

研究活動報告

液相制御研究分野 (1994. 1~1994. 12)

教 授：杉本忠夫；講 師：村松淳司；助 手：伊藤宏行
研究留学生：Grace E. Dirige, 王 寅生
大学院学生：三宅英明, 持田武明, 加藤 剛, 下間靖彦, 関口智久
学 部 学 生：高橋哲也, 中村彰信, 脇 周三

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。1994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、およびそれら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。これまでにある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、単分散擬似立方体ヘマタイト($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)粒子を多量合成することに世界で初めて成功した。さらに燐酸イオンや硫酸イオン、ジヒドロキシベンゼンなどを出発溶液に添加することにより、その形態を制御し、エリブソイド型やピーナツ型の単分散ヘマタイト粒子合成にも成功した。

本年度は、「ゲルゾル法」と名付けられたこの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た。

1. 単分散ヘマタイト粒子のサイズ・形態制御

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出し、さらに共存する Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 等のアニオン類や反応温度が一次結晶子のサイズ、表面構造、外形、単分散性等に及ぼす効果を詳細に検討した。

ゲルゾル法で通常得られるヘマタイト粒子は25nm前後の一次結晶子で構成された多結晶体である。この方法で調製した0.1 μm オーダーの多結晶ヘマタイト粒子を遊星ミルを用いてグラインドして得られる一次結晶子を種として用い、サブミクロンサイズのヘマタイト粒子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た。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。

また、調製時に共存する塩素イオンは成長するヘマタイトに強く吸着して{012}面の成長および内部を構成する一次結晶子の成長を大きく抑制するが、同時に成長する固体粒子の間の接合を抑制していることが分かった。さらに、系内に共存させた燐酸根も硫酸根も結晶子サイズを減少させる効果があるが、最適添加量同志と比較する限り、燐酸根による一次結晶子の成長抑制効果は硫酸根のそれより小さく、また燐酸根で形態制御した試料の方が硫酸根によるものよりも表面が緻密な構造になっていることが明らかになった。このように、添加アニオン等によって外形や内部構造がかなり異なり、逆にそれを利用して粒子の構造形態をかなり自由に制御できる手法が確立した。

一方、無機塩以外のヘマタイトの形状制御物質である、ジヒドロキシベンゼン系の添加物効果について、その吸着特性や粒子中への吸収メカニズムに関する機構論的研究も実施した。

2. 単分散フェライト系微粒子の合成

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、マグネタ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。特にコバルトフェライトに関しては、サイズ分布の狭い立方体状の微粒子が得られている。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。

3. ゲルゾル法の他の粒子調製への応用

一般に単分散粒子の調製には、(1)副生物生成反応の抑制、(2)核生成と粒子成長の分離、(3)成長する粒子同士の凝集の防止等の条件が必要であるが、ゲルゾル法によるヘマタイト合成では、平衡的に目的生成物(ヘマタイト)まで進行するような反応系にし、反応初期に目的生成物の核生成反応を終了させるとともに、積極的に前駆固体(アカガナイト、 $\beta\text{-FeOOH}$)を析

出させ、それをリザーバーとして粒子成長期に徐々に溶質を放出させるような系に仕立てることで、(1)(2)の条件を満たし、かつ前駆固体のゲル網で成長する粒子を包み込むことで(3)の問題を解決している。これはリザーバーからの目的生成物への相転移反応をうまく利用した方法である。つまりリザーバーと凝集防止機構の存在が多量合成法を実現させたわけであり、他の微粒子合成系でも応用は可能である。

3-1. 単分散 CdS 粒子の合成とその機構

半導体分野や触媒材料で応用範囲の広い CdS 粒子の単分散化に本ゲル-ゾル法を応用した。ここでは結晶性 Cd(OH)₂ ゼルを Cd²⁺ のリザーバーとし、溶出する Cd²⁺ イオンとチオアセトアミドから解離してくる S²⁻ イオンとの反応で CdS が合成される。その結果、1mol/l 程度の濃厚 Cd(OH)₂ 懸濁液にチオアセトアミドを作用させることにより、ほぼ100%の収率で40nm程度の球形単分散 CdS 粒子を調製することに成功した。また、この CdS 粒子も数 nm 程度の超微粒子から構成された多結晶体であることがわかったが、その生成は超微粒子の凝集による機構ではなく、溶解・硫化・析出という溶液相を経由した機構であることを確認した。

3-2. 単分散 Cu₂O 粒子の合成とその機構

濃厚 CuO 懸濁液からの単分散 Cu₂O 粒子の調製にゲル-ゾル法を応用した。この系の特徴は、最初のリザーバーの溶解、溶質の析出による粒子成長の間に還元反応を挿入させたことであり、最終の Cu₂O 析出反応が律速段階とならないように、溶解律速条件とした。その結果、0.5mol/l 程度の濃厚 CuO 懸濁液にヒドラジンを作用させることで、0.5μm 程度の球形単分散 Cu₂O 粒子を調製することに成功した。また、その生成にはゼラチンによるヒドラジンの CuO への直接アタック防止機構が効いており、溶液相を経由した機構であることを立証しつつある。

また、同様なゲル-ゾル法あるいはその原理を応用して、アルミニウム水酸化物系微粒子などのサイズ、形状の制御技術の確立を目指した研究も行なっている。

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 (SiO₂) 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 Si(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 Si(OH)₄ の脱水反応による SiO₂ の核生成速度は高温ほど速いことがわかった。また単分散化が達成されるのは、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 SiO₂ 上の表面反応過程から Si(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ためと考察した。現在、さらに詳細に機構研究を行なっている。

2. Ni 微粒子/ヘマタイト複合微粒子の合成

予め調製した単分散ヘマタイトの表面に、Ni(OH)₂ 超微粒子を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 Ni(OH)₂ をヒドラジン (N₂H₄) 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 Ni(OH)₂ のヘマタイト表面への吸着は Ni(OH)₂ が結晶成長する前の段階でおこない、吸着後100℃で経時させて結晶化させることにより、Ni(OH)₂ を安定化させた。さらに、この複合微粒子を触媒に応用するための研究を継続中である。

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、ハロゲン化銀の核生成機構研究、粒子間力の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み、多方面で成果を挙げた。