

*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@tagen.tohoku.ac.jp](mailto:mura@tagen.tohoku.ac.jp)

多元物質科学研究所 村松淳司

## 二者択一の考え方

科学的解析の最も大切な考え方は、

(1) シンプルに考えること

できるだけ単純化する

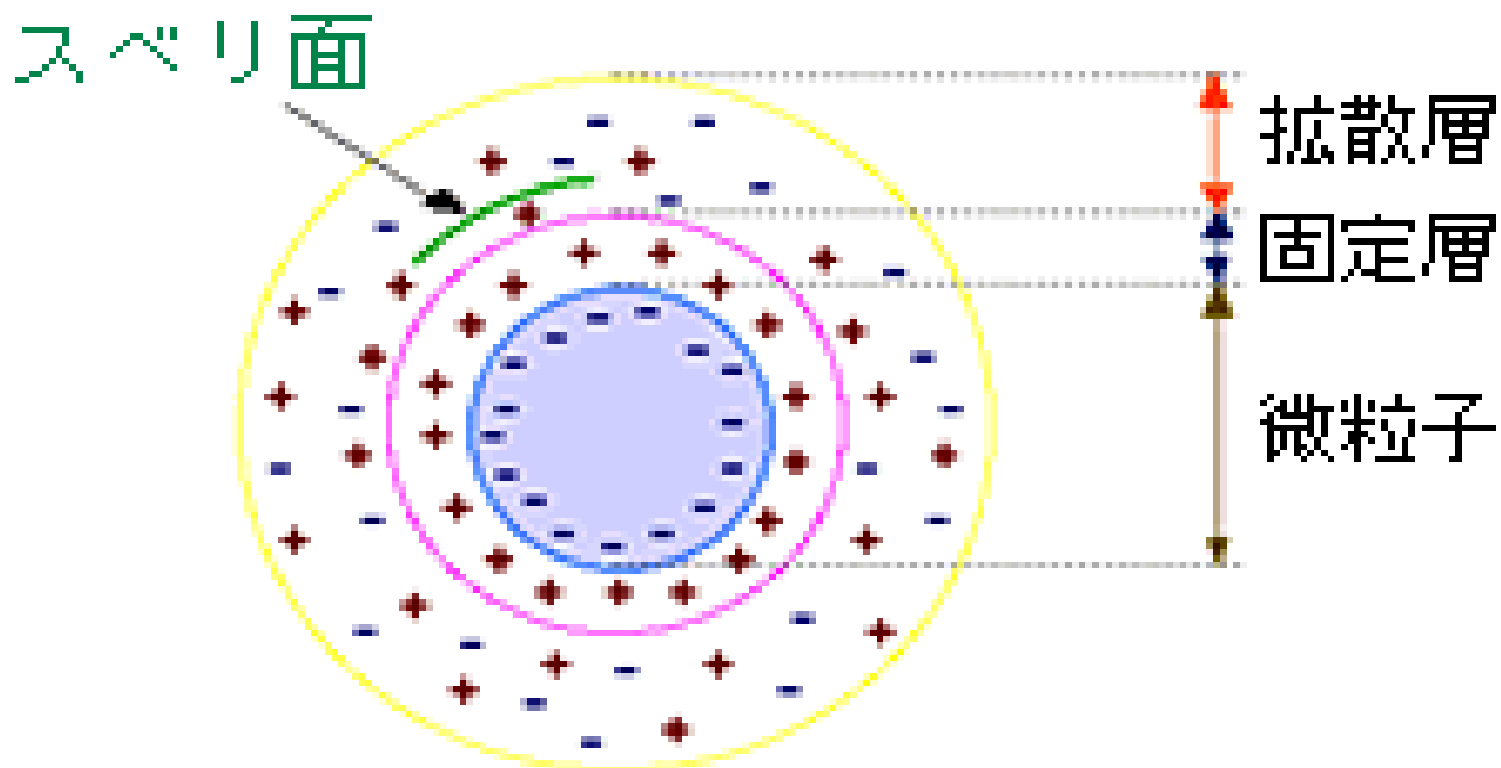
(2) 二者択一問題に持ち込むこと

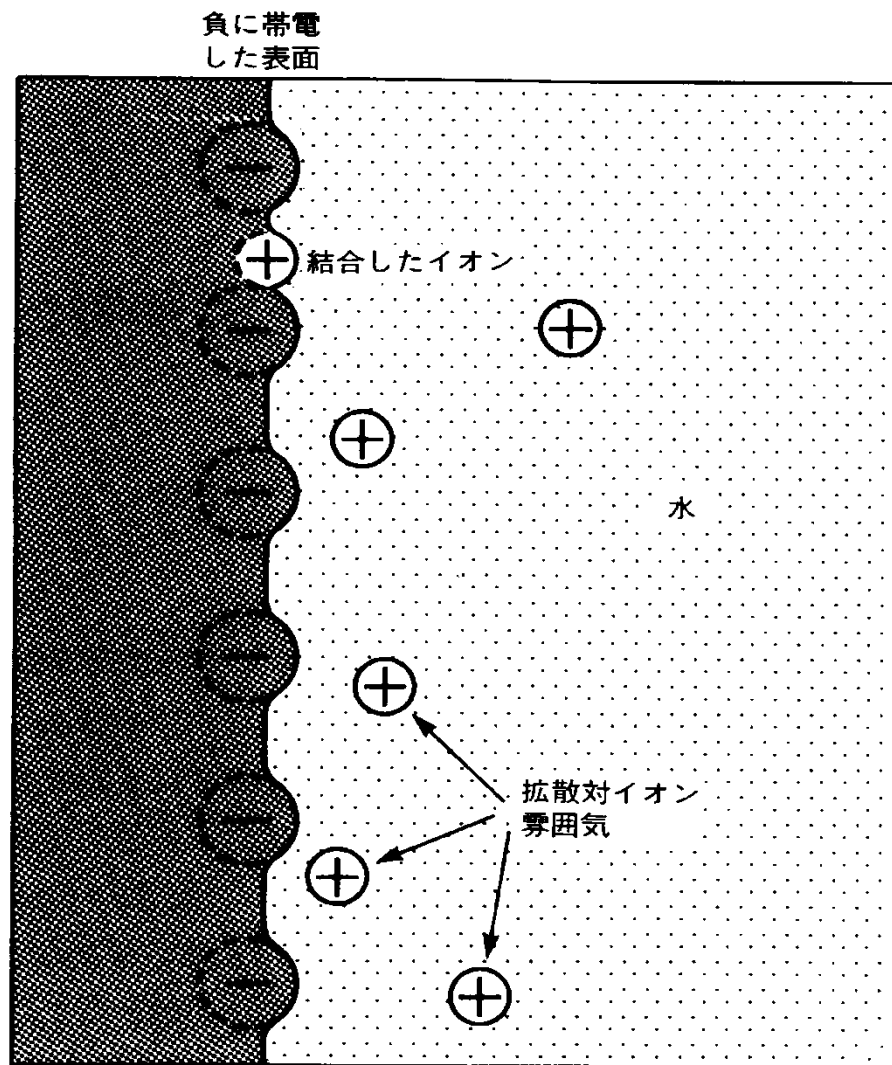
AかBか, あるいは両方の複合系か.

(3) 2者のうち, 難しい方から攻める

解決が困難な方から攻める

# 表面電荷





### 表面電位(静電的反発力の源)

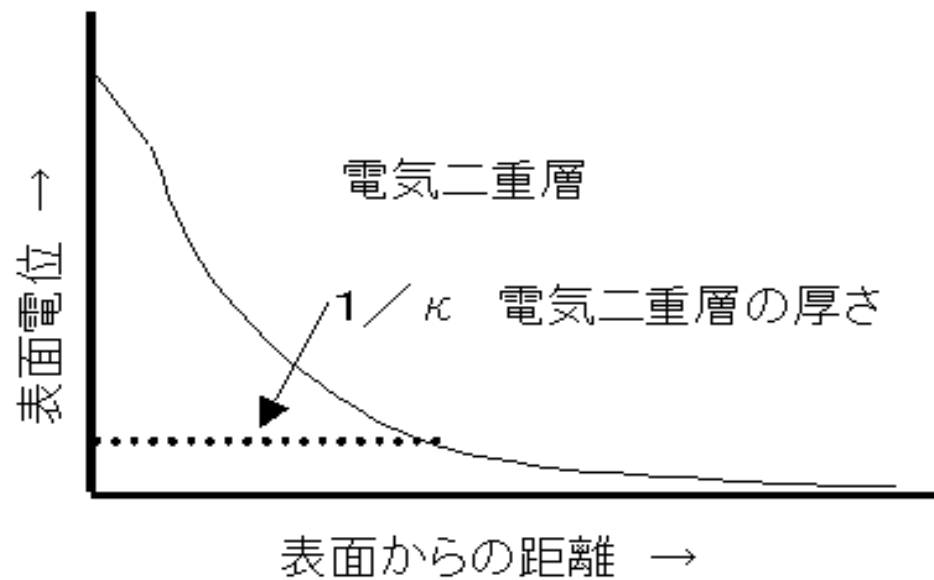


図 表面に結合したイオンは、固く結びついているのではなく、溶液中の別のイオンと入れ替わることができる。表面上に存在する寿命は  $10^{-9}$  s のように短い場合もあれば、何時間もの長さの場合もある。

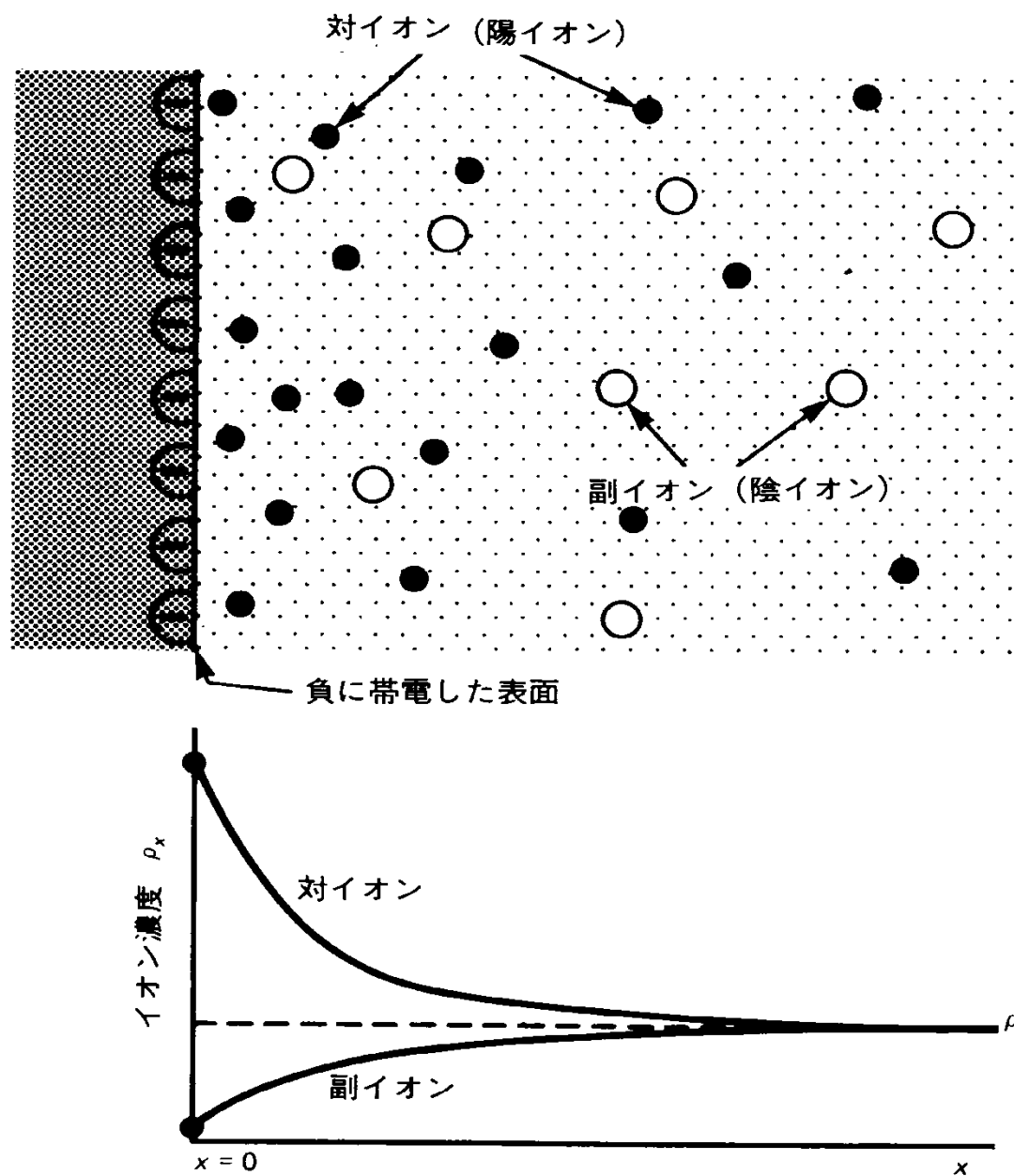
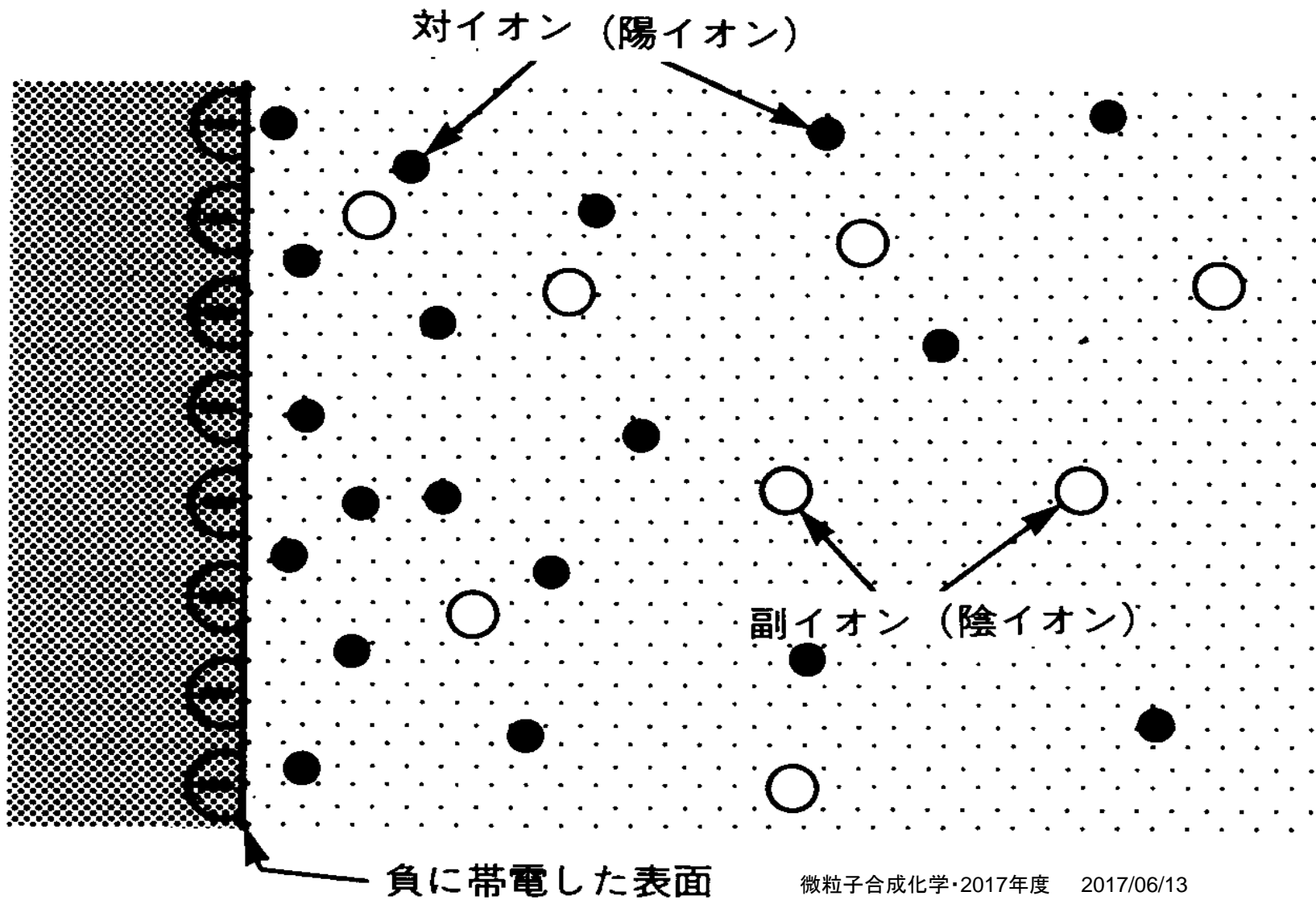
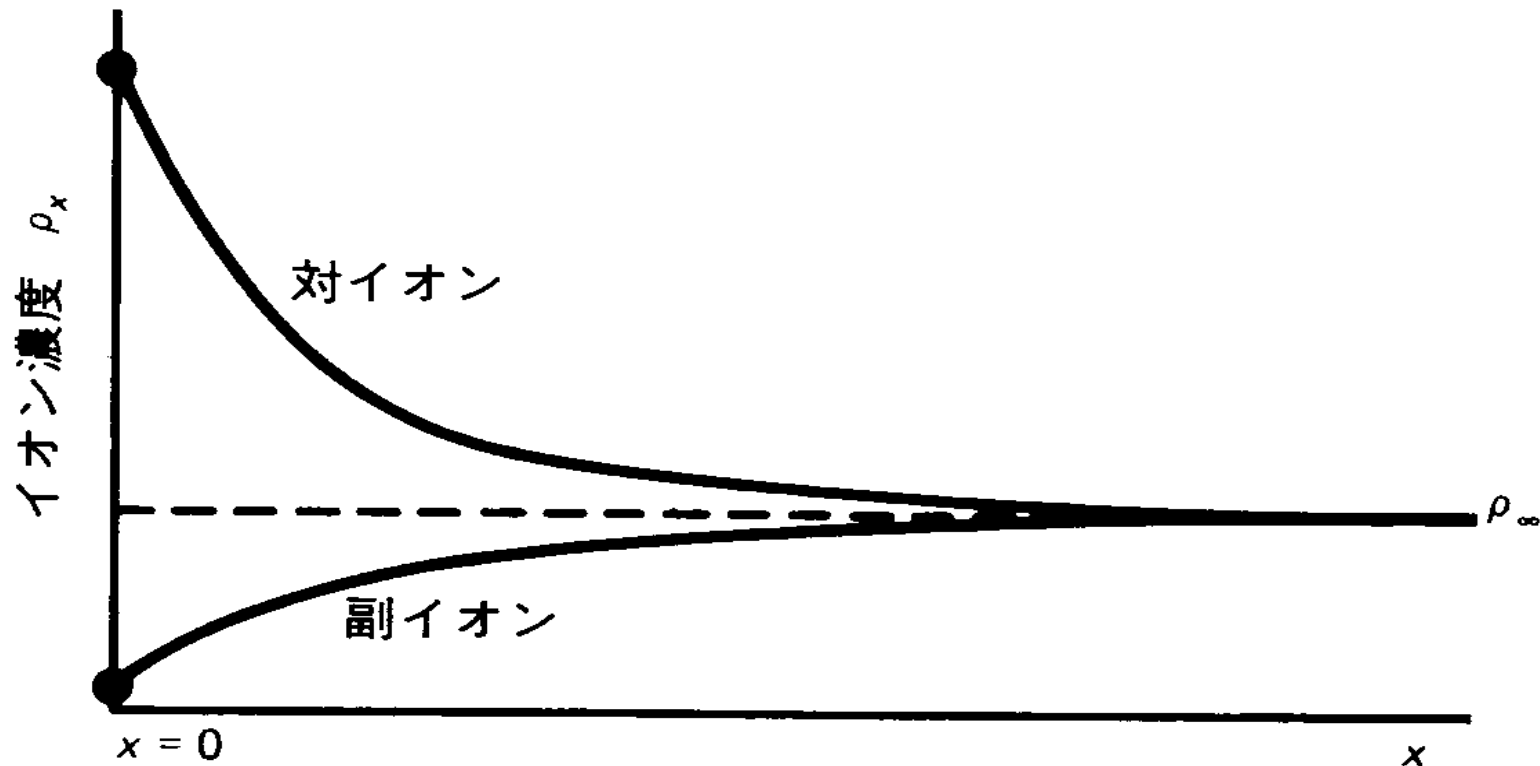


図 帯電表面近くでは、対イオン（表面電荷と逆符号の電荷）が蓄積し、一方副イオンは不足する。下のグラフは1-1電解質の場合である。ここで、 $\rho_\infty$ はバルク濃度である。





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、 $\rho_\infty$ はバルク濃度である。

# 分散と凝集 DLVO理論へ

Derjaguin, Landau, Verway, Overbeek

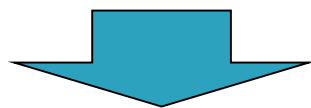
B.V.Derjaguin and L.Landau;Acta Physicochim.,URSS, 14, 633 (1941).

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



# 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

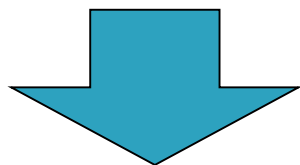
凝集

- 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

考え方

- ▶ van der Waals力による相互作用
- ▶ 静電的反発力

$$V_{\text{total}} = V_{\text{H}} + V_{\text{el}}$$

$V_{\text{H}}$  : van der Waals力による相互作用エネルギー

$V_{\text{el}}$  : 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

$$V_{\text{total}} = V_{\text{H}} + V_{\text{el}}$$

$V_{\text{H}}$  : van der Waals力による相互作用エネルギー

$V_{\text{el}}$  : 静電的反発力による相互作用エネルギー

$V_{\text{total}}$  が正  $\rightarrow$  粒子は分散

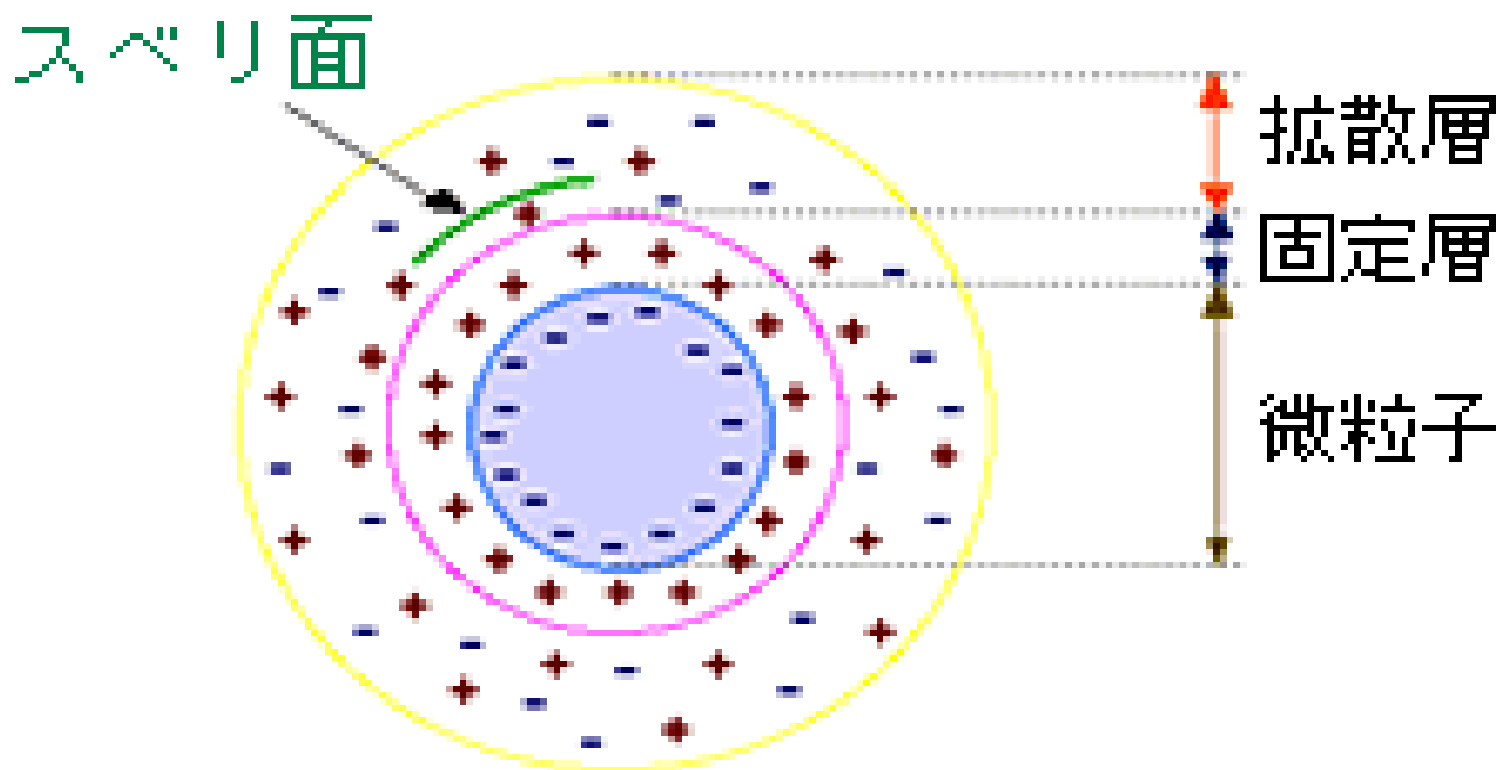
$V_{\text{total}}$  が負  $\rightarrow$  粒子は凝集

# 静電的反発力

# 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



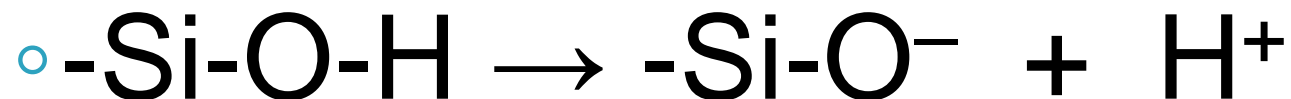
# 粒子表面の電荷

- ▶ 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



- 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

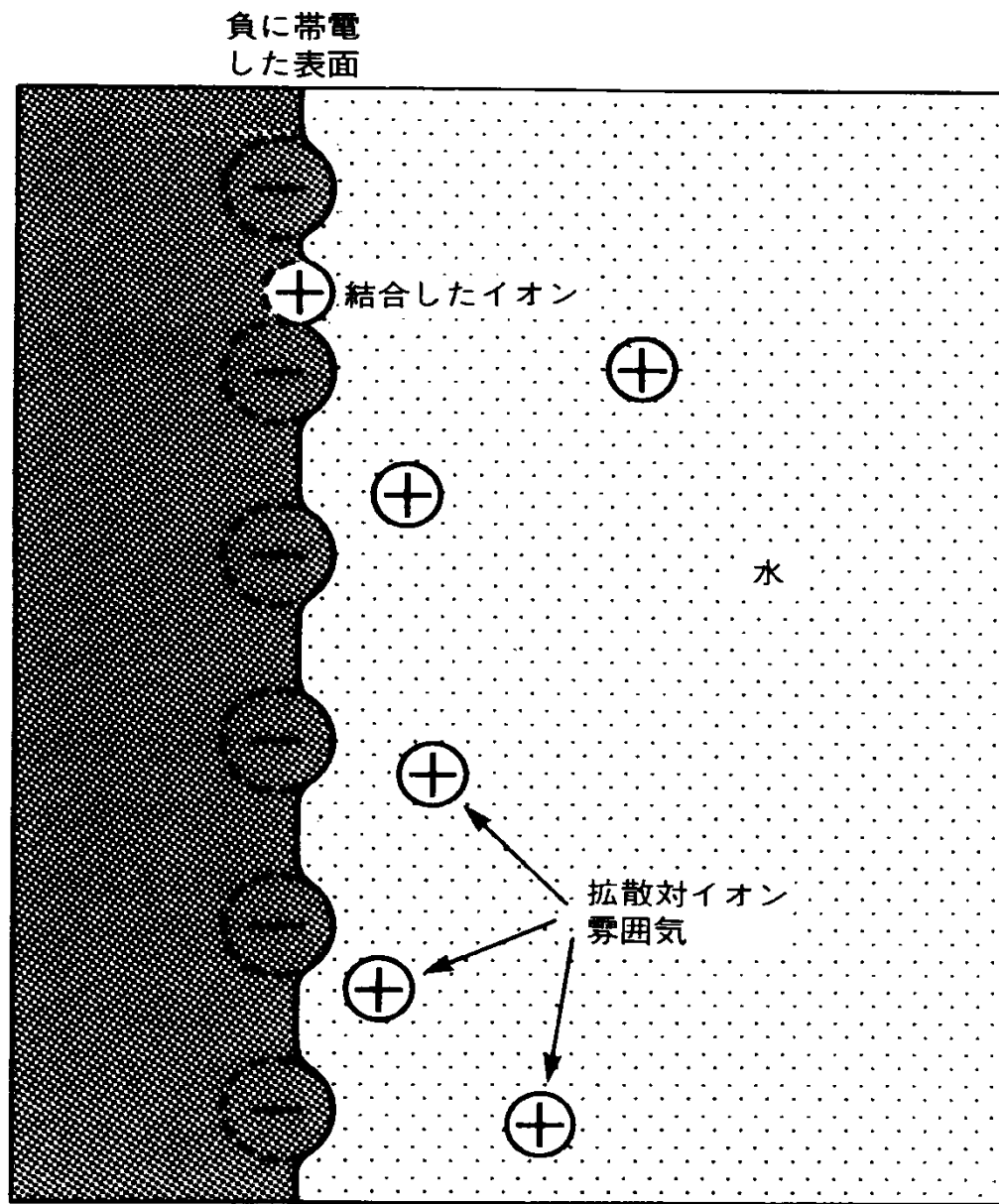
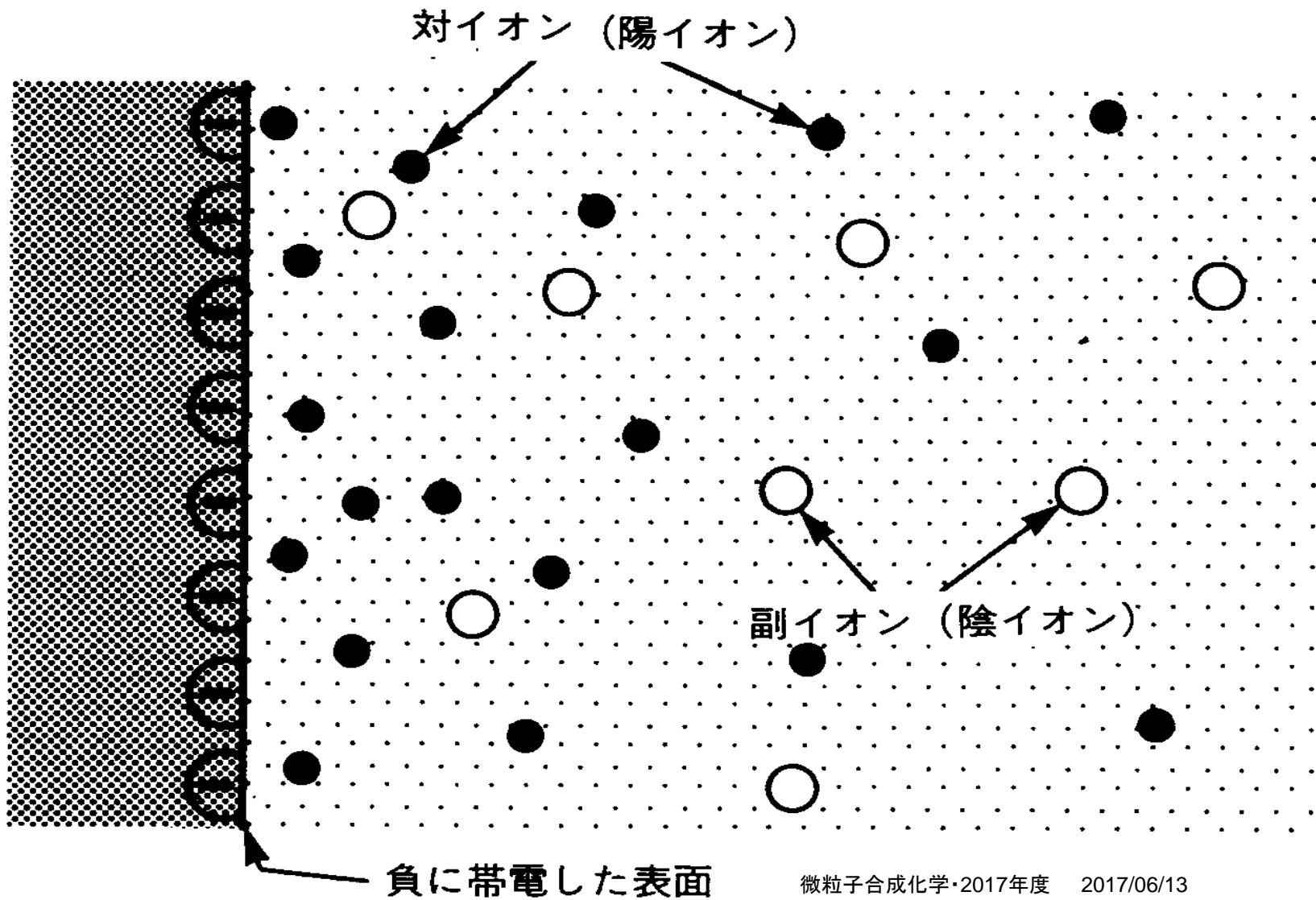
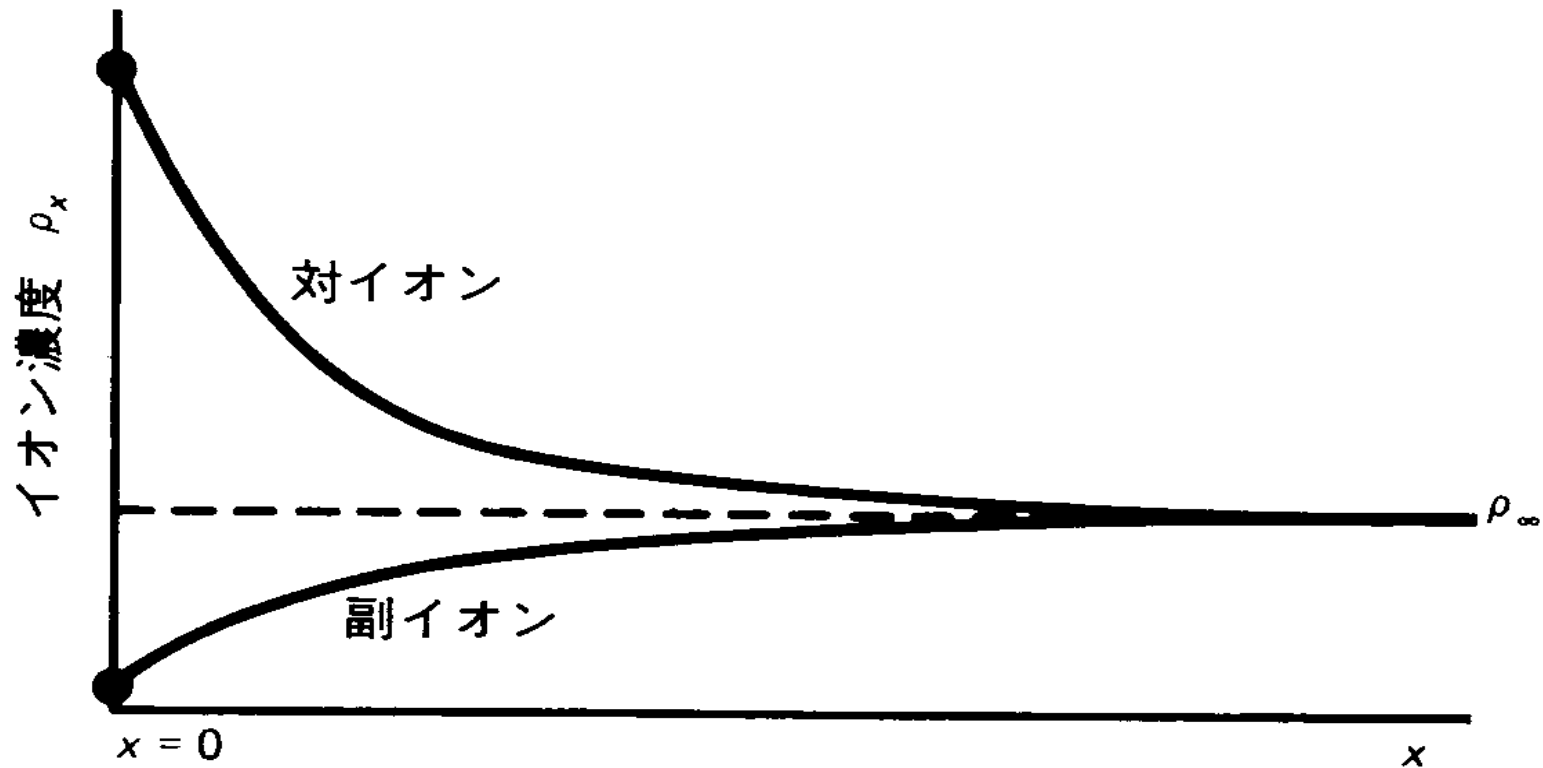


図 表面に結合したイオンは、固く結びついているのではなく、溶液中の別のイオンと入れ替わることができる。表面上に存在する寿命は  $10^{-9}$  s のように短い場合もあれば、何時間もの長さの場合もある。



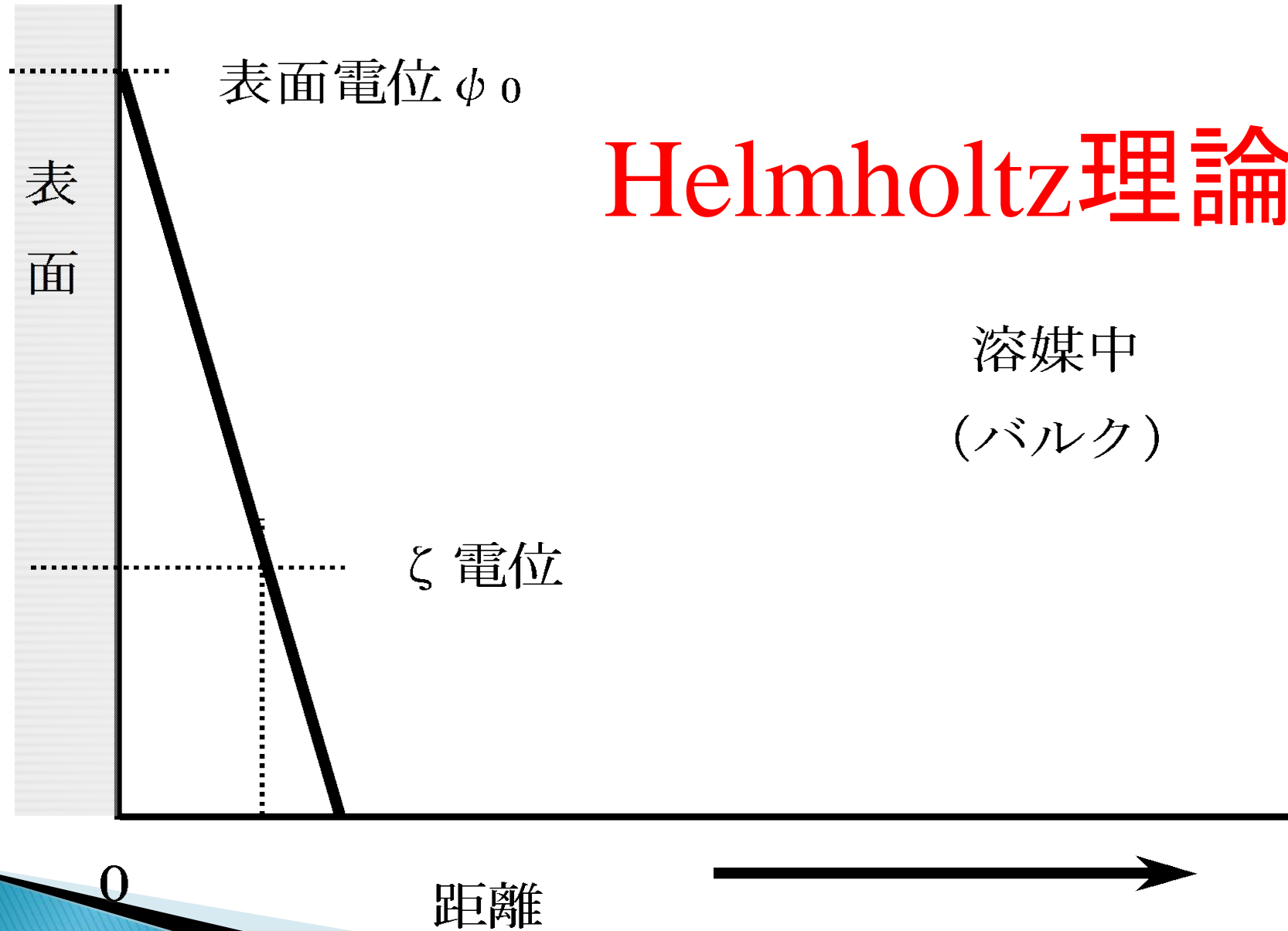


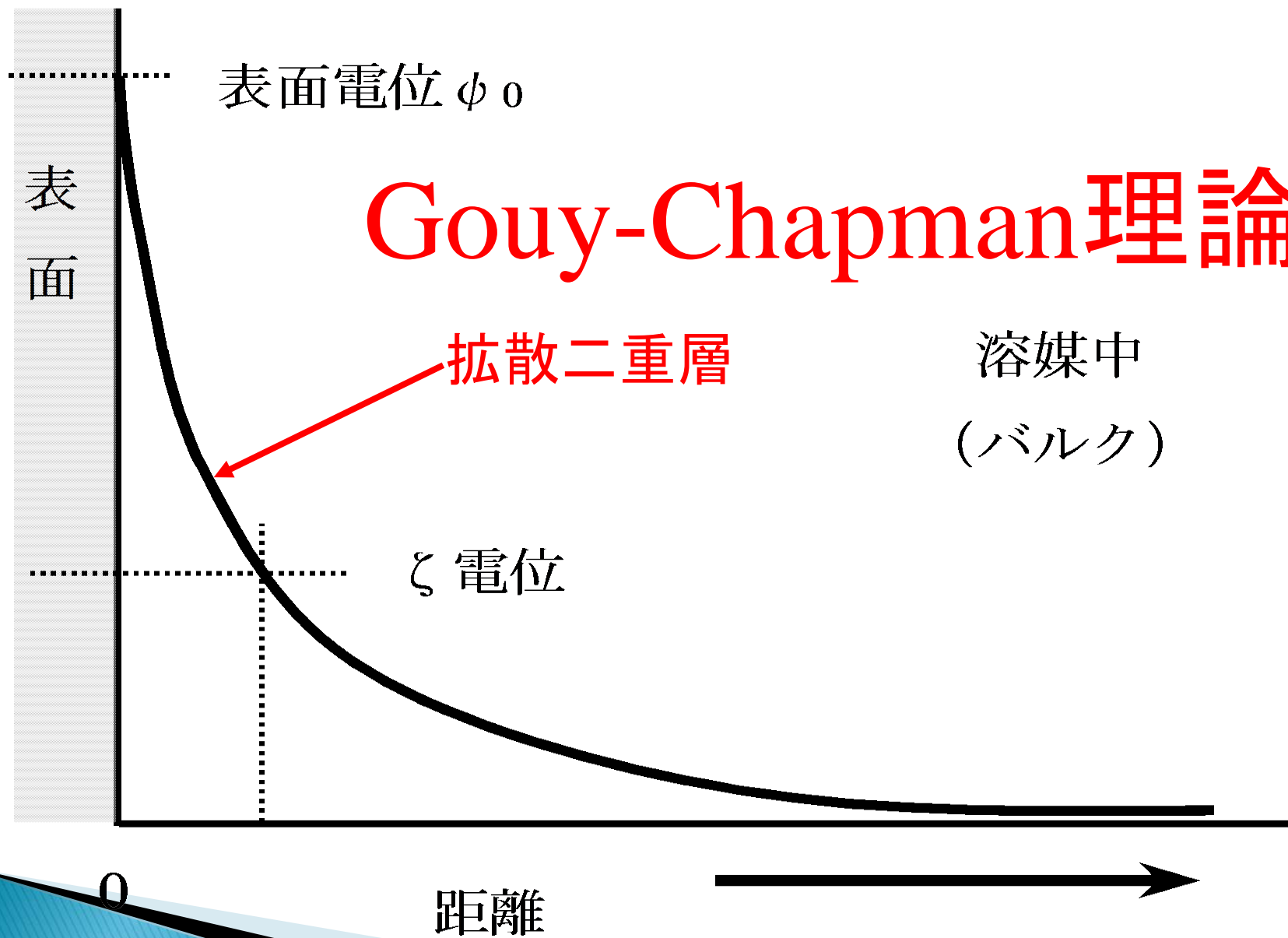
帯電表面近くでは、対イオン（表面電荷と逆符号の電荷）が蓄積し、一方副イオンは不足する。下のグラフは1-1電解質の場合である。ここで、 $\rho_\infty$ はバルク濃度である。

# 電位は遠ざかると下がる

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

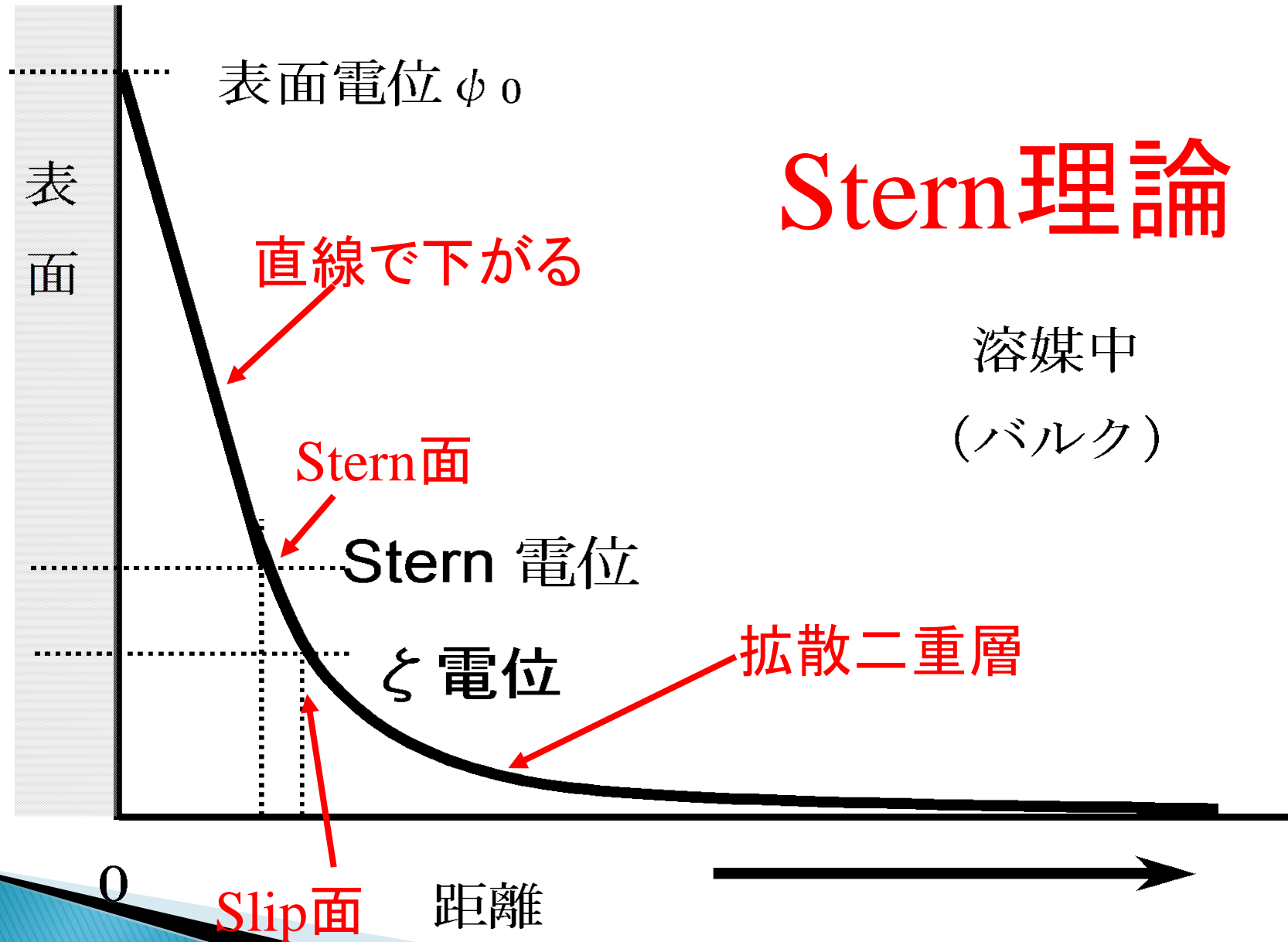
# Helmholtz理論





# Stern理論

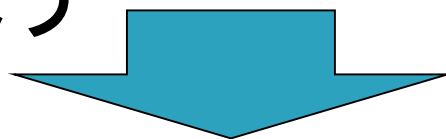
溶媒中  
(バルク)





# 現実的にはどう考えるか

- ▶ 実測できるのは $\zeta$ 電位
- ▶  $\zeta$ 電位 = Stern電位と置ける
- ▶ それなら、 $\zeta$ 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  $\psi_0$  = Stern 電位  $\psi_d$  と考える

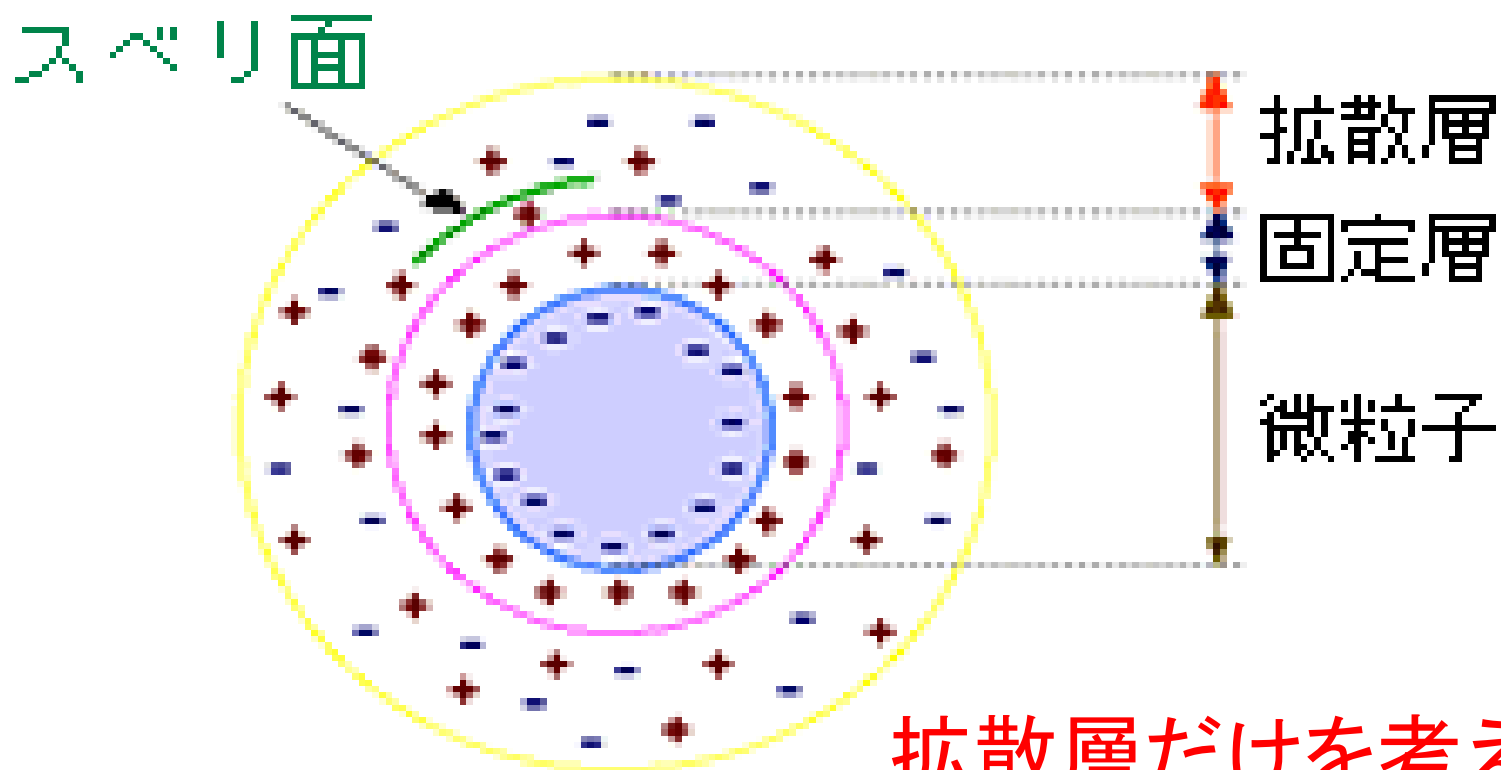
表面

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

$\psi$ : 問題にしている点における電位

$z_{\pm}$ : 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、

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

R: 気体定数

$c_0$ :  $c$  at  $\psi_0 = 0$

拡散層内における電位は、ポアソン方程式

$$\Delta\psi = \text{div} (\text{grad } \psi) = \frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} = -\frac{\rho}{\epsilon_r\epsilon_0} \quad (3)$$

を基礎にして求められる。

$\epsilon_r$ : 溶液の比誘電率

$\epsilon_0$ : 真空の誘電率

$\rho$ : 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、

$$\begin{aligned}\rho &= ze(n_+ - n_-) \\ &= nze \left\{ \exp\left(-\frac{ze\psi}{kT}\right) - \exp\left(\frac{ze\psi}{kT}\right) \right\} \\ &= -2nze \sinh\left(\frac{ze\psi}{kT}\right) \quad (4)\end{aligned}$$

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 $\kappa$ 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

相似下の相似下の相似 (相似距離・ $l$ ) 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、仮に反発力と見れば、板の接近過程で表面の電位  $\psi_0$  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

同様にして用がかりの利便は、 $\Psi_{h/2}$  は平気の電入一里層の  
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)式より

$ze\psi_{h/2}/kT \ll 1$  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、

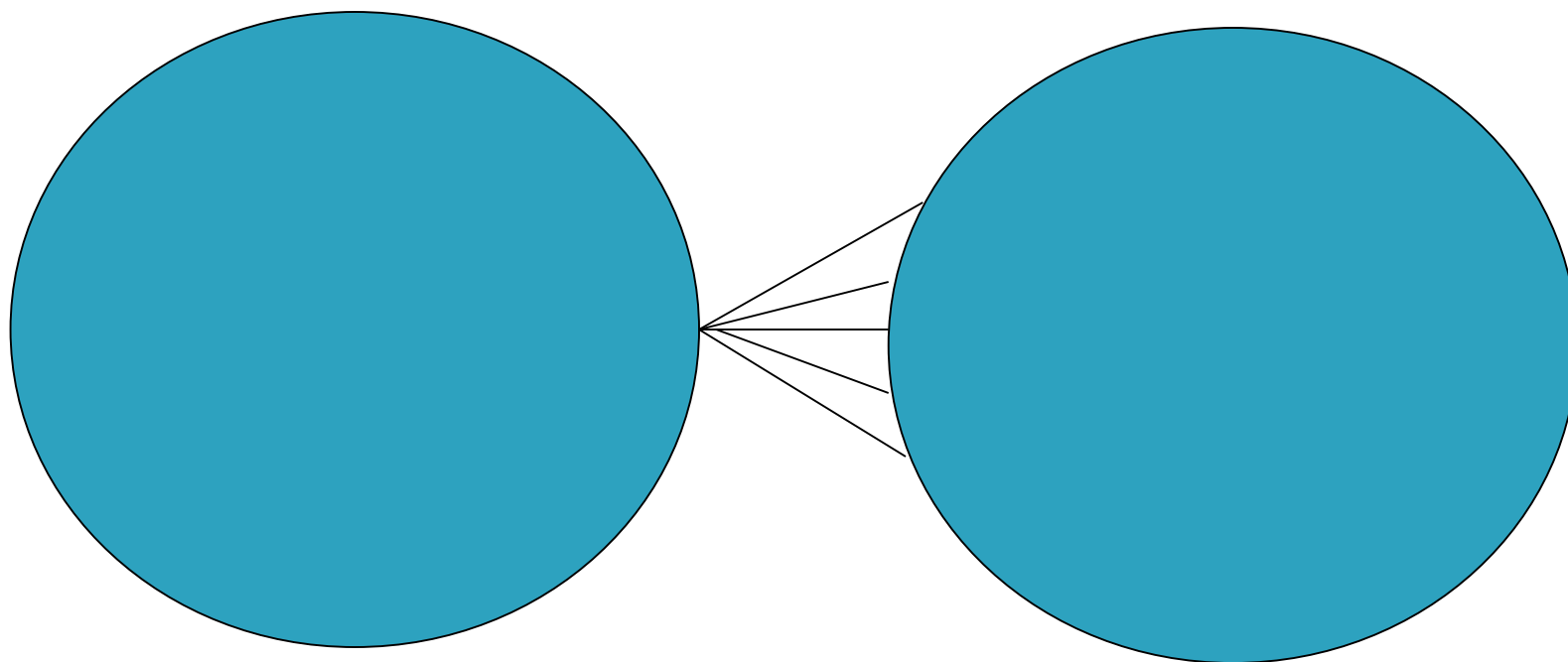
$$P_R(h) = 64nkT\gamma^2 \exp(-\kappa h) \quad (20)$$

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  $a$  の球形粒子の自由エネルギー  $V_R(H)$  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

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

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

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 $\kappa$ だけ



$$\kappa^2 = \frac{2nz^2e^2}{\epsilon_r\epsilon_0kT}$$

$e$ は電気素量、 $\epsilon_r\epsilon_0$ 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



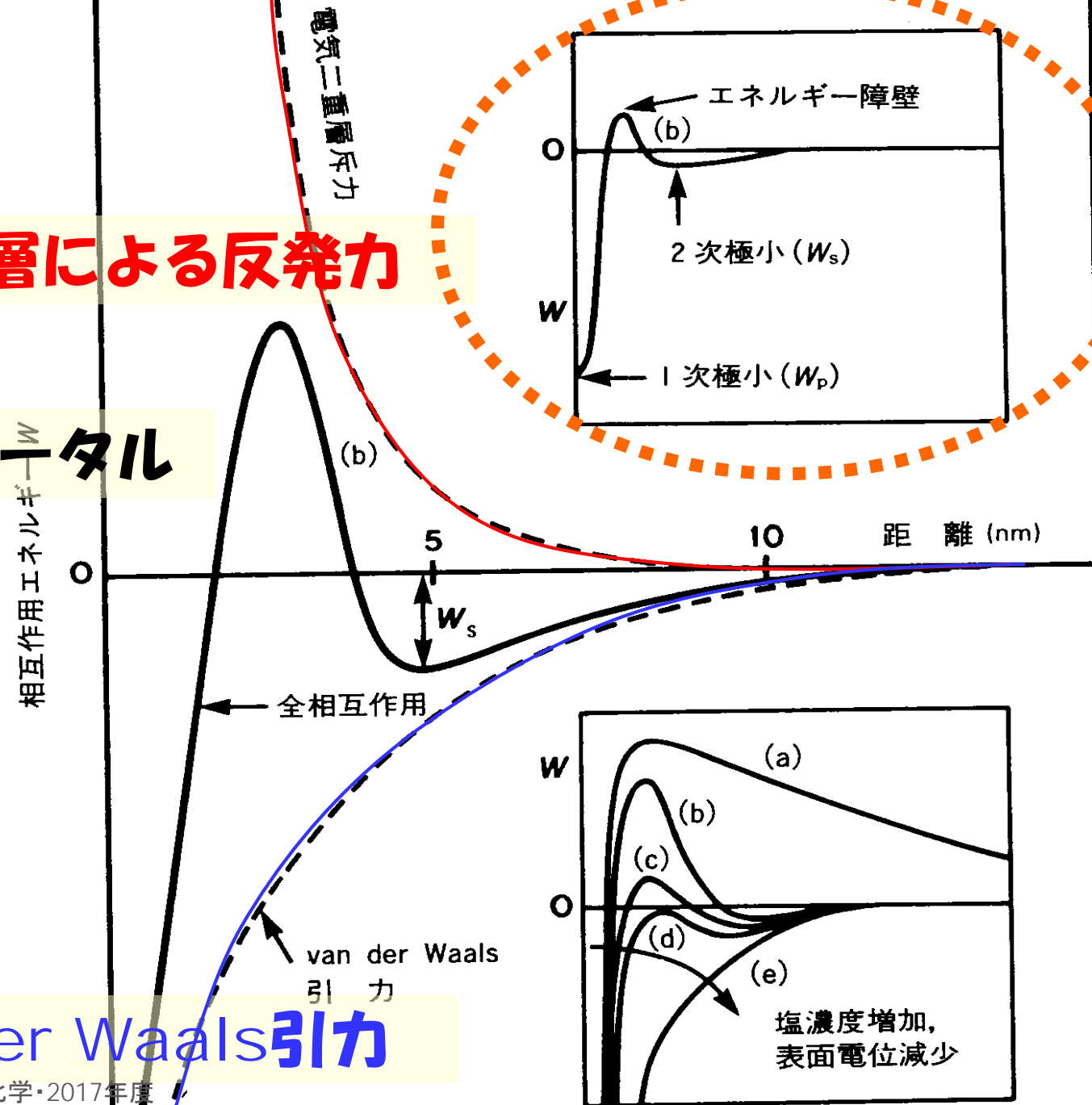
$K$  増加

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

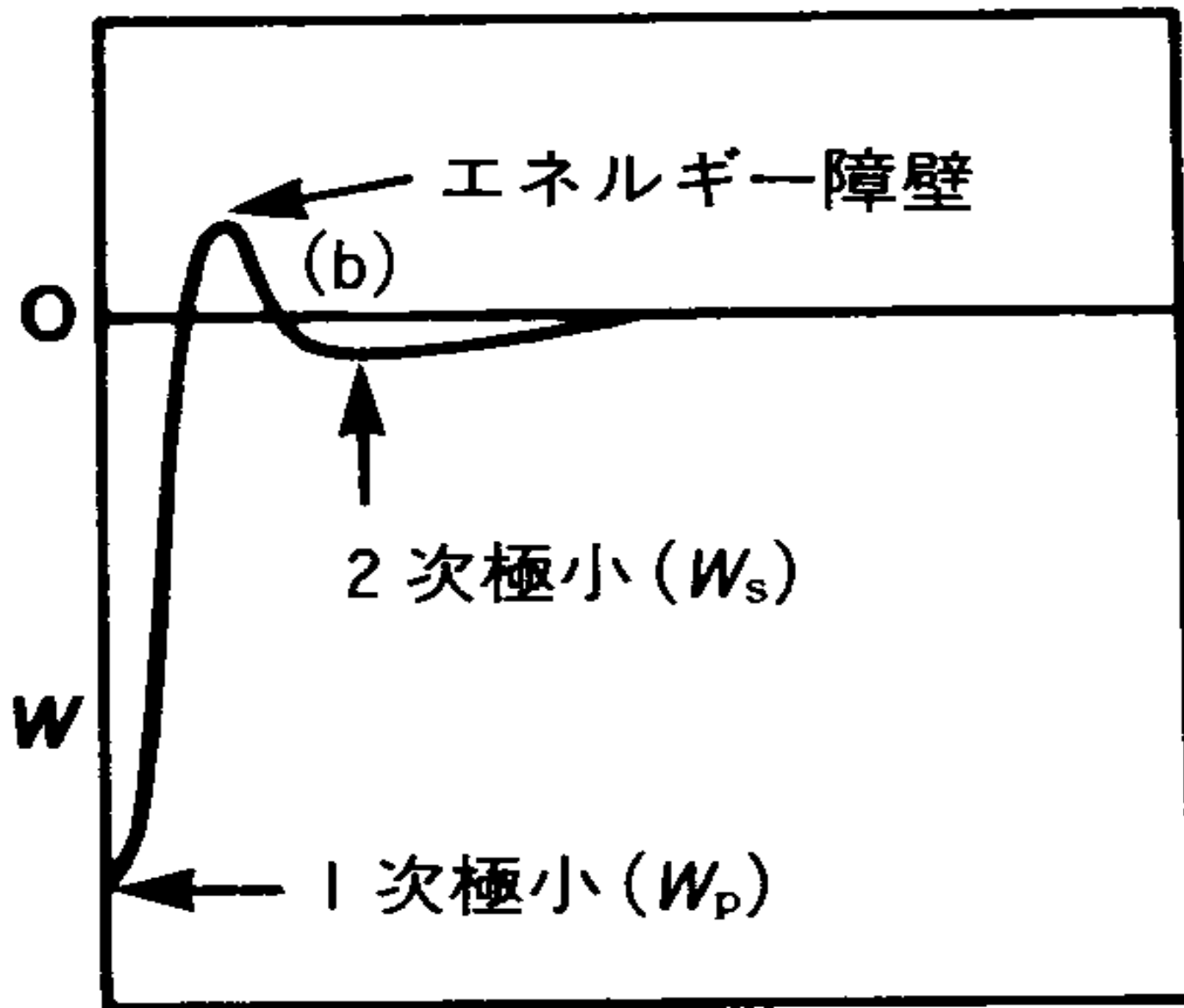
これを図に書いてみる

# 電気二重層による反発力

## トータル



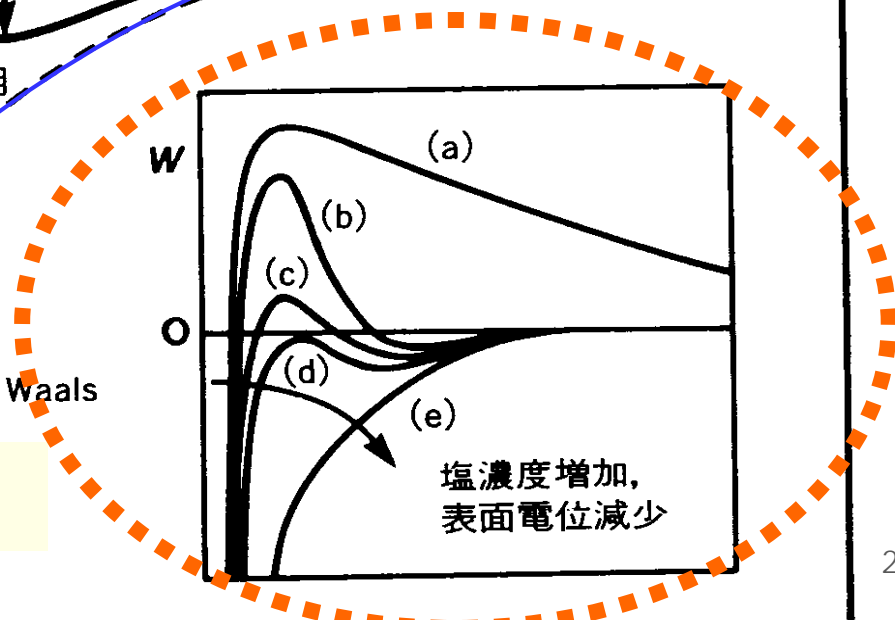
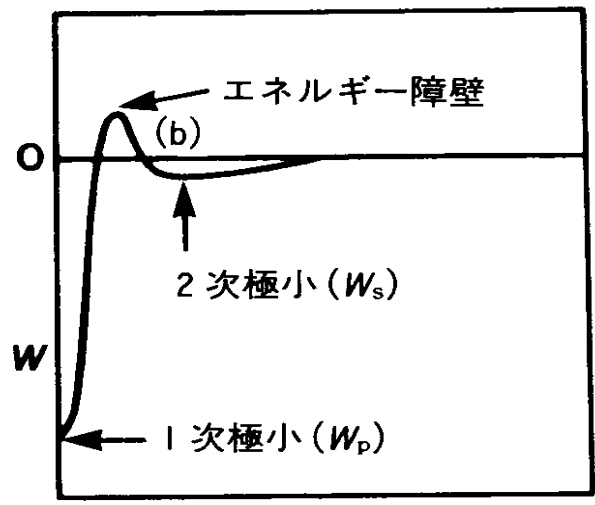
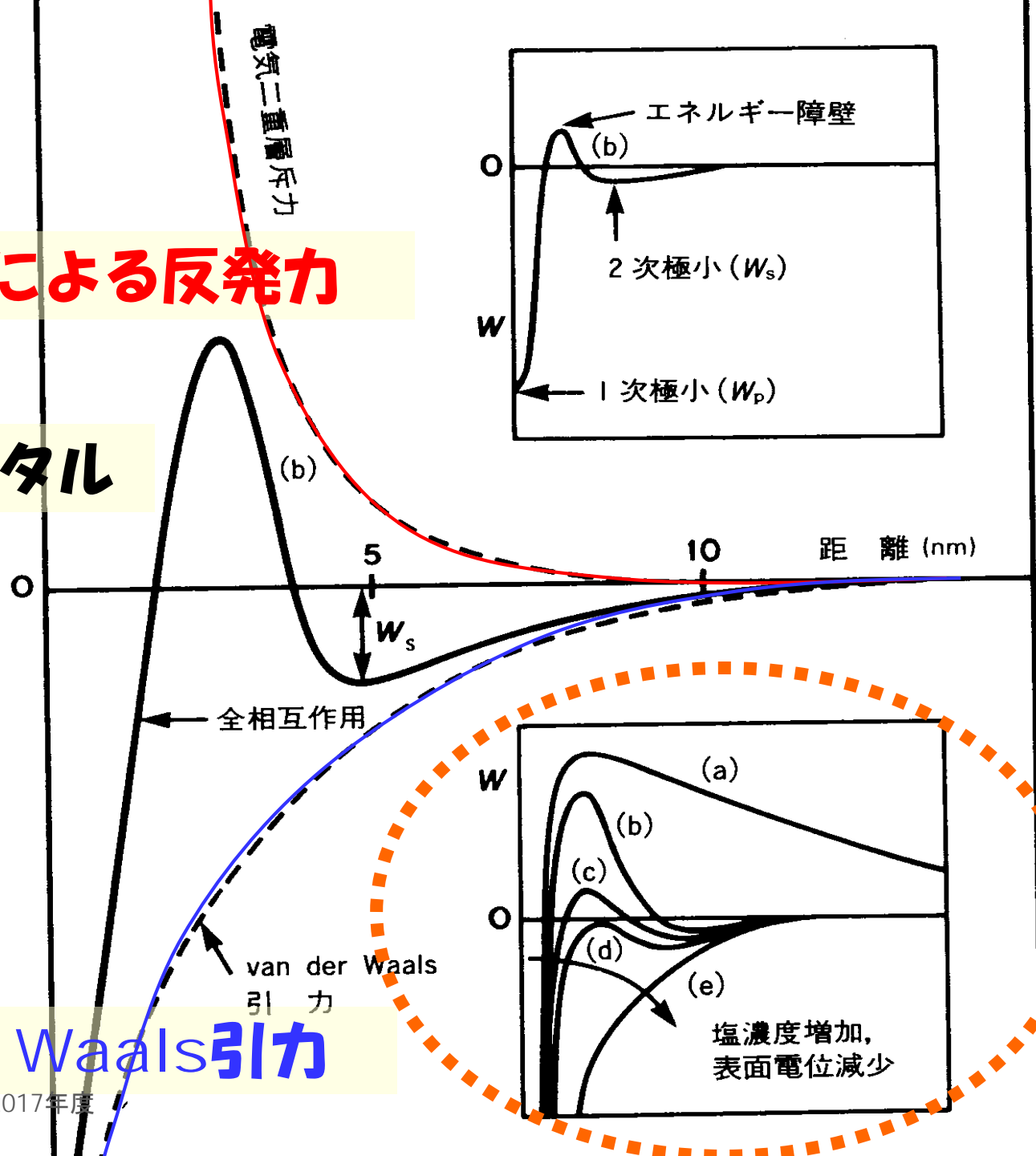
# van der Waals 引力



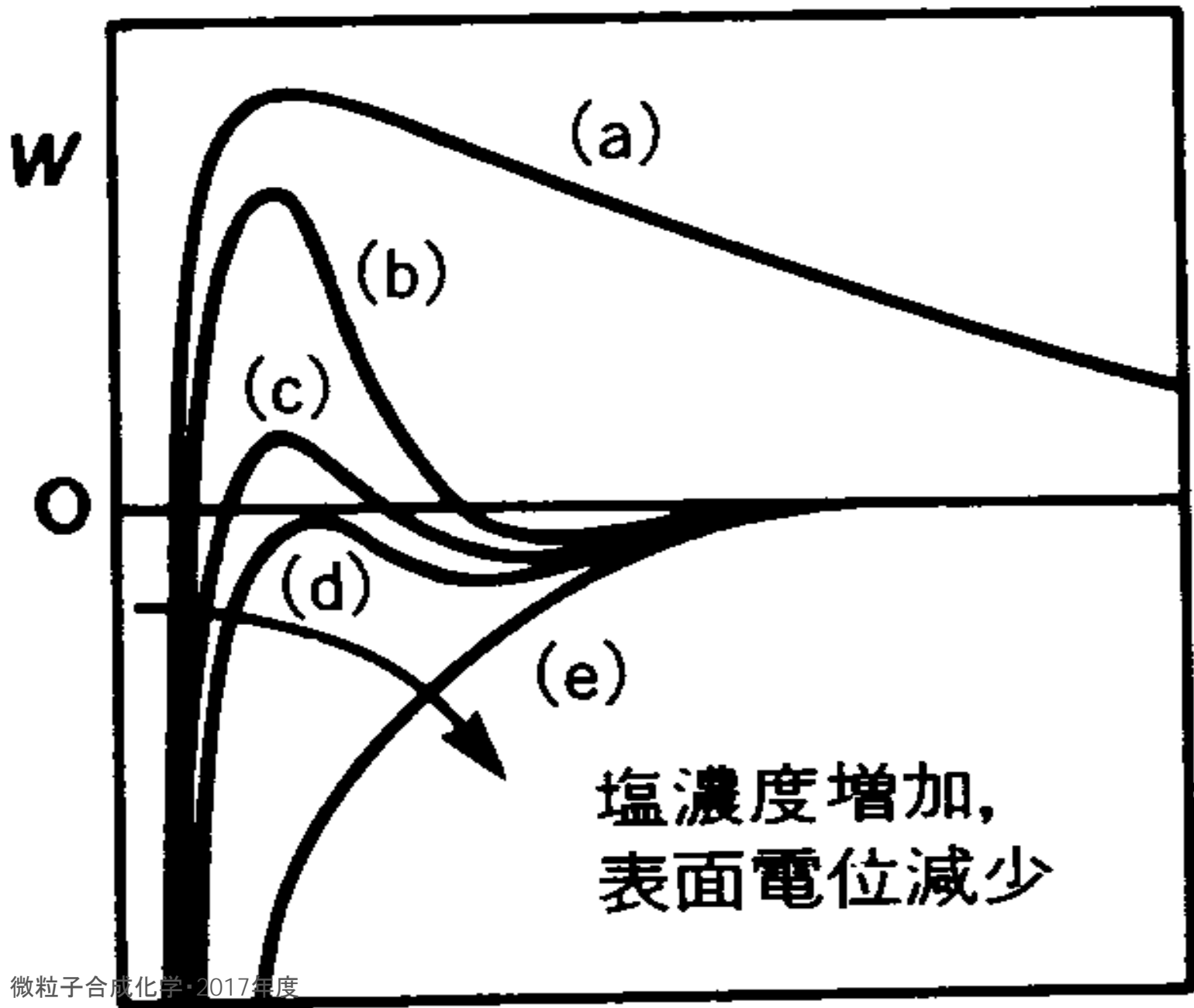
# 電気二重層による反発力

## トータル

相互作用エネルギー  $W$



# van der Waals 引力



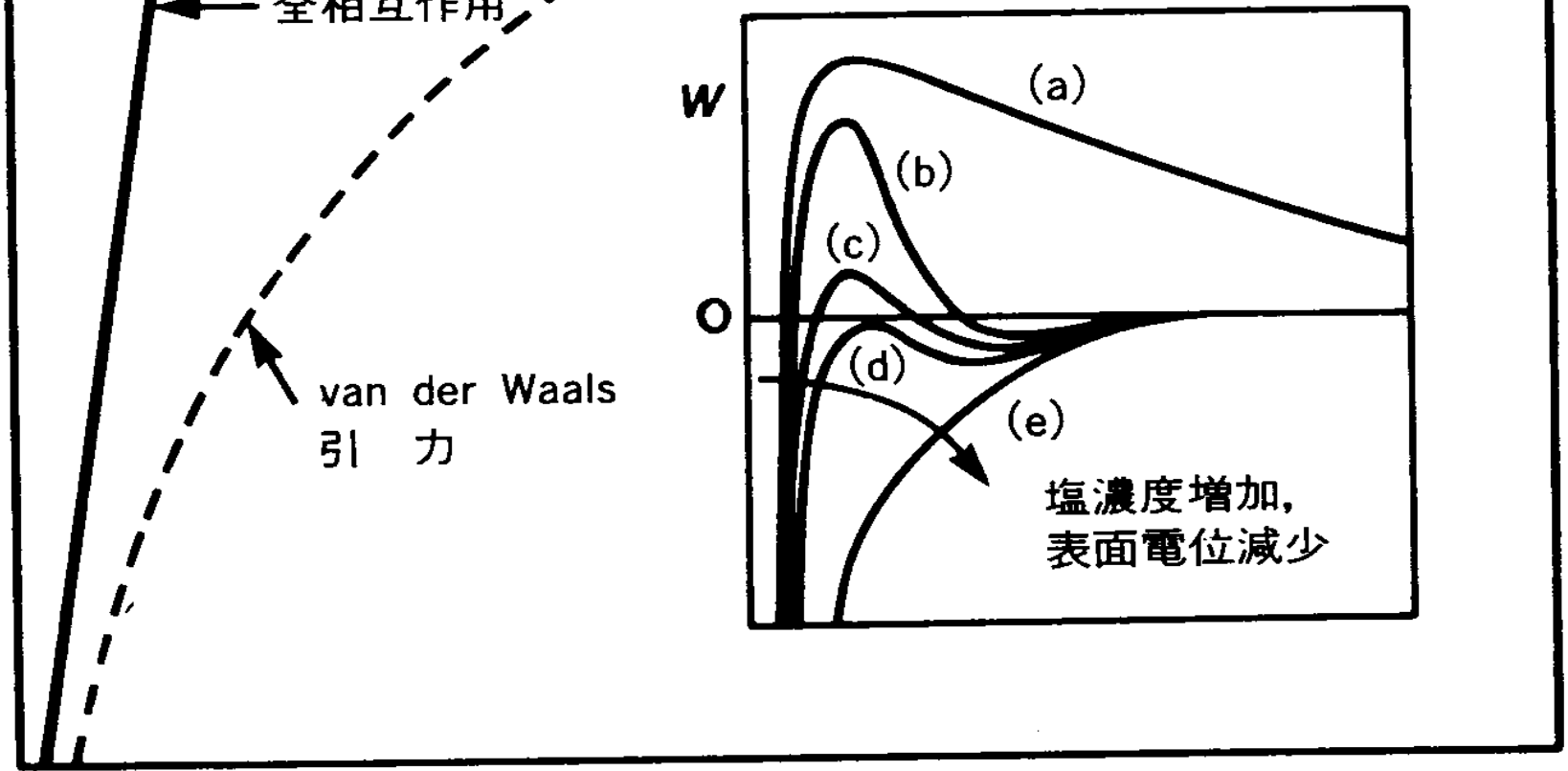


図 DLVO 相互作用のエネルギー対距離プロファイルの模式図

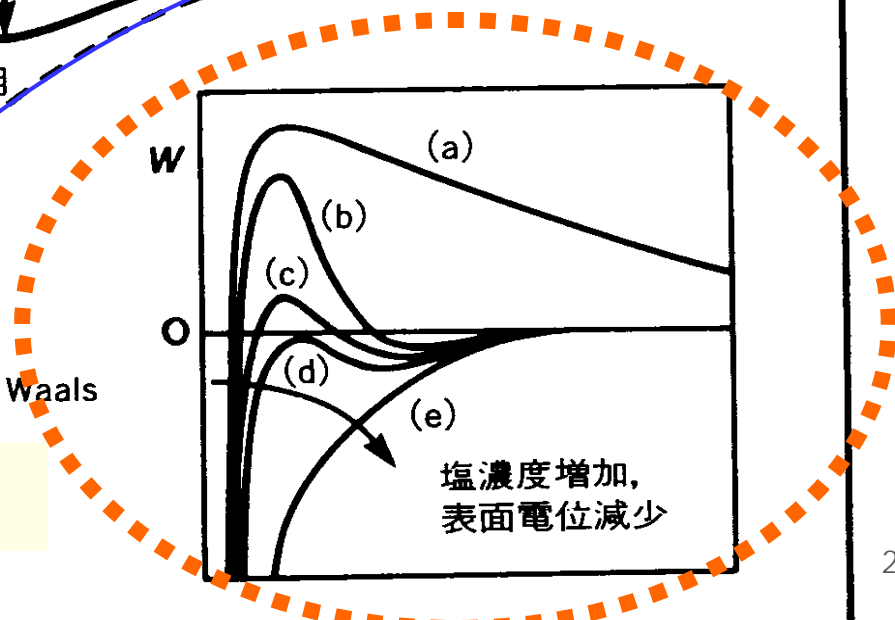
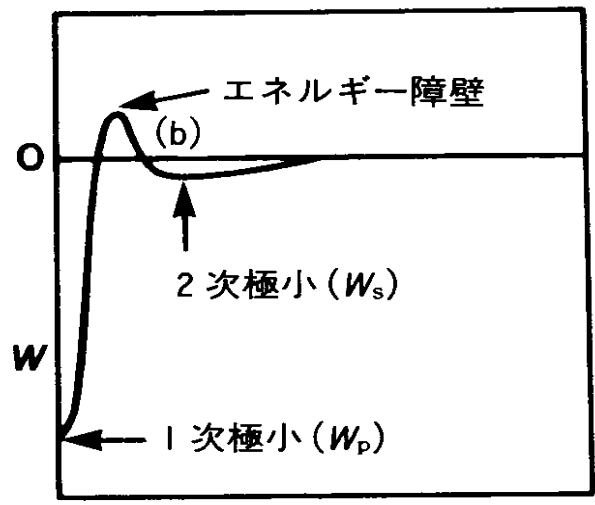
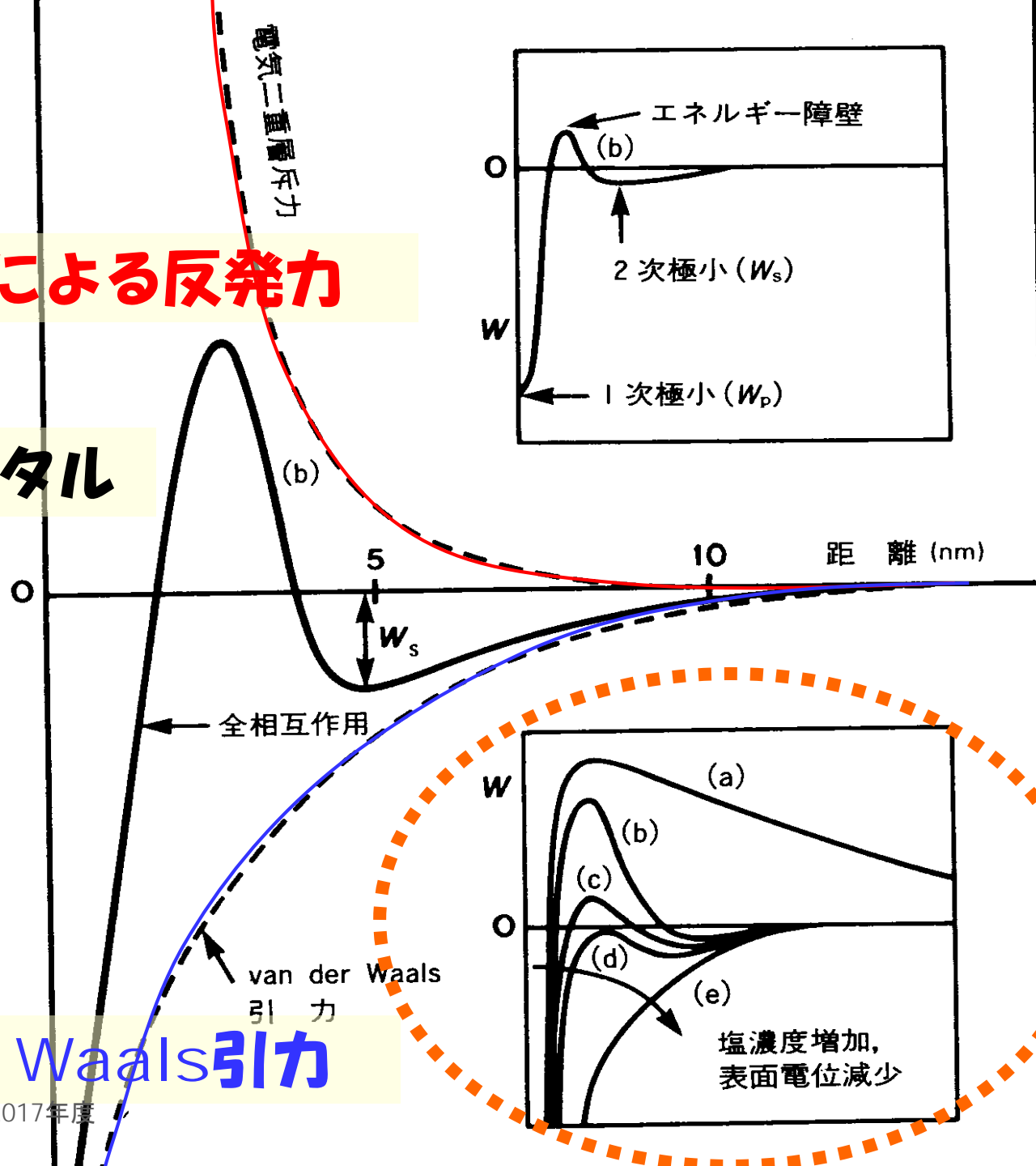
- (a) 表面は強く反発する; 小さいコロイド粒子は“安定”のままである。
- (b) もし、2次極小が十分深い場合、表面はそこで安定な平衡になる; コロイドは“安定”のままである。
- (c) 表面は2次極小に落ち込む; コロイドはゆっくり凝集する。
- (d) 表面は2次極小に落ち込んだままか、または付着する; コロイドは急速に凝集する。
- (e) 表面およびコロイドはともに急速に合一する。



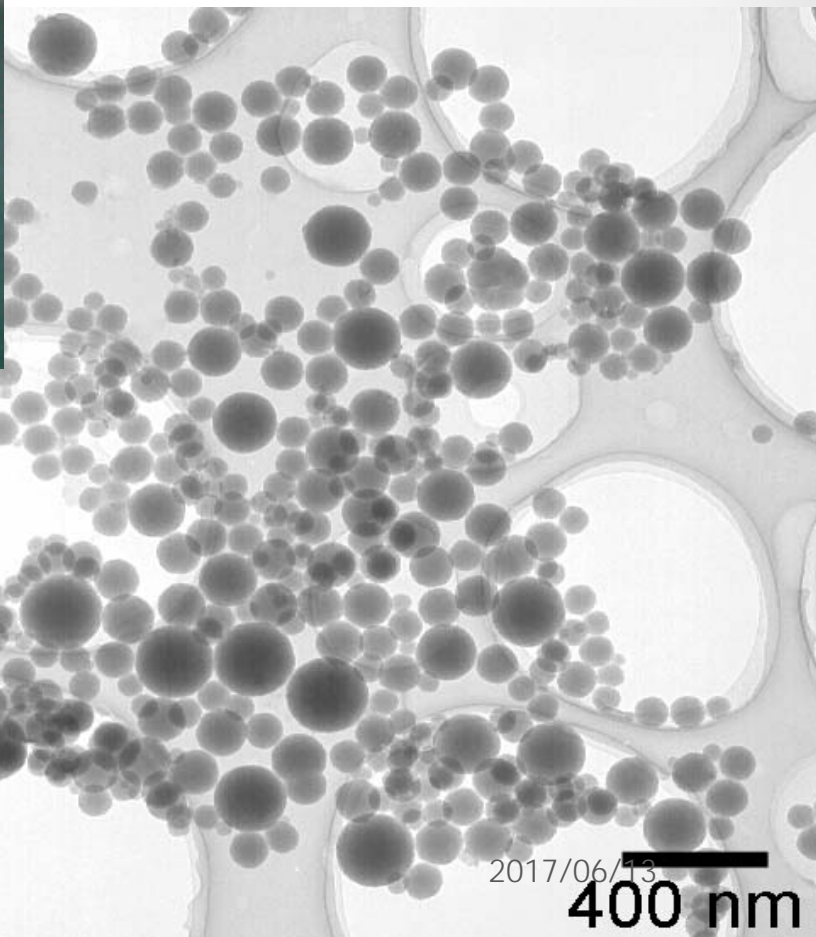
# 電気二重層による反発力

## トータル

相互作用エネルギー  $W$



# van der Waals 引力

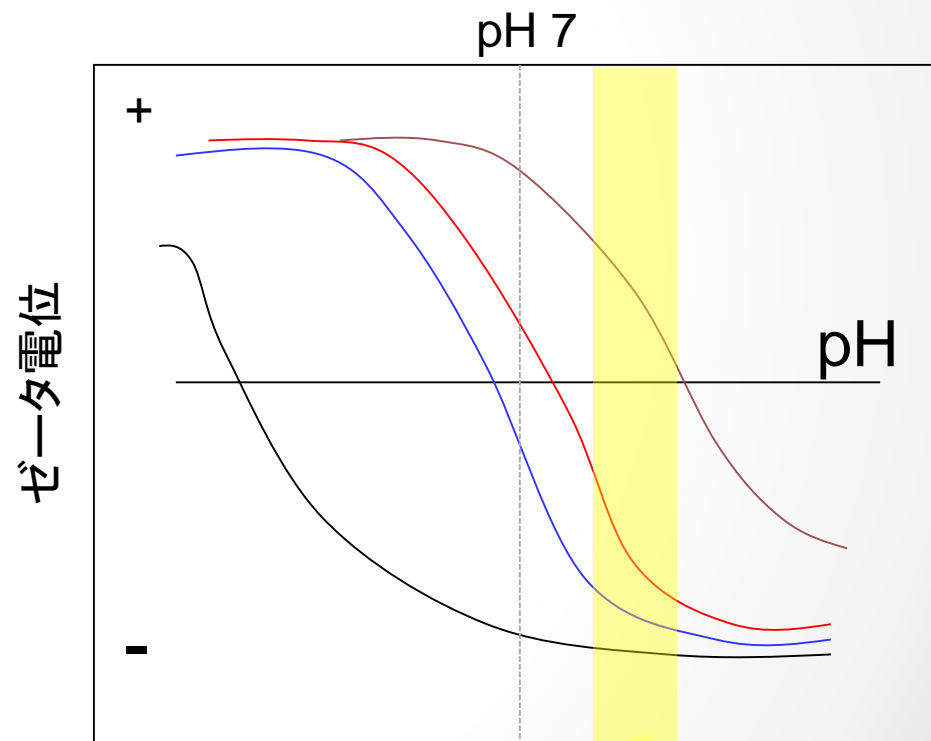


なぜ、シリカ粒子は波長よりも小さかったのか。

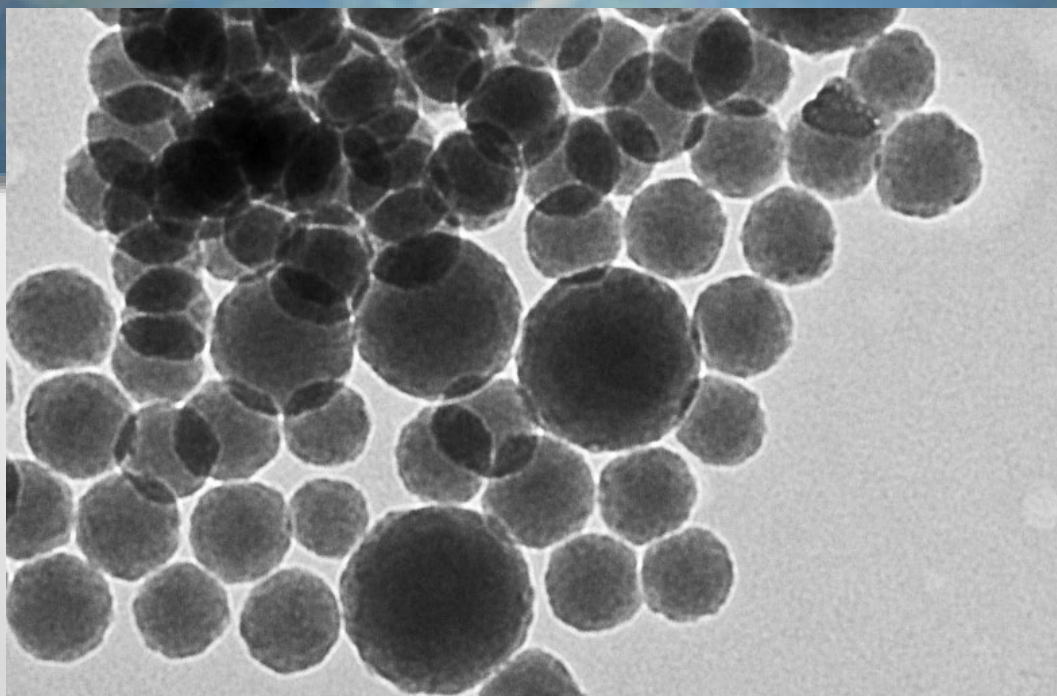
# 酸化物の等電点

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

- $\text{SiO}_2$  2~3
- $\text{TiO}_2$  6~8
- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  6~8
- $\text{ZrO}_2$  7~9
- $\text{Al}_2\text{O}_3$  7~9
- $\text{MgO}$  9~11



いちのいで会館や海地獄の温泉水のpH: 8~9



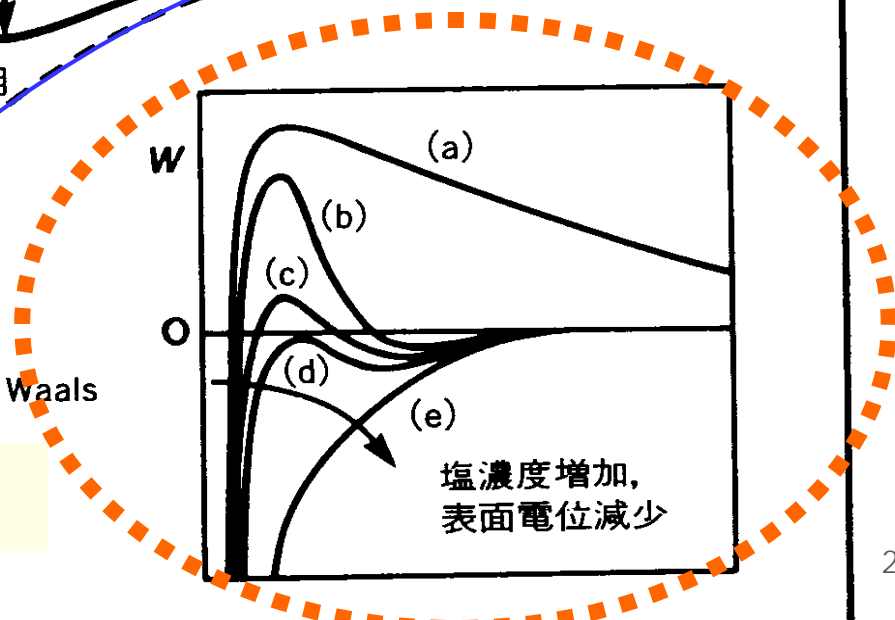
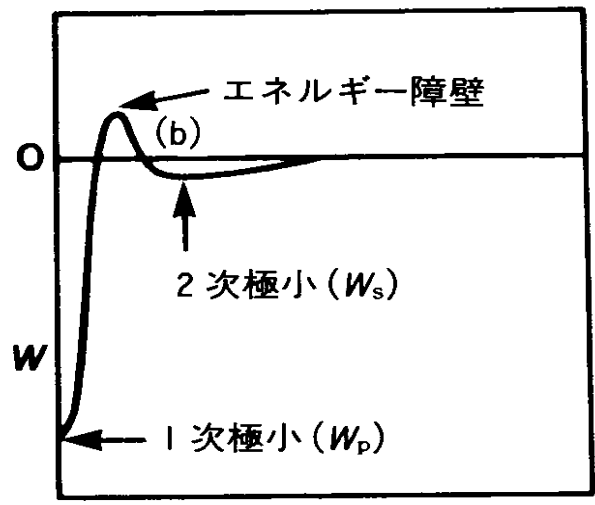
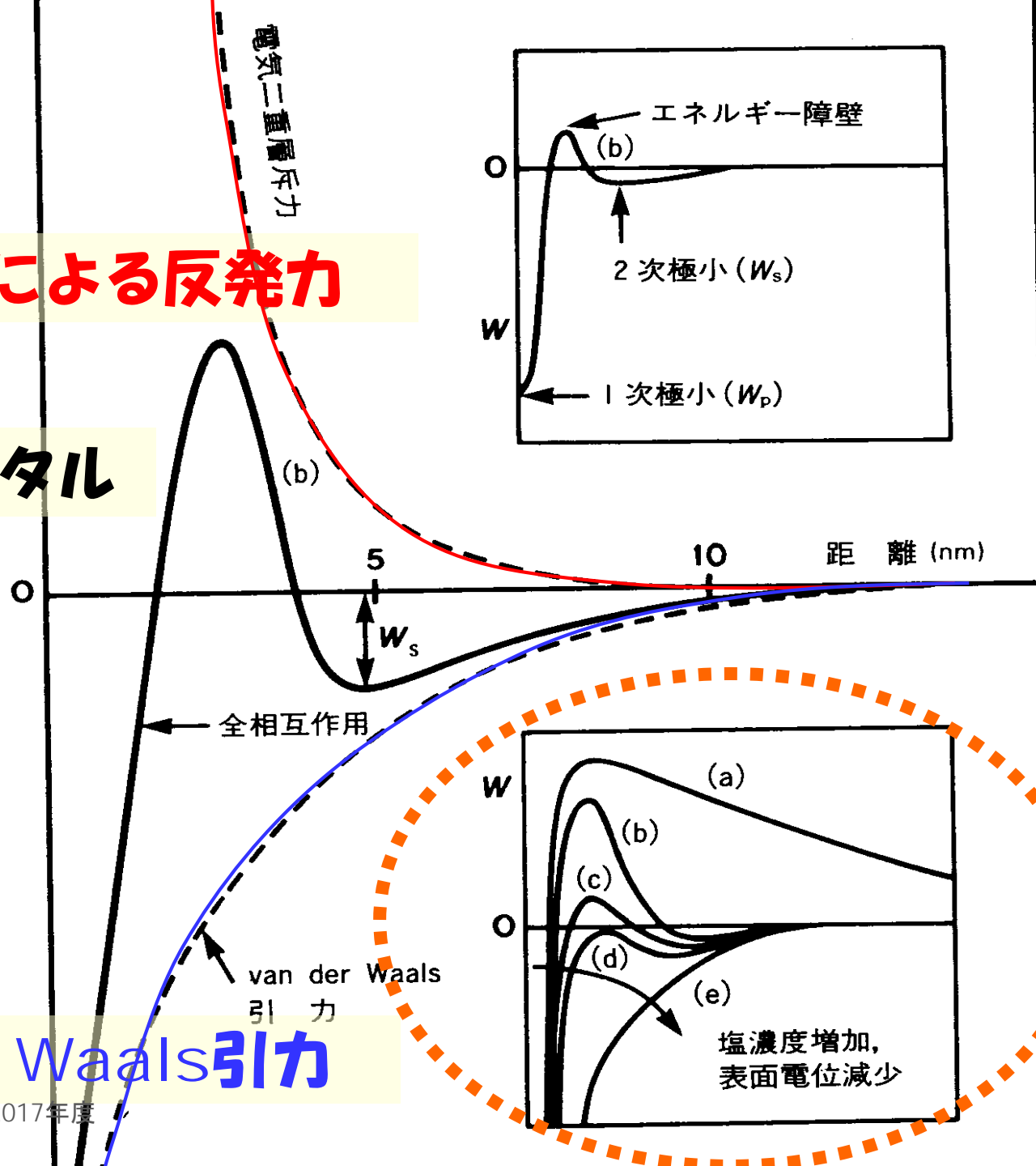
温泉ナノ粒子 2017年度

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  $W$



# 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



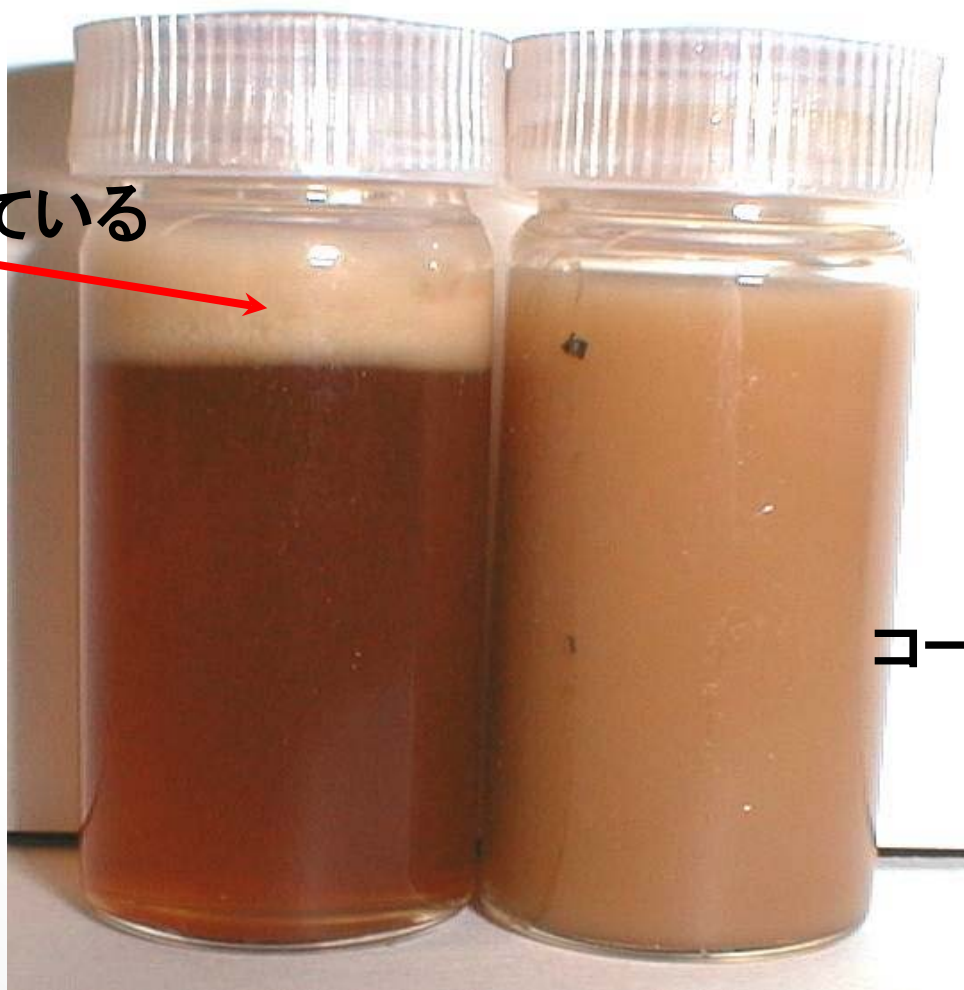
# コーヒー牛乳に塩を入れる

乳脂肪が浮上している



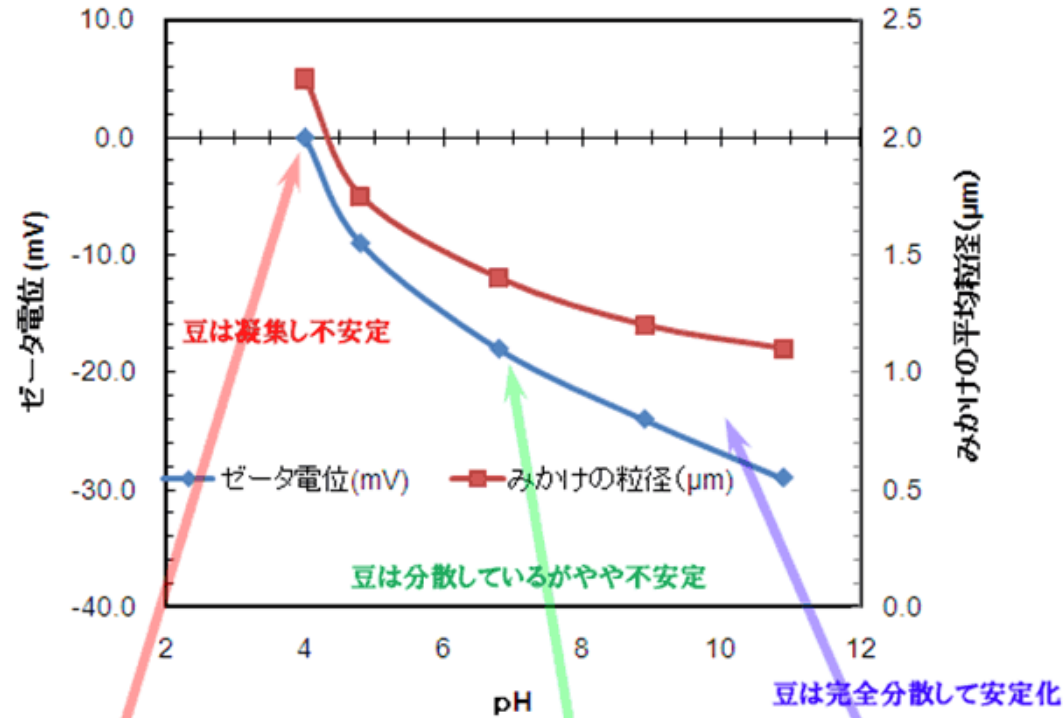
1 mol/L KCl溶液

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



豆は凝集し不安定

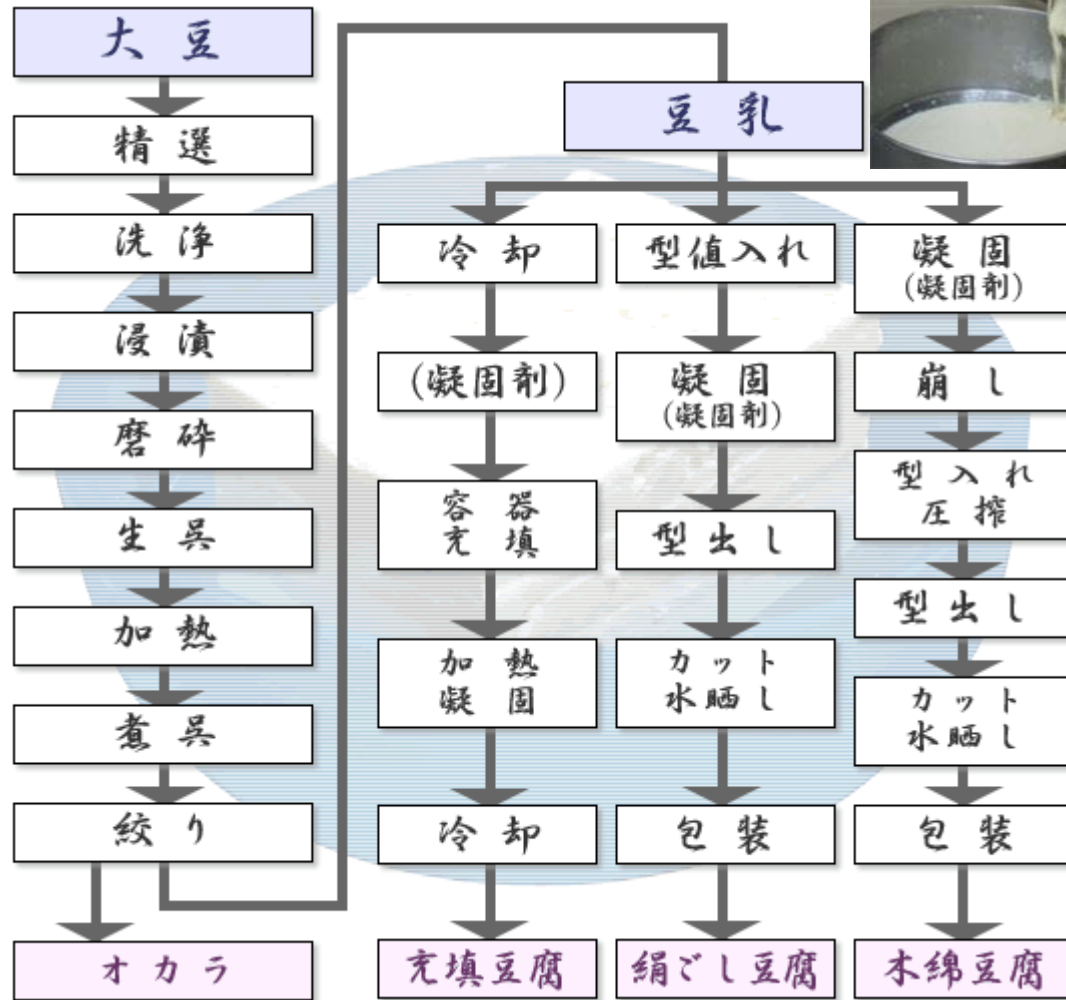
豆は分散しているがやや不安定

豆は完全分散して安定化





# 豆腐



# 豆腐

66

- 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

