アルミナ微粒子表面上へのチタニアコーティング[†]

砥綿篤哉・淡野正信・山東睦夫・柘植 明

名古屋工業技術試験所^{††}

一つの新しい粉体表面改質方法を検討するため、疎水性有機溶媒であるノルマルヘキサン中でチタンのアルコキシドの加水分解反応を利用して、あらかじめ水を吸着させたアルミナ微粒子表面にチタニアを均一にコーティングすることを試みた。この方法において、チタニア微粒子がアルミナ表面から分離しない処理条件を明らかにした。コーティング粒子は、TEM, EDX, 熱分析, ICP 分析により評価した。また、一様にコーティングされたアルミナ微粒子は、チタニア微粒子にほぼ近いゼータ電位を示していた。なおチタニアの生成量は、アルミナ表面への吸着水分量を調節することによって制御することができた。

緒 言

セラミックスの製造プロセスにおいて、通常、焼結用出発原料粉体は成形助剤あるいは焼結助剤などを添加し機械的に混合して用いられてきている。しかし、この方法には助剤を均一に分散させ、しかもその添加量をいかに減少させるかという問題が存在する。これを解決するための一つの方法として、出発原料粉体の上に各種助剤を第二層として形成し、あらかじめ複合化しておくことが考えられる。また一方、コーティング技術は、材料の多様化や高付加価値化と言う点で注目を集めており、センサーや触媒などの機能性材料の開発を目標として研究が進められている。このコーティング方法には、機械的に粉体を混合し力学的な力や静電的力によってコーティングする方法⁵⁾ および希薄アルコール溶液中での過剰の水を用いたアルコキシドの加水分解、重縮合反応を利用したコーティング方法²⁾ などが検討されている。ただ、これらの方法はコーティングされる物質を効率的に被覆することが難しく、コーティングする粒子の凝集体を生成することが指摘されている。

そのため、ナノメータオーダで均一にコーティングされた粒子をいかに生成するかということに関する基礎的研究として、著者らは疎水性有機溶剤溶液中での親水性粒子表面の吸着水を利用したアルミナ表面近傍における珪酸エチルの加水分解反応によるシリカのアルミナ微粒子表面への均一なコーティングを行ってきた³⁾。本研究では、その一連の研究として、この手法の適用範囲の拡大を試みるため、珪酸エチルとは反応速度が異なる

チタンテトライソプロポキシドを用いて、均一にコーティングする方法に関して基礎的な検討を加えた。

1. 実験方法

本実験ではコーティングされる種粒子として、 α -アルミナ微粒子（大明化学製：TMDA；BET 比表面積13.7 m²/g）、コーティング物質であるチタニア超微粒子の原料としてチタンイソプロポキシド Ti(OC₃H₇)₄を用い、さらに、疎水性有機溶媒としてノルマルヘキサンを用いた。

コーティング実験はFig. 1に示すような手順で行った。まず、約3.0gの α -アルミナを200°Cで12時間真空乾燥し、秤量する。その乾燥アルミナを高湿度の密閉容器に保管し、アルミナ粒子表面に所定の水分量を吸着させる。以後のコーティング処理実験において特に記述しない限り、吸着水分量はアルミナ微粒子1gに対し50mgで行った。そして、アルコールなどの添加剤を含むヘキサン100ml中に水分を吸着させたアルミナを入れ、約20分間超音波バス中で分散させる。つぎに、吸着水分量のモル数の半分のアルコキシドをヘキサン20ml中に混合し、アルコキシド希薄溶液とする。このアルコキシド希薄溶液をアルミナを分散させたヘキサン中に滴下し、12時間スターラーで攪拌し、アルコキシドと水との加水分解反応および重縮合反応によりコーティングを行った。その後、コーティング処理粒子をヘキサンおよびメタノールで三回ずつ洗浄し、有機質除去のため450°Cで1時間熱処理を行った。なお、この熱処理条件は、コーティング処理粒子の空気中ならびにAr中における熱分析の結果から決定した。

溶液中への添加剤として、アルコール類（アルキル基の炭素数2から5）と界面活性剤を用いた。界面活性剤

[†] 1991年8月14日受理；粉体工学会第2回粉体工学世界会議（京都、1990年9月）にて発表

^{††} 〒462 名古屋市北区平手町1-1

Fig. 1 Flow diagram for coating process

には、ソルビタン・モノ・ステアリン酸エステル（通称 span60）、ステアリン酸、ステアリルアミンを用い、それぞれ 3.0×10^{-2} mol/l まで数段階濃度を変化させてコーティングを行った。

吸着水分がアルコールを含むヘキサンとアルミナの懸濁液中において、どのように存在するかを確認するため、水分吸着アルミナ粒子の濃厚スラリーと上澄み液の水分量をカルフィッシャー水分滴定法により調べた。

得られたコーティング処理粒子に関して、透過電子顕微鏡 (TEM) による形状およびコーティング状態の観察、BET 法による比表面積の測定、電気泳動法によるゼータ電位測定、ICP 発光分析によるチタニアの含有量の測定を行った。TEM 観察は、コーティング処理粒子数百個についてコーティング状態の良否を判定した。ゼータ電位の測定において、標準としたチタニア粒子は、水を入れたイソプロパノール含有ヘキサン中に希薄チタンテトライソプロポキシド溶液を滴下して生成して得た。ICP 分析によるチタニア含有量の算出方法は以下の通りを行った。12時間乾燥したコーティング処理粒子 0.200 g と (1:1) H_2SO_4 10ml をテフロン製加圧分解容器中に充填する。その容器を 230°C で16時間加熱し、試料を溶解させた。そして、溶解液を 200 ml に希釈し、この希釈溶液からチタンを検出し、1/10 溶液からアルミニウムを検出した。測定された Al, Ti イオン濃度から Al_2O_3 , TiO_2 濃度に換算し、粉体中のチタニア含有量を求めた。

2. 結果と考察

2.1 コーティングの条件

チタニアのコーティング状態の良否は、チタンテトライソプロポキシドを加水分解させるアルミナ表面の水分の吸着状態に依存すると考えられる。そこで、アルミナ表面吸着水とヘキサンの界面の状態を変化させるため、ヘキサン中にアルコールをその種類と量を変えて添加した。その結果を Table 1 に示す。この表の中でコーティ

Table 1 Dependency of coating state on the kind and concentration of alcohol in hexane $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50\text{mg}/1\text{g}$

*) [vol%]		2.5	5	7.5	10	15	20	30	100
EtOH		△	○	○	○	○	△		×
iPrOH		×	○	○	○	○	×	×	×
nPrOH		△	○	○	○	×	×		×
nBuOH		×	△	×	×	×	×		×
nAmOH		△	△	×	×	×	×		×

EtOH: Ethanol, iPrOH: iso-Propyl alcohol,
nPrOH: n-Propyl alcohol, nBuOH: n-Butanol,
nAmOH: n-Amyl alcohol
○: Most of particles were homogeneously coated
×: Most of particles were not coated
△: Both homogeneously coated and non-coated particles were observed
*): content of alcohol in solution

ング状態が最適となるアルコールの種類は、エタノールとイソプロパノールおよびノルマルプロパノールであり、また、その添加量は 5vol% から 10vol% であった。

カルフィッシャー水分滴定法の結果から、アルコールを含まないヘキサンのみの場合には濃厚スラリーの方に大部分の水分が存在し、上澄み液に水分はほとんどないことがわかった。またイソプロパノールを 7.5vol% 添加した溶液の場合には上澄み液に水分が検出されたが、濃厚スラリーの水分量は上澄み液に比べ多かった。つまり吸着水分はアルミナ表面に残っているが、一部溶液に均一に溶解していることがわかった。イソプロパノールを 30vol% 添加した溶液の場合には粒子も溶液中でもほとんど同じ水分量になっていた。水酸化物濃度は溶液中に比べアルミナ表面の方が大きくなるため¹⁾、コーティング結果が良かったイソプロパノール 7.5vol% 添加溶液では、チタニアは溶液中に比べアルミナ表面により多く生成し表面をコーティングし、それを核として溶液中で生成したチタニアの前駆体が集まって表面層を形成したと考えられる。

本実験で用いたすべてのアルコールに対して添加量が 2.5vol% の場合では生成するチタニアは凝集体を形成し、アルミナ表面にチタニアが一様にコーティングしない。アルコール添加量を少なくしたときの顕著な例として、ヘキサン中にアルコールを添加しない場合の TEM 観察写真を Fig. 2 に示す。この条件下では、ヘキサン中でアルミナは分散せず、アルミナ同士は直ちに凝集して沈殿する。この状態でアルコキシド希薄溶液を滴下しても、アルミナ微粒子同士の間に水架橋ができているため水架橋部分でチタニアの凝集体が生じる。また、アルミナ粒子同士が凝集した状態では滴下されたアルコキシド希薄

Fig. 2 TEM photograph of particles prepared in hexane containing no alcohol

溶液に接することができないアルミナ表面が存在し、その部分にはチタニアがアルミナ表面に析出しにくいと考えられる。このような状態のもとではチタニアはアルミナ表面に均一にコーティングしない。

また逆に、アルコール添加量が多い場合には、水分を吸着させたアルミナは完全に分散するが、チタニアの生成はほとんど観察されない。イソプロパノールを例として、アルコール添加量とICP分析によるチタニア生成量との関係をFig. 3に示す。アルコール添加量10vol%までは、チタニア含有量は概略7.5wt%の値で一定量を保っているが、アルコール量をそれよりさらに増加させるにしたがって、チタニア含有量が減少する。アルコキシド溶液を滴下すると、Eq. (1)により反応が生じ、引続き水酸化物による重縮合反応が起こる。

アルコールが大量に添加されている場合にはEq. (1)の正反応だけでなく、逆反応も生じると考えられる。高橋ら⁴⁾は、アルコール溶液中における水の濃度と酸化物の生成量との関係について、アルコキシドのモル数に対し水のモル数が10から15倍のときにはチタニアの生成割合が増加するがそれ以下になると加水分解率が非常に低いとしている。アルコールと水の濃度に着目した場合、高橋らの結果は今回の実験におけるアルコール量を変化させた場合のチタニアの収率の結果と同様であると解釈できる。つまり、本実験におけるチタニアが生成したときの水とアルコールとの比は、高橋らの実験においてチタニアの生成割合が高いときの水とアルコールとの比にはほぼ等しくなっている。水を多くいれた場合、水の濃度が大きくなることにより正反応の速度が増加し、アルコール量が多くても反応が進行しチタニアが生成する。逆

Fig. 3 The content of TiO_2 as a function of content of iPrOH

に、アルコキシドと水のモル比が化学量論的に等しく、アルコールが溶液の大部分を占めるときには、逆反応の速度が大きくなり、水酸化物の濃度が超微粒子を生成する最小濃度に達することができず、チタニアが生成できないと考えられる。

また、アルキル基の炭素数が多いアルコールほど少ない添加量で、チタニアが観察されなくなる。これはアルコキシドがアルキル基の炭素数が多いものに置換する傾向にあるため、アルキル基の炭素数が多いアルコールほどEq. (1)の左側への反応が進み易い。そのため、アルキル基の炭素数が多いアルコールほど少ない添加量で、水酸化物の濃度が超微粒子を生成する最小濃度に達することができず、チタニアが生成しなかったためと推察される。

つぎに、アルミナ粒子表面の吸着水膜とヘキサンとの界面の状態を変化させ、アルミナの分散性をより一層向上させるため界面活性剤の添加を試みた。三つの界面活性剤の中で、span 60がアルミナの分散性を最も向上させた。span 60の場合、どの濃度においても一部のアルミナ粒子は一樣にコーティングされていたが、Fig. 4に示したTEM写真のように、チタニアのみの凝集体や部分的にしかコーティングされていないアルミナ粒子も観察された。ステアリン酸の場合、 $2.0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ より濃度が薄い時には、部分的にしかコーティングされていない粒子やチタニア粒子のみの凝集体が形成されていた。しかし、 $3.0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ の時には、チタニアの生成量が減少した。一方、ステアリルアミンの場合、濃度差なく部分的にしかコーティングされていないものやアルミナ粒子とチタニアが分離しチタニアのみの凝集体などが観

Fig. 4 TEM photograph of particles prepared in hexane containing span 60: 5.0×10^{-3} mol/l

察された。

ここで用いた界面活性剤は、アルコールに比べて水への溶解度が低く、目視上は分散性はよいがアルミナ粒子が小さなフロックを生じていると考えられ、粒子同士の間に水架橋ができてそこにチタニアの凝集体を形成したと推察される。ステアリン酸: 3.0×10^{-2} mol/l の場合にはチタニアの生成量が減少し、同じステアリン基を持つステアリンアミンの場合にはチタニアの減少はそれほど見られなかった。これはカルボキシル基がアルコキシドと反応したためであると考えられる。span 60 にしても、 3.0×10^{-2} mol/l でチタニアの生成量が減少している。これも span 60 のエステル部分が切れてアルコキシドと反応したためであると考えられる。

以上の結果から、チタニアをアルミナ表面にコーティングする場合の条件として、アルミナを均一に単粒子に分散させること、吸着水膜の水をアルコールなどにより一部離脱させアルミナ表面にチタニアを析出させるとともに溶液中で生成したチタニアを積層させること、界面活性剤などによるアルミナ粒子の小さなフロックをつくらないことがあげられる。

2.2 コーティング層の形成

コーティング処理された粒子の熱処理後の TEM 写真と EDX による元素分析結果を Fig. 5 (A), (B) に示す。コーティングを行う前の高純度アルミナ微粒子の EDX 分析からはアルミニウムのピークしか検出されなかったが、コーティング処理された微粒子の EDX 分析によると、アルミニウムの大きなピークとともにチタニウムのピークが検出された。TEM 観察から、コーティングをされていないアルミナ表面では見られない凹凸が存在し、数 nm の超微粒子が形成されていることがわかった。また、比表面積もコーティングされることによってアルミ

Fig. 5 TEM photograph (A) and EDX element analysis spectra (B) of TiO_2 coated particle prepared in hexane containing 10 vol % iPrOH

ナの場合の $13.7 \text{ m}^2/\text{g}$ から $29.4 \text{ m}^2/\text{g}$ に増加していた。これらのことからアルミナ粒子は、チタニア超微粒子によってコーティングされていることがわかった。

さらに、コーティングが一樣に形成されているか否かを調べるため、水溶液中で pH を変化させたときのゼータ電位の推移を Fig. 6 に示す。Fig. 6 においてアルミナのための等電点は約 pH 9 であり、チタニアのための等電点は約 pH 6 である。さらに、アルミナとチタニアを重量比 4 対 1 で物理的に混合したサンプルでは、量的に多いアルミナに類似した特性曲線になっている。しかし、一樣にコーティングされた粒子は、チタニア曲線に近い曲線となっている。単に二種類の粒子が混合して存在しているだけでは全体の特性は変わらないことから、アルミナ表面の電気特性が、チタニアの曲線に近くなったということは、アルミナ表面がチタニアによりコーティングされていることを示唆している。

Fig. 6 Zeta potential of powders as a function of pH of suspension

2.3 吸着水分量変化に伴うコーティング状態の変化

アルミナ表面の吸着水分量を変化させると、そのコーティング状態が変わってくるものと推測される。そこで、イソプロパノールを10 vol% 加えた条件下で、吸着水分量を変化させたときのコーティング状態を調べた。アルミナ微粒子1g 当たりの吸着水分量を(a): 8 mg, (b): 25 mg, (c): 50 mg, (d): 75 mg, (e): 100 mg の5段階に変化させたコーティング処理粒子の熱処理後のTEM写真をFig. 7に示す。8 mg の場合には、粒子表面には余り凹凸は見られず、処理前のアルミナと変わらないように見受けられる。吸着水分量25 mg にすると、表面にチタニアのコーティングによる凹凸が観察されるようになり、さらに、50 mg および75 mg には、生成するチタニアが超微粒子となって、表面に積層状態でコーティングしている様子が観察される。また、吸着水分量が75 mg まではチタニア超微粒子のみの凝集体はあまり観察されないが、吸着水分量100 mg になるとコーティング粒子同士の凝集は著しく、チタニア微粒子のみの凝集体が形成されてしまうことがTEM観察からわかった。

吸着水分量変化とゼータ電位との関係をFig. 8に示す。アルミナの等電点がpH9であるのに対し、吸着水分量8 mg の場合、等電点は約pH7まで下がっている。さらに水分量を多くするとともにチタニアの等電点に近づく。つまり、吸着水分量が多くなるにしたがって、コーティングされた粒子の表面に露出しているアルミナ部分が徐々にチタニアで覆われ、吸着水分量75 mg ではほぼ粒子全体をコーティングしたと考えられる。

また、ICPによる分析値と比表面積をFig. 9に示す。チタニア収率には違いはあるものの、吸着水分量が多く

Fig. 7 TEM photograph of coated particles prepared in hexane containing 10 vol% iPrOH. The amount of water adsorbed is (a): 8 mg (b): 25 mg (c): 50 mg (d): 75 mg (e): 100 mg

Fig. 8 Zeta potential of powders as a function of pH of suspension

なるにしたがってコーティング処理粒子中のチタニアの含有率も比例して大きくなっており、吸着水分量を調節することによってチタニア生成量をコントロールすることができることがわかる。なお、比表面積に関しても同

Fig. 9 Specific surface area and content of titania as a function of the amount of water adsorbed on 1 g alumina,
 ○ : $\text{TiO}_2/(\text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ [wt %],
 ▲ : specific surface area [m^2/g],
 --- : theoretical $\text{TiO}_2/(\text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ [wt %]

じょうに、吸着水分量にしたがって大きくなっている。

コーティング処理による比表面積の増加とその粒子のチタニア含有量がわかっていることから、それぞれの水分量におけるチタニア超微粒子の平均径を計算した。その結果を Table 2 に示す。ただし、形状係数を 6、チタニアの密度を $4 [\text{g}/\text{cm}^3]$ とした。これにより平均径は吸着水分量が多くなるにつれて大きくなることがわかった。

結 言

疎水性有機溶液中で、アルミナ粒子表面にあらかじめ

Table 2 Specific surface area and particle size of titania as a function of the amount of adsorbed water

Adsorbed water [vol %]	Titania content [wt %]	Specific surface area of titania particles [m^2/g]	Particle size of titania [nm]
0.8	0.29	1727	0.9
2.5	2.58	459	3.3
5.0	7.45	224	6.7
7.5	11.23	193	7.8

吸着させた水分とアルコキシドとの反応を利用してチタニアのコーティング処理を行い、以下の結果を得た。

1) ヘキサンに対しイソプロピルアルコールを 5～10 vol% 添加した溶液中でコーティング処理することにより、アルミナ微粒子表面をチタニア超微粒子によって一様に被覆することができる。

2) 吸着水分量 7.5% までは、その水分量によりコーティングするチタニア量をコントロールすることができる。また、熱処理後のチタニアの平均径は、吸着水分量が多くなるほど大きくなる。

Literature cited

- 1) Jang, H.M. and J.H. Moon: *J. Mater. Res.*, **5**, 615 (1990)
- 2) Okamura, H., E.A. Barringer and H.K. Bowen : *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**, C-22-C-24 (1986)
- 3) Sando, M., M. Awano, Y. Uwamino and Y. Kuwahara: *Funtai Kougaku Kaishi*, **27**, 170 (1990)
- 4) Takahashi, Y. and J. Chisaki: *Nihon Ceramics Kyokai Gakujutsu Ronbunshi*, **96**, 240 (1988)
- 5) Terashita, K., K. Umeda and K. Miyunami : *Funtai Kougaku Kaishi*, **27**, 457 (1990)

Titania Coating on the Surface of Alumina Fine Powder

Atsuya Towata, Masanobu Awano, Mutsuo Sando
and Akira Tsuge

Government Industrial Research Institute of Nagoya, Nagoya 462

Key Words : Coating, Titania, Alumina, Composite Particles, Surface Modification, Alkoxide

To examine a new method for surface modification of particles, coating ultrafine titania particles onto alumina fine powder with was carried out. Ultrafine titania particles were precipitated onto the alumina fine powder by hydrolysis of titanium alkoxides in *n*-hexane, which is a hydrophobic liquid. Water adsorbed on the alumina

powder substrate was used for hydrolyzing the alkoxides in hexane containing a suitable amount of isopropyl alcohol, which was chosen for its ability to disperse the alumina powder uniformly.

The titania-coated particles were examined with TEM, EDX, thermal analysis and ICP chemical analysis. Homogeneously coated powder had zeta potential characteristics similar to that of titania particles. The amount of titania was controllable by adjusting the quantity of water adsorbed on the alumina powder.