Ti(OH)₄-HCl-H₂O 系濃厚溶液の加水分解による チタニア凝集粒子の生成†

大門 啓 志* 堀 場 弘 輝* 楊 光*
引 地 康 夫** 太 田 敏 孝*

Titania Aggregates Formed by Hydrolysis of Ti(OH)₄-HCl-H₂O Concentrated Solutions

by

Keiji DAIMON*, Kouki HORIBA*, Yang GUANG*, Yasuo HIKICHI** and Toshitaka OTA*

Concentrated Ti(OH)₄-HCl-H₂O solutions were prepared from TiCl₄, and adjusted to the composition of Cl⁻/Ti⁴⁺ = 3 in molar ratio. The crystalline phases and particle morphologies were investigated concerning with the hydrolysis conditions. The titania (TiO₂) powders with fine particles were formed from the solution with the concentration ranging from 0.5 mol/l to 4.0 mol/l. The anatase crystallizes, at first, and then anatase → rutile phase transition takes place. The rate of the phase transition increases with increasing the concentration of the solution. These products were composed of very fine primary particles having large specific surface areas of about 250 m²/g for anatase and 87 m²/g for rutile, respectively. Aggregates with the size ranging from 0.1 to 0.8 μm were formed from the 3.0 mol/l solution at 96°C for 24h. The aggregates become larger as decreasing the concentration of the solution. Spherical aggregates of about 3 μm in size was formed from 1 mol/l solution.

Key words: Titania, Hydrolysis, Concentrated solution, Aggregated nano-particles

1 緒 言

チタニア (TiO₂) 系セラミックスは、電子材料として広く応用されている。電子材料の物性は化学組成ばかりでなく、粒径などの微組織によって大きく異なる。^{1), 2)} このために、厳密な組成制御、組織制御が要求される。しかし、電子材料には PbO など、蒸気圧の高い成分が含まれていることが多く、高温で焼成する場合の組成制御が困難である。また、高温での焼成プロセスでは、著しい粒成長が起こる。従って、できるだけ低温で密化することが望ましく、高純度で、反応性、焼結性に優れた微粉末であることが要求される。このためにはチタニア超微粒子の合成が不可欠である。

一方、オキシ塩化ジルコニウム (ZrOCl₂) 水溶液の加水分解によるジルコニア (ZrO₂) 凝集粒子の生成に関する一連の研究報告がある。^{3), 4)} 硫酸アルミニウムの水溶液中での共存によって、凝集粒径の制御も可能である。⁵⁾ この方法によって得られるジルコニア粉末は、ナノメートルの大きさの一次粒子が適度に凝集していて、乳鉢にてサブミクロンの大きさに容易に解砕でき、良好な焼結性を示す。これらはいずれも 0.1 ~ 0.3 mol/l の希薄な水溶液から生成するものであるが、オキシ塩化ジルコニウム濃厚液では、水熱処理によってジルコニア球状凝集粒子が生成することが報告されている。⁶⁾ アルコキシドなどの有機化合物の加水分解によって、このような球状凝集体

が得られることが知られている⁷⁾が、無機塩の加水分解による報告例はきわめて少ない。

通常、加水分解反応を応用したセラミックス原料粉末の調製に関する研究では、0.2 mol/l 以下の濃度の溶液が用いられている。⁸⁾ このようにして得られる粉末は、一度の実験操作ではごくわずかな量でしかない。工業的な実用性の観点から、1 mol/l 以上の濃厚溶液の加水分解による酸化物微粒子の合成は広い応用性があるものと考えられる。工業的に広く用いられる物質の中で、チタン系の水溶液はジルコニウム系の水溶液よりも更に容易に加水分解反応によって酸化物を生成するため、その報告例も比較的多い。^{8)~13)} 本研究では、水酸化チタン粉末を濃塩酸で溶解し、0.5 mol/l から 4 mol/l までの Ti(OH)₄-HCl 系溶液からの 100°C 付近までの低温での加熱処理によるチタニアの生成について、溶液の濃度、処理温度並びに処理時間による加水分解生成相および生成粒子の形態の変化を調べた。

2 実験方法

出発原料には試薬特級四塩化チタン (TiCl₄, 和光純薬工業株式会社) を用いた。これを 6N-HCl に溶解した後に、5N-NH₄OH 水溶液で中和して水酸化チタン (Ti(OH)₄) とした。生じた沈殿をろ過、蒸留水で洗浄、硝酸銀による塩素反応の消失を確認した後、凍結乾燥により粉末状とした。これに濃塩酸を加えて溶解した。この

† 原稿受理 平成 13 年 3 月 5 日 Received Mar. 5, 2001

* 名古屋工業大学材料工学科 〒466-8555 名古屋市昭和区御器所町, Dept. of Mat. Sci. & Eng., Nagoya Inst. of Tech., Showa-ku, Nagoya, 466-8555

** 正 会 員 名古屋工業大学材料工学科 〒466-8555 名古屋市昭和区御器所町, Dept. of Mat. Sci. & Eng., Nagoya Inst. of Tech., Showa-ku, Nagoya, 466-8555

方法により、見かけ上、濁りの全くない約 4mol/l の濃厚な水溶液が得られた。この溶液を蒸留水で所定濃度に希釈した後、軟質テフロン瓶に入れ、熱風循環式ドライオーブンの中に所定時間静置した。生成物をまず濃塩酸で洗浄し、次にアセトンで洗浄した後、乾燥して粉末とした。100℃を越す温度での熱処理には、ステンレスカバー付のテフロン容器⁶⁾を用い、以下同様の処理によって粉末を調製した。このようにして得られた粉末の形態を走査型電子顕微鏡（日本電子、JSM-5700）で観察した。粉末試料をアセトンに分散し、超音波洗浄器を用いてよくぼぐした後、アルミニウム箔の上に滴下し、乾燥、イオンスパッタ装置で金蒸着して観察を行った。また、CuK α 線をNiフィルターを通し、ディフラクトメータ（リガク RAD-B）を用いて粉末X線回折を行った。窒素ガスの吸着（ユアサアイオニクス株式会社、NOVA-1000）によって比表面積を測定した。

3 結果と考察

3・1 濃厚溶液の調製と沈殿の生成

凍結乾燥して得られた水酸化チタン粉末 1mol に対して、Ti⁴⁺イオン/Cl⁻イオンのモル比で1:3になるまで濃塩酸が加えられたとき、濁りのない透明な溶液が得られた。この溶解によって発熱を生ずるために液温が上昇し、溶解の途中で白濁を生ずることがあった。これの防止のために、液温が40℃以下になるように冷却しながら溶解した。このときの溶液はTi⁴⁺イオン濃度で4mol/lの濃厚な溶液であった。これを原液として実験を行った。

本実験では、原液を0.5mol/lの濃度まで希釈したが、加熱処理以前では、本実験に用いた溶液はいずれも濁りは認められず、黄色を帯びた完全に透明な液体の状態であった。加熱処理の初期に、溶液に濁りが生じ、その後、白色の沈殿と黄色を帯びた透明な液体に分かれた。本実験では、沈殿物を分離して、乾燥して得られた粉末の形

Fig. 1. XRD patterns of powders produced by heating the Ti(OH)₄-HCl-H₂O solutions at 96°C for 24h. Concentrations of the solutions are (a) 0.5mol/l, (b) 1.0mol/l, (c) 1.5mol/l, (d) 3.0mol/l and (e) 4.0 mol/l. Symbols are ◆ for rutile and △ for anatase.

態観察および粉末X線回折などを行った。

3・2 生成粒子の結晶相と相変化

96℃、24時間処理物から得られた粉末のX線回折図をFig. 1に示す。0.5mol/lの溶液から得られた粉末では、結晶相として、アナターゼのみが認められた。1.0mol/lから4.0mol/lへと溶液の濃度が増大するにつれて、生成物中のルチルが増えた。4mol/lの溶液から得られた粉末では、ルチル以外には痕跡程度のアナターゼが認められたのみであった。このときの見掛けの結晶子径は、0.5mol/lの溶液から生成したアナターゼの(101)反射について4.6nm、4mol/lの溶液から生成したルチルの(110)反射について6.2nmであった。

50℃から120℃までの温度範囲での24時間処理物から得られた粉末のX線回折の回折角2θ = 21°から31°までのプロフィールをFig. 2に示す。0.5mol/lの溶液では、どの処理温度においても、アナターゼのみが認められた。溶液の濃度が高い4mol/lの溶液では、処理温度

Fig. 2. XRD profiles of powders produced by hydrolysis of the solutions heated at temperatures ranging from 50° to 120°C for 24h. Symbols are the same as shown in Fig. 1.

が50℃のとき, 結晶相はほとんどがルチルであるが, 少量のアナターゼが混在している. 処理温度が高いほど, アナターゼの回折強度は減少し, 96℃処理物では痕跡程度であり, 120℃で処理したものは全くルチルのみであった. また, 溶液濃度が高いほどルチルの生成率が高い傾向は, どの処理温度でも同じであった.

高濃度 (4mol/l) 溶液と低濃度 (0.5mol/l) 溶液の96℃での処理時間による生成物の変化を Fig. 3 に示す. 4 mol/l の高濃度溶液を96℃, 1時間処理したとき, アナターゼの回折強度が強く, ルチルの回折強度は弱いのにに対して, 処理時間が長くなるとともにルチルの回折強度が増大した. このことから, 溶液濃度が高い場合でも, まずアナターゼが生成し, 次に, アナターゼからルチルへの相変化が起こっていることが明らかである. 溶液濃度が0.5mol/l の場合では, アナターゼからルチルへの相変化がきわめて遅く, 168時間処理によって明瞭なルチルの回折線が認められた. 以上の実験事実は, 溶液濃度に関わらず, はじめにアナターゼが生成すること, 次に, アナターゼからルチルへの相変化が起こっていることを示している. また, 溶液濃度が高いほど, この相変化が速いことが明らかである.

3・3 相変化に伴う比表面積の変化

窒素ガス吸着による比表面積の測定結果を Fig. 4 に示す. 濃度の低い溶液から得られた粉末の比表面積が著しく大きな値を示す. 96℃ 24時間処理では, 1mol/l の溶液から得られた粉末の比表面積は254m²/gであった. これに対して, 4mol/l の溶液から得られた粉末については87m²/gであった. これらの中間的な濃度の溶液から得られた粉末では, 溶液濃度が高まるにつれて, 比表面積は連続的に減少した. この比表面積の減少は, アナターゼに対するルチルの生成率の増大と一致している. すなわち, それぞれに一定の比表面積を持つアナターゼとルチルが混合した状態となっており, ルチルの含有率の上昇に伴って比表面積が減少している.

また, 低濃度溶液からの生成物では, 処理温度による比表面積変化がほとんどないのに対して, 高濃度溶液からの生成物では, 処理温度が高いほど比表面積が減少する傾向が認められる. このことは, Fig. 2 に見られるように, 高濃度溶液での処理温度の上昇に従って生成物中のルチルの含有率が増大することと一致する.

3・4 生成粒子の凝集状態

得られた粉末のSEM写真をFig. 5～7に示す. 70℃, 24時間処理では, 濃度の高い3mol/l溶液からは, 0.4μm～0.6μm程度の扁平な楕円体状の孤立した粒子の生成が認められた. 比表面積の測定から算出される換算粒径は本実験のどの試料でも10nm以下となるので, SEMで観察可能な粒子は

Fig. 3. XRD profiles of powders produced by hydrolysis of the solutions heated at 96℃. Symbols are the same as shown in Fig. 1.

Fig. 4. The specific surface area of the sample powders.

凝集粒子である. 1.5mol/l の溶液から得られた粉末では, 凝集粒子は相互にゆ着した状態となっていた. 1mol/l の溶液から得られた粉末では, 凝集粒子の他にきわめて微細な粒子が堆積していた. このことは, もともと凝集していないか, または壊れやすい凝集粒子が混在していた

Fig. 5. SEM images of the sample powder produced by hydrolysis of the $\text{Ti}(\text{OH})_4\text{-HCl-H}_2\text{O}$ solutions at 70℃ for 24h. Concentrations of the solutions are (a) 3.1mol/l, (b) 1.5 mol/l, (c) 1.0mol/l.

Fig. 6. SEM images of the sample powder produced by hydrolysis of the Ti(OH)₄-HCl-H₂O solutions at 96°C for 24 h. Concentrations of the solutions are the same as shown in Fig. 5.

Fig. 7. SEM images of the sample powder produced by hydrolysis of the Ti(OH)₄-HCl-H₂O solutions at 120°C for 24 h. Concentrations of the solutions are the same as shown in Fig. 5.

ことを示す。96°C、24 時間処理では、濃度の高い 3mol/l の溶液からの生成物では 0.1 ~ 0.8μm の凝集粒子が認められた。これらの中で、比較的大きな凝集体は小さな凝集体が弱くゆ着した集合体であった。1.5mol/l の溶液では、凝集粒子は 1μm 程度と大きく、形状も球体に近く、相互のゆ着も強固であった。1mol/l の溶液からの生成物では、凝集径はさらに大きくなり、3μm 程度の孤立した球状凝集粒子が生成した。120°C、24 時間処理では、濃度の高い 3mol/l の溶液からは、0.5μm 以下の大きさの凝集粒子と非常に微細な粒子が生成した。1.5mol/l の溶液からは、最大で 1μm、平均 0.4μm 程度の凝集粒子およびきわめて微細な粒子が生成した。1.0mol/l の溶液からは、最大で 1.5μm 程度の大きさの凝集粒子が生成した。96°C 処理に比べると、全体に凝集径は小さくなり、また、凝集体相互のゆ着も弱いことが認められた。

飯田らは高濃度の四塩化チタンの加水分解による酸化

チタンの結晶生成過程について報告している。¹⁰⁾ その中で、溶液の沸点での加熱処理で、TiCl₄ の濃度が 1.3 ~ 5.2mol/l の範囲ではルチルが生成すること、2.2 ~ 5.2 mol/l の範囲では 20 ~ 30μm の球状結晶粒子が得られたことを報告している。この粒子は、中心に向かってへき開を起こすことから、粒子は中心から放射状に成長したものと考えられた。また、加熱処理の初期において、アナターゼが生成することについても言及されている。本実験結果は、溶液濃度が高いほどルチルが生成しやすいことの他には、飯田らの報告とは大きく異なる。その最も大きな原因は、本実験では Ti⁴⁺ イオンと Cl⁻ イオンのモル比が 1 : 3 であったためと考えられる。本実験で用いた 4mol/l の溶液は、2 日間放置することによって白濁を生じた。このことは、飯田らの場合に比べて加水分解速度が速いことを示している。また、本実験では、アナターゼとルチルの共存領域が飯田らの実験結果と比べて広い。これは、一度析出したアナターゼからルチルへの相変化が遅いことを示している。上記の二つの相違点は、Cl⁻ イオン濃度の低下により、Ti⁴⁺ イオンの溶解度が低下するためと考えられる。さらに、飯田らが報告しているへき開性を示す 20 ~ 30μm の球状結晶粒子は、少数の核が生成した後、核の周囲に長時間にわたって結晶成長が起こったことを示しているが、本実験では同様の結晶粒子は生成しなかった。本実験で生成したルチルの比表面積は 87m²/g であった。これから得られる一次粒子の換算粒径は 7.2nm である。本実験で観察された粒子は微結晶の凝集体であり、一定時間を経て成長した結晶粒子ではない。また、本実験で顕著な凝集を示すのは、1mol/l の溶液から生成したもので、アナターゼを多く含む。そのアナターゼの一次粒子の換算粒径は、3.0nm である。従って、本実験で生成した凝集粒子は、飯田らが報告したものとは全く異なる。

3・5 凝集粒子の生成条件

溶液濃度が生成粒子の凝集状態に及ぼす影響について考察する (Fig. 8)。通常、水溶液の加水分解によって生成した nm オーダーの超微粒子の表面は水和している。濃厚溶液の加水分解では、生成する粒子表面が十分に水和するには水分量が不十分になる。このため、生成酸化物粒子の表面の水膜が不完全な状態となり、一次粒子間の凝集力は弱くなるものと考えられる。本実験結果では、

Fig. 8. The illustration for aggregates formation of the TiO_2 fine particles.

3mol/l 以上の濃度がこれに相当する。溶液の濃度が低くなるにつれて、生成粒子表面への水分子の供給量が増え、水膜が形成されるとともに一次粒子間の凝集力が増大し、大きな凝集粒子が形成されるようになる。本実験結果では、1mol/l 程度の濃度がこれに相当する。さらに溶液の濃度が低くなると、自由水が形成され、生成粒子は自由水の中に分散するようになる。このような場合、一次粒子間の結合は、乾燥時に新たに形成されるため、乾燥途中でゲル化して固体状態となる。さらに乾燥が進行するとひび割れが起こってくる。このようにして、きわめて堅く、粗大な板状の凝集体ができる。本実験では、0.5mol/l の濃度でこのような結果となった。

以上の結果より、高濃度の $\text{Ti}(\text{OH})_4\text{-HCl}$ 系水溶液を 100°C 以下の温度で加水分解することにより、高比表面積を持つ、きわめて微細なチタニア粒子が生成することが明らかとなった。特に、3mol/l 以上の高濃度溶液では、サブミクロンの微細な凝集粒子が得られた。生成した結晶相は、主にルチルであるが、約 $90\text{m}^2/\text{g}$ 以上の高比表面積を持っており、きわめて高い反応性、焼結性が期待できる。1.5 ~ 1.0mol/l の溶液では、結晶相はルチルとアナターゼが混在し、 $200\text{m}^2/\text{g}$ 以上のきわめて高い比表面積を持っていた。しかし、ミクロンオーダーの凝集粒子の形成は反応性、焼結性を低下させるものと考えられる。これらの凝集粒径を減少させる制御方法の確立が高活性、易焼結性原料として実用化するために必要である。

4 総 括

- (1) 0.5mol/l ~ 4.0mol/l の濃厚な $\text{Ti}(\text{OH})_4\text{-HCl}$ 系水溶液の加水分解により、微細なチタニア粒子が生成した。
- (2) 生成粒子の結晶相は、まず、アナターゼとして析出し、次に、ルチルへ相変化した。
- (3) 溶液濃度が高くなるにつれて、アナターゼ→ルチルの相変化は速くなった。

(4) これらの生成物は、いずれもきわめて微細な一次粒子からなり、アナターゼで約 $250\text{m}^2/\text{g}$ 、ルチルで約 $87\text{m}^2/\text{g}$ の非常に大きな比表面積を持っていた。

(5) 96°C 、24 時間の加水分解によって、3mol/l の濃厚溶液では、 $0.1 \sim 0.8\mu\text{m}$ の凝集粒子が生成した。溶液濃度の低下により、凝集粒径は増大し、凝集粒子相互のゆ着が強くなった。1mol/l の溶液では、 $3\mu\text{m}$ の凝集粒子が生成した。

参 考 文 献

- 1) H. Frey and D. A. Payne, Phys. Rev. B, **54**, 3158 (1996).
- 2) D. McCauley, R. E. Newnham and C. A. Randall, J. Am. Ceram. Soc., **81**, 979 (1998).
- 3) 村瀬嘉夫, 加藤悦朗, 日本化学会誌, **1976**, 425 (1976).
- 4) 村瀬嘉夫, 加藤悦朗, 平野正典, 窯業協会誌, **92**, 64 (1984).
- 5) 加藤悦朗, 江副正信, 近藤正保, 村瀬嘉夫, 的場香磁, 窯業協会誌, **95**, 984 (1985).
- 6) 大門啓志, 山田淳二, 加藤悦朗, 日本セラミックス協会学術論文誌, **98**, 300 (1990).
- 7) T. Ikemoto, N. Mizutani, M. Kato and Y. Mitarai, 窯業協会誌, **93**, 585 (1985).
- 8) S.-J. Kim, S.-D. Park and Y. H. Jeong, J. Am. Ceram. Soc., **82**, 927 (1999).
- 9) 舟木好右衛門, 佐伯雄造, 工業化学雑誌, **59**, 1295 (1956).
- 10) 飯田武揚, 山岡一彦, 野尻成治, 野崎 弘, 工業化学雑誌, **69**, 2087 (1966).
- 11) 太田敏孝, 山井 巖, 斎藤 肇, 窯業協会誌, **88**, 460 (1980).
- 12) Q. Chen, Y. Qian, Z. Chen, G. Zhou and Y. Zhang, Mater. Lett., **22**, 77 (1995).
- 13) W. Bauer and G. Tomandl, Ceram. Inter., **20**, 189 (1994).