

有機無機複合粒子、中空無機粒子の合成

Inorganic Compounds as Coatings on Polymer Particles and as Hollow Spheres

志保浩司
Hiroshi Shiho

川橋信夫
Nobuo Kawahashi

Spherical polymer particles have been coated with uniform layers of iron oxides, cupric basic carbonate, and titanium dioxide by controlled hydrolysis of FeCl_3 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, and titanium tetrabutoxide, respectively. The thickness of the coating layer could be altered by adjusting the concentration of reagent and the amount of polymer latex added to the system. Magnetic or electrical conductive properties were adjusted by appropriate heating of the coated powders in an atmosphere of hydrogen. Hollow inorganic spheres were obtained by calcination of the so-coated polymer lattices at an elevated temperature.

1 緒言

種々の分野で応用されているポリマーラテックスの用途をさらに拡大するために、ポリマー粒子表面を金属あるいは金属化合物の層で覆った有機無機複合粒子の開発が行われている¹⁻¹²⁾。複合粒子の合成法の1つとして、コアとなる粒子の存在下で金属塩または金属アルコキシドの加水分解反応を行う方法がある。この方法を用いて、ポリスチレン粒子上に塩基性炭酸イットリウム並びに塩基性硫酸ジルコニウムをコーティングできることが見出されている^{3,4)}。また、これらの複合粒子を空气中、高温で加熱してコアポリマーの熱分解と、シェルの組成変化を行い、中空イットリア粒子並びに中空ジルコニア粒子が合成されている^{3,13)}。

酸化鉄をコーティングした磁性複合粒子は、細胞分離や診断用のキャリア、トナー、触媒、あるいは顔料等への応用が検討されている。また、金属銅をコーティングした導電性複合粒子は、マイクロコネクタ、静電防止材等の電子材料用途への適用が試みられている。この種の複合粒子はメッキ法を用いて検討されてきたが^{12,14,15)}、合成に多段階の工程を要し、シンプル化が望まれていた。さらに、酸化チタンをコーティングした複合粒子は、光触媒、

顔料、紫外線防止材等への応用が期待される。

本検討では、上述の加水分解法を応用し、酸化鉄複合粒子と中空粒子、金属銅複合粒子と中空粒子、並びに酸化チタン複合粒子と中空粒子の合成を試みた。

2 実験

2.1 試薬

塩化鉄(Ⅲ)6水和物(和光)、硝酸銅3水和物(和光)、テトラブトキシチタナート(TBOT、和光)、ポリビニルピロリドン(PVP、 $M_w=360,000$ 、Aldrich)、スチレン(和光)、尿素(和光)、塩酸(和光)、硫酸(和光)、硝酸(和光)、酢酸(和光)、過硫酸カリウム(KPS、和光)、ドデシル硫酸ナトリウム(SDS、和光)、ポリジビニルベンゼン粒子(PDVB、粒子径=4.60 μm 、6.12 μm 、6.26 μm 、and 6.98 μm 、DYNO)、エタノール(和光)、イソプロピルアルコール(IPA、和光)は精製せずに用いた。

2.2 コアポリマー粒子

2.2.1 ポリスチレン(PS)ラテックス

500 cm^3 のセパラブルフラスコに蒸留水373g、SDSを0.195g、KPSを0.65g、スチレンを65g加え、80 $^\circ\text{C}$ で重合

転化率が99%を越えるまで乳化重合を行った。

2.2.2 スルホン化PDVB粒子

PDVB粒子を氷冷下、濃硫酸中で2時間攪拌した後、氷冷水中に加えスルホン化反応を終結させた。粒子が沈降するのを待って上澄み液を除去した後、蒸留水を加えて再分散させた。この懸濁液を6000rpmで20分間遠心分離し、上澄み液を除去した後、蒸留水を加えて再分散させる洗浄工程を4回繰り返した。最後にIPAで洗浄した後、デシケータ中で乾燥させた。

2.3 複合粒子の合成

2.3.1 サブミクロンサイズ酸化鉄複合粒子

テフロンコートされた栓付き試験管中に2.2.1で得られたPSラテックス、塩化鉄(Ⅲ)、尿素、塩酸、およびPVPを所定量仕込み、100℃に加熱した強制送風式オープンの中に2日間放置した。得られた反応混合物を3500rpmで25分間遠心分離し、その上澄み液を除去して蒸留水を加え、超音波で再分散させた。この洗浄操作を4回繰り返した後、メンブランフィルターで濾過し、デシケータ中で乾燥させた。

2.3.2 ミクロンサイズ酸化鉄複合粒子

2.2.2で得られた所定量のスルホン化PDVB粒子(6.12 μ m, 6.98 μ m)、6gのPVP、1kgの蒸留水を2Lのセパラブルフラスコに加えて超音波分散させた後、95℃に加熱し、 1.0×10^{-3} molの塩化鉄(Ⅲ)と0.1molの尿素を加えた。1.7時間加熱した後、所定のpHになるようにコントロールしながら、塩化鉄(Ⅲ)水溶液と尿素水溶液を逐次添加した。塩化鉄(Ⅲ)水溶液添加終了後さらに1時間熟成し、氷冷水中に反応混合物を加えて急冷した。得られた複合粒子を濾別し、蒸留水で洗浄した後、デシケータ中で乾燥させた。この複合粒子をセラミックボートに乗せて環状炉内にセットし、所定流量の水素雰囲気下、270~330℃で0.5~3時間加熱した。

2.3.3 サブミクロンサイズ塩基性炭酸銅複合粒子

テフロンコートされた栓付き試験管に2.2.1で得られたPSラテックス、硝酸銅、尿素、およびPVPを仕込み、85℃に加熱した強制送風式オープンの中に1~4時間放置した。得られた反応混合物を3500rpmで25分間遠心分離し、その上澄み液を除去して蒸留水を加え、超音波で再分散させた。この洗浄操作を4回繰り返した後、メンブランフィルターで濾過し、デシケータ中で乾燥させた。

2.3.4 ミクロンサイズ金属銅複合粒子

2Lのセパラブルフラスコに2.2.2で得られた所定量のスルホン化PDVB粒子(4.60 μ m, 6.26 μ m)、5gのPVP、お

よび1kgの蒸留水を加えて超音波分散させた後、85℃に加熱して 2.1×10^{-3} molの硝酸銅と 8.3×10^{-2} molの尿素と50gの蒸留水を含む溶液を加えた。15分間加熱した後、所定のpHになるようにコントロールしながら、硝酸銅水溶液と尿素水溶液を徐々に加えた。硝酸銅水溶液添加終了後さらに75~90分間熟成し、氷冷水中に反応混合物を加えて急冷した。得られた複合粒子を濾別し、蒸留水およびIPAで洗浄した後、デシケータ中で乾燥させた。この複合粒子をセラミックボートに乗せ、環状炉中で所定流量の水素雰囲気下、150~300℃で1~3時間加熱した。

2.3.5 酸化チタン複合粒子

テフロンコートされた栓付き試験管中に2.2.1で得られたPSラテックス、TBOT、尿素、PVP、およびエタノールを所定量仕込み、100℃に加熱された強制送風式オープンの中に所定時間放置した。得られた反応混合物を3500rpmで25分間遠心分離し、その上澄み液を除去して蒸留水を加え、超音波で再分散させた。この洗浄操作を4回繰り返した後、メンブランフィルターで濾過し、デシケータ中で乾燥させた。

2.4 中空無機粒子

2.3.1、3、および5で得られた複合粒子をセラミックボートに乗せて焼成炉にセットし、空気中または窒素雰囲気下、10℃/分の昇温速度で所定温度まで加熱し、3時間熟成した。さらに、シェル組成を変化させるために、水素雰囲気下、10℃/分の昇温速度で所定温度まで加熱し、1時間熟成した。

2.5 複合粒子・中空粒子の同定

粒子のモルフォロジーはJEOL製電子顕微鏡JEM-2000FXを用いてSEMまたはTEMにて評価した。金属および金属化合物の結晶性はマックスサイエンス社製X線回折装置MXP[®]にて評価した。IR測定はJEOL製JIR-5500を用いて行った。粒子のゼータ電位測定はコールター電子社製DELSA440を用い、イオン強度一定(0.01mol dm⁻³のNaNO₃を分散媒として使用)のもと、pHを変化させて測定した。

3 結果と考察

3.1 サブミクロンサイズ酸化鉄複合粒子、中空粒子

乳化重合で得られた0.42 μ mのPSラテックスの存在下、塩化鉄(Ⅲ)を加水分解させて*in situ*で酸化鉄をPS粒子上にコーティングする可能性について検討した。最適コーティング条件を見出すために、種々のパラメーターを変化させた。得られた結果を表1に示す。反応系に適当量(1~

Table 1 Conditions of preparation of composite particles in the presence of 100mg dm^{-3} in PS latex and 0.9wt % PVP, aged at 100°C for 2 days.

Sample	FeCl_3 (mol dm^{-3})	Urea (mol dm^{-3})	Acid (mol dm^{-3})	Coated particle diameter (μm)	System characteristics ^c
1	5.0×10^{-3}	—	—	—	N
2	5.0×10^{-3}	2.2×10^{-2}	—	—	N
3	5.0×10^{-3}	—	2.0×10^{-2}	0.59	M
4	5.0×10^{-3}	2.2×10^{-2}	3.0×10^{-2}	0.51	S
5	5.0×10^{-3}	1.1×10^{-1}	3.0×10^{-2}	0.58	M
6	5.0×10^{-3}	4.4×10^{-1}	3.0×10^{-2}	0.56	M
7	5.0×10^{-3}	2.2×10^{-2}	1.0×10^{-2}	0.45	S
8	5.0×10^{-3}	2.2×10^{-2}	4.0×10^{-2}	0.57	M
9	5.0×10^{-3}	2.2×10^{-2}	1.0×10^{-1}	—	N
10	5.0×10^{-3}	2.2×10^{-2}	3.0×10^{-2}	0.53	M
11	5.0×10^{-3}	2.2×10^{-2}	1.0×10^{-2}	—	N
12	5.0×10^{-3}	2.2×10^{-2}	3.0×10^{-2}	—	N
13	1.0×10^{-3}	2.2×10^{-2}	3.0×10^{-2}	0.44	S
14	7.5×10^{-3}	2.2×10^{-2}	3.0×10^{-2}	0.60	M

^a Used HCl. ^b used HNO_3 . ^c used H_2SO_4 . ^d used CH_3COOH . ^eS; smooth-coated particles, M; mixed systems consisting of coated particles and separated hematite particles, N; no-coated systems.

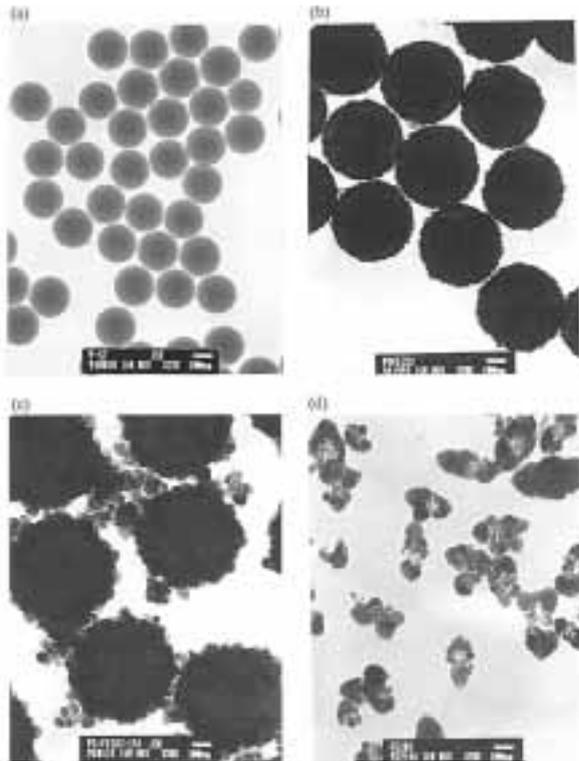
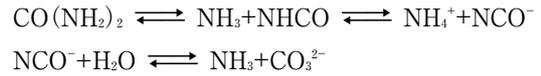


Fig. 1 Transmission electron micrographs (TEM) of (a) polystyrene particles, (b) Sample 13, (c) Sample 5, and (d) hematite particles prepared by aging at 100°C for 2 days a solution of $5.0 \times 10^{-3}\text{mol dm}^{-3}$ in FeCl_3 , $3.0 \times 10^{-3}\text{mol dm}^{-3}$ in HCl, and $2.2 \times 10^{-2}\text{mol dm}^{-3}$ in urea, containing 0.9wt % PVP.

$3 \times 10^{-2}\text{mol dm}^{-3}$ の塩酸または硝酸を添加すると均一にコーティングできることがわかった。塩酸量の増加とともに得られる複合粒子の粒子径が増加する傾向にあったが、過剰に添加すると複合粒子は得られなかった。また、尿素量の増加とともに粒子径は増大した。尿素濃度が高くなると、尿素の熱分解により生じる NH_3 の発生量も増大し、塩化鉄(III)の加水分解が促進された結果、被覆層の厚みが増大したものと考えられる。



さらには、塩化鉄(III)の仕込量を増加させるとそれに応じて膜厚も増大した。図1にコアのPS粒子、酸化鉄複合粒子、単独ヘマトイト粒子も副生した複合粒子、コアのPS粒子が存在しない系で塩化鉄を加水分解して得られたヘマトイト粒子のTEM写真を示す。

反応系に加える酸や尿素の量により系のpHが変化するとともに得られる複合粒子のモルフォロジーが変化した。図2にエイジング前後の系のpHと複合粒子の形状をプロットした。エイジング前のpHが1.4~2.0、エイジング後が1.5より大きいときに被覆層が形成された。エイジング後のpHが1.2~1.4ではスピンドル型の酸化鉄が生成し、複合粒子は得られなかった。pHが1.2より小さい場合は、酸化鉄は

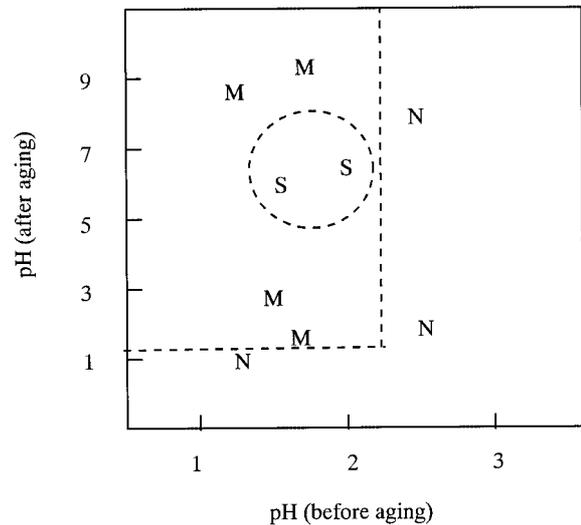


Fig. 2 Precipitation domain for the pH of the systems before aging vs aging in the presence of 100mg dm^{-3} PS latex, $5.0 \times 10^{-3}\text{mol dm}^{-3}$ in FeCl_3 , and 0.9wt % PVP, containing varying amounts of urea and hydrochloric acid, aged at 100°C for 2 days. S; smooth-coated latex, M; mixed systems, N; no-coated systems.

析出しなかった。図3に複合粒子、PSラテックス、ならびにヘマトイト粒子のモービリティ変化を示す。pHが1.5～5.5ではPS粒子とヘマトイト粒子が反対の表面チャージを帯びており、PS粒子と*in situ*で生成したヘマトイト粒子のヘテロコアギュレーションが生じやすいことが示唆された。また、このpH領域では結果的にヘマトイト層の結晶成長がより有効に機能したため、PSラテックス上に均一なヘマトイト被覆層が形成できたと考えられる。

酸化鉄複合粒子を空气中、500℃で3時間焼成することによりコアのPSを熱分解した中空粒子の合成を試みた(表2)。図4にPS粒子、ヘマトイト粒子、複合粒子、および複合粒子を空气中500℃で焼成して得られた粒子のIRスペクトルを示す。複合粒子中にはPSのフェニル基由来のピーク(700, 750, 1050, and 3020 cm^{-1})とメチレン基由来のピーク(2920 cm^{-1})が見られたが、500℃焼成により、これらのピークは消失した。また、この中空粒子を水素雰囲気

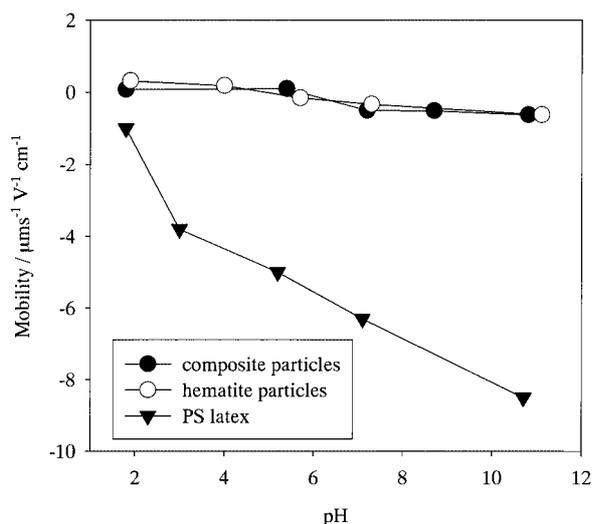


Fig. 3 Electrokinetic mobilities of dispersions consisting of PS particles, composite particles (Sample 4), and hematite particles obtained in the absence of PS latex, as a function of pH in 0.01 mol dm^{-3} NaNO_3 .

Table 2 Properties of hollow particles obtained by calcination at various conditions (heating rate 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$).

Sample	Original sample	Calcination temperature ($^{\circ}\text{C}$)	Particle diameter (μm)		Composition	
			outer	inner	core	shell
15 ^a	Sample 4	500	0.50	0.40	void	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
16 ^a	Sample 13	500	0.44	0.40	void	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
17 ^b	Sample 15	350	0.46	0.35	void	Fe_3O_4

^a calcined in air for 3h. ^b calcined in hydrogen for 1h.

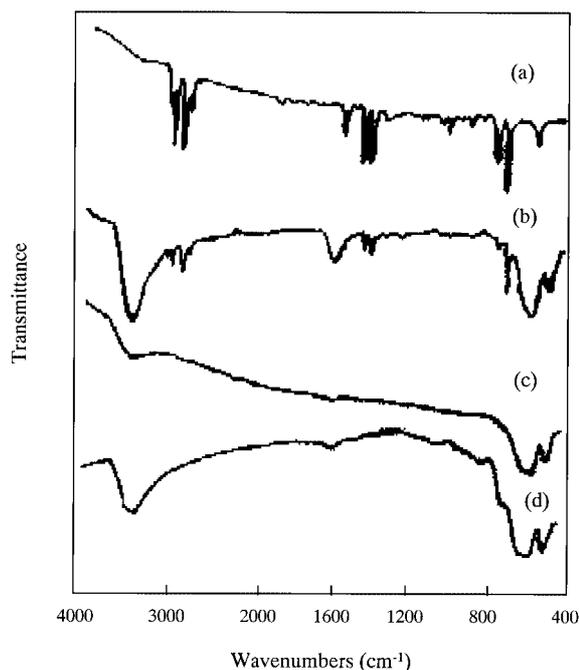


Fig. 4 IR spectra of (a) polystyrene latex, (b) coated particles (Sample 4), (c) hematite particles obtained in the absence of PS latex, and (d) hollow hematite particles (Sample 15).

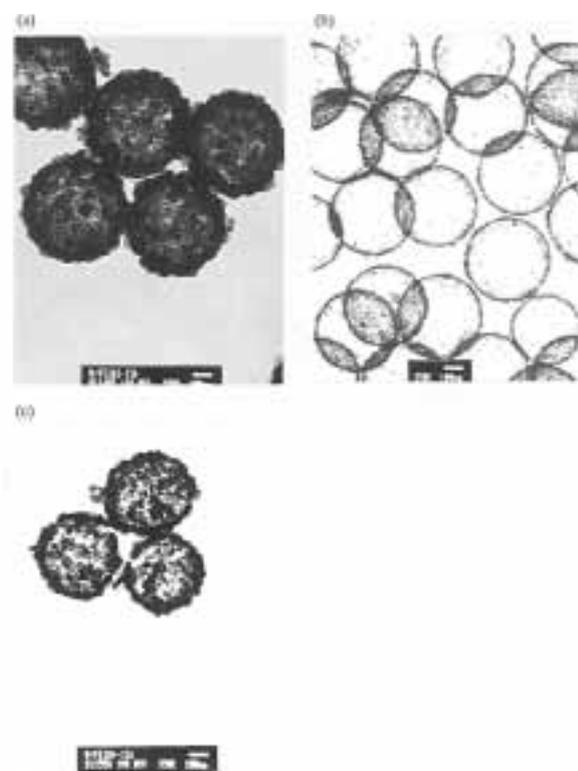


Fig. 5 TEM of hollow hematite particles; (a) Sample 15, (b) Sample 16, and (c) hollow magnetite particles obtained by calcining Sample 15 at 350 $^{\circ}\text{C}$ in an atmosphere of hydrogen for 1h (Sample 17).

下、350℃で1時間焼成することにより、中空マグネタイト粒子の合成に成功した。得られた中空粒子のTEM写真を図5に示す。

3.2 ミクロンサイズ酸化鉄複合粒子の合成

熱処理の際の耐熱性付与を考慮に入れ、コアとして高架橋PDVB粒子を用いた。市販品の高架橋粒子表面は親水性ではなかったため、濃硫酸で処理して粒子表面にスルホン酸基を導入した。また、複合化反応時の凝集を抑制するために反応系にPVPを加えた。複合化反応は3.1の処方を用い、ヘテロコアゲュレーションが好適に起こるpHで反応中のpHを一定に制御することを試みた。塩化鉄の添加並びに加水分解によるpH低下を尿素の熱分解によるpH上昇で相殺させるように、pHコントローラーを用いてpHを制御しながら塩化鉄と尿素を逐次添加した。pH制御効果を表3に示す。一定に制御するpHの値が1.6～2.0の場合、均一にコーティングされた複合粒子が得られた。pHの制御値が1.5ではシェル層が粗になった。これらの複合粒子のSEM写真を図6に示す。反応系のpHを2に制御した際、塩化鉄(Ⅲ)の仕込量を増量すると複合粒子の粒子径は増大した(図7)。なお、pHが1.0では加水分解反応が生じなかった。

シェルの化学組成をマグネタイトに変化させるために、

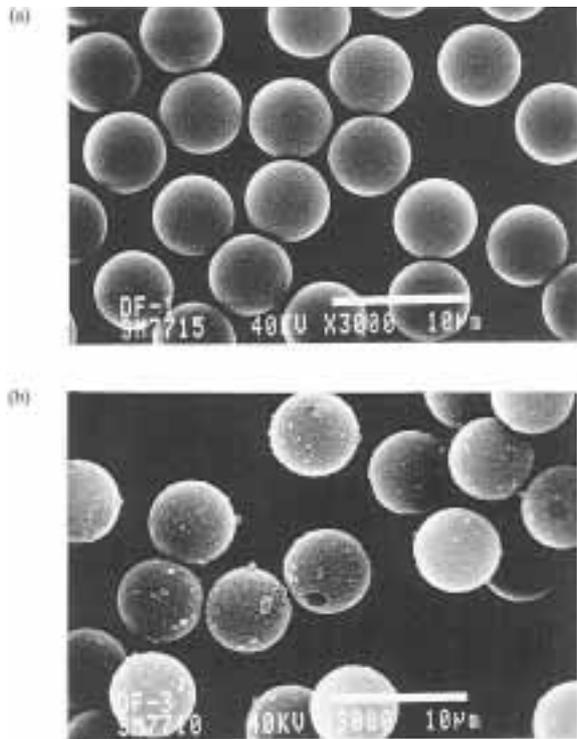


Fig. 6 Scanning electron micrographs (SEM) of coated particles; (a) Sample 22 and (b) Sample 19.

得られた複合粒子を水素雰囲気下で焼成した。焼成温度と焼成時間を変化させた際のシェル層の化学組成をXRDにより分析した結果を表4および図8に示す。310℃で0.5時間水素還元した場合、シェル層の組成は還元されたマグネタイトに加え未還元ヘマタイトが残存した。これに対し、加熱時間を2時間にするとヘマタイトは完全にマグネタイトに還元された。この条件で還元温度を330℃にするとマグネタイトに加えさらに還元が進んだ金属鉄が生成した。図9に焼成前後の複合粒子のSEM写真を示す。シェル層の化学変化に伴い、モルフォロジー変化が生じ表面

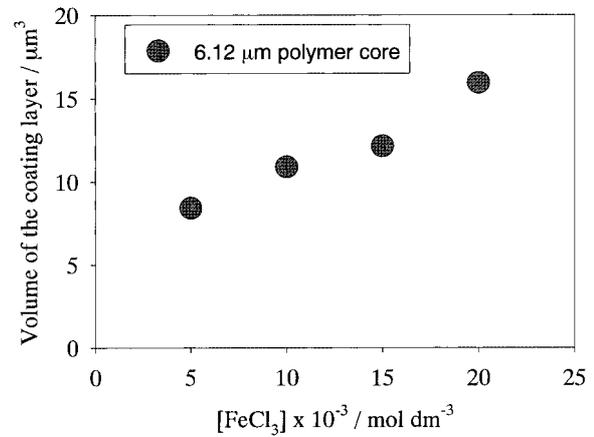


Fig. 7 The relationship between the volume of the hematite shell and the molar concentration of FeCl_3 for the systems prepared by gradually adding of various amounts of aqueous solution of FeCl_3 on the coating of constant amount of sulfonated polymer latex ($6.12\mu\text{m}$, 5g dm^{-3}), hydrochloric acid (0.03mol dm^{-3}), PVP ($0.6\text{wt } \%$) and urea (0.15mol dm^{-3}) aged at 95°C .

Table 3 Effects of the pH in the system controlled by controlling the adding speed of aqueous solution of FeCl_3 on the coating. Constant amount of sulfonated polymer latex ($6.1\mu\text{m}$, 5g dm^{-3}), FeCl_3 (0.02mol dm^{-3}), PVP ($0.6\text{wt } \%$), and urea (0.15mol dm^{-3}) were added to the system and aged for 1h at 95°C , and then additional FeCl_3 solution was fed.

Sample	Controlled pH (± 0.1)	System characteristics ^a
18	1.0	N
19	1.5	R
20	1.6	S
21	1.8	S
22	2.0	S

^aS: smooth-coated spheres, R: rough-coated spheres, N: non-coated particle.

層が多孔質化した。

シェル組成が異なる複合粒子の磁性を調べた結果を表5に示す。シェル層の還元率が上昇するにつれて飽和磁化は増加した。これに対し、残留磁化はヘマタイトが完全にマグネタイトに変化するまでは増加したものの、鉄の生成率が増加するとともに減少に転じた。もしシェル層がナノオーダーの微粒子から構成されているとすれば超常磁性を示すことが期待される。しかしながら、マグネタイト100%の複合粒子の磁化曲線(図10)からは強磁性であることが示された。図9のSEM写真からはマグネタイトの結晶粒が10~20nmの大きさであることが認められるが、実際は、シェル層はより大きい凝集粒子から構成されていると考えられる。

Table 4 Properties of magnetic particles obtained by calcination of the composite particles^a at different temperature for various times. The flow rate of hydrogen=0.2dm³ min⁻¹.

Sample	Calcination temperature (°C)	Aging time (h)	Composition of the shell (wt %)		
			hematite	magnetite	iron
23	290	1	64	36	0
24	290	2	3	97	0
25	310	0.5	56	44	0
26	310	2	0	100	0
27	330	1	0	100	0
28	330	2	0	80	20
29	330	3	0	54	46

^aThe composite particles (7.18µm, Fig. 9a) consisting of 6.98µm polydivinylbenzene cores and hematite shells were used as the base powders.

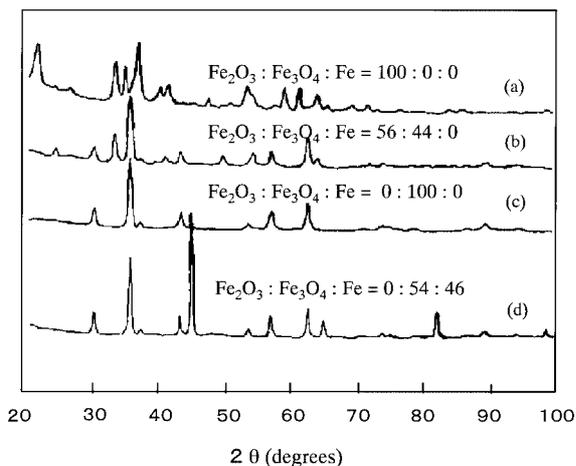


Fig. 8 XRD patterns of composite particles; (a) hematite coated particles, and magnetic particles; (b) Sample 25, (c) Sample 26, and (d) Sample 29.

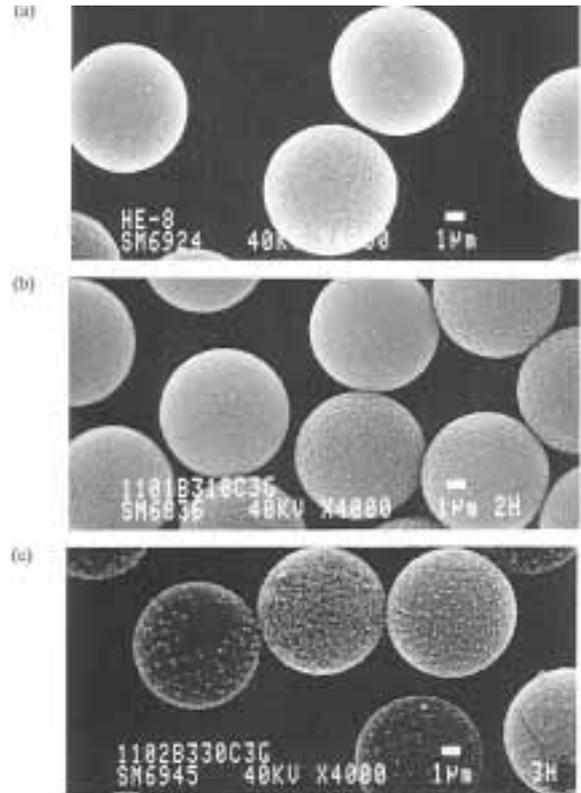


Fig. 9 SEM pictures of (a) composite particles (7.18µm) consisting of 6.98µm polydivinylbenzene cores and hematite shells and calcined particles of (b) Sample 27 and (c) Sample 29.

Table 5 Magnetic Properties of the calcined composite particles.

Sample	Composition of the shell (wt %)			Saturation magnetization (emu/g)	Residual magnetization (emu/g)
	hematite	magnetite	iron		
23	64	36	0	6.1	3.4
24	3	97	0	8.8	5.0
26	0	100	0	12.4	7.6
28	0	80	20	14.8	7.2
29	0	54	46	16.7	5.4

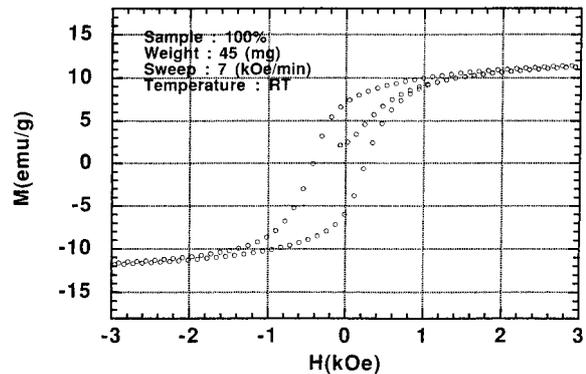


Fig. 10 M-H loops of calcined particles (Sample 26).

3.3 サブミクロンサイズ銅系複合粒子、中空粒子

PSラテックスの存在下、硝酸銅を加水分解させて *in situ* でPS粒子上に塩基性炭酸銅をコーティングする可能性について検討した。まず、予備実験において、分散安定剤としてPVPが必要であり、塩基性炭酸銅の炭酸イオン供給源としては尿素が良好であることを見出した。続いて最適条件を確立するために、種々のパラメーターを変化させた。得られた結果を表6に示す。PSラテックス(0.1g dm^{-3})、硝酸銅($1.6 \times 10^{-2}\text{mol dm}^{-3}$)、尿素(0.2mol dm^{-3})、およびPVP(0.3wt%)のディスページョンを85°Cでエイジングした際の経時モルフォロジー変化を観察した。図11に一連の粒子のTEM写真を示す。シェル層の厚みはある程度までは時間の経過とともに増加したが、エイジング時間が4時間を超えるとシェル層が剥がれ、黒色の非球状粒子が析出した。これは塩基性炭酸銅が酸化銅に組成変化したのに伴い、モルフォロジー変化が生じたためと考えられる。PVPの仕込み比を増量したとき、シェル表面のスムーズな複合粒子が得られた。PVPの増量に伴い、*in situ* で生成した銅化合物粒子がコアのポリマー粒子表面へ吸着する効率が向上した可能性が高い。

図12にPSラテックス、塩基性炭酸銅単独粒子、および複合粒子のモービリティ変化を示す。複合粒子の等電点は単独粒子のそれよりも低かった。このことはTEM写真から粒子表面がスムーズであると観察されたものでも完全にはPS粒子表面がコーティングされていない事を示唆している。

Table 6 Properties of spherical composite particles obtained by aging at 85°C for different times, dispersions containing different amounts of Cu(NO₃)₂, urea, PVP, and 0.1g dm⁻³ PS latex.

Sample	Cupric nitrate (mol dm ⁻³)	Urea (mol dm ⁻³)	PVP (wt %)	Aging time (h)	Coated particle diameter characteristic ^a (μm)	System
30	0.016	0.2	0.3	1.25		N
31	0.016	0.2	0.3	1.75	0.50	R
32	0.016	0.2	0.3	2.25	0.60	R
33	0.016	0.2	0.3	3	0.63	R
34	0.016	0.2	0.3	4		N, M
35	0.016	0.4	0.3	1	0.73	R
36	0.008	0.4	0.3	1	0.52	R
37	0.008	0.4	0.9	1	0.63	S
38	0.008	0.4	1.5	1	0.50	S
39	0.004	0.4	1.2	1	0.48	S

^aS: smooth-coated spheres, N: no coating, R: rough-coated spheres, M: mixed systems consisting of PS and inorganic particles.

得られた複合粒子を空气中、500°Cで焼成すると中空酸化銅粒子が得られた。一方、窒素雰囲気下で焼成すると中空金属銅粒子が得られた(表7)。これらはXRD(図13)、IR(図14)およびTEM写真(図15)にて同定された。空气中での焼成ではシェル層が酸化されるのに対し、窒素雰囲気下での焼成では、コアのPSが熱分解する際に

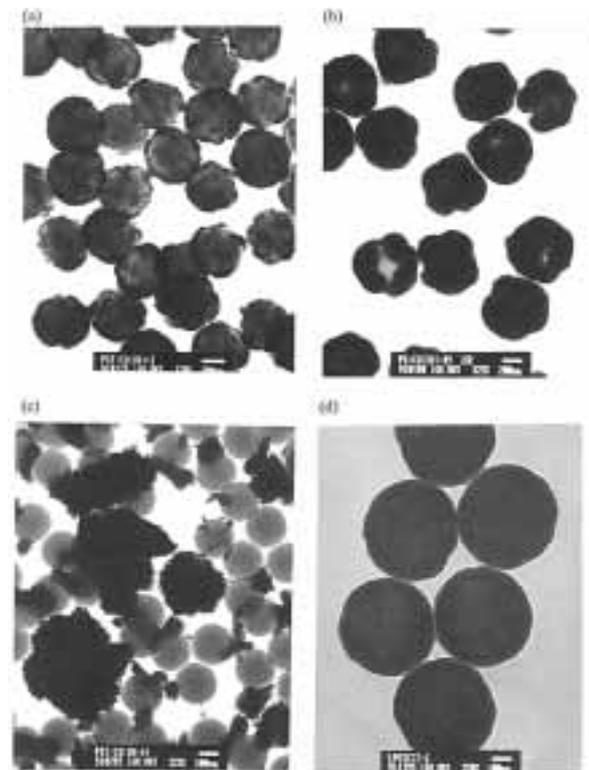


Fig. 11 TEM pictures of obtained particles (a) Sample 31, (b) Sample 33, (c) Sample 34, and (d) Sample 38.

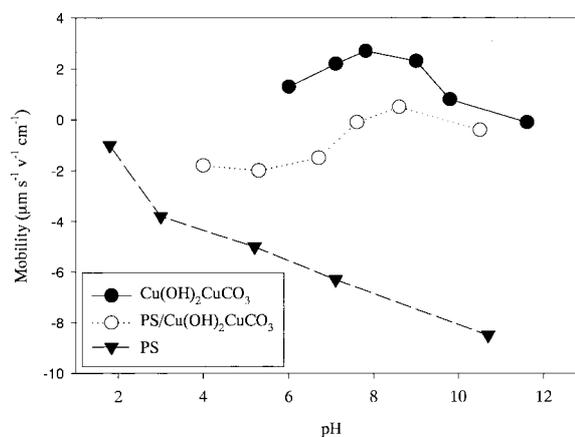


Fig. 12 Electrokinetic mobilities of dispersions consisting of PS, Cu(OH)₂CuCO₃, and PS/Cu(OH)₂CuCO₃ (Sample 37) as a function of pH in 0.01mol dm⁻³ NaNO₃.

Table 7 Properties of particles obtained by calcination under different conditions (heating rate=10°C min⁻¹).

Sample	Original sample	Calcination temperature (°C)	Calcination atmosphere	Particle diameter (μm)		Composition core shell
				outer	inner	
40	Sample 37	500	Air	0.50	0.37	void CuO
41	Sample 37	500	N ₂	0.43	0.31	void Cu

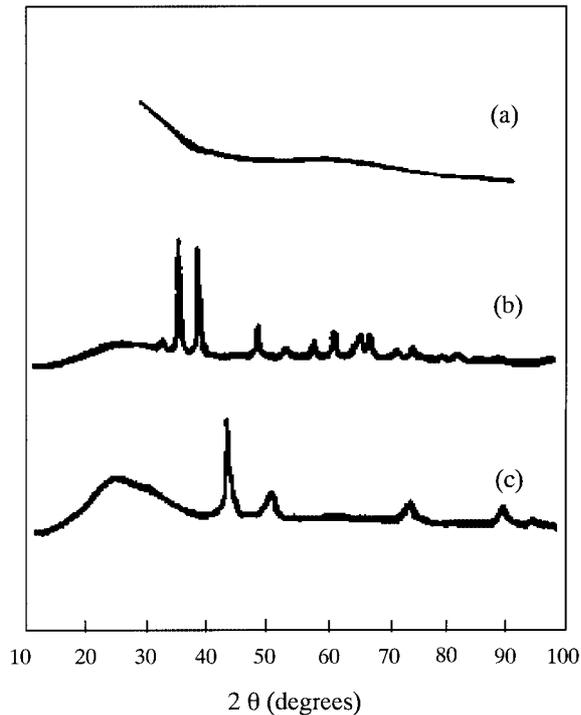


Fig. 13 XRD patterns of particles (a) Sample 37 (PS/Cu(OH)₂CuCO₃), (b) Sample 40 (void/CuO), and Sample 41 (Void/Cu).

発生する還元性のH₂、CH₄等のガスによりシェルは銅化合物は還元されて金属銅に変化したものと推定される。ただし、中空酸化銅粒子のIRスペクトルにおいて、400~600 cm⁻¹付近に吸収が見られることから、何らかの不純物が混在している可能性が高い。XRDにおいては結晶性の不純物ピークが検出されていないことから、この不純物はアモルファスと考えられる。

3.4 ミクロンサイズ金属銅複合粒子

3.3の複合化方法を応用し、ミクロンサイズ粒子への金属銅のコーティングを試みた。塩基性炭酸銅の複合化条件を模索したところ、硝酸銅と尿素を逐次添加しながら系のpHを5.0~5.3に制御したときに、均一な被覆層を有する複合粒子が得られることがわかった。

表8に示すように、ポリマー粒子の添加量を増加させると

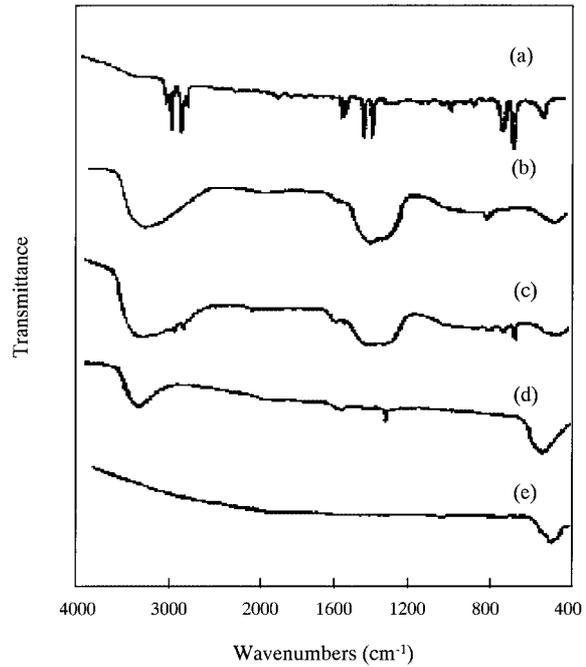


Fig. 14 IR spectra of (a) PS particles, (b) Cu(OH)₂CuCO₃, (c) Sample 37 (PS/Cu(OH)₂CuCO₃), (d) Sample 40 (void/CuO), and (e) Sample 41 (void/Cu).

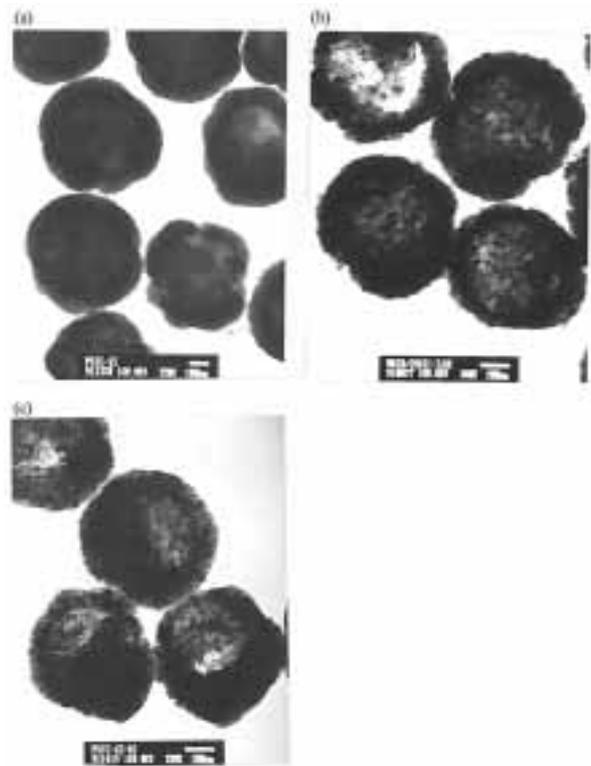


Fig. 15 TEM pictures of (a) composite particles (Sample 37), (b) hollow CuO particles (Sample 40), and (c) hollow Cu particles (Sample 41).

シェル厚は減少した。ポリマー粒子の総表面積が増加するにつれて銅化合物の収率が減少しているのは興味深い。pHを5.0~5.3で制御したときでも、硝酸銅の逐次添加終了後しばらくするとpHが急激に低下し、シェル層の剥がれが生じた。このpH低下は、析出した銅化合物が $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ から $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ へ化学変化したためと考えられる。pH低下前では系中には単独の銅化合物粒子や、未コートポリマー粒子は存在しなかった。系中に二酸化炭素をバブリングすると $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ の生成が促進されバブリングしない場合よりもコート層の厚みを増加させることができた。図16にシェル層が剥がれる前後の粒子、並びに二酸化炭素をバブリングして得られた粒子のSEM写真を示す。pHを5.3以上で制御すると、ディスパージョンの色は反応途中で緑から黒褐色に変化した。これは棒状やスピンドル型の結晶粒子が析出した事による。この場合、変色するまではシェル層が形成されていたものの、変色とともにシェル層が剥がれてしまった。pHが5.0より小さい場合、複合粒子は形成されず青色の単独粒子が析出した。XRDでこの粒子を同定すると $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ であることがわかった。

塩基性炭酸銅が均一に被覆された複合粒子を種々の条件で熱処理した結果を表9に示す。150℃、水素流量が $0.2\text{dm}^3\text{min}^{-1}$ で焼成した場合、もっとも導電性は良好となった。水素流量が $0.05\text{dm}^3\text{min}^{-1}$ では、還元が不十分と考えられる。コア粒子、塩基性炭酸銅被覆粒子、並びに150℃と300℃で水素還元した粒子のSEM写真を図17に示す。300℃で焼成すると、シェル層がポーラスになること

Table 8 Thermogravimetric analysis for the composite particles^a consisting of a polymer core (4.60 μm) and a $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{CuCO}_3$ shell, heated to 900℃ in air.

Sample	Polymer latex added to the system (g dm ⁻³)	Particle diameter after calcination at (μm)	Weight loss of the composite particles after calcination at 900℃ in air (%)		Calculated yield of copper ^c (%)
42	10	4.61	98.7	4	
43	5	4.62	95.5	14	
44	1	4.63	92.1	26	
45 ^b	1	4.86	77.1	91	

^aA dispersion of various amounts of polymer particles and 0.5 wt % was heated at 85℃, in which 4.5g dm^{-3} $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ was added to the system keeping the pH5.0.

^b CO_2 was bubbled into the system for 15min after the end of addition of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

^cBased on the weight of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ added to the system and the weight loss after thermal decomposition of the composite particles to CuO .

がわかった。この熱処理条件で粒子の導電性が大幅に低下したのはこのためと考えられる。

3.5 酸化チタン複合粒子、中空粒子

金属アルコキシドの加水分解反応を利用してZnO粒子

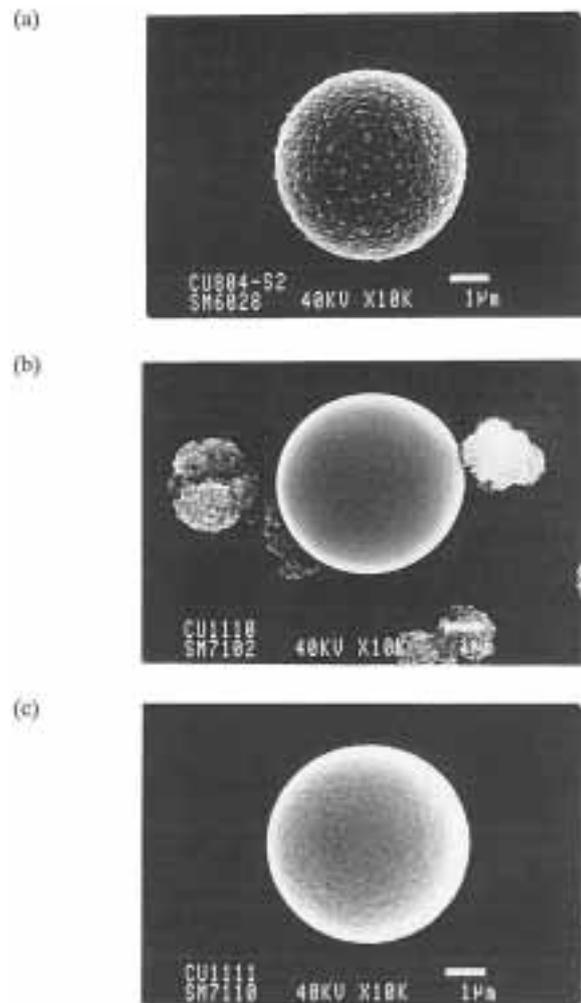


Fig. 16 Scanning electron micrographs of the particles of (a) thin-coated particles (Sample 44), (b) pealed-off particles (Sample 44 after pH drop), and (c) thick-coated particles (Sample 45).

Table 9 Reduction of composite particles¹ consisting of polymer cores and $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{CuCO}_3$ shells.

Sample	Reduction temperature (℃)	Reaction time (h)	Hydrogen flow rate ($\times 10^{-3}\text{dm}^3\text{min}^{-1}$)	Electric resistivity ($\Omega\text{ cm}$)
46	150	1	50	2.0×10^2
47	150	3	50	3.3×10^3
48	150	1	200	2.6×10^{-2}
49	150	3	200	3.7×10^{-2}
50	300	1	200	$> 1.0 \times 10^{10}$

¹The composite particles (6.38 μm , Fig. 17b) consisting of 6.26 μm polydivinylbenzene cores (Fig. 17a) and cupric basic carbonate shells were used as the base powders.

上に酸化チタンをコーティングする方法が知られている¹⁶⁾。これを応用し、ポリマー粒子上への酸化チタンのコーティング可能性を検討した。結果を表10に示す。反応時に酸化チタンの生成に影響を及ぼすことなく粒子の凝集を阻止す

るには、他の系と同様、分散安定剤としてPVPを加えるのが有効であった。複合化の最適条件を模索したところ、TBOTとPSラテックスの仕込量比次第では均一な複合粒子を合成することができた。TBOTまたはPSの仕込量を変量することにより、複合粒子の粒子径を0.42~0.48 μm の範囲でコントロールすることができた(図18、19)。0.48 μm

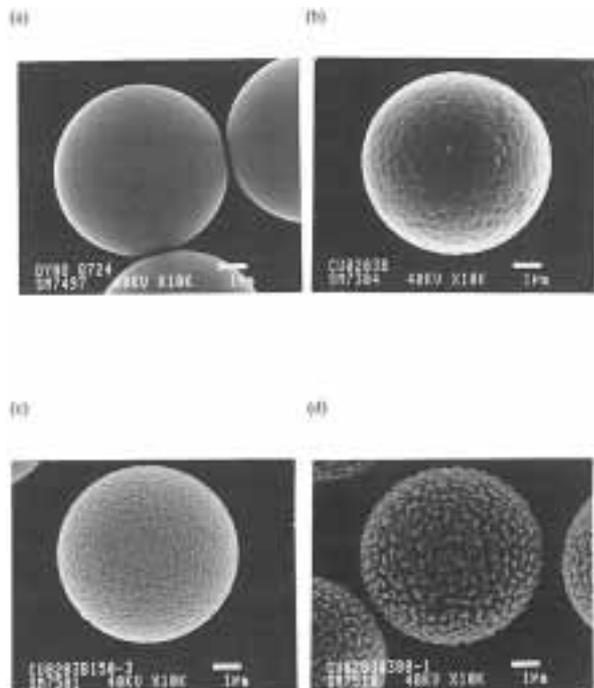


Fig. 17 Scanning electron micrographs of (a) polymer particles (6.26 μm) and the composite particles which were (b) non-reduced, (c) reduced at 150 $^{\circ}\text{C}$ for 1h (Sample 48), and (d) reduced for 300 $^{\circ}\text{C}$ for 1h (Sample 50).

Table 10 Properties of spherical coated particles obtained by aging at 100 $^{\circ}\text{C}$ for 1.5h, ethanolic dispersions containing 1.6 mol dm^{-3} H_2O in the presence of different amounts of PS latex, TBOT, and PVP.

Sample	PS (g dm^{-3})	TBOT (mol dm^{-3})	PVP (g dm^{-3})	Coated particle diameter (μm)	Ratio of inner/ outer diameter	System characterization ^a
51	1.5	1.8×10^{-2}	10	0.48	0.88	S
52	1.5	1.8×10^{-2}	—	0.48	0.88	A, S
53	1.5	0.5×10^{-2}	10	0.43	0.98	S
54	1.5	1.0×10^{-2}	10	0.44	0.95	S
55	1.5	2.0×10^{-2}	10	0.48	0.88	M
56	0.5	1.5×10^{-2}	10	0.48	0.88	M
57	1.0	1.5×10^{-2}	10	0.48	0.88	M
58	2.5	1.5×10^{-2}	10	0.45	0.93	S
59	5.0	1.5×10^{-2}	10	0.43	0.98	S

^aS; smooth-coated spheres, A; aggregated-coated powders, M, mixed systems consisting of coated particles and separated titania particles.

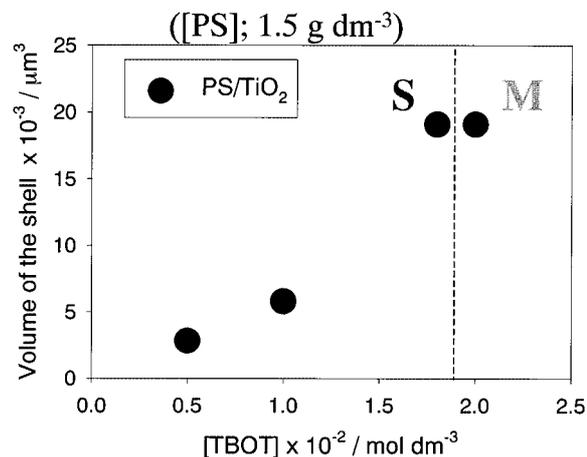


Fig. 18 The relationship between the volume of the TiO_2 shell and the molar concentration of the TBOT for the systems prepared by aging at 100 $^{\circ}\text{C}$ for 1.5h, ethanolic dispersions of 1.5 g dm^{-3} in polystyrene particles, 1.6 mol dm^{-3} in H_2O , and 10 g dm^{-3} in PVP in the presence of different amounts of polystyrene particles.

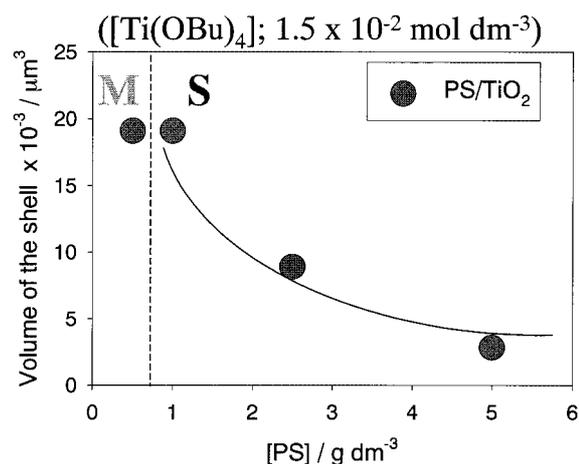


Fig. 19 The relationship between the volume of the TiO_2 shell and the concentration of the polystyrene particles for the systems prepared by aging at 100 $^{\circ}\text{C}$ for 1.5h, ethanolic dispersions of $1.5 \times 10^{-2} \text{mol dm}^{-3}$ in TBOT, 1.6 mol dm^{-3} in H_2O , and 10 g dm^{-3} in PVP in the presence of the different amounts of polystyrene particles.

よりも大きくしようとしてTBOTの仕込比率を高めても粒子径は0.48 μm よりも大きくなり、チタニア単独粒子が副生した。得られた複合粒子のTEM写真を図20に示す。

均一にコーティングされた酸化チタン複合粒子を空气中、600 $^{\circ}\text{C}$ で焼成すると中空粒子が生成したものの、750 $^{\circ}\text{C}$ 以上で焼成すると中空粒子は存在しなかった。図21に得られた粒子のTEM写真を示す。焼成温度を変えた際の結晶構造をXRDにて分析したところ、250 $^{\circ}\text{C}$ ではアモルファス、600 $^{\circ}\text{C}$ ではアナターゼ型、750 $^{\circ}\text{C}$ ではアナターゼ型とルチル型が共存し、900 $^{\circ}\text{C}$ ではルチル型となることが明らかとなった(図22)。よって、750 $^{\circ}\text{C}$ 以上の焼成では再結晶化に伴うモルフォロジー変化が生じ、中空形状が

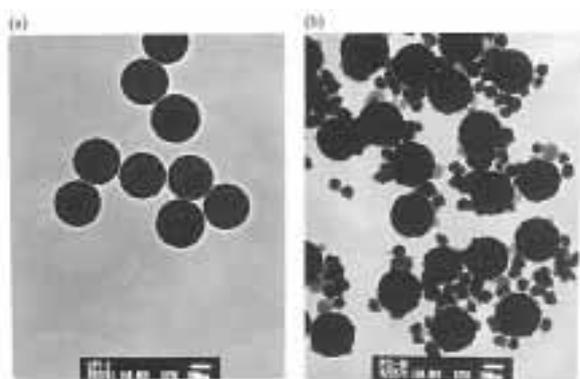


Fig. 20 TEM of particles obtained by aging at 100 $^{\circ}\text{C}$ for 1.5h, and ethanolic solution in the presence of 1.5g dm^{-3} in polystyrene particles and 1.6 mol dm^{-3} in H_2O containing (a) $1.8 \times 10^{-2} \text{mol dm}^{-3}$ in TBOT and 10g dm^{-3} in PVP (Sample 51), and (b) $2.0 \times 10^{-2} \text{mol dm}^{-3}$ in TBOT and 10g dm^{-3} in PVP (Sample 55).

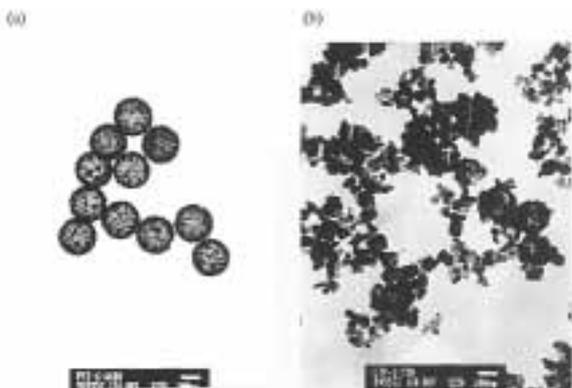


Fig. 21 TEM of particles obtained by calcining the composite particles (Sample 51) in air for 3h; (a) at 600 $^{\circ}\text{C}$ and (b) 750 $^{\circ}\text{C}$.

崩壊したものと考えられる。ルチル型の中空粒子の合成には別のアプローチを試みる必要がある。

4 結論

ポリマー粒子の存在下でpHを制御して塩化鉄(III)、硝酸銅の加水分解反応を行うと、ポリマー粒子上に均一にそれぞれ酸化鉄、塩基性炭酸銅をコーティングできることがわかった。これらの複合粒子を高温で焼成すると中空上の無機粒子が得られた。また、耐熱性のあるコア粒子を用いると、水素還元により磁性粒子および導電性粒子が得られることがわかった。ポリマー粒子の存在下でテトラブトキシチタナートを加水分解するとアモルファス酸化チタンをコーティングすることができた。さらに、この複合粒子を高温で焼成するとアナターゼ型の酸化チタン中空粒子が得られた。

発表誌

J. Colloid Interface Sci. **226**, 91-97 (2000)

J. Mater. Chem. **10**, 333-336 (2000)

J. Mater. Chem. **10**, 2294-2297 (2000)

Colloid Polym. Sci. **278**, 270-274 (2000)

Colloid Polym. Sci. **279**, 1231-1235 (2001)

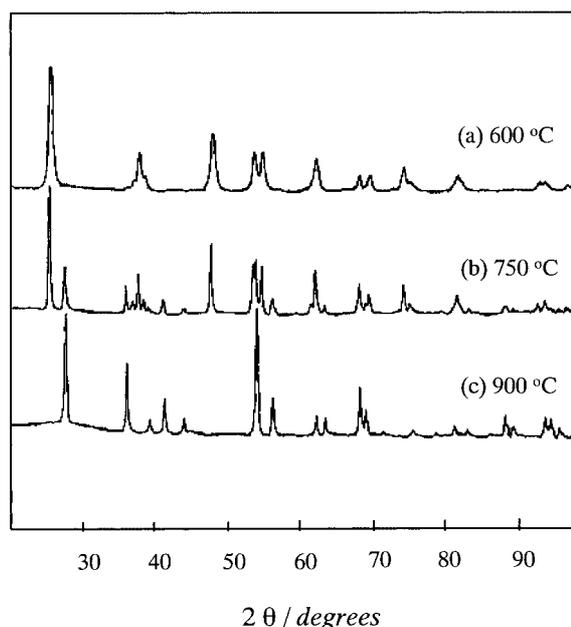


Fig. 22 XRD patterns of (a) composite particles (Sample 51), and of the same samples calcined at (b) 600 $^{\circ}\text{C}$, (c) 750 $^{\circ}\text{C}$, and (d) 900 $^{\circ}\text{C}$.

参考文献

- 1) T. Tokuoka, M. Senn, and H. Kuno, *J. Mater. Sci.* **21**, 493 (1986)
- 2) T. Nakayama, *Polyfile* **30 (2)**, 24 (1993)
- 3) N. Kawahashi and E. Matijević, *J. Colloid Interface Sci.* **138**, 534 (1990)
- 4) N. Kawahashi, C. Persson, and E. Matijević, *J. Mater. Chem.* **1**, 577 (1991)
- 5) B. Haukanes and C. Kram, *Biotechnology* **11**, 60 (1993)
- 6) K. Furusawa and C. Anzai, *Colloids and Surface* **63**, 103 (1992)
- 7) K. Ishikawa, M. Ohishi, T. Saitoh, M. Abe, and T. Tamaura, *Digests of Intermag. Conf.* EB-07 (1987)
- 8) K. Ishikawa, M. Ohishi, T. Saitoh, M. Abe, and T. Tamaura, *Digests of Intermag. Conf.* EB-04 (1987)
- 9) Y. Itoh, A. Kazama, Y. Kawashima, N. Segawa, and M. Takada, *Zairyougijyutsu* **8**, 21 (1990)
- 10) D. Das, D. Base, and A. Paul, *J. Mater. Sci.* **15**, 1919 (1980)
- 11) K. Furusawa, Y. Kimura, and T. Tagawa, *Kobunshi Ronbunshu* **40**, 692 (1983)
- 12) M. Iwai, Y. Kurikura, S. Hirose, M. Sasano, and H. Majima, *Hyoumengijyutsu* **41**, 290 (1990)
- 13) N. Kawahashi, and E. Matijević, *J. Colloid Interface Sci.* **143**, 103 (1991)
- 14) H. Kawakami, and J. Takeshita, *Hyoumengijyutsu* **42**, 308 (1991)
- 15) E. Takeshita, T. Fujii, K. Takatsu, and A. Itakura, *Hyoumengijyutsu* **41**, 278 (1990)
- 16) I. Haq, and E. Matijević, *Colloids Surf. A* **81**, 153 (1993)



志保浩司

Hiroshi Shiho

1991年入社

精密電子研究所機能材料開発室



川橋信夫

Nobuo Kawahashi

1981年入社

精密電子研究所機能材料開発室