

セラミックス超微粒子の調製及びその応用

深谷 英世

Preparation of Ultrafine Particles and Its Application

by

Hideyo FUKAYA

セラミックスは羊毛繊維に比べて熱伝導率が大きく、比熱も小さいため、外気への放熱性が高く、夏向け衣料に必要な接触冷感の改善が期待できる。また、耐光性に優れているため日光による変色の抑制が期待できる。しかし、羊毛繊維の風合いを損なわせないためにはセラミックス粒子をできるだけ小さくする必要がある。金属アルコキシド、無機塩の加水分解によるゾル調製条件（濃度、pH、加水分解温度、熟成温度・時間、添加水分量等）を変え、セラミックス超微粒子の結晶相、比表面積、粒子の大きさ等を調べた。その結果、比表面積100~300 m²/g、結晶子の大きさ4~7 nmのアルミナ、チタニア、ジルコニア超微粒子が得られた。これらのゾル溶液にプラズマ処理、塩素化処理により表面改質した羊毛繊維を浸漬し、1~2%のセラミックス超微粒子を付与することができた。

1. まえがき

セラミックスは羊毛繊維に比べて熱伝導率が大きく、比熱も小さいため、外気への放熱性が高く、夏向け衣料に必要な接触冷感の改善が期待できる。また、耐光性に優れているため日光による変色の抑制が期待できる。しかし、羊毛繊維の風合いを損なわせないためにはセラミックス粒子をできるだけ小さくする必要がある。アルミナ、チタニア及びジルコニアについて、100nm以下のセラミックス超微粒子¹⁾を調製し、羊毛繊維表面への付与について検討した。

物理的な粉碎方法では100nm以下のセラミックス超微粒子を調製することは困難であるため、金属アルコキシド、無機塩の加水分解によりゾルを調製した。ゾルの調製条件（濃度、pH、加水分解温度、熟成温度・時間、添加水分量等）を変え、得られたセラミックス超微粒子の結晶相、表面積、粒子の大きさ等を調べた。

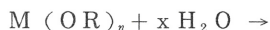
更に、尾張繊維技術センターでプラズマ処理、塩素化処理によって表面改質した羊毛繊維表面にセラミックス超微粒子を付与し、SEM観察を行った。

2. 実験方法

2.1 アルミナ超微粒子の調製

出発原料としてアルミニウムイソプロポキシド（以下AIPとする）を用い、加水分解法によりアルミナ超微粒子を調製した。純窒素：99.9995%で置換したグローブバック内でAIPと溶媒（シクロヘキサン、イソプロピルアルコール（以下IPAとする）、エタノール）とを500ccフラスコに秤取りし、窒素雰囲気中、マントルヒーターで80℃に加熱し、還流、攪拌を行いながら溶解し、アルコキシド濃度0.2~1 mol/lの溶液を調製した。AIPはシクロヘキサンに最も良く溶解し、次いでIPAに溶解したが、エタノールには溶解しにくく、ゲル状となった。

金属アルコキシドの加水分解は次式で起こる²⁾。



M：金属，R：アルキル基

x = n とすれば、Mと結合しているすべてのOR基が加水分解されたことになる。

この0.2~1 mol/lのアルコキシド溶液に室温、80℃で当量の10~100倍の水を滴下して加水分解した。その結果、AIPのシクロヘキサン溶液

は加水分解によりゲル状となり、遠心分離によっても脱水は困難であった。AIPのIPA溶液に当量の10～100倍の水をIPAと共に滴下するとAIPは直ちに加水分解し、白い沈澱を生成した。沈澱生成後、更に1時間還流、攪拌を続けて沈澱を熟成し、更に室温又は80℃で熟成した。

2.2 チタニア超微粒子の調製

出発原料としてチタンテトライソプロポキシド(以下TIPとする)を用い、加水分解法によりチタニア超微粒子を調製した。純窒素：99.9995%で置換したグローブバック内でTIPとIPAとを5ッ口フラスコに秤取し、0.05～2 mol/lの溶液を調製した。窒素雰囲気中、マントルヒーターで60、80℃に加熱し、還流、攪拌を行いながら当量の10～300倍の水を滴下した。

水を滴下するとTIPは直ちに加水分解し、白い沈澱を生成した。沈澱生成後、更に5時間還流、攪拌を続けて沈澱を熟成した。また、室温でも加水分解を行なった。

2.3 ジルコニア超微粒子の調製

出発原料としてオキシ塩化ジルコニウム： $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ を用い、加水分解法によりジルコニア超微粒子を調製した。 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ は次式により加水分解し、水和ジルコニアを沈澱させる。 $\text{Zr}(\text{OH})_2^{2+} + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow$



オキシ塩化ジルコニウム濃度0.01～0.2 mol/l、加水分解温度100、150℃で、～60時間加水分解した。一部については加水分解溶液のpHを調整するために尿素を添加した。

2.4 セラミックス超微粒子の比表面積、結晶子の大きさ

セラミックス超微粒子の大きさは数nmと小さく、粒度分布測定、走査型電子顕微鏡による観察が困難であるため、BET法により比表面積を測定し、次式により粒子径を求めた。

$$S = 6 \times 10^3 / [\text{密度} \times d]$$

S：比表面積(m^2/g)、d：粒径(nm)

また、セラミックス超微粒子の結晶子の大きさをX線回折図の幅の広がりからScherrerの式³⁾により求めた。

$$D = 0.9 \lambda / \beta \cos \theta \quad D: \text{結晶子の大きさ}(\text{\AA})$$

λ ：X線の波長(1.54 $\text{\AA}$)

β ：回折線幅、 θ ：回折角

2.5 羊毛繊維の表面処理

尾張繊維技術センターで羊毛繊維の塩素化処理、プラズマ処理を行なった。

塩素化処理はDCCA(ジクロロイソシアヌール酸塩)により、羊毛繊維のシスチン結合($-\text{S}-\text{S}-$)、ポリペプチド結合($-\text{CO}-\text{NH}-$)を開裂して $-\text{SH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{NH}_2$ とするもので⁴⁾塩素化処理した羊毛繊維表面は中～弱酸性領域でマイナスに帯電しており、プラスに帯電したセラミックス超微粒子をイオン結合させることが可能と考えられる。

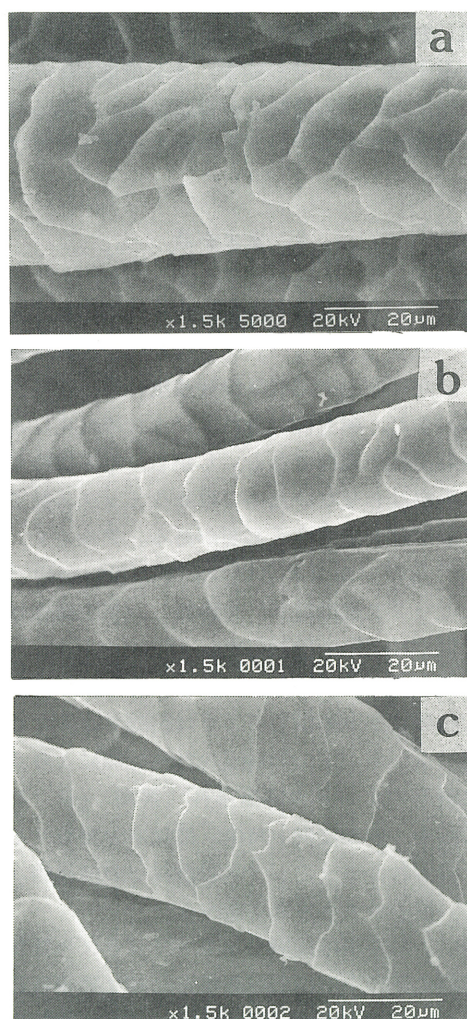


写真1 a：未処理の羊毛繊維、
b：塩素化処理した羊毛繊維、
c：プラズマ処理した羊毛繊維、

プラズマ処理（酸素プラズマ，50～300W，2分）は羊毛繊維のスケール表面を親水性に改質し，風合いを変えるための処理である。写真1に未処理，塩素化処理，プラズマ処理した羊毛繊維を示す。

2.6 セラミックス超微粒子の繊維への付与

セラミックス超微粒子は非常に活性であり，凝集し易く，均一な分散が困難であるため，超音波処理，界面活性剤の添加により分散性の向上を図った。即ち，これ等のゾル溶液に陽イオン系（トリメチルスチアールアンモニウムクロリド），陰イオン系（ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム：ハード型），非イオン系界面活性剤（ポリエチレングリコールモノーP-ノニルフェニルエーテル）を固形分として0.02wt%添加し，塩素化処理又はプラズマ処理した布を浸漬し，超音波で20分間分散させた後，60℃で12時間保持し，水洗いした。

羊毛繊維表面へのセラミックス超微粒子の付与状態を走査型電子顕微鏡で観察した。また，アルミナ，チタニア，ジルコニア超微粒子の羊毛繊維表面での分布状態をエネルギー分散型X線分析装置による面分析で調べた。

表1 加水分解による生成相

加水分解 温 度	水の当 量に対 する比	熟 成 温 度 (℃)	アルコキシド濃度 (mol/l)		
			0.2	0.5	1.0
室 温	10	室 温 80℃	A A	A>>B A>>B	A A
	100	室 温 80℃	A>>B A>>B	B>>A B	B>>A B>>A
80℃	10	室 温 80℃	A A	A A	A A
	100	室 温 80℃	A A	A A	A A

注) A：ベーマイト、B：バイヤライト

表2 アルミナの比表面積
(m²/g)

加水分解 温 度	水の当 量に対 する比	熟 成 温 度 (℃)	アルコキシド濃度 (mol/l)	
			0.2	1.0
室 温	10	室 温	405	236
	100	室 温	231	109
80℃	10	室 温 80℃	233 258	234 216
	100	室 温 80℃	236 218	226 224

3. 実験結果及び考察

3.1 アルミナ超微粒子

加水分解物を80℃で24時間乾燥した後，X線回折により生成相を調べた。その結果，ベーマイト（ α -Al₂O₃・H₂O）とバイヤライト（ β -Al₂O₃・3H₂O）が生成していた。表1に生成相と加水分解条件との関係を示す。表から加水分解温度が80℃と高い場合にはベーマイトが生成し，熟成により成長する。また，当量の100倍の水を滴下し，室温で加水分解した場合，バイヤライトが生成する。バイヤライトはアルコキシド濃度が高い程生成し易い。

加水分解物の比表面積を表2に示す。加水分解物の比表面積は加水分解条件によらずほぼ一定の約200m²/gであったが，バイヤライト生成量が多い場合は109m²/gと比較的小さな値となった。

回折線幅から求めた結晶子の大きさを表3に示す。加水分解条件によりベーマイト相の生成量に差はあるが，結晶子の大きさは4nm前後でほぼ同じであった。

表3 アルミナの結晶子の大きさ
(nm)

加水分解 温 度	水の当 量に対 する比	熟 成 温 度 (℃)	アルコキシド濃度 (mol/l)		
			0.2	0.5	1.0
室 温	10	室 温 80℃	3.4 3.6	3.9 4.1	3.6 3.7
	100	室 温 80℃	3.6 4.1	—	—
80℃	10	室 温 80℃	3.6 4.6	3.9 4.9	3.9 4.6
	100	室 温 80℃	3.9 4.6	3.7 4.3	3.6 4.3

表4 チタニアの比表面積
(m²/g)

加水分解 温 度	水の当 量に対 する比	アルコキシド濃度 (mol/l)		
		2	1	0.1
室 温	10 100 300	333	403 266 243	323
80℃	10 100 300	204	302 207	218

3.2 チタニア超微粒子

加水分解物を110℃で45時間乾燥した後、X線回折により生成相を調べた。その結果、アナターゼ型 TiO_2 相の生成が認められた。アルコキシド濃度 $1\text{ mol}/\ell$ 、加水分解温度80℃の場合、当量の10倍の水でアナターゼが生成したが、室温でのアナターゼの生成には当量の100倍以上の水を必要とし、アナターゼの生成量も少なかった。また、加水分解温度、水添加量を一定にしてアルコキシド濃度を $0.05 \sim 2\text{ mol}/\ell$ と変えてもアナターゼ生成量への影響はほとんどなかった。

加水分解物の比表面積を表4に示す。加水分解物の比表面積はいずれも $200 \sim 300\text{ m}^2/\text{g}$ と非常に大きな値であった。

回折線幅から求めた結晶子の大きさを表5に示す。アナターゼ相の生成量に差はあるが、結晶子の大きさは $4 \sim 5\text{ nm}$ であり、加水分解条件を変えても一次粒子の大きさはほとんど変化せず、500℃加熱により $7 \sim 10\text{ nm}$ に成長した。

また、比表面積の大きさから求めた粒子径を表5の()内に示す。回折線幅から求めた結晶子の大きさとほぼ同じであった。

表5 チタニアの結晶子の大きさ (nm)

加水分解 温 度	水の当 量に對 する比	アルコキシド濃度 (mol/ℓ)			
		2	1	0.1	0.05
室 温	10	*	*	*	*
	100	3.9(4.6)	4.3(5.8)	*	*
	300	3.9	4.6(6.3)	4.1	4.3
80 ℃	10		3.9(5.1)		
	100	5.1(7.5)	5.7	5.5(7.1)	5.1
	300		5.1(7.4)		

* : 加水分解生成物が非晶質であるため計算不能
() : 比表面積から求めた粒子径 (nm)

表6 加水分解によるpHへの影響

Zr濃度 (mol/ℓ)	100℃ 41h	150℃保持時間 (h)			150℃/16h 尿素(mol/ℓ)	
		2	4	16	0.05	0.1
0.01				1.25		
0.1	1.93	0.98	0.97	0.83	0.87	3.81
0.2	1.08	0.83	0.79	0.62		
1.0	0.39	0.48		0.40		
2.0				0.14		

3.3 ジルコニア超微粒子

加水分解によるpHの変化を表6に示す。加水分解と共に液は白濁し、pHは低下した。また、オキシ塩化ジルコニウム濃度が高いほど、pHは低い値を示した。尿素を添加した場合、70℃以上で加熱分解によって生成するアンモニアによりpHは高くなり、ブロック状の塊となった。

加水分解物の比表面積を表7に示す。加水分解物の比表面積はオキシ塩化ジルコニウム濃度の増加と共に95から $190\text{ m}^2/\text{g}$ へと増加した。

加水分解生成物の結晶相は単斜晶ジルコニアであったが、尿素を添加した場合は正方晶ジルコニアが生成していた。回折線幅から求めたジルコニア結晶子の大きさは、オキシ塩化ジルコニウム濃度 $0.1\text{ mol}/\ell$ 、加水分解温度100℃で60時間保持した場合は 4.9 nm 、150℃で16時間保持した場合は 5.9 nm であった。

3.4 セラミックス超微粒子の繊維への付与

塩素化処理、プラズマ処理を行なったウールへのセラミックス超微粒子の付与について検討した。アルミナゾル、チタニアゾル、ジルコニアゾルは3.1～3.3で検討した結果から以下の条件で調製した。

アルミナゾル：当量の100倍の水により80℃で加水分解し、80℃で熟成。 Al_2O_3 濃度として0.64%，pH6.5。

ジルコニアゾル：オキシ塩化ジルコニウムの $0.1\text{ mol}/\ell$ 溶液を100℃で60時間加水分解し、5倍に希釈した。ジルコニアゾル溶液は強酸性であるため、アンモニア水によりpH4.2に調整した。pH4.2以上では沈澱を生成する。 ZrO_2 濃度として0.25%。

チタニアゾル：当量の300倍の水により室温で加水分解し、室温で熟成。 TiO_2 濃度として0.35%，pH6.0。

表7 ジルコニア加水分解物の比表面積 (m^2/g)

Zr濃度 (mol/ℓ)	100℃ 60h	150℃ 16h	150℃/16h 尿素0.1(mol/ℓ)
0.1	57	95	86
0.2		111	
1.0		168	
2.0		190	

電子顕微鏡によりセラミックス超微粒子の繊維表面の分布状態を観察した結果を写真2～5、表8に示す。

未処理の繊維表面へのアルミナの付着はSEM観察では明かでないが、EDXによる面分析の結果、アルミナが繊維表面に薄く分布していた。塩素化処理した繊維にはアルミナが厚く、スケールを覆う様に付着し、アルミナの凝集粒子も観察された。陽イオン系界面活性剤を添加するとアルミナの分散性が向上し、凝集粒子は観察されなくなり、繊維表面を厚く、均一に覆うようになった。プラズマ処理した繊維は塩素化処理した繊維に比べてアルミナの付着は薄く、アルミナの凝集粒子も観察された。

チタニアはブロック状の凝集粒子となり易く、未処理の繊維表面に不均一に分布している。塩素化処理した繊維表面はチタニア凝集粒子で厚く覆われている。界面活性剤を添加しても効果は認められなかった。プラズマ処理した繊維表面にはチタニア凝集粒子が疎らかに存在する程度で

あった。

ジルコニアはアルミナに比べて繊維表面で凝集し易いが、チタニアほどではなかった。アルミナ、チタニアに比べて、スケールの部分に選択的に厚く付着する傾向があった。

セラミックス粒子表面はアルミナはプラス⁵⁾、ジルコニアはpH 4ではプラス⁶⁾、チタニアはマイナス⁷⁾に帯電しているとされ、セラミックス粒子の電荷が被覆状態に影響したと考えられる。また、チタニアの場合、界面活性剤を変えても被覆状態が改善されないことから、被覆状態は界面活性剤よりもセラミックス超微粒子自体の帯電状態に大きく影響されると考えられた。

なお、尾張繊維技術センターで塩素化処理した布へのセラミックスの付着率を測定した結果、アルミナで1.07%、ジルコニアで2.15%、チタニアで0.68%、プラズマ処理した布への付着率はアルミナで1.19%、ジルコニアで0.90%、チタニアで0.35%であった。

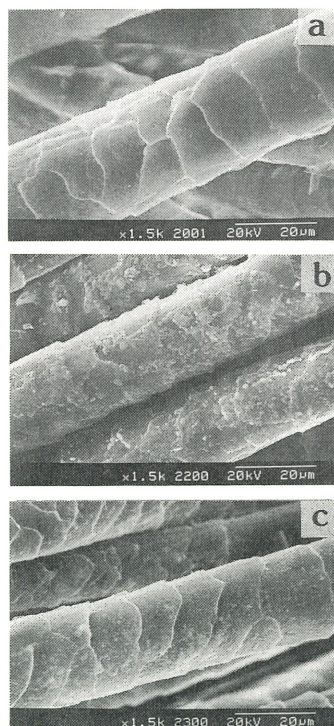


写真2 未処理の羊毛繊維

(a: アルミナ, b: チタニア, c: ジルコニア)

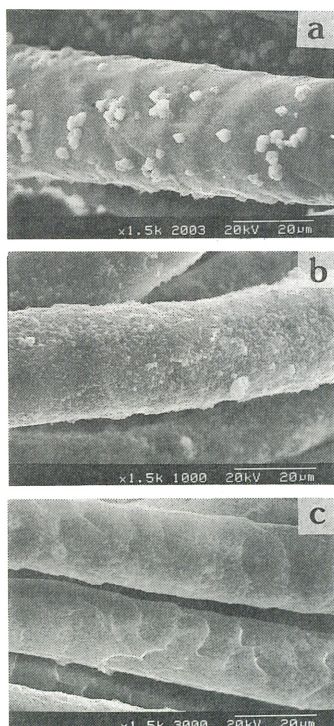


写真3 塩素化処理した羊毛繊維

(a: アルミナ, b: チタニア, c: ジルコニア)

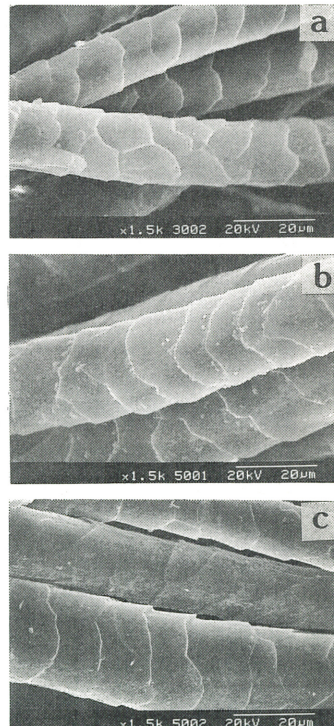


写真4 プラズマ処理した羊毛繊維

(a: アルミナ, b: チタニア, c: ジルコニア)

表8 セラミックス超微粒子の塩素化処理繊維への付与

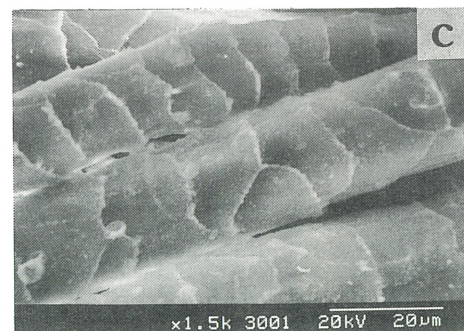
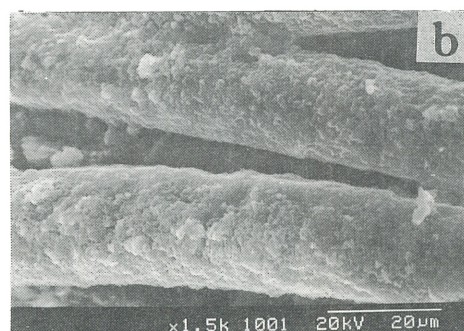
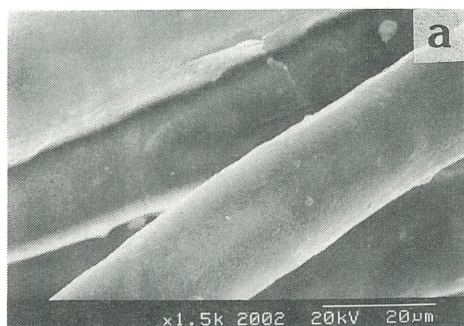
	界面活性剤 なし	陽イオン系 界面活性剤	陰イオン系 界面活性剤	非イオン系 界面活性剤
アルミナ	◎	◎	△	◎
ジルコニア	○	△	×	○
チタニア	×	×	×	×

◎: 均一な分散状態

○: 比較的均一な分散状態

△: 僅かに粗い分散状態

×: 粗い粒子がブロック状に分散

写真5 陽イオン界面活性剤/塩素化処理した羊毛繊維
(a:アルミナ, b:チタニア, c:ジルコニア)

4. まとめ

(1) $0.1\mu\text{m}$ 以下の超微粒子を粉碎により調製することは困難であるため、金属アルコキシド、無機塩の加水分解によりアルミナ、チタニア、ジルコニア超微粒子を調製した結果、比表面積 $100\sim 300\text{m}^2/\text{g}$ 、結晶子の大きさ $4\sim 7\text{nm}$ のアルミナ、チタニア、ジルコニアの超微粒子が得られた。

(2) アルミナ、ジルコニアゾル溶液にプラズマ処理、塩素化処理により表面改質した羊毛繊維を浸漬処理することにより、 $1\sim 2\%$ のセラミックス超微粒子を付与することができた。

参考文献

- 1) 一ノ瀬昇, 超微粒子技術入門, オーム社(1988) p 1
- 2) 作花済夫, ゾルゲル法の科学, アグネ承風社(1988) p 23~24
- 3) 仁田勇, X線結晶学, 丸善(1961) p 513~515
- 4) 改森道信, 繊維機械学会誌, 43, 626~633 (1990)
- 5) 日本セラミックス協会編集委員会講座小委員会, セラミックスの製造プロセス(1984) p 154
- 6) 池本正, 昭和60年日本セラミックス協会年會予稿集 p 143~144
- 7) 高橋康隆, 知崎潤二, 日本セラミックス協会学術論文誌, 96, 240~246 (1988)