

ナノメートルサイズの酸化物の超微粒子は新しい発色材（顔料、カラー印刷用インク）として期待されている。本研究では、様々な金属酸化物等の微粒子を作製し、今までにない発色の顔料開発を目的とした。本年度は鉄、銅、マンガン、コバルトの各種酸化物微粒子を水熱合成により合成し、各微粒子の特性評価を行った。

## 1. はじめに

酸化鉄などの金属酸化物は古くから陶磁器の絵具顔料や釉薬に利用されているが、微粒化することにより発色が変化することが経験的に知られている。

最近のナノテクノロジーを活用したナノメートルサイズの酸化物の超微粒子は新しい発色材（顔料、ガラス、カラー印刷用インク）として期待されている。

本研究では、様々な種類の微粒子をコロイド技術により合成し、これまでになく新しい色を持つ新規な発色材を開発し、地場産業である有田焼用の絵具や釉薬に利用可能な顔料の開発、さらには、塗料等の顔料を開発することを目的とした。

本年度は顔料の色材である各種金属酸化物微粒子の合成とその特性の解析を行った。

## 2. 実験方法

酸化鉄微粒子は、試薬の  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  の  $0.02\text{mol/l}$  と  $0.1\text{mol/l}$  の水溶液を原料として用いた。この溶液をガラス製容器に入れ密閉し、乾燥器を用いてそれぞれ、 $80$ 、 $100^\circ\text{C}$  で  $18$  時間加熱して、水熱合成（通常水熱合成）を行い、酸化鉄粒子を合成した。

得られた試料は、蒸留水で洗浄を行った後、XRD、TEMを用いて、構造や粒子

形態等を実評価した。

$\text{CuO}$  微粒子は、原料に試薬の  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  を利用した。 $0.1\text{mol/l}$   $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  に  $1\text{mol/l}$   $\text{NaOH}$  を加えて攪拌し  $\text{pH} = 10.8$  の青色のゾルを作成した。各条件下で作成した  $40\text{ml}$  のゾルを金属製の耐圧式水熱処理装置（通常水熱処理）とマイクロ波を照射する水熱装置（マイクロ波水熱処理）を用いて  $100 \sim 160^\circ\text{C}$  で熱処理した。通常水熱処理の場合は、 $39$  時間、マイクロ波水熱処理の場合は  $0.5 \sim 5$  時間反応を行った。通常水熱では目的の温度に保持した乾燥機中に水熱容器を入れて加熱し、マイクロ波水熱では  $300\text{W}$  のマイクロ波を利用し目的の温度まで  $1 \sim 2$  分で昇温して加熱した。反応後は遠心分離機で数回洗浄を行い生成物を回収した。生成物の形態と結晶構造をTEMとXRDで調べた。また比較のために有田焼の緑絵具顔料として利用されている  $\text{CuO}$  の形態を比較のために観察した。

また、 $\text{CoO}$ 、 $\text{MnO}$  微粒子合成の試験は  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  及び  $\text{MnCl}_2$  の  $0.1\text{mol/l}$  水溶液を用い、 $100$ 、 $120^\circ\text{C}$  の通常水熱合成で行った。

また得られた試料は同様に、蒸留水で洗浄を行った後、XRDを用いて評価した。

### 3. 結果と考察

#### 3. 1 酸化鉄の合成

昨年「酸化物微粒子の簡易プロセスによる合成」<sup>1)</sup>では、 $0.02\sim 0.1\text{mol/l}$ の濃度の $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液を $100\sim 140^\circ\text{C}$ で水熱処理し、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 微粒子を合成した。

今回は、水熱温度を $80^\circ\text{C}\sim 100^\circ\text{C}$ に低下させることによって、酸化鉄微粒子のさらなる粒子サイズの微細化や粒子形態の変化による発色の変化を試み、さらに水熱反応温度を下げるによる低コスト化を狙って行った。

図1は $0.02\text{mol/l}$ の $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液をそれぞれ $80^\circ\text{C}$ と $100^\circ\text{C}$ で水熱合成して得られた試料（水溶液）の写真である。これから解るように写真左の $80^\circ\text{C}$ の試料より写真右側の $100^\circ\text{C}$ 処理の試料の方が黄色みが強い発色をいていることがわかる。また $80^\circ\text{C}$ の試料は $100^\circ\text{C}$ 処理の試料より、水溶液の透明性が高く、数日間放置後も沈殿物の量が少なく、分散性が高い。

しかしながら、 $0.02\text{mol/l}$ の $80^\circ\text{C}$ 処理の試料は、この微粒子を量産する場合には収量が非常に少なくなってしまうという欠点もわかった。

図2は $0.1\text{mol/l}$ の $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液を同様に $80^\circ\text{C}$ と $100^\circ\text{C}$ 水熱処理で得られた試料（水溶液）である。これから、 $0.02\text{mol/l}$ の場合とは逆に $80^\circ\text{C}$ 処理の方が $100^\circ\text{C}$ 処理の試料より黄色みが強い柿色を示していることが解る。また、図3は $0.1\text{mol/l}$ 溶液から作製した試料を数日間放置して得られた沈殿物の写真である。この沈殿物も $80^\circ\text{C}$ 処理の物は黄色が強い茶色、 $100^\circ\text{C}$ 処理の物は赤茶色であることが解る。



図1  $0.02\text{mol/l}$ の $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液を水熱合成して得られた試料（水溶液）  
 $80^\circ\text{C}$ 処理（左）  $100^\circ\text{C}$ 処理（右）



図2  $0.1\text{mol/l}$ の $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液を水熱合成して得られた試料（水溶液）  
 $80^\circ\text{C}$ 処理（左）  $100^\circ\text{C}$ 処理（右）

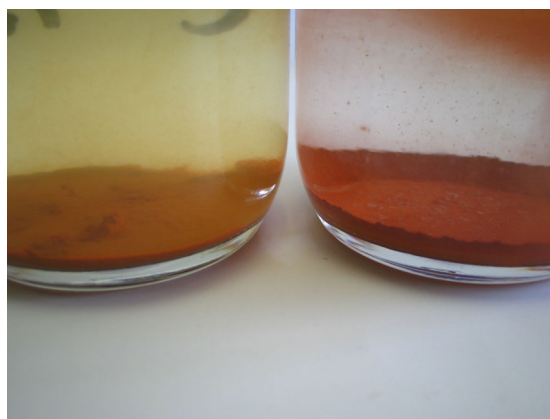


図3  $0.1\text{mol/l}$ の $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液を水熱合成して得られた試料（沈殿物）  
 $80^\circ\text{C}$ 処理（左）  $100^\circ\text{C}$ 処理（右）

図4及び図5は0.02と0.1mol/lのFe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>水溶液をそれぞれ80℃と100℃で水熱合成して得られた試料のX線回折結果である。これから解るように生成物はFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(ヘマタイト)で、0.1より0.02mol/lの試料の方がピークがはっきりしており、また、80℃処理より100℃処理の試料の方がピークが大きい。このことから、結晶性は80℃より100℃処理が、また0.1より0.02mol/lの試料の方が結晶性が高いことが解る。

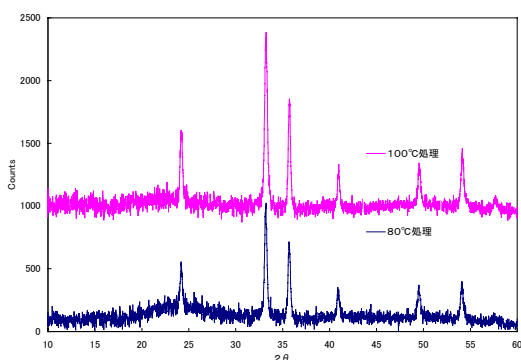


図4 0.02mol/l Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 溶液から得られた試料のX線回折結果

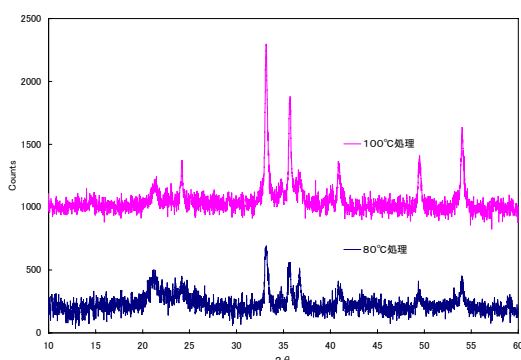


図5 0.1mol/l Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 溶液から得られた試料のX線回折結果

図6は0.02mol/lの80℃処理と100℃処理の試料のTEM写真である。この写真から結晶の大きさは80℃処理の方が20～40nmであり、100℃処理の40～60nmより小さい事が解る。また、結晶の形状は100℃処理の試料は比較的美丽な菱形結晶を有しているが、80℃処理の試料は小さい粒子が集まって菱形形状になりかけているような形状をしていることが解る。

図7は、0.1mol/lの80℃処理と100℃処理の試料のTEM写真である。これから80℃処理によって得られた粒子は、幅が約10nm程度、長さ50nm以下の棒状粒子が凝集した粒子であることがわかる。これに対し、100℃処理のものは50～100nm程度の大きさの球状粒子であることがわかる。しかし、図7の100℃処理の写真をよく見ると、粒子の周りには80℃処理の試料と同様な棒状粒子が見られ、また球状粒子を加速電圧400KVの高分解能TEMで観察すると、部分的に結晶化した小さい粒子の凝集粒であることがわかった。

以上の結果から、0.02mol/l、0.1mol/l溶液から80℃及び100℃で合成した粒子はFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(ヘマタイト)で、原料の濃度、水熱温度でそれぞれ異なる粒子形態を有していることがわかった。

また、各種条件で合成した酸化鉄は、それぞれ異なった色を有しており、粒子形態(大きさ、形状)によって、発色が影響されることがわかった。また、0.02mol/lの薄い濃度で80℃という比較的低い温度での鉄微粒子合成の場合、他の条件で得られる微粒子とは異なった発色のものが得られる

図8 上絵具の市販 CuO 粉末の形態

XRDとTEMの結果を図9, 10に示す。図から120, 140で生成したCuOは長さが数 $\mu\text{m}$ で厚さが薄い繊維質の結晶であり粒状化はしなかった。水中では繊維質結晶が複雑に絡み合うので分散性は低下した。120, 140 $^{\circ}\text{C}$ では10時間以下でも繊維質のCuOが生成するが、未反応のゲルも共存した。

ものの、他条件より、鉄粒子の収量が少なく、顔料を低コストに合成するためには問題点があることがわかった。

### 3. 2 酸化銅の合成

まず市販のCuO顔料粉末の形態を調べた結果を図8に示す。CuO粉末は水中での超音波分散処理でも分散し難く、サブミクロンから2 $\mu\text{m}$ の凝集粒子であった。CuOは800 $^{\circ}\text{C}$ のフリット中で黒色から緑色にイオン化するので、緑色の発色に及ぼすCuOの粒子径の影響は少ないものと考えられる。

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  から作成したゾルを原料として、通常水熱法で120, 140 $^{\circ}\text{C}$ で14時間処理した。

図9 通常水熱処理により合成したCuO粉末のXRD

(a)120 $^{\circ}\text{C}$ -14hr (b)140 $^{\circ}\text{C}$ -14hr

図10 通常水熱処理により合成したCuO粉末の形態

(a)120 $^{\circ}\text{C}$ -14hr (b)140 $^{\circ}\text{C}$ -14hr

つぎにゾルをマイクロ波共存下で100, 120, 140, 160°Cで30分間処理した。図11に100~160°Cでの生成物のXRDの結果を、また図12に100, 160°Cで生成物のTEMの結果を示す。図11の(c), (d)の $2\theta = 29.5$ ,  $2\theta = 32$ に未同定のピークが存在するが、マイクロ波の共存によりCuOは短時間内に生成し、結晶は通常水熱処理に比べてより微細化し、長さは0.5~2 $\mu\text{m}$ 、幅は0.05~0.2 $\mu\text{m}$ であった。この微細な繊維は制限視野電子回折の結果(図13)、単結晶の構造を有していることがわかった。

図11 マイクロ波水熱処理により合成したCuO粉末のXRD

(a)100°C-30min, (b)120°C-30min,  
(c)140°C-30min, (d)160°C-30min

図12 マイクロ波水熱処理による水熱処理で生成した繊維状CuO

(a)100°C-30min, (b)160°C-30min

図13 160°C-30minのマイクロ波水熱処理で生成したCuOの制限視野電子回折

以上のことにより0.1mol/l-Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>Oに1mol/l-NaOHを添加して生成したゾルをマイクロ波で水熱処理をすることにより微細な繊維質のCuOが生成することがわかった。ゾルのpHを制御したり原料の種類を変化させて水熱処理することにより繊維質CuOばかりでなく粒状CuOの生成も期待される。

### 3.3 その他微粒子の合成

MnCl<sub>2</sub>の0.1mol/l水溶液を24時間、通常水熱合成するとしたところ、100°C処理ではなにも生じなかったが、120°C処理では、図14の様に茶色い沈殿物が少量生成した。これをXRD測定したところ、MnOOHであることが解った。

また、Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>0.1mol/l水溶液を100°Cで24時間、通常水熱合成するとしたところ図15の写真のように黒色の沈殿物が生成した。同様にXRDで調べた結果、Co(OH)<sub>2</sub>であることが解った。

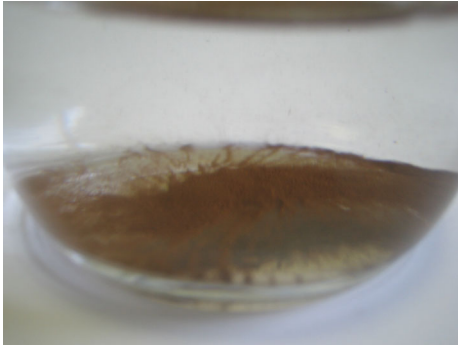


図14 0.1mol/l の  $\text{MnCl}_2$  水溶液を水熱合成して得られた試料（沈殿物）

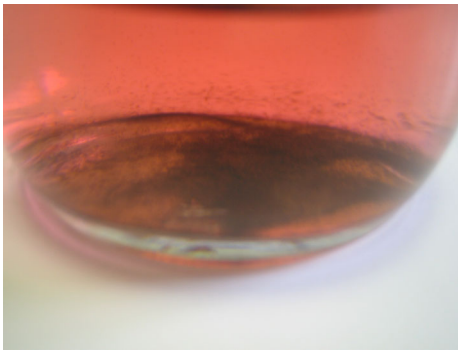


図15 0.1mol/l の  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  水溶液を水熱合成して得られた試料（沈殿物）

#### 4. まとめ

酸化鉄の微粒子は  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  の 0.02mol/l と 0.1mol/l の水溶液を原料として用いて、それぞれ、80、100℃で水熱合成を行い、酸化鉄粒子を合成した。得られた生成物はヘマタイトで原料濃度が低いほど、また水熱温度が高いほど結晶性が高かった。また、粒子の大きさは反応温度が低いほど小さくなる傾向があった。これら条件で得られた酸化鉄の色は合成条件により異なっていた。

酸化銅の微粒子は、マイクロ波で水熱処理をすることにより微細な繊維質の  $\text{CuO}$  が生成することがわかった。また、ゾルの p

Hを制御したり原料の種類を変化させて水熱処理することにより繊維質  $\text{CuO}$  ばかりでなく粒状  $\text{CuO}$  の生成も期待される。今後は、得られた微粒子を顔料、発色材として用い、陶磁器用の絵具等への応用を検討していく予定である。

参考文献：

- 1) 勝木宏昭、佐賀県窯業技術センター  
平成14年度業務報告書、p107

謝辞

粒子の高分解能透過電子顕微鏡観察は九州大学超高压電子顕微鏡室の2003年ナノテクノロジー総合支援プロジェクトにより行った。九州大学超高压電子顕微鏡室のみなさまに謝意を表します。