

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-86292  
(P2000-86292A)

(43) 公開日 平成12年3月28日 (2000.3.28)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコ-ト*(参考)
C 0 3 C 17/25		C 0 3 C 17/25	A
	11/00	11/00	
	17/28	17/28	A
C 0 4 B 14/30		C 0 4 B 14/30	
C 0 9 C 1/30		C 0 9 C 1/30	

審査請求 有 請求項の数 1 F D (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-376925

(22) 出願日 平成10年12月28日 (1998. 12. 28)

(31) 優先権主張番号 特願平10-204394

(32) 優先日 平成10年7月2日 (1998. 7. 2)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000001144

工業技術院長

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(74) 上記1名の指定代理人 220100014

工業技術院九州工業技術研究所長

(71) 出願人 598008499

木村 邦夫

佐賀県鳥栖市萱方町218番地の34

(72) 発明者 木村 邦夫

佐賀県鳥栖市宿町字野々下807番地1 九

州工業技術研究所内

(54) 【発明の名称】 酸化チタン被覆微細中空ガラス球状体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高強度で白色度に優れ、かつ光触媒機能を有する酸化チタン被覆微細中空ガラス球状体を効率よく製造する方法を提供する。

【解決手段】 塩化チタン含有塩酸水溶液又は硫酸チタン含有硫酸水溶液中に、火山ガラス質堆積物粉体を分散させ、アルカリ水溶液を滴下して該粉体粒子表面に酸化チタン水和物を析出させたのち、900~1100において1~60秒間熱処理することにより製造する。

**【特許請求の範囲】**

【請求項 1】 火山ガラス質堆積物粉体表面に酸化チタン水和物を析出させたのち、900～1100 において1～60秒間熱処理することを特徴とする酸化チタン被覆微細中空ガラス球状体の製造方法。

【請求項 2】 塩化チタンを含有する塩酸水溶液中に火山ガラス質堆積物粉体を分散させ、アルカリ水溶液を滴下して酸化チタン水和物を析出させる請求項 1 記載の製造方法。

【請求項 3】 硫酸チタンを含有する硫酸水溶液中に火山ガラス質堆積物粉体を分散させ、アルカリ水溶液を滴下して酸化チタン水和物を析出させる請求項 1 記載の製造方法。

【請求項 4】 火山ガラス質堆積物粉体を分散させたチタンテトラ n ブトキシドのエチルアルコール溶液を加水分解して酸化チタン水和物を析出させる請求項 1 記載の製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、火山ガラス質堆積物を原料として、高強度で白色度に優れ、かつ光触媒機能を有する酸化チタン被覆微細中空ガラス球状体を効率よく製造する方法に関するものである。

**【0002】**

【従来の技術】微細中空ガラス球状体は、比重が小さく、かつ耐熱性が優れていることから、各種金属、セラミックス、コンクリート、プラスチックなどの軽量化充てん材として、また、酸化チタンは塗料、プラスチックなどに対する光触媒機能を有する充填材としてそれぞれ注目され、最近その需要が著しく増加している。

【0003】これまで、火山ガラス質堆積物を原料として、微細中空ガラス球状体を製造する方法としては、シラスの微粒体を800～1200の温度で10秒ないし10分間焼成したのち、水中における比重分離又は空気分級して微細中空ガラス球状体を製造する方法が知られている（特公昭48-17645号公報）。しかしながら、この方法では、粒径が20μm以下の火山ガラス質堆積物を処理しても、所望の微細中空ガラス球状体を得ることは困難である。

【0004】一方、微細中空ガラス球状体については原料の前処理として、酸溶液を用いて加温処理を行うこと（特公平4-296750号公報）、硫酸アルミニウム及び尿素を用いて加温処理を行うこと（特開平8-208272号公報）、硫酸アルミニウムを含有する水溶液中に分散させ、室温で沈殿剤を添加すること（特開平9-263425号公報）などにより品質を向上させる方法が開発されている。

【0005】しかしながら、光触媒機能を有する酸化チタン被覆微細中空ガラス球状体を得るためには、これらの方法により得られた微細中空ガラス球状体に対し、被

覆処理を施したのち、再度加熱処理を行う必要があるが、この方法では効率が極めて悪いという欠点がある。

**【0006】**

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような事情のもとで、火山ガラス質堆積物を原料とし、高強度で白色度に優れ、かつ光触媒機能を有する酸化チタン被覆微細中空ガラス球状体を、効率よく製造する方法を提供することを目的としてなされたものである。

**【0007】**

【課題を解決するための手段】本発明者らは、酸化チタン被覆微細中空ガラス球状体の製造について鋭意研究を重ねた結果、火山ガラス質堆積物粉体を加熱発泡処理するに際し、予め該粉体粒子表面を酸化チタン水和物で被覆しておけば、粒子内部の水が確保されて発泡が効果的に起こり、しかもその際、粒子表面に酸化チタン膜が形成されるので、粒子間の融着が防止され、しかもこの酸化チタン膜は主として光触媒機能が良好なアナターゼ型となることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0008】すなわち、本発明は、火山ガラス質堆積物粉体表面に酸化チタン水和物を析出させたのち、900～1100 において1～60秒間熱処理することを特徴とする酸化チタン被覆微細中空ガラス球状体の製造方法を提供するものである。

**【0009】**

【発明の実施の形態】本発明方法において、原料として用いる火山ガラス質堆積物は、これまで微細中空ガラス球状体の製造に通常用いられているものであって、例えばシラス、黒曜石、真珠岩、松脂岩などがある。これらは通常SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO、MgO、Na<sub>2</sub>O及びK<sub>2</sub>Oから構成され、水分3～10重量%を含んでいる。

【0010】本発明方法においては、これらの火山ガラス質堆積物を粉碎あるいは解砕し、粉碎物や解砕物を乾式分級や湿式分級などにより、通常粒径50μm以下の区分を分級して用いる。

【0011】本発明方法においては、まず、このようにして得られた火山ガラス質堆積物粉体表面に酸化チタン水和物を析出させる。この酸化チタン水和物を析出させる方法としては、例えば塩化チタンを含有する塩酸水溶液中に火山ガラス質堆積物粉体を分散させ、アルカリ水溶液を滴下して、該粉体表面に酸化チタン水和物を析出させる方法や、硫酸チタンを含有する硫酸水溶液中に火山ガラス質堆積物粉体を分散させ、アルカリ水溶液を滴下して、該粉体表面に酸化チタン水和物を析出させる方法や、火山ガラス質堆積物粉体を分散させたチタンテトラ n ブトキシドのエチルアルコール溶液を加水分解して、該粉体表面に酸化チタン水和物を析出させる方法などがある。

【0012】塩化チタンを含有する塩酸水溶液を用いる

方法は、まず、火山ガラス質堆積物粉体を、塩化チタンを含有する塩酸水溶液中に 5 ~ 40 重量%程度の濃度になるように均質に分散させて懸濁液を調製する。粉体濃度が上記範囲を逸脱すると本発明の効果が十分に発揮されないおそれがある。効果の点から、この粉体濃度の好ましい範囲は、10 ~ 30 重量%である。

【0013】また、塩酸水溶液中の塩化チタン濃度は 0.01 モル/リットル以上が好ましく、特に 0.05 ~ 0.2 モル/リットルの範囲が好ましい。さらに塩酸の濃度は 0.01 モル/リットル以上が好ましく、特に 0.1 ~ 1 モル/リットルの範囲が好ましい。

【0014】次に、このように調製された懸濁液をかきまぜながら、これにアルカリ水溶液を徐々に添加して塩化チタンを加水分解させ、粉体粒子表面に酸化チタン水和物を析出させる。アルカリ水溶液としては、例えば炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素リチウム、炭酸水素アンモニウムなどを 1 種又は 2 種以上含む水溶液が挙げられるが、取り扱いやすく、収率が高いという点から、炭酸水素アンモニウムを含む水溶液が好ましい。このアルカリ水溶液の濃度は 2 モル/リットル以下が好ましく、特に 0.5 ~ 1.5 モル/リットルの範囲が好適である。このアルカリ水溶液の添加量は、懸濁液中の塩化チタンに対し、アルカリが 0.8 ~ 1.2 当量倍になるように選ぶのが有利である。また、このアルカリ水溶液を添加する際の懸濁液の温度は、一般に室温で十分であるが、必要ならば適当に加温してもよい。次に、硫酸チタンを含有する硫酸水溶液を用いる方法は、上記の方法において、塩化チタンを硫酸チタンに、塩酸水溶液を硫酸水溶液に変える以外は、上記の方法と同様に操作すればよい。

【0015】また、チタンテトラ n ブトキシドを用いる方法は、火山ガラス質堆積物粉体を、チタンテトラ n ブトキシドのエチルアルコール溶液中に 5 ~ 40 重量%程度の濃度になるように均質に分散させて懸濁液を調製する。粉体濃度が上記範囲を逸脱すると本発明の効果が十分に発揮されないおそれがある。効果の点から粉体濃度の好ましい範囲は、10 ~ 30 重量%である。また、チタンテトラ n ブトキシドのエチルアルコール溶液中のチタンテトラ n ブトキシドの濃度は 0.01 モル/リットル以上、特に 0.1 ~ 2 モル/リットルの範囲が好ましい。

【0016】次に、このようにして調製された懸濁液をかきまぜながら、水を加えてチタンテトラ n ブトキシドの加水分解を行うが、この場合、水とエタノールとの混合液を徐々に滴下するのが好ましい。この水とエタノールとの混合液中の水の濃度は 0.1 モル/リットル以上が好ましく、特に 0.5 ~ 2 モル/リットルの範囲が好ましい。上記水とエタノールとの混合液の添加量は、懸濁液中のチタンテトラ n ブトキシドに対し、水が 0.8 ~ 1.2 当量倍になるように選ぶのが有利で

ある。また、この水とエタノールとの混合液を添加する際の懸濁液の温度は、一般に室温で十分であるが、必要ならば適当に加温してもよい。なお、この際、加水分解反応を促進させるために、所望により酸やアルカリを適宜添加することができる。このようにして、火山ガラス質堆積物粉体粒子の表面が酸化チタン水和物により被覆され、内部の水が確保される。

【0017】次に、懸濁液を固液分離するが、これは例えばろ過、遠心分離、デカンテーションなどの公知の手段により行うことができる。このようにして分離された固形分は次いで水洗などにより十分に洗浄したのち、乾燥処理し、次いでこの乾燥粉体を 900 ~ 1100 の範囲の温度において 1 ~ 60 秒間熱処理して発泡させる。この熱処理により、発泡粒子表面が酸化チタンで被覆されるので、粒子間の融着が効果的に防止される。熱処理温度が 900 未満では十分に発泡しないおそれがあるし、1100 を超えると粒子間の融着が生じることがある。また、熱処理時間が 1 秒未満では十分に発泡しないおそれがあり、一方 60 秒を超えるとそれ以上の発泡は起こらず、むしろ粒子間の融着など、好ましくない結果を招来する。

【0018】このようにして加熱発泡させたものは軽量の中空体であるが、さらに、比重差分別、例えば水中における浮沈分離又は空気分級することにより、より軽量の中空体を回収することもできる。

【0019】このような方法によれば、粒径が 50  $\mu\text{m}$  以下で、粒子密度 1  $\text{g}/\text{cm}^3$  以下の光触媒機能を有する酸化チタン被覆微細中空ガラス球状体を、原料の重量に基づき 50% 以上という高い回収率で得ることができる。なお、微細中空ガラス球状体に被覆された酸化チタンは、通常光触媒能の高いアナターゼ型となる。

【0020】

【発明の効果】本発明によれば、火山ガラス質堆積物粉体を原料として用い、高強度で白色度に優れ、かつ光触媒機能を有する酸化チタン被覆微細中空ガラス球状体を効率よく製造することができる。本発明方法で得られた光触媒機能を有する酸化チタン被覆微細中空ガラス球状体は、従来から利用されているセラミックス、コンクリート、プラスチックなどの軽量化充てん材として有用である。また、主にアナターゼ型の酸化チタンが被覆されているので、それ自体で太陽光による  $\text{NO}_x$  の分解や水上に浮遊している油の分解などに有効に利用できるし、あるいは塗料などに光触媒機能を付与する充てん材として利用することができ、この塗料を塗布して光触媒機能を有する環境浄化壁などを作製することができる。

【0021】

【実施例】次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

【0022】なお、微細中空ガラス球状体の強度は次の

方法により測定した。すなわち、試料とるつぼ型ろ過器の質量をそれぞれ測定し、試料を網ふるい製試料容器に入れ、この試料容器を加圧容器中に入れて密閉し、8 MPaまで加圧したのち、試料容器を取り出す。次に、試料をるつぼ型ろ過器で吸引ろ過し、乾燥して秤量する。次式に従って算出した非破壊率Sc(重量%)をもって強度とする。

$$Sc = [100 - (Dpa^{-1} - Dp^{-1}) / (D^{-1} - Dp^{-1})] \times 100$$

ただし、Dpaは加圧後の試料の粒子密度(g/cm<sup>3</sup>)、Dpは加圧後の試料の粒子密度(g/cm<sup>3</sup>)、Dは加圧後の破壊された粒子の粒子密度(2.35 g/cm<sup>3</sup>)を示す。

【0023】実施例1

表1に示す組成をもつ火山ガラス質堆積物(福島県福島市飯坂町産出、通称福島白土)を解砕し、粉末原料を調製した。

【0024】

【表1】

福島白土の組成 (重量%)	SiO <sub>2</sub>	74.84
	TiO <sub>2</sub>	0.07
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.74
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.55
	MgO	0.21
	CaO	0.94
	Na <sub>2</sub> O	3.18
	K <sub>2</sub> O	2.99
	灼熱減量	5.74
	合計	100.26

	加熱発泡			
	温度 (°C)	粒子密度 (g/cm <sup>3</sup> )	水中浮揚物含有割合 (重量%)	強度 (重量%)
実施例1	1040	1.10	36.5	91.7
比較例1	1000	1.36	24.4	99.0

【0030】表2から分かるように、実施例1は、比較例1に比べて加熱発泡物の粒子密度が小さい。なお、加熱発泡前の粒子密度は、両者共2.35 g/cm<sup>3</sup>である。また、実施例1のものは、図1から、被覆した酸化チタンがアナターゼ型であるのが分かる。

【0031】実施例2

実施例1で用いたものと同じ表1に示す組成の火山ガラス質堆積物を解砕し、粉末原料を調製した。この粉末原料を、目開き45 μmの標準ふるいを用いて45 μmで分級した。通過した45 μm以下の粒子をさらに空気分級機を用いて分離粒径10 μmで分級し、粗粒を回収した。分級粒子中に含まれる粒径10 μm未満の粒子の割合は、10重量%以下であった。

【0032】次に、この分級した粉末25重量部を、塩

【0025】液体媒質として、水ガラス(JIS 3号)0.2重量%水溶液を用い、前記の粉末原料を投入し、粒子の水中沈降速度の差を利用する水簾により、分離粒径5 μm及び10 μmで分級した。分級粒子中に含まれる粒径10 μmを超える粒子の割合は、いずれの場合も10重量%以下であり、また粒径5 μm未満の粒子の割合は、いずれの場合も10重量%以下であった。

【0026】次に、この分級した粉末20重量部を、塩化チタン0.029モル/リットル及び塩酸0.056モル/リットルの濃度で含む水溶液100重量部に添加して均質に分散させたのち、この懸濁液を室温下でかきまぜながら、これに1モル/リットル濃度の炭酸水素アンモニウム水溶液を塩化チタンが加水分解する当量となるように、5時間で滴下した。その後、被覆処理された固形分をろ取したのち、水洗、乾燥した。

【0027】この乾燥粉末を、最高温度を1040とした加熱発泡装置に供給し、装置内を数秒で通過させて発泡させたのち、回収して回収物の粒子密度を測定するとともに、粉末X線回折を行った。結果を表2に示す。また粉末X線回折チャートを図1に示す。

【0028】比較例1

実施例1において、火山ガラス質堆積物の分級粉末に対し、被覆処理を行わなかったこと以外は、実施例1と同様にして操作した。しかし、加熱発泡装置内に火山ガラス質堆積物の分級粉末が多量に溶融付着して連続処理ができなかった。そこで、最高温度を1000としたところ、連続処理が可能となった。結果を表2に示すとともに、粉末X線回折チャートを図1に示す。

【0029】

【表2】

化チタン0.1モル/リットル及び塩酸0.4モル/リットルの濃度で含む水溶液250重量部に添加し、室温下でかきまぜながら、1モル/リットル濃度の炭酸水素アンモニウム水溶液を2時間で塩化チタンが加水分解する当量となるように滴下した。その後、被覆処理された固形分をろ取したのち、水洗、乾燥した。

【0033】この乾燥粉末を、最高温度を1040とした加熱発泡装置に供給し、装置内を数秒で通過させて発泡させたのち、回収し、回収物の粒子密度を測定するとともに、粉末X線回折を行った。結果を表3に示す。また、粉末X線回折チャートを図2に示す。

【0034】比較例2

実施例2において、火山ガラス質堆積物の分級粉末について、被覆処理を行わなかったこと以外は、実施例2と

同様に操作した。しかし、加熱発泡装置内に火山ガラス質堆積物の分級粉末が多数溶融附着して連続処理ができなかった。そこで、最高温度を1000としたところ、連続処理が可能となった。結果を表3に示すとともに、粉末X線回折チャートを図2に示す。

【0035】

【表3】

	加熱発泡	
	温度(°C)	粒子密度(g/cm <sup>3</sup> )
実施例2	1040	0.61
比較例2	1000	0.95

【0036】表3から分かるように、実施例2は、比較例2に比べて加熱発泡物の粒子密度が小さい。なお、加熱発泡物の粒子密度は、両者共2.35g/cm<sup>3</sup>である。また、実施例2のものは、図2から、被覆した酸化チタンがアナターゼ型であるのが分かる。比較例2のものは、当然ながら、被覆処理を行っていないので、ガラスのハローだけである。

【0037】実施例3

実施例2に用いた分級粉末25重量部を、硫酸チタン0.1モル/リットル及び硫酸0.2モル/リットルの濃度で含む水溶液250重量部に添加し、室温下でかきまぜながら、1モル/リットル濃度の炭酸水素アンモニウム水溶液を2時間で硫酸チタンが加水分解する当量となるように滴下した。その後、被覆処理された固形分をろ取したのち、水洗、乾燥した。

【0038】この乾燥粉末を、最高温度を1040とした加熱発泡装置に供給し、装置内を数秒で通過させて発泡させたのち、回収し、回収物の粒子密度を測定するとともに、粉末X線回折を行った。結果を表4に示す。また、粉末X線回折チャートを図3に示す。

【0039】実施例4

実施例2に用いた分級粉末25重量部を、チタンテトラ n ブトキシド0.5モル/リットル濃度のエタノール溶液100重量部に添加し、室温下でかきまぜながら水1モル/リットル濃度のエタノール溶液を2時間でチタンテトラ n ブトキシドが加水分解する当量となるように滴下した。その後、被覆処理された固形分をろ取したのち、水洗、乾燥した。

【0040】この乾燥粉末を、最高温度を1040とした加熱発泡装置に供給し、装置内を数秒で通過させて発泡させたのち、回収し、回収物の粒子密度を測定するとともに、粉末X線回折を行った。結果を表4に示す。

また、粉末X線回折チャートを図4に示す。

【0041】

【表4】

	加熱発泡	
	温度(°C)	粒子密度(g/cm <sup>3</sup> )
実施例3	1040	0.73
実施例4	1040	0.79

【0042】実施例5

表5に示す組成をもつ火山ガラス質堆積物(島根県太田市町産出)を解砕し、粉末原料を調製した。

【0043】

【表5】

島根白土の組成 (重量%)	SiO <sub>2</sub>	71.92
	TiO <sub>2</sub>	0.29
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.38
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.66
	MgO	0.75
	CaO	1.53
	Na <sub>2</sub> O	1.86
	K <sub>2</sub> O	1.65
	灼熱減量	5.99
	合計	100.03

【0044】目開き45μmのJISふるいを用いた水ふるいと、実施例1と同様の粒子の水中沈降速度の差を利用する水簸により、分離粒度10μm及び45μmで分級した。なお、分級粒子の平均粒径は28.8μmであった。

【0045】次に、この分級した粉末40重量部を、塩化チタン0.029モル/リットル及び塩酸0.056モル/リットルの濃度で含む水溶液100重量部に添加して均質に分散させたのち、この懸濁液を室温下でかきまぜながら、これに1モル/リットル濃度の炭酸水素アンモニウム水溶液を塩化チタンが加水分解する当量となるように、4時間で滴下した。その後、被覆処理された固形分をろ取したのち、水洗、乾燥した。

【0046】この乾燥粉末を、最高温度を960、1000とした加熱発泡装置に供給し、装置内を数秒で通過させて発泡させたのち、回収して回収物の粒子密度を測定するとともに、粉末X線回折を行った。結果を表6に示す。また粉末X線回折チャートを図5に示す。

【0047】

【表6】

加熱発泡			
温度 (°C)	粒子密度 (g/cm <sup>3</sup> )	水中浮揚物含有割合 (重量%)	強度 (重量%)
960	0.60	56.7	98.0
1000	0.30	73.2	72.0

【0048】表6から分かるように、温度上昇と共に加熱発泡物の粒子密度が小さくなっている。なお、加熱発泡前の粒子密度は、すべて2.35 g/cm<sup>3</sup>である。また、図5から、いずれも被覆した酸化チタンがアナターゼ型であることが分かるとともに、原料中に若干含まれる長石も認められる。

#### 【0049】実施例6

鹿児島県鹿屋市に産する火山ガラス質堆積物を、目開き150 μm及び300 μmのJISふるいを用いた水ふるいにより、分離粒度150 μm及び300 μmで分級したのち、密度2.4 g/cm<sup>3</sup>の臭化亜鉛水溶液を用いて浮沈分離を行い、密度2.4 g/cm<sup>3</sup>以下の火山ガラス粉末を回収した。回収した粒径150~300 μmの火山ガラス粉末の組成を表7に示す。

#### 【0050】

#### 【表7】

鹿児島産の組成 (重量%)	SiO <sub>2</sub>	73.68
	TiO <sub>2</sub>	0.16
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.38
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.96
	MgO	0.33
	CaO	1.47
	Na <sub>2</sub> O	2.96
	K <sub>2</sub> O	2.72
	灼熱減量	3.33
	合計	98.99

【0051】次に、この分級した粉末10重量部を、塩化チタン0.047モル/リットル及び塩酸0.188モル/リットルの濃度で含む水溶液100重量部に添加して均質に分散させたのち、この懸濁液を室温下でかき

まぜながら、これに1モル/リットル濃度の炭酸水素アンモニウム水溶液を塩化チタンが加水分解する当量となるように、8時間で滴下した。その後、被覆処理された固形分をろ取したのち、水洗、乾燥した。

【0052】この乾燥粉末を、最高温度940 °Cとした加熱発泡装置に供給し、供給から排出までの滞留時間を60秒間として発泡させたのち、回収した。回収物の粒子密度は0.85 g/cm<sup>3</sup>、水中浮揚物含有割合は47.7重量%、強度は83.3重量%であった。なお、加熱発泡前の粒子密度は2.35 g/cm<sup>3</sup>である。図6に、粉末X線回折チャートを示す。この図6から分かるように、被覆した酸化チタンはルチル型である。

#### 【0053】比較例3

実施例6において、火山ガラス質堆積物の分級粉末について、被覆処理を行わなかったこと以外は、実施例6と同様に実施した。回収物の粒子密度、水中浮揚物含有割合及び強度は被覆処理試料とほぼ同じである。図6に、粉末X線回折チャートを示す。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1及び比較例1で得られた微細中空ガラス球状体の粉末X線回折チャート。

【図2】 実施例2及び比較例2で得られた微細中空ガラス球状体の粉末X線回折チャート。

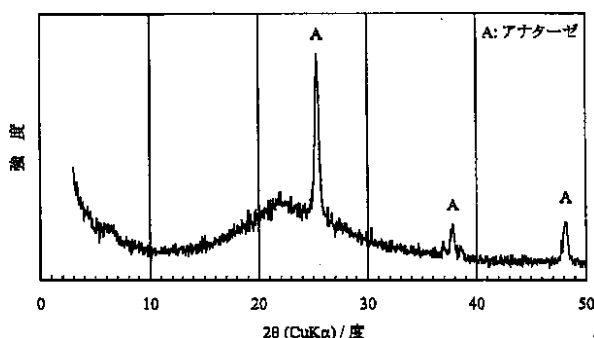
【図3】 実施例3で得られた微細中空ガラス球状体の粉末X線回折チャート。

【図4】 実施例4で得られた微細中空ガラス球状体の粉末X線回折チャート。

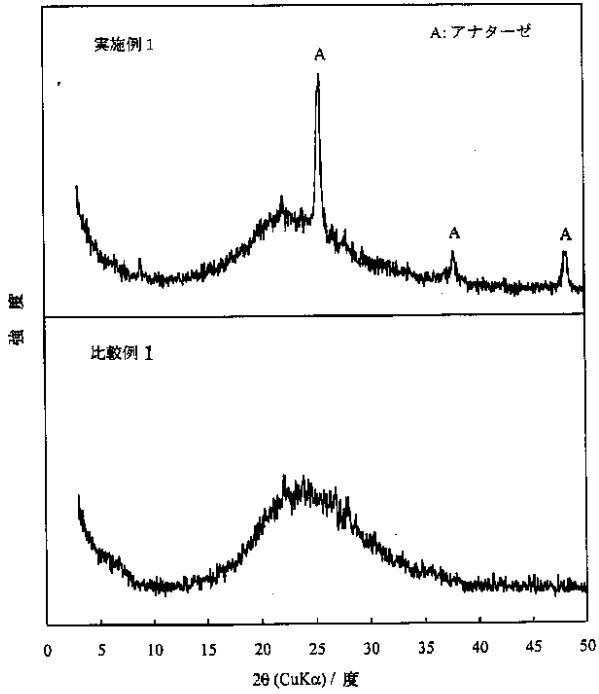
【図5】 実施例5で得られた微細中空ガラス球状体の粉末X線回折チャート。

【図6】 実施例6及び比較例3で得られた微細中空ガラス球状体の粉末X線回折チャート。

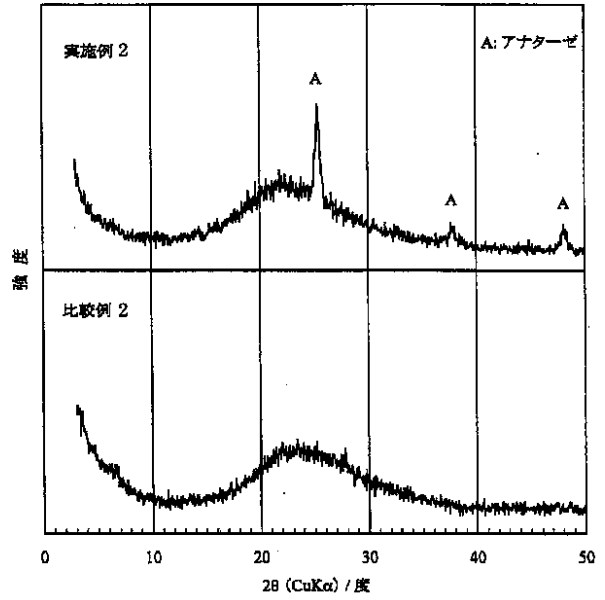
【図3】



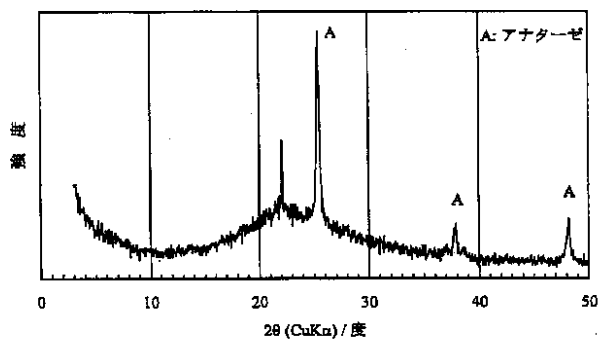
【図1】



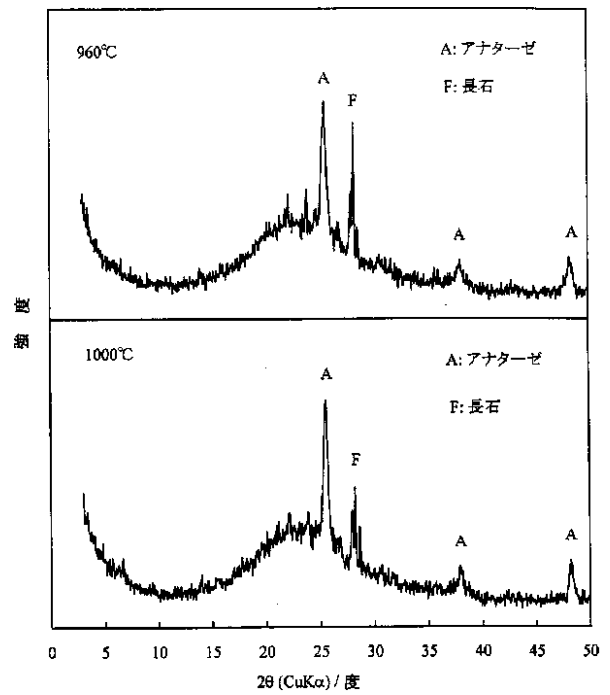
【図2】



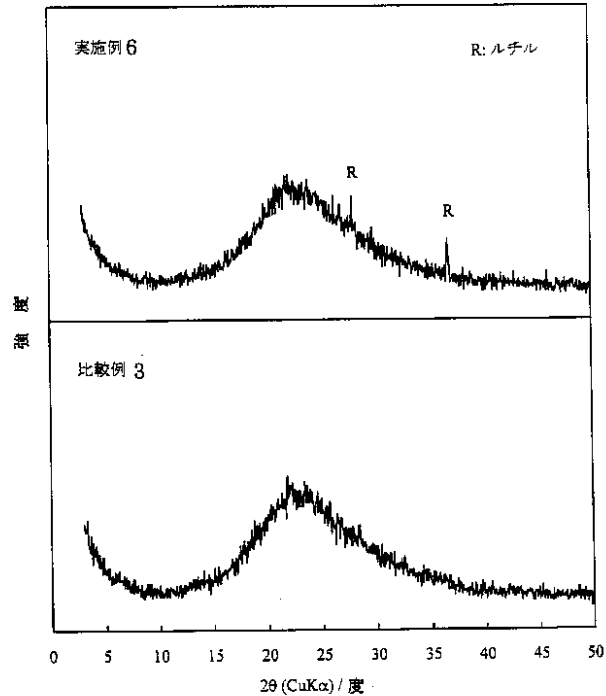
【図4】



【図5】



【図6】



## 【手続補正書】

【提出日】平成11年11月2日(1999.11.2)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

【書類名】明細書

【発明の名称】酸化チタン被覆微細中空ガラス球状体の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】塩化チタン含有塩酸水溶液又は硫酸チタン含有硫酸水溶液中に、火山ガラス質堆積物粉末を分散させ、アルカリ水溶液を滴下して該粉体粒子表面に酸化チタン水和物を析出させたのち、900～1100において1～60秒間熱処理することを特徴とする酸化チタン被覆微細中空ガラス球状体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、火山ガラス質堆積物を原料として、高強度で白色度に優れ、かつ光触媒機能を有する酸化チタン被覆微細中空ガラス球状体を効率よく製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】微細中空ガラス球状体は、比重が小さく、かつ耐熱性が優れていることから、各種金属、セラミックス、コンクリート、プラスチックなどの軽量化充てん材として、また、酸化チタンは塗料、プラスチックなどに対する光触媒機能を有する充填材としてそれぞれ注目され、最近その需要が著しく増加している。

【0003】これまで、火山ガラス質堆積物を原料として、微細中空ガラス球状体を製造する方法としては、シラスの微粒体を800～1200の温度で10秒ないし10分間焼成したのち、水中における比重分離又は空気分級して微細中空ガラス球状体を製造する方法が知られている(特公昭48-17645号公報)。しかしながら、この方法では、粒径が20μm以下の火山ガラス質堆積物を処理しても、所望の微細中空ガラス球状体を得ることは困難である。

【0004】一方、微細中空ガラス球状体については原料の前処理として、酸溶液を用いて加温処理を行うこと(特公平4-296750号公報)、硫酸アルミニウム及び尿素を用いて加温処理を行うこと(特開平8-208272号公報)、硫酸アルミニウムを含有する水溶液中に分散させ、室温下で沈殿剤を添加すること(特開平9-263425号公報)などにより品質を向上させる方法が開発されている。

【0005】しかしながら、光触媒機能を有する酸化チ



タン被覆微細中空ガラス球状体を得るためには、これらの方法により得られた微細中空ガラス球状体に対し、被覆処理を施したのち、再度加熱処理を行う必要があるが、この方法では効率が極めて悪いという欠点がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような事情のもとで、火山ガラス質堆積物を原料とし、高強度で白色度に優れ、かつ光触媒機能を有する酸化チタン被覆微細中空ガラス球状体を、効率よく製造する方法を提供することを目的としてなされたものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、酸化チタン被覆微細中空ガラス球状体の製造について鋭意研究を重ねた結果、火山ガラス質堆積物粉体を加熱発泡処理するに際し、予め特定のチタン塩含有溶液を用いて該粉体粒子表面を酸化チタン水和物で被覆しておけば、粒子内部の水が確保されて発泡が効果的に起こり、しかもその際、粒子表面に酸化チタン膜が形成されるので、粒子間の融着が防止され、しかもこの酸化チタン膜は主として光触媒機能が良好なアナターゼ型となることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0008】すなわち、本発明は、塩化チタン含有塩酸水溶液又は硫酸チタン含有硫酸水溶液中に、火山ガラス質堆積物粉体を分散させ、アルカリ水溶液を滴下して該粉体粒子表面に酸化チタン水和物を析出させたのち、900～1100において1～60秒間熱処理することを特徴とする酸化チタン被覆微細中空ガラス球状体の製造方法を提供するものである。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明方法において、原料として用いる火山ガラス質堆積物は、これまで微細中空ガラス球状体の製造に通常用いられているものであって、例えばシラス、黒曜石、真珠岩、松脂岩などがある。これらは通常SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO、MgO、Na<sub>2</sub>O及びK<sub>2</sub>Oから構成され、水分3～10重量%を含んでいる。

【0010】本発明方法においては、これらの火山ガラス質堆積物を粉碎あるいは解砕し、粉碎物や解砕物を乾式分級や湿式分級などにより、通常粒径50μm以下の区分を分級して用いる。

【0011】本発明方法においては、まず、このようにして得られた火山ガラス質堆積物粉体表面に酸化チタン水和物を析出させる。この酸化チタン水和物を析出させる方法としては、例えば塩化チタンを含有する塩酸水溶液中に火山ガラス質堆積物粉体を分散させ、アルカリ水溶液を滴下して、該粉体表面に酸化チタン水和物を析出させる方法と、硫酸チタンを含有する硫酸水溶液中に火山ガラス質堆積物粉体を分散させ、アルカリ水溶液を滴下して、該粉体表面に酸化チタン水和物を析出させる方法がある。

【0012】塩化チタンを含有する塩酸水溶液を用いる方法は、まず、火山ガラス質堆積物粉体を、塩化チタンを含有する塩酸水溶液中に5～40重量%程度の濃度になるように均質に分散させて懸濁液を調製する。粉体濃度が上記範囲を逸脱すると本発明の効果が十分に発揮されないおそれがある。効果の点から、この粉体濃度の好ましい範囲は、10～30重量%である。

【0013】また、塩酸水溶液中の塩化チタン濃度は0.01モル/リットル以上が好ましく、特に0.05～0.2モル/リットルの範囲が好ましい。さらに塩酸の濃度は0.01モル/リットル以上が好ましく、特に0.1～1モル/リットルの範囲が好ましい。

【0014】次に、このように調製された懸濁液をかきまぜながら、これにアルカリ水溶液を徐々に添加して塩化チタンを加水分解させ、粉体粒子表面に酸化チタン水和物を析出させる。アルカリ水溶液としては、例えば炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素リチウム、炭酸水素アンモニウムなどを1種又は2種以上含む水溶液が挙げられるが、取り扱いやすく、収率が高いという点から、炭酸水素アンモニウムを含む水溶液が好ましい。このアルカリ水溶液の濃度は2モル/リットル以下が好ましく、特に0.5～1.5モル/リットルの範囲が好適である。このアルカリ水溶液の添加量は、懸濁液中の塩化チタンに対し、アルカリが0.8～1.2当量倍になるように選ぶのが有利である。また、このアルカリ水溶液を添加する際の懸濁液の温度は、一般に室温で十分であるが、必要ならば適当に加温してもよい。次に、硫酸チタンを含有する硫酸水溶液を用いる方法は、上記の方法において、塩化チタンを硫酸チタンに、塩酸水溶液を硫酸水溶液に変える以外は、上記の方法と同様に操作すればよい。

【0015】次に、懸濁液を固液分離するが、これは例えばろ過、遠心分離、デカンテーションなどの公知の手段により行うことができる。このようにして分離された固形分は次いで水洗などにより十分に洗浄したのち、乾燥処理し、次いでこの乾燥粉体を900～1100の範囲の温度において1～60秒間熱処理して発泡させる。この熱処理により、発泡粒子表面が酸化チタンで被覆されるので、粒子間の融着が効果的に防止される。熱処理温度が900未満では十分に発泡しないおそれがあるし、1100を超えると粒子間の融着が生じることがある。また、熱処理時間が1秒未満では十分に発泡しないおそれがあり、一方60秒を超えるとそれ以上の発泡は起こらず、むしろ粒子間の融着など、好ましくない結果を招来する。

【0016】このようにして加熱発泡させたものは軽量の中空体であるが、さらに、比重差分別、例えば水中における浮沈分離又は空気分級することにより、より軽量の中空体を回収することもできる。

【0017】このような方法によれば、粒径が50μm

以下で、粒子密度  $1 \text{ g/cm}^3$  以下の光触媒機能を有する酸化チタン被覆微細中空ガラス球状体を、原料の重量に基づき50%以上という高い回収率で得ることができる。なお、微細中空ガラス球状体に被覆された酸化チタンは、通常光触媒能の高いアナターゼ型となる。

【0018】

【発明の効果】本発明によれば、火山ガラス質堆積物粉末を原料として用い、高強度で白色度に優れ、かつ光触媒機能を有する酸化チタン被覆微細中空ガラス球状体を効率よく製造することができる。本発明方法で得られた光触媒機能を有する酸化チタン被覆微細中空ガラス球状体は、従来から利用されているセラミックス、コンクリート、プラスチックなどの軽量化充てん材として有用である。また、主にアナターゼ型の酸化チタンが被覆されているので、それ自体で太陽光による  $\text{NO}_x$  の分解や水上に浮遊している油の分解などに有効に利用できるし、あるいは塗料などに光触媒機能を付与する充てん材として利用することができ、この塗料を塗布して光触媒機能を有する環境浄化壁などを作製することができる。

【0019】

【実施例】次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

【0020】なお、微細中空ガラス球状体の強度は次の方法により測定した。すなわち、試料とるつぼ型ろ過器の質量をそれぞれ測定し、試料を網ふるい製試料容器に入れ、この試料容器を加圧容器中に入れて密閉し、8MPaまで加圧したのち、試料容器を取り出す。次に、試料をるつぼ型ろ過器で吸引ろ過し、乾燥して秤量する。次に従って算出した非破壊率  $S_c$  (重量%) をもって強度とする。

$$S_c = [100 - (D_{pa} - 1 - D_p - 1) / (D - 1 - D_p - 1)] \times 100$$

ただし、 $D_{pa}$  は加圧後の試料の粒子密度 ( $\text{g/cm}^3$ )、 $D_p$  は加圧前の試料の粒子密度 ( $\text{g/cm}^3$ )、 $D$  は加圧後の破壊された粒子の粒子密度 ( $2.35 \text{ g/cm}^3$ ) を示す。

【0021】実施例1

表1に示す組成をもつ火山ガラス質堆積物(福島県福島市飯坂町産出、通称福島白土)を解砕し、粉末原料を調製した。

【0022】

【表1】

福島白土の組成 (重量%)	$\text{SiO}_2$	74.84
	$\text{TiO}_2$	0.07
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	10.74
	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	1.55
	$\text{MgO}$	0.21
	$\text{CaO}$	0.94
	$\text{Na}_2\text{O}$	3.18
	$\text{K}_2\text{O}$	2.99
	灼熱減量	5.74
	合計	100.26

【0023】液体媒質として、水ガラス(JIS 3号)0.2重量%水溶液を用い、前記の粉末原料を投入し、粒子の水中沈降速度の差を利用する水簾により、分離粒度  $5 \mu\text{m}$  及び  $10 \mu\text{m}$  で分級した。分級粒子中に含まれる粒径  $10 \mu\text{m}$  を超える粒子の割合は、いずれの場合も10重量%以下であり、また粒径  $5 \mu\text{m}$  未満の粒子の割合は、いずれの場合も10重量%以下であった。

【0024】次に、この分級した粉末20重量部を、塩化チタン0.029モル/リットル及び塩酸0.056モル/リットルの濃度で含む水溶液100重量部に添加して均質に分散させたのち、この懸濁液を室温下でかきまぜながら、これに1モル/リットル濃度の炭酸水素アンモニウム水溶液を塩化チタンが加水分解する当量となるように、5時間で滴下した。その後、被覆処理された固形分をろ取したのち、水洗、乾燥した。

【0025】この乾燥粉末を、最高温度を1040とした加熱発泡装置に供給し、装置内を数秒で通過させて発泡させたのち、回収して回収物の粒子密度を測定するとともに、粉末X線回折を行った。結果を表2に示す。また粉末X線回折チャートを図1に示す。

【0026】比較例1

実施例1において、火山ガラス質堆積物の分級粉末に対し、被覆処理を行わなかったこと以外は、実施例1と同様にして操作した。しかし、加熱発泡装置内に火山ガラス質堆積物の分級粉末が多量に溶融付着して連続処理ができなかった。そこで、最高温度を1000としたところ、連続処理が可能となった。結果を表2に示すとともに、粉末X線回折チャートを図1に示す。

【0027】

【表2】

	加熱発泡			
	温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	粒子密度 ( $\text{g/cm}^3$ )	水中浮揚物含有割合 (重量%)	強度 (重量%)
実施例1	1040	1.10	36.5	91.7
比較例1	1000	1.36	24.4	99.0

【0028】表2から分かるように、実施例1は、比較例1に比べて加熱発泡物の粒子密度が小さい。なお、加熱発泡前の粒子密度は、両者共  $2.35 \text{ g/cm}^3$  であ

る。また、実施例1のものは、図1から、被覆した酸化チタンがアナターゼ型であるのが分かる。

#### 【0029】実施例2

実施例1で用いたものと同じ表1に示す組成の火山ガラス質堆積物を解砕し、粉末原料を調製した。この粉末原料を、目開き45 $\mu\text{m}$ の標準ふるいを用いて45 $\mu\text{m}$ で分級した。通過した45 $\mu\text{m}$ 以下の粒子をさらに空気分級機を用いて分離粒径10 $\mu\text{m}$ で分級し、粗粒を回収した。分級粒子中に含まれる粒径10 $\mu\text{m}$ 未満の粒子の割合は、10重量%以下であった。

【0030】次に、この分級した粉末25重量部を、塩化チタン0.1モル/リットル及び塩酸0.4モル/リットルの濃度で含む水溶液250重量部に添加し、室温下でかきまぜながら、1モル/リットル濃度の炭酸水素アンモニウム水溶液を2時間で塩化チタンが加水分解する当量となるように滴下した。その後、被覆処理された固形分をろ取したのち、水洗、乾燥した。

【0031】この乾燥粉末を、最高温度を1040とした加熱発泡装置に供給し、装置内を数秒で通過させて発泡させたのち、回収し、回収物の粒子密度を測定するとともに、粉末X線回折を行った。結果を表3に示す。また、粉末X線回折チャートを図2に示す。

#### 【0032】比較例2

実施例2において、火山ガラス質堆積物の分級粉末について、被覆処理を行わなかったこと以外は、実施例2と同様にして操作した。しかし、加熱発泡装置内に火山ガラス質堆積物の分級粉末が多数溶融付着して連続処理ができなかった。そこで、最高温度を1000としたところ、連続処理が可能となった。結果を表3に示すとともに、粉末X線回折チャートを図2に示す。

#### 【0033】

#### 【表3】

	加 熱 発 泡	
	温度(°C)	粒子密度(g/cm <sup>3</sup> )
実施例2	1040	0.61
比較例2	1000	0.95

【0034】表3から分かるように、実施例2は、比較例2に比べて加熱発泡物の粒子密度が小さい。なお、加熱発泡物の粒子密度は、両者共2.35g/cm<sup>3</sup>である。また、実施例2のものは、図2から、被覆した酸化チタンがアナターゼ型であるのが分かる。比較例2のものは、当然ながら、被覆処理を行っていないので、ガラスのハローだけである。

#### 【0035】実施例3

実施例2に用いた分級粉末25重量部を、硫酸チタン0.1モル/リットル及び硫酸0.2モル/リットルの

濃度で含む水溶液250重量部に添加し、室温下でかきまぜながら、1モル/リットル濃度の炭酸水素アンモニウム水溶液を2時間で硫酸チタンが加水分解する当量となるように滴下した。その後、被覆処理された固形分をろ取したのち、水洗、乾燥した。

【0036】この乾燥粉末を、最高温度を1040とした加熱発泡装置に供給し、装置内を数秒で通過させて発泡させたのち、回収し、回収物の粒子密度を測定するとともに、粉末X線回折を行った。結果を表4に示す。また、粉末X線回折チャートを図3に示す。

#### 【0037】実施例4

表4に示す組成をもつ火山ガラス質堆積物(島根県太田市町産出)を解砕し、粉末原料を調製した。

#### 【0038】

#### 【表4】

島根白土の組成 (重量%)	SiO <sub>2</sub>	71.92
	TiO <sub>2</sub>	0.29
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.38
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.66
	MgO	0.75
	CaO	1.53
	Na <sub>2</sub> O	1.86
	K <sub>2</sub> O	1.65
	灼熱減量	5.99
	合計	100.03

【0039】目開き45 $\mu\text{m}$ のJISふるいを用いた水ふるいと、実施例1と同様の粒子の水中沈降速度の差を利用する水簸により、分離粒度10 $\mu\text{m}$ 及び45 $\mu\text{m}$ で分級した。なお、分級粒子の平均粒径は28.8 $\mu\text{m}$ であった。

【0040】次に、この分級した粉末40重量部を、塩化チタン0.029モル/リットル及び塩酸0.056モル/リットルの濃度で含む水溶液100重量部に添加して均質に分散させたのち、この懸濁液を室温下でかきまぜながら、これに1モル/リットル濃度の炭酸水素アンモニウム水溶液を塩化チタンが加水分解する当量となるように、4時間で滴下した。その後、被覆処理された固形分をろ取したのち、水洗、乾燥した。

【0041】この乾燥粉末を、最高温度を960、1000とした加熱発泡装置に供給し、装置内を数秒で通過させて発泡させたのち、回収して回収物の粒子密度を測定するとともに、粉末X線回折を行った。結果を表5に示す。また粉末X線回折チャートを図4に示す。

#### 【0042】

#### 【表5】

加熱発泡			
温度 (°C)	粒子密度 (g/cm <sup>3</sup> )	水中浮揚物含有割合 (重量%)	強度 (重量%)
960	0.60	56.7	98.0
1000	0.30	73.2	72.0

【0043】表5から分かるように、温度上昇と共に加熱発泡物の粒子密度が小さくなっている。なお、加熱発泡前の粒子密度は、すべて2.35g/cm<sup>3</sup>である。また、図4から、いずれも被覆した酸化チタンがアナターゼ型であることが分かるとともに、原料中に若干含まれる長石も認められる。

#### 【0044】実施例5

鹿児島県鹿屋市に産する火山ガラス質堆積物を、目開き150μm及び300μmのJISふるいを用いた水ふるいにより、分離粒度150μm及び300μmで分級したのち、密度2.4g/cm<sup>3</sup>の臭化亜鉛水溶液を用いて浮沈分離を行い、密度2.4g/cm<sup>3</sup>以下の火山ガラス粉末を回収した。回収した粒径150~300μmの火山ガラス粉末の組成を表6に示す。

#### 【0045】

#### 【表6】

鹿児島産の組成 (重量%)	SiO <sub>2</sub>	73.68
	TiO <sub>2</sub>	0.16
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.38
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.96
	MgO	0.33
	CaO	1.47
	Na <sub>2</sub> O	2.96
	K <sub>2</sub> O	2.72
	灼熱減量	3.33
	合計	98.99

【0046】次に、この分級した粉末10重量部を、塩化チタン0.047モル/リットル及び塩酸0.188モル/リットルの濃度で含む水溶液100重量部に添加して均質に分散させたのち、この懸濁液を室温下でかきまぜながら、これに1モル/リットル濃度の炭酸水素アンモニウム水溶液を塩化チタンが加水分解する当量となるように、8時間で滴下した。その後、被覆処理された固形分をろ取したのち、水洗、乾燥した。

【0047】この乾燥粉末を、最高温度940とした加熱発泡装置に供給し、供給から排出までの滞留時間を60秒間として発泡させたのち、回収した。回収物の粒子密度は0.85g/cm<sup>3</sup>、水中浮揚物含有割合は47.7重量%、強度は83.3重量%であった。なお、加熱発泡前の粒子密度は2.35g/cm<sup>3</sup>である。図5に、粉末X線回折チャートを示す。この図5から分かるように、被覆した酸化チタンはルチル型である。

#### 【0048】比較例3

実施例5において、火山ガラス質堆積物の分級粉末について、被覆処理を行わなかったこと以外は、実施例5と同様に実施した。回収物の粒子密度、水中浮揚物含有割合及び強度は被覆処理試料とほぼ同じである。図5に、粉末X線回折チャートを示す。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1及び比較例1で得られた微細中空ガラス球状体の粉末X線回折チャート。

【図2】 実施例2及び比較例2で得られた微細中空ガラス球状体の粉末X線回折チャート。

【図3】 実施例3で得られた微細中空ガラス球状体の粉末X線回折チャート。

【図4】 実施例4で得られた微細中空ガラス球状体の粉末X線回折チャート。

【図5】 実施例5及び比較例3で得られた微細中空ガラス球状体の粉末X線回折チャート。

#### 【手続補正2】

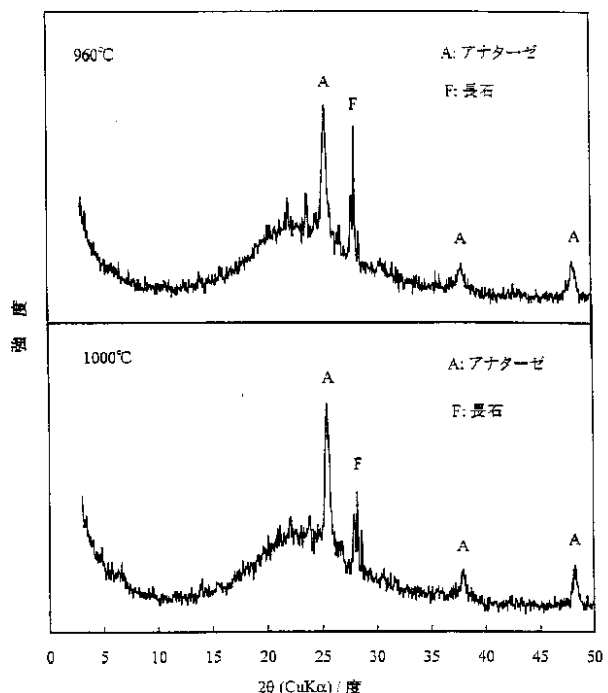
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図4

【補正方法】変更

【補正内容】

【図4】



#### 【手続補正3】

【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図5

【補正方法】変更

【補正内容】

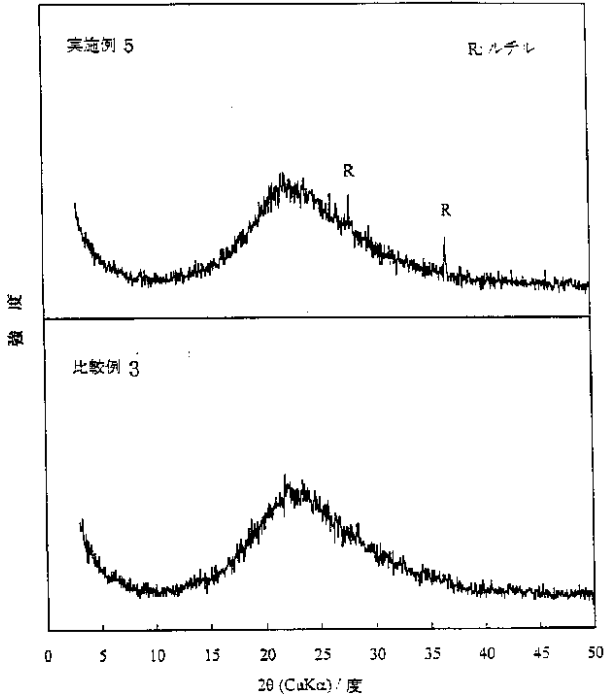
【図5】

【手続補正4】

【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図6

【補正方法】削除



フロントページの続き

(51)Int.Cl.7

C 0 9 C 3/06

// B 0 1 J 35/02

C 0 4 B 14/16

識別記号

Z A B

F I

C 0 9 C 3/06

B 0 1 J 35/02

C 0 4 B 14/16

テ-マコード (参考)

Z A B J