アルコキシドの加水分解法による単分散微粒子の合成

Preparation of Monodispersed Fine Particles by Hydrolysis of Metal Alkoxides

水 谷 惟 恭*
Nobuyasu MIZUTANI

Key Words : Alkoxide, Hydrolysis, Monodispersed Particle, Fine Particle

1. はじめに

セラミック焼結体は粉を焼き固めて作られる。セラミックス原料粉体は所望の寸法と性能をもつセラミックスを作るために非常に重要な意味をもつ。セラミックスは製造工程で発生したキズやクラックなどの欠陥をその後の工程で除くことは困難である。言い換えると、原料の欠点は最後まで残ることである。ここまで断言するのは異論はあろうが、原料の重要性は十分認められるところである。ガラスのように原料を一度高温で十分熔融する場合には原料粉体の形や粒径は工程にそれほど影響を与えないが、焼結体のように原料粒子の形が保持されながら、粒子の結合が起こる場合には、粒形や粒径などは工程や製品に大きな影響を与える。

さて、どのような粉体がセラミックス原料として良いのか。たとえば以下のような性能をもつ焼結体を作製したいとしよう。

- ①焼結温度が低い
- ②ち密化する。残留気孔がない
- ③寸法精度がよい
- ④焼結体の粒径分布が狭く、なおかつ粒径が小さい

昭和63年10月12日受付

* 東京工業大学無機材料工学科 (〒152 目黒区大岡山2-12-1)
TEL 03-726-1111 内線 2519

〈著 者 紹 介〉

昭和45年東京工業大学大学院博士課程修了。東京工業大学工学部無機材料工学科助手、助教授を経て、昭和62年から東京工業大学教授

専門：機能セラミックス、特にセラミックスプロセス(超微粉末、単結晶、薄膜、焼結体)、粒界現象に関係した電気的性質や液相焼結、X線分析や電子顕微鏡による状態分析など。

この場合に望ましい粉体特性は現在十分に明らかにされていない。例えば、④の条件は原料粉体の粒径および粒径分布に影響される。③は多分成形密度に関係している。なるべく密充填した成形体の方がよい。さて、①と②の条件に対する答が難しい。焼結の駆動力は表面エネルギーの減少であり、具体的には系全体の表面積の減少である。粒子の小さい方が駆動力が大きい。ところが焼結現象は一般には原子やイオンの拡散で起こる。低温では拡散係数は小さく、また表面拡散が優勢になる。このように、極端に低温での焼結はいくら粒子を小さくしても現実には起こりにくいし、また真のち密化も難しい。さらに、粒子が小さくなると充填密度が上がらなくなったり、凝集が起こりやすくなる。図1¹⁾はこのような粒子径と焼結性やハンドリング性の関係をやや概念的に示したものである。

例えば粒径の小さな粒子が凝集してある大きさの粒からなる粉末を焼結すると、最初に小さな粒子間で焼結が起こり、ややち密な凝集粒子となる。そして次にこの大きな凝集粒子間の焼結へと進むが、この粒はかなり大きいので、表面エネルギーを減少させて、互いに焼結するのが困難となる。すなわち、この場合、焼結前に小さな粒子を凝集から開放して、一個一個が独立に焼結できるようにしておくことが必要となる。

また、沈殿などの方法で作った粒子には無定形や非晶質のものが多い。非晶質の方が結晶質のものより密度が小さい。このような粒子を成形して焼結すると粒子間の結合以前に、各々の粒子の結晶化が起こって粒子が収縮すると、粒子間に隙間ができ、焼結は逆に起こりにくくなってしまいます。

このようにセラミックス用粉体を一つ採り上げて

図1 粉体の諸性質と粒子の大きさとの関係。粒子の大きさが、いろいろの操作、現象および性質に異なった寄与を示すことを概念的に示す¹⁾。

望ましい粉の条件の確立は難しい。しかし、これまでのセラミックスの経験から次のような条件が望ましいとされている。

- ①粒子が球形である
- ②粒子の大きさが1 μm 以下であって、粒径分布が狭い
- ③凝集していない
- ④種々の結晶形をもつ粒子が含まれてなく、単一の結晶形から成る
- ⑤高純度である

このような条件をそなえた粒子としては、例えば単

分散コロイド粒子がある。本稿では単分散コロイド粒子について述べる。

2. 単分散粒子

単分散と対をなす言葉が多分散である。図2は単分散粒子、多分散粒子そして凝集粒子を模式的に示した。単分散に相当する用語として論文等でよくみかけるのは Monodispersed, Monosize, Narrow-size, Uniform などである。いずれも粒径分布が非常に狭いことを表わしている。より厳密に単分散粒子を言うときには粒子の大きさだけでなく、組成や結晶構造などまでが同一である場合を指す。さて、粒径の分布では幾何標準偏差(σ_g)を用いて表わすが、単分散粒子の σ_g が定義されていないので、通常 $\sigma_g < 1.2$ としている場合が多い。しかし σ_g が1.2ではやや分布が広く、やはり、1.1以下にならないと分布が狭いという感触はうけない。後

図2 単分散と多分散

表1 単分散コロイドの合成法

反応相	合成法	概要・特徴	合成例
気相	エアロゾル法	金属アルコキシド、塩化物のエアロゾルを加水分解	TiO_2 , Al_2O_3
液相	均一系	金属塩溶液の加水分解法 (Forced hydrolysis)	$\text{Cr}(\text{OH})_3$, TiO_2 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-AlOOH}$
		アルコキシド法	SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2
		酸化還元法	Au , Ag , Se
		キレート法	PbS , ZnS
	不均一系	化合物分解析出法	CdS , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
		貧溶媒希釈法	S
		マイクロエマルジョン法 (液-液)	Rh , Pd , Ir , Pt
		乳化重合法 (液-液)	ポリスチレン
	シード重合法 (固-液)	生成過程を核形成と成長に2分する。大サイズのものも合成可能	ポリスチレン
	相変化法(固-液)	一度析出する相を相変化して別の結晶相とする	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Co_3O_4

述するように、粒子を液中に分散して重力沈降によって粒子を密充填に整列させる場合には σ_g が1.05程度以下になることが必要なのである。

単分散粒子の一般的合成法についてまとめたものが、表1である。液相からでは均一系と不均一系とがあり、有機物の単分散粒子は不均一で合成される。無機物はほとんどが均一系である。

3. 金属アルコキシド²⁾

金属アルコキシドは一般式 $M(OR)_n$ で、Mは金属、Rはアルキル基である。アルコキシドをアルコールの誘導体とみることでもできるし、金属水酸化物 $M(OH)_n$ の水酸基の水素をアルキル基に置換したとも考えられる。

アルコキシドの性質は中心金属原子の性質とアルキル基の分子の形と性質によって決まる。例えば $M(OR)_n$ のR基の炭素数が増加するにつれて沸点が高くなり、揮発しにくくなる。

アルコキシドの水との反応は一般に非常に速いが、遅いものもある。例えばケイ素のアルコキシド($Si(OC_2H_5)_4$ など)は極端に遅いので、酸やアルカリの触媒を用いて反応を高めることが必要となる。水と反応すると加水分解し、水酸化物を生成する。この際の加水分解に及ぼす重要な因子としては

- ①水 / アルコキシド比……加水分解の重合の程度や生成する分子種の性質
 - ②アルコキシドおよび水を両者の共通溶媒による希釈……反応速度や生成物の重合度
 - ③温度……反応速度、生成物の種類や結晶性
- などが挙げられる。

もう一つアルコキシドで重要なのはアルコキシドの複合化である。例えば

のようにケイ素とジルコニウムを組み込んだアルコキシドが生成する。この場合、アルキル基(R, R')が異なっているが、同一でも構わない。これを複合アルコキシドと称している。このようなアルコキシドでは2種の金属元素が分子のオーダーで混合しているので、組成の均一性が保たれることが予想される。アルコキ

シドを複合化させるのに還流(Refluxing)の方法がよく用いられる。これは図3のような簡単な装置で数～十数時間還流をするもので、水分などが系に入らないように乾燥 N_2 ガスを流す。このような方法で実際に複合アルコキシドが生成したという確実な知見はほとんどない。例えば2種のアルコキシドのうち一方は溶媒にとけるが、他方は固定で単独では溶媒に溶けない場合、両者を混ぜて還流すると固体が溶ける。このような現象は複合アルコキシドの生成によると考えられている。

さて、次は加水分解である。アルコキシドはアルコールに溶解する。この際の溶媒であるアルコール中の水分量は後の工程に大きな影響を与えるので、あらかじめアルコール中の水分は100 ppm以下にすることが大切である。アルコール中の水分の除去は生石灰による方法や金属マグネシウムをアルコキシドにし、さらに加水分解により脱水する方法などがあるが、モレキュラーシーブによる脱水法が便利である。また水分量の測定にはカール・フィッシャー法が用いられ、市販装置では数分間でppmオーダーの量が測定できる。

アルコキシドは合成することもできるし、また最近では市販品も多品種になり、場合によっては合成を受付ける試薬品メーカーもある。市販品の場合、各メーカーによって品質が異なる。一般に純度は金属元素だけについてであって、アルキル基の種類は全く関係ない。そこで、必ずしもアルキル基が一種類だけとも限らず、またアルコキシドがどの程度重合しているかは現在のところ分析されていない。単量体は少なく、2量体や3量体が多いといわれている。このような重合程度の相異が、薬品メーカーによって同一のアルコキシドが液体になったり固体になったりする事実に対応していると考えている。また、アルコキシド試薬中の金属含有量を示性式から求めるのは危険で、改めて分析し直す方がよい。

図3 還流装置

アルコキシドは金属とアルコールの直接反応によって作られるが、比較的活性でない金属ではナトリウムアルコキシドのナトリウムを金属で置換する方法が用いられる。この時、液中に水酸化ナトリウムなどが残留することがある。このようなアルコキシドをアルコールに溶かした時、液が強いアルカリ性を示すことがある。注意を要することである。

脱水したアルコールや一般のアルコキシドは吸湿性が非常に強い。そのため、試薬の保存や試料溶液の調製などには乾燥雰囲気グロブボックスの使用が望ましい。

アルコールの種類の選択はまず第1にアルコキシドのアルキル基と同一の基をもつアルコールが望ましい。また、この組み合わせの場合が固体アルコキシドを最もよく溶解するアルコールのようである。しかし、溶解するアルコールが見付からない時は2種のアルコールの混合液を用いると成功することもある。

4. アルコキシドの加水分解³⁻⁹⁾

アルコキシドのアルコール溶液と水のアルコール溶液を混合することによって加水分解反応が進行する。図4はこれを模式的に示したものである。我々の場合には水をアルコキシド溶液に滴下させているが、スターラーで液を攪拌しながら100 mlを十数秒で滴下する。条件にもよるが、全液滴下を終了しても透明な液体である。数分間から数時間の間に液が乳白色になる。この滴下後から乳白色になるまでの時間(Opalescence時間)と生成粒子の形態の関係を図5に示した。このように、粒子の生成が速すぎると、多分散になりやすい。また、極端に遅い場合も同様である。そして、場合によっては粒径分布がBimodalになることもある。

図4 アルコキシド加水分解法

図5 H₂O/アルコキシド濃度比が加水分解速度や生成粒子形態に及ぼす影響

図6 アルコキシドと水の濃度と生成粒子の形態との関係

このような反応の速さはアルコキシドと水の濃度に強く影響される。図6はアルコキシドと水の濃度と粒子の単分散性をしたもので、非常に限られた条件下で単分散粒子が得られることがわかる。

加水分解後の熟成中における粒子の形態の変化は図7のように時間とともに粒径は増大し、粒径分布は狭くなる。ここで、図7の粒径が時間とともに一定値に近づくようになる理由の一つは、粒の生成の増加につれて溶液中のアルコキシドの濃度が低下して、アルコキシドの粒子表面への供給が少なくなることと関連している。事実、新しい核生成が起こらないようにしてアルコキシドを追加すると、再び粒は生長を始める。

5. 単分散粒子の性質

得られた粒子はX線的には非晶質である。そしてTiO₂やZrO₂などの粒子はかなりの量の水を含有して

原料溶液
 Ta_2O_5 : $\text{Ta}(\text{OBU})_5$ 0.1 mol/l H_2O 0.1 mol/l
 ZrO_2 : $\text{Zr}(\text{OBU})_4$ 0.1 mol/l H_2O 0.1 mol/l
 TiO_2 : $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ 0.1 mol/l H_2O 0.3 mol/l

図7 チタニア、ジルコニア、タンタル酸化物単分散粒子の粒径や粒径分布の熟成時間に伴う変化(50℃)

おり、酸化物というより水合物の方に近い。図8は熱分析の一例であるが、総じて150℃までに水を放出し、220℃の発熱は残留アルコキシドの燃焼による。さらに高温での発熱は非晶質酸化物の結晶化による。

表2は単分散粒子の性質をまとめたものである。これらの微粒子を水溶液中に分散して重力沈降させると、粒子の三次元的配列が観察される。図9は TiO_2 についての写真である。

6. 実用的応用と問題点

シリカ粒子の単分散を最密充填させ、時間をかけて

表2 単分散微粒子の性質

性 質 \ 粒 子	TiO_2	ZrO_2	Ta_2O_5	Y- ZrO_2	PZT	分 析 方 法
形 状	球 形	球 形	球 形	球 形	球 形	TEM SEM
結 晶 形	非晶質	非晶質	非晶質	非晶質	非晶質	粉末X線回折 DTA-TG
粒 幾 何 標 準 偏 差 値	0.52 1.04	1.02 1.02	1.21 1.08	0.70 ²⁾ 1.16	0.70 1.08	TEM
比 表 面 積 (m^2/g)	8.5	11	10	11	6	BET
収 縮 率 (%) ³⁾	14	18	27	10	15	SEM
重 量 減 少 (%)	15	7	15	20	18	DTA-TG
等 電 位 点 (pH)	7	8	—	7	—	ゼータ電位

1) 5時間熟成 2) 10時間熟成 3) 1000℃2時間加熱

固化させると人工オパールが生成する。このような原理で日本の数社から人工オパール宝石が販売されている。シリカ粒子を歯科用充填材として用いることが実

図8 TiO_2 、 ZrO_2 と Ta_2O_5 単分散粒子のTGとDTA曲線

図9 TiO_2 粒子の重力沈降体の破断面のSEM写真

表3 単分散球状微粒子の用途

(1) 研磨材	(8) 化粧品用基材
(2) 各種フィルター材	(9) 歯科材料基材
(3) スペーサー	(10) IC基板焼成用敷粉
(4) カラム充填材	(11) 分散媒
(5) 医療用試薬基材	(12) 特殊ガラス混入材
(6) 各種触媒	(13) その他
(7) 電子顕微鏡標準試料	

用化されている。悪歯部分を除いた空洞部にシリカを有機物とともに充填するが、従来は石英粉やエアロゾルシリカを使用した。単分散粒子を用いるとこれらに比べて、強度、磨耗、耐久性、色調などの点で優れている。液晶のスペーサーや電頭用の標準球に用いる計画もある。表3はシリカ単分散粒子のカタログからとったものである。これらいずれも今後の発展が期待される分野であろう。

応用上の問題点としては、性質上では、単分散球の多くがアモルファスで含水物であることが挙げられる。特に含水物は加熱すると水蒸気を放出し、収縮したり、

粒子の凝集を起こし、本来の真球や単分散性が失われることがある。アモルファスはシリカのように高温までその状態であるものは良いが、多くの場合は低温で結晶化し、形が変化する。

製造上では高価なアルコキシドが原料になる。溶媒としてのアルコールが多量に必要となる。バッチ式の製法になり易く、連続法が困難である。これらのことはセラミックスの原料製造では必ずしも特別なことではないが、コスト低減には大切な課題となる。

7. おわりに

単分散粒子で現在実用化されているのはシリカ粒子である。人工オパール合成や歯科材料、あるいはスペーサーとしての用途である。しかし、いずれも多量に用いられてはいない。セラミックス焼結体への応用は検討中の状態である。単分散粒子を乾粉にして成形する方法よりも、スラリーのまま、膜形成や鑄込み成形などへ利用する方法が将来、実用上も有利だと考えられる。

引用文献

- 1) 水谷, 木村, 尾崎, 山口著「セラミックプロセッシング」p. 23 技報堂(1985)
- 2) Bradley, D. C., R. C. Mehrotra, D. P. Gaur "Metal Alkoxides" Academic Press (1978)
- 3) 池本, 植松, 水谷, 加藤: 窯協誌, **93**, 261 (1985) (TiO₂ 粒子)
- 4) Ikemoto, T., N. Mizutani, M. Kato, and Y. Mitarai : 窯協誌, **93**, 585 (1985) (ZrO₂ 粒子)
- 5) Ogihara, T., T. Ikemoto, N. Mizutani and M. Kato: *J. Mat. Sci.*, **21**, 2771 (1986) (Ta₂O₅ 粒子)
- 6) Ogihara, T., N. Mizutani and M. Kato : *Ceram. Inter.*, **13**, 35 (1987) (ZrO₂ 粒子)
- 7) Uchiyama, K., T. Ogihara, N. Mizutani and M. Kato : *J. Mat. Sci.*, **22**, 4343 (1987) (Y₂O₃ ドープZrO₂ 粒子)
- 8) Ogihara, T., M. Kaneko, N. Mizutani, and M. Kato : *J. Mat. Sci. Letter*, **7**, 867 (1988) (PZT 粒子)
- 9) Ogihara, T., N. Mizutani and M. Kato : *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 印刷中 (1989) (粒成長)