

裏面を使ってよい!

平成 27 年 6 月 2 日

微粒子合成化学 第 6 回小テスト

専攻

学籍番号

氏名

※ 3 行ルール (3 行は書くこと! 0 ~ 2 行だと減点) 適用。裏面も使ってよい。9 : 15 まで。

1. 界面における任意の距離の電位を数式で与えるための基礎式を 1 つあげた上で、その式の意味を述べよ。

表面から離れて行くに従い、電位が下がるのを、ボルツマン分布で考え、また、電荷に関するポアソンの式を考える。

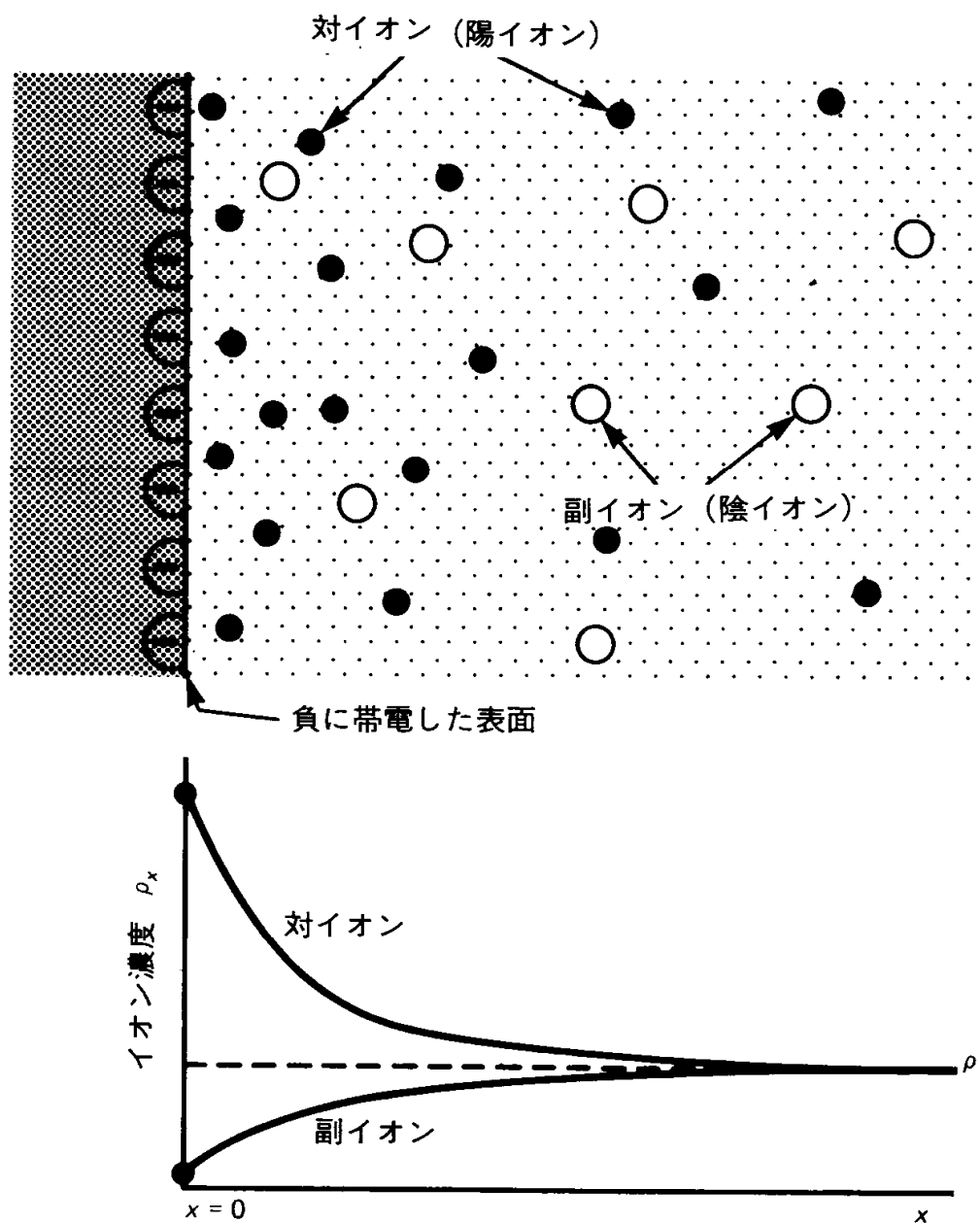


図 帯電表面近くでは、対イオン (表面電荷と逆符号の電荷) が蓄積し、一方副イオンは不足する。下のグラフは 1-1 電解質の場合である。ここで、 ρ_∞ はバルク濃度である。

1. 拡散層中のイオンの濃度はボルツマン分布に従う

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

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

n : 拡散層中のイオンの個数濃度

n_0 : バルク溶液中のイオンの個数濃度

z : イオンの価数

k : ボルツマン定数

T : 温度

ψ : 問題にしている点における電位

$+, -$: 陽イオン、陰イオンを表す

拡散層内における電位は、Poisson の式

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

を基礎にして求められる。

ε_r : 溶液の比誘電率

ε_0 : 真空の誘電率

ρ : 電荷密度

ρ : 電荷密度

は、対称型電解質 ($z_+ = z_- = z, n_{0+} = n_{0-} = n$) に対して、

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

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

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

(5)式を積分して、

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

$ze\psi/kT \ll 1$ なら、(5)式は、

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

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

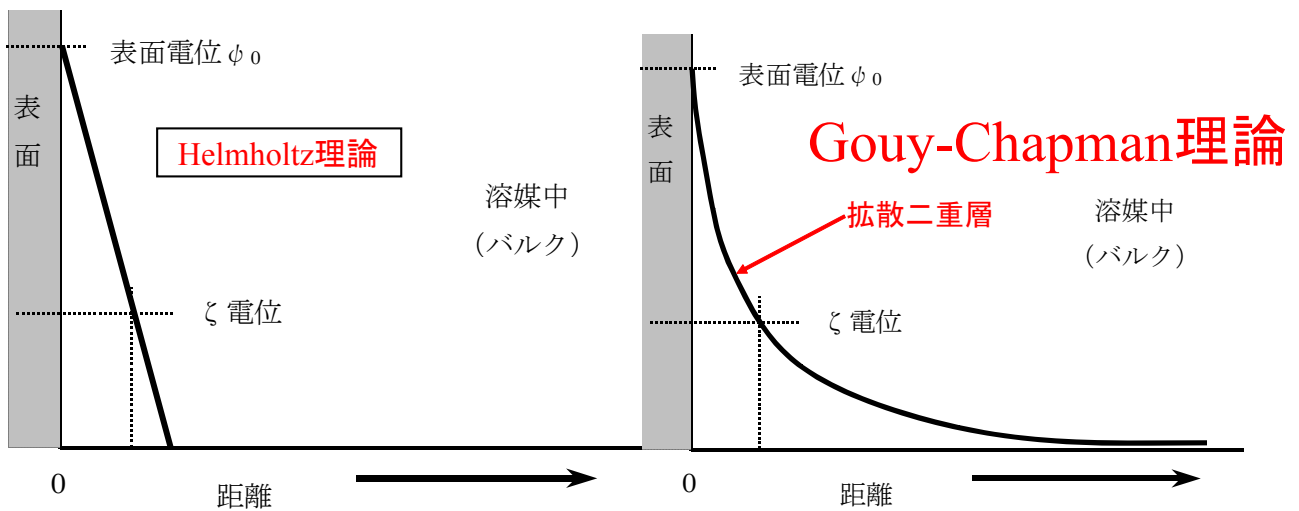
25°C水溶液では特に

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

(7)式を解くと、

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

2. Helmholtz、Gouy-Chapman モデルの違いについて述べよ。



3. 微粒子の凝集・分散を物理化学的に取り扱う場合、そのベースになる考え方を二者択一的 alternative とらえ方で、順を追って説明し、最後に、基礎式となる2式を書け。

常に、二者択一を考え、それらは相互に独立であるとする。または、そのように仮定する。すなわち、

- (1) 溶液中のコロイドは、安定か、不安定か、どちらかである
- (2) 安定な状態を「分散」、不安定な状態を「凝集」と考える
- (3) 凝集は分子間力 (van der Waals 力)、分散は粒子表面にある表面電荷による静電的反発力が原因である
- (4) それぞれの力は独立であるので、和で考えることができる

溶液中の2枚の平行平板（板間距離: h ）に作用する力 P は

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

静電気成分 + 浸透圧成分
 （電気力線により内側に引かれる力） +
 （対イオンの浸透圧により外側へ押される力）

$$P_E = -\frac{\epsilon_r \epsilon_0}{2} \left(\frac{d\psi}{dx} \right)^2$$

$$P_O = (n_+ + n_-)kT - 2nkT$$

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）

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

$\psi_{h/2}$: 板間の中央における電位

相互作用が弱ければ、 $\psi_{h/2}$ は単独の電気二重層の電位 $\psi_{s(h/2)}$ の2倍と考えて、
 $ze\psi/4kT \ll 1$ 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）

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

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

(17)式で

$$ze\psi_{h/2}/kT \ll 1 \text{ then } P_R(h) \cong nkT\{ze\psi_{h/2}/kT\}^2$$

より、これに(18)式を代入して、

(この近似は、 $\kappa h > 1$ 、つまり、 h が電気二重層の厚さよりも長いところで成り立つ

近似には $\cosh y \cong 1 + y^2$ を使用した)

すると、

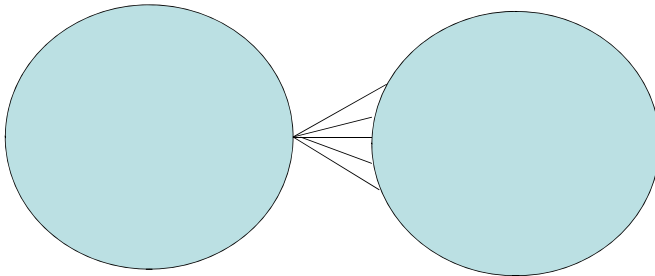
$$P_R(h) = 64nkT\gamma^2 \exp(-\kappa h)$$

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
($H \ll a_1, a_2$)

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

(22)

(21)と(22)より $a_1 = a_2 = a$ のとき、

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

従って、半径 a の球形粒子の相互作用エネルギーは

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

いま、

$ze\psi_0/4kT \ll 1$ then $\tanh(ze\psi_0/4kT) \cong ze\psi_0/4kT$
 のとき、(23),(24)式は

($ze\psi_0=4kT$ は、1:1 電解質で 25°Cで、
 $\psi_0=103$ mV のとき成立、

$\psi_0=20$ mV 以上では、 $ze\psi_0/4kT$ と $\tanh\{ze\psi_0/4kT\}$ に、
 1%以上のずれが生じる

ので、20mV 以下でこの近似は成り立つとしてよい)

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

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

(13)式を使うと、

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

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

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

(13)式を使うと、

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

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

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

van der Waals 相互作用 凝集の源

van der Waals 力の近似式

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

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

A は Hamaker 定数

全相互作用エネルギーは

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

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

が得られる。

あるいは、

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

4. 分散・凝集の平衡論的取扱いが、微粒子合成に、どう関わるか、述べよ。

単分散粒子合成のための一般的指針は、次のようにまとめられる。

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

このうち、粒子間の凝集の防止は非常に重要な問題である。DLVO 理論から容易に導かれるように、溶液中の電解質濃度、すなわち塩濃度が増加すると、ゼータ電位が下がり、凝集する傾向になる。これを防止するためには、一般に希薄溶液系で粒子合成を行う必要がある。

あるいは保護コロイドを使用して、意図的に分散しなければならない。

いずれにしても、生産性が低くなり、実用化手法としての粒子合成法に向かなくなる。

このことが、単分散微粒子の合成が実用化されてこなかった、一つの要因となっている。これを打破するための革新的な技術ができつつある。それは、より積極的に濃厚ゲル網の中に粒子を封じ込めて、速度論的に凝集が進行するのを抑制する技術である。

これによれば、DLVO 理論から導かれる平衡論規制の中で、粒子成長速度を凝集速度よりも格段に早くして、凝集する前に、粒子合成を終えるような技術となっている。