

研究活動報告

液相制御研究分野 (1993. 1~1993.12)

教 授：杉本忠夫；講 師：村松淳司；助 手：伊藤宏行
研究留学生；G. E. Dirige
大 学 院 生；三宅英明，持田武明
学 部 学 生；加藤 剛，下間靖彦

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。1993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とその生成機構

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をめざして、前年度は一種の固相変態を利用し、1~2mol/l という高濃度の FeCl_3 溶液からスタートして、立方体に近い単分散のヘマタイト ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) 粒子の合成に成功した。しかも生成したヘマタイトの収率はほぼ100%であった。これに燐酸イオンや硫酸イオンを加えると形態は一変し、両端が球形に膨らんだピーナツ型の粒子を得た。これらもきわめて単分散性の高い粒子であった。われわれは反応の特徴からこの方法による粒子形成法を仮にゲル-ゾル法と名付けた。即ち、ゾル-ゲル法の逆である。

本年度はこの新規な方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ミクロンまでサイズを制御する方法を開発する研究まで拡大してきた。

1. 単分散ヘマタイト粒子のサイズ制御

ゲル-ゾル法を進歩させ、任意のサイズの単分散ヘマタイト微粒子を合成する方法を見いだした。ヘマタイト粒子を調製する場合、原料には塩化第二鉄を用い、 NaOH を添加してゲルを調製する際には、 NaOH 量を当量より少なめにして鉄イオン過剰の状態にして100℃程度の温度で経時させる。得られた $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子はすべて 250Å 前後の一次結晶子で構成された多結晶体である。このゲル-ゾル法で得た 0.1 μm オーダーの多結晶ヘマタイトを遊星ミルを用いてグラインドして得た一次結晶子を種に用いて約 0.1 μm の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のサイズ及び形態をかなり自由に制御できる方法を開発し、また、出発塩のアニオンによって内部構造すなわち、一次結晶子のサイズ制御も可能であることを見出した。

この seeds (種) 法によりサブミクロン領域のスピンデル型単分散ヘマタイト粒子の合成に成功し、形態を維持しつつ磁性材料である $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (マグヘマイト) 粒子を作製する研究を引き続き行なっている。

2. 単分散ヘマタイト粒子の形状制御

前年度実施したヘマタイトの形態制御研究を引き続き行ない、2つ以上の水酸基をもつ種々の芳香族化合物の添加が生成するヘマタイト粒子の形状に与える効果を検討した。これは、結晶面によって異なるヘマタイトの Fe-Fe 間距離に着目し、この距離に適合する OH-OH 間距離を有する芳香族化合物を添加することにより、その面の成長を抑制させようとする方法である。実際、1つの OH 基しか有しない化合物では形状制御の効果はなく、また2つの OH 基を有しても芳香族構造の違いにより Fe-Fe 間距離に合致しないと形状効果がないことが分かった。さらに電子吸引力あるいは電子供与性の置換基を導入した化合物を添加物として用いて形状制御法に関する研究を行なっている。

3. 単分散フェライト微粒子の合成

本研究はゲル-ゾル法をフェライト系鉄酸化物に応用するものであり、本年度はスピネル型フ

ェライトであるコバルトフェライトおよびマグネトプランバイト型フェライトであるバリウムフェライトについて検討した。いずれの系でも得られるフェライト微粒子の形状やサイズ分布が出発物質や反応温度に著しく敏感であることが明らかになり、精密な制御を達成するための新たな反応条件の設定や添加物の検討を進めている。

4. 単分散ベーマイト微粒子の合成

アルミニウム塩水溶液に水酸化ナトリウムを作用させて得た濃厚な水酸化アルミニウムのゲルを加熱熟成することによりベーマイト (γ - AlOOH) のコロイドが生成することを見出した。本方法で得られる粒子の形状や粒子径は前駆体である水酸化物ゲルの pH や熟成時の温度、時間等、ゲル化、ゾル化各段階の操作条件に著しい影響を受けることが明らかになった。さらに、水酸化アルミニウムゲルを塩基性条件下で加熱熟成することにより生成する四角板状ベーマイトコロイドの単分散化に重点を置き、生成条件が得られるコロイド粒子の形態に与える効果や種粒子を利用した粒子サイズ制御に関する検討を行った。

5. その他のコロイド

同様なゲル-ゾル法による CdS 微粒子、金属 Cu 微粒子のサイズ、形状の制御技術の確立を目指して研究を行なっている。

B. その他の研究

1. 単分散シリカ微粒子の生成機構

水+1-propanol の混合液にアンモニアガスを導入して飽和させた後、所定の温度にして、攪拌下にテトラエトキシシラン (TEOS) を一気に添加して経時させ、単分散の球形シリカ粒子を得る (Stöber法) 反応の機構論的研究を行なった。

この加水分解反応では最初乳白色の $\text{Si}(\text{OH})_4$ ゲルが生成し、これが溶解してシリカ粒子が得られる。温度効果の実験から $\text{Si}(\text{OH})_4$ の脱水反応による SiO_2 の核生成速度は高温ほど速いこと、生成核数がある一定の数に達すると粒子成長の律速段階が SiO_2 上の表面反応過程から $\text{Si}(\text{OH})_4$ ゲルの溶解過程に移行し、過飽和度が下がるために核生成期と成長期が明確に分離されることが単分散化の要因であると考察した。さらに、詳細に機構研究を行なっている。

2. ヘマタイト粒子のコーティング

ヘマタイト表面に金属超微粒子を析出させ、ヘマタイト表面の性質を制御する研究を行なった。単分散スピンドル型ヘマタイト粒子を 100°C の希薄ニッケル塩水溶液中に分散させ、pH 調整により生成した $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 超微粒子をヘマタイト表面にヘテロ凝集させることにより吸着安定化させる。さらに表面の $\text{Ni}(\text{OH})_2$ をヒドラジン (N_2H_4) により還元することにより数 nm 程度のニッケル金属超微粒子を担持した単分散ヘマタイト微粒子を合成した。最初のヘテロ凝集による $\text{Ni}(\text{OH})_2$ のヘマタイト表面への吸着は $\text{Ni}(\text{OH})_2$ が結晶成長する前の段階でおこない、吸着後 100°C で経時させて結晶化させることにより、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ を安定化させる。これにより、金属ニッケルを選択的にヘマタイト表面上に形成させうることがわかった。

3. その他

以上の他、in situ UV セルを用いた単分散ヘマタイトコロイドの生成機構研究などを実施している。

C. 他の研究分野との共同研究

研究所改組に伴う柔軟な研究体制の発足を受け、他の研究グループとの共同研究にも積極的に取り組んでおり、例えばコロイドの分散・凝集挙動に関する基礎研究、コロイド溶液の微視的構造の解明、形態制御された微粒子の高性能電子顕微鏡観察、高炉排出ガスからのメタノール合成触媒の開発などを実施した。