

「公欠」の取扱について

- ▶ 学会発表, 病気, 実験や研究での出張など, 全て公欠扱い
- ▶ 就職活動についても, 公欠扱い
- ▶ これらの証明はできるものからしてください.
- ▶ 証明書があれば, 100%出席扱いとします.
- ▶ ない場合は, 通常の出席の70%とします.

- ▶ 6月4日(火)は休講です(集中講義のため)

Synthetic Chemistry of Fine Particles, 2019

微粒子合成化学・講義

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

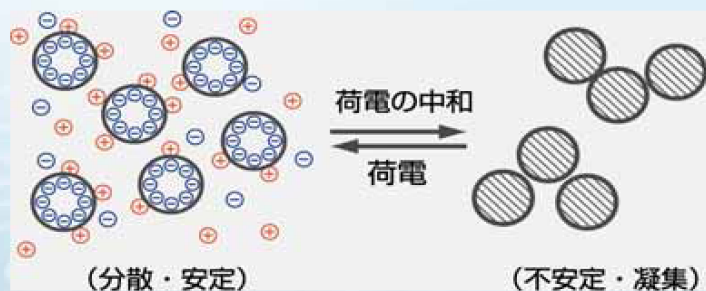
E-mail: mura@tohoku.ac.jp

多元物質科学研究所 村松淳司

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

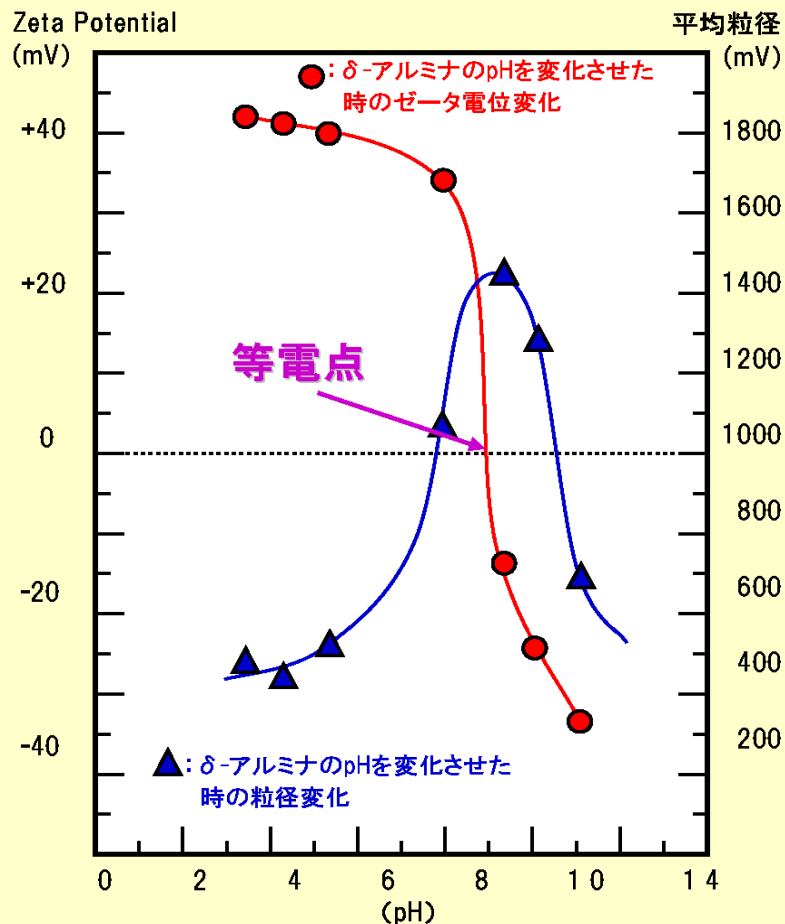


ゼータ電位の絶対値が大きいと分散性は良く、小さいと不安定で凝集しやすい。

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。

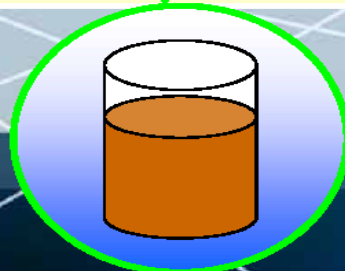
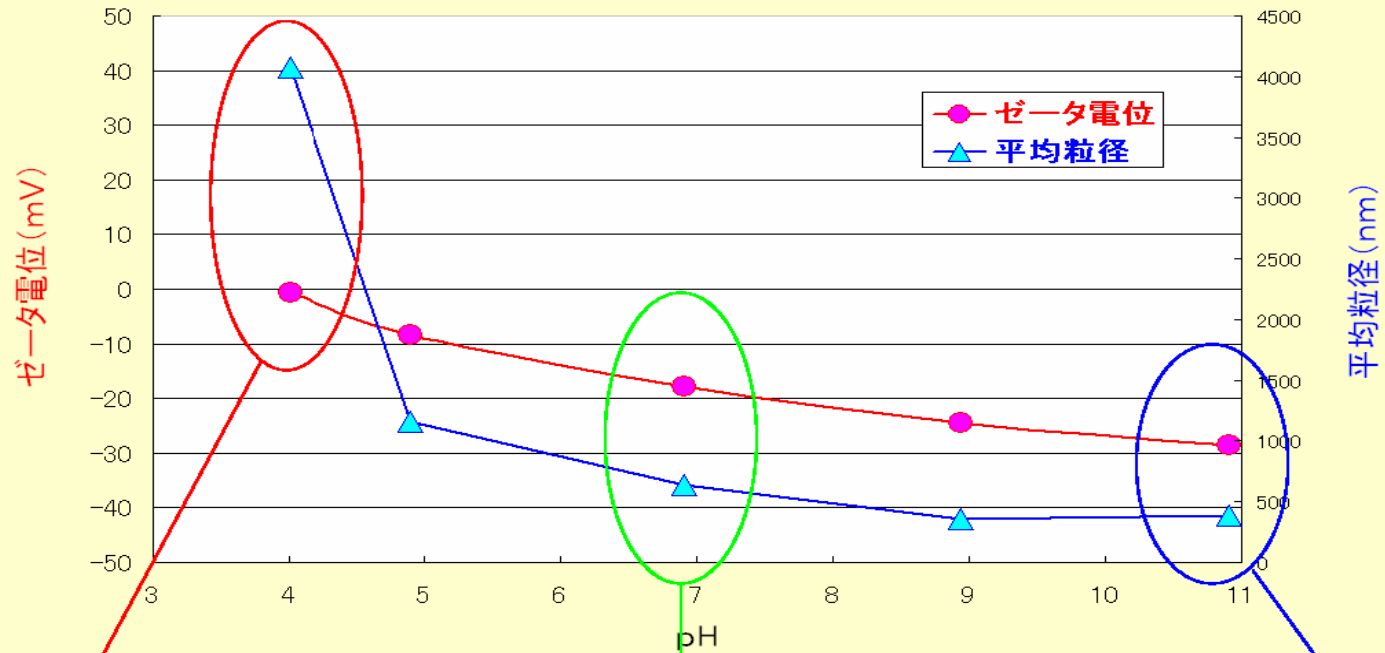
ゼータ電位の絶対値が大きいと分散性は良く、小さいと不安定で凝集しやすい。



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



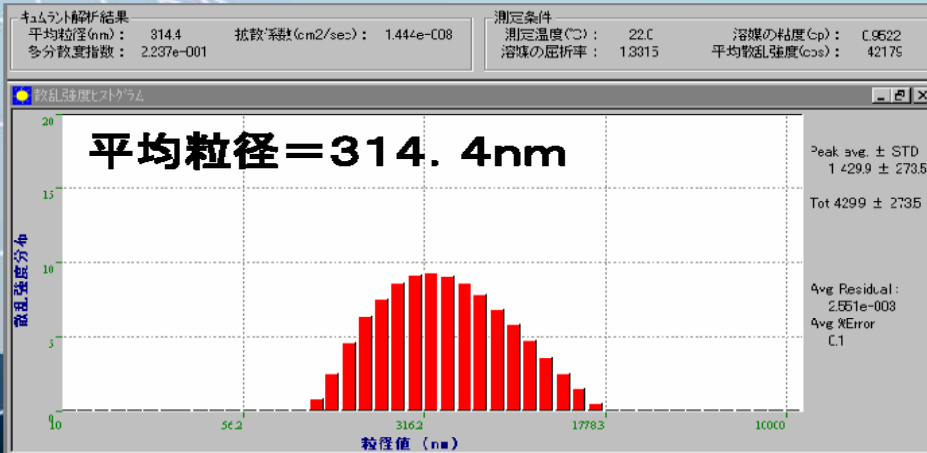
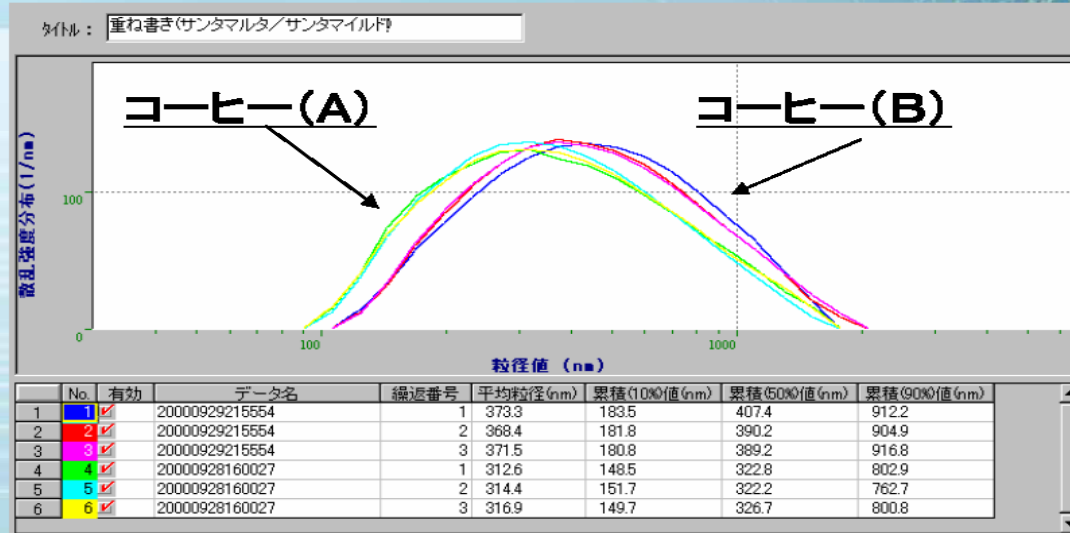
コーヒー飲料（製品比較）



A社
コーヒー(A)



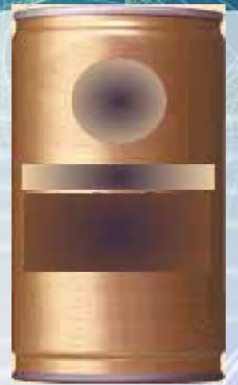
A社
コーヒー(B)



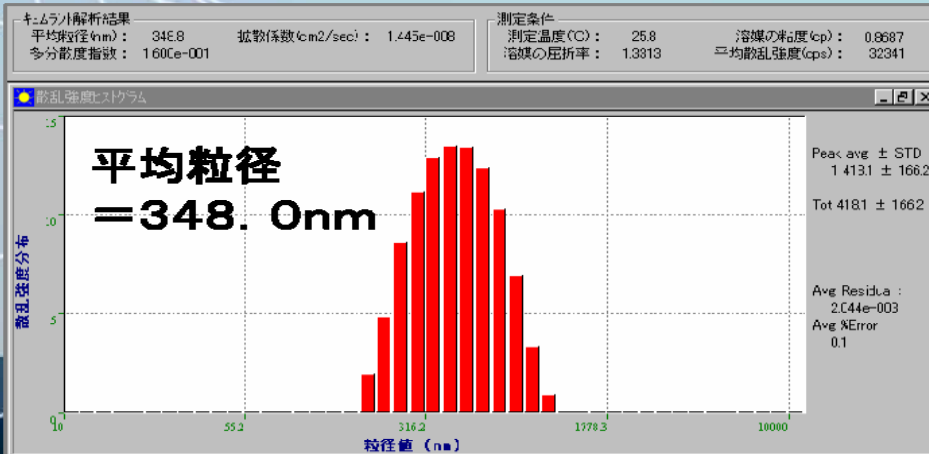
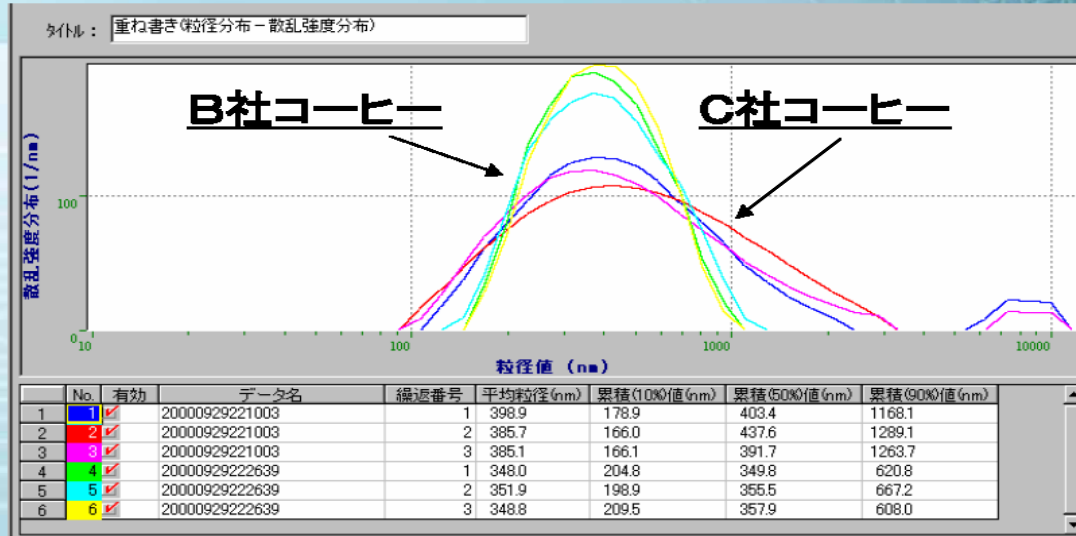
コーヒー飲料 (U社、S社比較)



**B社
コーヒー**



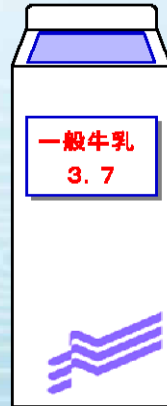
**C社
コーヒー**



各種牛乳の粒径分布比較

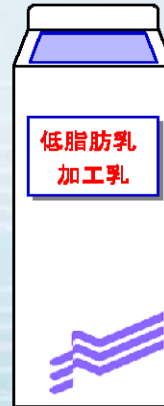
①一般的な牛乳

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。



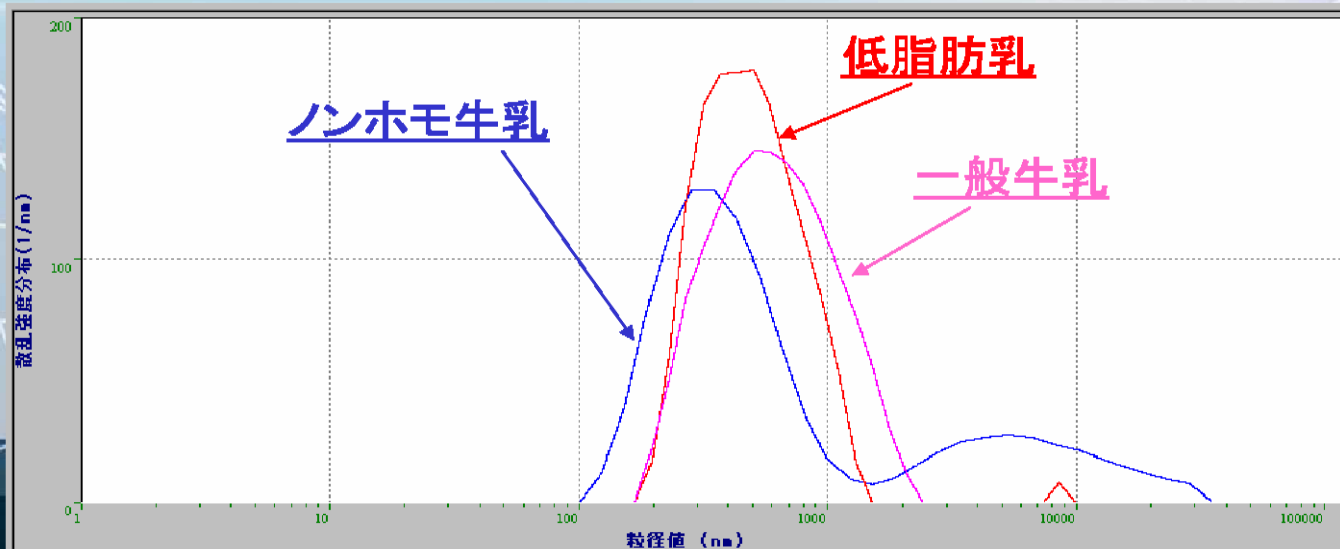
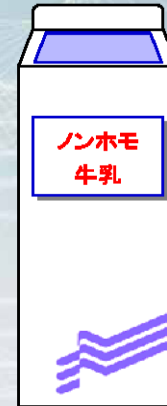
②低脂肪牛乳

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。



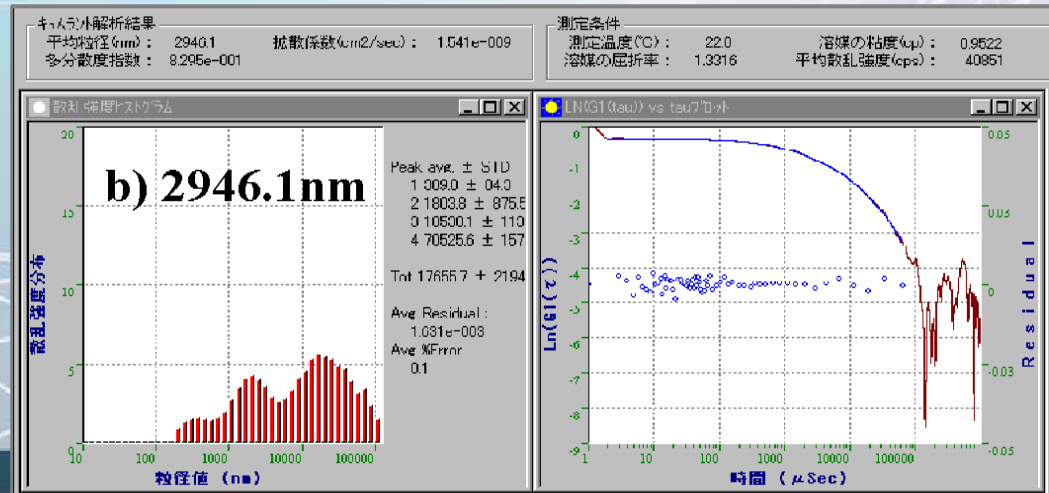
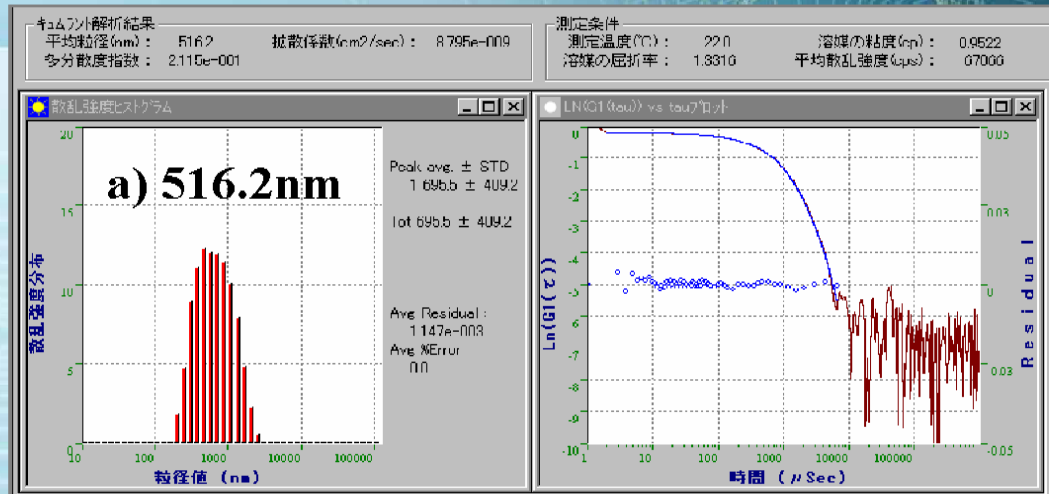
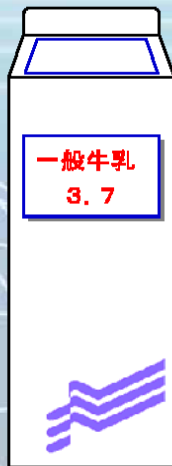
③ノンホモ牛乳

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。



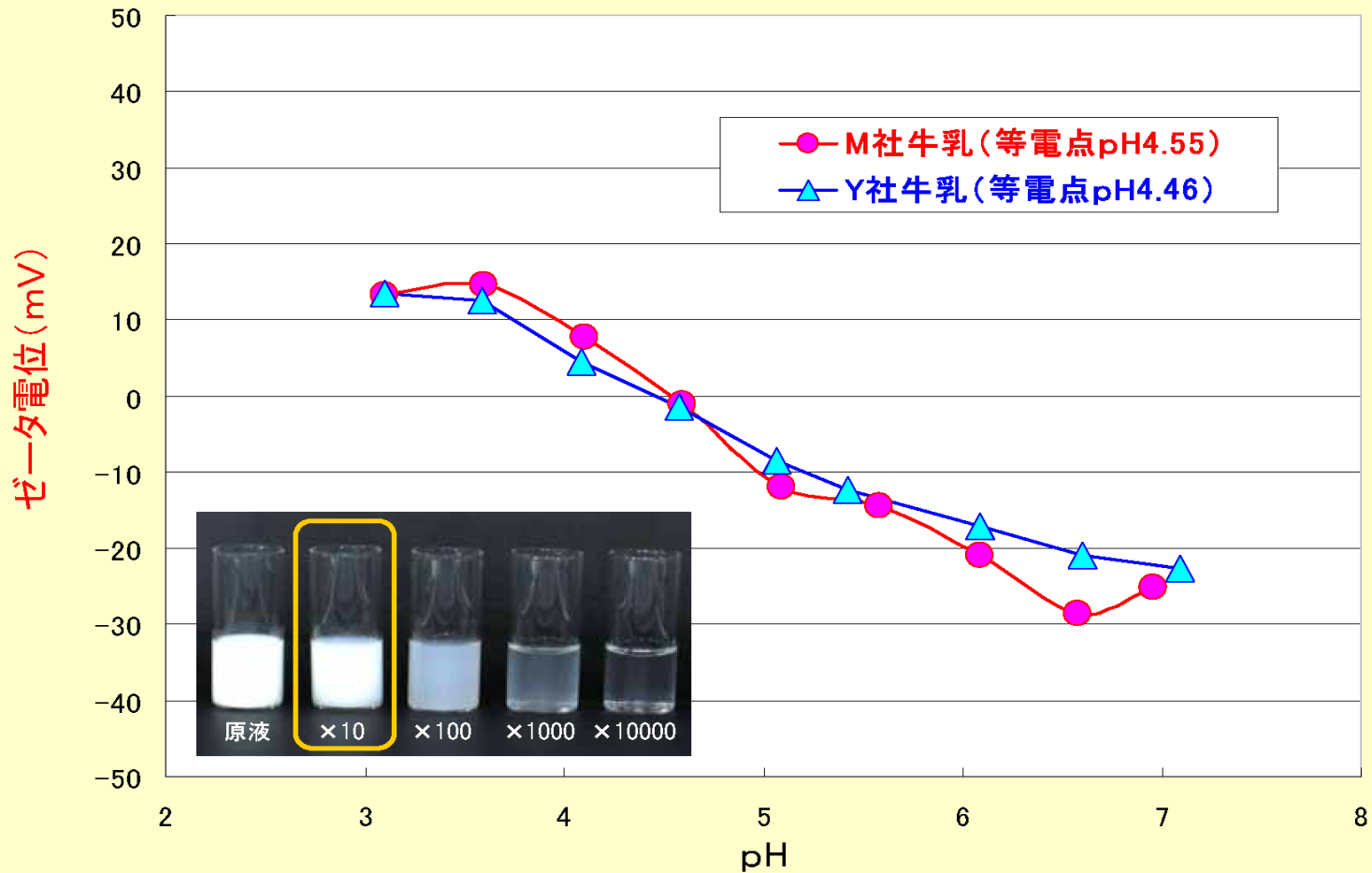
一般牛乳のクリーミング変化

- 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



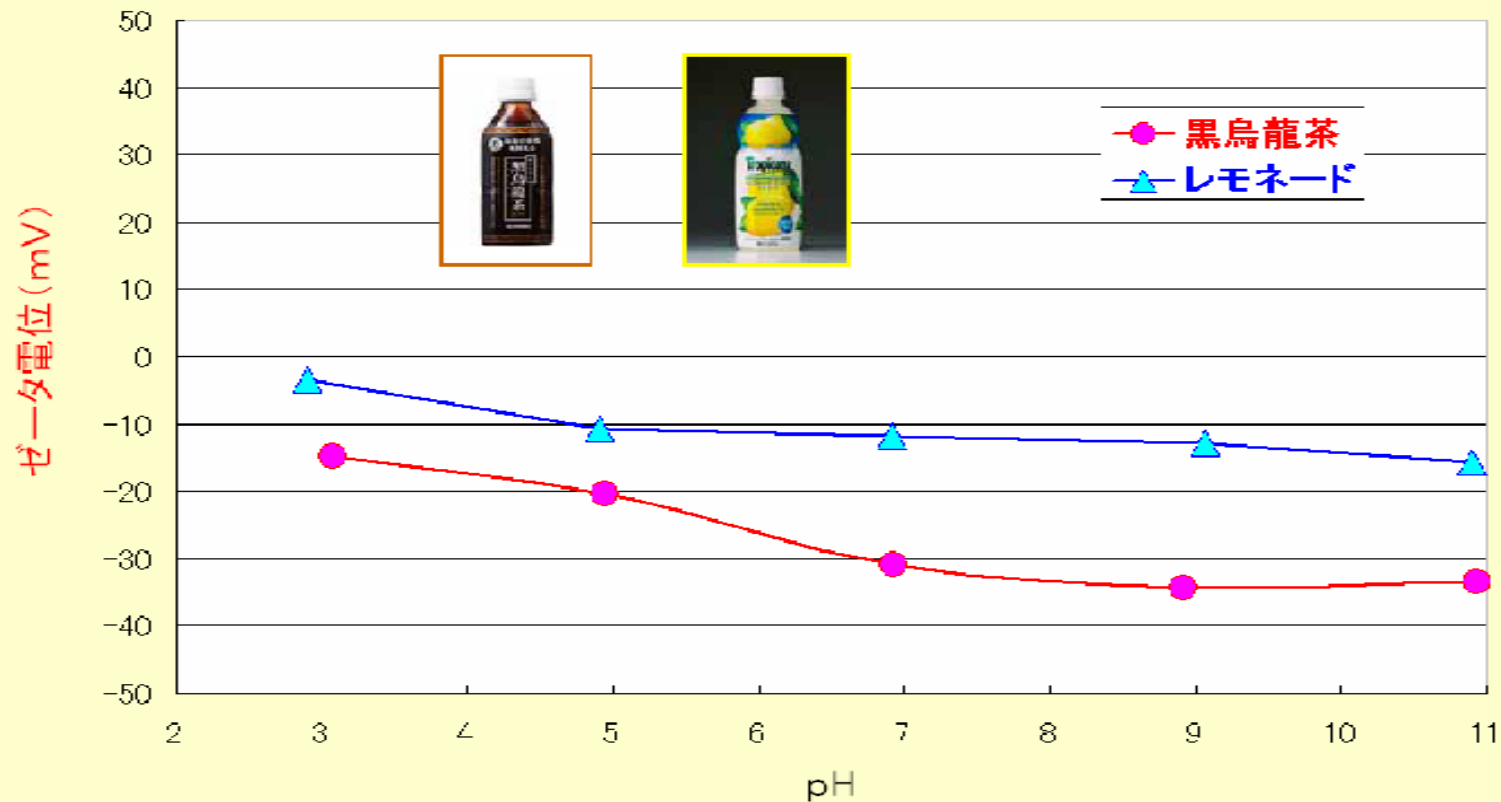
牛乳(10倍希釈)のpHタイトレーション

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

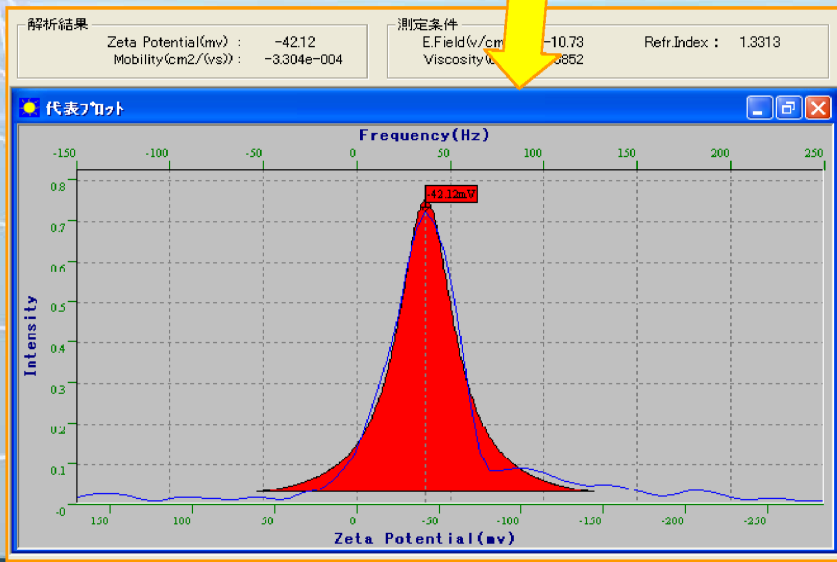


氷結レモンとポカリスエットのpHタイトレーション

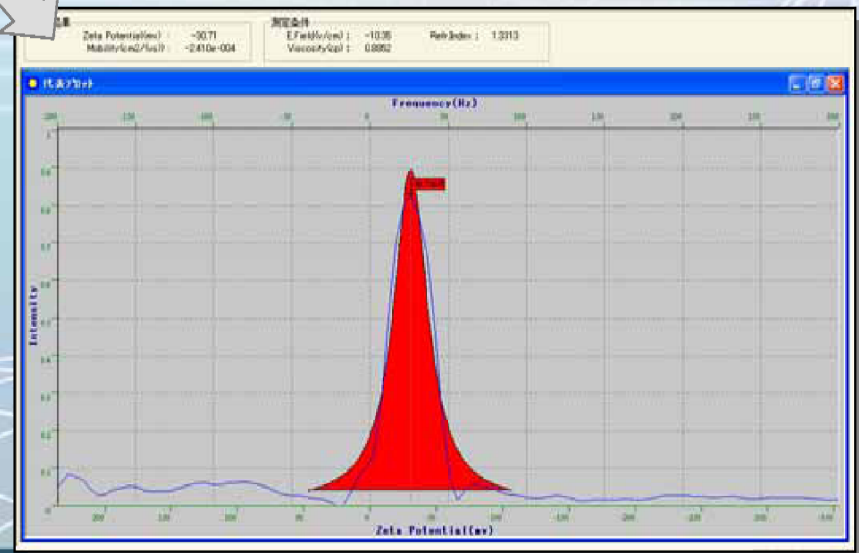
氷結レモンとポカリスエットのゼータ電位のpH依存性



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

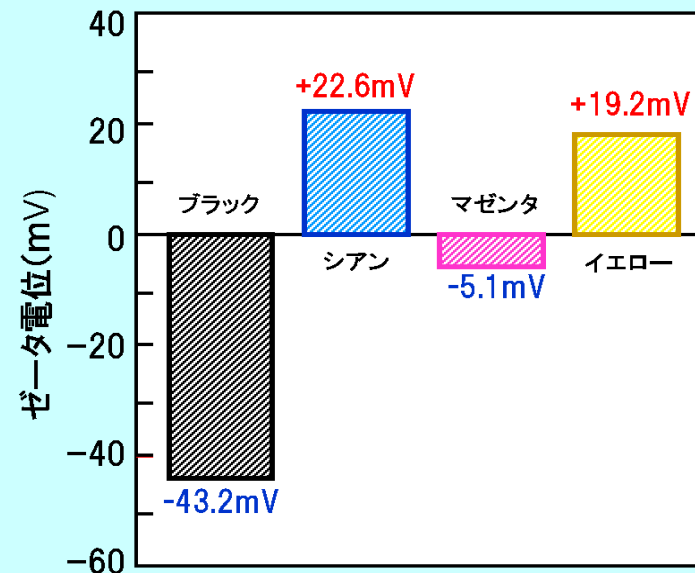
2)分散した状態を保つことが重要



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

嬉野温泉豆腐の秘密

16

□ 嬉野温泉と豆腐の関係

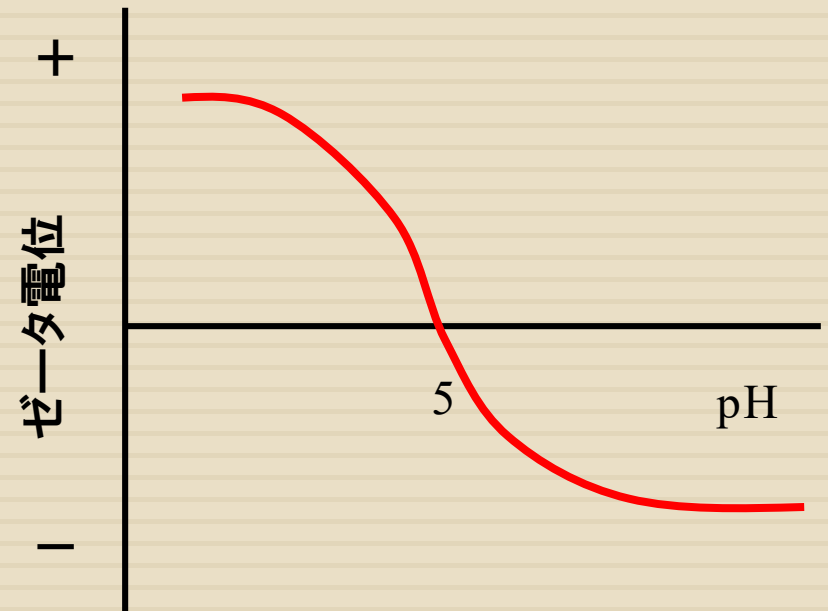


**嬉野温泉水で湯豆腐が溶ける！
なぜだ・・・??**

豆腐

17

- 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

18

- 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）があつて起こる。
- 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

19

- 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

20

- 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

21

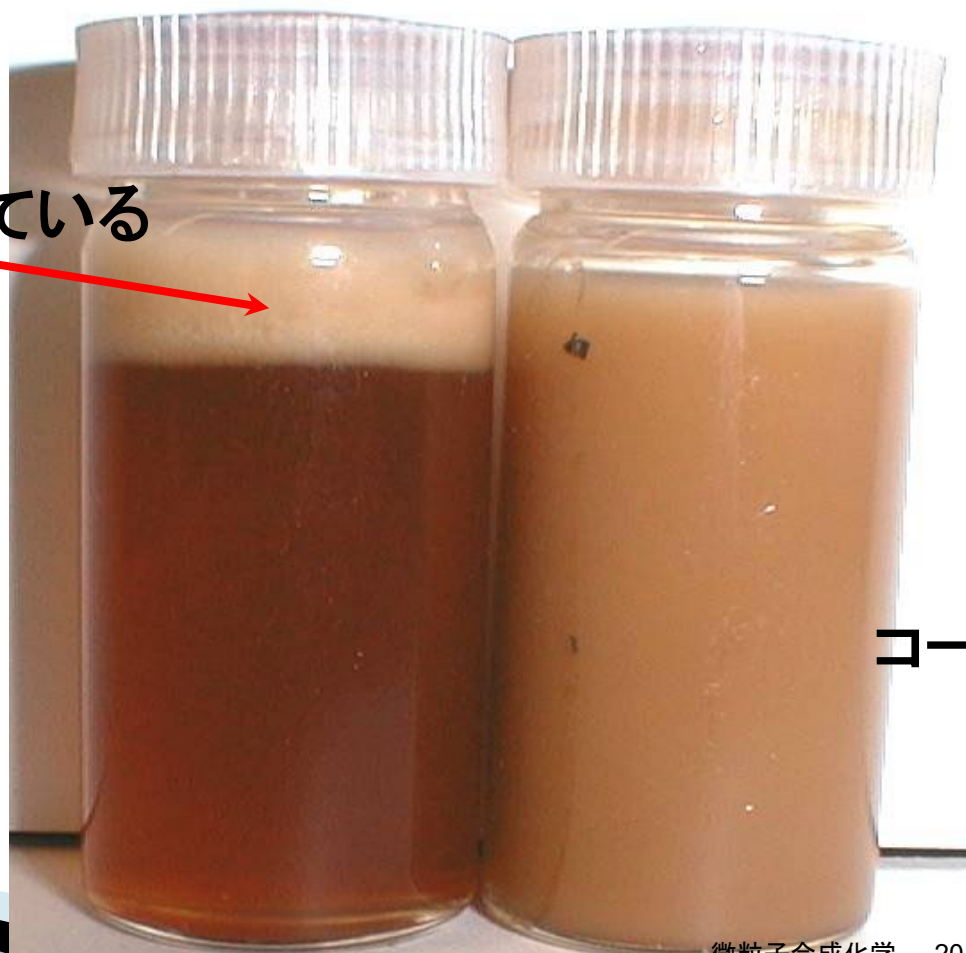
- ❑ 嬉野温泉は、ナトリウム-炭酸水素塩・塩化物泉で、昔でいうと、重曹泉に近い。
- ❑ 弱アルカリ泉（pH7.5-8.5）ナトリウム含有量：試料1kg中400-500mg程度。
- ❑ また、カルシウムやマグネシウムの量が少ないため、豆腐をpHの作用で溶かす。
- ❑ カルシウムやマグネシウムは、豆腐を凝固させる方向に働くため、これらの含有量が少ない方がいい。
- ❑ また、これは一般に言われるような、タンパク質を分解しているわけではなく、「分散」という物理化学現象。

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



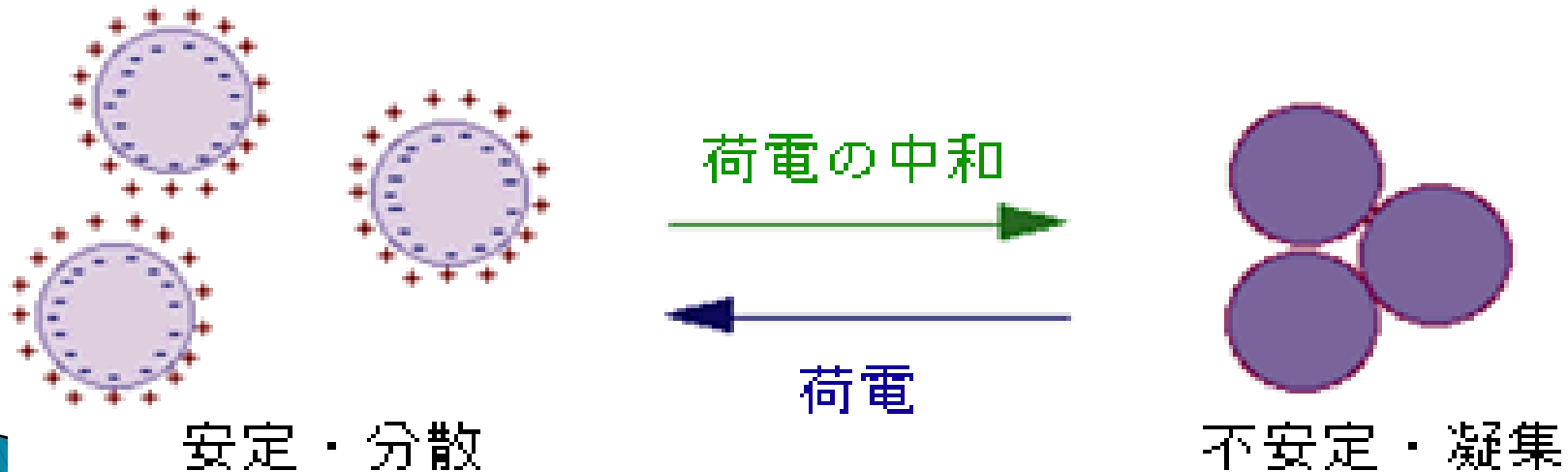
シリカコロイドの凝集・沈殿

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）

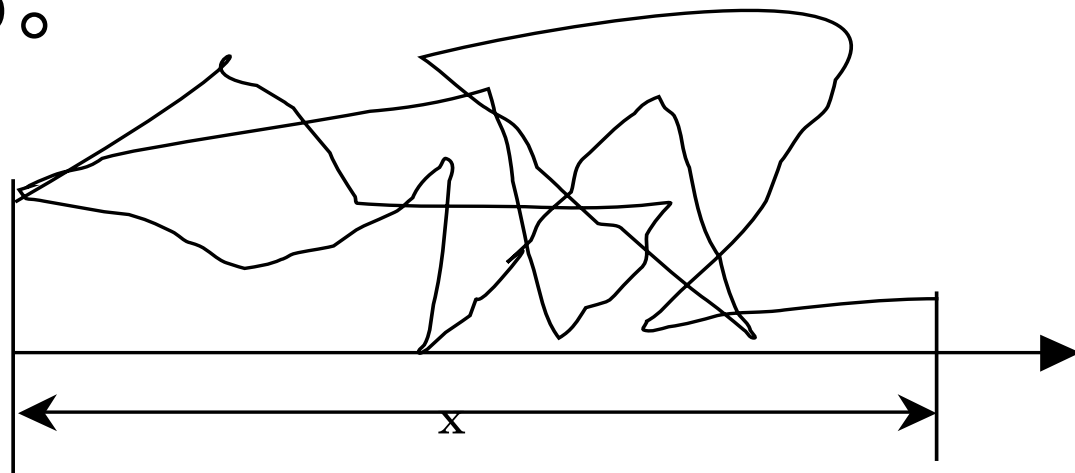
- ▶ 分散するためには
 - 平衡的に分散条件にあること
 - 速度論的に分散条件にあること



- 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

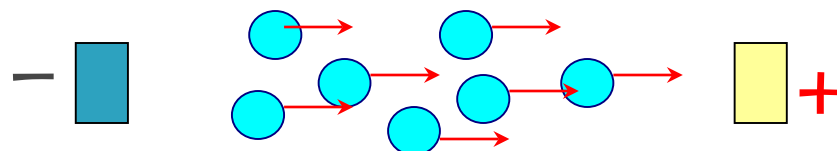
- コロイド同士の衝突 ← 熱運動と衝突確率

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

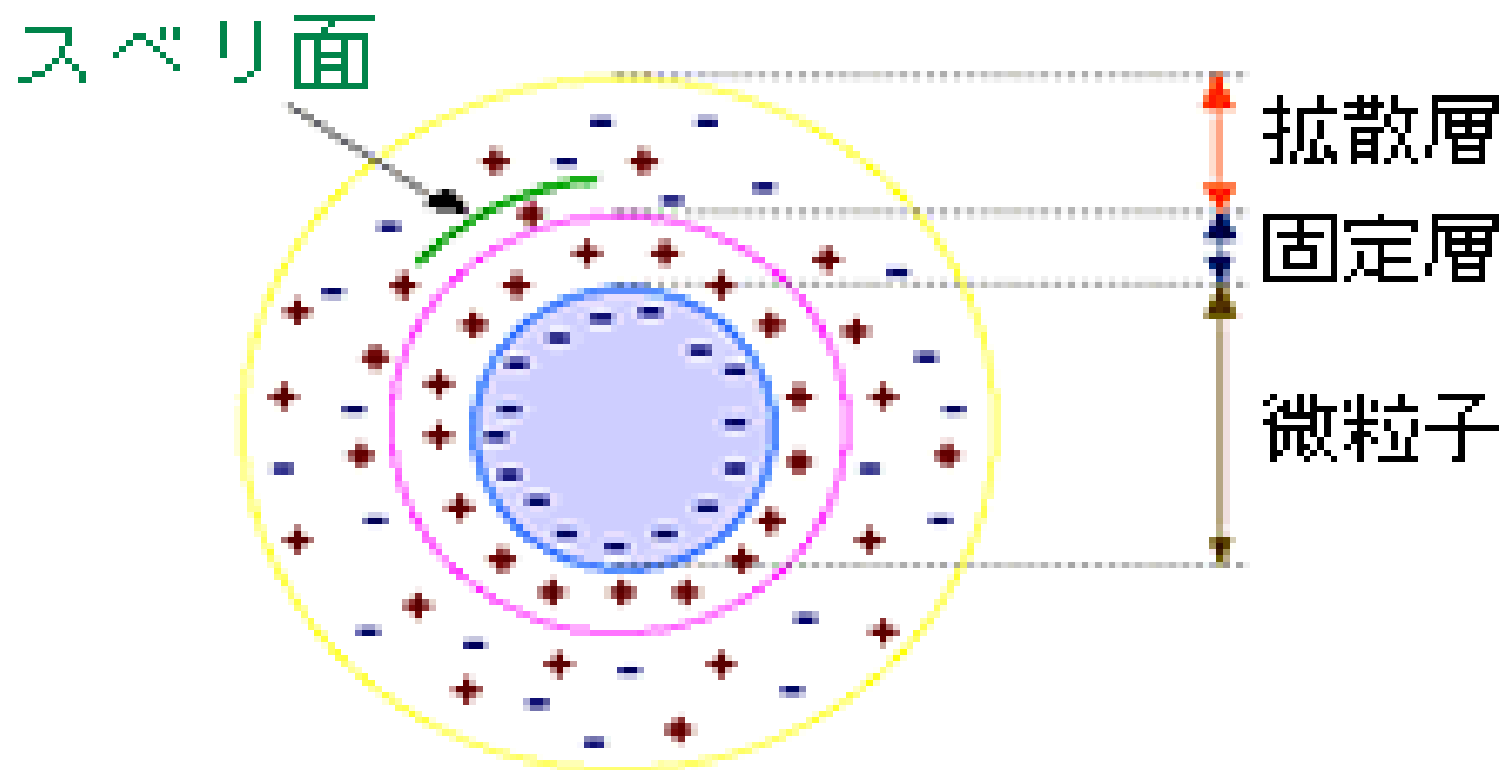
電気泳動

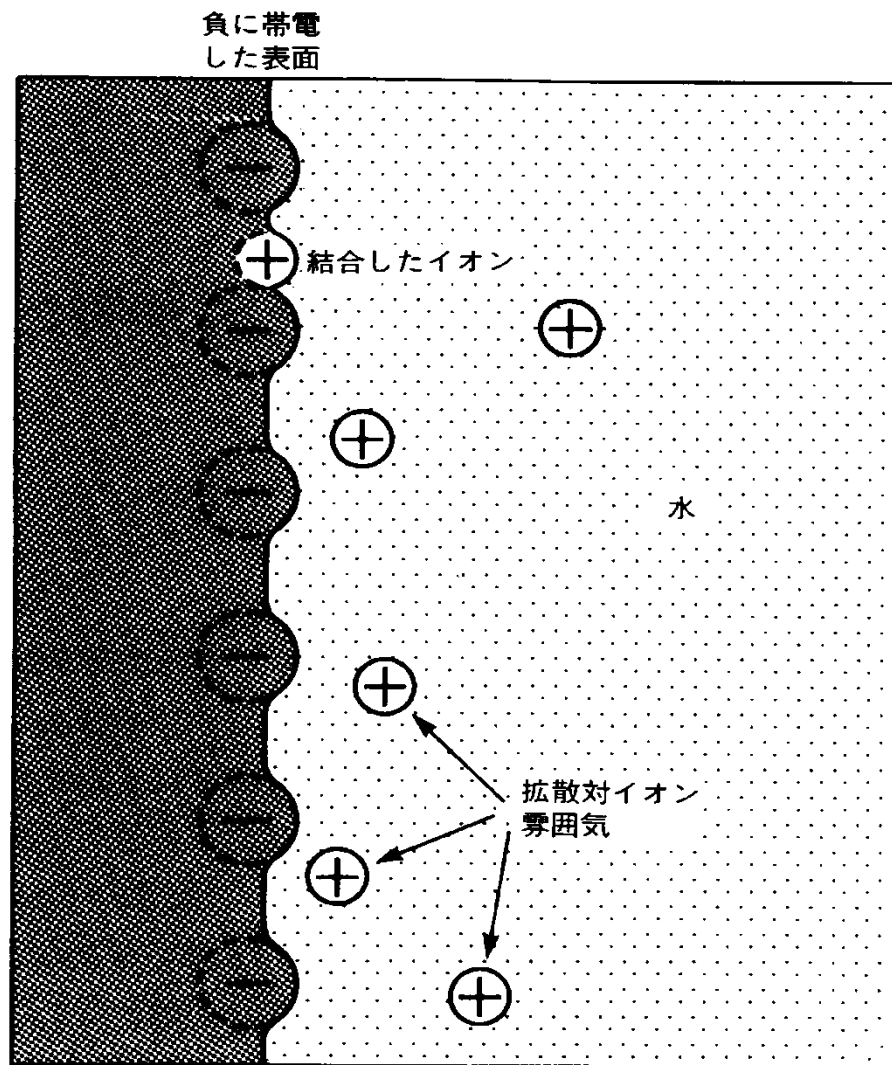
- ▶ 電気泳動というのは、電気を帯びた分子（イオン）が、電圧によって動く現象のこと



- ▶ 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)

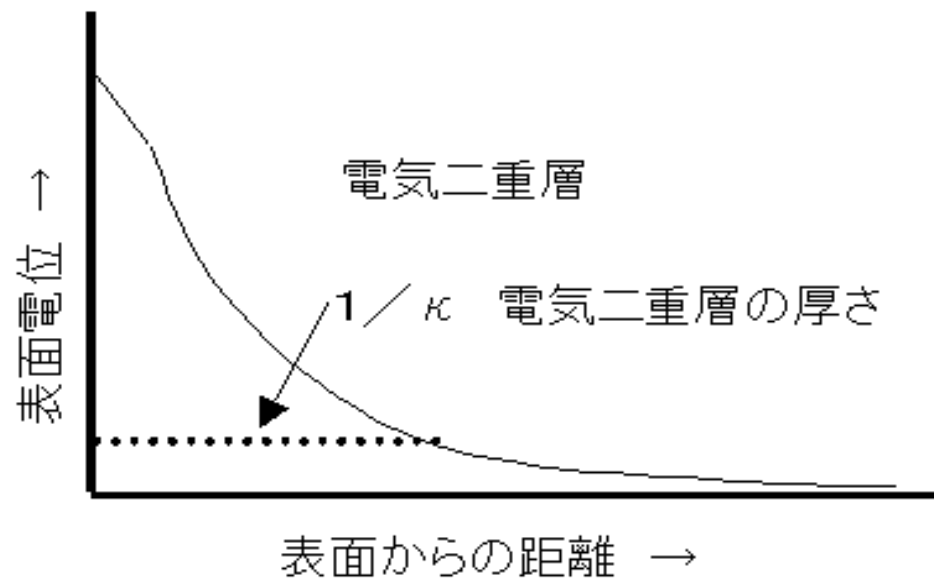


図 表面に結合したイオンは、固く結びついているのではなく、溶液中の別のイオンと入れ替わることができる。表面上に存在する寿命は 10^{-9} s のように短い場合もあれば、何時間もの長さの場合もある。

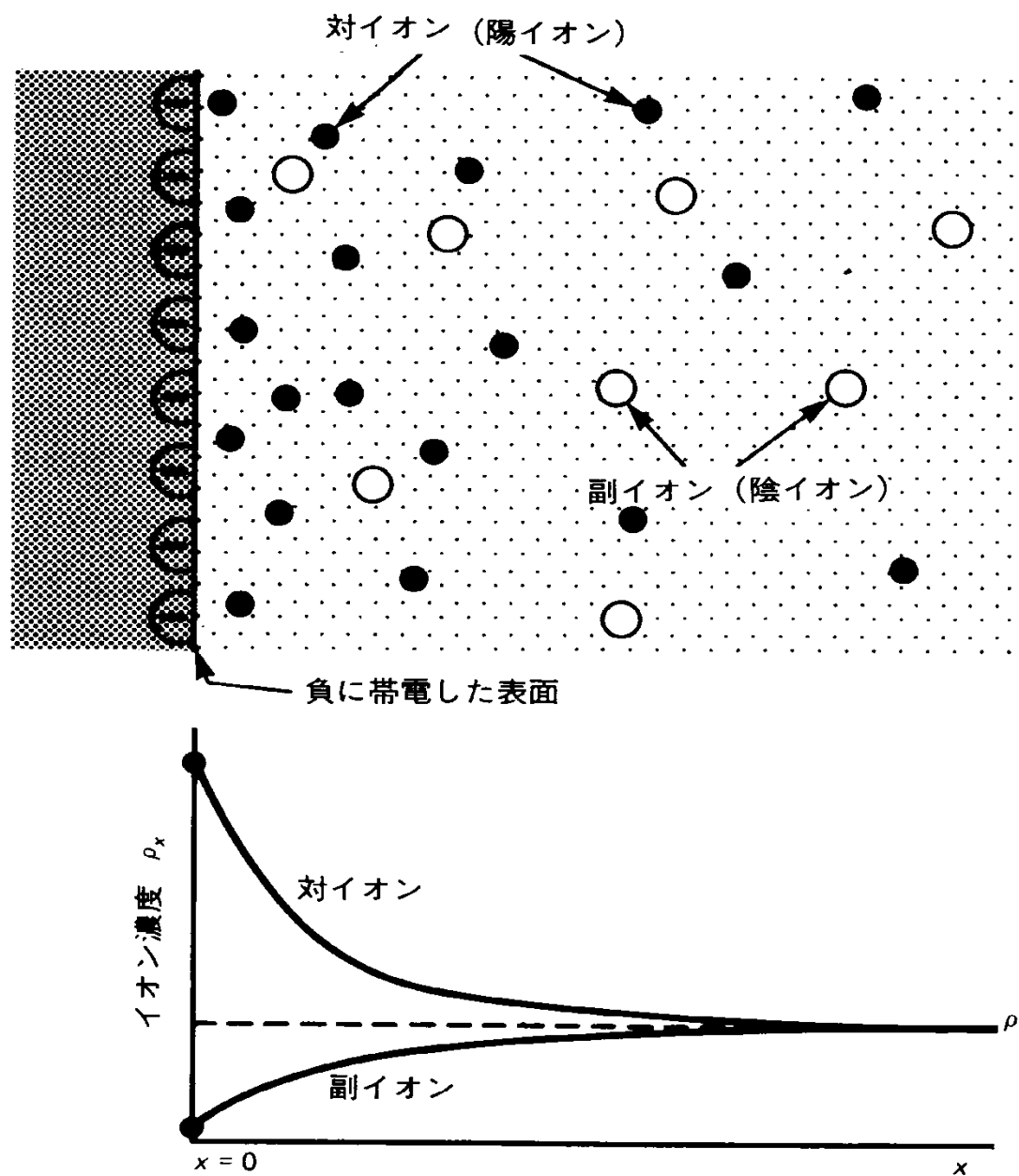
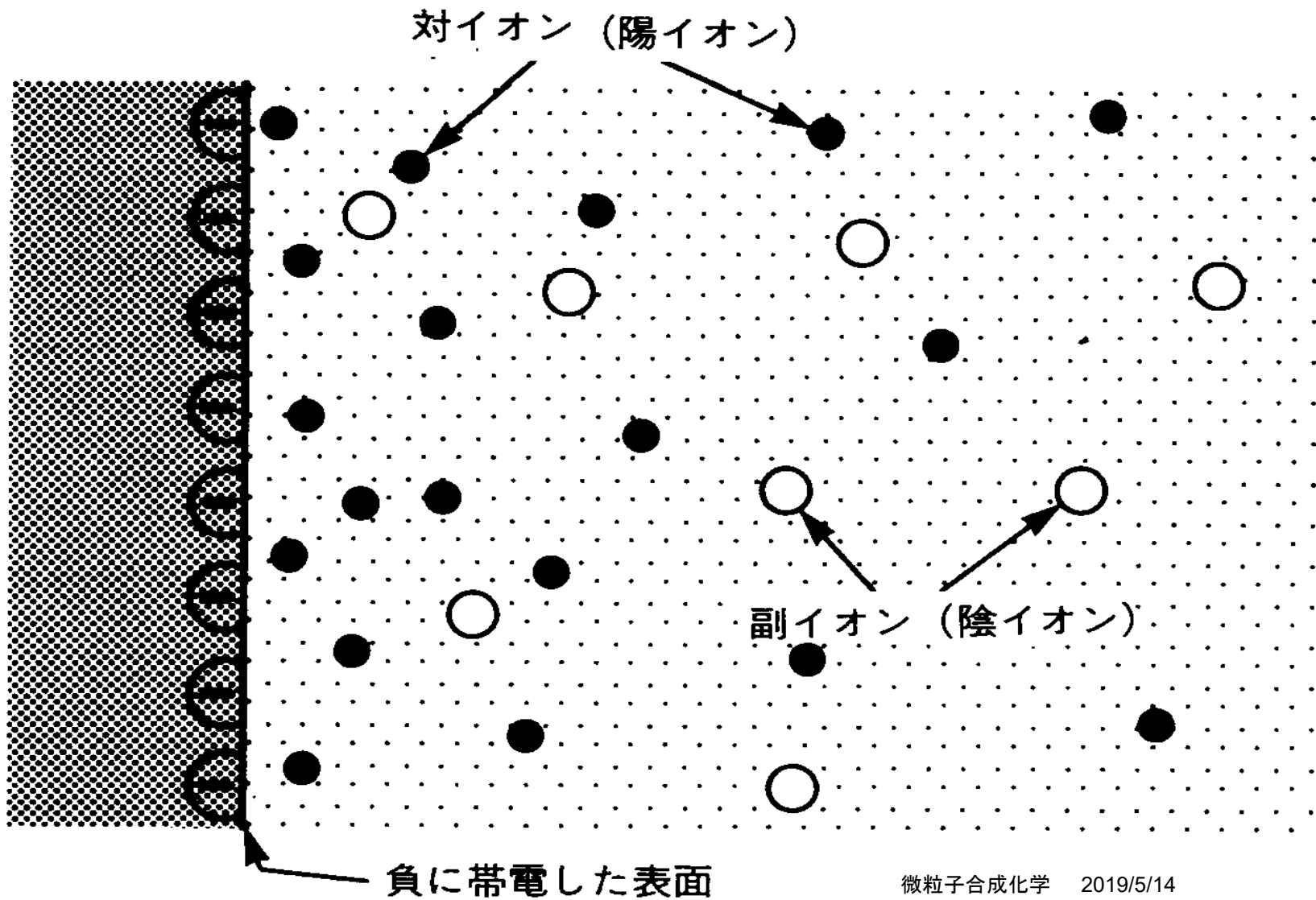
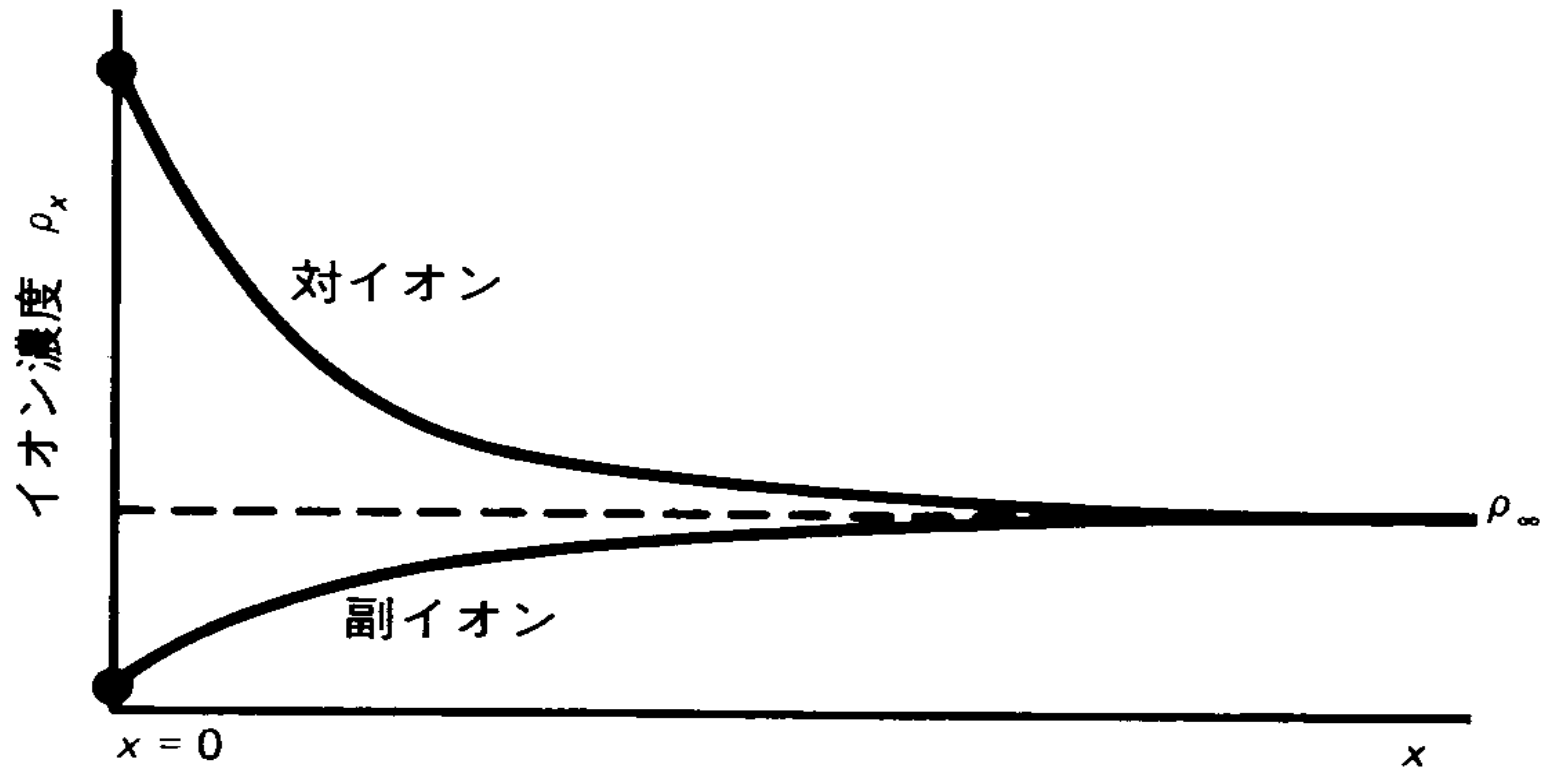


図 帯電表面近くでは、対イオン（表面電荷と逆符号の電荷）が蓄積し、一方副イオンは不足する。下のグラフは1-1電解質の場合である。ここで、 ρ_∞ はバルク濃度である。





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).

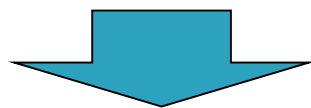
E.J.W.Verwey and J.Th G Overbeek; Theory of the Stability of Lyophobic Colloids, 193 (1948).

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 | オパール, 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）

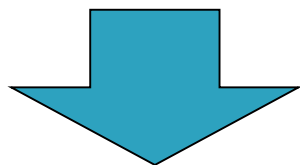
▶ 凝集

- 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

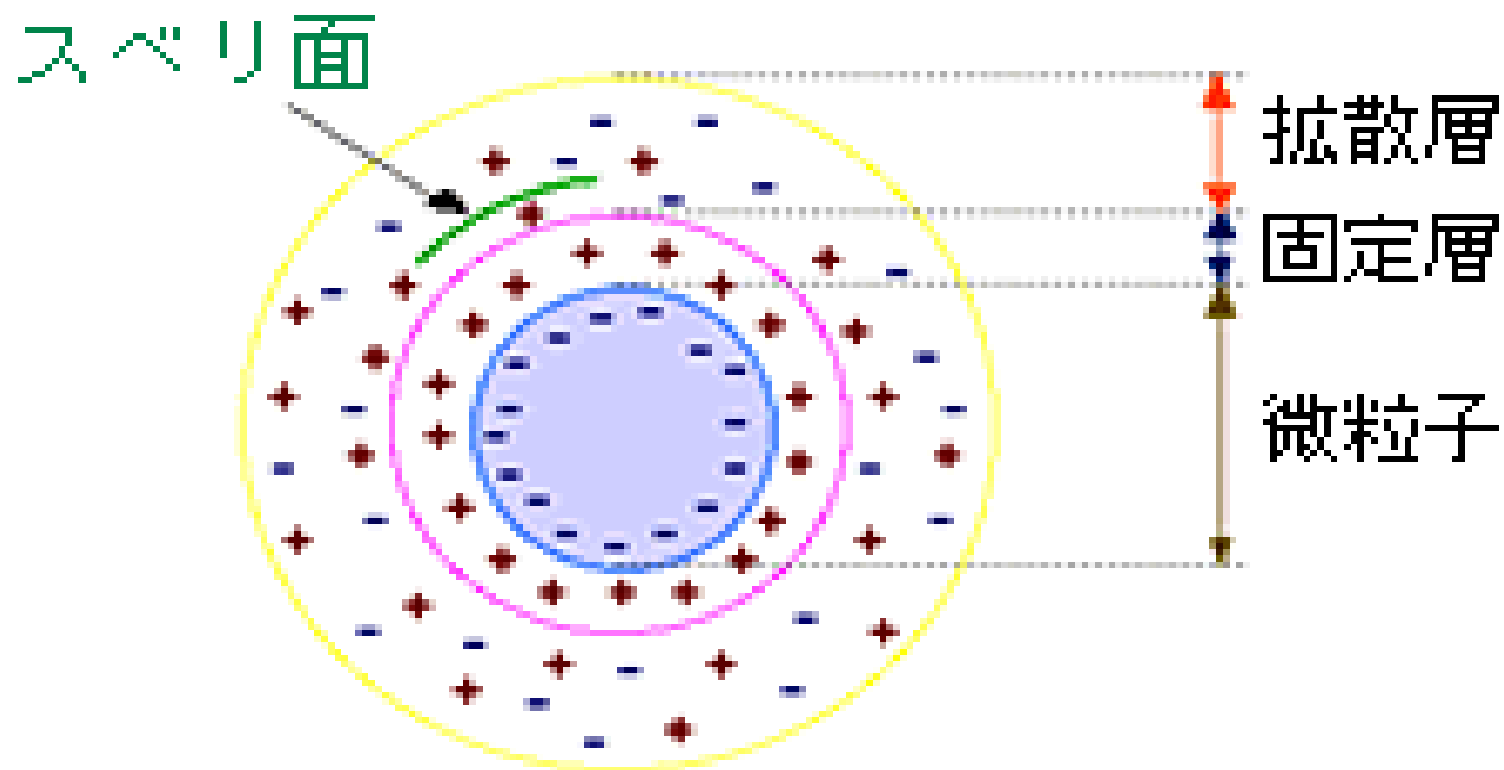
靜電的反発力

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

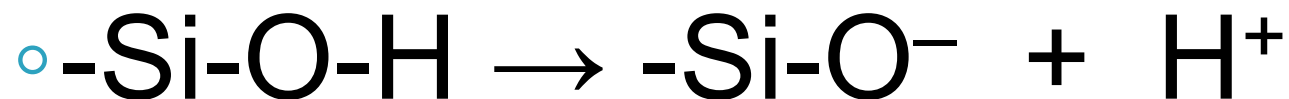


粒子表面の電荷

- ▶ 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



- 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

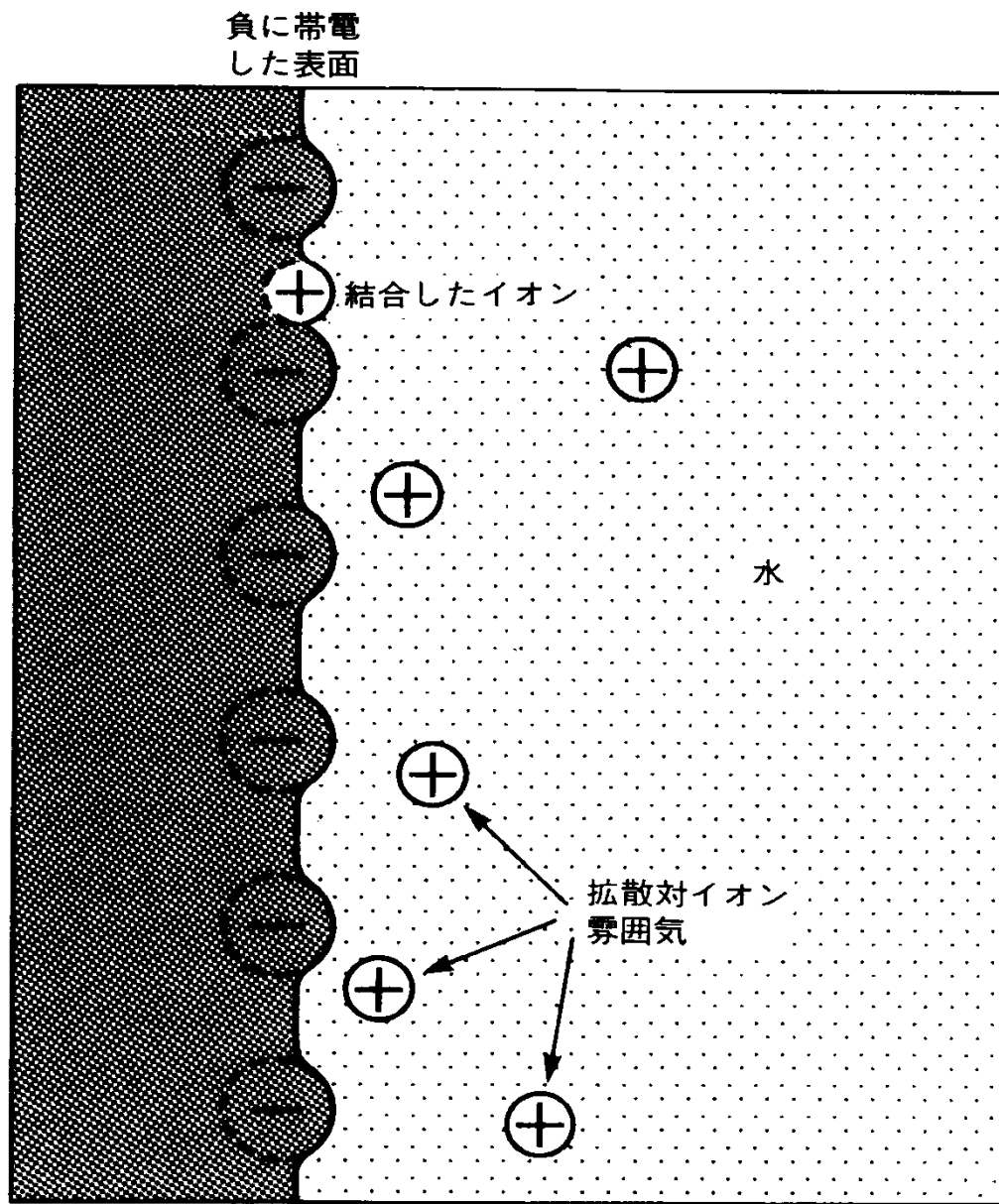
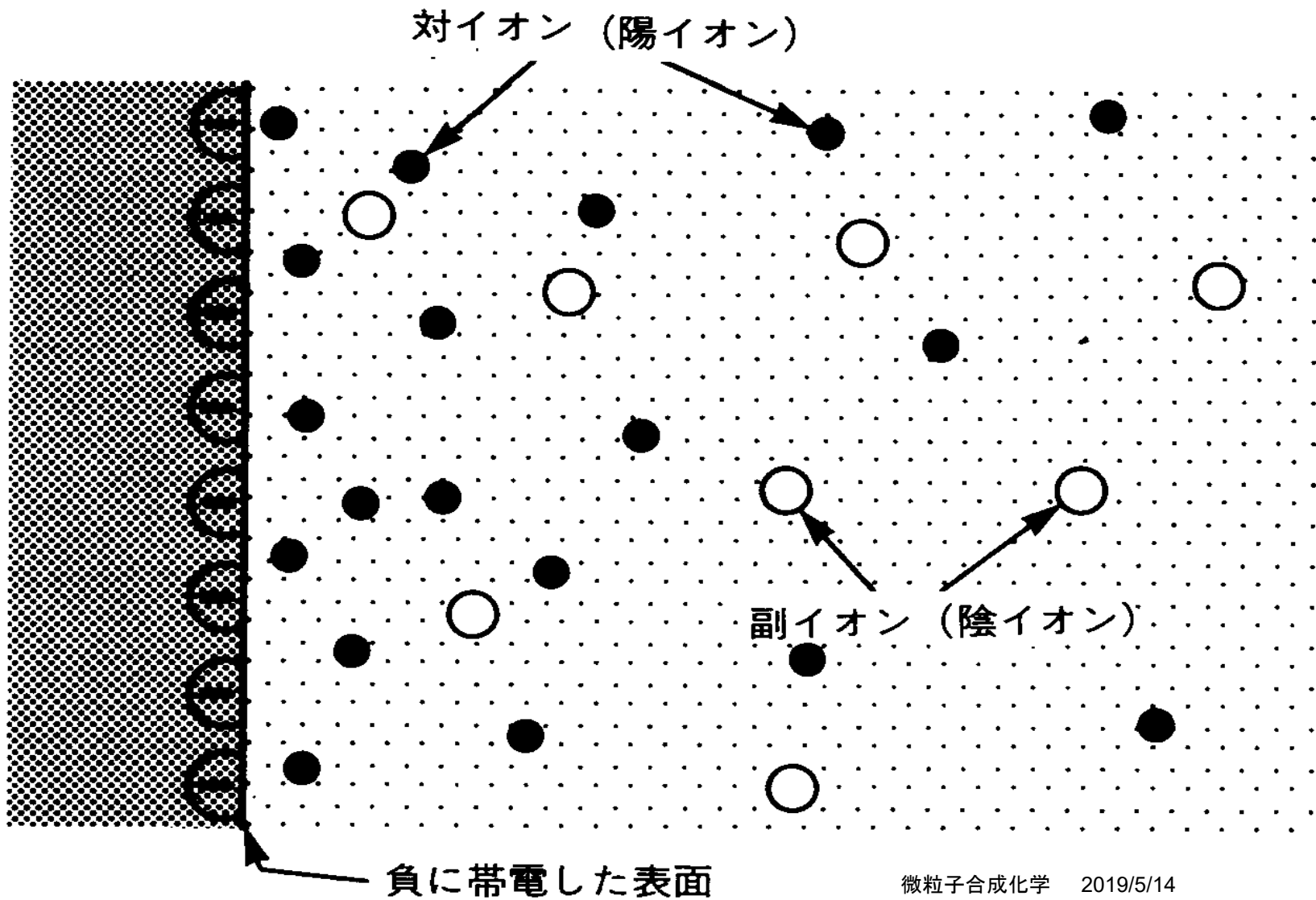
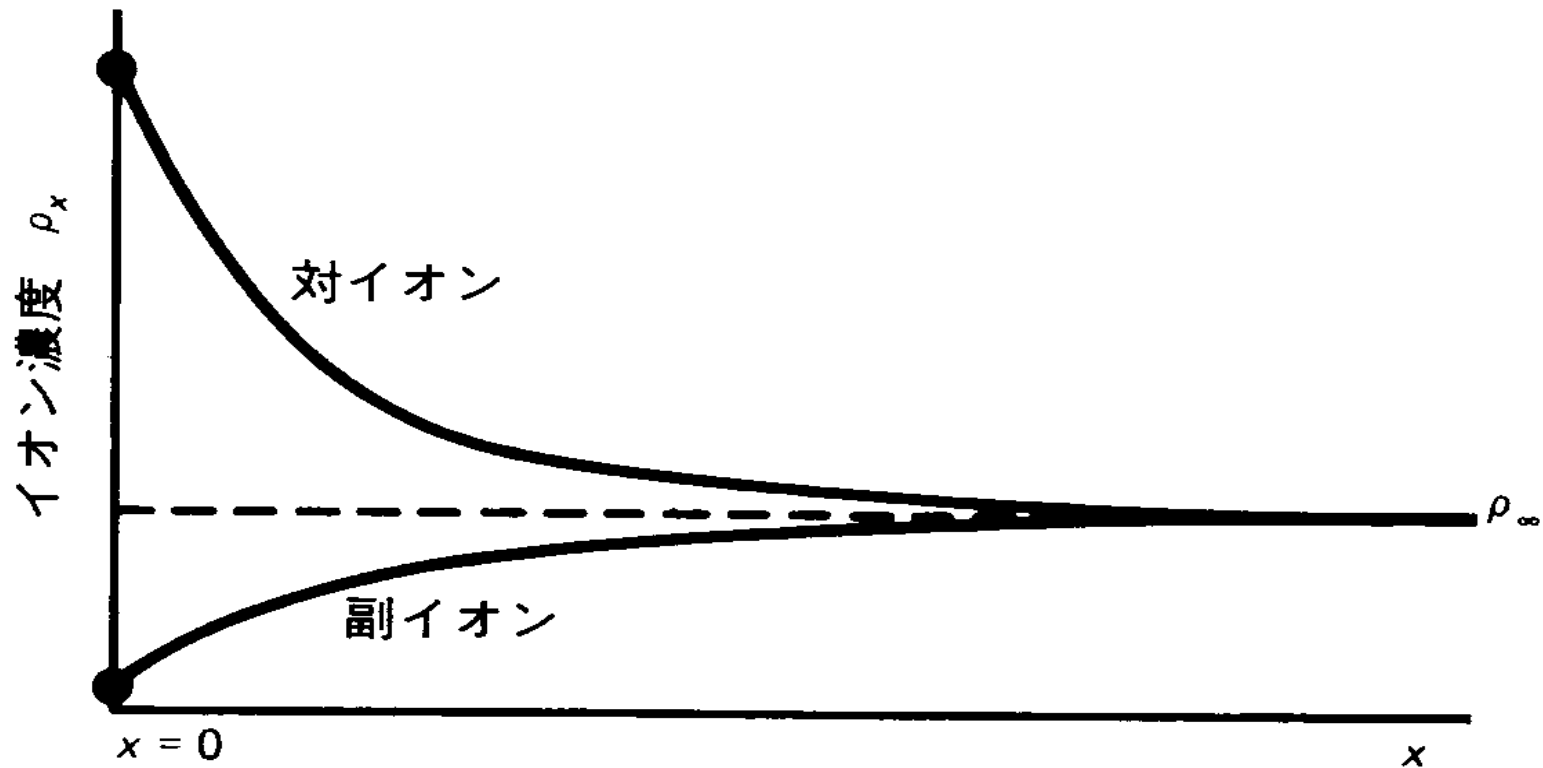


図 表面に結合したイオンは、固く結びついているのではなく、溶液中の別のイオンと入れ替わることができる。表面上に存在する寿命は 10^{-9} s のように短い場合もあれば、何時間もの長さの場合もある。 微粒子合成化学 2019/5/14



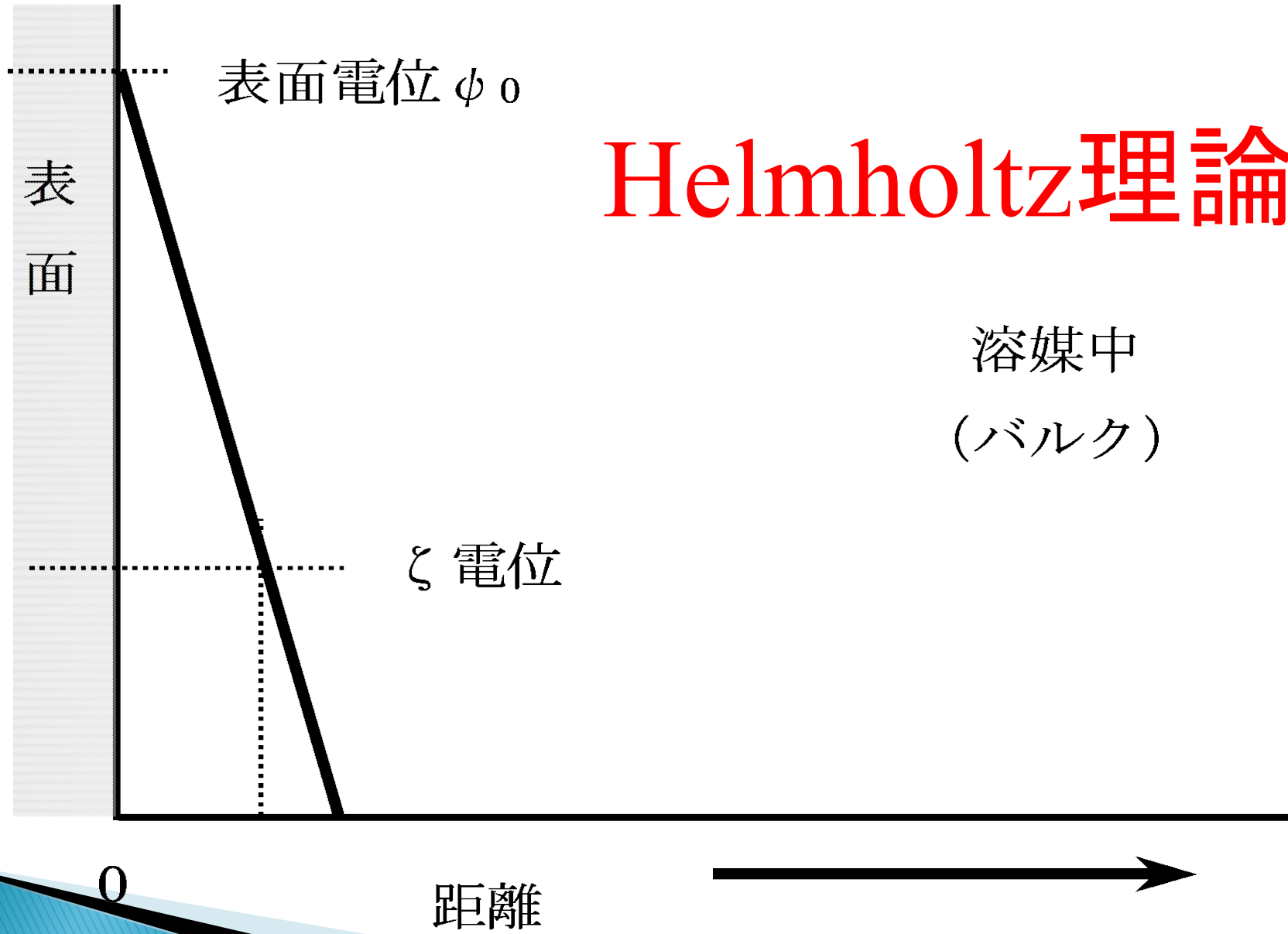


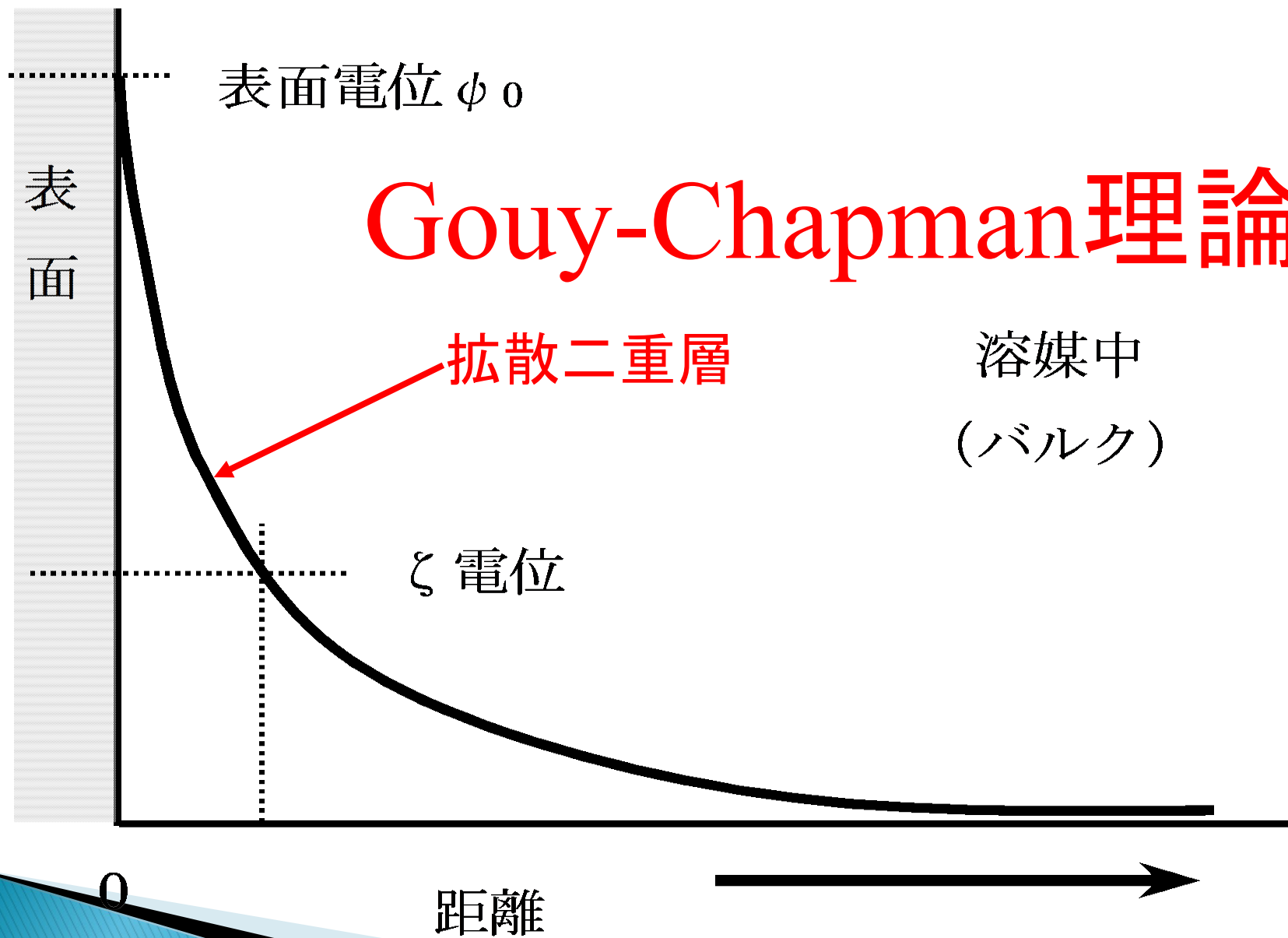
帯電表面近くでは、対イオン（表面電荷と逆符号の電荷）が蓄積し、一方副イオンは不足する。下のグラフは1-1電解質の場合である。ここで、 ρ_∞ はバルク濃度である。

電位は遠ざかると下がる

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

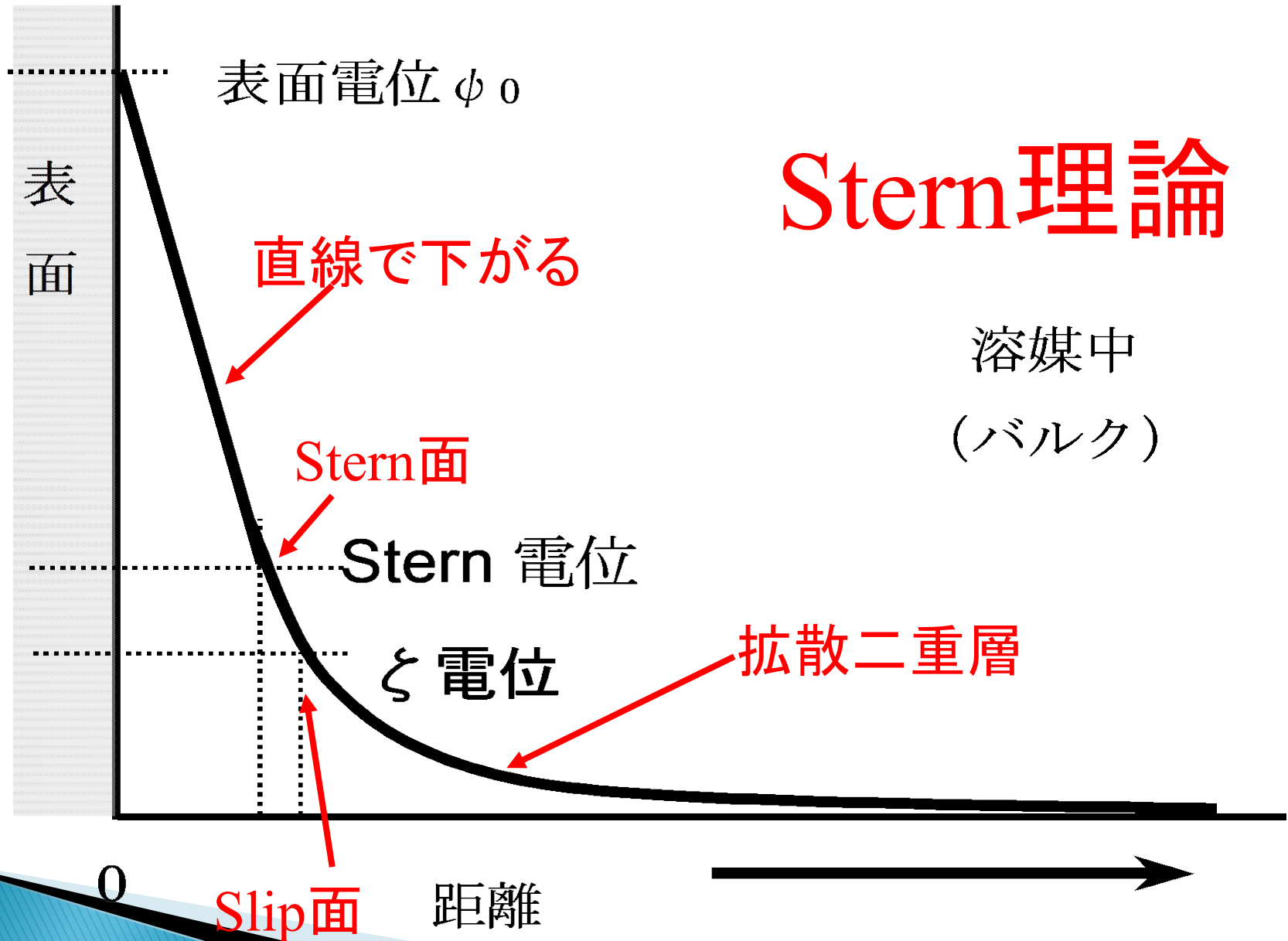
Helmholtz理論





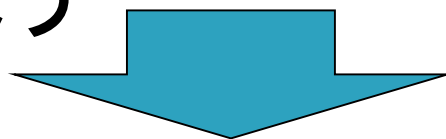
Stern理論

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

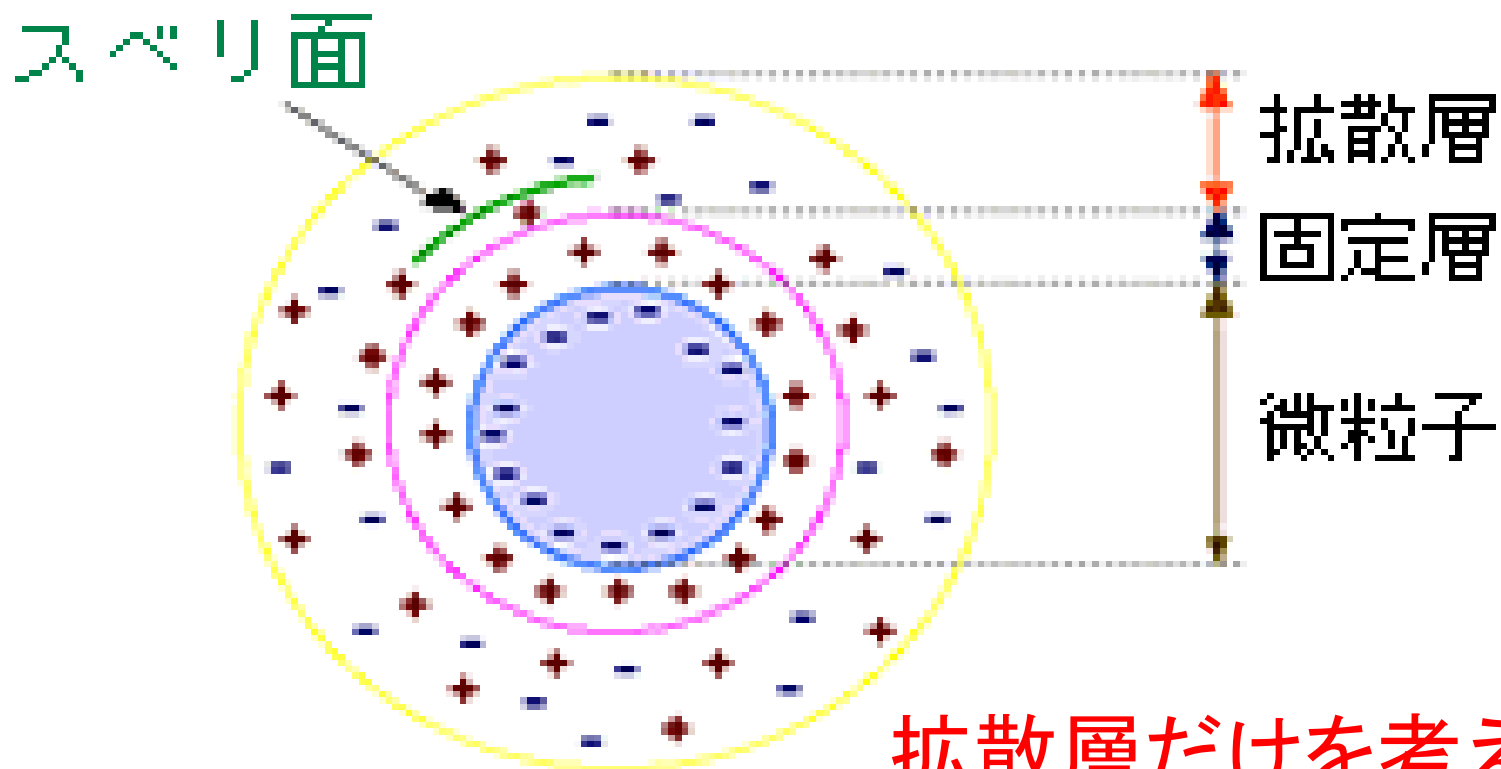
表面

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

z_{\pm} : 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 $\psi_0 = 0$

拡散層内における電位は、POISSONの式

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

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

電位分布

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。