

チタン酸化物の性質について

澤井郁太郎・寺田 清

岡村 恒夫・上野 昭子

1. 緒 言 二酸化チタンは其の製造條件に依り、其の製品である TiO_2 の物理的性質に相當顯著な差異を示し、此の物理的性質の差異は亦酸化、還元等の化学反應等に顯著な影響を現わす。溝口氏は市販の TiO_2 を約70% H_2SO_4 に溶解し、此の溶液より加水分解の條件を變えて3種のチタン酸を沈澱させた。そして此の沈澱物を 100°C に乾燥したものに就いて、 CO 瓦斯に依る還元性及び一旦還元されたものの酸化能力を系統的に研究され、其の結果としてオルソチタン酸より造つた TiO_2 が最も還元され難く、メタチタン酸とオルソチタン酸との混合物より造つた TiO_2 が最も還元容易である事。亦一旦還元されたものを空氣中で加熱する場合、其の還元着色物の脱色速度は還元され難きもの程速やかなる事を見出された。そして以上の相異は結局 TiO_2 の結晶構造の差異に起因するものとせられた。原、林の兩氏²⁾は溝口氏の方法で造つた3種の原料 TiO_2 に對して CO 瓦斯に依る還元平衡恒數の測定より溝口氏の研究を進められ、大體溝口氏と同一の結論に達せられた。筆者等は林、原兩氏の研究と協同して直流の電氣傳導率の溫度特性の測定より同一問題を取扱い、之に依つてチタン磁器焼成條件の一資料を得んとして研究を行つた。

2. 試料の作製 (1) 使用原料 市販の片田及び稻畑製品の TiO_2 並に原、林兩氏の還元したものを使用した。(2) 原料の調製 未還元 TiO_2 としては市販品を共儘使用した。還元チタンの試料としては電氣爐中で 800°C で2時間半 CO 瓦斯に依り還元された TiO_2 を使用した。(3) 試料の成型 乾燥微粉狀の原料 10g に水 0.5cc を加へ、200 kg/cm² で油壓成型して直径約 20mm、厚さ約 1.5mm の圓板狀に成型した。

3. 電氣抵抗測定法 L. A. DuBridge³⁾ の直流増幅裝置を組立て使用した。

4. 試料の加熱裝置 テコランダム發熱體に依る電氣爐を作り電極には白金板を使用した。導線は爐中では白金線爐外では銅線を使用し、且つ爐全體を接地した。

5. 實驗結果並に其の考察 (1) 還元チタニアと未還元チタニアの 1300°C で焼固したものの直流體積固有抵抗の溫度特性、オルソチタン酸より造つた TiO_2 を還元して TiO 1.966位になつたものを Pressed Powder Method で3回 1000°C 迄繰返し測定した後、完全に脱色したものを略々中性の雰囲気氣中で 1300°C で焼固したものは、常溫より 400°C 附近迄大體同一の抵抗値を示し、 $\gamma_{20} \sim 100 \times 10^{-9} \Omega\text{cm}$ である。之は W. Meyer⁴⁾ の $\epsilon = 0.5 \sim 0.35 \text{ e.V}$ に相當する。市販品を同一條件(未還元のもの)で焼固したものは $\gamma_{20} > 10^{10} \Omega\text{cm}$ で $\epsilon = 1.5 \sim 1.7 \text{ e.V}$ に相當する。(2) 還元チタニアの直流體積固有抵抗の溫度特性と還元及び酸化の難易性との關係 製造條件

を異にした3種の TiO_2 の還元生成物を同一条件で測定加熱を繰返した場合、第1回の測定では還元最も容易な方法で造つた TiO_2 の還元生成物が最も大きな電気伝導性を有し、還元難の方法で造つた TiO_2 の還元生成物が最も小さな電気伝導性を現わす。然し、測定加熱を繰返す時は電気伝導度の大きなもの程速やかに電気伝導度の小さなものに近づく。そうして電気伝導度の小さなものも未だ充分に未還元のものより大きな電気伝導度を有する。亦各試料共第1回の測定加熱に際し肉眼的には完全に脱色されている。(3) 未還元チタニア並に還元生成物の直流体積固有抵抗の温度特性の再現性に就て同一原料で造つた試料は同一の特性を示すも異なる原料で造つた試料は異なる特性を現わす。そうして未還元チタニアは其の抵抗-温度曲線に於て約 500°C 附近に一つの山を示すものがあるが、此の現象に關しては未だ不明である。

6. 結 論 筆者等は上記の如くチタン磁器を電気材料方面に使用する場合の焼成条件の影響を研究して、本質的に於ては下記の事項を明らかにし得た。(1) 其の製造条件に依つて相當還元程度である様に造られた TiO_2 も一度還元処理を受けると、中性酸素中で數回加熱しても其の焼成したものは未還元のものに比し、常溫附近で相當大きな電気伝導性を有する。(2) 還元容易の条件で造つた TiO_2 は還元難の方法で造つた TiO_2 より還元に依つて容易に大きな電気伝導度を現わすが、亦空氣中で酸化する事に依り容易に其の電気伝導性を減少して還元難の値に接近する。(3) 還元チタニアは其の還元度に応じ色調を異にするが、一度還元処理を受けた TiO_2 は脱色しても電気伝導度は未還元のものに比し大きい。

以上の研究に於ては、測定は粉末法に依つたが、之は粒子相互及び粒子と電極間の接觸抵抗等を更に検討しなければ物質特有の恒直とは見做し得ないと思われる。筆者等の場合交流法等に依つて更に検討する事が出来なかつたので、實験中は特に同一条件を保ち、斯くして測定値は概ね再現性のあるものを得たので、此の測定結果は我々の實驗に特有な比較値と見做して上述の結論を導いたのである。

1), 2) 前田, 林, 原, 未発表.

3) L. A. DuBridge and H. Brown, Rev. Sci. Inst., 4, 532, (1933)

4) W. Meyer u. H. Neldel, Physik. Ztg., 38, 1014, (1937)

ガラスの電氣化學的性質について

嶺 正男・山手 有・野村宏治

ガラスの本質を明らかにするための基礎的研究を行つている内、興味ある現象に氣付いたので、これに關する實験の要點を報告する。

實験 1. 耐火粘土製圓筒型坩堝(内徑 4cm, 深さ 5cm)に $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ なる組成のガラス粉末(タイラー 100 番篩下)を充し、太さ 0.4mm の白金線2本を、その1本は坩堝の壁に