

課題番号 : 2021B-E27
 利用課題名 (日本語) : 高エネルギーX線回折を用いた金属酸フッ化物、 AgTiO_2F の局所構造解析
 Program Title (English) : Investigation of local structure of perovskite-type oxyfluoride, AgTiO_2F
 利用者名 (日本語) : 勝又哲裕¹⁾, 稲熊宜之²⁾
 Username (English) : T. Katsumata¹⁾, Y. Inaguma²⁾
 所属名 (日本語) : 1) 東海大学理学部, 2) 学習院大学理学部
 Affiliation (English) : 1) School of Science, Tokai University, 2) Faculty of Science, Gakushuin University

キーワード : ペロブスカイト型構造、酸フッ化物、局所構造、二体相関関数

1. 概要 (Summary)

持続可能な科学技術への社会的要望から資源枯渇や毒性の心配が少ない元素を利用した高機能材料の開発が求められており、複数の陰イオンを含む複合アニオン化合物、特にペロブスカイト型酸フッ化物はその有力な候補物質として精力的に研究が行われている。ペロブスカイト型化合物は ABX_3 の組成式を持ち、酸化物、フッ化物ではA、Bイオンの組み合わせで構造が変化するが、ペロブスカイト型酸フッ化物では、陰イオンの分布の影響で、ほとんどの化合物が立方晶構造となる。一方、近年合成が報告された AgTiO_2F は[1]、例外的に正方晶構造であり、何らかの陰イオンの秩序配列があると推察されるが、秩序構造の有無や正方晶構造となる理由についてはわかっていない。またこの化合物は光触媒としての応用が期待され、その機能開拓には陰イオン分布の制御が欠かせない。そこで本研究では AgTiO_2F についてX線PDFを利用した局所構造解析に取り組み、秩序構造の有無について検討した。

2. 実験(目的,方法) (Experimental)

BL22XU κ 型回折計を用い、18K、80K、300Kの回折データを収集した。収集した回折データから、PDFgetX3プログラムを用いて拡張二体相関関数(PDF)を求め、またPDFguiプログラムを用いて局所構造解析を行った。また、同時にリートベルト解析により、平均構造についても解析を行い、局所構造と比較、検討を行った。

3. 結果と考察 (Results and Discussion)

これまでの研究から AgTiO_2F の平均構造は、c軸方向に TiO_4F_2 八面体が同位相で回転した正方晶構造(空間群: $I4/mcm$)であることがわかっている[1]。そこで、 $r > 20\text{\AA}$ でのPDFについて、この平均構造を基に構造の精密化

に取り組んだ。図1に300Kでの $20\text{\AA} \sim 40\text{\AA}$ の範囲でのPDFとその解析結果を示す。図よりわかる様に、この範囲では既報の構造で良くフィッティングすることができた。また、図2にフィッティングから得られた結晶構造を示す。Ag、Ti、O(F)は、灰、青、赤でそれぞれ示されており、楕円球は存在確率が50%の領域を表している。図2(A)より、apical位置の陰イオンはc軸方向への熱振動が大きくなっていることがわかる。またc軸方向からの投影図(図2B)より、 TiO_4F_2 八面体の回転も再現できていることがわかる。

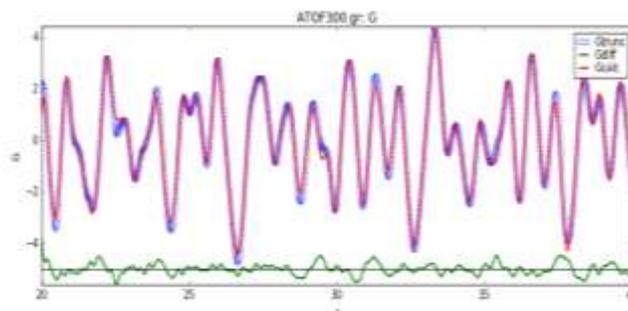


図1 AgTiO_2F の 300K における PDF と解析結果

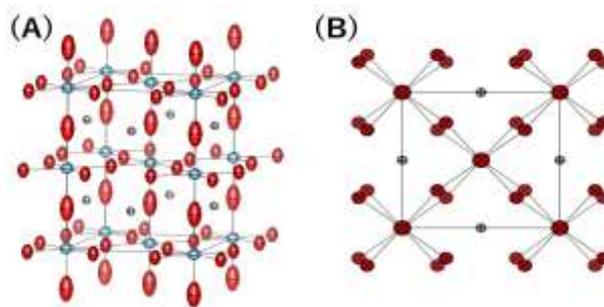


図2 PDF解析から得られた AgTiO_2F の結晶構造
 今後、18K、80Kのデータについても解析を進め、陰イオンの秩序構造について検討を行う。

4. その他・特記事項 (Others)

参考文献

1. Y. Inaguma et al., *Dalton Trans.*, 2020, **49**, 6957-6963

謝辞

本研究は、科学研究費補助金（課題番号 21K04644）の支援を受け行われました。ここに感謝いたします。