四チタン酸カリウムの吸水性と熱的挙動

藤木良規・泉 富士夫・大坂俊明・渡辺 遵

(科学技術庁 無機材質研究所)

四チタン酸カリウム ($\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$) の吸湿と吸水性及び熱的挙動について、TG, DTA, IR スペクトル、高温 X 線回折の方法により研究した。 $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ の合成結晶質粉末の大気中における吸湿は 100 時間で 3.5 wt% まで増量して一次飽和するが、更に 700 時間で 9 wt% に達して飽和した。この吸着水分は層間水として 1 席を占有する。本相の熔融点は DTA を用いて $1114^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$ と決定した。

室温で 48 時間蒸留水中に浸漬した $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 相は 12.1 wt% まで水分を吸着した。この水分は層間水と結合水の 2 席を占有する。本相は 750°C 以上に加熱すると $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 相へ移行した。この相変化は加水分解により K^+ イオンが溶脱されたためである。

室温で 40 時間 1 規定酢酸溶液中に浸漬した $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 相は 16.4 wt% まで水分を吸着した。この水分は層間水と 2 種類の結合水に相当する 3 席を占有する。本相は 700°C 以上の温度で若干の $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 相を伴うが大部分はアナターゼ型 TiO_2 に移行する。

$\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 相の IR スペクトルを $250 \sim 700 \text{ cm}^{-1}$ の範囲内で KBr 錠剤法で測定した。 510 cm^{-1} , 460 cm^{-1} , 420 cm^{-1} (肩), 300 cm^{-1} の波数において特徴的な吸収帯を示し、これらは吸湿と吸水性の相違に基づいて変化した。また、 $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 相の Ca^{2+} イオンに対する陽イオン交換反応を試みた結果、交換容量として 0.25 meq/g を示した。
(12/1/1976 受付)

Water Absorption and Thermal Behavior of Potassium Tetratitanate

Yoshinori FUJIKI, Fujio IZUMI, Toshiaki OHSAKA and Mamoru WATANABE

(National Institute for Researches in Inorganic Materials, Ibaraki-ken, 300-31)

The moisture and water absorption and thermal behavior of potassium tetratitanates ($\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$) are studied by means of TG, DTA, IR spectra and high temperature X-ray diffraction.

The moisture absorption under normal atmospheric conditions of as-prepared crystalline powder of $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ exhibited an arrest with increase up to 3.5 wt% or to the composition $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot 0.8 \text{ H}_2\text{O}$ for 100 h, and furthermore, it was saturated with 9 wt% or at the composition of $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ after 700 h. This absorbed moisture was contained as interlayer water, and was dehydrated by heating at 120°C . The melting point of $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ was determined to be $1114^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$ by DTA.

The powder treated with distilled water at room temperature for 48 h absorbed water up to 12.1 wt% or to the composition $\text{K}_{2-x}\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot 2.8 \text{ H}_2\text{O}$ ($x \leq 0.7$). The water occupied two kinds of site which corresponded to interlayer water and bound water, respectively. The water-treated powder changed into $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ phase by heating at above 750°C . This showed that about one third of K^+ in $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ were easily eliminated in hydrolysis process.

The $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ powder treated with 1 N acetic acid solution at room temperature for 40 h absorbed water up to 16.4 wt% or to the composition $\text{K}_{2-x}\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot 3.8 \text{ H}_2\text{O}$ ($x \leq 2$). The water occupied three kinds of site which corresponded to interlayer water and two kinds of bound water, respectively. The hydrated phase obtained by acetic acid treatment changed into TiO_2 of anatase structure by heating at above 700°C with accompanying small amount of $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$.

Infrared spectra of $K_2Ti_4O_9$ by KBr pellet method revealed absorption on bands at wave-numbers of $510cm^{-1}$, $460cm^{-1}$, $420cm^{-1}$ (shoulder) and $300cm^{-1}$, respectively. These bands shifted with the change in moisture and water absorption behavior caused by acid treatment.

EDTA titration method showed cation exchange of $K^+ \leftrightarrow Ca^{2+}$ for well crystallized $K_2Ti_4O_9 \cdot nH_2O$ powder with the ion exchange capacity of 0.25 meq/g.

[Received December 1, 1976]

1. 緒 言

チタン酸カリウム繊維は断熱材をはじめ広い用途が期待される人工鉱物繊維である。一般式 $K_2O \cdot nTiO_2$ で示され、 n は 1~6 まで知られており、 n が高いほど耐熱・耐化学性に優れている¹⁾。筆者らは既にフラックス法で六チタン酸カリウム ($K_2Ti_6O_{13}$) 単独相及び四チタン酸カリウム ($K_2Ti_4O_9$) との混合相の大型繊維の育成について報告²⁾したが、その際にフラックス熔融液の広い塩基性度領域に渡り $K_2Ti_4O_9$ 相が生成し、その繊維性は $K_2Ti_6O_{13}$ 相よりも優れていることを述べた。更に $K_2Ti_4O_9$ 繊維は $K_2Ti_6O_{13}$ 繊維と比較して耐熱性が劣るのみならず吸湿性を有することなどを明らかにしたが、その詳細は不明であった。本報では $K_2Ti_4O_9$ 相の水分吸着性、熱的挙動と陽イオン交換体の可能性などについて検討したので報告する。

2. 実 験

2.1 出発試料の調製

$K_2Ti_4O_9$ 相は 99.9% アナターゼ型 TiO_2 と特級 K_2CO_3 を化学量論比に混合し、 $800^\circ C$ 、48 時間で合成した。この反応時間内に 2 回炉から試料を取り出し、瑪瑙乳鉢で摩砕混合した。得られた白色粉末状物質は SEM による観察で平均 $0.2 \times 2 \mu m$ の繊維状集合体であった。さらに粉末 X 線回折の結果、目的の単一相であり、結晶化度も良好であることを確認している。出発試料は基本的には 3 種類 (T-1, T-2, T-3) を用いた。上記合成相を T-1 として、T-2 は T-1 を蒸留水に 68 時間浸漬後、洗滌、風乾したもの、T-3 は T-1 を 1N 酢酸水溶液に 40 時間浸漬後、洗滌、風乾したものである。

Table 1. Preparation of starting samples.

Sample	Method of preparation
T-1	As-prepared powder of $K_2Ti_4O_9$ synthesized at $800^\circ C$ for 48 h using a stoichiometric mixture of TiO_2 and K_2CO_3
T-2	T-1 sample air-dried after soaking in distilled water at room temperature for 48 h
T-3	T-1 sample air-dried after soaking in 1N acetic acid solution at room temperature for 40 h
T-1A	As-prepared powder dehydrated at $120^\circ C$ for 30 min in a drying oven using T-1 sample
T-2A	As-prepared powder dehydrated at $120^\circ C$ for 30 min in a drying oven using T-2 sample
T-3A	As-prepared powder dehydrated at $120^\circ C$ for 30 min in a drying oven using T-3 sample

なお、これらの基本出発試料はいずれも含水相であるので、使用目的により $100^\circ C$ または $120^\circ C$ で 30 分間脱水処理した。この各試料は最後に記号 A (例えば T-1 A) を付す (表 1)。

2.2 測定方法

水分吸着測定は試料を大気中に放置し、水分の吸着量の経時変化を 100 時間まで化学天秤で測定した。TG 及び DTA の同時測定は理学電機製高温型を用い、測定条件は DTA 感度 $\pm 50 \mu mV$, TG 感度 10 mg, 昇温速度 $20^\circ C/min$, 記録紙移動速度 5 mm/min であった。赤外線吸収スペクトルは日立製 EPI-G 3 型および EPI-L 型を用いて波数 $3000 \sim 4000 cm^{-1}$ の範囲はスジョール法、波数 $200 \sim 700 cm^{-1}$ の範囲は KBr 錠剤法で測定した。粉末法高温 X 線回折は日本電子製を用いて $2\theta = 7.5 \sim 12.5^\circ$ 間を往復させ、ゴニオメーター走査速度 $2^\circ/min$, 昇温速度 $12^\circ/min$, 記録紙移動速度 2 cm/min で行った。陽イオン交換性試験は 0.5 g 試料を 10 mg の Ca^{2+} 含有水溶液 40 ml に 3 時間浸漬後、遠心分離した水溶液中の Ca^{2+} 量を EDTA 滴定法で求めた。

3. 結果と考察

3.1 水分吸着性

T-1 は大気中に放置すると吸湿により重量増加を示すが、約 20 時間で 3.5% ($K_2Ti_4O_9 \cdot 0.8H_2O$) 増量し、100 時間経過後でも一次的飽和状態のままで変化しなかったが、約 700 時間後では 9.0% ($K_2Ti_4O_9 \cdot 2H_2O$) に達した。これを $120^\circ C$ 、30 分間加熱脱水処理 (T-1 A) 後の復水過程は約 1 時間で 3.5%、20 時間で 8%、70 時間で 9.2% に達し 100% 復水した。同様に T-2 と T-3 の加熱脱水処理の結果はそれぞれ 12.1% ($K_{2-x}Ti_4O_9 \cdot 2.8H_2O$; $x \leq 0.7$)* と 16.4% ($K_{2-x}Ti_4O_9 \cdot 3.8H_2O$; $x \leq 2$)* の脱水減量を示した。その復水過程の代表的なものを図 1 に示す。初期は急で 1 時間までには T-1 A は 38%、T-2 A は 29%、T-3 A は 53.6% まで復水するが、その後は緩慢になり 100 時間経過後は T-2 A が 83%、T-3 A が 94% まで復水した。なお、T-1 A の復水曲線は 100 時間までは T-2 A とほとんど同じであった。要するに $K_2Ti_4O_9$ 相の大気中での水分吸着量は時間とともに段階的に増大する傾向があり、水及び酸処理

* これらの結晶水は結合水も含むが本報では存在状態の区別をせず記載する。

Fig. 1. Moisture absorption curves.

Fig. 2. A symbol S on the TG curves expresses the kinds of site in which are occupied by the absorbed water.

で含水量は一層増大し、 $T-3 > T-2 > T-1$ の関係が認められる。120°C での熱処理の場合は脱水-復水反応はいずれも可逆的であるが、500°C 以上で処理すると T-1 A を除いて復水現象が消滅した。

3.2 TG

図 2 に各試料の代表的な TG 曲線を示す。昇温加熱により段階的な脱水減量過程を示し、T-1 では 1 段階、T-2 では 2 段階、T-3 では明らかに 3 段階の相違を示している。いずれも約 100°C までに第 1 段階の脱水減量が終る。T-2 と T-3 は 100°C 以上で第 2 段階の減量に移行する。T-3 ではさらに 270°C 付近より第 3 段階の減量に移行するが、450°C までには両者とも減量は終了する。要するに、水及び酸処理により TG 特性が著しく変化するが、これは処理方法により含水機構と機構の種類数が異なるためである。 $K_2Ti_4O_9$ 相の構造中に占有する水の席には、T-1 の水を 1 席とすれば、T-2 では 2 席、T-3 では 3 席の存在が認められる。1 席水は脱水-復水特性から一般的な層間水（自然水）に相当し、2 席水および 3 席水は後で詳しく述べるように加水分解反応による K^+ イオンの溶脱と関係しており結合水に相当することが期待される。

3.3 IR スペクトル

一般式 $K_2O \cdot nTiO_2$ の n の異なる種々のチタン酸カリウムの IR スペクトルの特徴についてはすでに報告^{1), 3), 4)}がある。Belyaev ら¹⁾によれば $K_2Ti_4O_9$ 相は波数 520 cm^{-1} と 470 cm^{-1} の二つに特徴的吸収帯がある。

前者は TiO_6 八面体構造の Ti-O 結合の伸縮振動、

(a)

(b)

(c)

Fig. 3. Infrared spectra : (a) comparison between T-1 and T-1 A samples, (b) comparison among T-1, T-2 and T-2 A samples, (c) comparison between T-3 and T-3 A samples.

後者は変角振動によるとされている。図 3 (a) に筆者らの結果を示すが、前述の二つの吸収帯に相当する吸収帯は 510 cm^{-1} と 460 cm^{-1} にあらわれる。さらに 300 cm^{-1} にも大きな吸収帯がある。この波数 300 cm^{-1} の帰属についての詳細は検討中であるが、 TiO_6 八面体の Ti-O 結合に基づく変角振動に関係したものと推定される。そうすると、上述の 510 cm^{-1} と 460 cm^{-1} の吸収帯はい

ずれも伸縮振動に帰属されることになる。

$K_2Ti_4O_9$ の IR スペクトルはアナターゼのそれとよく似ているが、アナターゼでは 540 cm^{-1} に伸縮振動に帰属された大きな吸収帯⁵⁾があることから、 TiO_6 八面体に注目すれば上述の二つの吸収帯は伸縮振動スペクトルが分裂しているとも考えられる。アナターゼの IR スペクトルと類似する理由は、Berry ら⁶⁾や筆者らも後で述べるように $K_2Ti_4O_9$ の K^+ イオンを全部抽出したものは 700°C 以上でアナターゼになることと関係しており興味深い。一方、チタン酸カリウムの IR スペクトルは $MTiO_3$ で示されるペロブスカイトと類似することがよく知られており、 $BaTiO_3$ のように相転移に伴い立方晶系から対称性の低い構造に変わって、 $Ti-O$ 伸縮振動スペクトルが分裂⁷⁾することもある。ここでは K^+ イオンの関与が明らかでないので一義的に分裂と決めることはできない。

T-1 の吸湿と加熱脱水による吸収帯の変化を図 3(a) に、T-2 の吸水と K^+ イオンの一部溶脱、さらに脱水によるシフトを図 3(b) に、T-3 のそれらを図 3(c) にそれぞれ示している。

要するに、波数 $700\sim 200\text{ cm}^{-1}$ 範囲の IR スペクトルの測定結果を吸・脱水現象について総括すると次のようになる。

(1) 自然水の吸着は 420 cm^{-1} 付近の大きな肩状吸収帯を消失させ、(2) 結合水の吸着は 510 cm^{-1} の吸収帯をブロードにし、 300 cm^{-1} のそれが低波数側へ移動し、特に 3 席水が多くなると 460 cm^{-1} のそれが高波数側へ大きくシフトする。換言すれば、結合水は $Ti-O$ 伸縮振動スペクトルをブロードにし、変角振動のそれを低波数側へシフトさせる特徴を示した。しかし、後で述べるようにこれらの現象は加水分解反応による K^+ イオンの溶

Fig. 4. Infrared spectra showing difference of the stretching vibrations of O-H bonds corresponding to the interlayer water and bound water.

脱と密接に関係している。

更に、水の吸着状態を確認するために、良く知られた O-H 伸縮振動を示す $3000\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 範囲内でヌジョール法で測定した結果を図 4 に示す。各試料の吸収スペクトルの比較から自然水の吸着は 3100 cm^{-1} に、結合水は 3300 cm^{-1} に吸収帯を示した。これから水の吸着状態は少なくとも 2 席以上は予想されるが 3 席の明瞭な区別は困難であった。

3.4 DTA

T-1 (3.5% H_2O を含む)、T-2、T-3 の DTA 曲線の比較を図 5 に示す。脱水吸熱ピークは図 2 の TG 曲線で示す 1 席水と 3 席水に相当するものが明瞭で 2 席水のそれは不明瞭である。この 2 席水の脱水の不明瞭な原因は明らかでないが、一つの理由は高温 X 線回折の中で説明し図 6 と図 8 で示しているように $100\sim 300^\circ\text{C}$ 間で複雑な構造的変化を伴うので、それらの反応熱との関係のために不明瞭になったことが考えられる。

Fig. 5. DTA curve: A symbol S on the DTA curves is the same as that in Fig. 2.

図 5 の重要な特徴として 1 席水だけを含む T-1 では $1114^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$ 付近に大きな吸熱ピークを示し、昇温曲線もこの温度で明瞭なステップを示すが、2 席水および 3 席水を有する T-2 と T-3 曲線はこの温度付近で吸熱反応を示さない。測定を 1200°C で停止し、放冷後の試料を観察すると、T-1 は熔融体の急冷物であるが、T-2 と T-3 の試料は容積の縮小は認められるが熔融していない。熔融せずとも 1000°C 付近から漸次曲線が降下するのは、試料の焼結に基づく容積縮小により容器との接触面積が低下することに起因している。 1250°C まで加熱した DTA 後の試料を粉末 X 線回折で調べると、T-1 は融体の冷却過程で再結晶化した $K_2Ti_4O_9$ 相であるが、T-2 は $K_2Ti_6O_{13}$ 相へ移行している。この場合に水中の浸漬時間が 15 時間では微量の $K_2Ti_4O_9$ 相が共存したが、48 時間では全部 $K_2Ti_6O_{13}$ 相であった。T-3 は微量の $K_2Ti_6O_{13}$ 相を伴うが大部分はルチル相であった。

要するに、T-1 の $1114^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$ における吸熱反応は

$K_2Ti_4O_9$ 相の調和熔融に基づくもので、この熔融温度と相変化の関係は層間水の吸着量 (3.5% 及び 9%) には無関係であった。T-2 と T-3 の相変化は後で詳細に述べるように試料処理方法の相違による K 成分の溶脱量に原因している。

3.5 高温 X 線回折

$K_2Ti_4O_9$ 相及びその含水相の X 線回折の最強線を含む特徴的なピークは図 6 に示すように $2\theta=7\sim 15^\circ$ 範囲内に現われる。既に述べたように本実験の各供試試料は少なくとも 120°C までの熱処理では脱水-復水特性が可

Fig. 6. X-ray diffraction patterns exhibiting the relationship between moisture or water absorption and its dehydration.

Fig. 7. Phase change on heating of T-1 and T-2 samples by high temperature X-ray diffraction.

逆であるが、 500°C の熱処理では T-2 と T-3 の復水現象は消滅する。振動法による高温 X 線回折の結果、T-1 (3.5~9.0% H_2O を含む) は約 60°C で含水相最強線強度は 35% に減少し、 90°C までに完全に消滅し、無水相に移行する。熔融によるピーク強度の減少は 1110°C 付近で急激に起こり約 1167°C で完了し、他相へ移行することなく調和熔融することを確認した (図 7)。この熔融温度は DTA の測定値より高めで温度幅が広いが、これは測温条件の相違と試料の装填表面積が広いので温度分布が一様でないためと思われる。

T-2 は約 60°C で含水相は全部無水相へ移行し、更に 750°C 付近より漸次 $K_2Ti_6O_{13}$ 相へ移行し、約 1150°C で完了する。これは T-1 との比較から T-2 では明らかに加水分解反応により K^+ イオンの一部が溶脱されているため、脱水反応の結果、組成的に $K_2Ti_4O_9$ よりも K 含量の少ない $K_2Ti_6O_{13}$ 相へ移行せざるを得ないことを示している (図 7)。この結果、T-2 の組成式として $K_{2-x}Ti_4O_9 \cdot 2.8H_2O$, $x \leq 0.7$ が推定される。

T-3 の加熱による相変化は非常に複雑である。T-3 の特徴的回折像を図 8 に示すが、T-2 とは明らかに異なる。

T-3 は 100°C までの脱水に伴い次の相へ移行する。この相変化で $2\theta=7\sim 15^\circ$ 間のピーク数は 3 本から 5 本に増える。更に 180°C までに一部のピークが消滅して 4 本

Fig. 8. X-ray diffraction patterns after heat-treatments at various temperatures of T-3 sample.

になり 380°C 付近よりこれらのピーク強度が漸次低下し始め、450°C までにはほとんど不明瞭な状態になる。これらの相変化の様子を段階的に示したのが図 8 である。更に、X 線の回折範囲を $2\theta=7\sim40^\circ$ に拡張し、段階的加熱実験で詳しく検討した結果次の事実が判明した。脱水が完了する 450°C までに回折像の強度がほとんど消滅状態まで低下するのは、K 成分のほとんどが溶脱されたために起こる試料の分解であろう。そのために、700°C 以上では大部分がアナターゼ型 TiO_2 に移行する。しかし、僅かの K 成分の残留が認められ、500°C 以上ではこの K 含量に見合うだけの $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 相が確認され、1000°C 以上ではさらに僅かの $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ も出現する (図 8)。これらの結果から T-3 の組成式として $\text{K}_{2-x}\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot 3.8\text{H}_2\text{O}$, $x \leq 2$ が推定される。なお、上述のアナターゼについてルチルへの相転移を DTA で測定すると 905~1075°C の温度幅を示す発熱ピークが観測された。

以上で T-1, T-2, T-3 の脱水特性と熱的挙動の関係を総合的にみると、1 席水だけの吸着水の脱水は無水相へ、2 席水までのそれは $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 相へ、3 席水までのそれはアナターゼ型 TiO_2 へ本質的に移行する傾向がある。2 席水と 3 席水を占有する試料は必ず K^+ イオンが抽出されており、これらの水は結合水として作用している。

3.6 陽イオン交換性

$\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ は加水分解反応により K^+ イオンが容易に抽出されることが明白となったので、他種陽イオンとの交換性を検討する必要がある。そこで予備的に Ca^{2+} イオンについて EDTA 滴定法で調べた。その結果、粉末状 $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 相 (SEM 像で平均 $4\mu\text{m}$ の繊維長を有する) に対する分配係数 (K_d) は 27.5, 交換容量として 0.25 meq/g であった。さらに $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 組成よりも K_2O 成分の多い $\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 相が約 10% 混在する別試料では $K_d=133.3$, 交換容量として 1.56 meq/g に増大した。これは K 含量の増大と加水分解率が比例するためである¹⁾。一方、平均 2 mm の繊維長を有し、約 20% の $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 相が混在する別試料ではほとんど交換性を示さなかった。

現時点では、少なくとも長繊維よりも微繊維ほど、そして K 含量の多い組成ほど Ca^{2+} イオンとの交換性が向上する傾向がみられるが、今後の詳細な検討が必要である。

3.7 化学的性質の構造的考察

$\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ については粉末 X 線回折像からの d 値とその強度比だけは測定⁹⁾されているが、面指数、空間群、格子定数その他の解析値は知られていない。 $\text{K}_2\text{O} \cdot n\text{TiO}_2$ 系で詳細に構造が解析されているのは n が 6 と 2 である。一方、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{TiO}_2$ 系の構造と n が同じものは等構造であることが知られており、 $n=6$ では両系^{9),10)}とも

Fig. 9. Structure change from tunnel to layer in $\text{NaO} \cdot n\text{TiO}_2$ series.

TiO_6 八面体の連なりが b 軸方向へはトンネル状構造を呈し、このトンネル空間を K^+ イオンが占有する特徴を示す。この構造は化学的に安定で吸水性はなく、加水分解もしない。次に構造解析されているのは $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ¹⁰⁾ でこれは上記トンネルが開放された層状構造で TiO_6 八面体連結の層面は b 軸に平行である (図 9)。次いで $\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ ¹¹⁾ の構造が解析されており、 Ti^{4+} は 5 配位構造になるが、 TiO_5 の鎖状連結は a 軸に平行で、層面はやはり b 軸に平行で c 面に含まれる。

要するに、 $n < 6$ では TiO_6 の連結はトンネル構造から層状構造へ移行する傾向があることから、 $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 相も層状構造を仮想することができる。多分基本的には $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ の構造に類似することが予想される (詳細な解析は別に検討中である)。従って層状構造であるために $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ よりも化学的安定性が低下して、吸湿性のみならず、加水分解反応、陽イオン交換反応などが生ずるものと推定される。なお、 $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ が含水相 ($\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) になると X 線回折像は全く変化し、最強線 $d=8.8\text{Å}$ は $d=10.9\text{Å}$ まで移動する。すなわち層間水の吸着により約 2.1Å 膨潤する。これは多分 (100) 面に相当する。

4. 結 論

結果をまとめると次のようである。

(1) $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 相 (T-1) は段階的吸湿性を示し、約 3.5% ($\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$) の一次飽和を経て最終的に約 9% ($\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) まで達する。本相を蒸留水に浸漬処理 (T-2) すると吸水量が増大し約 12% ($\text{K}_{2-x}\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot 2.8\text{H}_2\text{O}$, $x \leq 0.7$), 1 N 酢酸溶液に浸漬処理 (T-3) すると約 16.5% ($\text{K}_{2-x}\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot 3.8\text{H}_2\text{O}$, $x \leq 2$) に達した。いずれも 120°C の脱水処理では吸湿により復水するが、500°C 処理では T-2 と T-3 の吸湿性が消滅した。

(2) TG から主として T-1 は 1 段階、T-2 は 2 段階、T-3 は 3 段階の脱水過程を示し、試料の処理方法により吸着水は 3 席まで占有し得る。高温 X 線による相変化の解析結果から 1 席水は層間水、2 席水と 3 席水は

結合水である。

(3) T-1 の赤外線吸収スペクトルは 510 cm^{-1} , 460 cm^{-1} , 420 cm^{-1} (肩), 300 cm^{-1} に特徴的な吸収帯を示し, それが吸湿すると 420 cm^{-1} (肩) が消失する. T-2 では更に 510 cm^{-1} の吸収帯が低波数側へ移動する. T-3 は T-2 と類似するが, 更に 470 cm^{-1} の吸収帯が高波数側へ移動する. T-2 と T-3 が示す吸収帯の移動は水の占有状態と K^+ イオンの抽出による影響が考えられる。

(4) DTA と高温 X 線回折から $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ は $1114^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$ で調和熔融する. T-2 は約 750°C より 1150°C までに漸次 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 相へ移行する. T-3 は複雑で, T-2 とは異なる含水相構造を示し, 脱水過程で複雑な相変化を示すが, 約 450°C までに分解し, 700°C 以上で大部分はアナターゼ型 TiO_2 に移行する。

(5) $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ の Ca^{2+} に対する陽イオン交換反応は分配係数 $K_d=27.5$, 交換容量として 0.25 meq/g であ

った。

本報の一部は昭和 51 年 10 月 13 日, 人工鉱物討論会において発表したものである。

文 献

- 1) E.K. Belyaev 他, *Inorg. Mater.*, **10**, 395-98 (1974).
- 2) 藤木良規, 泉富士夫, 窯協, **85**, 155-62 (1977).
- 3) A.J. Easteal and D.J. Udy, *High Temp. Sci.*, **4**, 487-95 (1972).
- 4) Bh. V.J. Rao, *J. Am. Ceram. Soc.*, **47**, 455-63 (1964).
- 5) W.B. White, and R. Roy, *Am. Mineral.*, **49**, 1670-87 (1964).
- 6) K.L. Berry 他, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **14**, 231-39 (1960).
- 7) J.T. Last, *Phys. Rev.*, **105**, 1740-50 (1956).
- 8) H. Cid-Dresdner and M.J. Buerger, *Zeit. Kristallog.*, **117**, 411-30 (1962).
- 9) S. Andersson and A.D. Wadsley, *Acta Cryst.*, **15**, 194-06 (1962).
- 10) *ibid.*, *Acta Cryst.*, **14**, 1425-29 (1961).
- 11) *ibid.*, *Acta Chem. Scand.*, **15**, 663-69 (1961).

論文・Paper

有機バナジウム化合物膜の熱分解による 酸化バナジウム薄膜の作成と生成過程

関 谷 忠・松 下 徹*

(工業技術院 名古屋工業技術試験所
* 北海道大学 工学部 応用化学科)

ナフテン酸バナジウムのブタノール溶液を基板に塗布し, 乾燥後, 空気中あるいは窒素雰囲気中で焼成することによって酸化バナジウムの薄膜を生成させた。

薄膜の生成過程を TGA, IR スペクトル, 電子線および X 線回折によって調べた。

薄膜中にナフテン酸バナジウムの加水分解によって生成した非晶質酸化バナジウムは焼成温度の上昇とともに次第に結晶化し, 空気中または窒素雰囲気中で 600°C , 20 分間焼成することによって, それぞれほとんど V_2O_5 または VO_2 からなる薄膜が得られた。

塗布-乾燥-焼成 (窒素雰囲気中 600°C , 20 分) の操作をくり返し, そのつど薄膜の電気抵抗を測定すると, くり返し回数が 2 回目から約 60°C に転移が現われはじめ, くり返し回数の増加とともにその転移は顕著になった。

基板に合成弗素雲母のへき開面を用いると, 基板面の結晶性によって薄膜の結晶性が増し, 電気抵抗の転移はスライドガラスおよび透明石英ガラスを基板に用いた場合よりもさらにシャープになった。

(2/14/1977 受付)

Preparation and Formation Process of Vanadium Oxide Films by Thermal Decomposition of Vanadium Naphthenate