

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9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) |

ナノ粒子合成法

2021/6/15

「ドラえもん」の世界を実現するITOナノ粒子

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 μ m

1 μ m 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 !!!



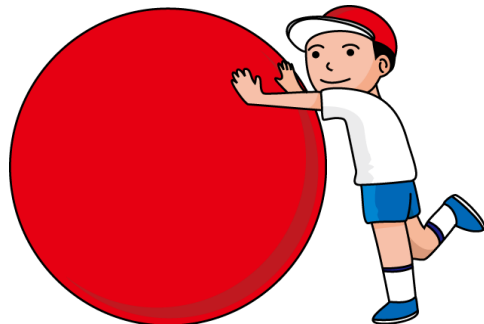
地球 12,000 km = 12 x 10⁹ mm

地球にある
ビー玉が見たい！

10⁹ 倍で観察



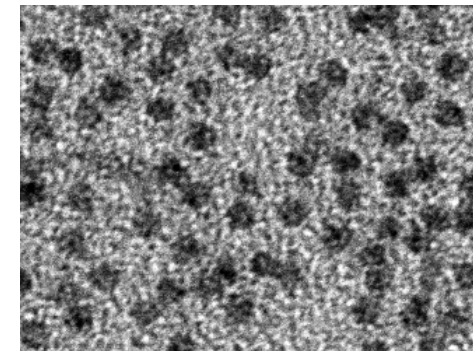
ビー玉 12 mm



大玉転がし 1.5 m = 1.5 x 10⁹ nm

大玉にある
ナノ粒子が見たい！

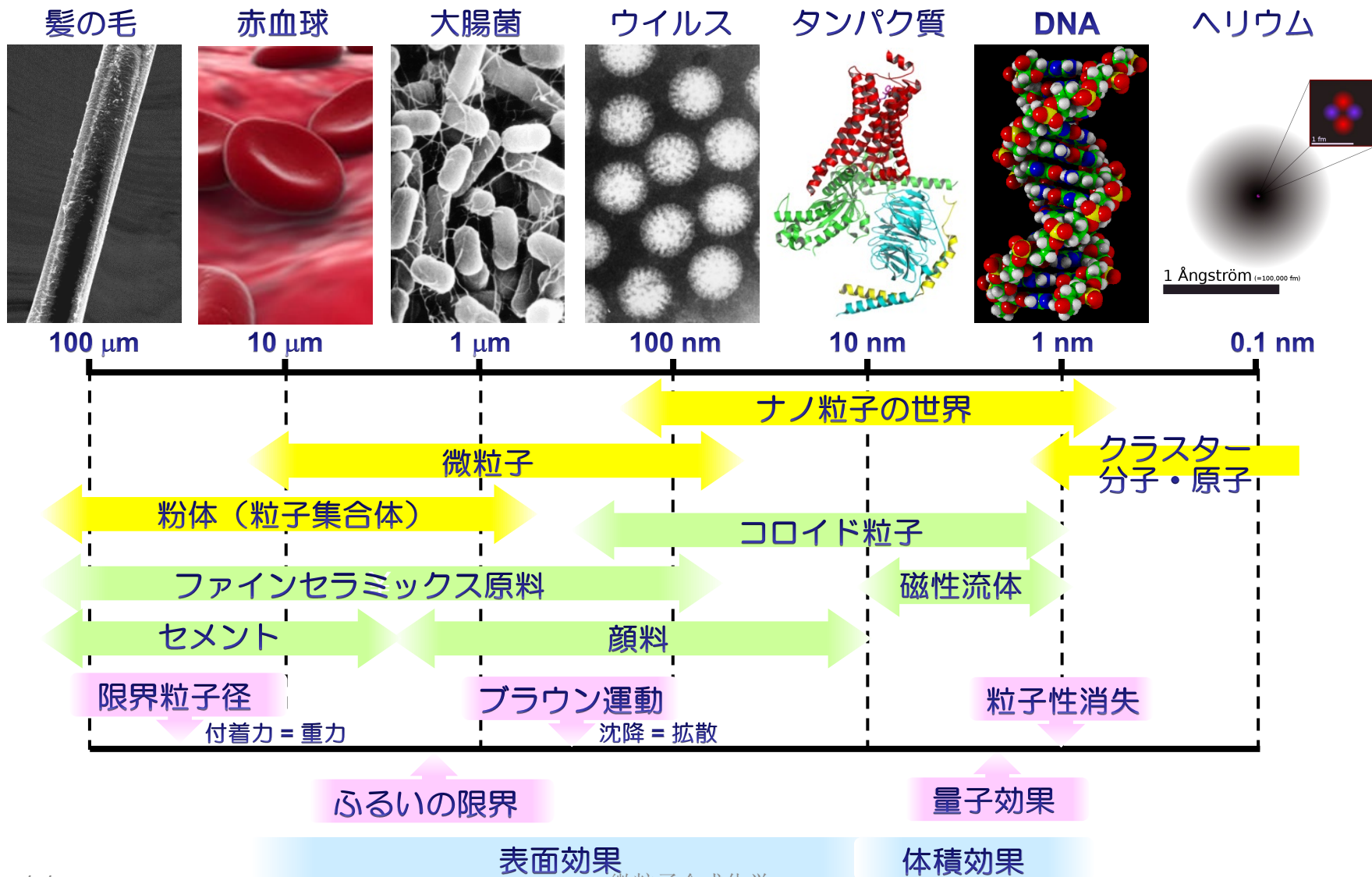
10⁹ 倍で観察



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

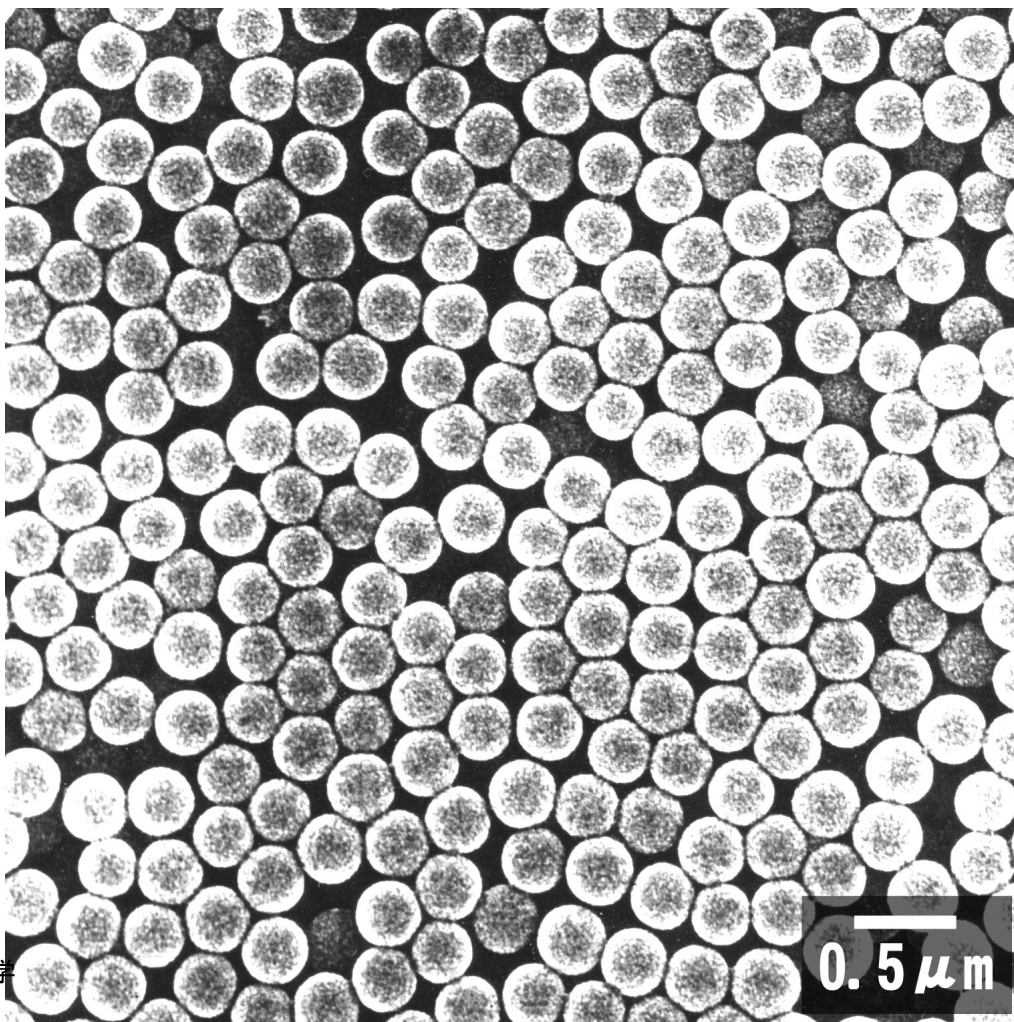
サイズ、形態、構造、組成が均一な粒子群

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

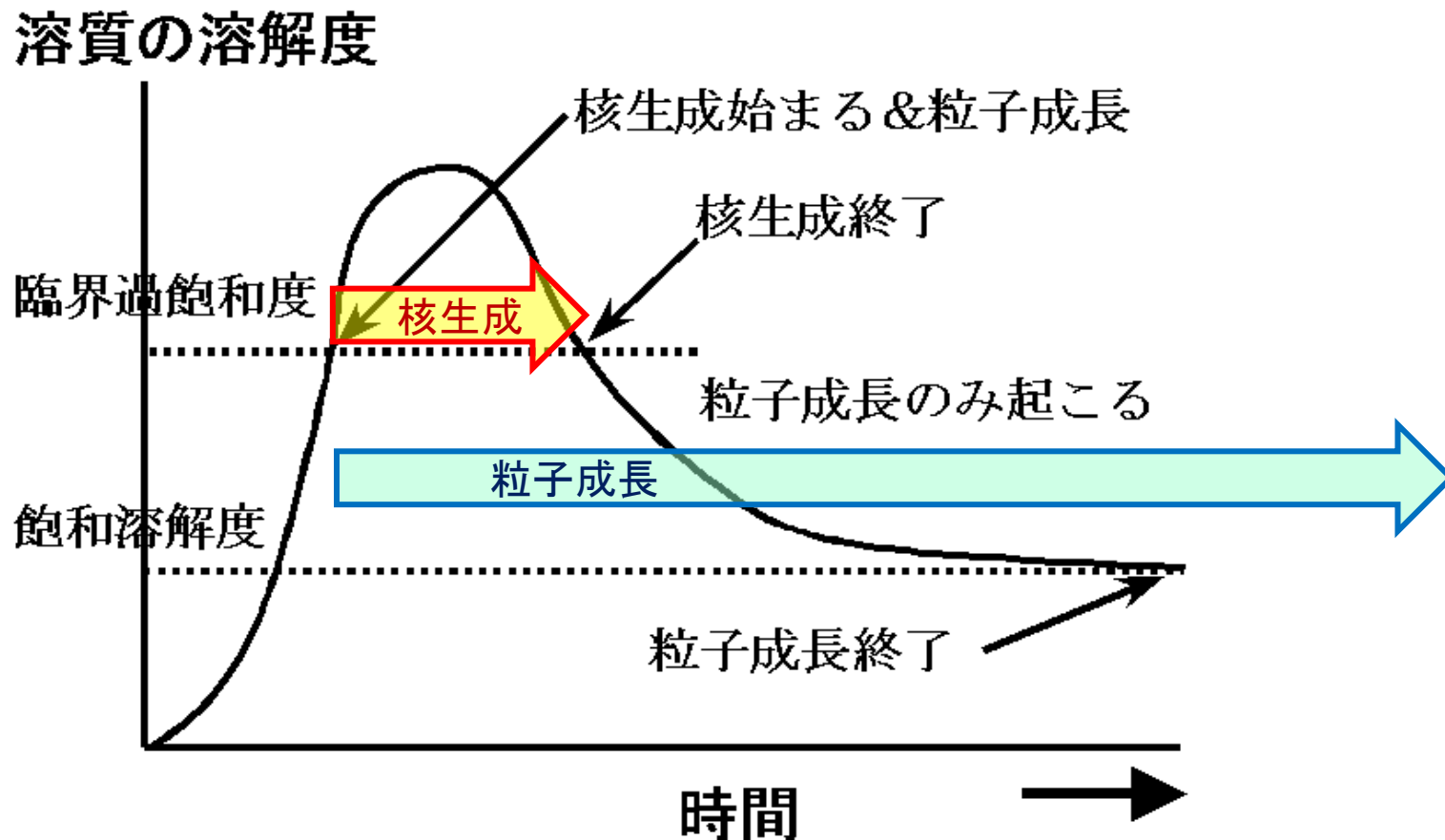
1. 核生成と粒子成長の分離
2. 粒子間凝集の防止
3. 粒子前駆体の確保

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 μ 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

酸化物：水溶液への溶解度大 ⇒ 安定核のサイズは大

金属：水溶液への溶解度小 ⇒ 安定核のサイズは小

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

成長速度制御 ～2つの成長モード

表面反応律速成長

- 粒子表面における成長反応が律速の場合
- 時間に対して1/2乗に比例して成長する
- 成長速度が原理的に遅い⇒再核生成を引き起こす
⇒ 単分散粒子が得られにくい

拡散律速成長

- 溶液から固相への拡散が律速の場合
- 時間に対して2乗に比例して成長する(放物線)
- 成長速度が原理的に早い

均一核生成

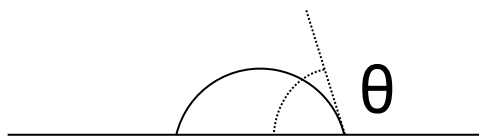
溶液中に n モルの溶質が析出し半径 r の結晶相(固相)が生成したとき(均一核生成)の自由エネルギー変化 $\Delta G(n)$ は

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

γ 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 θ 、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

溶液条件制御

- pHや溶媒の選択など
 - 豆腐、温泉 など

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
 - 海地獄やビール、日本酒など

保護コロイド

- 粒子表面に吸着させて凝集を防止
 - 牛乳、墨、豆腐 など、たくさんの例あり

粒子固定

- ゲル網などに固定化してブラウン運動を抑制
 - 豆腐、バター など

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

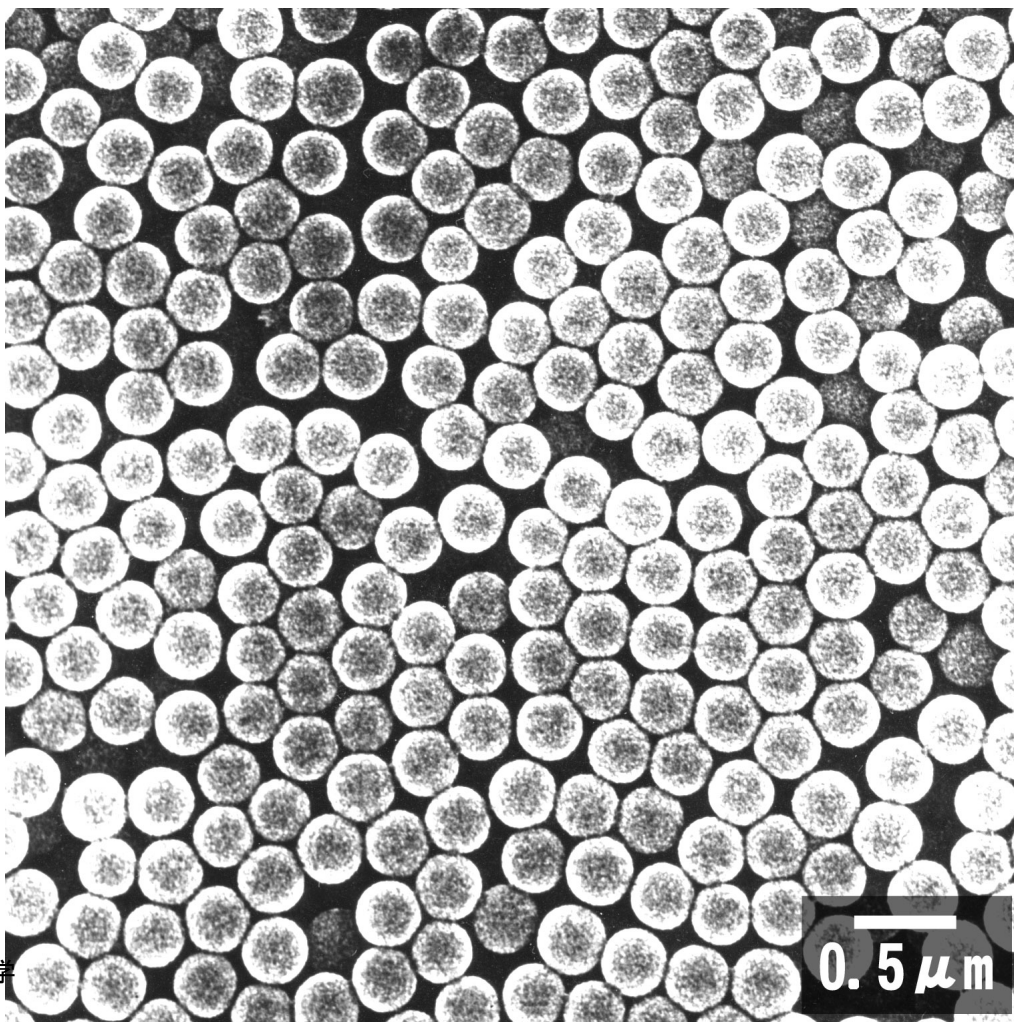
外部からの添加

- 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

NH_3 (触媒)=1 ~ 10 mol/L

H_2O = 0.5 ~ 2.0 mol/L

温度= 0 ~ 30 °C

ゾルーゲル法粒子

TiO₂, ZrO₂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

SiO₂: W. Stöber, A. Fink, and E. Bohn: J. Colloid Interface Sci. 26, (1968) 62.

TiO₂: 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.

ZrO₂: 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

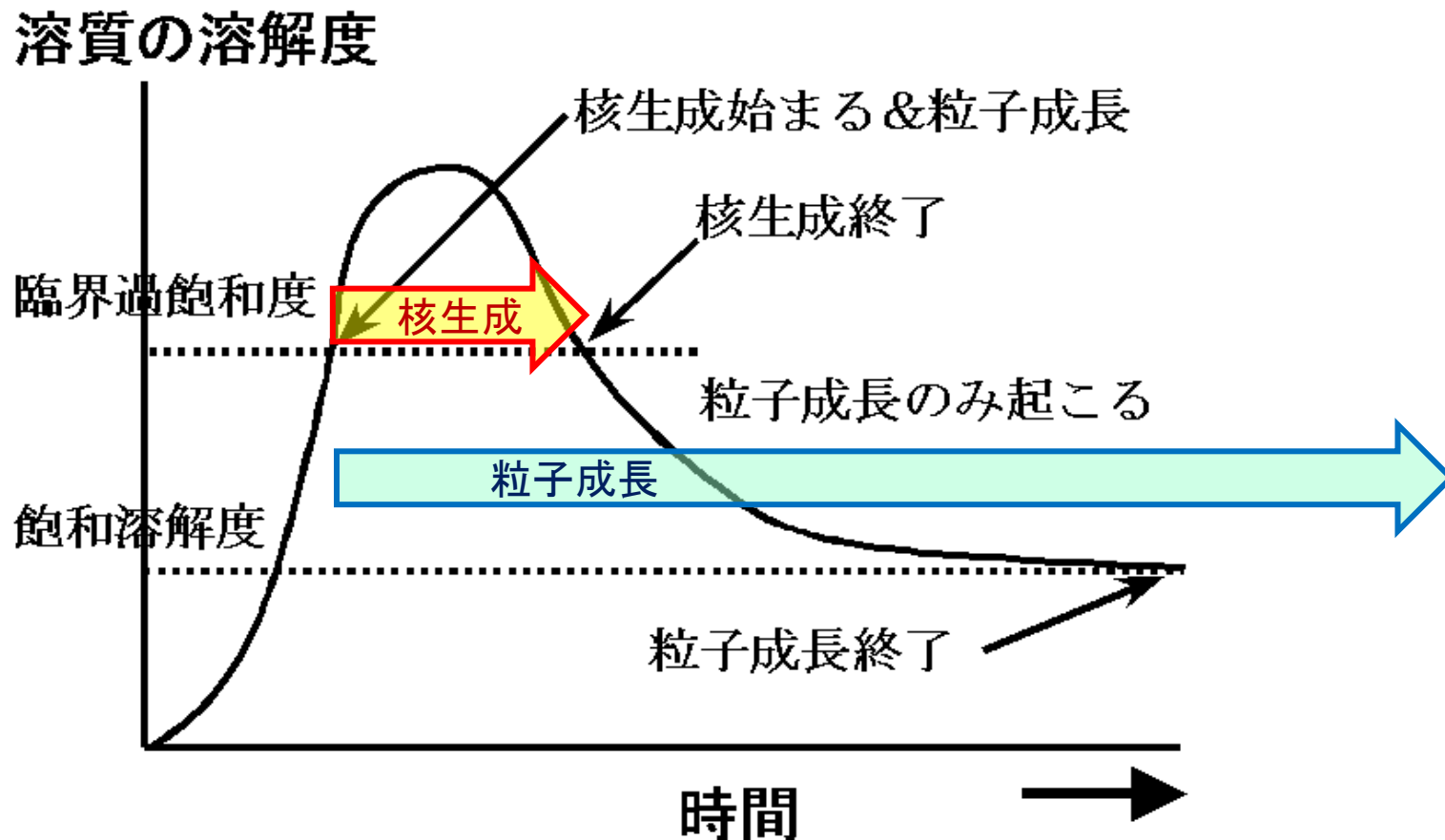
- Matijevicコロイドなどが有名

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

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。

2021/6/15

微粒子合成化学

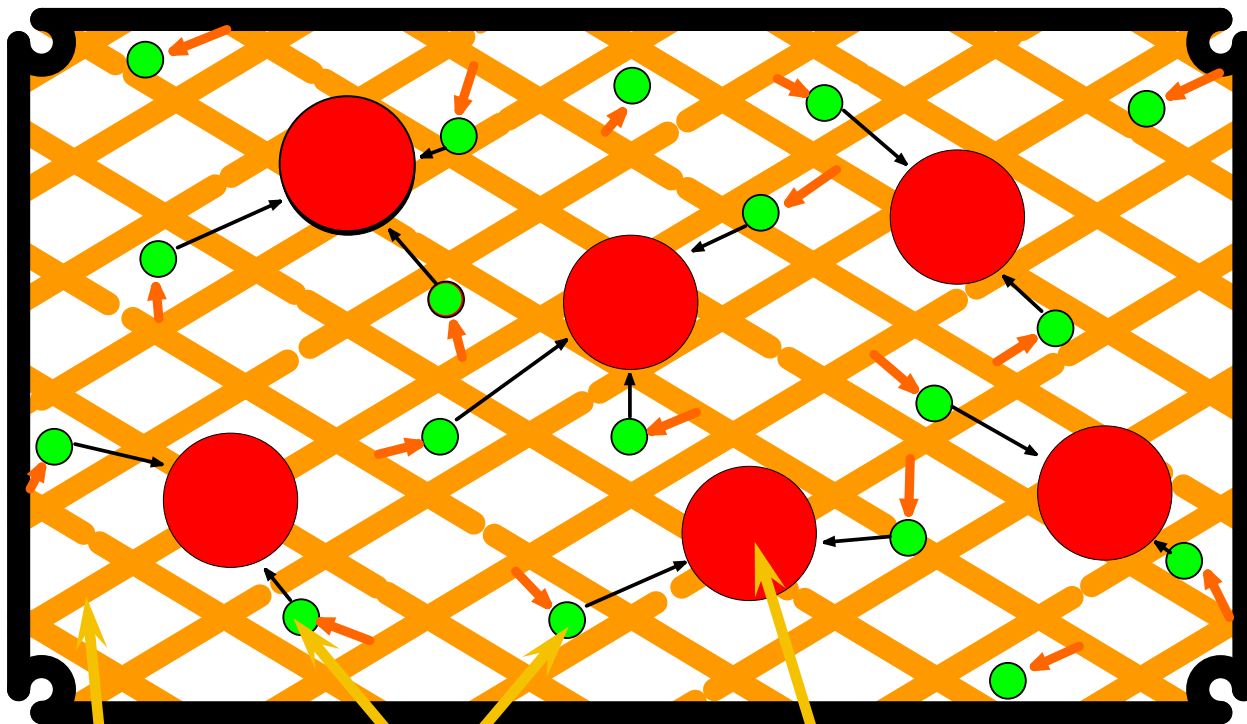
ゲルゾル法

東北大学多元研における研究

杉本, 村松, 蟹江による, ユニークな単分散粒子合成法!

ゲルゾル法の例

～ ヘマタイト単分散粒子合成 ～



ゲル網
 $\beta\text{-FeOOH}$

モノマー
直接の前駆体

成長する粒子
 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

凝集防止機構

ヘマタイト($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)粒子が
 $\beta\text{-FeOOH}$ ゲル網に固定化
される

↓
ブラウン運動がきっかけとな
る凝集機会が失われる

↓
ゲル網の中で順調に成長

非晶質水酸化鉄 $\text{Fe}(\text{OH})_3$

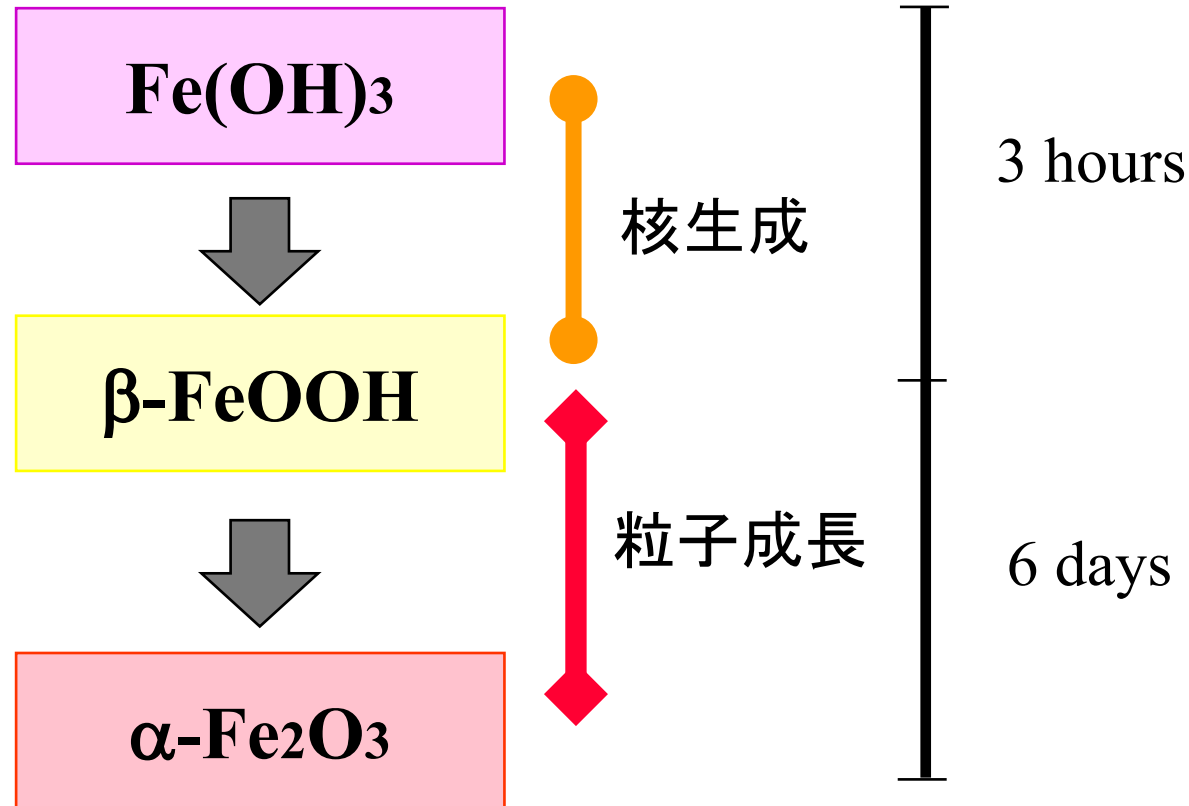
↓
含水酸化鉄(アカガナイト)
 $\beta\text{-FeOOH}$

↓
 α 酸化鉄(ヘマタイト) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

溶解・再析出機構

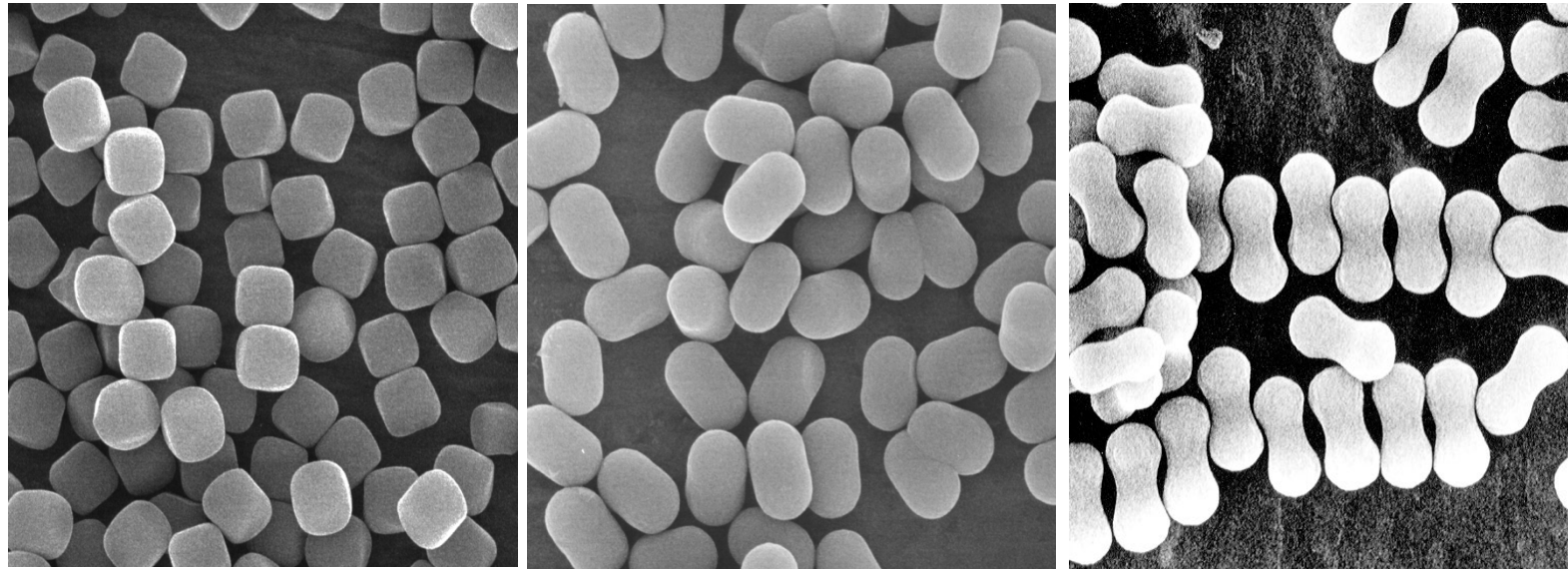
ゲルゾル法

単分散ヘマトイト粒子調製



ゲルゾル法による

単分散ヘマタイト粒子の合成



—
2μm

ゲル-ゾル法の要点

ゲル-ゾル法の要点はつぎのとおりである

- 1) 固相前駆体の溶質濃度はLaMerモデルにしたがい、十分に下げ、制御できる範囲とする。
- 2) 前駆体溶質の供給源を別途用意する。
- 3) 濃厚溶液中で粒子が凝集しないようにする。

濃厚水酸化ニッケル懸濁液からの 均一金属ニッケル粒子の合成

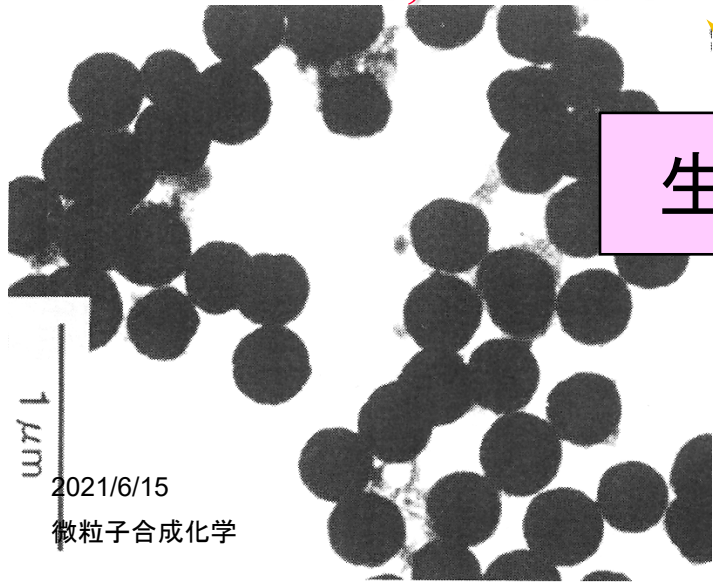
Ni(OH)₂ 懸濁液
With PEG

NaH₂PO₂添加

50°C, 12 hours

生成物

- 0.1 M Ni(OH)₂ + 4 M NaH₂PO₂
- 0.5 wt% PEG (分子量400,000)



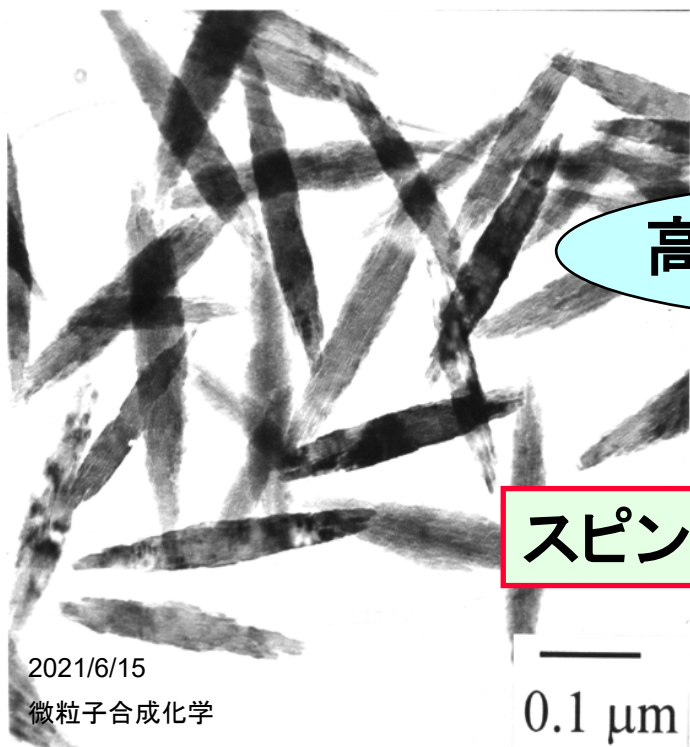
ゲル-ゾル法によるスピンドル型 均一チタニア粒子の合成

チタンイソプロポキシド: 0.5 M
トリエタノールアミン: 1.0 M
(急激な加水分解の防止剤)

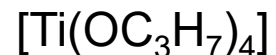
2M アンモニア水

高粘性のゲル状物質

スピンドル型均一チタニア粒子



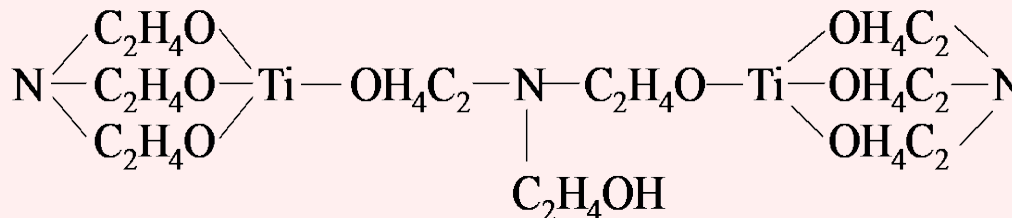
Titanium(IV) isopropoxide (TIPO)



Triethanolamine (TEOA) $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3]$

TIPO:TEOA = 1:2
($[\text{TIPO}]_0 = 0.25 \text{ mol dm}^{-3}$)

Stable complex



H₂O (+HClO₄ or + NaOH)

Shape controller

1st aging (100°C, 1 day)

Ti(OH)₄ gel

2nd aging (140°C, 3 days)

TiO₂ (anatase)

図9 ゲルゾル法による単分散酸化チタン(チタニア)粒子合成スキーム

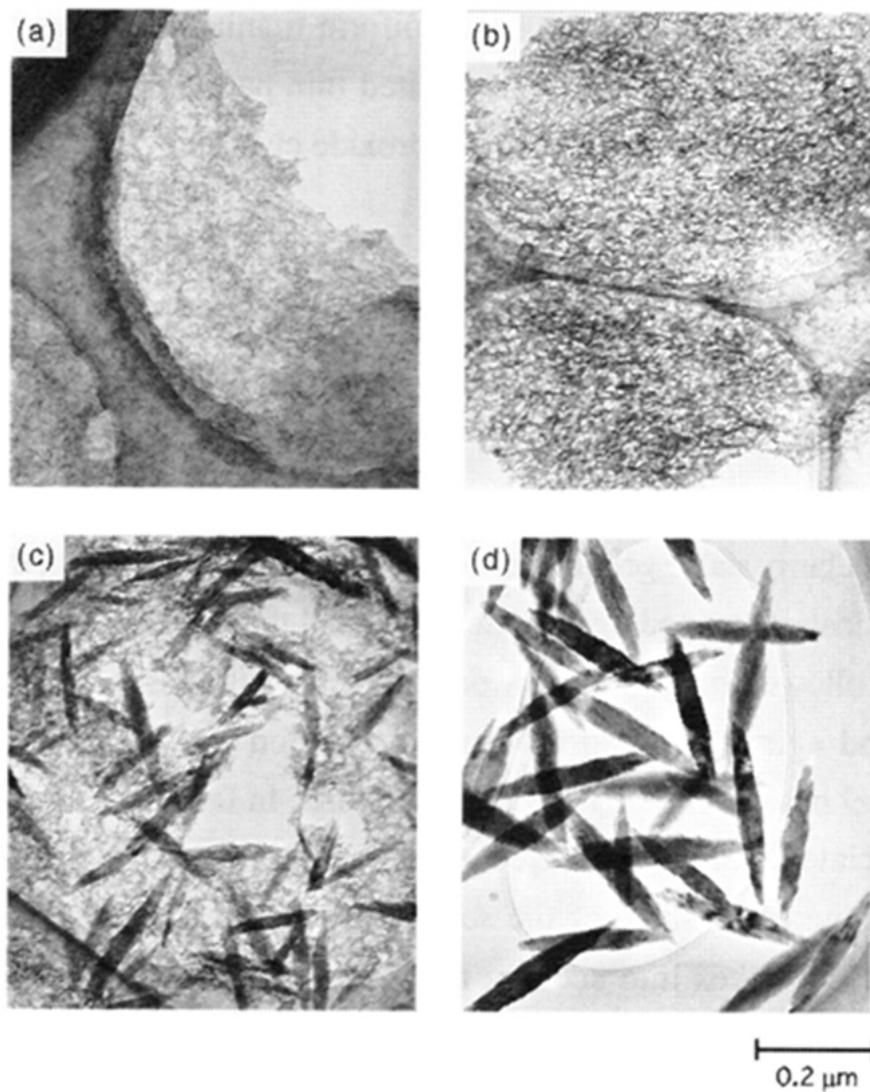
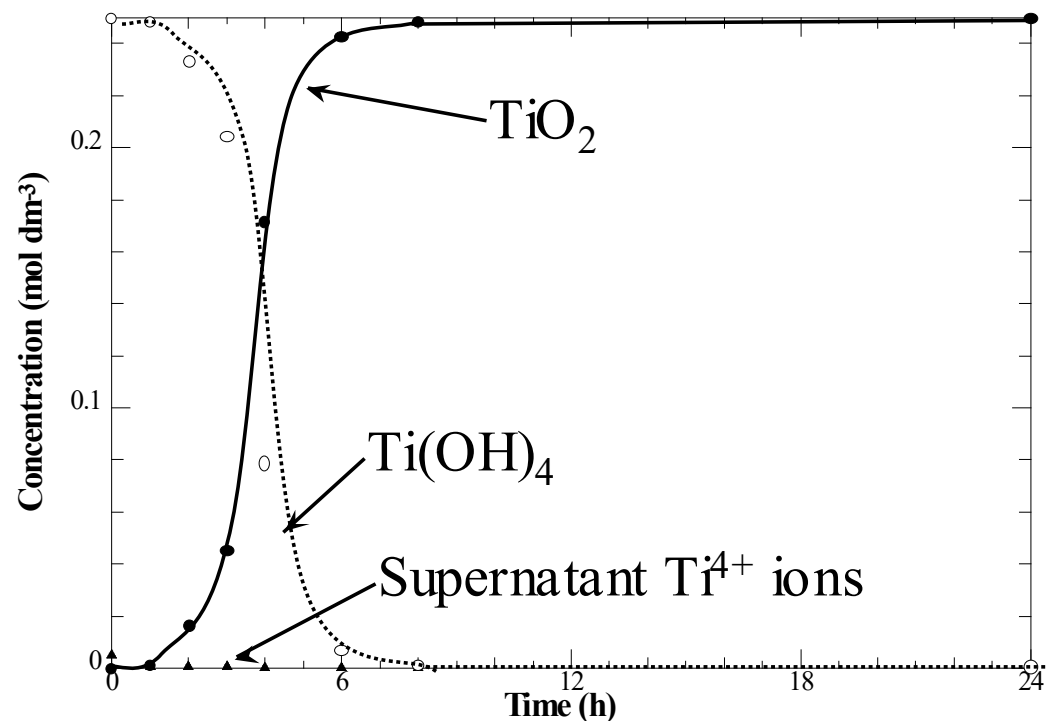


図3 スピンドルチタニア粒子合成の経時変化の様子。(a) 0, (b) 1日, (c) 2日, (d) 3日。

2

Concentration changes of TiO_2 , Ti(OH)_4 , and supernatant Ti^{4+} ions during the 2nd aging (pH = 10)



单分散金属硫化物粒子

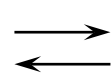
Reservoir of M^{2+}

**Cd(OH)₂
or
Metal
chelates**

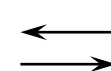


M(NH₃)_n²⁺

アンモニア錯体



$M^{2+} + S^{2-}$

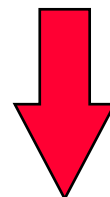


TAA

Reservoir of S^{2-}

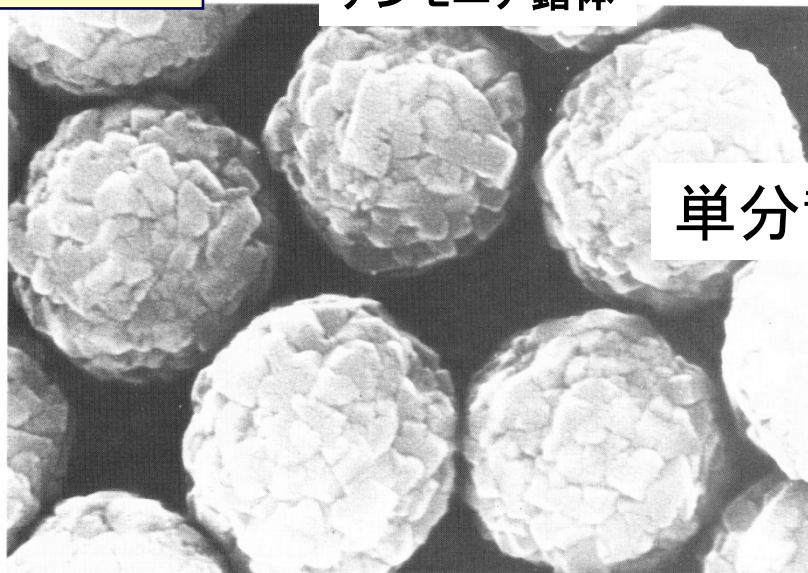
チオアセトアミド

Gelatin

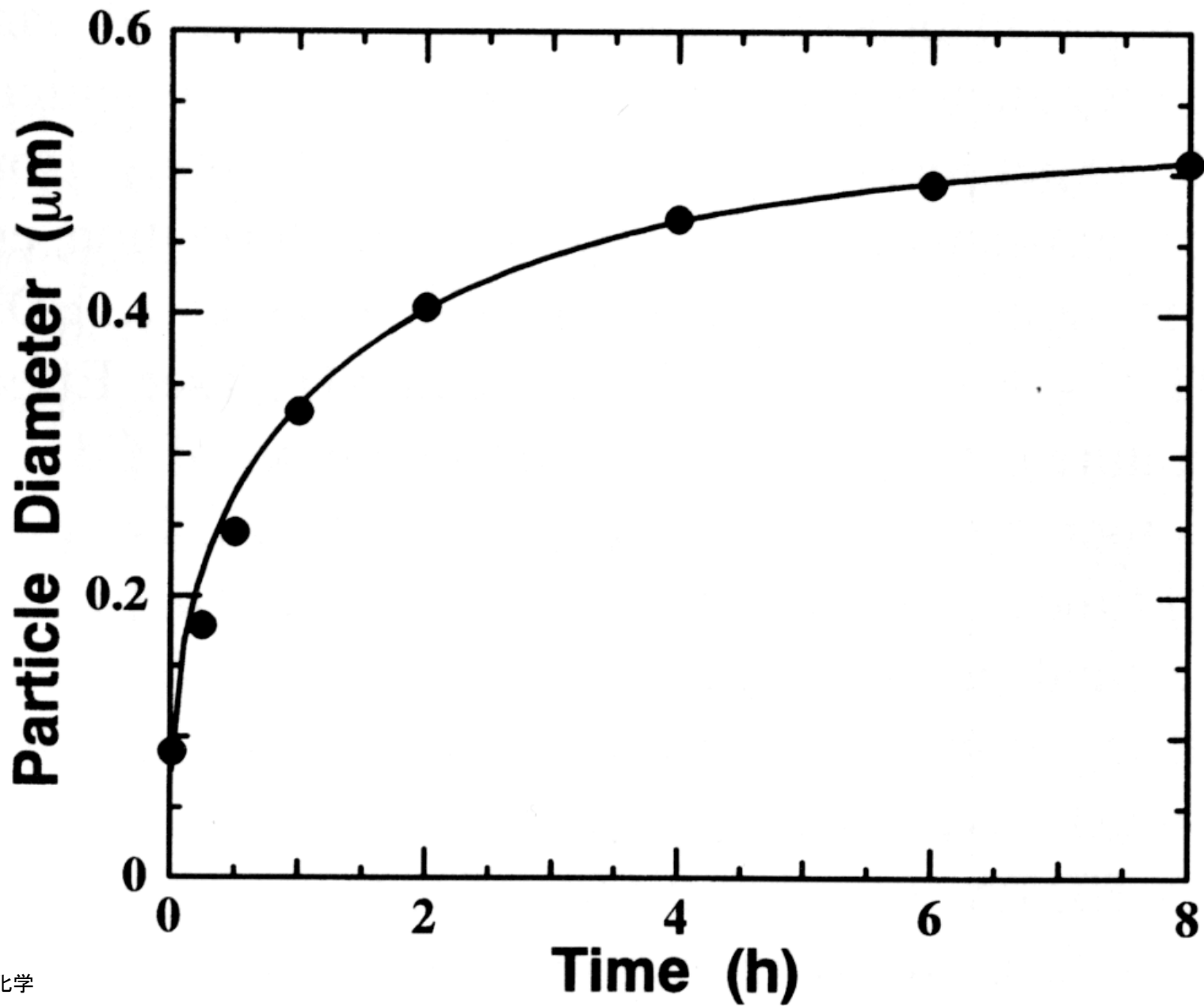


单分散硫化物粒子

M=Cd, Zn, Pb etc.



0.5 μ m



BaTiO₃, SrTiO₃

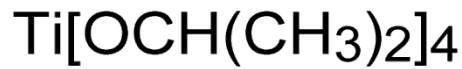
ペロブスカイト系酸化物の合成

ゲルゾル法を用いると液相からの直接合成が可能である

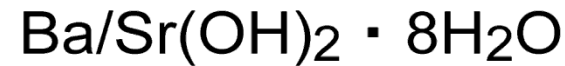
市販品は固相反応でつくっている

Synthesis method of BaTiO₃/SrTiO₃ fine particles

gel-sol method



(solution-A)



← de-carbonated water →

Stock solution

(solution-B)

(solution-C)

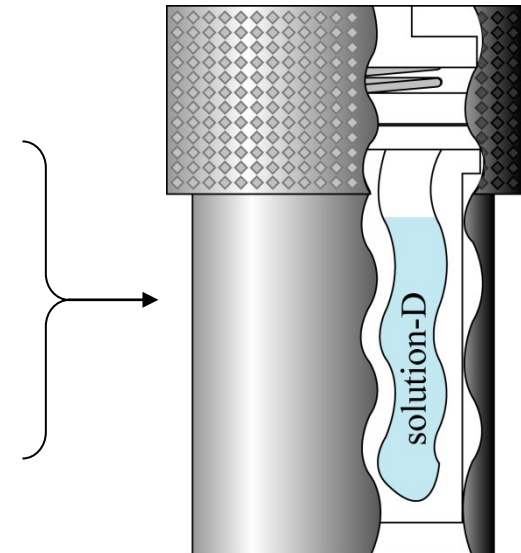
gel formation

stirring: 10 min
aging: 1h

(solution-D)

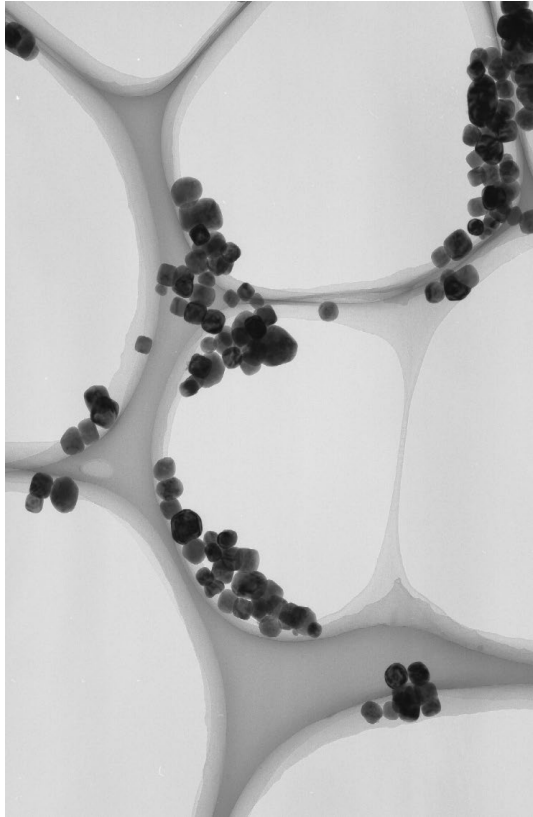
Aging (250 °C for 3 hours)

BaTiO₃/SrTiO₃ fine particles

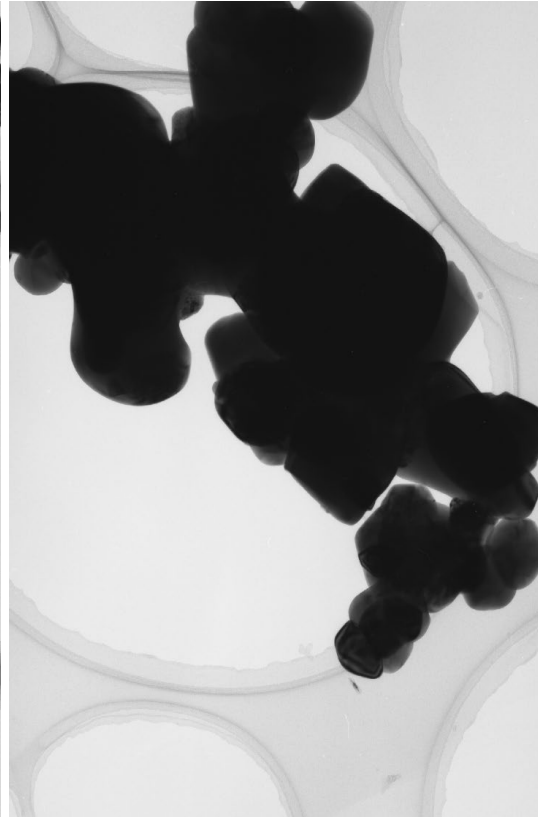


Schematic drawing of reaction vessel (autoclave)

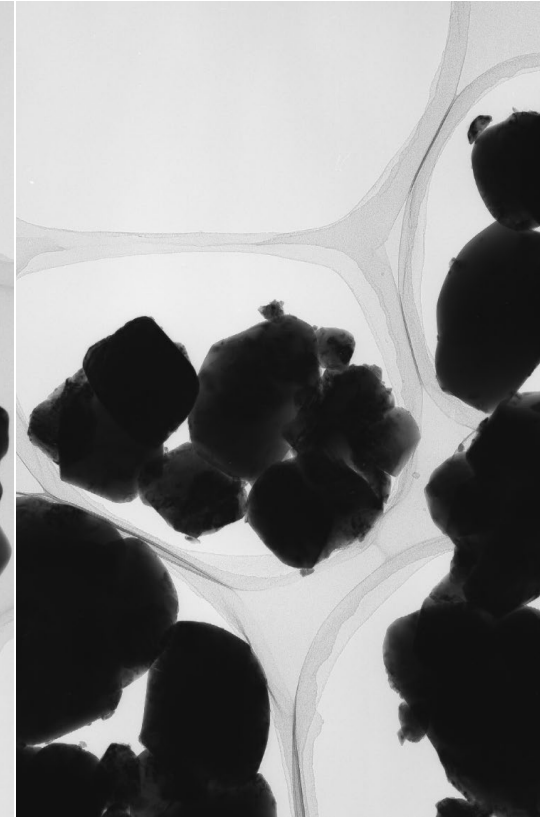
Cubic BaTiO₃



本研究で合成した
BT01



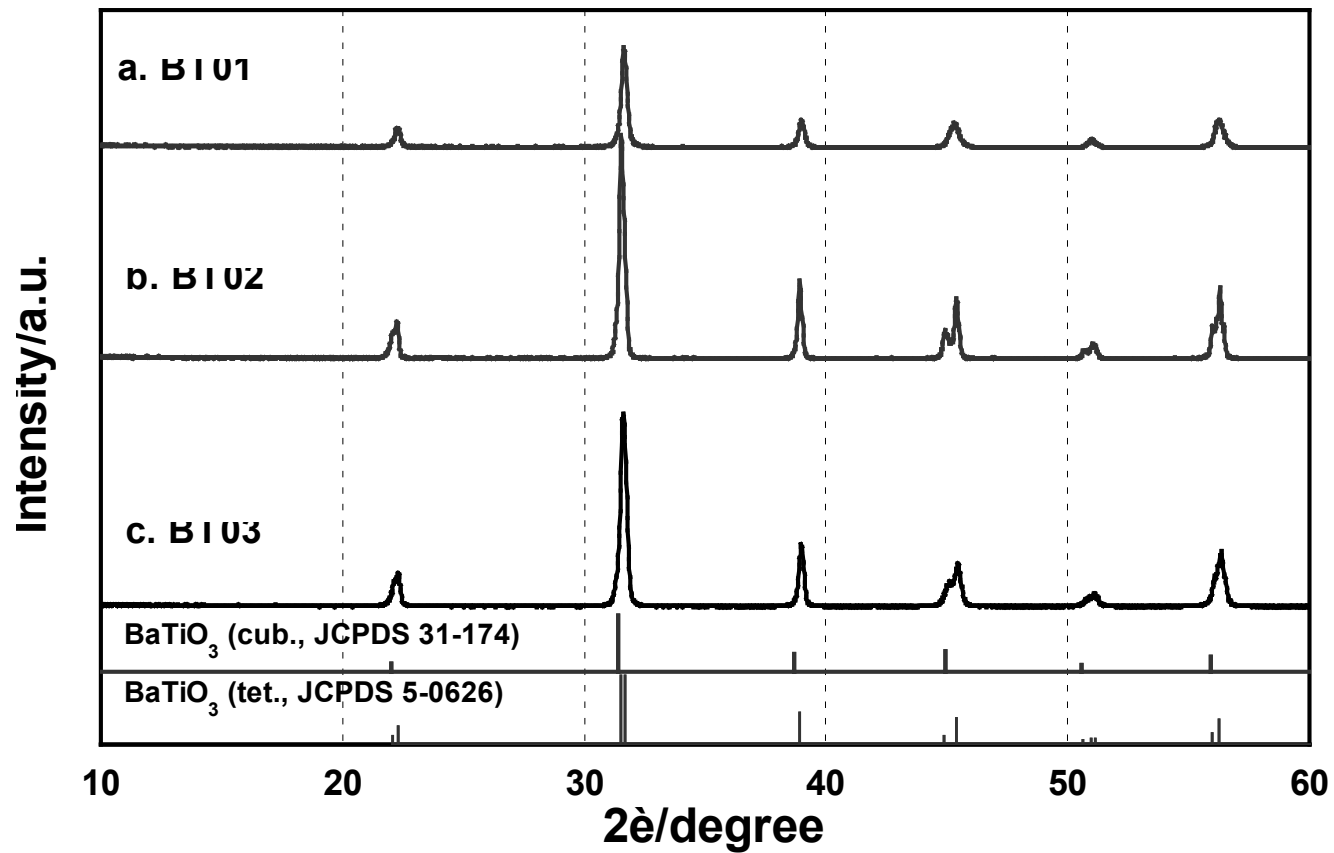
BT02 市販品
(High Purity Chemicals)



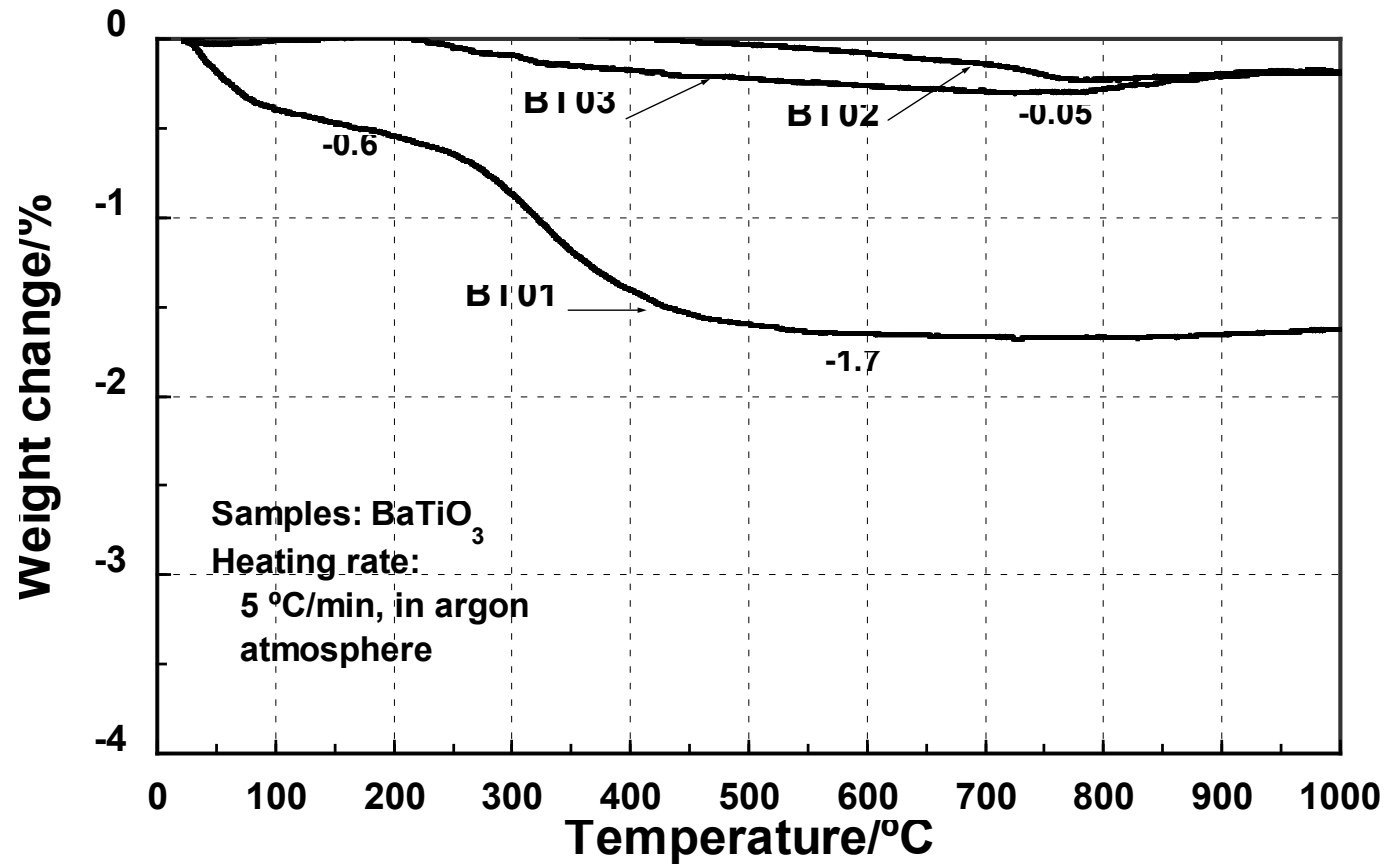
BT03
(Wako Pure Chemicals)

200 nm

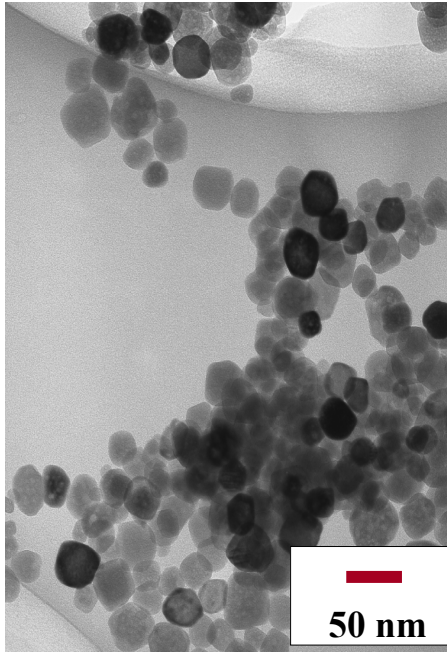
XRD



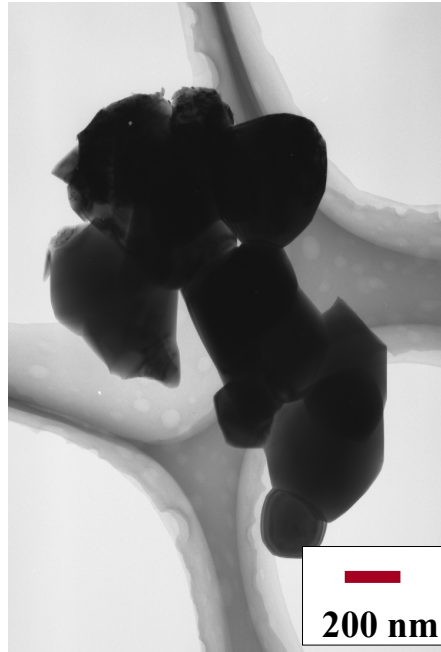
TG curves in Ar



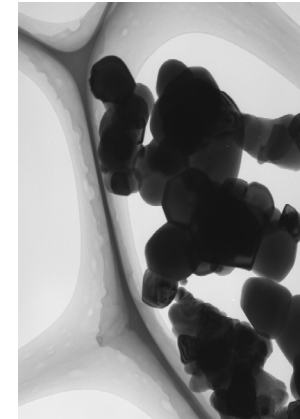
Cubic SrTiO₃



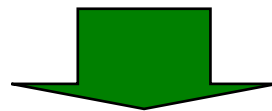
SR-01



SR-02 市販品

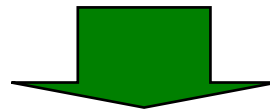
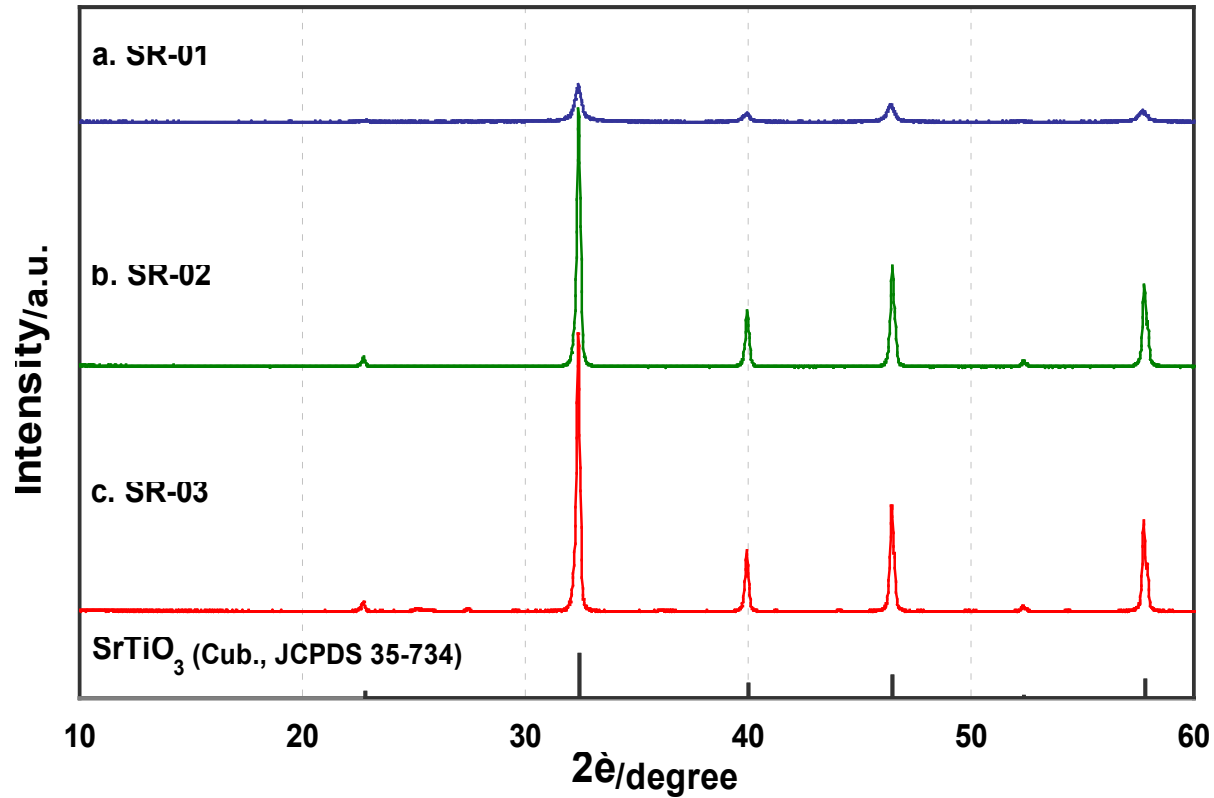


SR-03



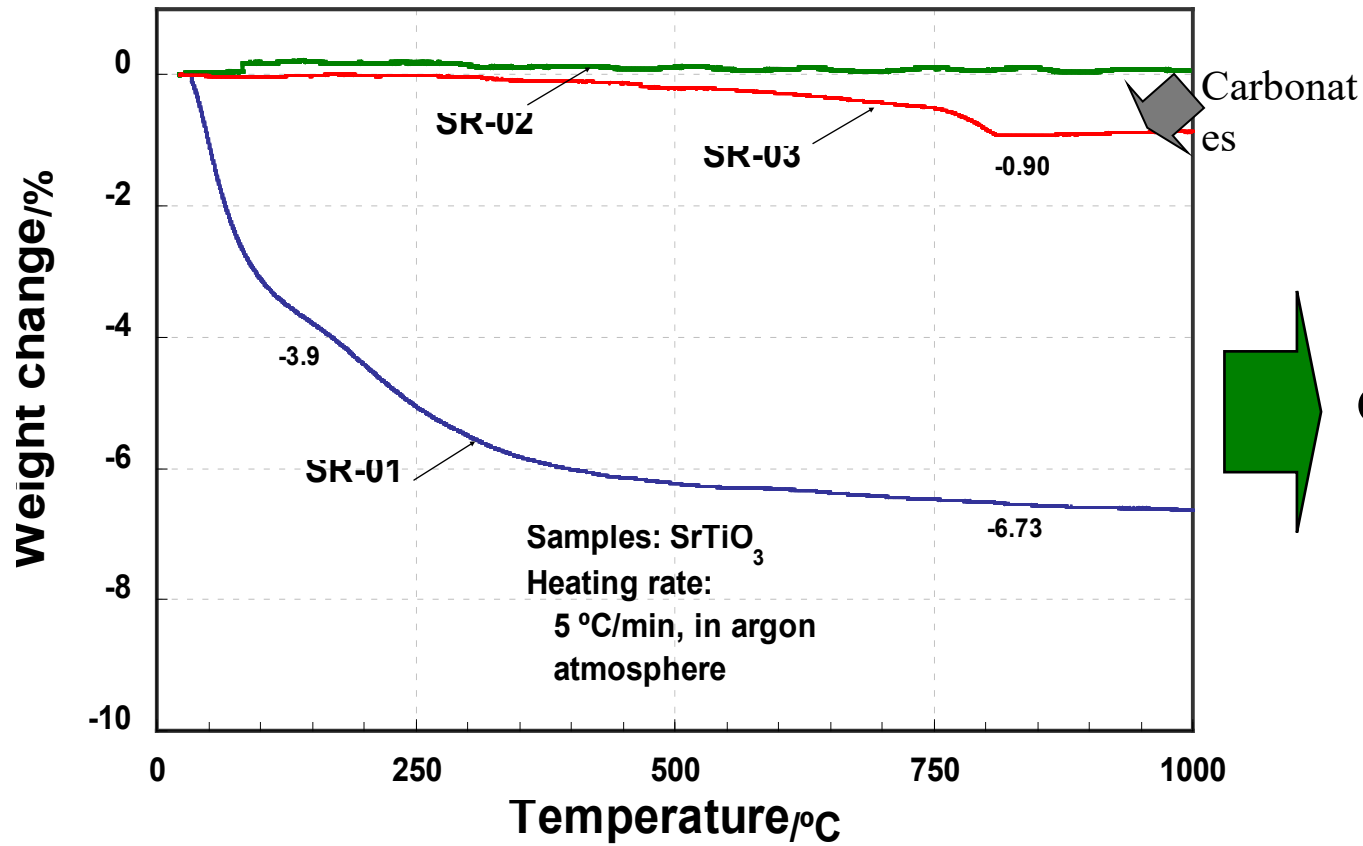
The particle size of SR-01 is smaller than 40 nm.

XRD



A cubic SrTiO₃ phase was founded in initial materials .

TG curves in Ar



**SR-01 only
contains 3.9 % of
adsorbed water
and 2.83 % of
OH groups.**

粒子形態制御

2021/6/15

特定の結晶面に選択的に吸着

粒子の形態

平衡形と成長形

- 平衡論的制御と、速度論的制御

ほとんどの場合は成長形

一部、鉱物などで平衡形が見られる

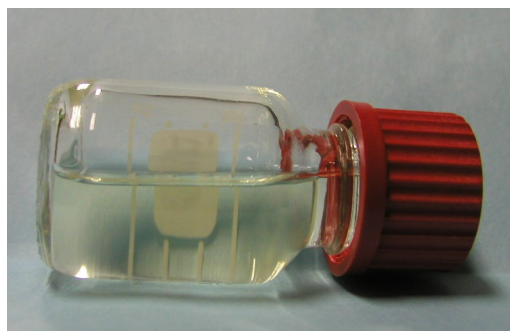
成長形は各面の法線方向への成長速度の差によって生まれる

したがって、成長速度に差をつければ粒子の形態を制御できる。

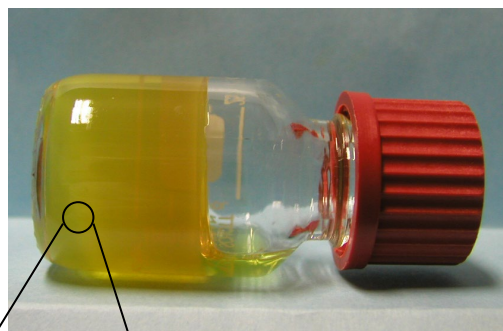
Synthesis of Monodispersed Anisotropic TiO₂ Particles

Gel-Sol Method: Particle Preparation Technique by using **Metal Hydroxide Gels**

Synthesis of Monodispersed Anisotropic TiO₂ Particles



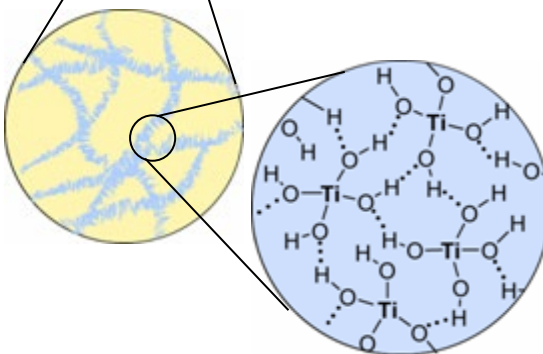
100
°C
24 h



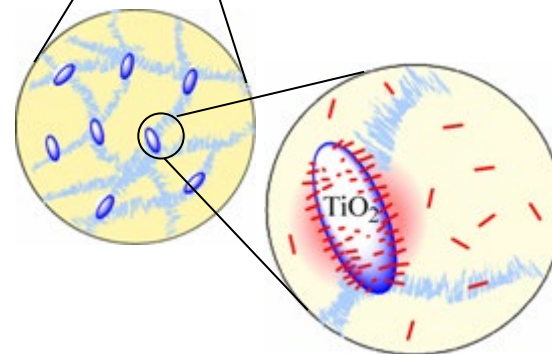
140 °C



- **Ti(OPr)₄**
- **Stabilizer (N(CH₂CH₂OH)₃)**
- **Shape Controller (Amine, Amino Acid)**
- **pH Controller**

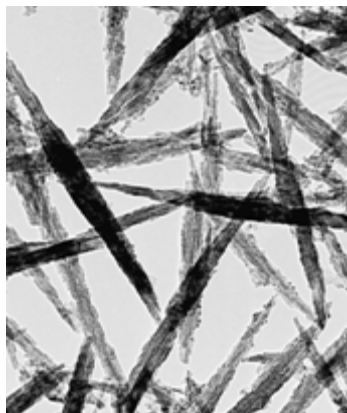


Gel Formation by H-Bonding Network of Ti(OH)₄

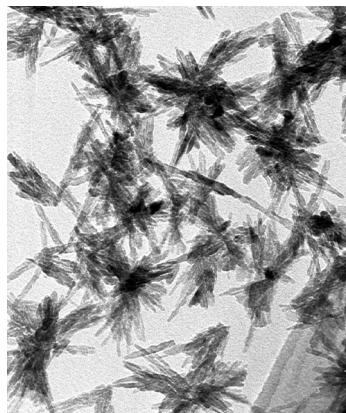


Sol Formation by Crystal Growth

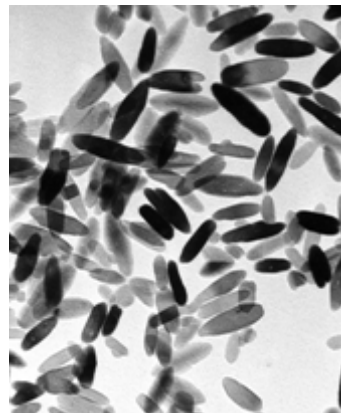
Anisotropic TiO₂ Particles Obtained by the “Gel-Sol” Method



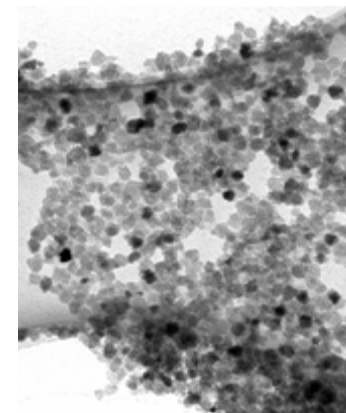
Ethylenediamine
Init pH: 10.5



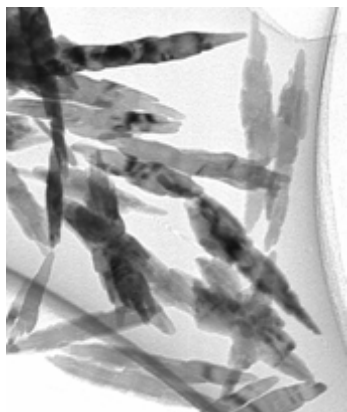
Ethylenediamine
Init pH: 10.5, Seeds



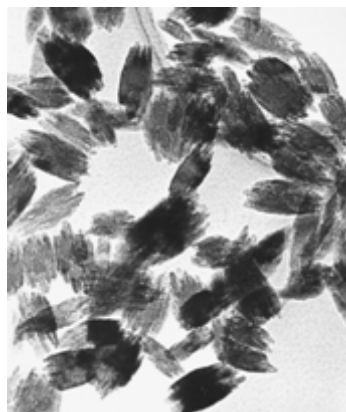
Succinic Acid
Init pH: 10.5



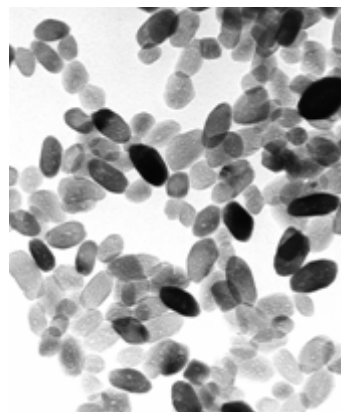
Gluconic Acid
Init pH: 9.5



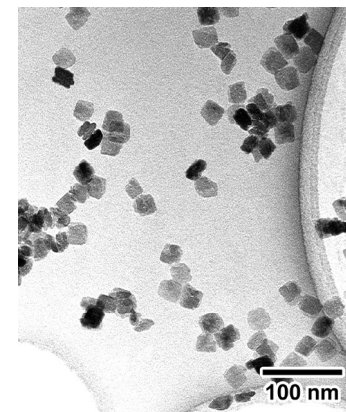
Glutamic Acid
Init pH: 10.5



Oleic Acid
Init pH: 11.5

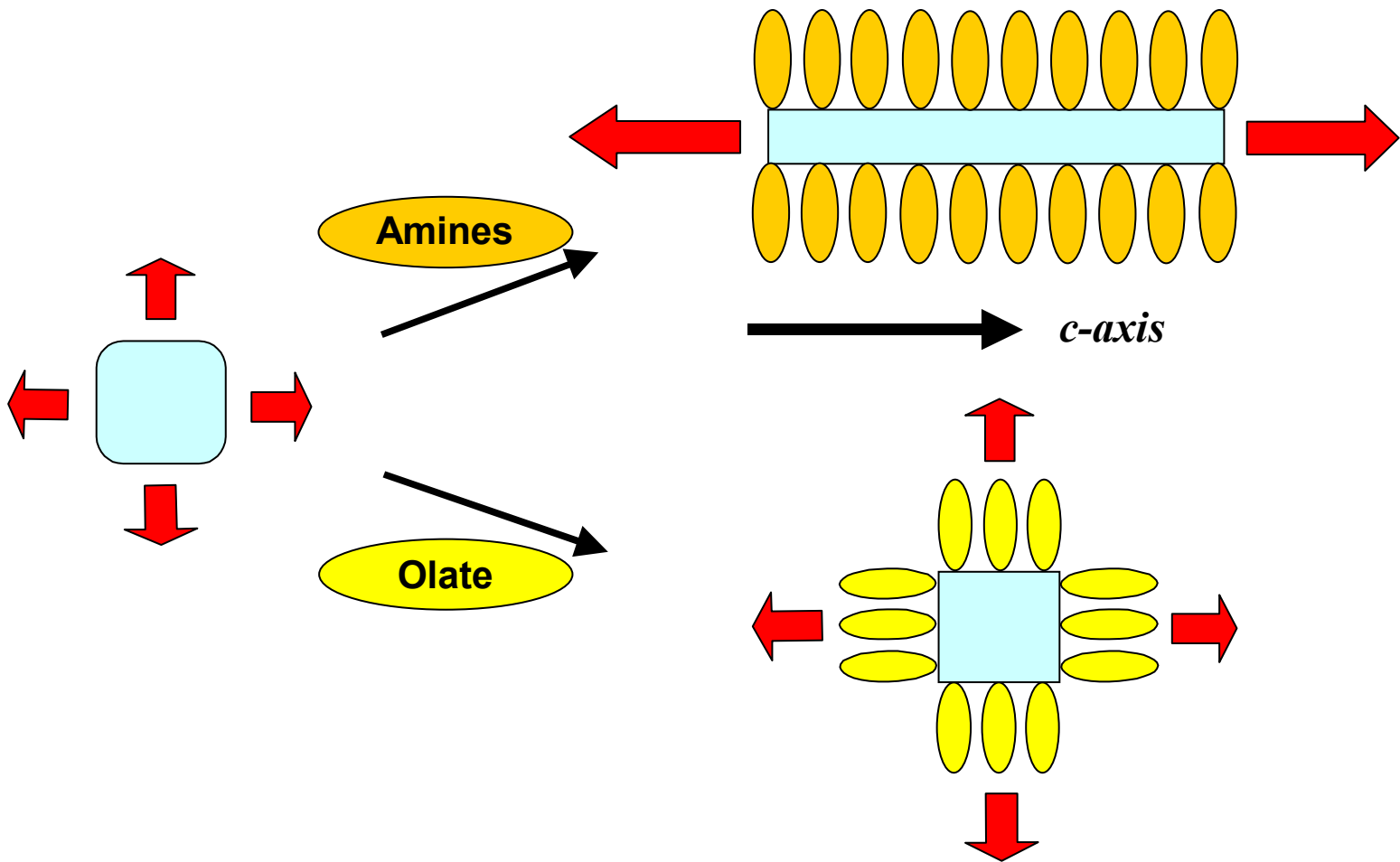


none
Init pH: 10.5



Oleic Acid
Init pH: 9.9

Shape Control by Amines and Oleate

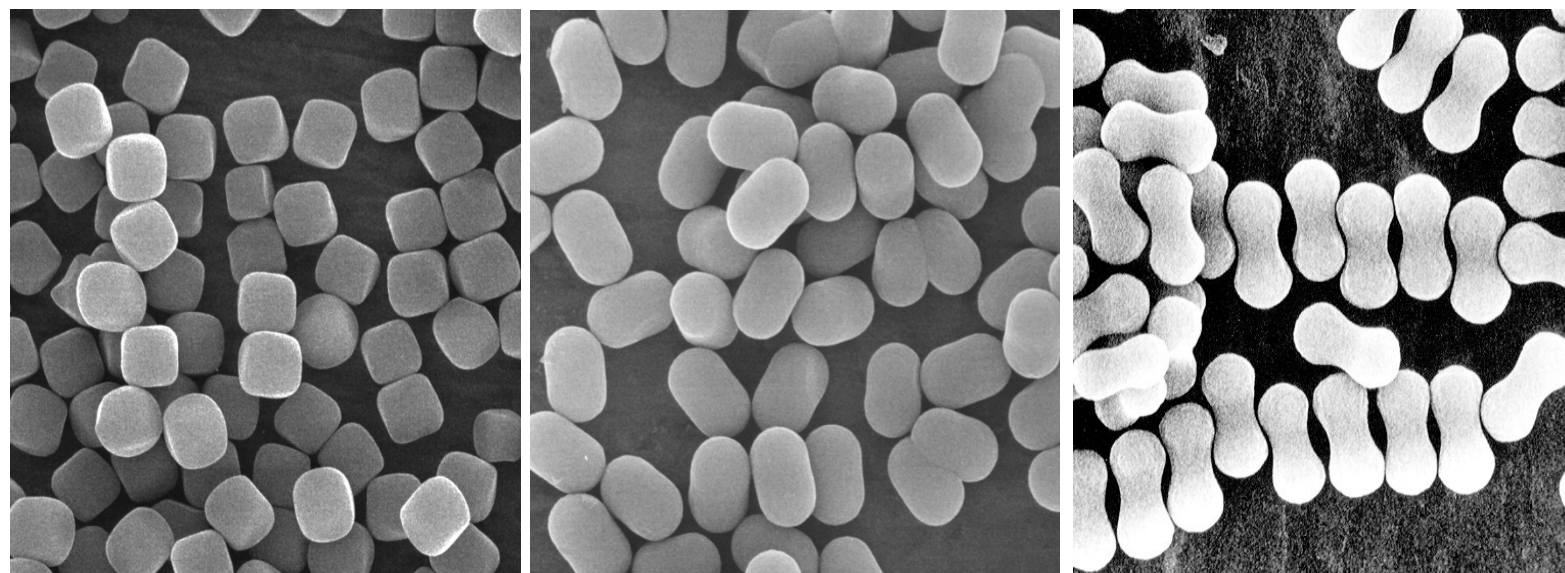


Organic Amines → Adsorb on TiO₂ Surfaces

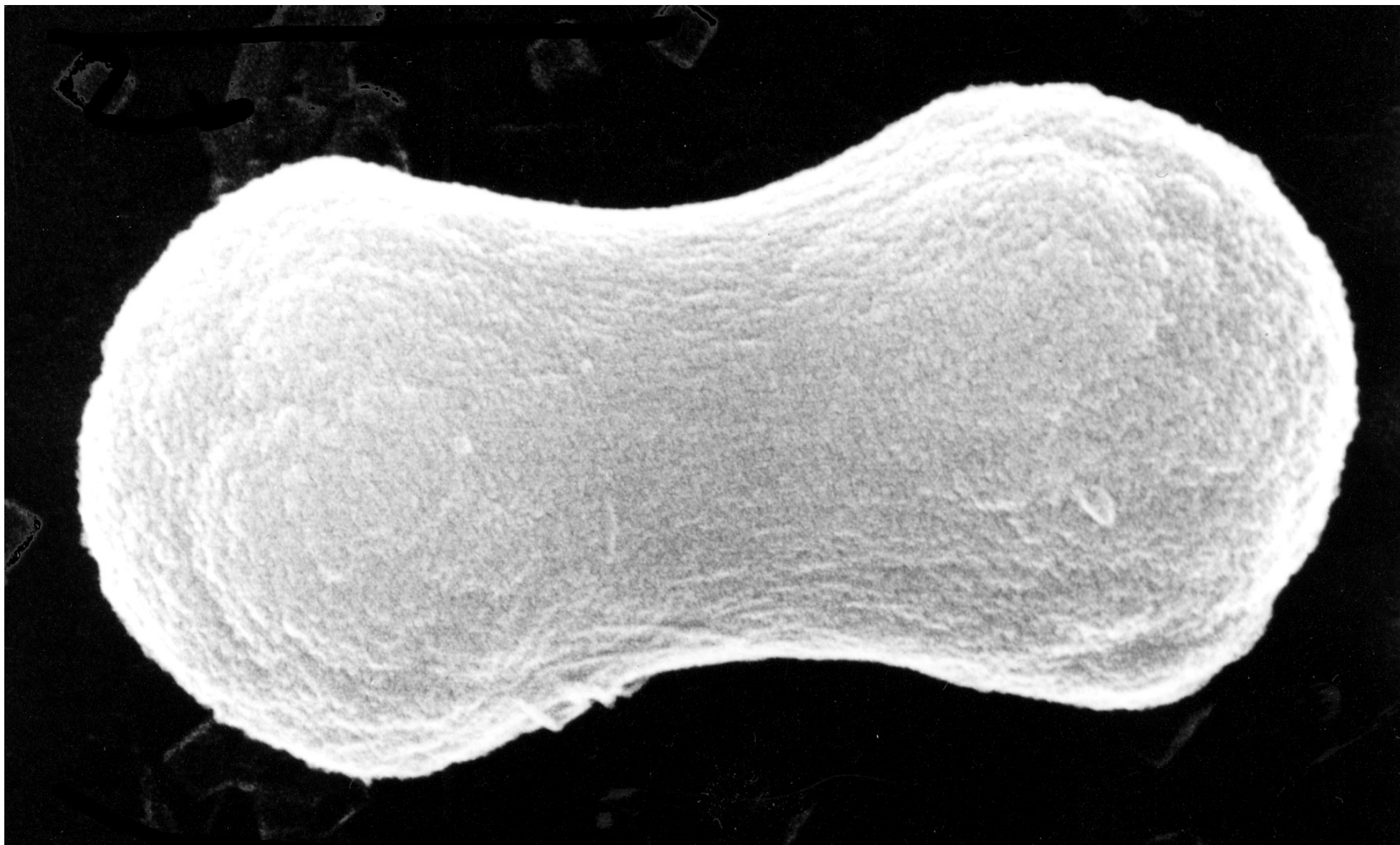
→ Utilization for Organic-Inorganic Hybridization

ゲルゾル法による

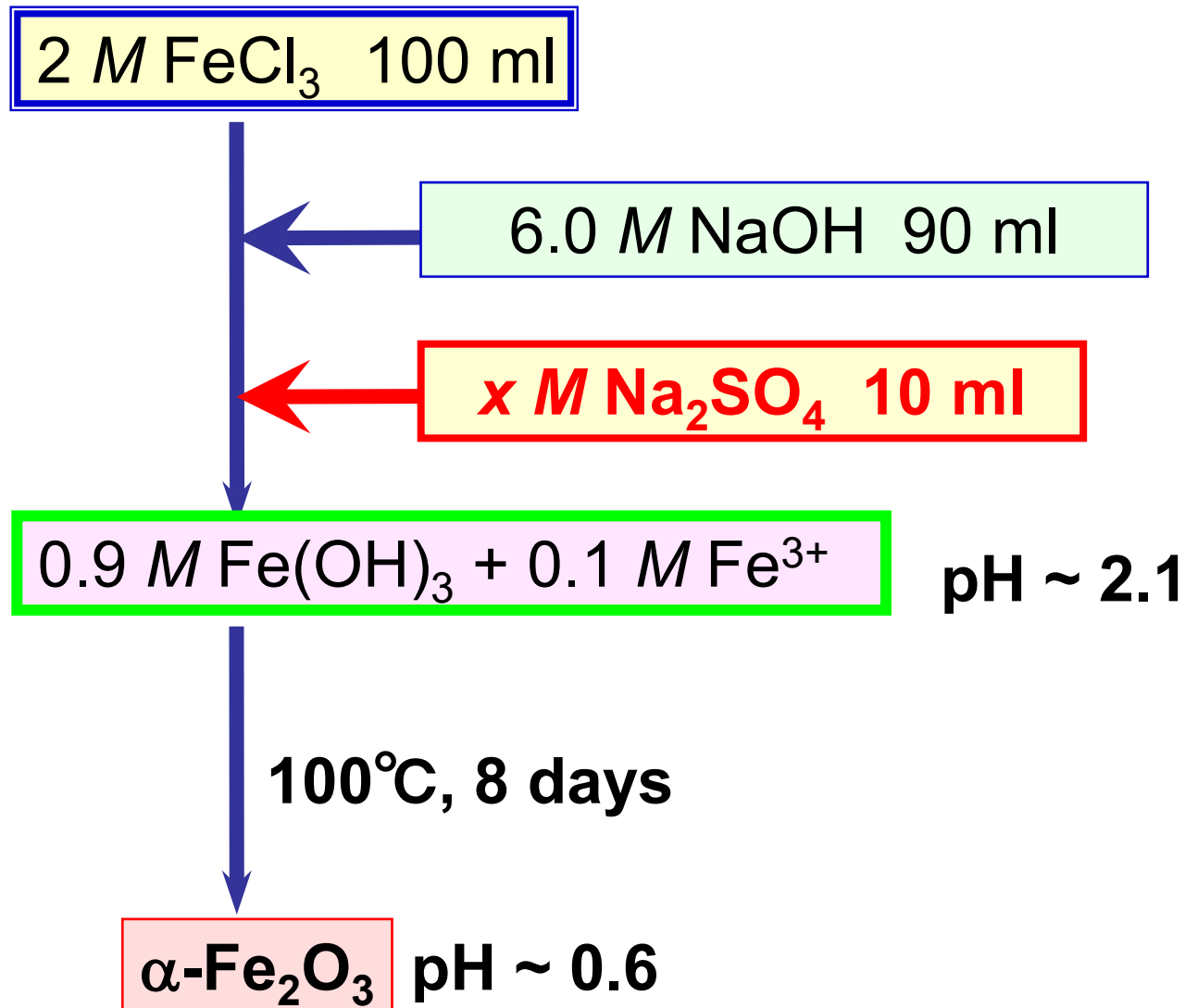
単分散ヘマタイト粒子の合成

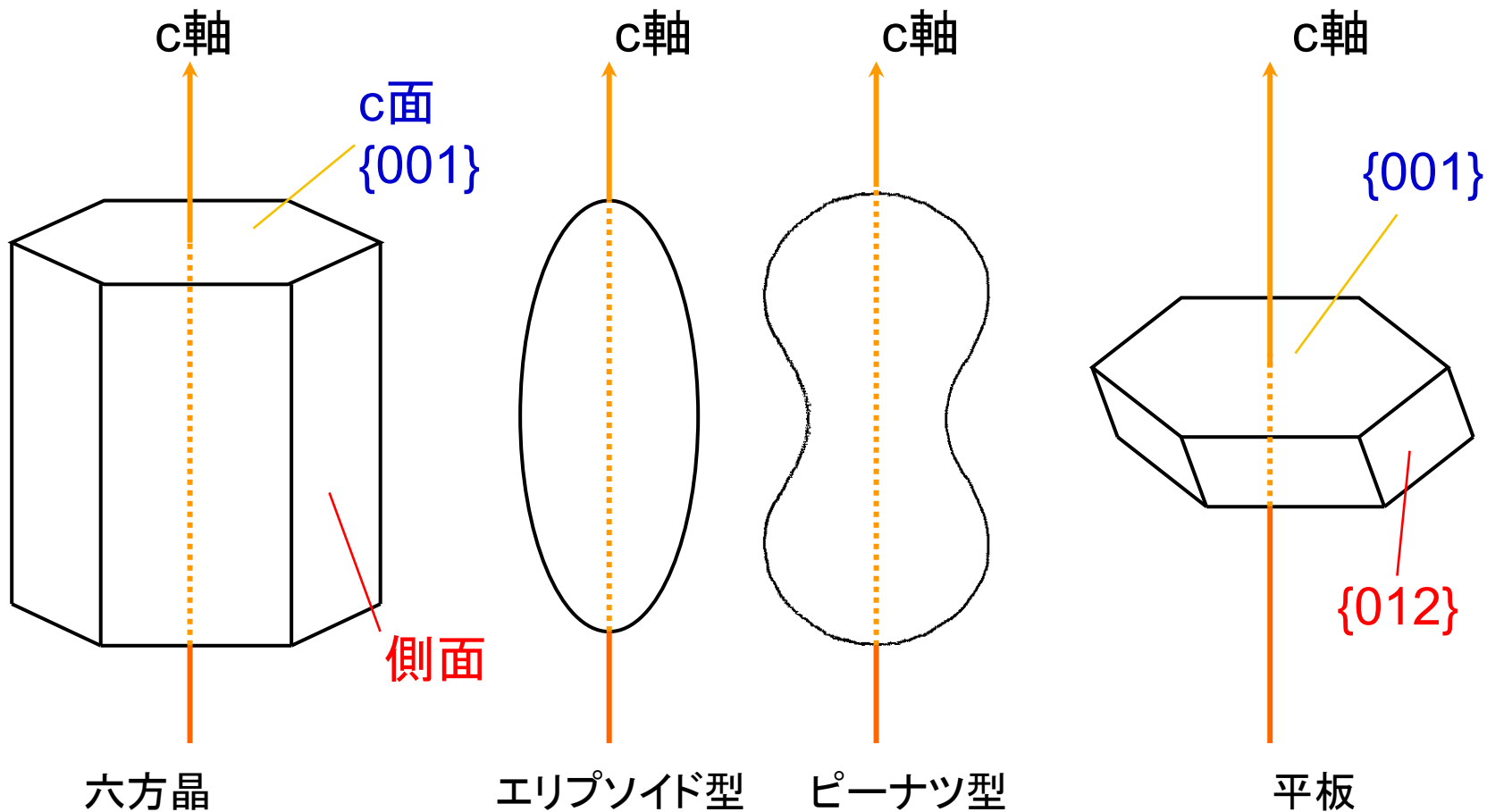


2μm



硫酸根による形態制御





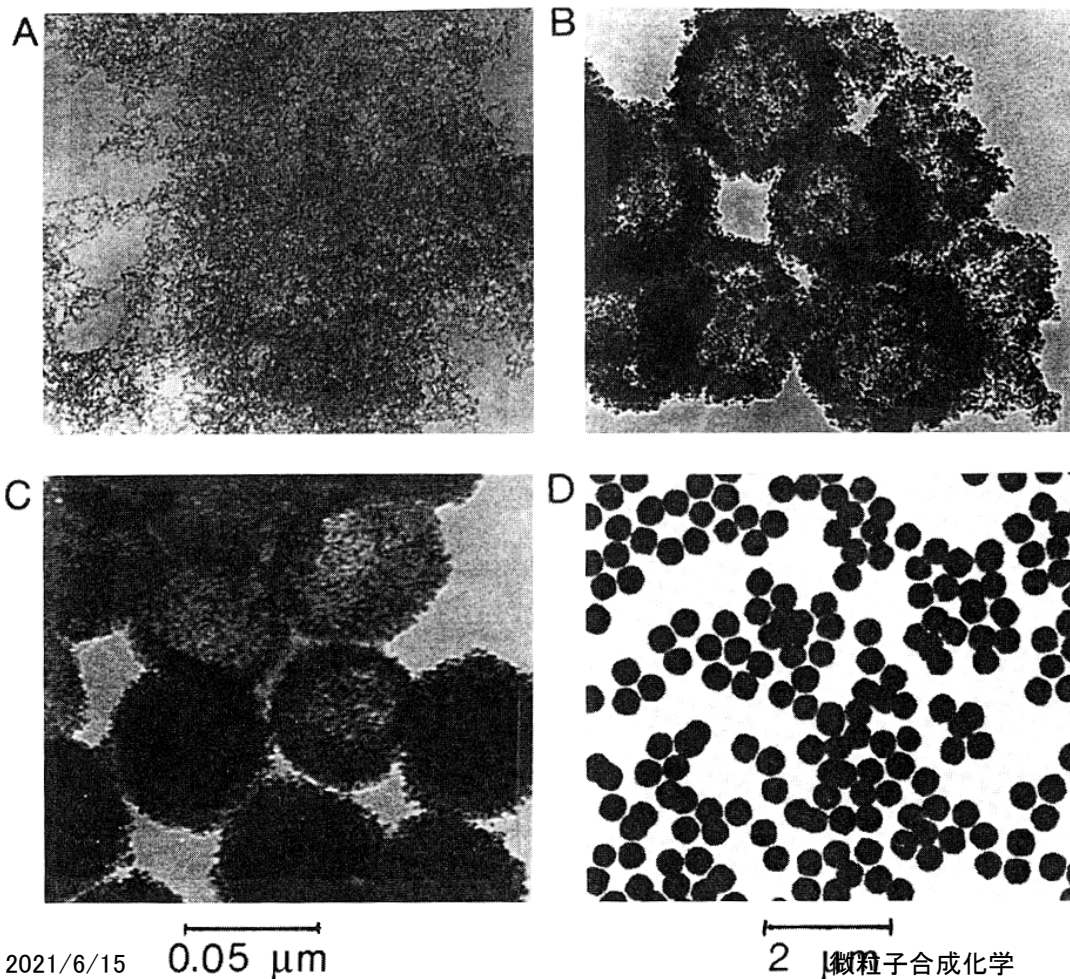
★ この結果より、 SO_4^{2-} の側面への強い吸着が示唆される。

成長機構

2021/6/15

凝集機構ではない

CeO₂粒子生成が発端

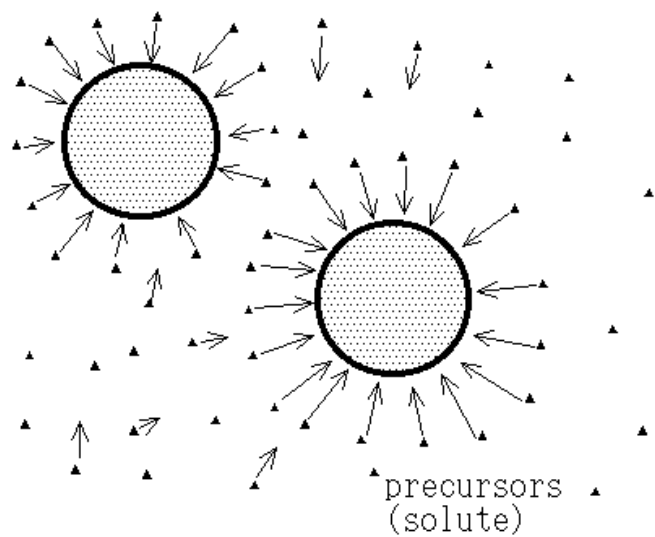


1.0×10^{-3} mol/l $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$
 4.0×10^{-2} mol/l H_2SO_4
90 °C

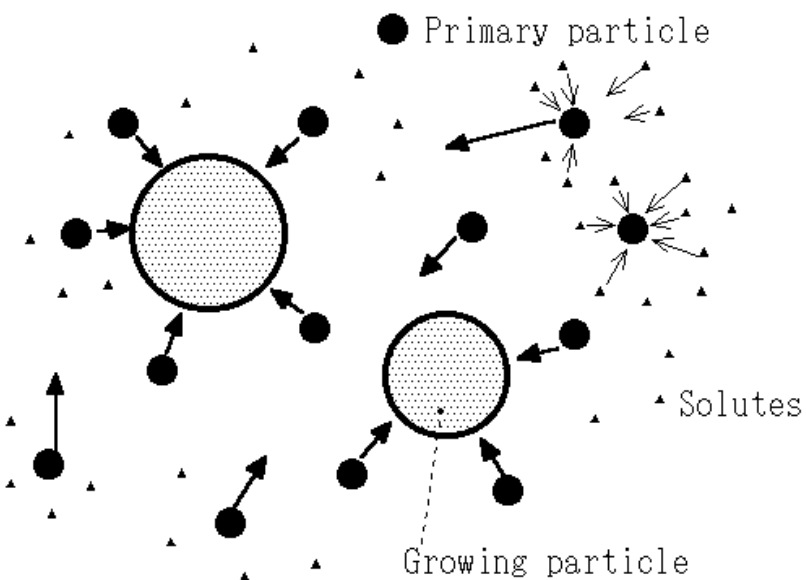
Aは数時間後、B,Cと経過している。
Bでは一次粒子が集まって凝集体を形成しているように見える。

凝集機構との比較

溶質析出によるLaMer機構



凝集機構

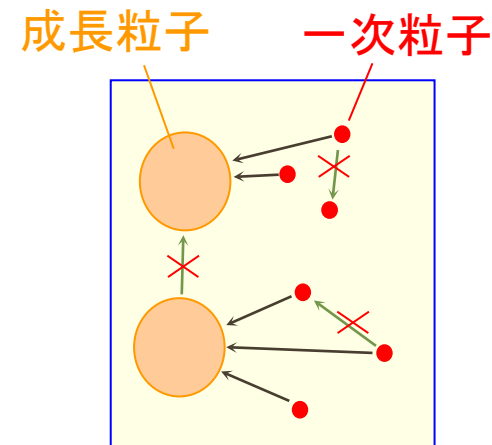


凝集機構の問題点

1. 成長する粒子に選択的に凝集？

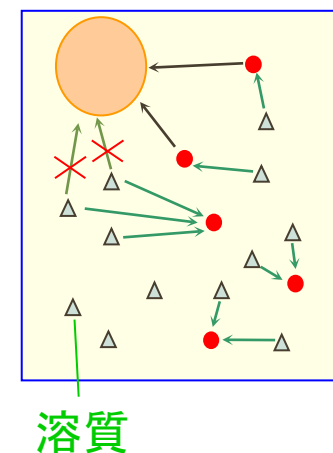
一次粒子同士、成長する粒子同士の凝集はなぜないのか？

(これらの凝集が起こると、単分散粒子は得られない)



2. 一次粒子の生成は溶質の析出では？

一次粒子や核が生成する機構は、溶質の析出であり、成長中一次粒子も生成しているとすると、その間は、一次粒子の生成が溶質の析出、粒子成長は凝集で、と機構が分かれて併発しているということになる。



希薄系へマタイト生成

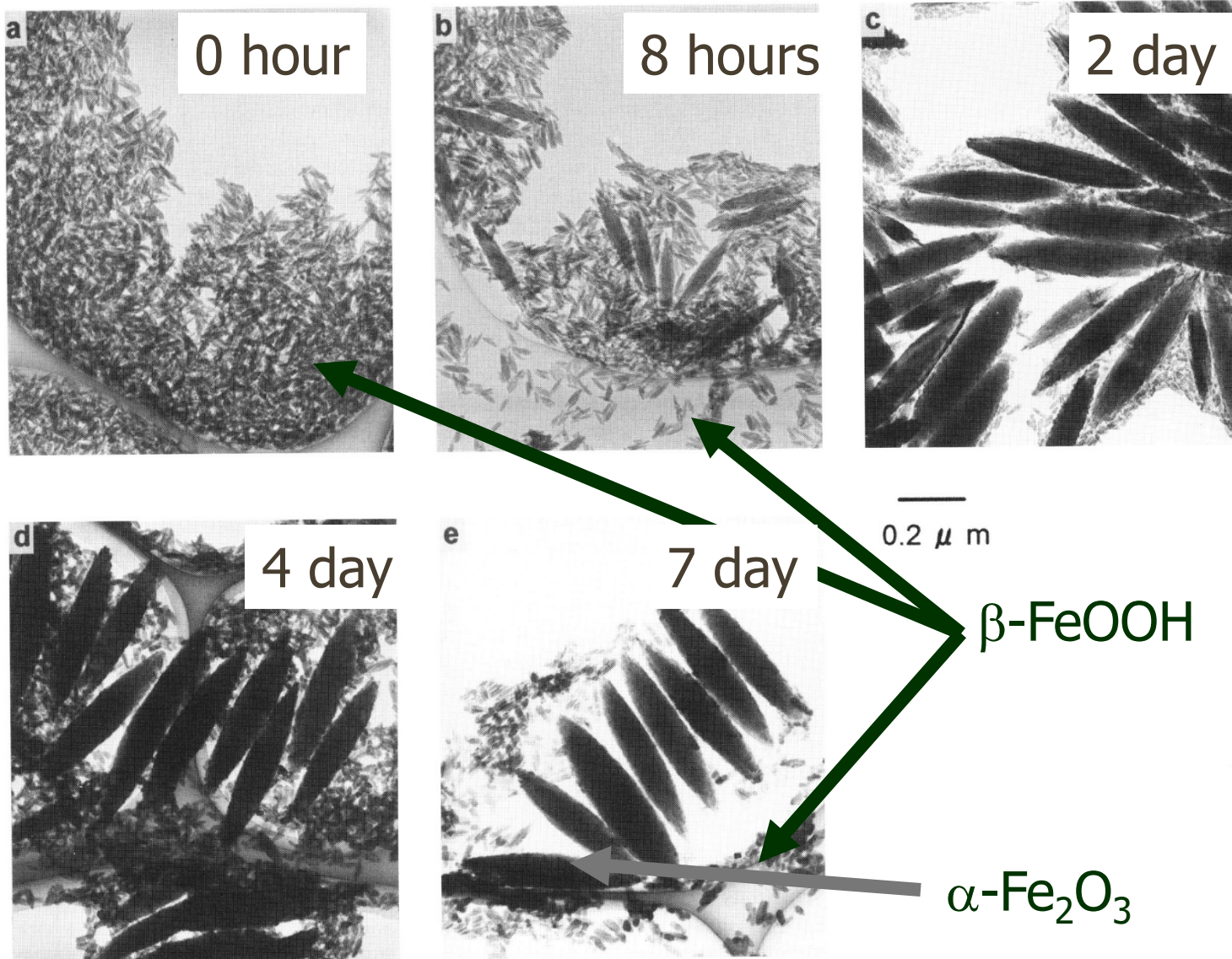
合成条件

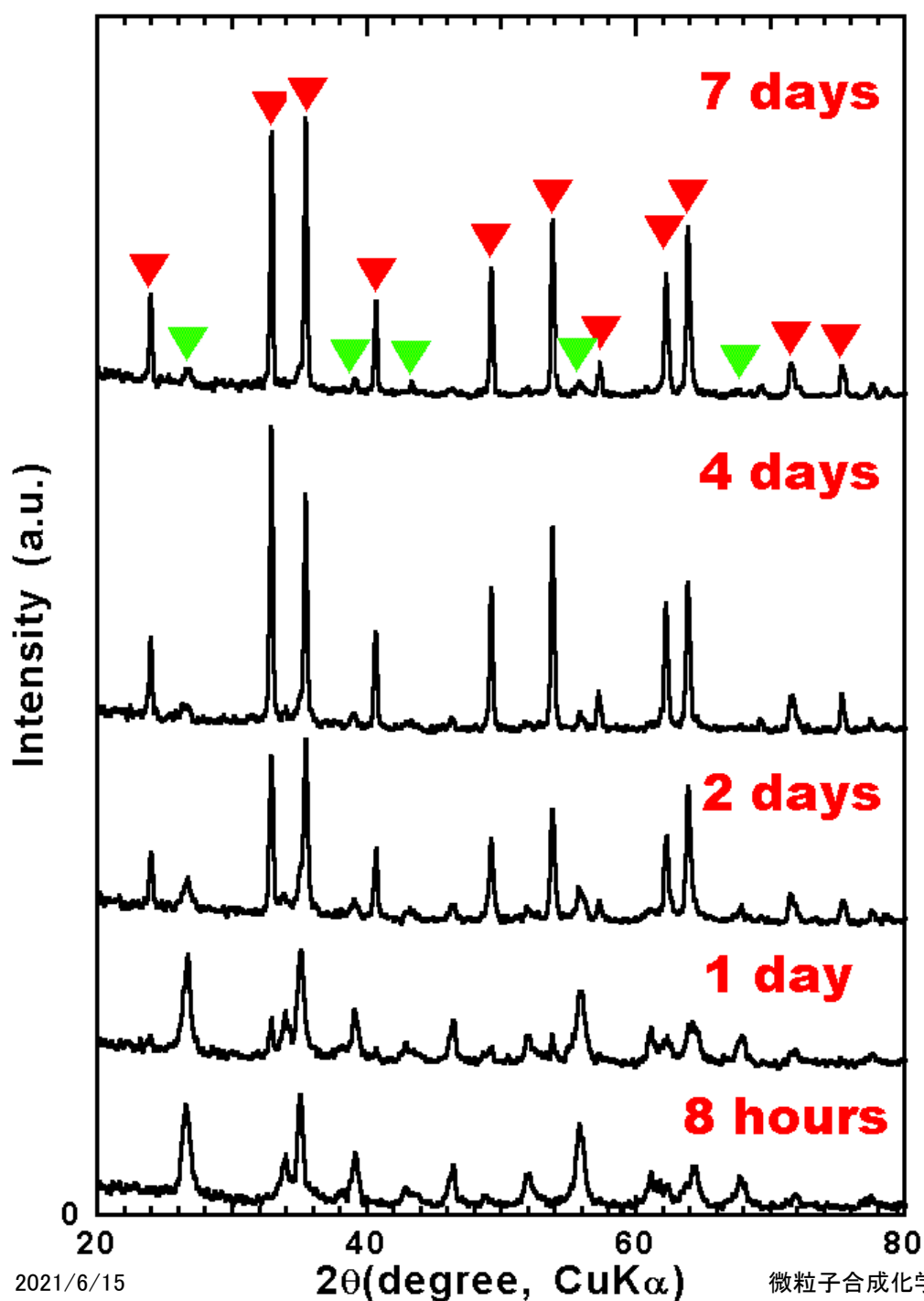
$2.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3} \text{ FeCl}_3$ and $4.5 \times 10^{-4} \text{ KH}_2\text{PO}_4$ at $100 \text{ }^\circ\text{C}$

凝集機構の成長モデルを支持する論文多い

M. Ocana, M. Morales, and C.J. Serna: *J. Colloid Interface Sci.* 171 (1995) 85.
M. Ocana, R. Rodriguez-Clemente, C.J. Serna: *Adv. Mater.* 7 (1995) 212.

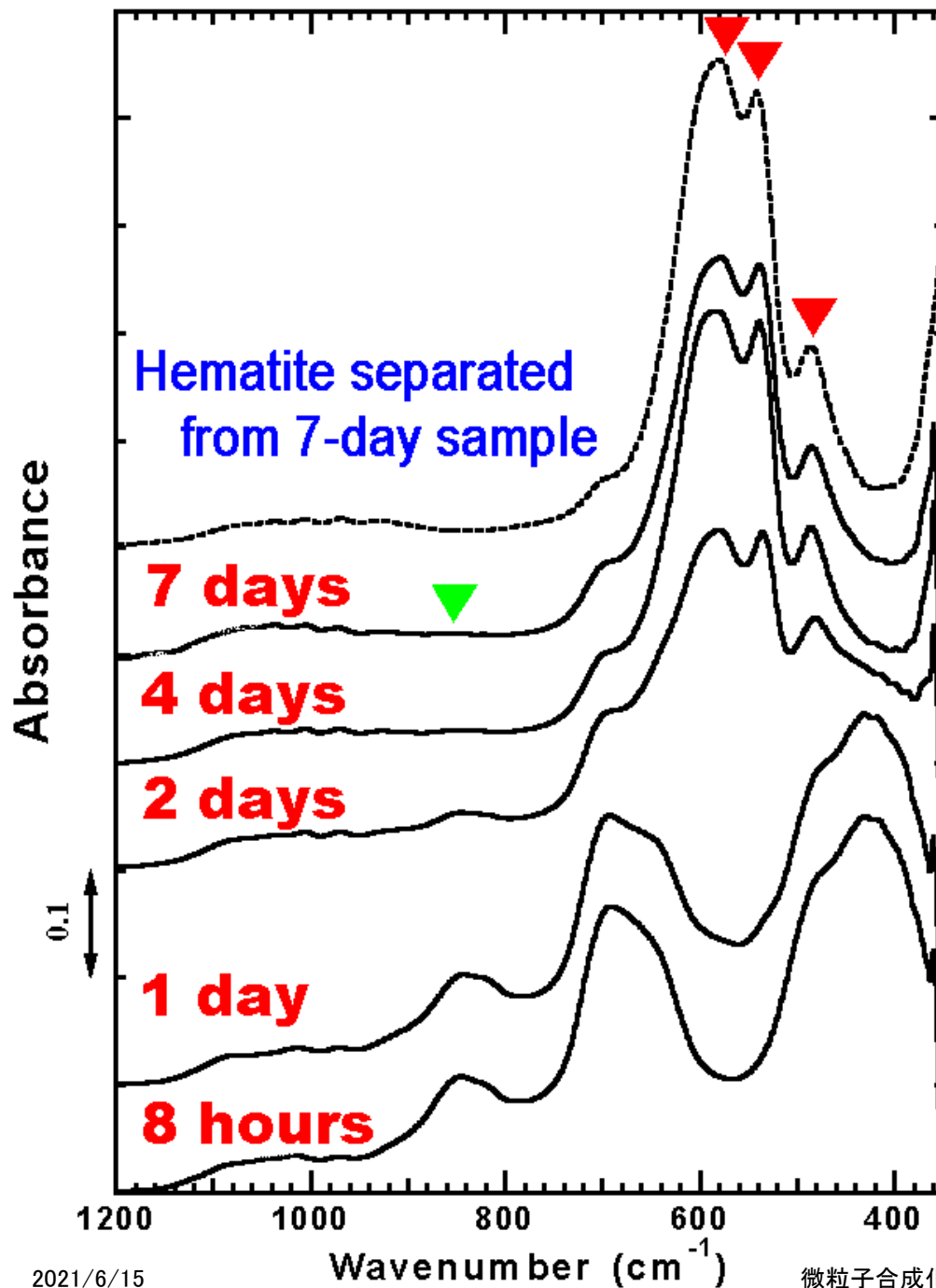
生成プロセス





XRD

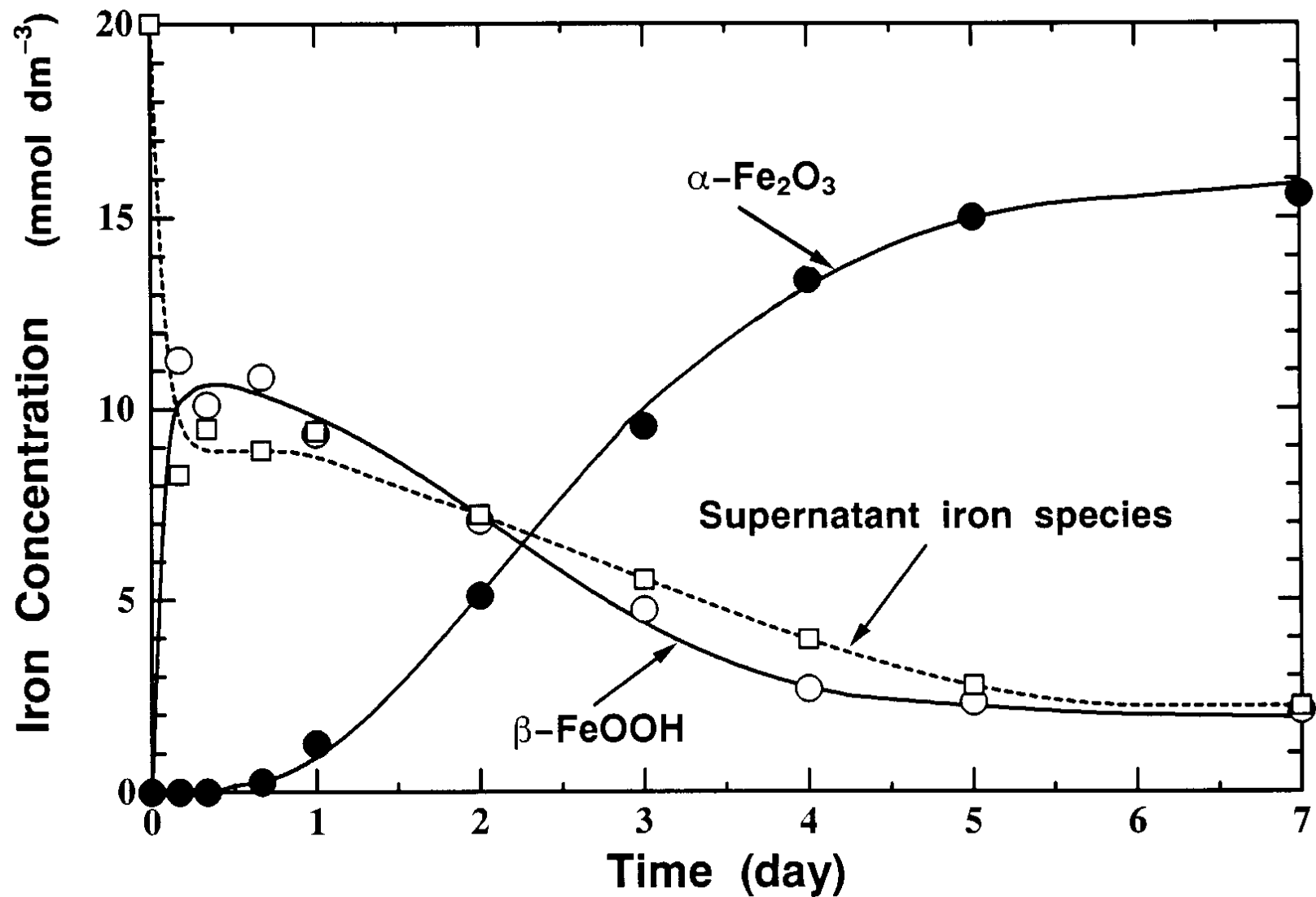
- $\beta\text{-FeOOH}$ was first formed.
- $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ was formed at the expense of it.

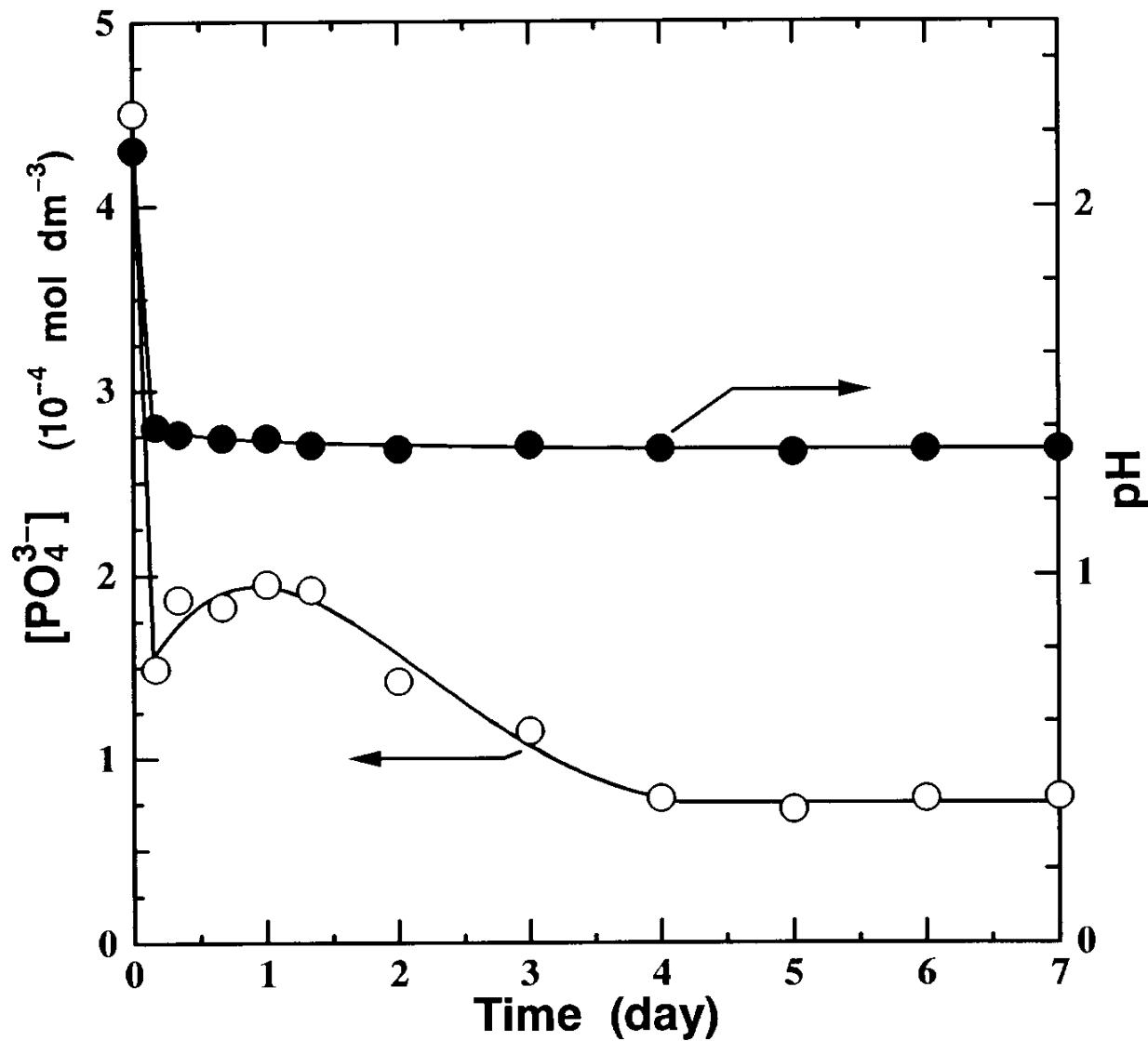


FT-IR

- Even after 7 days, β -FeOOH remained.

Solid concentration





Solution

- First, pH was rapidly decreased.
- PO₄³⁻ conc. was gradually decreased.