

Synthetic Chemistry of Fine Particles, 2023

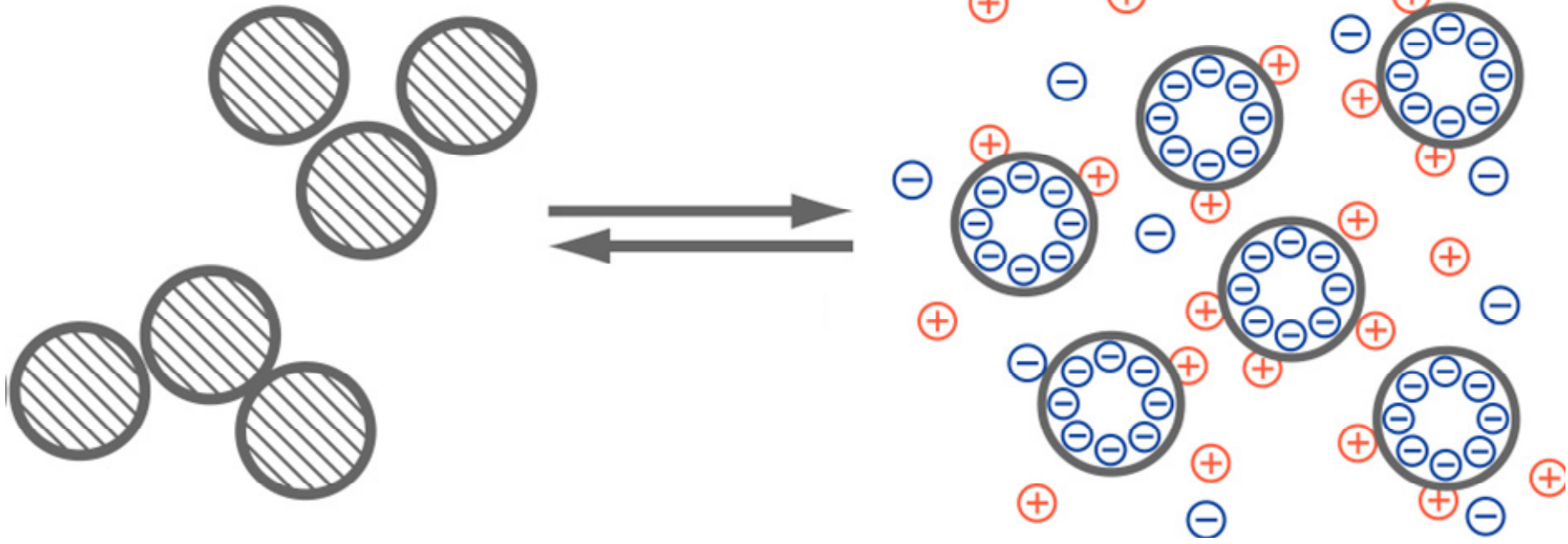
微粒子合成化学・講義

<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

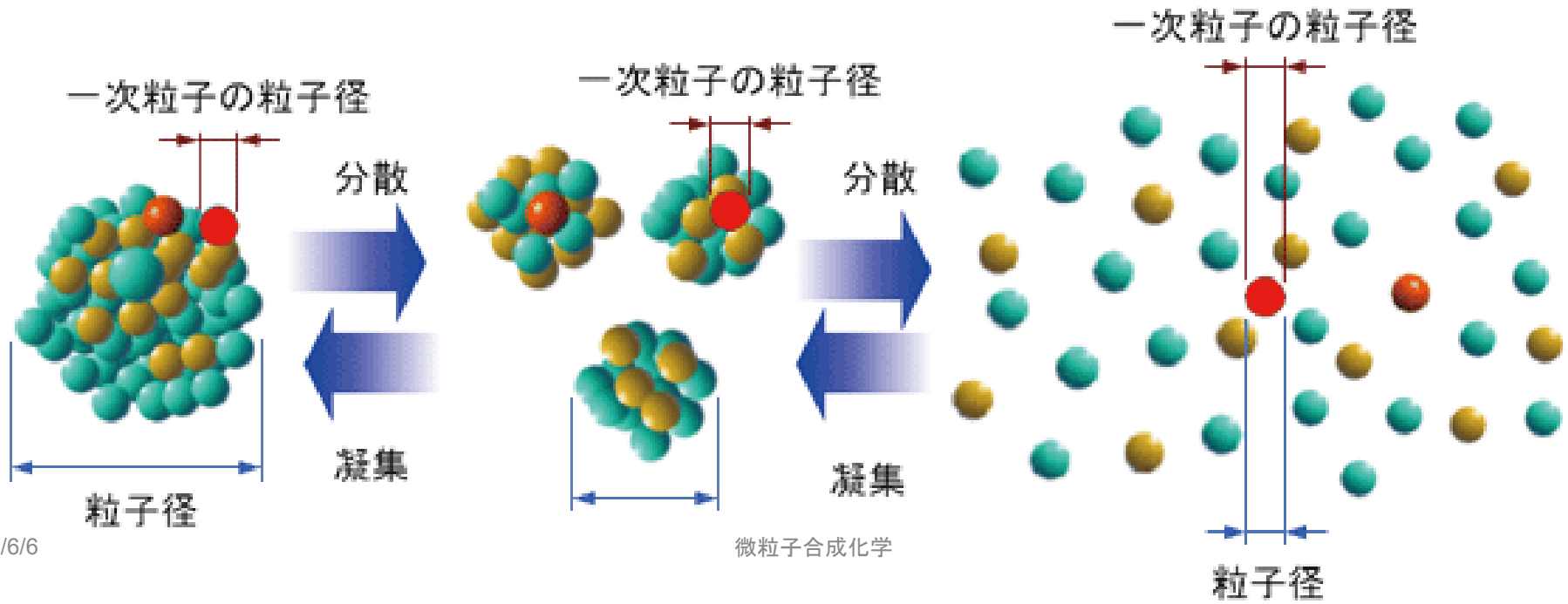
講義計画

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



凝集

コロイド分散



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

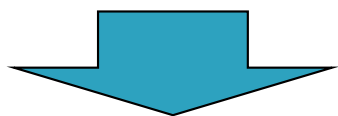
凝集

- van der Waals力による相互作用

▶ 分散

分散

- 静電的反発力



- 粒子表面の電位による反発

分子間力

ファンデルワールスカ

どの分子間にもはたらく引力 (分子量が大きいほど大きくなる)

(分子の融点・沸点は分子量に比例して高くなる)

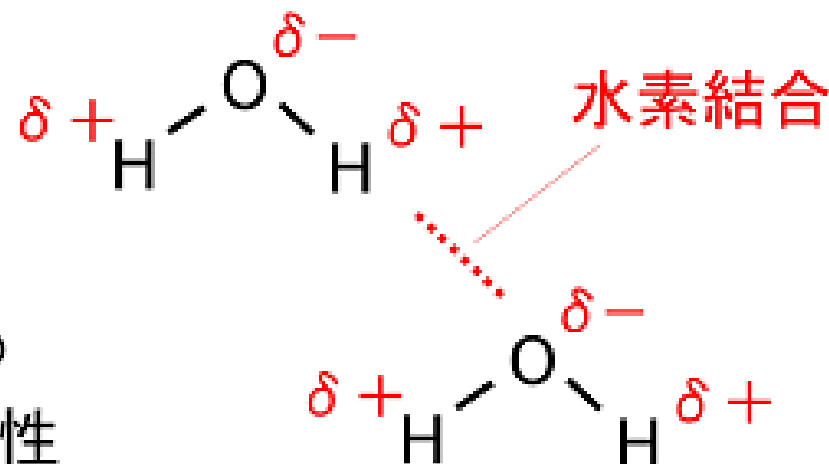
弱い静電気力

極性分子間ではたらく

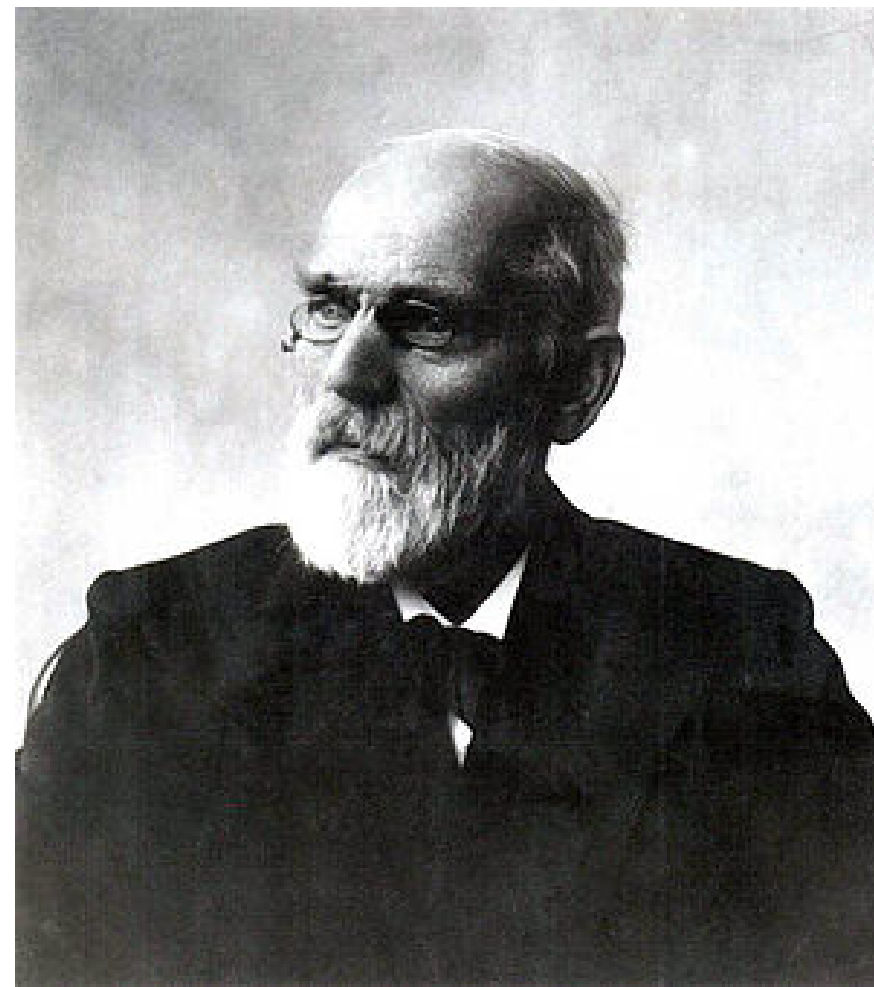
水素結合

H_2O , HF , NH_3 などで見られる

($O-H$, $F-H$, $N-H$ は特に極性が大きいいため生じる)

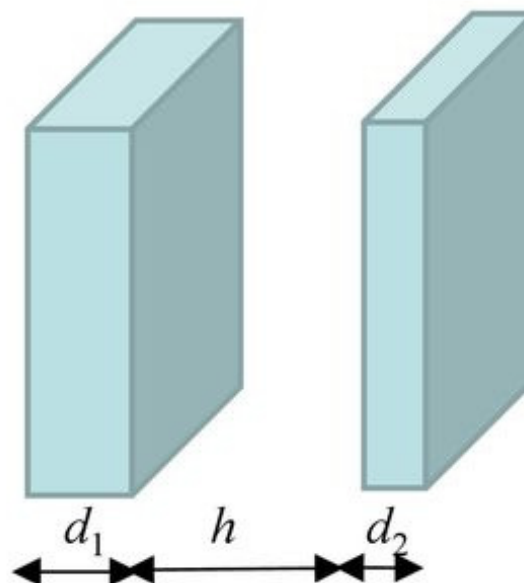


ヨハネス・ディーデリク・ファン・デル・ワールス
(Johannes Diderik van der Waals, 1837年11月23日 - 1923年3月8日)
は、オランダの物理学者。
分子の大きさと分子間力を
考慮した気体の状態方程式を
発見し、1910年にオランダ人
として3人目の
ノーベル物理学賞を受賞した。



平板間van der Waals相互作用エネルギー

凝集の源



Hamaker定数は、ドイツ人科学者 H. C. Hamakerから名付けられている。1937年の論文に由来する。

$$V(h) = -\frac{A_{12}}{12\pi} \left[\frac{1}{h^2} - \frac{1}{(h+d_1)^2} - \frac{1}{(h+d_2)^2} + \frac{1}{(h+d_1+d_2)^2} \right] \text{ (単位面積当たり)}$$

$$A_{12} = \pi^2 C_{12} N_1 N_2 = \pi^2 (C_1 C_2)^{1/2} N_1 N_2 = (A_1 A_2)^{1/2} \text{ は}$$

異種の物質1と2の相互作用に対する**Hamaker定数**

(A_i = 物質*i* ($i = 1, 2$) 同士の相互作用に対するHamaker定数)

微粒子合成化学

粒子間のvan der Waals力

$$V_{vdw} = -\frac{A}{6} \left\{ \frac{2}{s^2 - 4} + \frac{2}{s^2} + \ln \left(\frac{s^2 - 4}{s^2} \right) \right\}$$

h が a に比べて著しく小さい場合

$$s = 2a + h$$

ポテンシャルエネルギーは

$$V_{vdw} = -\frac{Aa}{12h}$$

A : Hamaker定数

異なる径の粒子の場合

$$V_{vdw} = -\frac{Aa_1a_2}{6h(a_1 + a_2)}$$

平面間では

$$V_{vdw} = -\frac{A}{12\pi h^2}$$

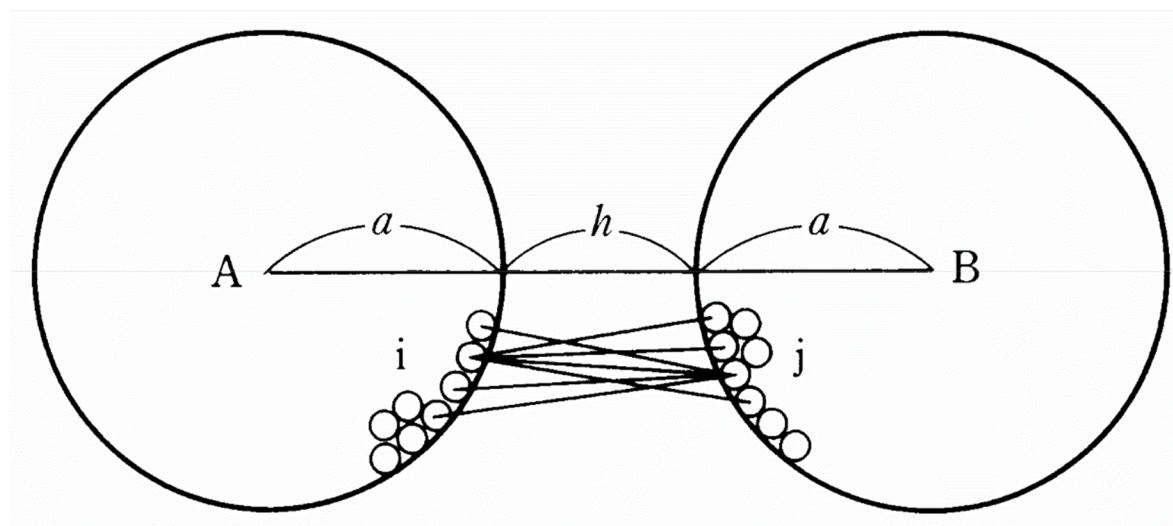


図1 ゼータ電位

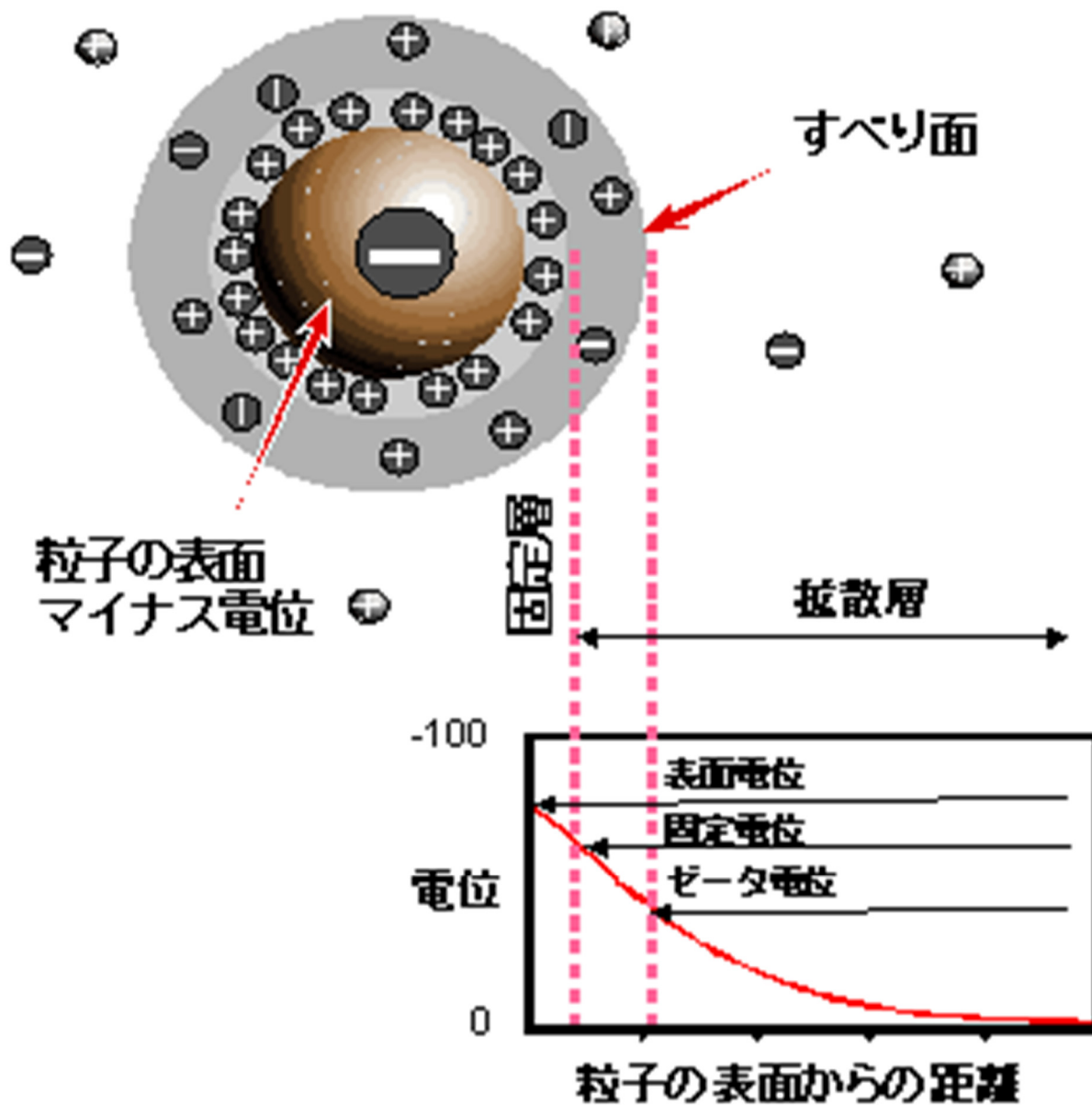


図2 ゼータ電位とすべり面

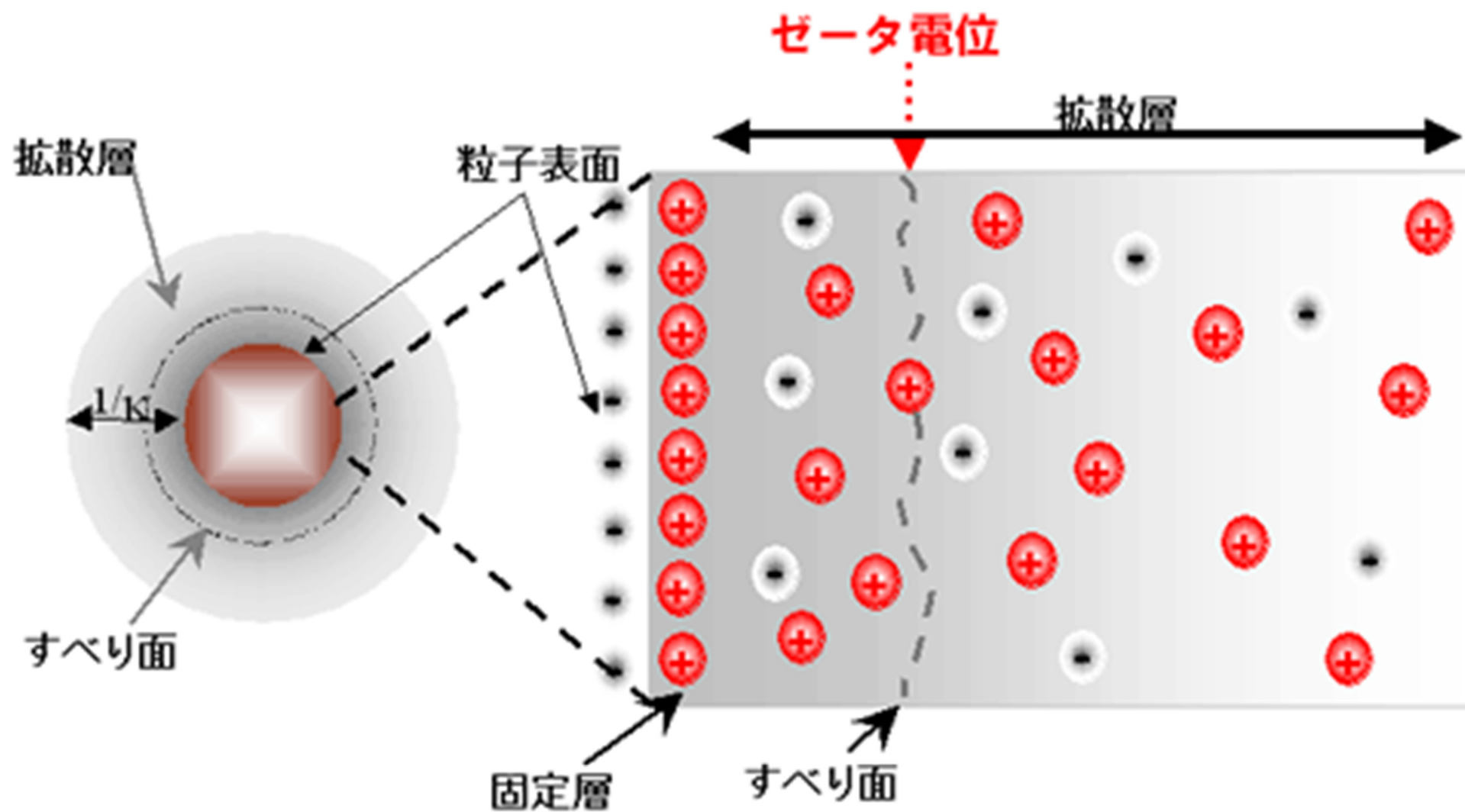
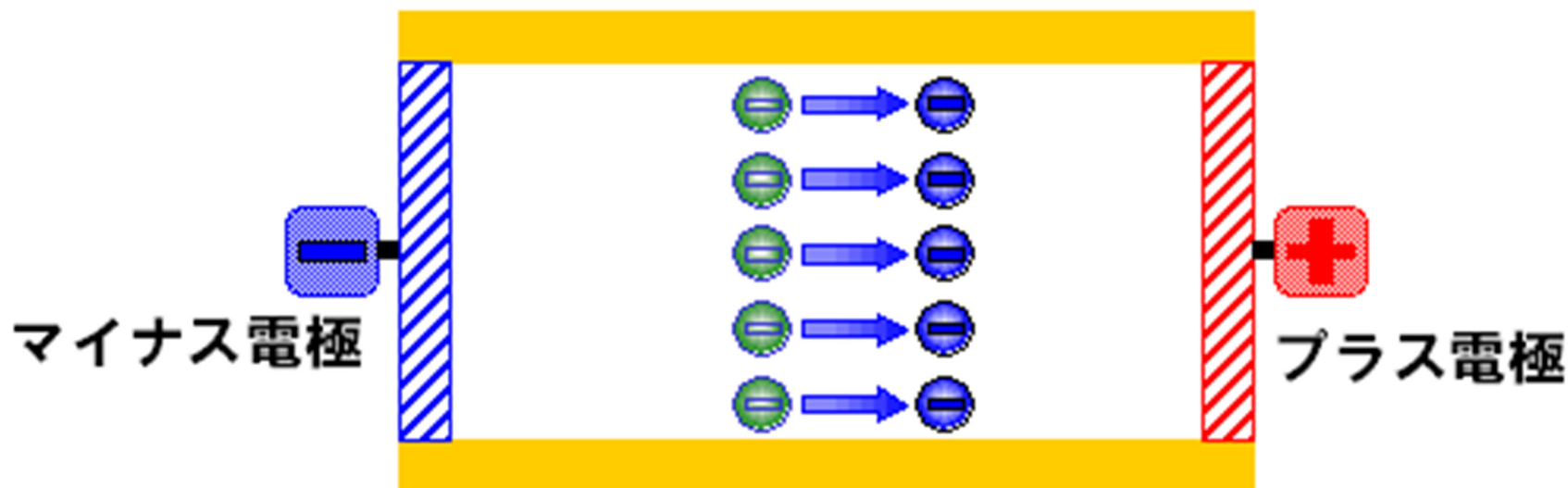
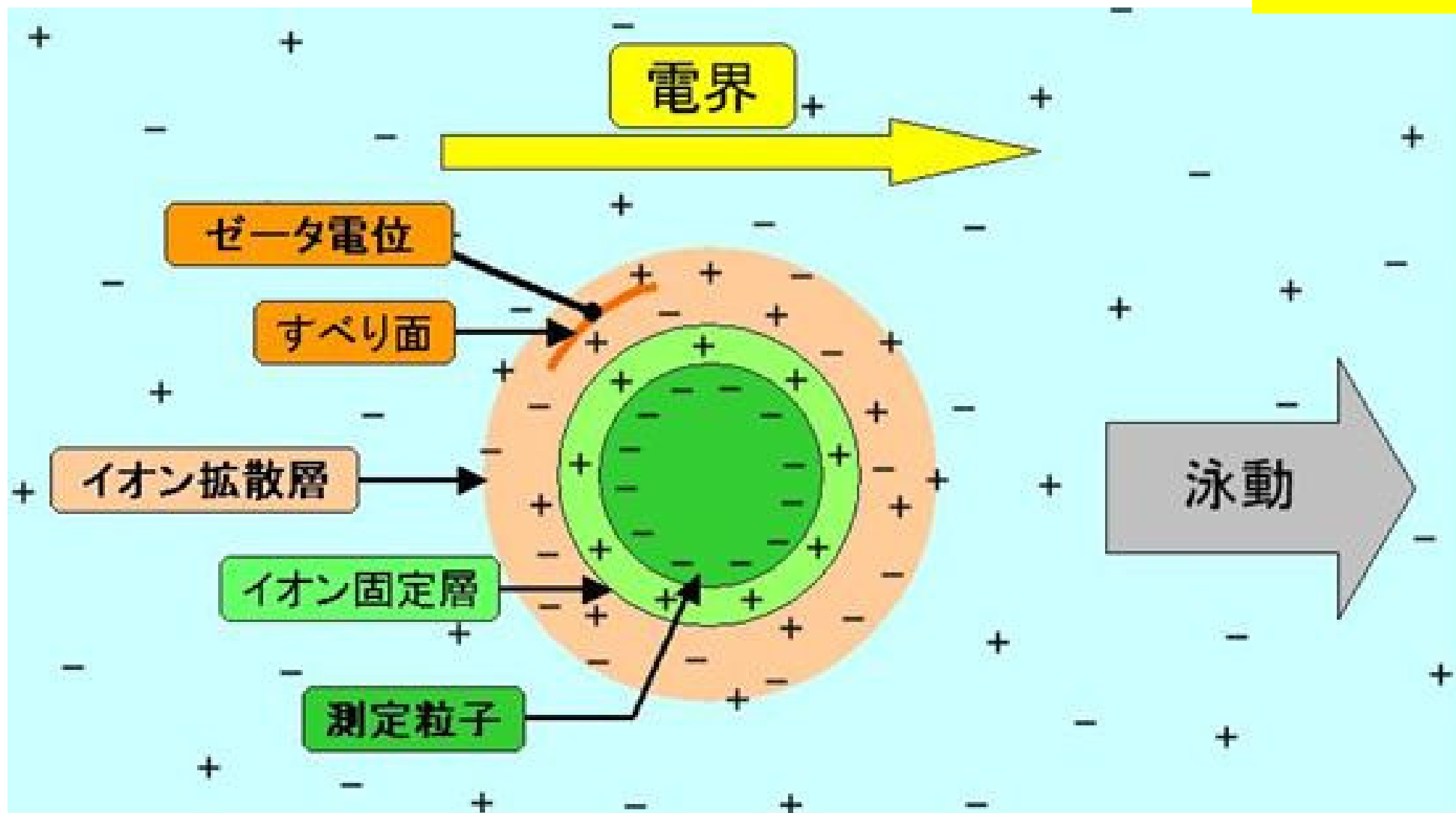


図6 電気泳動



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)

分散の源



DLVO理論

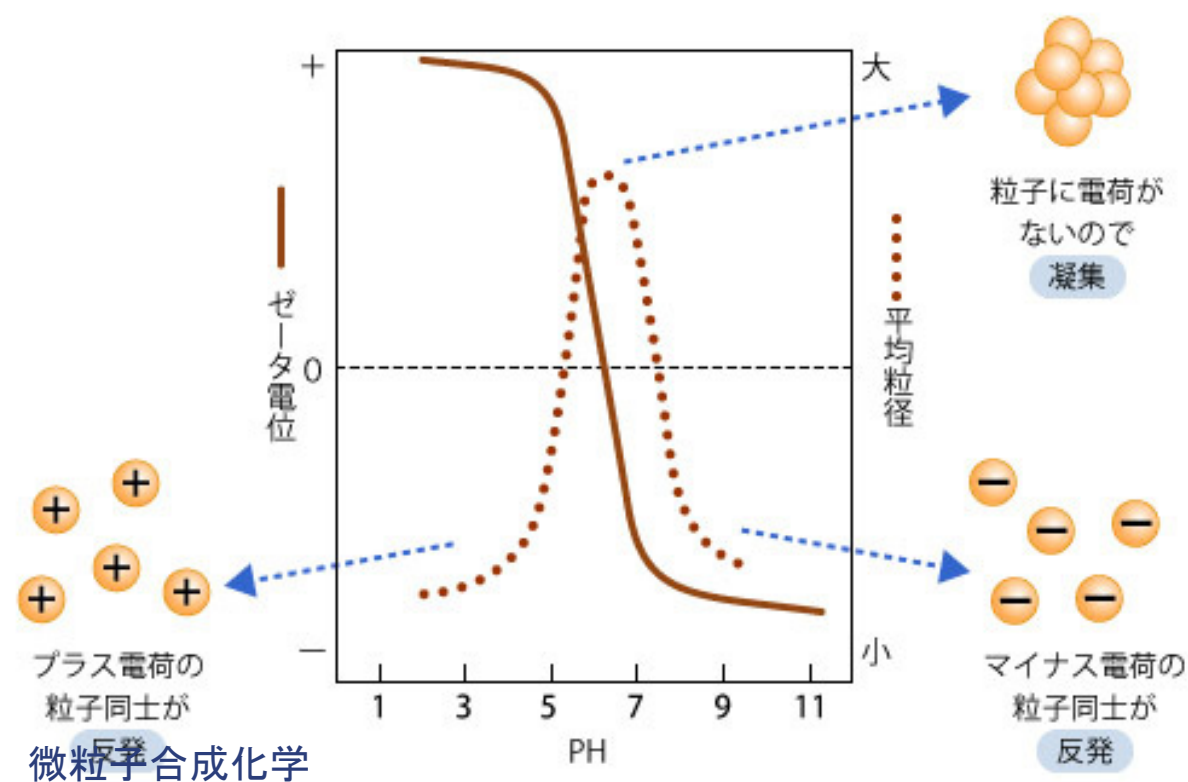
Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek theory



Derjaguin, B.; Landau, L. (1941), “Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes”, *Acta Physico Chemica URSS* **14**: 633.

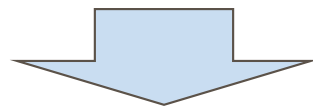
Verwey, E. J. W.; Overbeek, J. Th. G. (1948), *Theory of the stability of lyophobic colloids*, Amsterdam: Elsevier.

分散・凝集



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

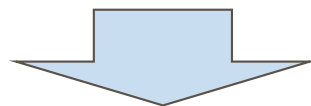
凝集

- van der Waals力による相互作用

■ 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（平衡論的考察）

■ 凝集

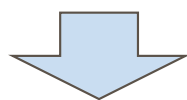
- van der Waals力による相互作用

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 \rightarrow 粒子は分散

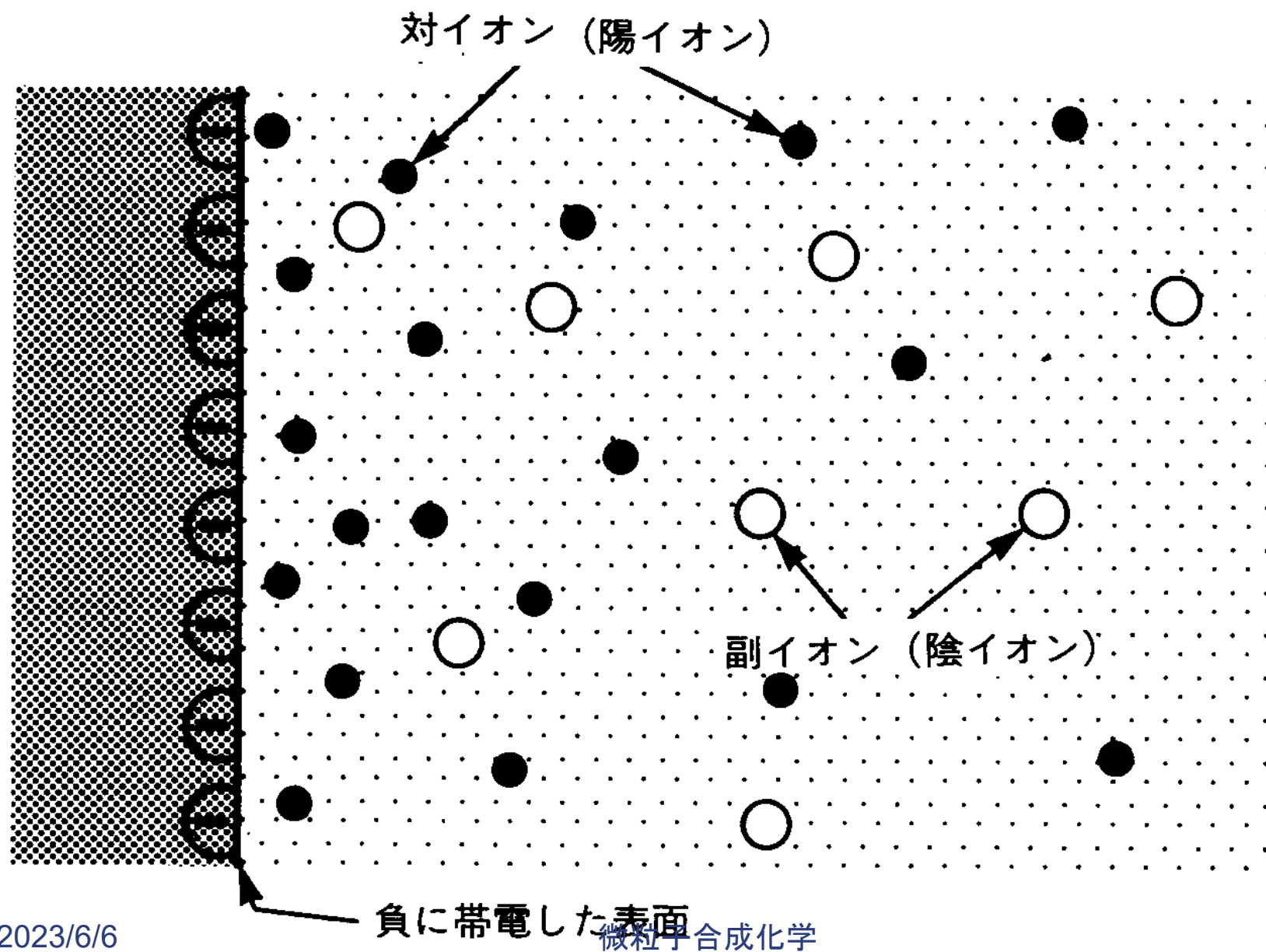
V_{total} が負 \rightarrow 粒子は凝集

静電的反発力



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



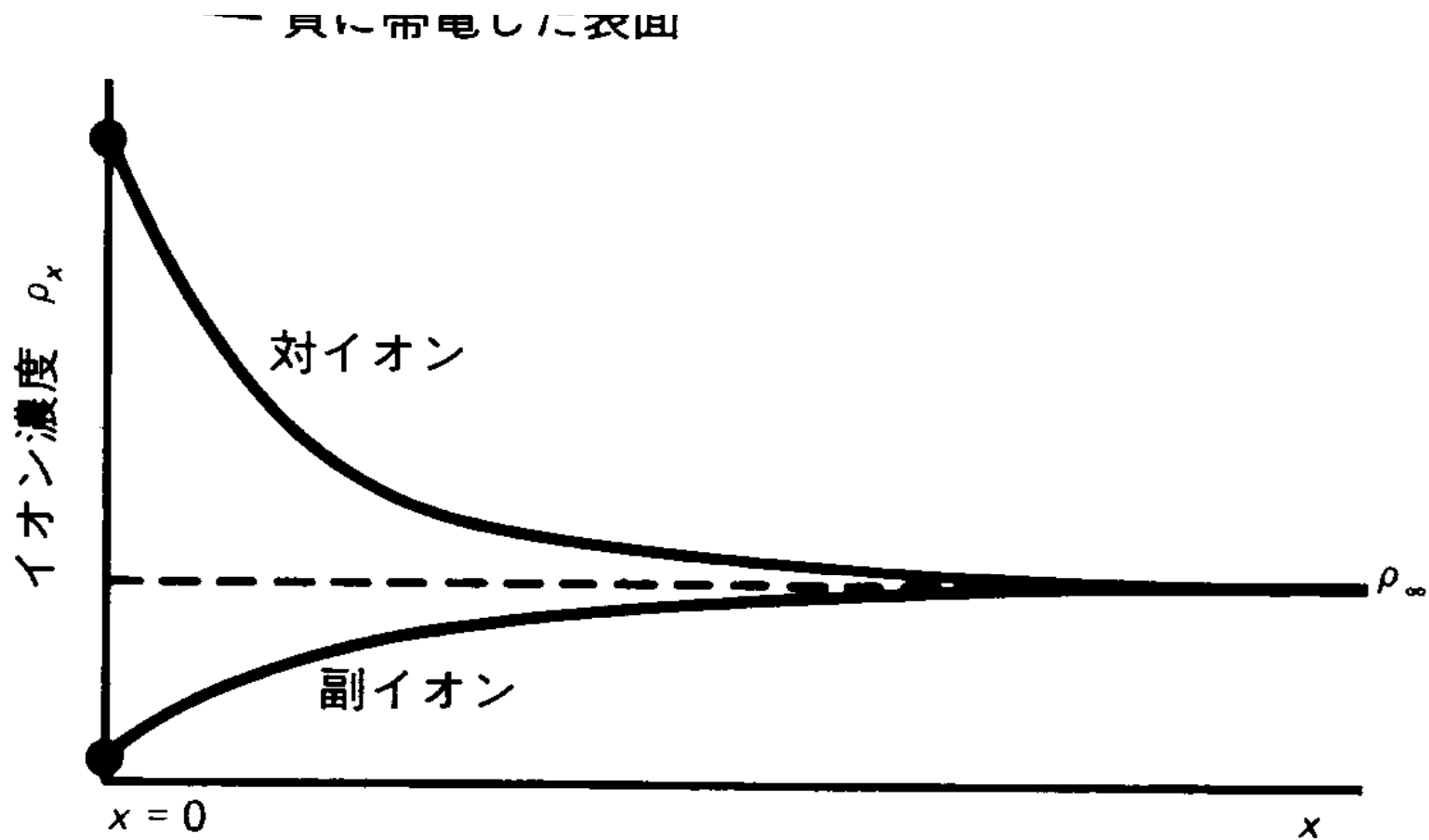
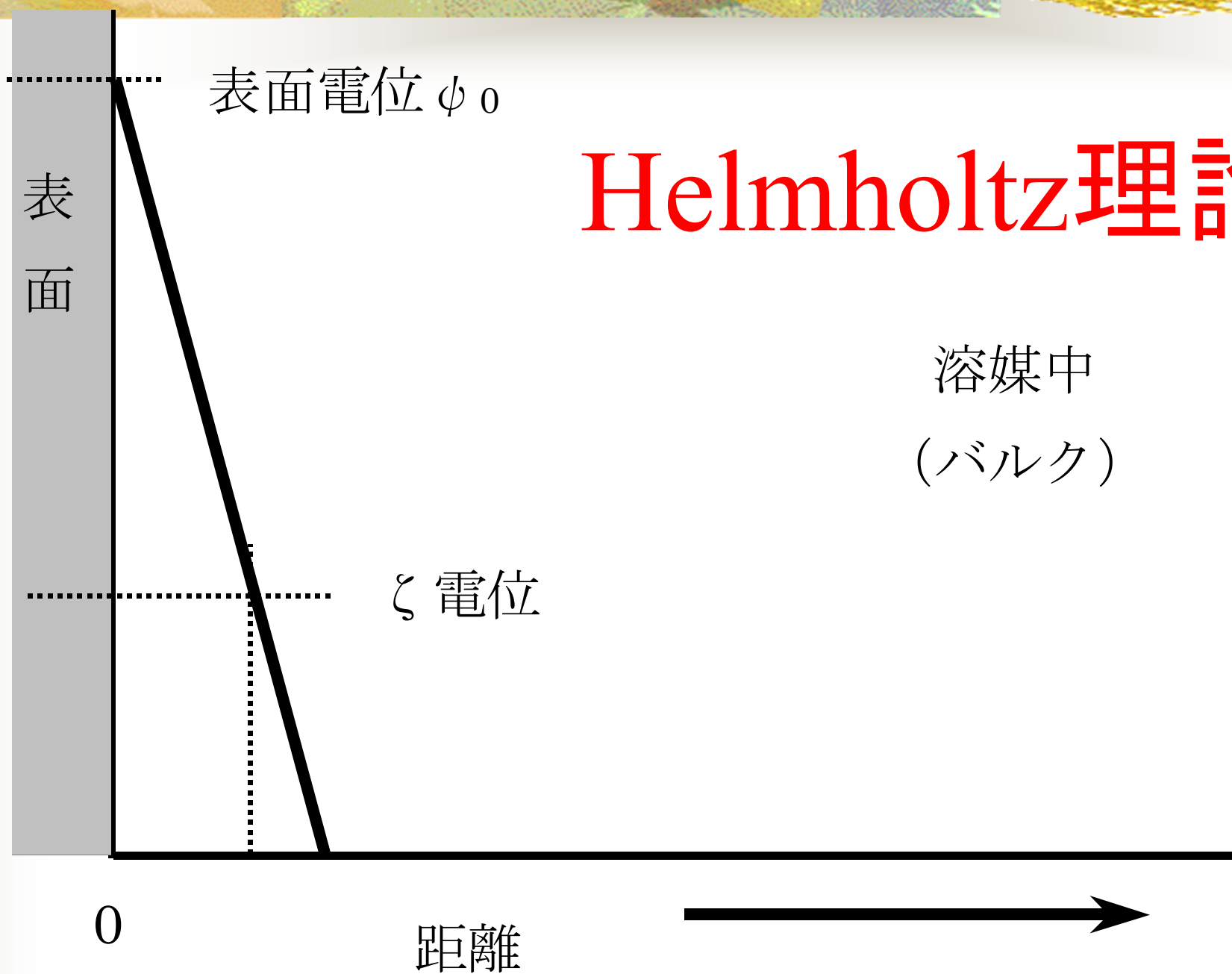
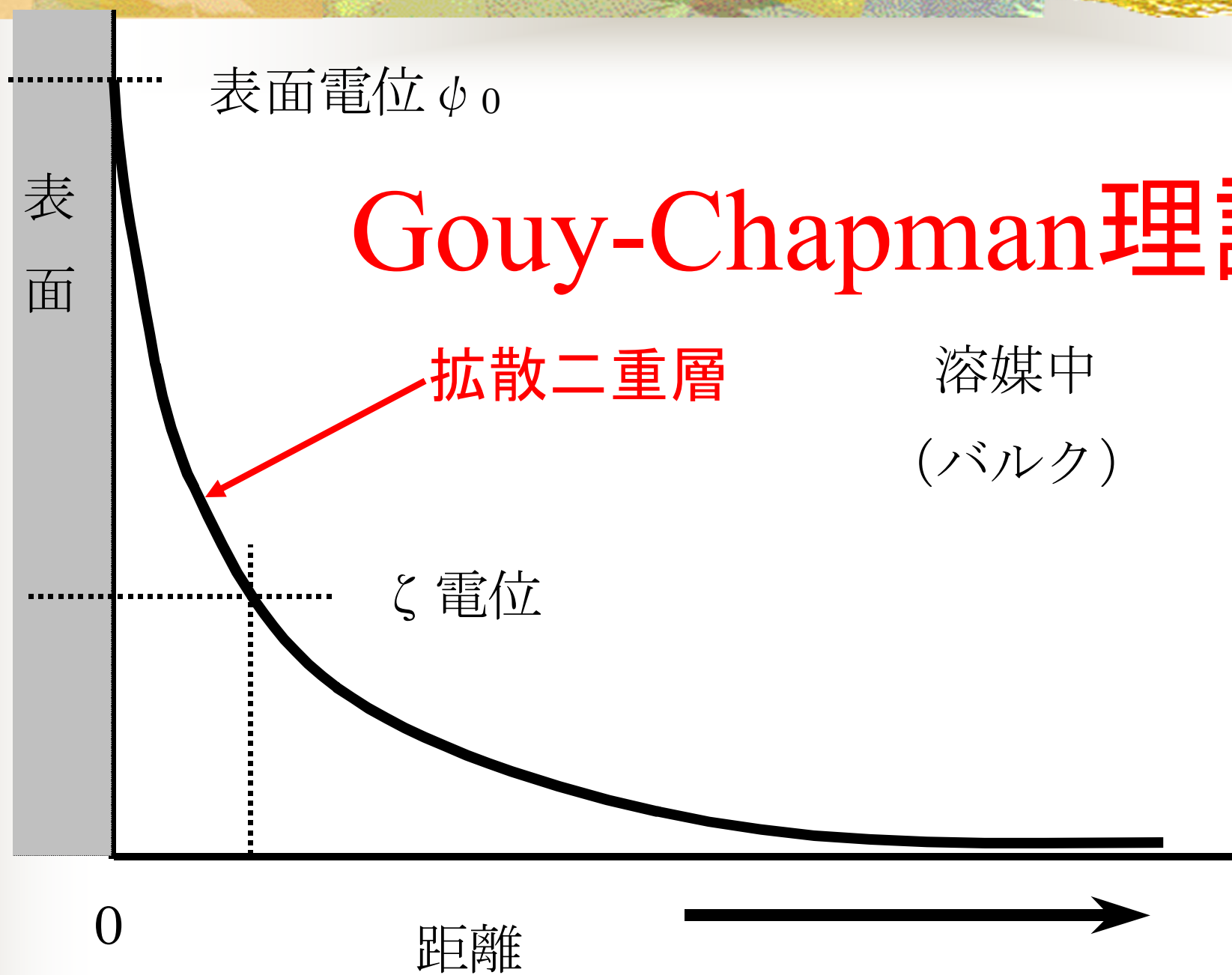


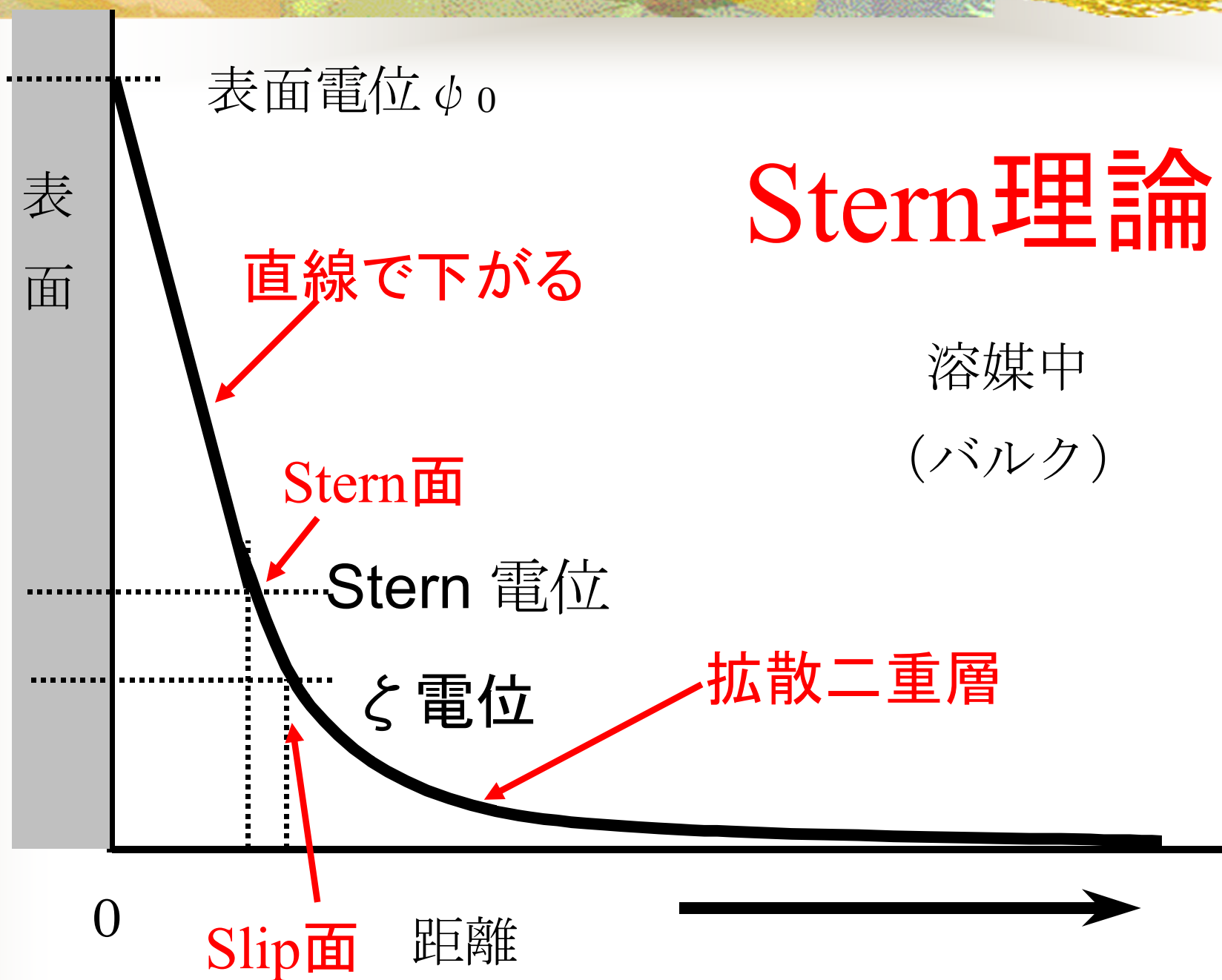
図 帯電表面近くでは、対イオン（表面電荷と逆符号の電荷）が蓄積し、一方副イオンは不足する。下のグラフは1-1電解質の場合である。ここで、 ρ_∞ はバルク濃度である。

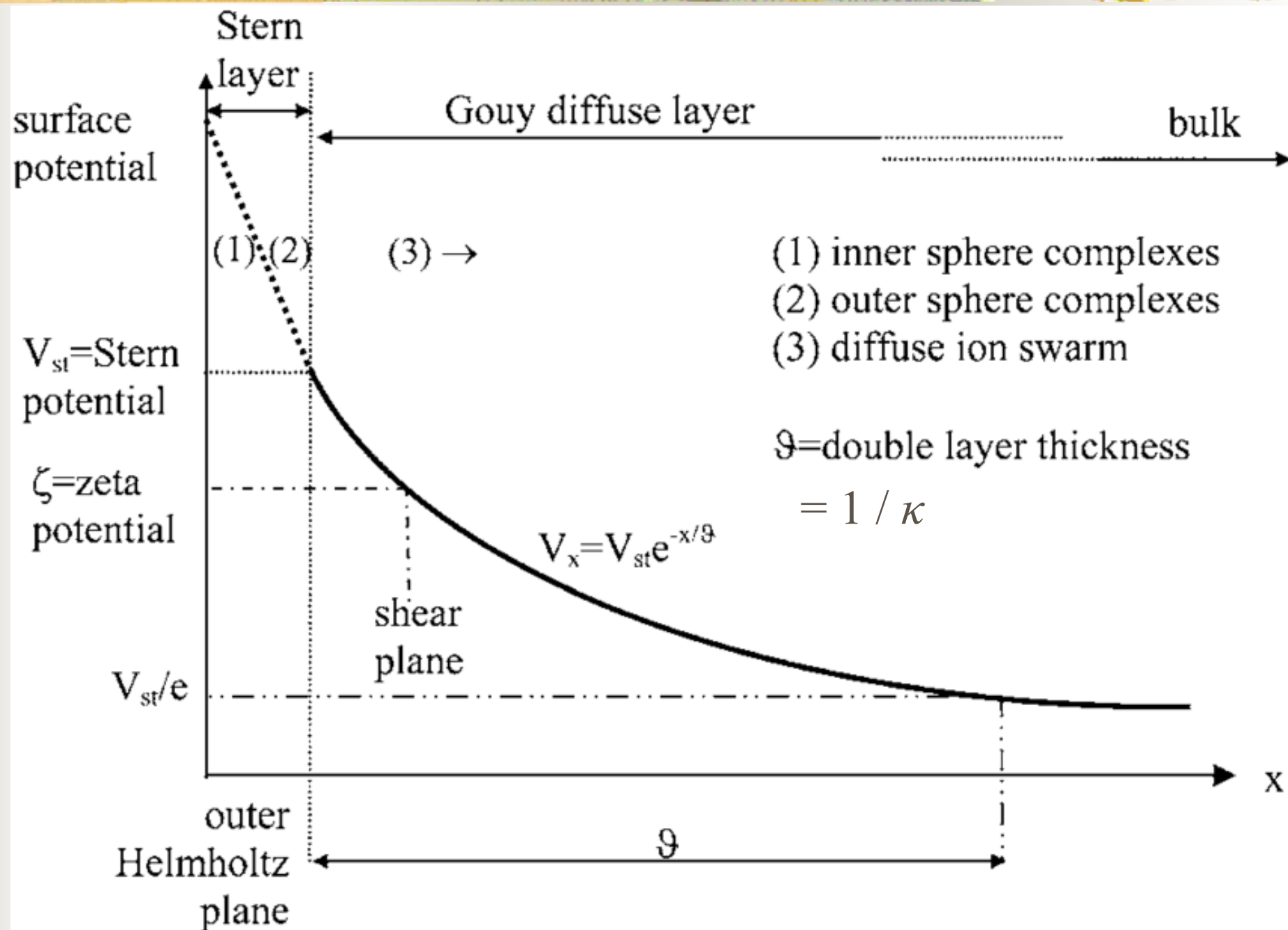
電位は遠ざかると下がる

- Helmholtz理論
- Gouy-Chapman理論
- Stern理論



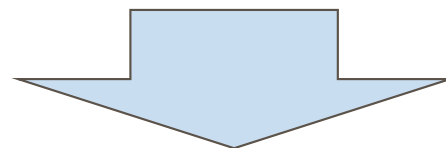




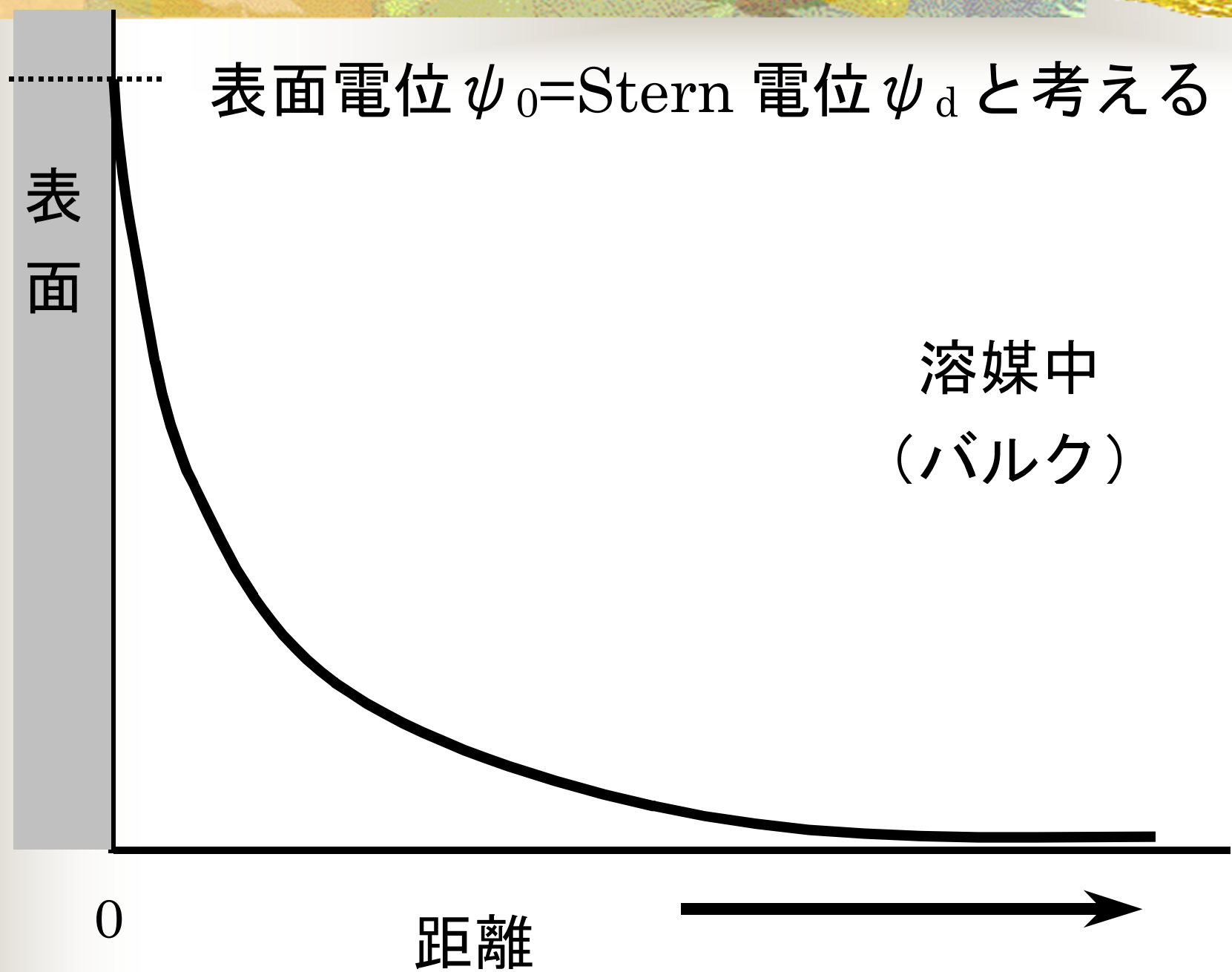


現実的にはどう考えるか

- 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



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 : c at $\psi_0 = 0$

拡散層内における電位は、Poisson の式

$$\Delta \psi = \text{div} (\text{grad } \psi) = \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = -\frac{\rho}{\epsilon_r \epsilon_0} \quad (3)$$

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、

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

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

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

(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、

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

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

25°C水溶液では特に

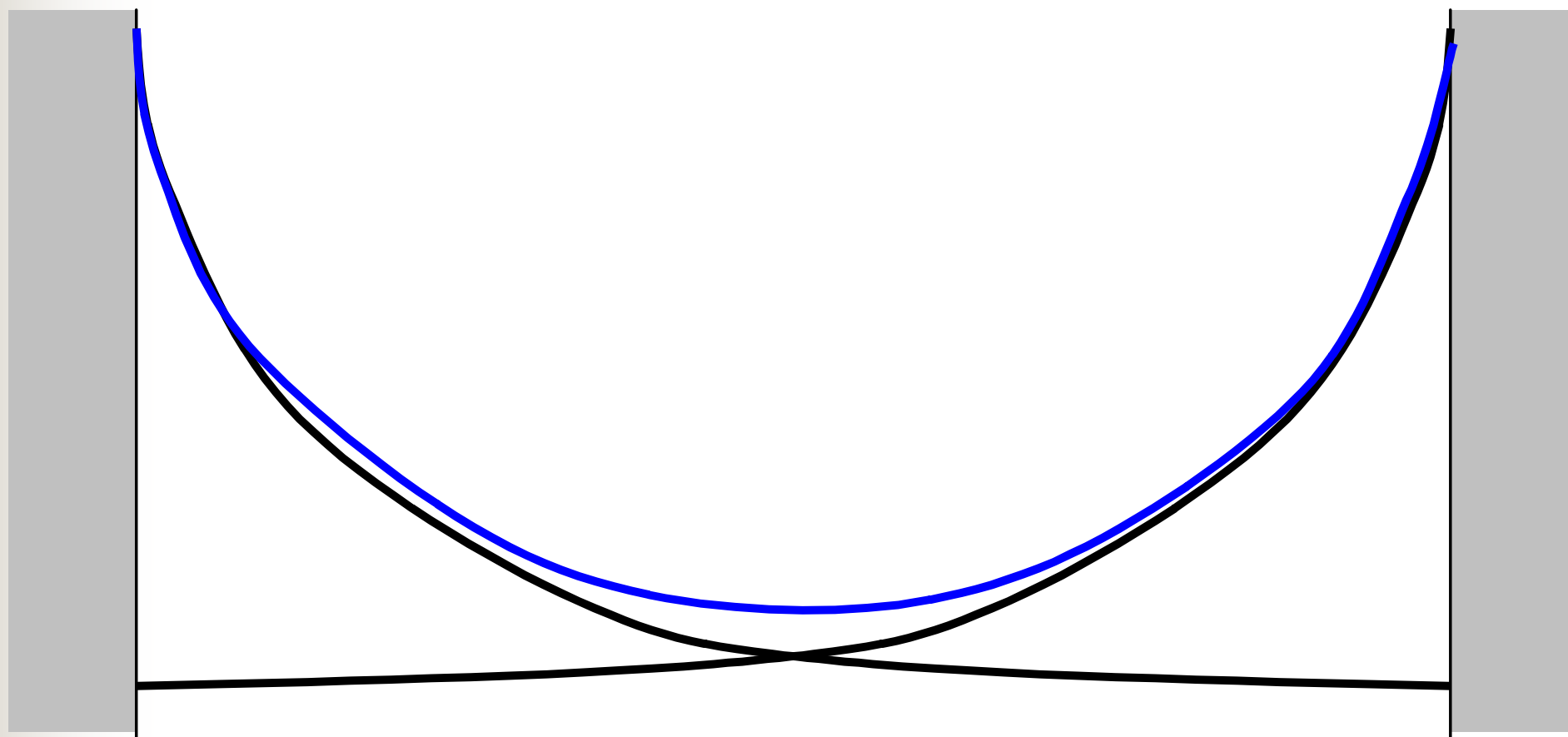
$$\kappa = 3.3 \times 10^9 z\sqrt{c} \quad (9)$$

(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



2023/6/6

平板間の相互作用をまず考えよう

微粒子合成化学

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_O 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_O 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)

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

$\psi_{2/h}$: 板間の中央における電位
2023/6/6 微粒子合成化学

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 倍と考えると、

$$ze\psi / 4kT \ll 1 \text{ then } \tanh(ze\psi / 4kT) \cong ze\psi / 4kT$$

より、(6)式から、

(この近似は、後述するように、

$\psi < 20 \text{ mV}$ 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、 $\kappa h > 1$ 、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、

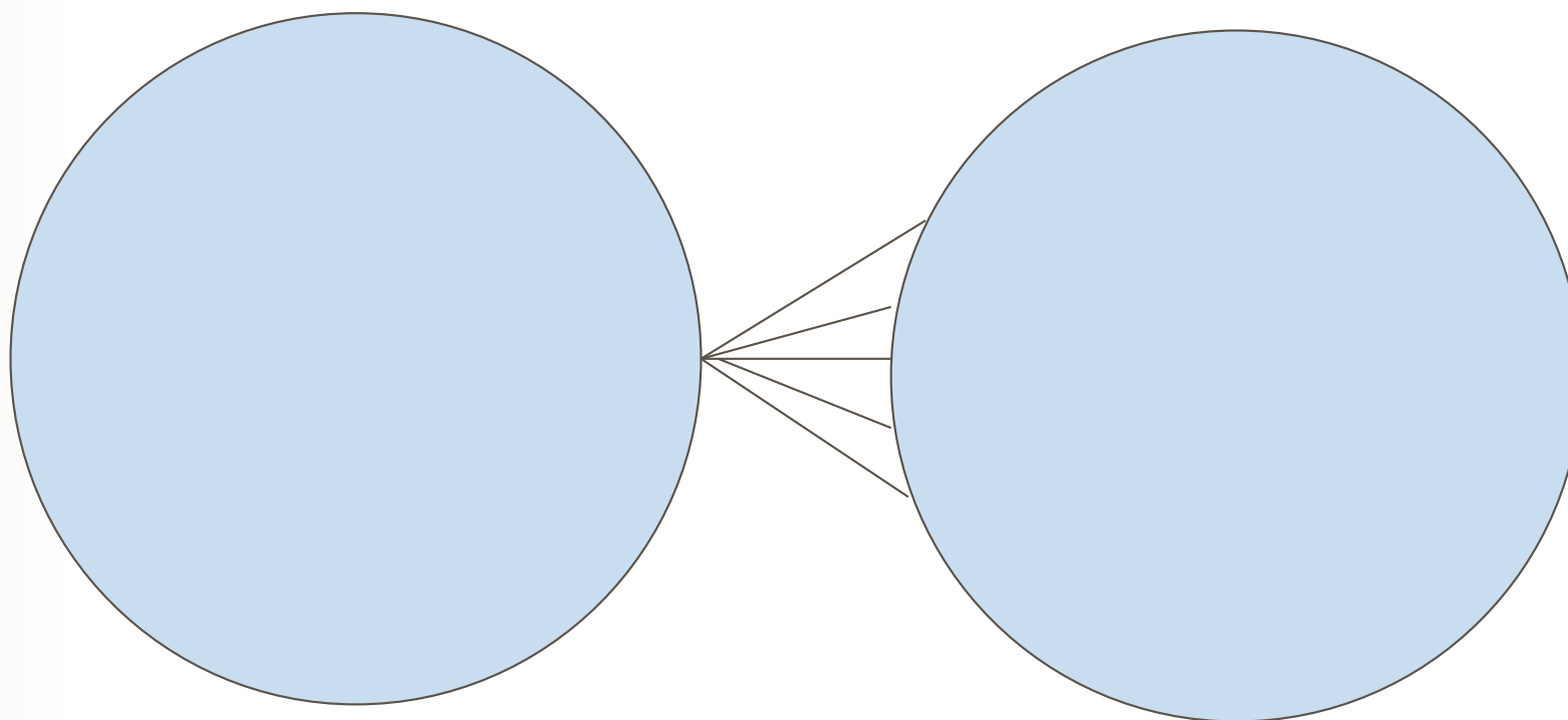
$$P_R(h) = 64nkT\gamma^2 \exp(-\kappa h) \quad (20)$$

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)

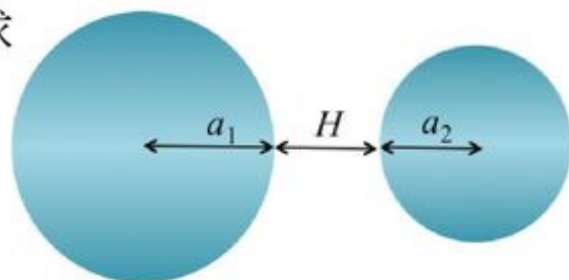
次に球形粒子間の相互作用を考える



次に球形粒子間の相互作用を考えよう

Derjaguin近似

2球

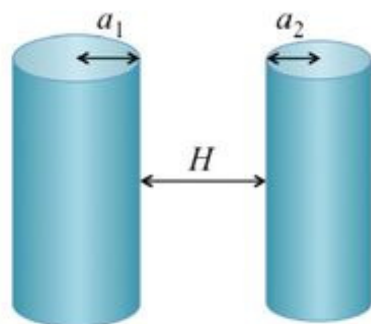


Sphere 1

Sphere 2

$$V_{sp}(H) = \frac{2\pi a_1 a_2}{a_1 + a_2} \int_H^\infty V_{pl}(h) dh$$

平行2円柱



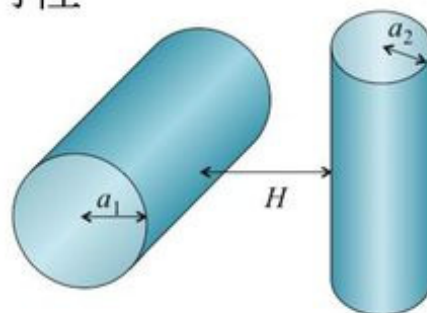
Cylinder 1

Cylinder 2

$$V_{cyl}(H) = \sqrt{\frac{2a_1 a_2}{a_1 + a_2}} \int_H^\infty V_{pl}(h) \frac{dh}{\sqrt{h-H}}$$

(per unit length)

交差2円柱



Cylinder 1

Cylinder 2

$$V_{cy\perp}(H) = 2\pi \sqrt{a_1 a_2} \int_H^\infty V_{pl}(h) dh$$

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、

$\psi_0=103$ mV のとき成立、

$\psi_0=20$ 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、20mV 以下でこの近似は成り立つとしてよい)

$$P_R(H) = 2\pi\alpha\varepsilon_r\varepsilon_0\kappa\psi_0^2 \exp(-\kappa h) \quad (25)$$

$$V_R(H) = 2\pi\alpha\varepsilon_r\varepsilon_0\psi_0^2 \exp(-\kappa h) \quad (26)$$

(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

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

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 イオン濃度 \rightarrow 増加

z イオンの価数 \rightarrow 増加

T 絶対温度 \rightarrow 減少



κ 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

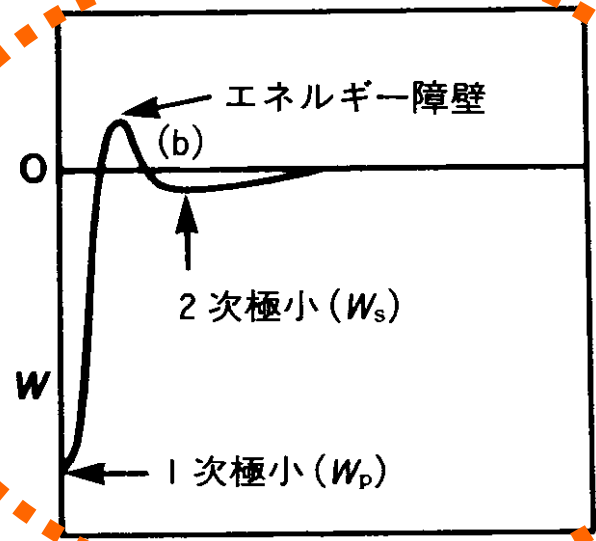


電気二重層による反発力

トータル

相互作用エネルギー W

電気二重層斥力

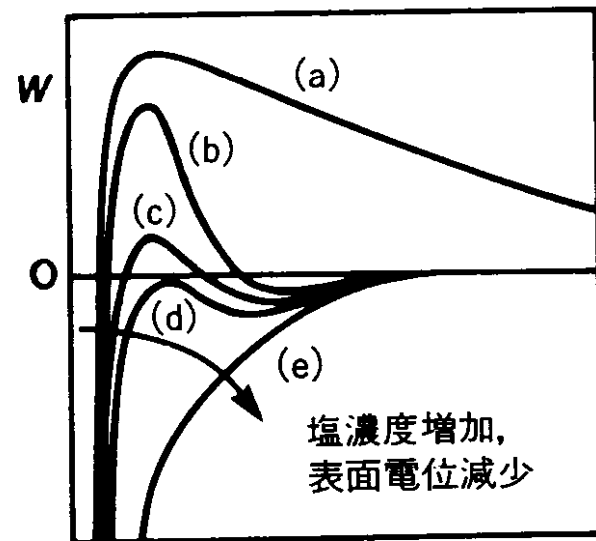


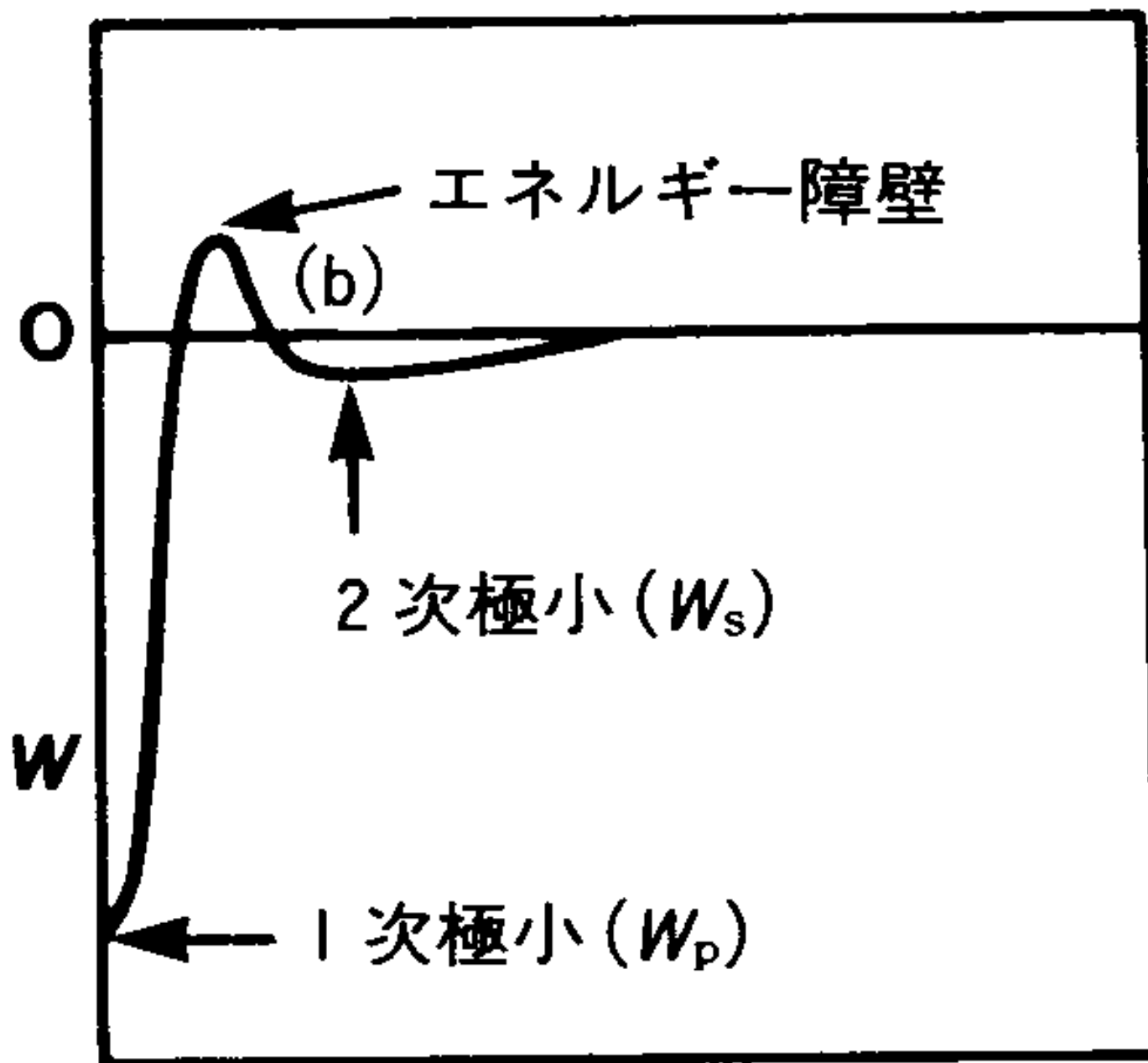
距離 (nm)
0 5 10

全相互作用

van der Waals 引力

van der Waals 引力





電気二重層による反発力

トータル

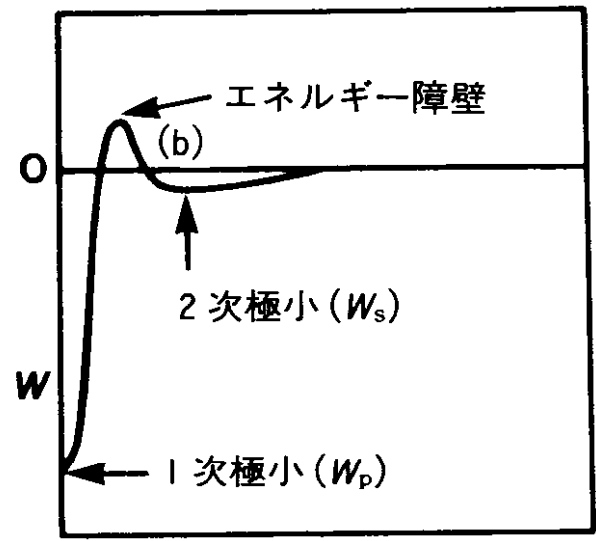
相互作用エネルギー W

電気二重層斥力

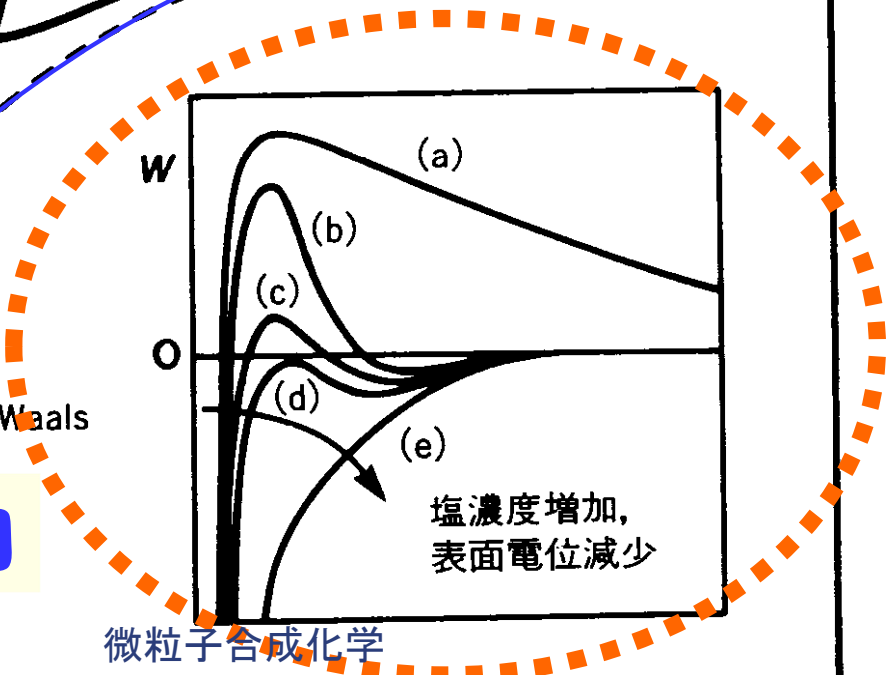
全相互作用

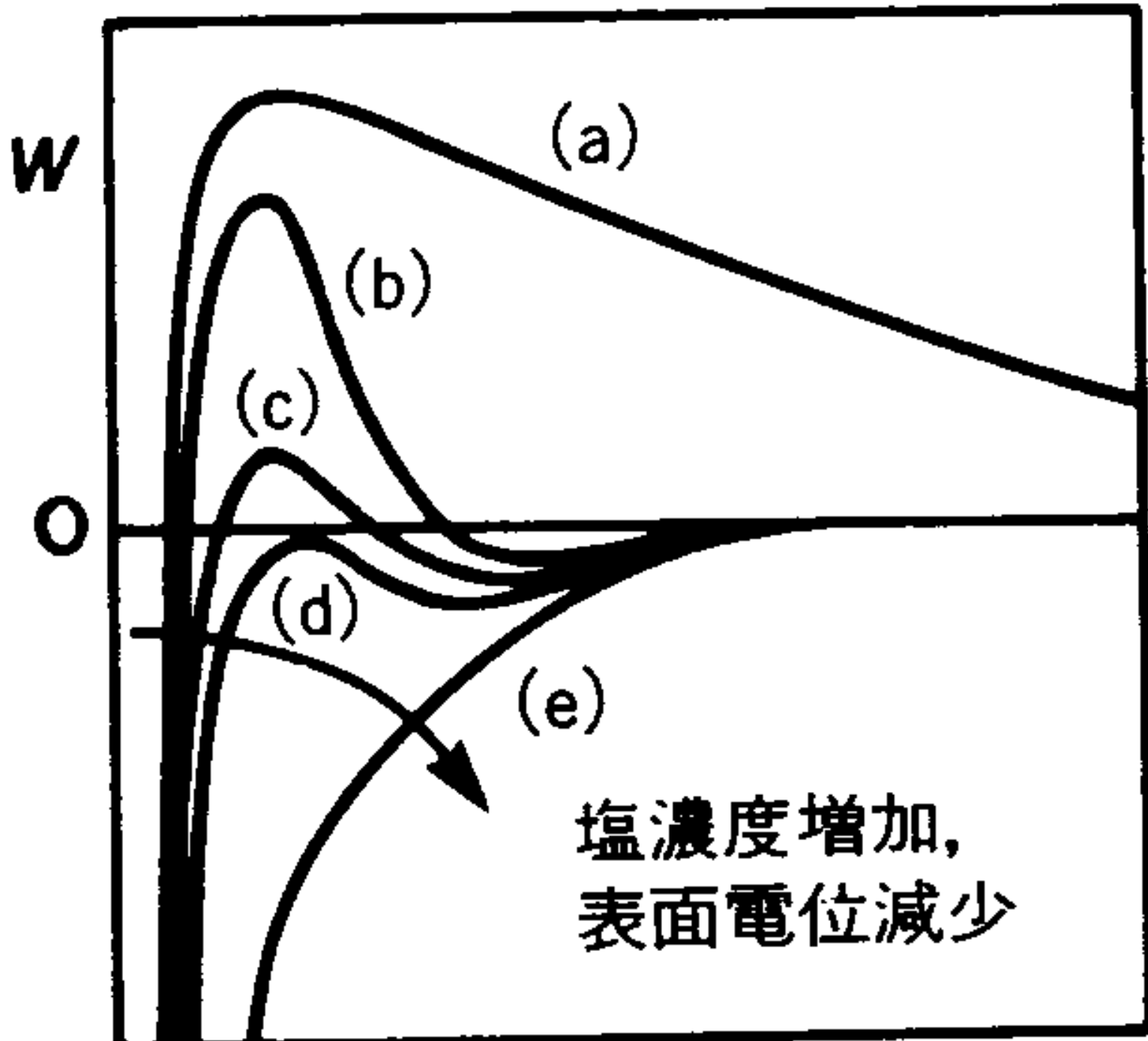
van der Waals 引力

van der Waals 引力



距離 (nm)
0 5 10





als

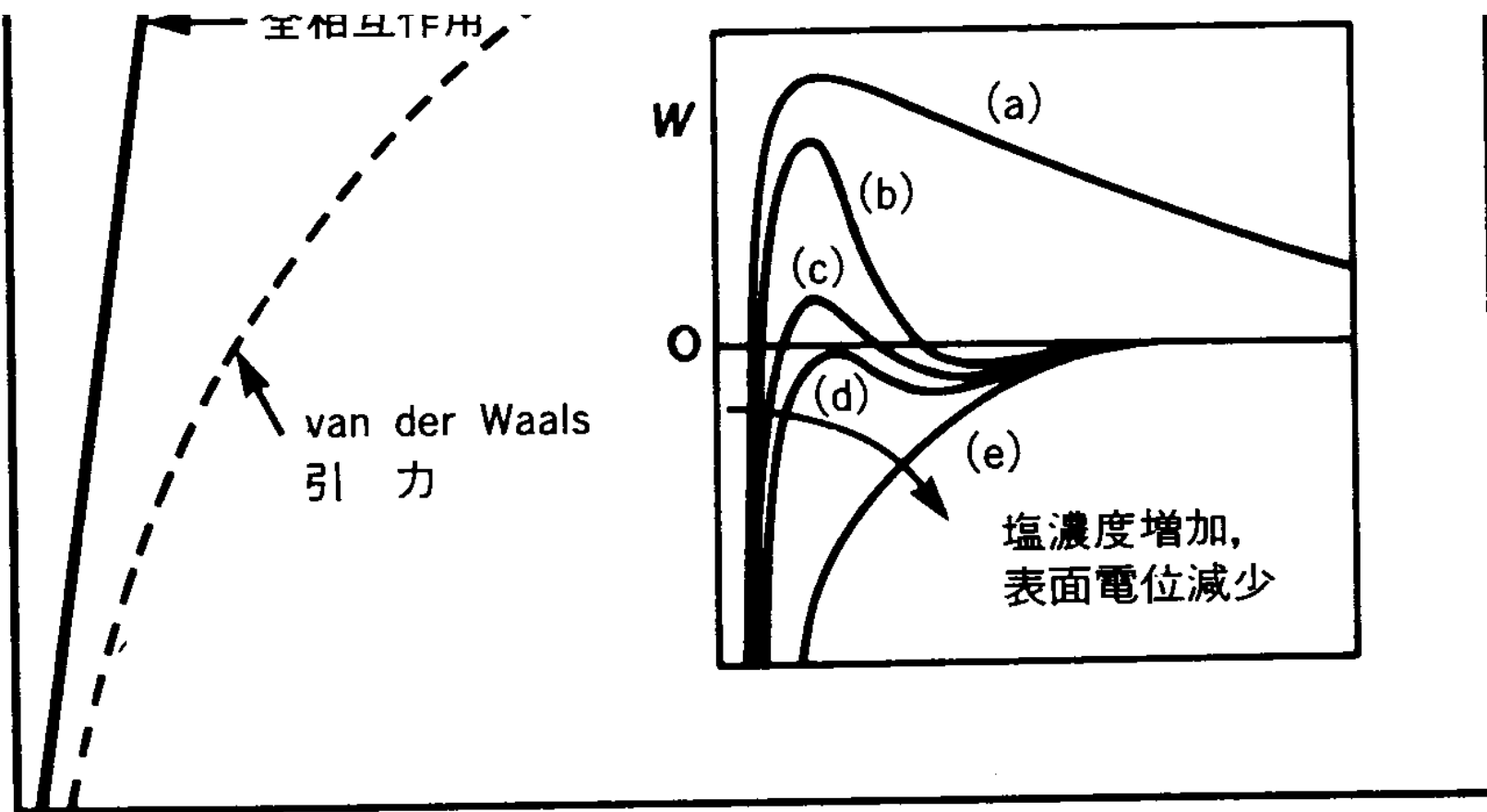
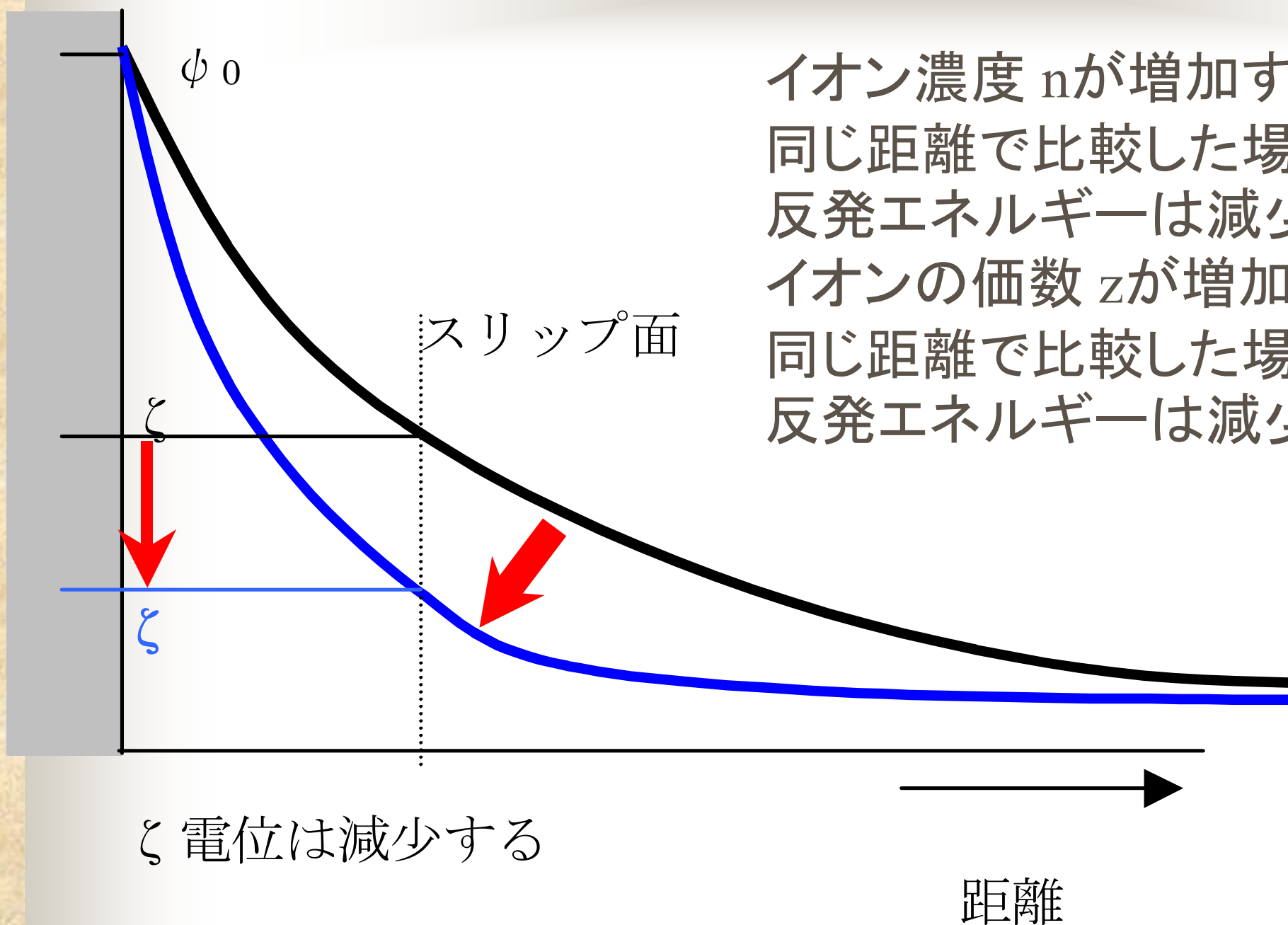


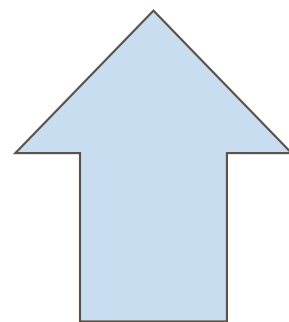
図 DLVO 相互作用のエネルギー対距離プロファイルの模式図

- (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か, 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もに急速に合一する。



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

電解質＝塩を入れると沈殿する



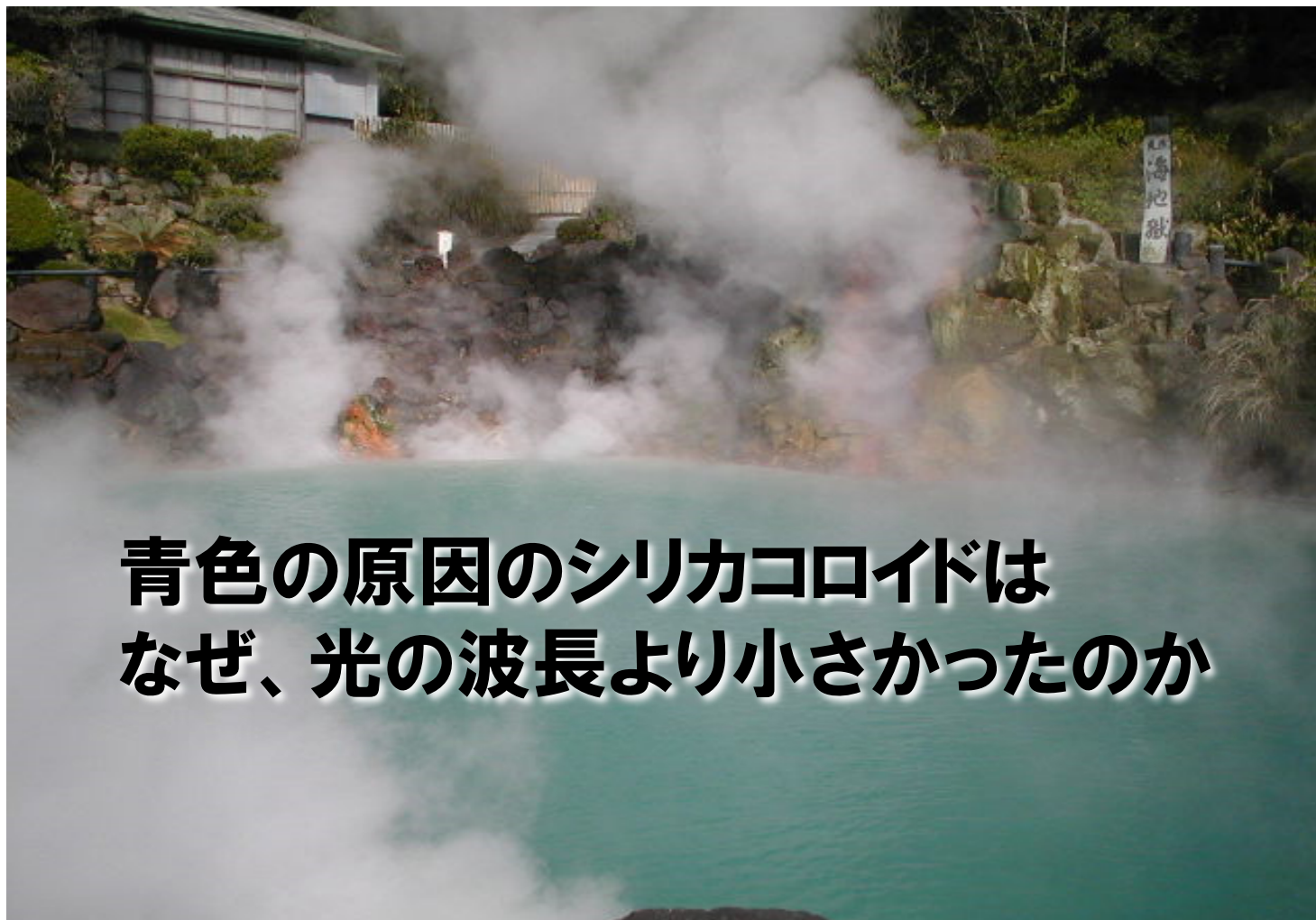
DLVO理論が証明

4. 急速凝集理論の考え方と工業事例

2023/6/6

凝集を利用する

「別府・海地獄」に、戻ろう！

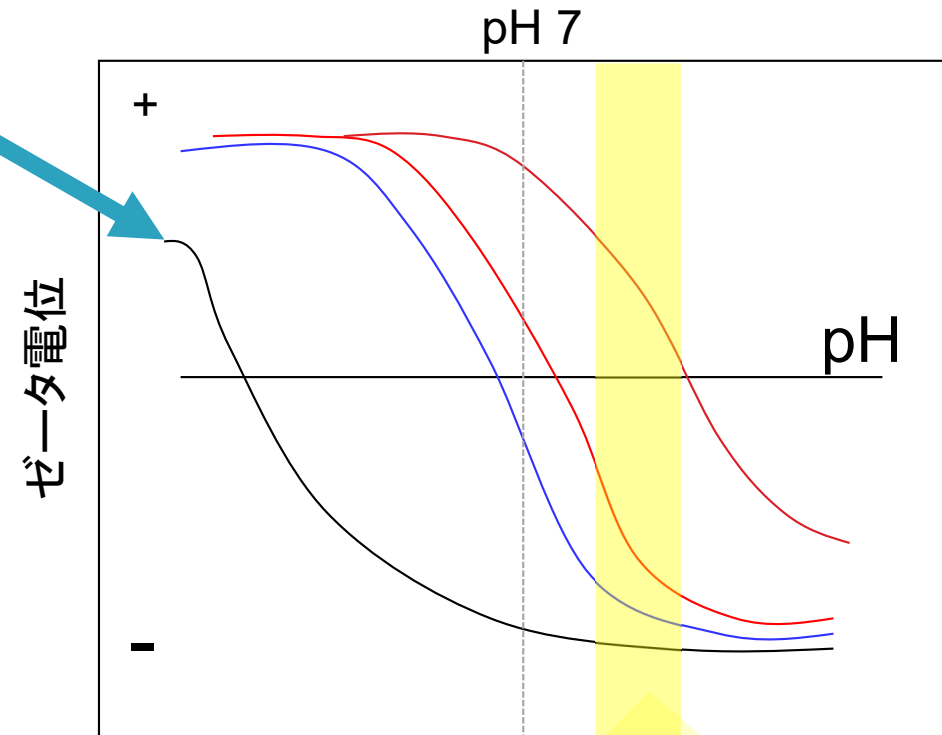


なぜ、シリカ粒子は波長よりも小さかったのか
それは、凝集せず、安定に水の中で分散していたからだ！

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。



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！

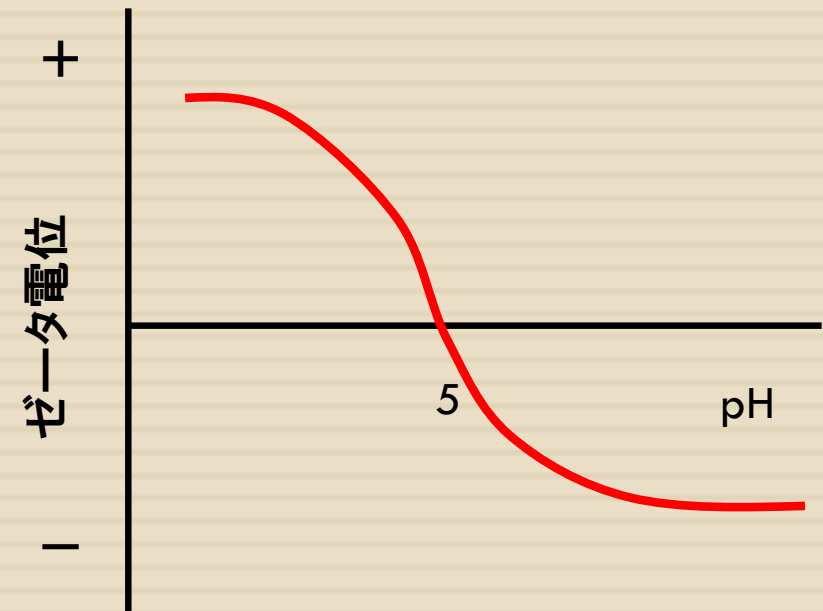


嬉野温泉名物
「温泉湯豆腐」

重曹 = 炭酸水素ナトリウム NaHCO_3

豆腐

- 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



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。



2023/6/6

豆腐 「急速凝集」の産物

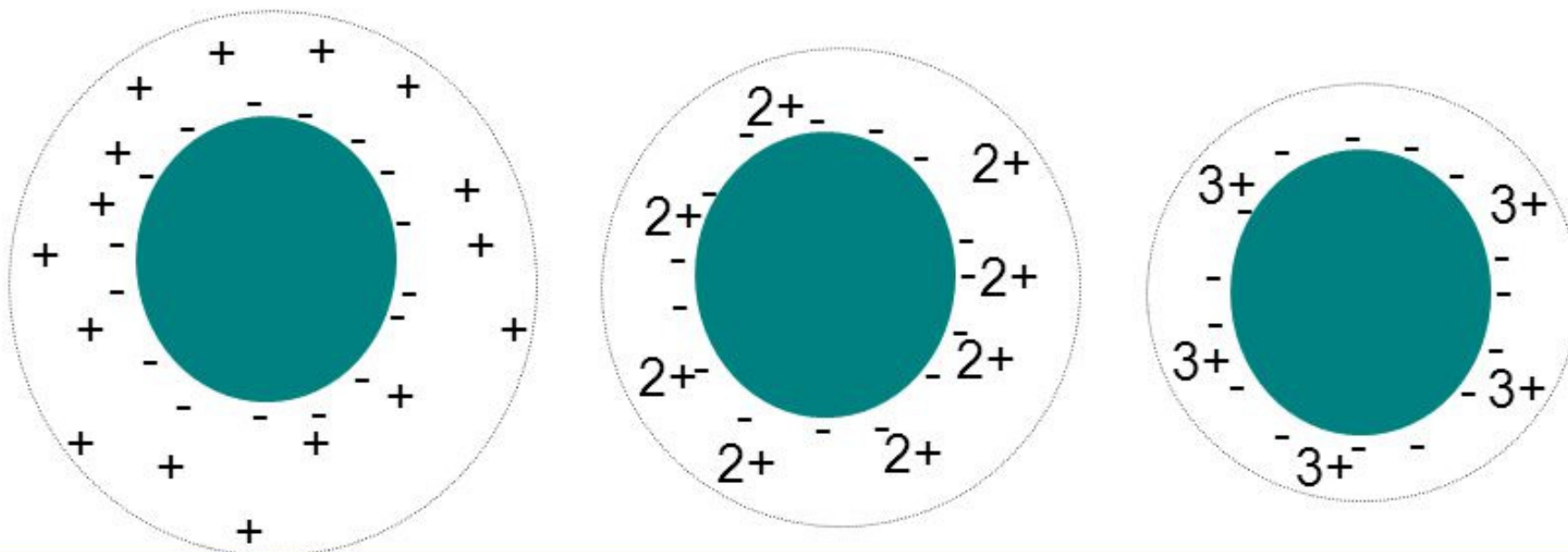
- 豆腐を作るといふか、固めるときにつかう、にがりの主成分は、塩化マグネシウムで少し硫酸マグネシウムなどが入っている。
- マグネシウムやカルシウムは、塩水の主成分のナトリウムと違って、イオンとしては、2価の陽イオンとなっていて溶けている。
- 硫酸マグネシウムの硫酸イオンは2価の陰イオン。
- 一般に物質が凝集をおこすときに、あるトリガー（引き金）があつて起こる。これを急速凝集といい、そのトリガーになるのが電解質イオン、つまり、塩。
- 牛乳からバターをつくる時、食塩を用いるが、それも同じ。

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・ハーディ型凝集という。

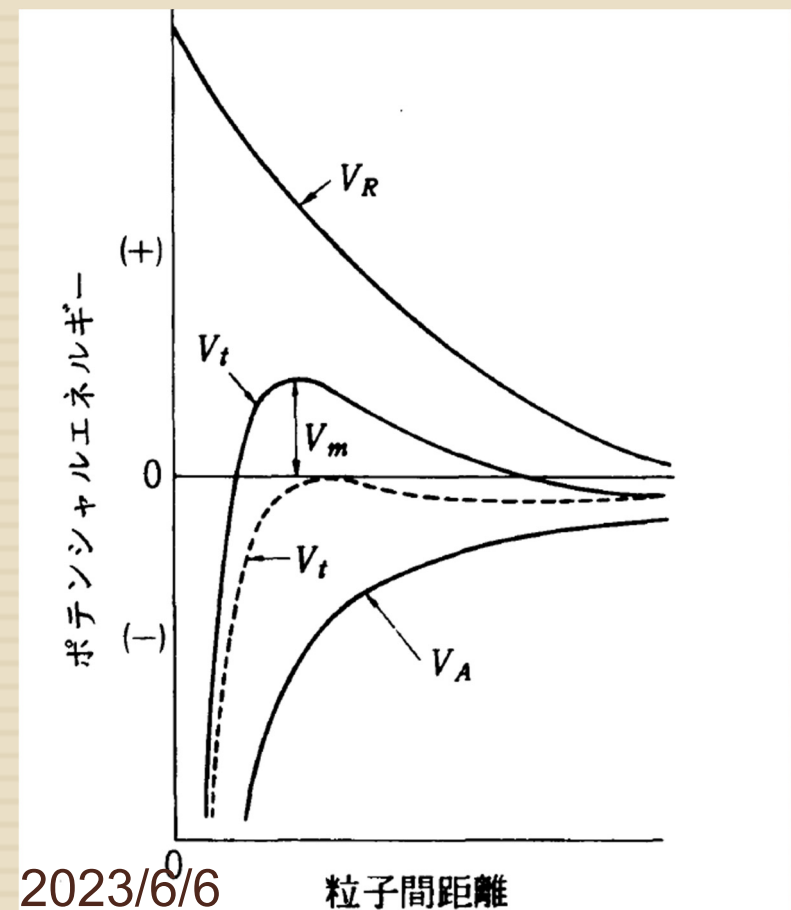
Schulze-Hardy則

- この経験則は、DLVO理論から理論的根拠を与えている。

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

- 電解質濃度を高めていくと、図の V_m となる場所が出現する。
そこが、臨界凝集電解質濃度となり、次の式で表せる。

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



2023/6/6

粒子間距離

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！

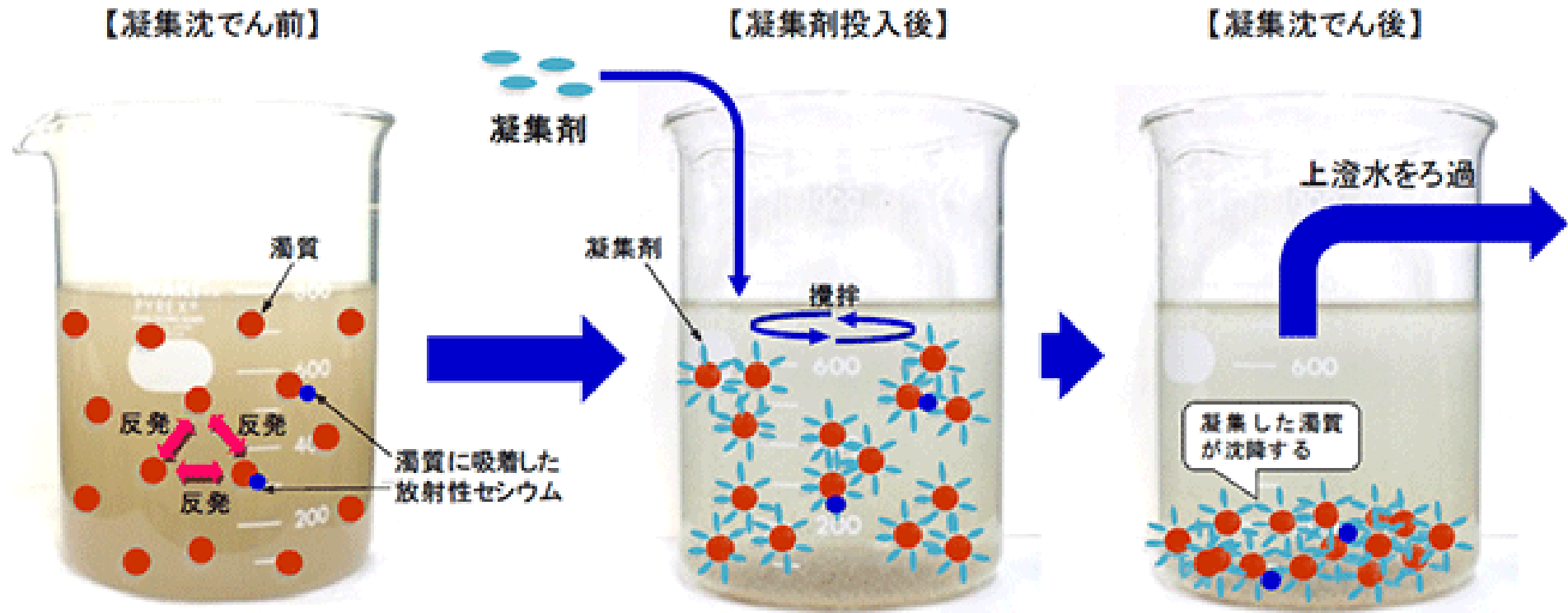
讃岐うどんに使う塩の量は
粉に対して3%以上

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。

凝集沈でん処理による放射性セシウムの除去



濁質は互いに反発しあって分散している。

凝集剤の作用により反発力が無くなる。

反発力がな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

2023/6/6

「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 !!!



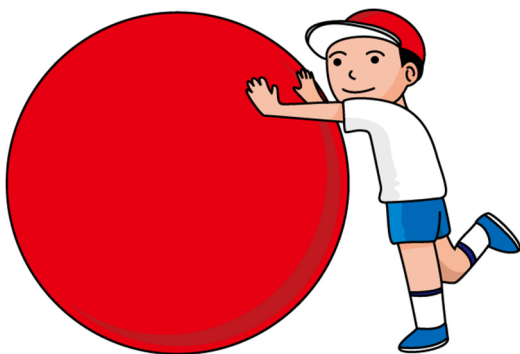
地球 12,000 km = 12 x 10⁹ mm

地球にある
ビー玉が見たい！

10⁹ 倍で観察



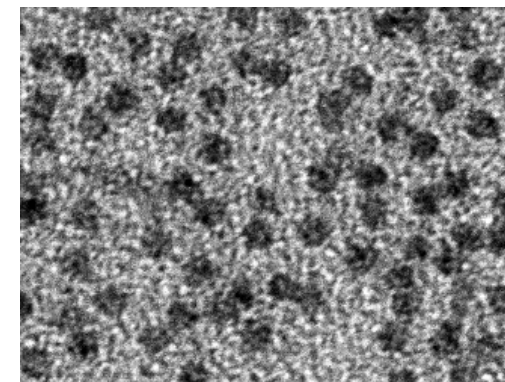
ビー玉 12 mm



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！

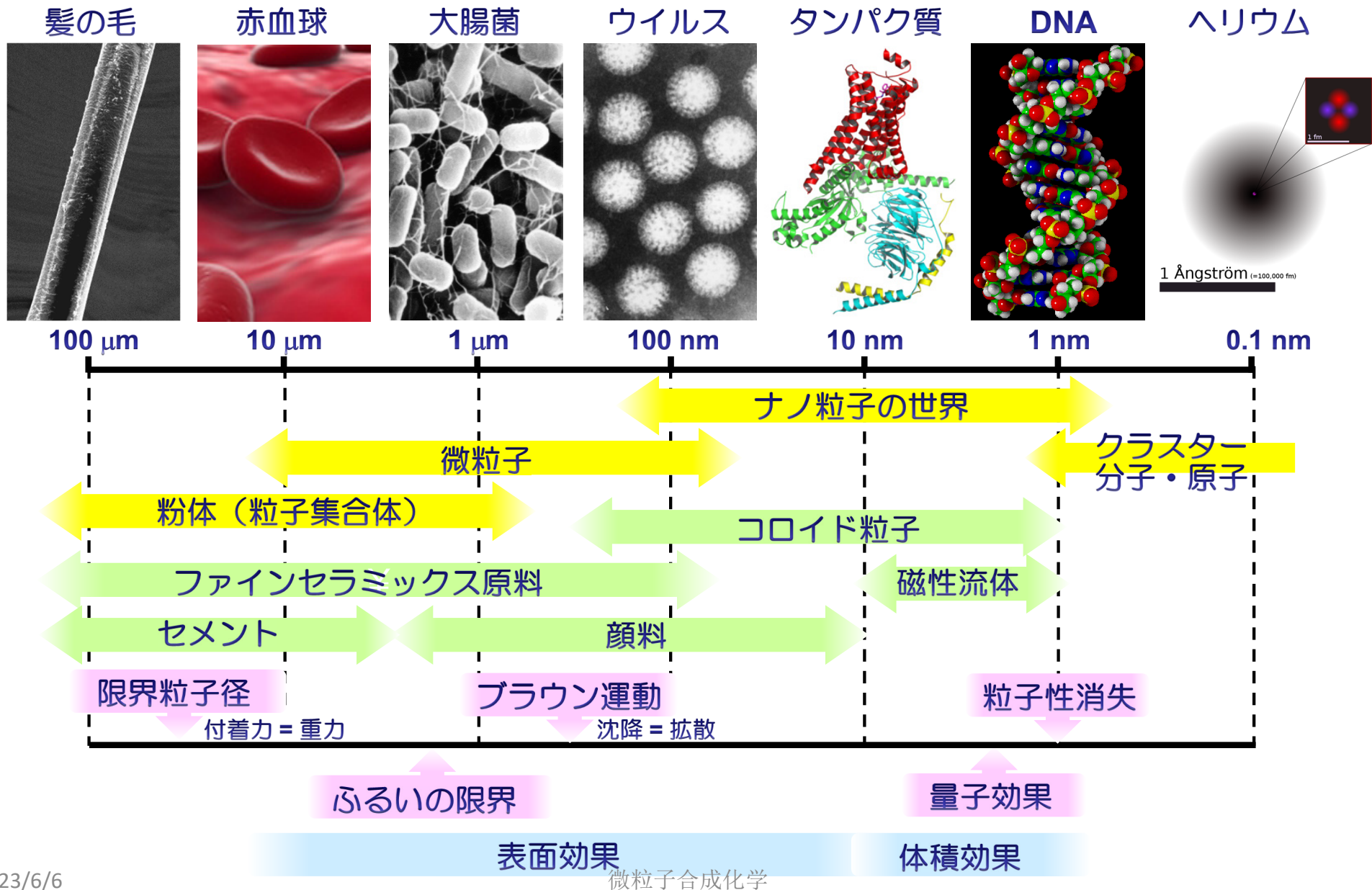
10⁹ 倍で観察



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

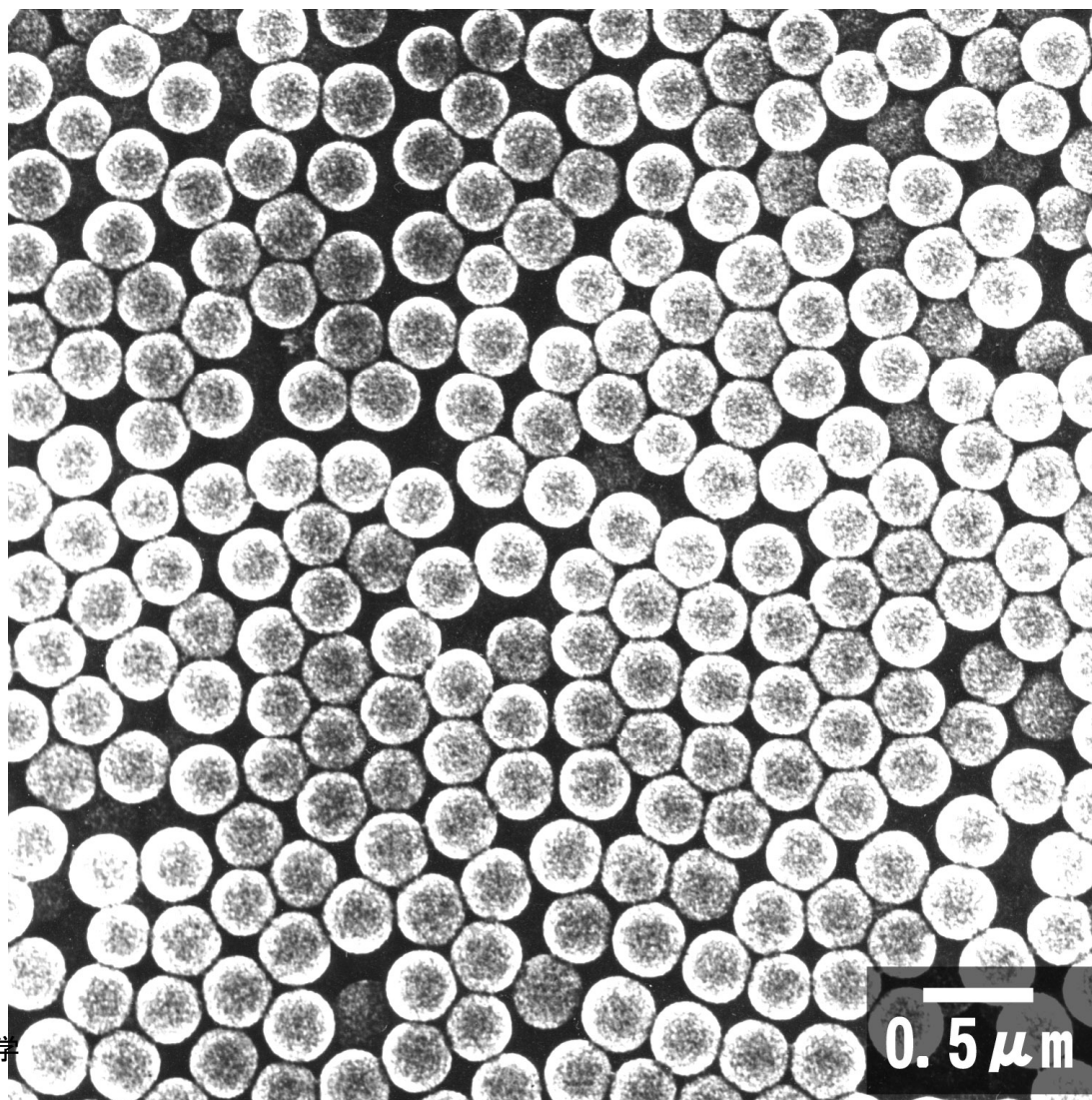
サイズ、形態、構造、組成が均一な粒子群

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

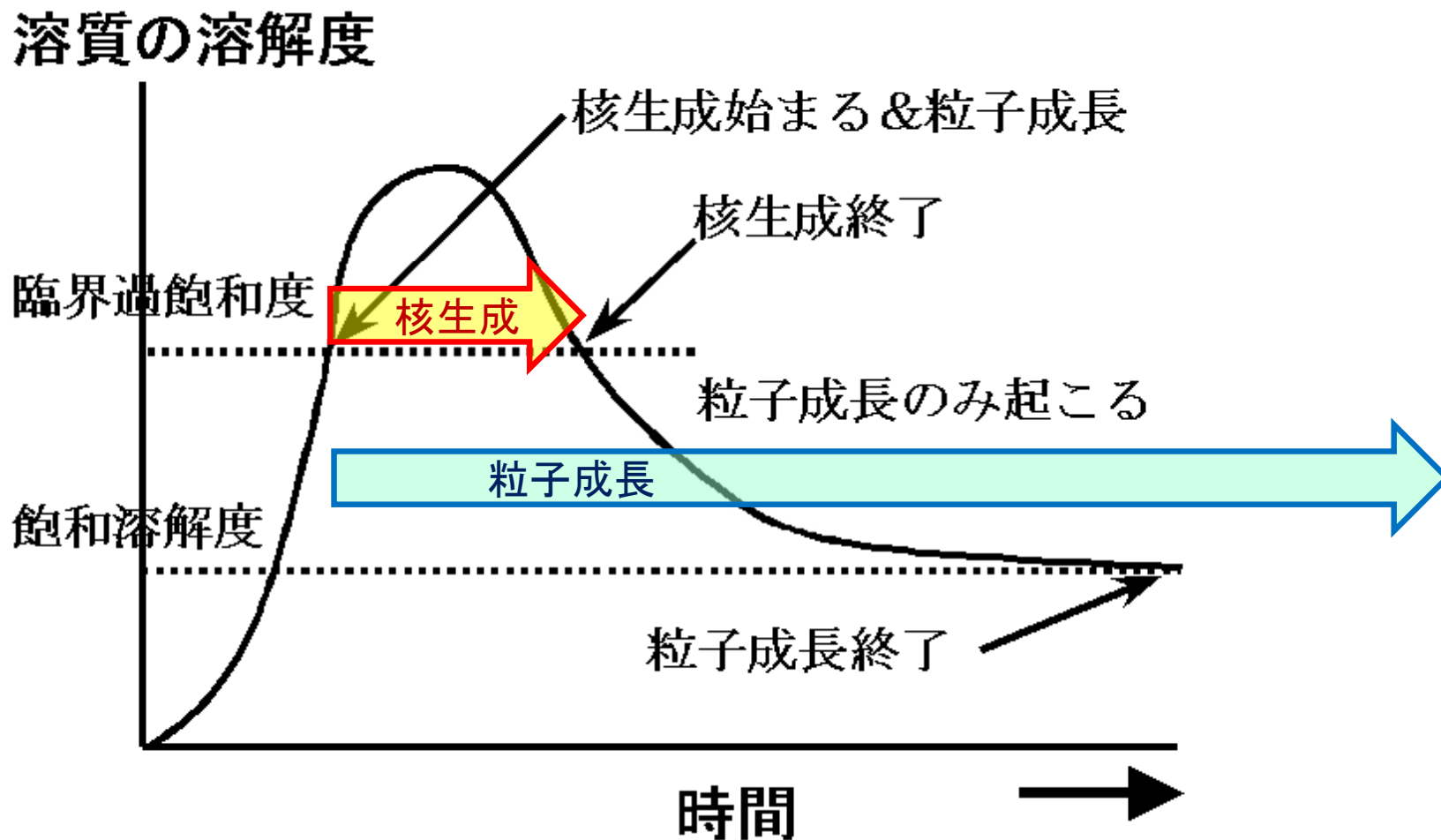
1. 核生成と粒子成長の分離
2. 粒子間凝集の防止
3. 粒子前駆体の確保

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

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

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

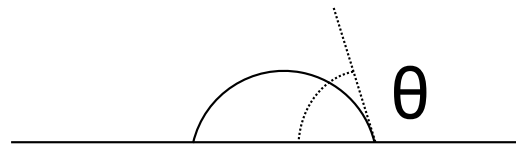
溶液中に n モルの溶質が析出し半径 r の結晶相(固相)が生成したとき(均一核生成)の自由エネルギー変化 $\Delta G(n)$ は

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

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。

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

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

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

保護コロイド

- 粒子表面に吸着させて凝集を防止

粒子固定

- ゲル網などに固定化してブラウン運動を抑制

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

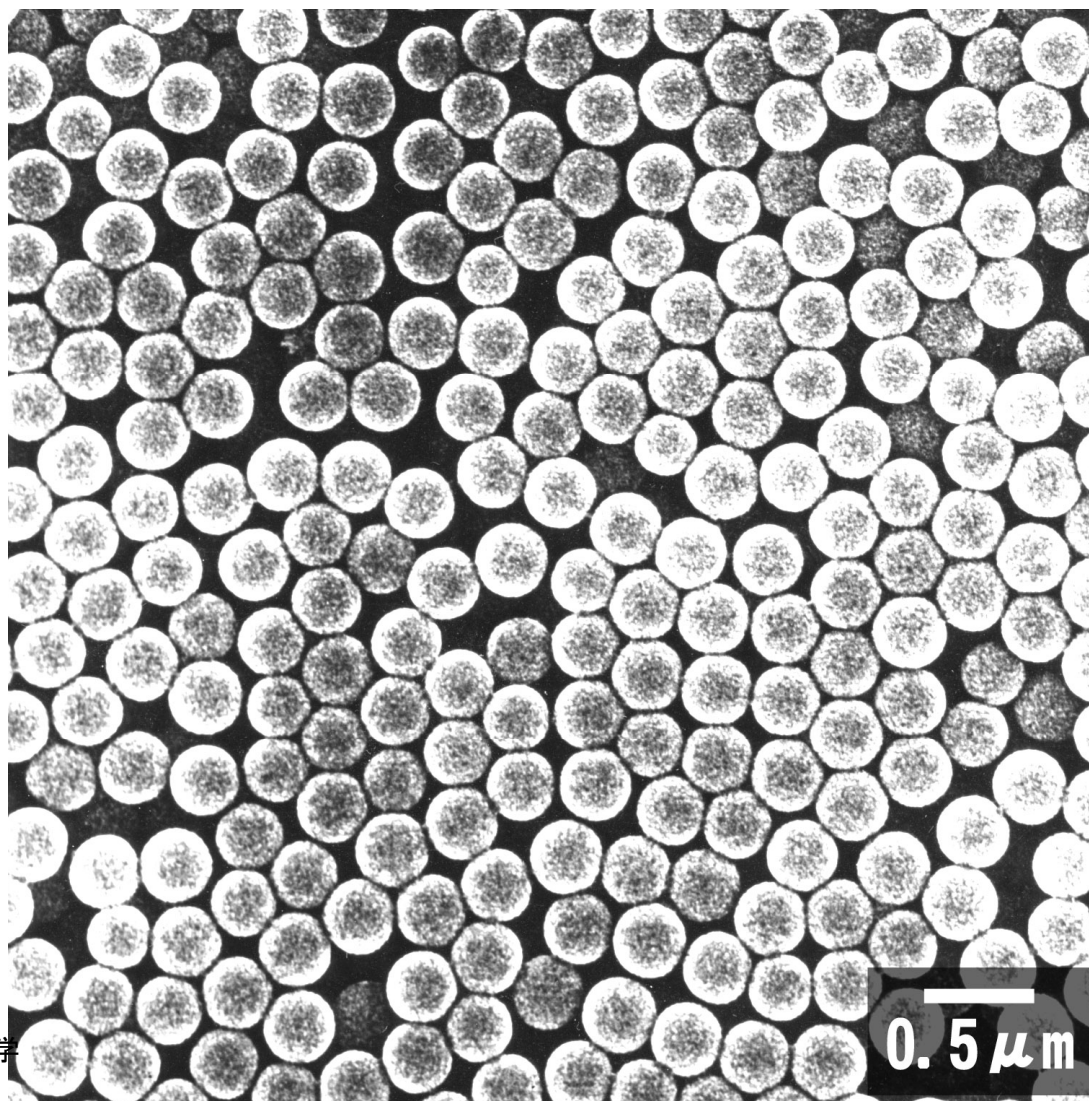
外部からの添加

- 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

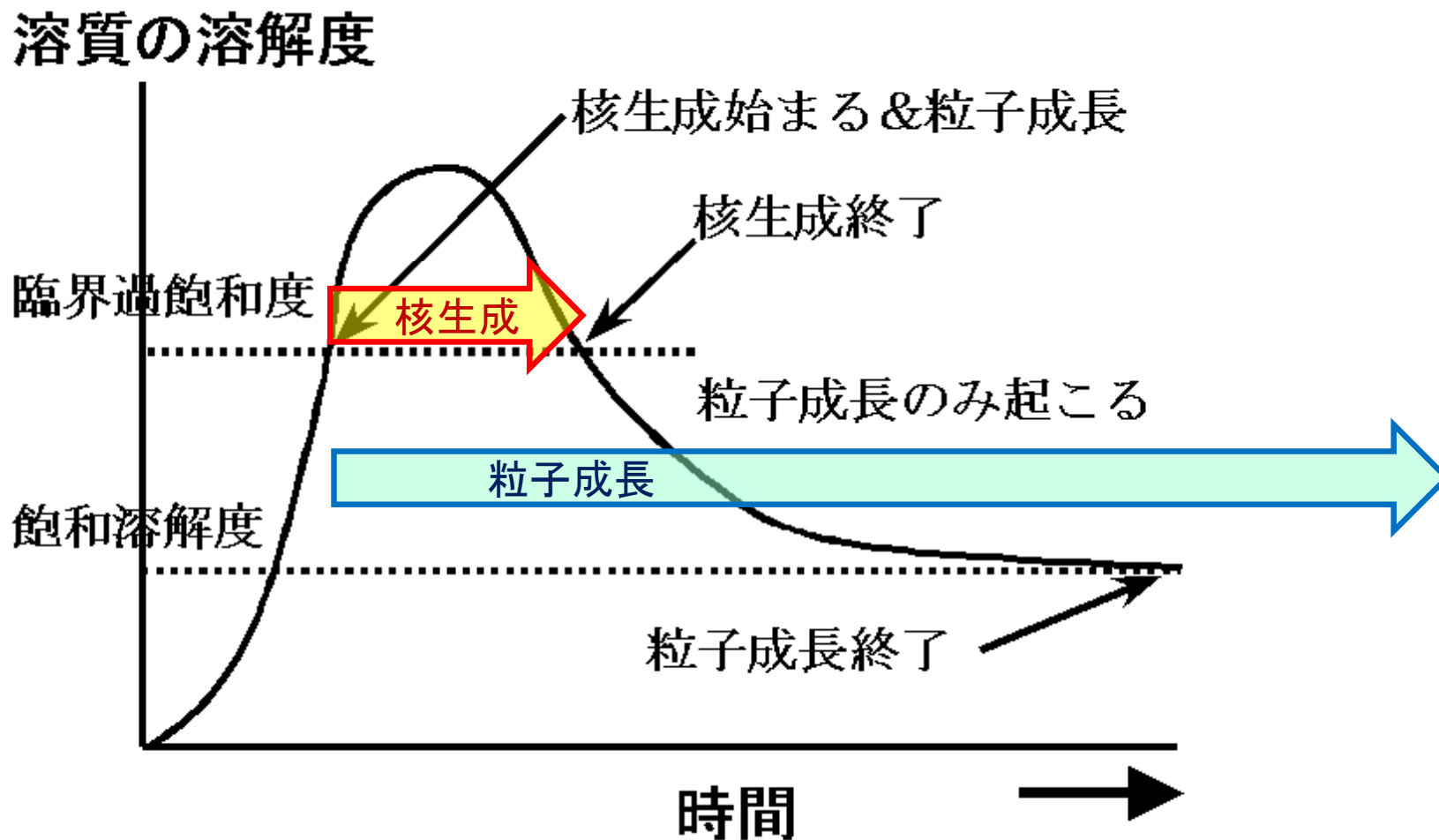
- Matijevicコロイドなどが有名

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。

ゲルソール法

東北大学多元研における研究

杉本名誉教授の下で研究開始！

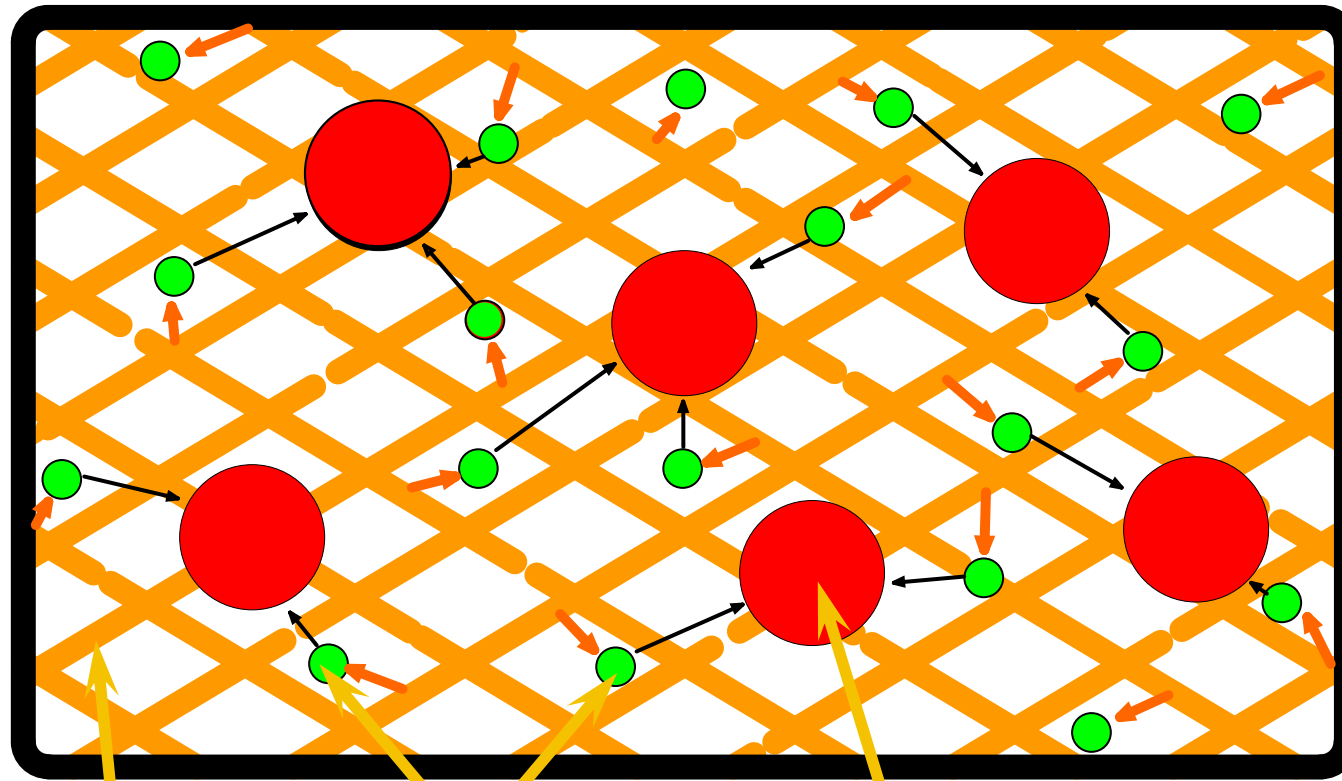
2023/6/6

微粒子合成化学

凝集防止機構

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

$\beta\text{-FeOOH}$ (中間生成物)のゲル網



ゲル網

モノマー

成長する粒子

例えば、ヘマタイト($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)粒子合成では前駆固体として濃厚な非晶質水酸化鉄ゲルを用い、非晶質水酸化鉄→含水酸化鉄(アカガナイト)→ヘマタイトの2ステップの相転移を経て生成する。この場合、中間生成物である含水酸化鉄がヘマタイト前駆体のリザーバーとなり、かつ凝集抑制効果を担っている。

また、ヘマタイトの形の制御は硫酸根、リン酸根などの吸着性イオンを共存させることにより達成される。

2023/6/6

リザーバーの選択

粒子成長中に溶質を供給

溶解度または溶解速度の十分低い固体または錯体を選ぶ

凝集防止の工夫

ゲル網の利用

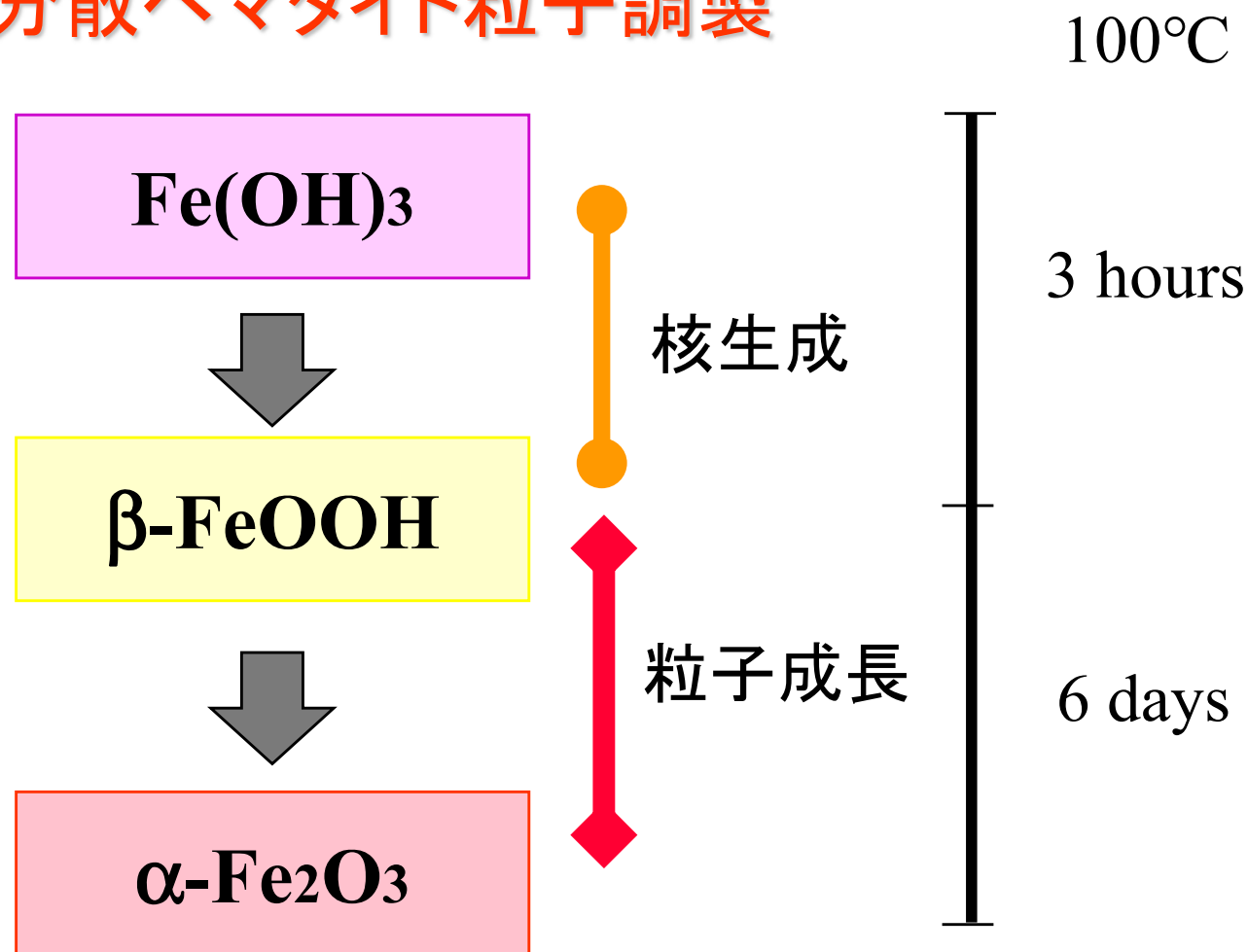
凝集防止剤の添加

- ゼラチンなどの保護コロイドの添加

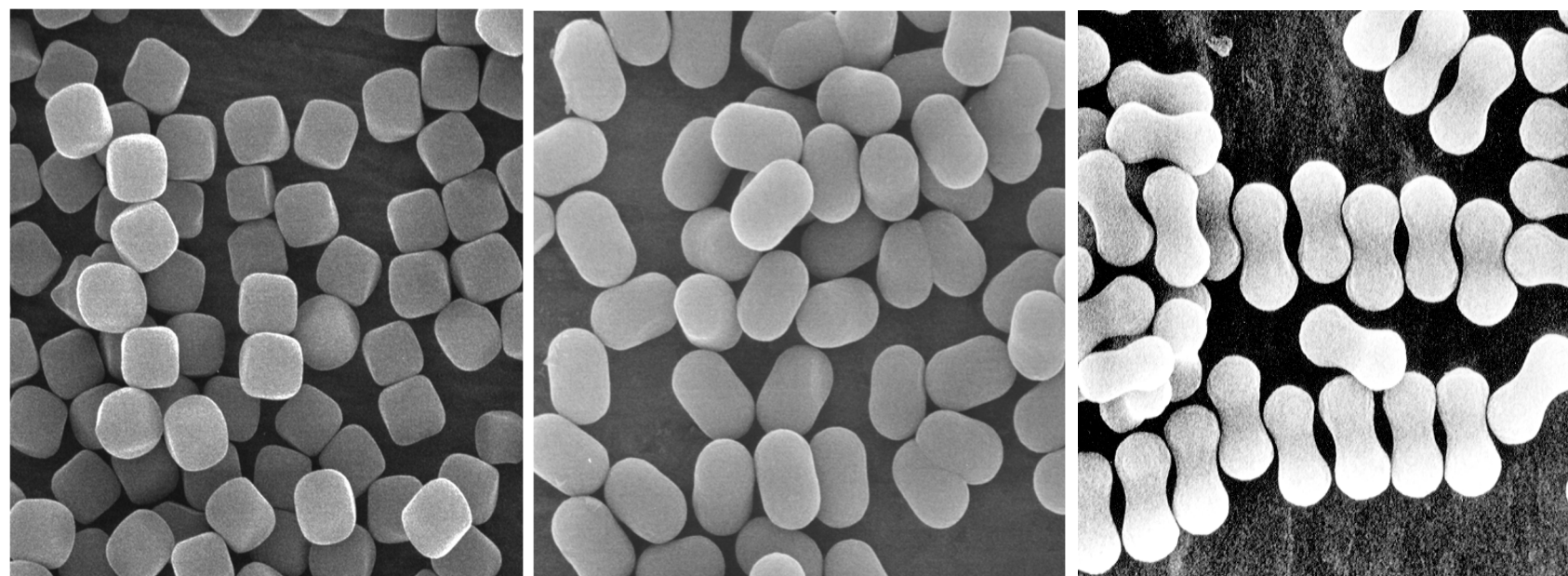
その1つの解決策:

ゲルゾル法

単分散ヘマタイト粒子調製



ゲルゾル法による
単分散ヘマタイト粒子の合成



2 μm

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

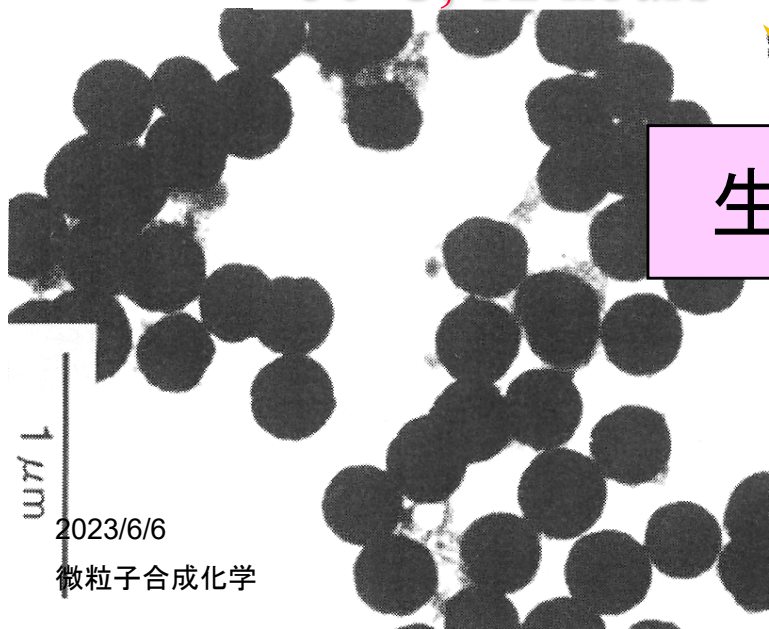
Ni(OH)₂ 懸濁液
With PEG

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)



2023/6/6

微粒子合成化学

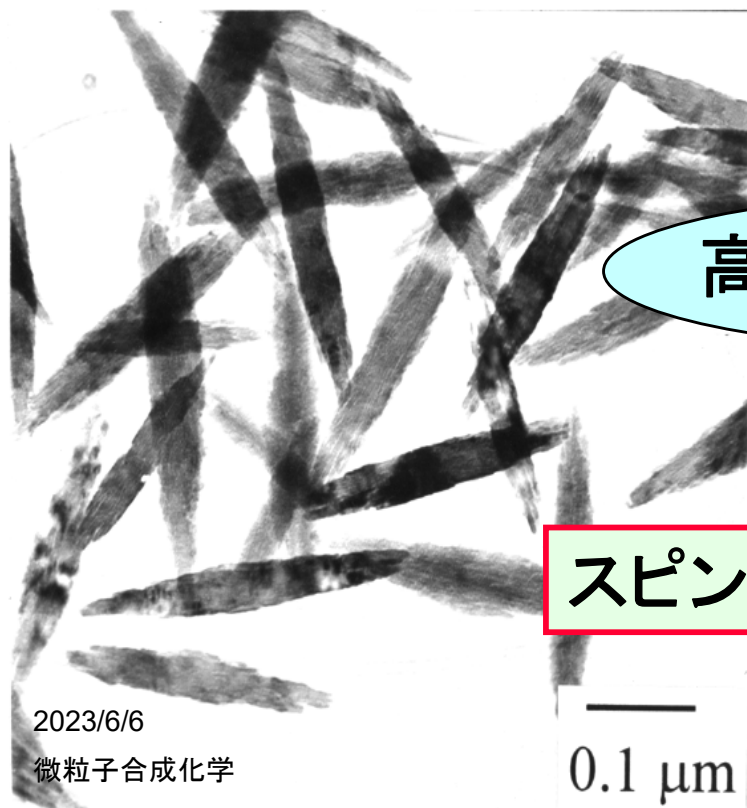
ゲル-ゾル法によるスピンドル型 均一チタニア粒子の合成

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

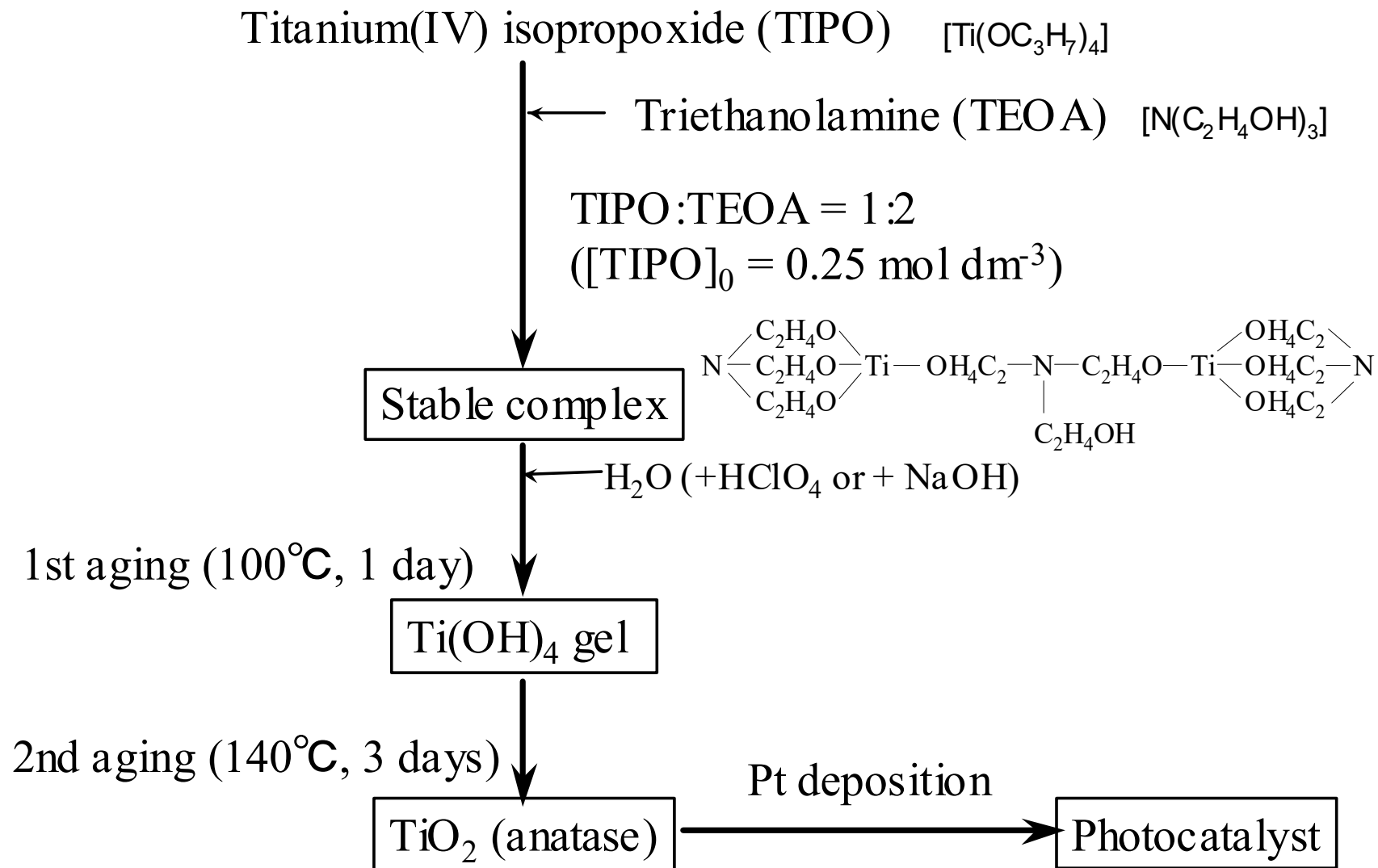
高粘性のゲル状物質

スピンドル型均一チタニア粒子



①

Gel-Sol process



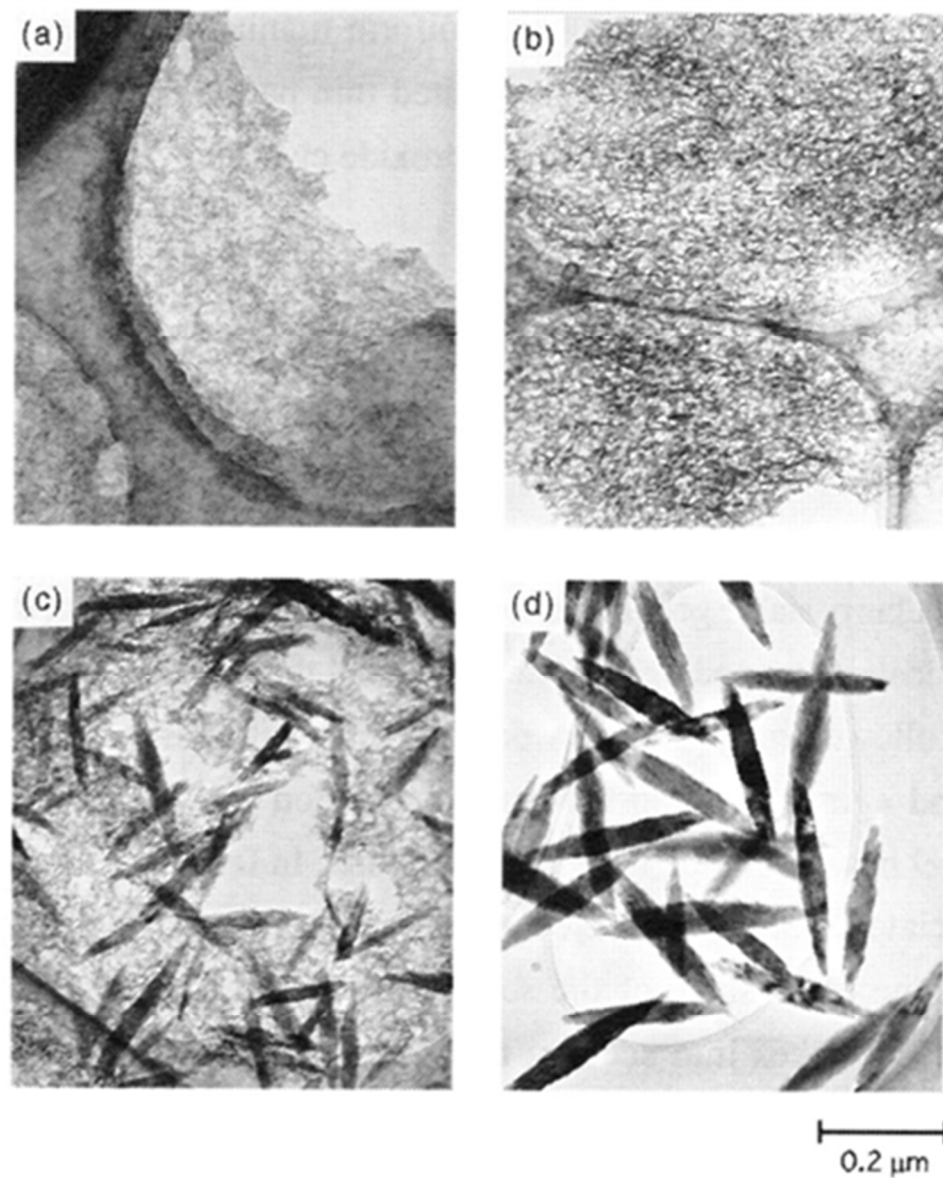
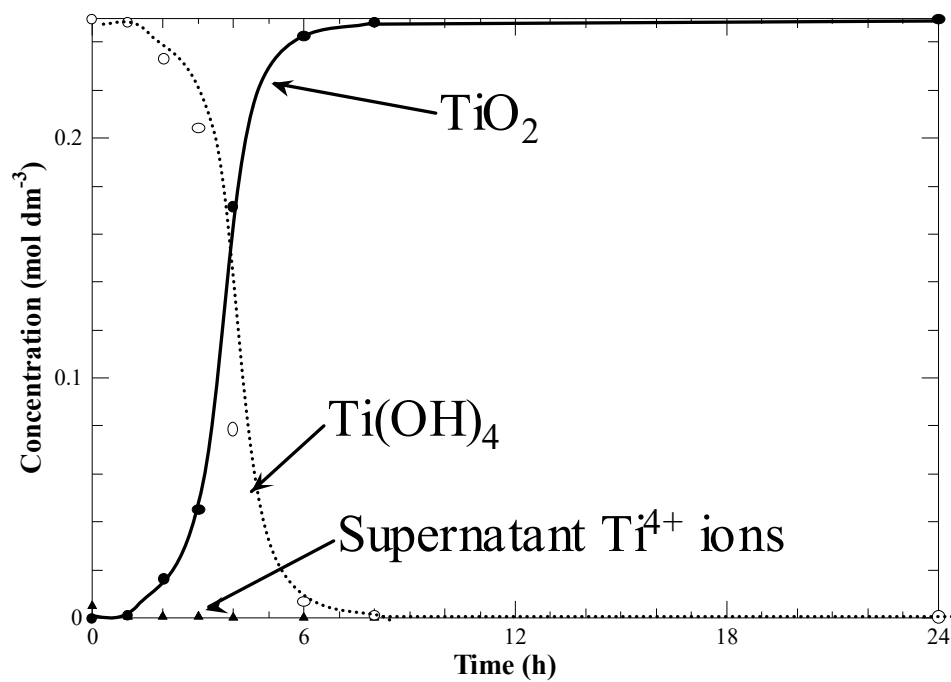


図3 スピンドルチタニア粒子合成の経時変化の様子。(a) 0, (b) 1日, (c) 2日, (d) 3日。

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



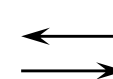
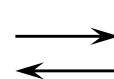
单分散金属硫化物粒子

Reservoir of M^{2+}

**Cd(OH)₂
or
Metal
chelates**



アンモニア錯体

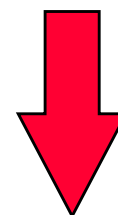


Reservoir of S^{2-}

TAA

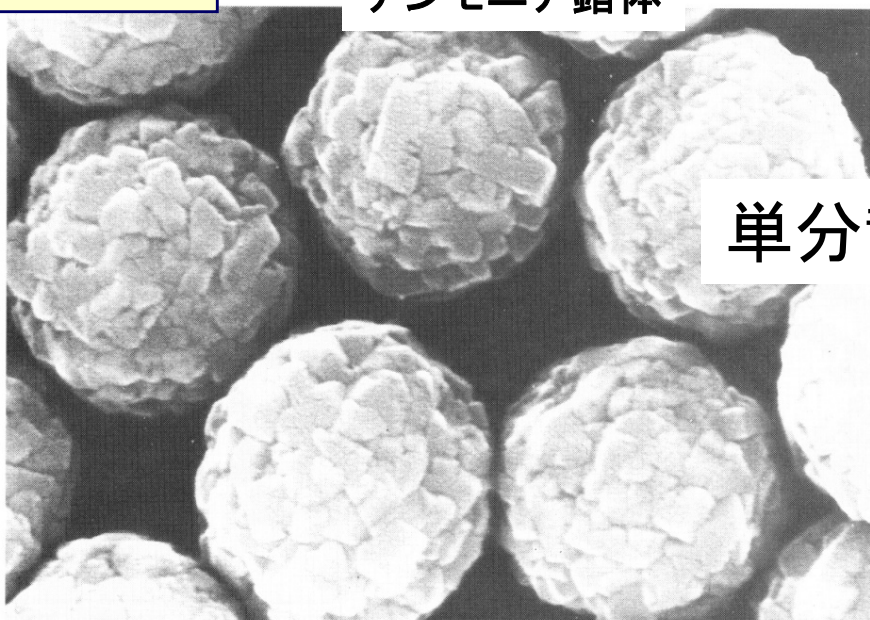
チオアセトアミド

Gelatin

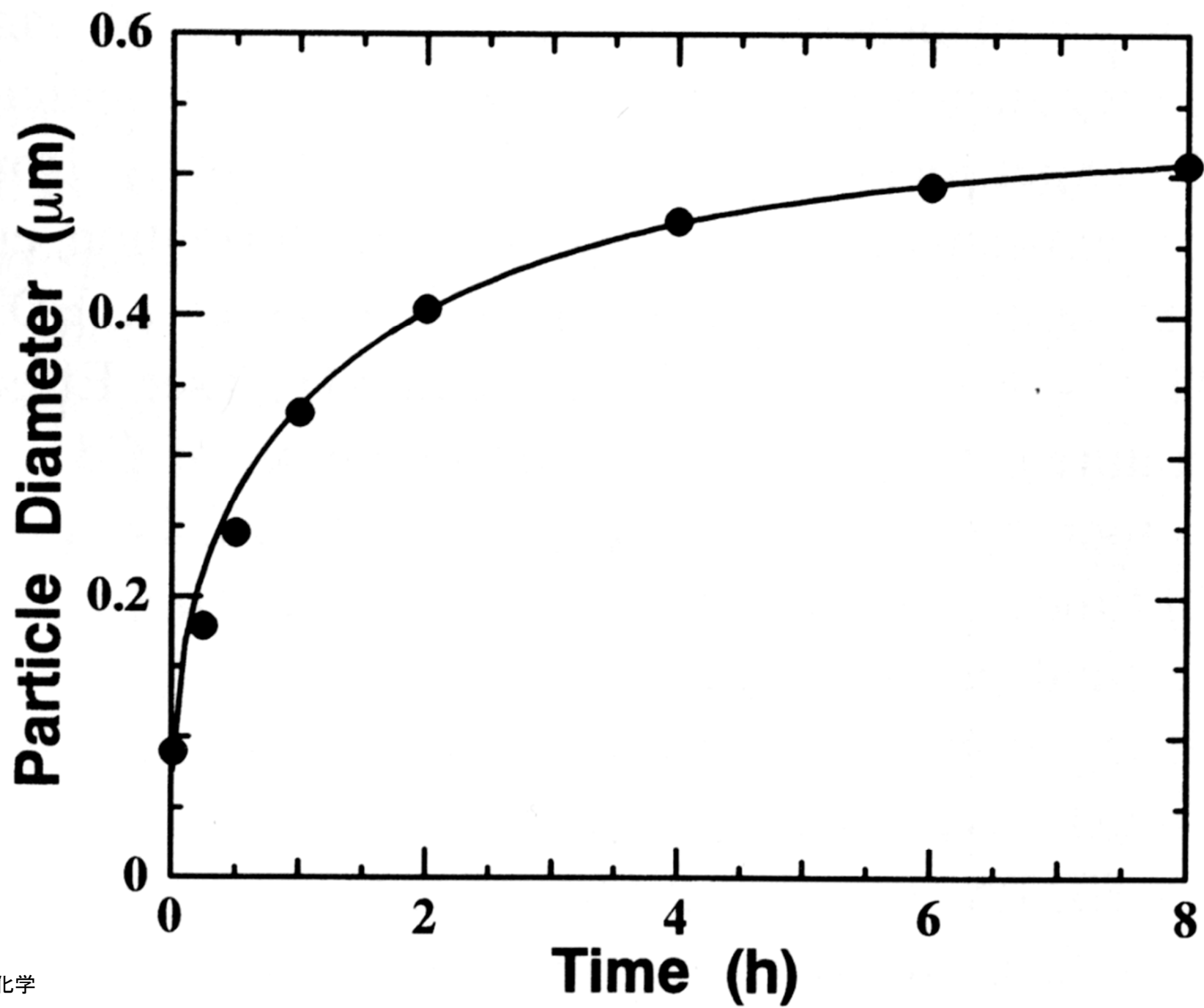


单分散硫化物粒子

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

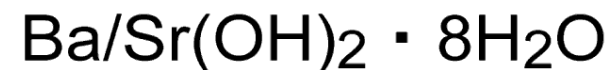
市販品は固相反応でつくっている

Synthesis method of BaTiO₃/SrTiO₃ fine particles

gel-sol method

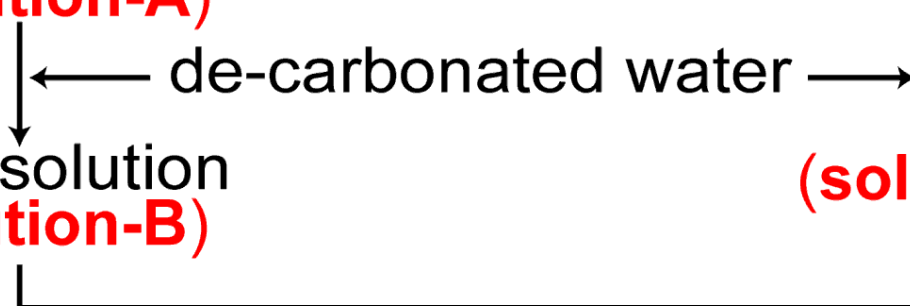


(solution-A)



Stock solution
(solution-B)

(solution-C)



gel formation

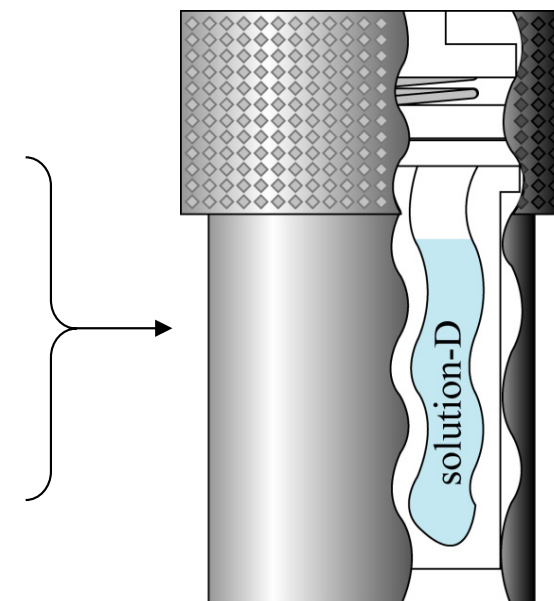
stirring: 10 min

aging: 1 h

(solution-D)

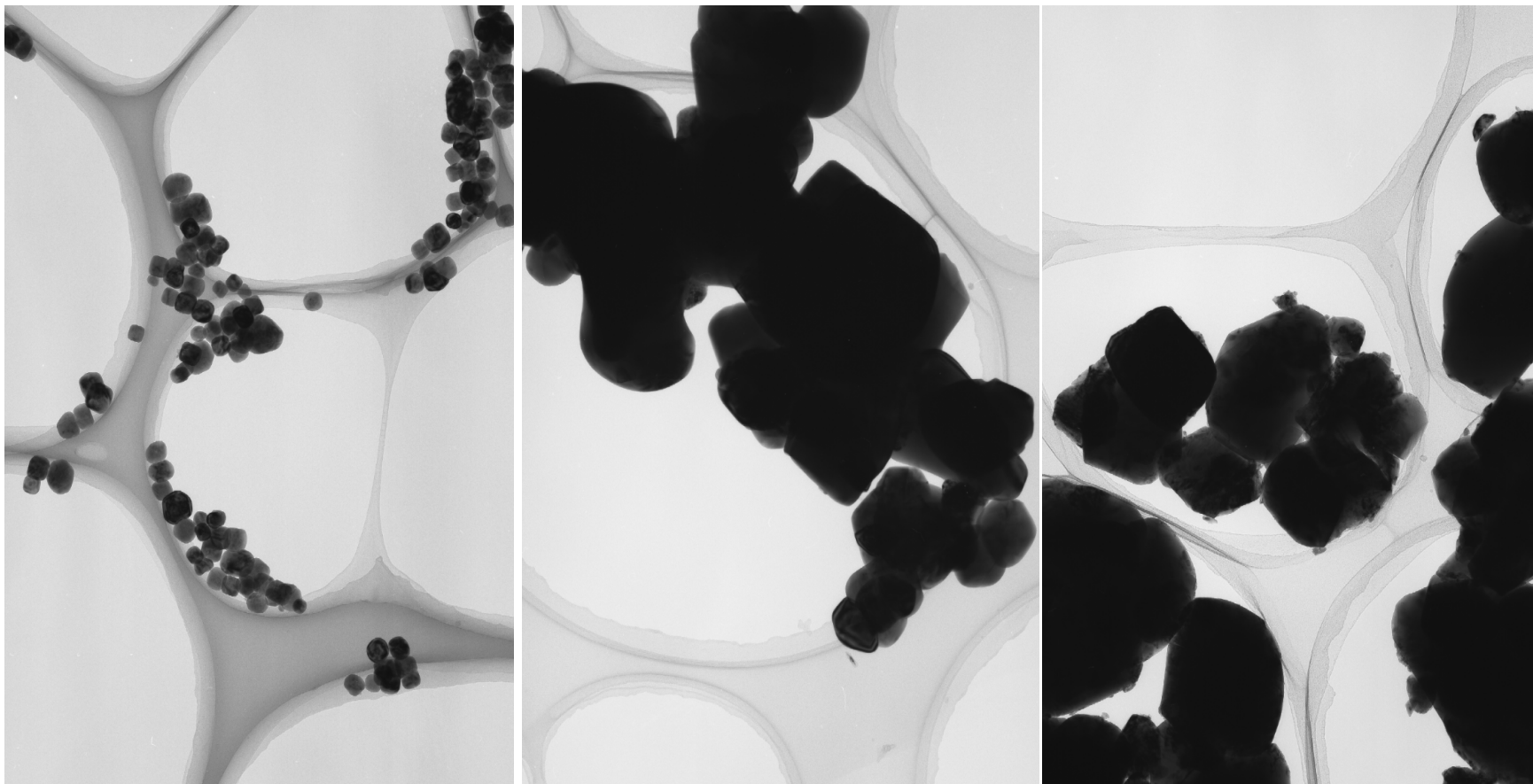
Aging (250 °C for 3 hours)

BaTiO₃/SrTiO₃ fine particles



Schematic drawing of reaction vessel (autoclave)

Cubic BaTiO_3



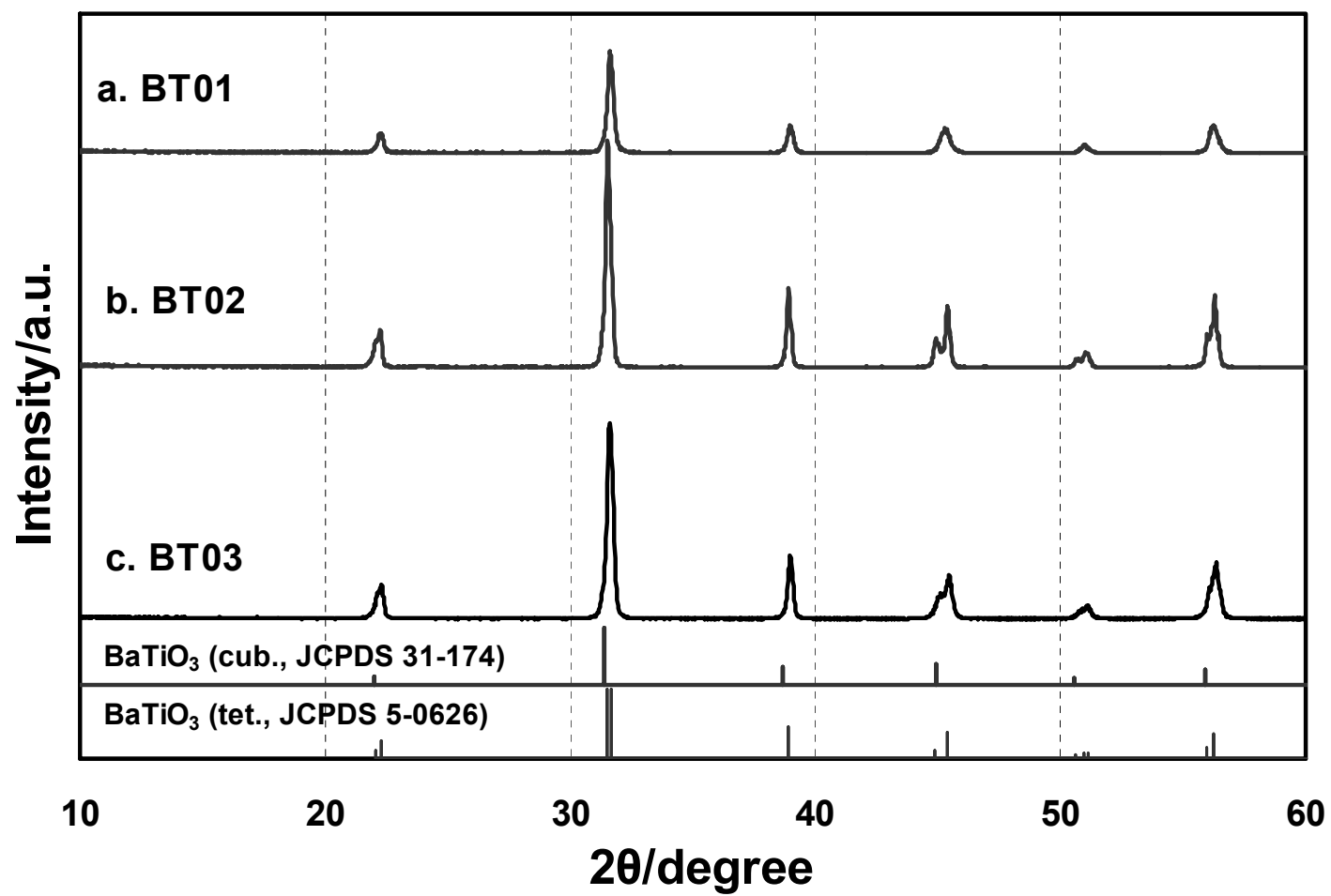
本研究で合成した
BT01

BT02 市販品
(High Purity Chemicals)

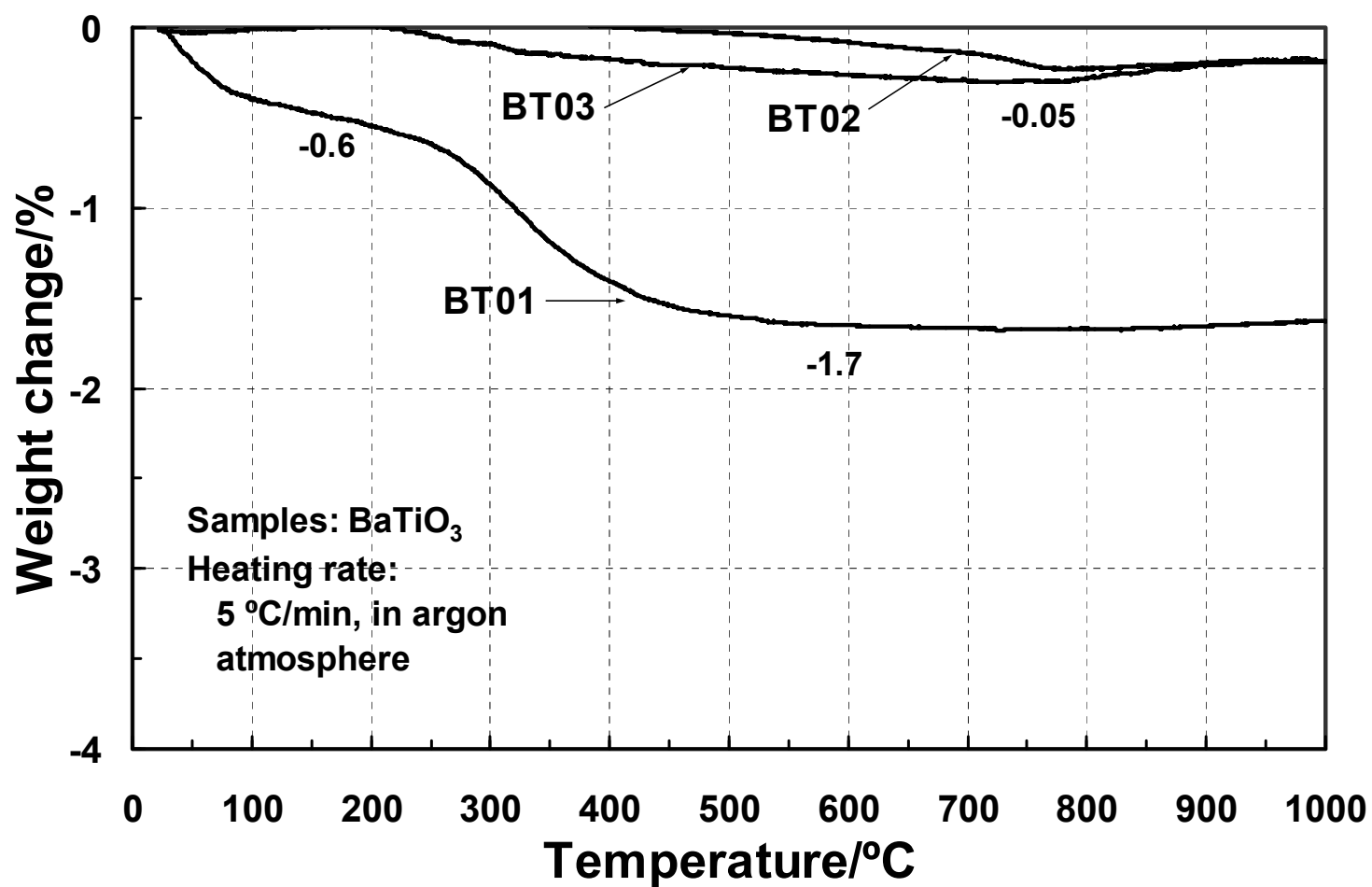
BT03
(Wako Pure Chemicals)

200 nm

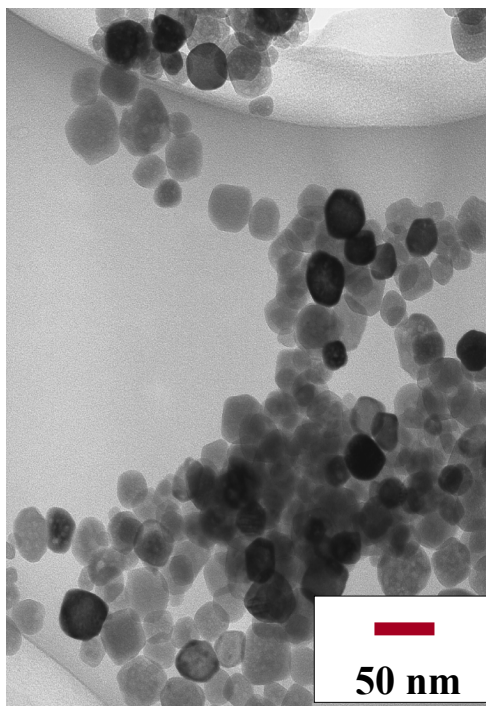
XRD



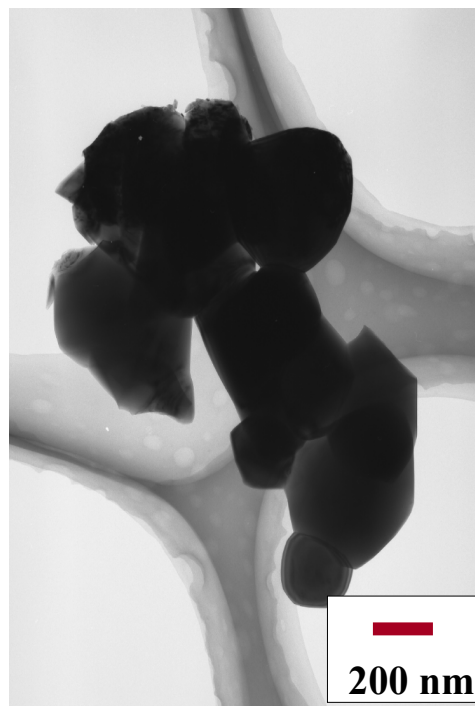
TG curves in Ar



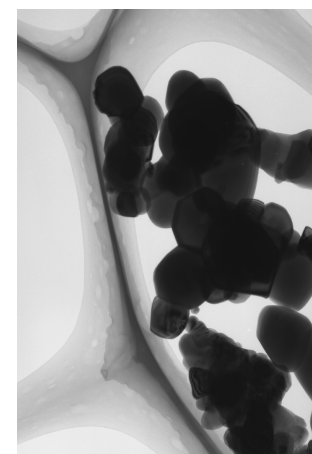
Cubic SrTiO₃



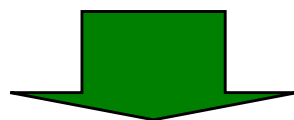
SR-01



SR-02 市販品

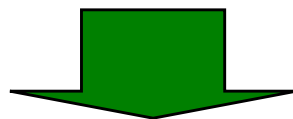
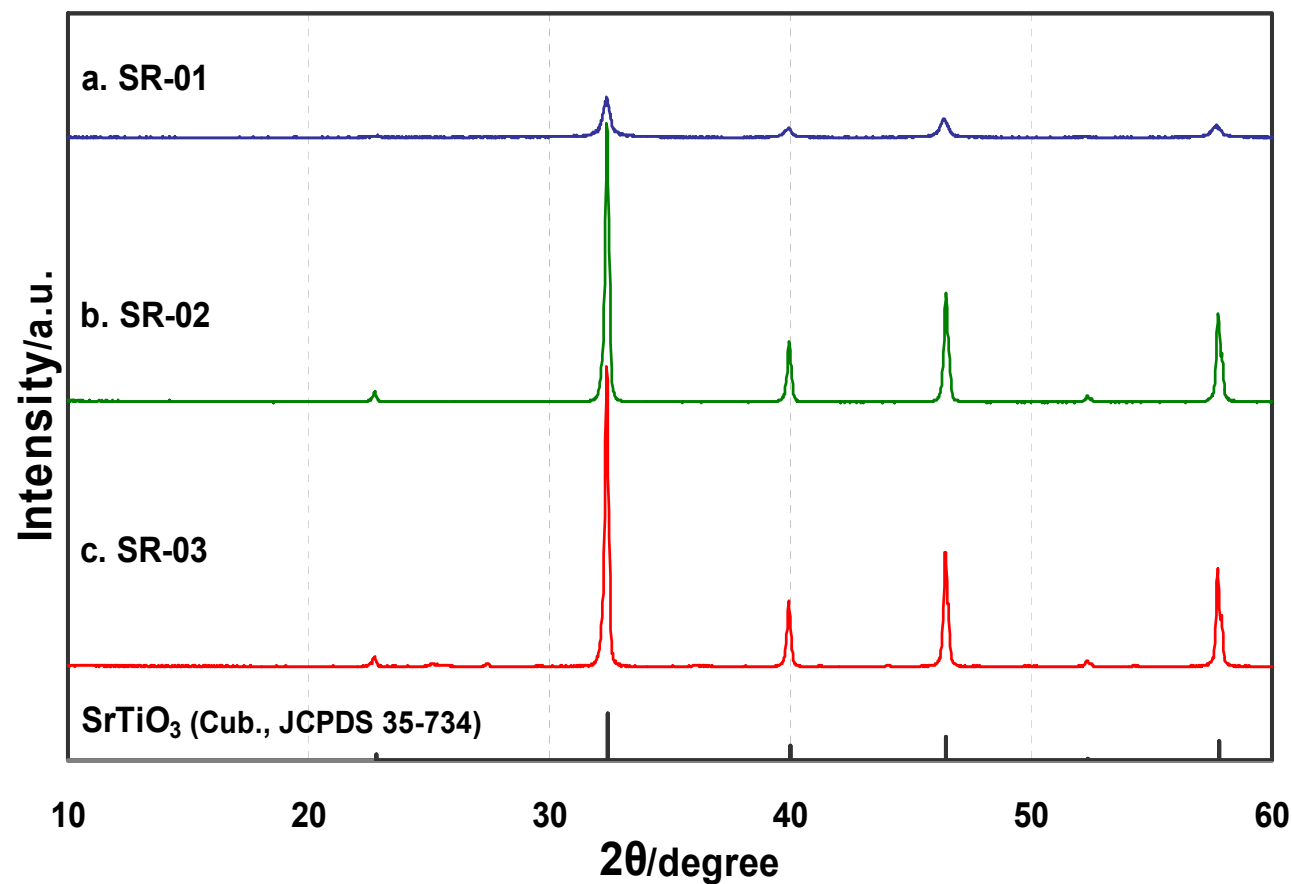


SR-03



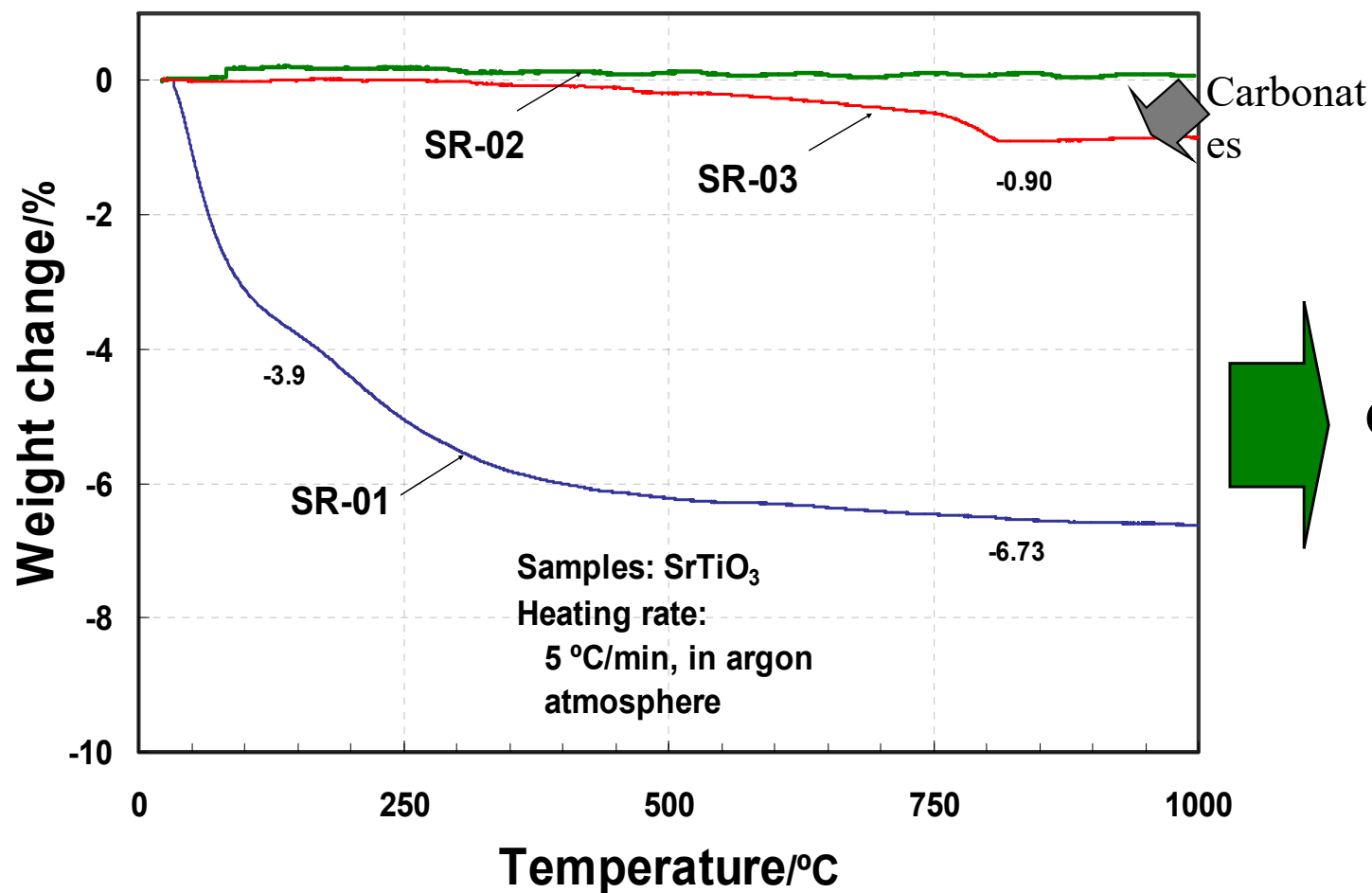
The particle size of SR-01 is smaller than 40 nm.

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。