

二酸化チタン懸濁液の製造方法に関する概要

1) 当該懸濁液の原材料である二酸化チタン粉末の概要

顔料用に販売されている二酸化チタン(結晶構造:アナターゼ)を使用しており(別添1)、その一般的な推奨用途は、化繊・合繊用艶消し、塗料、印刷インキ、ゴム及びプラスチックの着色、絵具、製紙、捺染、トラフィックペイント、トナー用外添剤、ほうろうや陶磁器のうわ薬、コンデンサー等となっている(資料1)。

二酸化チタンは顔料として使用する場合、チョウキング現象により表面の劣化が問題視されてきた。そのために、顔料としての品質を上げる目的で、ルチルのほとんどの製品とアナターゼの一部の製品では、アルミナ(Ai)やシリカ(Si)で表面処理がなされている(参考文献4(第3章))が、当該懸濁液の原材料として使用している二酸化チタンは表面処理がなされていない、純度98%以上の(メーカー表示含有量)製品である。(資料1)

Naより大きい原子番号の元素について、本懸濁液の定性分析を行った結果、TiO₂-99.3%、K₂O-0.3%、P₂O₅-0.3%(別添3)であった。また、本懸濁液について、重金属16項目を分析した結果、リン9.0ppm、カリウム17ppmが検出され、その他は不検出であった(別添5)。一般的に光触媒用及び日焼け止め(化粧品用)で使用されている二酸化チタンの粒子径は0.05μm以下で、このような超微粒子二酸化チタンはナノチタンと呼ばれているが、本資材で使用している二酸化チタンの粒子径については、細小粒子径は0.2μm～最大粒子径は1.5μmで中心粒子径は、0.3μmであった為(別添7、8)、ナノチタンには分類しないと考えられる。

2) 大気圧放電を用いた酸化チタン粉末の放電処理の概要

二酸化チタン粉末の放電処理の為に、大気圧放電処理装置(オゾン発生装置に使用のシリコン電極)を使用する。図1に装置の概要を示す。大気圧放電(大気圧プラズマ)処理装置は、シリコン樹脂によって絶縁された2枚の放電電極(シリコン電極)を鉛直に向い合せになる様に設置する。大気圧中で、放電電極の間に高電圧(数千電圧(数千V程度))を加え、電極間に存在する電子を加速してガス(空気、希ガス、水蒸気など)に衝突させ、イオンと電子の電離を引き起こし、プラズマ化させる。

二酸化チタン粉末の大気圧放電処理については、プラズマを生成させた後、電極間上方から未処理の二酸化チタン粉末を投入し、電極間を落下させ、落下してきた酸化チタン粉末を回収、工業用精製水に添加し懸濁液とする。

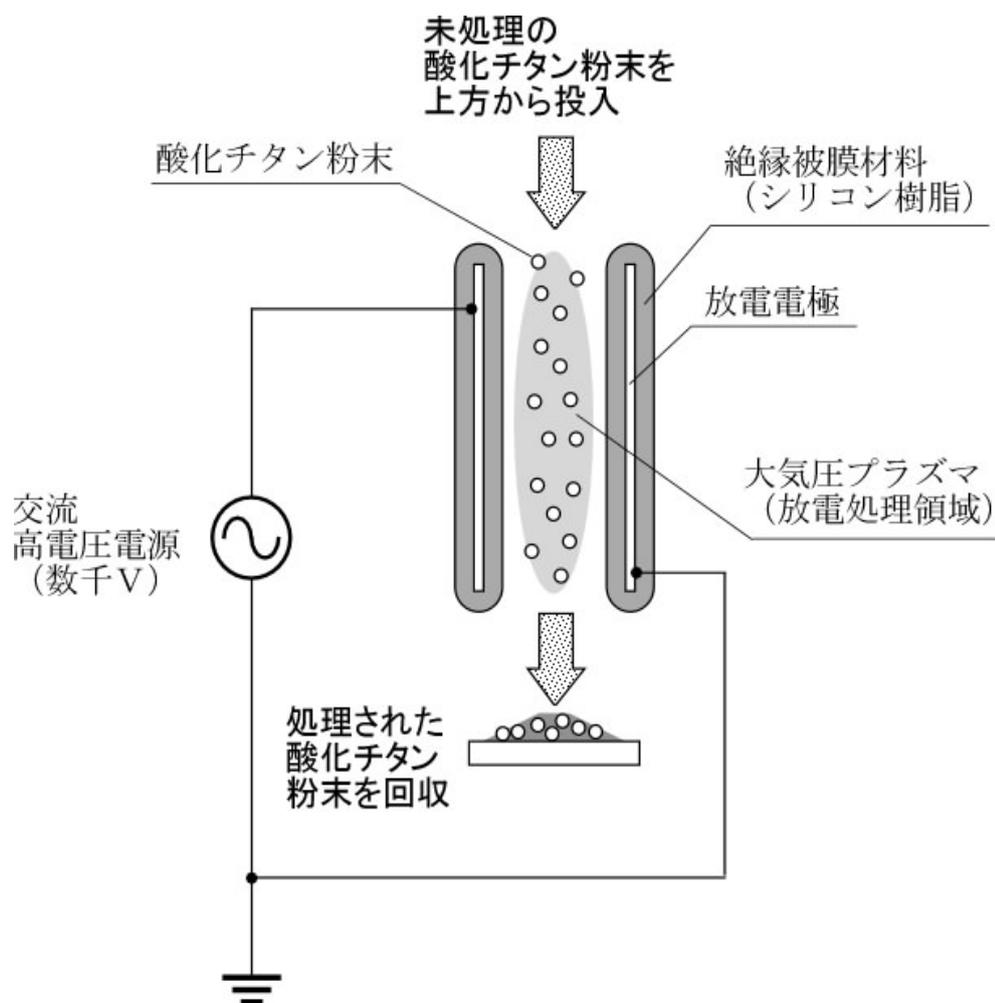


図1 大気圧放電処理装置の概要

3) 大気圧放電処理済の二酸化チタン粉末の懸濁性能（水分散性）の向上と光触媒特性

大気圧放電処理を施した二酸化チタン粉末では、放電処理を行わないものと比較して懸濁性、すなわち水分散性が向上する。水中分散性の向上のメカニズムについては、以下のようなものが考えられる。

放電処理領域において、空気中の窒素、酸素と共に水蒸気が放電・プラズマ化する事により、水素ラジカル（Hラジカル）及び水酸基ラジカル（OHラジカル）が発生すると考えられる。

次に、プラズマ及びラジカル類が二酸化チタン粉末表面に作用する事で活性化し、二酸化チタンの表面の一部に水酸基（OH基）が生じ、親水性が付与されると考えられる。



一般的に、水酸基が付与されることにより、材料の親水性が向上することから、この効果によって二酸化チタン粉末の水分散性が向上したと考えられる。

TiO₂の2%水溶液を供試し、水中での微粒子の凝集し易さの定量的な指標であるゼータ電位を大塚電子 ELSZ-2 電気泳動光散乱光度計を用いて測定した結果、放電処理前のゼータ電位が13.41mVであったのに対し、放電処理後は28.47mVと増加した(別添9)。ゼータ電位の増加は、水中の微粒子が凝集しにくくなることを意味しており、それにより放電処理後の二酸化チタンの水中分散性及び懸濁性が向上すると考えられる。

また、放電処理後の二酸化チタン粉末のX線回析法結晶系解析による解析結果より、放電処理後も二酸化チタン粉末がアナターゼ構造を持っている事が確認されている(別添1)。このことから、二酸化チタン粉末は放電処理後も良好な光触媒特性を維持していると考えられる。

なお、二酸化チタン粉末の放電処理前後の粒子形状の変化をフィールドエミッション観察装置試験(電子顕微鏡写真)(別添8)で確認した結果、粒子形状の変化は確認できなかった。



佐窯技第 130 号 - 1

X線回折試験報告書

| | |
|------|------------------|
| 依頼者名 | 猿田志岐農産(有) |
| 住 所 | 神崎郡吉野ヶ里町大曲255-11 |
| 供試品名 | MBF-081 |

平成23年5月13日に依頼の上記供試品の試験結果は次のとおりです。

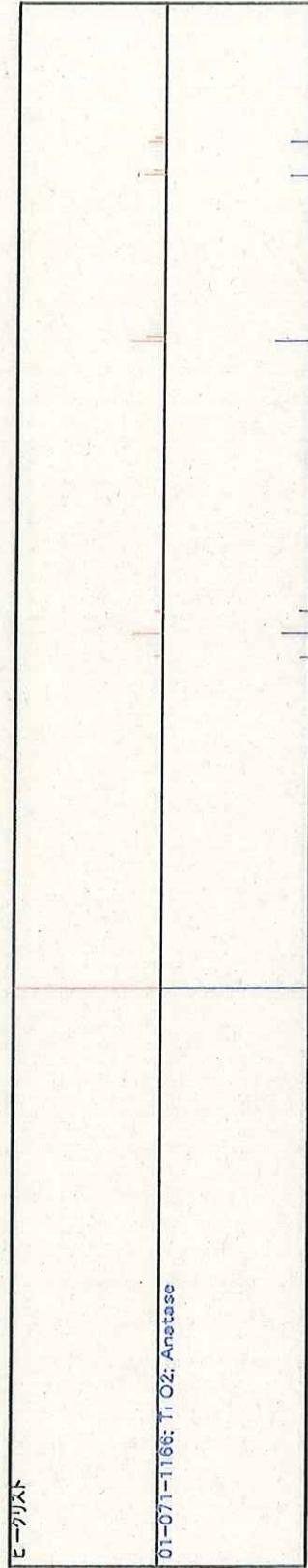
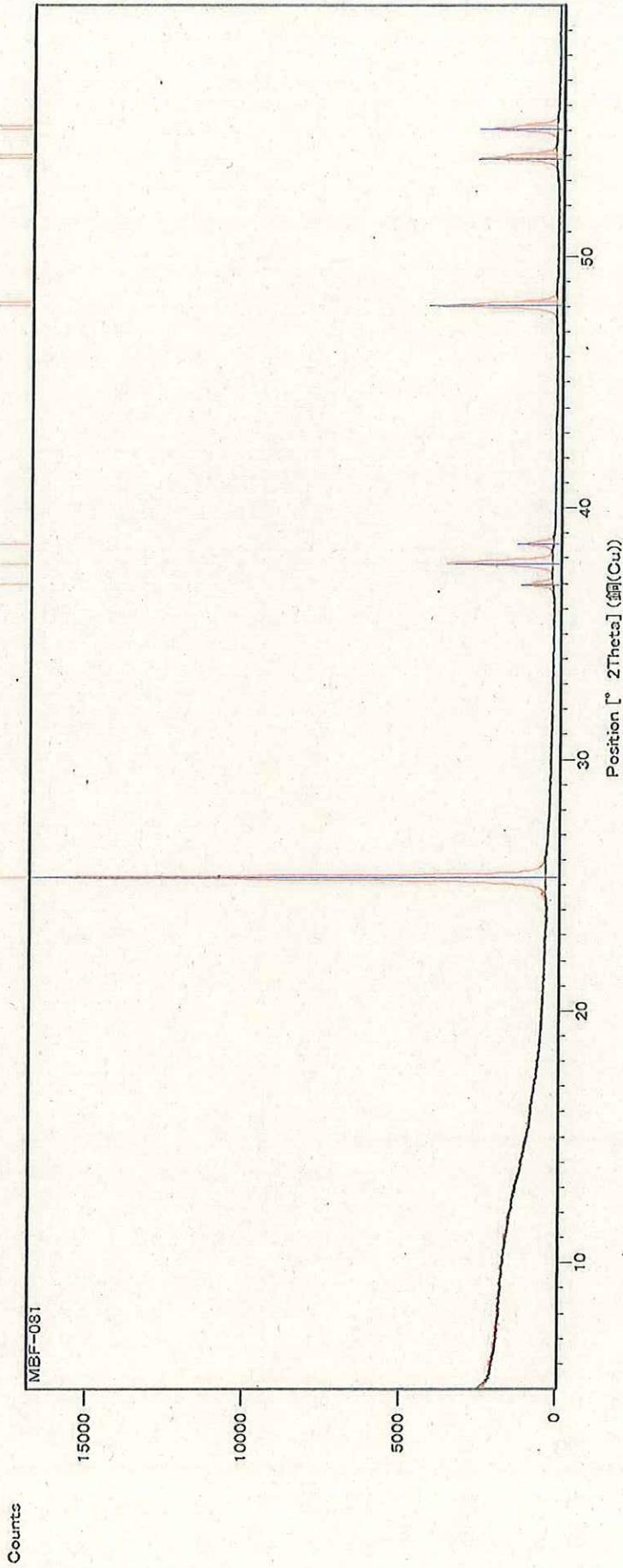
| 測定条件 | | 連続スキャン法 | |
|--------|---------------|---------|--------|
| スキャン速度 | 23.7° 2θ /min | サンプリング | 0.017° |
| 電流 | 40mA | 電圧 | 45kV |
| 検出器 | X'celerator | ターゲット | Cu |

| | |
|------|--------------|
| 検出組成 | アナターゼ |
| 備 考 | 詳細は別紙のとおりです。 |

平成23年5月17日

佐賀県窯業技術センター 所長





Measurement Conditions:

データセット名前 MBF-081
 ファイル名 C:\X'Pert Data\SCRL2\DATA(高温 X 線回折)\\$req1\依頼試験 110401~120331(kawahara)\MBF-081\MBF-081.xrdml
 試料の記述 MBF-081
 コメント 2min19sec
 Configuration=Sample Changer, Owner=User-1, Creation date=2006/02/02 10:36:47
 Goniometer=PW3050/60 (Theta/Theta); Minimum step size 2Theta:0.001; Minimum step size Omega:0.001
 Sample stage=Spinner PW3064
 Diffractometer system=XPERT-PRO
 Measurement program=Spinner Changer(5-60), Owner=SCRL2, Creation date=2006/02/02 11:47:01
 2min19sec
 測定日時 2011/05/16 16:39:56
 オペレーター X'Pert
 測定ワーク先 XRD measurement (*.XRDML)
 スキャン軸 ゴニオ
 スタート position [° 2Th.] 5.0084
 終了 pos. [° 2Th.] 59.9864
 ステップサイズ [° 2Th.] 0.0170
 スキャンステップ 時間 [s] 5.1883
 スキャンの種類 Continuous
 PSD モード Scanning
 PSD 距離 [° 2Th.] 2.12
 オffset [° 2Th.] 0.0000
 発散スリット(DS)タイプ 固定
 発散スリット(DS)サイズ [°] 1.0000
 試料幅 [mm] 10.00
 測定温度 [°C] 25.00
 ケーゲット Cu
 K-Alpha1 [Å] 1.54060
 K-Alpha2 [Å] 1.54443
 K-Beta [Å] 1.39225
 K-A2/K-A1 比 0.50000
 X線出力設定 40 mA, 45 kV
 ディフラクトメータのタイプ 0000000000015671
 ディフラクトメータ no. 0
 ゴニオマーク半径 [mm] 240.00
 フォกัส-DS間の距離 [mm] 100.00
 入射側モノクロメータ なし
 センサー はい

Peak List:

| Pos. [°2Th.] | NET 強度 [cts] | FWHM [°2Th.] | d-spacing [Å] | 相対強度 [%] |
|--------------|--------------|--------------|---------------|----------|
| 25.3112 | 16502.63 | 0.1506 | 3.51882 | 100.00 |
| 36.9575 | 860.13 | 0.1171 | 2.43234 | 5.21 |
| 37.7955 | 3354.02 | 0.1506 | 2.38031 | 20.32 |
| 38.5442 | 828.79 | 0.1171 | 2.33579 | 5.02 |
| 48.0359 | 3808.31 | 0.1224 | 1.89252 | 23.08 |
| 48.1831 | 2100.57 | 0.0612 | 1.89177 | 12.73 |
| 53.8897 | 2429.67 | 0.1224 | 1.69994 | 14.72 |
| 54.0660 | 1282.51 | 0.1020 | 1.69903 | 7.77 |
| 55.0619 | 2038.56 | 0.1224 | 1.66649 | 12.35 |
| 55.2179 | 1196.52 | 0.1020 | 1.66628 | 7.25 |

Pattern List:

| 表示 | リファレンスコード | スコア | 化合物名 | 変位量 [° 2Th.] | スケールファクター | 化学式 |
|----|-------------|-----|---------|--------------|-----------|------------------|
| * | 01-071-1166 | 96 | Anatase | 0.000 | 0.992 | TiO ₂ |



佐窯技第 130号 -2

試験報告書

依頼者 住所氏名 神崎郡吉野ヶ里町大曲255-11

猿田志岐農産(有) 様

供試品名 MBF-081

依頼項目 化学分析 蛍光X線分析 (定性; 1件)

平成 23年 5月 13日に依頼の上記供試品の試験結果は次のとおりです。

| 分析項目 | X線の相対強度 |
|------------|---------|
| チタン(Ti) | +++ |
| リン(P) | + |
| カリウム(K) | + |
| ニオブ(Nb) | + |
| アンチモン(Sb) | + |
| ケイ素(Si) | tr. |
| 硫黄(S) | tr. |
| 塩素(Cl) | tr. |
| ジルコニウム(Zr) | tr. |

注

+++等の表示は、X線の相対強度です。したがって、これらの強度と元素含有量とは、必ずしも一致しません。

平成 23年 5月 17日

佐賀県窯業技術センター所長



分析試験結果書

佐環検計第9808号

平成17年3月9日

猿田志岐農産 有限会社 様

佐賀市光一丁目1番
財団法人 佐賀県環境科

平成17年2月25日に依頼されました試料についての分析の結果は以下のとおりです

| 試料名 | サンフロアブル | |
|----------|------------|-----------|
| 試料採取日 | 平成17年2月24日 | 受付区分 : 窓口 |
| 元素 | 分析の結果 (%) | 分析の方法 |
| P_2O_5 | 0.3 | 蛍光X線分析 |
| K_2O | 0.3 | " |
| TiO_2 | 99.3 | " |

・ Naより大きい原子番号の元素についての定性分析の結果です。
・ 成分は、全て酸化物として計算を行いました。
・ 含有率が0.1%未満のものについては、不検出と致しました。

以下余白

分析試験結果書

別添 4 (1 / 1)

佐環検計第 11278 号

2006 年 3 月 10 日

猿田志岐農産 有限会社 様

〒840-0033 佐賀県佐賀市光1丁目1番2号
財団法人 佐賀県環境科学検査協会
理事長 木原 春 文
TEL 0952-22-1651 FAX 0952-22-1655



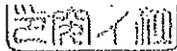
受付日: 2006 年 2 月 22 日
に依頼されました試料についての分析結果は
以下のとおりです。

45/50

| | | | |
|-------|---------------------|------|----|
| 試料の名称 | サンフロアブルを1000倍希釈したもの | | |
| 分析区分 | その他計量 | 受付区分 | 窓口 |
| 採取年月日 | 2006 年 2 月 22 日 | 取扱者 | |

| 分析項目 記号 | 単位 | 分析結果 | 定量下限値 | 分析方法 |
|------------|------|------|------------|--------------------|
| カドミウム | mg/ℓ | ND | 0.001mg/ℓ | JIS K 0102 55.4 |
| シアン | mg/ℓ | ND | 0.1mg/ℓ | JIS K 0102 38.3 |
| 鉛 | mg/ℓ | ND | 0.01mg/ℓ | JIS K 0102 54.4 |
| 六価クロム | mg/ℓ | ND | 0.04mg/ℓ | JIS K 0102 65.2.5 |
| ヒ素 | mg/ℓ | ND | 0.001mg/ℓ | JIS K 0102 61.3準拠 |
| 水銀 | mg/ℓ | ND | 0.0005mg/ℓ | S46環境庁告示第59号付表1 |
| セレン | mg/ℓ | ND | 0.001mg/ℓ | JIS K 0102 67.3準拠 |
| フッ素 | mg/ℓ | ND | 0.1mg/ℓ | JIS K 0102 34.1 |
| ホウ素 | mg/ℓ | ND | 0.1mg/ℓ | JIS K 0102 47.3 |
| 陰イオン界面活性剤 | mg/ℓ | ND | 0.04mg/ℓ | JIS K 0102 30.1.1 |
| 非イオン界面活性剤 | mg/ℓ | ND | 0.005mg/ℓ | 厚生労働省告示第261号 別表第28 |
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |

備考 NDは定量下限値未満を示す
上記は持ち込まれた試料についての証明です



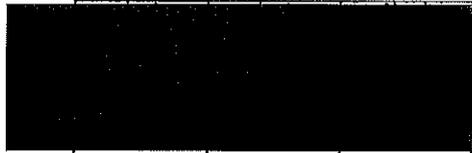
検査成績書

別添 5

受付No. 20050809-8
報告日 2005年9月20日

猿田志岐農産有限公司 御中

厚生労働省登録検査機関
株式会社 キューサイ分析研究所 中央研究所
〒811-3422 福岡県宗像市庄丸411-1
Tel 0940-37-3988
Fax 0940-37-3991



標題

サンフロアブル分析

分析結果

1.被検試料

サンフロアブル

1検体

2.分析項目及び分析方法

| 分析項目 | 分析方法 |
|------------------|----------------|
| 合成抗菌剤の一斉分析(23項目) | 液体クロマトグラフ質量分析法 |
| 抗生物質一斉分析(3項目) | 液体クロマトグラフ質量分析法 |
| カドミウム | ICP発光分析法 |
| 亜鉛 | ICP発光分析法 |
| リン | ICP発光分析法 |
| 銅 | ICP発光分析法 |
| 総水銀 | 還元気化原子吸光光度法 |
| メチル水銀 | ガスクロマトグラフ法 |
| PCB | ガスクロマトグラフ法 |
| 鉛 | 原子吸光光度法 |
| ヒ素(Asとして) | 原子吸光光度法 |
| 重金属(Pbとして) | 硫化ナトリウム比色法 |
| カルシウム | ICP発光分析法 |
| カリウム | ICP発光分析法 |
| マグネシウム | ICP発光分析法 |
| スズ | ICP発光分析法 |
| シアン | ピリジンピラゾロン吸光光度法 |
| 鉄 | ICP発光分析法 |

3.分析結果

詳細は別表参照のこと。

以上



表1 サンフロアブルの分析結果

| 分析項目 | 分析結果 | 検出限界 (ppm) |
|---------------|------|------------|
| オルメトプリーム | 不検出 | 0.01 |
| クロピドール | 不検出 | 0.01 |
| ジフランゾン | 不検出 | 0.01 |
| カルバドックス(環化合物) | 不検出 | 0.01 |
| スルファキノキサリン | 不検出 | 0.01 |
| スルファジミン | 不検出 | 0.01 |
| スルファジメキシシ | 不検出 | 0.01 |
| スルファメラジン | 不検出 | 0.01 |
| スルファアモノメキシシ | 不検出 | 0.01 |
| ピリメタミン | 不検出 | 0.01 |
| フランリド | 不検出 | 0.01 |
| オキソリン酸 | 不検出 | 0.01 |
| チアンフェニエール | 不検出 | 0.01 |
| トリメトプリーム | 不検出 | 0.01 |
| ナリジク酸 | 不検出 | 0.01 |
| ピロミド酸 | 不検出 | 0.01 |
| オラキンドックス | 不検出 | 0.01 |
| クエン酸モランテル | 不検出 | 0.01 |
| ナイカルバジン | 不検出 | 0.01 |
| ジクアラリル | 不検出 | 0.01 |
| ラサロシドナトリウム | 不検出 | 0.01 |
| アルベンダゾール | 不検出 | 0.01 |
| フルベンダゾール | 不検出 | 0.002 |

表2 サンフロアブルの分析結果

| 分析項目 | 分析結果 | 検出限界 (ppm) |
|-------------|------|------------|
| オキシテトラサイクリン | 不検出 | 0.02 |
| クロルテトラサイクリン | 不検出 | 0.03 |
| テトラサイクリン | 不検出 | 0.02 |

表3 サンフロアブルの分析結果

| 分析項目 | 分析結果 | 検出限界 (ppm) |
|------------|--------|------------|
| カドミウム | 不検出 | 0.05 |
| 亜鉛 | 不検出 | 0.05 |
| リン | 9.0ppm | 0.05 |
| 銅 | 不検出 | 0.05 |
| 総水銀 | 不検出 | 0.01 |
| メチル水銀 | 不検出 | 0.01 |
| PCB | 不検出 | 0.1 |
| 鉛 | 不検出 | 0.5 |
| ヒ素(Asとして) | 不検出 | 0.5 |
| 重金属(Pbとして) | 不検出 | 5 |
| カルジウム | 不検出 | 0.05 |
| カリウム | 17ppm | 0.05 |
| マグネシウム | 不検出 | 0.05 |
| スズ | 不検出 | 0.05 |
| シアン | 不検出 | 0.1 |
| 鉄 | 不検出 | 0.05 |



佐窯技第 130 号 -4

試 験 報 告 書

依頼者 神埼郡吉野ヶ里町大曲255-11
猿田志岐農産有限会社 様

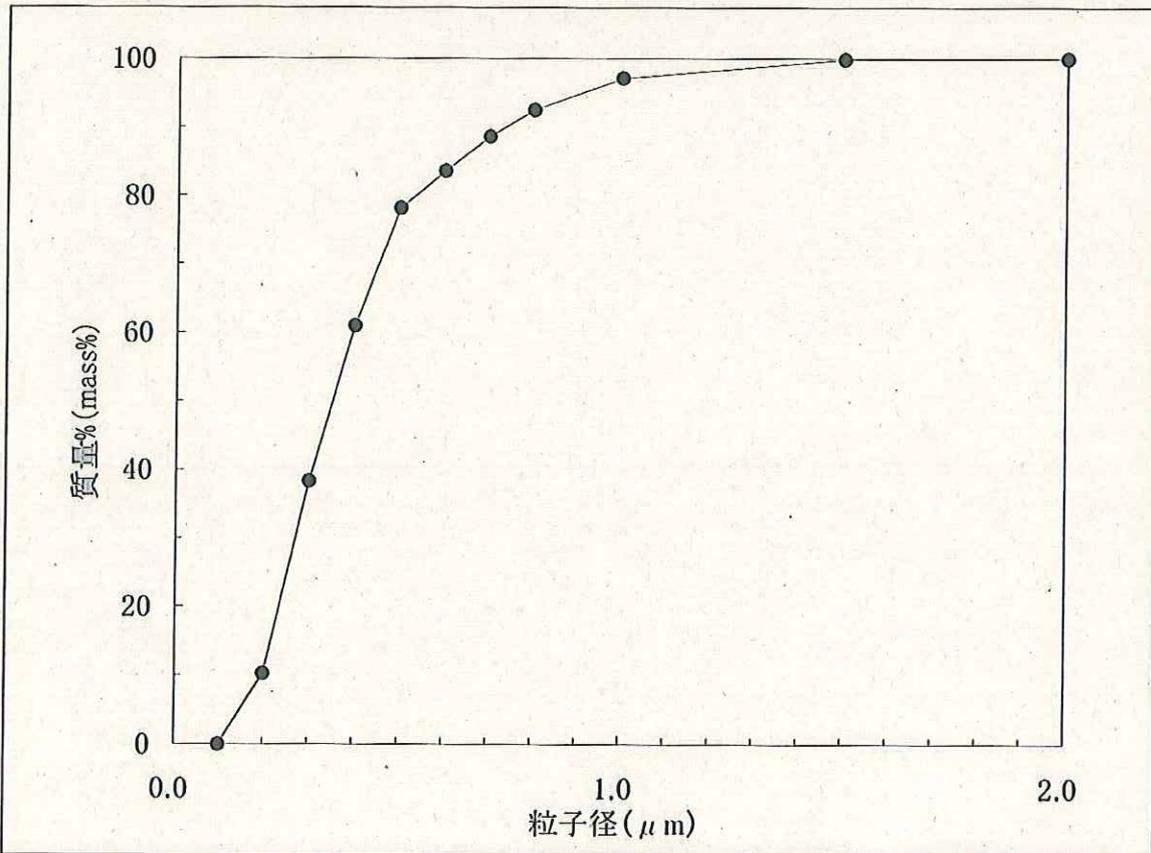
試験項目 粒度分析
供試品名 MBF-081

試験方法 レーザー回折式
試験装置 (株)島津製作所製 粒度分布測定装置 SALD-3000

試験結果 測定範囲:0.1~300 μ m , 屈折率:1.70-0.20i

| 粒子径 (μ m) | 0.1 | 0.2 | 0.3 | 0.4 | 0.5 | 0.6 | 0.7 | 0.8 | 1.0 | 1.5 | 2.0 | 中心粒径 |
|----------------|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|-------------|
| 質量% (mass%) | 0.0 | 10.2 | 38.4 | 61.0 | 78.2 | 83.6 | 88.6 | 92.5 | 97.1 | 99.8 | 100.0 | 0.3 μ m |

※表中の数字は、指定粒子径以下の質量%を表します。
なお、中心粒径は、50mass%の粒子径を記載しています。



平成23年5月13日 に依頼の上記供試品の試験結果は記載のとおりです。

平成23年5月16日

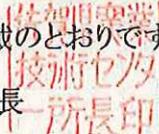
佐賀県窯業技術センター 所長



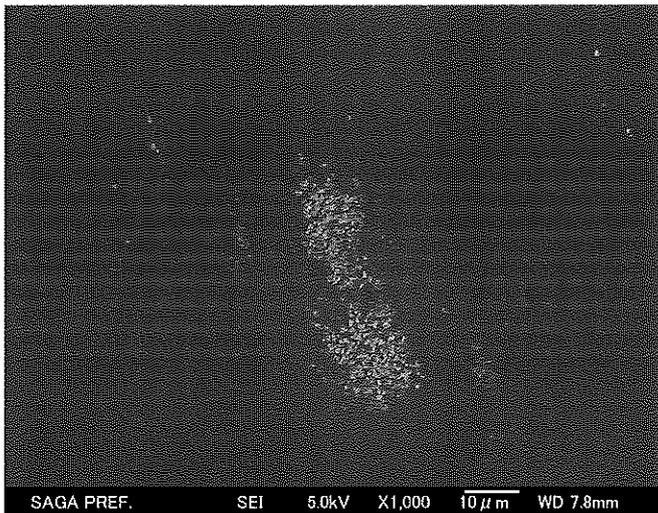


佐窯技第130号-3

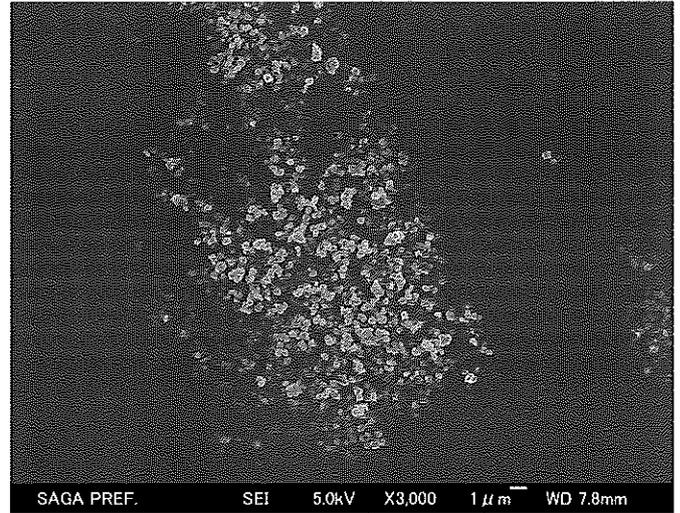
依頼試験報告書

| | |
|------------|--|
| 依頼者 | 佐賀県神埼郡吉野ヶ里町大曲255-11 猿田志岐農産(有) 様 |
| 依頼の目的 | フィールドエミッション観察装置試験 |
| 供試品名 | MBF-081 |
| 試験装置 | 日本電子社製 JSM-6700F |
| 試験条件 | 加速電圧 5kV、炭素蒸着 |
| 試験結果 | 電子顕微鏡写真は別紙のとおりです。 なお、撮影写真枚数は12枚です。 以上 |
| 平成23年5月13日 | に依頼の上記供試品の試験結果は記載のとおりです。 |
| 平成23年5月16日 | 佐賀県窯業技術センター 所長  |

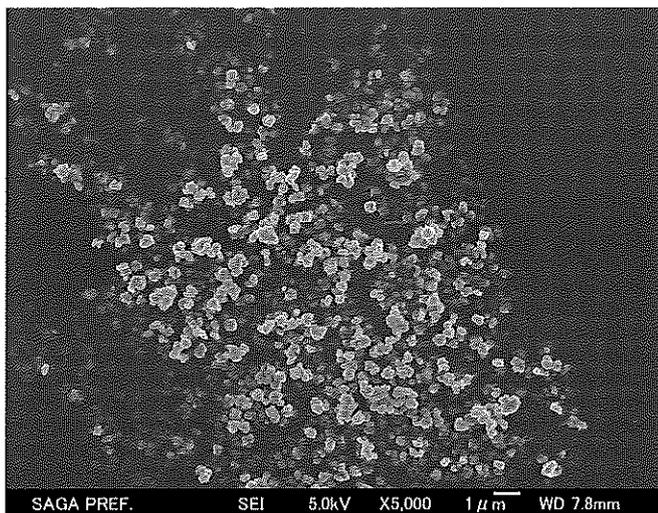
大気圧放電処理後



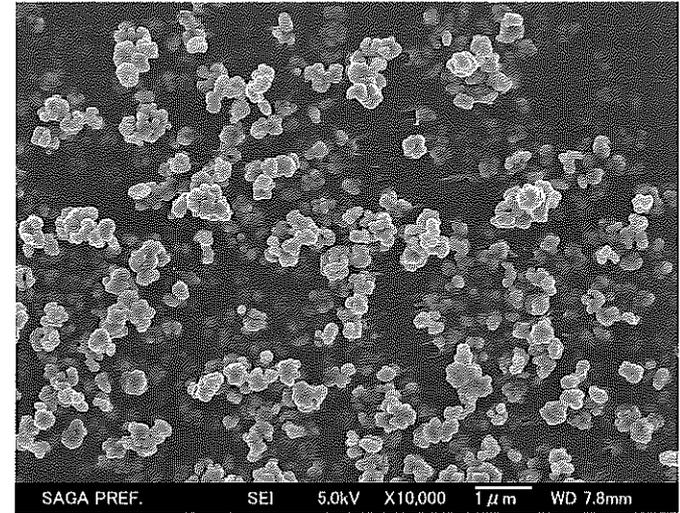
1000倍



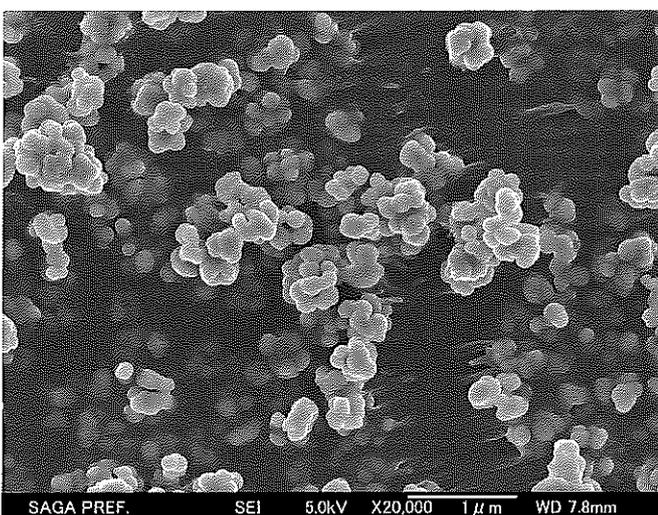
3000倍



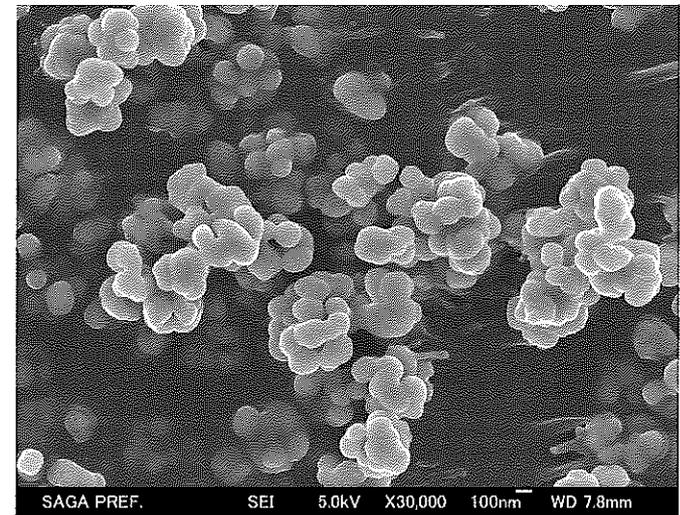
5000倍



10000倍

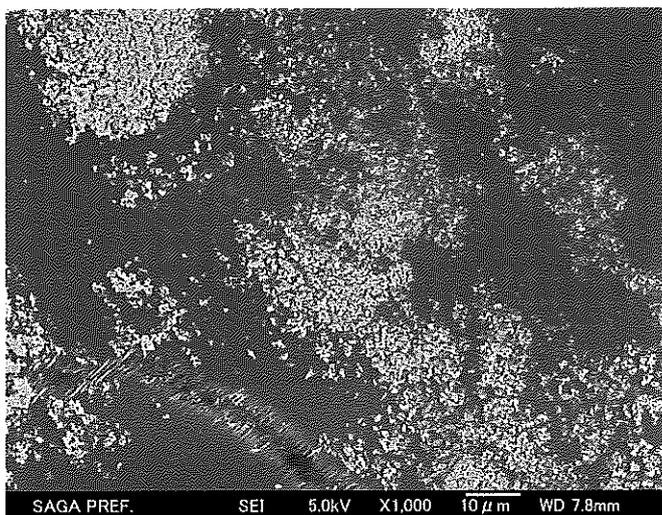


20000倍

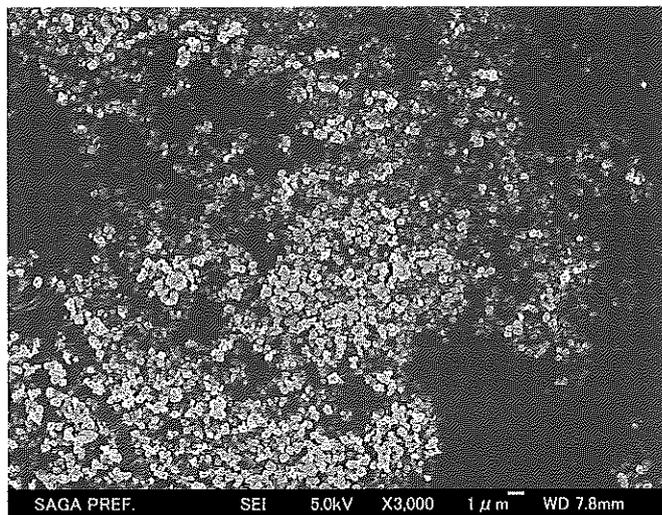


30000倍

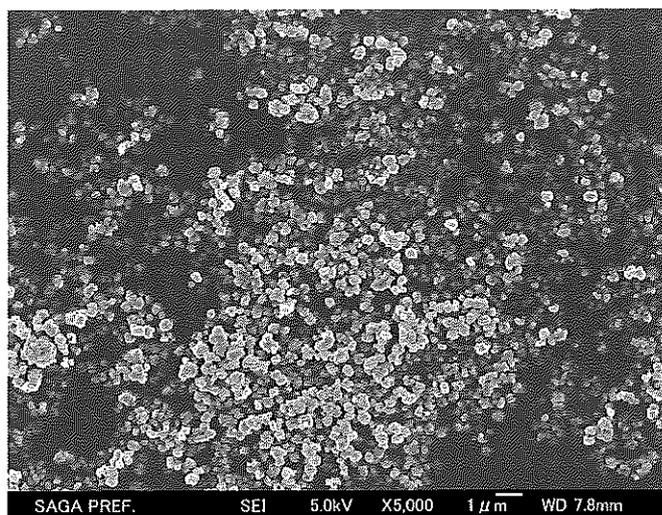
大気圧放電処理前



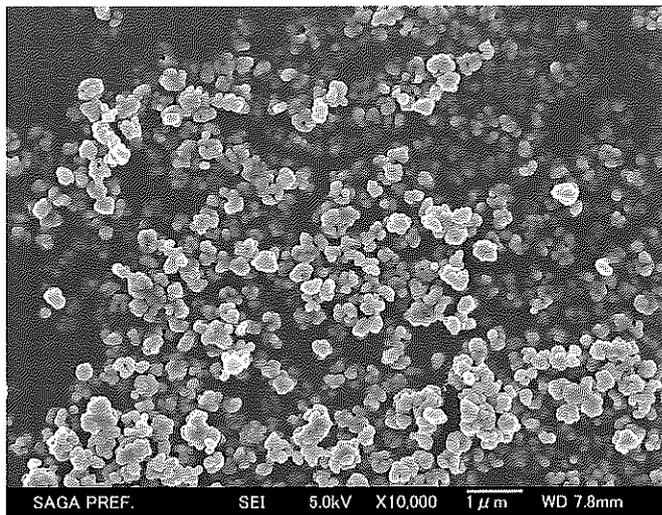
1000倍



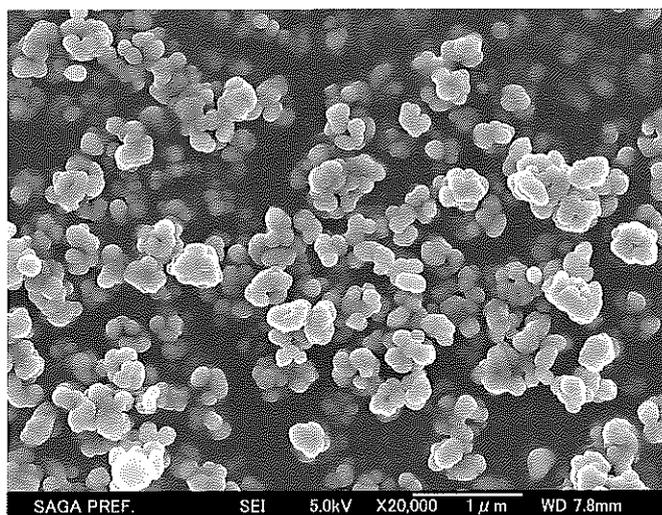
3000倍



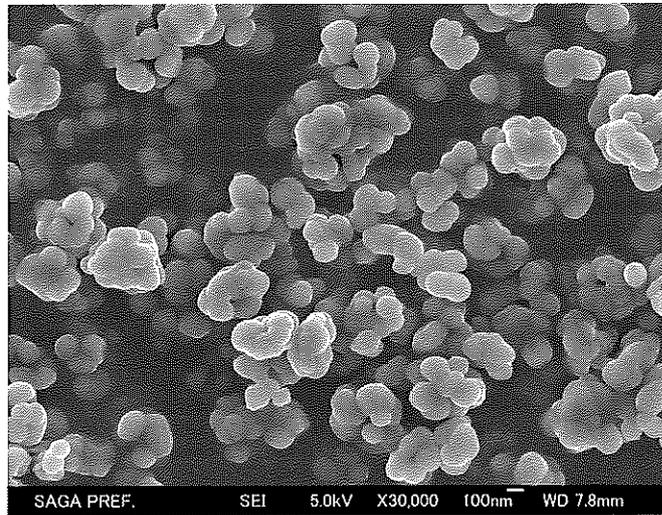
5000倍



10000倍



20000倍



30000倍

別添 9

ゼータ電位・吸光度測定による 水分散性向上説明試験 成果報告書

平成 22年 1月14日
佐賀大学工学部
機能物質化学科
中島 謙一

1. 緒言

二酸化チタンの構造は、Ti-O-Ti結合がネットワークを形成したようになっているが、粒子の表面ではTi-O-Ti結合が一部分切れて、Ti-OHとなっている。このOH基が二酸化チタン粒子の親水性と水分散性の起源となる。すなわち、表面のOH基が多ければ多いほど、親水性が増加して水への分散性が良くなる。放電によって水への分散性が増加することは、放電によって二酸化チタン粒子表面のOH基が増加したためと考えられるので、ゼータポテンシャル測定及びFTIR測定によってそのことを確認した。

2. 結果と考察

図1の表を見ると、熱処理をしていない試料では、放電前にゼータポテンシャルの値が-13.41mVであったのが、放電後には-28.47mVへ減少している。これは、放電によって粒子表面のOH基が増加していることを示している。熱処理した試料では、放電前後の差はあまり見られない。

図1

| ゼータポテンシャルの値 | 放電前mV | 放電後mV | 変化量mV |
|-----------------------------|--------|--------|--------|
| TiO ₂ 熱処理無し | -13.41 | -28.47 | -15.06 |
| TiO ₂ -800°C熱処理 | -28.08 | -27.27 | 0.81 |
| TiO ₂ -1000°C熱処理 | -25.64 | -31.66 | -6.02 |

FTIRスペクトルを図2、図3、図4に示している。700 cm⁻¹付近の強い吸収はTi-Oの伸縮振動によるものである。このバンドは二酸化チタンの定量には使えるが、OH基の定量には使えない。二酸化チタンのOH基は3300 cm⁻¹付近に幅広い吸収バンドを示すが、どのスペクトルにもほとんど吸収が現われていない。したがって、波数領域を3300 cm⁻¹付近に絞って、感度を上げて測定する必要がある。

図2

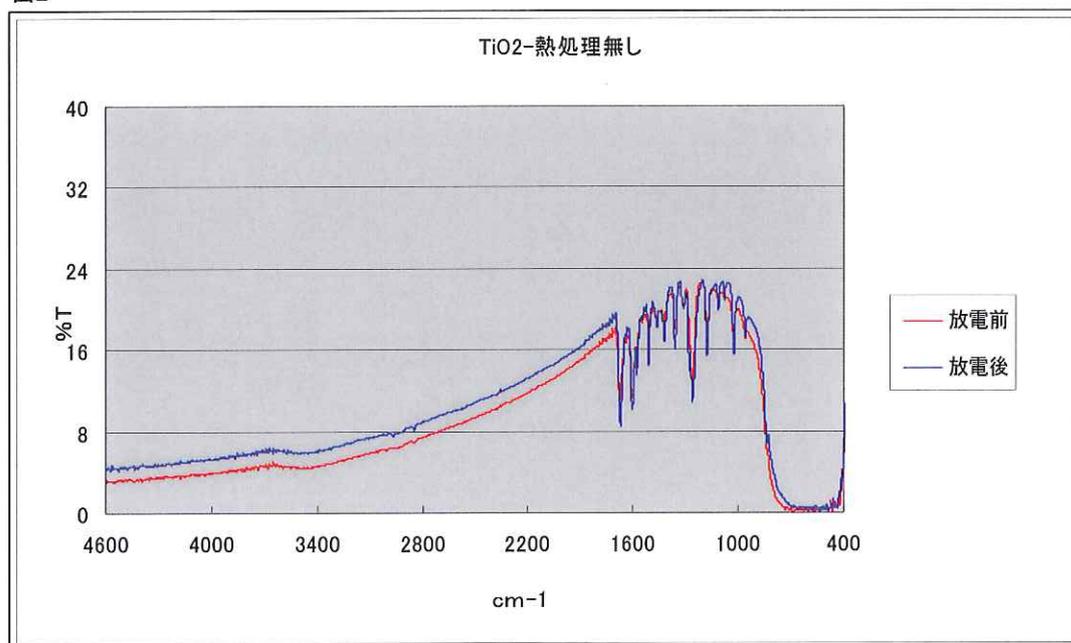


図3

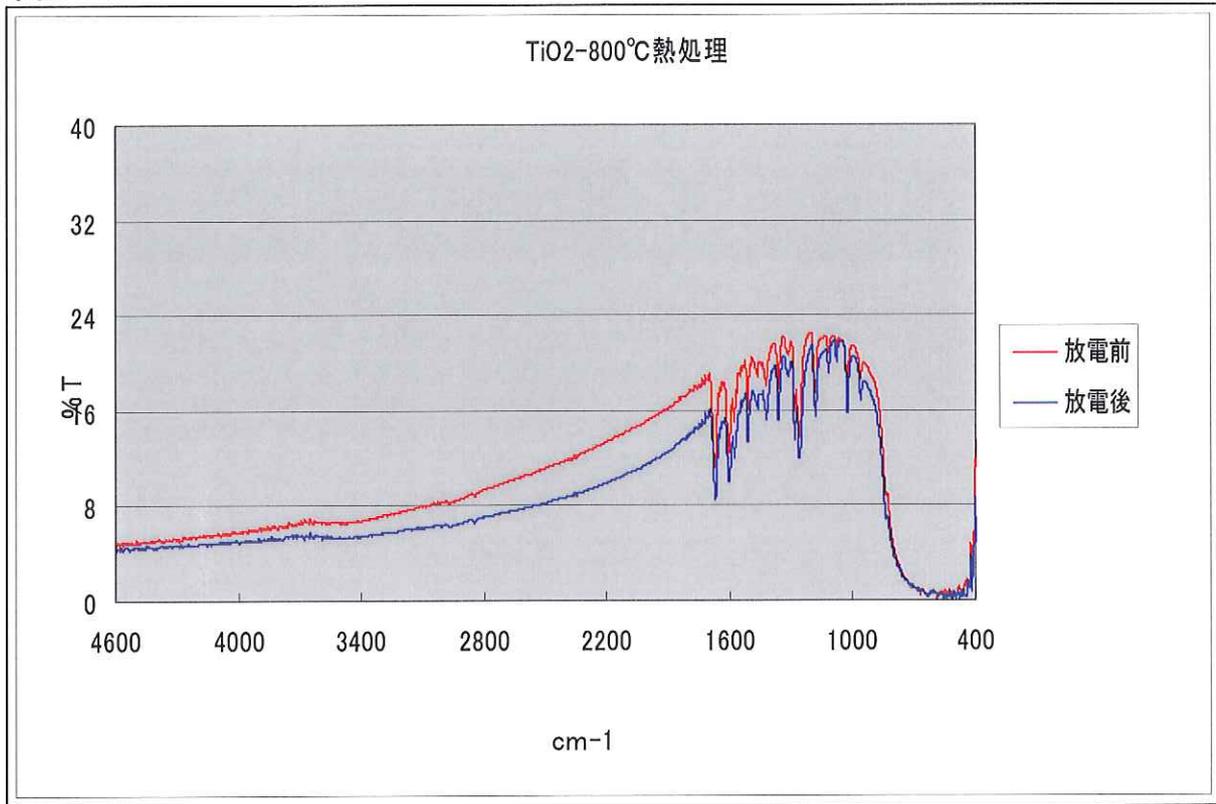
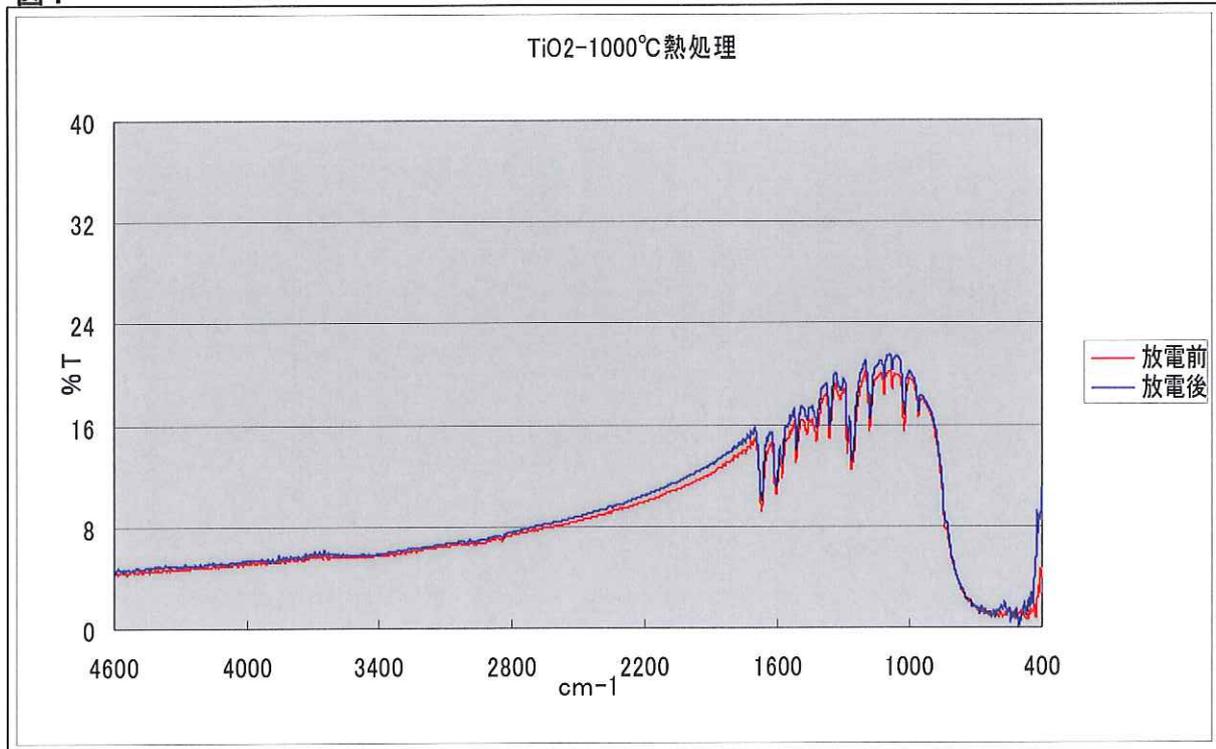


図4



外部標準バンドとして、p-メトキシアセトフェンを使った。
TiO₂:KBr:p-メトキシアセトフェン=5:100:1の割合で試料を調整した。

図5及び6に猿田志岐農産で行われた実験データを解析したものを示している。標的色素としてメチレンブルーを用い、二酸化チタンで光分解したものである。色素濃度の対数を時間に対してプロットしたところ、きれいな直線がえられたので、色素の分解が一次速度式に従うことが分かった。この直線の傾きから求めた分解速度定数を、図5の表に示している。試料01では 0.0103 min^{-1} 、試料02では 0.0075 min^{-1} 、原料では 0.0077 min^{-1} となっており、試料01で分解速度が最も速いことが分かる。試料02と原料の間には有意差はないものと思われる。

図5

| 経過時間(分) | 試料01の吸光度の自然対数 | 試料02の吸光度の自然対数 | 原料の吸光度の自然対数 |
|---------------------|---------------|---------------|-------------|
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 10 | | -0.105 | -0.0717 |
| 20 | -0.345 | -0.208 | -0.19 |
| 30 | | -0.305 | -0.268 |
| 40 | -0.664 | -0.393 | -0.314 |
| 50 | | -0.468 | -0.389 |
| 60 | -0.859 | -0.562 | -0.487 |
| 70 | | -0.606 | -0.547 |
| 80 | | -0.636 | -0.624 |
| 90 | -1.08 | -0.727 | -0.712 |
| 100 | | -0.733 | -0.775 |
| 120 | -1.27 | | |
| k/min^{-1} | 0.0103 | 0.00746 | 0.0077 |

図6

