

Synthetic Chemistry of Fine Particles, 2021

微粒子合成化学・講義

<http://www3.tagen.tohoku.ac.jp/~mura/kogi/>

E-mail: mura@tohoku.ac.jp

多元物質科学研究所 村松淳司

第8回小テスト実施中...

- ▶ 各Classroomの「課題」を見てください。
- ▶ 小テストは, 9:20まで。
- ▶ 必ず全員回答し, 送信して提出してください。
- ▶ そうしないと出席になりません。
- ▶ 9:20過ぎでの提出は減点対象です。
- ▶ 10:20を過ぎると, 欠席となります。
- ▶ 今日の講義内容はClassRoom内に, PDF形式で, ありますので, 予めダウンロードしても良いです。

講義計画

4月13日	第1回 講義紹介・物理化学の本質について 終了
4月20日	第2回 生活の周りのナノ粒子・コロイド 終了
4月27日	第3回 生活の周りのナノ粒子・コロイド 終了
5月11日	第4回 微粒子の分散・凝集
5月18日	第5回 微粒子の分散・凝集
5月25日	第6回 DLVO理論－詳説
6月1日	第7回 DLVO理論－詳説
6月8日	第8回 単分散粒子の合成理論
6月15日	第9回 機能性ナノ粒子の液相合成
6月22日	第10回 機能性ナノ粒子の液相合成
6月29日	第11回 環境触媒
7月6日	第12回 吸着現象と触媒
7月13日	第13回 単分散粒子合成と触媒調製法
7月20日	第14回 単分散粒子合成と触媒調製法 休講
7月27日	第15回 微粒子合成化学（Zoomは9:10頃開始予定．小テストは9:20まで）

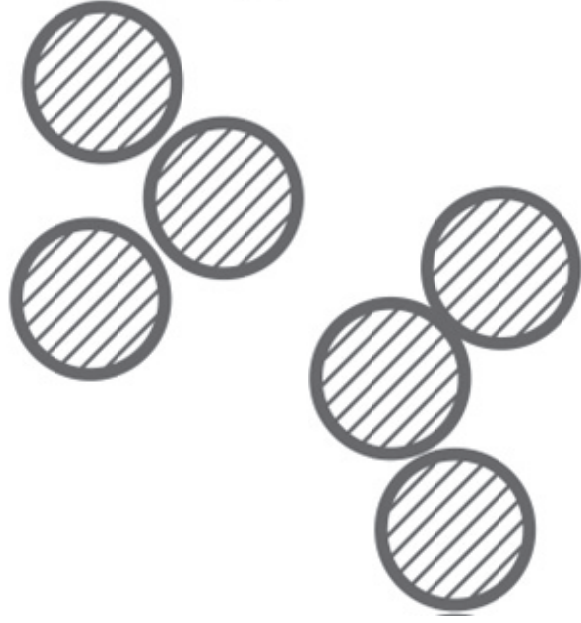
コロイド Colloid

分子が集まって、普通の顕微鏡で見えない程度の粒
となって、浮きただのような状態で存するもの

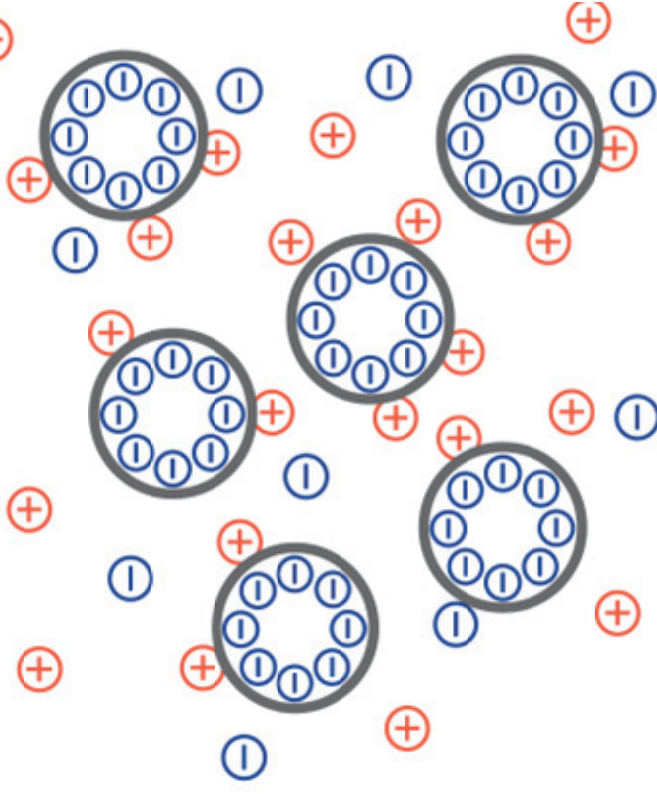
分散と凝集

ただよっている状態が「分散」、
不安定になって固まりになった状態が「凝集」

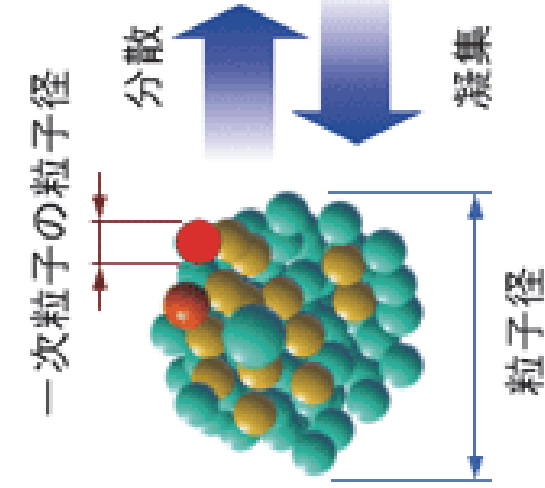
生活の中のコロイド



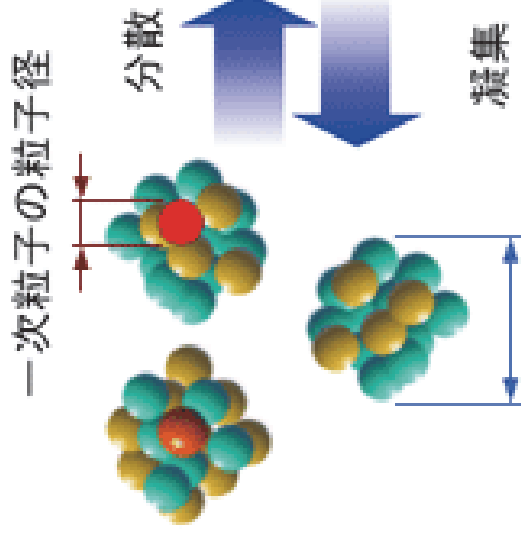
凝集



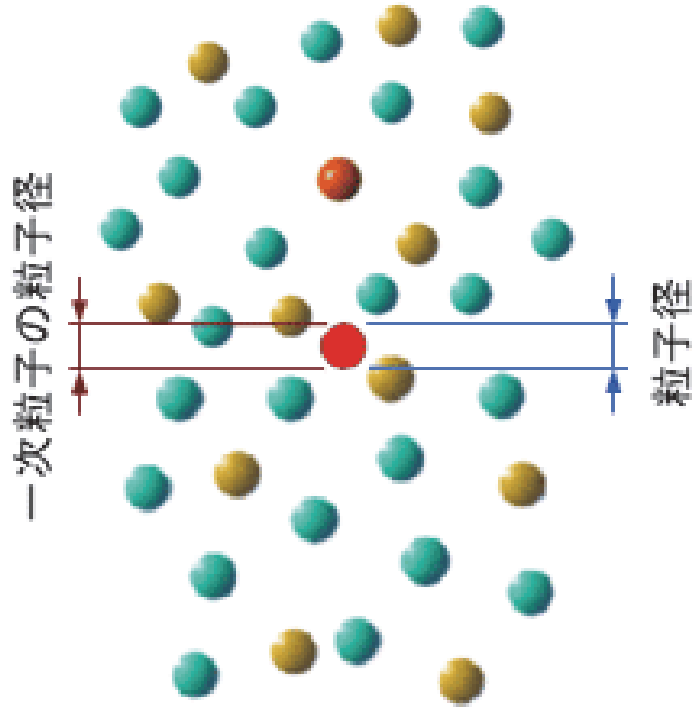
コロイド分散



2021/6/8



微粒子合成化学



DLVO理論

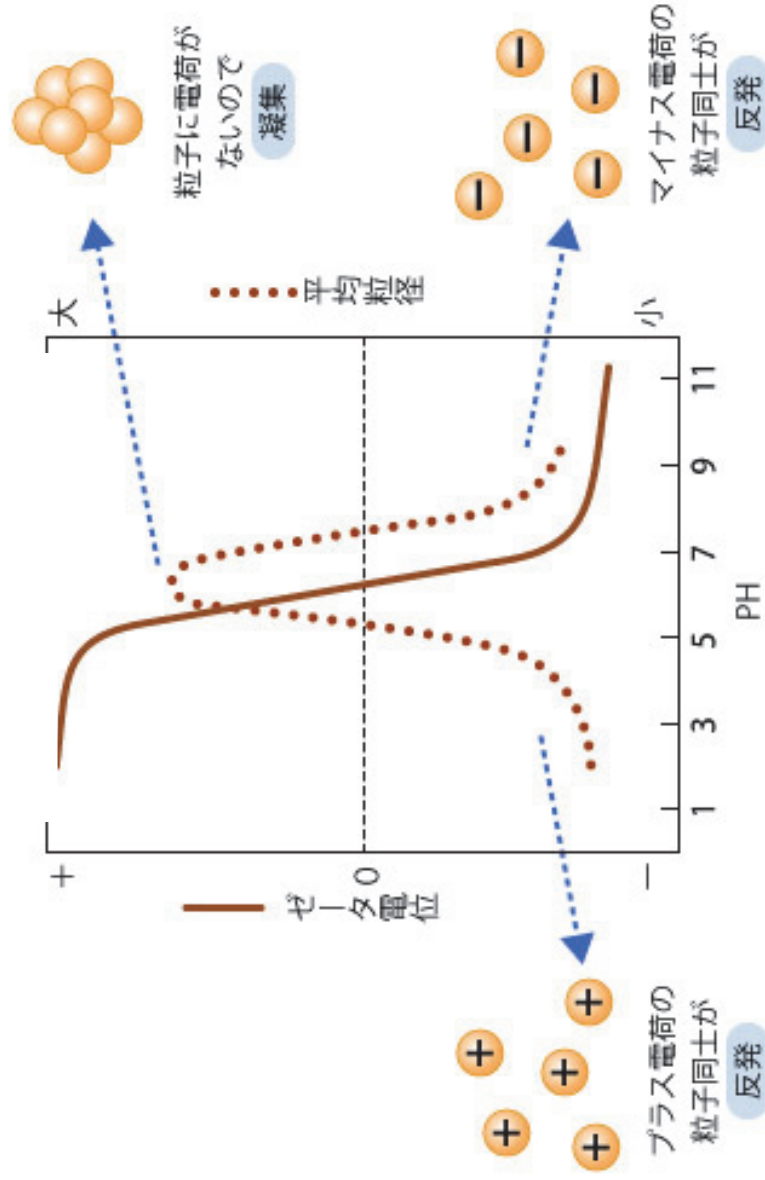
6

- Derjaguin, B.V, and Landau, L., Acta Physicochim. USSR, 14, 633 (1941).
- Verwey, E.J.W. and Overbeek, J.T.G., "*Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*," 1948, Elsevier.

分散・凝集

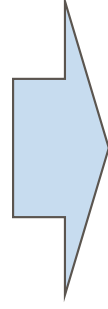


図2. 粒子の等電点と分散



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とただよっている
- 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

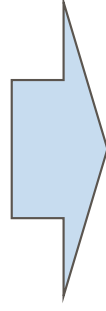
分散と凝集（平衡論的考察）

■ 凝集

- van der Waals力による相互作用

■ 分散

- 静電的反発力



- 粒子表面の電位による反発

凝集

分散

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_{H} : van der Waals力による相互作用エネルギー

V_{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_{H} : van der Waals力による相互作用エネルギー

V_{el} : 静電的反発力による相互作用エネルギー

V_{total} が正 → 粒子は分散

V_{total} が負 → 粒子は凝集

靜電的反発力

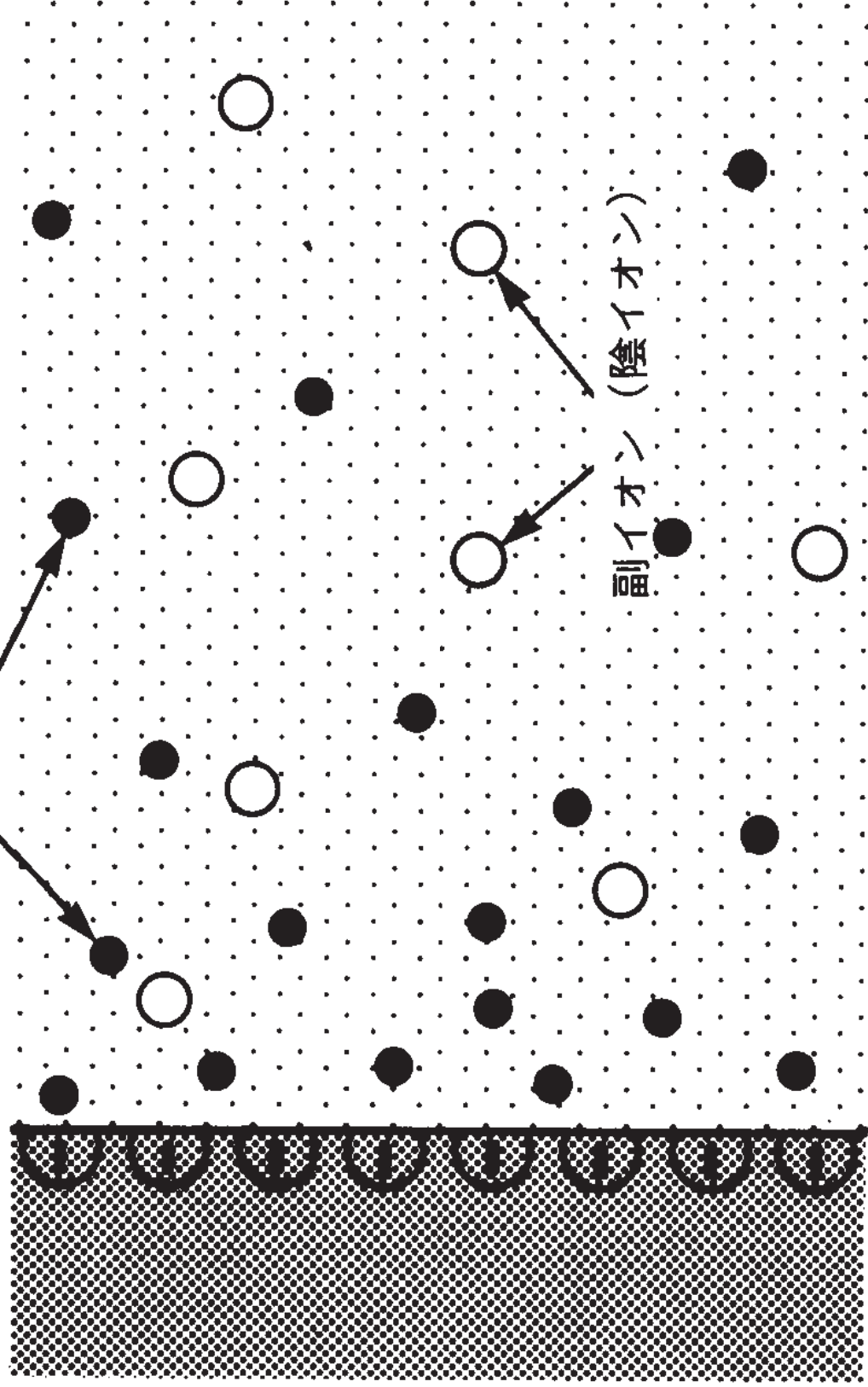




静電的反発力

- 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

対イオン (陽イオン)



副イオン (陰イオン)

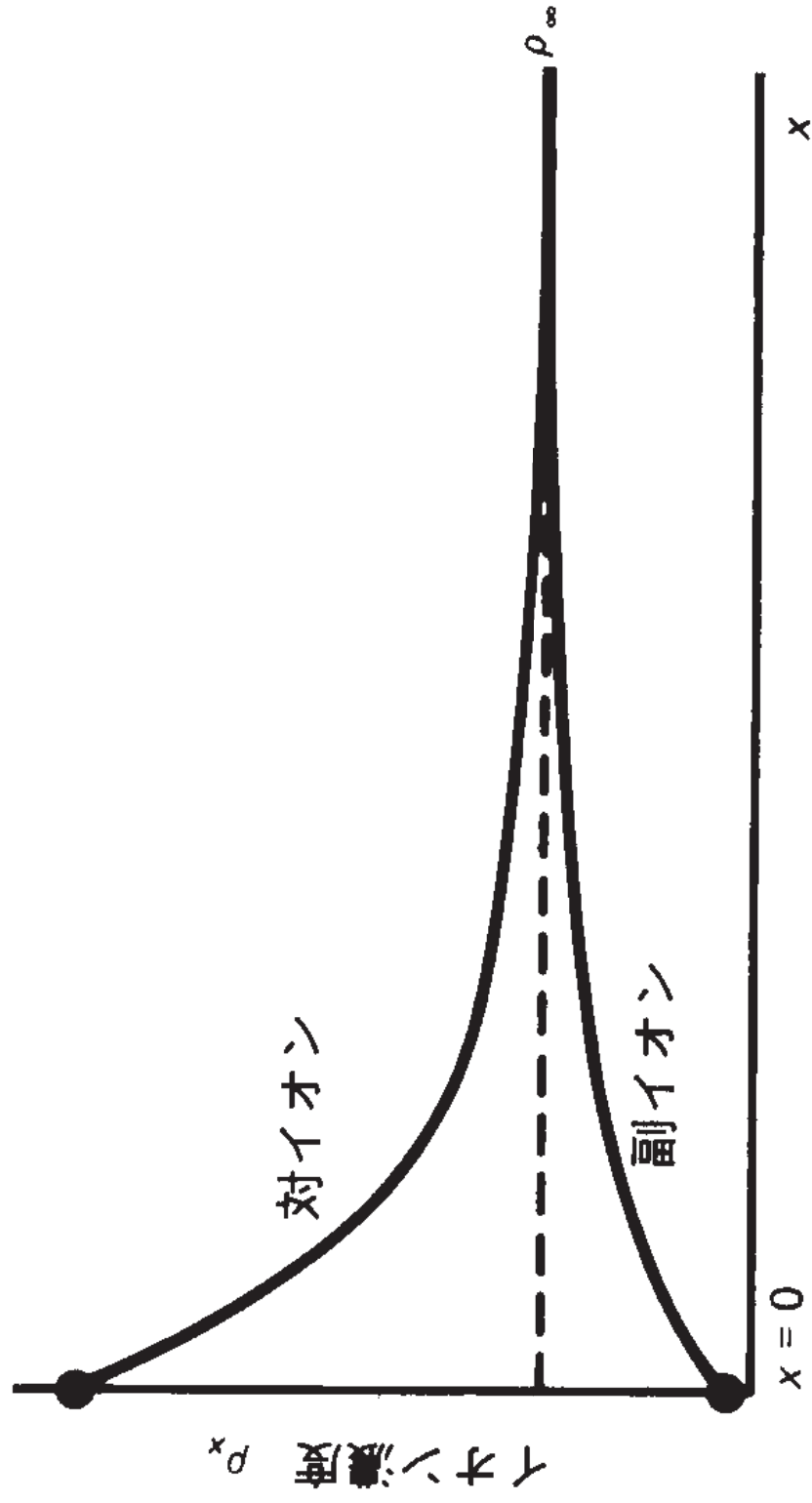


図 帯電表面近くでは、対イオン（表面電荷と逆符号の電荷）が蓄積し、一方副イオンは不足する。下のグラフは1-1電解質の場合である。ここで、 ρ_∞ はバルク濃度である。



電位は遠ざかると下がる

- Helmholtz理論
- Gouy-Chapman理論
- Stern理論

表面電位 ϕ_0

Helmholtz理論

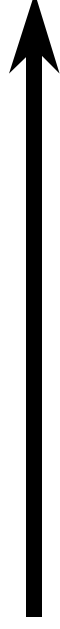
溶媒中
(バルク)

ζ 電位

表面

0

距離



表面電位 ϕ_0

表面

Gouy-Chapman理論

拡散二重層

溶媒中
(バルク)

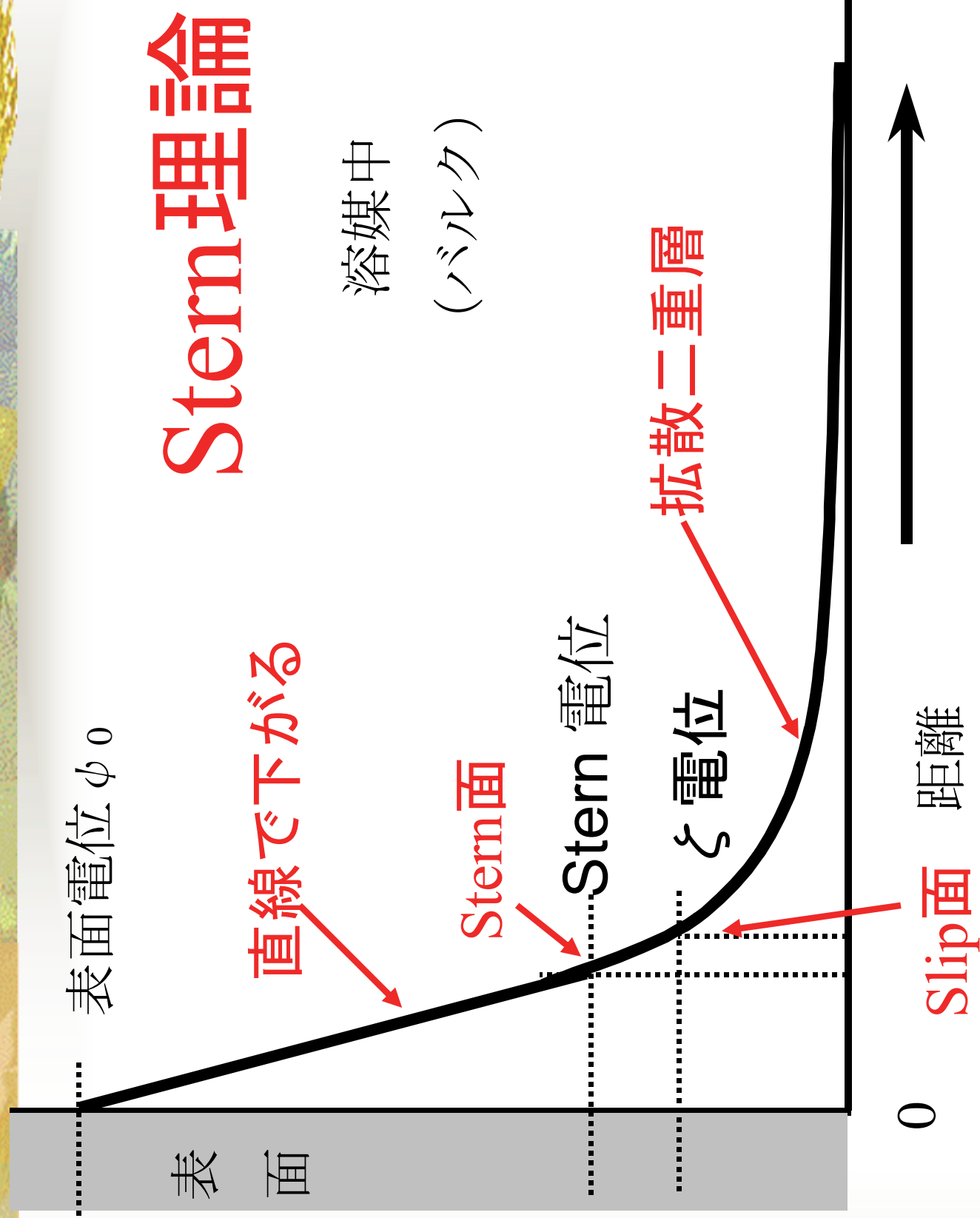
ζ 電位

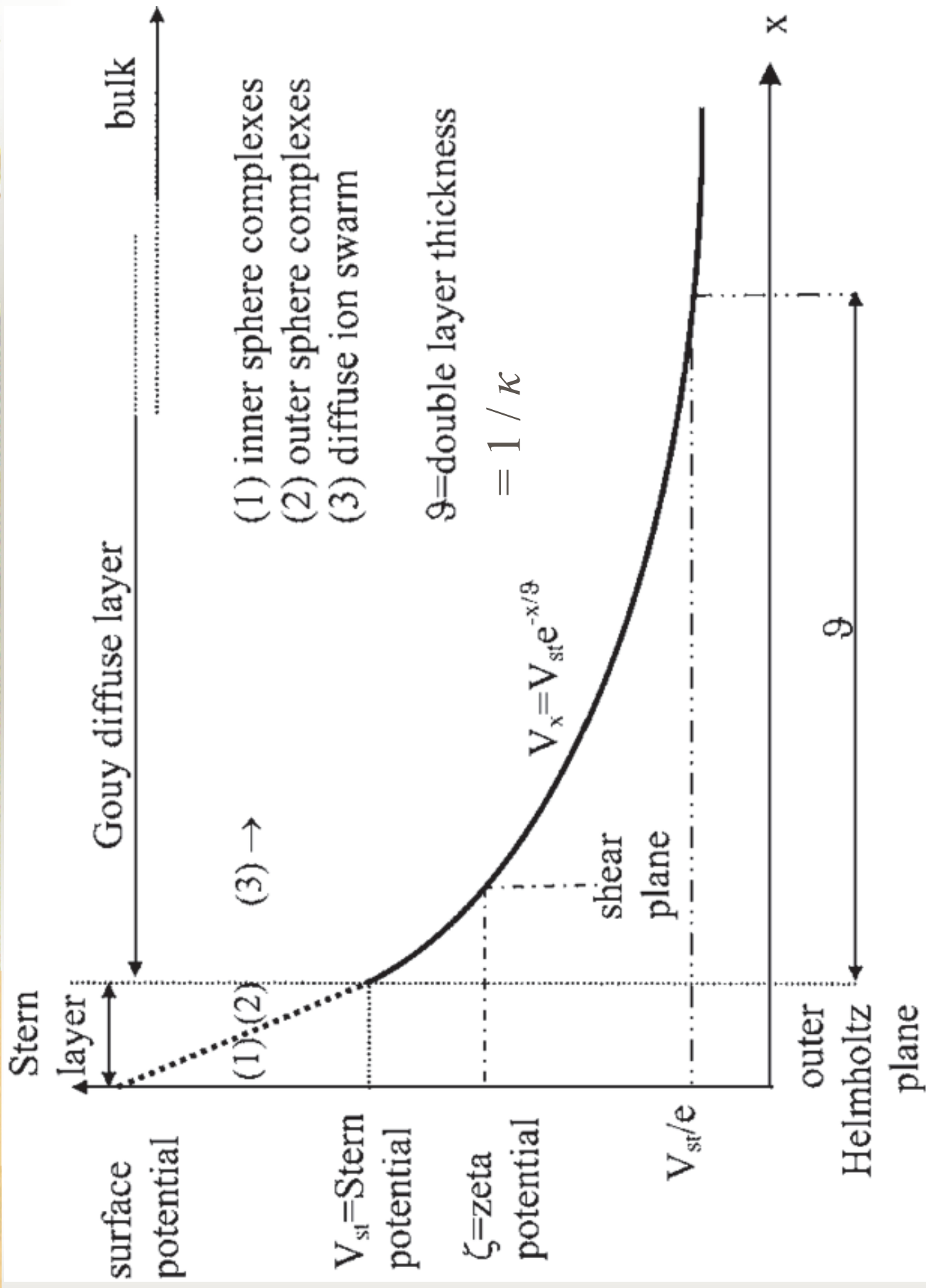
0

距離

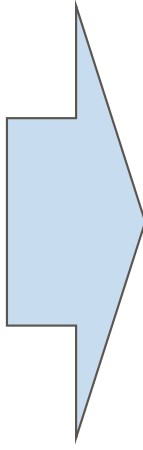


Stern理論





現実的にはどう考えるか

- 実測できるのは ζ 電位
 - ζ 電位 = Stern電位と置ける
 - それなら、 ζ 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

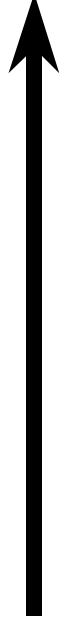
表面電位 ψ_0 = Stern 電位 ψ_d と考える

表面

溶媒中
(バルク)

0

距離



1. 拡散層中のイオンの濃度はボルツマン分布に従う

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

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

- 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
- ψ : 問題にしている点における電位
- $+, -$: 陽イオン、陰イオンを表す

表面の電位：

ψ_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 : cat $\psi_0 = 0$

拡散層内における電位は、Poisson の式

$$\Delta\psi = \text{div}(\text{grad } \psi) = \frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} = -\frac{\rho}{\varepsilon_r\varepsilon_0} \quad (3)$$

を基礎にして求められる。

ε_r : 溶液の比誘電率

ε_0 : 真空の誘電率

ρ : 電荷密度

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

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

従って、
平板電気二重層に対する、Poisson-Boltzmann 式は、
(3),(4)式から x 方向だけを考えると

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

(5)式を積分して、

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

$ze\psi/kT \ll 1$ なら、(5)式は、

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

$$\text{ただし、} \kappa^2 = \frac{2nz^2e^2}{\varepsilon_r\varepsilon_0kT} \quad (8)$$

25°C水溶液では特に

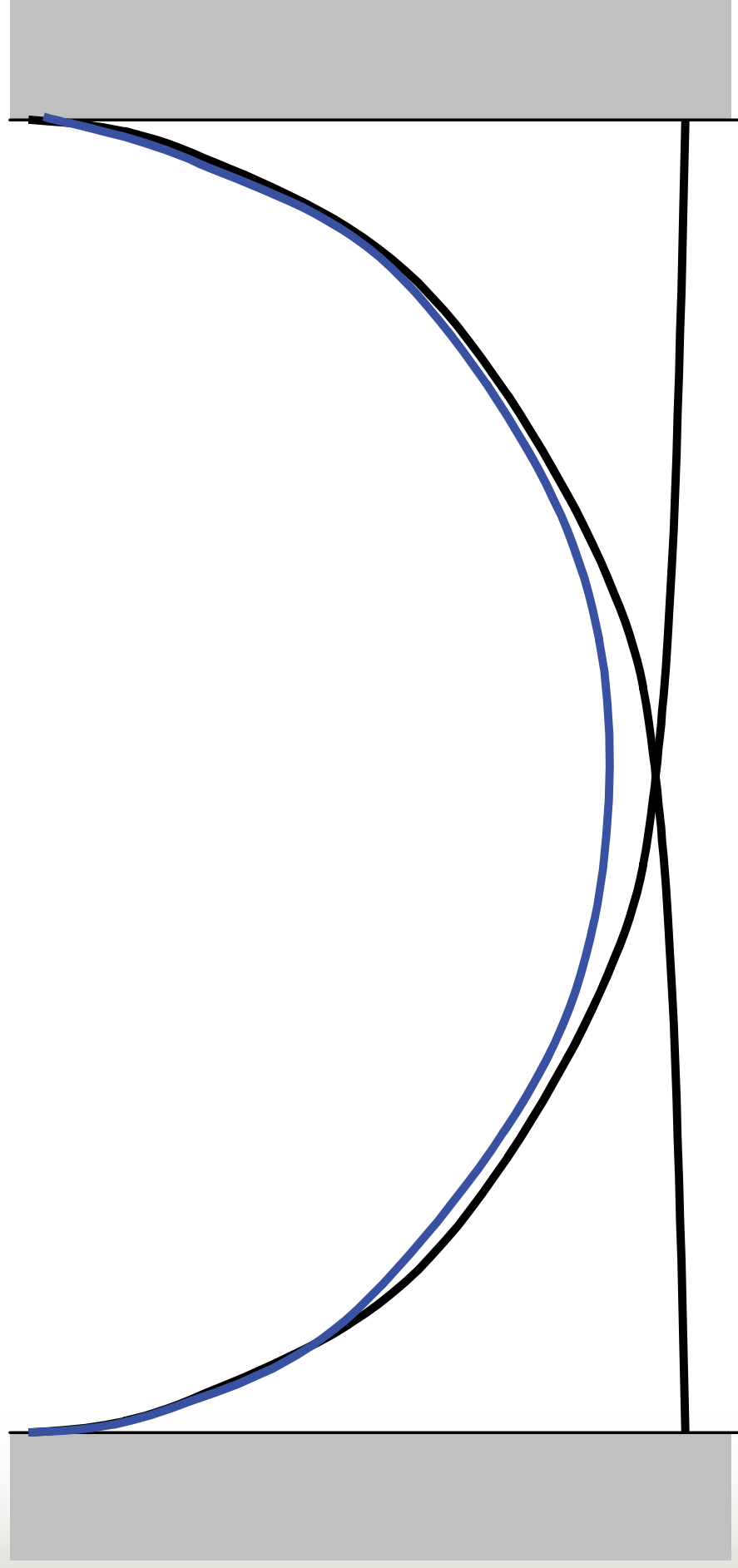
$$\kappa = 3.3 \times 10^9 z\sqrt{c} \quad (9)$$

(7)式を解くと、

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

この κ 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

溶液中の2枚の平行平板（板間距離： h ）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 よりも大きく、板は反発力を受ける
板の接近過程で表面の電位 ψ_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)

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

相互作用が弱ければ、 $\psi_{h/2}$ は単独の電気二重層の電位 $\psi_{s(h/2)}$ の 2 倍と考えて、
 $ze\psi / 4kT \ll 1$ then $\tanh(ze\psi / 4kT) \cong ze\psi / 4kT$
より、(6)式から、

(この近似は、後述するようには、
 $\psi < 20 \text{ mV}$ 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)式で

$$ze\psi_{h/2} / kT \ll 1 \text{ then } P_R(h) \cong nkT \{ze\psi_{h/2} / kT\}^2$$

より、これに(18)式を代入して、

(この近似は、 $kh > 1$ 、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、

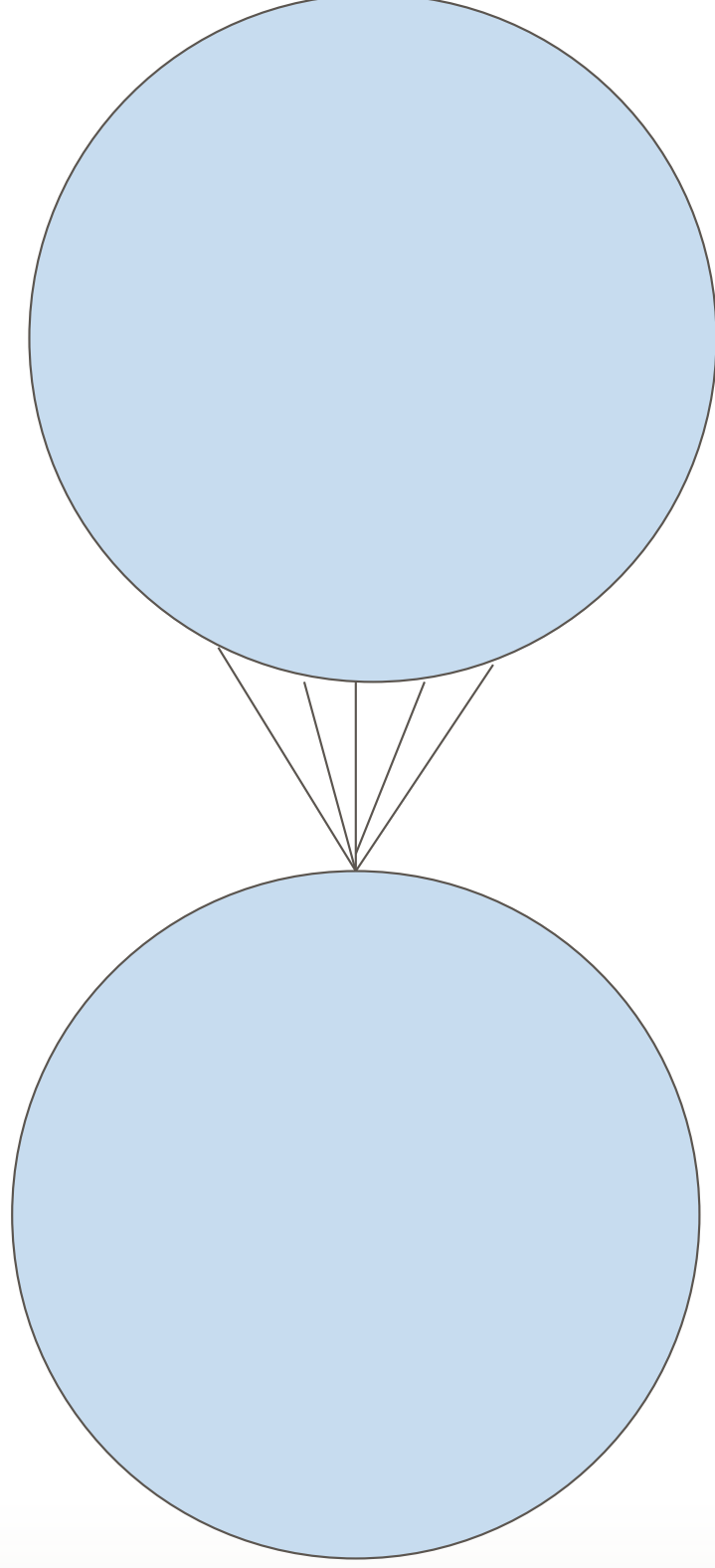
$$P_R(h) = 64nkT\gamma^2 \exp(-kh) \quad (20)$$

従って、平板間の電気二重層の相互作用エネルギーは

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

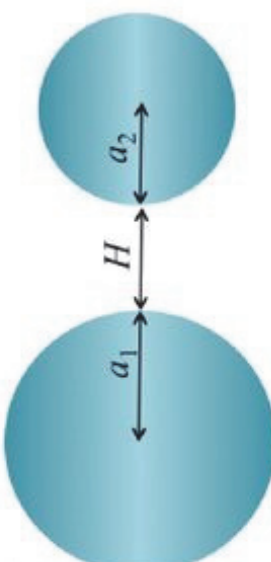
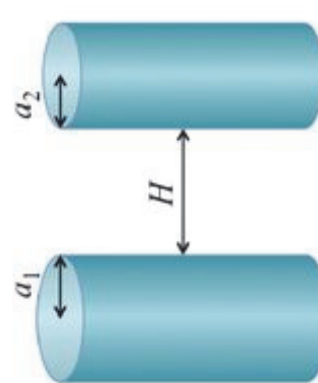
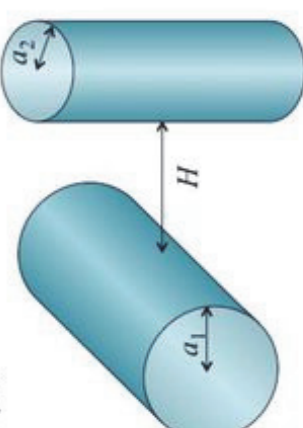
(21)

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

<p>2球</p>  <p style="text-align: center;">$V_{\text{sp}}(H) = \frac{2\pi a_1 a_2}{a_1 + a_2} \int_H^\infty V_{\text{pl}}(h) dh$</p> <p style="text-align: center;">Sphere 1 Sphere 2</p>
<p>平行2円柱</p>  <p style="text-align: center;">$V_{\text{cy}\parallel}(H) = \sqrt{\frac{2a_1 a_2}{a_1 + a_2}} \int_H^\infty V_{\text{pl}}(h) \frac{dh}{\sqrt{h-H}}$ (per unit length)</p> <p style="text-align: center;">Cylinder 1 Cylinder 2</p>
<p>交差2円柱</p>  <p style="text-align: center;">$V_{\text{cy}\perp}(H) = 2\pi \sqrt{a_1 a_2} \int_H^\infty V_{\text{pl}}(h) dh$</p> <p style="text-align: center;">Cylinder 1 Cylinder 2</p>

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 の球形粒子の相互作用エネルギーは

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

いま、

$ze\psi_0 / 4kT \ll 1$ 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、

$\psi_0 = 103 \text{ mV}$ のとき成立、

$\psi_0 = 20 \text{ mV}$ 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、 20 mV 以下でこの近似は成り立つとしてよい)

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

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

(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 力の近似式

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

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

A は Hamaker 定数

全相互作用エネルギーは

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

$$V_T(H) = \frac{2\pi a \sigma^2}{\kappa^2 \epsilon_r \epsilon_0} \exp(-\kappa H) - \frac{aA}{12H} \quad (32)$$

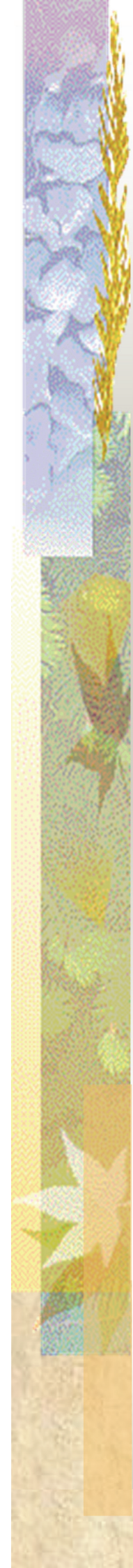
が得られる。
あるいは、

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

式の意味を考える



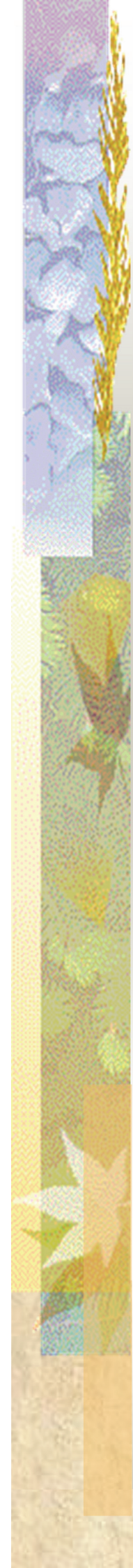
溶液条件によってどう変わるのか


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

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

a は粒子サイズ

とすると、変化するのは κ だけ


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

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

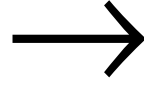
z イオンの価数

T 絶対温度

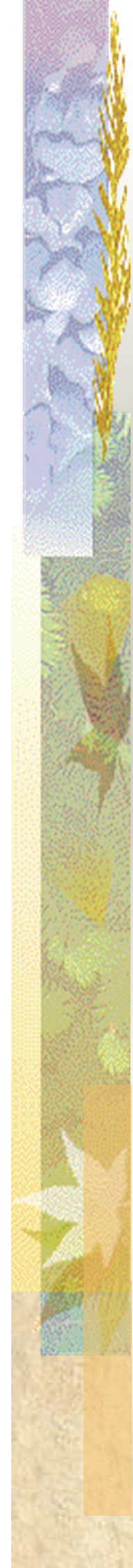
n イオンの濃度 → 増加

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

電気二重層斥力

相互作用エネルギー W

距離 (nm)

5

(b)

W_s

全相互作用

van der Waals 引力

10

0

W

0

(a)

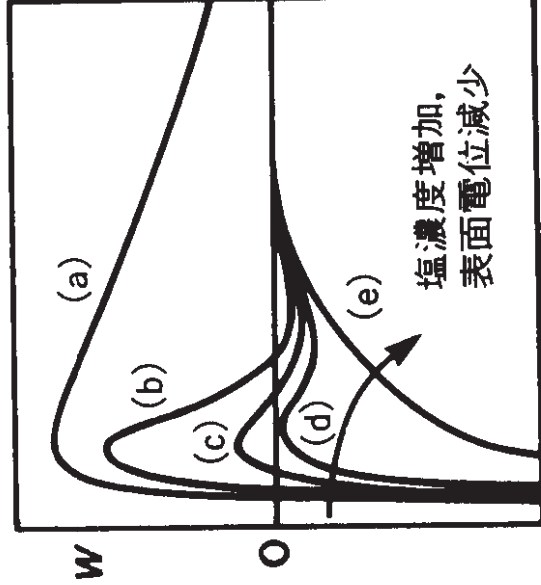
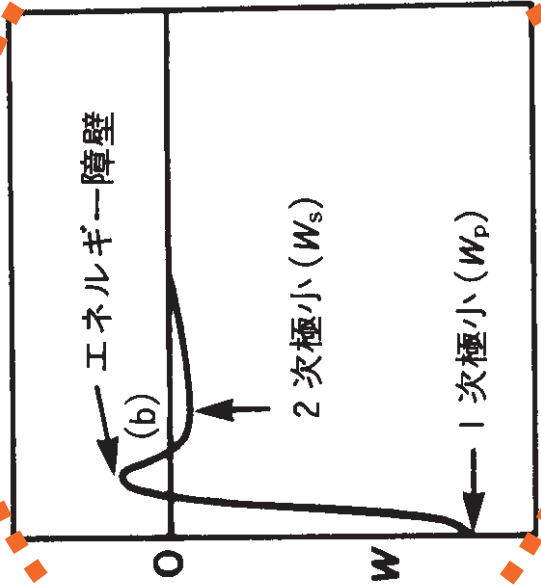
(b)

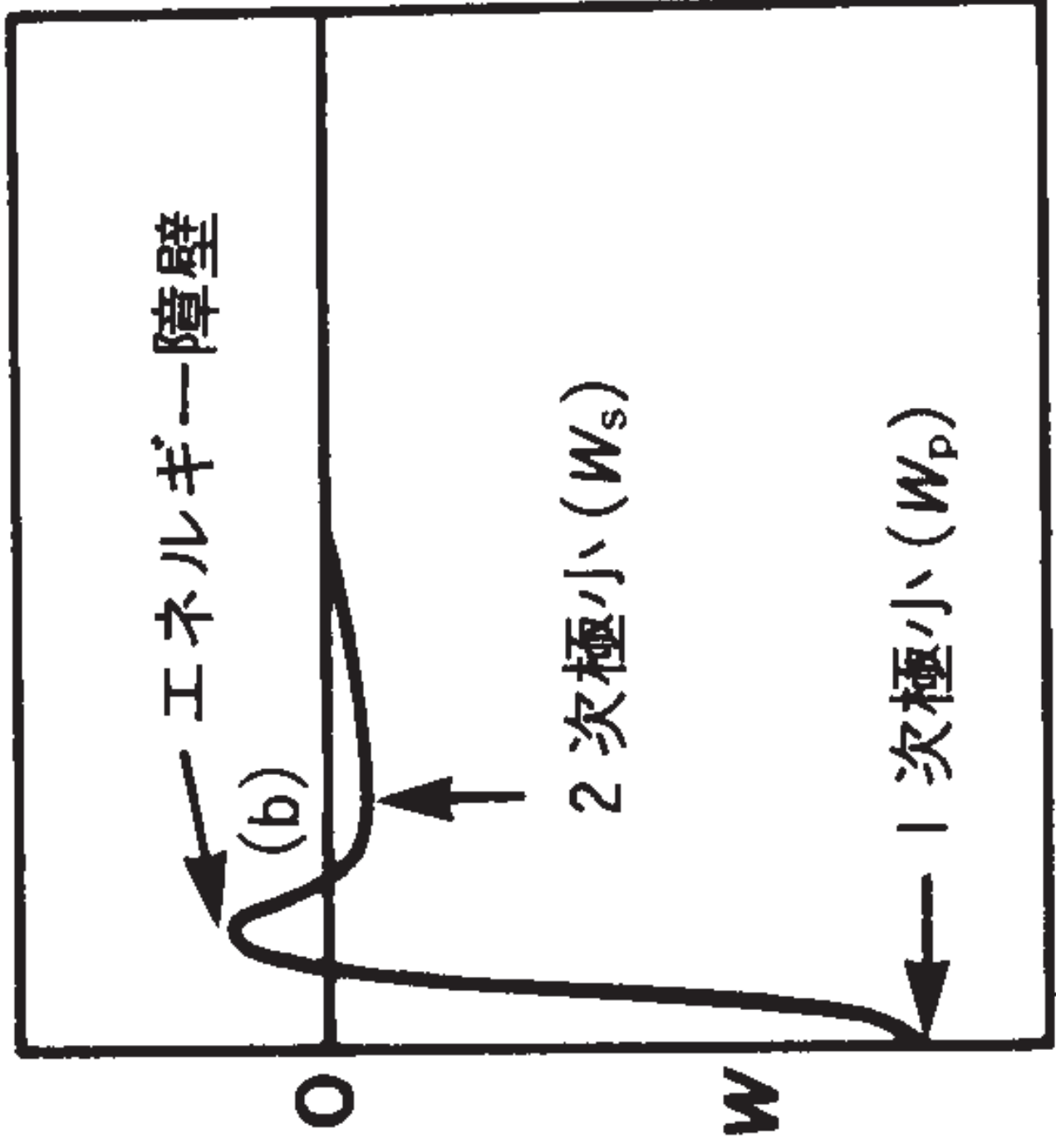
(c)

(d)

(e)

塩濃度増加,
表面電位減少





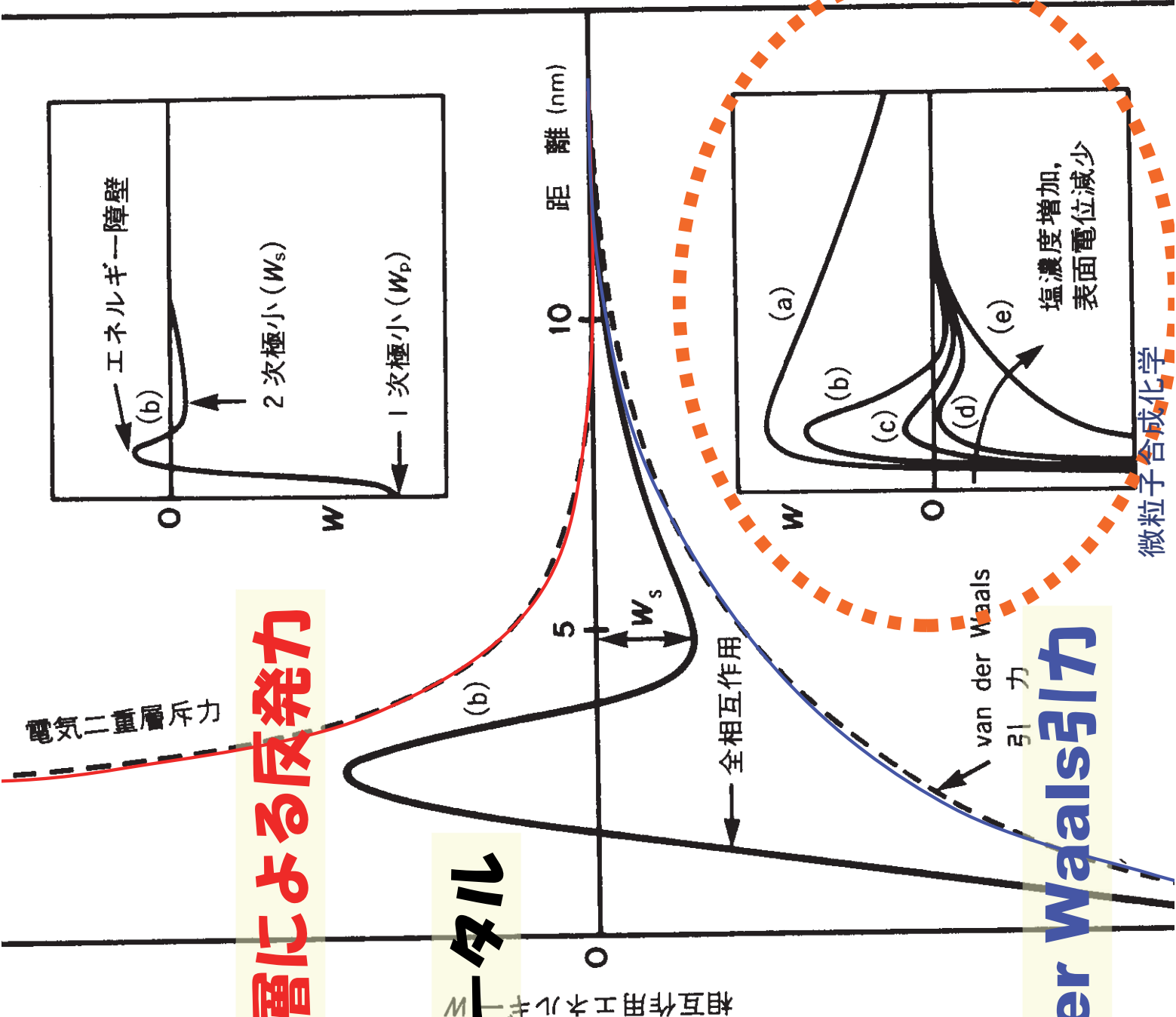
電気二重層による反発力

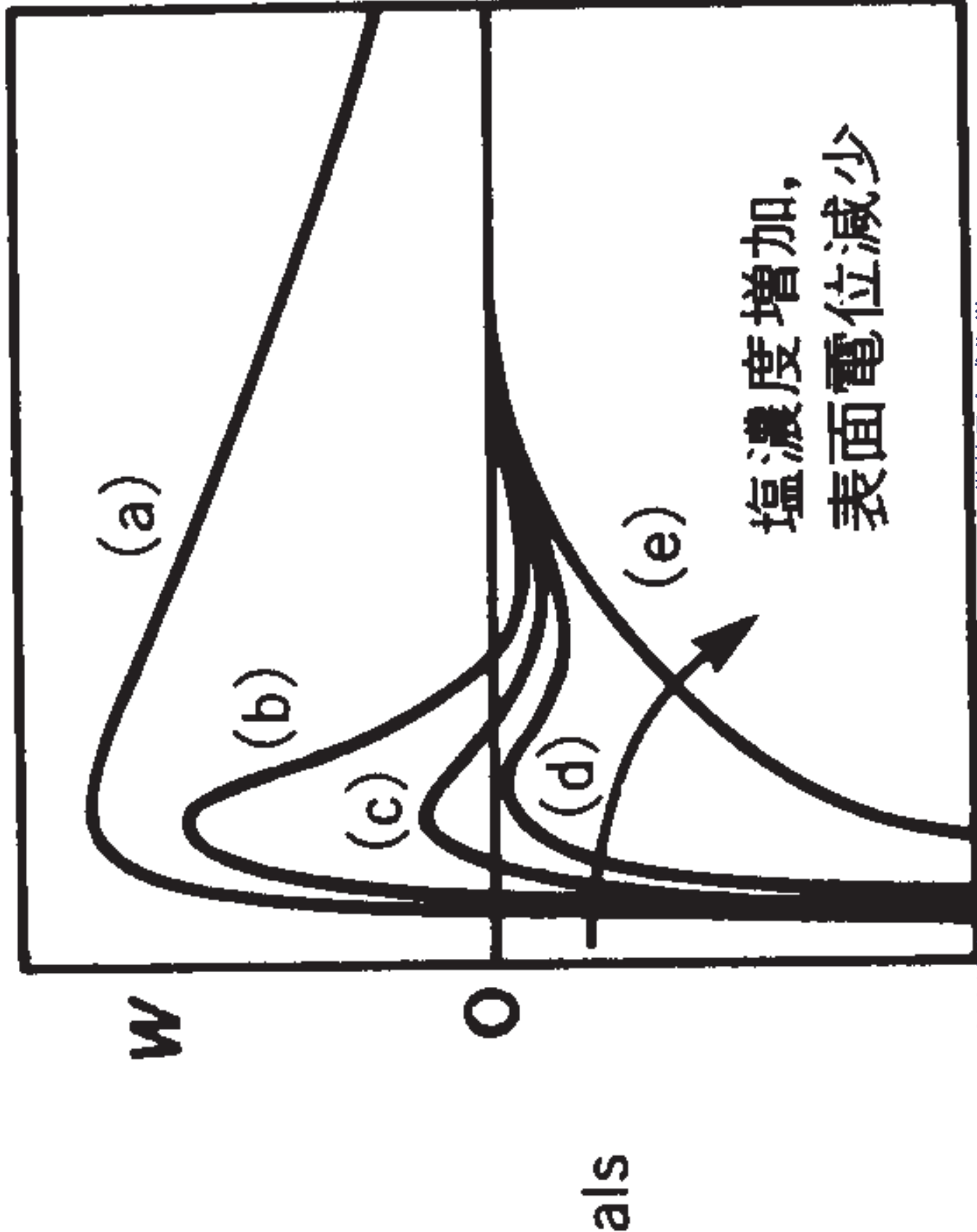
トータル

van der Waals力

2021/6/8

微粒子合成化学





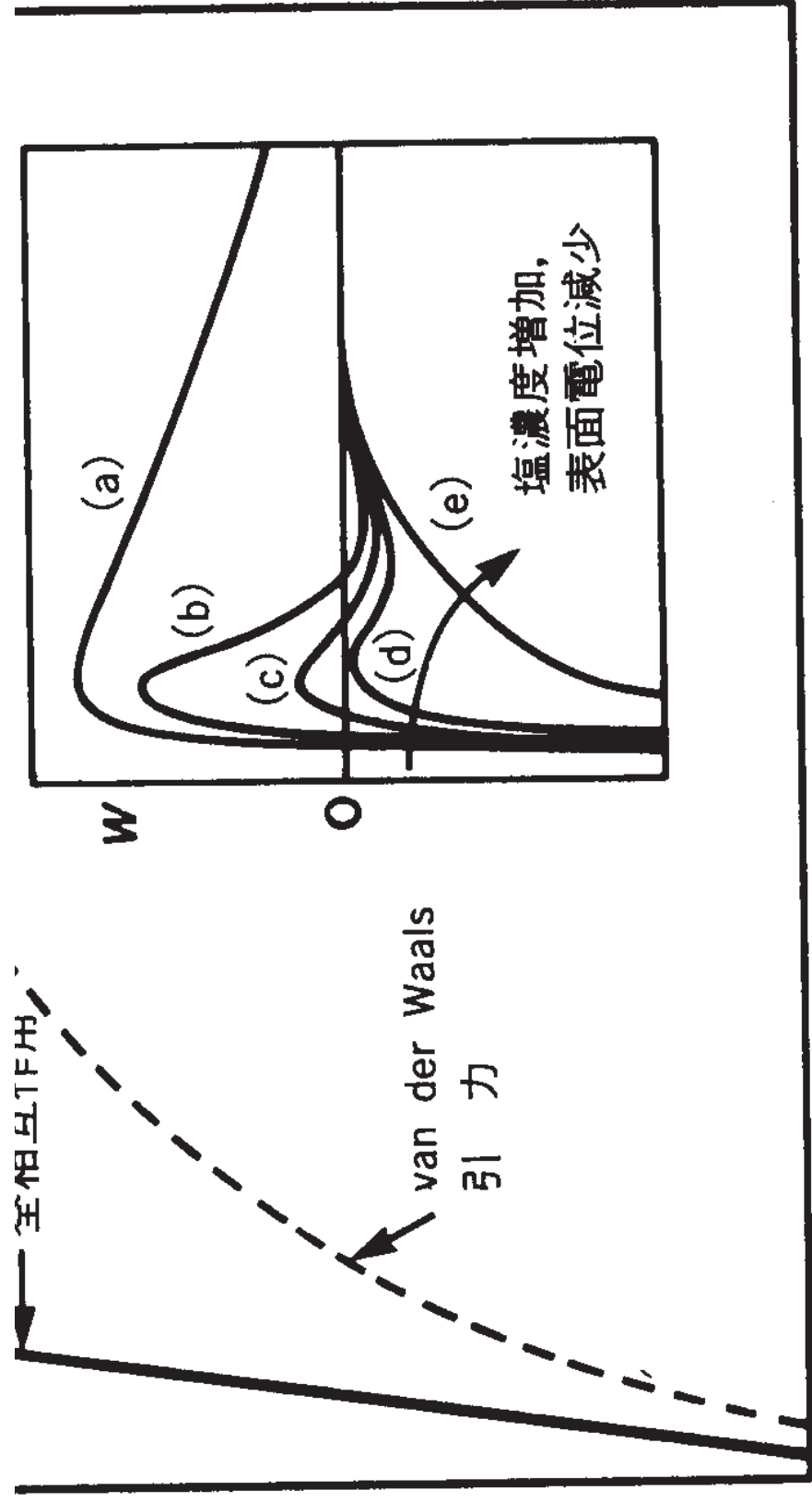
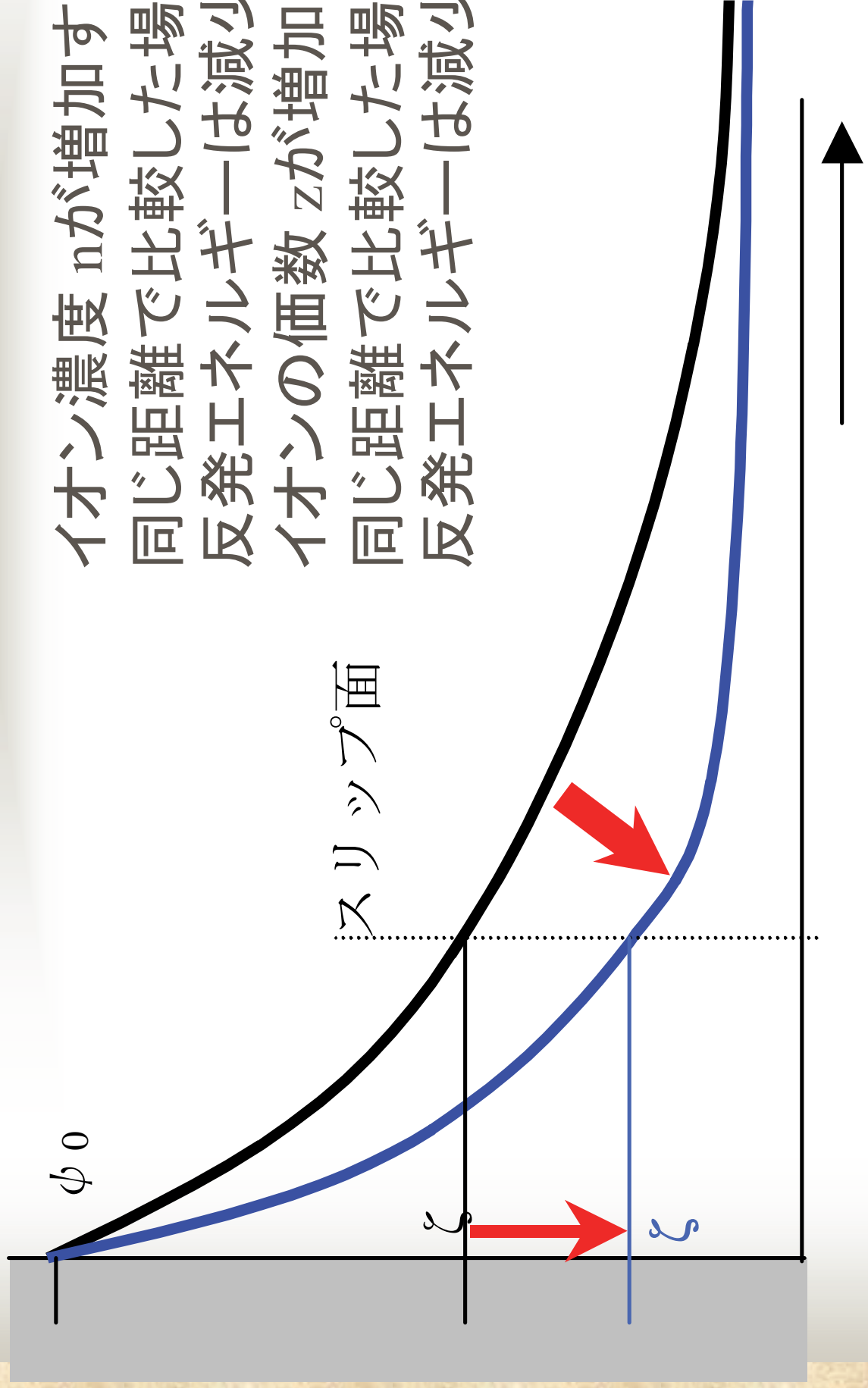


図 DLVO 相互作用のエネルギー対距離プロファイルの模式図

- (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だ, 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急速に合一する。

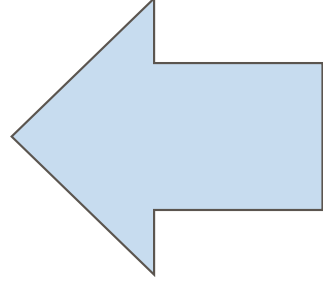
イオン濃度 n が増加すると、
 同じ距離で比較した場合の
 反発エネルギーは減少する
 イオンの価数 z が増加すると、
 同じ距離で比較した場合の
 反発エネルギーは減少する



λ_D 電位は減少する

距離

電解質＝塩を入れると沈殿する



DLVO理論が証明

4. 急速凝集理論の考え方と工業事例

2021/6/8

凝集を利用する

「別府・海地獄」に、戻ろう！



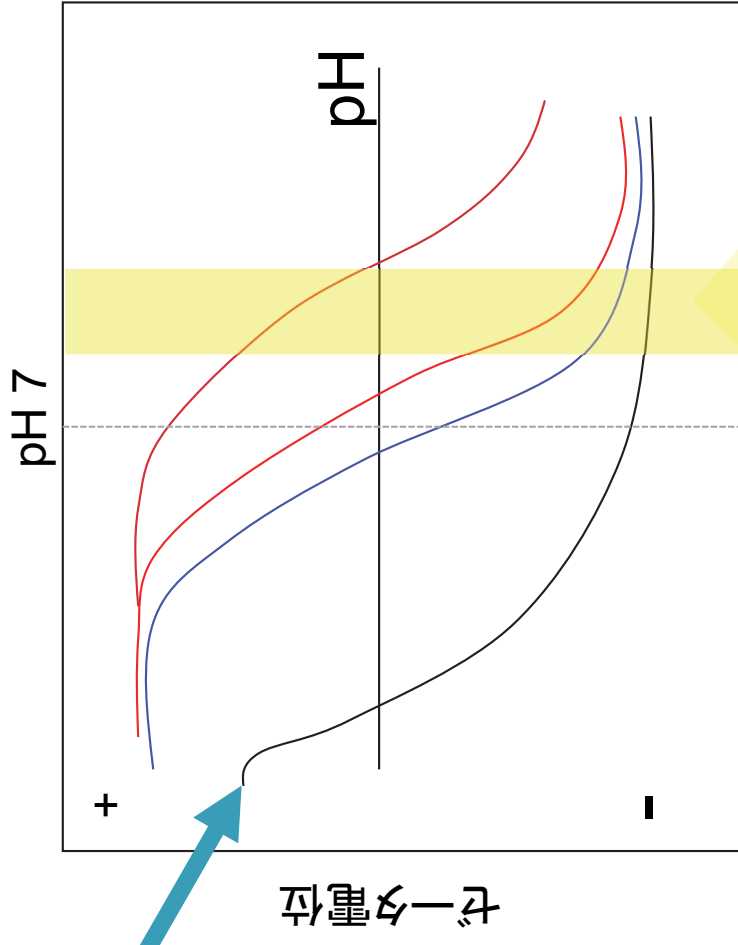
**青色の原因のシリカコロイドは
なぜ、光の波長より小さかったのか**

なぜ、シリカ粒子は波長よりも小さかったのか
それは、凝集せず、安定に水の中で分散していたからだ！

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

- ▶ SiO_2 2~3
- ▶ TiO_2 6~8
- ▶ Fe_2O_3 6~8
- ▶ ZrO_2 7~9
- ▶ Al_2O_3 7~9
- ▶ MgO 9~11



海地獄の温泉水のpH: 8~9

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した。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。



弱アルカリ性温泉で、湯どうふが溶ける！



豆腐は重曹水(弱アルカリ性水溶液)で溶ける！

- 豆腐は重曹で弱アルカリ性溶液になり溶ける！



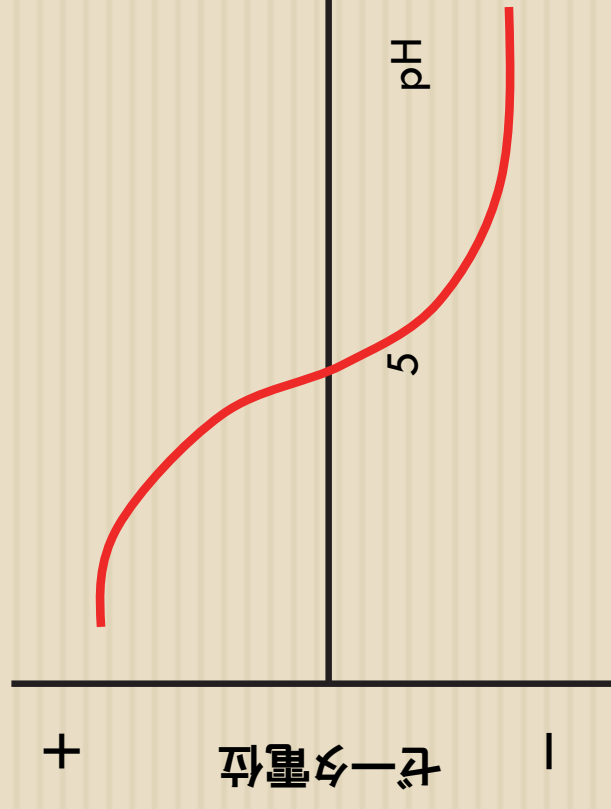
嬉野温泉名物
「温泉湯豆腐」

重曹 = 炭酸水素ナトリウム NaHCO_3

豆腐

62

- 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
- 等電点付近では木毛凝集
- pHを上げると分散



嬉野温泉の成分

- 嬉野温泉は、ナトリウム-炭酸水素塩・塩化物泉（重曹泉）。弱アルカリ性（pH7.5-8.5）ナトリウム含有量：試料1kg中400-500mg程度。
- 豆腐を凝固させる、カルシウムやマグネシウムの量が少ないため、豆腐をpH効果で、分散させる。
- これは一般に言われるような、タンパク質を分解しているわけではなく、「分散」という物理化学現象。



豆腐 「急速凝集」の産物

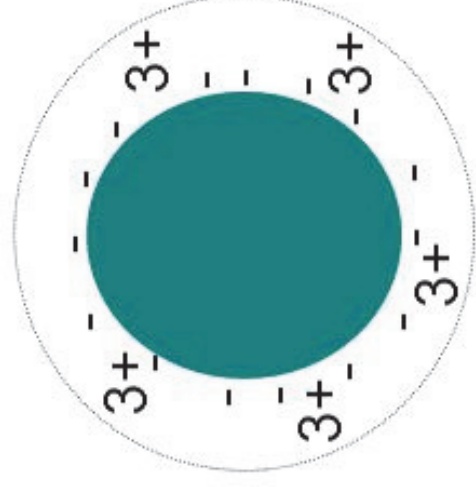
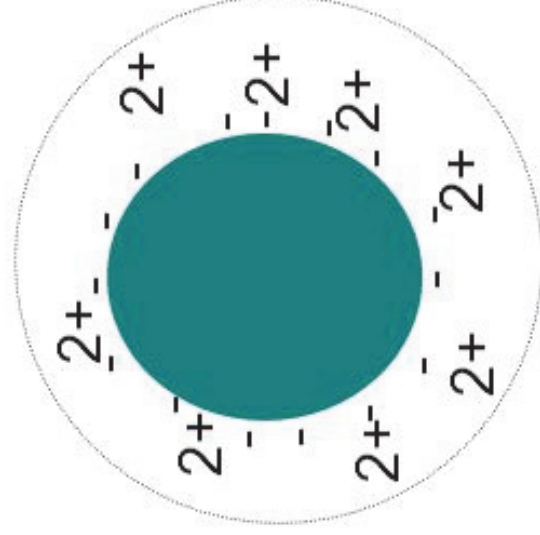
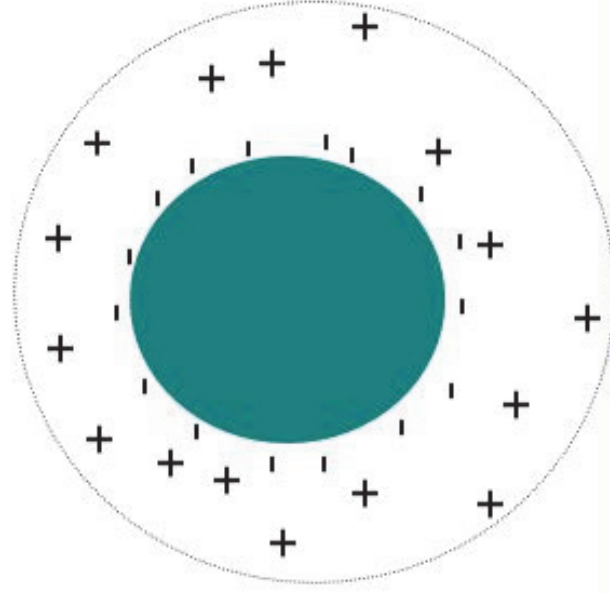
- 豆腐を作るといふか、固めるときにつかう、にがりの主成分は、塩化マグネシウムで少し硫酸マグネシウムなどが入っている。
- マグネシウムやカルシウムは、塩水の主成分のナトリウムと違って、イオンとしては、2価の陽イオンとなって溶けている。
- 硫酸マグネシウムの硫酸イオンは2価の陰イオン。
- 一般に物質が凝集をおこすときに、あるトリガー（引き金）があつて起こる。これを急速凝集といい、そのトリガーになるのが電解質イオン、つまり、塩。
- 牛乳からバターをつくるとき、食塩を用いるが、それも同じ。

豆腐 「急速凝集」の産物

- 凝集沈殿において、同じ凝集を得るための濃度は、1価イオンよりも、2価、3価の方が圧倒的に有利で、イオンの価数の6乗に反比例して凝集する。
- ナトリウムイオンよりもマグネシウムイオンの方が同じ濃度でも6乗倍、つまり、64倍凝集させる力がある。
- つまり、食塩よりも、人工にがり（硫酸マグネシウム）の方が64倍凝集させる力が強い。

Hardy-Schulze Rule

- Flocculation is controlled by the valency of the counter-ion (added electrolyte with charge opposite that of the particle surface)
- Fewer 3+ ions than 2+ than 1+ ions are needed to cancel out colloid charge on negatively charged colloid → *more compact counter-ion cloud* (the critical coagulation concentration is lower for 3+ than 2+)



急速凝集

- 水中に分散しているコロイド粒子は粒子表面の相互の静電反発力により分散しているが、反対電荷をもつ電解質イオンを溶液中に添加していくと粒子表面電位がしだいに中和されて粒子間に引力が働くようになり、ついに凝集沈殿を引き起こすようになる。一定時間内に凝集沈殿を引き起こすに必要な一価、二価、三価の最低対イオン濃度を C_1, C_2, C_3 とすると最低濃度の逆数の比 $1/C_1 : 1/C_2 : 1/C_3 = 100 : 1.6 : 0.13$ となり、これはコロイド系の臨界凝集濃度が使用する対イオンの価の6乗に反比例することを示す。このようなタイプの凝集をシュルツ・ハーデー型凝集という。

Schulze-Hardy 則

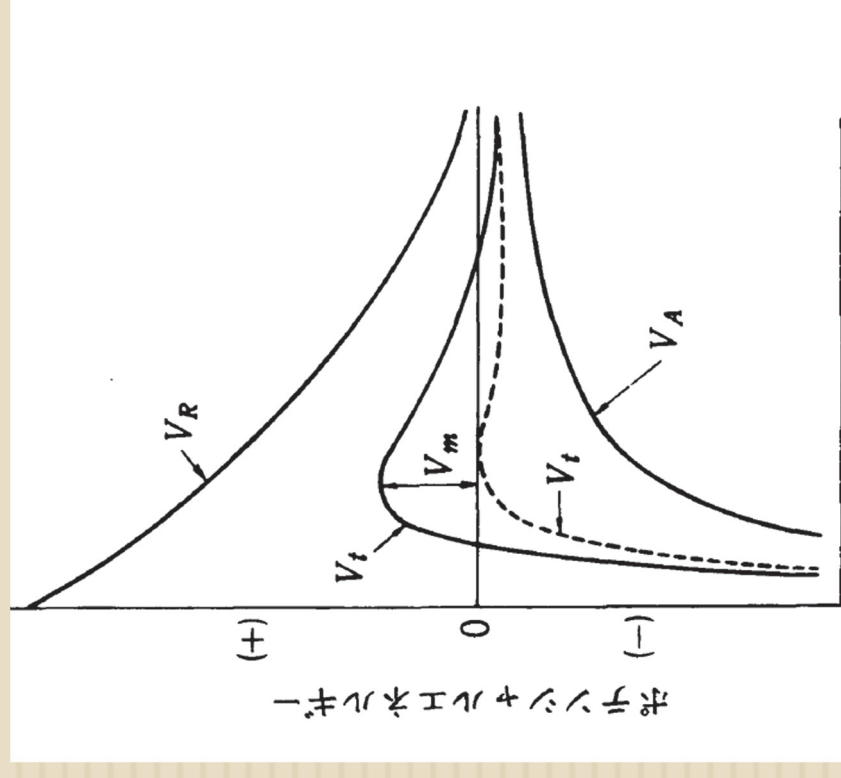
- この経験則は、DLVO理論から理論的根拠を与えてい
る。

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

- 電解質濃度を高めていくと、図の
 V_m となるところが出現する。
そこが、臨界凝集電解質濃度とな
り、次の式で表せる。

$$c_c = 8 \times 10^{-22} \frac{r^4}{A^2 v^6}$$

価数 v の6乗の逆数となって経験則を証明した



生活の中のコロイド

69

□ うどん

『うどん』にも
コロイド界面化学
の考え方が、
入っています！

讃岐うどんに使う塩の量は
粉に対して3%以上



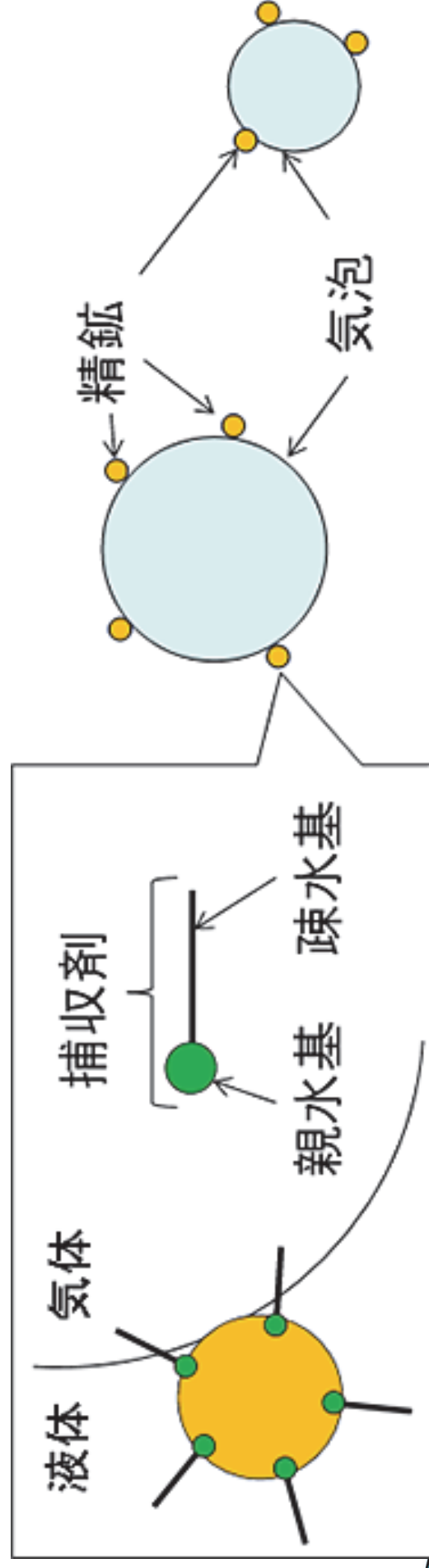
さぬきうどん北東製粉の説明

生地がダレすぎず安定する

- 小麦粉は真水で捏ねてもグルテンが形成されませんが塩水の方が**より強力なグルテン**を作ります。
- これを**塩の収斂作用**といううどんのコシのもと。
- 適切な熟成時間なら生地がダレしないのも塩のおかげです。

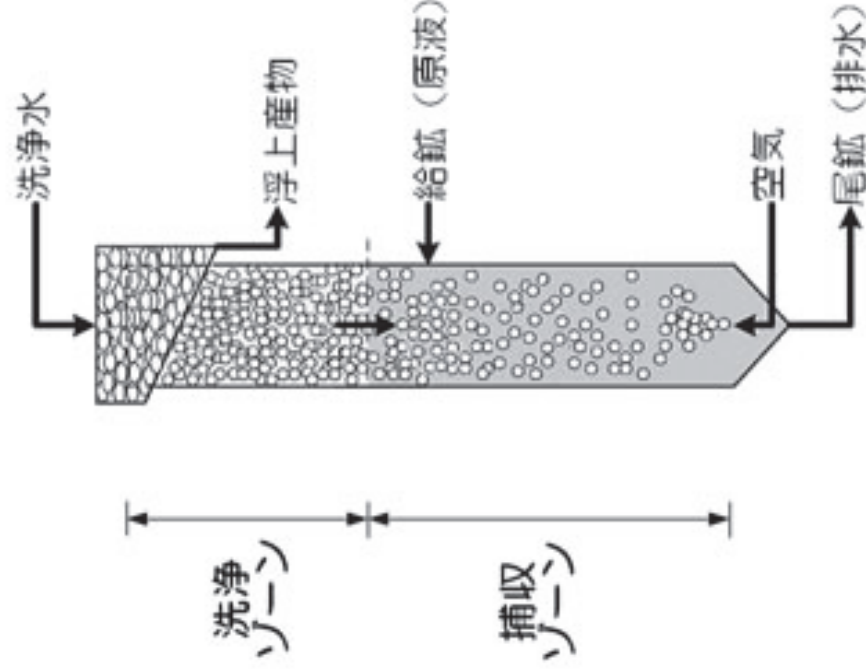
浮遊選鉱

- ▶ 浮選では、微粉砕した鉱石を水中に懸濁し、細かな気泡を水中で発生させることで、疎水性の鉱物が気泡に付着し、浮遊した気泡とともに鉱物を回収。浮選では、鉱物間で濡れ性の差が生じるように、捕収剤を始めとした浮選剤を用いる。

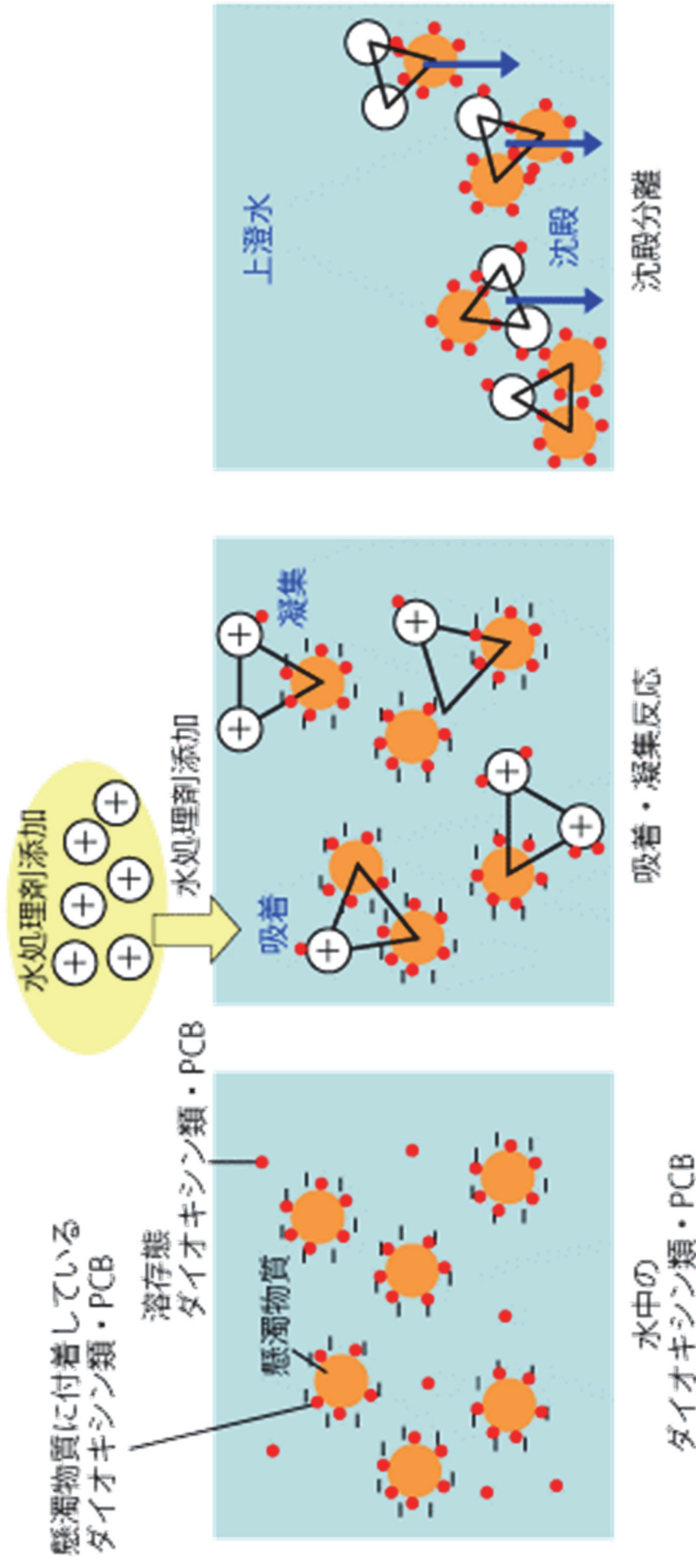


浮遊選鉱

- ▶ 気泡はマイナスチャージ
- ▶ 上面発酵酵母はプラスチャージ
- ▶ 凝集により, 上方へ運ばれる
- ▶ 下面発酵酵母はマイナスチャージ
- ▶ 気泡と凝集しないのと, 比重が水より重いので下に溜る

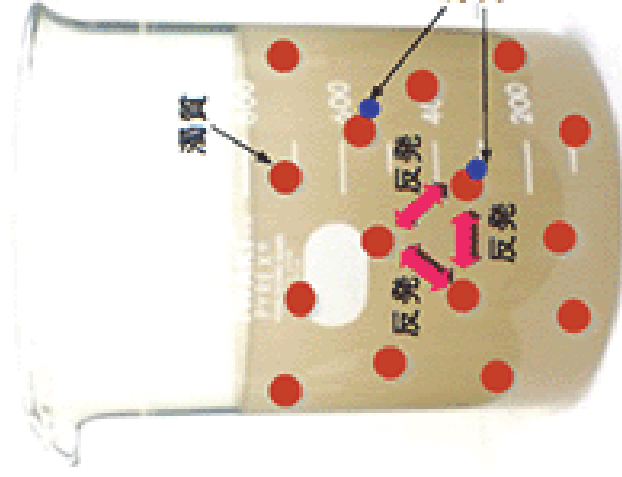


ダイオキシシン, PCB除去



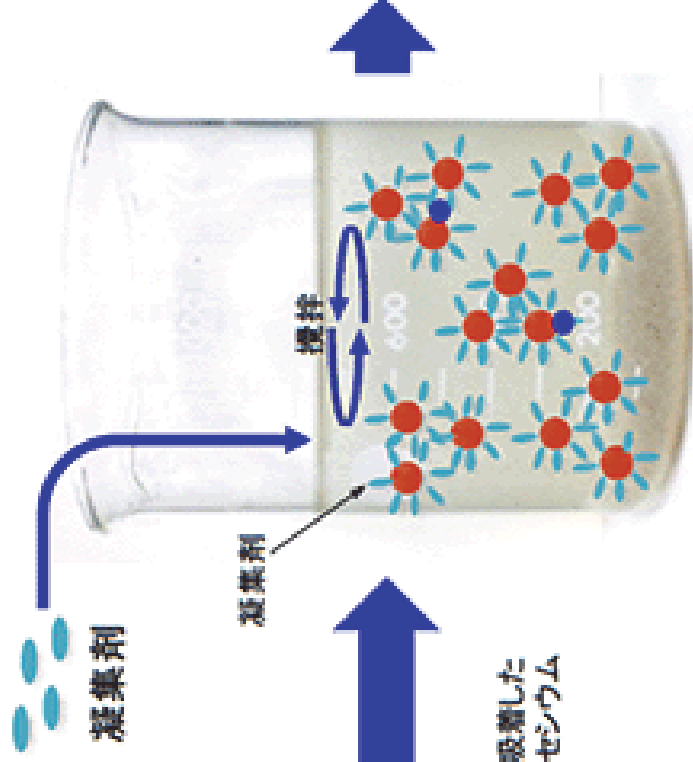
凝集沈でん処理による放射性セシウムの除去

【凝集沈でん前】



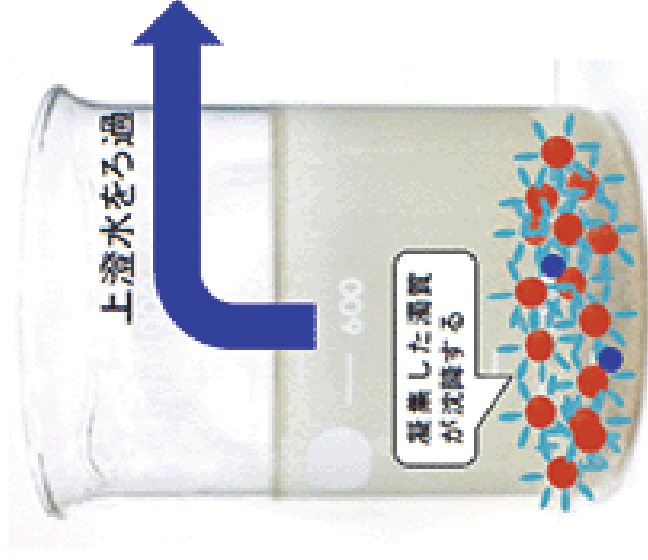
濁質は互いに反発しあって分散している。

【凝集剤投入後】



凝集剤的作用により反発力が無くなる。

【凝集沈でん後】



反発力が無くなった濁質どうしが寄り集まって凝集する。

東京都水道局から

分散・凝集制御の展開

- ▶ 保護コロイド
 - 高分子系, 生体系, ソフトマテリアル...
- ▶ ナノインク塗布技術
 - 金属ナノインク, 導電性酸化物ナノインク, ナノカーボン材料インク
- ▶ スラリー
 - 金属スラリー, セラミックススラリー

分散・凝集の制御は, 多くのヘテロ系(固液, 液固など)での実用プロセスにおいて, 非常に重要となる.

ベースは分子間力と静電的反発力であり, 疎水性相互作用(今日の講義目的外)なども考慮に入れるケースがある.

ナノ粒子合成法

2021/6/8

「ドラえもん」の世界を実現するITONANO粒子

ナノの世界： ナノってなんなの？

1 m の 1/1000 → 1 mm

1 mm の 1/1000 → 1 μm

1 μm の 1/1000 → 1 nm



1 nm = 1/1,000,000,000 m (= 1/10⁹ m) → 10 億分の 1 m が 1 nm !!!



地球 12,000 km = 12 x 10⁹ mm

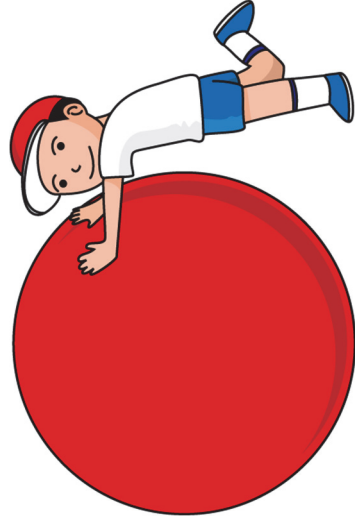
地球にある

ビー玉が見たい!

10⁹ 倍で観察



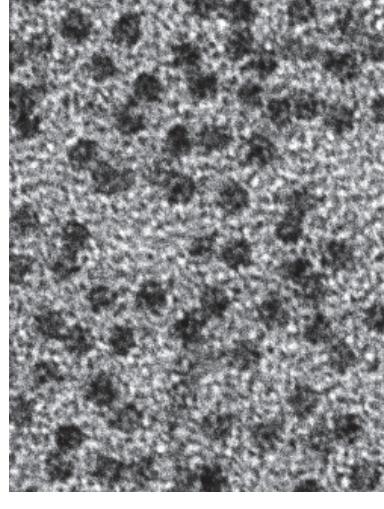
ビー玉 12 mm



大玉にある

ナノ粒子が見たい!

10⁹ 倍で観察

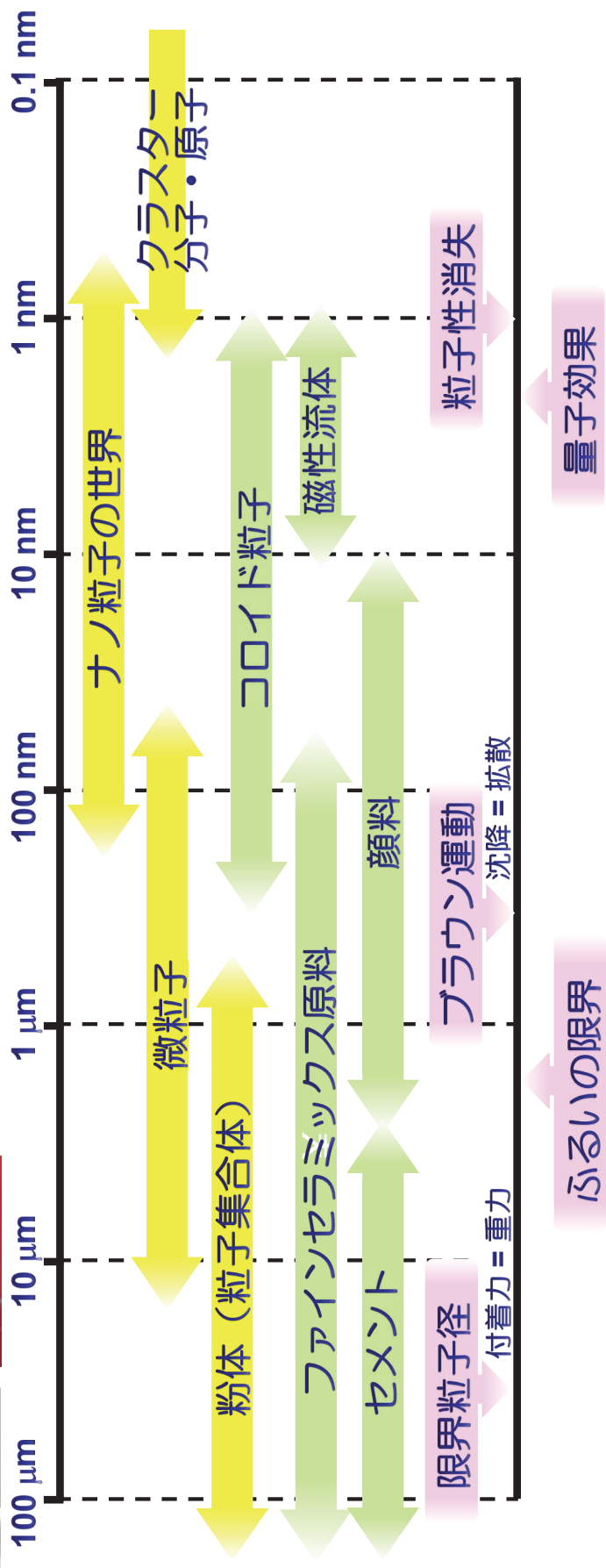
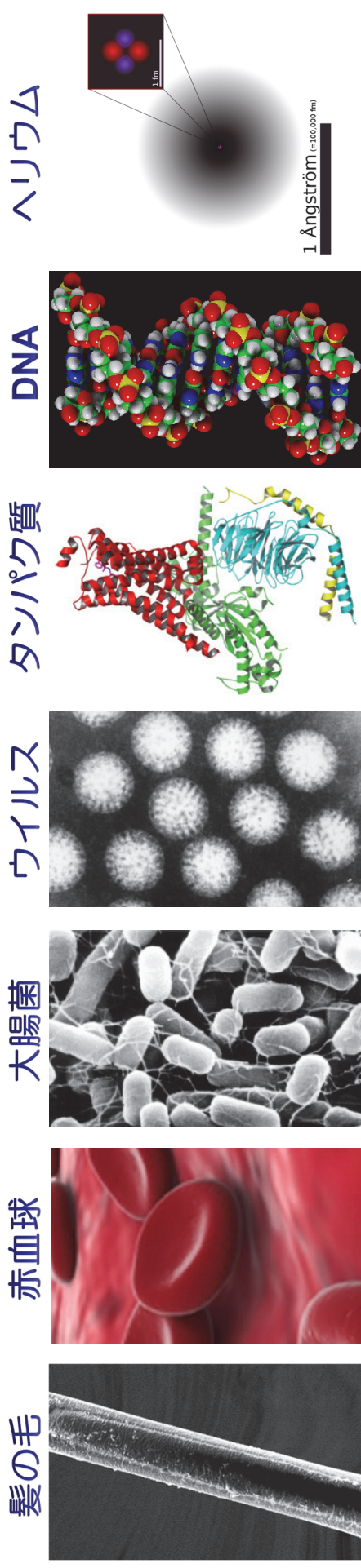


大玉転がし 1.5 m = 1.5 x 10⁹ nm

ナノ粒子 1.5 nm

4.1 微粒子の化学：微粒子の表面・界面の化学

様々なサイズの世界と粒子の世界



単分散粒子とは

サイズ、形態、構造、組成が均一な粒子群

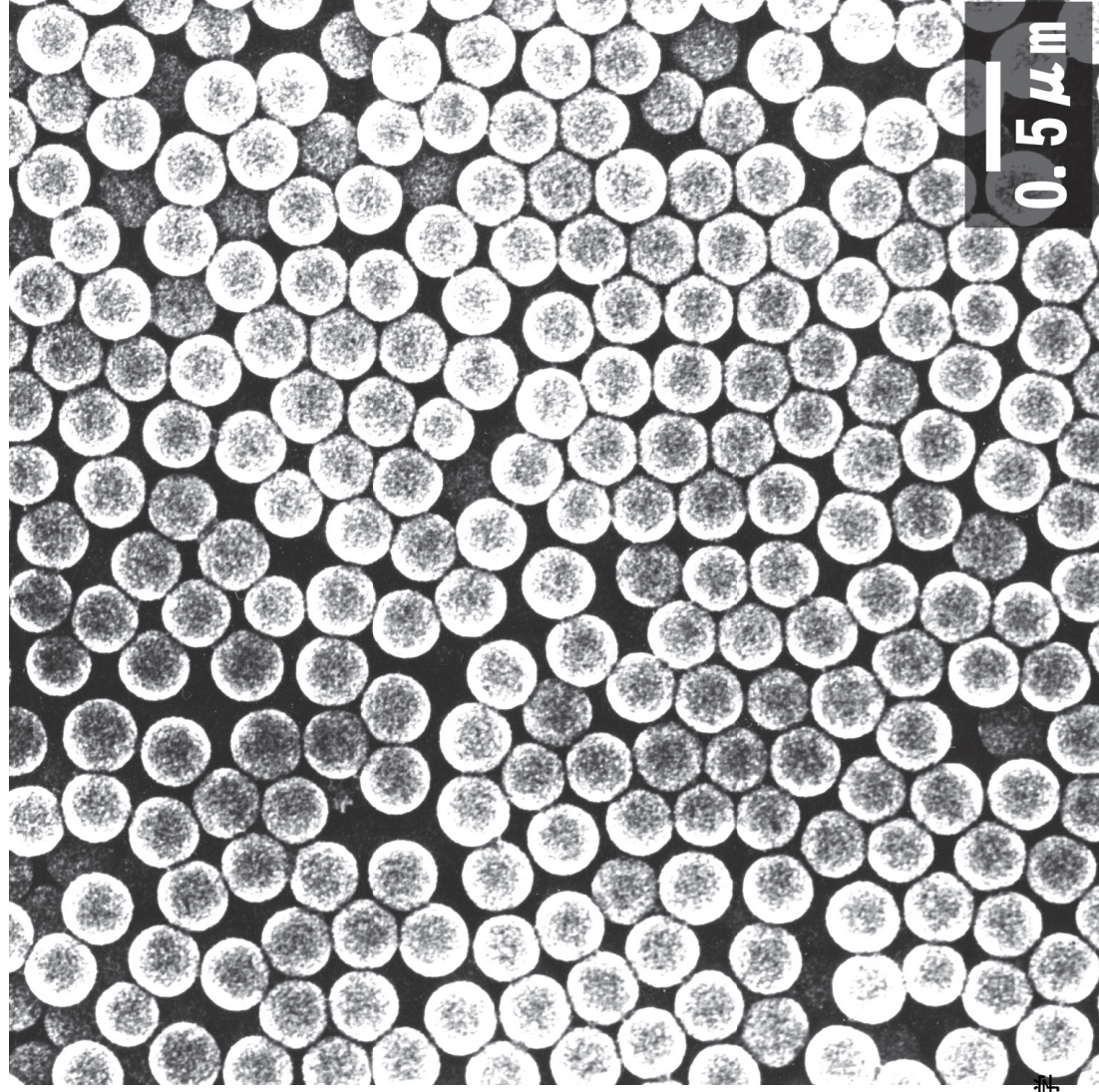
おおむねサイズの標準偏差が10%以内のものをさす

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 μm 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

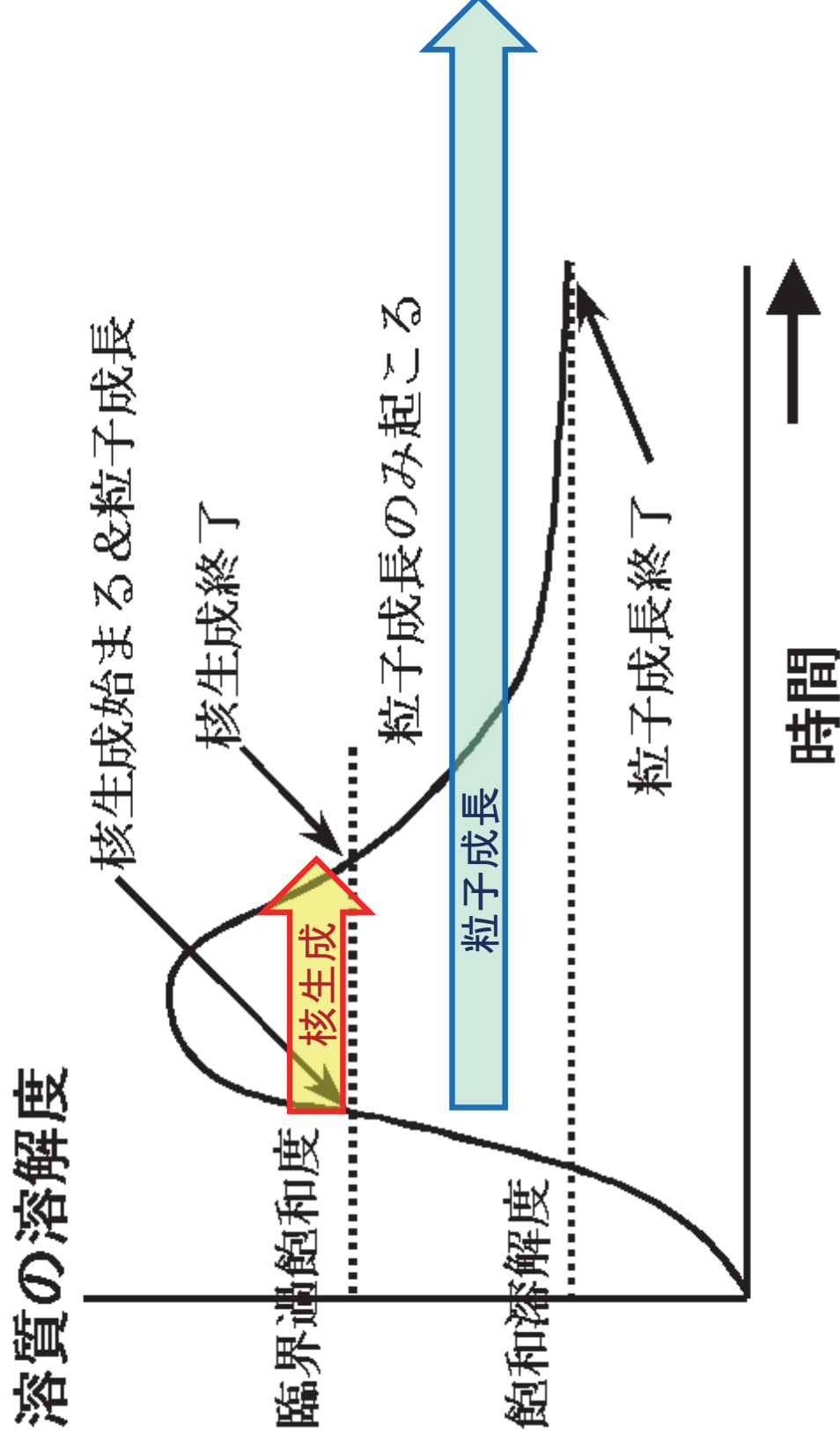
1. 核生成と粒子成長の分離
2. 粒子間凝集の防止
3. 粒子前駆体の確保

ビールの注
ぎ方！最初
に均一核生
成。後は核
生成させな
い！

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

ビールの泡
には、ホップ
や麦芽由来
の界面活性
剤が付着し、
合一を防止

LaMerモデル



「核生成と粒子成長の分離」
それぞれの時間の差を大きくすることで、見かけ上、分離できる。

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_∞ は無限平面に対する平衡溶質濃度 (溶解度), γ 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 $1\mu\text{m}$ 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, 1nm 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