(日本化学会誌, 1976, (4), p. 584~590)

気相反応によるルチル型酸化チタン粉体の生成

(1975 年 12 月 13 日 受理)

陶山 容子*・大村 勝郎**・加藤 昭夫*

$\text{TiCl}_4\text{-H}_2\text{-CO}_2$ 系および $\text{TiCl}_4\text{-H}_2\text{O-H}_2$ 系気相反応による酸化チタン微粉体の合成を行ない、反応条件がルチル型酸化チタンの生成におよぼす効果およびルチル型酸化チタン粒子の生成機構を検討した。

(1) $\text{TiCl}_4\text{-H}_2\text{-CO}_2$ 系反応：ルチル型生成率は 900°C 付近で急増し、 1000°C 以上では 90% 以上ではほぼ一定となる。反応ガスの導入口を高温部にして有効反応温度を高めると 1000°C 以上でルチル型生成率を 100% にできる。生成粉体は黒色から白色で、平均粒径は $0.05\sim 0.95\ \mu\text{m}$ であった。

(2) $\text{TiCl}_4\text{-H}_2\text{O-H}_2$ 系反応： 700°C ではアナターズ型のみで、ルチル型生成率は $800\sim 900^\circ\text{C}$ の間で急増する。 1000°C , H_2 10% 以上のときルチル型生成率は 100% となる。生成物は淡青色で、平均粒径は $\text{TiCl}_4\text{-H}_2\text{-CO}_2$ 系にくらべて小さく、 $0.05\sim 0.08\ \mu\text{m}$ であった。

(3) 各種反応系におけるルチル型生成率は、 $\text{TiCl}_4\text{-O}_2$ 系 $< \text{TiCl}_4\text{-H}_2\text{O}$ 系 $< \text{TiCl}_4\text{-H}_2\text{O-H}_2$ 系、 $\text{TiCl}_4\text{-H}_2\text{-CO}_2$ 系の順に増大し、反応雰囲気が還元性であるほど高い。これはアナターズ型クラスターのルチル型構造への転移が部分的還元によって促進されるためである。

1 緒 言

TiCl_4 を O_2 あるいは H_2O で気相酸化して酸化チタン粉体を製造する塩素法では、アナターズ型が生成しやすく、顔料的性質のすぐれたルチル型の生成率を高めるためには AlCl_3 や ZrCl_4 などを添加しなければならない¹⁾²⁾。これに対して著者らは、 $\text{TiCl}_4\text{-H}_2\text{-CO}_2$ 系気相反応によって添加物なしにルチル型 TiO_2 粉体が生成することを見いだした³⁾。

本研究では、 $\text{TiCl}_4\text{-H}_2\text{-CO}_2$ 系気相反応による酸化チタン粉体の生成について、反応条件が生成物のルチル型含有率、粒径、酸欠損などの性質におよぼす影響を調べた。本反応系の反応は水性ガス転化反応による水蒸気の生成とこの水蒸気による四塩化チタンの加水分解からなっていると考えられるので、 $\text{TiCl}_4\text{-H}_2\text{O-H}_2$ 系の気相反応についても同様の見地から検討した。そして両反応系からのルチル型 TiO_2 粒子の生成機構を考察した。

2 実 験

2.1 原 料

TiCl_4 は特級試薬 (石津製薬製, 純度 99.99%) をそのまま用いた。 H_2 , CO_2 , および N_2 ガスは活性化銅カラム (175°C) を通して脱酸素し、 -78°C のトラップを通して乾燥して用いた。

2.2 操 作

$\text{TiCl}_4\text{-H}_2\text{-CO}_2$ 系気相反応：反応器の構造を図 1 (I) に示す。反応ガスは所定温度に保持した TiCl_4 蒸発器に $\text{H}_2\text{-CO}_2$ 混合ガスを流通して調製し、細いムライト管で反応室内へ導入した。この細管先端 (反応ガス吹き出し位置) は、図のように低温部 (約 180°C) (A 法と呼ぶ) と有効反応温度を高めるために高温部 (900°C または 1000°C) (B 法と呼ぶ) に位置させた 2 種を行なった。反応温度は $900\sim 1200^\circ\text{C}$ の範囲で行なった。

$\text{TiCl}_4\text{-H}_2\text{O-H}_2$ 系気相反応：図 1 (II) のように $\text{H}_2\text{O-H}_2\text{-N}_2$ 混合ガスは反応管入口の低温部に、 TiCl_4 は N_2 をキャリアーとして反応管中央の高温部に吹き出し反応させた。 H_2O はマイクロフ

Fig. 1 Schematic diagram of reactor

(I) : For the $\text{TiCl}_4\text{-H}_2\text{-CO}_2$ system

Reacting gas mixture were introduced into the reactor at A (method (A)) and B (method (B)).

(II) : For the $\text{TiCl}_4\text{-H}_2\text{O-H}_2$ system

M_1 : Mullite tube (28 mm I.D.), M_2 : Mullite tube (4 mm I.D.), F : SiC resistance furnace (30 cm long), T.C. : Pt-PtRh (13%) thermocouple, G_1 : $\text{TiCl}_4\text{-H}_2\text{-CO}_2$ mixture, G_2 : $\text{TiCl}_4\text{-N}_2$ mixture, G_3 : $\text{H}_2\text{O-H}_2\text{-N}_2$ mixture, C : Collecting flask (1 l).

* 九州大学工学部応用化学教室, 812 福岡市東区箱崎

** 現在 日本合成ゴム株式会社四日市工場, 510 四日市市川尻町

- 1) C. P. Powell, J. H. Oxley, J. M. Blocker, Jr. (eds.), "Vapor Deposition", John Wiley & Sons, Inc., New York (1966) p. 423.
- 2) Y. Suyama, K. Ito, A. Kato, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **37**, 1883 (1975).
- 3) A. Kato, Y. Suyama, *Chem. Lett.*, 1974, 961.

イダーを用いて供給した。反応は温度 700~1200°C で行なった。

生成粉体は自然沈降によりフラスコに捕集した。反応温度は、反応管内に挿入した Pt-PtRh(13%) 熱電対で測定し、 $\pm 5^\circ\text{C}$ 以内に制御した。 TiCl_4 の濃度は $\text{TiCl}_4 + \text{O}_2 = \text{TiO}_2 + 2\text{Cl}_2$ の反応によって遊離する塩素の定量によってあらかじめ決定した。

2.3 X線回折

$\text{CuK}\alpha$ または $\text{CoK}\alpha$ を用いた。ルチル型の分率はルチル型とアナターズ型の回折線の強度比から求めた⁴⁾。格子定数の測定は Si を用いる内部標準法で行なった。

2.4 熱重量分析

熱重量分析により生成物の酸素欠損量と酸化温度を測定した。測定は Cahn 社製のエレクトロバランスを用い、空気気流中、昇温速度 $5.3^\circ\text{C}/\text{min}$ で行なった。試料は 150~300 mg を用いた。

2.5 反応ガス組成の分析

$\text{TiCl}_4\text{-H}_2\text{-CO}_2$ 系反応において、未反応の CO_2 と生成した CO をそれぞれ 33% KOH 溶液と塩化銅(I)のアンモニア溶液に吸収させて定量した。

3 結 果

3.1 $\text{TiCl}_4\text{-H}_2\text{-CO}_2$ 系のルチル型 TiO_2 の生成率

3.1.1 反応温度の効果：ルチル型生成率の反応温度依存性を図2に示す。図2にはほかの反応系の結果も併記した。A法で総流量 105 ml/min の場合、ルチル型生成率は温度の上昇とともに 900~1000°C の間でいちじるしく増大し、1100°C 以上では約 95% で一定となる。A法で総流量 210 ml/min の場合、1000°C 以上では 94% がルチル型である。これに対しB法では 1000°C 以上でルチル型は 100% である。

900°C、総流量 210 ml/min の場合、A法、B法とも生成物は黒色で、X線回折図はルチル型 TiO_2 とは異なる幅広い回折線を与え、後で述べるように低級酸化物であった。一方、総流量 105 ml/min(A法) の場合、900°C の生成物は黒灰色であるが明確な

Fig. 2 Variation of rutile-form contents with reaction temperature in several systems

	Gas composition(%) (balance: N_2)					Total flow rate (F) (ml/min)	Method of reaction
	TiCl_4	O_2	H_2O	H_2	CO_2		
■	5.0	—	—	47.5	47.5	105	A
○	4.6	—	—	47.7	47.7	210	A
●	4.6	—	—	47.7	47.7	210	B
■	2.3	—	9.4	—	—	227	
○	2.3	—	9.4	44	—	228	
△	2.8~3.6	18.3	—	—	—	273	Ref. 2

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

Fig. 3 Variation of rutile-form content with TiCl_4 concentrations in the $\text{TiCl}_4\text{-H}_2\text{-CO}_2$ system (Method (A))

Reaction temperature: 1100°C , $[\text{H}_2]=45\sim49\%$, $F: 204\sim220\text{ ml/min}$

Fig. 4 Variation of rutile-form content with H_2 concentrations in the $\text{TiCl}_4\text{-H}_2\text{-CO}_2$ system

$[\text{TiCl}_4]=4.6\%$, $F: 210\text{ ml/min}$

○: 1100°C , Method (A), ●: 1200°C , Method (A), ▲: 1200°C , Method (B)

ルチル型とアナターズ型の回折図を与えた。

一般に生成物の色は 900°C を除き灰色であった。その着色は反応温度の上昇とともに薄くなり、 1100°C 以上ではほぼ白色となった。同一温度では反応ガス総流量の低い方が着色は薄い。

3.1.2 TiCl_4 濃度の効果：ルチル型生成率 (A法) の TiCl_4 濃度依存性を図3に示す。ルチル型生成率は TiCl_4 濃度の増大とともに増大し、 TiCl_4 濃度約 5% 以上では 95% となる。生成物の色は TiCl_4 濃度の増大とともに白色から灰色に変化した。

3.1.3 水素濃度の効果：ルチル型生成率の H_2 濃度依存性を図4に示す。反応法(A)では温度 1100°C の場合、 H_2 50% でルチル型生成率は最大となり、温度 1200°C のときは H_2 濃度の増大とともに増大する。反応法(B)でのルチル型生成率は、 H_2 濃度によらず 100% であった。生成物の色は H_2 濃度の増加とともに白色から灰色に変化した。

3.2 $\text{TiCl}_4\text{-H}_2\text{O-H}_2$ 系のルチル型 TiO_2 の生成率

3.2.1 反応温度の効果： $\text{TiCl}_4\text{-H}_2\text{O}$ 系および $\text{TiCl}_4\text{-H}_2\text{O-H}_2$ 系におけるルチル型生成率の反応温度依存性を図2に示す。

$\text{TiCl}_4\text{-H}_2\text{O}$ 系では 800°C 付近からルチル型の生成が認められる。ルチル型生成率は反応温度の上昇とともに増大するが、 1000°C でも 50% 程度にすぎない。これに対し、 H_2 を添加した $\text{TiCl}_4\text{-H}_2\text{O-H}_2$ 系では $800\sim900^\circ\text{C}$ の間でルチル型生成率は急増し、 1000°C 以上では $\text{TiCl}_4\text{-H}_2\text{-CO}_2$ 系 (反応法B) と同様に

Table 1 Reaction conditions and oxygen deficiencies in products

Run	Reaction conditions							Lattice constant of rutile-TiO ₂ (Å) ^{f)} (±0.002)						
	Gas composition				Total flow rate (ml/ min)	Reaction tempera- ture(°C) and method of reaction ^{a)}	Color of reaction products	Tempera- ture range of oxidation ^{b)} (°C)	Final tempera- ture ^{b)} and color ^{d)}	Atomic ratio (O/Ti) of reaction product ^{e)} (±0.01)	Reaction product		After heating	
	TiCl ₄ (%)	H ₂ (%)	CO ₂ (%)	a ₀							c ₀	a ₀	c ₀	
6	4.6	47.7	47.7	210	900, A	Black	290~570	590, b. w 670, w	1.86			4.592	2.955	
a-1	4.6	47.7	47.7	212	900, B	Black	250~530	560, b. w	1.92			4.593	2.954	
2	5.0	47.5	47.5	105	900, A	Gray- black	450~560	600, b. w 710, w	1.97	4.589	2.965	4.594	2.955	
3	5.0	47.5	47.5	105	1000, A	Gray	n. d ^{c)}	750, w	>1.99	4.593	2.957			
7	4.6	47.7	47.7	210	1000, A	Gray	n. d ^{c)}	700, w	>1.99	4.595	2.959			
11	6.9	46.6	46.6	215	1100, A	Gray	n. d ^{c)}	900, w	>1.99	4.594	2.957	4.597	2.958	
13	4.6	71.5	23.9	210	1000, A	Gray	n. d ^{c)}	1000, w	>1.99	4.591	2.958			

a) See Fig. 1(I).

b) Heated at 5°C/min.

c) Weight increase was not detected in TG curves.

d) b. w: Bluish white, w: White.

e) Calculated from weight increase by oxidation.

f) Values in ASTM card(No. 4-0551): a₀=4.594 Å, c₀=2.958 Å. Fig. 5 Variation of rutile-form content with H₂ concentrations in the TiCl₄-H₂O-H₂ system[TiCl₄]=2.3%, [H₂O]=9.4%, Ft: 227 ml/min

○: 905°C, ●: 1000°C

100% ルチル型となる。

生成物の色は TiCl₄-H₂O 系では TiCl₄-O₂ 系²⁾と同様に白色であったが、TiCl₄-H₂O-H₂ 系では、アナターズ型 100% の 700 °C の生成物も含めてすべて淡青色であった。

3.2.2 水素濃度の効果: ルチル型生成率の H₂ 濃度依存性を図 5 に示す。ルチル型生成率は H₂ 濃度の増大とともに急増し、水素濃度が 905°C では約 20%, 1000°C では約 10% 以上で 93% あるいは 100% となる。

3.3 熱重量分析

着色の強い数個の生成物について、熱テンピンを用いて空気中での加熱を行ない、酸化による重量増加および色の变化を調べた。結果を表 1 に示す。Run 6 の低級酸化物は 290~570°C で酸化による重量増加を示し、670°C までの加熱で白色のルチル型 TiO₂ に変化した。Run 2 の生成物 (ルチル型 (55%) とアナターズ型 (45%) の混合物) も 560°C で重量は一定となり、710°C まで加熱したものは白色となった⁶⁾。反応温度 1000°C 以上の生成物も着色しているが、加熱による重量増加あるいは格子定数の変化は認められず、これらの生成物の原子比は O/Ti>1.99 であ

る。

3.4 電子顕微鏡観察

生成物の電子顕微鏡写真を図 6 に示す。電子顕微鏡写真から求めた粒径を表 2 にまとめた。粒径と反応条件との間につぎの傾向が認められる。

TiCl₄-H₂-CO₂ 系の反応法(A)では、反応温度による粒径の変化は小さい (図 6 (a), (b); 表 2, Run 7, 8, 9)。[H₂]/[CO₂] 濃度比に関しては、3 と 1 ではほぼ等しいが、1/3 に減少すると粒径は増大する (表 2, Run 13, 8, 12)。そして、TiCl₄ 濃度が減少すると粒径は減少する (表 2, Run 11, 8, 14)。一方、反応法(B)では [H₂]/[CO₂]=1 の場合は、図 6 (b) と (c) の比較からわかるように反応法(A)の場合と大差はないが、[H₂]/[CO₂]=3 または 1/3 の場合には、図 6 (d) のように小粒子が増加して平均粒径は 0.1 μ 以下になる。全般的にみて、反応法(B)の生成物は反応法(A)のものにくらべて粒径が小さい。

TiCl₄-H₂O-H₂ 系の生成物の粒径はほとんどの場合 0.1 μ 以下で、平均粒径は 0.04~0.08 μ であり、TiCl₄-CO₂-H₂ 系にくらべて非常に小さい。図 6 (e) は 100% ルチル型、(f) は 100% アナターズ型の生成物である。一般にアナターズ型の生成率が高い場合に平均粒径がやや大きくなる傾向がある。これは、TiCl₄-O₂ 系で認められたように²⁾、アナターズ型粒子はルチル型粒子より大きくなりやすいことを示している。

図 6 (g) は (h) に示した粒子の電子線回折図である。この板状粒子はルチル型で、(001) 面に平行に成長している。同じ試料中のはかの 2 個の粒子も同様の回折パターンを示した。この電子線回折の結果と図 6 (a)~(d) にみられるように粒子の周囲が直線的であることから、TiCl₄-H₂-CO₂ 系で生成した TiO₂ 粒子は単結晶であることがわかる。TiCl₄-H₂O-H₂ 系の TiO₂ 粒子も電子

5) この加熱処理でアナターズ型の約 1/2 がルチル型へ転移した。TiCl₄-O₂ 系からのアナターズ型が約 900°C から転移する⁶⁾にくらべて転移温度が低く、酸素欠損が転移を促進することがわかる。

6) Y. Suyama, A. Kato, *Ceramurgia Intern.*, 1, 5(1975).

Table 2 Particle sizes of TiO_2 powders

Run	Reaction conditions ^{a)}				Method of reaction ^{b)}	$D_{50}(D_{10}-D_{90})^c$ (μ)	Rutile content (%)
	TiCl_4 (%)	H_2 (%)	CO_2 (%)	Temp. ($^\circ\text{C}$)			
7	4.6	47.7	47.7	1000	A	0.7 (0.35~1.1)	95
8	4.6	47.7	47.7	1100	A	0.45 (0.15~0.9)	93
9	4.6	47.7	47.7	1200	A	0.65 (0.2~1.3)	92
13	4.6	71.5	23.9	1100	A	0.5 (0.1~1.0)	87
12	4.6	23.9	71.5	1100	A	0.95 (0.25~2.1)	72
11	6.9	46.6	46.6	1100	A	0.55 (0.2~1.25)	95
14	1.8	49.1	49.1	1100	A	0.045 (0.025~0.07)	61
20	4.6	23.9	71.5	1200	B	0.08 (0.02~0.3)	100
22	4.6	47.7	47.7	1200	B	0.3 (0.1~0.65)	100
21	4.6	71.5	23.9	1200	B	0.05 (0.01~0.4)	100
	TiCl_4 (%)	H_2O (%)	H_2 (%)	Temp. ($^\circ\text{C}$)			
a-7	2.3	9.4	44.4	702		0.068 (0.04~0.1)	0
a-8	2.3	9.5	44.1	905		0.045 (0.03~0.06)	98
a-6	2.3	9.5	44.1	1000		0.06 (0.035~0.1)	100
a-13	2.3	9.5	—	1000		0.06 (0.03~0.11)	48
a-11	2.3	9.4	5.3	905		0.08 (0.06~0.11)	61
a-15	2.3	9.4	4.8	1005		0.043 (0.03~0.07)	95

a) Total flow rate: 210~230 ml/min.

b) See Fig. 1(I).

c) D_{50} , D_{10} and D_{90} are the particle sizes at which the population of particles reaches to 50, 10 and 90% on the cumulative number distribution curve, respectively. Fig. 6 Electron micrographs of TiO_2 powders

(a): Run-7, (b): Run-8, (c): Run-22, (d): Run-20,
 (e): a-6, (f): a-7, (g): Electron diffraction pattern
 of the TiO_2 particle of the photo, (h),
 (h): a particle in the product of Run-22.

線回折から単結晶であることがわかった。

白色顔料用二酸化チタンの最適粒径は $0.2\sim0.4\mu$ である。反応ガス組成を適当に設定することにより、 $\text{TiCl}_4\text{-H}_2\text{-CO}_2$ 系から、この粒径のルチル型 TiO_2 粉体を得ることが可能である。

9.5 不純物

$\text{TiCl}_4\text{-H}_2\text{-CO}_2$ 系および $\text{TiCl}_4\text{-H}_2\text{O-H}_2$ 系の 1000°C と 1200°C で合成した TiO_2 粉体の不純物を X 線マイクロアナライザーで調べた。走査波長範囲、 $25\sim1.6\text{\AA}$ 以内では不純物 ($Z=8\sim28$) は検出されなかった。

4 考 察

4.1 $\text{TiCl}_4\text{-CO}_2\text{-H}_2$ 系および $\text{TiCl}_4\text{-H}_2\text{O-H}_2$ 系における酸化チタンの部分的還元

$\text{TiCl}_4\text{-O}_2$ 系および $\text{TiCl}_4\text{-H}_2\text{O}$ 系から生成した酸化チタンは白色であるが、 $\text{TiCl}_4\text{-H}_2\text{-CO}_2$ 系および $\text{TiCl}_4\text{-H}_2\text{O-H}_2$ 系からの酸化チタンは部分的還元をうけて淡青色から黒色に着色している。これら四つの反応系のルチル型生成率は、図 2 のように $\text{TiCl}_4\text{-O}_2 < \text{TiCl}_4\text{-H}_2\text{O} < \text{TiCl}_4\text{-H}_2\text{O-H}_2$, $\text{TiCl}_4\text{-H}_2\text{-CO}_2$ の順になっており、反応雰囲気は還元性であるほど高い。このことは、ルチル型の生成が生成酸化チタンの部分的還元と密接に関係していることを示している。

$\text{TiCl}_4\text{-CO}_2\text{-H}_2$ 系における酸化チタン生成の総括反応は(1)で表わされる。

この反応はつぎの 2 段階の反応からなると考えられる。

これらの反応および関連反応の平衡定数を図 7 に示す¹¹⁾。反応

Fig. 7 Equilibrium constants of several reactions related to $\text{TiCl}_4\text{-H}_2\text{-CO}_2$ system

1: $\text{TiCl}_4 + 1/2 \text{H}_2 = \text{TiCl}_3 + \text{HCl}$, 2: $\text{TiCl}_4 + \text{H}_2 = \text{TiCl}_2 + 2 \text{HCl}$, 3: $\text{TiCl}_4 + 3/2 \text{H}_2 = \text{TiCl} + 3 \text{HCl}$, 4: $\text{TiCl}_4 + 2 \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2 = \text{TiO}_2(\text{R}) + 2 \text{CO} + 4 \text{HCl}$, 5: $\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$, 6: $\text{TiCl}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{TiO}_2(\text{R}) + 4 \text{HCl}$, 7: $\text{TiCl}_4 + 2 \text{CO}_2 = \text{TiO}_2(\text{R}) + 2 \text{CO} + 2 \text{Cl}_2$

Fig. 8 Equilibrium diagram of $\text{TiO}_2\text{-Ti}_3\text{O}_5\text{-H}_2\text{-H}_2\text{O}$ and $\text{TiO}_2\text{-Ti}_3\text{O}_5\text{-CO-CO}_2$ systems

1: $3 \text{TiO}_2 + \text{H}_2 = \text{Ti}_3\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$, 2: $3 \text{TiO}_2 + \text{CO} = \text{Ti}_3\text{O}_5 + \text{CO}_2$, 3: $\text{TiCl}_4\text{-CO}_2\text{-H}_2$ system ($[\text{TiCl}_4]_0 = 5\%$ and $m = [\text{H}_2]_0/[\text{CO}_2]_0$)

(1)および(3)による TiCl_4 の平衡反応率は本実験の条件下で実質的に 100% である。

まず、反応条件下における安定酸化チタン相を考える。図 8 に $\text{TiCl}_4\text{-CO}_2\text{-H}_2$ 系の平衡ガス組成における $\log P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}$ および $\log P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$ と $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Ti}_3\text{O}_5$ 系酸化還元対に対するそれらの平衡値を示す⁹⁾。反応(2)が平衡にある場合、 TiO_2 が安定相である。反応(2)が平衡にないとき、 $\log P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$ はその平衡値より大きいので CO-CO_2 系に関しては実験条件下で TiO_2 が安定である。一方、 $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系に関しては反応(2)が平衡にないとき

7) 熱化学数値はすべて JANAF の熱化学データ表 (1~6) (堀越研究所版) から採用した。

Fig. 9 Conversion of CO_2 as a function of temperature in the $\text{TiCl}_4\text{-H}_2\text{-CO}_2$ system ($[\text{H}_2]_0/[\text{CO}_2]_0 = 1$, $[\text{TiCl}_4]_0 = 4.7\%$)

(I): Equilibrium conversion of CO_2 for reaction (4) in Fig. 7.

(II): Equilibrium conversion of CO_2 for reaction (5) in Fig. 7.

(III): Conversion of CO_2 required to convert TiCl_4 to TiO_2 .

■: $Ft = 108 \text{ ml/min}$, ●: $Ft = 210 \text{ ml/min}$,

○: $\text{H}_2\text{-CO}_2$ system, $Ft = 210 \text{ ml/min}$

$\log P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}$ は平衡値より小さいので、 TiO_2 と Ti_3O_5 のいずれが安定であるかは反応(2)の反応率によって決まる。しかし、 H_2 の転化率が 1% 以上 ($\log P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2} > -2$) であれば 1200°C 以下で TiO_2 が安定となる。

そこで、 $\text{TiCl}_4\text{-CO}_2\text{-H}_2$ 系の反応後のガス組成を分析した。結果を図 9 に示す。 1100°C 以上では平衡にかなり近い。4.7% の TiCl_4 を TiO_2 に変換するのに必要な CO_2 転化率は 19.7% である。反応ガスの総流量 210 ml/min , 900°C の場合、 CO_2 転化率はこれより低く、生成物もチタンの低級酸化物であった。総流量 108 ml/min , 900°C の場合、 CO_2 転化率は 24.5% で、 TiCl_4 を TiO_2 に変換するのに十分な H_2O 量を生成しており、生成物も TiO_2 相であった。このときの $\log P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}$ は約 -1.2 (反応(3)の定量的進行を仮定) で、図 8 の平衡図からは TiO_2 が安定であるが、生成酸化チタンはかなり還元 (原子比 $\text{O/Ti} = 1.97$) されていた。したがって、 $\text{TiCl}_4\text{-CO}_2\text{-H}_2$ 系における TiO_2 相の部分的還元は速度論的要因によるものと考えられる。実際、 900°C の場合、反応管の高温部に沈積して長時間反応ガスと接した酸化チタン粉末はフラスコ中に捕集されたのが黒色であるのに対し薄灰~白色であって、原子比は $\text{O/Ti} > 1.99$ であった。この事実も反応条件下では TiO_2 が安定であり、生成物の部分的還元が速度論的因子によって決まることを示している。

生成二酸化チタンの部分的還元はつぎのように考えられる。反応(3)では塩化チタンを TiCl_4 で表わしているが、その H_2 によ

8) Ti_3O_5 相と TiO_2 との間に $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ ($n=4\sim 10$) で表わされる数種の相が存在し、また TiO_2 相も $\text{TiO}_{1.95}\text{-TiO}_2$ の組成をとる⁹⁾。 TiO_2 の酸化還元対としてはこれらの中間相や非化学量論相が望ましいが、熱化学的数値がよくわかっていないので、ここでは還元相に Ti_3O_5 をとった。しかし、 1500°K 以下では TiO , Ti_2O_3 , Ti_3O_5 , TiO_2 の Ti 1 g-atom あたりの生成自由エネルギーはほぼ O/Ti 比に比例するので、 Ti_3O_5 の採用はかなりよい近似であろう。

9) H. L. Schick, "Thermodynamics of Certain Refractory Compounds", Vol. 1, Academic Press, New York (1966) p. 1-516.

る低級塩化物への還元反応の平衡定数は図7のように高温ではかなり大きい。たとえば、初期ガス組成が $[\text{TiCl}_4]_0=5\%$, $[\text{H}_2]_0=20\%$ のとき、他の反応を無視すれば、 900°C で $[\text{TiCl}_4]:[\text{TiCl}_3]:[\text{TiCl}_2]=0.67:0.33:10^{-4}$, 1100°C では $0.35:0.64:0.01$ となり、かなりの TiCl_3 が存在すると考えられる。この低級塩化物はつぎのように反応するであろう。

酸化チタン粒子表面で(3), (4), (5), (6)の反応をくり返しながら、酸化チタン粒子が成長して行く。 H_2 を含む反応系の生成酸化チタンが部分的還元をうけているのは、(4)の反応速度にくらべ、(5)あるいは(6)の反応速度が小さいからである。

TiCl_4 の低級塩化物への還元率は、平衡論的には温度および H_2 濃度が低いほど、 TiCl_4 の初濃度が高いほど小さくなる。一方、生成物の色は温度の上昇、 TiCl_4 初濃度の減少あるいは H_2 濃度の減少によって白色に近づく。 H_2 濃度の効果は平衡論的に予想される方向と一致しているが、温度と TiCl_4 初濃度の効果に関しては逆である。反応温度の上昇によって生成物の色が白くなるのは、反応温度の上昇による反応系の H_2O 分圧の増加および反応(5), (6)の速度の増加の効果がチタン低級塩化物濃度の増加の効果をしのぎ、生成物の酸素欠損を減少させるためと考えられる。同様に TiCl_4 初濃度の減少とともに生成物の色が白くなるのは、 TiCl_3 濃度が減少し、反応(5), (6)に対して反応(4)の速度が相対的に減少するからである。

$\text{TiCl}_4\text{-H}_2\text{O-H}_2$ 系生成物の色に対しても同様の考察が適用できる。

4.2 ルチル型酸化チタン粒子の生成機構

気相反応による粒子の生成は、核生成と成長の二過程からなる。 $\text{TiCl}_4\text{-H}_2\text{-CO}_2$ 系および $\text{TiCl}_4\text{-H}_2\text{O-H}_2$ 系からのルチル型 TiO_2 粒子の生成は $\text{TiCl}_4\text{-O}_2$ 系と類似の機構⁹⁾で説明できる。本反応系における生成機構を図10に模式的に示す。第1段階は塩

Fig. 10 Schematic representation of the formation-process of rutile- TiO_2 particle

化チタン (TiCl_4 , TiCl_3 , TiCl_2) と H_2O との反応によるクラスター (TiO_{2-x})_n の生成である。このクラスターはアナターズ型類似構造をもつと考えられる。第2段階は反応(3), (4), (5)などによる成長である。このクラスターから最終粒子への成長過程に二つのルートがある。一つはアナターズ型酸化チタン粒子への成長である。ほかの一つは、クラスター段階あるいは成長初期段階でルチル型構造へ転移してルチル型酸化チタン粒子へ成長するルートである。ルチル型酸化チタンの生成率は、このルチル型構造への転移速度によって決まる。この転移速度に影響する重要な因子は温度とクラスターの構造欠陥で、温度が高いほど、構造欠陥が多いほど転移速度は大きい。 $\text{TiCl}_4\text{-CO}_2\text{-H}_2$ 系反応で、B法がA法より高いルチル型生成率を与えるのは有効反応温度の上昇によるものである。また、ルチル型生成率が $\text{TiCl}_4\text{-O}_2$ 系 < $\text{TiCl}_4\text{-H}_2\text{O}$ 系 < $\text{TiCl}_4\text{-H}_2\text{O-H}_2$ 系, $\text{TiCl}_4\text{-CO}_2\text{-H}_2$ 系の順に大きくなるのは、酸化チタンクラスターの酸素欠損量が増大し、転移速度が増大するためである。 $\text{TiCl}_4\text{-H}_2\text{O-H}_2$ 系における H_2 濃度の増加によるルチル型生成率の増大も同じ理由によるものと考えられる。

本研究費の一部は文部省科学研究補助金 (085186) によった。ここに記して謝意を表する。

(1975年5月, 昭和50年窯業協会年会発表)

Formation of Rutile- TiO_2 Powders by Vapor Phase Reaction

Yoko SUYAMA*, Katsuro OHMURA** and Akio KATO*

* Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering,
Kyushu University; Hakozaki, Higashi-ku,
Fukuoka-shi 812 Japan

** Present address: Yokkaichi Factory, Japan Synthetic Rubber
Company Ltd.; Kawajiri, Yokkaichi-shi 510 Japan

The authors have recently reported that TiO_2 powder with high rutile-form content can be produced by vapor phase reaction of $\text{TiCl}_4\text{-H}_2\text{-CO}_2$ system⁹⁾. In this work, the formation of TiO_2 powders from the $\text{TiCl}_4\text{-H}_2\text{-CO}_2$ and the $\text{TiCl}_4\text{-H}_2\text{O-H}_2$ systems was studied with emphasis on the effects of reaction conditions on the formation of rutile- TiO_2 .

(1) In the reaction of the $\text{TiCl}_4\text{-H}_2\text{-CO}_2$ system, the content of rutile-form increased remarkably at around 900°C and became more than 90% at temperatures above 1000°C (Fig. 2). The contents of rutile-form could be 100% by introducing reactant gases into the higher temperature zone of reactor (Method(B) in Fig. 1 (I)). Usually, the products had oxygen deficiencies and were black to white. The colored products became white by heating up to ca. 700°C (Table 1). The average particle-size of the products was the range from 0.05 to $0.95\ \mu\text{m}$ (Fig. 6, Table 2).

(2) In the reaction of the $\text{TiCl}_4\text{-H}_2\text{O-H}_2$ system, the content of rutile-form increased rapidly

in the temperature range from 800° to 900°C and was 100% at 1000°C (Fig. 2). The products were bluish. The average particle-size of the products was in the range from 0.05 to 0.08 μm (Fig. 6, Table 2).

(3) Among several reaction systems examined hitherto, the rutile- TiO_2 content in the products increases in the order of $\text{TiCl}_4\text{-O}_2$ system < $\text{TiCl}_4\text{-H}_2\text{O}$ system < $\text{TiCl}_4\text{-H}_2\text{O-H}_2$ system, $\text{TiCl}_4\text{-H}_2\text{-CO}_2$ system (Fig. 2), indicating that the formation of rutile- TiO_2 is facilitated in reducing atmosphere. This suggests that the transition of an anatase-like cluster to the rutile one is accelerated by the partial reduction of the cluster (Fig. 10).