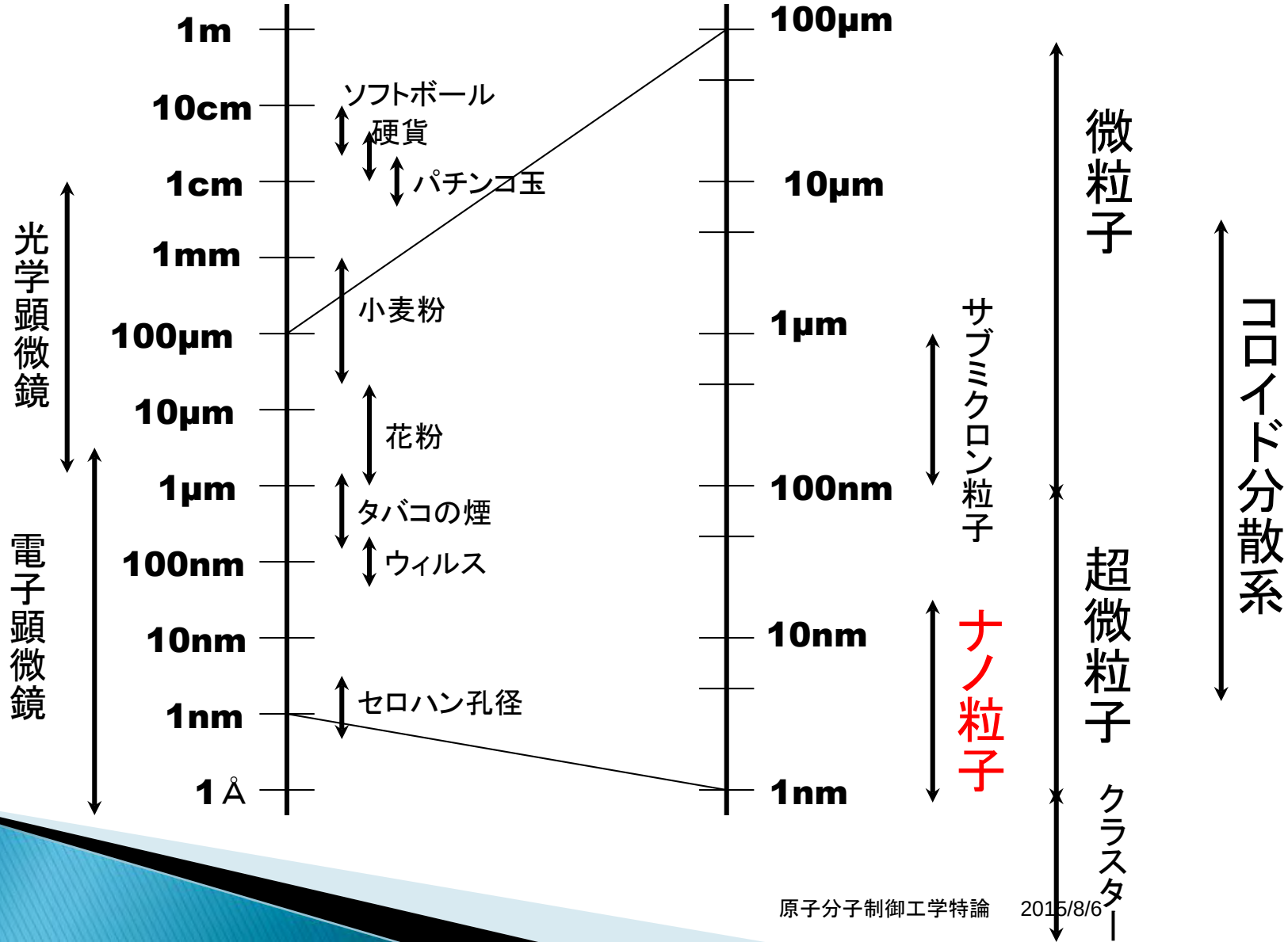
Colloids , advanced nanoparticles, 2015

サイズと形態を制御した高機能性ナノ粒子合成の化学

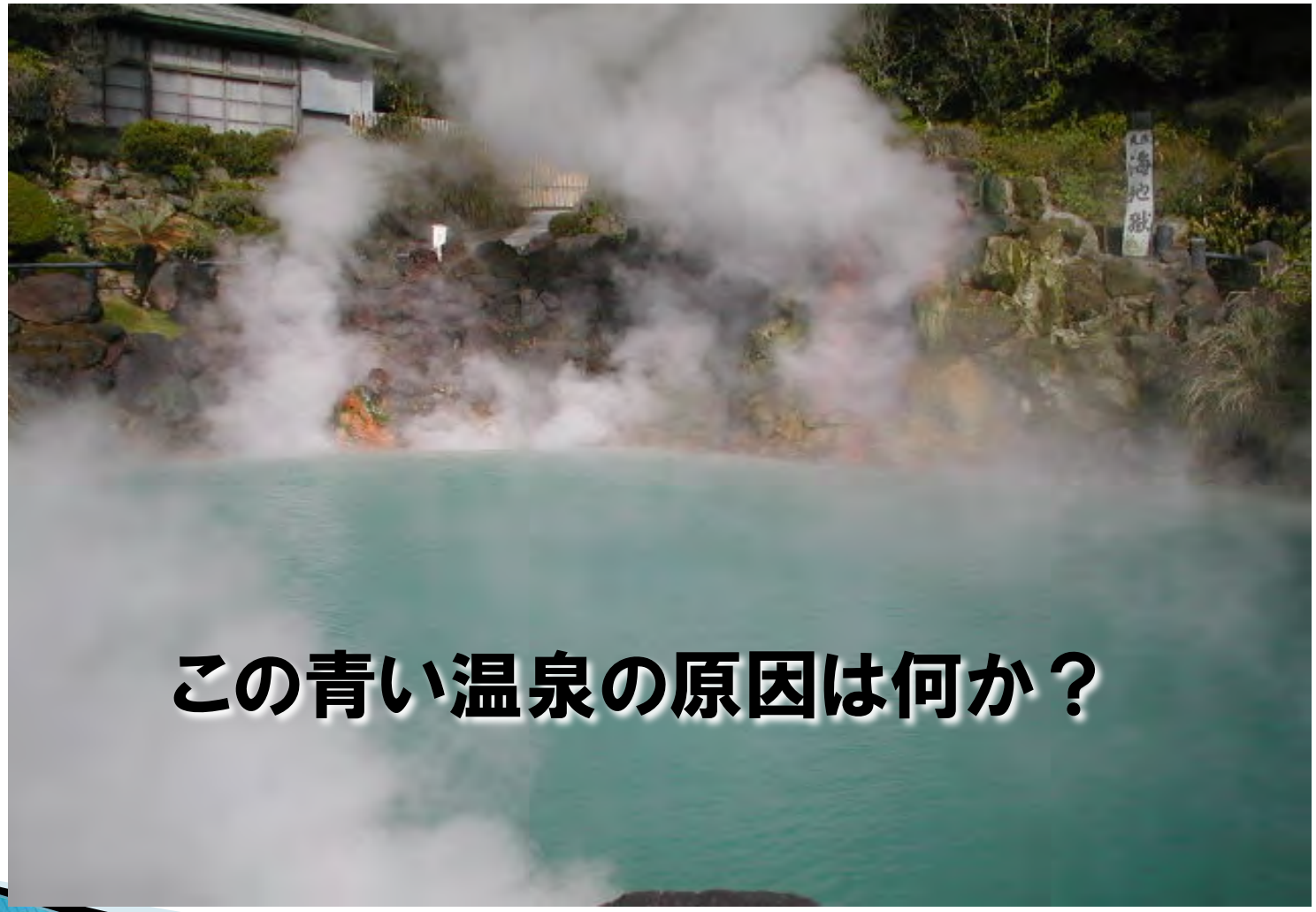
E-mail: mura@tagen.tohoku.ac.jp

多元物質科学研究所　村松淳司

粒子径による粒子の分類



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 (℃)	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

別府・海地獄

類似の温泉「いちのいで会館」

郡司勇氏によると「海地獄はいちのいで会館」と同じ感触という.

温泉分析書

No. yZ110268-001

1. 分析申請者　住所　大分県別府市上原 14-2
氏名　有限会社 いちのいで会館

2. 源泉名及び湧出地　源泉名
湧出地　大分県別府市大字別府字一の出 3419-3

3. 湧出地における調査及び試験成績

(イ)	調査及び試験者	㈱東洋環境分析センター 末永 和彦
(ロ)	調査及び試験年月日	平成 23 年 4 月 26 日
(ハ)	泉温	100.0℃ (気温 22.0℃)
(ニ)	湧出量	― リットル／min(動力揚湯)
(ホ)	知覚的試験	無色透明 微塩味 無臭
(ヘ)	pH値	8.3 (ガラス電極法)
(ト)	ラドン	0.21×10^{-10} Ci／kg(0.06 M.E./kg)

4. 試験室における試験成績

(イ)	試験者	㈱東洋環境分析センター 坂井 幸男
(ロ)	分析終了年月日	平成 23 年 5 月 24 日
(ハ)	知覚的試験	無色透明 微塩味 無臭
(ニ)	密度	1.0005 g／cm^3(20℃)
(ホ)	pH値	8.69 (ガラス電極法)
(ヘ)	蒸発残留物	3.155 g／kg(180℃)

5. 試料1kg 中の成分・分量及び組成

(イ)陽イオン

成分		ミリグラム	ミリバル	ミリバル%
リチウムイオン	(Li^+)	7.7	1.11	2.39
ナトリウムイオン	(Na^+)	880.5	38.30	82.38
カリウムイオン	(K^+)	130.5	3.34	7.18
アンモニウムイオン	(NH_4^+)	0.7	0.04	0.09
マグネシウムイオン	(Mg^{2+})	2.1	0.17	0.37
カルシウムイオン	(Ca^{2+})	70.0	3.49	7.51
ストロンチウムイオン	(Sr^{2+})	0.3	0.01	0.02
マンガンイオン	(Mn^{2+})	0.2	0.01	0.02
アルミニウムイオン	(Al^{3+})	0.2	0.02	0.04
陽イオン計		1092	46.49	100

(ロ)陰イオン

成分		ミリグラム	ミリバル	ミリバル%
フッ素イオン	(F^-)	1.3	0.07	0.14
塩素イオン	(Cl^-)	1493	42.11	85.49
臭素イオン	(Br^-)	4.1	0.05	0.10
硫酸イオン	(SO_4^{2-})	248.9	5.18	10.52
炭酸水素イオン	(HCO_3^-)	30.5	0.50	1.02
炭酸イオン	(CO_3^{2-})	40.5	1.35	2.74
陰イオン計		1818	49.26	100

(ハ)遊離成分

非解離成分		ミリグラム	ミリモル
メタ亜ヒ酸	($HAsO_2$)	1.4	0.01
メタケイ酸	(H_2SiO_3)	346.6	4.44
メタホウ酸	(HBO_2)	45.2	1.03
非解離成分計		393.2	5.48

溶存ガス成分		ミリグラム	ミリモル
遊離二酸化炭素	(CO_2)	<0.1	―
遊離硫化水素	(H_2S)	<0.1	―
溶存ガス成分計		<0.1	―

溶存物質計(ガス性のものを除く)　3.303 g／kg　成分総計　3.303 g／kg

(ニ)その他微量成分　(mg)
総水銀 (Hg) 0.0005 未満　鉛イオン (Pb) 0.05 未満　亜鉛 (Zn) 0.05 未満
銅イオン (Cu) 0.05 未満　カドミウム (Cd) 0.05 未満

6. 泉質
ナトリウム－塩化物温泉(低張性・弱アルカリ性・高温泉)

7. 禁忌症、適応症等　温泉分析書別表中5に記載する。

平成 23 年 5 月 24 日

登録番号 鹿児島県 (分析)第4号
鹿児島県鹿児島市[illegible]二丁目 15 番 2 号
株式会社 東洋環境分析センター
代表取締役 藤井 勝己

青い熱湯 「いちのいで会館の湯」

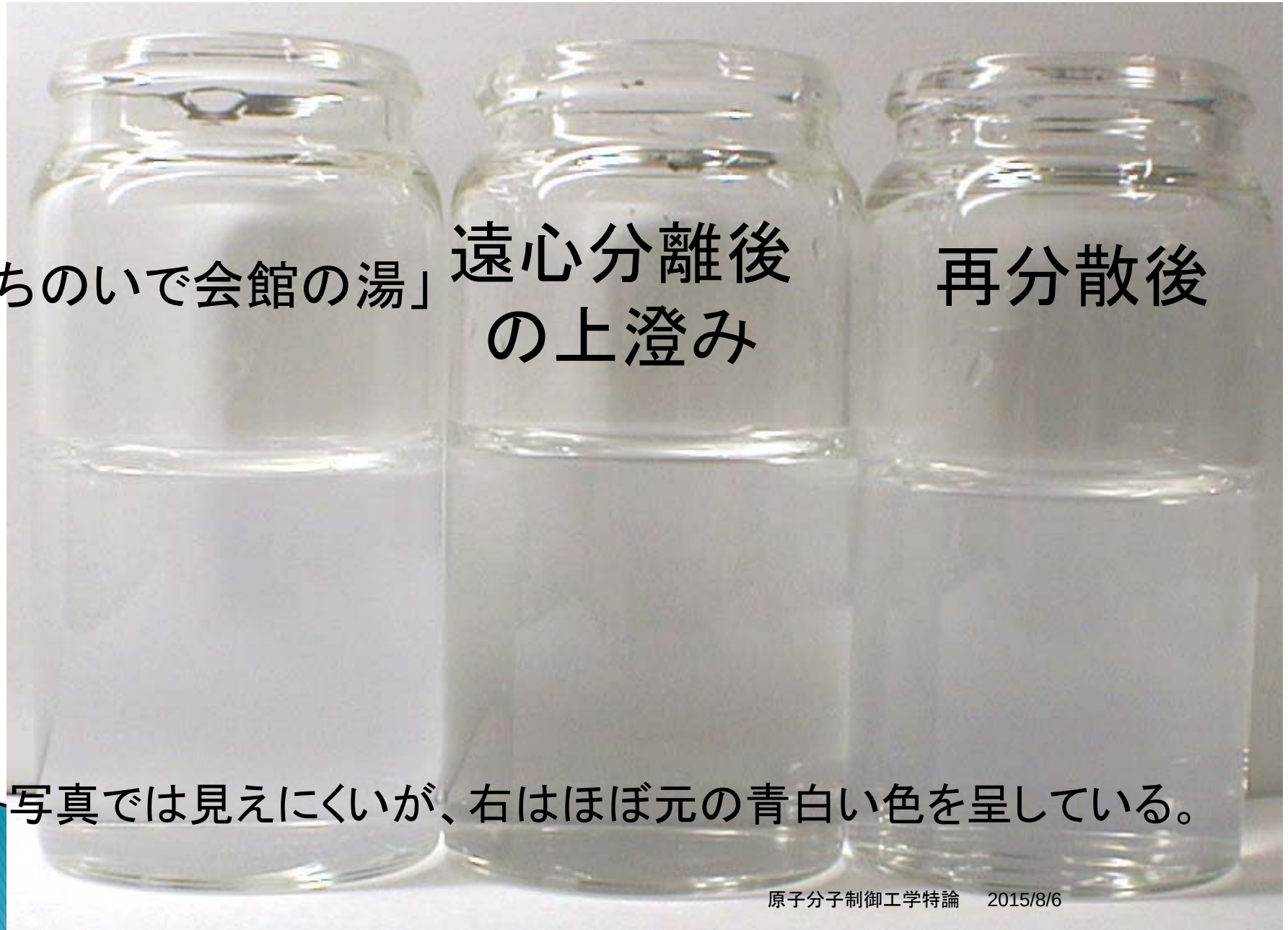
- 1. 温泉水 20 mlを遠心分離機にかける
  - 遠心分離　10,000 r.p.m.　30 min
  - この条件で、コロイドはすべて沈んだ
  - (この条件でシリカなら、20 nm程度のものまで沈む)
- 2. 上澄み液(固相のない)を保存
- 3. 沈んだ固体(白色)に2段蒸留水 20 mlを入れる
- 4. 超音波分散

「いちのいで会館の湯」
遠心分離後
の上澄み

青色の正体は何か？

- 遠心分離により、透明になった
  - 色がつく原因のものは固相になった。
- 可能性１：　シリカコロイドによる着色
- 可能性２：　シリカコロイドに色の原因のイオンが吸着

- 可能性2は、遠心分離で得た固相の色が白色だったことから可能性が薄い。



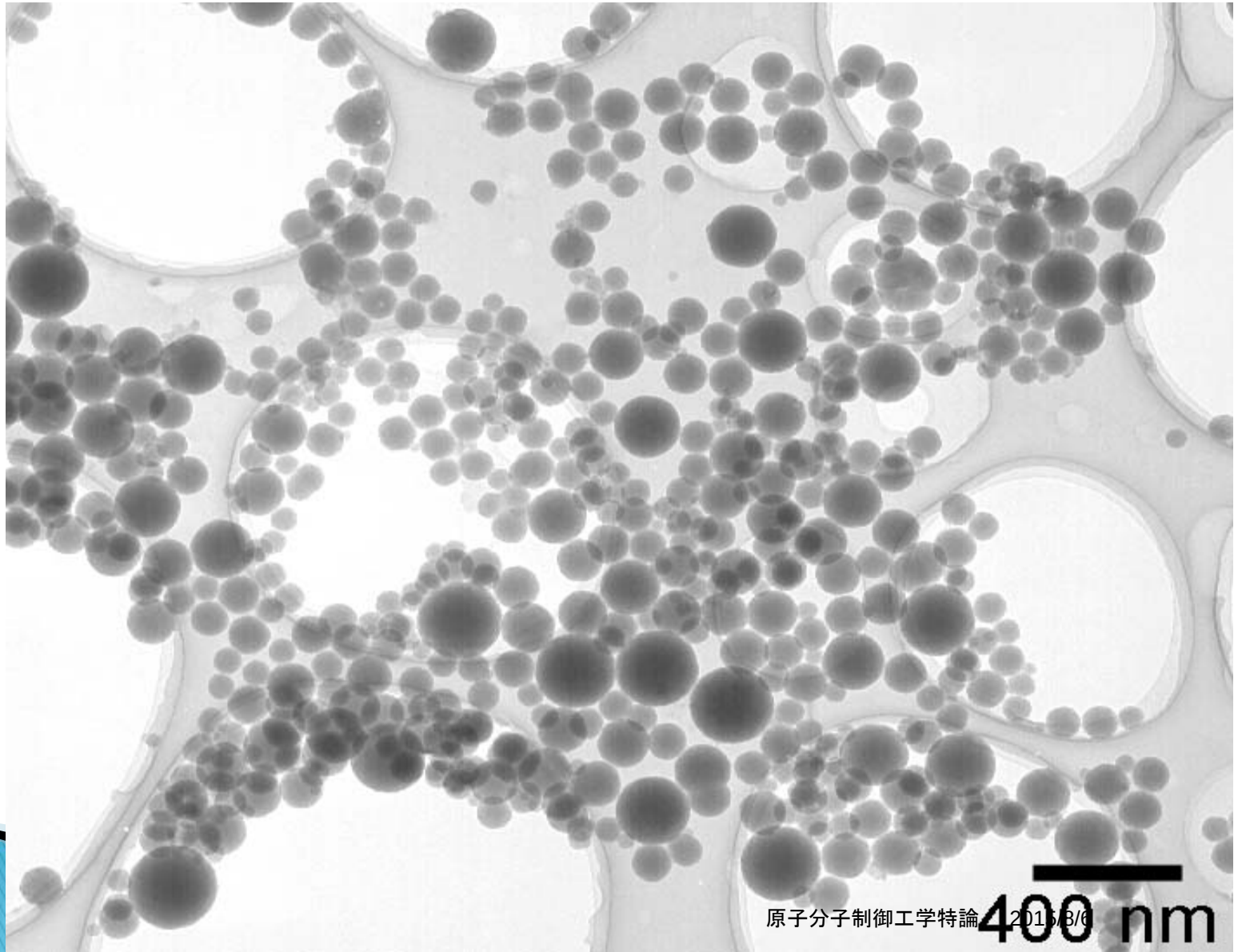
写真では見えにくいが、右はほぼ元の青白い色を呈している。

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



SiO_2(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、SiO_2(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。

シリカ＝化学分析

- 20.0℃で pH 8.438
- ICP
- Si濃度：　2.706 mmol/L
- これを　H_2SiO_3（分子量＝78.09958）の標記に変えると
- 211.3 mg/L

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

$$k_s = \frac{2\pi^5}{3} n \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2}\right)^2 \frac{d^6}{\lambda^4}$$

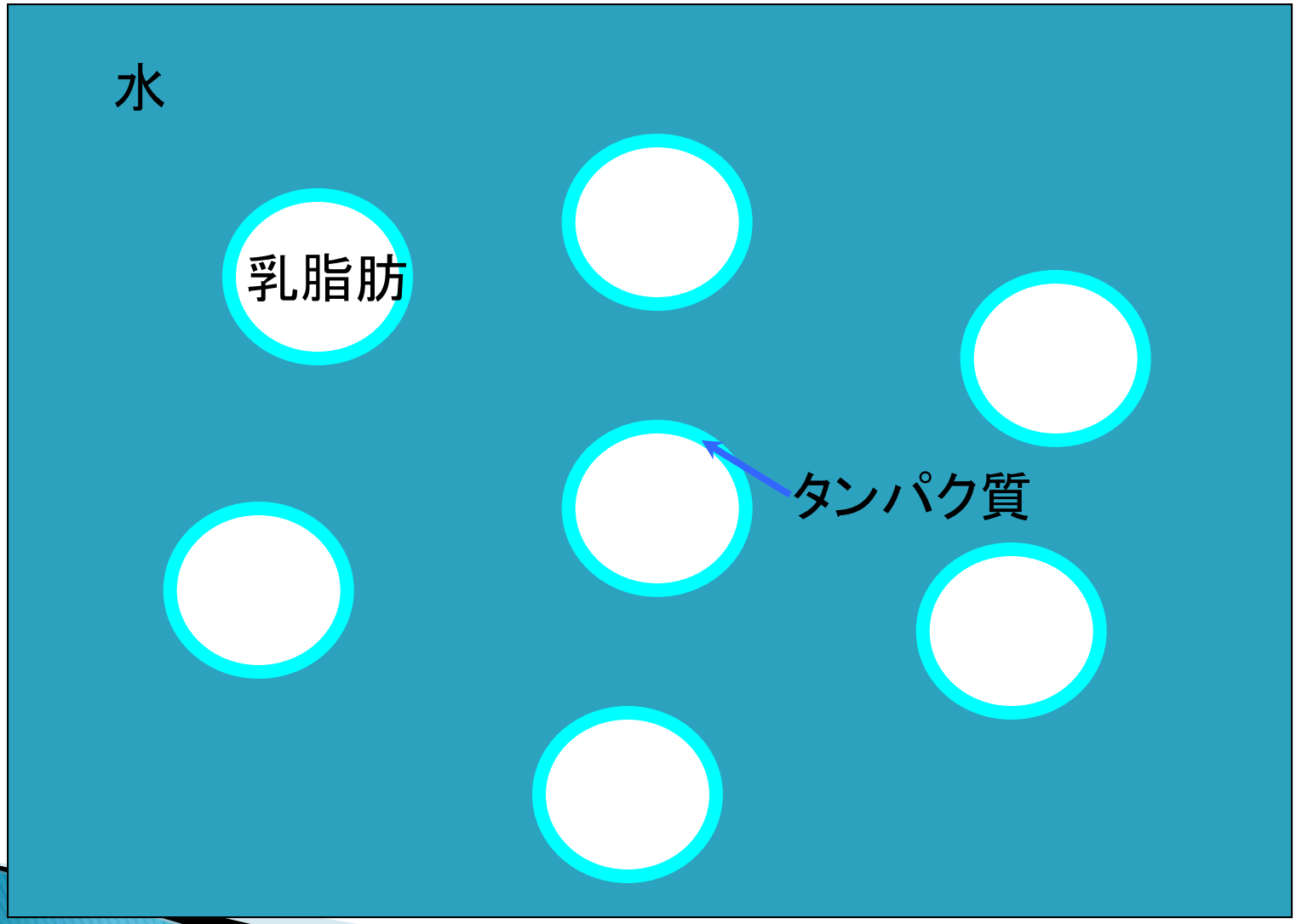
n:粒子数, d:粒子径, m:反射係数, λ:波長

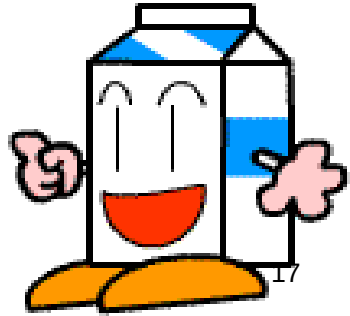
牛乳

人乳と牛乳の主要栄養価(100g≒97ml)

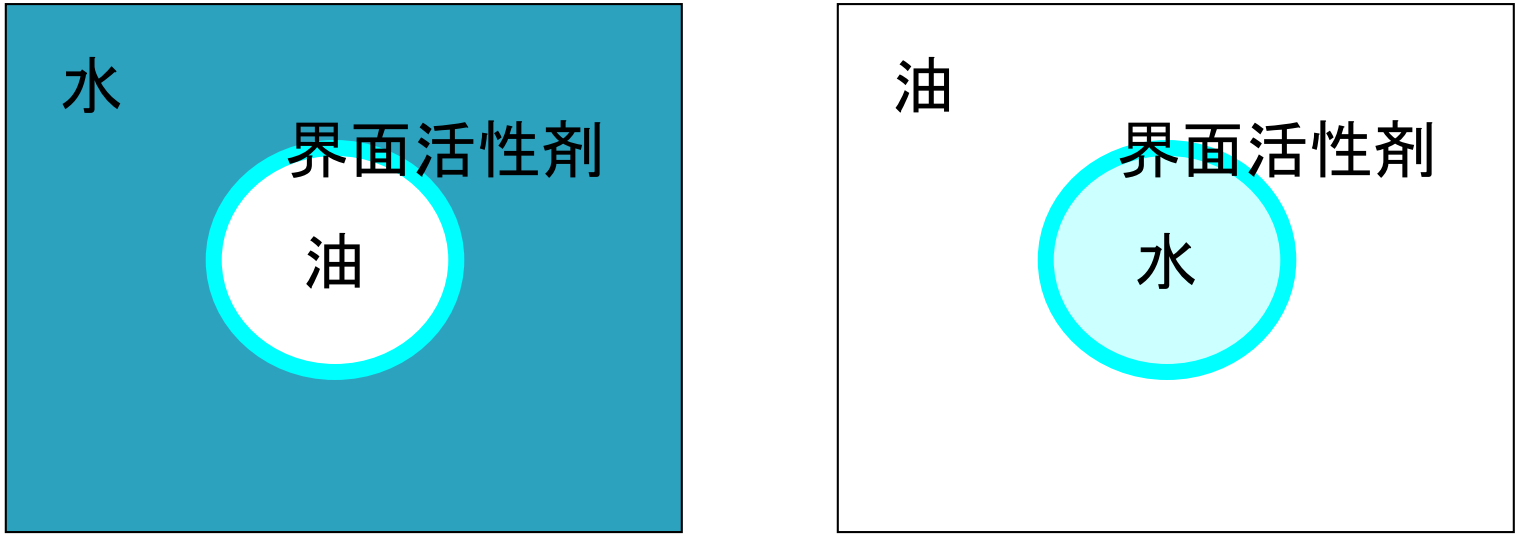
栄養素名	人　乳	牛　乳
エネルギー	65kcal	67kcal
たんぱく質	1.1g	3.3g
脂質	3.5g	3.8g
炭水化物(糖質)	7.2g	4.8g
灰分(ミネラル等)	0.2g	0.7g
カリウム	48mg	150mg
カルシウム	27mg	110mg
リン	14mg	93mg
マグネシウム	3mg	10mg
ビタミンA(レチノール当量)	47μg	39μg
ビタミンK	1μg	2μg
ビタミンB_1	0.01mg	0.04mg
ビタミンB_2	0.03mg	0.15mg
ビタミンB_{12}	Tr	0.3μg
パントテン酸	0.50mg	0.55mg

五訂日本食品標準成分表より：100g当たり


水
乳脂肪
タンパク質

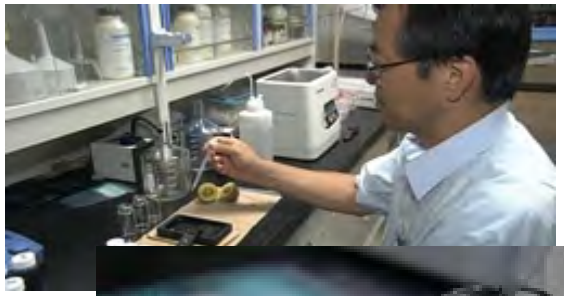


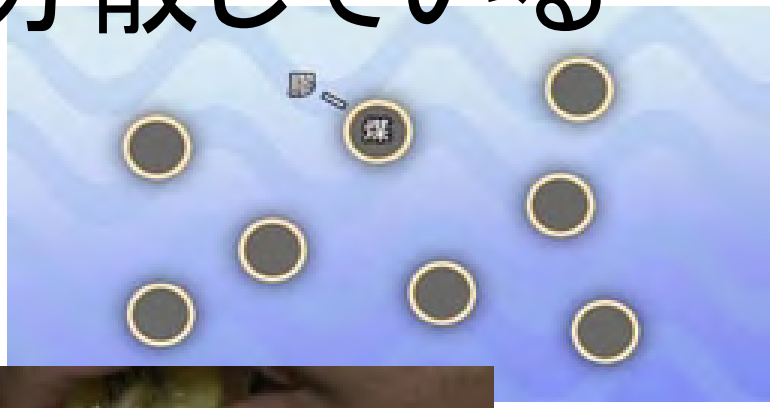
牛乳はO/Wエマルション

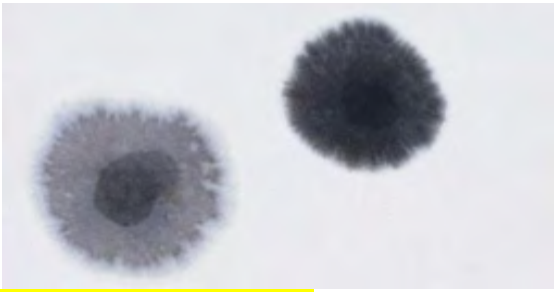


O/Wエマルション　　W/Oエマルション

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～

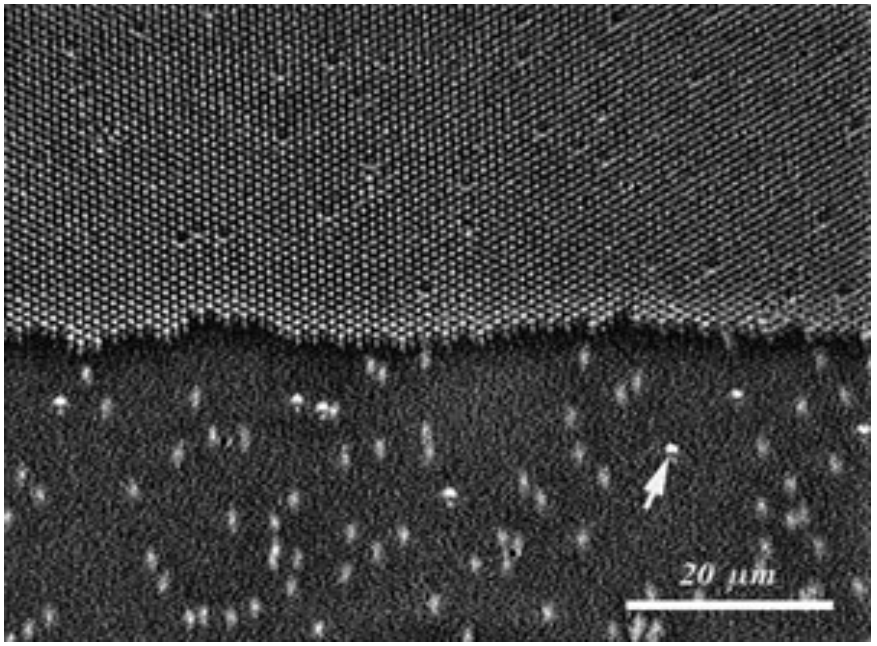






NHK高校講座「芸術（美術Ⅰ／書道Ⅰ）」第12回 漢字の書(2) ～さまざまな表現～

ビール



ビールの泡

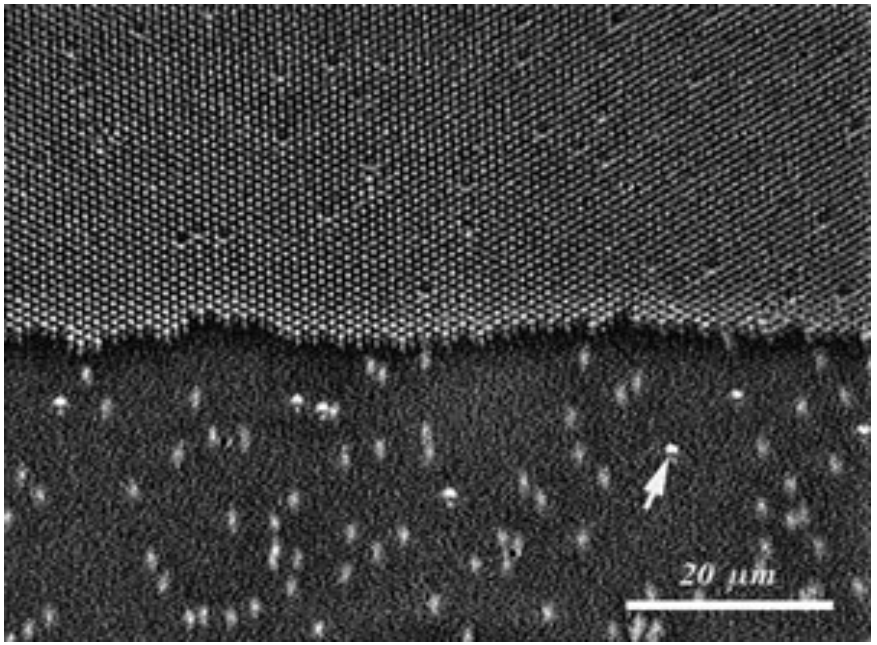
移流集積によって下から上に運ばれ、二次元の結晶構造を形成するコロイド。下の方のコロイドは動いているためブレている。

永山国昭（東京大学教養学部）

ビールの泡

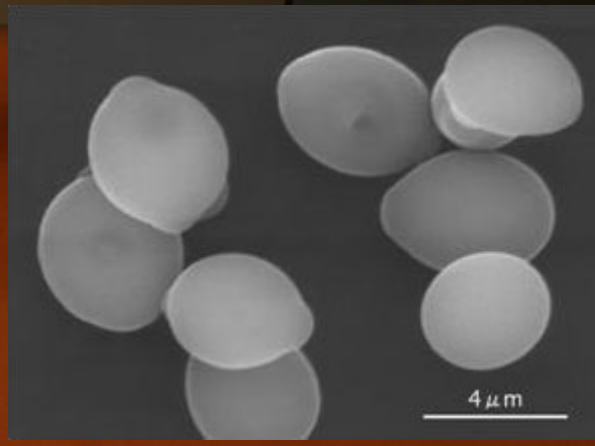
ビールの泡

- 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、分散剤的な働きをしている



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CO_2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



背景にある、理論とは何か

2015/8/6

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

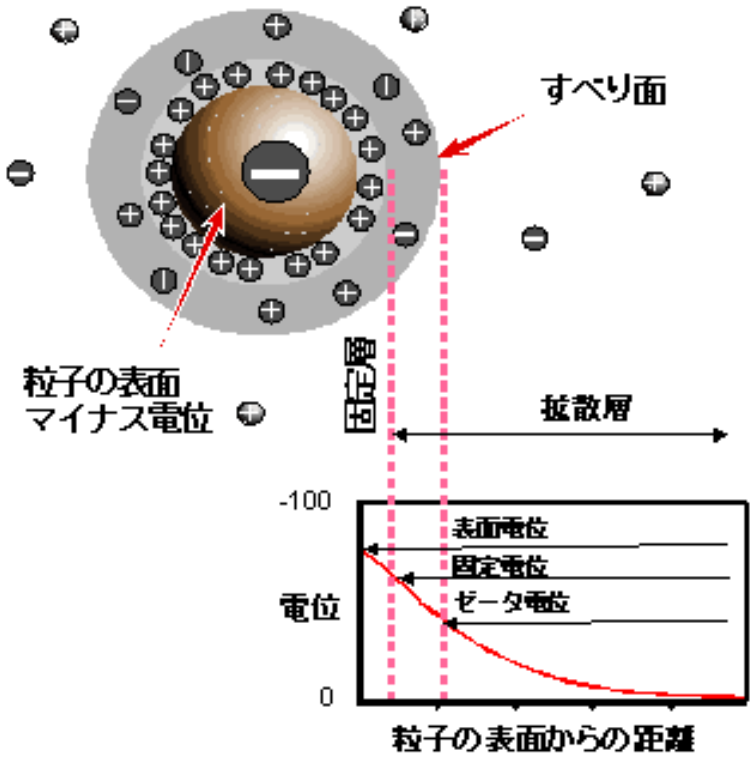


図２　ゼータ電位とすべり面

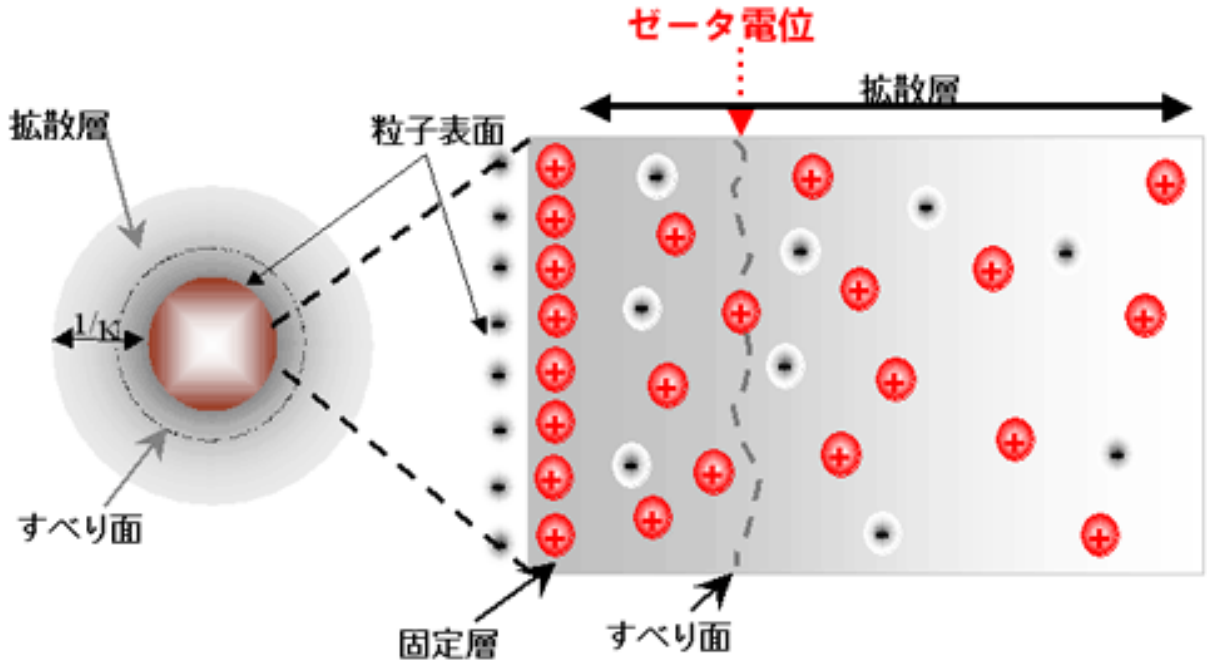
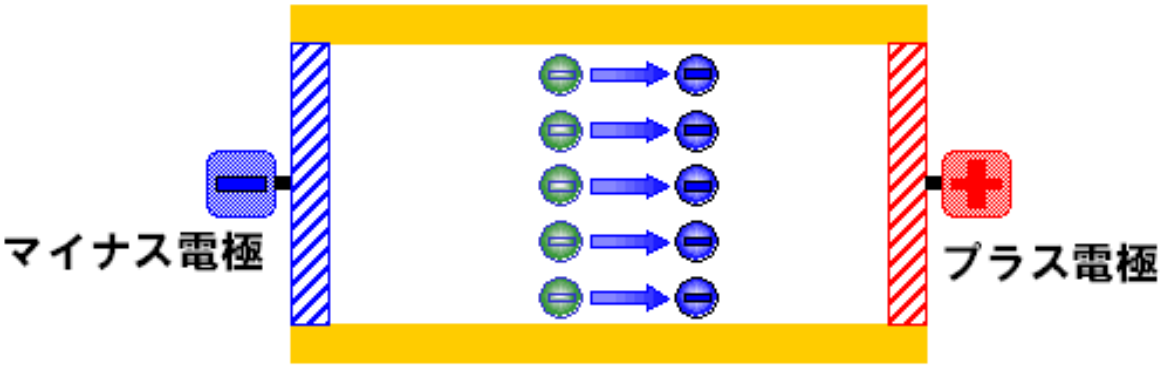


図６　電気泳動



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）

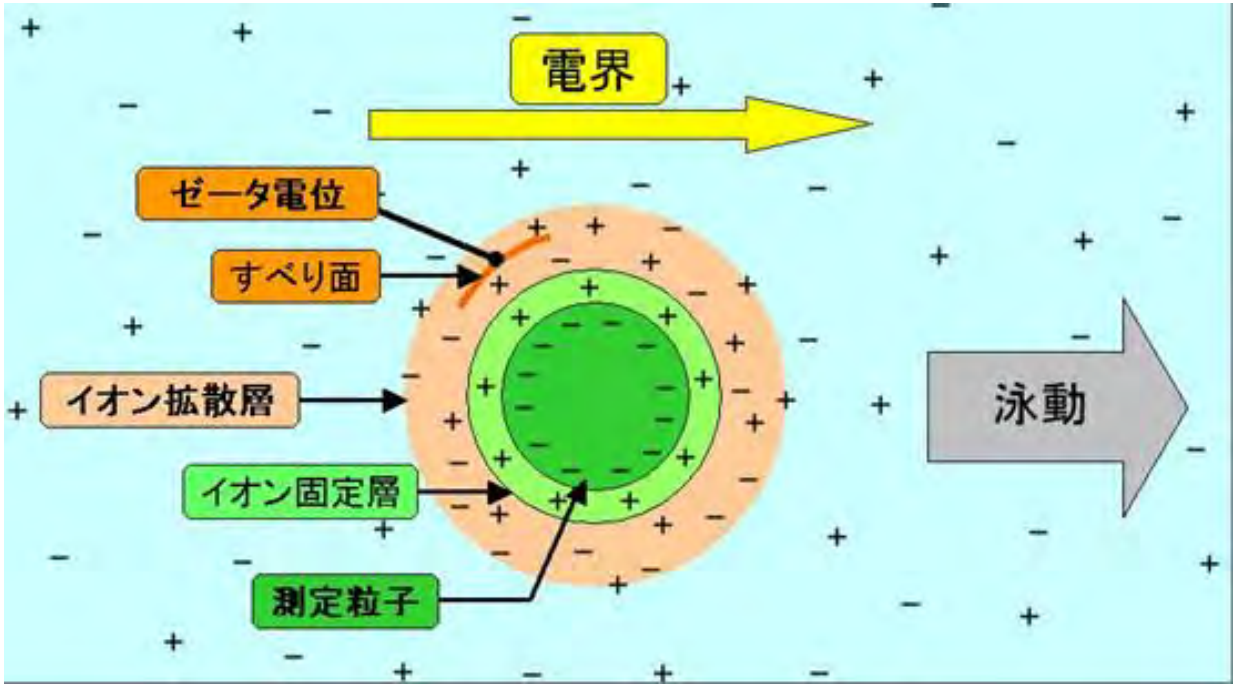


図４　ゼータ電位とpH

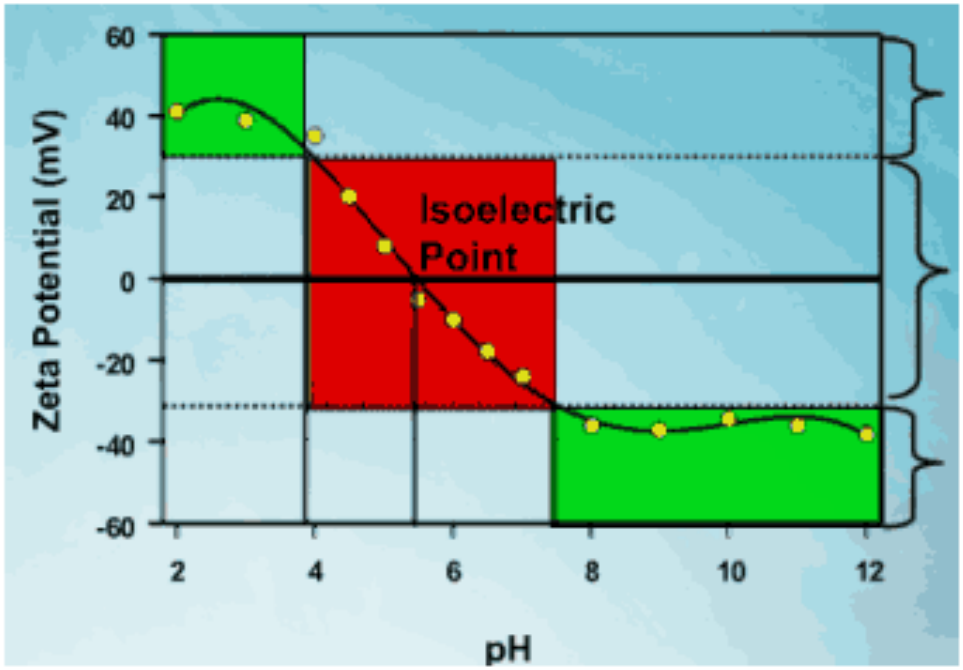
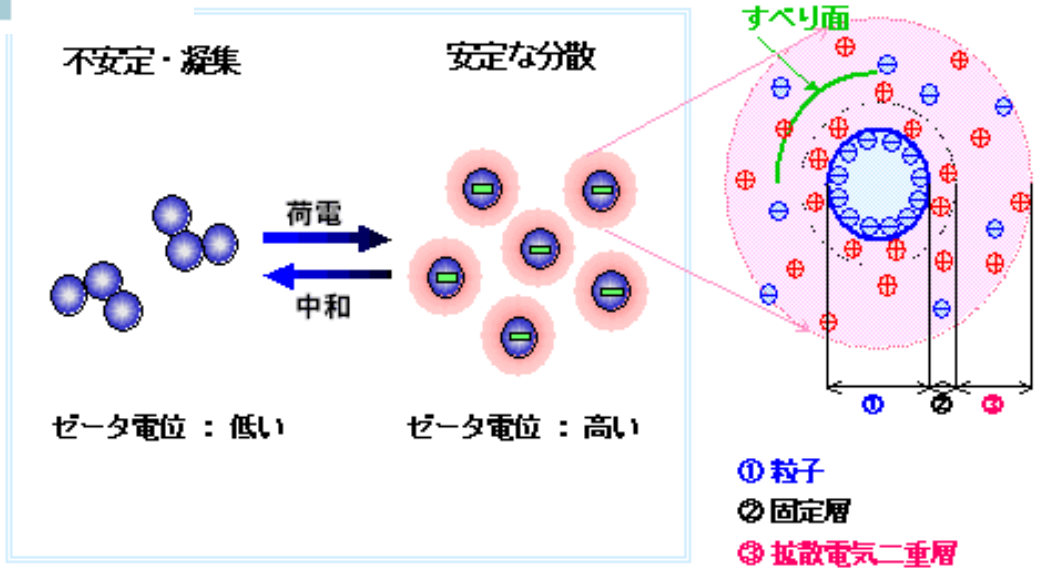
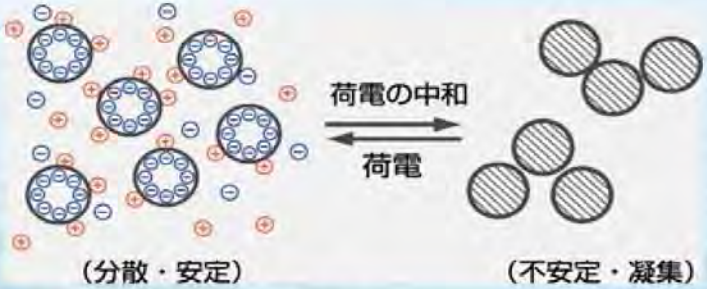


図３　ゼータ電位と分散



ゼータ電位で何がわかるのか

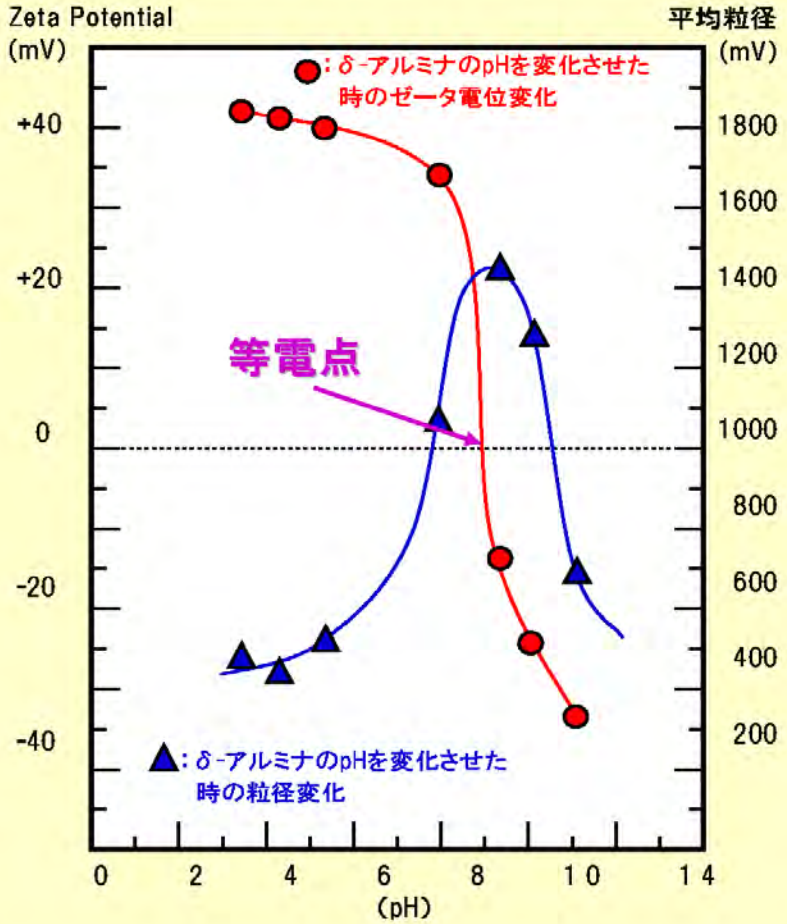


ゼータ電位の絶対値が大きいと分散性は良く、小さいと不安定で凝集しやすい。

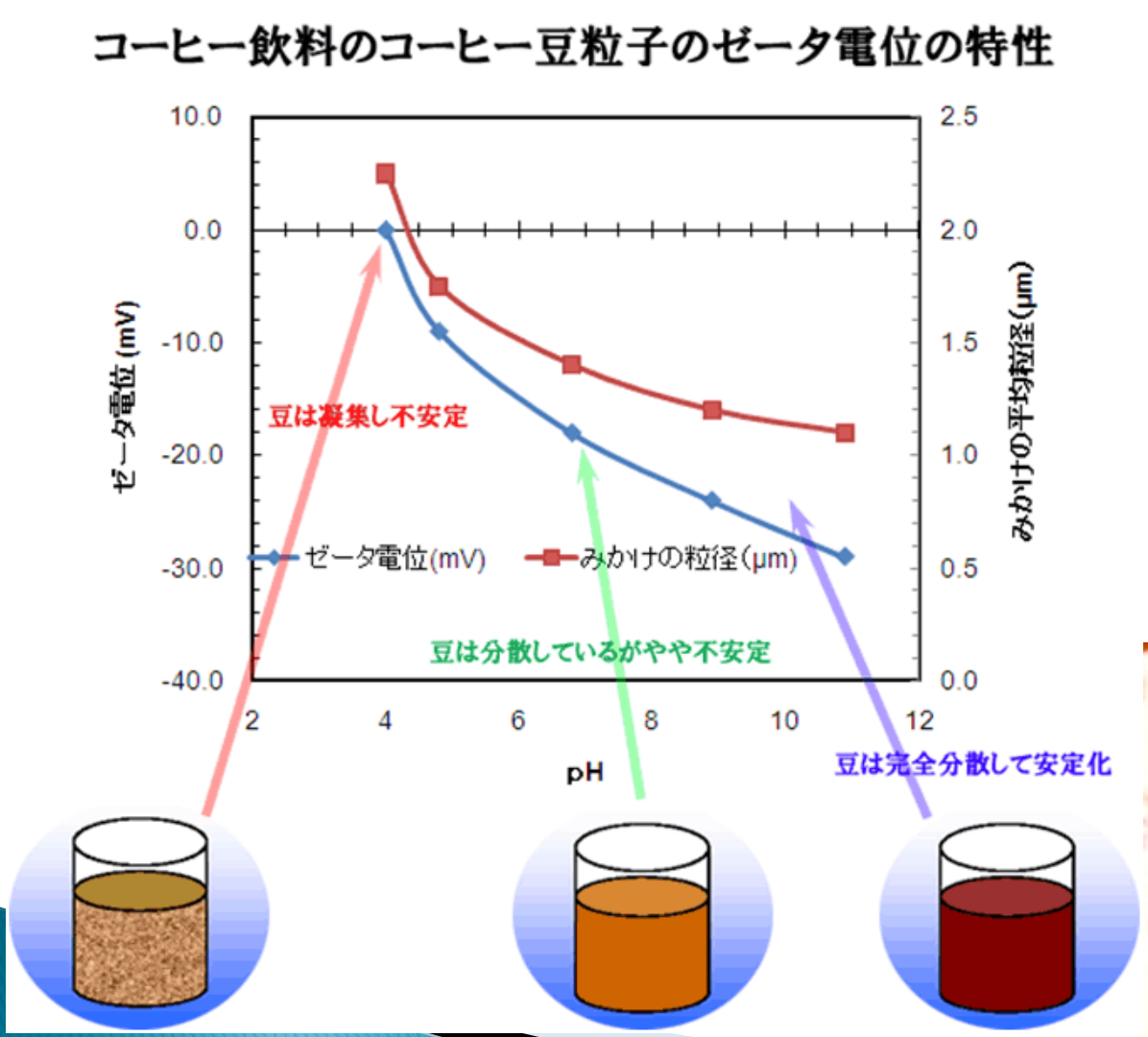
右図のアルミナ粒子は、酸性側ではプラス電荷、pH9付近に等電点になり、それよりアルカリ性側ではマイナス電荷を持つことがわかる。

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。



お茶も，紅茶も，コーヒーもコロイド



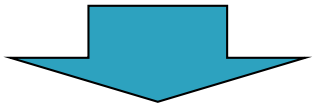
Derjaguin, Landau, Verway, Overbeek

B.V.Derjaguin and L.Landau;Acta Physicochim.,URSS, 14, 633（1941）.
E.J.W.Verwey and J.Th G Overbeek; Theory of the Stability of Lyophobic Colloids, 193（1948）.

分散と凝集　DLVO理論へ

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



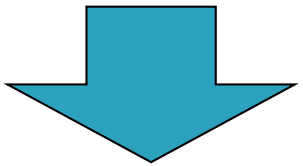
- 物質は本来凝集するもの
  - 分子間力→van der Waals力

分散と凝集 （平衡論的考察）

- 凝集
  - van der Waals力による相互作用
- 分散
  - 静電的反発力

凝集

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

$V_{total} = V_H + V_{el}$

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

$V_{total} = V_H + V_{el}$

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→粒子は分散

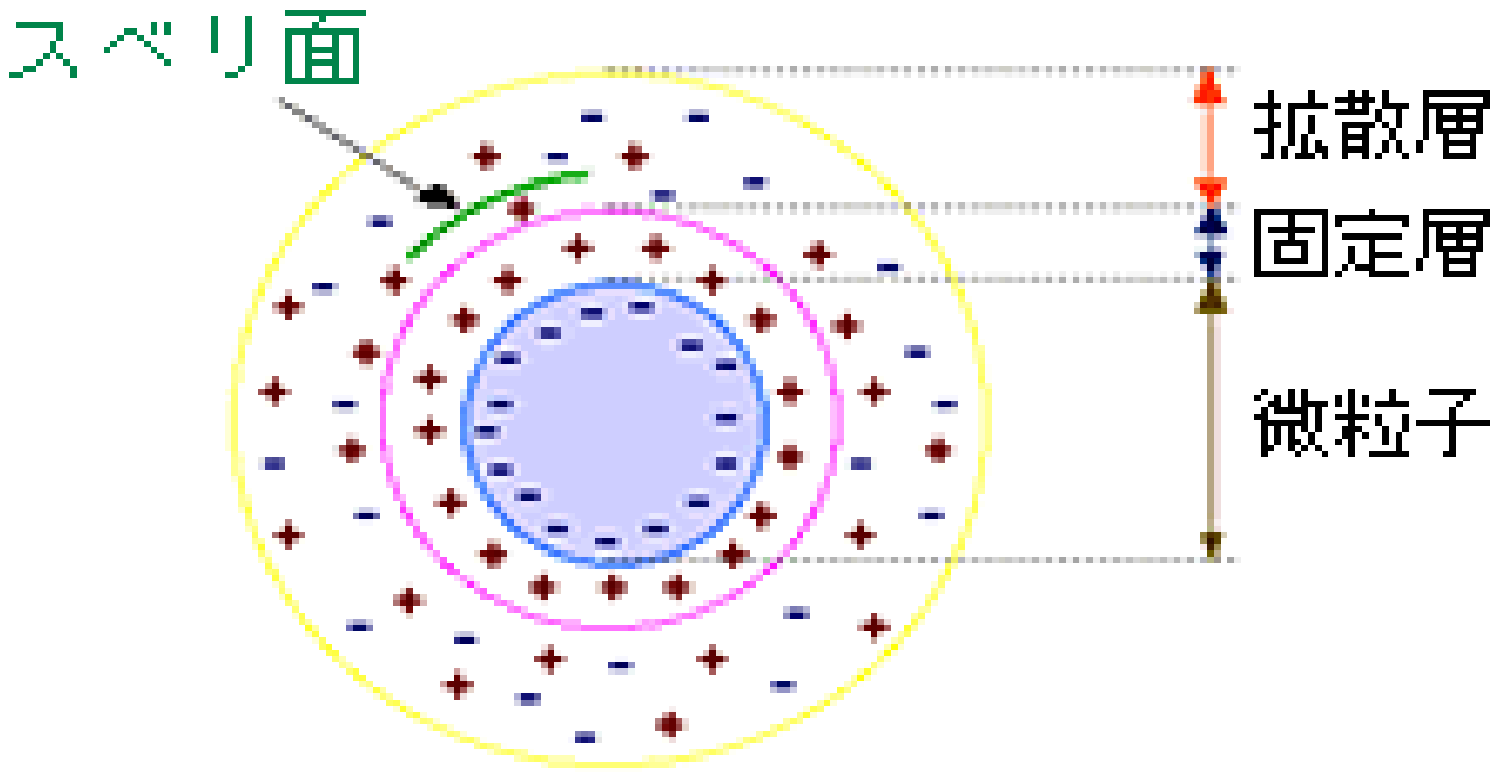
V_{total}が負→粒子は凝集

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

表面電荷



粒子表面の電荷

- イオンの周りの電子雲と同じ
- 離れるほど電位は小さくなる

- では、なぜ電荷を帯びるのか

粒子が電荷を帯びる理由

- 酸化物の場合
  - $-Si-O-H \rightarrow -Si-O^{-} + H^{+}$
  - プロトンが解離して負電荷
- 空気の場合
  - 何らかのイオンが吸着

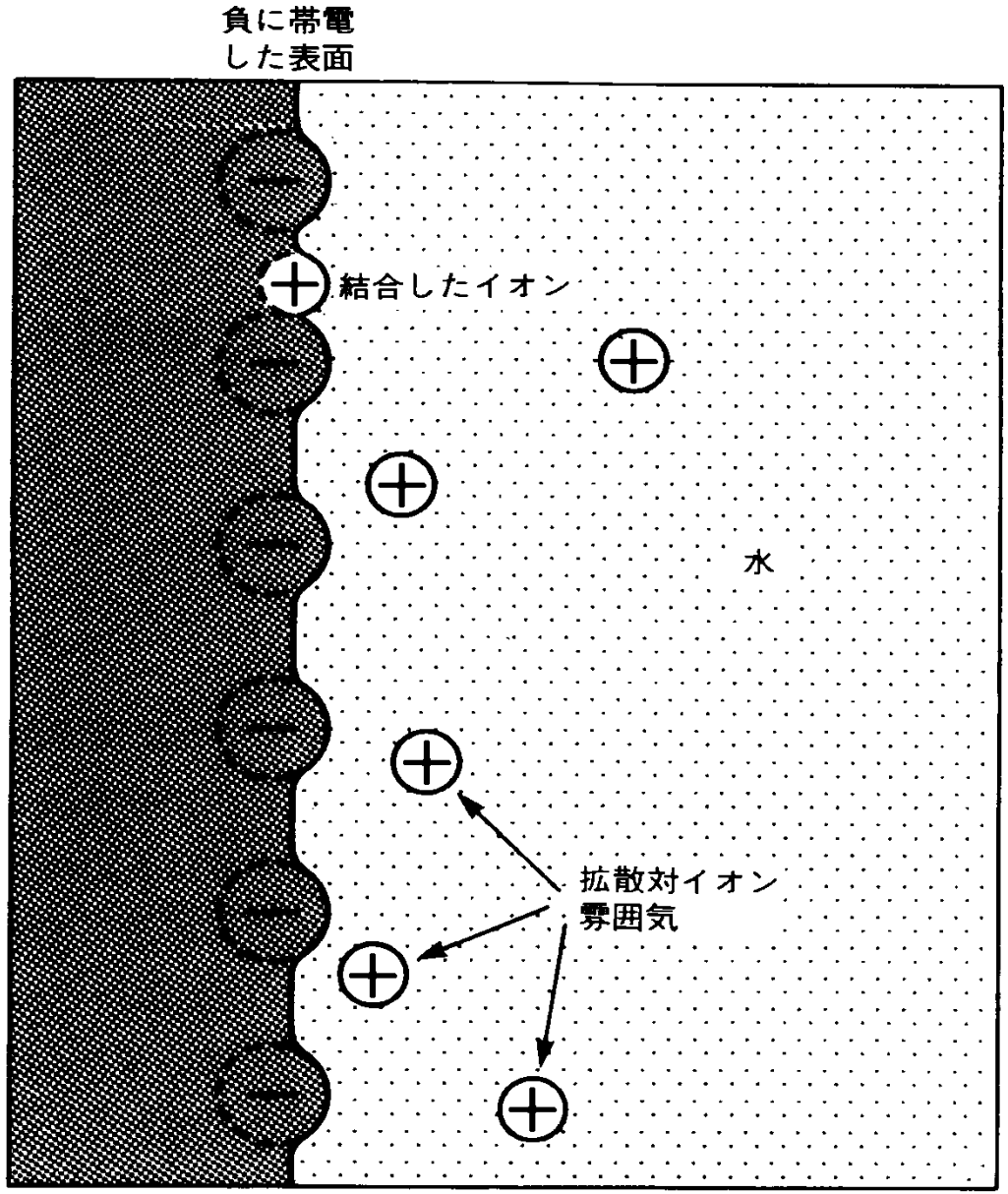
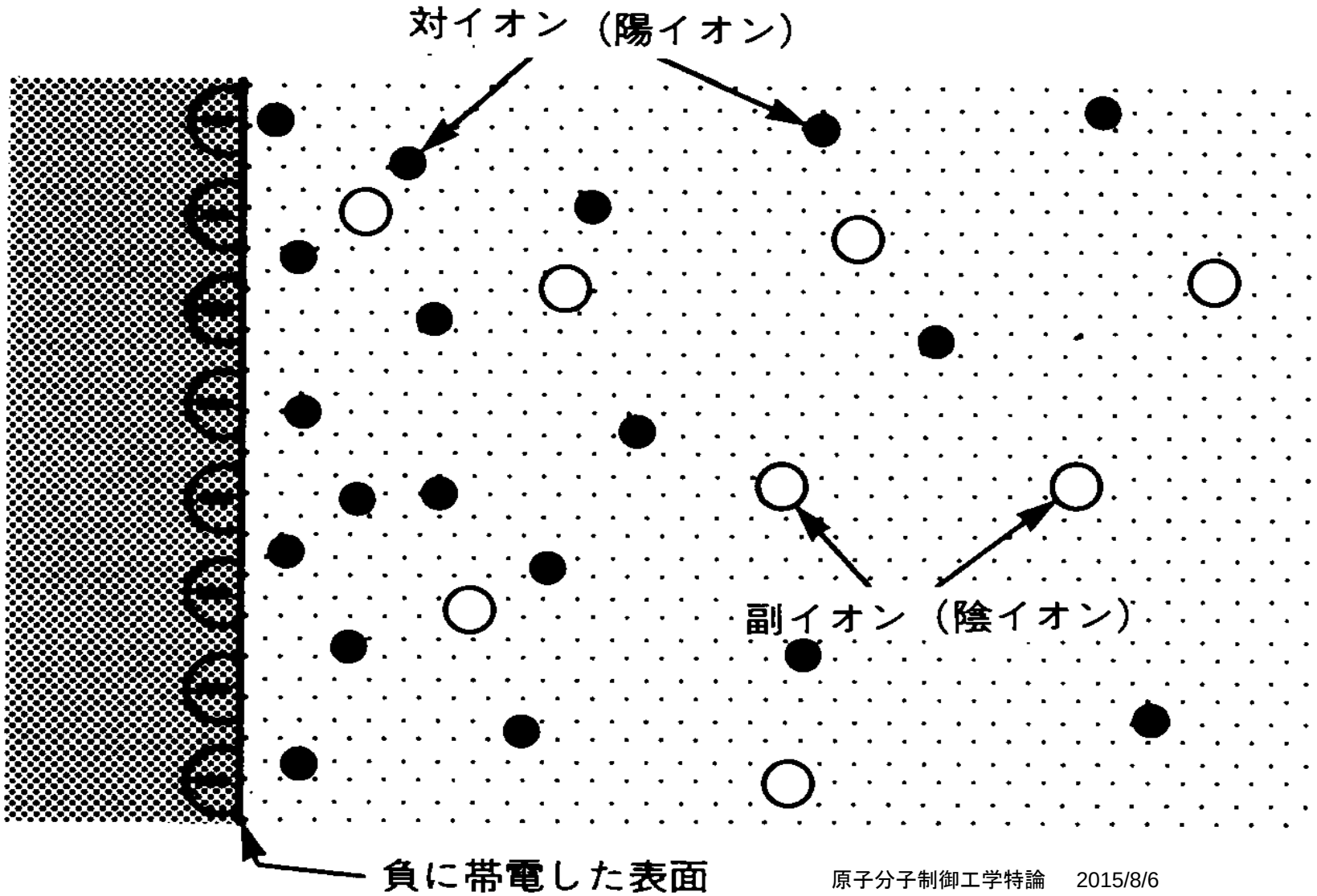
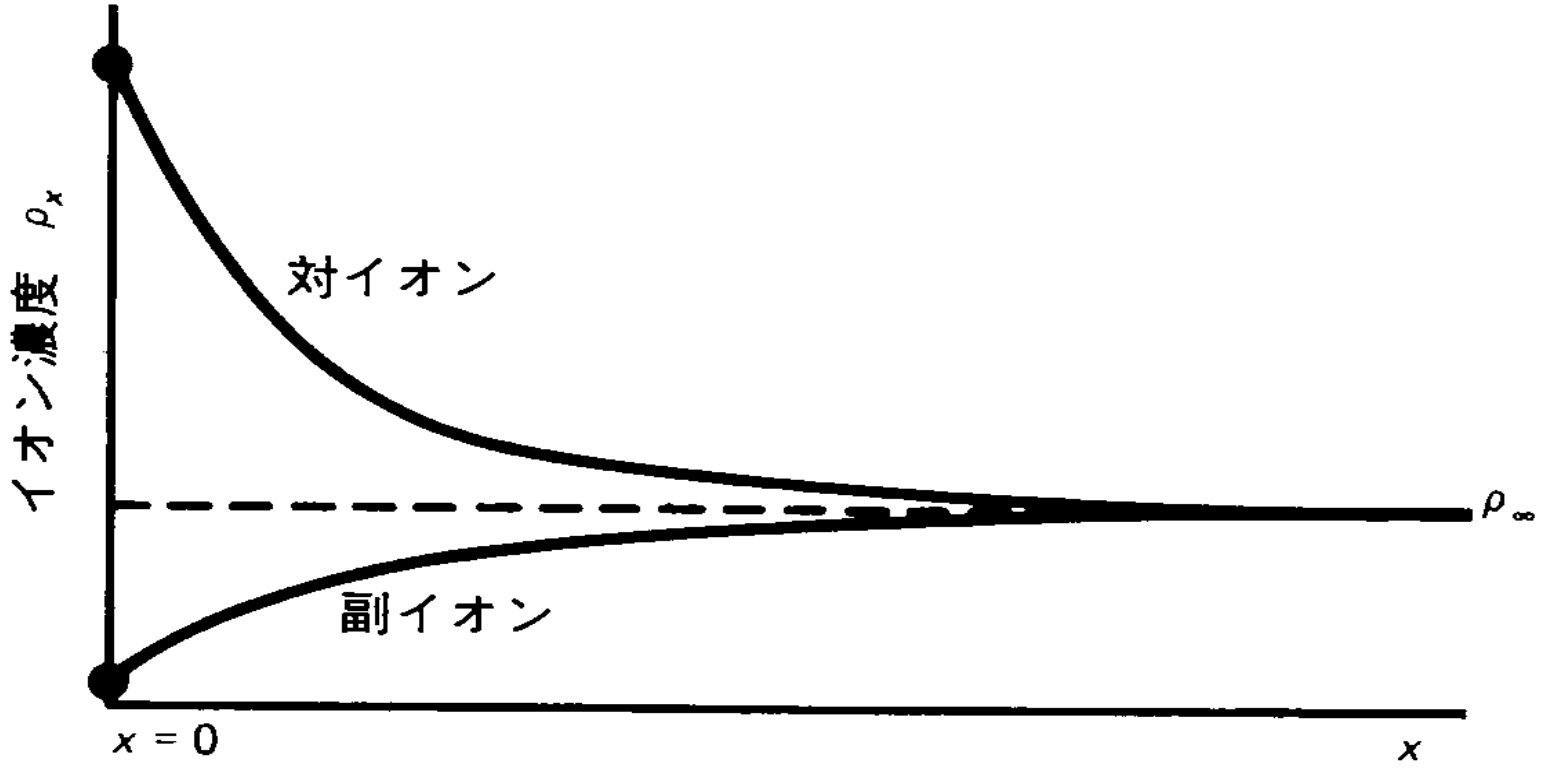


図　表面に結合したイオンは，固く結びついているのではなく，溶液中の別のイオンと入れ替わることができる．表面上に存在する寿命は 10^{-9} s のように短い場合もあれば，何時間もの長さの場合もある．


対イオン（陽イオン）
副イオン（陰イオン）
負に帯電した表面

一負に帯電した表面

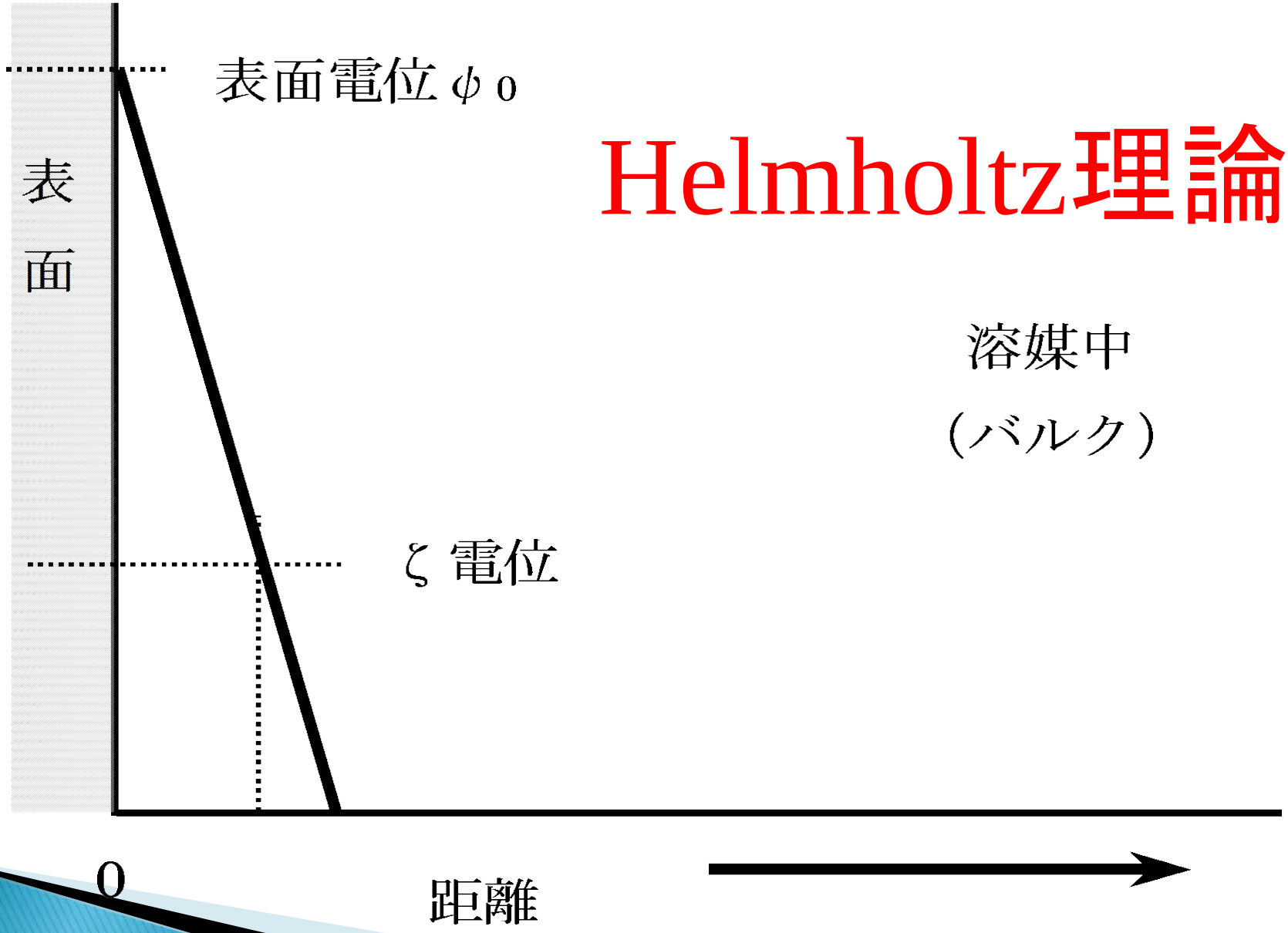


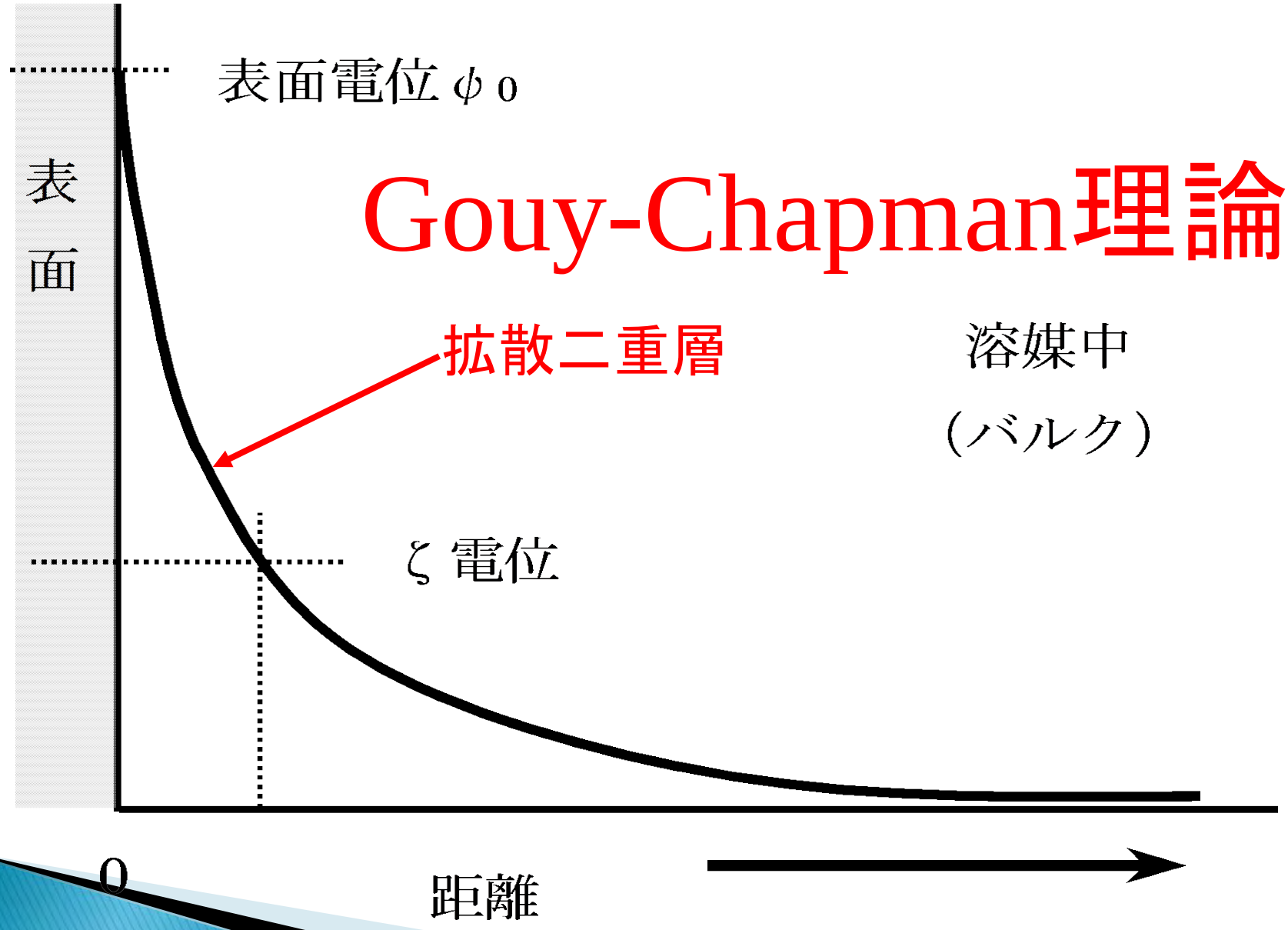
帯電表面近くでは，対イオン（表面電荷と逆符号の電荷）が蓄積し，一方副イオンは不足する．下のグラフは 1-1 電解質の場合である．ここで，ρ_∞ はバルク濃度である．

電位は遠ざかると下がる

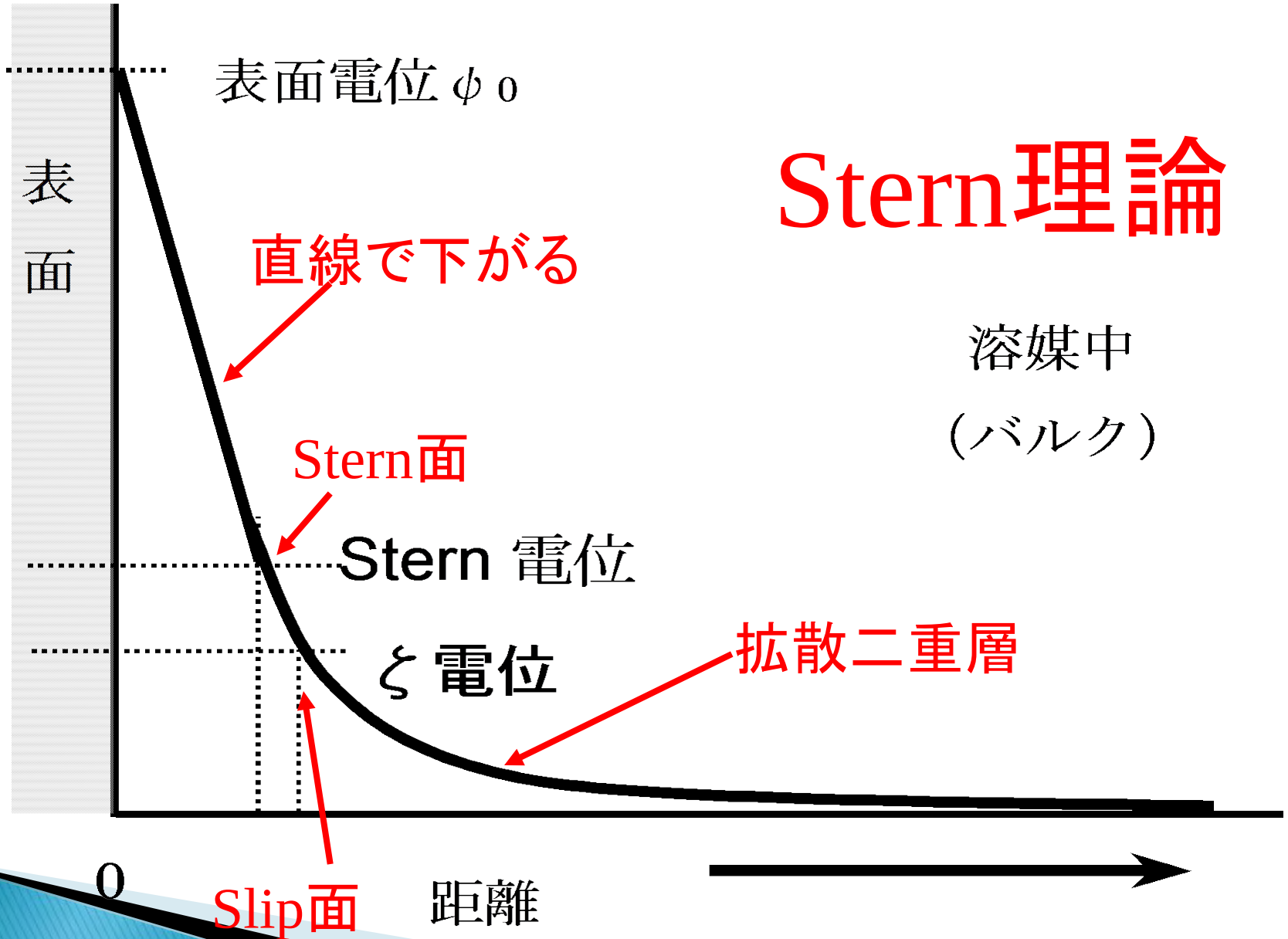
- Helmholtz理論
- Gouy-Chapman理論
- Stern理論

Helmholtz理論



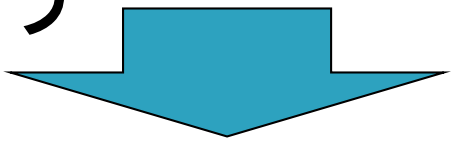

表面電位 ϕ_0
表面
Gouy-Chapman理論
拡散二重層
溶媒中
（バルク）
ζ 電位
0
距離

Stern理論

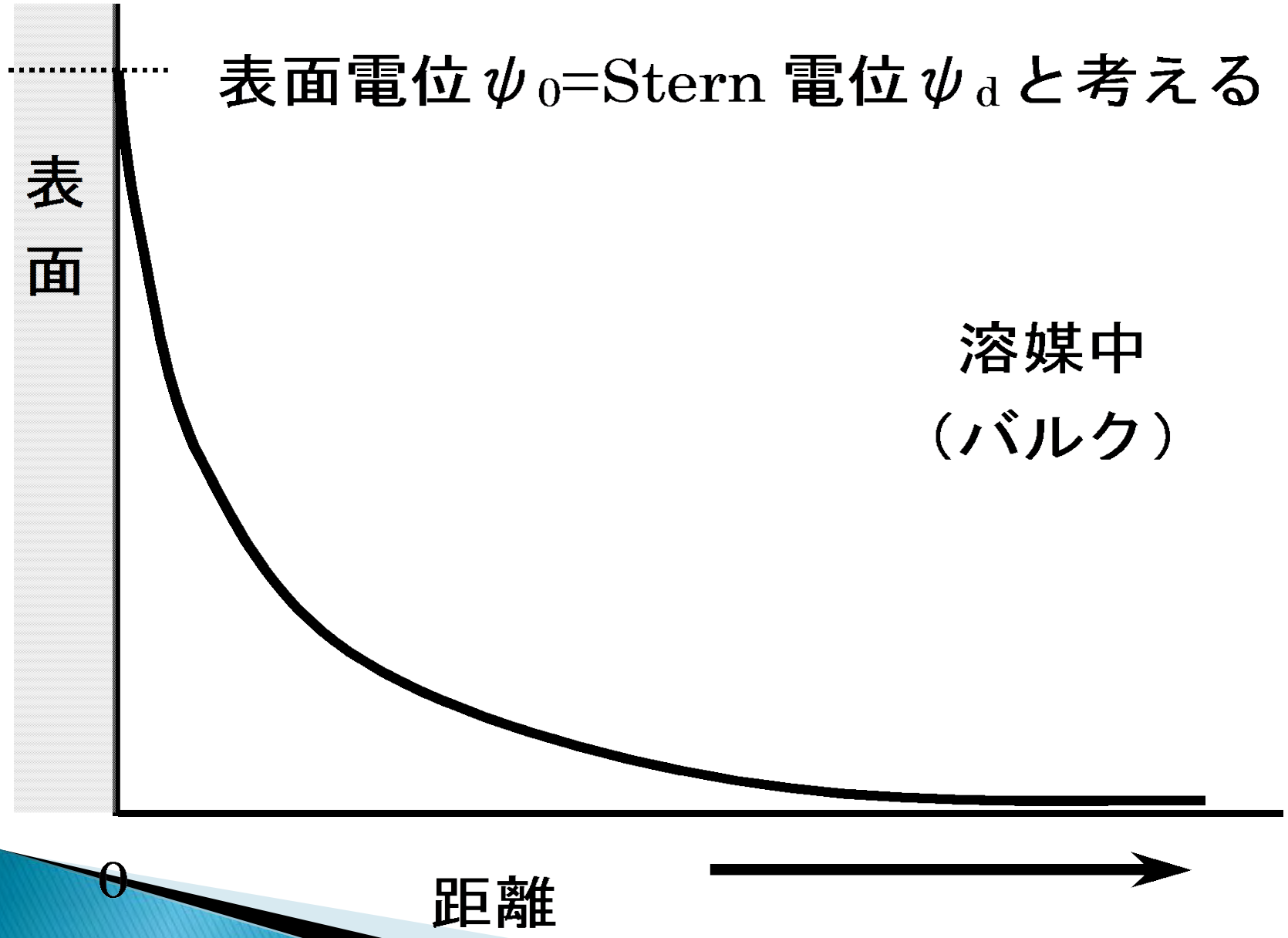


現実的にはどう考えるか

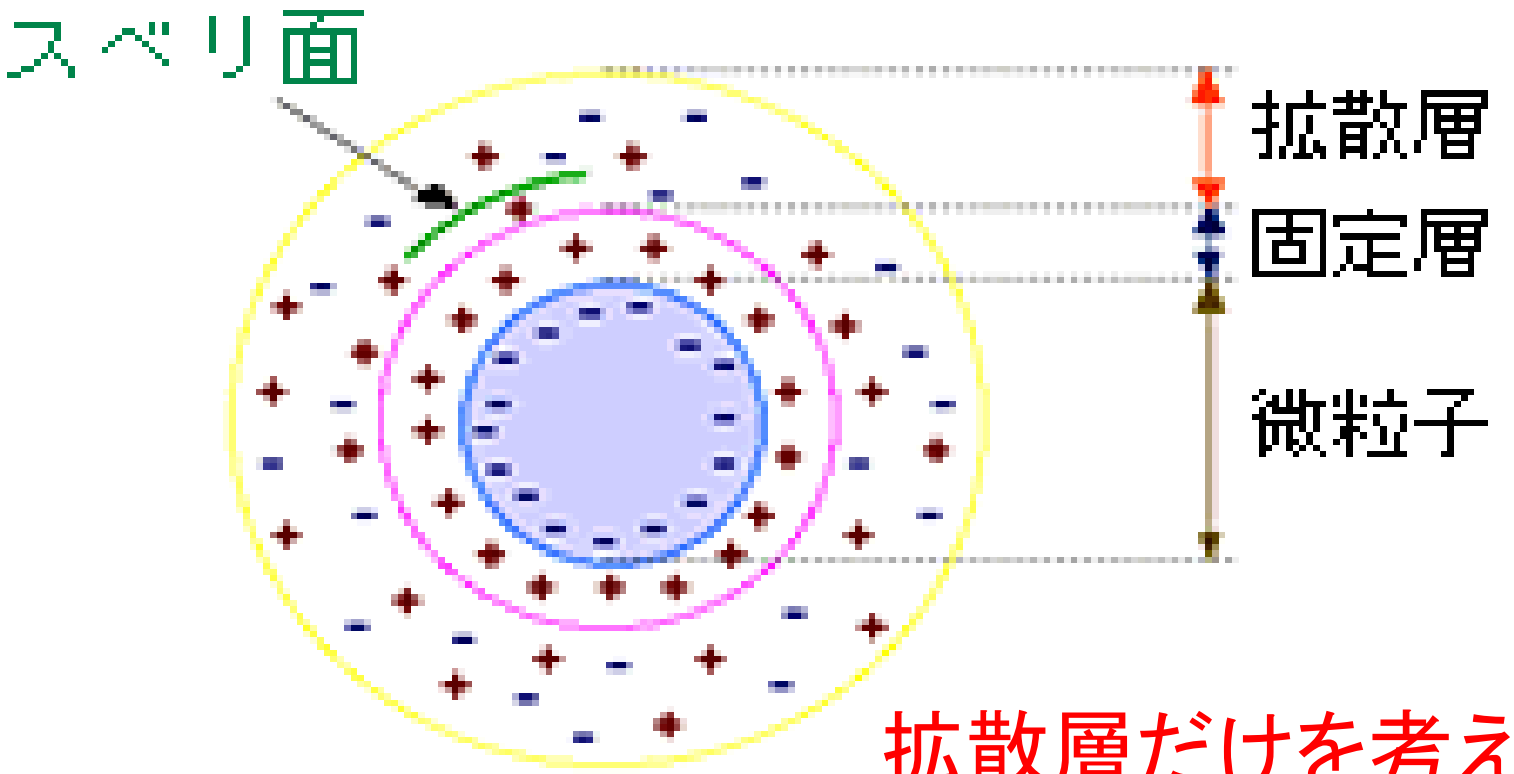
- 実測できるのはζ電位
- ζ電位＝Stern電位と置ける
- それなら、ζ電位＝Stern電位を表面電位と見なして考えよう



- 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


表面電位 ψ_0=Stern 電位 ψ_d と考える
表面
溶媒中
（バルク）
0
距離

表面電荷



拡散層だけを考える

1. 拡散層中のイオンの濃度はボルツマン分布に従う

$$n_+ = n_{0+} \exp\left(\frac{-z_+ e\psi}{kT}\right) \qquad (1)$$

$$n_- = n_{0-} \exp\left(\frac{z_- e\psi}{kT}\right)$$

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：

$\psi 0$ は電位決定イオンのバルク活量 c によって、

$$\psi_0 = \frac{RT}{zF} \ln \frac{c}{c_0} \qquad (2)$$

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

$$\Delta\psi = \mathrm{div}\,(\mathrm{grad}\,\psi) = \frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} = -\frac{\rho}{\varepsilon_r \varepsilon_0} \qquad (3)$$

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、

$$\rho = ze(n_+ - n_-)$$

$$= nze\left\{\exp\left(-\frac{ze\psi}{kT}\right) - \exp\left(\frac{ze\psi}{kT}\right)\right\}$$

$$= -2nze\sinh\left(\frac{ze\psi}{kT}\right) \qquad (4)$$

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

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{2nze}{\varepsilon\varepsilon_0}\sinh\frac{ze\psi}{kT} \qquad (5)$$

(5)式を積分して、

$$\tanh\frac{ze\psi}{4kT} = \tanh\left(\frac{ze\psi_0}{4kT}\right)\exp(-\kappa x) \qquad (6)$$

$ze\psi/kT << 1$ なら、(6)式は、

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

ただし、 $\kappa^2 = \dfrac{2nz^2e^2}{\varepsilon_r\varepsilon_0 kT}$ (8)

25℃水溶液では特に

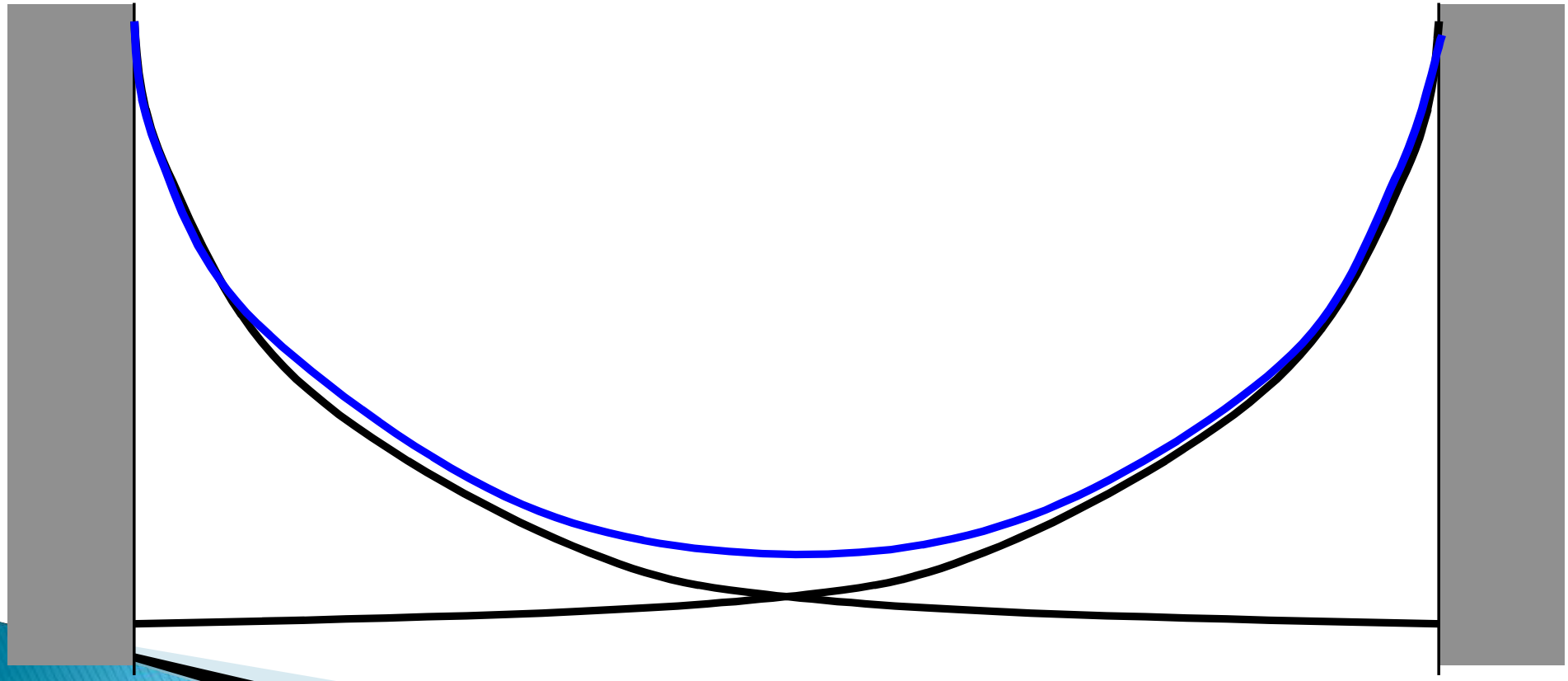
$$\kappa = 3.3\times10^9 z\sqrt{c} \qquad (9)$$

(7)式を解くと、

$$\psi = \psi_0 \exp(-\kappa x) \qquad (10)$$

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



平板間の相互作用をまず考えよう

溶液中の2枚の平行平板（板間距離: h）に
作用する力 P は

$$P = P_E + P_O \qquad (15)$$

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）

$$P_E = -\frac{\varepsilon_r \varepsilon_0}{2}\left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2$$

$$P_O = (n_+ + n_-)kT - 2nkT \qquad (16)$$

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）

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

$\psi_{2/h}$：板間の平面における電位

相互作用が弱いときは、$\psi_{h/2}$は単独の電気二重層の電位$\psi_{s(h/2)}$の２倍と考えて、

$ze\psi / 4kT \ll 1$ 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、

$\psi < 20$ mV のとき成立する）

$$\psi_{(h/2)} = \frac{8kT}{ze}\gamma \exp\left(-\kappa \frac{h}{2}\right) \qquad (18)$$

$$\gamma = \tanh\left(\frac{ze\psi_0}{4kT}\right) \qquad (19)$$

(17)式で

$ze\psi_{h/2}/kT \ll 1$ 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、

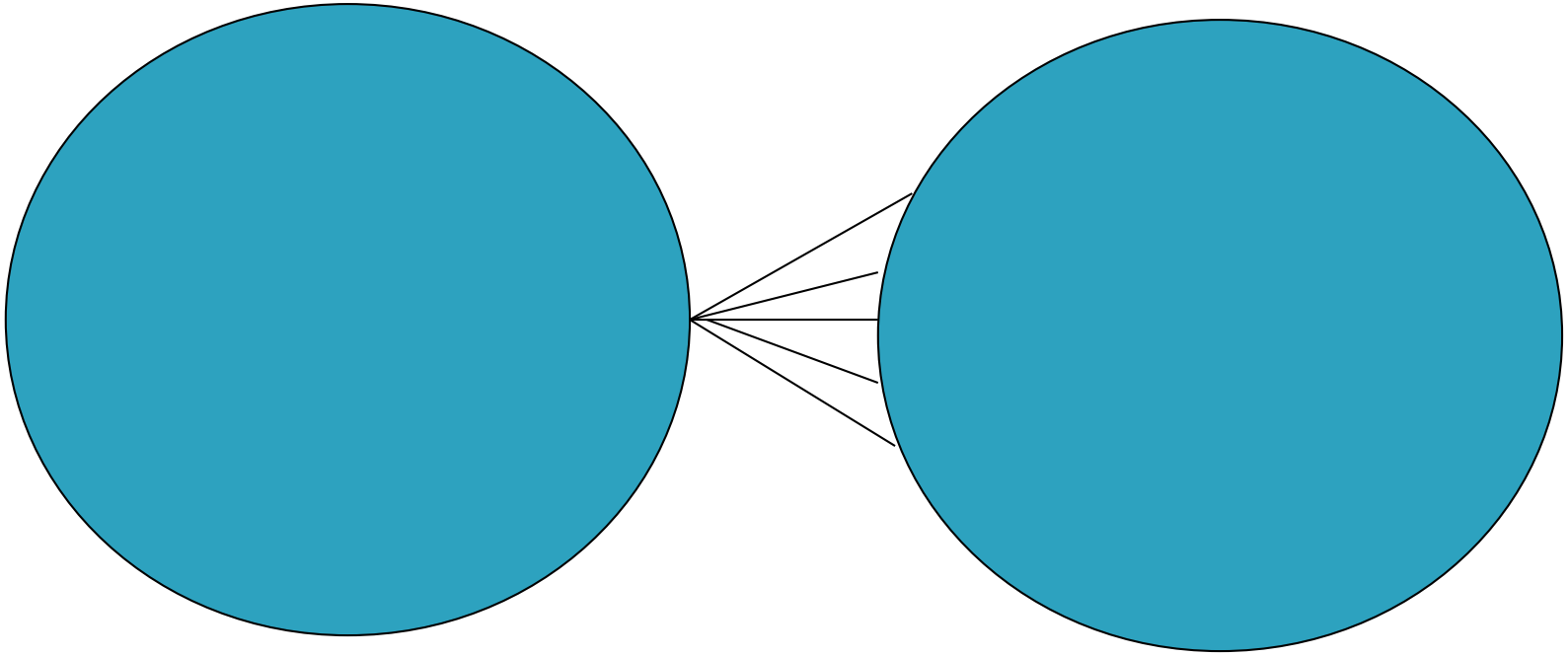
$$P_R(h) = 64nkT\gamma^2 \exp(-\kappa h) \qquad (20)$$

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 $(H<<a_1,a_2)$

$$P_R(H)=2\pi\left(\frac{a_1a_2}{a_1+a_2}\right)V_R(H) \qquad (22)$$

(21)と(22)より $a_1=a_2=a$ のとき、

$$P_R(H)=\frac{64\pi ankT}{\kappa}\gamma^2\exp(-\kappa h) \qquad (23)$$

従うと、半径 a の球形粒子の相互作用エネルギーは

$$V_R(H) = -\int_{\infty}^{H} P_R(H)\, dH$$

$$= \frac{64\pi a n k T}{\kappa^2}\gamma^2 \exp(-\kappa h) \qquad (24)$$

κ.は、

$ze\psi_0 / 4kT << 1$ 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℃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）

$$P_R(H) = 2\pi a \varepsilon_r \varepsilon_0 \kappa \psi_0^{\,2} \exp(-\kappa h) \qquad (25)$$

$$V_R(H) = 2\pi a \varepsilon_r \varepsilon_0 \psi_0^{\,2} \exp(-\kappa h) \qquad (26)$$

(13)式を使うと、

$$P_R(H) = 2\pi a \varepsilon_r \varepsilon_0 \kappa \psi_0^{\,2} \exp(-\kappa h) \qquad (25)$$

$$V_R(H) = 2\pi a \varepsilon_r \varepsilon_0 \psi_0^{\,2} \exp(-\kappa h) \qquad (26)$$

(13)式を使うと、

$$P_R(H) = \frac{2\pi a \sigma^2}{\kappa \varepsilon_r \varepsilon_0} \exp(-\kappa H) \qquad (27)$$

$$V_R(H) = \frac{2\pi a \sigma^2}{\kappa^2 \varepsilon_r \varepsilon_0} \exp(-\kappa H) \qquad (28)$$

$$\sigma_0 = \varepsilon_r \varepsilon_0 \kappa \psi_0 \qquad (13)$$

van der Waals相互作用

凝集の源

van der Waals 力の近似式

$$P_A(H) = -\frac{aA}{12H^2} \qquad (29)$$

$$V_A(H) = -\frac{aA}{12H} \qquad (30)$$

A は Hamaker 定数

全相互作用エネルギーは

$$P_T(H) = \frac{2\pi a\sigma^2}{\kappa\varepsilon_r\varepsilon_0}\exp(-\kappa H) - \frac{aA}{12H^2} \quad (31)$$

$$V_T(H) = \frac{2\pi a\sigma^2}{\kappa^2\varepsilon_r\varepsilon_0}\exp(-\kappa H) - \frac{aA}{12H} \quad (32)$$

が得られる。

あるいは、

$$V_T(H) = 2\pi a\varepsilon_r\varepsilon_0\psi_0^2\exp(-\kappa h) - \frac{aA}{12H} \quad (33)$$

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

$$\kappa^2 = \frac{2nz^2e^2}{\varepsilon_r\varepsilon_0 kT}$$

eは電気素量、$\varepsilon_r\varepsilon_0$は誘電率、

kはボルツマン定数

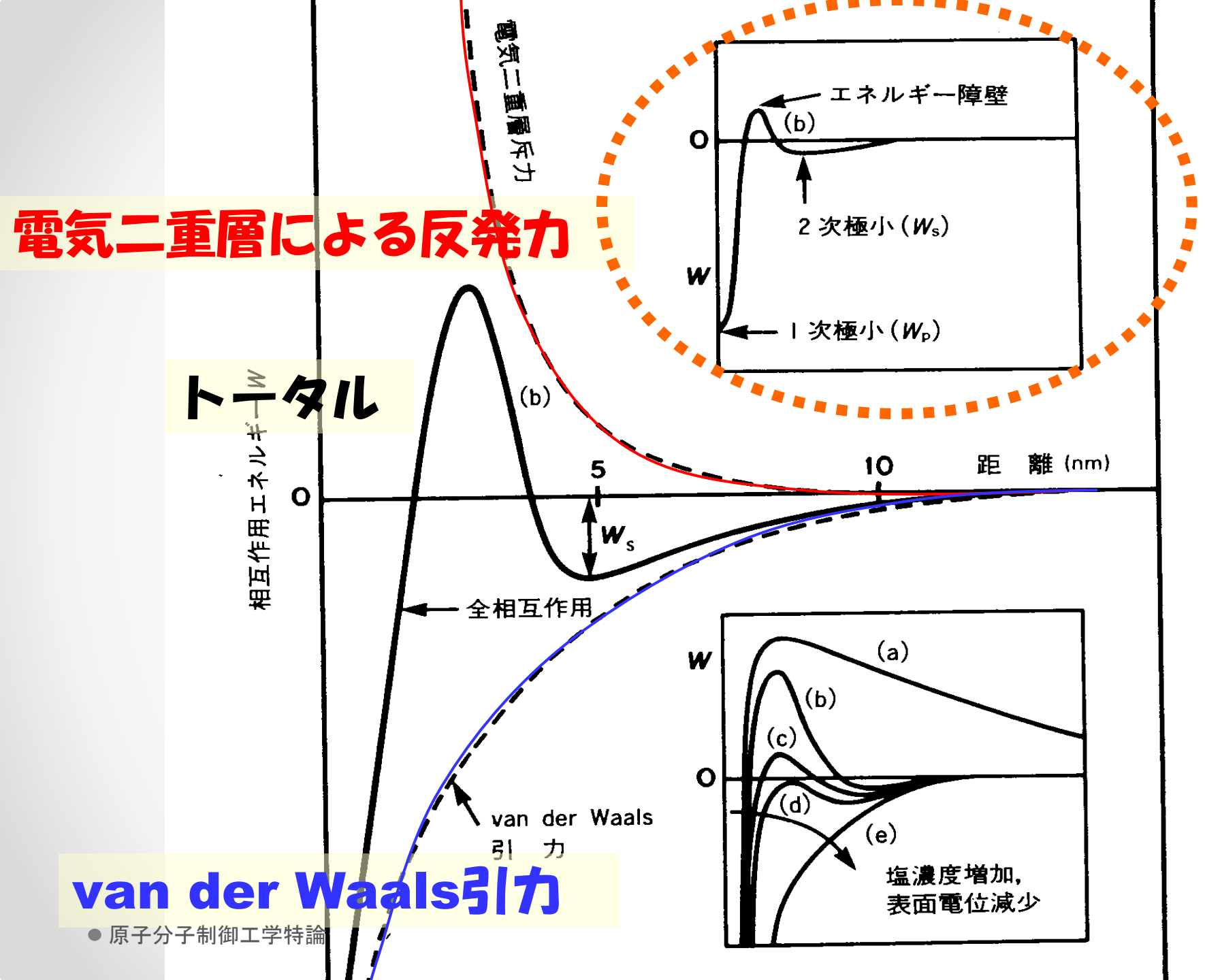
n　イオン個数濃度

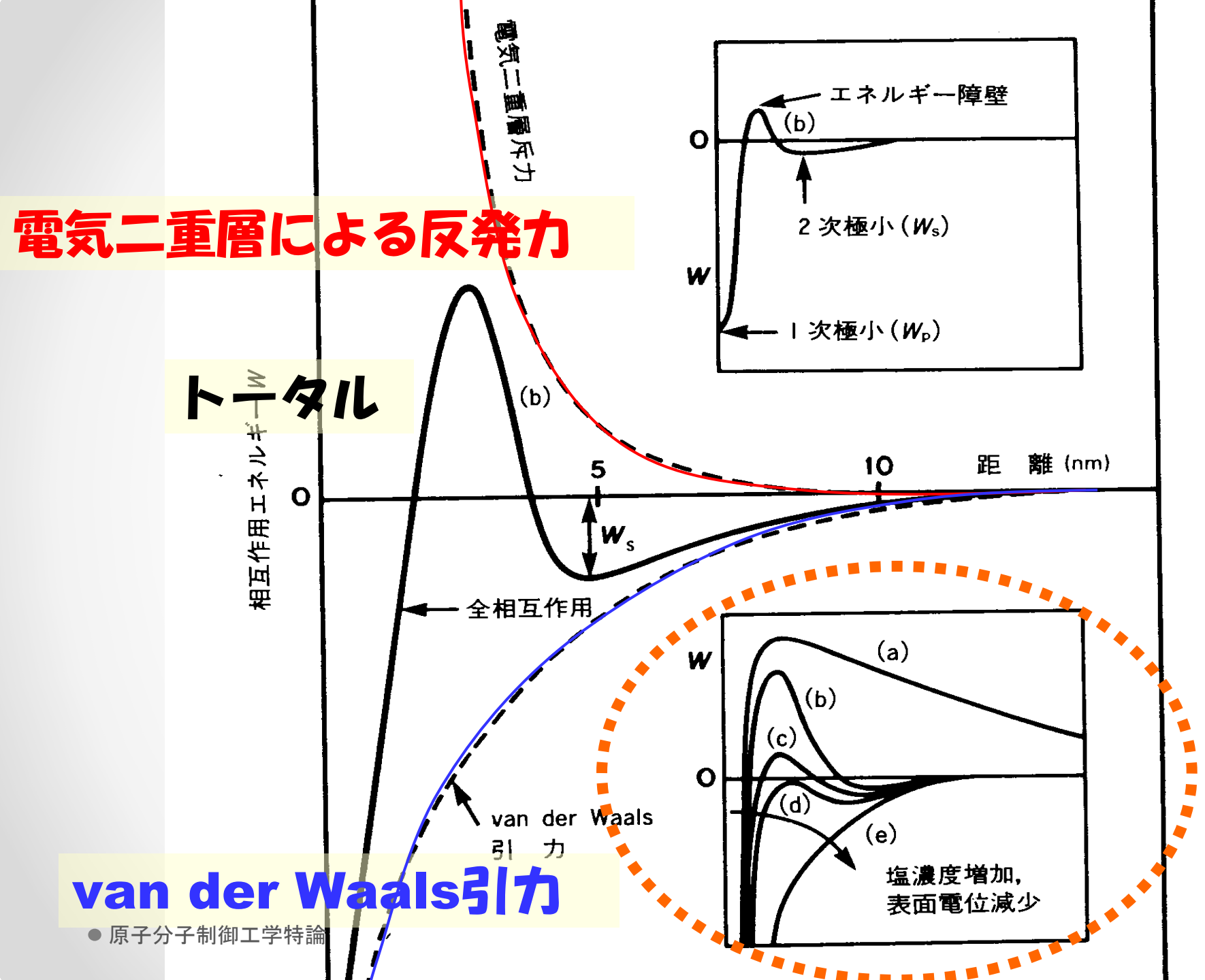
z　イオンの価数

T　絶対温度

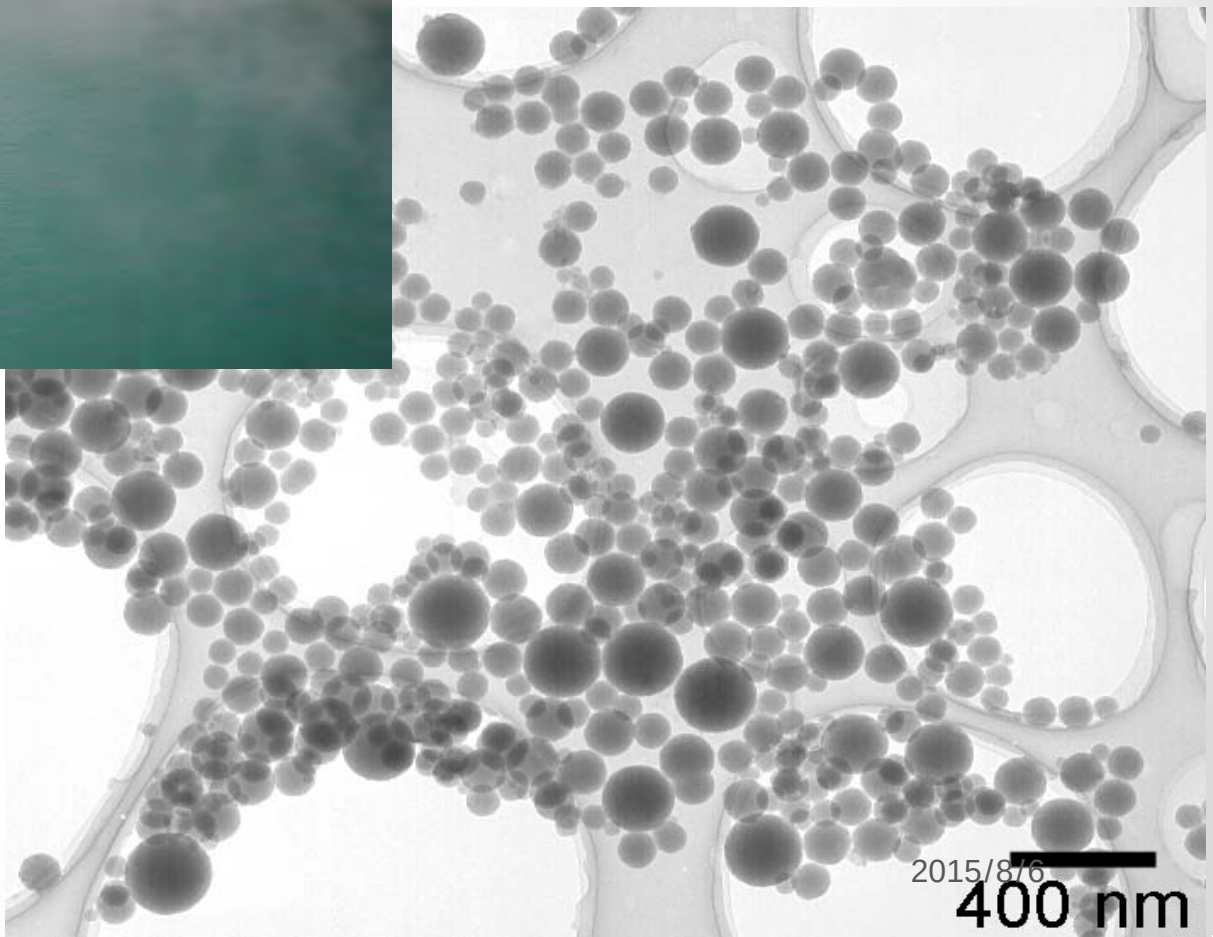
$$V_T(H) = 2\pi a \varepsilon_r \varepsilon_0 \psi_0^2 \exp(-\kappa H) - \frac{aA}{12H}$$

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
van der Waals引力
電気二重層斥力
エネルギー障壁
(b)
0
W
2 次極小 (W_s)
1 次極小 (W_p)
相互作用エネルギー W
(b)
5
10
距 離 (nm)
0
W_s
全相互作用
van der Waals
引 力
W
(a)
(b)
(c)
0
(d)
(e)
塩濃度増加,
表面電位減少


電気二重層による反発力
トータル
van der Waals引力
電気二重層斥力
エネルギー障壁
(b)
0
2 次極小 (W_s)
W
1 次極小 (W_p)
W
(b)
相互作用エネルギー
0
5
10
距 離 (nm)
W_s
全相互作用
van der Waals
引 力
W
(a)
(b)
(c)
0
(d)
(e)
塩濃度増加,
表面電位減少

海地獄

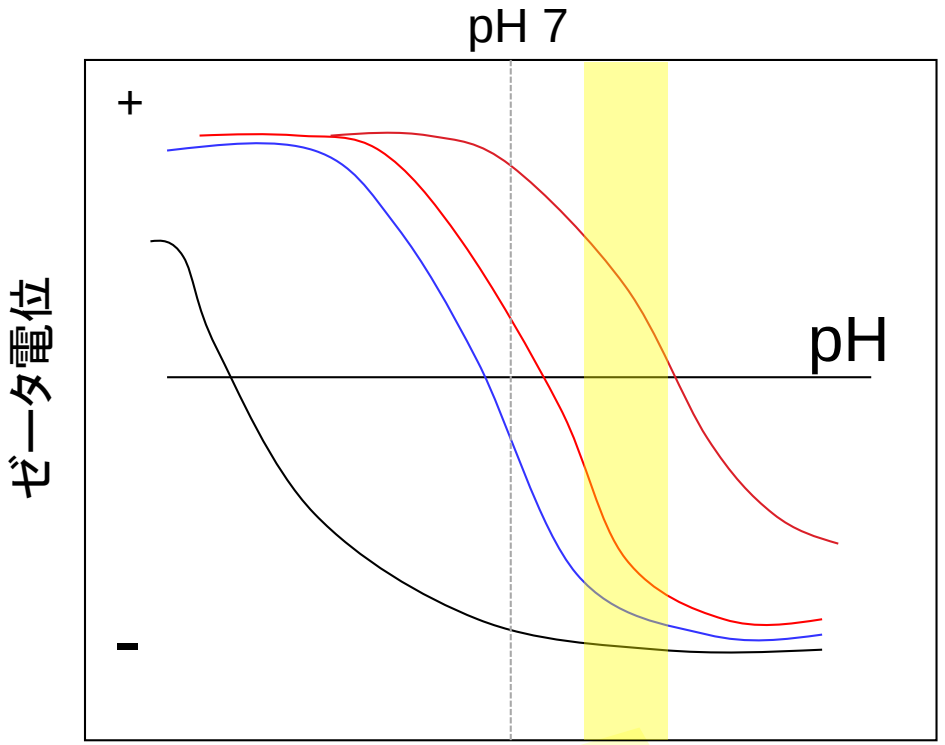

400 nm

なぜ、シリカ粒子は波長よりも小さかったのか。

酸化物の等電点　結晶面、構造等によって変化する

- 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

等電点とはゼータ電位が 0（ゼロ）になるpH



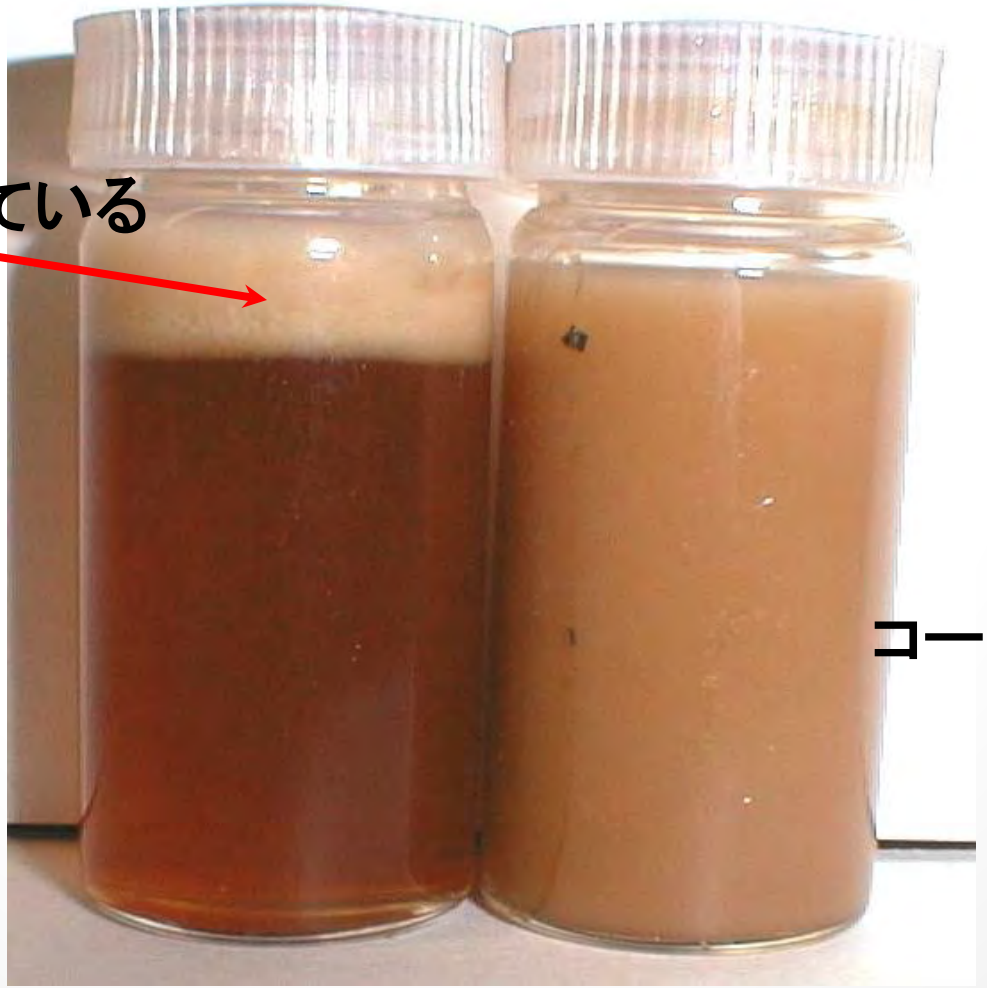
いちのいで会館や海地獄の温泉水のpH：　8～9

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。

コーヒー牛乳に塩を入れる

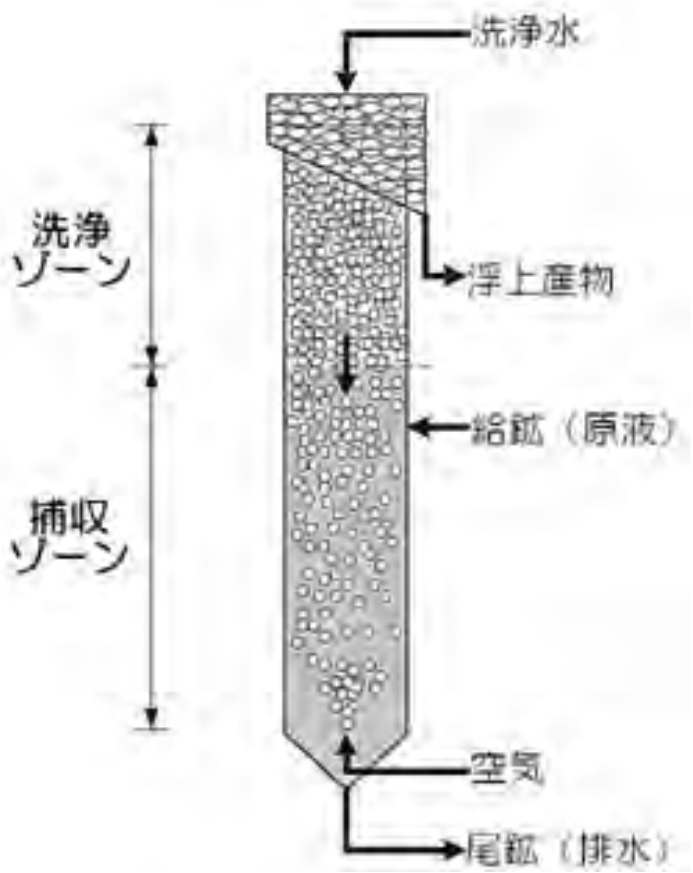
乳脂肪が浮上している



1 mol/L KCl溶液

コーヒー牛乳だけ

浮遊選鉱と原理は同じ



- 気泡はマイナスチャージ
- 上面発酵酵母はプラスチャージ
- 凝集により，上方へ運ばれる

- 下面発酵酵母はマイナスチャージ
- 気泡と凝集しないのと，比重が水より重いので下に溜る

飲料、血液のpH

コーラ	pH 2.2
カロリーオフコーラ	pH 2.9
栄養ドリンク	pH 2.9
缶チューハイ	pH 2.9
梅酒	pH 2.9
黒酢	pH 3.1
乳酸菌飲料（カルピスなどのような飲料）	pH 3.4
スポーツドリンク（ポカリのような飲料）	pH 3.5
りんごジュース	pH 3.6
ヴィタミンウォーター	pH 3.7
赤ワイン	pH 3.8
100%オレンジジュース	pH 4.0
アクアライト	pH 4.2
ビール	pH 4.3
日本酒	pH 4.9
ウイスキー	pH 5.0
アクアライトORS	pH 5.5
水	pH 5.7
お茶	pH 6.3
牛乳	pH 6.8
イオン交換水	pH 7.0
血液	pH 7.4

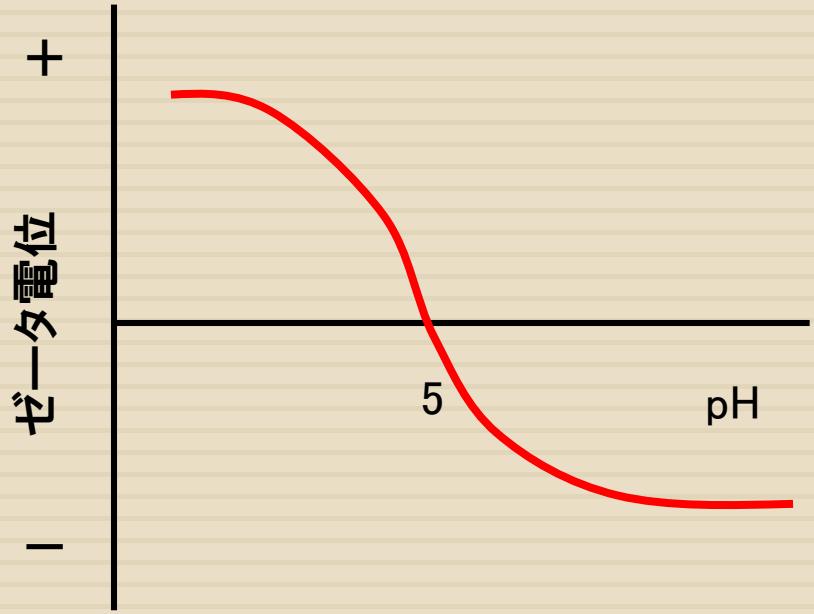
嬉野温泉豆腐の秘密

- 嬉野温泉と豆腐の関係

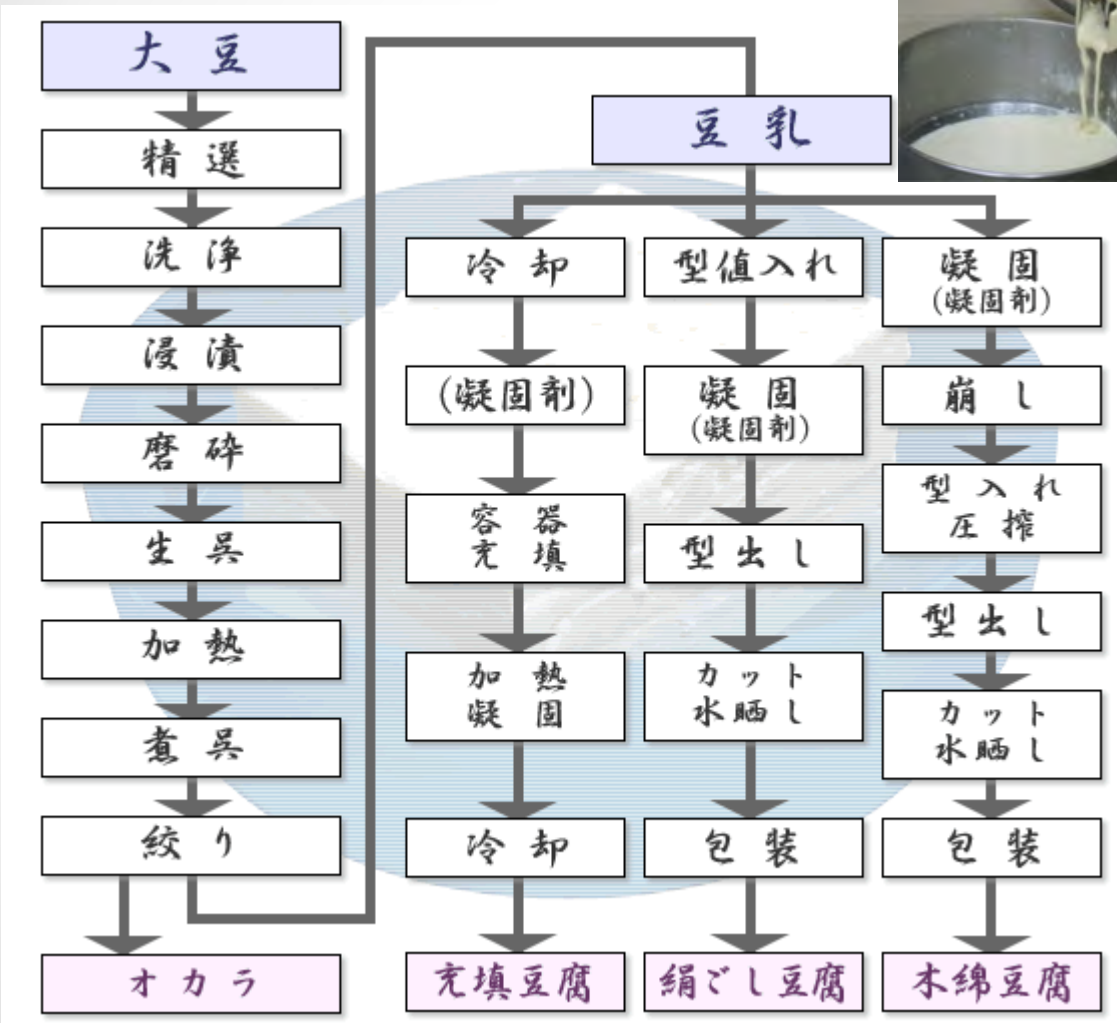
嬉野温泉水で湯豆腐が溶ける！
なぜだ・・・？？

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


大豆
精選
洗浄
浸漬
磨砕
生呉
加熱
煮呉
絞り
オカラ
豆乳
冷却
(凝固剤)
容器充填
加熱凝固
冷却
充填豆腐
型値入れ
凝固(凝固剤)
型出し
カット水晒し
包装
絹ごし豆腐
凝固(凝固剤)
崩し
型入れ圧搾
型出し
カット水晒し
包装
木綿豆腐

自然に学ぶ、ナノ粒子合成

- 温泉、牛乳、ビールなど
  - 粒子の世界は、分散　と　凝集
  - 分散　⇒　コロイド
  - ナノ粒子を合成するには、分散状態でなければならない
  - 凝集すると、粒子は大きくなる
  - ナノ粒子の合成条件：　分散状態にあることが必須

自然に学ぶ、ナノ粒子合成

- ビールの泡の均一性
  - ビールの泡は均一核生成
  - 一度に、どっと核ができることが必要
  - 一度核ができたら、あとは成長するだけ
  - 核生成と、粒子成長
  - この2つのステップを個々に行わせること
  - 核生成と成長の分離　が、必須

自然に学ぶ、ナノ粒子合成

- ゼータ電位と、等電点
  - 等電点はゼータ電位測定で判明する
  - 等電点付近では、凝集する
  - 等電点から遠い、pHでの合成が必要
  - ナノ粒子合成系を、等電点から遠いpHにする

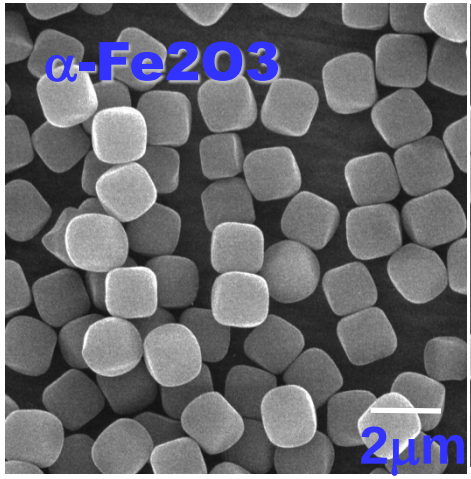
飲料、血液のpH

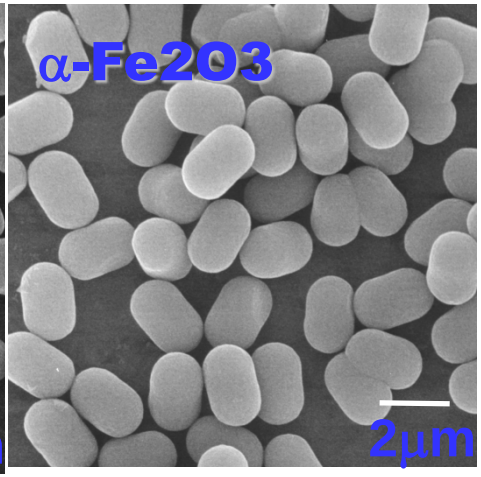
コーラ	pH 2.2
カロリーオフコーラ	pH 2.9
栄養ドリンク	pH 2.9
缶チューハイ	pH 2.9
梅酒	pH 2.9
黒酢	pH 3.1
乳酸菌飲料（カルピスなどのような飲料）	pH 3.4
スポーツドリンク（ポカリのような飲料）	pH 3.5
りんごジュース	pH 3.6
ヴィタミンウォーター	pH 3.7
赤ワイン	pH 3.8
100%オレンジジュース	pH 4.0
アクアライト	pH 4.2
ビール	pH 4.3
日本酒	pH 4.9
ウイスキー	pH 5.0
アクアライトORS	pH 5.5
水	pH 5.7
お茶	pH 6.3
牛乳	pH 6.8
イオン交換水	pH 7.0
血液	pH 7.4

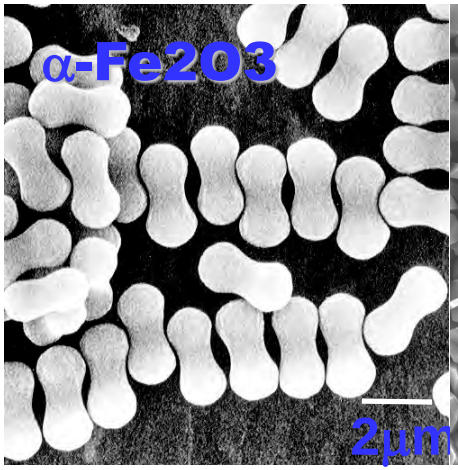
微粒子合成法

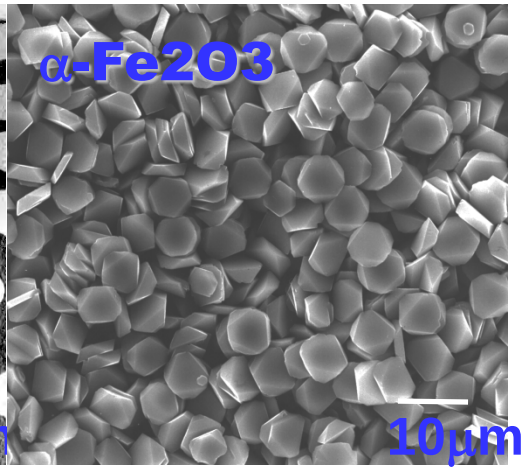
2015/8/6

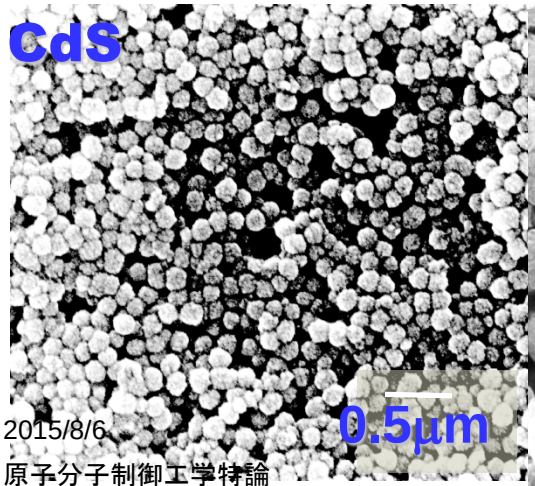
ゲルーゾル法で合成した粒子

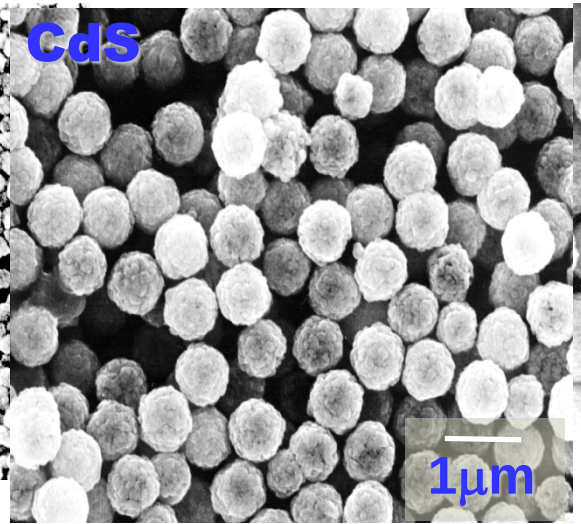


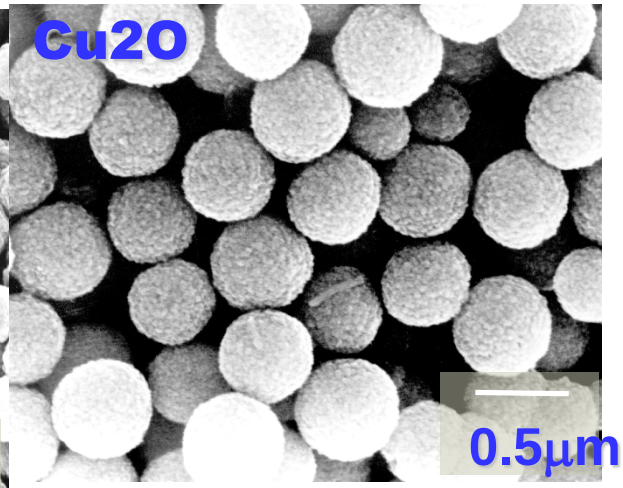












単分散粒子とは

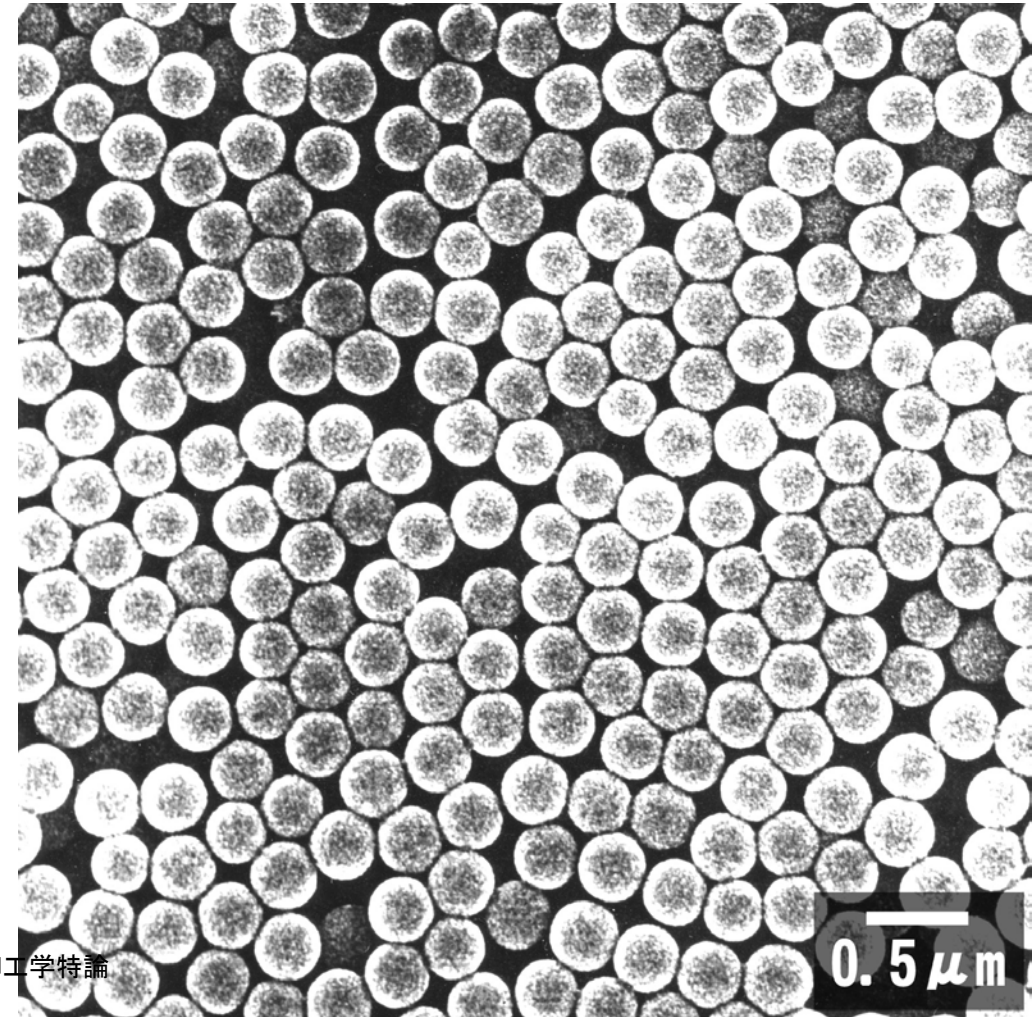
サイズ、形態、構造、組成が均一な粒子群

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（α-Fe_2O_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1μm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



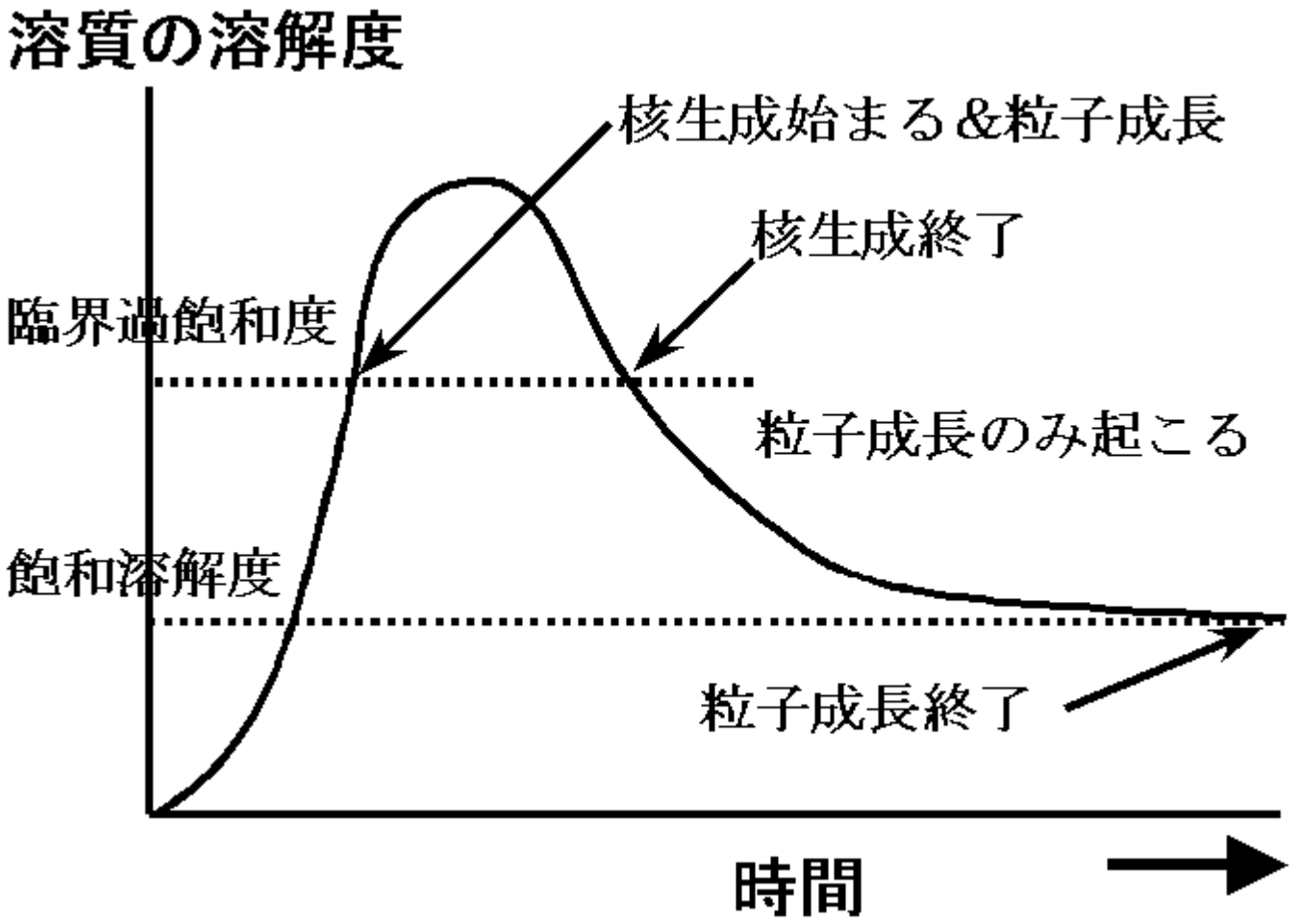
きれいな単分散粒子で、工業的にも多く利用されている。

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. モノマーの留保

(T. Sugimoto, Adv. Colloid Interface Sci. 28, 65 (1987).)

LaMerモデル



核生成

幼核 embryo

↓

不安定核

↓

安定核： 安定核サイズは溶解度に依存する

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 Cr 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1μm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．

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

均一核生成

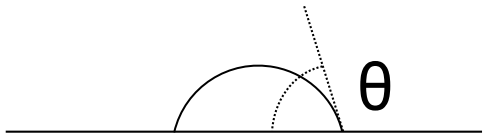
溶液中にnモルの溶質が析出し半径rの結晶相(固相)が生成したとき（均一核生成）の自由エネルギー変化$\Delta G(n)$は

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

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。

$$\Delta G(n) = 4\pi r^2 \gamma - \left(4\pi r^3 \Delta\mu\right)/3v$$

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ΔG'(r)

$$\Delta G'(r) = \left\{4\pi r^2 \gamma - \left(4\pi r^3 \Delta\mu\right)/3v\right\} \times f(\theta)$$

$$f(\theta) = \left\{(1-\cos\theta)(2-\cos\theta-\cos^2\theta)\right\}/4$$

$$\therefore 0 \le f(\theta) \le 1$$

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。

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

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

均一核生成　$(4\pi/3)\times(r^*)^3$

不均一核生成　$(4\pi/3)\times(r^*)^3\times f(\theta)$

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

$$J_{\mathrm{homo}} = N_A \exp\left(-\Delta G(r^*)/\mathrm{R}T\right)$$

$$J_{\mathrm{hetero}} = N_C \exp\left(-\Delta G'(r^*)/\mathrm{R}T\right)$$

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

$$N_A \cong N_C$$

$$\therefore J_{\mathrm{homo}} / J_{\mathrm{hetero}} = \exp\left[-\Delta G(r^*)\{1-f(\theta)\}\right]/\mathrm{R}T$$

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。

粒子成長

拡散律速

通常はこの成長が起こる

粒子サイズのルートに比例する

表面反応律速

単分散化が難しくなる

粒子サイズの二乗に比例する

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

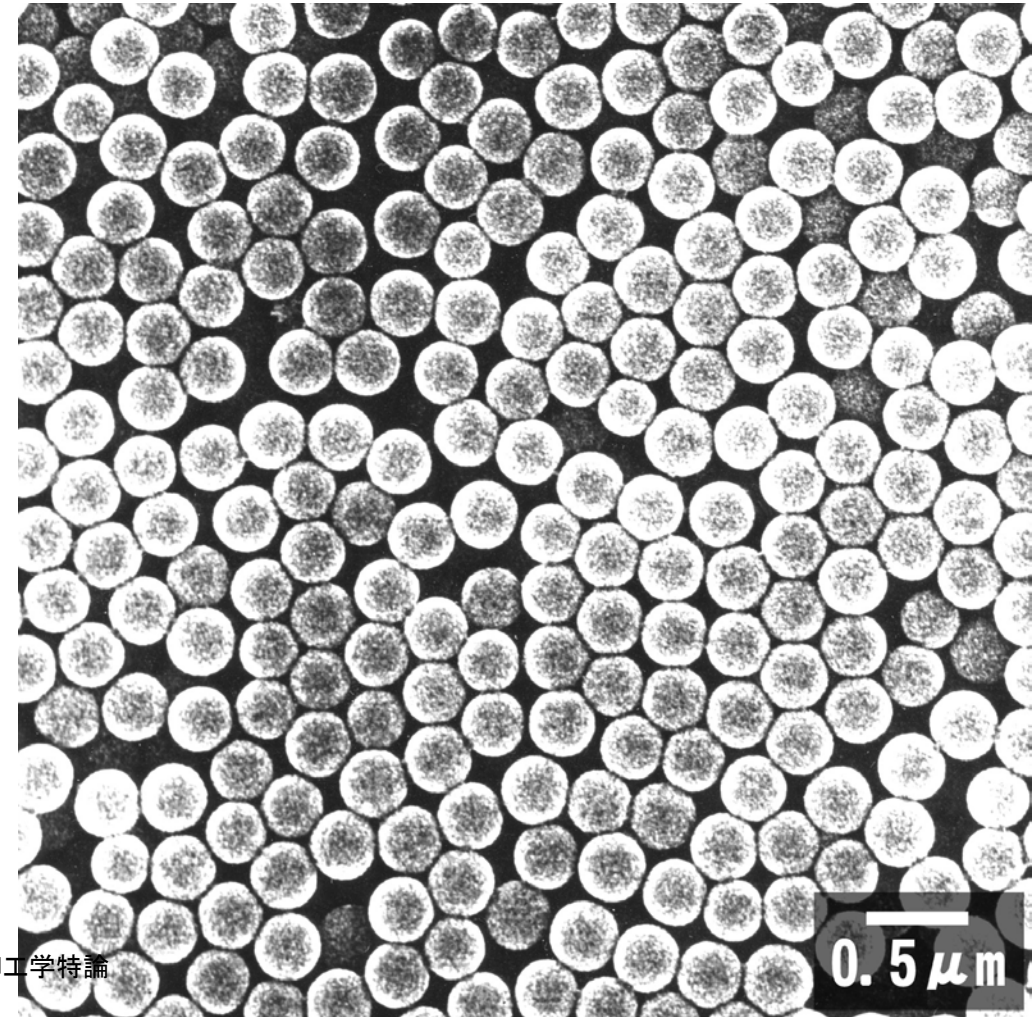
外部からの添加

- 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, $Si(-O-C_2H_5)_4$ 0.1～0.5 mol/L

溶媒=エタノール

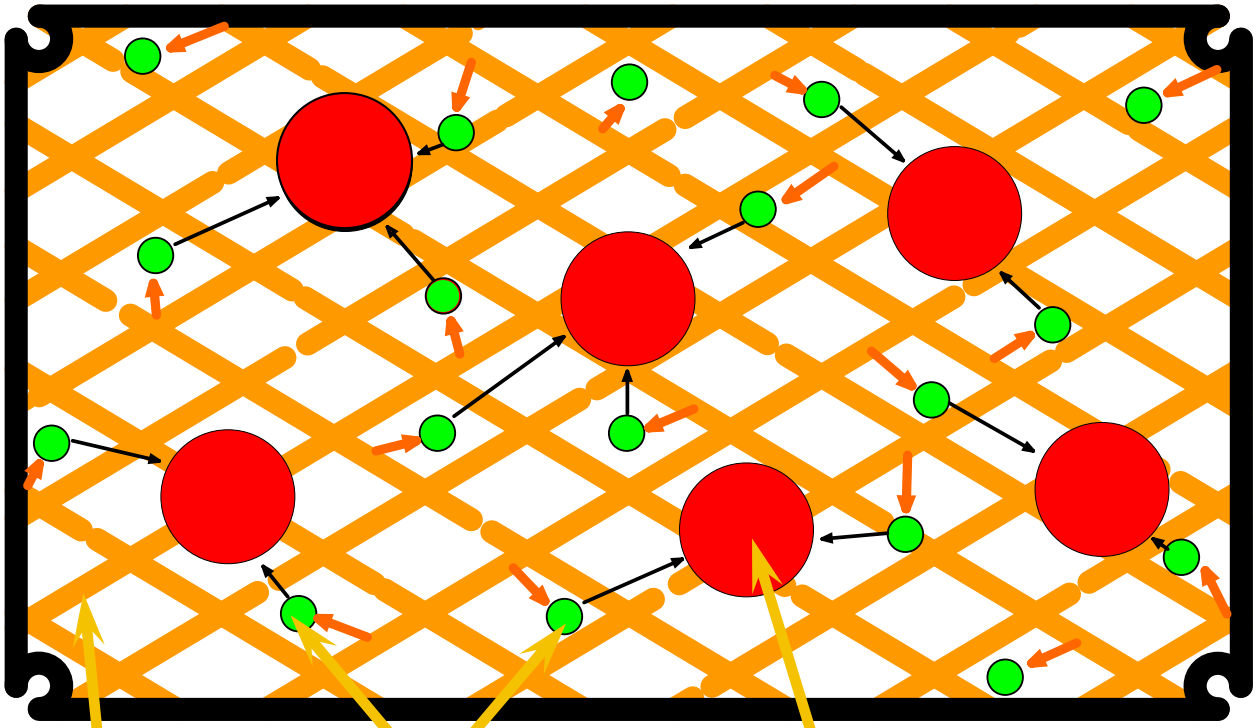
NH_3（触媒）=1～10 mol/L

H2O= 0.5～2.0 mol/L

温度= 0～30 ℃

ゲルーゾル法

凝集防止機構



ヘマタイト（α-Fe_2O_3）粒子がゲル網に固定化される

β-FeOOH（中間生成物）のゲル網

例えば、ヘマタイト（α-Fe_2O_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。

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

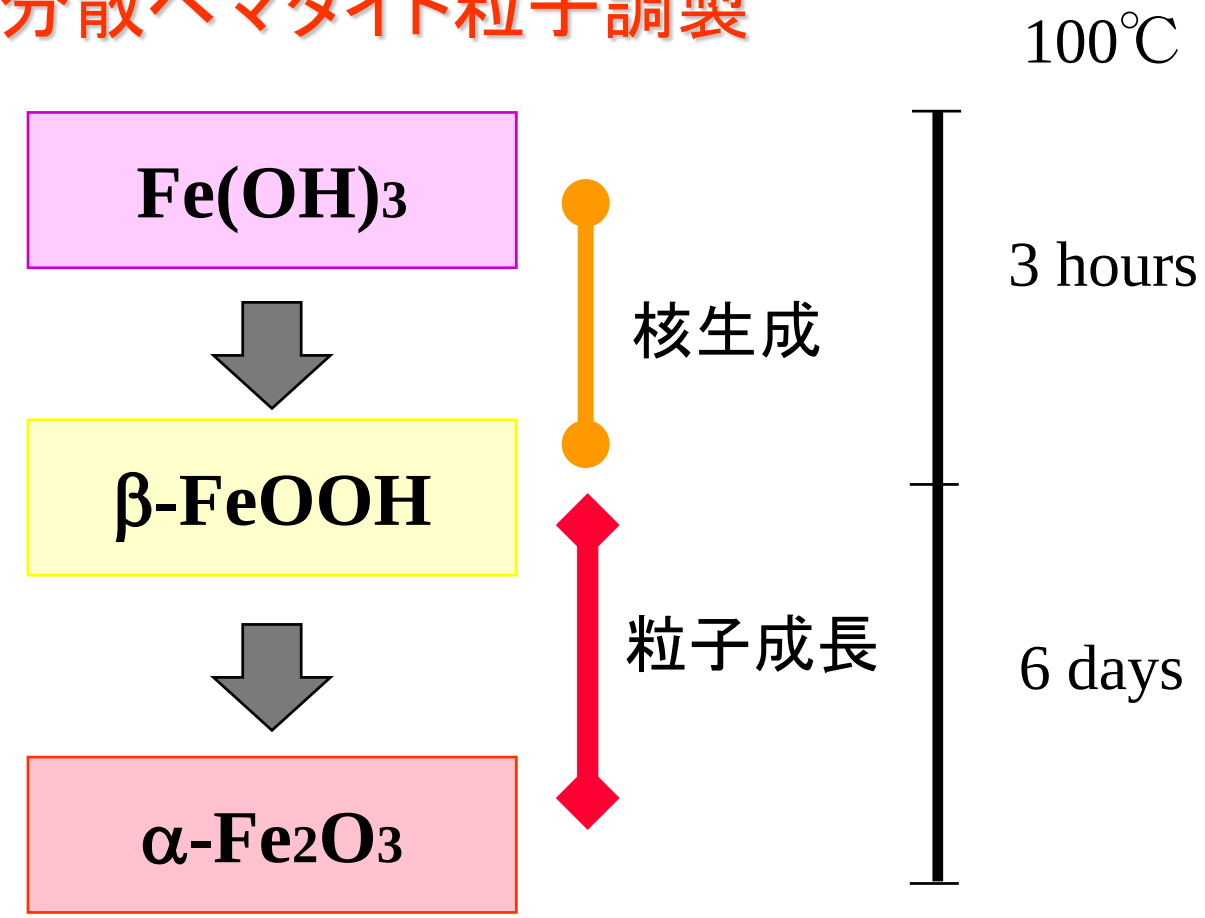
凝集防止剤の添加

- ゼラチンなどの保護コロイドの添加

その1つの解決策:

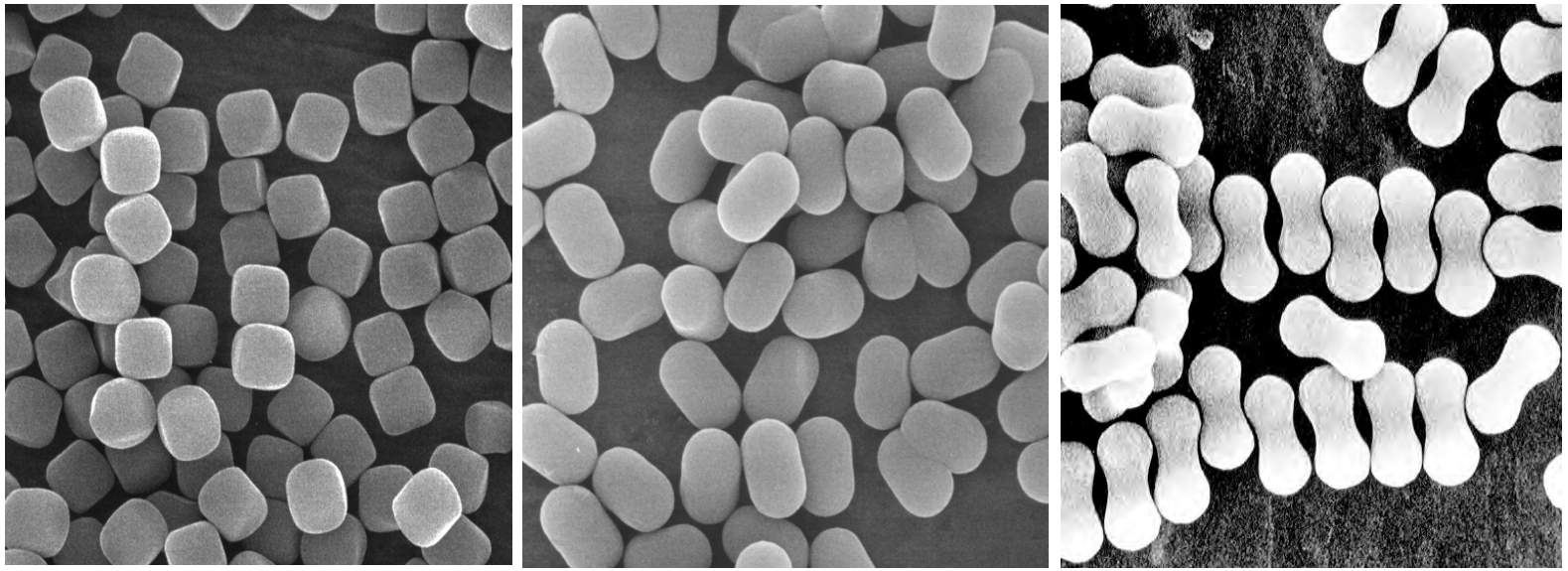
ゲルーゾル法

単分散ヘマタイト粒子調製



ゲルーゾル法による

単分散ヘマタイト粒子の合成



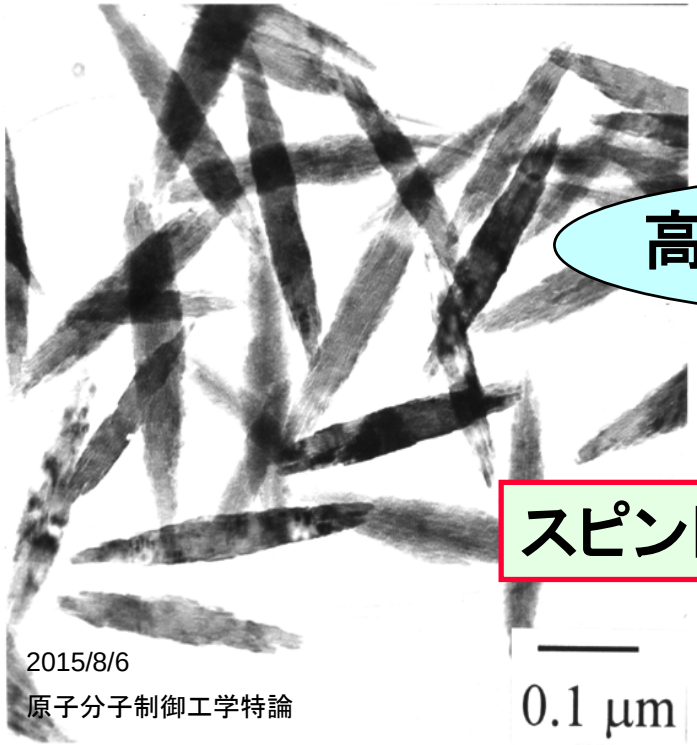
ゲル-ゾル法によるスピンドル型均一チタニア粒子の合成

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

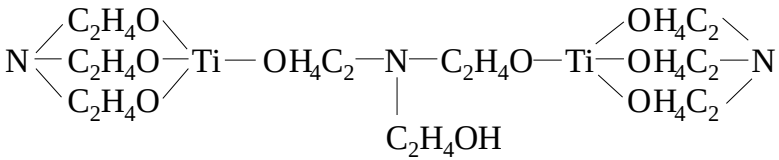
Titanium(IV) isopropoxide (TIPO) $[Ti(OC_3H_7)_4]$

← Triethanolamine (TEOA) $[N(C_2H_4OH)_3]$

TIPO:TEOA = 1:2

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

Stable complex



← H_2O (+$HClO_4$ or + NaOH)

1st aging (100℃, 1 day)

$Ti(OH)_4$ gel

2nd aging (140℃, 3 days)

TiO_2 (anatase)

Pt deposition →

Photocatalyst

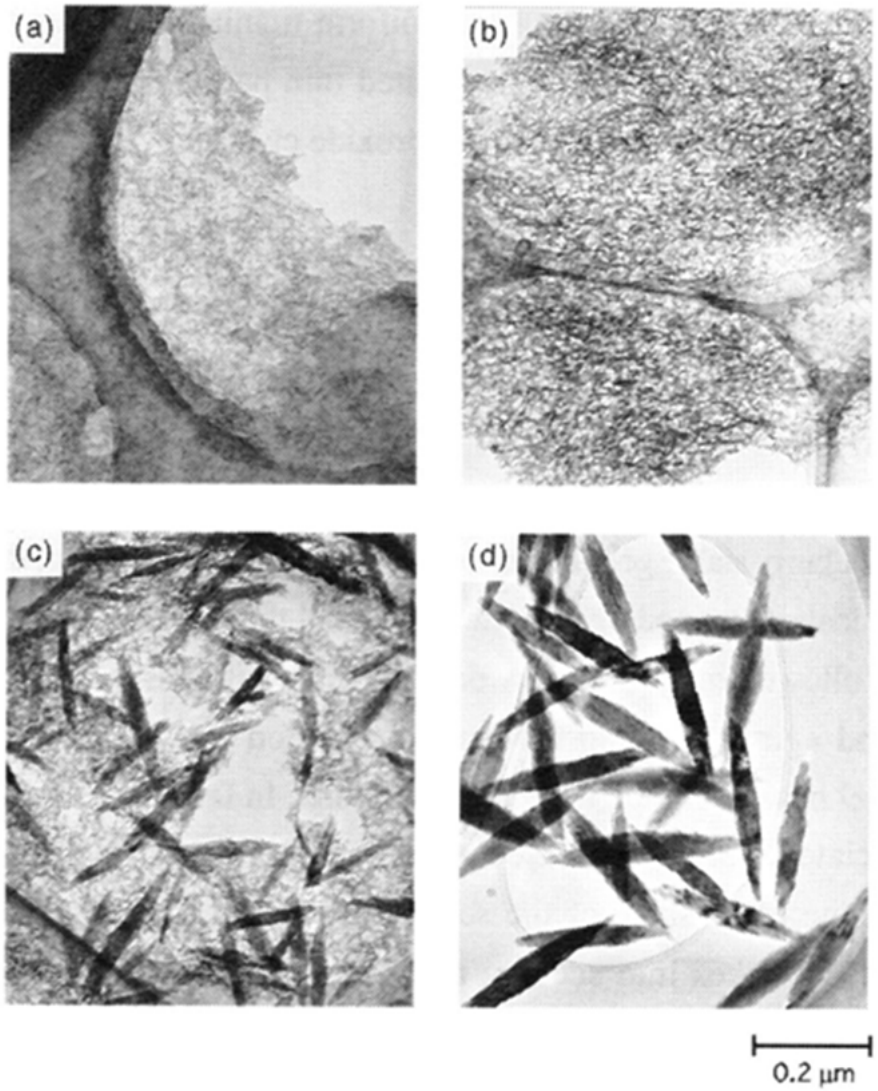
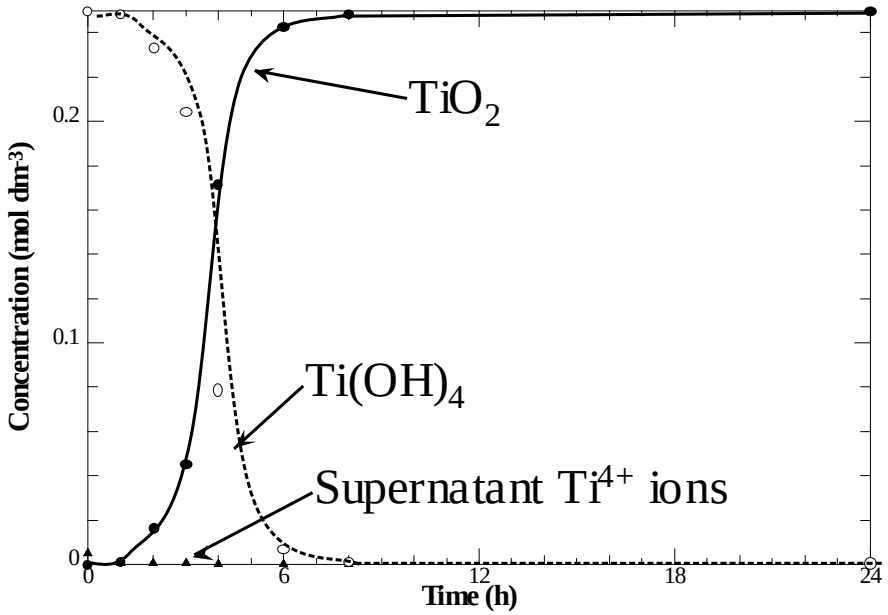


図3　スピンドルチタニア粒子合成の経時変化の様子。(a) 0, (b) 1日, (c) 2日, (d) 3日。

2

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



Phase transformation: $Ti(OH)_4 \longrightarrow TiO_2$

$BaTiO_3$, $SrTiO_3$

ペロブスカイト系酸化物の合成

ゲルー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 $BaTiO_3/SrTiO_3$ fine particles

gel-sol method

$Ti[OCH(CH_3)_2]_4$
$N(CH_2CH_2OH)_3$
(solution-A)

$Ba/Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$

de-carbonated water

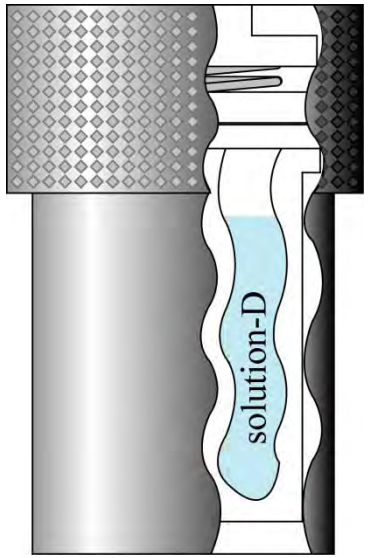
Stock solution
(solution-B)

(solution-C)

gel formation
stirring:10 min
aging: 1h
(solution-D)

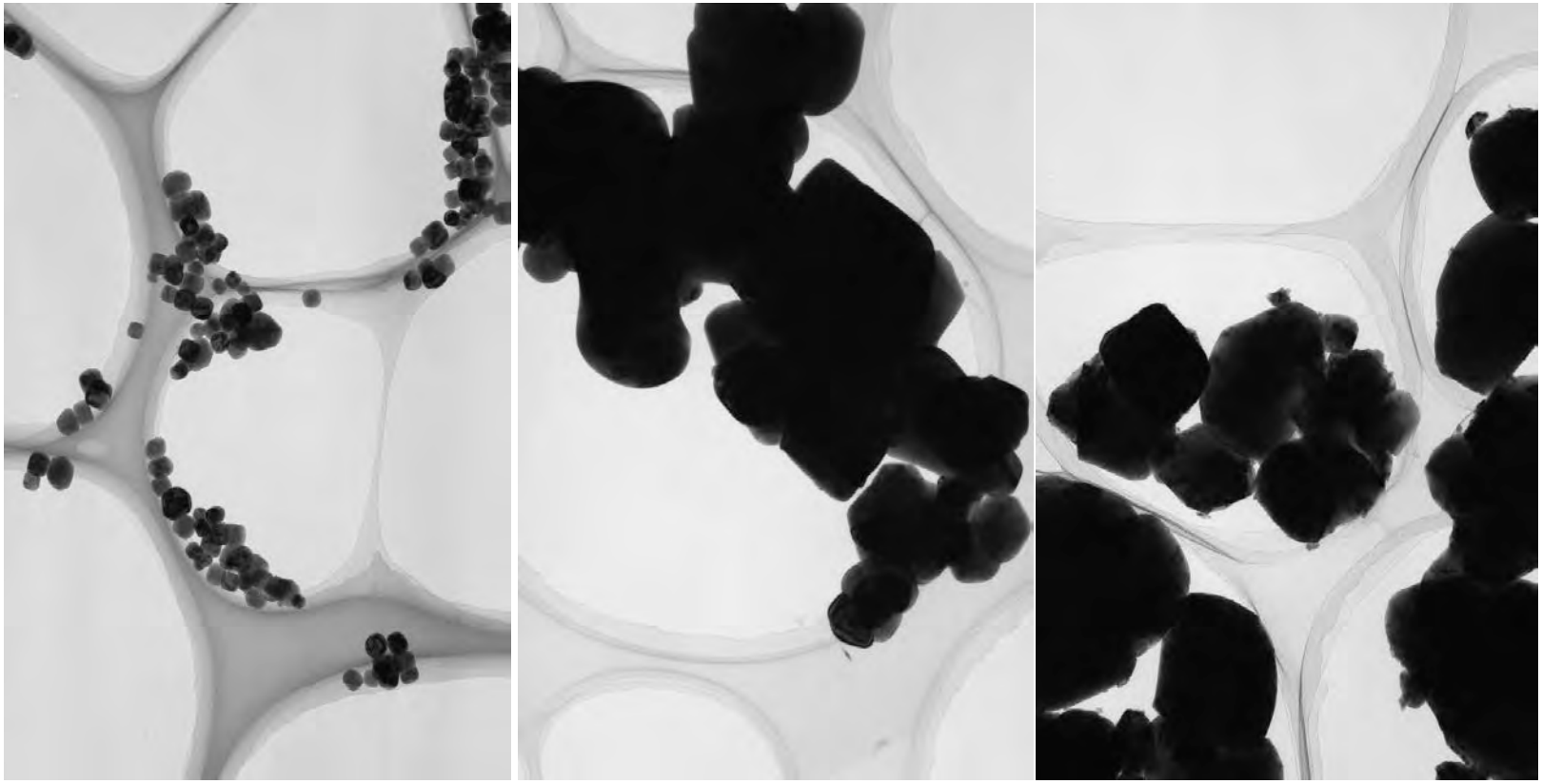
Aging (250 ℃ for 3 hours)

$BaTiO_3/SrTiO_3$ fine particles



Schematic drawing of reaction vessel (autoclave)

Cubic $BaTiO_3$

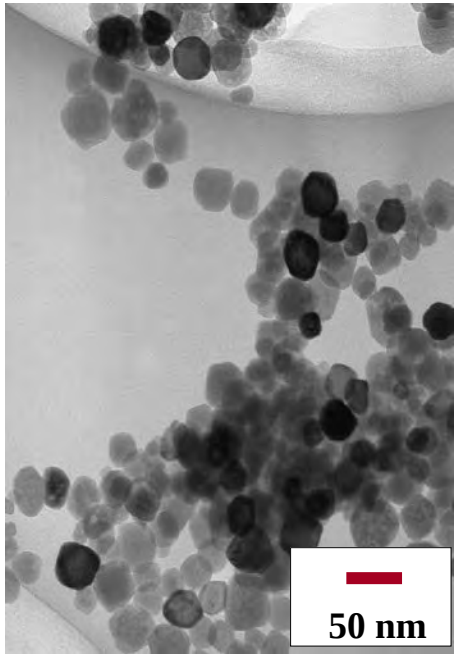


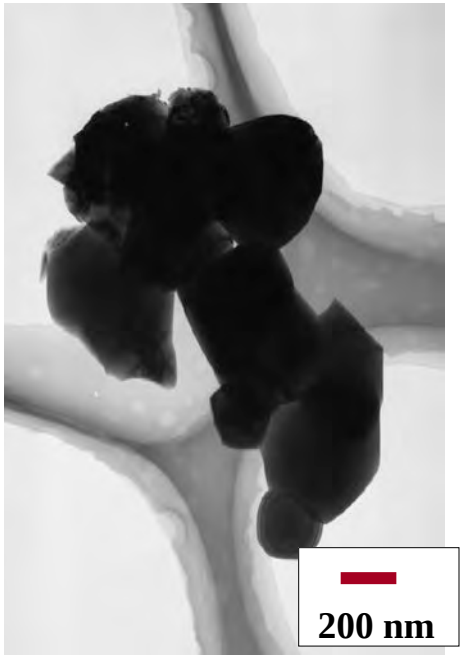
本研究で合成した
BT01

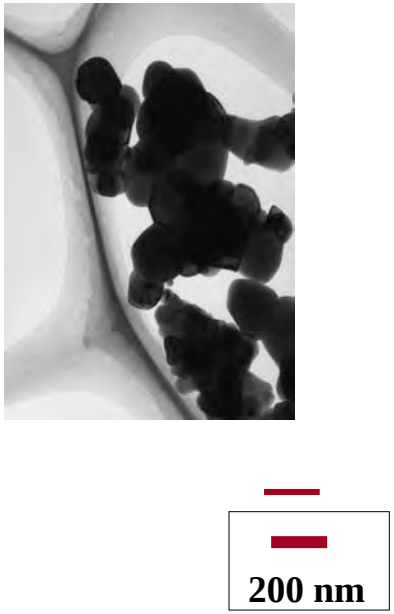
BT02 市販品
(High Purity Chemicals)

BT03
(Wako Pure Chemicals)

Cubic $SrTiO_3$







SR-01 **SR-02** **市販品** **SR-03**

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

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

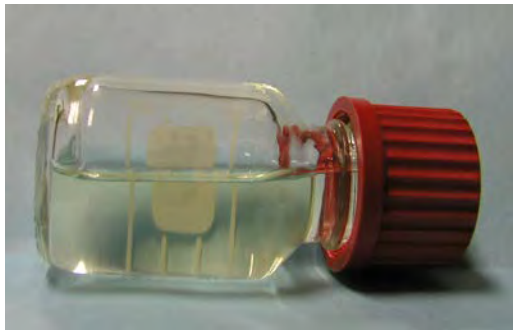
成長形は各面の法線方向への成長速度の差によって生まれる

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。

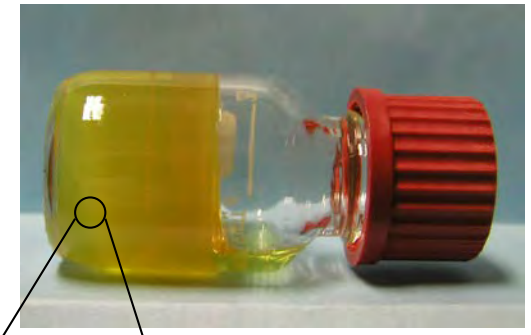
Synthesis of Monodispersed Anisotropic TiO_2 Particles

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

Synthesis of Monodispersed Anisotropic TiO_2 Particles

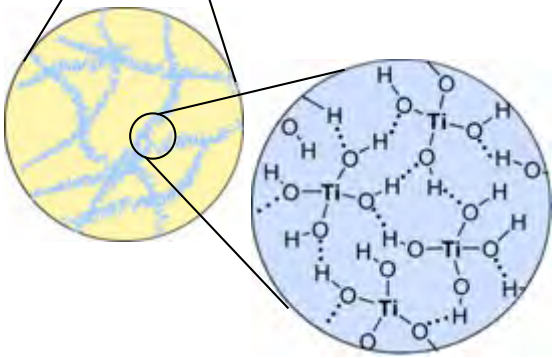


100 ˚C
24 h

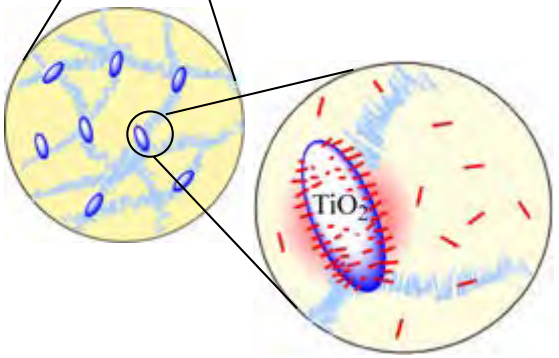


140 ˚C

- $Ti(OPr^i)_4$
- Stabilizer ($N(CH_2CH_2OH)_3$)
- Shape Controller
  (Amine, Amino Acid)
- pH Controller



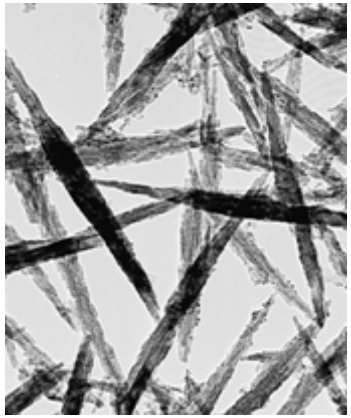
Gel Formation by H-Bonding Network of $Ti(OH)_4$



Sol Formation by Crystal Growth

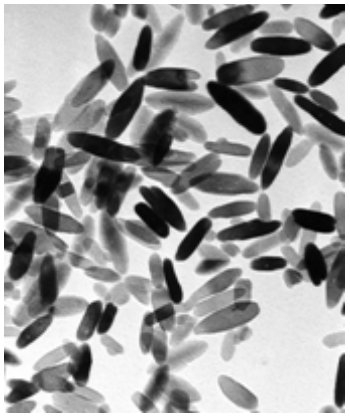
T. Sugimoto, "*Monodispersed Particles,*" Elsevier, Amsterdam, 2001.
K. Kanie and T. Sugimoto, *Chem. Commun.*, **2004**, 1584.

Anisotropic TiO_2 Particles Obtained by the "Gel-Sol" Method

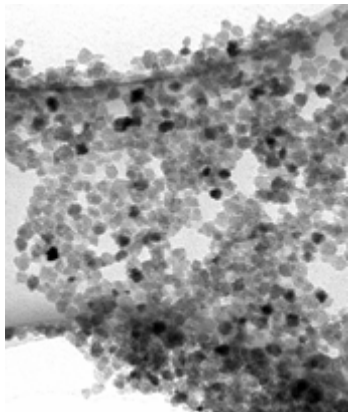


Ethylenediamine
Init pH: 10.5

Ethylenediamine
Init pH: 10.5, Seeds



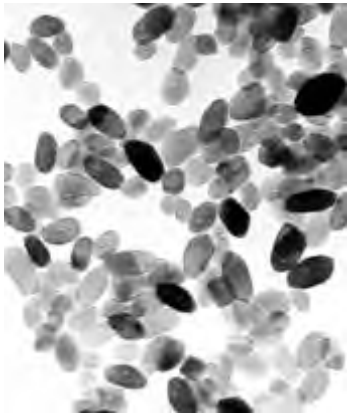
Succinic Acid
Init pH: 10.5



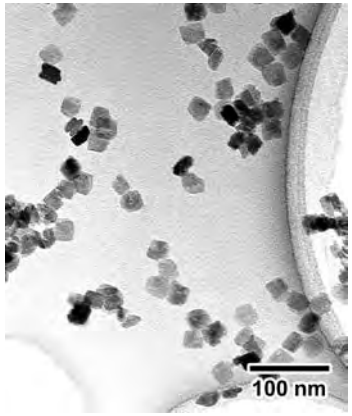
Gluconic Acid
Init pH: 9.5

Glutamic Acid
Init pH: 10.5

Oleic Acid
Init pH: 11.5



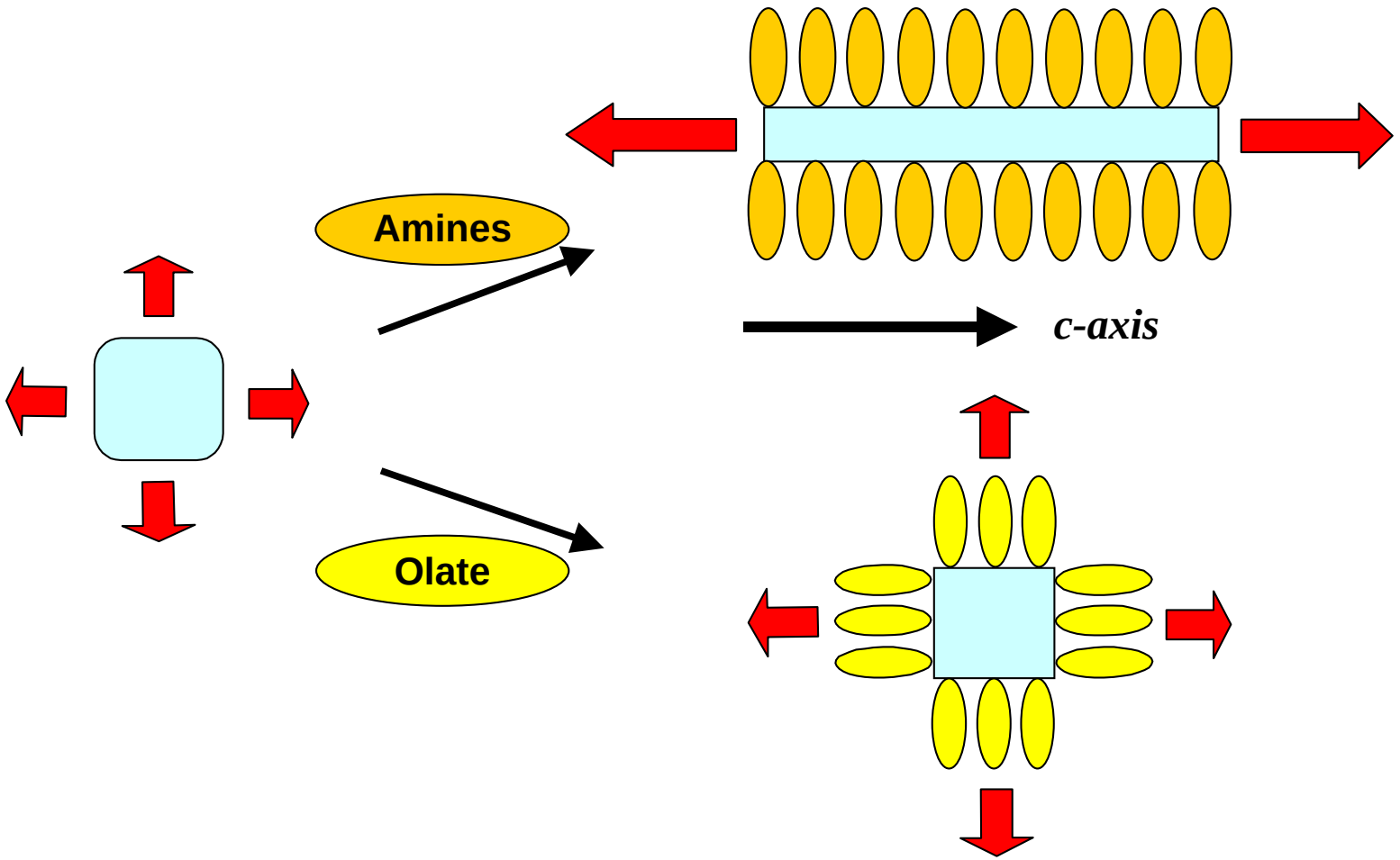
none
Init pH: 10.5



Oleic Acid
Init pH: 9.9

T. Sugimoto, X. Zhou, and A. Muramatsu, *J. Colloid Interface Sci.*, **259**, 53 (2003).
K. Kanie and T. Sugimoto, *Chem. Commun.*, **2004**, 1584.

Shape Control by Amines and Oleate

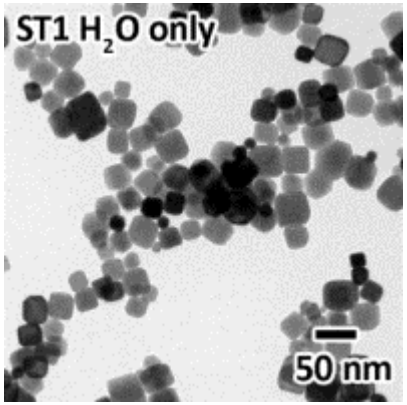


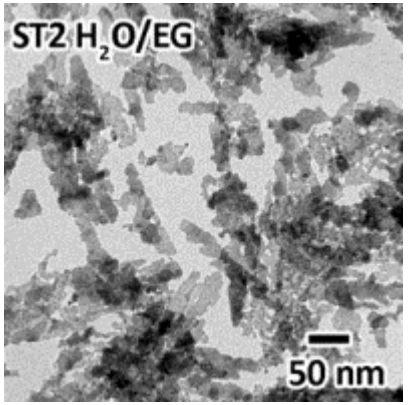
Organic Amines ⇨ Adsorb on TiO_2 Surfaces

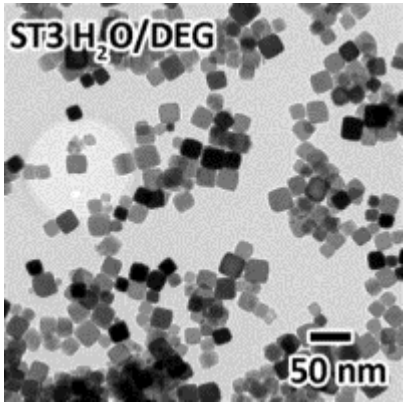
⇨ Utilization for Organic-Inorganic Hybridization

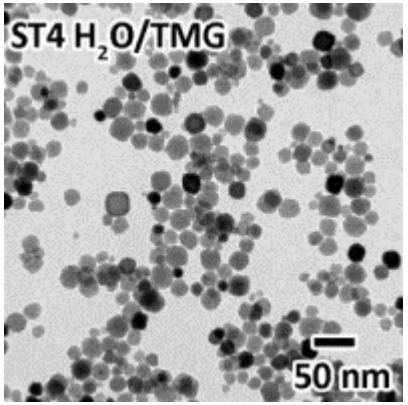
チタン酸ストロンチウム粒子のサイズ・形態制御　光触媒活性

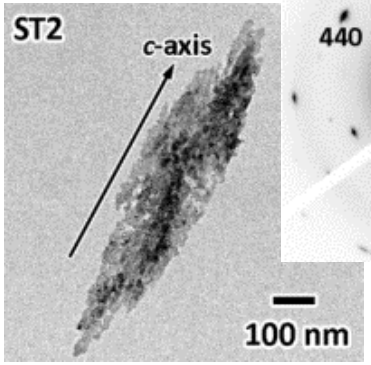
H_2O/solvent = 43/57 (v/v)

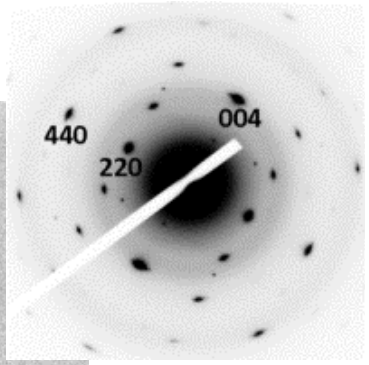


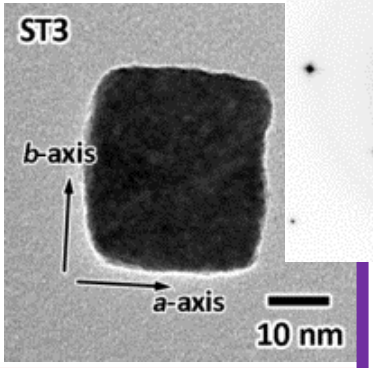


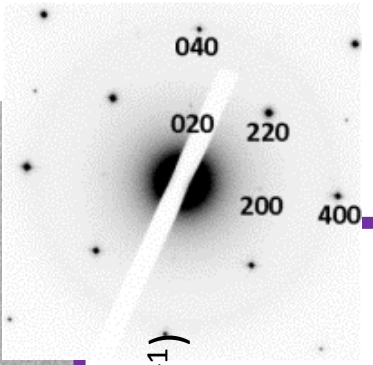


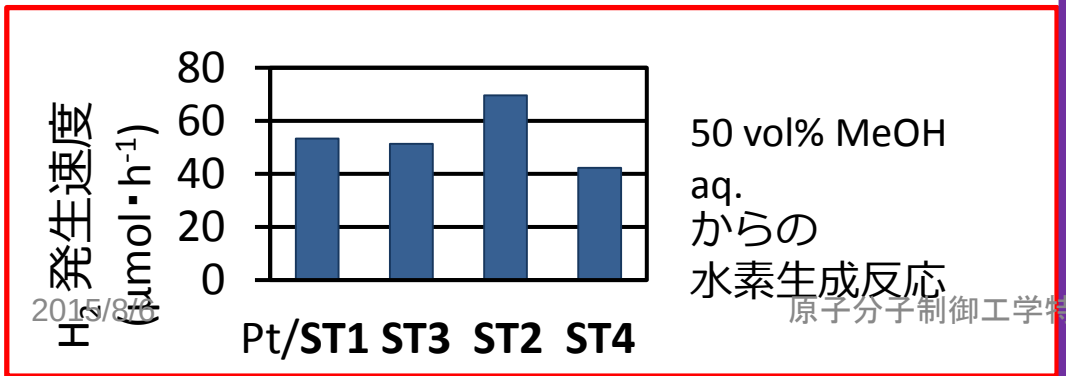


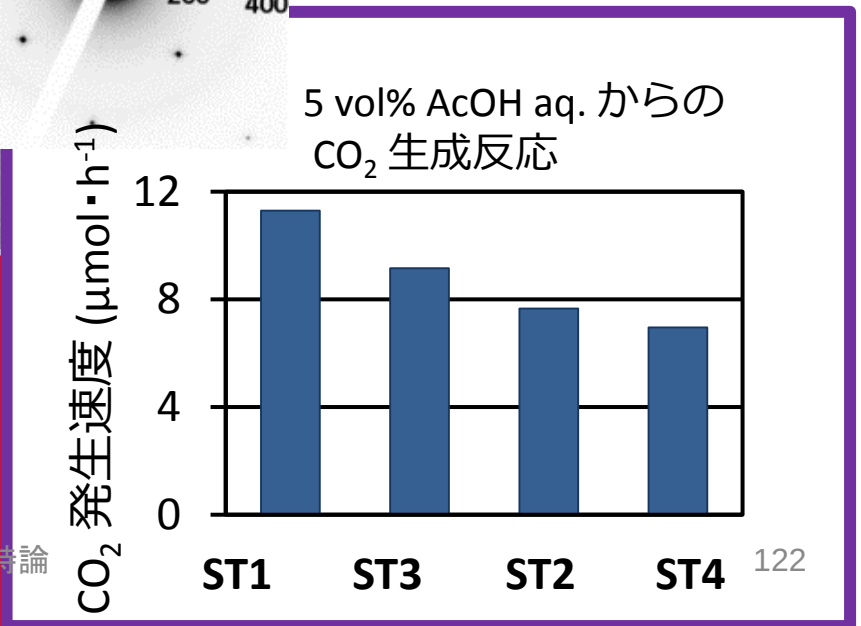










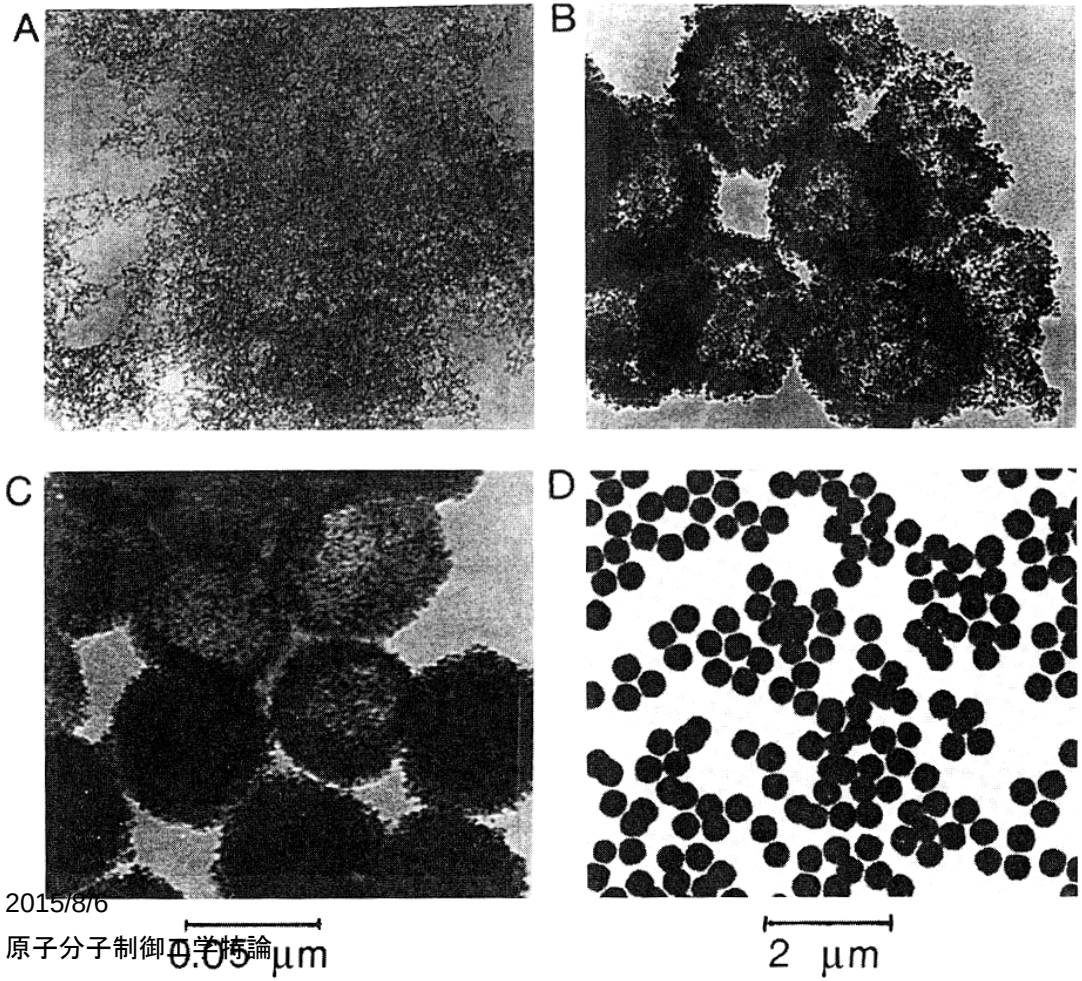


単分散粒子成長機構

単分散粒子はごく一部の例外（磁性粒子）をのぞけば、すべての粒子は、凝集機構ではなく、単純な溶質の析出機構で成長している。
一次粒子の凝集では説明できない物理化学的現象が多い。

ただし、単分散粒子以外の物質の多くは凝集機構である。

CeO_2粒子生成が発端

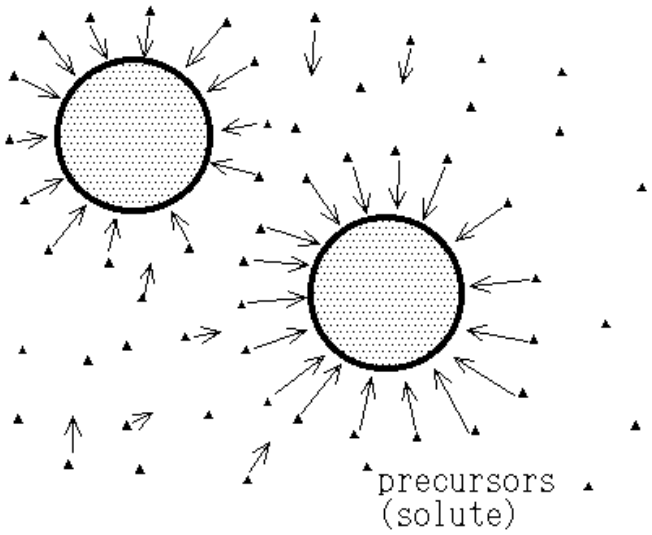


1.0x10^{-3} mol/l $Ce(SO_4)_2$
4.0x10^{-2} mol/l H_2SO_4
90 ℃

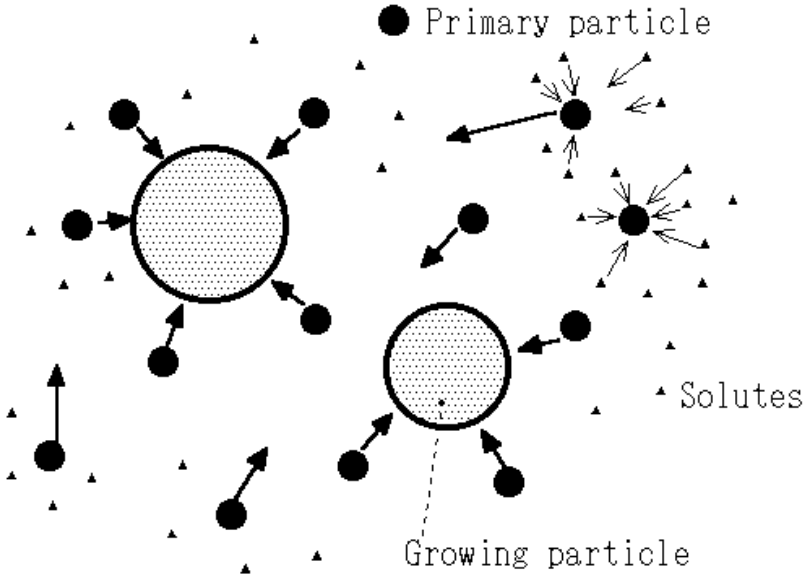
Aは数時間後、B,Cと経時している。
Bでは一次粒子が集まって凝集体を形成しているように見える。

凝集機構との比較

溶質析出によるLaMer機構

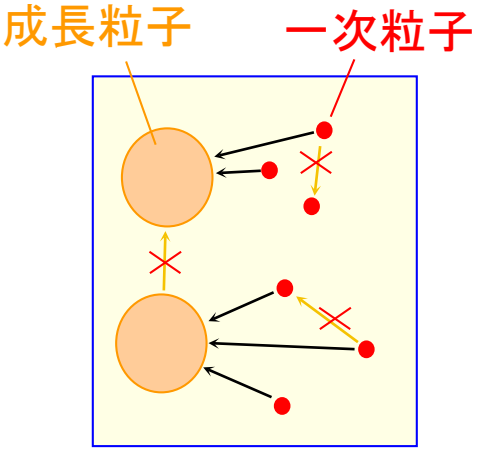


凝集機構

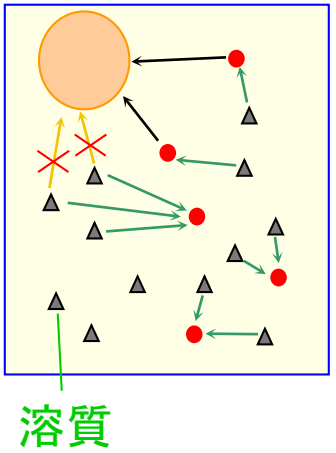


凝集機構の問題点

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。



希薄系ヘマタイト生成

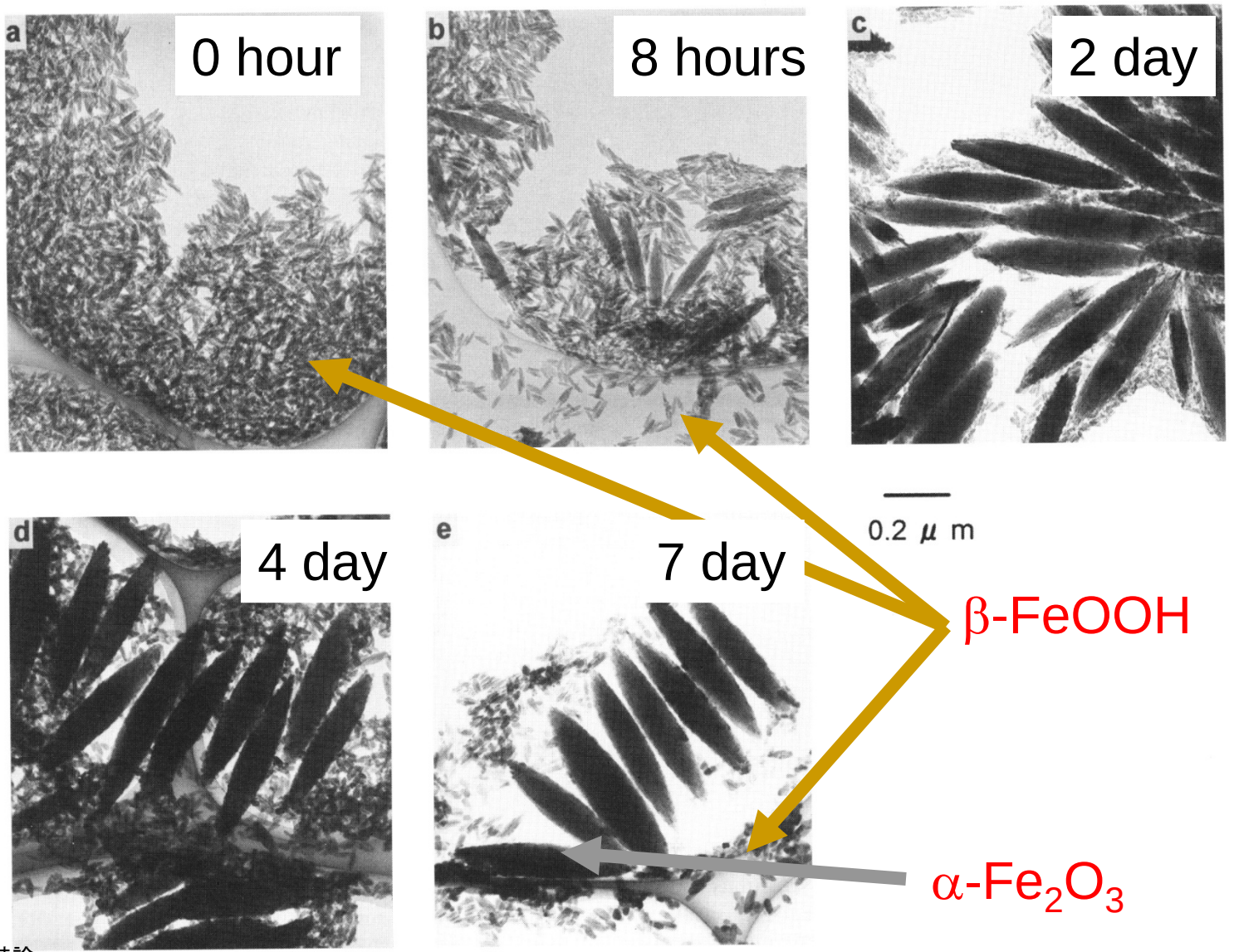
合成条件

2.0×10^{-2} mol dm^{-3} $FeCl_3$ and 4.5×10^{-4} KH_2PO_4 at 100 ^{o}C

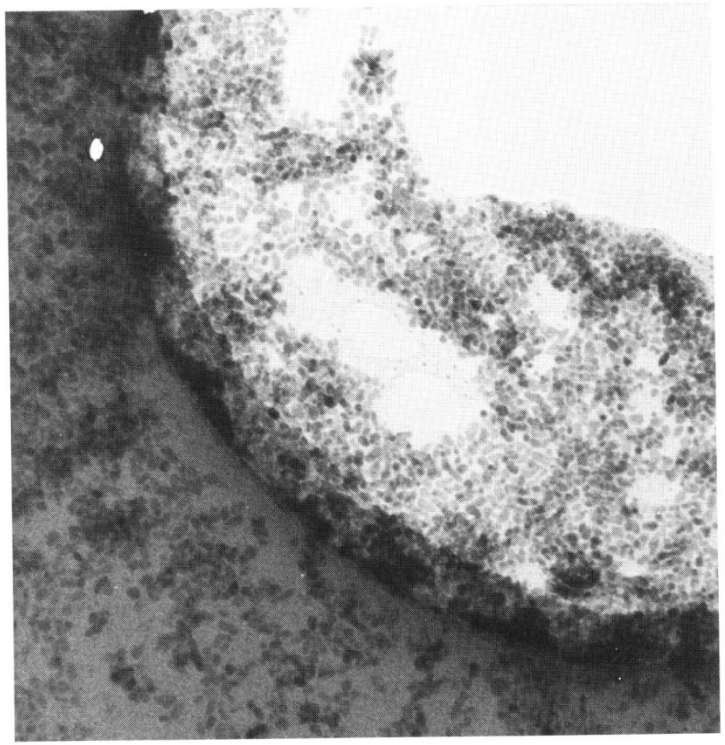
凝集機構の成長モデルを支持する論文多い

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



種添加による成長機構の解明

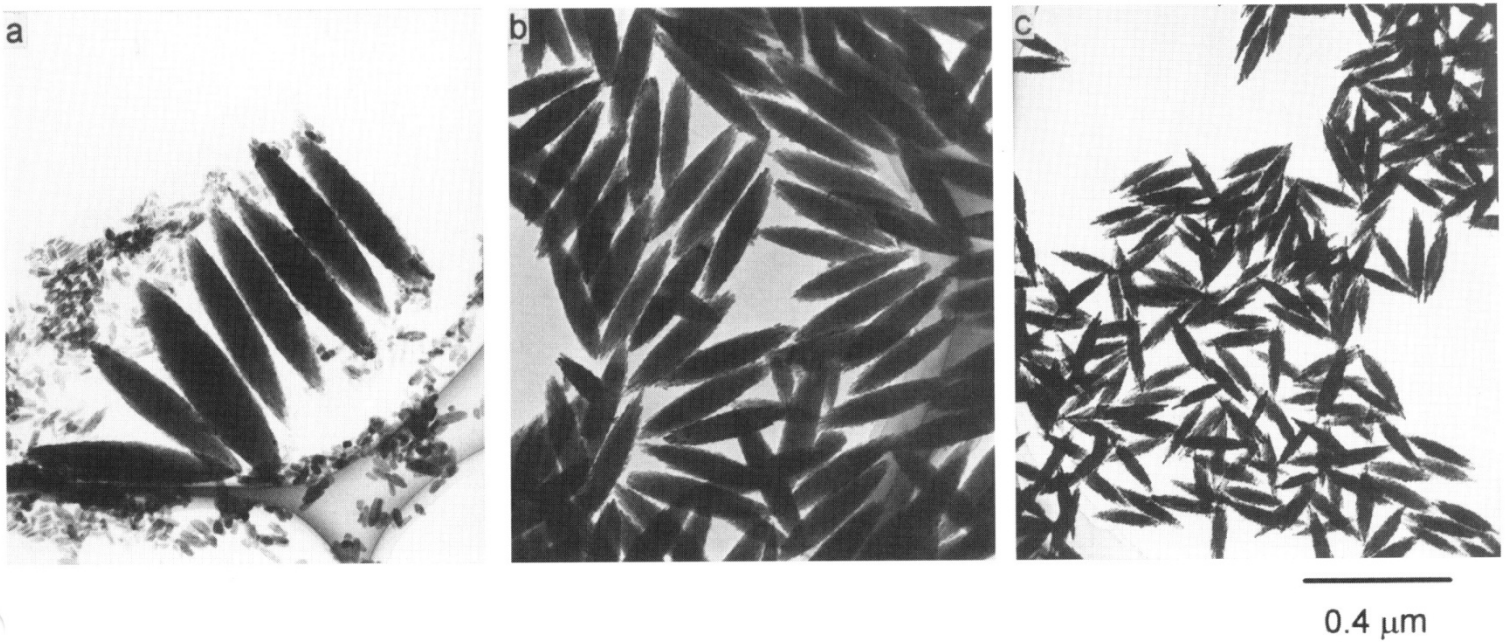


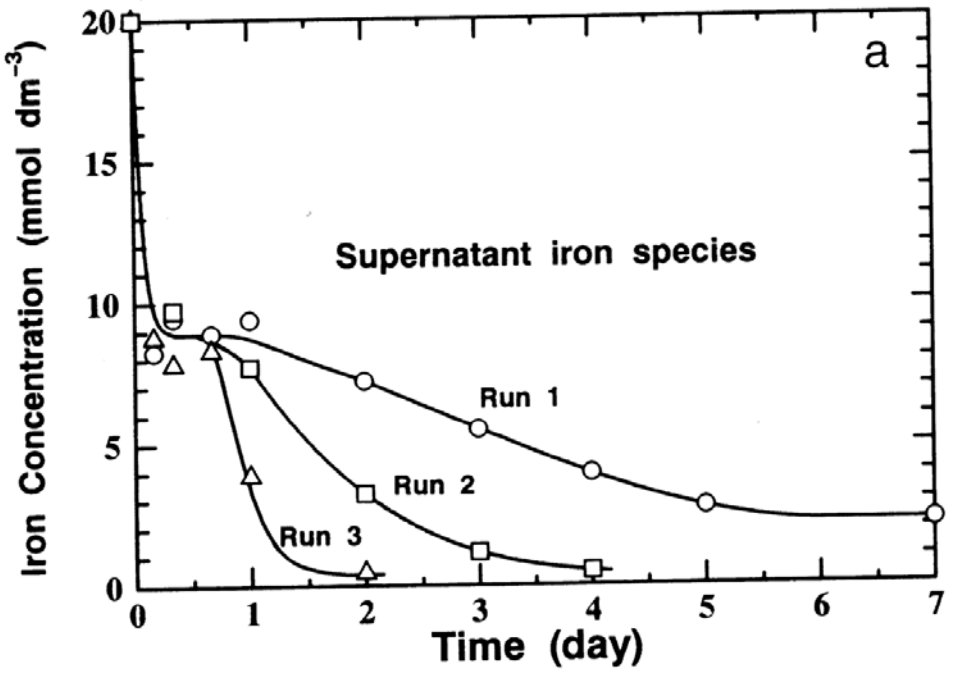
種添加

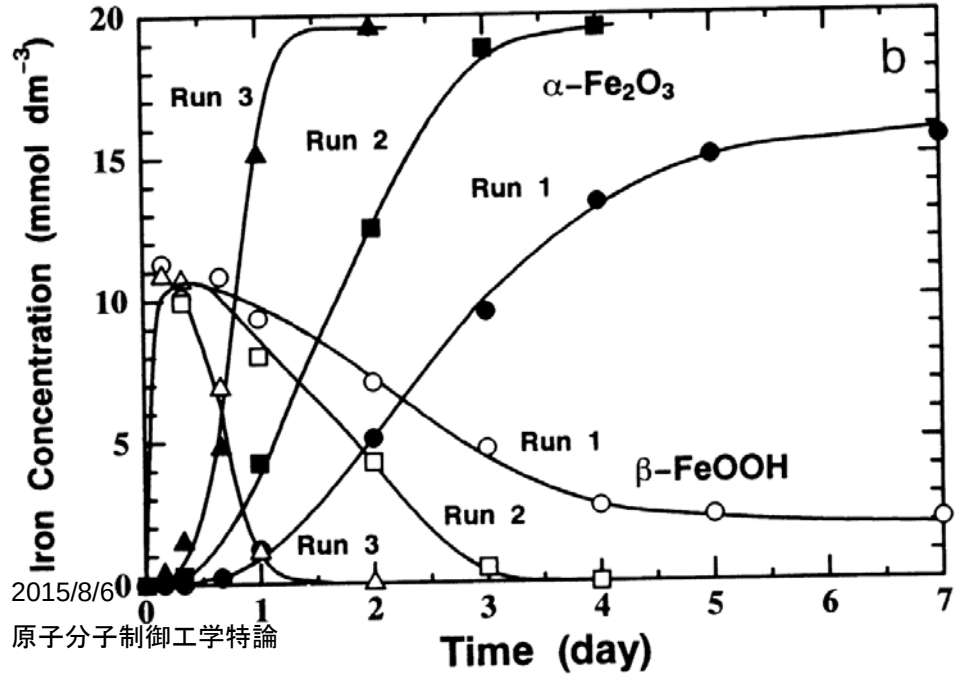
- 凝集機構なら全体の反応速度は変化しない。
- なぜなら凝集機構では平衡関係にある一次粒子が粒子成長速度を担っている。
- 溶質の直接析出なら、種添加で全体の表面積が大きくなるので速度は速くなる。
- 添加する種の数に粒子数は依存する。

種添加結果

Run 1　種なし　　Run2 種量･少　　Run3 種量･多







生成速度への効果

種添加量が増すに従い、見かけの生成速度は増大

↓

従って、凝集機構の可能性はない。

加えて、生成物が単結晶であること、生成経路で一次粒子が観察されないこと、などが決めてとなった。

粒子成長＝溶質の直接析出
≠凝集機構

従来、凝集機構といわれた粒子生成系

CuO粒子合成系は、電子顕微鏡観察の結果から、凝集機構といわれたが、それは違うことが証明されている。

では、Stober法シリカ粒子はどうか。

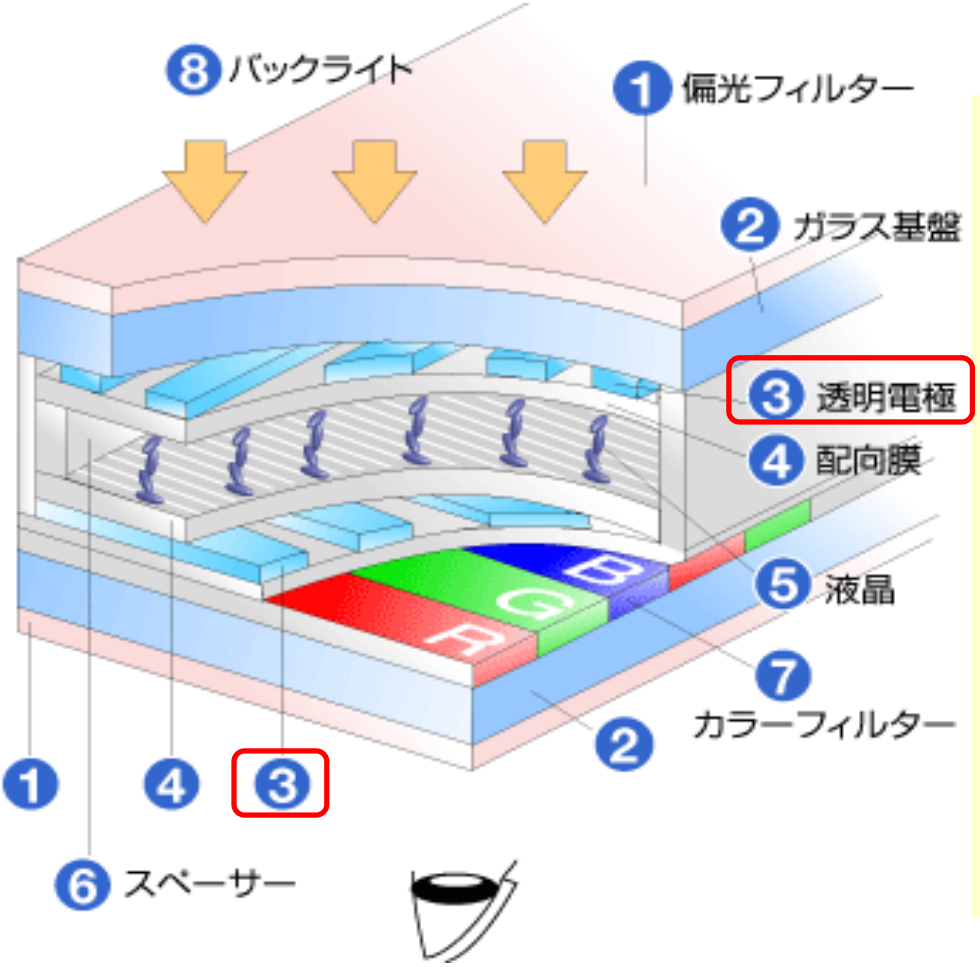
現在、学会では熱い議論が進んでいる。

ITO
（スズドープ酸化インジウム）

2015/8/6

スマフォやタブレットPC，次世代太陽電池に必要な材料

液晶ディスプレイと透明導電膜

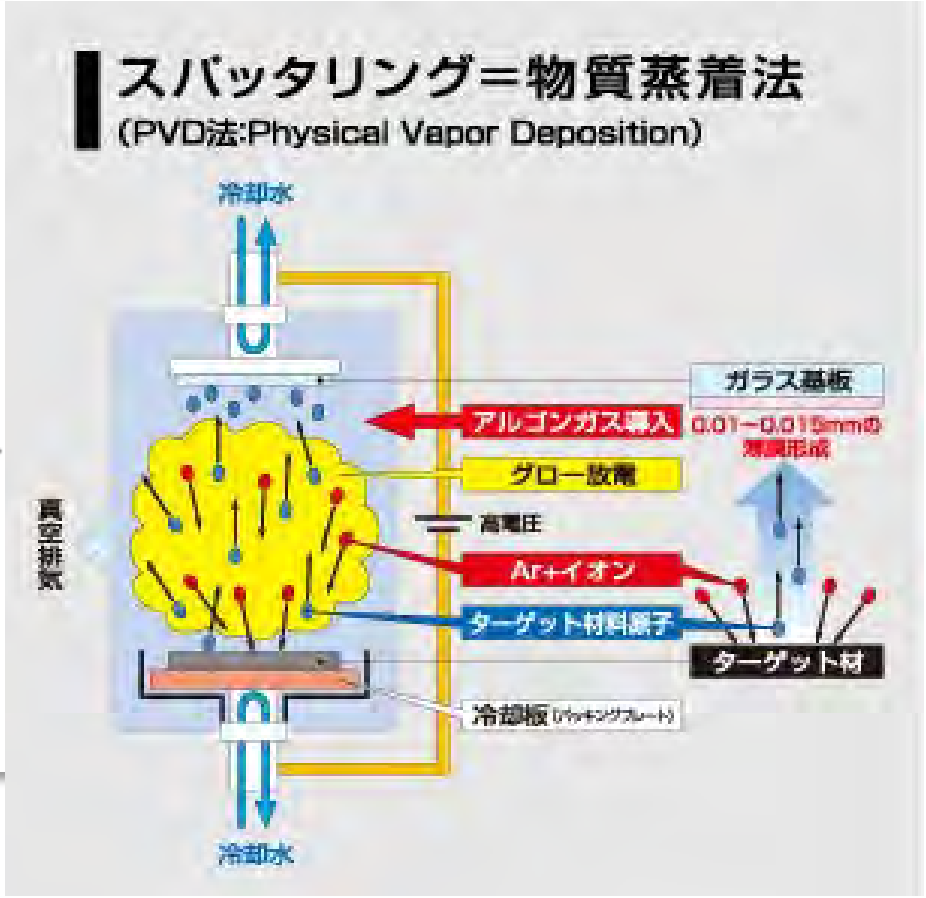


1) 偏光フィルター
　出入りする光をコントロールする。
2) ガラス基盤
　電極部からの電気がほかの部分に漏れないようにする。
3) 透明電極　透明導電膜
　液晶ディスプレイを駆動するための電極。表示の妨げにならないよう透明度の高い材料を使う。
4) 配向膜
　液晶の分子を一定方向に並べるための膜。
6) スペーサー
　液晶物質をはさむ2枚のガラス基板に、均一なスペースを確保する。
7) カラーフィルター
　RGBのそれぞれのフィルターをかけ、色を表示する。
8) バックライト
　ディスプレイの背後から光を当て、画面を明るくする。
モノクロ表示の液晶ディスプレイでは、これの代わりに「反射板」を使い、自然光で見えるようにしてあるものもある。

液晶セルの製造プロセス

液晶セルの製造工場

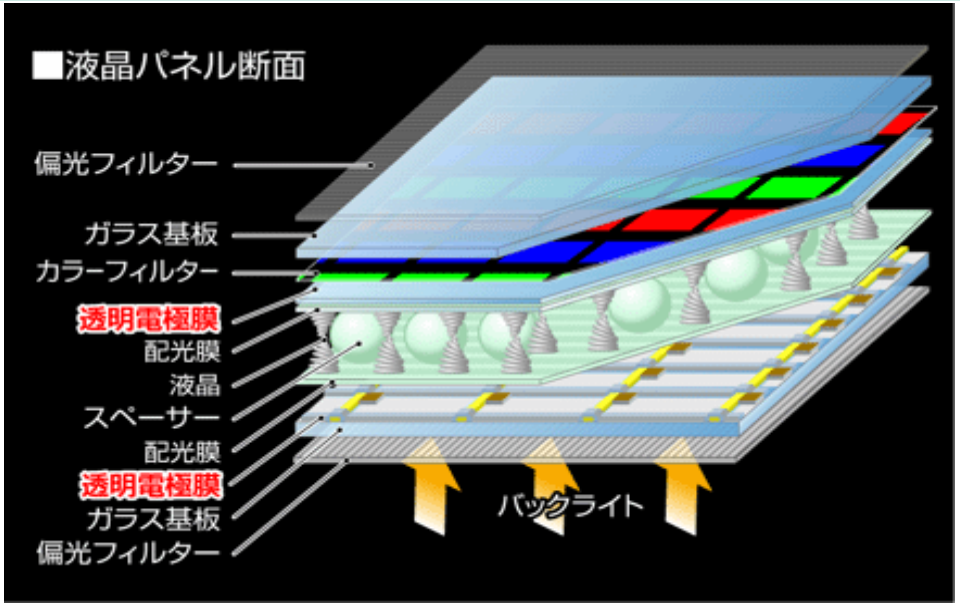
- 透明電極の形成 — 透明導電膜をガラス基盤に蒸着し、フォトリソグラフィによって電極のパターンを描く。
- 配向膜の形成 — 液晶分子を一定方向に並べるための細かい溝を作る。
- 表面処理
- スペーサー･シール形成
- 貼り合わせ — 上下のガラス基盤のミクロン単位のパターンをきっちり合わせる。
- 液晶注入 — 真空を利用して吸引。
- 封 止
- 偏光フィルター貼付



各透明導電性薄膜の特性と特徴

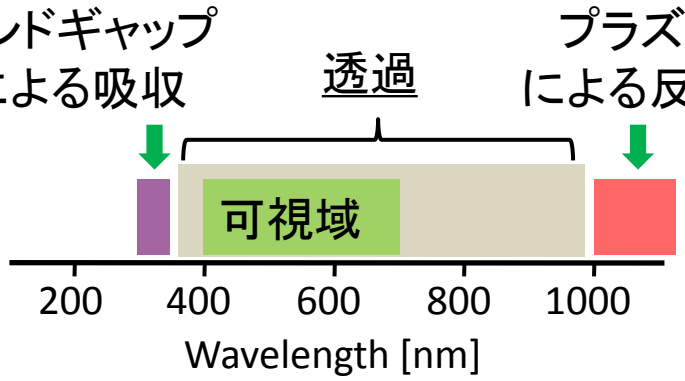
ターゲット	抵抗値	透過度	エッチング特性	耐アルカリ特性	コスト	実績(FPD)
ITO	◎	○	○	◎	△	◎
IZO	◎	○	○	○	△	○
AZO	○	○	△	×	○	×
ATO	△	○	×	○	○	×

やはりITOが一番



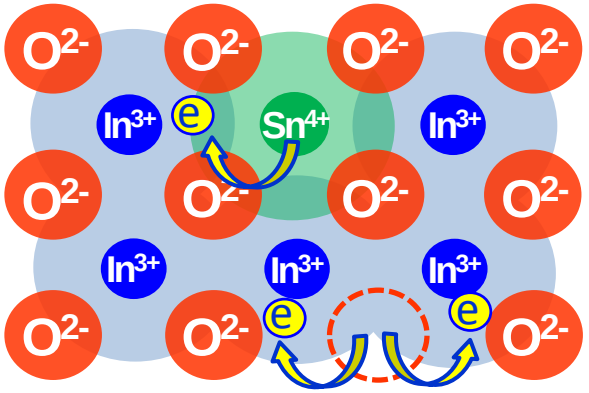
スズドープ酸化インジウム（ITO）とは

透明性



バンドギャップ = 3.5～4.0 eV (310～350 nm)
プラズマ振動の波長 = 1000 nm以上

導電性



Sn^{4+}のドープ、酸素欠陥
によるキャリアの生成

ITO → 薄膜化 → 透明電極として利用

- フラットパネルディスプレイ
- タッチパネル
- 太陽電池
- 熱線反射ガラス

透明導電材料
…**ITO**、SnO_2、ZnO、AZO等

透明性　導電性　加工性
に最も優れる

透明導電膜はITOの独壇場

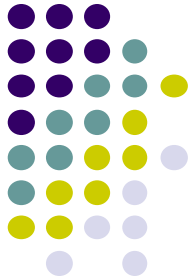
省インジウム

- 平成22 年度におけるインジウムの予想国内需要量： 18年の予想国内供給量の1.86 倍と想定
- インジウムの代替材料開発等に係る施策目標：消費量削減率50%
- 液晶モニタ等の大型化や新規用途開拓が予想以上に進展することも想定
  - さらに厳しい供給不足に陥ることも予想

スパッタ法の問題点

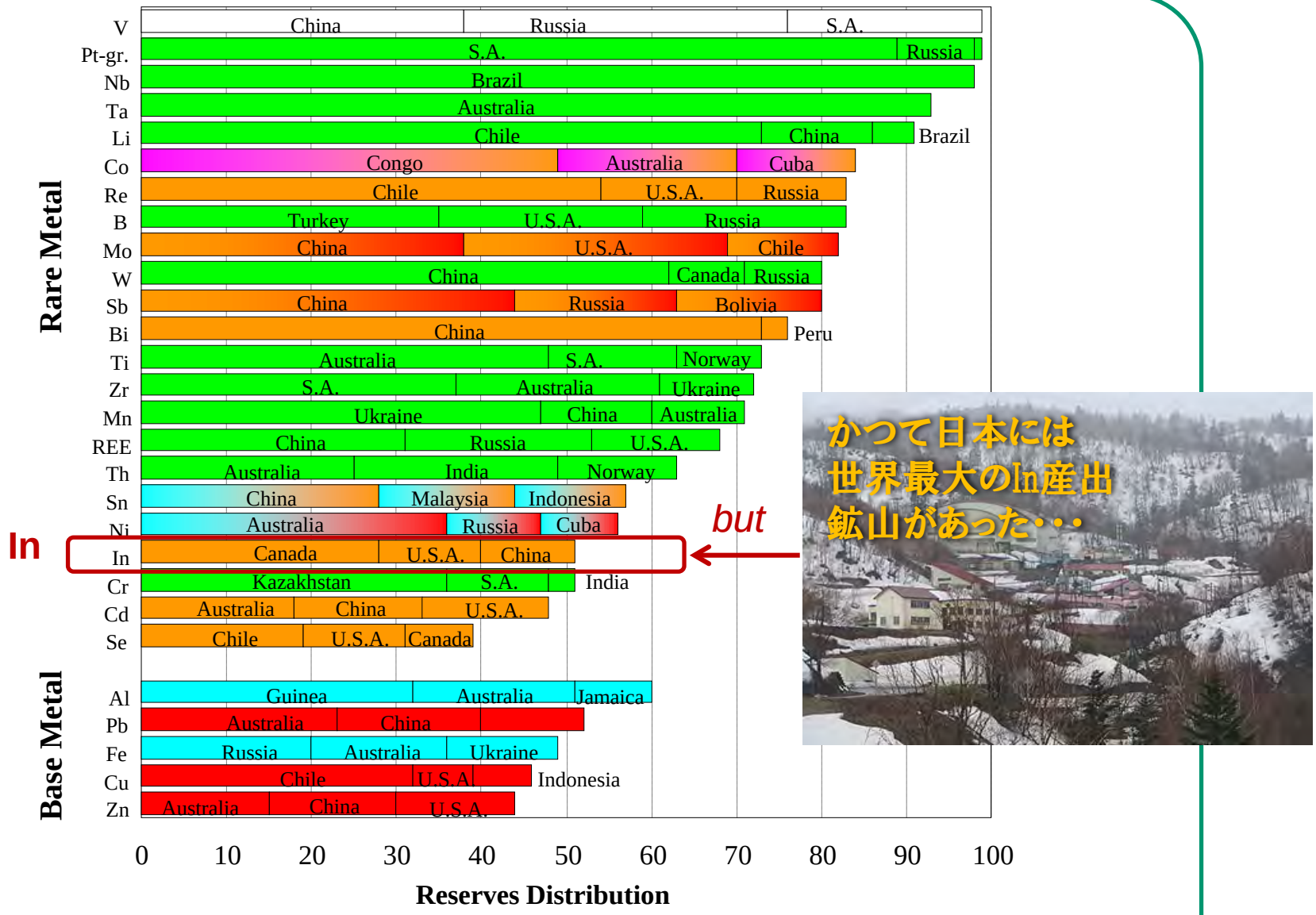
- 現行のスパッタ製膜法： 製膜時のスパッタ装置内への付着ロス、配線形成時のエッチングロス等により、用いたITOターゲットのうち、わずか20%程度のみが実際に透明電極として使用
- のこりのロス分80%： リサイクルにより再資源化されるものの、再資源化には、リードタイムが存在するため、現実的には、実際に配線として使用されるより多くのIn原料の確保が必要
- さらにスパッタ製膜法では、大型薄型テレビの急速な需要拡大にあわせて、その都度ITOターゲット、真空チャンバー等の大型化・更新を必要とするなどの問題を有する
- 現行法に置き換わる根本的な技術革新が緊急の課題

主なレアメタルと日本消費の世界シェア (2005)



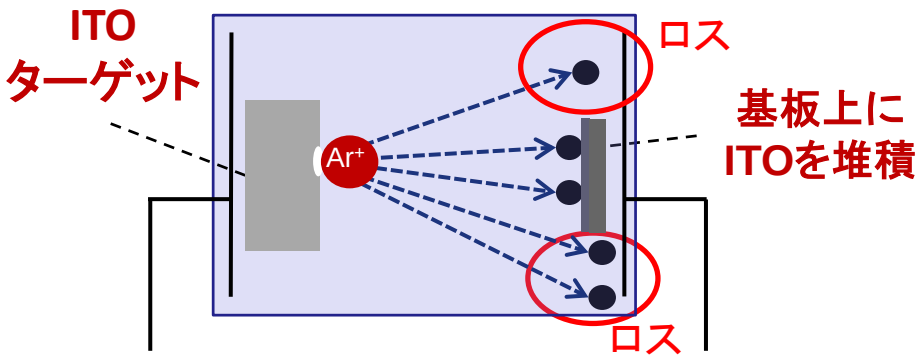
- ニッケル、Ni：ステンレス鋼、耐熱合金、
  〔高硬度、高弾性、形状記憶〕 （14.0%）
- タングステン、W：超硬工具、特殊鋼
  〔密度鉄の2.5倍弱、鉄鋼強度増〕 （12.8%）
- コバルト、Co：携帯電話・デジタルカメラ用リチウムイオン電池の正極材料に不可欠 （28.3%）
- モリブデン、Mo：ステンレス鋼、触媒
  〔熱膨張率小さく熱伝導良好〕 （15.4%）
- チタン、Ti：航空機エンジン、熱交換器 （29.4%）
- インジウム、In：液晶テレビのパネル製造 （60.0%）
- 白金、Pt：自動車の排ガス触媒、燃料電池触媒
  〔有害物質除去〕 （20.8%）

インジウムの問題　～資源の偏在～



スパッタ法の問題

スパッタ法



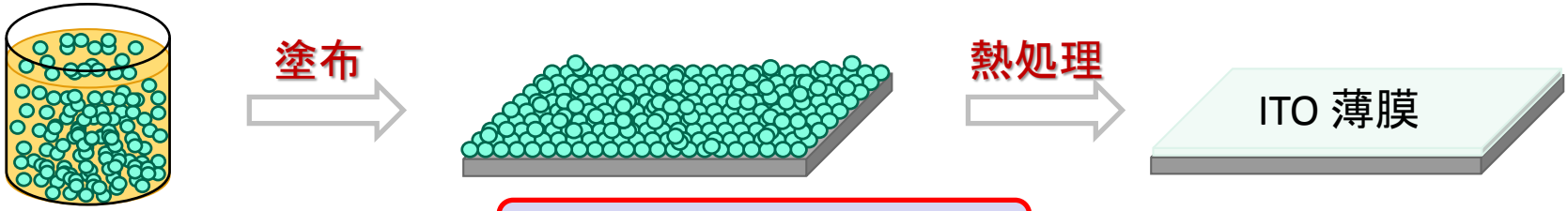
利点：高い導電性、透明性

比抵抗値　10^{-5} ~ 10^{-4} Ω･cm

問題点：インジウムロスが多い

装置内へのITO付着、エッチングロス
ITO使用効率　10 %

インク塗布法

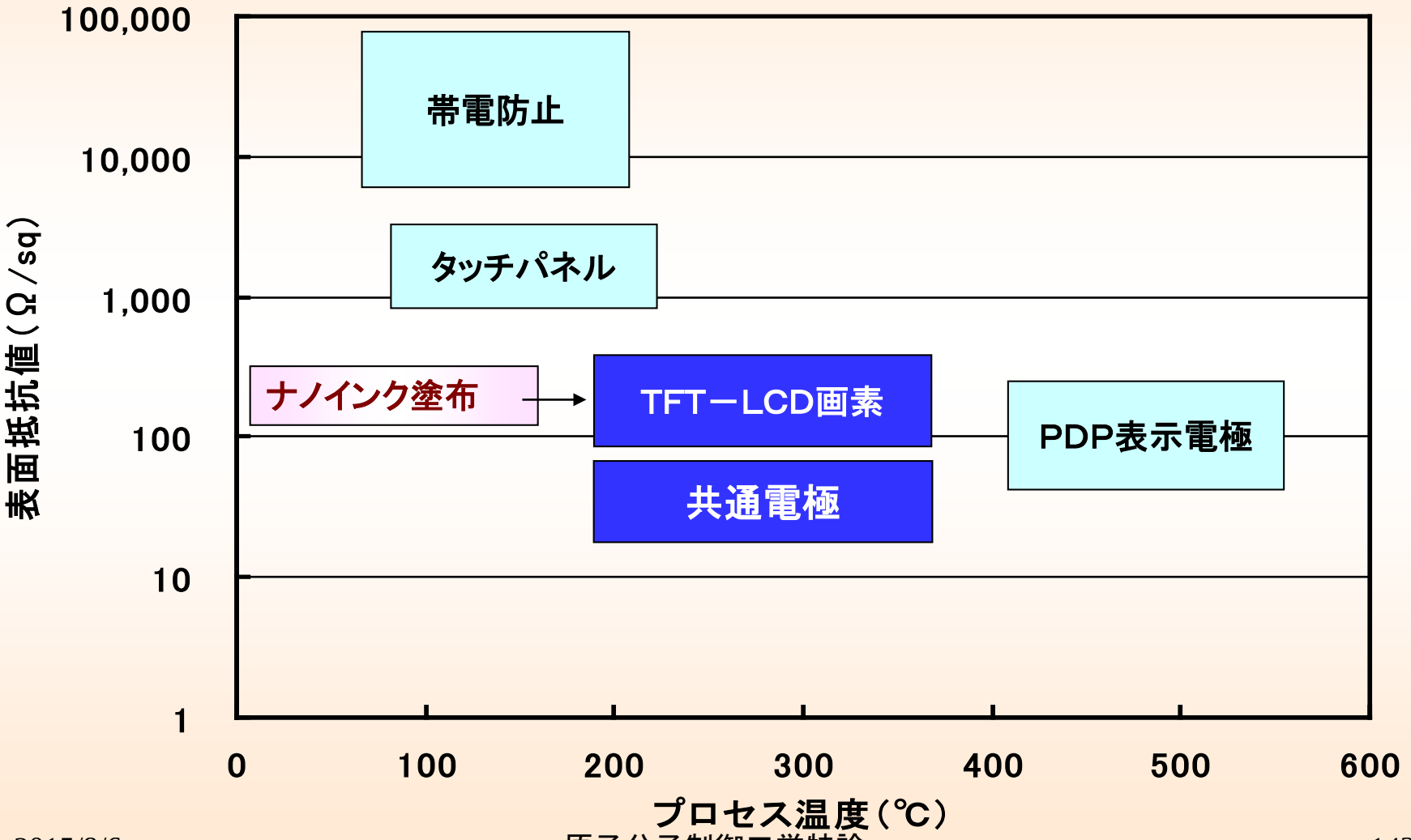


ITO インク
(ITO 粒子+バインダー)

利点：優れた使用効率　ITO使用効率　100 %

問題点：低い導電性　比抵抗値　10^{-3} ~ 10^{-1} Ω･cm

ITOの用途別プロセス温度



塗布法の問題点

- スパッタ法ITO薄膜同等の導電性が出ない
  - 緻密な膜が形成しない
  - 導電パスがうまく作れない
  - 接触抵抗を低減しないとダメ

技術開発要件　1

- ＜低抵抗化＞
  - ITOナノ粒子の接触抵抗・内部抵抗低減が必要
    - 塗布用途：　接触抵抗を低減させることが重要
    - 粒子の接触面積の増大および接触面積間の化学的な結合を取ることが必要
  - 粒子の接触面積を増大させる
    - 粒子の高分散性、最密充填に適した粒度分布の制御、および、接触が容易に得られる形態制御が必要
    - 粒子同士が、化学的な結合をもつことが重要
    - ガラスや樹脂基板　→　低温焼結性

技術開発要件　２

- ＜高透過率・低濁度（ヘイズ）＞
  - 一次粒子径と、２次粒子径の低減が必要
  - 50nm以上の粗粒子・凝集体を含まないよう粒度分布の精密制御が必要
  - ミリング装置や界面活性剤による分散

    → 粒子表面の結晶性低下や界面活性剤の吸着により、接触抵抗を著しく増加させる

分散性の優れた粒子を直接合成すること必要不可欠

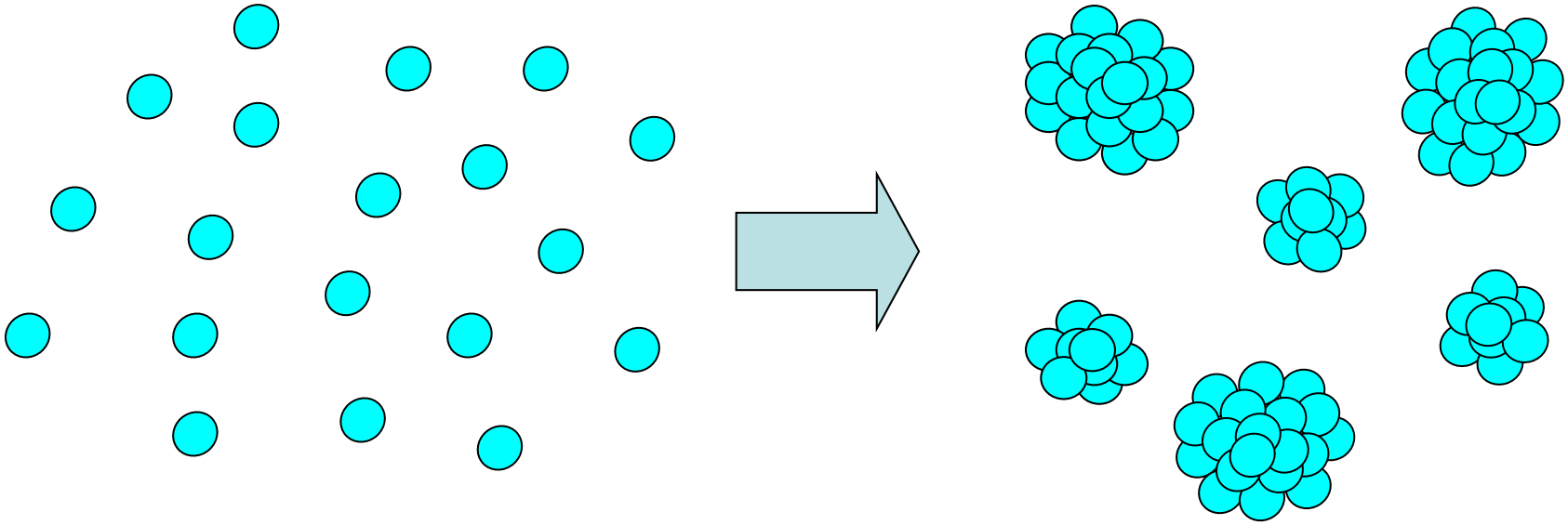
技術開発要件　３

- ＜大量生産性＞
  - 高い溶媒分散性を有しかつ単分散・形態制御が原理的に可能な液相合成法が必要
  - 大量生産性に適し、かつ環境負荷低減の観点から廃液・エネルギー効率等に配慮をすると、合成系の金属イオン濃度が０．１mol/L以上となる濃厚系での液相反応法開発が必要

ナノ粒子の問題点

凝集の問題

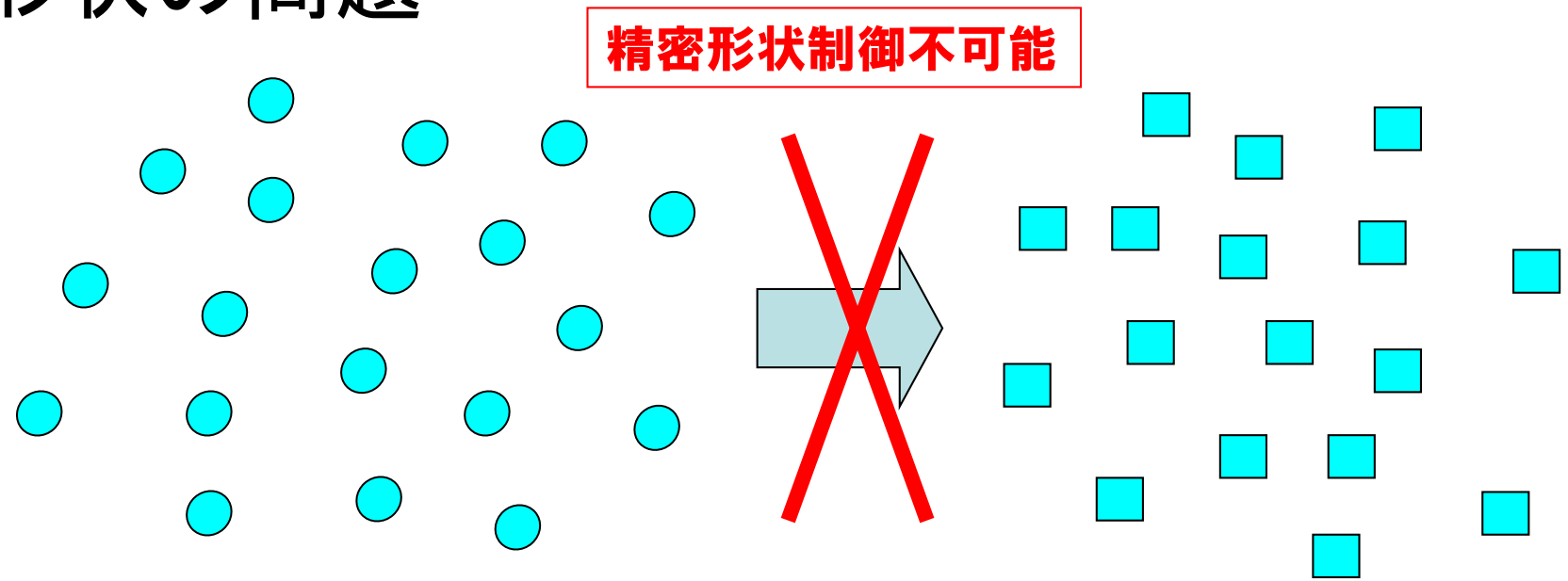
単分散ナノ粒子 → 多分散凝集体



たとえ数nmのITO粒子ができても激しい凝集を起こしフロック（凝集体）となる
粒子の特性は見かけの粒径で決まるので、フロックの粒径と形状が品位を決める
フロックの粒径や形状の制御は理論上不可能

ナノ粒子の問題点

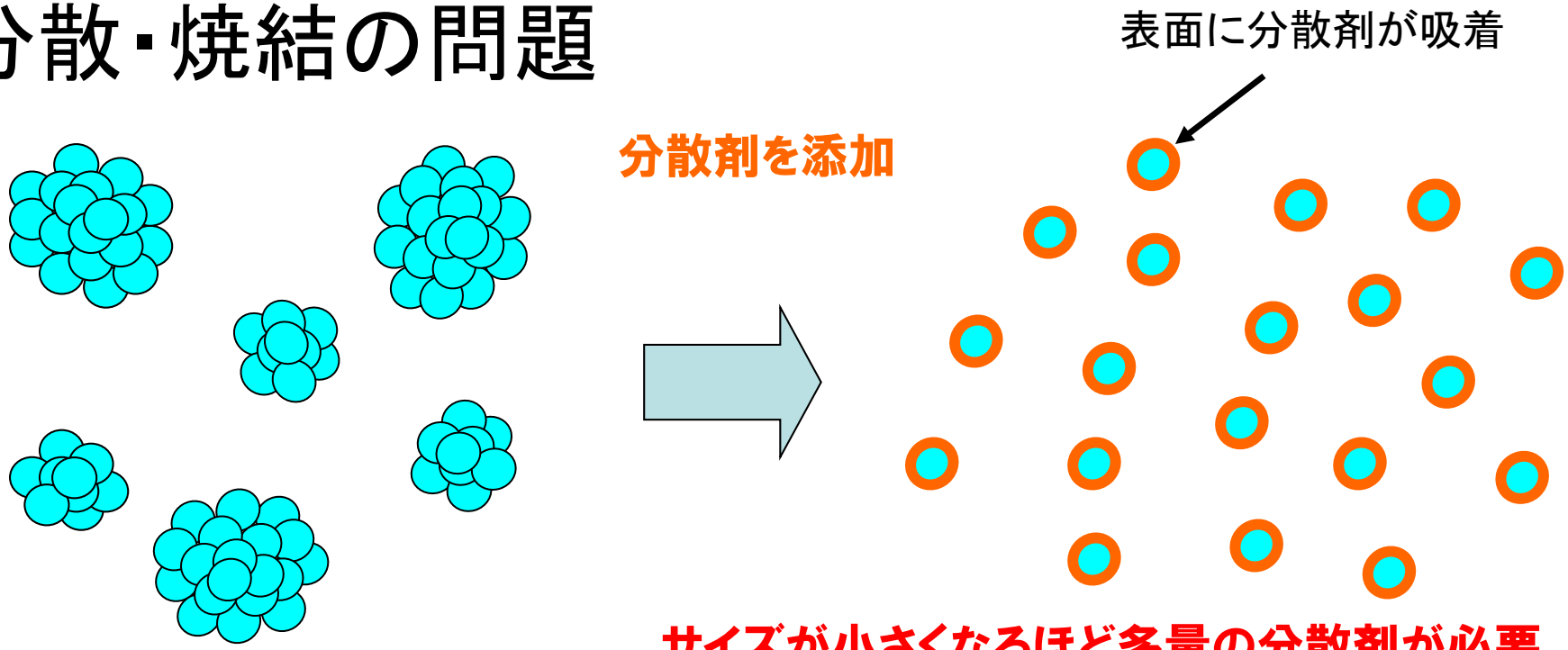
形状の問題



ナノ粒子は高い表面活性のため、頂点がたとえできても緩和されて角がとれる
また生成した核のサイズと変わりがないためほとんど成長できない
→ 見かけは立方状などができるが精密形態制御は不可能

ナノ粒子の問題点

分散・焼結の問題



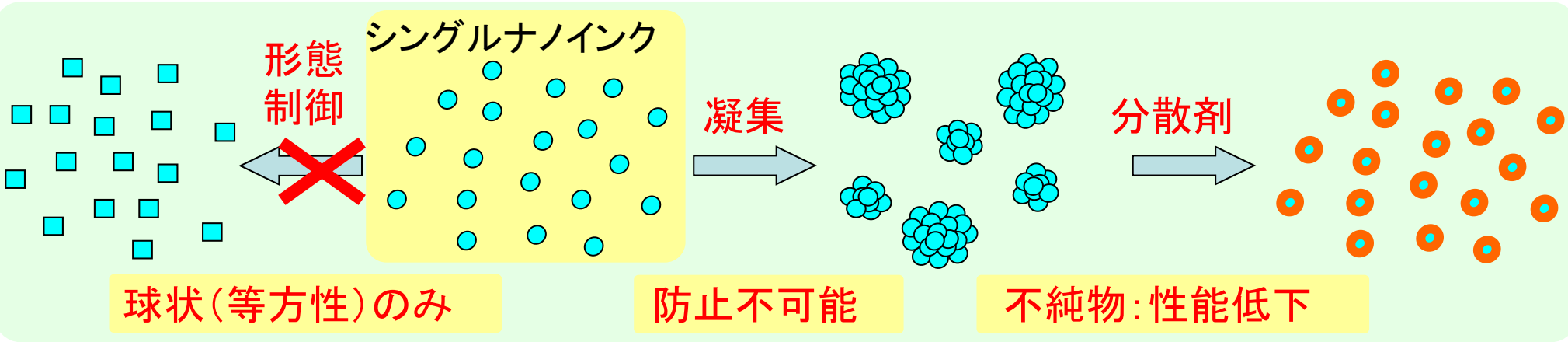
サイズが小さくなるほど多量の分散剤が必要

分散剤を添加して、たとえ１粒子毎に分散しても表面には分散剤が強く吸着している
分散剤が表面にあると、焼結後の特性に大きな影響を及ぼす
しかるに、分散剤なくしてナノ粒子の分散は不可能

なぜナノ粒子は不要か

ナノ粒子の問題点

ナノインクにシングルナノ粒子は必要か？



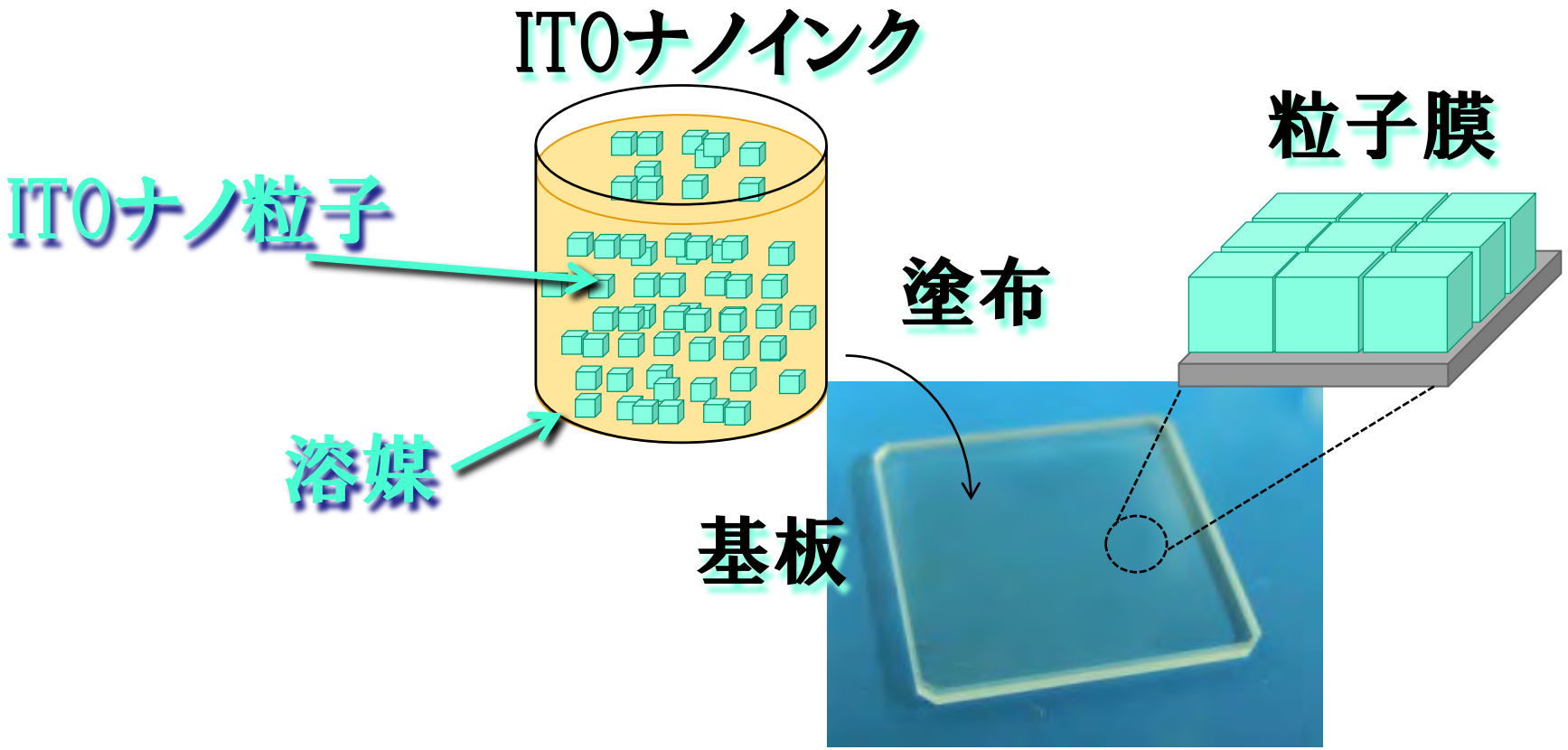
凝集・形態制御・分散剤に問題点
ナノ粒子は不要

むしろ形態制御された微粒子(10～50nm)が必要

ITOナノインク

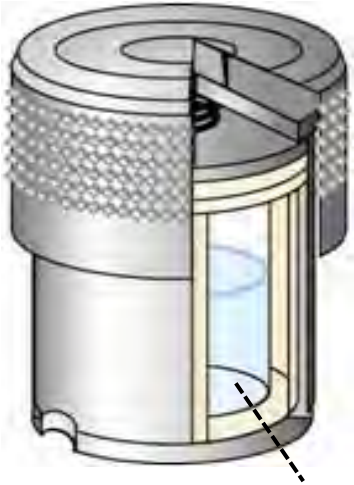
- ITOナノ粒子（＜100nm）を、溶媒中に安定分散したもの
- ITOナノ粒子の単分散性
  - 単分散とは、サイズ、形態、組成、構造が均一なことで、粒子の単分散性とはそれらが揃うことを指す
- 溶媒と分散剤の選択が鍵
  - 粒子同士が凝集すると見かけの粒径が大きくなる他、形態もまちまちになり、単分散粒子を作成しても意味がなくなる

ITOナノインク塗布膜の作成



ITOナノ粒子合成

オートクレーブを用いた粒子合成



Ethylene glycol 溶液

250 ℃で熱処理

インジウム塩，スズ塩，塩基

実験方法

ITO直接合成

0.50 M $InCl_3$ &
0.050M $SnCl_4$ EG solution　　$[In^{3+}]_T$ = 0.25 M

↓

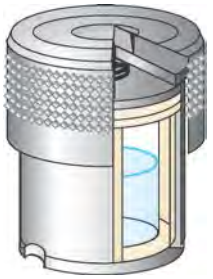
← 1.0 ~ 2.0 M NaOH EG solution
(In^{3+} : OH^- = 1 : 2 ~ 1 : 4)

---------- Stirring for 15 min

→ Put 10 ml of suspension to Autoclave

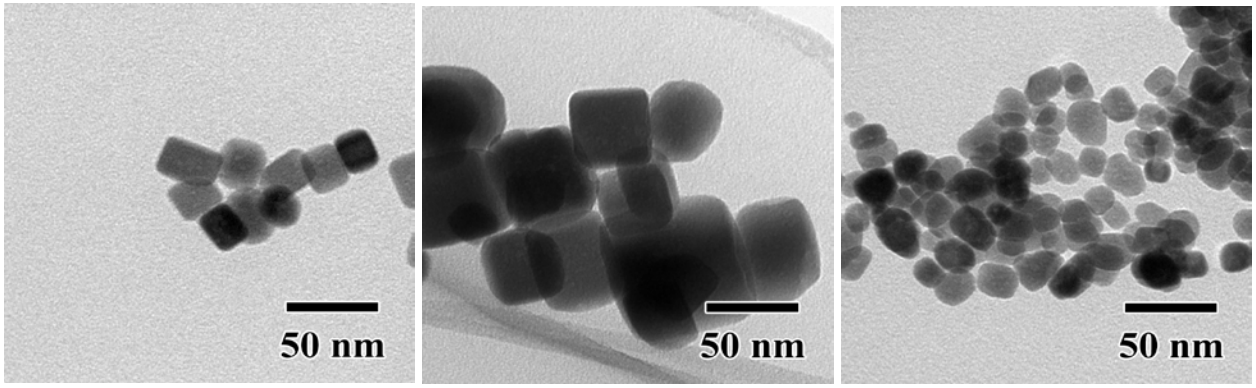
---------- Aging at 200 ~ 250 ℃, ~ 8days

---------- Washed by EtOH and centrifuged for 3 times



Autoclave

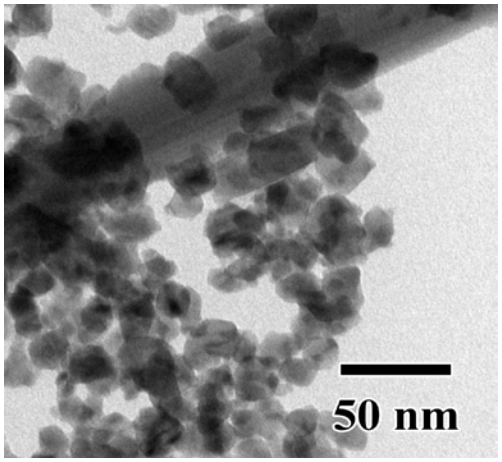
ITO nanoparticles



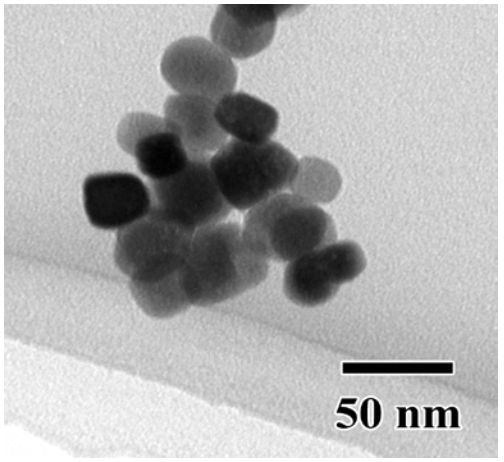
Solvent Effect

溶媒の効果

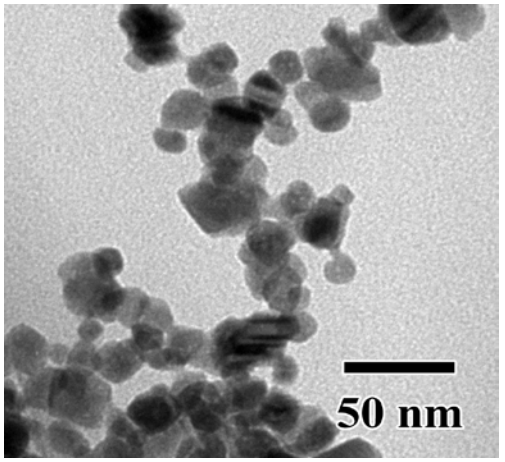
(In^{3+} : OH^- = 1 : 3、250℃、12 hで合成)



BuOH



DEG

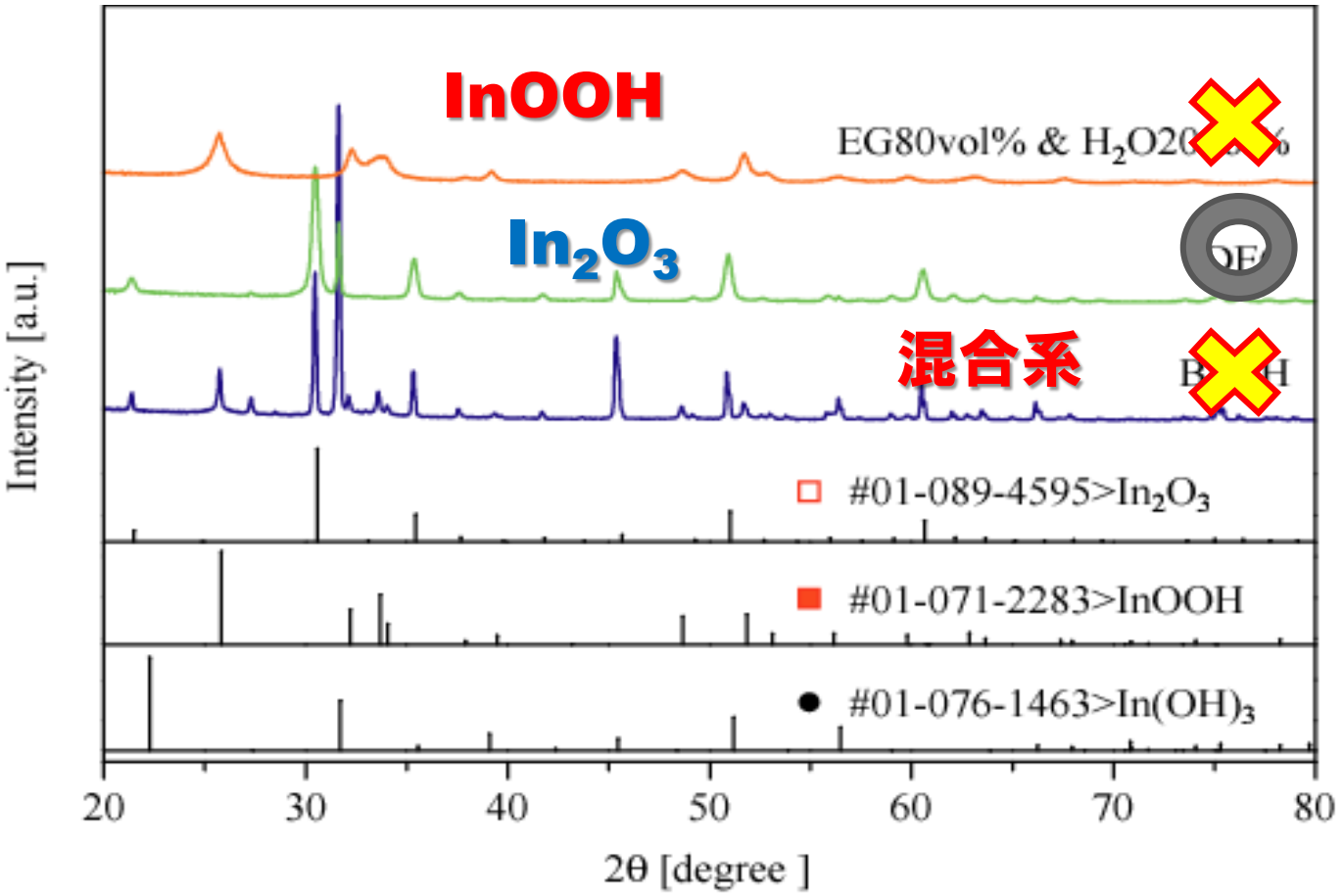


EG 80vol% +
H_2O 20vol%

Solvent Effect

溶媒の効果

(In^{3+} : OH^- = 1 : 3、250℃、12 hで合成)



結晶子径(Å)

150 (InOOH)

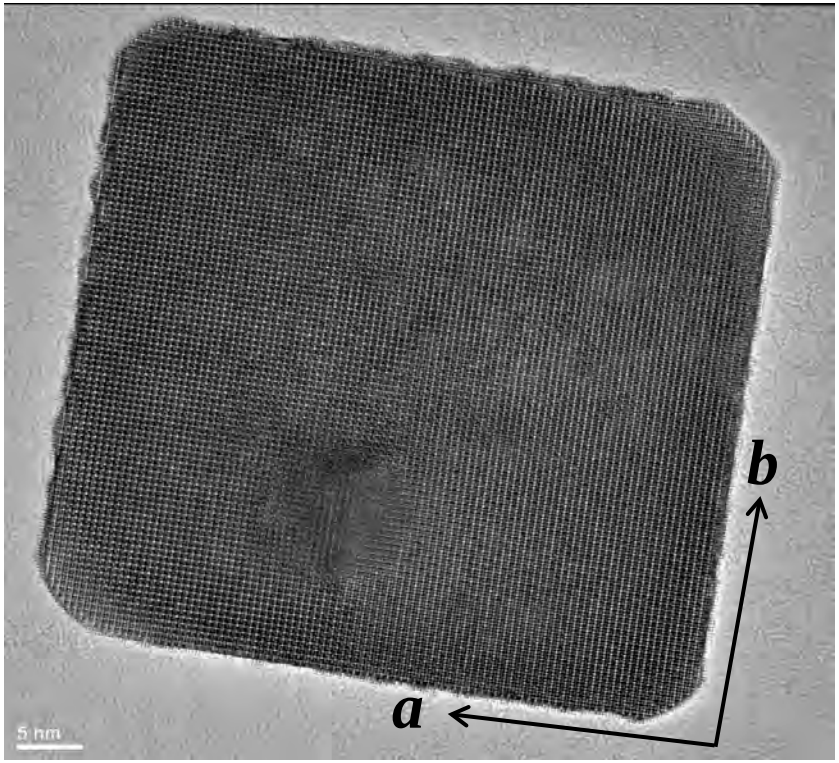
287

＞1000

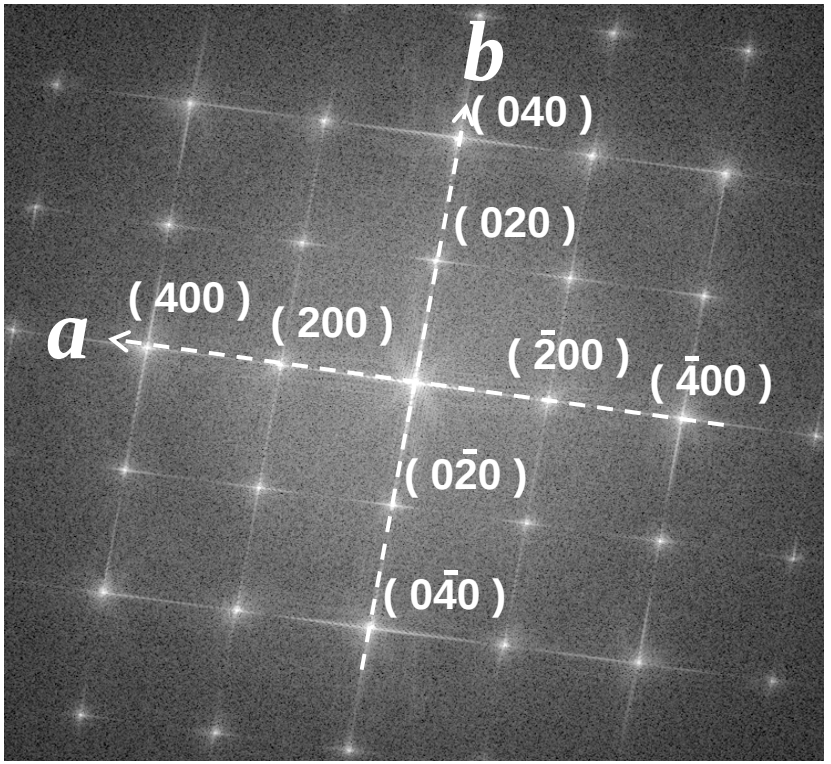
立方体状ITOナノ粒子の分析

T = 250℃, In^{3+} : OH^- = 1 : 2, 96 h の条件で合成

- HR-TEMによる観察



FFT像

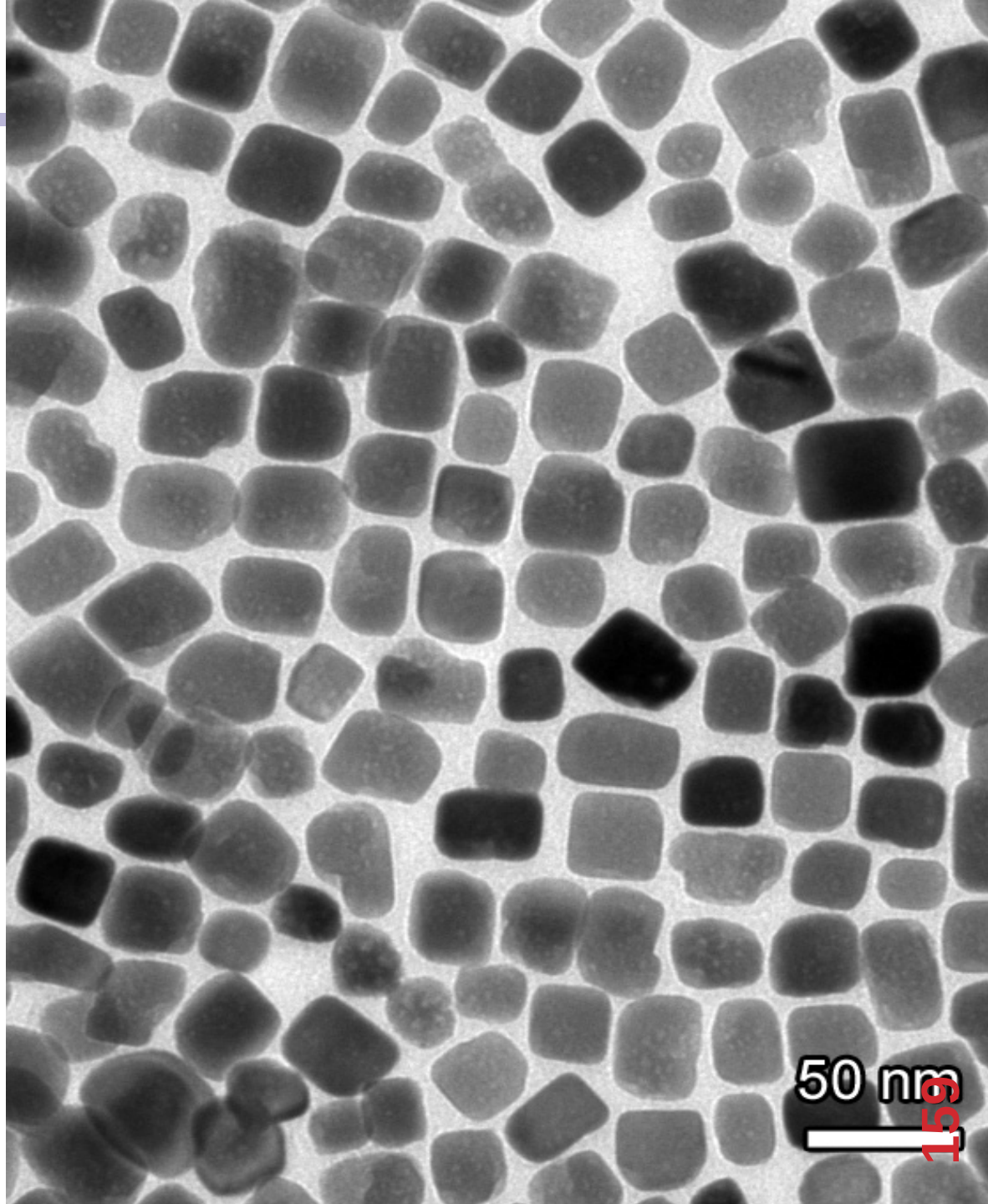


HR-TEMにて粒子全体に均一な格子縞を観察
制限視野電子線回折にて方位づけ
⇨ (100)に囲まれた単結晶の立方体状ITO粒子

FFT像にてストリークを観察 ⇨ Snおよび酸素欠陥が均一に含まれる

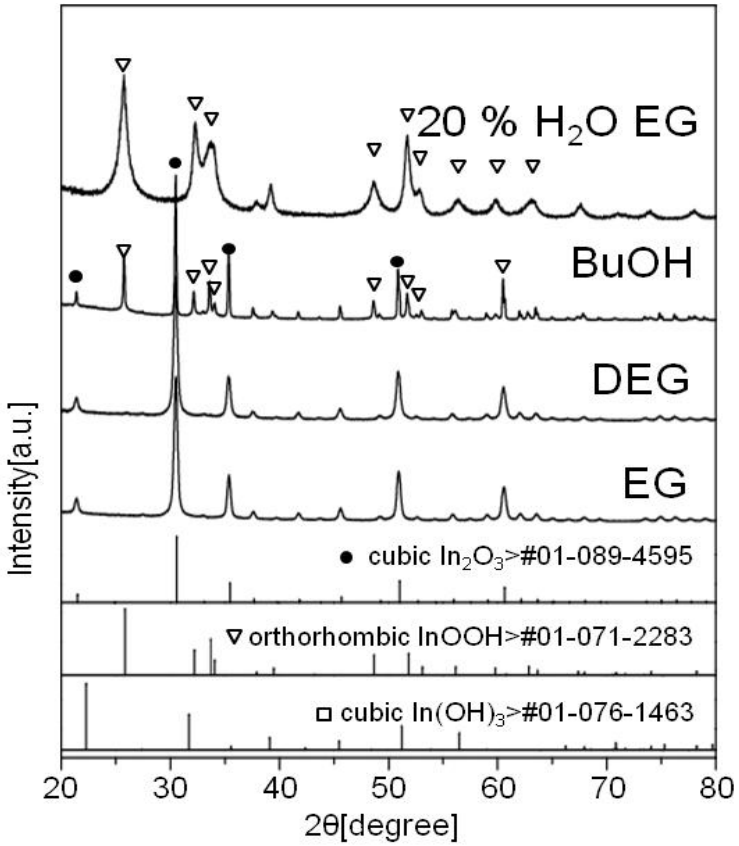
2015/8/6EDSおよびICP分析 ⇨ Snを仕込み比通り(In : Sn = 1 : 0.1)に含有

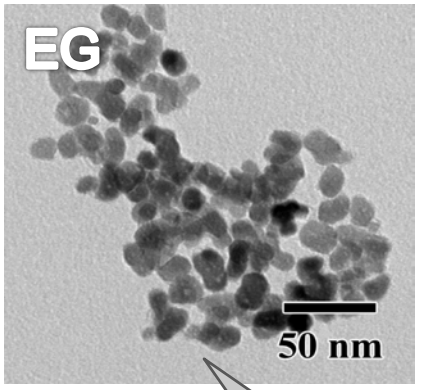
ITO粒子を単粒子層に並べる

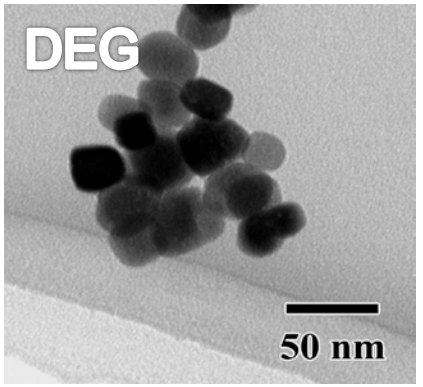


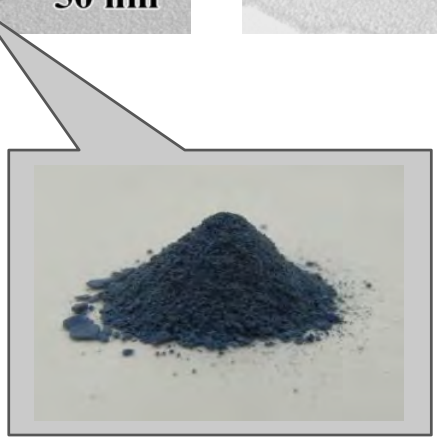
導電性試験に使用した粒子

- T = 250 ℃, In^{3+} : OH^- = 1 : 3, 12 h における合成









H_2OはITOの生成を阻害

EG, DEGで合成したITOは濃い青色 ⇨ EG, DEGの還元性により酸素欠陥生成

ITOナノ粒子の圧粉体

粒子のサイズ・形態が導電性に与える影響

EGを溶媒としたため、粒子表面に有機物が付着（XPSにより確認）

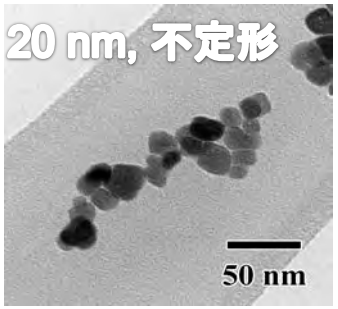
⇩ 熱処理　（大気中 300 ℃, 30 min
⇒1%H_2-N_2中300 ℃, 30 min）

残留有機物を除去し、サイズ・形態が導電性に与える影響を検討

圧粉体抵抗値の測定

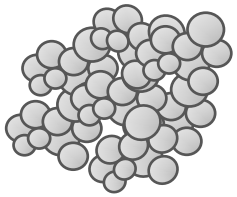
ITOナノ粒子を
1t /cm^{2}でプレスし
ペレットに成型

⇨ 4端子法により
抵抗値測定



⇩

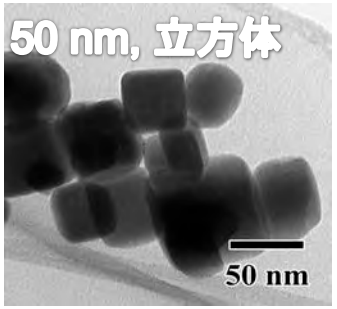
1.1 × 10^{-1} Ω・cm



粒子同士が
点で接触

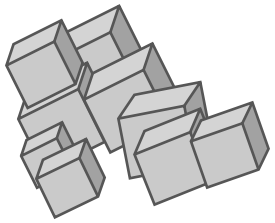
⇩

接触面積小



⇩

5.7 × 10^{-2} Ω・cm



面と面が接触

⇩

接触面積大

市販品抵抗値（1.0 × 10^{-1} Ω・cm）の半分程度

本研究で提唱した50 nm・立方体状のITO粒子が高い導電性を示した
粒子の形態制御によるインク塗布型薄膜の導電性向上

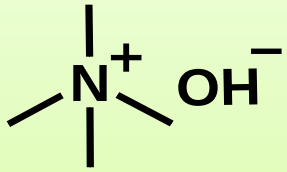
実用化ITOナノ粒子

２０１２年にサンプル出荷開始した粒子の合成

Experimental Procedure -Solvothermal synthesis-

Tetramethylammonium hydroxide (TMAH)

$(CH_3)_4N{\cdot}OH$



● OH^- ion resource

0.50 M $InCl_3$ &
0.050 M $SnCl_4$ in Ethylene glycol (EG) solution

↓

← Stirred at 0 °C

← 1.5 M TMAH in EG solution
([TMAH] = 1.5, 2.0, 2.5)

← Stirred for 15 min

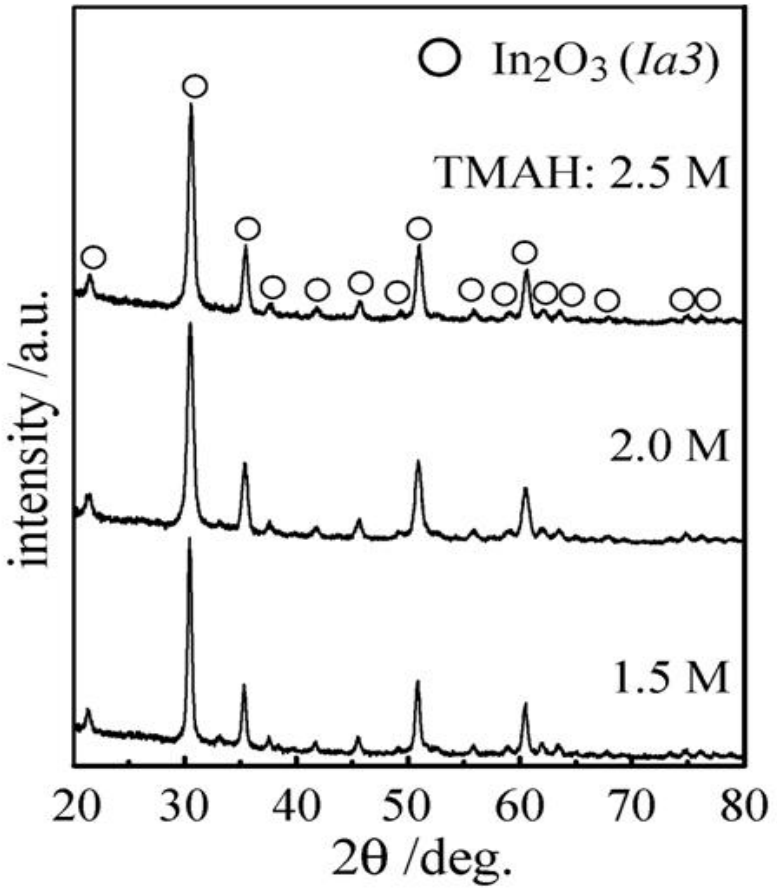
← Put 10 ml of suspension into autoclave

← Aged at 250 °C, 0 ~ 96 h

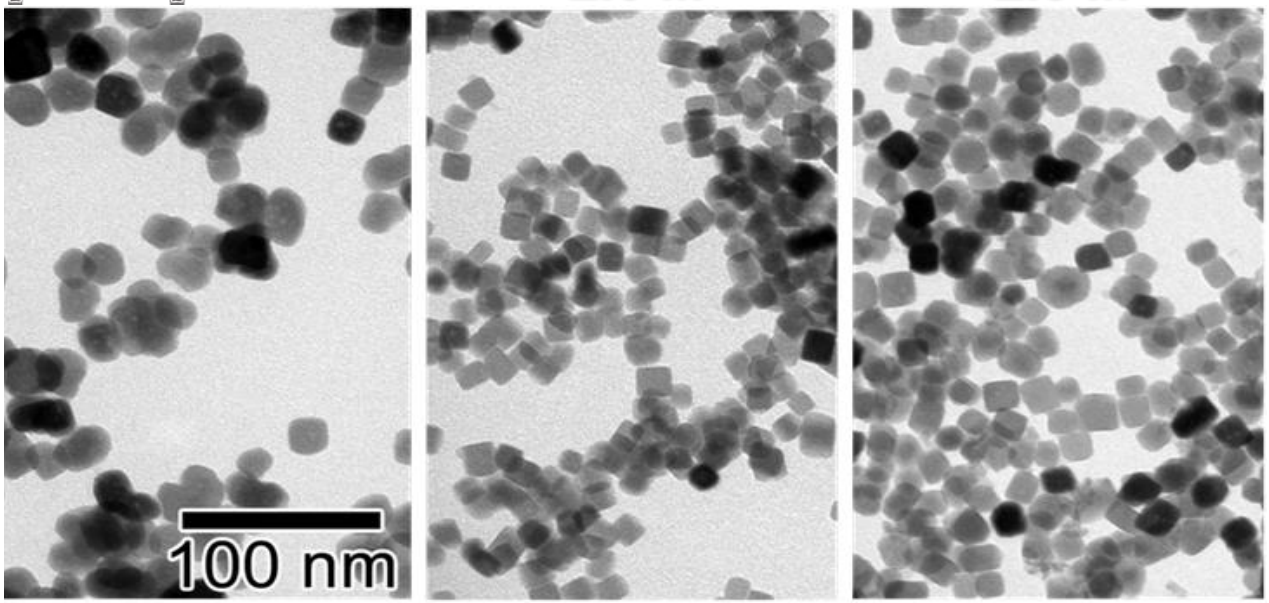
← Washed by EtOH, H_2O and centrifuged

Products
(Analysis: XRD, TEM)

Effect of TMAH concentration



[TMAH] ≡ 1.5 M | 2.0 M | 2.5 M



Mean diameter

20.9±3.4 nm | 14.0±1.6 nm | 17.3±1.9 nm

coefficient of variation

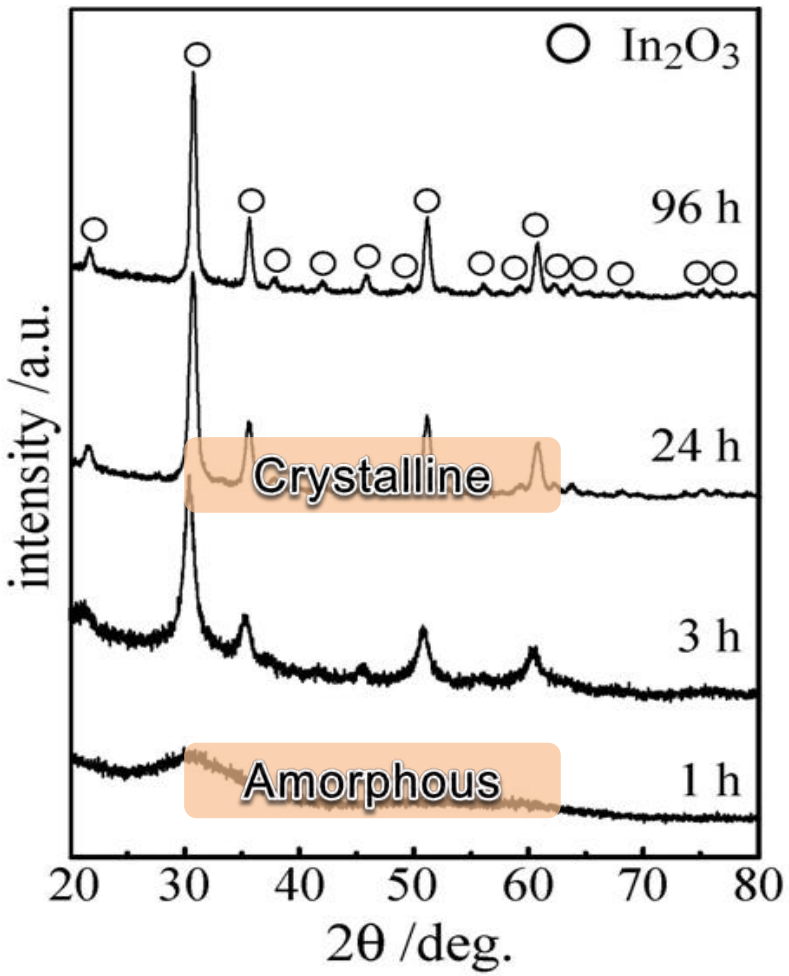
16.3% | 11.4% | 10.7%

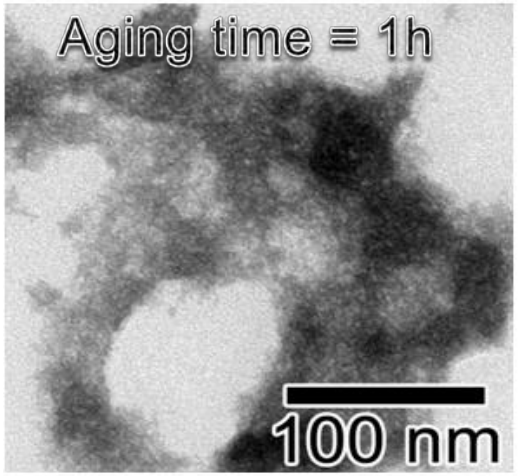
Monodisperesed particles

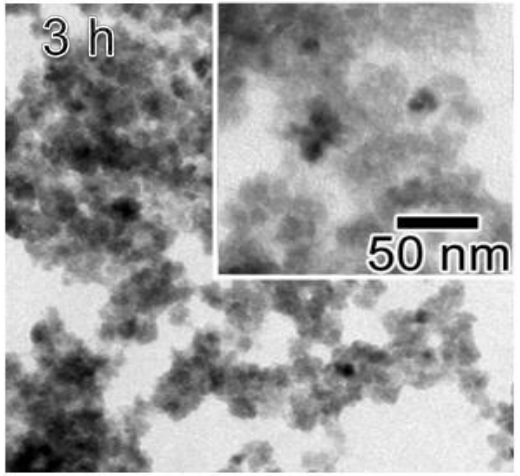
TMAH ≧ 2.0 M ⇨ Monodisperesed ITO nanoparticles of cubic shape

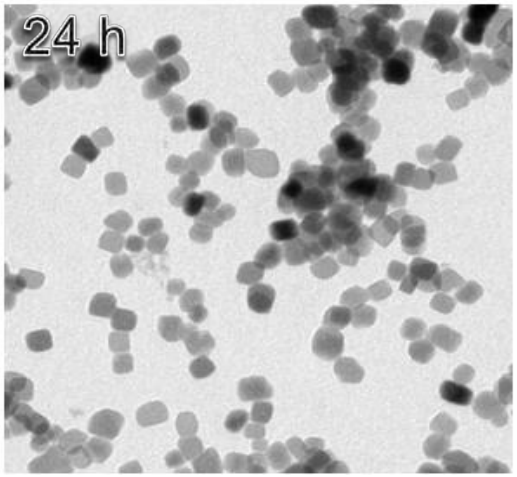
Time dependence of particles growth

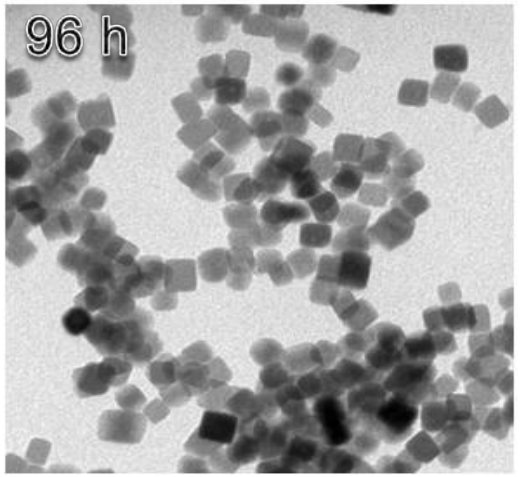
Reaction condition: TMAH 2.0 M, 250 °C











The particles grow at the expense of amorphous products initially fomred

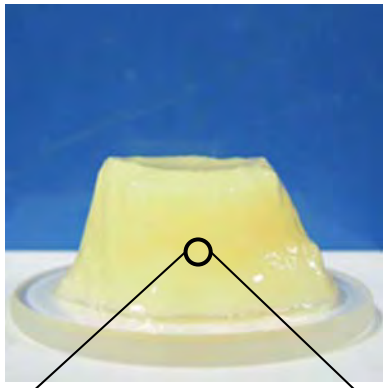
合成時の変化

合成条件: TMAH（塩基試薬） 2.0 M, 250 ºC

初期溶液

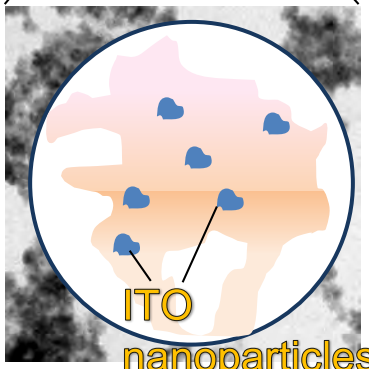
250 ºC
1 h

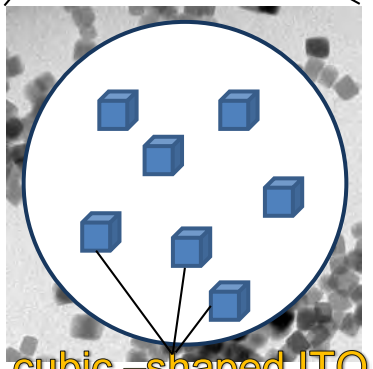
黄色のゲル形成



250 ºC, 95 h

ITO ナノ粒子





ゲル生成条件

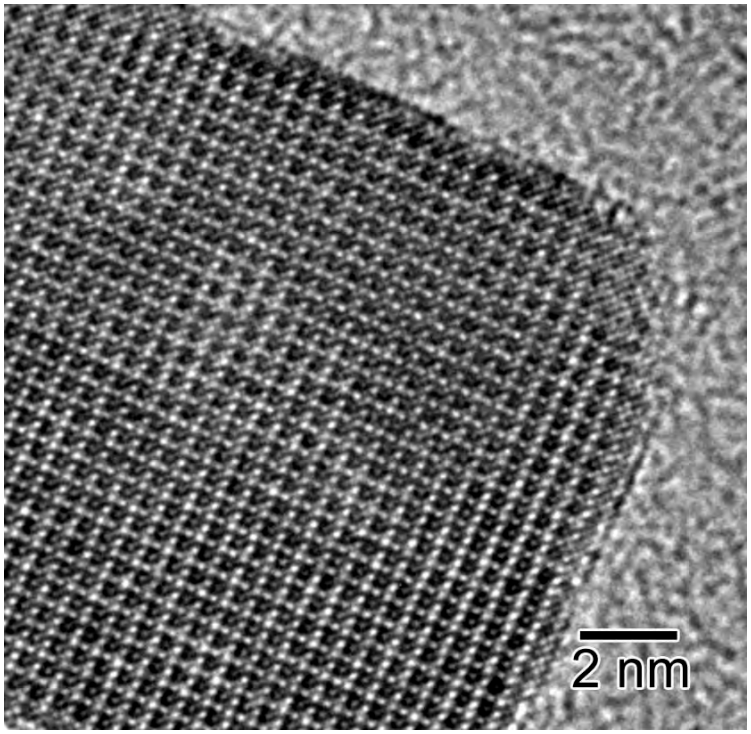
TMAH conc. 2.0, 2.5 M・・・○

TMAH conc. 1.5 M・・・× NaOH system・・・×

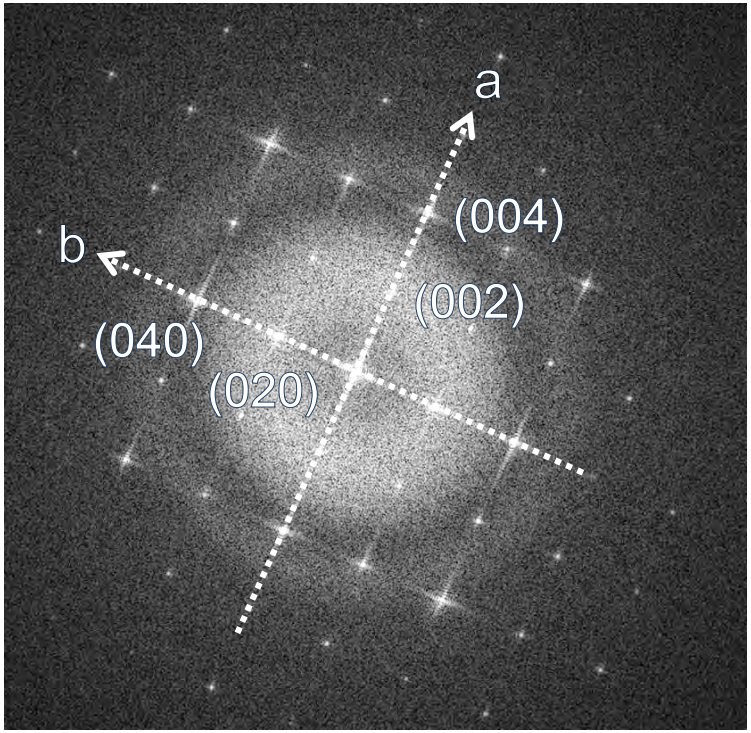
最初のゲル生成が単分散粒子生成の必須条件

高分解能　透過電顕

HR-TEM image



FT image

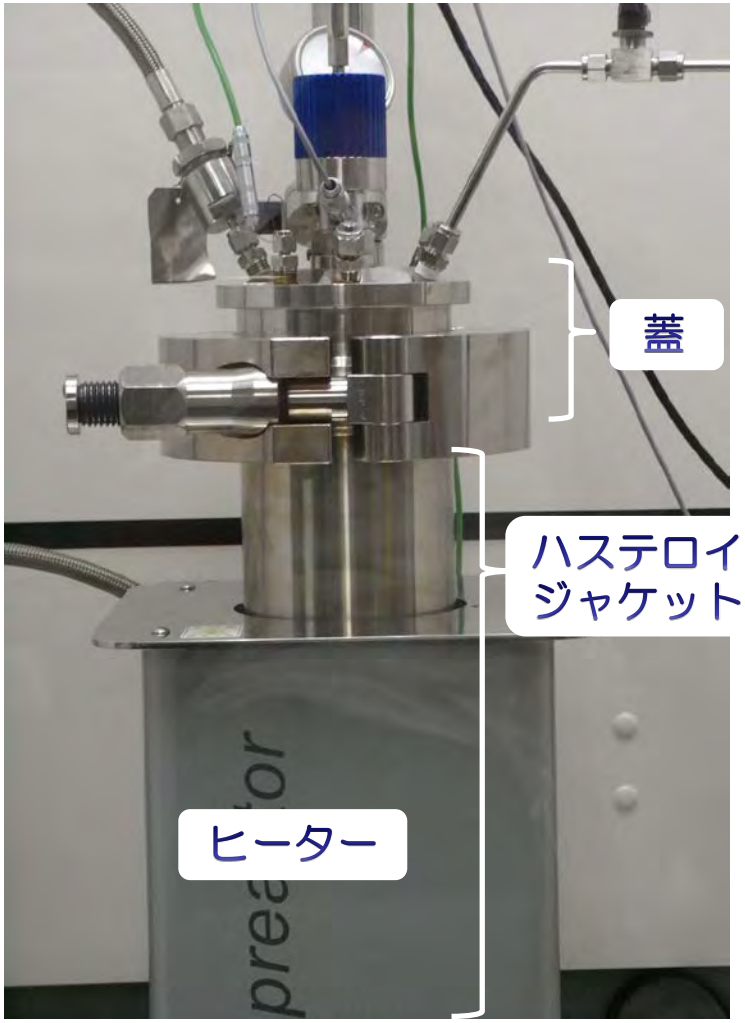


- HR-TEM image ⇨ 粒界が観察されない ⇨ 単結晶
- FT image ⇨ *a*, *b*, *c* 軸方向に成長
  ストリーク ⇨ すずドープあるいは酸素欠陥

{200} 面に囲まれた単結晶ITOナノ粒子

大型リアクターを用いた透明導電性ナノ粒子大量合成

大量合成装置



温度: ~250 °C

耐圧: 100 bar

テフロン内筒
(2000 mL)

合成量: ~30 g

>>

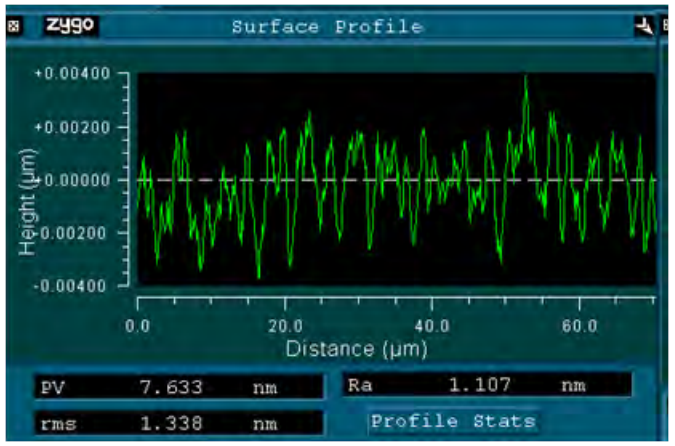
通常リアクタ容量
(23 mL)

合成量: ~0.3 g

- ラボの 100 倍スケール
  - ➡ インク評価可能な ITO ナノ粒子合成

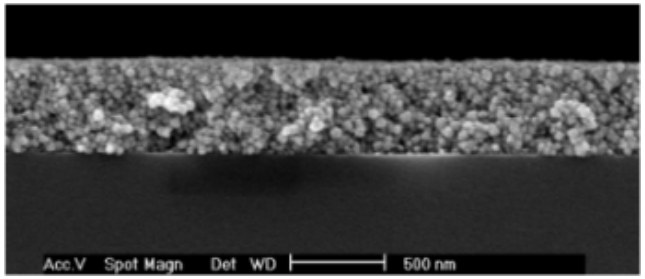
ITO ナノ粒子インク化

ITO ナノインク

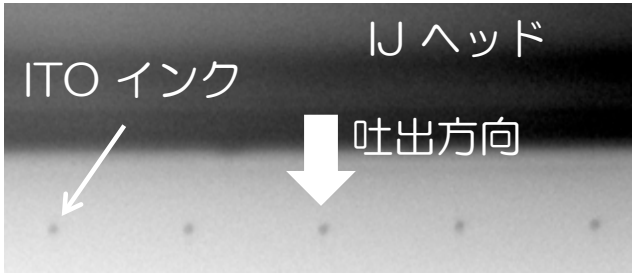


Ra: 1.1 nm

レーザー干渉計による ITO 塗布膜の Ra 測定結果



ITO インク塗布膜断面写真



ITO インク IJ 吐出の様子

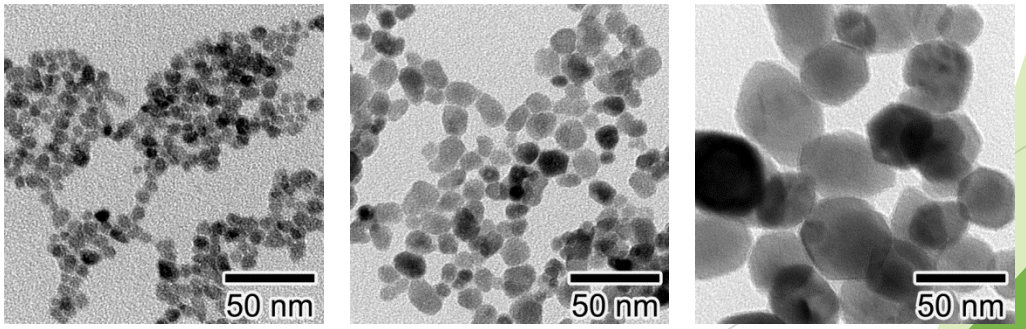
インクジェット塗布用 ITO ナノインク

- 膜厚 100 nm 以下均一塗布
- 透過率 90% 以上
- ヘイズ 1% 以下
- 抵抗値 10^{-2} Ω cm 前半達成

ITO代替ナノインク

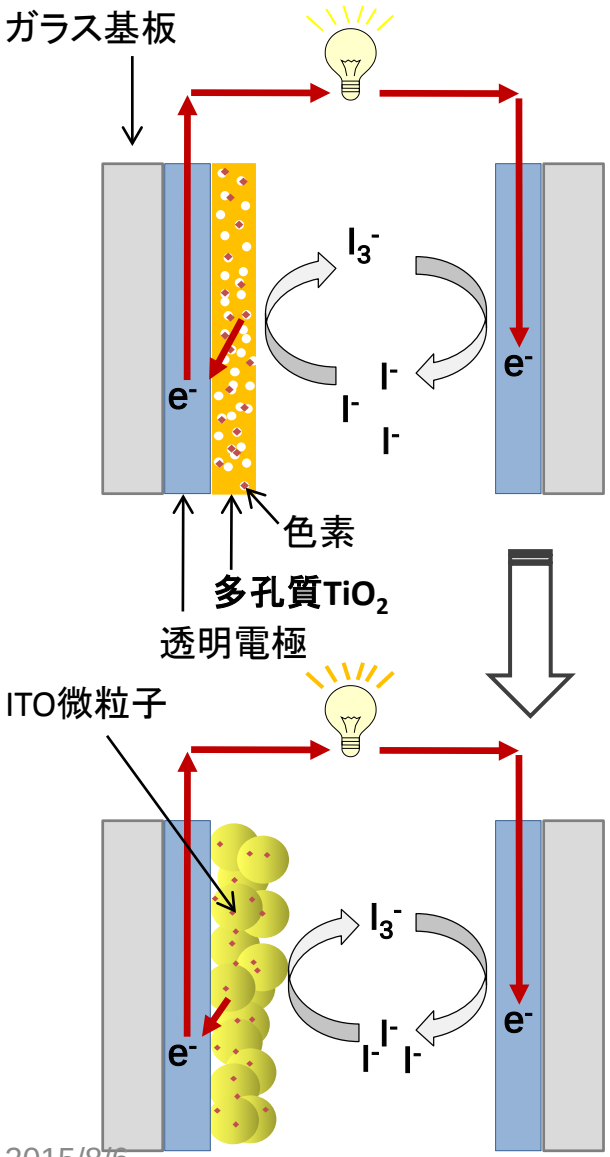
ITO代替材料も研究対象

- AZO = Aluminum doped Zinc Oxide
- GZO = Gallium doped Zinc Oxide
- ATO = Antimony doped titanium oxide



色素増感太陽電池

TiO_2系色素増感太陽電池



① 出力電圧は，TiO_2の開放電圧 (Voc) に依存

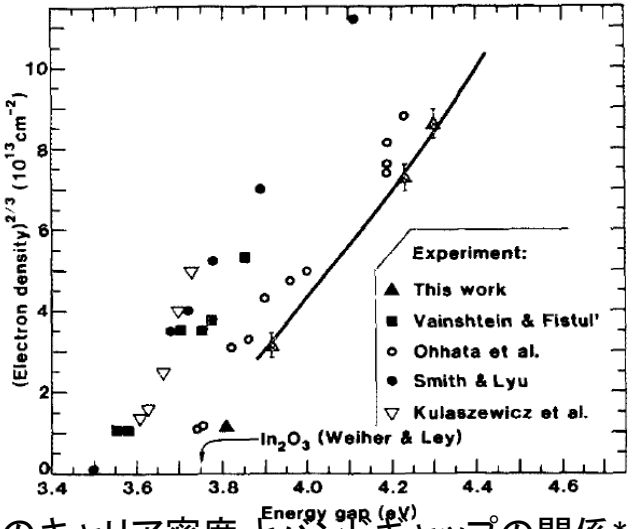
⇒ Vocは材料のバンドギャップに依存

	TiO_2	ZnO	SnO_2	ITO
Band Gap Energy /eV	3.2	3.3	3.6	3.8

ITOはTiO_2と比べてバンドギャップが大きい

ITO中のキャリア濃度 = (Sn濃度や酸素欠陥量) を調節することで，バンドギャップを制御

⇒ 高出力化



ITO中のキャリア密度 とバンドギャップの関係*

* I. Hamberg and C. G. windows, J. Appl. Phys., **60** (1986) R123- R159

② 多孔質性のTiO_2を利用

↳ ITO微粒子の利用

サイズ・形態制御

・色素分子担持量制御

・微粒子を堆積させることで，光閉じ込め効果が期待

⇒ 高効率化

問題点

ITO粒子の赤外線吸収

⇒ 第3添加金属種による赤外領域の吸収低減

ニオブ酸ナトリウムカリウム $NaKNbO_3$

非鉛圧電酸化物

圧電アクチエーター

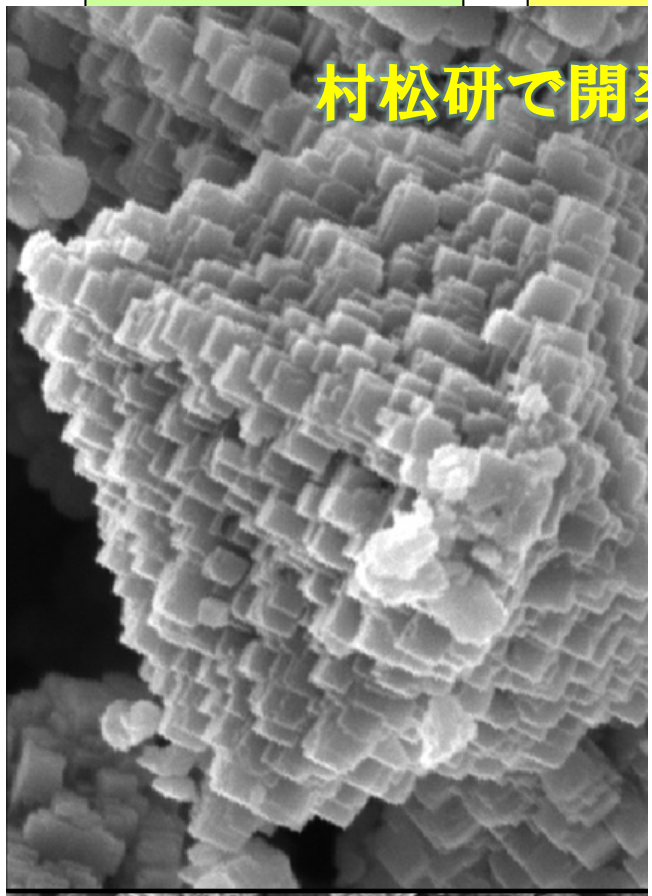
インクジェットヘッド

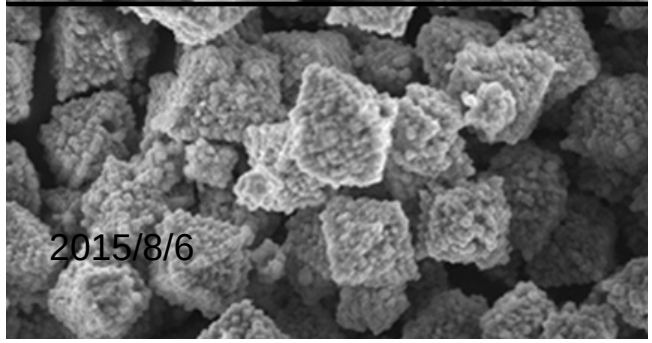
コンパクトカメラ用駆動装置

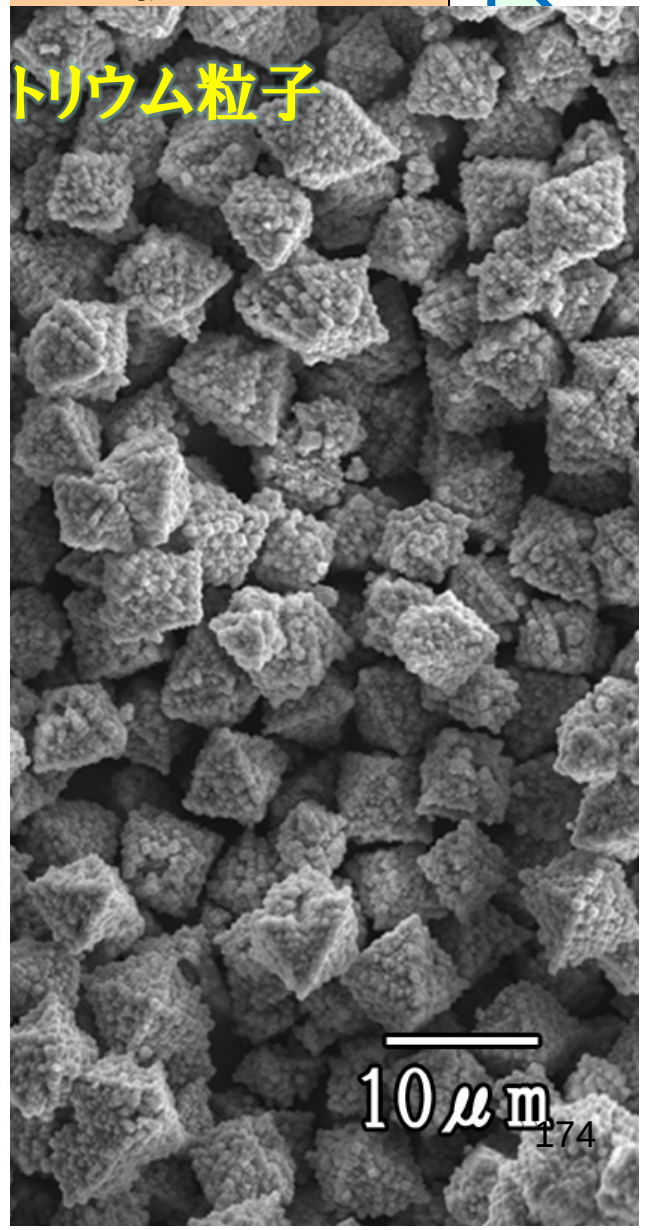
車の燃料噴射装置

高性能無 タの開発

川上 ナノテクノロジー アク 実用化技術 川下







圧電セラミックス

『無鉛』実用化へ一歩

東北大多元物質科学研究所の村松淳司教授（材料科学）と蟹江澄志准教授（同）らの研究グループは、鉛系材料を使わない圧電セラミックス＝?＝の新しい製造法を開発した。従来の製法に比べて性能の制御が容易になる。現在は鉛系材料の製品が主流だが、村松教授は「原料に鉛を含まないため、実用化が進めば環境汚染の心配もなくなる」と話している。

東北大が新製法開発

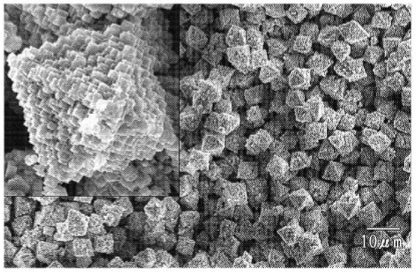
村松教授らは、単分散粒子合成法の「ゲルーゾル法」を用いた。ニオブ（金属の一種）溶液とナトリウムやカリウムを含むアルカリ溶液を混合。一〇〇度ほどで一日置いた後、二〇〇度で反応させると無鉛の圧電セラミックス「ニオブ酸アルカリ金属塩微細粒子」ができる。粒子の大きさは約五マイクロメートル（一マイクロメートルは千分の一ミリ）。新製法は大量合成が可能で、粒子のサイズや形も均一になる。圧電特性に影響する粒子の境界面（粒界）も自在に制御できる。

鉛系材料を使わない圧電セラミックスの製造は、原料を混合して焼成する「固相法」が知られている。ただ、均一に混合できない上、粒界の制御が困難なため実用化していない。

一方、現在主流の鉛系材料を使った圧電セラミックスは、有害な酸化鉛を大量に含んでいる。

新製法は、固相法の欠点と鉛系材料の問題点を一度に解消できる。早ければ来年にも、共同研究

新製法で合成された無鉛圧電セラミックス粒子。左上は粒子１個の拡大画像

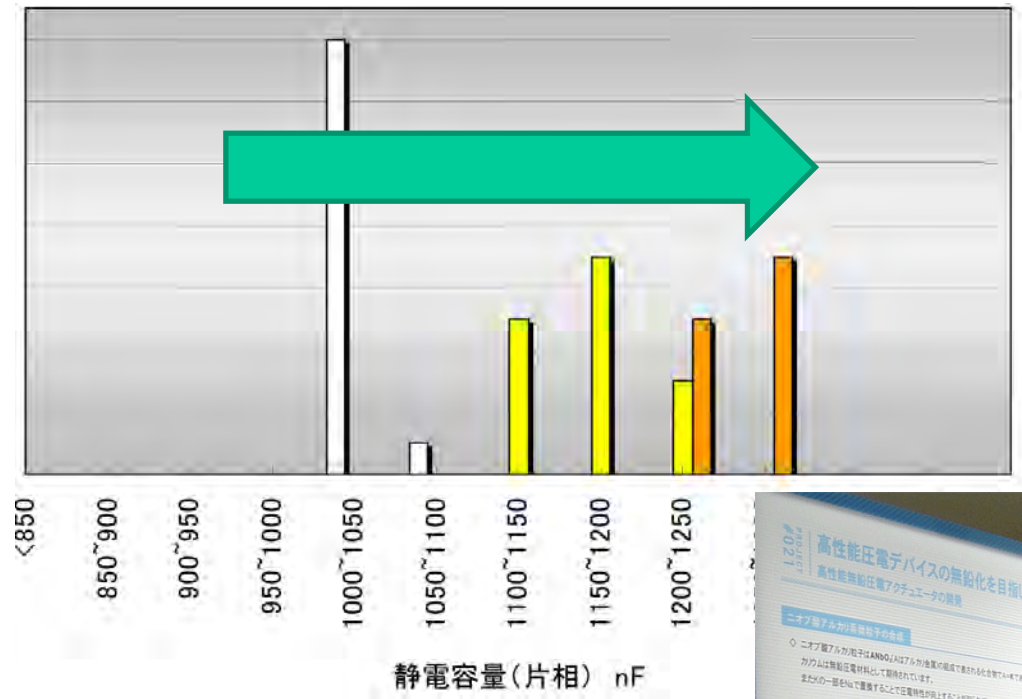
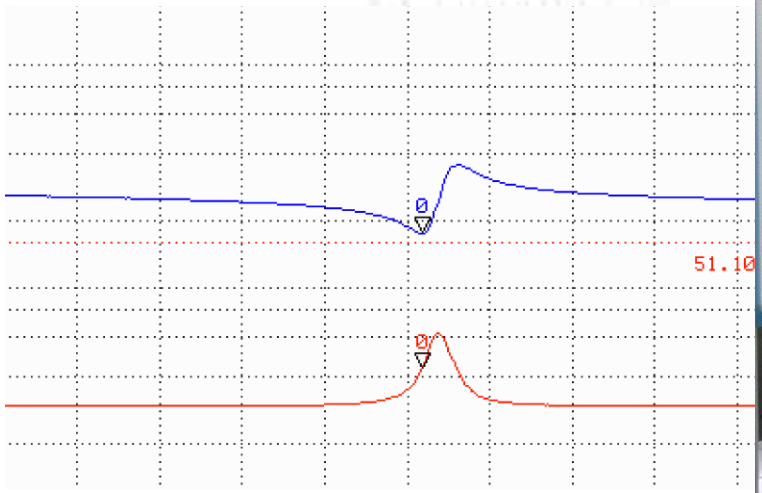
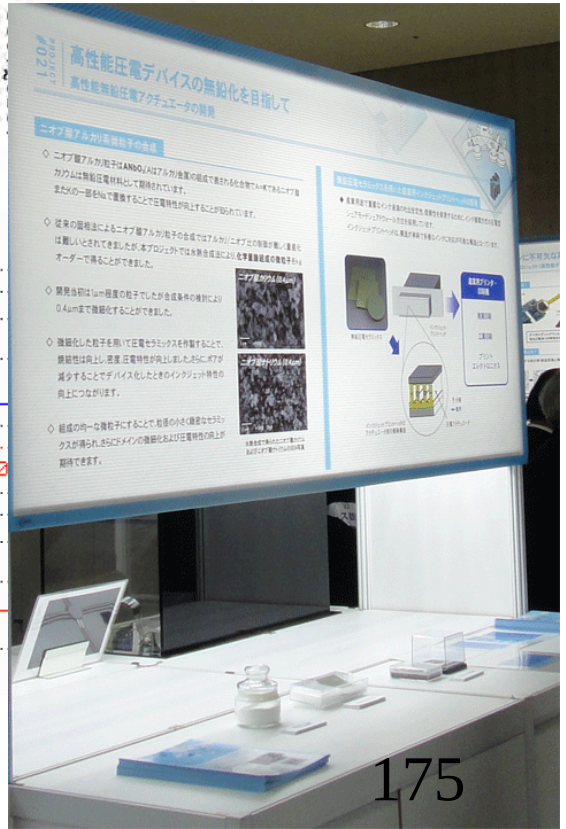


粒子均一 制御容易に

する材料合成メーカ デバイス実装メーカ ど複数の企業がサン 販売を始める。

村松教授は「原料 合割合を変えること 用途の圧電セラミ ス製造も可能になる う」と話している。

?圧電セラミッ 力を加える 気エネルギーを発 せ、逆に電気エネル を加えると力を発生 る変換素子。液晶 バッテライト、コピ インクジェットプリ ーなどに広く使わ る。現在主流の鉛系 タン酸ジルコン酸鉛 ZT）」は1980 から実用化されて

原子分子制御工学特論

インクジェットヘッド、カメラモータ用圧電材料