

*Synthetic Chemistry of Fine Particles, 2015*

# 微粒子合成化学・講義

<http://res.tagen.tohoku.ac.jp/mura/kogi/>

E-mail: [mura@tagen.tohoku.ac.jp](mailto:mura@tagen.tohoku.ac.jp)

多元物質科学研究所 村松淳司

## 二者択一の考え方

科学的解析の最も大切な考え方は、

(1) シンプルに考えること

できるだけ単純化する

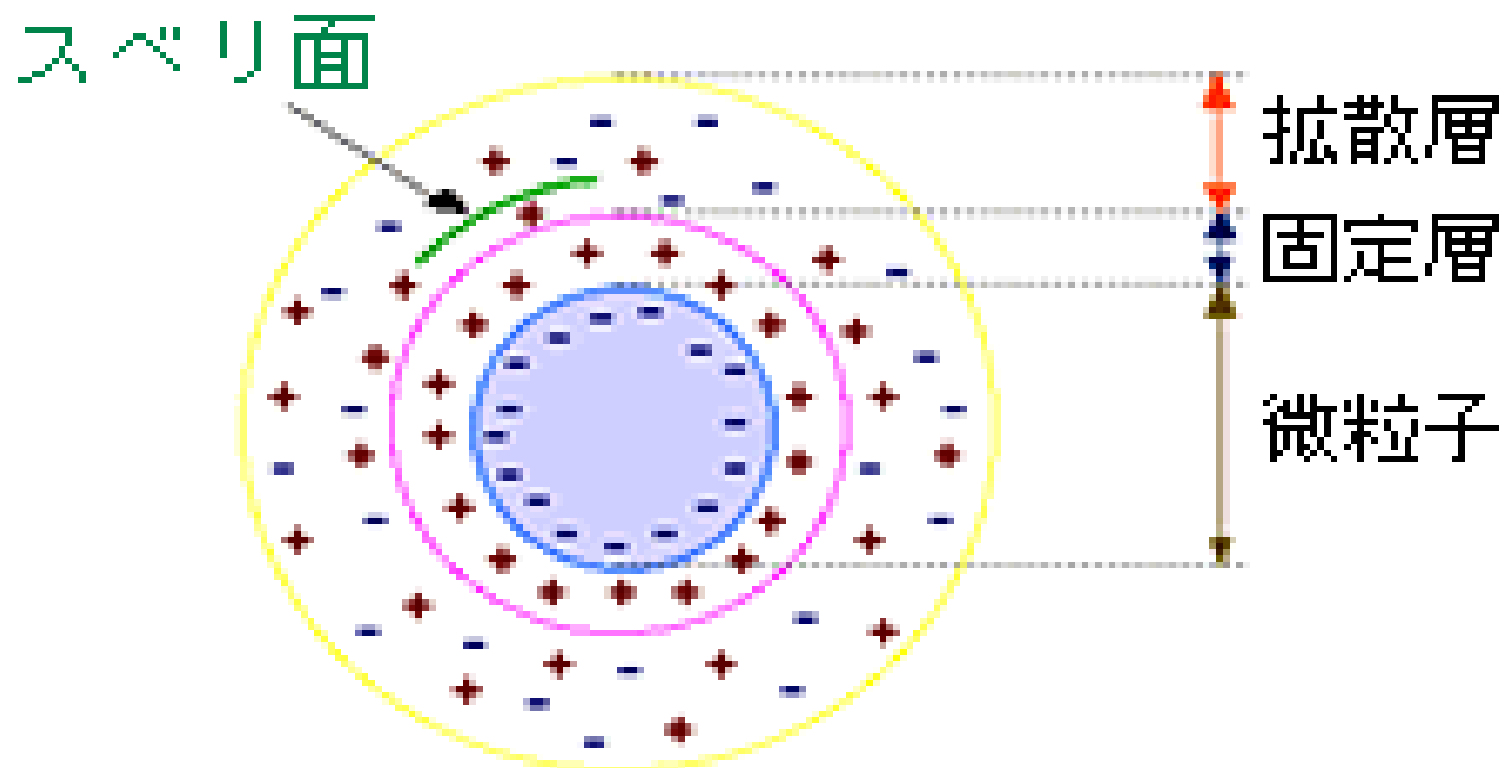
(2) 二者択一問題に持ち込むこと

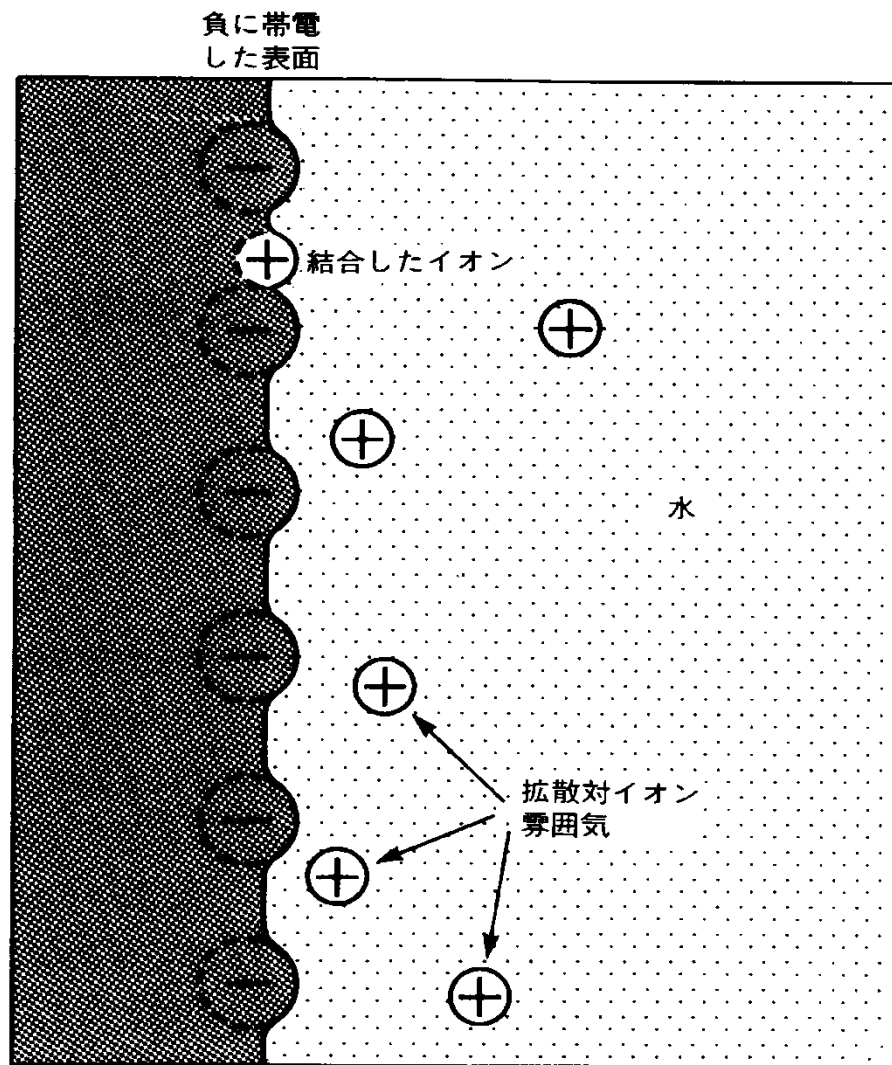
AかBか, あるいは両方の複合系か.

(3) 2者のうち, 難しい方から攻める

解決が困難な方から攻める

# 表面電荷





### 表面電位(静電的反発力の源)

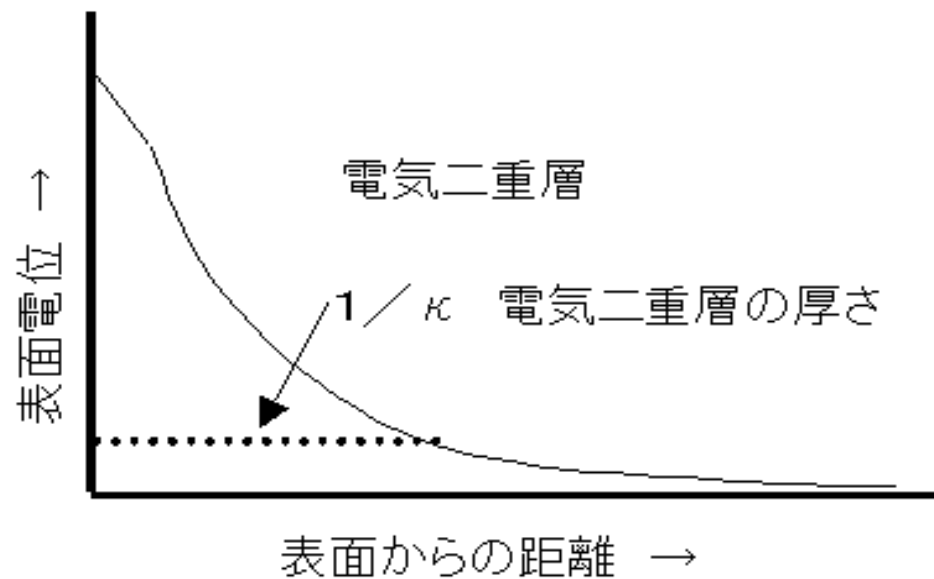


図 表面に結合したイオンは、固く結びついているのではなく、溶液中の別のイオンと入れ替わることができる。表面上に存在する寿命は  $10^{-9}$  s のように短い場合もあれば、何時間もの長さの場合もある。

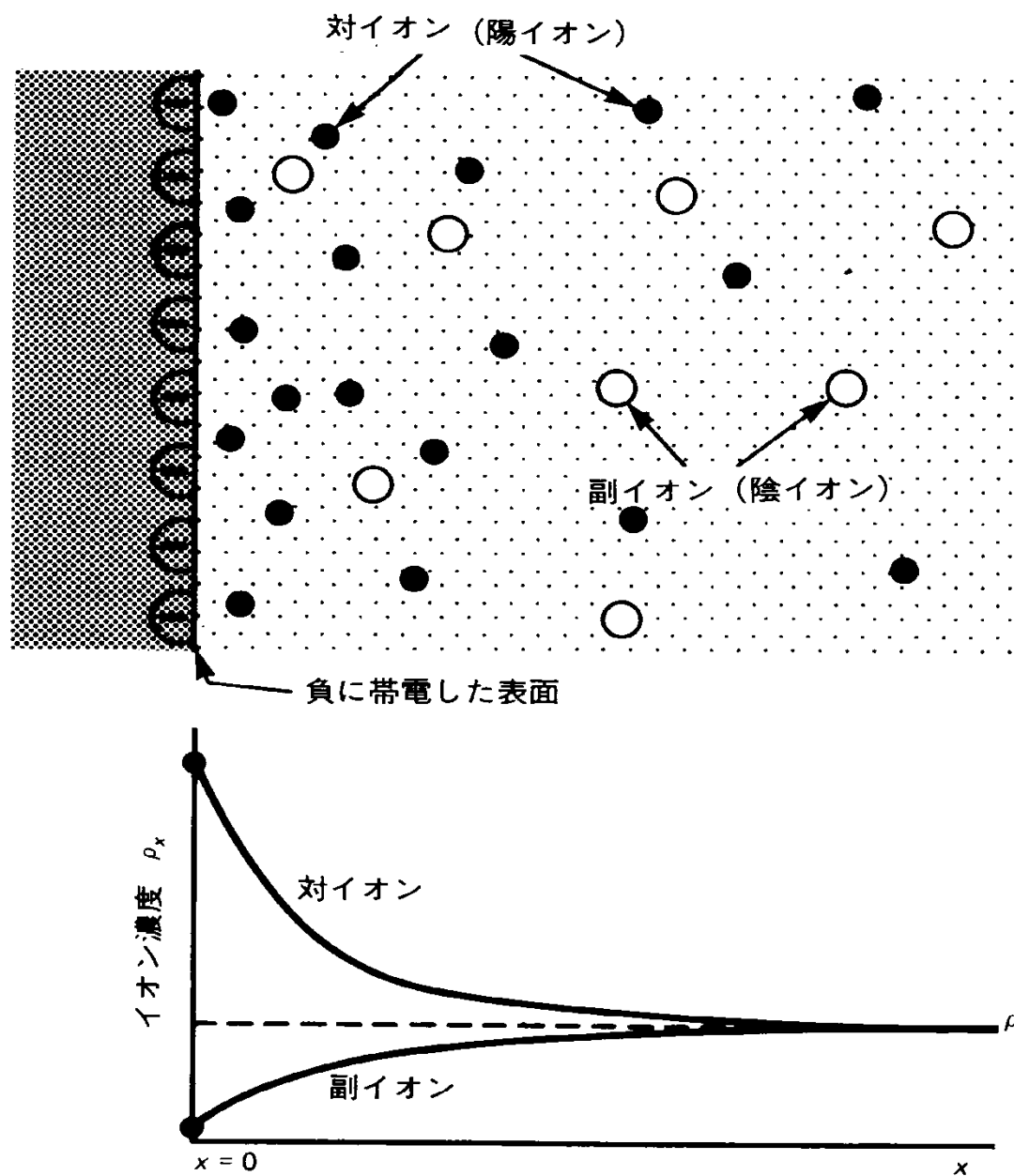
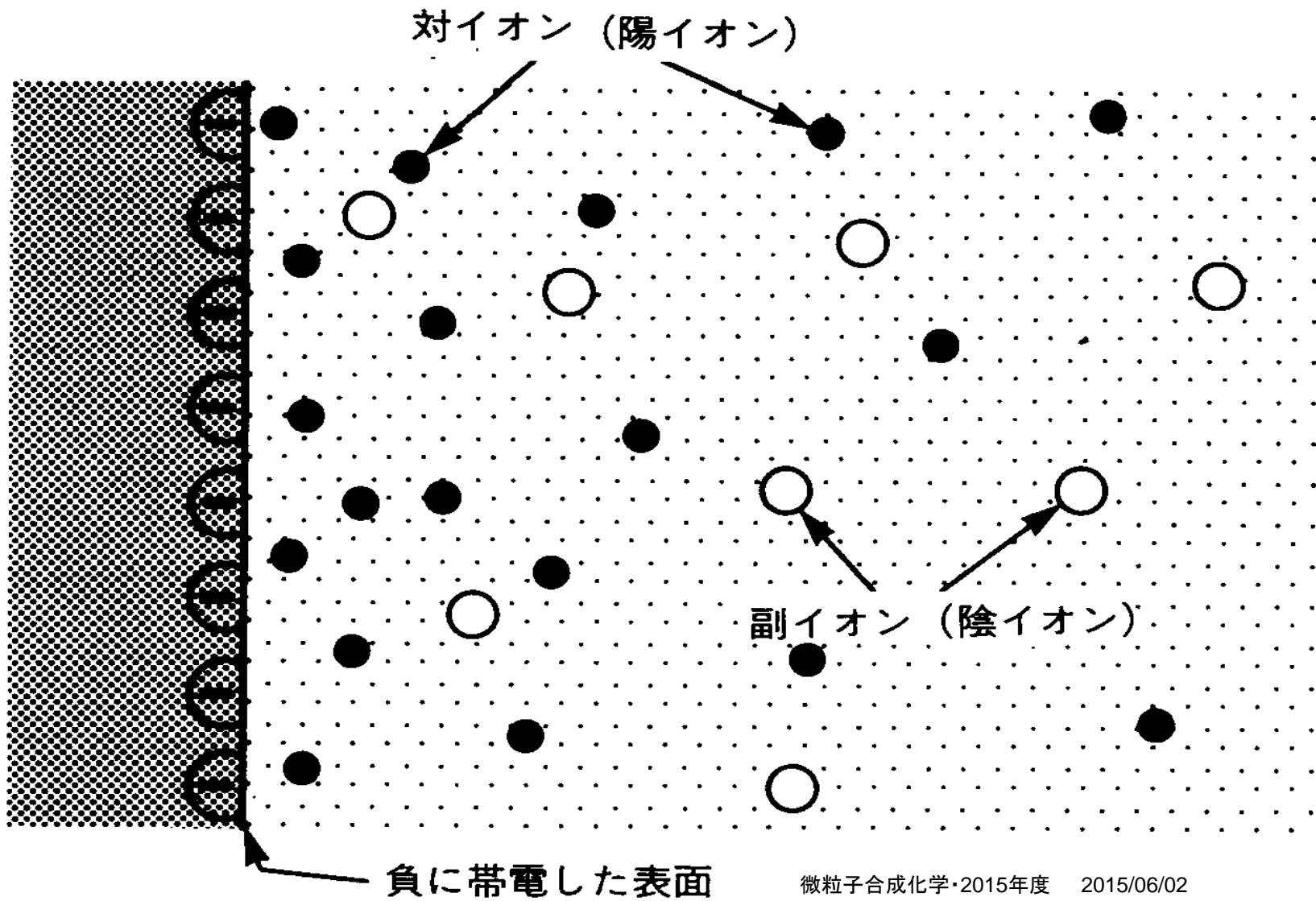
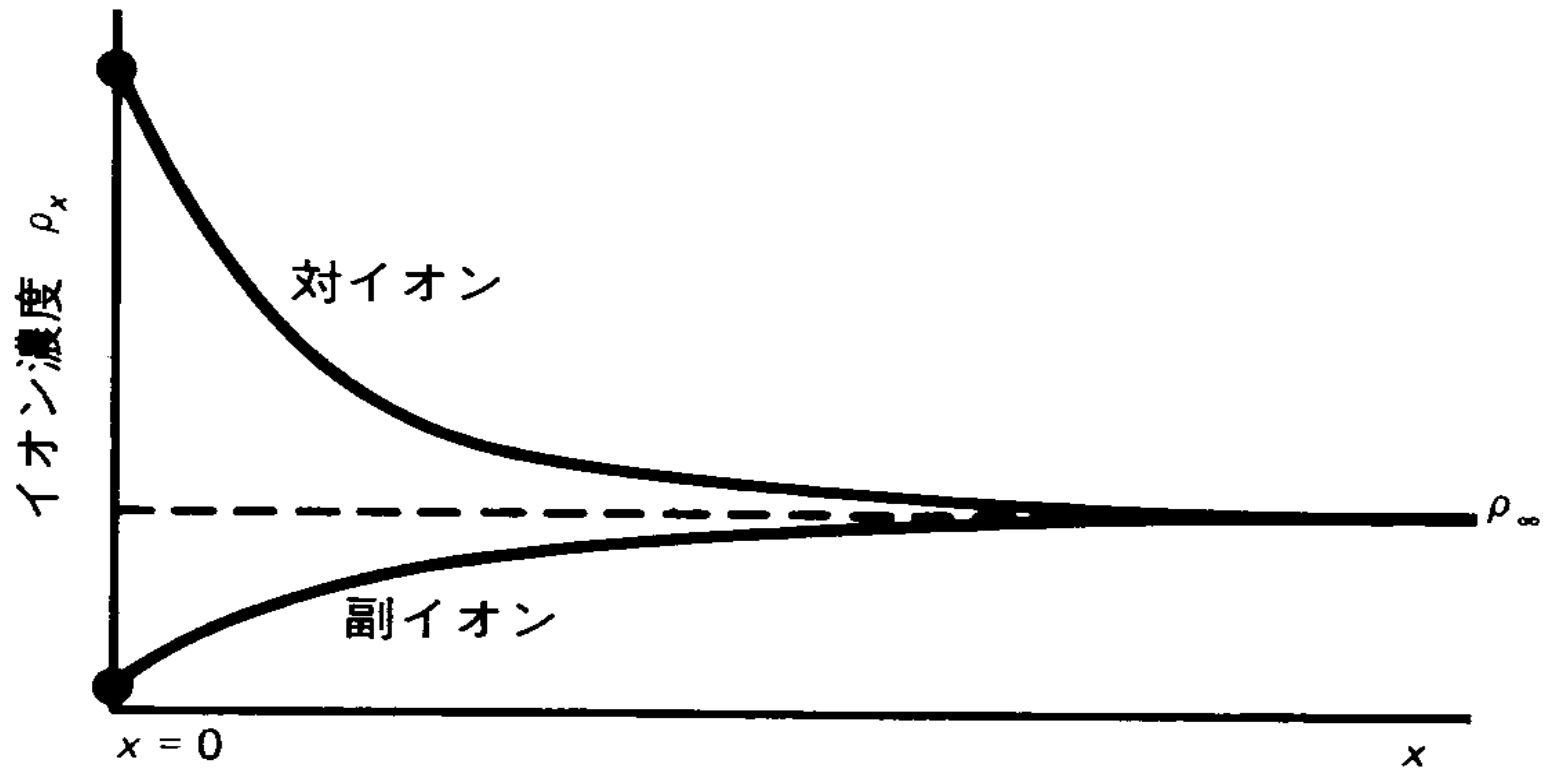


図 帯電表面近くでは、対イオン（表面電荷と逆符号の電荷）が蓄積し、一方副イオンは不足する。下のグラフは1-1電解質の場合である。ここで、 $\rho_\infty$ はバルク濃度である。





帯電表面近くでは、対イオン（表面電荷と逆符号の電荷）が蓄積し、一方副イオンは不足する。下のグラフは1-1電解質の場合である。ここで、 $\rho_\infty$ はバルク濃度である。

# 分散と凝集 DLVO理論へ

Derjaguin, Landau, Verway, Overbeek

B.V.Derjaguin and L.Landau;Acta Physicochim.,URSS, 14, 633 (1941).

E.J.W.Verwey and J.Th G Overbeek; Theory of the Stability of Lyophobic Colloids, 193 (1948).



表 1.1 コロイド分散系の型

分散相	分散媒	名称	例
液 固 気	体 体 体	液体エアロゾル 固体エアロゾル 泡	霧, しぶき 煙, ほこり 石鹼溶液上の泡, 消火器の泡
液 固	体 体	エマルション ゾル, 懸濁コロイド; ペースト(高濃度)	牛乳, マヨネーズ 金ゾル, 銀ゾル; 煉歯磨
気 液 固	体 体 体	固体泡 固体エマルション	発泡スチロール オパール, 真珠 着色プラスチック

# 分散と凝集

- ▶ 分散とは何か
  - 溶媒中にコロイドが凝集せずにただよっている
- ▶ 凝集とは何か
  - コロイドがより集まってくる



- ▶ 物質は本来凝集するもの
  - 分子間力 → van der Waals 力

# 分散と凝集（平衡論的考察）

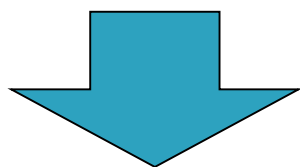
## ▶ 凝集

- van der Waals力による相互作用 凝集

## ▶ 分散

- 静電的反発力

分散



## 粒子表面の電位による反発

# 分散と凝集

考え方

- ▶ van der Waals力による相互作用
- ▶ 静電的反発力

$$V_{\text{total}} = V_{\text{H}} + V_{\text{el}}$$

$V_{\text{H}}$  : van der Waals力による相互作用エネルギー

$V_{\text{el}}$  : 静電的反発力による相互作用エネルギー

# 分散と凝集

## 考え方

$$V_{\text{total}} = V_{\text{H}} + V_{\text{el}}$$

$V_{\text{H}}$  : van der Waals力による相互作用エネルギー

$V_{\text{el}}$  : 静電的反発力による相互作用エネルギー

$V_{\text{total}}$  が正  $\rightarrow$  粒子は分散

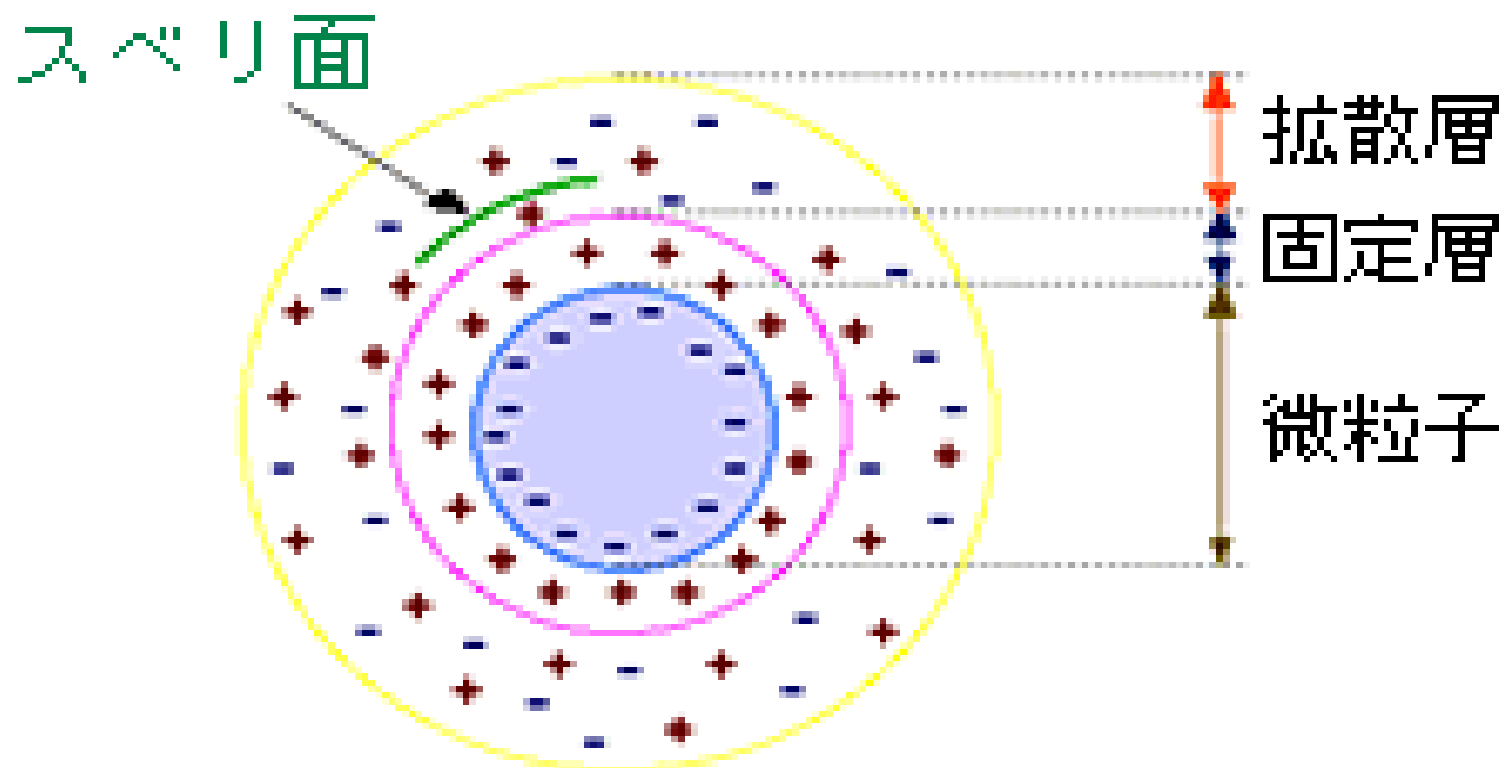
$V_{\text{total}}$  が負  $\rightarrow$  粒子は凝集

# 静電的反発力

# 静電的反発力

- ▶ 粒子表面は電荷を帯びている
  - 証拠：電気泳動など
- ▶ これが静電的反発力の源ではないか
  
- ▶ ここからスタートする

# 表面電荷



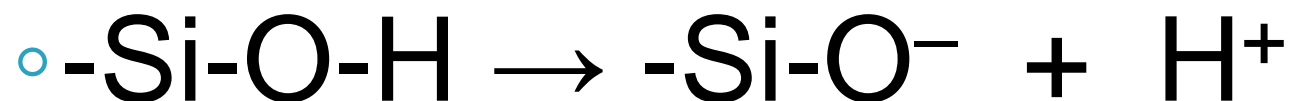


# 粒子表面の電荷

- ▶ イオンの周りの電子雲と同じ
- ▶ 離れるほど電位は小さくなる
  
- ▶ では、なぜ電荷を帯びるのか

# 粒子が電荷を帯びる理由

## ▶ 酸化物の場合



- プロトンが解離して負電荷

## ▶ 空気の場合

- 何らかのイオンが吸着

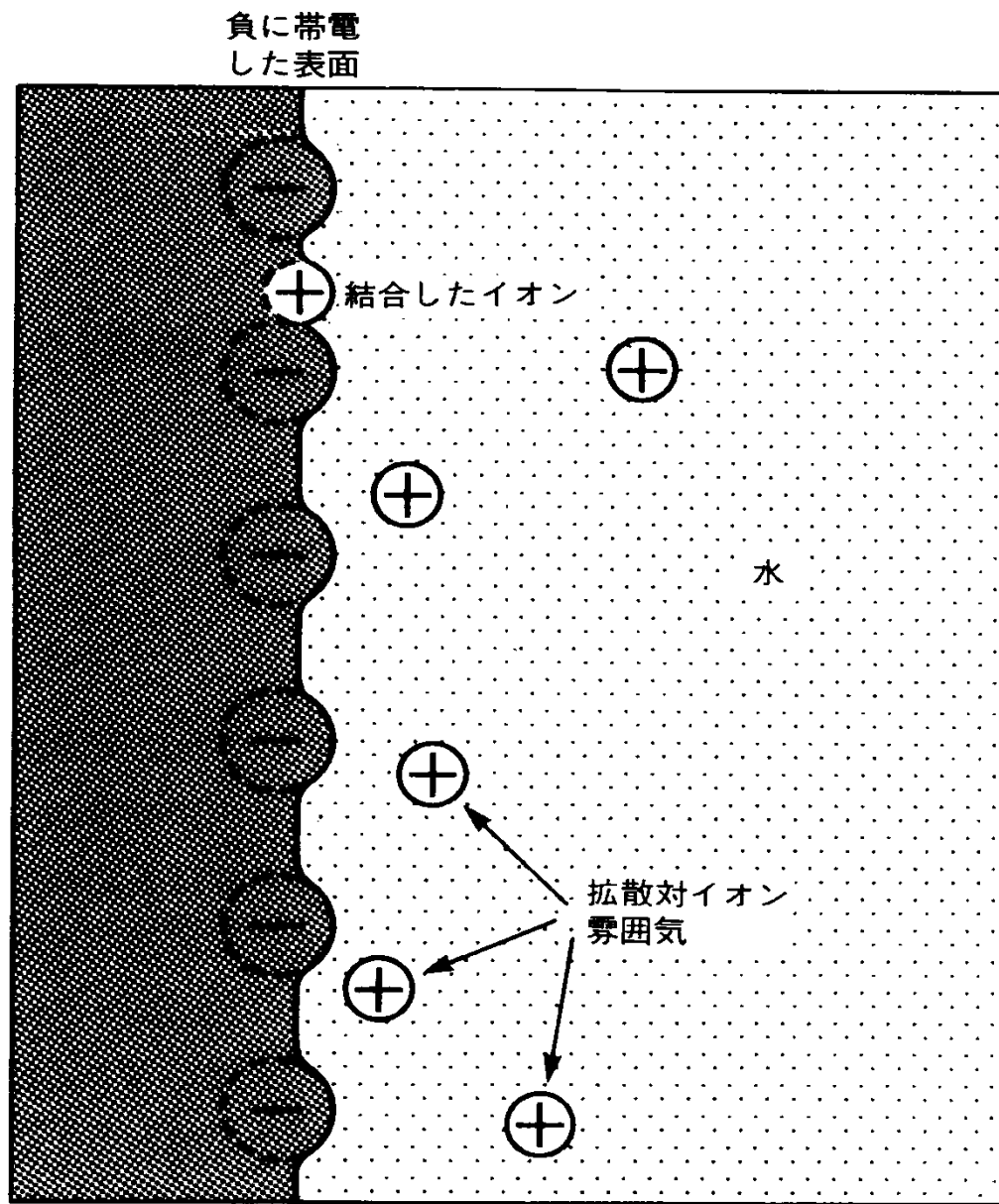
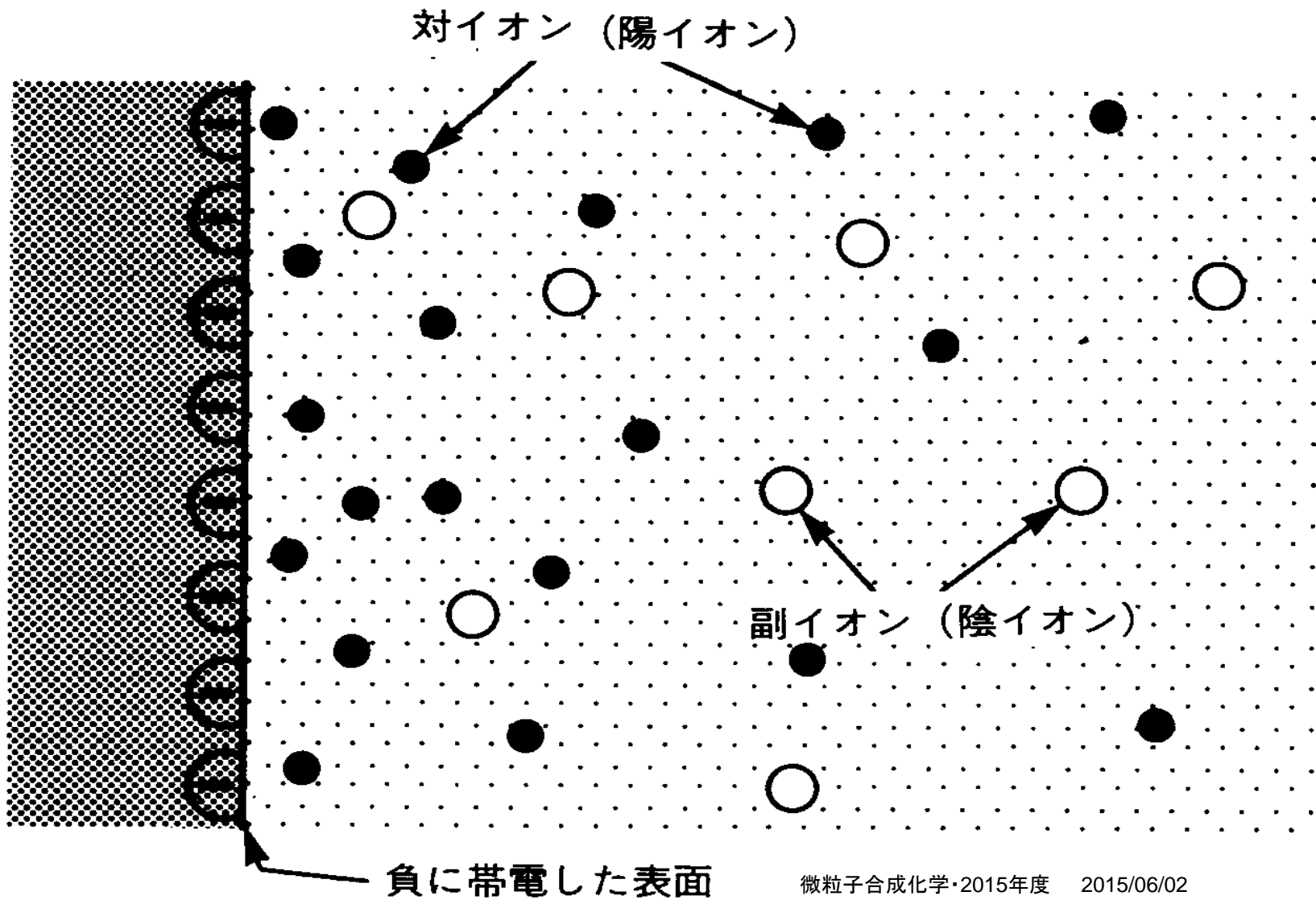
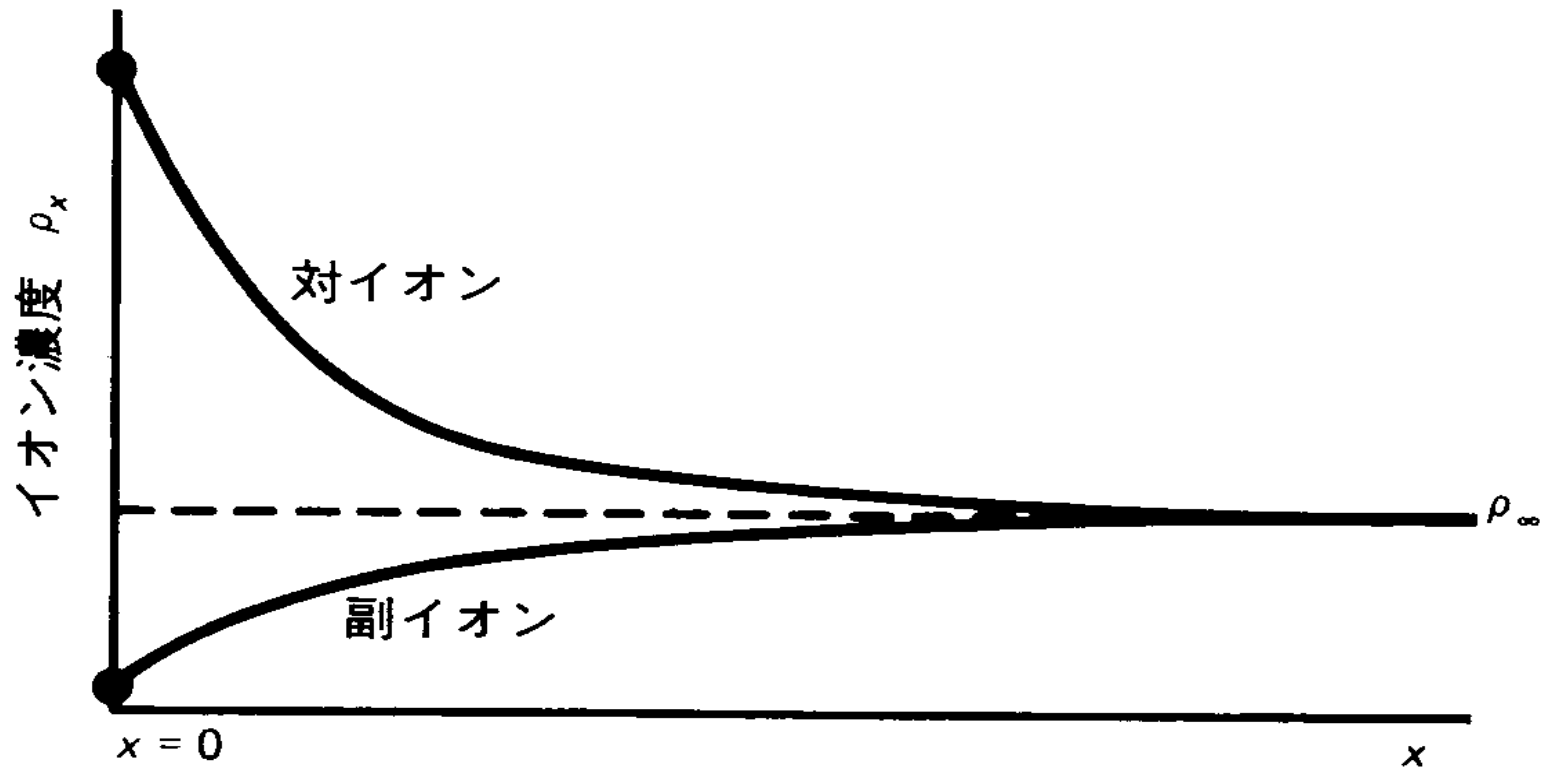


図 表面に結合したイオンは、固く結びついているのではなく、溶液中の別のイオンと入れ替わることができる。表面上に存在する寿命は  $10^{-9}$  s のように短い場合もあれば、何時間もの長さの場合もある。



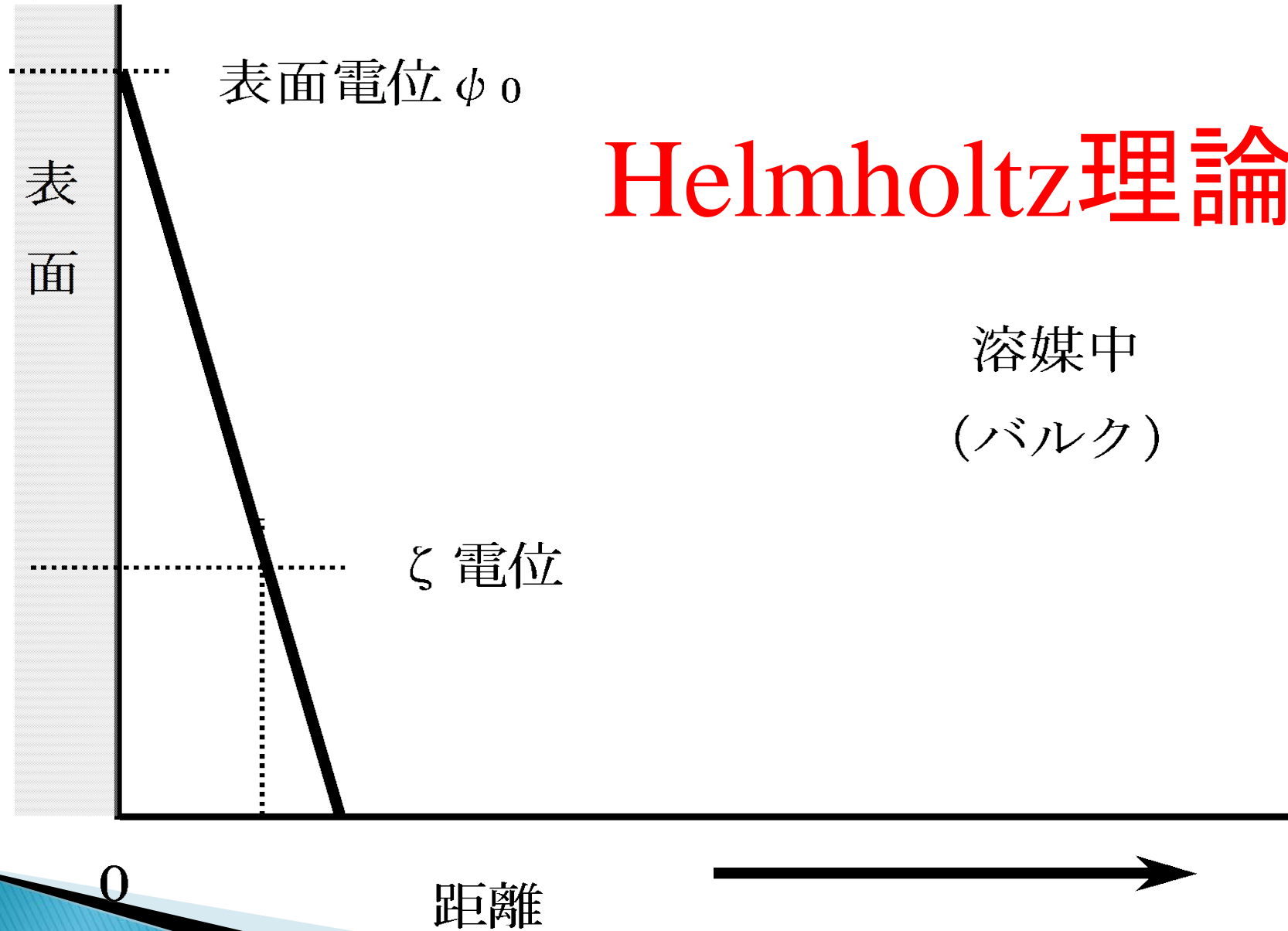


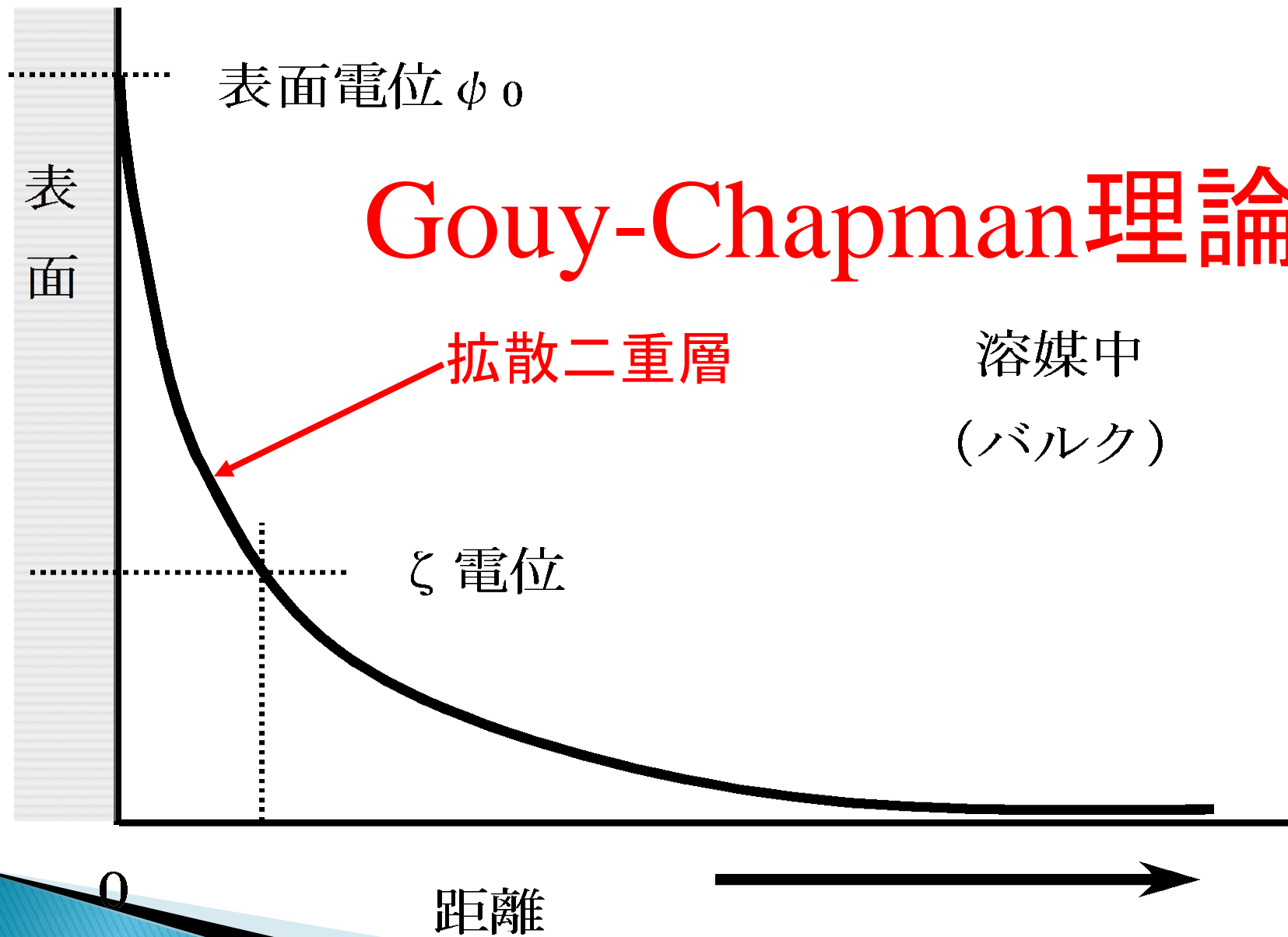
帯電表面近くでは、対イオン（表面電荷と逆符号の電荷）が蓄積し、一方副イオンは不足する。下のグラフは1-1電解質の場合である。ここで、 $\rho_\infty$ はバルク濃度である。

# 電位は遠ざかると下がる

- ▶ Helmholtz理論
- ▶ Gouy-Chapman理論
- ▶ Stern理論

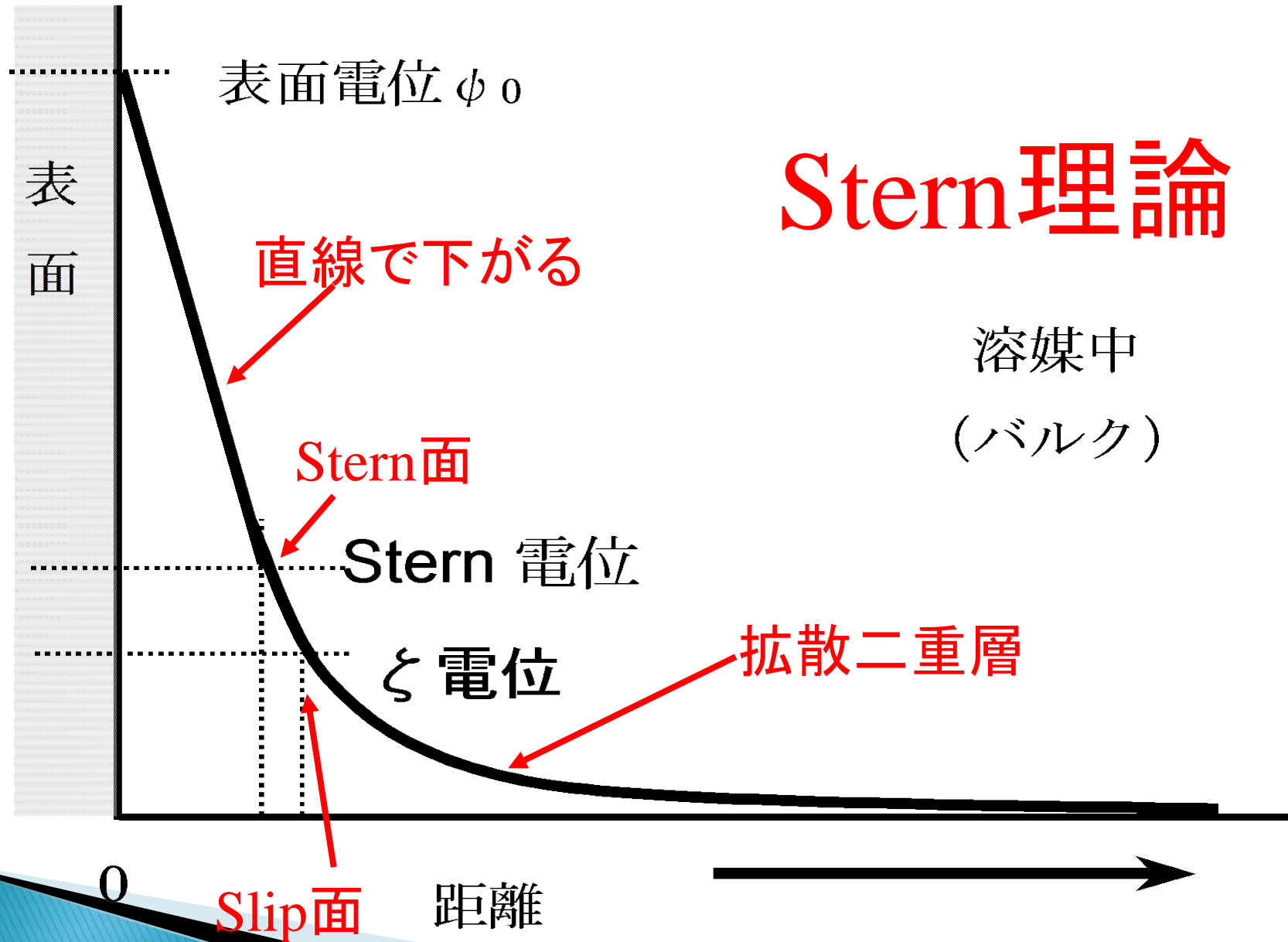
# Helmholtz理論





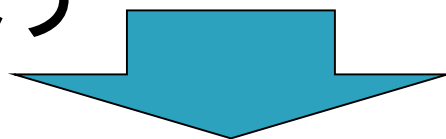


# Stern理論



# 現実的にはどう考えるか

- ▶ 実測できるのは $\zeta$ 電位
- ▶  $\zeta$ 電位 = Stern電位と置ける
- ▶ それなら、 $\zeta$ 電位 = Stern電位を表面電位と見なして考えよう



- ▶ Stern理論ではなく、Gouy-Chapmanの拡散二重層理論を実社会では適用

表面電位  $\psi_0$  = Stern 電位  $\psi_d$  と考える

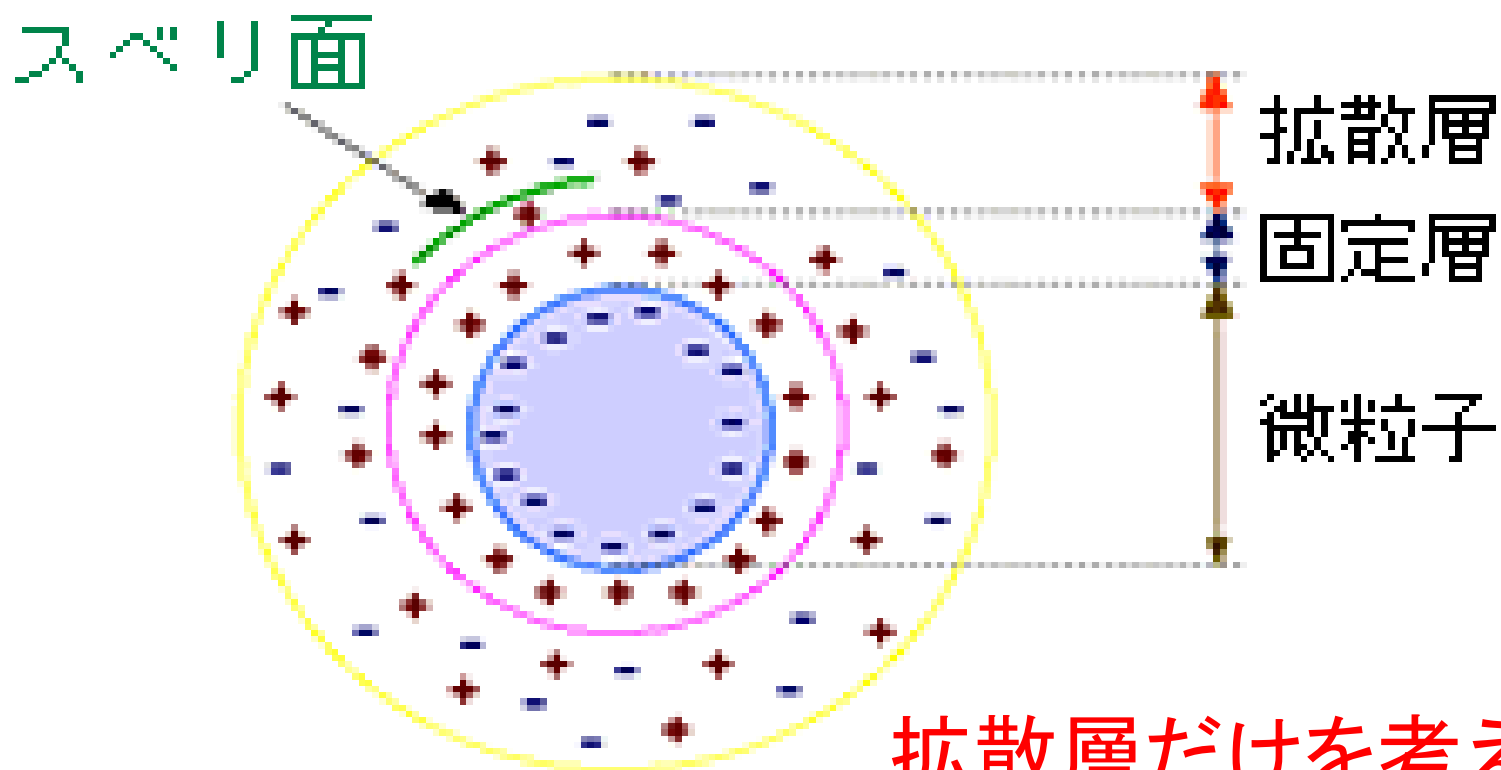
表面

溶媒中  
(バルク)

0

距離

# 表面電荷



1. 拡散層中のイオンの濃度はバルク溶液の濃度に従う

$$n_+ = n_{0+} \exp\left(\frac{-z_+ e\psi}{kT}\right) \quad (1)$$

$$n_- = n_{0-} \exp\left(\frac{z_- e\psi}{kT}\right)$$

$n$ : 拡散層中のイオンの個数濃度

$n_0$ : バルク溶液中のイオンの個数濃度

$z$ : イオンの価数

$k$ : ボルツマン定数

$T$ : 温度

$\psi$ : 問題にしている点における電位

$z_{\pm}$ : 陽イオン、陰イオンを表す

表面の電位 .

$\psi_0$  は電位決定イオンのバルク活量  $c$  によって、

$$\psi_0 = \frac{RT}{zF} \ln \frac{c}{c_0} \quad (2)$$

R: 気体定数

$c_0$ :  $c$  at  $\psi_0 = 0$

拡散層内における電位は、POISSONの式

$$\Delta\psi = \text{div} (\text{grad } \psi) = \frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} = -\frac{\rho}{\epsilon_r\epsilon_0} \quad (3)$$

を基礎にして求められる。

$\epsilon_r$ : 溶液の比誘電率

$\epsilon_0$ : 真空の誘電率

$\rho$ : 電荷密度

電位分布

は、対称型電解質（ $z_+ = z_- = z, n_{0+} = n_{0-} = n$ ）に対して、

$$\begin{aligned}\rho &= ze(n_+ - n_-) \\ &= nze \left\{ \exp\left(-\frac{ze\psi}{kT}\right) - \exp\left(\frac{ze\psi}{kT}\right) \right\} \\ &= -2nze \sinh\left(\frac{ze\psi}{kT}\right) \quad (4)\end{aligned}$$



従って、

平板電気二重層に対する、Poisson-Boltzmann 式は、  
(3),(4)式から x 方向だけを考慮して

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{2nze}{\epsilon_r \epsilon_0} \sinh \frac{ze\psi}{kT} \quad (5)$$

(5)式を積分して、

$$\tanh \frac{ze\psi}{4kT} = \tanh \left( \frac{ze\psi_0}{4kT} \right) \exp(-\kappa x) \quad (6)$$

$ze\psi / kT \ll 1$  なる、近似は、

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \kappa^2\psi \quad (7)$$

ただし、 $\kappa^2 = \frac{2nz^2e^2}{\epsilon\epsilon_0kT}$  (8)

25°C水溶液では特に

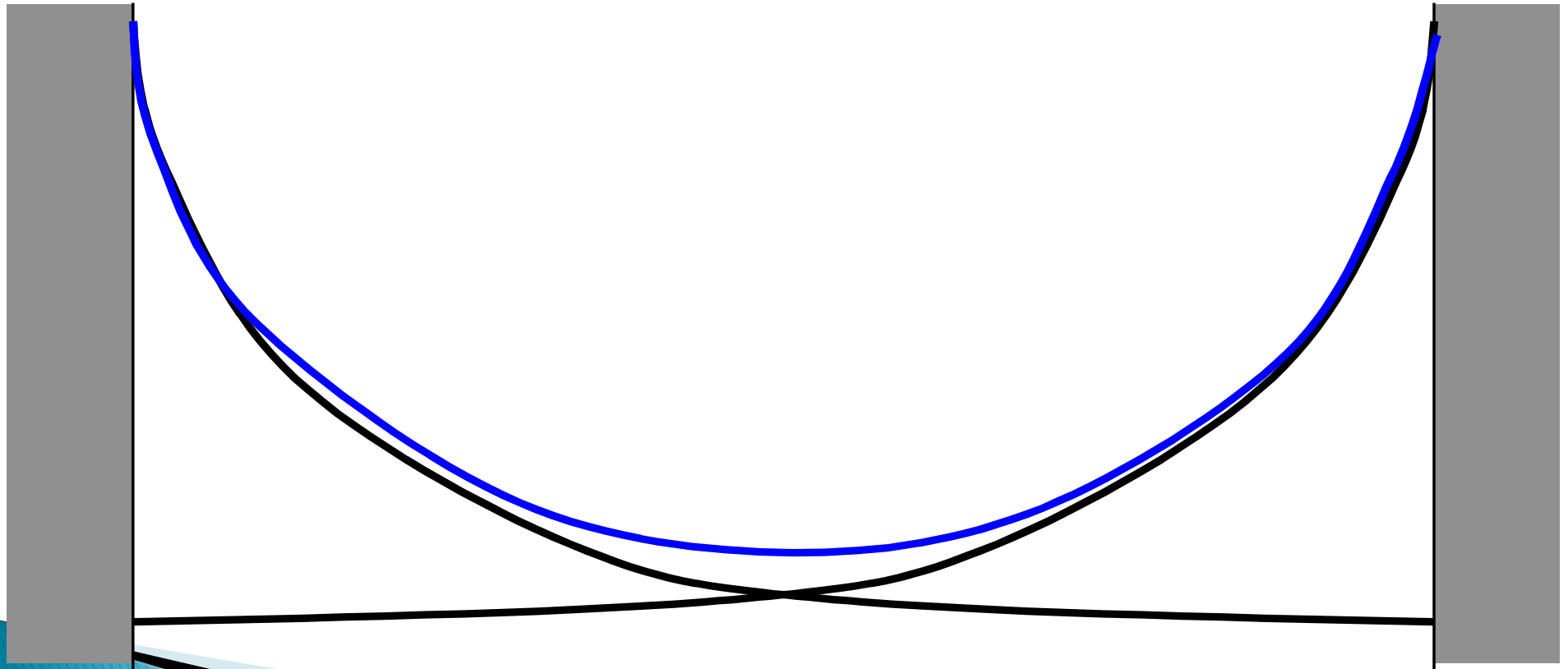
$$\kappa = 3.3 \times 10^9 z\sqrt{c} \quad (9)$$

(7)式を解くと、

$$\psi = \psi_0 \exp(-\kappa x) \quad (10)$$

この $\kappa$ は、Debye-Huckelパラメータと呼ばれる。

# 次に平板電気二重層間の相互作用を考える



平板間の相互作用をまず考えよう

相似下の相似下の相似 (相似距離・ $l$ ) に作用する力  $P$  は

$$P = P_E + P_O \quad (15)$$

静電気成分 + 浸透圧成分

(電気力線により内側に引かれる力) +  
(対イオンの浸透圧により外側へ押される力)

$$P_E = -\frac{\epsilon_r \epsilon_0}{2} \left( \frac{d\psi}{dx} \right)^2$$

$$P_O = (n_+ + n_-)kT - 2nkT \quad (16)$$

$P_0$  は常に  $P_E$  より小さく、板は反発力を受ける。板の接近過程で表面の電位  $\psi_0$  が変化しなければ、 $P_E$  の寄与を無視して、(1)と(16)の  $P_0$  の式から、板の受ける反発力  $P_R(h)$  は単位面積あたり

(このときの考え方は、2つの平板の丁度中間の面と無限遠の面を考え、中間の面上では、対称性から電場は零、無限遠の平面でも電場は零であるから、浸透圧成分のみを考えればよい、ということになる)

$$P_R(h) = 2nkT \left\{ \cosh \frac{ze\psi_{h/2}}{kT} - 1 \right\} \quad (17)$$

$\psi_{2/h}$  は板間の丁度中間における電位

100Å程度の厚さの膜では、 $\Psi_{h/2}$  は平均的な電界一重層の  
電位  $\Psi_{s(h/2)}$  の2倍と考えると、

$ze\Psi / 4kT \ll 1$  then  $\tanh(ze\Psi / 4kT) \cong ze\Psi / 4kT$   
より、(6)式から、

(この近似は、後述するように、

$\Psi < 20$  mV のとき成立する)

$$\Psi_{(h/2)} = \frac{8kT}{ze} \gamma \exp\left(-\kappa \frac{h}{2}\right) \quad (18)$$

$$\gamma = \tanh\left(\frac{ze\Psi_0}{4kT}\right) \quad (19)$$

(17)式より

$ze\psi_{h/2}/kT \ll 1$  then  $P_R(h) \cong nkT\{ze\psi_{h/2}/kT\}^2$   
より、これに(18)式を代入して、

(この近似は、 $\kappa h > 1$ 、つまり、 $h$  が電気二重層の厚さよりも長いところで成り立つ

近似には  $\cosh y \cong 1 + y^2$  を使用した)

すると、

$$P_R(h) = 64nkT\gamma^2 \exp(-\kappa h) \quad (20)$$

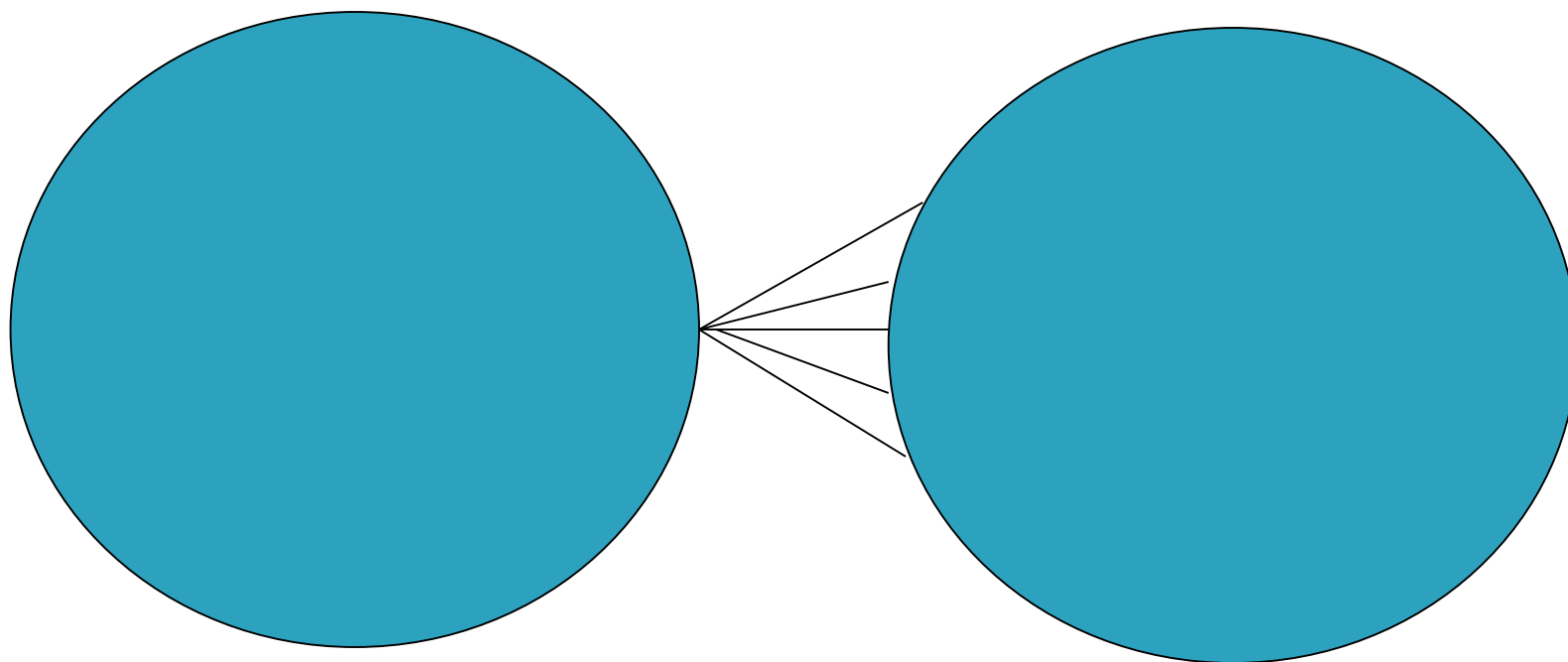
従って、干渉間隔の電磁一重層の相互作用エネルギーは

$$V_R(h) = -\int_{\infty}^h P_R(h) dh = \frac{64nkT}{\kappa} \gamma^2 \exp(-\kappa h)$$

(21)



# 次に球形粒子間の相互作用を考える



次に球形粒子間の相互作用を考えよう

# Derjaguin近似から球形粒子の相互作用力へ

Derjaguin 近似.

半径  $a_1$  と  $a_2$  の球形粒子の最近接距離  $H$  のとき  
( $H \ll a_1, a_2$ )

$$P_R(H) = 2\pi \left( \frac{a_1 a_2}{a_1 + a_2} \right) V_R(H) \quad (22)$$

(21) と (22) より  $a_1 = a_2 = a$  のとき、

$$P_R(H) = \frac{64\pi a n k T}{\kappa} \gamma^2 \exp(-\kappa h) \quad (23)$$

従って、半径  $a$  の球形粒子の自由エネルギーは

$$\begin{aligned} V_R(H) &= -\int_{\infty}^H P_R(H) dH \\ &= \frac{64\pi a n k T}{\kappa^2} \gamma^2 \exp(-\kappa h) \end{aligned} \quad (24)$$

よ、

$ze\psi_0/4kT \ll 1$  then  $\tanh(ze\psi_0/4kT) \cong ze\psi_0/4kT$   
のとき、(23),(24)式は

( $ze\psi_0=4kT$ は、1:1 電解質で 25°Cで、

$\psi_0=103$  mV のとき成立、

$\psi_0=20$  mV 以上では、 $ze\psi_0/4kT$  と  $\tanh\{ze\psi_0/4kT\}$  に、  
1%以上のずれが生じる

ので、20mV 以下でこの近似は成り立つとしてよい)

$$P_R(H) = 2\pi a \varepsilon_r \varepsilon_0 \kappa \psi_0^2 \exp(-\kappa h) \quad (25)$$

$$V_R(H) = 2\pi a \varepsilon_r \varepsilon_0 \psi_0^2 \exp(-\kappa h) \quad (26)$$

(13)式を使うと、

$$P_R(H) = 2\pi a \varepsilon_r \varepsilon_0 \kappa \psi_0^2 \exp(-\kappa h) \quad (25)$$

$$V_R(H) = 2\pi a \varepsilon_r \varepsilon_0 \psi_0^2 \exp(-\kappa h) \quad (26)$$

(13)式を使うと、

$$P_R(H) = \frac{2\pi a \sigma^2}{\kappa \varepsilon_r \varepsilon_0} \exp(-\kappa H) \quad (27)$$

$$V_R(H) = \frac{2\pi a \sigma^2}{\kappa^2 \varepsilon_r \varepsilon_0} \exp(-\kappa H) \quad (28)$$

$$\sigma_0 = \varepsilon_r \varepsilon_0 \kappa \psi_0 \quad (13)$$

# van der Waals相互作用

凝集の源

van der Waals の近似式

$$P_A(H) = -\frac{aA}{12H^2} \quad (29)$$

$$V_A(H) = -\frac{aA}{12H} \quad (30)$$

A は Hamaker 定数

# 全相互作用エネルギーは

$$P_T(H) = \frac{2\pi a \sigma^2}{\kappa \epsilon_r \epsilon_0} \exp(-\kappa H) - \frac{aA}{12H^2} \quad (31)$$

$$V_T(H) = \frac{2\pi a \sigma^2}{\kappa^2 \epsilon_r \epsilon_0} \exp(-\kappa H) - \frac{aA}{12H}$$

が得られる。

あるいは、

$$V_T(H) = 2\pi a \epsilon_r \epsilon_0 \psi_0^2 \exp(-\kappa h) - \frac{aA}{12H} \quad (33)$$

# 式の意味を考える

溶液条件によってどう変わるのか



$$V_T(H) = 2\pi a \varepsilon_r \varepsilon_0 \psi_0^2 \exp(-\kappa H) - \frac{aA}{12H}$$

$\varepsilon_r, \varepsilon_0, \psi_0, A$ は定数

$a$ は粒子サイズ

とすると、変化するのは $\kappa$ だけ

$$\kappa^2 = \frac{2nz^2e^2}{\epsilon_r\epsilon_0kT}$$

$e$ は電気素量、 $\epsilon_r\epsilon_0$ は誘電率、

$k$ はボルツマン定数

$n$  イオン個数濃度

$z$  イオンの価数

$T$  絶対温度

$n$  イオン濃度 → 増加

$z$  イオンの価数 → 増加

$T$  絶対温度 → 減少



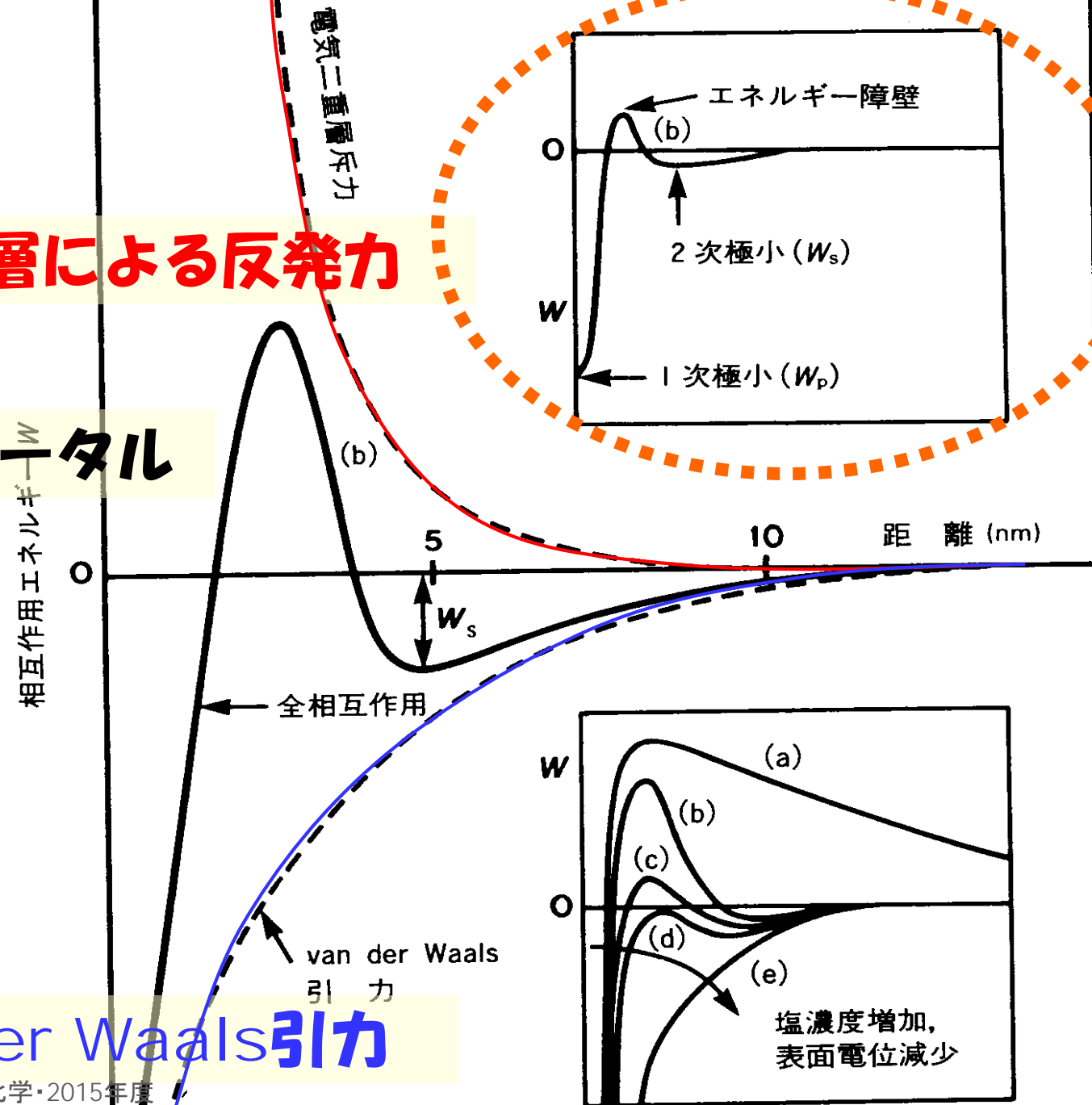
$K$  増加

$$V_T(H) = 2\pi a \varepsilon_r \varepsilon_0 \psi_0^2 \exp(-\kappa H) - \frac{aA}{12H}$$

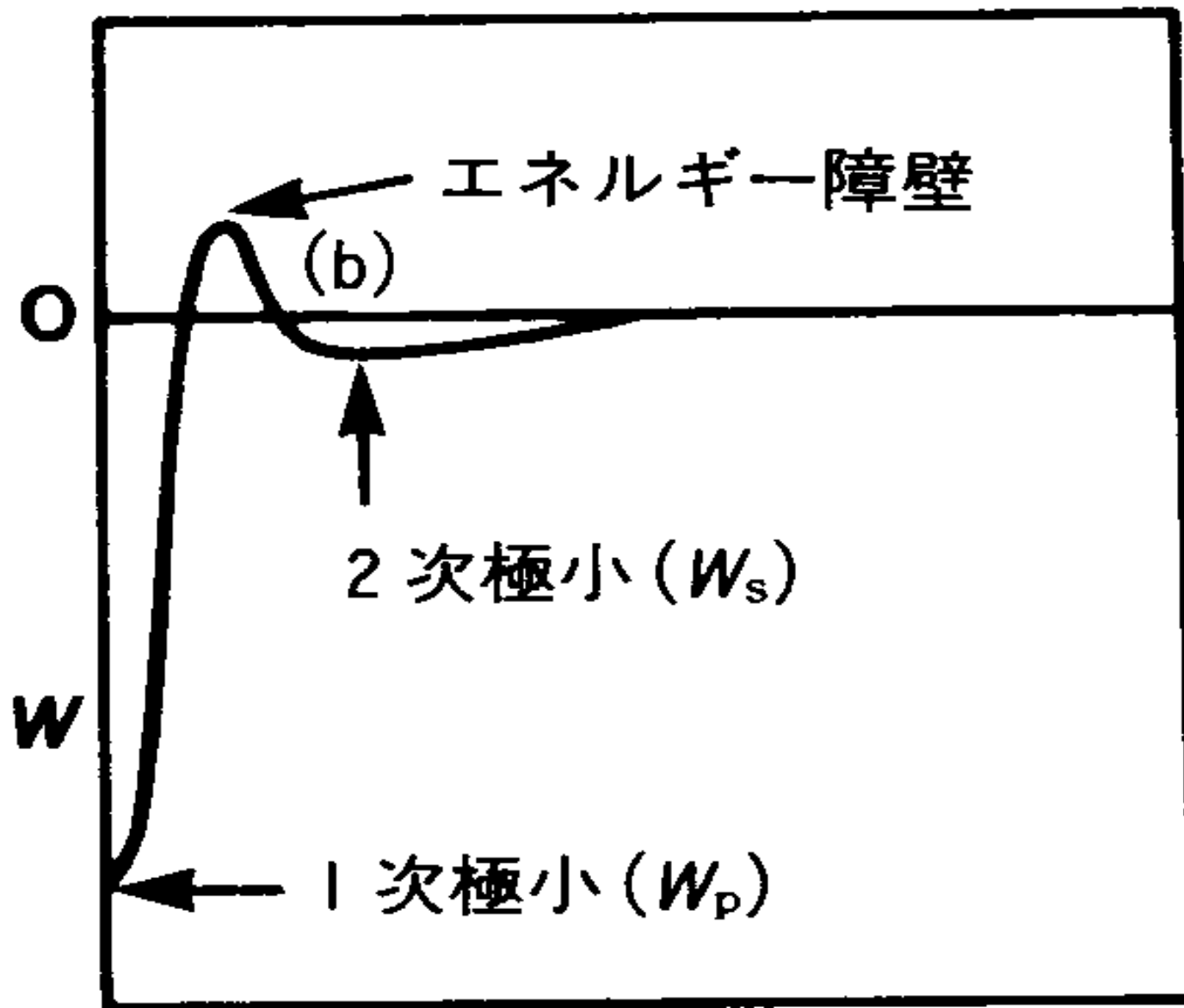
これを図に書いてみる

# 電気二重層による反発力

## トータル



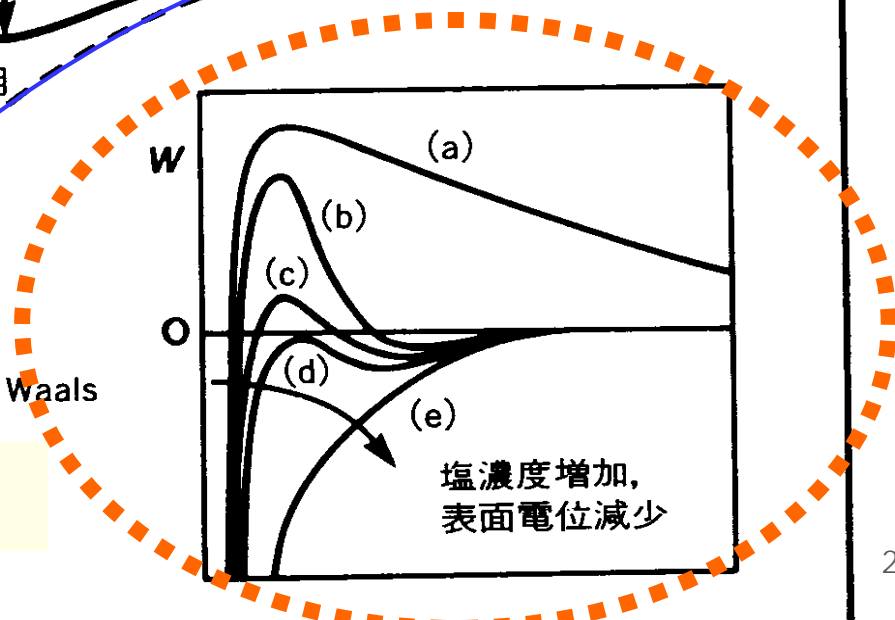
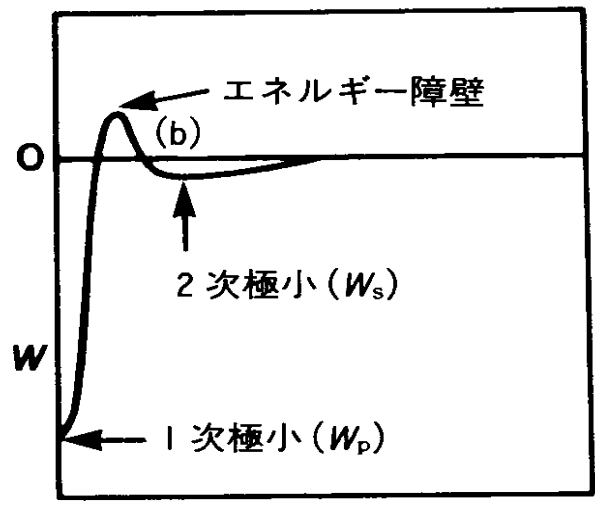
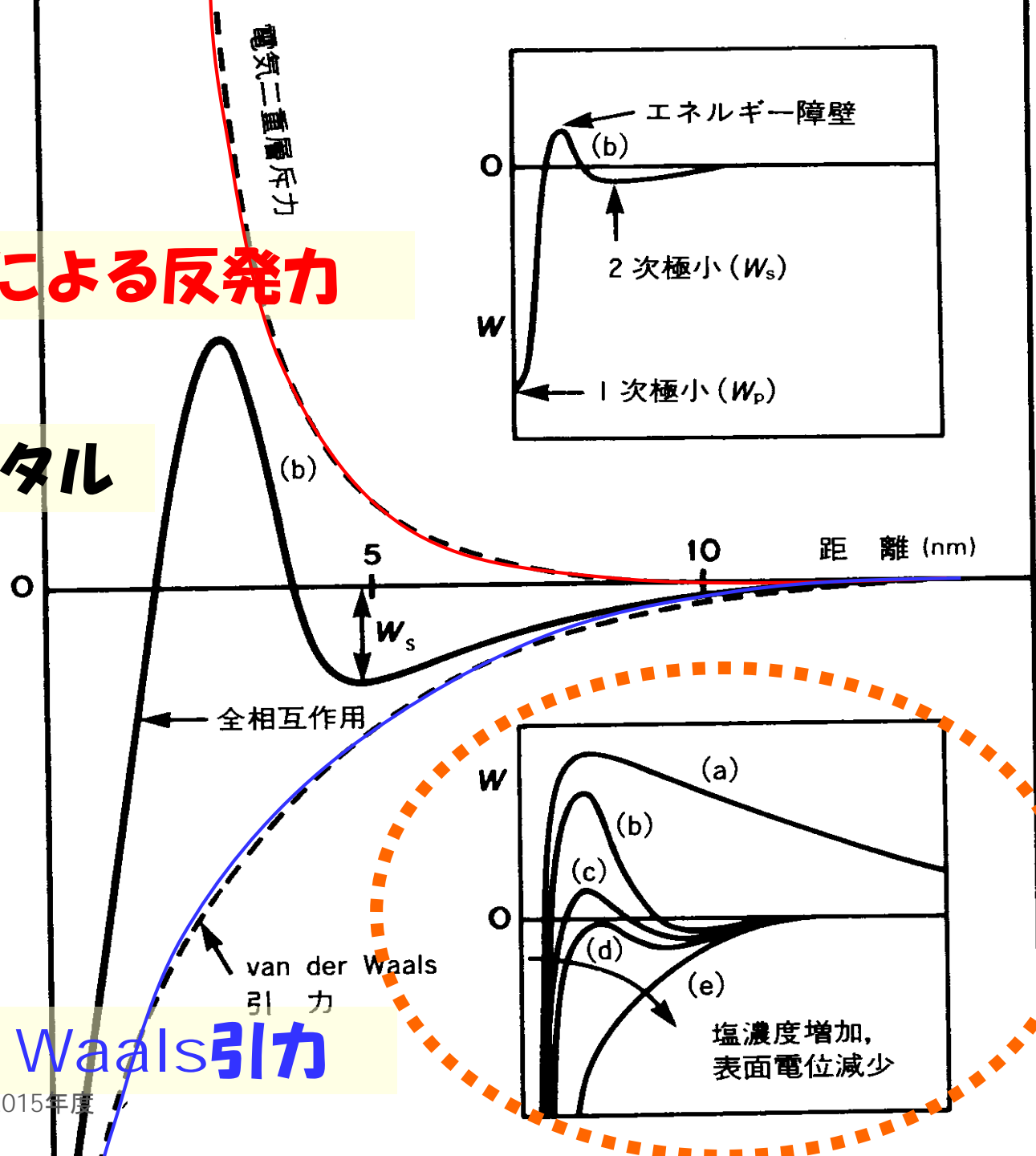
# van der Waals 引力



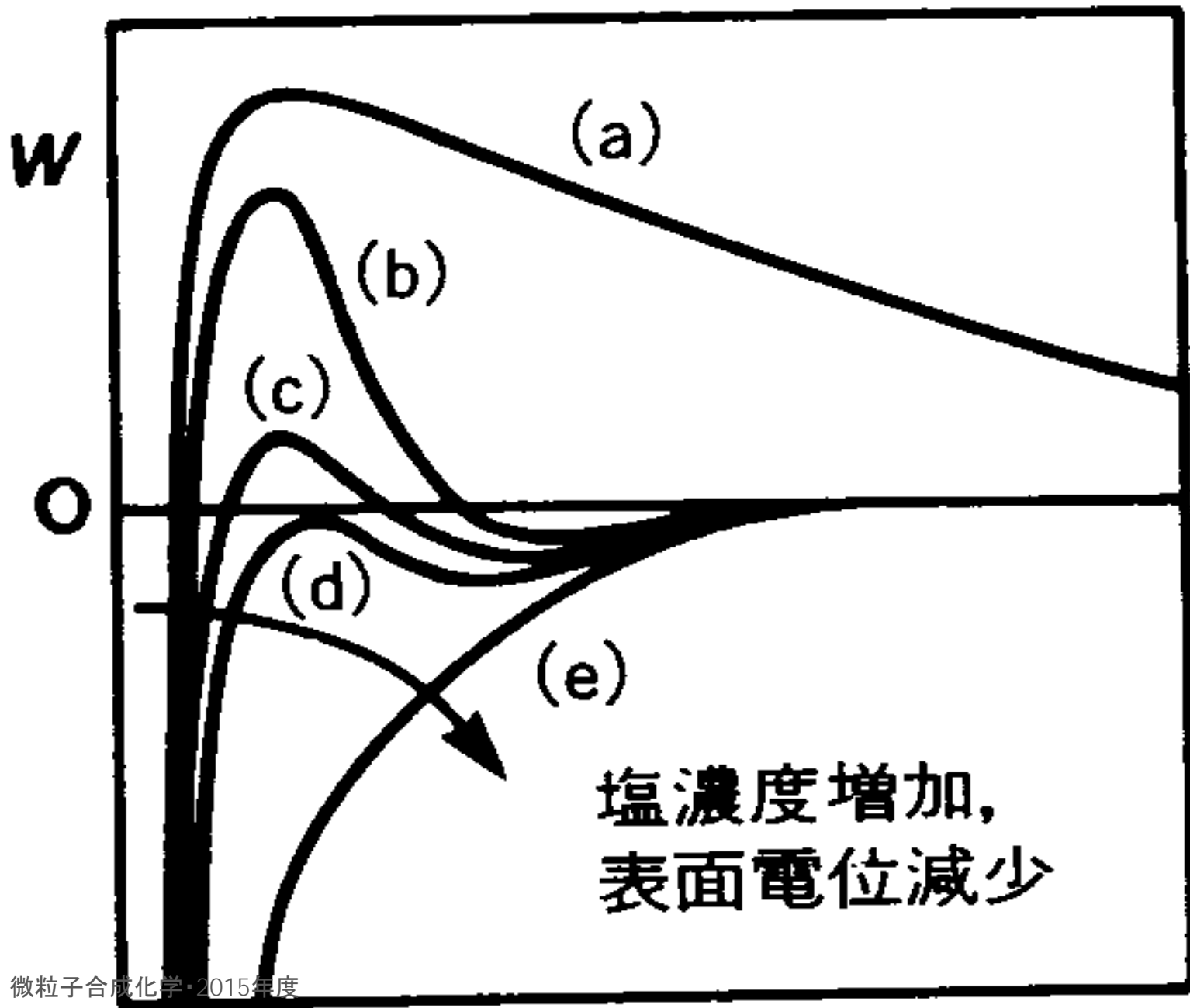
# 電気二重層による反発力

## トータル

相互作用エネルギー  $W$



# van der Waals 引力





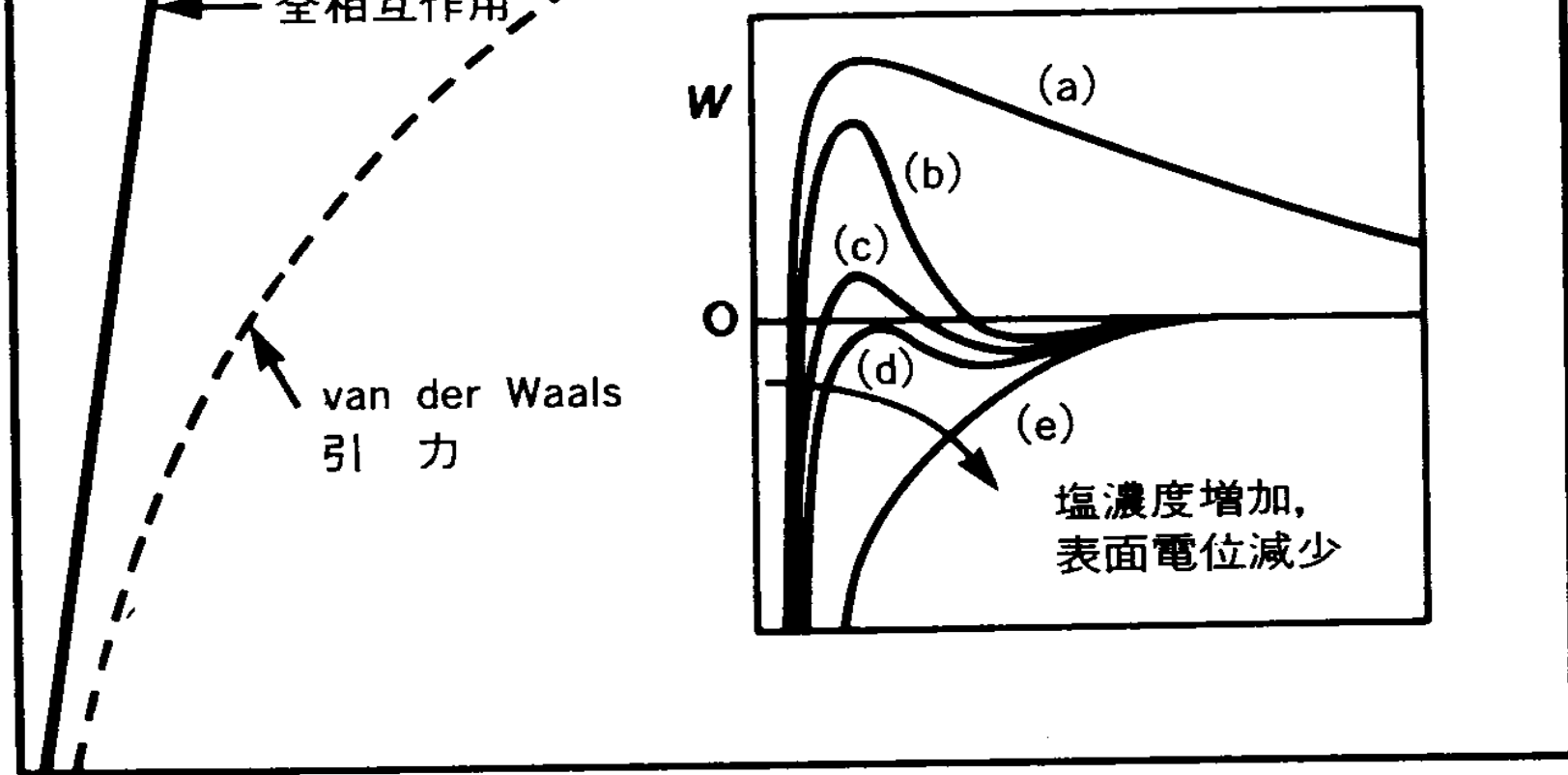


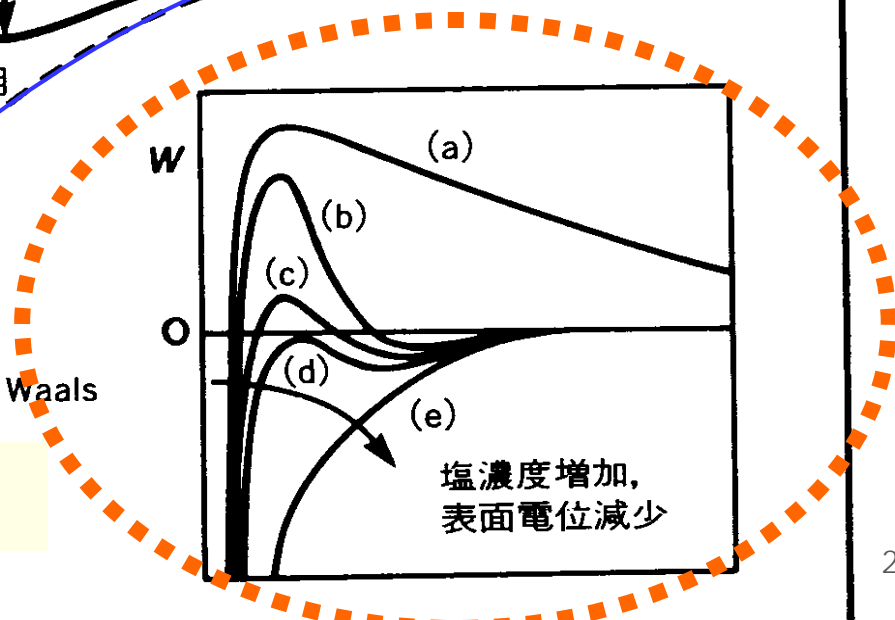
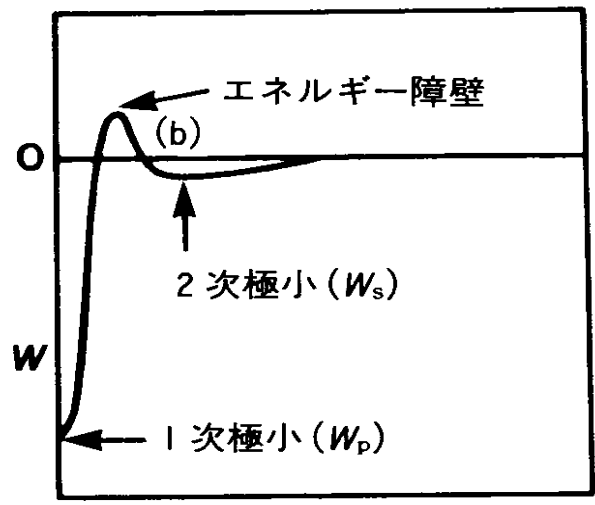
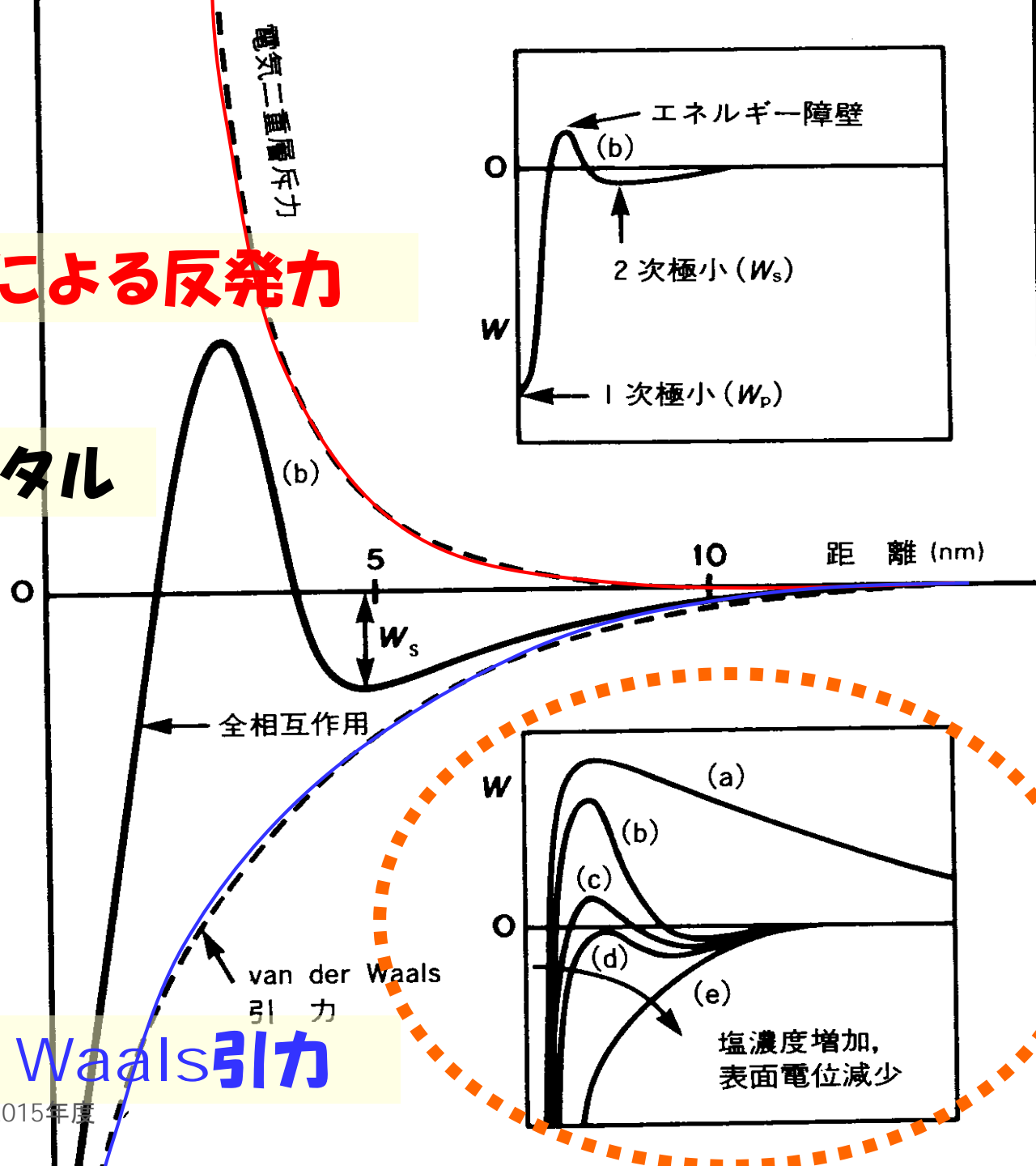
図 DLVO 相互作用のエネルギー対距離プロファイルの模式図

- (a) 表面は強く反発する; 小さいコロイド粒子は“安定”のままである。
- (b) もし、2次極小が十分深い場合、表面はそこで安定な平衡になる; コロイドは“安定”のままである。
- (c) 表面は2次極小に落ち込む; コロイドはゆっくり凝集する。
- (d) 表面は2次極小に落ち込んだままか、または付着する; コロイドは急速に凝集する。
- (e) 表面およびコロイドはともに急速に合一する。

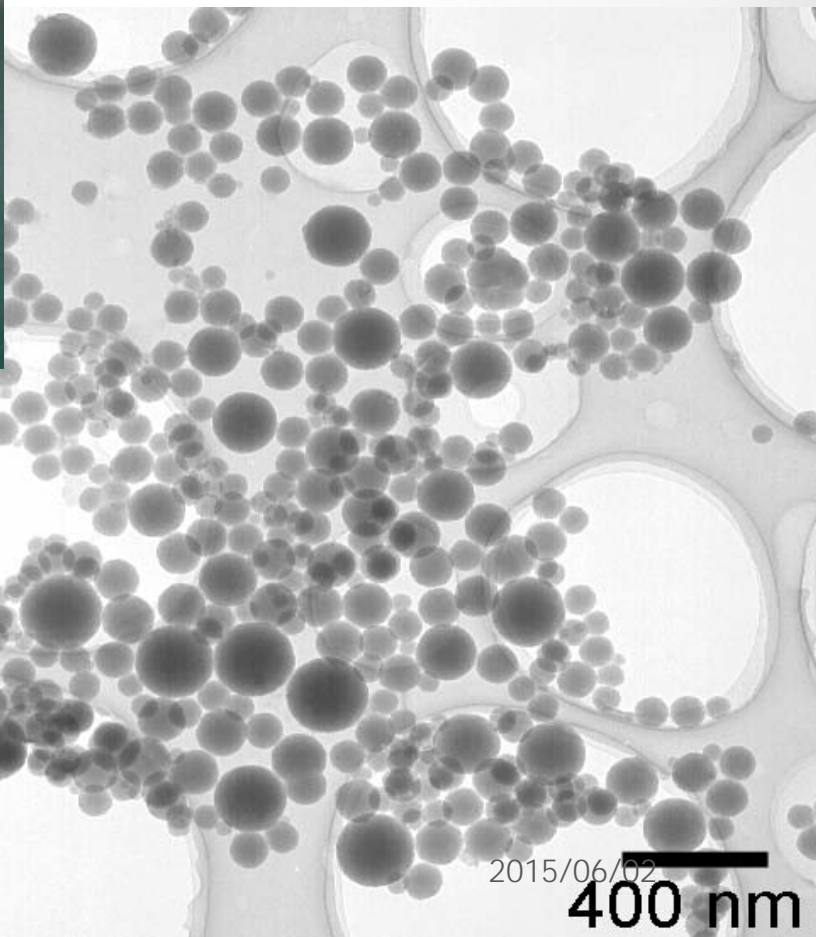
# 電気二重層による反発力

## トータル

相互作用エネルギー  $W$



# van der Waals 引力

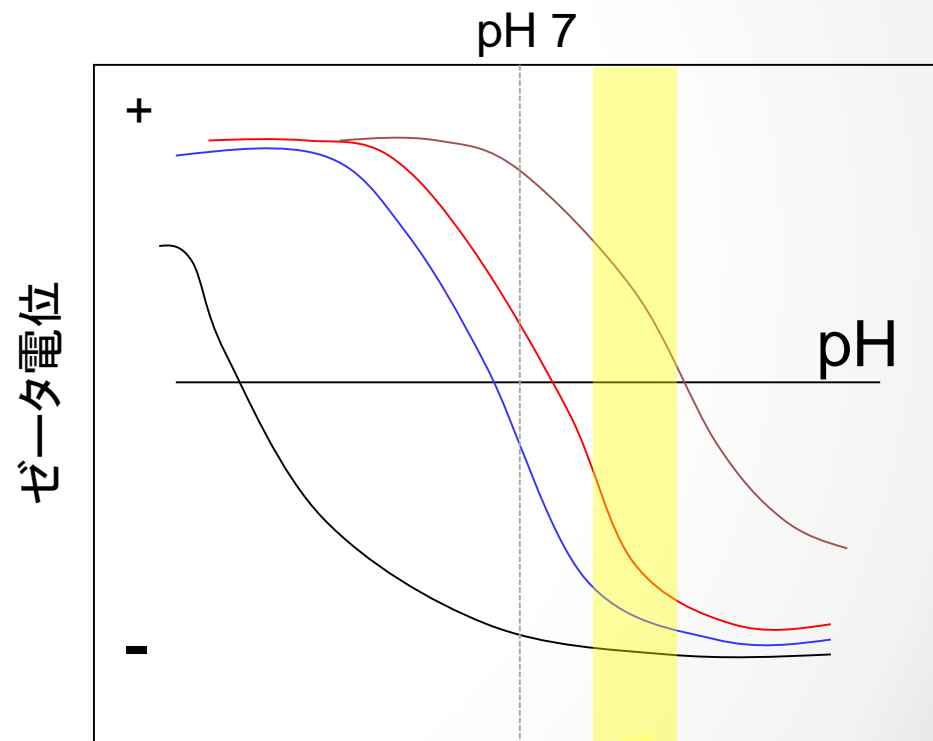


なぜ、シリカ粒子は波長よりも小さかったのか。

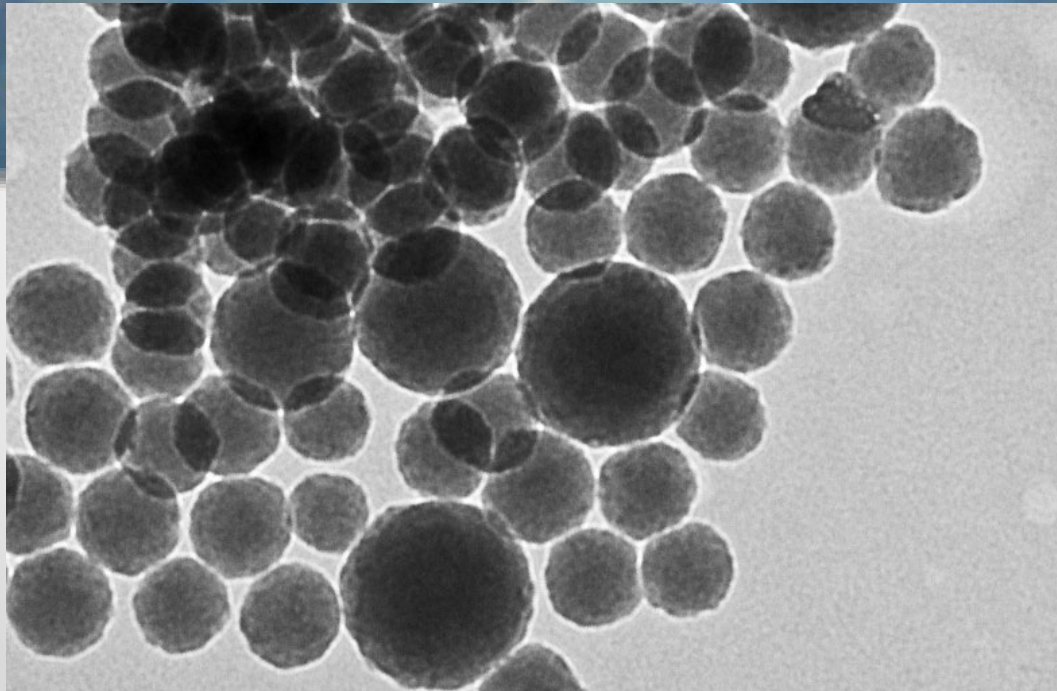
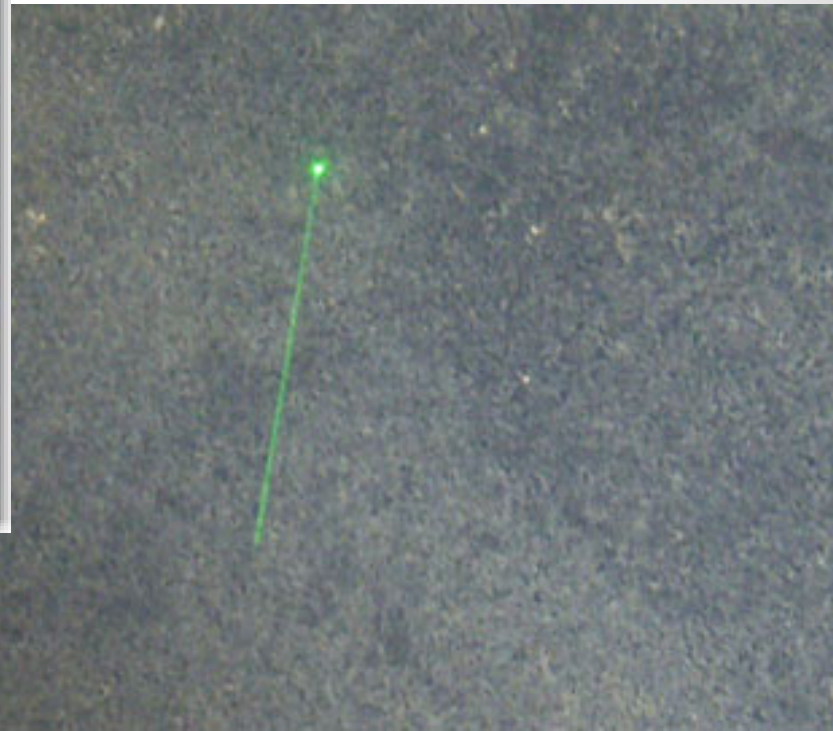
# 酸化物の等電点

結晶面、構造等によって変化する  
等電点とはゼータ電位が0(ゼロ)になるpH

- $\text{SiO}_2$  2~3
- $\text{TiO}_2$  6~8
- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  6~8
- $\text{ZrO}_2$  7~9
- $\text{Al}_2\text{O}_3$  7~9
- $\text{MgO}$  9~11



いちのいで会館や海地獄の温泉水のpH: 8~9



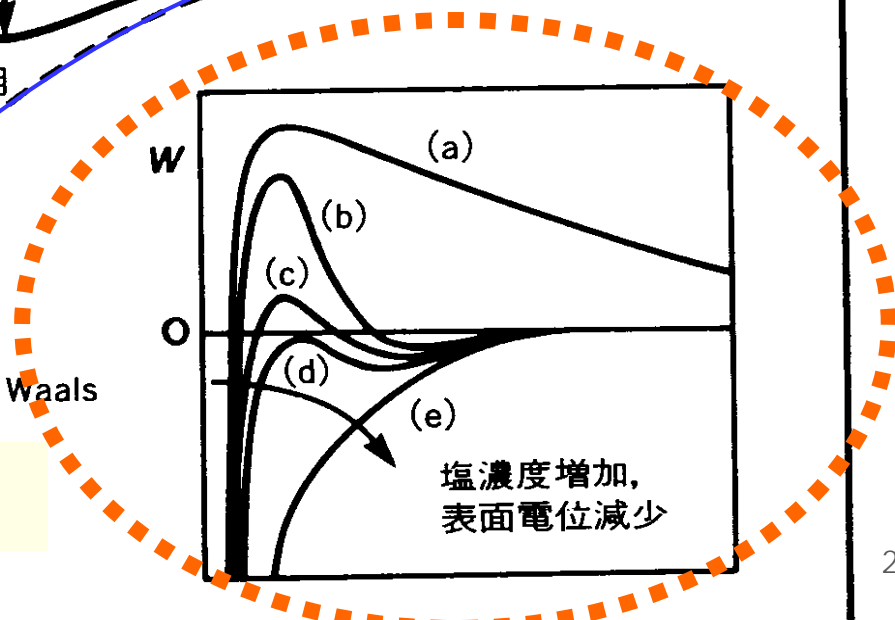
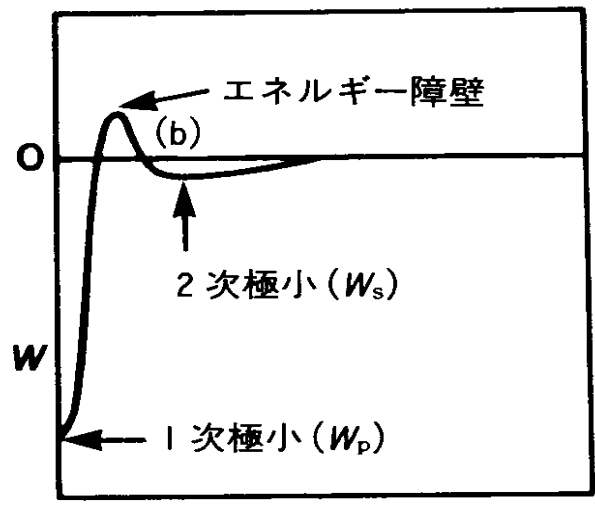
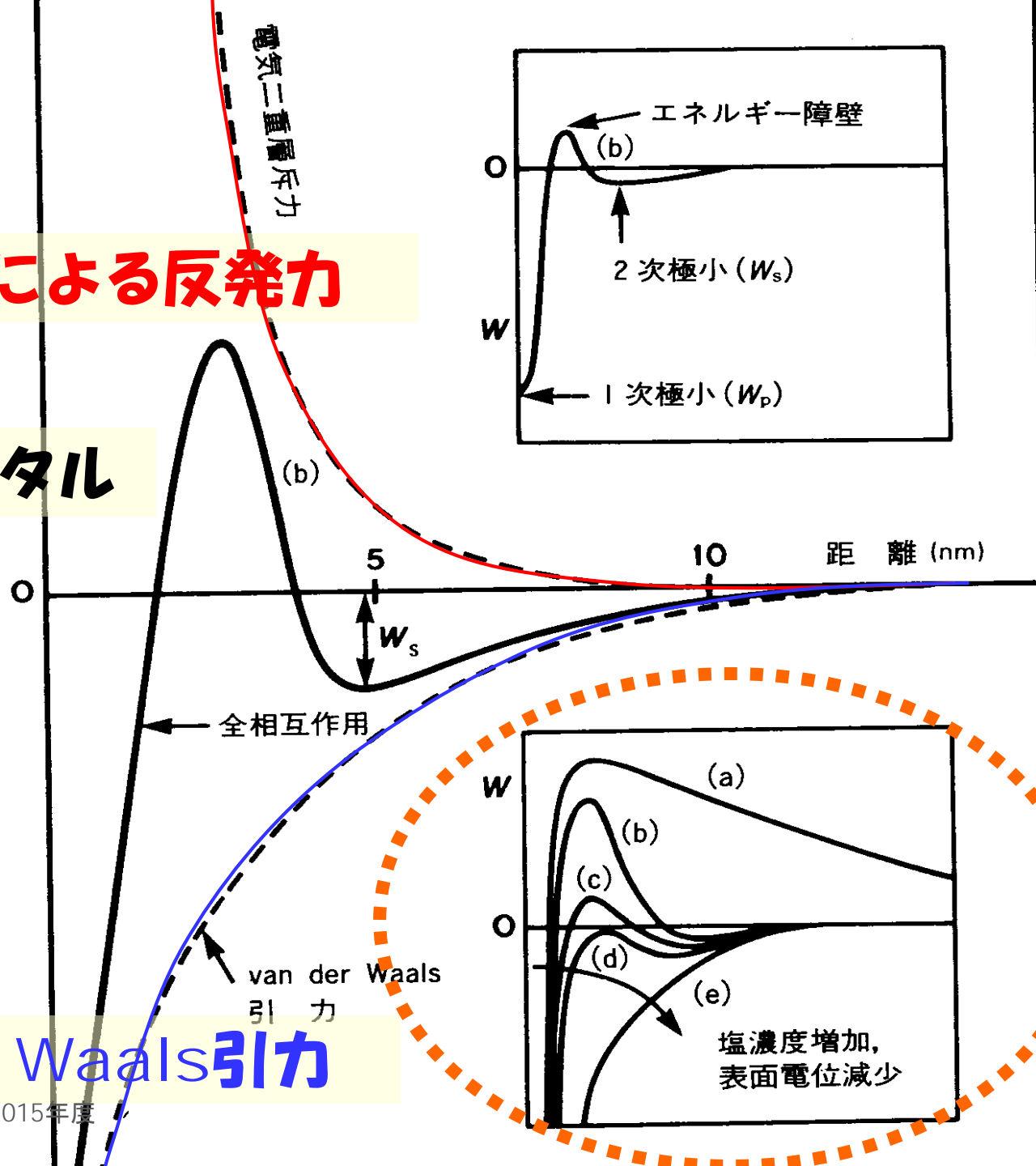
温泉ナノ粒子 2015年度

100 nm

# 電気二重層による反発力

## トータル

相互作用エネルギー  $W$



# van der Waals 引力

# シリカコロイドの凝集・沈殿

左側が、温泉水。右側は、温泉水に、KCl(塩化カリウム)を混ぜて、1 mol/l KCl溶液としたもの  
2～3時間で完全に凝集体となって沈殿  
右側の底にこずんでいるのが、そのシリカコロイド凝集体



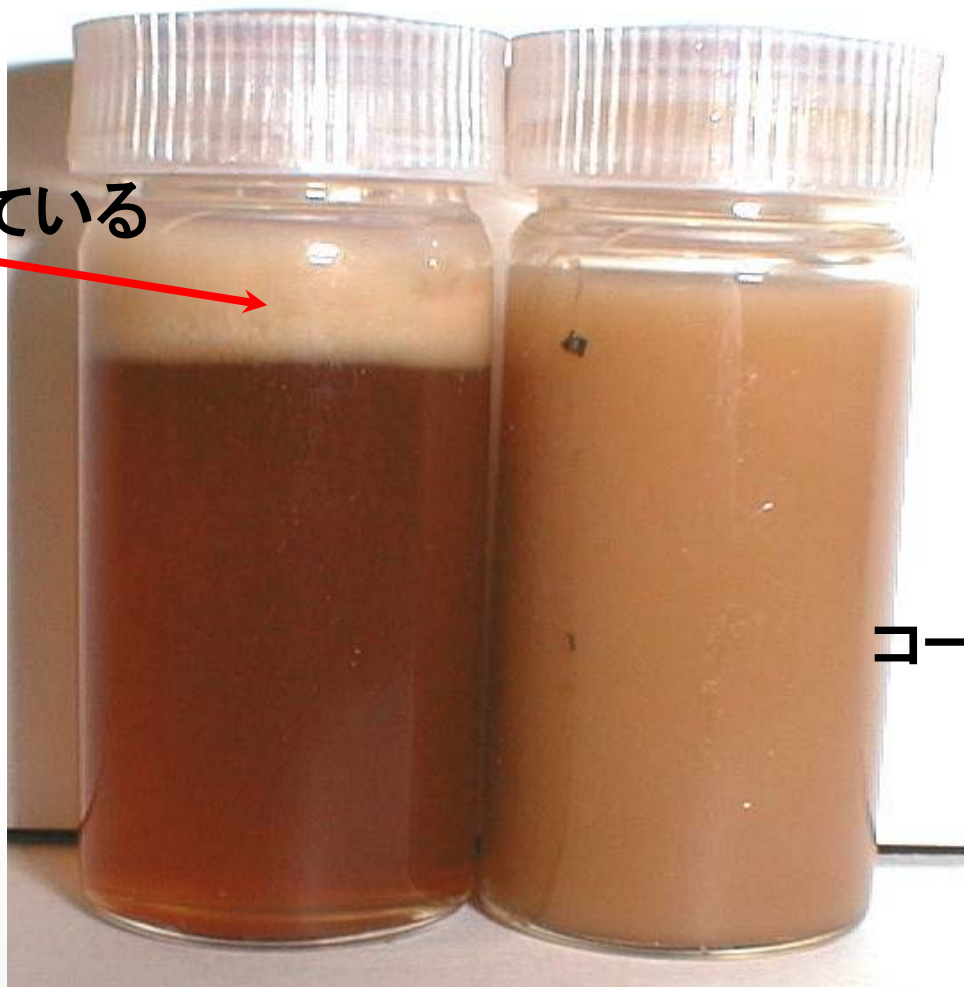
# コーヒー牛乳に塩を入れる

乳脂肪が浮上している



1 mol/L KCl溶液

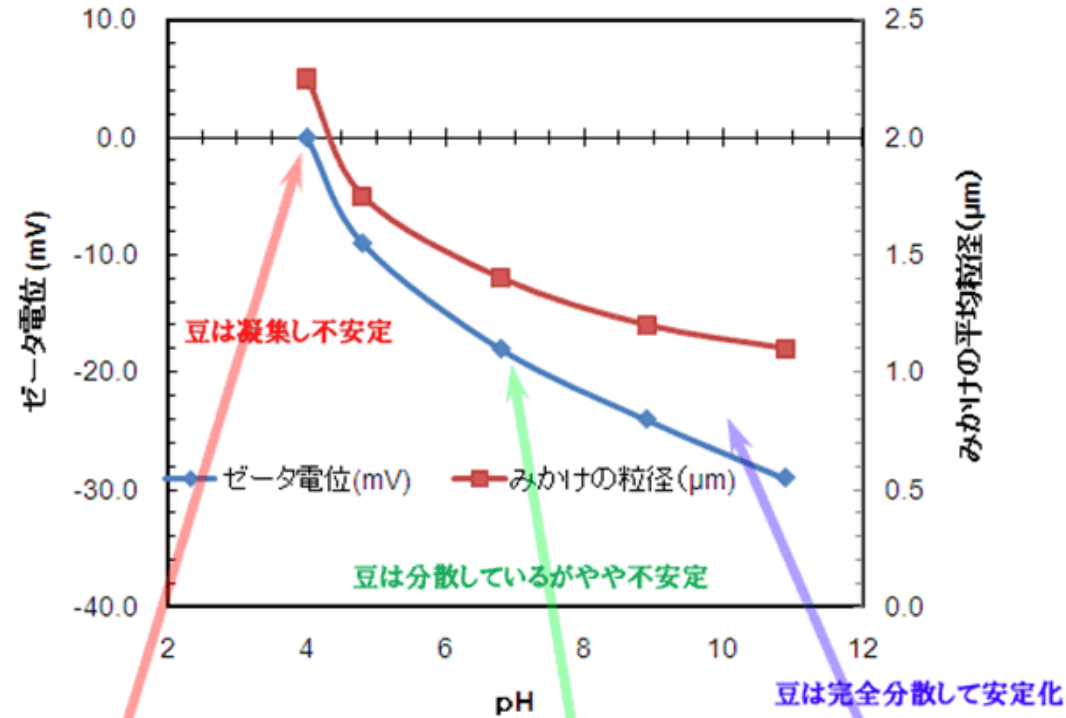
コーヒー牛乳だけ



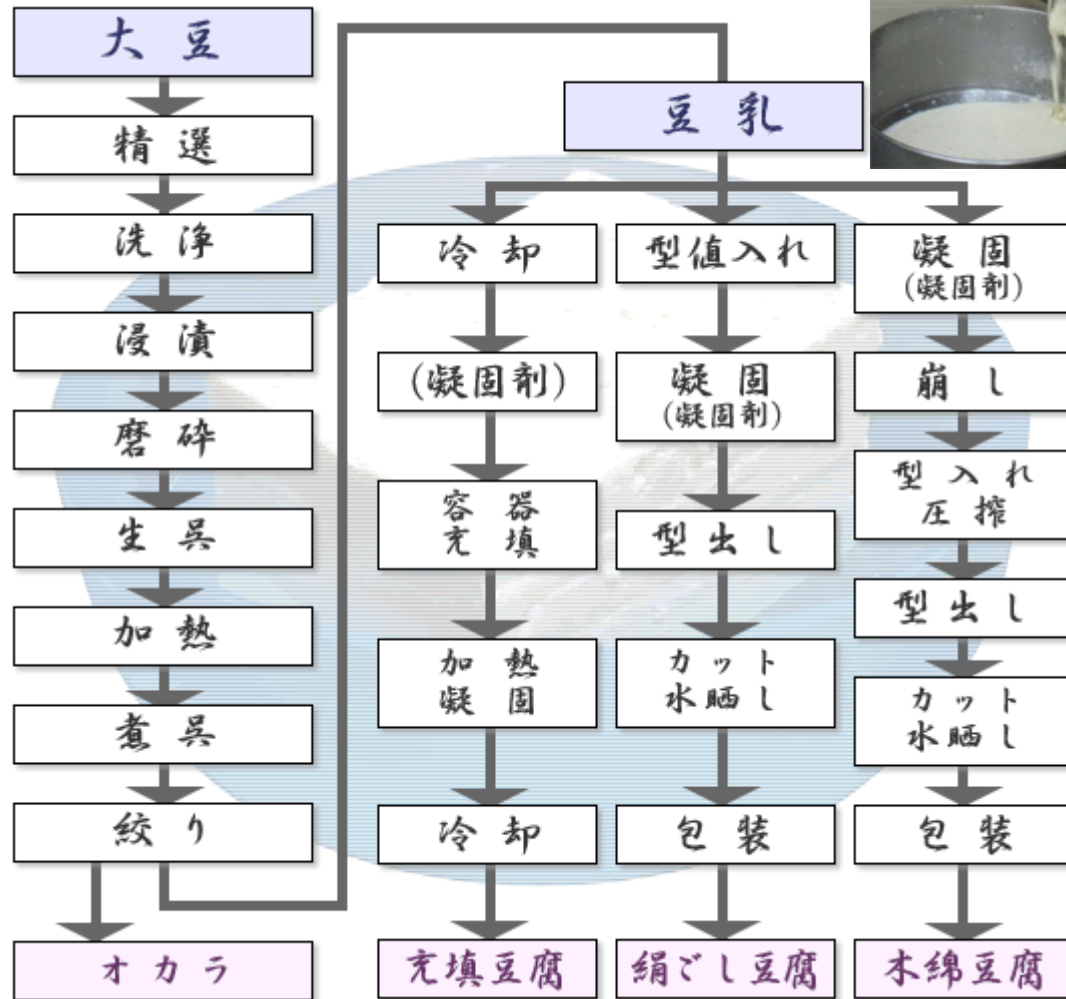


# お茶も，紅茶も，コーヒーもコロイド

## コーヒー飲料のコーヒー豆粒子のゼータ電位の特性



# 豆腐



# 豆腐

67

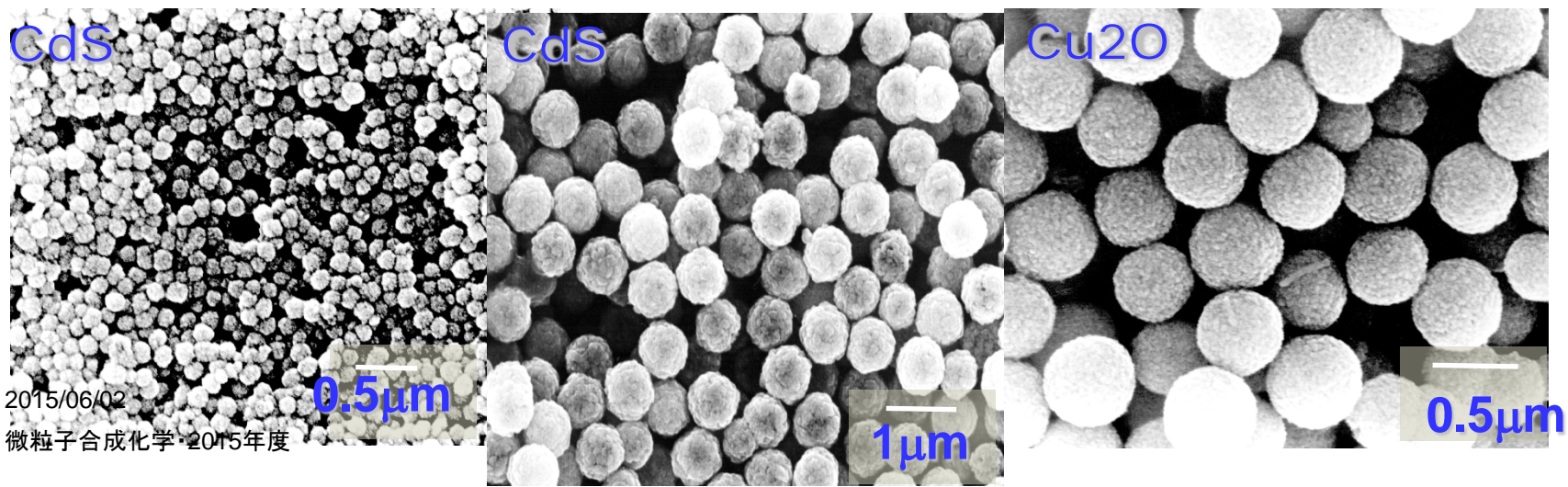
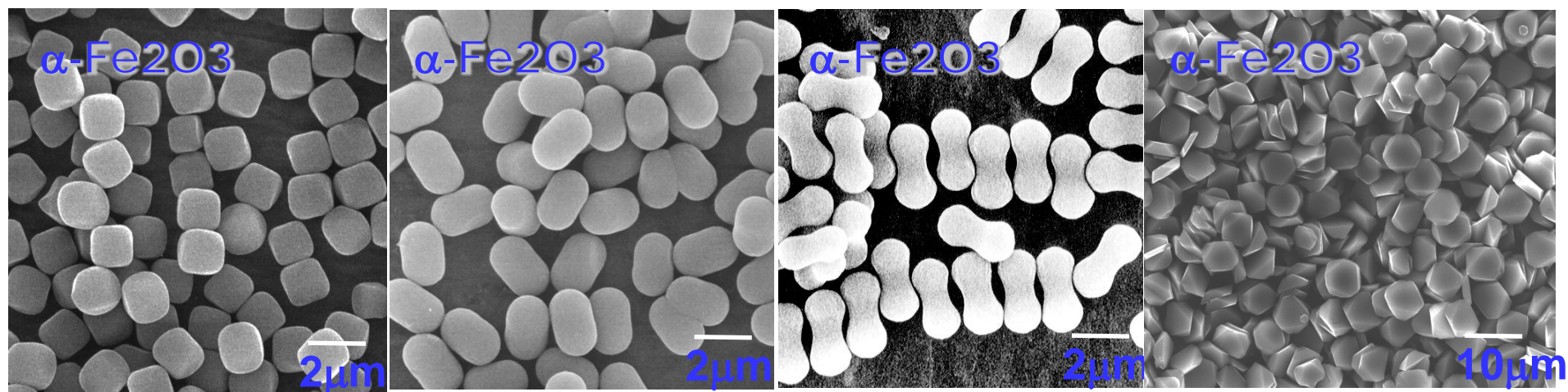
- 通常の大豆蛋白質の等電点は4.5～5.0程度
  - pH 5以上で、-
  - pH 4.5 以下で、+
- 家庭の水のpHは
  - 5.0～6.0
- 等電点付近ではホモ凝集
- pHを上げると分散



# 微粒子合成法

2015/06/02

# ゲルゾル法で合成した粒子



# 単分散粒子とは

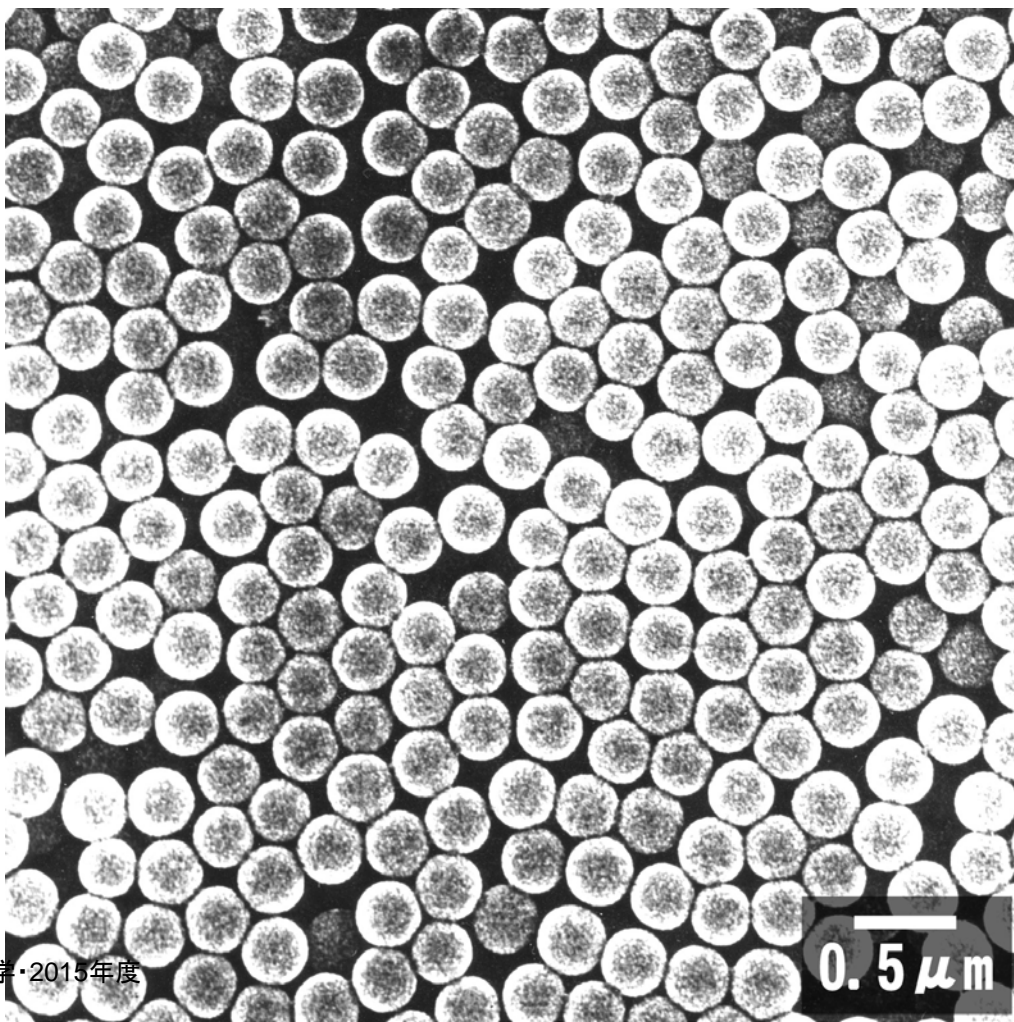
サイズ、形態、構造、組成が均一な粒子群

おおむねサイズの標準偏差が10%以内のものをさす

単分散粒子は上記の性能が均一であるために、それだけで機能性材料となる。なぜならば、全体で平均化されるのではなく、粒子1個1個がもつ特性がそのまま反映されるから。

たとえば、酸化鉄( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )だと、単分散粒子ではないと、べんがらと呼ばれる真っ赤な塗料だが、サイズが $1\mu\text{m}$ 程度で、形態が長いと黄色っぽくなり、平板だと真っ赤になる。

# Stöber法シリカ粒子



きれいな単分散粒子で、工業的にも多く利用されている。

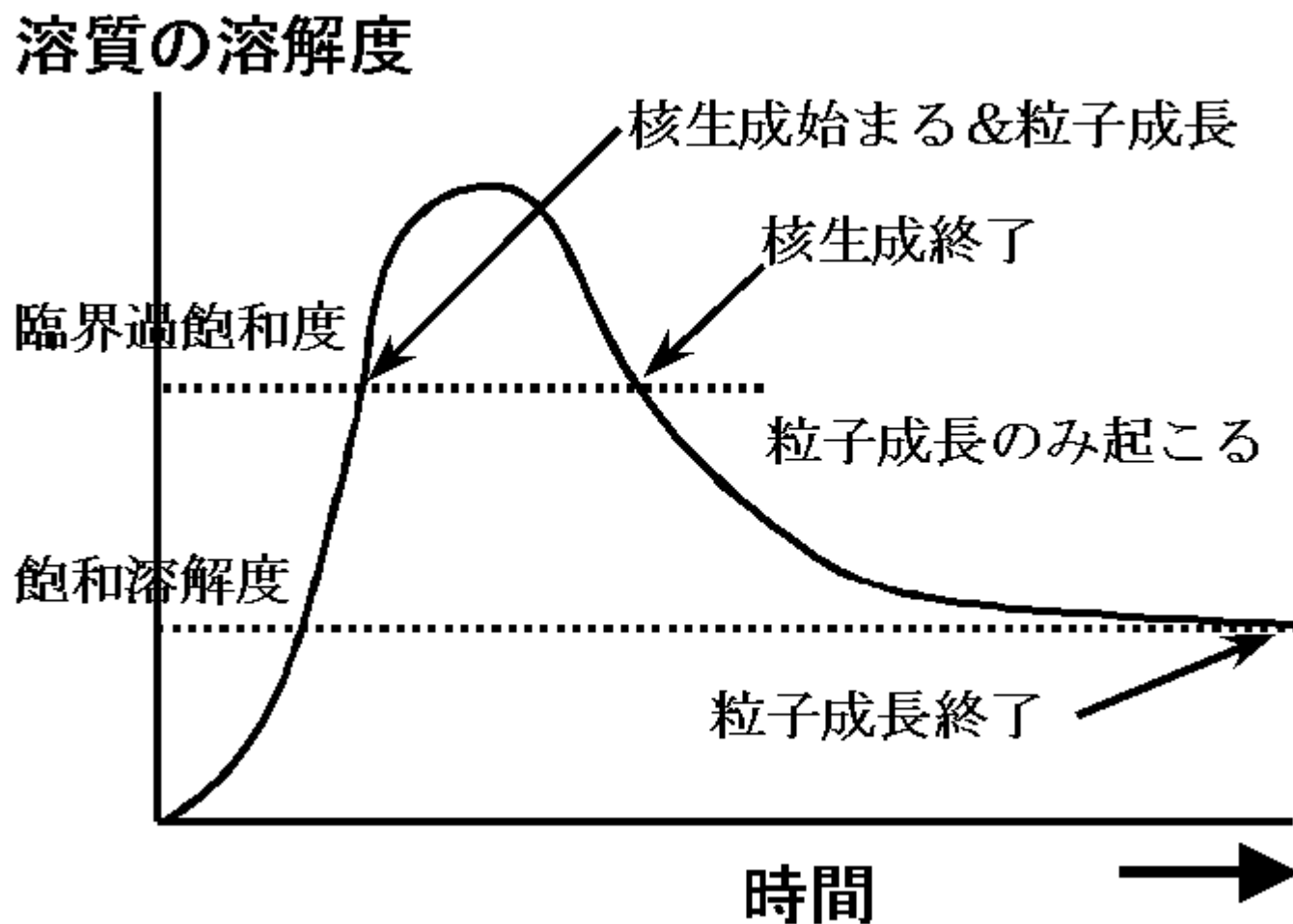
# 単分散粒子合成のための一般的指針

1. 核生成と粒子成長の分離
2. 粒子間凝集の防止
3. モノマーの留保

(T. Sugimoto, Adv. Colloid Interface Sci. 28, 65 (1987).)



# LaMerモデル



# Gibbs-Thomson 効果

溶解度の粒径依存性に対する Gibbs-Thomson 効果は次の式で表される

$$\ln(C_r/C_\infty) = 2\gamma V_M / (rRT)$$

ここで  $C_r$  は半径  $r$  の粒子に対する平衡溶質濃度,  $C_\infty$  は無限平面に対する平衡溶質濃度 (溶解度),  $\gamma$  は表面自由エネルギー (正確にはこの固体/液体界面における界面自由エネルギー),  $V_M$  はモル体積 (物質 1 mol の示す体積, すなわちモル質量/比重),  $r$  は粒子半径,  $R$  は気体定数,  $T$  は温度

大雑把には1 $\mu$ m以下程度の微粒子系に Gibbs-Thomson 効果は表れることがわかる. なお, 1 nm では極端に大きな値になるが, そもそもこの大きさでは巨視的な熱力学をそのまま適用すること自体に問題がある.

# 安定核の大きさ

## 核生成

幼核 (embryo) 生成 → 不安定核

安定核生成 【不確定性原理的】

安定核サイズは、溶解度に依存

溶解度が大きい材料の安定核サイズは大きくなる

溶解度が小さいと、サイズは小さくなる

→ この場合、成長できないことが多い

# 核生成と成長の分離

## 過飽和度の制御

- 希薄系あるいはリザーバーの存在
- 均一核生成に必要な過飽和度は通常不均一核生成に比べて大きい

## 核生成期間の制御

- 核生成期を成長期に比べて格段に短くするなど

## 均一核生成

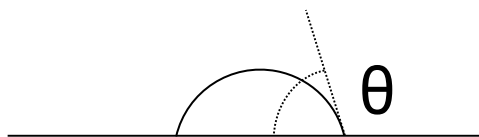
溶液中に $n$ モルの溶質が析出し半径 $r$ の結晶相(固相)が生成したとき(均一核生成)の自由エネルギー変化 $\Delta G(n)$ は

$$\Delta G(n) = 4\pi r^2 \gamma - n\Delta\mu$$

$\gamma$ は液固界面エネルギー、 $\Delta\mu$ は1 molあたりの自由エネルギー、 $\Delta\mu$ は過飽和度の関数であり過飽和度が大きくなると $\Delta\mu$ はも大きくなる。析出する結晶相を球形とすれば、結晶相のモル体積を $v$ として次のように書ける。

$$\Delta G(n) = 4\pi r^2 \gamma - (4\pi r^3 \Delta\mu)/3v$$

## 不均一核生成



溶質と平面の濡れ角を $\theta$ 、曲率半径を $r$ とすれば、析出に伴うエネルギー変化 $\Delta G'(r)$

$$\Delta G'(r) = \left\{ 4\pi r^2 \gamma - (4\pi r^3 \Delta\mu)/3v \right\} \times f(\theta)$$

$$f(\theta) = \left\{ (1 - \cos \theta)(2 - \cos \theta - \cos^2 \theta) \right\} / 4$$

$$\therefore 0 \leq f(\theta) \leq 1$$

$r$ で微分して0に等しいとし、 $\Delta G(r)$ が極大をとる $r$ の値を臨界半径(臨界曲率半径)といい $r^*$ で表す。

$$r^* = 2\gamma\nu / \Delta\mu \quad \text{別の言い方では、安定核のサイズ。}$$

臨界曲率半径が $r^*$ であるならば、その時の析出核の体積は、それぞれ

$$\text{均一核生成} \quad (4\pi/3) \times (r^*)^3$$

$$\text{不均一核生成} \quad (4\pi/3) \times (r^*)^3 \times f(\theta)$$

となり、常に不均一核の方が体積は小さい

均一核生成と不均一核生成のそれぞれの生成速度 $J$ は

$$J_{\text{homo}} = N_A \exp(-\Delta G(r^*)/RT)$$

$$J_{\text{hetero}} = N_C \exp(-\Delta G'(r^*)/RT)$$

均一核生成と不均一核生成のそれぞれの生成速度の比は

$$N_A \cong N_C$$

$$\therefore J_{\text{homo}} / J_{\text{hetero}} = \exp[-\Delta G(r^*)\{1 - f(\theta)\}]/RT$$

となり、常に1より小さい。すなわち、不均一核生成の方が速度論的にも有利なのである。



# 凝集防止

## 希薄系

- 塩濃度を低くして電気二重層による静電的反発力で凝集防止

## 保護コロイド

- 粒子表面に吸着させて凝集を防止

## 粒子固定

- ゲル網などに固定化してブラウン運動を抑制



# モノマーの留保

## リザーバーの存在

- 酸化物粒子： 酸化物のOは水がリザーバー。故に金属イオンの方を制御する
- 金属： 金属状態は溶解度が非常に低いので成長させるための工夫が必要

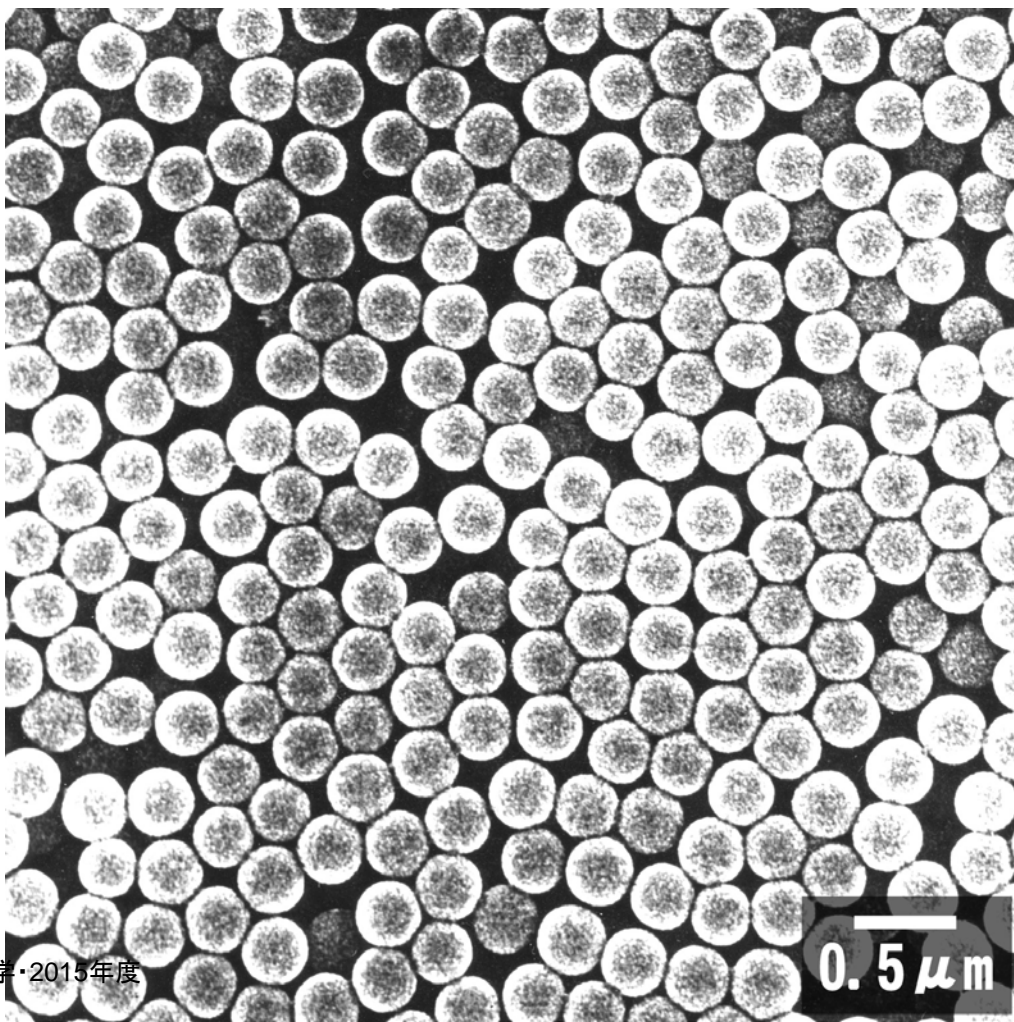
## 外部からの添加

- ハロゲン化銀のようにダブルジェット法などを利用する

# 単分散粒子合成法

ゾルーゲル法、希薄系など

# Stöber法シリカ粒子



主要な合成条件：

TEOS=Tetraethylorthosilicate,  $\text{Si}(-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5)_4$  0.1 ~ 0.5 mol/L

溶媒=エタノール

$\text{NH}_3$  (触媒)=1 ~ 10 mol/L

$\text{H}_2\text{O}$ = 0.5 ~ 2.0 mol/L

温度= 0 ~ 30 °C

# ゾルーゲル法粒子

TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>など

温度が低いいため、調製直後は非晶質のものが多い。  
そのため、高温処理する場合がある

非晶質の場合は球形となる

SiO<sub>2</sub>: W. Stöber, A. Fink, and E. Bohn: J. Colloid Interface Sci. 26, (1968) 62.

TiO<sub>2</sub>: E.A. Barringer and H.K. Bowen: J. Am. Ceram. Soc. 67 (1984) C-113.

E. A. Barringer, N. Jubb, B. Fegley, Jr., R. L. Pober, and H. K. Bowen: in "Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses, and Composites," (L. L. Hench and D. R. Ulrich, Eds.), pp. 315-333. Wiley, New York, 1984.

B. Fegley, Jr., E. A. Barringer, and H. K. Bowen: J. Am. Ceram. Soc. 67, (1984) C-113.

ZrO<sub>2</sub>: K. Uchiyama, T. Ogihara, T. Ikemoto, N. Mizutani, and M. Kato: J. Mater. Sci. 22, (1987) 4343.

T. Ogihara, N. Mizutani, and M. Kato: Ceram. Intern. 13, (1987) 35.

PZT: T. Ogihara, H. Kaneko, N. Mizutani, and M. Kato: J. Mater. Sci. Lett. 7, (1988) 867.

H. Hirashima, E. Onishi, and M. Nakagawa: J. Non-Cryst. Solids 121, (1990) 404.

# その他の単分散粒子合成

## 希薄系

- Matijevicコロイドなどが有名

## ポリスチレンラテックス

- 重合反応
- エマルジョン
- 界面活性剤を使う使わないで違いがある

## その他