

酸化チタン

Titanium Dioxide

仲 辻 忠 夫*

Tadao Nakatsuji

1. はじめに

チタンは、酸素と結合し、4つの氧化物TiO, Ti₂O₃, TiO₂, TiO₃を形成することが知られている。しかしこれらの中で実用的に最も重要な氧化物は、TiO₂である。TiO₂は、さらに結晶形態の点から、アナターズ (Anatase)、ブルッカイト (Brookite)、ルチル (Rutile) に分類される。これらの中で、ルチルが最も安定な結晶形態で、一般的には、最も高い温度で生成し、ブルッカイト、アナターズの順に生成温度が低下する¹⁾。

TiO₂ (一般的に酸化チタンと称されている) の最大の用途は、白色顔料中最高の屈折率特性から得られる隠蔽力、着色力とその酸とアルカリに対する化学的安定性を利用した顔料用である。塗料・プラスチック・繊維・紙・ゴムなどの様々な用途で用いられている。これらの中で最大の用途は自動車・家電製品・建造物の塗装に用いられる塗料用である。

しかし最近酸化チタン固有の物理的・化学的特性が注目されつつある。それは、酸化チタンの固体酸・酸化・光触媒的特性であり、それらの特性を利用した新たな用途が見いだされている。一つは、酸化チタンの極めて優れた耐酸性、適度な酸化能と固体酸性という特性を利用して、化石燃料を燃焼したときに生ずる硫黄酸化物含有排ガス中からの窒素酸化物を、アンモニアを還元剤として窒素に無害化するためのNO_x選択還元触媒である。他の一つは、3.2eVのバンドギャップを有する酸化チタン半導体が、太陽光の一部を構成する380nm以下の紫外光照射下で、強い酸化力を持つ空孔と電子を生成することを利用し、抗菌機能・防汚機能・脱臭機能・NO_x浄化機能を発現させた光触媒である。

* 塚化学工業(株)中央研究所触媒研究開発室室長
〒590 堺市戎島町5丁1番地

以下これら酸化チタンの用途に応じた要求特性とその製造方法について詳述する。

2. 顔料用酸化チタン

2.1 顔料用酸化チタンの要求特性

(1) 隠蔽力

隠蔽力とは、塗装される下地を隠す能力指標で、光吸収が殆ど認められない酸化チタンのような白色顔料は、その隠蔽力効果のほとんどが、光の散乱に由来している。そのため、酸化チタンそのものの結晶構造に起因する屈折率のような基本的物理特性が重要である。酸化チタンの屈折率は、結晶構造により異なり、ルチル型が最も高い屈折率を示し、最高の隠蔽力を示す。もちろん、塗料塗膜中の酸化チタン顔料粒子の分散状態、粒子径、顔料濃度などをそれぞれの用途に応じて最適化を行うことが極めて重要である。

(2) 耐候性

太陽光・風雨などの自然環境に暴露されたとき、顔料・樹脂を含む塗料などは、変色するあるいは塗膜強度に低下が認められるなどの劣化現象を示す。耐候性は、その劣化現象に対する抵抗性の指標である。酸化チタンは、紫外光を受けることにより光触媒活性を示し、樹脂成分を酸化分解させ、樹脂を劣化させる。耐候性の点から見た酸化チタンの序列は、AlあるいはSiで表面処理されたルチル型酸化チタン>ルチル型酸化チタン>アナターズ型酸化チタンの順となる²⁾。

(3) 分散性

樹脂・分散媒体などと混合され塗料などが製造されるとき、酸化チタン顔料は、凝集状態で存在している。塗料中で顔料が有効にその機能を発揮するためには、凝集粒子を均一に一次粒子まで分散させることが好ましい。またいったん分散された塗料などは、保管中に再凝集しないという特性が必要である。分散は、樹脂・分散媒体・酸化チタン・分散剤からなるスラリーを、セラミックあるいは金属製ボールを粉碎媒体としたサ

ンドミルなどの湿式粉碎機に投入・機械的粉碎・分散操作により行う。この時分散が容易に行えるように、顔料用酸化チタンは、粒子同士が焼結し強く結合した結合体が予め粉碎された状態の凝集粒子に調製され、塗料などの分散媒体にあわせた表面処理例えば水系塗料の場合シリカ処理、アルキド樹脂系塗料の場合にはアルミナ処理などが行われている。

2.2 顔料用酸化チタンの製造方法

酸化チタン顔料のさまざまな製法が報告されている³⁾。それらは、主として以下の三つのグループに分類される。①チタンの硫酸塩、硝酸塩の加熱下での加水分解法。②四塩化チタン、四塩化臭素などの無水物の高温での気相酸化法。③四弗化チタンなどの水溶性塩へのアルカリの添加による中和加水分解法。

しかし、工業的に大規模に実施されている酸化チタンの製法は、①に類別される硫酸法と②に類別される塩素法のみである。その理由は、③の方法では、中和加水分解時に原料中に含まれる不純物が酸化チタン中に含まれ、酸化チタン特性を損なうため原料精製に多大の費用がかかるからである。しかし特殊な用途においては、この方法が実用化されている。

(1) 硫酸法

硫酸法は、図-1に示すような工程から構成される。

①鉱石（主としてイルメナイト [FeTiO₃]）の硫酸による溶解反応とFe³⁺のFe⁺²への還元鉄による還元反応工程



応開始温度90℃から100℃で、発熱反応のため反応は爆発的に進行し、最終的には300℃に達する。

②溶液精製工程

FeSO₄、TiSO₄と硫酸が含まれる溶液からまず不溶分が濾過分離され、さらに硫酸第一鉄の結晶 (FeSO₄・7H₂O) が後工程の加熱加水分解工程で生成する硫酸のために、析出しやすくなり、酸化チタンの不純物となることから、FeSO₄・7H₂O結晶が析出する温度 (5℃~15℃) では、チタニル硫酸の結晶が析出しないことを利用して、この溶液中の硫酸第一鉄の約半分を溶液から分離精製する。

③加熱加水分解工程

TiSO₄、FeSO₄と硫酸を含有した溶液 (TiO₂ : 120~170 g/l FeSO₄ : 100~150 g/l H₂SO₄ : 250~350 g/l) は、硫酸チタニル溶液を水酸化ナトリウムで中和しさらに100℃で数分加熱して得られるなどあらかじめ調製された加水分解核の存在する熱水中に投入され、加熱加水分解され (加水分解温度 : 100℃~110℃, 加水分解時間 : 3~6時間) 既にアナターズ結晶を有するメタチタン酸を沈殿物として生成する。またこの加水分解工程を、中和加水分解核を用いずに加熱分解核を初期工程で生成しその後加水分解を行う方法もある。



④濾過洗浄工程

加水分解工程終了後の反応母液には、硫酸第一鉄や高濃度の硫酸、その他の不純物が含まれている。先ず

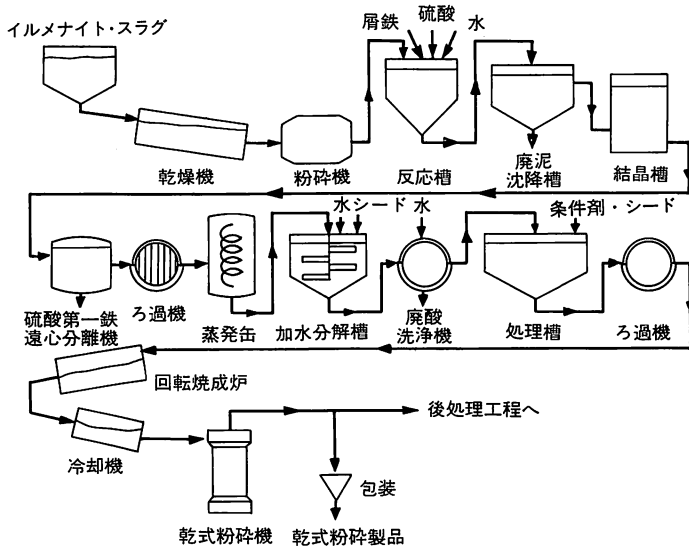


図-1 硫酸法酸化チタン製造工程図²⁾⁵⁾

これらがオリバーフィルターなどの濾過機で分離除去される。しかし鉄イオンは、これら濾過工程中に酸化され三価のイオンになり、メタチタン酸に強く吸着する。そのため、さらにリバルブされたスラリー中に硫酸と金属亜鉛などの還元剤を加え、還元雰囲気条件で不純物のメタチタン酸への吸着を防止しつつ、加熱下再度オリバーフィルターなどの濾過機で濾過を行いさらに水洗洗浄を行い、不純物除去を行う。この後さらに不純物濃度を低下させるために、希硫酸中で、還元雰囲気条件で加温下処理する場合もある。これらの工程でバナジウム、クロム、マンガン、アルミニウムなどの金属不純物を除去することは、白色顔料の白色度劣化の点から極めて重要である。

フィルターケーキは、再度リバルブされさらに濾過・水洗洗浄が行われ、脱硫酸が行われる。しかしこの工程後も、メタチタン酸中に強く硫酸が吸着しているため、メタチタン酸は、5から10重量%の硫酸を含有している。

⑤焼成工程

加熱加水分解工程で得られた精製沈殿物は、水分と残留硫酸を放出させ、さらに顔料として最適な粒子サイズと結晶形を有する酸化チタンに転換するため焼成が行われる。(850℃～1000℃で焼成され、十分にコントロールされた条件で空冷される。)この時、カリウムやナトリウムの炭酸塩など、アルミニウム、アンチモン、アルカリ土類やマグネシウムの硫酸塩、磷酸塩などが着色力、隠蔽力、白色度向上を目的として、さらに塩化亜鉛や弗化アンモニウムなどが酸化チタンのアナターズからルチルへの結晶化促進あるいは抑制のために、焼成前に添加混合される。その結果、約60オングストロームの微細な結晶子からなり、直径0.08～

0.1ミクロンのミセルを形成している加水分解物は、可視光波長の約半分である0.2～0.3ミクロンの粒子形を有し、最大の隠蔽力を有する結晶に転換する。

⑥粉碎工程

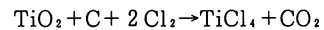
加水分解工程で生成された微粒子状メタチタン酸は、焼成工程で、シンタリングなどにより結合集合体を形成する。これらを、顔料に最適な粒子形状とするため粉碎が行われる。溶剤系で用いられる酸化チタンの粉碎工程は、一般的にサンドミル、振動ミルなどを用いた湿式粉碎と分級工程からなり、乾式粉碎は、ピンミル、ハンマーミルなど乾式粉碎機を用いて行い、用途に関わらず最も汎用性の高い粉碎法である。

(2) 塩素法

四塩化チタンから酸化チタンを製造する塩素法は、無水の四塩化チタン蒸気を高温条件下で酸化する方法で、図-2に示すように①塩素化工程②四塩化チタンの精留工程③酸化工程からなる。

①塩素化工程

酸化チタンからなるルチル鉱、イルメナイトを処理して得られる合成ルチルなどの粉末が、還元剤として機能するコークスとともに塩素気流中に投入され、還元雰囲気下で塩素化反応が行われる。(コークスの5倍量の200メッシュまで粉碎されたルチルを投入する。)この時反応は、発熱反応であり、反応温度は、900℃から1300℃に保たれる³⁾。



得られたガス状の生成物は、四塩化チタンのほか、不純物として塩化鉄などのその他の金属塩化物を含有している。これらのガス混合体は、四塩化チタンの凝縮が起こらない250℃まで冷却され、凝縮した鉄などの高沸点塩化物はその他の懸濁固体粒子とともにサイ

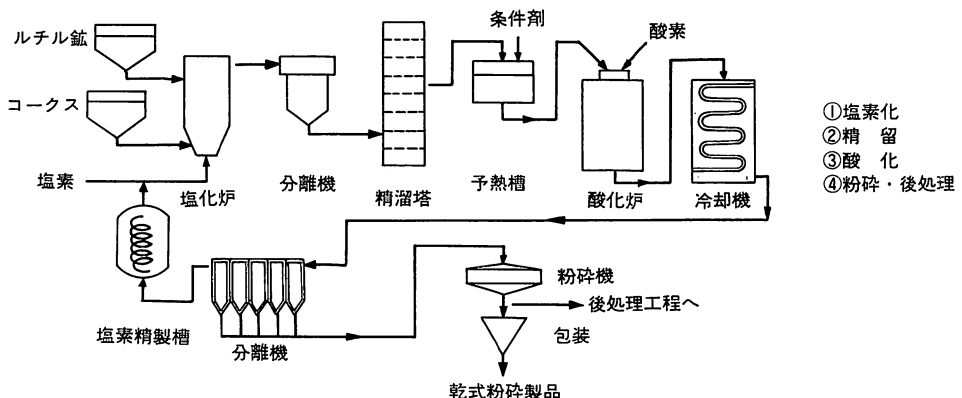


図-2 塩素法酸化チタン製造工程図²⁾⁵⁾

クロンで分離除去され、さらに蒸気を凝縮させるためにさらに0℃～-20℃に冷却された凝縮器に導かれ、塩化鉄などの固形塩化物を更に遠心分離器などで機械的分離を行い粗四塩化チタンを得る。

②精留工程

粗四塩化チタンは、少量の鉄、シリカ、バナジウムなどの塩化物とフリー塩素を含有している。これらの金属不純物は、最終的に得られる顔料の白色度など諸特性を大きく左右するため、粗四塩化チタンの精製工程はきわめて重要な工程となっている。これらの中でバナジウム以外の塩化物は、沸点が四塩化チタンと大きく異なるため分留により比較的簡単に分離除去することが出来る。しかしバナジウム塩化物は、沸点(127℃)が四塩化チタンのそれ(136℃)に近いため、精留により分離することは困難であるため、銅、硫化水素、オイルを用いて沸点以下で還元処理し、不溶のVOCl₂とし精留四塩化チタンへの混入を防止している。

③酸化工程

四塩化チタン蒸気が、酸素あるいは空気の下で、1000℃以上の温度で酸化分解して得られる酸化チタンは、凝集度の弱い顔料特性として優れたものであるが、この酸化工程は、酸化チタンの顔料特性を左右する重要な工程である。



精製された四塩化チタンは、蒸気とするため120℃に加熱され、さらにルチル結晶の安定化剤としてAl、SiあるいはZrなどの塩化物を混合する。この蒸気と酸素あるいは空気は、四塩化チタンが酸素で分解酸化するとき生成する酸化チタン粒子の粗大化を抑制するため、反応器に投入される前にあらかじめ1000℃以上に加熱される。一方反応器も、四塩化チタンの分解酸化中に、四塩化チタン蒸気が加熱された反応器周壁に付着して、酸化チタン粒子を粗大化させることを避けるために、周壁との接触を防止するような構造となっている。

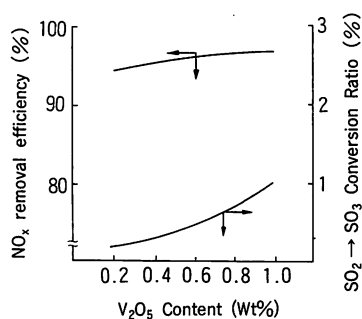
酸化反応時間は、短く0.1秒以下であり、その後酸化チタン粒子の高温下での粒子成長を避けるために速やかに反応系外に導かれ冷却される。

3. 脱硝触媒用酸化チタン

(1) 脱硝触媒用酸化チタンの要求特性

①触媒機能

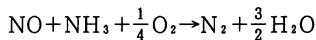
排ガス中の窒素酸化物をアンモニアによって還元す



AV=12.5Nm³/m²·hr
 [NO]=200ppm [NH₃]=200ppm
 [H₂O]=10%
 Temperature 380℃
 Catalyst V₂O₅(0.2~1.0wt%)-WO₃
 (10wt%)supported on TiO₂

図-3 酸化チタン系脱硝触媒のV含有率依存性⁶⁾

るいわゆるNO_xのアンモニアによる選択的還元法(NH₃-SCR)は、次式の反応式により進行する。



この時アンモニアは、酸化チタンの固体酸性サイトに吸着し、触媒表面上で濃縮され、好ましくない副反応(NH₃ + $\frac{3}{4}$ O₂ → $\frac{1}{2}$ N₂ + $\frac{3}{2}$ H₂O)である酸素による燃焼反応が抑制され、一方主触媒であるV₂O₅、WO₃、MoO₃上でNOは、酸素により活性化され、NH₃-SCRが処理ガス中に含まれる非常に低いNO濃度(50ppmから1000ppm)においても高選択的に進行する。

酸化チタンは、表面水酸基を有するため、固体酸性を示すが、アンモニアの酸化チタン上への選択的吸着量が多ければ多いほどNH₃-SCR反応の選択性が向上するため、酸化チタンの固体酸性強度が強いことおよび固体酸量が多いことが望まれる。硫酸法により得られる酸化チタンに含有する硫酸成分は、極めて熱安定性が高く、NH₃-SCR反応が進行する200℃から500℃で、ガス中に脱離することなく長時間にわたり触媒上に留まることが明らかとなっている。またこの硫酸成分を吸着した酸化チタンは、固体酸性強度が硫酸とほぼ同じ強度を示し、酸質もブレンステッド酸性を示すためNH₃-SCR反応のための助触媒として極めて有効に機能し、アルミナやシリカアルミナのような他の固体酸性触媒に見られない特性を示す。(図-3)さらに酸化チタンは、高温(450℃以上)においてNOを活性化する表面酸素も有しているため、高温で用いられる脱硝触媒としては、主触媒として用いられている⁴⁾。

②安定性

NH₃-SCR反応用触媒は、主として、ガス・油・石炭焚きボイラにより電力を得ている火力発電所から排出される排ガスの処理に用いられ、その他ディーゼルエンジン排ガス・ごみ焼却炉排ガスなどの処理に用いられている。そのためメンテナンスのため装置を頻繁に停止することは極めて難しく、触媒の安定性が強く望まれる。

処理排ガスの性状は、温度が200℃から500℃であり、排ガス中には、SO₃などの硫黄酸化物が含まれる。そのため触媒には、熱安定性と耐酸性が要求される。硫酸法から得られる酸化チタンは、酸化チタン中に硫酸イオンが含まれる。酸化チタンの熱安定性は、硫酸イオンの有無によって大きく異なり、硫酸イオンの存在下では、500℃においても酸化チタン結晶の成長は、認められない。そのため実用には、硫黄酸化物がまったく含まれない排ガスを処理する場合を除き、これらの使用条件下で、熱的安定性に問題は認められない。また耐酸性についても酸化チタンは、優れた特性を有しているため実用的にまったく問題はない。これらのことから、酸化チタンは、NH₃-SCR反応用触媒の主材料として用いられている。

④機械的強度

NH₃-SCR反応用触媒は、通常大容量の排ガスを処理するため、その形状は複雑な三次元構造を有するハニカム状である。これらの触媒の単位外形寸法は、150mm□×300mm～1000mm1で、これらがパッケージ化されて反応器に充填される。また輸送もパッケージの状態で行われる。このため触媒は、輸送振動・衝撃および充填時の衝撃、充填後の地震などに対する振動強度が要求される。一方石炭燃焼排ガス中には、ダストが含まれ、排ガスがハニカム中を通過するとき、このダストによりハニカムの貫通孔内壁が摩耗するため、触媒は、摩耗に対する耐性が望まれる。しかし、いたずらに触媒強度を上げすぎると、触媒細孔の容積量が小さくなり、また細孔分布が小細孔側に偏るため、反応物質の細孔内拡散が悪くなり触媒活性が低下するので、用途に合わせて最適な触媒強度を選択する必要がある。

(2) 脱硝触媒用酸化チタンの製造方法

①硫酸法

顔料用酸化チタンの製造法の一つである硫酸法とほぼ同じ工程で製造される。しかし望まれる要求特性が異なるためそれに合わせて製造条件が異なる。

脱硝触媒用酸化チタンは、結晶形がアナタース型であることが好ましく、比表面積も大きいことが望まれる。(50～120m²/g) そのため焼成温度は、顔料用酸化チタンの製造条件に比べ低く、400℃から600℃である。また触媒強度のコントロールは、加水分解工程で得られたメタチタン酸の分散状態を解剤により調節し、一次粒子の凝集状態をコントロールして、粉体強度を調節することにより行っている。また通常酸化チタンは、ハニカム成形に供されるため適度な粒子サイズに調整される。(1ミクロン～50ミクロン) さらにこの方法により調製された酸化チタン中に遊離硫酸(0.5～8wt%)が残存するため固体酸性強度が、非常に大きいという特徴を有する。

②塩素法

顔料用酸化チタンの製造法で称される塩素法と異なり、出発原料として四塩化チタンを用いるが、四塩化チタン水溶液をアンモニアにより中和加水分解し、オルソチタン酸を生成させ(TiCl₄+4NH₄OH→Ti(OH)₄+4NH₄OH)、焼成・粉砕する方法である。塩素法から得られる酸化チタンは、一般的に粒子強度が大きく得られる成形体強度も大きいという特徴を有している。しかし耐熱性の点で硫酸法から得られる酸化チタンに比して劣るため、酸化チタンの結晶成長を抑制するためにシリカを中和加水分解時に酸化物換算で10から20%添加することが行われている。(比表面積は硫酸法により得られる酸化チタンに比して大きく、100～200m²/gである。) また酸化チタンとシリカの複合化により固体酸性強度も向上する。

4. 光触媒用酸化チタン

(1) 触媒機能

半導体が光を受けて、価電子帯で水と正孔が反応しヒドロキシラジカル(・OH)を生成し、伝導帯で酸素が電子と反応しスーパーオキサイドアニオン(・O₂-)を生じ光触媒反応を起こすことは、よく知られている。酸化チタンの二つの結晶形アナタース型、ルチル型の価電子帯と伝導帯のバンドギャップは、それぞれ、3.2ev、3.0evであり、光触媒反応が進行する光の波長は、それぞれ、380nm、400nm以下の紫外光領域にある。これら二つの酸化チタンの反応性は、アナタースのほうが高いことが判明しており、それは伝導帯のエネルギーレベルがアナタースのほうが高いことにより、伝導帯で生成するOHラジカルの反応性が高いことによると考えられている。したがって、光触

媒反応で利用される酸化チタンは、アナタース型酸化チタンである。

現在この光触媒反応を利用して実用化が検討されている。有機物の酸化分解作用を利用した室内空間にある微量の悪臭成分の除去、あるいは排ガス中に含まれる未燃炭化水素と炭素によるトンネルなどランプの汚れをセルフクリーニングするなどの防汚、抗菌作用を利用したトイレ・病院などの病原菌などの殺菌、強い酸化作用を利用して大気中のNOをNO₂に転換し、吸着除去し雨水によって吸着したNO₂を洗い流し再生する方法などである⁷⁾⁸⁾。

これらの用途に用いられる酸化チタンは、一次粒子径が小さく(50~100Å)、光量子収率の点から結晶形が無定型ではなく明確にアナタース型である必要がある。言い換えれば、高比表面積のアナタース型酸化チタンであることが要求される(150~300m²/g)。供給される酸化チタンの形態は、用途に応じて、粉体・ゾル状などがある。粉体として用いられる場合は(0.1~50ミクロン程度の粒子径が用いられている)、光触媒用酸化チタンそのもので成形されるソリッドハニカム、酸化チタンおよびその他の吸着剤を含有している脱臭用酸化チタン含有紙、セラミックタイルの釉薬上に酸化チタンが吹きつけられた抗菌タイル、酸化チタンと石膏などの無機材料からなるNO_x処理用建材などの原料に供されている。しかしこれらの用途は、現在開発中であり、その要求される品質特性は、まだ十分に明確なものとなっていない。

(2) 光触媒用酸化チタンの製造方法

光触媒として用いられる酸化チタンは、アナタース型で一次粒子径が小さいことが要求されるため、もっとも好ましい製法は、硫酸法などの加熱加水分解法である。この方法は、加水分解条件をコントロールすることにより、一次粒子径をあまり大きくせずに、アナタース型酸化チタンを作ることが出来る優れた方法である。加熱加水分解は、通常100から110°Cの間で行われ、耐熱性があまり要求されない脱臭用、NO_x浄化用などには、酸化チタンの一次粒子径が大きくなることを防止するために、通常焼成が行わず、100°C~150

°Cで乾燥後粉砕し製品化することが多い。

酸化チタンゾルは、加熱加水分解で得られるアナタース型微結晶粒子(メタチタン酸ともいう)を、残留する硫酸などのイオンを十分に除去し、硝酸などの一塩基性酸で解膠し、調製される。また中性のゾルが望まれるときは、分散度が低下するが、分散剤を用いてゾル状のものを作成することも可能である。

5. 最後に

酸化チタンは、従来その白色度・隠蔽力・着色力など物理的機能を中心にその用途に合わせた開発が行われ、その化学的機能を重視せず、あるいは化学的機能が発揮されないような形で開発が行われてきた。しかし、近年、酸化チタンの化学的特性とりわけその触媒機能に脚光が当てられつつある。それらは、地球環境破壊の一つの原因物質である窒素酸化物の除去技術につながるものであり、また最もクリーンなエネルギーである太陽光を効率的に利用するためのキーテクノロジーになりうるものである。とりわけ、光触媒用酸化チタンの実用化は、緒に就いたばかりであり、用途に合わせた更なる改良・開発が、今後ますます強く要求されることが予想される。酸化チタンメーカーとしてこれらの要求に一つ一つタイムリーに応えていくことが、光触媒反応を利用した技術適用分野をさらに拡大するための必須要件であると考えている。

参考文献

- 1) Jelks Barksdale ; Titanium 2nd ed. (1966)
The Ronald Press Company
- 2) 清野学 ; 酸化チタン (1991) 技学堂出版
- 3) US Patent 1795467
- 4) US Patent 1504669
- 5) R. R. Blaky ; Journal of the oil and color chemist
Vol. 66,297 (1983)
- 6) T. Nakatsuji, A. Miyamoto
Catalyst Today Vol. 10, (1991)
- 7) 橋本和仁, 藤島昭
触媒 36巻 (1994), 524~530
- 8) 竹内浩士
工業材料 44巻 8号, 109~109