

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 触媒とは？
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

単分散粒子とは

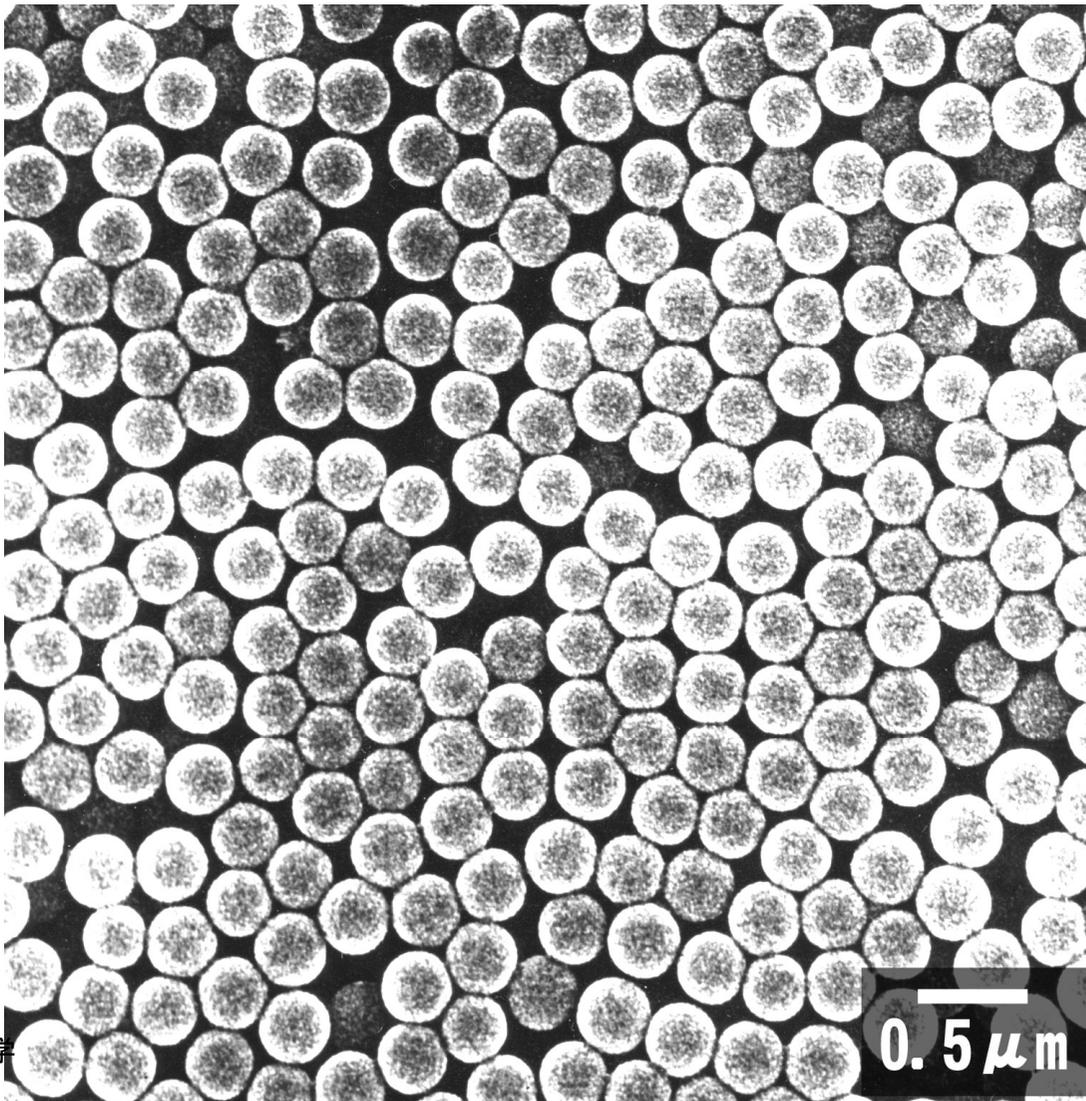
サイズ、形態、構造、組成が均一な粒子群

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

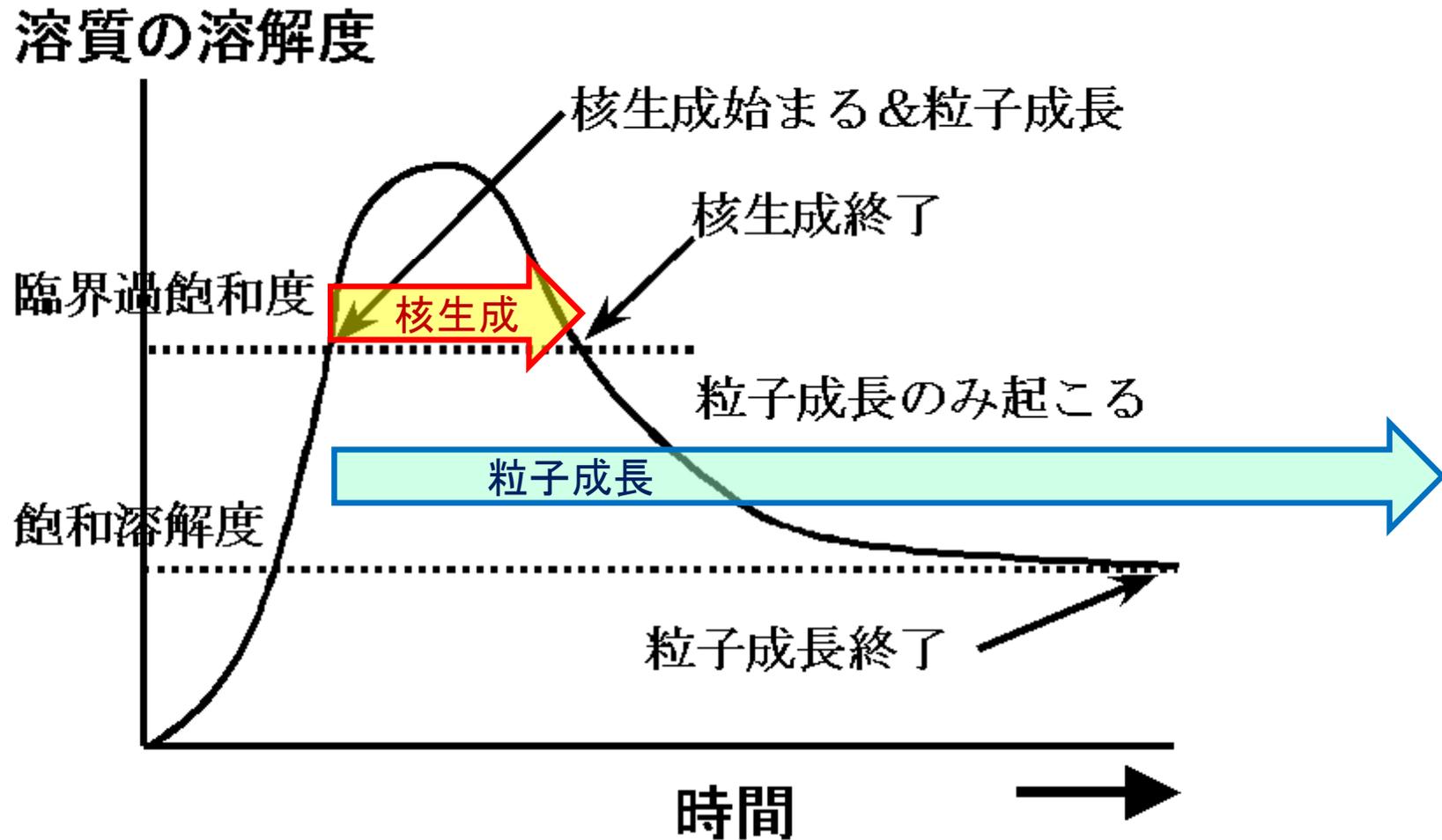
1. 核生成と粒子成長の分離
2. 粒子間凝集の防止
3. 粒子前駆体の確保

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。

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

Gibbs-Thomson 効果

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

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

ゲルソール法

東北大学多元研における研究

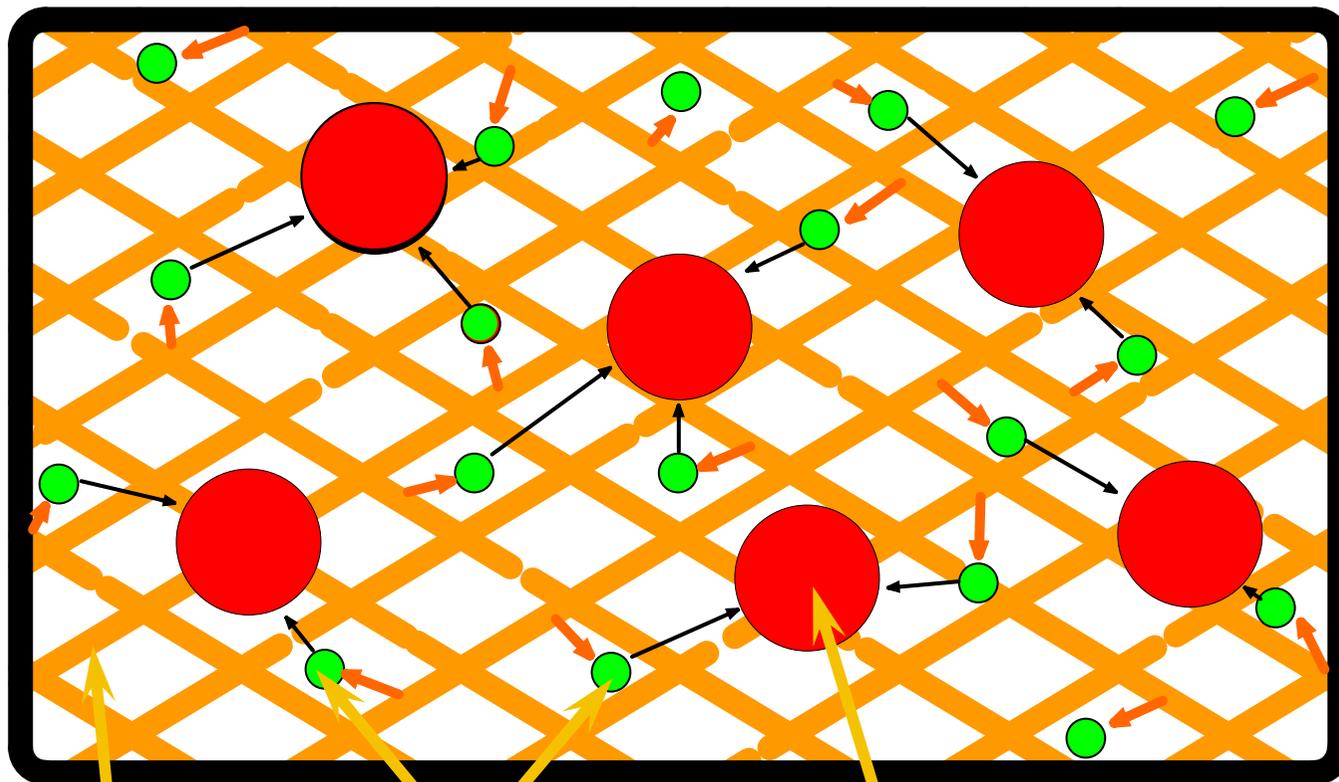
杉本，村松，蟹江による，ユニークな単分散粒子合成法！

2023/6/27

微粒子合成化学

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 $\text{Fe}(\text{OH})_3$

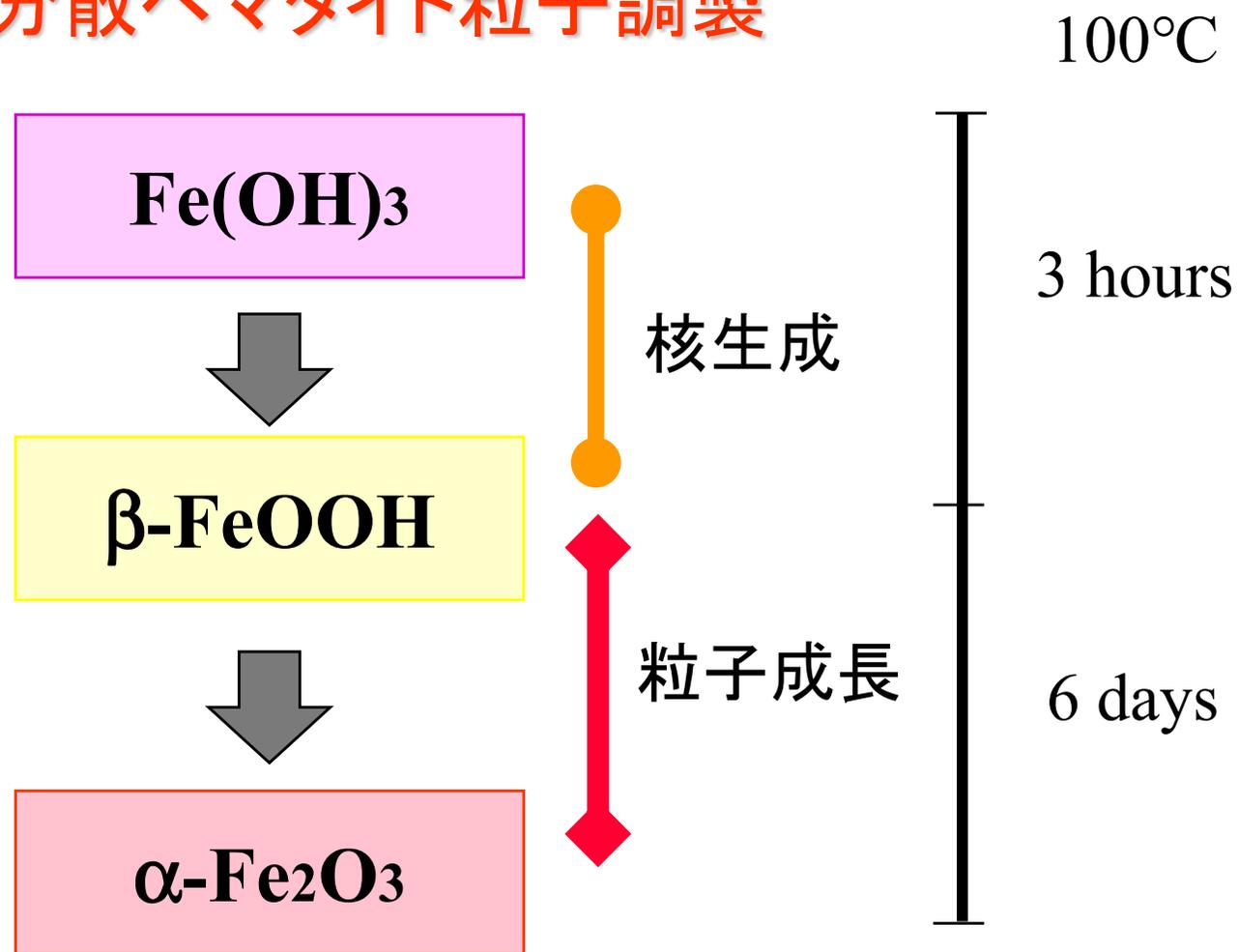
↓
含水酸化鉄(アカガナイト)
 $\beta\text{-FeOOH}$

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

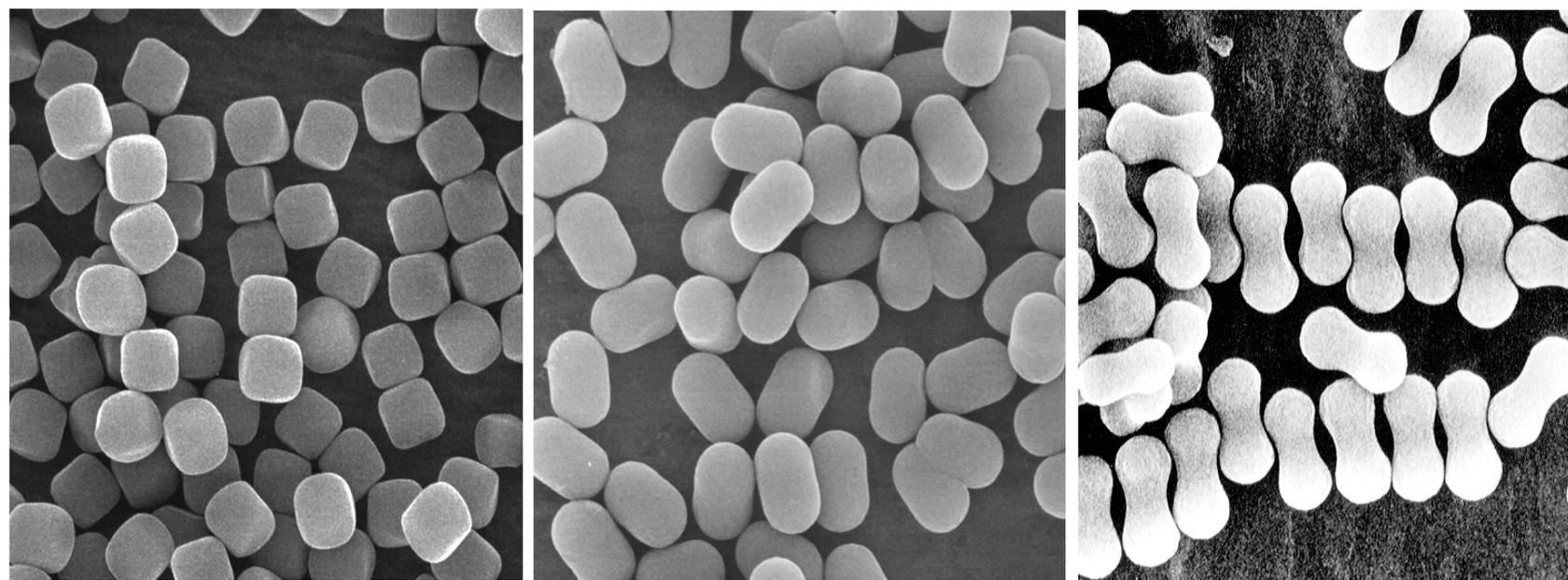
溶解・再析出機構

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

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。

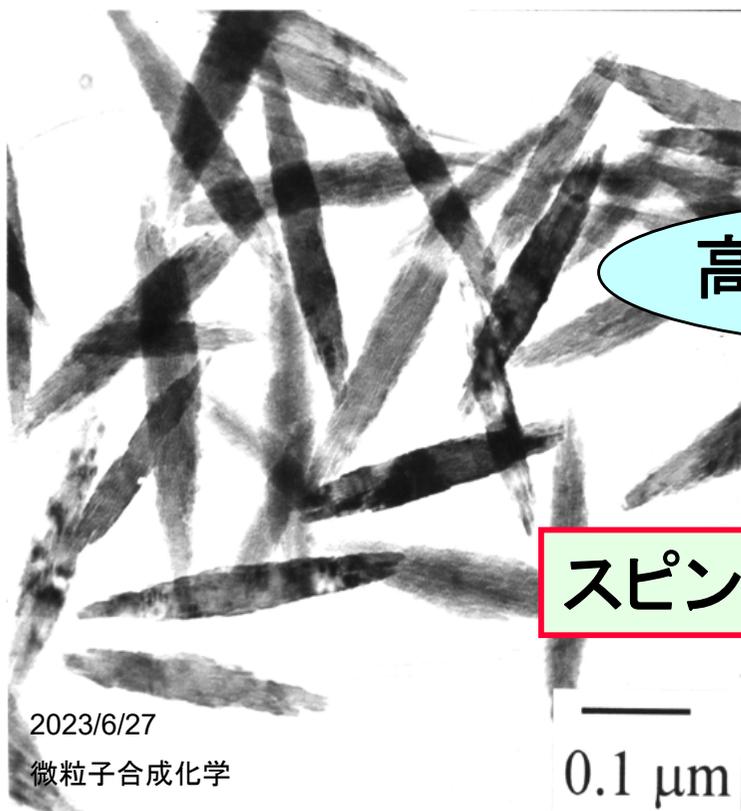
ゲル-ゾル法によるスピンドル型 均一チタニア粒子の合成

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



2023/6/27

微粒子合成化学

0.1 μm

Titanium(IV) isopropoxide (TIPO)



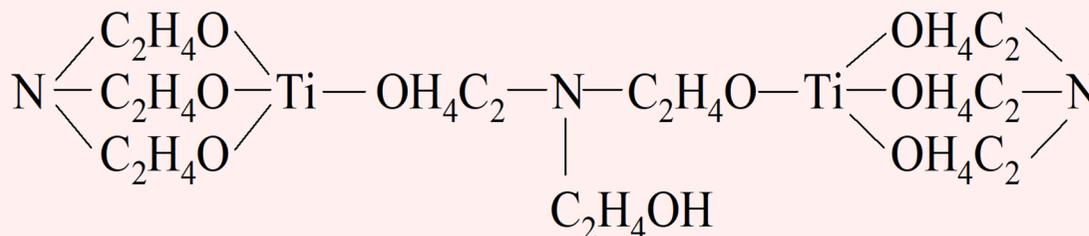
Triethanolamine (TEOA)



TIPO:TEOA = 1:2

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

Stable complex



$$\text{H}_2\text{O} (+\text{HClO}_4 \text{ or } +\text{NaOH})$$

Shape controller

1st aging (100°C, 1 day)

$$\text{Ti}(\text{OH})_4 \text{ gel}$$

2nd aging (140°C, 3 days)

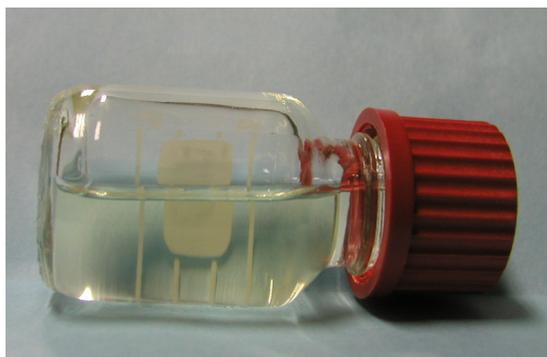
$$\text{TiO}_2 \text{ (anatase)}$$

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

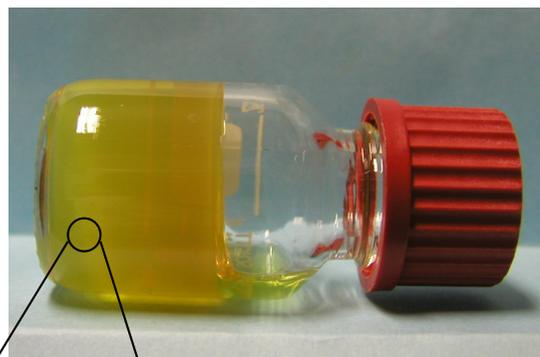
Synthesis of Monodispersed Anisotropic TiO₂ Particles

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

Synthesis of Monodispersed Anisotropic TiO₂ Particles



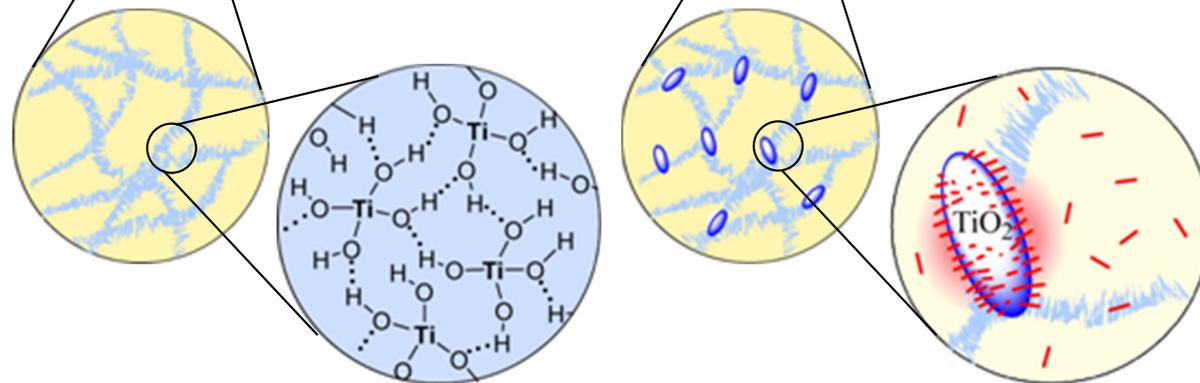
100
°C
24 h



140 °C



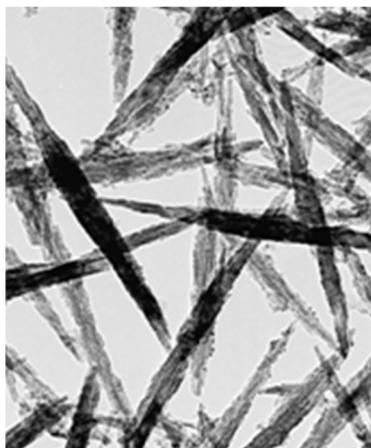
- Ti(OPrⁱ)₄
- Stabilizer (N(CH₂CH₂OH)₃)
- **Shape Controller**
(Amine, Amino Acid)
- pH Controller



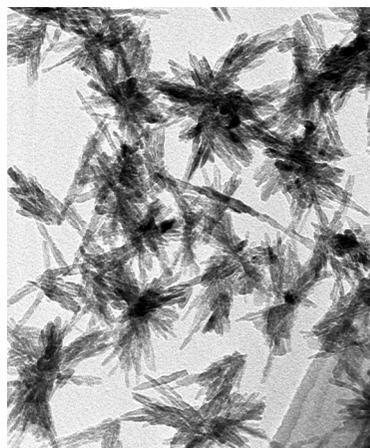
Gel Formation by H-Bonding
Network of Ti(OH)₄

Sol Formation by
Crystal Growth

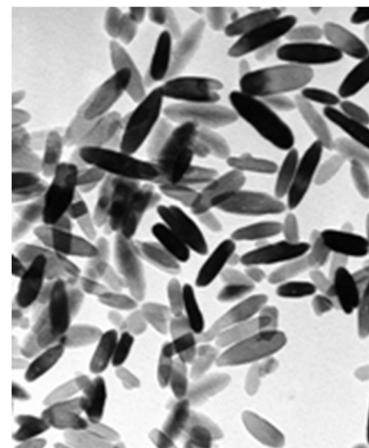
Anisotropic TiO₂ Particles Obtained by the “Gel-Sol” Method



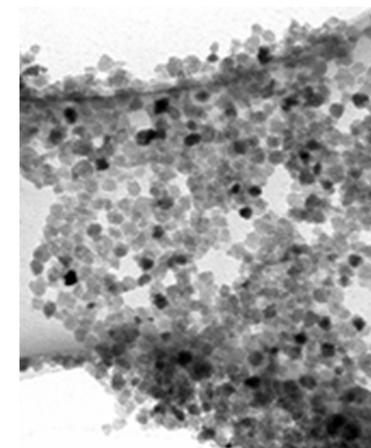
Ethylenediamine
Init pH: 10.5



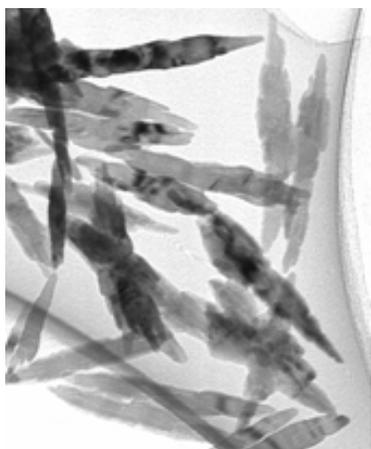
Ethylenediamine
Init pH: 10.5, Seeds



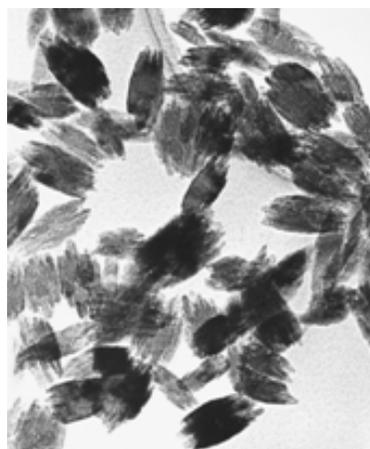
Succinic Acid
Init pH: 10.5



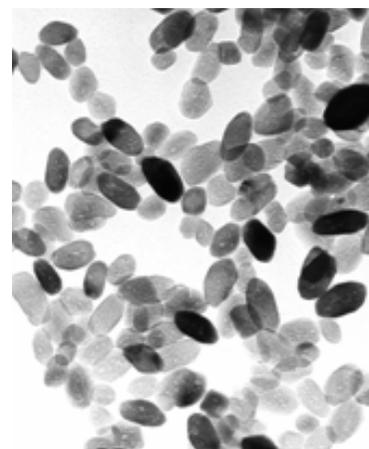
Gluconic Acid
Init pH: 9.5



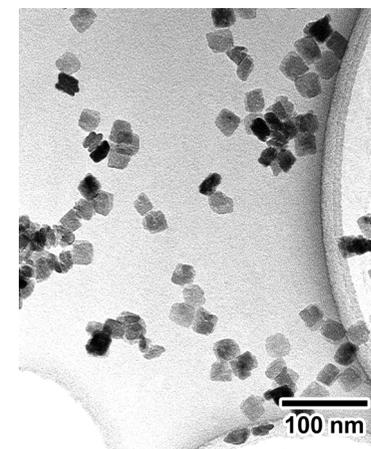
Glutamic Acid
Init pH: 10.5



Oleic Acid
Init pH: 11.5

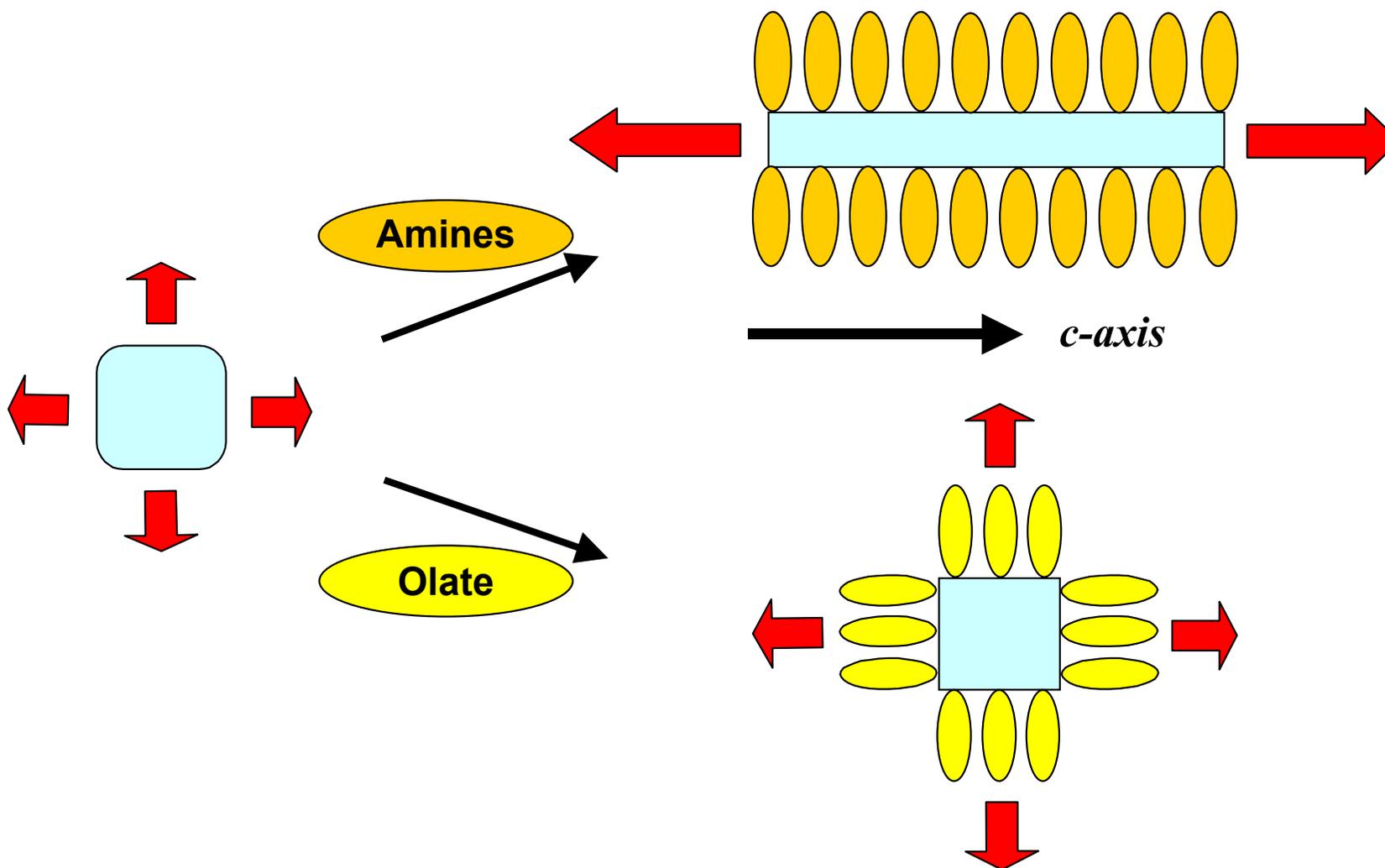


none
Init pH: 10.5



Oleic Acid
Init pH: 9.9

Shape Control by Amines and Oleate

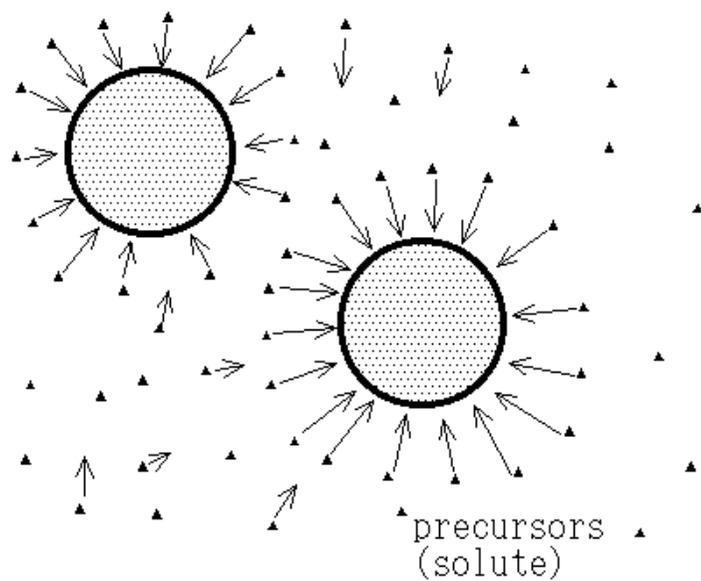


Organic Amines → Adsorb on TiO₂ Surfaces

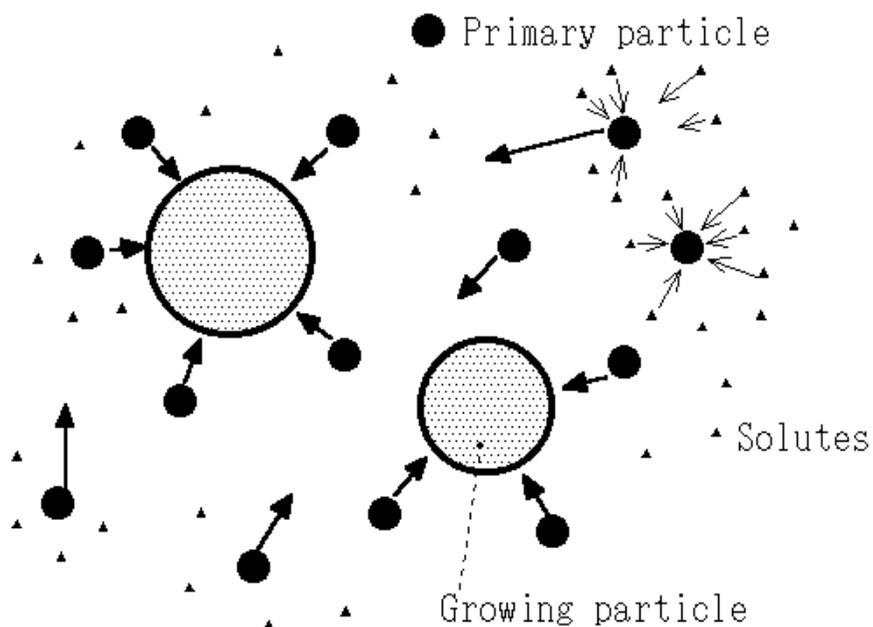
→ Utilization for Organic-Inorganic Hybridization

凝集機構との比較

溶質析出によるLaMer機構



凝集機構

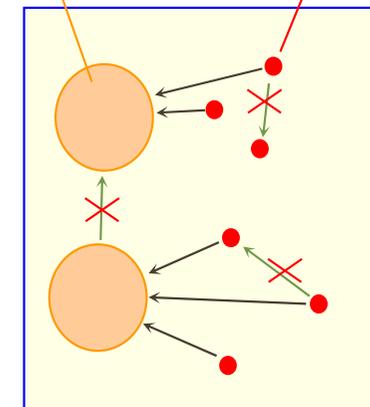


凝集機構の問題点

1. 成長する粒子に選択的に凝集？

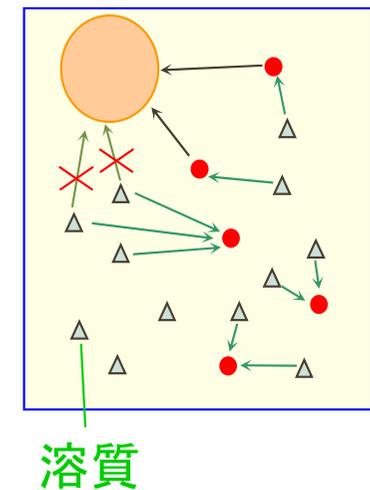
一次粒子同士、成長する粒子同士の凝集はなぜないのか？
(これらの凝集が起こると、単分散粒子は得られない)

成長粒子 一次粒子



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、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。



単分散粒子は通常LaMer機構 (溶液からの直接析出) で生成する

触媒化学

2023/6/27

触媒とはいったい何？

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

▶ 速度論の例としての触媒科学

触媒とは？

触媒とは ～触媒学会webから～

- 水素と酸素から水が生成する反応 $\text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ を考えてみましょう. 水素と酸素の混合ガスをガラス容器に入れ 200°Cに加熱しても何の反応も起こりません. しかし, 混合ガスに少量の銅(Cu)を入れて加熱すると, 水素と酸素は速やかに反応して水を生成します. 反応後, 加えた銅には何の変化も起こっていません.

触媒とは ～触媒学会webから～

- $\text{Cu} \rightarrow \text{CuO} \rightarrow \text{Cu}$ のサイクルが1回転するたびに水が生成することになります。Cuは酸素と反応し消費され、生成したCuOは水素と反応しCuを再生します。
- サイクルを形成する2つの反応 $\text{Cu} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CuO}$, $\text{CuO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Cu}$ はいずれも速く進行します。H₂O生成反応速度はCuあるいはCuOの存在で増大します。このような形式で進む反応を触媒反応と呼び、サイクルを形成し、消費・再生を繰り返す物質を触媒と呼びます。

触媒とは ～触媒学会webから～

- 自然界でも触媒反応が見られます。フロンが成層圏に到達し、紫外線により分解し塩素原子(Cl)を生ずると、これも紫外線によって酸素分子が分解して生じた酸素原子(O)とともに、次の二つの反応 $\text{Cl} + \text{O}_3 \rightarrow \text{ClO} + \text{O}_2$, $\text{ClO} + \text{O} \rightarrow \text{O}_2 + \text{Cl}$ が起こり、全体として $\text{O}_3 + \text{O} \rightarrow 2\text{O}_2$ の反応が進行し、オゾン層が破壊されます。Clはオゾン(O_3)と反応して消費され、生成したClOはO と反応し O_2 を生成するとともにClが再生されます。Cl(およびClO)が触媒として作用しています。

触媒とは ～触媒学会webから～

- デンプンを分解するアミラーゼ, タンパク質を分解するペプシン, 油脂を分解するリパーゼなど, 我々の体内や他の生体内において化学反応を促進する酵素も触媒の働きをしています.

触媒とは ～触媒学会webから～

- 触媒は、固体、気体、液体のいずれの形態でもよく、作用中、自身は変化し続けますが、消費・再生を繰り返す、反応の前後で正味の増減はありません。触媒によって作り出される新しい経路を通して進む反応の活性化エネルギーは小さく、反応速度が大きいのです。
- ある反応系に光を照射すると反応速度が著しく増大することがあります。また、多くの反応では熱を加えると反応速度が増大します。しかし、光、熱は物質ではないので触媒とは呼びません。ただし、光を照射すると性質が変化し、触媒作用を示すようになる二酸化チタン (TiO_2)などの物質は光触媒と呼ばれます。

触媒とは ～触媒学会webから～

- 触媒には、反応速度を増大させるほかに、特定の物質だけと反応したり、特定の物質だけを生成する働きがあります。例えば、エチレン(C_2H_4)を触媒を使わないで酸素と反応させるには高温が必要で、生成物は二酸化炭素と水ですが、銀を触媒として用いると、より低温で主にエチレンオキシド(C_2H_4O)が生成します。また、エタノール(C_2H_5OH)を、濃硫酸とともに加熱すると、硫酸が触媒として働き、エチレンと水が生成します。

触媒とは ～触媒学会webから～

- しかし、熱したCuにエタノールを触れさせると、エチレンは生成せずに、アセトアルデヒド(CH_3CHO)と水素が生成します。また、酵素は、反応物(基質)の特定な立体構造を認識して反応を促進する触媒です。特定の物質だけと反応したり、特定の物質だけを生成する性質を選択性といい、選択性は触媒の種類によって異なります。適切な触媒を選ぶことによって、目的とする化合物を選択的に生成することができます。

触媒とは ～触媒学会webから～

- 反応速度を増加させ、望みの化合物を選択的に生成する特質を持っている触媒は、化学工業で広く用いられています。窒素と水素からアンモニアを生成する鉄触媒の発見によって、アンモニアが工業的に生産され、窒素肥料が大量に生産され、その結果農作物の生産量が飛躍的に増大し、世界の人口の急激な増加に伴う食糧問題の解決に多大な貢献をしました。

触媒とは ～触媒学会webから～

- ZieglerとNattaによるエチレン, プロピレンの立体規則的重合触媒の発明は, プラスチック工業を興し, 以後の材料関連工業に大変化をもたらしました. 原油から有機化学工業の原料となるナフサやガソリン, 灯油などの液体燃料を製造したり, ナフサから各種の化学品や中間原料を生成するプロセスはもちろん, 医薬, 農薬を合成するプロセスに至るまで, ほとんど全ての化学プロセスにおいて, それぞれの反応に適した触媒が用いられています.

触媒とは ～触媒学会webから～

- 触媒は，化学品製造のためのみならず，環境負荷物質の低減のためにも広く用いられています．
燃焼しても硫黄酸化物(SO_x)を発生しない液体燃料をつくるため，石油中の硫黄成分を除去するのに硫化モリブデン(MoS)触媒が用いられています．

触媒とは ～触媒学会webから～

- 自動車の排ガスに含まれている窒素酸化物(NO_x), 一酸化炭素(CO), 未燃焼燃料を白金(Pt), ロジウム(Rh), パラジウム(Pd)などの貴金属触媒を用いて窒素(N_2), 二酸化炭素(CO_2)や水(H_2O)に転換したり, 工場や発電所の排煙中の窒素酸化物(NO_x)をバナジウム(V), タングステン(W), チタン(Ti)からなる複合酸化物触媒を用いて除去しています.

触媒とは ～触媒学会webから～

- また、日用品においても、空気清浄機や建物の外壁などに光触媒作用をする二酸化チタン(TiO_2)が、防汚、消臭、殺菌のために用いられています。魚焼き器や石油ストーブから発生する臭いを消すためにも触媒が使われています。このように、触媒は、化学工業だけではなく、化学反応が起こる場面では常に利用される可能性があります。

触媒とは ～触媒学会webから～

- さて, Cuはなぜ水素と酸素から水の生成に触媒作用を示すのでしょうか, また, 鉄(Fe)はなぜアンモニア合成の触媒になるのでしょうか. 前者の場合にはCuは酸素分子(O_2)を解離して酸素原子(O)を生成し, 水素分子(H_2)も解離して水素原子(H)を生成する能力があるからです. 原子状の酸素, 水素は分子状の酸素, 水素に比べ反応性が高いのです.

触媒とは ～触媒学会webから～

- 生成したOはCuと結合しCuOを形成し, CuOはHと反応して水を生成します. もしCuOがあまり安定すぎるならばHと反応することができず触媒のサイクルを形成できません. したがって, Cuでなくとも, 水素分子と酸素分子を解離し, 酸化物が安定すぎない金属も水生成の触媒となることができます. Cu以外でも, ほとんどの遷移金属は水生成の触媒として作用します. マグネシウム(Mg)など典型元素の金属の多くは, 水素や酸素を解離できませんが, (酸化マグネシウム)MgOなどの酸化物が安定すぎるので水素原子とも反応できず, 触媒作用は示しません.

触媒とは ～触媒学会webから～

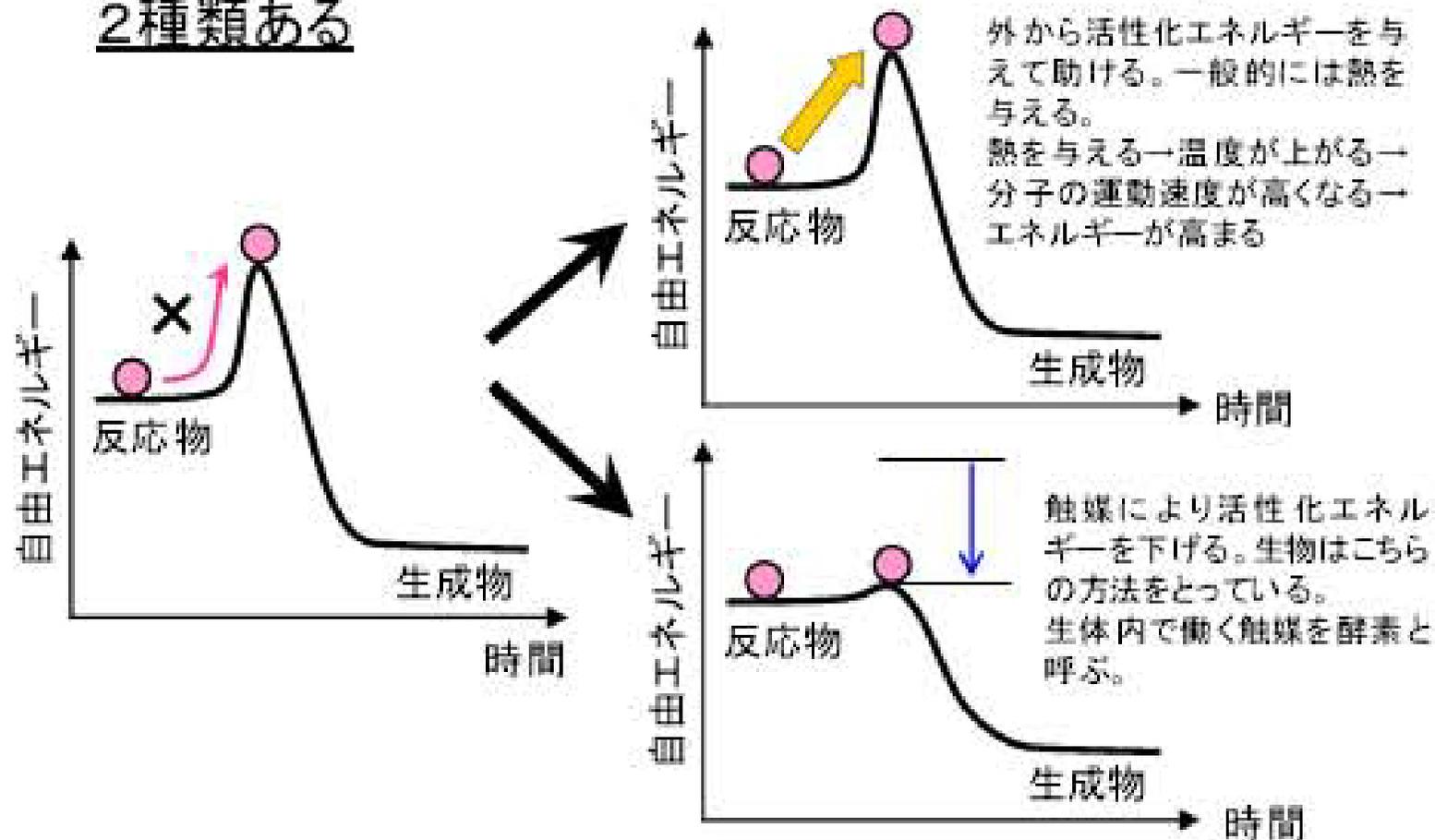
- アンモニア合成の鉄(Fe)の触媒作用も、水素分子はもちろん、非常に強い結合を持つ窒素分子(N₂)を解離して窒素原子(N)を生成することができるFeの化学的性質に因っています。Ziegler-Natta触媒は、オレフィンを活性化し重合する高い能力に加え、オレフィンの姿勢を制御できる性質があるために立体規則的な高分子の生成が可能になります。原油中の分子量の大きな炭化水素を分子量の小さい炭化水素に転換するために用いられるゼオライト触媒では、表面に存在するプロトン(H⁺)が炭化水素のC-C結合を切断することに作用します。

触媒とは ～触媒学会webから～

- 酸化チタン(TiO_2)の防汚, 消臭, 殺菌作用は, TiO_2 が光を吸収することによって励起電子と正孔が生じ, これらがそれぞれ空気中の酸素を還元, さまざまな化学物質を酸化する働きをもつからです.
- このように, 反応の種類によって, それに適した触媒の性質も異なり, 触媒の作用機構も多様です.

触媒とは

活性化エネルギーの高い反応を進める方法は 2種類ある

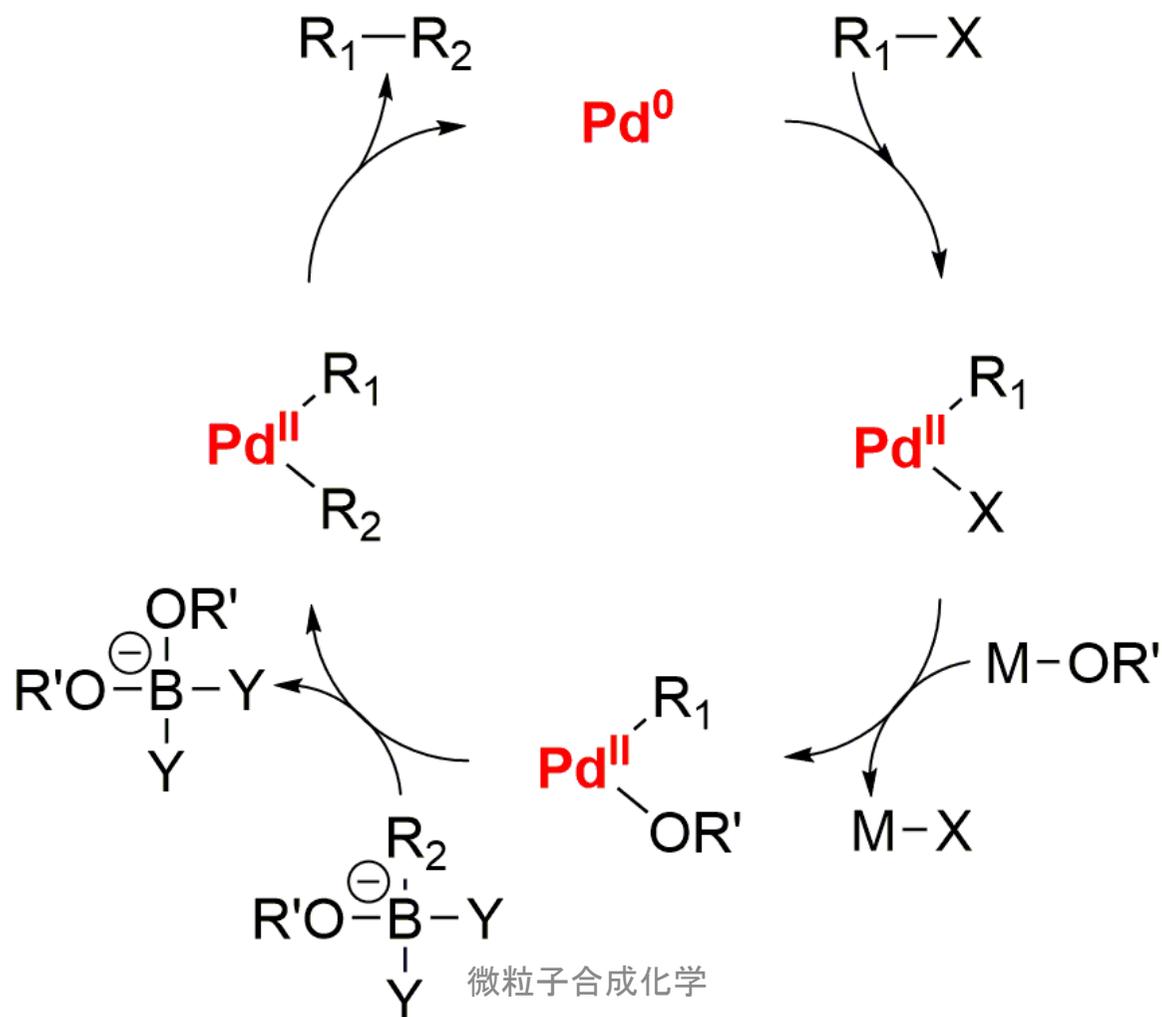


触媒とは？

触媒の定義

それ自身は反応の前後で変化せず、
少量であっても化学反応を加速する物質

例: Pd触媒による鈴木-宮浦カップリング(2010年ノーベル化学賞)



触媒とは？

触媒の定義

それ自身は反応の前後で変化せず、
少量であっても化学反応を加速する物質

“触媒”が存在すると...

→ 反応経路が変わる.

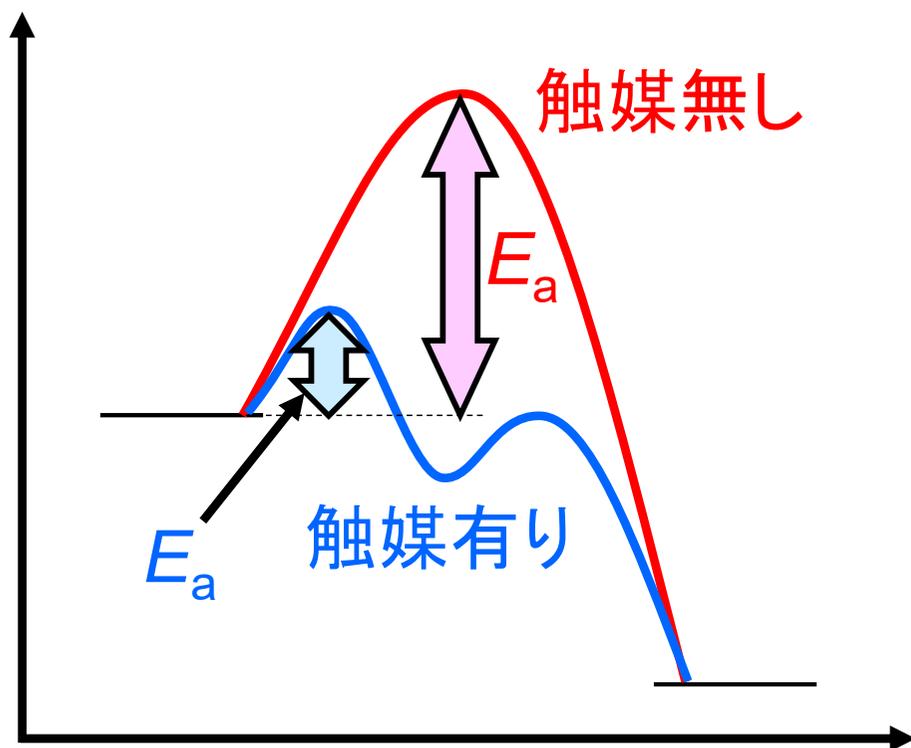
→ 活性化エネルギーが低下する.

$$E_a < E_a$$

→ 反応速度(定数)が増大する.

Arrhenius式

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$



触媒の歴史

触媒の歴史 その1

- **イェンス・ヤコブ・ベルセリウス (Jöns Jacob Berzelius, 1779年8月20日 – 1848年8月7日)**
 - スウェーデンの化学者、医者
 - 化学を有機化学と無機化学の2つに分け、ハロゲン・同素体・異性体・有機物・触媒・非結晶 (Amorphie) などの化学上重要な用語や概念を創案
- **ウィルアム・フレンドリッヒ・オストワルド (Friedrich Wilhelm Ostwald, ラトビア語: Vilhelms Ostvalds, 1853年9月2日 – 1932年4月4日)**
 - ドイツ (バルト・ドイツ人) の化学者
 - 硝酸の製法であるオストヴァルト法を考案 (1902年)
 - 触媒は速度論に従うことを言及

触媒の歴史 その2

- **1801**
 - ハンフリー・デービー(イギリス)による燃料電池の原理の発明
- **1817**
 - ハンフリー・デービー(イギリス)による、加熱白金線による発火点以下での水素, 一酸化炭素, エチレン, アルコール, エーテルなどの燃焼に関する公開実験
- **1836**
 - テオドール・シュワン(ドイツ)によるペプシンの発見
- **1839**
 - ウィリアム・ロバート・グローブ(イギリス)による燃料電池の発電実験の成功

触媒の歴史 その3

- **1894**
 - 高峰讓吉による、麴菌からジアスターゼを抽出した、タカジアスターゼの発明
- **1897**
 - ポール・サバチエ(フランス)による有機不飽和化合物の水素を添加する接触還元法の発見(サバチエ=サンドラン還元)
- **1902**
 - フリッツ・ハーバーとカール・ボッシュ(ドイツ)による、鉄を主体とした触媒上で水素と窒素からアンモニアを生産する方法の発明
- **1902**
 - ウィリアム・フレンドリッヒ・オストワルド(ドイツ)による、白金触媒によるアンモニアからの硝酸合成

触媒の歴史 その4

■ 1913

- ウィリアム・フレンドリッヒ・オストワルド(ドイツ)は、触媒は反応速度を変化させるが、平衡を変えない、と触媒の概念を発表

■ 1913

- BASF社のMittasch, Schneiderら： 酸化物触媒による、水性ガスからのメタノール合成

■ 1925

- フランツ・フィッシャーとハンス・トロプシュ(ドイツ)による一酸化炭素と水素からFe系触媒による液体炭化水素の合成

■ 1949

- 白金／アルミナ触媒によるナフサの接触改質

触媒の歴史 その5

■ 1953

- カール・ツィーグラール(ドイツ)によるエチレンの常圧重合法発明。その後、ジュリオ・ナッタ(イタリア)によるプロピレンの重合に成功。ツィーグラール・ナッタ触媒。

■ 1972

- 本多・藤嶋効果。水からの水素、酸素生成。

■ 1979

- パラジウム触媒を用いて有機ハロゲン化合物と有機ホウ素化合物を結び付ける「鈴木・宮浦カップリング」を発見

■ 1986

- 野依良治による、BINAP-ルテニウム触媒の発明

触媒は 社会に貢献する

四日市ぜんそく

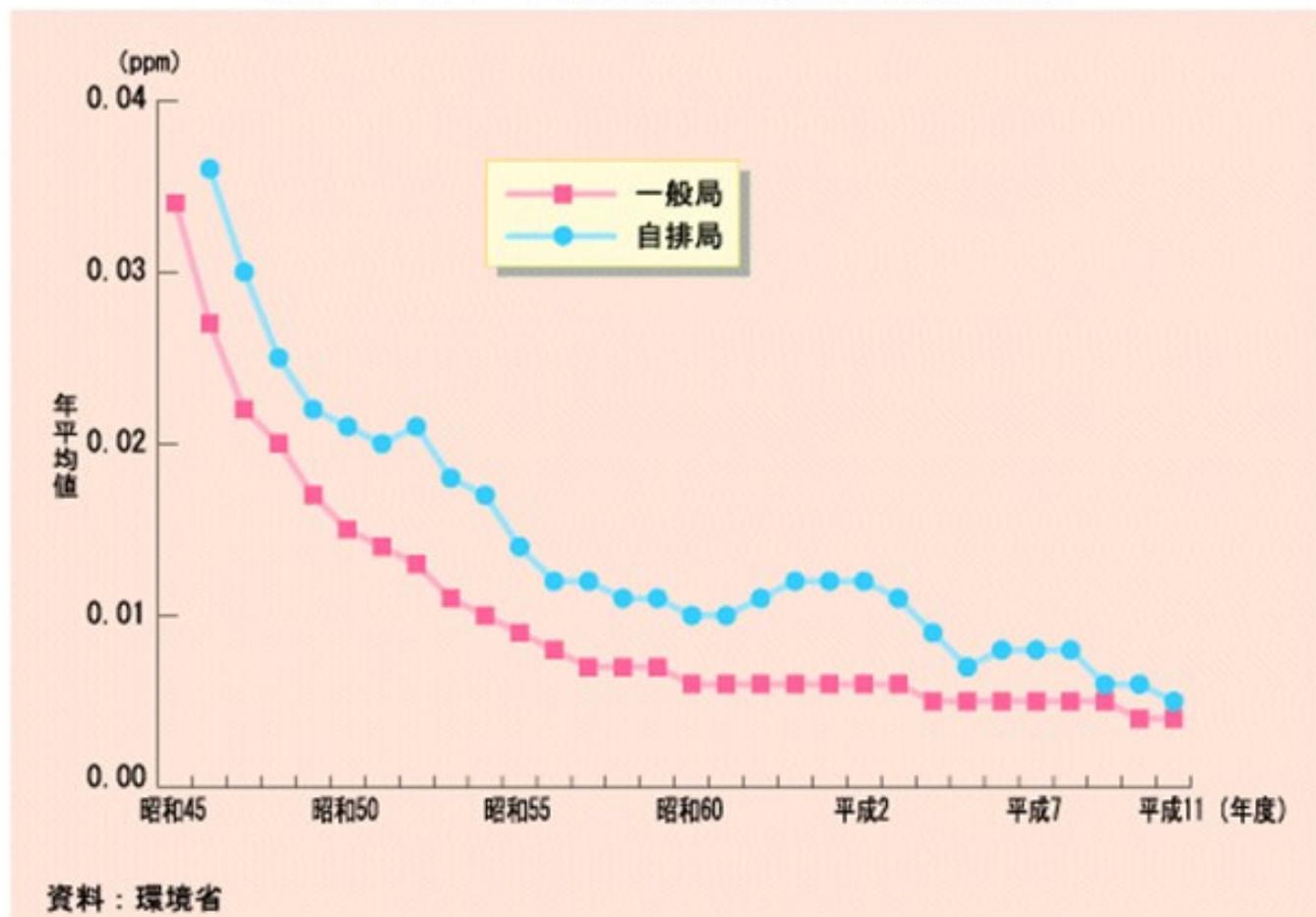


四日市ぜんそく

- 四日市ぜんそくで最初の犠牲者が出た1967年(昭和42年)、第2コンビナートの火力発電所で、排煙脱硫用の試験装置が稼動開始した。
- 排煙脱硫技術も開発研究が行われ、1968年(昭和43年)当時3%程度だった燃料中の硫黄分が、第2コンビナートの石油精製所に設置された重油間接脱硫装置(Ni-Mo-Co系脱硫触媒)を用いて、1.7%にまで低減させることに成功した。
- 四日市の大気汚染は、脱硫装置の導入、硫黄分の少ない高品質な燃料への切り替え等の数々の汚染防止への取り組みを実施した結果、飛躍的に改善された。

脱硫・脱硝触媒の実用化

図 1-1-2 1 二酸化硫黄濃度の年平均値の推移



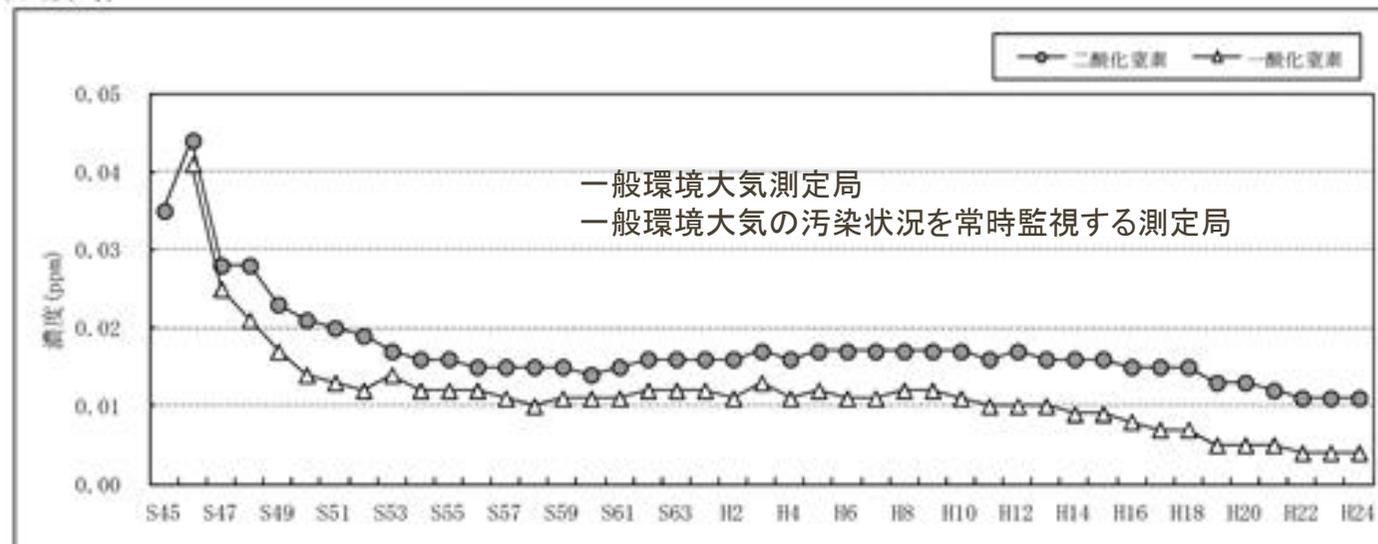
燃料油中の硫
黄分を元から
絶つ！

それが、
脱硫触媒。
Co-Mo-S

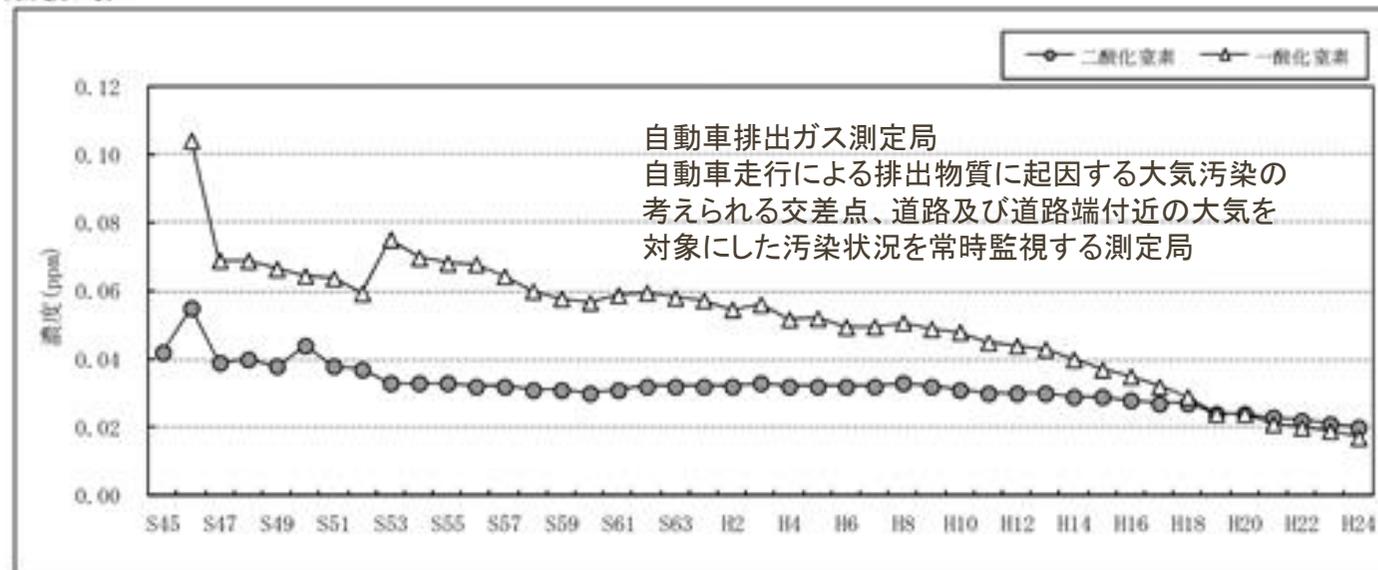
三元系自動車触媒

- エンジン排気ガスからのCO,NO_x,HC除去触媒

〔一般局〕



〔自排局〕



三元系自動車触媒

