

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, 藤井 健太^b, 亀田 恭男^c
Tatsuya Tsurumura^a, Kazunori Yagi^a, Kenta Fujii^b, Yasuo Kameda^b

^aテイカ(株), ^b山口大学 ^c山形大学
^aTAYCA CORPORATION, ^bYamaguchi University, ^cYamagata 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。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、最近接のピークが二つに分かれており、硫酸濃度を高めると Ti 周りの溶液構造が変化していることがわかった。

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、硫酸塩が析出しやすい水溶液組成において、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とした。

実験：

硫酸チタニル結晶 (TAYCA CORPORATION 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 $\phi 5$ 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 keV (0.41325 Å) で行った。入射側及び受光側のスリットはそれぞれ (0.5 mm×10 mm) と (6 mm×12 mm) とした。ステップ間隔 $\Delta Q=0.05 \text{ \AA}^{-1}$ とし、波数 0.5~25 \AA^{-1} の測定範囲の露光時間、積算回数について Table 1 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
0.1	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 Table 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。Fig. 1 より、前回 2016B1897 にて得られた結果[2]と同様、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 Ti-O 相関、 $r=3.5 \text{ \AA}$ 、 4.0 \AA 付近にそれぞれ Ti-Ti 及び第二配位圏に存在する H_2O と推察されるピークが得られた。

今回の実験は、溶液中の硫酸濃度が非常に高い溶液を測定している。硫酸濃度が及ぼす Ti 周りの溶液構造を考察するため、前回 2016B1897 の結果 ($\text{SO}_4=5.3 \text{ M}$) と比較する。硫酸濃度が高い場合の $r=2.0 \text{ \AA}$ 付近のピークより短い距離 ($r=1.8 \text{ \AA}$) にショルダーがあることがわかる。この挙動から、硫酸濃度が高い場合、Ti イオンの最近接には二種類の化学種が存在していることが推察できる。

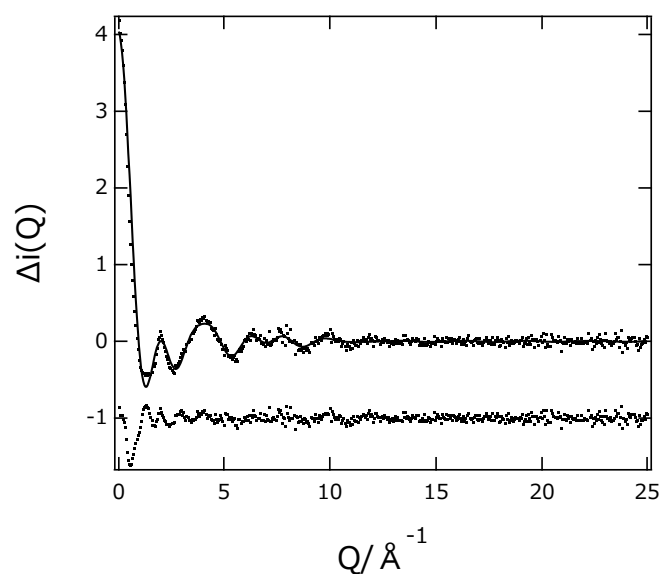


Fig.1 Difference interference function $\Delta i(Q)$ observed for titanium ion in sulfuric acid solution.

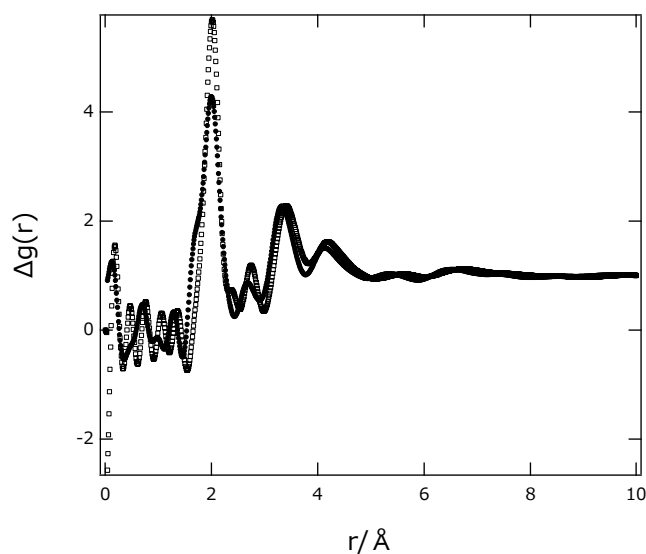


Fig.2 Distribution function around titanium ion, $\Delta g(r)$, derived from the fourier transform of the difference interference function $\Delta i(Q)$. Full circle (●): $\text{Ti}=1.5 \text{ mol/L}, \text{SO}_4=7.0 \text{ mol/L}$. Open square (□) : $\text{Ti}=1.5 \text{ mol/L}, \text{SO}_4=5.3 \text{ mol/L}$.

今後の課題：

今回得られた結果をもとに、計算化学やラマン分光等の分光実験を検討し、化学種の特定に努め、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られるよう進めていきたい。

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).
- [2] 鶴村達也 他、平成 28 年度 SPring-8 産業新分野支援課題・一般課題(産業分野)実施報告書 (2016B)、2016B1897.