含水酸化チタンの加熱挙動

(昭和 45 年 8 月 18 日 受理)

井本 文夫・金子 正治^{*1}

硫酸法で得られた含水酸化チタンの加熱挙動を熱分析，赤外吸収スペクトル，X線回折法により検討した。

含水酸化チタンは種々の強さで微粒酸化チタンと結合した水分子を離脱しながらアナターゼ形に結晶化していく。三酸化イオウの離脱は約 570°C で起こり，そのとき結晶化が完了する。熱重量曲線の第 1 段階は脱水に相当し，第 2 段階は三酸化イオウの離脱に対応する。シュウ酸，アンモニアおよび塩化物イオンは第 1 段階で分解し，アナターゼの結晶化には影響しないと思われる。アナターゼの粒子径は第 1 段階の終りの 400°C を越えると急速に増大する (400 Å から 2000 Å へ)。

水熱条件下では水と三酸化イオウはいずれもかなり低温で離脱し，アナターゼの結晶化も約 300°C だけ低温で進行する。アナターゼからルチルへの転移は大気中に比べて 200~300°C 低温で始まる。また，水熱媒体に水酸化ナトリウムが存在すると転移温度がなお下がる。このように水熱条件は酸化チタンを反応性に富む状態に容易に持ち来すことができ，それを含む複合酸化物の合成に好ましいものと考えられる。

1 緒 言

含水酸化チタンはチタン酸バリウムのような複合酸化物の合成に有用な原料になると考えられるし，また結晶転移の複雑なアルミナ水和物との比較において興味ある物質である。しかしその加熱によるアナターゼの生成過程については，Sullivan と Cole¹⁾によって部分的に発表されているに過ぎない。そこでまず製造履歴の異なる含水酸化チタンについて，その加熱挙動を包括的に検討する必要があると考えた。

つぎにこの加熱挙動が広い温度範囲の脱水過程を伴うことから，密閉系すなわち水熱条件下での脱水過程にも興味をもたれた。そこで各種条件下での水熱処理物を，大気中でのそれと対比しながら，主として熱分析，赤外吸収，X線回折により追求した。

水熱条件下では予想外の低温でアナターゼからルチルへの結晶転移が起こることが見出されたので，転移温度に対する雰囲気および不純物の影響という立場から溶媒を変えて実験し，新しい知見を得たので，併せて報告する。

2 実 験 方 法

2.1 含水酸化チタンの調製ならびに加熱方法

含水酸化チタンは加水分解条件の異なる次の五つを用いたが，S-1 から S-4 までは硫酸法，S-5 は塩素法に，それぞれ基づくものである。

S-1：石原産業製の硫酸法における工業中間製品であるメタチタン酸で水中に懸濁した状態で保存したものを風乾した。

S-2：硫酸チタン溶液^{*2}を 50% アンモニア水で中和して生じた沈殿を水洗後 20% シュウ酸溶液に溶解し，再び 50% アンモニア水で中和して pH=8 とする。沈殿を口別し，SO₄²⁻の認められなくなるまで水洗後風乾する²⁾。

S-3：硫酸チタン溶液を加熱加水分解して生成した沈殿を口別，水洗後風乾する。

S-4：硫酸チタンの 5% 塩酸溶液 [Ti(SO₄)₂ 5 g/HCl 溶液 100 ml] を加熱加水分解する。沈殿を SO₄²⁻の認められなくなるまで水洗後風乾する³⁾。

S-5：四塩化チタン 120 g をかきまぜながら 130 g の冷水中へ滴下した後，10 分間煮沸し，口別する。口液へ硫酸アンモニウム溶液 (650 g/l に濃塩酸 12 ml を加えて 10 分間煮沸後口過する) を加えて煮沸し，50% アンモニア水で中和して生成した沈殿を，Cl⁻のほとんど認められなくなるまで水洗後風乾する。

S-1 は三酸化イオウを，S-2 はシュウ酸を，S-3 は三酸化イオウを，S-4 は三酸化イオウと塩化物イオンをそれぞれ含み，S-5 は不純物を含まない試料である。

試料の加熱方法は，それぞれ所定量を磁製のつぼに入れて，温度調節を施した電気炉中で所定時間保持した。また内容積約 8ml のテストチューブ型オートクレーブに所定量の水とともに入れ，電気炉中で所定時間保持して水熱処理した。

2.2 化学分析

含水酸化チタンの化学式は TiO₂·xSO₃·yH₂O とあらわされ¹⁾，x と y は一般に整数ではなく，試料の調製方法により変化するとされる。ここでは主成分である TiO₂ と SO₃ を化学分析により求め，灼熱減量から SO₃ を減じて H₂O とした。各試料についての結果を表 1 に示したが，赤外分析と DTA で確認された成分と S-4 ならびに S-5 に根拠程度に含まれる塩化物イオンについては注釈として記入した。

2.3 熱分析

試料の熱的性質を知るために，示差熱分析(以下 DTA と記す)と熱重量分析(以下 TGA と記す)をおこなった。DTA はアグネ製自記式 DTA 装置を使用し，中性物質には α-Al₂O₃ を用いた。試料には等量の α-Al₂O₃ を加えて希釈した。昇温速度は 10 °C/min である。TGA は島津製サーモバランスを用い，昇温

表 1 含水酸化チタンの化学分析 (wt%)

試料成分	S-1	S-2	S-3	S-4***	S-5***
TiO ₂	75.6	65.0	72.7	62.3	60.9
H ₂ O	18.8	35.0*	16.0	20.3	39.1**
SO ₃	5.6	0	11.3	17.4	0

* シュウ酸とアンモニアを含む。

** アンモニアを含む。

*** 塩化物イオンを根拠として含む。

*1 Fumio IMOTO, Shoji KANEKO 静岡大学工学部工業化学科：静岡県浜松市城北三丁目。

*2 アナターゼ型酸化チタンを理論量の倍量の硫酸に溶解し，水溶液としたもの。

1) W. F. Sullivan, S. S. Cole, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 42, 127 (1959).

2) W. B. Blumenthal, *Ceramic Age*, 51, 320 (1948).

3) 久保，神力，工化，56, 149 (1953).

速度は 6°C/min である。試料は約 700 mg を秤取した。

2.4 X 線回折

理学電機製ガイガーフレックス D 形により、CuK α 線を用いた。結晶粒子の大きさはアナターゼの (101) 面の回折線の半価幅を測定し、石英の回折線の半価幅で Warren の補正をした Scherrer の式により算出した。またアナターゼの含有量は次式⁴⁾により求めた。

$$f_A = \frac{1}{1 + 1.26 \frac{I_R}{I_A}}$$

ここで、 f_A : アナターゼの含有量 (wt%)

I_R, I_A : ルチルとアナターゼの回折強度

2.5 赤外吸収スペクトル

日本分光製 IR-S 形を用いて、塩化ナトリウム領域について測定した。各測定試料はすべて KBr 錠剤とし、試料 1.0 mg と KBr 300 mg をメノウ乳鉢中でよくかくはん、混合してから、減圧中 3 ton/cm² の圧力で錠剤を成形した。

2.6 比表面積の測定

柴田製迅速表面積測定装置 SA-1000 を用いて、1 点測定による簡易 BET 法で比表面積を求めた。試料の表面に付着している水分その他の不純物を除去するために、あらかじめ窒素気流中、70~100°C、1 時間加熱することにより脱ガスをおこなった。試料採取量は表面積が 5~50 m² になるように加減した。

3 実験結果ならびに考察

3.1 含水酸化チタンの熱分析

5 つの含水酸化チタンについて DTA をおこない、脱水、三酸化イオウならびに不純物の離脱、相転移の温度を、また TGA によって加熱過程の重量変化を明らかにした。

3.1.1 DTA 含水酸化チタンの DTA 曲線を図 1 に示した。各ピークの解釈を次のようにすると他の実験事実と良く合う。すなわち、すべての試料における 90°C 付近から始まって約 150°C にピークを持つ吸熱は脱水によるもので、これから脱水はかなり広い温度範囲にわたって進行し、400°C を過ぎて完了することがわかる。約 570°C ではじまる幅広い吸熱ピークは三酸化イオウの離脱によるもので、これもかなり広い温度範囲にわたって進行する。720°C 付近の吸熱はアナターゼの結晶化の促進、950°C 付近の小さな発熱はルチルへの相転移であると思われる。さらに、S-2 における約 190°C の 2 番目の吸熱ピークはシュウ酸の分解、300°C からの発熱はアンモニアの放出によるものである。S-3 と S-4 は試料の調製法がともに S-1 と類似していることから、DTA 曲線も S-1 のそれとほとんど一致している。S-5 の脱水による吸熱ピークの面積の大きいことは化学分析の結果とよく対応しており、300°C 付近の発熱はアンモニアの放出によるものである。以上の各試料に共通の特徴は水と三酸化イオウが緩慢に離脱して吸熱ピークを示すことで、その開始温度と幅は試料によって多少の相違が見られる。

3.1.2 TGA TGA の結果を図 2 に示すが、縦軸は試料中の固形分 (酸化チタン) をベースにした減量の割合を重量パーセントで表わしたもので、出発時の値の大きいものほど加熱減量が多いことを意味している。

図 1 含水酸化チタンの DTA 曲線 (加熱速度 10°C/min)

図 2 含水酸化チタンの TGA 曲線 (加熱速度 6°C/min, 縦軸は固形分をベースとして示した。従って、零ラインが無水物に相当する。以下同じ)

S-1 は加熱とともに脱水による減量のはじまり、いったん恒量に近づくが、約 570°C から三酸化イオウの離脱によって再び減量する。三酸化イオウの多い S-3 と S-4 も同じ傾向を示し、二段減量となる。ただし、S-3 と S-4 の減量の開始は S-1 と比較して遅く、加水分解条件により水分子の結合数と結合状態が相違するものと思われる。S-2 は脱水による急激な減量のあとシュウ酸の分解に伴って再び減量するが、この試料には三酸化イオウが含まれないので、減量は約 350°C で完了する。S-5 は純度の高い四塩化チタンの加水分解により、不純物をほとんど含まないため、一様で急激な脱水による減量が 200°C 迄に完了する。従って、二つの熱分析の結果と化学分析値は相互によく対応していることがわかる。

含水酸化チタンの持つ水分と加熱温度の関係を知るために、等温 TGA と各所定温度で加熱処理した含水酸化チタンの TGA をおこない、図 3 (a), (b) にそれぞれ示した。図 3 (a) から、含

4) R. A. Spurr, H. Myers, *Anal. Chem.*, 29, 760 (1957).

図3(a) 含水酸化チタンの等温 TGA 曲線 (S-1)

図3(b) 含水酸化チタン加熱処理試料の TGA 曲線 (S-1, 加熱時間 2 hr)

1: 100°C, 2: 150°C, 3: 200°C, 4: 250°C, 5: 300°C, 6: 350°C

水酸化チタンの含水量は加熱温度によって異なり、各温度に対して平衡水分が存在すると考えられる。加熱温度の上昇とともに含水量は減少するが、図3(b)から、所定温度で加熱処理した含水酸化チタンの TGA 曲線はそれぞれ 570°C 付近で屈曲する二段減量を示す。これらの曲線において、570°C 迄は脱水による減量で、加熱温度の上昇とともに含水量が減少している。570°C からの減量はすべての試料でほぼ同じ値となり、これは三酸化イオウの含有量に相当しているので、三酸化イオウの離脱は 570°C ではじまることがわかる。S-1 以外の試料でも三酸化イオウを含む S-3, S-4 は約 570°C で屈曲する二段減量を示し、シュウ酸を含む S-2 は 190°C で屈曲する二段減量をそれぞれ示した。

このように加熱温度に対して含水量が平衡値をとるのは、含水酸化チタンの生成時に包蔵される水分子が種々の結合状態にあるためと推測される。水分子の存在する場所としてアナターゼ粒子の表面、粒子の間隙、粒子の内部に存在する微細な開孔と閉孔などがあり、それぞれの結合力は次のような順序になると思われる。

粒子の表面および粒子の間隙 < 粒子内の開孔 < 粒子内の閉孔
硫酸チタン溶液において配位数 6 を有するチタンイオンは 2 次原子価の結合によって 6 個の水分子と結合した錯化合物となり、加水分解の進行に伴って ol 化または oxo 化して鎖状あるいは

図4 沈殿したばかりの含水酸化チタンの構造モデル

は網目状結合をした多核錯化合物を形成するといわれる⁵⁾。この化合物はコロイド状になるまで成長し、ついには沈殿しはじめるが、その際ひだ状の部分にいくつかの水分子を帯同するものと思われる。簡単なモデルで示せば図4のようで (A) および (B) は粒子の表面または粒子間に、(C) は粒子内部の開孔に、(D) は粒子内部の閉孔にそれぞれ相当するものと解釈することができよう。

モデルは平面的に示してあるがアナターゼの結晶構造から考えれば oxo 化部分の酸素は実際は紙面の前または後の Ti と結合して三次元構造をとるであろう。OH の部分と H₂O の部分があるが、これは電気的中性を満たすため、等価な OH 基の 3 個当たり 1 個の H⁺ が存在することを意味する。破線に囲まれた部分は単粒子とみなし得るが、X 線粒徑からみて実際はこの数倍の寸法に発達しているものと考えられ、風乾物の H₂O/TiO₂ 比がほぼ 1 になっていることから、大きい単位が妥当であろう。

また三酸化イオウの離脱については以下のように考えることができよう。三酸化イオウは含水酸化チタンの中に硫酸の形で含まれ、これを加熱するとき水と硫酸の共沸混合物に向かって濃縮されてゆくが、共沸点以下で硫酸は酸化チタンと反応して部分的に硫酸チタニルを生成する。これが熱分解して三酸化イオウを放出するものと思われる。神力ら⁶⁾の硫酸チタニルの熱分解の研究では重量減少が 480°C から始まることが報告されているが、減量速度が顕著になる温度は 540°C 付近であり (加熱速度、毎分 2°C)、著者らの DTA 曲線 (加熱速度、毎分 10°C) における 570°C ではじまる吸熱ピークはよくこれと一致していると言えよう。Hanrahan⁷⁾は硫酸チタニルの熱分解温度を 625°C としており、著者らの結果と異なるのは加熱速度と試料状態がちがうためであ

5) 酒井, 吉川, 鈴木, 小橋, 工化, 64, 613 (1961).

6) 神力, 久保, 加藤, 工化, 57, 259 (1954).

7) E. S. Hanrahan, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 26, 1757 (1964).

図 8 含水酸化チタン加熱処理試料の赤外吸収スペクトル (S-1, 加熱時間 2 hr)

図 9 含水酸化チタン加熱処理試料の赤外吸収スペクトル (S-2, 加熱時間 2 hr)

図 10 含水酸化チタン加熱処理試料の赤外吸収スペクトル (S-5, 加熱時間 2 hr)

係を図 11 に示した。風乾試料の比表面積は $246 \text{ m}^2/\text{g}$ ときわめて大きい、温度の上昇とともに徐々に減少しはじめ、 400°C 付近から急激になり、 600°C から再びゆっくりと減少する。 800°C では $33 \text{ m}^2/\text{g}$ と小さくなり、結晶の大きさとともに、粒子の大きさも 400°C 付近から急速に増大して、三酸化イオウの離脱に伴って粒子の成長がほぼ終了することを示している。

図 11 含水酸化チタンの加熱温度と比表面積の関係 (S-1, 加熱時間 2 hr)

3.3 含水酸化チタンの水熱処理による分解過程

含水酸化チタンを水熱条件下で処理すると水の溶媒効果により分解、脱水、核形成、結晶成長などの変化が促進されることが期待されるので水熱処理による分解過程を追求した。

3.3.1 熱分析 所定温度で水熱処理した各試料について TGA を行ない、水と三酸化イオウの有無ならびに離脱と放出のようすをしらべた結果を図 12 に示した。水熱処理温度が 150°C 以下と 200°C 以上でちがっていることがわかる。すなわち前者では明らかに二段減量曲線を示すのに対し、後者では一段でその減量も小である。これは 200°C を越える比較的高温の水熱処理により、微細なアナターゼ粒子の内部に存在し、最も強く結合していると思われる水分子まで抽出されるためであろう。このように内部の水分子が取れることは、図 4 からわかるように、結晶格子の不完全さが是正されることになり、アナターゼの微粒子の成長に与かるものと推測される。このように水熱処理によれば大気中の加熱処理の場合と比較して分解温度の低下が顕著であることが示された。

3.3.2 赤外吸収スペクトル 含水酸化チタンの 100°C から 500°C の間で水熱処理した各試料について赤外吸収スペクトルを測定し、その結果を図 13 に示した。 3400 cm^{-1} 付近の H-O-H の伸縮振動、 3100 cm^{-1} 付近の O-H の伸縮振動、 1620 cm^{-1} 付近の H-O-H の変角振動などがしだいに弱くなることから、脱水が処理温度の上昇とともに進行することがわかる。一方、 SO_4^{2-} の特

性吸収帯は 150°C 迄はほとんど変化がなく、 200°C になると非常に弱くなるので、この間の温度で急激に三酸化イオウの離脱することがわかる。 500°C で水熱処理した試料には明瞭な吸収が認められないので、既に分解が完了し、結晶化が充分行なわれていると思われる。これらの結果は TGA と一致し、水熱処理を施すと、大気中の加熱処理と比べて容易に、低温で分解の進むことがわかる。

図 12 水熱処理した含水酸化チタンの TGA 曲線 (S-1, 加熱時間 2 hr)

図 13 含水酸化チタン水熱処理試料の赤外吸収スペクトル (S-1, 加熱時間 2 hr)

3.3.3 X 線回折 水熱処理した各試料について X 線回折を行ない、その代表的なものを図 14 に示した。これからアナターゼの最強線 (101) 面について、その増加する様子を図 15 に、また、同じ回折線の半価幅の測定により求めた結晶の大きさと処理温度の関係を図 16 にそれぞれ示した。

150°C 迄の生成物では風乾試料と同じ非晶質を示す幅広い回折線があらわれるが、200°C 以上になるとしだいにアナターゼの鋭い回折線に変化していき、580°C になるとアナターゼの一部はルチルへ転移するようになる。200°C での生成物は TGA と赤外吸収スペクトルから三酸化イオウの存在しないことが明らかなので、

図 14 含水酸化チタン水熱処理試料の X 線回折図 (S-1, 加熱時間 2 hr $\text{CuK}\alpha$, Ni filter)

図 15 水熱処理温度と回折強度の関係 (S-1, 加熱時間 2 hr)

図 16 水熱処理温度と結晶粒子の大きさの関係 (S-1, 加熱時間 2 hr)

水熱処理の場合も三酸化イオウの放出に伴って結晶化が著しくなるといえる。これは大気中の加熱処理の場合と同様であるが、三酸化イオウを離脱し、結晶化の進行する温度が低下している。従って、水熱処理により含水酸化チタンの分解が約 400°C 低い温度で起きることがわかる。

3.4 水熱条件下におけるアナターゼ-ルチル転移

3.3 で水熱処理を施すことにより、含水酸化チタンは予想通り容易に分解することがわかったので、水熱条件下におけるアナターゼ-ルチル転移についても検討した。従来、アナターゼ-ルチル転移に関しては、製法⁹⁾、不純物、添加物⁹⁾、雰囲気¹⁰⁻¹²⁾などの影響について調べられているが、水蒸気の下での研究は未だ知られていない。

3.4.1 試料および水熱処理 試料は S-1, S-2 およびこれらと比較のために試薬特級酸化チタン (アナターゼ, 関東化学製) を用いた。水熱処理は内容積約 8 ml のテストチューブ型オート

- 9) Y. Iida, S. Ozaki, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **44**, 120(1961).
- 10) A. Suzuki, Y. Kotera, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **35**, 1353 (1962).
- 11) R. D. Shannon, J. A. Pask, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **48**, 391 (1965).
- 12) F. W. Vahldiek, *J. Less-Common Metal*, **11**, 99 (1966).

クレープに試料を Kennedy の表¹³⁾を用いて求めた量の水とともに封入して、所定温度、所定時間加熱して行なった。生成物をロ別、風乾後、X線回折により結晶相の同定とアナターゼの含有量を求めた。また生成物の同定から転移温度を推定して、二つの処理方法を比較した。

3・4・2 転移温度 生成物の同定の結果とそれから推定した転移温度を表2に

あらわした。表中 A, R はそれぞれアナターゼとルチルをあらわし、下に添加した数字はそれぞれの含有量をあらわす。表2からいずれの処理においてもアナターゼ形酸化チタンよりも含水酸化チタンの方が低い温度で転移がはじまり、同一試料においては、水熱処理の方が 200~300°C 転移温度が低下する。これは水熱条件下における圧力の影響と溶媒としての水分子の存在が格子の再配列を促すという二つの理由によるものと考えられる。

水熱処理は上に記したように、溶媒の作用が重要視されるので、1N 水酸化ナトリウム、1N 炭酸ナトリウム、1N 塩化アンモニウム、0.1N 硫酸、0.1N 塩酸を用いて転移温度におよぼす影響をしらべた。アナターゼ型酸化チタンに対しては 1N 水酸化ナトリウムが転移を促進し、500°C で一部がルチルへ変るが、同時に少量のチタン酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 5 \text{TiO}_2$) を副生する。他の溶媒には特別な効果が認められなかった。含水酸化チタンに対しても同様に 1N 水酸化ナトリウムが転移を促進し、チタン酸ナトリウムを副生した。またこの試料に対しては 0.1N 硫酸が顕著な効果を示し、450°C 以下で転移がはじまった。このときオートクレープの材質がいくらか腐蝕されており、溶媒の効果によるものかどうかを明確にすることができなかった。他の溶媒には効果が認められず、この転移に関しては pH よりも溶解度の影響が大きいと思われる。

表2 生成物の同定と転移温度

試料	温度 (°C)	加熱処理				水熱処理*				
		800	900	1000	推定** 転移温度	550	580	650	700	推定** 転移温度
試薬 アナターゼ		A	A	A+R 37 63	979(°C)	A	A	A	A+R 56 44	705(°C)
S-1		A	A+R 88 12	R	943	A	A+R 80 20	R	R	606
S-2		A	A+R 80 20	R	937	A	A	A+R 80 20	R	669

* 加熱時間 5 hr, 圧力 1,000 atm.

** 正確な転移温度が求められないので、アナターゼとルチルを等量ずつ含む温度を比例配分により求め、便宜上転移温度とした。

4 総 括

含水酸化チタンを大気中で加熱処理または水熱処理を施す際の分解過程と水熱条件下のアナターゼルチル転移に関して以下のような知見を得た。

(1) 含水酸化チタンは種々の強さで微粒酸化チタンと結合した水分子を離脱しながら結晶化していく。三酸化イオウの離脱は約 570°C で起こり、そのとき結晶化が完了する。熱重量曲線の第1段階は脱水に相当し、第2段階は三酸化イオウの離脱に対応する。シュウ酸、アンモニアおよび塩化物イオンは第1段階で分解し、アナターゼの結晶化には影響しないと思われる。

(2) アナターゼの粒子径は第1段階の終りの 400°C を越えると急に成長する (400 Å から 2000 Å へ)。

(3) 水熱条件下では水も三酸化イオウもかなり低温で離脱する。アナターゼの結晶化も約 300°C だけ低温で進行する。アナターゼからルチルへの転移が大気中に比べて 200~300°C 低温で始まる。水熱媒体に水酸化ナトリウムが存在すると転移温度がなお下がる。このように水熱条件は酸化チタンを反応性に富む状態に容易に持ち来たすことができ、それを含む複合酸化物の合成に好ましいものと考えられる。

(昭和 43 年 3 月、日本化学会第 21 年会一部講演)

本研究を行なうにあたり、試料を御提供下さいました石原産業株式会社と実験に協力された増田 一氏に深く感謝致します。

13) G. C. Kennedy, *Amer. J. Sci.*, 45, 639 (1950).