気相反応法によるTiO₂微粉体の生成機構[†]

諸岡成治・安武 剛・小畑敦生

池水喜義・加藤康夫

九州大学工学部 応用化学科^{††}

TiCl₄と酸素との反応による気相からの核の発生を伴うTiO₂微粉体の合成反応を行った。反応炉は直列二段とし、TiCl₄を第一炉のみに送入する場合および両方の炉に送入する場合について実験した。得られた粉体はほぼ単結晶であった。

第一炉で生成するTiO₂の粒子径は、ノズル先端部でガス混合が不完全なため酸素分圧によって影響を受け、酸素分圧が増加すれば粒子径は減少した。粒子の成長は粒子表面へのTiO₂の析出と衝突後の融合によって起き、未反応TiCl₄があれば1000°C、TiCl₄がなければ1200°Cで融合が始まった。900°C以下では数10nm以上の粒子は融合しなかった。

熱処理後あるいは第二段反応後のrutile含有率は、第二炉に供給される粒子の結晶相組成に関係した。この機構を説明するためのモデルを提出した。

緒 言

最近、気相反応法によって新しい機能を持った各種の微粉体が合成されるようになった³⁾。また微粉体の合成装置としてプラズマ¹³⁾、レーザー反応器¹⁾なども導入され、微粉体の高純度化、高機能化および大量生産化が指向されている。

気相反応法に用いられる反応系自体は比較的単純なものが多いが、粒子が生成するまでには、化学反応、核生成、成長および凝集などの速度過程が起こっている。Katoら³⁾は微粉体の粒子径制御のための操作条件や粒子の生成機構を検討した。また、大塚ら⁸⁾、小宮山ら⁴⁾は粒子の成長過程のモデルを提出した。しかし、気相からの粒子の生成過程は複雑である。反応ガスと原料ガスの混合や反応場の問題などについては、十分に明らかにされていない部分も残されており、さらに研究が必要である。

本報では、次に示すTiCl₄と酸素との気相反応によりTiO₂微粉体を製造するプロセスをとりあげる。

TiO₂微粉体は、anataseとrutileの結晶形態（厳密にはbrookiteを含む3種）がある。工業的には白色顔料への利用の面において、anataseよりもrutileの方が着色力、

耐候力の点で優れているとされ、rutile型TiO₂の製造に重点がおかれている¹⁴⁾。TiCl₄と酸素との反応によるTiO₂の合成は、松本ら⁷⁾、Georgeら²⁾、陶山ら^{11,12)}によって研究されている。陶山らは、反応器の形状や添加物がTiO₂粒子に及ぼす影響を調べ、粒子の生成機構やrutile粒子の生成機構を考察している¹²⁾。

本研究では、TiO₂微粉体の粒子径、および結晶相組成に及ぼす操作因子の影響を調べた。また、気相反応の速度過程と粒子の生成機構を考察した。

1. 実験装置および操作

TiCl₄は市販の特級試薬（キシダ化学製）を用いた。また、窒素と酸素はシリカゲルとエタノール-ドライアイストラップで乾燥した。反応管は内径30mm、長さ600mmのムライト管を2本連結したものである。反応管内の温度は線径0.1mmの白金-白金ロジウム熱電対で測定した。電気炉は複ら管型SiC抵抗発熱体（シリコニット高熱工業[®]製）を用いて加熱し、発熱長さは390mmである。電気炉内の温度分布をFig.1に示す。気体の温度はGraetzの式に基づいて計算した結果、10～20°C以内で壁温に一致することがわかった。TiCl₄蒸気は窒素をキャリアとして、内径4mm、外径6mmのアルミナ製ノズルを通して炉内の中央部に導入し、窒素で所定の濃度に希釈し炉入口に送入した酸素と反応させて二酸化チタン微粉体を製造した。微粉体の合成は、TiCl₄の反応率が100%に達する、反応温度850°C以上の条件下で行った。得られた

[†] 1986年4月3日受理

^{††} 〒 812 福岡市東区箱崎 6-10-1

Fig.1 Distribution of wall temperature in furnace

Fig.2 Reactor modes for aging and 2nd reaction.
 $Q_a(O_2) = 10 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $Q_n(N_2) = 3.3 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $Q_n(TiCl_4) = 0.073\text{--}0.169 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

微粉体は、ろ紙を用いた集塵器で捕集した。また $TiCl_4$ の濃度は反応で生成する Cl_2 ガスをヨウ化カリウム水溶液に吸収させて定量した。

実験は、一つの炉を用いて、 TiO_2 の粒径および rutile 重量分率に及ぼす反応温度、 $TiCl_4$ 濃度および酸素濃度の影響を調べる実験の他に、Fig.2 に示すように、第一炉で生成した粉体を第二炉に通して熱処理し、粉体の転移機構を調べる実験 (Mode A) および第一炉で生成した粉体を第二炉に送り、第二炉においても原料を供給して粒子の成長や転移機構を見る実験 (Mode B) も行った。Fig.2 に示した熱処理および二段反応の実験における N_2 および O_2 のガス流量は全て 25°C 基準で、各々 $3.3 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ および $10 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ の一定値とした。生成粉体の粒径は X 線回折 (Cu-K α) および電子顕微鏡で測定した。また、anatase 粒子と rutile 粒子の含有重量比は Spurr と Myers¹⁰⁾ の方法に基づき、X 線回折強度比から算出した。

2. 結果および考察

2.1 粒子径

Fig.3a には、第一炉 (温度 1000°C) の出口で捕集された TiO_2 微粉体、Fig.3b には第二炉温度 1200°C で二段反応を行った場合の TiO_2 微粉体の透過型電子顕微鏡写真を各々示す。 TiO_2 粒子は球状、あるいは立方体状の粒子である。Fig.4 には、粒径が $0 \sim x$ の範囲の粒子体積を積

Fig.3 Electron microscopic photograph.
 a: After 1st reaction, $T=1000^\circ\text{C}$, $Q_n(TiCl_4) = 0.13 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, b: After 2nd reaction, 1st furnace: $T=1000^\circ\text{C}$, $Q_n(TiCl_4) = 0.148 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, 2nd furnace: $T=1200^\circ\text{C}$, $Q_n(TiCl_4) = 0.119 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

Fig.4 Accumulated particle size distribution based on particle volume obtained by transmission electron microscopy. 1st furnace $T=1000^\circ\text{C}$, $\circ$: 1st reaction only (Fig.3a)

算した粒度分布曲線を示す。Fig.3a に示した 1000°C での一段反応による粒子の重量平均粒子径は 58 nm であり、X 線回折から Si を内部標準として求めた結晶子の平均径は 52 nm と測定された。両者がほぼ一致することから、粒子は結晶構造欠陥の少ない単結晶であることがわかった。Fig.3b に示されるように大小粒子が混在している場合には、X 線回折法による粒径の測定が不正確となるため重量平均粒径として電顕写真による値をとった。Fig.

Fig.5 Effect of 1st furnace temperature on weightmean particle size. 1st furnace: Q_n (TiCl_4) = $0.136 - 0.165 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, 2nd furnace: Q_n (TiCl_4) = $0.101 - 0.137 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (in case of 2nd reaction)

3bに示す粒子の粒径分布はFig.4の■となる。

Figs. 5, 6にはそれぞれ TiO_2 微粉体の粒子径に及ぼす反応温度および TiCl_4 初濃度の影響を示す。ただし、 TiCl_4 濃度はノズルから供給される気体中の値である。第一炉で生成する粒子径(○)は第一炉温度の上昇、および TiCl_4 濃度の減少と共に小さくなっている。いま、 $t=0$ において TiCl_4 が全て反応しており、粒子がブラウン運動により相互に衝突した場合には速やかに融合し新しい結晶粒子が生成されるとすれば、平均粒子径は次式で表される⁵⁾。

$$d_p = 1.88(6kT/\rho_s)^{1/5} \psi^{2/5} t^{2/5} (T/T_0)^{-4/5} \quad (2)$$

ここに、 ρ_s は固体粒子の密度、 k はボルツマン定数、 T は反応炉の絶対温度、 T_0 は基準温度(298K)である。また、 ψ は固体 TiO_2 の体積分率、 t は反応炉内の有効滞留時間であり、いずれも 25°C で計量して供給する気体の流量を基準とする。Figs.5, 6に示すように、温度と TiCl_4 濃度の影響については実験値とEq.(2)は傾向が一致するが、実験値はEq.(2)からの計算値の1/5~1/6である。SuyamaとKato¹¹⁾の結果も同様である。

Fig.7は第一炉出口で測定した粒子径に及ぼす酸素初濃度の影響を示す。ただし、酸素濃度は二重管部(TiCl_4 の供給ノズル管の周辺部分)に供給された気体中の値である。粒子径は酸素濃度の増加とともに減少した。本実験ではノズルを用いて TiCl_4 を酸素気流中に供給しているため、ガスジェットの表面近傍において TiCl_4 と酸素とが反応する。したがって、酸素分圧が低い場合には酸素の物質移動速度が遅くなり、核生成が抑制されると考えられる。未反応の TiCl_4 は粒子表面に析出し粒子の融合を促進し、粒子径を増加させることになる。また、Fig.5に示す●のプロットは、第二炉温度を 1000°C で一定と

Fig.6 Effect of TiCl_4 concentration on weight-mean particle size after 1st reaction. $Q_a(\text{N}_2 + \text{O}_2) = 10 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $Q_n(\text{N}_2) = 3.3 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

Fig.7 Effect of O_2 concentration on weight-mean particle size after 1st reaction. $T = 1000^\circ\text{C}$, $Q_a(\text{N}_2 + \text{O}_2) = 10 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $Q_n(\text{N}_2 + \text{TiCl}_4) = 3.3 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, TiCl_4 volume fraction = $0.011 - 0.014$, $t = 1.8 \text{ s}$

して熱処理した場合 (Mode A)の粒子径、また■のプロットは原料ガスを吹き込んで第二段反応を行った場合 (Mode B)の粒子径の変化を示す。熱処理のみ行う場合には、第一炉から出た粒子を第二炉で温度 1000°C で熱処理しても粒子径の変化は見られなかった。また、 TiCl_4 を第二炉にも供給して 1000°C で二段反応を行った場合には、粒子径は約1.5倍(体積は3.3倍)に大きくなった。なお、第一炉温度 1000°C で得られた粒子を第二炉温度 1000°C で熱処理および二段反応を行った時の粒径分布はFig.4に示してある。

Fig.8には、第一炉温度 1000°C で粉体を合成し、第二炉で熱処理または第二段反応を行った場合の、重量平均粒子径に及ぼす第二炉の温度の影響を示す。熱処理のみの場合、第二炉温度 1100°C までは粒子径の変化はないが 1200°C で粒径が急増するのは、この温度以上では粒

Fig.8 Effect of 2nd furnace temperature on weight-mean particle size. 1st furnace: $Q_n(\text{TiCl}_4)=0.126\text{--}0.169\text{cm}^3\cdot\text{s}^{-1}$, 2nd furnace: $Q_n(\text{TiCl}_4)=0.073\text{--}0.119\text{cm}^3\cdot\text{s}^{-1}$ (in case of 2nd reaction)

子が衝突すると融合し結晶成長するためである。一方、 TiCl_4 を第二炉にも供給して二段反応を行った場合には、第二炉温度900～1000℃では粒子径は1.5倍となり、1100℃では成長がさらに促進され2倍に、1200℃では2.4倍になっている。なお、第二炉1200℃において熱処理および二段反応を行った時の粒径分布はFig.4に示してある。温度1200℃で第二段反応を行った場合には、微小粒子が含まれている。これは、1200℃では第二炉で供給した TiCl_4 は第一炉からの供給粒子上に析出するとともに一部自ら均一核を生成したためと思われる。これらの粒径変化は次のように説明される。第一炉のみの実験において炉内に供給された TiCl_4 から生成した TiO_2 の内、50～60%は出口フィルターに捕集されるが、7～9%はノズル管に30～40%は管壁に付着した。ここで第一炉における粒子の付着率を0.5とし、粒子が球状であり、第二炉では新たな粒子の発生がなく TiO_2 モノマーはすべて第一炉から供給された粒子に析出するものと仮定すると、第二炉における TiO_2 の物質収支は次式となる。

$$(0.5nd_{p2}^3 - 0.5nd_{p1}^3) / (nd_{p1}^3) = \alpha \quad (3)$$

ここに、 α は第二炉で供給された TiCl_4 流量の、第一炉で供給された TiCl_4 流量に対する比である。Table 1には、Fig.6で得られた粒子径変化およびEq.(3)より求めた体積増加比 $R \equiv (d_{p2}/d_{p1})^3$ の値を示す。第二炉温度1000℃以上では、明らかに実験により得られた $(d_{p2}/d_{p1})^3$ の値(R_{obs})はEq.(3)による計算値(R_{cal})よりも大きい。すなわち、第二段反応のため第二炉に供給された TiCl_4 から生成する TiO_2 はすでに存在する粒子の表面に析出すると同時に、第二炉において一部の粒子は粒子相互の融合により成長している。

本実験条件下では粒子の滞留時間は0.3秒以内であり、

Table 1 Increase in particle volume after 2nd reaction

2nd furnace temp. [°C]	α [-]	R_{obs} [-]	R_{cal} [-]	$R_{\text{obs}}/R_{\text{cal}}$ [-]
900	0.74	2.78	2.48	1.12
1000	0.53	3.92	2.06	1.90
1100	0.43	8.18	1.86	4.40
1200	0.80	11.02	2.60	4.24

1st furnace temp. = 1000 °C

Fig.9 Schematic concept of particle growth

Fig.9に示すように未反応物質がない場合には、温度が1100℃以下では粒子同志が衝突しても融合しないが、粒子が衝突した際に粒子の間をうめる役目をする未反応塩化物が存在すれば反応温度が1000℃以上で融合が起こる。以上の結果は、本実験で得られた数10nm以上の粒子についてであり、粒子径がさらに小さい場合には、より低温度で合体がおこるであろう。このように、ブラウン運動によって粒子が衝突した際に融合して新しい結晶となるかどうかは、反応温度、粒子表面積および未反応塩化物の濃度に関係する。Georgeら²⁾は白金線上に付着させた TiO_2 微粒子の融合は840℃付近で開始するが、ガス中に浮遊している粒子の融合は1100～1400℃で初めて観測されると報告しており、本実験結果とはほぼ一致する。

2.2 rutile含有率

Fig.10には、 TiO_2 粒子のrutile重量分率に及ぼす反応温度の影響を示す。SuyamaとKato¹¹⁾は、反応温度の上昇とともにrutile重量分率は大きくなると報告している。これに対し本研究結果では、rutile重量分率は第一炉の反応温度が1000℃において極大値を示す。極大値の存在はFig.11に示す生成機構で説明される。すなわち、反応

Fig.10 Effect of 1st furnace temperature on rutile fraction. Experimental condition are the same as in Fig.5.

Fig.11 Schematic concept of crystal transformation

の第一段階では優先的に anatase のクラスターが生成する¹¹⁾。次にこの anatase のクラスターが成長し、anatase 粒子となる反応と、転移して rutile クラスターとなる反応との競争反応となる。anatase クラスターの rutile への転移速度は大きい、成長して anatase 結晶となると rutile への転移速度は急激に低下する^{6,9)}。したがってこの段階での競争反応が生成する粉体の rutile 含有率に強く影響を及ぼす。反応温度が上昇すると、anatase 粒子が rutile に転移する速度は増大するが、同時に粒子の成長速度が速くなり anatase クラスターの存在期間が短くなる。1100 °C 以上では anatase クラスターが急速に anatase 粒子へと成長してしまうため、rutile 含有率は小さくなる。ただし、ノズル近傍におけるクラスターの生成はノズル形状、反応ガスの予熱時間と温度などにも影響されると思われる、それによって rutile 重量分率も変わるので、さらに検討が必要である。

Fig.12, 13 には、それぞれ TiO_2 粒子の rutile 重量分率に及ぼす酸素初濃度および TiCl_4 初濃度の影響を示す。酸素および TiCl_4 初濃度の増加とともに、rutile 重量分率は小さくなっている。酸素濃度の増加は反応の初期段階における TiCl_4 の酸化反応速度を増し、 TiCl_4 濃度の増加は粒子間の衝突回数を増す。これらにより anatase クラスターが anatase 粒子へ成長する速度が大きくなり、Fig.11 に示したモデルに従い粉体の rutile 重量分率が小さくな

Fig.12 Effect of O_2 concentration on rutile fraction after 1st reaction. Experimental condition are the same as in Fig.7.

Fig.13 Effect of TiCl_4 concentration on rutile fraction after 1st reaction. $T=1000^\circ\text{C}$, $Q_a(\text{N}_2)=Q_a(\text{O}_2)=5\text{cm}^3\cdot\text{s}^{-1}$, $Q_n(\text{N}_2+\text{TiCl}_4)=3.3\text{cm}^3\cdot\text{s}^{-1}$

たとえられる。

また Fig.10 で示したように、第二炉で熱処理および第二段反応を行っても、極大値を示す曲線はほぼ相似な形を保っている。第二炉に供給される粉体が anatase 粒子のみの場合には、1000 °C での転移速度は極めて遅いが、始めから rutile 粒子を 30% 程度に含む粒子では、熱処理後の rutile の含有率は 50% 近くに増している。すなわち、第二炉における anatase から rutile 相への転移速度、および第二段反応によって TiCl_4 が rutile 相として析出する割合は、第二炉に供給された粉体の相組成に強く影響されている。rutile を多量に含む粒子の転位速度は純 anatase 粒子よりもはるかに速い^{6,9)}。

Fig.14 には、第一炉で最も高い rutile 重量分率が得られる条件で粒子を生成し、第二炉の条件が rutile 分率の増加に及ぼす影響を調べた結果を示す。第一炉から第二炉への供給粒子は平均粒子径 55nm、rutile 重量分率 30% である。この粒子を第二炉で熱処理した場合、anatase の転移は約 800 °C 付近から開始し、その転移量は第二炉の温度の上昇とともに大きくなる。第二炉温度 1200 °C で rutile 重量分率が小さくなったのは、融合によって結晶粒子径が増大し、転移反応の進行が妨げられたためであると考えられる。第二段反応を行った時の rutile 重量分率は、熱処理の結果と同様に第二炉温度の上昇とともに大きくなっている。第二段反応で生成する TiO_2 のうち、rutile 相として析出する割合は、900 °C で 77%、1000 °C で 90%、1100 °C で 100% である。したがって、第二段反応により気相から TiO_2 が析出する際には、rutile 相上で選択

Fig.14 Effect of 2nd furnace temperature on rutile fraction. Experimental condition are the same as in Fig.8.

的に析出成長が進行することがわかった。しかし、第二炉温度1200°Cでは先に述べたように気相反応による核生成も同時に起こり、anataseを90%以上含む粒子が新たに生成するため粉体のrutile重量分率は小さくなる。したがって1200°Cでは第二炉で生成するTiO₂のうち93%がrutileとなるに留まった。

結 言

気相反応法による二酸化チタンの合成実験および直列二段反応炉による実験を行うことにより、次のことが明らかになった。

- 1) 第一炉で生成するTiO₂の粒子径は、ノズル先端部のガス混合が不完全なために酸素の分圧によって影響を受ける。酸素分圧を増加すれば粒子径は減少する。
- 2) 粒子の成長は粒子上へのTiO₂の析出と衝突後の粒子の融合によって起こる。融合速度は反応温度および未反応塩化物濃度が高いほど大きい。
- 3) 反応温度が900°C未満ではanataseからrutile相への転移速度が遅く、rutile含有率は低い。また、反応温度1000°Cでrutile含有率は最大値となる。この現象を説明するためFig.11に示す機構を提出した。
- 4) 熱処理後あるいは第二段反応後のrutile重量分率は原料として供給された粒子の結晶相組成により強く影響される。製品中のrutile含有率を増すためには、粒子生成のごく初期の温度と濃度の制御が重要である。この点についてはさらに検討を要する。

[謝 辞] 本研究は、文部省科学研究費補助金（一般研究C、59550669）の援助を受けた。また、九州大学工学部応用化学科加藤昭夫教授から御助言を頂いた。電子顕微鏡写真の撮影にあたっては、九州大学超高压電子顕微鏡室のお世話になった。X線回折計は、九州大学中央分析センター工学分室の登録機器を使用させて頂いた。併せて謝意を表する。

Nomenclature

- d_p = mean particle size [m]
 $f(x)$ = particle size distribution function based on number of particles [m⁻¹]
 k = Boltzmann constant [J·K⁻¹]
 n = number of particles flowing into 2nd reactor per unit of time [s⁻¹]
 $Q_a(A)$ = volumetric fraction of A component in annular flow region, based on 25°C [m³·s⁻¹]
 $Q_n(A)$ = volumetric fraction of A component in nozzle flow region, based on 25°C [m³·s⁻¹]
 $R = (d_{p2}/d_{p1})^3$
 $R_{cal}, R_{obs} = R$ calculated from Eq.(3) and R observed after 2nd reaction, respectively
 T = temperature [K]
 t = effective contact time [s]
 x = particle size [m]
 z = distance from edge of furnace [m]
 α = (flow rate of TiCl₄ into 2nd reactor)/(flow rate of TiCl₄ into 1st reactor) [-]
 ρ_s = density of particle [kg·m⁻³]
 ψ = volumetric fraction of particle [-]

Literature cited

- 1) Cannon, W. R., S. C. Danforth, J. H. Flint, J. S. Haggerty and R. A. Marra: *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**, 324 (1982)
- 2) George, A. P., R. D. Murley and E. R. Place: *Farad. Symp. Chem. Soc.*, **7**, 63 (1973)
- 3) Kato, A., J. Hojo and T. Watari: "Emergent Methods for High-Technology Ceramics," Vol.17, R. F. Davis, H. P. Palmour III and R. L. Porter(eds.), p.1234, Plenum (1984)
- 4) Komiyama, H., T. Kanai and H. Inoue: *Chem. Lett.*, 1283 (1984)
- 5) Lai, F. S., S. K. Friedlander, J. Pich and G. M. Hidy: *J. Colloid Interface Sci.*, **39**, 395 (1972)
- 6) Mackenzie, K. J. D.: *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.*, **74**, 776 (1975)
- 7) Matsumoto, A., S. Sakamoto, J. Shiokawa, H. Tamura and T. Ishino: *Kogyo Kagaku Zasshi*, **70**, 2115 (1967)
- 8) Otsuka, K., H. Yamamoto and A. Yoshizawa: *Nippon Kagaku Kaishi*, **1984**, 869
- 9) Shannon, R. D. and J. A. Pask: *J. Am. Ceram. Soc.*, **48**, 391 (1965)
- 10) Spurr, R. A. and H. Myers: *Anal. Chem.*, **29**, 760 (1957)
- 11) Suyama, Y. and A. Kato: *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**,

- 12) Suyama, Y., K. Ohmura and A. Kato: *Nippon Kagaku Kaishi*, 1976, 584
 13) Tani, T., T. Yoshida and K. Akashi: *Yogyo Kyo-*

- 14) Yamamoto, Y.: "Kogyo Hanno Sochi", K. Hashimoto (ed.), p.344, Baifukan, Tokyo (1984)

Production Mechanism of TiO_2 Fine Particles by Gas-Phase Reaction

Shigeharu Morooka, Tsuyoshi Yasutake, Atsuo Kobata,
Kiyoshi Ikemizu and Yasuo Kato

Dept. of Applied Chem., Kyushu Univ., Fukuoka 812

Key Words: Chemical Reaction, Chemical Reactor, Titanium Oxide, Rutile, Anatase, Transformation, Fine Particles, Nucleation

Ultra-fine particles of TiO_2 were synthesized by the gas-phase oxidation of TiCl_4 . The formation of TiO_2 particles passed through interacting rate steps such as production of monomer TiO_2 , collision and fusion of particles, and transformation of anatase to rutile. The experiment was carried out in two externally heated tubular reactors connected in series, and the particles were characterized by transmission electron microscope and X-ray diffraction methods. The mean particle sizes calculated from the two methods coincided within 10%.

The mean size of particles decreased with increasing initial oxygen concentration. This means that the mixing near the injection nozzle plays an important role in the growth of particles.

When the concentration of unreacted TiCl_4 was appreciable, fusion of TiO_2 particles larger than 50nm occurred at 1000°C. The fusion proceeded above 1200°C without TiCl_4 , while no fusion in the second reactor was observed below 900°C even though TiCl_4 was introduced.

The rutile content after aging or the second reaction was dependent on the crystal compositions of initial particles. A model for the explanation of the particle growth and the crystal transformation is proposed.

~~~~~