

(様式第5号)

二酸化チタン中における微量添加元素の異常原子価測定 Unusual valence state of dopants in titanium dioxide

村田 秀信、吉江 亮
Hidenobu Murata and Ryo Yoshie

横浜市立大学
Yokohama City University

- ※1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後2年以内に研究成果公開〔論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表〕が必要です（トライアルユースを除く）。
- ※3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より1人以上）。

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

二酸化チタンに添加した微量元素の価数を X 線吸収端近傍構造(XANES)で解析した。大気圧下で合成した試料では、添加した微量 Cu は Cu^{2+} を示したのに対し、高圧下で合成した試料においては、微量 Cu が Cu^{3+} となった。この状態は通常の単純酸化物では取らない価数であり、 TiO_2 の様な単純酸化物中においても、添加元素が異常高原子価を取り得ることを示している。

(English)

Valence state of dilute dopants in titanium dioxide was investigated with X-ray absorption near edge structure (XANES). Although Cu in samples synthesized at ambient pressure was Cu^{2+} , Cu in samples synthesized at high-pressure exhibits Cu^{3+} , which is unusual valence state. This result means that dilute dopants have unusual valence state even in simple oxide such as titanium dioxide.

2. 背景と目的

ある結晶中にドーピングした元素や、他の物質との固溶体を形成した場合に、母結晶の影響で添加元素が通常の単純酸化物では取らない価数を取ることがある。例えば、 BaZrO_3 中に添加された Dy は、水素雰囲気では+3 価に、酸素雰囲気中では+3 価と+4 価が混在することが報告されている。[1] Dy の+4 価は、他の酸化物中では見られない価数であり、母結晶の影響により発現したといえる。このような機構による特異な状態が発現することは、他の元素・物質の組み合わせでも起こることが期待できる。そこで本研究では、二酸化チタン中に 3d 遷移金属元素を添加した試料を作製し、その添加元素の価数を X 線吸収端近傍構造(XANES)により解析した。

3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

本研究では、単純酸化物とは異なる価数を取りうることが知られている元素である Cu と Fe を採用した。表 1 に試料の合成条件を示す。試料の合成は、rutile 型 TiO_2 に関しては固相反応法、Cu 添加 $\alpha\text{-PbO}_2$ 型 TiO_2 に関しては CuO をフラックスとしたフラックス法および固相反応法で合成し

た。固相反応法では、陽イオン比を 1 mol% に設定した。高圧の発生には物質・材料研究機構のベルト型高圧高温装置 FB30H を用いた。試料を常温常圧下へ回収後、余剰の CuO は HCl で除去した。

表 1 合成条件

添加元素	結晶構造	圧力	温度/°C
Fe	rutile 型	常圧	1200
Cu	rutile 型	常圧	1200
Cu	$\alpha\text{-PbO}_2$ 型	7.7 GPa	1200

Cu-KおよびFe-KXANESの測定はBL11でシリコンドリフト検出器を用いた蛍光法で行った。添加元素の価数の解析は、標準物質と吸収端のエネルギーを比較することによって行った。また、添加元素が母結晶中に固溶しているかどうかを確認するために、内殻空孔効果を導入した第一原理計算により算出したモデル構造の理論計算スペクトルと比較を行った。

4. 実験結果と考察

いずれの試料においても、十分な強度のスペクトルが得られた。結果の一例として、図1にCu添加rutile型TiO₂のCu-K XANESスペクトルを示す。試料の吸収端はCuOのものとは一致しており、この試料中ではCu²⁺であった。一方、高圧下で合成したCu添加α-PbO₂型TiO₂に関しては、CuOよりも高エネルギー側への吸収端のシフトが観察された。このことはCu²⁺よりも高い価数であることを示唆している。また、この吸収端の化学シフトは、Cu³⁺の物質を含む物質であるNaCuO₂の化学シフト[2]と一致していることから、Cu³⁺として存在していることがわかった。

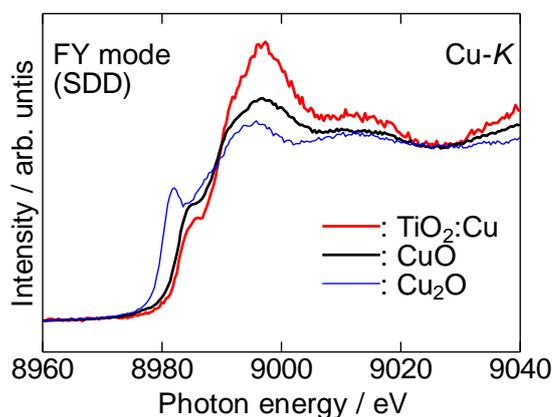


図1 Cu添加rutile型TiO₂のCu-KXANES

また、理論計算スペクトルと比較を行うと、Cu³⁺がα-PbO₂型TiO₂中のTiを置換しているモデルにより、実験で得られたスペクトルの特徴が再現できていることから、Cu³⁺がα-PbO₂型TiO₂中のTiを置換していることが明らかになった。Cu³⁺は単純酸化物としては存在しない状態であり、母結晶であるα-PbO₂型TiO₂の影響で高原子価となったと考えられるが、TiO₂のようなシンプルな酸化物でも異常高原子価を引き起こす母結晶として機能するという結果は興味深い。

Fe添加rutile型TiO₂では、得られたFe-KXANESの吸収端のエネルギーはFe³⁺であることを示しており、今回の合成条件では異常高原子価の試料は得られなかった。

5. 今後の課題

本研究では、高圧下で合成されたCu添加TiO₂中において、Cuが単純酸化物としては取らないCu³⁺の状態となることを明らかにした。今後はこのような異常高原子価となる元素・母結晶の組み合わせを探索するとともに、その発現メカニズムに関して、結晶構造の違いや圧力効果の観点から解析を進める。

6. 参考文献

- [1] D. Han, T. Uda, Y. Nose, T. Okajima, H. Murata, I. Tanaka and K. Shinoda
“Tetravalent Dysprosium in a Perovskite-type Oxide”, *Advanced Materials* **24**, 2051-2053 (2012).
- [2] K. Akeyama, H. Kuroda and N. Kosugi,
“Cu K-edge XANES and Electronic Structure of Trivalent, Divalent and Monovalent Cu Oxides”,
Jpn. J. Appl. Phys. **32**, Suppl. 32-2, 98-100 (1993).

7. 論文発表・特許 (注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

8. キーワード (注：試料及び実験方法を特定する用語を2～3)

二酸化チタン
X線吸収端近傍構造(XANES)
異常高原子価

9. 研究成果公開について (注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください(2016年度実施課題は2018年度末が期限となります)。長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

本研究課題はトライアルユースであり、研究成果公開を要さない。