

<記事>液相制御研究分野 (2000.1-2000.12) (研究活動報告)

著者	杉本 忠夫, 村松 淳司, 伊藤 宏行, 武 四新, 陳 洪齡, 周 興平, 白田 聡, 藪下 英典, 増永 靖隆, 植田 行晴, 小野 昭裕, 宍戸 宏光, 岩谷 悠平, 田辺 寛
雑誌名	東北大学素材工学研究所彙報 = Bulletin of the Institute for Advanced Materials Processing, Tohoku University
巻号	56
ページ	126-127
発行年	2001-03-01
URL	http://hdl.handle.net/10097/34353

【研究活動報告】 液相制御研究分野 (2000. 1~2000. 12)

教授：杉本忠夫
助 教 授：村松淳司
助 手：伊藤宏行
研究機関研究員：武 四新
政府派遣研究員：陳 洪齡
研究留学生：周 興平
大学院 生：白田 聡, 藪下英典
学 部 学 生：増永靖隆, 植田行晴, 小野昭裕, 宍戸宏光,
岩谷悠平, 田辺 寛

本研究分野は、素材形態制御研究部門の一員として、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。2000年の主要な研究活動は、以下のように概括される。

A. 単分散微粒子の新合成法「ゲル-ゾル法」とその機構

本研究分野では、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、当研究室で開発された濃厚系での単分散粒子合成法である「ゲル-ゾル法」の適用範囲の拡大を目指す研究を展開した。

A-1. アナターズ型チタニア粒子のサイズ形態制御とその機構

加水分解しやすいチタンイソプロポキシドにトリエタノールアミンで錯化处理すると、安定なチタン錯体となる。この水溶液（最終濃度 0.25 M）の pH を調整して加熱経時することにより、得られる立方体状のアナターズタイプのチタニアのサイズを数 nm から数十 nm の範囲で制御できることが見出された。また、pH を 13 程度まで高くすると、トリエタノールアミンが形態制御剤として作用し、エリプソイド型粒子が得られることが分かった。さらには、種粒子の添加によるサイズ制御手法の確立も行った。現在は、詳細な生成機構の解明を目指して、分光学的な手法を駆使し、チタン錯体の構造やその平衡論、前駆錯体の同定などの検討を進めている。

A-2. 単分散チタン酸バリウム粒子の合成

加水分解しやすいチタンイソプロポキシドをトリエタノールアミンで錯化处理し、安定なチタン錯体を得る。これと水酸化バリウムとの混合溶液（最終 Ti^{4+} 濃度 0.25M）を室温で1時間経時してゲル化させた後、高温でさらに経時すると、その条件により、立方体状、六角柱状、あるいは球状のチタン酸バリウム粒子が得られることが分かった。現在、添加物や種添加による粒子サイズの制御、さらには生成機構についての検討を進めている。

A-3. 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応用

予め β -FeOOH をリン酸根存在下で合成し、十分に水洗した後 0.5M の濃度となるように 0.06M HCl, 0.5M NaNO₃ の水溶液に分散させ、別途多結晶ヘマタイト粒子を粉碎して得た種粒子を添加した後、140°Cで経時して単分散スピンドル型単結晶ヘマタイト粒子を得た。これを水素還元、さらに空気酸化することで、出発のヘマタイト粒子の形態を維持したままマグネタイトおよびマグヘマイトへと変換した。粒子のサイズおよびアスペクト比を添加する種の量と β -FeOOH 合成時のリン酸根濃度を変えることで系統的に変化させ、その磁気特性を検討したところ、保磁力は粒子のアスペクト比に依存するが、各アスペクト比での最高保磁力を示す粒子体積はアスペクト比によらずほぼ一定であることなどが明らかになった。

A-4. ゲル-ゾル法によるアンチモン酸鉄ナノ粒子の形態制御と触媒特性

塩化鉄を塩化アンチモンに加えて溶解させた後水を加えて混合水溶液とし、これを pH 調整した後（最終 $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Sb}^{5+}] = 0.5\text{M}$ ） 250°C で2日間経時することで、アンチモン酸鉄のナノ粒子を得た。この粒子の形態は反応条件や添加物で制御可能であることが明らかになり、現在、酸化触媒としての特性と粒子の形態との関係について検討を進めている。

B. その他の研究

B-1. よく定義された酸化物粒子上への貴金属ナノ粒子の選択析出とその水素化触媒への応用

Pt, Ru, Rh, Pd, Ir の塩化物水溶液を pH 調整し、錯体生成が終了するまで室温で1日経時し、そこに担体粒子（種々の形態および構造を有するヘマタイト、 $\alpha\text{-FeOOH}$ 、 $\beta\text{-FeOOH}$ 、ジルコニア、チタニア等）を所定量分散し、 100°C で2日経時させることで、それぞれの貴金属の水酸化物あるいは酸化物（ $0.5\text{--}3\text{nm}$ ）を担持率 13–20wt%もの高担持率で担体表面上に選択的に析出させることができる。これに水素還元を施すことで、貴金属ナノ粒子（ $1\text{--}4\text{nm}$ ）担持触媒が得られることを見出した。従来の触媒調製法であるイオン交換法では、同程度の高い分散度は得られるものの、担持率が高々 3wt% であったことと比較すると、本法により、高い担持率を実現し、かつ高分散な金属触媒の調製が可能になったといえる。本法で得た触媒の水素化能を 1-オクテンの水素化と比較したところ、従来の触媒調製法に比べて特に高担持量の領域で優位であることが明らかになった。現在、担体粒子のキャラクターと触媒特性との関係について検討を進めている。

B-2. 単分散チタニア粒子担持貴金属ナノ粒子触媒の光化学反応活性

よく定義された単分散チタニア粒子をゲル-ゾル法で合成し、チタニア微粒子のサイズや形態が水の光分解活性に与える効果を検討したところ、触媒活性は粒子のサイズや形態に大きく依存することが明らかになった。さらには、上述の貴金属ナノ粒子の選択析出手法を適用してチタニア表面に種々の貴金属を担持し、その触媒特性の検討を進めている。これまでに得られた結果から、Pt 担持触媒では、Pt が電子トラップサイトとして働くだけでなく、電子と正孔との再結合サイトとしても機能していることが示唆されており、現在、電子トラップサイトと正孔トラップサイトを別々に機能させることで、光触媒活性の飛躍的な向上を目指している。

B-3. 希薄溶液系における単分散セリア粒子の生成機構

希薄系における単分散セリア粒子の生成機構が凝集機構であるとする研究は広く受け入れられているが、その論拠は TEM 写真のみである。当研究室では、この機構に疑問を抱き、粒子成長途中の詳細な TEM 観察や、粒子サイズと粒子数の経時変化の追跡、種粒子の添加による反応促進効果の確認等から、その生成は凝集機構ではなく、成長中の粒子への溶質の直接析出による機構であることを明らかにした。

B-4. 新しい界面電気二重層モデルの確立と実験的検証

従来のモデルでは、 ζ 電位を理論的に与えることができなかった。そこで、界面の本質的な構造を表わし、 ζ 電位を理論的に与えられる新たなモデルを確立した。現在、実際のコロイド粒子を用いて、理論の妥当性についての実験的な検証を進めている。

B-5. 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既に開発している。この手法を用いて、水面に浮遊させたシリコン粒子あるいはポリスチレンラテックス粒子に作用する粒子間力を、粒子表面間距離の関数として測定した。また一方では、水面に浮遊させたシリコン粒子は、 $20\ \mu\text{m}$ 程度の距離を保って規則的に配列するという興味深い現象も観察されており、現在、その力の根源を解明すると同時に、2粒子間で測定された力に基づいて多粒子系での粒子配列現象を説明すべく研究を進めている。