

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

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

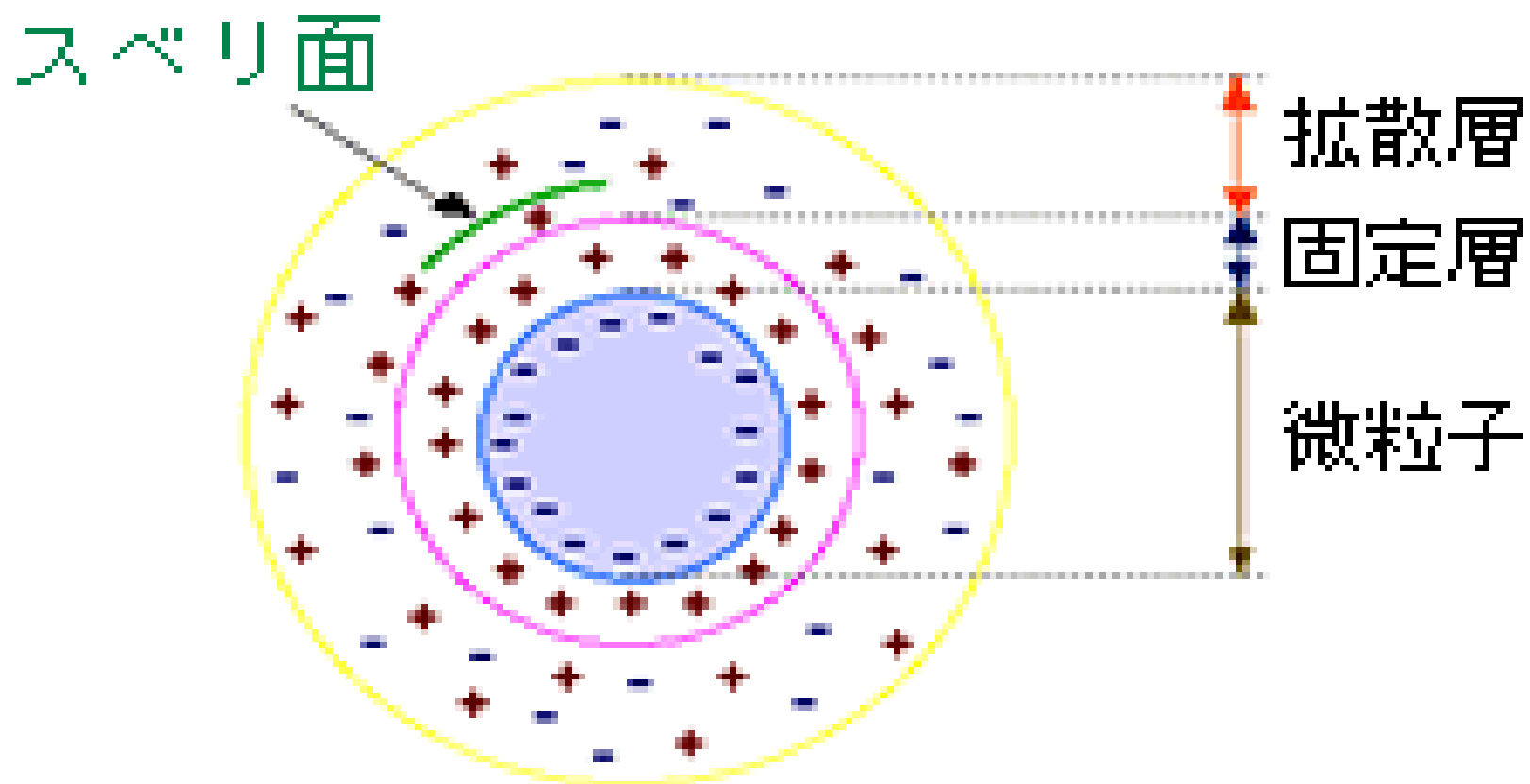
(2) 二者択一問題に持ち込むこと

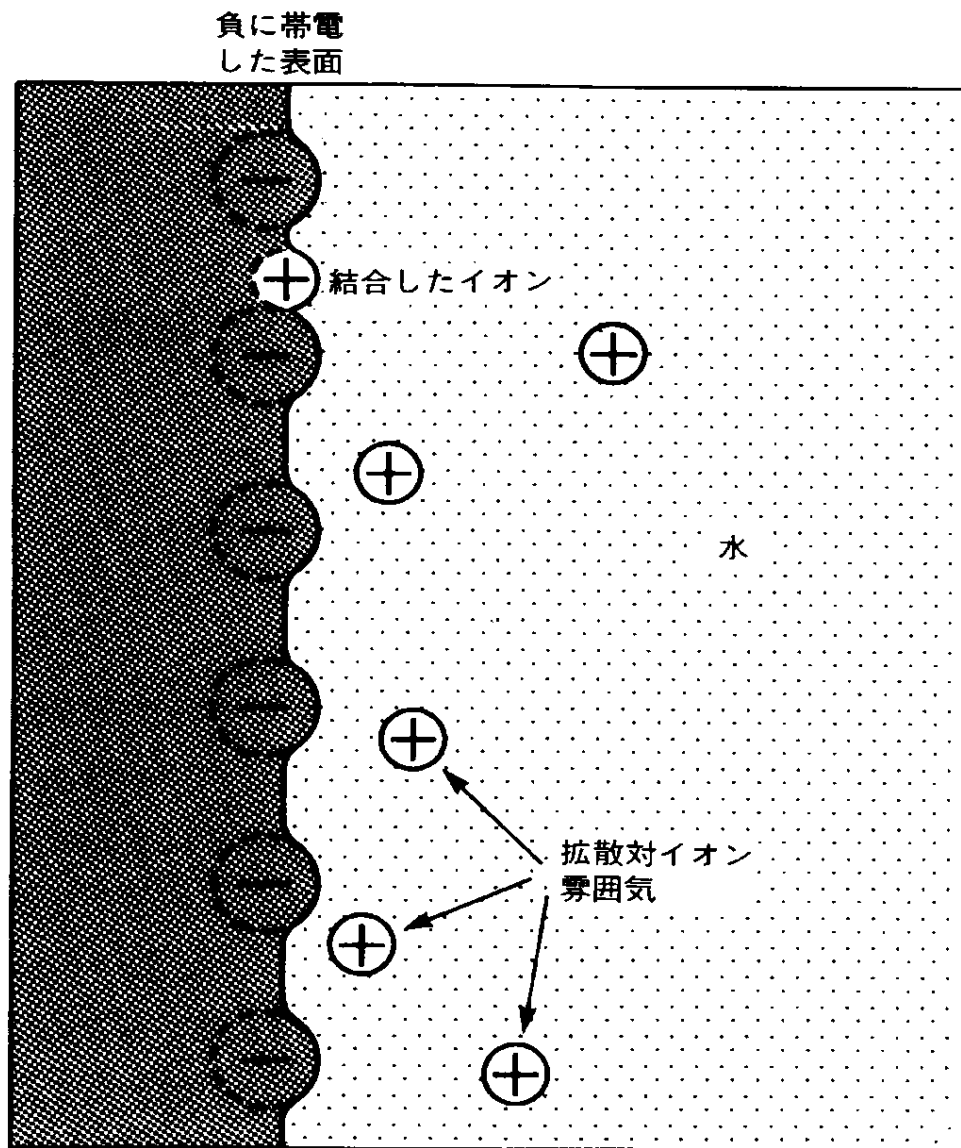
AかBか, あるいは両方の複合系か.

(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)

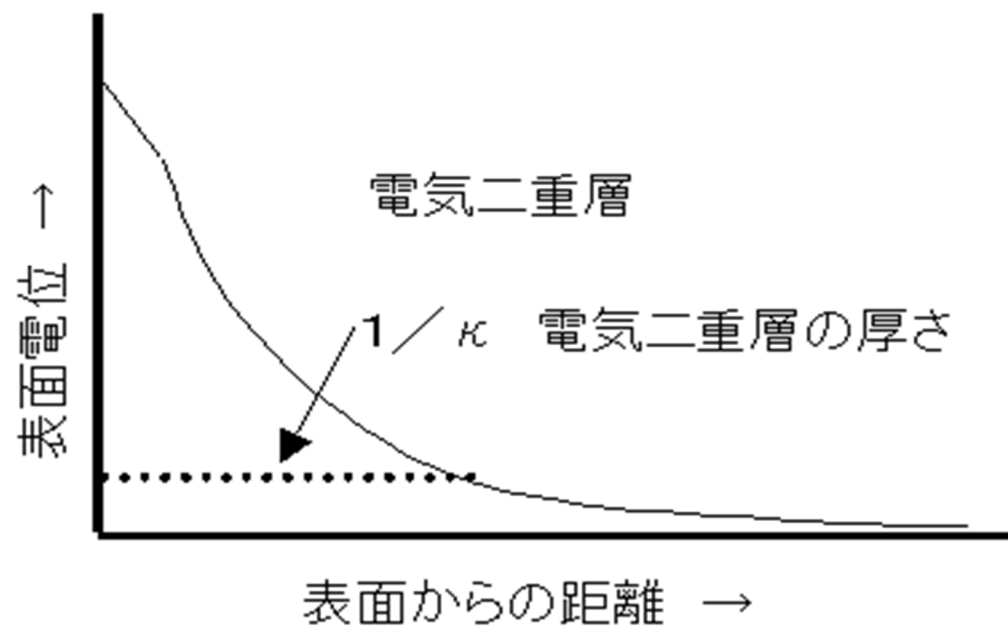


図 表面に結合したイオンは、固く結びついているのではなく、溶液中の別のイオンと入れ替わることができる。表面上に存在する寿命は 10^{-9} s のように短い場合もあれば、何時間もの長さの場合もある。

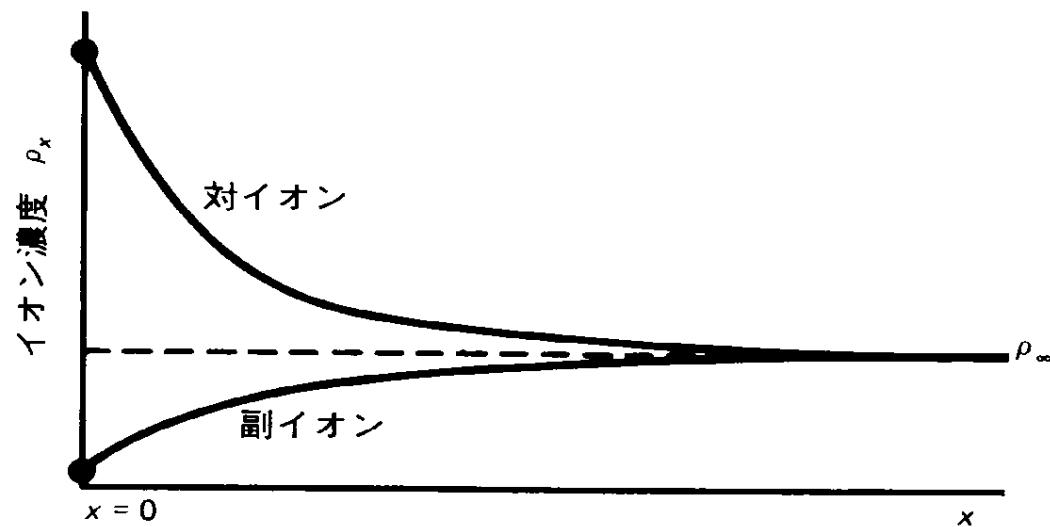
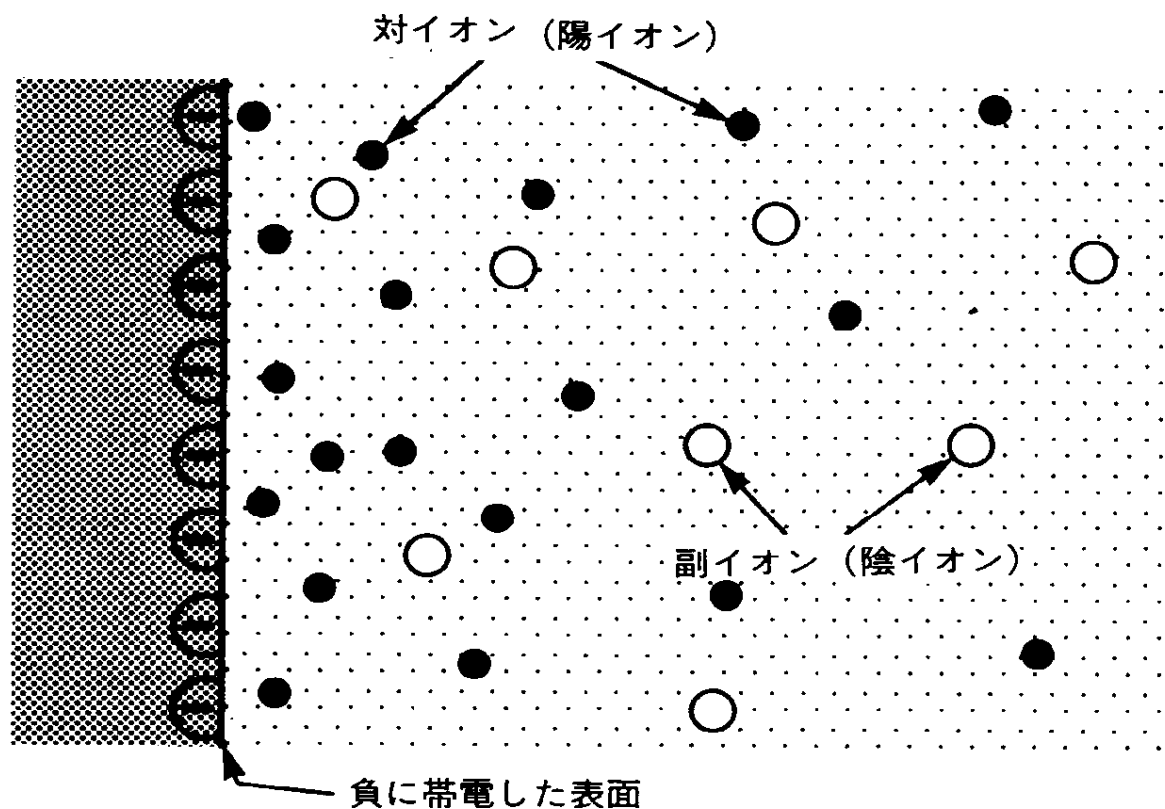
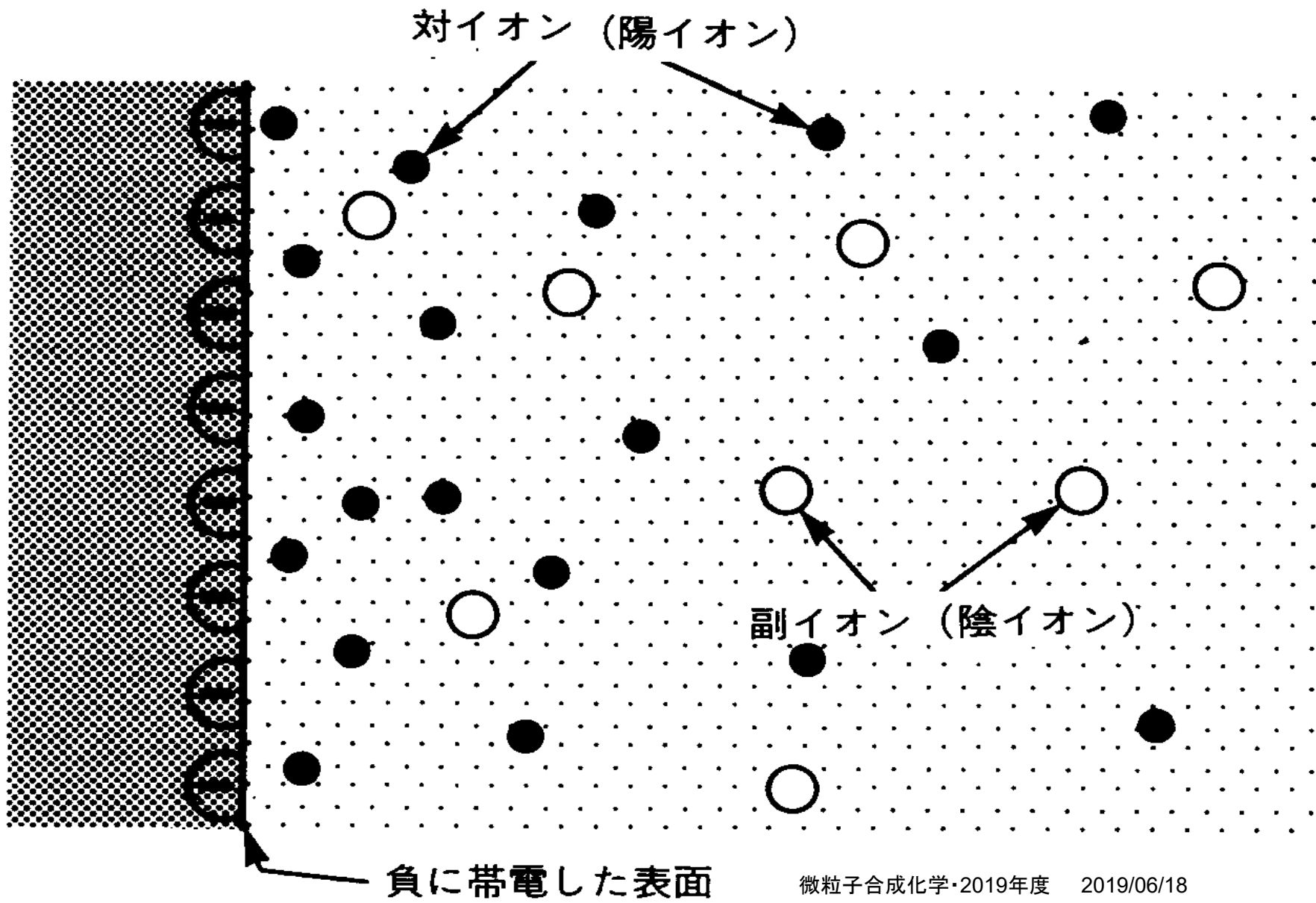
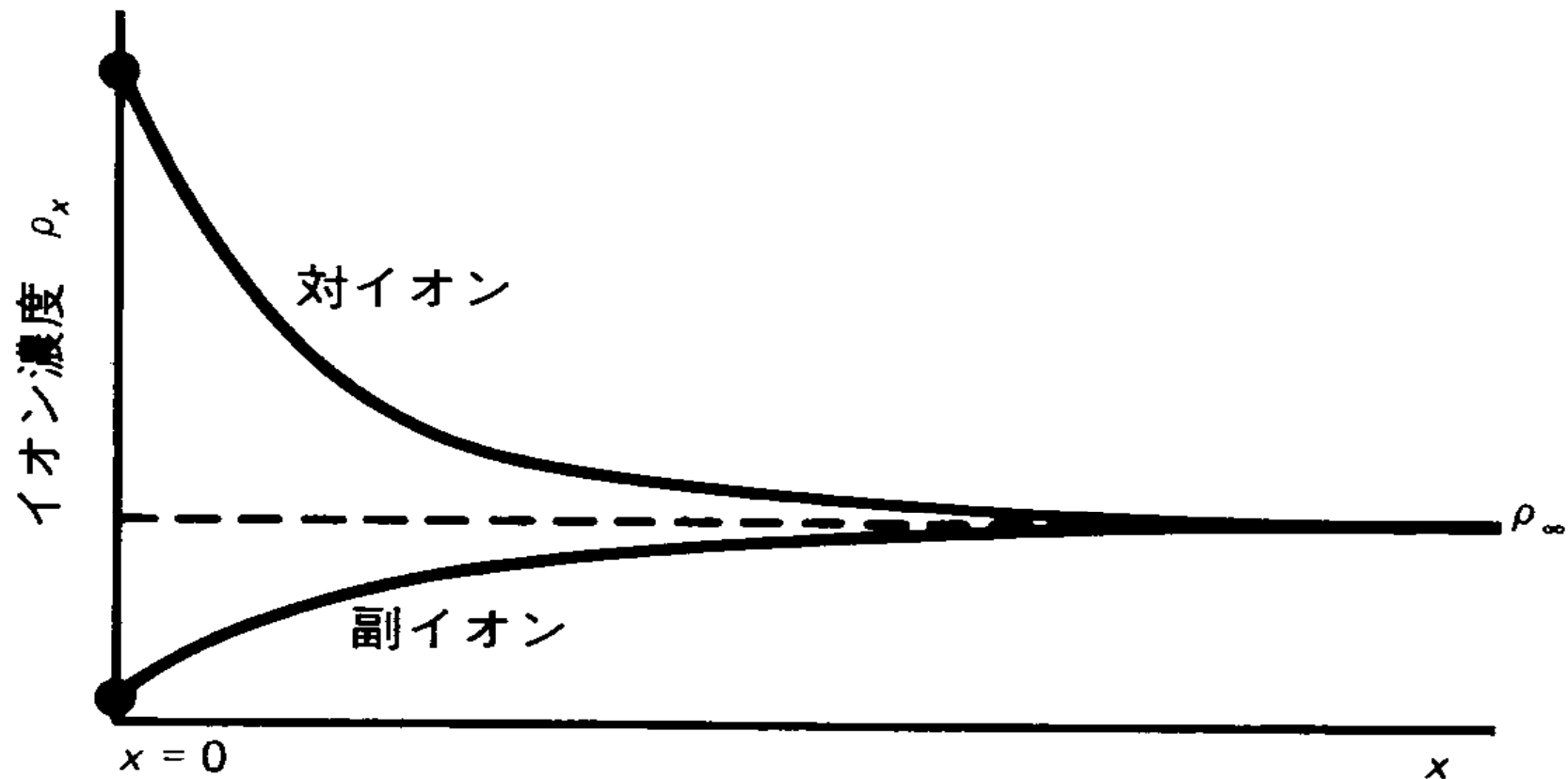


図 帯電表面近くでは、対イオン（表面電荷と逆符号の電荷）が蓄積し、一方副イオンは不足する。下のグラフは1-1電解質の場合である。ここで、 ρ_∞ はバルク濃度である。





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

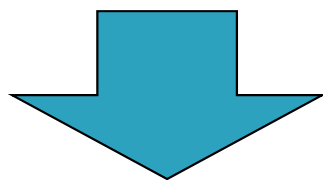
凝集

- 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

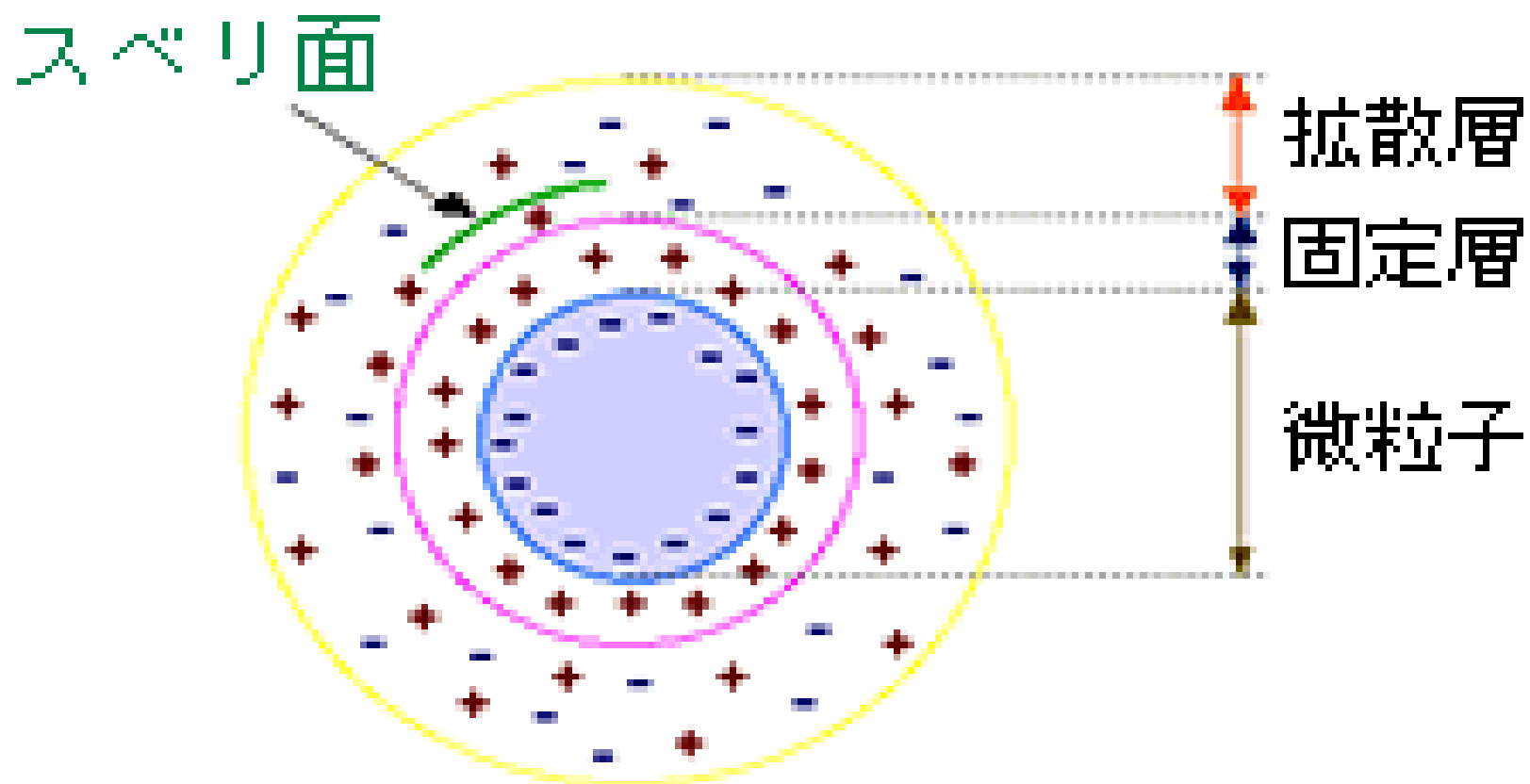
靜電的反発力

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

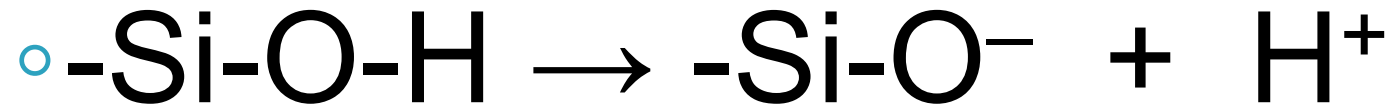


粒子表面の電荷

- ▶ 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

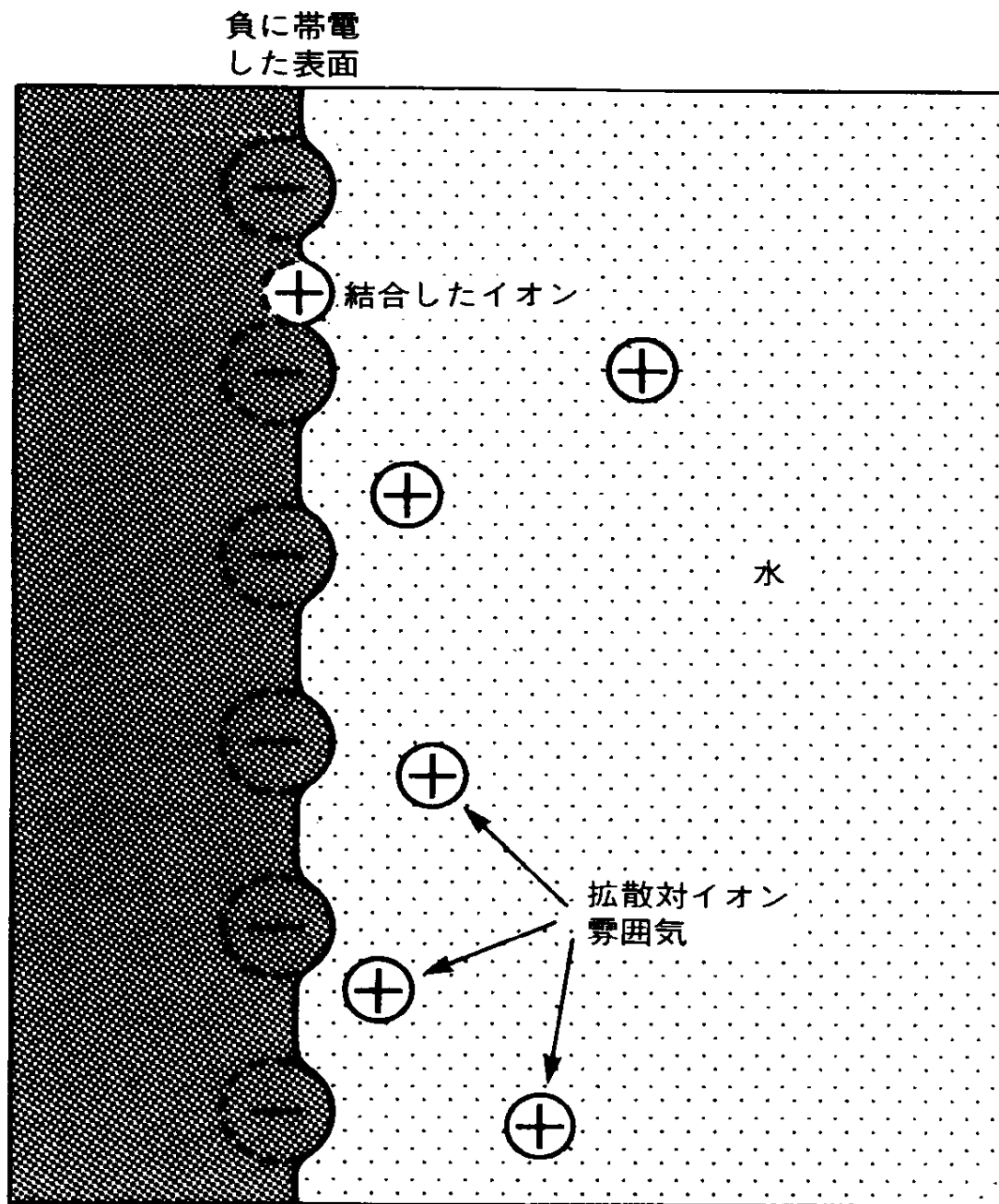
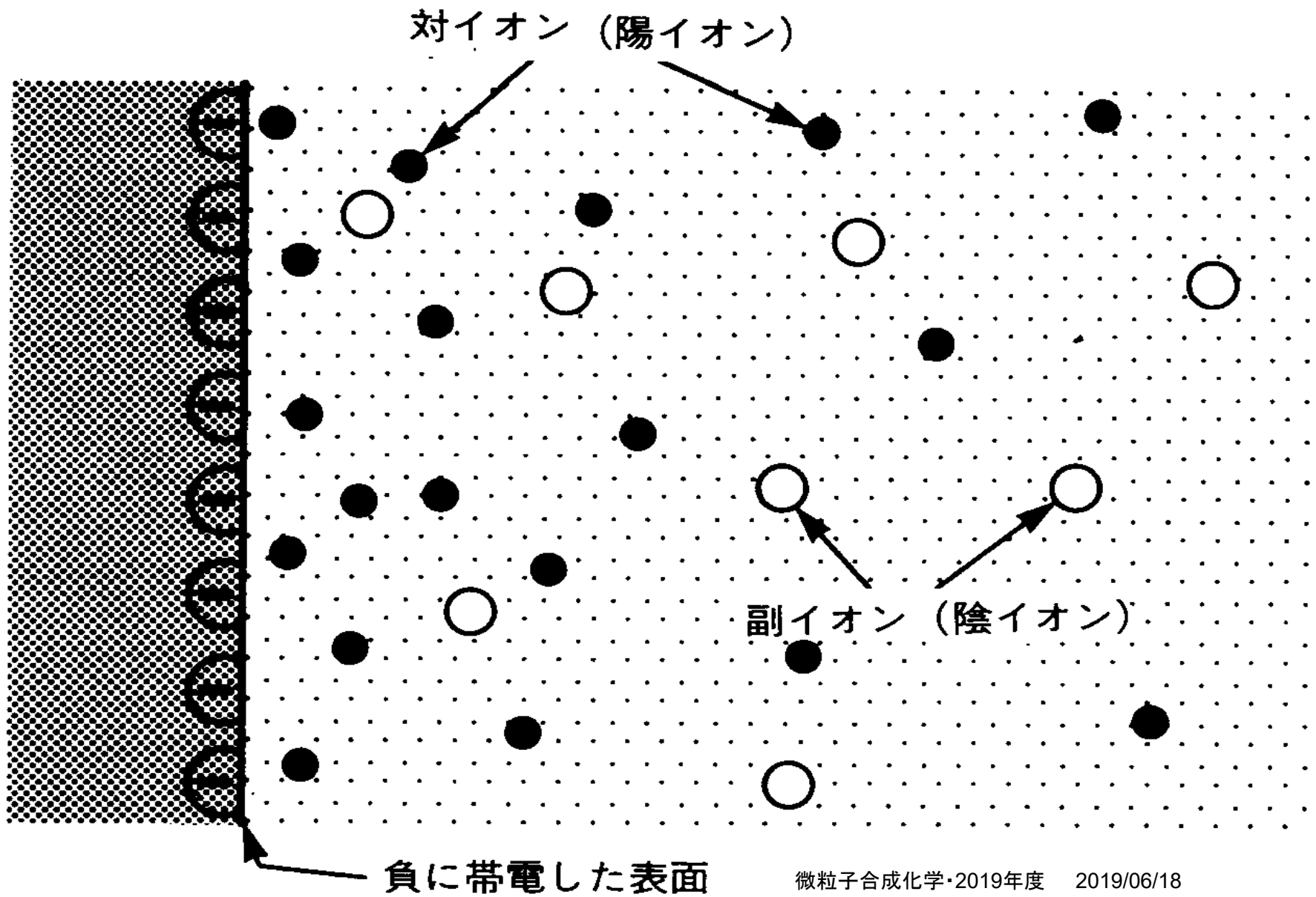
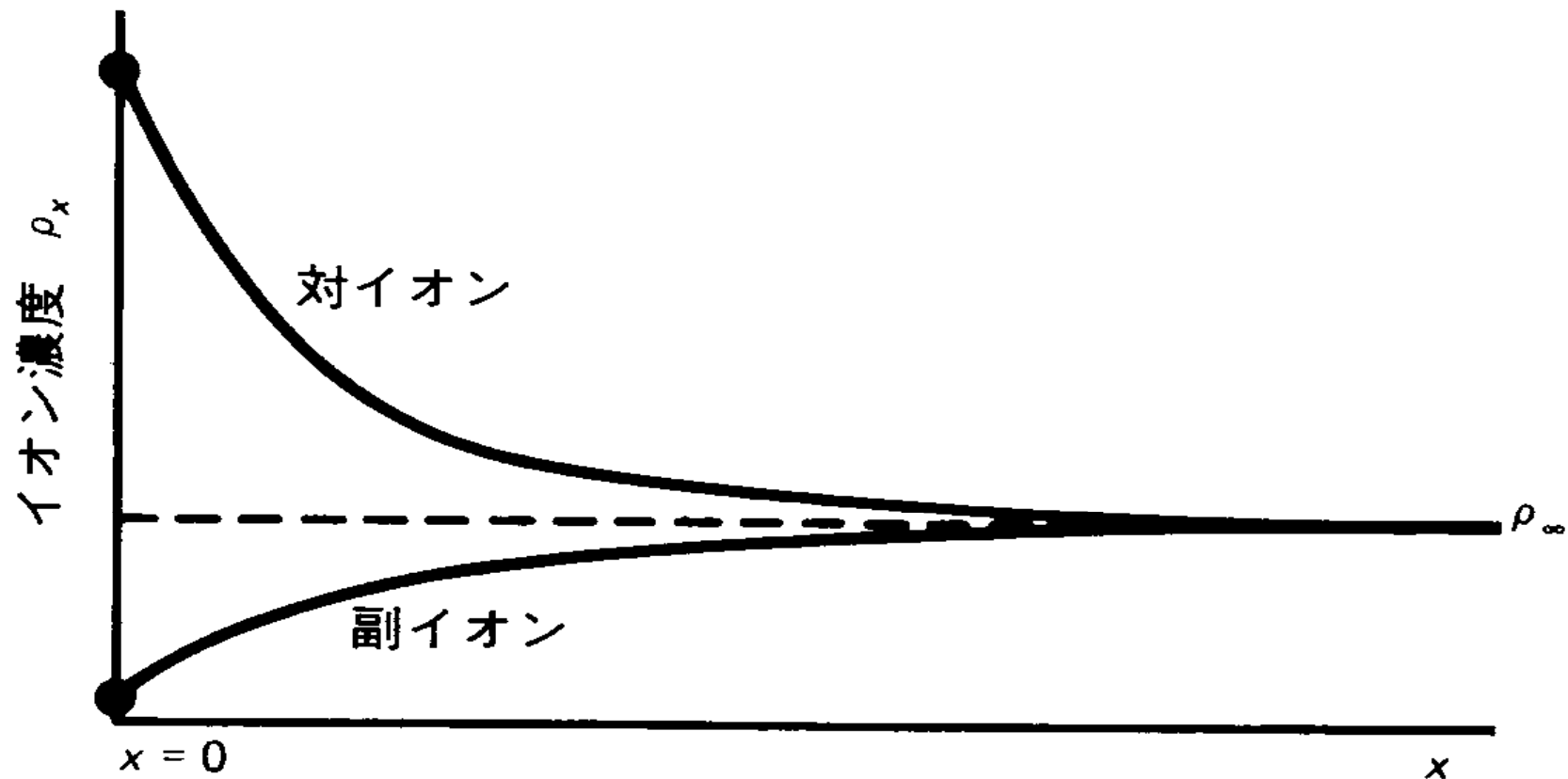


図 表面に結合したイオンは、固く結びついているのではなく、溶液中の別のイオンと入れ替わることができる。表面上に存在する寿命は 10^{-9} s のように短い場合もあれば、何時間もの長さの場合もある。



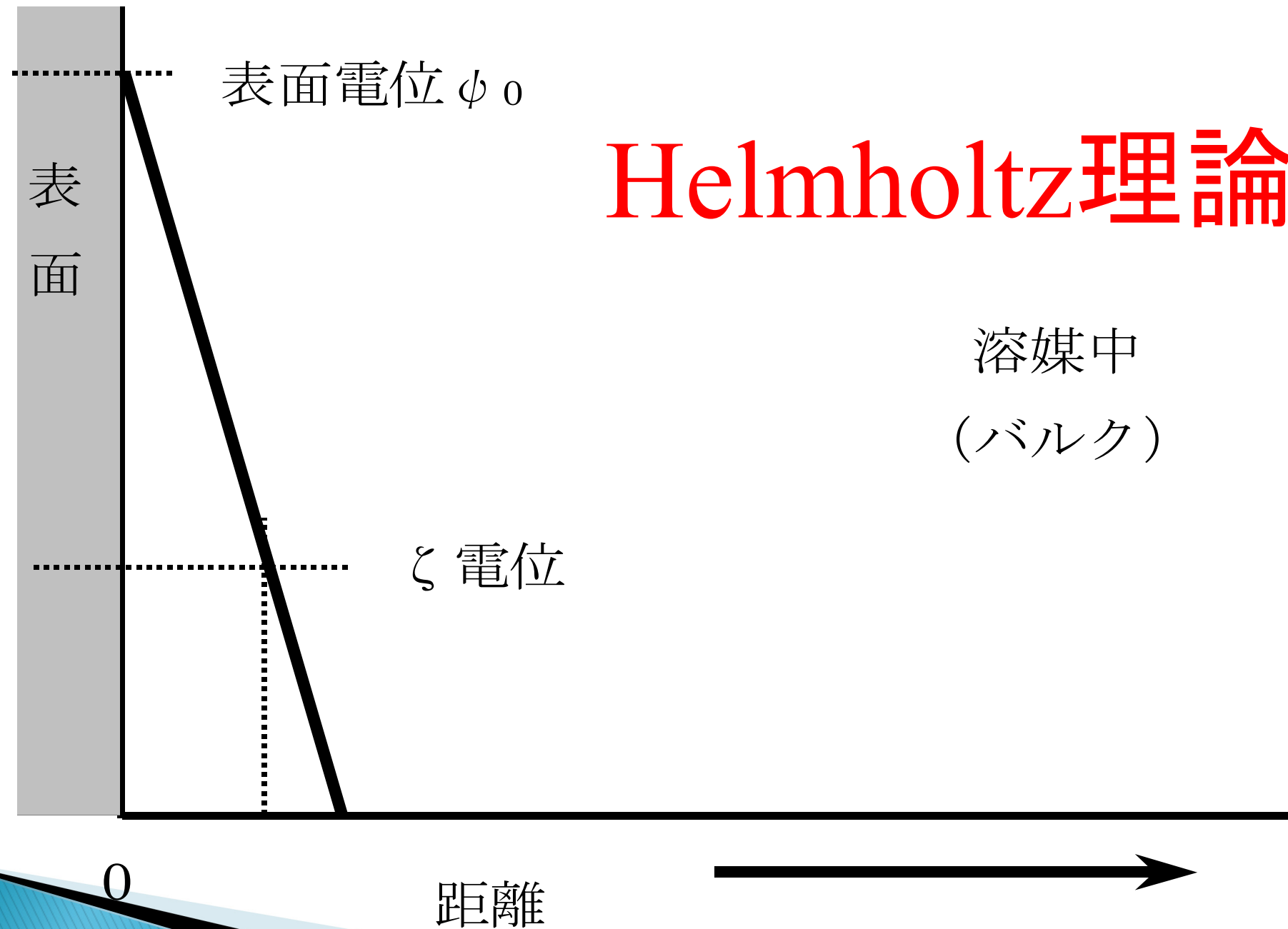


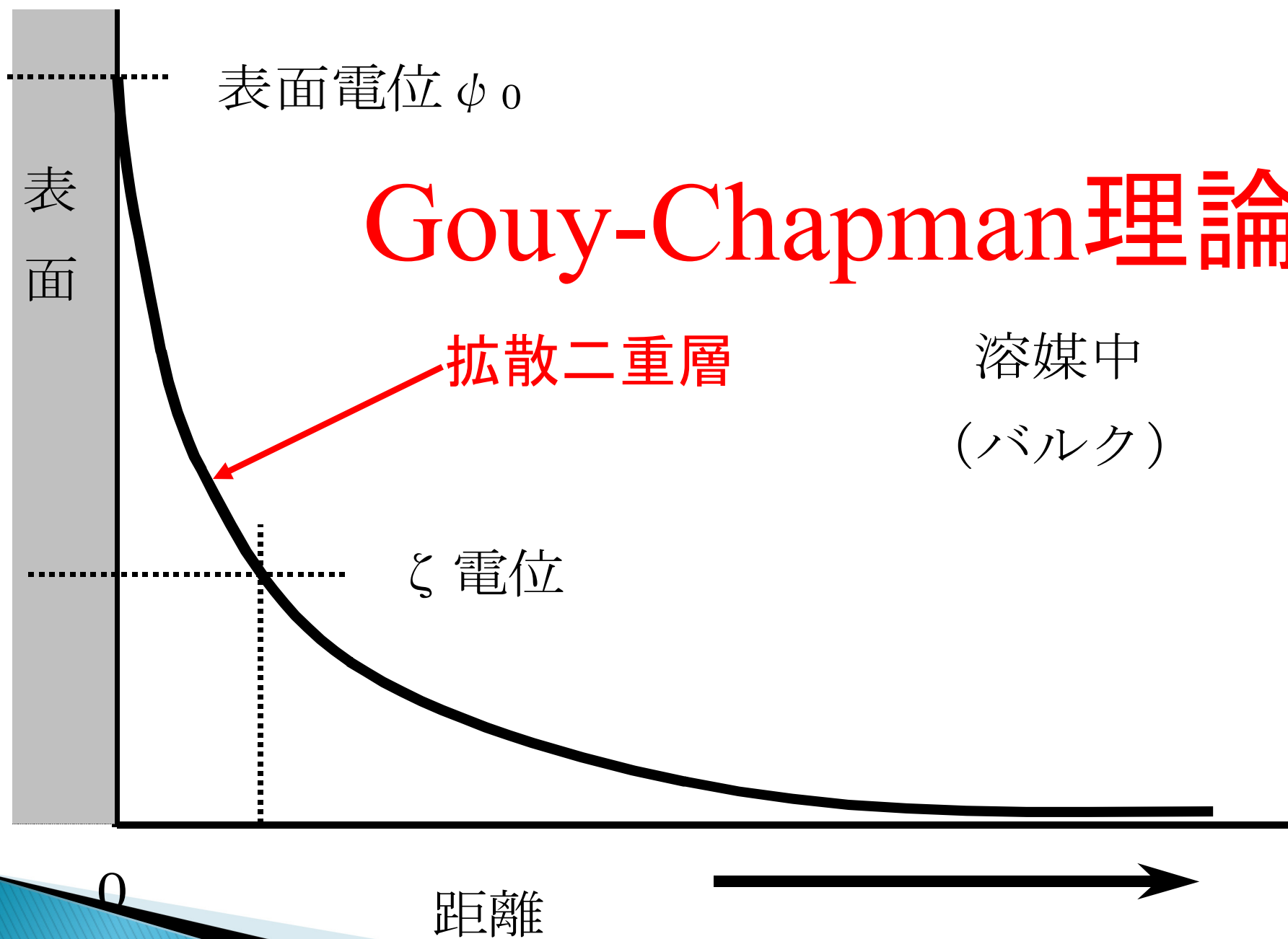
帯電表面近くでは、対イオン（表面電荷と逆符号の電荷）が蓄積し、一方副イオンは不足する。下のグラフは1-1電解質の場合である。ここで、 ρ_∞ はバルク濃度である。

電位は遠ざかると下がる

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

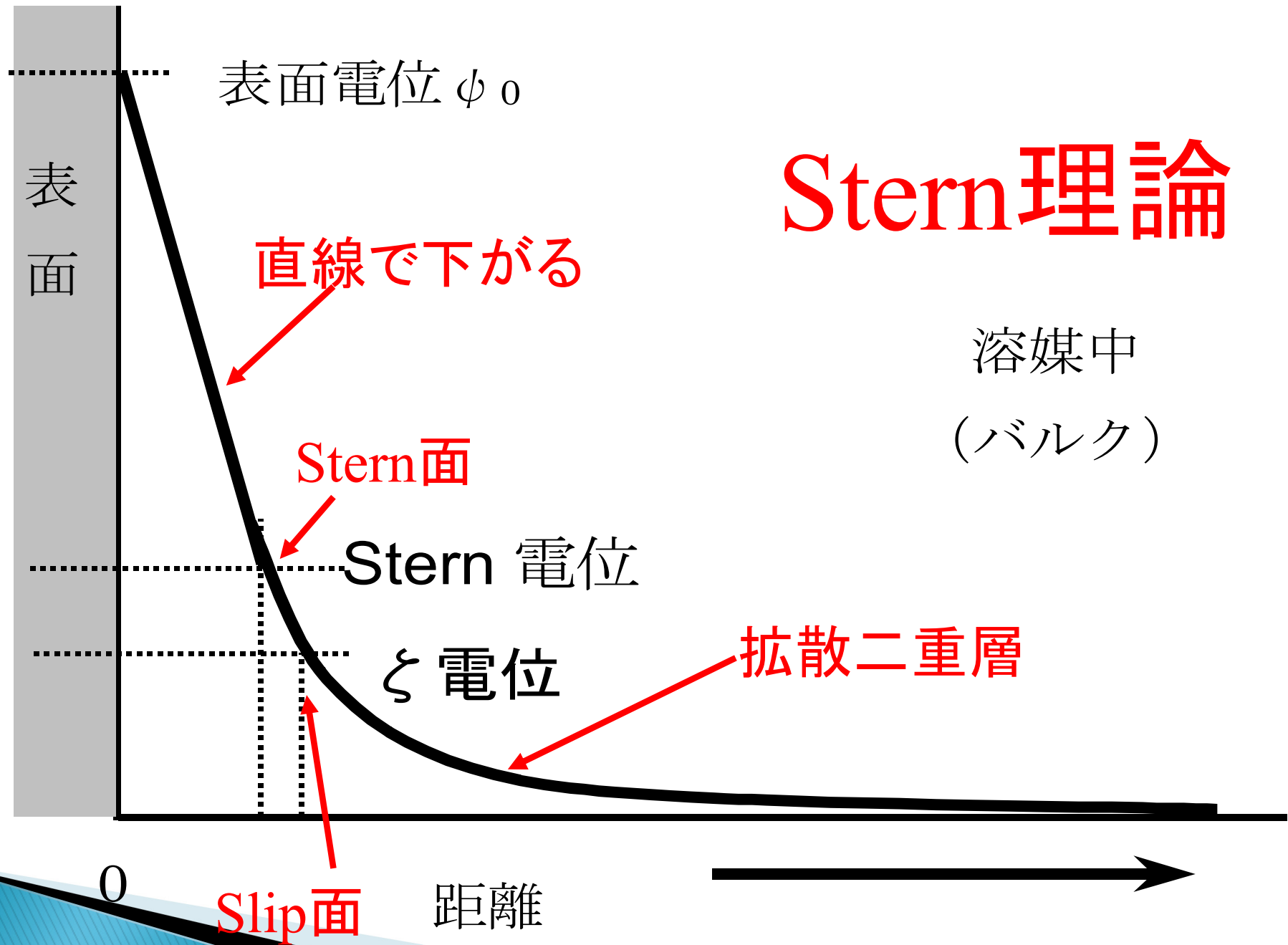
Helmholtz理論





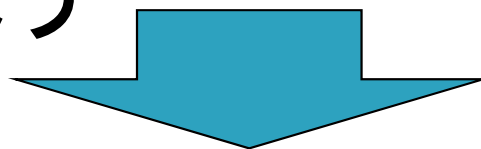
Stern理論

溶媒中
(バルク)

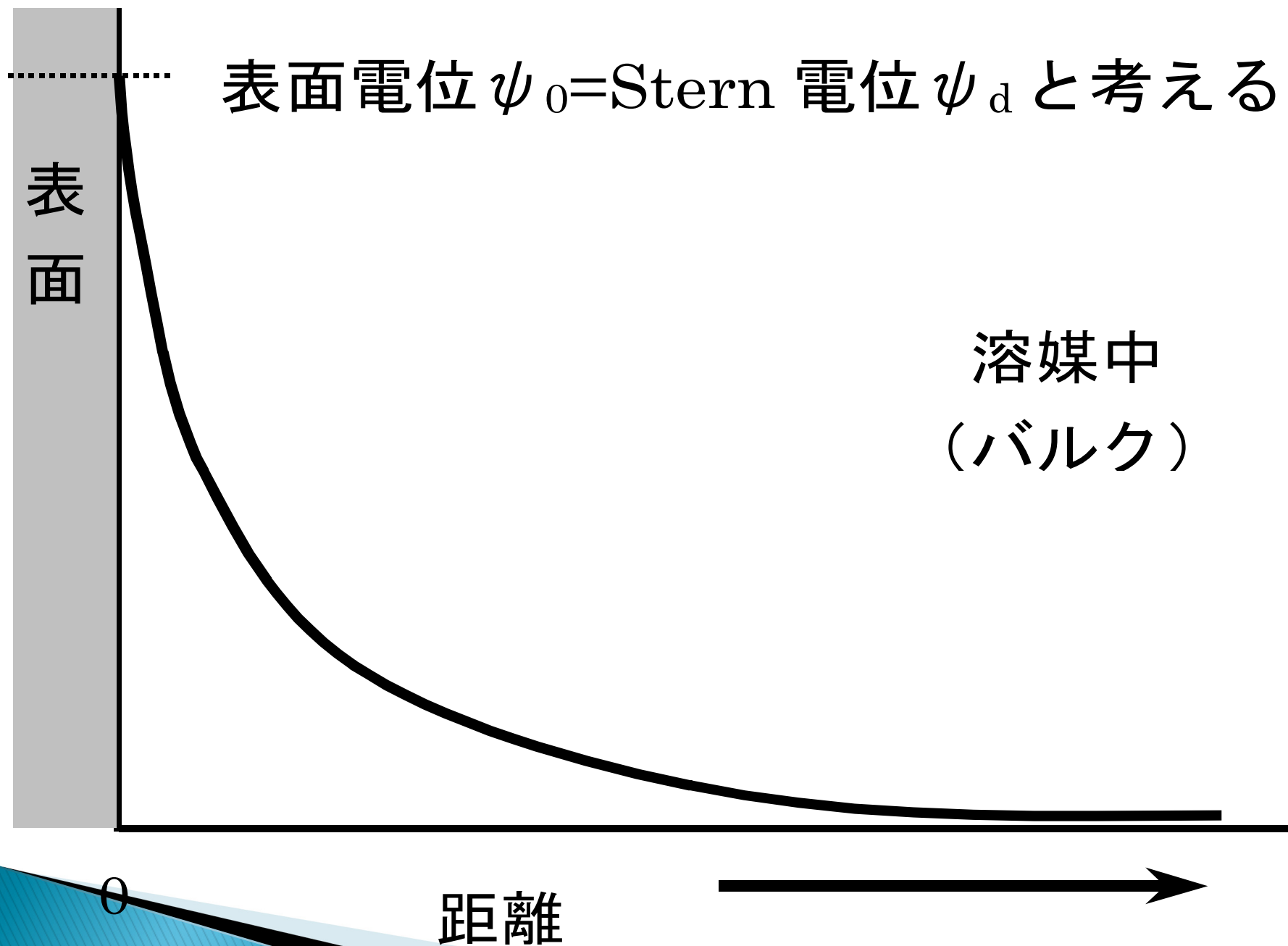


現実的にはどう考えるか

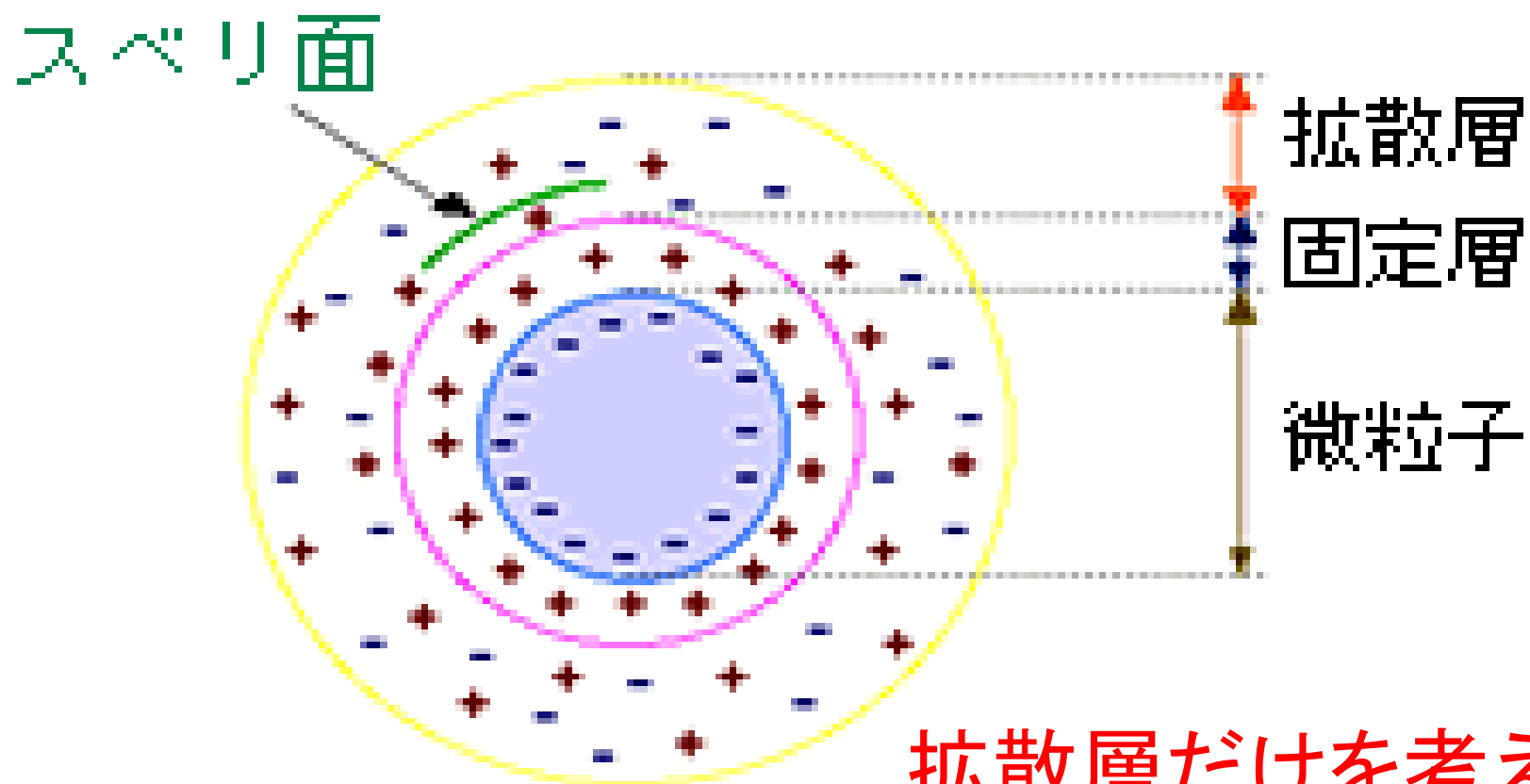
- ▶ 実測できるのは ζ 電位
- ▶ ζ 電位 = Stern電位と置ける
- ▶ それなら、 ζ 電位 = Stern電位を表面電位と見なして考えよう



- ▶ 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



表面電荷



拡散層だけを考える

1. 拡散層中のイオンの濃度はボルツマン分布に従う

$$n_+ = n_{0+} \exp\left(\frac{-z_+ e \psi}{kT}\right) \quad (1)$$

$$n_- = n_{0-} \exp\left(\frac{z_- e \psi}{kT}\right)$$

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

$+, -$: 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

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、

$$\tanh \frac{ze\psi}{4kT} = \tanh \left(\frac{ze\psi_0}{4kT} \right) \exp(-\kappa x) \quad (6)$$

$ze\psi/kT \ll 1$ なら、(5)式は、

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \kappa^2\psi \quad (7)$$

ただし、 $\kappa^2 = \frac{2nz^2e^2}{\epsilon_r\epsilon_0kT}$ (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

溶液中の2枚の平行平板（板間距離： h ）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_O は常に P_E よりも大きく、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_O 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)

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

$\psi_{2/h}$: 板間の中央における電位

相互作用が弱ければ、 $\psi_{h/2}$ は単独の電気二重層の
電位 $\psi_{s(h/2)}$ の 2 倍と考えると、

$$ze\psi / 4kT \ll 1 \text{ then } \tanh(ze\psi / 4kT) \cong ze\psi / 4kT$$

より、(6)式から、

(この近似は、後述するように、

$\psi < 20 \text{ mV}$ 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)式で

$$ze\psi_{h/2}/kT \ll 1 \text{ then } P_R(h) \cong nkT \{ze\psi_{h/2}/kT\}^2$$

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、

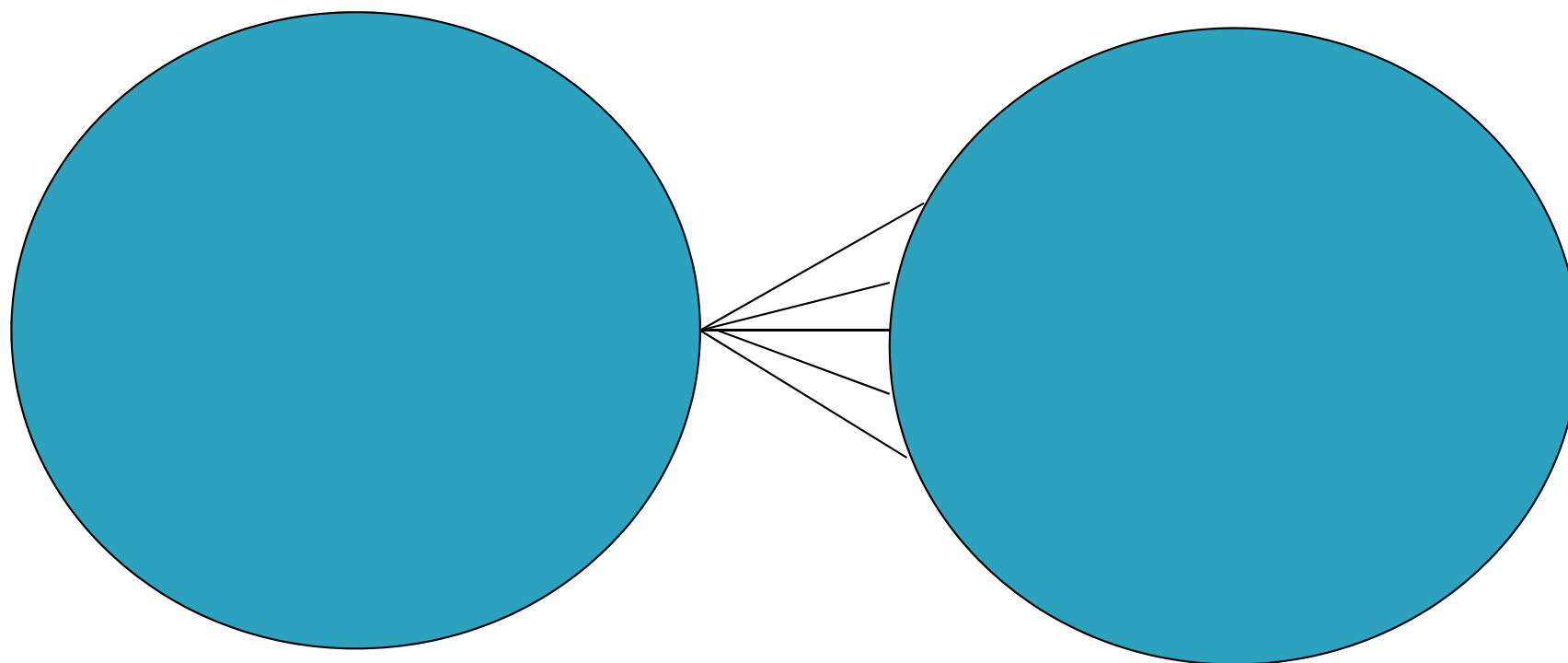
$$P_R(h) = 64nkT\gamma^2 \exp(-\kappa h) \quad (20)$$

従って、平板間の電気二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 の球形粒子の相互作用エネルギーは

$$\begin{aligned} V_R(H) &= -\int_{\infty}^H P_R(H) dH \\ &= \frac{64\pi a n k T}{\kappa^2} \gamma^2 \exp(-\kappa h) \end{aligned} \quad (24)$$

いま、

$ze\psi_0/4kT \ll 1$ 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 力の近似式

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

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

A は Hamaker 定数

全相互作用エネルギーは

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

$$V_T(H) = \frac{2\pi a \sigma^2}{\kappa^2 \epsilon_r \epsilon_0} \exp(-\kappa H) - \frac{aA}{12H} \quad (32)$$

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 κ 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



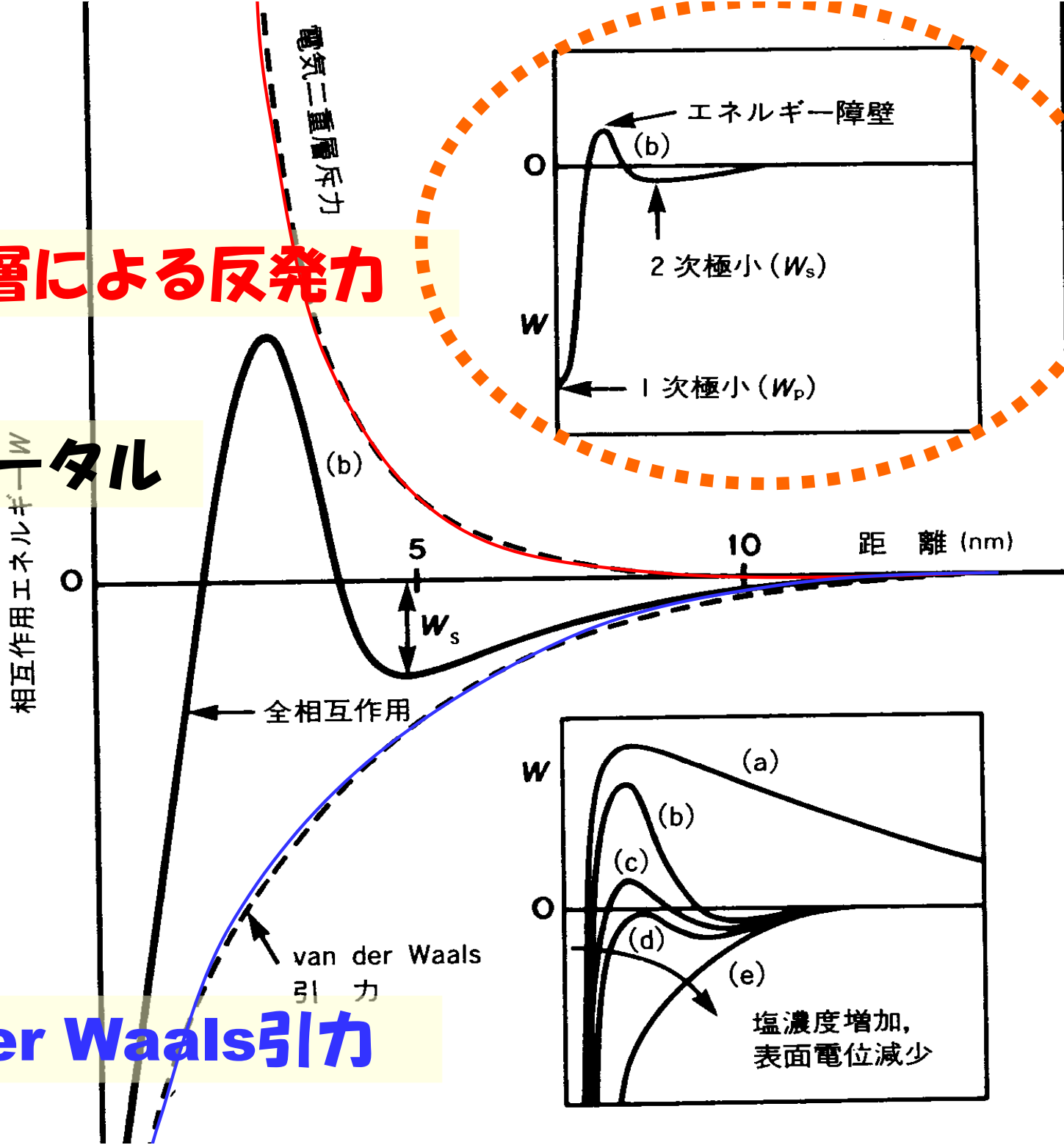
K 増加

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

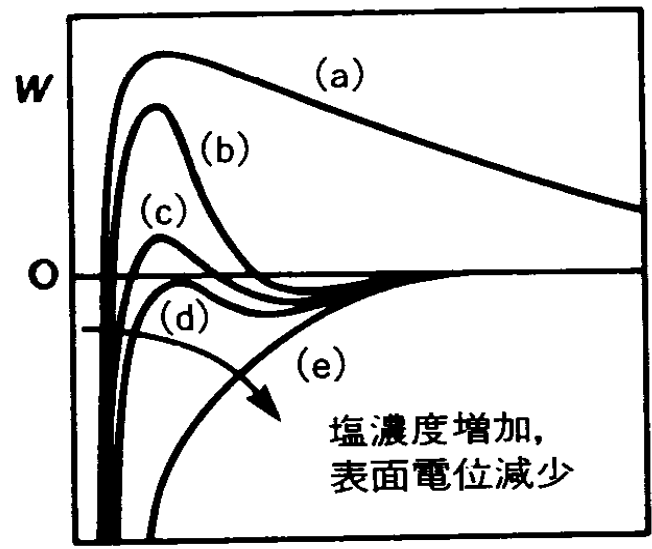
これを図に書いてみる

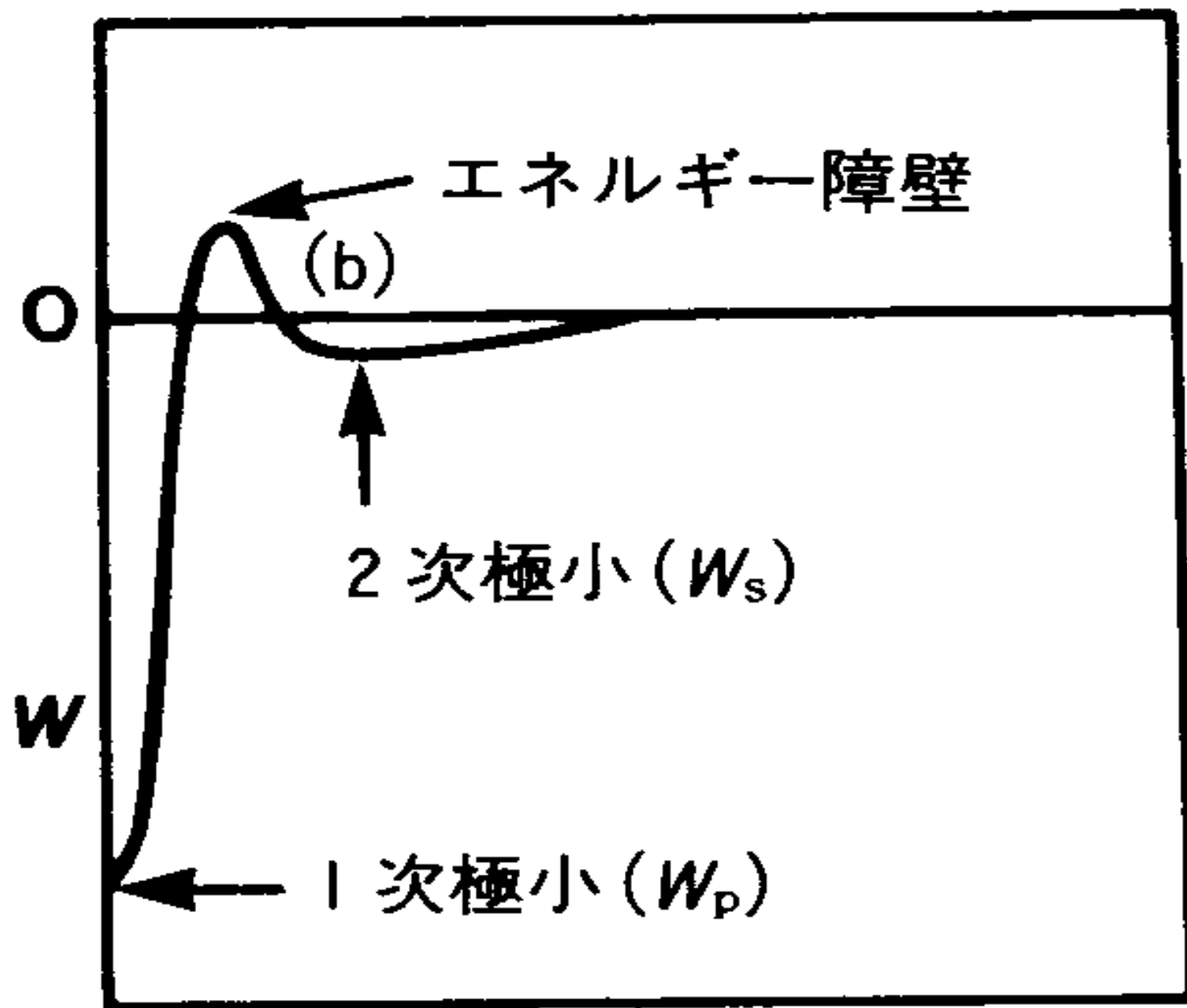
電気二重層による反発力

トータル



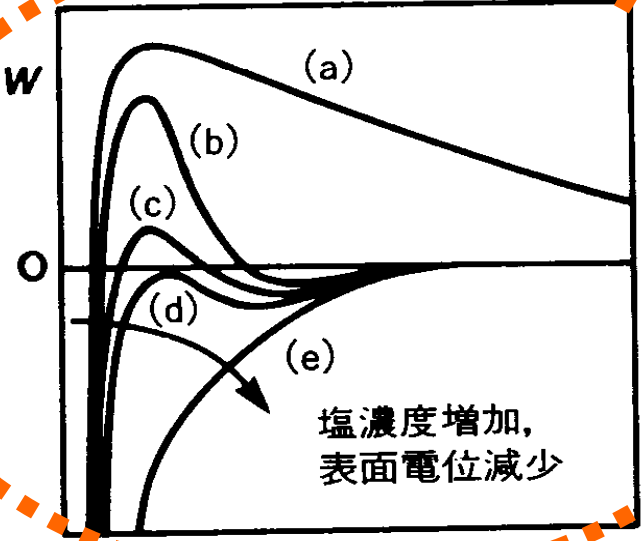
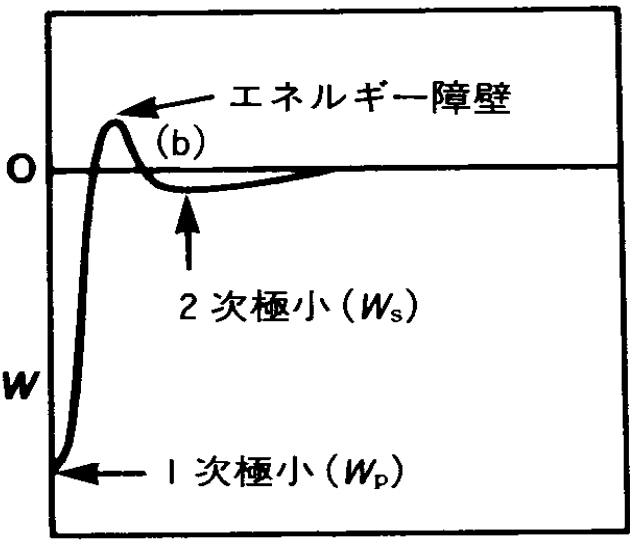
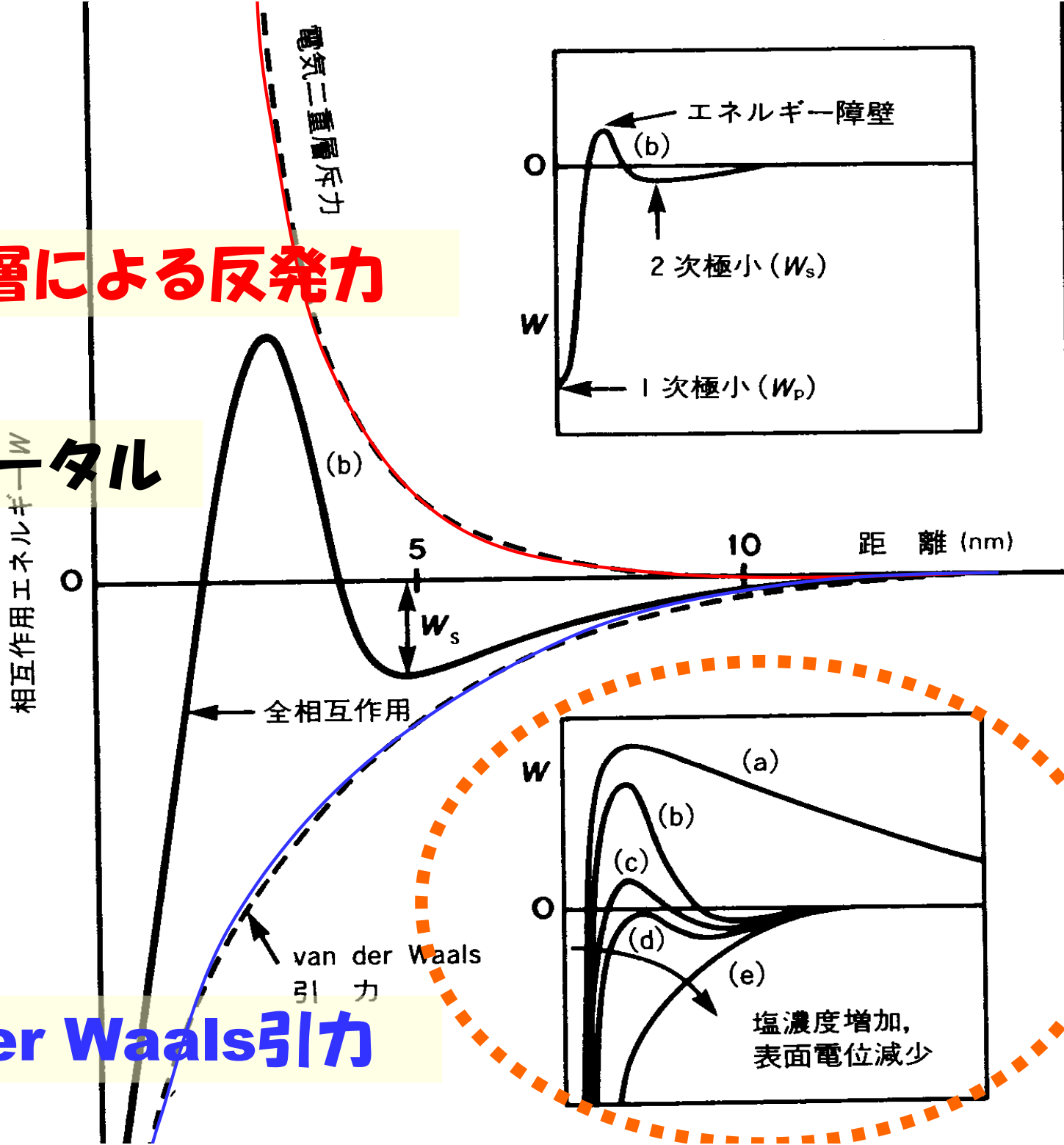
van der Waals 引力



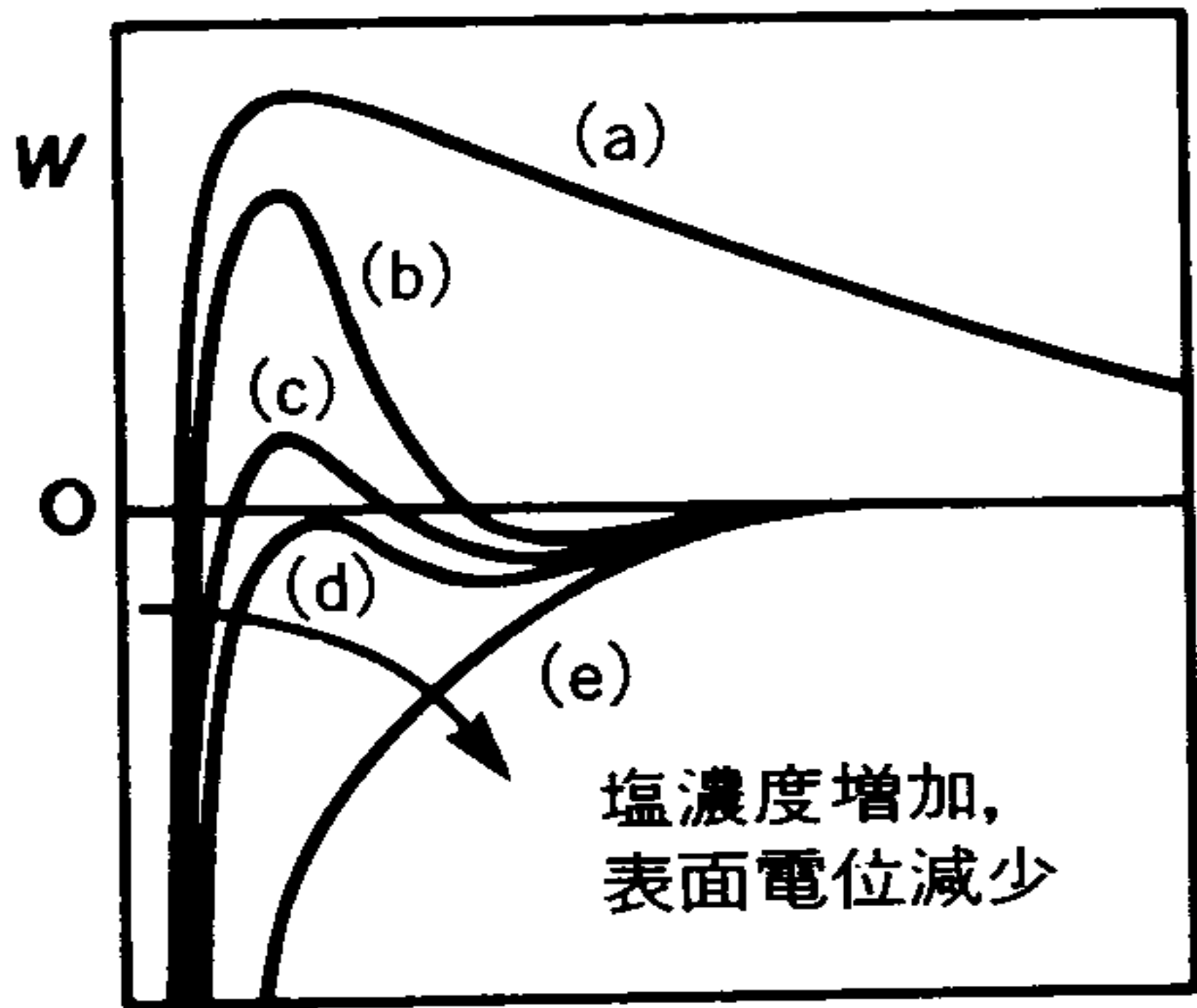


電気二重層による反発力

トータル



van der Waals 引力



鹽濃度增加,
表面電位減少

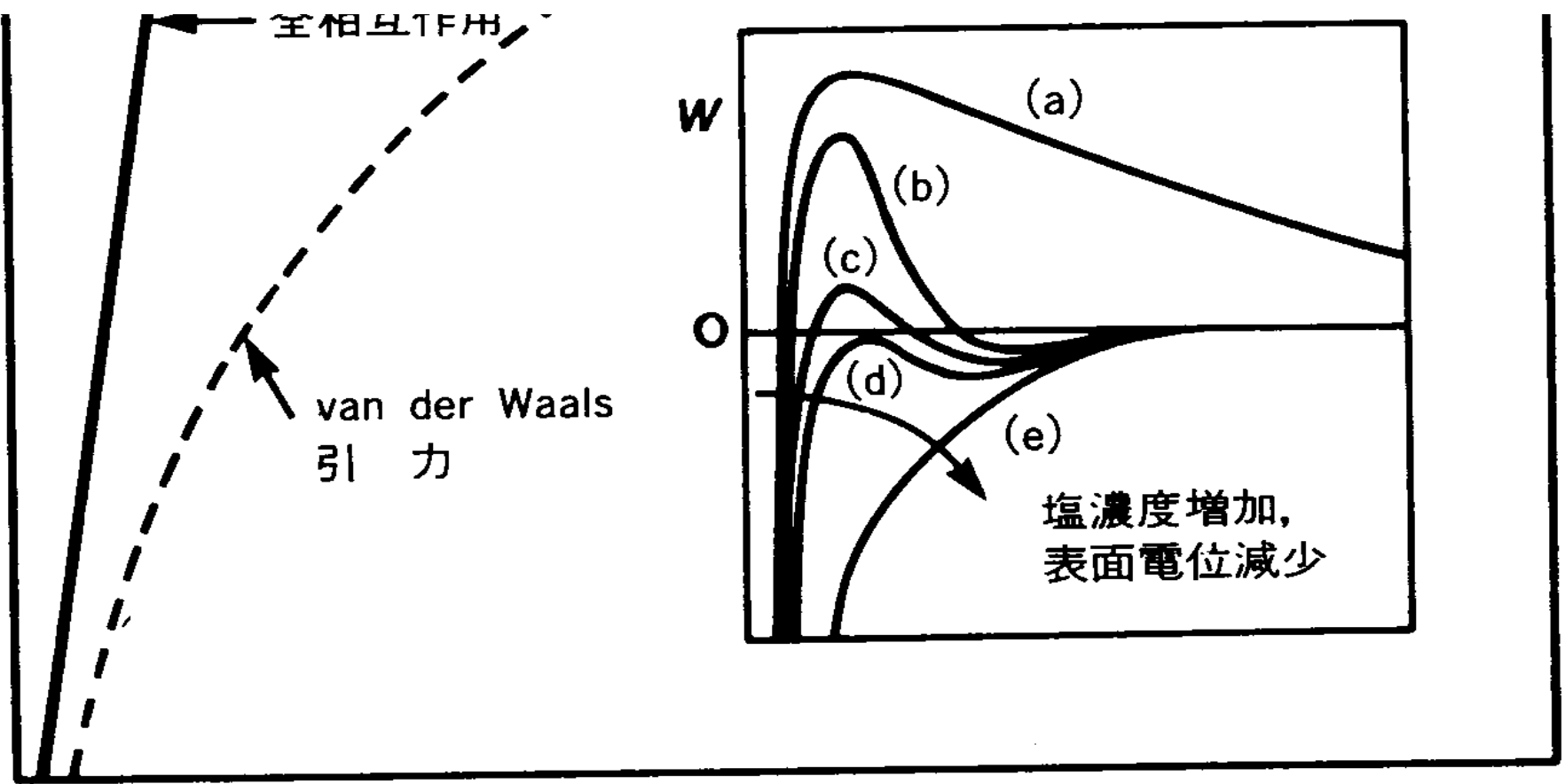
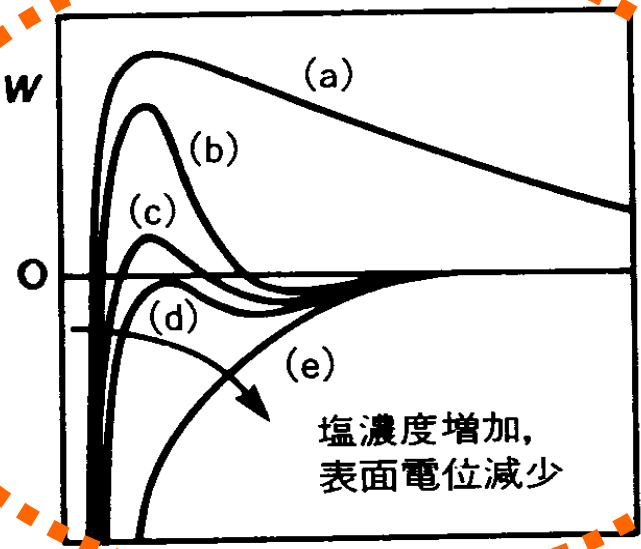
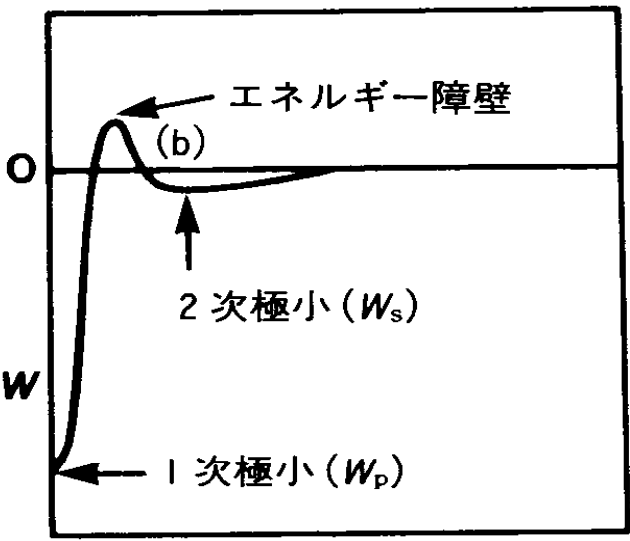
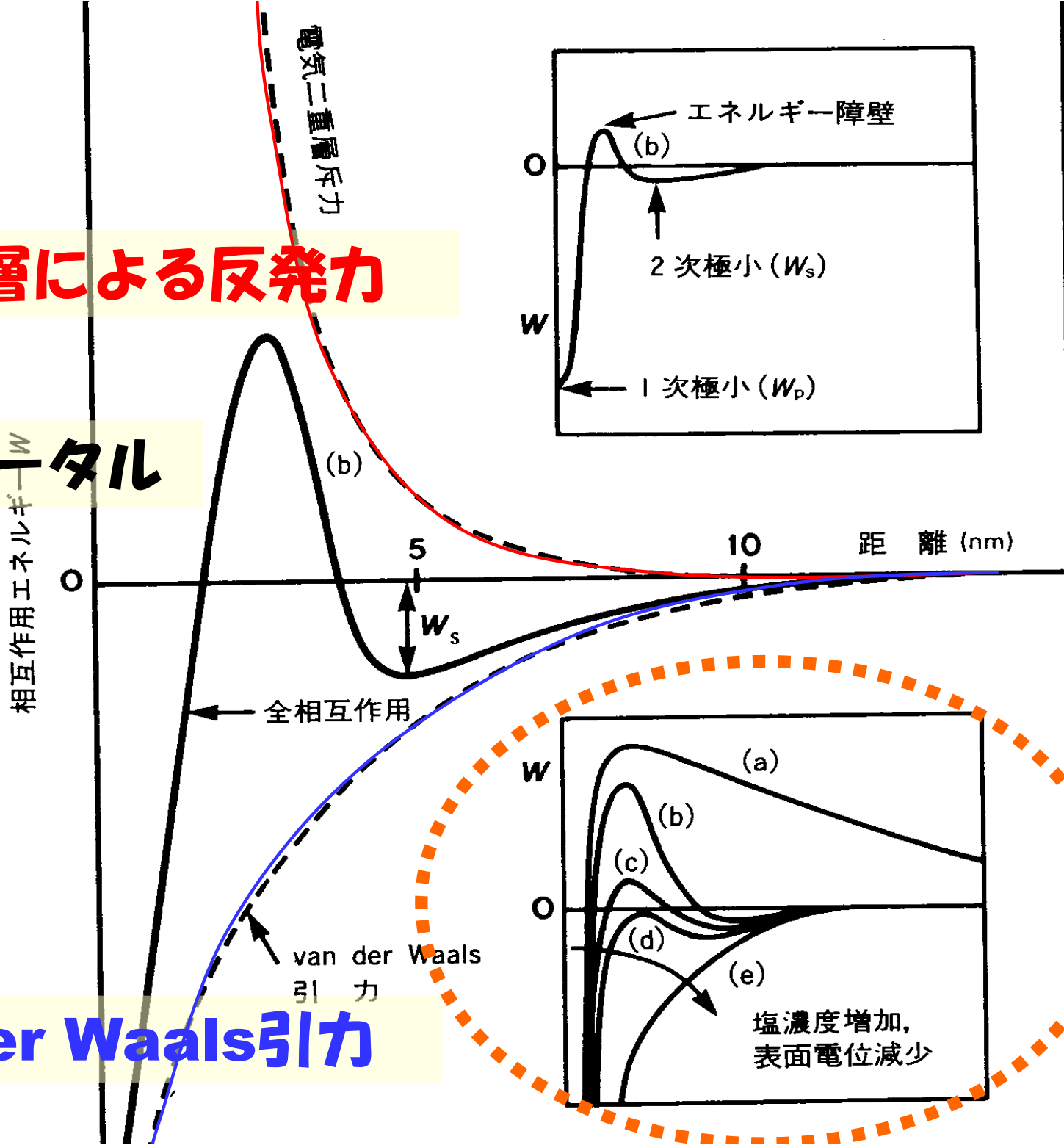


図 DLVO 相互作用のエネルギー対距離プロファイルの模式図

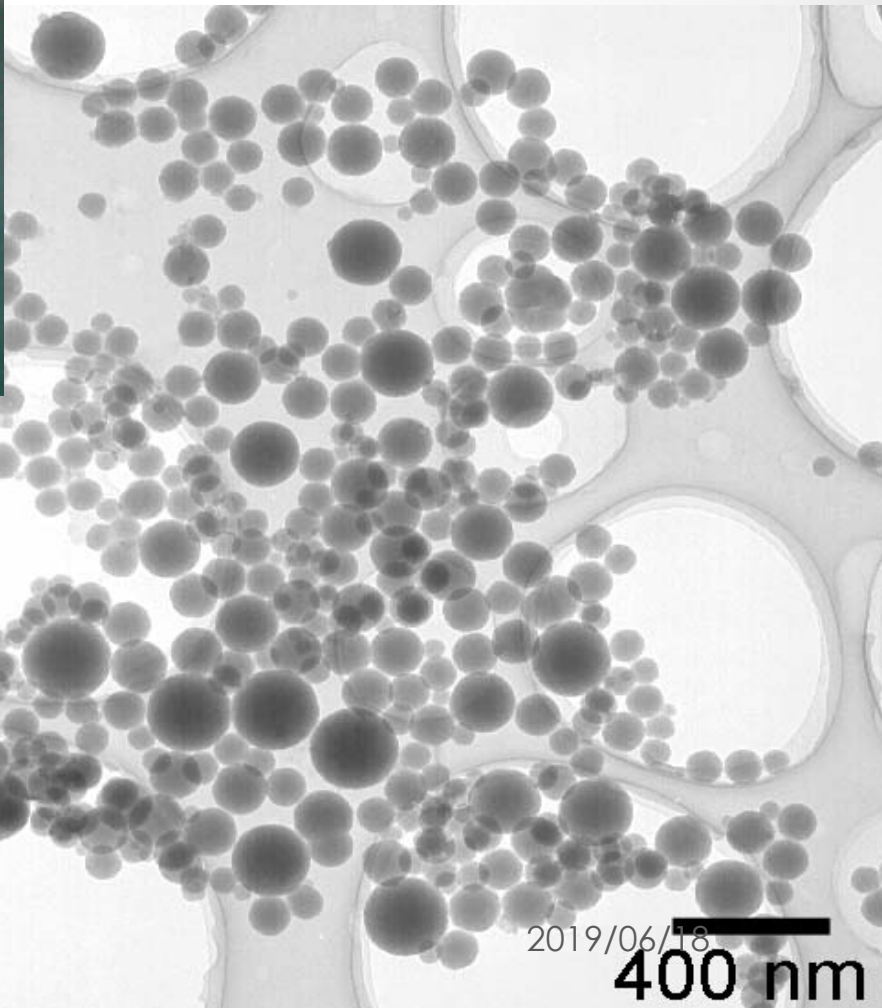
- (a) 表面は強く反発する; 小さいコロイド粒子は“安定”のままである。
- (b) もし, 2次極小が十分深い場合, 表面はそこで安定な平衡になる; コロイドは“安定”のままである。
- (c) 表面は2次極小に落ち込む; コロイドはゆっくり凝集する。
- (d) 表面は2次極小に落ち込んだままか, または付着する; コロイドは急速に凝集する。
- (e) 表面およびコロイドはともに急速に合一する。

電気二重層による反発力

トータル



van der Waals 引力

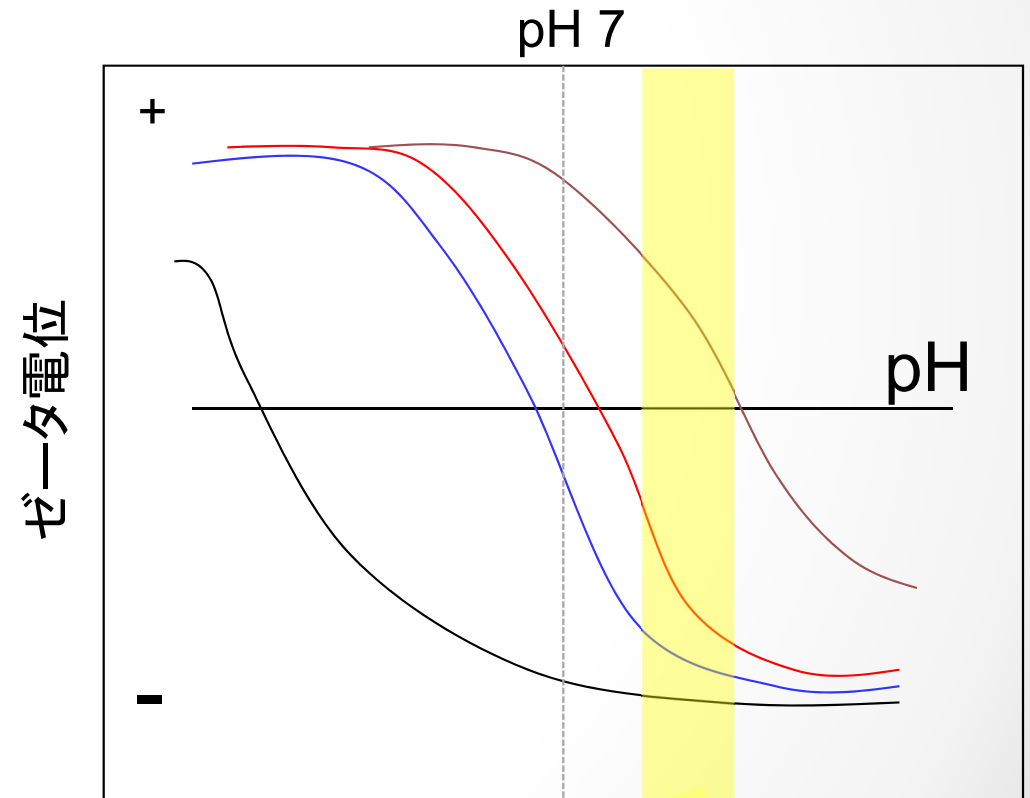


なぜ、シリカ粒子は波長よりも小さかったのか。

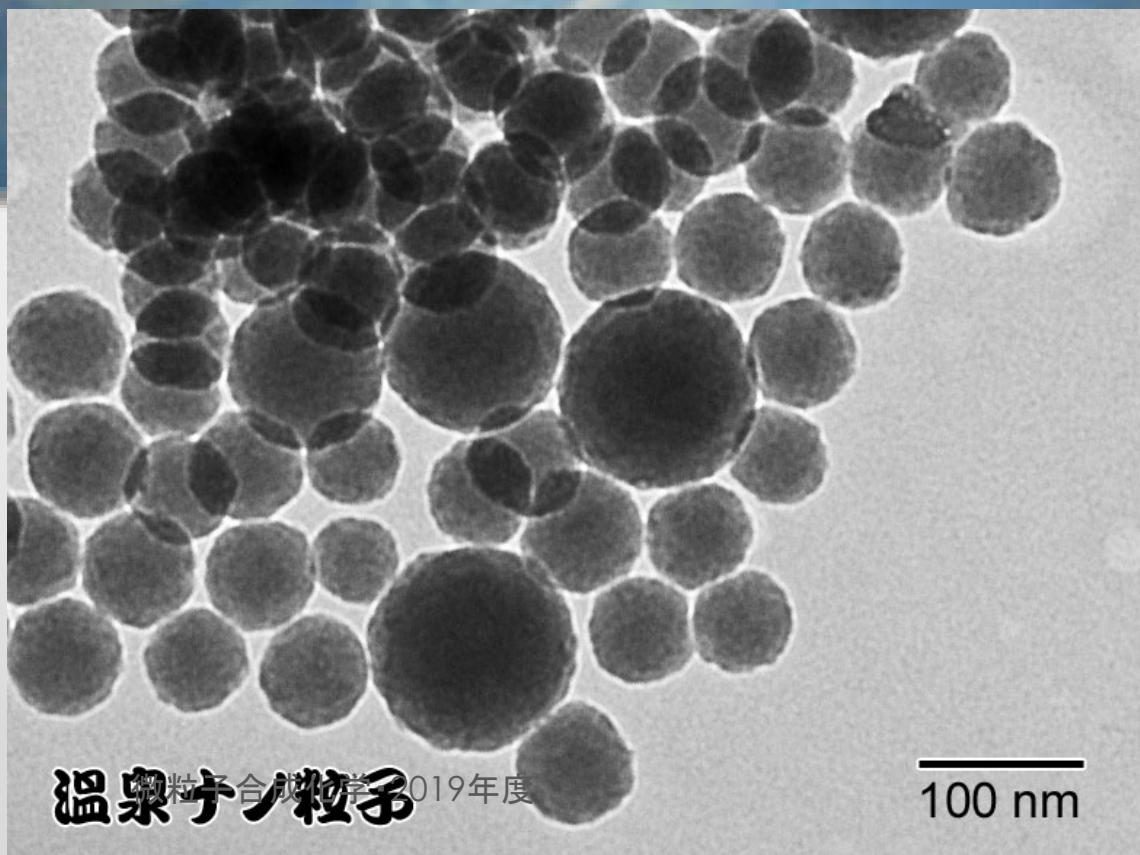
酸化物の等電点

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

- 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

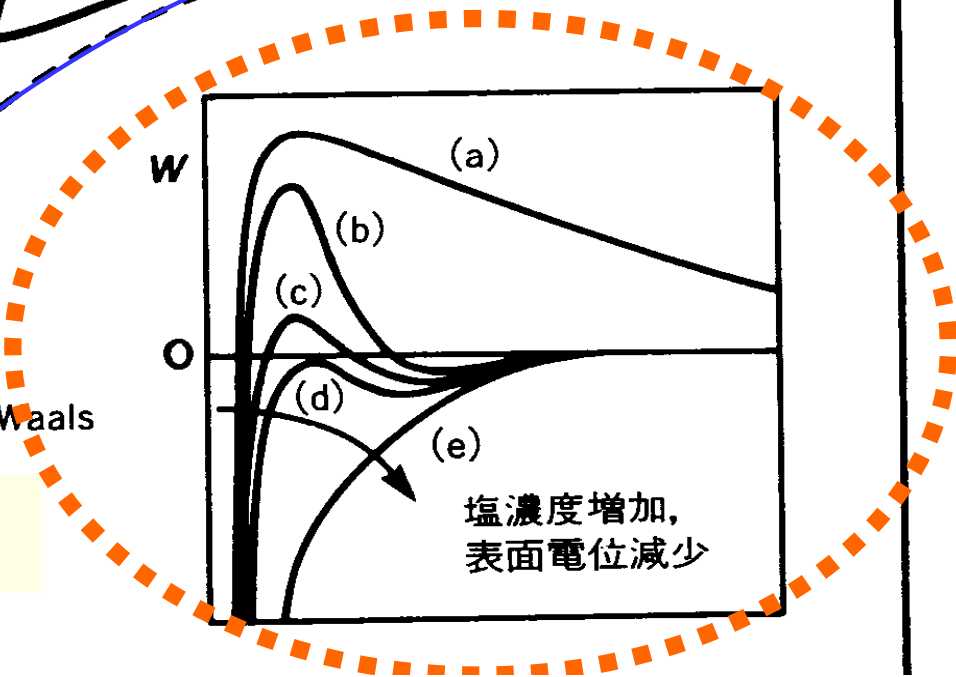
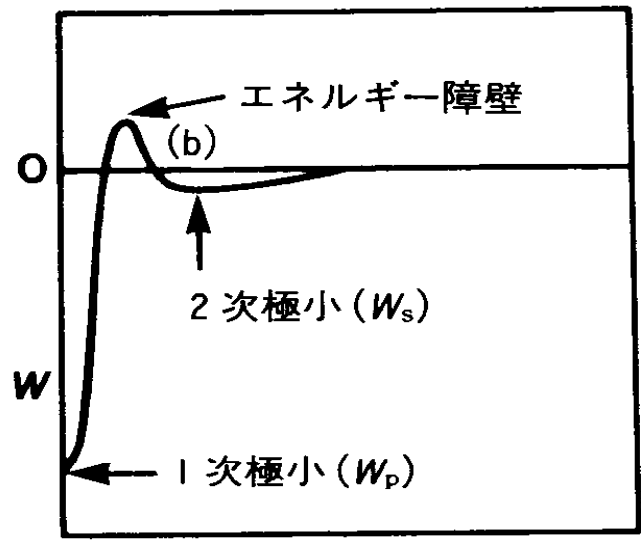
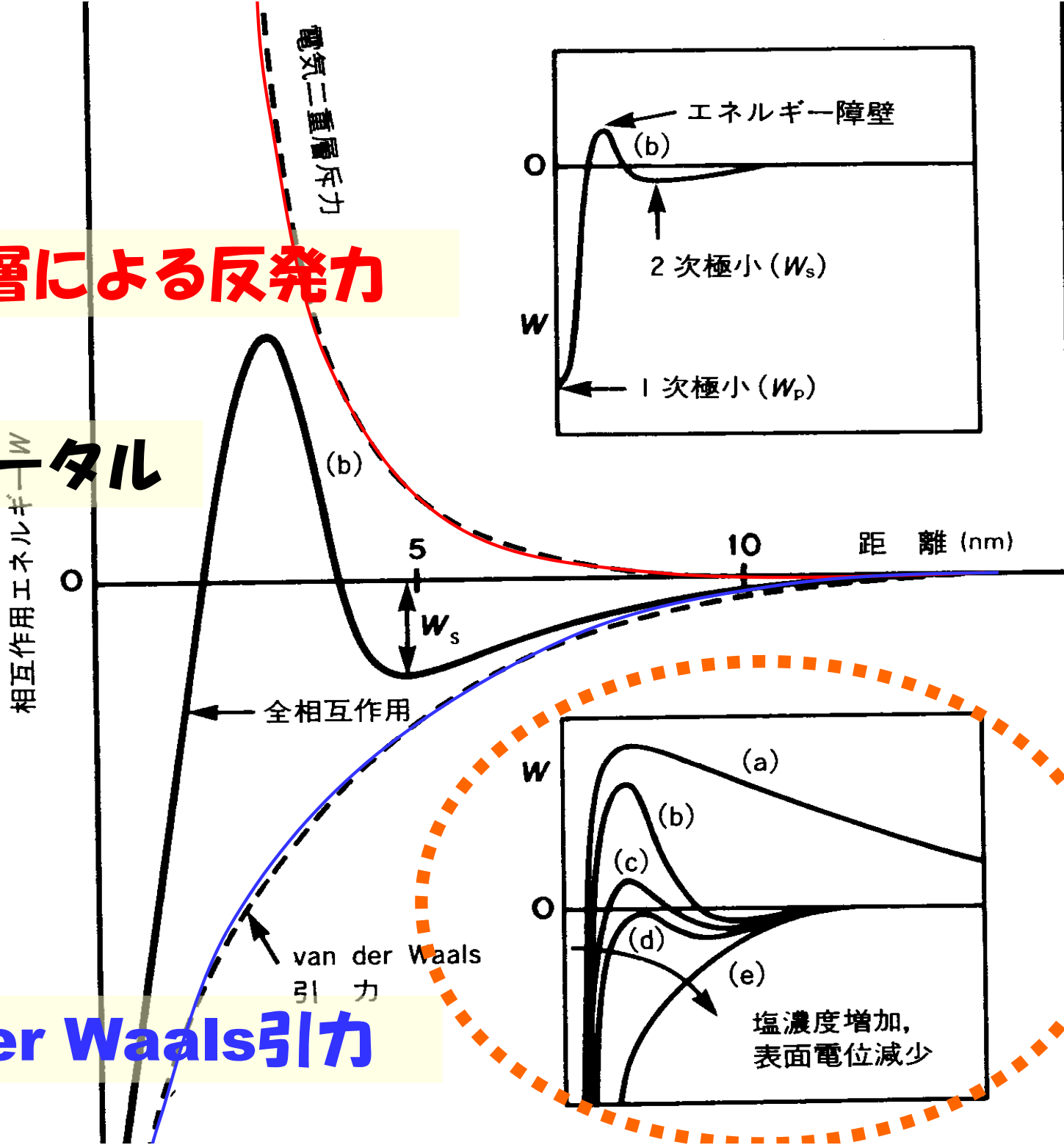


いちのいで会館や海地獄の温泉水のpH: 8~9



電気二重層による反発力

トータル



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



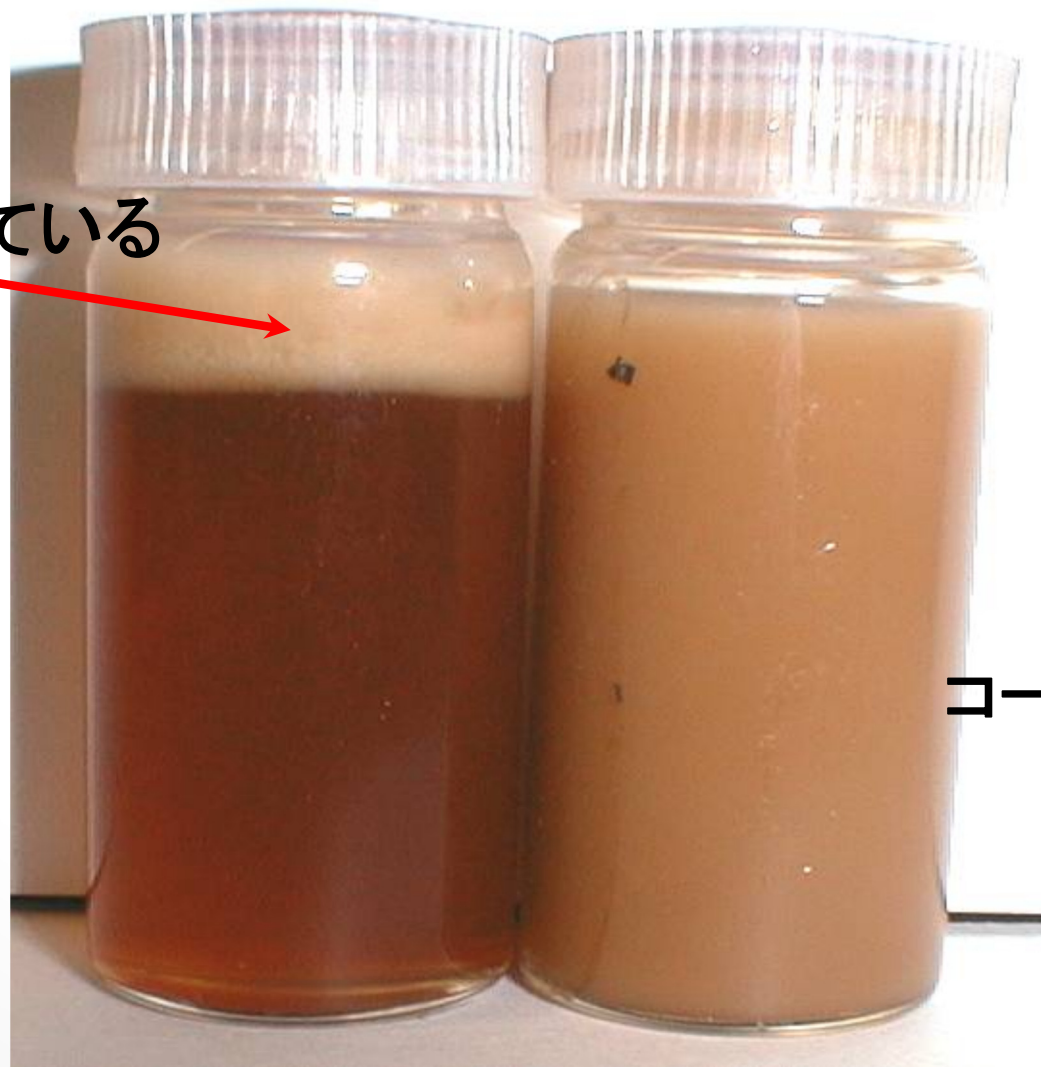
コーヒー牛乳に塩を入れる

乳脂肪が浮上している



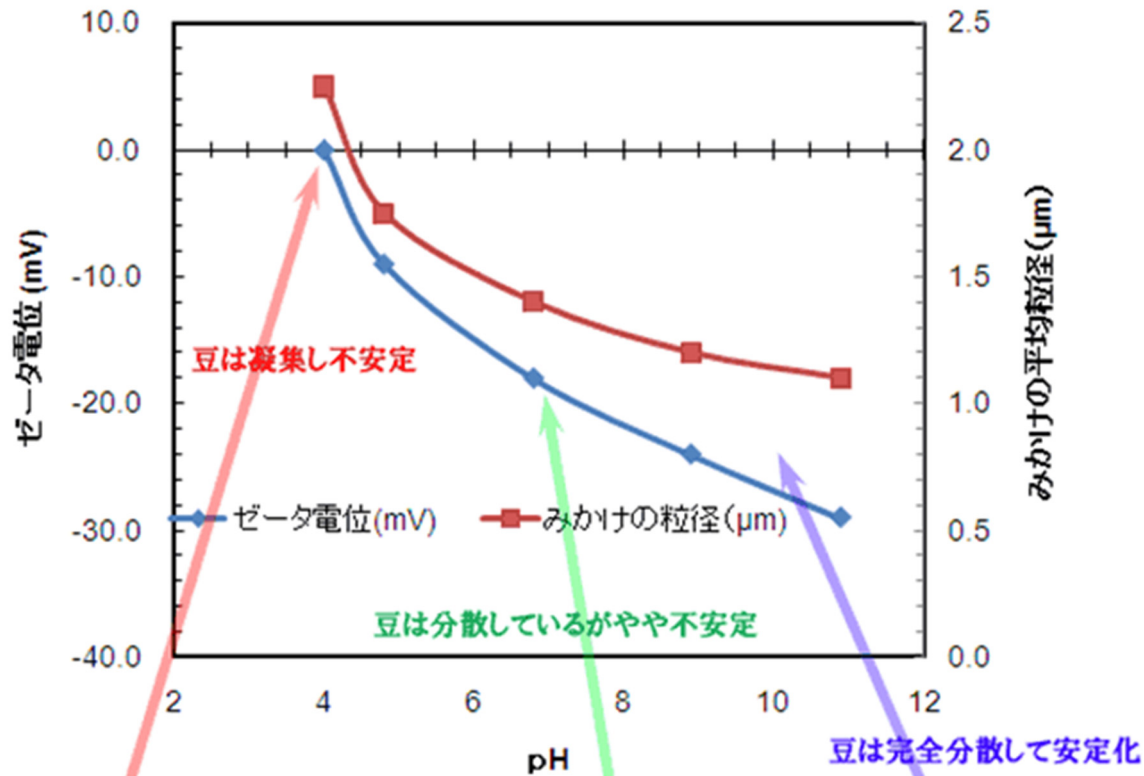
1 mol/L KCl溶液

コーヒー牛乳だけ



お茶も，紅茶も，コーヒーもコロイド

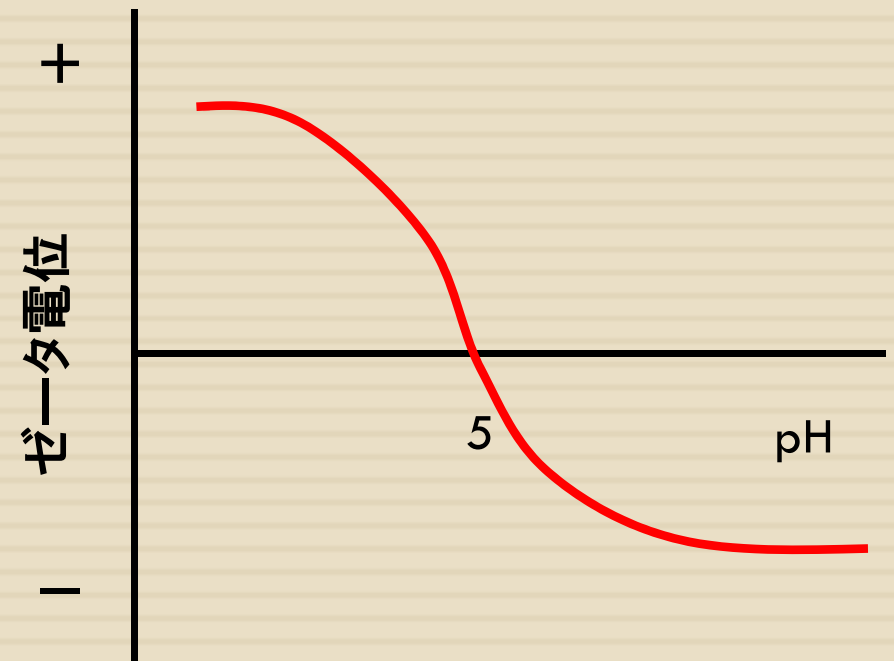
コーヒー飲料のコーヒー豆粒子のゼータ電位の特性



豆腐

65

- 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

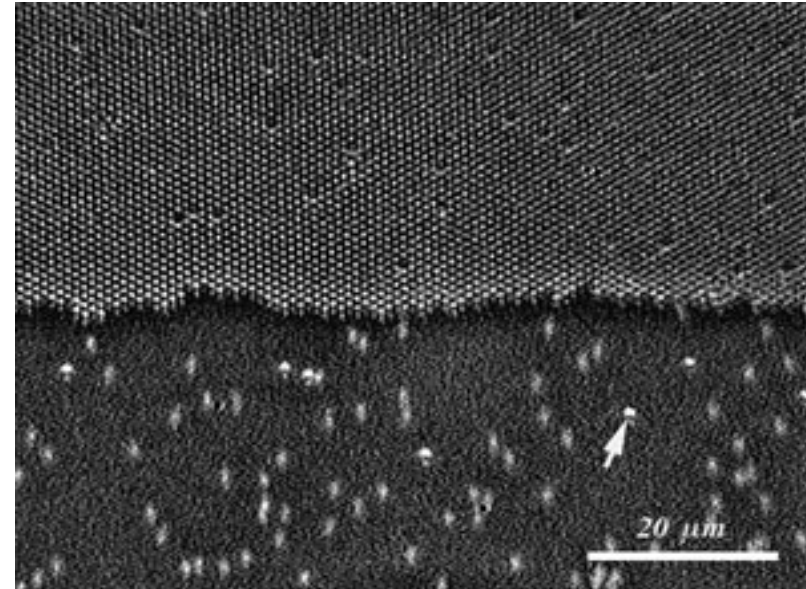


单分散微粒子合成法

2019/06/18

ビールの泡

永山プロジェクト のビール

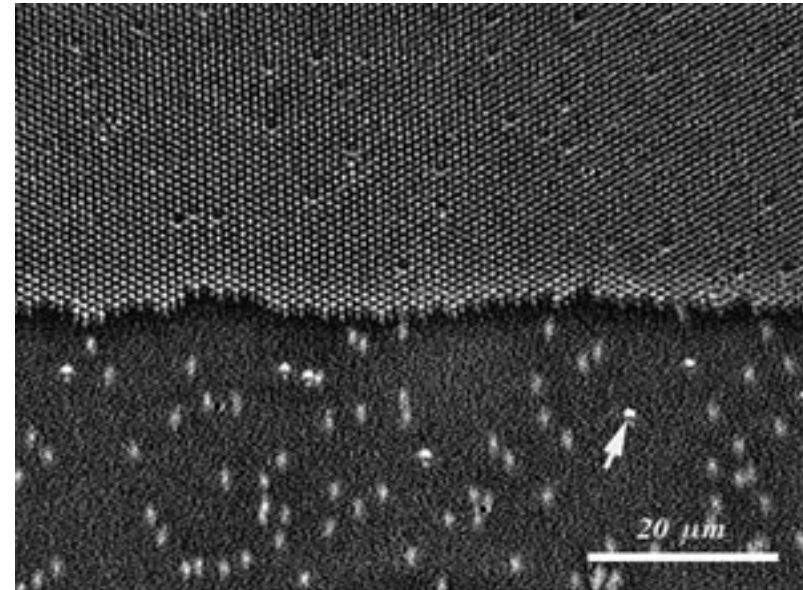


移流集積によって下から上に運ばれ、二次元の結晶構造を形成するコロイド。下の方のコロイドは動いているためブレている。 永山国昭(東京大学教養学部)

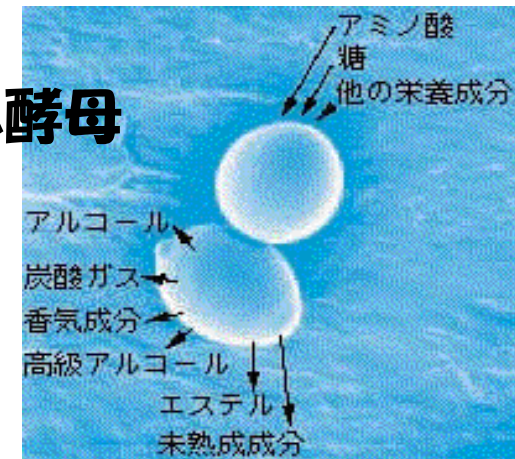


ビールの泡

- 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

ビールは純粹系



缶ビールを開けます



1/3まで一気に!



あとはゆっくりと泡を立てずに
静かに注ぎます





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