

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。9：20まで。

1. 表面電位とは何だろうか。物理化学的現象を交えて、説明せよ。

分散と凝集は、それぞれ、粒子同士が反発する力＝静電的反発力と、分子間力＝London-van der Waals 力に支配されると考える。後者はいわば万有引力ともいえ、通常想定される力だが、前者はその力の源を実際にイメージしつつ考えねばならない。

一方、溶液に電場をかけると、粒子が動く、電気泳動現象が観察される。これは、金属、半導体、絶縁体を問わず、どんな組成・構造の粒子でも観察されることから、粒子表面の電荷によるものと理解されている。気泡が液中に存在する場合にもこの電荷が存在することがわかっている。

通常、気泡に電荷があるとは思えないが、この表面電荷は、気泡に優先的に吸着した水酸化物イオンによるものであろうと考えられ、また金属酸化物微粒子が液中で電荷を帯びるのは、表面の $-O-H$ の、 $O-H$ 間の解離によるものと考えられている。

つまり、違うもの同士が接している、界面ならでの現象と見られる。

結局、表面電荷は、界面における、界面エネルギーが実際に目に見える形であらわれたものと考えて良い。

逆に言えば、表面電荷がないということは、界面エネルギーがゼロに等しいということになる。

表面電位は、表面電荷を電位差で考えることのできるもので、電位差で界面のエネルギーを考えると考えやすいからである。

一方、同じ電荷を帯びた粒子同士は、電気的な反発を起こすことは用意に予想できる。従って、静電的反発力はこの表面電荷の重なりを嫌う粒子同士の、電気的な反発であるということがわかる。

もし、この反発力に分子間力による引力が勝つと、凝集し、負けると分散する、と考えると、考えやすい。

これが、分散・凝集の考え方である。

この考えは平衡系でのみ成り立つ。速度論はとりあえず考えていない。

結局、分散は静電的反発力で、凝集は van der Waals 力でのみ起こり、両者は互いに独立である。これが前提となる。

ここで、分散と凝集に関する議論を単純化しよう。

まず、1対問題である、という前提が必要である。つまり、1：1で考える、ということ。一つの粒子が一つの粒子と分散しあうのか、凝集するのか、ということ。

次に、凝集は、引力あるいは引き合うエネルギーであり、分散は、反発力あるいは反発し合うエネルギーである、と考える。

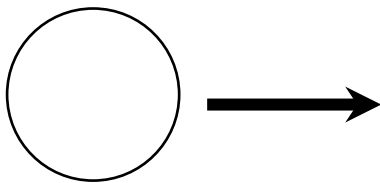
すると、1対の粒子は常に両者の合力あるいは、2つのエネルギーのトータルなエネルギーであると仮定すると、取り扱いが楽になる。

これは丁度、化学結合において、金属結合以外は、共有結合とイオン結合の間であって、共有結合性（あるいはイオン結合性）という尺度が用いられることと似ている。

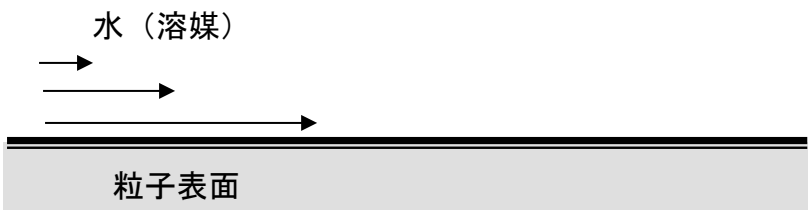
分散媒（水など）中の粒子に電場が与えられると、粒子は動く。これを電気泳動と呼ぶ。この場合粒子には電場による駆動力と、動くために粘性力という反発力がかかる。これが等分にかかったとき、粒子は等速運動する。これにより、粒子表面の電位を測定することができる。この電位を ζ 電位（ゼータ電位）と呼ぶが、これは種々の実験から、いわゆる表面電位とは異なることがわかっている。

さて、たとえ粒子が絶縁体でも泡でも電場をかけると動くから、粒子内部に依存するものではない。つまり、分散媒と粒子が接するところにある、界面エネルギーが現実には我々の見える形ででてきたものにとらえると考えやすい。つまり、表面の電位に依存していることは間違いない。ところが、その表面電位と ζ 電位が違うことは、水銀の実験などから確かめられている。

では、どう考えるべきか。



電場がかかると粒子は上の図のように動く。すると、動く粒子と、静止している水の間にはスリップ面が生じる。拡大してみると、こんな感じ。



つまり、粒子表面に近い水は粒子と一緒に動くが、離れていくと動かなくなる、というイメージである。これだと、表面よりも遠いところの電位を測定していることとなるが、それが ζ 電位である。

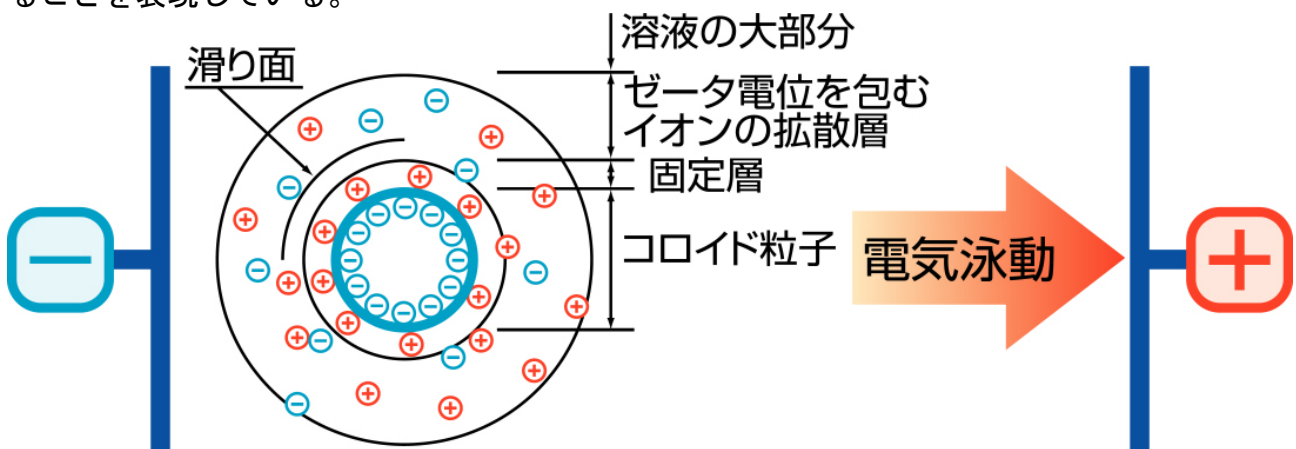
実際、水銀の実験から、表面電位よりも ζ 電位はかなり小さいことがわかっている。

が、我々が粒子の電位を測定することができるのは、この電気泳動に限られていて、表面電位の真の値を求めることはできないので、 ζ 電位を通して、表面の電位を推定するしか手はないのである。

2. ゼータ電位, すべり面について, 説明せよ。

上記の項目も、参照のこと。

媒質中、ここでは水溶液中とする。媒質中に分散している粒子の多くは、プラスまたはマイナスに帯電しており、電氣的に中性を保とうとして粒子表面の液体中には、粒子とは逆の符号を持つイオンが集まっている。そのような対イオンが、粒子表面を取り巻いて集まったとき、荷電を持った層を、反対荷電を持った層が取り巻くことになる。このような状態を、電気二重層と呼び、コンデンサーに電気が蓄えられた状態である。しかし、水溶液中のイオン層は、このように単純ではなく、イオンの分布は熱運動のために攪乱されるため、表面近傍では反対符号のイオン濃度が高く、遠ざかるにつれて次第に低下してゆき、粒子と同符号のイオンは、逆の分布を示している。そして、粒子から十分に離れた領域では、プラスのイオンの荷電とマイナスのイオンの荷電が相殺して、電氣的中性が保たれている（バルクと呼ぶ）。上記のコンデンサー型の二重層に対して、液体中において現実に見られるものを、"拡散電気二重層（diffused electric double layer）"と呼び、反対荷電のイオン分布が、表面から離れるにつれて、次第にく拡散していく（diffused）ような電気二重層であることを表現している。



これに較べて、内側の粒子表面付近のイオン分布は、拡散しておらず、拡散電気二重層は、片側の状況に注目しての命名で、特にこちらを、"拡散層"と呼ぶ。表面から直ちに、拡散層が始まってわけではなく、反対符号のイオンが強く表面に引き寄せられて、固定されている場合が多く、これを"固定層"と呼ぶ。

分散粒子は、多くの場合に荷電を持っており、粒子の分散状態の安定性は、荷電状態による。粒子の荷電状態の指標として、定義されたのがゼータ電位。ただし、固定層のイオンを全部剥ぎ取った裸の粒子の荷電状態を直接に測定することはできそうになく、粒子と一緒に移動する荷電は、粒子の挙動に直接に影響すると思われる。粒子は、固定層そして拡散層の内側の一部を伴って、囲んでいる媒質（この場合は水と）一緒に移動すると推定でき、この移動が起こるかどうかの分かれ目を「すべり面」スリップ面 Slip plane と呼ぶ。粒子から十分に離れて電氣的に中性である領域の電位（バルクの電位）をゼロと定義すると、「ゼータ電位（zeta-potential）」は、このゼロ点を基準として測った場合の滑り面の電位と定義される。

3. ゼータ電位, すべり面について, 説明せよ。

(上記参照)

分散粒子は、多くの場合に荷電を持っており、粒子の分散状態の安定性は、荷電状態による。粒子の荷電状態の指標として、定義されたのがゼータ電位。ただし、固定層のイオンを全部剥ぎ取った裸の粒子の荷電状態を直接に測定することはできそうになく、粒子と一緒に移動する荷電は、粒子の挙動に直接に影響すると思われる。粒子は、固定層そして拡散層の内側の一部を伴って、囲んでいる媒質（この場合は水と）一緒に移動すると推定で

き、この移動が起こるかどうかの分かれ目を「すべり面」スリップ面 Slip plane と呼ぶ。粒子から十分に離れて電氣的に中性である領域の電位（バルクの電位）をゼロと定義すると、「ゼータ電位（zeta-potential）」は、このゼロ点を基準として測った場合の滑り面の電位と定義される。

4. 界面動電現象について知っているところを述べよ。

「界面動電現象研究会」から引用する。
<http://www.envr.tsukuba.ac.jp/~colloid/>

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か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

これらは、従来からゼータ電位計測で中心的課題となっているものですが、最近はこれらに加え、バイオナノテクノロジーの発展のひとつの重要な方向となっている、顕微鏡プラットフォーム上の実験室 (Lab. on. Chip) に関連するマイクロ流体技術の進歩が目覚しく、バイオテクノロジー、ナノテクノロジーの発展のひとつの重要な方向となっており、そこでは界面動電現象の理解と制御が重要に意識されています。

一方、ゼータ電位計測に関連しても、最近の傾向は、濃厚系、非水系、多孔質系、生体や高分子電解質などのソフト界面へと目覚しい展開があり、レオロジー、粒度分析、表面張力、濡れ性、誘電率など様々な化学分析、マイクロメカニクスの制御との関連で注目すべき問題がたくさん生じています。これらが、計測データとして明らかになることによって、その利用面における価値は驚くべき展開をもたらすのではないかと考えられます。

問題は、これらの技術の基礎に界面動電現象の理解が不可欠であるにも関わらず、それを

総合的、体系的に議論しあう場が（特に日本に）ないことにあり、またその重要性の認識もまだそれほど高まってはいません。

界面動電現象研究会は、界面動電現象を専門に扱う研究会として、2009年の3月に筑波大学で行われたコロイド界面と環境問題に関するセミナーで発足しました。当面の活動の目的は以下のとおりです。

1. 界面動電現象に関わる様々な分野の情報交換、学術の普及。
2. 2012年に開催される第10回界面動電現象に関する国際シンポジウム（ELKIN2012）の国内外の対応。

また、ELKIN2012を経て、界面動電現象に関わるフォーラムの形成を実現し、定期的に勉強会やセミナーを開いて、すこしずつ活動を確かなものへ発展させていきたいと考えています。

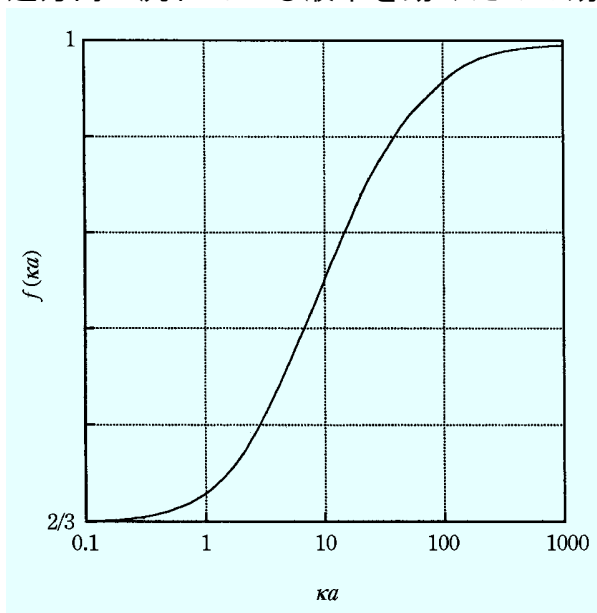
21世紀は環境、生命、材料それぞれの分野の科学と技術に大きな発展が繰り広げられますが、その中で界面の問題も従来の静的平衡論の域を超え、動的現象へと展開することは確実です。皆様の積極的参加をお待ちしています。

界面動電現象研究会 発起人一同

5. ゼータ電位に関わる Henry 関数とは何か述べよ。

界面動電現象は全く異なった観点からアプローチされている。第二の方法は外部電場が“点電荷に作用する”と考える方法で、Smoluchowski 式の適用極限と逆の極限、つまり小さな粒子半径 a または二重層が厚い極限、 $a \ll 1/k$ （または $ka \ll 1$ ）、で適用できる式で、Huckel 式と呼ばれている。

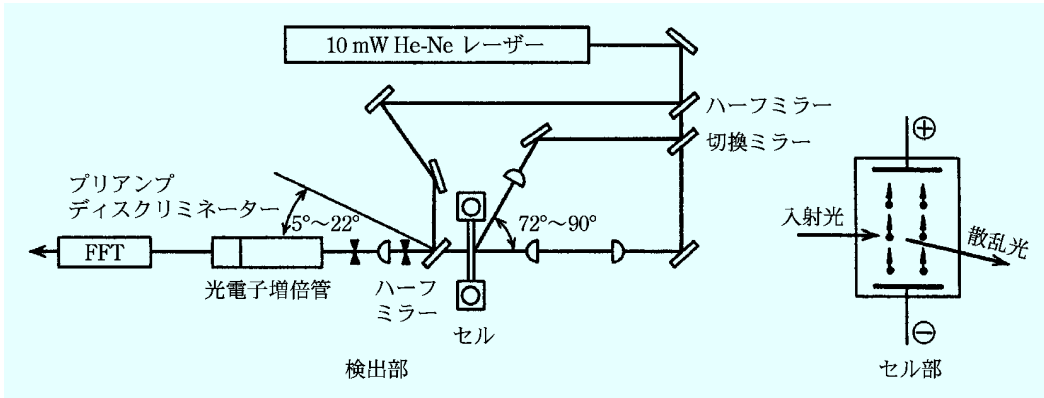
Huckel 式は、Smoluchowski の式と同様、粒子の半径 a に依存しないが、Smoluchowski の式と比べると、 $2/3$ の因子がついているところが異なる。この矛盾に対して Henry は次のように考えた。Smoluchowski 式では粒子の存在ひずによる電場の歪み（電場は界面に並行に作用している）が考慮されているが、Huckel 式では粒子が非常に小さく、その存在による外部電場の歪みが無視されている。この電場の歪みを ka の関数として厳密に取り扱った。Henry はさらに、粒子は静止した液中を泳動するのではなく、対イオンによって逆方向に流れている液中を動くための効果（遅延効果）をも考慮に入れて式を導いた。



6. ゼータ電位の測定法を一つあげて具体的に測定の方法を述べよ。

◆レーザー・ドップラー電気泳動法

光や音波が運動している物体に当たり反射あるいは散乱すると、散乱光の振動数が物体の速度に比例して変化するという“ドップラー効果”を利用して、ゼータ電位を求めることができる。



◆顕微鏡電気泳動法

個々の粒子が顕微鏡で識別できる場合は、直接粒子を観察しながら電気泳動移動度を測定する。測定セルは円形断面のセル（毛細管）と矩形断面のセルがあるが、後者のほうが測定しやすい。

