



還元性酸化チタンの酸化数および局所配位構造の解明

才田隆広, 小木曾貴弘, 岩田圭史
名城大学 理工学部 応用化学科

1. 背景と研究目的

酸化チタンは、無害かつ低環境負荷であるだけでなく天然存在量が豊富であるため古くから白色顔料として広く用いられてきた。1980年代からは、その紫外線吸収性および化学的安定性、吸着性といった特性から紫外線吸収剤や触媒担体、高分子材料への補強剤など白色顔料以外にも用途を広げていった。特に1972年に藤嶋と本多によって発見された光触媒能は、防汚や殺菌など様々な機能を有する商品に応用展開されている。近年では、リチウムイオン二次電池の電極材料や燃料電池の触媒担体または非白金系触媒への応用が検討されている(1)。

酸化チタンの結晶構造としてルチル構造、アナターゼ構造、ブルッカイト構造の3種類が良く知られている。この結晶構造の違いにより諸物性が変化するため応用用途に応じて結晶構造が選択されている。近年、応用用途を問わず酸素欠損サイトを有する酸化チタンが注目されている(1)。酸化チタンに酸素欠損サイトが導入されるとドナー準位が形成され、これに伴い黒色を呈する。この酸素欠損サイトは、酸化チタンに電子伝導性を付与するだけでなく、光の吸収波長を可視光領域にまで拡張し、触媒反応に対して活性サイトとして機能する可能性が高いことが報告されている(1)。現在、酸素欠損サイトを有する還元性酸化チタンの合成手法としては、粒子線や雰囲気制御下での高温焼成など特別な装置を必要とする手法が多い。近年、比較的簡便な手法にて還元性酸化チタンを合成する手法が報告されているが(2)、この手法ではTi₂O₃のみ合成される。したがって、光触媒として高活性なアナターゼ構造や燃料電池用非白金系触媒として利用が模索されているルチル構造には対応できない。そこで、我々はルチル構造を維持したまま酸素欠損サイトの導入を試みた。その結果、長距離間秩序は乱れたがルチル構造を維持した状態で酸素欠損サイトの導入に成功した。しかしながら、配位構造が異なるという結果が紫外可視分光法の結果から推測できるが、直接的な証拠を得ていなかった。そこで、本研究では、XAFS法を利用して種々の条件にて調製した還元性酸化チタンの配位構造を調査した。

2. 実験内容

還元性酸化チタンは、反応温度を300°Cおよび400°C、500°C、600°C、700°Cとした化学還元法を用いて調製した。調製した還元性酸化チタンは、処理温の違いにより可視光の吸収波長が異なるだけでなく、600°Cから徐々に相転移が起こり始め700°Cにて完全に相転移することが分かっている。本実験では、種々の反応温度により合成した還元性酸化チタンに加え、出発物質であるルチル型の酸化チタンおよびチタン箔のTi K端付近におけるXAFS測定をBL5S1にて行なった。測定手法は透過法を用い、検出器にはイオンチャンバーを用いた。BN(20 mg)と試料(1 mg)をよく混合し、その混合粉末をペレット化(φ2 mm, 厚さ:約1 mm)することで評価サンプルを得た。

3. 結果および考察

Figure 1に各温度で反応を行なった還元性酸化チタンと参照試料としてのルチル型の酸化チタンおよびチタン箔のXANESスペクトルとプレピーク部分の拡大図を示す。反応温度が300°Cの場合には、ルチル型の酸化チタンのXANESピークとほぼ一致した。このため、300°Cでは配位構造が殆ど変化しないと考えられる。実際に300°Cで反応させた場合には、白色の粉末が得られている。一方で、400°C以上で処理を行なった場合には、約4970 eVのプリエッジピークは、処理温度の上昇につれて強度が増加し、ピーク位置も低エネルギー側にシフトしている。これは、反応温度の増加に伴い配位構造が変化

していることを意味している。実際に 400°C~600°Cのサンプルは黒色を呈しており、酸素欠損サイトが結晶格子中に導入されていることを示唆している。また、600°C~700°Cにかけて相転移が進行し、結晶構造がルチル構造から変化していることも XRD やラマン分光法により確認している。また、XANES スペクトルが、等吸収点を持ちながら反応温度の変化に対して連続的に変化している。さらに EXAFS 解析から反応温度の上昇に伴い Ti-O の配位数が減少していることも確認している。したがって、反応温度の上昇に伴い段階的に酸素欠損がルチル型酸化チタンに導入されていると考えられる。

酸素欠損量が不明であるため、合成した還元性酸化チタンの組成を決める必要がある。また、TiO, Ti₂O₃ など還元酸化チタンの XAFS 測定も行ない、詳細な配位構造および局所構造解析を行なう必要がある。現状では、BL5S1 にて提供されるビームは Si(111)の分光結晶にて単色化されているが、プレピーク解析および既報と比較するには、分解能の高い Si(220)もしくは Si(311)にて単色化されたビームにて測定を実施することを視野に入れる必要がある。

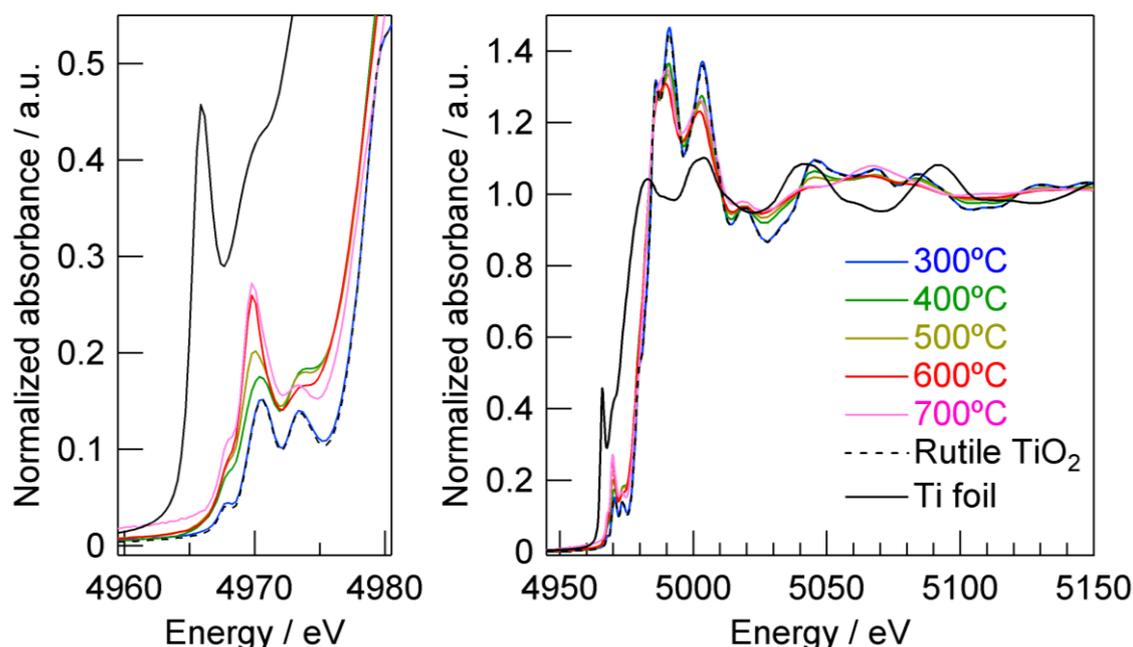


Fig.1 各温度で反応を行なった還元性酸化チタンと参照試料としてのルチル型の酸化チタンおよびチタン箔の XANES スペクトルとプレピーク部分の拡大図。

4. 参考文献

- (1) J.-H. Kim, A. Ishihara, S. Mitsushima, N. Kamiya, K. Ota, *Electrochim. Acta*, 52, 2492 (2007); K. Suito, A. Ishihara, M. Arao, M. Matsumoto, H. Imai, Y. Kohno, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, K. Ota, *燃料電池*, 12, 130 (2013); M. Setvín, U. Aschauer, P. Scheiber, Y.-F. Li, W. Hou, M. Schmid, A. Selloni, U. Diebold, *Science*, 341, 988 (2013); S. C. Jensen, C. M. Friend, *Top. Catal.*, 56, 1377 (2013); C. Dette, M. A. Peñerez-Osorio, C. S. Kley, P. Punke, C. E. Patrick, P. Jacobson, F. Giustino, S. J. Jung, K. Kern, *Nano Lett.*, 14, 6533 (2014).
- (2) S. Tominaka, *Chem. Commun.*, 48, 7949 (2012).