

技術論文

粒度分布を調整した二酸化チタンスラリーの作製

Study on Production of Titanium Dioxide Slurry with Controlled Particle Size Distribution



技術開発センター
基盤技術開発室
室長 野村 大志郎
Daishiro Nomura

技術開発センター
基盤技術開発室
係長 増住 大地
Daichi Masuzumi

技術開発センター
センター長付
係長 志賀 真
Makoto Shiga

技術開発センター
副センター長
博士(工学) 姜 孝京
Hyo-Gyoung Kang

技術開発センター
センター長
博士(工学) 永吉 英昭
Hideaki Nagayoshi

要旨

前報において、二酸化チタンスラリーの分散性が成膜速度に影響を与えていることを明らかにした。また、FTO ガラス上において、直径 500nm 未満の粒子は成膜にほとんど寄与していないことが示唆された。

本報では、二酸化チタン粒子の表面電位を変化させることで、二酸化チタンスラリーの粒度分布の調整を試みた。更に、粒度分布を調整した二酸化チタンスラリーを用いて、FTO ガラス上への成膜試験を行うことで、二酸化チタンスラリーの粒度分布が成膜性に与える影響を評価した。

Synopsis:

We have confirmed that the dispersibility of titanium dioxide slurry affects the speed of film forming in the previous report. It was also suggested that the particles with a particle size of less than 500 nm hardly contributed to film formation on the FTO (Fluorine doped Tin Oxide) glass. In this report, we have tried to control the particle size distribution of titanium dioxide slurry by changing the surface potential of titanium dioxide particles. Furthermore, by using the titanium dioxide slurry with a controlled particle size distribution, a film formation test on FTO glass was conducted to evaluate the influence of titanium dioxide slurry having different particle size distribution on film formability.

1. はじめに

スラリー液を用いた高速フレイム溶射法により、表面が平滑な透明導電膜付ガラス基板(Fluorine doped tin oxide :以下、FTO と記す)上に二酸化チタン膜が形成出来ることを見出している。しかし、その成膜のメカニズムについては不明な点が多く、品質安定の妨げになっている。

上記の課題を踏まえ、前報において、スラリーに含まれる粒子の分散性が成膜に与える影響を評価した¹⁾。その結果、一次粒子径 14nm の二酸化チタン粒子を原料としたスラリーの分散性を高くするほど、FTO 基板への二酸化チタン粒子の付着率が低下したことから、

粒子径 500nm 未満の二次粒子は火炎ガス流れの影響を強く受けるために、成膜にほとんど寄与しないことが示唆された。そのメカニズムを Fig.1 に示す²⁾。

本稿では、二酸化チタン表面の電位を調整することでスラリー中に意図的な凝集体の形成を行い、成膜に寄与しないと考えられる 500nm 未満の微粒子をスラリー中から除去することを試みた。粒子の表面電位を調整した二酸化チタンスラリーと調整していないスラリーをそれぞれ FTO ガラス基板に溶射することで二酸化チタン膜を形成した。膜厚および表面粗さを計測する事で、pH 調整および粒度分布が付着効率にもたらす影響を評価した。

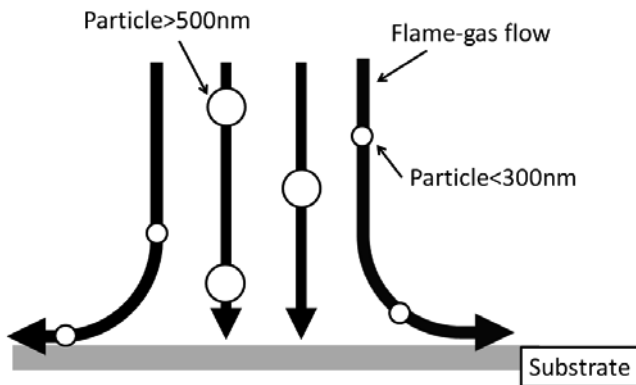


Fig.1 Film forming mechanism of slurry spraying

2. 試験方法

2.1 二酸化チタンスラリーのゼータ電位測定

二酸化チタン粉体である P90(一次粒子径 14nm、日本アエロジル社)を用いて、純水と混合することで、1wt.%の二酸化チタンスラリーを調製した。ゼータ電位測定時の粒子の沈降を軽減させるために、事前にスラリーを超音波により分散処理した。超音波振動子の出力は 1200W、周波数は 78kHz に設定した。ゼータ電位を計測する直前に二酸化チタンスラリーの pH が 4 から 9 の範囲で 5 点調整した後に、ゼータ電位計測を行った。各 pH で、3 回計測を行った。pH の調整は希釈したアンモニア水を用いた。ゼータ電位は、ゼータサイザーナノ ZSP(マルバーン社)を用いて計測した。

2.2 二酸化チタンスラリーの粒度分布測定

スラリー濃度が 1, 3, 5, 10, 20, 30wt.%になるように純水と P90 粉体を混合して、10g のスラリー液を調製した。混合したサンプルをボルテックスミキサーで 10 秒攪拌した後に、レーザー回折式粒度分布計 LS230(ベックマン・コールター社)を用いて、それぞれ、二酸化チタンスラリーの粒度分布を測定した。

更に、スラリー濃度が 1wt.%になるように純水と P90 粉体を混合して、10g のスラリー液を調製した。超音波による分散処理を行った後に、pH 4.2, 6.3, 7.3, 7.9, 8.8 に調整されたスラリー液を作製した後に、スクリー管内で 24 時間放置した。その後、先述と同様の手順で粒度分布計測を行った。

最後に、溶射成膜試験用に調合したスラリーの粒度分布を計測した。スラリー濃度が 5, 10wt.%になるように純水と P90 粉体を混合して、1000g のスラリー液を調製した。混合後、すぐに pH7.5 に調整したものと、超音波による分散処理を行った後に pH7.5 に調製したスラリーをそれぞれ作製し、粒度分布計測を行った。

2.3 溶射法による二酸化チタン膜の形成

高速フレイム溶射装置の構造を Fig.2 に示す。スラリーはバレルの先端に設けた供給口(ティップ部)から投入した。

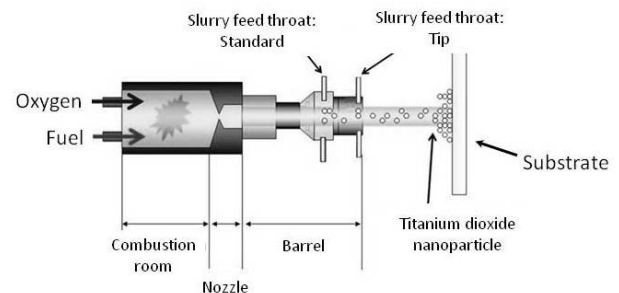


Fig.2 Schematic illustration showing structure of HVOF thermal spray gun

燃焼条件は、酸素および灯油の供給量を全て一定とした。灯油に対して酸素リッチになるように酸素の流量を調整した。二酸化チタン濃度が 5, 10, 15, 20wt.%になるように純水と P90 粉体を混合した。混合のみ行ったスラリーおよび混合・pH 調整後に 24 時間ガラス瓶内で保管したスラリー、混合・超音波による分散処理・pH 調整後に、24 時間ガラス瓶内で保管したスラリーを用いてそれぞれ溶射成膜試験を行った。pH 調整したスラリーについては、pH7.5 に統一した。

厚さ 2.7mm の FTO ガラス基板にスラリーを吹き付けることで二酸化チタン膜を形成した。スラリーは攪拌しながら供給量が一定になるように調整した。各スラリーを 1, 2, 3, 4, 5 回積層することで、膜厚の異なる二酸化チタン膜を作製して評価した。

2.4 二酸化チタン膜の評価

積層回数を変更して成膜した二酸化チタン膜の膜厚および表面粗さを測定した。測定は表面粗さ測定器(サーフコム 130A : 東京精密社)を用いて行った。膜厚は成膜部と非成膜部の段差測定により、計測した。サンプル毎に 3 点測定した平均値を膜厚とした。また、表面粗さの測定は日本工業規格(JIS B0601:2001)に準じて行った。粗さは 5 点測定の前平均値で表した。

3. 結果および考察

3.1 二酸化チタンスラリーのゼータ電位測定

二酸化チタン粉体 P90 と純水を混合したスラリーは pH4.2 と弱酸性であった。これは二酸化チタン合成段階で生成した塩化水素が粒子表面に微量残留していることに起因される。

二酸化チタンスラリーのゼータ電位計測結果を Fig.3 に示す。pH 調整していないスラリー(pH4.2)のゼータ電位は約22mVであり、プラス側に帯電していた。アンモニア水を加えて、pH を高くするほどゼータ電位は低下した結果、pH8 以上の時、マイナス側に帯電した。ゼータ電位の絶対値が 0 に近いスラリーほど、ゼータ電位計測中に粒子の沈降が発生しやすく、計測値のばらつきが大きいと信頼性に欠けるものであった。そのため、ゼータ電位が 0 になる等電点の正確な把握は困難であったが、近似線から pH7 前後であると推定した。

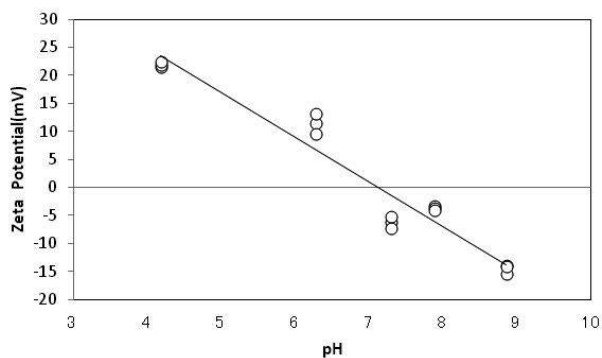


Fig.3 Relation between pH and zeta potential for titanium dioxide slurry

3.2 二酸化チタンスラリーの粒度分布測定

濃度 3wt.% と 30wt.% の P90 スラリーの粒度分布測定結果を Fig.4 に示す。約 100nm をピークとする粒子群と約 2000nm をピークとする粒子群が観察された。この粒子群の構成は 1~30wt.% で同一であったが、Fig.4 の a)3wt.% と b)30wt.% の通り、高濃度になるほど、粒子群は大径側にシフトしていた。

Fig.5 にスラリー中に含まれる 500nm 未満の粒子の比率を示す。pH 調整を行わない場合でも、スラリー中に含まれる P90 粉体の割合を高くすることで、溶射成膜に寄与しないと考えられる 500nm 未満の粒子の割合は低減した。しかしながら、30wt.% の高濃度スラリーにおいても、500nm 未満の粒子が 19Vol.% 含まれていた。

分散処理および pH 調整を行った後に 24 時間放置したスラリーの粒度分布測定結果を Fig.6 に示す。pH6.3, pH8.8 のスラリーはアンモニア添加に伴う pH 変化によって、pH 調整前のスラリー(pH4.2)に比べて、分散が進んだ。一方、ゼータ電位測定の結果から、等電点に近く表面電位が低い pH7.3 のスラリーに関しては、凝集が進行した。この現象は DLVO 理論の通り、分散・凝集は粒子表面の電位によって生じる反発力と、分子間引力(ファンデルワールス力)との総和によって、決定されることから説明出来る³⁾。

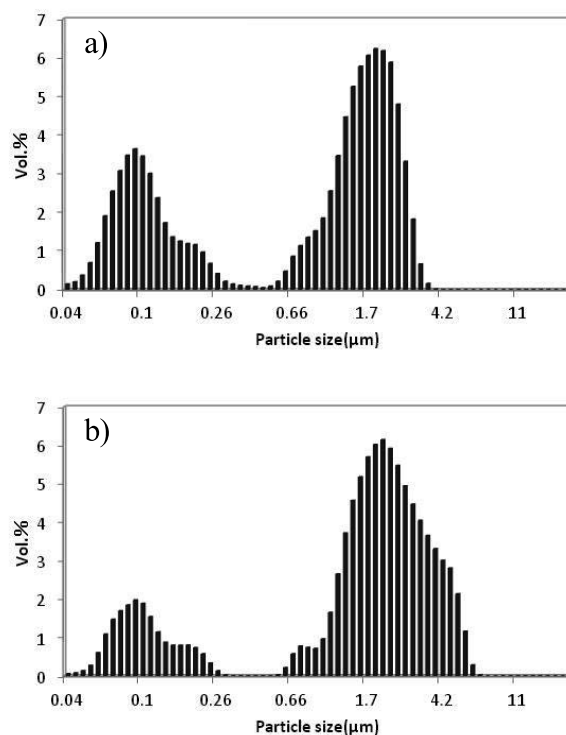


Fig.4 Particle size distribution with difference concentration from a)3wt.% to b)30wt.%

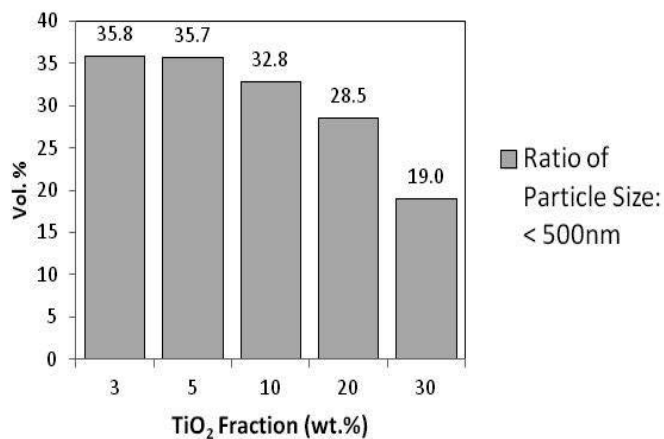


Fig.5 Ratio of particle size less than 500 nm with difference slurry concentration for titanium dioxide

Fig.7 にスラリー中に含まれる 500nm 未満の粒子の比率を示す。Fig.3 に示した通り、表面電位をほとんど帯びていない pH7.3 および pH7.9 のスラリーは凝集が進行した結果、500nm 未満の粒子の割合は 0% であり、溶射成膜に寄与しないと考えられる微粒子を完全に除去出来ていた。

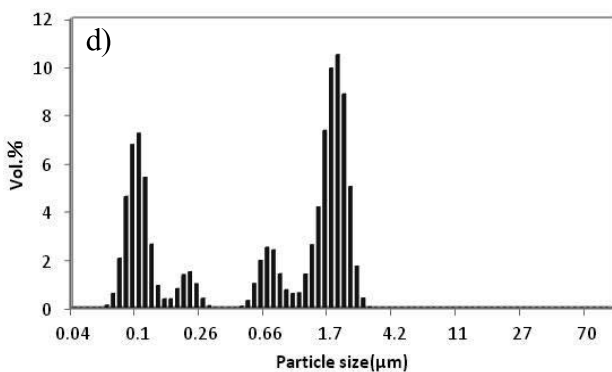
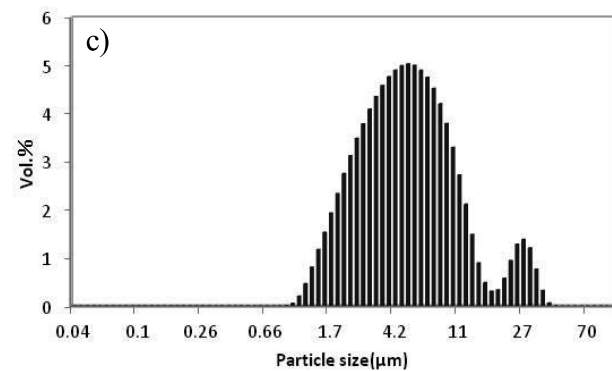
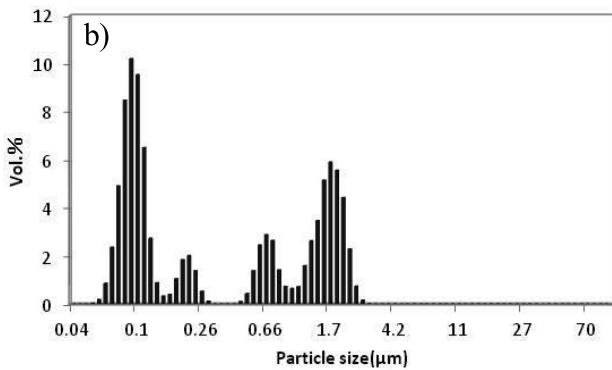
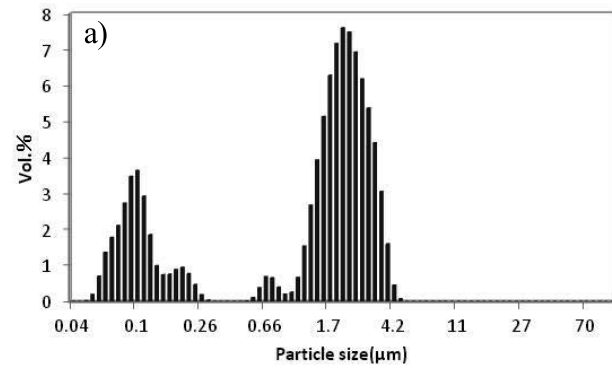


Fig.6 Particle size distribution when pH is changed (a)pH4.2 , (b)PH6.3 , (c)pH7.3 and (d)pH8.8

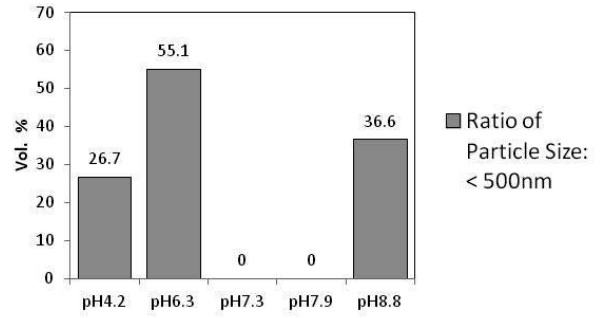


Fig.7 Ratio of particle size less than 500 nm to pH of titanium dioxide

Fig.8 に溶射成膜に使用した P90 スラリーの 10wt.% の粒度分布測定結果を示す。pH 調整前の分散処理の有無において、いずれのスラリーも 500nm 未満のスラリーを含んでいなかった。従って、高濃度、大量作製時においても、低濃度、少量調製での事前試験と同等の粒度分布が得られることが確認出来た。

Fig.9 に作製したスラリーの平均粒子径を示す。スラリーの濃度が高く、また事前に分散処理を行ったほうが、平均粒子径が増大していることから、スラリーの濃度および pH 調整前の分散処理が凝集性に影響を与えていることが分かる。

スラリー中から 500nm 未満の微粒子を無くしたスラリーを用いて、溶射成膜試験を行った。

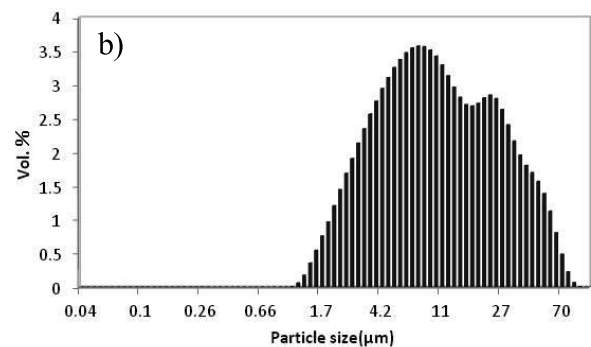
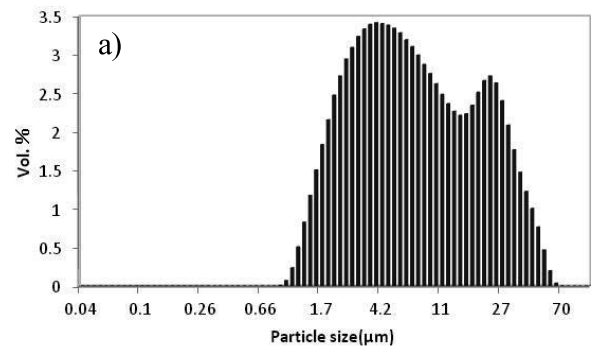


Fig.8 Effect of dispersion in titanium dioxide slurry a)with distributed processing and b)without distributed processing

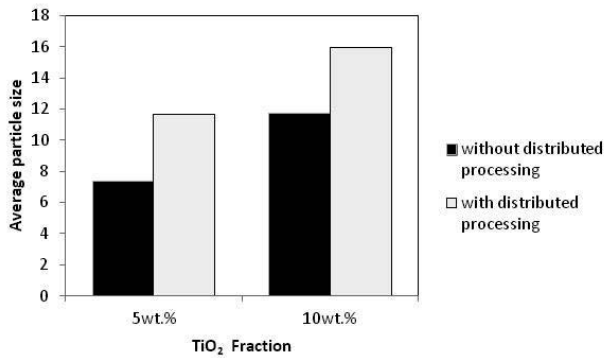


Fig.9 Relation between concentration of titanium dioxide slurry, and average particle size with or without process of dispersion

3.3 溶射法による二酸化チタン膜の形成と評価

Fig.10にpH調整を行っていないスラリーを用いた1回の溶射散布毎の膜厚を示す。膜厚は、スラリー濃度に比例して、増大していた。また、膜厚のばらつき(標準偏差)を Fig.10のエラーバーで示しているが、スラリー濃度が高くなるほど、1回の溶射散布毎の膜厚のばらつきが大きくなっており、スラリー濃度5wt.%と20wt.%を比較した時、標準偏差の比率は6.7倍におよんだ。粒度分布調整していないスラリーについて、濃度20wt.%の時、1回の溶射散布で膜厚は2.7 μ m程度増加した。

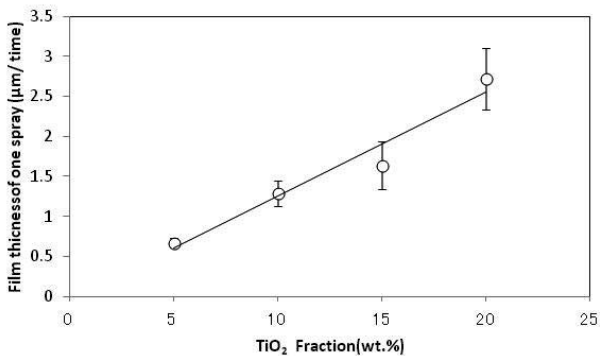


Fig.10 Relation between concentration of titanium dioxide slurry, and film thickness of one time spray without ph control

Fig.11にpH調整を行ったスラリーと行っていないスラリー、つまり粒度分布を調整したスラリーと調整していないスラリーの溶射散布毎の膜厚を示す。スラリー中に含まれるP90の濃度が5および10wt.%の時、pH調整の有無に関わらず、溶射散布毎の膜厚は同等程度を示した。一方、スラリー濃度を15wt.%にした時、pHを7.5に調整したスラリーを用いた溶射膜の膜

厚はpH未調整のスラリーに比べて、5倍程度に増大した。pH調整(粒度分布を調整)した15wt.%のスラリーは1回の溶射散布で膜厚が約10 μ mに達しており、Fig.10の結果から、pH調整していないスラリーの濃度を高くするだけでは達成できない付着量であることが分かる。従って、スラリーのpH調整による粒度分布コントロールは当初の想定通り、付着量増加に顕著に効果があることが明らかになった。

また、pH7.5に調整したスラリーは付着量の大幅な増加から、積層回数5回以内に膜の剥離が生じた。ここで、事前に分散処理を行っていないスラリーは膜厚15.8 μ mを上限として剥離が生じたのに対し、分散処理を行ったスラリーは膜厚27.2 μ mまで成膜出来ていることから、pH調整前の分散処理が粒子間の密着性に寄与していることが示唆された。

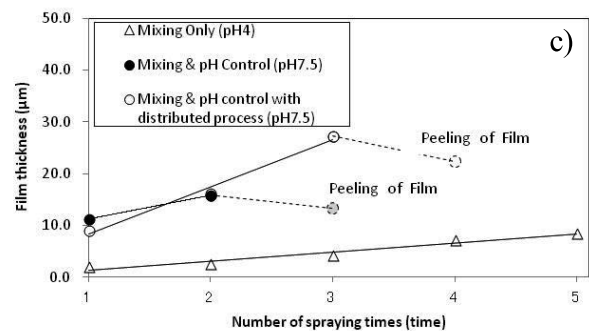
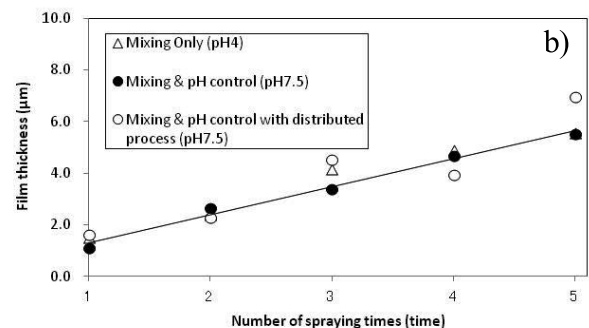
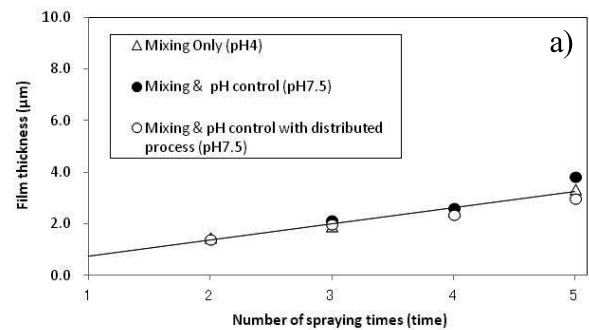


Fig.11 Film thickness when concentration of titanium dioxide slurry is changed (a)5wt.%, (b)10wt.% and, (c)15wt.%

pH 調整前の分散処理が、溶射膜にもたらす影響を考察した。Fig.12 に膜厚と平均表面粗さ Ra の相関を示す。pH を 7.5 に調整して吹きつけた溶射膜は pH を調整していない従来の溶射膜に比べて、同等の膜厚と比較した時、Ra が高くなっていた。一方、表面粗さのばらつき(標準偏差)をエラーバーで示しているが、分散処理を行って pH 調整を行った溶射膜は分散処理を行っていない溶射膜に比べて、表面粗さのばらつきが小さくなっていた。このことから、pH 調整前に分散処理を行うことで、膜がより均一に成膜されることが分かり、この結果、密着性の向上による厚膜形成が可能になったと考えられる。

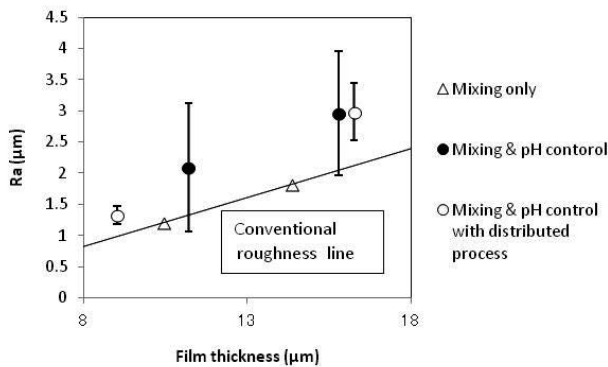


Fig.12 Relation between film thickness and Ra

最後に、P90 の濃度 5 および 10wt.%のスラリーが、粒度分布を調整したにも関わらず、成膜性に寄与していない点について、粒子間距離から考察した。

Woodcock の式より、スラリー中に含まれるナノ粒子の粒子表面間距離 $h(\text{nm})$ は、粒子径 $d_p(\text{nm})$ および粒子濃度 $F(\text{vol.}\%)$ で表すことが出来ることが分かる³⁾。

$$h = d_p \left\{ \sqrt{\left(\frac{1}{3\pi F} + \frac{5}{6} \right) - 1} \right\} \quad [1]$$

Woodcock の式から、スラリー濃度と粒子表面間距離の関係を表したものが、Fig.13 である。Fig.13 においては、P90(14nm)およびアナターゼ型酸化チタン(30nm)の密度を 3.9g/cm^3 として、酸化チタン濃度を vol.% から wt.% に変換した。

Fig.13 から、一次粒子径 14nm の P90 スラリーの表面間距離についてスラリー濃度が 15wt.% の時 12nm に達する。一方、スラリー濃度 10wt.% の時は 17nm、5wt.% の時は 28nm の表面間距離を有する事が確認出来た。

また、微粒子間に働くファンデルワールス力(F_{vdw})は次式で与えられる⁴⁾。

$$F_{vdw} = H_A d_p / (12h^2) \quad [2]$$

ここで、 H_A は粒子と溶媒の物質により決まるハマカー一定数($10^{19} \sim 10^{21} \text{J}$)である。同式より、粒子間に働くファンデルワールス力は粒子間表面距離の 2 乗に反比例することからスラリー濃度 5, 10, 15wt.% のファンデルワールス力の比はそれぞれ、1 : 2.7 : 5.4 であることが分かる。

粒子表面の電位調整により粒子間の反発力を軽減したスラリーにおいては、ファンデルワールス引力の影響が支配的であることから、スラリーを攪拌しながら溶射ガンに供給する際、10wt.% 以下のスラリーは凝集状態を維持出来ず分散されるのに対し、15wt.% のスラリーはファンデルワールス力の増大により、凝集状態を維持したまま、ガラス基板に吹きつけられていることが予想される。

スラリーに働くファンデルワールス力の調整はスラリーの見かけの粘性で管理することが可能であると考えられ、溶射散布時の付着量増加と膜厚のばらつき低減の両立を図ることで、実用性のあるスラリー調製技術になり得ると考えられる。

また、10wt.% 以下の低濃度スラリーについては付着量を増加させる手法も今後、検証していきたい。

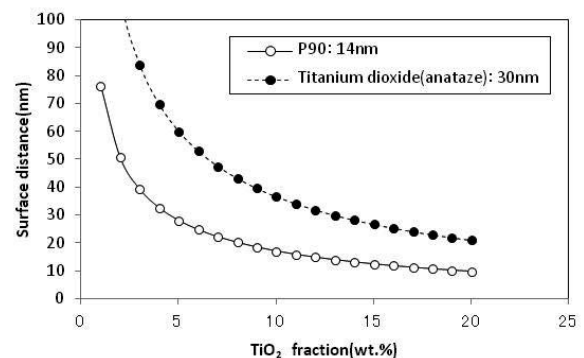


Fig.13 Relation between concentration of titanium dioxide slurry and surface distance

4. まとめ

今回、本稿により得られた結果を要約すると以下の通りである。

- 1) pH7~8 に調整することで粒子径 500nm 未満の微粒子を完全に除去できた。
- 2) 粒度分布調整していない酸化チタンスラリーはその濃度に比例して、膜厚(付着量)は増加した。
- 3) FTO ガラス基板において、pH を調整した後に 24 時間放置した 15wt.% の P90 粒子スラリーは、pH 調整していない同濃度のスラリーと比べて、成膜速度は 5 倍以上になることを見出した。このことから、スラリー中の粒度分布を調整することで、付着量は顕著に増加することを明らかにした。
- 4) pH 調整前の分散処理が溶射時の均一成膜および粒子間の密着性に寄与した。

謝辞

本開発の一部は、九州大学分子・物質合成プラットフォームおよび福岡県工業技術センター化学繊維研究所の設備を利用して実施しました。ご支援頂いた関係者の皆様に深く感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 野村 大志郎, 増住 大地, 志賀 真, 永吉 英昭
: フジコー技報, 23 (2015), 37-41
- 2) 明渡純 : 溶接学会誌, 75 (2006), 8, 29-37
- 3) 神谷秀博, 飯島志行 : 粉碎, 55 (2012), 12-13
- 4) 神谷秀博 : 微粒子工学大系, 1 (2003), 238-240