

L105

超臨界二酸化炭素中での酸化チタン中空粒子の作製

(京大院工) ○(学)日浦 泰三 (正)長嶺 信輔* (正)瀧 健太郎 (正)大嶋 正裕

1 緒言

無機中空粒子は軽量性、光散乱特性、絶縁性といった中空構造の特徴と、機械的強度や耐熱性などの無機物の特徴を併せ持つことから、触媒担体や電子材料としての利用、マイクロカプセルとして DDS への応用などが期待できる。本研究では、水/超臨界二酸化炭素(scCO₂)エマルジョンをチタンアルコキシド/scCO₂ 溶液に送し、水滴-超臨界流体界面でのアルコキシドの迅速な加水分解・縮重合により TiO₂ 粒子を作製している。今回は水相に高分子水溶液または塩基性の緩衝液を用いることで中空状の TiO₂ 粒子を作製することを試みた。

2 実験概要

チタンアルコキシドとしてチタンテトライソプロポキシド(TTIP)、そのエントレーナとしてエタノール、水相高分子としてポリエチレングリコール(PEG)、塩基性の緩衝液として pH 10 の炭酸塩緩衝液を用いた。20 cm³ の耐圧容器中に TTIP 1 cm³、エタノール 5 cm³ および CO₂(8 MPa)を封入し、40°C でマグネティックスターラーにより攪拌し、TTIP を scCO₂ に溶解させた(TTIP/CO₂ 系)。別の耐圧容器に濃度 10 wt.% の PEG(M_w = 20,000)水溶液 1 cm³ または炭酸塩緩衝液 1 cm³、および CO₂(14 MPa)を封入し、同様に攪拌し、液を scCO₂ 中でエマルジョン化させた(W/CO₂ 系)。これら 2 個の耐圧容器を内径 500 μm のマイクロチューブで接続し、バルブを開け圧力差により W/CO₂ 系を TTIP/CO₂ 系へと送し、TiO₂ 粒子を生成させた。生成物を 90°C で乾燥させた後、400°C で焼成を行った。

3 結果・考察

この系では水滴と scCO₂ 相の界面で TTIP の加水分解反応により TiO₂ 壁が生成し、TTIP、水の相互拡散により殻が成長するものと考えられる。TiO₂ の生成反応が物質移動に比べて十分速い場合、TTIP は界面付近で消費されるため、殻の成長が抑制され中空粒子が得られると予想される。そこで、水相の粘度増加による相互拡散の抑制を意図して、PEG 水溶液を水相に用い試料を作製した。Fig. 2 (a)に生成物の SEM 像を示す。この作製法によりサブミクロン径の球形粒子が生成していることがわかる。また、破損した粒子の SEM 像より、一部ではあるが中空粒子も生成していることが確認できる(Fig. 2(b))。同様に Fig. 3 の生成物の TEM 像からも中空構造が確認できる。また、TTIP の加水分解速度は塩基によって促進されることから、pH 10 の炭酸塩緩衝液を水相に用いて試料を作製した。Fig. 2

(c)(d)に生成物の SEM 像を示す。この手法でも同様にサブミクロン径の中空粒子が得られた。以上の結果より、反応速度と物質移動速度をコントロールすることにより TiO₂ 中空粒子が作製できる可能性が示唆された。

4 結言

超臨界二酸化炭素中での水滴-超臨界流体界面でのゾルゲル反応により酸化チタン中空粒子が作製できた。

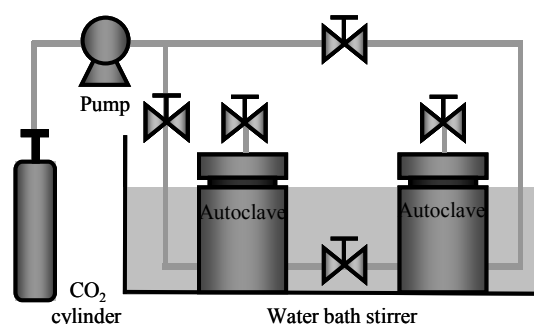


Fig. 1 Schematic of experimental apparatus.

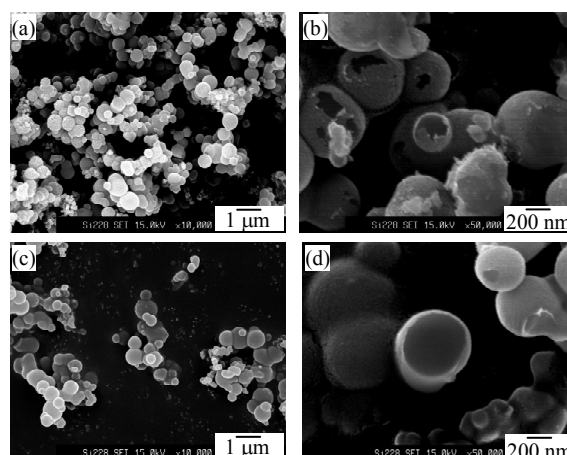


Fig. 2 SEM images of products, (a), (b) prepared with PEG solution, (c), (d) prepared with alkaline buffer solution.

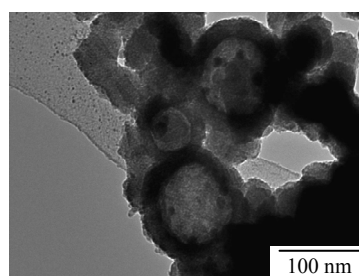


Fig. 3 TEM image of product prepared with PEG solution.

*E-mail: nagamine@cheme.kyoto-u.ac.jp