

Synthetic Chemistry of Fine Particles, 2019

微粒子合成化学・講義

<http://kogi.mura.site/>
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

2019/5/7

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】



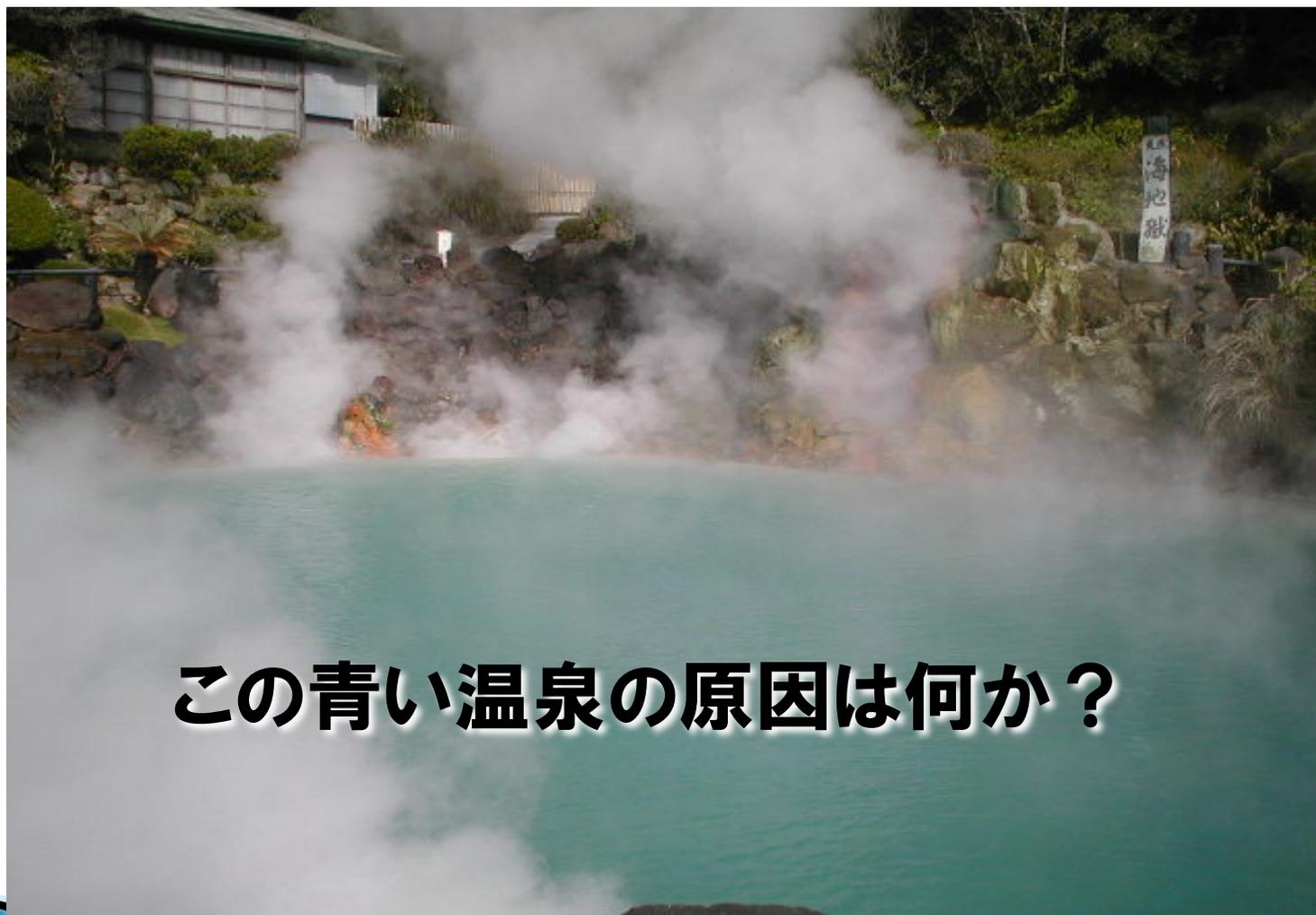
別府・地獄めぐり 【血の池地獄】

- ▶ 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



この青い温泉の原因は何か？

別府・海地獄

- ▶ 従来は，硫酸第一鉄の青色とされてきた（公式には今も）
- ▶ ところが，成分分析すると，鉄イオンはほとんどない。
- ▶ なぜ，青色なのか。
- ▶ 海地獄のそばにある「神和苑」のお湯は，もっと青白い。

神和苑 温泉水 分析結果

京都大学地球熱学研究施設

	露天風呂流入口 (1997年11月4日)	露天風呂 #1 (1997年11月6日)	露天風呂 #2 (1997年11月9日)
水温 (°C)	75.6	42.1	43.5
pH	7.7	7.8	7.7
Na (mg/l)	1120	1140	1170
K (mg/l)	151	153	158
Ca (mg/l)	34.2	47.3	47.9
Mg (mg/l)	14.2	7.3	7.2
Cl (mg/l)	1680	1700	1700
SO ₄ (mg/l)	401	400	421
SiO ₂ #3 (mg/l)	466	444	406

#1 3日目：透明感のある青色

#2 6日目：白っぽい青色

#3 全シリカ

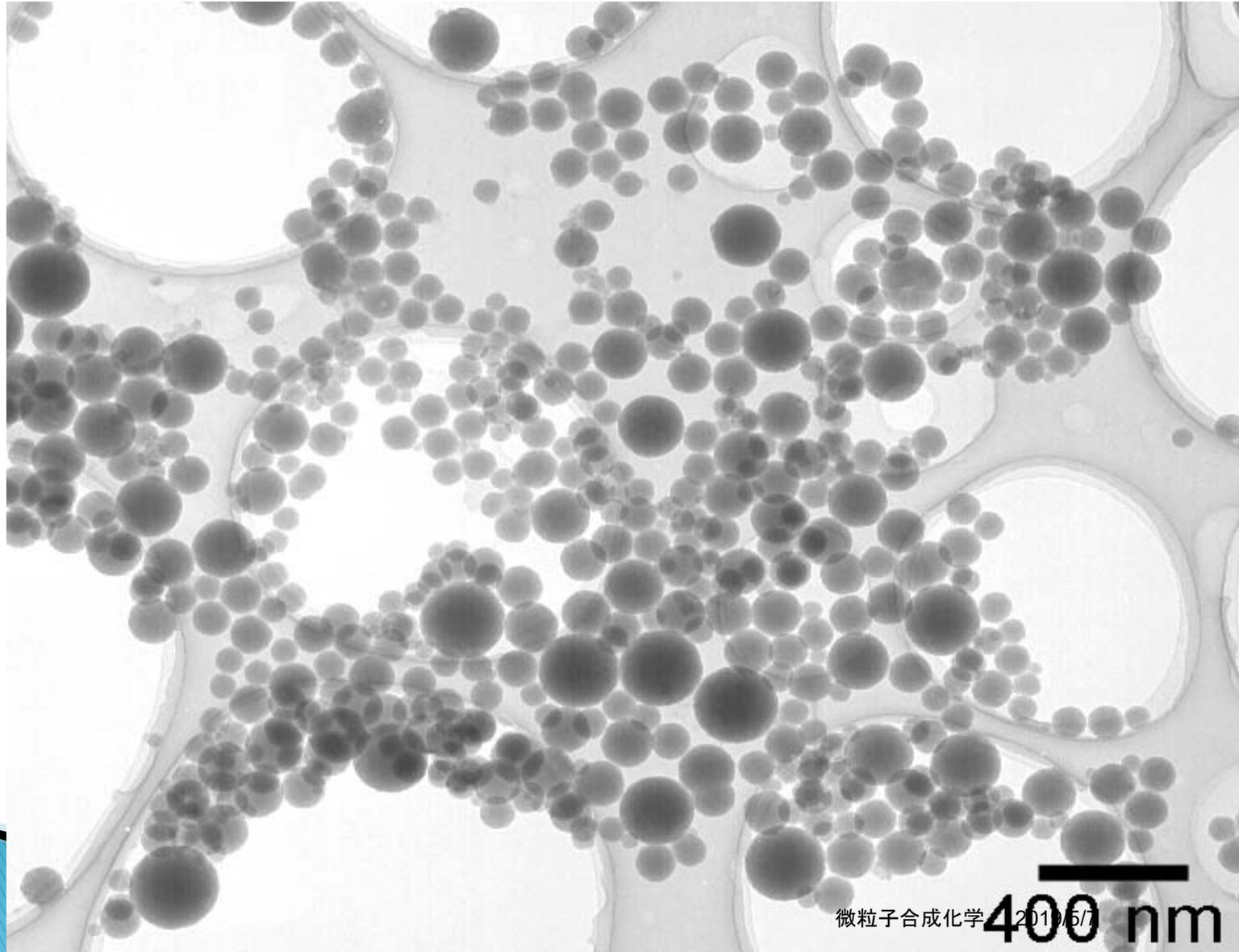
分析者：大沢信二・川村隆夫



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



SiO₂(シリカ)微粒子

- ▶ 形は球形で、アモルファス(非晶質)であることがX線などの解析によってわかった。
- ▶ なお、FT-IRで分析したところ、SiO₂(シリカ)組成であることがわかった。
- ▶ 球形シリカ粒子は、高いアルカリ領域で加水分解により合成されるので、地下深部で高アルカリ、高温で生成したものと推測される。

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

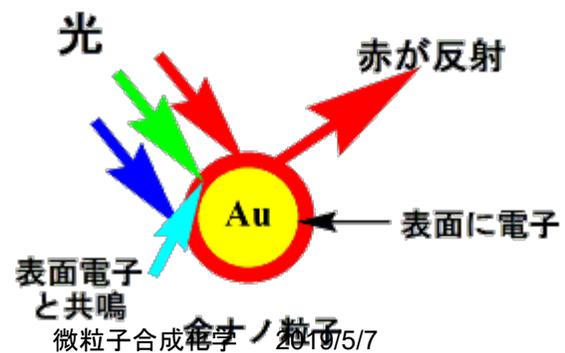
$\alpha \gg 1$ 幾何光学近似

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

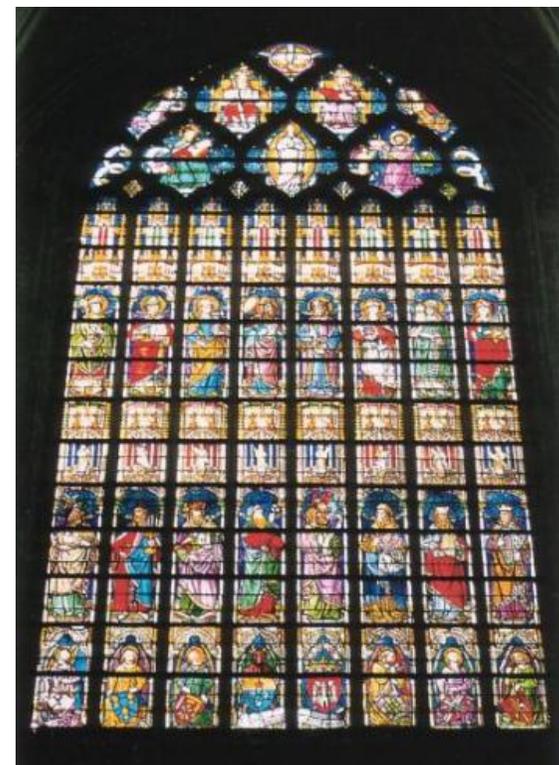
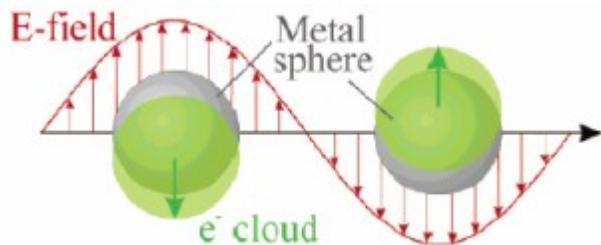
ステンドグラスの色は金ナノ粒子の表面プラズモン共鳴によるもの……



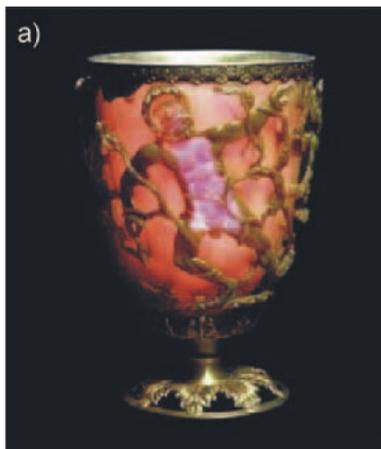
呈色する金ナノ粒子

表面プラズモン共鳴： (p. 434)

金属中の電子が光と相互作用を起こす現象。金属が、nm サイズの粒子状や針状の突起物の先端部が周期的に並ぶような特殊な構造となる場合、その微細な領域中で伝導電子と光が共鳴して、これまでの常識を覆すような非常に高い光出力をもたらすなどの効果を発現する



教会のステンドグラス



Late Roman
Lycurgus Cup

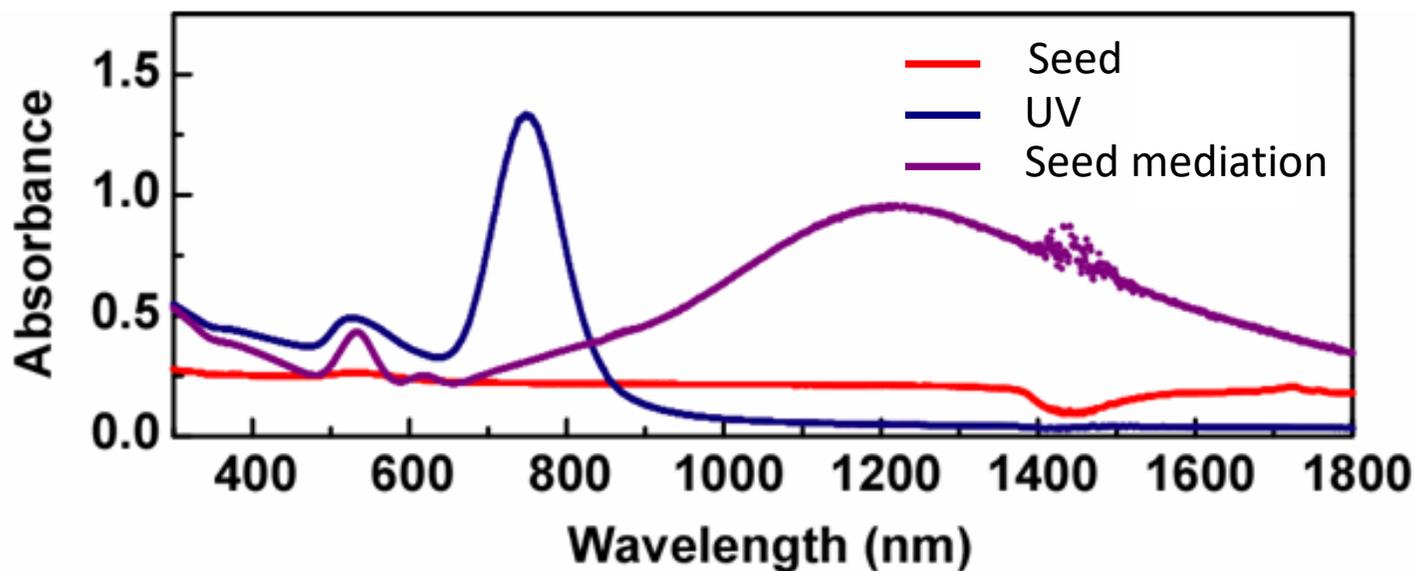
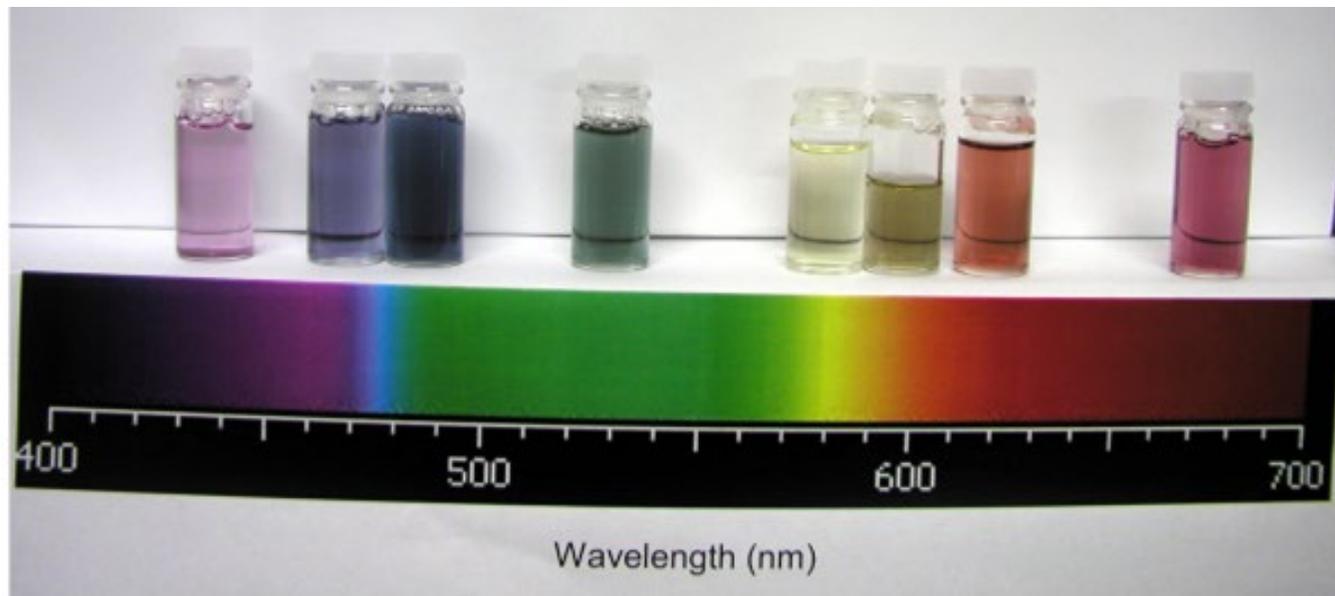
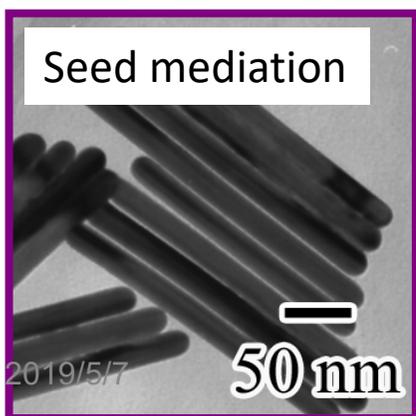
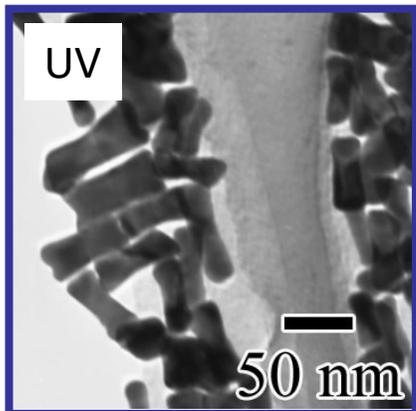
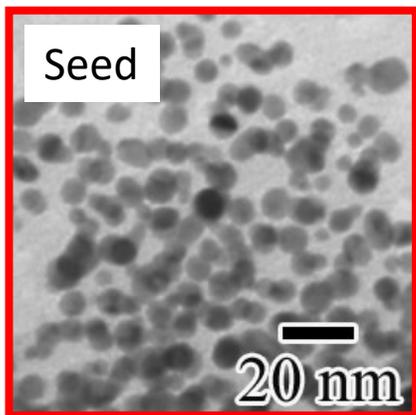


Baroque Ruby Glass



金ナノ粒子のコロイド分散液

金ナノ粒子の形態の変化による色の変化



アスペクト比の上昇に伴い長波長側に吸収波長がシフト

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

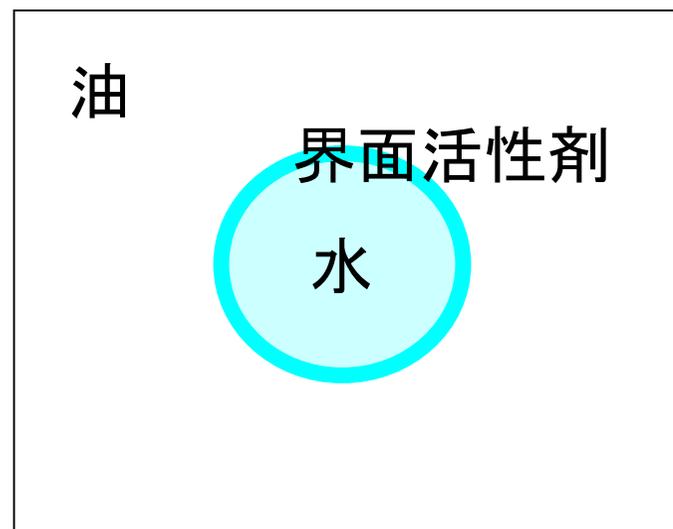
タンパク質



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

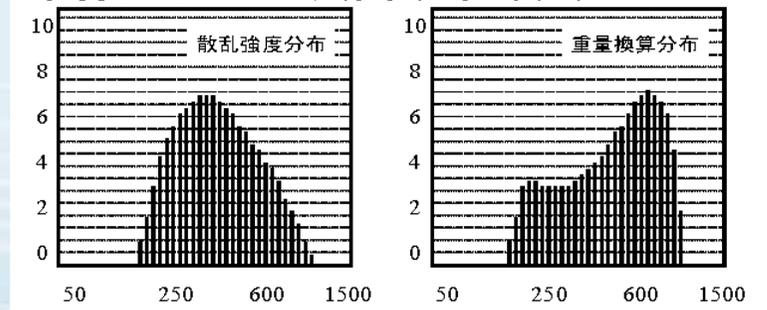
●食品エマルジョンの粒径分布測定

～異なるメーカーの珈琲用ミルクの粒径比較～

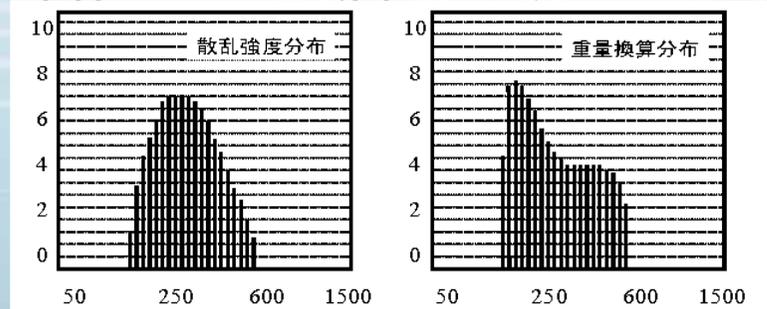
メーカーの異なる食品エマルジョンの粒径分布の比較例として、市販の珈琲用フレッシュミルクの粒径分布を比較した。



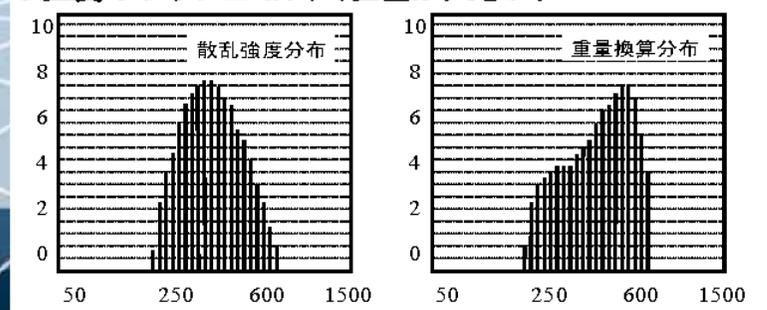
a) A社製 フレッシュミルク(粒径分布が広い)



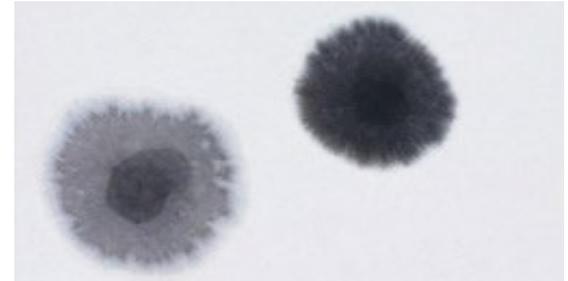
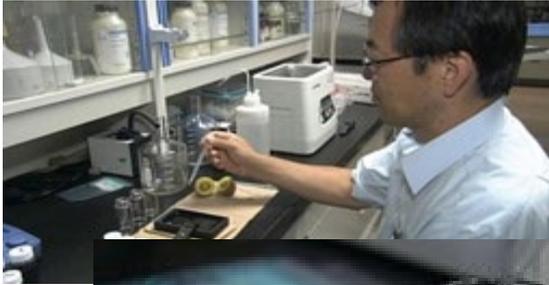
b) B社製 フレッシュミルク(粒径が小さい)



b) C社製 フレッシュミルク(粒径が大きい)



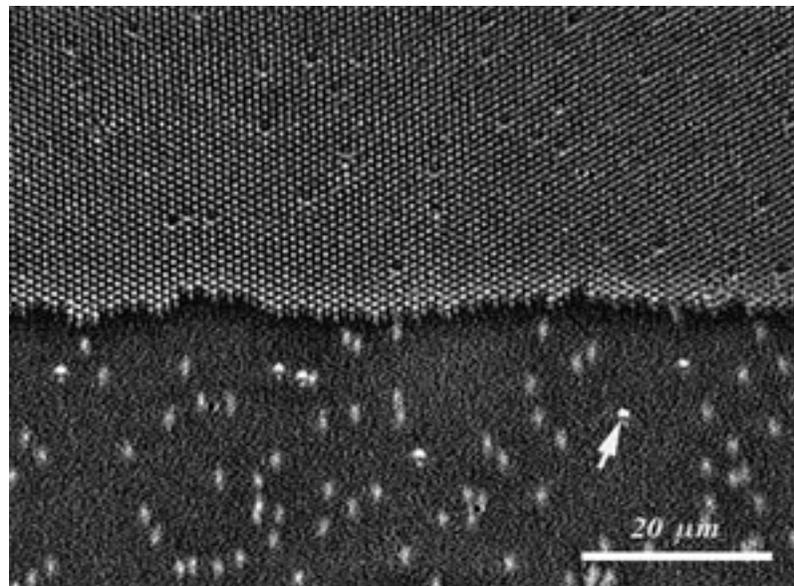
墨汁もO/Wエマルション ～膠(にかわ)が吸着し分散している～



身の回りのコロイド ビール

ビールの泡

永山プロジェクト のビール



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)



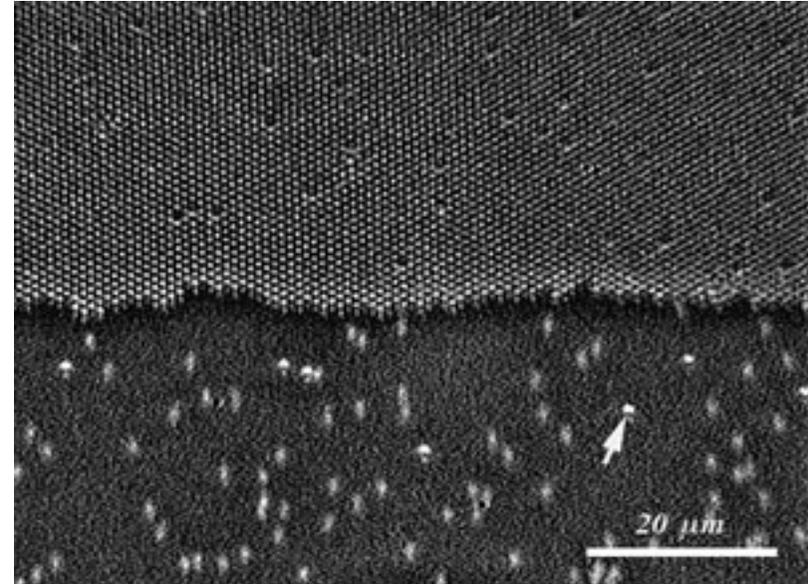
2019/5/7



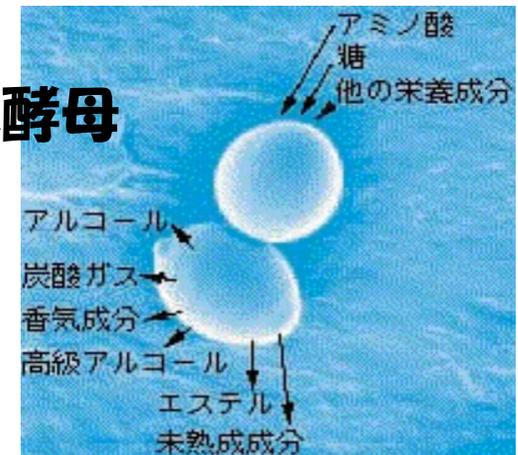
微粒子合成化学

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、分散剂的な働きをしている



ビール酵母



ビールの上質な注ぎ方

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

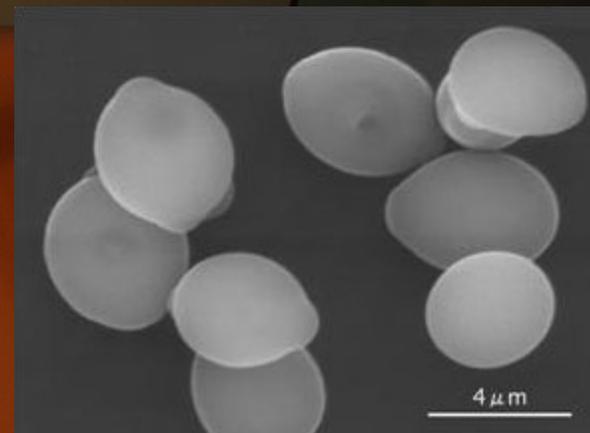


不均一核生成：割り箸を入れると、割り箸から泡が出てくる

日本酒の発酵

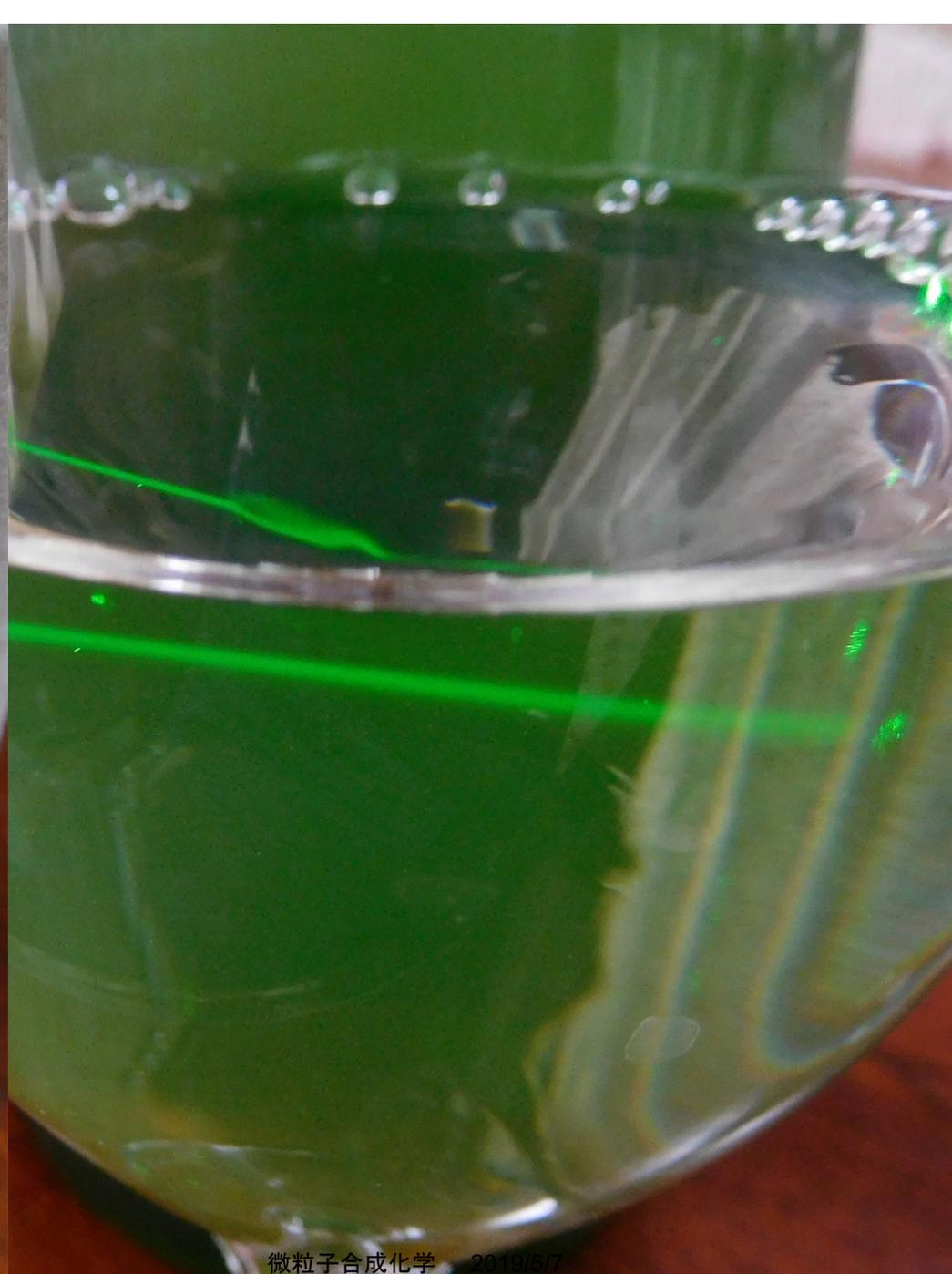
酵母のゼータ電位はプラスチャージ。

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





Penfolds®

KOONUNGA
HILL

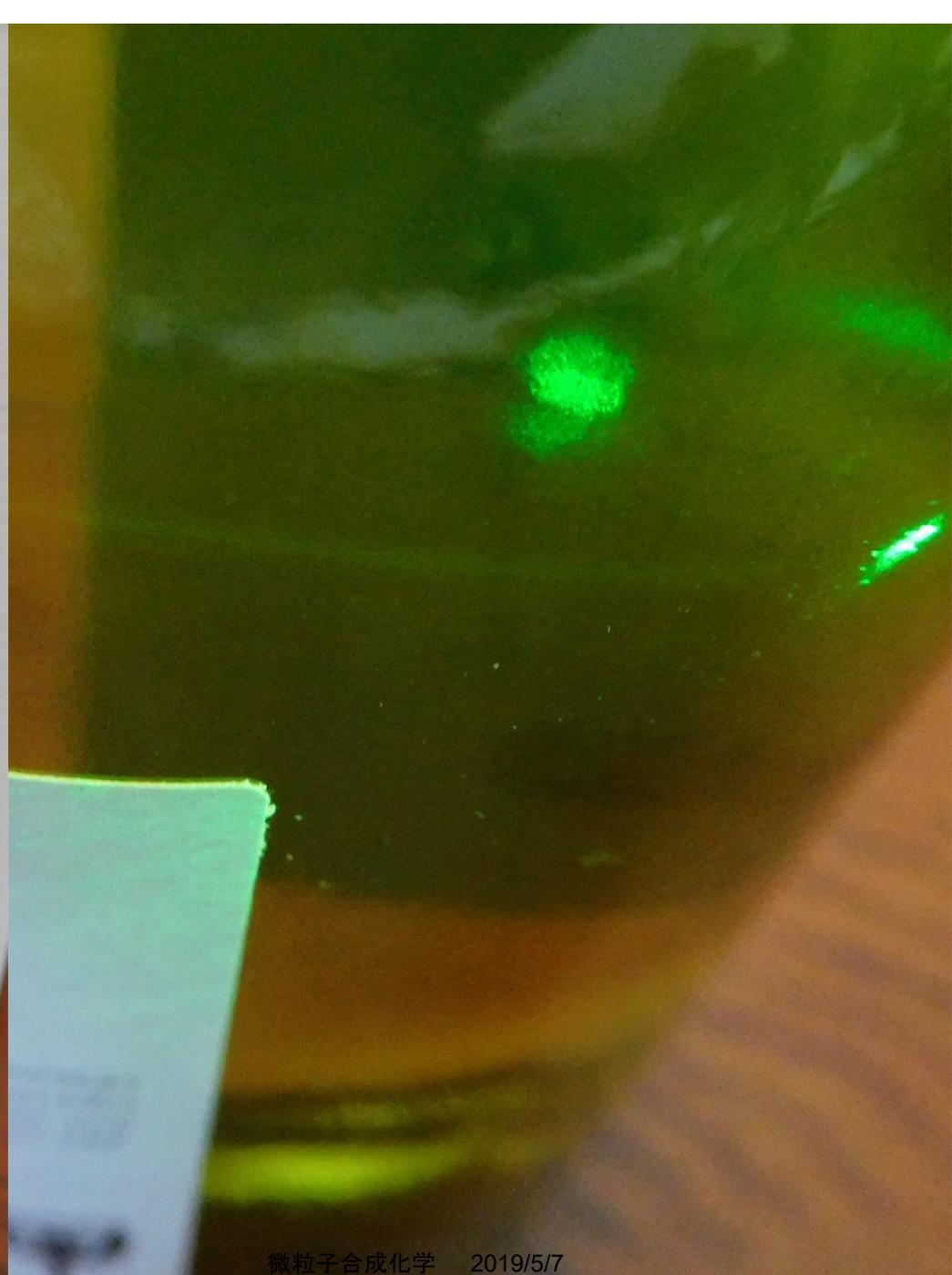
CHARDONNAY
SOUTH AUSTRALIA

2014

*In 1976, Penfolds released the first wine to bear the name
Koonunga Hill. By applying our long held philosophy of
blending select parcels of grapes from South
Australia's wine regions, Penfolds wine
makers are able to craft wines of distinction
without ever compromising on quality.*



375ML





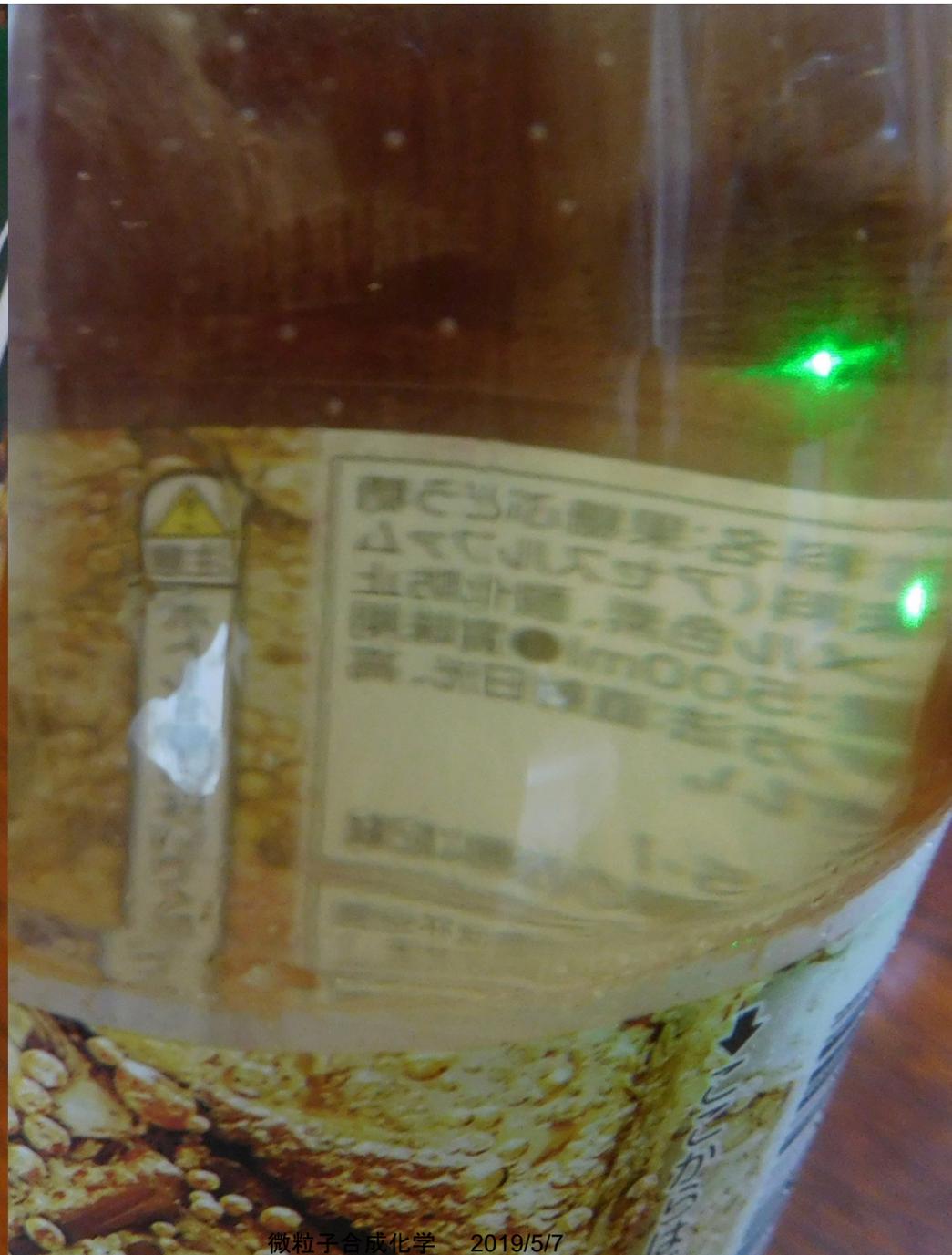
●お酒は20歳を過ぎてから。●スロウ
●酒は適量を。●開封時











背景にある、理論とは何か

2019/5/7

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

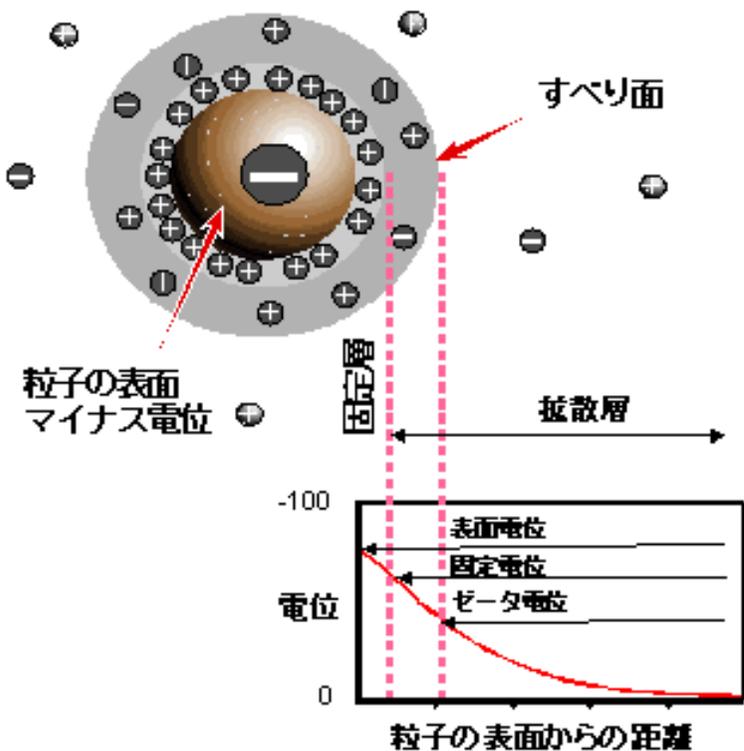


図2 ゼータ電位とすべり面

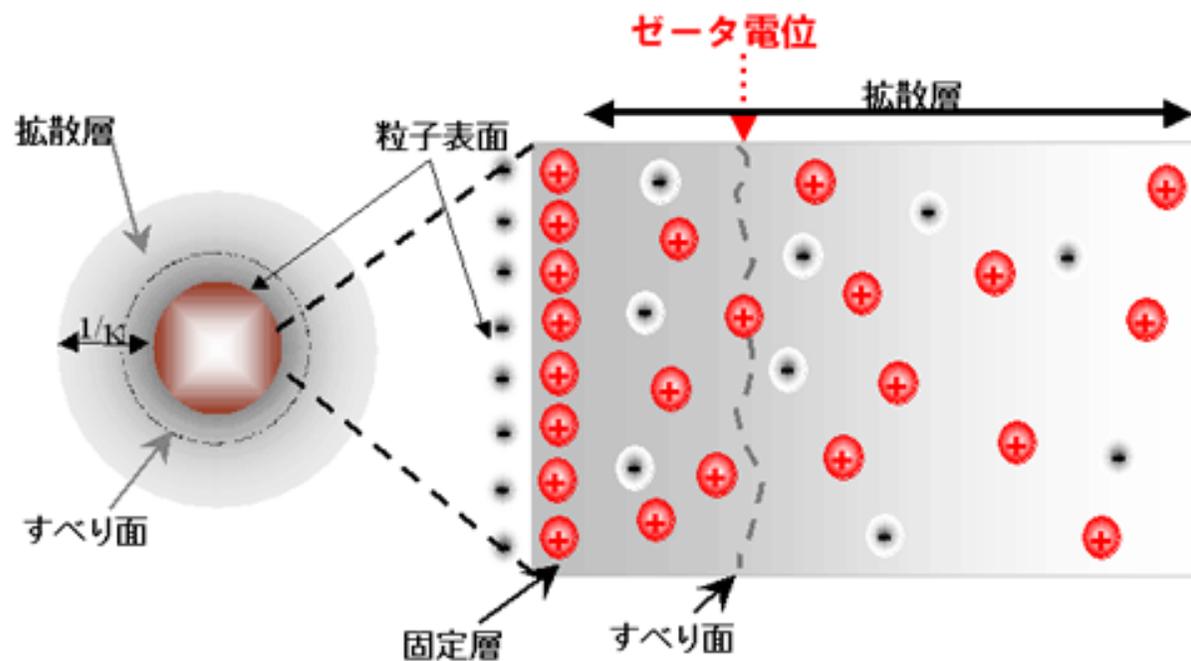
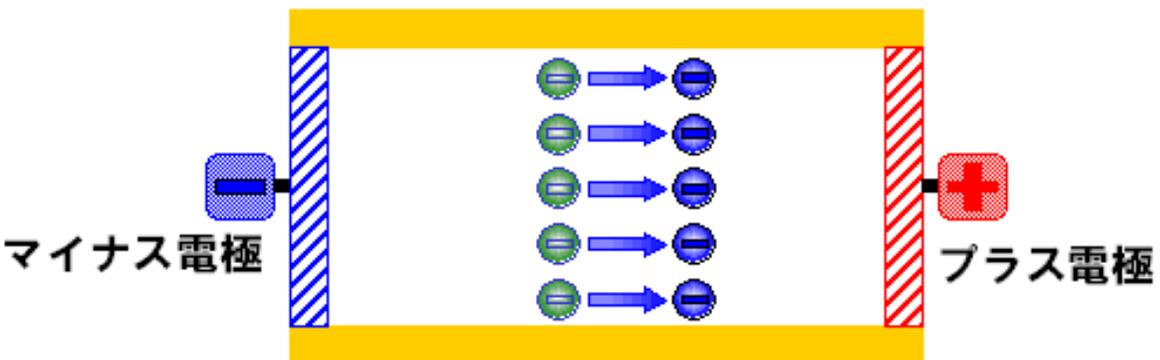


図6 電気泳動



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)

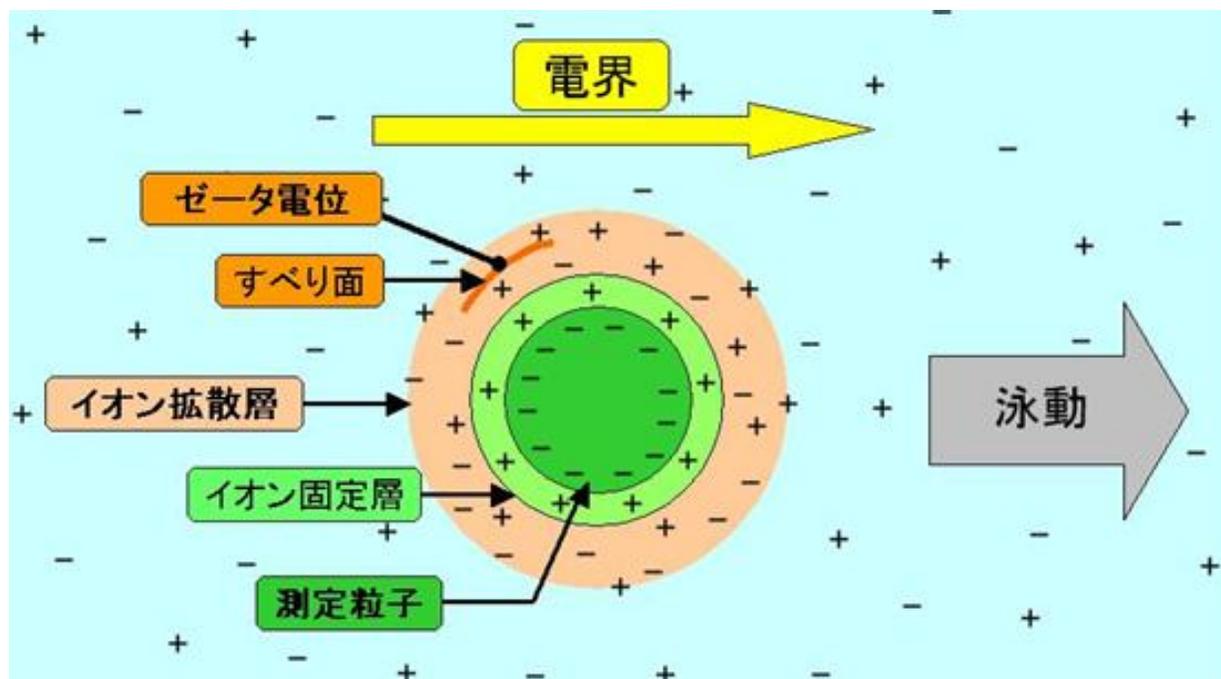
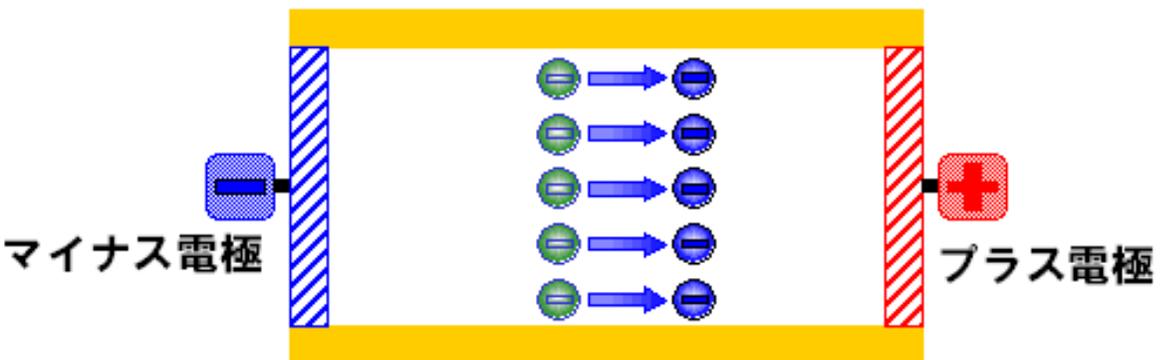


図6 電気泳動



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)

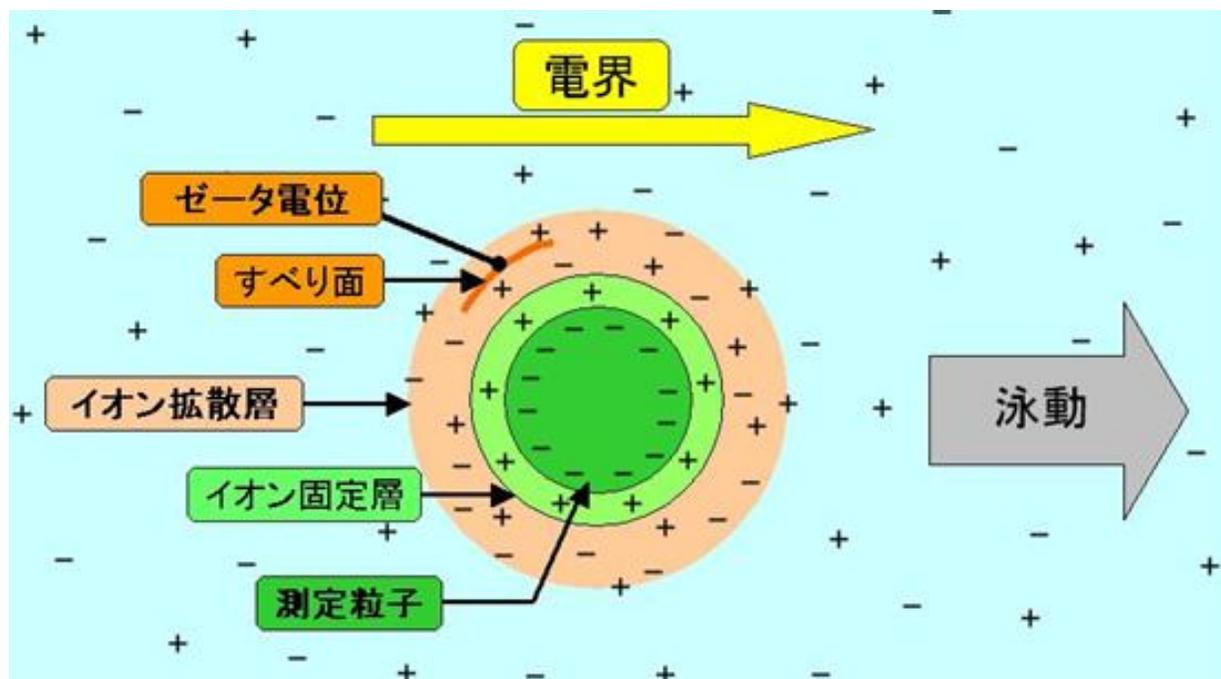
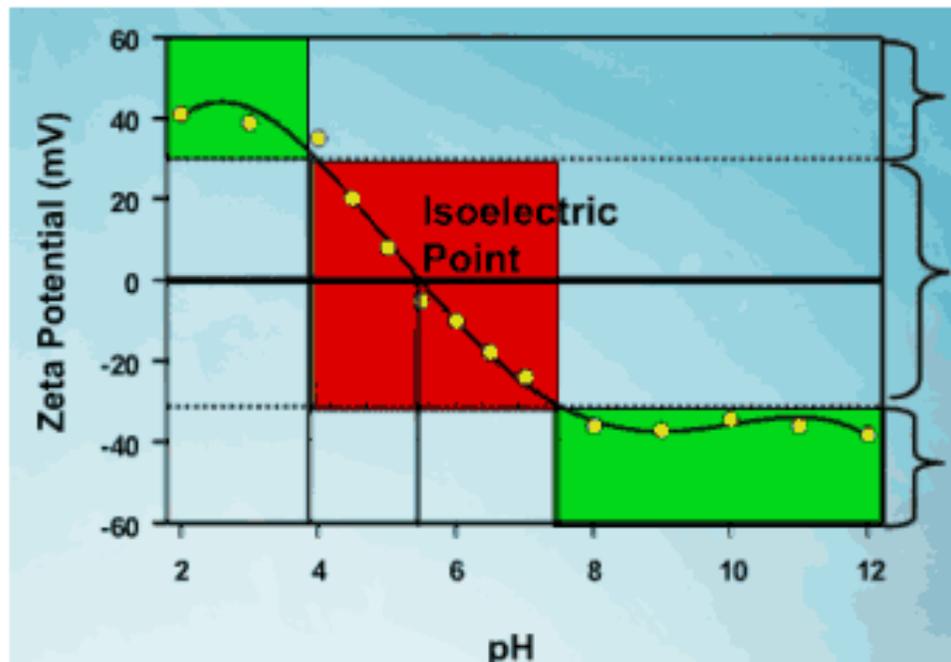


図4 ゼータ電位とpH

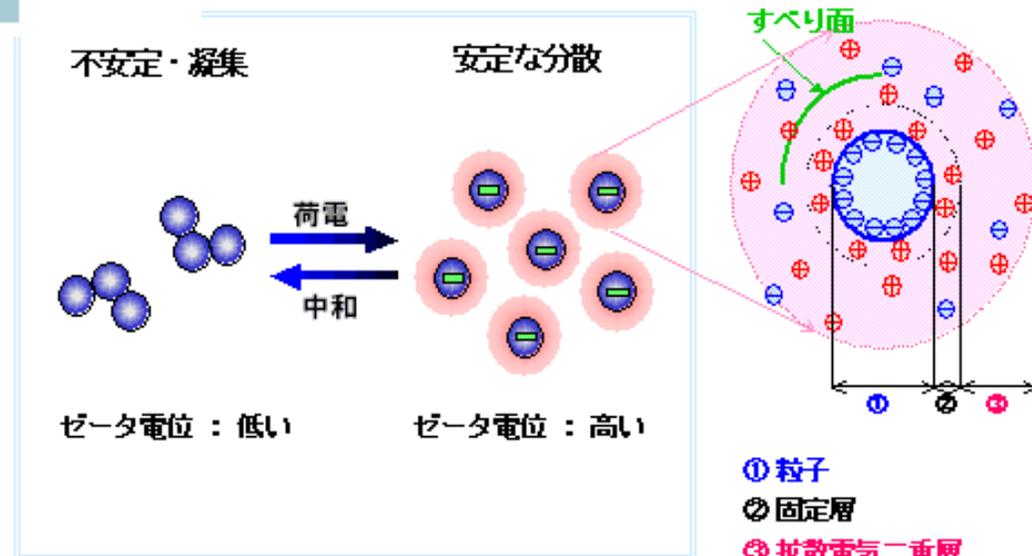


安定

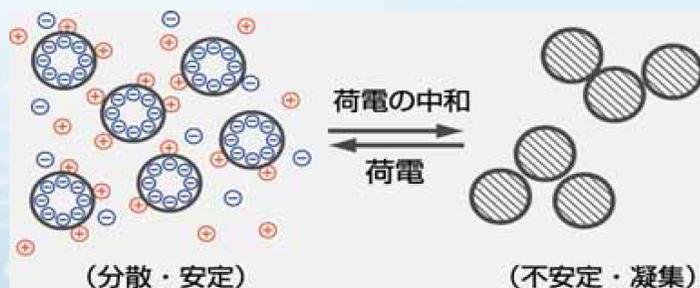
不安定

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

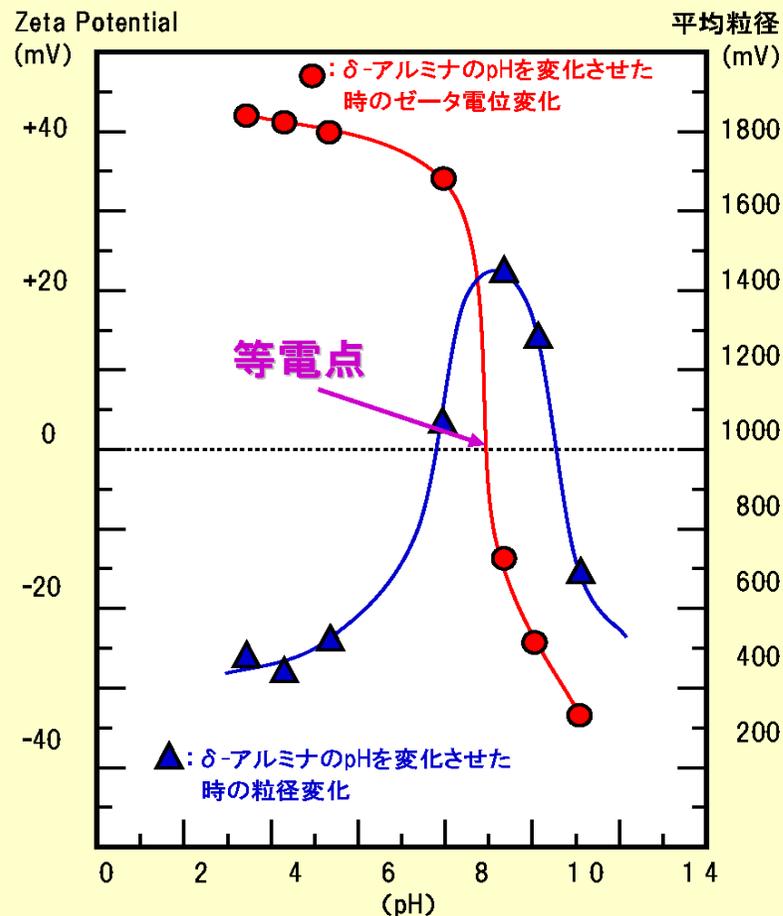


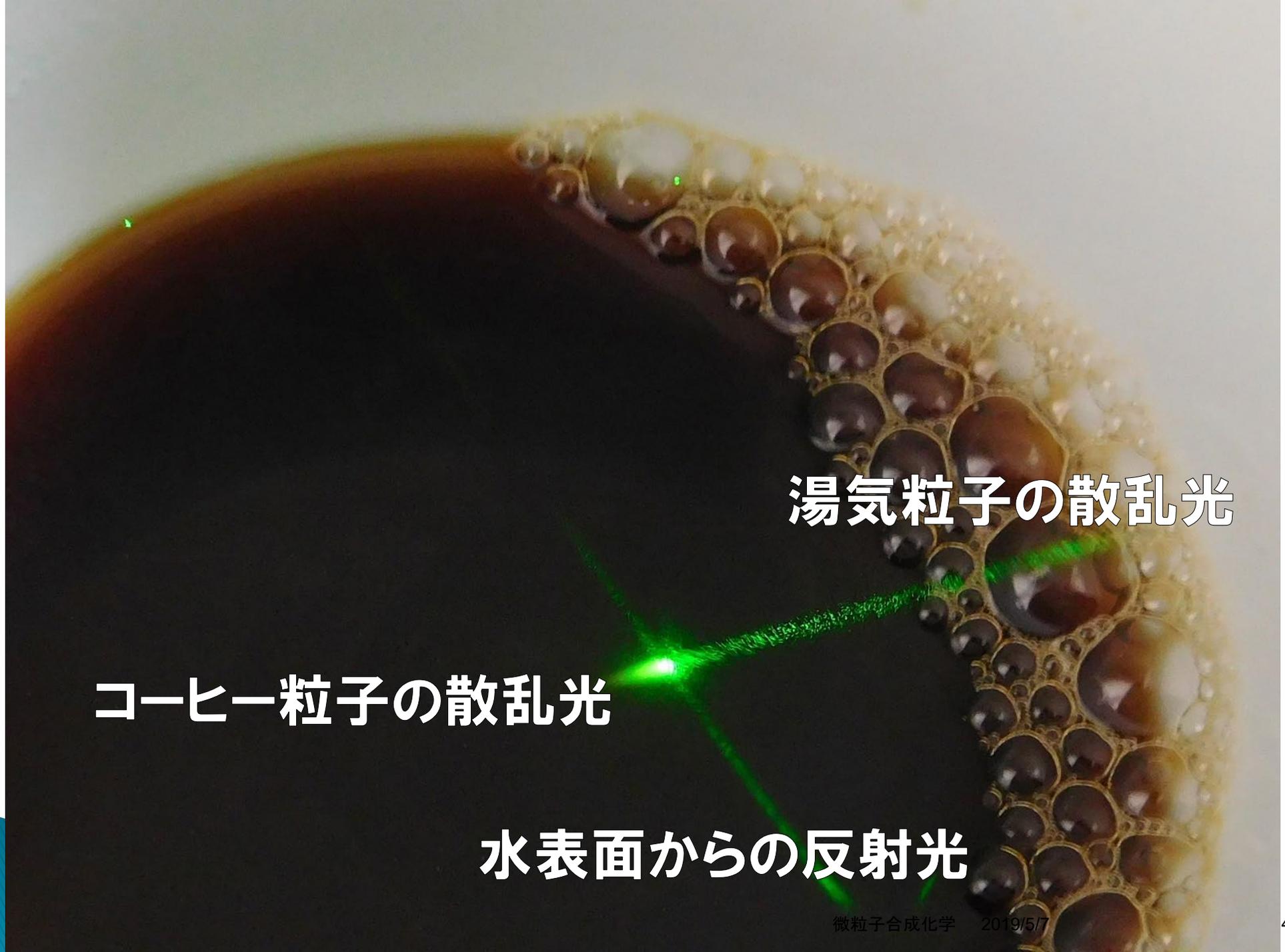
ゼータ電位の絶対値が大きいと分散性は良く、小さいと不安定で凝集しやすい。

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。





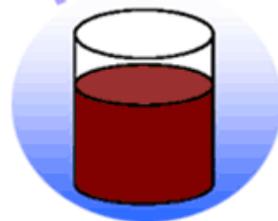
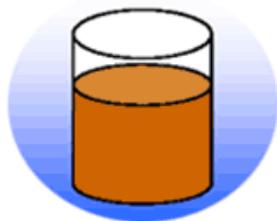
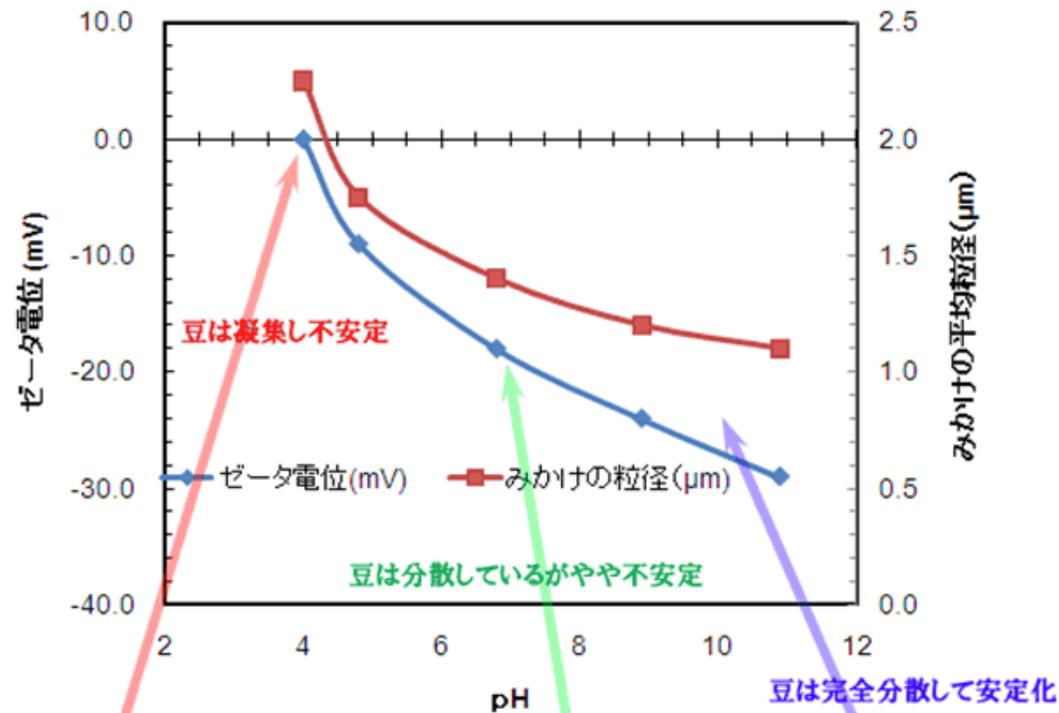
湯気粒子の散乱光

コーヒー粒子の散乱光

水表面からの反射光

お茶も、紅茶も、コーヒーもコロイド

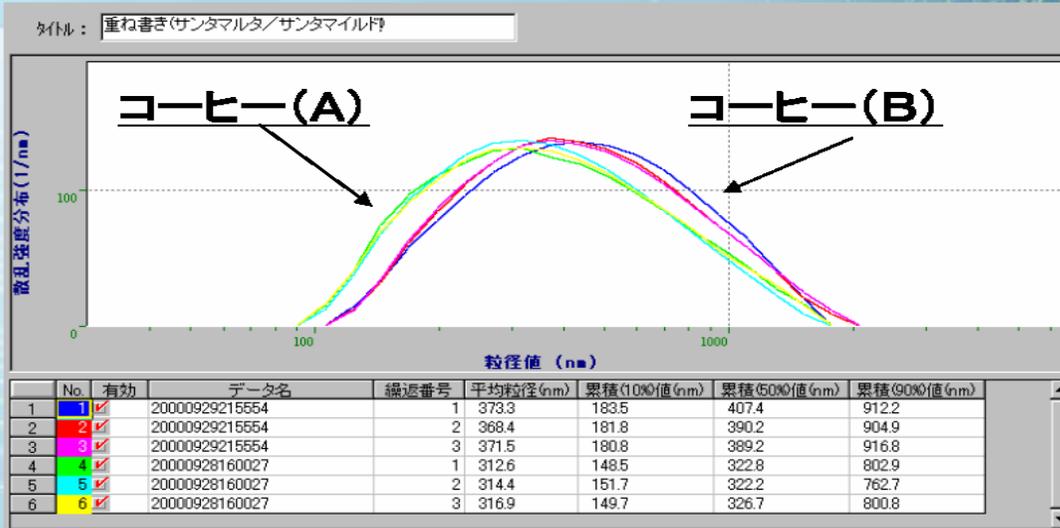
コーヒー飲料のコーヒー豆粒子のゼータ電位の特性



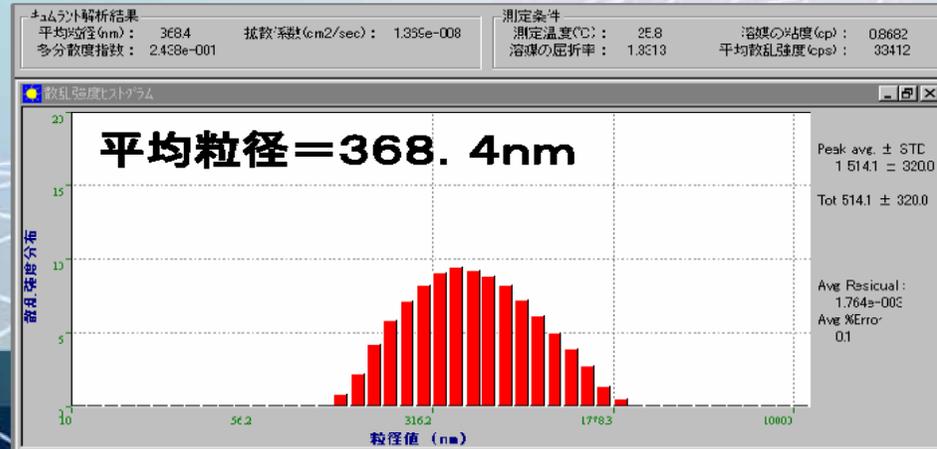
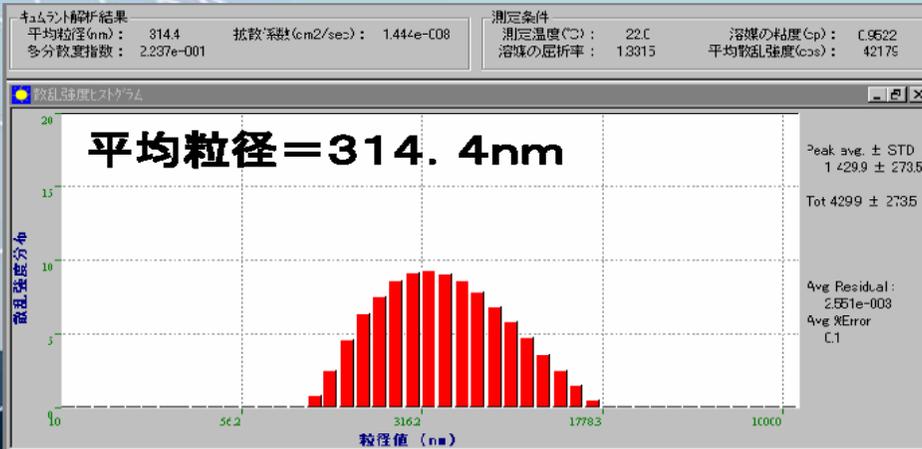
コーヒー飲料（製品比較）



A社
コーヒー(A)



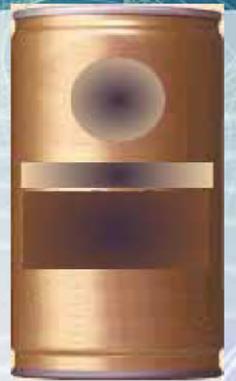
A社
コーヒー(B)



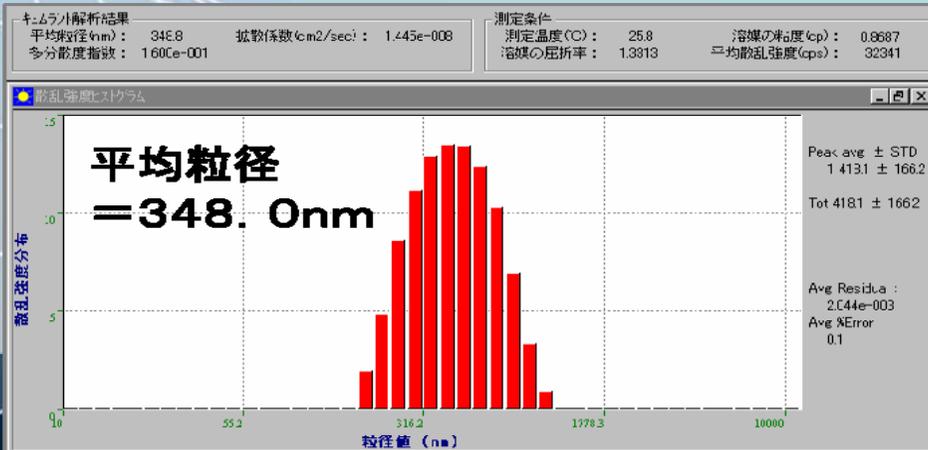
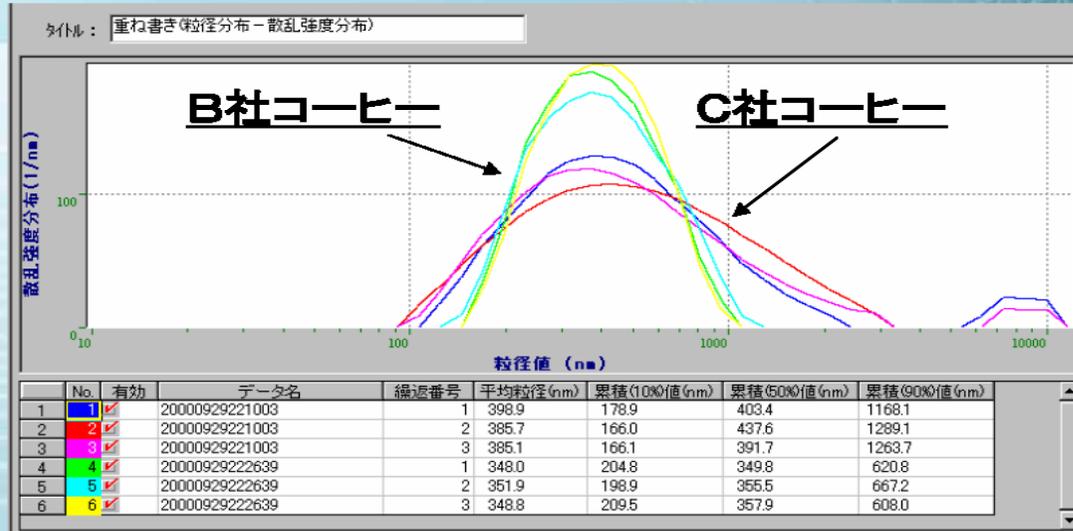
コーヒー飲料 (U社、S社比較)



**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。



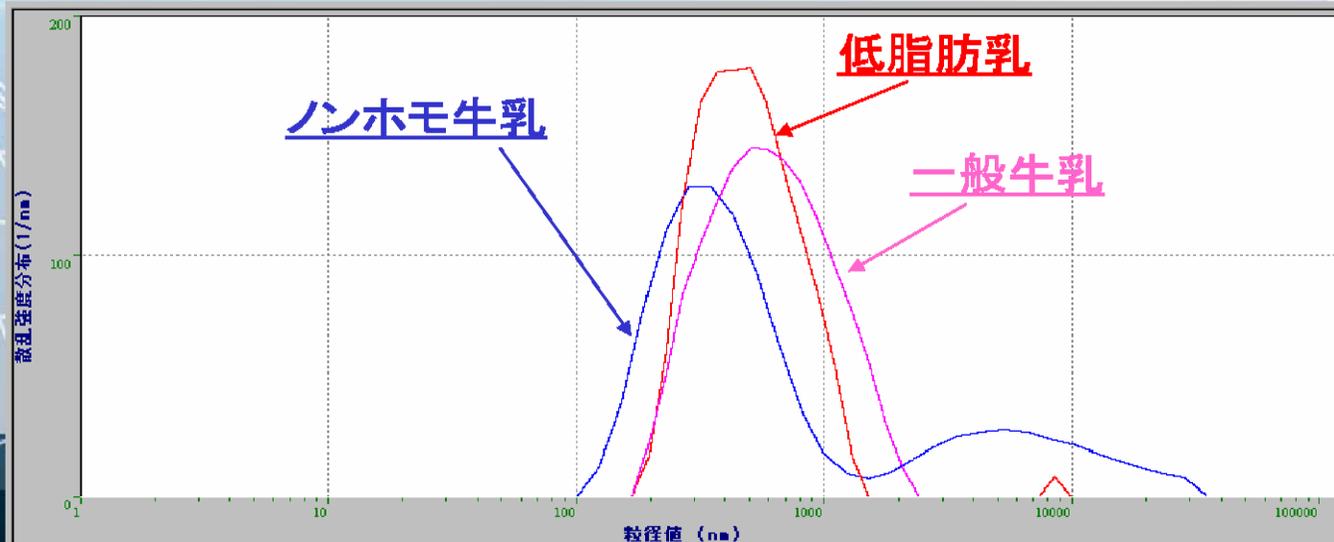
②低脂肪牛乳

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。



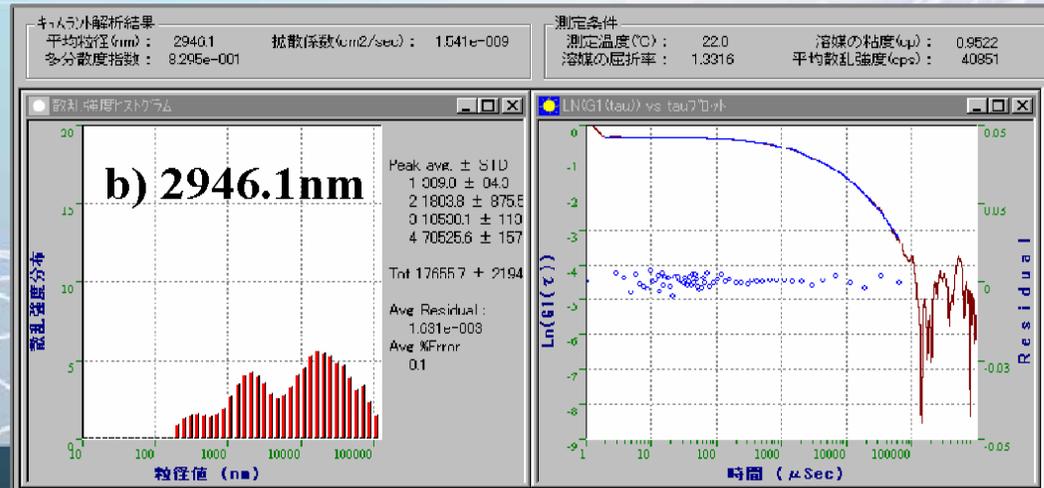
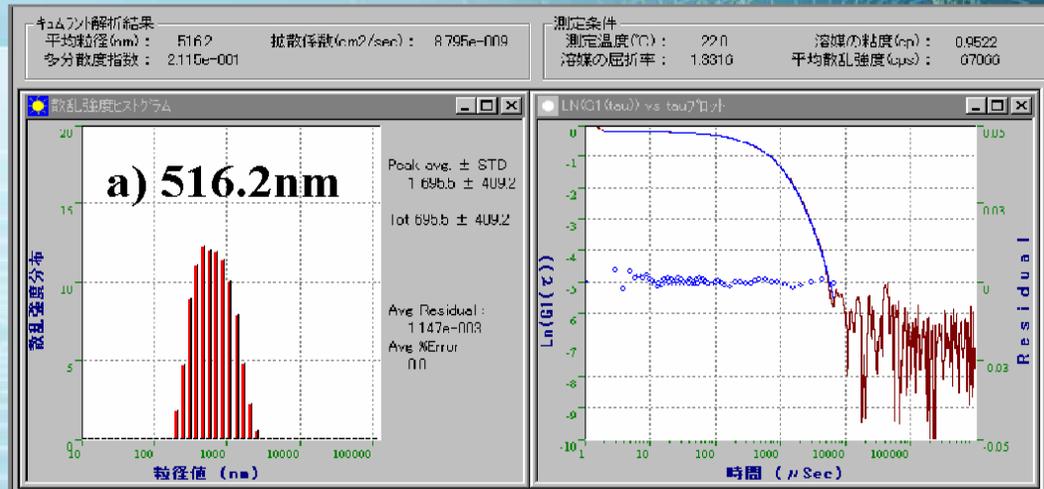
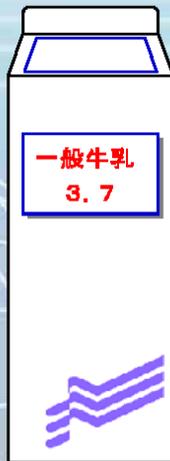
③ノンホモ牛乳

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。



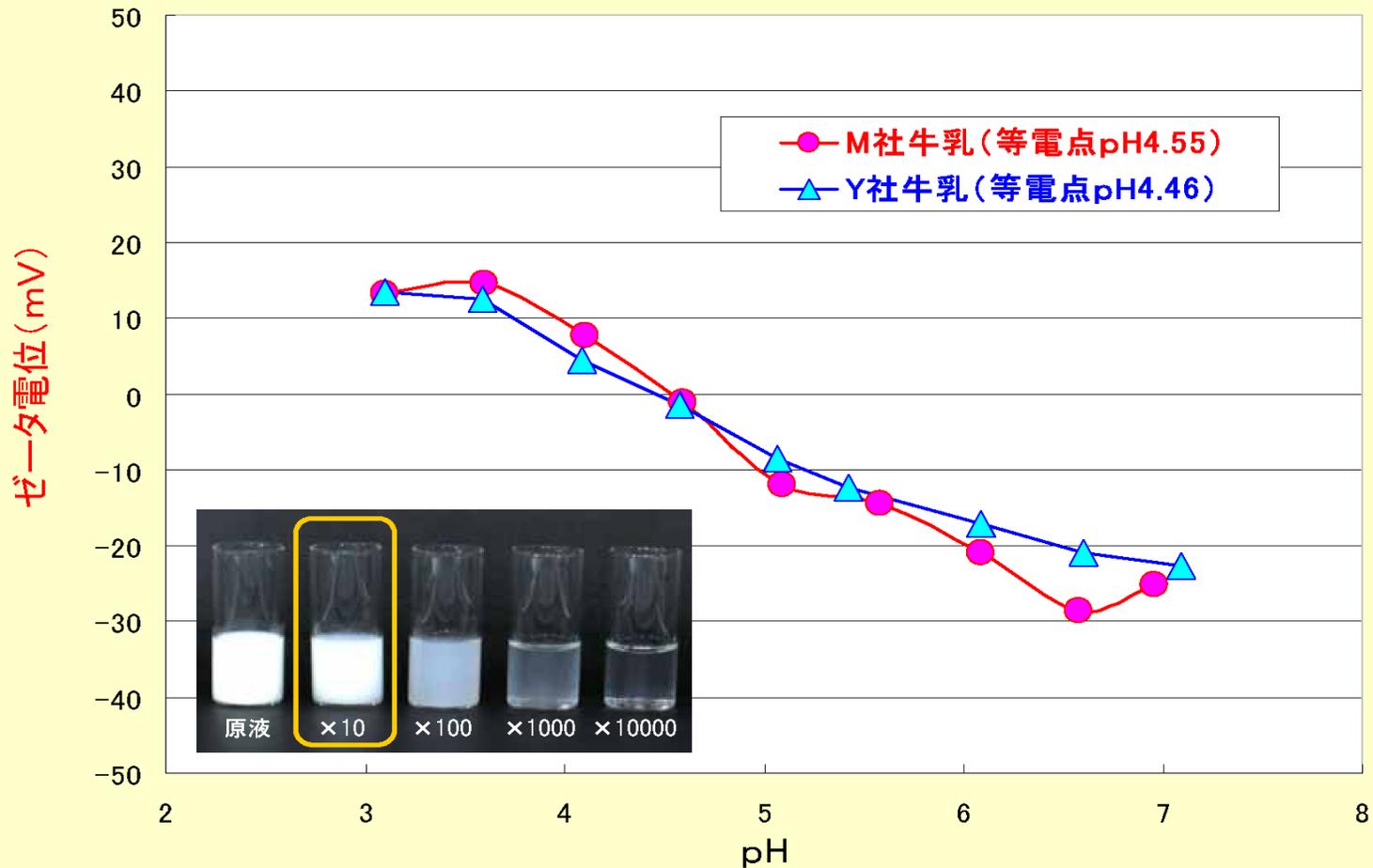
一般牛乳のクリーミング変化

- 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



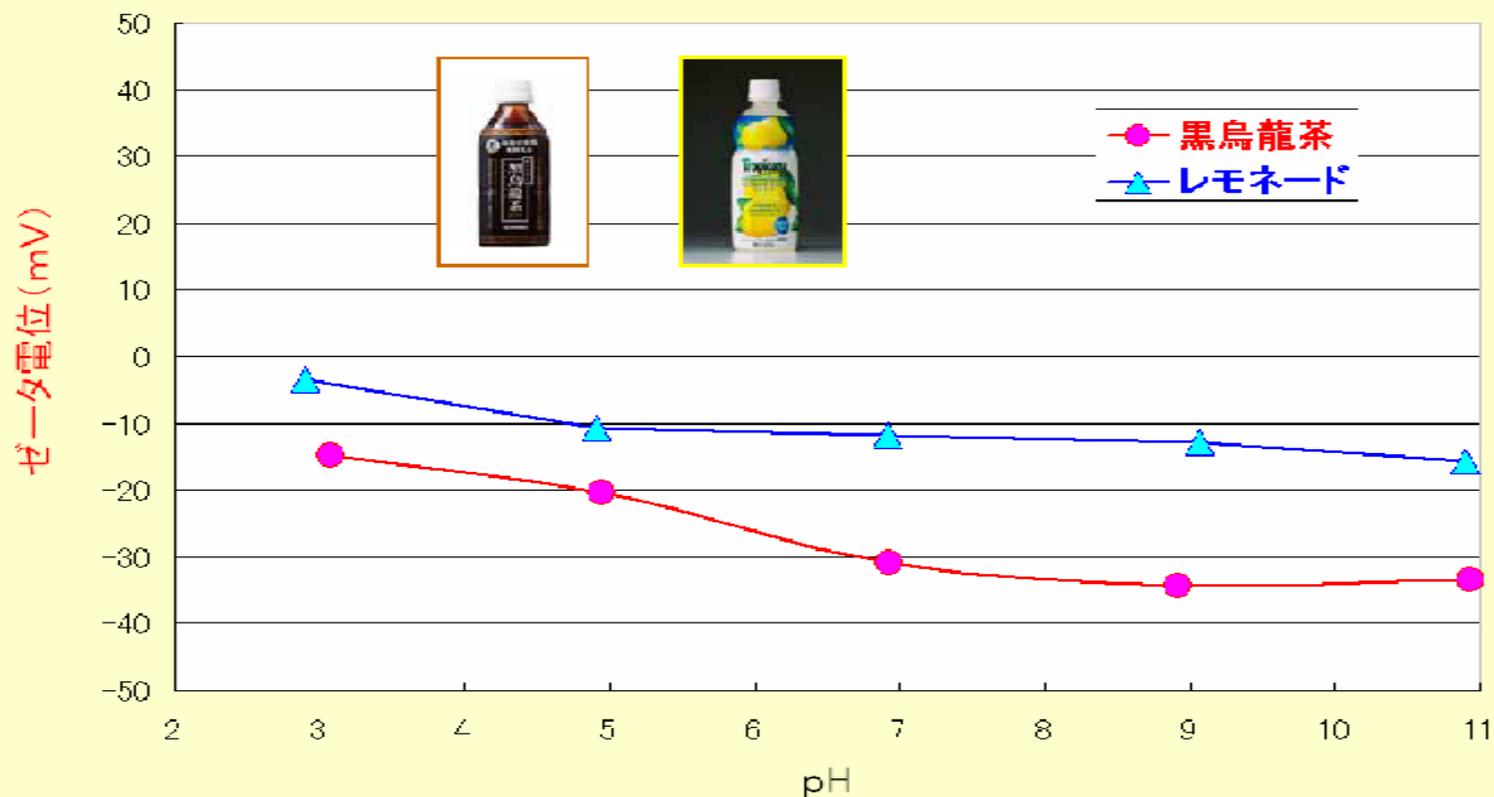
牛乳(10倍希釈)のpHタイトレーション

牛乳のゼータ電位のpH依存性



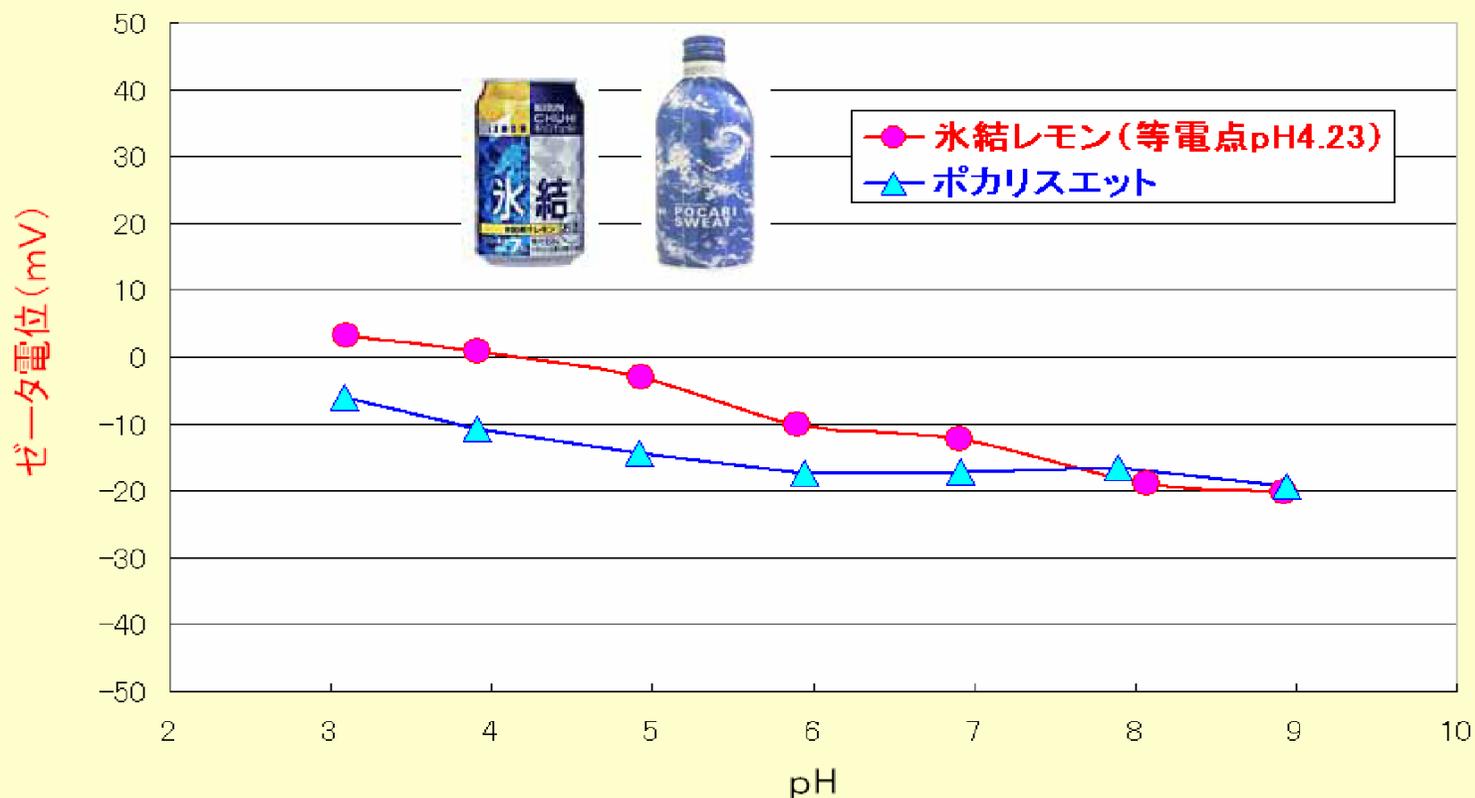
烏龍茶と清涼飲料のpHタイトレーション

烏龍茶とレモネードのゼータ電位のpH依存性

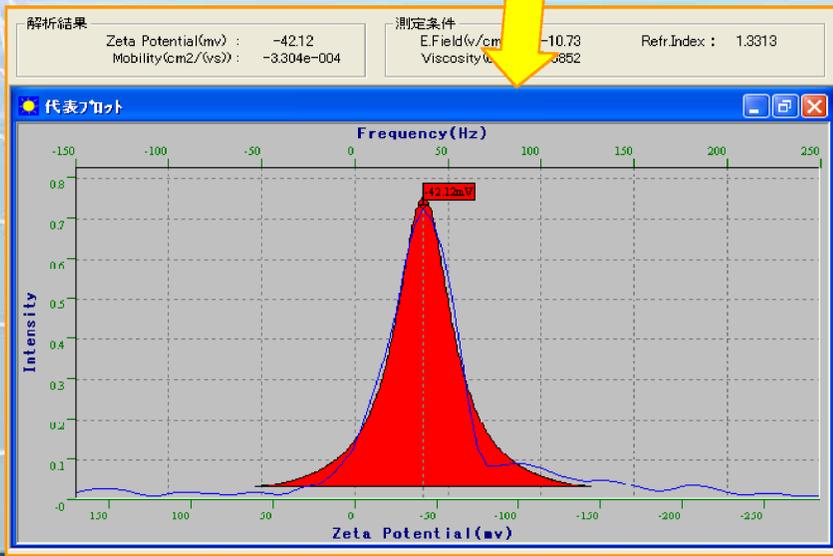


氷結レモンとポカリスエットのpHタイトレーション

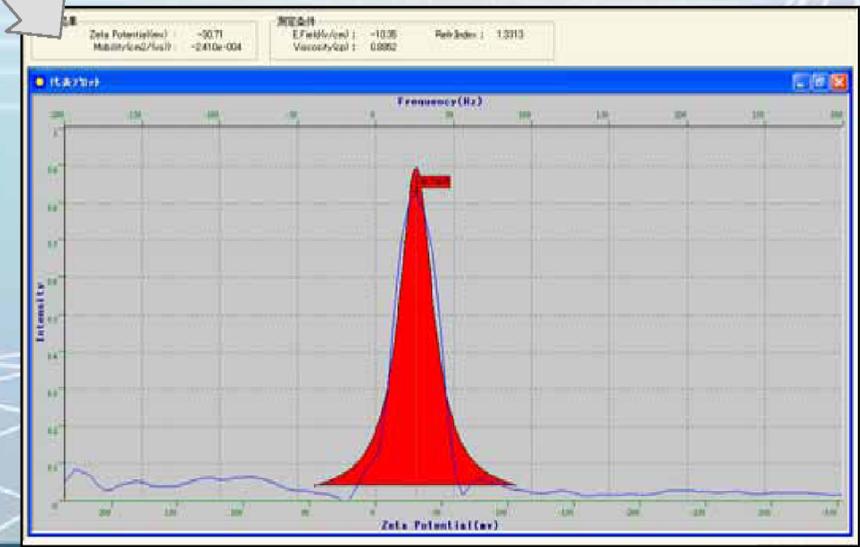
氷結レモンとポカリスエットのゼータ電位のpH依存性



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

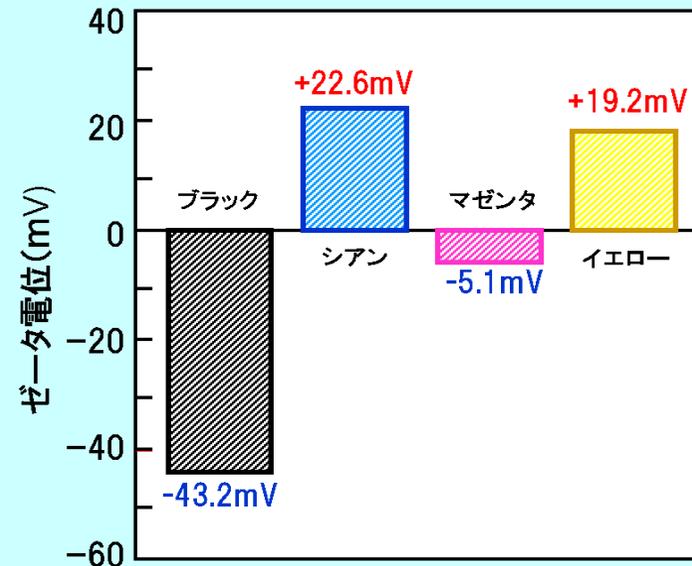
2)分散した状態を保つことが重要



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





緑茶でも、
緑色レーザーで
チンダル現象
これと同じ！



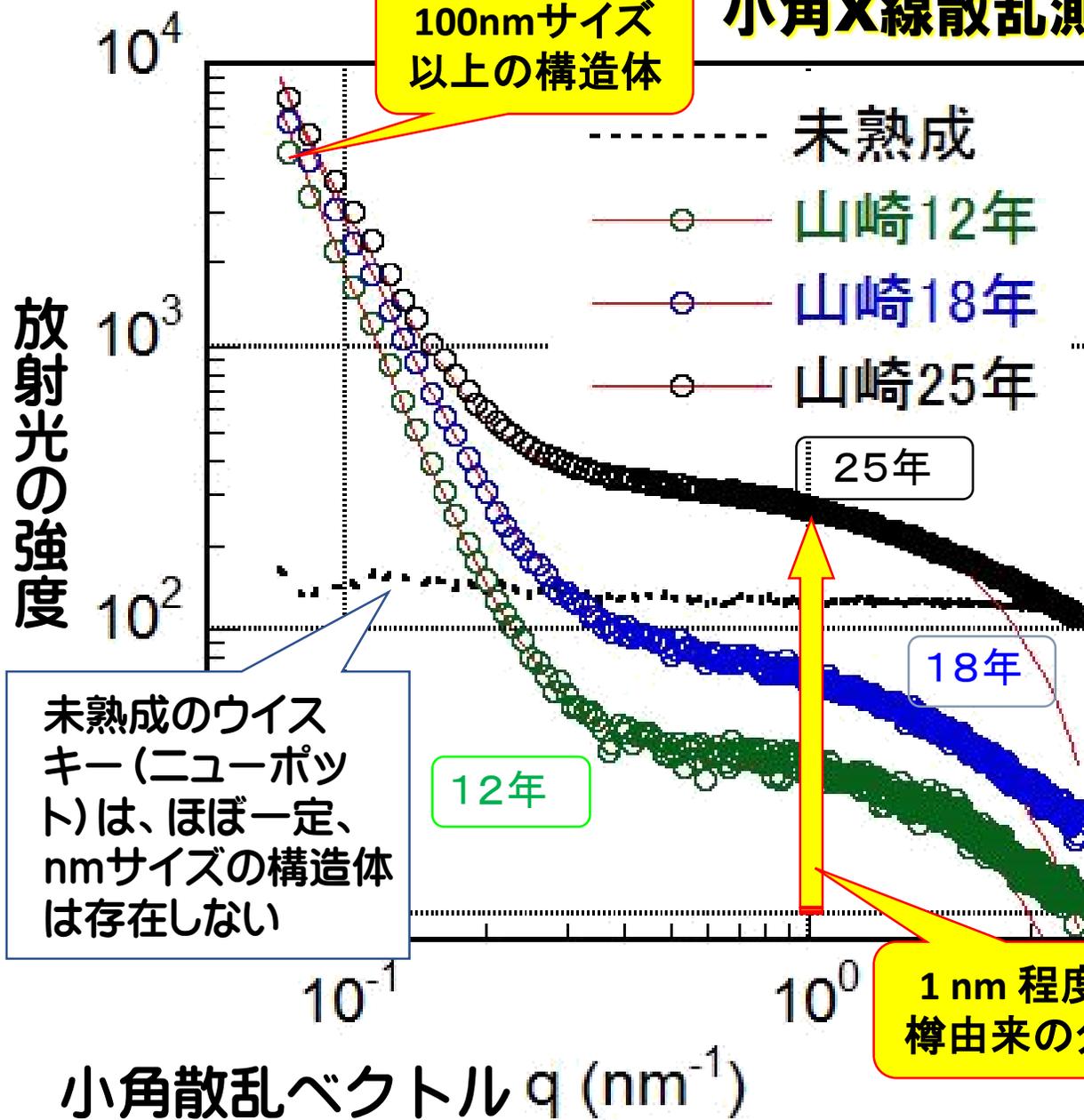
緑色レーザーでチンダル現象
⇒ 100~300 nm程度のナノ粒子や
その大きさの何かの存在を示す...

“まろやかさ”の原因って？

ウイスキーのまろやかさの経年増加が水、エタノール、樽由来成分の三要素の構造体形成によって結果的にエタノールがマスクキングされ、アルコール刺激が低減するのではないかと仮定した。

また、熟成に時間がかかる理由として、形成された構造が安定化するのに時間を要するためではないかと考えた。

小角X線散乱測定法(SAXS)



100nmサイズ以上の構造体

未熟成

山崎12年

山崎18年

山崎25年

25年

18年

12年

1 nm 程度の樽由来の分子

熟成過程:

- ・年経経過⇒樽由来の成分⇒ウイスキー中に溶出
- ・樽由来の成分⇒低分子, 1nm程度

ミセル形成:

- 低分子成分の一部⇒疎水部を内側に、親水部を外側に配するミセルを形成
- 100 nm 超えのサイズ
- ・エタノール分子や疎水性成分を多く取り込こむこと
- ⇒ 味覚としての刺激を抑えることが可能

これが
まろやかさの原因!

ミセル形成:

低分子成分の一部

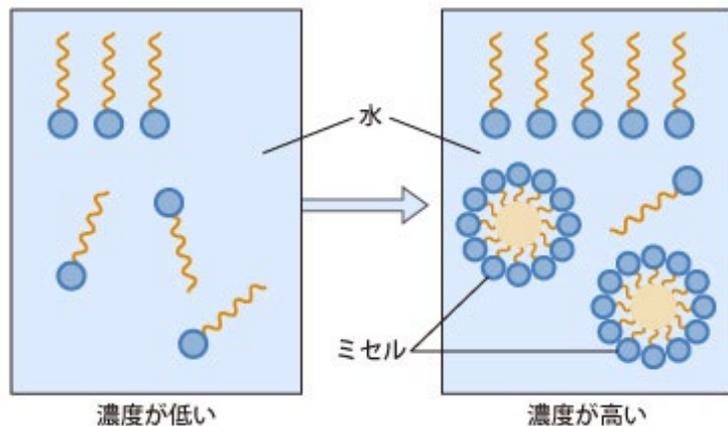
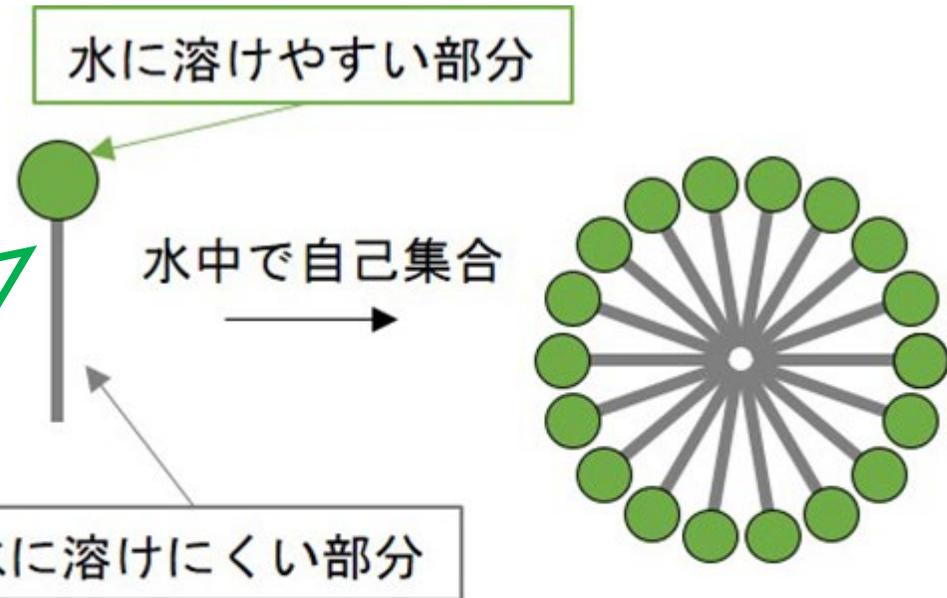
⇒疎水部を内側に、親水部を外側に配するミセルを形成, 100 nm 超えのサイズ

・エタノール分子や疎水性成分を多く取り込こむこと

⇒ 味覚としての刺激を抑えることが可能

まろやかさの原因!

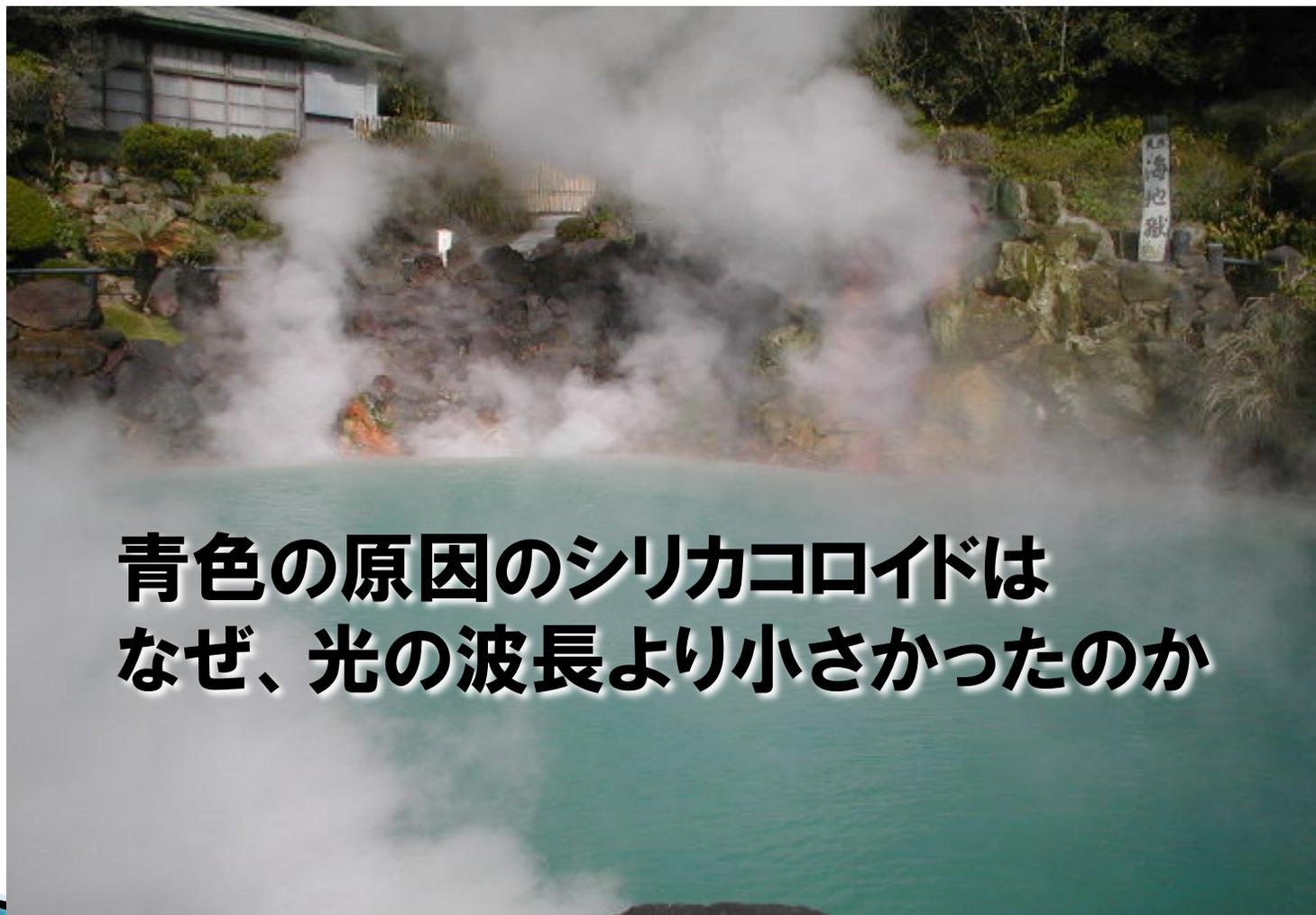
樽由来の成分⇒
ウイスキー中に溶出
・樽由来の成分
⇒低分子, 1nm程度



(会合数に関しては、特に好ましい値がなく、
黒 (疎水) と緑 (親水) のバランスで決まる)

- ・親水基を外側に向けて安定化する
- ・ミセルの中に油性成分が可溶化する (とりこむ)

「別府・海地獄」に、戻ろう！

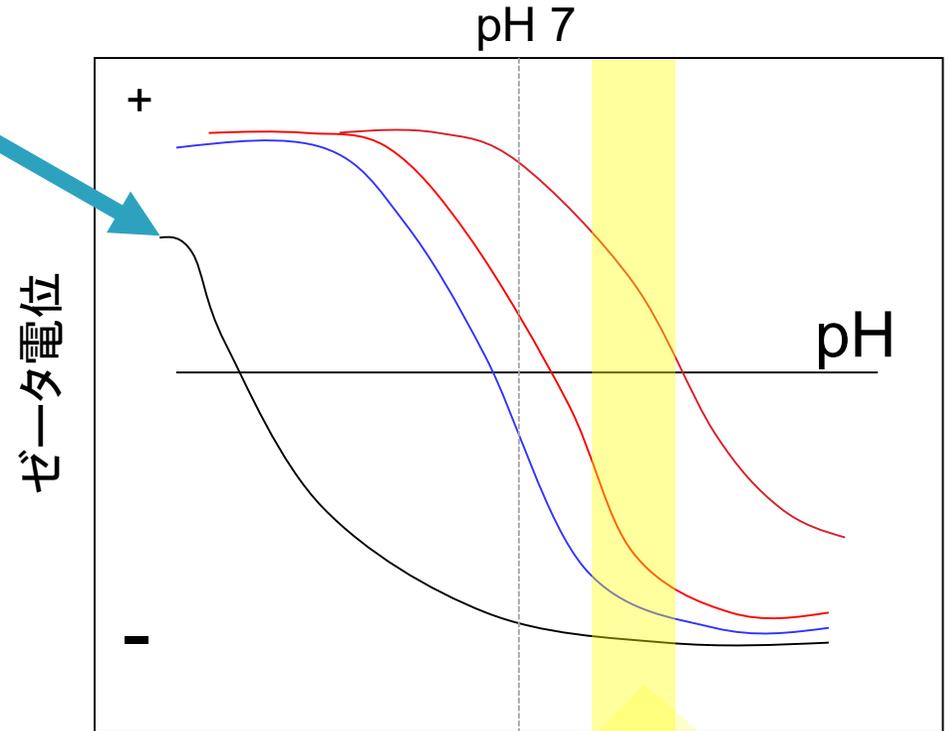


なぜ、シリカ粒子は波長よりも小さかったのか
それは、凝集せず、安定に水の中で分散していたからだ！

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



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。



嬉野名物！温泉湯どうふ

65



嬉野温泉豆腐の秘密

66

□ 嬉野温泉と豆腐の関係

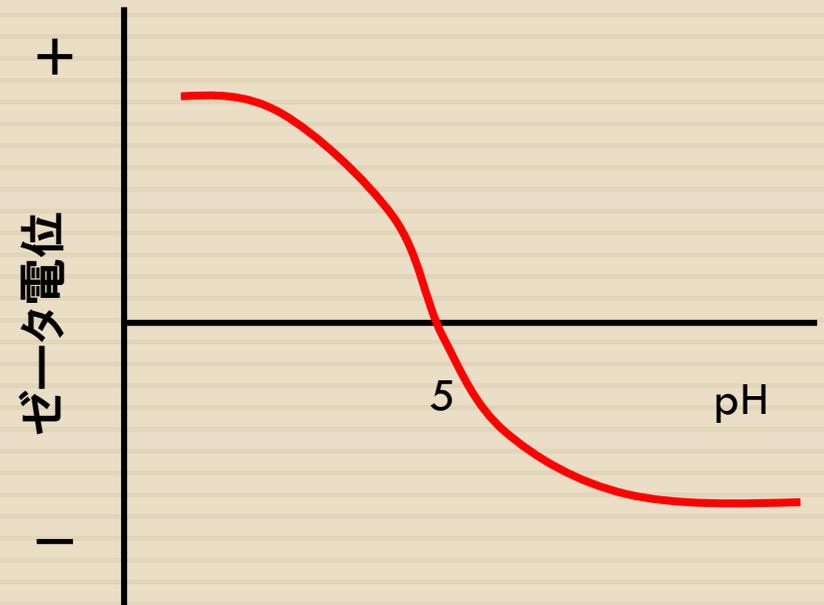


**嬉野温泉水で湯豆腐が溶ける！
なぜだ・・・??**

豆腐

67

- 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 「急速凝集」の産物

68

- 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いて溶けている。
- 硫酸マグネシウムの硫酸イオンは2価の陰イオン。
- 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、つまり、塩。
- 牛乳からバターをつくる時、食塩を用いるが、それも同じ。

豆腐 「急速凝集」の産物

69

- 凝集沈殿において、同じ凝集を得るための濃度は、1価イオンよりも、2価、3価の方が圧倒的に有利で、イオンの価数の6乗に反比例して凝集する。
- 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。
- つまり、食塩よりも、人工にがり（硫酸マグネシウム）の方が64倍凝集させる力が強い。

嬉野温泉の成分

70

- 嬉野温泉は、ナトリウム-炭酸水素塩・塩化物泉（重曹泉）。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。
- 豆腐を凝固させる、カルシウムやマグネシウムの量が少ないため、豆腐をpH効果で、分散させる。
- 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。



生活の中のコロイド

71

□ うどん

『うどん』にも
コロイド界面化学
の考え方が、
入っています！

讃岐うどんに使う塩の量は
粉に対して3%以上



2019/5/7

さぬきうどん北東製粉の説明

72

生地がダレすぎず安定する

- 小麦粉は真水で捏ねてもグルテンが形成されますが 塩水の方が**より強力なグルテン**を作ります。
- これを**塩の収斂作用**と叫ぶいううどんのコシのもと。
- 適切な熟成時間なら 生地がダレないのも塩のおかげです。

まとめ

▶ コロイド化学の基礎

- 分散と凝集は表面電位（ゼータ電位）が関係する
- 等電点ではホモ凝集を起こす

▶ 身の回りのコロイド

- ほとんどがコロイド溶液＝温泉、ビール、牛乳など
- たとえば、豆腐
 - 豆腐はにがりで急速凝集を起こさせたもの
 - 嬉野温泉のような重曹泉で分散する

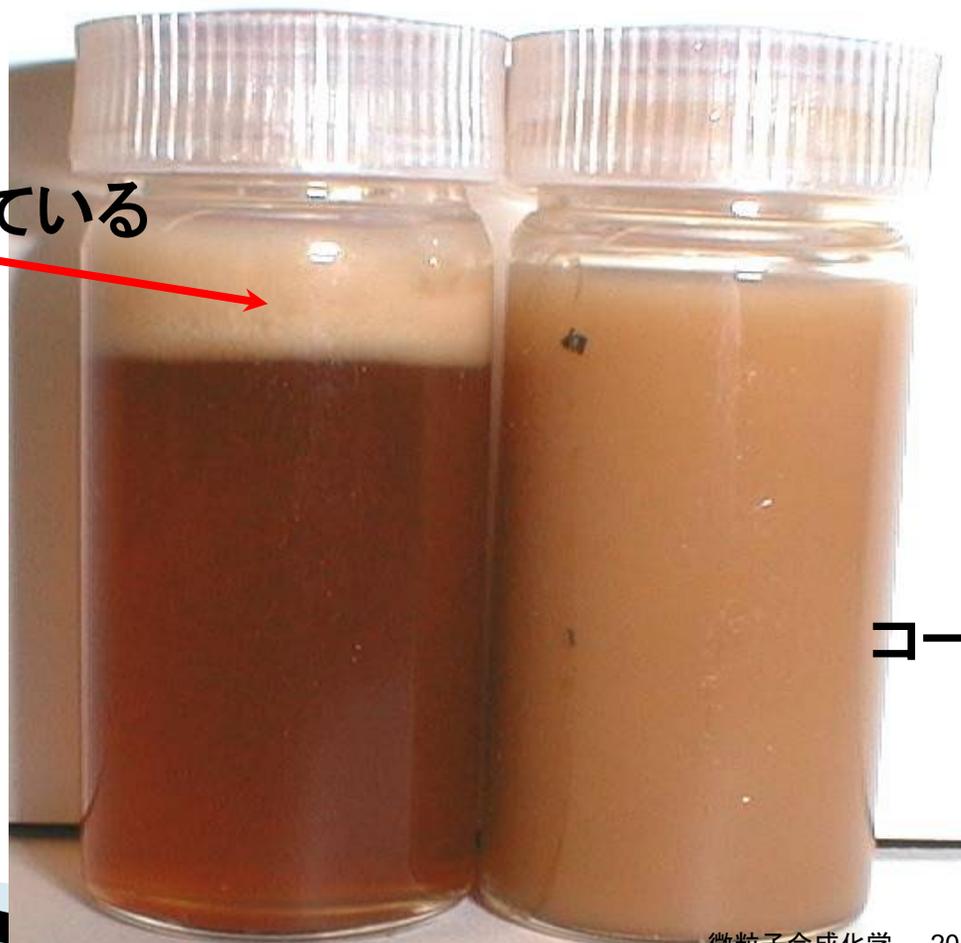
分散と凝集

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



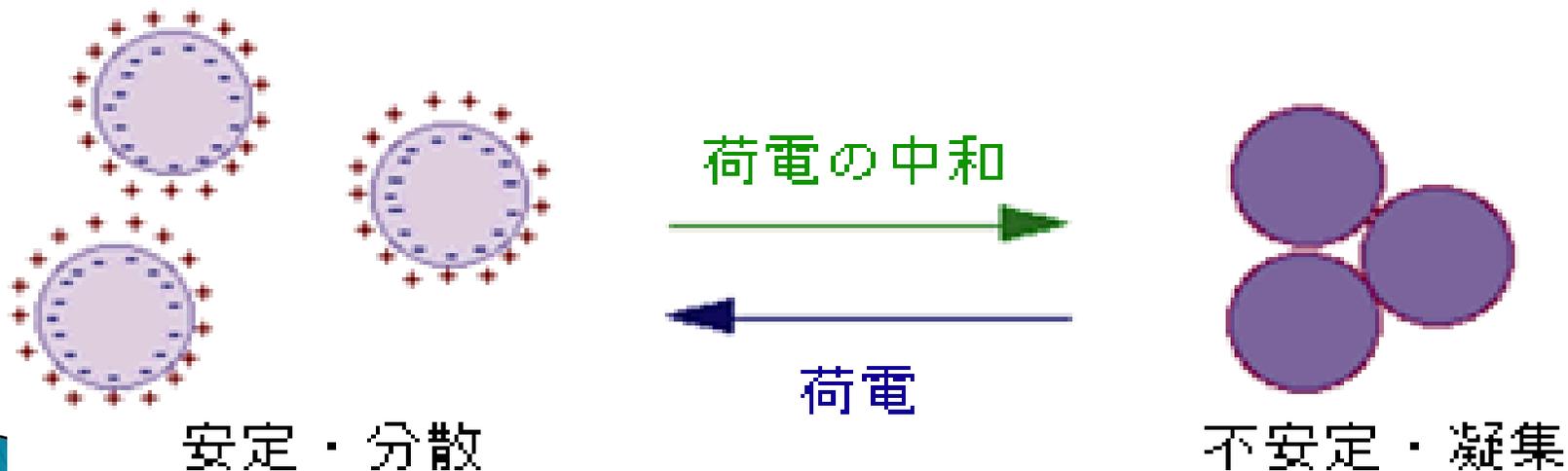
シリカコロイドの凝集・沈殿

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



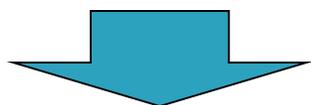
分散と凝集

▶ 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）

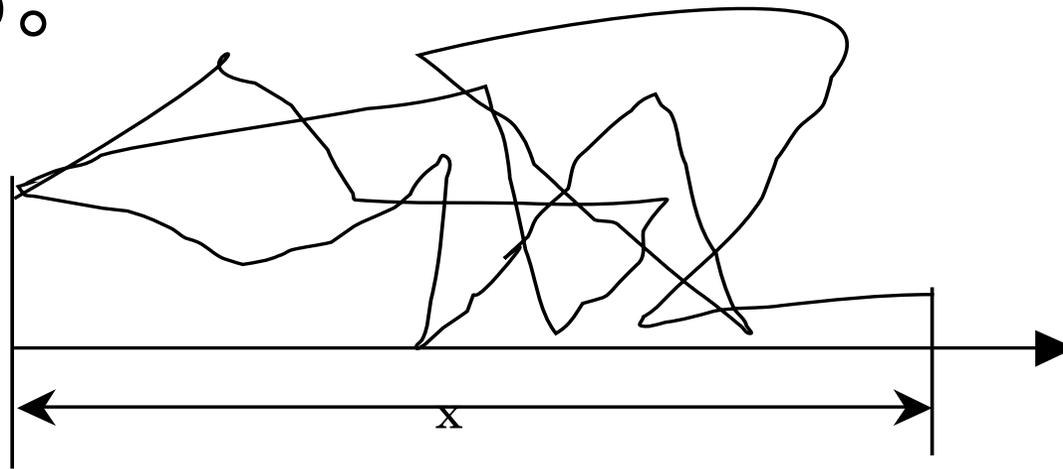
- ▶ 分散するためには
 - 平衡的に分散条件にあること
 - 速度論的に分散条件にあること



- 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

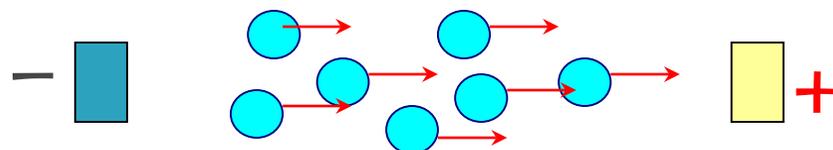
- コロイド同士の衝突 ← 熱運動と衝突確率

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

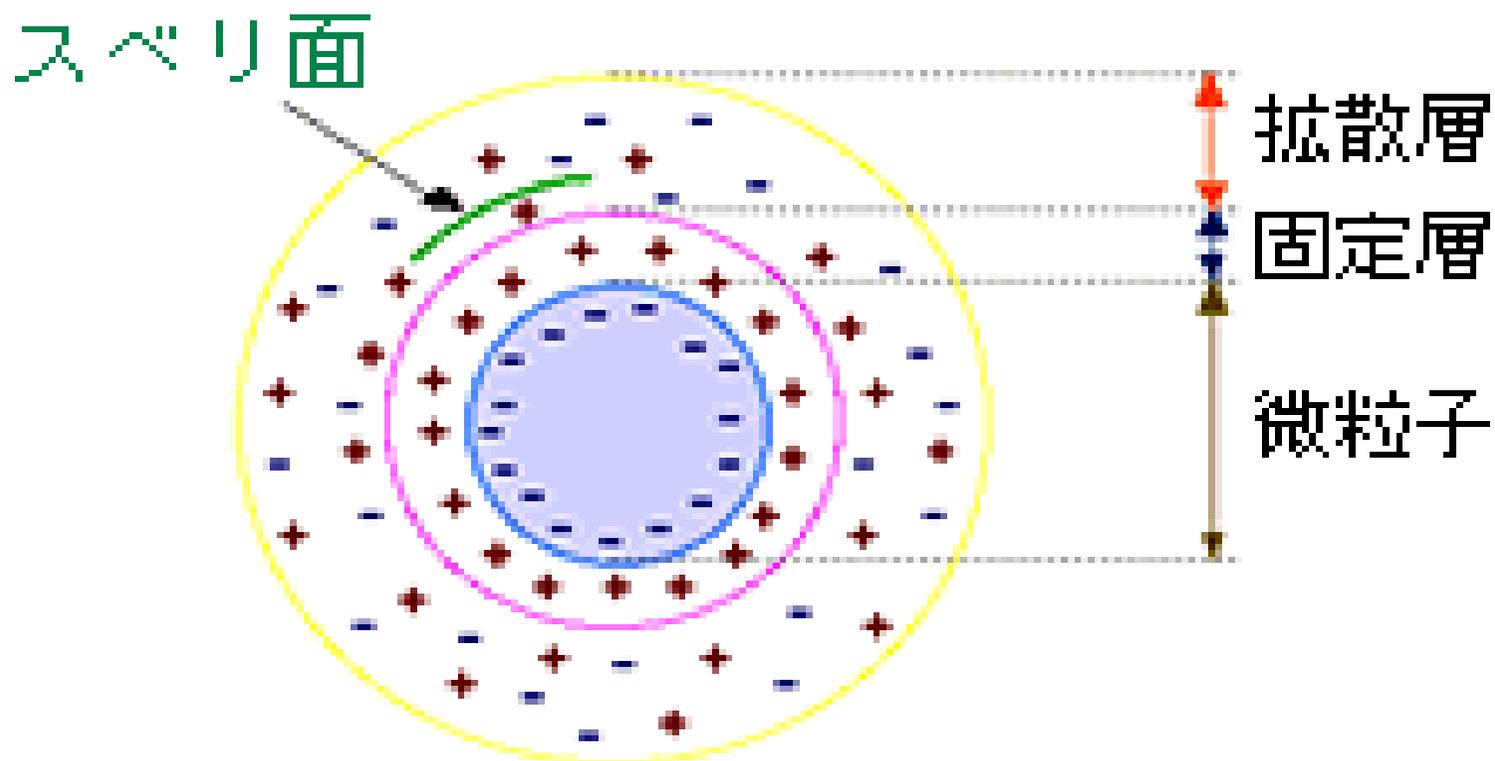
電気泳動

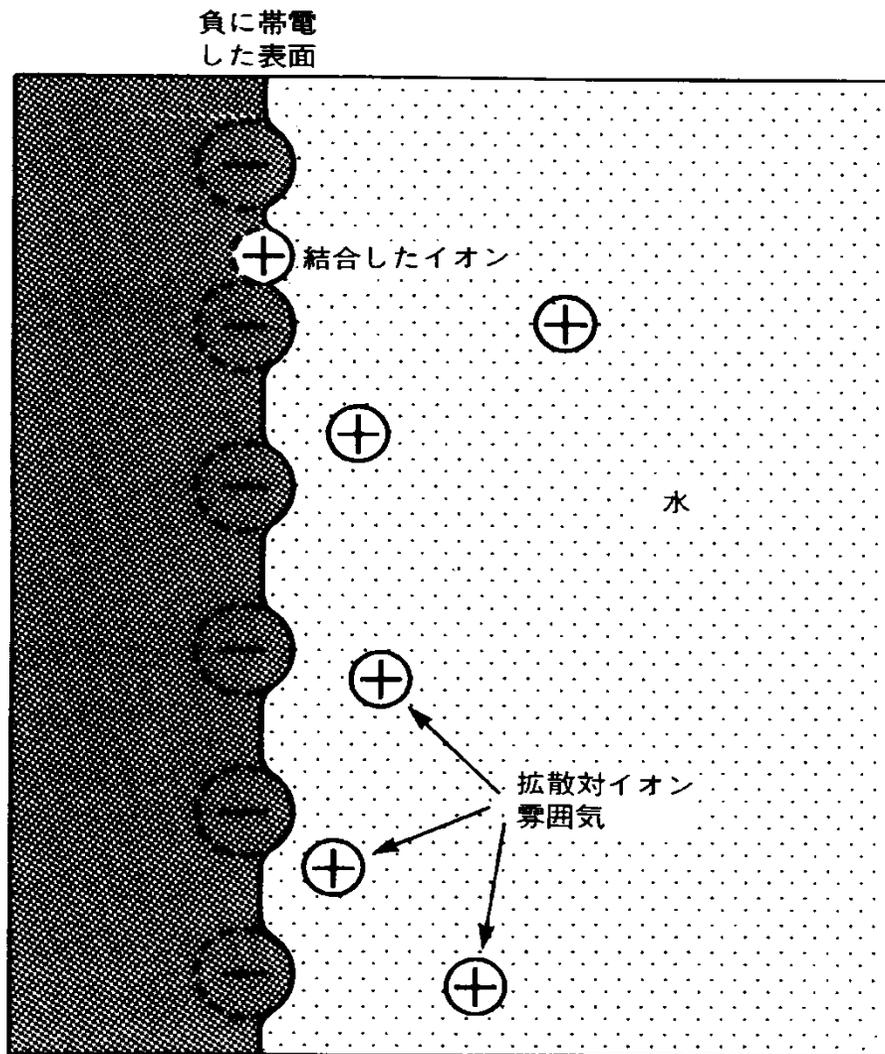
- ▶ 電気泳動というのは、電気を帯びた分子（イオン）が、電圧によって動く現象のこと



- ▶ 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)

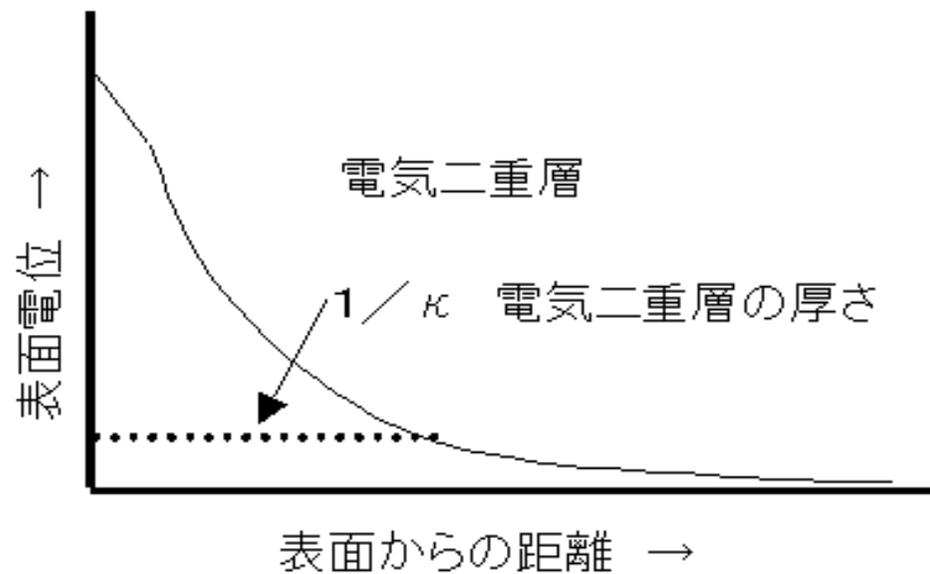


図 表面に結合したイオンは、固く結びついているのではなく、溶液中の別のイオンと入れ替わることができる。表面上に存在する寿命は 10^{-9} s のように短い場合もあれば、何時間もの長さの場合もある。

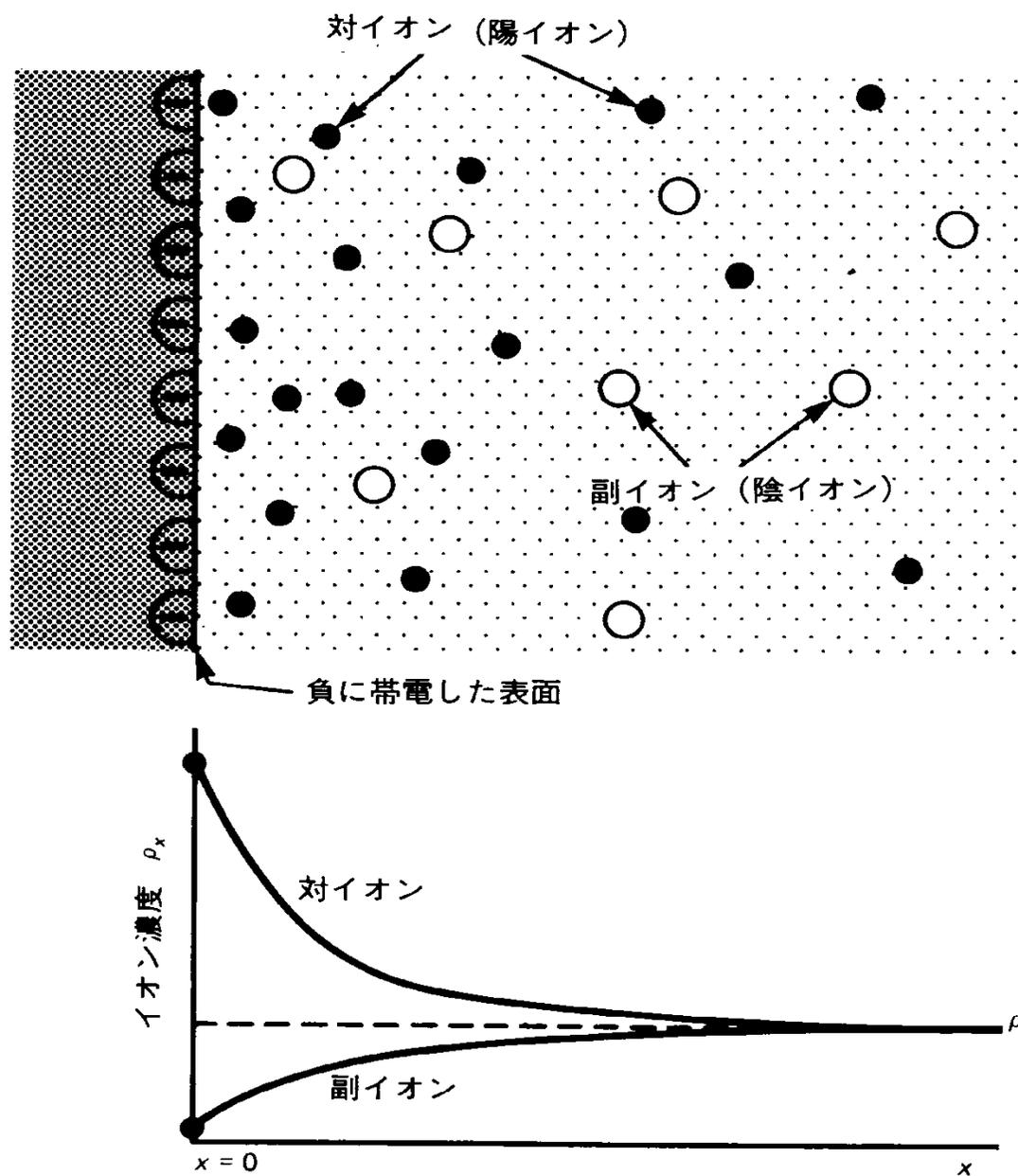


図 帯電表面近くでは、対イオン（表面電荷と逆符号の電荷）が蓄積し、一方副イオンは不足する。下のグラフは1-1電解質の場合である。ここで、 ρ_∞ はバルク濃度である。