

研究ノート

液中プラズマ法による二酸化チタンナノ粒子の合成と表面改質

伊藤賢次*1、山口梨斉*2

Synthesis and of Titanium Oxide Nanoparticles Using In-Liquid Plasma and Surface Modification

Kenji ITO *1 and Rise YAMAGUCHI *2

Industrial Research Center*2

液中プラズマ法による二酸化チタンナノ粒子の合成と、二酸化チタンナノ粒子表面に疎水化薬品を反応させて表面改質を試みた。その結果、0.1M 硫酸チタニル溶液に指示電圧 120V、20 分間の液中プラズマ処理を行うことにより、概算結晶子径 3nm の二酸化チタンナノ粒子を 84% の高い回収率で生成できた。また、この二酸化チタンナノ粒子表面に疎水化剤を反応させることによって、親水性である二酸化チタンナノ粒子表面を疎水化できた。疎水化剤としてジメチルシリコンオイルにエタノールを添加した表面改質試料では、接触角は 148° に達した。

1. はじめに

二酸化チタンナノ粒子は、高い光触媒活性、紫外線遮へい能力を有し、エネルギー、環境、工業材料、生活用品など多くの分野や製品で実用化に向けた展開が図られている。一方でナノ粒子は製造コストが高い、凝集性が高く分散が困難、粗大粒子に成長しやすい等の問題があり、ナノ粒子の表面改質技術が重要視されている。本研究では、ナノ粒子を効率的に合成できる技術として研究が進められている液中プラズマ処理¹⁻³⁾による二酸化チタンナノ粒子の合成と光触媒材料、化粧品などを想定した粒子表面の疎水化処理について検討した。

2. 実験方法

2.1 液中プラズマ法による二酸化チタンナノ粒子の合成

図 1 に液中プラズマ実験装置構成を示す。タングステン電極 2 本をセル内で対向配置し、セルに反応溶液を注ぎ、スターラで溶液を攪拌しながらパルス電流を印加して電極間にプラズマを発生、反応させた。

原材料は、硫酸チタニル ($\text{TiOSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) (キシダ化学株、試験研究用) を用いた。0.1M 水溶液を調製し、電極間距離は約 0.5mm、指示電圧 120V、反応時間 5~60 分の条件で合成実験を行った。

合成実験後、微粒子が懸濁した溶液を遠沈管に移し入れ、2,000rpm、15 分間の条件で遠心分離した。上澄み液を排出し、精製水を加えて振り混ぜ、同条件で遠心分離を行った。この操作を繰り返し行い、沈殿物の洗浄を

行った。洗浄後の沈殿物を蒸発皿に移し取り、乾燥後の重量から、収率を計算した。粒子の評価は、粉末 X 線回折 (XRD) による、結晶相の同定及び結晶子径の測定、走査型電子顕微鏡 (日立製作所株、S-2360N) を用いた二次電子像観察による状態観察、およびレーザー回折散乱粒度分析装置 (堀場製作所、LA-700) を用いた粒子径分布測定を行った。

2.2 表面改質実験

二酸化チタンナノ粒子の疎水化剤として、ジメチルシリコンオイル (信越化学工業株、KF-96-100CS)、メチルヒドロジェンシリコンオイル 2 種 (信越化学工業株、KF-99、KF-9901) を使用した。

疎水化剤 0.5ml をそれぞれビーカーにはかり取り、相溶性のあるトルエン 9.5ml およびエタノール 1ml を加えて混合した。この溶液に二酸化チタンナノ粒子 0.1g をはかり取り、超音波分散して、懸濁溶液を調製した。脱脂したカバーガラスを懸濁溶液に浸漬して粒子をガラス表面に付着させ、80°C に保持した恒温器中でトルエンを十分に揮発させて、300°C に保持した電気炉内に移し、5 分間加熱処理 (焼付け) した。表 1 に条件を示す。

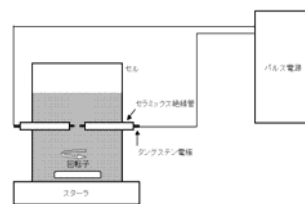


図 1 液中プラズマ実験装置構成

*1 産業技術センター 化学材料室 (現瀬戸窯業技術センター)

*2 産業技術センター 化学材料室

表 1 表面改質試料

試料	疎水化試薬	二酸化チタン	エタノール
1-1	KF-96-100CS	-	-
2-1	KF-99	-	-
3-1	KF-9901	-	-
1-2	KF-96-100CS	0.1g	-
2-2	KF-99	0.1g	-
3-2	KF-9901	0.1g	-
1-3	KF-96-100CS	0.1g	1ml
2-3	KF-99	0.1g	1ml
3-3	KF-9901	0.1g	1ml

放冷後、コーティング層にマイクロピペットを用いて精製水 $10\mu\text{L}$ を滴下し、 20°C 、 $60\%\text{RH}$ の環境下で側面から光学顕微鏡観察し、 $\theta/2$ 法により、接触角を求めた。

3. 結果と考察

3.1 液中プラズマ反応及び生成物

0.1M 硫酸チタニル水溶液を液中プラズマ処理したときの溶液の外観変化は次のとおりであった。プラズマ発生前は無色透明であった溶液がプラズマ発生直後から淡黄色となり、時間とともに黄緑色に変わり、約 20 分で灰色の懸濁液となり、それ以上の処理時間では灰色の懸濁液中に黒色の粒子が観察された。硫酸チタニルを使用していることから、プラズマ処理によって黄色のペルオキソ酸が生成しているものと考えられる。また 20 分間のプラズマ処理では実験終了後の電極間距離が実験開始前の 0.5mm から約 1.2mm に広がっていることから、タングステン電極が損耗して、少量の黒色のタングステン粒子が混入したものと考えられる。粒子の収率は、プラズマ処理 5 分で 2.7%、10 分で 32%、20 分で 84% に達し、20 分以上では収率の変化はなかった。

0.1M 硫酸チタニル水溶液を 20 分間プラズマ処理したときの沈殿物の XRD パターンを **図 2** に示す。XRD パターンからプラズマ処理によって、Anatase 型の二酸化チタンが生成していることが確認できた。また、 25° 付近の回折ピークから Scherrer の式によって、二酸化チタン粒子の結晶子径を求めたところ、 3nm であった。

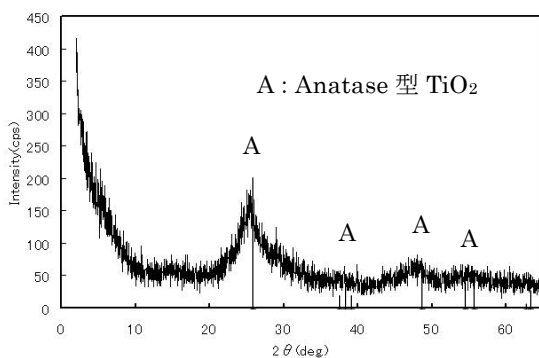


図 2 沈殿物の XRD パターン

しかし、二次電子像観察の結果 (**図 3**)、数 μm の凝集

体を構成していた。粒度分析結果も平均粒子径 $2.6\mu\text{m}$ であり、強い凝集物からなっていることが確認された。

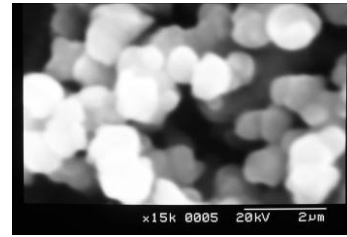


図 3 沈殿物の二次電子像観察

3.2 接触角

接触角測定結果を **図 4** に示す。カバーガラスに疎水化剤をコーティングした試料では接触角は $84\sim 89^\circ$ であったのに対して、二酸化チタンに疎水化剤をコーティングしたものは、 $97\sim 130^\circ$ に増大した。これらの試料では二酸化チタン粒子が凝集した状態でカバーガラス上に付着していた。一方、表 1 の試料 1-3 では、凝集は緩和され、接触角は 148° とさらに増大した。

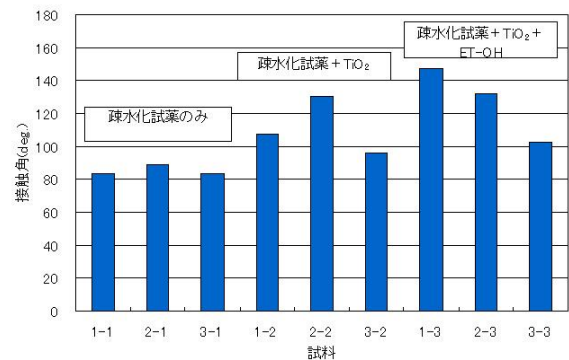


図 4 接触角測定結果

4. 結び

0.1M 硫酸チタニル溶液を、指示電圧 120V 、20 分間の条件で液中プラズマ処理することによって、84%の収率で二酸化チタンナノ粒子を合成した。ただし、この粒子は強い凝集性を持ち、課題も残されている。

また、二酸化チタンナノ粒子にジメチルシリコンオイル及びトルエン、エタノールを反応させることにより、親水性である二酸化チタン粒子表面を疎水化できた。表面改質試料では、水との接触角が 148° に達した。

文献

- 1) 高井：粉碎，**51**，30-36 (2008)
- 2) 行木，野本，中西：愛知県産業技術研究所研究報告，**10**，10-11 (2011)
- 3) 行木，野本，中西：愛知県産業技術研究所研究報告，**10**，12-13 (2011)