

Ti(OC₂H₅)₄ の加水分解による単分散チタニア微粒子の合成

池本 正・植松 敬三・水谷 惟恭・加藤 誠軌

(東京工業大学 工学部 無機材料工学科)

Ti(OC₂H₅)₄ の加水分解による単分散チタニア微粒子の合成に及ぼす諸因子の影響について検討した。

Ti(OC₂H₅)₄ のアルコール溶液が中性で濃度はそれぞれ、Ti(OC₂H₅)₄ が 0.1 mol/l, H₂O が 0.3 mol/l のときにだけサブミクロンの単分散チタニア微粒子が得られること、粒子は室温では加水分解後約 10 分で 0.7 μm に成長すること、非晶質の水和物であること、及び pH≒11 のアンモニア水中で超音波分散させるのが、粒子の凝結を防ぐのに効果的であることなどを見いだした。更に、アルコキシドの加水分解によるチタニア微粒子の核生成と粒成長について考察した。

(1984 年 9 月 20 日受付)

Synthesis of Monodispersed Titania Fine Particles by Hydrolysis of Ti(OC₂H₅)₄

Tadashi IKEMOTO, Keizo UEMATSU, Nobuyasu MIZUTANI and Masanori KATO

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

The effects of several factors on the synthesis of monodispersed titania fine particles by hydrolysis of Ti(OC₂H₅)₄ as a method for synthesizing sinterable powders were studied. Submicron monodispersed titania fine particles were obtained from the neutral alcoholic solution of 0.1 mol/l Ti(OC₂H₅)₄ and 0.3 mol/l H₂O, respectively. From this result, the nucleation and growth of titania particles by hydrolysis of alkoxide were discussed. The titania particles were amorphous and hydrated and grew to 0.7 μm in about 10 min after hydrolysis reaction at room temperature. To prevent the particles from aggregation, it was effective to disperse the obtained particles ultrasonically in ammonia water of pH≒11. [Received September 20, 1984]

Key-words : Monodispersed titania, Fine particles, Hydrolysis, Ti(OC₂H₅)₄, Submicron, Nucleation, Growth, Aggregation

1. 緒 言

微細で均一な粒子からなる焼結セラミックスを製造するための原料粉末としては、(1)微粒子であること(0.01～1 μm 程度)、(2)粒度分布が狭いこと、(3)粒子の凝集がないこと、(4)球形粒子であること、(5)高純度であること、などの条件を備えていることが必要である^{1),2)}。しかしながら現時点ではこれらのすべての条件を満足するセラミックス原料粉末の製造プロセスは確立されていない。

Matijećić らは種々の金属塩の水溶液を高濃度で加水分解し熟成することによって均一な粒径(サブミクロン～ミクロン)と形状(球及び多面体)を持つ単分散酸化物

コロイドを調製する方法³⁾を開発したが、この方法では錯形成剤として SO₄²⁻, H₂PO₄⁻ などの陰イオンを使用することや高温で長時間の熟成を必要とするなど、純度や経済性の点で問題がある。下平らはアルコキシドの制御した加水分解によってサブミクロンの単分散 SiO₂ 球状微粒子を合成⁴⁾し、それを焼結して微細で均一な粒からなる人工オパールを得た。Barringer らは同じくアルコキシドの制御した加水分解によってサブミクロンの単分散チタニア球状微粒子を合成⁵⁾し、それを通常の粉末よりもはるかに低温で短時間の焼結(1050°C, 1.5 h)によって理論密度の 99 % 以上の焼結体を得ている。アルコキシドの希薄アルコール溶液を加水分解する方法は、(1)

アルコキシドが常温で容易に加水分解して酸化物（水酸化物、水和酸化物を含む）を形成すること、（2）加水分解の条件を比較的控制しやすいこと、（3）純度の良い原料アルコキシドを得やすいこと、（4） OH^- 以外の不純物陰イオン等が混入する恐れがないこと、などが特徴として挙げられる。

本研究では $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ を原料として単分散チタニア微粒子を合成し、その単分散性、粒径及び分散状態等に基づき出発アルコール溶液の酸性度、試薬濃度、反応時間及び分散液の pH の影響を明らかにし、更に単分散チタニア微粒子の核生成と粒成長について考察した。なお、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ の加水分解で生成するチタニア微粒子は無定形の水和物であるが本論文では便宜上チタニア (TiO_2) 粒子と呼ぶことにする。

2. 実験方法

2.1 試料の調製

加水分解は中性、酸性、塩基性の条件下で行った。添川理化学製チタネテトラエトキシド ($\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) を種々の濃度に溶解したエタノール溶液と再蒸留水を種々の濃度に溶解したエタノール溶液を調製して混合したものを中性溶液とした。このとき、濃度は両溶液の混合後それぞれ $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ が 0.057~0.3 mol/l、再蒸留水が 0.1~1.0 mol/l となるようにした。酸性溶液では再蒸留水のエタノール溶液の代わりに再蒸留水で 10 倍に希釈した濃塩酸 10 ml を使い、塩基性溶液では再蒸留水のエタノール溶液の代わりに pH=11 に調整したアンモニア水 10 ml を使用した。混合後の総液量は酸性、中性、塩基性のいずれも約 60 ml とした。アルコキシドのアルコール溶液と水を含むアルコール溶液あるいは酸性、塩基性の水との混合は中性、酸性、塩基性いずれの場合でも 10 ml のピペットで水を含む溶液あるいは水をアルコキシド溶液中に自然流下し（10 ml 流下し終わるのに約 20 秒を要する）マグネチックスタラーで混合した。マグネチックスタラーの回転速度はすべての混合で一定とした。加水分解で生じた水和酸化チタンの沈殿は所定の時間経過した後（溶液を加え終わった時点をも 0 分とした）、遠心分離機で固液分離した。この沈殿を pH=11 のアンモニア水中で超音波分散させたのち再び遠心分離し、デカンテーションした後乾燥（120°C 真空乾燥、6 h）した。実験はすべて約 17°C の大気中で行った。

2.2 試料の評価

所定の反応時間後の沈殿粒子の粒径と粒度分布はアルコール分散液を銅メッシュのカーボン蒸着したコロジオン膜上に滴下し、汚紙上で自然乾燥させたものについて透過型電子顕微鏡（TEM）（日立製作所製、HS-7 型）で観察して測定した。

粒子の形状と分散状態は乾燥後の試料について表面と

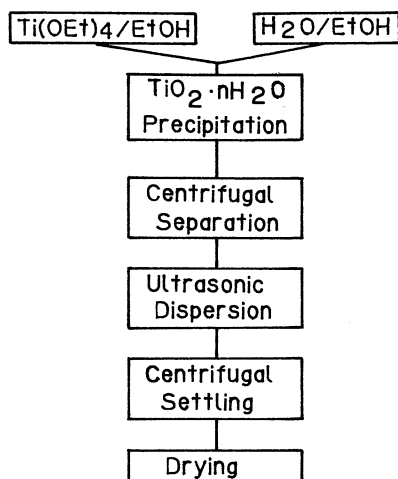


Fig. 1. Experimental procedure.

破断面を走査型電子顕微鏡（SEM）（日本電子製、JSM-T 200 型）で観察した。

熱分析には示差熱天びん装置（DTA-TG、理学電機製）を用い空気中で測定（昇温速度：10°C/min）した。

X線回折は粉末X線回折装置（Philips 製、PW 1700）で測定した。

比表面積は BET 法で測定した。

図 1 に実験手順を示す。

3. 実験結果と考察

3.1 出発アルコール溶液の酸性度の影響

0.1 mol/l の $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ に対し、中性（0.3 mol/l の再蒸留水のエタノール溶液）、酸性及び塩基性の水（混合後の総液量 60 ml に対し 10 ml）を加えて混合した後 15 分経過した状態で、酸性のものは全く加水分解が起こらなかったが、中性と塩基性では加水分解が起こった。中性では水を加え終わってから 40~60 秒で溶液に濁りが認められたが、塩基性ではアンモニア水を加え始めた直後に溶液が白濁した。生成粒子の TEM 写真を図 2 に示す。塩基性の加水分解で生成した粒子（図 2(a)）は数百 Å 程度の微細な粒子と 1000 Å 程度の凝集粒子が観察されるが、この凝集粒子の大きさや形状は不揃いである。一方、中性の加水分解で生成した粒子（図 2(b)）は均一な大きさの球形粒子からなる。酸性で加水分解が起こらない理由としては酸性では Ti が $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ としてよりも $\text{Ti}^{4+} \cdot \text{aq}$ イオンとしての方が安定に存在できるためであると考えられる。塩基性の条件で均一な粒径の球状粒子ができなかった理由としては、（1） OH^- イオンの加水分解反応に対する触媒作用⁶⁾のためアンモニア水の滴下されたところで加水分解が急激に起こり、系全体として不均一な核生成となったこと、（2）粒子表面のマイナスイオンの静電的反発力⁷⁾によって微粒子間

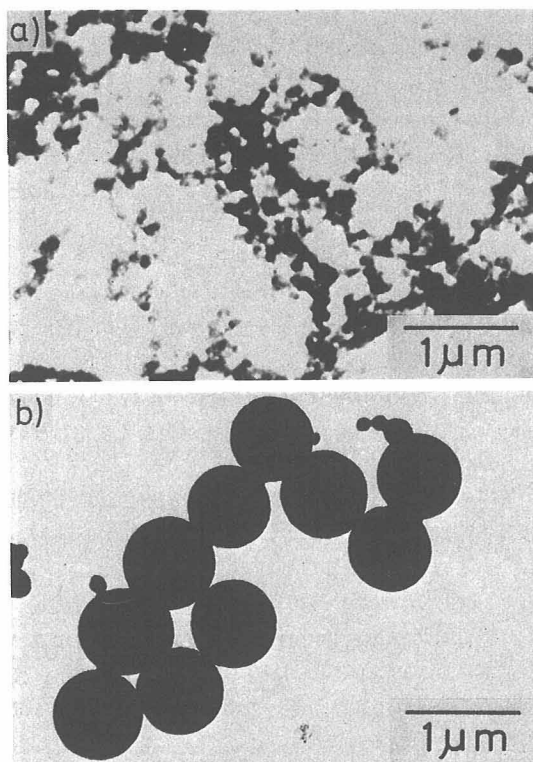


Fig.2. Transmission electron micrographs of $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ particles.

(a) Synthesized in alkaline solution,
(b) Synthesized in neutral solution

の合体による成長が妨げられたことが考えられる。中性溶液では(1)及び(2)の現象が起こらないので各々の粒子が均一に成長できるものと思われる。

3.2 濃度の影響

中性の条件下でアルコール中のアルコキシド及び水の濃度を変えて実験を行い、濃度による粒子の形状と単分散性及び粒径の差について調べた。

種々のアルコキシドと水の濃度で、溶液を混合した後30分間かくはんして得られた沈殿粒子のSEM写真を図3に示す。図3(a), (b), (c), (d)は水とアルコキシドのモル比 $\text{H}_2\text{O}/\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ がそれぞれ (a): 0.33, (b): 10, (c): 5.26, (d): 3 となっている。モル比が1より小さい組成(図3(a))では粒子はフレーク状となる。一方モル比が1より大きい組成(図3(b), (c), (d))では粒子はいずれも球状となったが、単分散の粒子が得られたのは図3(d)のモル比が3、すなわち $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$: 0.1 mol/l, H_2O : 0.3 mol/l の組成だけであった。またモル比が1、すなわち $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$: 0.1 mol/l, H_2O : 0.1 mol/l の場合には沈殿が生成しなかったが、これはアルコキシドと水の両方の絶対量が少なく加水分解が起こらなかったためだと思われる。

このように単分散のチタニア粒子は $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ の濃度が0.1 mol/l 程度でしかも、水とアルコキシドのモル比 $\text{H}_2\text{O}/\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ が3程度というごく限られた条件の濃度領域でだけ生成することが分る。その理由としては以下のように考えれば理解することができる。

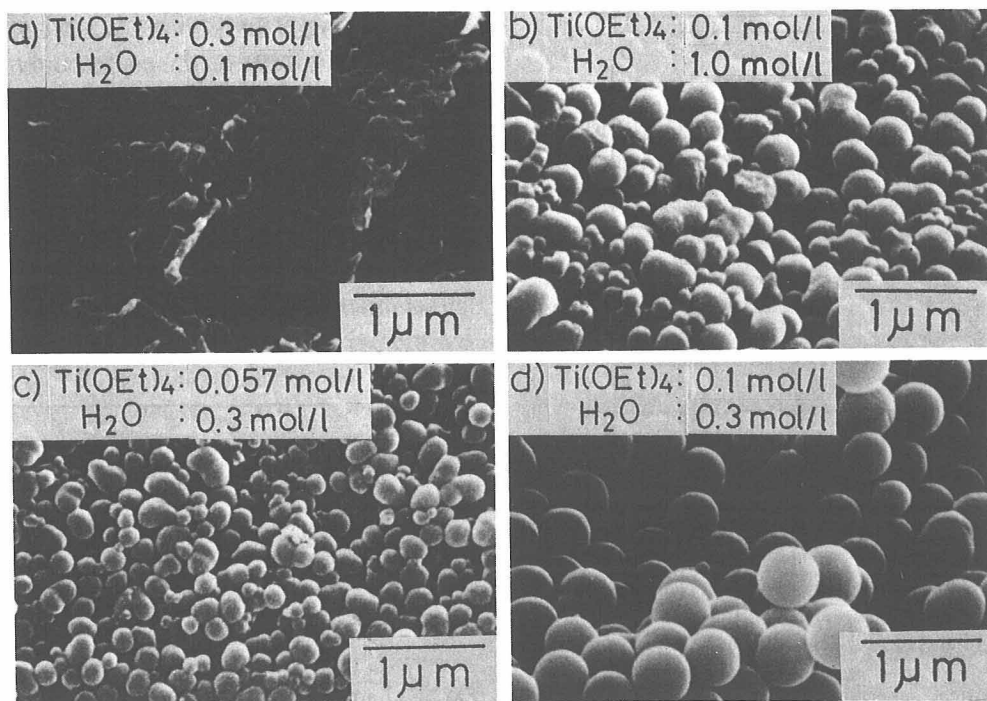
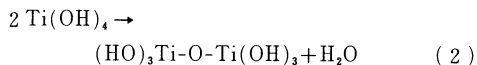
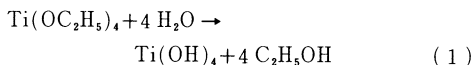


Fig.3. Scanning electron micrographs of $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ particles.

$\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ の加水分解と沈殿の縮合反応は次式で表される。



この反応では、(1) 式で生じた $\text{Ti}(\text{OH})_4$ が均一核生成の前駆体となって (2) 式の縮合反応で核を形成し、この核が成長してチタニア粒子となる。この過程を模式的に表したのが図 4 である。図 4(a) では、核生成の起こる時間がある時間幅をもっており核生成と粒成長とが同時に進行する結果、核生成の初期に生成した核が成長した粒子と核生成の終期に生成した核が成長した粒子とでは粒径に大きな差が生じ、粒子の粒径は連続的な分布をとる。図 3 の (a), (b), (c) がこれに相当する。これに対して図 4(b) では、核生成が極めて短時間で終了するため核が生成した後に粒成長が起こり、生成粒子は均

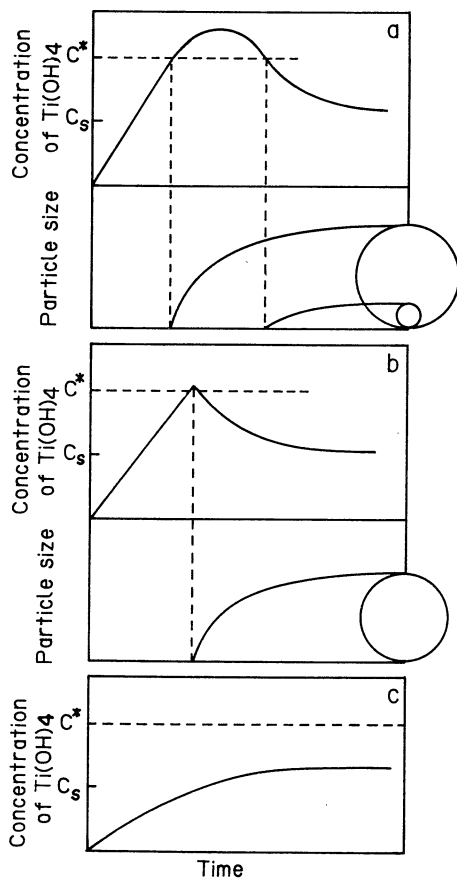


Fig. 4. Schematic presentation of concentration of $\text{Ti}(\text{OH})_4$ and particle size vs. time.
a: Polydisperse, b: Monodisperse, c: No precipitation,
 C^* : Critical supersaturation,
 C_s : Solubility

一な粒径となる。すなわち、均一な核生成は単分散粒子を得るための必要条件であり、核生成と粒成長とを分離することがそのための十分条件であるといえる。図 3 (d) がこれに相当する。一方、沈殿が生成しない場合は図 4(c) のように前駆体の濃度が核生成を起こす濃度まで上昇せず、そのため核生成反応が起こらないものと考えられる。

3.3 反応時間による粒径の変化

濃度が $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$: 0.1 mol/l, H_2O : 0.3 mol/l の溶液の加水分解で生成するチタニア微粒子の TEM 写真から求めた平均粒径と反応時間との関係を図 5 に示す。図から反応初期の粒子の成長は早く約 10 分で 0.7 μm に成長するが、それ以降は粒径が大きく変化しないことが分る。

下平ら⁴⁾はシリコンアルコキシドの加水分解による単分散 SiO_2 球の成長機構について TEM 観察の結果から、ある時間までの SiO_2 粒子の急激な成長は母液からのケイ酸の供給と微粒子の合体の両方の機構で成長し、それ以降は粒子の合体だけで粒成長すると結論している。下平らの結論は SiO_2 に関するもので本研究と直接比較することはできないが、アルコキシドの濃度がほぼ等しいことや成長曲線が類似していることから TiO_2 もほぼ同様の機構で成長するのではないかと推測される。

3.4 分散液の pH が粒子の凝集状態に及ぼす影響

反応によって生成した粒子はそのままでは凝結するので、適当な液体中で分散させる必要がある。生成したチタニア粒子を pH $\approx$ 7 の再蒸留水中及び pH $\approx$ 11 のアンモニア水中に分散させたときの SEM 写真を図 6 に示す。図 6(a) では各々の粒子は明らかに凝結しており個々の粒子の大きさは揃っているが、凝結粒子はいびつである。これに対して図 6(b) では各々の粒子間にはっきりしたすきまが認められ粒子は完全に分散している。チタニアの等電点は文献によって若干の差はあるが 4.5 $\sim$ 6.7^{7),8)}で、 ζ -電位は pH が 10 $\sim$ 11 で負の最大値をとる。図 6(a) では、等電点に近い pH であるため粒子の表面に正味の電荷がないので粒子同士が容易に衝突・凝集すると考えられる。一方図 6(b) では、粒子の表面に負の

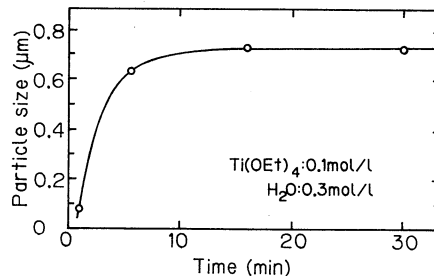


Fig. 5. Particle size of $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ as a function of time.

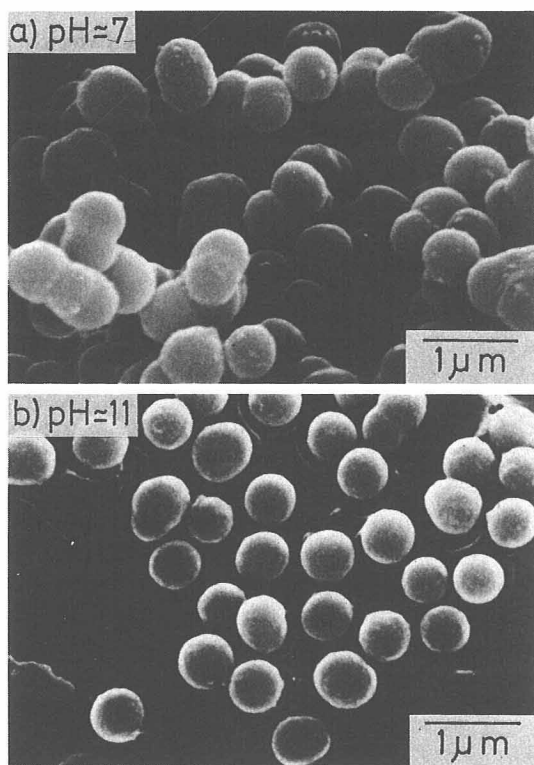


Fig. 6. Scanning electron micrographs of $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ particles.

(a) Dispersed in doubly distilled water,
(b) Dispersed in ammonia water

電荷⁷⁾が存在するので粒子間には電荷による反発力が働き安定に分散したと考えられる。図7はpH=11のアンモニア水中で分散させた粒子を沈降させたときに形成する充てん体のSEM写真で、等大球の最密充てん構造が観察される。このような3次元的に規則正しく密な充てん体は成形体の理想的モデルとして興味深い。

3.5 生成した単分散チタニア粒子の性質

濃度が $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$: 0.1 mol/l, H_2O : 0.3 mol/l の溶液を加水分解し、30分反応させた試料のTEM写真から求めた粒度分布を図8に示す。測定に用いた粒子数は約180個である。モード径は $0.73 \mu\text{m}$ でモード径の $\pm 9.6\%$ 以内 ($0.66 \sim 0.80 \mu\text{m}$) に全粒子の77.6%が含まれていた。粒子の単分散性を具体的に表す基準はないが、例えばモード径の $\pm 10\%$ 以内に含まれる全粒子の割合や幾何標準偏差値等を判定の基準とする必要がある。

窒素吸着によるBET法から求めた粒子の比表面積は約 $9.7 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。文献⁵⁾による水和酸化チタンの密度は $2.9 \sim 3.2 \text{ g/cm}^3$ であるのでこれを 3.0 g/cm^3 として計算したBET径は約 $0.2 \mu\text{m}$ であった。

120°C で乾燥した試料は非晶質に特有のブロードなX線回折図形を示し、明らかに非晶質であった。これを

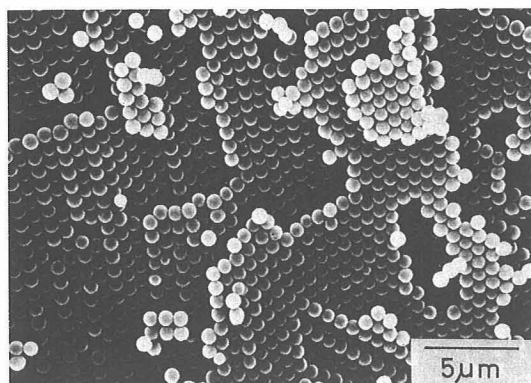


Fig. 7. Scanning electron micrograph of ordered packing of $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ particles.

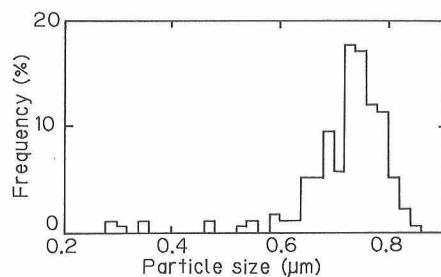


Fig. 8. Particle size distribution of $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ powder, $\text{Ti}(\text{OEt})_4$: 0.1 mol/l, H_2O : 0.3 mol/l

DTA-TGで分析した結果 200°C までに水の脱離が終わり、 400°C 付近で結晶化してアナターゼになった。また重量減少をすべて脱水によるものとして求めた組成は $\text{TiO}_2 \cdot 1.5 \text{ H}_2\text{O}$ であった。

4. まとめ

$\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ の加水分解で単分散チタニア微粒子を合成した。単分散チタニア微粒子を合成するための条件を明らかにし、粒体の単分散性に及ぼす諸因子の影響を調べ、核の生成と粒子の成長について考察した。

(1) サブミクロンの単分散チタニア微粒子を合成するには、均一な核生成を短時間に終了させて、粒子の成長と分離が必要がある。そのためには濃度が $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ が 0.1 mol/l, H_2O はその数モル倍程度のエタノール溶液を加水分解することが適当であり、溶液中の各成分は核が生成する前に完全に均一に混合されていなければならない。

(2) 粒子の凝結を防止するためには、生成したチタニアの沈殿を等電点から離れた pH ≈ 11 程度のアンモニア水中で分散させることが必要である。

(3) 粒子は室温 (17°C) では約10分で $0.7 \mu\text{m}$ ほどに成長し、それ以降はほとんど粒径に変化はみられない。

(4) 粒子は非晶質の水和物でほぼ $\text{TiO}_2 \cdot 1.5 \text{ H}_2\text{O}$ の

組成であった。

文 献

- 1) W. R. Cannon, S. C. Danforth, J. H. Flint, J. S. Haggerty and R. A. Marra, *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**, 324-30 (1982).
 - 2) 山口 喬, セラミックス, **18**, 62-71 (1983).
 - 3) E. Matijević, *Acc. Chem. Res.*, **14**, 22-29 (1981).
 - 4) 下平高次郎, 若桑睦夫, 無機材研報告書, 第14号, 49-57 (1977).
 - 5) E. A. Barringer and H. K. Bowen, *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**, C 199-201 (1982).
 - 6) 日本化学会編, “無機アモルファス材料”, 学会出版センター (1983) p. 46-53.
 - 7) 北原文雄, 古澤邦夫, “分散・乳化系の化学”, 工学図書 (1979) p. 78.
 - 8) M. Visca and E. Matijević, *J. Colloid Interface Sci.*, **68**, 308-19 (1979).
-