

研究活動報告

液相制御研究分野 (1997.1~1997.12)

教 授：杉本忠夫

助 教 授：村松淳司

助 手：伊藤宏行

研究留学生：王 寅 生

大学院学生：柴 史之，鈴木嘉朗

学 部 学 生：井上豊人，谷 博充，蓮本恭輔，川崎大生，桑川明弘
松本圭次

本研究分野は，素材形態制御部門の一員として，高品質素材の精密形態制御，特に超微粒子や微粒子のサイズや形状をきわめて精密に制御する手法の開発などの研究を推進している．1997年の研究活動を概括すると以下のとおりである．

A. 単分散微粒子の新合成法「ゲルゾル法」とその機構

液相制御研究分野では，先端材料の素材として重要な単分散粒子の工業規模の合成法の開発，あるいはそれら粒子を含むコロイド粒子生成機構の原理的研究を行っている．本年度も昨年度から引き続き，「ゲルゾル法」をさらに他の金属酸化物，金属硫化物，金属の微粒子合成に応用し，サブミクロン領域から数 nm までサイズを制御する方法を開発する研究まで拡大した．本年度は特に，金属アルコキシドをトリエタノールアミンで安定化させた錯体を出発物質にする手法を重点的に研究した．

1. 単分散チタニア粒子の合成

トリエタノールアミンで安定化させたチタンイソプロポキシドの水溶液にアンモニアを添加し，先ず100℃で経時してゲル化し，更にそれを140℃で経時することでアナターズ構造を有するスピンドル型均一チタニア粒子を得た．均一粒子を得るためには一段目のゲル化過程が極めて重要である．粒子の形態はアンモニア濃度に依存し，アンモニア濃度が高くなると，アスペクト比が大きくなった．粒子の核生成は，二段目の経時の初期にはほぼ終了し，その後は，ゲルの溶解過程が律速となり，単分散化される．引き続き，生成機構研究を実施している．

2. 単分散ジルコニア粒子の合成

同様にトリエタノールアミンで安定化させたジルコニウムプロポキシド水溶液にアンモニアを添加し，140~200℃で経時することにより，15nm 程度のサイズ分布の狭い正方晶ジルコニア粒子を得た．酢酸イオン存在下では，より安定な単斜晶系の非常に小さな粒子（2 nm 程度）が得られた．現在，これら粒子の焼結性に関する基礎研究を実施している．

また，アルコキシドを利用する粒子生成の応用として，単分散 BaTiO₃ 粒子調製も実施しており，この場合も，チタニア粒子生成系と同様にゲル化過程が重要であることがわかった．

B. その他の研究

1. 単分散ヘマタイト粒子表面上への貴金属超微粒子の選択成長

単分散エリプソイド型ヘマタイト粒子懸濁液に塩化金酸を溶解させ、100℃で経時することにより、2nm以下の金超微粒子を選択的にヘマタイト粒子表面に析出させることに成功した。塩化金酸とヘマタイトだけを共存させ、経時することで、ヘマタイト表面に選択的に金超微粒子を析出させることができる。析出量は、経時溶液のpHに強く依存し、pHが高いと表面以外に存在する金微粒子も観察された。

2. ハロゲン化銀における固液界面エネルギーの支配要因に関する研究

液相からの粒子生成において、最も重要な因子の一つであるにもかかわらず、系統的な研究がほとんど行われていない固液界面エネルギーの支配要因を、ハロゲン化銀を用いて実験的に検証し、理論との照合を試みている。粒径と過飽和度の関係を、TEM観察と銀電位の測定により求め、Gibbs-Thomson式により解析を行っている。現在、AgBrについて、温度、過剰臭化物イオン濃度、ゼラチンの有無等の影響について測定を行っている。

3. レーザー光トラッピング技術を用いた粒子間力の直接測定

水溶液中に分散している2粒子をレーザー光でトラッピングし、その粒子間力を測定している。トラッピング力を弱くすることにより、1つの粒子がもうひとつの粒子との間で作用する反発力あるいは引力で、トラップから外れる。この力を粒子間距離を変化量として測定することが可能となった。DLVO理論から予測される粒子間力を非接触で初めて実測できるものと期待される。

4. 希薄溶液からのヘマタイト生成における前駆体鉄錯体の同定と速度論的解析

希薄溶液からのヘマタイト生成において、直接生成に関与する鉄錯体を同定し、その速度論的解析を紫外・可視分光光度計等を用いて行った。まず、平衡論的解析では、低温下低pH領域からpHを連続的に固相析出領域まで増大させ、溶液に存在する各鉄錯体の各pHにおける平衡濃度を、紫外・可視分光法に数学的手法を導入して算出した。過塩素酸鉄溶液（ 5×10^{-4} M, イオン強度0.1M, 5℃）においては、pH 0付近では Fe^{3+} が支配的であり、pH上昇とともに FeOH^{2+} が生成する。一方、高イオン強度下でも同じ錯体であることが判明した。さらに、第3錯体の同定と、pHを固定し、粒子生成に至るまでの速度論的解析も行っている。