機能性酸化チタン材料の開発

企業リポート

福　田　　淳*

Development of functional titanium dioxide

Key Words：Micro titanium dioxide, Shielding from infrared rays,
Photocatalyst, Surface treatment

1．はじめに

弊社の主幹事業である酸化チタンは白色顔料としてよく知られ、日本では年間20万tの酸化チタンが生産されている。印刷物、塗料、包装フィルムや壁紙など身近な様々なものに使われており、我々の生活には欠かせないものである。

現在は酸化チタンを主に生産している弊社だが、1919年（大正8年）創業時には帝国人造肥料（株）として硫酸と過リン酸の生産を行っていた。以降、硫酸関連技術を基盤として、酸化チタンや界面活性剤、各種リン酸塩など時代や社会のニーズに合った様々な化学工業薬品の開発を行う中で、現在の事業体制となっている。社会のニーズに応じた取り組みは現在も続いており、化粧品用の微粒子酸化チタン、酸化亜鉛や電子・電池材料など、環境・エネルギー・健康を意識した新製品を進めている。本稿ではその中でも、酸化チタンの基本的物性や製造方法、機能性材料開発への取り組みについて紹介させていただく。

2．酸化チタンについて

酸化チタンを構成するTiは地球上の元素の中でも存在率が9番目に多い物質で、供給が安定している。また、酸化チタンはダイアモンドを超える高い屈折率を特徴としており、化学的に安定であることから主に白色顔料として幅広く使用されている。

酸化チタンにはアナターゼ、ルチル、ブルッカイトの3種類の結晶形態があり、このうちアナターゼとルチルが工業的に利用されている。アナターゼとルチルの物理的物性は表1の通りである。

表1　酸化チタンの物理的性質

結晶形	アナターゼ	ルチル
密度（g/cm³）	3.90	4.27
屈折率	2.52	2.72
融点（℃）	ルチルに転位	1825
バンドギャップ（eV）	3.0	3.2
誘電率	48	114

3．酸化チタンの製造方法

酸化チタン粉体の製造方法として、一般的に工業化されているのは硫酸法と塩酸法である。

硫酸法による製造方法を簡単に説明すると、$FeO \cdot TiO_2$が主成分であるイルメナイト鉱石を硫酸と反応させ、Ti、Feを$TiOSO_4$、$FeSO_4$の水溶性の硫酸塩に変えた後に不純物を除去し、加水分解して不溶性の含水水酸化チタン（メタチタン酸）を得る。この含水酸化チタンは弱いアナターゼ性を示しており、アナターゼ用原料として使用される。

ルチルは生産工程中でルチル転位促進剤を添加し焼成することでルチル転位させる。得られたルチルは湿式分散、表面処理、乾式分散などの工程を経て製品となる。

ルチル形酸化チタンを白色顔料として使用するためには、粒子径を可視光線の散乱に最も有効な0.2～0.4 μmに調整する必要がある。これはMieの散乱理論によると粒子径が光の波長の約1/2の時に最

* Jun FUKUDA
1979年5月生
岡山大学大学院自然科学研究科卒業
（2003年）
現在、テイカ（株）　岡山研究所
主任　修士
TEL：086-946-8346
FAX：086-946-1831
E-mail：fukuda@tayca.co.jp

も効果的に光を散乱するためである。

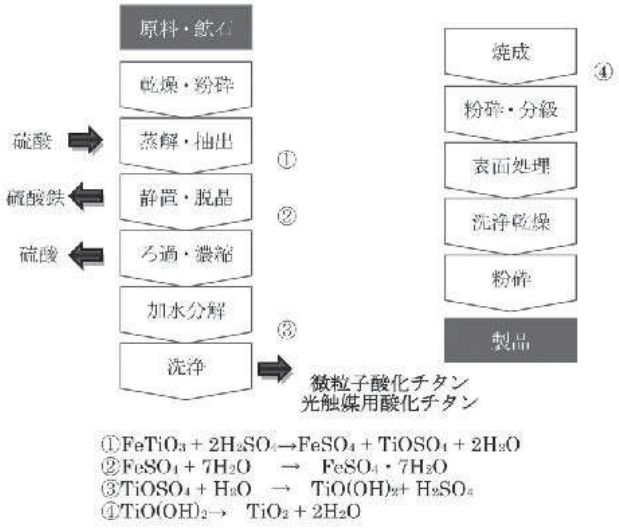


図1　製造工程概要図

4．微粒子酸化チタン

弊社の微粒子酸化チタンは粒子径が数nm～数十nmと顔料用酸化チタンと比べて小さく、塗膜に配合しても透明性が高い。例えばアクリルメラミン樹脂に酸化チタンを固形分比1：1で配合した塗膜のHaze（曇り度）は、顔料用酸化チタンが99.6%とほとんどの光が散乱し透明でないのに対して、微粒子酸化チタンでは15%と低く透明である。このため、微粒子酸化チタンを使用することにより酸化チタンの特徴である高い屈折率や紫外線カット能を有する透明な塗膜を得ることができる。これは顔料用酸化チタンがMei散乱を起こして白くなるのに対して、粒子径が光の波長より極端に小さいRayleigh散乱の領域にあるためである。この領域では粒子径の6乗に比例して光散乱力が低下していくため、可視光線の透過が起こる。

しかし、酸化チタンなど無機酸化物ナノ粒子は数十m^2/g～数百m^2/gと比表面積が大きいために、表面エネルギーを下げようと粒子の凝集が起こりやすい。そのため高い透明性が要求される化粧品や機能性フィルムで使用するためには、凝集粒子を効率よく分散し、かつ再凝集を抑制して分散安定化する高度な分散技術が必要である。そこで弊社では容易に透明性が得られるように、易分散性の粉体やユーザーの処方に合った微粒子酸化チタン分散体の提案を行っている。

易分散の粉体は分散しやすくするために、表面の改質処理を行う。原料粉体を湿式で凝集がほぐれるまで十分に分散した後、カップリング剤や脂肪酸、オイルなどで表面処理する（図2）。

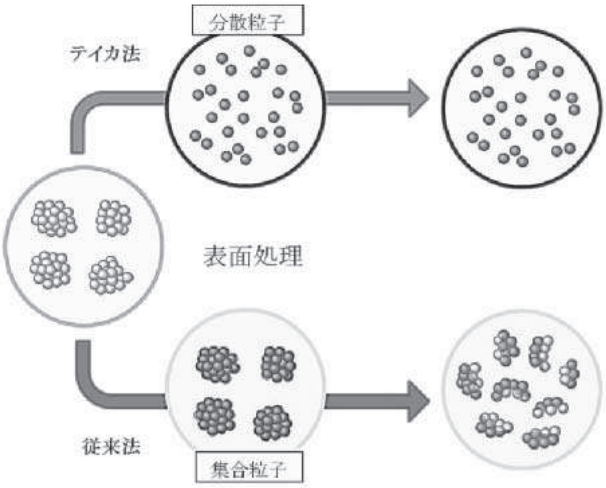


図2　高分散法による表面処理

この時十分に分散を行っていないと凝集粒子の表面だけに改質処理を行うことになり、内部の粒子は分散が悪いままである。このため分散強度を上げても分散ができず（図3）、十分な透明性が得られない。

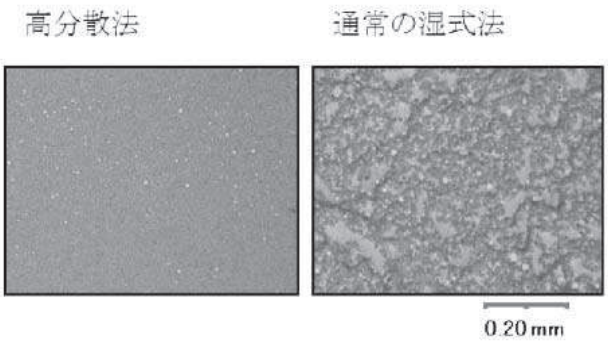


図3　油中への簡易分散試験

微粒子酸化チタン分散体は分散剤を均一混合した溶媒に、表面処理した粉体を分散処理することで作製する。ユーザーの樹脂系に応じて溶媒種など配合条件を最適化するため、より簡単に透明性の高い膜を得ることができる。

図4にポリエステルメラミン樹脂に酸化チタンを固形分比1：1で配合した塗膜の透過率曲線を示す。

ブランクのフィルムが300 nm以上の紫外光をカットできないのに対して、微粒子酸化チタン粉体を樹脂に配合すると紫外線をカットできることが分かる。しかし、微粒子酸化チタン粉体を配合すると可視光透過率も69％（ポリエステル樹脂に顔料濃度100PHRで配合時、膜厚5μm）と低くなり、使用できる用途が限られる。粉体の代わりに微粒子酸化チタン分散体を使用した場合、可視領域の透過率が82%に向上しており、レンズやフィルムなど透明性が必要とされている分野で使用されている。

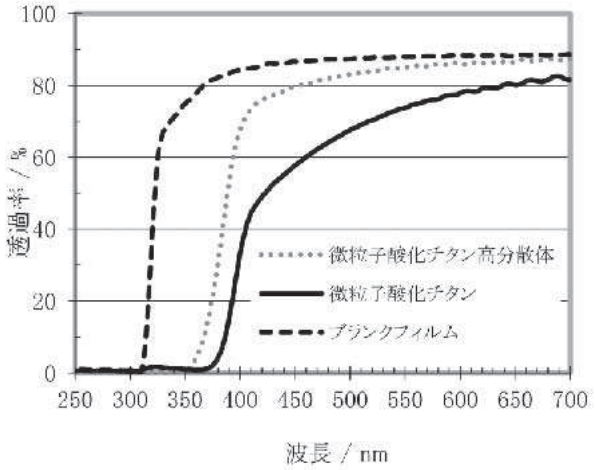


図4　微粒子酸化チタン配合膜の紫外線カット

5．光触媒用酸化チタン

微粒子酸化チタンの中でもアナターゼ形は光触媒として使用することができる。近年、本多・藤嶋効果の発見により広く知られるようになった光触媒だが、古くから酸化チタンを使った白色塗料を長時間屋外に暴露しておくと、劣化が起こることが知られていた。これはチョーキングと呼ばれ、照射された酸化チタンによって塗料成分が分解される現象だが、酸化チタンメーカーは、樹脂の劣化を防止するために、不純物の低減や異種金属の添加、無機酸化物によって酸化チタン表面を被覆するなどの方法で光活性の抑制を図ってきた。その後、光触媒が紫外光と水、酸素しか使わないクリーンなエネルギーとして注目されることとなり、弊社でも光触媒用酸化チタンの開発を行っている。開発の際には、それまで活性を抑制するために蓄積してきたノウハウを活用し、比表面積や表面状態を設計している。

光触媒の使い方の一つに脱臭などのガスの分解があるが、ガス分解反応は、図5のように①対象の吸着、②光触媒の励起、③対象の分解・脱離の3ステップに分けることができる。希薄なガスの分解においては、いかに効率よく対象ガスを光触媒表面に吸着するかが重要であり、AMT-100はガスを吸着しやすいように280 m^2/gと高比表面積に設計した。

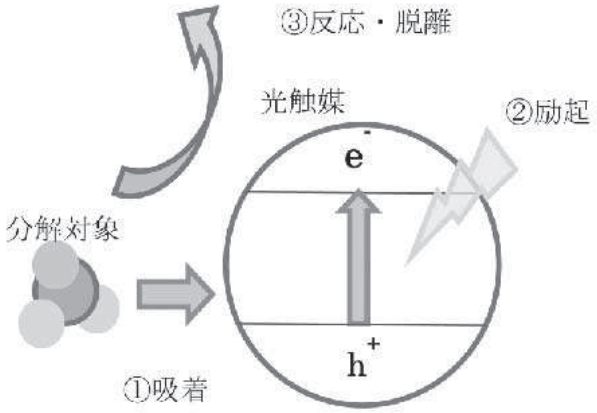
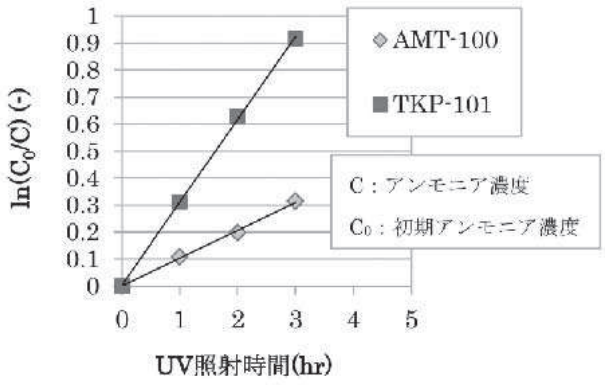


図5　光触媒の反応プロセス

派生製品として、ガス分解の用途では生活臭であるアンモニアやたばこ臭、シックハウス症候群の原因物質であるアセトアルデヒドガスの分解ニーズが高いことから、両ガスの分解に特化したTKP-101、TKP-102も開発している。

TKP-101はアンモニアガスに対する分解性能を向上させるために、表面に塩基性物質を吸着しやすいように改質した製品である。0.3 gの粉体に800 ppmのアンモニア3Lを吸着させた際に、AMT-100では720 ppm分のアンモニアしか吸着しないのに対してTKP-101は全量吸着する。図6の条件でアンモニアガス分解試験を行ったところ、ガス分解定数（時間に対して$\ln(C_0/C)$をプロットした傾き）はAMT-100が0.1であるのに対してTKP-101は0.3となる。

また、TKP-102は酸化チタンの結晶性の制御と、特殊な処理によってアルデヒドガスへの触媒性能を向上させており、ガス分解定数を1.0まで高めることができた（AMT-100は0.4）。結晶性を高めることで光触媒としての量子収率を向上できるが、同時に結晶径は大きくなり比表面積は低下、つまりガス吸着能の低下を招くこととなる。結晶性と比表面積のバランス調整を行うことが重要である。



評価条件
- ガス / 濃度: アンモニアガス / 800ppm
- 容量　：3㎥におい袋
- 光源 /紫外線強度　：40W BL / 1.0mW/cm²
- 試料 /照射面積　：0.3g / 13.8cm²
- 吸着時間　：24 時間
- ガス濃度測定方法：ガス検知管
- 温度 / 湿度　：30℃ / 50%

図6　光触媒によるアンモニア分解

この他にも塗料への易分散性を特徴としたAMT-600や、分散体、ゾルやコーティング剤など、様々なニーズに合った製品を開発し、光触媒製品用の材料として提供している（表2）。

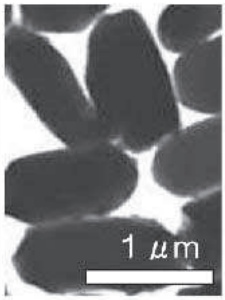
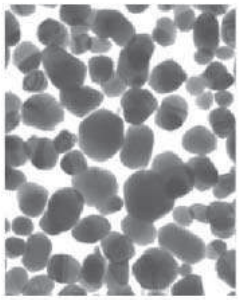
表2　光触媒用酸化チタン　粉体銘柄

銘柄	結晶形	結晶子径（nm）	比表面積（m²/g）
AMT-100	アナターゼ	6	280
AMT-600	アナターゼ	30	52
TKP-101	アナターゼ	6	300
TKP-102	アナターゼ	15	110

6．赤外線反射酸化チタン

近年、地球温暖化が問題視されており、その抑制策として遮熱塗料を建築物等に施す工法が種々提案されている。その中でも、太陽光線を反射し、建物や道路の温度上昇を抑える機能を有する高日射反射率塗料が着目されている。それに伴い、太陽光線反射材料として当社が開発した赤外線反射酸化チタンTITANIX JR-1000への関心が、当該用途向け設計材料として高まっている。

表3　赤外線反射酸化チタン JR-1000の顔料物性

	赤外線反射酸化チタン TITANIX JR-1000	顔料用 酸化チタン
外観	白色粉末	白色粉末
比重	4.2	4.1
平均粒子径	1.0μm 	0.25μm 

酸化チタンは白色顔料としての機能を発揮するためにMie理論から可視光線（400～700nm）を最も散乱しやすい粒子径にコントロールしているが、それに対して赤外線反射酸化チタンTITANIX JR-1000は粒子径を大きくすることで、太陽光中の約50%を占め、最も熱エネルギーに変換されやすい赤外線（700～3000nm）を効果的に反射できるように設計した（表3）。しかし、日射では850、1000、1250、1600nmと複数の波長ピークが存在するため（図8）、どの粒子径が有効であるか確認するために、粒子径を変えたサンプルを作製し、780～2500nmの日射反射率を測定している（図7）。

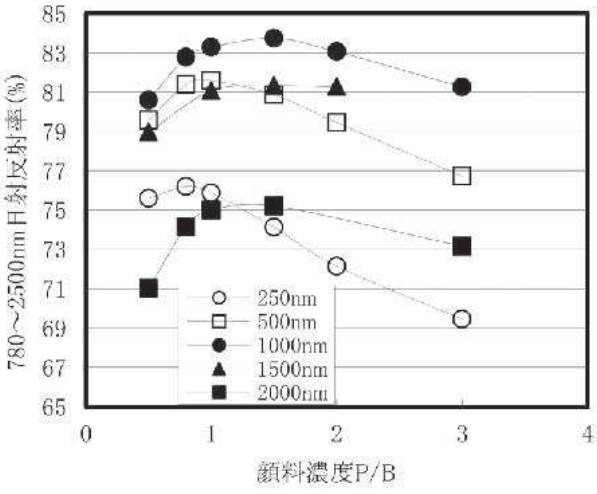


図7　散乱体粒径と日射反射率

この試験より、粒子径を1000nmに調整した際に近赤外波長域の日射反射率が最も高くなったことから、JR-1000は平均粒子径が1μmになるように設計した。

実際に使用することを想定し、白色塗膜にして日射反射率を測定した結果が図8になる。塗膜化しても顔料の日射反射率は維持されており、JR-1000配合塗膜は顔料用酸化チタン配合塗膜に比べ、近赤外波長域の日射反射率が約8%高くなった。

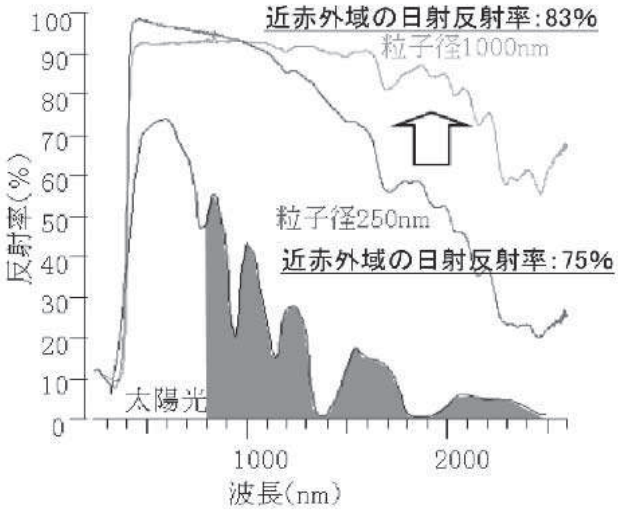
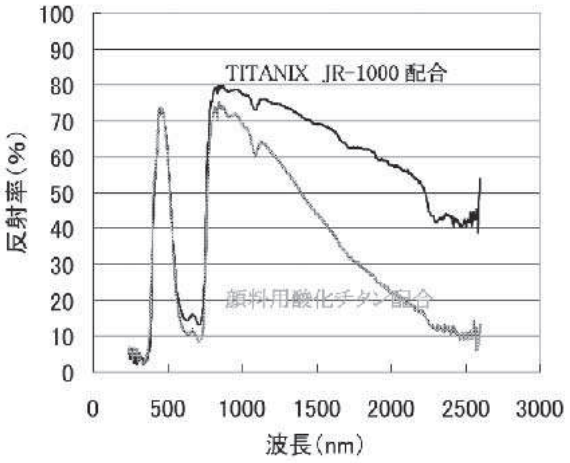


図8　JR-1000の分光反射率曲線と太陽光波長分布

また白色系だけではなく、着色系においてもJR-1000は赤外線反射効果に優れていることが分かっている。JR-1000もしくは顔料用酸化チタンを配合し、同じ色調に調整した青系淡色塗膜における分光反射率スペクトルを図9に示す。

JR-1000配合塗膜は顔料用酸化チタン配合塗膜に比べ、近赤外波長域の日射反射率が15%向上した。さらに、各塗色において着色材料は同じものを使用し、処方中の酸化チタンのみをJR-1000と顔料用酸化チタンを使用した場合の近赤外波長域の日射反射率を図10に示す。

効果に差はあるが、すべての塗色においてJR-1000は顔料用酸化チタンに比べ、近赤外波長域の日射反射率が約10%向上することが確認できた。塗料中の酸化チタンをJR-1000に置き換えるだけで遮熱効果を得ることができる。



Sample	日射反射率(%)	
	300～780nm	780～2500nm
JR-1000配合	32	73
顔料用酸化チタン配合	29	58

図9　ブルー系塗膜の分光反射スペクトル

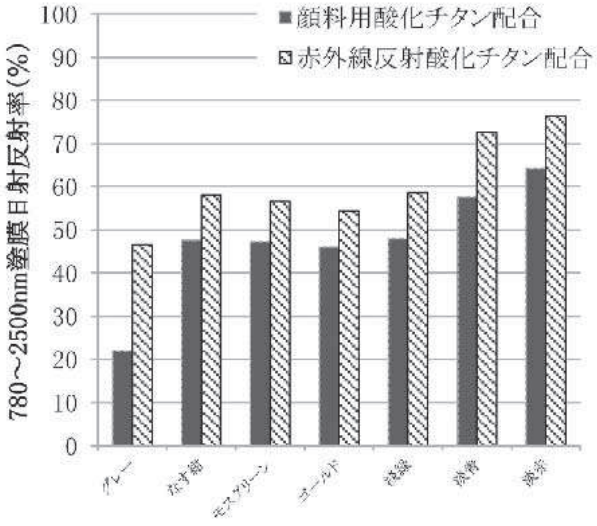
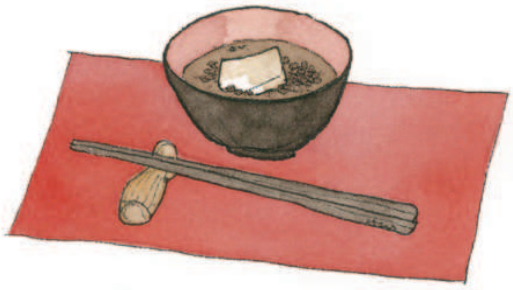


図10　各塗色における顔料用酸化チタンとTITANIX JR-1000の日射反射率比較

7．おわりに

本稿では酸化チタンを使った機能性材料開発への取り組みについて紹介させていただいたが、当社では酸化亜鉛や無機導電材料、触媒材料など新しい分野にも積極的に挑戦を行っている。酸化チタン開発で培った合成・表面処理・分散技術を基礎とした新規機能性材料の開発も継続していくが、新規技術を取り入れて新しいフィールドを視野に入れた開発を

行うことが今後は重要だと考えている。社会的ニーズと顧客の要望に応える製品を生み出し、今後も社会への貢献を図りたい。

参考資料

1）清野学著　酸化チタン物性と応用技術　技報堂出版
2）藤嶋昭、橋本和仁監修　図解光触媒のすべて　オーム社
3）経済産業省 Web サイト http://www.meti.go.jp/
4）テイカ（株）HP　http://www.tayca.co.jp