研 究

三チタン酸ナトリウムの水熱合成と $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 繊維の作製*

井沢 一**, 吉川 信一***, 小泉 光恵***

Hajime Izawa, Shinichi Kikkawa and Mitsue Koizumi: Hydrothermal Synthesis of Sodium Trititanate and Preparation of Fibrous $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$.

Single phase of sodium trititanate could be obtained by a hydrothermal reaction of TiO_2 with NaOH aqueous solution having concentration less than 3 N under the conditions of above 400°C and above 17 MPa. The product was fibrous $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ of $20\sim 100\mu\text{m}$ in length and less than $1\mu\text{m}$ in width. Fibrous $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ of $10\sim 30\mu\text{m}$ long and less than $1\mu\text{m}$ wide could be obtained by ion exchange of the fibrous $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ in HCl aqueous solution.

(Received January 18 1986)

I 結 言

三チタン酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) は層状の結晶構造をもち、層間イオンに交換性がある。これまで乾式法で合成した粉末状の $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ およびその脱アルカリ反応生成物 $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ について、イオン交換反応の pH 依存性、アルカリ金属イオンとのイオン交換反応の速度差を利用した水溶液からのリチウムの濃縮の可能性、 n -アルキルアンモニウムイオンなどの有機カチオンとのイオン交換について報告してきた¹⁻³⁾。このようなイオン交換特性をもつ $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ を繊維状に合成できれば、イオン交換体としての利用範囲が広がるばかりでなく、 BaTiO_3 などチタン酸化合物の配向性をもつ原料としての利用も可能となる⁴⁾。

アルカリ含有量の少ない四および六チタン酸カリウムについては、水熱法、フラックス法および KDC 法によって繊維状結晶が作られている^{5,6,7)}。これらの繊維は既に、耐熱性や耐摩耗性を生かして FRP 原料などに使われている。ところが三チタン酸塩については、各種チタン酸ナトリウムが水熱条件下で生成する領域を調べた研究のなかに、その生成に関する記述がみられる程度である^{5,8)}。

本研究では、まず 1N の水酸化ナトリウム水溶液と二酸化チタンをオートクレーブ中で24時間水熱反応させて、各種チタン酸ナトリウムの生成する温度-圧力範囲を調べた。次に 1N の水溶液との反応で $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ が生成した温度域において、水溶液濃度を変化させて、 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ の生成やその形状に与える影響を調べた。さらに得られた $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 繊維を塩酸処理して、繊維状 $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ の得られることを確認し、その加熱変化を調べた。

II 実験方法

試薬はキンダ化学製の特製酸化チタン (TiO_2 , ルチル 90%, アナターゼ10%) と特級水酸化ナトリウムを使用した。ニッケルライニングを施した容積 250 cm^3 のオートクレーブに入れたニッケル製のビーカーを反応容器とした。その中に二酸化チタンと 1N の水酸化ナトリウム水溶液を入れて、 350°C では5時間で反応が完結するとの既報に従い、 $325\sim 450^\circ\text{C}$ で24時間反応させた⁵⁾。昇温は約1時間で所定の温度に達するようにし、降温は自然放冷で行った。二酸化チタンと 1N の水酸化ナトリウム水溶液の割合はモル比で $\text{Na}/\text{Ti}=2.7$ 、オートクレーブ(有効容積 200 cm^3) への充てん率は $25\sim 60\%$ とし、充てん率を変えることによって同一温度で圧力を変化させた。反応生成物は遠心分離後、水洗と遠心分離を3回繰り返して、室温で真空乾燥した。反応生成物の同定はX線回折法で行い、その形状を走査型電子顕微鏡で観察した。また必要に応じてその組成を、ナトリウム、ニッケルおよびチタンの定量分析と 1000°C までの示差熱分析における減少重量より求めた。定量分析は試料を55倍量の濃硫酸と15倍量の硫酸アンモニウムと共に加熱して溶解させて希釈後、ナトリウムとニッケルは原子吸光法で、チタンはジアンチピリルメタンによる比色分析法によってそれぞれ行った。

二酸化チタンと 3N の水酸化ナトリウム水溶液の反応は、1N の水溶液との反応で $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ が得られた 400 、 425 および 450°C で行った。 $\text{Na}/\text{Ti}=8.0$ 、オートクレー

* 昭和61年1月18日受理。

** 大阪セメント(株)研究所, 〒551 大阪市大正区南恩加島7-1-49。

*** 大阪大学産業科学研究所, 〒567 茨木市美穂ヶ丘8-1。

ブへの充てん率は50%とした。水溶液の濃度の影響については、オートクレーブに二酸化チタン 3.0 g, ならびに 1, 3 および 10N の水酸化ナトリウム水溶液 100 cm³ を入れ、425°C で24時間反応させて調べた。

生成した Na₂Ti₃O₇ 繊維 0.5 g を 0.5N の塩酸 200 cm³ に浸漬し、30°C で攪拌しながら3日間脱アルカリさせた。脱アルカリ反応を十分に進行させるために塩酸は1日に2回ずつ新しいものと交換した。

Ⅲ 実験結果と考察

Ⅲ-1 三チタン酸ナトリウムの水熱合成

Fig. 1 に 1N の水酸化ナトリウム水溶液を用いた水熱反応による生成物の種類と生成条件を、横軸に温度、縦軸に圧力をとって示す。粉末X線回折法によると、生成物中には TiO₂ (アナターゼとルチル), Na_{0.23}TiO₂ (JSPDS 33-1295), Na₂Ti₉O₁₉ (JSPDS 33-1293) および Na₂Ti₃O₇ がみられた。温度と反応生成物の関係をみると、TiO₂ は 325~400°C の温度範囲で観察され、同様に Na_{0.23}TiO₂ および Na₂Ti₉O₁₉ は 350~425°C で、そして Na₂Ti₃O₇ は 400~450°C で観察された。圧力の効果をみると、350°C における生成相は、7.0 MPa 以下では未反応の TiO₂ のみであったのに対して、8.3 MPa では Na_{0.23}TiO₂ が共存するようになり、10.8 MPa では TiO₂ は消え、Na_{0.23}TiO₂ と Na₂Ti₉O₁₉ の混合相となった。また 400°C においては、10.8 MPa ではわずかに TiO₂ (ルチル) が認められたのに対して、12.3 および 14.2 MPa

Photo. 1 SEM photograph of fibrous Na₂Ti₃O₇.

では TiO₂ は消え、Na_{0.23}TiO₂ と Na₂Ti₉O₁₉ の混合相となり、18.1 MPa になると Na₂Ti₃O₇ の単一相が得られた。既報において記載のある Na₂Ti₅O₁₁ は本研究では反応時間が長いためか見られなかった⁹⁾。また Na₂Ti₆O₁₃ も生成しなかったがその理由は明らかではない。しかし、このように温度と圧力が上昇するに従って Na/Ti 比の大きなチタン酸ナトリウムが得られる傾向は既報の結果と一致している。Na₂Ti₃O₇ は Fig. 1 に示すように、400°C 以上で、かつ 17MPa 以上の温度-圧力範囲で得られた。生成した Na₂Ti₃O₇ の形状は、Photo. 1 に示すように繊維状であった。その形状は温度と圧力にそれほど大きな影響を受けないようで、長さは 20~60 μm で、太さは 1 μm 以下であった。得られた Na₂Ti₃O₇ 繊維の色は、白色またはわずかに緑色を帯びた白色であった。ナトリウム、ニッケルおよびチタンの定量分析を行うと、ニッケル容器から溶出したと考えられるニッケルをチタンに対して0~2.3モル%含有していた。しかしこれらのX線回折図には Na₂Ti₃O₇ 以外の回折線は認められず、また回折線位置の顕著なズレもなかった。反応生成物中のナトリウムとチタンのモル比は Na/Ti=0.59~0.67 と定量され、Na₂Ti₃O₇ の Na/Ti=0.67 とよい一致を示した。

1N の水溶液との反応で Na₂Ti₃O₇ が生成した400, 425および 450°C の温度下で、二酸化チタン 3.0 g と 3N の水酸化ナトリウム水溶液 100 cm³ を24時間水熱反応させた (Na/Ti=8.0, 充てん率50%)。各反応の温度と圧力は、400°C-12.3 MPa, 425°C-14.2 MPa および 450°C-18.1 MPa であった。生成物は大部分繊維状の結晶であり、わずかに柱状の結晶および不定形の塊状の物質が含まれていた。Na₂Ti₃O₇ 繊維状結晶の形状は、400°C-12.3 MPa では長さは 20~40 μm で太さは 1 μm 以下、425°C-14.2 MPa では長さは 40~100 μm で太さは 1 μm 以下、そして 450°C-18.1 MPa では長さは 70~100 μm で太さは 1 μm 以下であった。

濃度 1N, 3N および 10N の水酸化ナトリウム水溶液と二酸化チタンを 425°C で24時間反応させて、水熱反応生成物の濃度による変化を調べた。1N および 3N の場合には Na₂Ti₃O₇ が生成したが、10N では Na₄Ti₁₀O₂₆ (JSPDS 28-1153) の単一相が得られた。

Ⅲ-2 H₂Ti₃O₇ 繊維の作製

1N の水酸化ナトリウム水溶液を用いた水熱反応にお

Fig. 1 Formation diagram of sodium titanates under hydrothermal conditions. TiO₂ reacted with 1N NaOH aqueous solution for 24 h.

- a) No anatase was observed.
b) A small amount of Na_{0.23}TiO₂ was observed.

Photo. 2 SEM photographs of fibrous $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ and its derivatives after calcination at various temperature.

a) $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ fiber. b) $\text{TiO}_2(\text{B})$: calcination at 600°C . c) Mixture of $\text{TiO}_2(\text{B})$ and anatase: calcination at 800°C . d) Mixture of anatase and rutile: calcination at 900°C . e) Rutile: calcination at 1000°C .

いて、 400°C – 18.1 MPa の条件下で得られた $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 繊維を、 0.5N の塩酸で室温で3日間処理した。反応は3日間で平衡に達し、反応生成物は $\text{Na}_{0.06}\text{H}_{1.94}(\text{Ti}_3\text{O}_7)$ の組成をもち、そのX線回折図形はすでに報告した $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ のそれと一致した⁹⁾。この生成物は、Photo. 2のa)に示すように、長さが $10\sim 30\mu\text{m}$ で太さが $1\mu\text{m}$ 以下の繊維であった。長さが少し短くなったものの元の $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ の形状をほぼ保ったまま脱アルカリされた $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ が得られた。

1000°C まで熱重量分析を行ったところ、 $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 繊維は層間に自由水をもたず、 200°C 付近まで重量減少がなかった。プロトンが構造水として脱離していくと考えられる重量減少が、 200°C 付近から吸熱を伴いながら始まり、 580°C まで緩やかに続く。この間に $\text{Na}_{0.06}\text{H}_{1.94}(\text{Ti}_3\text{O}_7)$ 中の H_2O 量に相当する 6.7% の重量減少が完了した。このように 200°C まで重量減少がなく、その後、層間のプロトンが構造水として脱離する点は、層間水をもち 50°C 付近から脱水が始まる四チタン酸カリウムから得られる水和チタニア繊維の脱水過程と大きく異なる。脱水直後の 600°C 、およびそれに続く 800 , 900 , 1000°C で取出した試料は、各々X線的には $\text{TiO}_2(\text{B})$ の単一相⁹⁾、 $\text{TiO}_2(\text{B})$ とアナターゼの混合相、アナターゼとルチルの混合相およびルチルの単一相となっていた。それぞれの形状を Photo. 2のb)~e)に示す。 $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 繊維を 600°C まで加熱して得られた $\text{TiO}_2(\text{B})$ 相は、Photo. 2のb)に示すように繊維状の形態をもっていた。脱水した $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ は $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 繊維と比較してもその寸法に大きな変化はなく、形状を保ったまま脱水されたことがわかる。同様に 800°C まで加熱した $\text{TiO}_2(\text{B})$ とアナターゼの混合相 Photo. 2のc)も繊維状の形態をもっていたところから、 $\text{TiO}_2(\text{B})$ からアナターゼへの転移も形状を保ったまま起こったと推定される。しかし、 900°C まで加熱したアナターゼとルチルの混合相は Photo. 2のd)に

示すように、繊維状の部分と繊維が短く折れたような形状の部分とからなり、 1000°C まで加熱したルチル相は Photo. 2のe)に示すように、 $10\mu\text{m}$ 以下の柱状の結晶から構成されていた。このように $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 繊維は加熱脱水により、形状を保ったまま $\text{TiO}_2(\text{B})$ 繊維となり、さらに形状を保ったままアナターゼ繊維に転移したが、繊維状の形態はアナターゼ相からルチル相への転移と共に崩壊した。このアナターゼ相からルチル相への転移に伴う繊維状の形態の崩壊は、他のチタン酸塩から得られるチタン酸繊維についても報告されている¹⁰⁾。

IV 総 括

濃度 3N 以下の水酸化ナトリウム水溶液中にて二酸化チタンを、 400°C 以上 17 MPa 以上の温度-圧力範囲において水熱反応させることにより三チタン酸ナトリウムの単一相が得られた。生成物は、長さ $20\sim 100\mu\text{m}$ 、太さ $1\mu\text{m}$ 以下の繊維状 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ であった。これを 0.5N の塩酸中にて脱アルカリすることによって、長さ $10\sim 30\mu\text{m}$ 、太さ $1\mu\text{m}$ 以下の繊維状 $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ が得られた。

文 献

- 1) Izawa, Kikkawa and Koizumi: J. Phys. Chem., **86** (1982), 5023.
- 2) Izawa, Kikkawa and Koizumi: J. Solid State Chem., in press.
- 3) Izawa, Kikkawa and Koizumi: Polyhedron, **2** (1983), 741.
- 4) 河合, 尾原: エレクトロニク・セラミクス, **16**, 7月号 (1985), 57.
- 5) 滝, 田中: 工業化学雑誌, **66** (1963), 417.
- 6) 藤木, 太田: 窯業協会誌, **88** (1980), 111.
- 7) 清水, 柳田, 橋本: 窯業協会誌, **86** (1978), 339.
- 8) 武藤, 中込, 滝: 窯業協会誌, **86** (1978), 443.
- 9) R. Marchand, L. Brohan and M. Tournoux: Mat. Res. Bull., **15**, (1980), 1129.
- 10) 太田, 藤木: 窯業協会誌, **88** (1980), 1.