

Synthetic Chemistry of Fine Particles, 2019

微粒子合成化学・講義

<http://kogi.mura.site/>
E-mail: mura@tohoku.ac.jp

多元物質科学研究所 村松淳司

この講義目的

- ▶ 微粒子の合成に関する物理化学的知識を身につけること。
- ▶ 身の回りの表面科学・界面化学に関する現象を物理化学で考えること。
- ▶ コロイドの分散凝集等の界面化学や、吸着・表面反応等触媒反応の知識を取得することを目的とする。

講義概要

- ▶ 微粒子合成研究にとって基盤知識となる、表面や界面における物理化学を講義する。
- ▶ また、コロイド粒子の分散・凝集について、DLVO理論を元に考察する。
- ▶ 一方、固体表面の物理現象、吸着、表面反応についても理解を深める。

目標

- ▶ (1) 主に水溶液からの微粒子生成機構に関する物理化学的知識を得ること
- ▶ (2) 身の回りの表面科学・界面化学に関する現象が物理化学で説明できることを理解すること
- ▶ (3) ナノ粒子触媒の作用機構を理解すること
- ▶ (4) それらの現象を物理化学で説明できることを理解すること

講義の進め方

- ▶ 物理化学とはなんぞや
- ▶ 身の回りのコロイド現象から入ろう
- ▶ 微粒子とコロイドについて、物理化学をベースに考えよう

講義での約束！

- ▶ 出席重視です. というか, 出席のみとも, 言われる.
- ▶ そのため, 早退, 途中抜けは, 欠席扱いになります
- ▶ 遅刻は10分まで.
- ▶ それ以降の遅刻は減点します.
- ▶ 毎回の小テストは, 各項目3行以上書いて下さい.
- ▶ 分からない場合は, 何が分からないか, 書いて下さい.
- ▶ 各項目3行以上書いてあれば, 正解かどうか, など, 関係なく, 満点です. 全項目3行以上あれば, 100点です.
- ▶ 15回の講義のうち, 遅刻なく, 3行以上全部書いていけば, 概ね8回程度で, 単位を取れます.
- ▶ 居眠りさせないような講義にしますが, 万一寝た場合は, 起こすかもしれませんが, 暴れないでください.

講義での約束！

- ▶ 内職は止めてください。一発レッドカードの場合があります。
- ▶ 飲み物は自由です。
- ▶ アルコール類は、ご遠慮ください。
- ▶ 講義でビールを使う可能性があります。私は飲みません、というか、飲めません。
- ▶ 夏場は水分補給が必要です。眠気防止にも飲んで下さい。
- ▶ 食べ物は、ご遠慮下さい。
- ▶ ガムはシンガポールルールを適用します。
- ▶ おしゃべりは、ご遠慮下さい。というか、禁止！
- ▶ トイレは自由に行ってください。ただし、必ず戻ってきてください。
- ▶ 質問はメールでお願いします。電話はダメです。

基礎知識

物理化学 physical chemistry

▶ Physical (形容詞)

- 【1】物質の、物質的な、物質界の、自然の、自然界の、有形の、实际的な、実際の、天然の
- 【2】身体の、肉体の、身体的な、人的な
- 【3】相手の体を求めたがる、好色な
- 【4】物理学の、物理学上の、物理的な
- 【5】自然の法則による、自然科学の

物理化学とは

- ▶ 物質の動きをとらえる化学
- ▶ 平衡論と速度論の世界へ

平衡論と速度論

- ▶ 平衡論は、いわば、桃源郷ユートピアの世界の話である。この世界と今とのエネルギー差が、まさしく、ギブスの自由エネルギー変化なのである。平衡論は、エネルギー的に最も安定なところは、どこか、「ある条件下」で、規定しようとする学問である。理想と現実の間の、今、どこに位置しているか、それを数値解析するのが平衡論である。

平衡論と速度論

- ▶ 速度論は、桃源郷に如何にたどりつくか、というガンバリ度を表している。詳しくは、講義の後半で話していく。
- ▶ 簡単にまとめると、
- ▶ 物理化学とは物質の動きを数式化し、理解すること。

平衡論と速度論

▶ 平衡論と速度論

- 平衡においては、正方向と逆方向の速度が等しい
- 平衡に達するまでの速度
- 不可逆過程と可逆過程

化学ポテンシャル

- ▶ 系全体のギブスの自由エネルギー変化に及ぼす、個々の成分のエネルギー変化の寄与分をさしている。式的に表すと、
- ▶ $G = f(T, P, V, n_1, n_2, n_3 \dots)$
- ▶ で V 一定で、全微分すると、
- ▶ $dG = (\partial G / \partial T) dT + (\partial G / \partial P) dP + \sum (\partial G / \partial n_i) dn_i$

化学ポテンシャル

- ▶ T, P, n_j が一定の時の、 $(\partial G / \partial n_i) = \mu$ を成分*i*の化学ポテンシャルという。
- ▶ ある成分のガンバリ度を示している、と考えても良いだろう。

1モルの定義とは

- ▶ かつて1970年代までは、 ^{12}C が、 0°C , 1 atmで12gあるとき、1 molという、とかが定義だったが、計測法の進歩とともに、電子の質量など不確定性要因が無視できなくなり、定義を変更する。
- ▶ 「0.012キログラムの炭素12の中に存在する原子の数と等しい数の要素粒子を含む系の物質質量」
- ▶ ちょっと前の定義は下
- ▶ 「0.012キログラムの炭素12の中に存在する原子の数と等しい数の要素粒子又は要素粒子の集合体(組成が明確にされたものに限る)で構成された系の物質質量」

1モルの定義とは

- ▶ $n(X)\text{mol} = N(X) / N_a$ [X要素粒子、 N は数]
- ▶ 結局、原子が、 N_a (アボガドロ数)個集まったとき、1 mol原子などと呼ぶ」ということになっており、肝心のアボガドロ定数は、
 $6.022\ 140\ 857 \times 10^{23}$ 個 / mol
である。上記は2010年以降使用している数値
- ▶ つまり、定義に入っている、アボガドロ数も経時変化する、という変な定義なのである。
- ▶ <http://physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/Value?na>

Avogadro constant

N_A, L

Value $6.022\ 140\ 857 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Standard uncertainty $0.000\ 000\ 074 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Relative standard uncertainty 1.2×10^{-8}

Concise form $6.022\ 140\ 857(74) \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

新SIにおけるアボガドロ定数の値: $6.022\ 140\ 76 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

2018年11月 [国際度量衡総会](#) で決議

2019年5月20日に発効される予定

pHの定義とは

$$pH = -\log_{10} a_{\text{H}}$$

- ▶ ガラス電極法によるpH測定での拡張不確かさ $U(k=2)$ は、 $0.025 \sim 0.030$
- ▶ pH一次標準液を用い、この標準液と同一組成と見なせる場合は ~ 0.01 ;
- ▶ Differential - potentiometric cell を用いた場合の拡張不確かさは ~ 0.004

活量とは

- ▶ 理想溶液と実際の溶液の架け橋として考えられた概念。
- ▶ Activityを訳すときに、活量という名前をつけたが、本当は、活動度とか、活性度みたいな量で、単位は mol/L。
- ▶ 濃度と同じ単位だけど、濃度を補正したものではない。たとえば、1 mol/Lの塩酸のプロトンが100%の活動をすれば、1 mol/Lの活量になるが、実際の溶液ではそうではない。80%の活動をしたとき、0.8 mol/Lの「活量」と呼ぶ。

活量 Activity

- ▶ がらがらの電車と満員電車
- ▶ 体積, 圧力, 温度 一定
- ▶ 自分や他の乗客の活動できる範囲を想定する
- ▶ がらがら電車の方が圧倒的に居場所を自由に選ぶことができる
- ▶ これが活量, Activity
- ▶ 理想溶液と実在溶液を結びつけるために生まれた

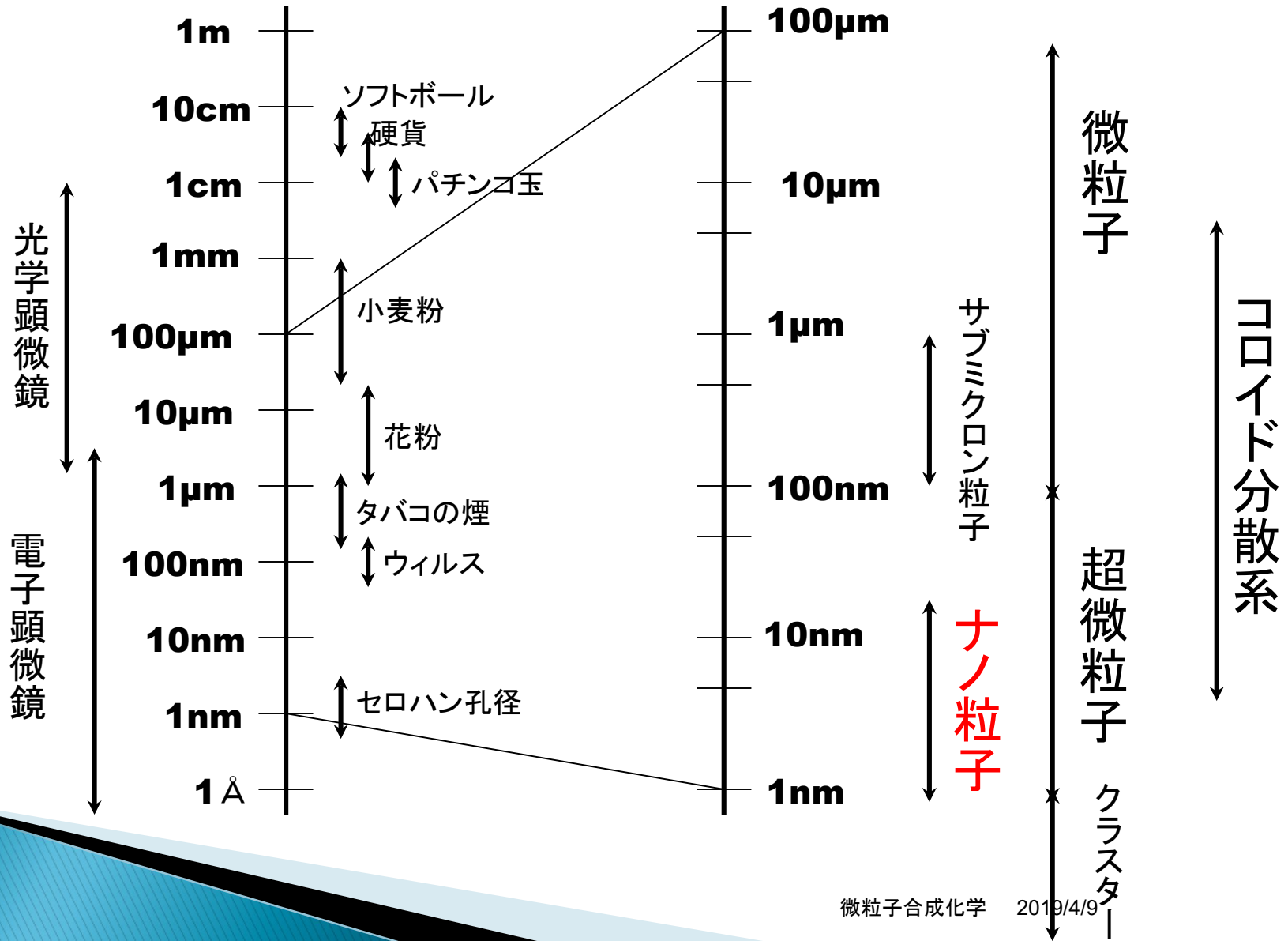
- ▶ フガシティという概念も基本的には同じ

コロイド化学への誘い

コロイドとは何か

- ▶ 理化学辞典にみるコロイド
 - 物質がふつうの光学顕微鏡では認められないが、原子あるいは低分子よりは大きい粒子として分散しているとき、コロイド状態にある、という。
- ▶ コロイド粒子自体は定義が難しく、分散状態にあるときのみを、コロイド状態、と定義できる
- ▶ では、巨大分子が溶けているのと、何が違うのだろうか？

粒子径による粒子の分類



生活の中のコロイド

身の回りのコロイドを見てみよう

身の回りのコロイド 温泉

別府・地獄めぐり 【血の池地獄】



この赤い温泉の原因は何か？

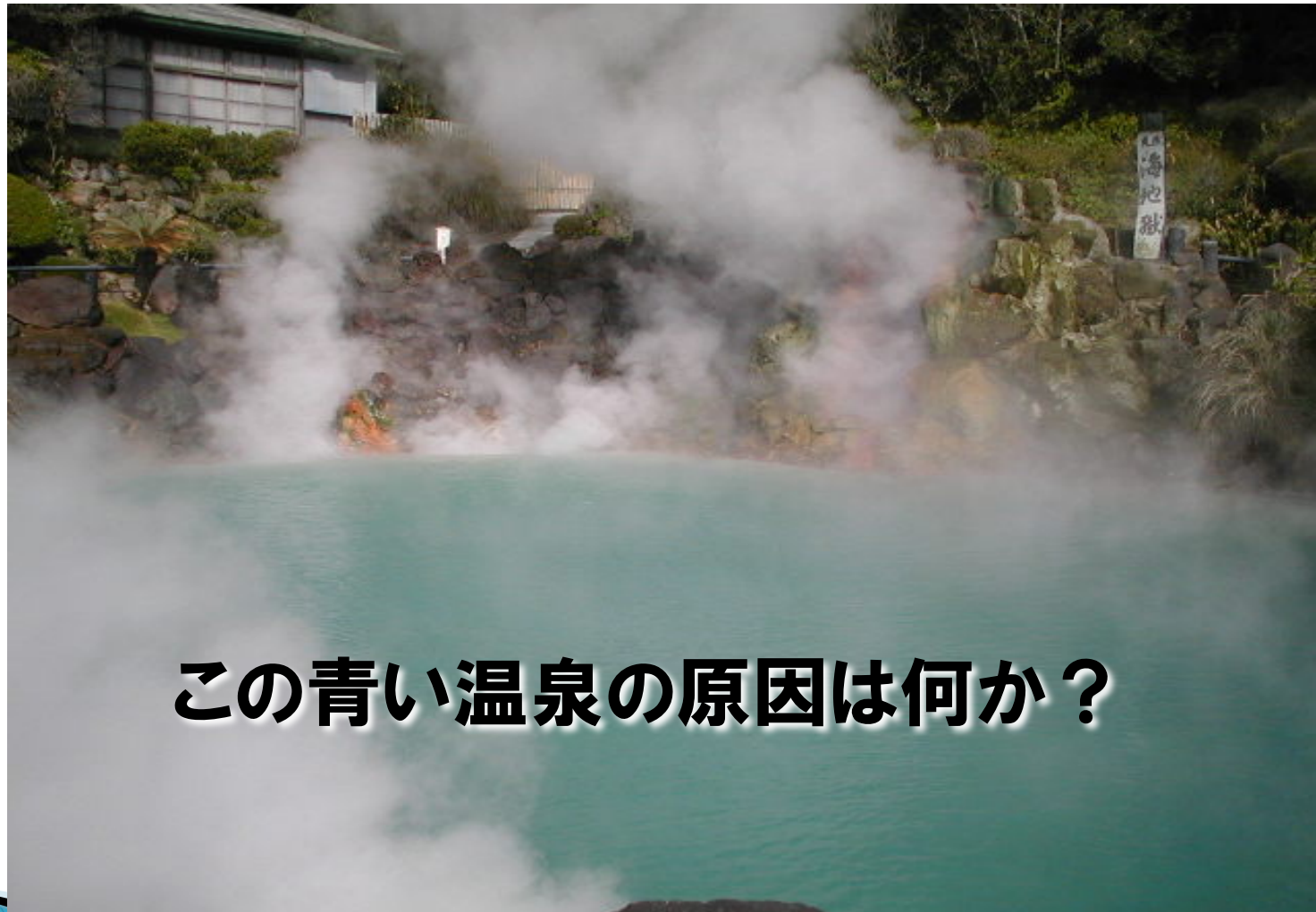
別府・地獄めぐり 【血の池地獄】

- ▶ 湧出量： 約1,800kl/日
- ▶ 泉質： 酸性緑礬泉
= 酸性-Fe(Ⅱ)-硫酸塩泉
- ▶ 泉温： 約78度



赤い色の原因は、第一鉄イオン(Fe(II))が酸化され、加水分解を起こして、固相析出した、水酸化鉄 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ あるいは、含水酸化鉄 FeOOH である。一部は、ヘマタイト Fe_2O_3 になっている。数ミクロン～数ミリの粒子であり、分散している。

別府・海地獄



この青い温泉の原因は何か？

別府・海地獄

- ▶ 従来は、硫酸第一鉄の青色とされてきた（公式には今も）
- ▶ ところが、成分分析すると、鉄イオンはほとんどない。
- ▶ なぜ、青色なのか。
- ▶ 海地獄のそばにある「神和苑」のお湯は、もっと青白い。

神和苑 温泉水 分析結果

京都大学地球熱学研究施設

	露天風呂流入口 (1997年11月4日)	露天風呂 #1 (1997年11月6日)	露天風呂 #2 (1997年11月9日)
水温 (°C)	75.6	42.1	43.5
pH	7.7	7.8	7.7
Na (mg/l)	1120	1140	1170
K (mg/l)	151	153	158
Ca (mg/l)	34.2	47.3	47.9
Mg (mg/l)	14.2	7.3	7.2
Cl (mg/l)	1680	1700	1700
SO ₄ (mg/l)	401	400	421
SiO ₂ #3 (mg/l)	466	444	406

#1 3日目：透明感のある青色

#2 6日目：白っぽい青色

#3 全シリカ

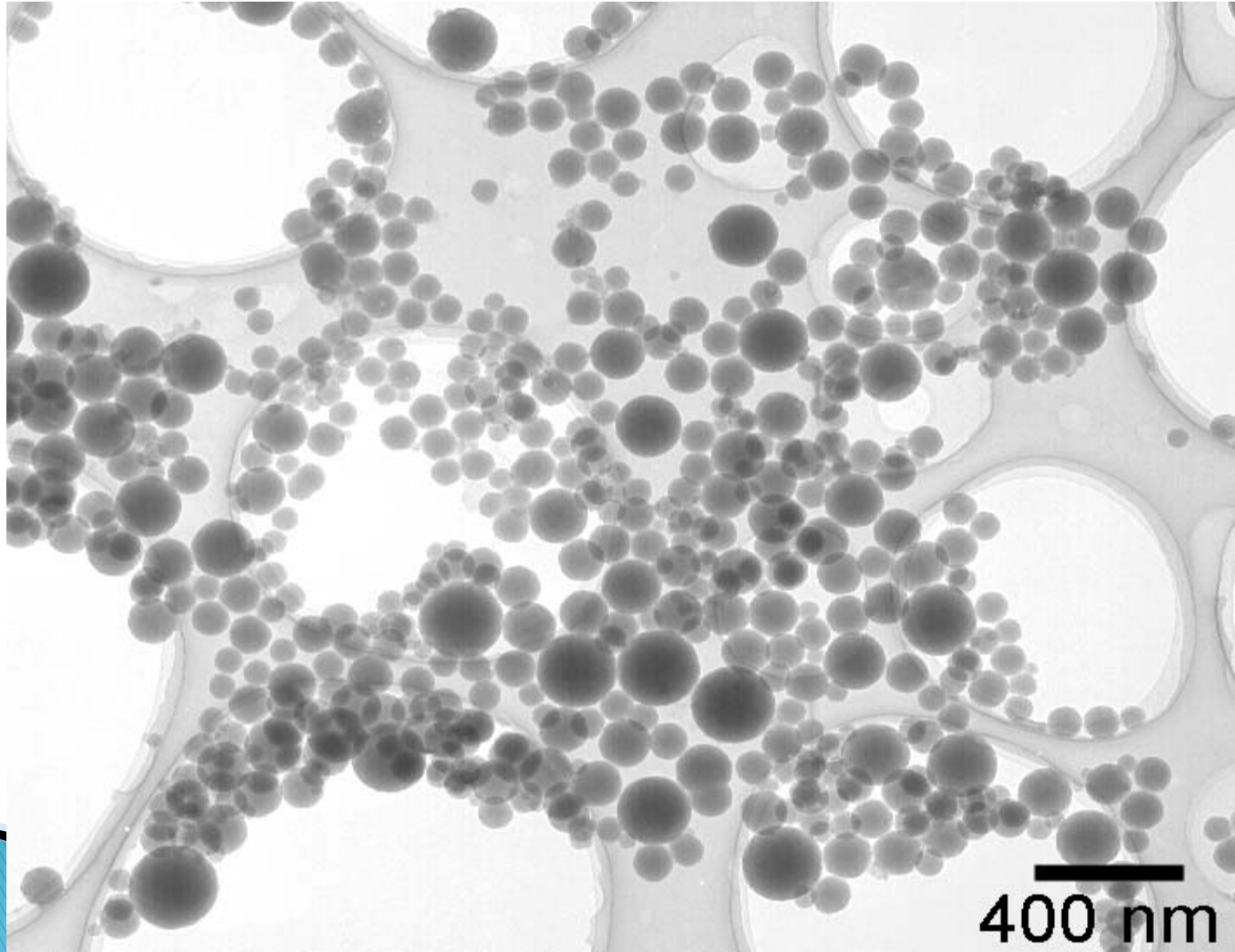
分析者：大沢信二・川村隆夫



青色の正体＝シリカコロイド

- ▶ このシリカコロイドは小さいためにまるで溶液のように見えたわけ。
- ▶ 光の波長よりも小さい。
- ▶ では、光の散乱現象はどうか

そのシリカコロイドの 電子顕微鏡写真



SiO₂(シリカ)微粒子

- ▶ 形は球形で、アモルファス(非晶質)であることがX線などの解析によってわかった。
- ▶ なお、FT-IRで分析したところ、SiO₂(シリカ)組成であることがわかった。
- ▶ 球形シリカ粒子は、高いアルカリ領域で加水分解により合成されるので、地下深部で高アルカリ、高温で生成したものと推測される。

なぜ、青いのか？

- ▶ Rayleigh散乱の概念で説明可能
- ▶ 粒径が小さくなると短い波長、つまり青色は散乱しやすい。
- ▶ 数十nm程度以下のシリカによって青色を散乱→懸濁液は青くなる

サイズパラメータ α は

$$\alpha = \frac{\pi d}{\lambda}$$

$\alpha \ll 1$ レイリー散乱

$\alpha \approx 1$ ミー散乱

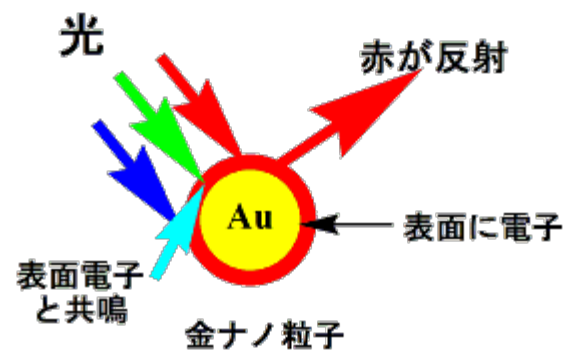
$\alpha \gg 1$ 幾何光学近似

レイリー散乱の散乱係数 k_s は

$$k_s = \frac{2\pi^5}{3} n \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)^2 \frac{d^6}{\lambda^4}$$

n :粒子数, d :粒子径, m :反射係数, λ :波長

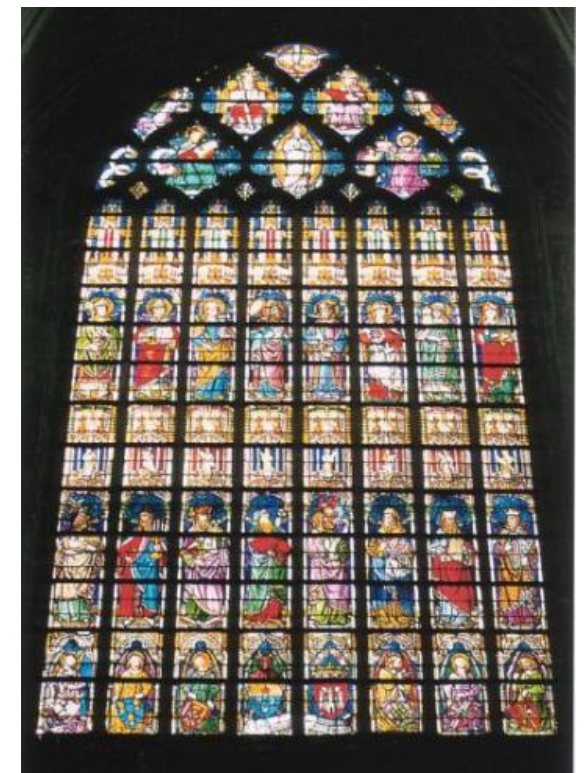
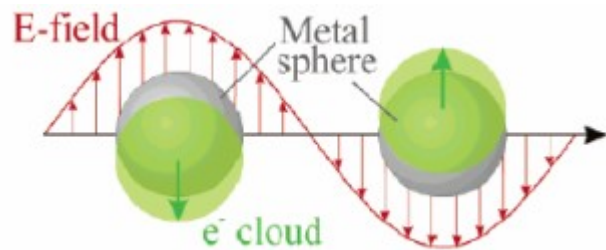
ステンドグラスの色は金ナノ粒子の表面プラズモン共鳴によるもの……



呈色する金ナノ粒子

表面プラズモン共鳴： (p. 434)

金属中の電子が光と相互作用を起こす現象。金属が、nm サイズの粒子状や針状の突起物の先端部が周期的に並ぶような特殊な構造となる場合、その微細な領域中で伝導電子と光が共鳴して、これまでの常識を覆すような非常に高い光出力をもたらすなどの効果を発現する



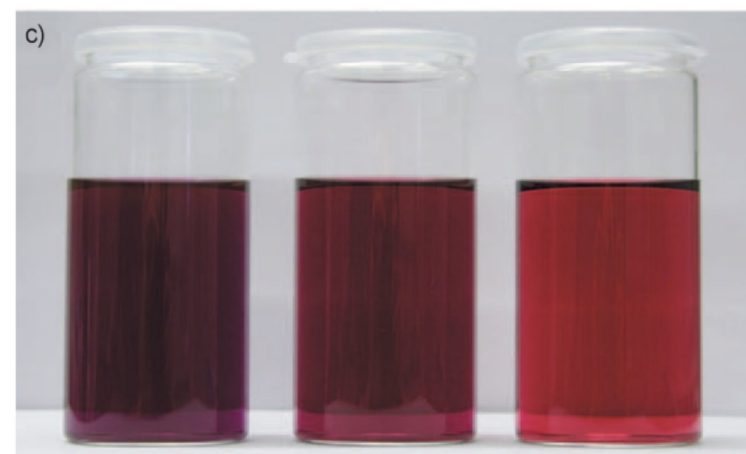
教会のステンドグラス



Late Roman
Lycurgus Cup

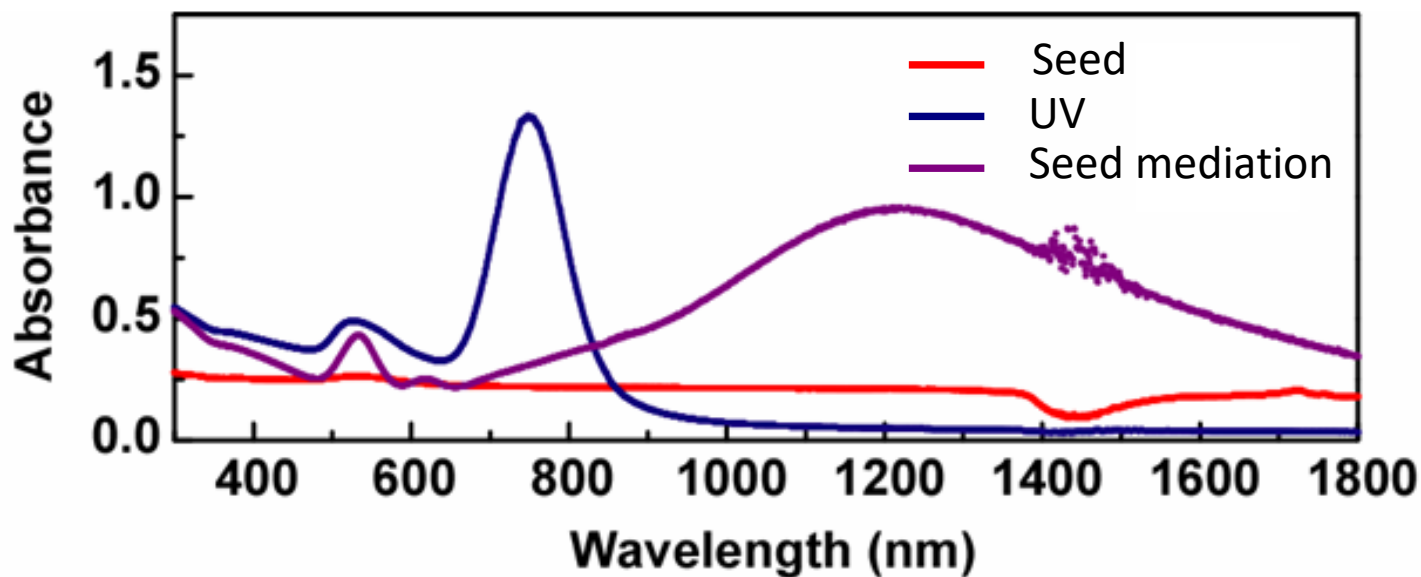
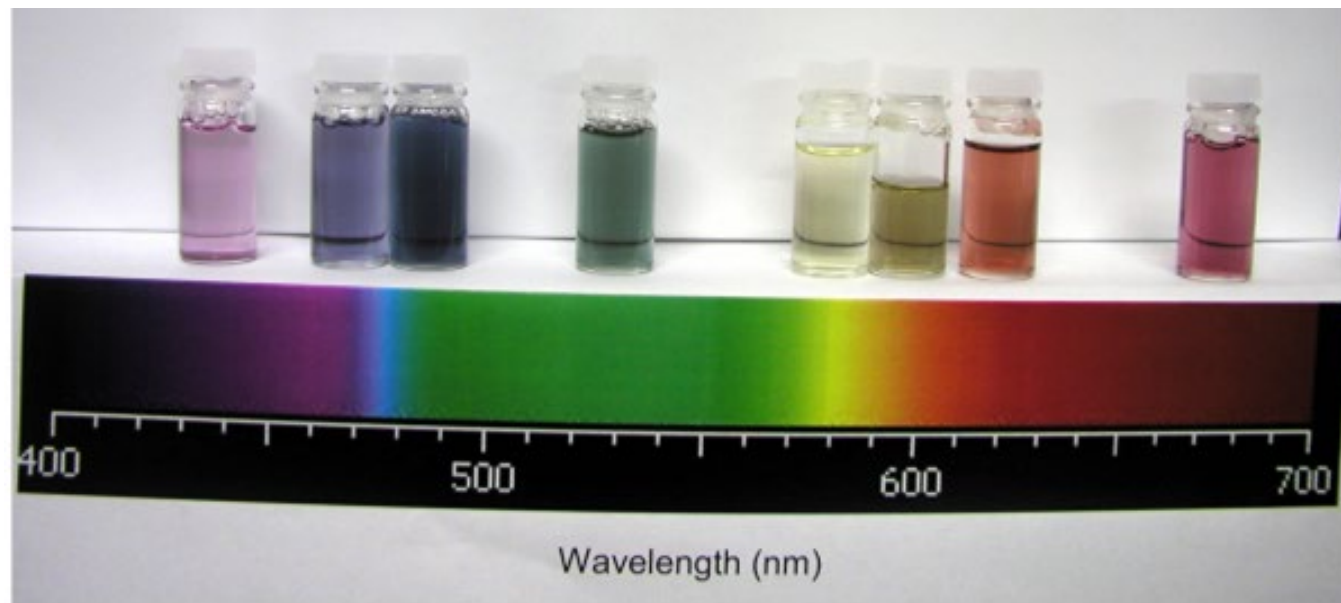
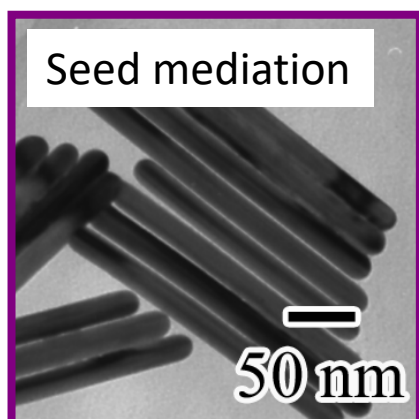
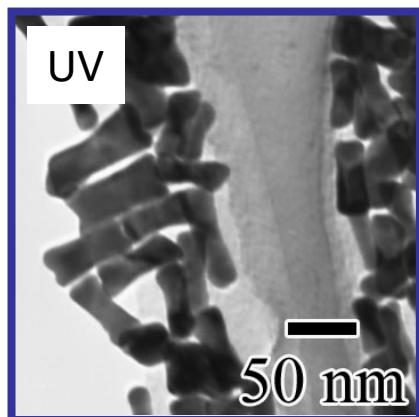
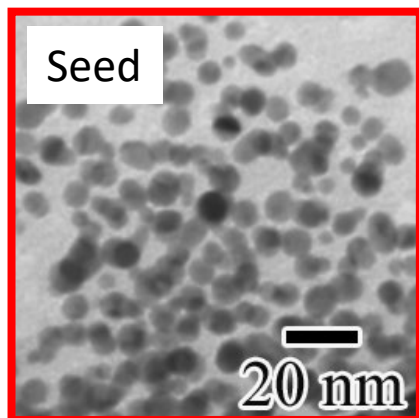


Baroque Ruby Glass



金ナノ粒子のコロイド分散液

金ナノ粒子の形態の変化による色の変化



アスペクト比の上昇に伴い長波長側に吸収波長がシフト

身の回りのコロイド 牛乳

牛乳



栄養素名	人乳	牛乳
エネルギー	65kcal	67kcal
たんぱく質	1.1g	3.3g
脂質	3.5g	3.8g
炭水化物(糖質)	7.2g	4.8g
灰分(ミネラル等)	0.2g	0.7g
カリウム	48mg	150mg
カルシウム	27mg	110mg
リン	14mg	93mg
マグネシウム	3mg	10mg
ビタミンA(レチノール当量)	47 μ g	39 μ g
ビタミンK	1 μ g	2 μ g
ビタミンB ₁	0.01mg	0.04mg
ビタミンB ₂	0.03mg	0.15mg
ビタミンB ₁₂	Tr	0.3 μ g
パントテン酸	0.50mg	0.55mg

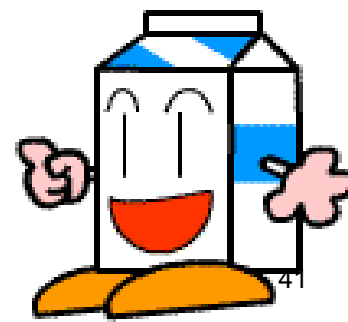


五訂日本食品標準成分表より：100g 当たり

水

乳脂肪

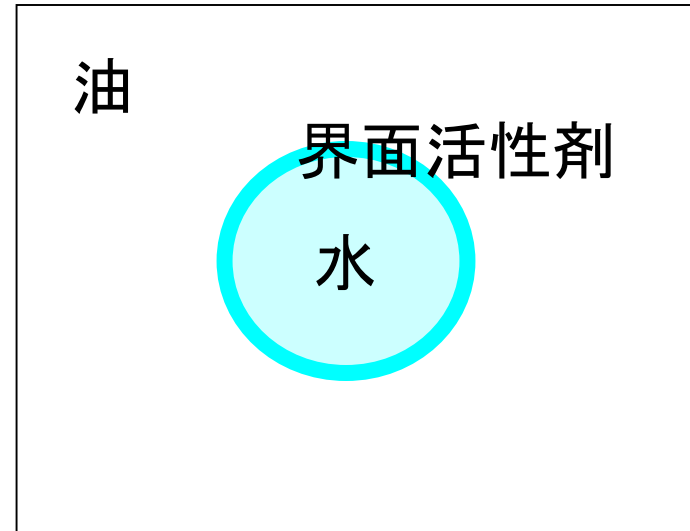
タンパク質



牛乳はO/Wエマルション



O/Wエマルション

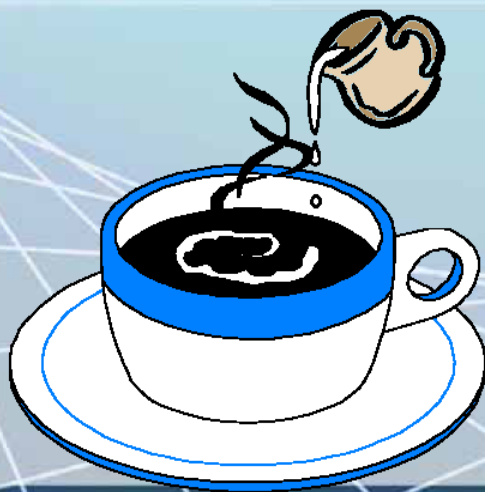


W/Oエマルション

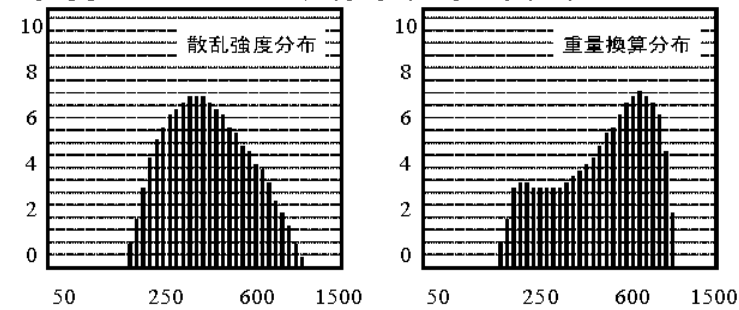
●食品エマルジョンの粒径分布測定

～異なるメーカーの珈琲用ミルクの粒径比較～

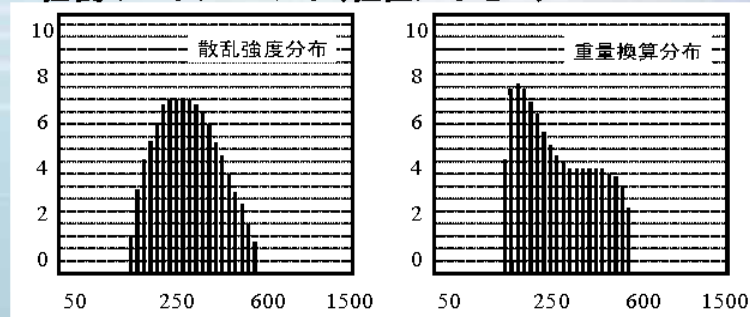
メーカーの異なる食品エマルジョンの粒径分布の比較例として、市販の珈琲用フレッシュミルクの粒径分布を比較した。



a) A社製 フレッシュミルク(粒径分布が広い)



b) B社製 フレッシュミルク(粒径が小さい)



b) C社製 フレッシュミルク(粒径が大きい)

