

$\text{TiO}_2\text{--SrCO}_3$ 系粉体反応における TiO_2 粉体の 調製条件の影響に関する熱分析的研究

II. $\text{TiO}_2\text{--SrCO}_3$ 混合系の表面反応性

石 井 忠 雄*・矢 田 明**

Thermoanalytical study on the effect of preparation conditions of TiO_2 powders to the reaction in $\text{TiO}_2\text{--SrCO}_3$ mixed systems

II. Surface reactivity of $\text{TiO}_2\text{--SrCO}_3$ mixed systems

Tadao ISHII and Akira YADA

要 旨

$\text{TiO}_2\text{--SrCO}_3$ 系粉体反応において、その反応性に対する TiO_2 粉体の調製条件の影響を、初期反応段階に注目して熱分析的に研究した。

既に前報¹⁾で、調製条件の異なる5種の TiO_2 および1種の SrCO_3 粉体の熱的キャラクターゼーションを行った。本報告では、これらの粉体の混合系における反応挙動を、前報と同様に、HTXRD, TG-DTA-ETA, SEMにより追跡した。その結果 (i) $\text{TiO}_2\text{--BaCO}_3$ 系粉体反応のETA研究から著者の一人が提案した⁴⁾、反応初期段階における「表面移動モデル」が本反応系においても適用でき、(ii) 反応性に対する TiO_2 の調製条件の効果は、使用した TiO_2 粉体の結晶型、表面形態等よりも、むしろ粒径に大きく現れ、(iii) 0.2~0.3 μm の微細な粒子として得られたTA1, TR3試料は反応性が大きく、(iv) 微粉体の反応性に対する表面反応の役割の重要性を示した。

Abstract

The effect of preparation conditions of TiO_2 powders on the reactivity for the powdery reaction in $\text{TiO}_2\text{--SrCO}_3$ mixed systems was thermoanalytically studied. In part I, the thermal characterization of five TiO_2 and one SrCO_3 powders had been carried out. In this paper (Part II), the reaction behavior in the mixed systems was followed by means of HTXRD, TG-DTA-ETA and SEM. The results obtained were as follows; (i) "Surface migration model" which had been presented for $\text{TiO}_2\text{--BaCO}_3$ systems⁴⁾ is applicable at initial reaction step, (ii) the effect of particle size of TiO_2 powders is much larger than that of the crystal form or the surface state, (iii) the samples TA1, TR3 prepared as a fine particle of 0.2-0.3 μm diameter have a high reactivity, and (iv) an importance of the surface reaction was ascertained for the reactivity of fine powder.

* 校長

** 学生 北大大学院工学研究科

1. はじめに

粉体が微粉化されるに伴い、その反応性に対する粉体表面層の役割は急激に増大し、粒径が $1\mu\text{m}$ 程度になると、粉体反応の大部分が、反応初期で進行する迅速な表面反応過程に支配される例が多い。

本報告は、 TiO_2 - SrCO_3 系粉体間反応の初期反応過程において、異なる調製履歴をもった TiO_2 粉体が、その反応にどのような影響を示すかを熱分析的に追究したものである。前報¹⁾では、反応系の構成物である TiO_2 および SrCO_3 の単独粉体の熱的キャラクタリゼーションを、HTXRD, TG-DTA-ETA および SEM により行った。本報では、上記2種の粉体混合系の反応挙動を、前報と同様に、HTXRD, TG-DTA-ETA, SEM により追跡した結果である。

著者の一人は、既に種々の反応系に対して同様の方法で研究を行い、粉体の表面反応性にたいしし次に示すような興味ある多くの実験的知見を得ている。

(a) Fe_2O_3 - ZnO 系²⁾

初期反応性の追究に ETA 法がどのような意味を持つかを検討する目的で、 $\text{Fe}_2\text{O}_3^* - \text{ZnO}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{ZnO}^*$, $\text{Fe}_2\text{O}_3^* - \text{ZnO}^*$ の反応系に対して、ラベル試料を変えた3種の混合試料の ETA 曲線を測定し、この結果をそれぞれの系に対応する単独試料の Fe_2O_3^* , ZnO^* の ETA 曲線と比較検討した。ここで*印はラベルした試料を示す。この結果次のことがわかった。(i) A*とBを常温下で混合してA*-B混合試料を調製する過程において、使用した条件下ではA*から放出するラドンによるBのラベル化は無視できる。従って混合系の ETA 曲線は、反応時のA*の変化挙動として現れる。この事実は、反応中の粉体の挙動をAまたはBの個別の挙動として考察が出来ることを意味する。(ii) $T_{s,d} = (0.4 \sim 0.5) T_m(\text{K})$ から開始する ETA ピーク (ピーク II) は初期反応挙動の考察に重要である。ここで、 $T_{s,d}$ は格子原子の自己拡散が開始する温度であり、格子内にあるラドンの体積拡散が開始する温度とほぼ一致する。 T_m は酸化物の融点 (K)。(iii) $T_{s,d}$ より低温

域のピーク (ピーク I) は粉体間反応に直接的には関係しない。

(b) Fe_2O_3 - ZnO , Al_2O_3 - ZnO , TiO_2 - ZnO 系²⁾

ETA 実験から、これらの初期反応過程を次のように整理した。(i) 反応系の run 1 の ETA 曲線において、ラベルされた試料の $T_{s,d}$ 以上の温度域でのピーク挙動は、その物質の表面層で進行する反応と関係づけられる。 $T_{s,d}$ の値は Fe_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZnO に対しそれぞれ600, 800, 700, 600°Cと評価された。(ii) Al_2O_3 - ZnO (TiO_2 - ZnO) 系においては、まず600°C付近で ZnO の表面層の流動が開始し Al_2O_3 (TiO_2) の表面を覆い、続いて Al_2O_3 (TiO_2) の $T_{s,d}$ 付近で両者の界面反応が開始し、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}$ ($\text{TiO}_2 \cdot \text{ZnO}$) のような中間生成物が生成する。次にこの物質の再結晶化により ZnAl_2O_4 (ZnTiO_3) の生成物層となる。(iii) Fe_2O_3 系では、 ZnO と Fe_2O_3 の両者の表面移動が600°C付近で開始するものと思われる。

(c) Fe_2O_3 - Al_2O_3 系³⁾

ETA 実験から、この固溶反応は、 Fe_2O_3 の表面層の移動が、 $T_{s,d} = 456 \sim 639^\circ\text{C}$ において開始し、 Al_2O_3 表面を覆い、 Al_2O_3 の $T_{s,d} = 656 \sim 889^\circ\text{C}$ 付近で表面反応が開始する。固溶生成物に対する run 2 の ETA ピークは、 Fe_2O_3 , Al_2O_3 単独のそれぞれのピーク (1,000°C, 1,350°C) の中間に現れ、固溶体の熱安定性および反応性が各構成物質の中間的性質をもつという従来の結果を裏付けている。

(d) TiO_2 - BaCO_3 系⁴⁾

TiO_2^* , BaCO_3^* の単独試料および TiO_2 - BaCO_3^* , $\text{TiO}_2^* - \text{BaCO}_3$ 系の反応系に対する ETA 研究により次の考察を行った。(i) BaCO_3 は TiO_2 よりも低温で容易に表面乱れが起きる。

(ii) 700°C以下の温度で TiO_2 表面に移動した BaCO_3 との間に化学的相互作用が起これ、 $(\text{BaCO}_3 \cdot \text{TiO}_2)$ の様な中間生成物が生成される。(iii) 次に800°C付近よりこの中間生成物の分解と CO_2 の放出、続いて生成物 BaTiO_3 の再結晶化が起こる。この初期反応過程に基づき、図1に示す反応モデルを提案した。

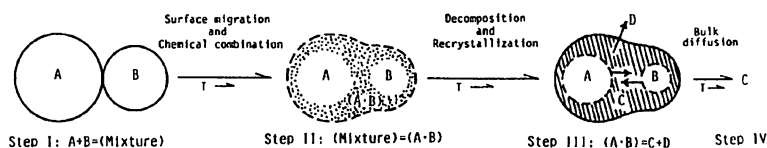


図1 昇温過程における粉体間反応、 $A(s) + B(s) = C(s) + D(g)$ の反応モデル。

2. 実 験

2. 1 試料の調製

前報¹⁾で報告した調製履歴の異なる5種のTiO₂ (アナターゼ系: TA 1, TA 2, ルチル系: TR 1, TR 2, TR 3) と市販 SrCO₃ との等モル混合試料を用いて反応実験を行った。5種の酸化チタン試料の調製方法を表1に示す。

反応の ETA 実験に対しては, TiO₂, SrCO₃ のどちらか一方を²²⁶Ra でラベルしたものを, メノウ乳鉢を用いアセトン中で5分間混合して調製した。

HTXRD 実験に対しては, メノウ乳鉢を用い30分間乾式混合を行った。

2. 2 HTXRD, TG-DTA-ETA

HTXRD および TG-DTA-ETA 実験の装置, 方法は前報¹⁾と同じである。ETA 実験には等モル混合試料200mgを用いたが, ETA 曲線はラベル試料の TiO₂, SrCO₃ それぞれ100mgに対する値に標準化した。混合系の ETA 曲線には, 反

応時に於けるラベル試料の挙動が現れるから, これを単独系の ETA 曲線と比較検討して反応過程の考察をすることができる。

2. 3 SEM

日本電子製, 走査電子顕微鏡(JSM-35CF)を使用して, 2種の粉体を混合した反応系試料の反応前後の表面状態の観察を行った。

3. 結果と考察

3. 1 HTXRD

図2は2種のアナターゼ試料, (a) TA 1, (b) TA 2 を SrCO₃ と混合した混合系の HTXRD 曲線である。

(a) では, 500℃付近より SrCO₃ (γ) の回析強度が低下し, 反応による SrTiO₃ の生成が800℃付近から開始される。反応過程で SrCO₃ の分解生成物の SrO は検出されない。

(b) ではこれと著しく異なり SrTiO₃ の生成は950℃付近より開始し, それ以前の温度で SrCO₃

表1 TiO₂の調製方法

No.	結晶型	調製方法	粒径(mesh)
TA1	anatase	試薬 (関東化学, GR)	< 325
TA2	anatase	含水酸化チタン(TH2)を750°C、1h、焼成	< 325
TR1	rutile	TA1を1200°C、1h、焼成、粉碎	< 325
TR2	rutile	含水酸化チタン(TH2)を1200°C、1h、焼成	< 325
TR3	rutile	含水酸化チタン(TH3)を750°C、1h、焼成	< 325

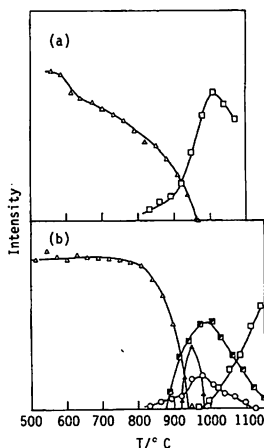


図2 (a) TA 1-SrCO₃, (b) TA 2-SrCO₃ 系反応過程の HTXRD 線図。
△, γ-SrCO₃: ▲, β-SrCO₃: □, SrO:
□, SrTiO₃: ○, ルチル。

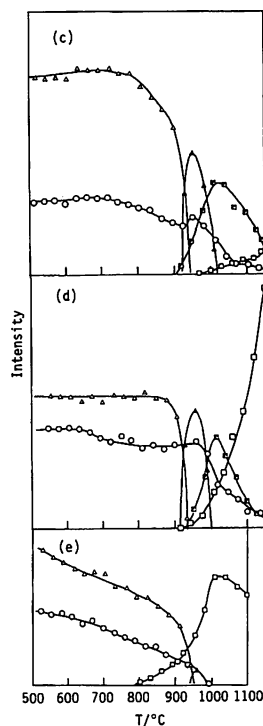


図3 (c) TR 1-SrCO₃, (d) TR 2-SrCO₃,
(e) TR 3-SrCO₃系反応過程の HTXRD 線図。
△, γ-SrCO₃: ▲, β-SrCO₃: □, SrO:
□, SrTiO₃: ○, ルチル。

の $\gamma \rightarrow \beta$ 転移, SrO の生成, ルチル型への転移等が複雑に起こっている。

図3は3種のルチル試料, (c)TR1, (d)TR2, (e)TR3と SrCO_3 との混合系の HTXRD 曲線である。(c), (d)は温度域, 生成挙動などに若干の違いはあるが SrTiO_3 の生成, SrCO_3 の転移, SrO の生成など図2(b)と類似している。一方(e)は,

これらと異なり, 図2(a)と同一カテゴリーの挙動を示す。反応による SrTiO_3 の生成は 800°C 付近より開始する。

以上, HTXRD 実験から, 反応を次の2グループに分類して考察できる。即ち, (i) 出発時における TiO_2 試料の結晶型(アナターゼ, ルチル)に関係なく反応が促進され, 800°C 付近から SrTiO_3 が生

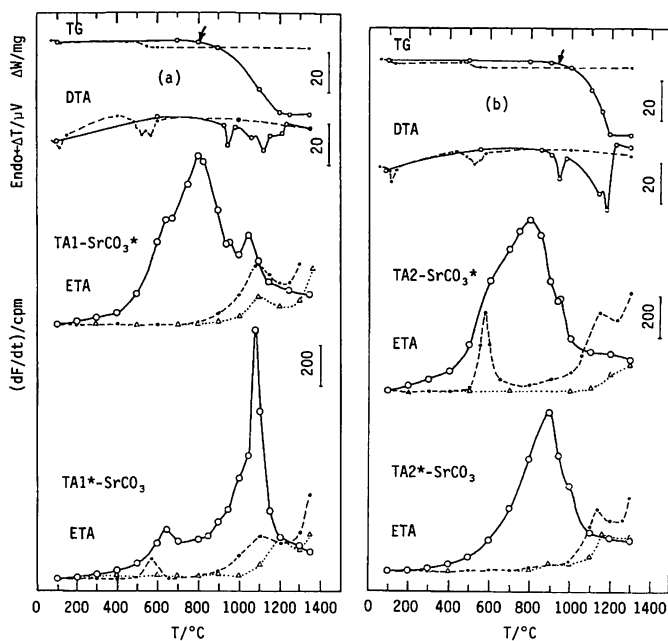


図4 (a)TA1- SrCO_3 , (b)TA2- SrCO_3 系反応の TG-DTA-ETA 曲線。

○—○, run 1 : ●---●, run 2 :
△---△, run 3.

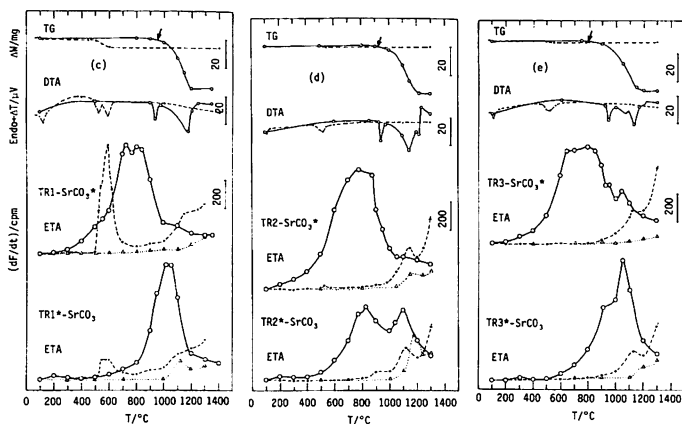


図5 (c)TR1- SrCO_3 , (d)TR2- SrCO_3 , (e)TR3- SrCO_3 系反応の TG-DTA-ETA 曲線。

○—○, run 1 : ●---●, run 2 :
△---△, run 3.

成する(a),(e)のグループと,(ii) SrCO₃の分類が開始された後に, 950℃前後の温度からSrTiO₃の生成が始まる(b),(c),(d)のグループである。この2グループは, 前報¹⁾の図13で考察したTiO₂の粒径の大きさと密接に関係する。

3. 2 TG-DTA-ETA

図4(a),(b),および図5(c),(d),(e)は調製履歴の異なる5種のTiO₂とSrCO₃との混合系のTG-DTA-ETA曲線であり, それぞれ図2,図3の(a)~(e)の反応系に対応する。ここで, 実線はrun 1の結果を, 破線, 点線はそれぞれrun 2, run 3の結果を示す。TG曲線上の↓印はHTXRD線図(図2, 3)より評価されたSrTiO₃の生成開始温度である。

TG曲線の重量減少は, 次に示す反応(1)または

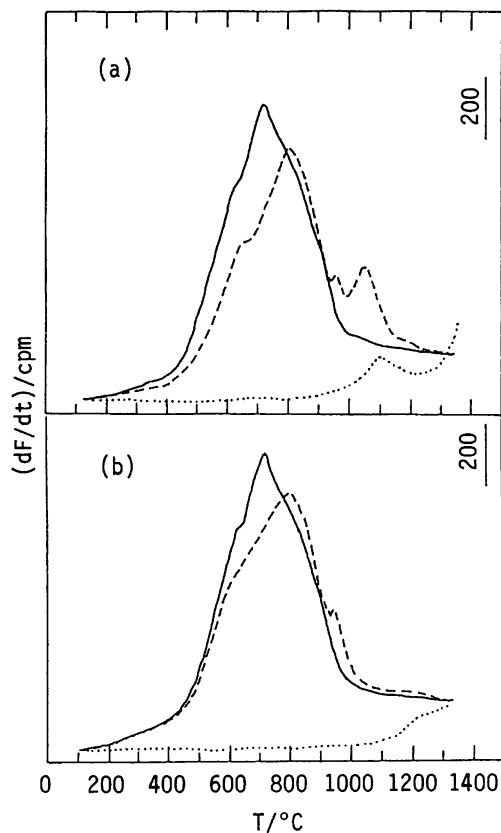


図6 単独系のSrCO₃* (実線, run 1) と反応系のSrCO₃* (破線, run 1 および点線, run 3) のETA曲線の比較。*印はラベル試料。
反応系: (a) TA 1-SrCO₃*,
(b) TA 2-SrCO₃*.

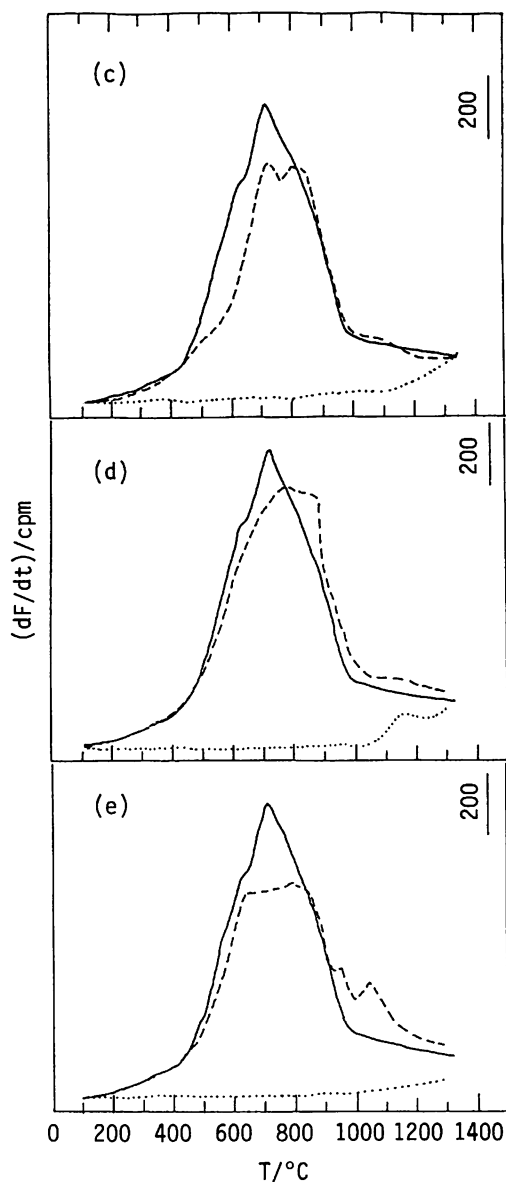
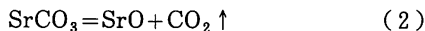
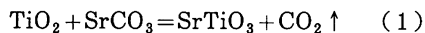


図7 単独系のSrCO₃* (実線, run 1) と反応系のSrCO₃* (破線, run 1 および点線, run 3) のETA曲線の比較。*印はラベル試料。
反応系: (c) TR 1-SrCO₃*,
(d) TR 2-SrCO₃*,
(e) TR 3-SrCO₃*.

分解(2)に伴う CO_2 の放出によるものと考えられる。



これを SrCO_3 単独系の TG 曲線 (前報, 図11) と比較すると, 重量減少の開始温度は (a), (e) では $700 \sim 800^\circ\text{C}$ 付近で低温にずれ, 分解が促進されているが, (b), (c), (d) では単独系 (900°C) とほぼ一致し, 明瞭な分解促進効果は認められない。前者の分解促進効果は, 反応(1)に関係するものと考えられるが, この結果だけからは, その反応の詳細は不明である。そこで既に報告した, $\text{TiO}_2 - \text{BaCO}_3$ 系の ETA 研究⁴⁾ と同様の方法で $\text{TiO}_2 - \text{SrCO}_3$ 系についても ETA 曲線の解析に

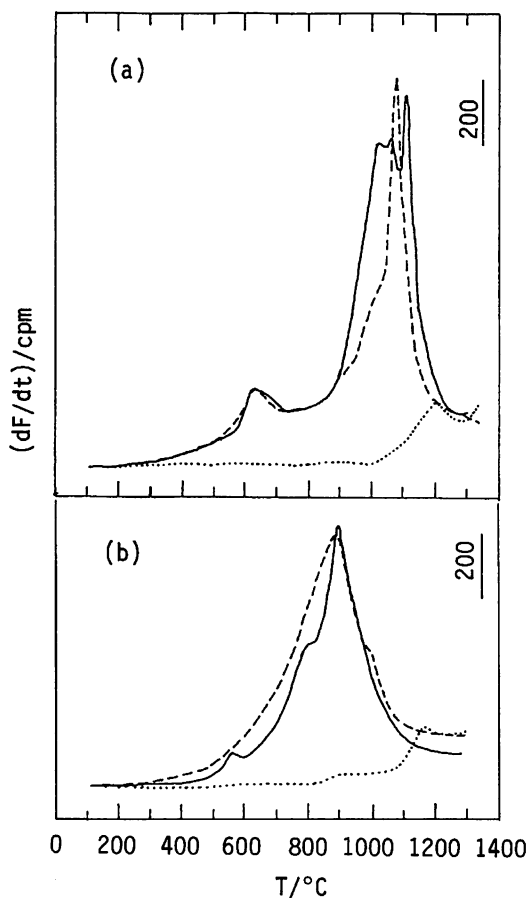


図8 単独系の TiO_2^* (実線, run 1) と反応系の TiO_2^* (破線, run 1 および点線, run 3) の ETA 曲線の比較。*印はラベル試料。
反応系: (a) $\text{TA } 1^* - \text{SrCO}_3$,
(b) $\text{TA } 2^* - \text{SrCO}_3^*$ 。

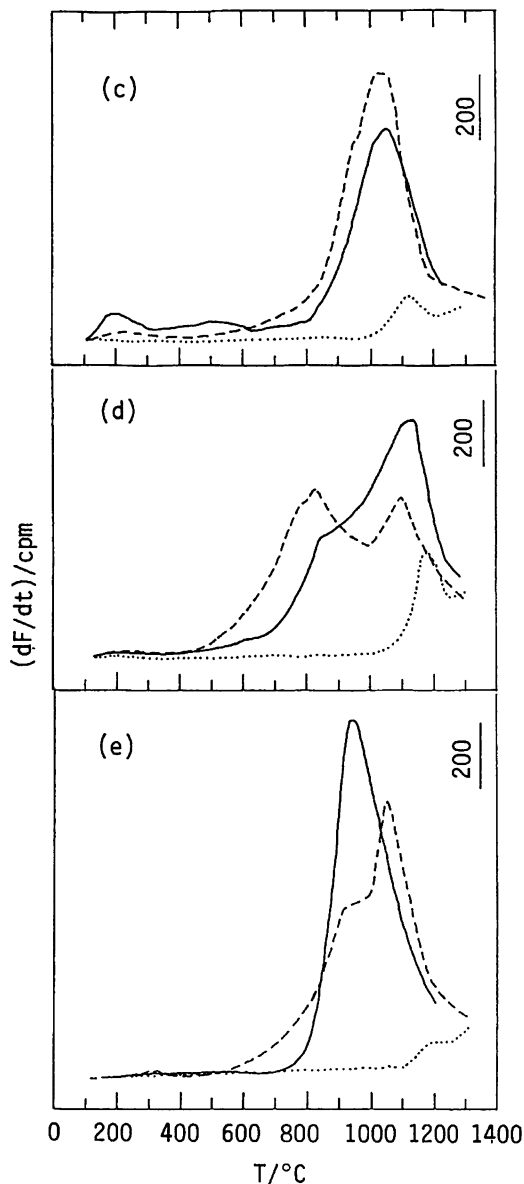


図9 単独系の TiO_2^* (実線, run 1) と反応系の TiO_2^* (破線, run 1 および点線, run 3) の ETA 曲線の比較。*印はラベル試料。
反応系: (c) $\text{TR } 1^* - \text{SrCO}_3$,
(d) $\text{TR } 2^* - \text{SrCO}_3$,
(e) $\text{TR } 3^* - \text{SrCO}_3$ 。

より、とくにその初期過程に注目して反応の詳細を考察した。なお、図中のDTA曲線にはSrCO₃の転移と分解に対応する吸熱ピークも現れている。

ETA曲線にはTiO₂-SrCO₃*系とTiO₂*-SrCO₃系の両者が示されている。ここで*印は²²⁶Raでラベルされた試料を示している。前述のように、反応系のETA曲線は、反応時におけるラベル側の試料の表面変化を示している。

考察を容易にする目的で、反応系におけるSrCO₃*, TiO₂*の変化を単独系のそれらと比較して作図し直したのが、SrCO₃に対して図6, 7であり、TiO₂に対して図8, 9である。

図6, 7で、実線は単独系のSrCO₃*, 破線は反応系のSrCO₃*のそれぞれrun 1におけるETA結果であり、点線は反応系のrun 3(生成物, SrTiO₃)のETA曲線を示す。全試料とも反応時におけるSrCO₃曲線は立ち上がりは変化がないが、ピークは高温側にずれている。これは反応の進行に伴い生成する熱的に安定な生成物の影響によるものと考えられる。

図8, 9では、実線は単独系のTiO₂*, 破線は反応系のTiO₂*であり、それぞれrun 1における結果である。点線は反応系のrun 3(生成物, SrTiO₃)のETA曲線を示す。run 3の点線は図6, 7と同様な結果が得られている。しかしながらrun 1ではSrCO₃の場合とは異なり、全試料とも反応系のETA曲線の立ち上がり温度は400~500℃付近の温度であり、TiO₂のT_{s,d}=700℃よりかなり低い。これは初期反応過程に於いてTiO₂粒子の表面層が、表面拡散したSrCO₃との相互作用を受け、格子の乱れが生じたものと考えられる。ただし(a), (c)の単独試料はその調製時に於けるメカノケミカル効果がピークI, I'として大きく現れたが、SrCO₃と混合操作を経過した反応試料ではその2つの効果は加成的に現れていない。

これらの考察から、既に報告したTiO₂-BaCO₃系におけると同様に、その初期反応過程に於いて次のような表面反応が進行している事が推論できる。(i) SrCO₃はTiO₂(T_{s,d}=700℃)より低温域で容易に表面乱れが起き、(分解以前の温度で)表面移動が開始する。(ii) 700℃以下の温度でTiO₂表面に拡散したSrCO₃との間に化学的相互作用が起こり、中間生成物(SrCO₃・TiO₂)が生成する。続いて(iii) 700~800℃付近でこの中間生成物の分解とCO₂の放出、および最終生

成物SrTiO₃への結晶化が進行する。

この初期反応挙動がETA曲線に明瞭に現れているのは、TR 1, TR 2, TR 3などのルチル型の試料である。またHTXRD, TG曲線から、最終生成物SrTiO₃の生成促進が明瞭に示された試料は、TA 1とTR 3であり、この両試料の粒径が他の試料と比較して微細であり、粒子全体に対する表面層の役割が著しく大きい事を意味している。

3. 3 SEM

種々のTiO₂とSrCO₃とからなる混合試料の、反応前後の表面状態の観察を行った。

図10はTA 2-SrCO₃混合系の結果である。

(A)はTA 2単独試料をメノウ乳鉢で30分間、粉碎操作をしたものである。未粉碎のもの(前報, 図13-B)と比較すると2次粒子はむしろ大きくなり、表面状態も変化している。これは粉碎操作による粒子の破壊と合体が起こった結果として、新たな集合体が形成されたためとも考えられるが詳細は不明である。

(B)は混合系をメノウ乳鉢で30 min 混合したものである。(A)の単独試料を粉碎したものとは異なり、混合系ではTA 2粒子に粉碎効果が現れず、未粉碎試料がそのまま残っている。写真に見られる0.2~0.3μmの微細な粒子の集合体はSrCO₃粉体であり、機械的に2種の粉体を均一に混合することが極めて困難であることを示している。

(C)は(B)を900℃まで昇温(10℃/min)したものであるが、SrCO₃粒子は認められず、TiO₂粒子表面に拡散、移動したものと考えられる。しかし、HTXRDの結果は(図2)この温度ではまだSrTiO₃は生成されず、SrCO₃の分解などが複雑に起こっていることが示されている。

(A'), (B'), (C')は、それぞれ(A), (B), (C)のスケールを変えた写真である。

図11は、5種のTiO₂とSrCO₃との等モル混合試料をN₂流通雰囲気中、10℃/minで1,200℃まで昇温し、室温に放冷したものである。この温度履歴ではSrTiO₃の生成反応は、少なくとも表面近傍においてはほぼ完結していると考えられる。前報(図13)の各種TiO₂単独粒子の写真と比較して考察すると、反応後の写真は未反応のTiO₂粒子の形態的特徴が現れている。また、図2, 3の反応のHTXRD線図からも、生成物の映像と(A), (E)では比較的単純であり、(B), (C), (D)は複雑であることが推測される。

(A) は TA1-SrCO_3 系であり、未反応の TA 1 粒子より若干大きい球状粒子が観察される。(B) は TA2-SrCO_3 系であり、棒状粒子を含む複雑な 2 次粒子の集合体が観察される。(C) は TR1-SrCO_3 系であり、棒状粒子が特徴的に現れている。(D) は TR2-SrCO_3 系であり、(B) と類似している。(E) は TR3-SrCO_3 系であり、(A) と類似し、未反応の TR 3 粒子より若干大きい球状粒子が観察される。

参考文献

- 1) 石井忠雄, 矢田 明, 苫小牧工業高等専門学校, 27 (1992) 1.
- 2) T. Ishii, React. Solids, 6 (1988) 11.
- 3) T. Ishii, React. Solids, 4 (1988) 327.
- 4) T. Ishii, React. Solids, 3 (1987) 85.

(平成 3 年 11 月 11 日受理)

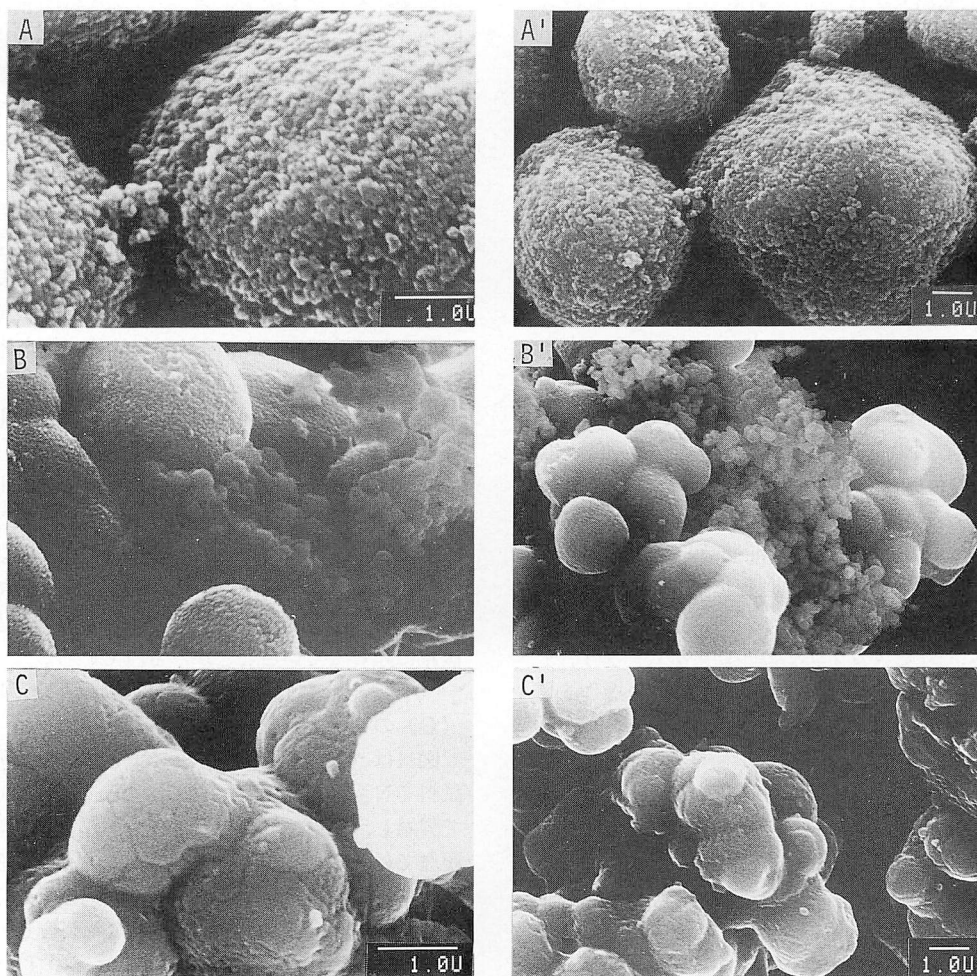


図10 TA 2 単独, および TA 2- SrCO_3 混合系の粉碎および混合操作 (メノウ乳鉢により 30min) によるメカノケミカル効果と加熱 ($10^\circ\text{C}/\text{min}$, 900°C) 効果の電子顕微鏡写真.

(A), (A'), TA 2 の粉碎: (B), (B'), TA 2- SrCO_3 の混合:

(C), (C'), TA 2- SrCO_3 の加熱, (スケールは A, B, C と A', B', C' は異なる)

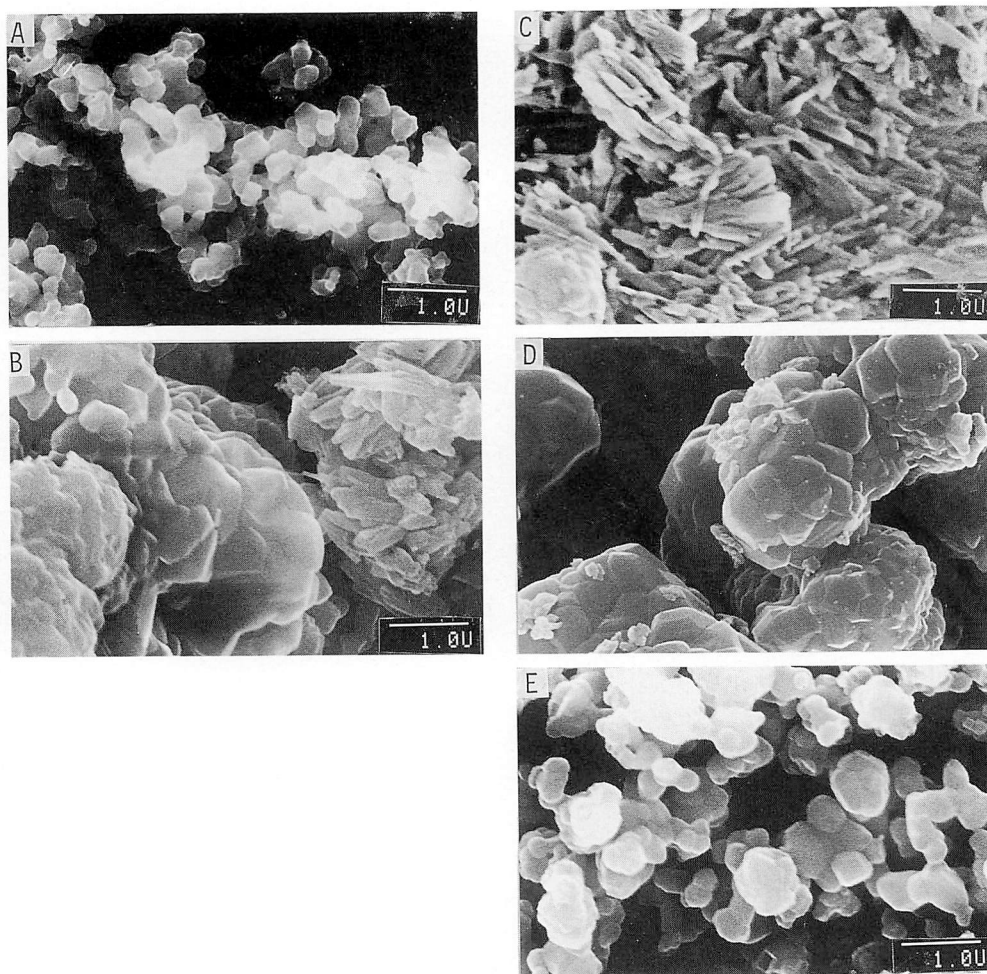


図11 TiO₂-SrCO₃混合系をN₂雰囲気中で1,200℃まで昇温(10℃/min)した試料の電子顕微鏡写真.
(A), TA 1-SrCO₃: (B), TA 2-SrCO₃: (C), TR 1-SrCO₃:
(D), TR 2-SrCO₃: (E), TR 3-SrCO₃.

1. The first part of the paper discusses the importance of the study of the history of the United States. It is argued that a knowledge of the past is essential for a full understanding of the present. The author points out that the United States has a long and complex history, and that it is important to understand the events and people that have shaped the nation. The author also discusses the role of the federal government in the development of the country, and the importance of the Constitution. The author concludes that the study of the history of the United States is a vital part of the education of every citizen.

2. The second part of the paper discusses the role of the federal government in the development of the United States. It is argued that the federal government has played a central role in the growth and development of the country. The author points out that the federal government has been responsible for the establishment of the Constitution, the creation of the federal courts, and the development of the federal bureaucracy. The author also discusses the role of the federal government in the development of the economy, and the importance of the federal government in the protection of the rights of citizens. The author concludes that the federal government is a vital part of the United States, and that it is important to understand its role in the development of the country.