

# 裏面を使ってよい！

2019年6月18日

## 微粒子合成化学 第10回小テスト

専攻

学籍番号

氏名

※3行ルール（3行は書くこと！0~2行だと減点）適用。裏面も使ってよい。9:15まで。

1. 界面における任意の距離の電位を数式で与えるための基礎式を1つあげた上で、その式の意味を述べよ。

表面から離れて行くに従い、電位が下がるのを、ボルツマン分布で考え、また、電荷に関するポアソンの式を考える。

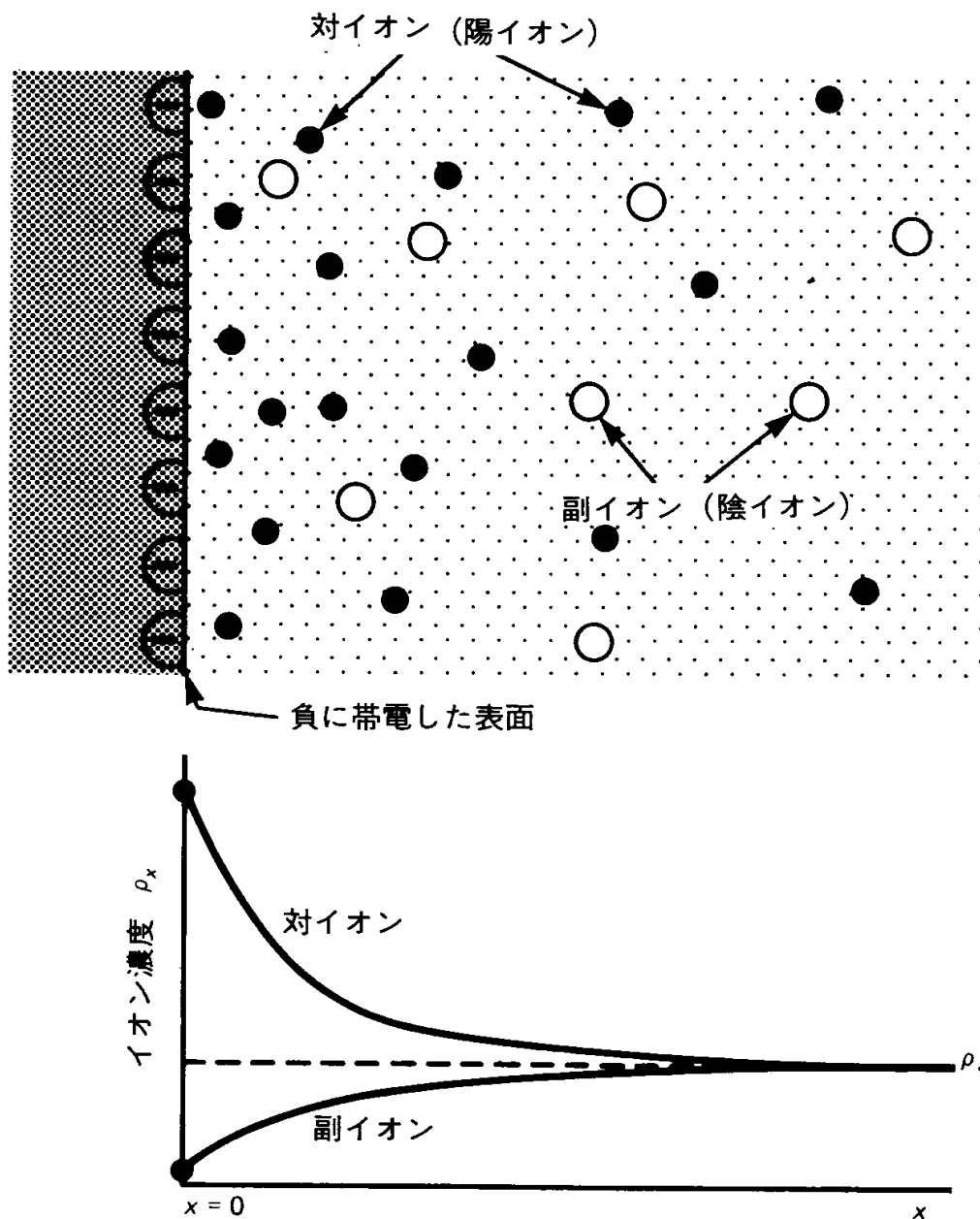


図 帯電表面近くでは、対イオン（表面電荷と逆符号の電荷）が蓄積し、一方副イオンは不足する。下のグラフは1-1電解質の場合である。ここで、 $\rho_\infty$ はバルク濃度である。

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

$\psi$ : 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

拡散層内における電位は、Poisson-Boltzmann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

$\rho$ : 電荷密度

は、対称型電解質 ( $z_+ = z_- = z, n_{0+} = n_{0-} = n$ ) に対して、

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

したがって、

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

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{2nze}{\epsilon_r \epsilon_0} \sinh\left(\frac{ze\psi}{kT}\right) \quad (5)$$

(5)式を積分して、

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

$$ze\psi/kT \ll 1$$

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \kappa^2 \psi \tag{7}$$

$$\text{ただし、} \kappa^2 = \frac{2nz^2e^2}{\epsilon_r \epsilon_0 kT} \tag{8}$$

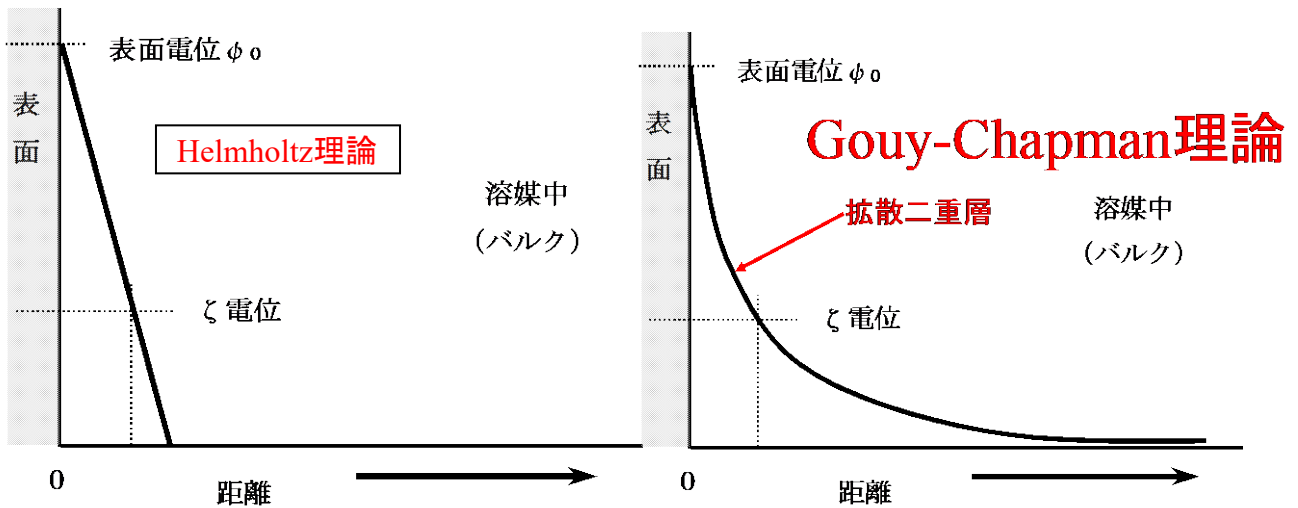
$$25^\circ\text{C水溶液では特に} \tag{9}$$

$$\kappa = 3.3 \times 10^9 z \sqrt{c}$$

(7)式を解くと、

$$\psi = \psi_0 \exp(-\kappa x) \tag{10}$$

2. Helmholtz、Gouy-Chapman モデルの違いについて述べよ。



3. 微粒子の凝集・分散を物理化学的に取り扱う場合、そのベースになる考え方を二者択一的 alternative とらえ方で、順を追って説明し、最後に、基礎式となる2式を書け。

常に、二者択一を考え、それらは相互に独立であるとする。または、そのように仮定する。すなわち、

- (1) 溶液中のコロイドは、安定か、不安定か、どちらかである
- (2) 安定な状態を「分散」、不安定な状態を「凝集」と考える
- (3) 凝集は分子間力 (van der Waals 力)、分散は粒子表面にある表面電荷による静電的反発力が原因である
- (4) それぞれの力は独立であるので、和で考えることができる

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)

$$P = P_E + P_O \tag{15}$$

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

$$P_O = (n_+ + n_-)kT - 2nkT$$

$P_O$  は市に  $P_E$  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  $\psi_0$  が変化しなければ、  
 $P_E$  の寄与を無視して、(1)と(16)の  $P_O$  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)

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

$\psi_{h/2}$ : 板間距離  $h$  における電位

板と平板が無限に薄い、 $\psi_{h/2}$  は半板の電場一層層の  
 電位  $\psi_{s(h/2)}$  の2倍と考えて、

$ze\psi / 4kT \ll 1$  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)

$$\psi_{(h/2)} = \frac{8kT}{ze} \gamma \exp\left(-\kappa \frac{h}{2}\right) \tag{18}$$

$$\gamma = \tanh\left(\frac{ze\psi_0}{4kT}\right)$$

より、

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

(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)

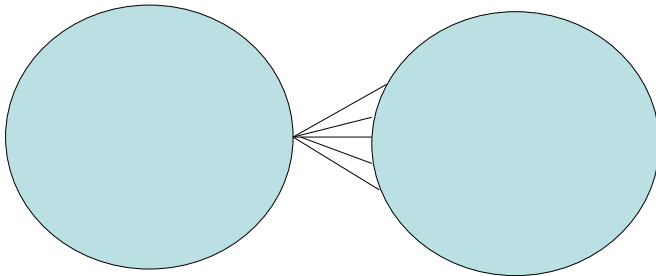
すると、

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

従って、平板間の電気二重層の相互作用エネルギーは

$$V_R(h) = -\int_{\infty}^h P_R(h) dh = \frac{64nkT}{\kappa} \gamma^2 \exp(-\kappa h) \quad (21)$$

## 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、

$$P_R(H) = \frac{64\pi a n k T}{\kappa} \gamma^2 \exp(-\kappa h)$$

従って、半径  $a$  の球形粒子の相互作用エネルギーは

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

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、

$$P_R(H) = \frac{2\pi a \sigma^2}{\kappa \varepsilon_r \varepsilon_0} \exp(-\kappa H)$$

$$P_R(H) = 2\pi a \varepsilon_r \varepsilon_0 \kappa \psi_0^2 \exp(-\kappa h) \quad (25)$$

$$V_R(H) = 2\pi a \varepsilon_r \varepsilon_0 \psi_0^2 \exp(-\kappa h) \quad (26)$$

(13)式を使うと、

$$P_R(H) = \frac{2\pi a \sigma^2}{\kappa \varepsilon_r \varepsilon_0} \exp(-\kappa H) \quad (27)$$

$$V_R(H) = \frac{2\pi a \sigma^2}{\kappa^2 \varepsilon_r \varepsilon_0} \exp(-\kappa H)$$

$$\sigma_0 = \varepsilon_r \varepsilon_0 \kappa \psi_0 \quad (13)$$

### van der Waals 相互作用 凝集の源

van der Waals 相互作用式

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

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

A は Hamaker 定数

### 全相互作用エネルギーは

$$P_T(H) = \frac{2\pi a \sigma^2}{\kappa \varepsilon_r \varepsilon_0} \exp(-\kappa H) - \frac{aA}{12H^2} \quad (31)$$

$$V_T(H) = \frac{2\pi a \sigma^2}{\kappa^2 \varepsilon_r \varepsilon_0} \exp(-\kappa H) - \frac{aA}{12H} \quad (32)$$

が得られる。  
 あるいは、

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

#### 4. 分散・凝集の平衡論的取扱いが、微粒子合成に、どう関わるか、述べよ。

単分散粒子合成のための一般的指針は、次のようにまとめられる。

1. 核生成と粒子成長の分離
2. 粒子間凝集の防止
3. モノマーの留保

このうち、粒子間の凝集の防止は非常に重要な問題である。DLVO 理論から容易に導かれるように、溶液中の電解質濃度、すなわち塩濃度が増加すると、ゼータ電位が下がり、凝集する傾向になる。これを防止するためには、一般に希薄溶液系で粒子合成を行う必要がある。

あるいは保護コロイドを使用して、意図的に分散しなければならない。

いずれにしても、生産性が低くなり、実用化手法としての粒子合成法に向かなくなる。

このことが、単分散微粒子の合成が実用化されてこなかった、一つの要因となっている。

これを打破するための革新的な技術ができつつある。それは、より積極的に濃厚ゲル網の中に粒子を封じ込めて、速度論的に凝集が進行するのを抑制する技術である。

これによれば、DLVO 理論から導かれる平衡論規制の中で、粒子成長速度を凝集速度よりも格段に早くして、凝集する前に、粒子合成を終えるような技術となっている。