

Synthetic Chemistry of Fine Particles, 2015

微粒子合成化学・講義

<http://res.tagen.tohoku.ac.jp/mura/kogi/>

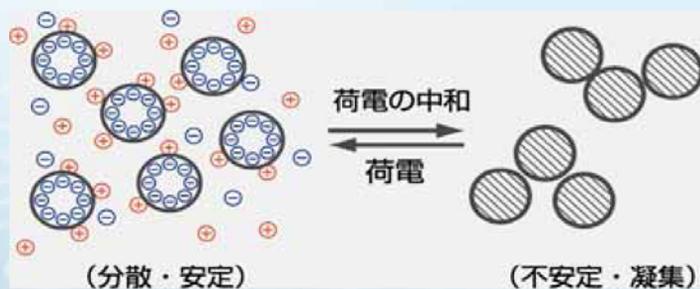
E-mail: mura@tagen.tohoku.ac.jp

多元物質科学研究所 村松淳司

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

ゼータ電位で何がわかるのか

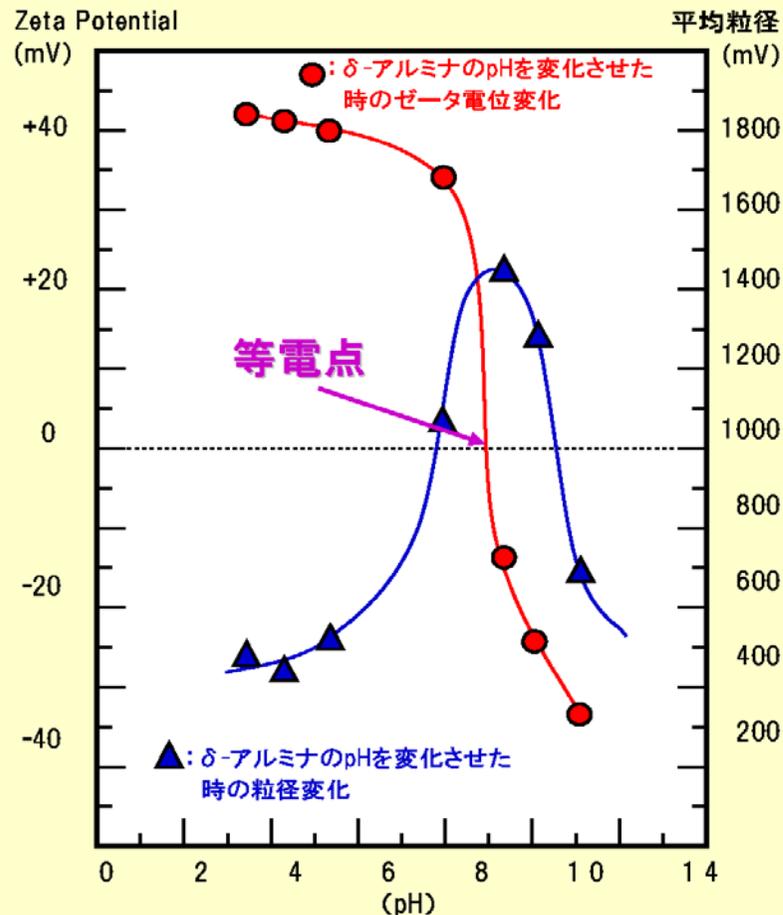


ゼータ電位の絶対値が大きいと分散性は良く、小さいと不安定で凝集しやすい。

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。

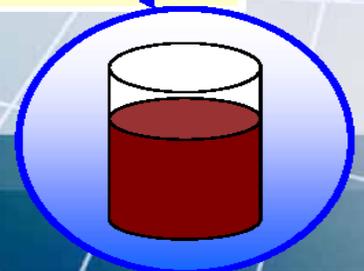
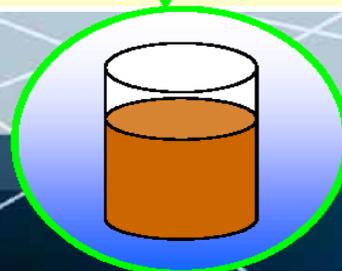
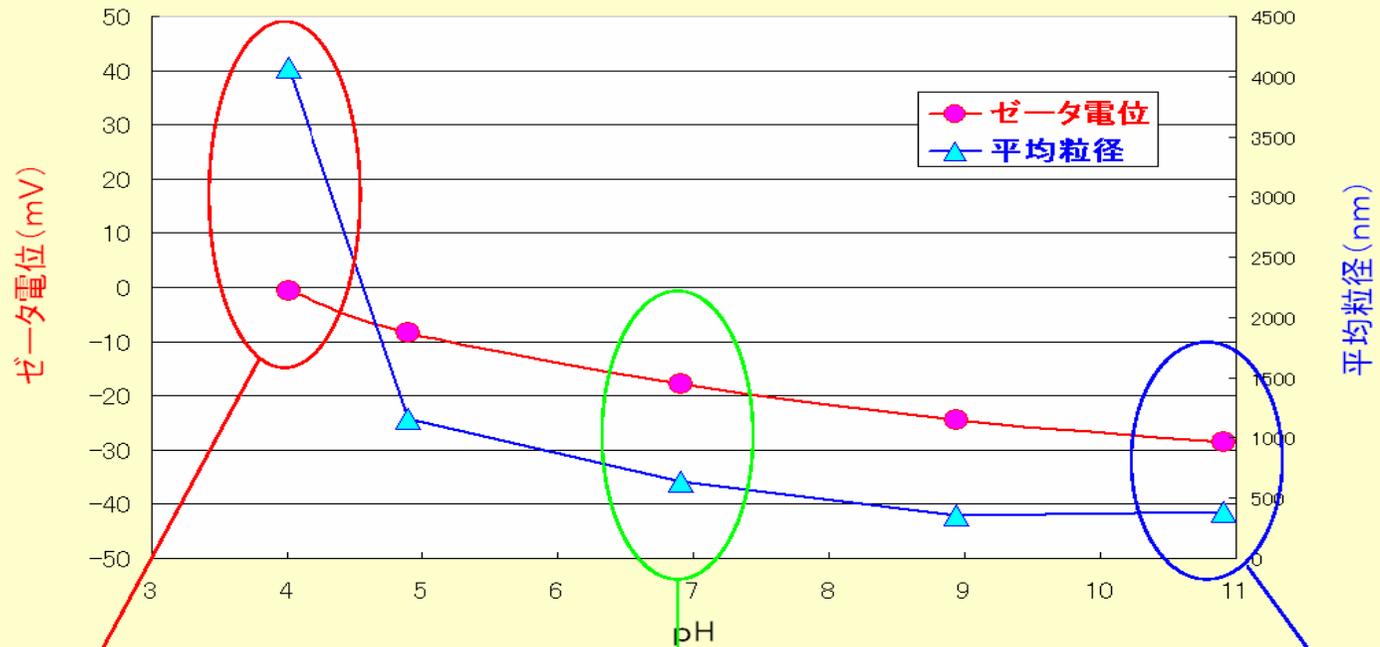
ゼータ電位の絶対値が大きいと分散性は良く、小さいと不安定で凝集しやすい。



コーヒー飲料のpHタイトレーション



コーヒー飲料のゼータ電位・平均粒径のpH依存性



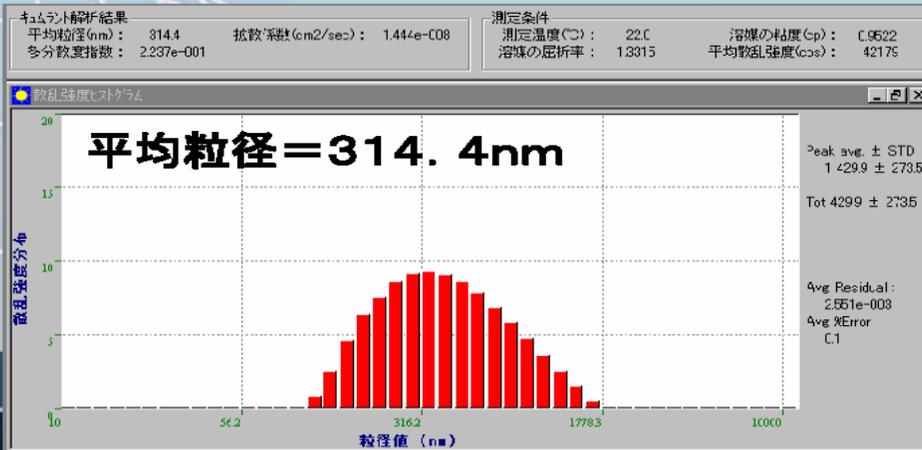
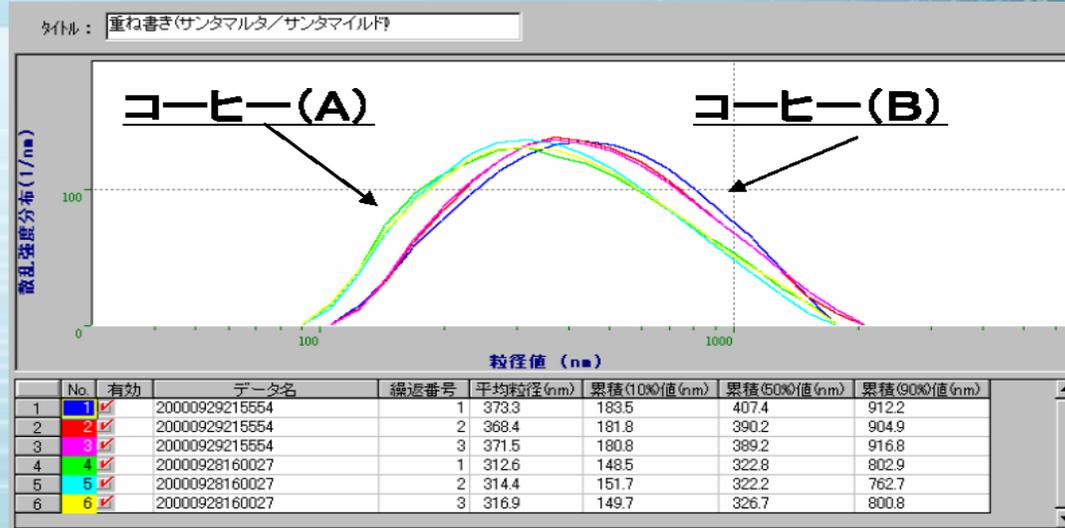
コーヒー飲料（製品比較）



A社
コーヒー(A)



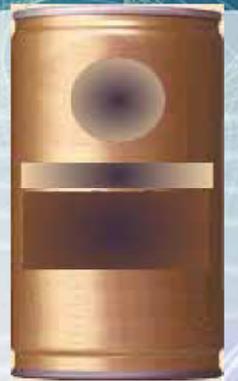
A社
コーヒー(B)



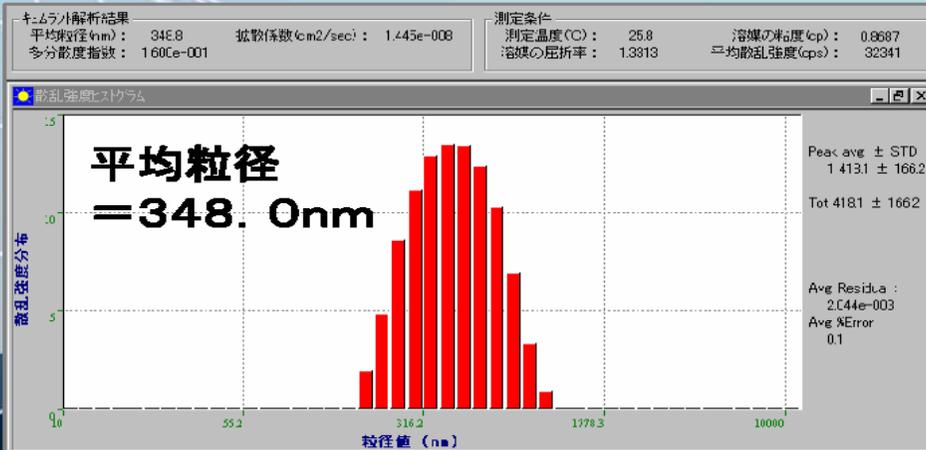
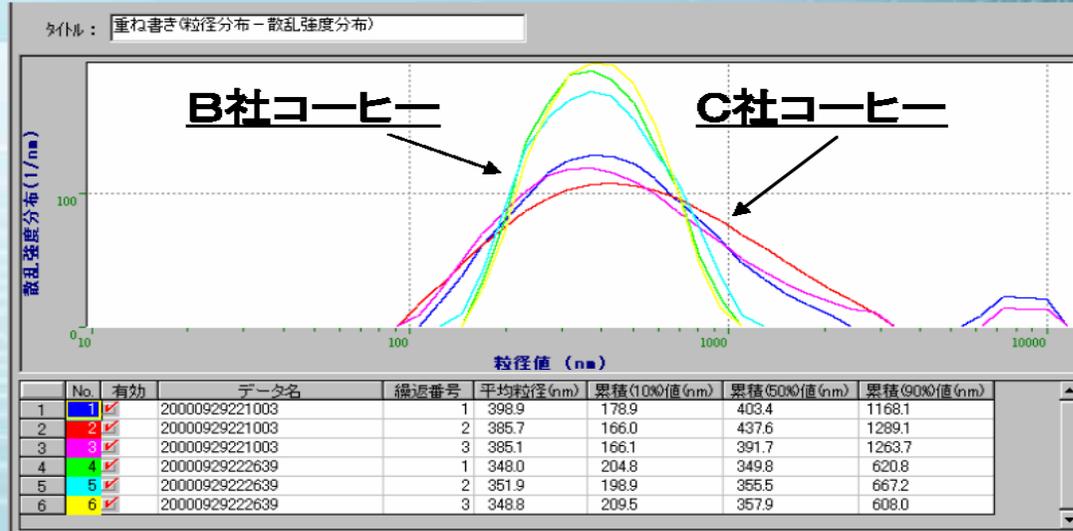
コーヒー飲料 (U社、S社比較)



B社
コーヒー



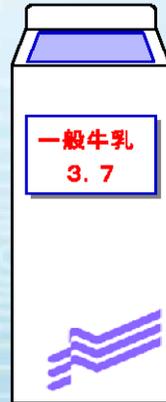
C社
コーヒー



各種牛乳の粒径分布比較

①一般的な牛乳

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



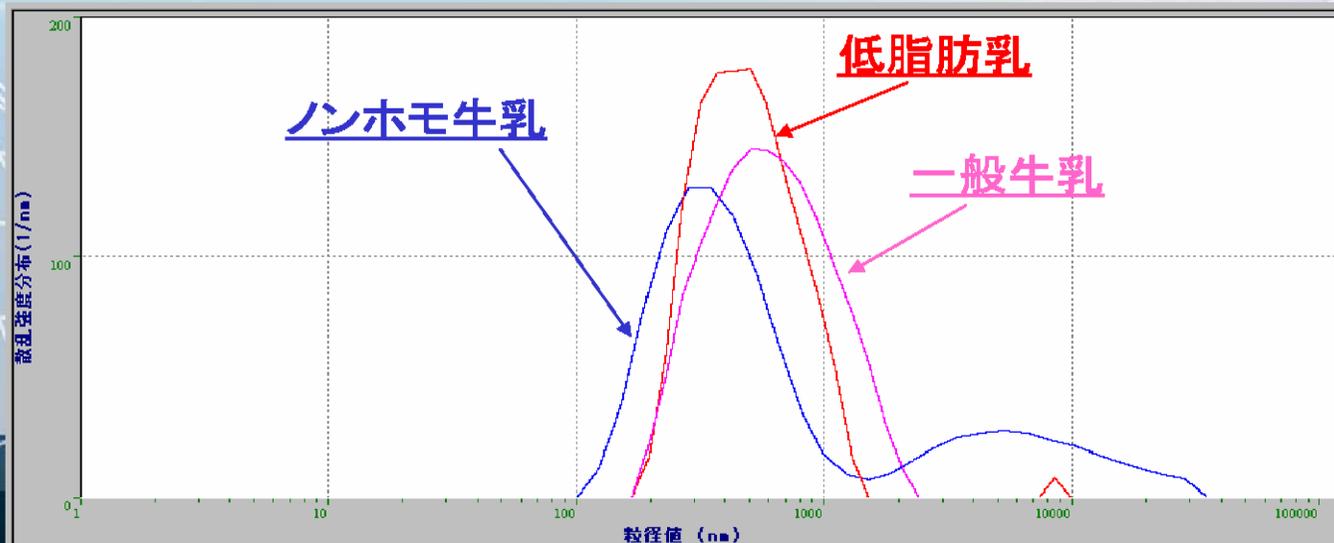
②低脂肪牛乳

脱脂粉乳を還元して牛乳と同じように加工したもの。脂肪分が少ない。



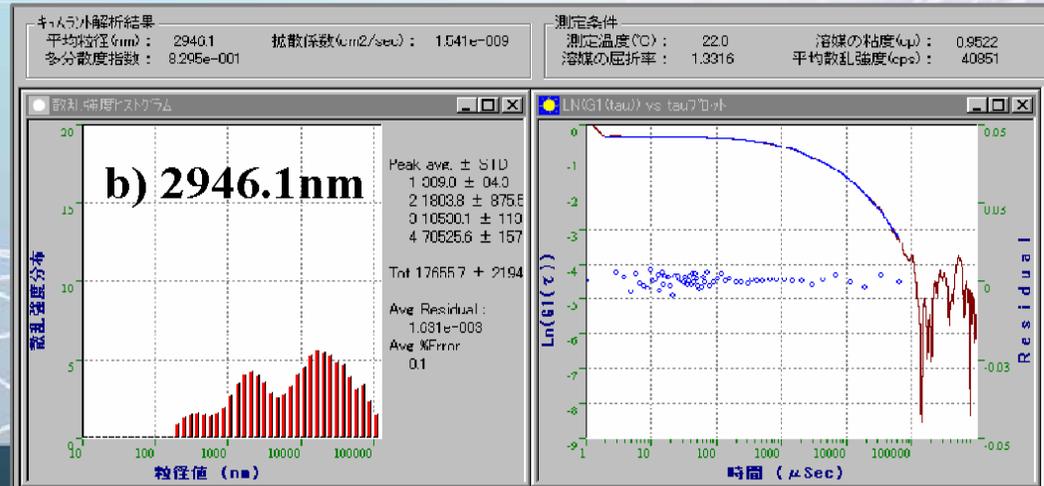
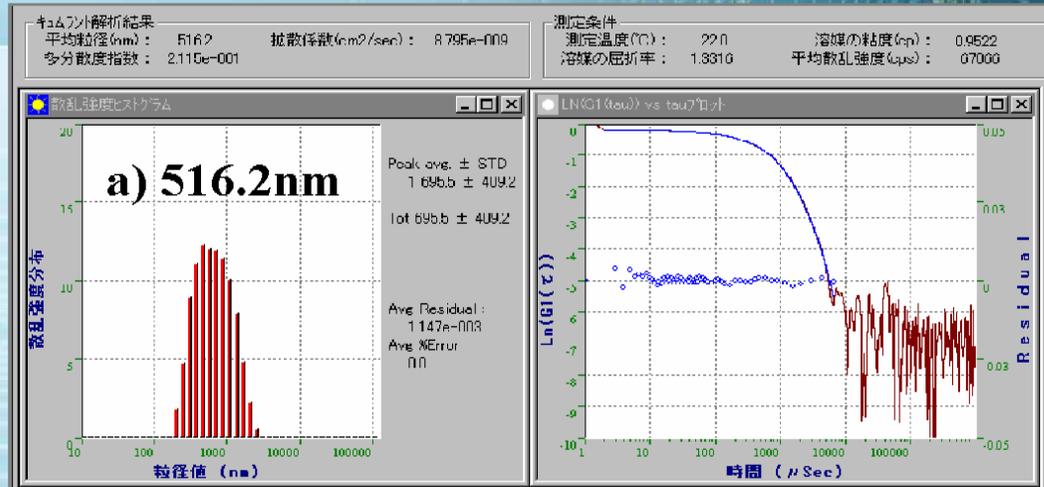
③ノンホモ牛乳

搾り立ての牛乳に近く、乳脂肪が固まりやすく、放置するとバターが分離します。



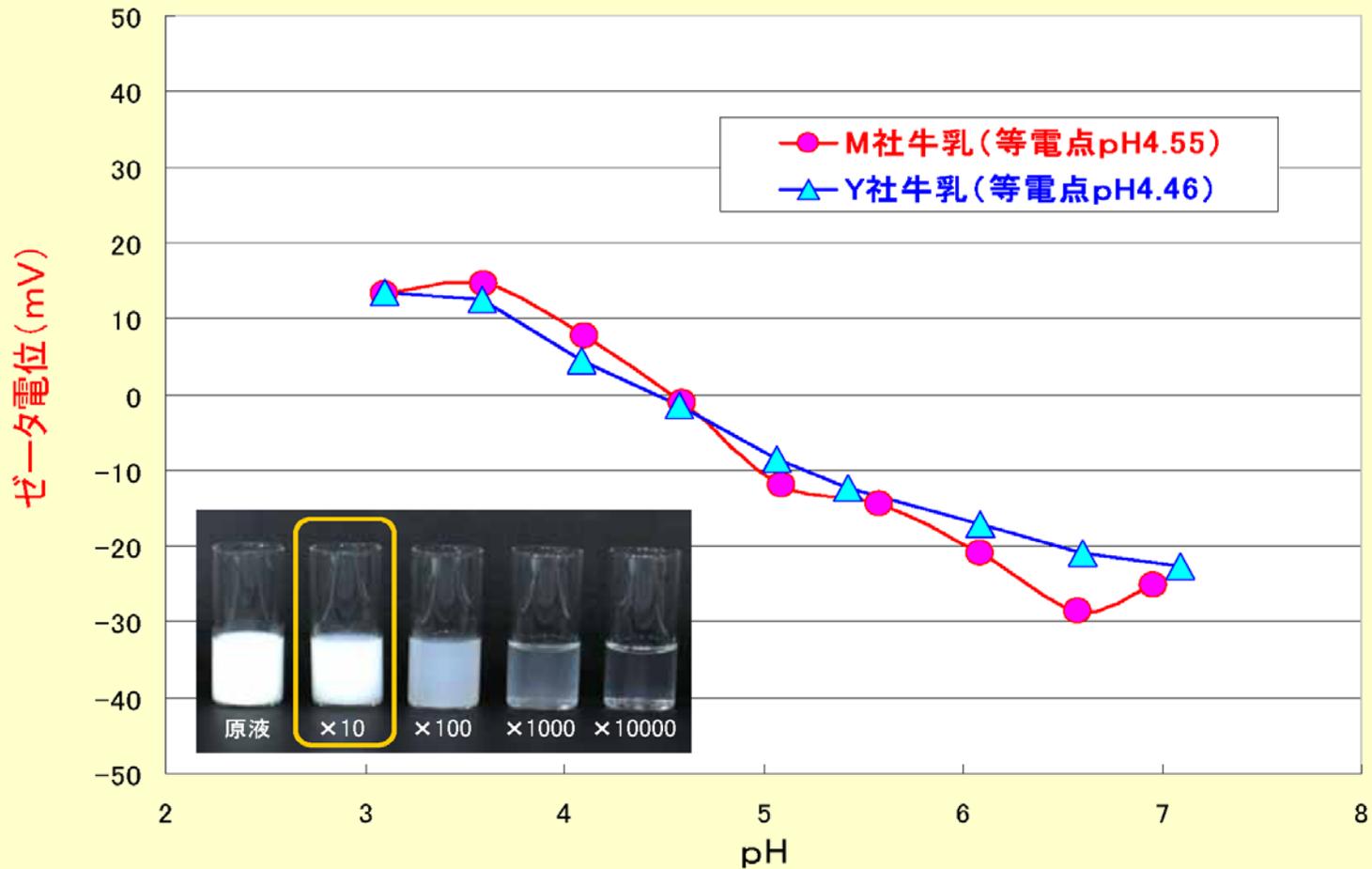
一般牛乳のクリーミング変化

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



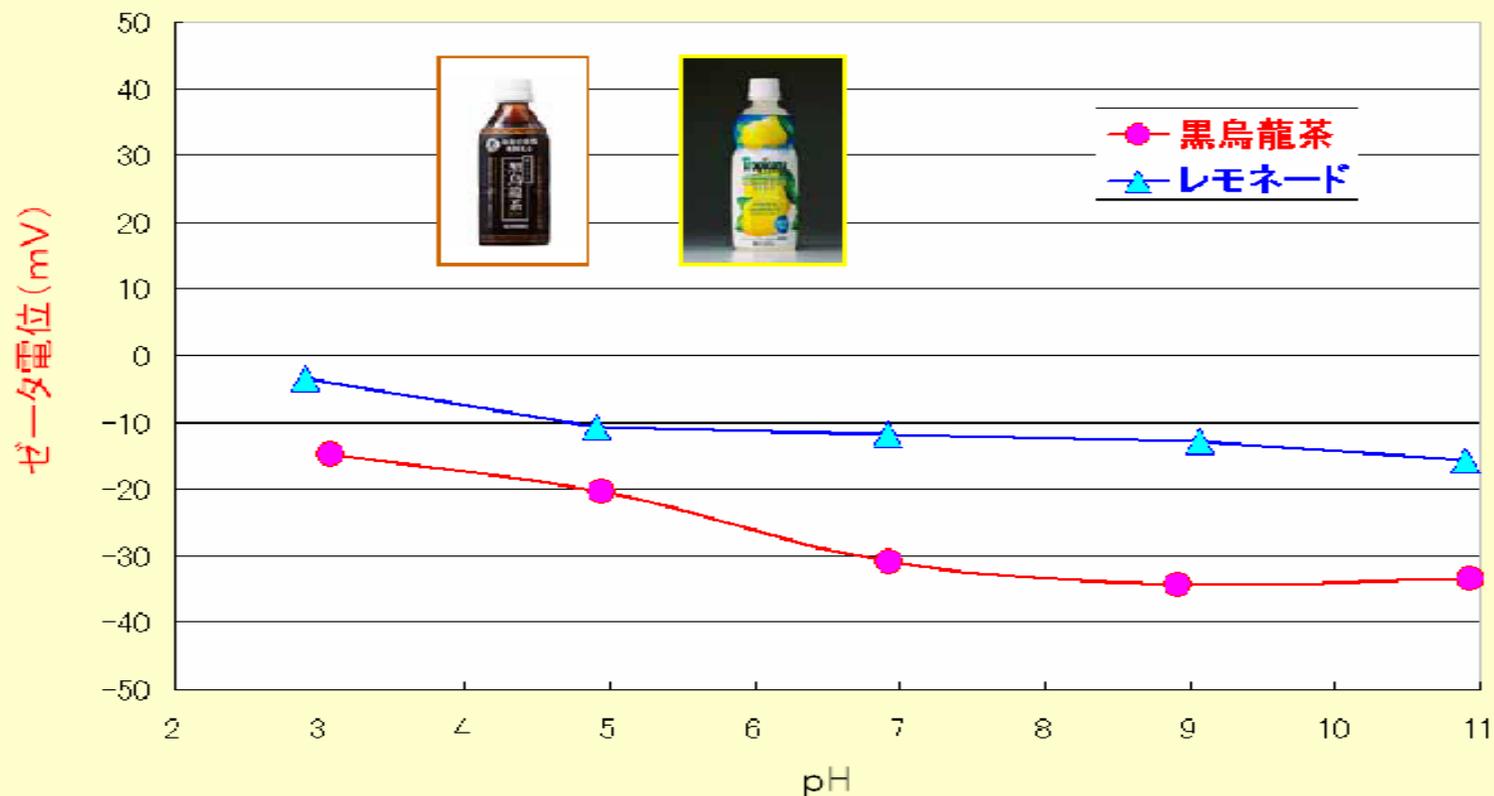
牛乳(10倍希釈)のpHタイトレーション

牛乳のゼータ電位のpH依存性



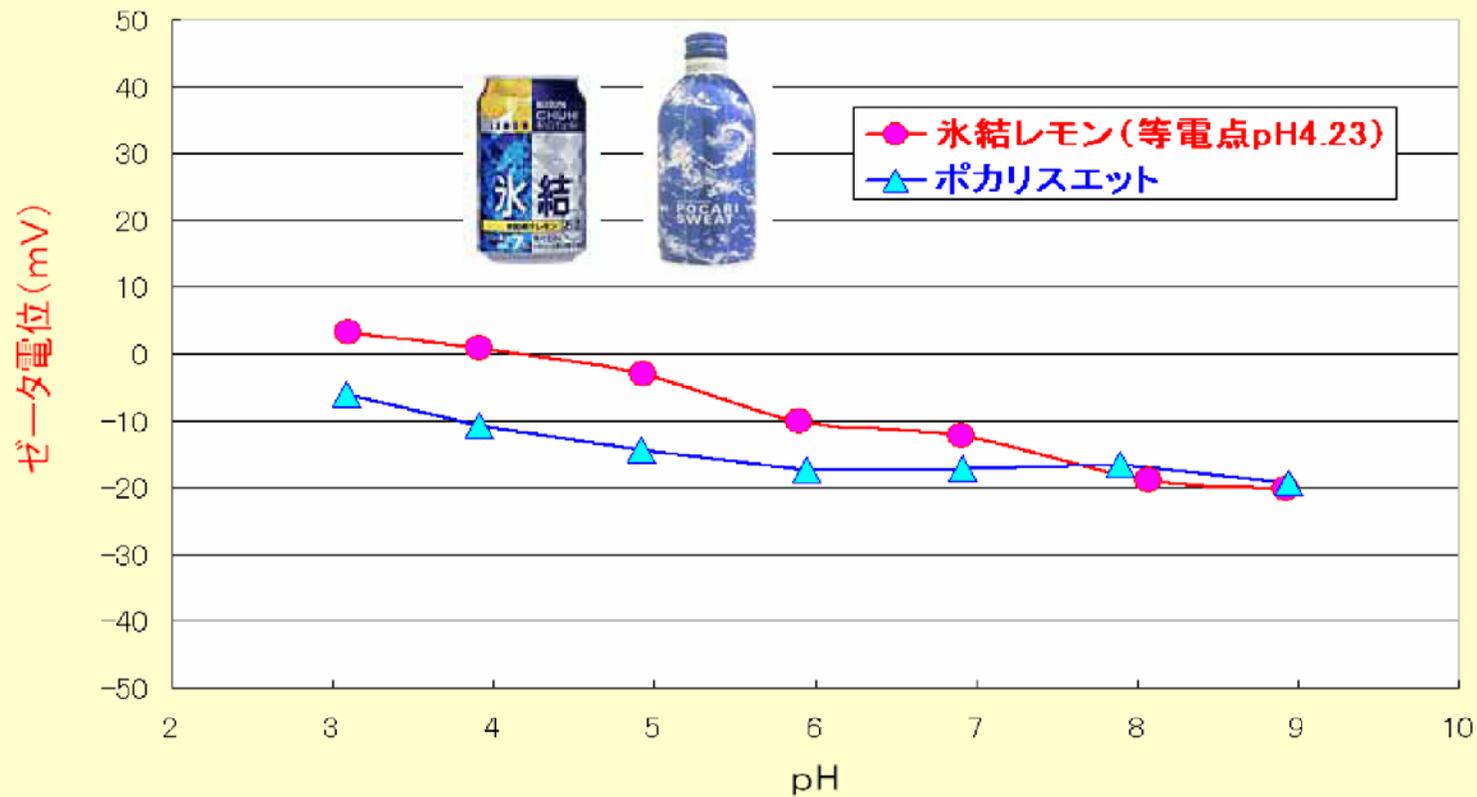
烏龍茶と清涼飲料のpHタイトレーション

烏龍茶とレモネードのゼータ電位のpH依存性

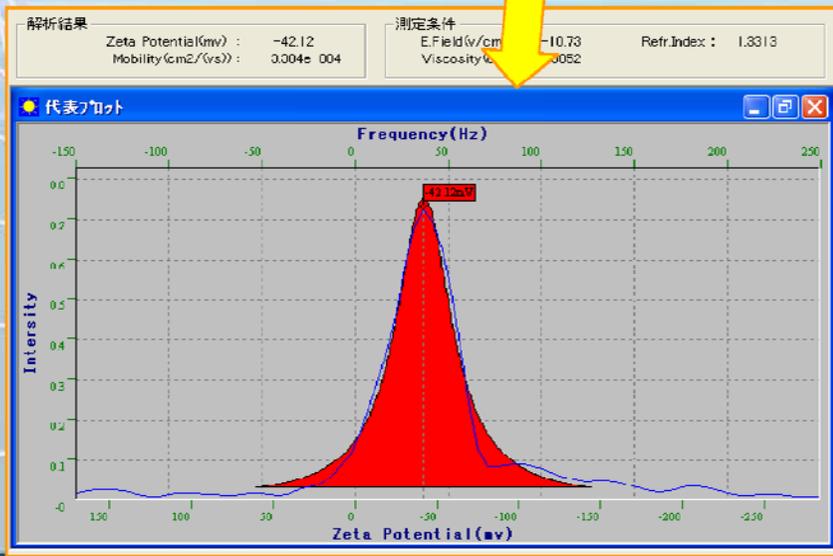


氷結レモンとポカリスエットのpHタイトレーション

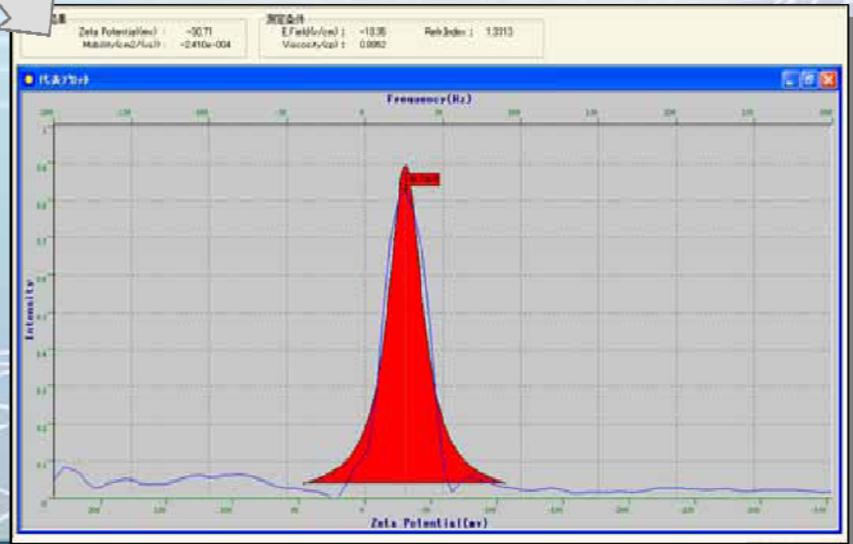
氷結レモンとポカリスエットのゼータ電位のpH依存性



プリンタ用インクのゼータ電位



■ プリンタ用インク(Yellow)原液のゼータ電位



■ プリンタ用インク(Black)原液のゼータ電位

プリンタ用カラーインクのゼータ電位

●プリンタ用インクの測定

材料メーカーだけでなくプリンタを製造するメーカーもゼータ電位を測定。

1)各色でゼータ電位の値が異なる



それぞれの色で安定させる事が重要

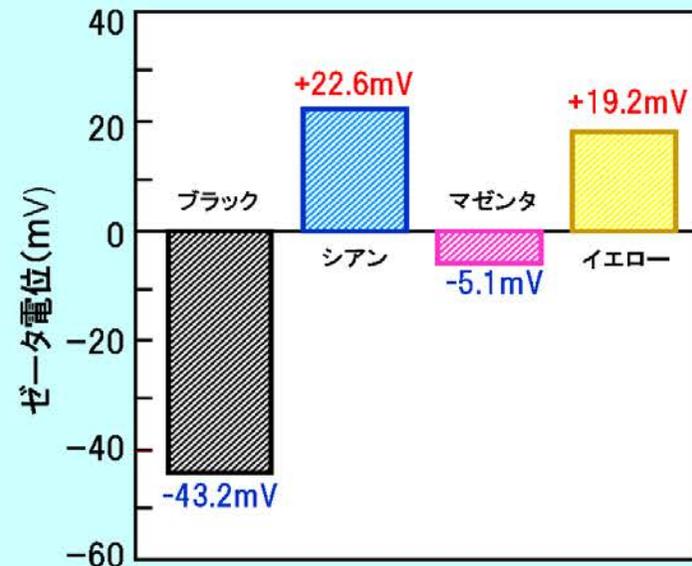
2)分散した状態を保つことが重要



凝集し固まると、インクジェット等では噴射できなくなり、色ムラにつながる

製品寿命、品質向上のための条件検討

各色の有機顔料のゼータ電位



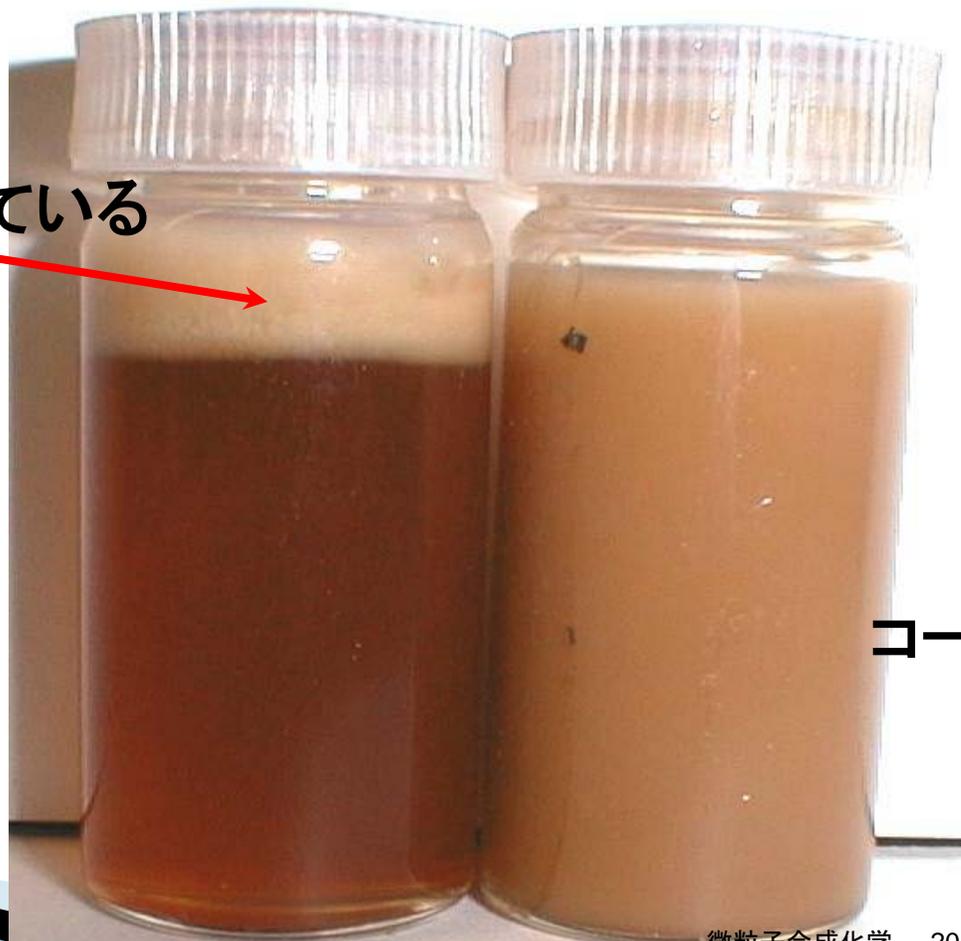
分散と凝集

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



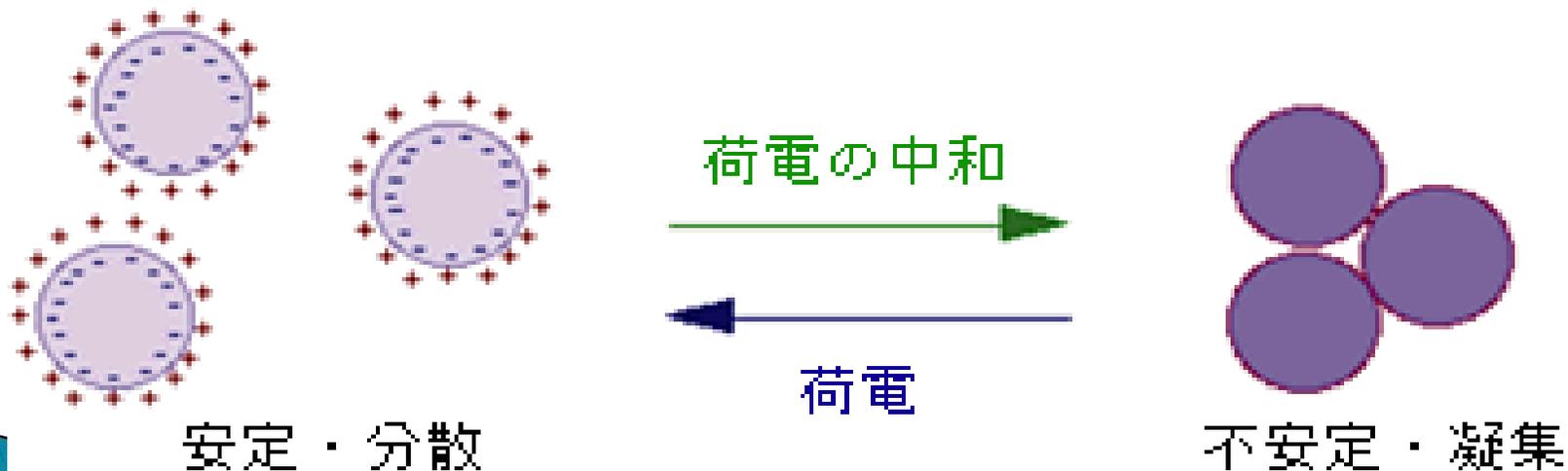
シリカコロイドの凝集・沈殿

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
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



なぜ、コーヒーの乳脂肪は浮上したか？

- ▶ 乳脂肪は水よりも軽い
 - ▶ 牛乳は乳脂肪が分散したもの
- ↓
- ▶ 塩を入れることで「凝集」して浮上した



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

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（速度論的考察）

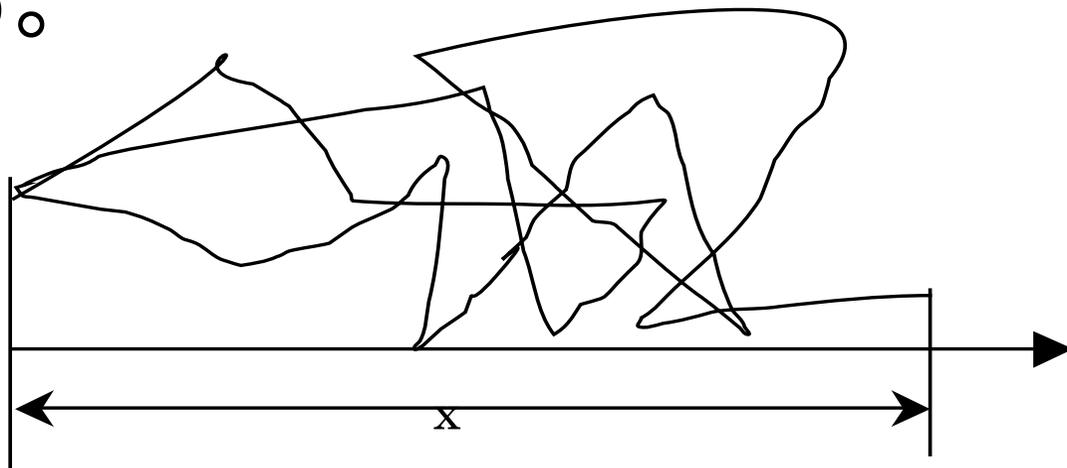
- ▶ 分散するためには
 - 平衡的に分散条件にあること
 - 速度論的に分散条件にあること



- ブラウン運動（熱運動）

速度論: ブラウン運動

- ▶ 分散の平衡論的な解釈は、静電的反発力であるが、水の中を漂い、空気の中に分散する、コロイド粒子の動き、つまり速度論的解釈は、ブラウン運動 Brownian motion である。



速度論：ブラウン運動

- ▶ 粒子がブラウン運動を起こして（不規則な運動）いるとすると、ブラウン運動は粒子の熱運動であるので、粒子1個について、 kT のエネルギーを持っている。これが運動エネルギーに変換されているとすると
- ▶ $kT = 1/2 mv^2$
- ▶ となる。

速度論：ブラウン運動

- ▶ Einsteinの統計的計算によると、粒子1個がブラウン運動によって、 t 時間に x 方向へ移動する平均距離 x は、
$$x = \sqrt{sDt}$$

- ▶ D は、粒子の拡散定数。Einsteinは、さらに、拡散定数に関する式
$$D = \frac{kT}{f}$$

- ▶ を提出した。ここで、 f は摩擦係数と呼ばれるもので、粒子が媒質の分子に比べて非常に大きいとき、Stokesの法則がなりたつ。

速度論：ブラウン運動

$$f = 6\pi\eta a$$

▶ ここで、 η は物質の粘度、 a は粒子半径である。

▶ 結局、

$$x = \sqrt{\frac{RTt}{3\pi\eta a N_A}}$$

▶ となる。 R は気体定数、 N_A はアボガドロ数。

速度論：ブラウン運動

- ▶ たとえば、20℃、蒸留水中において、粒子の1秒後の変位 x を計算すると、つぎのようになる。
- ▶ 粒子半径 1秒後の変位(μm)
- ▶ 1 nm 20.7
- ▶ 10 nm 6.56
- ▶ 100 nm 2.07
- ▶ 1 μm 0.656
- ▶ である。

分散するか凝集するか

▶ 平衡論

◦ 静電的反発力

- コロイドの界面電位による

▶ 速度論

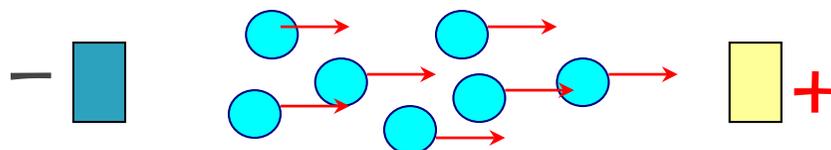
- コロイド同士の衝突 ← 熱運動と衝突確率

静電的反発力とは

- ▶ 力の源は、粒子の表面電位
- ▶ 表面電位が絡んでいる現象
 - 電気泳動
 - 電気浸透
 - 沈降電位

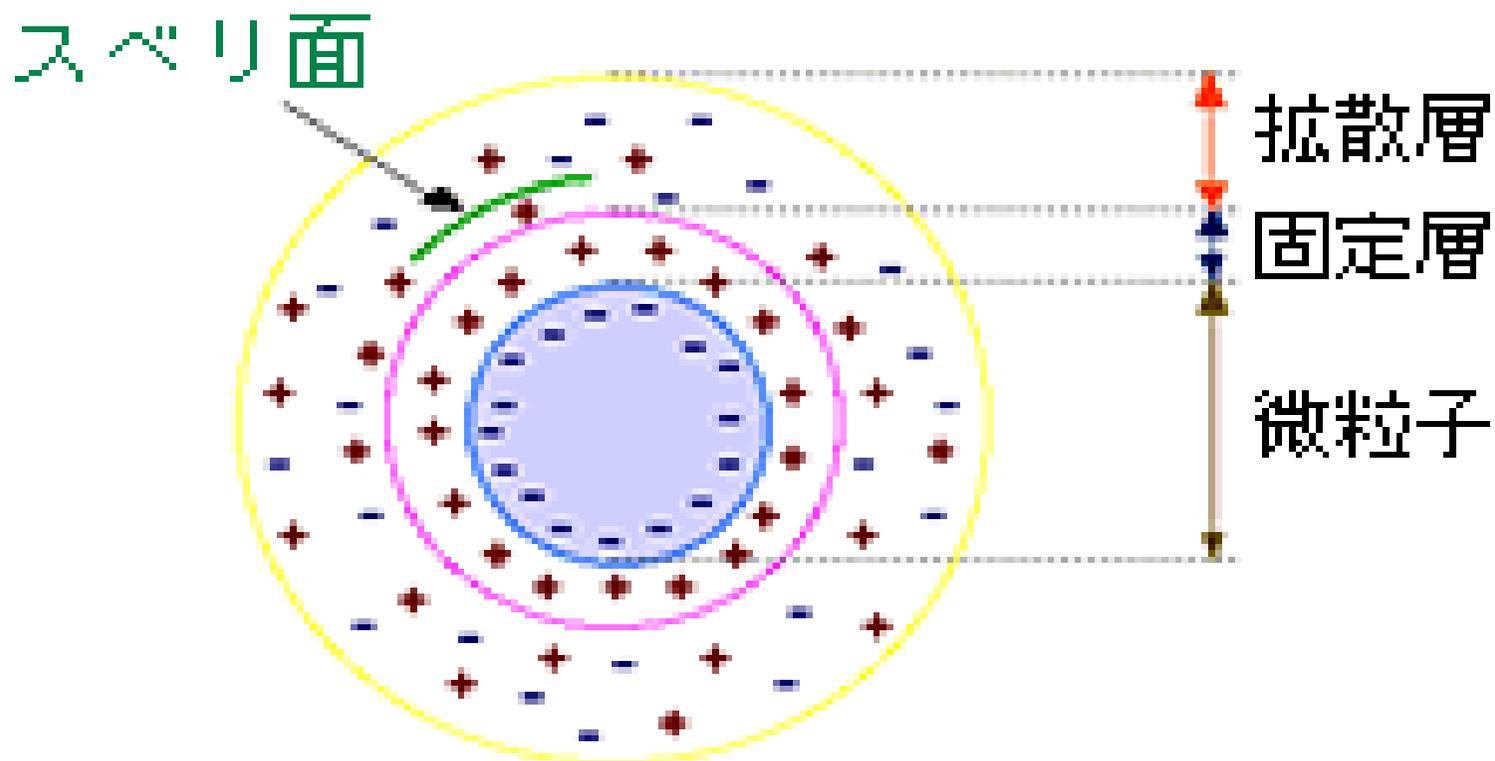
電気泳動

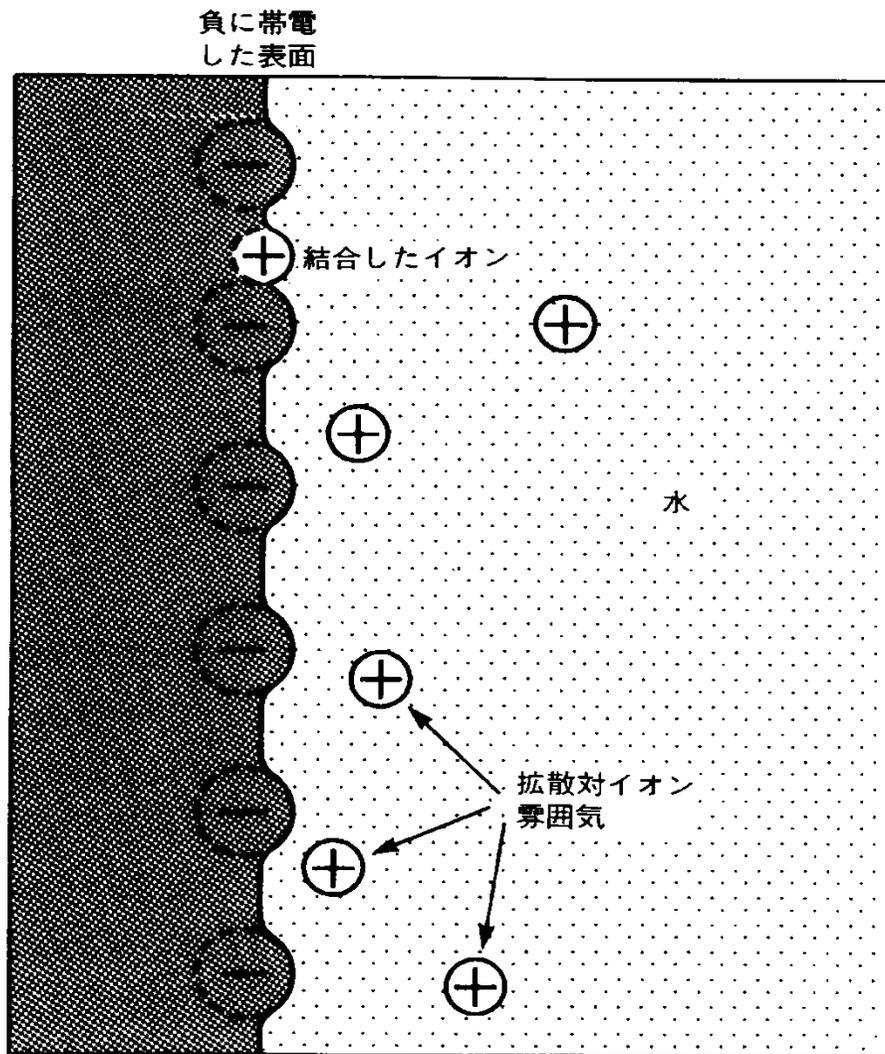
- ▶ 電気泳動というのは、電気を帯びた分子（イオン）が、電圧によって動く現象のこと



- ▶ プラスの電気を帯びた分子はマイナス電極へ、マイナスの電気を帯びた分子はプラスの電極へ、引きつけられる
- ▶ コロイドも同じ。電圧のかかっている場所（電場）の中で、コロイド全体としての電荷の反対符号の電極の方向へ動く

表面電荷





表面電位(静電的反発力の源)

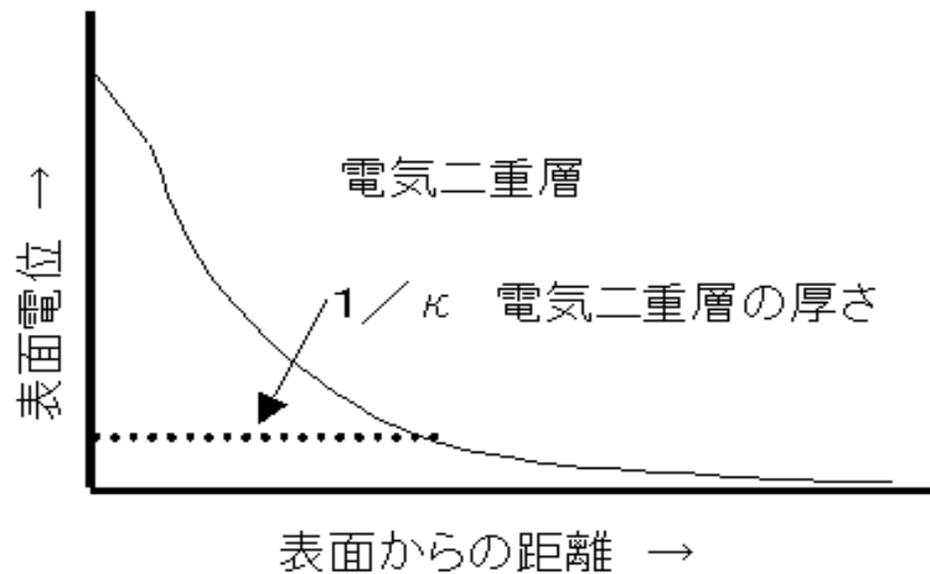


図 表面に結合したイオンは、固く結びついているのではなく、溶液中の別のイオンと入れ替わることができる。表面上に存在する寿命は 10^{-9} s のように短い場合もあれば、何時間もの長さの場合もある。

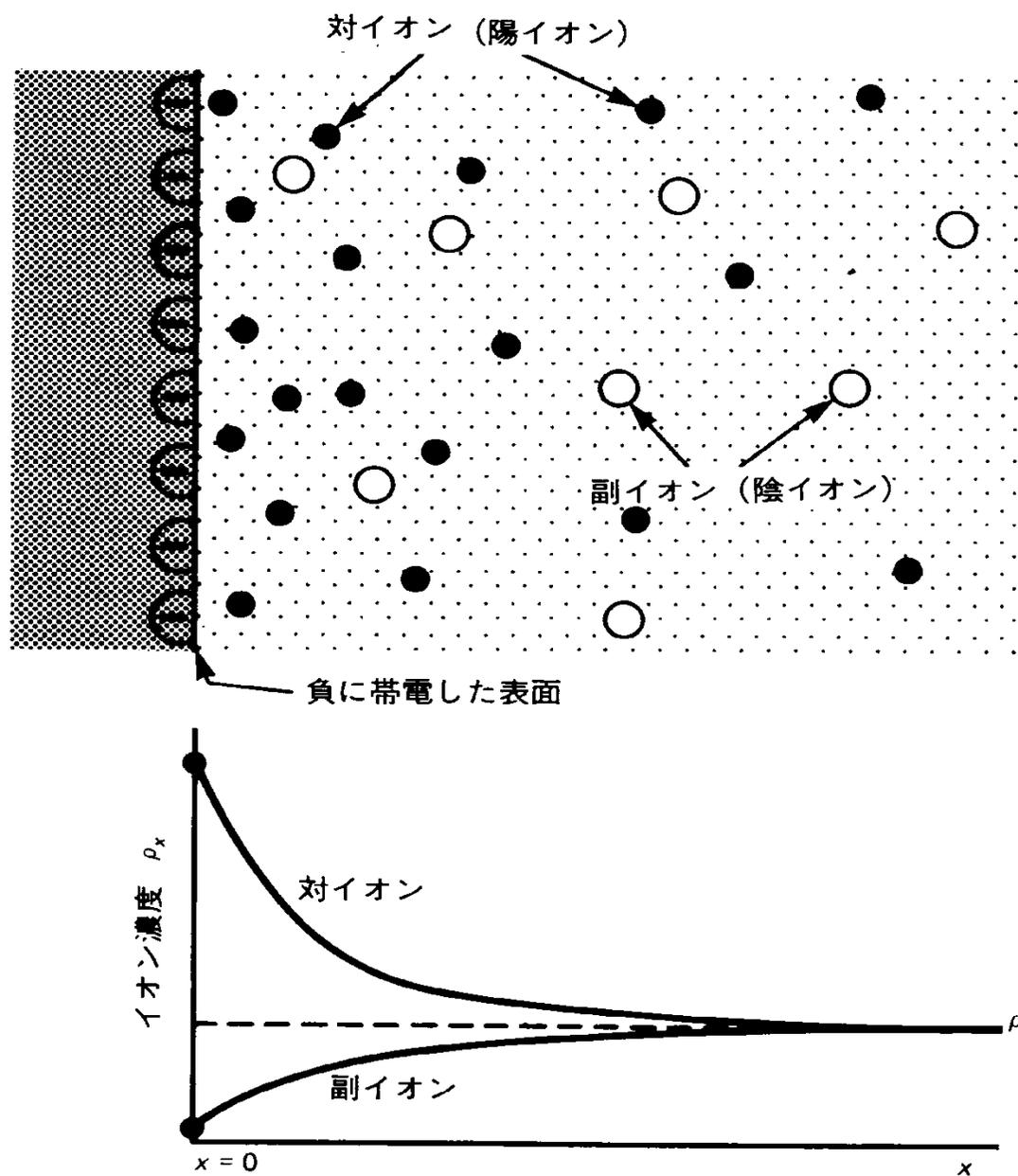
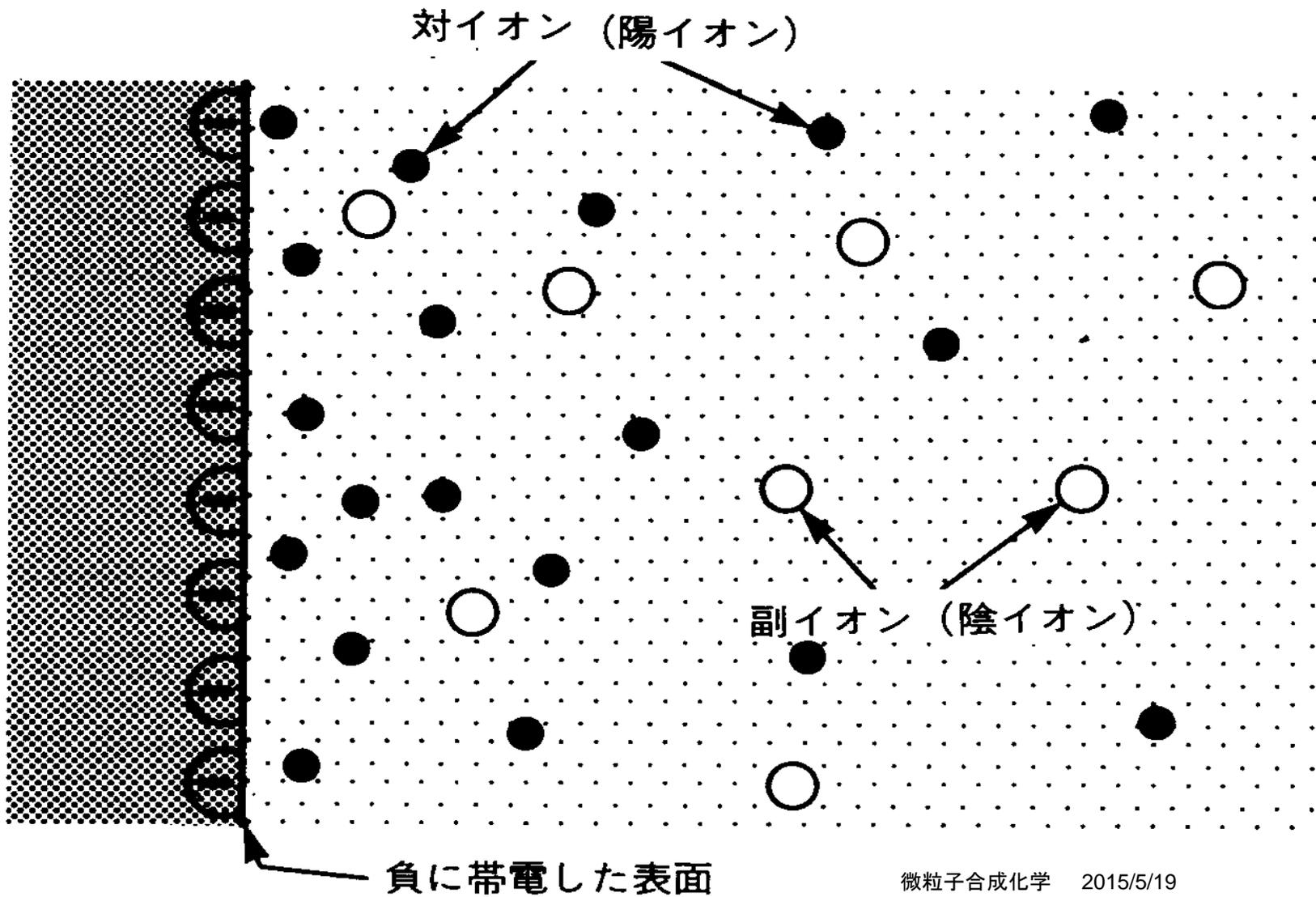
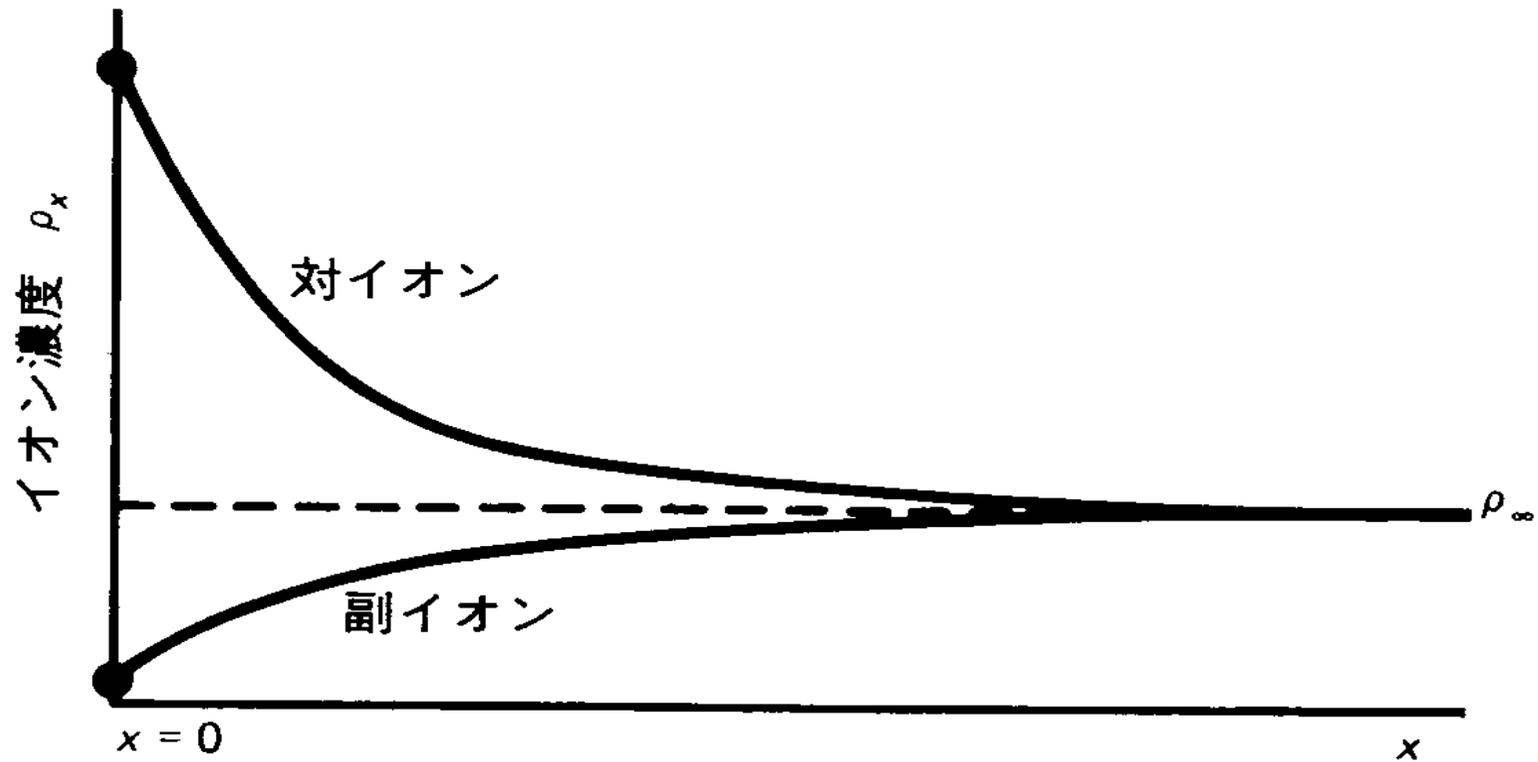


図 帯電表面近くでは、対イオン（表面電荷と逆符号の電荷）が蓄積し、一方副イオンは不足する。下のグラフは1-1電解質の場合である。ここで、 ρ_∞ はバルク濃度である。





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。

分散と凝集 DLVO理論へ

Derjaguin, Landau, Verway, Overbeek

B.V.Derjaguin and L.Landau;Acta Physicochim.,URSS, 14, 633 (1941).

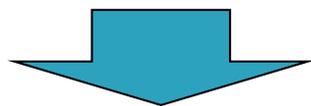
E.J.W.Verwey and J.Th G Overbeek; Theory of the Stability of Lyophobic Colloids, 193 (1948).

表 1.1 コロイド分散系の型

分散相	分散媒	名称	例
液	気	液体エアロゾル	霧, しぶき
固	気	固体エアロゾル	煙, ほこり
気	液	泡	石鹼溶液上の泡, 消火器の泡
液	液	エマルション	牛乳, マヨネーズ
固	液	ゾル, 懸濁コロイド; ペースト(高濃度)	金ゾル, 銀ゾル; 煉歯磨
気	固	固体泡	発泡スチロール
液	固	固体エマルション	オペール, 真珠
固	固		着色プラスチック

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）

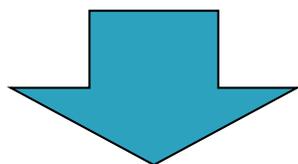
▶ 凝集

- van der Waals力による相互作用 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

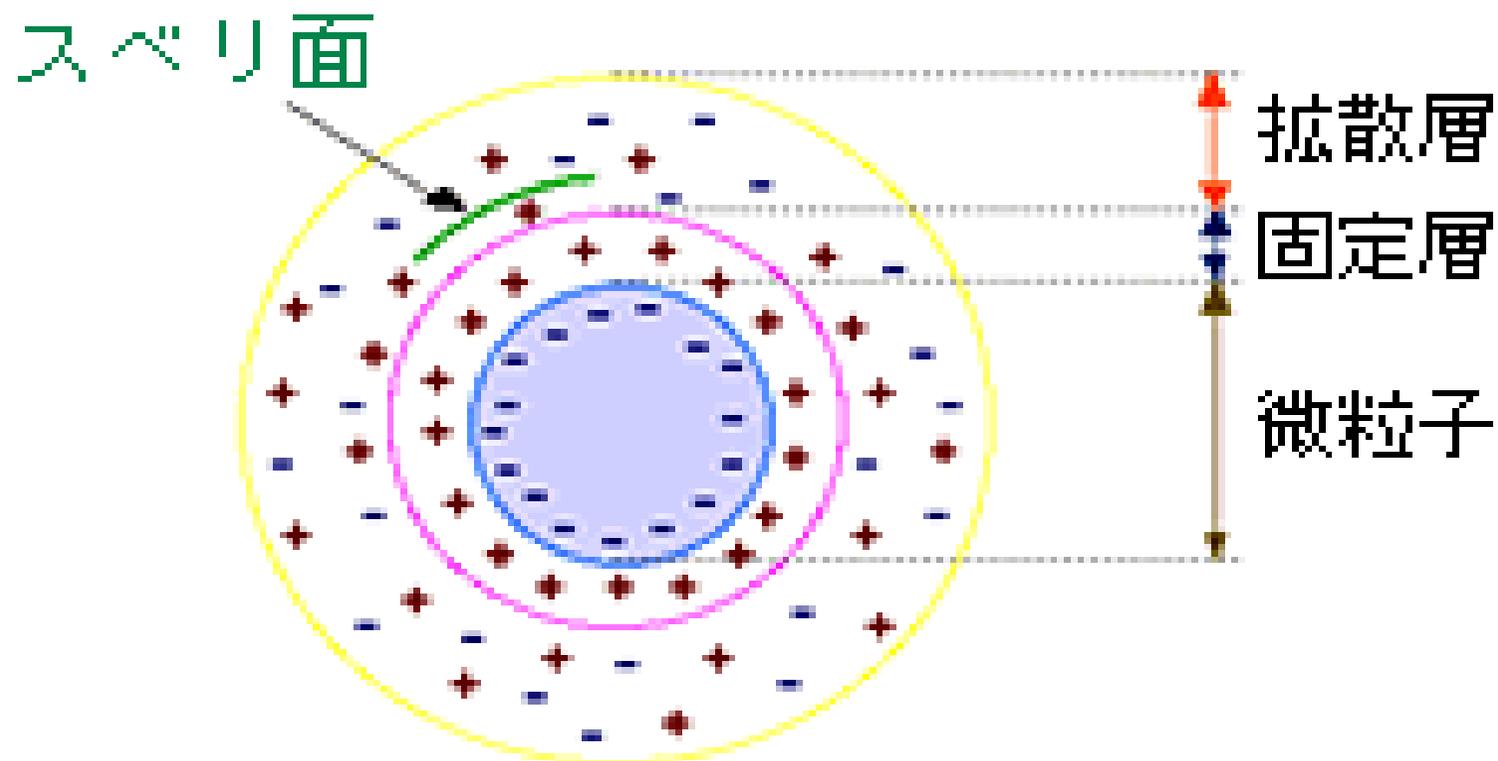
靜電的反発力

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

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

- $-\text{Si}-\text{O}-\text{H} \rightarrow -\text{Si}-\text{O}^- + \text{H}^+$
- 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

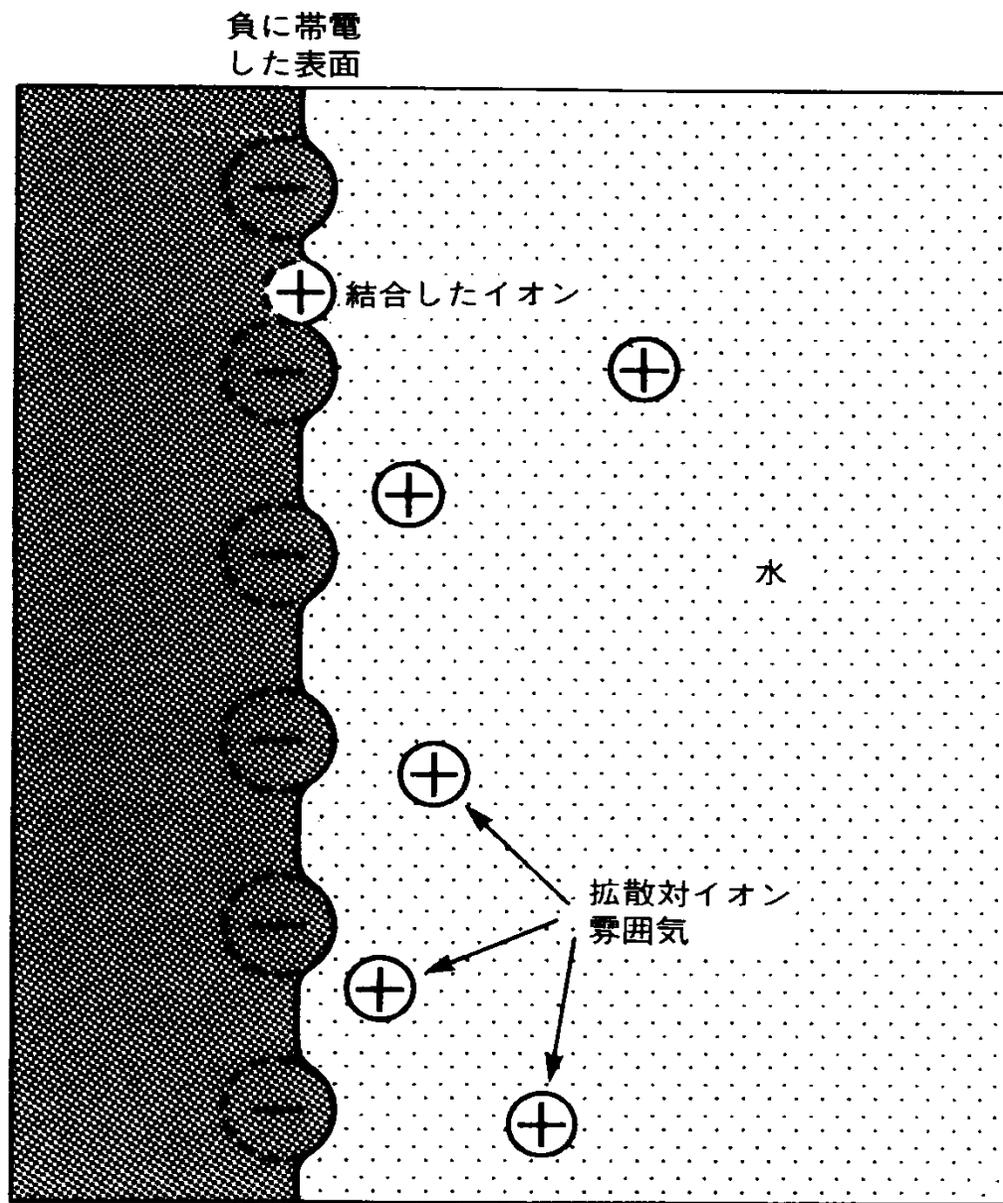
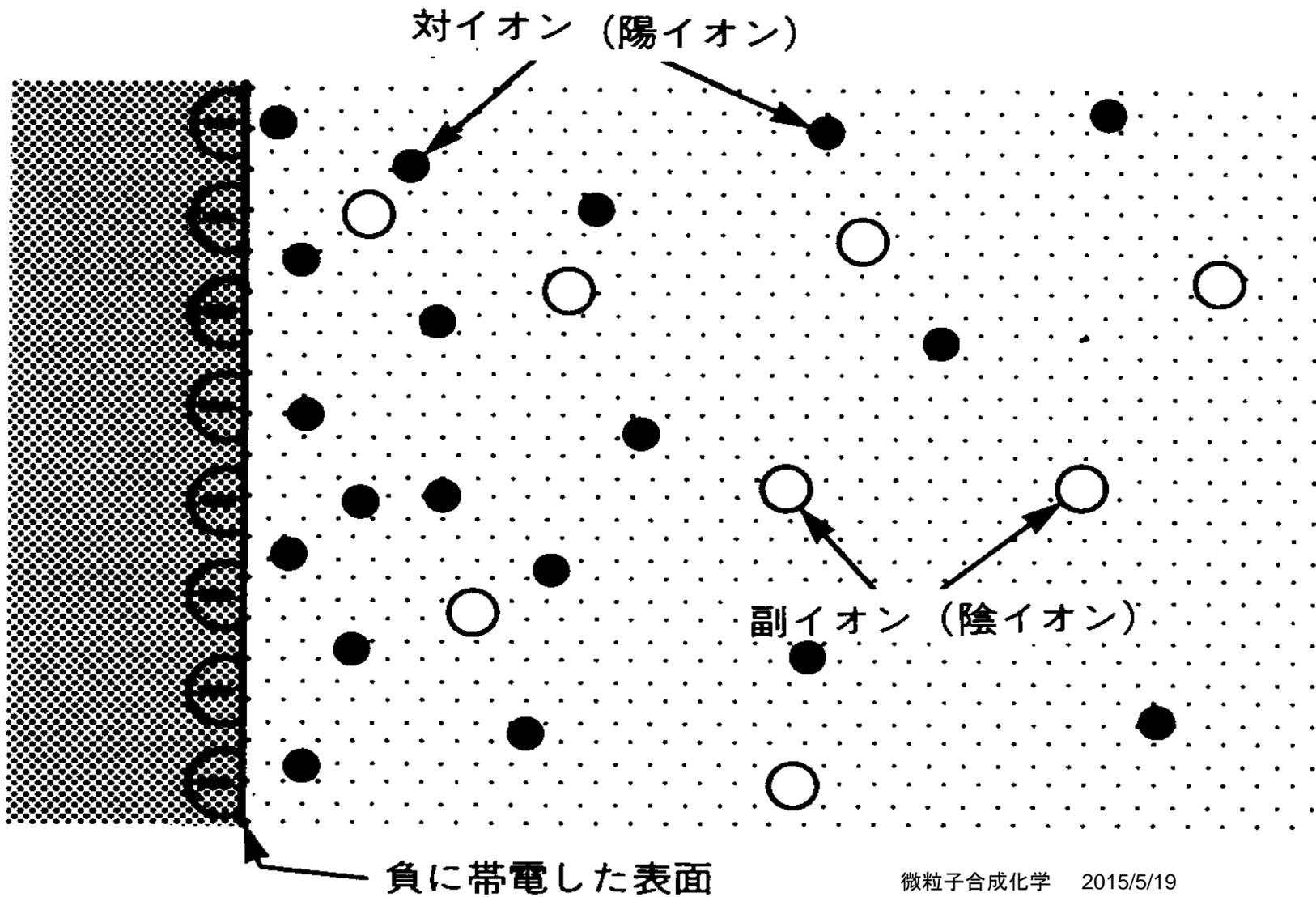
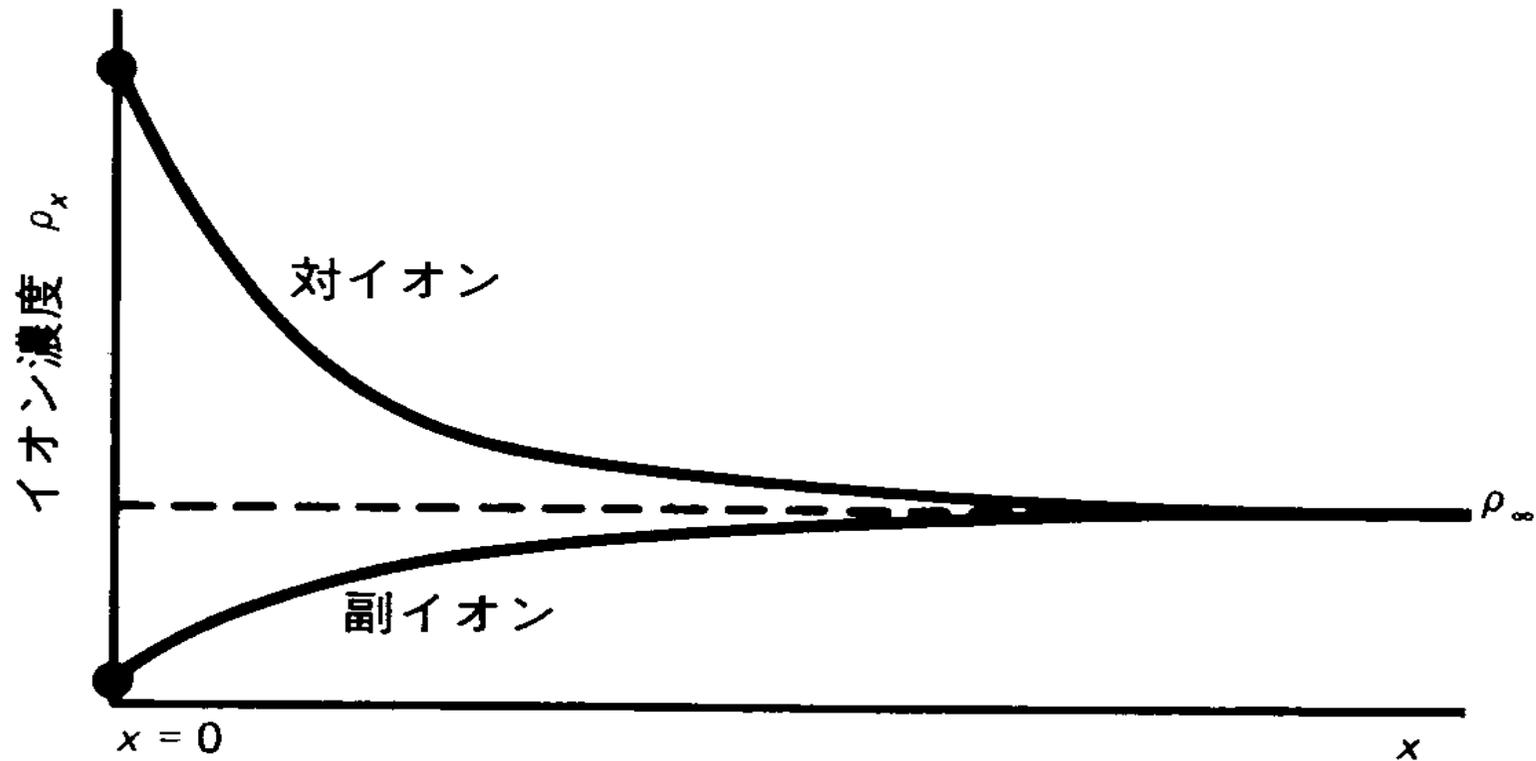


図 表面に結合したイオンは、固く結びついているのではなく、溶液中の別のイオンと入れ替わることができる。表面上に存在する寿命は 10^{-9} s のように短い場合もあれば、何時間もの長さの場合もある。 微粒子合成化学 2015/5/19



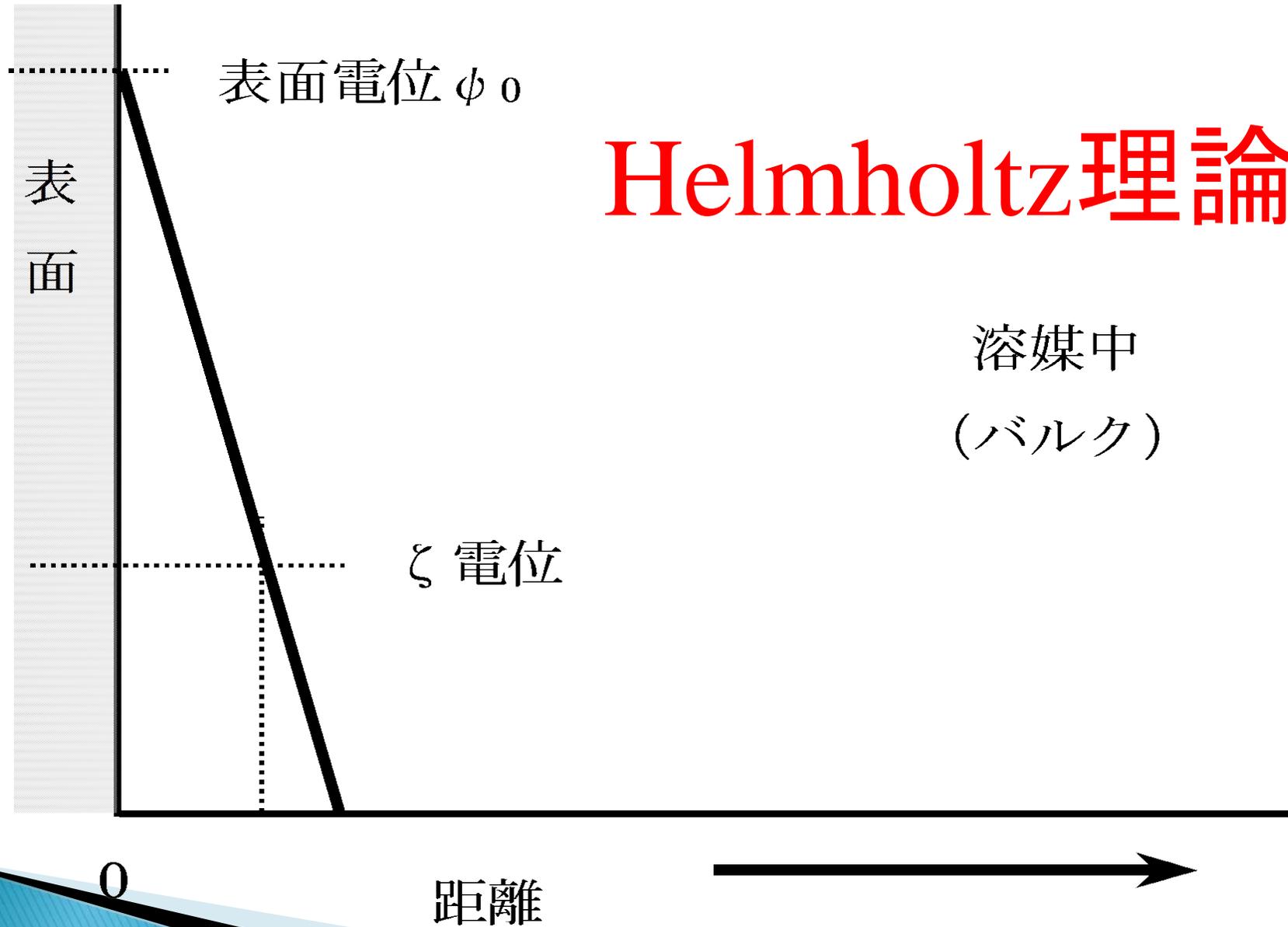


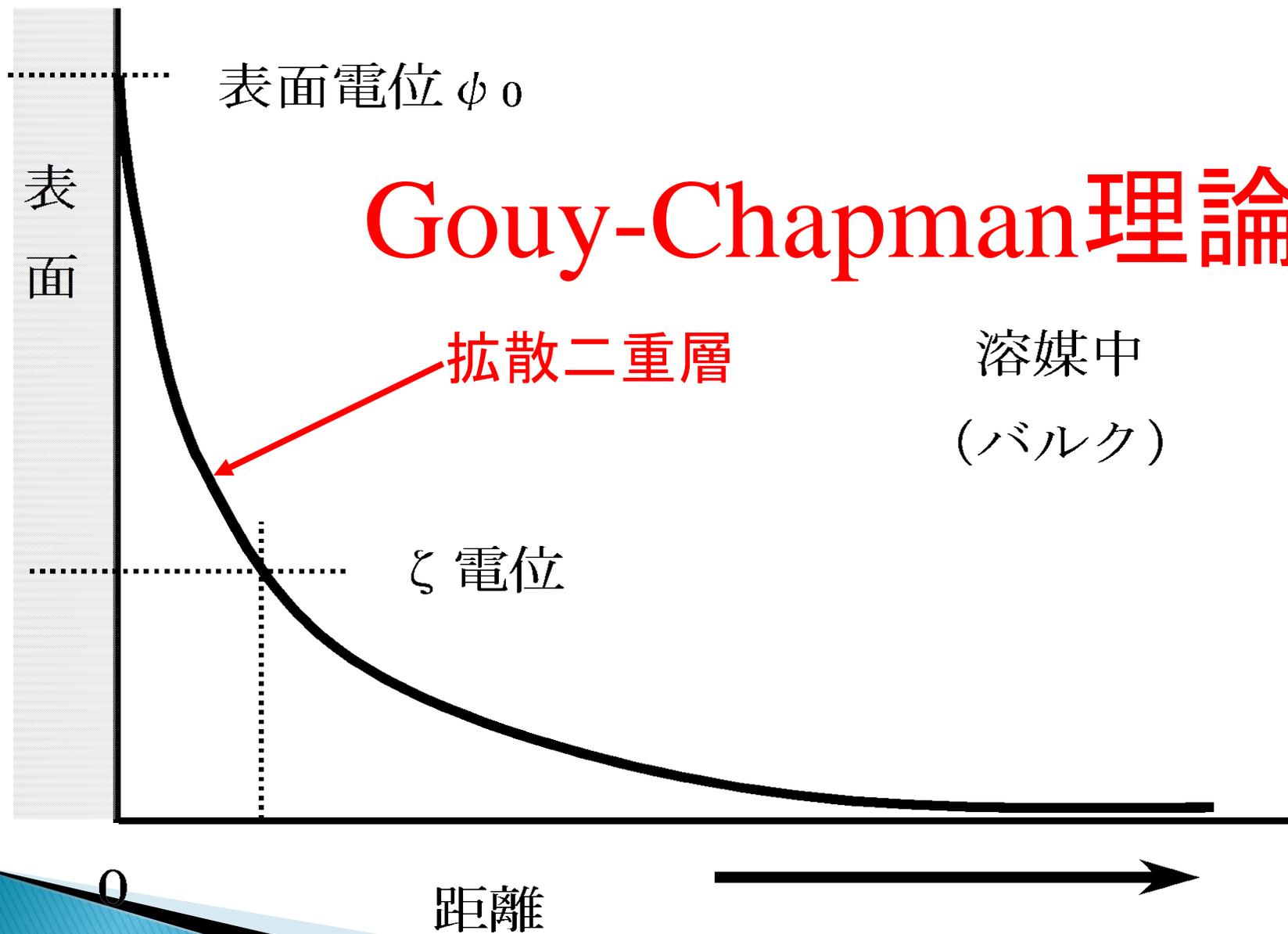
帯電表面近くでは、対イオン（表面電荷と逆符号の電荷）が蓄積し、一方副イオンは不足する。下のグラフは1-1電解質の場合である。ここで、 ρ_∞ はバルク濃度である。

電位は遠ざかると下がる

- ▶ Helmholtz理論
- ▶ Gouy-Chapman理論
- ▶ Stern理論

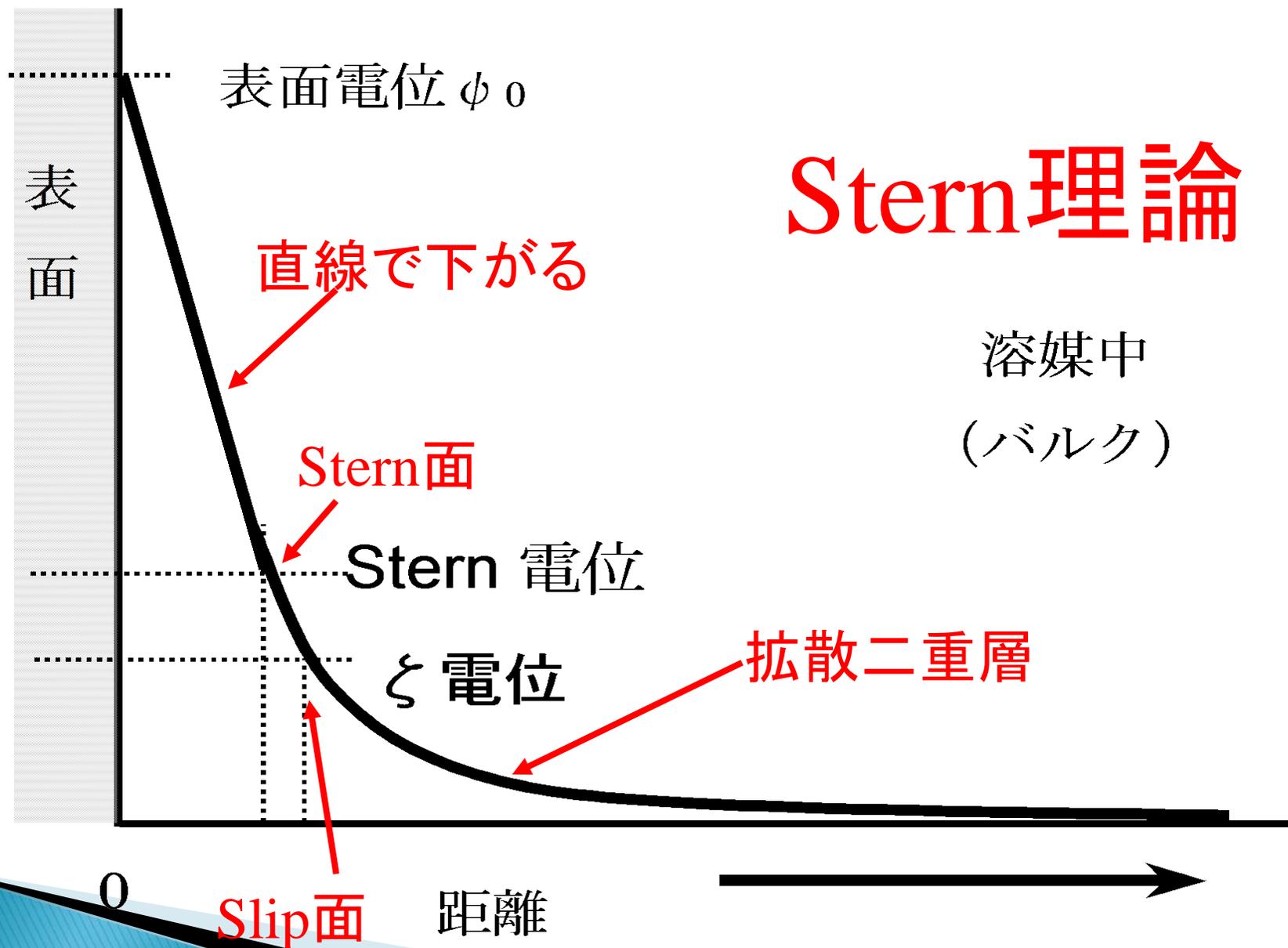
Helmholtz理論





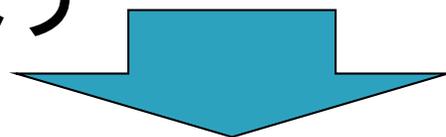
Stern理論

溶媒中
(バルク)



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

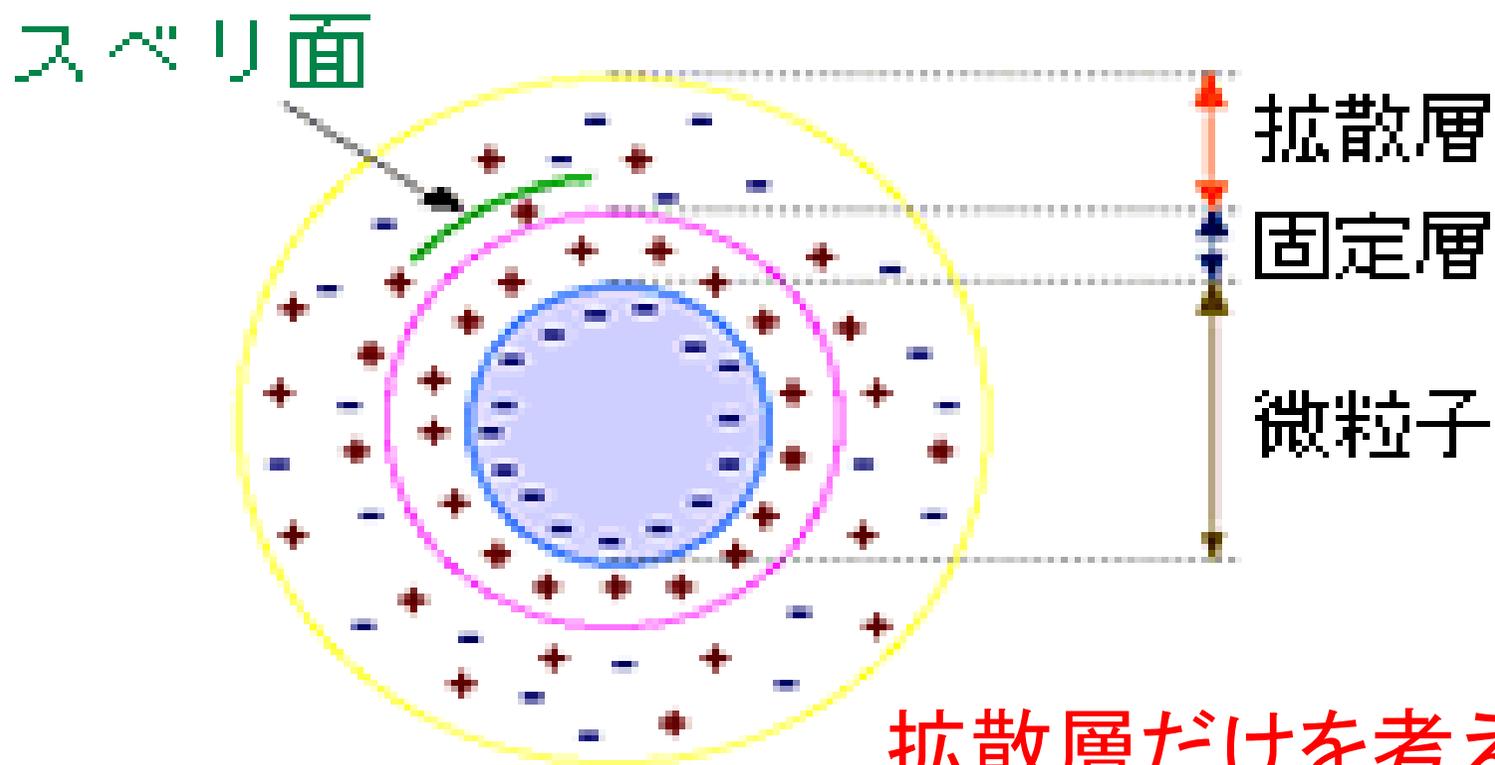
表面

溶媒中
(バルク)

0

距離

表面電荷



1. 拡散層中のイオンの濃度はバルク溶液中の濃度に従う

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

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

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 $\psi_0 = 0$

分散相内における電位は、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

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 方向だけを考えると

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

(5)式を積分して、

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

$ze\psi / kT \ll 1$ なる、近似は、

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

ただし、 $\kappa^2 = \frac{2nz^2e^2}{\epsilon\epsilon_0kT}$ (8)

25°C水溶液では特に

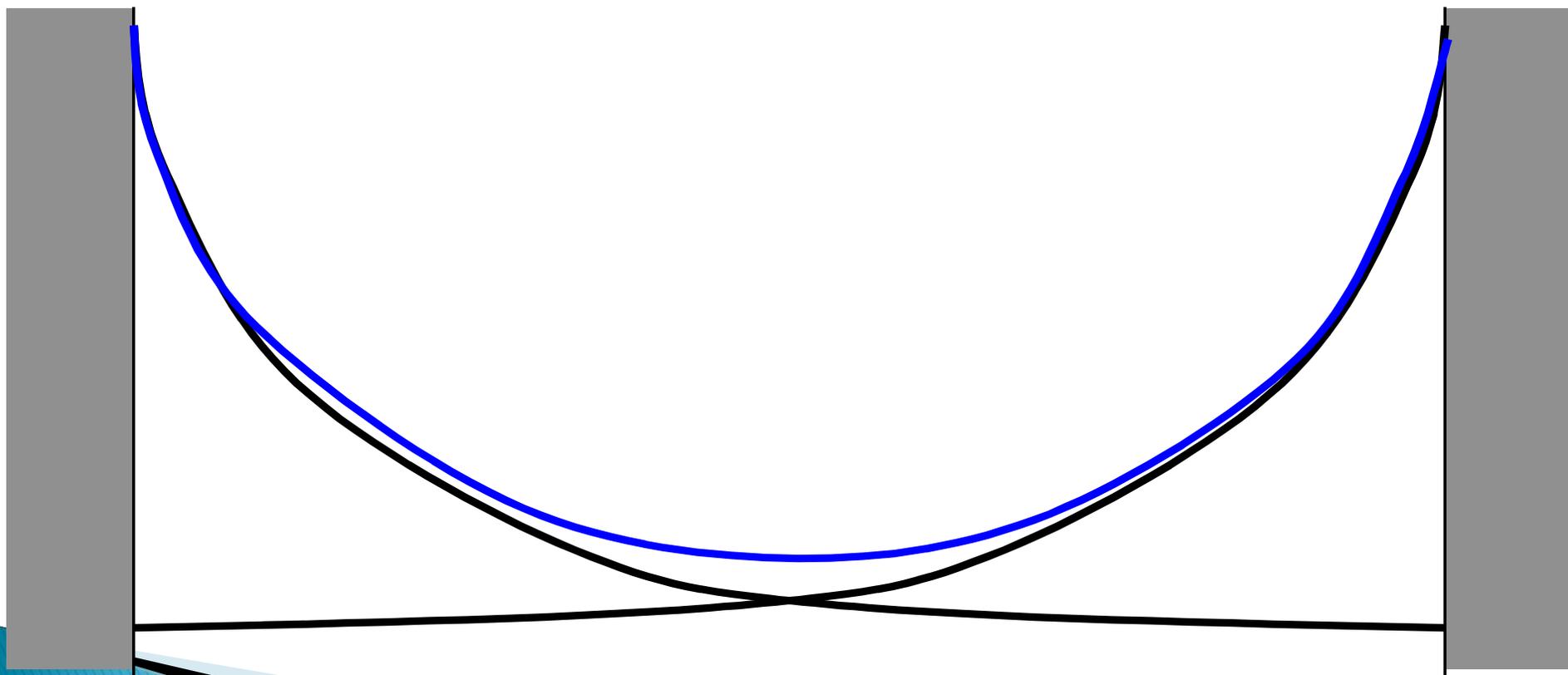
$$\kappa = 3.3 \times 10^9 z\sqrt{c} \quad (9)$$

(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



平板間の相互作用をまず考えよう

半径 r の粒子が半径 r_0 の粒子 (半径 r_0 の粒子) 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_0 は常に P_E より小さく、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_0 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)

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

$\psi_{2/h}$ は板間距離 h における電位

同様に用ながりのためには、 $\Psi_{h/2}$ は平準化の電入一準層の
 電位 $\Psi_{s(h/2)}$ の 2 倍と考えると、

$ze\Psi / 4kT \ll 1$ 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)

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

$$\gamma = \tanh\left(\frac{ze\Psi_0}{4kT}\right) \quad (19)$$

(17)より

$ze\psi_{h/2}/kT \ll 1$ 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、

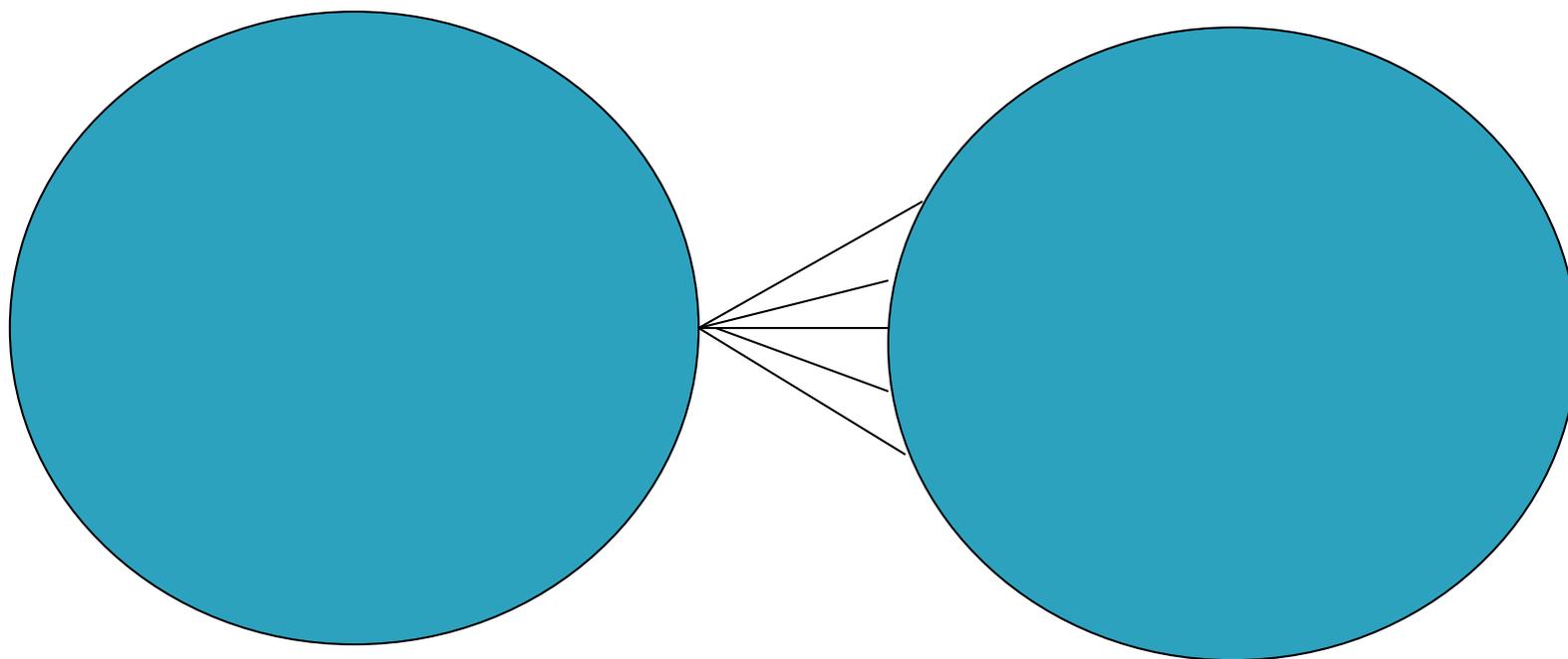
$$P_R(h) = 64nkT\gamma^2 \exp(-\kappa h) \quad (20)$$

従って、干渉項の電磁一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
($H \ll a_1, a_2$)

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

(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

$$\begin{aligned} V_R(H) &= -\int_{\infty}^H P_R(H) dH \\ &= \frac{64\pi a n k T}{\kappa^2} \gamma^2 \exp(-\kappa h) \end{aligned} \quad (24)$$

よ、

$ze\psi_0/4kT \ll 1$ 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)

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

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

(13)式を使うと、

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

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

(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 の力学的式

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

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

A は Hamaker 定数

全相互作用エネルギーは

$$P_T(H) = \frac{2\pi a \sigma^2}{\kappa \epsilon_r \epsilon_0} \exp(-\kappa H) - \frac{aA}{12H^2} \quad (31)$$

$$V_T(H) = \frac{2\pi a \sigma^2}{\kappa^2 \epsilon_r \epsilon_0} \exp(-\kappa H) - \frac{aA}{12H}$$

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

$$\kappa^2 = \frac{2nz^2e^2}{\varepsilon_r\varepsilon_0kT}$$

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

n イオン濃度 → 増加

z イオンの価数 → 増加

T 絶対温度 → 減少



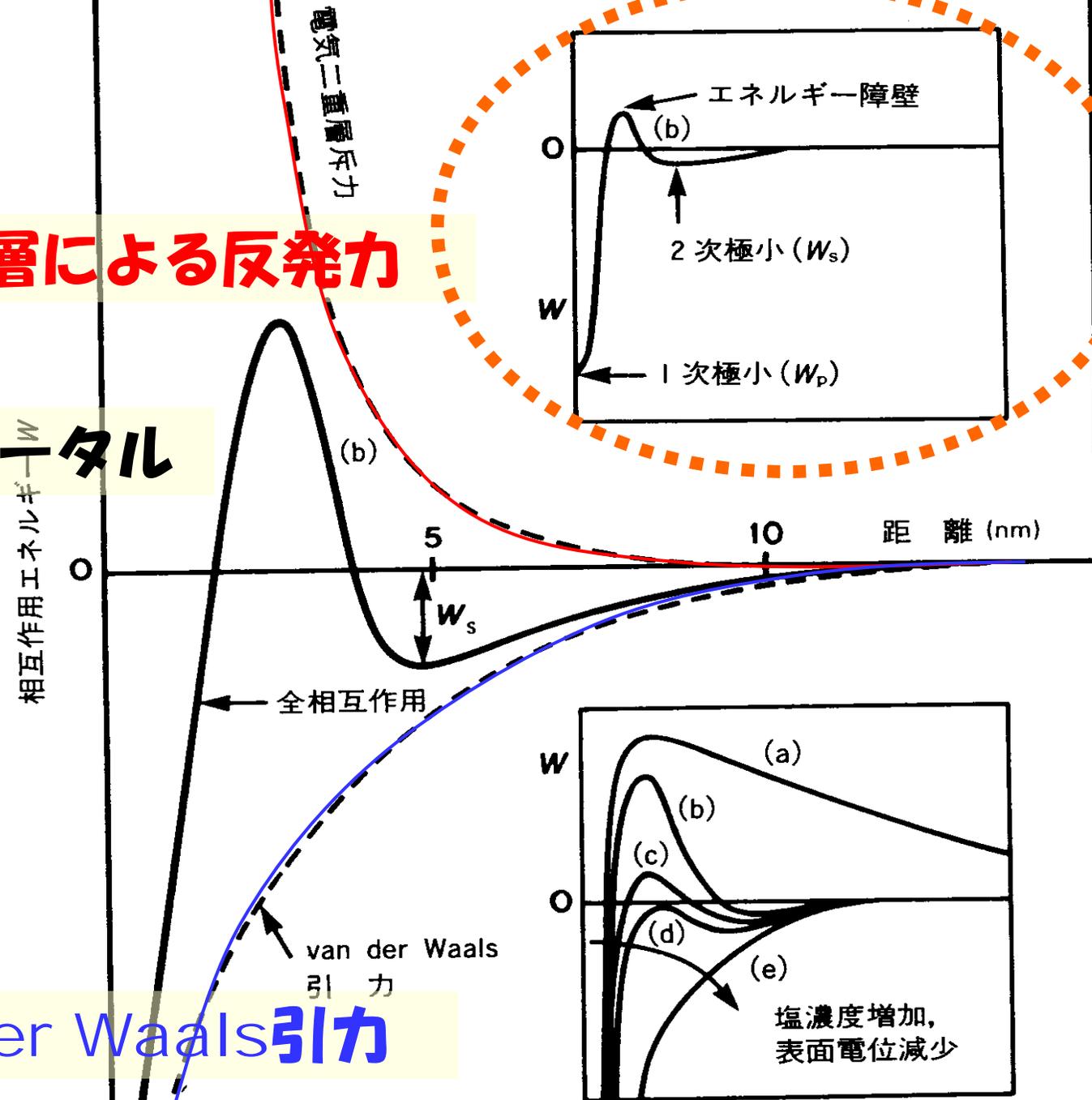
K 増加

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

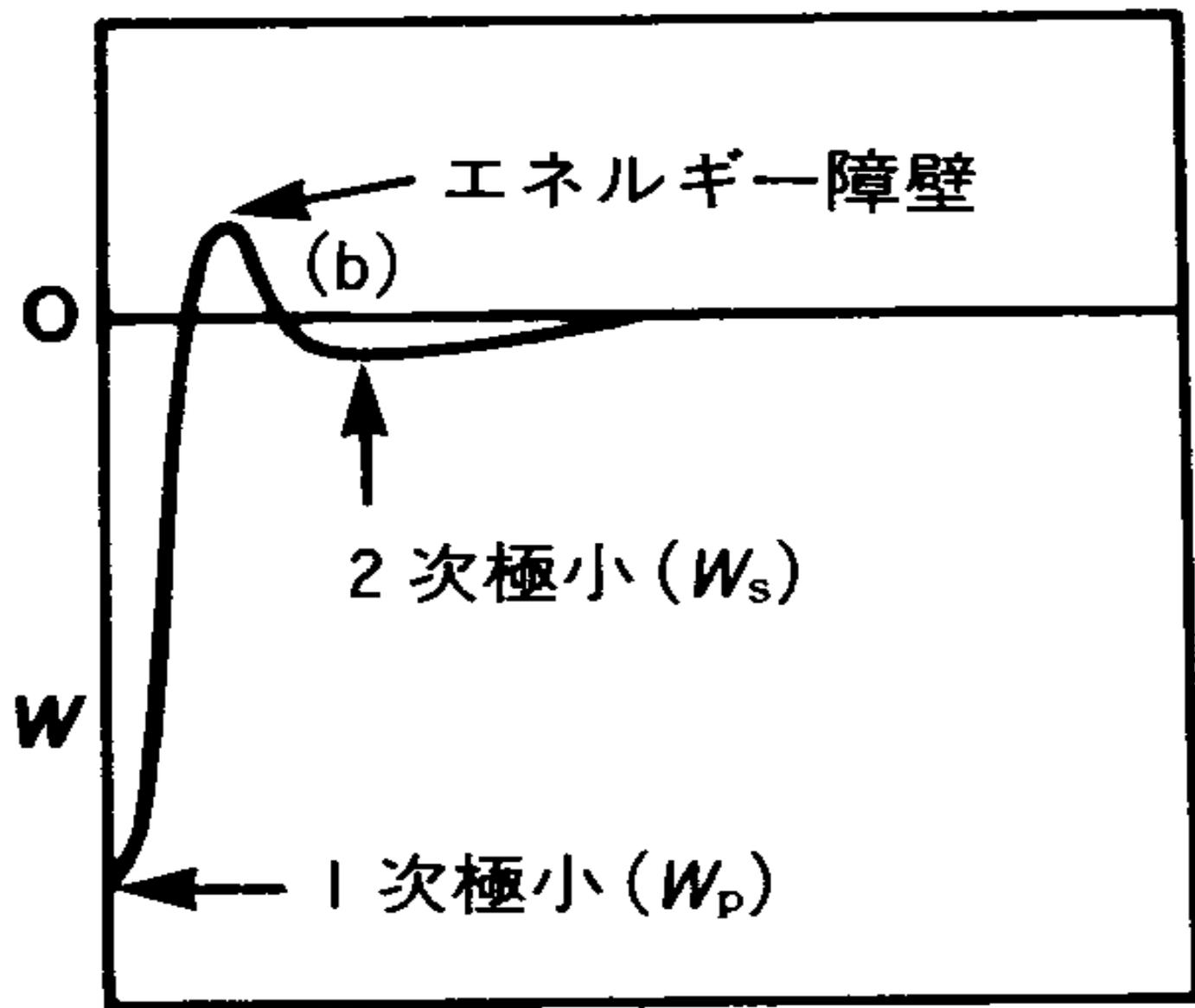
これを図に書いてみる

電気二重層による反発力

トータル



van der Waals 引力

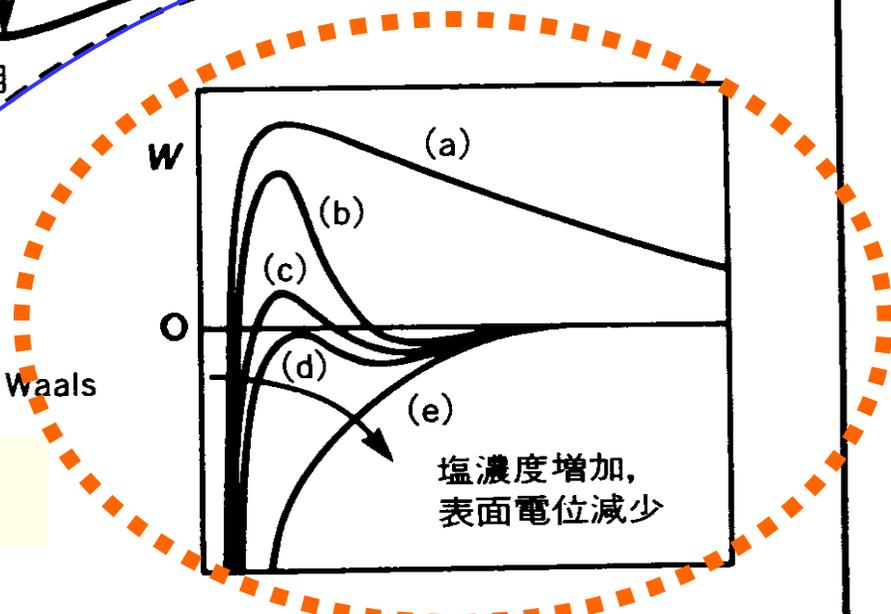
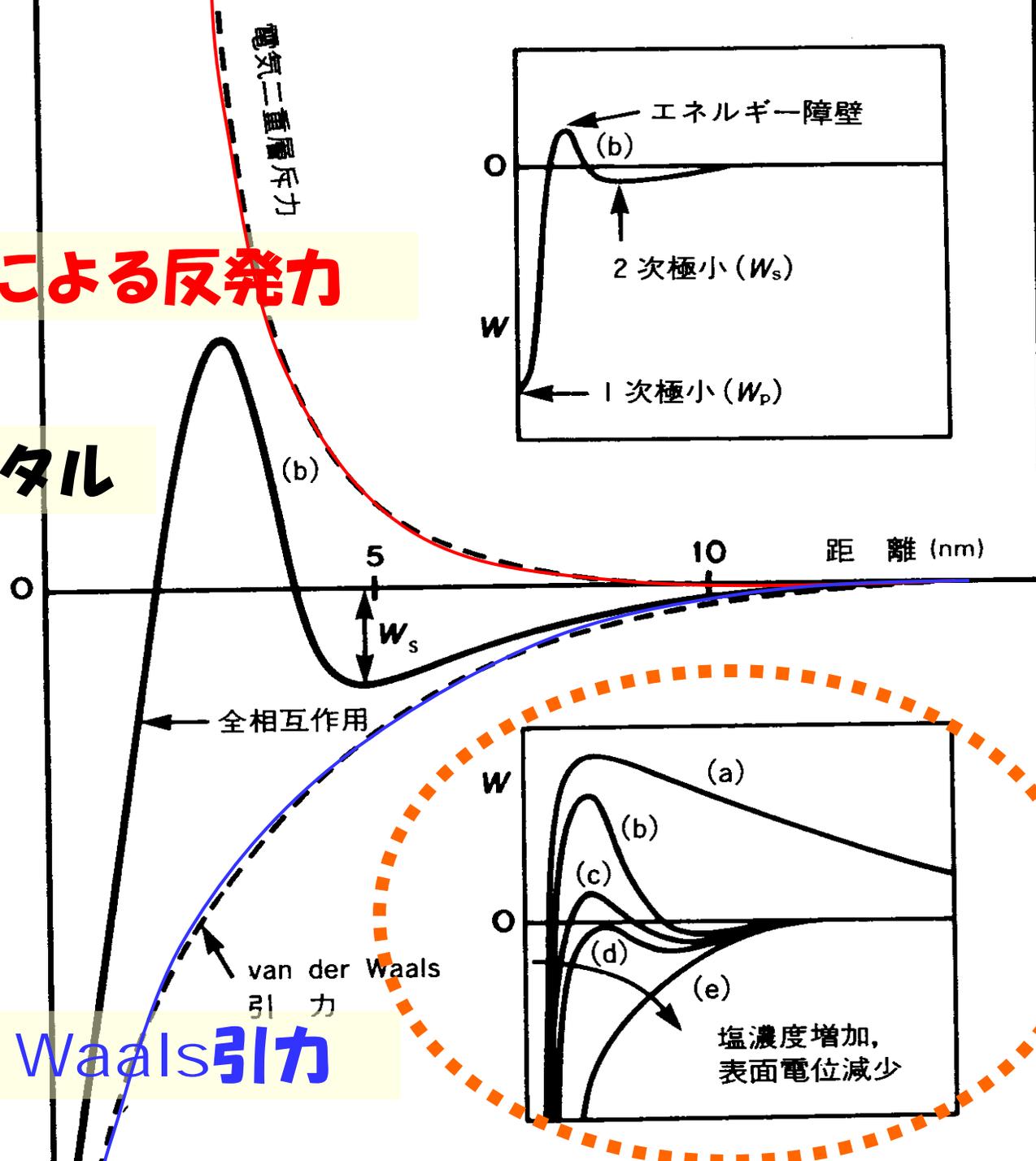
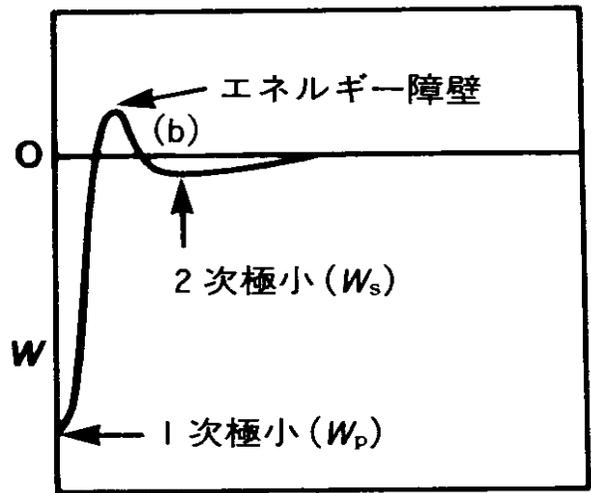


電気二重層による反発力

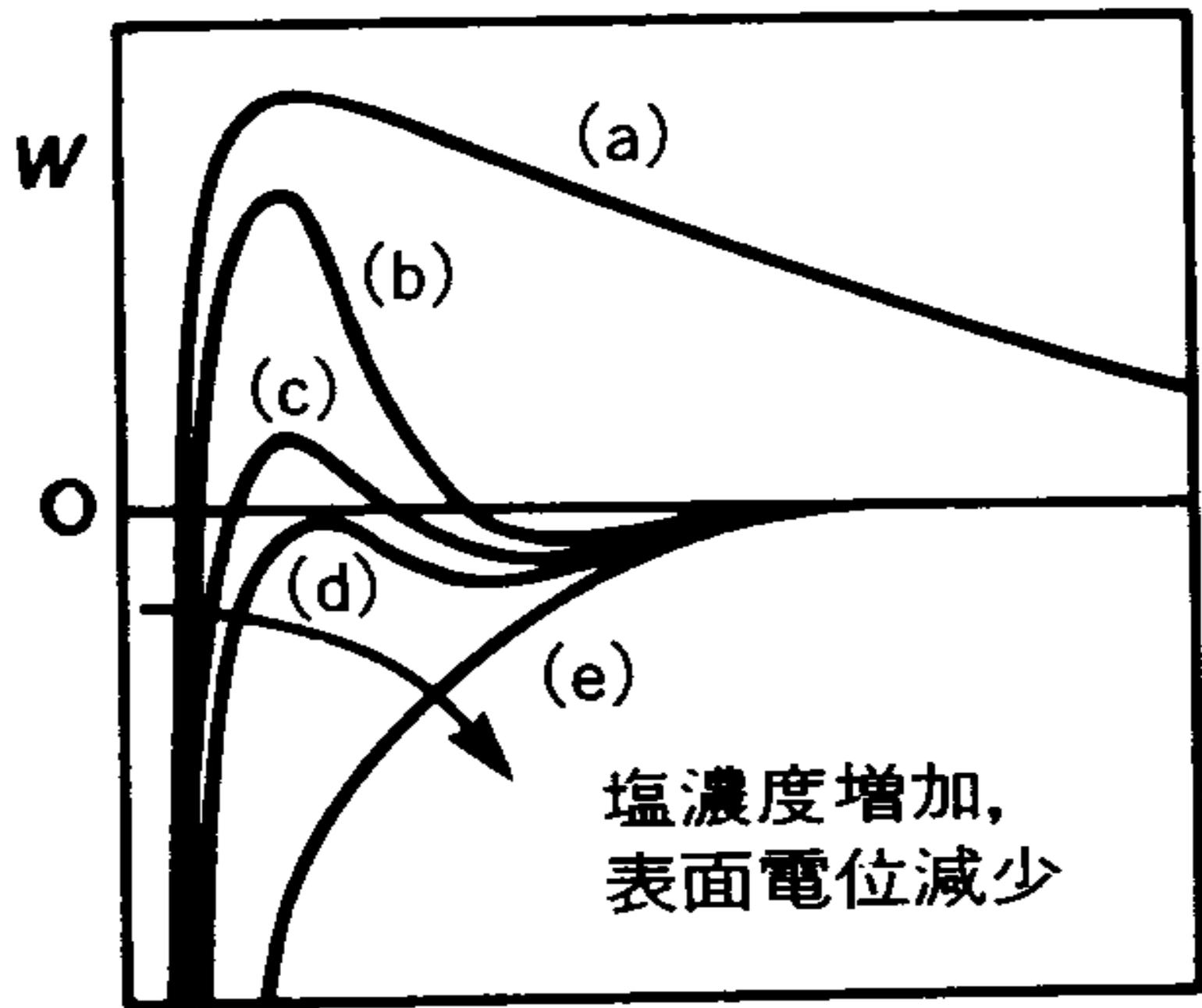
トータル

相互作用エネルギー W

電気二重層斥力



van der Waals 引力



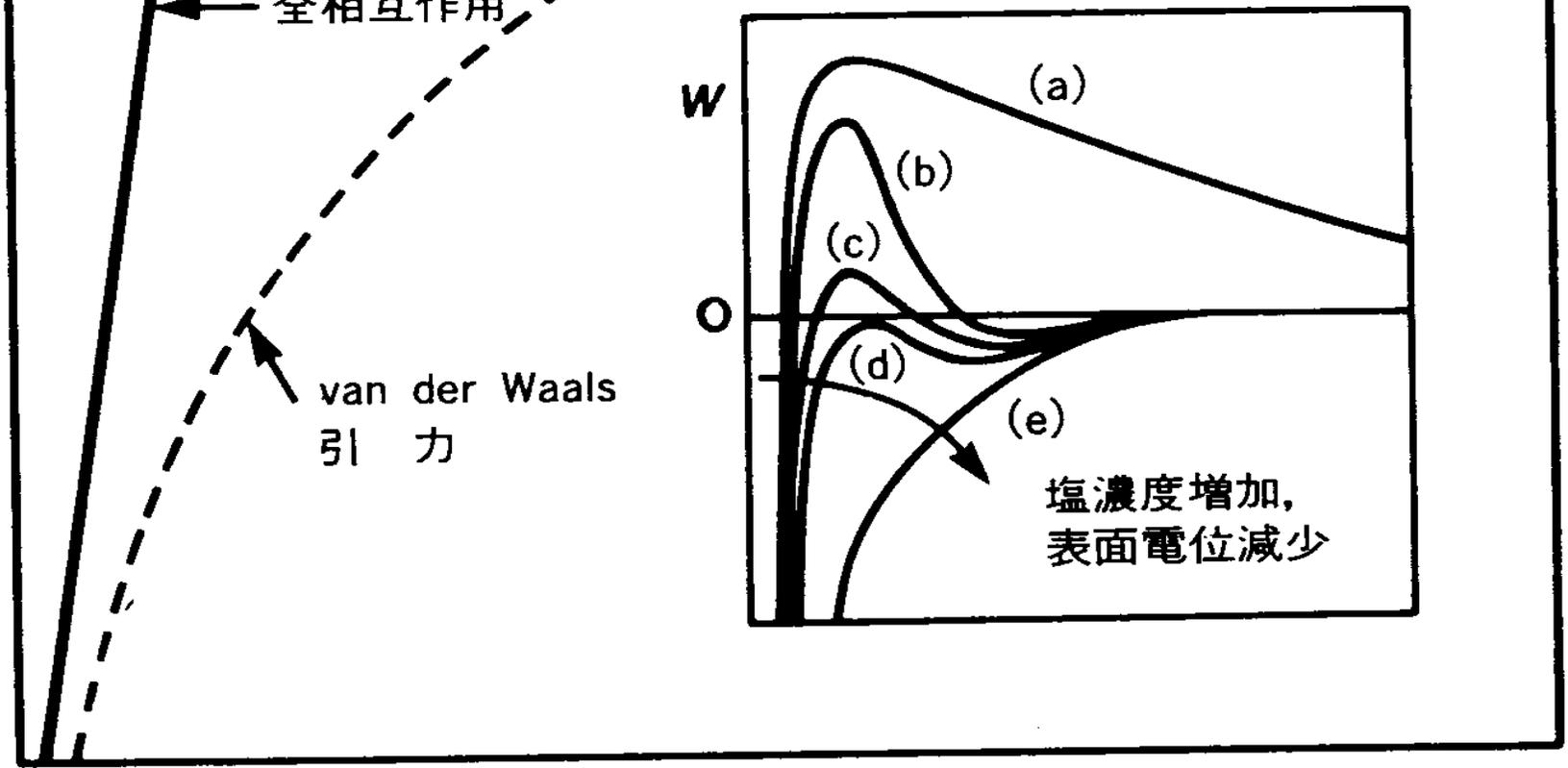


図 DLVO 相互作用のエネルギー対距離プロファイルの模式図

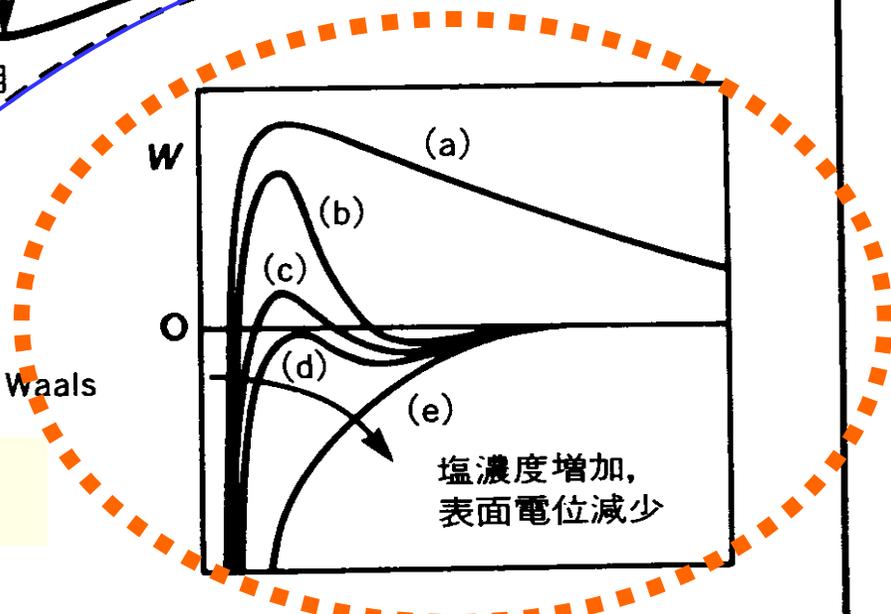
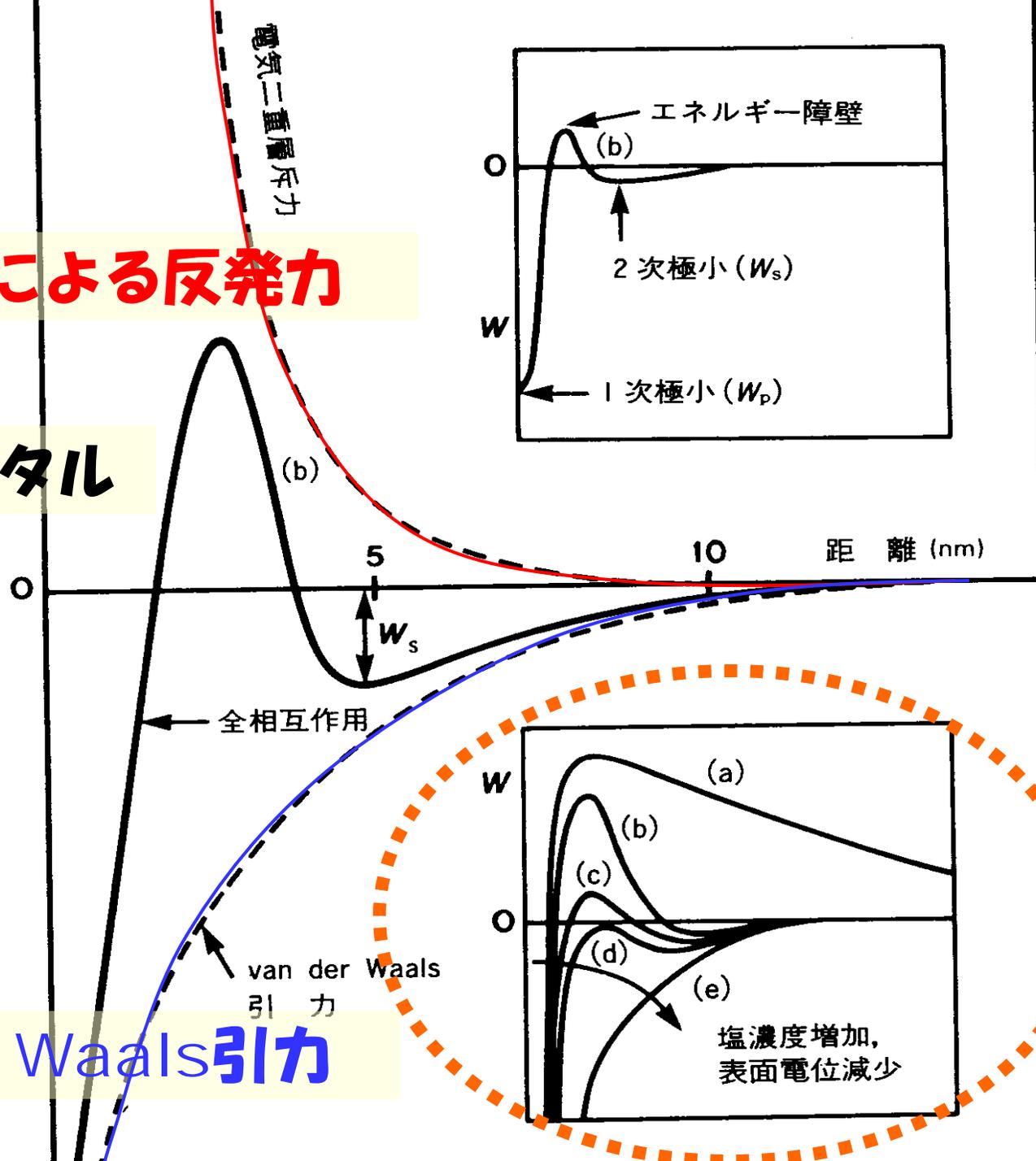
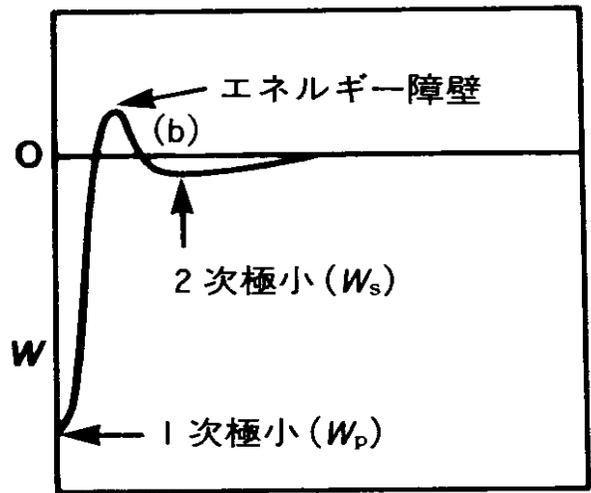
- (a) 表面は強く反発する; 小さいコロイド粒子は“安定”のままである。
- (b) もし, 2次極小が十分深い場合, 表面はそこで安定な平衡になる; コロイドは“安定”のままである。
- (c) 表面は2次極小に落ち込む; コロイドはゆっくり凝集する。
- (d) 表面は2次極小に落ち込んだままか, または付着する; コロイドは急速に凝集する。
- (e) 表面およびコロイドはともに急速に合一する。

電気二重層による反発力

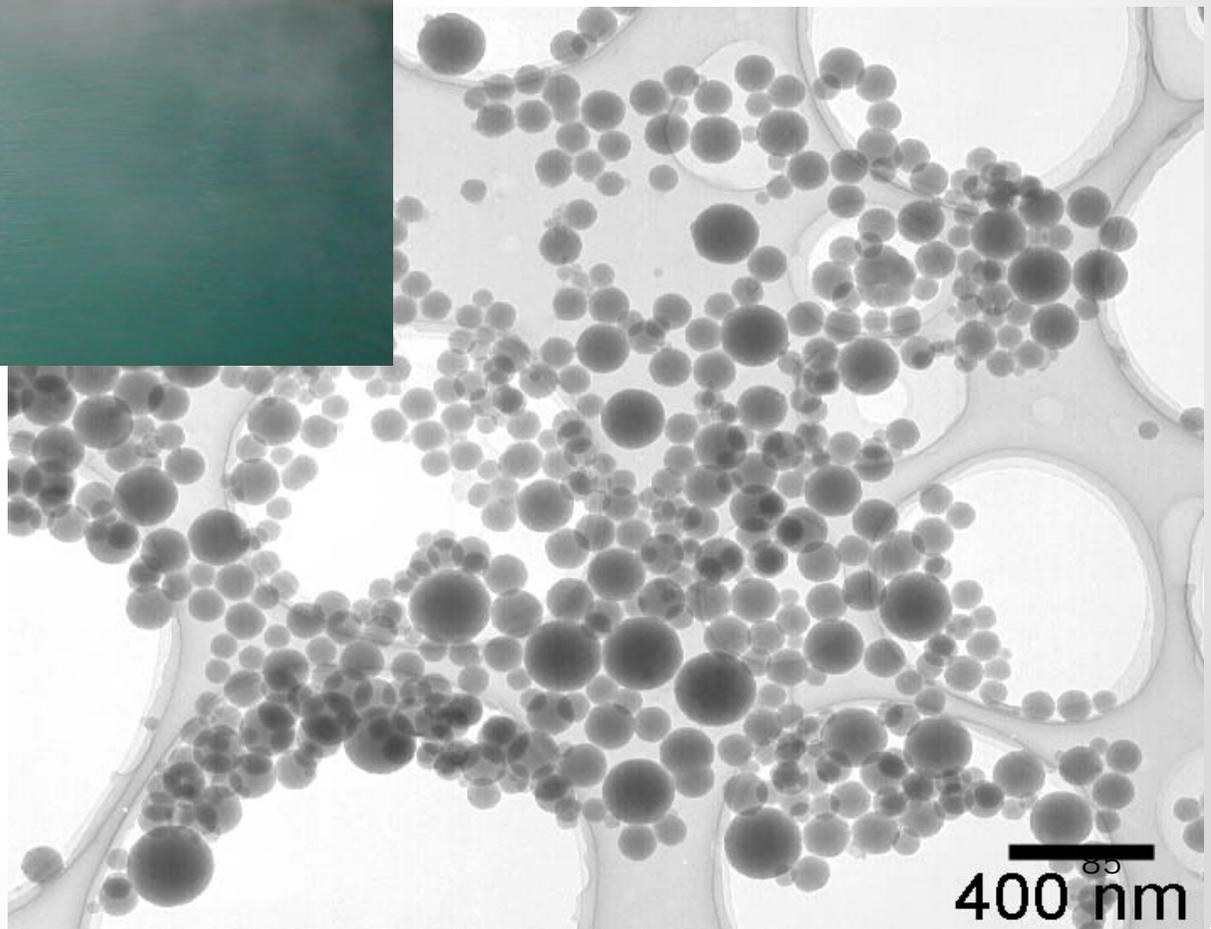
トータル

相互作用エネルギー W

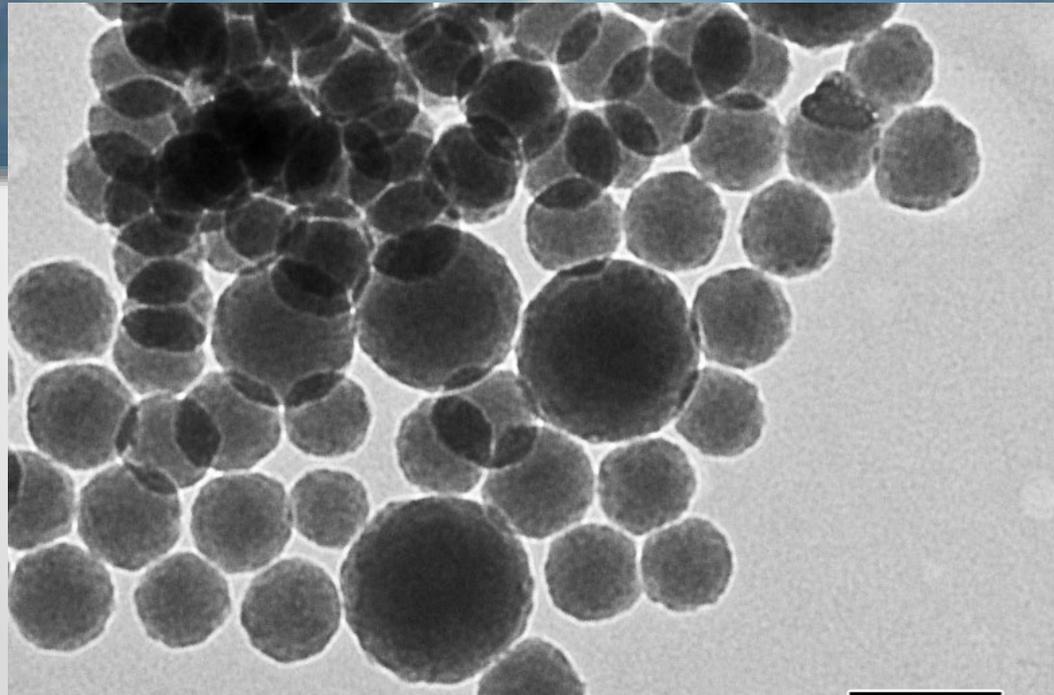
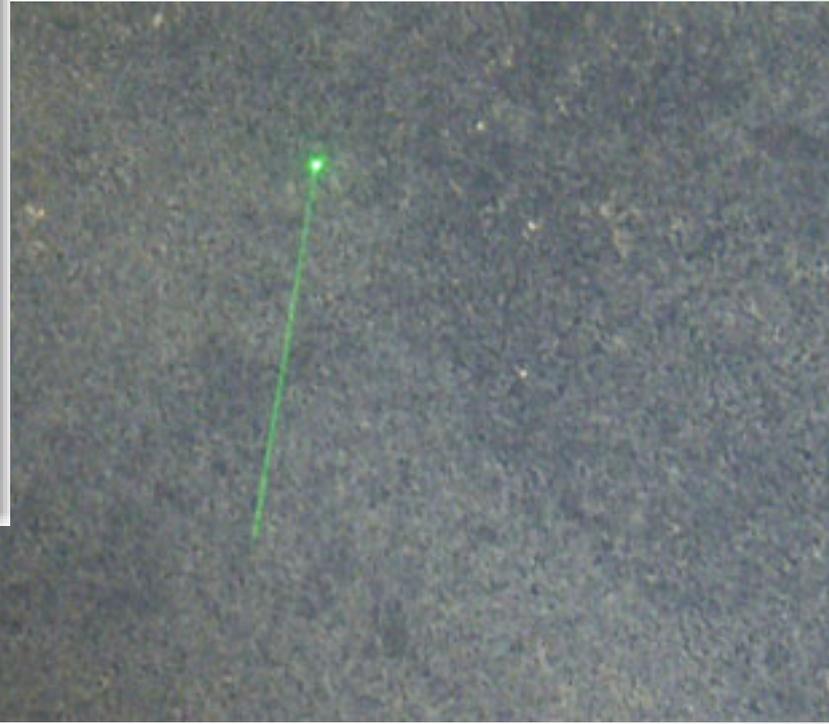
電気二重層斥力



van der Waals 引力



400 nm



温泉十ノ粒子

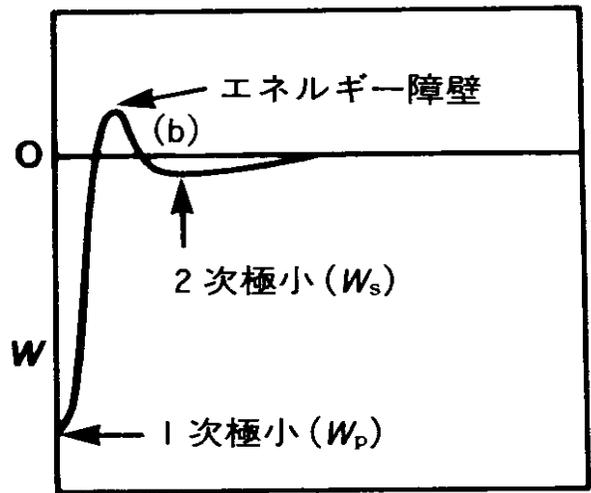
100 nm

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

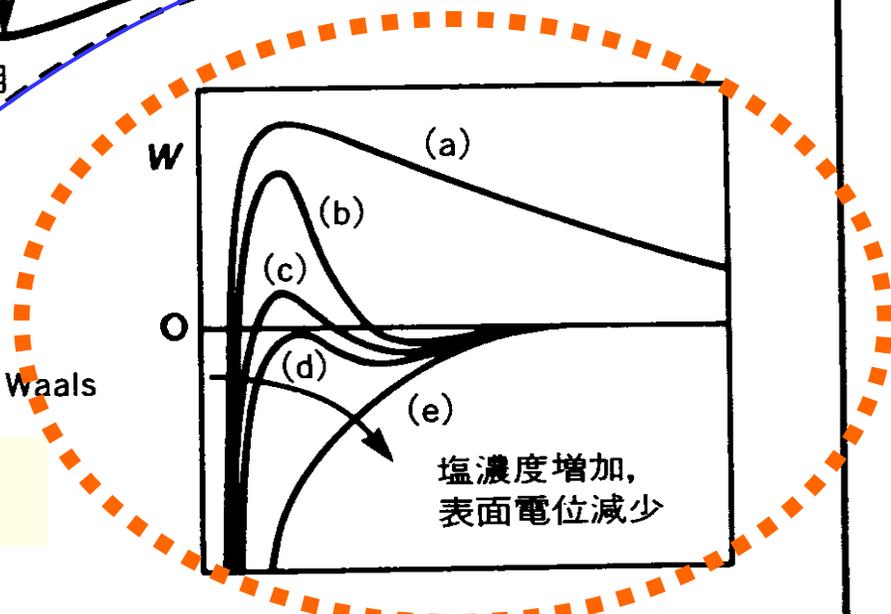
電気二重層斥力



0 5 10 距離 (nm)

全相互作用

van der Waals 引力



van der Waals 引力

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
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



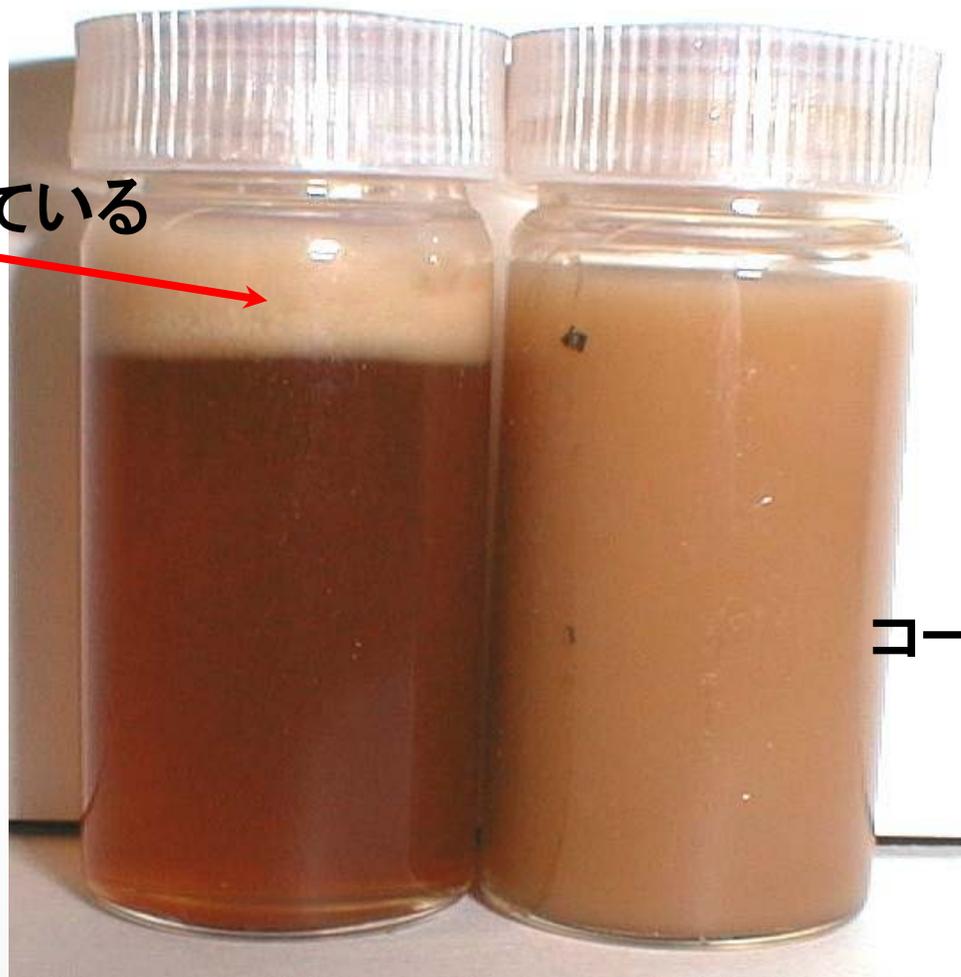
コーヒー牛乳に塩を入れる

乳脂肪が浮上している



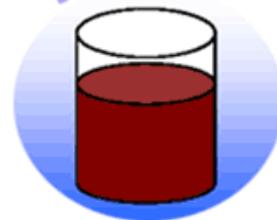
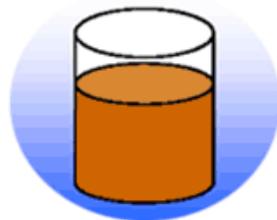
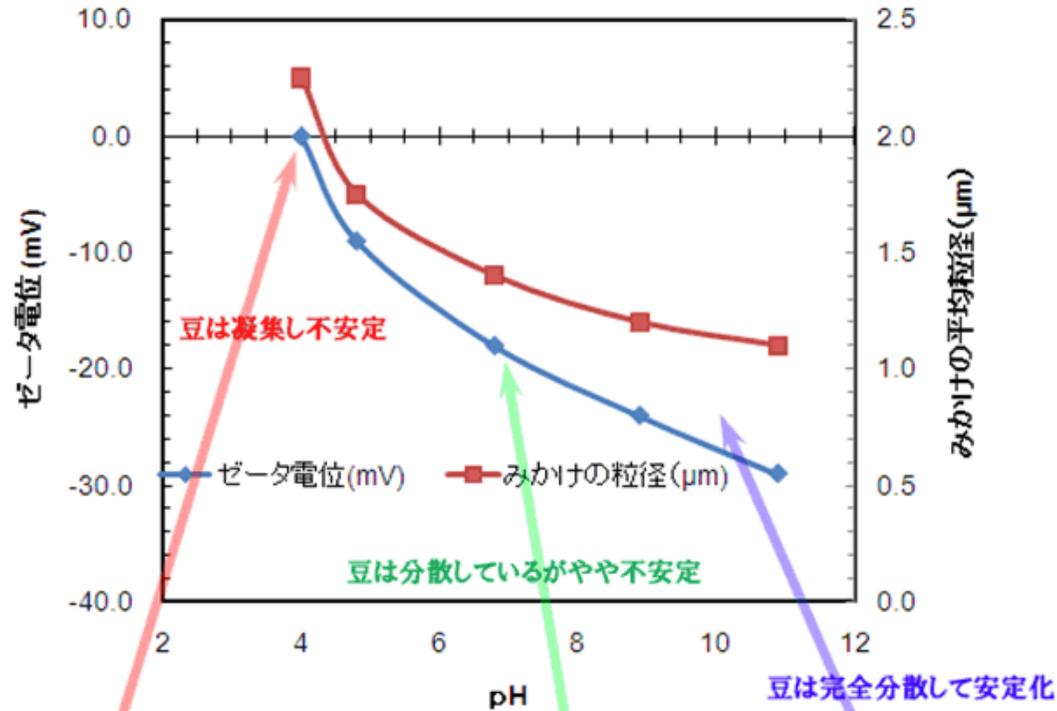
1 mol/L KCl溶液

コーヒー牛乳だけ



お茶も，紅茶も，コーヒーもコロイド

コーヒー飲料のコーヒー豆粒子のゼータ電位の特性



豆腐

