論文・Paper

TiO₂ の水熱結晶化に及ぼすフッ化物 及び脱水の効果について

太田 敏孝・山 井 巖*・斎 藤 肇

(名古屋大学 工学部 応用化学科)
(* 名古屋工業大学 窯業技術研究施設)

通常の水熱反応に脱水反応を併用することにより、無定形酸化チタンからの TiO₂ の結晶化をフッ化物溶液中、350°~600°C において行った。脱水剤としては、水素よりイオン化傾向の大きい金属を用いた。

KF 溶液では主にチタン酸カリが、そして CsF 溶液ではアナターゼが生成した。一方、NaF 溶液では、420°C 以上で、ルチル結晶が溶解析出過程により生成した。そして、Zn を用いて脱水を行った場合には、通常の水熱法と比較して大きな結晶が生成した。この場合の Zn の酸化反応を検討した結果、短時間にて終了していたことが分り、脱水の効果は結晶化の初期、恐らく核生成時に働いたことが考えられた。

更に、結晶成長を行うため、種々の金属を用いて脱水を長時間続けることを試みたが、良好な結果は得られなかった。また、初めにルチル粉末を核として加えて反応を行った場合、脱水により幾分か成長することが観察された。

(1979 年 11 月 5 日受付)

Effects of Fluoride and Dehydration on the Hydrothermal Crystallization of TiO₂

Toshitaka OOTA, Iwao YAMAI* and Hajime SAITO

(Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Nagoya University, Nagoya-shi 464)
(* Ceramic Engineering Laboratory, Nagoya Institute of Technology, Tajimi-shi 507)

To investigate the effects of dehydration on ordinary hydrothermal reactions, TiO₂ was crystallized hydrothermally from amorphous titanium dioxide. The so-called hydrothermal dehydration method was a new one, that is, it was the flux evaporation method under hydrothermal conditions. In this method the supersaturation required to undergo crystal growth might be achieved by the dehydration of a part of water in an autoclave. Various kinds of metal with higher ionization tendencies than that of hydrogen can be used as dehydration agents.

Hydrothermal reactions were carried out at 350°~600°C in fluoride solutions such as KF, CsF and NaF. At lower temperatures, amorphous titanium dioxide gels were converted into anatase. At higher temperatures, rutile was formed through a solution and precipitation process from gels or anatase, which was thermodynamically unstable with respect to rutile. In KF solutions, fibrous K₂Ti₆O₁₃ was formed as a by-product. In CsF solutions, metastable anatase existed at temperatures up to 600°C. Consequently, KF and CsF appeared to be unsuitable solvents for crystallization of rutile. On the other hand, in NaF solutions, the anatase-rutile transformation was rapidly accelerated at 420°C or above, and blue well-developed rutile crystals precipitated.

The crystals obtained by the hydrothermal dehydration method with Zn metal were larger in comparison with the ordinary hydrothermal method. The weight gains of Zn to ZnO and the increase in the H₂ pressure evolved by the dehydration process suggested that the oxidation of Zn metal was almost completed in a short time. This dehydration, therefore, would give an adequate supersaturation in the solution at the initial stage in crystallization, so that nuclei of the rutile would be formed. It was assumed that the nuclei grew to be

large crystals by ordinary hydrothermal reactions subsequently. If the dehydration might be continued until a later stage, much larger crystals should be grown. According to the assumption that dehydration was controlled by the reactivity of a metal, Al, Fe, Mg and Pb were used as dehydration agents; no positive results were obtained, however. When a small amount of rutile-type TiO_2 powder was added as nuclei, crystal growth was slightly observed to proceed by dehydration.

[Received November 5, 1979]

Key-words : Hydrothermal, Crystallization, Dehydration method, TiO_2 , Rutile, Amorphous titanium dioxide, Fluoride solutions

1. 緒 言

水熱法は高温高压下に結晶を合成及び育成する方法であるが、原理的には水溶液からの生成と類似している。溶液からの結晶の析出には過飽和状態が必要とされ、通常これは温度降下により得られている。しかし、溶解度の温度係数の小さいものでは温度を大きく変えなければならないし、溶解度の小さいものでは大量の飽和溶液を用いなくとも大きな結晶はつくれない。過飽和を得る別の方法としては蒸発法があり、古くから簡便な方法として行われ、溶解度の小さいものなどに適用されている。水熱脱水法とは、この蒸発法を水熱下にも適用し、通常の水熱法より低温低圧で溶解度及び溶解度の温度係数の小さいものに対しても結晶成長を行わせる方法である。

水熱下に溶液を蒸発させる方法としては、反応容器中に水素よりイオン化傾向の大きい金属を入れ、これと水蒸気との反応により、水の一部を金属酸化物と水素の形で脱水することを考えた。そして、既に著者らは、この水熱脱水法により、温石綿¹⁾、チタン酸カリウム²⁾の合成を行い、良好な繊維状晶が得られることを報告した。本報では、これらの結晶成長に対する脱水の効果を更に詳しく検討するため、チタン酸カリウムの原料に用いた水酸化チタンから TiO_2 への水熱結晶化を脱水法の適用例として選び、実験を行った結果を報告する。

この TiO_2 には3種の変態、アナターゼ、ブルッカイト、ルチルが存在するが、安定相はルチルのみである。通常の水熱下においては、アナターゼ、ルチルの2相が存在し、ルチルへの転移に関して多くの報告がある^{3)~6)}。そこでは、無定形 TiO_2 あるいはアナターゼからのルチルの生成に対して、温度、圧力の増加^{3),4)} 及びフッ化物などの鹵化剤の存在⁵⁾ が触媒作用をすることが知られている。また、Matthews は、アナターゼは無定形 TiO_2 から構造の再配列により容易に生成し、ルチルは溶解析出により結晶化することを報告している⁶⁾。したがって、本実験では、フッ化物溶液からのルチル析出に対して主な検討を行うことにした。これまで、ルチル単結晶の水熱育成は温度こう配法によるものが主で、そこではかなりの高温高压が必要とされた^{7),8)}。これに対し、脱水法では、より穏やかな条件下においてルチルの析出を促進できると考えられる。

2. 実 験

2.1 原 料

水酸化チタンは、アナターゼ型 TiO_2 の製法⁹⁾を参考にし、硫酸を触媒とした市販試薬特級四塩化チタンの加水分解により調製した。この際生成した HCl を、多量の蒸留水によりよく洗浄し、硝酸銀にて Cl^- イオンの除去を確認した。この物質を 100°C において一昼夜乾燥した後の含水量は、 $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ とした場合、 $n=1.0\sim1.9$ であり、X線粉末回折により無定形であることが確認され、これを粉碎して出発物質とした。

一部の実験では、市販試薬特級 TiO_2 を 1200°C において2時間焼成して得たルチル型 TiO_2 粉末を、水酸化チタンとともに原料として使用した。

溶液は、市販試薬特級 KF, CsF, NaF に蒸留水を加え、所望の濃度の溶液を調製した。

脱水剤には、市販試薬特級粉末状及び粒状 Zn, 試薬1級粉末状及び粒状 Al, 砂状 Mg, 砂状 Pb 金属そして電解鉄粉及び鉄板をそのまま使用した。

2.2 実験方法

反応装置は、内容積約 140 ml のステンレス又はハステロイ製自緊式オートクレーブを用い、この中に水酸化チタンを懸濁させた溶液を 30 cc 入れた試料容器と、脱水剤を入れた容器を図1のように装てんし、電気炉中にて加熱した。試料容器は、外径 20 mm, 長さ 100~200

Fig. 1. Apparatus for the hydrothermal dehydration method.

a : Furnace, b : Heater, c : Thermocouple well, d : Pressure gauge, e : Autoclave, f : Nutrient, g : Pt-tube, h : Dehydration agent, i : Stainless rod.

mm, 厚さ 0.05 mm の白金管を, そして脱水剤の容器は, 長さ 30~50 mm の白金管のほか, アルミナ質ターマン管及び銅製容器を使用した。

反応温度は, 350°~600°C の範囲で行い, 昇温時間は 300°C まで 1 時間, 500°C まで約 2 時間を要し, 冷却は放冷とし, 500°C から 400°C まで降下するのに 30 分, 400°C から 300°C まで 1~1.5 時間を要した。

脱水反応は, 金属と水との反応により発生した水素圧の増加及び反応後の金属の重量増により, その進行を推定した。

生成物は, 水洗い, 風乾後, X線粉末回折, 顕微鏡観察を行った。生成したルチルとアナターゼの量比は, ルチルの (110) 反射と, アナターゼの (101) 反射のピーク面積比から見積もった¹⁰⁾。また, 比重約 4.1 の Clerici 溶液を調製し, ルチル結晶の確認を行った。

3. 結果及び考察

3.1 反応条件の検討

溶液として TiO_2 の水熱合成に適していることが知られている各種フッ化物溶液を用いて, 反応条件について検討を行った。この際, チタン酸カリウムの合成において効果のあった Zn を用いて, 脱水法の適用の可否についても併せて検討した。Kuznetsov⁷⁾, Passaret ら⁸⁾は, ルチル単結晶の水熱合成を温度 500°~600°C, 充てん率 0.6~0.7, 圧力 ~1000 気圧の条件下で行っているが, 本実験においては装置及び脱水法の都合上, より温和な条件下において行った。すなわち, 温度こう配法では, 成長, 溶解ゾーンの対流のため, 高充てん率にて液相を必要とするが, 脱水法では低充てん率の方が脱水が効果的に働くこと²⁾ から, 低充てん率 0.2~0.3 にて反応を行った。これは, ほぼ臨界充てん率に等しく, 臨界温度まで液相が存在していると考えられる。しかし, ルチルの結晶化にはより高温にする必要があり, 本実験の水熱状態について詳しくは分らなかった。実際には, 生成物はすべて試料用白金管内底部に存在し, 対流などによる管外への移動はなく, 更に脱水剤の混入も検出されなかった。したがって, 本実験における反応は, 所定温度において, ある程度の TiO_2 が管内液相中に溶解し析出する等温下における粒成長であると考えられた。なお, 特に断らない限り, 脱水剤はオートクレーブ底部に設置し, 脱水を行わない場合も, 温度分布及び温度こう配などを同一条件にするため, 脱水剤容器のみあるいはステンレス棒を同様に装てんした。

3.1.1 KF 溶液における反応

従来 TiO_2 結晶は, 主に KF 溶液を用いて水熱合成が行われ^{7), 8), 11)}, その理由として TiO_2 の溶解度が高く, 他のフッ化物と比較して最も大きな自然核生成結晶が得られることなどが考えられている。したがって, 本

Table 1. Experimental conditions and results in KF and CsF solutions.

No.	Solvent	Conc. (mol/kg)	Temp. (°C)	Press. (kg/cm ²)	Time (day)	Products
1	KF	1.0	350	103	1	A
2	KF	1.0	400	160	1	A<R
3	KF	1.0	420	174	2	A<R
4*	KF	1.0	420	249	1	A>R
5	KF	2.0	420	200	2	A>R, K
6*	KF	2.0	420	255	2	A>R, K
7	KF	1.0	450	275	2	A>R, K
8*	KF	1.0	450	301	1	A<R(24 μ)
9	KF	1.0	475	283	1	A>R
10*	KF	1.0	475	356	1	A<R(36 μ)
11	KF	1.0	525	339	1	R, K
12	CsF	1.2	420	140	1	A
13*	CsF	1.2	420	200	1	A>>R(trace)
14	CsF	1.2	450	258	4	A
15	CsF	1.2	470	277	1	A

* by the hydrothermal dehydration method with Zn metal.

A= anatase, R= rutile, K= potassium hexatitanate.

実験においても初めに KF 溶液を用いて反応を行った。代表的な結果を表 1 に示す。

適当な KF 濃度を選定するため, 420°C において 2 日間反応を行った。1 mol/kg においてはルチルが生成していたが, 2 mol/kg ではチタン酸カリウム針状結晶が副生し, 4 mol/kg ではほとんどチタン酸カリウムに変化した。Kuznetsov によれば, 2 mol/kg 以上ではフッ素を含むチタン化合物が生成する⁷⁾ことが予想されたが, 本研究では六チタン酸カリウム以外の副生成物は確認されなかった。また 1.5 mol/kg 以下の濃度では溶解量が少ないので, 1.5~2 mol/kg が適していると報告されている⁷⁾が, 本研究ではチタン酸カリウムの生成及び脱水による濃度の増加を考慮し, 1 mol/kg 溶液にて反応温度の検討を行った。

350°C においては, 生成物はアナターゼ単一相で, 光学顕微鏡観察から, 原料に用いた水酸化チタンがそのまま残存しているのと同様な状態であると考えられた。ルチルは 400°C 以上において生成したが, 450°C では 2 日間, 525°C では 1 日の反応でチタン酸カリウムが生成し, ルチルの生成量は減少した。また, アナターゼは反応時間により異なるが, 475°C では 1 日の反応後においてもかなり残存した。そして, 525°C までにルチルあるいはチタン酸カリウムに変化した。

以上の結果から, Matthews の報告⁶⁾と同様に, アナターゼは原料がそのまま変化し, ルチル及びチタン酸カリウムは溶解種からの析出であると推定できる。したがって溶存 TiO_2 が溶液から析出する時にカリウムと反応してチタン酸カリウムが生成した場合は, 原料として残存し

Fig. 2. Photographs of the crystals obtained from KF solutions.

- a : $A > R$, by the ordinary hydrothermal method in 1 mol/kg KF at 475°C (No. 9).
 b : $A < R$, by the hydrothermal dehydration method in 1 mol/kg KF at 475°C (No. 10).
 c : $K_2Ti_6O_{13}$ needles, by the hydrothermal dehydration method in 2 mol/kg KF at 420°C (No. 6).

ているアナターゼに対し、相対的にルチルの生成量が減少したと考えられる。

また、図2に示すように、脱水を行わなかった場合と比較して、Znにより脱水を行った場合、1 mol/kg では475°Cにおいて大きなルチル結晶が、そして2 mol/kgでは420°Cにおいて特に長くて太い約5 mmのチタン酸カリウム針状晶が析出した。したがって、脱水は結晶の析出を促進することが考えられる。しかし、KF溶液の場合、脱水はチタン酸カリウムの析出に対しても同様に効果を及ぼすため、 TiO_2 の析出のみに対する検討には、チタニアとの反応性の低い溶液を用いる必要があると考えられる。

3.1.2 CsF 溶液における反応

CsF 溶液の場合、KFより低温においてルチル単結晶を育成できることが報告⁹⁾されているが、本実験では、表1に示すように、470°Cまでの反応においてルチルは全く析出せず、アナターゼ相のみであり、これは顕微鏡観察の結果、原料とほとんど変わっていない粉末であった。すなわち、CsFはKFより強くアナターゼの安定化に働き、ルチルの析出には更に高温における反応が必要であると考えられた。そこで、温度をオートクレーブ下部600°C、上部500°Cとし、充填率0.6、圧力750 kg/cm²、反応時間3日の条件下で、白金管に封入して反応を行った。その結果、暗青色の最大0.5 mmの

ルチル単結晶が数十個自然核生成したが、まだ主生成相はアナターゼ粉末であった。

Znにより脱水を行った場合は、図3に示すように、420°Cにて白金管内壁に少量のルチル微結晶が析出しているのが観察された。これは、わずかに溶解していた TiO_2 が脱水により過飽和となり析出したためであると考えられる。また同定はできなかったが、恐らく報告⁹⁾にあるCsFと TiO_2 の化合物と考えられる副生成物が微量検出された。

以上の結果から、脱水によるルチルの析出が認められたが、CsFによるアナターゼの安定化及び副生成物の析出などのため、CsF溶液における脱水法の検討は複雑になると考えられ、次にNaFについて実験を行った。

3.1.3 NaF 溶液における反応

NaF 溶液中では、Kuznetsov⁷⁾及びPassaretら⁸⁾の結果から推定して、400°Cほどの低温においては TiO_2 の溶解度はかなり小さく、ルチルの析出は困難であろうと予想されたが、結果は表2に示すように、KF、CsF両溶液と比較して、より低温においてもルチルが生成し、420°C以上では青く着色した数 μm ～数十 μm のルチル結晶が主生成相として析出した。なお、NaFは水への溶解度が小さいため、反応は主に0.7 mol/kgにて行った。またKF、CsF溶液における反応と異なり、副生成物は全く検出されず、直接試料容器中にNaF粉末を入れ高濃度のNaF溶液として反応を行った場合においても、全くNaの化合物は生成しなかった。

Znにより脱水を行った場合には、特に420°Cにおいて通常の水熱法に比べ、大きな結晶が析出した。したがって、NaF溶液においては低温でルチルが生成し、脱水の効果もあり、更に TiO_2 との反応性も小さいと考えられ、単純にルチルの析出に及ぼす脱水の効果を検討するのに適していると考えられたので、以下NaF溶液にて反応を行った。

Fig. 3. Photographs of the crystals obtained from CsF solutions.

- a : Anatase powder.
 b : Rutile crystals precipitated on inner wall of Pt-tube by the hydrothermal dehydration method.

Table 2. Experimental conditions and results in NaF solutions.

No.	Dehydration	Temp. (g) (°C)	Press.(P _{H₂}) (kg/cm ²)	Time (day)	Yield (%)	Size (μm)
1	-	350	135	1	12	8
2	-	420	228	1	85	-
3	-	420	253	2	93	20
4	-	450	253	1	97	24
5	-	500	299	1	100	20
6	-	550	400	1	97	12
7	Zn powder 10	420	187-10	1	99	32
8	Zn powder 10	420	222- 8	3	78	60
9	Zn powder 10	500	255- 5	1	98	20
10	Zn granules 15	400	244-64	1	100	60
11	Zn granules 10	450	337-30	3	90	20
12	Al granules 10	420	412-145	2	90	32
13	Fe powder 10	420	332-48	1	56	-
14	Mg powder 5	420	335-55	1	62	-

また、水熱法及び水熱脱水法の両方とも、420°C 付近において大きな結晶が生成し、高温では微結晶となる傾向が認められたが、この理由の一つとして、NaF 溶液ではアナターゼからルチルへの溶解析出による転移が420°C 付近において顕著になり、この温度ではルチルの成長とアナターゼの溶解による原料の供給とが適当に一致したためであることが考えられる。その証拠として、原料に初めからルチル粉末のみを用いた場合にはほとんど成長は観察されず微結晶のまま存在した。すなわち、安定なルチルからは溶解析出が困難で、結晶成長が非常に遅いため大きな結晶が生成しにくくなると考えられる。したがって、高温における反応では非常に速くルチルが生成されるため、同様な結果として、これらいったん生成したルチル微結晶からは大きな結晶へ成長しなかったと考えられる。

3.1.4 溶液中のアルカリイオンの作用について

TiO₂ の溶解に対してフッ化物が適していることは数多く報告され^{(5), (7), (9), (12), (13)}、その場合、フッ素は Ti⁴⁺ との錯体を形成しやすく TiO₂ の結合を切断することが考えられているが、一方陽イオンについてはほとんど説明されていない。フッ化物溶液中への TiO₂ の溶解に関しては、Kuznetsov により、470°~600°C の温度範囲では、高温側から低温側へ輸送される TiO₂ の量は、KF>NaF であること⁷⁾、そして Passaret により、KF 及び CsF 溶液中への TiO₂ の溶解度が測定され、400°C 付近では極めて小さく、500°~600°C 以上において初めて急速に増加すること⁸⁾ などが報告されている。

本実験においては、NaF 溶液にて反応を行った場合に溶解析出により大きなルチル結晶が生成し、一方 KF、CsF 溶液では水酸化チタンの脱水により生成したと考えられる粉末状の溶解析出過程を経ていないアナターゼが主生成物であり、NaF 溶液に比べほとんど溶解してい

ないという結果が得られた。これを説明するためには、本実験条件下における溶解度について検討する必要があると考えられるので、次のような実験を行った。すなわち、フラックス法により合成したルチル針状単結晶を各フッ化物溶液とともに白金管に封入し、420°C 及び 450°C にて4日間反応を行い、その変化を観察することにより溶解性を推測することを試みた。その結果、いずれの場合も溶解したこん跡は観察されず、この温度範囲ではフッ化物溶液中へのルチルの溶解度は非常に小さいことが分った。したがって、NaF が TiO₂ の溶解に適しているという本実験結果は、溶解度よりむしろ溶解速度ないし溶解析出の速度の差という観点から考察される必要があると考えられた。

本実験においては、原料に水酸化チタンを用いており、TiO₂ の結晶化に関しては、この水酸化チタン及び脱水され生成したアナターゼがルチルに比べ不安定でより溶解性に富むため、ルチルに対して過飽和となり、ルチルが析出すると考えられる。そして溶解度が非常に小さいので、この過程は、ある飽和溶解量のもとで連続的に進行していくと考えられ、この過程が速いほど結晶化が速いと推定される。フッ化物溶液中の TiO₂ の溶解種としては泉らにより報告されているような TiOF₃⁻¹ などのオキシフルオロ錯体あるいはこれらの複合イオンが重合したもの¹¹⁾ が考えられるが、これらの安定性は溶液中のアルカリイオンとの相互作用により異なり¹⁴⁾、その結果、各々のアルカリ溶液中における結晶化速度に差が生ずると推定される。ここで、K⁺, Cs⁺ は Na⁺ に比べ TiO₂ の溶解種との相互作用が強いと仮定すると、K⁺, Cs⁺ 溶液中では Na⁺ 溶液中に比べ溶解種がより安定となり、TiO₂ の析出速度はより遅くなると考えられる。したがって、これらの溶液ではアナターゼが大量に残存し、一方 Na⁺ 溶液中では容易に溶解析出が進むためルチル結晶が成長したと説明できる。また十分に高温の場合には、反応速度は速く、しかも溶解度も大きいので、いずれの溶液においてもルチルの析出が観察されたと考えられる。なお、この相互作用が安定な化合物を形成するほど強い場合は、チタン酸カリウムのような化合物の析出を生ずると考えられる。

また、溶解種ではなく、TiO₂ 表面上にフッ化アルカリが吸着して形成された表面状態が、KF 及び CsF 溶液においては低温でも安定なため、更に溶解されることが妨げられ、溶解速度が極めて遅くなり、その結果、アナターゼが安定化されるルチルが析出しなかったとも考えられる。これについては大きなイオンの拡散が遅いことに一つの原因がある¹⁴⁾ と考えられる。

3.2 脱水法の検討

3.2.1 Zn による脱水反応について

Zn 粉末により脱水反応を行った場合、いずれの溶液

においても通常の水熱法の場合と比較して大きな結晶が析出する傾向にあり、特に NaF では 420°C において大きなルチル結晶が生成したので、この場合の Zn の脱水反応について検討した。

1 日反応した後に Zn 粉末はすべて ZnO へ酸化され、

Fig. 4. (a) The time-dependence of the percentage of ZnO (●) and the residual pressure of H_2 (○) produced by dehydration with Zn granules (15 g) at 420°C , 20% fill of 0.7 mol/kg NaF solutions. (b) The temperature-dependence for 0 h (●) and for 1 day (◆), in which the time taken to reach at a desired temperature was from 1.5 to 2 h.

乳白色粉末として脱水剤容器中に存在していた。したがって、Zn の酸化は 1 日以内に終了していたことが推測され、脱水反応の時間経過を粒状亜鉛 15 g を用いて、その重量増、水素残圧から推定した。ここで、急冷は行っていないため、各温度において 0 時間の反応、すなわち所定温度に達した時点で冷却した実験を行い、昇温及び冷却中の反応とした。結果は図 4 に示すように、Zn の酸化は $350^{\circ}\sim 400^{\circ}\text{C}$ において開始され、 500°C では極めて短時間内に終了し、 420°C においては 5 時間以内にすべて酸化されることが分った。ここで、 420°C においては昇温時間中の脱水は無視してよいと考えられるが、 500°C においては昇温中に Zn は酸化された可能性が大きく、その結果として、脱水を行わなかった場合の結果と同様な生成物が析出したことが考えられる。

以上の結果から、 420°C における Zn による脱水反応はルチル結晶の析出の初期において働き、その後は通常の水熱成長が続いたと考えられる。したがって、ルチルの成長に対して長時間の脱水を続けるため、脱水剤部分の温度及び Zn の形状あるいは他の金属の使用などを検討する必要がある。

3.2.2 脱水剤の検討

適当な脱水剤を得るため、Zn の外に、Al, Fe, Mg, Pb 金属を用いて TiO_2 の水熱結晶化を行った。代表的な結果を表 2 及び図 5 に示す。金属の充てん量は Zn の場合を参考に $1/3\sim 1/10$ mol 用い、反応後の生成酸化物及び発生水素圧から脱水反応について考察し、析出ルチル結晶との関係を検討した。

Fig. 5. Photographs of the crystals obtained from NaF solutions at 420°C .

- a : For 2 days by the ordinary hydrothermal method (No. 3)
- b : For 1 day by the hydrothermal dehydration method with Zn (No. 7).
- c : For 3 days with Zn (No. 8).
- d : For 2 days with Al (No. 12).
- e : For 1 day with Fe (No. 13).
- f : For 1 day with Mg (No. 14).

Al は α - Al_2O_3 及び水酸化アルミニウムに変わり、この反応は Zn とほぼ同様で、 $350^\circ\sim 400^\circ\text{C}$ において始まり、粉末状 Al 10 g を用いた場合、 420°C において3時間ですべてが反応した。粒状の Al を用いた場合は、 450°C において4日間反応を行った後も、一部金属粒が残存した。この場合、粒の表面の反応は非常に速く、残存している Al は酸化物層に囲まれているため、その後の反応はかなり遅くなった。 420°C においては、10 g の Al 粒を用いた場合、約 5 g が2時間で酸化され、脱水剤としての効果は Zn とほぼ同様であると考えられ、実際に析出したルチル結晶も、Zn の場合と同様に、比較的大きな結晶が観察された。

Fig. 6. Changes of (a) the gain in weight of the oxidation products and (b) the residual pressure of H_2 , produced by dehydration with Fe powder (15 g).

- : At 420°C , 30% fill of 0.7 mol/kg NaF solutions.
- : At 450°C , 20% fill of 1 mol/kg KF solutions.

Fe は、板状の塊を用いた場合、 450°C において10日間反応した後も、表面以外はほとんど酸化されなかった。粉末状では、 400°C では全く反応しなかったが、 420°C 以上において酸化が始まり、 Fe_3O_4 が生成した。そして図6に示すように、 420°C ではある程度酸化された後は反応が進まなかったが、 450°C では徐々に進行した。しかし、生成物中に大きなルチル結晶は全く観察されず、この理由として、Fe では Zn あるいは Al に比べ脱水速度が遅く、脱水量が少なかったためルチルの析出にあまり効果がなかったと考えられた。

Mg は、 $200^\circ\sim 300^\circ\text{C}$ において、すべて $\text{Mg}(\text{OH})_2$ へ変化した。したがって、 400°C 以上の反応では脱水反応は昇温中に終了してしまうことが予想され、実際に $400^\circ\sim 450^\circ\text{C}$ においてルチルの析出に対して全く効果はなかった。

Pb は 327°C にて融解し、白金管を腐食するほか、 420°C において水との反応は起きなかった。

以上のように、種々の金属を脱水剤として用いて実験を行ったが、ルチルの成長とともに脱水が進行する金属は見つけることができなかった。

また、脱水剤に関係なく反応系に作用する脱水の効果として、発生水素による圧力の増加が考えられるが、表2の No. 7, 12~13 の比較から分るように、この程度の圧力ではその影響はほとんどないと考えられる。

3.2.3 脱水の効果について

脱水剤として Zn, Al を用いた場合に比較的大きなルチル結晶が生成した理由として、これらの脱水反応が反応温度 420°C 付近にて開始され、しかもその速度が比較的速く、一時にかなりの量が脱水されたことが考えられる。したがって、これらの脱水反応は、 TiO_2 の結晶化の初期、すなわちルチルの核生成時に作用したと推定される。そこで、これについて詳細に検討するため、Zn 粉末を用いて脱水を行い、生成結晶の時間による変化及

Fig. 7. The SEM photographs showing crystallization process of TiO_2 at 420°C .

- a : R>A, for 5 h by the ordinary hydrothermal method.
- b : R, for 20 h by the ordinary hydrothermal method.
- c : R, for 5 h by the hydrothermal dehydration method with Zn.
- d : R, for 20 h by the hydrothermal dehydration method with Zn.

びルチル核の添加効果を走査型電子顕微鏡により観察した。

図7に 0.7 mol/kg NaF 溶液 40 cc, 水酸化チタン 0.5 g, Zn 15 g を装てんして, 420°C において反応を行った時の生成結晶の SEM 写真を示す。この場合, 脱水反応を行った時の生成結晶の SEM 写真を示す。この場合, 脱水反応は5時間で完了しており, 脱水量は約 3 cc であった。圧力変化による脱水反応の進行を図8に示す。5時間の反応においては, 通常の水熱法ではルチルの外にアナターゼが約 40% 生成し, はっきりした結晶は観察されなかったが, 脱水法では 100% ルチルが析

Fig. 8. Pressure increase with reaction time at 420°C, 30% fill of 0.7 mol/kg NaF solutions under hydrothermal dehydration process.

- : With Zn powder (15 g).
- : Without dehydration agent.

出し, 微結晶の析出が観察された。そして, 20 時間の反応で水熱成長の結果, 図7 b, d'のように結晶の大きさに差が現れた。

また, これら SEM 写真の比較から, 生成結晶の形状はアナターゼが存在する場合は原料の水酸化チタンと同様な非常に細かい粉末が残存しており, 一方ルチルが生成した場合は個々の結晶ははっきりした形を有しており, これは Matthews の報告⁹⁾と全く一致し, 本実験においてもアナターゼは原料に用いた水酸化チタンがそのまま変化して生成し, ルチルは溶解析出過程を通して生成することが確認された。そして, 通常の水熱法ではアナターゼがかなり残存することから, ルチルへの結晶化にはかなりの誘導期間が存在すると考えられる。一方, 脱水法では反応初期に脱水により過飽和となった TiO_2 がルチルとして析出し, これを核としてその後急速に成長し, ルチル相のみになったと考えられる。したがって, この場合の脱水の効果は析出結晶の核生成の促進に働いたと考えられ, 種結晶の添加効果に類似した効果であると考えられる。

そこで, 次に原料中に初めから ルチル粉末を 0.05 g 添加し, NaF 溶液 30 cc, 水酸化チタン 0.5 g, Zn 15~20 g を充てんして反応を行った。この実験では Zn による脱水反応を長時間続けることを期待して, 脱水剤と試料の位置を逆にし, その間に小さな穴のあいたステンレス棒を装てんし, Zn の位置の温度を低くすることを試みた。それにより, 上部と下部の温度差は Pb の融点を利用して測定した結果, 約 20°C であり, 幾分か脱

Fig. 9. The SEM photographs showing the progress of crystal growth by dehydration on addition of rutile powder.

- a : $R > A$, for 1 day by the ordinary hydrothermal method.
- b : R, for 5 days by the ordinary hydrothermal method.
- c : R, for 1 day by the hydrothermal dehydration method with Zn.
- d : R, for 5 days by the hydrothermal dehydration method with Zn.
- e : R, from only amorphous titanium dioxide, for 4 days by the hydrothermal dehydration method with Zn.

水速度を遅くすることができたと考えられる。しかし、420°C における1日の反応の後 Zn は完全に酸化されており、それ以後は通常の水熱成長であったと考えられる。

この実験の結果、図9に示すように、脱水の影響は顕著に現れた。すなわち、通常の水熱法ではルチルの成長に時間を要し、1日の反応ではまだアナターゼが25%残存し、はっきりした結晶は観察されず、5日間の反応の後、図9-bのような大ききへ成長したが、一方脱水を行った場合、添加されたルチル粉末は1日の反応で図9-cのように成長した。しかし、5日間の反応でも、脱水が1日以内に終了したため、図9-dのようにそれ以上あまり大きく成長はしなかった。また図9-eに示すように、ルチルを添加しなかった場合は小さなルチル結晶しか得られず、この理由としては、脱水が核生成に費され、成長への効果が少なくなるためと考えられる。以上の結果から、ルチルの核が既に存在する場合は、上述したような核生成に働く脱水の必要はなく、それは種結晶上への析出に働くため、より速く結晶が成長したと考えられる。

4. 総 括

水熱下の融剤蒸発法とでもいうべき水熱脱水法により水酸化チタンからのルチルの結晶化を検討した。

鉱化剤としては、KF, CsF, NaF を用いたが、低温におけるルチルの生成に対しては、水酸化チタンの溶解析出が速やかに進行すると考えられる NaF が適している

ことが示された。

また、420°C において種々の金属を脱水剤として用いた結果、Zn, Al などにより脱水を行った場合に、通常の水熱法と比べ大きなルチル結晶が析出した。この場合、脱水反応は結晶化の初期に行われ、主にルチルの核生成に働いたと考えられる。

更に、結晶核としてルチル粉末を添加した場合、Zn による脱水反応により、その成長が観察され、したがって適当な脱水反応を行うことができれば、水熱下における新しい結晶成長法として、この水熱脱水法は期待できると考えられる。

文 献

- 1) 斎藤 肇, 山井 巖, 加藤信之, 窯協, **76**, 247 (1968).
- 2) T. Oota, H. Saito and I. Yamai, *J. Cryst. Growth*, **46**, 331 (1979).
- 3) E.F. Osborn, *J. Am. Ceram. Soc.*, **36**, 147 (1953).
- 4) F. Dachille, P.Y. Simons and R. Roy, *Am. Mineral.*, **53**, 1929 (1968).
- 5) *Chem. Ab.*, **66**, 32495 (1967).
- 6) A. Matthews, *Am. Mineral.*, **61**, 419 (1976).
- 7) V.A. Kuznetsov, *J. Cryst. Growth*, **3/4**, 405 (1968).
- 8) M. Passaret, Y. Toudic, A. Regreny, R. Aumont and J.F. Bayon, *ibid.*, **13/14**, 524 (1972).
- 9) 舟木好右衛門, 佐伯雄造, 工化, **59**, 1291 (1956).
- 10) R.A. Spurr, *Anal. Chem.*, **29**, 760 (1957).
- 11) F. Izumi and Y. Fujiki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **49**, 709 (1976).
- 12) F. Izumi, *ibid.*, **51**, 1771 (1978).
- 13) 泉 富士夫, 現代化学, **93**, 22 (1978).
- 14) 小野修一郎, 山口悟郎, 柳田博明, 清水紀夫, 窯協, **76**, 207 (1968).