酸化チタン被覆シラスバルーンの開発

木村邦夫

九州工業技術研究所 ファイン素材部 粉体プロセス研究室長, 871-0052 佐賀県鳥栖市宿町 807-1

1. はじめに

著者らは、先に日本各地に産する火山ガラス質 堆積物を出発原料とし、各種粒径別粉体の表面に 酸化チタン水和物を被覆したのち最高温度を 950 ~ 1050 ℃とした加熱発泡炉中の滞留時間を数秒 とすることにより、光触媒として適するアナター ゼ型酸化チタンを表面に被覆した中空シラス球状 体を製造する方法を開発した ¹⁾。その結果、平均 粒径約 100µm 以下の球状体にはアナターゼ型酸 化チタンが表面に被覆されている中空シラス球状 体を一段階で製造することができたが、それ以上 の大きい中空シラス球状体の場合は加熱発泡炉中 の滞留時間を数十秒と長くする必要があるため、 アナターゼ型酸化チタンを被覆することが困難で あった。

そこで,平均粒径 100µm 以上の中空シラス球 状体(シラスバルーン)の表面に,Tetra-*n*-Butoxy Titanium の加水重合体の加熱分解法により酸化チ タン水和物を被覆したのち,400 ~ 1,100 ℃で熱 処理し,シラスバルーンの表面にアナターゼ型酸 化チタンあるいはルチル型酸化チタンの被覆膜を 調製することが可能であるかを検討した²⁾。ここ では,その概要を報告する。

2. 試料及び実験方法

2.1 試料

実験に使用した試料は, 鹿児島県鹿屋市産シラ スをふるい分けて得た 150 ~ 300µm の区分を 960 ℃に保持した回転管状炉を用いて加熱発泡し た後,水中浮沈分離を行って浮揚物として回収し た中空シラス球状体(シラスバルーン)である。試 料の化学分析値を表1に,光学顕微鏡写真を図1 に示す。

酸化チタンの被覆膜を調製するための酸化チタン源となる coupling agent として, Tetra-*n*-Butoxy

表1 試料の化学組成 (wt%)

| SiO2 Al2O3 Fe2O3 TiO2 | | | CaC | CaO MgO Na2O K2O Ig.loss | | | | |
|-----------------------|-------|-----|-----|--------------------------|-----|-----|-----|--|
| 76.2 12 | 8 2.0 | 0.2 | 1.5 | 0.3 | 3.1 | 2.8 | 1.1 | |



図1 シラスバルーンの光学顕微鏡写真

Titanium; Ti(OCH2CH2CH2CH3) 4(TiO2 含量: 23.5wt%,以下TNBTと呼称)を用いた。

2.2 実験方法

文献 ^{3),4)}によると, TNBT から TiO2 に変質す る過程が明らかにされている。文献 3)に記載され ている酸化雰囲気中の DTA 曲線によると, 67 ℃ に吸熱ピークが認められ、100 ℃付近から一定と なっていることから,加水重合体の生成反応は常 温から 67 ℃まで急激に進み, 100 ℃付近まで徐 々に進行していると思われる。その後, 120 ℃で 保持した同曲線 3) では、変化が認められず、TG 曲線 3) は約 6 時間保持まで徐々に減少した後ほ ぼ一定となっていることから、約6時間後からは, 炉内の水蒸気圧がほぼゼロに近くなり,反応はほ とんど進んでいないと考えられる。その結果, TNBT 全量が完全に TiO2 に変質すると、理論的 には 76.5wt%の重量減少となるが, 試験結果 3)は 66wt%であることから、上記した反応の重合体 (Polymer)がまだ残留していると思われる。

ここでは、試料の 10wt%の TiO2 (TNBT の全量が全て TiO2 に変質すると仮定)が被覆される ように、試料に対する TNBT の添加量を算出し た。先ず、0.625mol になるようにエタノールで 希釈した TNBT 溶液 100g にシラスバルーン 50g を混合した後、空気中で 10 分間低速攪拌しなが ら、初期反応させた後、蒸気処理装置 5)に装入し、 泥状から粉状になるまで、約 40 分で蒸気温度約 95 ℃まで昇温させ、十分に反応させた。その後、 120 ℃に保持した乾燥機を用いて 12 時間加熱し, 完全に粉体の状態までに乾燥する事によって, 被 覆されている TNBT が, ほぼ全量 TiO2 に変質す るように被覆処理を行った。

次に,400,600,700,800,1000,1100 ℃の各温 度で2時間保持し,アナターゼ型あるいはルチル 型酸化チタンの被覆膜を調製することが可能であ るかを検討した。

被覆処理と熱処理前後の表面観察は EDS 付属 SEM を用いて行い,被覆粒子結晶型同定のため の粉末 X 線回折は,電圧:30kV,電流:20mA, ステップ幅:0.05[°],測定時間:2秒/ステップ の条件で測定した。次に,Lab 表色系の色,ガス 置換粒子密度の測定を行い,更に,処理前後試料 の静水圧強度も測定した。

Lab 表色系は,縦軸に明度 $L(0 \sim 100)$ をとり, a と b を平面直角座標にとり,色をこれら L, a, b であらわす $^{(0)}$ 。a は+で赤の度合,一で緑の度合, b は+で黄の度合,一で青の度合を示す $^{(0)}$ 。白色 度 Wは下記(1)式であらわされる $^{(0)}$ 。

 $W = 100 - ((100 - L)^2 + a^2 + b^2)^{1/2}$ (1)

静水圧強度は,シラスバルーンの VSI 研究会 規格に記載の静水圧浮揚率の測定法に従い 8MPa の静水圧を付加した後,ろ過,脱水,乾燥させた 後,乾燥後の粒子の密度を測定し,下記(2)式に より,非破壊指数として算出した ⁷⁾。

Sc = 1 - (1/Dpa - 1/Dp) / (1/Dt - 1/Dp) (2) ここで、Sc は非破壊指数(一)、Dp は試料の粒 子密度(g/cm³)、Dpa は加圧後の粒子密度(g/cm³)、 Dtは試料の真密度(2.35g/cm³)。

3. 結果と考察

3.1 粉末X線回折結果

原料シラスバルーン,乾燥試料,熱処理試料の 粉末 X 線回折結果を図2に示す。図によると, 原料シラスバルーンは完全なガラス状を示してい る。乾燥試料は,アナターゼ型酸化チタンの (101)面メインピークの半価幅が 1.865°であるこ とから,この酸化チタンは結晶性が良くないと思 われる。400℃,600℃,700℃,800℃と熱処理 温度を上昇させると,メインピークの半価幅は 1.310°,0.635°,0.560°,0.300°とシャープになり, (004)面,(200)面のピークも明瞭になっている。 また,800℃では,(110)面 のルチル型酸化チタ





ンのピークがわずかに認められる。さらに,熱処 理温度を上げると,アナターゼ型酸化チタンのピ ークは低くなり,代わりにルチル型酸化チタンの ピークがシャープになり,1100 ℃では,完全に ルチル型酸化チタンのピークだけになっている。 上記の結果は,被覆した結晶性の良くないアナタ ーゼ型酸化チタンが熱処理温度の上昇と共に結晶 性の良いアナターゼ型酸化チタンに移行し,本実 験条件の保持時間2時間の場合,800 ℃付近以上 でアナターゼ型からルチル型の酸化チタンに転移 することを示している。これらのことから,被覆 粒子にシラスバルーンのような耐熱性の良い粒子 を用いると,アナターゼ型の酸化チタン被覆粒子 あるいはルチル型の酸化チタン被覆粒子が自由に 製造できることが明らかになった。

3.2 被覆粒子の粒子密度と強度

原料シラスバルーン,乾燥試料,熱処理試料の 粒子密度と静水圧強度を図3に示す。なお,温度 0℃の値は原料シラスバルーンの測定結果,120 ℃の値は乾燥試料の測定結果を示す。図によると, 粒子密度は熱処理温度800℃まで徐々に大きくな



図3 原料および被覆試料の粒子密度と強度

り,その後急激に大きくなっている。熱処理温度 800 ℃まで徐々に大きくなるのは,酸化チタンの 結晶化に起因していると思われる。1000 ℃の急 激な上昇は,後述の SEM 観察では一部の破壊は 認められるが大略球状を示していることから,加 熱によりシラスバルーンにピンホールが生成した ためと考えられる。

一方,強度に対応する静水圧非破壊指数の測定 結果は温度上昇と共に若干減少しており,被覆に よる強度補強効果は認められなかった。これは, 試料の 10wt%程度の TiO2 被覆では強度補強効果 がないことを示している。

3.3 被覆粒子の色調および白色度

原料シラスバルーン、乾燥試料、熱処理試料の 色調および白色度を図4に示す。なお、温度0℃ の値は原料シラスバルーンの測定結果, 120 ℃の 値は乾燥試料の測定結果を示す。図によると、乾 燥試料,600 ℃までの熱処理試料共,色調および 白色度の値はほぼ一定で、未処理試料に比べ、色 は薄く、白色度は高くなっている。700 ℃から 1000 ℃と熱処理温度を上昇させると, a, b 値で あらわされる色調は a, b 値共上昇していること から赤黄色が強くなっていることを示し、 白色度 も低下している。未処理試料を 1000 ℃で 2 時間 熱処理した試料(図中黒印の NC)の値は、被覆 処理 1000 ℃に比べ, 特に a 値が大きいことから, 赤みが強いことを示し、白色度も更に低下してい る。未処理試料の色調の変化は 4FeO+O2 → 2Fe2O3 による酸化に起因している。処理試料の



色調の変化は,被覆により上記の反応が抑えられ, また,黄色みがかった酸化チタンの色も現れてい ると思われる。

3.4 SEM観察

図5 (a) に乾燥試料の SEM 観察結果を,その 拡大観察結果を同図 (a) に示す。





(a) 乾燥試料 2μm
図5 乾燥試料のSEM写真

図6(a)に 1000 ℃熱処理試料の SEM 観察結果 を、その拡大観察結果を同図(a)に示す。

1000 ℃熱処理試料では、焼結していなかった が、SEM 観察では若干の破壊粒子が認められた。 被覆状態を比較すると,図6のように 1000 ℃熱 処理試料では、図5の乾燥試料に比べ被覆粒子が 細かい。両図の(a)に示した拡大観察によると, 図6に示す 1000 ℃熱処理試料では図5に示す乾 燥試料に比べより緻密な膜となっている。

原料シラスバルーンの EPMA 観察によると, その表面にはチタンがほとんど認められなかった。 一方,酸化チタン水和物を被覆したのち 1000 ℃ で熱処理した試料の EPMA 観察では、図7に示 すように、均一なチタンが観察される。これらの 結果は、本方法により、均一な酸化チタンの被覆 が可能であることを示している。



(a) 1000 ℃熱処理試料

50µm



(a) 1000 ℃熱処理試料 2µm 図6 1000 [℃]熱処理試料のSEM写真

4. まとめ

平均粒径 100µm 以上のシラスバルーン表面に, Tetra-n-Butoxy Titanium; Ti(OCH2CH2CH2CH3)4



EPMA(Ti) 50µm

1000℃熱処理試料のEPMA観察結果 図7

の加水重合体の加熱分解法により酸化チタン水和 物を被覆したのち, 400 ~ 1,100 ℃で熱処理し, シラスバルーンの表面にアナターゼ型酸化チタン あるいはルチル型酸化チタンの被覆膜を調製する ことが可能であるかについて検討した結果. 下記 のことが明らかになった。

1) 著者らが考案した蒸気処理装置を用いること により、Tetra-*n*-Butoxy Titanium のほとんどが TiO2に変質すると思われる。

2) 被被覆粒子にシラスバルーンのような耐熱性 の良い粒子を用いると、アナターゼ型の酸化チタ ン被覆粒子あるいはルチル型の酸化チタン被覆粒 子が自由に製造できることが明らかになった。

3) 強度に対応する静水圧非破壊指数の測定結果 によると,温度上昇と共に若干減少しており,被 覆による強度補強効果は認められなかった。

4) 原料シラスバルーンと 1000 ℃熱処理試料の EDS 観察から、本方法により、均一な酸化チタ ンの被覆が確認された。

引用文献

- 1) 特願平 10-204364
- 2) 李尚勲,木村邦夫,申大容,太源弼,資源と素材, 115 [2] 107-110 (1999)
- 3) Jingkun YU, Satoru UENO and Keisuke HIRAGUSHI, Journal of Ceramic Society of Japan 104 [6] 481-485 (1996)
- 4) Technical bulletin, "Chemistry of Organotitanium Compound and its Application", Ed. By Matsumoto Trading. Co., Ltd. 6-7 (1980)
- 5) 大韓鉱業振興公社技術研究所,未発表資料
- 6) 窯業計測 (1972), (社) 窯業協会, p.232-234
- 7) 木村邦夫, VSI (火山珪酸塩工業) 研究会ニュース, 13 [3] 2-5 (1998)