

Synthetic Chemistry of Fine Particles, 2023

微粒子合成化学・講義

<http://www3.tagen.tohoku.ac.jp/~mura/kogi/>
E-mail: mura@tohoku.ac.jp

多元物質科学研究所 村松淳司

講義計画

4月11日	第1回 講義紹介・物理化学の本質について
4月18日	第2回 生活の周りのナノ粒子・コロイド
4月25日	第3回 生活の周りのナノ粒子・コロイド
5月9日	第4回 微粒子の分散・凝集
5月16日	第5回 微粒子の分散・凝集
5月23日	第6回 DLVO理論－詳説
5月30日	第7回 DLVO理論－詳説
6月6日	第8回 単分散粒子の合成理論
6月13日	第9回 機能性ナノ粒子の液相合成
6月20日	第10回 機能性ナノ粒子の液相合成
6月27日	第11回 環境触媒
7月4日	第12回 吸着現象と触媒
7月11日	第13回 単分散粒子合成と触媒調製法
7月18日	第14回 単分散粒子合成と触媒調製法
7月25日	第15回 微粒子合成化学

基礎知識

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？

コロイド

フリー百科事典『ウィキペディア (Wikipedia)』によると…

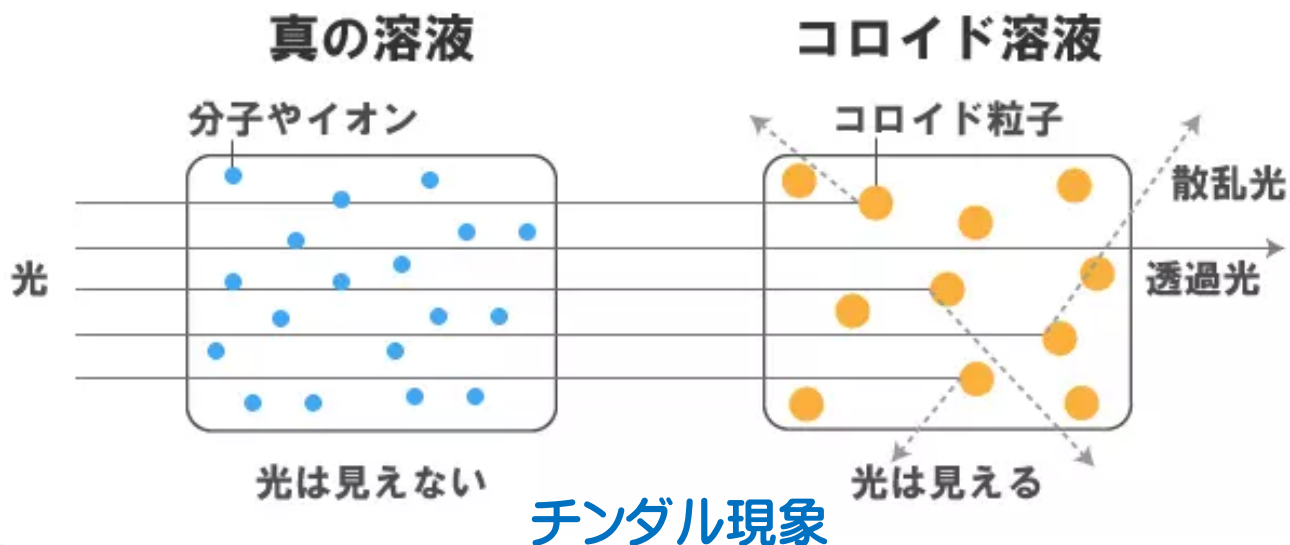
- ▶ コロイドは分散系に一般的な性質を示す。例えばコロイドはチンダル現象により発色したり光を散乱したりする。
- ▶ 特に分散媒が液体の場合はコロイド溶液(英語: colloidal solution)とも呼ばれる。具体的にはフォーム、エマルション、ゲル、サスペンションなどがこれに含まれる。
- ▶ このように永続的な2つの相から形成されるコロイドは相コロイド(phase colloid)とも呼ばれ、巨大分子自身が分散相となり、他の相の分散媒(dispersion medium)に永続的に分散している状態の分子コロイド(molecular colloid)と対比して使用される。

コロイド

フリー百科事典『ウィキペディア (Wikipedia)』によると…

- ▶ 一般的な物では、バター、牛乳、クリーム、霧、スモッグ、煙、アスファルト、インク、塗料、糊そして海の泡などがコロイドである。
- ▶ この分野は1861年にスコットランドの化学者トーマス・グレアムにより創始され、コロイド化学と呼ばれる。今日では界面化学として発展している。

黄色のところは、間違い



コロイド

フリー百科事典『ウィキペディア (Wikipedia)』によると…

- ▶ 一般に、分散質コロイド粒子は、表面張力と同義の、分子間力の総和にあたる粒子間ファンデルワールスカ引力を普遍的に有する。一方、分散質粒子の表面には組成と溶媒の極性差による電位差が存在し、その表面電位と逆符号の対イオンによる拡散電気二重層が形成される。同種の粒子には同種の対イオン二重層を有するため、粒子が接近すると二重層が重なり合い、イオン拡散に由来するエントロピー効果によって浸透圧斥力が生じ、粒子の凝集が妨げられ分散系は安定化する(デリヤーギン・ランダウ・フェルウェー・オーバービーク理論(DLVO理論))。

コロイド

フリー百科事典『ウィキペディア (Wikipedia)』によると…

- ▶ DLVO理論によると、分散系にイオン性物質を加えた場合、バルク溶媒のイオン濃度が上昇するため相対的に電気二重層のイオン濃度が低下し(バルク溶媒と近くなり)、結果として浸透圧(斥力)が弱まり、粒子間ファンデルワールス力による凝集力が優位に発現する。その結果生じる凝集物を凝固物(coagulation)とも呼ぶ。一般に、コロイド分散系の安定性は温度を上げると増す。浸透圧の定義より明らかであるが、高温になればイオンや溶媒の分子運動が激しくなり、電気二重層の幅や電位差が増すことで斥力項が増大するためである。

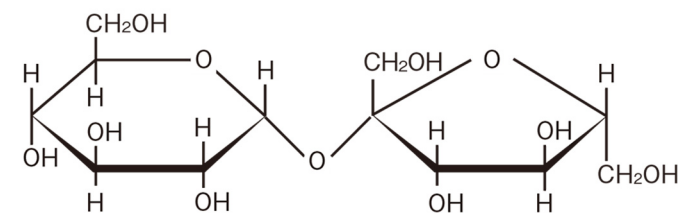
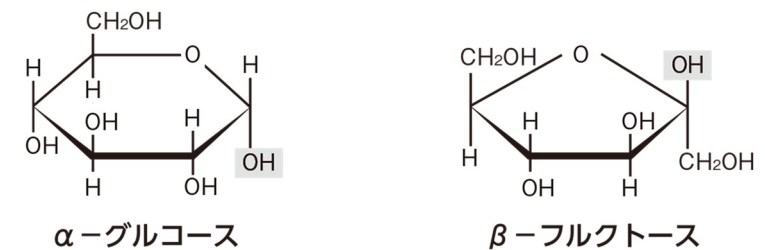
コロイド

フリー百科事典『ウィキペディア (Wikipedia)』によると…

- ▶ なお、水を分散媒とする分散コロイドの区分で、電解質の投入により沈殿しやすいものを疎水コロイド、沈殿しにくいものを親水コロイドと呼び分ける場合がある。親水コロイドの場合、疎水コロイド同様に表面電荷を持つとともに、水和(溶媒和)により多数の水分子が配位しており、その立体斥力によってさらに強く反発し安定化している。また、親水コロイドの中には疎水コロイドを取り囲んで凝析を防ぐものがあり、このような状態のコロイドを保護コロイドと呼ぶ。保護コロイドは、表面にたんぱく質等が吸着し、表面電位が変化し安定化している場合もある。

分子コロイドという概念

- ▶ 巨大分子が溶解しているときに、分子コロイドという概念がある。
- ▶ たとえば、食塩 (NaCl) と砂糖 (ショ糖 = スクロース) の水溶液は、どちらも均一溶液になり、この時点では分子コロイドではない
- ▶ グルコース等単糖類の重合が進み巨大分子になったとき、それはもう水溶液ではなく、分子コロイドである。
- ▶ 溶液とコロイドの境が分からない
- ▶ それが現実である



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

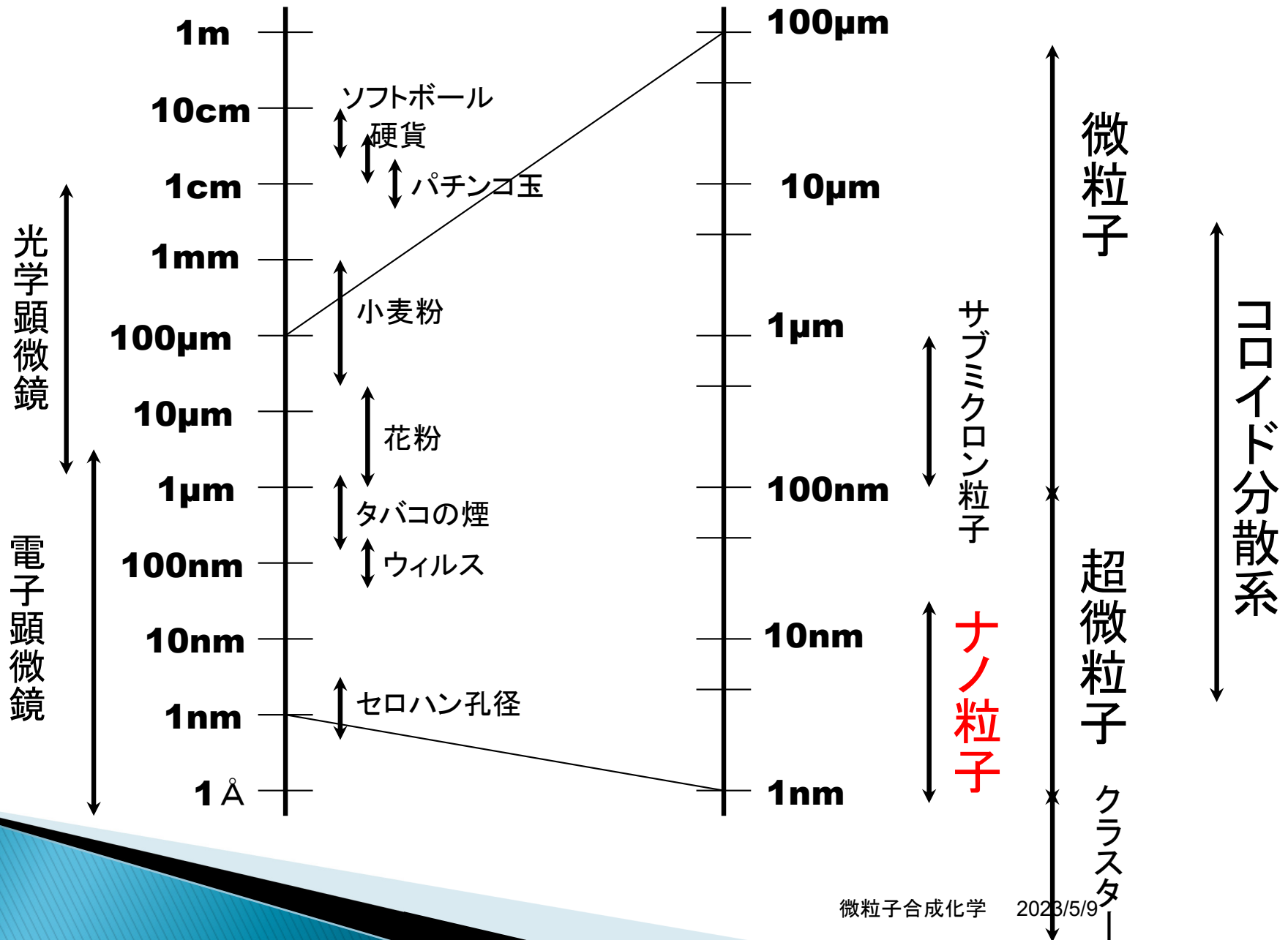
ただよっている状態が「分散」、
不安定になつて固まりになつた状態が「凝集」

生活の中のコロイド

2023/5/9

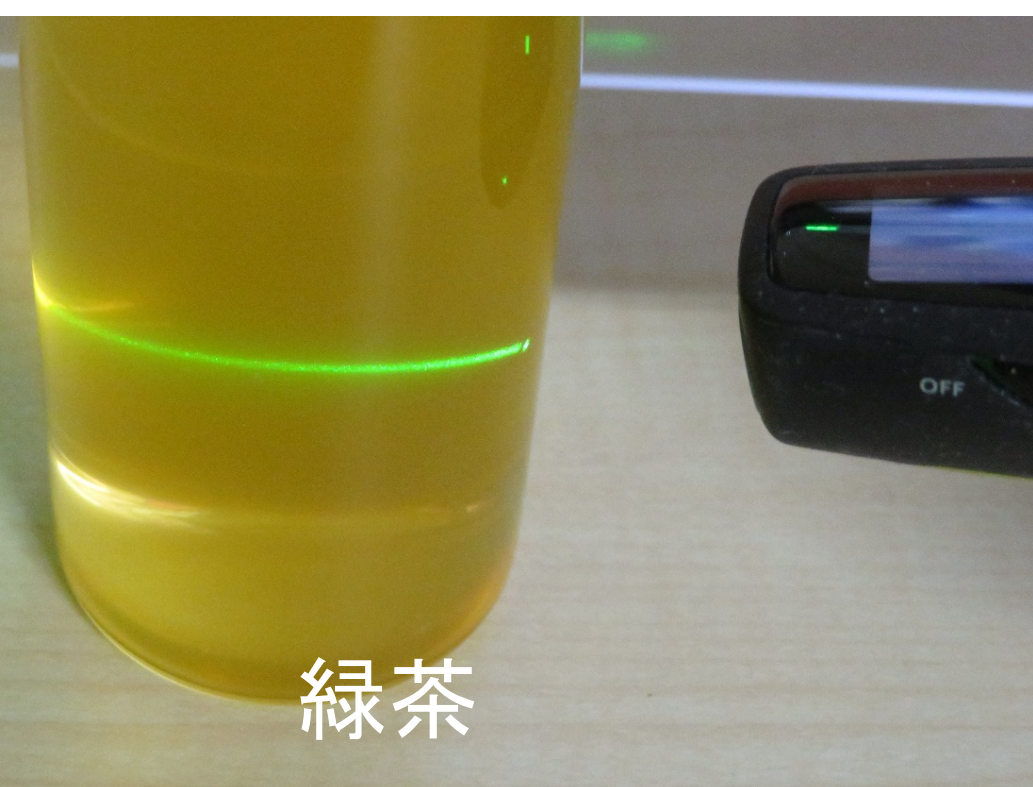
身の回りのコロイドを見てみよう

粒子径による粒子の分類

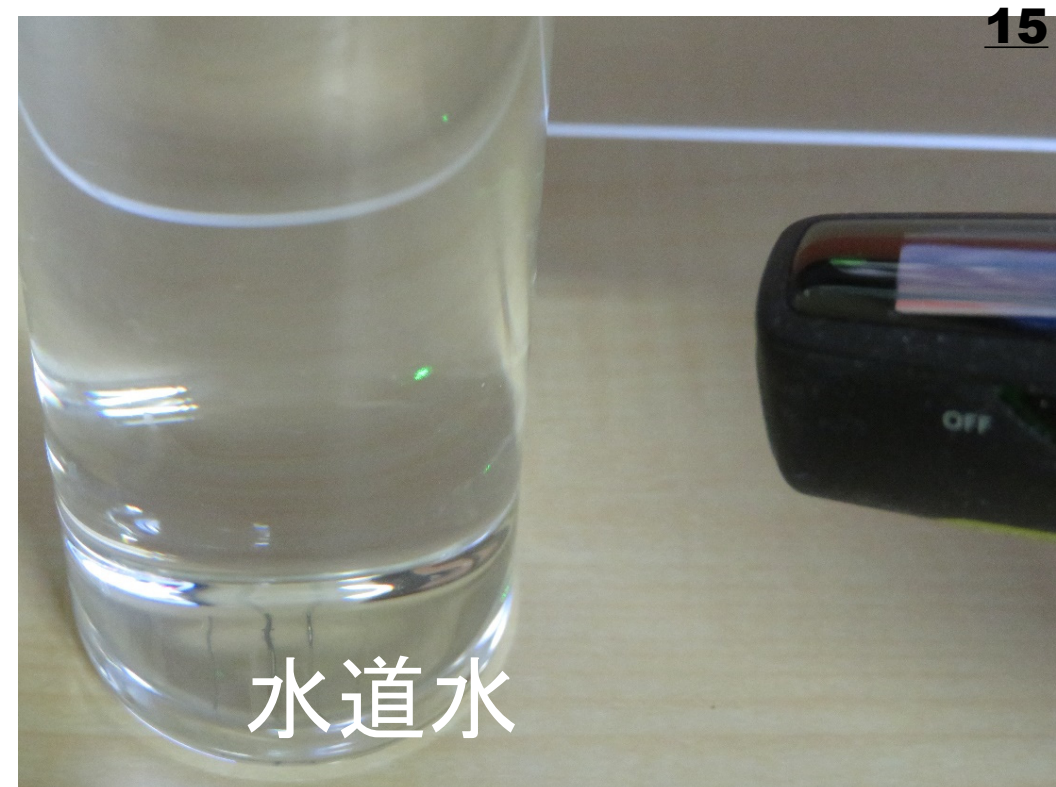


チンダル現象 Tyndall effect, Tyndall scattering

- ▶ 分散系に光を通したときに、光が主にミー散乱によって散乱され、光の通路がその斜めや横からでも光って見える現象
- ▶ 19世紀にイギリスの物理学者ジョン・ティンダルによって発見された
- ▶ ミー散乱の強度は粒子径と波長がほぼ等しいときに最大となる
- ▶ ミー散乱の強度は波長に特に依存しないので、太陽光の場合は白っぽく見える



緑茶



水道水



牛乳
薄めたもの

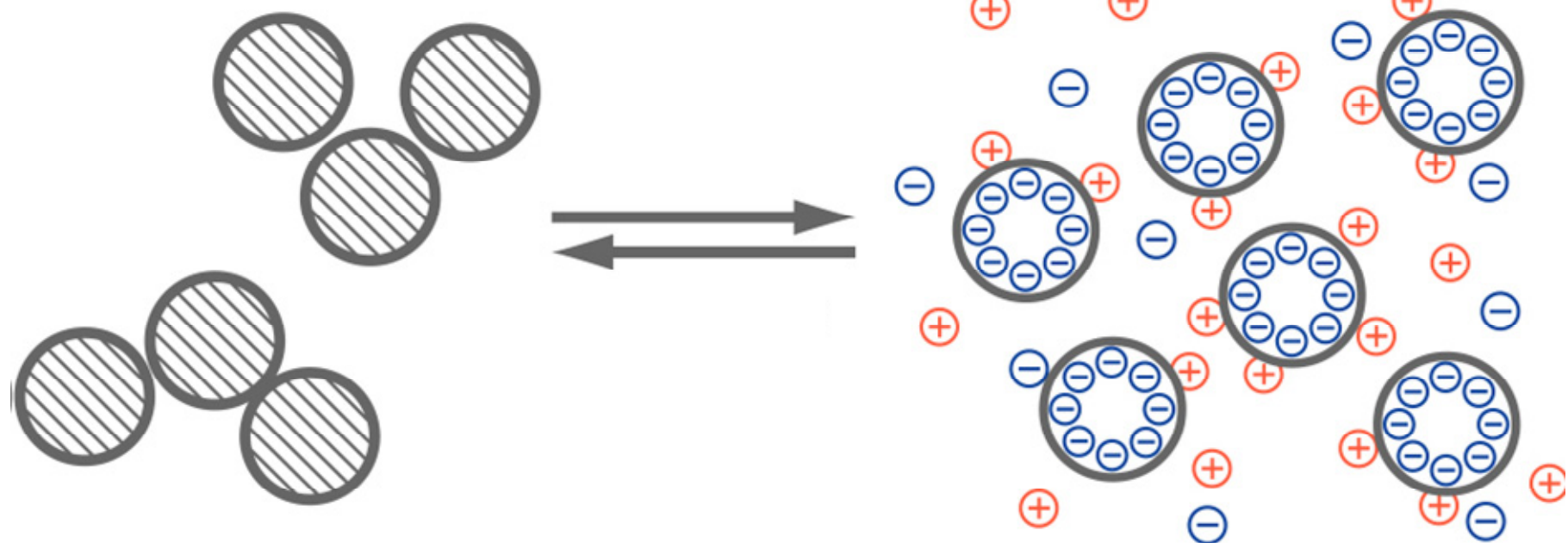
緑色
レー
ザー

532
nm

微粒子合成化学

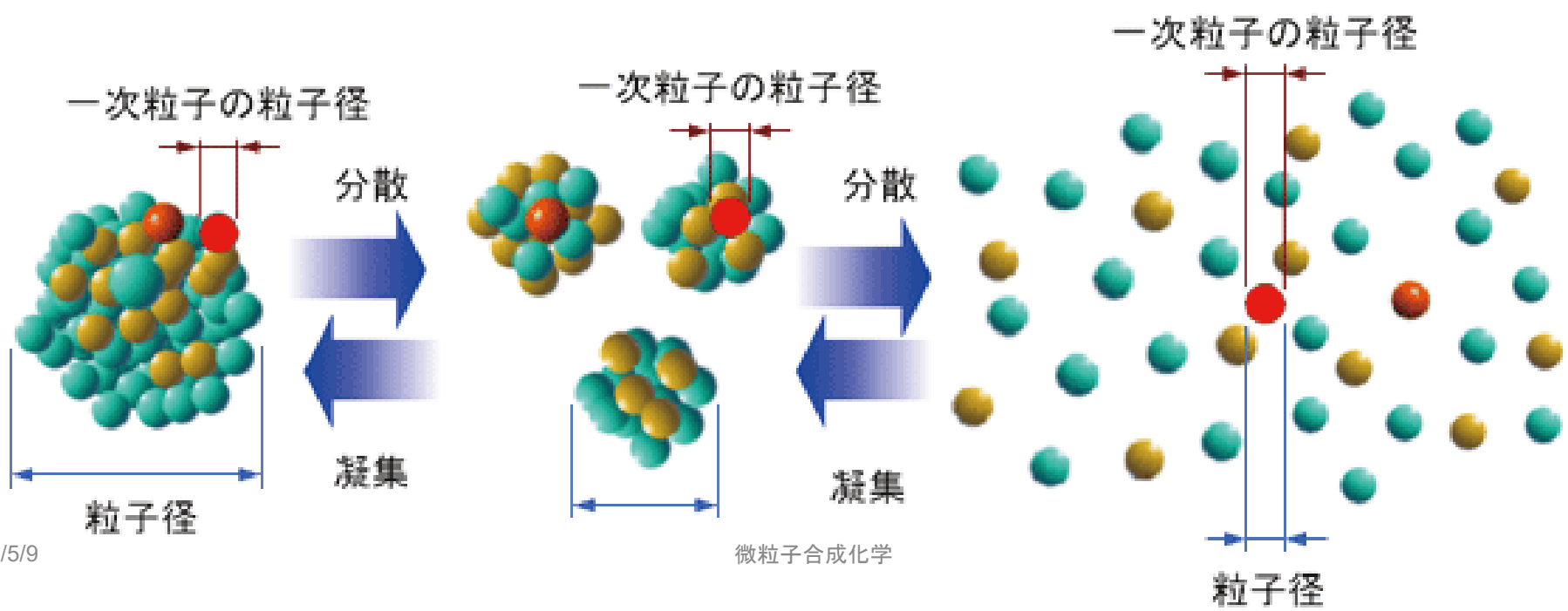


コーヒー
薄めたもの



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

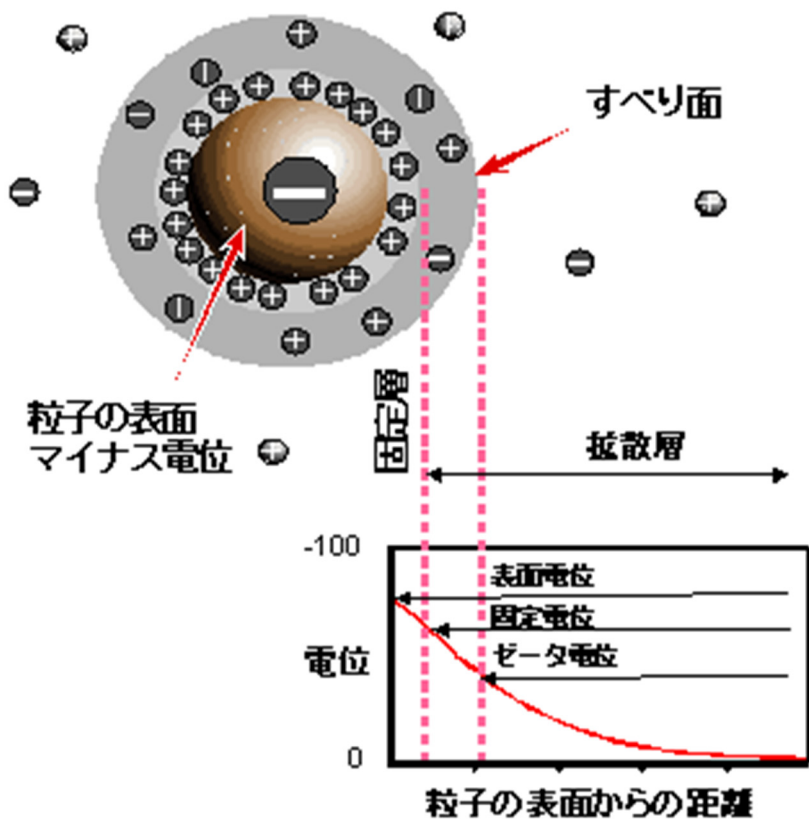


図2 ゼータ電位とすべり面

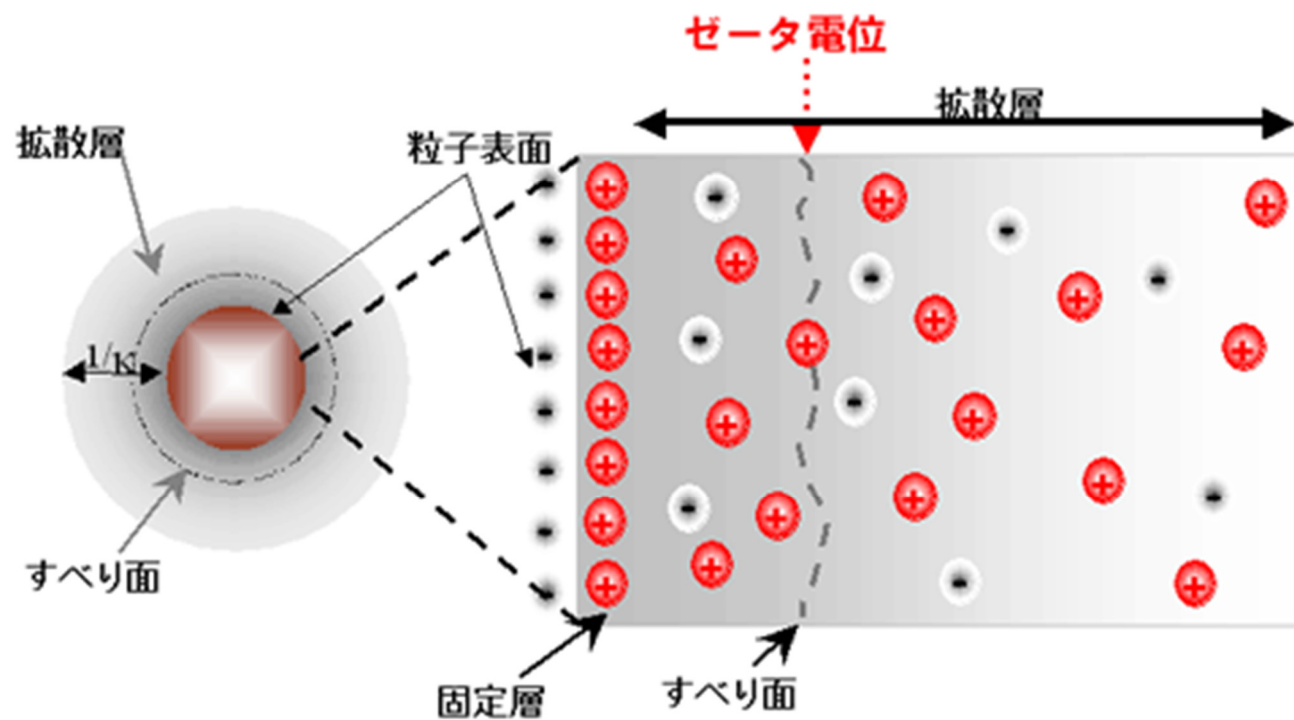
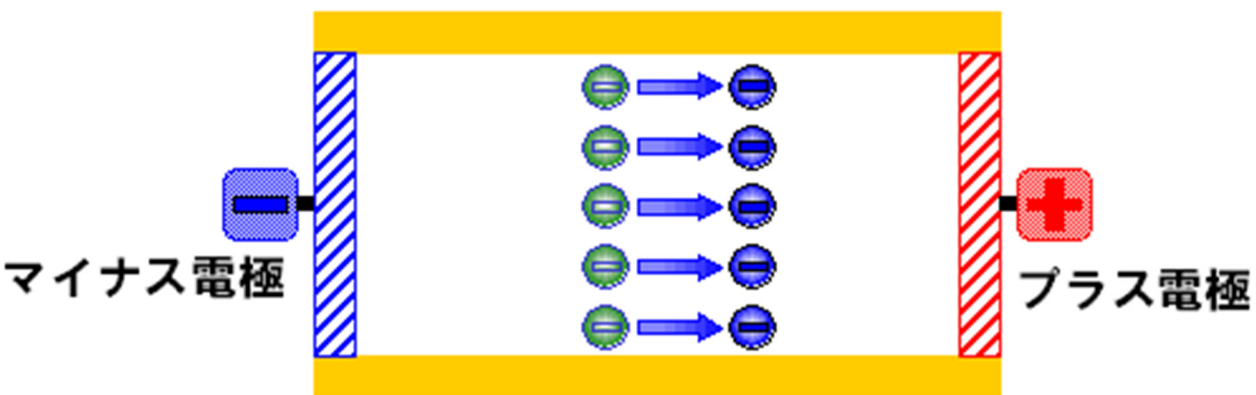


図6 電気泳動



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)

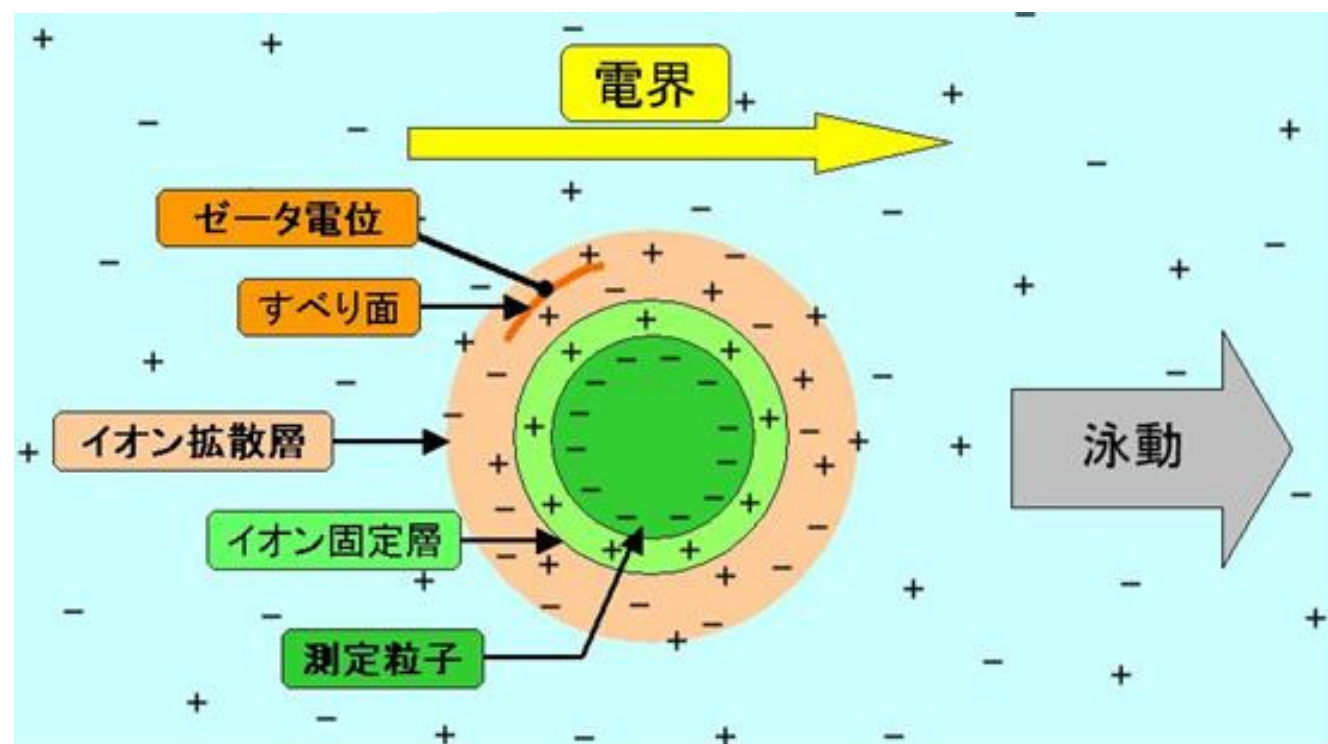
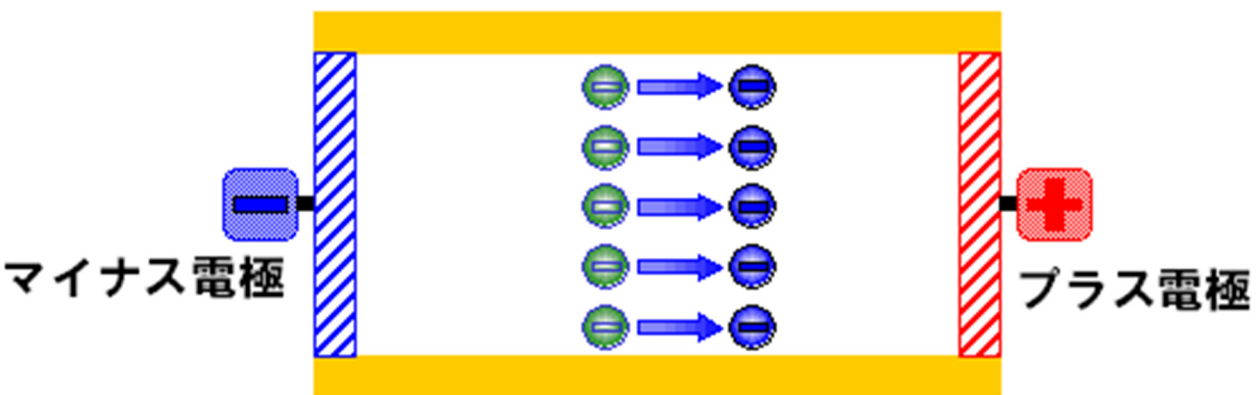


図6 電気泳動



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)

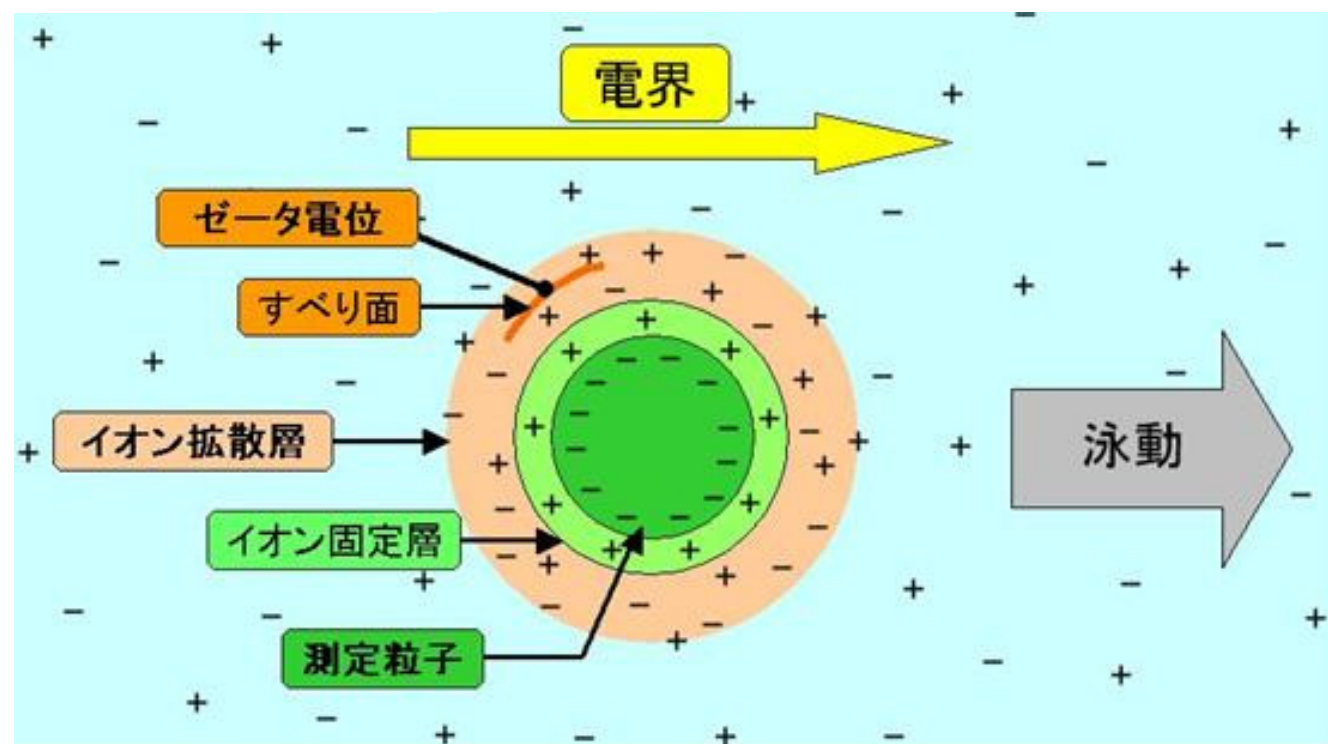


図4 ゼータ電位とpH

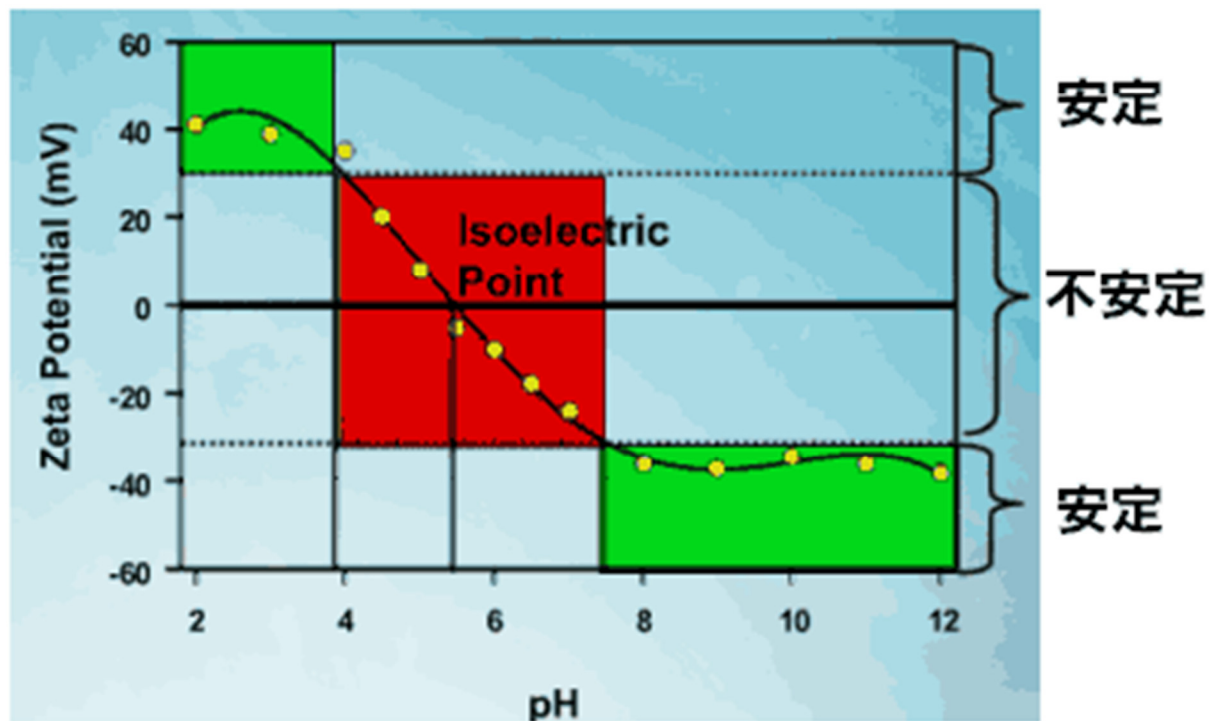
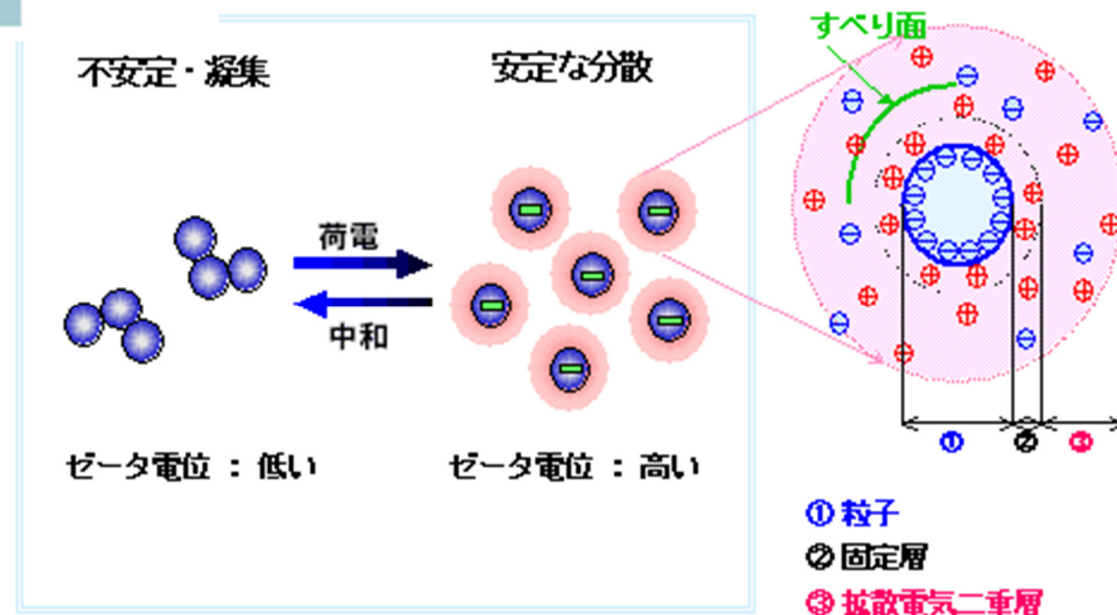
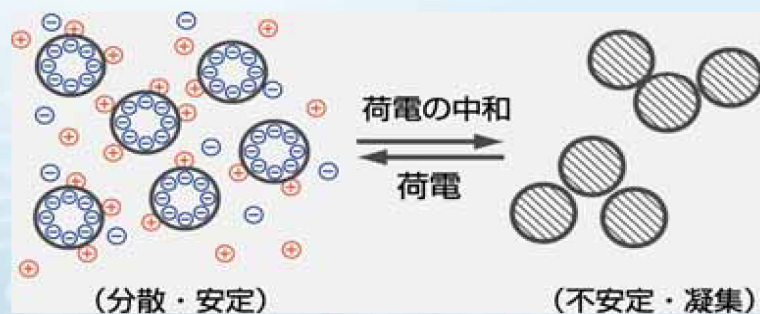


図3 ゼータ電位と分散



ゼータ電位で何がわかるのか

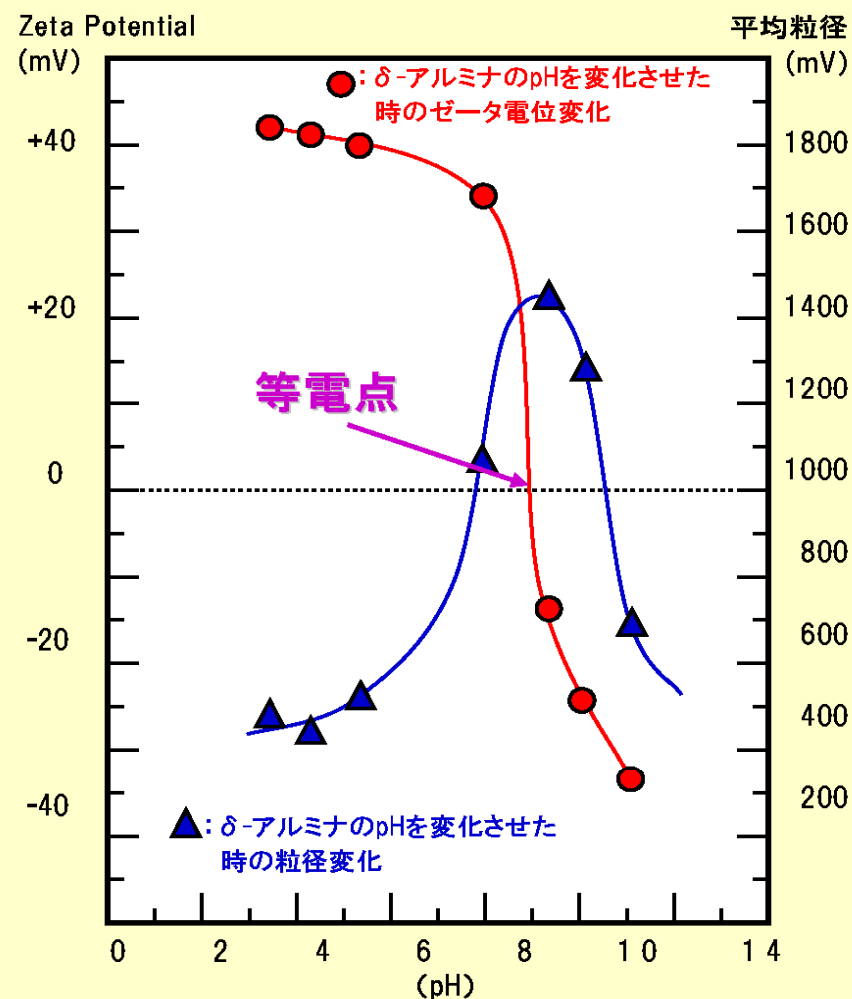


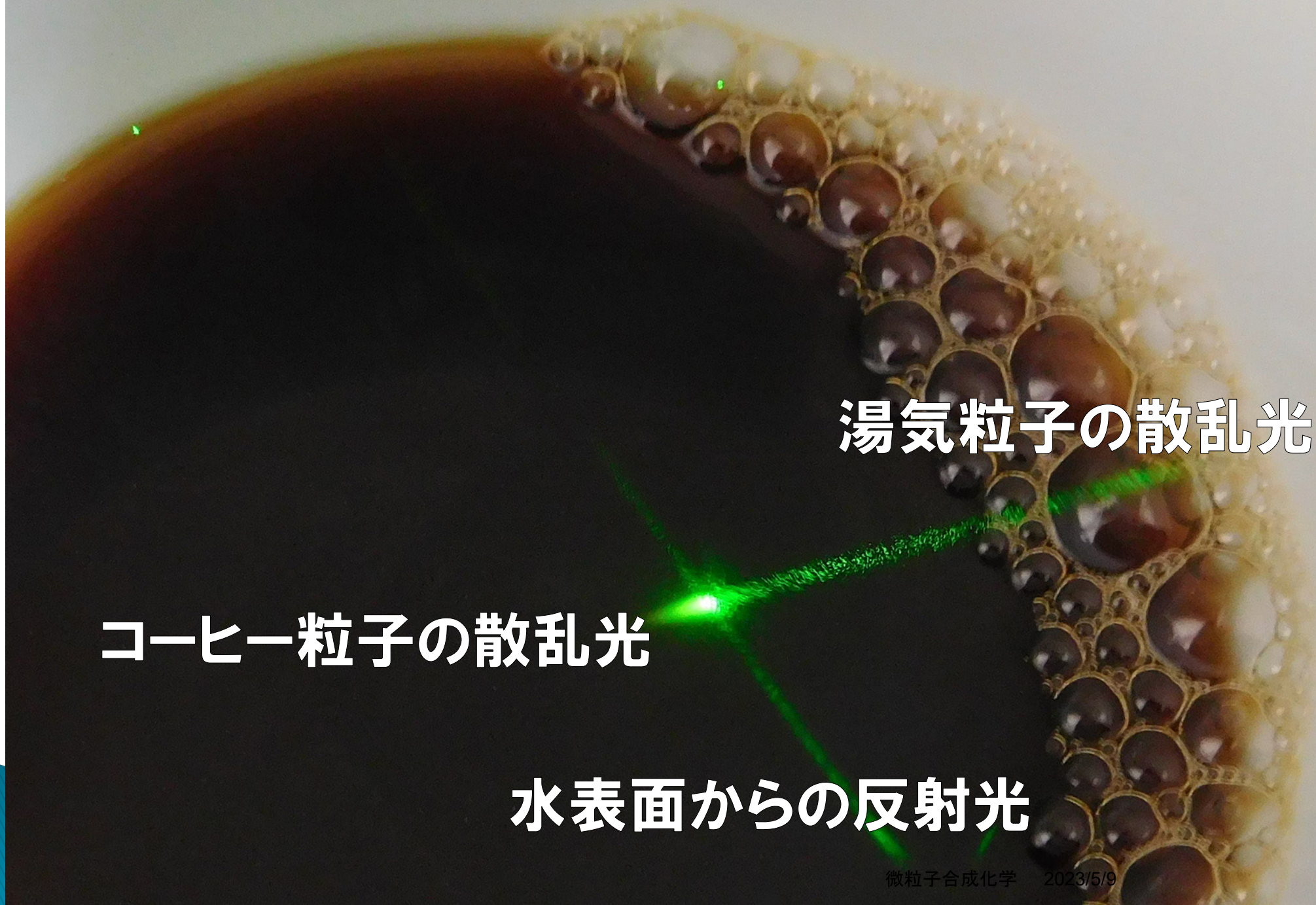
ゼータ電位の絶対値が大きいと分散性は良く、小さいと不安定で凝集しやすい。

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。





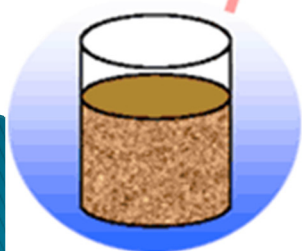
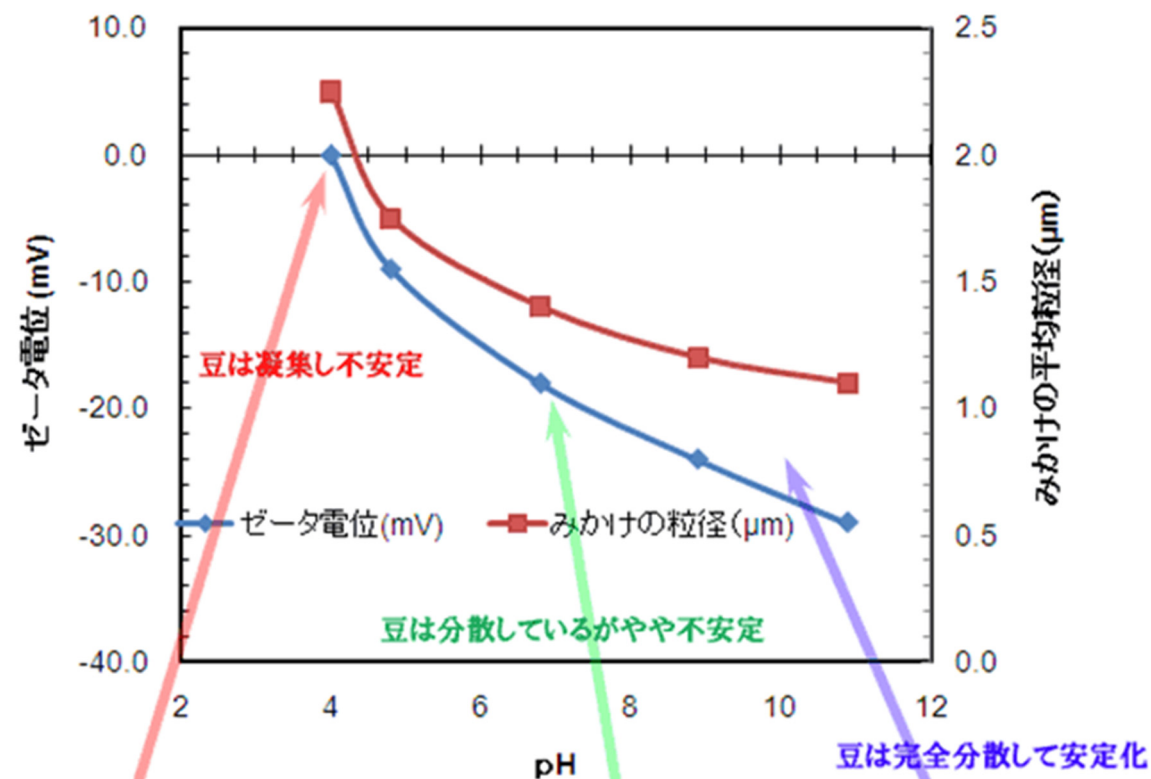
湯気粒子の散乱光

コーヒー粒子の散乱光

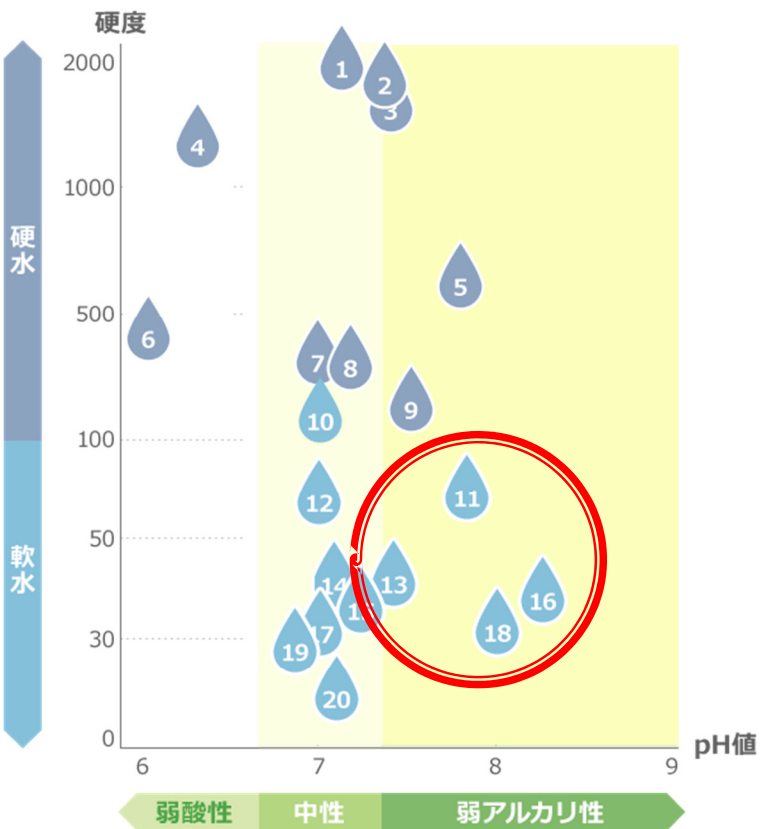
水表面からの反射光

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】



<p>1 エパー (HePAR) 硬度 1,849 pH 7.2</p>	<p>2 クールマイヨー 硬度 1,612 pH 7.4</p>	<p>11 富士山麓の美味しい天然水 硬度 63 pH 7.8</p>	<p>12 ボルビック (Volvic) 硬度 60 pH 7.0</p>
<p>3 コントレックス (Contrex) 硬度 1,468 pH 7.45</p>	<p>4 ゲロルシュタイナー 硬度 1,302 pH 6.4</p>	<p>13 クリスタルガイザー 硬度 38 pH 7.4</p>	<p>14 森の水だより 硬度 34.6 pH 7.1</p>
<p>5 サンペレグリン 硬度 674 pH 7.8</p>	<p>6 ペリエ (perrier) 硬度 417 pH 6.0</p>	<p>15 おいしい水 六甲 硬度 32 pH 7.2</p>	<p>16 日田天領水 硬度 32 pH 8.3</p>
<p>7 ヴィittel (Vittel) 硬度 315 pH 7.0</p>	<p>8 エビアン (evian) 硬度 304 pH 7.2</p>	<p>17 南アルプスの天然水 硬度 30 pH 7.0</p>	<p>18 富士山のバナジウム天然水 硬度 29 pH 8.0</p>
<p>9 アイランドチリ (Island Chill) 硬度 117 pH 7.5</p>	<p>10 フィジーウォーター 硬度 105 pH 7.0</p>	<p>19 い・ろ・は・す 硬度 27.7 pH 6.9</p>	<p>20 熊野古道水 硬度 10 pH 7.1</p>

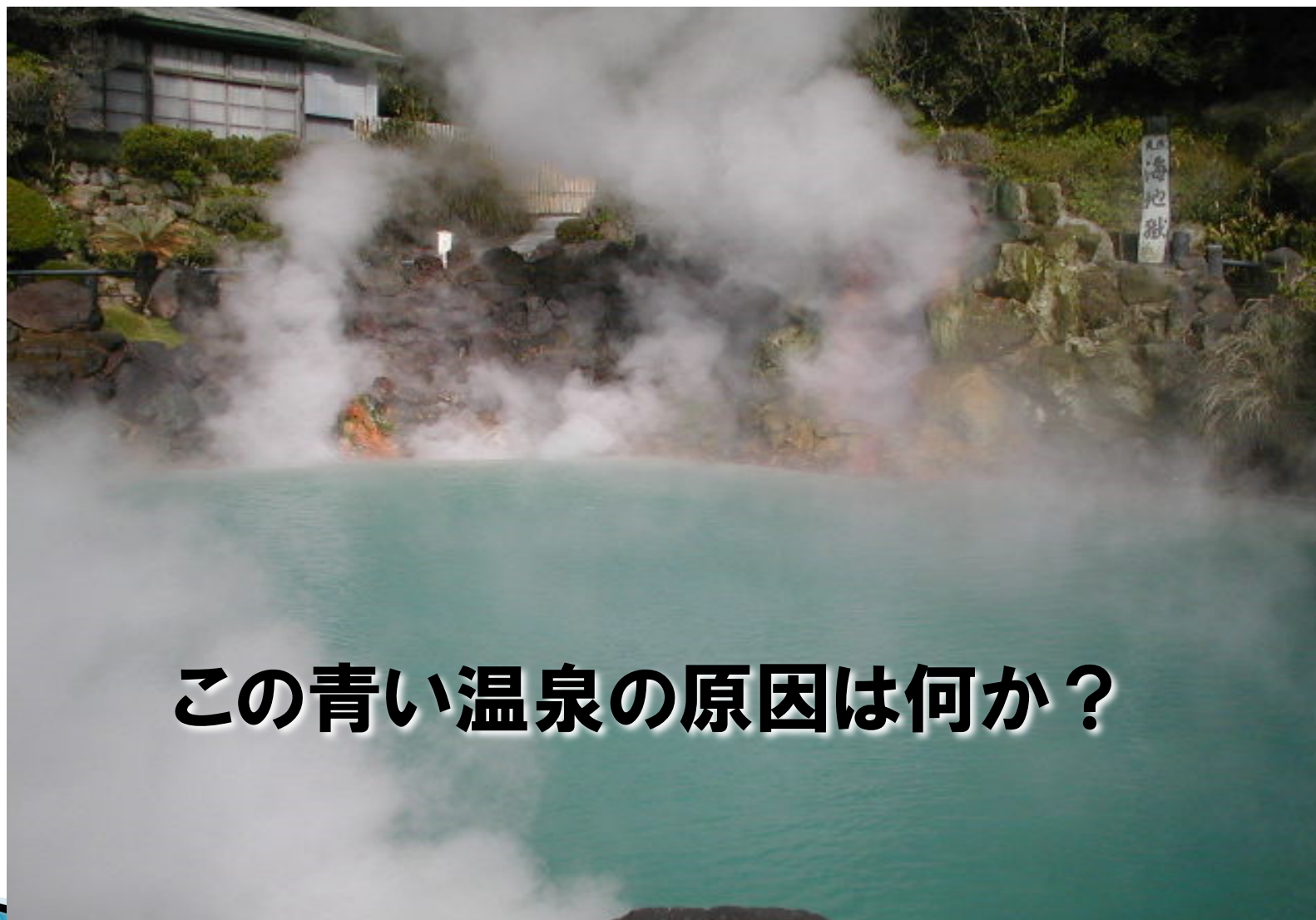
身の回りのコロイドを見てみよう！

- ▶ 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！

別府・海地獄



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 ₄ (mg/l)	401	400	421
SiO ₂ #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

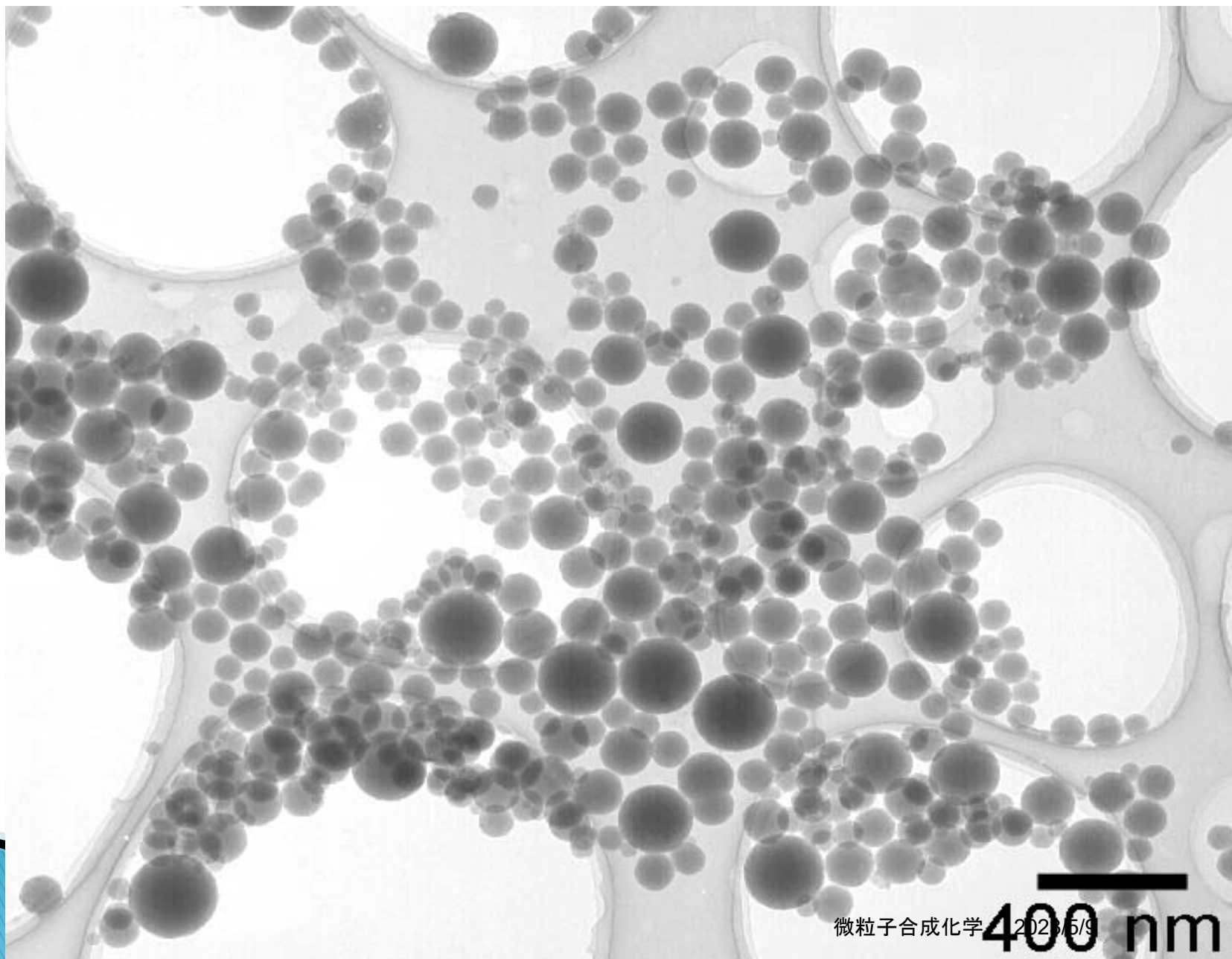


青色の正体＝シリカコロイド

- ▶ 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



SiO₂(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、SiO₂(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 α は

$$\alpha = \frac{\pi d}{\lambda}$$

$\alpha \ll 1$ レイリー散乱

$\alpha \approx 1$ ミー散乱

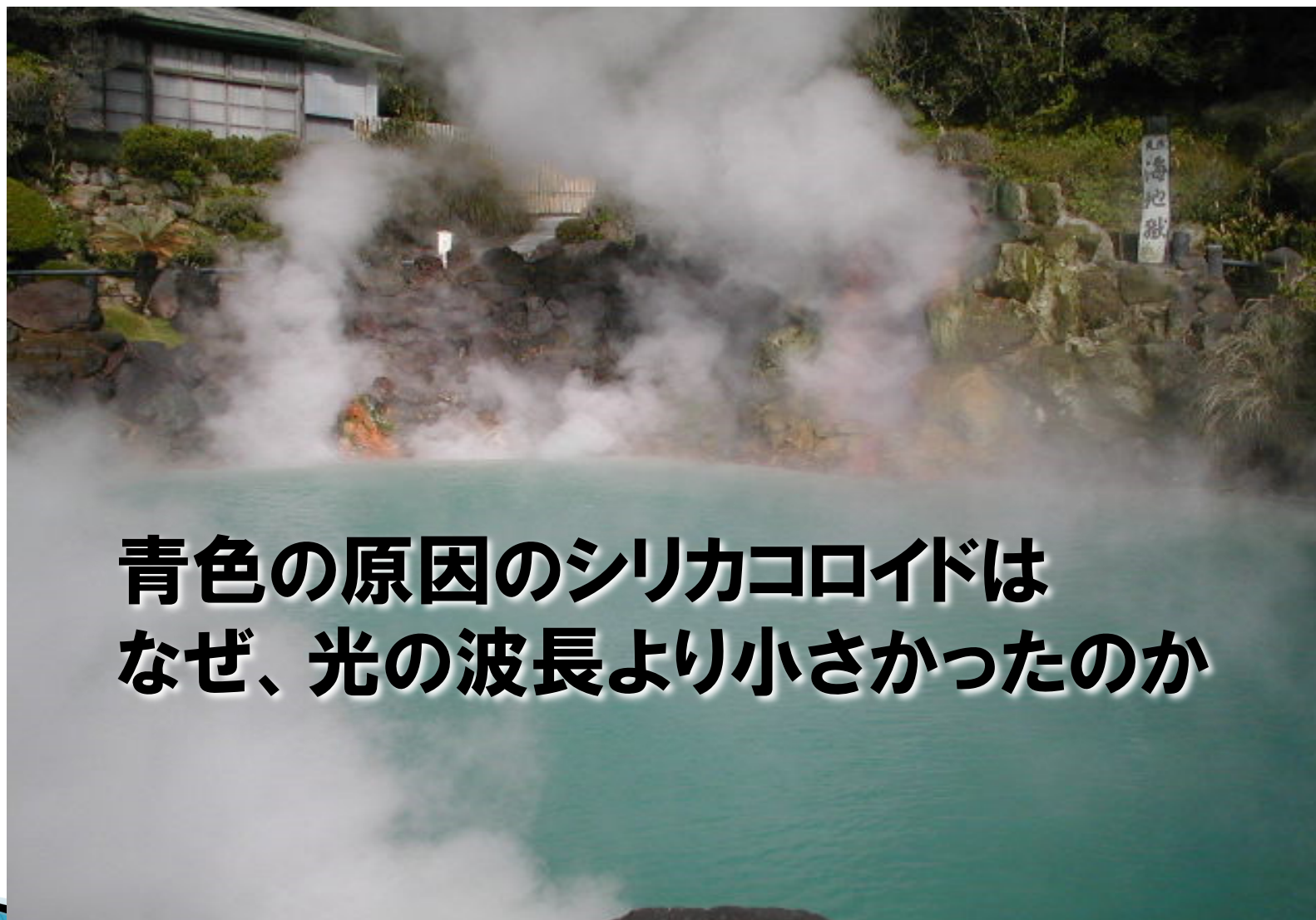
$\alpha \gg 1$ 幾何光学近似

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, λ : 波長

「別府・海地獄」のシリカコロイド

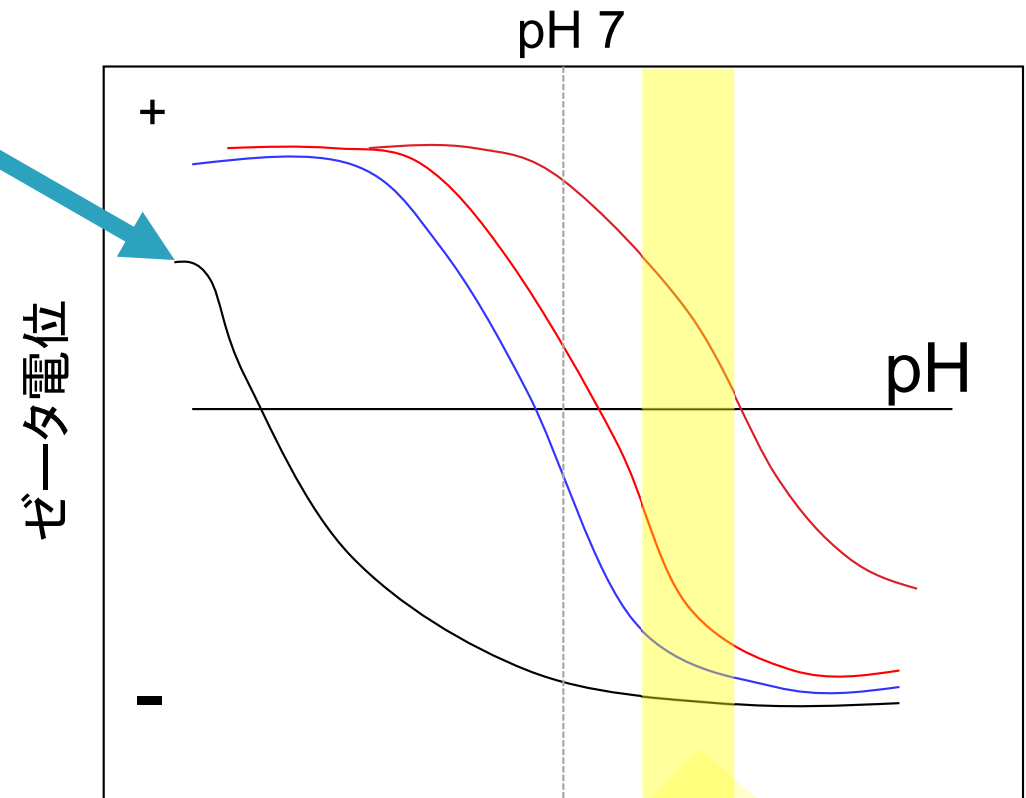


なぜ、シリカ粒子は波長よりも小さかったのか
それは、凝集せず、安定に水の中で分散していたからだ！

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

- ▶ 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



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。

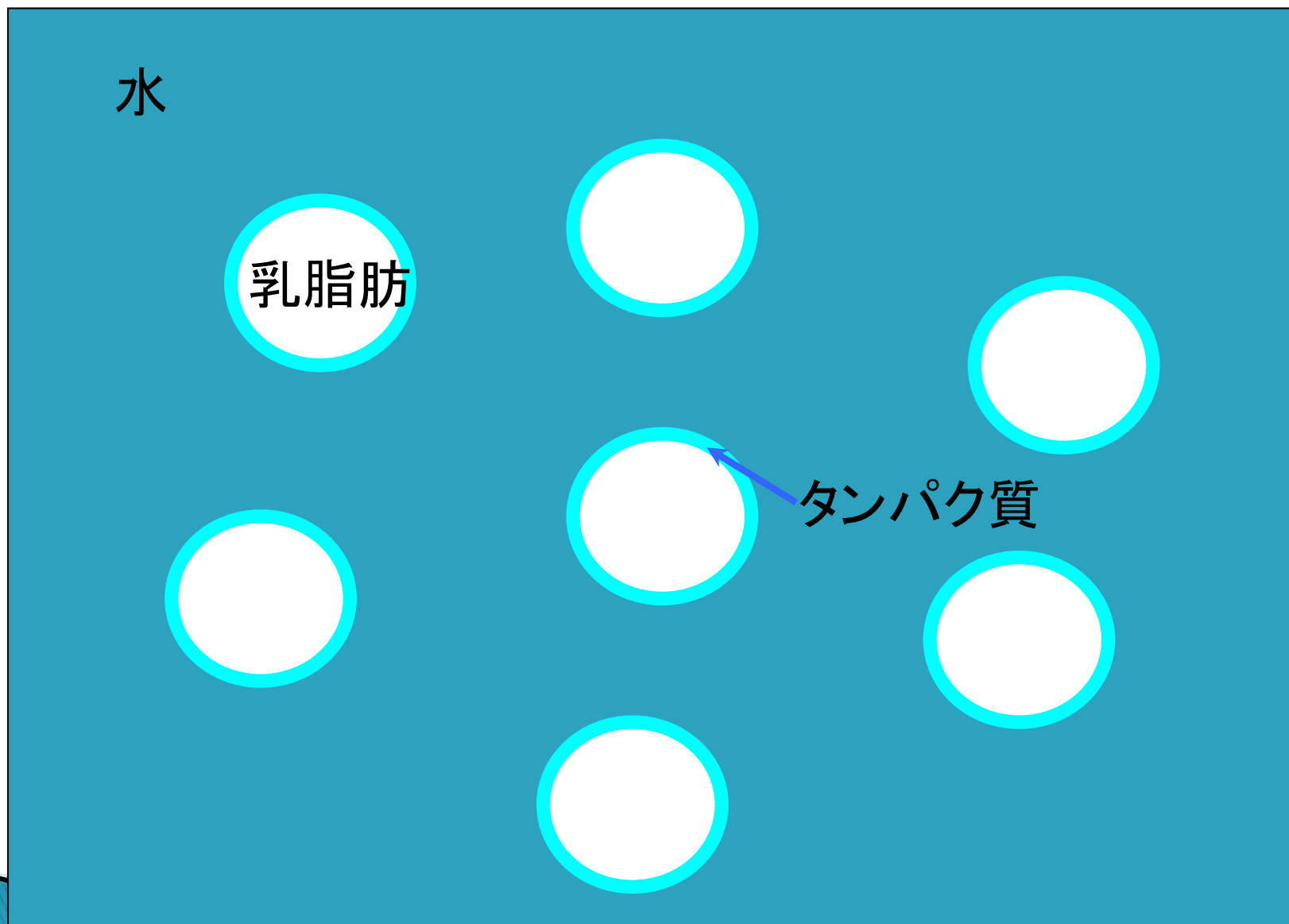


牛乳



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 μ g	39 μ g
ビタミンK	1 μ g	2 μ g
ビタミンB ₁	0.01mg	0.04mg
ビタミンB ₂	0.03mg	0.15mg
ビタミンB ₁₂	Tr	0.3 μ g
パントテン酸	0.50mg	0.55mg

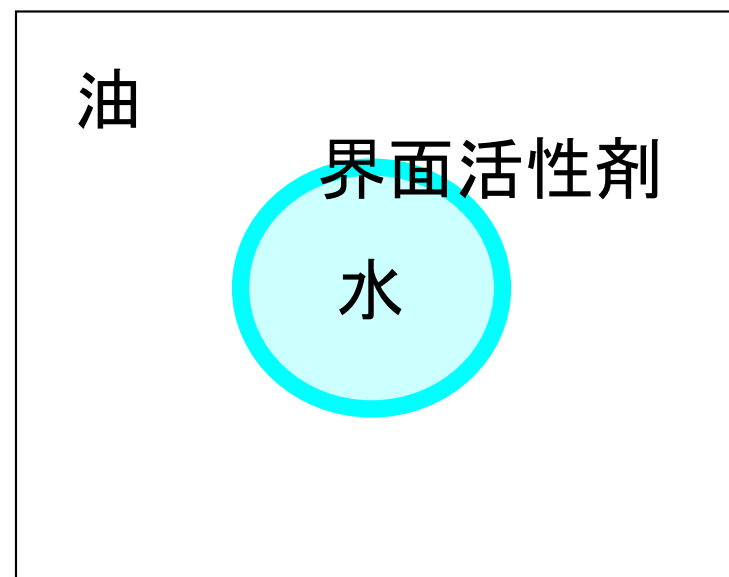




牛乳はO/Wエマルション



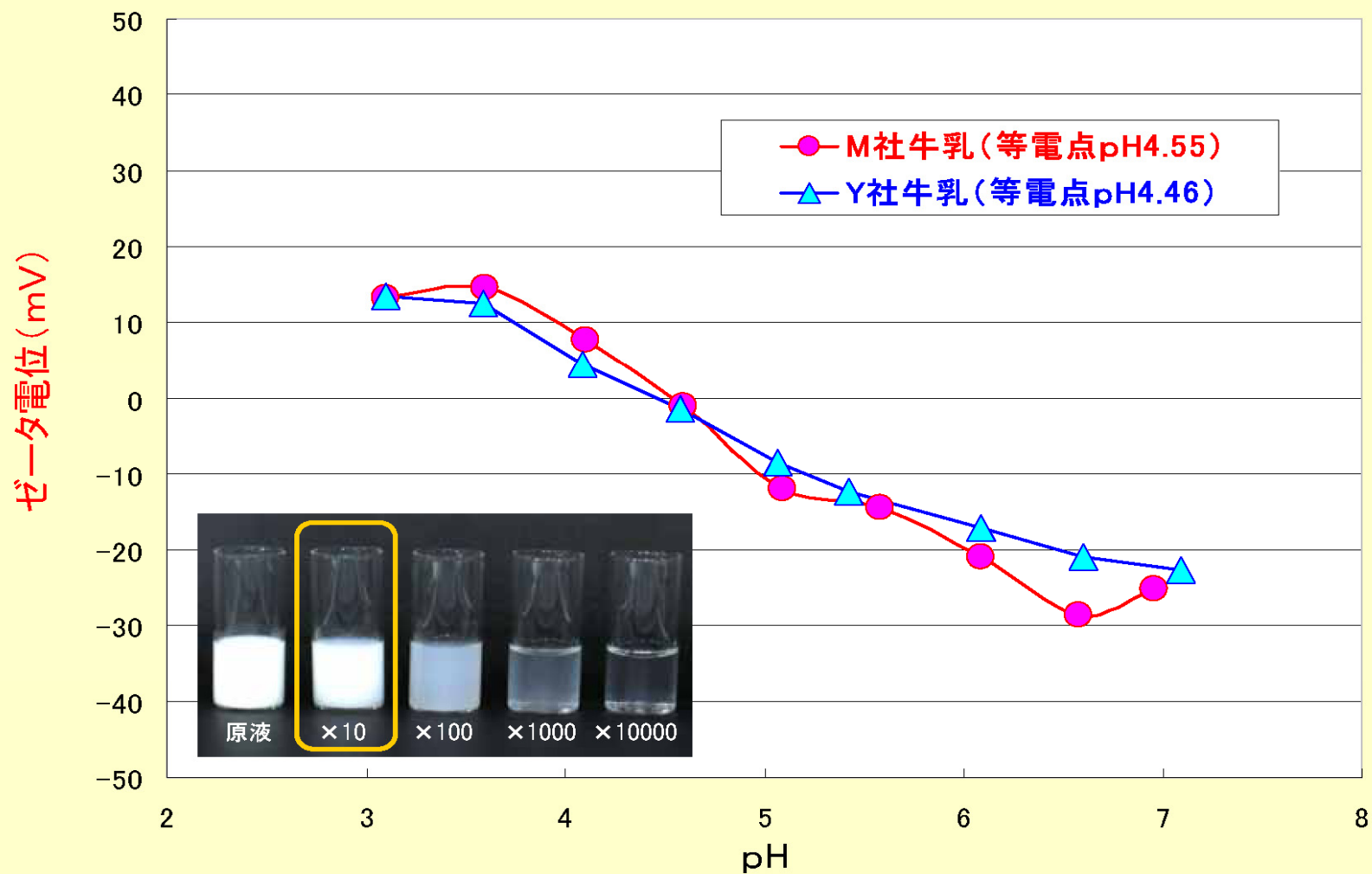
O/Wエマルション



W/Oエマルション

牛乳(10倍希釈)のpHタイトレーション

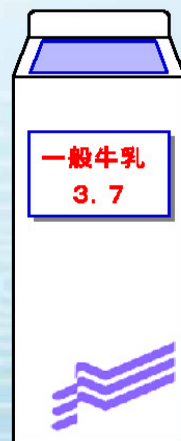
牛乳のゼータ電位のpH依存性



各種牛乳の粒径分布比較

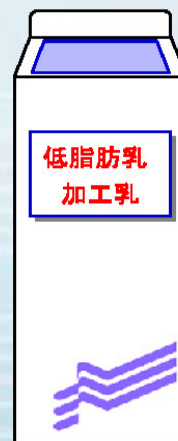
①一般的な牛乳

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。



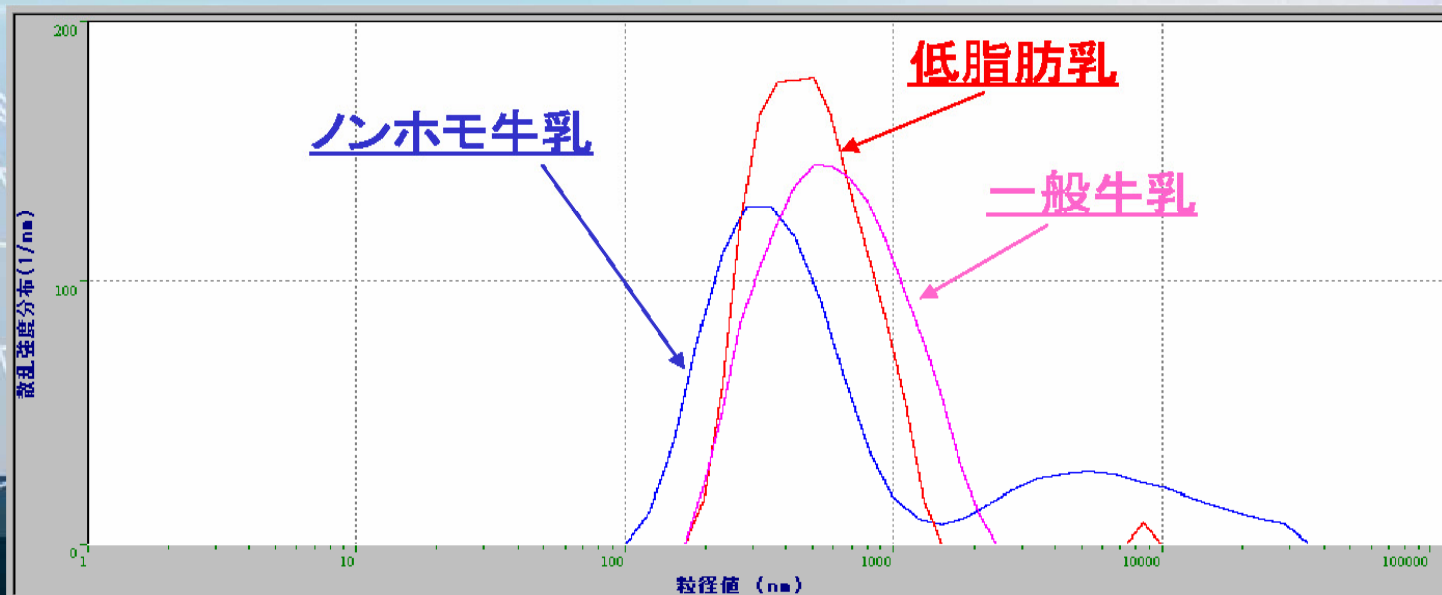
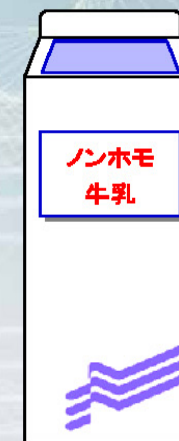
②低脂肪牛乳

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。



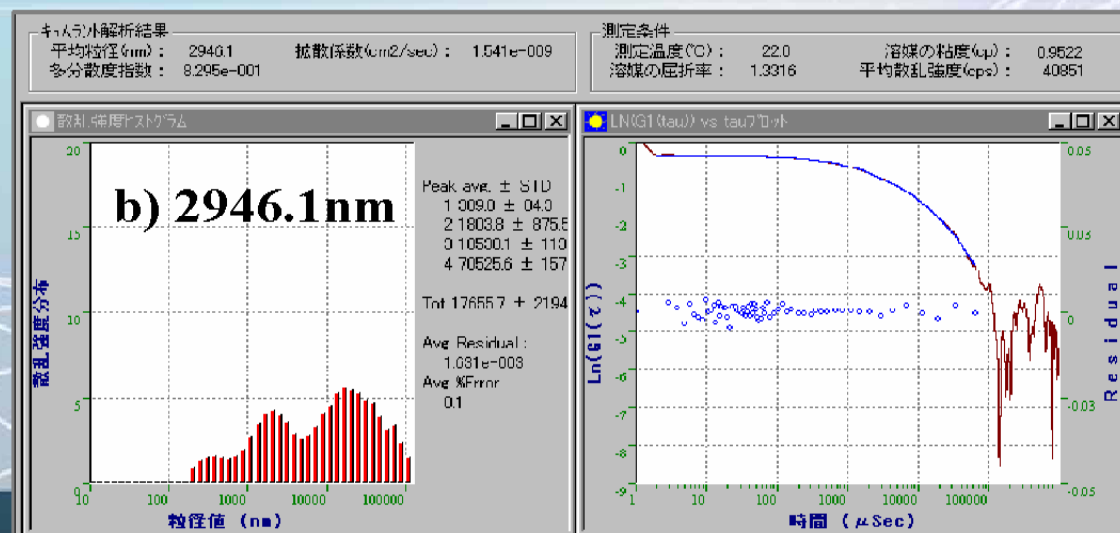
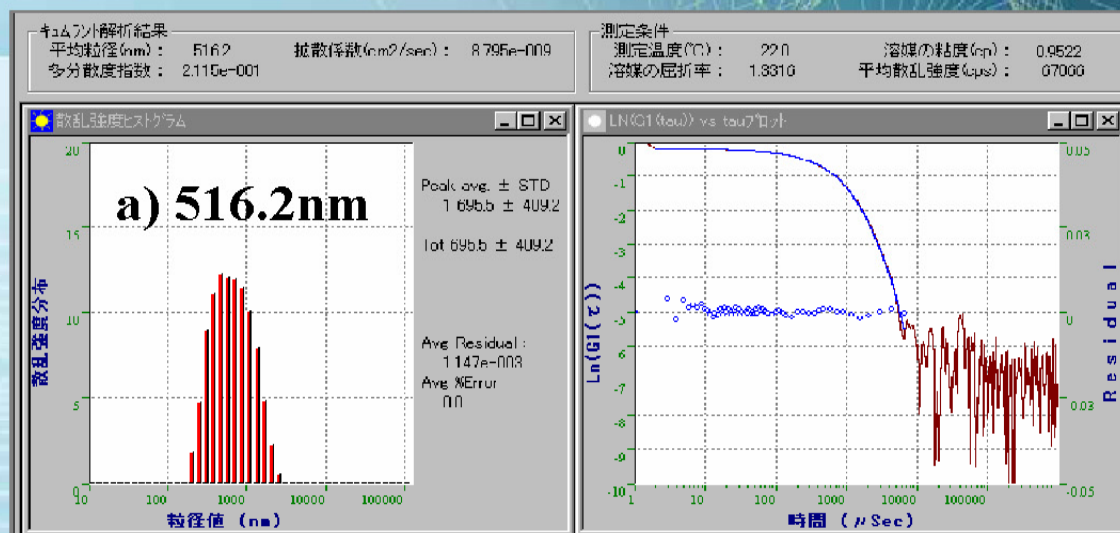
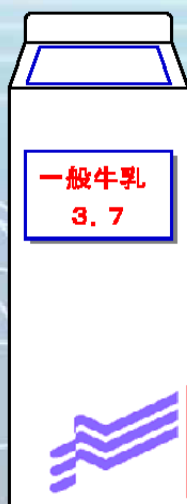
③ノンホモ牛乳

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





水



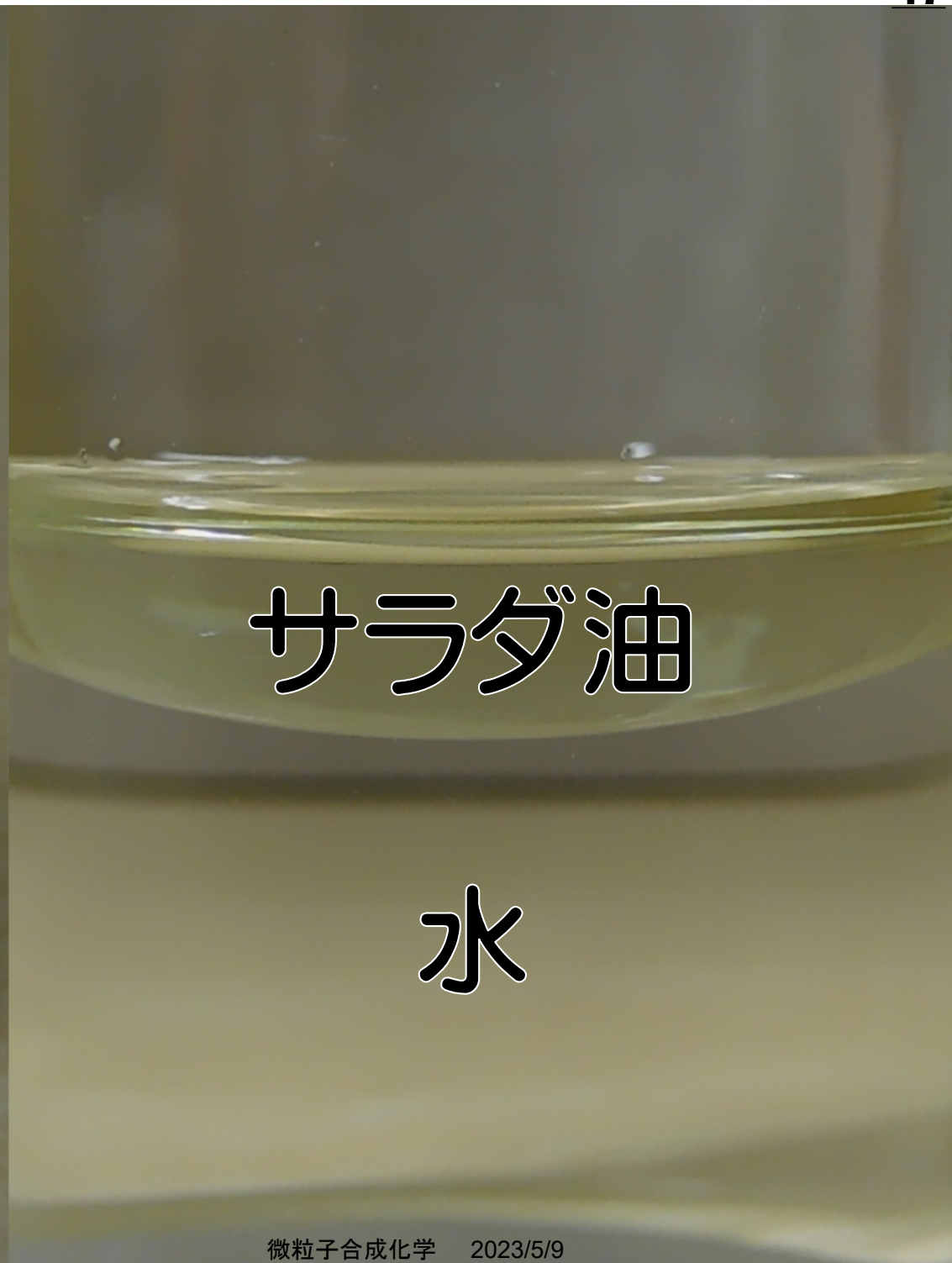
サラダ油

Three glass vials with white caps are shown side-by-side. The left vial contains clear water. The middle vial contains a blue liquid with some white foam on top. The right vial contains a clear, yellowish liquid. The labels '水', '洗剤', and 'サラダ油' are overlaid on the vials.

水

洗剤

サラダ油



サラダ油

水



洗剤なし



洗剤あり

身の周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



嬉野温泉豆腐の秘密

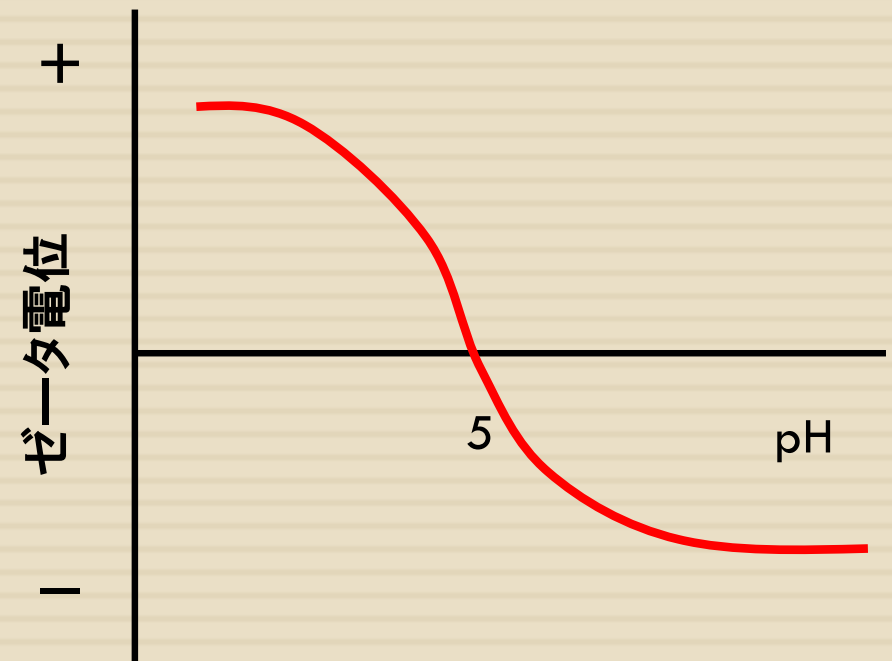
□ 嬉野温泉と豆腐の関係



**嬉野温泉水で湯豆腐が溶ける！
なぜだ・・・??**

豆腐

- 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

- 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）があつて起こる。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とき、食塩を用いるが、それも同じ。

豆腐 「急速凝集」の産物

- 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

- 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。



生活の中のコロイド

□ 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



さぬきうどん北東製粉の説明

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**と叫ぶいう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！



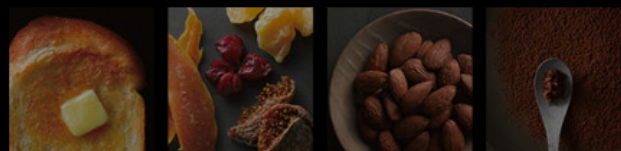
山崎25年

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。丁寧にヴァットニ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asting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。

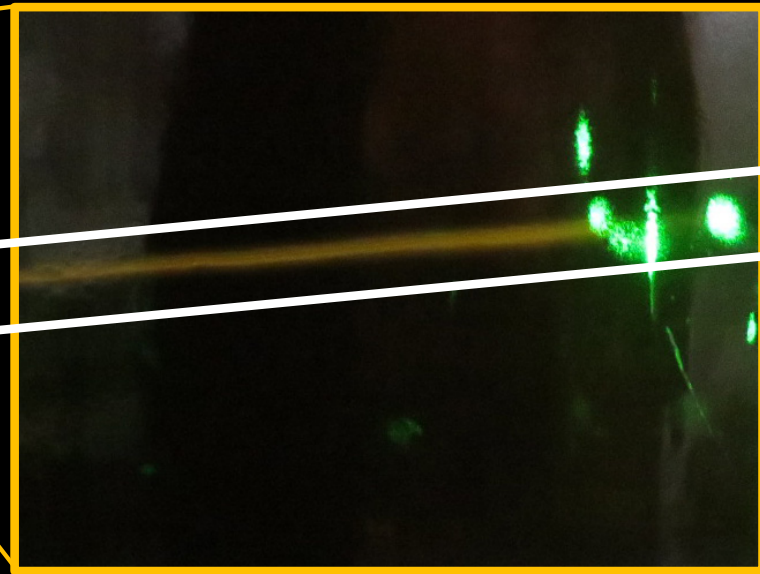


色	濃い赤褐色
香り	レーズン、イチゴジャム、ビターチョコレート
味	しっかりとした酸味、ほろ苦さ、厚み
フィニッシュ	ドライフルーツ、樽香、酸味、苦味、長く深い余韻

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？

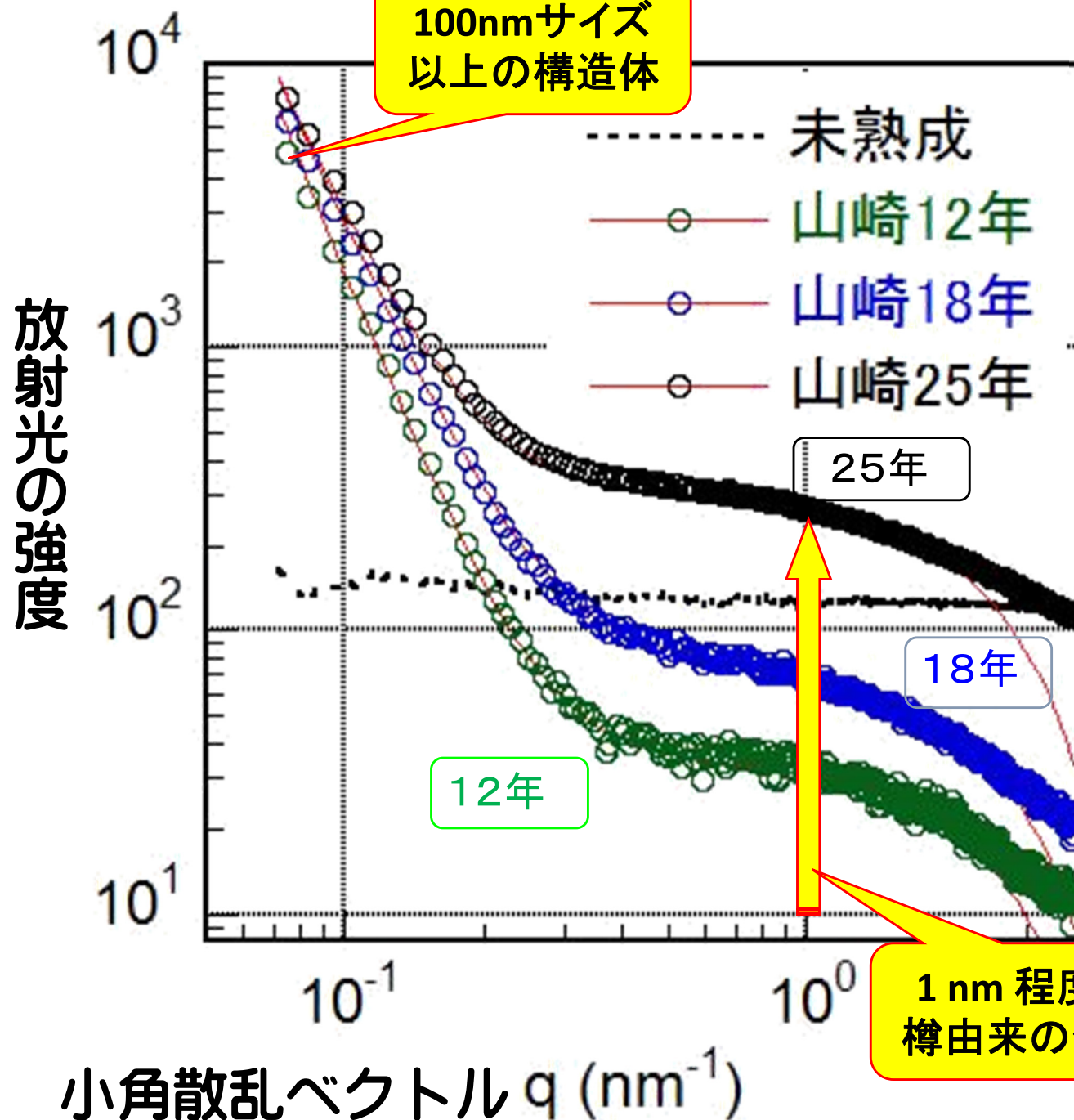
ウイスキーのまろやかさの経年増加が水、エタノール、樽由来成分の三要素の構造体形成によって結果的にエタノールがマスクキングされ、アルコール刺激が低減するのではないかと仮定した。

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)



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:

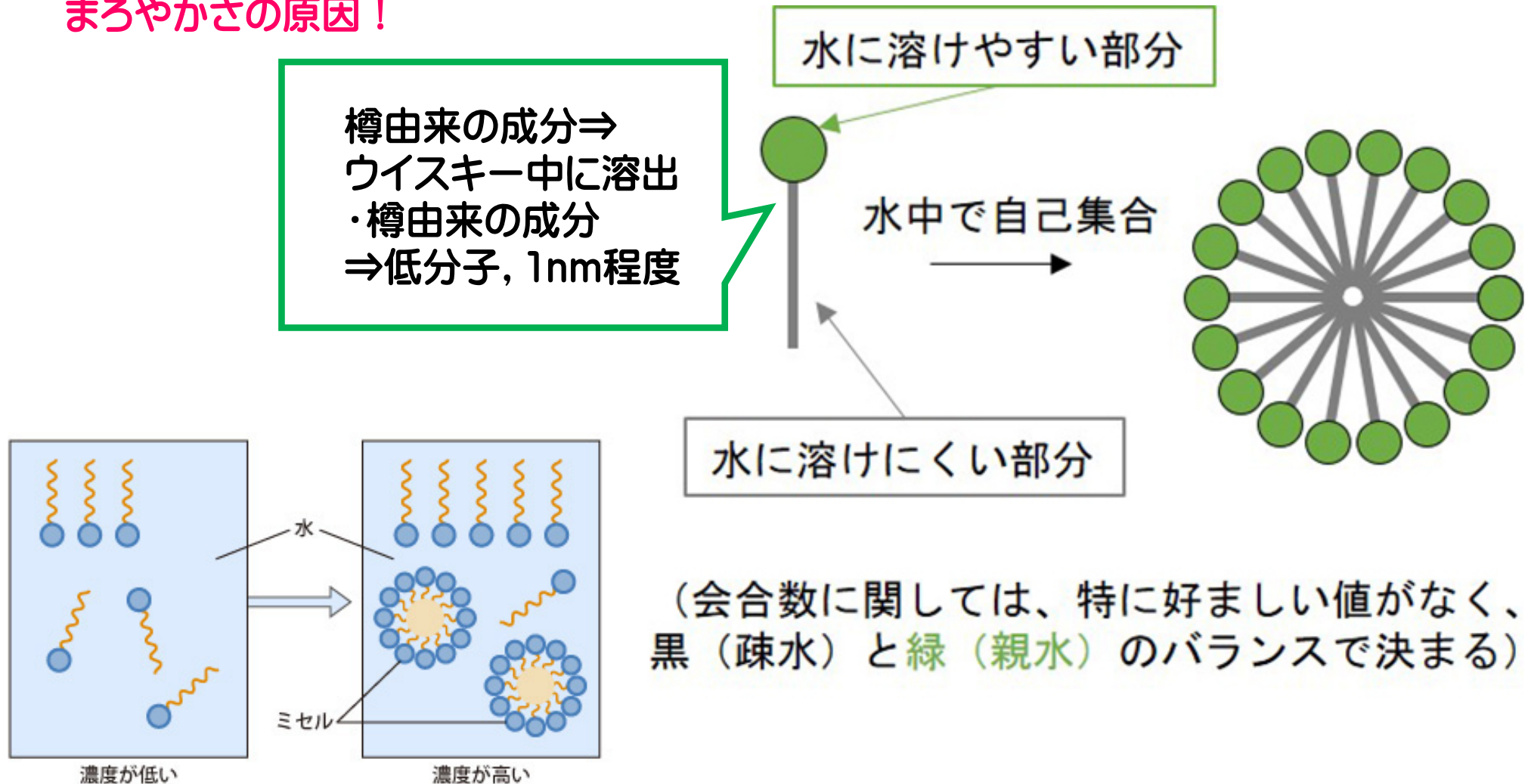
低分子成分の一部

⇒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!



・親水基を外側に向けて安定化する

2023/5/19 2023/5/19 油溶性成分が可溶化する (とりこむ)

微粒子合成化学

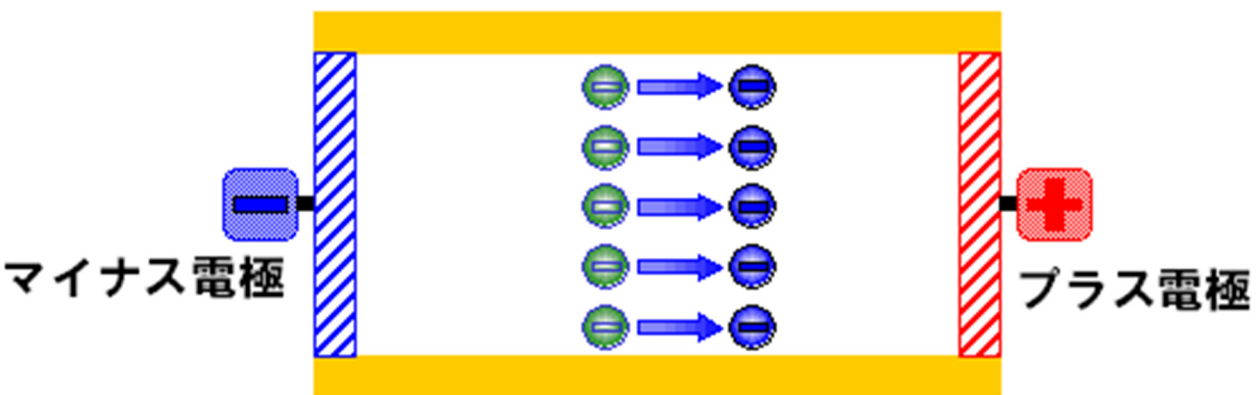
身の回りのコロイドを見てみよう！

- ▶ 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？



- ▶ まずは「ゼータ電位」測定方法！

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)

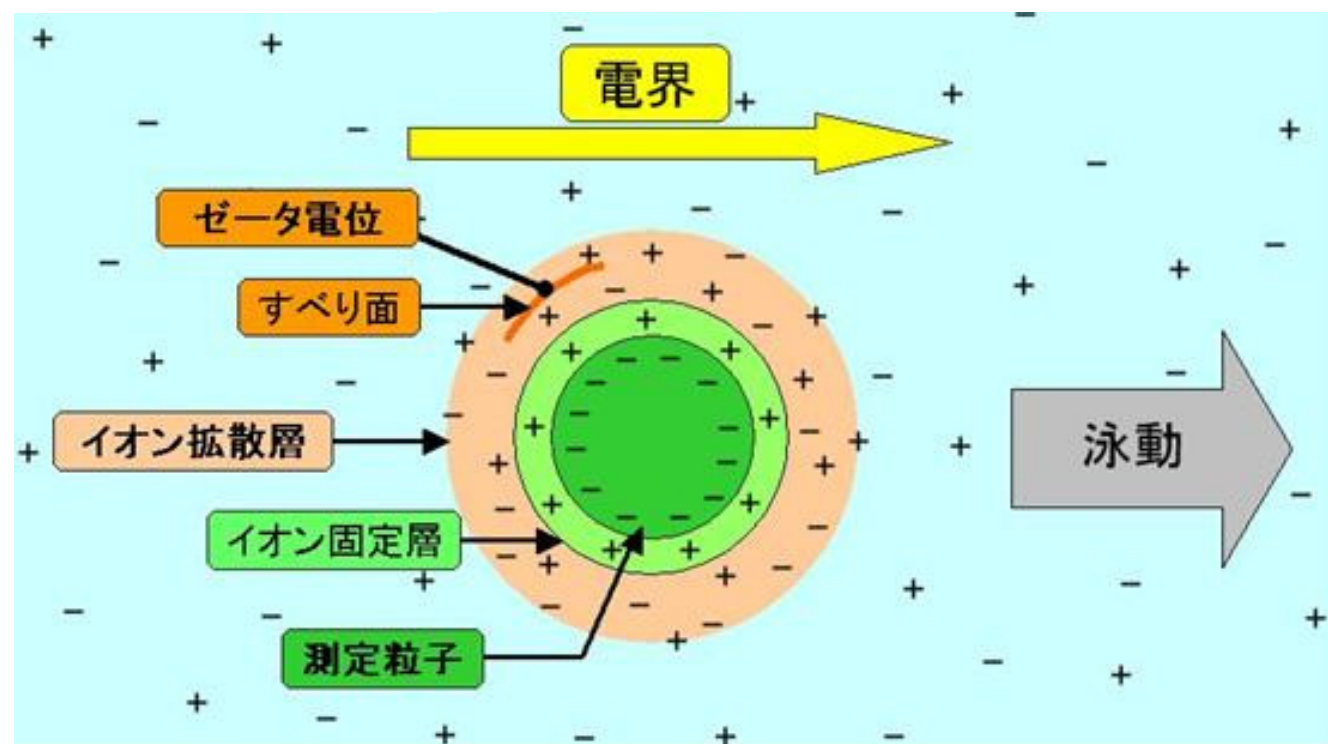


図4 ゼータ電位とpH

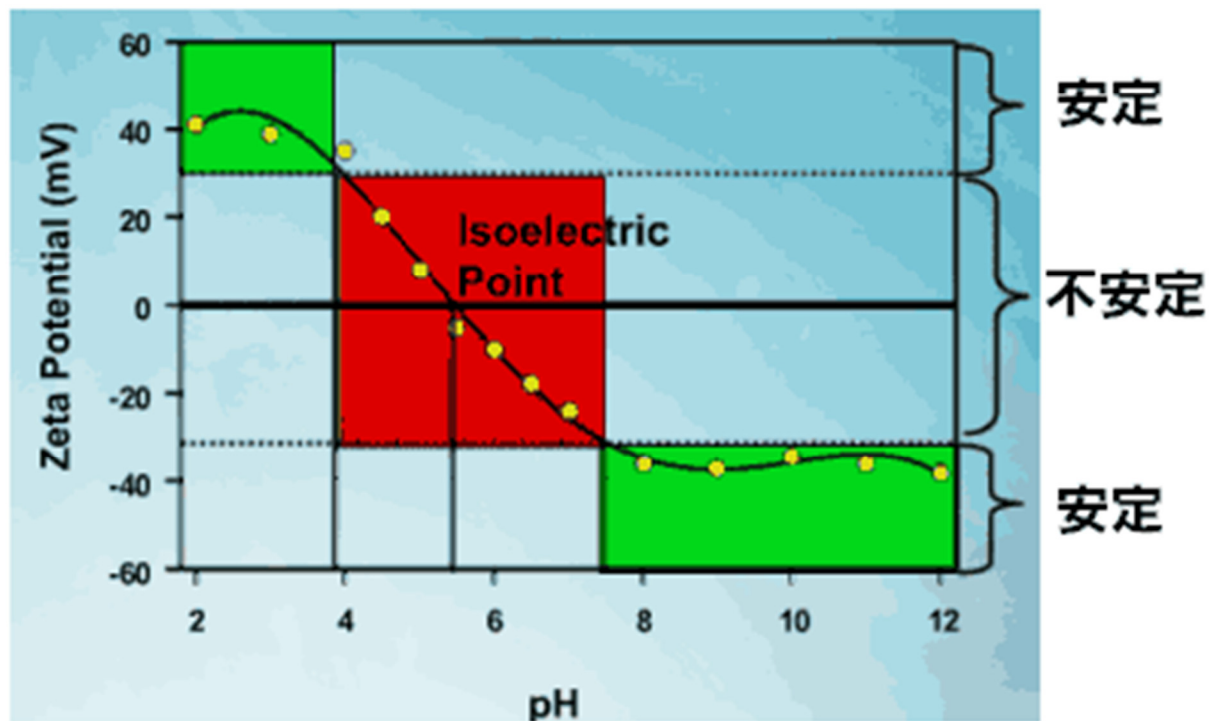
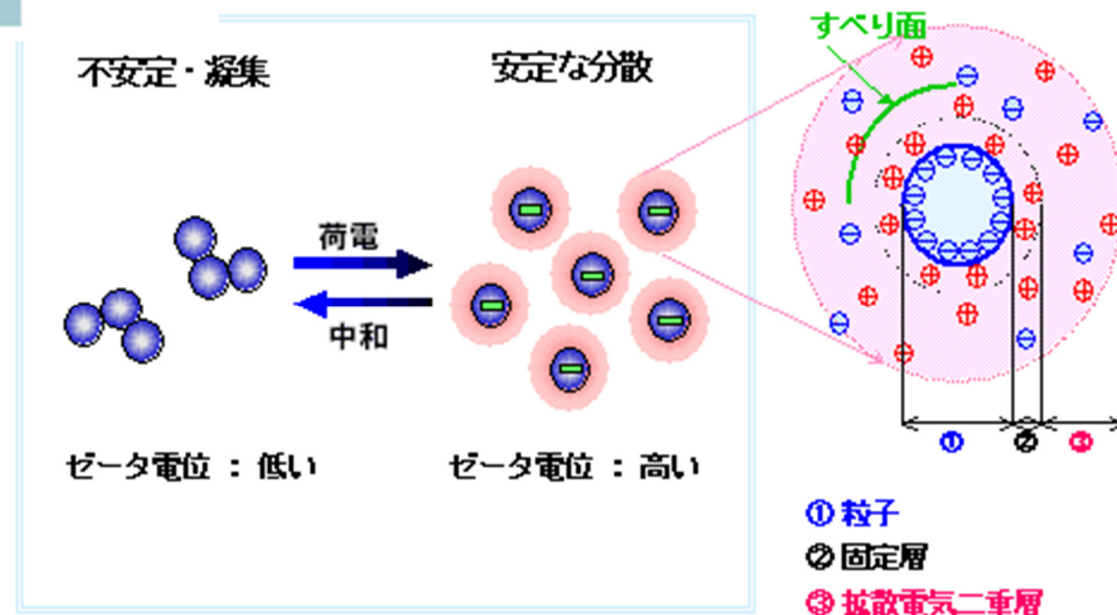


図3 ゼータ電位と分散



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 (拡散層)**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

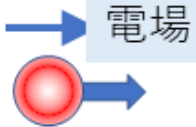
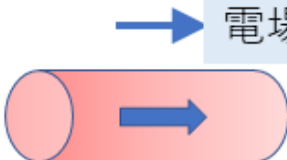




ゼータ電位

電気粘性効果

振動電位

界面動電現象

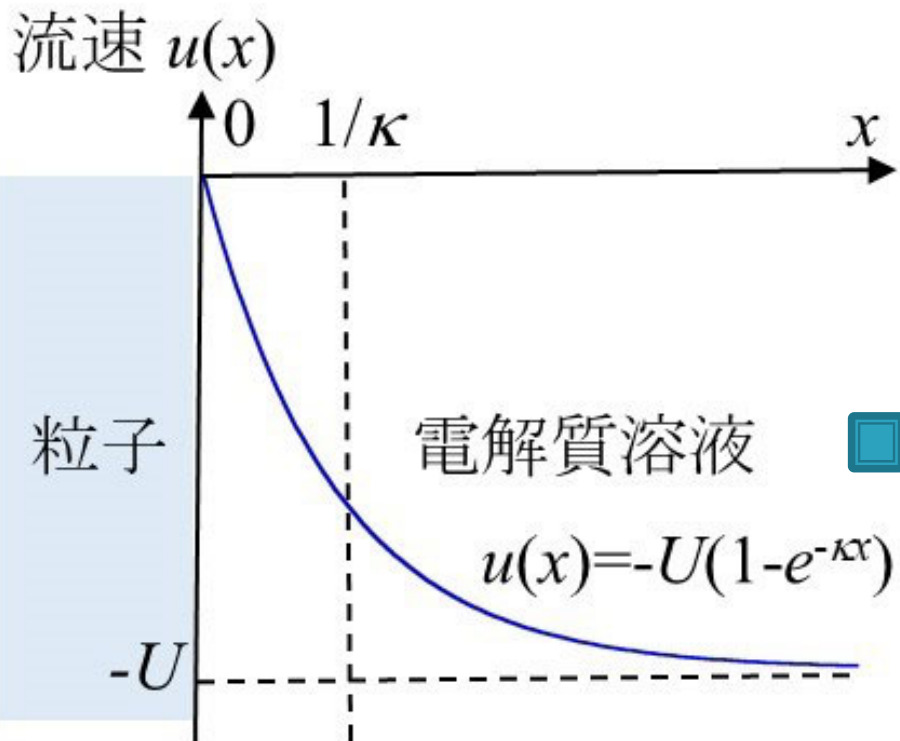
武田コロイドテクノ・コンサルティング株式会社

界面動電現象	外場	流れ	測定量
電気泳動	静電場	粒子	 電場 電気泳動移動度
電気浸透	静電場	液体	 電場 電気浸透流速
沈降電位	重力	粒子	 重力 沈降速度・沈降電位
流動電位	圧力勾配	液体	 圧力勾配 流動電位
コロイド振動電位(CVP)	超音波	粒子	 超音波 CVP
電気音響超音波振幅(ESA)	振動電場	粒子	 振動電場 ESA

界面動電現象 ～電気泳動～

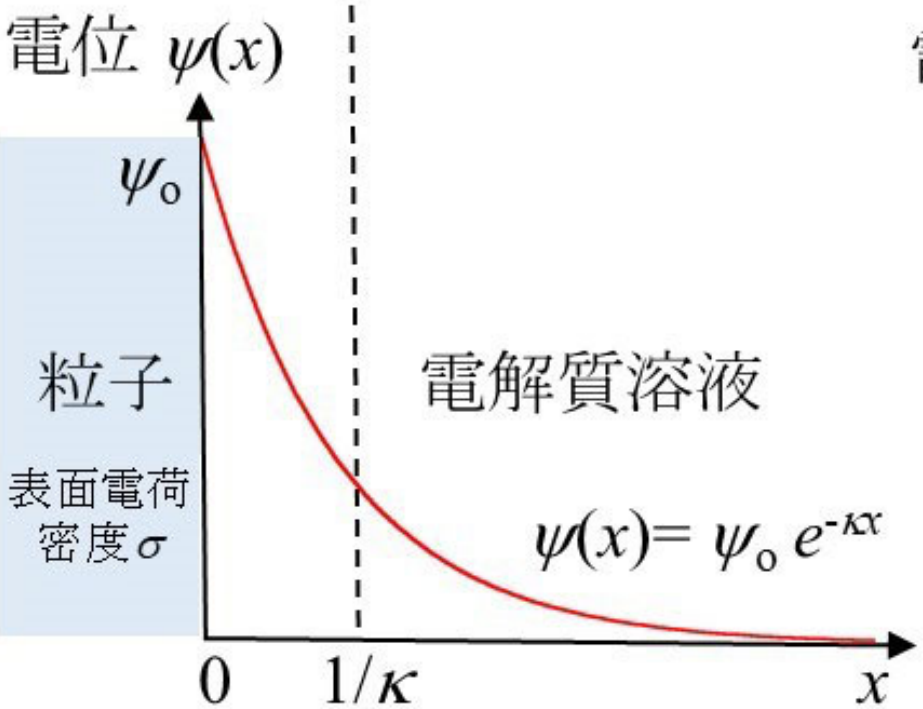
- ▶ 溶液側に**電気二重層**を持つ固一液界面に，外部より**直流電場** E を界面に平行に印加したとしよう。固体面は静止しているので，溶液側に層流が発生すると界面に沿って速度の分布が生じる。いま，溶液中に**微小立方体**を仮定すると，定常状態では立方体に作用する**電気力と粘性力は釣り合わねばならない**。立方体中の平均電荷密度を ρ とすれば電気力は ρE となり，定常状態では粘性力($\eta d^2 u / dx^2$)と釣り合っている(SI単位系)(6式)。

$$\rho E = \eta \frac{d^2 u}{dx^2} \dots \dots \dots (6)$$



溶液側に層流が発生すると界面に沿って速度の分布が生じる。
 いま、溶液中に微小立方体を仮定すると、定常状態では立方体に作用する電気力と粘性力は釣り合わねばならない。

泳動速度 U



電場 E

$$\rho E = \eta \frac{d^2 u}{dx^2}$$

電気泳動とゼータ電位

- ▶ 溶液側に**電気二重層**を持つ固-液界面に、外部より**直流電場** E を界面に平行に印加したとしよう。固体面は静止しているため、溶液側に層流が発生すると界面に沿って速度の分布が生じる。いま、溶液中に**微小立方体**を仮定すると、定常状態では立方体に作用する**電気力と粘性力は釣り合わねばならない**。立方体中の平均電荷密度を ρ とすれば電気力は ρE となり、定常状態では粘性力($\eta d^2u/dx^2$)と釣り合っている(SI単位系)(6式)。

$$\rho E = \eta \frac{d^2u}{dx^2} \dots\dots\dots (6)$$

電気泳動とゼータ電位

- ▶ ここで u ($u = V/E$) は界面又は粒子と溶液の相対速度, すなわち電気泳動移動度である。この関係にPoissonの式を代入し, 整理した後, 両辺を2回積分すると次式が得られる。

$$V = (\varepsilon_0 \varepsilon_r / \eta) \phi_0 E \dots\dots\dots (7)$$

拡散層内における電位は、Poisson の式

$$\Delta \psi = \text{div} (\text{grad} \psi) = \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = -\frac{\rho}{\varepsilon_r \varepsilon_0}$$

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

Smoluchowskiの式

- ▶ したがって、電気泳動移動度 $u = V/E$ は

$$u = (\epsilon_0 \epsilon_r / \eta) \zeta \cdots \cdots \cdots (8)$$
- ▶ で表される。ここで η は粘度を示す。また式(8)では、表面電位 ψ_0 をゼータ電位 ζ に置き換えてある。この式は Smoluchowskiの式と呼ばれ、最も広く用いられている電気泳動の式である。この式は平板を対象にして導かれたが、粒子半径 (a) が電気二重層の厚さ ($1/\kappa$) に比べ大きい ($a \gg 1/\kappa$, または $ka \gg 1$) 球状粒子に適用できるばかりでなく、半径の大きな円筒粒子にも使える。さらに、任意の形状の大きな粒子に適用できることになるので極めて有用な式と言える。
- ▶ とくに25°Cの水中 ($\epsilon_r = 78.5, \eta = 0.89 \text{ mPa}$) では、

$$\zeta = 12.8 u \text{ (mV)}$$

Hückel式

- ▶ 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 ($a \ll 1/\kappa$, または $\kappa a \ll 1$), で適用できる式で、Hückelの式と呼ばれている。

$$u = \frac{2\varepsilon_0 \varepsilon_r \zeta}{3\eta} \dots\dots\dots (10)$$

- ▶ Hückelの式はSmoluchowski式(8)と同様、粒子の半径 a に依存しないが、 $2/3$ の因子がついているところが異なる。

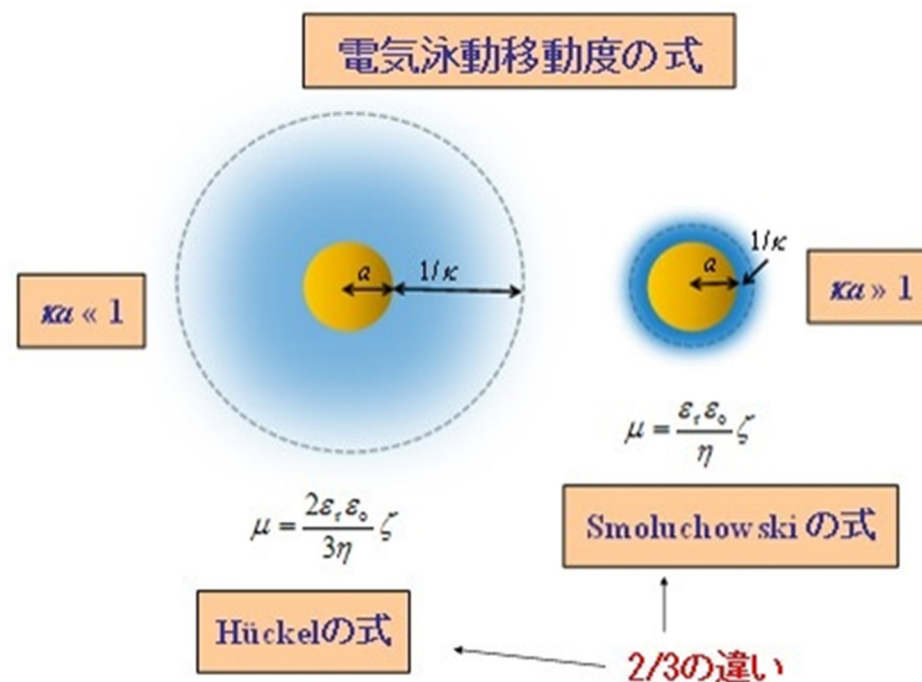
Henry式

- ▶ 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, Hückel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 κa の関数として厳密に取り扱い, かつ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, 次式を導いた。

$$u = (\varepsilon_0 \varepsilon_r / \eta) \zeta \cdot f(\kappa a) \dots\dots\dots (12)$$

Henry係数

- 関数 $f(\kappa a)$ をHenry係数と呼び、粒子の存在による外部電場の歪みの度合いを表し、 $\kappa a \rightarrow 0$ で $f = 2/3$ となり、Henry式はHückel式になる。逆に、 $\kappa a \rightarrow \infty$ では $f = 1$ となってSmoluchowski式となり、この極限では外部電場が完全に歪んでいる。また κa の中間の値については図2のようになる。



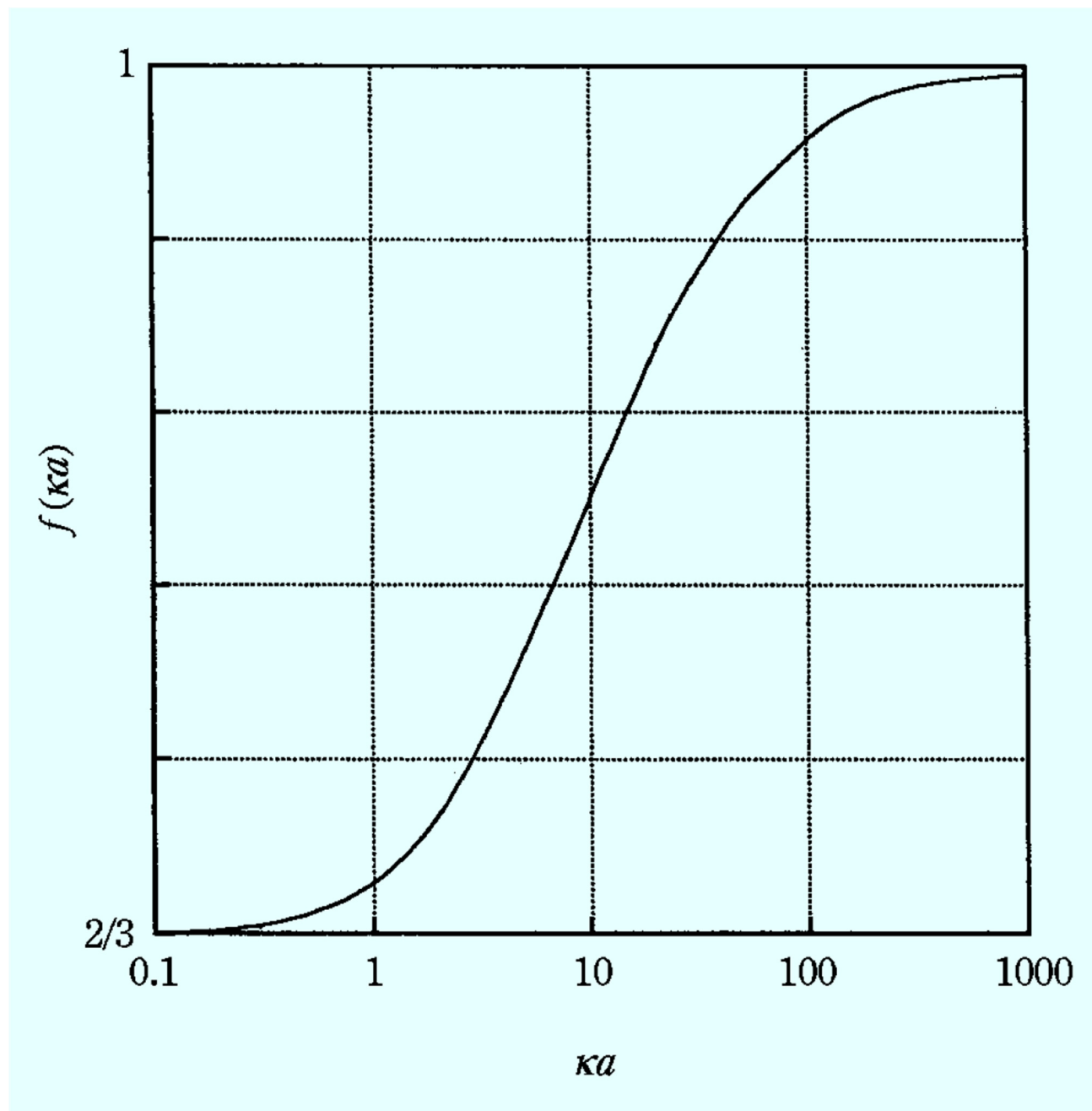


図2 Henry 係数 f の ka による変化
微粒子合成化学

緩和効果

- ▶ 電気泳動移動度と ζ 電位の関係にはまだ問題が一つ残っている。それは、強電解質の電気伝導理論でなじみ深い緩和効果で、外部電場で二重層が変形して非対称になるために、粒子に逆の電気力が作用する効果である。
- ▶ a) ζ 電位が50mV以下のコロイド系の電気泳動では、緩和効果は無視できる。
- ▶ b) $ka \gg 1$ または $ka \ll 1$ を満足するコロイド系では、緩和効果の影響は少ない。
- ▶ c) $1 < ka < 100$ で ζ 電位が75mV以上のコロイド系の u は緩和効果に大きく影響され、 u の値から ζ 電位を見積もるのが困難になる。

電気泳動測定

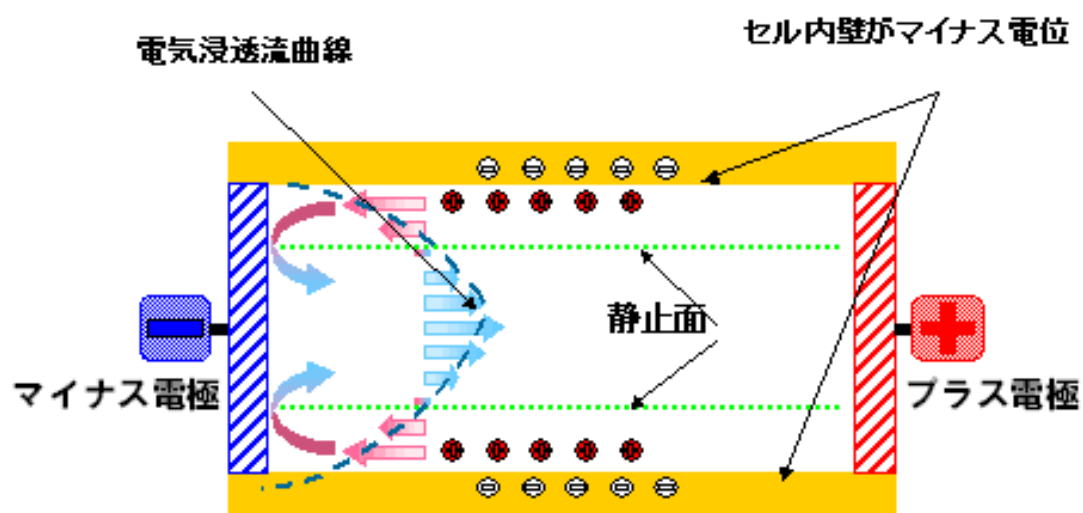
- ▶ 電気泳動測定を薄型ガラスセル内で行う場合の大きな問題は、ガラス壁面で起こる電気浸透効果を伴うことである。ガラス壁は水溶液に対して負に帯電しているので、電場を印加すると電気浸透効果で溶液が流動し、この流れ u_{osm} がコロイド粒子の真の電気泳動移動度 u に重ね合わされる。すなわち、顕微鏡で観察される見かけの粒子泳動移動度 u_{app} と u は次のように関係づけられる。

$$u_{\text{app}} = u + u_{\text{osm}} \dots\dots\dots (14)$$

- ▶ u_{app} はセルの深さ h で放物線状に変化し、 $k = (\text{セルの幅} / \text{セルの深さ}) \gg 1$ の場合、次の式で与えられる。

$$u_{\text{osm}} = \frac{u_0}{2} \left(\frac{3h^2}{b^2} - 1 \right) \dots\dots\dots (15)$$

- ▶ b : セルの厚さの $1/2$, u_0 は壁面 ($h = \pm b$) での電気泳動移動度

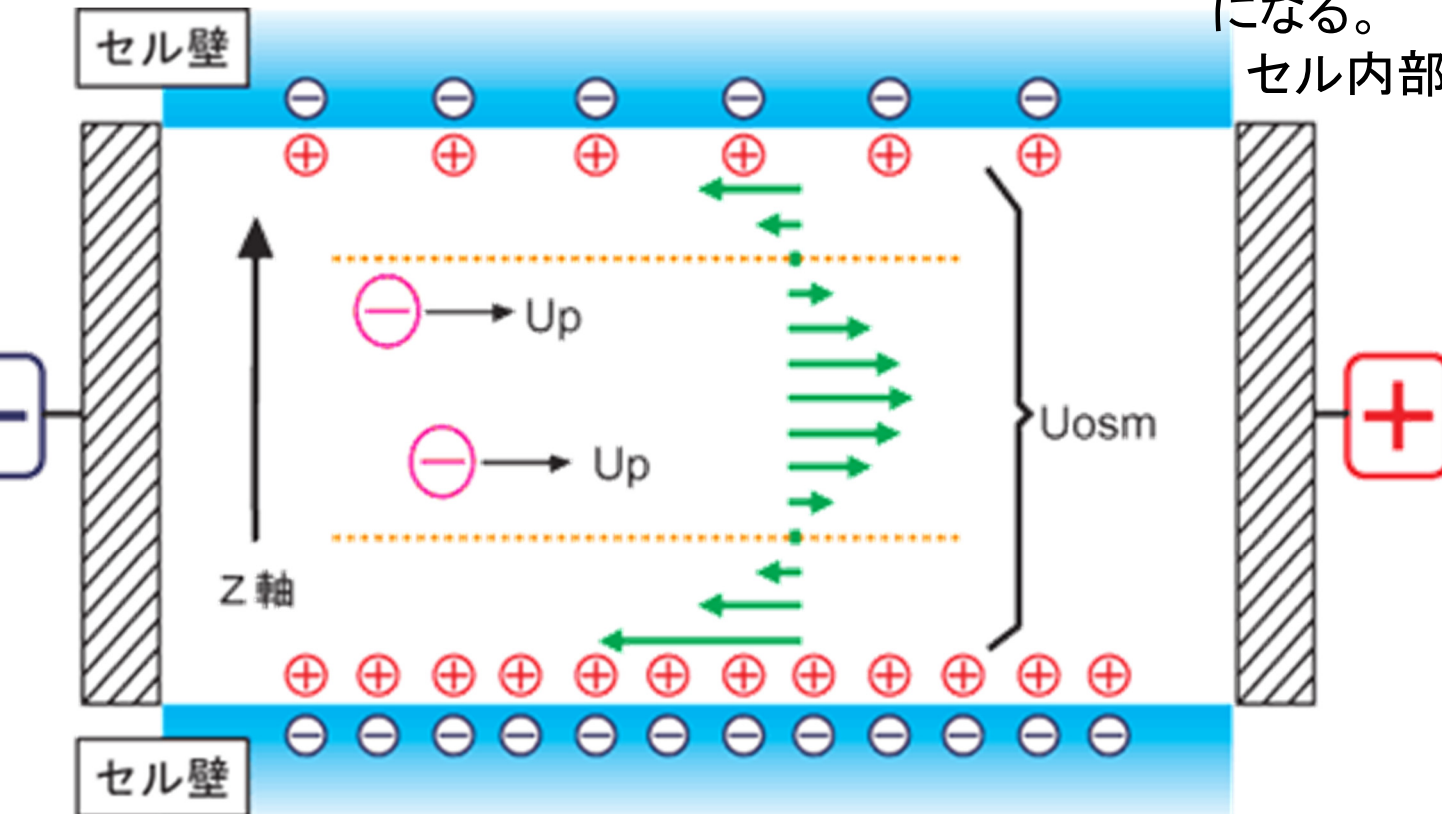


電気浸透流

一般に測定用セルには石英製のセルが用いられるが、石英の等電点は2~3で、通常セルの表面はマイナスに帯電しているため、セル内壁付近には溶液中のプラス電荷のイオンが多く存在している。

セルに電圧が印加された際、このセル壁付近のプラスイオンは陰極側に引かれて移動し流れが生じる。セルは通常密閉系であるため、セル壁近傍の流れは還流され、セル中心付近では逆方向の流れが生じることになる。

セル内部のこの流れを電気浸透流という



電気泳動測定

- ▶ 電気泳動測定を薄型ガラスセル内で行う場合の大きな問題は、ガラス壁面で起こる電気浸透効果を伴うことである。ガラス壁は水溶液に対して負に帯電しているので、電場を印加すると電気浸透効果で溶液が流動し、この流れ u_{osm} がコロイド粒子の真の電気泳動移動度 u に重ね合わされる。すなわち、顕微鏡で観察される見かけの粒子泳動移動度 u_{app} と u は次のように関係づけられる。

$$u_{\text{app}} = u + u_{\text{osm}} \dots\dots\dots (14)$$

- ▶ u_{app} はセルの深さ h で放物線状に変化し、 $k = (\text{セルの幅} / \text{セルの深さ}) \gg 1$ の場合、次の式で与えられる。

$$u_{\text{osm}} = \frac{u_0}{2} \left(\frac{3h^2}{b^2} - 1 \right) \dots\dots\dots (15)$$

- ▶ b : セルの厚さの $1/2$, u_0 は壁面 ($h = \pm b$) での電気泳動移動度

電気泳動測定

- ▶ 従って、 $u_{osm} = 0$ を示すレベル h_s での u_{app} が真の電気泳動移動度 u を与える。この h_s を静止レベル(Stationary level)と言い、次式で与えられる。

$$h_s = \pm \frac{b}{\sqrt{3}} = \pm 0.577b$$

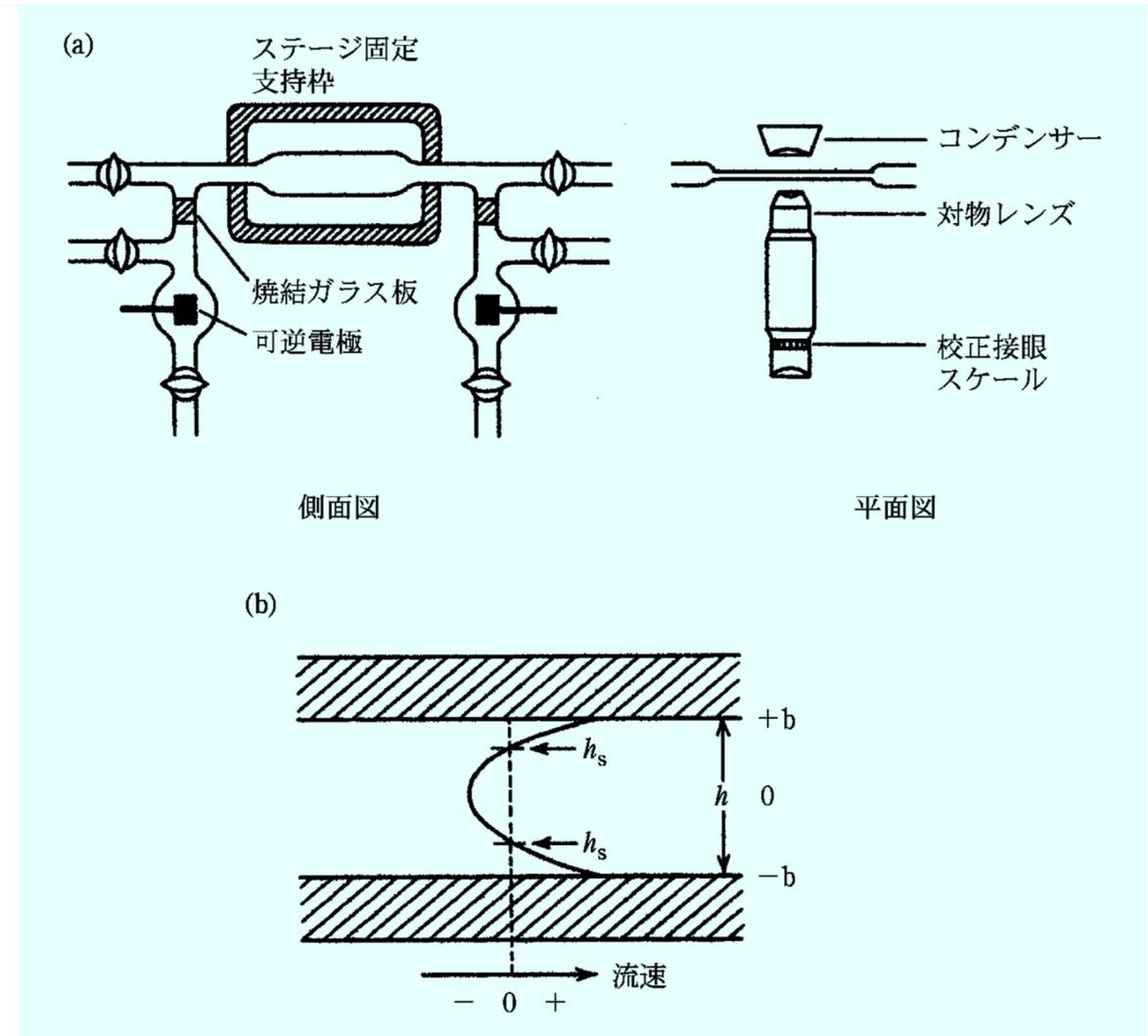
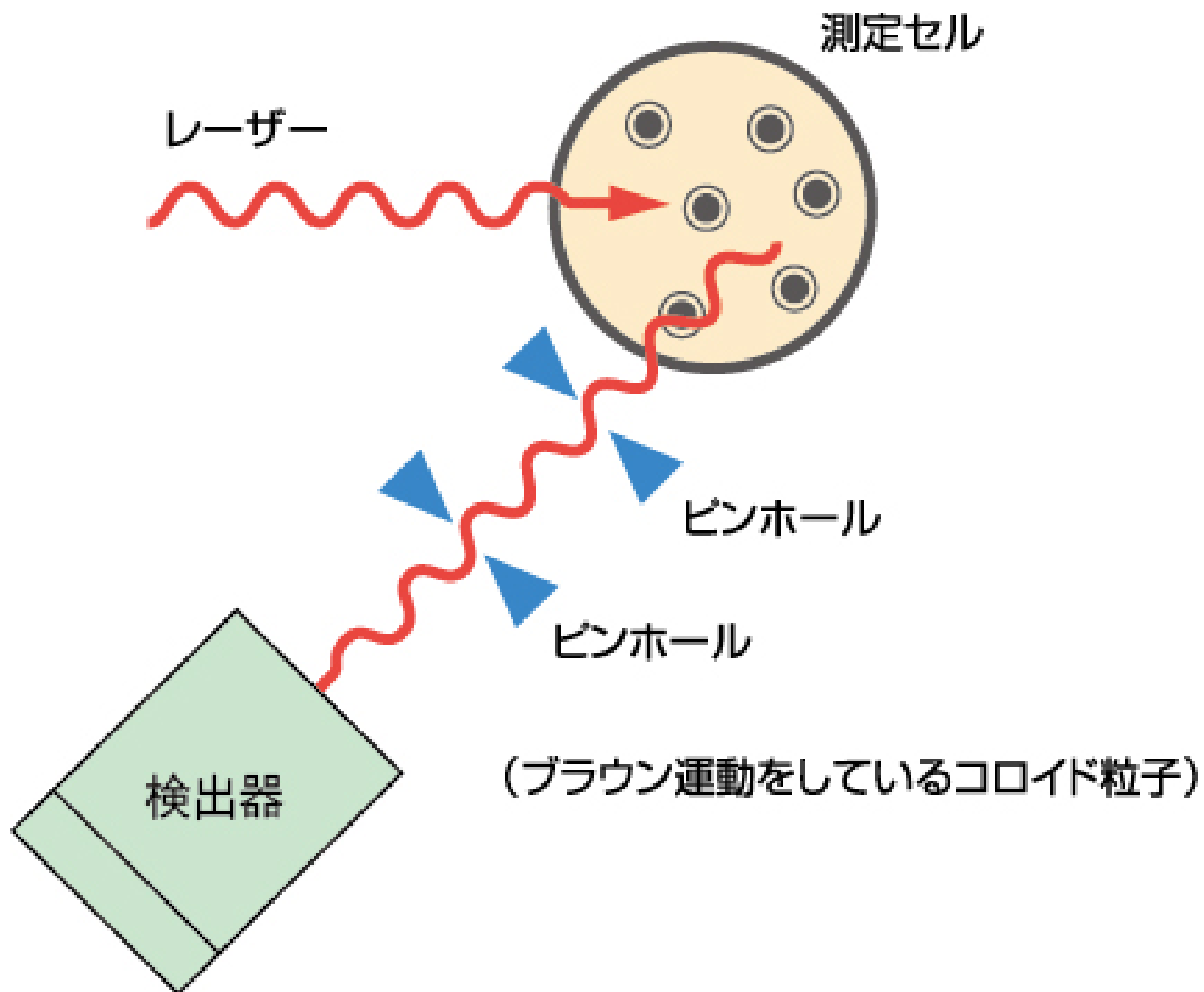


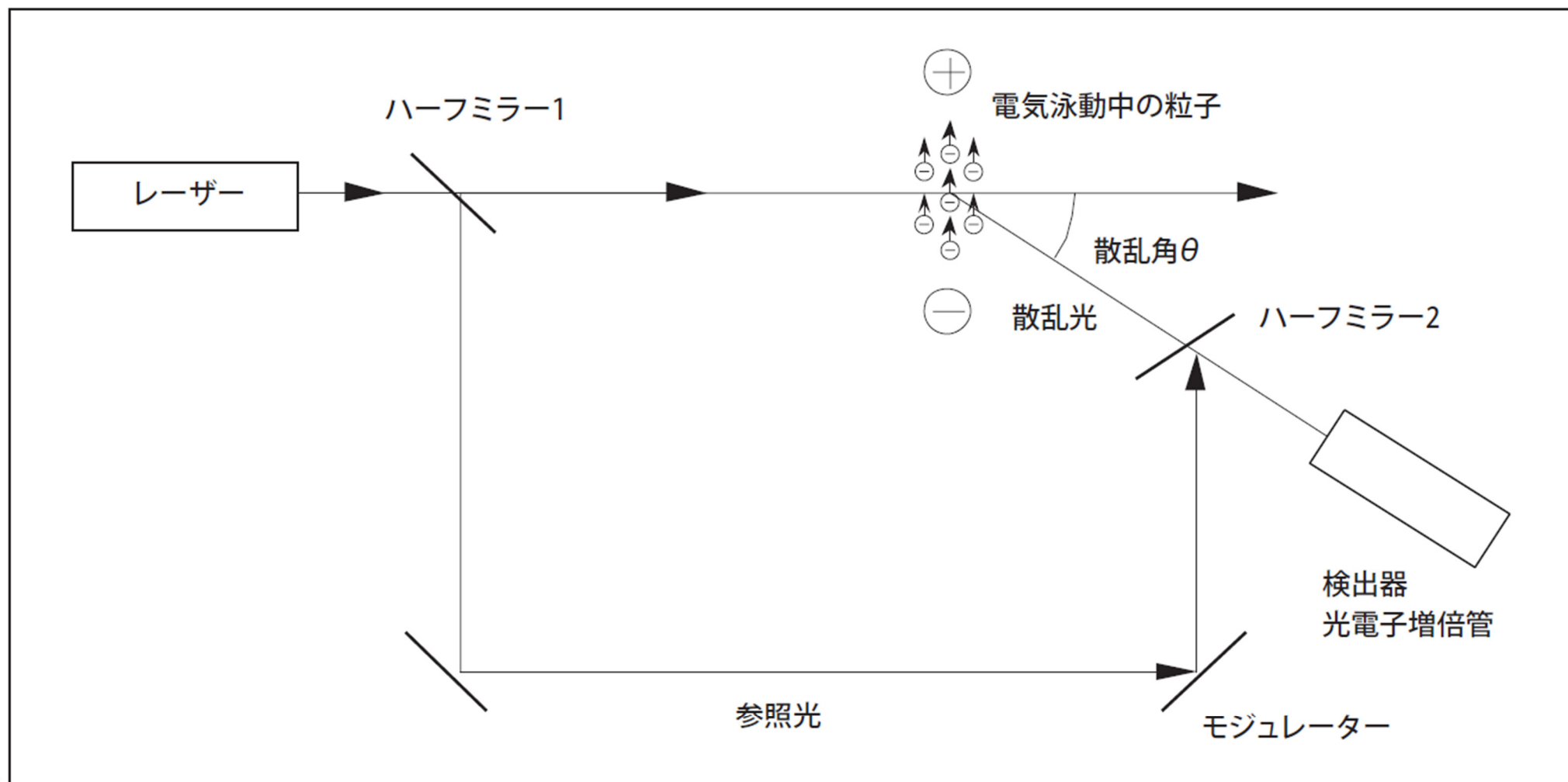
図4 顕微鏡電気泳動測定装置(a)とセル中の流速の分布と座標の取り方(b)

電気泳動光散乱測定法

- ▶ 電気泳動光散乱測定法は別名レーザードップラー法と呼ばれ、『光や音波が動いている物体に当たり反射したり散乱すると、光や音波の周波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”を利用して粒子の泳動速度を求める。電気泳動している粒子にレーザー光を照射すると粒子からの散乱光はドップラー効果により周波数がシフトし、そのシフト量は粒子の泳動速度に比例することから、このシフト量を測定することにより粒子の泳動速度がわかる。



電気泳動光散乱測定法



ヘテロダイン法による電気泳動光散乱光度計の光学系

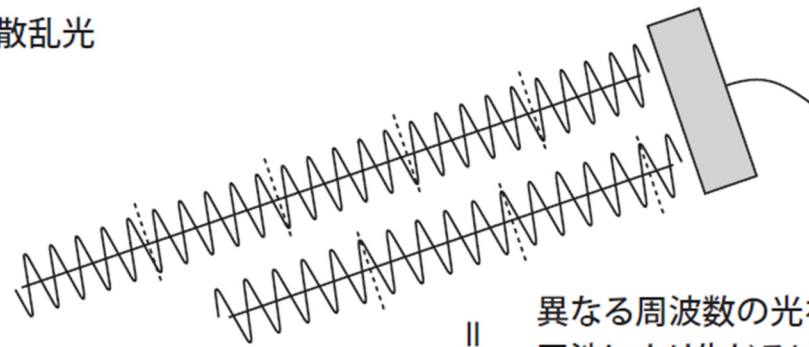
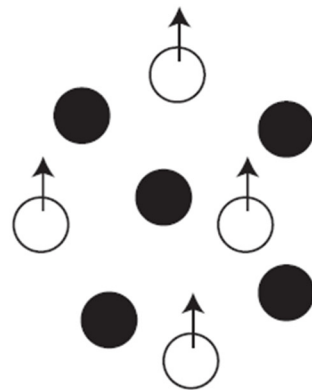
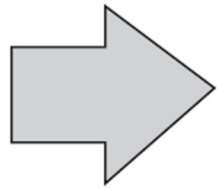
電気泳動光散乱測定法

- ▶ 一般に、粒子の泳動速度は遅いため、そのドップラーシフト量($\sim 100\text{Hz}$)は入射光の周波数($5 \times 10^{12}\text{Hz}$)に比べて著しく小さくなる。このような小さな周波数の差を検出する手法として、光学系に入射光の一部（参照光）と散乱光を混合させるヘテロダイン法を利用して、泳動粒子からのドップラーシフトしている散乱光と泳動していない粒子に相当する参照光を同時に観測し、異なる周波数の光を混合した時に干渉により生じるビートを散乱光強度の変化(ゆらぎ)として測定する。そして光子相関計により、散乱強度の自己相関関数として表しますが、この時観測する粒子はブラウン運動しているために、この自己相関関数は減衰するcos波となり、その周波数がドップラーシフト量に相当する。

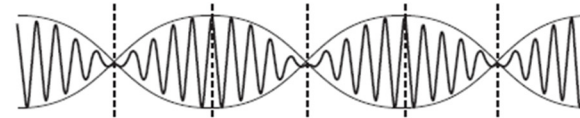
電気泳動光散乱測定法

泳動粒子 (○) : ドップラーシフトしている散乱光
 泳動していない粒子 (●) : 参照光

レーザー光



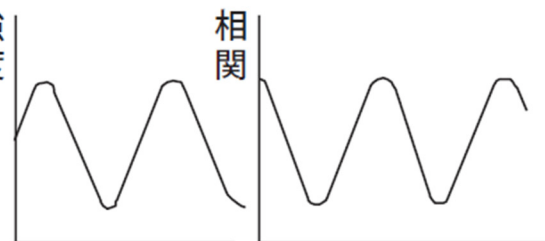
異なる周波数の光を混合したときに
干渉により生じるビート



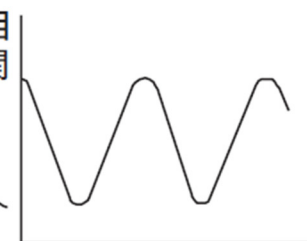
ブラウン運動
していない粒子



強度



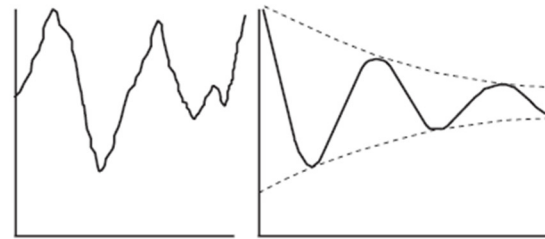
相関



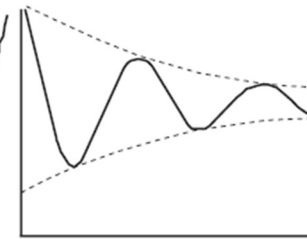
ブラウン運動
している粒子



時間

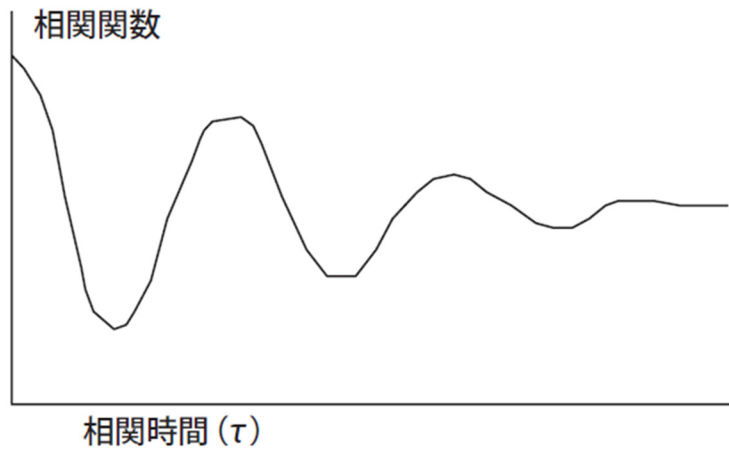


相関時間

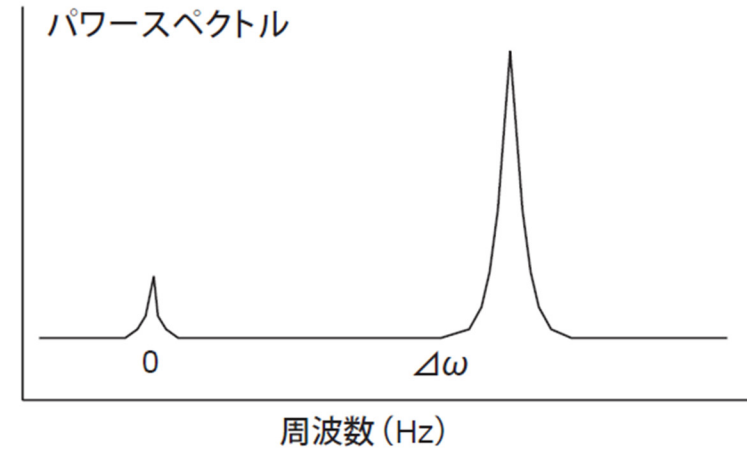


異なる周波数の光を混合した際の干渉により生じるビート

電気泳動光散乱測定法



FFT解析

光子相関関数 $C(\tau)$

$$C(\tau) = a \exp(-2\Gamma\tau) + b \exp(-\Gamma\tau) \cos(\Delta\omega\tau) + c \cdot \delta(\tau) + e$$

$$\Gamma = Dq^2, \quad D = kT / (3\pi\eta d)$$

 τ : 相関時間 $\Delta\omega$: シフト周波数 ($\omega = 2\pi\nu$) Γ : 減衰定数 D : 粒子の並進拡散係数 q : 散乱ベクトル k : ボルツマン定数 η : 溶媒の粘度 d : 粒子の流体力学径 (直径) $a \sim c, e$: 定数 $\delta(x)$: デルタ関数パワースペクトル $P(\omega)$

$$P(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{2a\Gamma}{\omega^2 + (2\Gamma)^2}$$

$$+ \frac{b}{\pi} \left[\frac{\Gamma}{(\omega + \Delta\omega)^2 + \Gamma^2} + \frac{\Gamma}{(\omega - \Delta\omega)^2 + \Gamma^2} \right]$$

$$+ \frac{c}{\pi} + \frac{d}{\pi} \delta(\tau)$$

異なる周波数の光を混合した際の干渉により生じるビート

電気泳動光散乱測定法

- ▶ 得られた自己相関関数をFFT解析をおこなうことで、周波数成分の分布が求められ、さらには泳動速度の分布が求められる。実際に、屈折率(n)の溶媒に分散した試料に、波長(λ)のレーザー光を照射し、散乱角(θ)で検出する場合の泳動速度(U)とドップラーシフト量($\Delta\nu$)の関係は次式で表される。

$$\Delta\nu = \frac{2V n \sin(\theta/2)}{\lambda}$$

$$U = V / E$$

いろいろなゼータ電位測定法

測定法	動くもの	測定するもの	特長
1.電気泳動法	粒子	粒子の速さ	各種の検出法がある
1-1.レーザードップラー法	粒子	粒子の速さ	ゼータ電位分布 微粒子のゼータ電位測定 平板サンプル表面のゼータ電位測定可能* 微粒子の粒径も測定可能
1-2.顕微鏡法	粒子	粒子の速さ	直接法 回転グレーティング法 回転プリズム法 画像処理法
1-3.輸送法	粒子	粒子の速さ	濃厚スラリー
1-4.フリーフロー法	粒子	粒子の速さ	分離・分取可・生体分子
2.流動電位法	液体	電圧	粗大粒子・繊維状物質
3.超音波法	粒子	電圧	濃厚スラリー,粒径範囲大
4.ESA法	粒子	音圧	濃厚スラリー,粒径範囲大

*電気浸透流解析により

流動電位法ゼータ電位測定

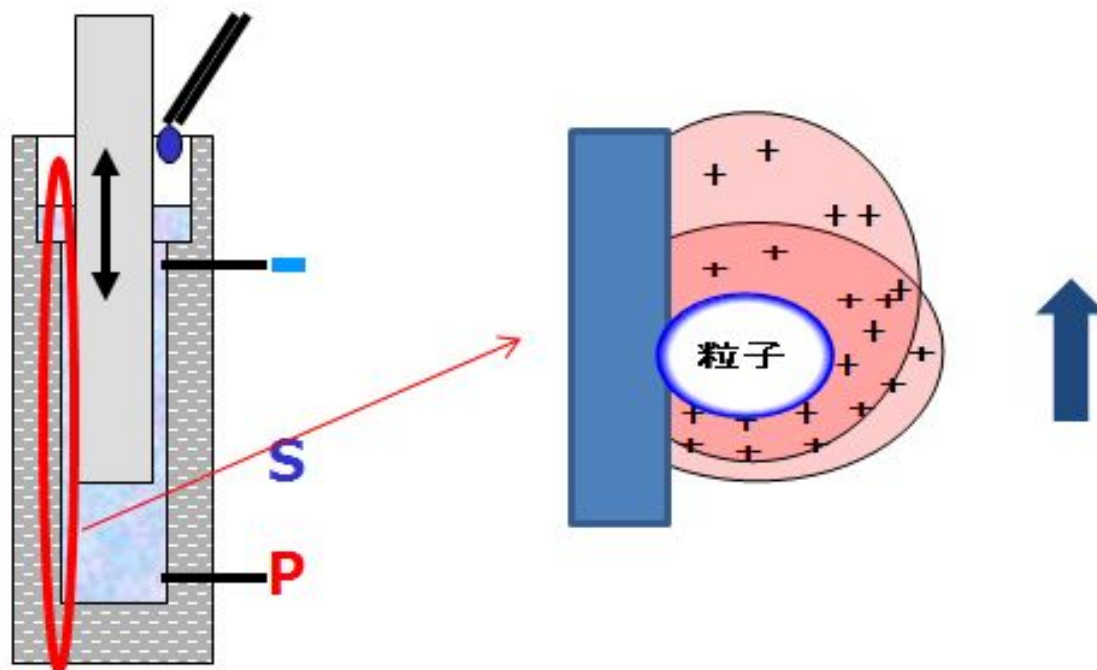
テフロンセルの壁面に付着している粒子に着目します。

ピストンが上下に振動すると、壁面に付着している粒子は動かず、粒子の周りの液体がピストンの動きに合わせて上下します。

溶液中の粒子表面は、イオンの雲で覆われており、溶液の上下運動により、イオン雲も上下します。

このとき、溶液に上下方向の動きが無いテフロンセルの底面と、液面に近いセルの上部では電位差が生じます(流動電位)。

この流動電位を、2本の電極で測定します。ゼータ電位と流動電位の間には、下式の関係があります。



$$\text{Streaming Potential} = \frac{k \times v_0 \times \epsilon \times \zeta}{\eta}$$

- k — 定数
- v_0 — 流速
- η — 粘度
- ϵ — 誘電率
- ζ — ゼータ電位

Dorn電位（気泡のゼータ電位）

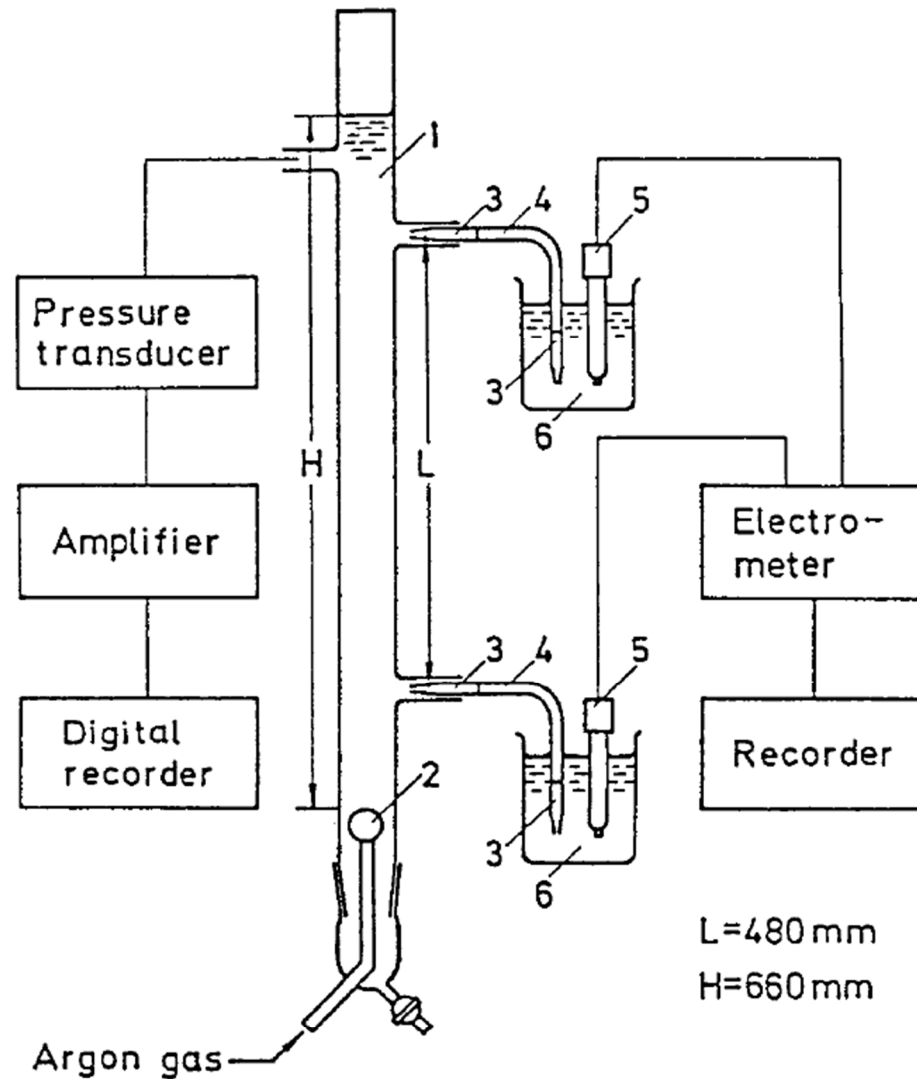


Fig.6 Schematic drawing of apparatus for measuring the Dorn effect of bubbles^{15, 16)}: 1) Pyrex glass tube; 2) gas disperser; 3) 0.1 M KCl-agar bridge; 4) vinyl tube filled with 0.1 M KCl solution; 5) saturated calomel electrode; 6) 0.1 M KCl solution.

Dorn電位（気泡のゼータ電位）

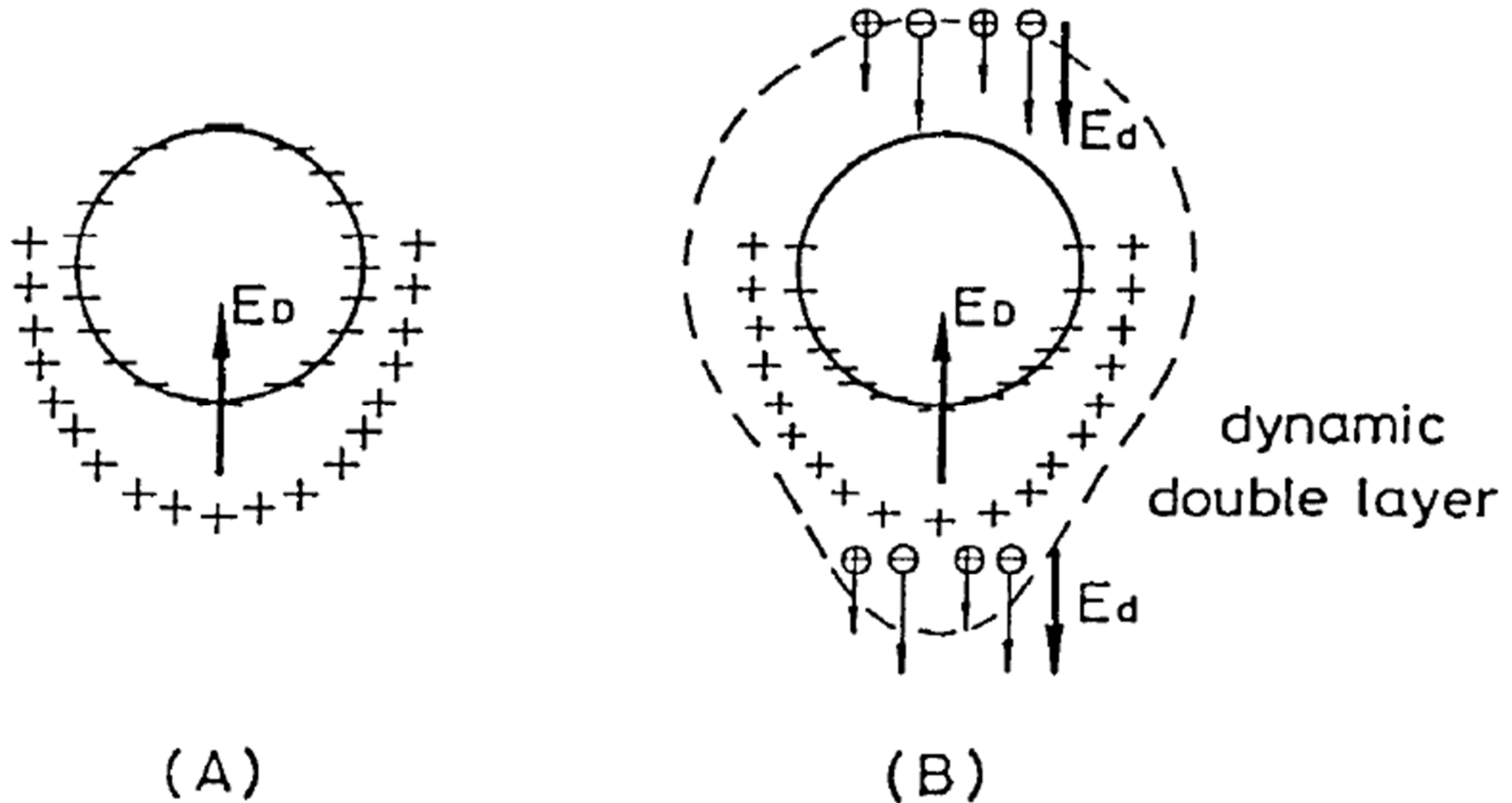


Fig.14 Schematic representation of the equilibrium (A) and the dynamic double layer of a rising bubble (B) where $D_- > D_+$. E_D : diffusion potential.

Dorn電位（気泡のゼータ電位）

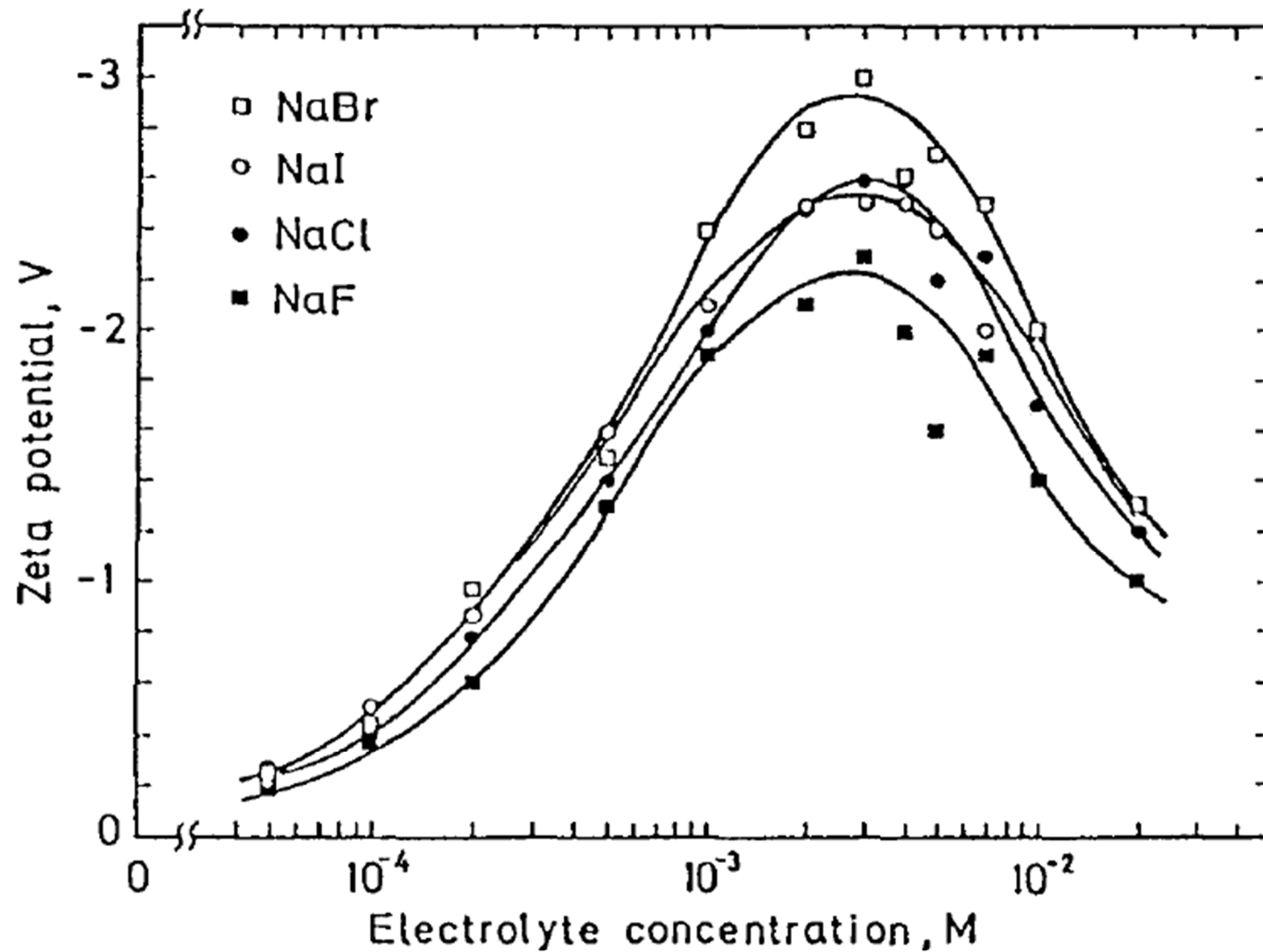


Fig.11 Zeta potential of argon bubbles as a function of sodium halide concentration. Ethanol: 4.2×10^{-2} M.

Dorn電位（気泡のゼータ電位）

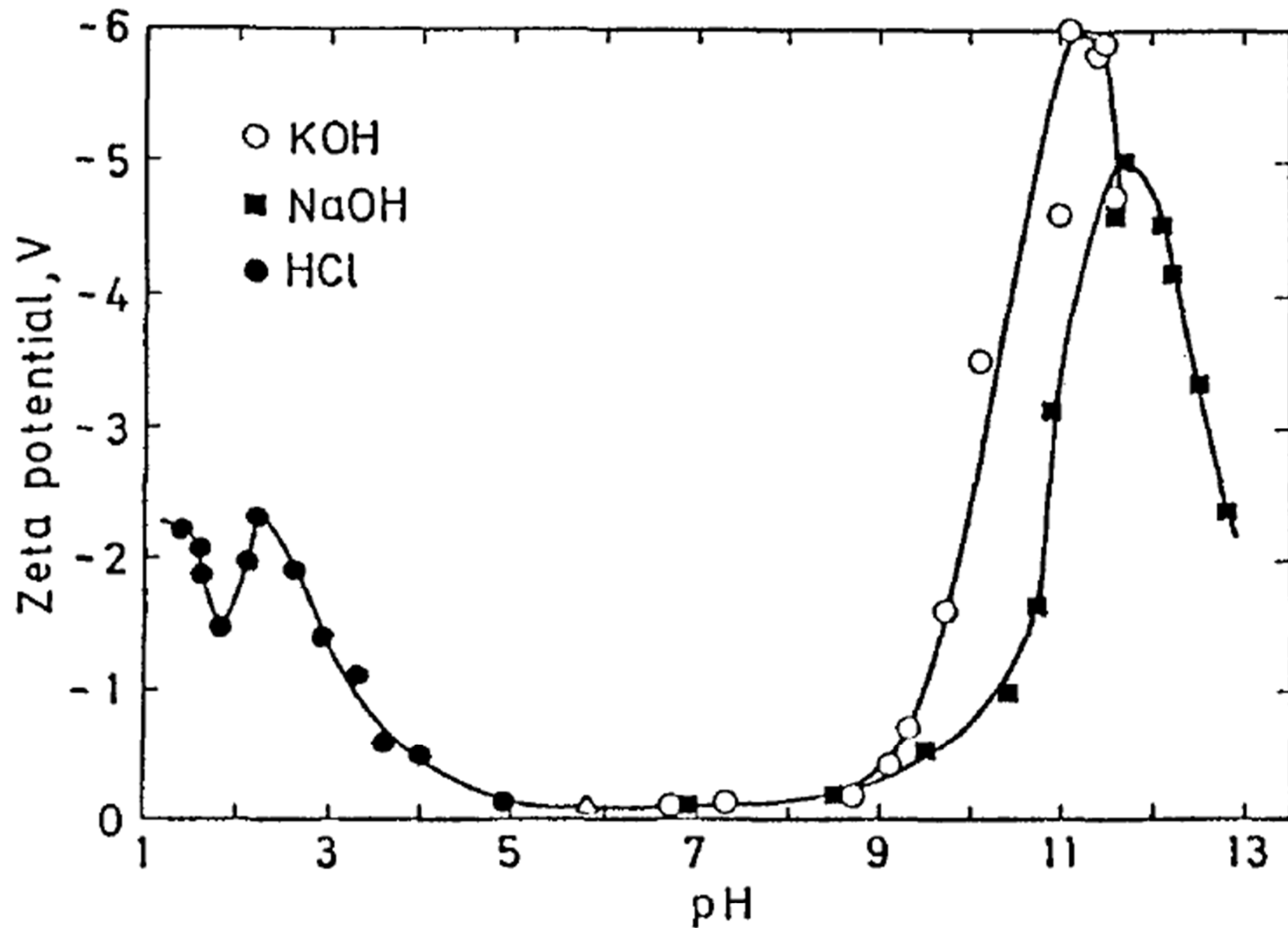


Fig.12 Zeta potential of argon bubbles as a function of pH.
Ethanol: 4.2×10^{-2} M.

Plane Interface Technique (液固界面)

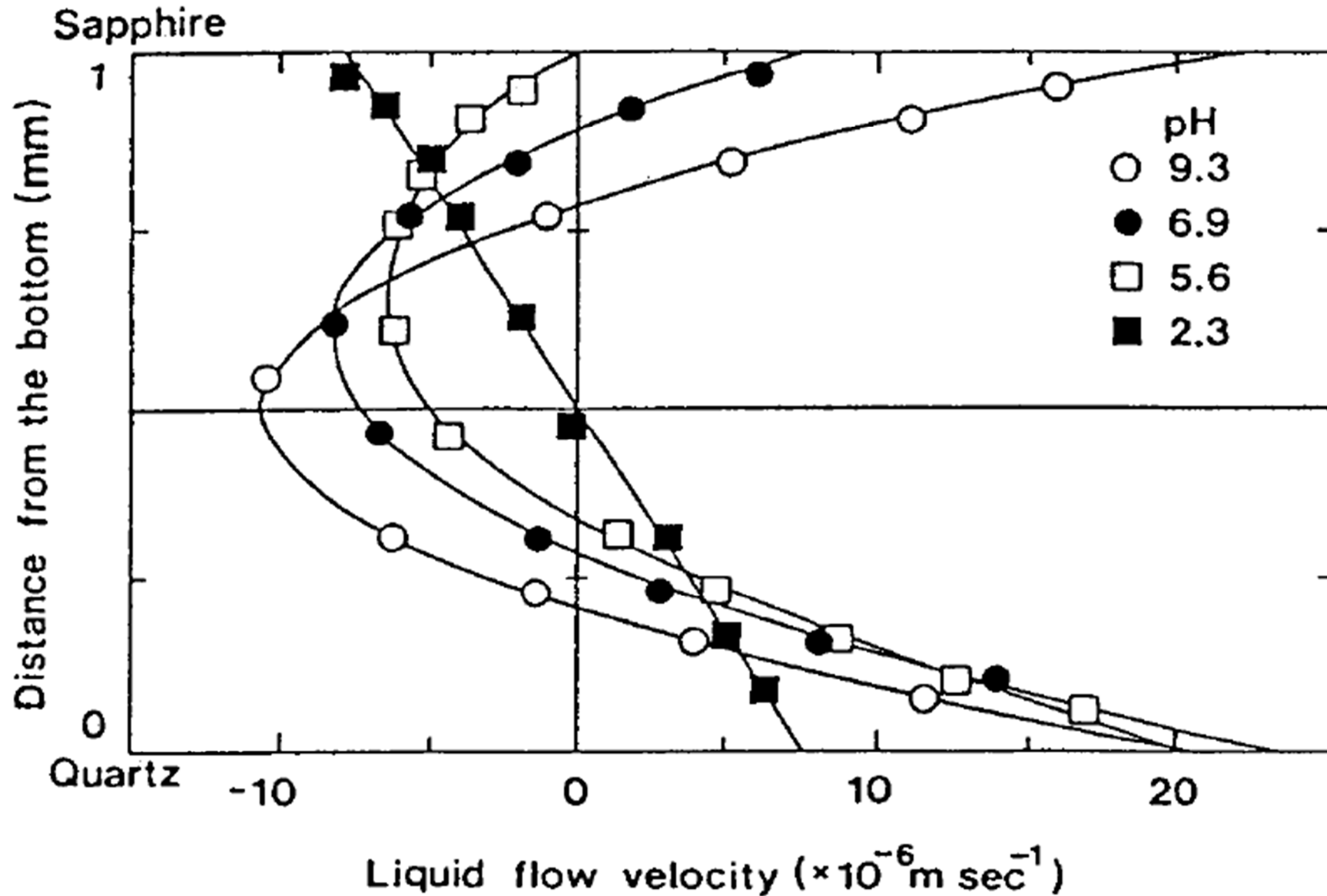
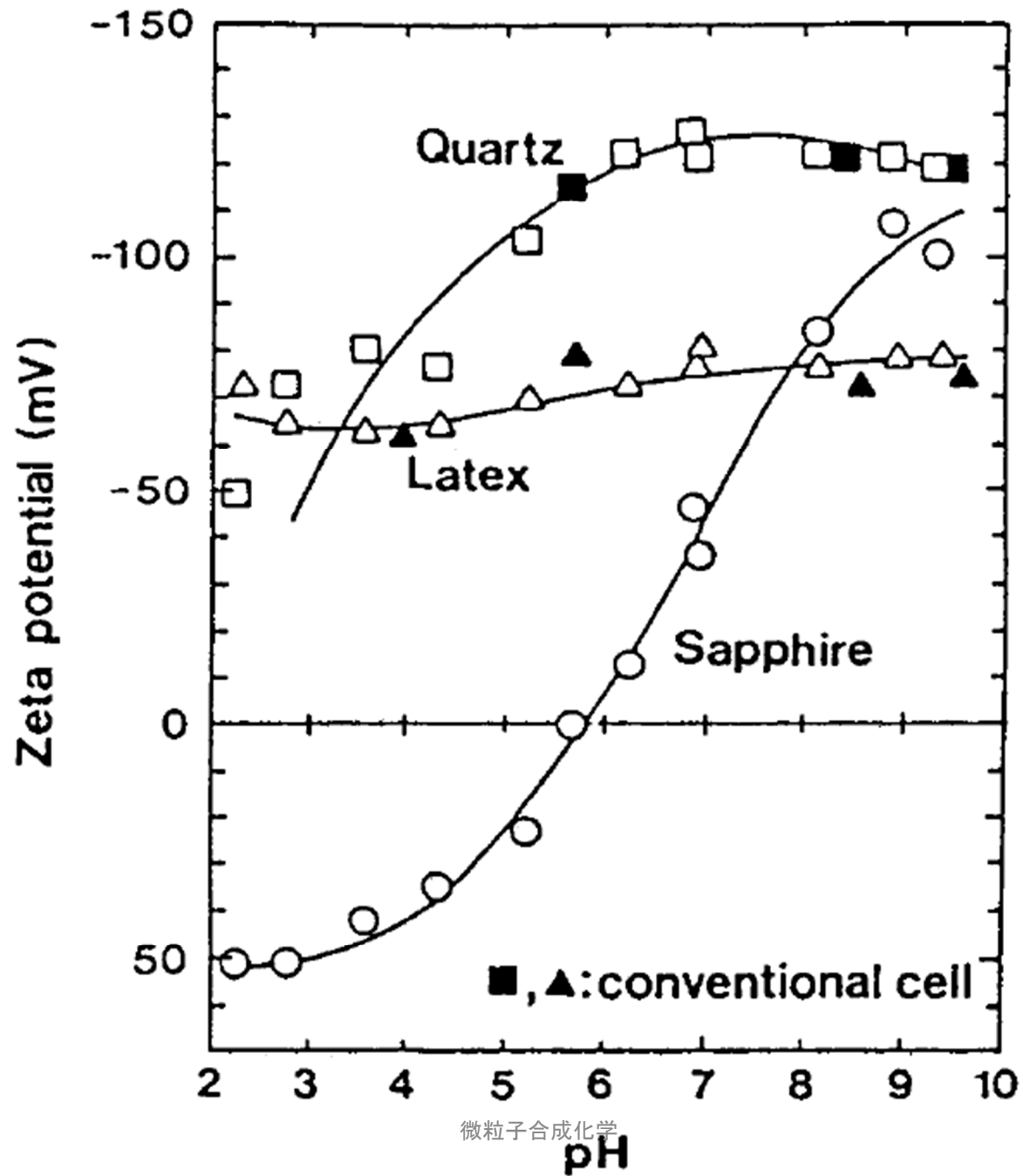


Fig. 5 Liquid flow velocity–depth profile in an asymmetric cell in solutions of various pH.

Plane Interface Technique (液固界面)



Plane Interface Technique (気液界面)

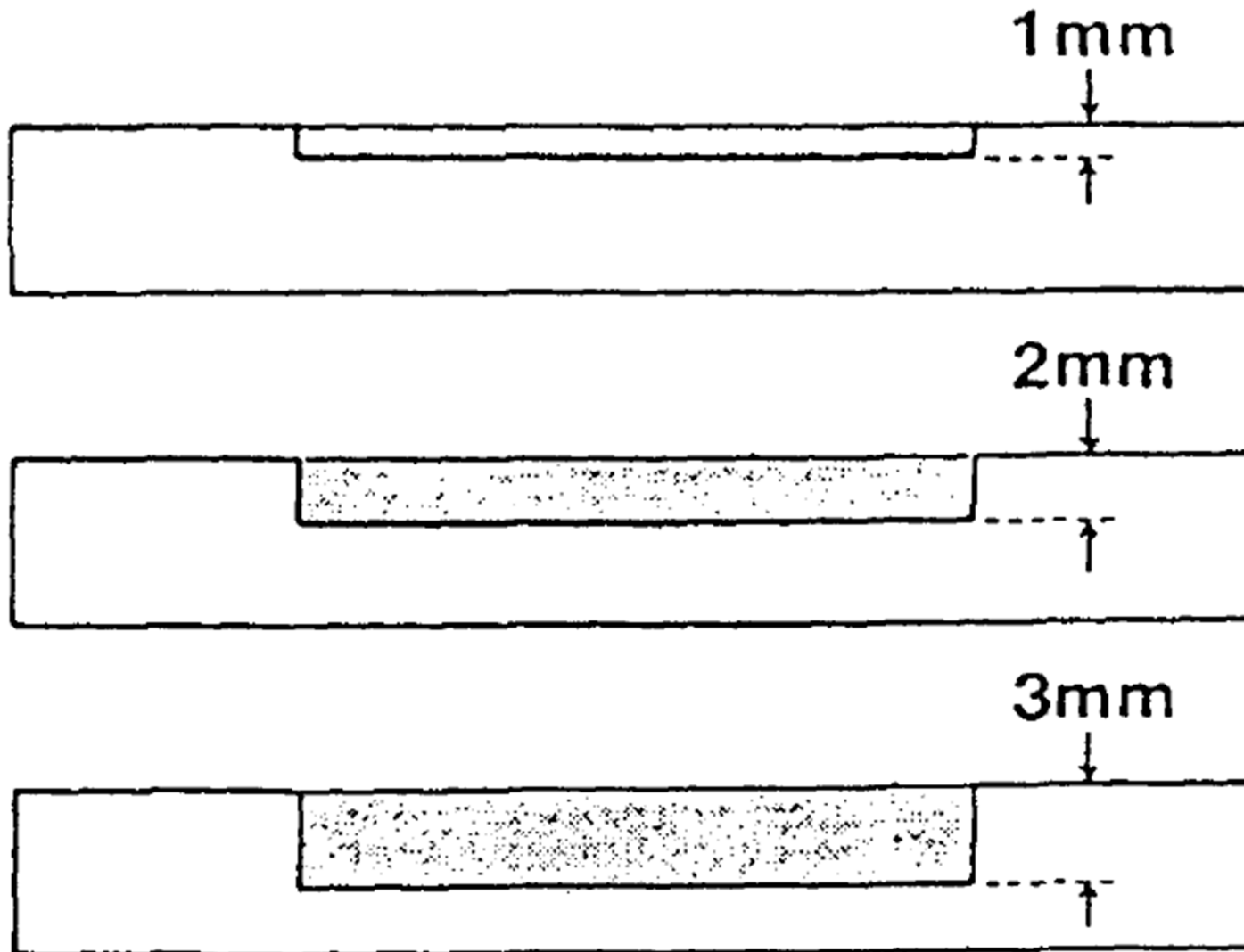


Fig.13 Side views of new open cells filled with latex suspensions differing in inside depth.

Plane Interface Technique (気液界面)

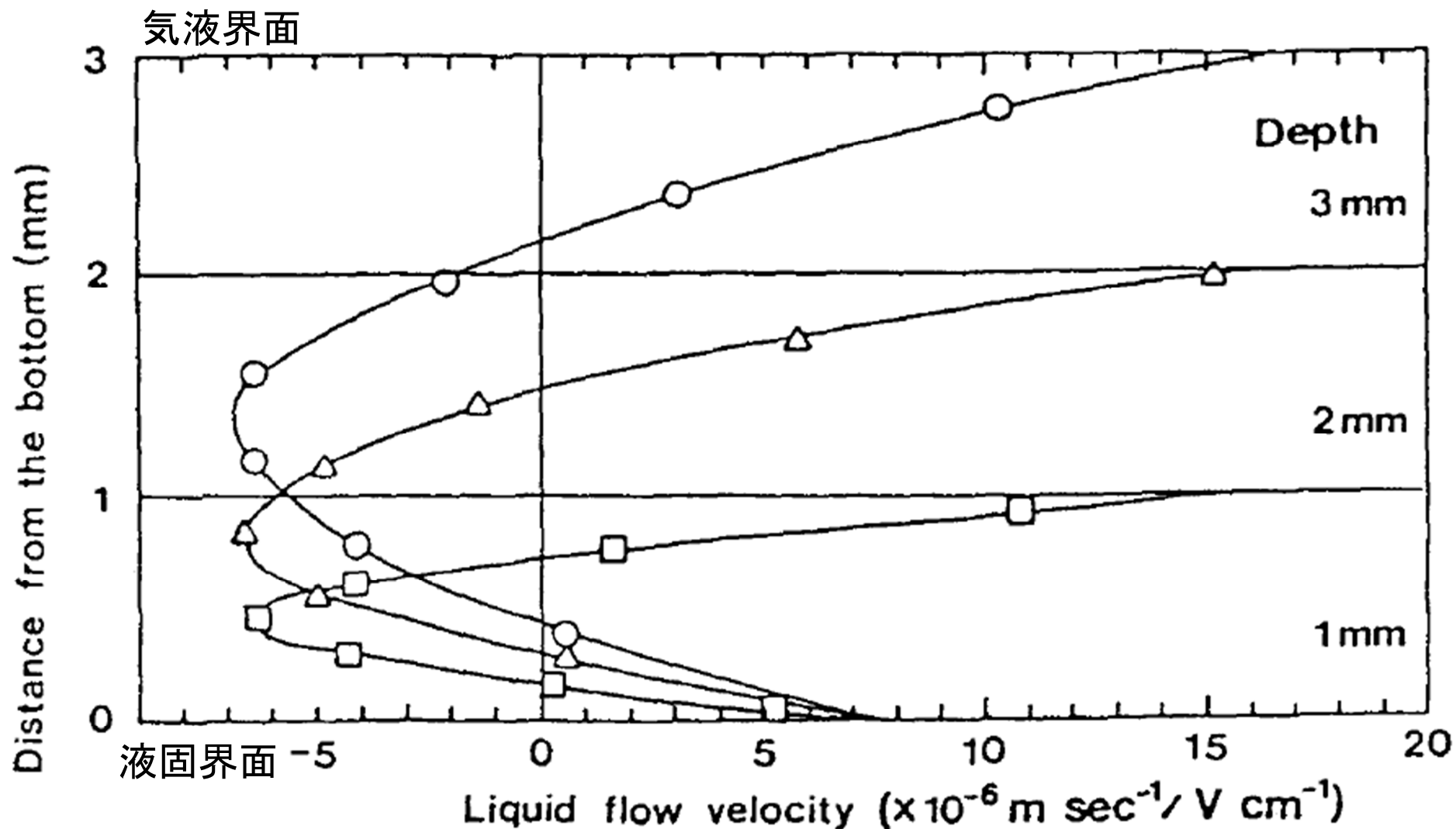


Fig.14 Liquid flow velocity - depth profile in the open cell, SHS : $0.1 \text{ m mole dm}^{-3}$.

Plane Interface Technique (氣液界面)

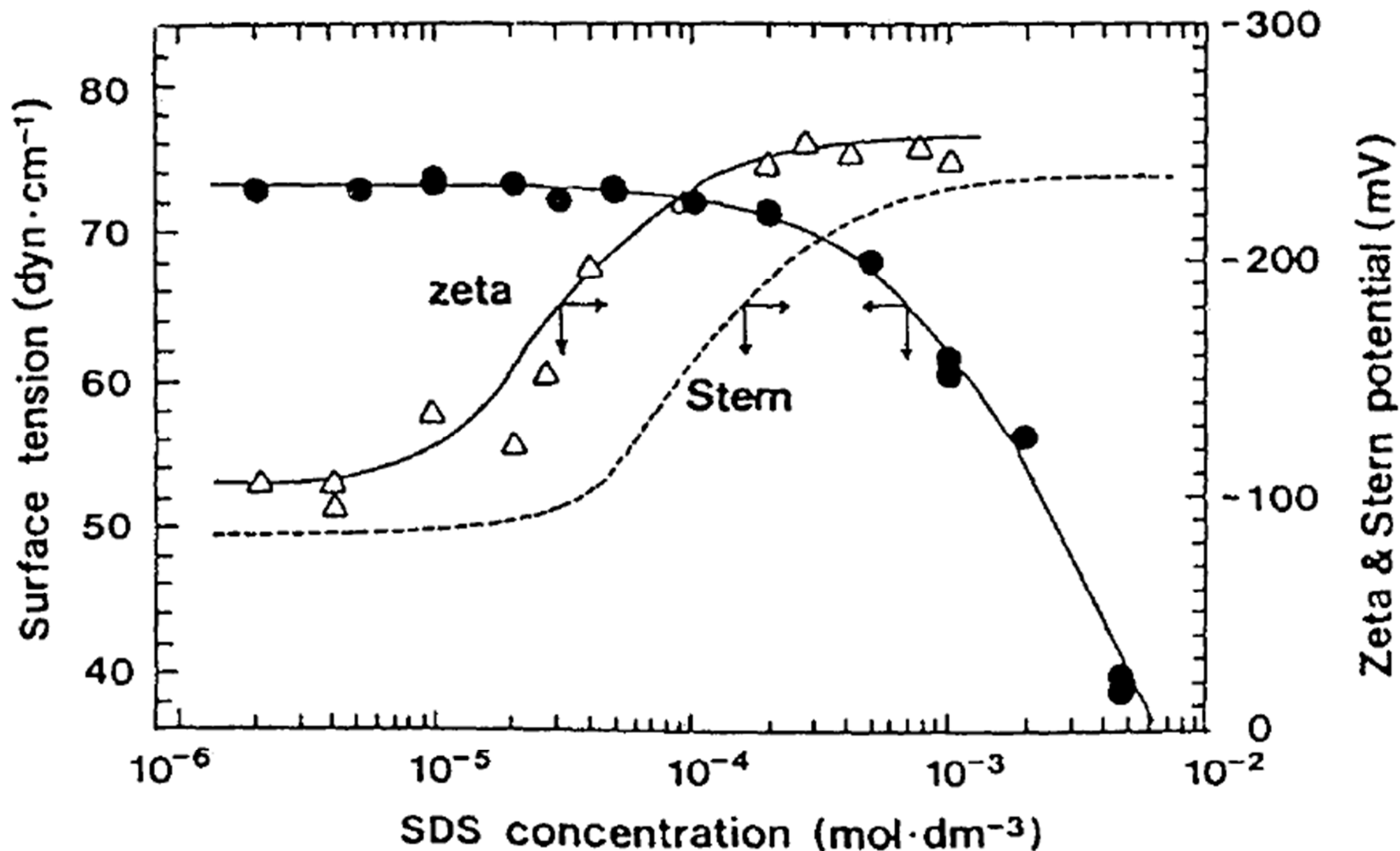


Fig.15 Comparison between zeta potential obtained by plane interface technique and the Stern potential calculated from surface tension vs. concentration data.

等電点 isoelectric point

- ▶ 通常, 特異吸着(化学吸着)が起こらない条件で, ζ 電位がゼロとなる, pHを, 等電点と呼ぶ.
- ▶ 酸化物粒子では, 酸性酸化物は, 酸性側に, 塩基性酸化物はアルカリ側に, 等電点が存在する.
- ▶ 特異吸着が起こると, 同じ材料でも, 等電点は, 変化する.
- ▶ 一方, 真の表面電位が0になるpHを, 電荷零点 (Point of Zero Charge) と呼び, 通常は, 等電点と電荷零点は, 全く同じであるが, 特異吸着 (Stern面内への反対符号イオンの化学吸着) が起こると, 表面電位は0であるにも関わらず, 等電点が変わ化する.