

ゾルゲル法で作製された2成分系ゲルの加熱により出現するTiO₂の多形について

TiO₂ polymorphs formed in the annealed binary gels prepared by the sol-gel method

小暮 敏博[1], 梅沢 卓[2], 小谷 佳範[3], 松田 厚範[3], 辰巳砂 昌弘[3], 南 努[3]

Toshihiro Kogure[1], Taku Umezawa[2], Yoshinori Kotani[3], Atsunori Matsuda[3], Masahiro Tatsumisago[3], Tsutomu Minami[3]

[1] 東大・理・地球惑星, [2] 東大院・理・鉱物, [3] 大阪府大

[1] Earth and Planetary Sci., Univ Tokyo, [2] Min.Inst.Univ.Tokyo, [3] Osaka Pref.Univ.

ゾルゲル法で作製されたTiO₂、SiO₂-TiO₂及びAl₂O₃-TiO₂の組成を持つ非晶質ゲルを加熱した場合にどのようなTiO₂結晶相が析出するかを調べた。TiO₂のみではまずアナターゼが結晶相で出現し、より高温でルチルに転移した。次に組成比をいろいろ変えたSiO₂-TiO₂ゲルでは、SiO₂が多い場合はアナターゼとともにTiO₂の多形のひとつであるTiO₂(B)が析出した。Al₂O₃-TiO₂ゲルにおいてAl₂O₃が多い場合はアナターゼが析出せずルチルが初期結晶相として析出した。このような違いは周囲のマトリックスとの界面エネルギーによって安定な結晶相が決められるためと推察される。

TiO₂の多形は熱力学的にはルチルのみが広い温度・圧力範囲で安定相であり、アナターゼ、ブルッカイト等は準安定相と考えられている。しかしながらルチル以外の相の出現頻度も高く、これらの多形の形成にどのような因子が関与するのかが、地球科学や物質科学にとって興味深い問題である。また最近このようなTiO₂の多形の出現は、その結晶サイズや表面エネルギーによって大きく影響されることが議論されている。そこで今回は組成比を変えたSiO₂-TiO₂やAl₂O₃-TiO₂といった2成分の非晶質なバルクゲルをゾルゲル法により作製し、その熱処理によって形成するTiO₂析出相について考察した。

各ゲルは次のように調製した。Si(OEt)₄のEtOH溶液に希塩酸を加え攪拌後、Ti(O-nBu)₄のEtOH溶液を加え加水分解し、ゾルを調製した。このゾルを50℃でゲル化させ、さらに乾燥させることにより、SiO₂-TiO₂系バルクゲルを作製した。一方、Al₂O₃-TiO₂系の場合は、Al(O-secBu)₃のi-PrOH溶液にアセト酢酸エチルを加え攪拌後、Ti(O-nBu)₄のi-PrOH溶液と、希塩酸とi-PrOHの混合溶液を加え、ゾルを調製した。このゾルから、SiO₂-TiO₂系同様、50℃でAl₂O₃-TiO₂系バルクゲルを得た。得られたゲルを粉碎し、大気中において一定の温度で約6時間熱処理を行い、XRDにより析出相の同定を行った。

SiO₂:TiO₂モル比を0:1、1:3、1:1、3:1、5:1と変化させたSiO₂-TiO₂系ゲルにおいて0:1、1:3、1:1の組成ではアナターゼが初期結晶相として析出した。また析出温度はSiO₂の量とともに上昇し、高温ではアナターゼはルチルに相転移した。これに対して3:1と5:1では800℃付近でアナターゼ以外にTiO₂の多形のひとつであるTiO₂(B)相が初期結晶相として析出し、このTiO₂(B)は結晶化温度から200℃程度の高温で消滅した。またAl₂O₃:TiO₂モル比を1:2、2:1、5:1と変えたAl₂O₃-TiO₂系ゲルにおいて1:2の組成ではアナターゼが初期に析出したが、2:1と5:1ではアナターゼは見られずルチルが結晶相として生成した。このときほぼ同じ温度でルチルとともにAl₂O₃成分がコランダムに結晶化した(ルチルが先に結晶化することは高温XRDで確認した)。以上の結果より通常の単成分のゲルからはアナターゼに結晶化するTiO₂が、SiO₂やAl₂O₃のマトリックス中では異なる相として結晶化することが示された。この原因はゲル中の結晶核の形成において周囲のマトリックスとの界面エネルギーによって安定な結晶相が決められるためと推察される。