

*Synthetic Chemistry of Fine Particles, 2021*

# 微粒子合成化学・講義

**<http://www3.tagen.tohoku.ac.jp/~mura/kogi/>**  
**E-mail: [mura@tohoku.ac.jp](mailto:mura@tohoku.ac.jp)**

多元物質科学研究所 村松淳司

## 第4回小テスト実施中…

- ▶ 各Classroomの「課題」を見てください.
- ▶ 小テストは, 9:20まで.
- ▶ 必ず全員回答し, 送信して提出してください.
- ▶ そうしないと出席になりません.
- ▶ 9:20過ぎでの提出は減点対象です.
- ▶ 10:20を過ぎると, 欠席となります.



# 講義計画

4月13日	第1回 講義紹介・物理化学の本質について 終了
4月20日	第2回 生活の周りのナノ粒子・コロイド 終了
4月27日	第3回 生活の周りのナノ粒子・コロイド 終了
5月11日	第4回 微粒子の分散・凝集
5月18日	第5回 微粒子の分散・凝集
5月25日	第6回 DLVO理論－詳説
6月1日	第7回 DLVO理論－詳説
6月8日	第8回 単分散粒子の合成理論
6月15日	第9回 機能性ナノ粒子の液相合成
6月22日	第10回 機能性ナノ粒子の液相合成
6月29日	第11回 環境触媒
7月6日	第12回 吸着現象と触媒
7月13日	第13回 単分散粒子合成と触媒調製法
7月20日	第14回 単分散粒子合成と触媒調製法
7月27日	第15回 微粒子合成化学

# コロイド化学への誘い

# コロイドとは何か

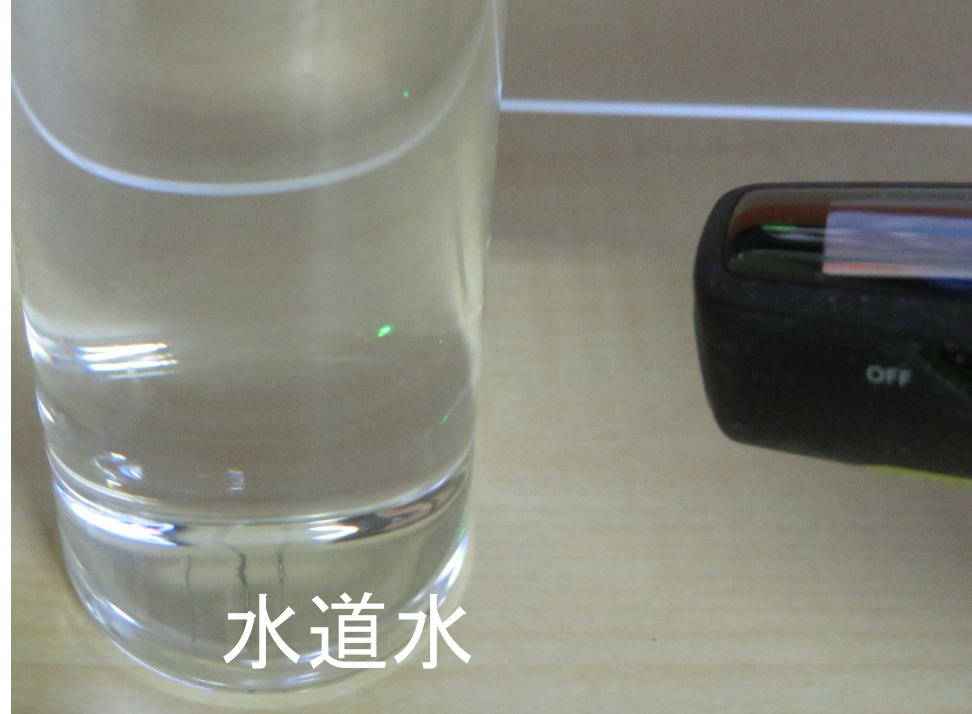
- ▶ 理化学辞典にみるコロイド
  - 物質がふつうの光学顕微鏡では認められないが、原子あるいは低分子よりは大きい粒子として分散しているとき、コロイド状態にある、という。
- ▶ コロイド粒子自体は定義が難しく、分散状態にあるときのみを、コロイド状態、と定義できる
- ▶ では、巨大分子が溶けているのと、何が違うのだろうか？







緑茶



水道水



牛乳  
薄めたもの

緑色  
レー  
ザー

532  
nm

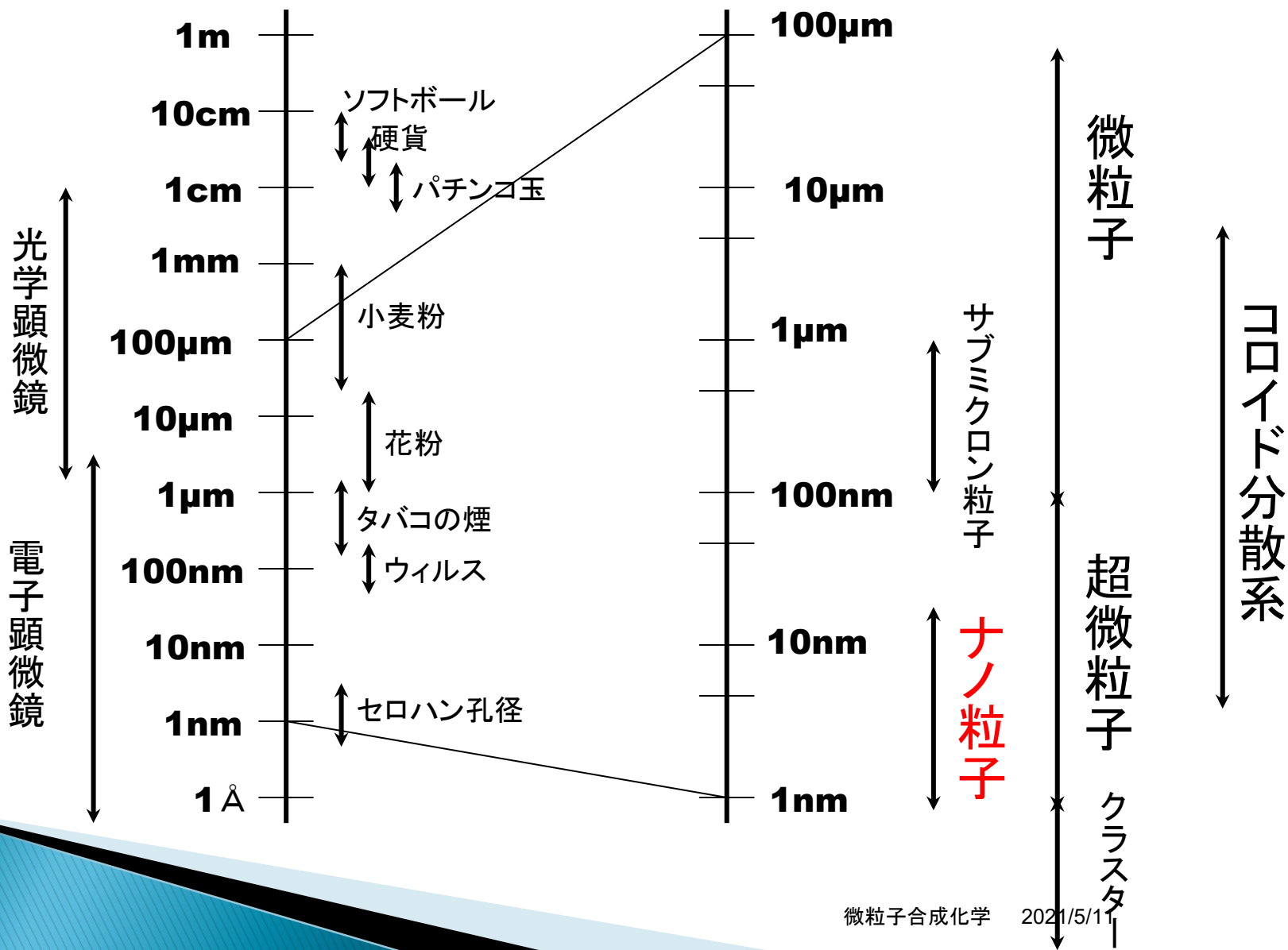
微粒子合成化学



コーヒー  
薄めたもの



# 粒子径による粒子の分類



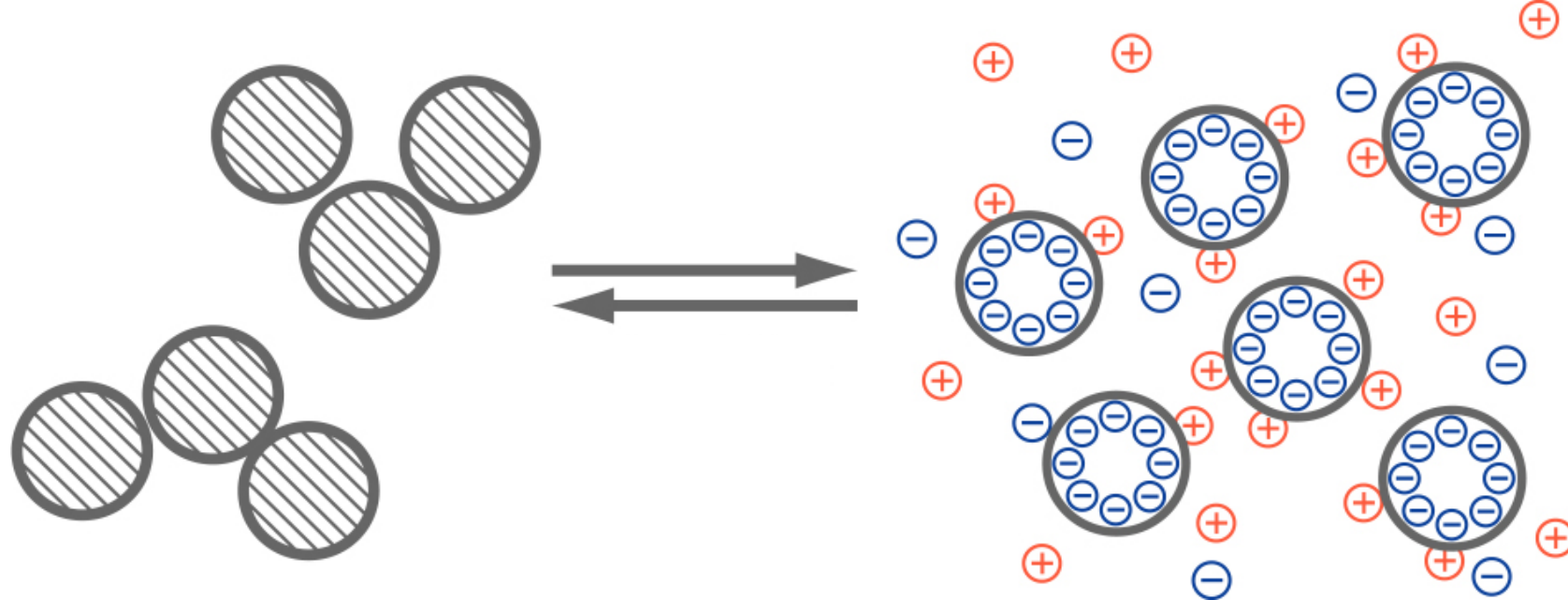
# コロイド Colloid

分子が集まって、普通の顕微鏡で見えない程度の粒となつて、浮きただようような状態で存するもの

## 分散と凝集

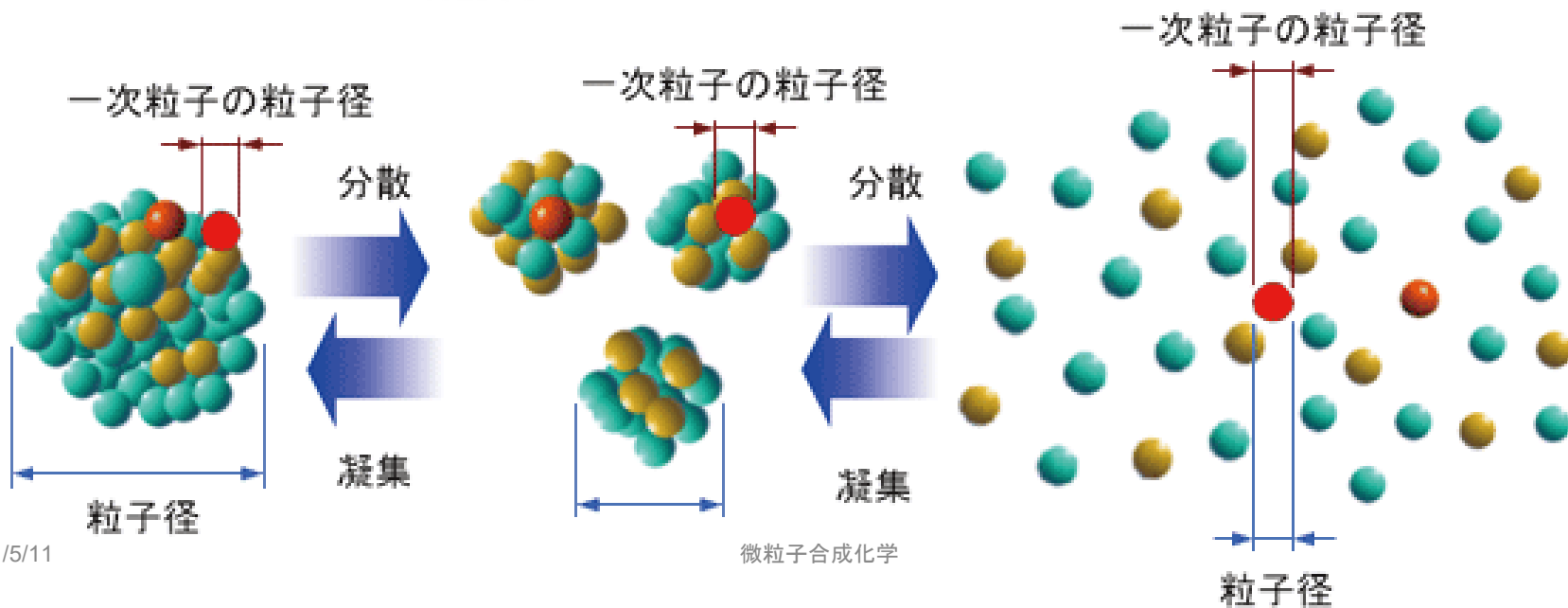
ただよっている状態が「分散」、  
不安定になつて固まりになつた状態が「凝集」

## 生活の中のコロイド



凝集

コロイド分散



# 身の回りのコロイドを見てみよう！

- ▶ コロイドの分散と凝集に注目しよう！
- ▶ 「分散」って、何だろうか？
- ▶ 「凝集」って、何だろうか？



- ▶ 「分散」と「凝集」を制御することができれば、コロイドを自由に操作できるのだ！

# 身の回りのコロイド 温泉



# 別府・地獄めぐり 【血の池地獄】



**この赤い温泉の原因は何か？**

# 別府・地獄めぐり 【血の池地獄】

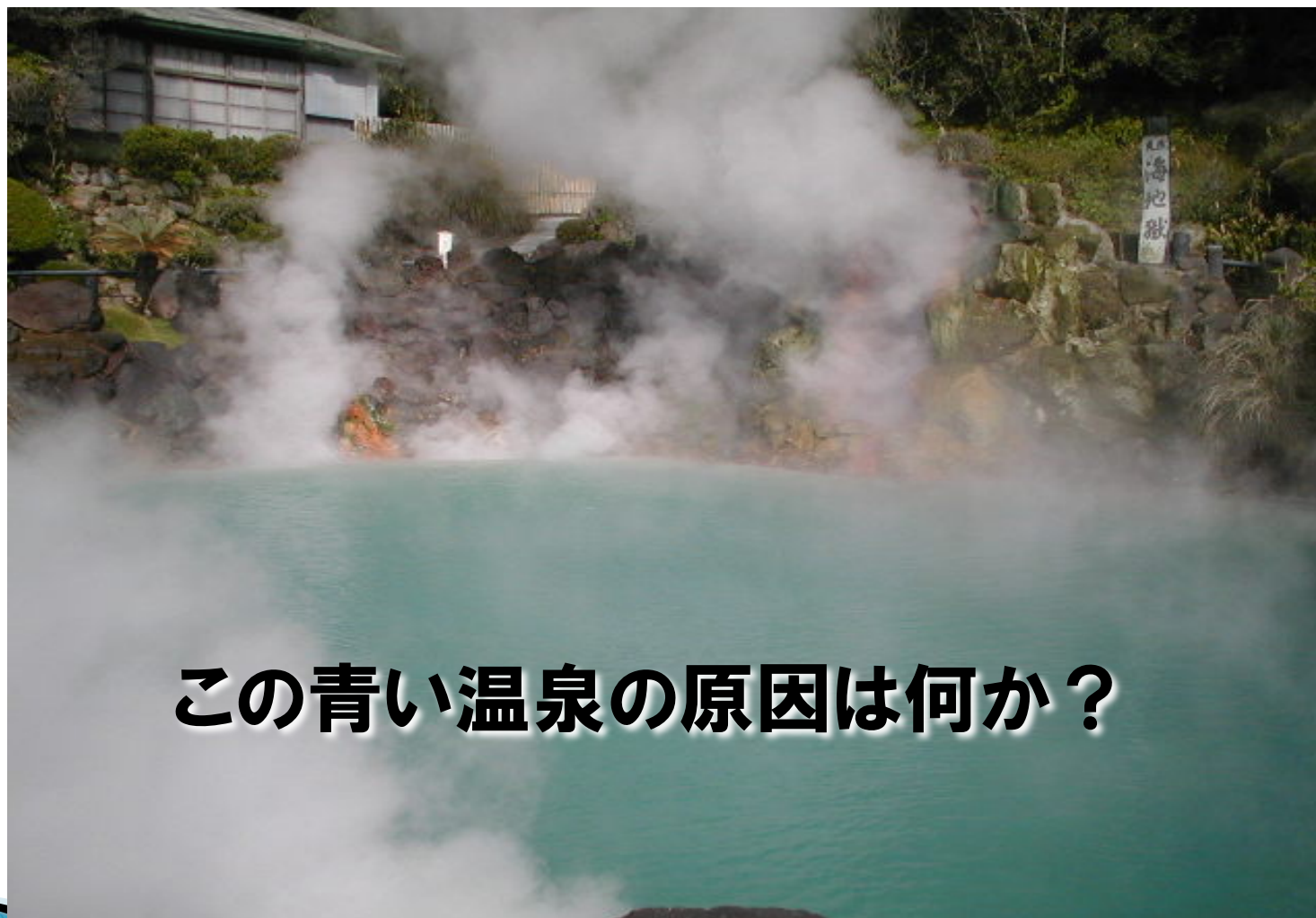
- ▶ 湧出量： 約1,800kl/日
- ▶ 泉質： 酸性緑礬泉  
= 酸性-Fe(Ⅱ)-硫酸塩泉
- ▶ 泉温： 約78度



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  $\text{FeOOH}$ である。一部は、ヘマタイト  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 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 <sub>4</sub> (mg/l)	401	400	421
SiO <sub>2</sub> #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

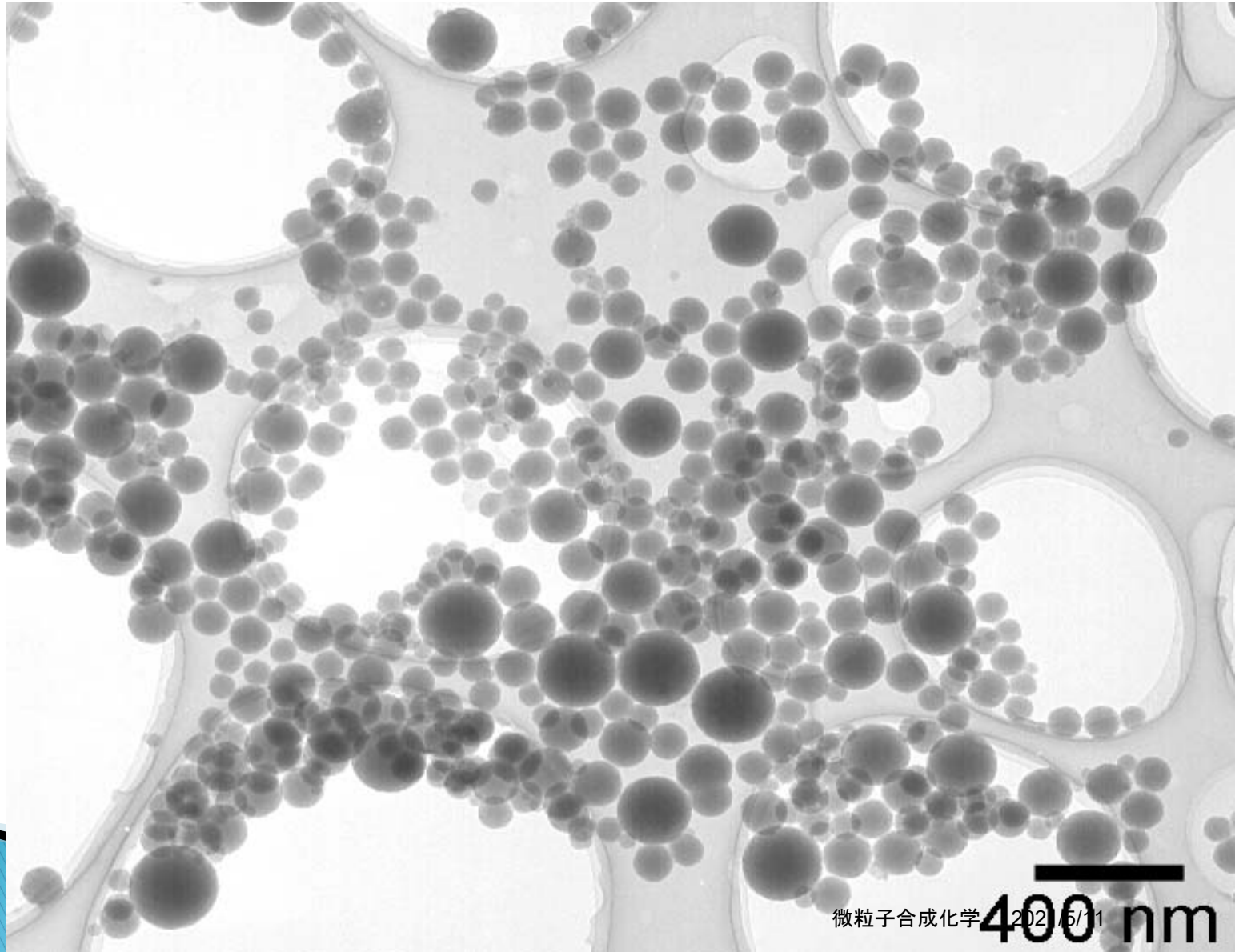


# 青色の正体＝シリカコロイド

- ▶ 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



# SiO<sub>2</sub>(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、SiO<sub>2</sub>(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 $\alpha$ 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,  $\lambda$ :波長

# 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 $\mu$ g	39 $\mu$ g
ビタミンK	1 $\mu$ g	2 $\mu$ g
ビタミンB <sub>1</sub>	0.01mg	0.04mg
ビタミンB <sub>2</sub>	0.03mg	0.15mg
ビタミンB <sub>12</sub>	Tr	0.3 $\mu$ g
パントテン酸	0.50mg	0.55mg

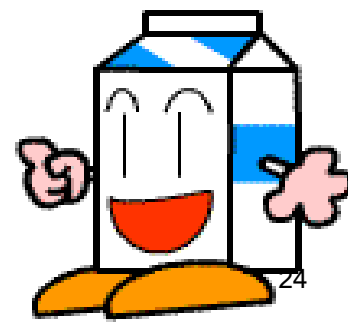


五訂日本食品標準成分表より：100g 当たり

水

乳脂肪

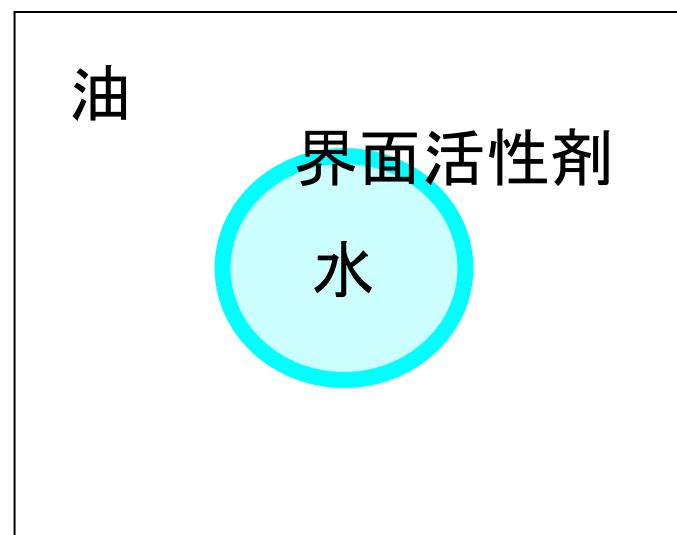
タンパク質



# 牛乳はO/Wエマルション

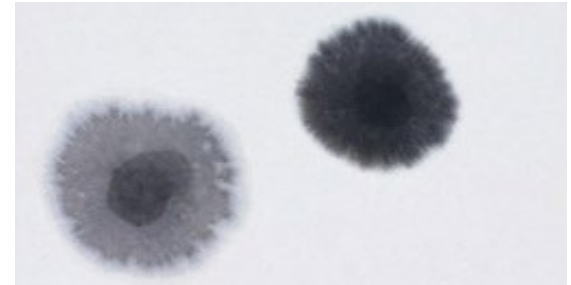
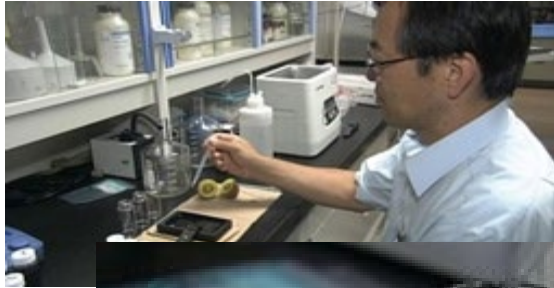


O/Wエマルション



W/Oエマルション

# 墨汁もO/Wエマルジョン ～膠(にかわ)が吸着し分散している～

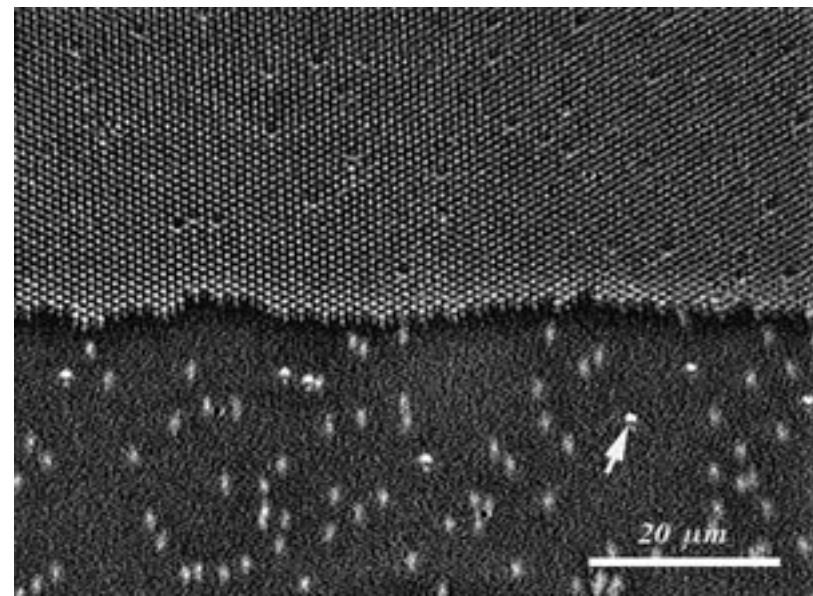


# 身の回りのコロイド ビール



ビールの泡

# 永山プロジェクト のビール

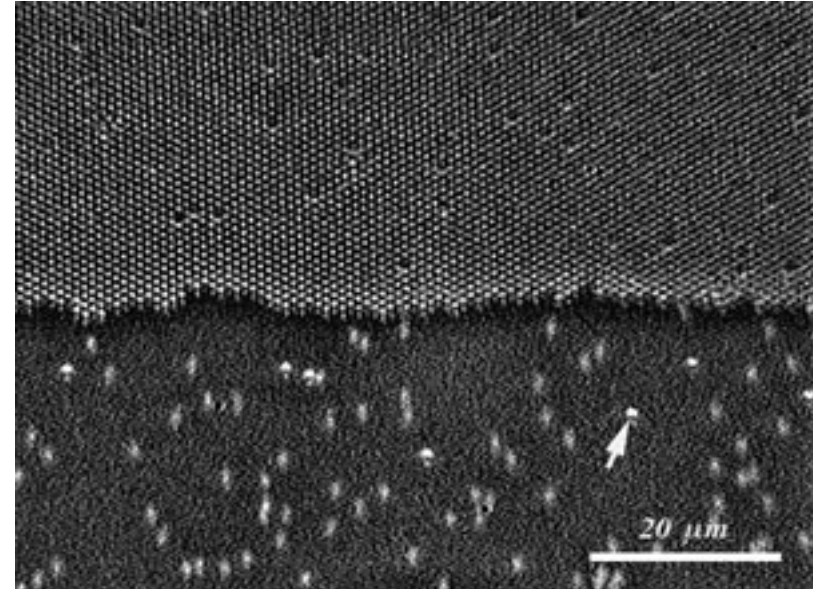


移流集積によって下から上に運ばれ、二次元の結晶構造を形成するコロイド。下の方のコロイドは動いているためブレている。 永山国昭(東京大学教養学部)

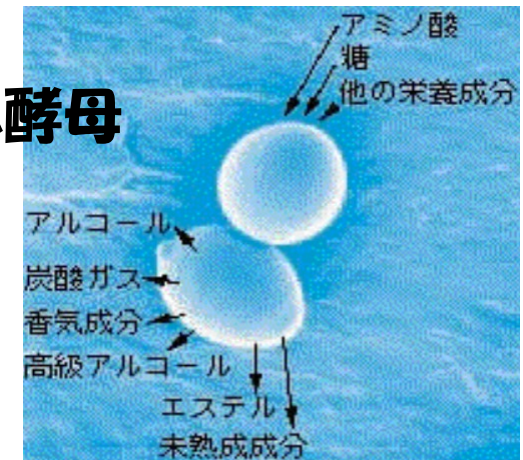


# ビールの泡

- 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





# ビールの上手な注ぎ方

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**

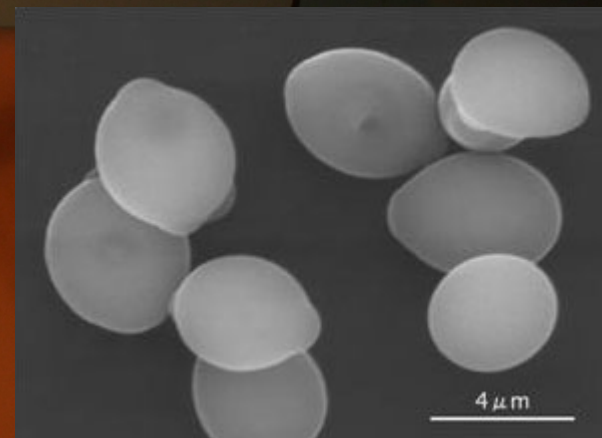




# 日本酒の発酵

酵母のゼータ電位はプラスチャージ。

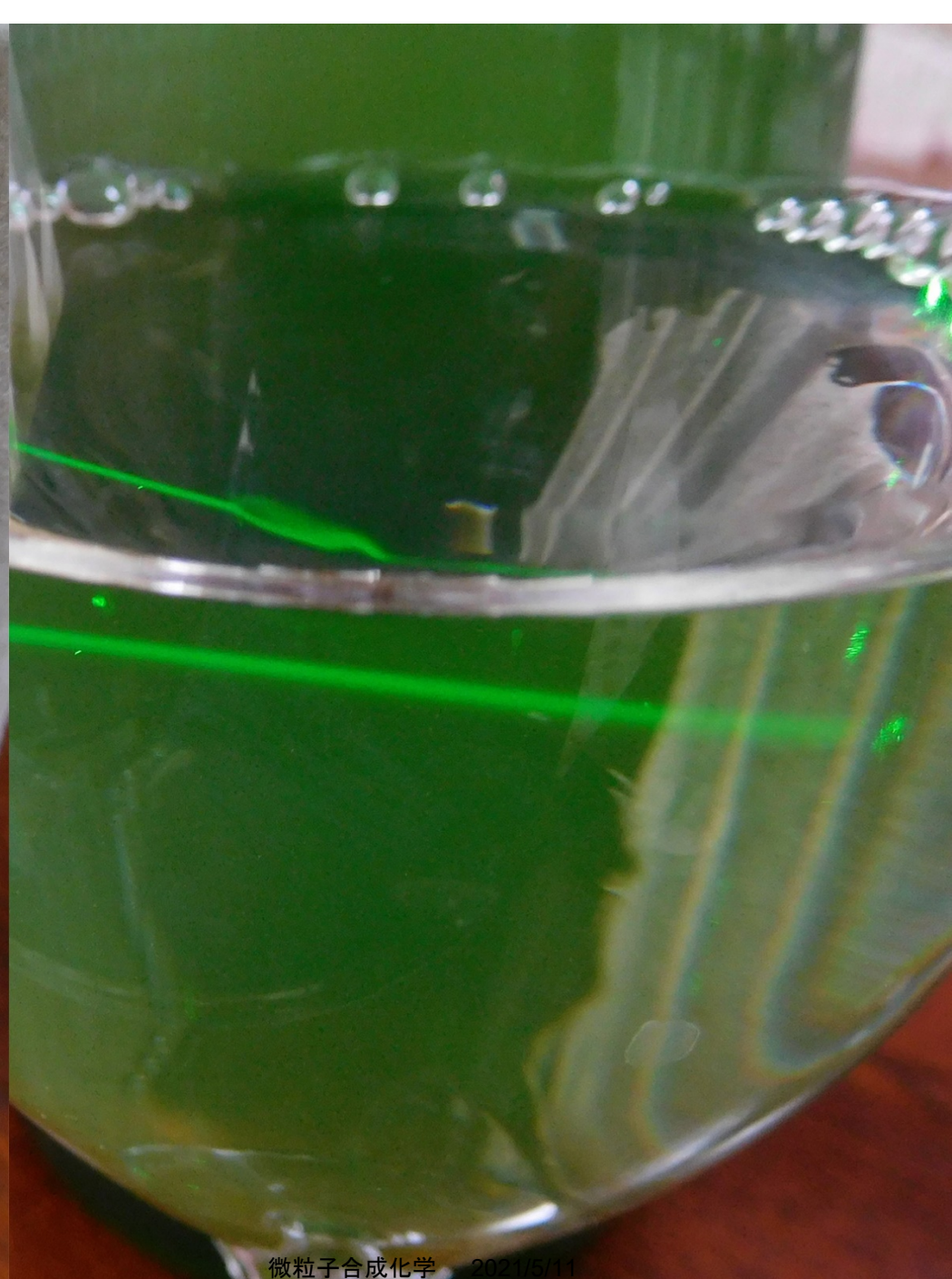
発酵で生成したCO<sub>2</sub>とともにマイナスチャージの泡とともに上方に登る  
ビールの上面発酵酵母と同じ



上槽により、  
清酒が得られる









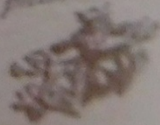
Penfolds®

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。●スーパ  
●酒は適量を。●開封時











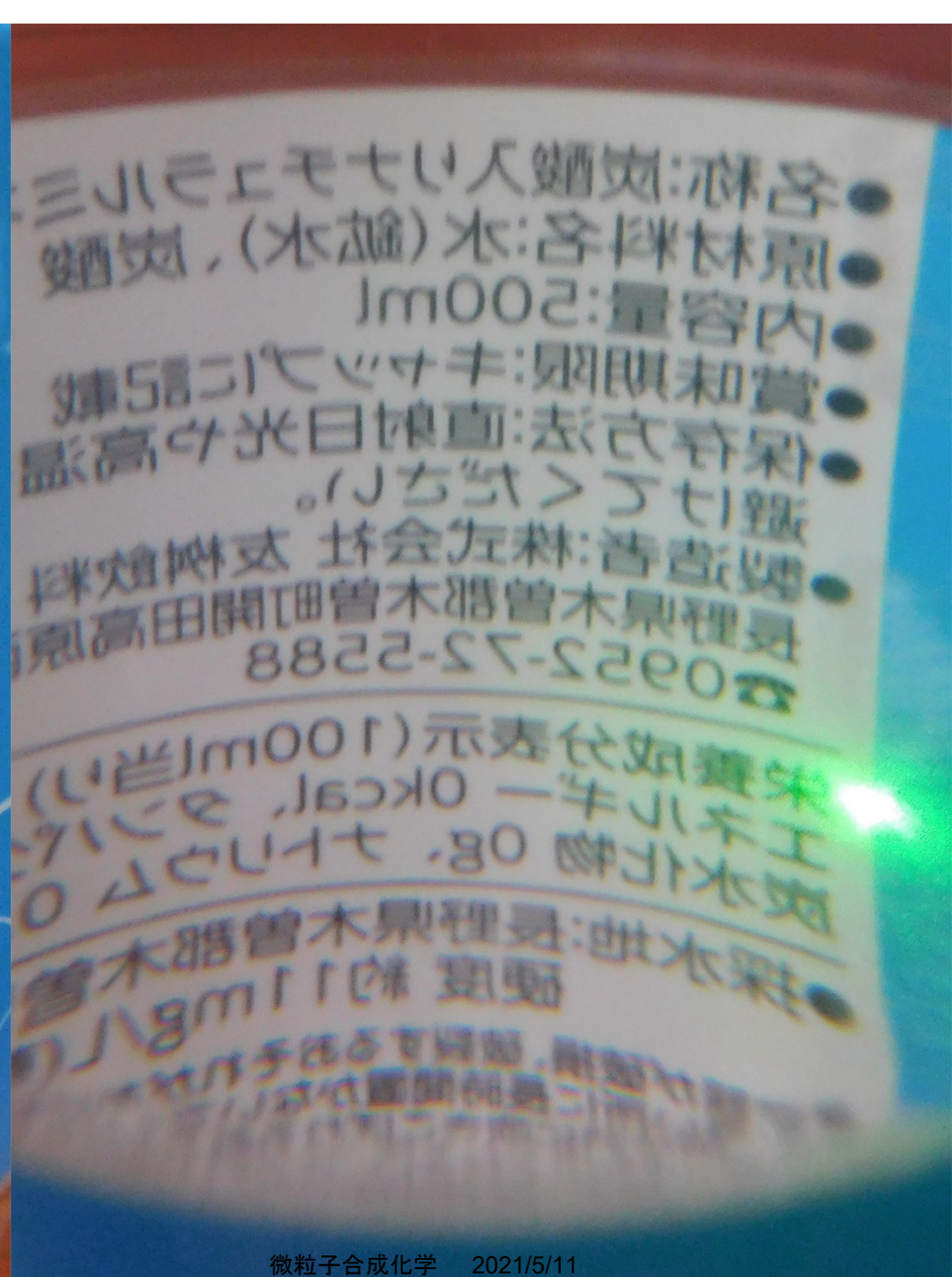


SPARKLING  
WATER

高田高原  
曾木開田高原  
曾木開田高原  
天然湧水使用

朝日炭酸水

0 kcal  
500ml



三小エモセい人麴炭: 群各  
麴炭, (水論) 水: 各群林煎  
1m002: 量容内  
糖58にてツサキ: 卵卵和賞  
盛高の光日懐直: 去式奇呆  
。fち式>了ち鑑  
群類牌式 群会左群: 香香糖  
煎高田開田曾木群曾木泉裡曼  
8822-57-5288

(い岩1m001) 示表代如養朱  
7ハニマ, 16cK0 一牛小ホ工  
0 Δとイセ, 80 群ホ木炭  
曾木群曾木泉裡曼: 世本泉  
のハ8m11味 夏野  
...  
...  
...













# 身の回りのコロイドを見てみよう！

- ▶ コロイドの分散と凝集に注目しよう！
- ▶ 「分散」って、何だろうか？
- ▶ 「凝集」って、何だろうか？



- ▶ 「分散」と「凝集」を制御するキーワードは、**ゼータ電位**だ！



全ての「もの」の表面には、数十mVの電荷がある  
(「**表面電位**」とか、「**ゼータ電位**」, という)

**顔にも机にも泡にも, 何にでもある!**

この背景にある、理論とは何か

# 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

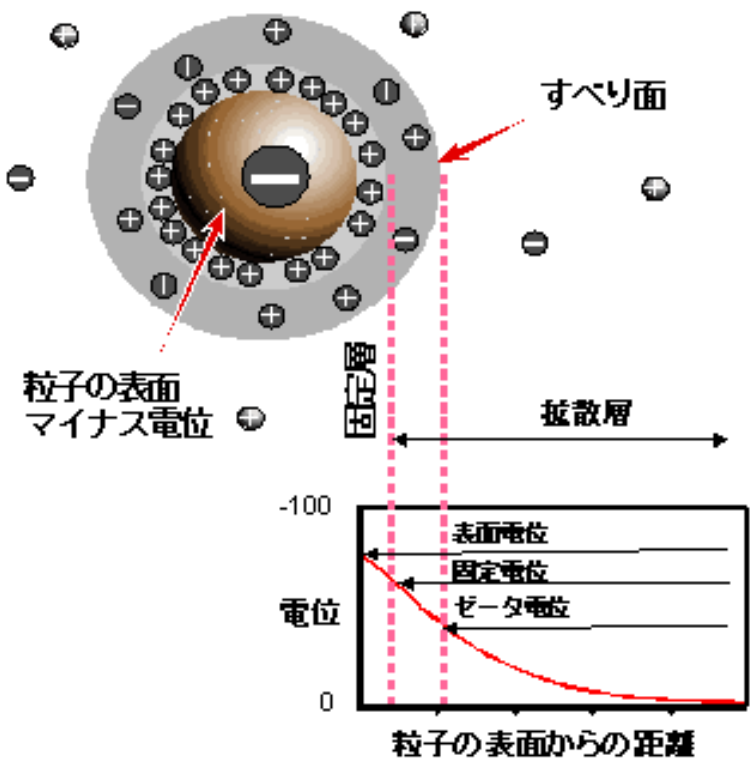


図2 ゼータ電位とすべり面

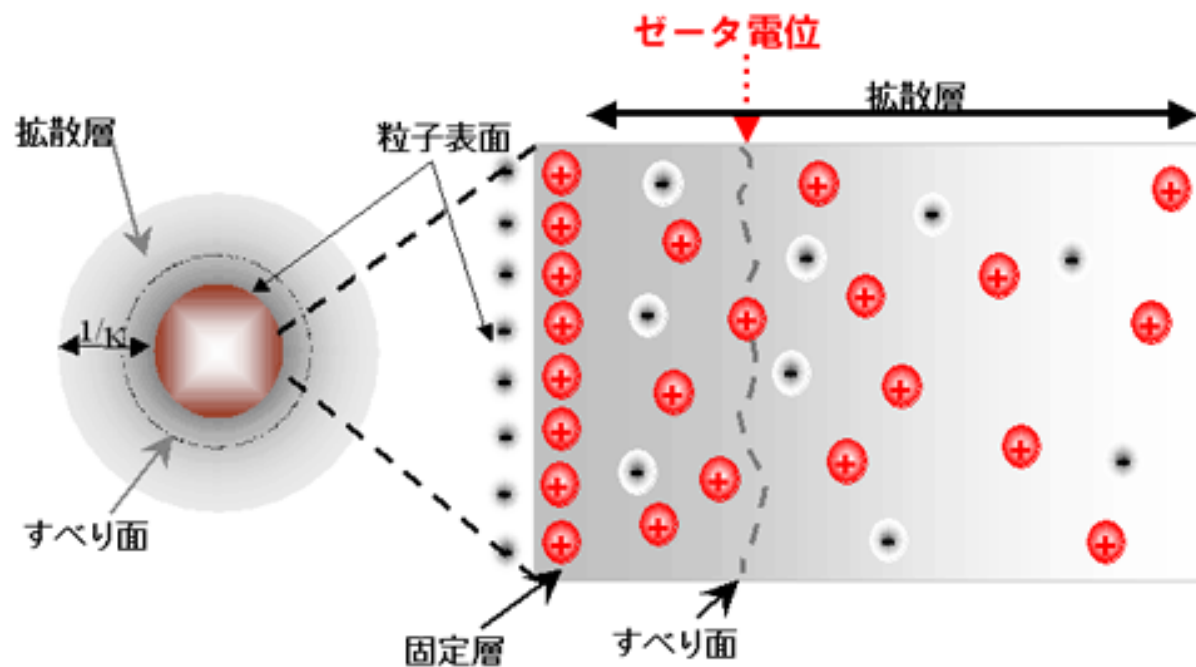
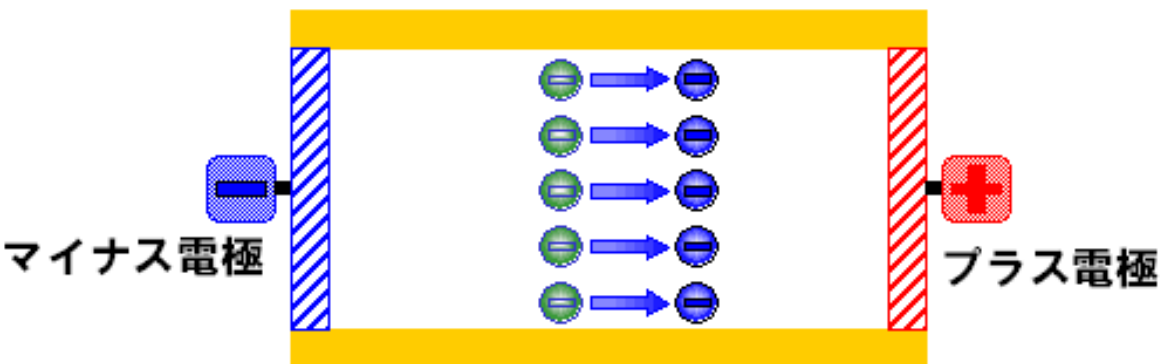
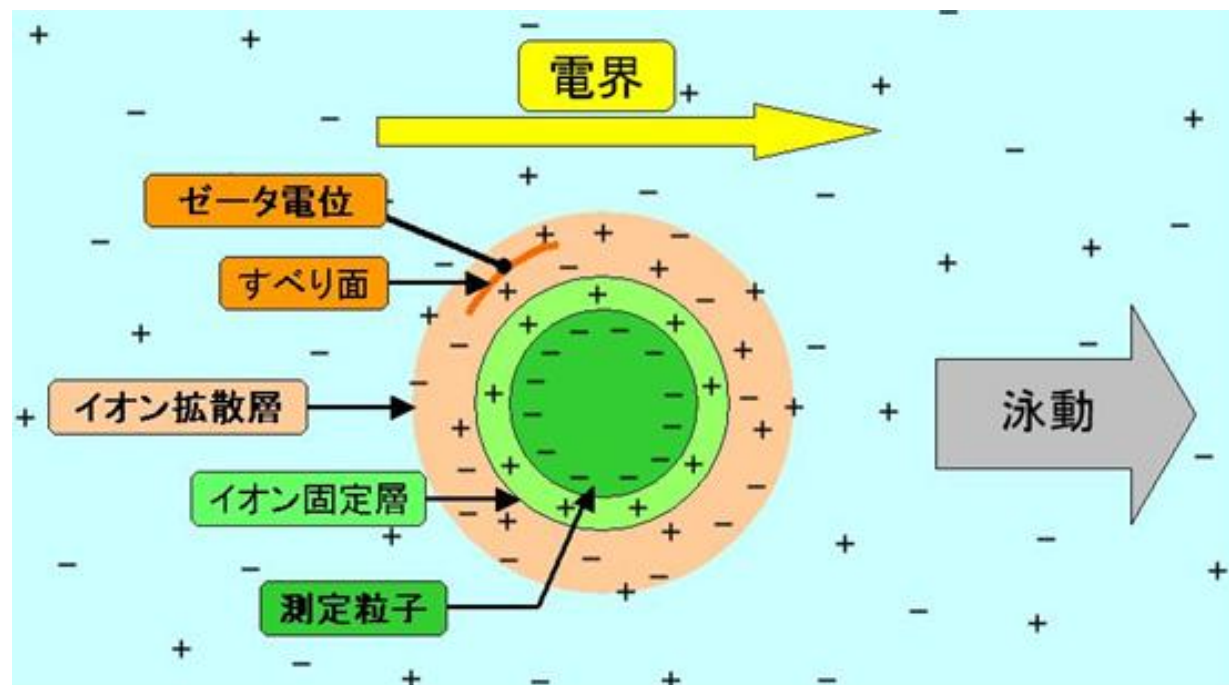


図6 電気泳動



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)



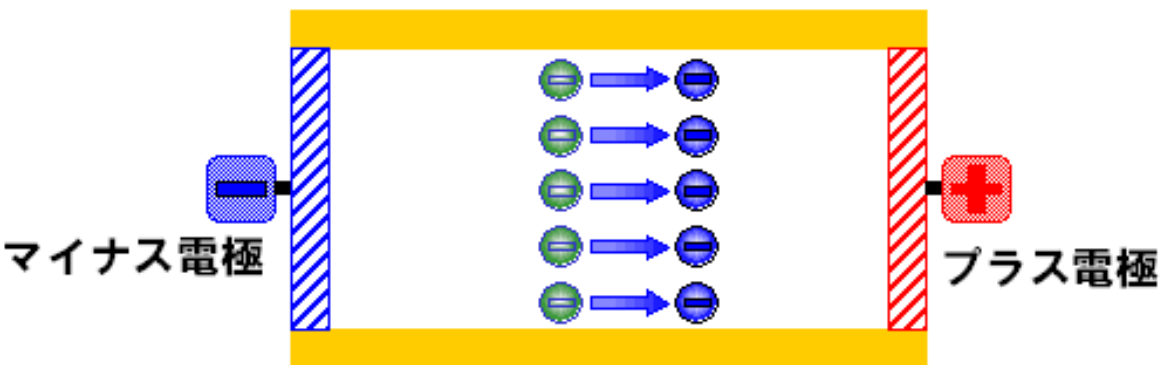


# 5 $\mu$ mPMMA マイクロ粒子の電気泳動

# ゼータ電位の異なる粒子の混在



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)

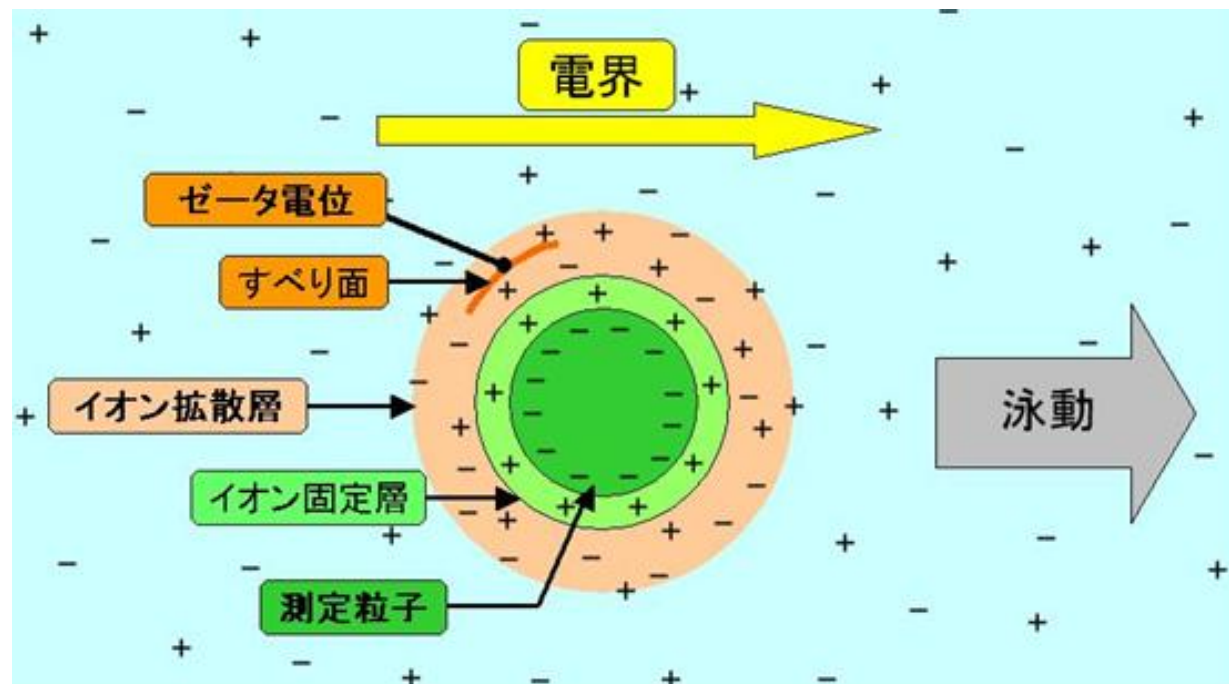
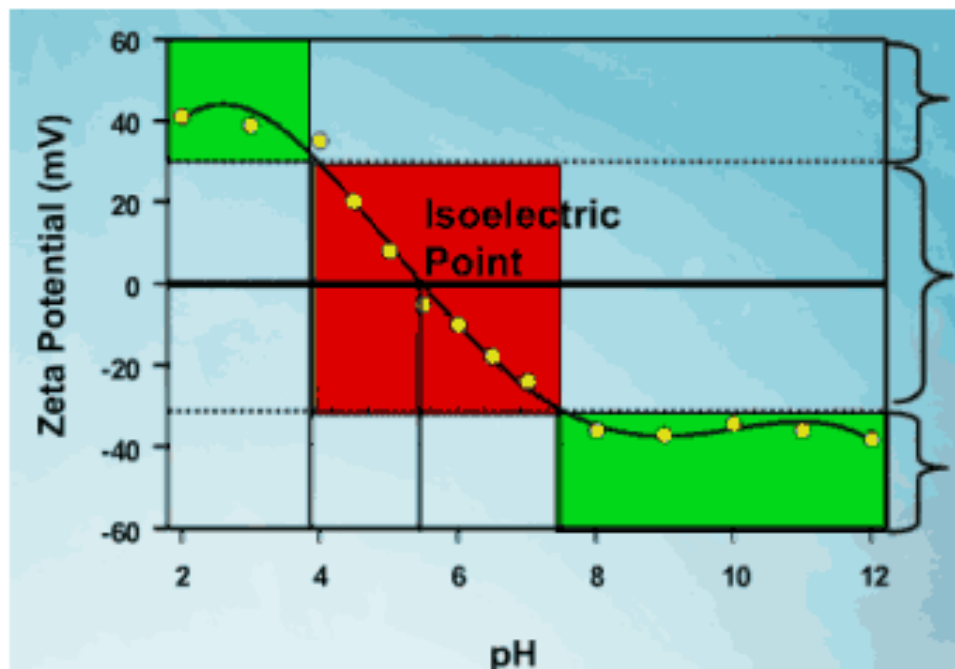


図4 ゼータ電位とpH

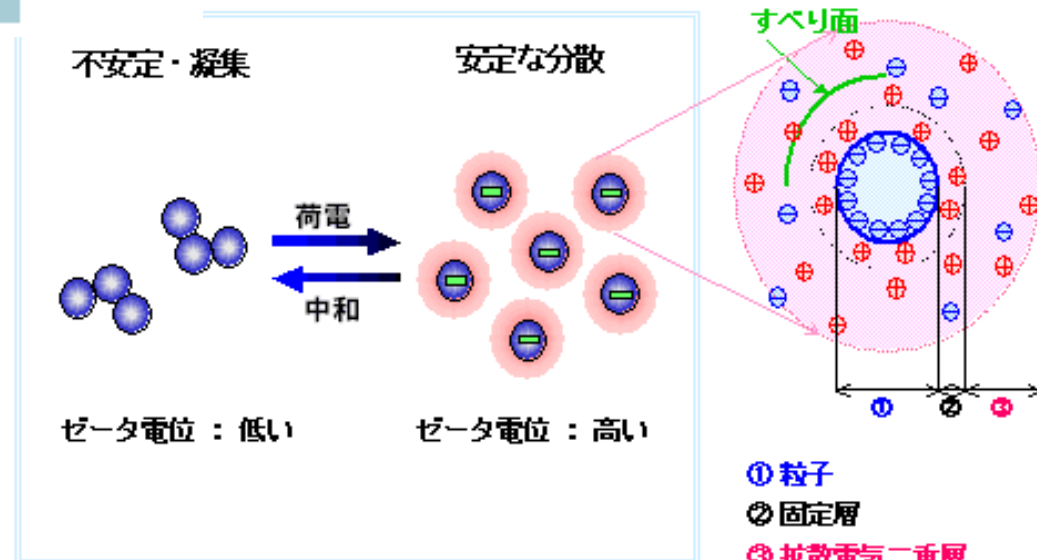


安定

不安定

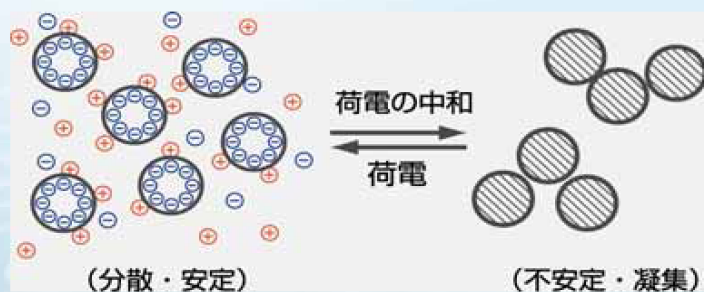
安定

図3 ゼータ電位と分散





# ゼータ電位で何がわかるのか

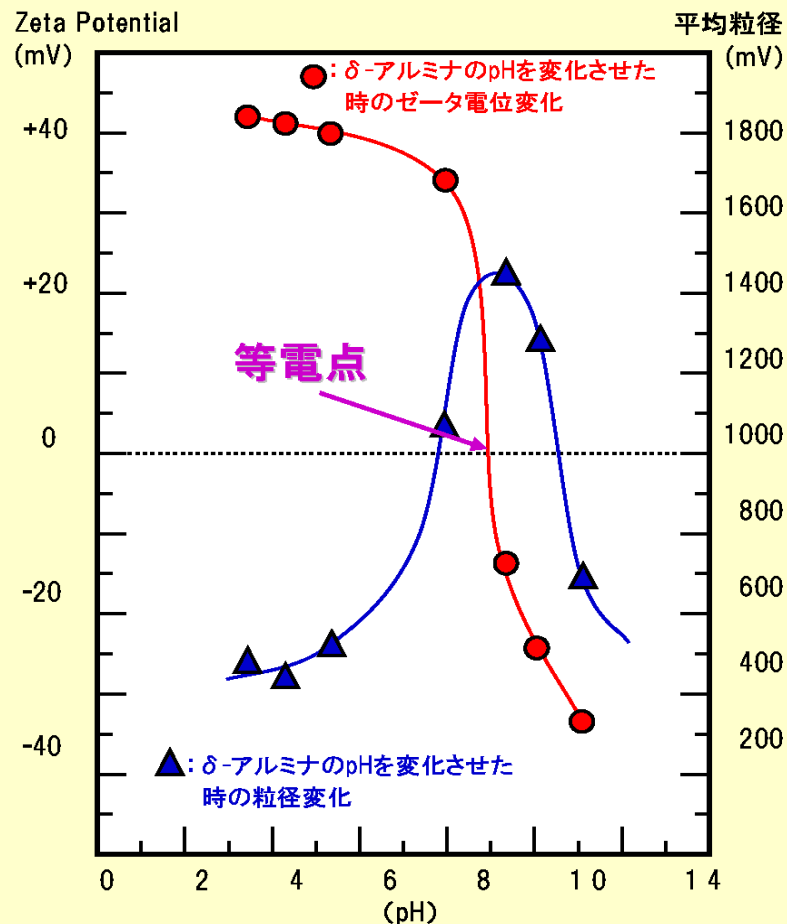


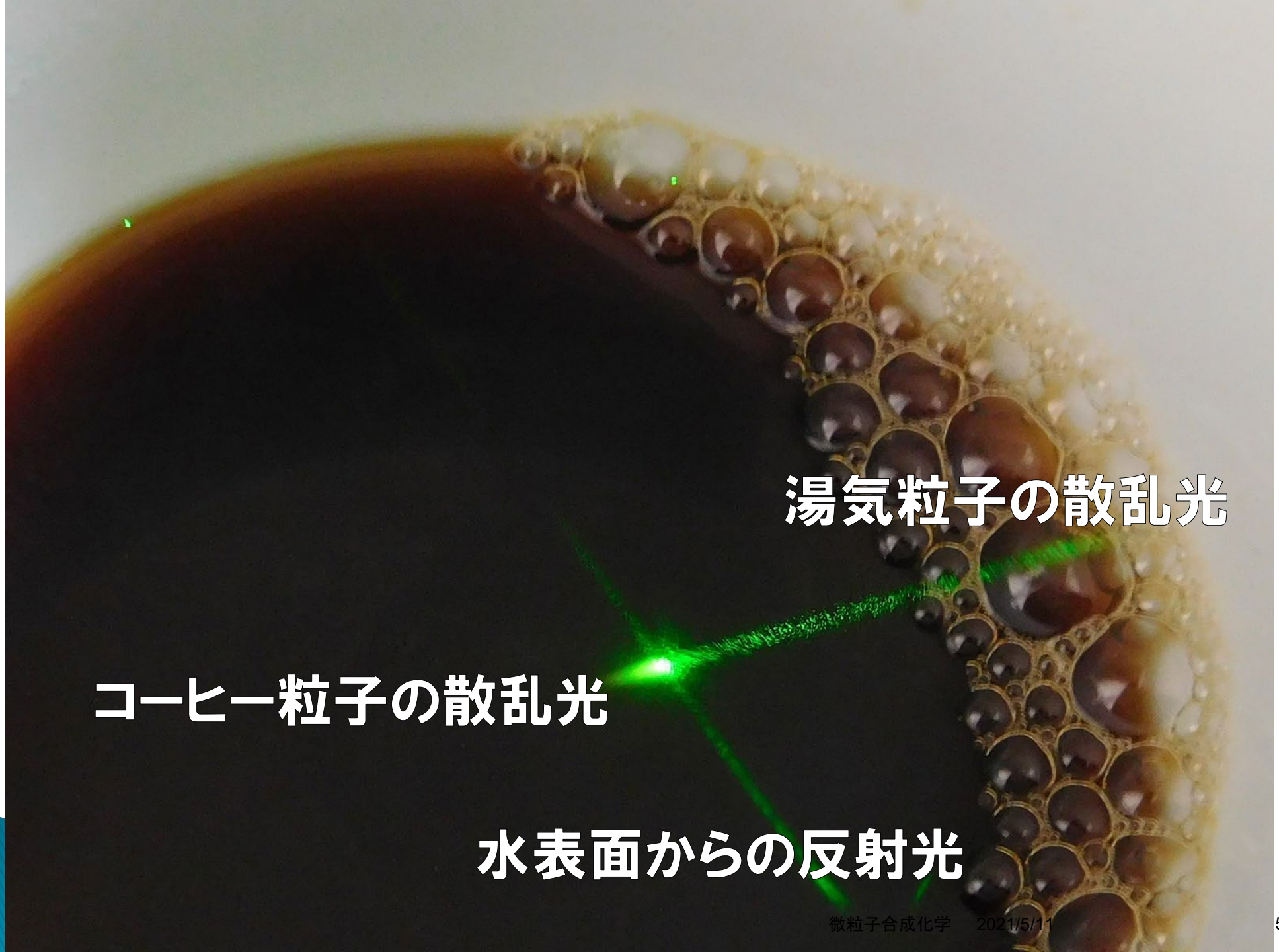
ゼータ電位の絶対値が大きいと分散性は良く、小さいと不安定で凝集しやすい。

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。





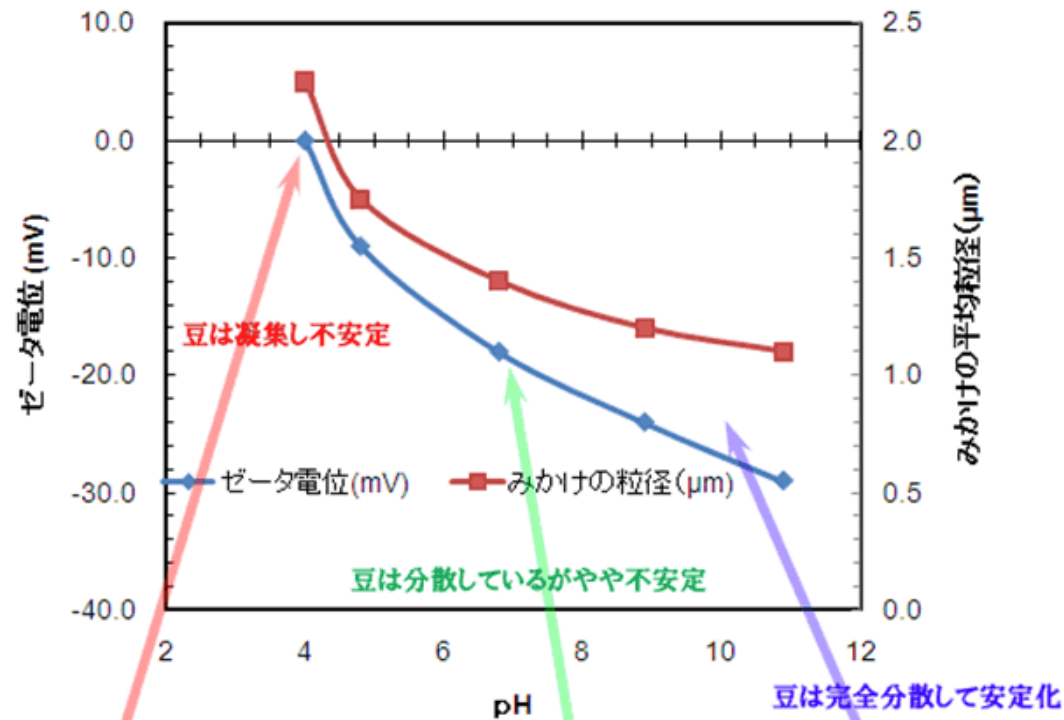
湯気粒子の散乱光

コーヒー粒子の散乱光

水表面からの反射光

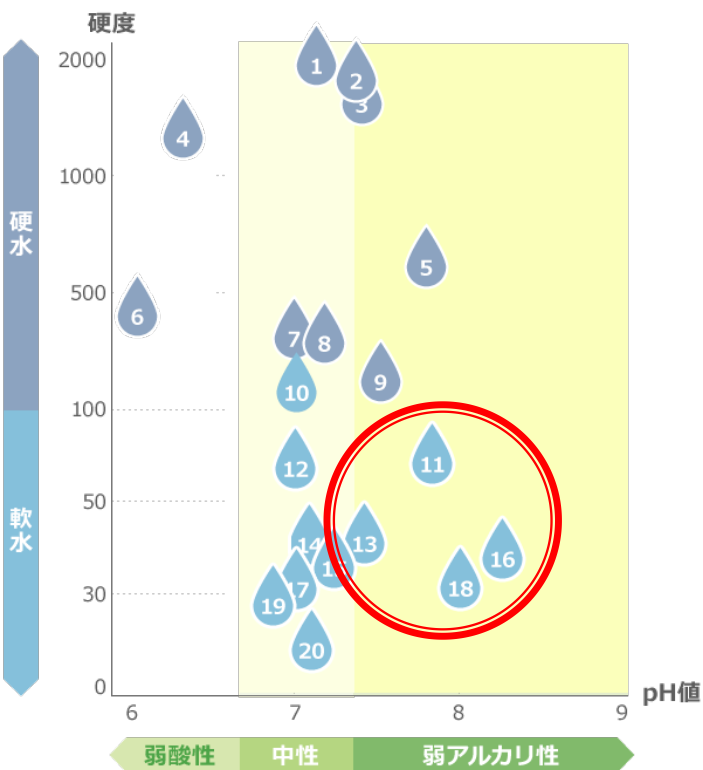
# お茶も、紅茶も、コーヒーもコロイド

## コーヒー飲料のコーヒー豆粒子のゼータ電位の特性





【ミネラルウォーターの比較分布図】



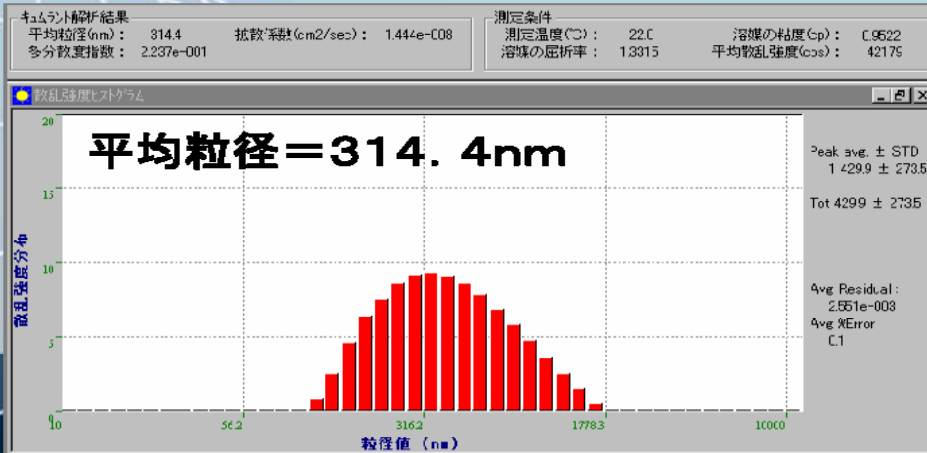
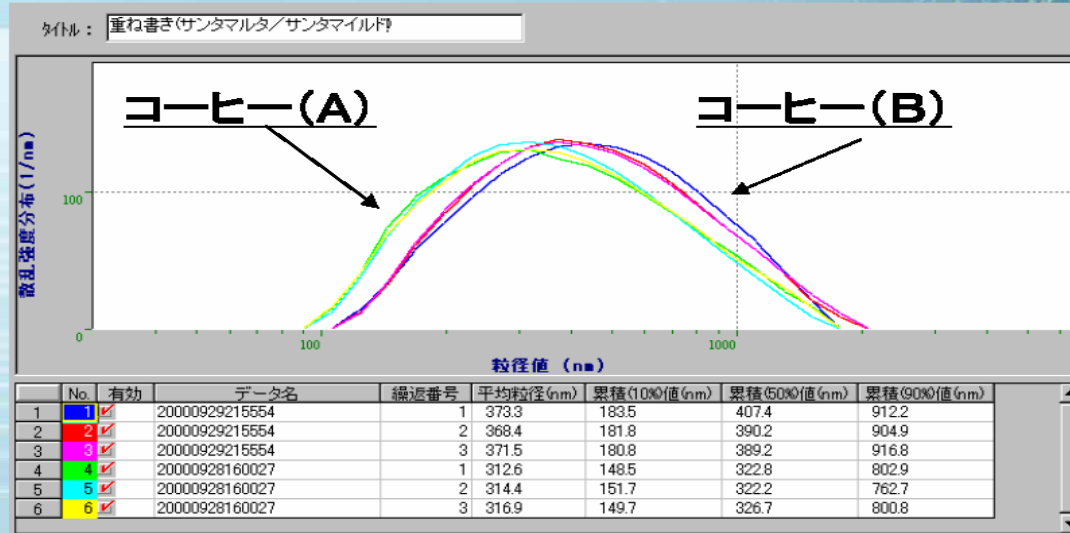
# コーヒー飲料（製品比較）



A社  
コーヒー(A)



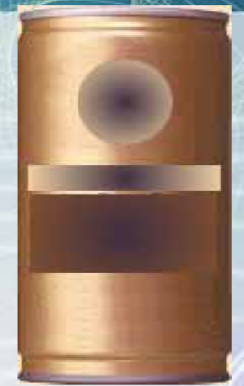
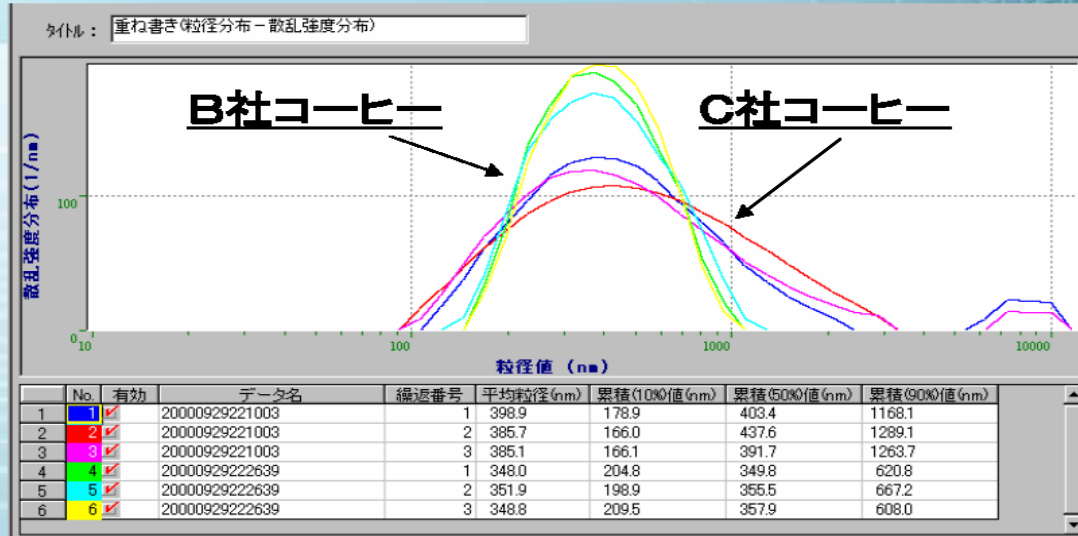
A社  
コーヒー(B)



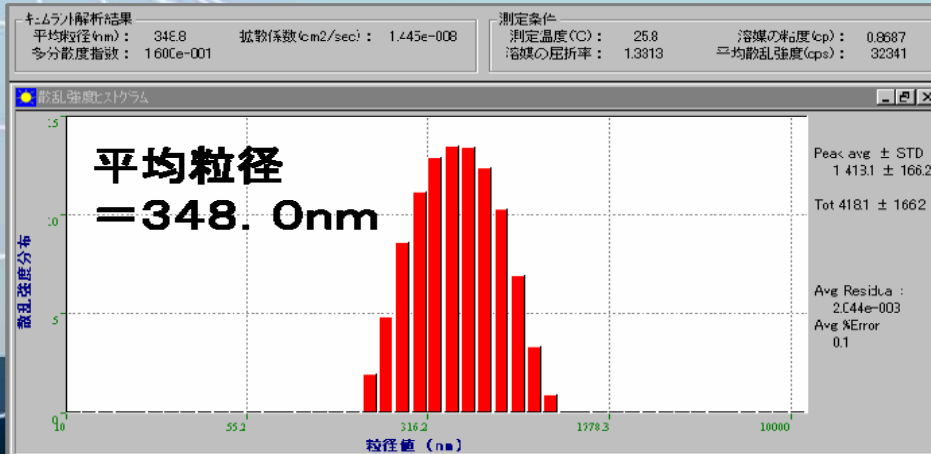
# コーヒー飲料 (U社、S社比較)



**B社  
コーヒー**



**C社  
コーヒー**

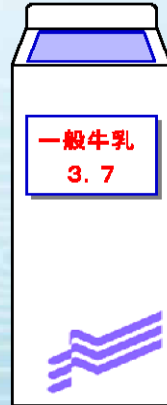




# 各種牛乳の粒径分布比較

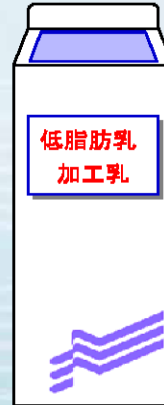
## ①一般的な牛乳

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。



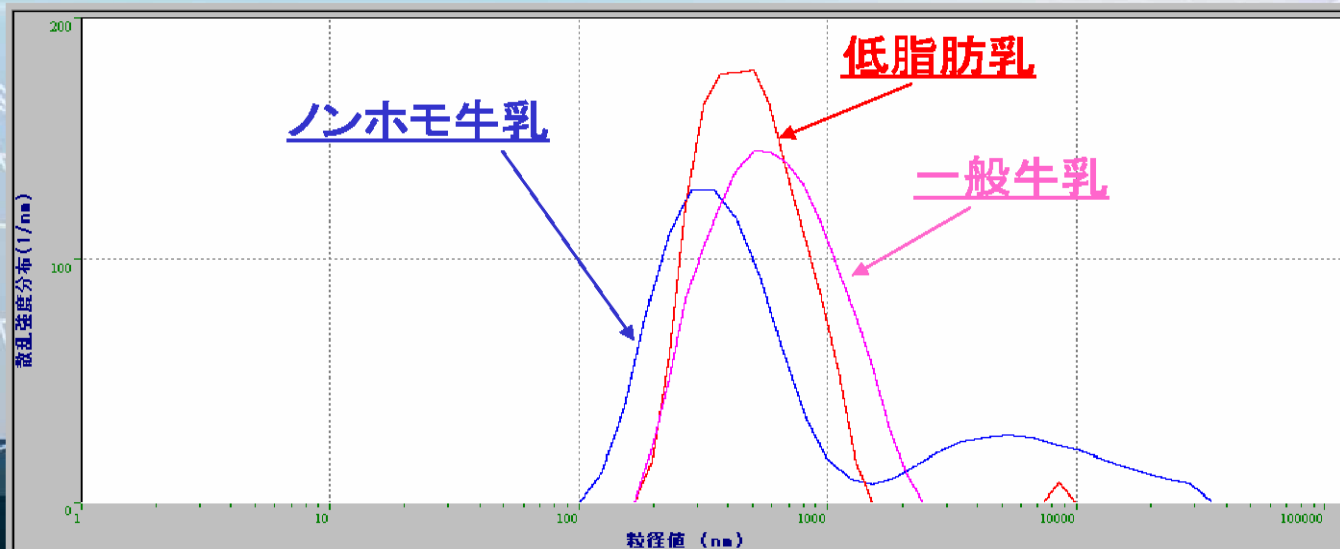
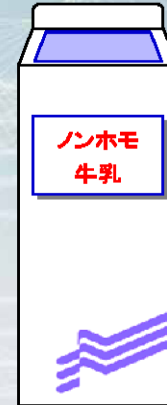
## ②低脂肪牛乳

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。



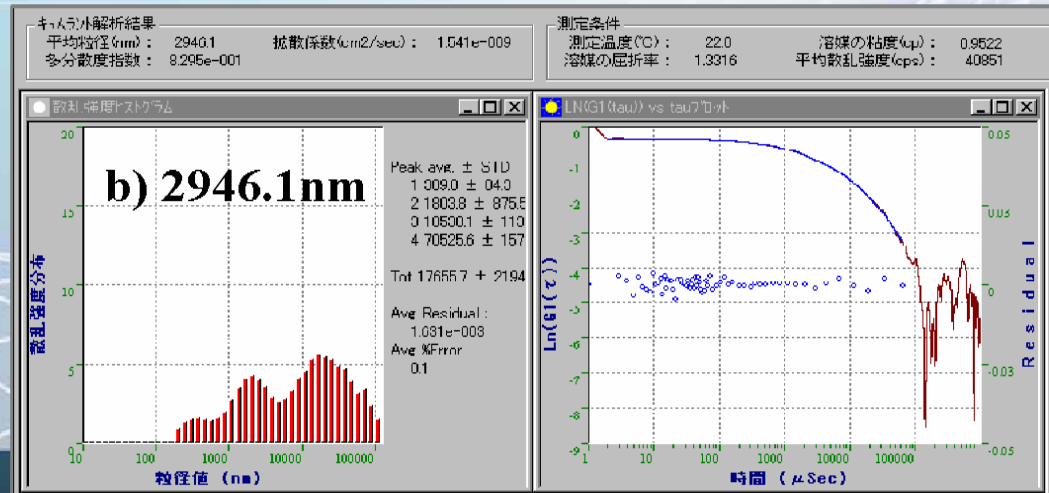
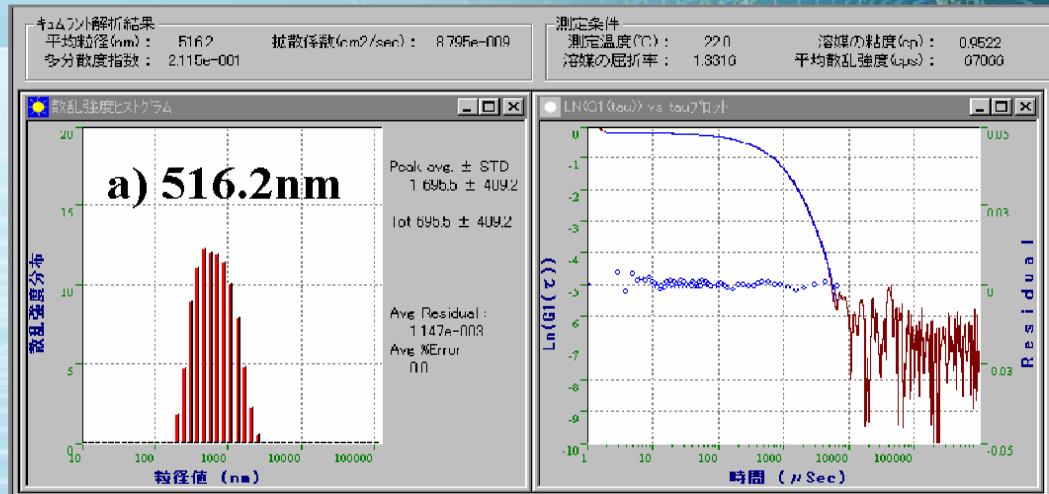
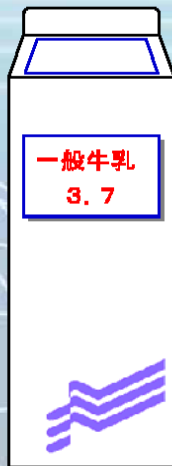
## ③ノンホモ牛乳

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。



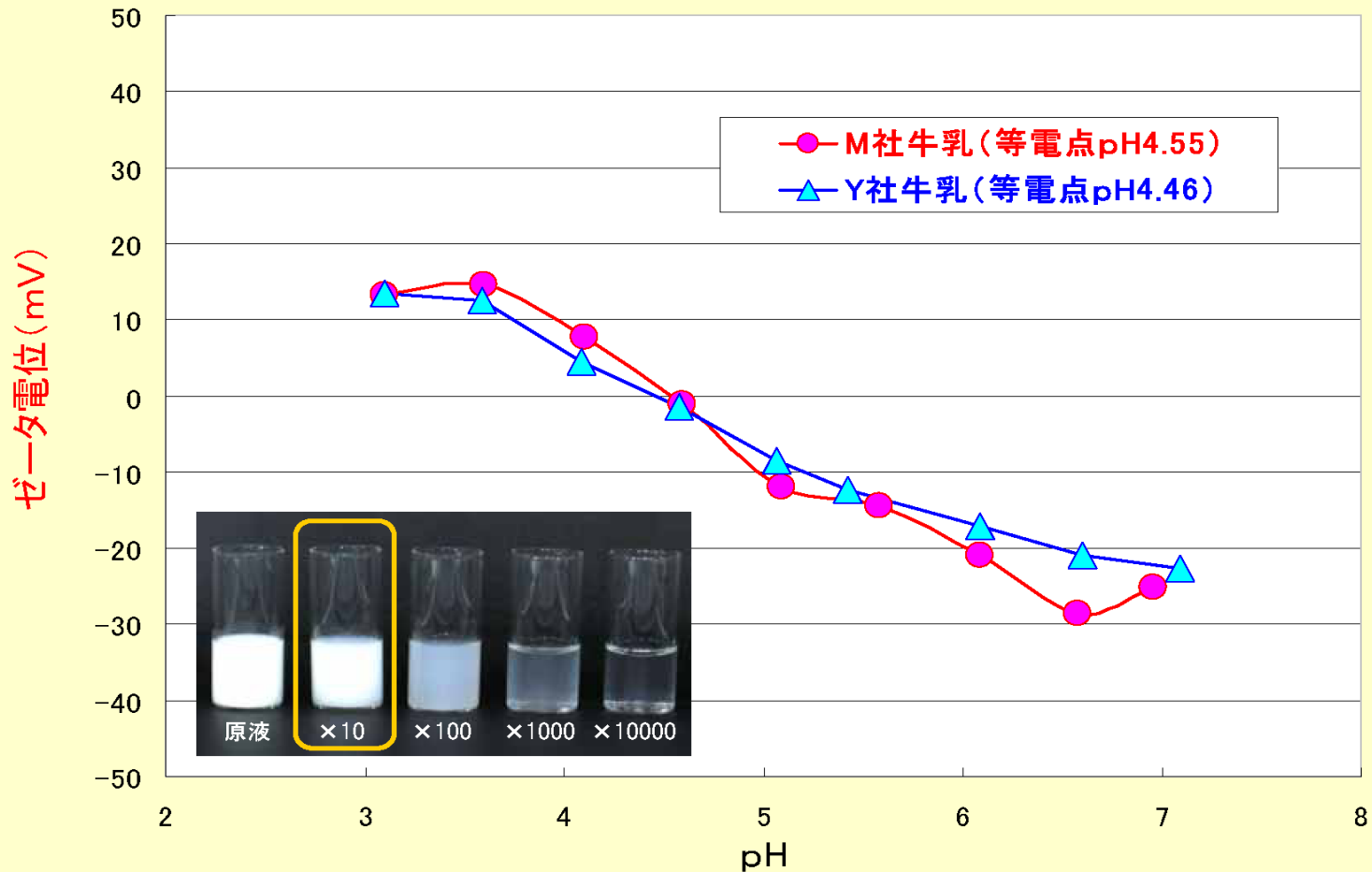
# 一般牛乳のクリーミング変化

- 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

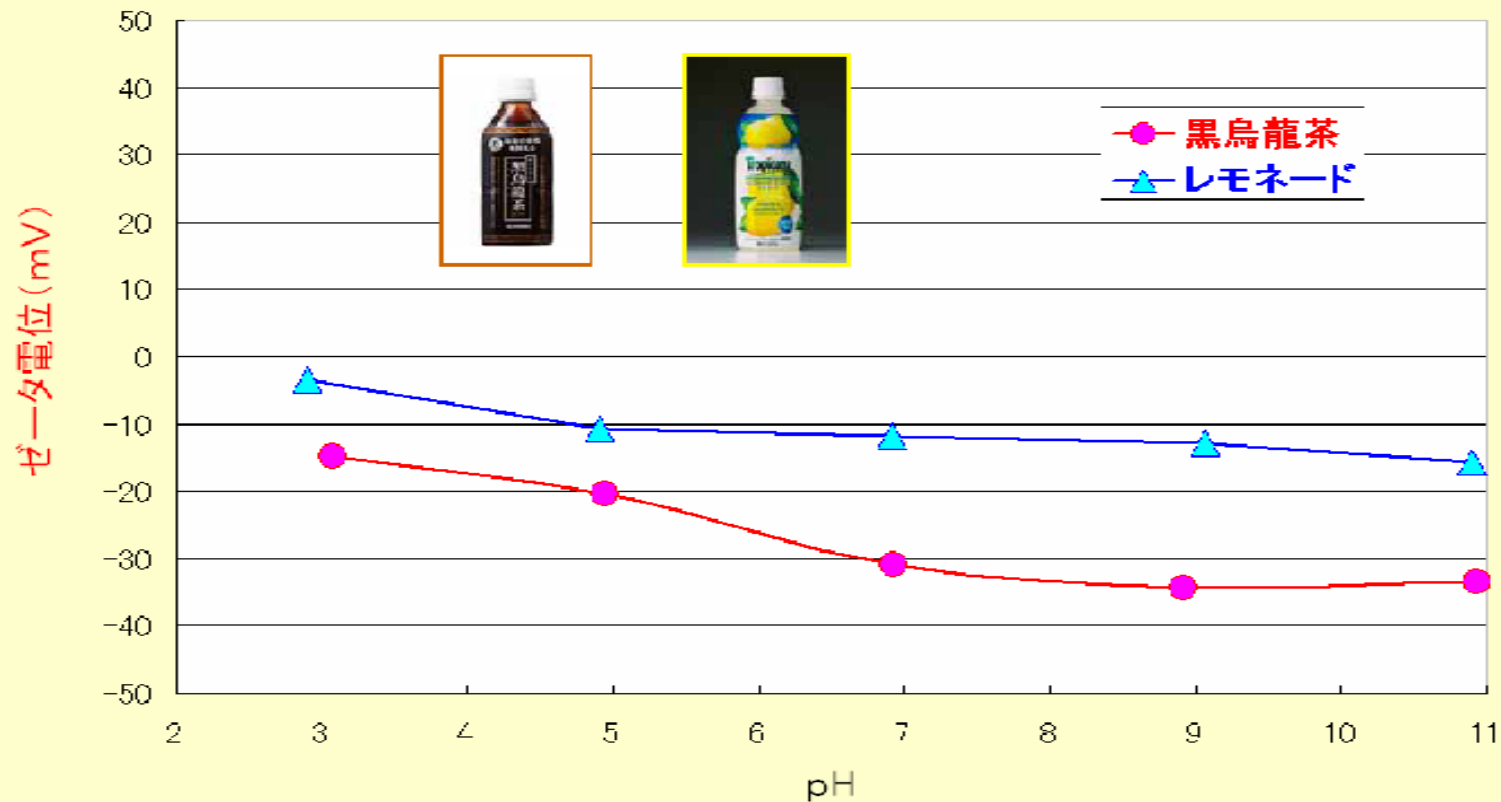
牛乳のゼータ電位のpH依存性





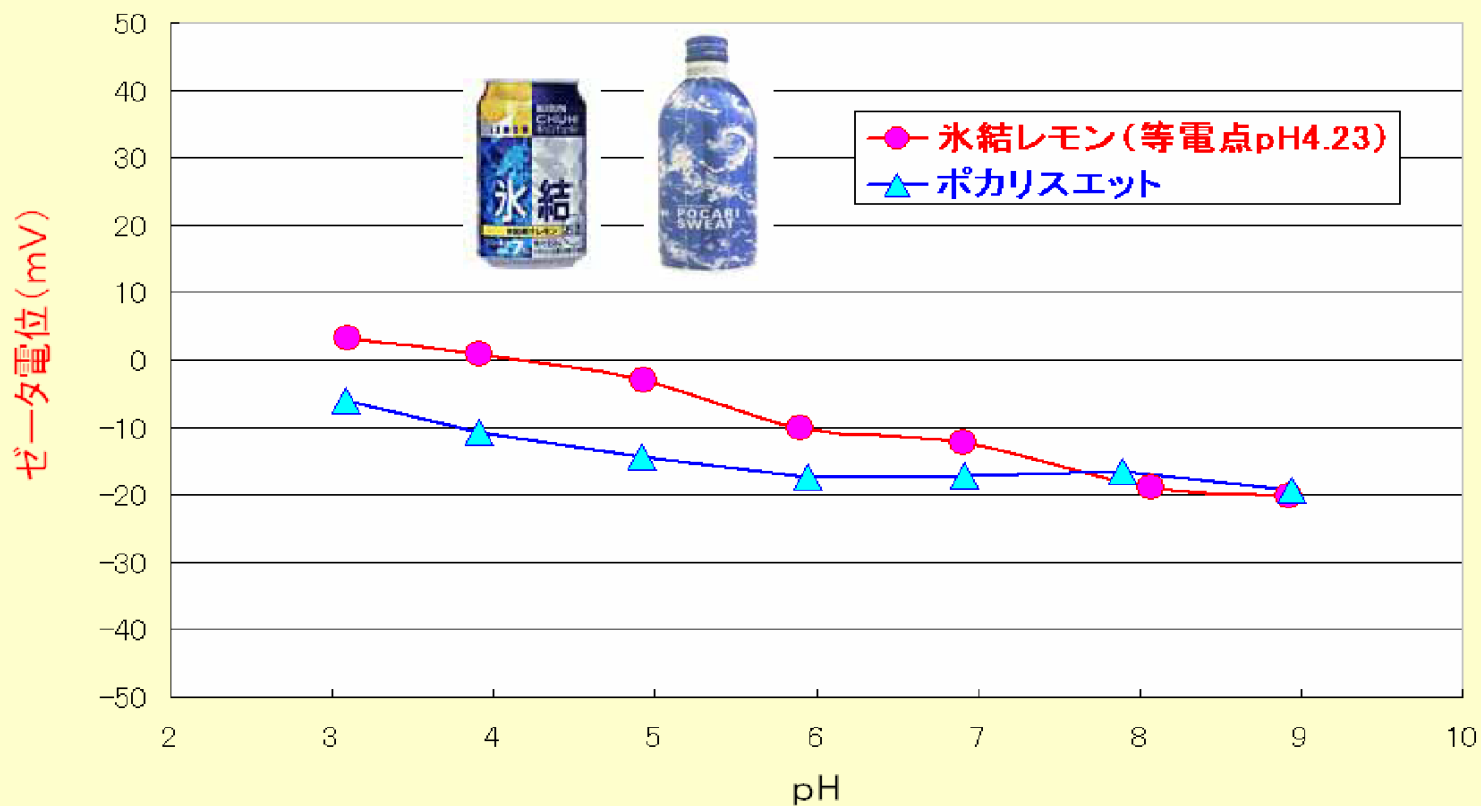
# 烏龍茶と清涼飲料のpHタイトレーション

烏龍茶とレモネードのゼータ電位のpH依存性

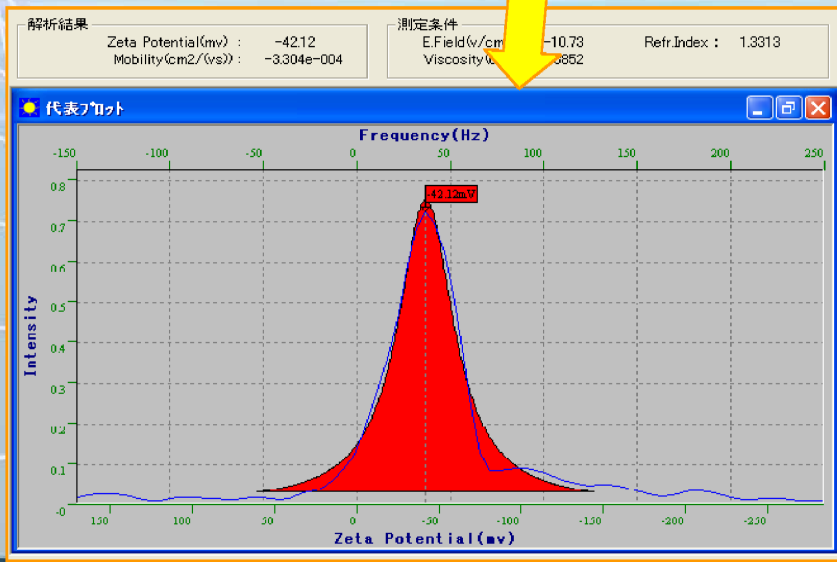


# 氷結レモンとポカリスエットのpHタイトレーション

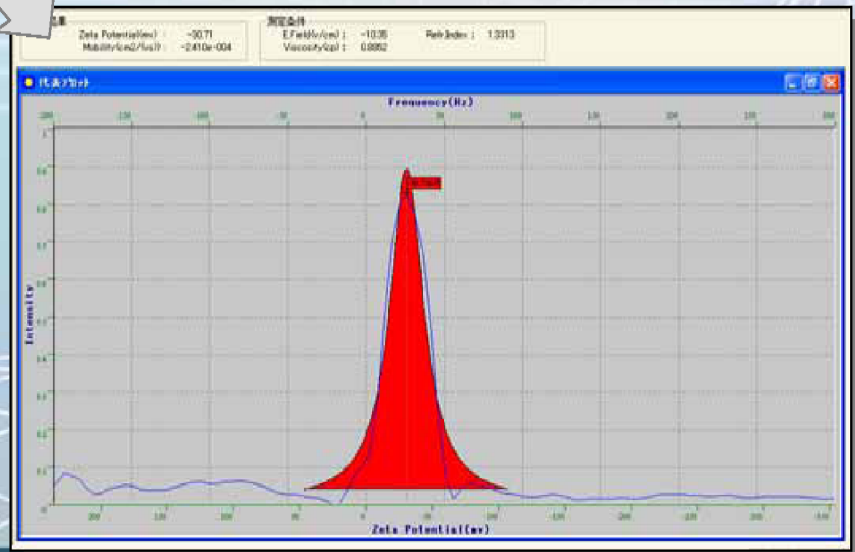
氷結レモンとポカリスエットのゼータ電位のpH依存性



# 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

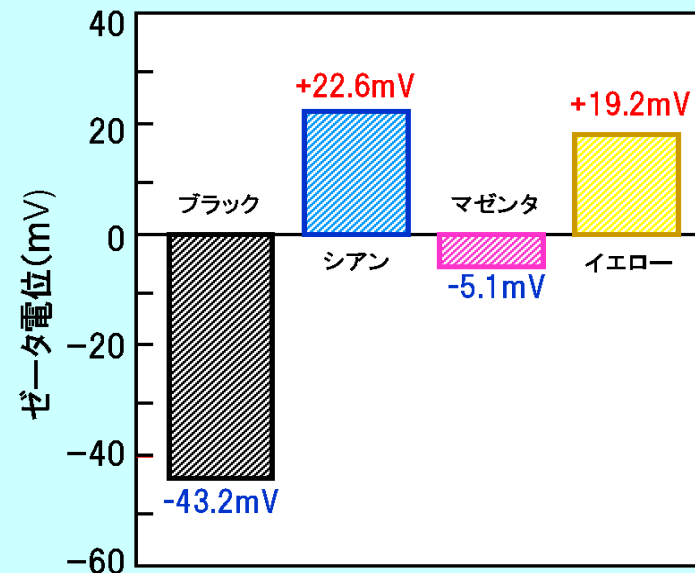
2)分散した状態を保つことが重要



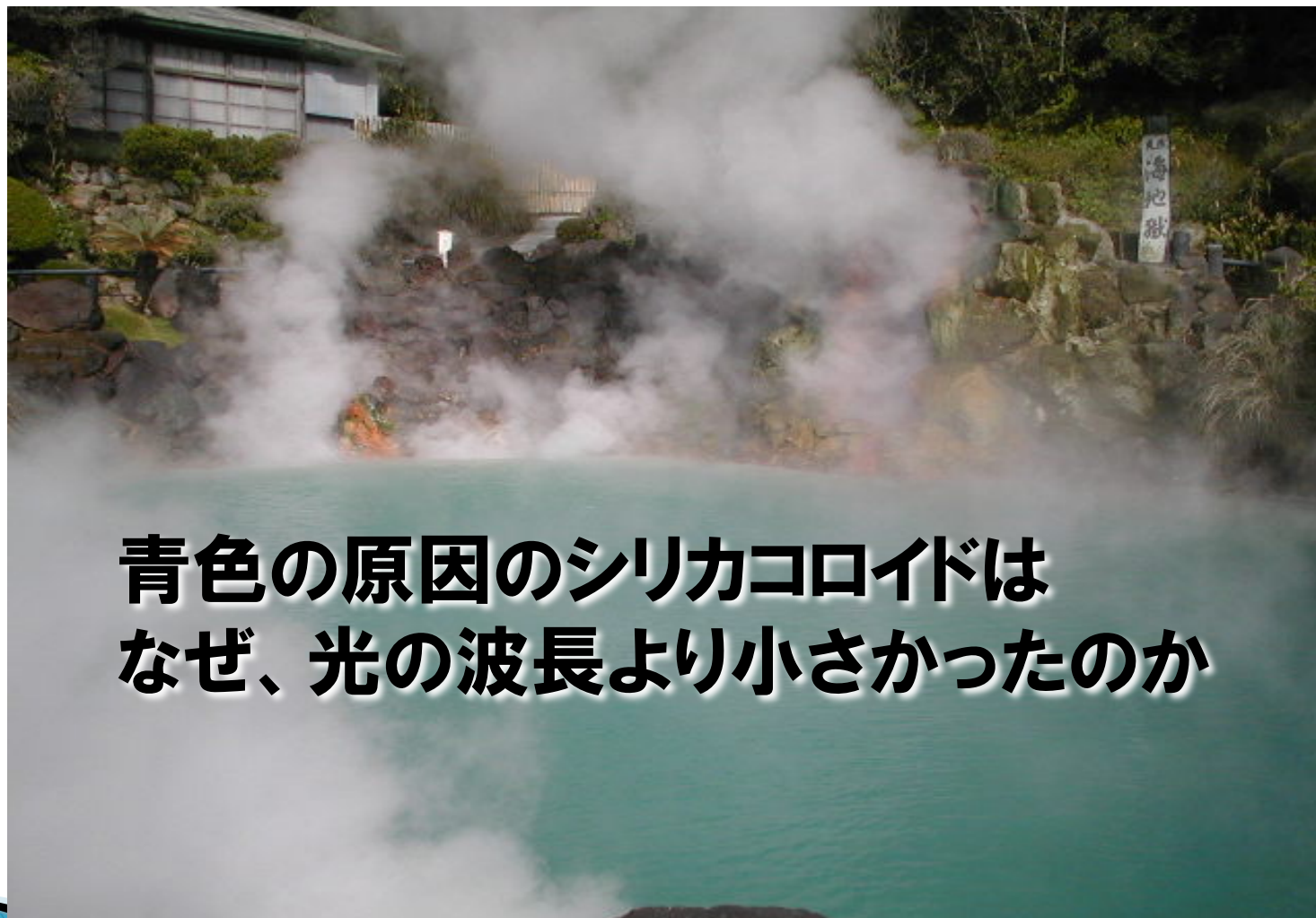
凝集し固まると、インクジェット等では噴射できなくなり、色ムラにつながる

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



# 「別府・海地獄」に、戻ろう！



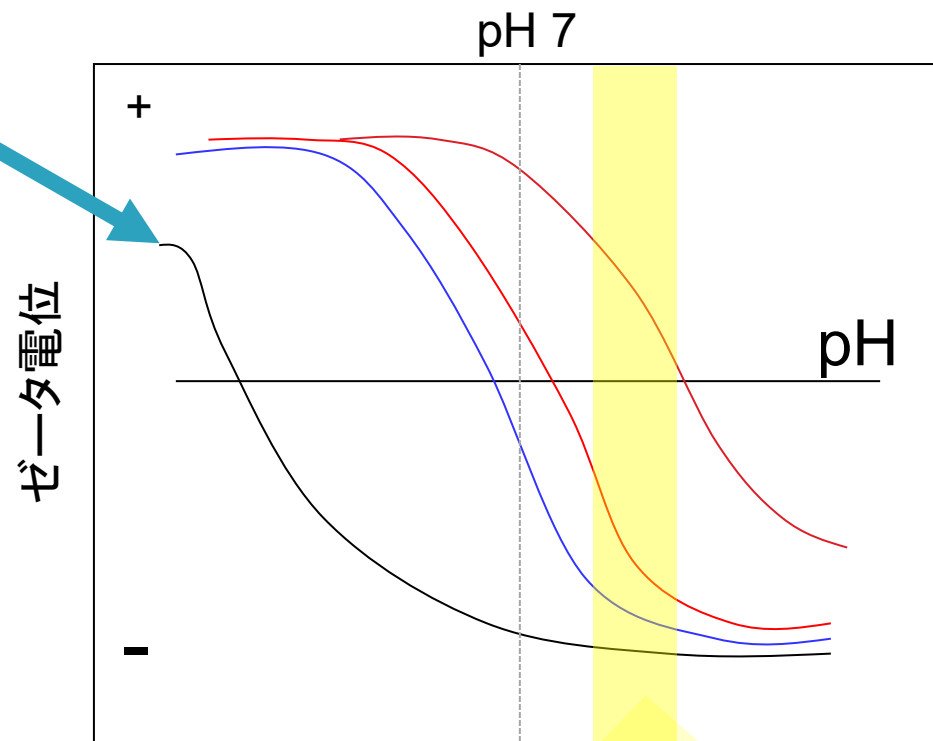
**青色の原因のシリカコロイドは  
なぜ、光の波長より小さかったのか**

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

- ▶  $\text{SiO}_2$  2~3
- ▶  $\text{TiO}_2$  6~8
- ▶  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  6~8
- ▶  $\text{ZrO}_2$  7~9
- ▶  $\text{Al}_2\text{O}_3$  7~9
- ▶  $\text{MgO}$  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。



# 身の回りのコロイドを見てみよう！

- ▶ コロイドの分散と凝集に注目しよう！
- ▶ 「分散」って、何だろうか？
- ▶ 「凝集」って、何だろうか？



- ▶ 「凝集」産物の代表例は**豆腐**だ！

# 嬉野名物！温泉湯どうふ

70





# 嬉野温泉豆腐の秘密

71

## □ 嬉野温泉と豆腐の関係

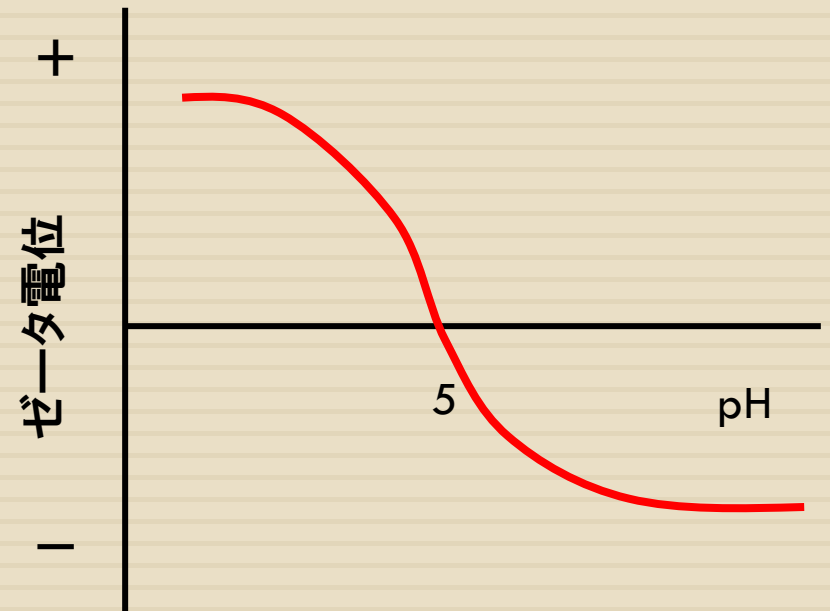


**嬉野温泉水で湯豆腐が溶ける！  
なぜだ・・・??**

# 豆腐

72

- 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

73

- 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

74

- 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

75

- 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。



2021/5/11

# 生活の中のコロイド

76

## □ 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



2021/5/11



# さぬきうどん北東製粉の説明

77

## 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。

# 身の回りのコロイドを見てみよう！

- ▶ コロイドの分散と凝集に注目しよう！
- ▶ 「分散」って、何だろうか？
- ▶ 「凝集」って、何だろうか？



- ▶ 次は**ウイスキー**
- ▶ 蒸留したものだからコロイドではないはず！
- ▶ でも散乱する！なぜだ！



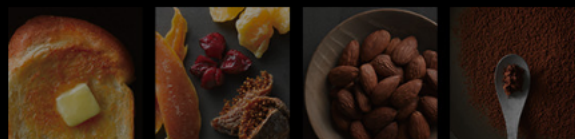
## 山崎25年

複雑かつ重厚、円熟の深い余韻。

酒齢25年を超える長期熟成シェリー樽原酒を厳選。丁寧にヴァッティングしたスーパープレミアムウイスキー。年間生産本数千数百本の限定品です。

### テイスティングノート

シェリー樽熟成由来の甘美な芳香が馥郁と立ちのぼる。年月を誇る長期熟成原酒の甘味と苦みが織り成す複雑で重厚な香味。陶然とした余韻は長く、深い。



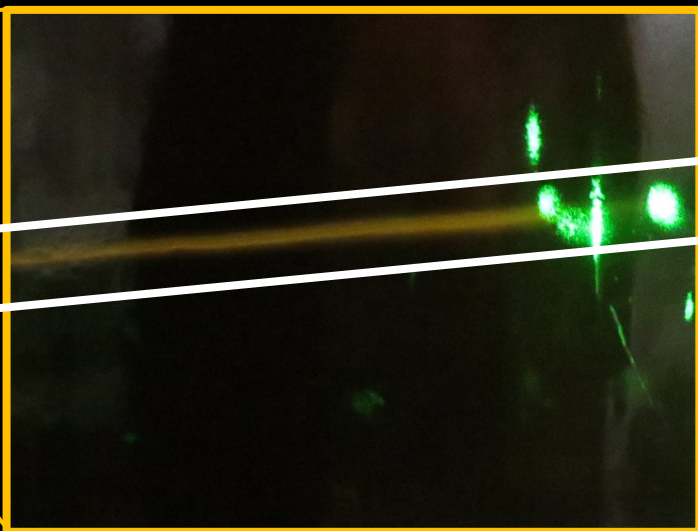
色	濃い赤褐色
香り	レーズン、イチゴジャム、ビターチョコレート
味	しっかりとした酸味、ほろ苦さ、厚み
フィニッシュ	ドライフルーツ、樽香、酸味、苦味、長く深い余韻

700ml・43度





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。

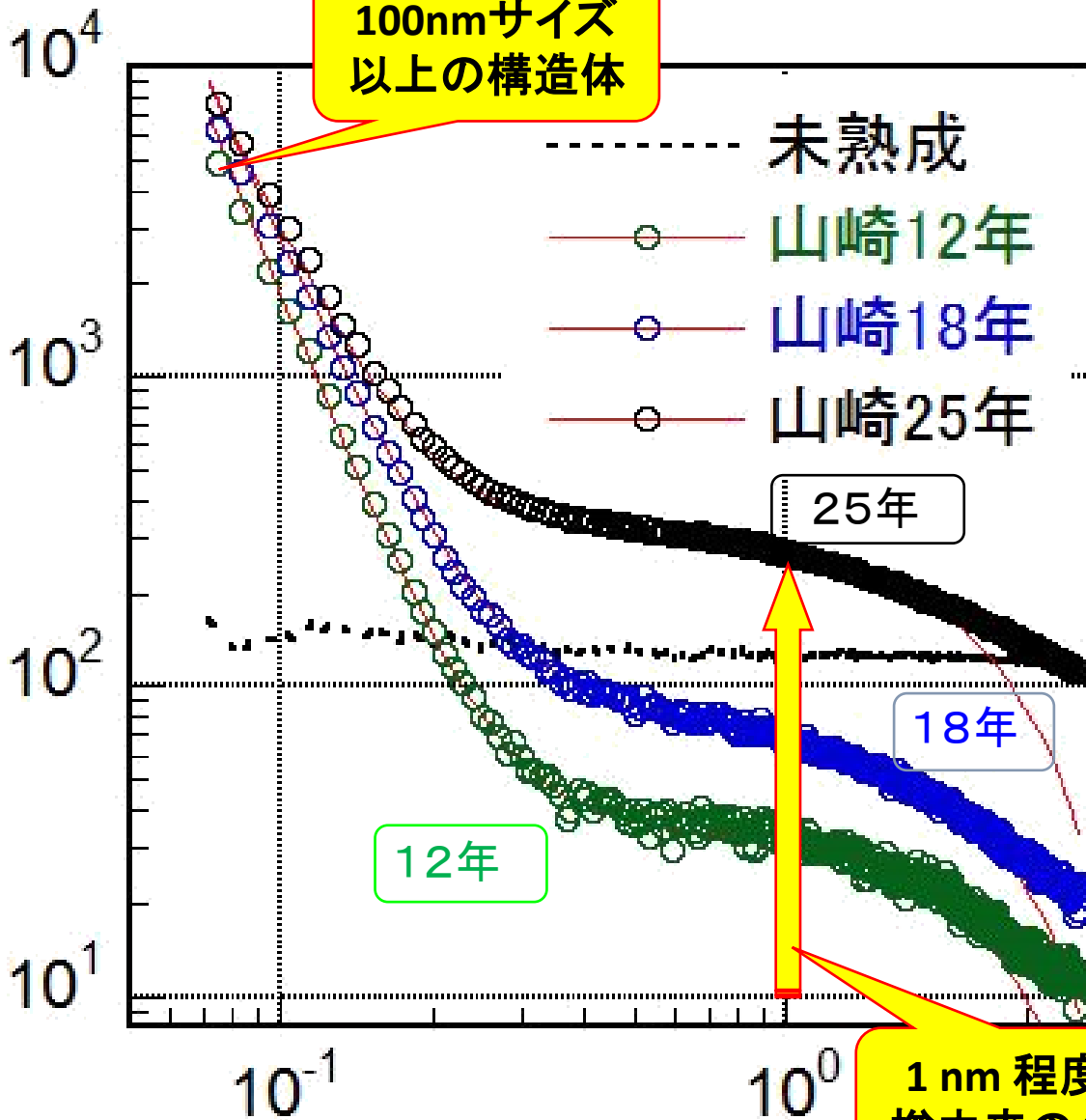
## それを，SPring-8で解明した



# Spring-8

小角X線散乱測定法(SAXS)

放射光の強度



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

小角散乱ベクトル  $q$  (nm<sup>-1</sup>)

## 熟成過程:

- ・年月経過⇒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

まろやかさの原因!

# ミセル形成:

低分子成分の一部

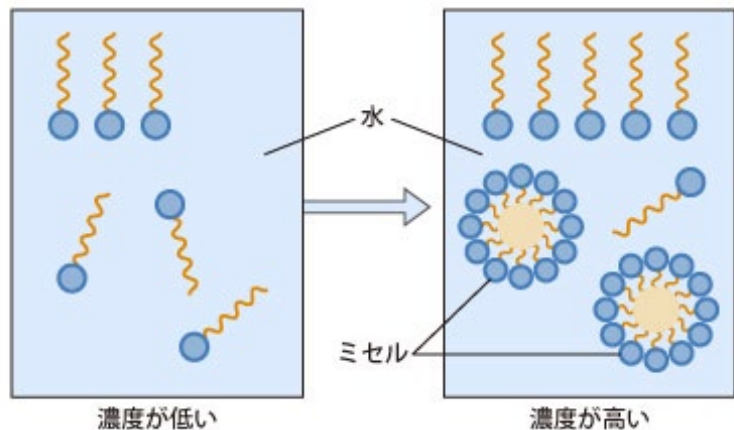
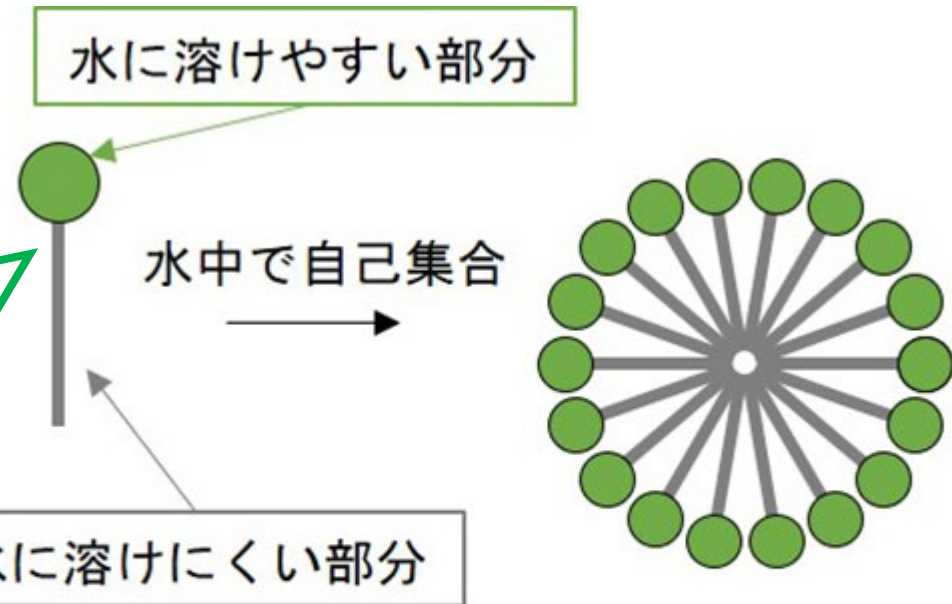
⇒疎水部を内側に、親水部を外側に配するミセルを形成, 100 nm 超えのサイズ

・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

2021/5/11中に油性成分が可溶化する (とりこむ)

身の回りのコロイドを見てみよう！

- ▶ コロイドの分散と凝集に注目しよう！
- ▶ 「分散」って、何だろうか？
- ▶ 「凝集」って、何だろうか？



- ▶ さあ「分散」と「凝集」の理論の世界へ！



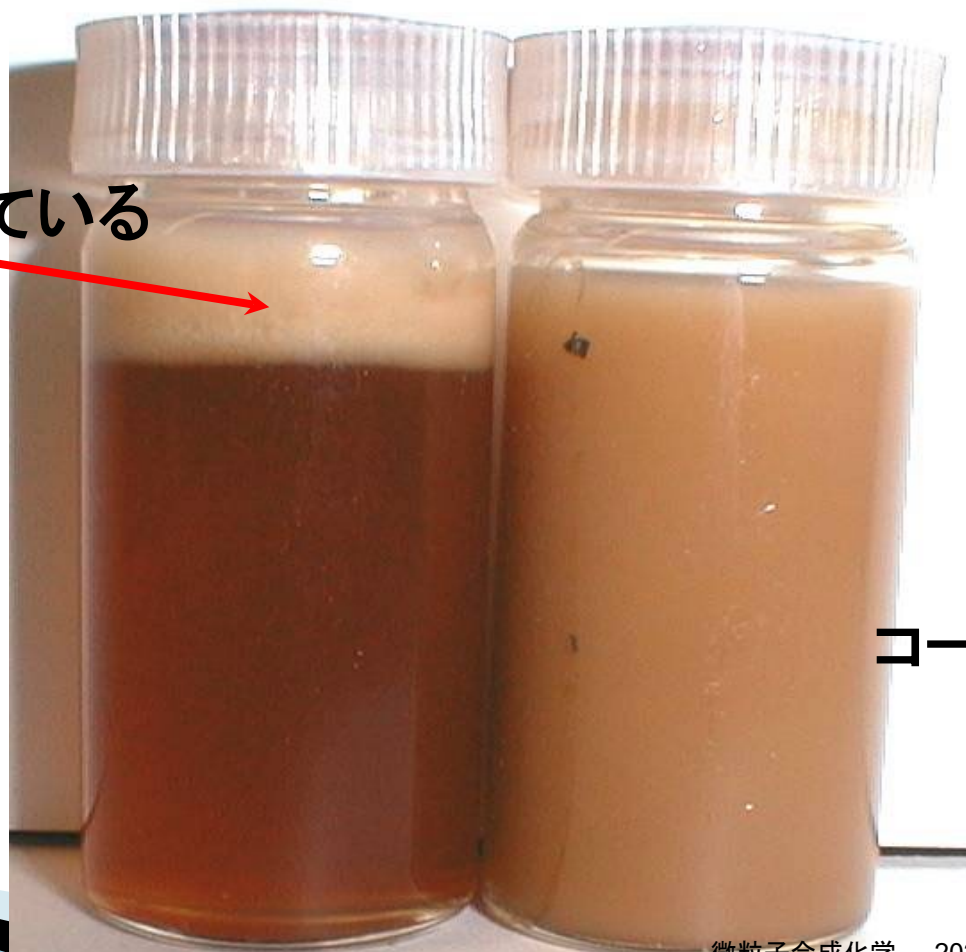
# 分散と凝集

# 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

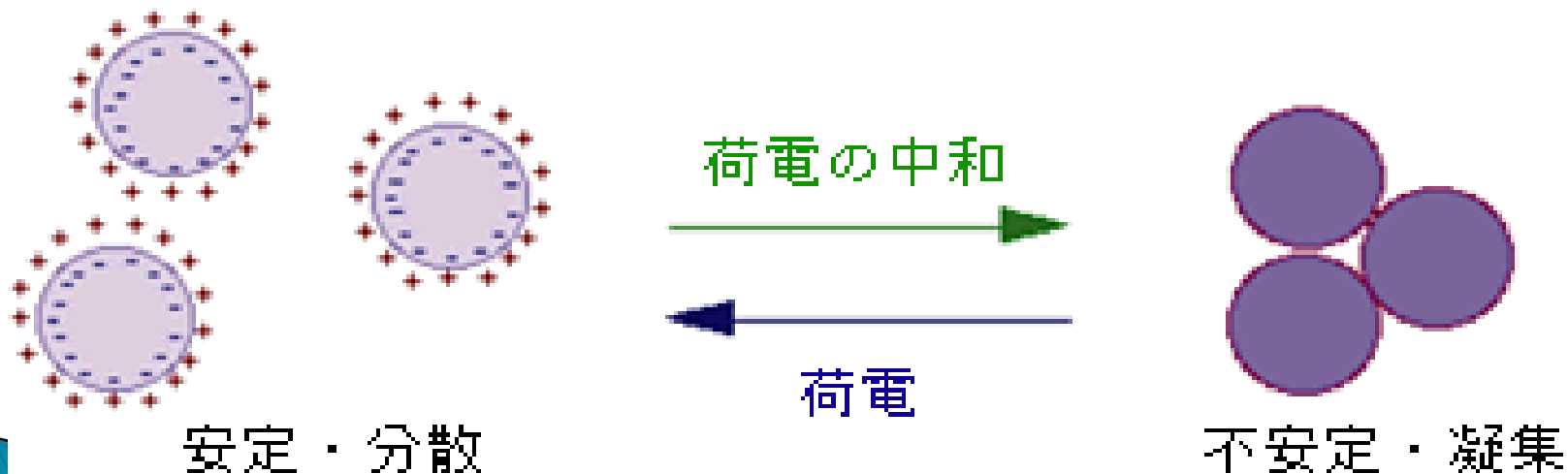
左側が、温泉水。右側は、温泉水に、KCl(塩化カリウム)を混ぜて、1 mol/l KCl溶液としたもの  
2～3時間で完全に凝集体となって沈殿  
右側の底にこずんでいるのが、そのシリカコロイド凝集体





# 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）

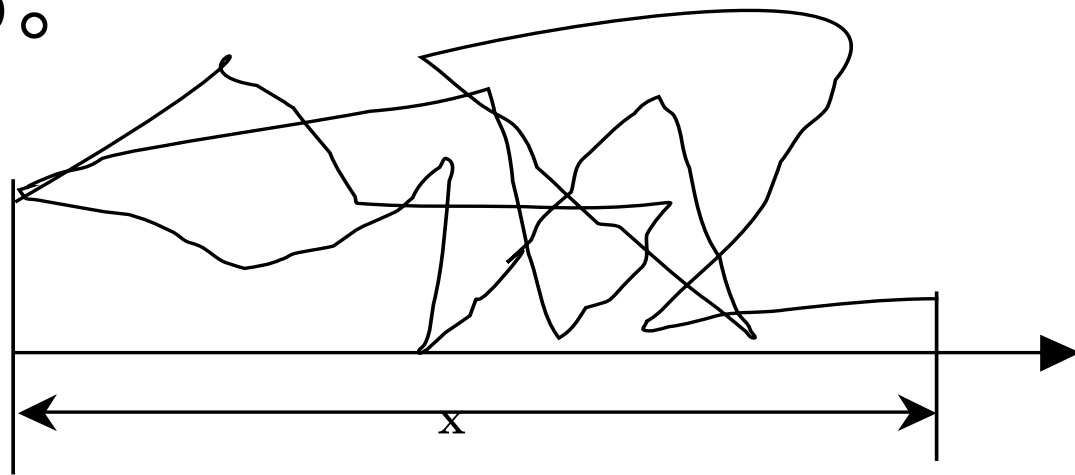
- ▶ 分散するためには
  - 平衡的に分散条件にあること
  - 速度論的に分散条件にあること



- 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、 $\eta$ 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

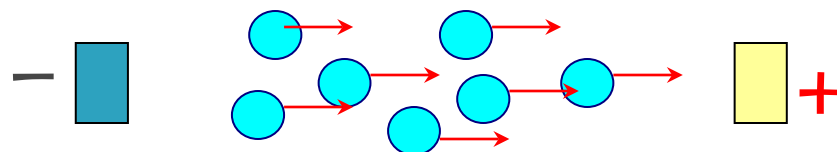
# 静電的反発力とは

- ▶ 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



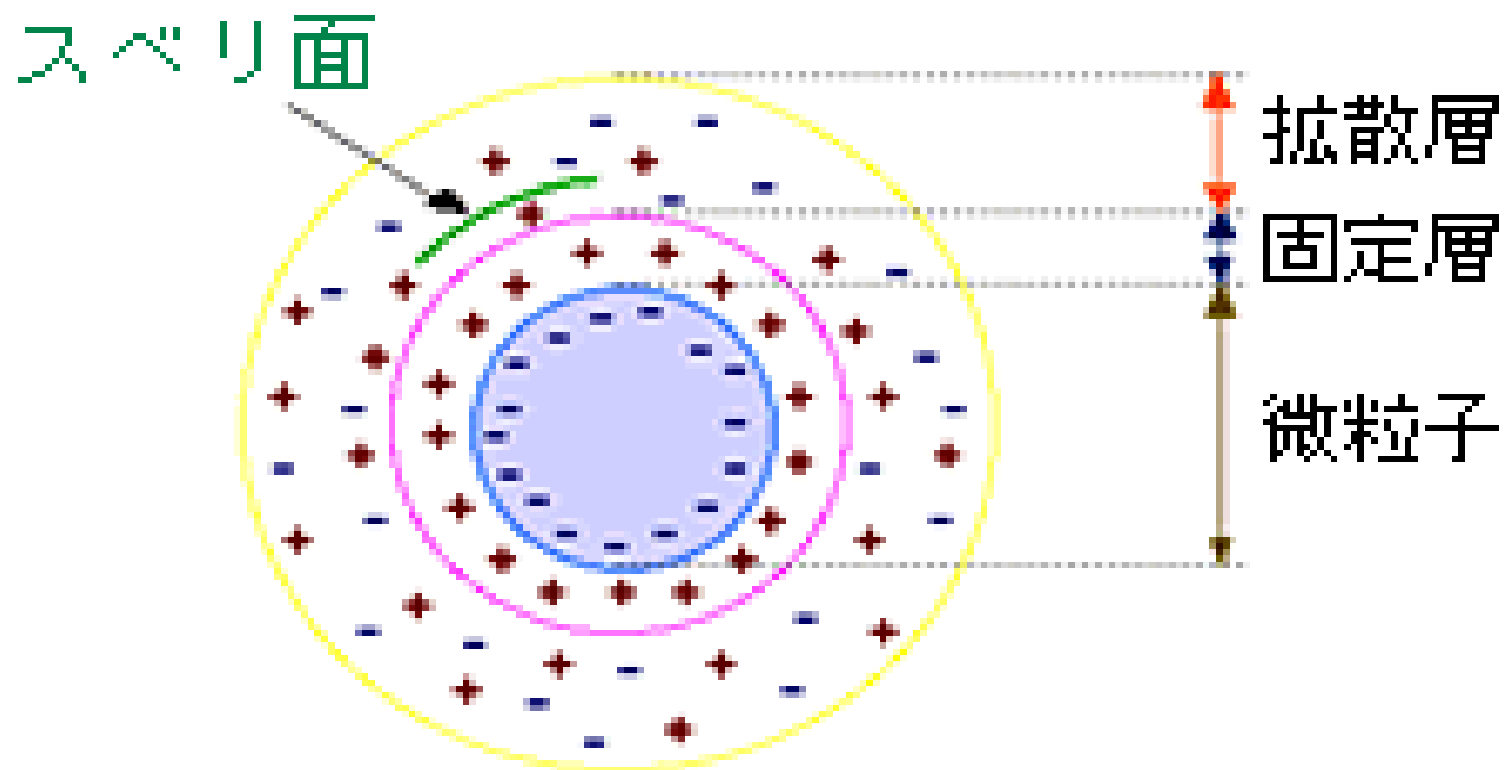
# 電気泳動

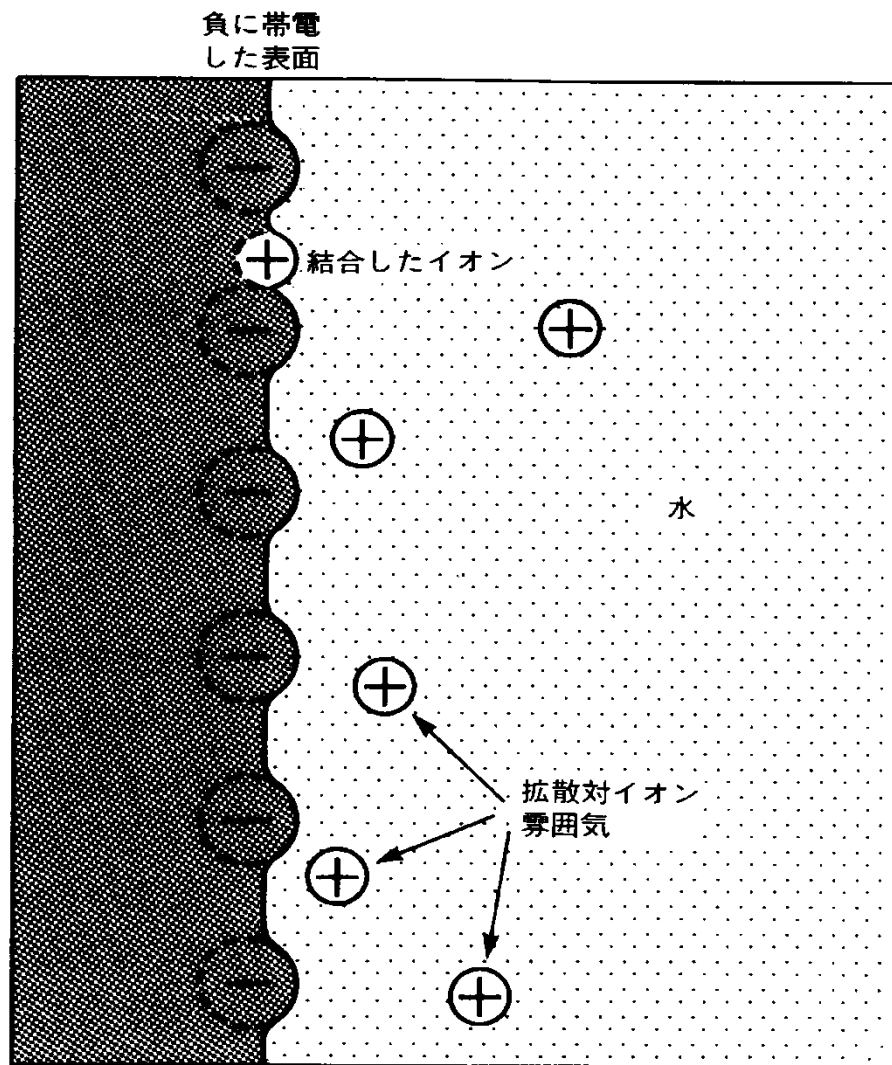
- ▶ 電気泳動というのは、電気を帯びた分子（イオン）が、電圧によって動く現象のこと



- ▶ 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)

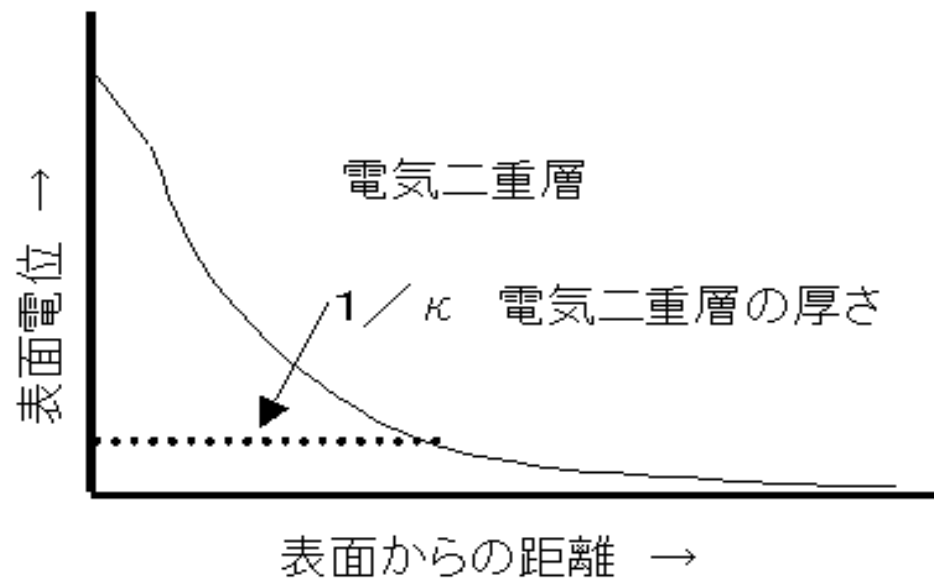


図 表面に結合したイオンは、固く結びついているのではなく、溶液中の別のイオンと入れ替わることができる。表面上に存在する寿命は  $10^{-9}$  s のように短い場合もあれば、何時間もの長さの場合もある。

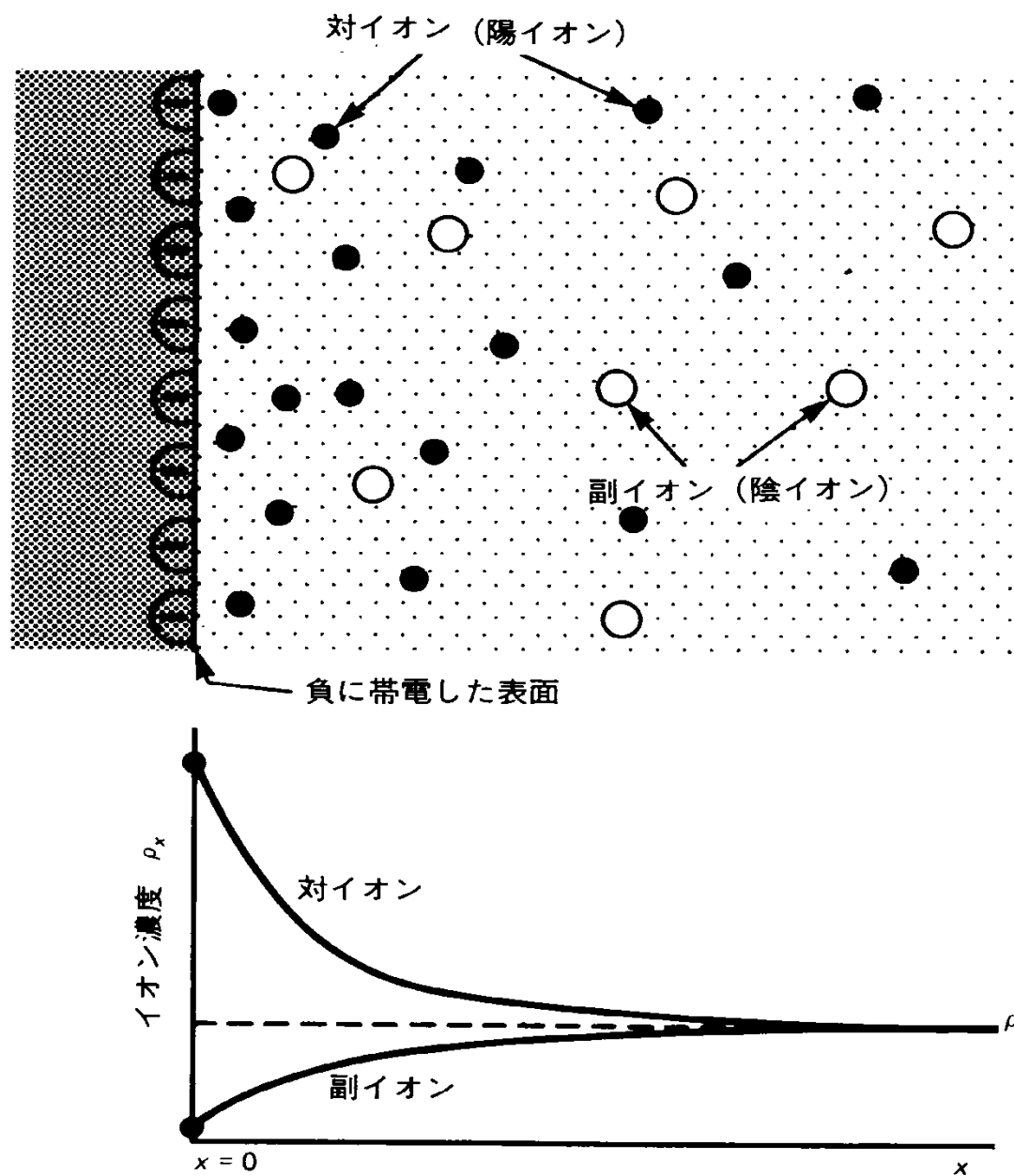


図 帯電表面近くでは、対イオン（表面電荷と逆符号の電荷）が蓄積し、一方副イオンは不足する。下のグラフは1-1電解質の場合である。ここで、 $\rho_\infty$ はバルク濃度である。



### 3. 分散凝集の理論と分散安定性評価

2021/5/11

粒子の分散、凝集挙動の本質とは

## 分子間力

### ファンデルワールスカ

どの分子間にもはたらく引力 (分子量が大きいほど大きくなる)

(分子の融点・沸点は分子量に比例して高くなる)

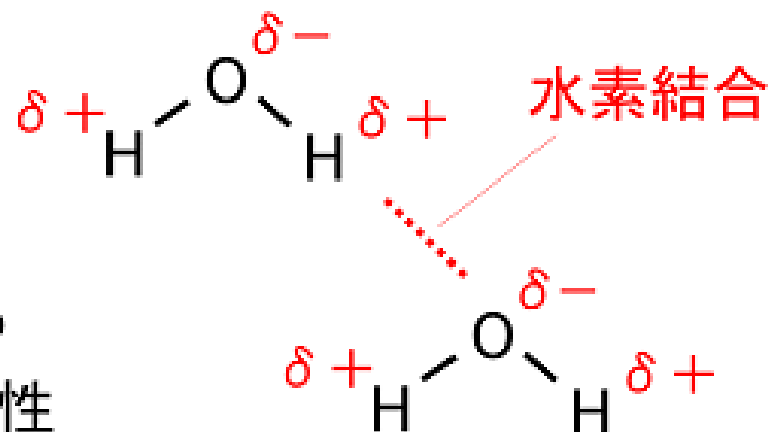
### 弱い静電気力

極性分子間ではたらく

### 水素結合

$\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{NH}_3$ などで見られる

( $\text{O}-\text{H}$ ,  $\text{F}-\text{H}$ ,  $\text{N}-\text{H}$  は特に極性が大きいいため生じる)



ヨハネス・ディーデリク・ファン・デル・ワールス  
(Johannes Diderik van der Waals, 1837年11月23日 - 1923年3月8日)  
は、オランダの物理学者。  
分子の大きさと分子間力を  
考慮した気体の状態方程式  
を発見し、1910年にオ  
ランダ人として3人目の  
ノーベル物理学賞を受賞  
した。



# van der Waals力

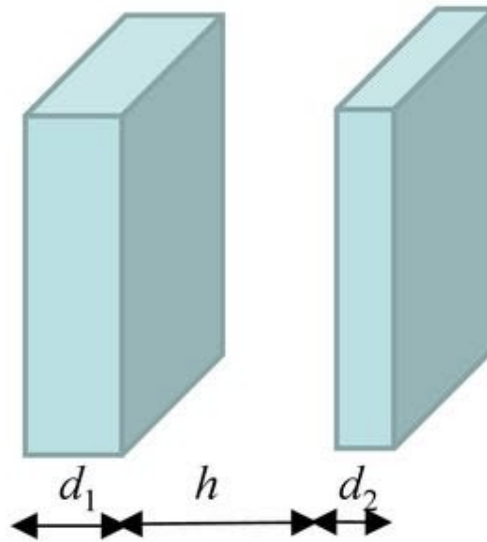
- ▶ ファンデルワールス力は電氣的に中性である分子と分子の間に働く電磁氣的な相互作用力のことで、分子や原子が接近すると分子と原子は瞬間的に分極して引力が発生する。この力をファンデルワールス力と呼ぶ。
- ▶ 分子や原子がある距離よりさらに近づくと強い反発力となる。だいたい0.2nmくらいが最小の表面間距離といわれている。
- ▶ また、粒子と粒子、粒子と壁面などマクロな二物体がごく接近したときにも分子や原子のときと同じように生じる。



# van der Waals力の特徴

- イオン結合や共有結合に比べてかなり小さな力である。
- 水中では空気中よりもはたらく力が小さくなる。
- 接触部分に水分が吸着した場合，ファンデルワールス力は減少する。
- 表面粗さに反比例して小さくなる。
- 周囲の環境に作用されず，どんなときでもファンデルワールス力は存在する。

## 平板間van der Waals相互作用エネルギー



$$V(h) = -\frac{A_{12}}{12\pi} \left[ \frac{1}{h^2} - \frac{1}{(h+d_1)^2} - \frac{1}{(h+d_2)^2} + \frac{1}{(h+d_1+d_2)^2} \right] \text{ (単位面積当たり)}$$

$$A_{12} = \pi^2 C_{12} N_1 N_2 = \pi^2 (C_1 C_2)^{1/2} N_1 N_2 = (A_1 A_2)^{1/2} \text{ は}$$

異種の物質1と2の相互作用に対する**Hamaker定数**

( $A_i$  = 物質 $i$  ( $i = 1, 2$ ) 同士の相互作用に対するHamaker定数)

微粒子合成化学

粒子間のvan der Waals力

$$V_{vdw} = -\frac{A}{6} \left\{ \frac{2}{s^2 - 4} + \frac{2}{s^2} + \ln \left( \frac{s^2 - 4}{s^2} \right) \right\}$$

$h$ が $a$ に比べて著しく小さい場合

$$S=2a+h$$

ポテンシャルエネルギーは

$$V_{vdw} = -\frac{Aa}{12h}$$

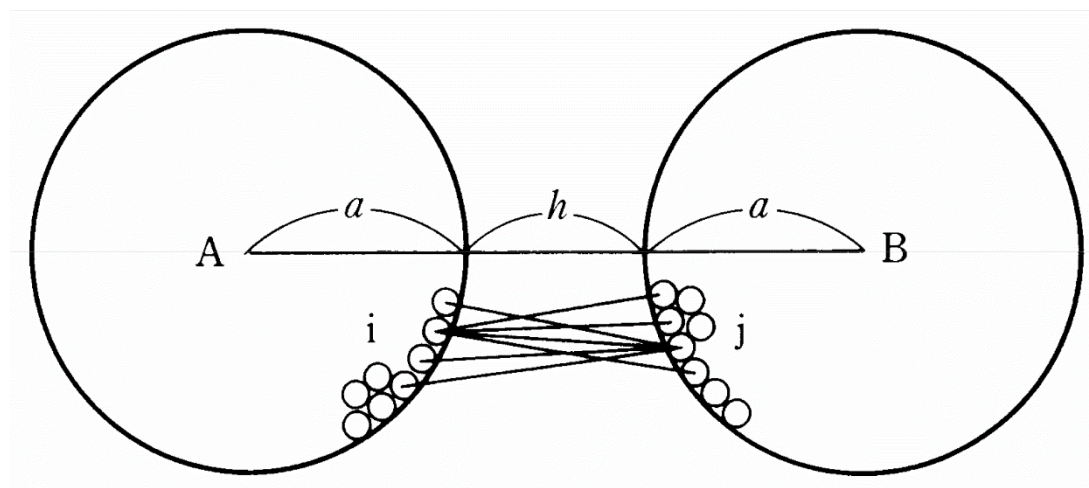
A : Hamaker定数

異なる径の粒子の場合

$$V_{vdw} = -\frac{Aa_1a_2}{6h(a_1 + a_2)}$$

平面間では

$$V_{vdw} = -\frac{A}{12\pi h^2}$$



# Hamaker constant

---

From Wikipedia, the free encyclopedia

The **Hamaker constant**  $A$  can be defined for a Van der Waals (VdW) body–body interaction:

$$A = \pi^2 \times C \times \rho_1 \times \rho_2,$$

where  $\rho_1$  and  $\rho_2$  are the [number densities](#) of the two interacting kinds of particles, and  $C$  is the coefficient in the particle–particle pair interaction.<sup>[1][2]</sup> It is named after [H. C. Hamaker](#).

The Hamaker constant provides the means to determine the interaction parameter  $C$  from the Van der Waals pair potential,  $w(r) = -C/r^6$ .

Hamaker's method and the associated Hamaker constant ignores the influence of an intervening medium between the two particles of interaction. In the 1950s [Lifshitz](#) developed a description of the VdW energy but with consideration of the dielectric properties of this intervening medium (often a continuous phase).

The [Van der Waals forces](#) are effective only up to several hundred [angstroms](#). When the interactions are too far apart, the dispersion potential decays faster than  $1/r^6$ ; this is called the [retarded](#) regime, and the result is a [Casimir–Polder force](#).



## ハーマーカー定数(はーまーかーていすう) | Hamaker constant

コロイド粒子間の相互作用ポテンシャル曲線を描くとき、Stern 電位  $\phi$  と Hamaker 定数  $A$  の値が必要である。 $\phi$  は実験的にもとめられるゼータ電位と近似的に等しいとおける。 $A$  の値は理論と実験の両面から導くことができる。Hamaker の微視的理論によると真空中でのある物質の Hamaker 定数  $A$  は London 定数  $\Lambda$  と次式で関係づけられる。

$$A = \pi^2 q^2 \Lambda$$

ここで  $q$  はコロイド粒子の単位体積中の分子数を示す。媒質液(3)中に分散したコロイド粒子(1)の Hamaker 定数( $A_{11/3}$ )は次式で表される。

$$A_{11/3} = (\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}})^2$$

ここで  $A_{11}$  および  $A_{33}$  はコロイド粒子および媒質液体の真空なかの Hamaker 定数である。 $A$  の値を実験的に求める方法には物体間の引力を直接もとめる方法、臨界凝集濃度の値から  $A$  を計算する方法、表{界}面張力のそくていから求める方法などがある。

(古澤)

# ゼータ電位 と ナノ粒子合成

- ▶ 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
- ▶ 粒子合成では、絶対に凝集させないようにしないといけない
- ▶ 自然に学ぶナノ粒子合成方法の開発が必要
  - ビールの泡が良い例となる？

# 図1 ゼータ電位

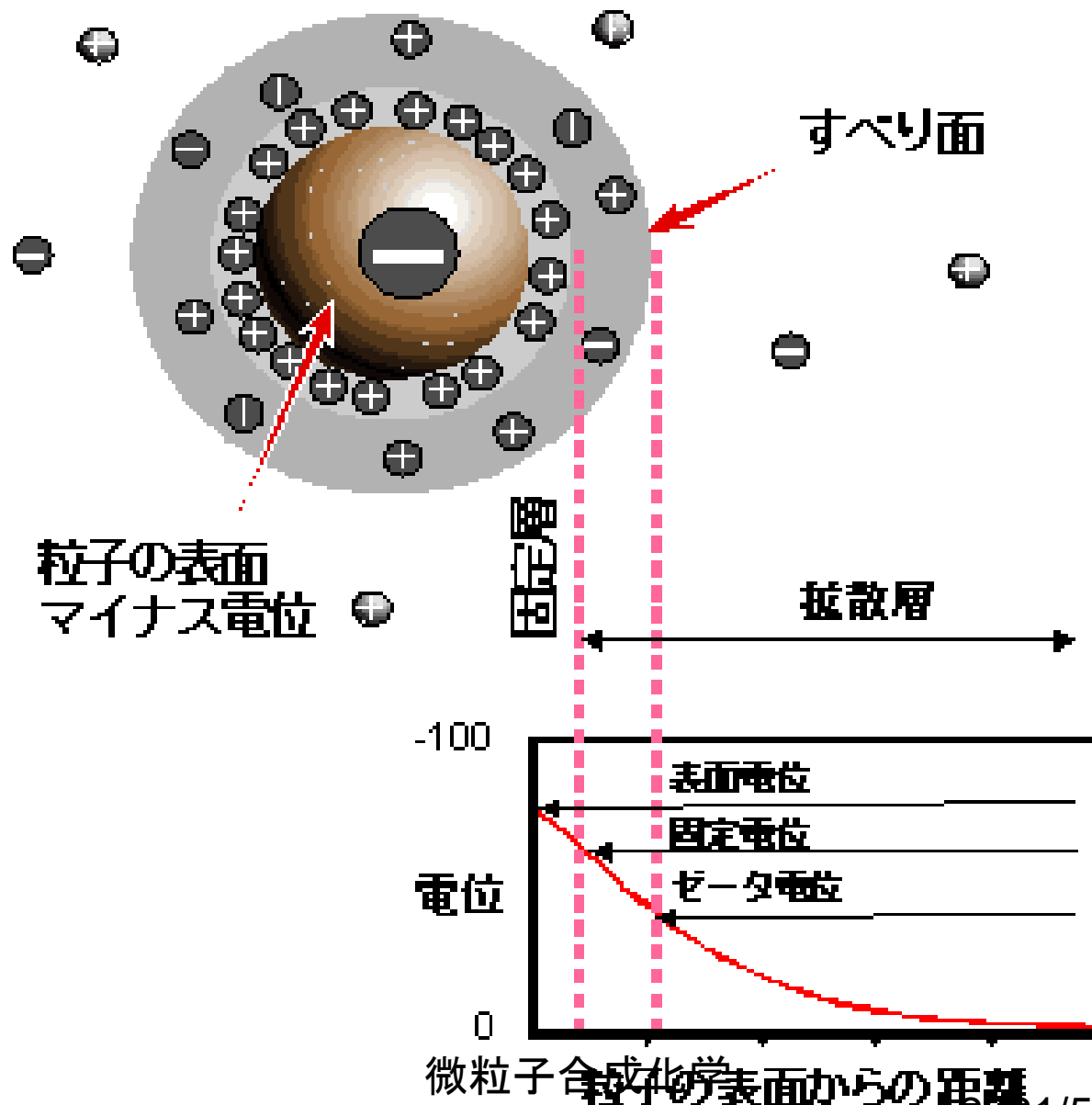


図2 ゼータ電位とすべり面

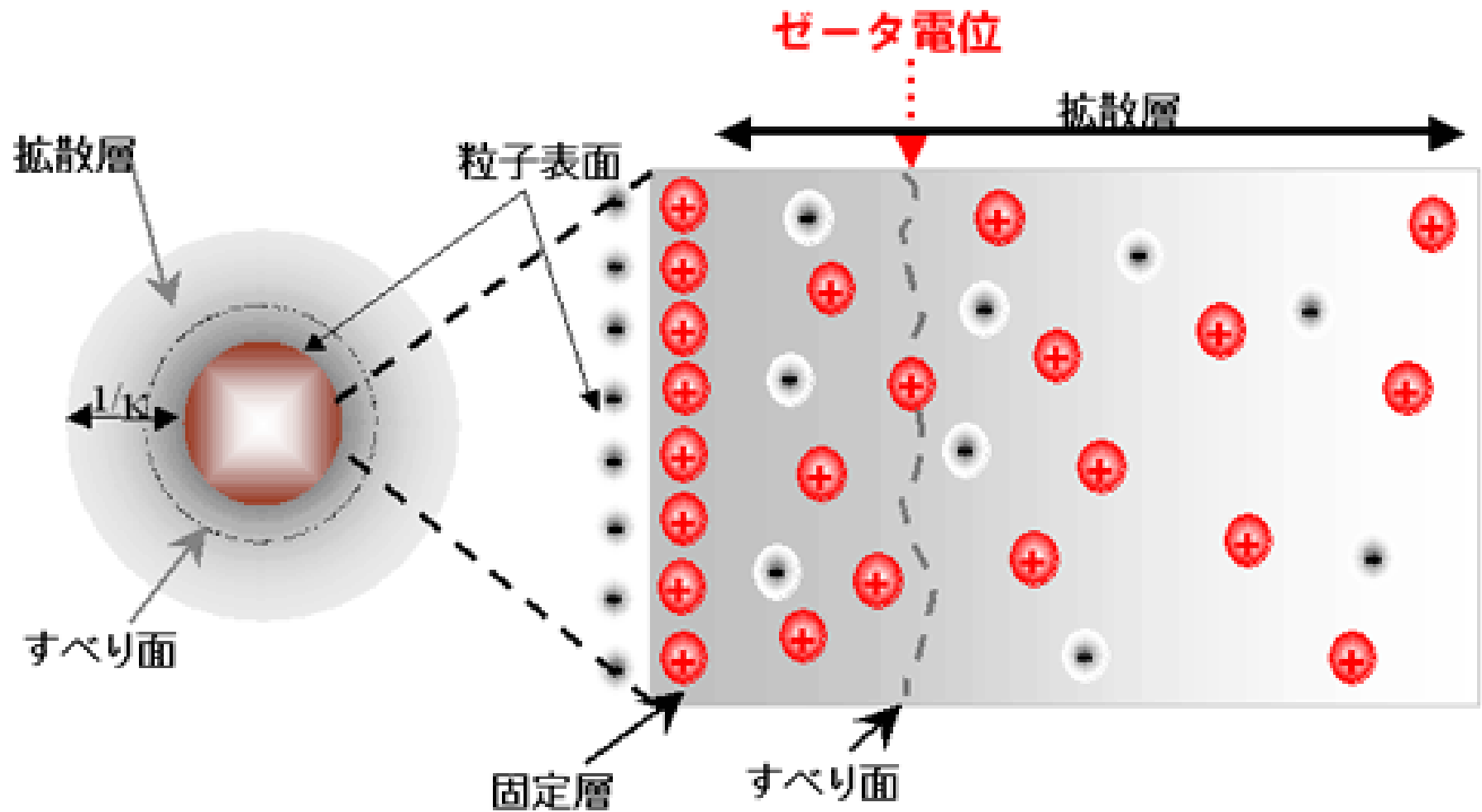
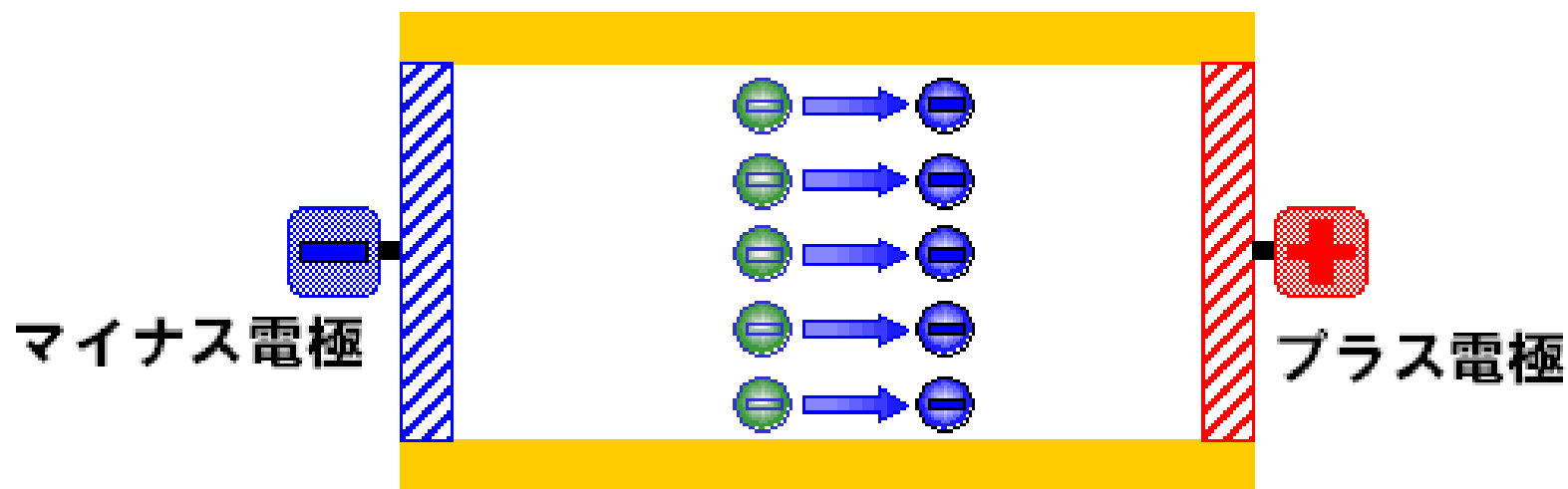
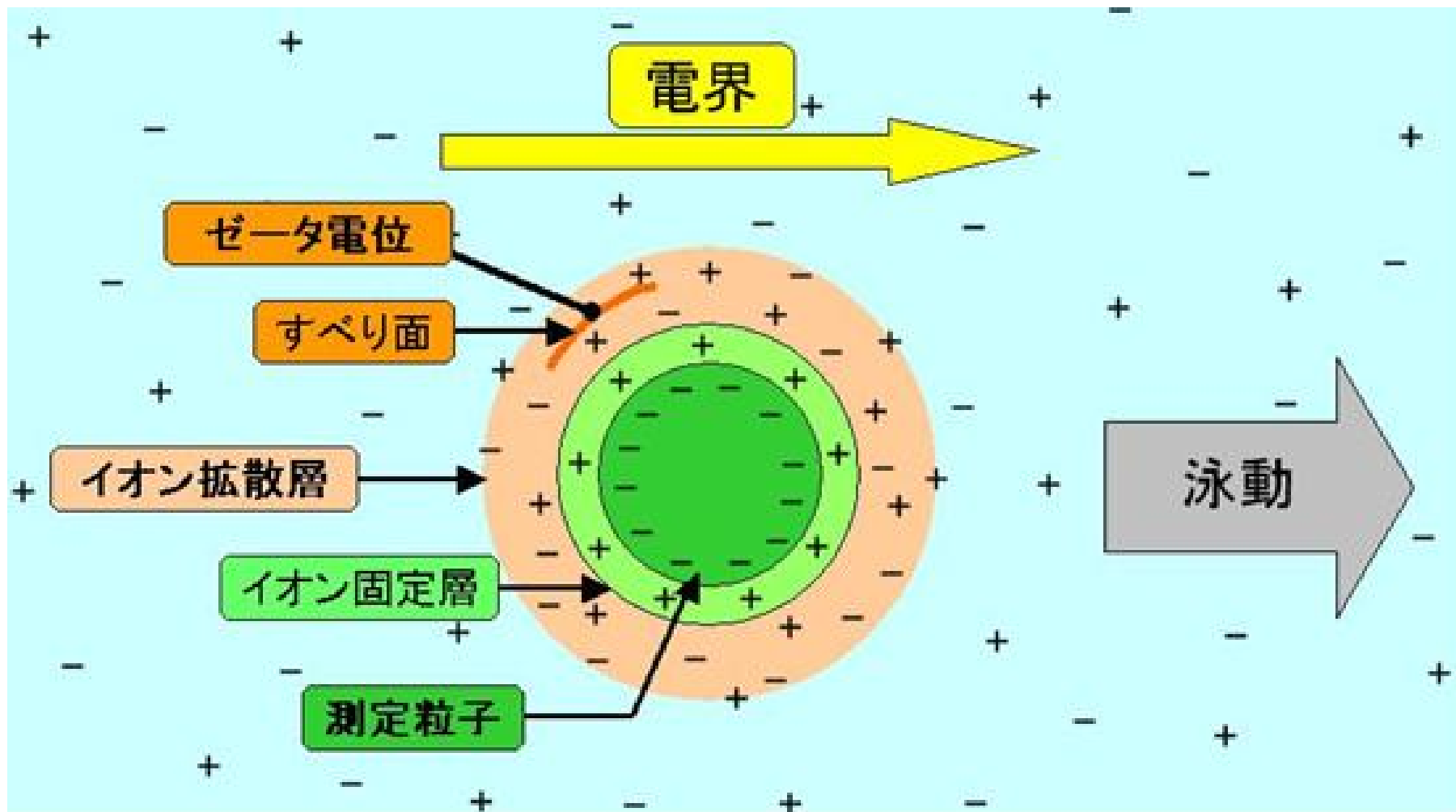




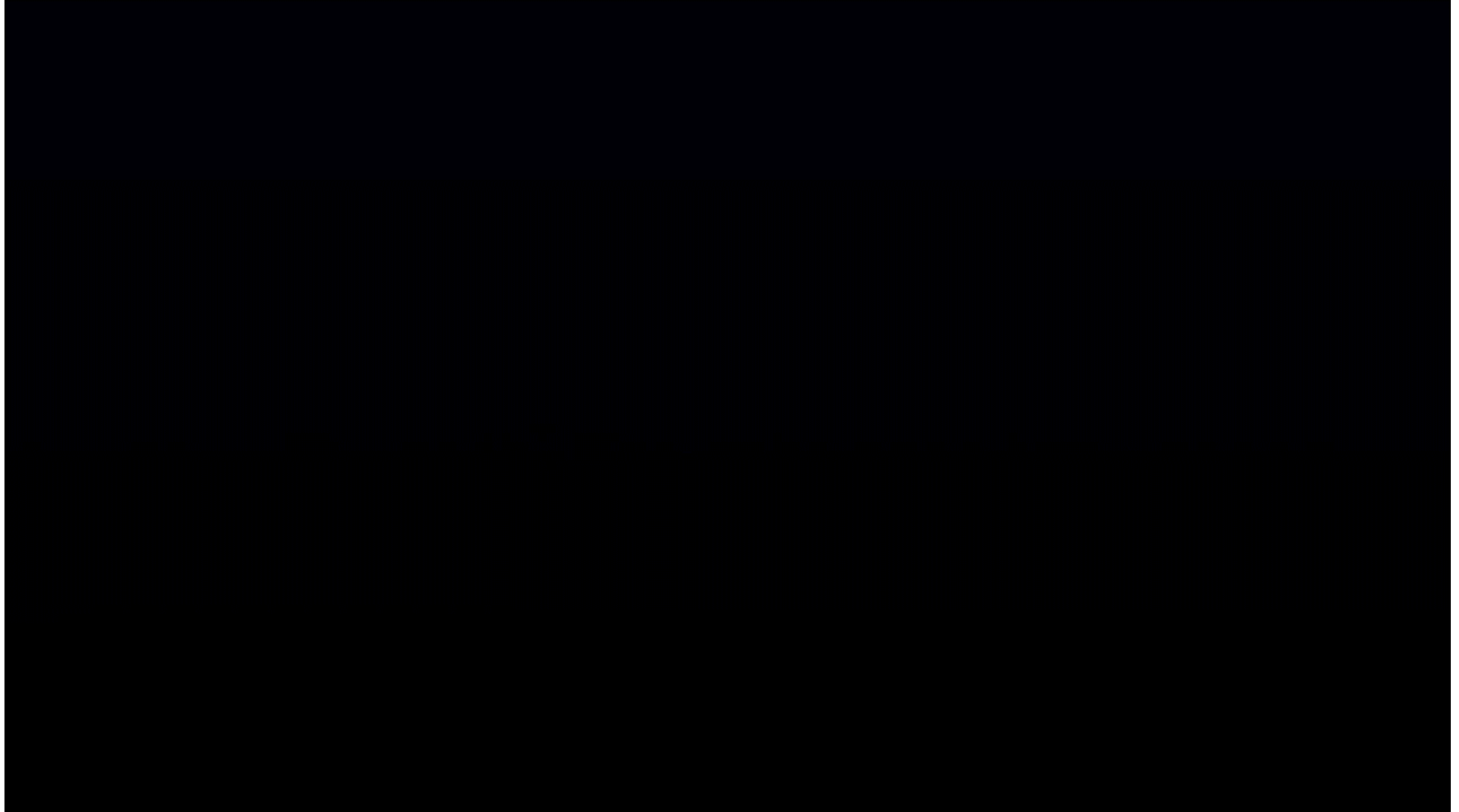
図6 電気泳動



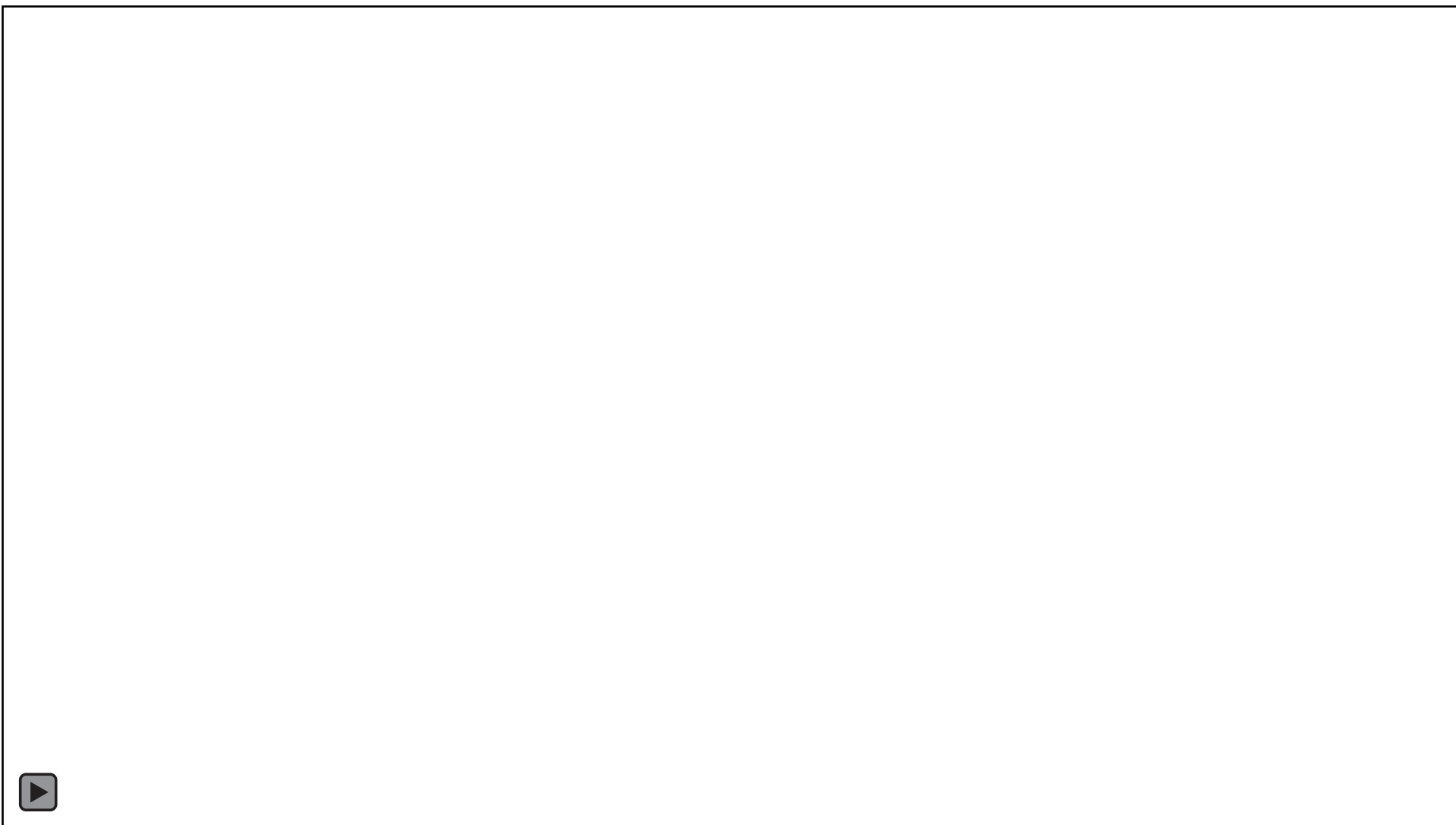
同一のマイナスの荷電を持った粒子がプラス極へ移動している(理想系)



# 5 $\mu$ mPMMA マイクロ粒子の電気泳動



# ゼータ電位の異なる粒子の混在





# ブラウン運動

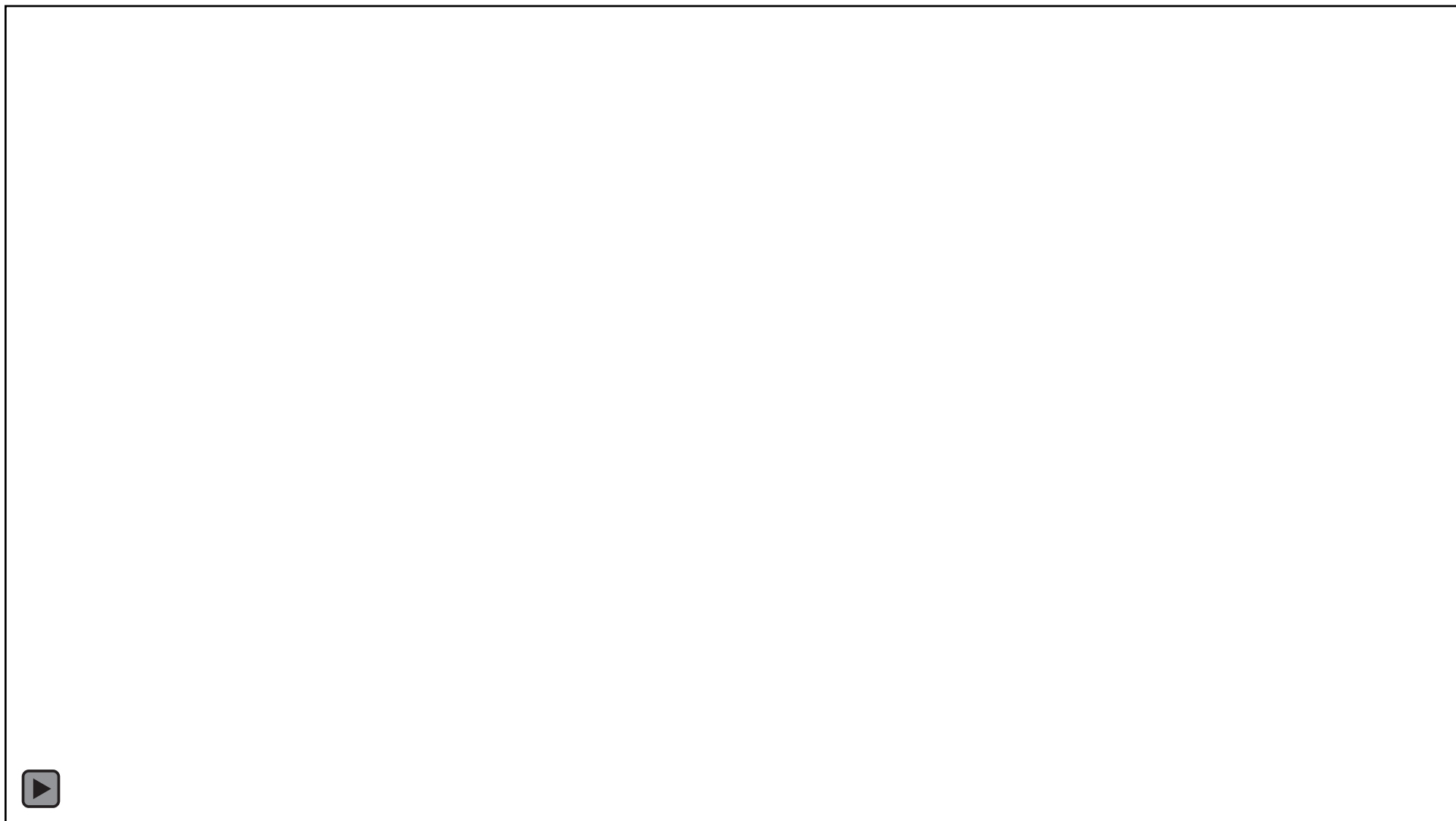
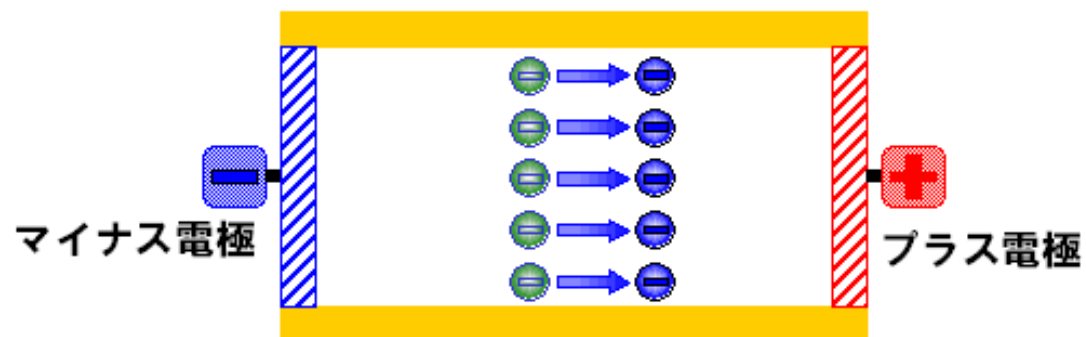


図6 電気泳動



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)

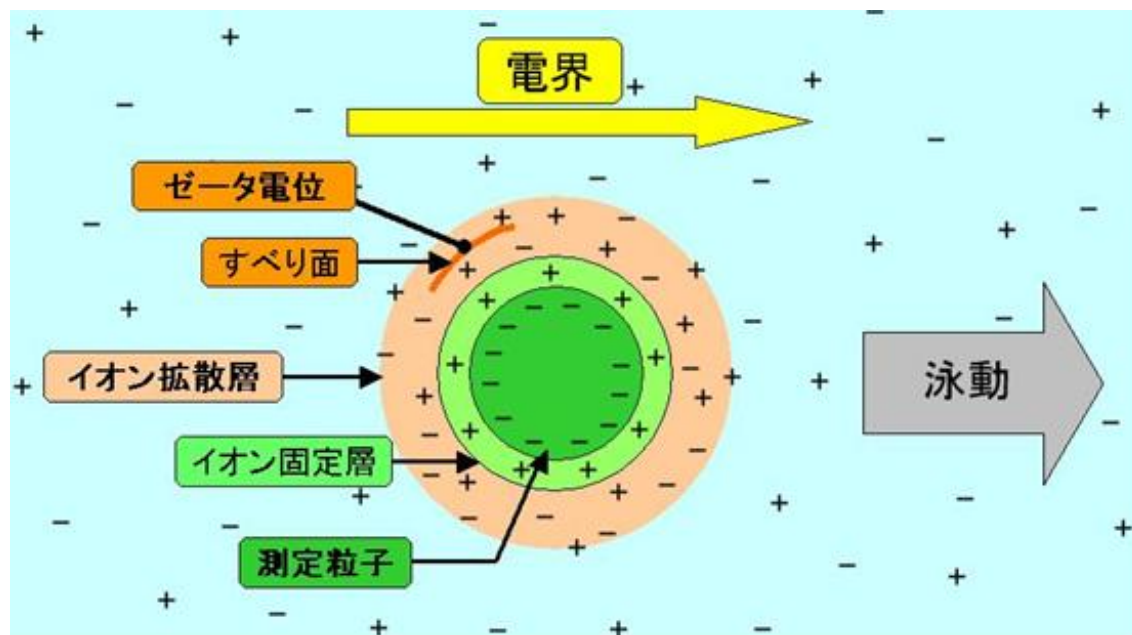


図4 ゼータ電位とpH

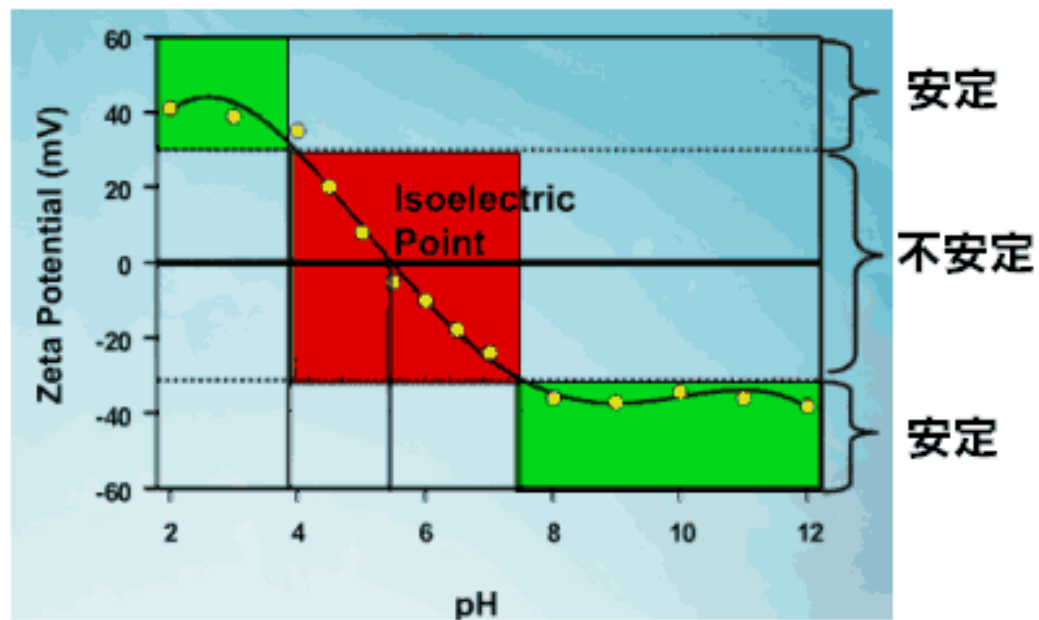
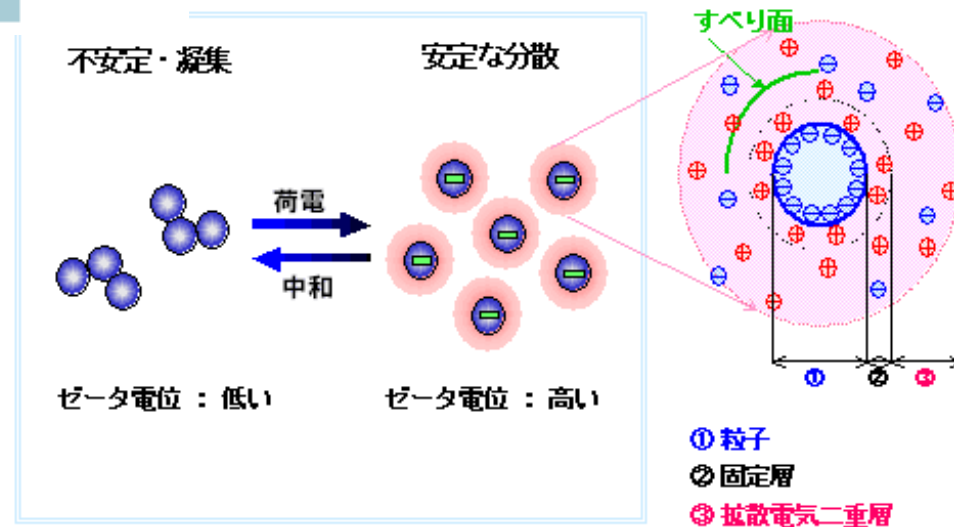


図3 ゼータ電位と分散



## 界面動電現象とは

液相中にある物質の相界面には、いわゆる電気二重層(Electric double layer)が形成されます。電気二重層はコンデンサーのように二枚の符号の異なる電気の層で近似的に表現されます。しかし、片方の層は拡散的に可動な性質を持っているため、外部から力学的な刺激を受け場合、片方の層だけが変形する性質を持っています。この性質のため、電気二重層の運動には常に電氣的な歪が伴います。この電氣的歪みによって生じる現象が、界面動電現象(Electrokinetic Phenomena)です。

一般のコロイド界面現象と同様、界面動電現象もバイオテクノロジー、ナノテクノロジー、環境科学と基礎的科学的視点から考えるうえでの重要な要素です。界面動電現象の発見は今から200年以上も前に遡りますが、今日においてもいくつもの未解決の問題が残されています。

一般に界面動電現象としては以下のものが知られています。

電気泳動

電気浸透

流動電位

ゼータ電位

電気粘性効果

振動電位