

単分散無機顔料粒子のモルフォロジー制御と そのキャラクターゼーション

大阪教育大学 教育学部

神 鳥 和 彦

The morphology and texture of hematite particles producing from a forced hydrolysis reaction of $\text{FeCl}_3\text{-HCl}$ solution were controlled by dimethylformamide (DMF) and dioxane (DX). The morphology of synthetic hematite particles was concentration dependent; they changed from large sphere with diameter of ca. 600 nm to diamond-like shape with increasing DMF concentration in the aging solution accompanying a reduction of their size to 80 nm without incorporation of DMF in the particles. This fact was explained by an acceleration of phase transformation from β - FeOOH to hematite with an elevation of the solution pH owing to dimethylamine produced from a hydrolysis of DMF at an elevated temperature. TEM and XRD suggested that the diamond-like hematite particles formed above 6 ~ 10 vol% DMF possess a single crystal nature. TG and FTIR indicated that the hematite particles produced with DMF contained small amounts of OH^- ions in the lattice though they provided a single crystal nature. On the other hand, the spherical shape of haematite particles produced below the DX concentration of 10 vol% (diameters: 600 ~ 1000 nm) was changed to cubic one after producing the particles at more than 12 vol% DX (mean edge lengths: 900 ~ 1200 nm). The rod-like β - FeOOH particles were precipitated to be cubic ones at the DX concentration ≥ 28 vol%. TEM and XRD suggested that the haematite particles formed in the presence of DX are polycrystalline with an enlarged c dimension in a unit cell. TG and FTIR indicated that the haematite particles produced with DX are hydrohaematite possessing OH^- ions in the lattice as well as the particles produced with DMF. The results obtained in the present study revealed that variation of the polarity of the medium with addition of DX is a determining factor of the particle size and shape rather than the interfacial tension of the medium and the particles. In the case of aluminum phosphate particles, the size of spherical particles was controlled by using urea and isopropylamine (IPA) and their texture was investigated by various means. The mean particle diameter (D_p) of the particles decreased with increase in the concentration of urea by accelerating the precipitation reaction from decomposition of urea at elevated temperature. The D_p decreased by addition of IPA up to 6 mol% to Al ions under a constant urea concentration, while D_p increased above the concentration because IPA produced electrolytes by reacting with HNO_3 ; the electrolytes may reduce the range of coulombic repulsion between charged primary particles. All the particles adsorbed selectively H_2O molecules. IPA does not act as a template but operates as an effective additive for controlling the particle size without altering the inner texture of spherical aluminum phosphate particles. It was revealed from the results that both the hematite and aluminum phosphate particles are produced from the aggregation of small primary particles.

1 緒 言

形態と大きさの均一ないわゆる単分散コロイド無機顔料粒子は、分散安定性や光散乱の基礎的研究のモデル物質としてだけではなく、その色調・色彩・光物性あるいは吸着物性からコスメトロジー分野への広い応用が期待できる新素材である。このような単分散無機顔料粒子調製に関する研究は、これまでかなり経験的に試行錯誤の上に行わ

れてきた。最近、我々は多くの単分散粒子を調製し、このような単分散コロイド粒子は、一般に非常に微細なクラスター粒子が集合して生成する、いわゆる凝集機構によることを明らかにしてきた^{1)~5)}。そこで、このように微細な一次粒子の凝集速度をコントロール出来れば、得られる粒子の形態と大きさを任意にコントロールすることが出来るものと期待される。さらに、凝集の程度までコントロール出来れば、一次粒子間の間隙に形成する細孔の大きさを変えることが可能となり、ウルトラマイクロポアからマイクロポアまで様々な吸着特性を有する新しい単分散無機顔料粒子が得られよう。本研究は「単分散コロイド粒子」として、ヘマタイト ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ならびに金属リン酸塩の1つであるリン酸アルミニウムを選び、こ



Morphology control of monodispersed inorganic pigment particles and their characterization.

Kazuhiko kandori

School of Chemistry Osaka University of Education 4-698-1, Asahigaoka, Kashiwara, Osaka, 582-8582 Japan

これらの表面や内部の細孔構造に関するキャラクタリゼーションを自動気体吸着装置、XRD、DTA-TG、SEM、TEM、XPS 等で行った。

今回ヘマタイト粒子の大きさや形態等を精密にコントロールする方法として、低表面張力・高沸点を有し、水と任意の割合で混合するジメチルホルムアミド (DMF) ならびにジオキサン (DX) を用い、水-DMF あるいは水-DX 混合溶媒で FeCl_3 -HCl 溶液の加熱加水分解を行うことによって単分散ヘマタイト粒子の調製を行い、得られた粒子の構造と性質について調べた。一方、リン酸アルミニウム粒子については均一沈殿剤である尿素、ならびに多孔性材料を調製する際にテンプレート剤として広く利用されているイソプロピルアミン (IPA) の影響について検討した。

2 実験

単分散ヘマタイト粒子は、 FeCl_3 ($3.16 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$)、HCl ($3.16 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) の混合水溶液に、所定量の DMF (あるいは DX) を 30mL テフロンキャップ付き耐熱スクリュウビンに入れ、 100°C 、7 日間熟成して調製した。DMF ならびに DX の濃度は、全溶液に対して 0 ~ 80 vol% と変化させた。一方、球状リン酸アルミニウム粒子の調製は、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ($3.98 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$)、 Na_2HPO_4 ($3.98 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$)、 HNO_3 (0.035 mol/dm^3)、尿素 (0 ~ 1 mol/dm^3) ならびに IPA (Al^{3+} イオンに対して 0 ~ 10 mol%) の混合溶液を 20 cm^2 のテフロン栓付き試験管に入れ、 100°C で 19 時間熟成した。得られた粒子はミリポアフィルターで濾過後充分洗浄し、 25°C で 16 時間減圧乾燥した。得られた沈殿はいずれも濾過し、蒸留水で十分洗浄した後、室温で 16 時間真空乾燥した。これらの粒子のキャラクタリゼーションは、TEM、XRD、TG-DTA、FTIR、 N_2 ならびに H_2O の吸着測定、格子定数測定及び CHN 元素分析から行った。なお、*in-situ* FTIR、 N_2 ならびに H_2O の吸着測定における粒子の前処理は、 10^{-5} Torr 下 2 時間所定温度で行なった。

3 結果と考察

3.1 単分散ヘマタイト粒子系

3.1.1 粒子形態に及ぼす DMF の影響と得られたヘマタイト粒子の性質

粒子はいずれも、ヘマタイト特有の XRD パターンを示した。Fig. 1 の TEM 写真に見られるように、粒子形態は DMF 濃度の増加にともない、球状からダイヤモンド型へ変化するとともに、Fig. 2 に示すように平均長軸径 (L_p) が約 600nm から約 80nm へと小さくなることが分かった。TEM 観察と FTIR スペクトルの経時変化から、これらのヘマタイト粒子は、 β - FeOOH から結晶転移することによって生成することが分かった。また、この結晶転移の速度は、DMF 濃度の増加とともに速くなることが分かった。これは、DMF が高温で加水分解 $[(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CHO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HO}(\text{CHO}) + (\text{CH}_3)_2\text{NH}]$ して生成するジメチルアミンによって溶液の pH が上昇し、 β - FeOOH の生成速度が速くなったためと考えられる。すなわち、速い速度で生成した β - FeOOH 粒子は小さいためより速く溶解し、ヘマタイト粒子の生成速度が促進され、 L_p が低下したと考えられる。このように、DMF は表面張力の低下という作用以外に、尿素やアミド等のように昇温とともに均一に溶液の pH を上昇させる、いわゆる均一沈殿剤として作用していることが分かった。

DMF 添加系で得られた粒子の XRD パターンの (104) と (110) 面の半値幅から求めた結晶子径を計算したところ、Fig. 2 に示すように DMF 濃度が 6 ~ 10 vol% 以下では L_p は結晶子径よりかなり大きく粒子は多結晶体であることが示唆されたが、6 ~ 10 vol% 以上では両者は一致し単結晶粒子が生成していることが分かった。XRD 測定から粒子の格子定数を測定したところ、Fig. 3 に示すように a 軸は変化しないものの c 軸は DMF 低濃度領域で大きく、多結晶体では結晶格子に歪みが生じていることが分かった。また、TG 曲線にはいずれの粒子にも室温から 400°C までに吸着水の

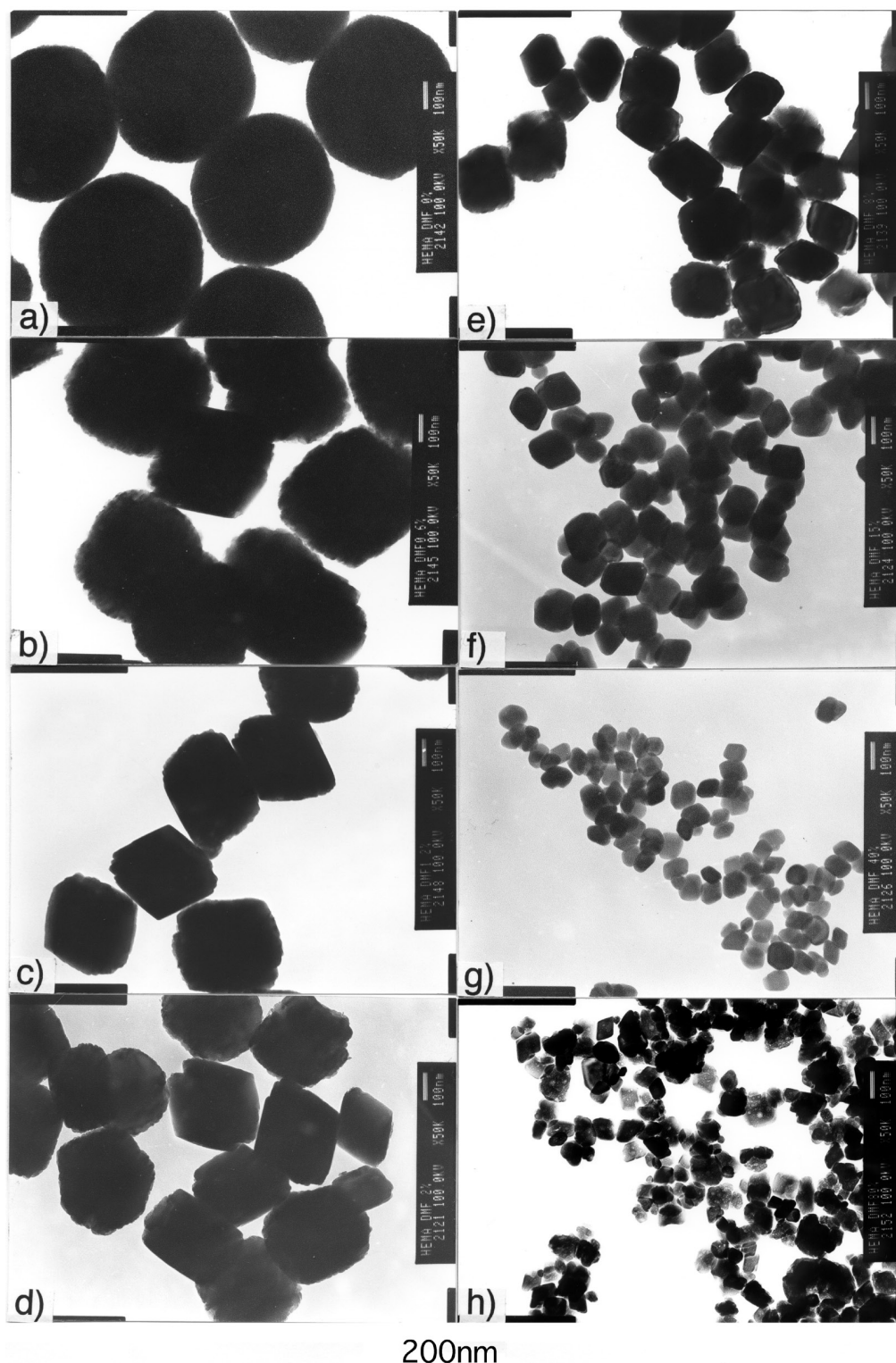


Fig.1 Typical TEM micrographs of hematite particles produced at various DMF concentrations.
DMF concentration : (a) 0, (b) 0.6, (c) 1, (d) 2, (e) 8, (f) 15, (g) 40, (h) 80 vol% .

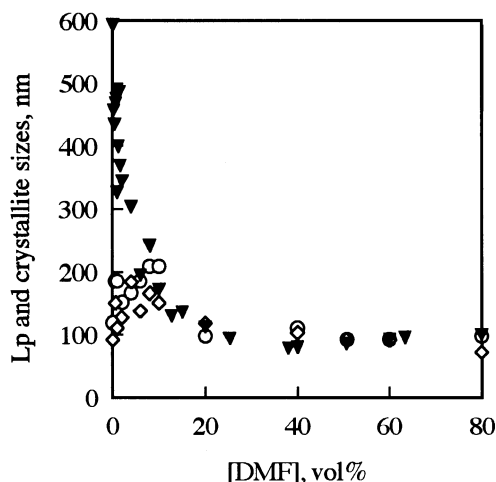


Fig.2 Changes of mean long axis length (L_p) and crystallite sizes from (104) and (110) planes, D_{104} and D_{110} , with DMF concentration.

(▼) L_p , (◊) D_{104} , (○) D_{110}

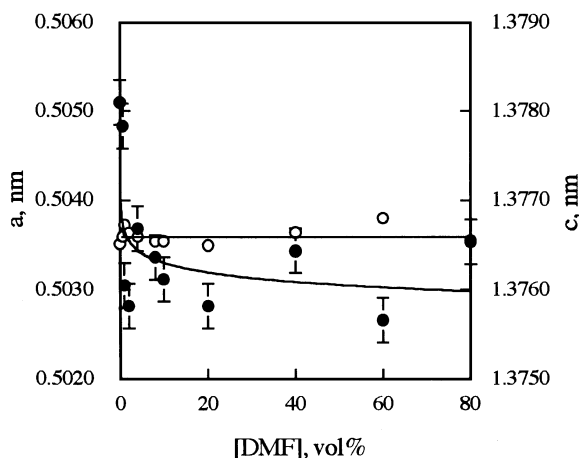


Fig.3 Changes of unit cell dimensions with DMF concentration.

(○) a-axis, (●) c-axis.

脱離あるいは表面からの脱水酸基によるものと考えられる重量減と、わずかではあるが700℃から1000℃までに粒子内部に取り込まれたOH⁻イオンの脱離と考えられる重量減が見られた。さらにこの内部OH⁻イオンの存在は、Fig. 4に示した粒子の*in situ* FTIRスペクトルにおいて3400cm⁻¹付近の吸収が観測されることから確かめられた。このように粒子は組成式 $\alpha\text{-Fe}_{2-x/3}(\text{OH})_x\text{O}_{3-x}$ で与えられるハイドロヘマタイトであることが分

かった。このことは、内部OH⁻イオンの存在によって結晶格子が拡張するというWolskaら⁷⁾の報告とも一致する。粒子の結晶性の違いを明らかにする目的で、N₂ならびにH₂Oの吸着測定を行ない、N₂比表面積(S_{N2})とN₂比表面積当りのH₂Oの単分子吸着容量(n_w)を測定しFig. 5に示した。このようにDMF 0.6 vol%以下で生成したヘマタイト粒子は200℃以下では S_{N2} と n_w ともに大きな値を示し、粒子内に水を選択的に吸着するウルトラマイクロポアが生成することが分かった。一方、DMFが1 vol%以上で生成したヘマタイト粒子の S_{N2} と n_w は処理温度に対してほぼ一定で、粒子の結晶性の高いことが示唆された。これらの結果は先のXRDとTGの結果と良く一致した。

3.1.2 粒子形態に及ぼすDXの影響と得られたヘマタイト粒子の性質

TEM観察から、粒子形態はDX濃度の増加に伴い10 vol%までは球状であり、12 < [DX] < 26 vol%では立方状へと変化した。いずれもヘマタイト特有のXRDパターンを示した。28 vol%以上では立方状粒子の他に $\beta\text{-FeOOH}$ と一緒に生成した。TEM観察とFTIRスペクトルの経時変化から、これらのヘマタイト粒子は、前項のDMF-水系と同様 $\beta\text{-FeOOH}$ から結晶転移することによって生成することが分かった。また、この結晶転移の速度は、DX濃度の増加とともに4 vol%までは遅くなるものの6 vol%以上では速くなった。これはFig. 6に示すように粒子の平均径(L_p)が6 vol%まで400nmから1000nmまで増大し、それ以上では反対に1000nmから800nmまでわずかに減少するという傾向と良く一致した。表面張力の低いDXの添加は、粒子表面の固-液界面自由エネルギーを低下させ、粒子の大きさを小さくするものと期待されたが、結果は反対であった。このことから、生成する粒子の大きさと形態を支配する因子は、溶媒の界面張力ではなく極性であることが分かった。

粒子の結晶子径を計算したところ、すべての

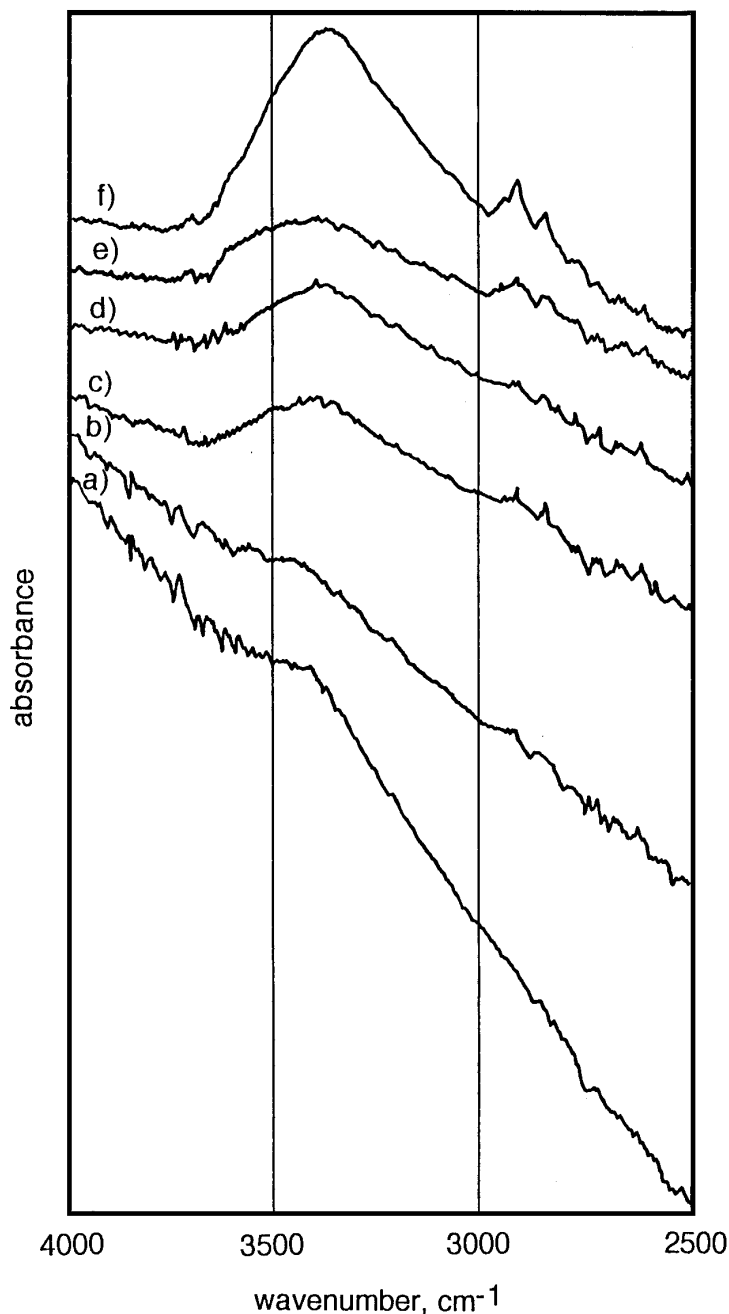


Fig.4 In-situ IR spectra of hematite particles produced at various DMF concentrations.

DMF concentration : (a) 0, (b) 1, (c) 4, (d) 10, (e) 40, (f) 80 vol% .

DX 濃度で L_p は結晶子径よりかなり大きく、粒子は多結晶体であることが示唆された (図6)。XRD 測定から粒子の格子定数を測定したところ、Fig.

7に示すように DMF - 水系と同様 a 軸は変化しないものの c 軸はすべての DX 濃度領域で単結晶粒子について報告されている文献値よりも大きく、得られた粒子の結晶格子は c 軸方向に拡張していることが分かった。また、TG 曲線にはいずれの粒子にも室温から 400℃ までに吸着水の脱離あるいは表面からの脱水酸基によるものと考えられる重量減と、わずかではあるが 700℃ から 1000℃ までに粒子内部に取り込まれた OH^- イオンの脱離と考えられる重量減が見られた。さらにこの内部 OH^- イオンの存在は、粒子の *in situ* FTIR スペクトルにおいて 3400cm^{-1} 付近の吸収が観測されることから確かめられた。このように粒子は DMF - 水系と同様ハイドロヘマタイトであることが分かった。粒子の結晶性の違いを明らかにする目的で、 N_2 ならびに H_2O の吸着測定を行い、比表面積 (S_N と S_w) を測定し Fig. 8 に示した。DX 濃度が 6 ならびに 10 vol% で生成したヘマタイト粒子では前処理温度の上昇と共に S_w / S_N 比が増加するのに対して、その他の粒子では減少した。 S_w / S_N 比は、水を選択的に吸着するウルトラマイクロポアの割合を表す一つの尺度であるから、この結果は前者の試料の高い熱的安定性を示唆するものである。また、これらの粒子には他の試料よりも内部 OH^- イオンが多く存在することが *in situ* FTIR 測定によって確認されたことから、ウルトラマイクロポアは内部 OH^- イオンの脱水によって生成することが明かとなった。

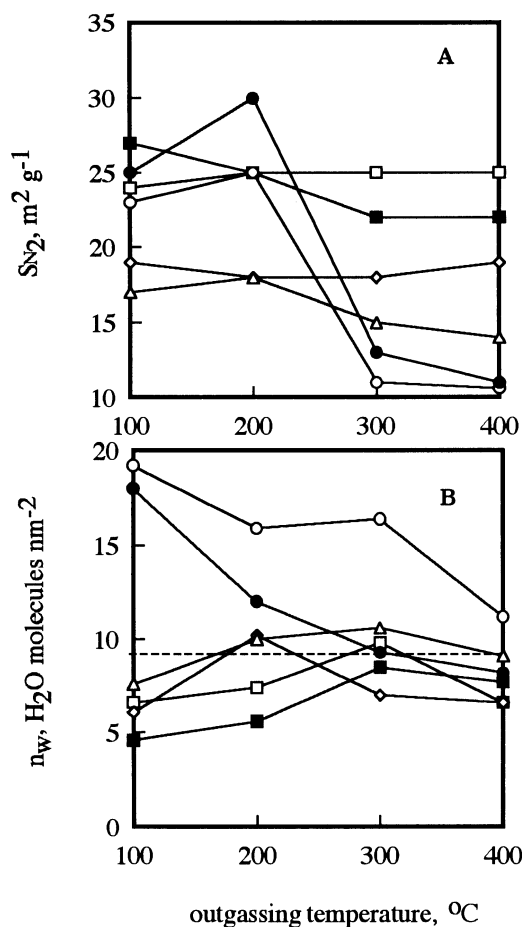


Fig. 5 Changes of (A) specific surface areas and (B) number of adsorbed H_2O molecules (n_w) on hematite particles produced at various DMF concentrations as a function of outgassing temperature.
DMF concentration : (●) 0, (○) 0.6, (△) 10, (◇) 10, (■) 40, (□) 80 vol%.

3. 2 単分散リン酸アルミニウム ($AlPO_4$) 系

3. 2. 1 尿素ならびに IPA の影響

いずれの系においても球状粒子が得られた。Fig. 9 に得られた粒子の平均粒子径 (D_p) の尿素濃度による変化を示した。このように、 D_p は尿素濃度が 1 mol/dm^3 まで増加するにつれて 478 から 36nm まで連続的に低下した。この際、尿素的加水分解によって生成したアンモニウムイオンによって、熟成溶液の pH は上昇した。粒子のモノマー形成はプロトン生成反応であるため、 D_p の

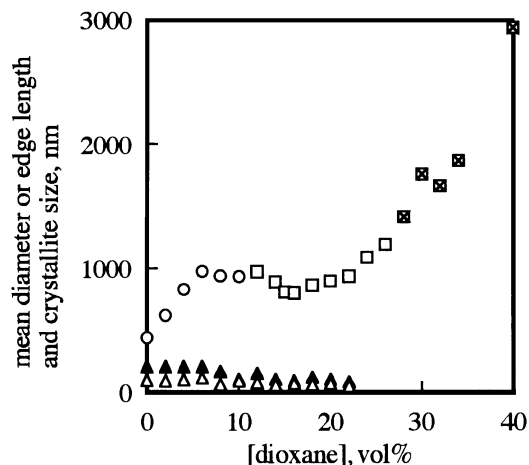


Fig. 6 Changes of mean diameter or length (L_p) and crystallite sizes from (104) and (110) planes, D_{104} and D_{110} , with DX concentration.
 L_p : (○) spherical, (□) cubic, (◇) cubic with rod-like β -FeOOH particles. (△) : D_{104} , (▲) : D_{110} .

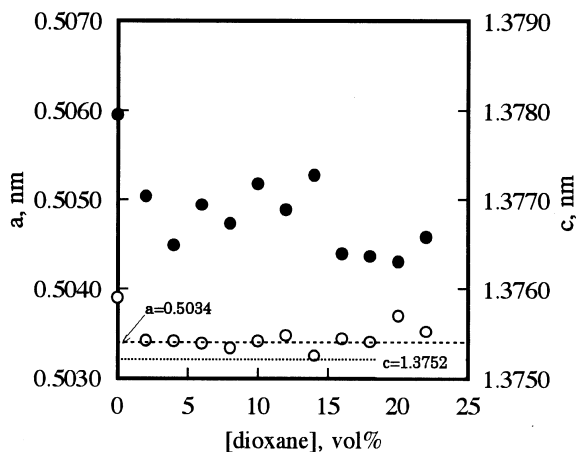


Fig. 7 Changes of unit cell dimensions of hematite particles with DX concentration.
(○) a -axis, (●) c -axis..

低下は pH 上昇によってモノマー形成反応が促進され、より多くの結晶核が生じたためと考えられる。

Fig. 10 に D_p の IPA 濃度依存性を示した。尿素無添加の場合には、 D_p は 478 から 173nm へと低下し、粒子成長に対する阻害効果が見られる。一方、尿素添加系では、特徴的な結果が見られる。すなわち、いずれの尿素濃度においても IPA が 6

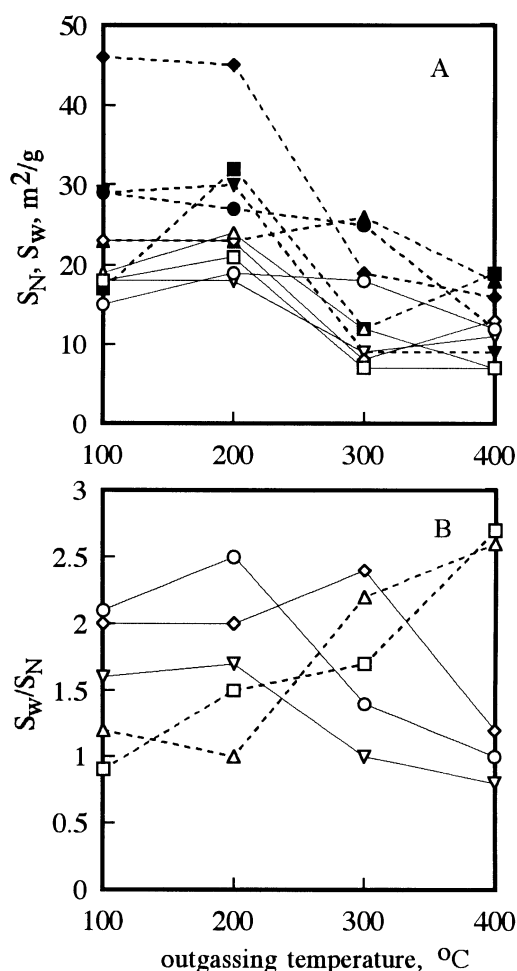


Fig. 8 (A) Changes of specific surface areas from nitrogen (SN: open symbols with solid line) and water (Sw: full symbols with break line) adsorption experiments as a function of outgassing temperature. (B) Changes of S_W/S_N ratio as a function of outgassing temperature. DX concentration (vol%): (○) 0, (□) 6, (△) 10, (◇) 16, (▽) 20.

mol%まで D_p は低下するものの、それ以上では再び増加する。IPA の pK_a は 10.53 であるので、溶液中 IPA は硝酸と反応して硝酸塩 $[(CH_3)CHNH_3^+ \cdot NO_3^-]$ を形成する。したがって、この形成した硝酸塩が無関係電解質として作用し、凝集する一次粒子間の静電的斥力を弱めることによって凝集が促進され、 D_p が増加したものと考えられる。

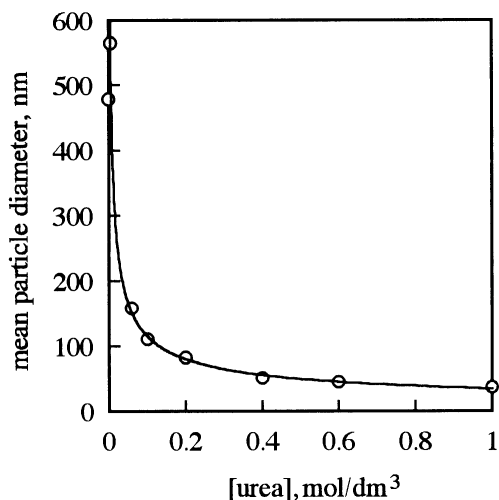


Fig. 9 Changes of mean particle diameter of spherical aluminum phosphates urea concentration.

3.2.2 粒子のキャラクタリゼイション

尿素濃度 0, 0.2, 0.6, 1 mol/dm³ ならびに 1 mol/dm³ の尿素に 10 mol% の IPA を添加した系で得られた粒子について検討した。試料の TG 曲線は、室温から 200°C までに急激な重量減が生じ、それ以上では 1000°C までゆっくりと僅かな減量が見られたが、試料による違いは見られなかった。前者の重量減は吸熱ピークを伴っていることから、吸着水と Al^{3+} イオンに配位した水の脱離によるものと考えられる。25°C から 1000°C までの全重量減はいずれも 21.5 ~ 26.5% であり、ICP 測定から決定された Al/P の原子比は 0.96 ~ 1.15 であった。これらの結果から、得られた粒子の組成は $AlPO_4 \cdot nH_2O$ ($n=1.9 \sim 2.4$) と推定された。吸着水と配位水の存在は、さらに真空中における粒子の FTIR 測定によっても確認された。生成粒子はアモルファスであり、空气中 600 ~ 800°C 以上で 2 時間熱処理することによって $AlPO_4$ に結晶化した。

3.2.3 粒子の水分子選択吸着性

前報で我々はリン酸アルミニウム粒子が高い水分子選択吸着性を有することを報告した⁶⁾。そこで、今回調製したいろいろな大きさを有する粒子

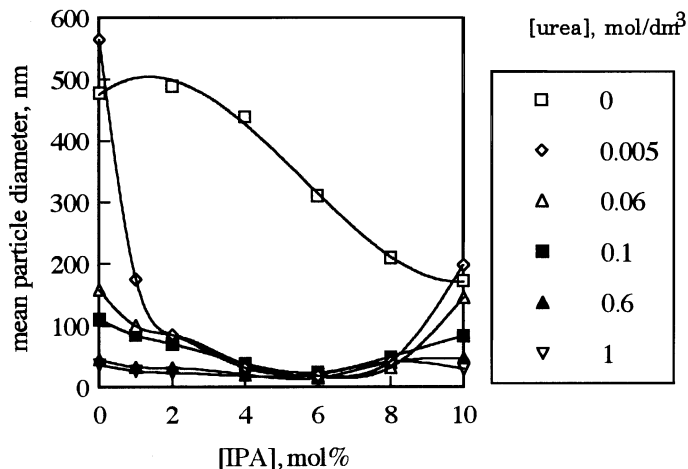


Fig. 10 Effect of IPA on mean particle diameter of spherical aluminum phosphates at various concentration of urea.

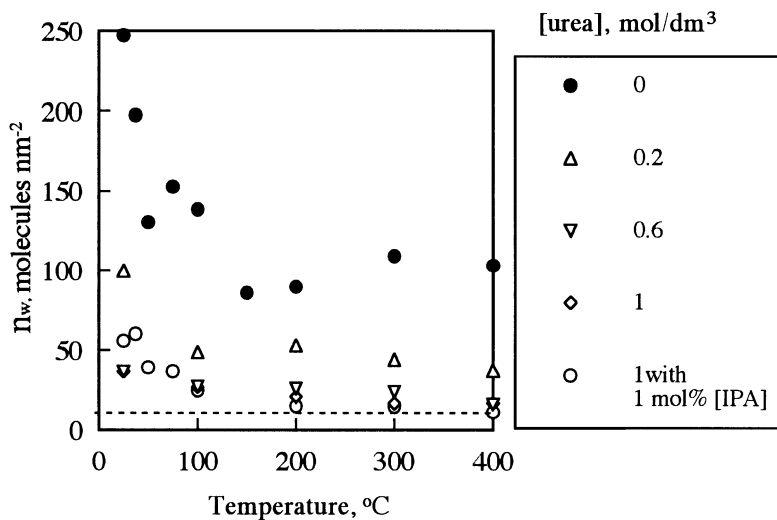


Fig. 11 Plots of n_w as a function of pretreatment temperature for spherical aluminum produced at various urea and IPA concentrations.

がどのような水分子選択吸着性を示すかを調べるために、 N_2 と H_2O の吸着実験を行った。その結果いずれもⅡ型の等温線が得られた。 N_2 の吸着等温線からD-H法により細孔径分布を解析したところ、ポアサイズはいずれも2～30nmに分布しており、一次粒子間ならびに二次粒子間の間隙に形成されたメソポアの存在が確認され、凝集による粒子の生成機構を支持する結果が得られた。水の選択吸着性を比較するためにFig. 11に H_2O 分子の N_2 表面積を基準とした単分子吸着容量(n_w)を処理温度に対して示した。この図にはさらに H_2O 分

子占有面積(0.106nm^2)から計算される n_w の理論値9.3分子/ nm^2 を波線で示した。この値と比較すると n_w 値は 100°C 以下でかなり大きい。このことは、粒子が高い水分子選択吸着性を有している事を意味している。しかし、選択吸着性は尿素濃度の増加、すなわち D_p の低下とともに低下した。これは、 D_p の低下によって粒子の外部比表面積が大きくなったためである。しかしながら、IPA添加による n_w の違いは見られない。以上の結果より、IPAはテンプレート剤として働くのではなく、粒子の大きさを制御する効果のあることが分かった。

4 総 括

以上、本研究では単分散ヘマタイトならびにリン酸アルミニウム粒子の合成に成功し、それらの粒子の特性を調べた。その結果、いずれの粒子の形成も微細なクラスター粒子の凝集機構によるものであり、その凝集の程度をコントロールすることによって生成するマイクロポアのサイズを任意に変えられることが示唆された。このような方法を用いた、均一なマイクロポアを有する他の様々な粒子の調製はこれからの課題である。

文 献

- 1) Kandori, K., Kawashima, Y. and Ishikawa, T., : Characterization of Monodispersed Hematite Particles by Gas Adsorption and FTIR Spectroscopy, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 87, 2241-2246 (1991).
- 2) Kandori, K., Toshioka, M., Nakashima, H. et al: Pore Structure of Uniform Spherical Cobalt Phosphate Particles, Langmuir, 9, 1031-1035 (1993) .
- 3) Kandori, K., Nakashima, H. and Ishikawa, T. :Inner Structure of Uniform Spherical Metal Phosphate Particles II . nickel phosphate, J. Colloid Interface Sci., 160, 499-501 (1993) .
- 4) Kandori, K., Tamura, S. and Ishikawa, T. :Inner Structure and Properties of diamond-shaped and spherical α -Fe₂O₃ Particles, Colloids Polym. Sci., 272, 812-819 (1994).
- 5) Kandori, K., Matsuda, E., Yasukawa, A. and Ishikawa, T. :Size Control of Uniform Spherical Cobalt Phosphate Particles and Their Adsorptive Properties, Shikizai, 68, 75-82 (1995) .
- 6) Kandori, K., Imazato, T., Yasukawa, Y. et al. :Textures of Spherical Aluminum Phosphate Particles, Colloid Polym. Sci., 274, 290-294 (1996).
- 7) Wolska E. and Schwertmann, U. : Nonstoichiometric structures during dehydroxylation of goethite, Z. für Kristallogra., 189, 223-23 (1989).