金属アルコキシド ($\text{Ti}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_4$) の噴霧熱分解法による TiO_2 微粒子の合成とその生成機構

石 沢 均・桜 井 修・水 谷 惟 恭・加 藤 誠 軌

(東京工業大学 工学部 無機材料工学科)

金属アルコキシドのアルコール溶液を超音波噴霧器を用いて $600^\circ\text{--}1000^\circ\text{C}$ に保持した赤外線集中加熱炉に噴霧し、 TiO_2 微粒子を合成した。

生成した粒子は、いずれの合成温度においても平均粒径が $0.2\text{--}0.3\ \mu\text{m}$ の球形粒子と約 $0.01\ \mu\text{m}$ の超微粒子の2種類の粒子からなっていた。 1000°C で合成した場合、球形粒子には大きさが約 $0.01\ \mu\text{m}$ の1次粒子による組織がTEM観察から明らかに認められた。しかし、合成温度の低下とともに、組織が明確でなくなり、 600°C で合成した場合には全く見られなくなった。BET法による比表面積の測定の結果から、合成温度が球形粒子の組織に及ぼす影響を考察し、このような方法で合成される粒子の生成機構を明らかにした。その結果、アルコキシドは加熱されるとまず重合体を形成し、そこから核生成、核成長を起こすことが分った。(1984年11月21日受付)

Preparation and Formation Mechanism of TiO_2 Fine Particles by Spray Pyrolysis of Metal Alkoxide

Hitoshi ISHIZAWA, Osamu SAKURAI, Nobuyasu MIZUTANI and Masanori KATO

(Faculty of Engineering, Department of Inorganic Material, Tokyo Institute of Technology)
(12-1, Ookayama 2-chome, Meguro-ku, Tokyo 152)

Fine titanium dioxide powder having spherical particles was prepared by ultrasonic spray pyrolysis of alcoholic solution of metal alkoxide ($\text{Ti}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_4$) in an infrared-image furnace heated at $600^\circ\text{--}1000^\circ\text{C}$. Particles prepared were spherical and have two peaks in the size distribution; one with a mean diameter of $0.2\text{--}0.3\ \mu\text{m}$ and the other ultrafine particles of about $0.01\ \mu\text{m}$. General characteristics of powders were similar for all reaction temperatures. Microstructural examination by TEM shows clearly that the spherical particles prepared at 1000°C were composed of primary particles of about $0.01\ \mu\text{m}$. With decreasing reaction temperature the microstructure becomes indistinct and it is undefined at 600°C . The change of primary particle size with experimental conditions was examined through the BET specific surface area measurement. The mechanism of pyrolysis was discussed based on these results.

[Received November 21, 1984]

Key-words : Titanium dioxide, Fine particle, Spray pyrolysis, Alkoxide

1. 緒 言

気相から合成される酸化物粉体は、一般に微細で粒度分布が狭く、凝集の程度の弱いものが多い。得られる粉体は不純物の混入する恐れが高い粉碎工程を経ないので、化学的純度が高い。したがってこの方法は、極端に不純物の混入を嫌う電子材料用セラミックスの原料を調製する方法として最適であり、また組成の均一性や微量成分の添加が容易なことなどの利点を合わせ持っている。

気相法には大きく分けて、蒸発・凝縮法、気相合成法、気相酸化法、気相分解法等がある。気相分解法の中で、気相熱分解法もしくは噴霧熱分解法と呼ばれる方法では、噴霧された個々の液滴に含まれる成分の割合は原料溶液のそれと同じであるから、複雑な多成分酸化物の組成を制御することが容易に行える。

噴霧熱分解法を利用した過去の研究には、Roy らによる金属硝酸塩水溶液を用いたアルミナ ($\sim 1\ \mu\text{m}$) 及び CaAl_2O_4 ($0.5\text{--}1.0\ \mu\text{m}$) の微粉体の合成¹⁾、加藤らに

よる金属硝酸塩のアルコール溶液を用いた β' -アルミナの合成²⁾等がある。しかし、高温で熱分解すると粒子は球形になりにくく、粒子の一面に穴があいたり、破裂してしまったりする。また、たとえ球形粒子が得られても、分解ガスによって生じたと考えられる微小な孔が多数みられる。一方低温で合成すると、球形粒子にはなるが、結晶性や組成の均一性が悪くなり焼結密度が上がらないので、なるべく合成温度は高くする必要がある。

また、噴霧熱分解法では噴霧器の性能が粒子形態に大きく影響する。二流体ノズルあるいは加圧式ノズルが最も一般的な噴霧器であるが、比較的均一な大きさの液滴が得られるものとして、ディスクを回転させて遠心力で液滴を分離させる方法³⁾、超音波振動子で液面を振動させて液滴を発生させる方法⁴⁾等がある。いずれの噴霧器を用いるにしても、発生する液滴の大きさがある程度そろっていなければ、大きさのそろった生成粒子を得ることはできない。

著者らは、金属アルコキシドのアルコール溶液を超音波噴霧器で噴霧し、発生した液滴に含まれるアルコキシドを熱分解して酸化物微粒子を合成した。超音波噴霧器は、大きさの均一な液滴を簡単に発生させることができ、液滴の生成量と大きさは、超音波振動子の振幅や周波数によって制御できるという特長を持つ。また、原料にアルコキシドを用いたのは、アルコキシドが3次元的に重合し、生成する粒子が球形になると予想したからである。

本研究の目的は、アルコキシドの噴霧熱分解法によって合成した粒子の生成機構を明らかにし、球状で粒径の均一なサブミクロンオーダーの微粒子を得ることである。

2. 実験方法

2.1 合成方法

市販のチタンイソプロポキシド（添川理化学製、分子式 $\text{Ti}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_4$ 、分子量 284.8、m. p. 20°C、b. p. 116°C/10 mmHg）をエタノールに溶解してアルコキシド濃度が 1 vol% となるように調製した溶液を原料アルコキシド溶液とした。この溶液を図 1 に示したように、超音波振動子を利用して微細な液滴を発生させる超音波噴霧器で、平均液滴径が約 2 μm の液滴を発生させ、窒素のキャリアガスとともに赤外線集中加熱炉（真空理工社製）へ導入し、液滴中の溶媒の蒸発そしてアルコキシドの熱分解を行って、 TiO_2 微粒子を合成した。合成温度は 600°C から 1000°C、キャリアガスの流量は 0.4 l/min から 6.3 l/min とした。合成した TiO_2 微粒子は電気炉の出口に取り付けたガラス管の内壁に付着させて回収した。ここで合成温度とは、電気炉の温度を示し、等温帯の長さは $\pm 15^\circ\text{C}$ の範囲で約 6 cm である。また、アルコキシド溶液が空気中の水分を吸収して加水分解反応を起

Fig. 1. Schematic diagram of apparatus.

- 1: Infrared-image furnace,
2: Quartz tube (33 mm ϕ),
3: Ultrasonic vibrator

こすと原料溶液の濃度が変化してしまうので、長時間の実験ではこの点に特に注意した。

2.2 評価

合成した TiO_2 微粒子の粒子形態は、走査型電子顕微鏡 (SEM; 日本電子製 JSM-T 200) や透過型電子顕微鏡 (TEM; 日立製作所製 HS-7 型) で観察し、平均粒径は TEM 写真から約 200 個の粒子の粒径をノギスで測定して求めた。生成相の同定や結晶子径の測定は粉末 X 線回折装置 (PHILIPS 社製, PW-1700) を用いて行った。比表面積は試料を真空中で 300°C、約 30 分間の脱気を行った後、窒素ガス吸着量を測定し BET 式により算出した。

2.3 超音波噴霧器

Lang によると、超音波噴霧器では振動周波数 f (Hz) と平均液滴径 d (cm) の間には次の関係が成り立つ⁵⁾。

$$d = 0.34 \left(\frac{8\pi\gamma}{\rho f^2} \right)^{1/3} \quad (1)$$

ρ : 液体の密度 (g/cm^3), γ : 表面張力 (dyn/cm)
すなわち、平均液滴径は振動周波数のほかに液体の密度と表面張力にも影響される。この実験での振動周波数は 1.7 MHz である。

3. 結果

図 2 に、この噴霧熱分解法で合成した TiO_2 微粒子の代表的な TEM 写真を示す。合成条件は反応温度 600°C、キャリアガスの流量 4.6 l/min である。また、平均粒径が約 0.23 μm の球形粒子のほかに、約 0.01 μm の超微粒子も同時に生成した。この 2 種類の粒子は、粒径が極端に異なることから、粒子の生成過程が異なっていると思われるが、それについては 4.2 節で述べる。他の温度 (700°-1000°C) で合成しても、同様に球形粒子となり、平均粒径もほぼ同じであった。

図 3 に、キャリアガスの流量を 4.6 l/min とし、600°C と 1000°C で合成した粒子の TEM 写真とそれに

Fig. 2. TEM photograph of TiO_2 fine particles prepared at 600°C (Flow rate : 4.6 l/min).

対応する電子線回折図形を示す。1000°Cで合成した粒子はほぼ球形で、黒い微小な斑点が粒子の全体に分布している様子が見られる。更に詳しく観察すると、球形粒子は大きさが約 $0.01\ \mu\text{m}$ の多数の1次粒子の集合体であることが分った。一方、600°Cで合成した微粒子には、1000°Cでははっきりと認められたような1次粒子による組織は認められなかった。

電子線回折像では、ともにデバイ・シェーラー環が見られる。しかし、1000°Cでははっきりしたスポットも見られるのに対し、600°Cでは回折像はあまりはっきりせず結晶性は悪い。

図4に、キャリアガスの一定流量下で600°C、700°C、及び1000°Cで合成した試料の粉末X線回折図形を示した。これらはいずれもアナターゼのパターンを示しているが、1000°Cではわずかにルチルも含まれている。合成温度が高くなるほどピークは鋭くなり、強度も強くな

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of TiO_2 powders.

ることから、粉子の結晶性は高温ほどよくなると言える。

次に、Scherrerの式を用いて、粉末X線データから結晶子径を計算したところ、600°Cを除く700-1000°Cの各試料では、いずれも $0.01 \pm 0.001\ \mu\text{m}$ と測定誤差を考慮してほぼ一定であった。

図5に、試料の合成温度と、BET法で測定した比表面積 (S_{BET}) 及びTEM写真から測定した平均粒径をもとに計算した比表面積 (S_{TEM}) との関係を示した。 S_{TEM} の値はほぼ一定の値になったが、これは図2に示したように合成温度を変えても粒子径にほとんど変化がないためである。 S_{BET} の値は600°Cを除けば合成温度が高くなると増加した。また、 S_{BET} は S_{TEM} に比べて5倍から12倍大きくなった。

Fig. 3. TEM photographs and electron diffraction patterns of TiO_2 fine particles (Flow rate : 4.6 l/min).

(a) Reaction temperature : 600°C , (b) Reaction temperature : 1000°C

Fig. 5. Specific surface area of TiO_2 powders with reaction temperature.

○ : BET method (S_{BET}),
● : Calculated by mean diameters (S_{TEM})

Fig. 6. Schematic diagram of formation mechanism of TiO_2 particles.

4. 考 察

4.1 粒子の微構造

TEM, BET 及び粉末 X 線回折による結果を基に粒子の微構造について考察を行った。まず 1000°C で合成した粒子について考える。図 3 の TEM 写真から分るように、これらの球形粒子は約 0.01 μm の 1 次粒子から構成されている。また、結晶子径を測定した結果、1 次粒子の大きさとはほぼ同じ大きさ (0.01 μm) であることから、1000°C で合成した球形粒子の 1 次粒子はほぼ単結晶に近いものであると言える。そこで、1 次粒子が直径 0.01 μm のアナターゼの球形粒子であると仮定すると、その比表面積は約 150 m^2/g となり、図 5 に示した実測値より 3 倍ほど大きい。しかしこれは、1 次粒子相互の焼結による表面積の減少の結果と考えると、1 次粒子径から見積もった比表面積と実測値の違いを説明することができる。

次に、1 次粒子が合成温度にどのように影響されるかを考える。700°C, 800°C 及び 900°C で合成した粒子は TEM 観察によると、1000°C の粒子と比べてその組織

は明確ではない。図 5 で、BET 法で測定した比表面積 (S_{BET}) が合成温度が低いほど小さいことを説明するには、この粒子の生成機構を考える必要がある。

4.2 粒子の生成機構

Yoldas によると、金属アルコキシドは水と反応して最終的に水酸化物あるいは水和物を形成するが、これは二つの同時反応すなわち加水分解と重合によって起こる。ところが水/アルコキシドの比が極端に小さい場合には、加水分解反応より重合反応が主として起こるようになる。この重合反応は、 $\equiv Ti-O-Ti \equiv$ のような架橋酸素を介した局所的な網目構造から出発して 3 次元的な立体構造をとる⁶⁾。

本実験では窒素雰囲気中で熱分解を行い、溶媒のエタノールは燃焼しないので水蒸気分圧は非常に低い。したがって、加熱されると加水分解反応より重合反応が速く進みアルコキシドは重合体を形成していると考えられる。すなわち、高温で合成した酸化物の 1 次粒子と異なり、低温の 1 次粒子はかなり大きな領域からなる非晶質な重合体であると考えられる。この重合体が更に加熱されると、残留している水酸基やアルキル基が離脱しながら細分化とち密化が同時に起こって、微細な 1 次粒子となる。

そこで、この考察を基にして、図 6 に球形粒子の生成機構を模式的に示した。これは、アルコキシド溶液の液滴が最終的に TiO_2 の球形粒子になるまでの各段階を表したものである。各段階について説明すると、

- ① 超音波噴霧器からアルコキシド溶液の液滴が発生する。この液滴の大きさは、原料溶液が十分希薄であると仮定して (1) 式から計算すると、 $d \sim 2 \mu m$ となる。
- ② 溶媒のエタノールが急速に蒸発し、アルコキシドだけの液滴となる。
- ③ 液滴の外周部で重合度の非常に低い重合体が形成されるが、加熱速度の違いから中心部ではまだ重合体は形成されていない。
- ④ 外周部で重合度の高い、1 次粒子の前駆体となる重合体が形成される。中心部では重合度の低い重合体が形成される。
- ⑤ 外周部ではアルキル基を放出しながら重合体のち密化が終了し、 TiO_2 の 1 次粒子が形成される。これらの多数の 1 次粒子で外周部が形成されるため、この段階で球形粒子の大きさが定まる。中心部ではまだ重合体のち密化が続いている。
- ⑥ 中心部で重合体のち密化が終了する。

以上の①～⑥の段階のうち、600°C で合成した粒子は④の段階まで、800°C のものは④を経て⑤の段階で止まっていることになる。これらはまだ 1 次粒子のち密化が不完全である。一方、1000°C で合成した場合には、④、⑤を経て⑥の段階まで進行している。また、⑤の段階で

既に球形粒子の大きさが定まっているために、中心部にある重合体が密化して TiO_2 の1次粒子となっても最密充填されず、中心部はかなりすきまの多い組織になると予想されるが、実際に TEM 写真から、 1000°C で合成した粒子に、中心部が電子線を透過しているものが多く見られた。

さて、このような粒子の生成機構を考えた場合、④～⑥のそれぞれの段階における球形粒子の比表面積を比較すると、④では1次粒子は大きく数も少ないのに対して、⑥では1次粒子は小さく数も多いので、比表面積は大きくなる。つまり、高温で合成した粒子ほどその比表面積は大きくなり、図5の結果と一致する。

図2に見られた約 $0.01\ \mu\text{m}$ の粒子は、以上述べたのとは異なり、次のような生成機構をとっていると考えられ

る。すなわち、超音波噴霧器から発生した液滴の中で、比較的小さなものでは、アルコキシドが熱分解する前に気化して、その蒸気から TiO_2 の粒子が生成していると考えた。Mazdiyasi らの報告⁷⁾では、アルコキシド蒸気から合成した酸化物微粒子の大きさは、約 $0.01 \sim 0.02\ \mu\text{m}$ であり粒径の点ではよく一致している。

文 献

- 1) D. M. Roy, R. R. Neurgaonkar, T. P. O'Holleran and R. Roy, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **56**, 1023-24 (1977).
- 2) 平田好洋, 加藤昭夫, 日化, **11**, 1703-11 (1980).
- 3) J. G. M. deLau, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **49**, 572-74 (1970).
- 4) 今井久雄, 折戸文夫, 日化, **6**, 851-55 (1984).
- 5) R. J. Rang, *J. Acoustic Soc. Am.*, **34**, 6-8 (1962).
- 6) B. E. Yoldas, *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**, 387-93 (1982).
- 7) K. S. Mazdiyasi, C. T. Lynch and J. S. Smith, *ibid.*, **48**, 372-75 (1965).