

## 研究活動報告

## 液相制御研究分野 (1995. 1~1995. 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：Grace E. Dirige, 王 寅生

大学院学生：柴 史之, 加藤 剛, 下間靖彦, 関口智久, 高橋哲也,  
中村彰信

学 部 学 生：有馬康弘, 細田真吾, 飯田好範, 岡田和己, 菊地秀昭,  
新徳義幸

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。1995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。さらに、本年度は生成機構研究を精力的に実施した。

##### 1. 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微粒子では、粒径分布の狭い粒子系が得られた。予め反応系内に生成させたフェライトの核を溶解度の低い $\beta$ -FeOOHと $\text{Co}(\text{OH})_2$ とから徐々に溶出するFeおよびCoイオンにより成長させることで粒子成長期の過飽和度を低く保ち、核生成期と粒子成長期の分離を図った。また針状結晶である $\beta$ -FeOOHは系の粘性を著しく高め、Feのリザーバーとしてだけでなく成長粒子間の凝集防止にも寄与しており、従来の共沈法等に比して粒子径分布が極めて狭い粒子を合成することに成功した。引き続き、生成機構研究を推進している。

##### 2. 単分散 $\text{Cu}_2\text{O}$ 粒子の合成とその機構

濃厚CuO懸濁液からの単分散 $\text{Cu}_2\text{O}$ 粒子の調製にゲルゾル法を応用した。この系の特徴は、最初のリザーバーからの溶解、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 $\text{Cu}_2\text{O}$ 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、 $0.5\text{mol dm}^{-3}$ 程度の濃厚CuO懸濁液にヒドラジンを作用させることで、 $0.5\mu\text{m}$ 程度の球形単分散 $\text{Cu}_2\text{O}$ 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た。

##### 3. 単分散塩基性硫酸アルミニウム粒子の合成とその機構

ゲルゾル法を応用して、硫酸アルミニウム及び硝酸アルミニウムの混合水溶液とNaOH水溶液とから得たアルミニウム水酸化物ゲルを加熱熟成することにより単分散塩基性硫酸アルミニウム( $\text{H}_3\text{OAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ )粒子を調製することに成功した。塩基性硫酸アルミニウム粒子は前駆固体の溶解—再析出機構で成長しており、系に添加する種量に応じて生成する粒子のサイズを制御できることが示された。また本反応系で単分散化が達成されたのは、核生成が反応初期に集中して起こることと、水酸化物のゲル網による粒子保持効果とによるものと考察した。

同様なゲルゾル法あるいはその原理を応用して、金属コバルト粒子、あるいは金属ニッケル粒子の合成研究を実施し、成果をあげつつある。

#### B. 均一濃厚溶液からの単分散粒子の合成

濃厚不均一系（溶液相と固相、共存系）としては、ゲルゾル法による単分散粒子の合成に目途がしたが、本年度は濃厚均一溶液からの単分散粒子の合成に関する新規研究に着手した。これは、金属錯体をゲルゾル法における前駆固体に代わる金属イオンのリザーバーとして用いるもので、この場合、成長する粒子の激しい凝集をゼラチン等の保護コロイド作用を持つ物質の添加によって防止する。

## 1. 単分散 CdS 粒子の合成とその機構

エチレンジアミン4酢酸(EDTA)をキレート剤として用いて合成した $\text{Cd}^{2+}$ EDTA錯体とチオアセトアミド(TAA)を出発物質にして、濃厚均一系からの単分散CdS粒子の合成に成功し、さらにその生成機構研究を実施した。 $\text{Cd}^{2+}$ EDTA錯体の濃厚溶液にTAAを作用させることにより単分散球形CdS微粒子を調製した。 $\text{Cd}^{2+}$ EDTA錯体は、直接には硫化されないことから、従来報告してきた水酸化カドミウムゾルに代わる $\text{Cd}^{2+}$ のリザーバーである。系には酢酸アンモニウムを共存させたが、これにはpHバッファー効果(TAAの解離度、溶液組成を経時中一定にさせるため)と成長のための溶剤効果( $\text{Cd}^{2+}$ EDTA錯体リザーバーから $\text{Cd}^{2+}$ アンモニア錯体を生成させ、その濃度を一定にすることにより過飽和度を上げずに成長させるため)が期待されたからである。これにより、核生成は当初溶液中に存在した $\text{Cd}^{2+}$ あるいはそのアンモニア錯体がすべてTAAにより硫化されることにより終了し、その後はアンモニア錯体の硫化反応による粒子成長のみが起こる。また、反応系にはゼラチンを共存させ、生成する粒子間の凝集を防止した。

## C. その他の研究

### 1. 単分散ヘマタイト微粒子表面上への水酸化ニッケル超微粒子の選択成長

単分散ヘマタイト微粒子表面の修飾法として、溶液からのヘマタイト表面への水酸化ニッケル超微粒子の選択成長法を開発した。水酸化ニッケルゲル+ヘマタイト粒子共存系を加熱熟成させると、ゲルが溶解し、ヘマタイト表面に結晶性水酸化ニッケルが選択的に成長することがわかった。水酸化ニッケルの析出量は下地のヘマタイト粒子の表面積に強く依存した。内部表面を有しない単結晶型ヘマタイトと多結晶型ヘマタイト(ゲルゾル法により調製)の水酸化ニッケル析出量の比は、窒素吸着により求めた比表面積の比にほぼ等しく、多結晶型粒子の内部にまで水酸化ニッケルが析出したことがわかった。また、単独系では六角盤状粒子しか得られないpH領域においても選択成長した水酸化ニッケルはスピンドル状であり、ヘマタイトと同じ六方晶系構造であることから、エピタキシャル成長したものと考えられる。

### 2. 希薄溶液系の生成機構研究

#### 2-1. 均一溶液系における塩化銀単分散粒子の自発核生成機構

均一溶液系における塩化銀単分散粒子の核生成機構を解明するため、予め系中に存在させた銀-アンモニア錯体を反応時間とともに徐々に分解することにより銀イオンを放出させ、系内に過剰量存在する塩化物イオンと反応させて塩化銀単分散粒子を生成するという反応系を構築した。系の過飽和度を銀イオンポテンシャルを測定することにより評価し、銀-アンモニア錯体の分解速度と系の過飽和度、生成核数との関係を実験的に求めた。この実験結果と新たに提案する核生成機構の理論との照合を行い、均一溶液系における塩化銀単分散粒子の核生成機構を明らかにした。

#### 2-2. 希薄溶液からの単分散スピンドルヘマタイト粒子の成長機構

塩化鉄溶液にリン酸根を微量添加して100℃で経時することにより、単分散スピンドルヘマタイト粒子が合成されることはよく知られているが、この成長機構については凝集機構モデルが提案されているが、未だ十分な解析がなされていない。本研究では、成長中の粒子と溶液相の精密分析(XRD, FT-IR, TEM, ICP, SA-DIFF)、かつ種による成長促進効果、さらには、立方体状粒子の形状変化観察等の手法を用いて解析した結果、スピンドル粒子の成長機構が、いわゆる凝集機構ではなく、LaMerモデル機構で進行することがわかった。

#### 2-3. 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まで増加させ、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。その結果、pH 0付近では $\text{Fe}^{3+}$ が支配的であり、pH上昇とともに $\text{FeOH}^{2+}$ が生成し、固相析出直前のpHでは、2核錯体である $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$ が急激に増加する傾向があった。さらに、速度論的解析により、この鉄の2核錯体が徐々に蓄積し、核生成が始まることが示唆された。

以上の他、ヘマタイト粒子表面への金超微粒子の選択還元析出、レーザー光を用いた粒子間力研究などを実施している。

## D. 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。