

専攻

学籍番号

氏名

※3行ルール（3行は書くこと！0～2行だと減点）適用。裏面も使ってよい。9:20まで。

1. 単分散粒子を合成するための3つの条件とは何か、述べよ。

サイズと形態を超精密に制御した単分散粒子を合成のためには、まずサイズの単一化は単分散粒子調製の5指針にしたがって行う必要がある。すなわち、LaMerモデルを基にした指針であり、

- 1) 平衡論的に目的生成物が得られる条件であること
- 2) 速度論的に副生成物が生成しない条件にすること
- 3) 核生成と粒子成長が明確に分離されていること
- 4) 粒子成長中の凝集・凝結が防止されていること
- 5) 系内に目的生成物を得るためのモノマー蓄積機構があること

となる。熱力学的に生成しえないものを合成することはできないので、当然1) 2) は粒子合成反応設計の段階でクリアされるべき条件である。残りの3つが、問われている3条件である。

さて、3)の条件は、右図で考えると考えやすい。図は粒子の直接的な前駆体モノマー濃度をy軸に、時間軸をx軸にとっている。時間とともにモノマー濃度が上昇し、飽和溶解度を超える。この段階では核生成は通常起きない。氷生成における過冷却現象と同様であり、その後臨界過飽和度を超えると、核生成が起こる。核生成と同時に、生成した核の成長も起こるので、最初に生成した核と、核生成期最後に生成した核のサイズは異なり、核生成期が極端に短いと、サイズ分布が小さくなる

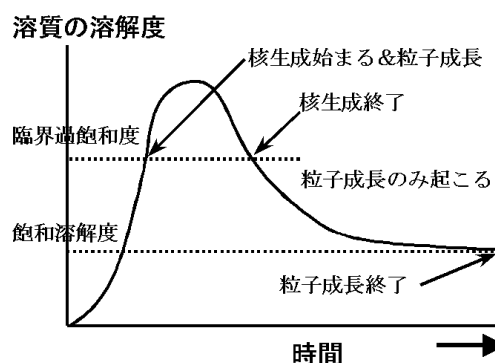


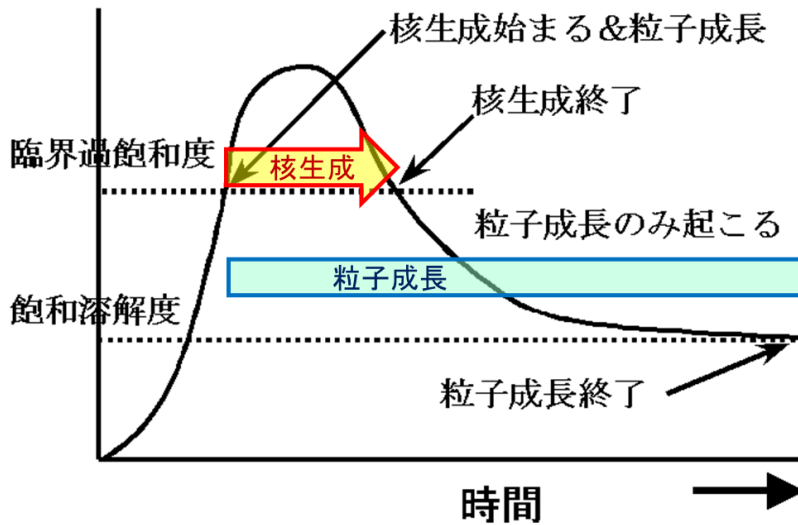
図 LaMer モデル

核生成と成長によってモノマーが急速に消費されるので、溶液中のモノマー濃度は減少傾向に転じ、やがて臨界過飽和度を下回り、成長のみが起こる段階となる。核生成が瞬時に終わり、ほとんど成長のみが起こるような条件であれば、粒子のサイズは自然と揃う。逆に核生成が継続的に起こると、最初に生じた核と最後に生じた核の成長度合いが異なり、サイズ分布が大きくなることが理解できる。

また、世の中のごく一般的な材料はほとんどが凝集によって成長して生成したものであることから、逆にサイズの均一性を得るためには、粒子間の凝集を徹底的に抑制しないとイケない。これが4)の条件である。5)の条件は、核生成と成長の段階を速度論的に制御するためには、粒子生成系の中に、前駆体がりザーブされる何らかのシステムが構築されている必要がある、ということで、たとえば、ビールの泡の生成のように液中からのCO₂供給が継続的に行われているからこそ、泡が生成するのである。

2. LaMerモデルとは何か、述べよ。

溶質の溶解度



LaMer モデルは、単分散粒子生成のメカニズムとして提出したもので、核生成と粒子成長期があることが特徴的である。

核生成、粒子成長ともに、溶液からの直接析出によって起こるものであり、途中、一次粒子が生成して、それが凝集する、凝

集機構は想定していない。

また、単分散粒子を得るためには、上記の速度論的考察から、粒子成長期間が、覚醒石棺に比べて格段に長いなど、明確に核生成と成長を分離することが必要である。

- 核生成には、均一核生成と不均一核生成があるが、熱力学的見地から、特徴を述べよ。

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 としつ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 の値を臨界面半径(臨界面曲率半径)といい

r^* で表す。

$$r^* = 2\gamma v / \Delta\mu$$

これは別の言い方では、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

$$\begin{array}{ll} \text{均一核生成} & (4\pi/3) \times (r^*)^3 \\ \text{不均一核生成} & (4\pi/3) \times (r^*)^3 \times f(\theta) \end{array}$$

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。

4. 一般に酸化物は水への溶解度が高いので、安定核サイズは大きくなる。この効果を溶解度の粒径依存性に対する Gibbs-Thomson 効果で説明せよ。

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。

核生成は、幼核 (embryo) 生成か、不安定核、安定核生成へと進むが、これは不確定性原理的である。安定核サイズは上述のように溶解度に依存する。

つまり、溶解度が大きい材料の安定核サイズは大きくなるが、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。

たとえば、酸化物は水溶液への溶解度大なので、安定核のサイズは大きくなり、金属は水溶液への溶解度が小さいので、安定核のサイズは小さくなる。

5. 酸化物粒子は水溶液中での加水分解反応で合成することが多いが、たとえば、酸化アルミニウム (アルミナ, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) は得られない。これはなぜか考えた上で、どう

すれば合成できるか、述べよ。

なぜ、水溶液からの加水分解反応でアルミナはできないか

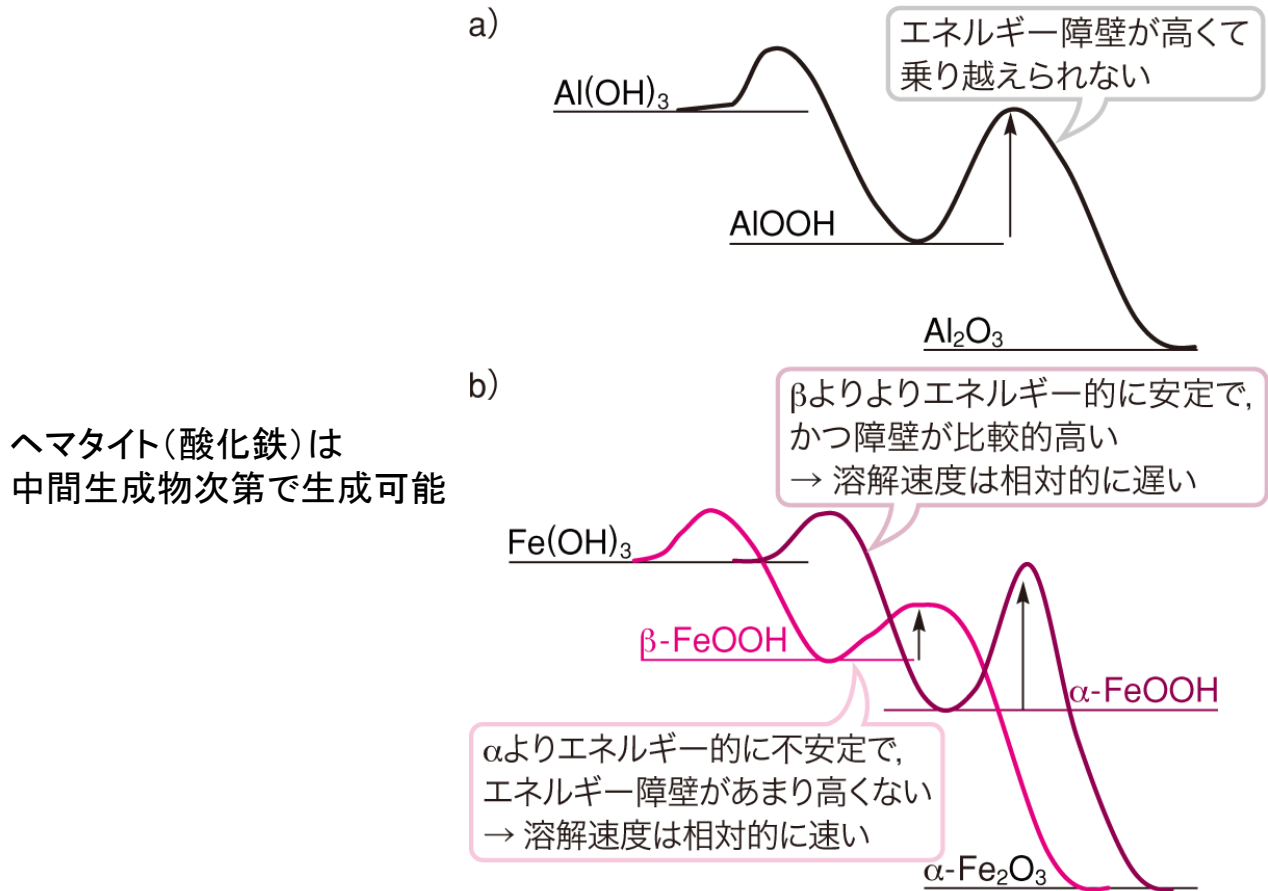


図 加水分解法金属酸化物粒子合成の限界

本質的に、水溶液からの酸化物合成反応では、酸素供給側の水が豊富（無尽蔵）で、酸素供給速度を制御できないことから、非水溶媒系に変えて、酸素供給速度を制御できる系にすることで、上記の問題が解決することになる。

アルコールや多価アルコールなど、親水系の溶媒を用いることや、酸素供給源として、水以外のもの、有機系塩基性物質で、溶媒に可溶なものを用いることで、解決する。