



還元性酸化チタンの局所構造と電子状態の調査

才田隆広, 佐藤史彬, 平野晶子, 丹羽悦子
名城大学

キーワード：還元性酸化チタン, XANES

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。我々も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、不明である。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 TiO や Ti_2O_3 の XAFS 測定を行ない、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、出発物質に市販のルチル型 TiO_2 を用い、還元処理温度を 300°C および 350°C 、 400°C 、 450°C 、 500°C として調製した。本実験では、種々の還元処理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 TiO_2 の Ti K 端付近における XAFS 測定を BL11S2 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($\phi 2 \text{ mm}$, 厚さ: 約 1 mm)することで得た。

3. 結果および考察

これまでに得られた結果と同様に還元処理温度の上昇に伴い、XAFS スペクトルがブロード化していく傾向となった(Fig. 1)。これは、XRD やラマン分光の結果から、結晶性の低下に起因すると考えられる。また、 350°C までは、出発物質のルチル型 TiO_2 とよく似た XAFS スペクトルとなっていた。一方で、 400°C から極端に結晶性が低下していると思われる。プレピーク領域においても 400°C 以上でピークシフトが観察された。これは、対称性の変化や配位数の減少に起因していると考えられる。実際に、EXAFS 解析からも還元処理温度の上昇に伴い、 Ti-O 配位数が減少していることが確認された。また、 400°C まではルチル構造に由来する局所配位構造を有しているが、 450°C 以上では、局所配位構造がルチル構造ではなく $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ の層状構造に近いことも明らかになった。加えて、 450°C では Ti-O 配位数が極端に低く、 Ti-Ti 配位数が最も高い値を示した。 450°C の XAFS スペクトルがブロードであることから、 450°C で還元焼成した TiO_2 は、長距離間秩序だけでなく短距離間秩序も低下していると考えられる。このことから、 500°C では $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ に向けた相転移と再結晶化が始まっていると思われる。

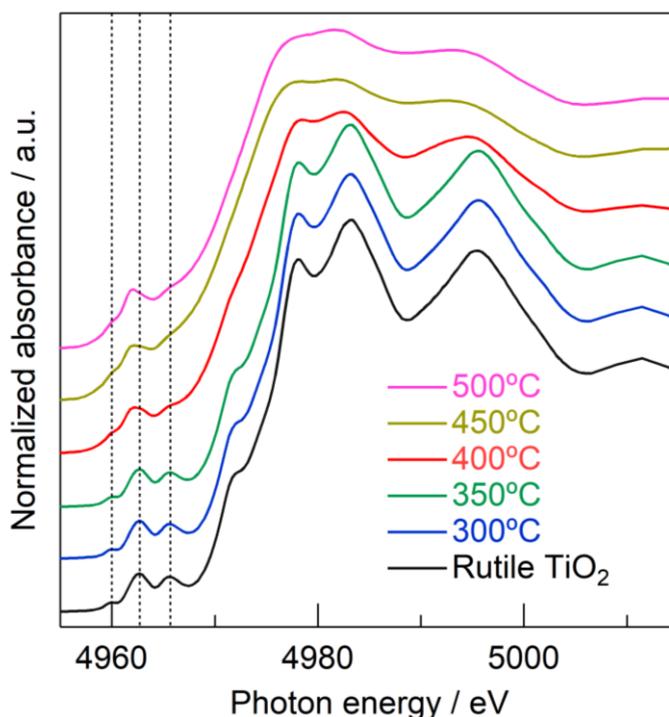


Fig.1 各還元温度で処理を行った TiO_x 粉末の XAFS スペクトル