

アルコキシドを用いた球状及び針状 TiO₂ サブミクロン微粒子の調製

Preparation of Spherical and Needle-Like TiO₂ Submicron Fine Particles

日置 亜也子* 櫻井 芳昭* 汐崎 久芳*
Ayako Hioki Yoshiaki Sakurai Hisayoshi Shiozaki
木本 正樹*
Masaki Kimoto

(2003年7月16日 受理)

Mono-dispersed titanium oxide particles were prepared by hydrolysis and condensation polymerization of titanium alkoxides in alcohol solutions. The spherical particles were obtained in alcohol containing 0.2-2.0 vol% H₂O, whereas the needle-like particles were obtained only within the case where particles were prepared in a methanol rich solvent containing <0.1 vol% H₂O.

Sizes of particles were varied depending on the reaction period. In particular, the aspect ratio of the needle-like particles increased with increasing reaction period.

The any shape particles obtained were amorphous before heat treatment. The particles possessed anatase structure after being heat-treated at 500°C for 1 h.

キーワード：アルコキシド, TiO₂, 微粒子, 球状微粒子, 針状微粒子

1. はじめに

酸化チタン (TiO₂) は、化学的に安定、屈折率や可視光反射率が大きい、安価であるといった特長を持つことから、白色顔料や反射防止剤として、塗料、プラスチック、ゴム、インク、紙、繊維、食品等、幅広い製品に使用されている。特に近年では、太陽電池や光触媒、紫外線吸収剤などの機能性材料及びその原料として注目を集めており、品質の高い TiO₂ 微粒子への需要が高まっている。

一般に微粒子の物性や機能は、粒径や形状によって大きく変化することが知られている。TiO₂ についても同様であり、そのため目的に応じた形状やサイズを持つ微粒子への需要が高まっており、これまでに様々な方法¹⁾⁻³⁾ で種々の形状・サイズを有する微粒子の合成が試みられている。

球状 TiO₂ 微粒子については、Matijević¹⁾ が単

分散微粒子を合成して以来、種々の方法により合成されている。また、杉本ら^{2), 3)} は軸比の異なるスピンドル状アナターゼ型 TiO₂ 微粒子など異形微粒子についてサイズを制御しながら合成している。ミクロンオーダーの比較的サイズの大きいものでは、針状⁴⁾、紡錘状⁵⁾、バタフライ状⁶⁾ 等の TiO₂ 微粒子が現在市販されている。

しかし、サブミクロンオーダー以下の TiO₂ 微粒子でサイズの整ったものについては、あまり市販されておらず、また、数少ない市販品も、合成に特殊な装置を用いたり、合成条件が過酷あるいは複雑であるため、価格が高い、細かいサイズ制御が困難であるといった問題点がある。今回、著者らは、常温・常圧下で、特殊な装置を用いずに、数100nm オーダーの TiO₂ 微粒子を、サイズを容易に制御して合成する方法を開発したので、その概要について報告する。特にこの調製方法では、溶媒の種類や添加する H₂O 量を選択するだけで、微粒子の形状を球状あるいは針状に制御することができるという利点を持っている。

* 材料技術部 有機材料グループ

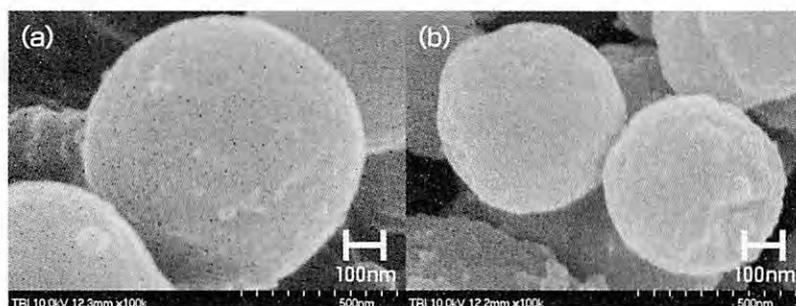


図1 H₂Oを添加したメタノール中におけるTi(OPr)₄の反応により得られたTiO₂微粒子のSEM写真
H₂O濃度 (a)0.5 vol%, (b)1.0 vol%
SEM images of TiO₂ particles prepared from Ti(OPr)₄ in methanol.
Concentration of H₂O: (a)0.5 vol%, (b)1.0 vol%.

2. 実験

原料のチタンアルコキシドには、市販のチタンエトキシド(Ti(OEt)₄)、チタン*i*-プロポキシド(Ti(OPr)₄)、チタン*n*-ブトキシド(Ti(OBu)₄)をそのまま用いた。また、溶媒のアルコールは市販特級品を使用した。

TiO₂微粒子は、室温にて溶媒をスターラーで攪拌しているところに、チタンアルコキシド2.0vol%を滴下して調製した。そのまま所定時間攪拌を続けた後、生じた白色微粒子を遠心分離機により分離、回収した。得られた微粒子は75℃で減圧乾燥し、その後、試料の一部は電気炉により500℃、1時間の熱処理を行った。

微粒子の結晶構造はX線回折(XRD:理学電機製RINT 2500VHF)により測定した。X線源にはCu-K α 線を使用した。また、形状の観察にはSEM(日立製作所製S-4700)を使用した。

3. 結果

チタンアルコキシドの加水分解を行う際に添加したH₂Oの量により、また溶媒にメタノールを用いた場合と、それ以外のアルコールを用いた場合では、以下のように異なる結果が得られた。

(1) H₂O添加量が多い場合

溶媒のメタノールに0.5vol%または1.0vol%のH₂Oを添加し、チタンアルコキシドとしてTi(OPr)₄を用いて、攪拌時間120分後に得られた微粒子(熱処理前)のSEM写真を図1に示す。得られた微粒子は、(a)約700nm、(b)約500nmの直径を持つサイズの整った球状であることがわかった。微粒子の粒径は攪拌時間の増加とともに増大する傾向が見られたが、120分程度ではほぼ一定値を示した。チタンアルコキシドとしてTi(OEt)₄やTi(OBu)₄を用いた場合にも、同様の球

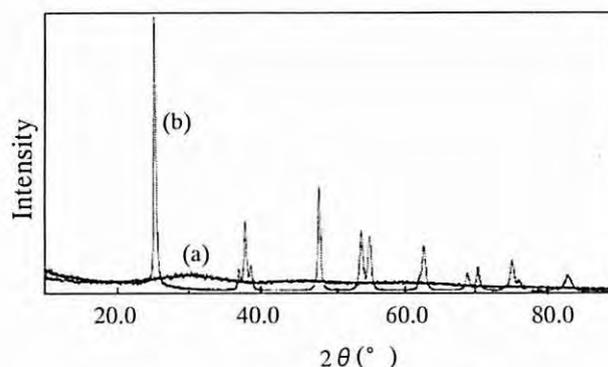


図2 球状TiO₂微粒子のXRDパターン
(a)熱処理前、(b)熱処理後
XRD patterns of spherical TiO₂ particles
(a) before heat-treated, (b) after heat-treated.

状微粒子が得られた。

得られた球状微粒子(a)の熱処理前および500℃、1時間の熱処理後でのXRD測定の結果を図2に示す。熱処理前には明瞭なピークは見られなかったが、熱処理後の結果では明瞭なピークが見られ、全てのピークはTiO₂のアナターゼ構造に帰属された。500℃での熱処理時間を長くするか、あるいは熱処理温度を高くすると、アナターゼ構造のピークに加えてルチル構造に帰属されるピークも現れ、両方の結晶構造が混在していると考えられた。熱処理後の微粒子のSEM観察を行ったところ、処理前同様サイズの整った球状形状が見られ、熱処理後も粒子形状が保たれていることを確認した。

溶媒としてメタノールの代わりに、エタノール、*i*-プロパノール、*n*-ブタノール、エチレングリコールを用い、0.3~2.0vol%のH₂Oを添加し、Ti(OPr)₄を用いて同様の調製を行った場合、いずれのアルコールの場合も、球状TiO₂微粒子が得られた。Ti(OPr)₄の代わりにTi(OEt)₄やTi(OBu)₄を用いた場合にも

同様の球状微粒子が得られた。

(2) H₂Oの添加量が少ない場合

溶媒としてメタノールを用い、0.5vol%のH₂Oを添加した際には球状微粒子が得られたが、H₂O添加量を0.1vol%またはH₂Oを添加せずに調製を行い、SEM観察を行ったところ、針状形状の微粒子が得られた。図3はH₂Oを添加せず、チタンアルコキシドとしてTi(OPr)₄を用いて、攪拌時間5分、60分、120分で調製した微粒子(熱処理前)のSEM写真である。上述の場合とは大きく異なり、微粒子はサイズの整った針状で、攪拌時間の違いによってアスペクト比(長軸と短軸の比)が異なることがわかった。ここで、針の短軸の長さは攪拌時間によらず約30nmとほぼ一定であるが、長軸は攪拌時間の増加に伴って長くなっており、アスペクト比の平均は、3.1(5分)、13.1(60分)、17.3(120分)であった。熱処理を行った後、再度SEM観察を行ったところ、形状は変化しておらず針状を保っていた。チタンアルコキシドとしてTi(OEt)₄やTi(OBu)₄を用いた場合にも、同様の針状微粒子が得られ、攪拌時間が長くなるに従って、アスペクト比は増大していたことから、針状微粒子の形成はアルコキシドの種類に依存しないと考えられる。

得られた針状微粒子それぞれについて、熱処理前及び500℃、1時間の熱処理後にXRD測定を行った。得られたX線回折パターンは球状微粒子の結果である図2とほぼ同様であり、熱処理前には明瞭なピークは見られないが、熱処理後の結果では明瞭なピークが見られ、ピークは全てTiO₂のアナターゼ構造に帰属された。また、500℃での熱処理時間を長くしたり、熱処理温度を高くすることで、アナターゼ構造のピークに加えてルチル構造に帰属されるピークも現れ、両方の結晶構造が混在していると考えられた。

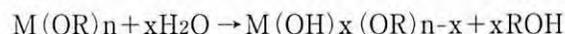
溶媒としてメタノールの代わりに、エタノール、i-

プロパノール、n-ブタノール、エチレングリコールを用い、H₂O添加量を少なくした場合、Ti(OPr)₄、Ti(OEt)₄、Ti(OBu)₄のいずれを原料に用いても微粒子は析出しなかった。また、メタノールと他のアルコールの混合溶媒を用いた場合、原料のチタンアルコキシドがTi(OPr)₄、Ti(OEt)₄、Ti(OBu)₄のいずれでもエタノール:メタノールの比が10:90、i-プロパノール:メタノールの比が10:90の際には針状微粒子が得られたが、メタノール混合比が小さくなると、得られる微粒子は球状に近づき、50vol%程度になると微粒子は析出しなかった。

4. 考察

一般に金属アルコキシドは、酸またはアルカリ触媒を用いると、加水分解が起こり、その後続く重縮合反応を経て金属酸化物を生じることが知られている。その際の反応式は以下のように示される。⁷⁾

加水分解



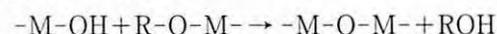
M:金属 R:アルキル基

重縮合は次のように脱水反応と脱アルコール反応の両方が考えられる。

脱水反応



脱アルコール反応



また、溶媒として用いるアルコールのアルキル基と金属アルコキシドのアルキル基とが異なる場合には、次のアルコキシル基置換反応が起こっていると考えられる。

アルコキシル基置換反応

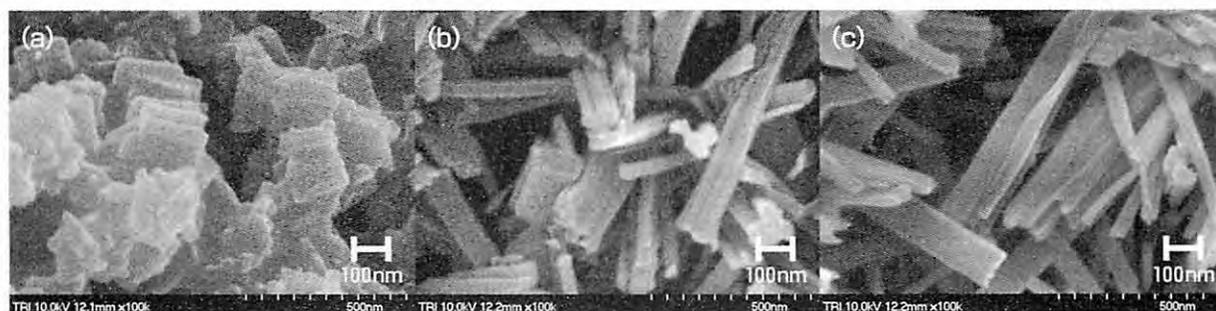
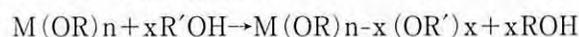


図3 メタノール中におけるTi(OPr)₄の反応により得られたTiO₂微粒子のSEM写真
攪拌時間 (a) 5分, (b) 60分, (c) 120分

SEM images of TiO₂ particles prepared from Ti(OPr)₄ in methanol.

Reaction period: (a) 5 min., (b) 60 min., (c) 120 min..

アルコキシシランに比べチタンアルコキシドの場合、加水分解速度が大きく、空気中の水分程度でも反応してアルコキシル基が脱離し、縮合反応が進みやすい。すなわち、アルコール中にH₂Oが十分含まれているような条件では、加水分解が一気に進行して、まずTi(OH)₄が形成され、重縮合反応が三次元的に進行し、TiO₂微粒子は球状に成長すると考えられる。

一方、溶媒としてメタノールを用い、H₂O量が少ない場合だけはTiO₂微粒子の形状は針状であったが、TiO₂微粒子が針状に成長する要因としては、メタノール中において i) チタンアルコキシドの溶解性が低い、ii) アルコキシル基置換反応によって生じたチタンアルコキシドの溶解性が低い⁸⁾ ことの2点が考えられる。すなわち、①メタノール中ではTi(OR)₄は比較的溶解度が低いことから、生成する微粒子は針状結晶であるTi(OR)₄の構造を反映した形態をとる、あるいは②メタノールとTi(OR)₄ (R:メチル基以外)とのアルコキシル基置換反応生成物であるチタンメトキシド(Ti(OMe)₄)は針状結晶であり、この構造を反映すると考えられる。メタノール中でH₂O量が0.1 vol%以下の場合にはTi(OR)₄の加水分解・重縮合の速度が十分に大きくないため、アルコキシド置換反応が競合すると考えられる。したがって、他のアルコール溶媒中とは異なり、原料のTi(OR)₄またはアルコキシド置換反応の生成物であるTi(OMe)₄の結晶構造を反映した粒子成長が起きるものと考えられる。

エタノール、i-プロパノール、n-ブタノール、エチレングリコール中でH₂O添加量が少ない場合、加水分解・重縮合の進行は遅いが、アルコキシル基置換反応の生成物であるTi(OEt)₄やTi(OBu)₄は溶媒アルコールに対する溶解度が大きいいため、微粒子は析出しないと考えられる。混合溶媒でメタノールの混合比が大きい場合には、メタノールと同様、原料であるTi(OR)₄またはアルコキシル基置換反応の生成物で

あるTi(OMe)₄の結晶構造を反映して、針状微粒子が得られる。一方、メタノールの混合比が小さい場合には、他の溶媒中での挙動を反映すると考えられる。

以上のように、TiO₂微粒子の針状微粒子の生成には、溶媒として用いるメタノール及びH₂Oの量が大きく関与しているものと考えられる。

5. まとめ

常温・常圧下という温和な条件で、チタンアルコキシドを原料として、溶媒とそのH₂O濃度を制御することで、粒度の整った球状及び針状のTiO₂微粒子を合成した。微粒子のサイズは反応時間を設定することで制御できることがわかった。熱処理条件を選択することで、結晶系がアナターゼ型、アナターゼ型とルチル型の混在した微粒子が得られた。

参考文献

- 1) E. Matijević, M. Budnik, and L. Meites: J. Colloid Interface Sci., **61**, 302 (1977)
- 2) T. Sugimoto, K., Okada, and H. Ito: J. Colloid Interface Sci., **193**, 140 (1997)
- 3) T. Sugimoto, K., Okada, and H. Ito: J. Disp. Sci. Tech., **19**, 143 (1998)
- 4) For example, 特開平5-139747, 特開平6-340421
- 5) 特開平9-175821
- 6) 特開平11-322337
- 7) 作花 済夫: ゾル・ゲル法の科学, 24, アグネ承風社 (1988)
- 8) I. D. Varma and R. C. Mehrotra: J. Chem. Soc., 2966 (1960)