



種々の還元性酸化チタンにおける配位構造変化の調査

才田 隆広, 熊倉 誠
名城大学

1. 背景と研究目的

還元性酸化チタンは、化学的安定性と電気伝導性の両方を有しているため、光触媒を始め二次電池、電気化学キャパシタ、燃料電池用電極触媒と多くの応用用途にて着目されている。還元性酸化チタンの合成手法¹⁾として、Fe や N などの酸化チタン骨格へのドーピング、有機化合物基の導入による表面改質、CaH などの強力な還元剤の使用、高エネルギー粒子線の照射、水素雰囲気下での長期間熱処理、減圧下や不活性ガス雰囲気下での高熱処理などが挙げられる。これらは、合成手法が煩雑かつ特殊な装置を要するため、大量生産には不向きである。そこで我々は、水素化ホウ素ナトリウムを用いた化学還元法により簡便かつ低コストで還元性酸化チタンを得る手法を見出している。しかしながら、その局所配位構造や価数は、不明であった。そこで、本研究では化学還元を用いて調製した還元性酸化チタンおよび市販の TiO₂ や Ti₂O₃ の XAFS 測定を行ない、還元性酸化チタンの配位数や価数を調査した。

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。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、チタン箔、TiO₂(高純度化学)および Ti₂O₃(高純度化学)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。評価サンプルは、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(φ 2 mm, 厚さ: 約 1 mm)することで得た。Ti の価数は、参照試料である TiO₂ および Ti₂O₃, TiO における規格化後のエッジジャンプ高さが半分になるエネルギーを読み取り、価数に対してプロットした図から検量線を作成することで概算値として求めた。また、Ti-O 結合の配位数は、Artemis を用いた EXAFS 解析から求めた。

3. 結果および考察

得られた酸化チタンは、300 °C までは還元温度の上昇により長距離間秩序を失いながら黒色化が進行し、500 °C では黒色を保ったまま長距離間秩序を失っていることが XRD およびラマン分光法から確認されている。さらに反応温度を上昇させると 600 °C では再度ルチル構造の形成と Na₂Ti₆O₁₃ 構造への相転移が確認され、700 °C では完全に Na₂Ti₆O₁₃ 構造に相転移した。このとき、Ti-O 配位数と Ti 価数は、黒色となる 400 °C と灰色の 300 °C の間で大きく減少した(Fig.1)。XRD およびラマン分光法から長距離間秩序の消失が確認された 500 °C でのサンプルは、Ti-O 配位数が著しく減少しているため短距離間秩序も失われていると考えられる。加えて、対称性を反映する吸収端前のプレピーク形状も不鮮明となり他の還元処理温度のサンプルとは大きく異なった。このため、500 °C のサンプルは、アモルファス構造である考えられる。相転移が始まる 600 °C 以上では、再び Ti-O 配位数と価数の上昇が確認された。

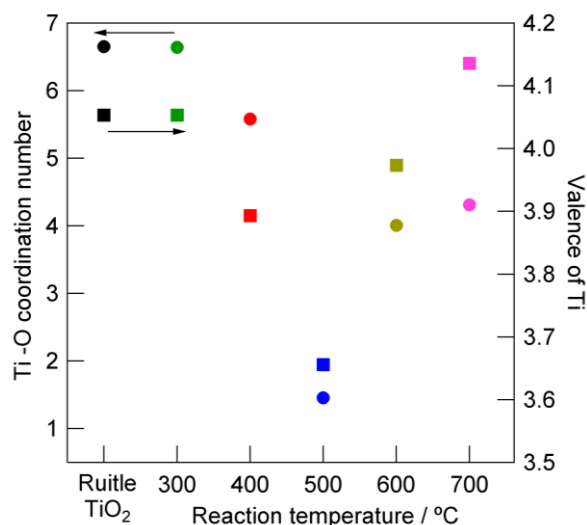


Fig.1 還元処理温度と Ti-O 配位数(左軸) および Ti 価数(右軸)の関係

4. 参考文献

1. X. Pan, et al., *Nanoscale*, **5**, 3601 (2013).