

助成番号 0609

## 食塩からのスマートウィスカーの創成

手嶋 勝弥, 大石 修治

信州大学工学部環境機能工学科

**概要** 物質的な豊かさが優先された 20 世紀にもものづくり技術は革新的に進歩した。そのおかげで我々の生活は非常に便利になったが、その反面、さまざまな環境問題を引き起こしている。この反省から、21 世紀は環境の時代ともいわれる。これら環境問題意識に立脚すると、新形態エネルギー材料、環境有害物質の除去材料や人体毒性物質の代替材料の開発は、重要課題のひとつであるといえる。近年、最先端デバイスの超精密化や超高性能化などの特性進歩が目覚しく、形状、サイズあるいは配列などを制御した結晶育成の必要性がますます高まっている。本研究助成では、自然界の結晶化現象に学んだネイチャーミメティック概念を導入したフラックス法により、光半導体特性(光触媒特性)、物質吸着分離特性および複合材料強化特性(アスベスト代替特性)などをもつ、さまざまな機能性酸化物ナノ・マイクロウィスカーを育成し、評価することを目的とする。

我々は本年度の研究助成にて、食塩からさまざまな機能性酸化物ウィスカー(例えば、光学材料として期待されるモリブデン酸カルシウム、バイオ材料として期待されるアパタイトなど)の育成に成功した。しかし、今回は特に次年度の研究助成にもつながる食塩からの六チタン酸ナトリウム( $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ )ウィスカーの育成のみ詳細に報告する。

本研究助成では、二成分( $\text{NaCl-TiO}_2$ )あるいは三成分( $\text{NaCl-Na}_2\text{CO}_3\text{-TiO}_2$ )系高温溶液の冷却により、きわめて高品質な無色透明の  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  ウィスカーを育成できた。育成条件を制御することで、 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  ウィスカーのサイズ(cm から nm オーダーまで)や形状などを制御できた。また、育成条件に依存して、 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ などのきわめて興味深い副産物も得られた。有機色素を用いた簡易的な吸着特性評価と光触媒特性評価を実施し、選択的吸着特性と紫外光照射下での光触媒特性をもつことを確認した。ウィスカー育成温度の低減や育成期間の短縮も可能にした。本研究で提案するウィスカー育成プロセスは他の手法に比べて環境にやさしいプロセスであり、環境機能材料の作製に適している。

本研究では、ネイチャーミメティックフラックス法という環境にやさしい結晶合成プロセスを採用し、ウィスカーという針状の形態に特化した材料創成を行ってきた。さらに、簡易的な評価により、環境機能材料応用(光触媒や吸着材料など)の可能性を見出した。今後は、食塩からさまざまな形態をもつスマートナノ・マイクロクリスタルを創成し、環境機能材料として最適な結晶形態を探索することと実際の環境機能デバイス試作による特性評価が重要となる。

### 1. はじめに

物質的な豊かさが優先された 20 世紀にもものづくり技術は革新的に進歩した。そのおかげで我々の生活は非常に便利になったが、その反面、さまざまな環境問題を引き起こしている。この反省から、21 世紀は環境の時代ともいわれる。例えば、生命活動には全くの無害であるが、大量に排出されることで地球温暖化をまねく二酸化炭素の固定化、大気中・水中・地中に排出される有害物質の除去・分解、あるいは生命に重大な影響を及ぼす鉱物・細菌・微生物の分離などは、我々の身近に存在し、早急な対応が必要な環境問題対策である。これら環境問題意識に立脚すると、新形態エネルギー材料、環境有害物質の除去材

料や人体毒性物質の代替材料の開発は、重要課題のひとつであるといえる。化学者・技術者のものづくりの観点から、真に環境問題を解決するためには、環境に調和した材料を環境にやさしい方法で作製し、応用しなければならない。環境負荷が最小といわれる生物生産活動からもものづくりを学ぶことも必要であり、その解決策の一端を垣間見することもできる。上記の環境機能材料だけでなく、オプトエレクトロニクス材料やバイオ材料も同様に、重要な課題として位置づけられる。

近年、最先端デバイスの超精密化や超高性能化などの特性進歩が目覚しく、形状、サイズあるいは配列などを制御した結晶育成の必要性がますます高まっており、工業

的な観点からもきわめて重要になっている。その代表例として、サイズ効果が期待されるナノ粒子、一次元形状のチューブやウィスカー、あるいは二次元材料の薄膜が挙げられる<sup>[1-8]</sup>。例えば、最近ではさまざまな分野での応用が期待されるカーボンナノチューブが一次元材料の代表例であるが、その特徴的な形態に依存してさまざまな特性を示すことが知られている<sup>[9,10]</sup>。今では有害物質の代表となったアスベストも、その形状に起因する特長から、時の物質としてもはやされた時代もある。ちなみに、一次元形状の単結晶をウィスカーと呼び、それ以外のアモルファスや多結晶材料の場合は一般にファイバーと呼んで区別する。

本研究の最終目標は、食塩フラックスから、新規スマートウィスカーを創成し、クリーンエネルギー材料、吸着材料あるいはアスベスト代替材料として応用し、社会に広く普及することである。特に本年度の研究助成では、自然界の結晶化現象に学んだネイチャーミメティック概念を導入したフラックス法による、光半導体特性(光触媒特性)、物質吸着分離特性および複合材料強化特性(アスベスト代替特性)をもつ酸化チタンナノ・マイクロウィスカーの創成とその応用に関する基礎研究を以下に記述する目標にしたがって遂行する。

1) 海水中を代表とする自然に豊富に存在する食塩をフラックス(溶媒)として、環境や人体に全くの無害な材料を用いて、トンネル構造をもつ新規チタン酸塩ナノ・マイクロウィスカー(チューブ)を作製する。

2) 新規チタン酸塩ウィスカーの化学組成(アルカリ金属種やチタン数など)や微細構造・サイズを制御する条件を確立する。

3) 新規創成したチタン酸塩ウィスカーの環境材料特性、例えば光触媒特性、重金属・生物吸着特性などを評価し、スマートウィスカー(チューブ)マテリアルとしての応用を提案する。

われわれは本年度の研究助成にて、食塩からさまざまなウィスカー(例えば、モリブデン酸カルシウム・光学材料、アパタイト・バイオ材料など)の育成に成功した<sup>[1-4]</sup>。しかし、ここでは、特に次年度の研究助成にもつながる、食塩からの六チタン酸ナトリウムウィスカー( $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ , 図1)の育成について詳細に報告する<sup>[3,4]</sup>。 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  ウィスカーは耐熱性、断熱性あるいは耐摩耗性などの特長をもち、化学的にも安定な物質である。 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  は紫外光照射により光触媒特性を発現することも知られている。 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  は

単斜晶系(空間群:  $C2/m$ )に属し、トンネル構造をもつ(図1)<sup>[11-13]</sup>。その格子定数は  $a = 1.513$ ,  $b = 0.375$  および  $c = 0.916$  nm であり、 $\beta = 99.3^\circ$  である<sup>[14,15]</sup>。融点は約  $1,300^\circ\text{C}$  であり、密度は  $3.51\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  である。図1に示すように、 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  は Ti を中心にした  $\text{TiO}_6$  八面体からなり、その  $\text{TiO}_6$  八面体は稜や頂点を共有する。 $\text{TiO}_6$  八面体が三つ取り除かれたトンネル空間に  $\text{Na}^+$  イオンが存在する。アルカリ金属イオン種に依存して、トンネル空間が変形し、それを形成する  $\text{TiO}_6$  八面体構造も変化する。このため、アルカリ金属種に依存して、チタン酸塩がもつ特性に差異が生じる。この結晶構造を反映して、一般的に  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  は針状(ウィスカー)や柱状結晶として成長する。 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  はこれまでに焼成法、水熱合成法あるいはフラックス法などにより作製されているが、 $\text{NaCl}$  フラックスから育成した例は我々の報告以外見当たらない。

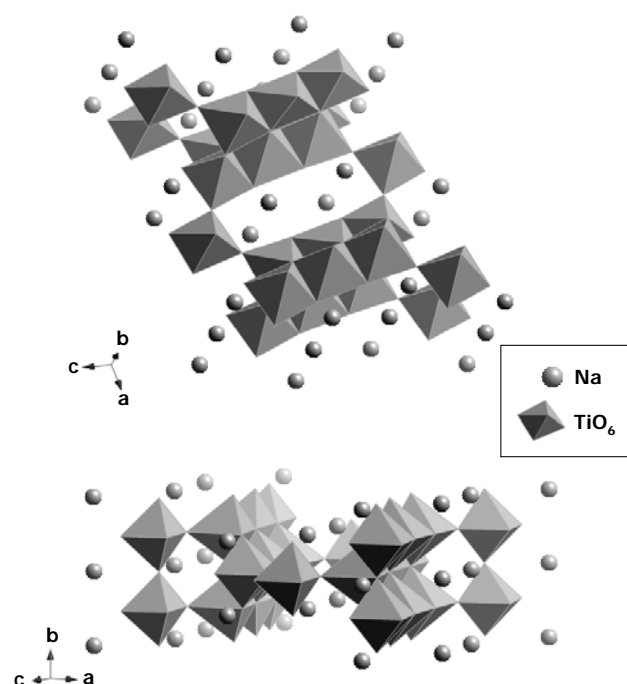


Figure 1 Crystal structure of  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$

また、本研究で結晶育成方法として取りあげるフラックス法について簡単に原理やその特長を述べる。結晶育成は、液相法、気相法および固相法に分類できる。大きな結晶や高品質な結晶の育成には、構成原子などの再配列のしやすさから、液相を経由することが一般的である。また、液相法は融液法と溶液法に大別できる。目的結晶の化学組成と全く同じ組成の液相から結晶を育成する方法が融液

法である。必ず融点以上にまで加熱する必要がある。過冷却が結晶化の駆動力であるので、冷却方法を工夫して、結晶を育成する。一方、溶液法には、水溶液法、水熱法およびフラックス法がある。結晶化の駆動力は過飽和であるので、溶液の冷却や溶媒の蒸発で結晶を育成する。水溶液法では、水を溶媒とし、室温に近い温度で結晶を育成する。水熱法でも同じく水を溶媒とし、高温高压の条件下で結晶を育成する。水以外の物質(無機化合物や金属など)を溶媒とする結晶育成法がフラックス法であり、状態図(相図)の液相線(溶解度曲線)を利用して結晶を育成する方法である。フラックス法の最大の長所は、物質の融点よりもはるかに低い温度で結晶を育成できることである。この方法によると、小さな環境負荷のもと、結晶を育成できる。適切なフラックスを選択すれば多種類の結晶を育成できる。フラックス法では、フラックス選択が結晶成長の可否を決定するため、最も重要である。

## 2. 研究方法

六チタン酸ナトリウム( $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ )ウイスカーの育成には、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{TiO}_2$  および  $\text{NaCl}$ (和光純薬工業製、特級試薬)の各粉末試薬を用いた。 $\text{NaCl}$  高温溶液中で、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  と  $\text{TiO}_2$  が反応する、あるいは  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  未添加の場合には  $\text{TiO}_2$  と  $\text{NaCl}$  が反応し、反応環境から酸素が供給されることで目的結晶が成長することを期待した。所定の割合で混合した調合物約 25~30 g を容量 30  $\text{cm}^3$  の白金るつぽに充填し、ふたをして電気炉に入れた。約 45  $^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$  の速度で 700~1,100  $^\circ\text{C}$  まで加熱し、その温度で 10 h 保持した。その後、温度制御プログラムにより 5~200  $^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$  の冷却速度、あるいは空冷 (>9,000  $^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ ) や水冷 (>120,000  $^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ ) などの温度制御プログラムでは達成で

きない冷却速度で室温付近まで冷却した。冷却後、るつぽを温水中に浸して、残存するフラックスを溶解除去し、生成したウイスカーを取り出した。

生成したウイスカーを光学顕微鏡、走査型電子顕微鏡(SEM)および透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて観察し、結晶相を粉末 X 線回折(XRD)法により同定した。また、エネルギー分散型 X 線分析装置(EDS)を用いて、ウイスカー構成元素を確認した。さらに、メチレンブルー(カチオン性色素)とメチルオレンジ(アニオン性色素)の二種類の有機色素を用いて、簡易的に吸着特性を評価した。また、上記有機色素水溶液中にウイスカーを投入し、紫外光(ブラックライト)を照射することで、ウイスカーの光触媒特性を評価した。光触媒特性をもつ場合、ウイスカー表面に形成される活性酸素種などにより、有機色素の発色団などが分解されるため、有色から無色に変化する(メチルオレンジの場合はオレンジ色から無色、メチレンブルーの場合は青色から無色)。色変化の度合いは、目視とともに紫外可視分光光度計で測定した。

## 3. 研究結果と考察

二成分( $\text{NaCl-TiO}_2$ )あるいは三成分( $\text{NaCl-Na}_2\text{CO}_3\text{-TiO}_2$ )系高温溶液から、すべての条件において、無色透明の  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  ウイスカーを育成することができた(図2: 光学顕微鏡像, 図3: SEM 像)。生成したウイスカーは、きらきらと輝いており、綿のように見える(図2, 図2aと2bでは育成条件が異なるため、サイズが異なる)。SEM で観察すると、個々のウイスカーは完全に独立しており、針のような形状であることがはっきりとわかる(図3)。出発原料組成が化学量論組成の場合(三成分系高温溶液、 $\text{Na}_2\text{O}:\text{TiO}_2 = 1:6$ )、保持温度 800~1,100  $^\circ\text{C}$  の場合に

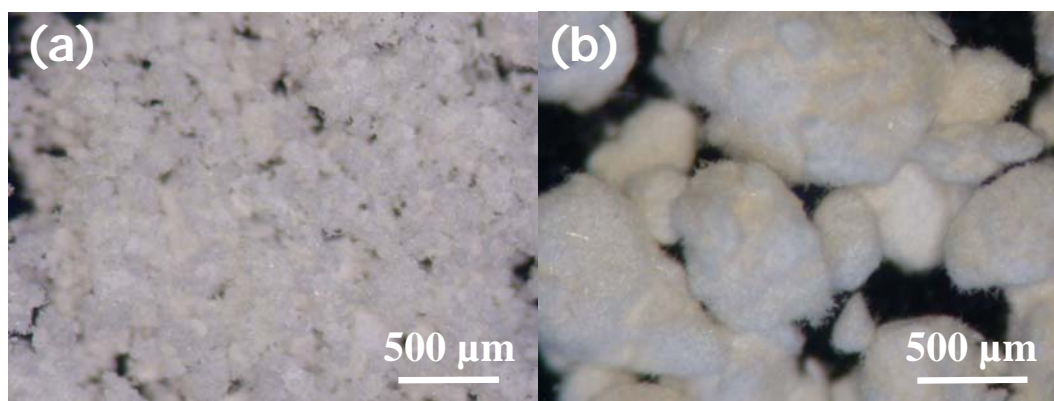


Figure 2 Optical micrographs showing  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  whiskers.

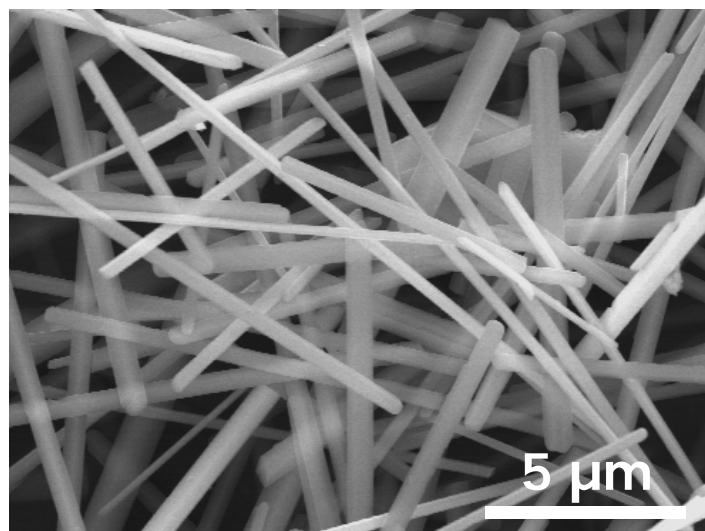


Figure 3 SEM image showing typical  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  whiskers.

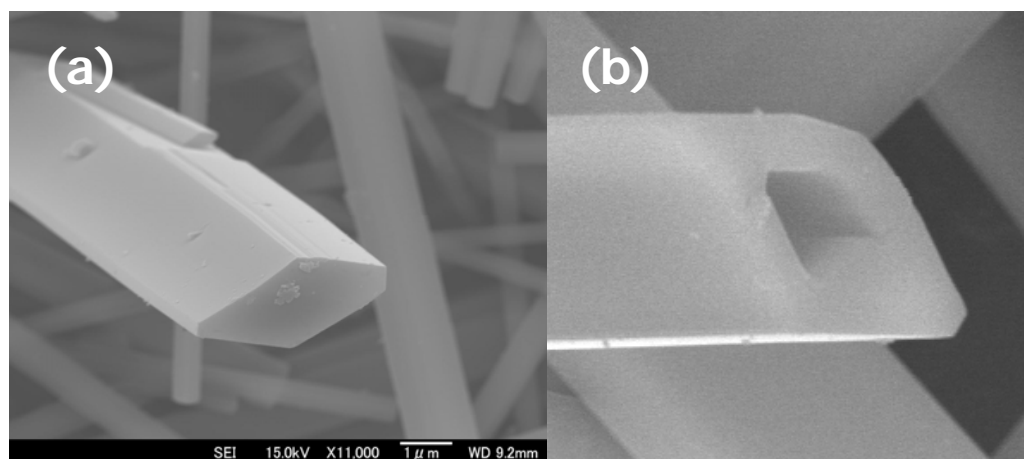


Figure 4 SEM images showing  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  whisker and tube.

ほとんどの条件で  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  ウィスカーが単一相として生成した。溶質濃度(フラックスに対する目的結晶成分の割合)が高い場合、まれに  $\text{TiO}_2$  結晶が副産物として共生した。

一方、二成分系高温溶液の場合、 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  ウィスカーが単一相で生成する条件は限られているものの、三成分系高温溶液から成長したウィスカーとほとんど同じであった。

図4に、 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  ウィスカーの先端の拡大像を示す。四角形の側面で囲まれた六角柱が  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  ウィスカーの基本形状であるが、育成条件を制御することでチューブも生成した。さまざまな安定性(耐熱性や耐摩耗性など)が求められる用途の場合、ウィスカー(図4a)が有効であると考えられ、大きな表面積が求められる用途(光触媒材料や

吸着材料など)の場合、チューブ(図4b)が有効であると考えられる。

図6に、さまざまな冷却速度で育成した  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  ウィスカーを示す。図6a～6dの冷却速度は、それぞれ 100, 200, >9,000(空冷)および>120,000  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ (水冷)と変化させた。この図からも明らかなように、ウィスカーサイズは冷却速度に依存して変化した。しかし、ウィスカーの基本形状は冷却速度に依存せず、六角柱であった[注:別の育成条件も変化させるとチューブ(図4b)や特異形状(図5)になる]。同様に、ウィスカーサイズの保持温度(700～1,100  $^{\circ}\text{C}$ )依存性や溶質濃度依存性も明白に確認された。育成条件を制御することで、形態だけでなく、ウィスカーサイズを cm から nm オーダーで制御できた。例えば、光触媒材料あるいは吸着材料として  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  ウィスカーを用

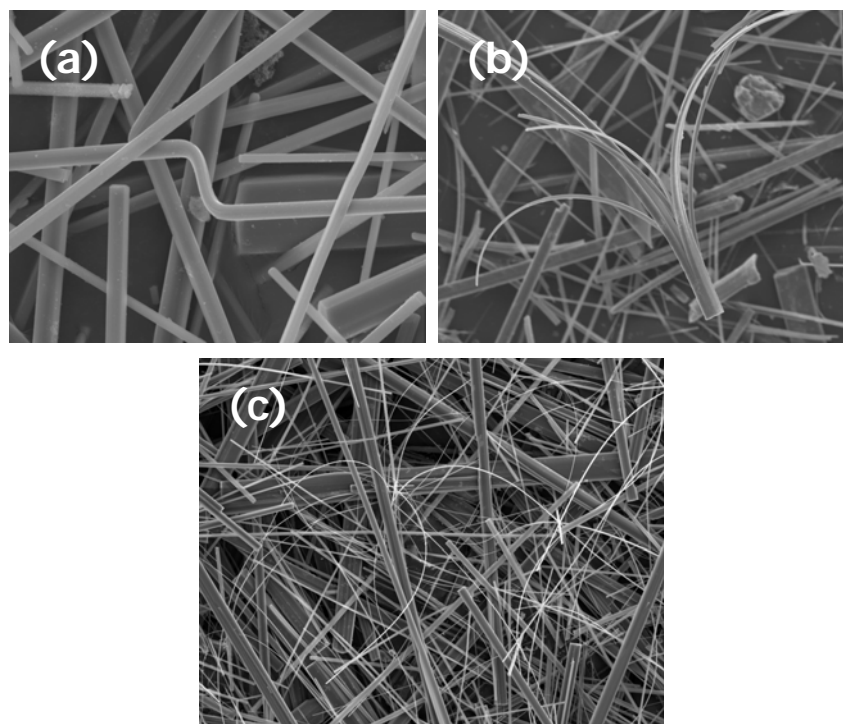


Figure 5 SEM images showing various structures of  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  whiskers.

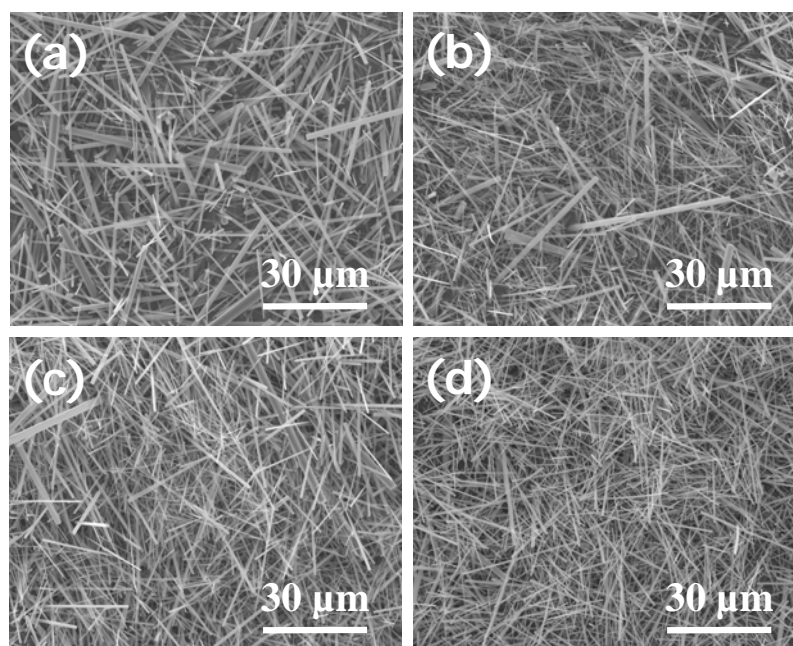


Figure 6 SEM images showing typical  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  whiskers.

いる場合、大きな表面積をもつウィスカーが望まれるため、小型化できる条件でウィスカーを育成すればよい。

さらに、 $\text{NaCl}$ フラックス法により育成した $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ウィスカーをTEM観察した。図7に(a)明視野像、(b)回折像および(c)格子像を示す。このTEM像から、本研究で育成

したウィスカーは構造中に欠陥のない、きわめて高品質な結晶であることがわかる。通常、ファイバーやチューブを作製すると、構造中にさまざまな欠陥が存在し、結晶性も乏しくなる。

このことから、我々が提案するフラックス法がきわめて

有効なウィスカー作製方法であるといえる。

最後に、 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  ウィスカーの吸着特性と光触媒特性を評価した。二種類の有機色素を用いた吸着特性評価では、メチレンブルーを吸着するが、メチルオレンジを吸着しないことがわかった。これは、メチレンブルーがカチオン性色素であるのに対し、メチルオレンジがアニオン性色素であることに起因する。 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  ウィスカーは $\text{TiO}_6$ 八面体

を基本骨格としており、トンネル構造を形成するため、その表面ではチャージバランスが崩れ、わずかに負帯電する。その結果、カチオン性色素を選択的に吸着できると考える。光触媒特性評価では、メチルオレンジ水溶液中に $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  ウィスカーを添加し、紫外光を照射した。図8に、メチルオレンジ水溶液の吸光度と紫外光照射時間の関係を示す(a~gまで0~6 hと変化させた)。

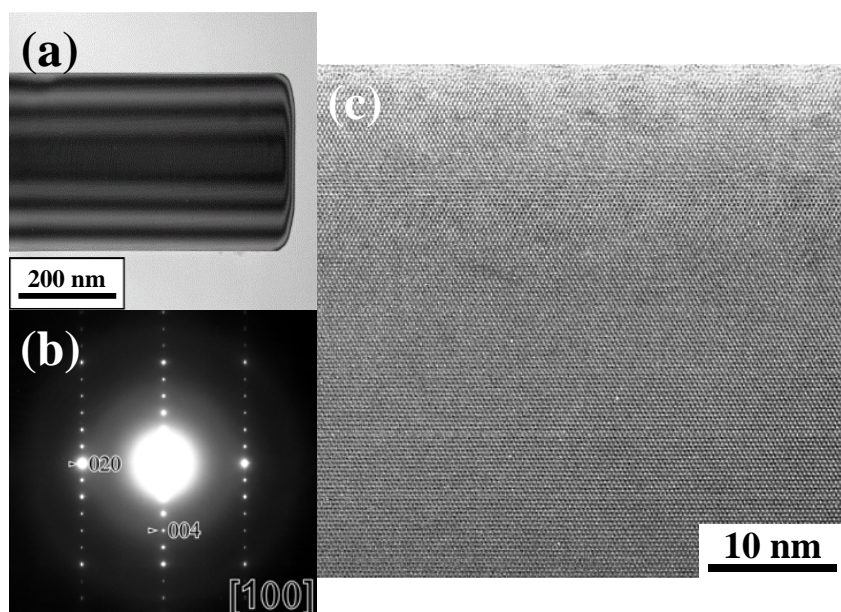


Figure 7 (a)TEM micrograph, (b) diffraction pattern, and (c) lattice image of a typical  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  whisker.

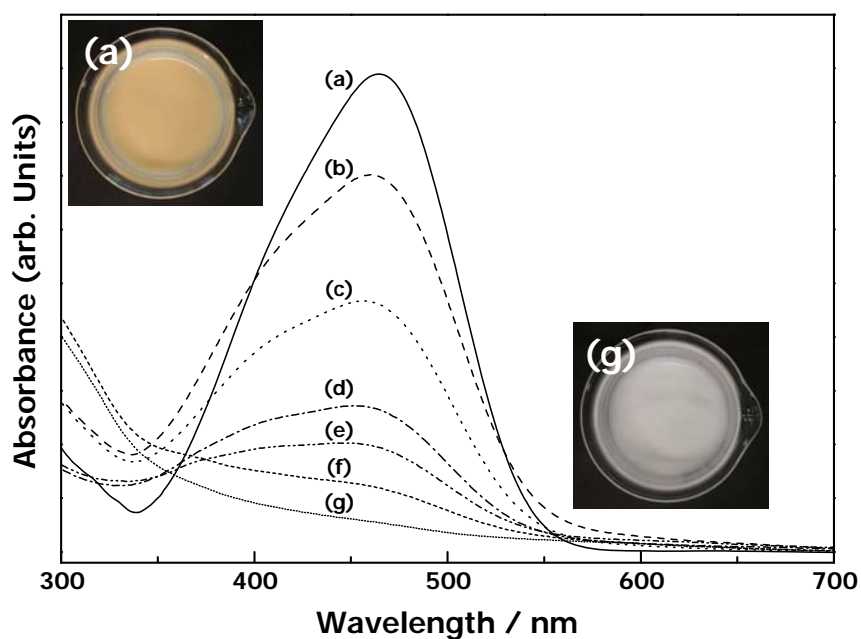


Figure 8 Absorbance of methyl orange solution before and after photocatalytic reaction.

ちなみに、メチルオレンジ水溶液からウイスキーを遠心分離し、水溶液の吸光度を測定した。図からも明らかなように、紫外光照射によりメチルオレンジが分解することがわかる。メチルオレンジは pH に依存して、オレンジーピンク色の変化を示すが、無色にはならない。また、同様の実験をメチレンブルーでも実施したところ、当初青色だった溶液を無色透明に変化させることができた。メチレンブルーの場合、pH に依存して青色から無色に変化する。そこで、ウイスキーにより無色透明に変化させた水溶液に酸やアルカリを加え、pH を変化させたが、依然として無色透明のままであったため、メチレンブルーが光分解されたことが実証された。

図5に、さまざまな形態の  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  ウイスキーと  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  結晶を示す。折れ曲がった形状(図5a)や髪の毛のようなきわめて細長い形状(図5c)は  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  ウイスキーであり、裂けた形状(図5b)は副産物として生成した  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  結晶である。これらの  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  ウイスキー(と  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  層状結晶)の形態は、育成条件(出発原料組成、溶質濃度、冷却速度など)に依存した。用途に合わせた結晶作製が提案できる。

#### 4. まとめ

二成分( $\text{NaCl-TiO}_2$ )あるいは三成分( $\text{NaCl-Na}_2\text{CO}_3\text{-TiO}_2$ )系高温溶液の冷却により、無色透明の  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  ウイスキーを育成できた。育成条件を制御することで、 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  ウイスキーのサイズや形状などを制御できた。また、育成条件に依存して、 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  などのきわめて興味深い副産物も得られた。有機色素を用いた簡易的な吸着特性評価と光触媒特性評価を実施し、選択的吸着特性と紫外光照射下での光触媒特性をもつことを確認した。本研究で提案するウイスキー育成プロセスは他の手法に比べて環境にやさしいプロセスであり、環境機能材料の作製には適している。

#### 5. 今後の課題

本研究では、ネイチャーミメティックフラックス法という環境にやさしい結晶合成プロセスを採用し、ウイスキーという針状の形態に特化した材料創成を行ってきた。さらに、簡易的な評価により、環境機能材料応用(光触媒や吸着材

料など)の可能性を見出した。今後は、食塩からさまざまな形態をもつスマートナノ・マイクロクリスタルを創成し、環境機能材料として最適な結晶形態を探索することが重要である。また、環境機能材料応用に関して、実際のデバイス試作も見据えた応用を検討しなければならない。

#### 参考文献

- 1) K. Teshima, K. Yubuta, S. Sugiura, Y. Fujita, T. Suzuki, M. Endo, T. Shishido, S. Oishi, *Cryst. Growth Des.*, **2006**, *6*, 1598. (財)ソルト・サイエンス研究財団謝辞記載
- 2) K. Teshima, K. Yubuta, S. Ooi, T. Suzuki, T. Shishido, S. Oishi, *Cryst. Growth Des.*, **2006**, *6*, 2538. (財)ソルト・サイエンス研究財団謝辞記載
- 3) K. Teshima, K. Yubuta, S. Sugiura, T. Suzuki, T. Shishido, S. Oishi, *Bul. Chem. Soc. Jpn.*, **2006**, *79*, 1725. (財)ソルト・サイエンス研究財団謝辞記載
- 4) K. Teshima, S. Sugiura, K. Yubuta, T. Suzuki, M. Endo, T. Shishido, S. Oishi, *J. Ceram. Soc. Japan.*, **2007**, *115*, 230 [in Japanese]. (財)ソルト・サイエンス研究財団謝辞記載
- 5) K. Teshima, K. Horita, T. Suzuki, N. Ishizawa, S. Oishi, *Chem. Mater.*, **2006**, *18*, 3693.
- 6) K. Teshima, A. Takano, T. Suzuki, S. Oishi, *Chem. Lett.*, **2005**, *34*, 1620.
- 7) K. Teshima, H. Kondo, S. Oishi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2005**, *78*, 1259.
- 8) K. Teshima, D. Tomomatsu, T. Suzuki, N. Ishizawa, S. Oishi, *Cryst. Growth Des.*, **2006**, *6*, 18.
- 9) S. Iijima, *Nature*, **1991**, *354*, 56.
- 10) M. Endo, H. Muramatsu, T. Hayashi, Y. A. Kim, M. Terrones, M. S. Dresslhaus, *Nature*, **2005**, *433*, 476.
- 11) S. Andersson, A. D. Wadsley, *Acta Crystallogr.*, **1962**, *15*, 194.
- 12) A. D. Wadsley, W. G. Mumme, *Acta Crystallogr.*, **1968**, *B24*, 392.
- 13) Y. Inoue, T. Niiyama, K. Sato, *Top. Catal.*, **1994**, *1*, 137.
- 14) ICDD PDF 73-1398.
- 15) H. Harada, S. Mori, *J. Ceram. Soc. Japan (Yogyo-Kyokai-Shi)*, **1988**, *96*, 1087 [in Japanese].

No. 0609

## Growth of Smart Whiskers from a NaCl Flux

Katsuya Teshima, Shuji Oishi

Department of Environmental Science and Technology,  
Faculty of Engineering, Shinshu University

### Summary

Micro- and nanostructural materials have attracted much interest for their novel properties that differ from those of bulk materials. One-dimensional materials, such as whisker, tube and fiber, are of importance for various applications in electronic, mechanical and chemical engineering because they exhibit unique properties. In particular,  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  whiskers have thermal durability, chemical resistivity and dispersibility. Furthermore, many kinds of alkali metal titanates including  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  have been studied for potential use as photocatalysts for the degradation of toxic substances and decomposition of pure water and for oxygen electrodes in potentiometric sensors for  $\text{O}_2$  and  $\text{CO}_2$ . The crystals of sodium hexatitanate,  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ , are monoclinic with the space group  $C2/m$ .  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  has been reported to have lattice parameters of  $a = 1.512$ ,  $b = 0.374$  and  $c = 0.916$  nm,  $\beta = 99.3^\circ$ , and a density of  $3.51 \text{ g cm}^{-3}$ . Sodium hexatitanate has a melting point of  $1,300^\circ\text{C}$ . In a viewpoint of crystal structure,  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  has a unique structure, which is a tunnel structure consisting of three vacant spaces where one vacant space corresponds to removal of a  $\text{TiO}_6$  unit (perovskite type unit). Several properties of the  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  whiskers are attributed to their unique crystal structure (tunnel structure). The present study describes the growth of high-quality  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  whiskers from a NaCl flux and evaluation of their adsorption and photocatalytic properties.

Highly crystalline  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  whiskers were readily grown by cooling of a NaCl flux. The  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  whiskers were transparent and colorless. The whiskers were hexagonal prisms bounded by well developed faces. The crystal forms and average sizes obviously depended on the cooling rate and the solute concentration. Furthermore, they exhibited photocatalytic activity for decomposition of organic materials. From these results, it should be possible to prepare highly active photocatalysts because the crystallinity of photocatalysts appears to be important for high activity. Finally, NaCl was found to be a very suitable flux for an environmentally friendly growth of  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  whiskers.