

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 CORPORATION, ^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て Ti(IV)イオン周りの溶液構造解析を試みた。光学系と露光時間を調整することで、波数 $Q=25 \text{ \AA}^{-1}$ の領域まで統計精度の高い差分干渉項 $\Delta i(Q)$ が得られた。 $\Delta i(Q)$ のフーリエ変換より求めた Ti 原子周囲の動径分布関数 $\Delta g(r)$ より、 $r=2.0 \text{ \AA}$ 付近に最近接の Ti-O 相関によるピークが確認でき、最近接 Ti-O の配位数は 6.0 との結果が得られた。

キーワード： 硫酸チタン水溶液、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 原子周囲の動径分布関数 $\Delta g(r)$ を導出することを目的に、測定条件の最適化を目指していく。

実験：

硫酸チタニル結晶(TAYCA 社製)と 95%濃硫酸(Sigma-Aldrich 社製)を原材料として使用し、イオン交換水に溶解することで硫酸チタン水溶液及び硫酸水溶液を作製した。試料は SHIGEMI 製 $\phi 5 \text{ mm}$ の NMR 管(材質 DURAN[®], Thin Wall 0.3725 mm)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 $30.00 \text{ keV}(0.41325 \text{ \AA})$ で行った。入射側及び受射側のスリットはそれぞれ $(0.5 \text{ mm} \times 10 \text{ mm})$ と $(6 \text{ mm} \times 12 \text{ mm})$ とした。ステップ間隔 $\Delta Q=0.05 \text{ \AA}^{-1}$ とし、波数 $0.5 \sim 25 \text{ \AA}^{-1}$ の測定範囲の露光時間、積算回数について Table1 にまとめる。

Table 1. 各波数領域での測定条件

開始波数 \AA^{-1}	終了波数 \AA^{-1}	露光時間 sec	積算回数
0.5	9.5	20	2
8.5	25	20	2
12	25	30	3
16	25	50	3

各試料の干渉項 $i(Q)$ は表 1 の測定条件で得られた散乱光データを接続し、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)と原子散乱因子の二乗と

の積)を除く事により得た。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 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 Ti 原子周囲の分布関数 $\Delta g(r)$ を Fig.2 に示す。前回 2016A1684 にて同一組成 (Ti=1.5/S=5.3 (M)) の水溶液を測定した結果では、 $Q > 8 \text{ \AA}^{-1}$ の領域での統計精度が悪く信頼性の高い結果が得られなかった。しかしながら Fig.1 では、高波数領域において十分な散乱強度を確保することで、 Q の大きな領域 ($Q=18 \text{ \AA}^{-1}$) まで高い S/N で測定できていることがわかる。Fig.2 より、 $r=2.0 \text{ \AA}$ 付近に最近接 Ti-O 相関によるピークが見られる。また、 $r=3.5 \text{ \AA}$ 、 4.0 \AA 付近にもピークが見られ、これはそれぞれ Ti-Ti 及び第二配位圏に存在する H_2O であると考えられる。最近接 Ti-O の配位数は 6.0 との結果が得られた。

今回 SPring-8 BL19B2 において、X 線散乱による Ti-硫酸水溶液の溶液構造解析が行える測定条件を見出した。今後、今回の実験条件を参考に硫酸濃度を変更した場合の Ti 周りの溶液構造変化を捉えるよう実験を進めていきたい。

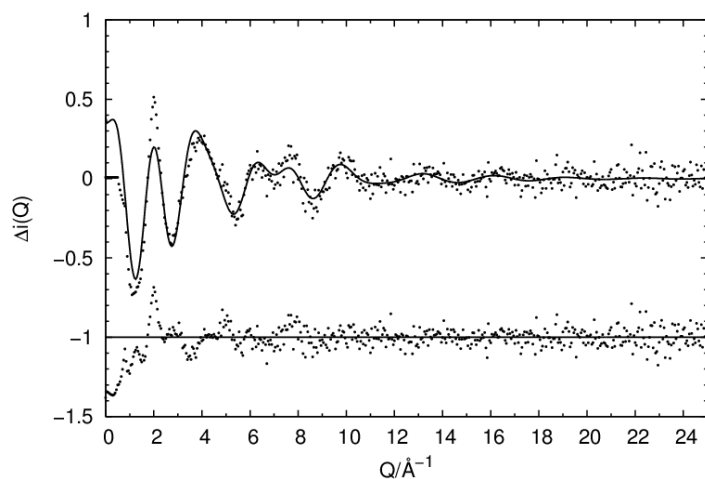


Fig. 1. Difference interference function $\Delta i(Q)$ observed for titanium ion in sulfuric acid solution.

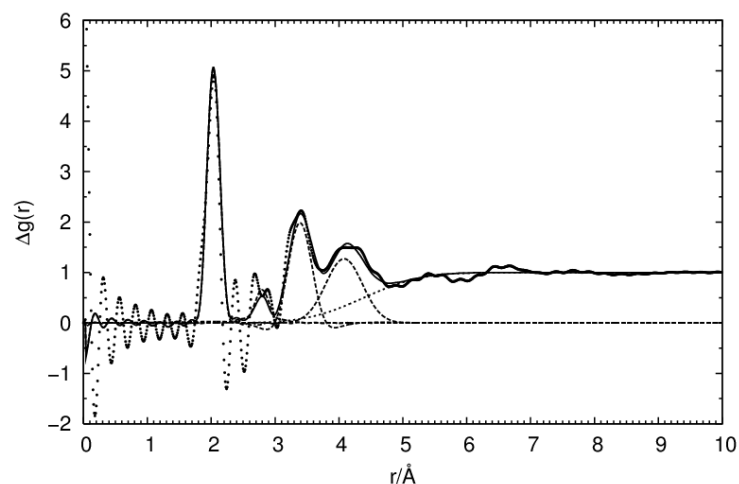


Fig. 2. Distribution function around titanium ion, $\Delta g(r)$, derived from the Fourier transform of the difference interference function $\Delta i(Q)$.

参考文献：

[1] 第 2 版 酸化チタン—物性と応用技術、清野 学、酸化チタン研究会著、技報堂出版 (2017).