

研究活動報告

液相制御研究分野 (1996.1~1996.12)

教 授：杉本忠夫，助教授：村松淳司，助手 伊藤宏行
 PDF 研究員：陳 四 明
 研究留学生：王 寅生
 大学院学生：柴 史之，高橋哲也，中村彰信，鈴木嘉朗
 学 部 学 生：飯田好範，岡田和己，菊地秀昭，新徳義幸
 井上豊人，谷 博充，蓮本恭輔

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。1996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、本年度はヘマタイト粒子の形態制御機構研究を精力的に実施した。その他のゲルゾル法合成研究について下記に示す。

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150~250℃で経時することでアナタース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、一段目のゲル化過程にはほぼ終了し、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。

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いる。

2. 単分散金属ニッケル粒子の合成とその機構

「ゲルゾル」法による濃厚溶液からの単分散粒子合成の応用として、リザーバーには Ni(OH)₂ 結晶、凝集防止剤には主としてポリエチレングルコールを用いて単分散金属 Ni 粒子を合成した。金属 Ni 粒子は、硝酸ニッケルと NaOH 各溶液を混合し、100℃で24時間経時後洗浄して得られる Ni(OH)₂ をポリエチレングルコール (PEG) 溶液に所定濃度懸濁させ、所定濃度の NaH₂PO₂ 溶液を50℃で混合し、経時させることにより調製した。核生成は還元剤投入時に存在する Ni²⁺ イオンが速やかに還元されることにより終了し、成長時にはリザーバーである Ni(OH)₂ からの Ni²⁺ イオンの溶解速度が律速となって、新核生成を起こすことなく、単分散化される。また、還元剤の還元力は pH に強く依存し、還元が律速段階となるような系では、新核生成が起こり、多分散系となった。

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ついたが、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. 単分散金属硫化物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 Cd²⁺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たが、この手法を他の多くの金属硫化物の単分散粒子の合成とそのサイズ制御に拡張する研究を実施している。そのためには、各金属イオンとそれに適合するキレート化剤の安定度定数との一般的関係を求める必要がある。当研究室では、この一般則を確立するとともに、実際の反応系に

適用したところ、種々のキレート化剤を用いて、CdS, CuS, PbS, NiS 等の単分散粒子を得ることができた。

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

水酸化ニッケルの種々の形態の単分散ヘマタイト担体上における結晶方位及び水素還元後の Ni 超微粒子の担体との接合形態の詳細な観察を行い、その粒径制御法の検討を行った。また、異なる形態のヘマタイト粒子を使用した場合、あるいは単分散シリカ粒子や工業触媒担体として用いられるシリカゲルに担持した場合についても検討した。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はほぼ等しく、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。

2. 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℃あるいは150℃で経時することにより、5nm 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。

3. Co(OH)₂ を選択析出させた単分散ヘマタイト粒子の還元による磁性体粒子の合成

先ず、ゲルゾル法で得た単分散スピンドル型ヘマタイト (α -Fe₂O₃) 粒子の表面に、水溶液中での Co(OH)₂ の溶解-再析出過程を利用して選択的に Co(OH)₂ 粒子を析出させた。続いて、その Co(OH)₂/ α -Fe₂O₃ 粒子を焼結防止策を講じつつ適当な条件下で水素により気相還元することで、単分散性を維持したまま複合磁性体微粒子に変換できることを見出した。講演では、焼結防止の効果や、使用するヘマタイト粒子の構造、還元条件などが最終的に得られる磁性体粒子の単分散性や磁気特性に与える影響について検討した。

4. 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。

5. 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。

6. 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。過塩素酸鉄溶液 (5x10⁻⁴ M, イオン強度 0.1M, 5℃) においては、pH 0 付近では Fe³⁺ が支配的であり、pH 上昇とともに FeOH²⁺ が生成する。一方、高イオン強度下では、Fe₂(OH)₃⁺ 錯体が支配的になることがわかった。さらに、濃厚溶液 (0.5 M, イオン強度 3.4 M, 5℃) でも、添加した酸・アルカリ量と pH 変化を比較することにより、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。