

Synthetic Chemistry of Fine Particles, 2019

微粒子合成化学・講義

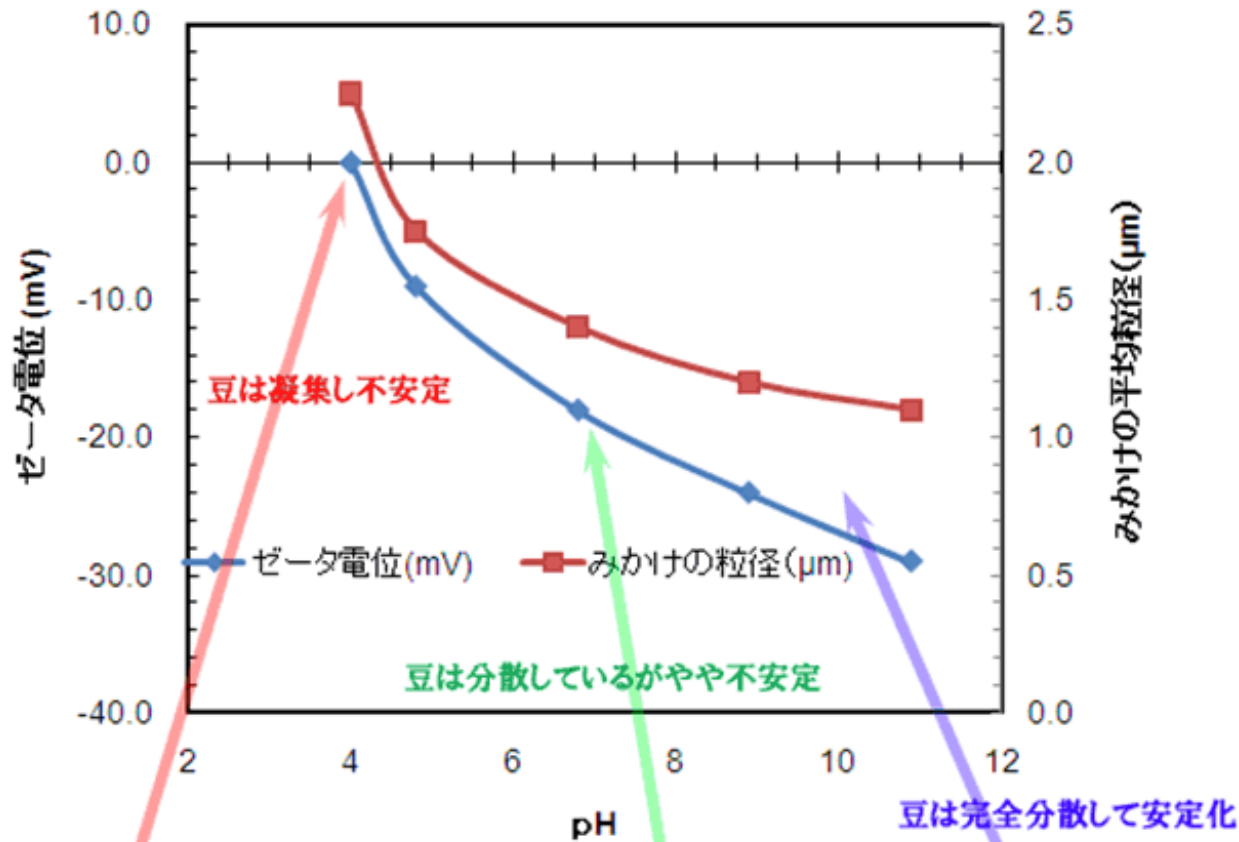
<http://res.tagen.tohoku.ac.jp/mura/kogi/>

E-mail: mura@tagen.tohoku.ac.jp

多元物質科学研究所 村松淳司

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



嬉野温泉豆腐の秘密

3

□ 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・・・??**

生活の中のコロイド

4

□ 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



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

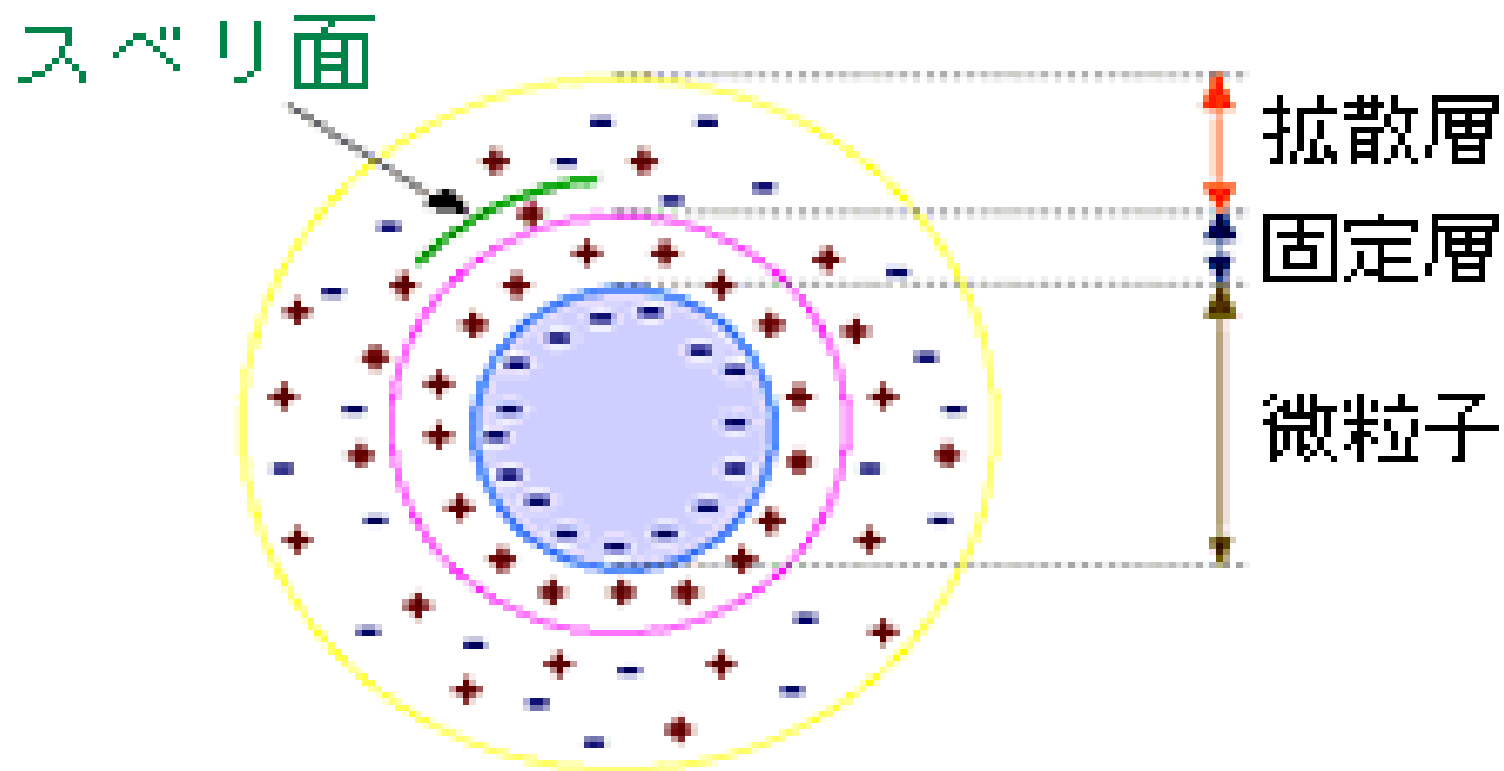
(2) 二者択一問題に持ち込むこと

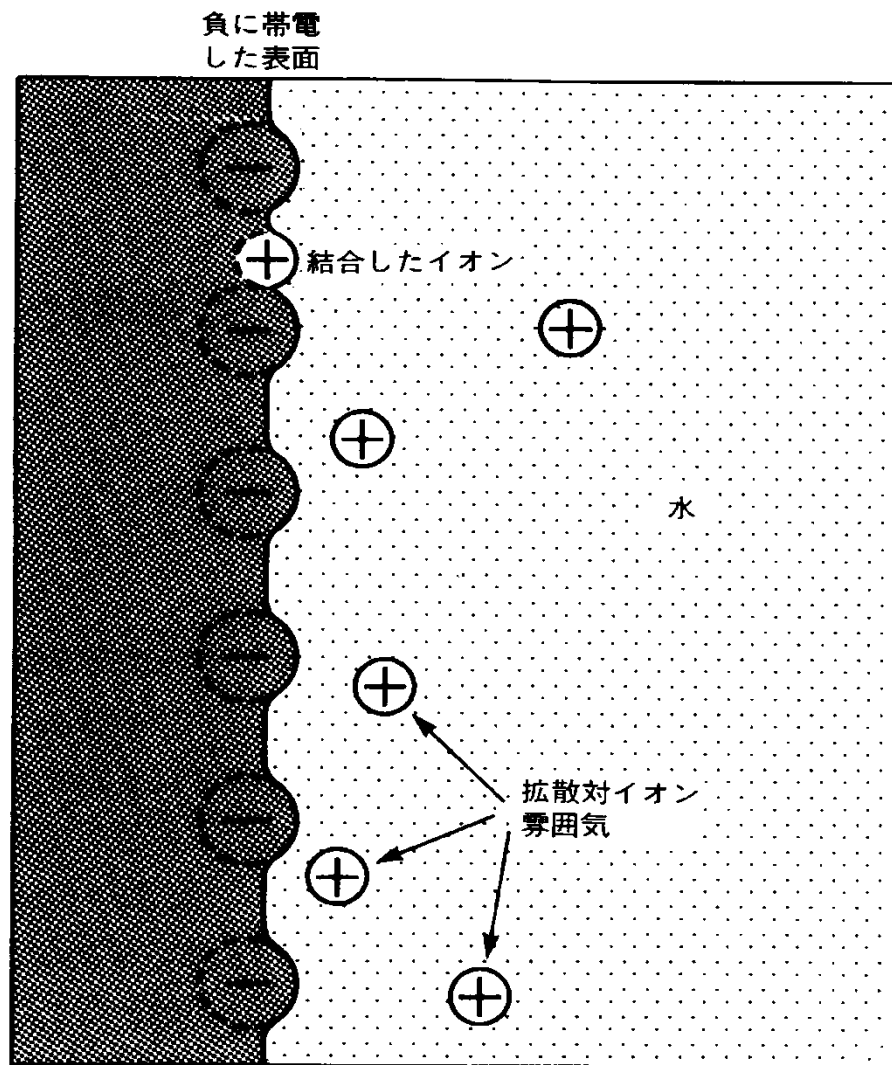
AかBか, あるいは両方の複合系か.

(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)

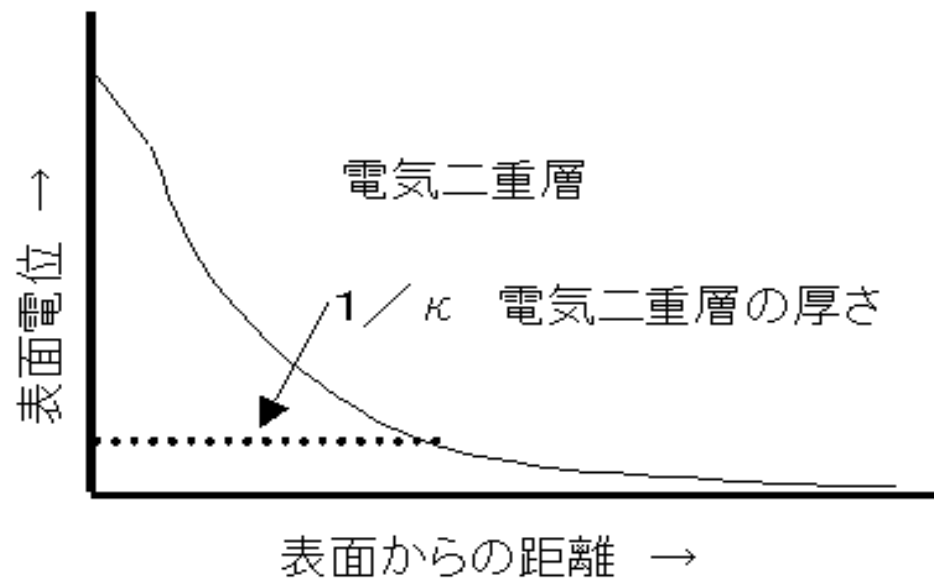


図 表面に結合したイオンは、固く結びついているのではなく、溶液中の別のイオンと入れ替わることができる。表面上に存在する寿命は 10^{-9} s のように短い場合もあれば、何時間もの長さの場合もある。

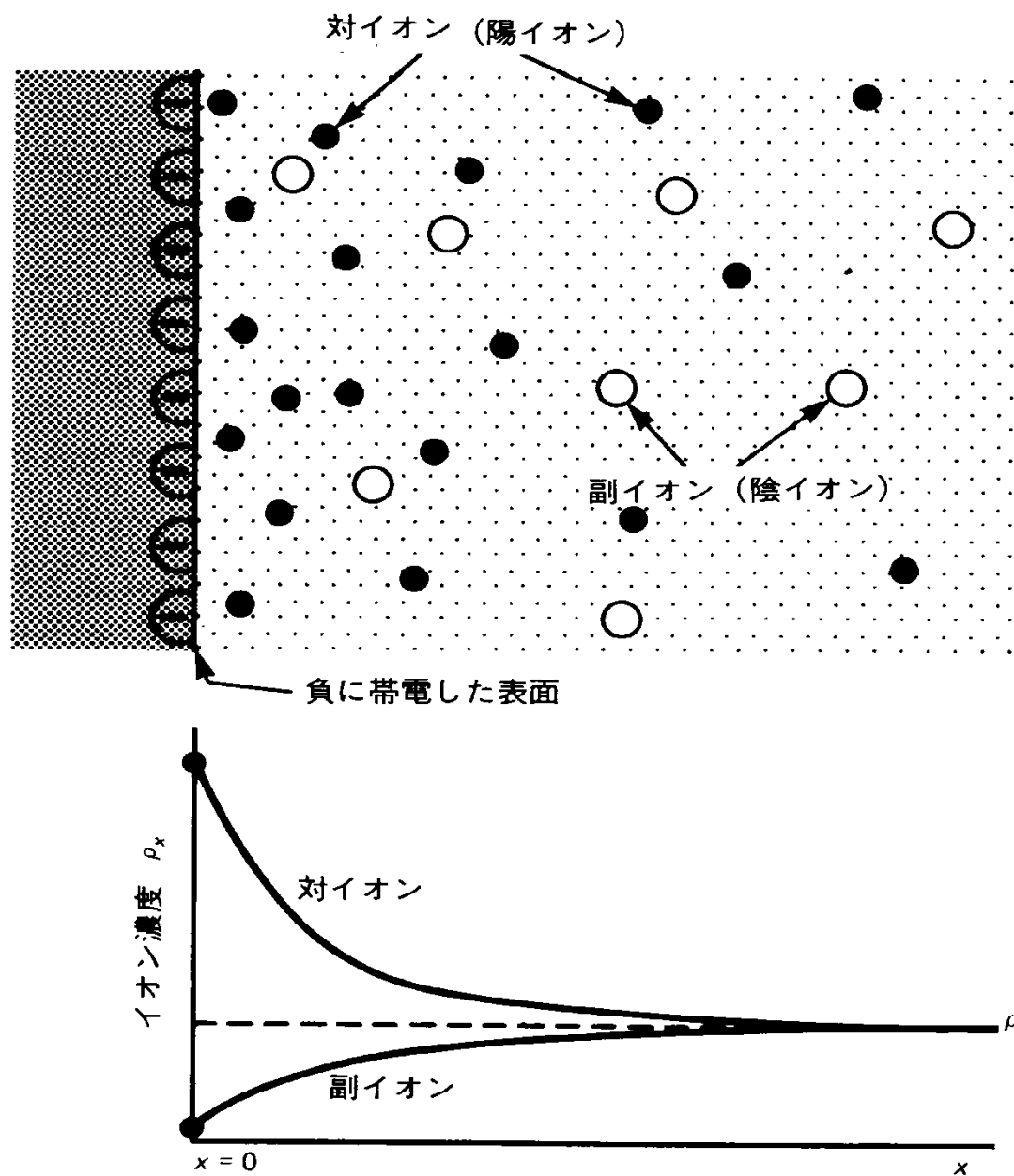
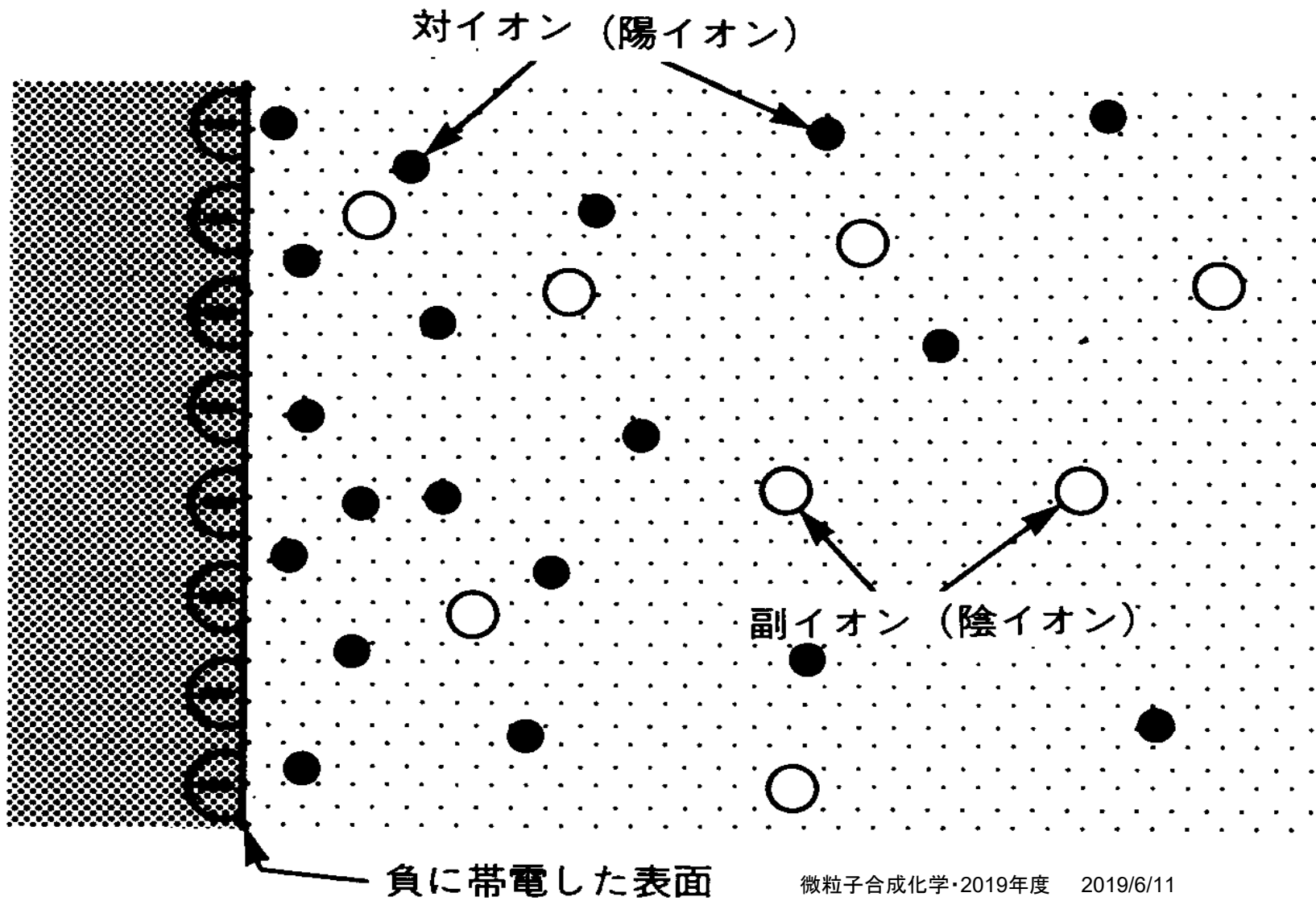
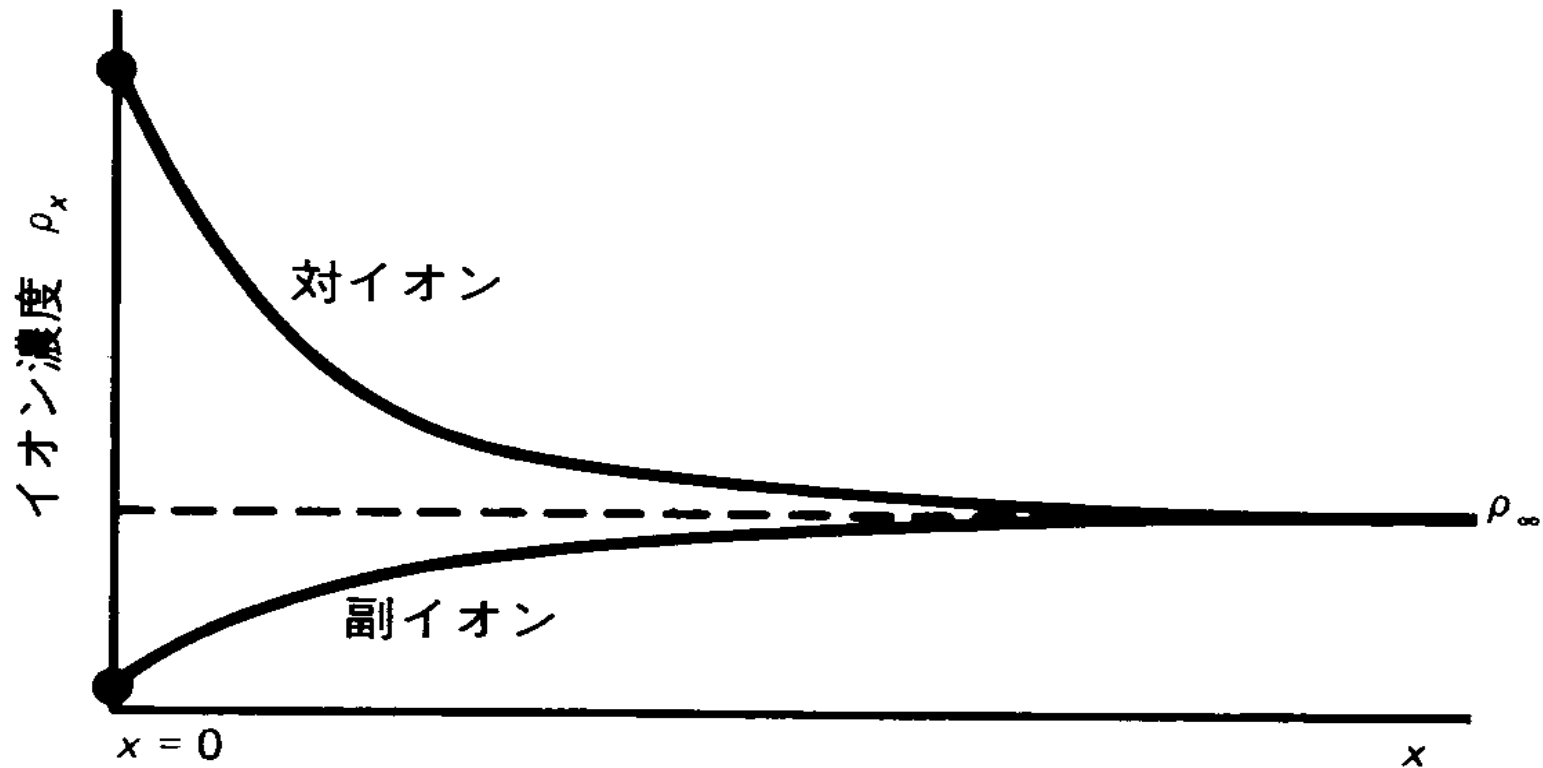


図 帯電表面近くでは、対イオン（表面電荷と逆符号の電荷）が蓄積し、一方副イオンは不足する。下のグラフは1-1電解質の場合である。ここで、 ρ_∞ はバルク濃度である。





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

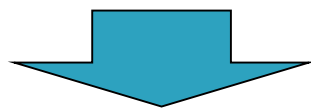
Derjaguin, Landau, Verway, Overbeek

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).

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

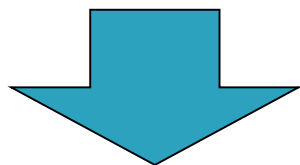
凝集

- 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_{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

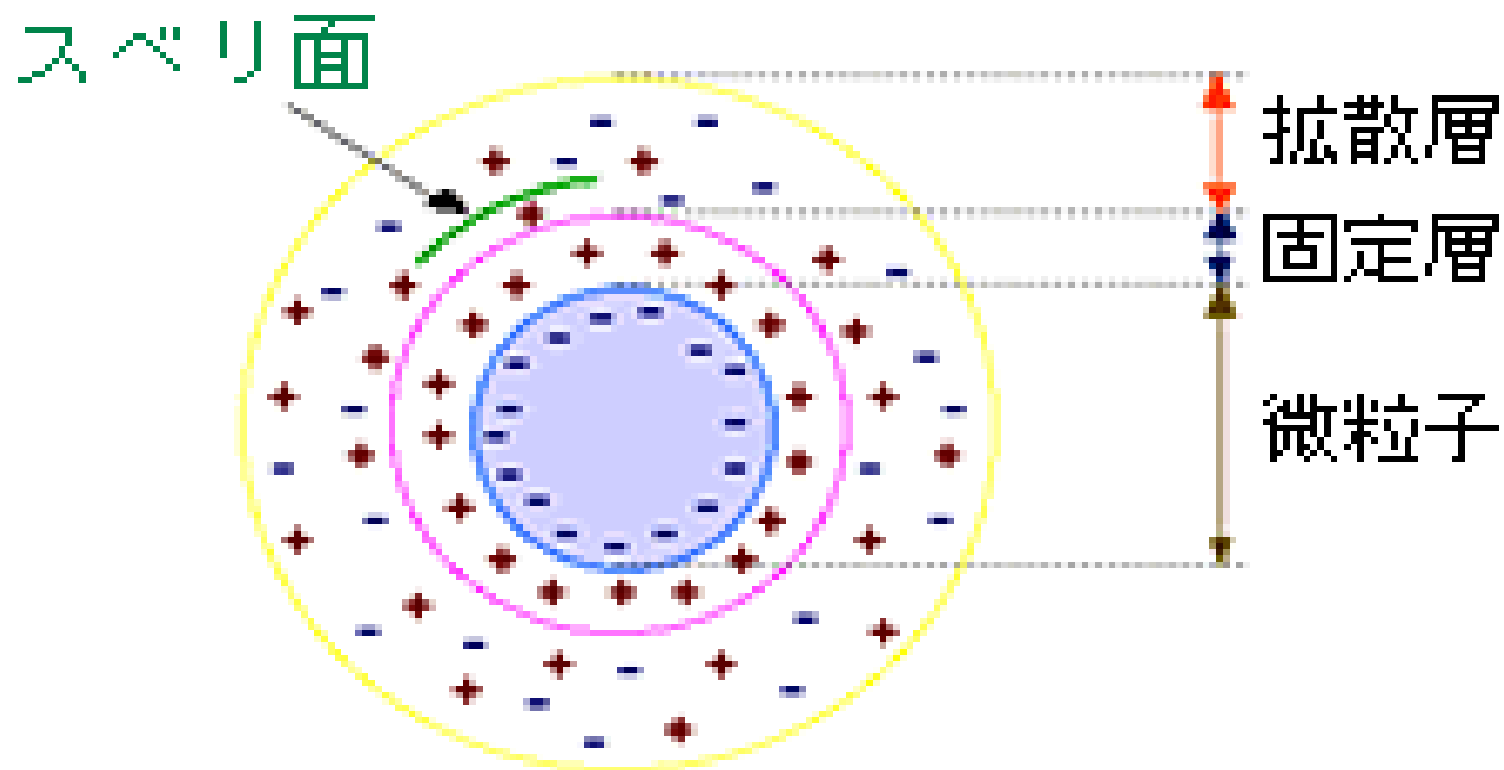
靜電的反発力

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



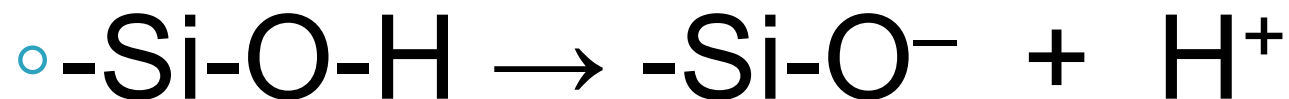
粒子表面の電荷

- ▶ 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

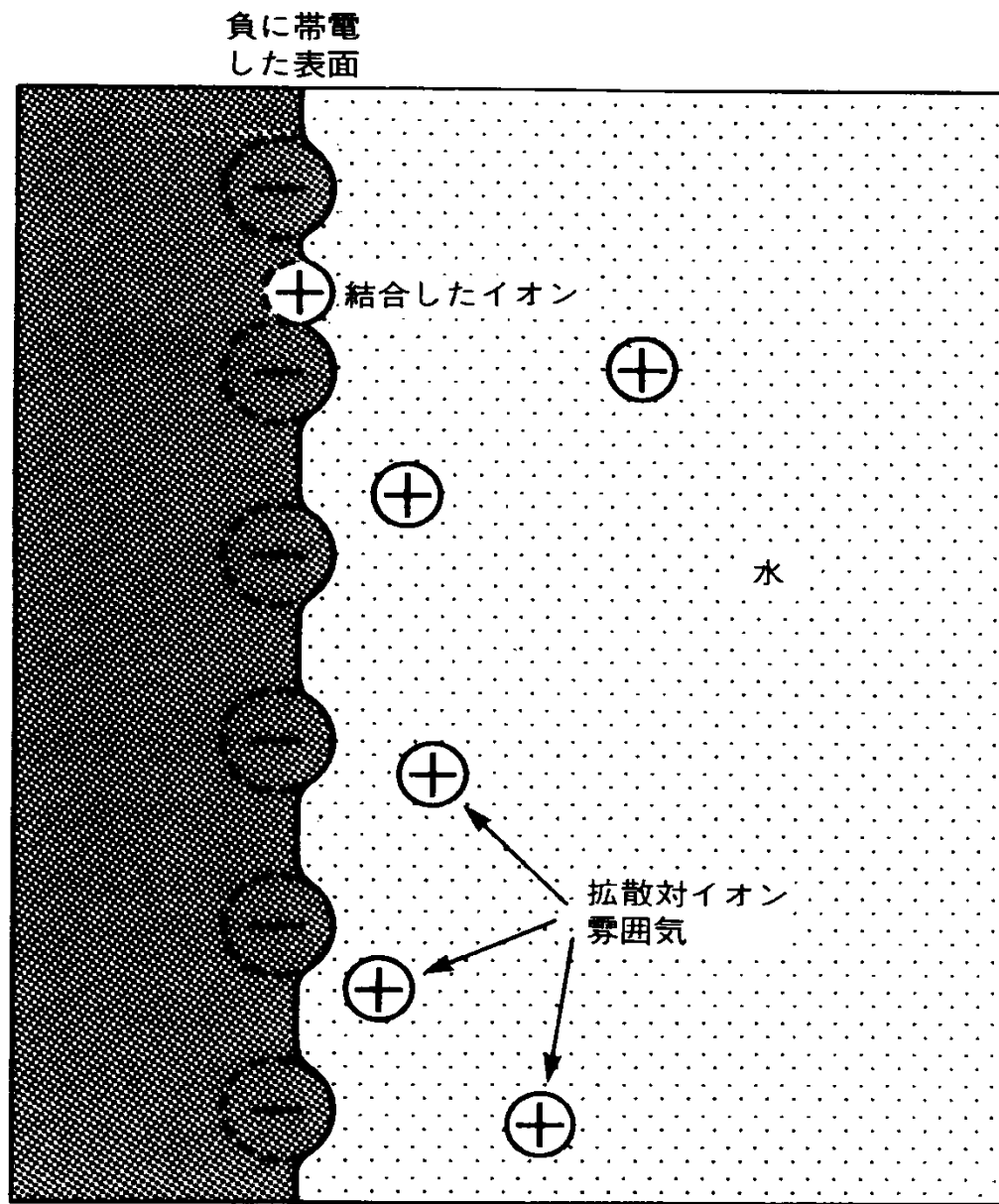
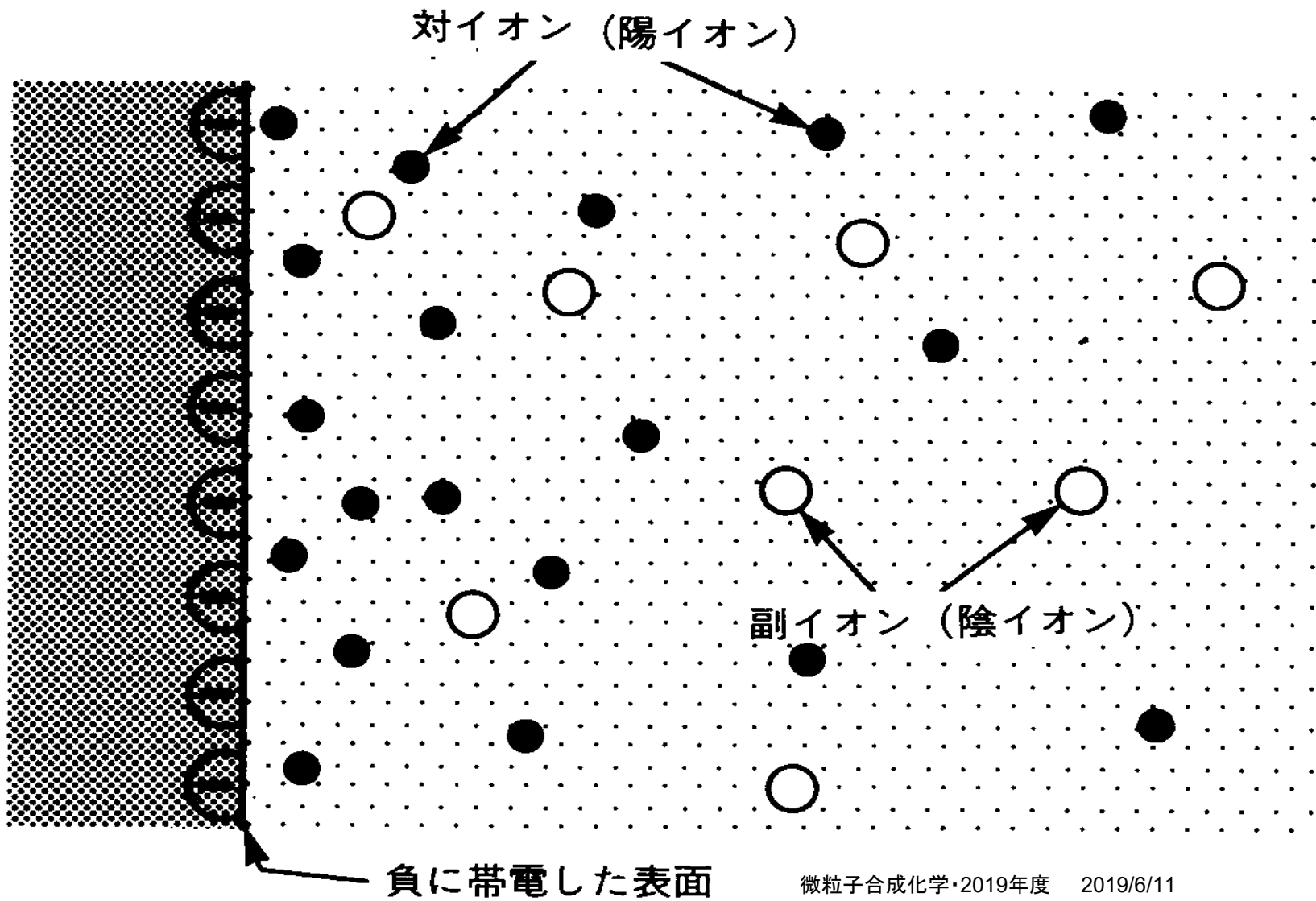
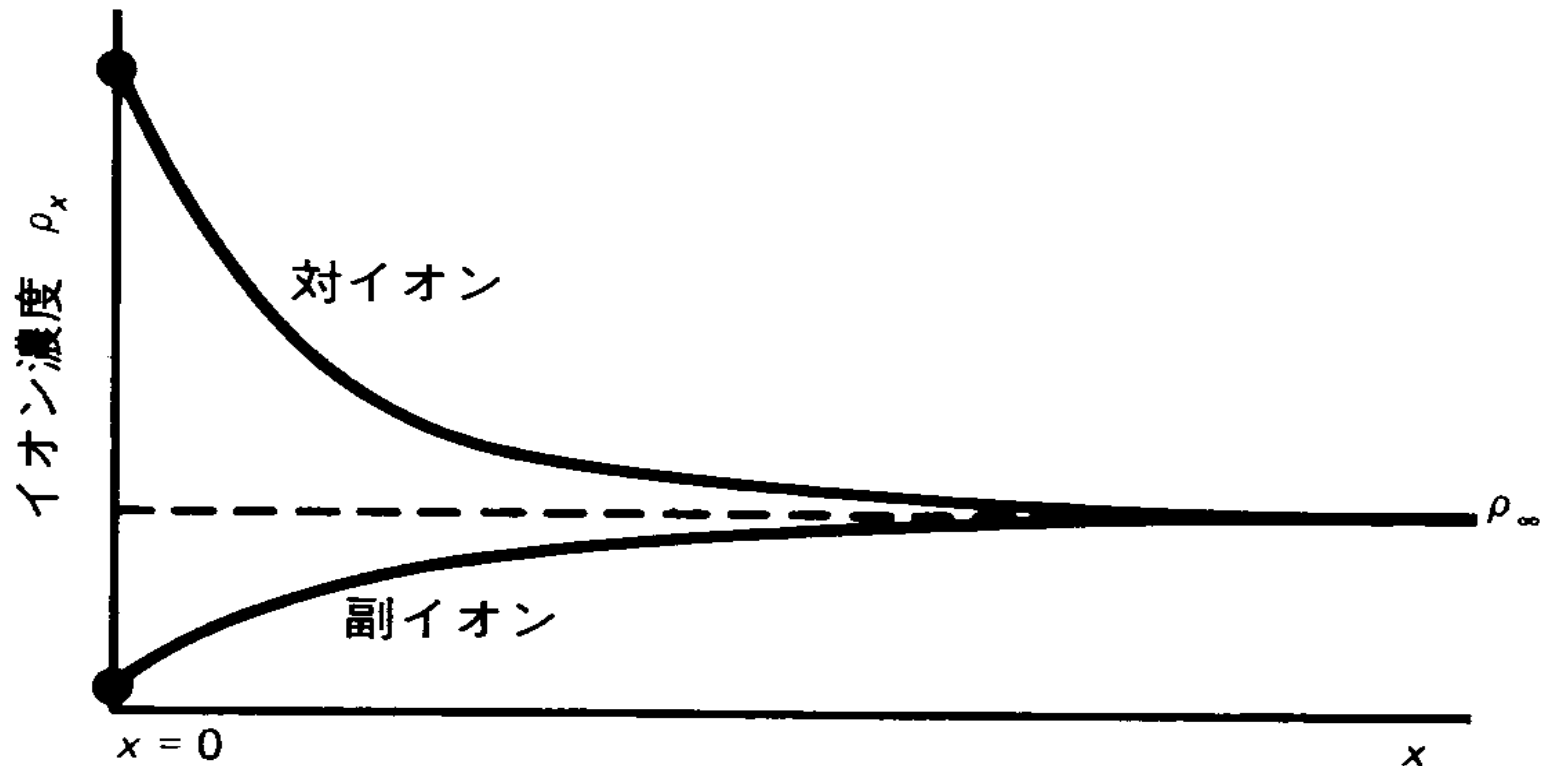


図 表面に結合したイオンは、固く結びついているのではなく、溶液中の別のイオンと入れ替わることができる。表面上に存在する寿命は 10^{-9} s のように短い場合もあれば、何時間もの長さの場合もある。



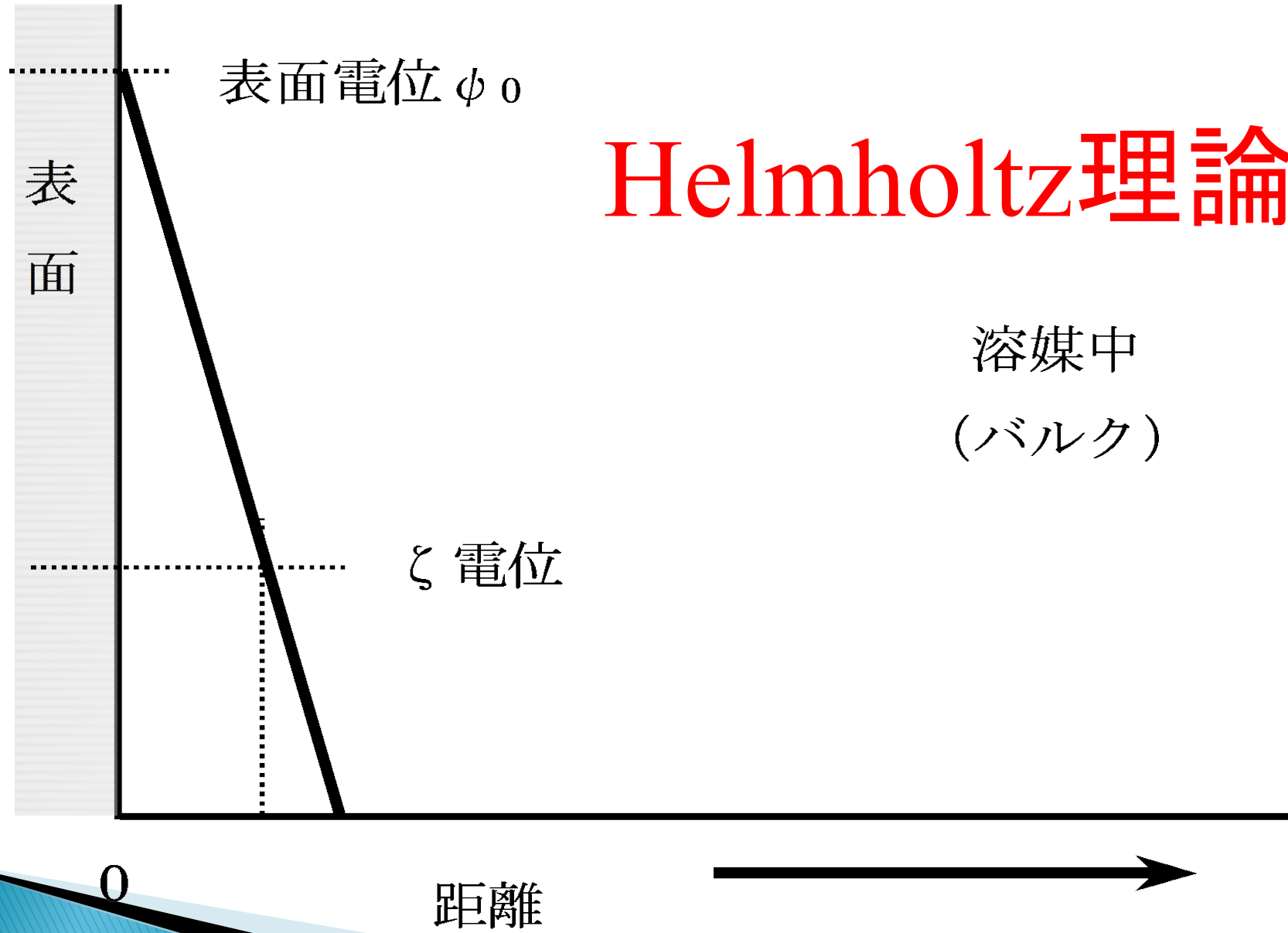


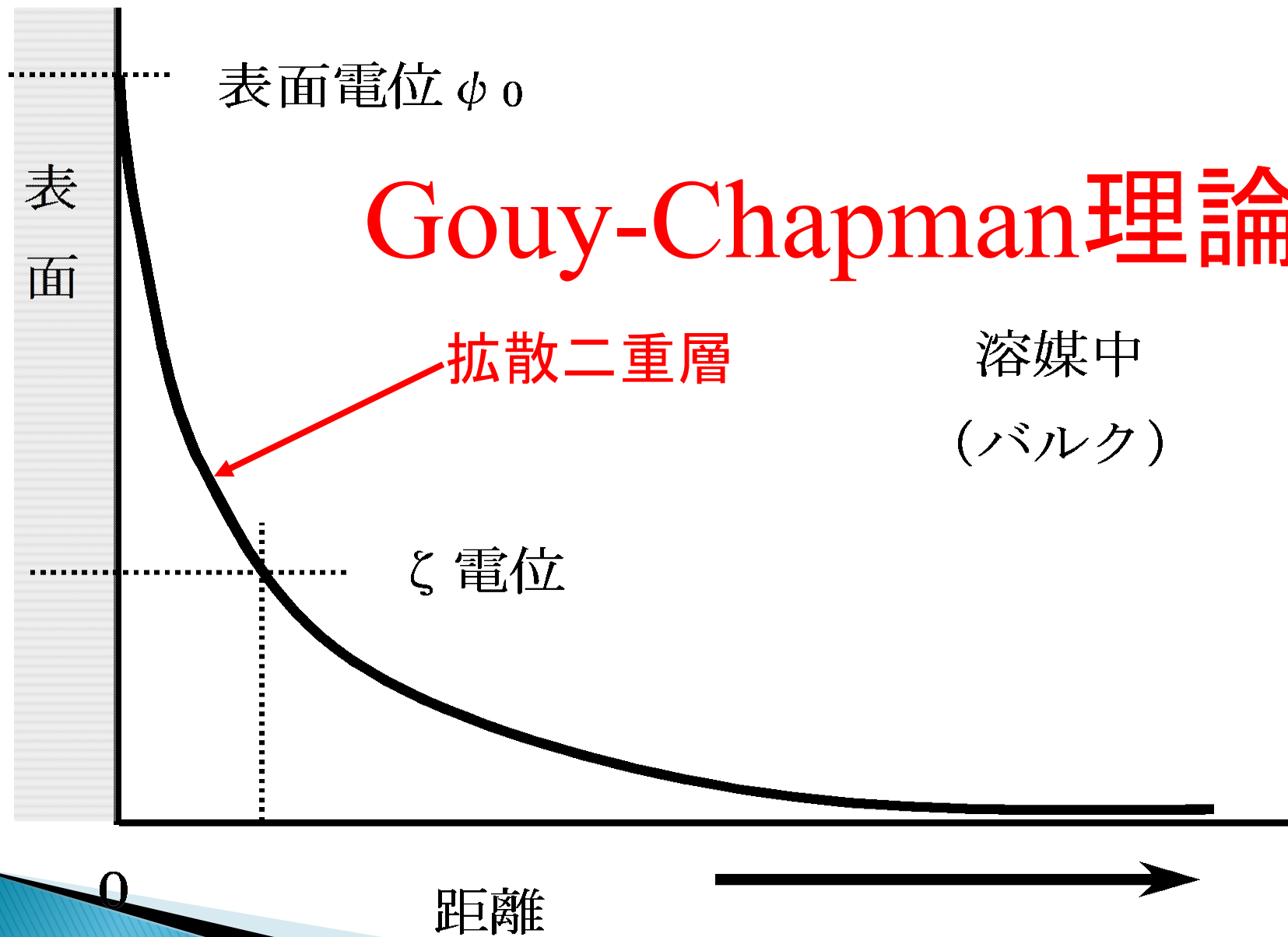
帯電表面近くでは、対イオン（表面電荷と逆符号の電荷）が蓄積し、一方副イオンは不足する。下のグラフは1-1電解質の場合である。ここで、 ρ_∞ はバルク濃度である。

電位は遠ざかると下がる

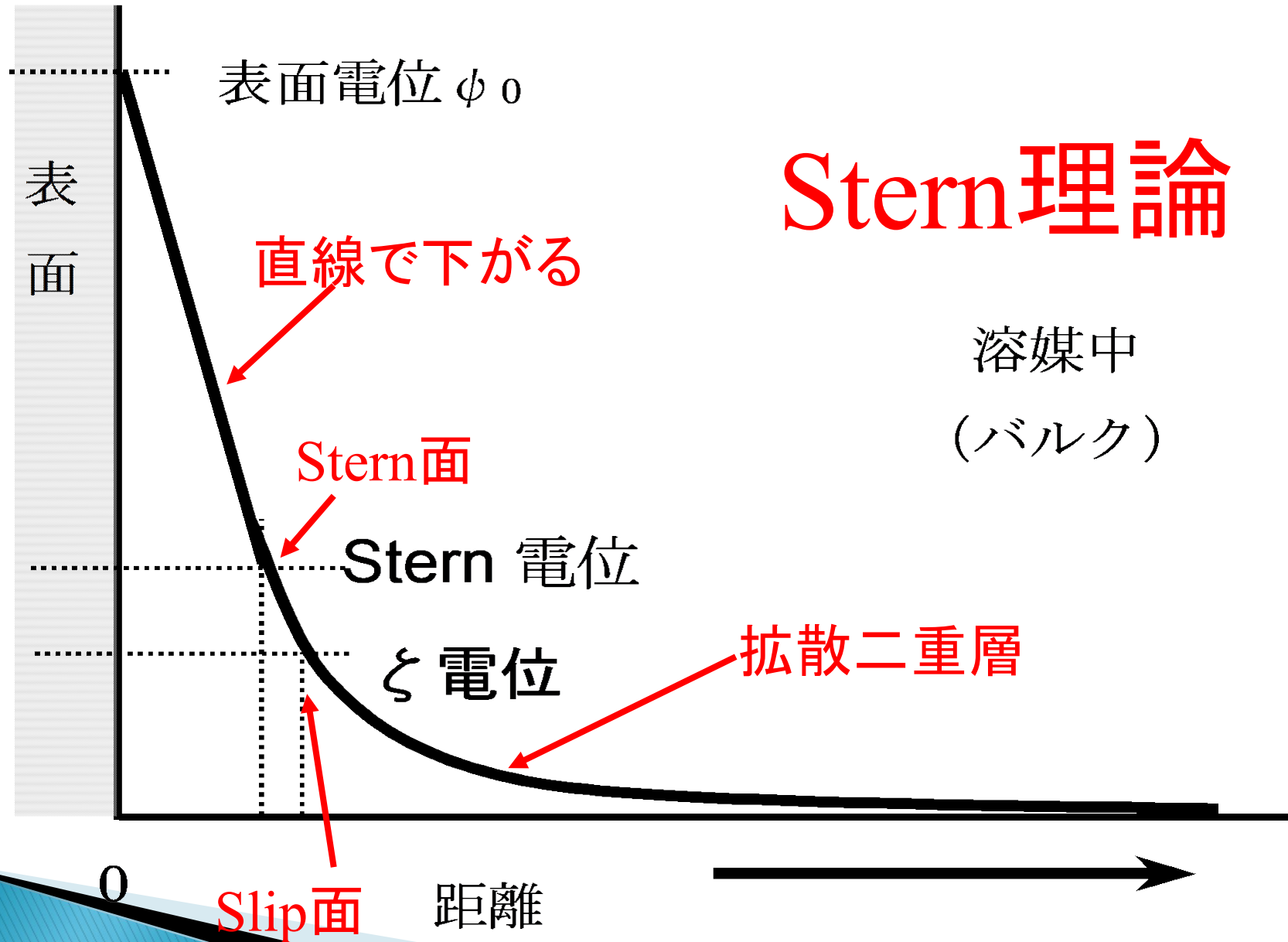
- ▶ Helmholtz理論
- ▶ Gouy-Chapman理論
- ▶ Stern理論

Helmholtz理論





Stern理論



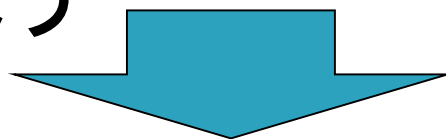
溶媒中
(バルク)

拡散二重層

Slip面 距離

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

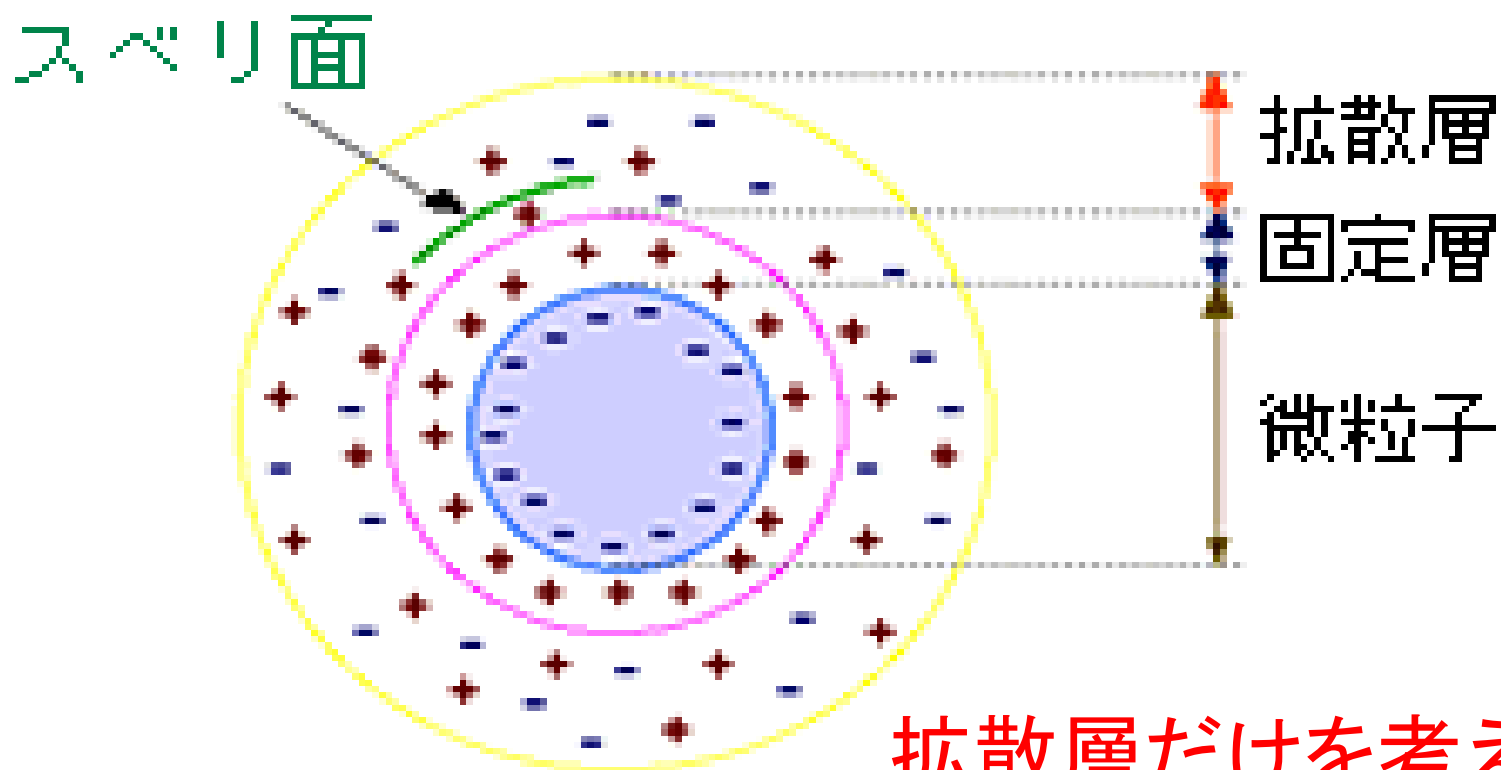
表面

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、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。

ϵ_r : 溶液の比誘電率

ϵ_0 : 真空の誘電率

ρ : 電荷密度

電位

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。

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

相似下の相似の相似の相似 (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)

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

$$P_O = (n_+ + n_-)kT - 2nkT \quad (16)$$

ψ_0 は常に ψ_E よりも大きくなり、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_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)

$$P_R(h) = 2nkT \left\{ \cosh \frac{ze\psi_{h/2}}{kT} - 1 \right\} \quad (17)$$

$\psi_{h/2}$ は板間距離 h における電位

同様にして用がかりの $\Psi_{h/2}$ は平価の電入一坐層の
電位 $\Psi_{s(h/2)}$ の2倍と考えると、

より、(6)式から、
 $ze\psi / 4kT \ll 1$ then $\tanh(ze\psi / 4kT) \cong ze\psi / 4kT$

(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)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、

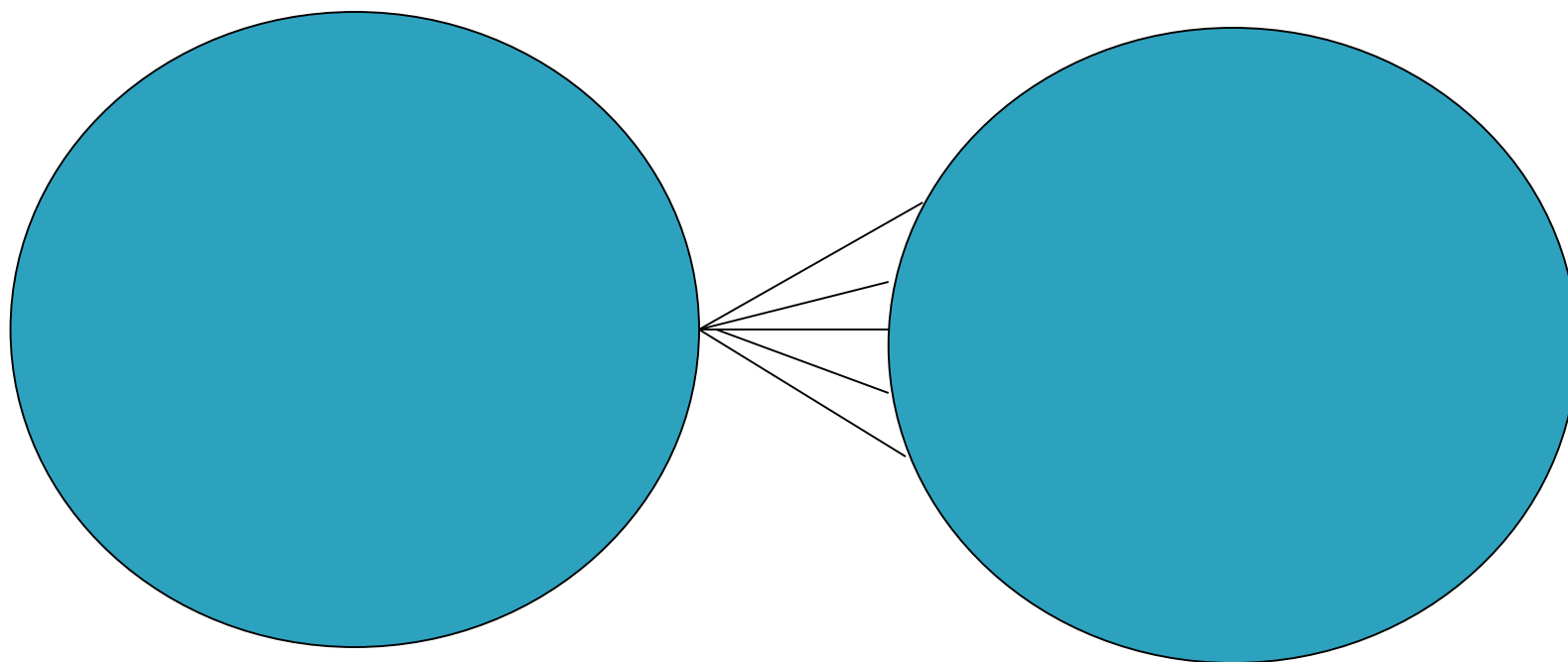
$$P_R(h) = 64nkT\gamma^2 \exp(-\kappa h) \quad (20)$$

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 の力学的式

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

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

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