

Synthetic Chemistry of Fine Particles, 2017

微粒子合成化学・講義

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

E-mail: mura@tohoku.ac.jp

多元物質科学研究所 村松淳司

生活の中のコロイド

2017/5/23

身の回りのコロイドを見てみよう

身の回りのコロイド 温泉

別府・地獄めぐり 【血の池地獄】



この赤い温泉の原因は何か？

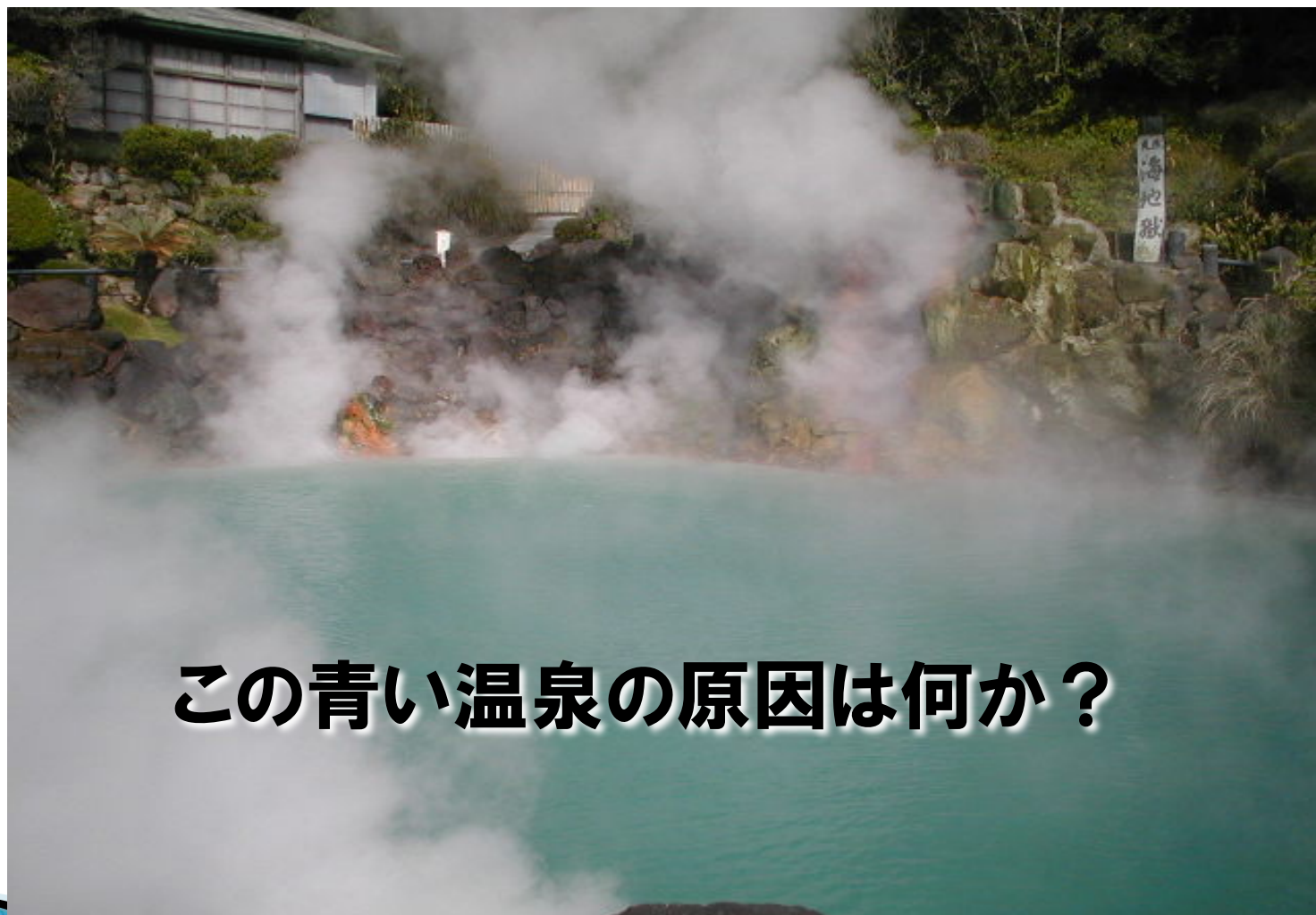
別府・地獄めぐり 【血の池地獄】

- ▶ 湧出量： 約1,800kl/日
- ▶ 泉質： 酸性緑礬泉
= 酸性-Fe(Ⅱ)-硫酸塩泉
- ▶ 泉温： 約78度



赤い色の原因は、第一鉄イオン(Fe(II))が酸化され、加水分解を起こして、固相析出した、水酸化鉄 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ あるいは、含水酸化鉄 FeOOH である。一部は、ヘマタイト Fe_2O_3 になっている。数ミクロン～数ミリの粒子であり、分散している。

別府・海地獄



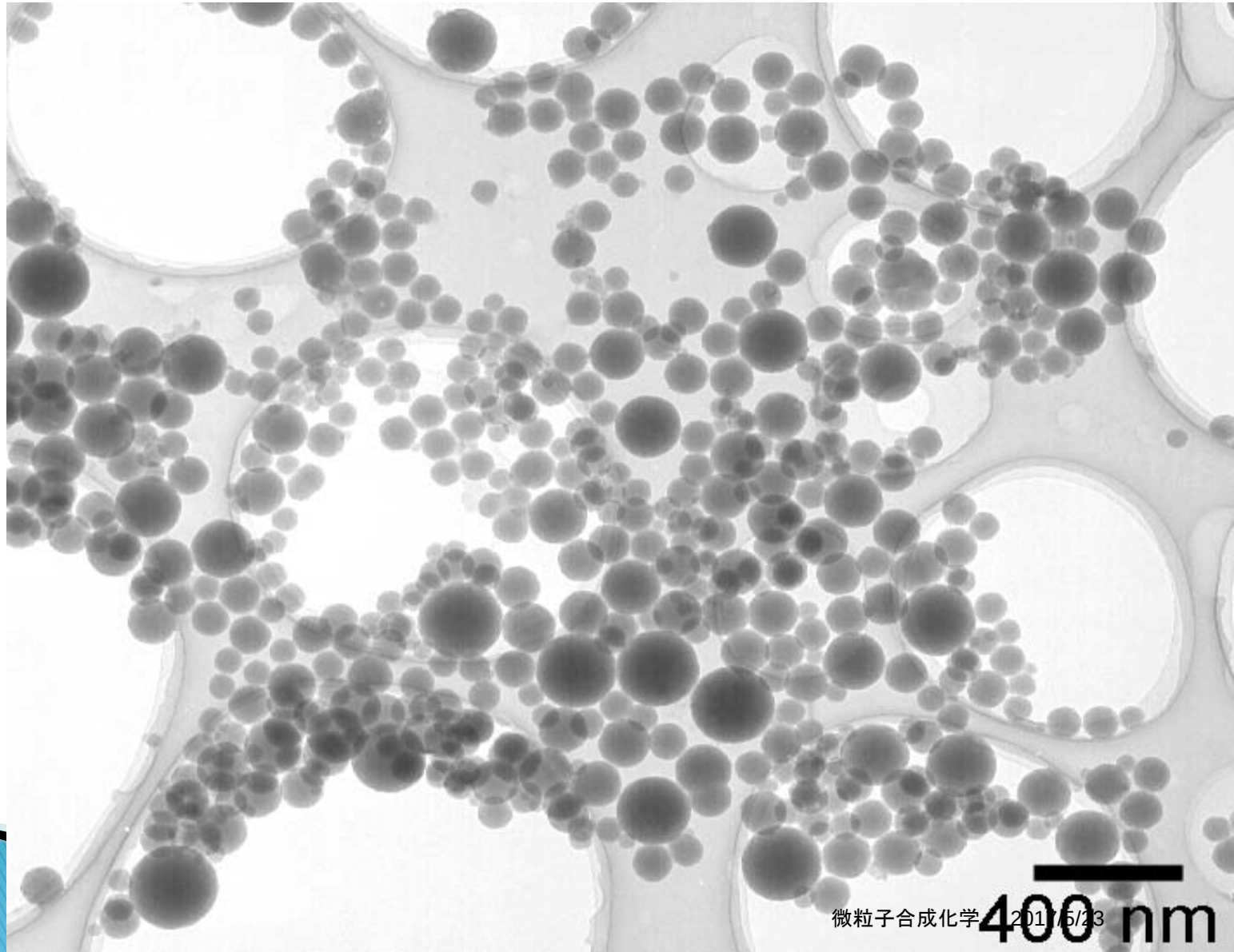
「いちのいで会館の湯」

遠心分離後
の上澄み

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



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

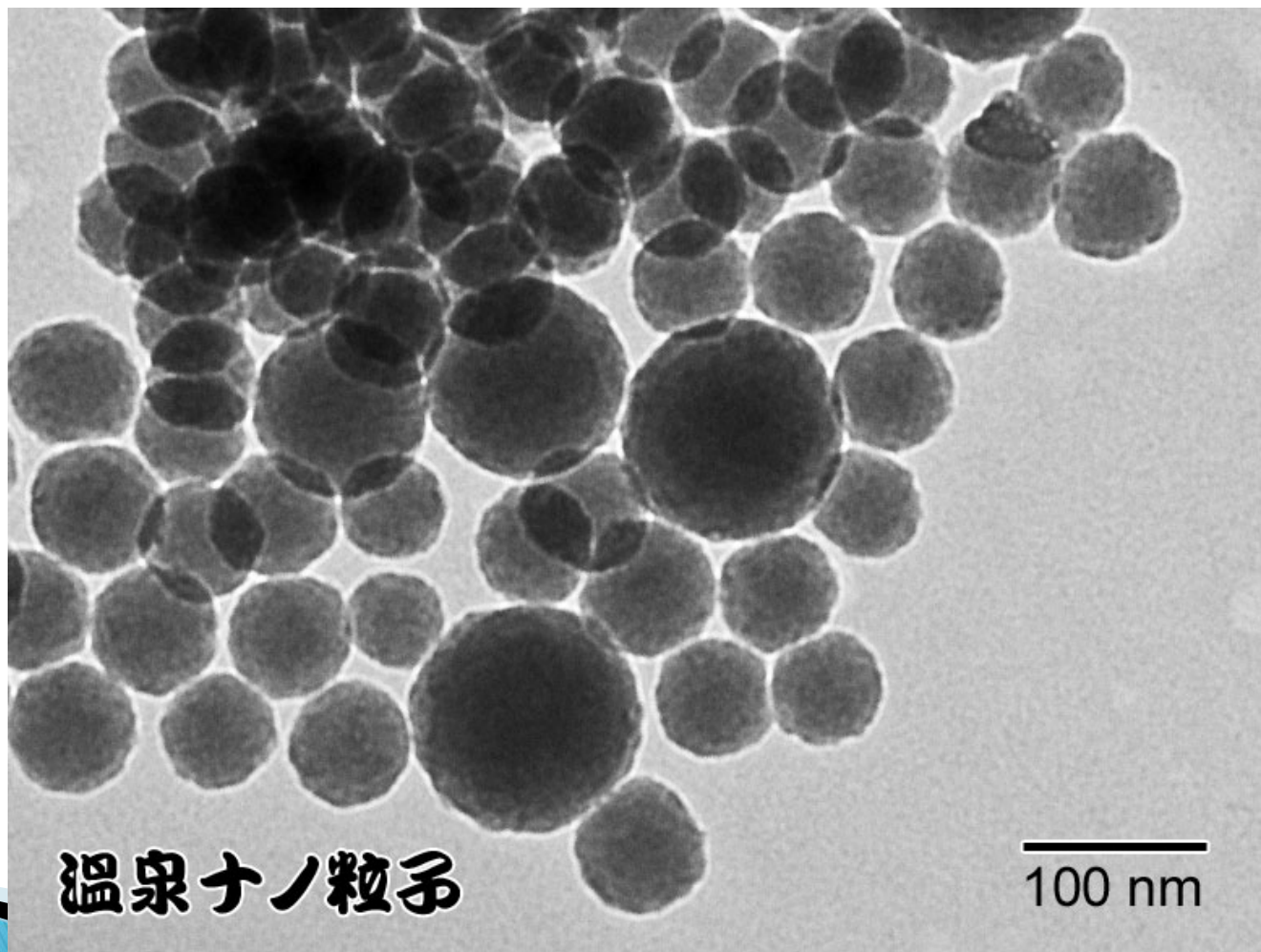
鳴子温泉 すがわら旅館



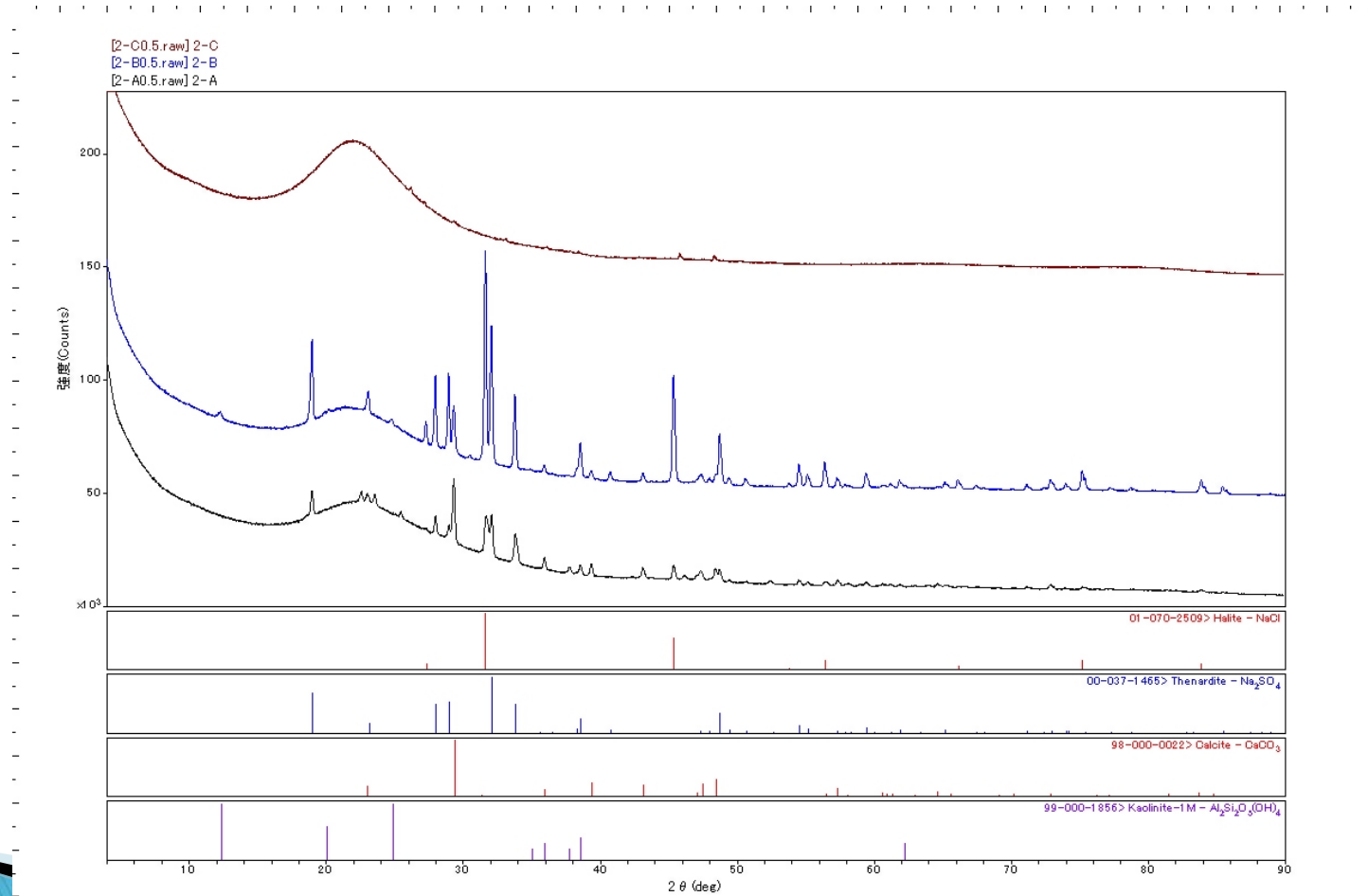
すがわら旅館の湯も青色に！



鳴子温泉「すがわら」のコロイド



すがわらコロイドは炭酸カルシウム



すがわらの湯が青色になったのは

- ▶ 湯口の炭酸カルシウムがお湯に分散
- ▶ お湯に分散した炭酸カルシウムは、メタケイ酸による高いアルカリ性により、非常によく分散
- ▶ 海地獄と同様、レイリー散乱で青色を呈色

身の回りのコロイド 牛乳

牛乳

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)	47 μ g	39 μ g
ビタミンK	1 μ g	2 μ g
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	0.3 μ g
パントテン酸	0.50mg	0.55mg

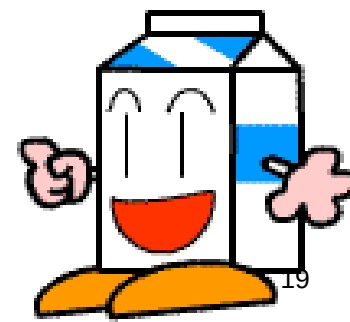
五訂日本食品標準成分表より：100g 当たり



水

乳脂肪

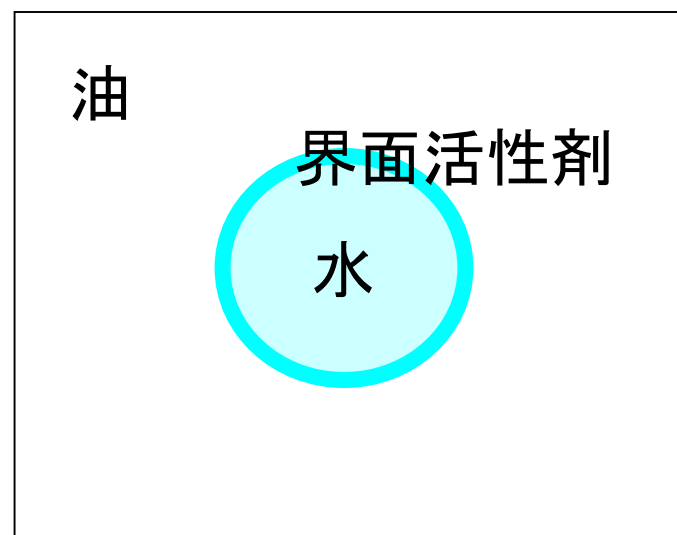
タンパク質



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

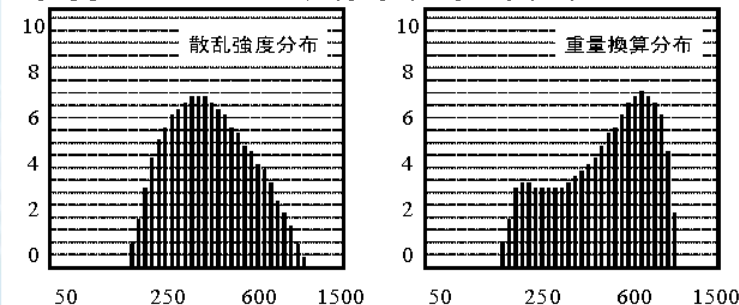
●食品エマルジョンの粒径分布測定

～異なるメーカーの珈琲用ミルクの粒径比較～

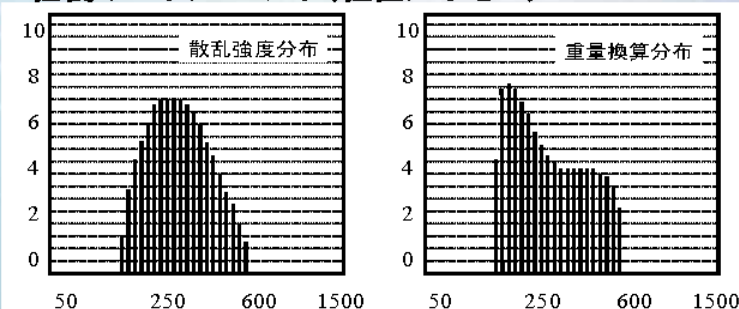
メーカーの異なる食品エマルジョンの粒径分布の比較例として、市販の珈琲用フレッシュミルクの粒径分布を比較した。



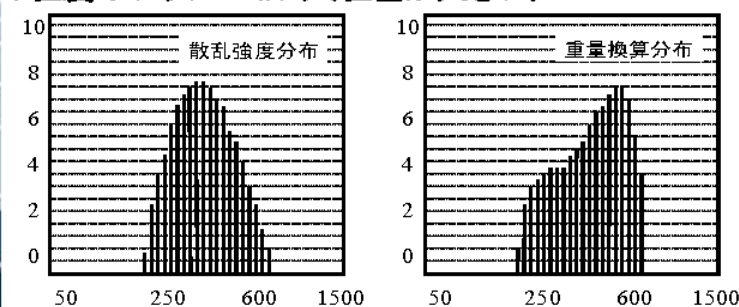
a) A社製 フレッシュミルク(粒径分布が広い)



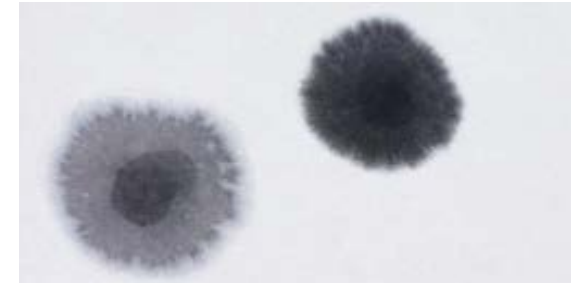
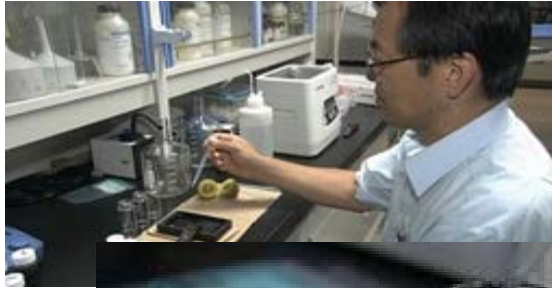
b) B社製 フレッシュミルク(粒径が小さい)



b) C社製 フレッシュミルク(粒径が大きい)

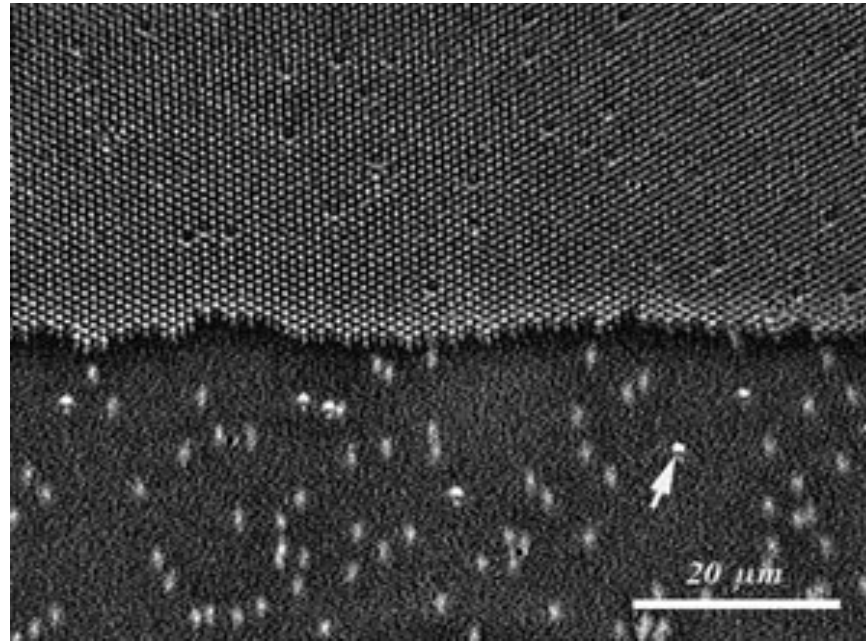


墨汁もO/Wエマルション ～膠(にかわ)が吸着し分散している～



身の回りのコロイド ビール

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)

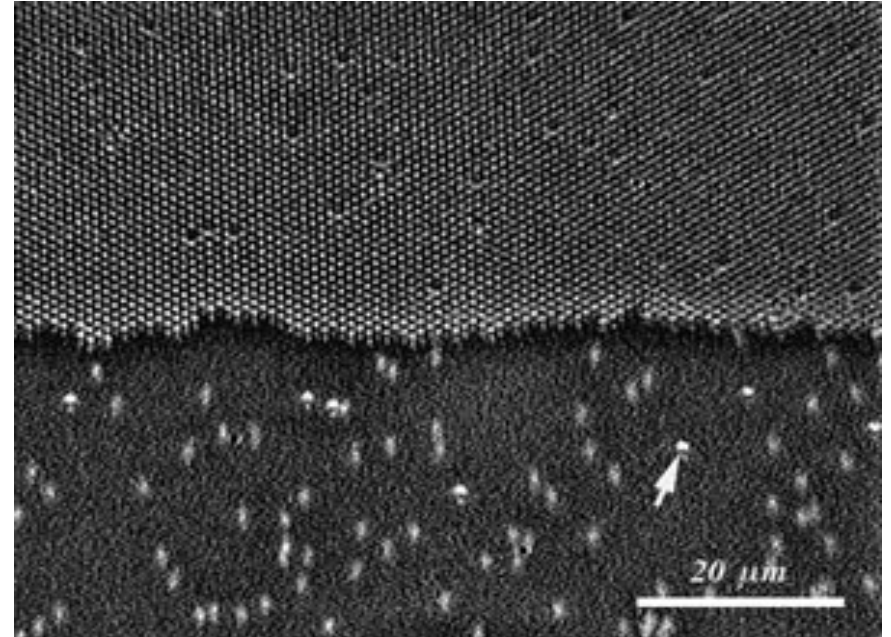
ビールの泡



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



ビールの上手な注ぎ方

あとはゆっくりと泡を立てずに
静かに注ぎます

ビールは純粹系



缶ビールを開けます



1/3まで一気に！





均一核生成：溶液中から泡が出てくる



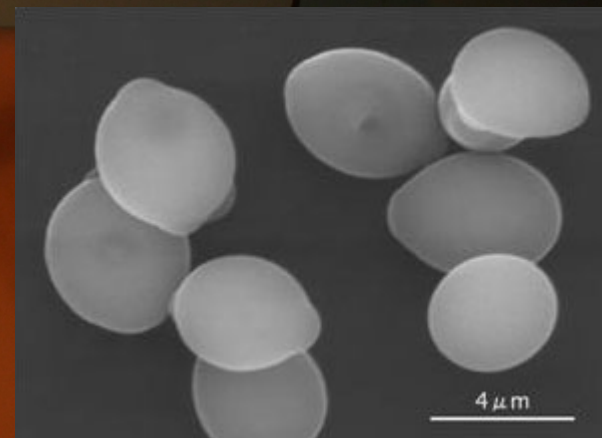
不均一核生成：割り箸から泡が出てくる



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CO₂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



上槽により、
清酒が得られる



背景にある、理論とは何か

2017/5/23

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

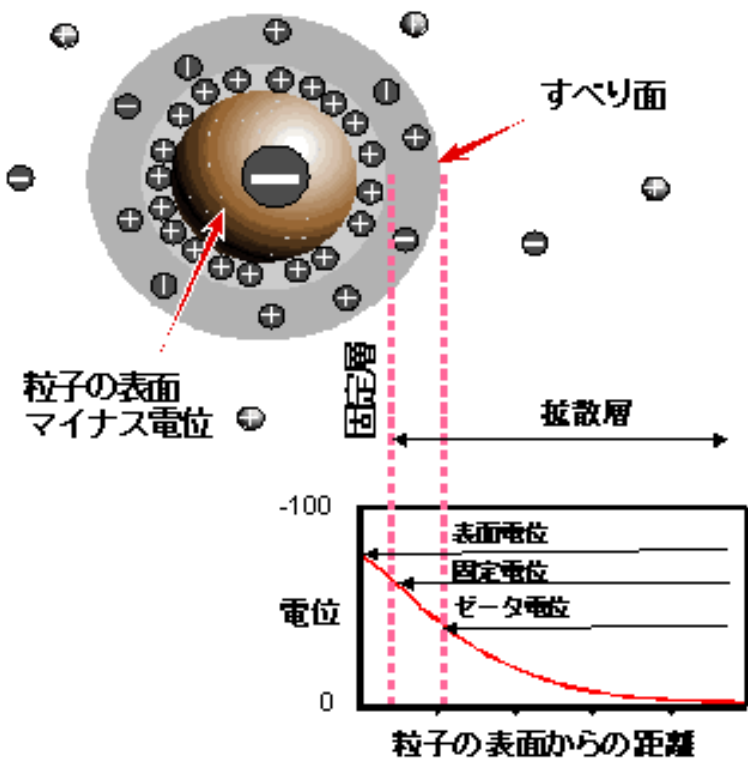


図2 ゼータ電位とすべり面

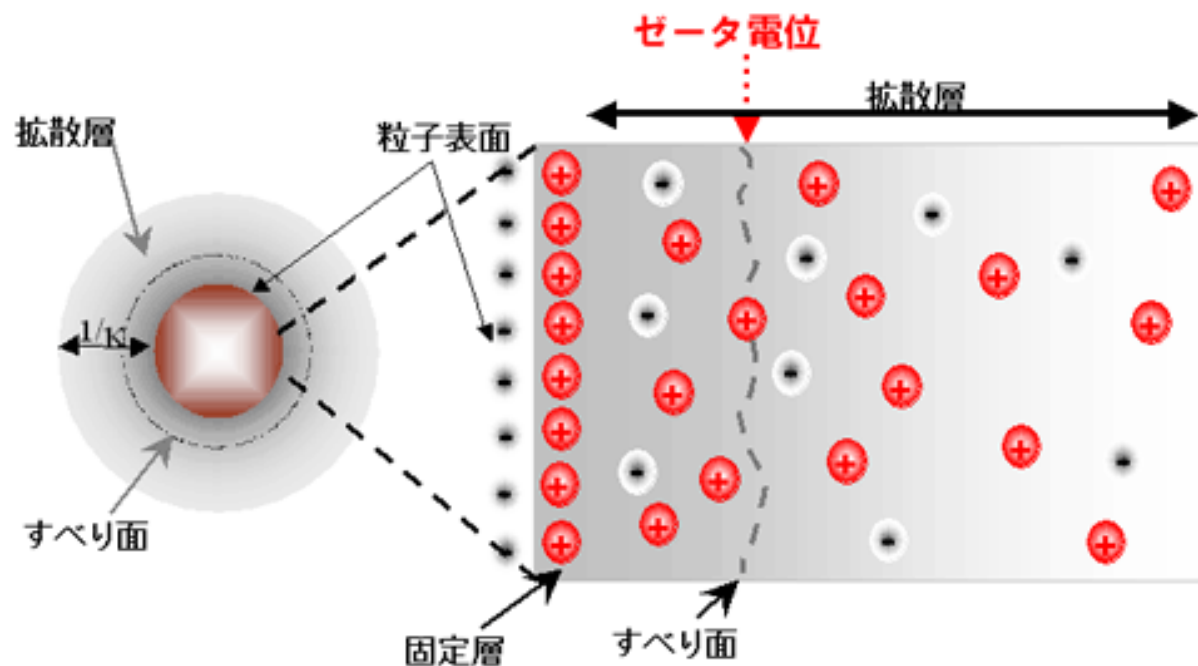
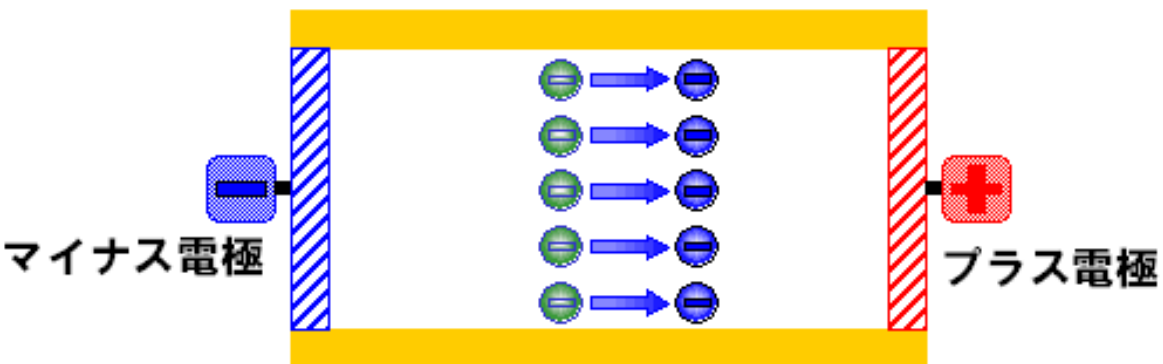


図6 電気泳動



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)

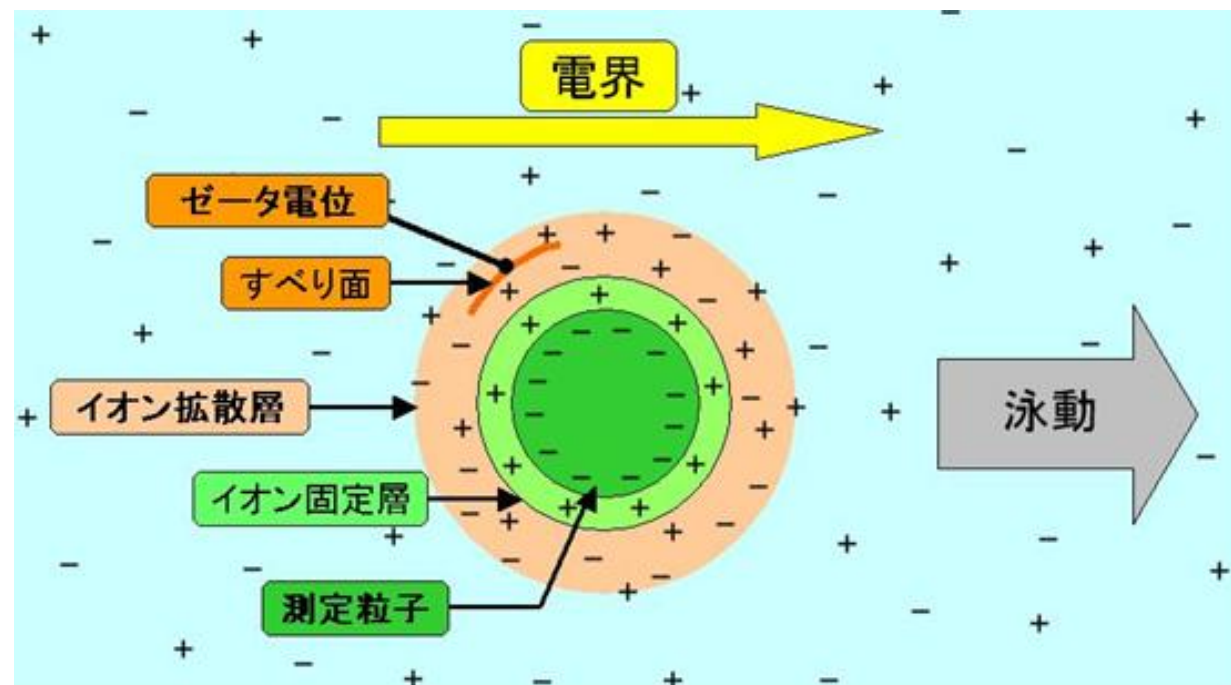
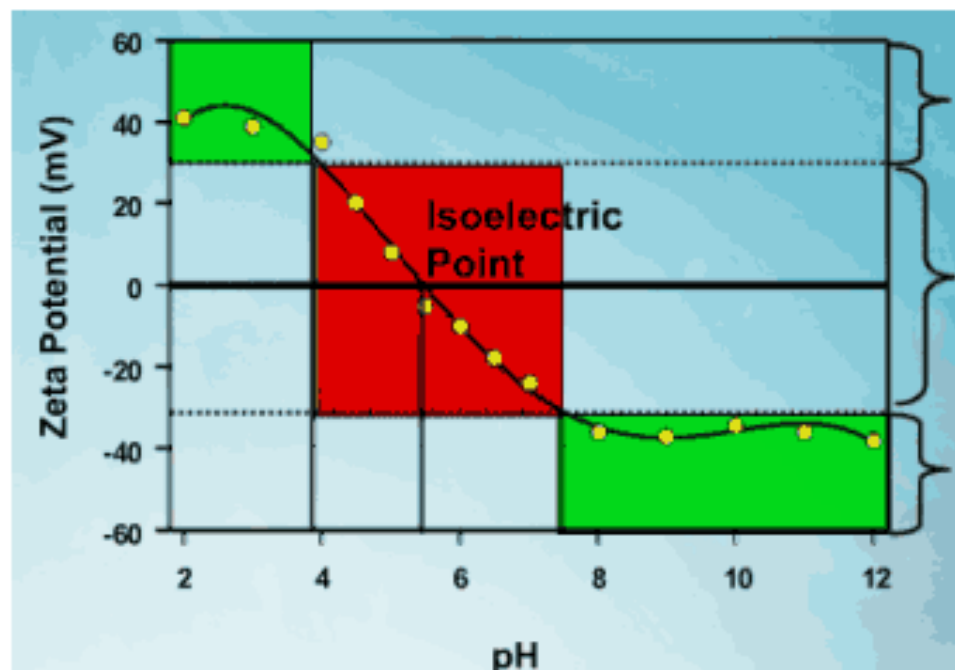


図4 ゼータ電位とpH

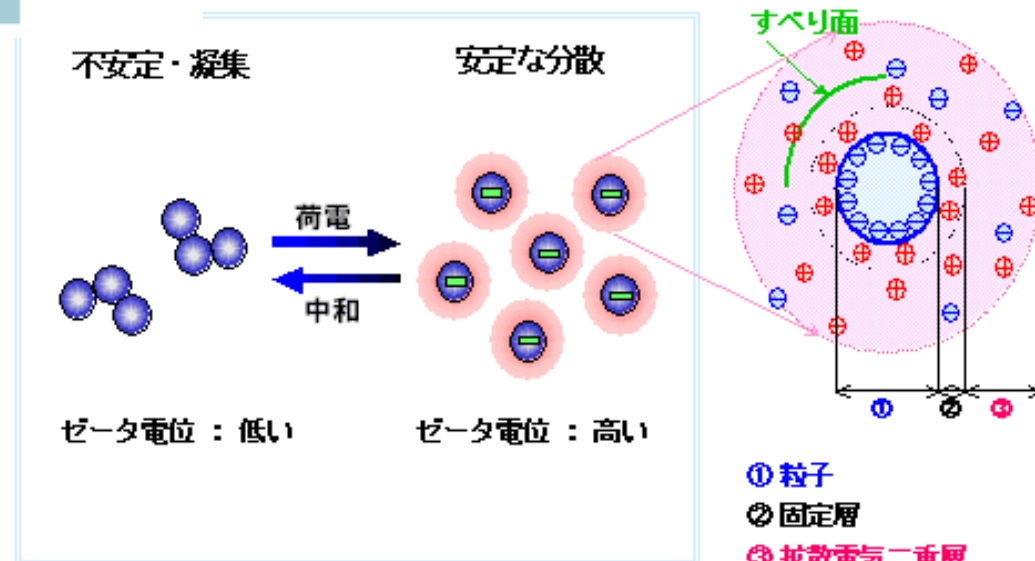


安定

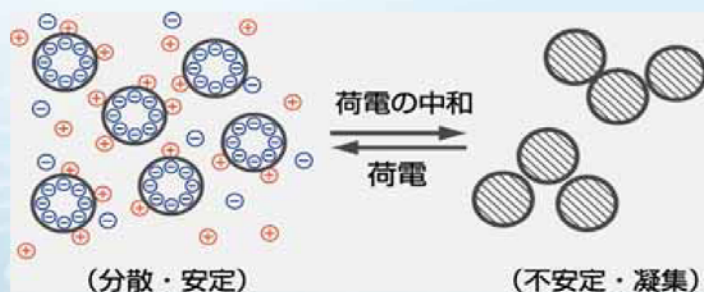
不安定

安定

図3 ゼータ電位と分散



ゼータ電位で何がわかるのか

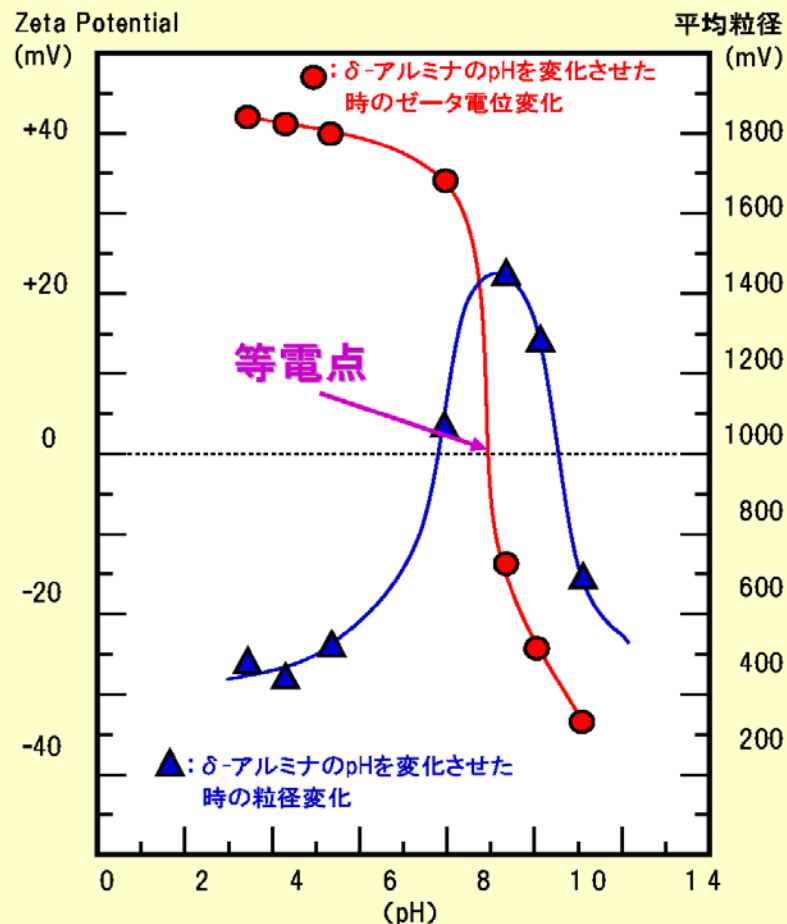


ゼータ電位の絶対値が大きいと分散性は良く、小さいと不安定で凝集しやすい。

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。

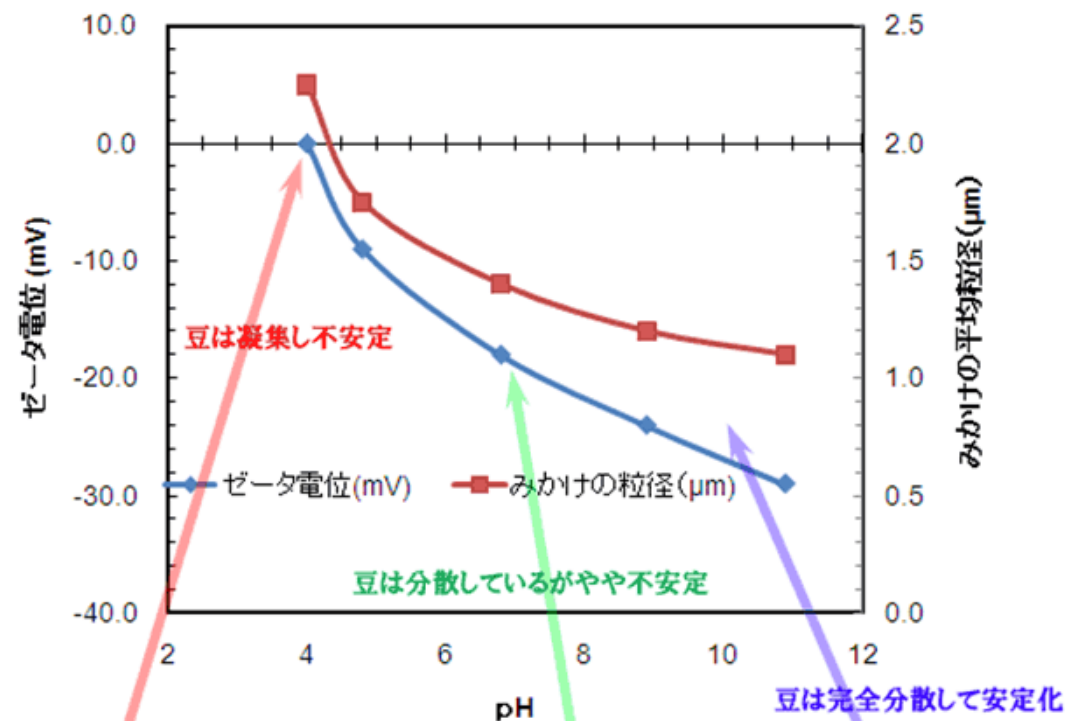
粒径測定をおこなうと、ゼータ電位の絶対値が大きいpH領域では平均粒径は小さく、等電点付近では凝集して平均粒径が大きくなっている。

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

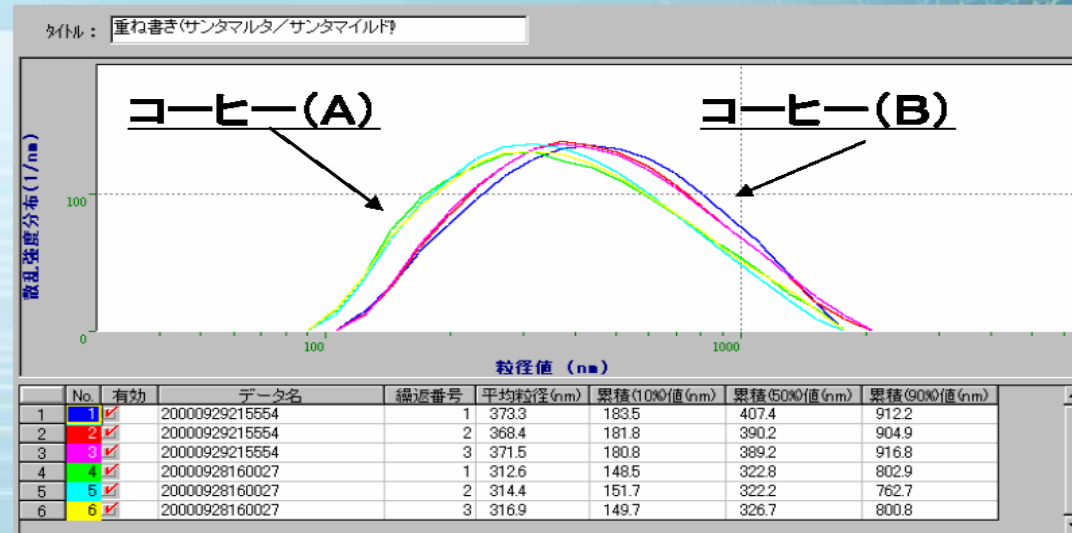
コーヒー飲料のコーヒー豆粒子のゼータ電位の特性



コーヒー飲料（製品比較）



A社
コーヒー(A)



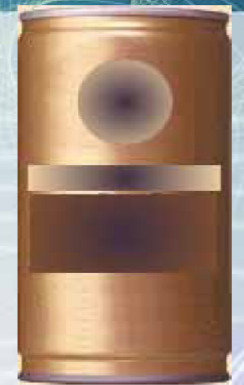
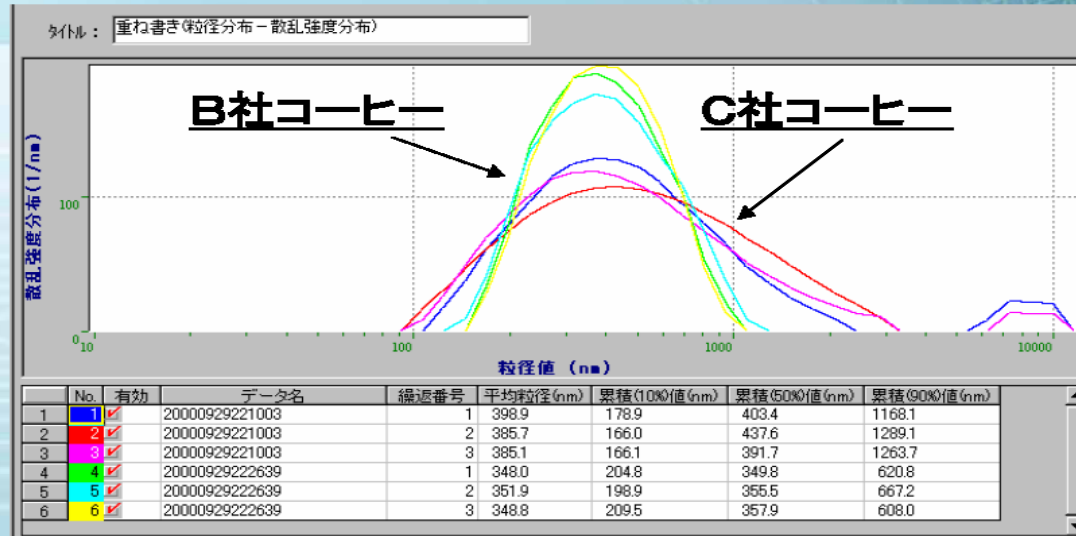
A社
コーヒー(B)



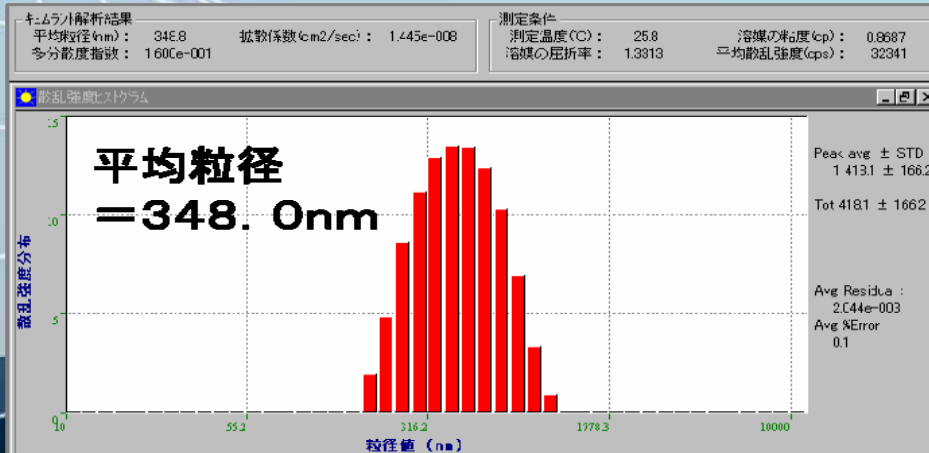
コーヒー飲料 (U社、S社比較)



**B社
コーヒー**



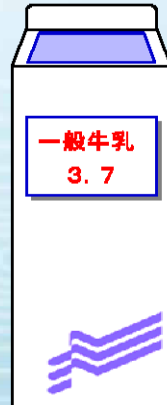
**C社
コーヒー**



各種牛乳の粒径分布比較

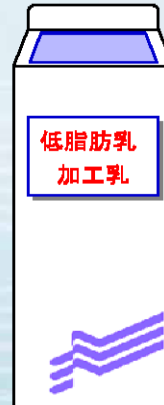
①一般的な牛乳

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。



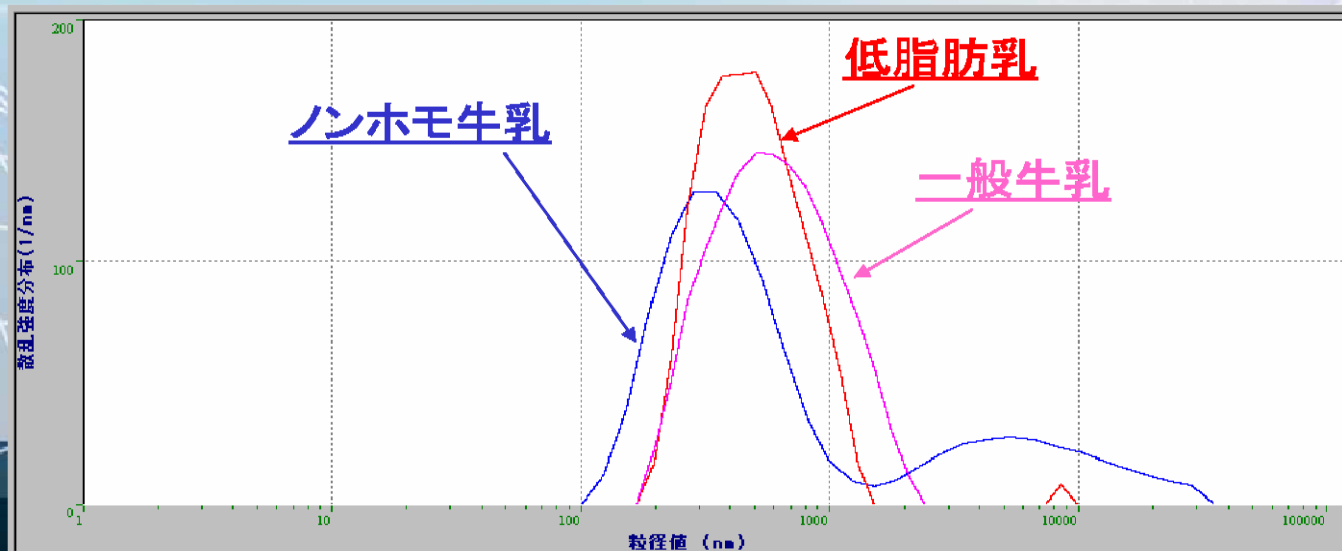
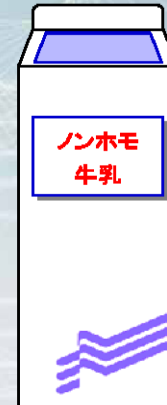
②低脂肪牛乳

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。



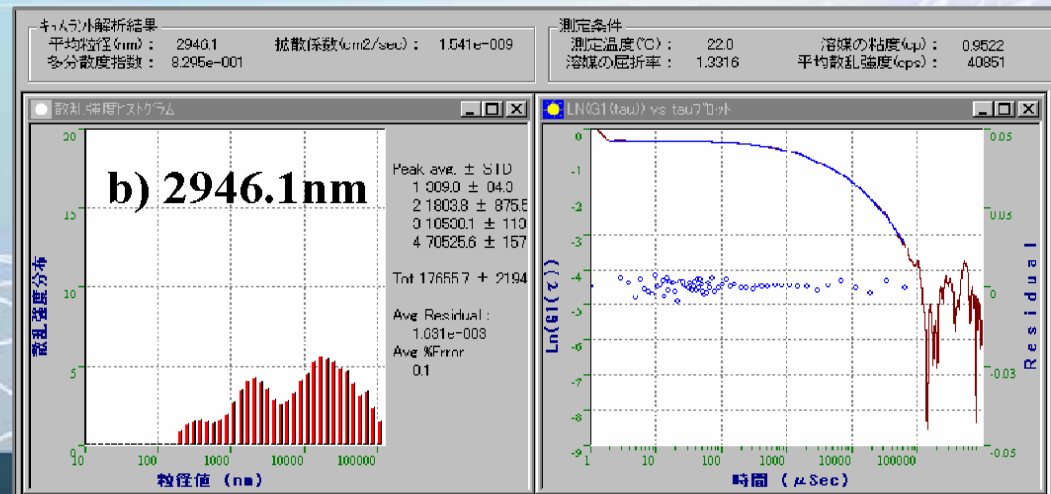
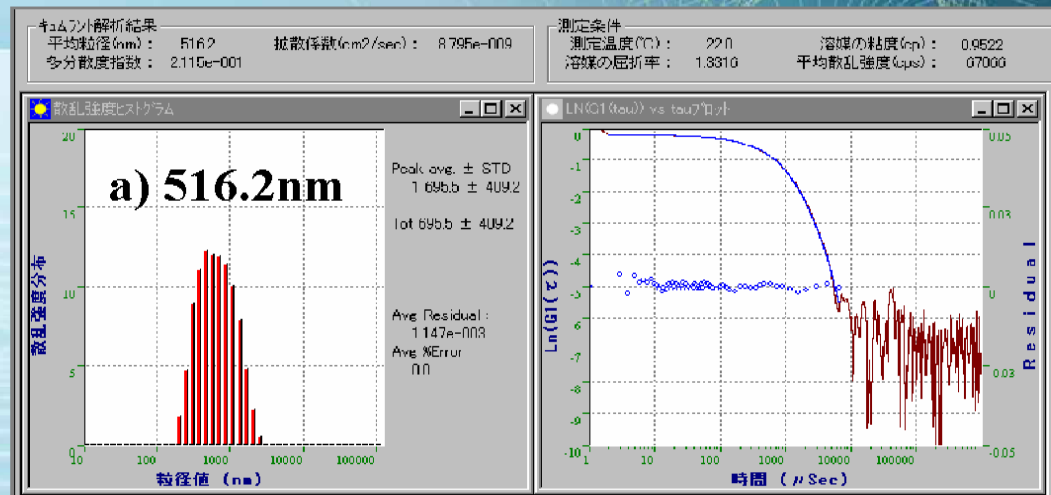
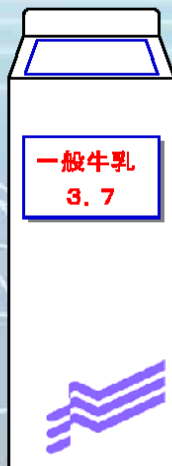
③ノンホモ牛乳

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。



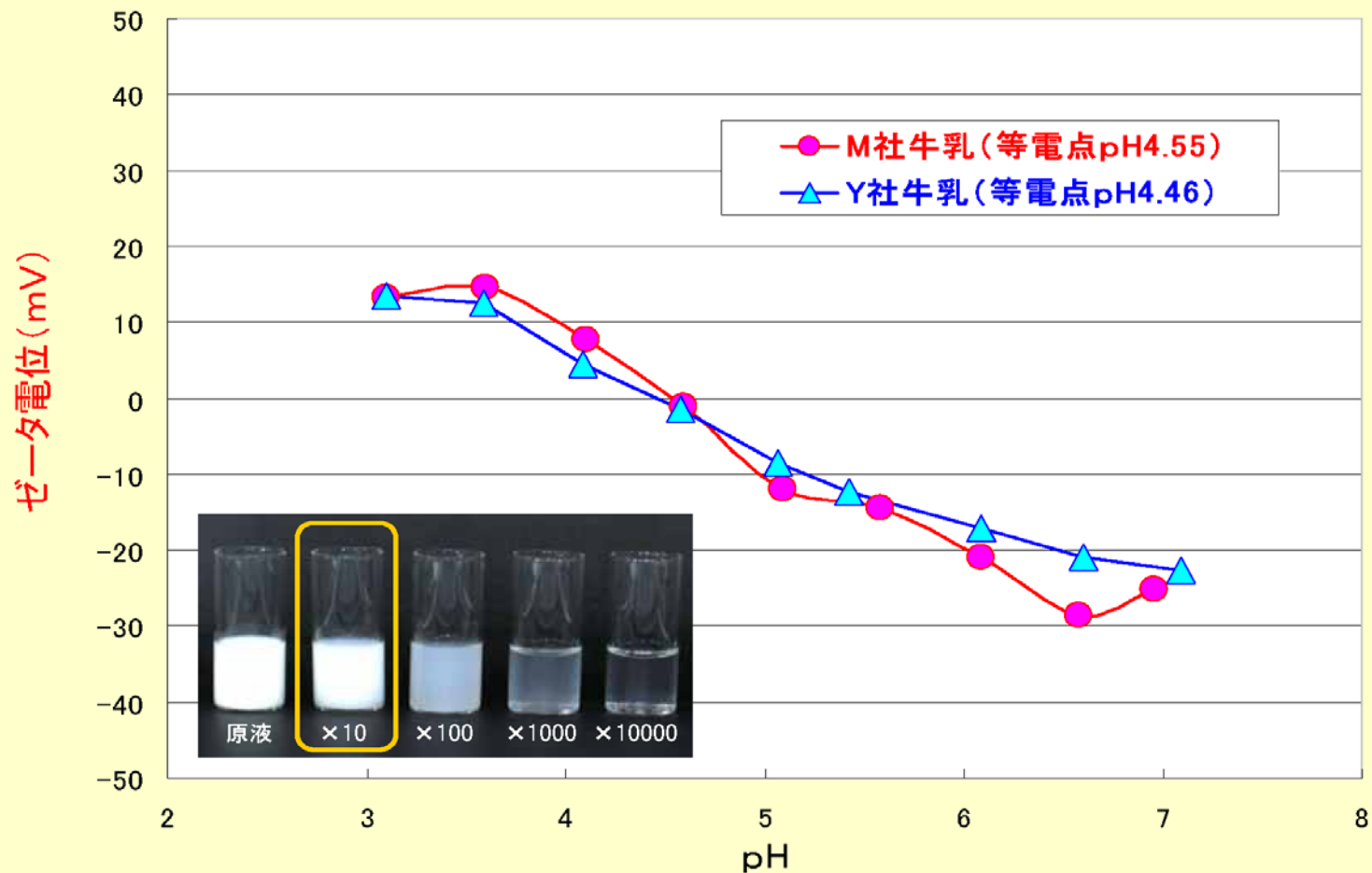
一般牛乳のクリーミング変化

- 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



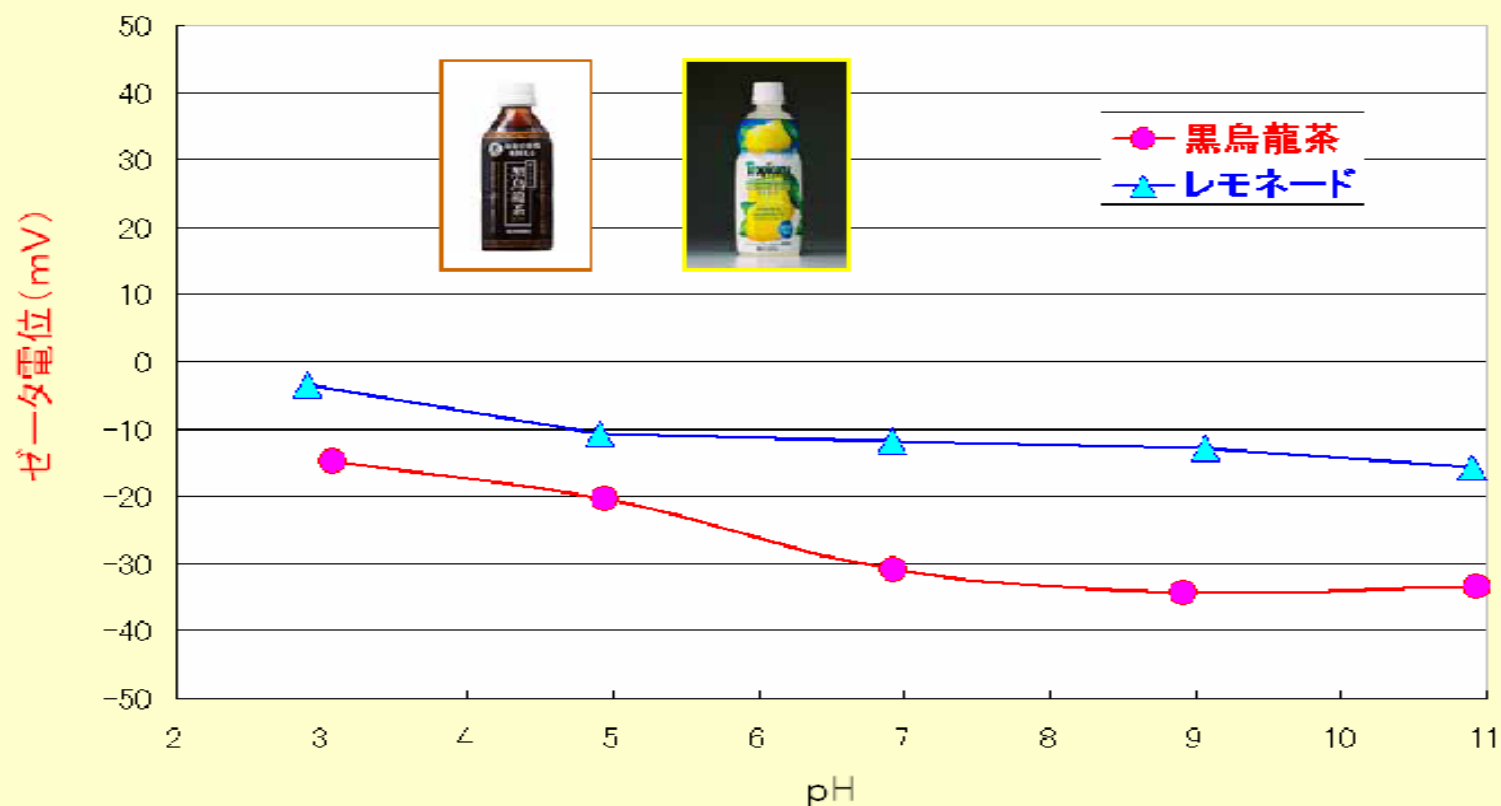
牛乳(10倍希釈)のpHタイトレーション

牛乳のゼータ電位のpH依存性



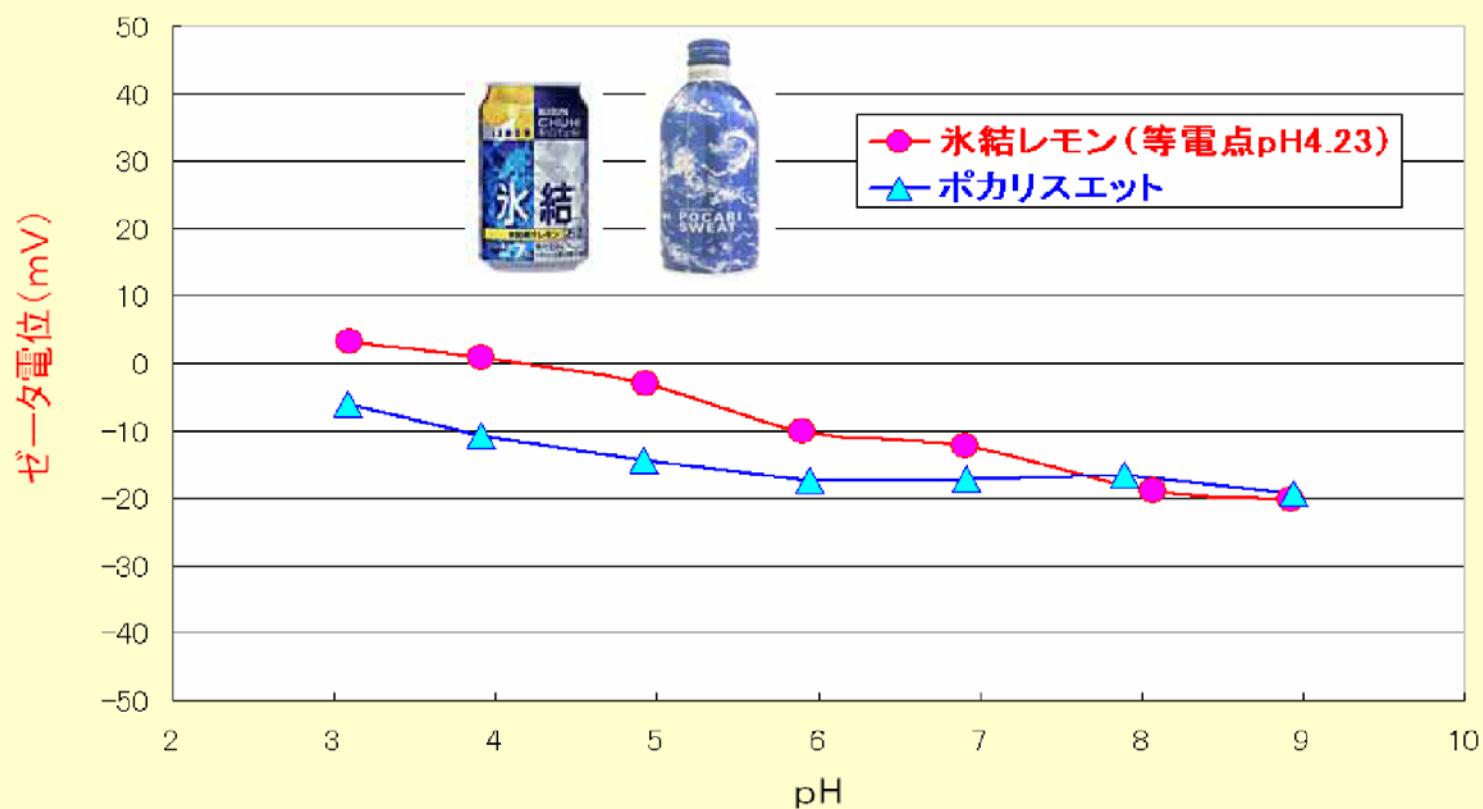
烏龍茶と清涼飲料のpHタイトレーション

烏龍茶とレモネードのゼータ電位のpH依存性

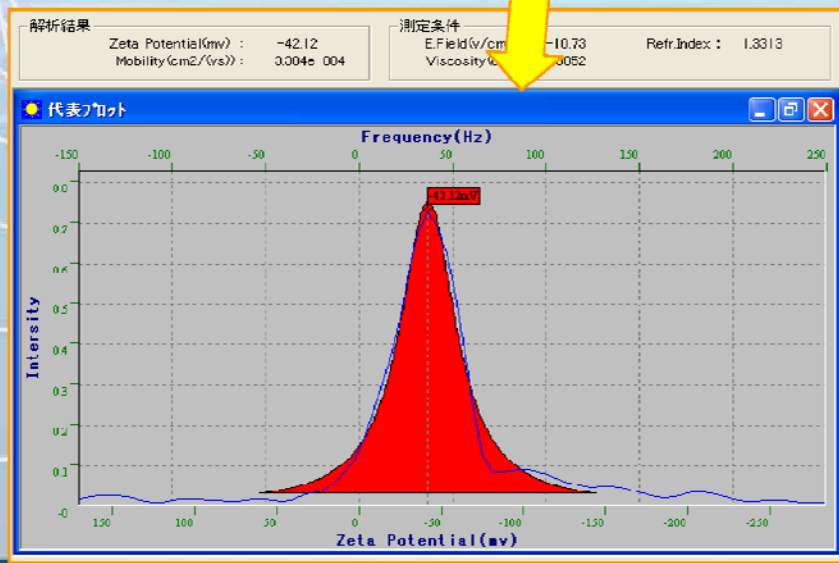


氷結レモンとポカリスエットのpHタイトレーション

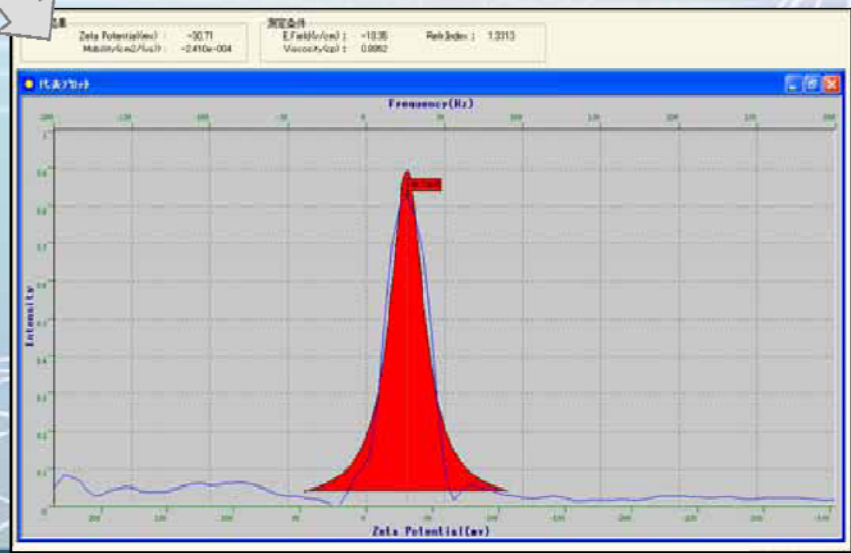
氷結レモンとポカリスエットのゼータ電位のpH依存性



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

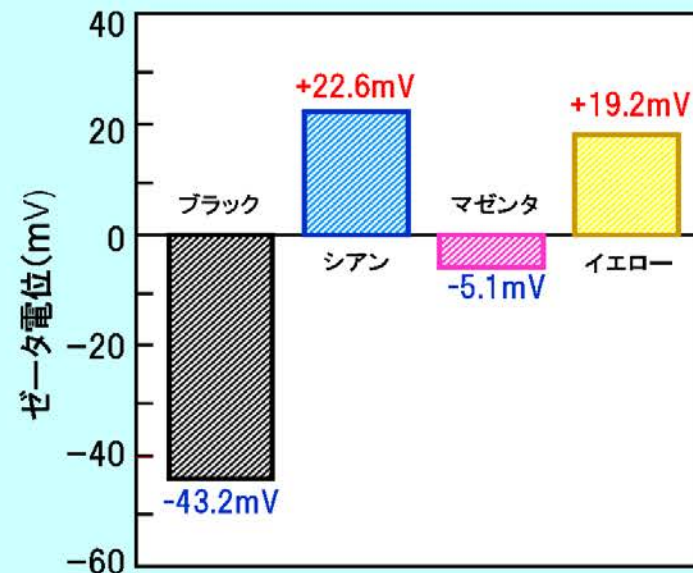
2)分散した状態を保つことが重要



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

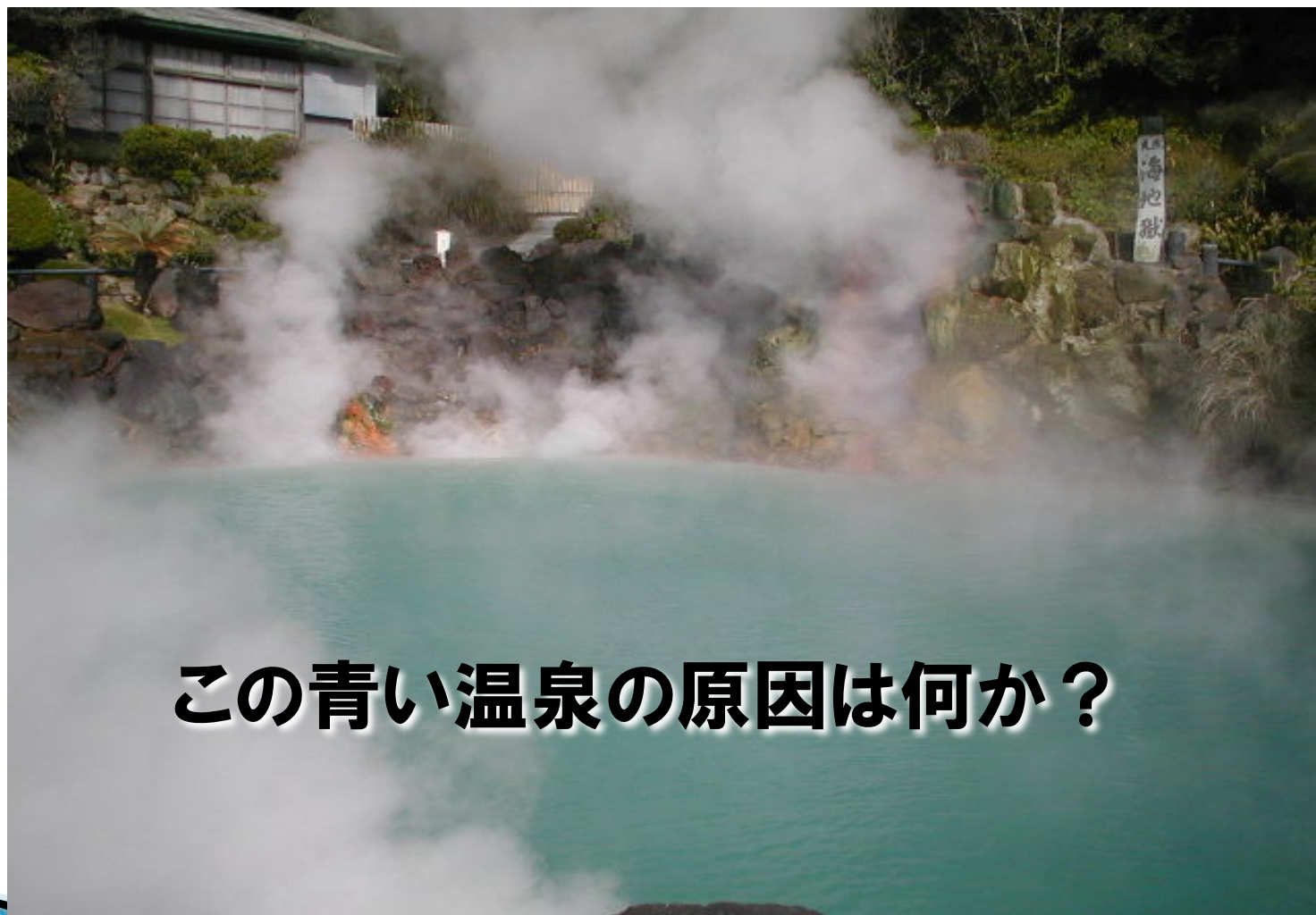
製品寿命、品質向上のための条件検討

各色の有機顔料のゼータ電位



身の回りのコロイド 温泉

別府・海地獄



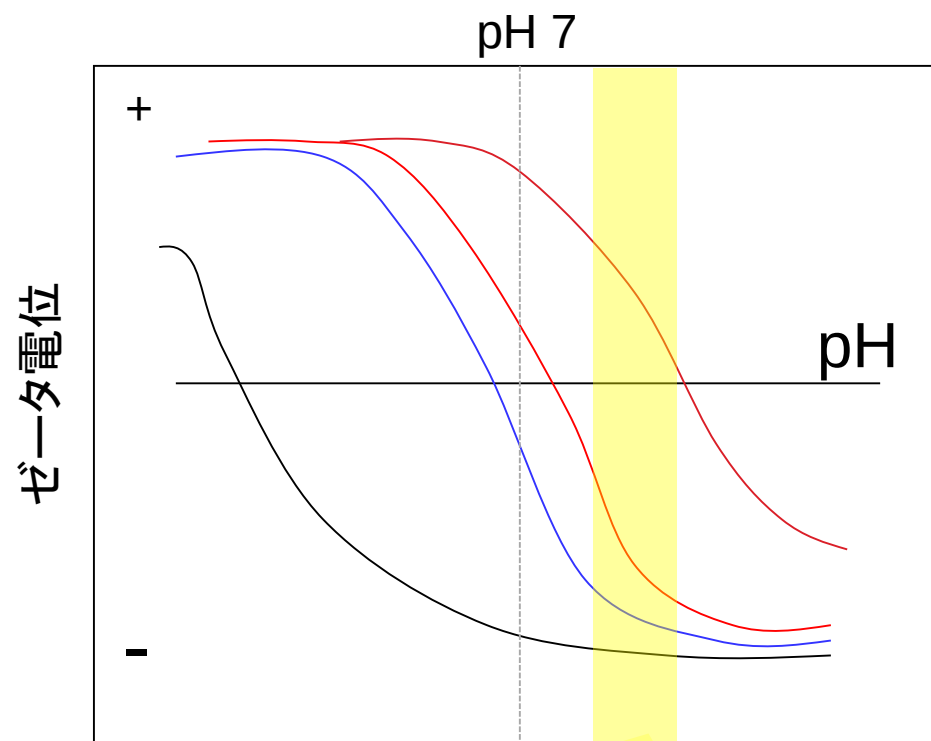
この青い温泉の原因は何か？

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

等電点とはゼータ電位が 0 (ゼロ)になるpH

▶ 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



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。



嬉野温泉豆腐の秘密

52

▣ 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

53

- 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

54

- 豆腐を作るといふか、固めるときにつかう、にがりの主成分は、塩化マグネシウムで少し硫酸マグネシウムなどが入っている。
- マグネシウムやカルシウムは、塩水の主成分のナトリウムと違って、イオンとしては、2価の陽イオンとなって溶けている。
- 硫酸マグネシウムの硫酸イオンは2価の陰イオンだ。
- 一般に物質が凝集をおこすときに、あるトリガー（引き金）があって起こる。
- これを急速凝集といい、そのトリガーになるのが電解質イオン、すなわち塩なのだ。
- 塩化ナトリウムとか、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウムなどが該当する。
- この急速凝集速度は、Schulze-Hardyの理論で説明できると言われている。

豆腐

55

- これは、一定時間内に凝集沈殿を起こすのに必要な1価、2価、3価の最低対イオン濃度を C_1 , C_2 , C_3 とすると、同じ凝集を得るための濃度は1価よりも、2価、3価の方が圧倒的に有利で、その濃度比は、 $1/C_1:1/C_2:1/C_3=100:1.6:0.3$ となることが実験的に得られているのだ。
- つまり、イオンの価数の6乗に反比例して凝集するというわけ。
- ナトリウムイオンよりもマグネシウムイオンの方が同じ濃度でも6乗倍、つまり、64倍凝集させる力があるということなのだ！
- 人工にがりの方が天然にがりよりも、硫酸マグネシウム濃度が大きい理由は、1価の塩化物イオン Cl よりも2価の硫酸イオンの方がナトリウムとマグネシウムイオンの関係と同じように、64倍凝集させる力が強いということに依っている。

豆腐

56

- 豆腐は豆乳のタンパク質の一部を熱等で変質させたあと、急速凝集させたものであり、プリンやゼリー、ヨーグルトとともにコロイドのひとつとなる。
- その豆腐では、大豆の粉碎後、懸濁液を熱処理し、濾過して、豆乳を作るが、この段階で、タンパク質が変性して、タンパク質表面が活性になり、このとき、界面活性剤のタンパク質によって、泡が多くでる現象がある。ここに凝集剤として、にがりを加えるわけだ。

嬉野温泉の成分

57

- 嬉野温泉は、ナトリウム-炭酸水素塩・塩化物泉で、昔でいうと、重曹泉に近い。
- 弱アルカリ泉（pH7.5-8.5）ナトリウム含有量：試料1kg中400-500mg程度。
- また、カルシウムやマグネシウムの量が少ないため、豆腐をpHの作用で溶かす。
- カルシウムやマグネシウムは、豆腐を凝固させる方向に働くため、これらの含有量が少ない方がいい。
- また、これは一般に言われるような、タンパク質を分解しているわけではなく、「分散」という物理化学現象。

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
- 一度核ができたなら、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

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



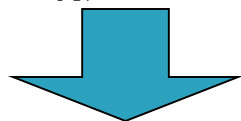
シリカコロイドの凝集・沈殿

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

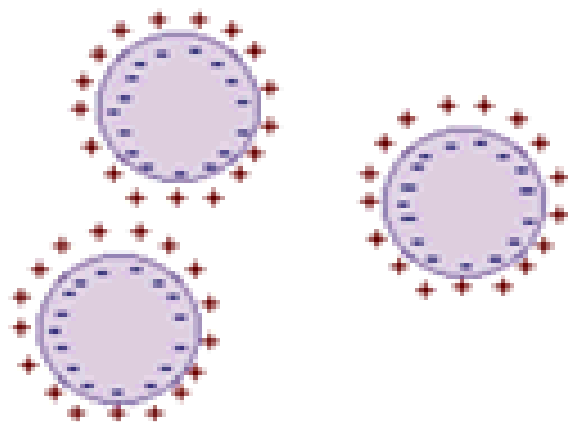


なぜ、コーヒーの乳脂肪は浮上したか？

- ▶ 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

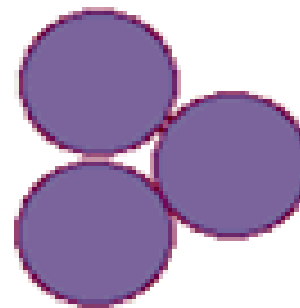


安定・分散

荷電の中和



荷電



不安定・凝集

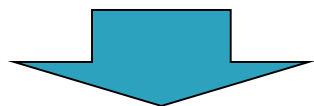
分散と凝集

▶ 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

凝集

- van der Waals力による相互作用

▶ 分散

分散

- 静電的反発力



- 粒子表面の電位による反発

分散と凝集（速度論的考察）

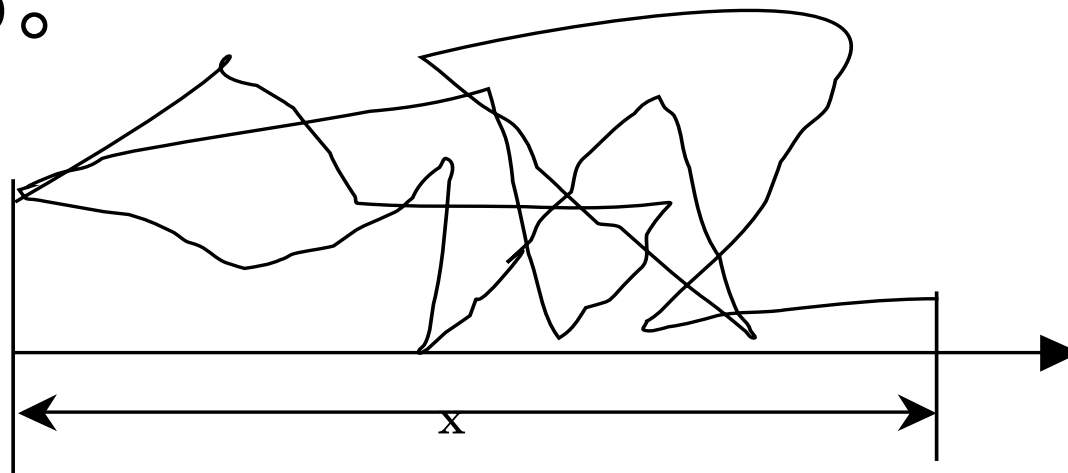
- ▶ 分散するためには
 - 平衡的に分散条件にあること
 - 速度論的に分散条件にあること



- 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、Stoks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

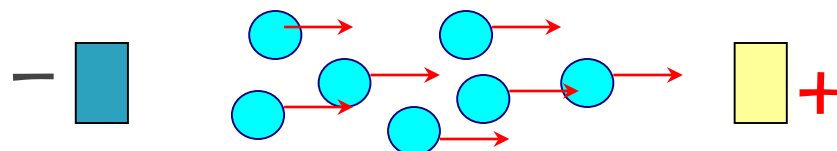
- コロイド同士の衝突 ← 熱運動と衝突確率

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

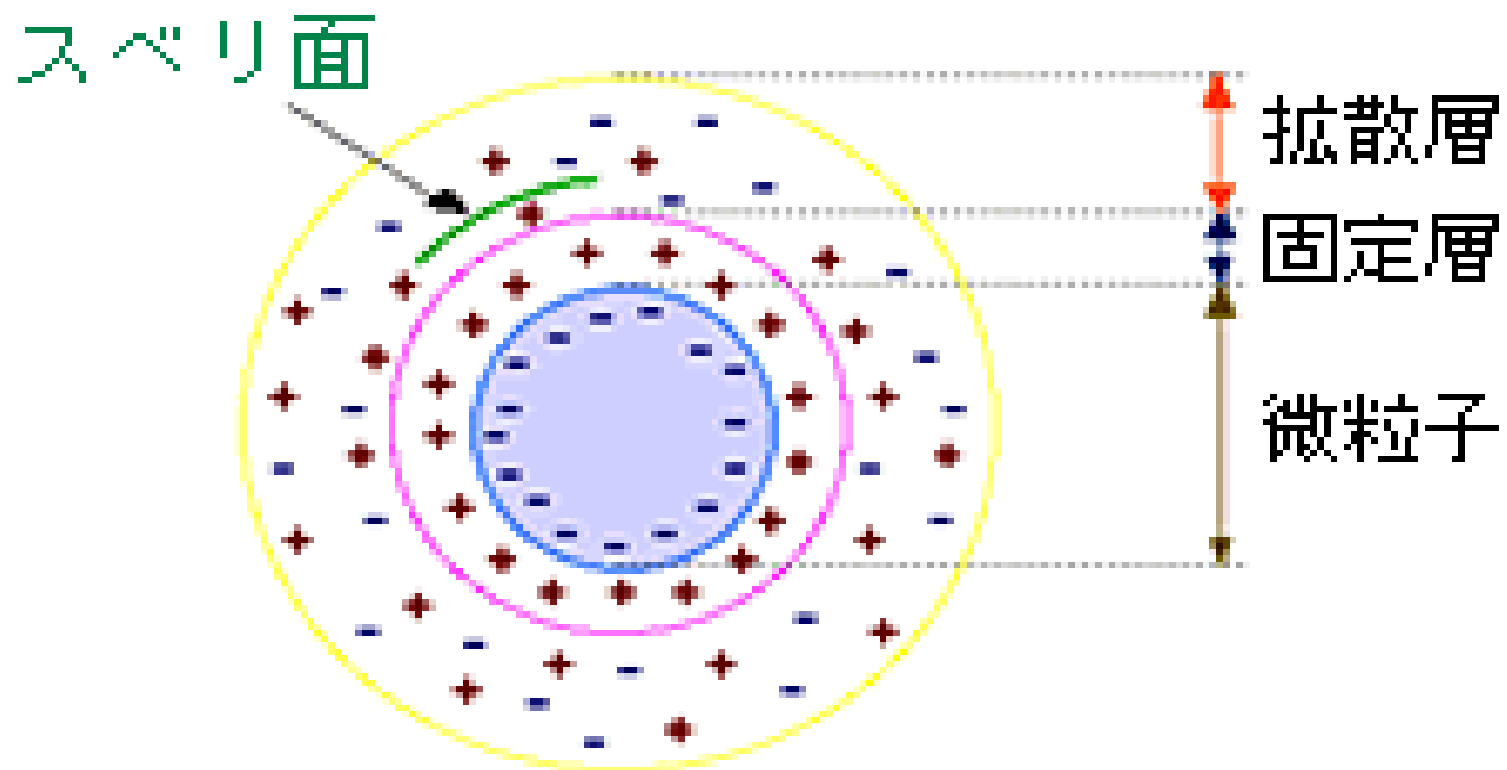
電気泳動

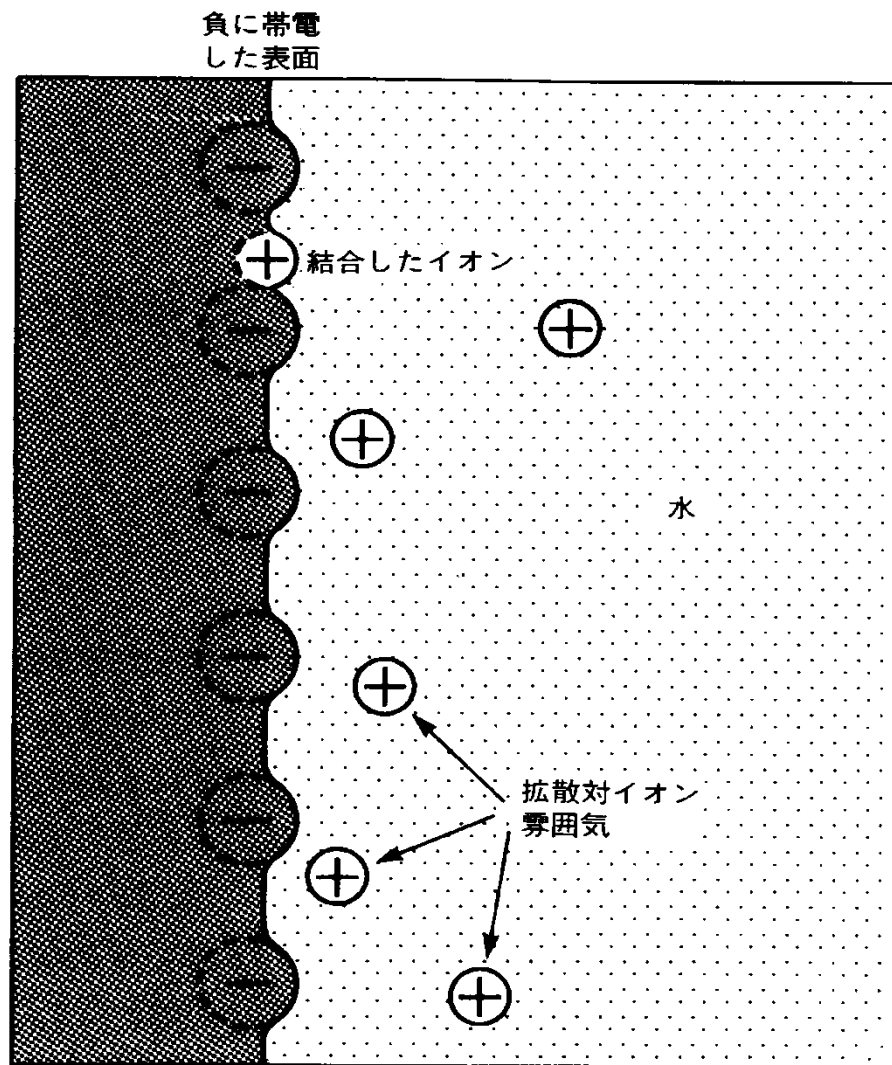
- ▶ 電気泳動というのは、電気を帯びた分子（イオン）が、電圧によって動く現象のこと



- ▶ 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)

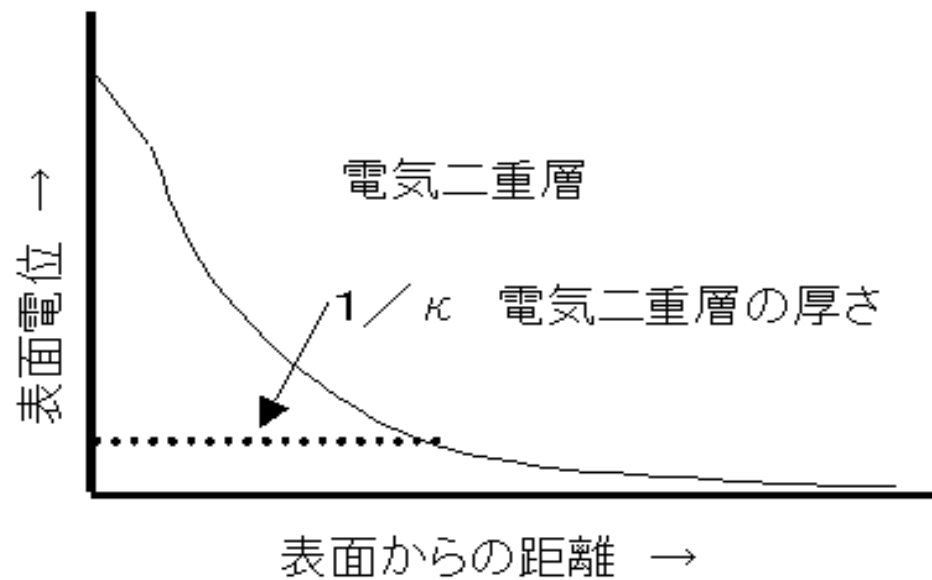


図 表面に結合したイオンは、固く結びついているのではなく、溶液中の別のイオンと入れ替わることができる。表面上に存在する寿命は 10^{-9} s のように短い場合もあれば、何時間もの長さの場合もある。

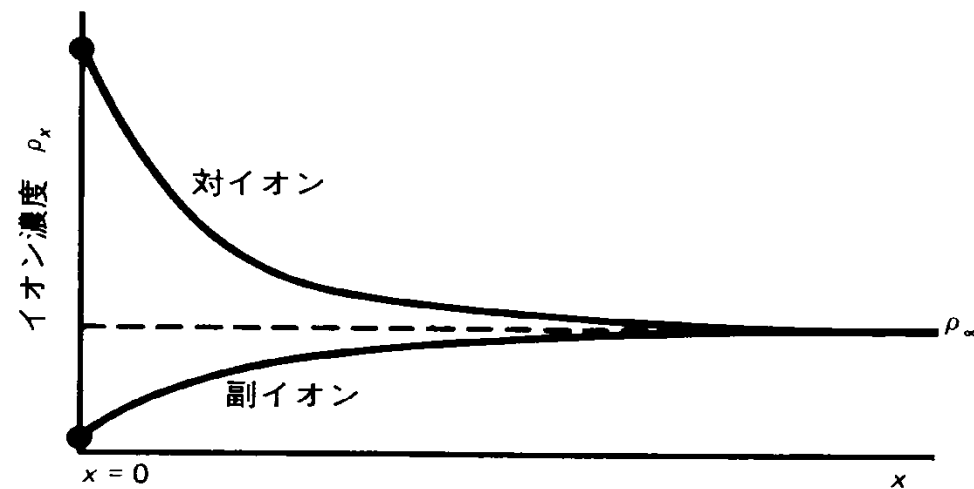
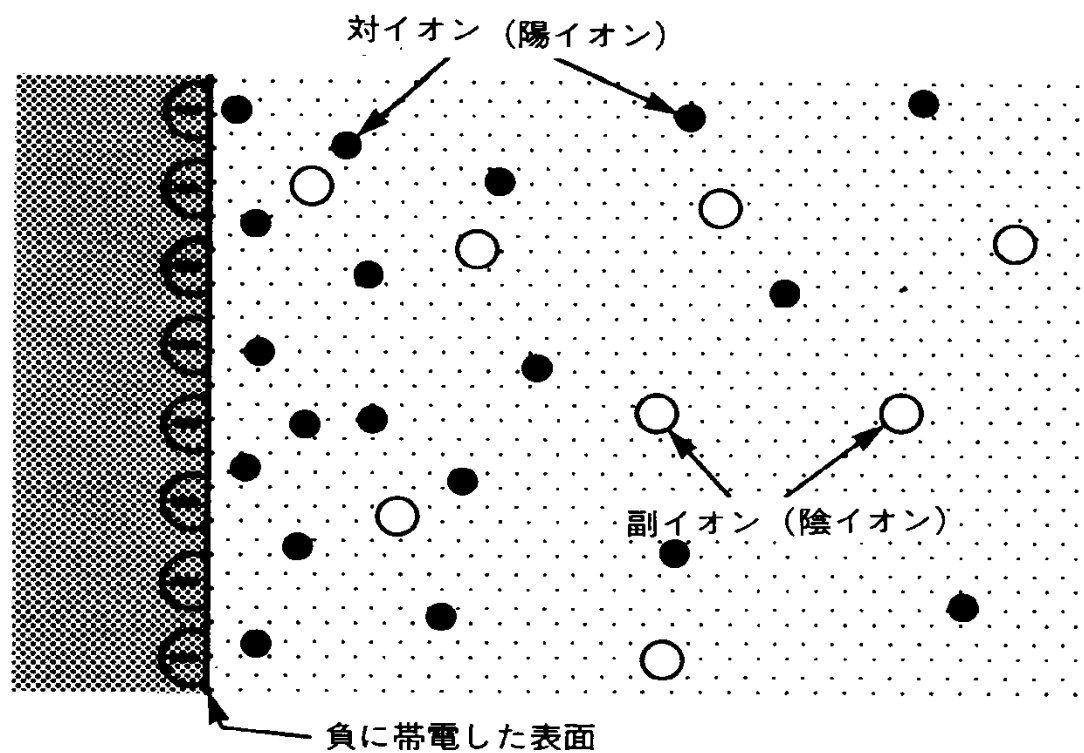


図 帯電表面近くでは、対イオン（表面電荷と逆符号の電荷）が蓄積し、一方副イオンは不足する。下のグラフは1-1 電解質の場合である。ここで、 ρ_∞ はバルク濃度である。