

Synthetic Chemistry of Fine Particles, 2023

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

講義計画

4月11日	第1回 講義紹介・物理化学の本質について
4月18日	第2回 生活の周りのナノ粒子・コロイド
4月25日	第3回 生活の周りのナノ粒子・コロイド
5月9日	第4回 微粒子の分散・凝集
5月16日	第5回 微粒子の分散・凝集
5月23日	第6回 DLVO理論－詳説
5月30日	第7回 DLVO理論－詳説
6月6日	第8回 単分散粒子の合成理論
6月13日	第9回 機能性ナノ粒子の液相合成
6月20日	第10回 機能性ナノ粒子の液相合成
6月27日	第11回 環境触媒
7月4日	第12回 吸着現象と触媒
7月11日	第13回 単分散粒子合成と触媒調製法
7月18日	第14回 単分散粒子合成と触媒調製法
7月25日	第15回 微粒子合成化学

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、と考えるのも良いだろう。

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。
- ▶ 2019年に定義が改訂
- ▶ それまでは、「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」
- ▶ さらに、その前は、「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]
- ▶ 1モルには、厳密に $6.02214076 \times 10^{23}$ の要素粒子が含まれる
- ▶ この数は、アボガドロ定数 N_A を単位 mol^{-1} で表したときの数値であり、アボガドロ数と呼ばれる。
- ▶ なお、それまでの不確定さと異なり、2019年以降は、アボガドロ定数 N_A は、不確定さのない数値とした。

1モルの定義とは

- ▶ 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
- ▶ ということになる。

- ▶ ちなみに、2018年より前は、アボガドロ数も経時変化する、という変な定義だったのである。
- ▶ <http://physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/Value?na>

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

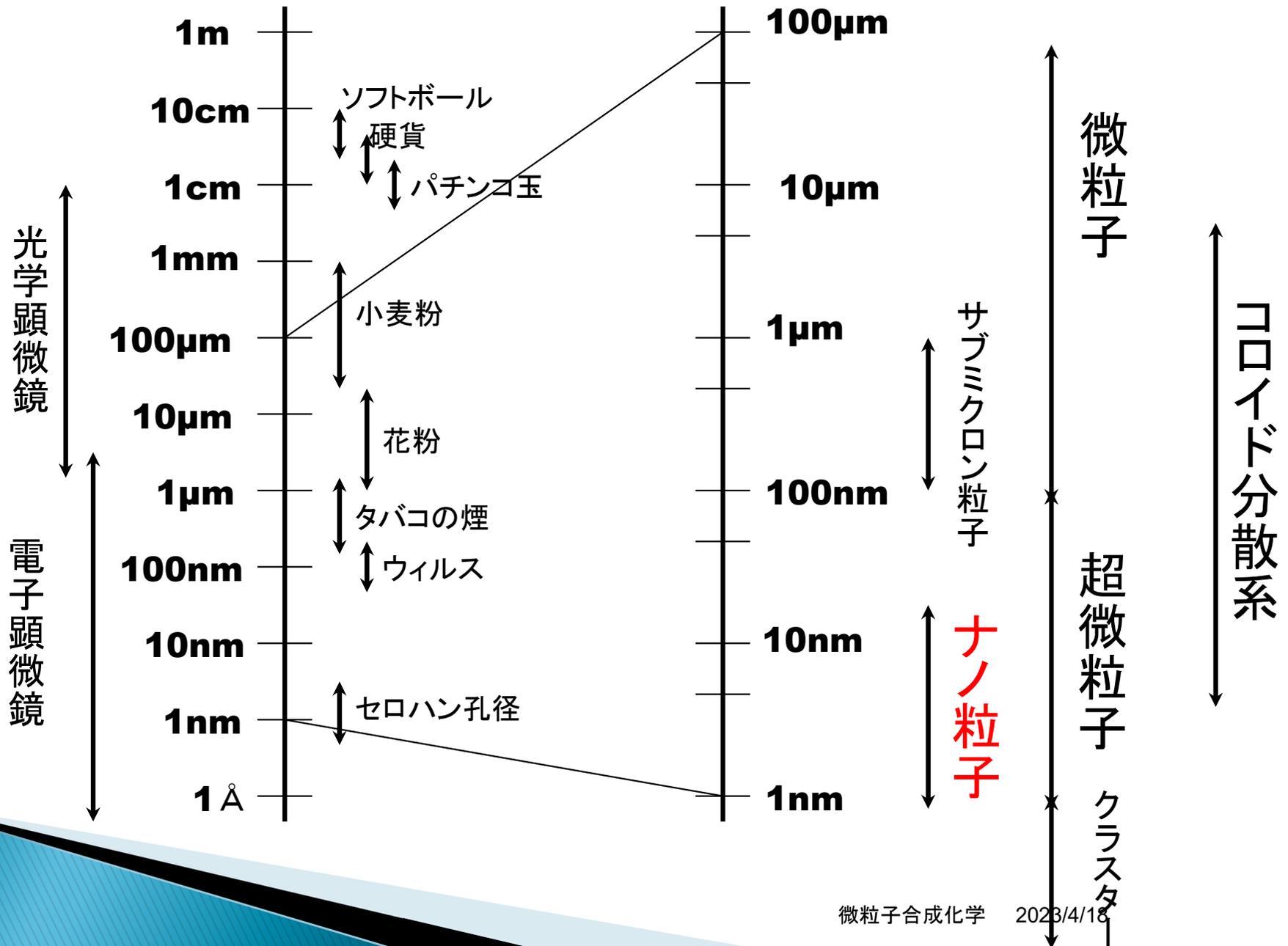
- ▶ フガシティという概念も基本的には同じ

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

2023/4/18

身の周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】



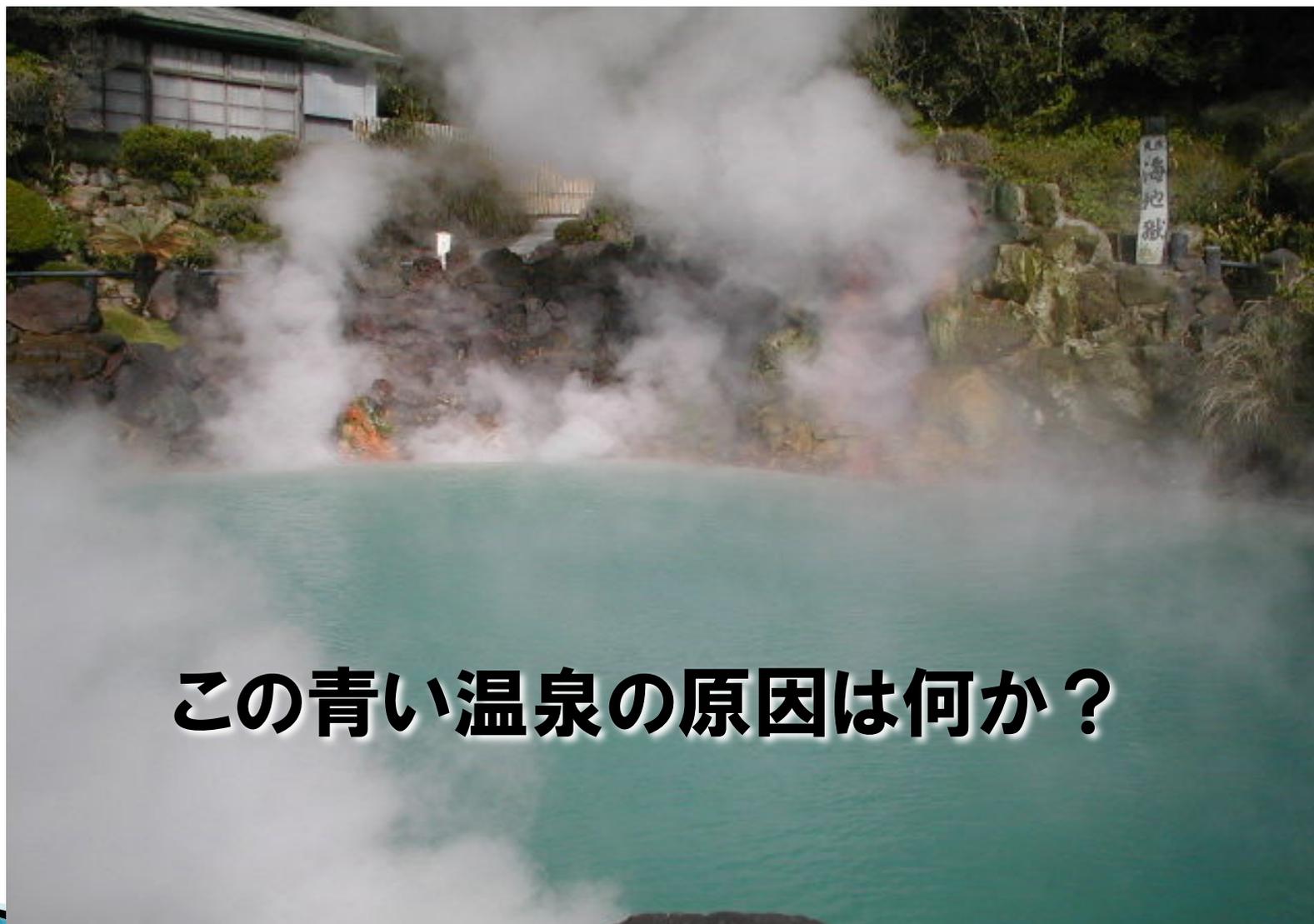
別府・地獄めぐり 【血の池地獄】

- ▶ 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



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

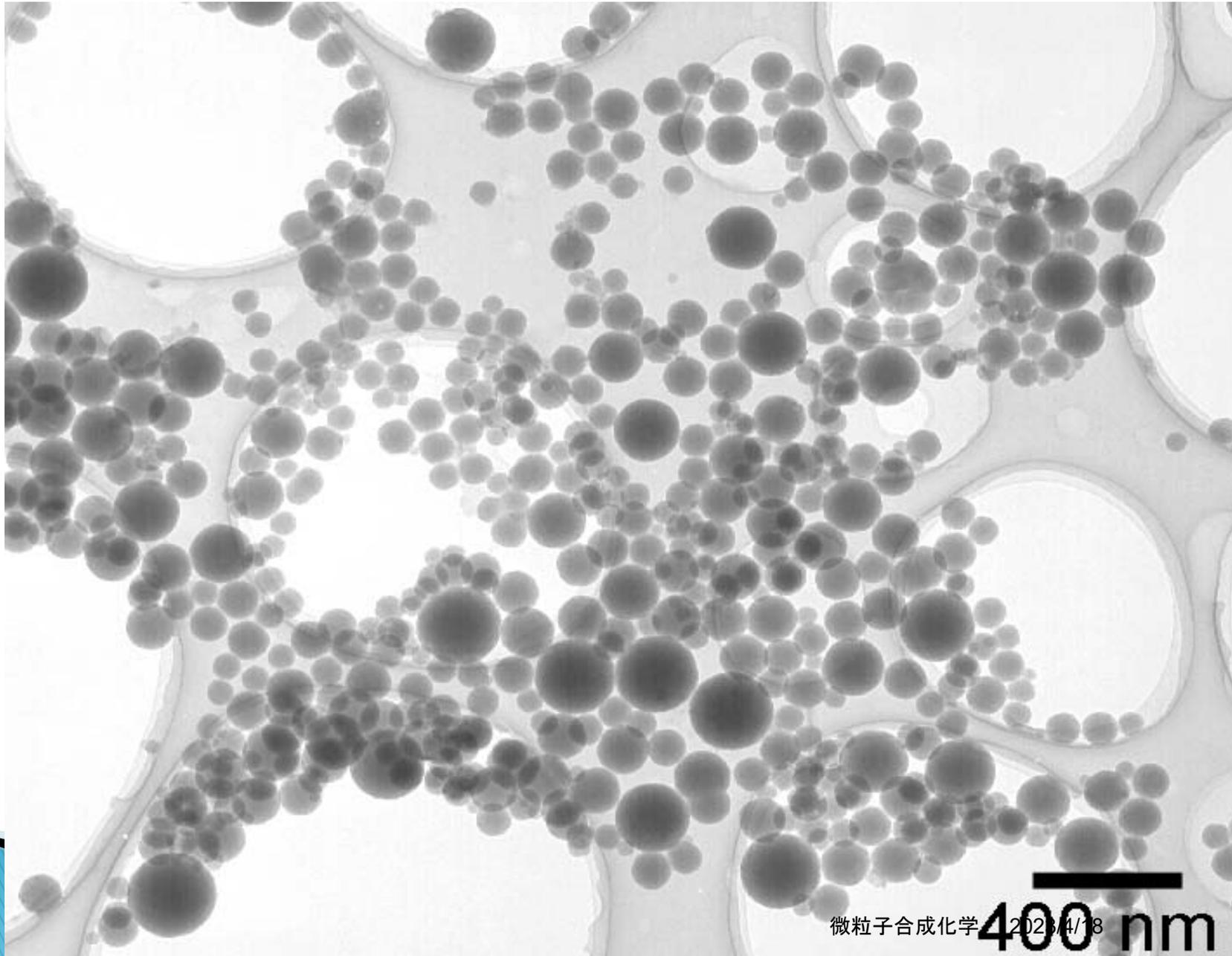
分析者：大沢信二・川村隆夫



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

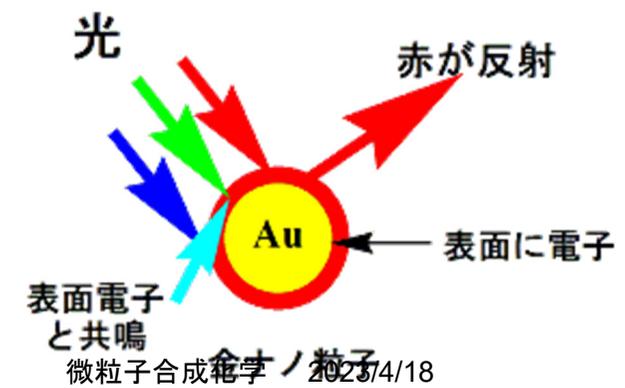
$\alpha \gg 1$ 幾何光学近似

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

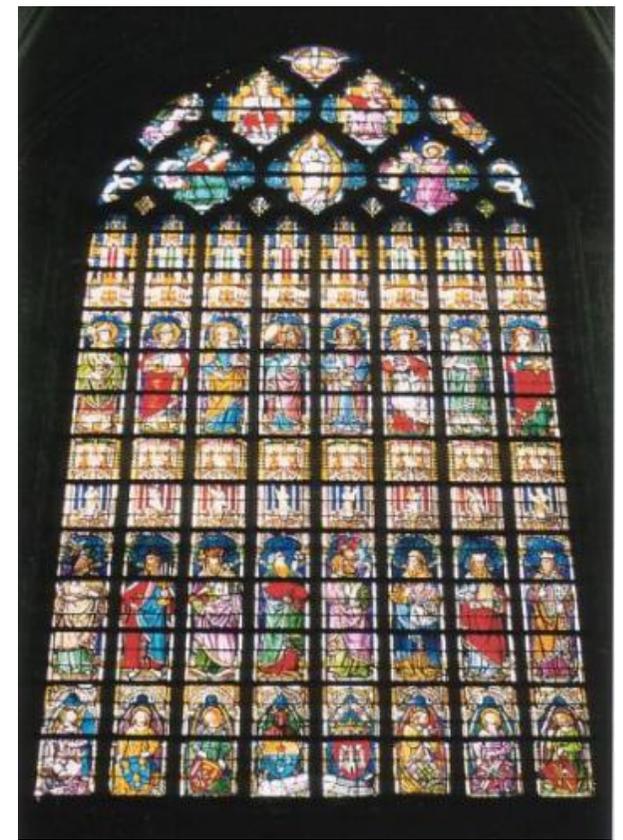
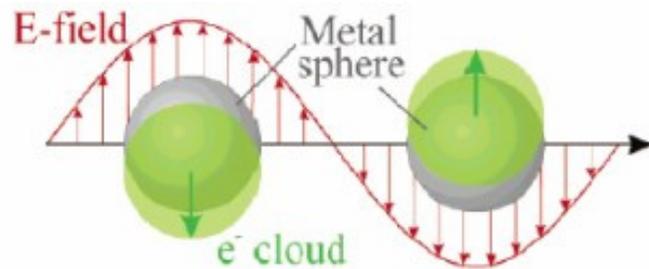
ステンドグラスの色は金ナノ粒子の表面プラズモン共鳴によるもの……



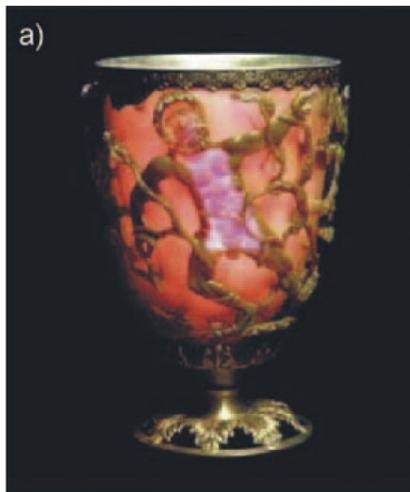
呈色する金ナノ粒子

表面プラズモン共鳴：

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

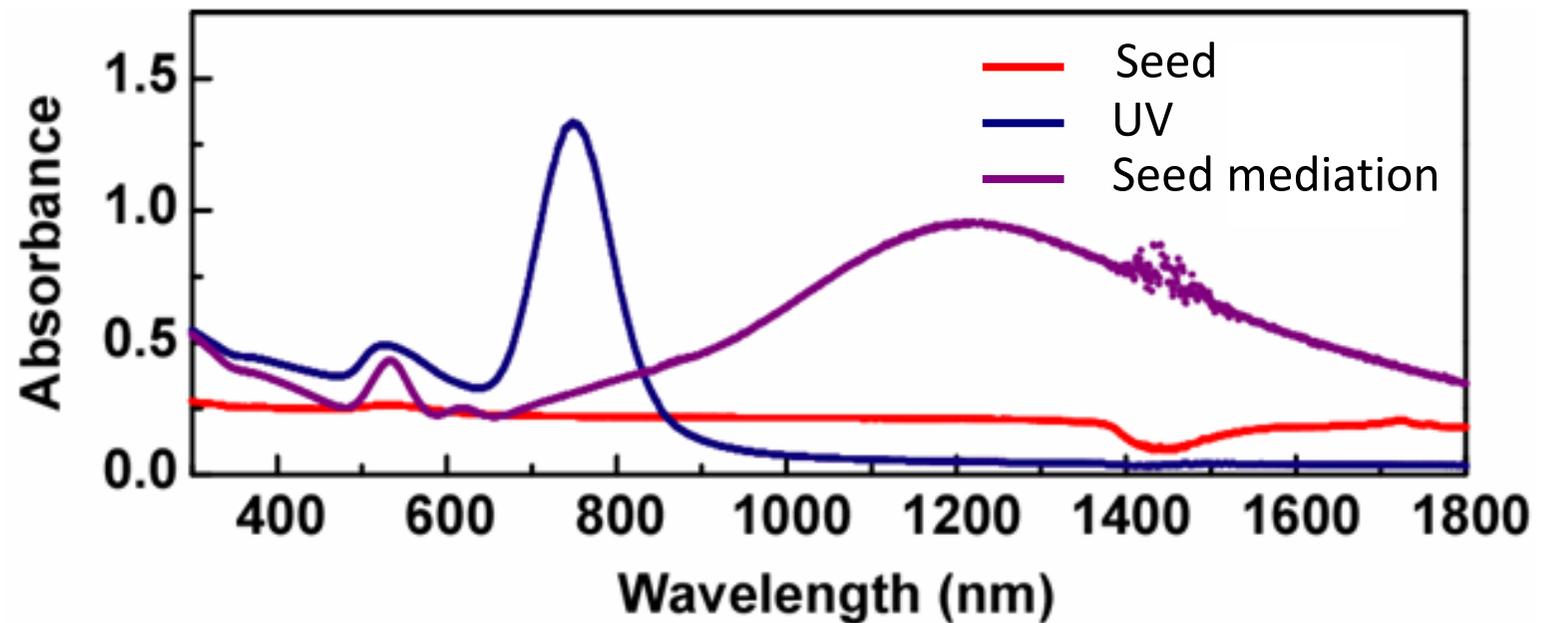
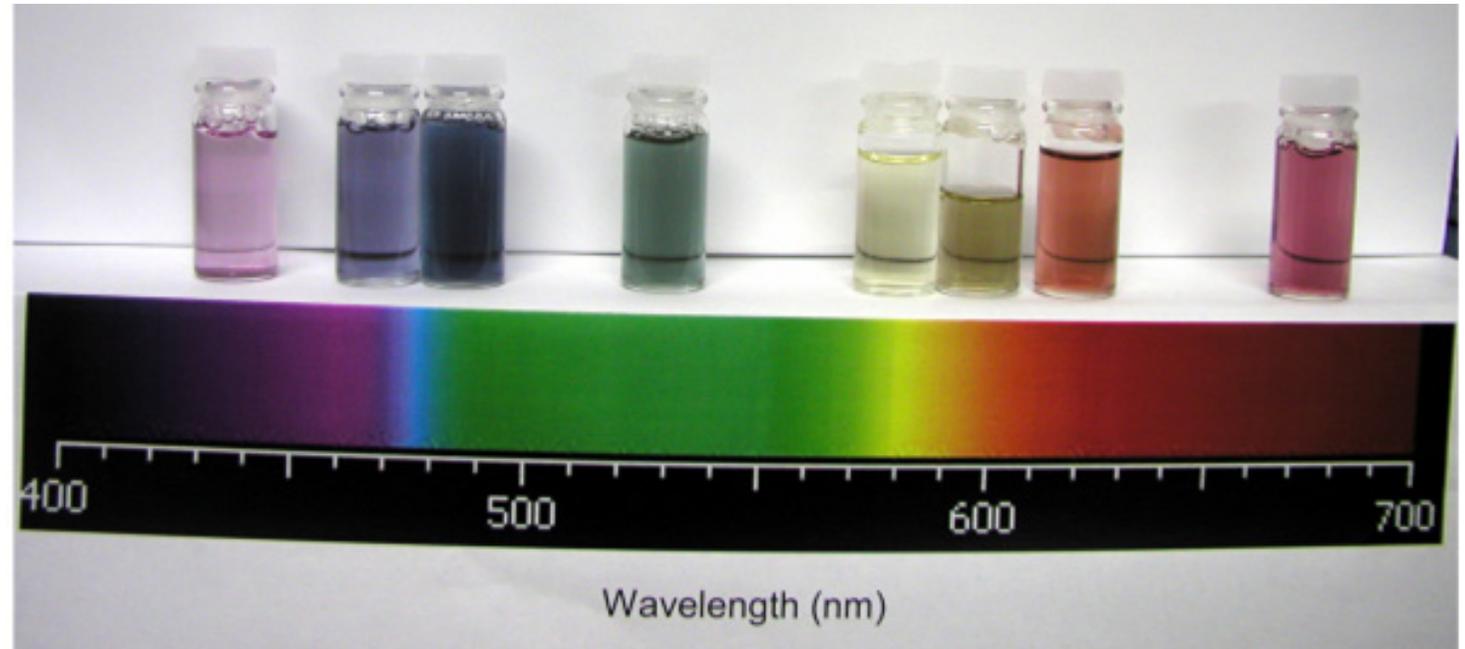
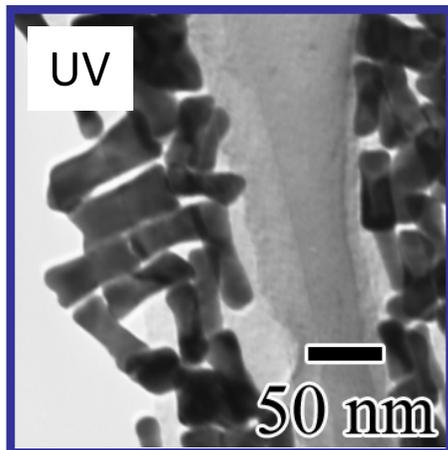
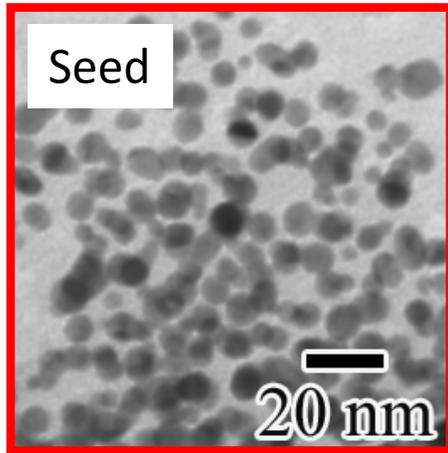


Baroque Ruby Glass



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



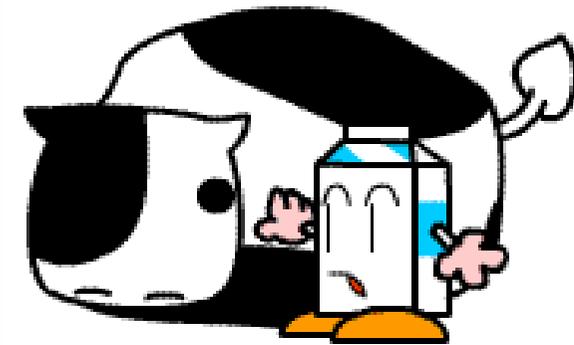
身の回りのコロイド 牛乳

人乳と牛乳の主要栄養価(100g≒97ml)

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



水

乳脂肪

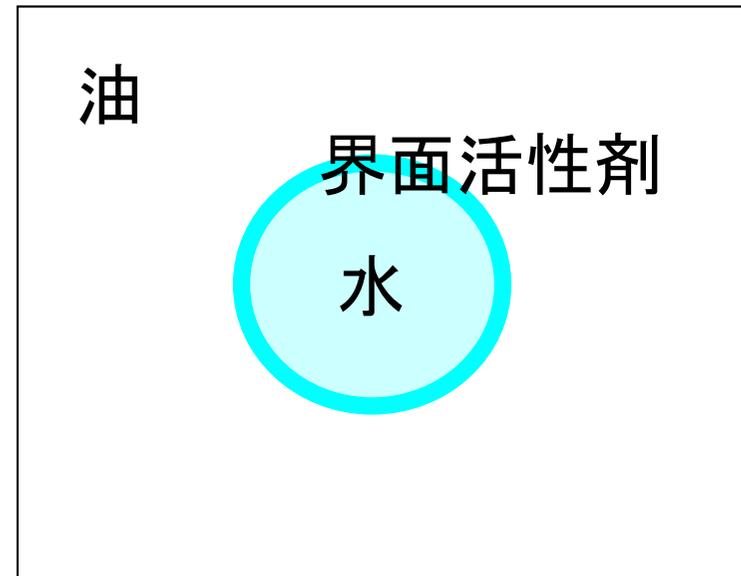
タンパク質



牛乳はO/Wエマルション



O/Wエマルション

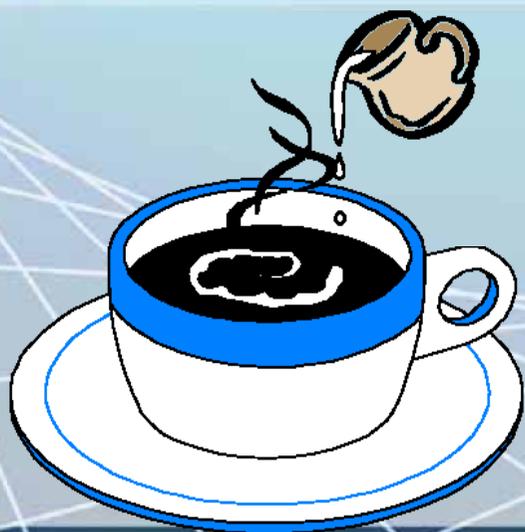


W/Oエマルション

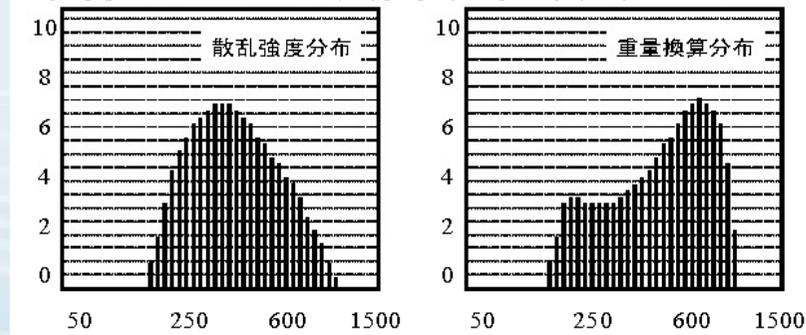
●食品エマルジョンの粒径分布測定

～異なるメーカーの珈琲用ミルクの粒径比較～

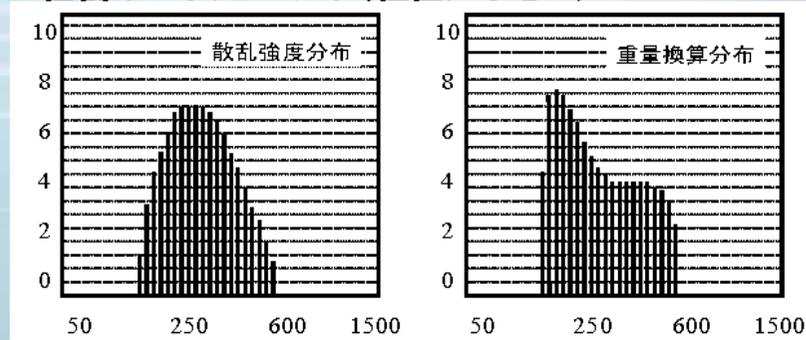
メーカーの異なる食品エマルジョンの粒径分布の比較例として、市販の珈琲用フレッシュミルクの粒径分布を比較した。



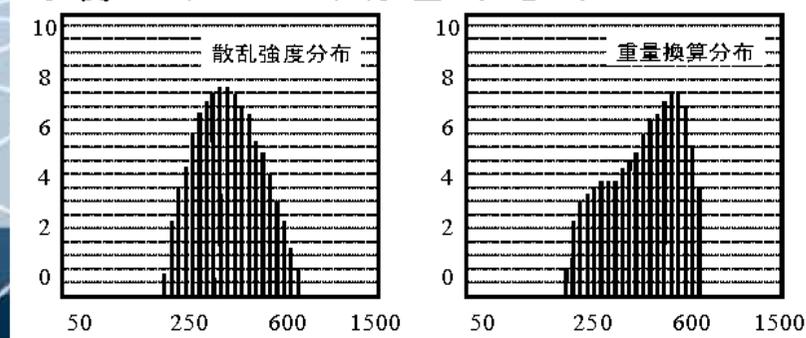
a) A社製 フレッシュミルク(粒径分布が広い)



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)

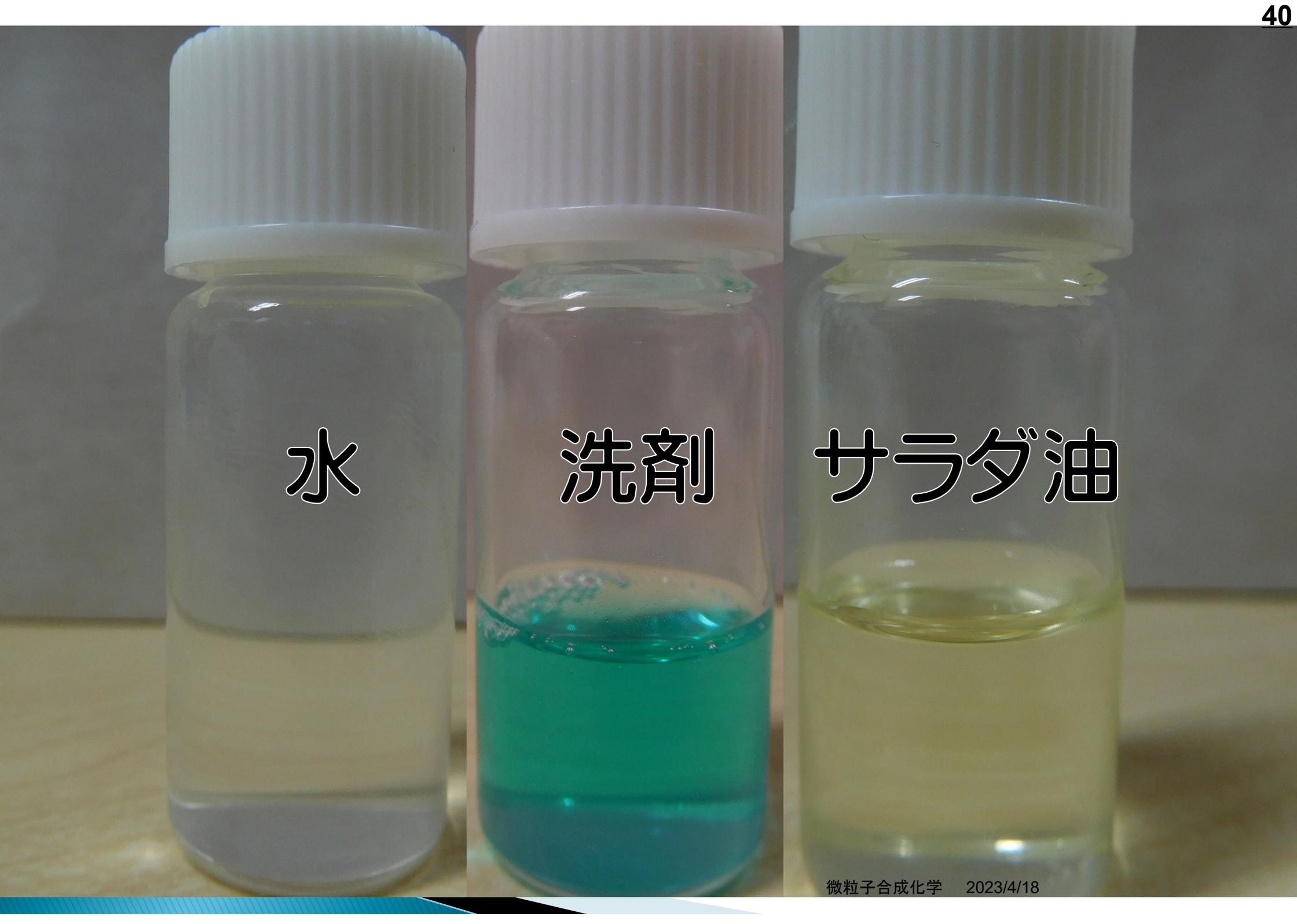




水



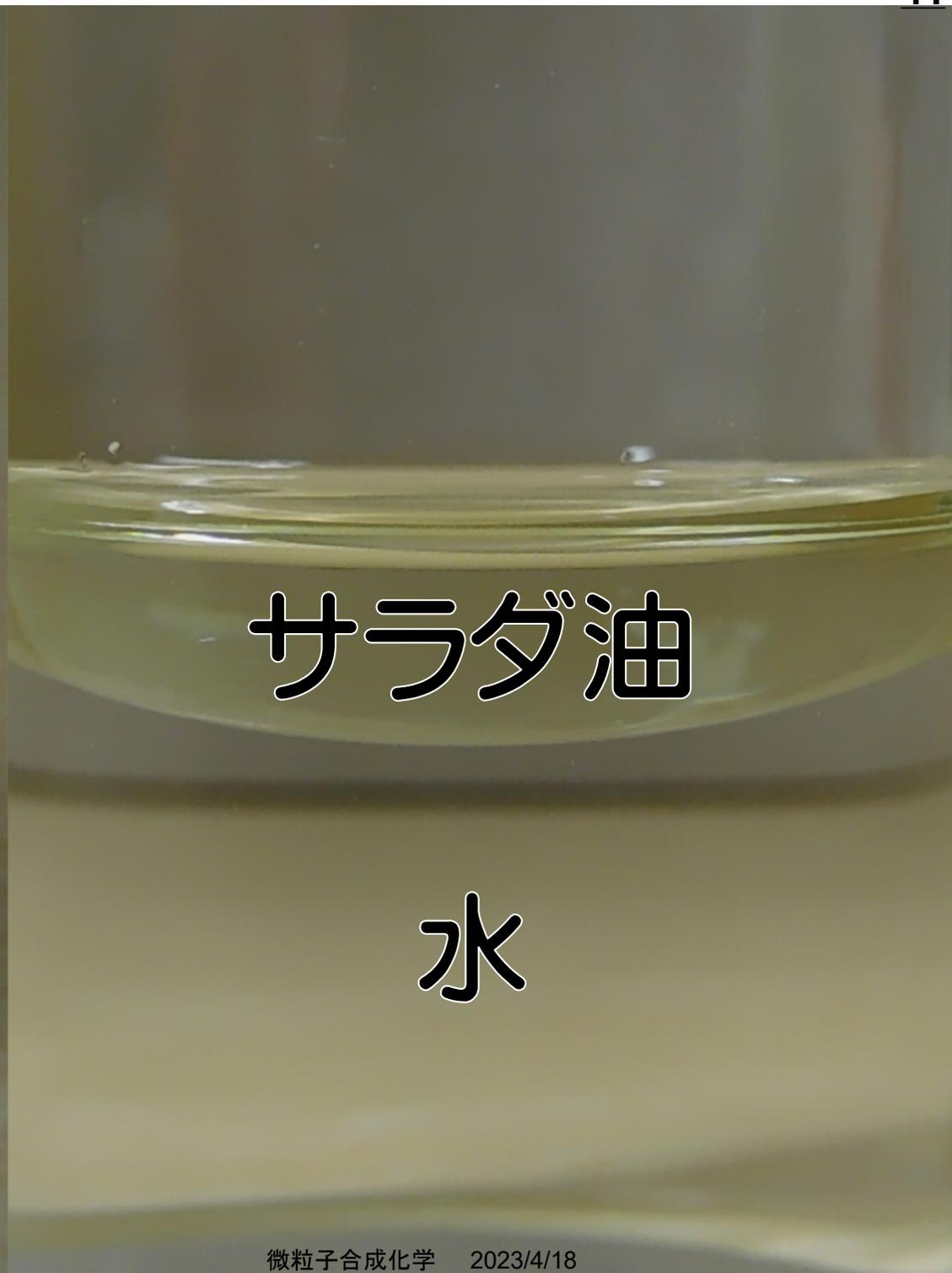
サラダ油

Three clear plastic vials with white screw caps are arranged side-by-side. The left vial contains a clear, colorless liquid. The middle vial contains a bright blue liquid with some white foam on top. The right vial contains a clear, yellowish liquid.

水

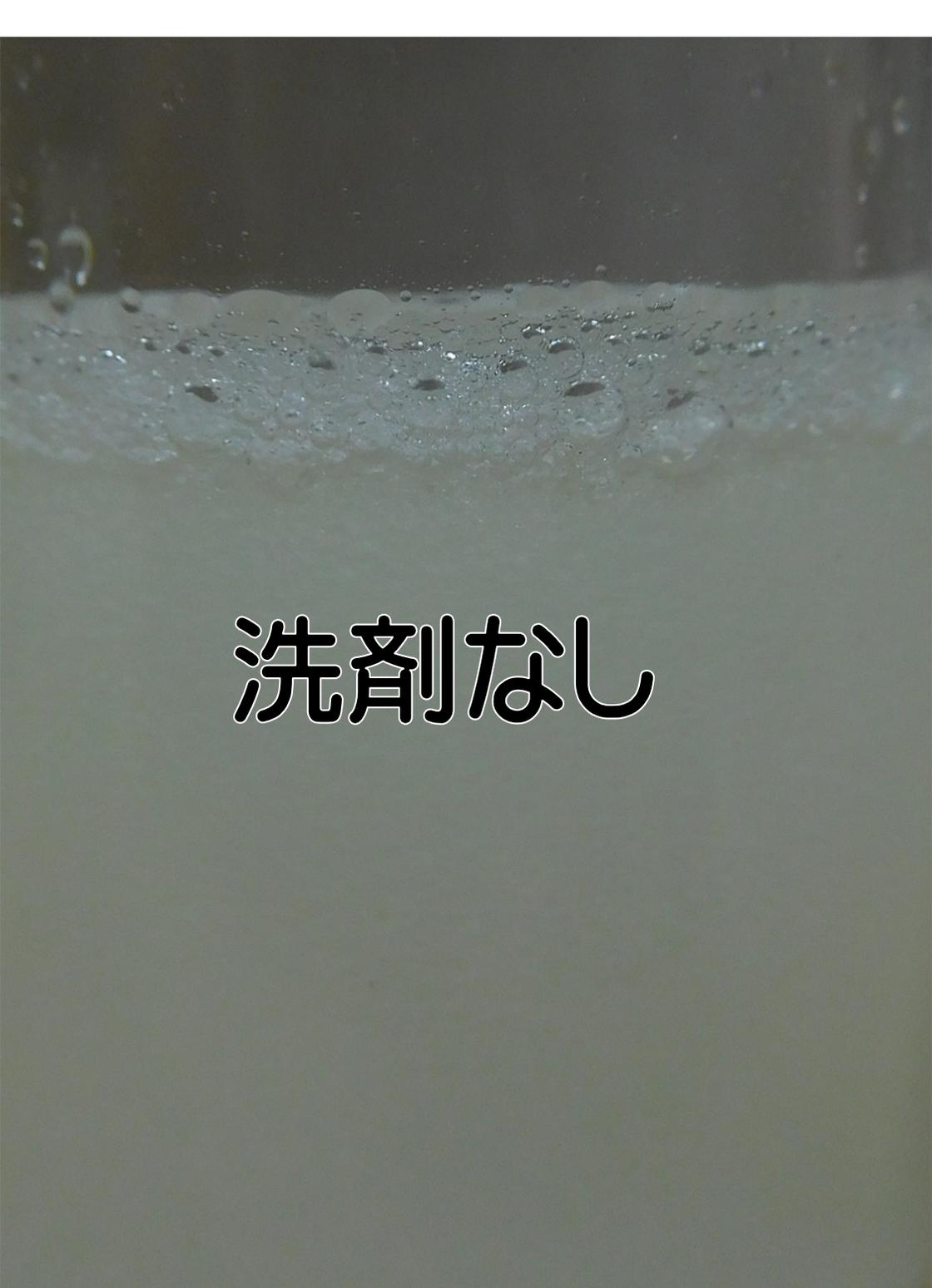
洗剤

サラダ油

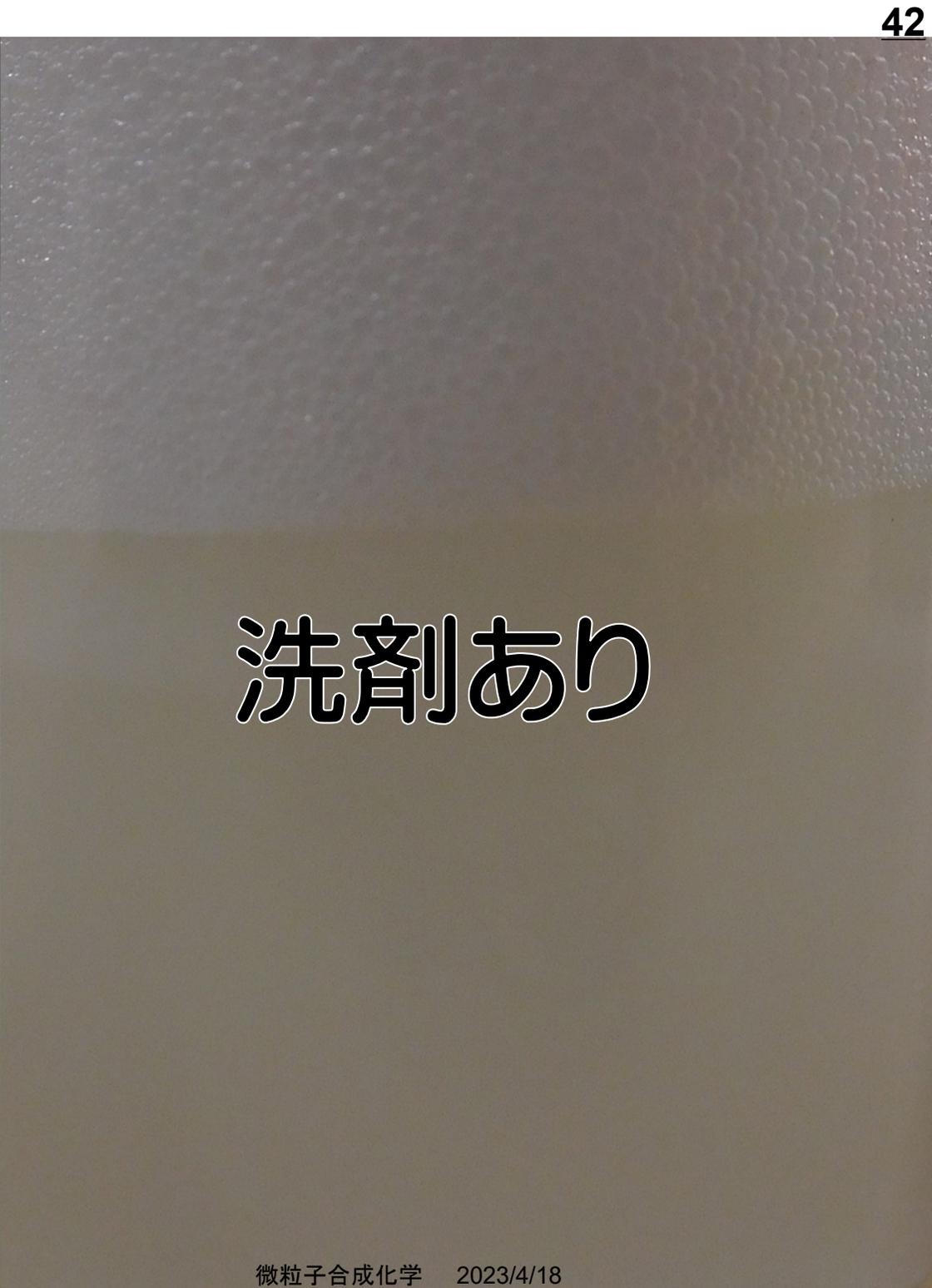


サラダ油

水

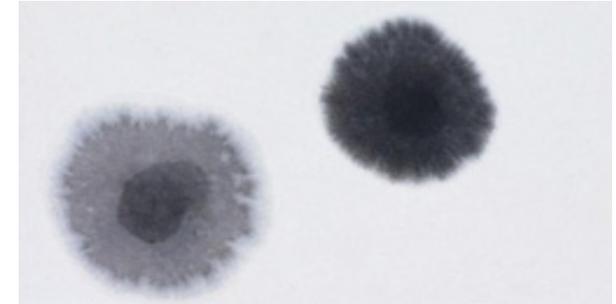
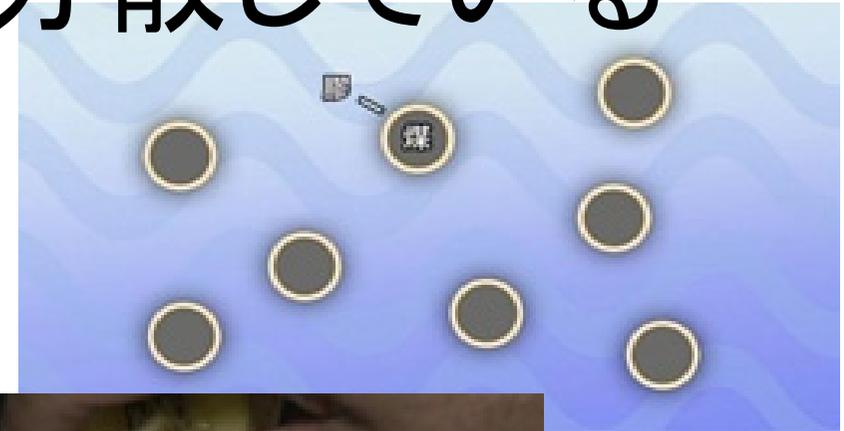


洗剤なし



洗剤あり

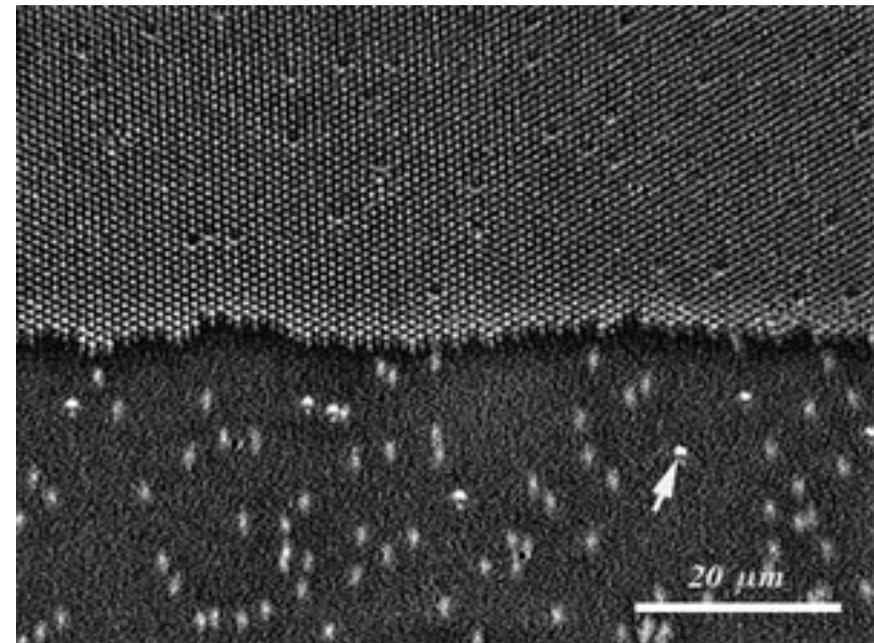
墨汁もO/Wエマルション ～膠(にかわ)が吸着し分散している～



身の回りのコロイド ビール

ビールの泡

永山プロジェクト のビール

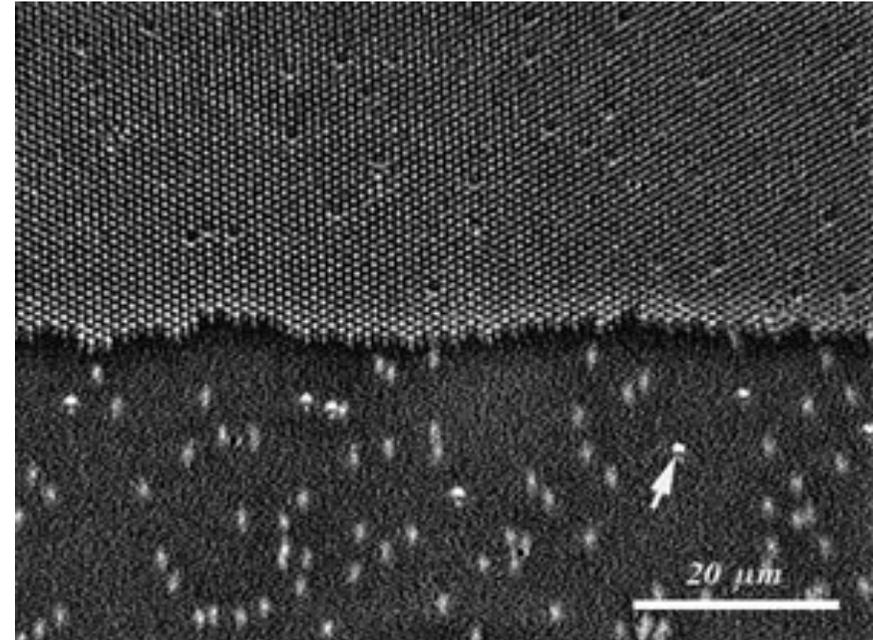


移流集積によって下から上に運ばれ、二次元の結晶構造を形成するコロイド。下の方のコロイドは動いているためブレている。 永山国昭(東京大学教養学部)

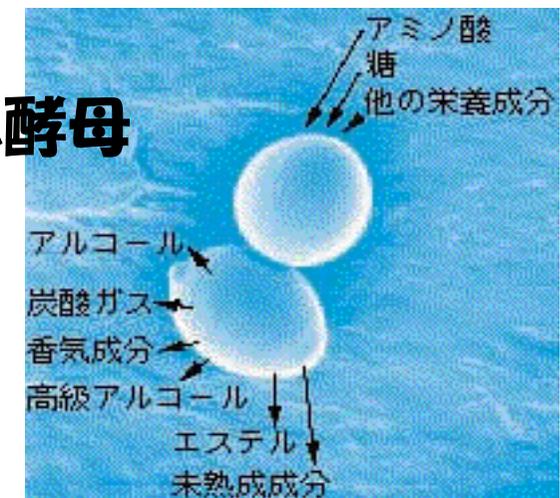


ビールの泡

- なぜ合一しにくいのか？
 - 分散安定化への指針
 - 泡の表面にホップと麦芽由来のフムロンや塩基性アミノ酸が吸着し、分散剂的な働きをしている



ビール酵母



ビールの上質な注ぎ方

ビールは純粹系



缶ビールを開けます



1/3まで一気に!



あとはゆっくりと泡を立てずに
静かに注ぎます





均一核生成：溶液中から泡が出てくる

2023/4/18

微粒子合成化学

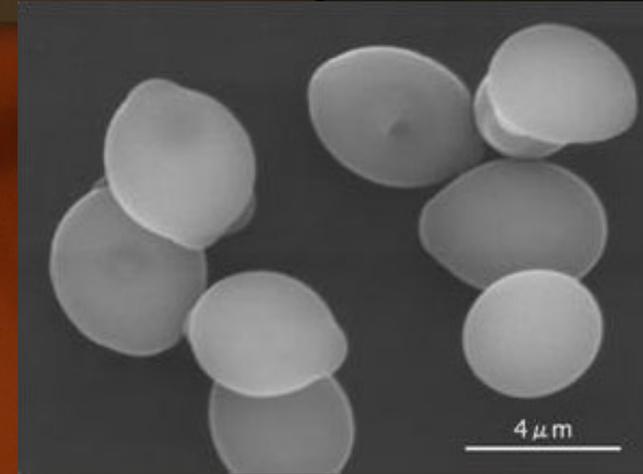


不均一核生成: 割り箸を入れると、割り箸から泡が出てくる

日本酒の発酵

酵母のゼータ電位はプラスチャージ。

発酵で生成したCO₂とともにマイナスチャージの泡とともに上方に登る
ビールの上面発酵酵母と同じ

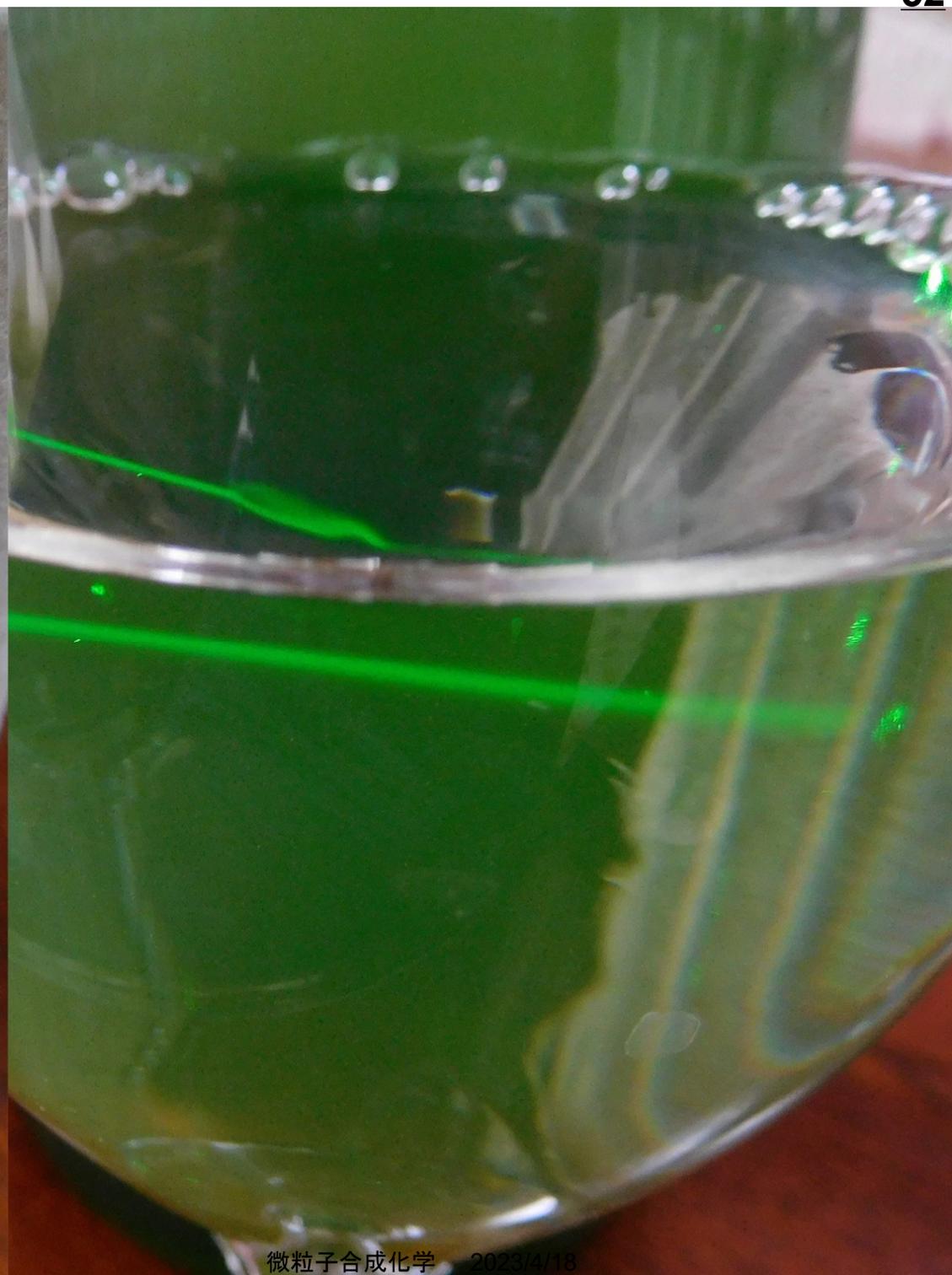


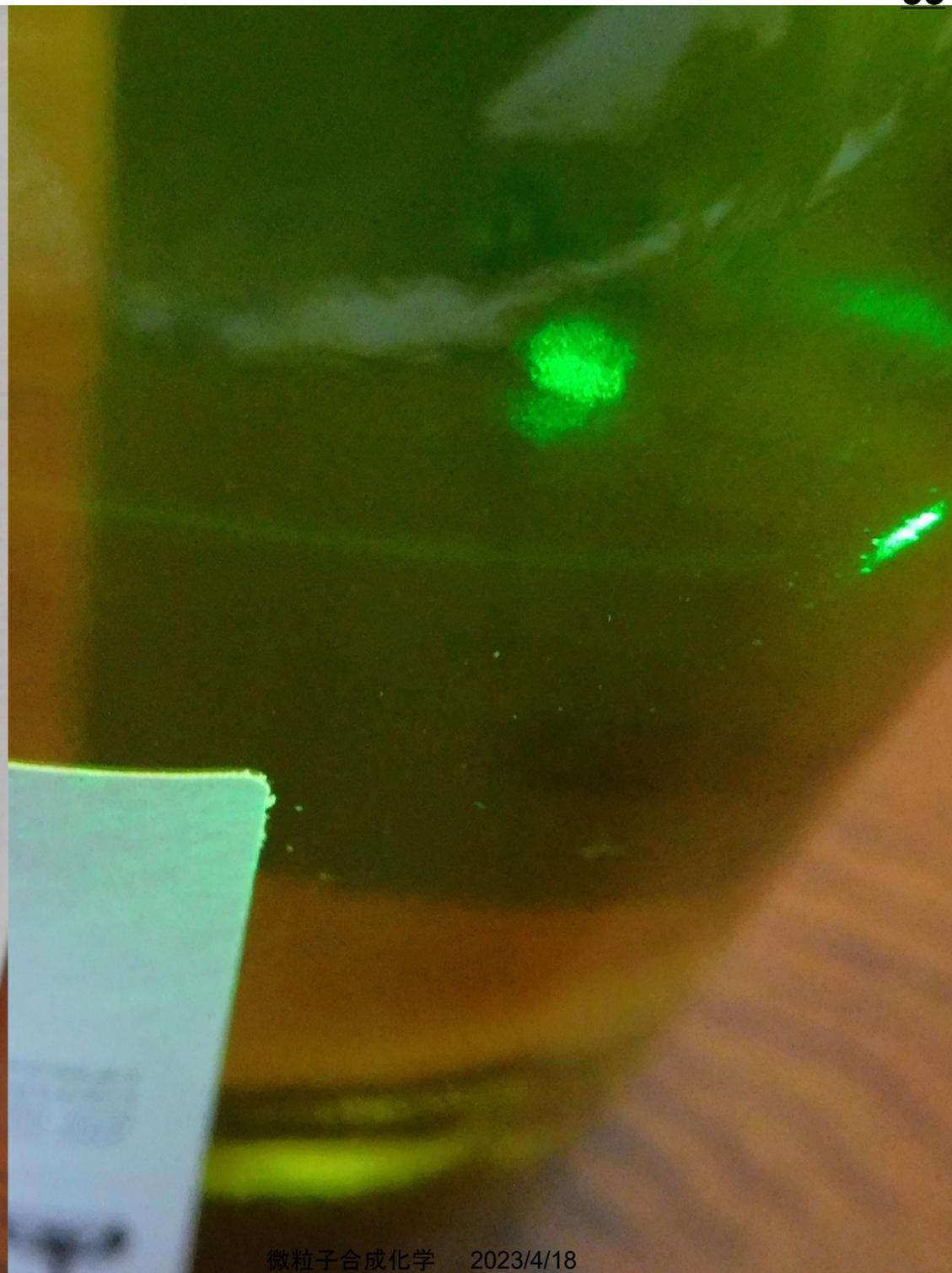
上槽により、
清酒が得られる



チンダル現象 Tyndall effect, Tyndall scattering

- ▶ 分散系に光を通したときに、光が主にミー散乱によって散乱され、光の通路がその斜めや横からでも光って見える現象
- ▶ 19世紀にイギリスの物理学者ジョン・ティンダルによって発見された
- ▶ ミー散乱の強度は粒子径と波長がほぼ等しいときに最大となる
- ▶ ミー散乱の強度は波長に特に依存しないので、太陽光の場合は白っぽく見える



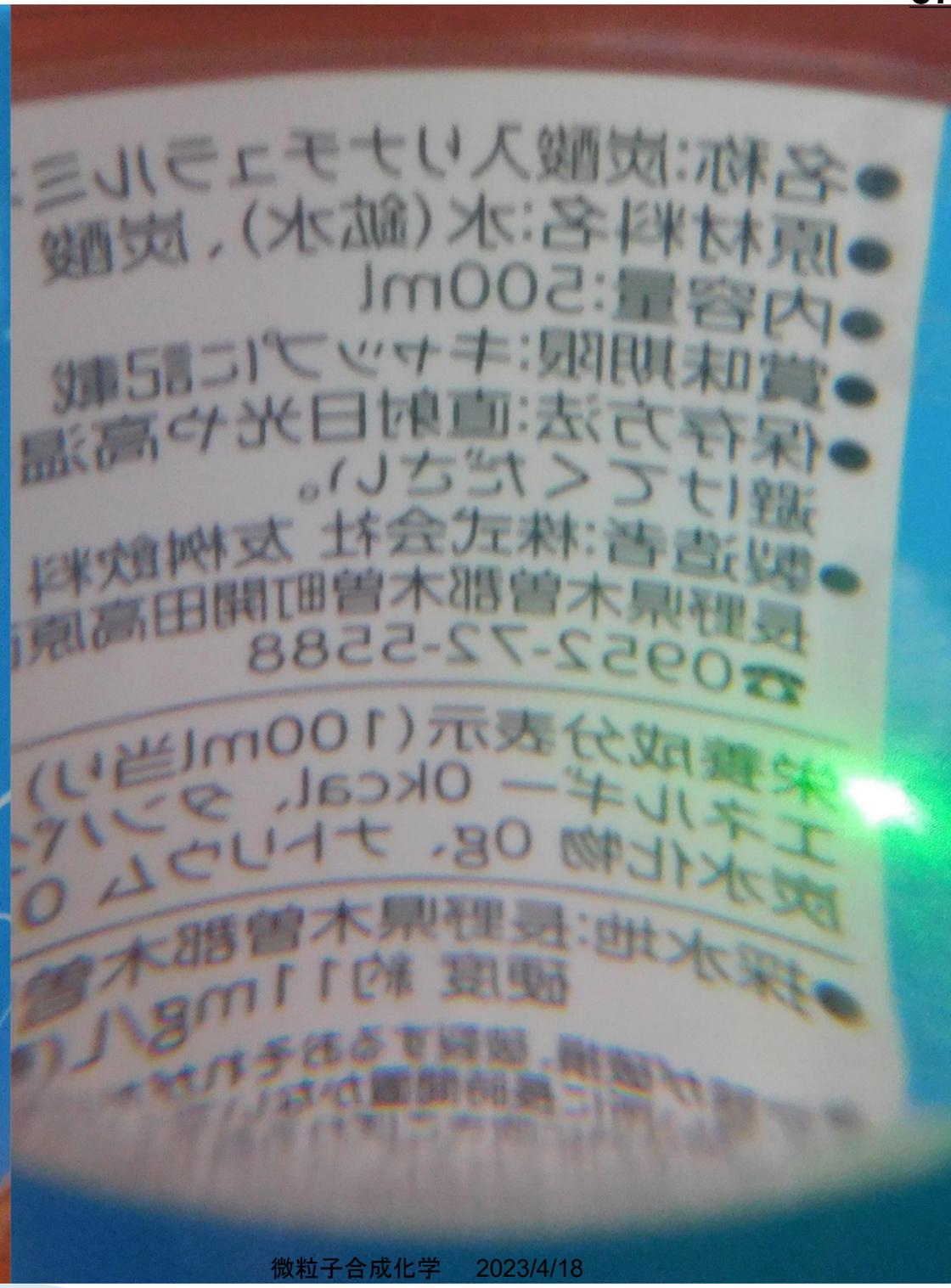




• お酒は20歳を過ぎてから。
• スーツは適量を。
• 開封時に...

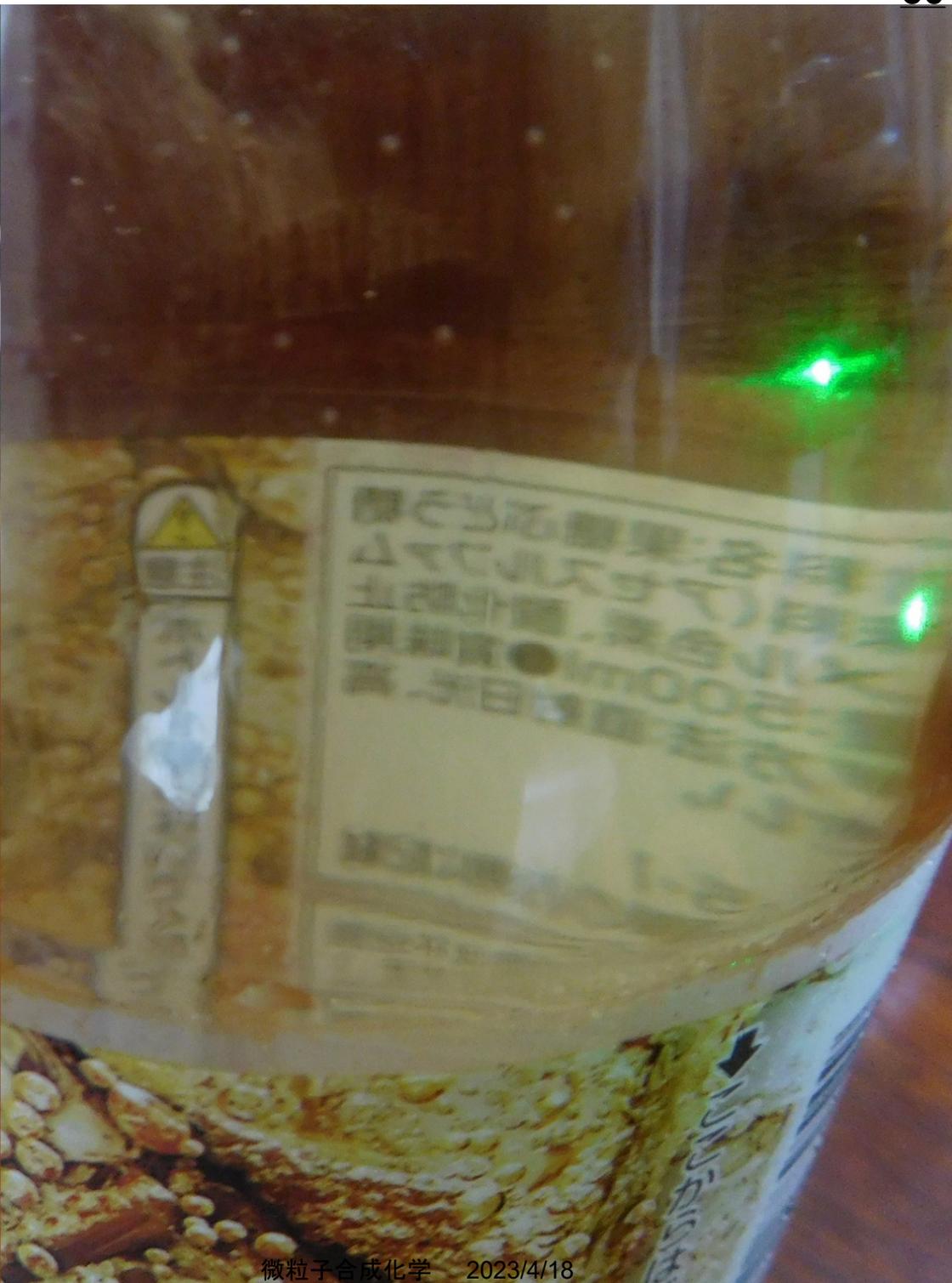












背景にある、理論とは何か

2023/4/18

粒子の分散、凝集挙動の本質とは

ゼータ電位

- ▶ ゼータ電位は、それぞれの物質の固有の物理量である
- ▶ ゼータ電位は、水溶液のpHで変化する
- ▶ ゼータ電位は、分散・凝集のヒントになる
- ▶ ゼータ電位が低いと、通常凝集する
 - ホモ凝集という

図1 ゼータ電位

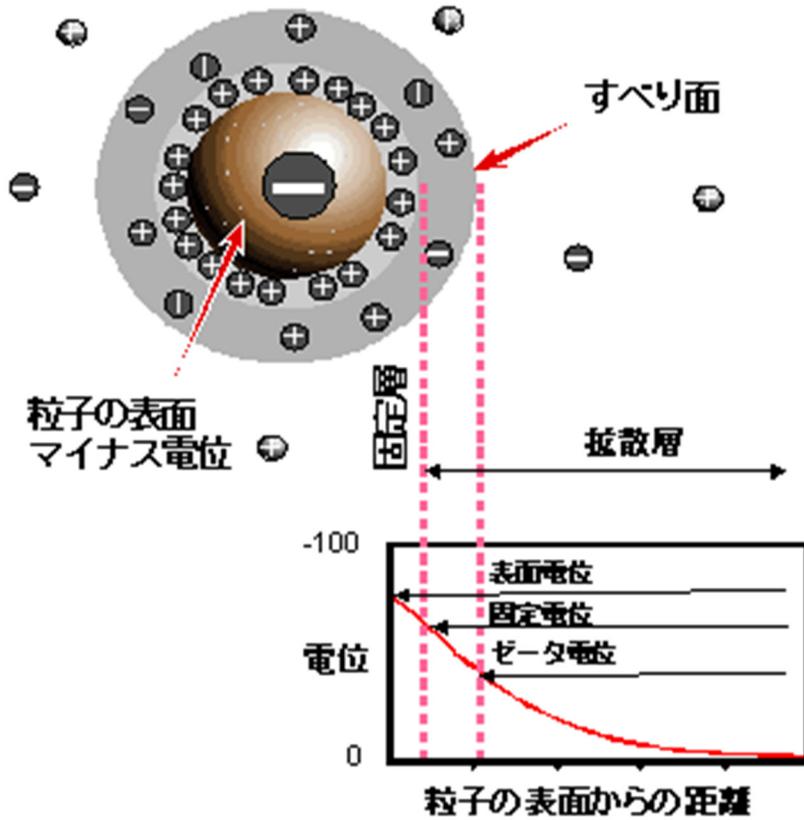


図2 ゼータ電位とすべり面

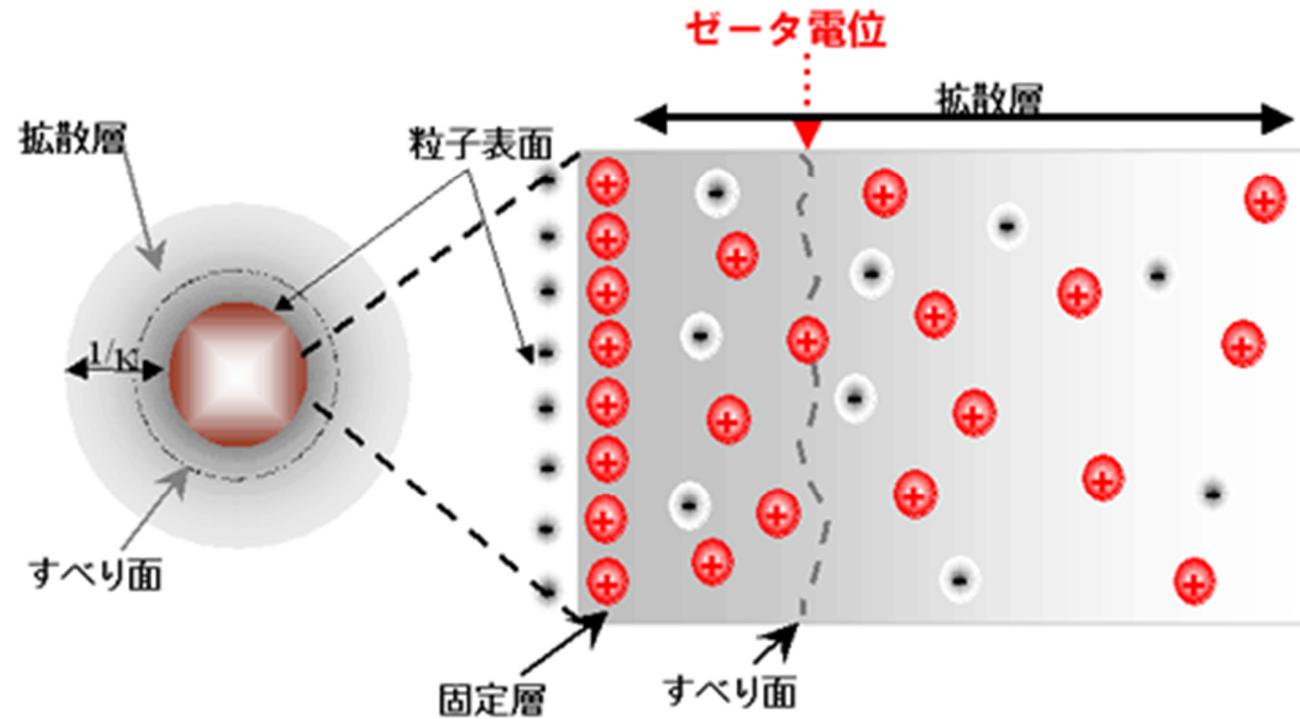
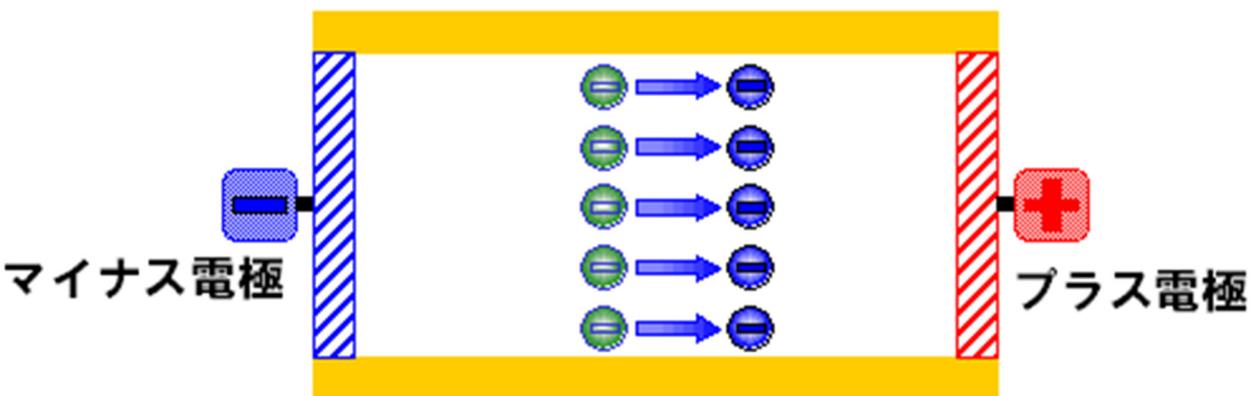


図6 電気泳動



同一のマイナスの荷電を持った粒子がプラス極へ移動している(理想系)

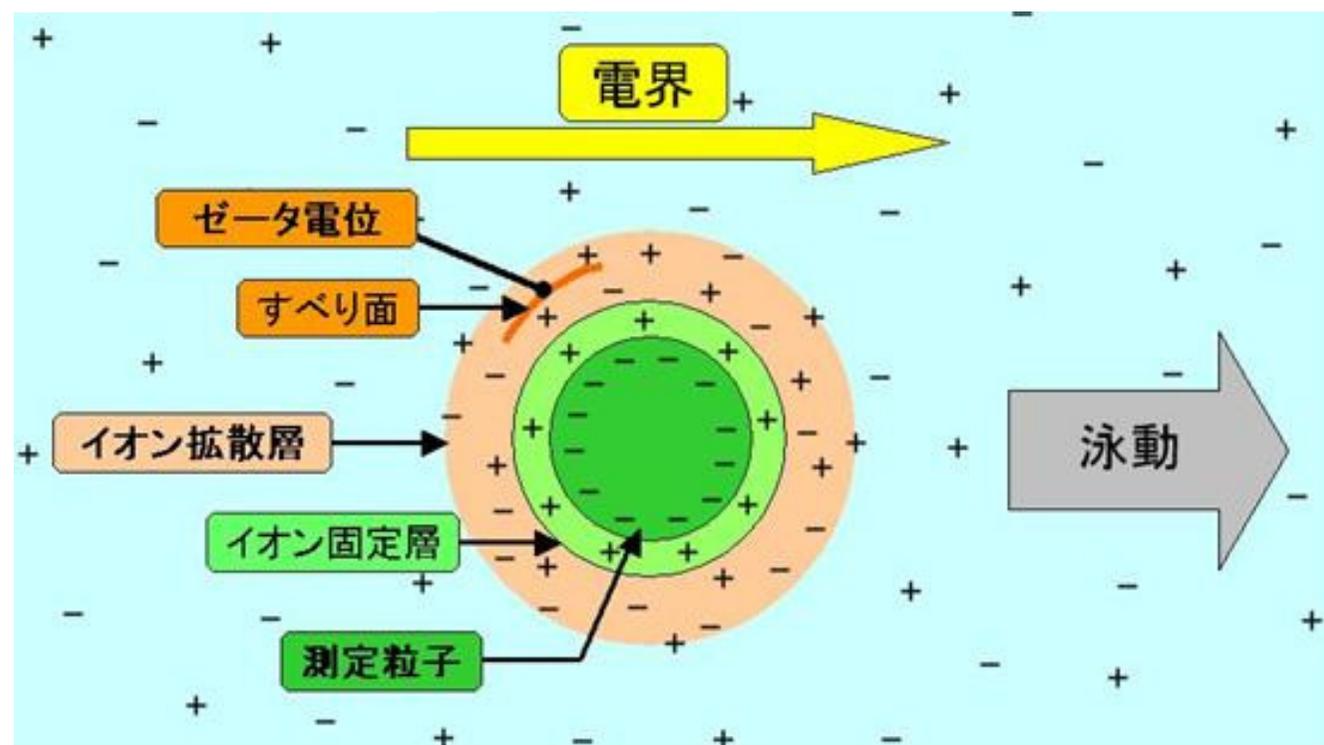


図4 ゼータ電位とpH

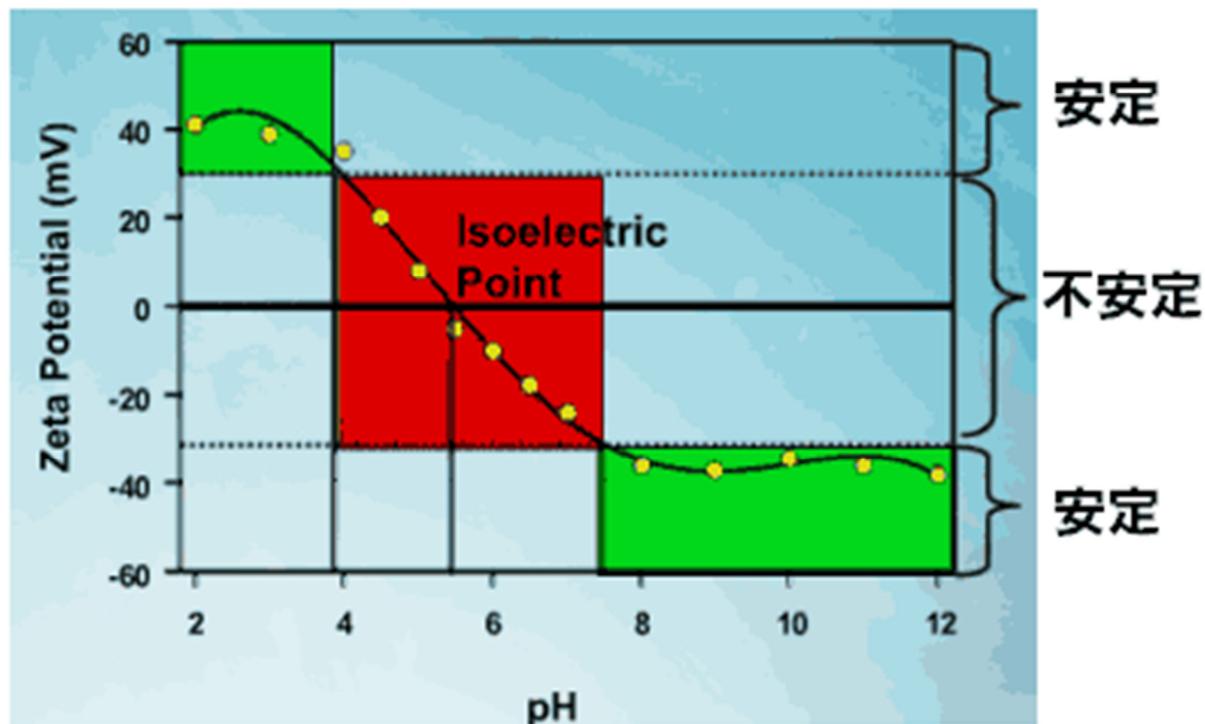
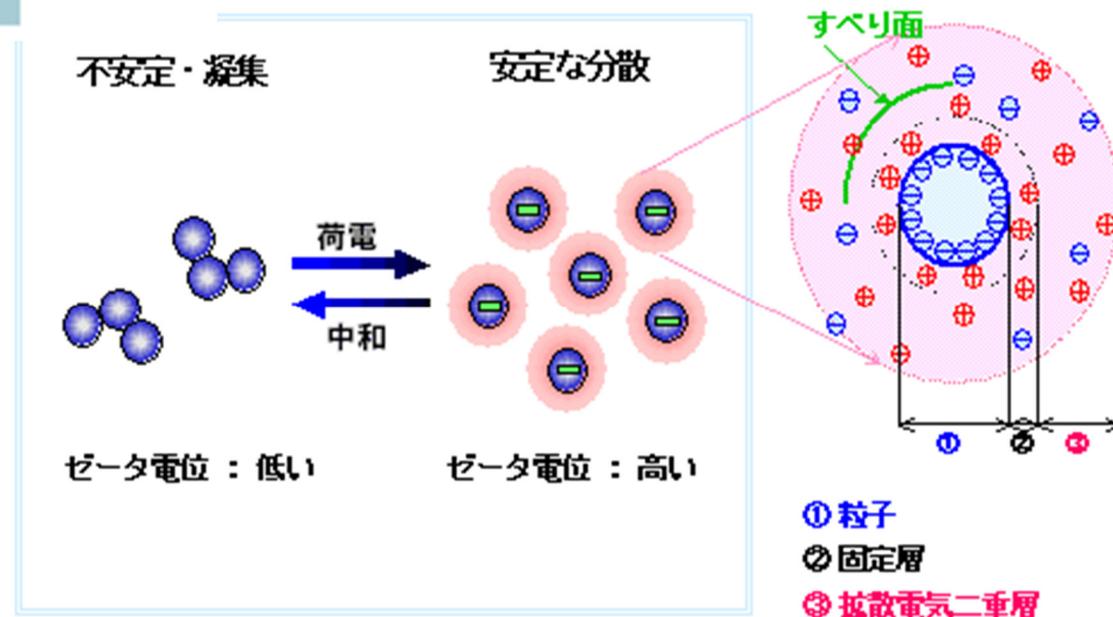
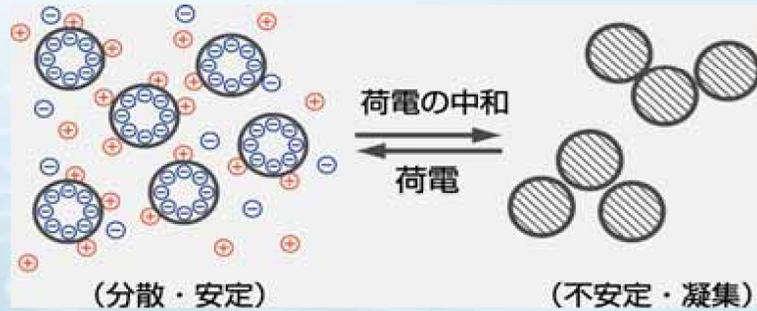


図3 ゼータ電位と分散



ゼータ電位で何がわかるのか

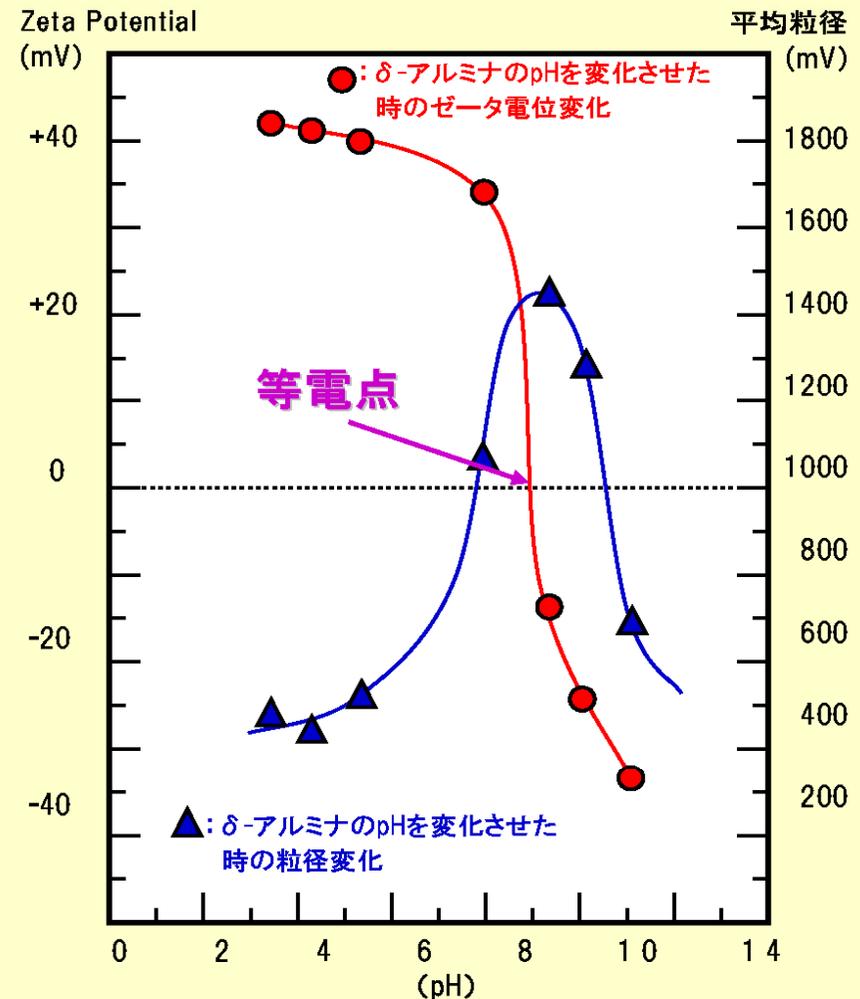


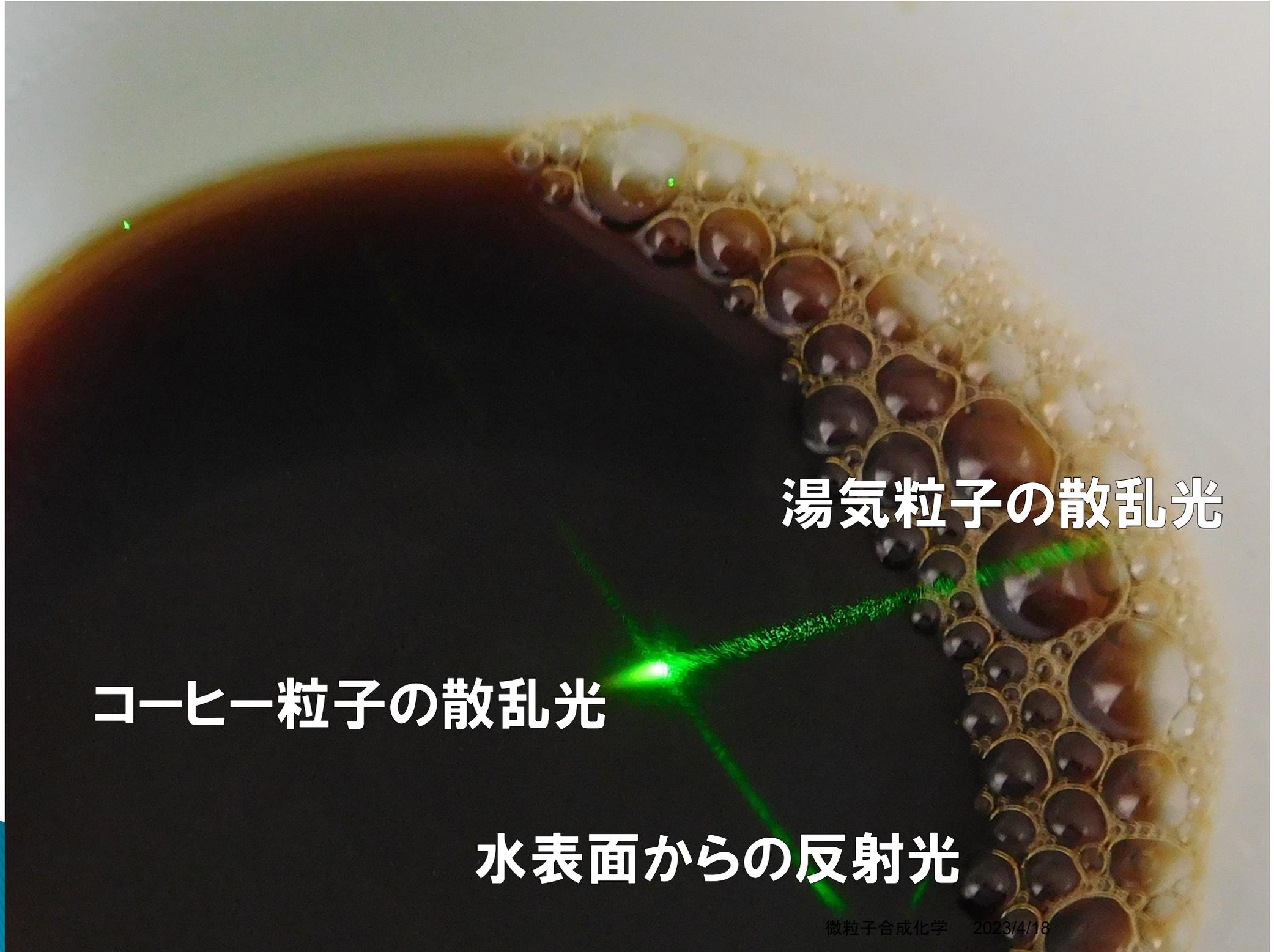
ゼータ電位の絶対値が大きいと分散性は良く、小さいと不安定で凝集しやすい。

右図のアルミナ粒子は、酸性側では**プラス電荷**、pH9付近に**等電点**になり、それよりアルカリ性側では**マイナス電荷**を持つことがわかる。

粒径測定をおこなうと、ゼータ電位の絶対値が大きいpH領域では平均粒径は小さく、等電点付近では凝集して平均粒径が大きくなっている。

ゼータ電位の絶対値が大きいと分散性は良く、小さいと不安定で凝集しやすい。





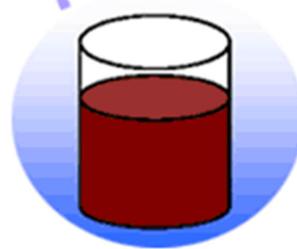
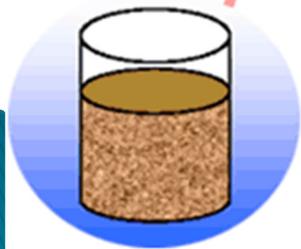
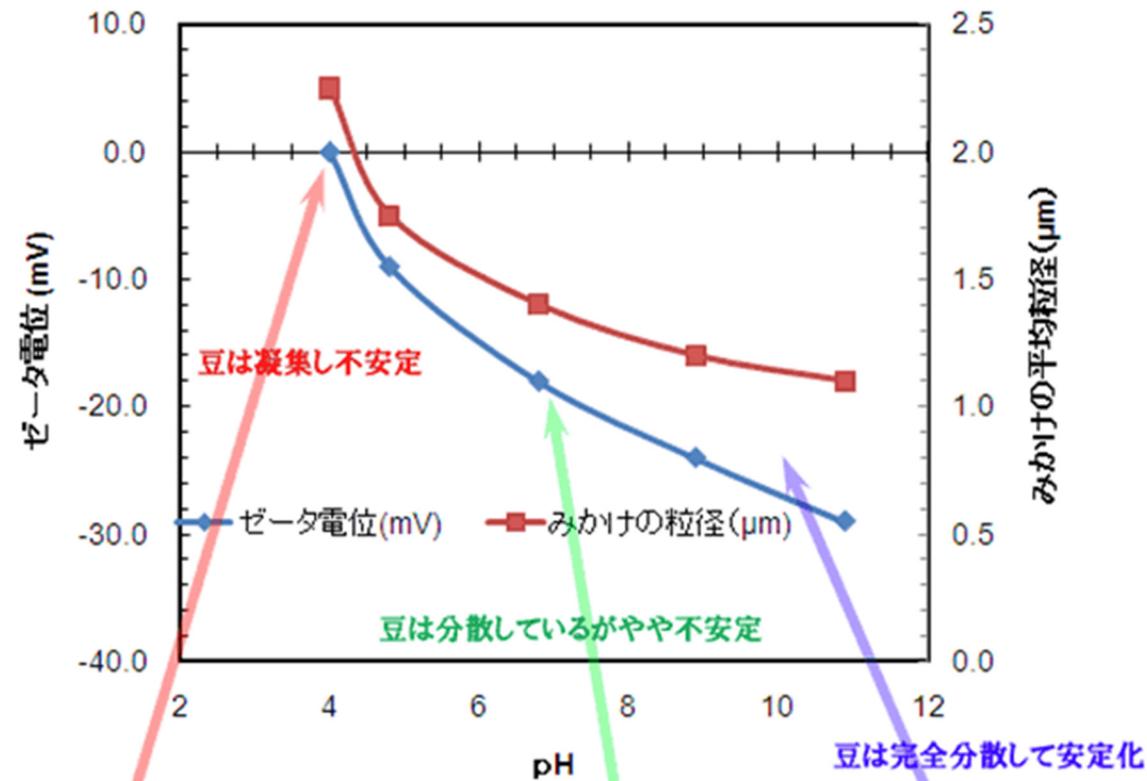
湯気粒子の散乱光

コーヒー粒子の散乱光

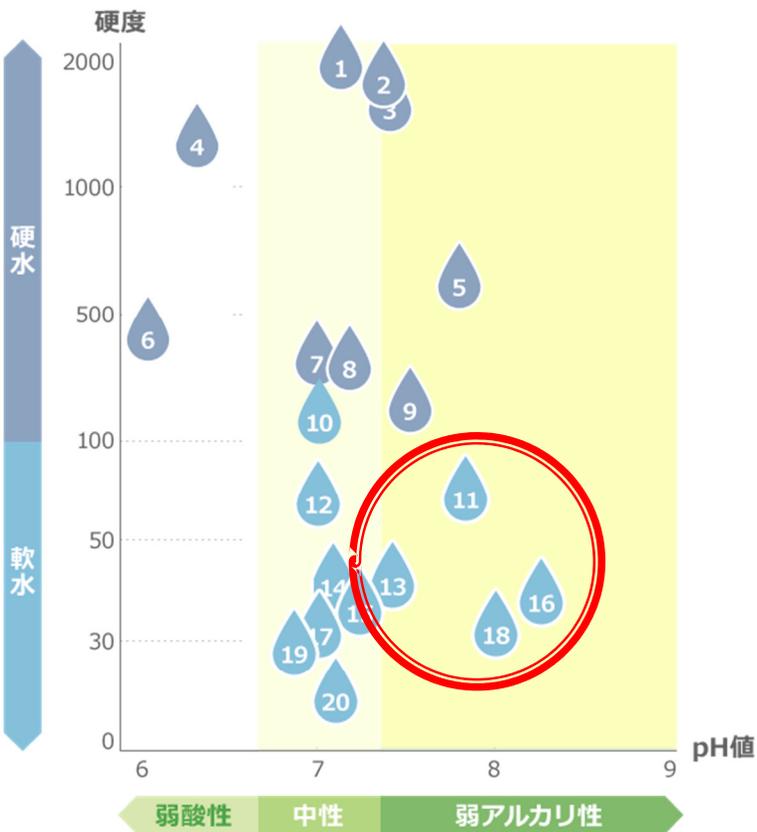
水表面からの反射光

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



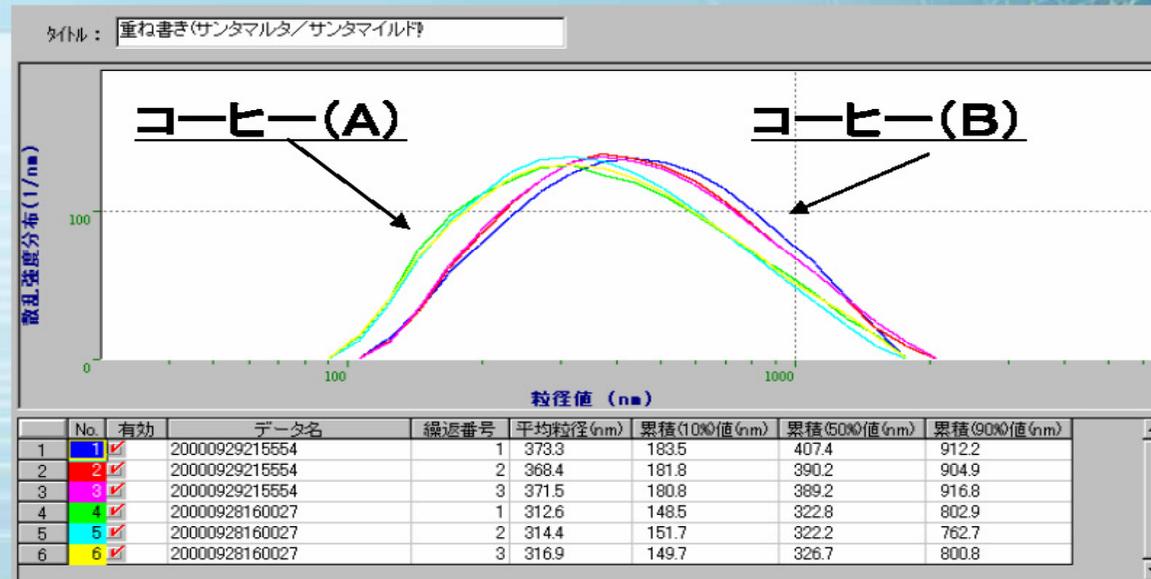
【ミネラルウォーターの比較分布図】



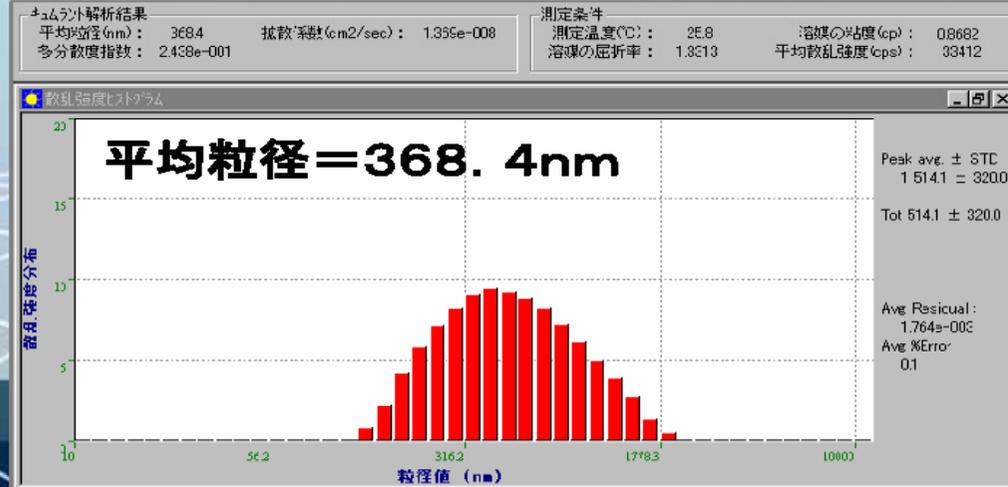
コーヒー飲料（製品比較）



A社
コーヒー(A)



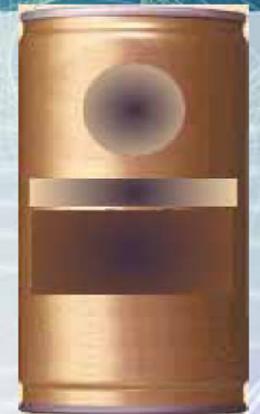
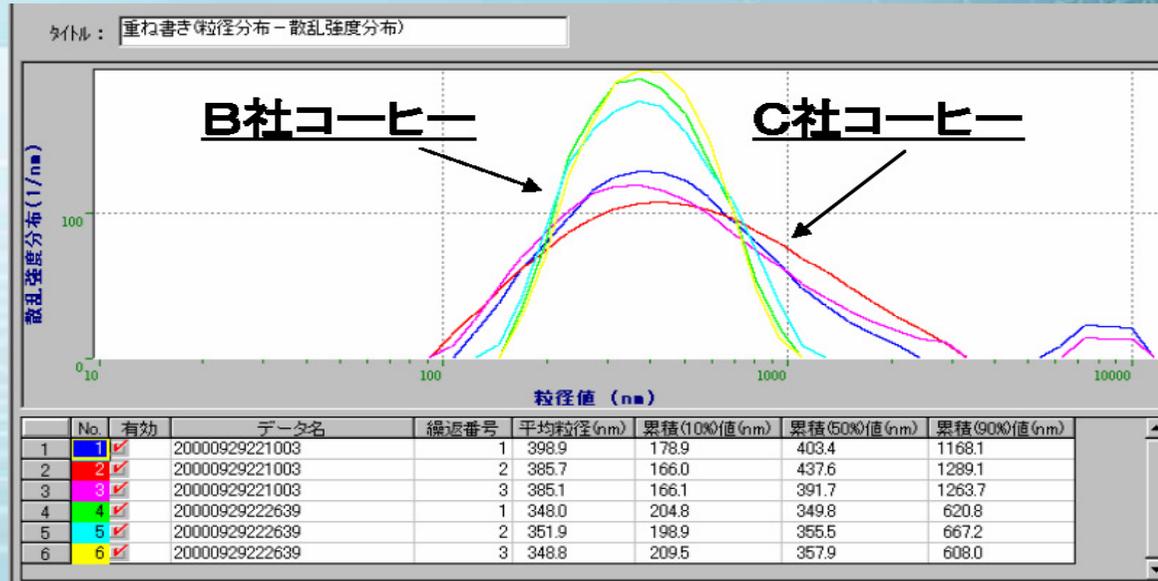
A社
コーヒー(B)



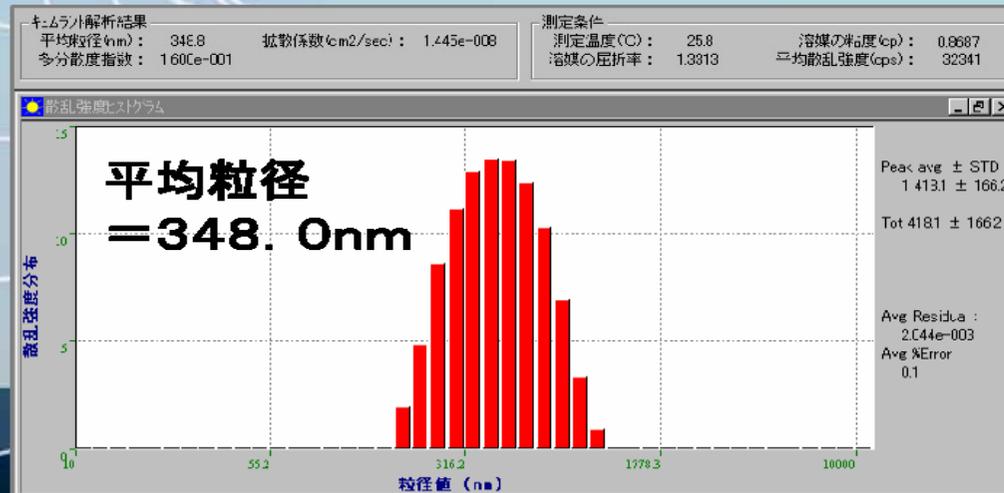
コーヒー飲料 (U社、S社比較)



B社
コーヒー



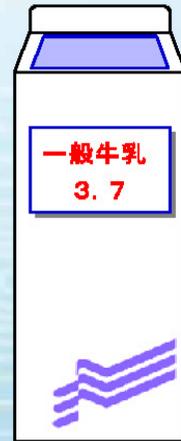
C社
コーヒー



各種牛乳の粒径分布比較

①一般的な牛乳

一般的な牛乳で、ホモジナイザーで乳脂肪を細かく粉砕して安定化して保存性を良くしたものの。



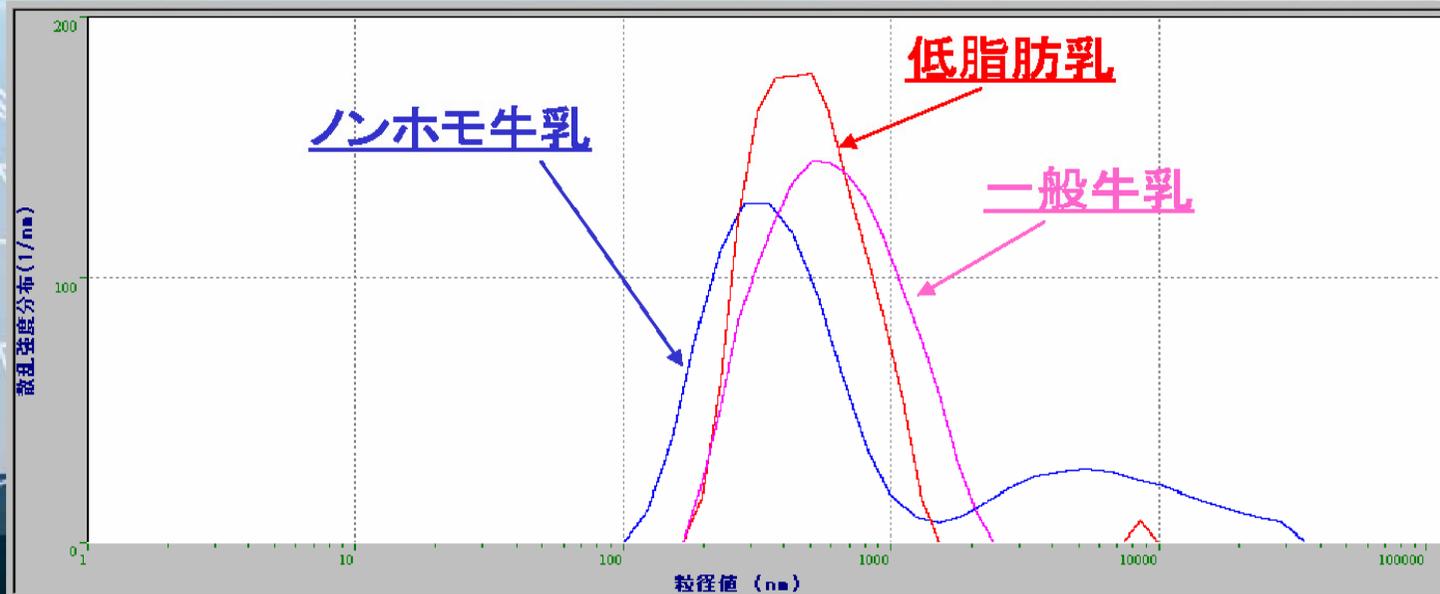
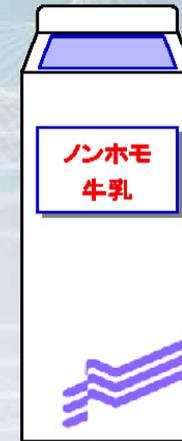
②低脂肪牛乳

脱脂粉乳を還元して牛乳と同じように加工したもの。脂肪分が少ない。



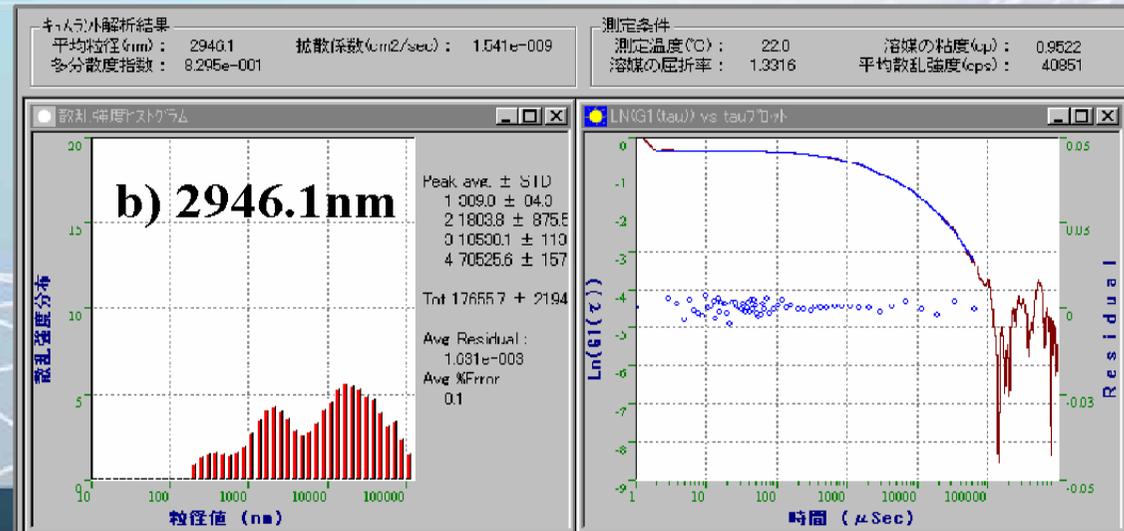
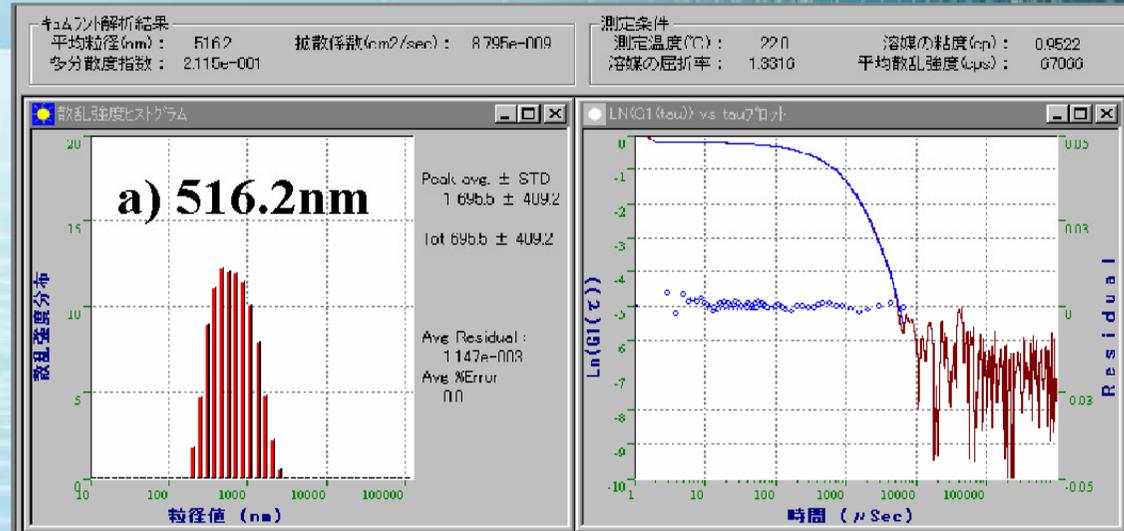
③ノンホモ牛乳

搾り立ての牛乳に近く、乳脂肪が固まりやすく、放置するとバターが分離します。



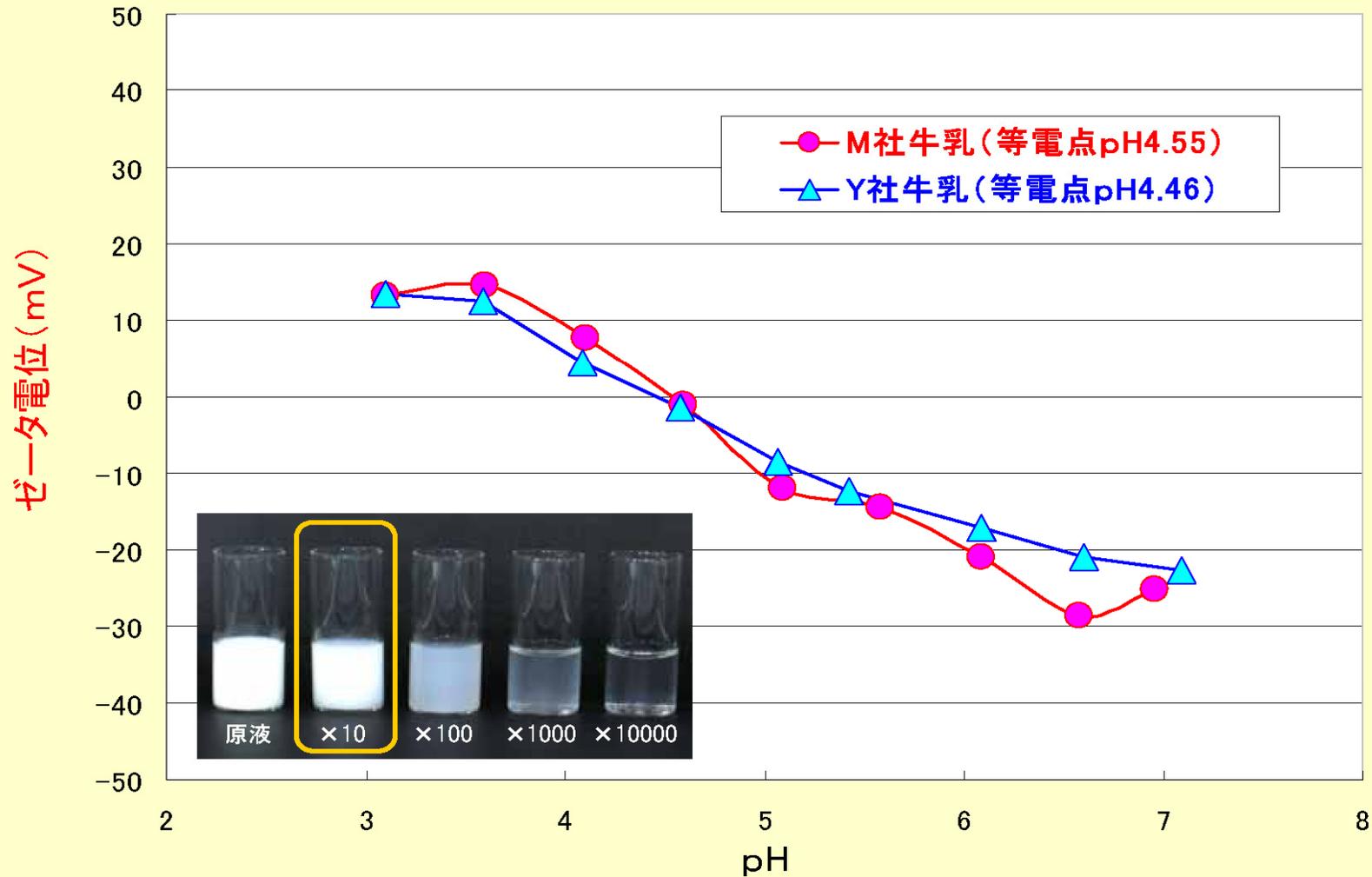
一般牛乳のクリーミング変化

- a) freshな一般牛乳
b) 室内に放置してクリーミングを起こした牛乳



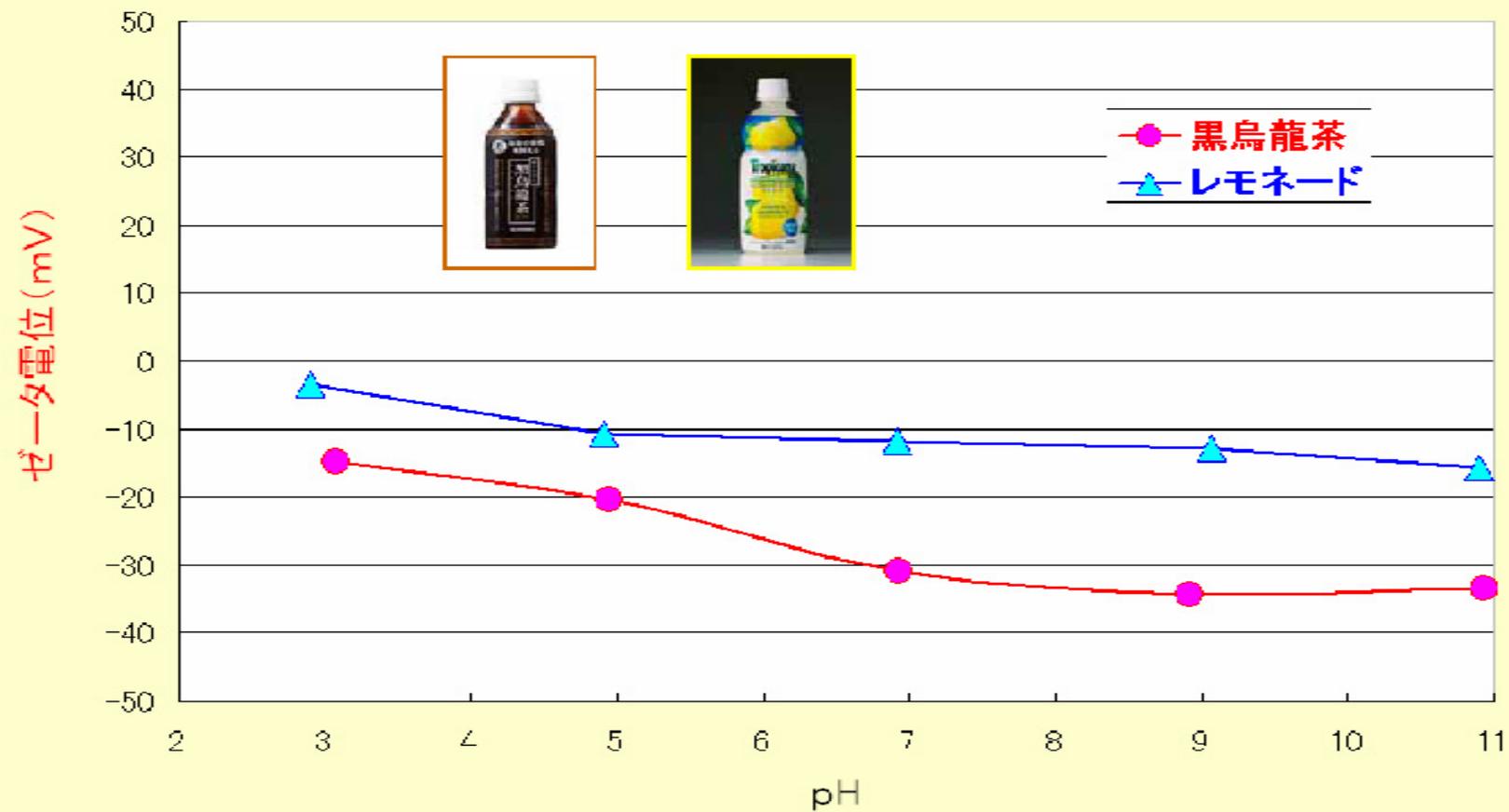
牛乳(10倍希釈)のpHタイトレーション

牛乳のゼータ電位のpH依存性



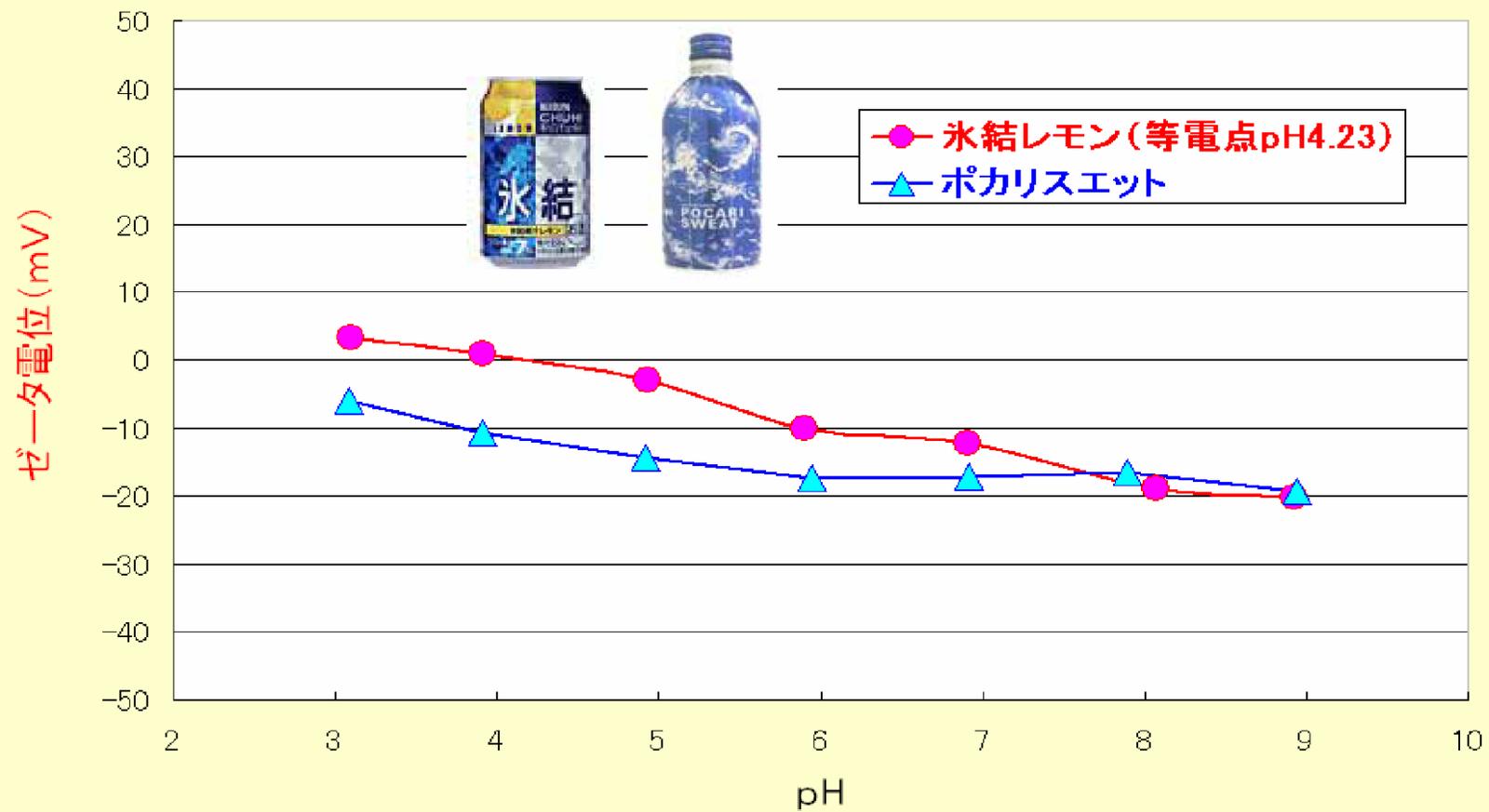
烏龍茶と清涼飲料のpHタイトレーション

烏龍茶とレモネードのゼータ電位のpH依存性

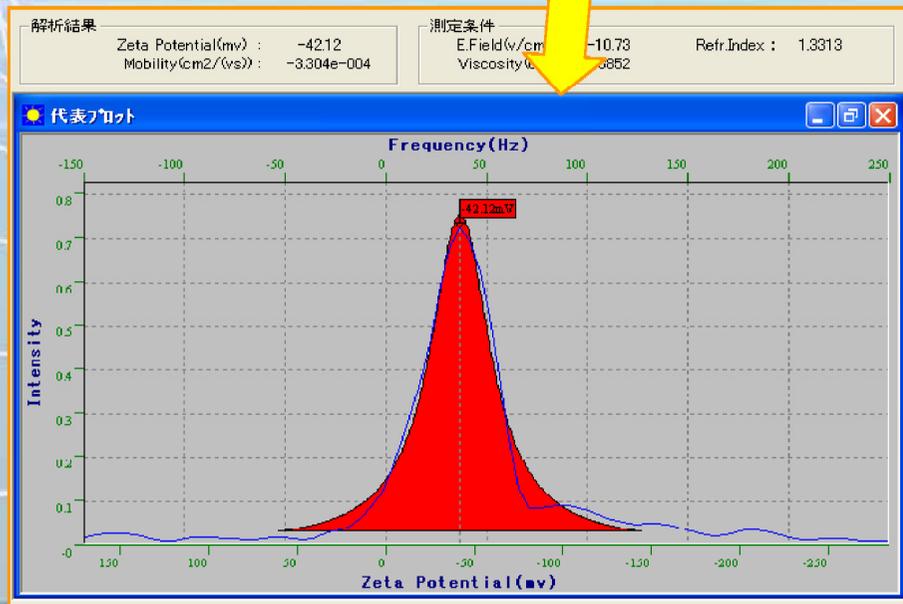


氷結レモンとポカリスエットのpHタイトレーション

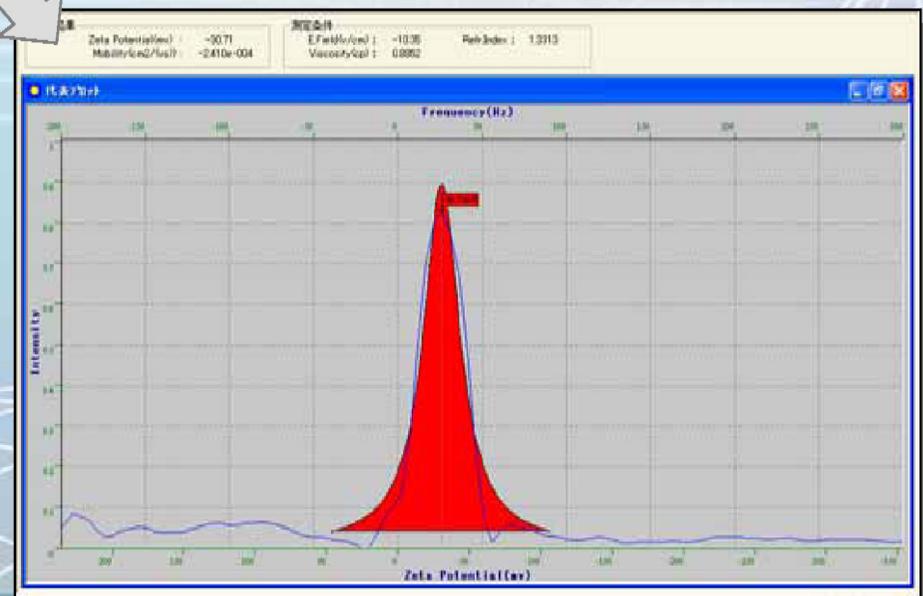
氷結レモンとポカリスエットのゼータ電位のpH依存性



プリンタ用インクのゼータ電位



■ プリンタ用インク(Yellow)原液のゼータ電位



■ プリンタ用インク(Black)原液のゼータ電位

プリンタ用カラーインクのゼータ電位

●プリンタ用インクの測定

材料メーカーだけでなくプリンタを製造するメーカーもゼータ電位を測定。

1)各色でゼータ電位の値が異なる



それぞれの色で安定させる事が重要

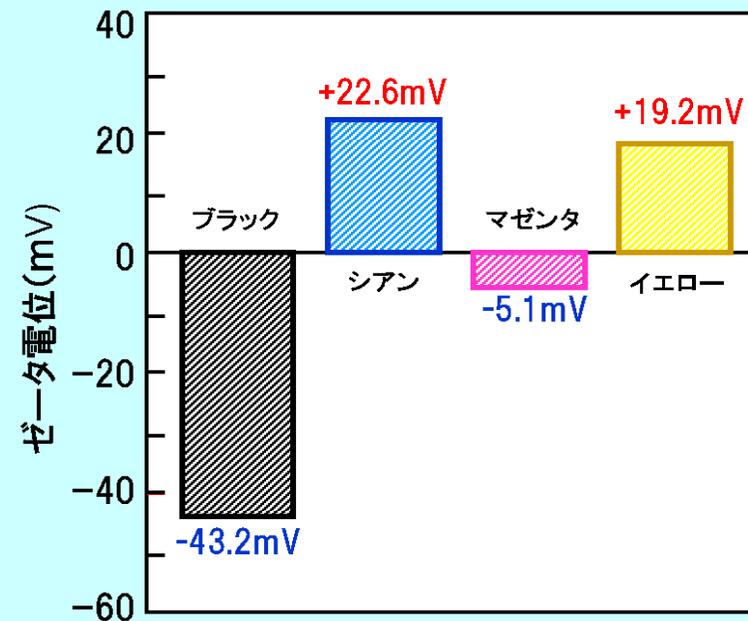
2)分散した状態を保つことが重要



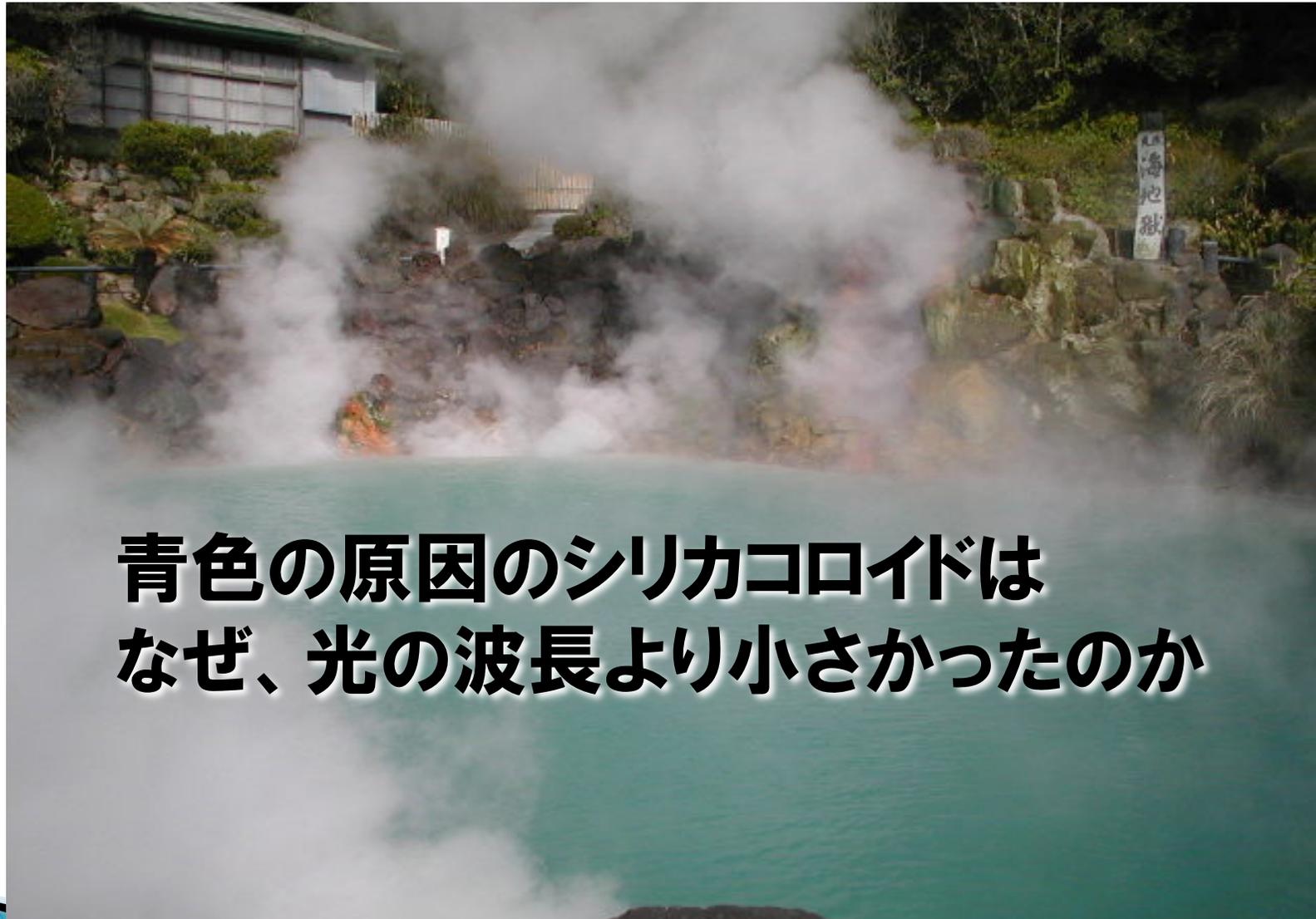
凝集し固まると、インクジェット等では噴射できなくなり、色ムラにつながる

製品寿命、品質向上のための条件検討

各色の有機顔料のゼータ電位



「別府・海地獄」に、戻ろう！

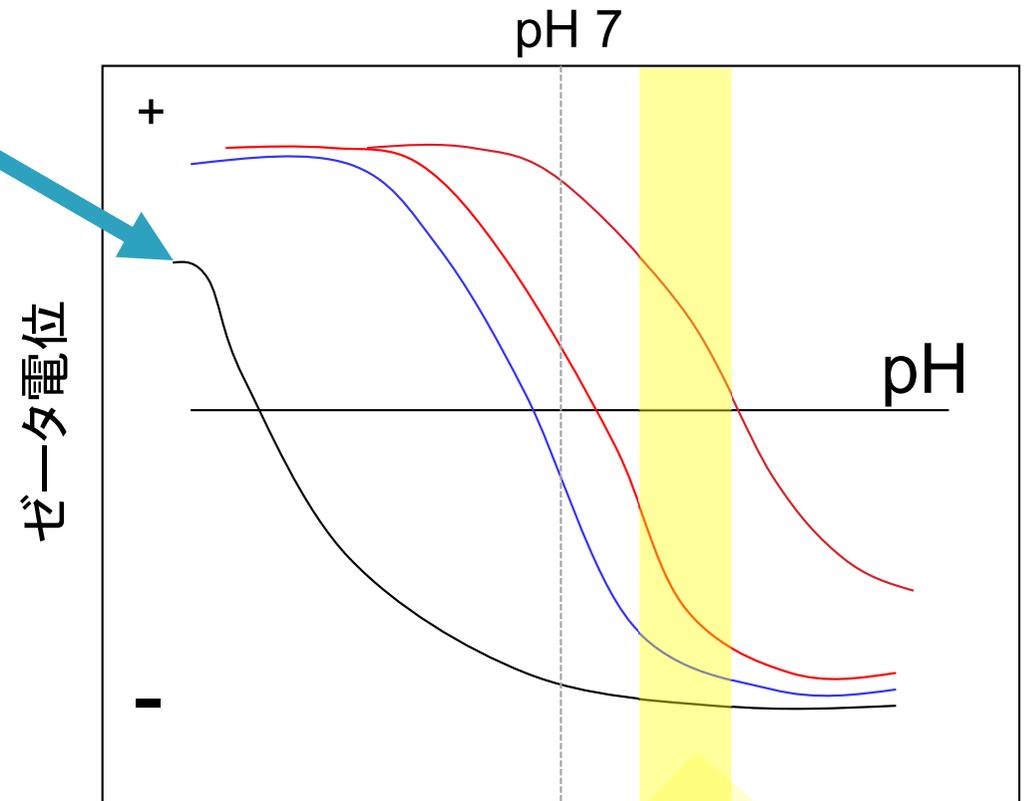


なぜ、シリカ粒子は波長よりも小さかったのか
それは、凝集せず、安定に水の中で分散していたからだ！

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。



嬉野名物！温泉湯どうふ



嬉野温泉豆腐の秘密

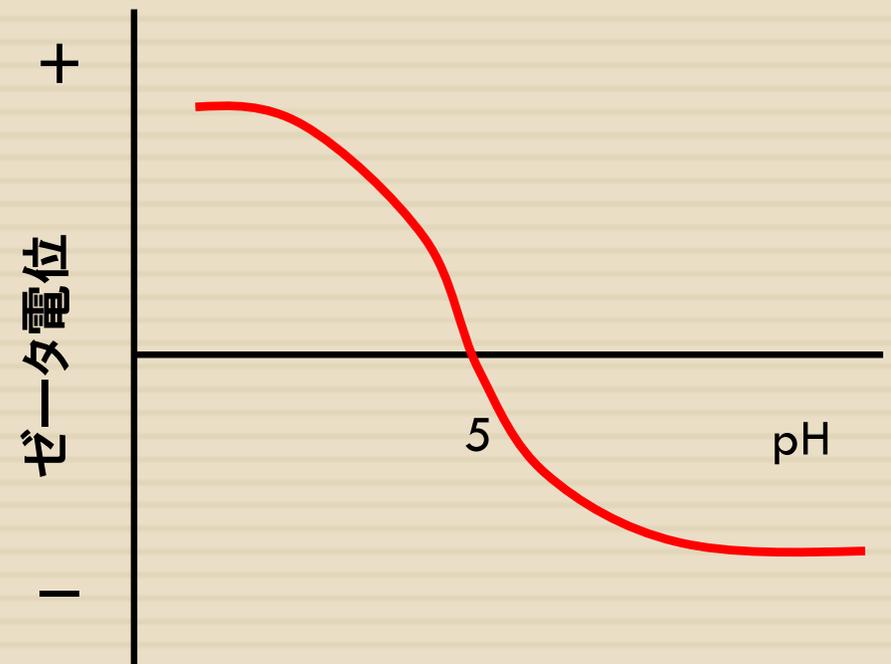
□ 嬉野温泉と豆腐の関係



**嬉野温泉水で湯豆腐が溶ける！
なぜだ・・・??**

豆腐

- 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



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。

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）。弱アルカリ泉（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。



生活の中のコロイド

□ 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すが 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**と叫ぶいううどんのコシのもと。
- 適切な熟成時間なら 生地がダレないのも塩のおかげです。

まとめ

▶ コロイド化学の基礎

- 分散と凝集は表面電位（ゼータ電位）が関係する
- 等電点ではホモ凝集を起こす

▶ 身の回りのコロイド

- ほとんどがコロイド溶液＝温泉、ビール、牛乳など
- たとえば、豆腐
 - 豆腐はにがりで急速凝集を起こさせたもの
 - 嬉野温泉のような重曹泉で分散する