

10) 酸化物微粒子の簡易プロセスによる合成

勝 木 宏 昭

濃度が0.02～0.1Mの $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液を2種類の方法により100～140℃で水熱処理し、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粒子の生成率、粒子サイズ、形態に及ぼす水熱処理温度、時間、溶液濃度の影響を検討した。また、昨年度報告した FeCl_3 水溶液からの $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粒子合成の結果と比較した。さらに、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ と FeCl_3 から合成した $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粒子を無鉛フリットに添加して赤絵の具粉末を作成し、白磁板に800℃で焼付けて赤絵の発色状態を評価した。

1. はじめに

最近のナノテクノロジーの進歩により粒子径が5～10nmの超微粒子が合成されるようになり、各方面で広範囲に利用されている。またFe, Co, Ni, Mnなどの遷移金属酸化物は触媒、センサ、誘電体材料ばかりでなく化粧品、顔料の発色材として広範囲に利用されている^{1,2)}。最近、50nm以下の超微粒子がアルコキシド法、気相反応法などにより合成されているが、粒子サイズがナノ領域になると粒子サイズ効果、ナノ粒子形態効果より酸化物の化学的、光学的、機械的、電気電子特性が変化することが期待されている³⁾。

昨年度の研究では FeCl_3 水溶液からの $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粒子の合成を水熱反応（通常処理法とマイクロ波照射法）で検討し、微粒子の生成速度、反応後の水溶液の色、微粒子の形態を調べた^{4,5)}。本年度は $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ からの $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粒子の水熱合成と粒子特性を検討し、また市販の無鉛フリットに合成した各種 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粉末を添加して赤絵の具への利用を試みた。

2. 実験方法

一般に塩素、硝酸、硫酸イオンを含む金属化合物から酸化物微粒子を湿式加熱で合成する場合、0.01～0.5Mの低濃度の水溶液を原料とすることが多い。昨年度の研究では0.018M- FeCl_3 を利用して

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粒子の合成を試みた。本年度の研究では0.02, 0.05, 0.1M- $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 水溶液を原料とした。まず内容積が1000mℓのキャップ付テフロン容器（100℃合成用）、100mℓのテフロンセルを内蔵したステンレス製の簡易型耐熱容器（120～140℃用）に水溶液を入れ、100～140℃に恒温した乾燥機にそれぞれの反応容器を入れて水熱処理した。それぞれの容器中の水溶液が目的の温度に達する時間をあらかじめ容器内に挿入しておいた温度計により計測し、水熱処理開始時間を設定した。この方法を通常水熱処理（Conventional-Hydrothermal, C-H）法と略記する。一方、合成時に反応セルに連続的にマイクロ波を照射する水熱処理（Microwave-Hydrothermal, M-H）法では、市販のマイクロ波処理装置を利用し、50mℓの水溶液をテフロンセルに入れ、2.45GHz, 300Wの出力でマイクロ波を0～100%で照射して100～140℃で反応を行った。セル中に温度センサを挿入し定温で作動する様に出力を制御した。各温度まで2分で昇温した。反応後の水溶液の色変化を観察するとともに、生成物を10,000rpmの遠心分離機で処理して回収した。洗浄は残液のpHが約7になるまで行った。乾燥後、生成物の形態、結晶系をXRD, TEMで調べた。TEMによる粒子径分布は6万倍で観察した粒子を印画紙上で拡大し100～150個計測して個数分布として求めた、さらに

N₂ガスを用いてBET法により粉末の比表面積を測定した。

昨年度の研究で0.02M-FeCl₃から100 のC-H法で合成した α -Fe₂O₃微粒子と本研究の100~120 で水熱合成した α -Fe₂O₃微粒子の赤絵の具への可能性を評価した。市販無鉛フリット(エクセル社製, F50)にサイズが異なる α -Fe₂O₃微粒子をそれぞれ20wt%添加し, エタノールとともに遊星ミルで30分間粉碎・混合を行った。乾燥絵の具粉末を用いてサイズが40×40mmの転写紙を作成し, 白磁陶板に貼り付けた後, 800 で30分焼付け処理を行った。色差計によりL* (明るさ), a* (赤味), b* (黄色味)を評価した。比較のために粒子サイズや凝集性が異なる市販弁柄粉末を用いて同様の評価を行った。

3. 結果と考察

3. 1 C-H法によるFe(NO₃)₃水溶液からの α -Fe₂O₃微粒子の合成

図1に合成後の水溶液の色変化を, 図2にTEMによる粒子形態を示す。溶液のpHは反応前後で0.02Mの場合はpH=2.5から1.5に, 0.05Mの場合はpH=2.0から1.1に, さらに0.1Mの場合はpH=1.7から0.9へとそれぞれ変化した。また表1に0.02, 0.05, 0.1M-Fe(NO₃)₃を用いて100, 120 でC-H法により合成した α -Fe₂O₃微粒子の結果を示す。表1に示す様に生成したすべての粉末はXRDの結果から α -Fe₂O₃であることがわかった。水溶液の色は生成した α -Fe₂O₃微粒子の存在量(濃度)により微妙に変化するが, 赤黄色または赤褐色であった。0.02Mの場合, 処理温度, 処理時間が増加すると α -Fe₂O₃の生成率は増加するが, 90%以上の生成率で合成するには100 では72時間以上, 120 では16時間以上を必要とした。平均粒子サイズは20~30nmであり, 比

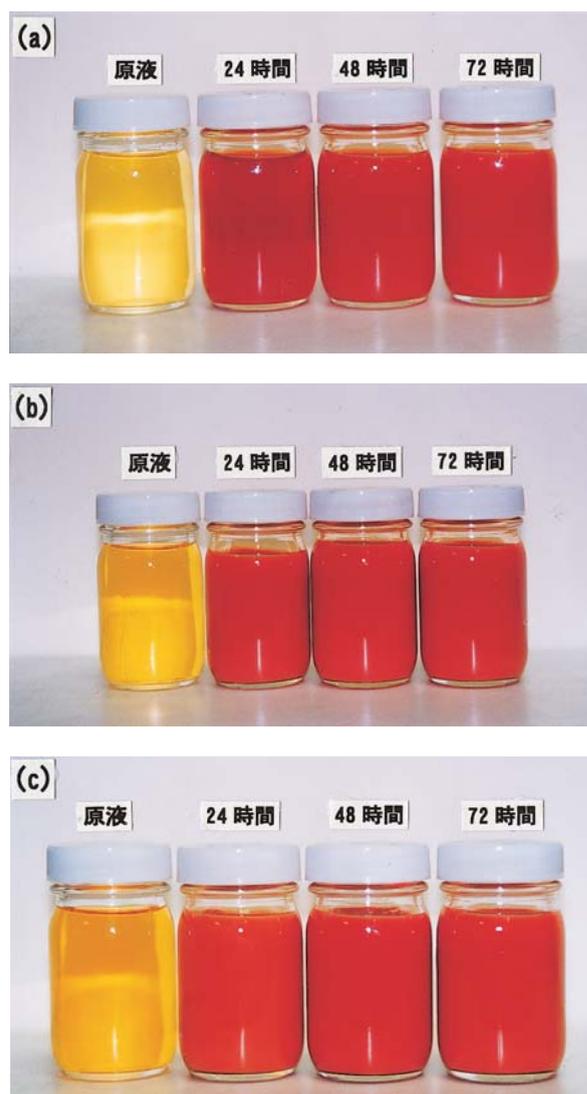


図1 0.02, 0.05, 0.1M-Fe(NO₃)₃水溶液をC-H法により100°Cで24~72時間処理した後の水溶液の色変化 (a)0.02, (b)0.05, (c)0.1M

表面積は60~64m²/gであった。これらの粒子は溶液中での分散性が高く, 溶液中では沈降しにくい。このように0.02M-Fe(NO₃)₃から合成した α -Fe₂O₃粒子は, 0.018M-FeCl₃から100 で48時間水熱して合成した α -Fe₂O₃粒子(130~180nm)よりもサイズが極めて小さいことがわかった。表1より高濃度の場合(0.05, 0.1Mの場合), 100, 120 とともに生成率は増加し, 120 では8時間の水熱処理で90%以上の生成率で α -Fe₂O₃粒子が得られることがわかった。0.05Mの場合, 平均粒子サイズは100, 120 とともに26~37nmで100 の場

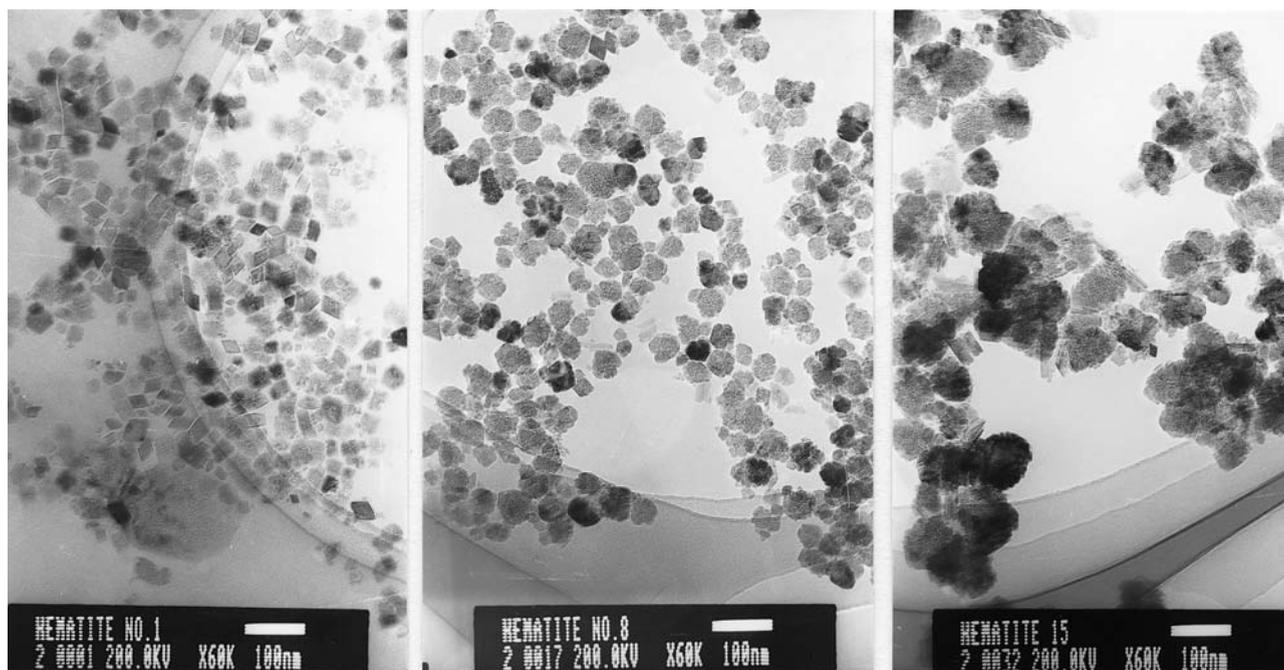


図2 0.02, 0.05, 0.1M-Fe (NO₃)₃水溶液をC-H法により100℃で24時間処理して合成したα-Fe₂O₃の形態

表1 各濃度のFe(NO₃)₃水溶液を通常水熱処理して生成した酸化鉄の特性

Fe (NO ₃) ₃ (mol / l)	水 熱 条 件		生 成 物 の 特 性		
	温 度 ()	時 間 (hr)	生 成 率 (%)	平均粒径 (nm)	結 晶 系 (XRD)
0.02	100	24	57	21	-Fe ₂ O ₃
	100	48	79	31	-Fe ₂ O ₃
	100	72	84	27	-Fe ₂ O ₃
	120	4	39	24	-Fe ₂ O ₃
	120	6	56	26	-Fe ₂ O ₃
	120	8	65	21	-Fe ₂ O ₃
0.05	100	24	85	37	-Fe ₂ O ₃
	100	48	95	32	-Fe ₂ O ₃
	100	72	97	34	-Fe ₂ O ₃
	120	4	67	26	-Fe ₂ O ₃
	120	6	79	34	-Fe ₂ O ₃
	120	8	94	32	-Fe ₂ O ₃
0.10	100	24	88	65	-Fe ₂ O ₃
	100	48	93	78	-Fe ₂ O ₃
	100	72	98	70	-Fe ₂ O ₃
	120	4	83	60	-Fe ₂ O ₃
	120	6	90	64	-Fe ₂ O ₃
	120	8	96	71	-Fe ₂ O ₃

合よりも増加した。一方、0.1Mの場合は100, 120
 ともに粒子サイズは大きくなり1次粒子の平均
 粒子径は60~78nmとなった。また部分的に凝集
 が溶液中で起こり、0.02, 0.05Mの場合よりも分
 散性は低下した。

3. 2 M-H法による $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液からの $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粒子の合成

0.1M- $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ を120, 140 でM-H法により
 処理した結果を表2に示す。

水熱処理時にマイクロ波を照射することにより、
 1~2時間で $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粒子は90%以上の高い
 生成率で合成可能であることがわかった。C-H
 法の120 で生成した粒子の平均粒子径は60~71
 nmであったが、M-H法では120 で36~43nm
 であり、M-H法で熱処理することにより、さら
 に小さな粒子が生成した。また図3に120 のC-H,
 M-H法で0.02, 0.05M- $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ から生成
 した粒子の粒子径分布をTEMにより調べた結果
 を示す。C-H法に比べてM-H法で生成した粒
 子は粒子径分布が狭いことがわかる。これはC-H
 法に比べて、M-H法ではマイクロ波を吸収し
 た水が瞬時に均一温度になりやすく、またマイク
 ロ波を吸収した水がヒートスポットを無数に作り
 やすくなるので、均一核生成が瞬時に起こり、粒
 子径分布が狭くてより微細な微粒子が生成したも
 のと推察される。また、図4に120 のC-H,
 M-H法で0.1M- $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ から生成した粒子の生
 成率の時間変化を示す。M-H法では水が急速に
 加熱されるので $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粒子の生成速度が速
 く、生成率が95%以上に達する時間はM-H法が
 C-H法に比べて約3~4倍程速いことがわかる。

表2 0.1M- $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液をマイクロ波水熱処理で合成
 した $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の特性

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (mol/l)	水熱条件		生成物の特性		
	温度 ()	時間 (hr)	生成率 (%)	平均粒径 (nm)	結晶系 (XRD)
0.1	120	0.5	49	39	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
		1.0	73	36	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
		2.0	92	37	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
		4.0	97	43	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
0.1	140	0.25	66	31	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
		0.5	79	36	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
		1.0	93	34	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
		2.0	96	38	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

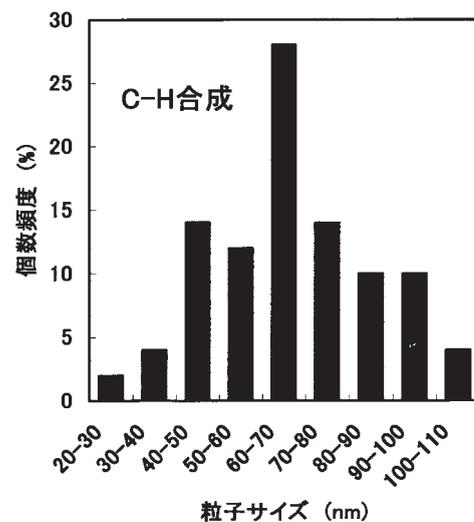
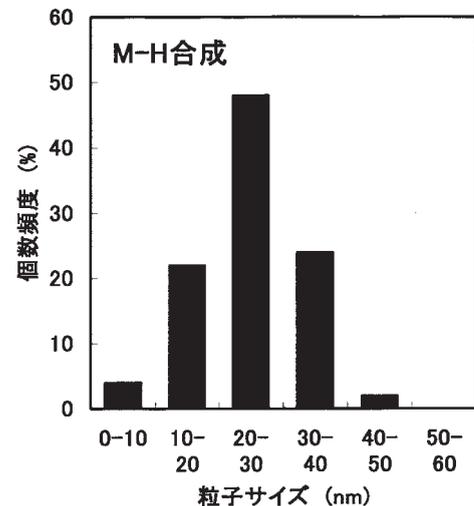


図3 0.1M- $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液を120°CでC-H
 M-H法により処理して合成した $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
 の粒径分布

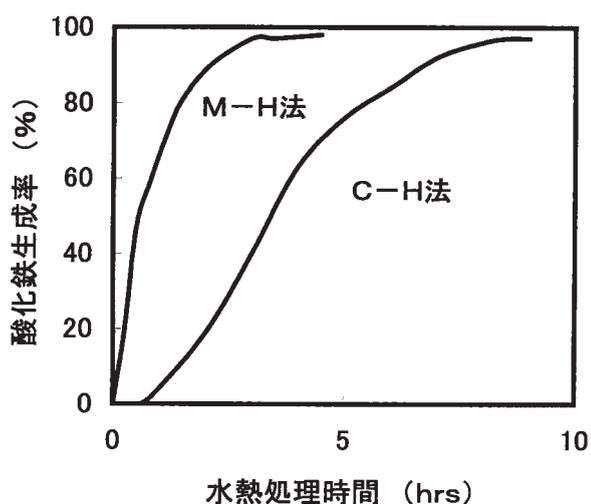


図4 0.1M-Fe(NO₃)₃水溶液からの $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 生成に及ぼすマイクロ波の照射効果 (120°C)

3. 3 水熱合成した $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粒子の赤絵具への利用の可能性

3種の市販粒子(粒子サイズ; 60~280nm)とC-H, M-H法で合成した粒子サイズが異なる3種の微粒子(平均粒子サイズ; 35~135nm)を用いて赤絵具粉末を作成し, 白色の施釉陶板に転写紙を800 で焼きつけて赤色の発色性を検討した. 図5に陶板上での赤の発色状態を示し, また表3に色差計で色彩の変化を調べた結果を示す.



図5 各種 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子を用いて作成した赤絵色彩測定用の陶板 (800°C)

市販粉末の一次粒子サイズは小さい(60~120 nm)ものの粒子の形態は棒状, 柱状, 紡錘状などであり, 個々の結晶が相互に強く凝集しており, 1時間の超音波分散処理でも分散しにくい. 図5と表3の結果から市販粉末を利用した赤絵の具の色彩は黄色味が幾分低い. 一方, 水熱合成した単分散性に優れた粉末は明るさ, 赤味, 黄色味が増加し, 粒子径が小さいほど赤黄色になる傾向を示した. 現在, 粒子をさらに小さくした場合(20~30nm)について検討しているが, 粒子径が小さくなると絵の具の黄色味が強くなる傾向があるなどの課題があり, さらに粒子サイズと色彩の関係を検討する必要がある.

4. まとめ

本研究では濃度が異なるFe(NO₃)₃水溶液から $\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を2種の水熱処理方法(C-H, M-H法)により100~140 で試みた. 昨年度報告した0.018M-FeCl₃に比べて0.02, 0.05M-Fe(NO₃)₃を原料とするとサイズがより小さな $\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (20~37nm)のナノサイズ粒子が100~120 で容易に合成できることがわかった. また無鉛フリットへ粉末を添加して作成した上絵用赤絵具テストでは赤, 黄色の色彩は粒子サイズに大きく影響されることがわかった.

謝辞:

本研究を行うにあたり(有)エクセル 秀島和海氏, 有田窯業大学校 岩永千穂子先生, 当センター 吉田秀治特別研究員, 堤 靖幸特別研究員から赤絵具の作成, 評価について貴重な指導と協力を受けた. ここに厚くお礼申し上げます.

表3 各種 α - Fe_2O_3 粒子の赤絵の具への利用評価 (色彩試験)

- Fe_2O_3 粒子	粒子サイズ (nm)	L *	a *	b *
市販粉末 (吹屋)	60 - 234 (凝集体)	26.9	27.5	13.4
市販粉末 1	115 - 220 (凝集体)	29.8	28.4	15.5
市販粉末 2	90 - 280 (凝集体)	27.1	26.1	13.7
0.1M- $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 120 M - H法	35 (平均値)	32.0	32.0	19.7
0.1M- $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 120 C - H法	53 (平均値)	31.6	33.1	18.4
0.018M- FeCl_3 100 C - H法	135 (平均値)	30.1	30.6	15.8

参考文献:

- 1) 「微粒子工学体系 第1巻, 第2巻,
フジテクノシステム (2001)
- 2) 平野正典, マテリアルインテグレーション,
Vol. 16(4), p.20 (2003)
- 3) Y. Kuniyoshi, Fine Ceramics Report, Annual
Reports for Overseas Readers, p.8, (2001).
- 4) 勝木宏昭、佐賀県窯業技術センター 平成13
年度業務報告書, p.92
- 5) H. Katsuki et al., J. Am. Ceram. Soc.,
Vol. 86(1), p.183 (2003)