均一沈殿法による単分散 TiO_2 粉末の作製横田 勝^{☆1}, 奈賀 正明^{☆2}^{☆1} 高岡短期大学産業工芸学科, 〒933 高岡市二上町180.^{☆2} 大阪大学溶接工学研究所, 〒567 茨木市美穂ヶ丘11-1.Preparation of Monodispersed TiO_2 Particles by PFHS Method.Masaru Yokota^{☆1} and Masaaki Naka^{☆2}^{☆1} Metalwork, Dept. of Industrial Arts, Takaoka National College, Futagami-machi, Takaoka 933.^{☆2} Welding Research Institute, Osaka Univ., 11-1 Mihogaoka, Ibaraki 567.

Received December 12, 1991

For obtaining monodispersed TiO_2 particles, precipitation from homogeneous solution (PFHS) method using urea as precipitant was applied at 343K for the formation of titanium hydroxide particles containing sulfate radical from aqueous solution of titanyl sulfate and urea. In the present study, influence of ultrasonic vibration on precipitation reaction was also discussed from the results of TG-DTA analysis, X-ray diffraction, SEM images and particle distribution analysis.

As-prepared precipitates were amorphous particles, and crystalized completely on heating process up to about 1300K with dissociating hydrate and sulfate radical to anatase type TiO_2 powder at about 900K and to rutile type TiO_2 at about 1400K. Particle size and degree of monodispersion of TiO_2 obtained by adding ultrasonic vibration on reaction was smaller and more proceeded than those obtained by conventional precipitation reaction.

I 緒言

焼結法により新素材を開発する場合に、粒度分布や粉末形状などが制御された原料粉末を使用することが重要な条件の一つである。本実験では、単分散の TiO_2 粉末を均一沈殿法により作製することを試みた。この場合、原料として硫酸チタニルならびに尿素を使用した実験報告がすでに竹下らによって報告

されており¹⁾、沈殿反応における硫酸チタニル濃度、尿素濃度および反応温度などを变化させた場合の粉末形状と粒度分布の関係を求めている。したがって、本実験では彼らの実験を一部追試するとともに、特に今回は沈殿反応中における超音波加振による生成粉末の粒度分布や粉末形状におよぼす影響について実験と検討を行なった。

II 試料および実験方法

イオン交換水300mlに0.1 mol一定の硫酸チタニル ($\text{TiOSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) と 1~4molの尿素 (NH_2CONH_2) を液温10°Cで加え、完全に溶解させた。この反応溶液を吸引濾過した後、湯浴ならびに電熱ヒーターで急速加熱 (0.3°C/s) し、一定温度の 70°Cに到達後沈殿反応が終了するまで保持した。反応中は溶液を機械的攪拌のみの場合、ならびに機械的攪拌に加えて超音波加振 (最大出力、300W) した場合について実験を行なった。生成した沈殿物は遠心分離機 (5°C一定) によって、イオン交換水で5回洗浄し、70°Cで5時間減圧 (70mmHg) 乾燥した。沈殿反応生成物の同定は粉末X線回折法 (Cu K α)、熱分析は示差熱分析 (DTA) および熱重量分析 (TG) を行なった。なおこれらの分析における加熱および冷却速度は室温から1300°Cの間を 2.5~30°C/minまでの範囲内で種々変化させた。雰囲気は空気流中である。また粒度分布測定は沈降法、粉末の形状観察はSEM により行なった。

III 実験結果および考察

均一沈殿法によって得られた原料粉末に関する X 線回折実験の結果をFig.1(a)および(b)に示す。(a) は反応中機械的攪拌だけを加えて得られた粉末、(b) はさらに超音波加振して得られた粉末に関する結果である。いずれの場合の沈殿生成物ともX 線回折図形では、非晶質 (または無定形) と判断される図形となり、特に(b) では回折線の裾広がりが顕著であった。

Fig.1 X-ray diffraction patterns of as-prepared precipitates obtained by conventional reaction (a) and addition of ultrasonic vibration during reaction (b).

沈殿反応時に超音波加振しない場合ならびに超音波加振した場合に得られた、原料粉末に関するTGおよび DTAの測定結果をFig.2ならびにFig.3に示す。

Fig.2 DTA and TG curves of as-prepared precipitate, obtained by conventional reaction.

Fig.3 DTA and TG curves of as-prepared precipitate, obtained by addition of ultrasonic vibration during reaction.

ただし、加熱および冷却速度が20°C/minの場合である。

沈殿反応時に超音波加振しない場合、および加振した場合におけるTGとDTAをそれぞれ比較すると、両者には大きな相違は見られず、図中で示した曲線の変曲部に対応する温度ならびに重量変化は誤差の範囲内で一致しているものと判断される。したがってFig.2のTGおよびDTAそれぞれについてのみ検討する。

まずTG曲線を見ると、加熱中室温から急激な重量減少があり、約 350°Cでいったん重量変化が無くなってから約 600°Cで再び急激な重量減少が現われる。Fig.2では20°C/min一種類の加熱と冷却速度についてしか示さなかったが、このような重量変化率は加熱速度に関係なく一定値を示し、低温側第一段階の重量減少率は $23.9 \pm 0.4 \text{ mass\%}$ であり、高温側第二段階の重量減少率は $9.7 \pm 0.1 \text{ mass\%}$ であった。

本方法による原料粉末は硫酸根を含む水酸化チタンであるとされているが¹⁾、その作製方法によって化学式および式量の異なる水酸化チタンが沈殿するとされている²⁾。またこの段階での水酸化物は不定の水を含むとされており、沈殿物の生成状態をますます複雑にしているものと思われる。ただ本実験における沈殿反応は温液の70℃で行なっているので、オルトチタン酸（または α チタン酸、 H_4TiO_4 で $\text{TiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ に相当）ではなく、これから1分子脱水したメタチタン酸（または β チタン酸、 H_2TiO_3 で $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ に相当）になっている可能性が高い。事実、希塩酸にはまったく溶解しないこと²⁾を実験で確かめている。なお、この段階で含まれる水分がどの程度かはまったく明らかでないが、原料粉末はすべて70℃で減圧乾燥しているため、結合の弱い水分は除去されているものと思われる。これはTG曲線の第1段階での重量減少率が一定であることから明らかである。

TG分析の出発原料が硫酸根を含む H_2TiO_3 ($\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)であり、最終の生成物が TiO_2 としてTG分析の結果を検討すると、中間物として $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ ($\text{TiO}_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$)を想定するとTG曲線を比較的にうまく説明することができる。ただし、このような中間物が存在するかどうかは不明である。すなわち、

ここで、硫酸根がどのような形で存在し、かつ昇温中どの段階で除去されるのかは不明であるが、現在X線回折実験とともに化学分析を行なっていることで明らかになり次第別報する予定である。

TG曲線に対応してDTA曲線を比較すると、約100℃で吸熱ピークが観察され、低温側における第1段階の重量減少に対応する。ここで式(1)に沿って重量変化が起こるとすると、重量変化率の計算値は9.2%となり、実験値が約24%であるから式(1)は正しくないことになる。しかしながらこの重量変化が進行するとともに、硫酸ガスの排出が観察されたのでこれら両者の相違は硫酸根の解離が関与しているものと思われ、今後さらに検討を進める予定である。

約630℃で第二の吸熱ピークが現われる。また重量変化が水分の除去のみによるものとした場合、計算値と実験値がよく一致することから、第2段階では式(2)に従って反応が進行すると考えることが

できる。

Fig. 2のDTA曲線において、ベースラインは改めて求めていないが、予想されるラインとして冷却中におけるDTA曲線を点線で描くと、約300℃から1000℃の間の広い温度範囲で発熱反応が観察された。これは非晶質（または無定形）である原料粉末の結晶化に伴う発熱反応であると思われるので、これを確かめるために加熱速度を種々変化した場合のDTA曲線を求め、その結果をまとめてFig. 4に示す。

Fig. 4 Influence of heating rate on DTA curves for as-prepared precipitate, obtained by addition of ultrasonic vibration during reaction.

吸熱反応と発熱反応が重なって現われているので、正確な発熱反応の領域を断定することは困難であるが約300℃から1000℃までの領域は明らかに発熱領域であることがわかる。

上記熱分析の結果に対応したX線回折の結果をFig. 5に示す。原料粉末に関する結果を(a)、973Kおよび1273Kで2時間大気中加熱した場合の結果をそれぞれ(b)および(c)に示す。(b)においては結晶化が完全に進みアナターゼ型の TiO_2 に、また1273Kでは重量変化の伴わないルチル型の TiO_2 に変化していることがわかる。

ところで、化学反応を促進させるために、超音波を加振させることが一般に行なわれており、また超音波加振による反応系内での局所的な高温と高圧が得られると言うことで、「音響化学効果」³⁾が改めて認識されてきている。

本実験において超音波加振が化学反応におよぼす影響について考察するまでには至らなかったが、ただ粒子の核発生の活性化と均質な化学反応、したがって微粒でしかも均一粒度の粉末を得ることが期待できるので、次に生成粒子の粒度測定を行なった。

尿素を1~4molまで変化させた場合の粒度はほと

んど変化がなかったが、沈殿反応中に超音波加振した場合に粒径が明らかに減少する傾向が認められ

非対称性²⁾により球形とは異なった細長い丸味を帯びた粉末形状の粒子となった。

Fig.5 X-ray diffraction patterns of as-prepared precipitate, ultrasonic vibration added (a), and then heat treated at 973K for 7.2ks(b) and at 1273K for 7.2ks(c).

た。この場合の一例を尿素濃度が2molの場合についてFig.6に示す。ただし、原料粉末を700°Cx2h大気中加熱したものである。超音波加振無しで得られた粉末の平均粒子径(メジアン)は5.38 μ m、超音波加振有り、加熱条件は上と同じ場合には4.59 μ mとなり超音波加振が粉末の微粒化に効果があることが明らかとなった。また標準偏差値は求めていないが、両者を比較すると、超音波加振した場合の方が上記メジアン径を中心として鋭い粒度分布曲線を示し、超音波加振が粒子の単一分散化に効果があることも明らかとなった。

Photo. 1は超音波加振して得られた粉末のSEM写であり、700°Cにおける結晶化の過程で結晶構造の

Fig.6 Relation between particle size and frequency by volume for the TiO_2 powders obtained by addition of ultrasonic vibration during reaction (a) and conventional reaction (b).

Photo.1 SEM image of TiO_2 powder obtained by addition of ultrasonic vibration during reaction, heat treated at 973K for 7.2ks.

文献

- 1) 竹下、片田江、加藤：日本セラミックス協会年會講演概要集、(1989)、190.
- 2) 化学大辞典編集委員会編：化学大辞典(縮刷版)5巻、(1984)、共立出版、29.
- 3) K. S. サスリック：サイエンス4月号、日経サイエンス、(1989)、88.
- 4) W. B. Pearson: *A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys*, Pergamon Press, (1958), 1029.