

X線回折を用いた硫酸水溶液中におけるチタンイオンの溶液構造解析 Structure Analysis of Titanium Ion in Sulfuric Acid Solution by X-ray Diffraction.

鶴村 達也^a, 矢木 一範^a, 亀田 恭男^b
Tatsuya Tsurumura^a, Kazunori Yagi^a, Yasuo Kameda^b

^aテイカ(株), ^b山形大学
^aTayca. Co. Ltd., ^bYamagata University

硫酸法による二酸化チタン製造過程で生成する硫酸チタン水溶液中の Ti(IV) イオンの溶液構造を調査するため、硫酸チタン水溶液の放射光 X 線回折実験を行った。差分法を用いて、Ti 原子周囲の動径分布関数を導出し、硫酸濃度の変化に伴う Ti(IV) イオン周りの溶液構造解析を試みた。 $r=2 \text{ \AA}$ 付近に Ti-O の空間的相関によるピークが見られたが、今回の実験では差分干渉項 $\Delta i(Q)$ の $Q > 8 \text{ \AA}^{-1}$ 領域での S/N が十分でなく、得られた最近接 Ti-O の配位数についてはより信頼性の高いデータを取得する必要がある。

キーワード： チタン-硫酸水溶液、放射光 X 線回折、溶液構造解析、配位構造

背景と研究目的：

濃硫酸を用いてイルメナイト鉱 (FeTiO_3) を溶解し、Fe 等の不純物を分離・精製し、加水分解反応ののち、焼成することで二酸化チタンを得る硫酸法では、中間体として硫酸水溶液中に 4 価の Ti イオンが溶解した水溶液が得られる[1]。この水溶液は系内の硫酸濃度やチタンイオン濃度によって、加水分解反応が起きやすい場合、硫酸塩が析出しやすい場合、水溶液として長期間安定に存在する場合があります。二酸化チタン製造方法のさらなる効率化や高機能な二酸化チタンを合成する上で、水溶液中のチタンイオンの溶液構造を把握することは重要である。

そこで、本課題では、放射光 X 線回折実験から差分法を用いて Ti 原子周囲の情報のみを含む差分干渉項 $\Delta i(Q)$ を求め、フーリエ変換を行うことで Ti 原子周囲の原子分布を示す $\Delta g(r)$ を導出し、硫酸濃度の変化に伴う、Ti 周りの配位構造や溶液構造を調査した。

実験：

硫酸チタニル結晶 (TAYCA co) と 95%濃硫酸 (Sigma-Aldrich) を原材料として使用し、イオン交換水に溶解することで各試料 (Table 1) を作製した。試料は $\phi 5\text{mm}$ の NMR 管 (SHIGEMI) に封入し、室温にて測定を行った。空セル及びバックグラウンドの測定も行った。

BL19B2 に設置されている多軸回折装置を用い、X 線入射エネルギーは 30.00 keV (0.41325 \AA) で行い、検出時間を 1 s とし、角度ステップ幅 $\Delta 2\theta$ は $2^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ の時 0.1° 、 $80^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$ の時 0.2° の測定条件で行った。また各サンプルについて 5 回積算を行った。

Table1 各試料の Ti と硫酸濃度

試料 1	Ti=1.5 mol/L	S=5.3 mol/L
試料 2	Ti=0 mol/L	S=5.3 mol/L
試料 3	Ti=1.5 mol/L	S=3.5 mol/L
試料 4	Ti=0 mol/L	S=3.5 mol/L
試料 5	Ti=1.5 mol/L	S=7.0 mol/L
試料 6	Ti=0 mol/L	S=7.0 mol/L

データ解析は、得られた回折強度を規格化した $I(Q)$ から原子による干渉性の散乱強度 (溶液中に含まれる原子の数 (化学量論組成) と原子散乱因子を掛け合わせたもの) を除く事により干渉項 $i(Q)$ を得た。Ti 原子周囲の原子分布の情報のみを含む差分干渉項 $\Delta i(Q)$ は Ti を含む溶液の干渉項から Ti を含まない溶液の干渉項を差し引き求めた。この差分干渉項 $\Delta i(Q)$ をフーリエ変換するこ

とで Ti 原子周囲の原子分布を表す $\Delta g(r)$ を導出した。

結果および考察：

Fig.1 に各硫酸濃度における Ti 原子周囲の情報のみを含む差分干渉項 $\Delta i(Q)$ を示す。また、差分干渉項 $\Delta i(Q)$ のフーリエ変換より求めた各硫酸濃度における Ti 原子周囲の分布関数 $\Delta g(r)$ を Fig.2 に示す。Fig.2 より、 $r=2 \text{ \AA}$ 付近に最近接 Ti-O の空間的相関によるピークが見られる。最近接 Ti-O 配位数は硫酸濃度 3.5mol/L の時 7.0、5.3 mol/L の時 4.5、7.0 mol/L の時 8.0 という結果が得られた。今回 SPring-8 BL19B2 のデータによる差分干渉項 $\Delta i(Q)$ (Fig.1) は Q が大きな領域での統計精度が不十分ため、 $Q > 8 \text{ \AA}^{-1}$ の領域で S/N が悪い。最近接 Ti-O の配位数 (Table 2) は Q の大きな領域のデータの統計精度に影響されるため、得られた値の信頼性は十分ではないと考えられる。

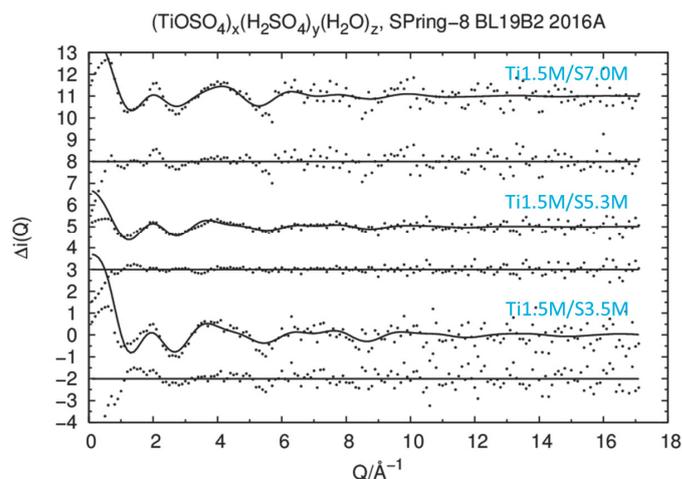


Fig.1 Difference interference function $\Delta i(Q)$ observed for aqueous solutions containing 1.5M Ti with different H₂SO₄ concentrations.

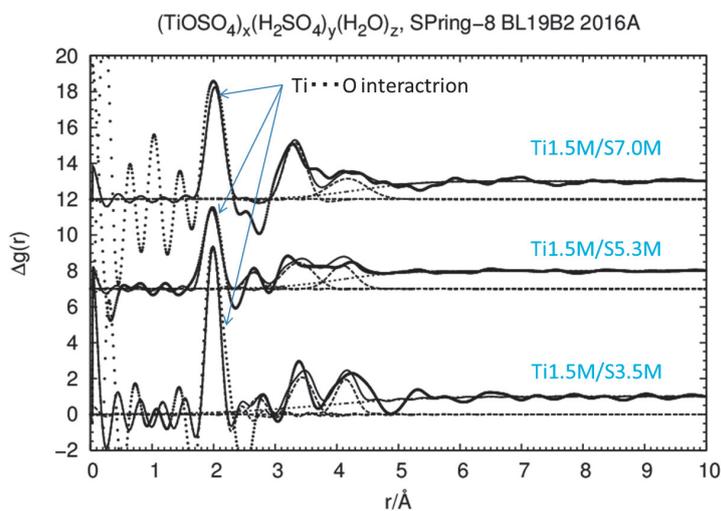


Fig.2 Distribution function around titanium ion, $\Delta g(r)$, derived from the difference interference function $\Delta i(Q)$.

Table2 各硫酸濃度での最近接 Ti-O の原子間距離及び配位数

i-j	Ti1.5M S7.0M			Ti1.5M S5.3M			Ti1.5M S3.5M		
	$r_{ij}/\text{\AA}$	$l_{ij}/\text{\AA}$	n_{ij}	$r_{ij}/\text{\AA}$	$l_{ij}/\text{\AA}$	n_{ij}	$r_{ij}/\text{\AA}$	$l_{ij}/\text{\AA}$	n_{ij}
Ti-O	2.03	0.13	8.0	1.98	0.12	4.5	2.00	0.08	7.0

今後の課題：

信頼性の高い結果を得るためにはQが高い領域(2 θ が高い領域)のX線散乱強度をより優れた統計精度で求める必要がある。

参考文献：

[1] 酸化チタン—物性と応用技術 清野 学著 技術堂出版