文 献

- 1) 鈴木 傑, 坂村博康, 今岡 稔, 窯協, **79**, 299-301 (1971).
- 2) R. Simha and R.F. Boyer, *J. Chem. Phys.*, **37**, 1003-07 (1962).
- 3) R.L. Myuller and Z.U. Borisova, "Solid State Chemistry", Consultant Bureau, New York, (1966) p. 1-10.
- 4) Y. Kawamoto and S. Tsuchihashi, *J. Am. Ceram. Soc.*, **54**, 131-35 (1971).

ノート・Note

チタン酸カリウム繊維の水熱脱アルカリによる 繊維状二酸化チタンの合成

清水 紀夫・柳田 博明*・堀 正 芳・橋本甲四郎

(千葉工業大学 工業化学科
* 東京大学 工学部 工業化学科)
(1978 年 1 月 13 日受付)

Synthesis of Anatase Fibers from Potassium Titanate Fibers under Hydrothermal Leaching

Tadao SHIMIZU, Hiroaki YANAGIDA*, Masayoshi HORI and Koshiro HASHIMOTO

(Department of Industrial Chemistry, Chiba Institute of Technology, Narashino-shi 275)
(* Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, University of Tokyo)
Bunkyo-ku 113

[Received January 13, 1978]

1. 緒 言

チタン酸カリウム繊維は代表的人工鉱物繊維の一つである。チタン酸カリウム繊維には六チタン酸カリウム ($K_2O \cdot 6 TiO_2$), 四チタン酸カリウム ($K_2O \cdot 4 TiO_2$), 非結晶質チタン酸カリウム繊維及び新しく見出された水和チタン酸カリウム (実験式 $2 K_2O \cdot 11 TiO_2 \cdot 2 \sim 3 H_2O$) がある^{9)~10)}。

一方、二酸化チタンは融点がチタン酸カリウムより高いうえ、電子材料用原料や触媒担体など利用範囲の広い物質である。そのためもし繊維状二酸化チタンが得られれば新しい利用分野が開ける可能性は大であると考えられる。

著者らは新しく見出された水和チタン酸カリウム繊維と、チタン酸カリウム繊維で最も安定な六チタン酸カリウム繊維を用い、硫酸溶液の水熱処理を行った。そのとき水和チタン酸カリウム繊維より容易にアナターゼ (TiO_2) 繊維が得られることを見出したので報告する。

2. 実験方法

用いた試薬はすべて市販特級試薬であった。出発原料として用いたチタン酸カリウム繊維は前報で詳述した混練-乾燥-焼成法 (KDC 法) による炭酸カリウムと二酸化チタン (ルチル) の反応で得たものである^{9)~10)}。

出発原料として用いた 2 種のチタン酸カリウム繊維のうち、水和チタン酸カリウム繊維は X 相チタン酸カリウム繊維と呼ばれる実験式 $2 K_2O \cdot 11 TiO_2 \cdot 2 \sim 3 H_2O$ で示されるものである。

もう一つの出発原料である六チタン酸カリウム繊維 ($K_2O \cdot 6 TiO_2$) は上述 X 相を焼成して得たものである。

水熱処理に用いた反応容器はハステロイ製の内容積 20.5 ml のモレー型オートクレーブである。出発原料の量は 1 g 一定で、溶液の充てん量も 50% と一定で行った。

反応は電気炉中に静置して行い、所定温度、所定時間の反応後、流水にてオートクレーブを急冷して試料を取り出した。なお、所定温度に達するまでに約 60 分を要した。反応時間は所定温度に達してから時間である。試料を取り出し、水にて充分洗浄、戸過し、80°C で一

昼夜乾燥させた。

試料の同定並びに定量は粉末X線回折によった。測定は $\text{Cu K}\alpha$ を用いて行った。

定量は二酸化チタン（アナターゼ）と六チタン酸カリウムの組み合わせで、アナターゼは $2\theta=25.4^\circ$ 付近、六チタン酸カリウムは $2\theta=11.8^\circ$ 付近の第一ピークを用い検量線を作り求めた。更に二酸化チタン（アナターゼ）と水和チタン酸カリウムの組み合わせで、アナターゼは $2\theta=25.4^\circ$ 付近、水和チタン酸カリウムは $2\theta=8.1^\circ$ 付近の第一ピークを用いて、ピーク高さによりやはり検量線を作り定量を行った。定量法の性格上 10% 程度の誤差が生じ得ると思われる。

3. 結果及び考察

3.1 X 相の硫酸溶液処理

水での処理ではアナターゼの生成が不十分なため酸性溶液での処理を行った。酸には硫酸を用いた。

0.05 規定硫酸溶液による処理の場合を図 1 に示した。全体として水による処理の結果に似ている。X 相の残存域は水による処理の場合とほとんど同じであるが、残存量は少ない。

アナターゼの生成量は低温、短時間側でやや多く、時間がたつにつれて減少して処理条件に関係なく約 15% と一定値になる傾向が認められる。このことは一度生成したアナターゼが再び反応して六チタン酸カリウムになるためで溶液の酸濃度により安定化されるアナターゼの量が一定であることを意味しているものと思われる。

同時に六チタン酸カリウムも処理時間が長くなるにつれて一定化する傾向が認められた。また非結晶質チタン酸カリウムの生成は認められなかった。

試料は高温、長時間処理するほど淡黄色を経て灰色に変化した。また高温、長時間処理後の反応溶液に暗紫色

Fig. 1. Change of the ratio of anatase (●: 0.05 $\text{N H}_2\text{SO}_4$, ○: 0.5 $\text{N H}_2\text{SO}_4$), potassium hexatitanate (■: 0.05 $\text{N H}_2\text{SO}_4$), and the hydrous potassium titanate fibers (▲: 0.05 $\text{N H}_2\text{SO}_4$, △: 0.5 $\text{N H}_2\text{SO}_4$) with time in the products formed from the hydrous potassium titanate fibers under hydrothermal conditions with sulfuric acid at 350° (—), 400° (····) and 450°C (—).

の着色が認められた。このことはチタンの溶解が起きていることを示している。

0.25 規定硫酸溶液による処理の場合は全体の傾向として 0.05 規定硫酸溶液の場合と同じであったが、X 相の残存域は 0.05 規定硫酸溶液の場合に比べ更に狭まっていた。そしてアナターゼ、六チタン酸カリウムの生成率は時間がたつにつれて約 30% 及び約 70% と一定値になる傾向が認められた。このことは 0.05 規定硫酸溶液のところで述べたように処理溶液の酸濃度により安定化するアナターゼ量がきまることを示していると思われる。更に 100% アナターゼにするためには 0.25 規定硫酸溶液でも不十分なことを示している。

試料の色は高温、長時間処理に向かって淡黄色から灰色へ変わった。また溶液に暗紫色の着色が 0.05 規定硫酸の場合より強く認められた。

0.5 規定硫酸溶液処理の場合の結果も図 1 に示した。これから明らかなように低温、短時間側でも X 相の残存は認められず、また六チタン酸カリウムも 3 時間以内で消えてしまい、すべてアナターゼとなった。この時の生成物の形状は出発原料の繊維形状を保っていた。すなわちこのような処理によりアナターゼ繊維が得られることが見出された。これは新しい酸化チタン繊維の合成法と考えられる。

生成物の色は高温、長時間処理側に向かって淡灰色から暗紫色となった。また処理液の色も高温、長時間側で暗紫色が濃くなった。

3.2 六チタン酸カリウムの硫酸処理

更に比較するために六チタン酸カリウム繊維を出発原料として実験を行った。

0.05 規定硫酸で処理した結果を図 2 に示す。水和チタン酸カリウム繊維の場合に比べ脱カリウム反応がかなり遅れていることが分る。しかし、アナターゼ生成量が長時間処理により約 45% と一定化する傾向が認められ、

Fig. 2. Change of the ratio of anatase (●: 0.05 $\text{N H}_2\text{SO}_4$, ○: 0.5 $\text{N H}_2\text{SO}_4$) and potassium hexatitanate (■: 0.05 $\text{N H}_2\text{SO}_4$, □: 0.5 $\text{N H}_2\text{SO}_4$) with time in the products formed from the potassium hexatitanate fibers under hydrothermal conditions with sulfuric acid at 350° (—), 400° (····) and 450°C (—).

酸濃度により、アナターゼ生成量がきまることは水和チタン酸カリウム繊維の場合と同じであった。ただし水和チタン酸カリウム繊維を用いた場合に短時間側で一時アナターゼが増大する現象は、この場合認められなかった。

0.5 規定硫酸で処理した結果も図 2 に示す。この場合、長時間処理によりアナターゼを 100% 生成することができるが、水和チタン酸カリウム繊維を用いた場合に比べ 0.05 規定硫酸の場合と同様、かなり脱カリウム反応が遅くなっていることが分る。

この結果より、六チタン酸カリウム繊維よりの脱カリウム反応は水和チタン酸カリウム繊維よりの脱カリウム反応より困難であることが分った。

3.3 アナターゼ繊維

上述の結果を利用することにより、チタン酸カリウム繊維を用いて、酸溶液で水熱処理を行うと繊維外形を損なわずに脱アルカリ反応が起こり、アナターゼ繊維を作ることができることが判明した (図 3)。更に水熱処理時間が 100 時間のような長時間処理では脱カリウム反応だけでなく溶解析出反応も起こり、繊維形状が崩れ粉末アナターゼになってしまうことも判明した。

出発原料としてのチタン酸カリウム繊維は六チタン酸

カリウム繊維よりも水和チタン酸カリウム繊維の方が脱アルカリが起こりやすくアナターゼ繊維を得るためには優れていた。

また、処理液の酸濃度が低いと、できたアナターゼが再び反応して六チタン酸カリウムになってしまうことから酸濃度によりアナターゼの生成量が決定されることが分った。100% アナターゼにするためには硫酸溶液の場合、0.5 規定以上の濃度が必要であった。これらのことからチタン酸カリウム繊維を用いて脱カリウム反応により、アナターゼ繊維を得るためにはできるだけ高濃度の酸溶液を用い、できるだけ短時間に処理することが望ましいことが判明した。

4. 総 括

チタン酸カリウム繊維を出発原料として酸溶液で水熱処理を行うと脱カリウム反応が起こりアナターゼ繊維を得ることができた。アナターゼの生成量は酸の濃度で決定された。したがってできるだけ高濃度の酸により短時間処理で作ることが、繊維形状を崩さないためにも望ましい。出発原料としては、六チタン酸カリウム繊維よりは水和チタン酸カリウム繊維の方がカリウムが抜けやすく優れていた。

文 献

- 1) A.J. Eastale and D.J. Udy, *High Temp. Sci.*, **4**, 487 (1972).
- 2) 清水紀夫, 橋本甲四郎, 柳田博明, 窯協, **83**, 305 (1975).
- 3) 清水紀夫, 橋本甲四郎, 柳田博明, 窯協, **84**, 36 (1976).
- 4) 清水紀夫, 森田徹紀, 柳田博明, 橋本甲四郎, 窯協, **85**, 189 (1977).
- 5) K.L. Berry 他, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **14**, 231 (1960).
- 6) Plumley and Orr, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1289 (1961).
- 7) H.C. Dresdner and M.J. Buerger, *Z. Krist.*, **117**, 117 (1962).
- 8) 武藤文夫, 山梨大学工学部研究報告, **25**, 95 (1974).
- 9) 清水紀夫, 柳田博明, 橋本甲四郎, 窯協, **85**, 567 (1977).
- 10) 清水紀夫, 柳田博明, 堀 正芳, 橋本甲四郎, 窯協, **86**, 399 (1978).

Fig. 3. The anatase fibers were synthesized from the hydrous potassium titanate fibers under hydrothermal conditions with 0.5 N H_2SO_4 at 450°C for 20 h.