

S17022

## 高表面積アモルファス酸化チタンの XAFS による局所構造解析

**Local structure analysis of amorphous Titanium oxide with high surface area by soft X-ray absorption fine structure**西山 憲和<sup>a</sup>, 太田 岬<sup>a</sup>, 片山 真祥<sup>b</sup>, 稲田 康宏<sup>b</sup>, 太田 俊明<sup>c</sup>Norikazu Nishiyama<sup>a</sup>, Misaki Ota<sup>a</sup>, Misaki Katayama<sup>b</sup>, Yasuhiro Inada<sup>b</sup>, Toshiaki Ohta<sup>c</sup><sup>a</sup>大阪大学大学院基礎工学研究科, <sup>b</sup>立命館大学生命科学部, <sup>c</sup>立命館大学 SR センター<sup>a</sup>Graduate School of Engineering Science, Osaka University, <sup>b</sup>College of Life Science, Ritsumeikan University, <sup>c</sup>The SR Center, Ritsumeikan University

e-mail: nishiyama@cheng.es.osaka-u.ac.jp

テトラヒドロフラン溶媒中で Ti アルコキシドを加水分解させると結晶化が進行せず、高表面積なアモルファス酸化チタンが得られる。本手法で合成したアモルファス酸化チタンは、非常に高表面積 (600 m<sup>2</sup>/g) であり、反応性が高いため、低温で種々の元素を導入することができ、例えばチタン酸やリチウムチタネートなどの複合体を形成させることに成功している。このアモルファス TiO<sub>2</sub> の高い反応性と構造の関係を調べるため、Ti の K 吸収端 XANES 測定を行い、その局所構造解析を行った。この結果、Ti 原子は、アナターゼの結晶構造に見られる 6 配位構造よりも配位数の小さい 4 配位および 5 配位構造を多く含むことが分かった。これらは、焼成温度が高くなるにつれて減少することが分かった。

Amorphous titanium oxide with high surface area can be synthesized by a hydrolysis of titanium alkoxide in a tetrahydrofuran solvent. The obtained TiO<sub>2</sub> nanoparticles show a high reactivity with metal species at low temperature to obtain composites such as hydrogen titanate and lithium titanate. To investigate the relationship between the structure and the high reactivity of the amorphous TiO<sub>2</sub>, Ti K-edge XANES measurements were performed. As a result, it is revealed that the amorphous TiO<sub>2</sub> contains 4 and 5 coordinated Ti-O species and the content of these species decreased by calcination at high temperature.

**Keywords:** TiO<sub>2</sub>, Ti K-XANES, catalyst, electrode**背景と研究目的**

酸化チタン及び種々のチタン酸化合物は、その特異な性質と安定性から、光触媒や電極材料、吸着剤など、様々な分野への応用が期待されている。しかし、これらの化合物の合成法には、長時間・高温条件を要するため、大量合成には不向きである。また、これらの機能向上のためには、粒子をナノサイズ化させ、高表面積・高活性化させることが重要である。以上の点から、ナノサイズの酸化チタン及びチタン酸化合物を短時間・低温条件下で合成する手法が求められている。本研究では、常温常圧条件下で高表面積・高活性なアモルファス酸化チタン (TiO<sub>2</sub>) ナノ粒子を経由した新規合成法を見出した[1]。さらにアモルファス酸化チタンを出発源として、チタン酸やチタン酸リチウムなど種々のチタン酸化合物を合成し、固体触媒、吸着剤、リチウムイオン電池など応用展開を行っている(Fig. 1)。

アモルファス TiO<sub>2</sub> ナノ粒子は表面に多くの OH 基を有し、ミクロ孔を有していることがわかっているが、詳細な構造が明らかになっていない。通常のアモルファス TiO<sub>2</sub> や結晶構造のアナターゼ・ルチルと比較して、どのような特徴があるのかを明らかにするため、XAFS 測定により、局所構造解析をおこなった。

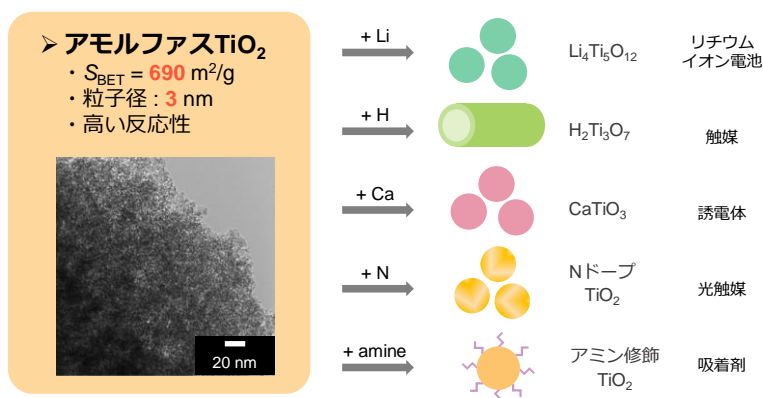


Fig. 1 Conversion of amorphous TiO<sub>2</sub> to various titanate composites

## 実験

＜酸化チタンの合成＞

テトラヒドロフラン（THF）を溶媒として用い、室温下でチタン(IV)テトライソプロポキシド（TTIP）1.4 mL を 1.6 mL の超純水で加水分解（Fig. 2）することでアモルファス TiO<sub>2</sub> ナノ粒子（Fig. 3）を得た。

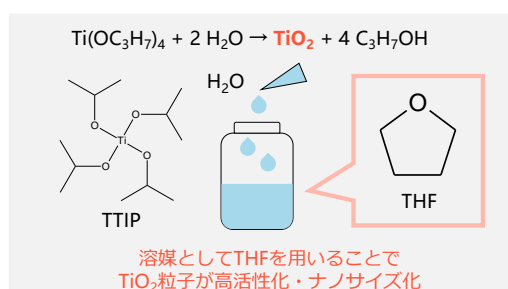


Fig. 2 Preparation of amorphous TiO<sub>2</sub>.



Fig. 3 Amorphous TiO<sub>2</sub>.

＜XAFS測定＞

立命館大学SRセンター BL-3にて、TiのK吸収端EXAFS測定を行った。粉末状のアモルファス酸化チタン試料は窒化ホウ素と混合し、円盤状に成型して透過法での測定に用いた。また、TiのL吸収端およびOのK吸収端XAFS測定をBL-11で実施した。

## 結果、および、考察

Fig. 4 に Ti K 吸収端 XANES スペクトルを示す。3d 遷移金属の K 吸収端 XANES スペクトルでは、吸収端の前に現れるピーク（プレッジピーク）が対称性や価数により変化することが知られている[2]。図の右側にプレッジピークを拡大した。THF やエタノール溶媒中で合成したアモルファス酸化チタンでは、プレッジピークが低エネルギー側に見られた。アナターゼ構造では、Ti-O は 6 配位の局所構造をとっていると考えられるため、これらのピークシフトは、4 配位あるいは 5 配位の Ti が多く存在することを示唆している。動径構造関数の第 1 ピークを 1 種類の Ti-O 相互作用と仮定しフィッティングした結果、Ti-O の配位数  $n$  は、THF 溶媒で合成したサンプルについては 4.5、エタノール中で合成したサンプルについては 5.5 であった。Ti-O の平均結合距離もアナターゼ構造に比べて短い値が得られた。

Fig. 5 に焼成前後サンプルの XANES スペクトルを示す。焼成温度が 200 °C の試料では 4 配位あるいは 5 配位種に帰属されたプレッジピークの特徴を維持しているが、500-800 °C と高くなるにつれ、スペクトルの形状がアナターゼおよびルチル TiO<sub>2</sub> に近づくことが分かった。これらの結果から、アモルファス TiO<sub>2</sub> の高い反応性は、Ti-O の 4 配位および 5 配位構造に起因するものと思われる。

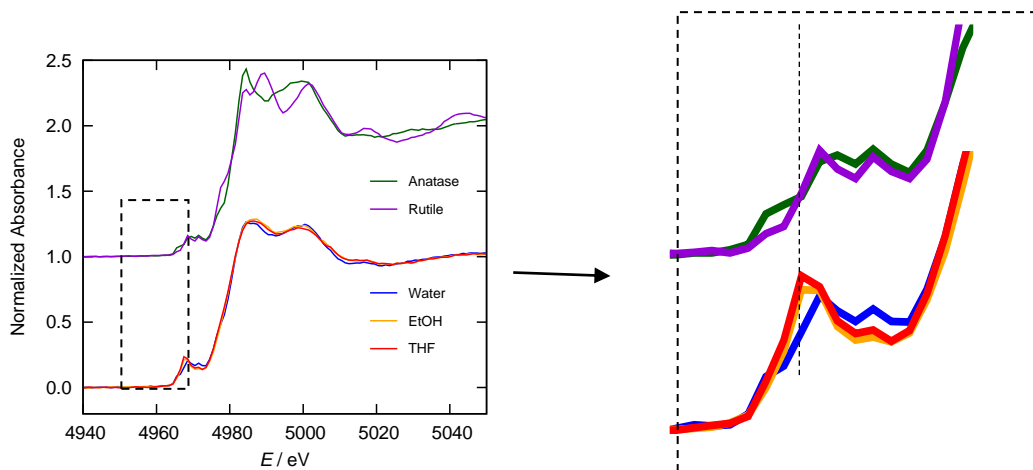


Fig. 4 Ti K-edge XANES spectra.

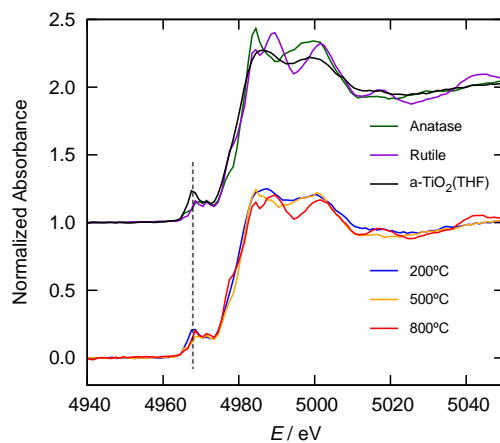


Fig. 5 Ti K-edge XANES spectra. Effect of calcination temperature.

### 参考文献

- [1] Misaki Ota, Bram Dwijaya, Yuichiro Hirota, Yoshiaki Uchida, Shunsuke Tanaka, Norikazu Nishiyama, "Synthesis of Amorphous  $\text{TiO}_2$  Nanoparticles with a High Surface Area and Their Transformation to  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  Nanoparticles", *Chem. Lett.*, 45, 1285-1287 (2016)
- [2] 山本 孝, "3d 遷移金属の X 線吸収スペクトルのプレッジピークは電気四重極遷移か電気双極子遷移か?", *X 線分析の進歩 38, Adv. X-Ray. Chem. Anal. Japan*, 38, 45-65 (2007)

### 研究成果公開方法／産業への応用・展開について

- ・アモルファス酸化チタンに Li 塩を反応させるとチタン酸リチウムナノ粒子が得られる。Li イオン電池の電極材料として期待され、企業との共同研究を予定している。本研究成果は、学会発表および論文投稿を予定している。