

ヤマシタ ユキヤ

氏名	山下 行也
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	博第1169号
学位授与の日付	2020年3月31日
学位授与の条件	学位規則第4条第1項該当 課程博士
学位論文題目	Synthesis of fumed titanium dioxide with a high content of rutile structure by novel natural dropping thermal treatment (自然落下式新熱処理法による高ルチル化結晶を有したフュームド酸化チタンの合成に関する研究)
論文審査委員	主査 教授 藤 正督 教授 羽田 政明 准教授 白井 孝

論文内容の要旨

本論文はフュームド法で製造された酸化チタンにおいて、その高い分散性を維持しながらルチル化結晶割合を高めるため、高温、極短時間での熱処理法の確立を主軸として、熱処理前の前駆体酸化チタンの凝集状態が結晶転移に及ぼす影響と共に熱処理後に得られる酸化チタンの結晶構造、モルフォロジーについてまとめたものである。各章は、次のように要約される。

第一章は序論であり、酸化チタンの一般的特性と共に、フュームド法で製造される酸化チタンの特性、その結晶化度やモルフォロジーを制御する為の応用研究について紹介した。本研究で着目した酸化チタンのモルフォロジーを制御する方法についても併せて記載し、本研究の目的を示した。

第二章では、本論文の骨子である、フュームド法で製造された酸化チタンの高分散性を維持したままルチル化の結晶転移を促進する為の方法として、粉末を環状炉中で自由落下させながら熱処理する新しい技術とその結果について記載した。ルチル化結晶への転移率にはフュームド法で製造された酸化チタン(P25)の凝集状態が大きく影響し、篩を通過させて直接環状炉に導入することにより、ルチル化結晶への転移割合を劇的に増加させることが可能であることを明らかとした。この熱処理後のP25はその表面積が熱処理前より大

幅に低下しているのにも係らず、高い分散性を維持しており、これは凝集粒子中に多量の空隙を含むスポンジのような凝集粒子を形成しているためである事を明らかとした。

第三章では、P25にて100%ルチル化結晶転移割合を達成するための新しい試みとして、P25を金属アルコキシドで表面処理した前駆体を製造し、その前駆体の熱処理を試みた。金属アルコキシドとして、テトラエトキシシラン (TEOS) 及びチタニウムテトライソプロポキシド (TTIP) を用いた時に、1400℃の熱処理により100%のルチル化結晶に転移したP25を合成する事が出来た。このルチル化結晶への転移割合には前駆体中の炭素量が影響する事、及び溶媒を使用しない乾式法での表面処理がルチル化結晶割合を高める為に好ましい手法である事を明らかとした。更に少量のTEOSで表面処理したP25は熱処理後も高い分散性を示し、これは第二章で示したスポンジのような凝集粒子を形成している事に加えて、P25表面のシリカ層による静電的な反発力も大きく寄与している事を明らかとした。

第四章では、乾式法での表面処理法を更に発展させ、固体の流動性改善剤をP25に添加する事で前駆体の凝集性を改善し100%ルチル化結晶を得た試みについて記載した。その結果、フュームド法で製造された金属酸化物を混合する事により第3章で記載した金属アルコキシドよりも低温でルチル化結晶を得る事が出来る事を明らかとした。さらに、流動性改善剤としてステアリン酸カルシウムを使用した場合にはこの結晶転移温度を更に低下させる事が可能である事、及びここで得られたP25粉末は粒子径の増加が確認され、それはステアリン酸カルシウムの燃焼熱によるものと推定される事を明らかとした。

第5章は、本自由落下式熱処理法をフュームド法で製造された酸化チタン以外の金属酸化物、酸化ケイ素、酸化アルミニウムへ応用した結果、及び熱処理時間を延長した試験結果について記載した。その結果、本熱処理法を用いた場合は、結晶転移を伴うモルフォロジーの変化は酸化チタンに特有の現象であり、酸化ケイ素、酸化アルミニウムでは結晶構造の変化無しにモルフォロジーの変化のみを得ることを明らかとした。

第6章では、上記第2章から第5章までの内容をまとめた。

以上のように、本論文は主にフュームド法で製造された酸化チタンの高い分散性を維持したままルチル化転換率を高めるための新しい熱処理法について検討したもので、ルチル化結晶への転移割合には熱処理前の前駆体の凝集性が高い影響を与える事、及び熱処理後に得られた酸化チタンは凝集粒子内に多数の空隙を有するスポンジのような構造を有し、それがその高い分散性に大きく寄与する事を明らかとした。1秒以下の極短時間での熱処理で結晶転移を達成するという点では、本法は現段階ではフュームド法で製造された酸化チタンのみに見られる現象ではあるが、原理的には他の材料にも応用可能であると考えている。更に本研究にて熱処理前の前駆体の合成に用いた室温における乾式法によるモルフォロジーの制御とその後の熱処理を組み合わせた新しい手法は、今後微細な粉末のモルフォロジーを制御する新しい熱処理法として期待できると考えている。

論文審査結果の要旨

本研究は、フュームド法で製造された酸化チタンにおいて、その高い分散性を維持しながらルチル化結晶割合を高めるため、高温、極短時間での熱処理法の確立を主軸として、熱処理前の前駆体酸化チタンの凝集状態が結晶転移に及ぼす影響と共に熱処理後に得られる酸化チタンの結晶構造、モルフォロジーについてまとめたものである。各章は次のように要約される。

第1章は序論であり、酸化チタンの一般的特性と共に、フュームド法で製造される酸化チタンの特性、その結晶化度やモルフォロジーを制御する為の応用研究について紹介した。本研究で着目した酸化チタンのモルフォロジーを制御する方法について述べ、本研究の目的を示した。

第2章では本論文の骨子である、フュームド法で製造された酸化チタンの高分散性を維持したままルチル化の結晶転移を促進する為の方法として、粉末を環状炉中で自由落下させながら熱処理する新しい技術（特開2019-77597 二酸化チタン凝集粉末およびその製造法）とその結果について記載した。ルチル化結晶への転移率にはフュームド法で製造された酸化チタン（P25）の凝集状態が大きく影響し、篩を通過させて直接環状炉に導入することにより、ルチル化結晶への転移割合を劇的に増加させることが可能であることを明らかにした。この熱処理後のP25はその表面積が熱処理前より大幅に低下しているのにも係らず、高い分散性を維持しており、これは凝集粒子中に多量の空隙を含むスポンジのような凝集粒子を形成しているためである事を明らかとした。

第3章ではP25にて100%ルチル化結晶転移割合を達成するための新しい試みとして、P25を金属アルコキシドで表面処理した前駆体を製造し、その前駆体の熱処理を試みた。金属アルコキシドとして、テトラエトキシシラン（TEOS）及びチタニウムテトライソプロポキシド（TTIP）を用いた時に、1400℃の熱処理により100%のルチル化結晶に転移したP25を合成する事が出来た。このルチル化結晶への転移割合には前駆体中の炭素量が影響する事、及び溶媒を使用しない乾式法での表面処理がルチル化結晶割合を高める為に好ましい手法である事を明らかとした。更に少量のTEOSで表面処理したP25は熱処理後も高い分散性を示し、これは第二章で示したスポンジのような凝集粒子を形成している事に加えて、P25表面のシリカ層による静電的な反発力も大きく寄与している事を明らかとした。

第4章では乾式法での表面処理法を更に発展させ、固体の流動性改善剤をP25に添加する事で前駆体の凝集性を改善し100%ルチル化結晶を得た試みについて記載した。その結果、フュームド法で製造された金属酸化物を混合する事により第3章で記載した金属アルコキシドよりも低温でルチル化結晶を得る事が出来る事を明らかとした。さらに、流動性改善剤としてステアリン酸カルシウムを使用した場合にはこの結晶転移温度を更に低下させる事が可能である事、及びここで得られたP25粉末は粒子径の増加が確認され、それはステアリン酸カルシウムの燃焼熱によるものと推定される事を明らかとした。

第5章は、本自由落下式熱処理法をフュームド法で製造された酸化チタン以外の金属酸化物、酸化ケイ素、酸化アルミニウムへ応用した結果、及び熱処理時間を延長した試験結果について記載した。その結果、本熱処理法を用いた場合は、結晶転移を伴うモルフォロジーの変化は酸化チタンに特有の現象であり、酸化ケイ素、酸化アルミニウムでは結晶構造の変化無しにモルフォロジーの変化のみを得る事を明らかとした。

第6章は総括であり、本研究の成果をまとめた。

以上のように、本論文は主にフュームド法で製造された酸化チタンの高い分散性を維持したままルチル化転換率を高めるための新しい熱処理法について検討したもので、ルチル化結晶への転移割合には熱処理前の前駆体の凝集性が高い影響を与える事、及び熱処理後に得られた酸化チタンは凝集粒子内に多数の空隙を有するスポンジのような構造を有し、それがその高い分散性に大きく寄与する事を明らかとした。1秒以下の極短時間での熱処理で結晶転移を達成するという点では、本法は現段階ではフュームド法で製造された酸化チタンのみに見られる現象ではあるが、原理的には他の材料にも応用可能であると考えている。更に本研究にて熱処理前の前駆体の合成に用いた室温における乾式法によるモルフォロジーの制御とその後の熱処理を組み合わせた新しい手法は、今後微細な粉末のモルフォロジーを制御する新しい熱処理法として期待できると考えている。

これらは、3編の有審査論文（うち、第1著者3編）としてまとめられている。よって、本論文は、学位論文として十分価値あるものと認められる。