

ナノ粒子の生成核サイズに及ぼす吸着効果の理論的考察

(東北大学名誉教授) ○杉本 忠夫

前回の第 63 回討論会¹で、筆者は、LaMer 機構に基づく生成粒子の平均半径 r_∞ に対する粒子半径分布の広がり Δr_N が必然的に最終粒子数 n_∞ 及び初期核の体積 v_0 に比例すること ($\Delta r_N / r_\infty \propto v_0 n_\infty$)、従って n_∞ を極端に大きくする必要のあるナノ粒子系では、LaMer 機構による単分散化は本質的に困難であることを示し、その解決策として吸着物質等により加速的に成長を抑制する Arrested Growth Mechanism² の導入を提案した。

今回は、LaMer モデルにおいて、もう一つの要因である初期核の体積 v_0 に及ぼす吸着の効果を検討する。初期核のサイズは、主として臨界状態で熱力学的に決まる臨界核のサイズでほぼ近似できると思われる。しかも初期状態なので、吸着の影響はあまり強く受けていないと考えられる。しかし、van Embden ら³のように、物質吸着による比表面エネルギー γ の下降と Gibbs-Thomson 式 ($r^* = 2\gamma v_1 / kT \ln S^*$) の組み合わせから、吸着によるナノ粒子化は、 γ の減少で臨界核半径 r^* が比例的に減少することで起きると主張する研究者も多い。但し、 v_1 は固体の分子容、 S^* は臨界過飽和度である。この場合、 γ が変化しても S^* はその影響を受けないことが暗に仮定されていることになるが、現在までのところ、その根拠は示されていない。

そこで、仮に臨界核の γ も吸着の影響で下がると想定した場合の r^* への影響を考えてみることにしよう。このとき、モノマーの供給速度や温度は一定とする。

(1) モノマーのモル供給速度 Q と定常核生成速度 J の関係

$$QV_m = v_0 J \quad \xrightarrow[\quad J = \alpha \exp(-\Delta G^*/kT) \quad]{\quad v_0 = (4/3)\pi(r^*)^3 \quad} \quad r^* = \lambda \exp\left(\frac{\Delta G^*}{3kT}\right) \quad \lambda \equiv \left(\frac{3QV_m}{4\pi\alpha}\right)^{1/3} = \text{const.}$$

(2) 核生成のエネルギー障壁 ΔG^*

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3 v_1^2}{3(kT \ln S^*)^2}; \quad \ln S^* = \frac{2\gamma v_1}{r^* kT} \quad \longrightarrow \quad \Delta G^* = \frac{4\pi(r^*)^2 \gamma}{3}$$

$$\Rightarrow \quad \boxed{\frac{9kT}{4\pi(r^*)^2} \ln \frac{r^*}{\lambda} = \gamma} \quad \begin{cases} \frac{d\gamma}{dr^*} = \frac{3kT}{2\pi(r^*)^3} \left(\frac{3}{2} - \frac{\Delta G^*}{kT} \right) < 0 & \because \frac{\Delta G^*}{kT} = 10^2 \sim 10^3 \gg \frac{3}{2} \\ \ln S^* = \frac{9v_1}{2\pi(r^*)^3} \ln \frac{r^*}{\lambda} \rightarrow \frac{d \ln S^*}{dr^*} = \frac{9v_1}{2\pi(r^*)^4} \left(1 - \frac{\Delta G^*}{kT} \right) < 0 \end{cases}$$

$\gamma \text{ が下がると、} r^* \text{ は寧ろ上昇し、同時に } \ln S^* \text{ は下降する。}$

References: (1) 杉本忠夫, 第 63 回コロイドおよび界面化学討論会講演予稿集, p. 189, 2011; (2) T. Sugimoto, "Monodispersed Particles," p.202, Elsevier, Amsterdam, 2001; (3) J. van Embden, P. Mulvaney, *Langmuir* **21**, 10226-10233 (2005).

Theory on the effect of adsorption on the size of generated nuclei

T. SUGIMOTO (Tohoku Univ., tdsugimoto@pop06.odn.ne.jp)

As derived from kinetics on the nucleation of nanoparticles, the reduction of specific surface energy γ by adsorption leads to rather increase in critical radius r^* and decrease in critical supersaturation S^* .