S23024

メカノケミカル法で作製した導電性チタン酸化物の XANES および EXAFS 解析

XANES and EXAFS analysis of conductive titanium oxides prepared by mechanochemical method

井上 博史[a], 李 昱江[a], 清水 祐太[a], 知久 昌信[a], 樋口 栄次[a], 鐘 承超[b], 折笠有基[b]
Hiroshi Inoue[a], Yujiang Li[a], Yuta Shimizu[a], Masanobu Chiku[a], Riji Higuchi[a], Chengchao Zhong[b], Yuki Orikasa[b]

[a] 大阪公立大学大学院工学研究科, [b] 立命館大学生命科学部
[a]Graduate School of Engineering, Osaka Metropolitan University, [b]The SR Center, Ritsumeikan University

e-mail: inoue-chem@omu.ac.jp

TiO_2 と MgH_2 の混合物を常温常圧でメカノケミカル処理すると、Ti_2O_3 の主結晶構造を有し 0.1 S cm^{-1} の電気伝導率を示す導電性チタン酸化物(TiO_{2-x})が得られる。TiO_{2-x} の構造についてより詳細な知見を得るために、異なる処理時間で作製した TiO_{2-x} の Ti K 吸収端 XANES、K 吸収端 EXAFS、L 吸収端 XANES 測定を行った。その結果、メカノケミカル処理の間に、酸素空孔の生成による結晶性の低下とともに TiO_2 の Ti^{4+}が Ti^{3+}に部分的に還元されることが明らかになった。

Mechanochemical treatment of a mixture of TiO_2 and MgH_2 at room temperature and pressure yields a conductive titanium oxide (TiO_{2-x}) with the main crystal structure of Ti_2O_3 and an electric conductivity of 0.1 S cm^{-1}. To gain a deeper insight into the structure characteristics of TiO_{2-x}, Ti K-edge XANES, K-edge EXAFS, and L-edge XANES measurements were performed on TiO_{2-x} prepared at different treatment periods of time. As a result, during the mechanochemical treatment, it was observed that Ti^{4+} in TiO_2 was partially reduced to Ti^{3+}, accompanied by a reduction in crystallinity due to the formation of oxygen vacancies.

Keywords: conductive titanium oxide, Ti K-edge XANES, Ti K-edge EXAFS, Ti L-edge XANES, mechanochemical treatment

背景と研究目的

次世代の固体高分子形燃料電池は 120℃以上の高温での作動が見込まれているため、カソード触媒の担体として用いられているケッチェンブラックのようなカーボン材料の酸化劣化は激しくなると予想される。TiO_2 が安価、無毒、化学的安定性や酸化耐性が高いなどの特徴を有することは知られているが、酸素欠損を有する酸化チタン（TiO_{2-x}）の中には金属並みの電子伝導性を示すものもあるため、TiO_{2-x} はカーボン代替の担体材料として非常に魅力的である。筆者らは、安全且つ簡単な TiO_{2-x} の作製法について検討し、TiO_2 と MgH_2 の混合物を不活性ガス雰囲気下でメカノケミカル処理することにより、常温常圧で TiO_{2-x} を作製することに成功している。また、本法で作製した TiO_{2-x} は、Ti_2O_3 の結晶構造を主相とし、0.1 S cm^{-1} の電気伝導率を示すことを明らかにしている。本研究では、TiO_{2-x} の構造についてより詳細な知見を得るために、Ti K 吸収端 XANES および EXAFS、L 吸収端 XANES 測定を行った。

実験

TiO_{2-x} は、ルチル型 TiO_2 粉末と還元剤である水素化マグネシウム粉末をモル比 4 : 1 で混合した後、Ar 雰囲気下でステンレス製ボールミルポットに入れ、遊星型ボールミル装置を用いて 5～40 時間メカノケミカル処理することにより作製した。この後、Mg 分を溶解させるために塩酸を加えて 24 時間攪拌した。その後、十分に水洗し、減圧濾過・真空乾燥した。得られた TiO_{2-x} は、メカノケ

ミカル処理時間が長くなるにつれて灰色から黒色に変化していた。

立命館大学SRセンターのBL-4にて、得られたTiO_{2-x}のTiのK吸収端XANESおよびEXAFS測定を透過法で、BL-2にてTiのL吸収端XANES測定を全電子収量法で行った。

結果、および、考察

5～40 時間のメカノケミカル処理により作製した TiO_{2-x} と比較としての市販のルチル型 TiO_2 および Ti_2O_3 の Ti K 吸収端および Ti L 吸収端 XANES スペクトルをそれぞれ Fig. 1 と Fig. 2 に示す。Fig. 1 において、ルチル型 TiO_2 では、文献[1]と同様、4969 eV および 4973 eV にピークが観測され、それぞれ Ti の 1s 軌道の電子の 4p-3d 混成軌道(t_{2g})および 4p-3d 混成軌道(e_g)への励起に起因している。Ti_2O_3 では、文献[2]と同様、TiO_2 のようなピークは存在せず、低エネルギー側にショルダーが観測され、K 吸収端は TiO_2 よりも低エネルギー側にシフトした。これに対して、メカノケミカル処理後のスペクトルでは、ルチル型 TiO_2 に帰属される 2 つのピークは観測されず、代わりに 4969 eV 付近にブロードなピークが観測され、処理時間の増加とともにピーク位置は低エネルギー側にシフトした。これは、XRD 測定による Ti_2O_3 相の出現と一致した。また、K 吸収端は TiO_2 よりも低エネルギー側にシフトした。これらの結果は、メカノケミカル処理により酸素空孔の生成により結晶性が低下するとともに Ti^{4+}が Ti^{3+}に部分的に還元されたことを示唆している。

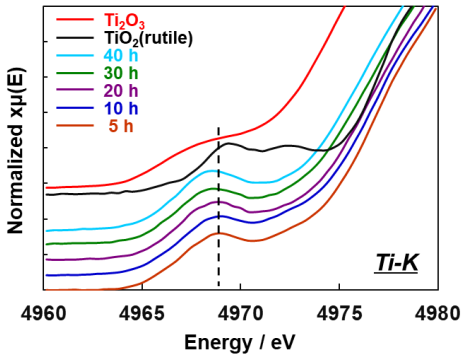

Fig. 1. Ti K-edge XANES spectra.

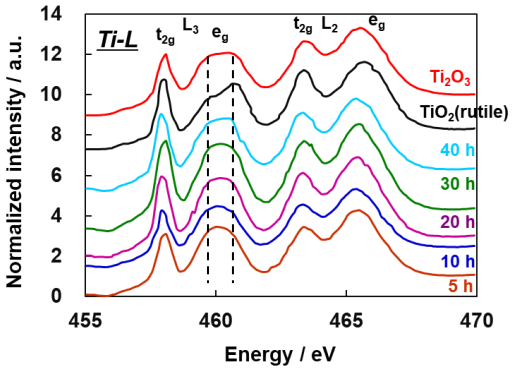

Fig. 2. Ti L-edge XANES spectra.

Fig. 2 において、ルチル型 TiO_2 では、2p($2p_{3/2}$, $2p_{1/2}$)軌道から 3d(t_{2g}, e_g)起動への励起に起因するピーク(L_3, L_2)[1]が観測された。L_2、L_3 吸収端の e_g 準位はそれぞれさらに 2 つのピークに分かれ、高エネルギー側のピークは低エネルギー側のピークより大きかった。メカノケミカル処理後には、高エネルギー側の強度が低下して 1 つのブロードなピークに変化し、Ti_2O_3 のスペクトルに似ていた。この結果は、TiO_{2-x} 粒子表面付近も Ti^{3+}ならびに酸素空孔が存在することを示唆している。

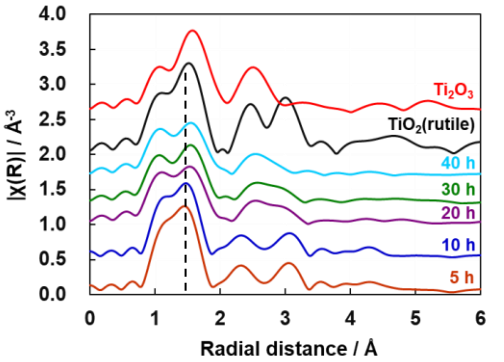

Fig. 3. Fourier transforms of Ti K-edge EXAFS spectra.

Fig. 3 は、5～40 時間のメカノケミカル処理により作製した TiO_{2-x} の Ti K 吸収端の EXAFS スペクトル解析から得られた動径分布関数を示す。メカノケミカル処理後の動径分布関数を TiO_2 と比較すると、処理時間の増加とともに 1.5 Å 付近の Ti－O 結合に帰属されるピークの強度が低下した。また、1.5 Å 付近の Ti－O 結合長は増加し、1.1 Å 付近の Ti－O 結合長は減少した 。さらに、2～3.5 Å に観測された Ti－Ti 結合に帰属される 2 つのピークが 1 つのブロードなピークに変化した。これらの結果は、酸素空孔の出現による Ti－O の配位数の減少を示唆している。

参考文献

[1] S.J. Stewart, M. Fernández-García, C. Belver, B.Simon Mun and F.G. Requejo, J. Phys. Chem. B 110 (2006) 16482.
[2] D. Zhang, X. Ma, H. Zhang, Y. Liao and Q. Xiang, Mater. Today Energy 10 (2018) 132.

研究成果公開方法／産業への応用・展開について

・本研究成果は、現在、執筆中の論文の国際学術誌への掲載をもって成果公開予定である。