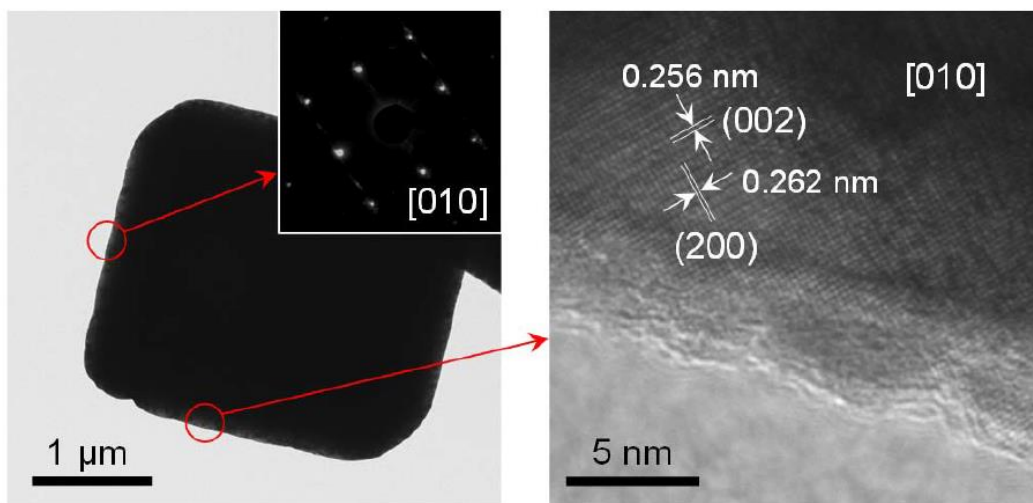


図1 BiVO_4 結晶のTEM像。左図は障壁をもつ単結晶ナノ粒子における表面と結晶方位の関連性を同定した明視野像である。主面は $\{001\}$ 面であり、側面は $\{011\}$ 面であることを示す。右図は結晶性を示す高分解能像であるが、結晶性が高いナノ粒子であることを示す。

【支援実施機関からのコメント】

光触媒活性が結晶面方位に依存して発現する特異な触媒であり、TEMによる結晶解析無くしては触媒機能の詳細な考察に至れない研究課題である。ナノスケールの表面積の計測と結晶表面により全く異なる還元活性と酸化活性の比率等を議論する上で、今回実施した微細構造解析は極めて重要な位置づけにある。

【参考文献等】

[1] Takashi Tachikawa, Tomoya Ochi, Yasuhiro Kobori, "Crystal-Face-Dependent Charge Dynamics on a BiVO_4 Photocatalyst Revealed by Single-Particle Spectroelectrochemistry", ACS Catalysis, 6 (2016) 2250-2256.