



Ti K 端 XAFS 測定による層状チタン酸塩結晶の局所構造評価

林 文隆

信州大学 工学部物質化学科

キーワード：チタン酸塩, (酸)硫化物, インターカレーション, フラックス法

1. 背景と研究目的

結晶中に酸素(O^{2-})と硫黄(S^{2-})が含まれる酸硫化物材料は特異な配位構造や電子構造を示すため、注目されている。酸化物に比べて酸硫化物の合成例は少なく、希土類を含む 3 あるいは 4 元系の酸硫化物の合成に限定される。そのため、酸硫化物系には未踏物質探索空間は広く存在する。従来、 H_2S や CS_2 を用いた気固反応や単体硫黄を添加した固相反応法により酸硫化物は合成されてきた。しかし、これらの方法では高品質な(酸)硫化物単結晶を得ることは難しい。また、Ruddlesden-Popper 相の層状ペロブスカイト型化合物、 $Sm_2Ti_2O_5S_2$ (STOS)あるいは $Y_2Ti_2O_5S_2$ (YTOS)は、その価電子帯上端と伝導帯下端は水を全分解できる適切なバンドギャップをもつため、可視光応答型の光触媒として有望である。一般に、既往の(酸)硫化物は、 S^{2-} の酸化で自己分解する、あるいは格子欠陥が存在する等の理由により、材料が本来もつ特性を十分に発揮できていない。

本研究では、フラックス法を用いて高品質な層状チタン(酸)硫化物および層状ペロブスカイト型酸硫化物結晶の育成を試みた。特に、特定の結晶面が発達した、あるいは、欠陥を含まない(酸)硫化物結晶を育成し、Ti K 端の XANES スペクトルから Ti 種の配位数や価数を評価した。

2. 実験内容

チタン酸硫化物(LTS)は、セルフフラックス法により、ガラス封緘して加熱することにより育成した。一方、層状ペロブスカイト型酸硫化物結晶、STOS および YTOS、は硫黄を封入した既往のフラックス法^[1]により、育成した。育成した結晶を窒化ホウ素粉末と任意の割合で混合し、測定用のペレットを作製した。作製したペレットを用いて Ti の K 吸収端の XAFS スペクトルをビームライン BL5S1 にて取得した(測定代行)。育成した結晶の Ti の配位数や価数は、既往の XANES 評価方法^[2]に従い、評価した。

3. 結果および考察

Fig. 1 に育成した LTS, STOS および YTOS の Ti K 端 XANES スペクトルを代表して示す。また、Ti foil のスペクトルを参照資料として示す。LTS のブリエッジピークの位置は 4969 eV であり、その相対強度は 0.15 と小さい。また、4975.5 eV 付近に、現時点で帰属できないピークが観察された。現時点では、6 配位チタン種だと推定している。一方、STOS および YTOS はどちらも、4970, 4972 eV 付近にシグナルを示し、その相対強度は 0.2 と小さかった。ルチル型の酸化チタンの XANES スペクトルに酷似していた。以上より、STOS および YTOS は 4 価の 6 配位チタン種を含有していると考えている。

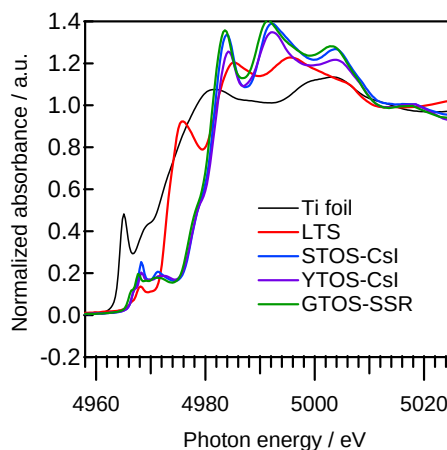


Fig.1 LTS, STOS, YTOS の Ti K 端 XANES スペクトル

4. 参考文献

1. G. Ma et al., J. Phys. Chem. C, 2018, 122, 13492.
2. F. Hayashi et al., CrystEngComm, 2022, 24, 5112.