摩砕による酸化チタン(IV)および酸化亜鉛の構造変化

(昭和37年10月27日受理)

久保輝一郎・加藤 誠 軌・御手洗征明・高橋 淳吉・大 倉 研*

機械的摩砕による酸化チタン(IV) (TiO_2) および酸化亜鉛 (ZnO) の構造変化を主としてX線回折法によって研究した。硫酸法アナターゼ型 TiO_2 は長時間の摩砕でほとんど完全に無定形化するが、塩化チタン(IV) (TiCl_4) から得たアナターゼ型 TiO_2 は大部分がルチル型に転移する。ここではアナターゼ、ルチル、無定形 TiO_2 の割合を測定した。ルチル型 TiO_2 および ZnO は長時間の摩砕で粒径が減少し、かつ粒子の格子不整が増大する。この長時間摩砕試料を加熱すると内部歪はかなり低温から徐々に回復するが、結晶粒子の生長は 900°C 以上の高温で著しい。

1 緒 言

機械的摩砕による構造変化に関しては、粘土鉱物や黒鉛など2次元構造をもつ物質についての多くの研究がある¹⁾。それらの特殊の構造をもつ物質以外の一般無機化合物では、炭酸カルシウム (CaCO_3) の摩砕に対する添加剤の効果が調べられている²⁾ほか、摩砕による $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ への転移³⁾、黄色酸化鉛(II) (PbO) から赤色酸化鉛(II) PbO への転移⁴⁾ などがおこることが知られている。

本報は TiO_2 および ZnO の摩砕の際の諸物性の変化を、主として粒子形態、格子不整、無定形化、相転移などについてしらべた。それらの中、酸化チタン粉末の相転移に関しては多くの研究があり、一般に TiCl_4 からつくった TiO_2 は、硫酸法で得たものにくらべ遙かに低い温度で転移することが知られている。工業的にはできるだけ低温度での焼成でルチル型 TiO_2 をうることが重要で、加水分解条件を適当にえらび、各種の鉱化剤を使用するのが普通である。 TiO_2 の転移は1次反応として取り扱うことができるとの報告もあるが⁵⁾、転移機構および鉱化剤の作用機作に関しては未だ十分に解明されていない。著者らはさきに TiCl_4 から製造したアナターゼ型 TiO_2 が長時間の摩砕によってルチル型に転移することを見出したが⁶⁾、本報ではそれと ZnO の摩砕による構造変化とについて報告する。

2 実験方法

摩砕には石川式カキマゼ攪潰機 AGA 型を用いた。その際粉末の碎摩効果に影響する因子としては、装置の構造形式、試料の種類および採取量、摩砕時間、摩砕時の雰囲気、添加剤などが考えられる。図1はルチル型 TiO_2 について、試料の量、乳鉢の種類等を変えて、それぞれ48時間摩砕してその効果を比較したものである。図から TiO_2 には焼結アルミナ乳鉢を用い、乾式で摩砕するのが効果を明らかにするために有利であることがわかる。そ

こで、今後の実験には TiO_2 は 3g、 ZnO は 4g の試料を用い、焼結アルミナ乳鉢で乾式摩砕し、定時間毎に 0.3g 程度を採取して試料とすることとした。なお 96 時間この条件で摩砕したルチル型 TiO_2 を蛍光 X 線分析法^{※1}で調べた結果では、乳鉢からの酸化アルミニウム (Al_2O_3) の混入量は TiO_2 の 1% 以下である。

図1 試料(ルチル)の摩砕効果

ルチルの量、乳鉢の種類等を変えて、それぞれ48時間摩砕したものについての結果を示した。①：焼結アルミナ乳鉢使用、乾式摩砕、②：メノウ乳鉢使用、乾式摩砕、③：焼結アルミナ乳鉢使用、湿式摩砕

3 アナターゼ型 TiO_2 の摩砕

3.1 試料

試料Aは硫酸法アナターゼ型 TiO_2 で市販品(石原産業(株)製)を用いた。試料Bは TiCl_4 の溶液加水分解で製造したアナターゼ型 TiO_2 で、 TiCl_4 500g を氷水 2l に溶解後 80°C 以上で加水分解したものを、 650°C で1時間加熱して結晶生長させた。試料Cは試料Bに 5 mol% の ZnO を混合したものである。

3.2 摩砕による結晶性と分散性の変化

一般に、試料粉末の粒径が減少するにつれ、X線回折線の幅が拡大する。また試料中の無定形部分の増加とともに、回折線の強度の低下と、バックグラウンドの強さの増大が認められる。図2で、各試料とも摩砕前は結晶性が良好であるが、摩砕の経過とともに、アナターゼ型 TiO_2 の特徴回折線 ($2\theta=25.5^\circ$) の強度が低下し、バックグラウンドの強さが増大する。試料Aは96時間の摩砕によってほとんど無定形化するが、試料Bでは無定形化と同時にルチル相への転移がおこり、96時間摩砕した試料では30%以上のルチル相をふくむ。しかるに、試料Cは摩砕効果が著しくはあらわれず、ルチル相も認められず、これは試料を加熱し

※1 本報の実験ではオランダ Philips 社製 X 線回折計および同社製全真空式蛍光 X 線分析装置を使用した。

* 東京工業大学、東京都目黒区大岡山

- 1) S. J. Gregg, et al., *J. Appl. Chem.* 4, 631, 633, 666 (1954); T. B. Shaw, *J. Phys. Chem.* 46, 1032 (1942); G. E. Bacon, *Acta Cryst.* 5, 392 (1952); H. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Japan* 31, 275 (1958); 32, 235, 381 (1959).
- 2) 橋詰, 日本化学会第13, 14, 15年会講演.
- 3) 久保, 加藤, 白崎, 工化 65, 1767 (1962).
- 4) 久保, 加藤, 電化 29, 594 (1961).
- 5) W. F. Sullivan, S. S. Cole, *J. Am. Ceram. Soc.* 42, 127 (1959).
- 6) 久保, 加藤, 御手洗, 大倉, 高橋, 日化, 15年会講演.

図2 アナターゼ型 TiO_2 の摩砕による回折図形の変化

A, B, C はそれぞれ試料 A, B および C を使用し、添字は摩砕時間を示す。いずれも $\text{CuK}\alpha$ 線を用い同じ条件で記録した。アナターゼの最強回折線は $2\theta=25.5^\circ$ に、ルチルののは 27.5° にあられる。

図3 アナターゼ型 TiO_2 の摩砕前後の電子顕微鏡図

いずれも試料 B についての写真で、96 時間摩砕したものは摩砕前にくらべ、粒径、形状には大差がないが分散性が向上している。

た場合とは全く反対の現象である (図5参照)。なお、アナターゼ型 TiO_2 では高角度の回折線強度が弱いため、粒子の格子不整を求めるのは実験的に困難である^{※3}。

また、図3は摩砕前後における試料 B の電子顕微鏡写真であるが、摩砕の前後で形態、粒径にはさほどの変化が認められず、分散性だけがよくなっている。

3.3 摩砕による結晶化度の変化と相転移

機械的摩砕によって、各試料の X 線回折図形は図2に示す変化を生じた。ここでは、これらの試料中の結晶性部分と無定形部分との定量をつぎの方法によって行なった。

有機高分子物質については、無定形部分を基準として、それが結晶性部分へ転化することを基として、結晶化度を求めることが知られており⁷⁾、回折線の強度と補正したバックグラウンドの強さの比から求めたこの値が、機械的および物理化学的性質と関連があることがわかっている。この方法は、ゴムやガラスのように完全な無定形試料の得られない場合には不適当である。また結晶

性部分を基準として結晶化度を求めることは、同一物質の完全な結晶性試料が得られない場合には適当でない。

本報ではほとんど同一成分の物質の結晶化の状況を比較するのであるから、便宜的につぎの方法で結晶性部分 (ルチルとアナターゼ) と無定形部分の定量を行なった。すなわち、この際アナターゼおよびルチルの結晶性部分の量の比率は、同じ条件で測定した純アナターゼおよび純ルチルの最強回折線 ($\text{CuK}\alpha$ 線に対してそれぞれ $2\theta=25.5^\circ$ および 27.5°) の積分強度比で示した。

図4 摩砕時間とアナターゼ型 TiO_2 の相転移との関係

A, B, C はそれぞれ前記のものに対応する

また、無定形部分の量の比率は、上記の方法で測定したアナターゼと、ルチルの量を 100% から差引いた値をとった。ただし試料 C については、 ZnO の存在を無視した。摩砕の経過とともにバックグラウンドが高くなっており、この変化を測定して無定形部分の増加量を求めることもできるわけであるが、測定精度は上記の方法に比べかなり劣ると思われる。

TiCl_4 からつくったアナターゼは、硫酸法アナターゼにくらべはるかに低温での焼成で、ルチル化すること

が知られているが、摩砕工程だけで、 TiCl_4 からのアナターゼがルチルに転移し、硫酸法アナターゼは無定形化するということが注目になる。また、加熱時に酸化剤として有効な ZnO が、摩砕時に反対の効果をあらわすのは、おそらくは ZnO が潤滑剤として働くためであると思われる。アナターゼ型 TiO_2 の回折線の半幅幅は摩砕の進行とは関係なく、ほとんど一定であり、この点後述のルチル型の場合と異なっているが、これは準安定構造のアナターゼ型が摩砕によって比較的容易に無定形、またはルチル型に移行することを示している。

3.4 摩砕による転移点の変化

摩砕前後の各試料について、高温 X 線回折⁸⁾ を用いて加熱による構造変化をしらべた結果を図5に示す。 TiCl_4 からつくったアナターゼ型 TiO_2 は、硫酸法のものにくらべ、はるかに低い温度で転移すること、酸化剤として ZnO を添加したものは、純粋のものにくらべ転移点が著しく低下していること、摩砕試料はこれよりもさらに低温で転移することなどの経過が明らかに示されている^{※2}。

8) 久保、加藤、工化 64, 63 (1961)。

※2 酸化チタンの相転移およびそれにおよぼす酸化剤の作用機作については別に報告する。なお図5は毎分 10°C の割合で昇温した際のものであるから、一定温度で長時間加熱する場合にこれよりもかなり低温度で転移がおこる。

7) P. H. Hermans, A. W. Weindinger, *J. Polymer Sci.* 4, 135, 709 (1949), S. Krimm, A. V. Tobolsky, *J. Polymer Sci.* 7, 57 (1951), 窯業原料および製品の結晶化度については S. M. Ohlenberg, D. W. Shrickler, *J. Am. Ceram. Soc.* 43, 495 (1960) 参照。

図5 アナターゼ型 TiO_2 の等速昇温 X 線回折図形

図2に示した各試料について、 $\text{CuK}\alpha$ 線を用い $2\theta=24.5\sim 28^\circ$ の間を往復走査したもの、Aはアナターゼ型、Rはルチル型 TiO_2 をあらわす。温度上昇速度は $10^\circ\text{C}/\text{min}$ である。

4 ルチル型 TiO_2 および ZnO の摩砕

4.1 試料

図6 ルチル型 TiO_2 の摩砕による X 線回折図形の変化

Rはルチル型 TiO_2 を、添字は摩砕時間を示す。 $\text{CuK}\alpha$ 線使用。

使用したルチルは石原産業(株)の高純度酸化チタン、 ZnO は特級試薬(和光純薬(株)製)である。

4.2 摩砕による X 線回折図形と形態の変化

図6と図7は摩砕の度合とルチル型 TiO_2 および ZnO の X 線回折図形の変化の状況を示したもので、いずれの回折図形も摩砕の経過とともに、高角度の回折線の幅の拡大が目立ち、粒子の格子不整が増大することを示している。

電子顕微鏡写真(図8)では、 ZnO は摩砕によって粒子が著しく細かくなっているが、ルチルは摩砕の前後で粒子の見かけの大きさにはほとんど差

回折角 2θ (deg)

図7 ZnO の摩砕による X 線回折図形の変化

Zは ZnO を、添字は摩砕時間を示す。 $\text{CuK}\alpha$ 線使用。図6、図7 共摩砕時間が増加するに従い高角度の面折線の幅の拡大が著しい。

くから知られていたが⁹⁾、X 線回折計で回折線のプロファイルを正

※3 微結晶の大きさ D と、回折線の半価幅 β との間には次の関係が知られている。

$$\beta = \frac{K\lambda}{D\cos\theta} \quad (1) \quad \text{ここで } K: \text{定数, } \lambda: \text{使用した X 線の波長, } \theta: \text{回折角である。}$$

他方組織の成分濃度が局部的に不均一であるとか、結晶内に歪をもっている材料では格子定数の値が一定でないために回折線の幅が拡大する。この効果は Bragg の式から導かれる次式で示される。

$$\Delta\theta = -\frac{d}{d} \frac{\sin\theta}{\cos\theta} \quad (2)$$

(2)式は回折線の面間隔の変動すなわち結晶の内部歪 $\Delta d/d$ に対する回折線位置の微小変化 $\Delta\theta$ の関係をあらわしている。そこでこの格子不整によって生ずる回折線の半価幅の増大分を β' とおき $\beta' = k\Delta\theta$ とすれば、実測した回折線の半価幅 B と、同じ角度における良好な結晶についての半価幅 B_0 と、微結晶の粒径および粒子の格子不整に基づく半価幅 β および β' の間には次の関係が成立する。 $\beta + \beta' = \sqrt{B^2 - B_0^2}$ (3) そこで各回折線の実測値から得た $(\beta + \beta')\cos\theta$ (縦軸)の値を $\sin\theta$ (横軸)に対して点綴し、この値が $\sin\theta$ と共に増加するなら結晶は格子不整をもっていると見なされ、その傾斜が格子不整に、 $\sin\theta=0$ における切片の値が粒径に対応する。しかし、 β および β' の測定にはかなりの実験誤差を伴うから、回折図形の記録条件の選定には相当の注意を必要とする。ここでは $\text{CuK}\alpha$ を用い各試料について scanning speed $1/4^\circ/\text{min}$, chart speed $1/3 \text{ cm}/\text{min}$ の条件で $2\theta=20\sim 150^\circ$ の範囲を走査し、それぞれ各 10 本の主要回折線について半価幅を測定した。この際 K_{01} , K_{02} 2重線は Rachinger の方法, W. A. Rachinger, J. Sci. Instr. 25, 254 (1948) で分離した。なお B_0 は同じ条件で測定した結晶性のよい Si の図形から求めた。

9) 仁田編, “X 線結晶学上”, 丸善 (1960) p. 375.

が認められず、BET 吸着法で測定した比表面積は R0 で $6.5 \text{ m}^2/\text{g}$, R48 では $8.9 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。摩砕の経過につれ色相はルチルでは灰色、 ZnO では薄黄褐色に変化するが、これは不純物の混入によるものとするよりも、むしろ粉末の構造の欠陥に対応していると考えられる。

4.3 摩砕による粒径と格子不整の変化

X 線回折線の半価幅およびその角度依存性を測定して、摩砕過程における結晶粉末の粒径の減少と、格子不整の増加の様子を知ることができる^{※3}。回折線の半価幅の測定値から、結晶の格子不整 (lattice distortion) を微結晶 (crystallite) の大きさと分離して求めることは、金属関係では古

確に測定できるようになったので、他の分野でも利用されるようになった¹⁰⁾。

図9から ZnO の摩砕効果は、ルチル型 TiO_2 にくらべ短時間内に一定の飽和値に達することが知られる。

4.4 摩砕試料の熱処理による粒子生長と格子不整の回復

図10は96時間摩砕したルチル型 TiO_2 および36時間摩砕した ZnO を、電気炉で 200°C おきにそれぞれ1時間熱処理したものの、微結晶の大きさと、格子不整をX線回折図形から求めた結果である。ここで格子不整の回復はかなり低温から徐々に進行すること、および粒子の生長は 900°C 以上の高温で著しいことなどが明らかであり、この結果はさきにわれわれが行なった実験の結果⁸⁾ など¹¹⁾とも大体一致する。

4.5 摩砕による粉末の固相反応性の向上

図9 摩砕過程におけるルチル型 TiO_2 および ZnO 粉末の粒径と格子不整の変化

摩砕した粉末が構造の欠陥を多く含み、化学的にも活性であることは、当然予想されるところである。これに関しては TiO_2 と ZnO との固相反応についてしらべた結果、この系の固相反応では TiO_2 (アナターゼ型、ルチル型とも) を摩砕した際には明ら

10) 尾山, 鯨協, 67, 737 (1955).

11) W. D. Kingery, "Kinetics of high temperature process" John Wiley & Sons, Inc., N. Y. (1959) p. 116.

図8 ルチル型 TiO_2 および ZnO の摩砕前後の電子顕微鏡写真

記号, 添字は前記のものに準ずる

図10 熱処理によるルチル型 TiO_2 および ZnO 粉末の粒子成長と格子不整の回復

かに反応性が向上したが、ZnO の場合にはさほどの効果が認められなかったその詳細は別に報告した¹²⁾。

この研究には昭和35および36年度の河上記念財団研究助成金の補助を得たことを深く感謝致します。また、電子顕微鏡写真を撮影された本学電子顕微鏡室北原昭勝氏に感謝致します。なおこの研究の一部は第15年会で講演した。

12) 久保, 加藤, 御手洗, 大倉, 工化投稿中。