



赤外反射率の高い黒色顔料の構造と電子状態分析

早川知克, 岡亮平, 大塚喬仁
名古屋工業大学大学院工学研究科

キーワード：層状ペロブスカイト型結晶, 黒色顔料, 赤外線反射, 配位構造, マンガン

1. 背景と研究目的

近年、熱を吸収しない（遮熱）顔料の要求が高まっており、特に黒色の遮熱顔料の開発が望まれている。これまでに Ti^{4+} を固溶させた $Ca_2Mn_{1-x}Ti_xO_4$ が黒色遮熱顔料として高い性能を有することを明らかにした^[1]。また、結晶格子内に、ある一定の相関距離をもつ Ti-Ti 配列が存在することを報告した^[2]。本研究では、 $Ca_2Mn_{1-x}Ti_xO_4$ における Mn 及び Ti の価数変化や配位構造情報を得ることを目的としている。

2. 実験内容

あいちシンクロトロン光センターの BL11S2 ビームラインで Mn- (K-edge: $E_0 = 6557$ eV) 及び Ti- (K-edge: $E_0 = 4984$ eV) XAFS 測定を行った。試料は固相反応法により作製した層状ペロブスカイト型 (Ruddlesden-Popper 型) $Ca_2Mn_{1-x}Ti_xO_4$ ($0 \leq x \leq 0.25$) 黒色顔料である。試料粉末と BN 粉末を適切な濃度で混合した後、0.5 mm 厚 7 mm ϕ 金型を用いてペレット状に成型したものを、透過法で測定した。

3. 結果および考察

取得した $Ca_2Mn_{1-x}Ti_xO_4$ ($0 \leq x \leq 0.25$) の Mn 及び Ti の XANES スペクトルについて、標準試料 (Mn^{2+} : MnO , Mn^{3+} : Mn_2O_3 , Mn^{4+} : Li_2MnO_3 , Ti^{2+} : TiO , Ti^{3+} : Ti_2O_3 , Ti^{4+} : TiO_2) のスペクトルと比較した結果、いずれの試料においても、 Mn^{4+} と Ti^{4+} が支配的であることがわかった。また、Ti 固溶の有無にかかわらず、吸収端の位置はほとんど同じであったことから、Mn 及び Ti の価数変化はほとんどないと考えられる。Fig. 1 に、Mn K-edge の pre-edge 領域における XANES スペクトルを示す。ガウス関数でのフィッティングにより、6540.8 eV 付近 (Peak1) と 6543.2 eV 付近 (Peak2) の 2 つのピークに分離でき、 Ti^{4+} の固溶に伴い、Peak1 は高エネルギー側にシフトしながらピーク強度が増大するが、一方で Peak2 は、低エネルギー側にシフトし、ピーク強度が減少することがわかった。Peak1, 2 の分裂は、 MnO_6 八面体における t_{2g} , e_g 軌道^[3]に対応し、ピーク位置の変化は、 Mn^{4+} よりもイオン半径の大きい Ti^{4+} の固溶に伴う結晶場の弱まりに起因すると考えられる。またピーク強度の変化は、Mn 3d と 4p 軌道の混成割合の変化によって引き起こされると考えられる。すなわち、 Ti^{4+} の固溶により、 MnO_6 八面体の対称性が変化したと推察され、第一原理計算などにより今後より詳細な検討を行う。

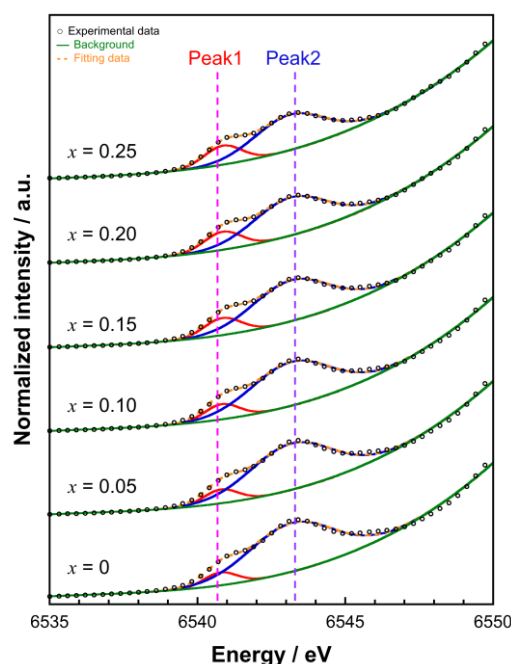


Fig.1 Pre-edge region of Mn K-edge XANES spectra for $Ca_2Mn_{1-x}Ti_xO_4$ ($0 \leq x \leq 0.25$).

4. 参考文献

- [1] R. Oka et al. *RSC Adv.* **6** (2016) 90952–90957; *ibid.* **9** (2019) 38822–38827.
- [2] R. Oka, T. Hayakawa, *Inorg. Chem.* **61** (2022) 6500–6507.
- [3] I. Saratovsky et al. *J. Am. Chem. Soc.* **128** (2006) 11188–11198.