連続管反応容器を用いた金属アルコキシドの 加水分解による単分散球状酸化鉄粒子の合成

荻原 隆*, 藪内 正樹*, 柳川 昭明*, 小形 信男*
吉田 幸吉*, 永田 憲史**, 小川 賢治**, 前田 海夫***

The Preparation of Monodispersed, Spherical Ferric Oxide Particles by the Hydrolysis of Metal Alkoxide Using a Continuous Tube-type Reactor

by

Takashi OGIHARA[†], Masaki YABUUCHI[†], Teruaki YANAGAWA[†],

Nobuo OGATA[†], Koukichi YOSHIDA[†], Norifumi NAGATA^{††},

Kenji OGAWA^{††} and Umio MAEDA^{†††}

An apparatus for continuous production of monodispersed, spherical ferric oxide particles was designed. The apparatus consisted of two starting solution reservoirs, a feeder, a mixer and a teflon reaction vessel. Monodispersed, spherical ferric oxide particles were prepared from the hydrolysis of $\text{Fe}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ in the octanol/acetonitrile solution. The influences of experimental factors such as reactant concentration, reaction time and temperature, flow rate and type of mixer on the formation of monodispersed particle were investigated. Monodispersed ferric oxide particles can be produced reproducibly by this technique.

Key Words : Monodispersed, Ferric Oxide, Metal Alkoxide, Fine Spherical Particle, Sol-gel Method.

1. 緒 言

磁性材料である酸化鉄単分散コロイドは、一般的に無機塩水溶液を長時間、熟成して調製されている。その際、無機塩の陰イオンの種類、pH、溶媒の種類など

により粒子形態が針状、球形、立方体などに変わることがMatijevic¹⁾, Hamada²⁾, Sugimoto³⁾らによって報告されている。また、Fisher⁴⁾らは FeCl_3 を高温で連続的に熟成し、球状酸化鉄コロイドを合成している。しかしながら、濃度が非常に希薄であり収量が少ないこと、高温を必要とすること、長時間の熟成が必要であることから、工業的な製造という点で解決しなければならない課題が多い。

アルコキシド法は、常温で加水分解反応を行なうことができ、かつ、高純度酸化物が得られることから、近年その研究報告は非常に多い⁵⁻⁸⁾。アルコキシド法で単分散粒子を合成する場合、希薄濃度下でのバッチプロセスで加水分解反応が行われるために、各バッチ間の再現性や効率の面で問題がある。Ringらは、スタティックミキサーまたはガラスビーズを充填した固定

1994年 2月 14日受付

1993年度粉体工学会春期研究発表会(1993年5月、京都)にて発表

* 福井大学工学部材料化学科(〒910 福井市文京 3-9-1)

TEL. 0776-23-0500 内 2643

** 小野田セメント(株)(〒285 千葉県佐倉市大作 2-4-2)

TEL. 0434-98-3903

*** 日本曹達(株)(〒100 千代田区大手町 2-2-1)

TEL. 03-3245-6159

† Fac. of Eng., Fukui Univ.,

(3-9-1, Bunkyo, Fukui-Shi 910)

†† Onoda Cement Co. Ltd.,

(2-4-2, Osaku, Sakura-Shi Chiba, 285)

††† Nippon Soda Co. Ltd.,

(2-2-1, Ohtemachi Chiyoda-Ku, 100)

床反応器を用いてチタンテトラエトキシドの加水分解を行い、酸化チタン球状粒子を合成している^{9,10)}。この方法では、スタティックミキサーおよびガラスビーズへの未反応アルコキシドの付着や、混合の不均一により粒度分布が広くなると報告している。

一方、酸化鉄の場合、鉄アルコキシドからの単分散粒子の合成に関する研究はなく、しかも、鉄アルコキシドはアルコール単独溶媒中では加水分解反応が速く、ゲル化し易いので単分散粒子を得ることが難しい。Rimanらは、加水分解反応の速いSr-Ti複合アルコキシドをアルコールとアセトニトリルの混合溶媒から、単分散チタン酸ストロンチウム微粒子の合成に成功している¹¹⁾。また、我々もアルミニウムアルコキシドをアルコールとアセトニトリルの混合溶媒中で加水分解することにより、単分散アルミナ粒子を合成している¹²⁾。鉄アルコキシドはアルミニウムアルコキシドと性質が類似することから、同様の方法で単分散粒子が得られる可能性が高い。

本研究の目的は、(1) $\text{Fe}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ を用いたアルコール/アセトニトリル混合溶媒から単分散酸化鉄粒子を合成すること、(2) バッチ法を連続化した反応装置を用いて単分散酸化鉄粒子を合成すること、(3) 装置の最適条件および再現性について検討することである。なお、本研究で合成した微粒子は非晶質水和物であるが、便宜上、酸化鉄と呼ぶことにする。

2. 実験方法

2.1 連続管反応容器および運転条件

装置の模式図をFig. 1に示す。装置は原料溶液槽(アルコキシド原料溶液、水原料溶液)、原料溶液を混合器へ供給するためのフィーダー、攪拌型ミキサーおよびテフロンパイプからなる。アルコキシド原料溶液と水原料溶液はグローブボックス内に保存し、アルコキシド溶液が加水分解を起こさない湿度に保ちながら、フィーダーにより同じ速度で攪拌型ミキサーへ送る。攪拌型ミキサーは反応容器を4個直列($\phi 300\text{mm} \times 0.36\text{m}$)に接続したもので、反応容器内の攪拌子を外部のマグネットで回転させて原料溶液の混合を行なう。1個の反応容器の容積は $5 \times 10^{-3}\text{dm}^3$ とした。溶液の混合効果を比較するために、テフロン製スタティックミキサー(三菱化成製、マイクロトフキ、 $\phi 4\text{mm} \times 0.35\text{m}$)を用いた。攪拌後、混合溶液は恒温室($0.4 \times 0.4 \times 2\text{m}$)のテフロンパイプ($\phi 4\text{mm} \times 250\text{m}$, 3.14dm^3)へ送られる。テフロンパイプは $\phi 4\text{mm}$ の6本の鉄柱に螺旋状に巻き、恒温室のヒーターで加熱した。恒温室内はフ

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus for continuous preparation

Table 1 Production factors and conditions

Production factors	Conditions
$\text{Fe}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ (mol / dm^3)	0.01~1.0
H_2O (mol / dm^3)	0.02~3.0
Mixing speed (rpm)	360
Flow rate ($\times 10^{-3}\text{dm}^3/\text{s}$)	0.16~1.33
Mixing time (s)	4~32
Reaction time (h)	0.65~5.45
Reaction temperature ($^{\circ}\text{C}$)	25~70

ァンを用いて一定温度に維持した。テフロンパイプの入口と出口の温度差は、常に 2°C 以内に制御されている。パイプ中を溶液が通過する時間(反応時間)はフィーダーの供給速度で制御する。本実験における装置の運転条件をTable 1に示す。通過してきた溶液からの微粒子の回収は遠心分離機(4500rpm)で行い、さらに、大気中で 100°C 、24時間乾燥して茶褐色の粉体として取り出した。

2.2 原料溶液の調製

原料の金属アルコキシドには $\text{Fe}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ (鉄ノルマルブトキシド、日本曹達製)を用いた。アルコールにはオクタノール、エタノール(ナカライテスク製)を用いた。溶液中での生成粒子の分散安定性を維持するために、ヒドロキシプロピルセルロース(和光純薬製、分子量100,000)を用いた。 $\text{Fe}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ は 60°C で還流

しながら、2時間かけてオクタノール(80wt%)に溶解し、これにエタノール(20wt%)およびヒドロキシプロピルセルロース(0.2g/dm³)を添加した。これをアルコキシド原料溶液とする。一方、水はオクタノール(20wt%)およびアセトニトリル(ナカライテスク製80wt%)に常温で溶解した。これを水原料溶液とする。

2.3 粒子のキャラクタリゼーション

生成粒子の幾何平均径および幾何標準偏差の測定、並びに、粒子形態および凝集状態の観察には走査型電子顕微鏡(日立製作所, S-800)を用いた。粒子の幾何平均径および幾何標準偏差はSEM写真から200個を無作為に抽出して求めた。粉体の生成相の同定には粉末X線回折(日本電子, JRX-30VA), 示差熱重量分析(リガク, TGD-7000)および赤外吸収スペクトル(IR, 日本分光工業製, A-202)を用いた。比表面積の測定にはBET法(日本ベル, BELSORP28SA)を用いた。

3. 結果および考察

3.1 最適合成範囲の検討

本実験では合成因子として、原料濃度、混合方法および条件、反応時間、反応温度について検討し、それらの最適合成範囲を調べた。

3.1.1 原料濃度

アルコキシド原料溶液の濃度を0.1mol/dm³, 水原料溶液の濃度を0.1mol/dm³として、連続管反応容器で25℃, 0.65時間合成して得られた酸化鉄粒子のSEM写真およびその粒度分布をFig. 2に示す。粒子は球状で、凝集は見られない。この方法で得られた粒子の幾何平均径およびその幾何標準偏差は、0.43μmおよび1.12であった。本実験装置で単分散粒子を得る

Fig. 2 SEM photograph and particle size distribution of monodispersed ferric oxide particles prepared from the continuous tube type reactor ($\text{Fe}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3=0.1\text{mol/dm}^3$, $\text{H}_2\text{O}=0.1\text{mol/dm}^3$, flow rate= $1.33\times 10^{-3}\text{dm}^3/\text{s}$, reaction time=0.65h, reaction temp= 25°C)

Fig. 3 Concentration range of $\text{Fe}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ and H_2O for producing monodispersed ferric oxide particles (Flow rate= $1.33\times 10^{-3}\text{dm}^3/\text{s}$, reaction time=0.65h, reaction temp= 25°C)

ための原料溶液の濃度範囲をFig. 3に示す。単分散粒子はアルコキシド原料溶液の濃度が0.01から0.2mol/dm³, 水原料溶液の濃度が0.05から1.5mol/dm³の範囲で得られることがわかった。アルコキシド原料溶液の濃度および水原料溶液の濃度と生成粒子の幾何平均径、幾何標準偏差、収率および生成粒子数との関係をFigs. 4および5に示す。収率は、得られた粉体を1000℃で仮焼後重量を測定し、理論収量で割った値である。理論収量はすべての $\text{Fe}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ が Fe_2O_3 に変化するものと仮定して求めた。また、生成粒子数は次式から求めた。

$$N = \frac{W}{dV}$$

ここで、 N は粒子数(個数/m³), W は回収量(kg/m³), d は粒子密度(kg/dm³), V は粒子体積(m³)である。粒子密度はヘマタイト結晶の密度(5.26 kg/dm³)を用い、粒子体積は幾何平均径から求めた。SEM観察された球状粒子は1次粒子が凝集した球状多孔体であるが、簡単のため緻密な真球粒子であると仮定して、幾何平均径とヘマタイト結晶の密度を用いて粒子重量を求めても、生成粒子数の変化の傾向を見ることができる。

単分散粒子の生成範囲内では、 $\text{Fe}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ 濃度の増加に伴い幾何平均径は増加する傾向を示す。また、収率も濃度と共に増加し、それに伴い生成粒子数も増加する傾向を示す。一方、水濃度の増加に伴い幾何平均径は減少する傾向を示す。しかしながら、収率は濃度と共に増加し、生成粒子数も増加する傾向を示す。水濃度が高くなるほど、 $\text{Fe}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ と水との反応が

Fig. 4 Relation between $\text{Fe}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ concentration and r , σ_g , Y , N ($\text{H}_2\text{O}=0.1\text{mol}/\text{dm}^3$, flow rate= $1.33\times 10^{-3}\text{dm}^3/\text{s}$, reaction time= 0.65h , reaction temp= 25°C)

Fig. 5 Relation between H_2O concentration and r , σ_g , Y , N ($\text{Fe}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3=0.1\text{mol}/\text{dm}^3$, flow rate= $1.33\times 10^{-3}\text{dm}^3/\text{s}$, reaction time= 0.65h , reaction temp= 25°C)

促進され、初期に生成する粒子数が増加し、母液中の $\text{Fe}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ が減少するために幾何平均径が減少したものと考えられる。

3. 1. 2 混合方法および条件

流速と生成粒子の幾何標準偏差との関係を **Fig. 6** に示す。また、スタティックミキサーを用いて合成した場合の変化を **Fig. 6** に示す。合成条件はアルコキッド原料溶液の濃度を $0.1\text{mol}/\text{dm}^3$ 、水原料溶液の濃度を $0.1\text{mol}/\text{dm}^3$ 、反応温度を 25°C とした。どちらも流速の増加に伴い幾何標準偏差は小さくなる傾向を示した。また、混合方法で比較した場合、同じ流速の時、スタティックミキサーより攪拌型ミキサーの方が幾何標準偏差は小さいことがわかる。単分散粒子を得るには、 $\text{Fe}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ と水との均一な混合が重要となる。オクタノールは疎水性であるために、オクタノール中に溶解した $\text{Fe}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ と水とを均一に混合させることが

Fig. 6 Relation between flow rate and σ_g ($\text{Fe}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3=0.1\text{mol}/\text{dm}^3$, $\text{H}_2\text{O}=0.1\text{mol}/\text{dm}^3$, reaction temp= 25°C)

難しい。本実験で用いた攪拌型ミキサーはスタティックミキサーに比べて $\text{Fe}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ と水を均一に混合することができたので、生成粒子の幾何標準偏差が小さくなったものと考えられる。本実験で使用したスタティックミキサーでは攪拌力が不十分であり、より混合特性の優れたスタティックミキサーを用いる必要があるものと考えられる。

3. 1. 3 反応時間および温度

Fig. 7 に測定した反応時間と生成粒子の幾何平均径および幾何標準偏差との関係、並びに収率および生成粒子数との関係を示す。運転条件はアルコキッド原料溶液の濃度を $0.1\text{mol}/\text{dm}^3$ 、水原料溶液の濃度を $0.1\text{mol}/\text{dm}^3$ 、反応温度を 25°C とした。反応時間と共に幾何平均径は僅かに増加したが、幾何標準偏差は一定であった。一方、収率は時間と共に徐々に増加し、2時間ではほぼ反応が終了した。また、生成粒子数は一定であった。したがって、収率の増加は粒子の成長によるものであると考えられる。**Fig. 8** に反応温度と生成

Fig. 7 Relation between reaction time and r , σ_g , Y , N ($\text{Fe}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3=0.1\text{mol}/\text{dm}^3$, $\text{H}_2\text{O}=0.1\text{mol}/\text{dm}^3$, flow rate= $0.16\sim 1.33\times 10^{-3}\text{dm}^3/\text{s}$, reaction temp= 25°C)

Fig. 8 Relation between reaction temperature and r , σ_g , Y , N ($\text{Fe}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3=0.1\text{mol}/\text{dm}^3$, $\text{H}_2\text{O}=0.1\text{mol}/\text{dm}^3$, flow rate= $1.33 \times 10^{-3} \text{dm}^3/\text{s}$, reaction time= 0.65h)

粒子の幾何平均径および幾何標準偏差との関係、並びに、収率および生成粒子数との関係を示す。合成条件はアルコキシド原料溶液の濃度を $0.1\text{mol}/\text{dm}^3$ 、水原料溶液の濃度を $0.1\text{mol}/\text{dm}^3$ 、反応時間を 0.65 時間とした。また、オクタノール中のエタノールの沸点を考慮して、反応温度は 70°C 迄とした。本実験では温度による幾何平均径および幾何標準偏差の変化は見られなかった。一方、収率および生成粒子数は温度の増加と共に僅かに増加する傾向が見られた。したがって、温度により $\text{Fe}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ の加水分解反応が僅かに促進され、反応初期に生成する粒子数が多くなるものと考えられる。

3.2 連続合成における時間安定性

連続管反応容器の性能を評価するために 10 時間連続して単分散粒子の合成を行い、 0.65 時間毎に 375 秒間、溶液を回収(回収量 0.5dm^3)して、各時間における単分散粒子の幾何平均径、幾何標準偏差、収率および生成粒子数の変化を調べた。運転条件はアルコキシド原料溶液の濃度を $0.1\text{mol}/\text{dm}^3$ 、水原料溶液の濃度を $0.1\text{mol}/\text{dm}^3$ 、反応温度を 25°C 、反応時間を 0.65 時間とした。製造時間と幾何平均径および幾何標準偏差、並びに収率および生成粒子数との関係を**Fig. 9**に示す。その結果、合成開始から 3 時間までに収率および生成粒子数が若干ばらつくものの、それ以降は一定となった。一方、生成粒子の幾何平均径および幾何標準偏差はほとんど変化しないことから、この装置により単分散粒子を再現性良く合成することが可能であるものと考えられる。また、現在の装置の製造量は $112\text{g}/\text{h}$ であるが、攪拌型ミキサーの混合容積、テフロンパイプの内径を増加することにより製造量は増加するものと考えられる。

Fig. 9 Relation between production time and r , σ_g , Y , N ($\text{Fe}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3=0.1\text{mol}/\text{dm}^3$, $\text{H}_2\text{O}=0.1\text{mol}/\text{dm}^3$, flow rate= $1.33 \times 10^{-3} \text{dm}^3/\text{s}$, reaction time= 0.65h , reaction temp= 25°C)

3.3 バッチ法との比較

アルコキシド原料溶液の濃度を $0.1\text{mol}/\text{dm}^3$ 、水原料溶液の濃度を $0.1\text{mol}/\text{dm}^3$ として、バッチ法で 2.5°C 、 0.65 時間合成して得られた酸化鉄粒子のSEM写真およびその粒度分布を**Fig. 10**に示す。ここで、バッチ法とは上記の反応を 0.3dm^3 のビーカー中で行うことをいう。SEM写真から生成粒子は球状で、凝集もほとんど見られない。バッチ法で合成した粒子の幾何平均径および幾何標準偏差は、 $0.40\mu\text{m}$ および 1.18 であった。したがって、本実験の装置で得られる単分散粒子はバッチ法で得られる単分散粒子とほぼ同じ品質であることがわかった。

3.4 生成粉体のキャラクタリゼーション

XRDから、**Fig. 2**の酸化鉄粒子の生成相は非晶質であった。これを 450°C で仮焼した生成物はヘマタイトへと結晶化していた。DTA-TGおよびIRから生成粉体には、水、オクタノールおよび未反応アルコキシル

Fig. 10 SEM photograph and particle size distribution of monodispersed ferric oxide particles prepared from the batch process ($\text{Fe}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3=0.1\text{mol}/\text{dm}^3$, $\text{H}_2\text{O}=0.1\text{mol}/\text{dm}^3$, reaction time= 0.65h , reaction temp= 25°C)

基が含まれており、TGから水が14wt%，オクタノールが10wt%，未反応アルコキシル基が13wt%含まれていた。また、DTAから420℃にヘマタイトへの結晶化による発熱ピークが観察された。500℃で仮焼後、SEM観察から粒子形態は球形を維持していることが確認された。500℃で仮焼したヘマタイトのBET法による比表面積は55m²/gであった。

4. 結 論

連続管反応容器を用いて、オクタノール/アセトリル混合溶媒中でFe(OC₄H₉)₃を加水分解することにより単分散球状酸化鉄粒子を合成し、以下の知見が得られた。

(1) 単分散酸化鉄粒子が生成する原料溶液の濃度は、アルコキシド原料溶液の濃度が0.01から0.2mol/dm³、水原料溶液の濃度が0.05から1.5mol/dm³の範囲であった。この濃度以上になると生成粒子はいずれも凝集した。

(2) 単分散粒子の生成濃度範囲において、アルコキ

シド原料溶液の濃度の増加に伴い幾何平均径は増加した。一方、水原料溶液の濃度の増加に伴い幾何平均径は減少した。

(3) 流速が速いほど、生成粒子の幾何標準偏差が小さく、スタティックミキサーより攪拌型ミキサーの方が均一な混合を行なうことができた。

(4) 反応時間が長く、且つ反応温度が高いほど収率は高い。また、温度に対して幾何平均径および幾何標準偏差は変化しない。

(5) 10時間の連続合成をした結果、再現性良く単分散粒子を合成することができた。

(6) バッチ法で得られる単分散粒子とほぼ同じ品質のものを得ることができた。

(7) 生成粒子は非晶質水和物であるが、450℃でヘマタイトへと結晶化していた。結晶化後も粒子は球形を維持していた。

[謝 辞] 本研究は旭硝子財団の援助を受けて行われた。ここに深く感謝する。

Nomenclature

σ_g : geometrical standard deviation	(-)	d : particle density	(kg/dm ³)
r : geometrical mean size	(μ m)	V : particle volume	(m ³)
N : particle number density	(10 ¹⁸ /m ³)	W : amount of recovery	(kg/m ³)
Y : yield	(%)		

Reference

- Matijevic, E. : *J. Colloid Interface. Sci.* **58**, 374 (1977)
- Hamada, S., S. Niizeki and Y. Kudo : *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **59**, 3443(1986)
- Sugimoto, T. and E. Matijevic : *J. Colloid Interface. Sci.*, **74**, 227(1980)
- Kallay, N and I. Fischer : *Colloids & Surf.*, **13**, 145(1985)
- Yoldas, B. E. : *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **54**, 289 (1975)
- Mazdiyasi, K. S. : *Ceram. Int.*, **8**, 42(1982)
- Barringer, E. A. and H. K. Bowen : *Langmuir*, **1**, 414(1985)
- Sanchez, C., J. Livage, M. Henry and F. Babonneau : *J. Non-Cryst. Solids.*, **121**, 31(1990)
- Ring, T. A. : *Chem. Eng. Sci.*, **39**, 1731(1984)
- Jean, J. H., D. M. Goy and T. A. Ring : *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **66**, 1517(1987)
- Mackenzie, J. D. and D. L. Ulrich : "Ultrastructure Proceeding of Advanced Ceramics", p.407, Wiley Interscience(1987)
- Ogihara, T., N. Nakajima, T. Yanagawa, N. Ogata and K. Yoshida : *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 2263(1991)