アルギン酸ナトリウムを用いた酸化チタン繊維の合成

佐野利夫・金子泰成*

立命館大学大学院理工学研究科応用化学専攻, 603 京都市北区等持院北町 56-1

*立命館大学理工学部化学科, 603 京都市北区等持院北町 56-1

Preparation of Titanium Oxide Fibers by Use of Sodium Alginate

Toshio SANO and Yasunari KANEKO*

Graduate Course of Applied Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Ritsumeikan University,
56-1, Tohjiin-Kitamachi, Kita-ku, Kyoto-shi 603

*Department of Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Ritsumeikan University,
56-1, Tohjiin-Kitamachi, Kita-ku, Kyoto-shi 603

[Received December 16, 1991; Accepted March 27, 1992]

A new process of preparing ceramics fibers by use of sodium alginate has been studied. In this paper, titanium oxide fibers synthesized by heat-treating in air and under reduced pressure at various temperatures using titanium alginate as a starting material is reported. Thermal decomposition of titanium alginate was investigated by differential thermal analysis and thermogravimetry. Titanium oxide fibers were investigated by powder X-ray diffraction technique and scanning electron microscope. Heat-treatment in air collapsed titanium oxide fibers easily. The fibers were dense when heat-treating under reduced pressure.

Key-words : Sodium alginate, Titanium alginate, Fiber, Titanium oxide, Heat treated under reduced pressure

1. 緒 言

NO_x は SO_x と並んで酸性雨の主原因物質として、近年、森林や河川など環境に悪影響を及ぼしている。

酸化チタン (TiO_2) は NO_x 還元触媒として高い選択性をもつことから、大気汚染防止触媒として実用化されてきた¹⁾。通常、触媒として利用する場合には粉末を原料として成形を行うが、繊維化したものを用いれば加工性や成形性が向上するため、より利用しやすくなる。これまで行われてきた TiO_2 繊維の合成法としては Kamiya ら²⁾ による金属アルコキシドを出発原料としたゾル-ゲル法などがある。

一方、アルギン酸は褐藻類の細胞膜、細胞膜間物質を構成しているもので、その構造はマンヌロン酸 (M) 単位のプロック、グルロン酸 (G) 単位のプロック及びその中間の MG ブロックが 1,4-グリコシドからなる直鎖のコポリマーである³⁾。そのナトリウム塩であるアルギン酸ナトリウムは高いカチオン交換能を有し、ゲル状金属塩が生成することが知られている。

著者らの一部は、既にアルギン酸ナトリウムを用いた繊維状水酸アパタイトの合成について報告している⁴⁾。また岩崎ら⁵⁾や Konishi ら⁶⁾は同様の方法によって、それぞれアルミナ-シリカ系繊維、Y-Ba-Cu-O 系超伝導繊維の合成を行っている。

本研究ではアルギン酸ナトリウムを用いた TiO_2 繊維の合成を行ったので、その結果について報告する。

2. 実 験

2.1 試 料

合成にはアルギン酸ナトリウム、硫酸チタン溶液を用いた。ここで用いた硫酸チタン溶液は約30%溶液として調整されているためジアンチピリルメタン法⁷⁾による吸光度測定を行い、正確な濃度を決定した。吸光度測定にはジアンチピリルメタン、アスコルビン酸及び標準チタン溶液を用いた。以上の試薬はジアンチピリルメタン（同仁化学研究所製）を除き和光純薬工業製のものを用いた。

2.2 TiO_2 繊維の合成

5.0%アルギン酸ナトリウム溶液を紡糸容器に充填し、これを 1N HCl 400 ml 中に紡糸して $\text{Na}^+ - \text{H}^+$ イオン交換反応を行ってゲル状繊維を得た。以下この生成物をアルギン酸とする。アルギン酸繊維を 2 l のイオン交換水で洗浄し、約 1 g/mm² の一定荷重を加えながら室温で 2 時間以上乾燥した。アルギン酸乾燥繊維 0.1 g を 0.02M $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 溶液 100 ml 中に浸し⁸⁾、 $\text{H}^+ - \text{Ti}^{4+}$ イオン交換反応を行った。以下この生成物をアルギン酸チタンとする。アルギン酸チタン繊維をアルギン酸繊維と同条件で洗浄乾燥したものを原糸とし、これを所定の温度で焼成して TiO_2 繊維を得た。なおイオン交換反応は $\text{Na}^+ - \text{H}^+$ 、 $\text{H}^+ - \text{Ti}^{4+}$ とともに液温 30°C、反応時間 20 分の条件で行った。

更に、有機物の燃焼によって発生する繊維中の気孔を除去するために減圧下での焼成⁹⁾を行った。このためアルギン酸チタン繊維を所定温度に至るまで約 133 Pa の減圧下で加熱し、その後 3 時間減圧焼成した。焼成後の繊維から有機物の燃焼によって生成した炭素を除去するために空气中 500°C で 30 分焼成した。

2.3 評 価

得られた繊維中の結晶相は粉末 X 線回折法により同定した。粉末 X 線回折には理学電機製 RU200-B/RAD-B システムを用いた。繊維の形状、表面観察を走査型電子顕微鏡 (SEM) により行った。電子顕微鏡観察には日本電子製 JSM-T20 を用いた。アルギン酸チタンの加熱分解過

程について検討するために熱重量測定及び示差熱分析を行った。測定には、それぞれ島津製作所製 TGA-50 及び DTA-50 を用いた。

3. 結果と考察

3.1 アルギン酸チタンの熱分解

アルギン酸チタンの示差熱分析、熱重量測定の結果を図 1 に示す。熱重量測定曲線は室温から 190°C 付近までは温度上昇に伴う、ゆるやかな重量減少を示している。水酸アパタイト、Y-Ba-Cu-O 系繊維の場合にも同様の重量減少が認められ、いずれも吸着水の脱離に伴う重量減少であるとしている。アルギン酸チタンの場合も同様に吸着水の脱離によるものと考えられる。示差熱分析曲線では上記に示したものが、いずれもゆるやかな吸熱を示しているのに対して、アルギン酸チタンの場合には 80°C と 185°C 付近の 2 個所に吸熱を示すピークがある。つぎに 190°C から 350°C にかけて重量が急激に減少している。よってこの段階でアルギン酸チタン中の有機物の大部分が分解及び気化しているものと考えられる。また示差熱分析曲線ではこの重量減少に相当する発熱反応が見られる。示差熱分析曲線の 440°C 付近に大きな発熱ピークが存在するが、これは熱重量測定曲線の重量減少と併せて考えると、有機物の熱分解生成物が気化したピークであると考えられる。更に示差熱分析曲線の 510°C 付近に小さな発熱ピークが認められるが、特定することはできなかった。

3.2 アルギン酸チタン繊維の空気中での焼成

アルギン酸チタン繊維を 600°C ~ 1000°C まで 100°C 間隔で、それぞれ 3 時間空気中で焼成して得られた生成物の X 線回折図を図 2 に示す。600°C では TiO_2 (アナターゼ) 相のみのピークしか認められず、700°C になってはじめて TiO_2 (ルチル) 相のピークが出現する。更にそれ以上の温度では、温度上昇に伴ってアナターゼのピークに対してルチルのピークが強くなっている。小西は、このとき、金

Fig. 1. Differential thermal analysis and thermogravimetry curves of the titanium alginate fibers.

属に結合する酸素はアルギン酸塩中の酸素であると推察している¹⁰⁾。しかし、本研究ではそれを確かめることはできなかった。

アルギン酸チタン繊維を 600°C、3 時間焼成したものについて、電子顕微鏡による観察を行った結果を図 3 に示す。繊維の直径は約 50 μm であり、これはアルギン酸チタン繊維の直径の約 1/2 であった。表面には、焼成の際の有機物の燃焼によって生じたと考えられる大きな気孔が見られた。800°C までの焼成では 600°C のものと繊維の形状に大きな違いはないが、900°C 以上では表面に結晶成長が認められた。その結果を図 4 に示す。また、これらの繊維はいずれも壊れやすいものであった。

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the titanium oxide fibers heat treated at various temperatures for 3 h in air.
○: Anatase, ●: Rutile.

Fig. 3. Scanning electron micrographs of the titanium oxide fibers heat treated at 600°C for 3 h in air.

3.3 アルギン酸チタン繊維の減圧焼成

アルギン酸チタン繊維を600°C~1000°Cまで100°C間隔で、それぞれ3時間減圧焼成して得られた生成物のX線回折図を図5に示す。図より700°C以下ではアナターゼのみで、800°C以上ではアナターゼとルチルの混合物となっていることが分かる。ここで、空气中焼成と減圧焼成によって得られた繊維中のルチルの割合をSpurrら¹¹⁾の方法によってX線回折線の強度比から求めた。その結果を図6に示す。この図より、減圧焼成はアナターゼ-ルチルの相転移反応を抑制する働きのあることが分かる。アナターゼ-ルチル相転移反応は、出発物質、合成法、処理条件、不純物の種類と濃度などに影響され、相転移開始温度などが変化することが知られている¹¹⁾。本研究の場合、相転移開始温度など無機物に関する情報は、示差熱分析曲線では有機物の燃焼に伴うピークと重なるため得ることはできなかった。

ルチルの結晶子径に対する焼成温度の影響を調べた結果を図7に示す。結晶子径はSherrerの式¹²⁾を用いて算出した。空气中焼成では結晶子径は800°Cまでは増大しているが、その後は一定値をとっている。減圧焼成では温度上昇に伴って増大している。減圧焼成の場合には、空气中焼成

に比べて結晶子径は小さくなっている。これは減圧焼成が粒成長を抑制する効果のあることを示している。

アルギン酸チタン繊維を1000°Cで3時間減圧焼成し、炭素を除去したものについて、電子顕微鏡による観察を行った結果を図8に示す。減圧焼成を行った繊維の表面には、空气中焼成繊維に見られるような大きな気孔や結晶成長は認められず、緻密な繊維となっている。

Fig. 6. Relation between heat treated temperature and rutile content in the titanium oxide fibers.

○: In air, ●: Under reduced pressure.

Fig. 4. Scanning electron micrograph of the titanium oxide fiber heat treated at 1000°C for 3 h in air.

Fig. 5. X-ray diffraction patterns of the titanium oxide fibers heat treated at various temperatures for 3 h under reduced pressure.

○: Anatase, ●: Rutile.

Fig. 7. Relation between heat treated temperature and crystallite size of rutile in the titanium oxide fibers.

○: In air, ●: Under reduced pressure.

Fig. 8. Scanning electron micrograph of the titanium oxide fiber heat treated at 1000°C for 3 h under reduced pressure.

4. 結 論

アルギン酸ナトリウムを出発原料として、酸化チタン繊維の合成を行った結果、以下の結論を得た。

(1) 空気中で焼成した繊維は、焼成温度に関係なく壊れやすいものであった。

(2) 減圧焼成を行うことによって繊維の強度劣化の原因となる結晶成長や気孔の発生を抑制できるため、緻密な繊維を作製することができた。

(3) 減圧焼成は TiO_2 のアナターゼ-ルチル相転移反応を抑制する効果のあることが分かった。

謝 辞 本研究の遂行に当たり、熱心に実験に協力された立命館大学化学科学生・竹村重彦君ならびに文献調査等でお世話になりました三井金属鉱業(株)・笠原範雄氏に深く感謝致します。

文 献

- 1) ファインセラミックス事典編集委員会編, “ファインセラミックス事典”, 技報堂 (1987) pp. 302-27.
- 2) K. Kamiya, K. Tanimoto and T. Yoko, *J. Mater. Sci.*, **5**, 402-04 (1986).
- 3) 土肥義治, “生分解性高分子材料”, 工業調査会 (1990) pp. 197-224.
- 4) 岩崎弘通, 金子泰成, 材料, **37**, 60-64 (1988).
- 5) 岩崎弘通, 林 年昭, 材料, **33**, 1219-25 (1984).
- 6) H. Konishi, T. Takamura, H. Kaga and K. Katsuse, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, L241-43 (1989).
- 7) 無機応用比色分析編集委員会, “無機応用比色分析 5”, 共立出版 (1976) pp. 253-92.
- 8) 佐野利夫, 金子泰成, 投稿準備中.
- 9) 浜野健也, セラミックス, **8**, 770-76 (1973).
- 10) 小西 哉, 表面科学, **10**, 296-302 (1989).
- 11) R. A. Spurr and H. Myers, *Anal. Chem.*, **29**, 760-62 (1957).
- 12) 荒井康夫, “粉体の材料化学”, 培風館 (1987) pp. 188-94.