

研究活動報告

液相制御研究分野 (1998.1~1998.12)

教授：杉本忠夫
助 教 授：村松淳司
助 手：伊藤宏行, 柴 史之
研究留学生：周 興平
大学院学生：小西暢彦
学 部 学 生：川崎大生, 桑川明弘, 松本圭次, 斉藤真也, 佐藤 仁,
増永靖隆

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極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。1998年の研究活動を概括すると以下の通りである。

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なっている。本年も昨年から引き続き、「ゲル-ゾル法」をさらに他の粒子合成に応用する研究を展開し、さらにヘマタイト粒子の形状および内部構造制御の機構解明も行った。

1. 結晶性の均一ジルコニアナノ粒子の生成機構

ジルコニウムプロポキンドをトリエタノールアミンと錯形成させて安定化し、アンモニアを添加して、200℃で3日経時することにより、均一サイズの結晶性ジルコニアナノ粒子を得た。この粒子のサイズは、酢酸根等の強い吸着作用を利用して、2.5~15nmの間で制御できた。また、焼結性能を調べたところ、単分散球形アモルファス粒子や市販の焼結材料用ジルコニア粒子に比較して高い密度になっていた。さらに、Y含有粒子も合成し、焼結材料に用いたところ、市販の粒子や単分散アモルファス粒子に比べて、極めて高い焼結性能を示した。

2. 単分散スピンドル型単結晶ヘマタイト粒子のサイズ形態制御と磁性材料への変換

予め β -FeOOHをリン酸根存在下で合成し、十分に水洗した後0.5~1Mの濃度となるように0.06M HCl, 0.5M NaNO₃の水溶液に分散させ、ヘマタイトの種粒子を添加した後、140℃で1日経時することで、単分散スピンドル型単結晶ヘマタイト粒子が得られた。この方法では、添加する種の量と β -FeOOH合成時のリン酸根濃度を変えることで、サイズおよびアスペクト比を系統的に制御することが可能である。さらに、これらの粒子の形状を維持したまま磁性材料であるマグネタイトやマグヘマイトへと変換する方法の検討を進めている。

3. 硫酸根およびリン酸根による単分散ヘマタイト粒子の形状および内部構造制御

単分散ヘマタイト(α -Fe₂O₃)粒子の合成では、硫酸根やリン酸根を少量添加することにより、形態を擬立方体から、六方晶のc軸方向に伸びた、エリプソイド、ピーナツ型粒子に制御することができる。これは、添加物イオンがc軸に平行な面に強く吸着することによって、その面に垂直な方向の成長が抑制される為と推定し、ヘマタイト上のFe-Fe間距離と添加物イオンのO-O間距離の各結晶面におけるマッチングの違いで説明してきた。本研究では、ヘマタイトの各面におけるこれらイオンの吸着等温線を作成して吸着に面選択性があることを明らかにし、かつ、吸着した添加物イオンの状態をFT-IRで詳細に解析することにより吸着状態にも面による相違があることを示し、上述の形態制御機構を実証するとともに、内部構造制御に関しても両者の添加物イオンの挙動の相違について比較検討した。

B. その他の研究

1. 単分散酸化物粒子表面への貴金属ナノ粒子の選択析出

還元剤を特に加えなくてもヘマタイト粒子等が存在すれば、 Au^{3+} イオンは単に 100°C 程の温度に加熱することにより、その上で選択的に還元されて Au ナノ粒子が析出することを見出した。本方法は還元剤を特に加えないで行う穏和な還元反応を利用して、非常に微細な貴金属ナノ粒子を担体上に選択析出させることを特徴としている。同様の方法で、ヘマタイト、チタニア、ジルコニア等の単分散酸化物微粒子を担体とし、Au の他、Pt, Pd, Ir, Rh, Ru 等の貴金属の塩化物塩溶液を用いて、先ず担体表面に水酸化物を析出させ、次いで水素還元を行うことで、数nm の貴金属超微粒子を得る手法の研究を続けている。

2. 希薄系および濃厚系における単分散酸化銅粒子の生成機構

単分散 CuO 粒子の成長が一次粒子を経由する凝集機構か、水酸化物等の前駆固体の溶解で放出された溶質の析出によって進行するのかを、種晶による効果や TEM, SEM の詳細観察によって明らかにした。粒子生成系に種を添加した場合、凝集機構であれば、一次粒子という固体を経由しそれが成長中の粒子に単に凝集して進行するので、種粒子の存在によって CuO の生成反応が促進されることは決してないが、分子またはイオン状の溶質の析出の場合には、種添加による全固体表面積の増大により、溶解析出反応が促進されるはずである。実際に種添加実験を行うと、希薄系でも濃厚系でも種による著しい反応促進効果が認められ、粒子成長が凝集機構ではなく溶解再析出機構に基づき溶質の析出によって進行することを明らかにした。

3. 鉄溶液からの単分散ヘマタイト粒子生成における前駆鉄錯体の作用機構

すでに、稀薄鉄溶液系におけるヘマタイト粒子生成に関して、ある特定のヒドロキシン鉄錯体がある前駆体であることを分光学的につきとめている。本年はさらに、高 Fe 濃度あるいは高電解質濃度の領域での錯体の同定と定量を分光学的に行うと同時に酸アルカリ滴定法からの定量及び同定解析を行い、加えて前駆錯体の速度論的挙動の検討も行った。pH と光学吸収との関係から、本研究室で開発したスペクトル法解析により錯体の安定度定数を求め、さらに酸アルカリ滴定法の結果を総合すると、pH の上昇とともに、 $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{FeOH}^{2+} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow (\text{HO})_2\text{Fe}-\text{O}-\text{Fe}(\text{OH})_2 \rightarrow$ ヘマタイトの核の経路を辿るものと結論された。さらに速度論的解析も行い、ヘマタイトの核生成に至る過程を明らかにした。

4. レーザートラッピング技術を用いたコロイド粒子間力の直接測定

2本のレーザービームで対のコロイド粒子を捕捉する基礎技術に基づいて、粒子間力と粒子間距離を正確に測定する方法を開発した。この方法を用いて、ポリスチレンラテックス粒子に作用する粒子間力を、電解質濃度の異なる水溶液中に分散させた状態、あるいは水面に浮遊させた状態で、粒子表面間距離の関数として測定することに成功した。水溶液中に分散させた状態では、得られた結果は DLVO 理論に極めてよく一致した。一方、水面に浮遊させた状態では、水中の場合よりも明らかに遠方まで作用する力が認められ、これは水の表面張力によるものと考察した。

5. ハロゲン化銀 (AgCl, AgBr) における固液界面エネルギーの支配要因

ハロゲン化銀の固液界面エネルギーを、Gibbs-Thomson 効果による溶解度の粒子サイズ依存性を利用して実験的に測定し、新たに導いた界面エネルギーの理論式との照合を行った。両者は非常に良く一致し、理論の妥当性が示された。また、ハロゲン化銀表面へのハライドイオン及びゼラチンの吸着の効果も、理論的、実験的に検証した。

6. 均一ゼラチン溶液からの単分散ハロゲン化銀粒子の自発核生成

均一系における核生成機構を明らかにするために、アルカリ条件下で予め生成させた銀-ゼラチン錯体から、硫酸ジエチルの加水分解による pH 変化に伴って徐々に放出される銀イオンと、液相中に添加してあるハライドイオンを反応させるといって、単分散ハロゲン化銀粒子の均一核生成系を構築した。銀電位から求めた過飽和度の経時変化は、いわゆる LaMer 図に良く一致した。均一閉鎖系に関する単分散粒子の核生成理論と結果との照合を行い、解析を行った。