

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

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

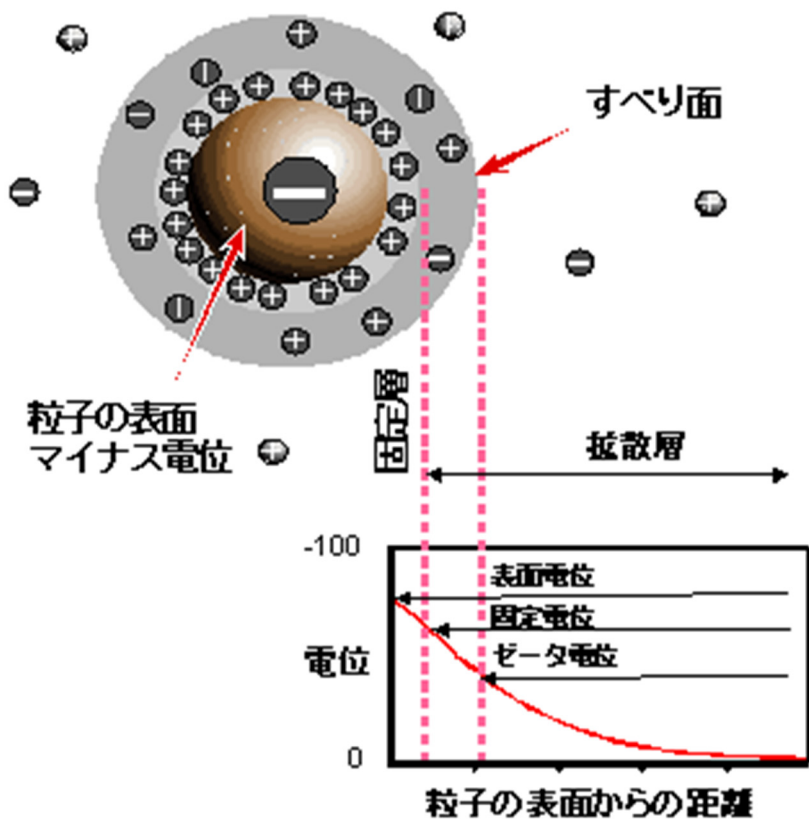


図2 ゼータ電位とすべり面

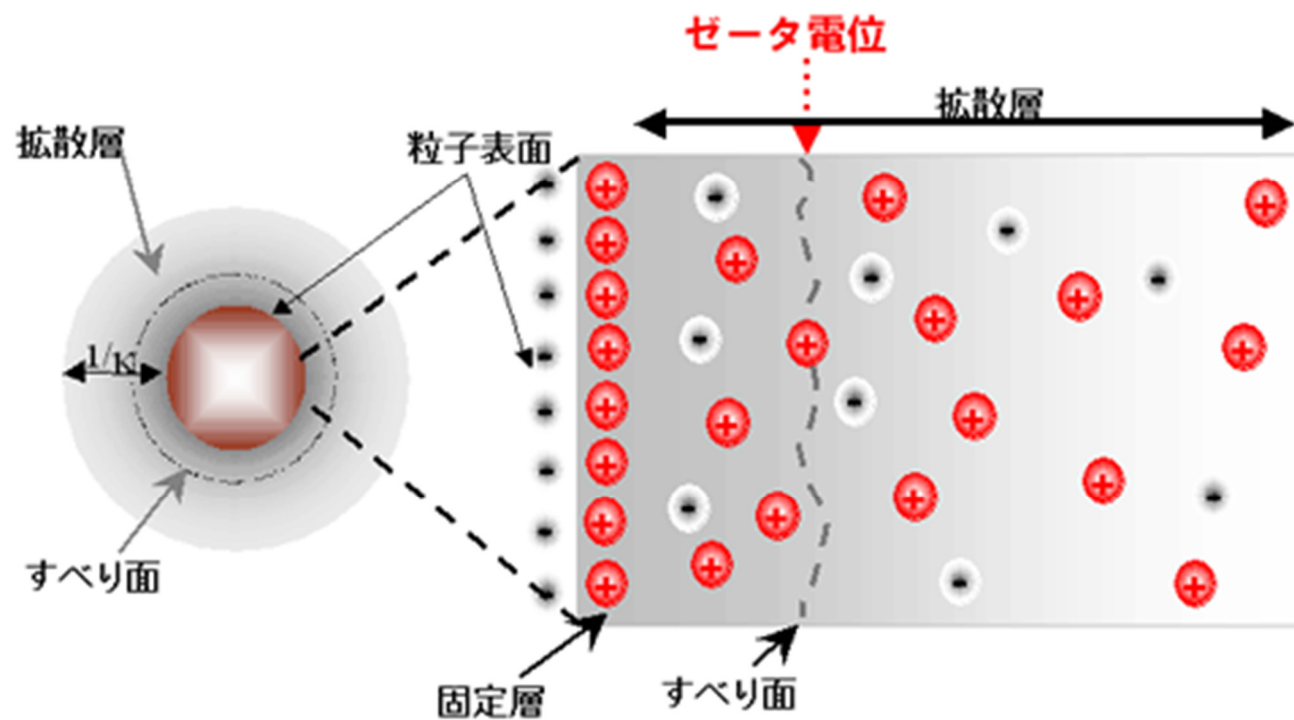
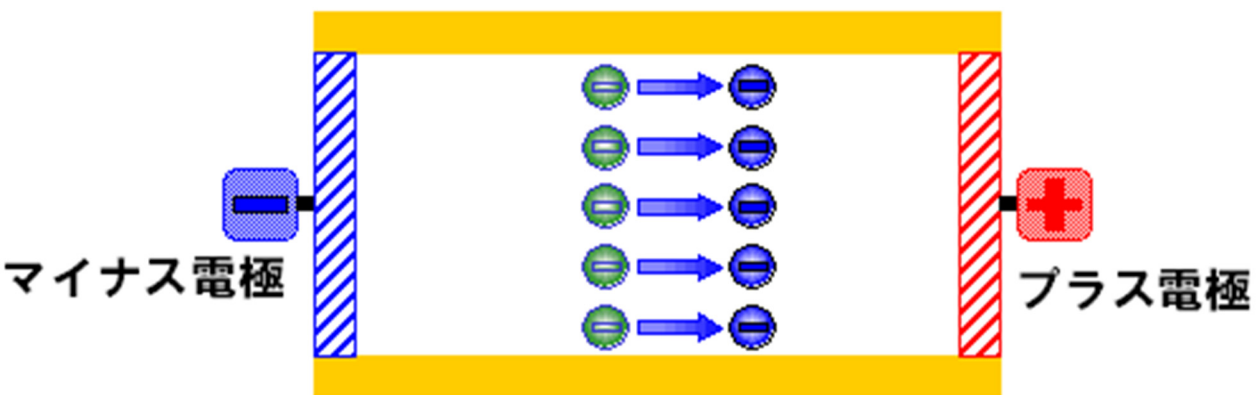


図6 電気泳動



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)

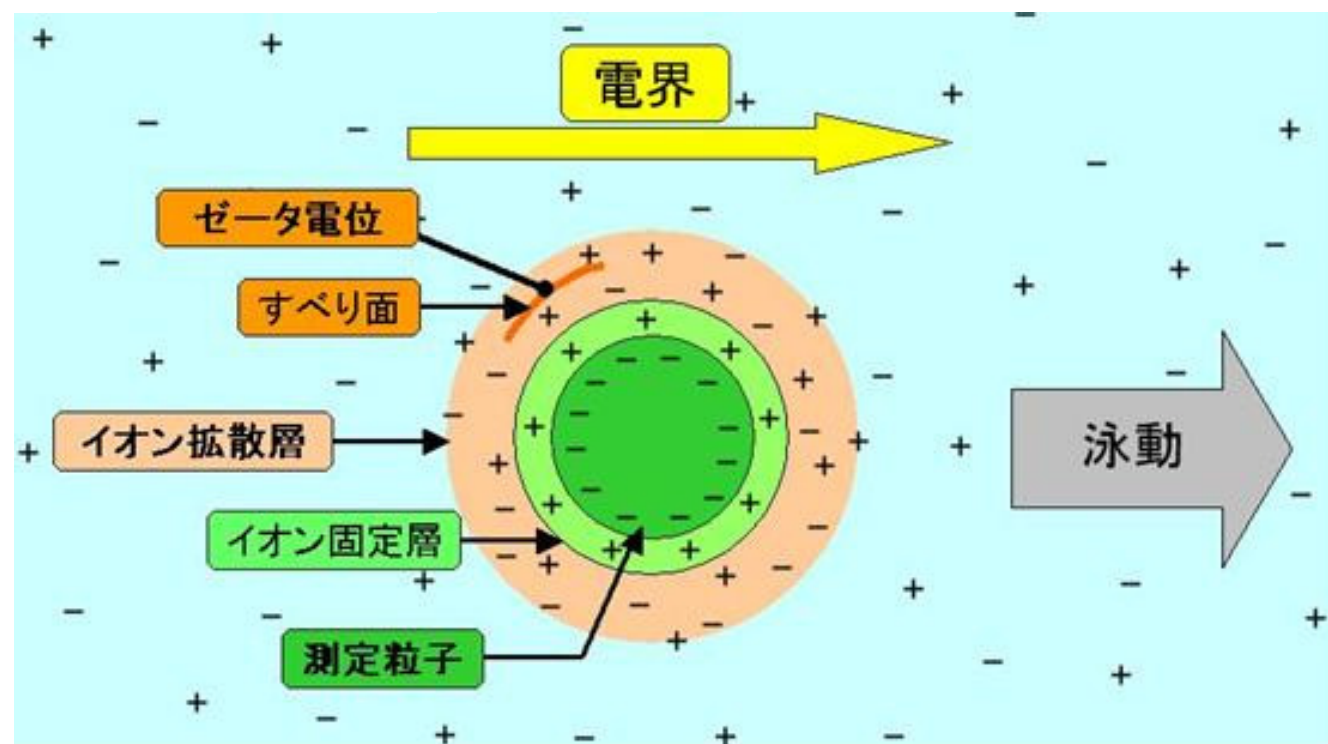


図4 ゼータ電位とpH

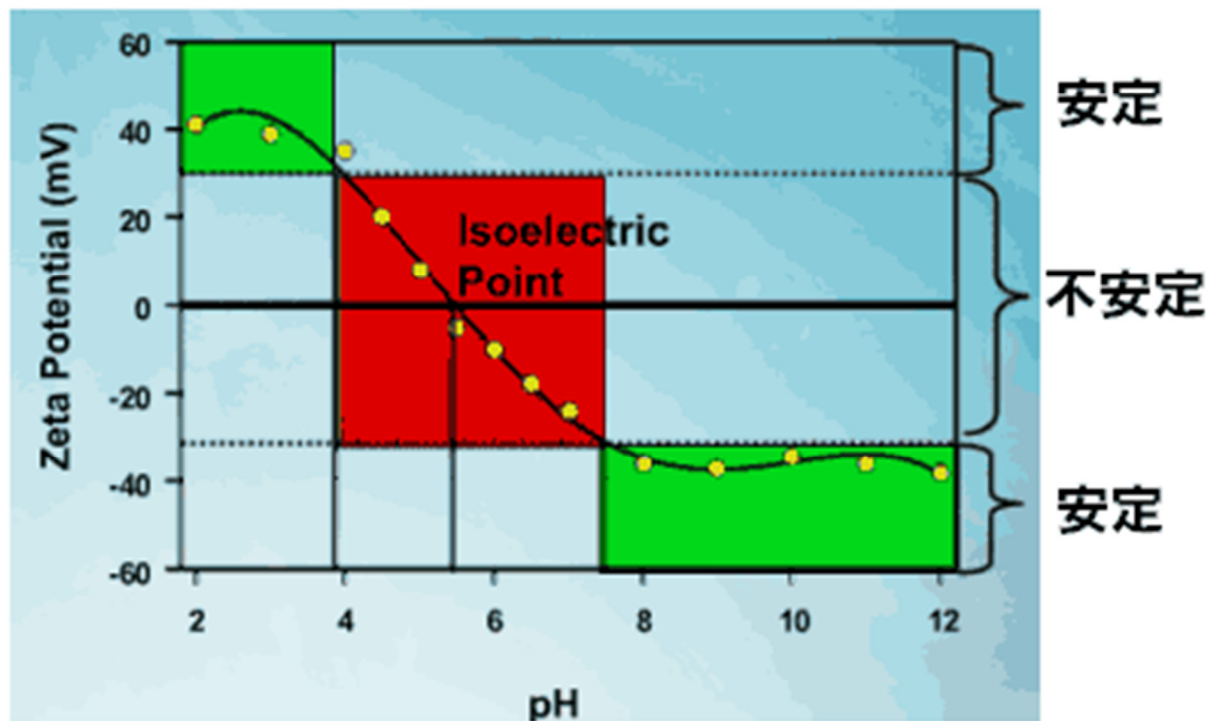
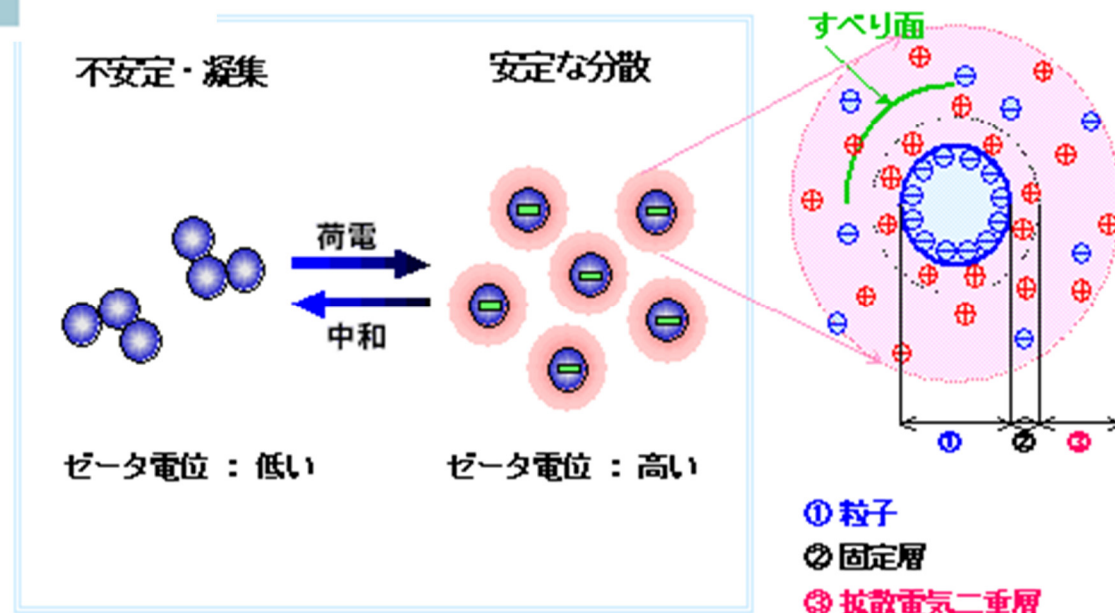
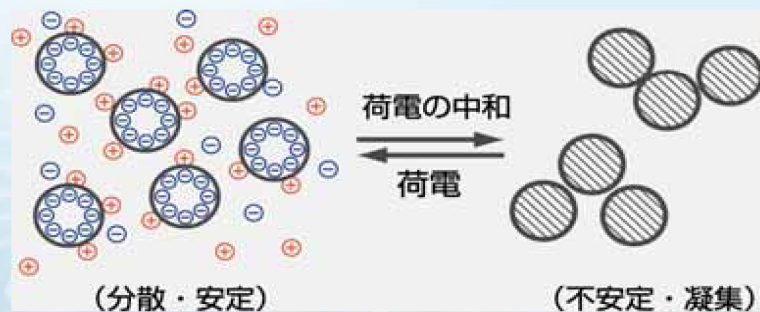


図3 ゼータ電位と分散



ゼータ電位で何がわかるのか

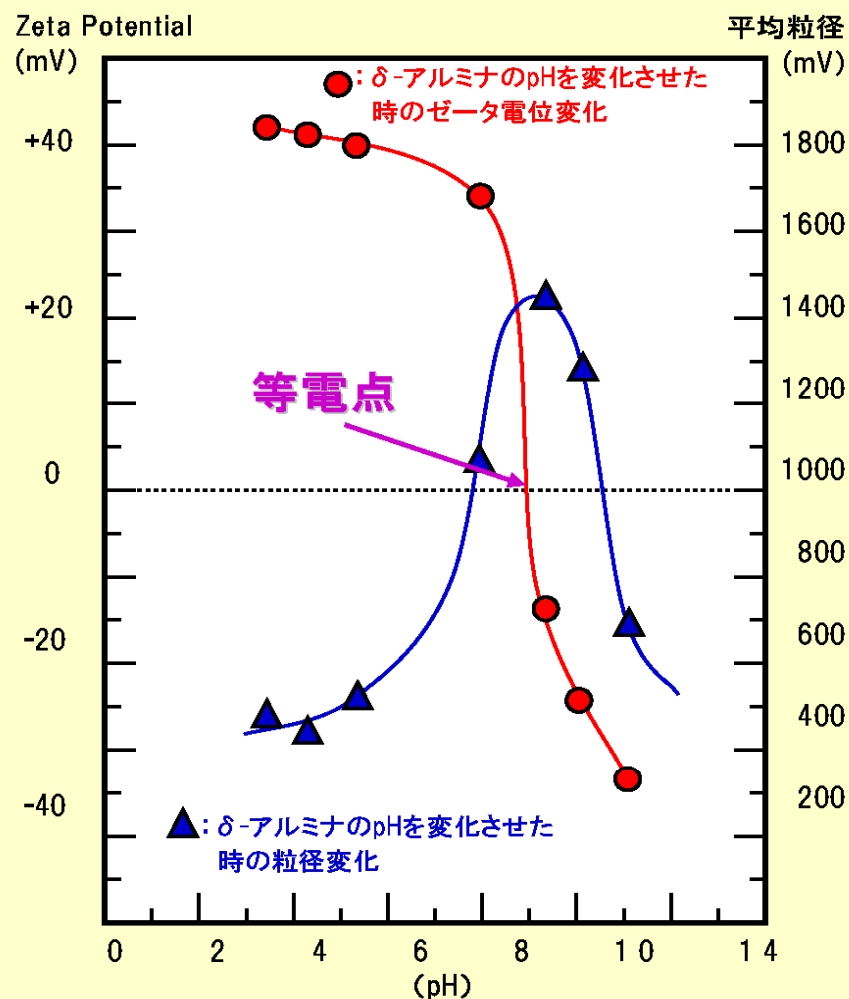


ゼータ電位の絶対値が大きいと分散性は良く、小さいと不安定で凝集しやすい。

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。

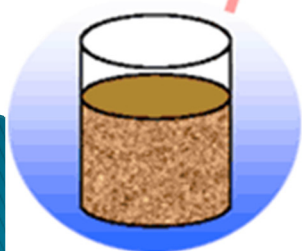
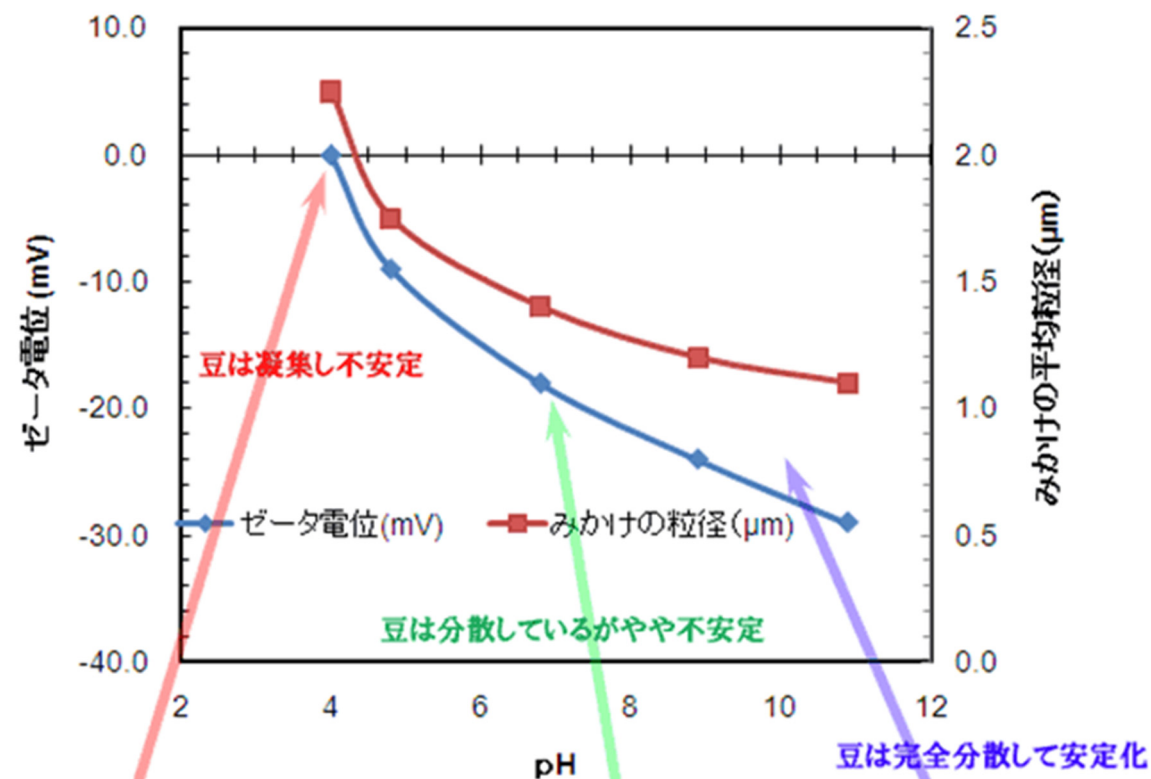
粒径測定をおこなうと、ゼータ電位の絶対値が大きいpH領域では平均粒径は小さく、等電点付近では凝集して平均粒径が大きくなっている。

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。



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



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

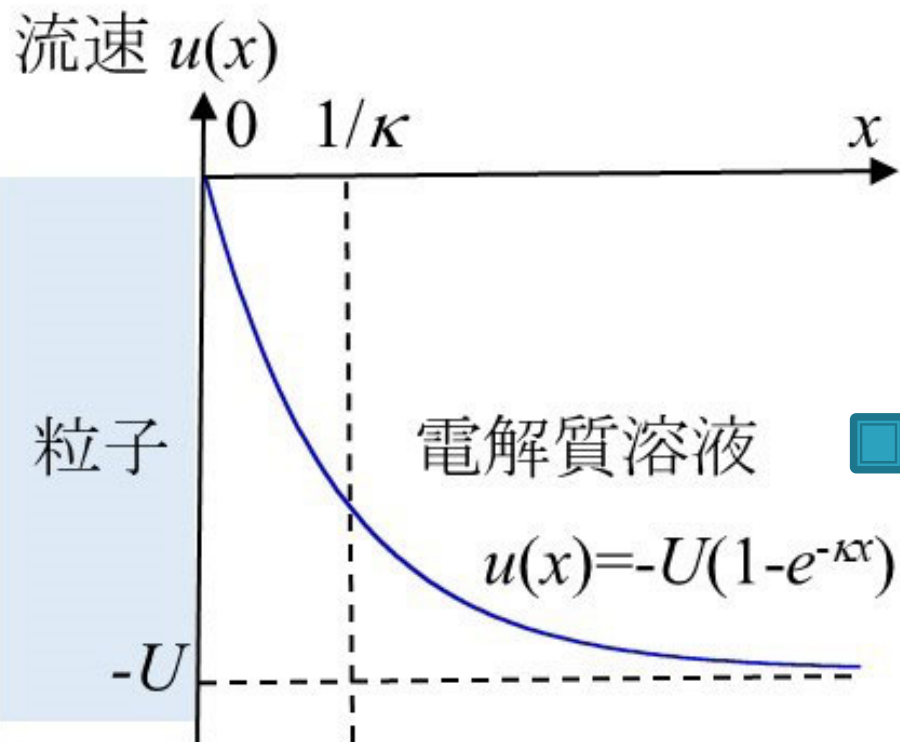
電気粘性効果

振動電位

界面動電現象 ～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($\eta d^2u/dx^2$)と釣り合っている(SI単位系)(6式)。

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



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

電位 $\psi(x)$

ψ_0

粒子

表面電荷密度 σ

0 $1/\kappa$

電解質溶液

$$\psi(x) = \psi_0 e^{-\kappa x}$$

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

$$u = (\epsilon_0 \epsilon_r / \eta) \zeta \dots\dots\dots (8)$$
- ▶ 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 $\kappa a \gg 1$) 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。

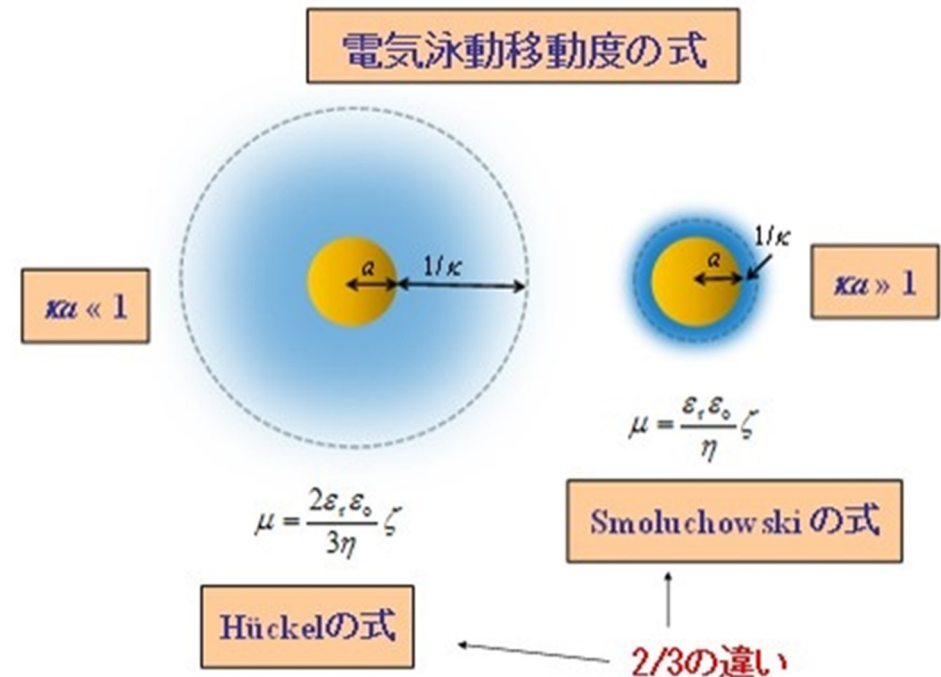
Henry式

- ▶ 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。



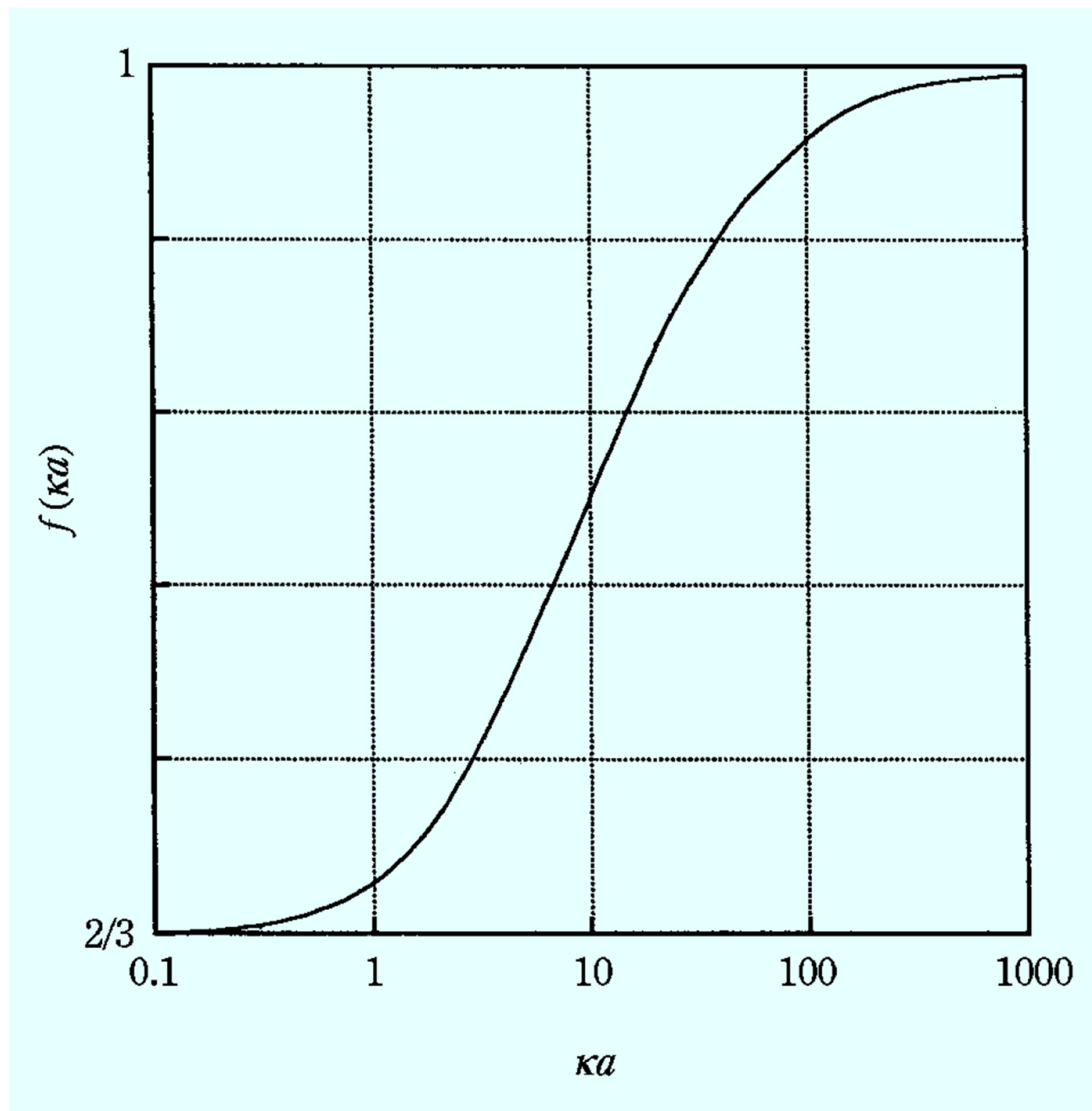


図2 Henry 係数 f の ka による変化
微粒子合成化学

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

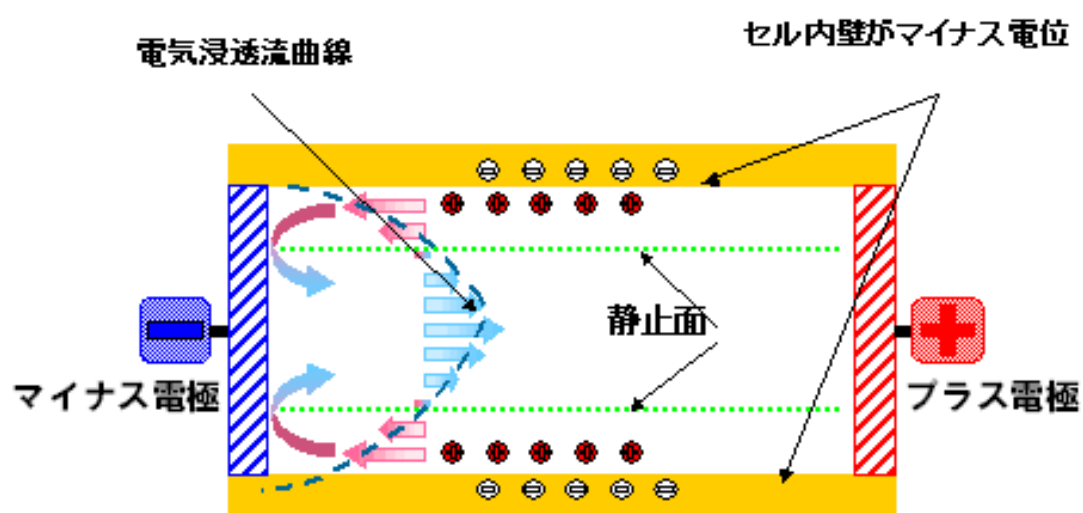
- ▶ 電気泳動測定を薄型ガラスセル内で行う場合の大きな問題は、ガラス壁面で起こる電気浸透効果を伴うことである。ガラス壁は水溶液に対して負に帯電しているので、電場を印加すると電気浸透効果で溶液が流動し、この流れ u_{osm} がコロイド粒子の真の電気泳動移動度 u に重ね合わされる。すなわち、顕微鏡で観察される見かけの粒子泳動移動度 u_{app} と u は次のように関係づけられる。

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

- ▶ 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

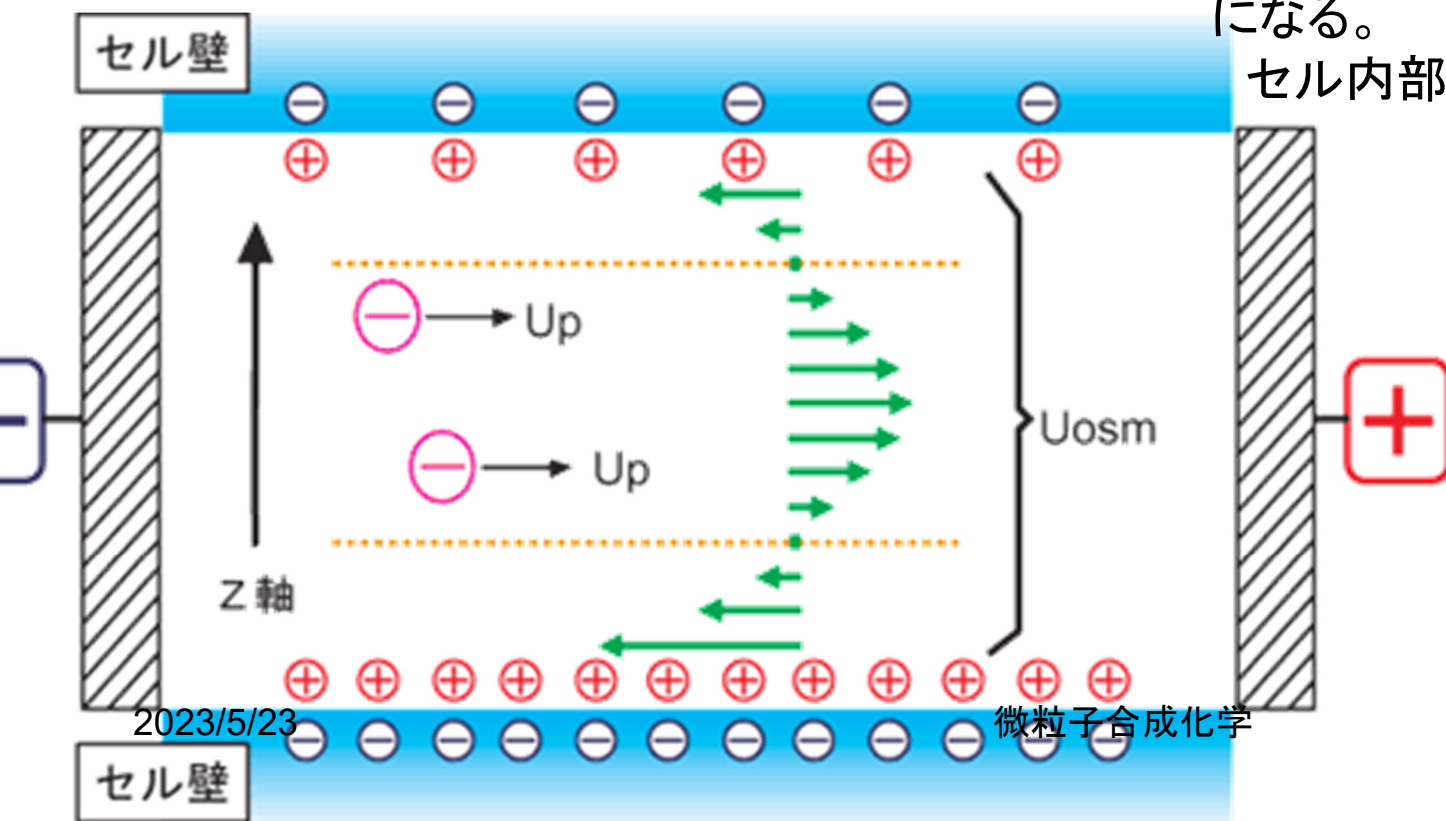


電気浸透流

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。

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

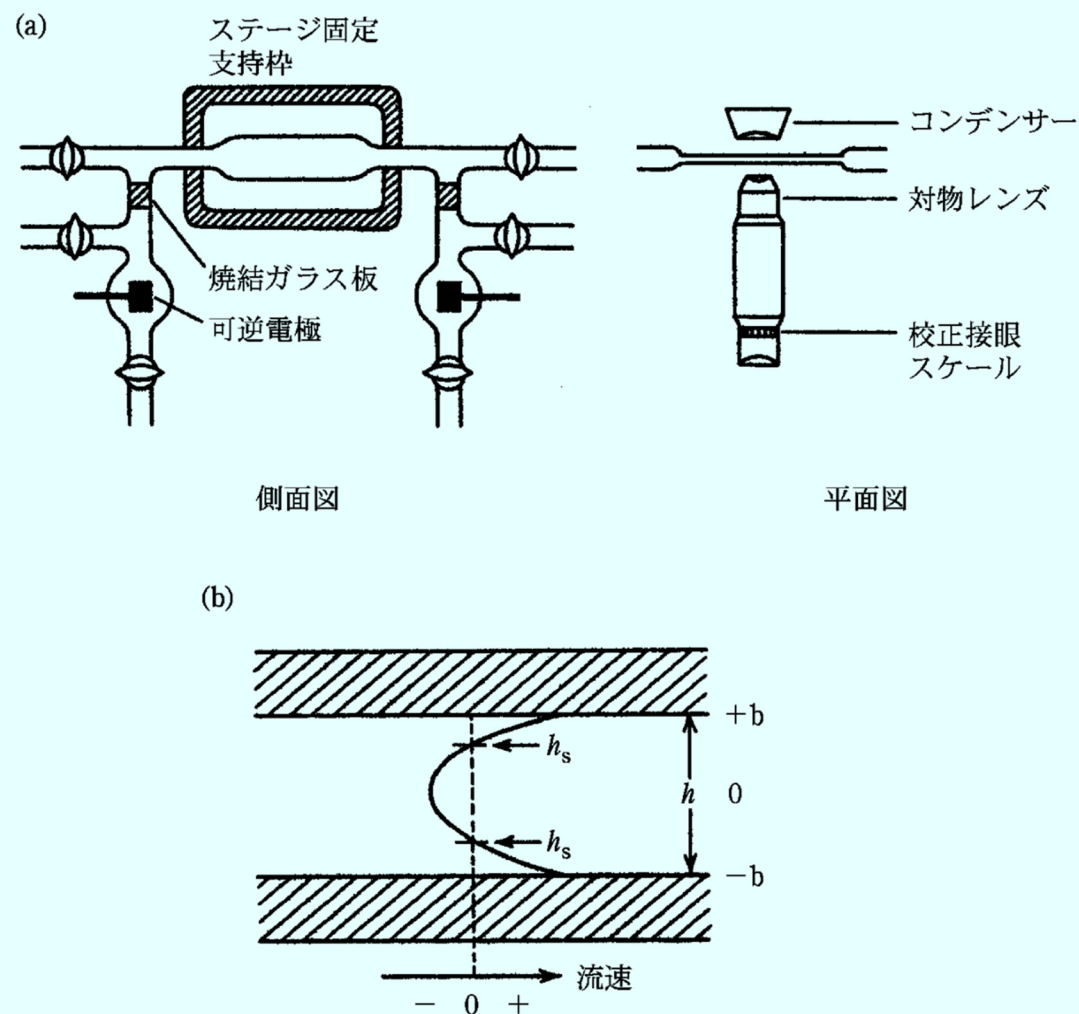
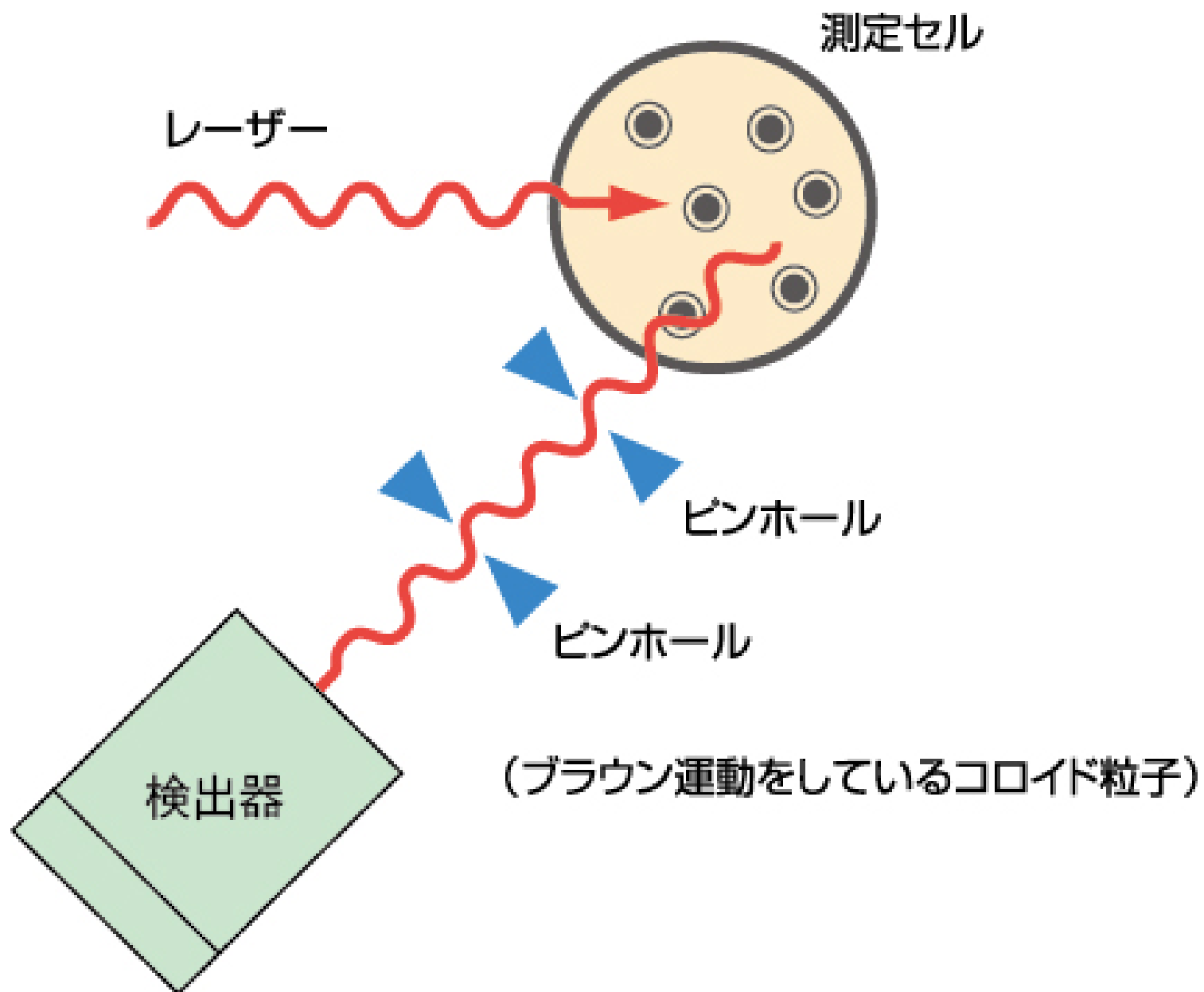


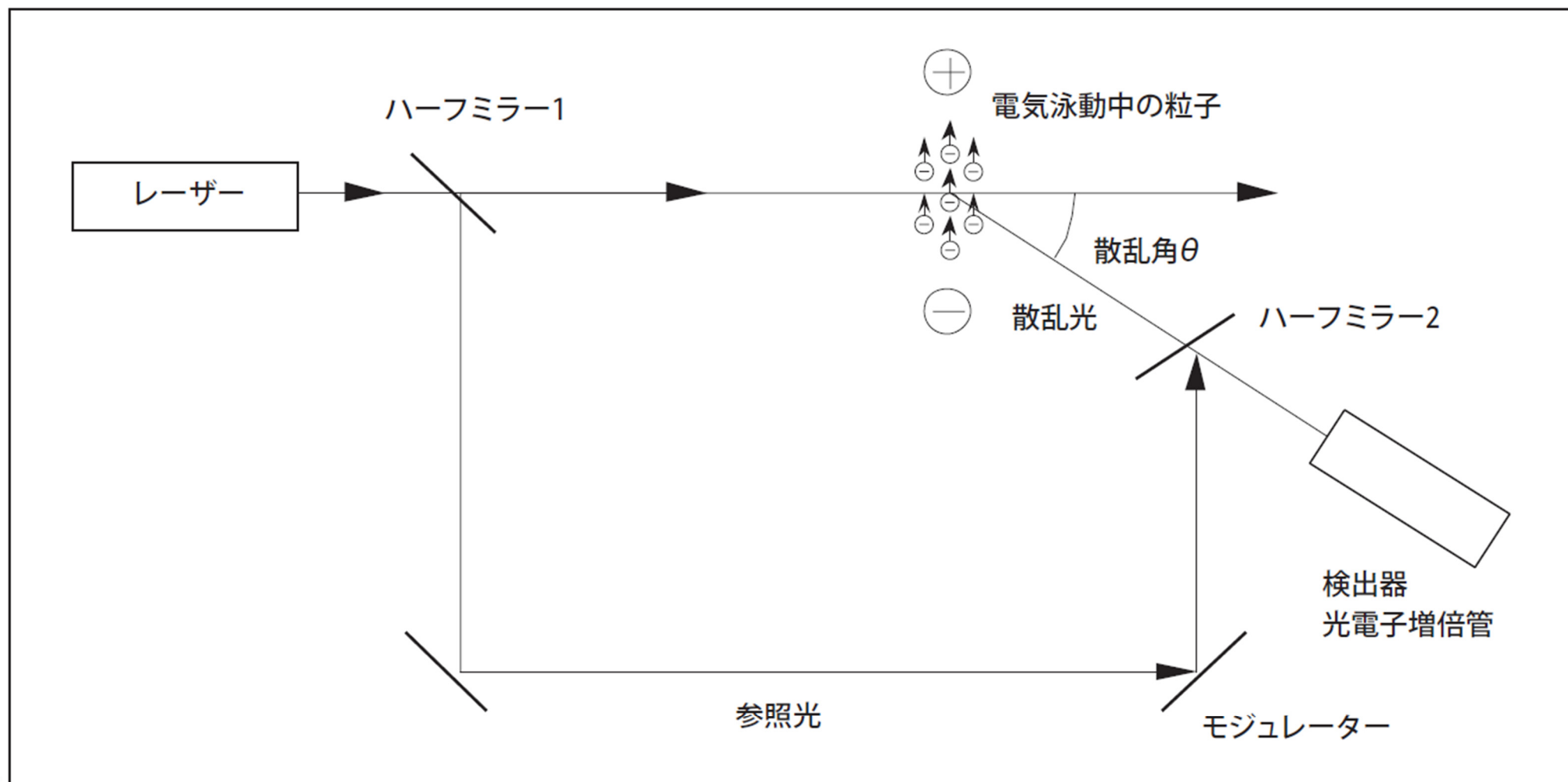
図4 顕微鏡電気泳動測定装置(a)とセル中の流速の分布と座標の取り方(b)

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

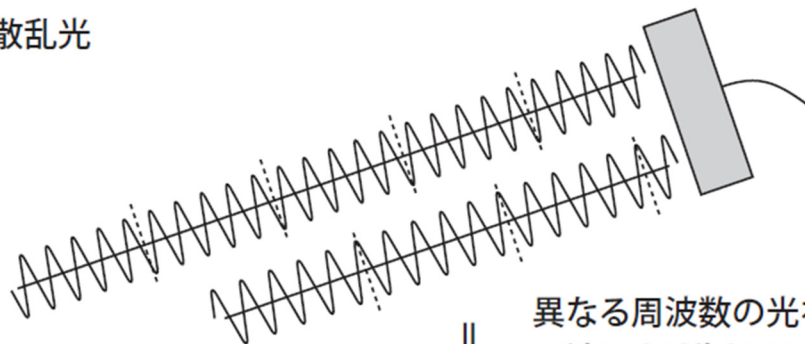
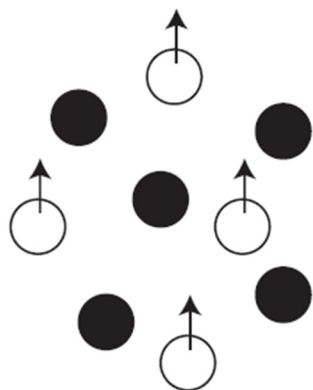
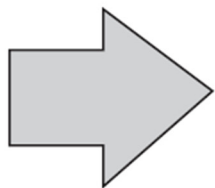
- ▶ 一般に、粒子の泳動速度は遅いため、そのドップラーシフト量($\sim 100\text{Hz}$)は入射光の周波数($5 \times 10^{12}\text{Hz}$)に比べて著しく小さくなる。このような小さな周波数の差を検出する手法として、光学系に入射光の一部（参照光）と散乱光を混合させるヘテロダイン法を利用して、泳動粒子からのドップラーシフトしている散乱光と泳動していない粒子に相当する参照光を同時に観測し、異なる周波数の光を混合した時に干渉により生じるビートを散乱光強度の変化(ゆらぎ)として測定する。そして光子相関計により、散乱強度の自己相関関数として表しますが、この時観測する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

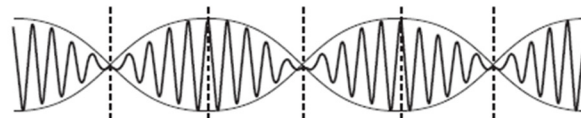
泳動粒子 (○) : ドップラーシフトしている散乱光

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

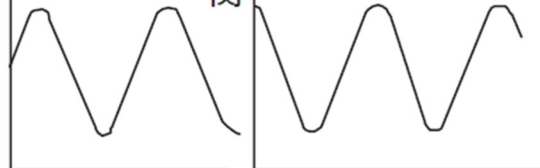


ブラウン運動
していない粒子



強度

相関

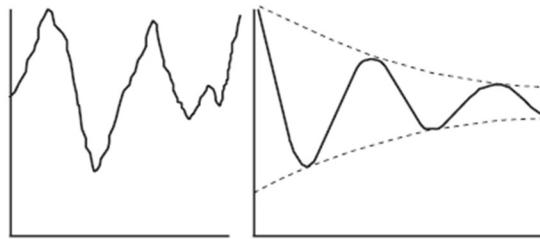


ブラウン運動
している粒子



時間

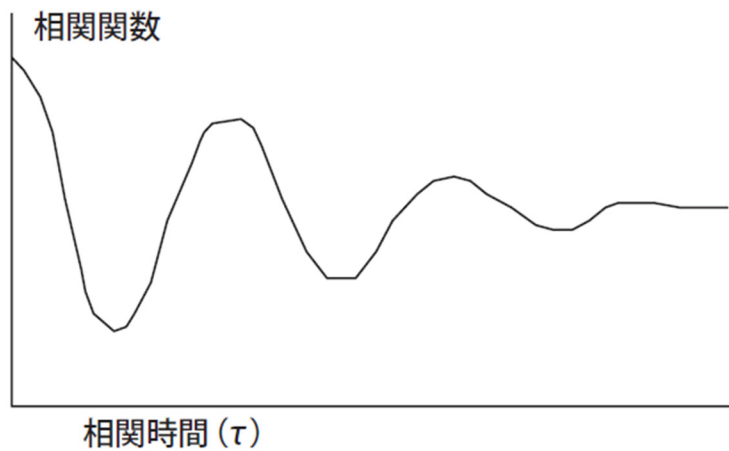
相関時間



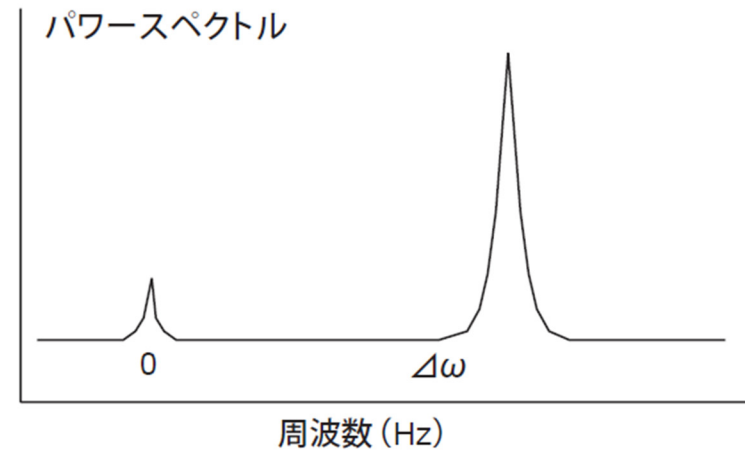
異なる周波数の光を混合したときに
干渉により生じるビート

2023/5/23

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
微粒子合成化学

2023/5/23

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(V)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

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.

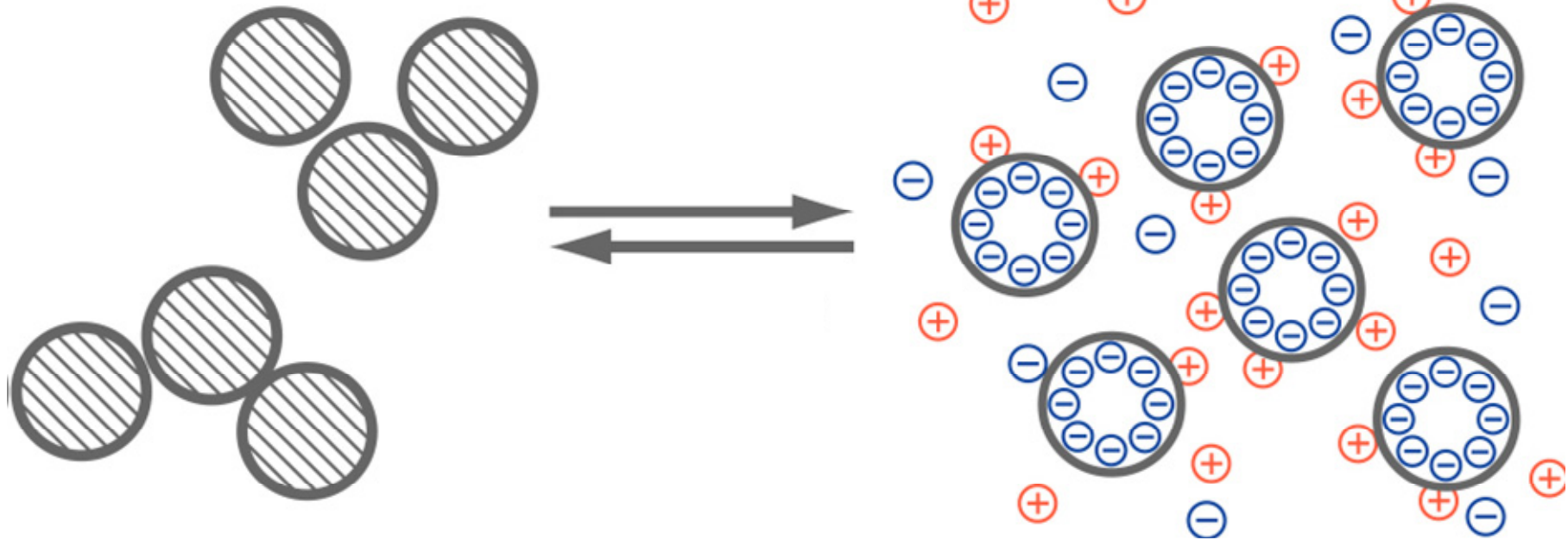
等電点一覧

各種酸化物表面の電荷零点（または等電点）

物質名	pH ⁰	測定法
α -Al ₂ O ₃	9.1~9.2	sp
γ -Al ₂ O ₃	7.4~8.6	〃
α -AlOOH（ベーマイト）	{ 7.7 9.4	{ 〃 mep
γ -AlOOH（ジアスポア）	5.5~7.5	〃
α -Al(OH) ₃ （ギブサイト）	5.0~5.2	〃
γ -Al(OH) ₃ （バイヤライト）	9.3	〃
BeO	10.2	eo
CdO	10.4	mep
Cd(OH) ₂	>10.5	〃
Co(OH) ₂	11.4	〃
Cu(OH) ₂ （水和物）	7.7	〃
CuO	9.5	〃
Cr ₂ O ₃ （水和物）	6.5~7.4	〃
Fe(OH) ₂	12.0	eo
Fe ₃ O ₄	6.5	〃
α -FeO ₃ （赤鉄鋼）	8.3	mep
γ -FeO ₃	6.7~8.0	〃
Mg(OH) ₂	12.4	eo
Mn(OH) ₂	12.0	mep
HgO	7.3	〃
NiO	10.3	〃
Ni(OH) ₂	11.1	〃
PuO ₂	9.0	〃
SiO ₂ （石英）	1.8~2.5	〃
	2.2~2.8	sp
SiO ₂ （ゾル）	1~1.5	mep
ThO ₂	9.0~9.3	〃
SnO ₂	6.6~7.3	〃
TiO ₂ （合成ルチル）	6.7	sp
TiO ₂ （天然ルチル）	5.5	〃
TiO ₂ （天然ルチル）	4.8	mep
TiO ₂ （合成アナターゼ）	6.0	〃
WO ₃ （水和物）	0.5	〃
V ₃ O ₈	4	sp
Y ₂ O ₃ （水和物）	9.3	mep

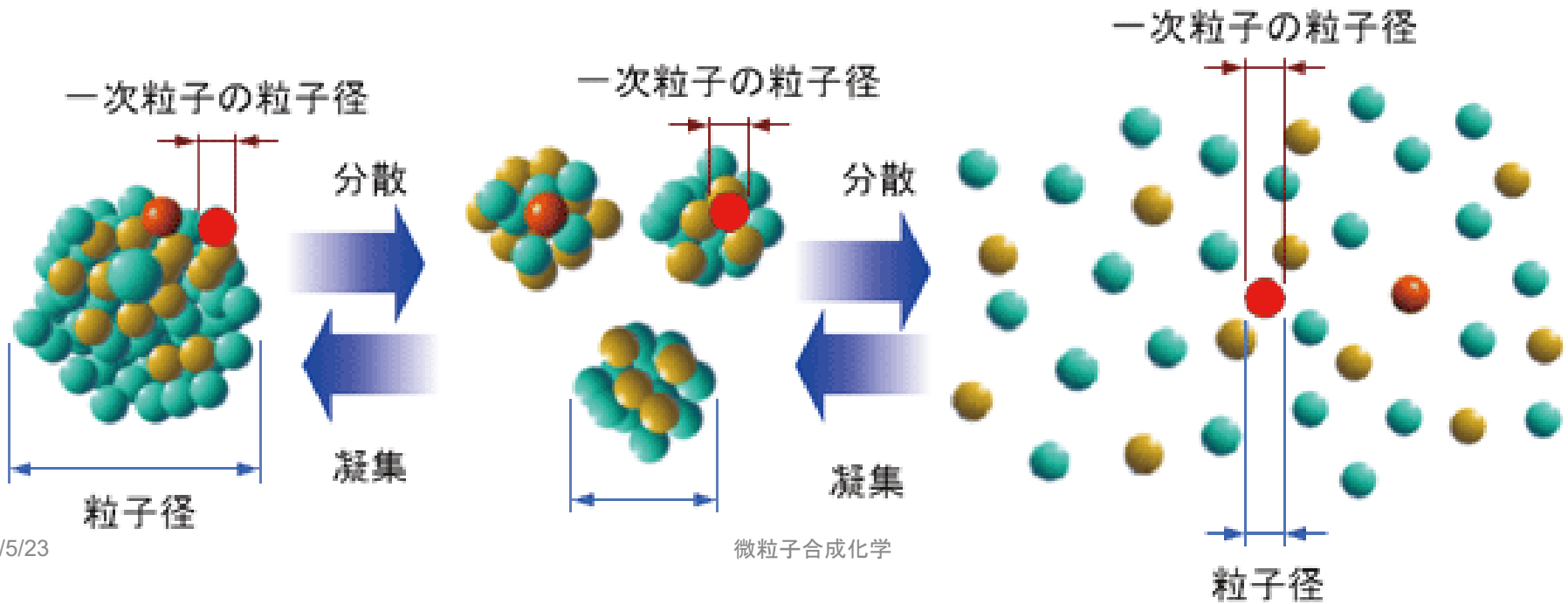
sp：流動電位法，eo：電気浸透法，mep：電気泳動法

分散と凝集



凝集

コロイド 分散



コーヒー牛乳に塩を入れる

乳脂肪が浮上している

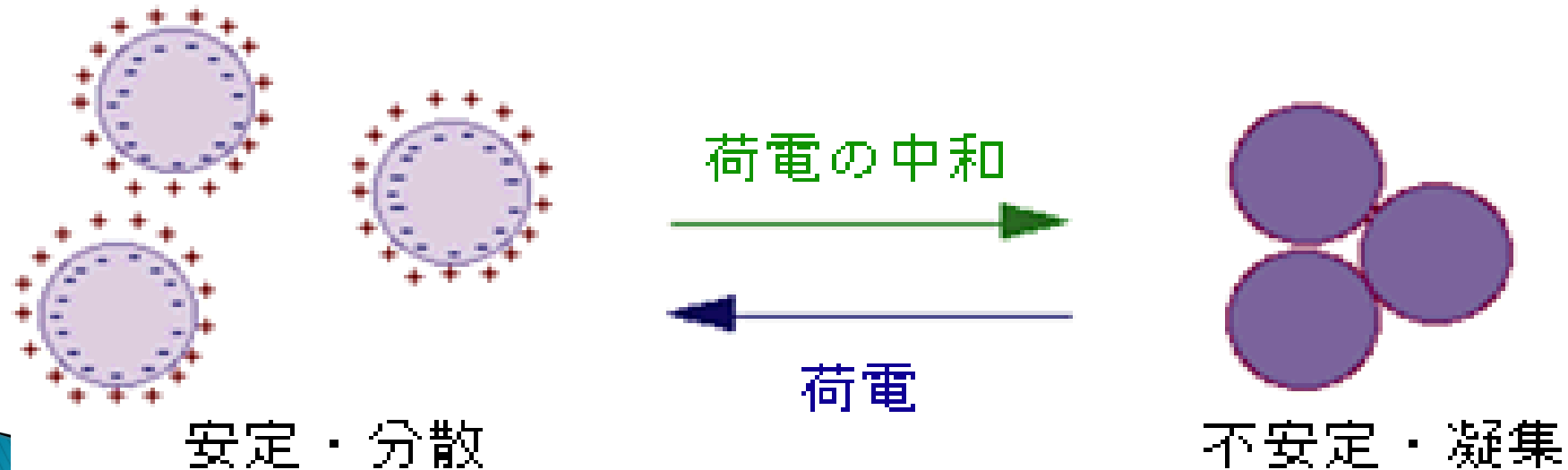
1 mol/L KCl溶液

コーヒー牛乳だけ



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



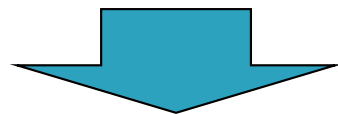
分散と凝集

▶ 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

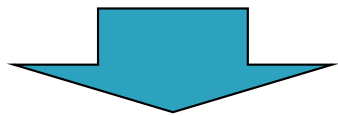
凝集

- 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（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

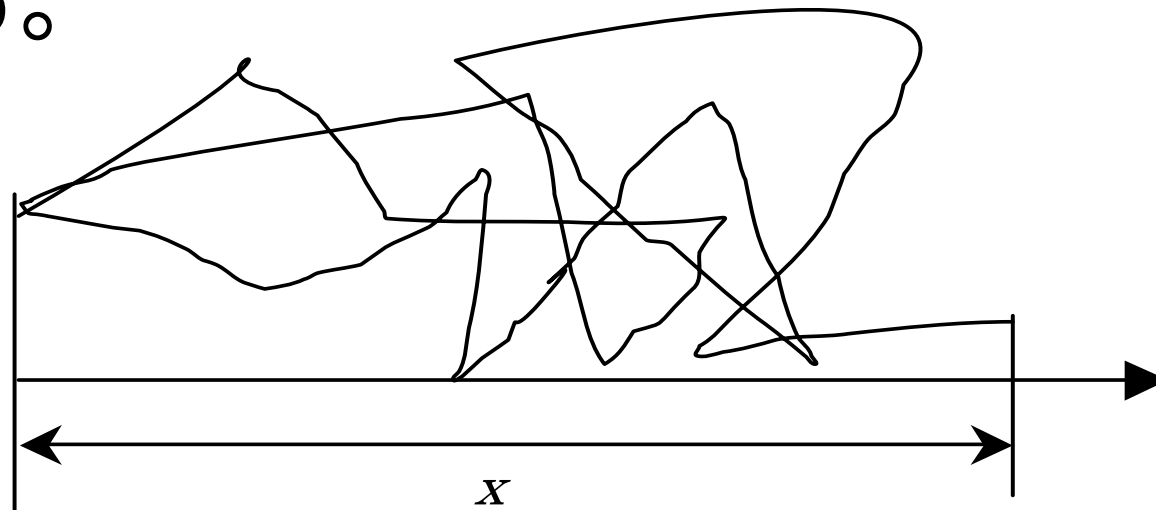


- ブラウン運動（熱運動）

分散

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。



分散

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、Stoksの法則がなりたつ。

分散

速度論：ブラウン運動

$$f = 6\pi\eta a$$

- ▶ ここで、 η 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°C、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

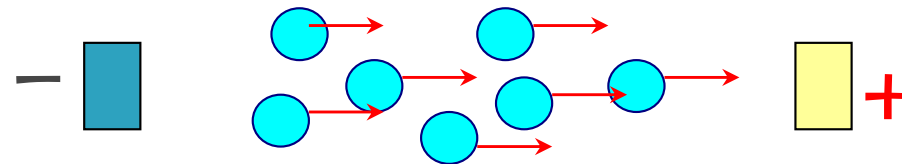
- ### ◦ コロイド同士の衝突 ← 熱運動と衝突確率

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

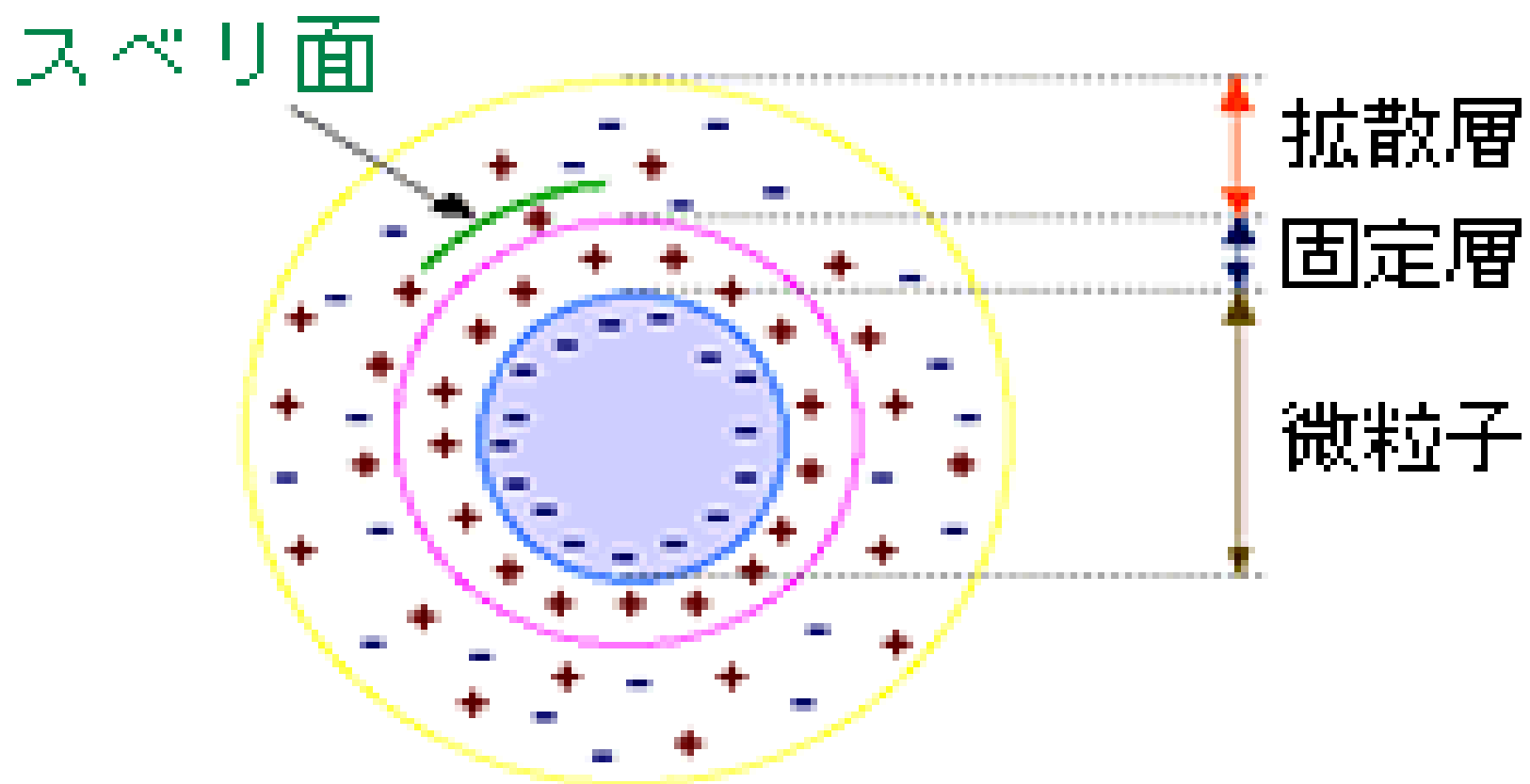
電気泳動

- ▶ 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



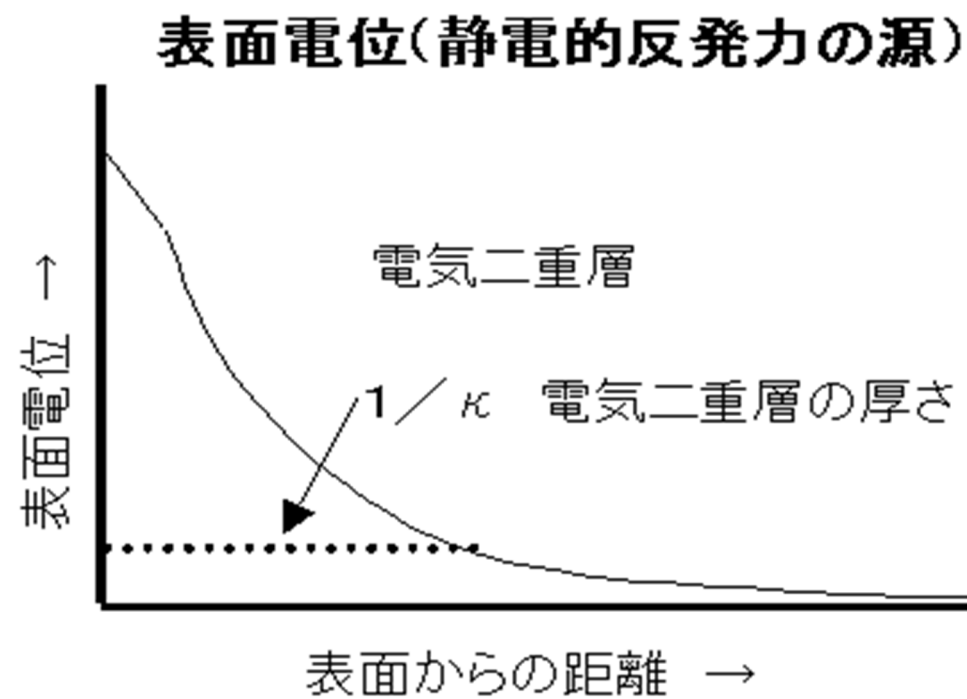
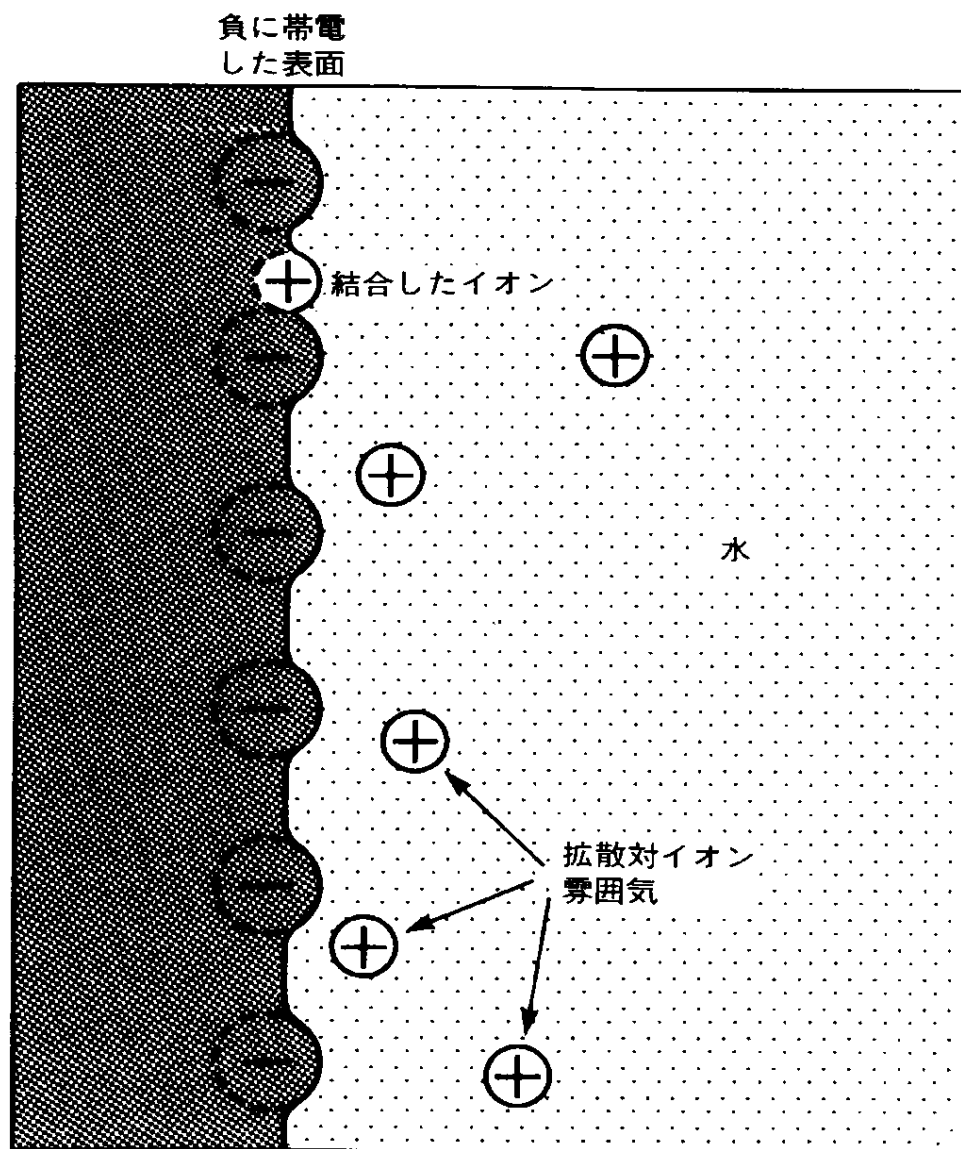


図 表面に結合したイオンは、固く結びついているのではなく、溶液中の別のイオンと入れ替わることができる。表面上に存在する寿命は 10^{-9} s のように短い場合もあれば、何時間もの長さの場合もある。

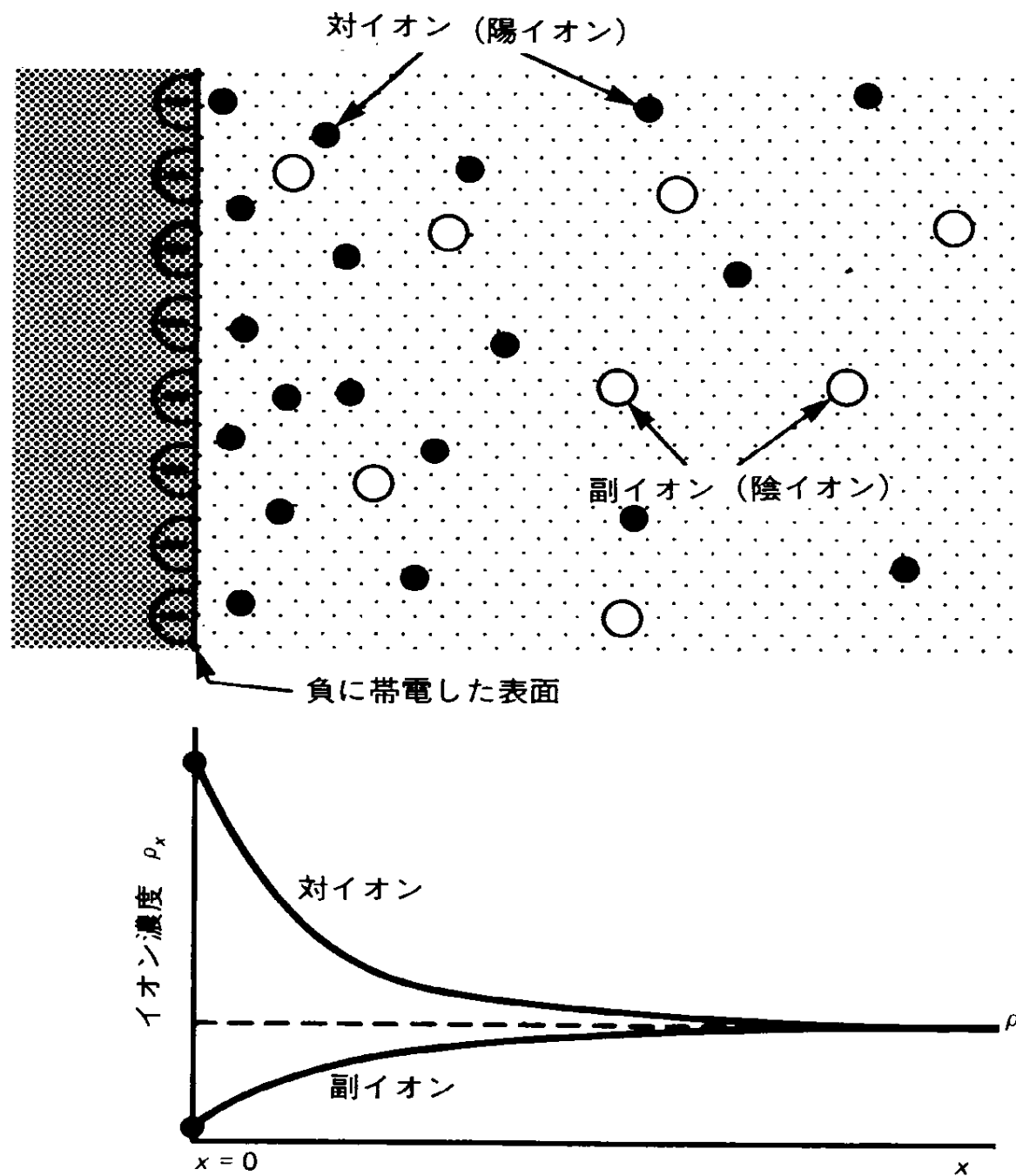


図 帯電表面近くでは、対イオン（表面電荷と逆符号の電荷）が蓄積し、一方副イオンは不足する。下のグラフは1-1電解質の場合である。ここで、 ρ_∞ はバルク濃度である。

分散凝集の理論と分散安定性評価

2023/5/23

粒子の分散、凝集挙動の本質とは

分子間力

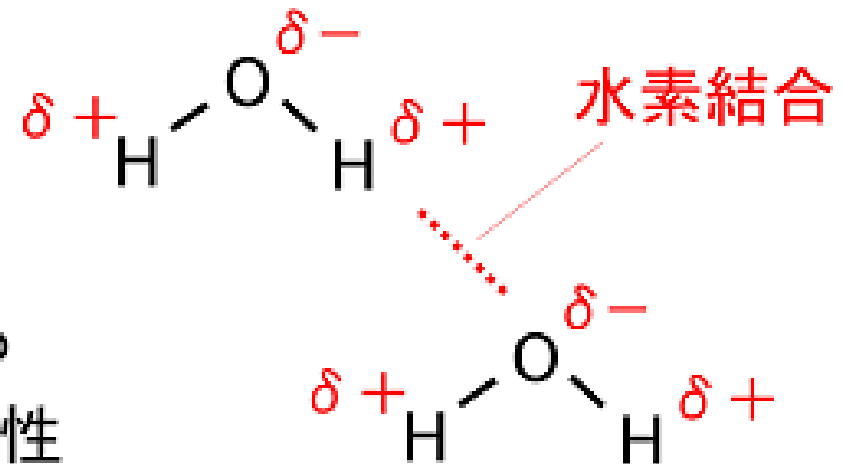
ファンデルワールスカ

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

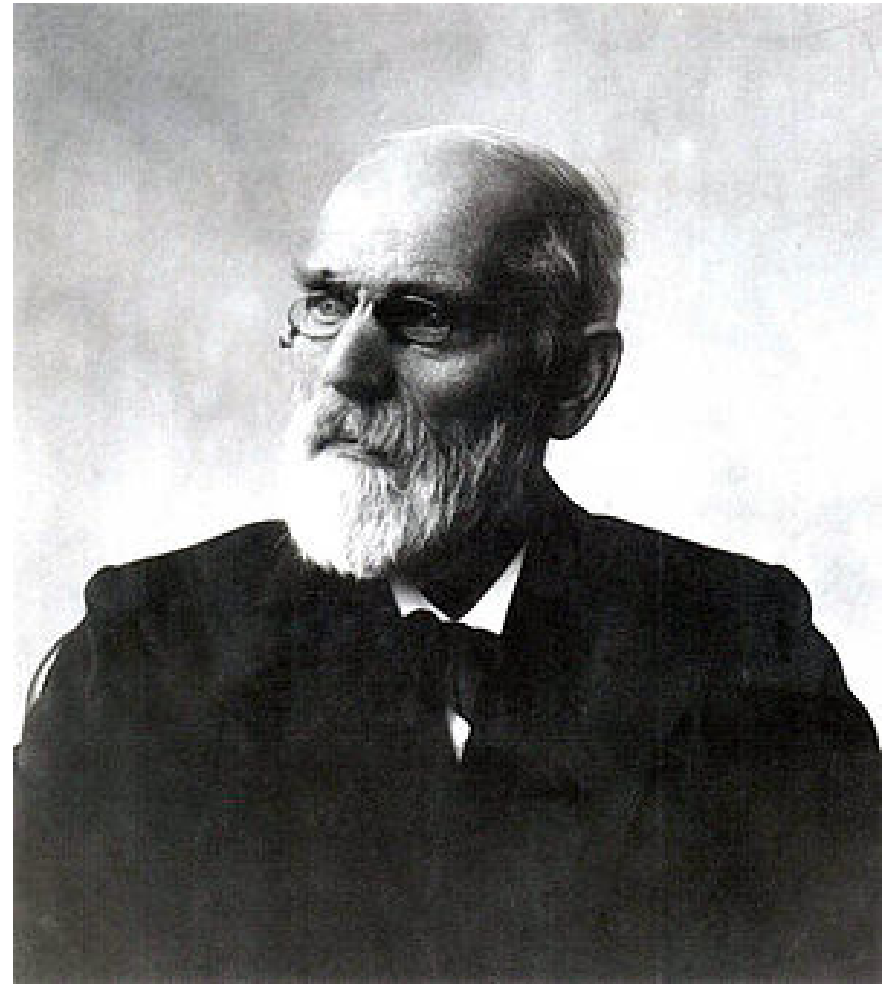


水素結合

H_2O , HF , 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。



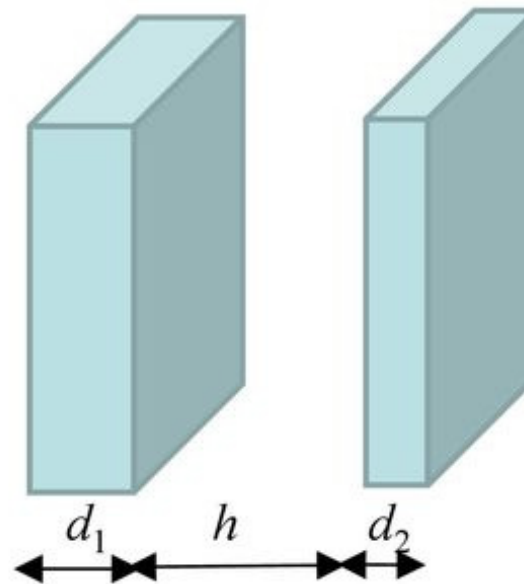
van der Waals力

- ▶ 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



Hamaker定数は、ドイツ人科学者
H. C. Hamakerから名付けられている。
1937年の論文に由来する。

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

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

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

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 ρ_1 and ρ_2 are the [number densities](#) of the two interacting kinds of particles, and C is the coefficient in the particle–particle pair interaction.^{[1][2]} 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](#).

ハーマーカ一定数(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 ϕ と Hamaker 定数 A の値が必要である。 ϕ 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 Λ 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中の 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。

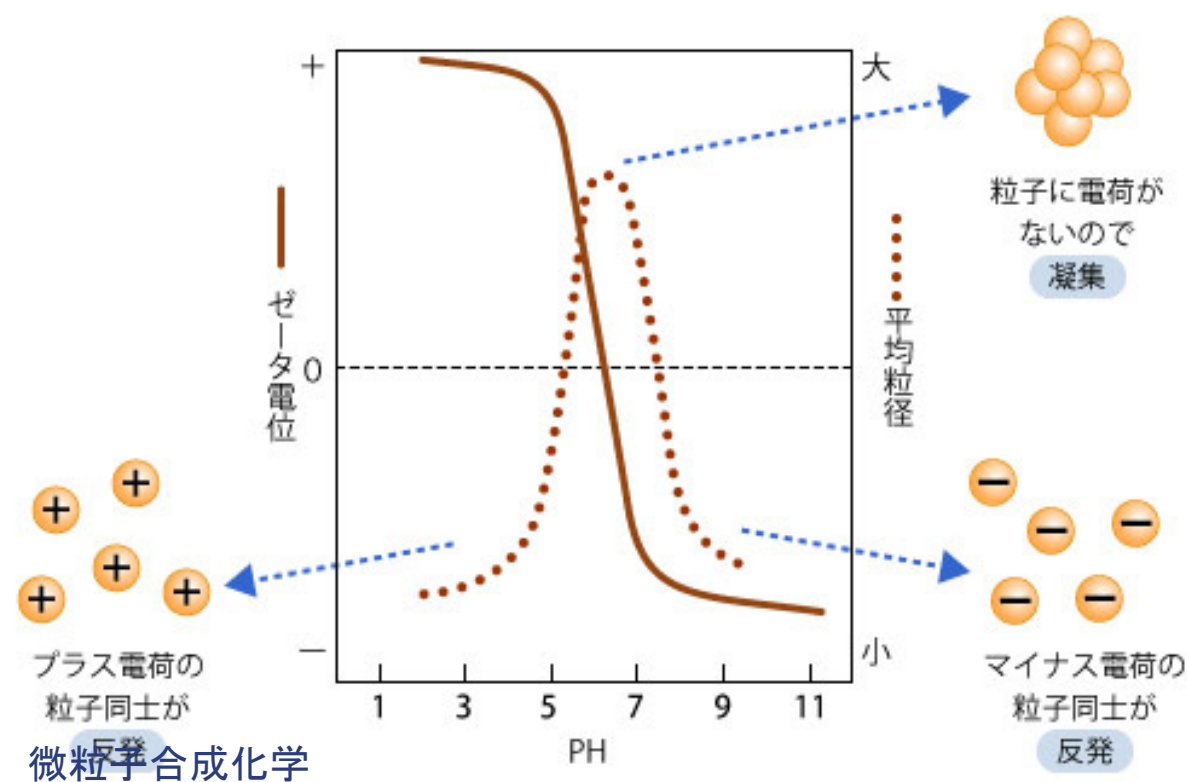
(古澤)

3. 分散凝集の理論と分散安定性評価

2023/5/23

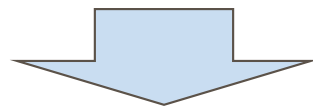
DLVO理論

分散・凝集



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

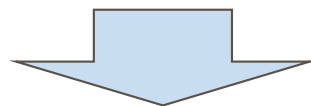
凝集

- van der Waals力による相互作用

■ 分散

- 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（平衡論的考察）

■ 凝集

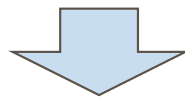
- van der Waals力による相互作用

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

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

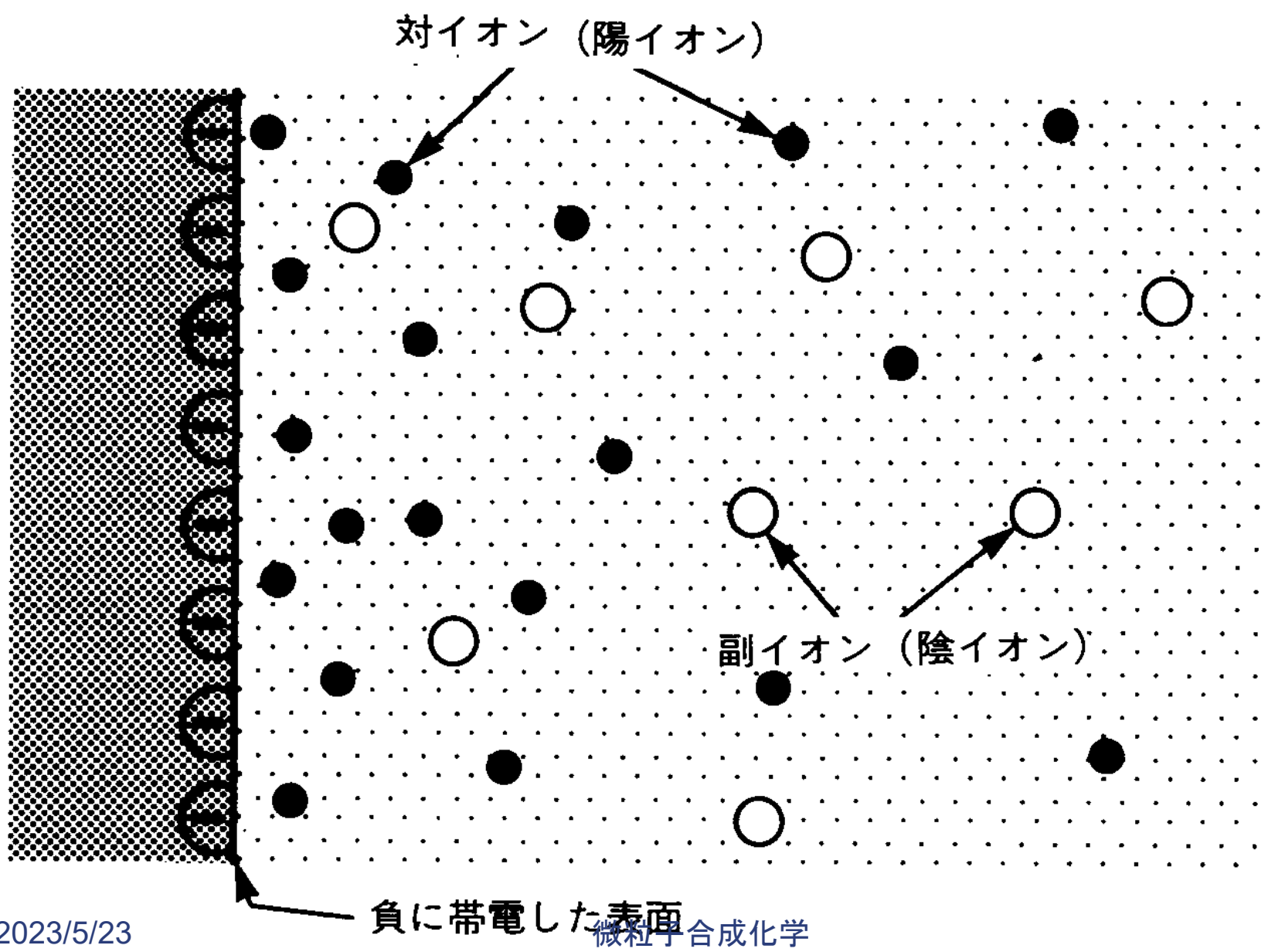
V_{total} が負 \rightarrow 粒子は凝集

静電的反発力



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



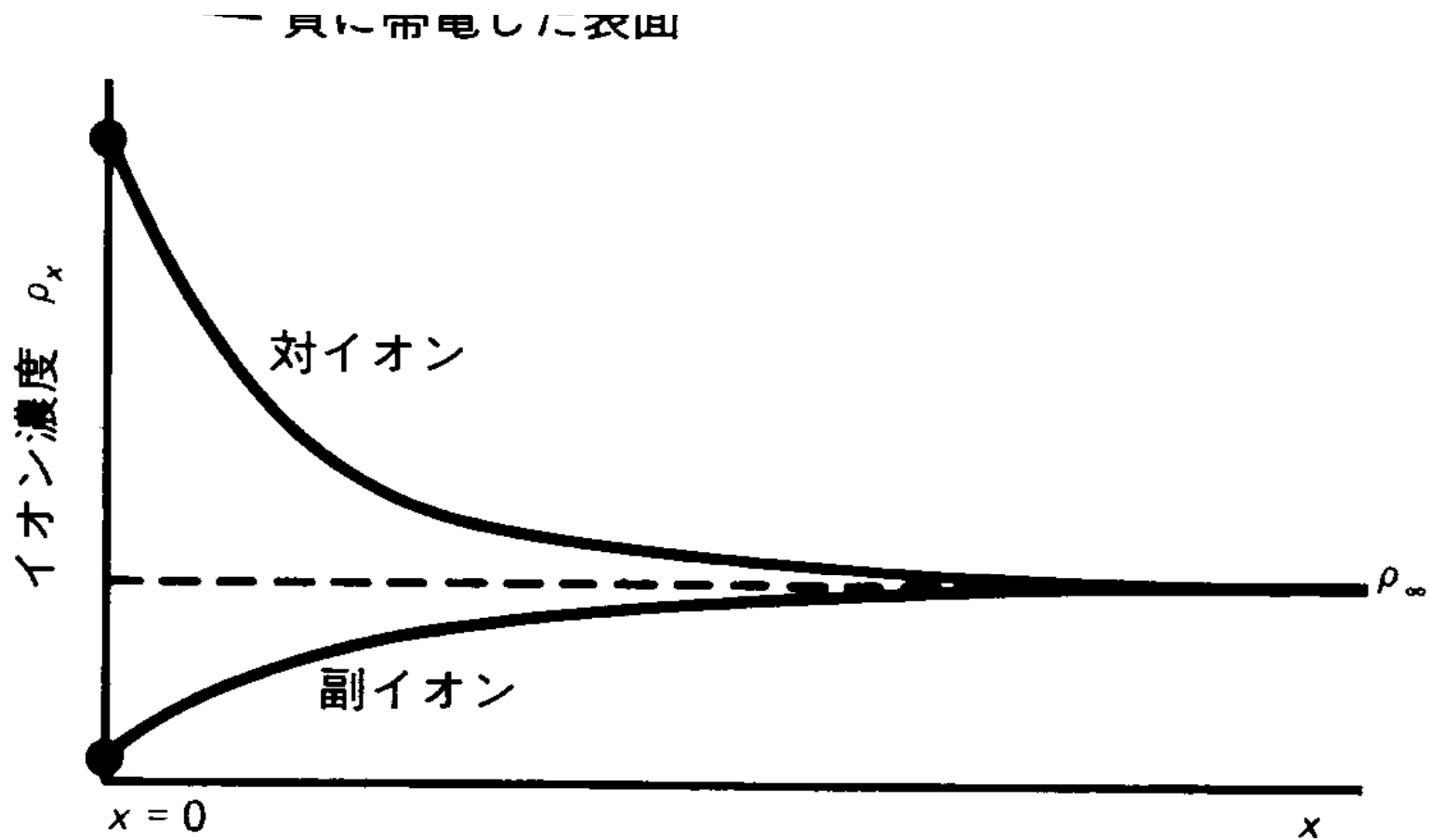
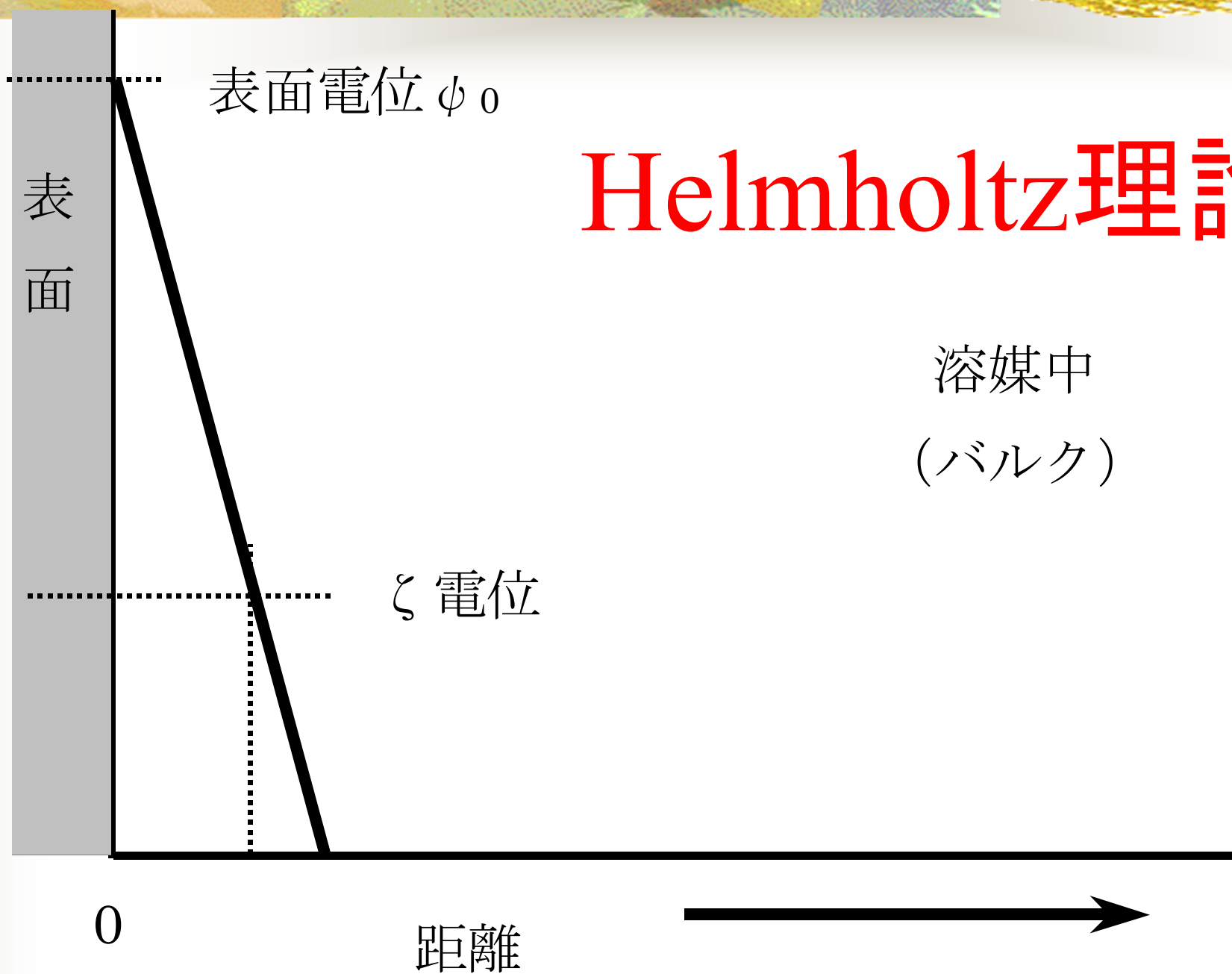
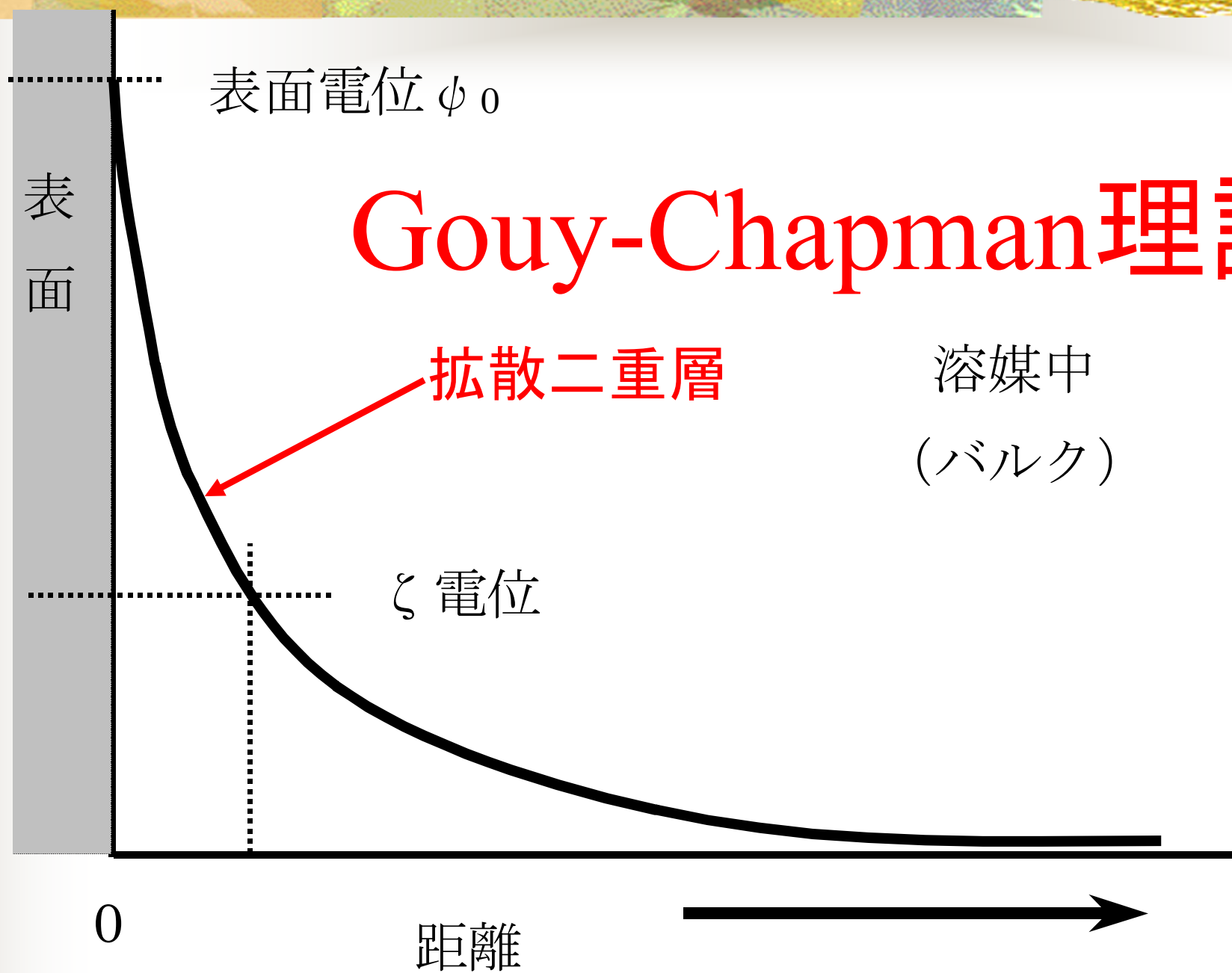


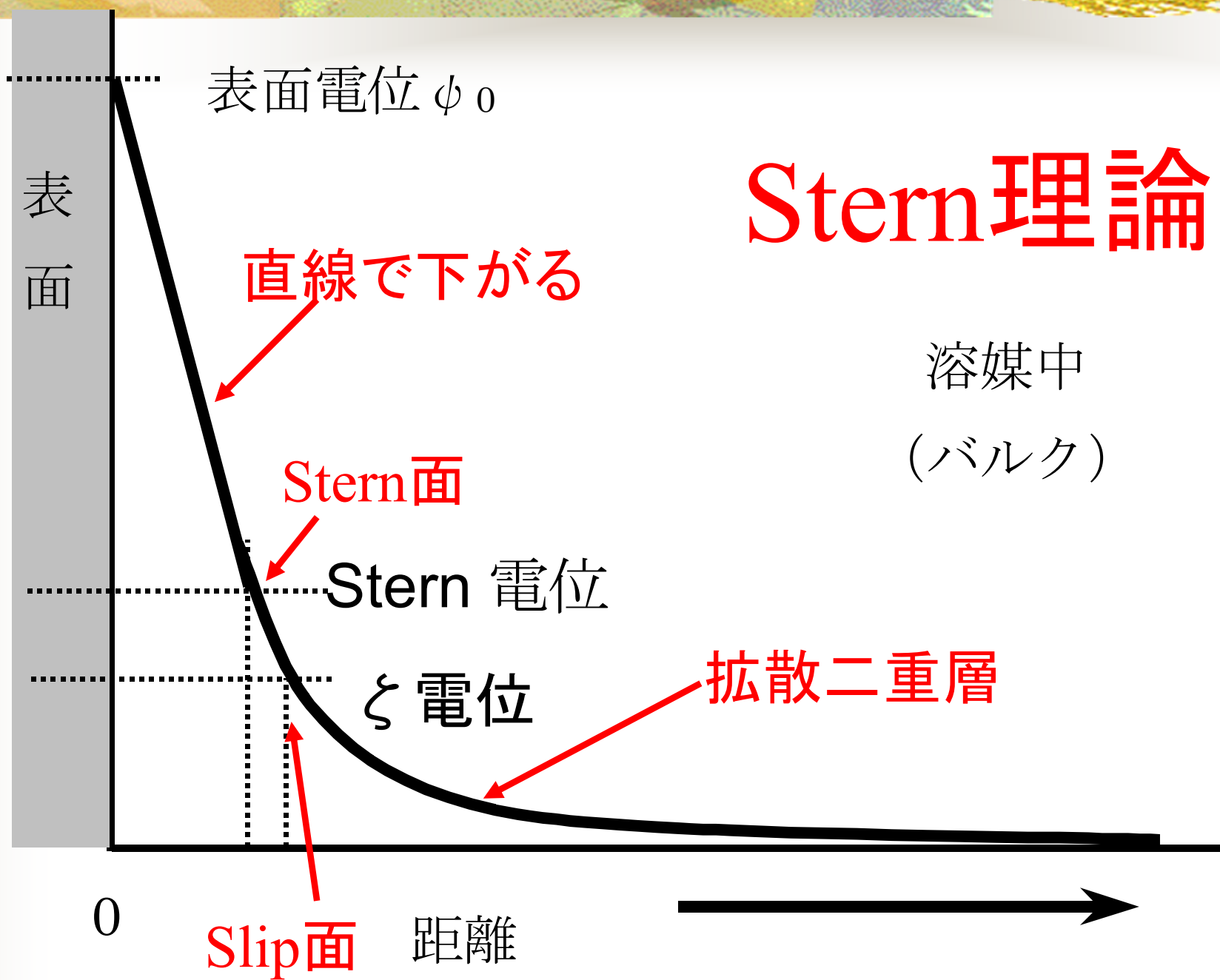
図 帯電表面近くでは，対イオン（表面電荷と逆符号の電荷）が蓄積し，一方副イオンは不足する．下のグラフは 1-1 電解質の場合である．ここで， ρ_∞ はバルク濃度である．

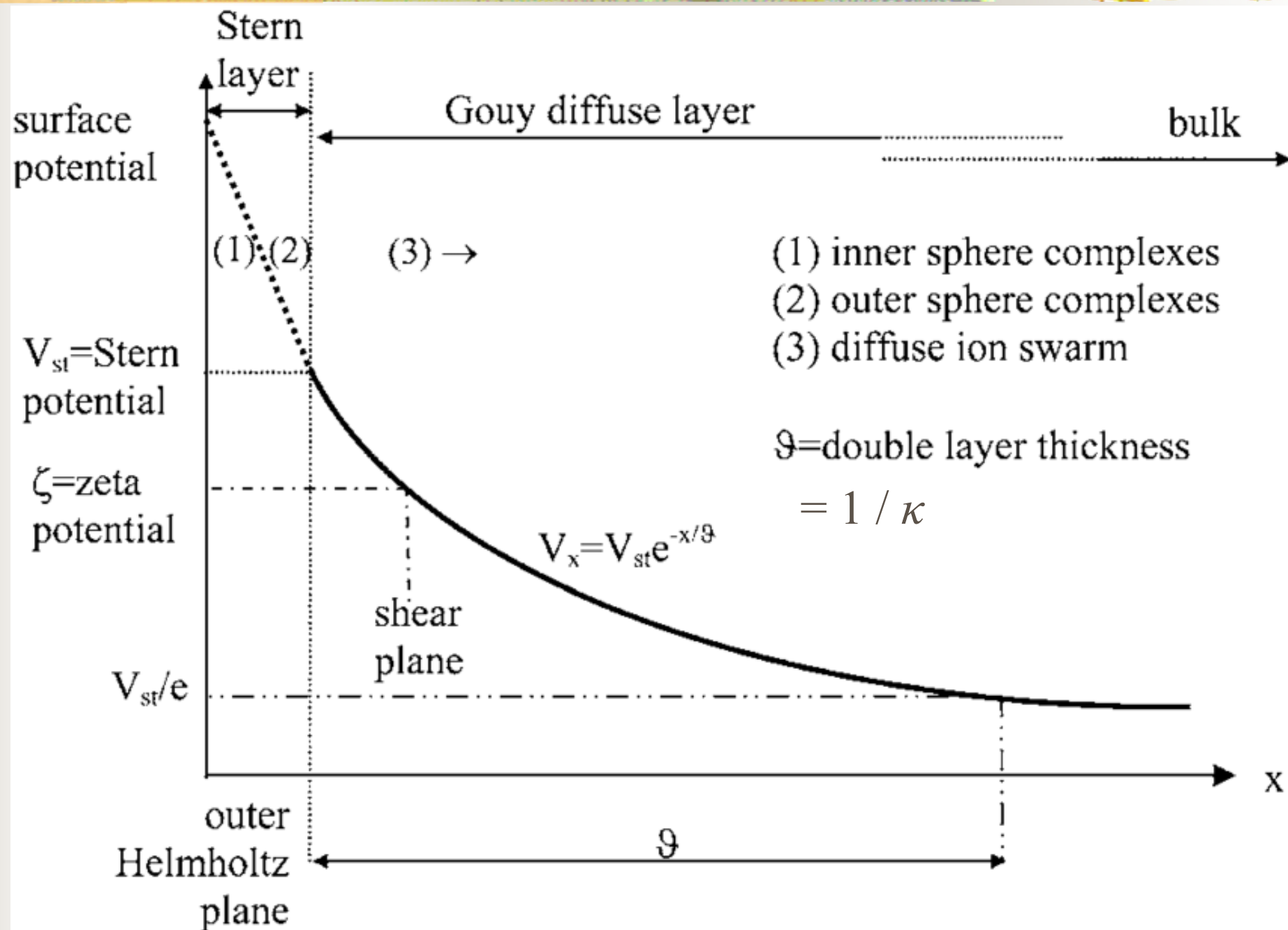
電位は遠ざかると下がる

- Helmholtz理論
- Gouy-Chapman理論
- Stern理論



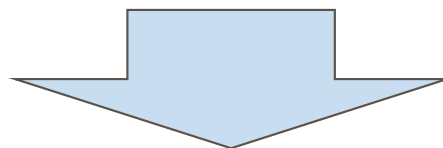




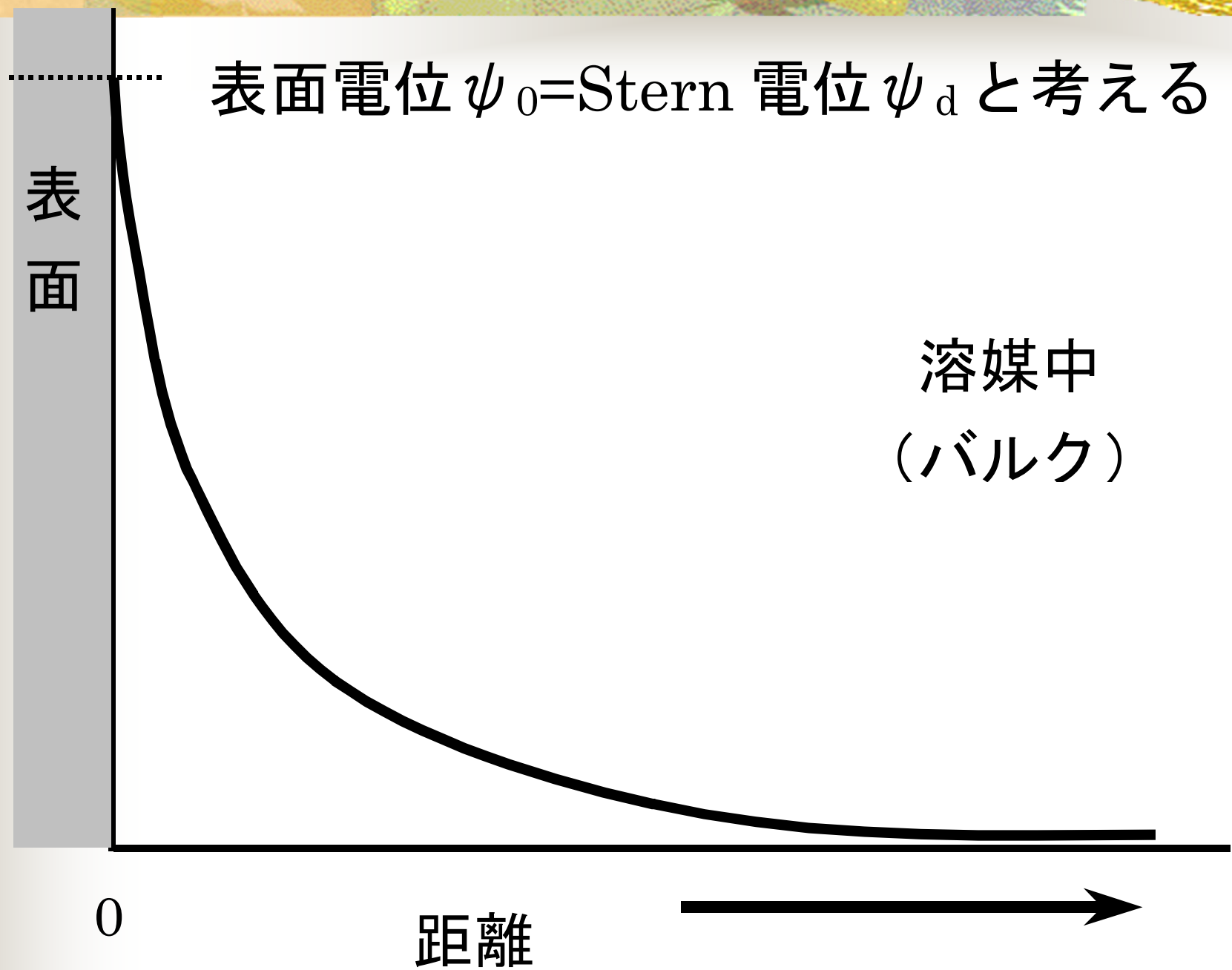


現実的にはどう考えるか

- 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



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、

$$\begin{aligned}\rho &= ze(n_+ - n_-) \\ &= nze \left\{ \exp\left(-\frac{ze\psi}{kT}\right) - \exp\left(\frac{ze\psi}{kT}\right) \right\} \\ &= -2nze \sinh\left(\frac{ze\psi}{kT}\right)\end{aligned}\quad (4)$$

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、 $\kappa^2 = \frac{2nz^2e^2}{\varepsilon_r\varepsilon_0kT}$ (8)

25°C水溶液では特に

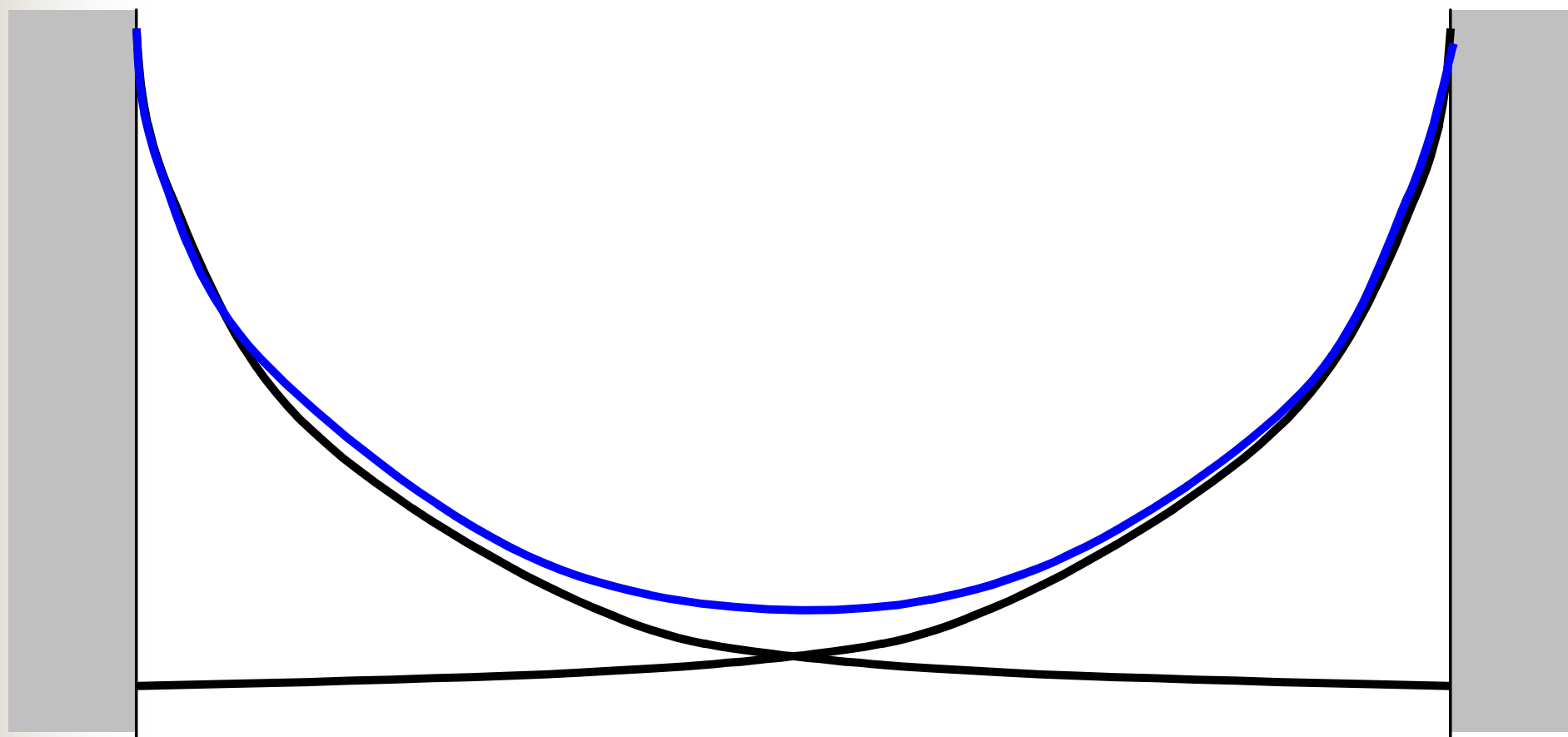
$$\kappa = 3.3 \times 10^9 z\sqrt{c} \quad (9)$$

(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



2023/5/23

平板間の相互作用をまず考えよう

微粒子合成化学

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_0 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_0 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
2023/5/23 微粒子合成化学

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、

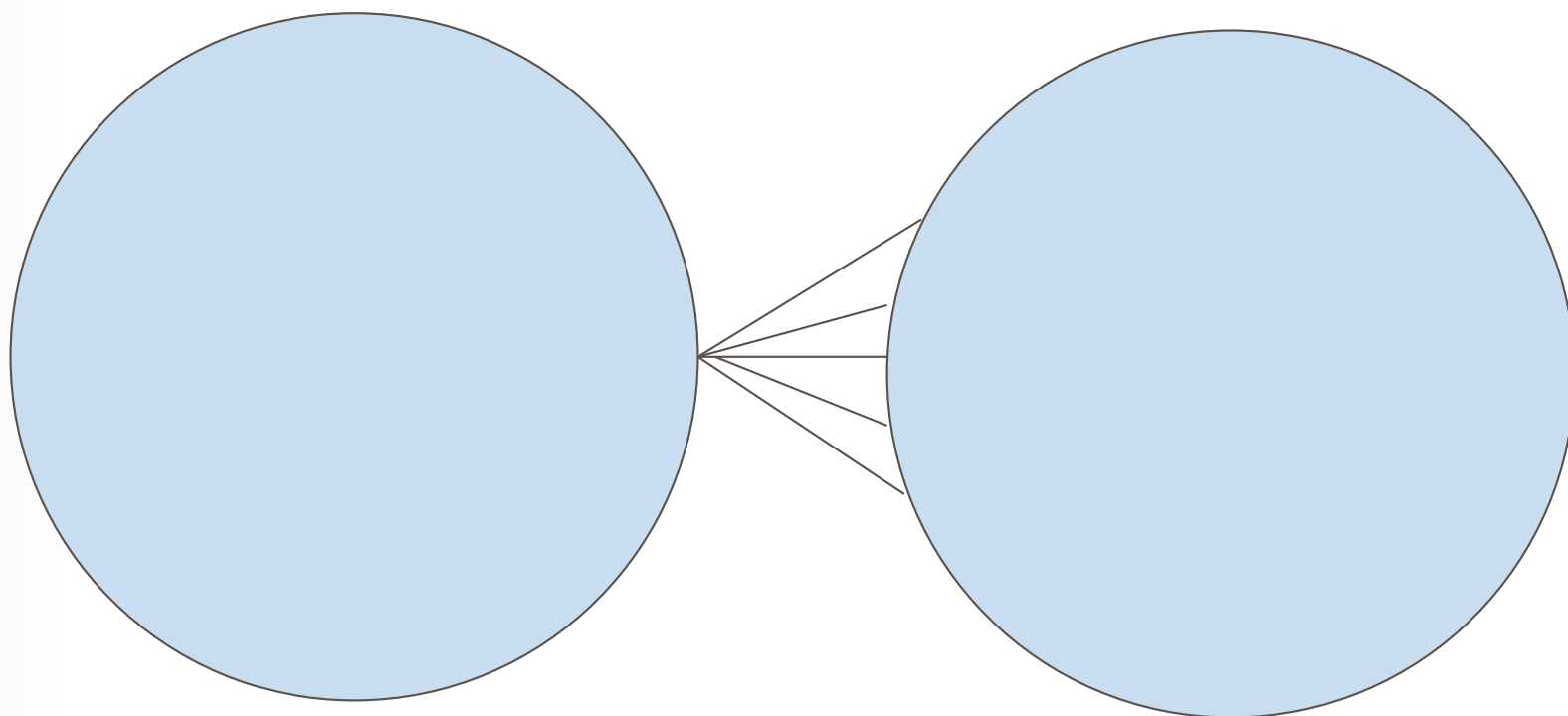
$$P_R(h) = 64nkT\gamma^2 \exp(-\kappa h) \quad (20)$$

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)

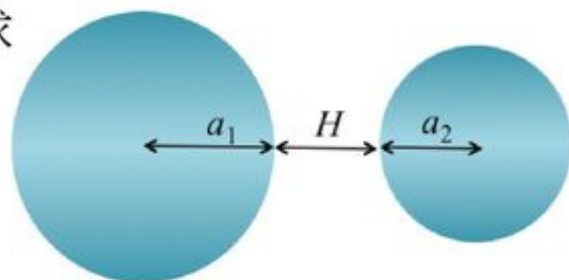
次に球形粒子間の相互作用を考える



次に球形粒子間の相互作用を考えよう

Derjaguin近似

2球

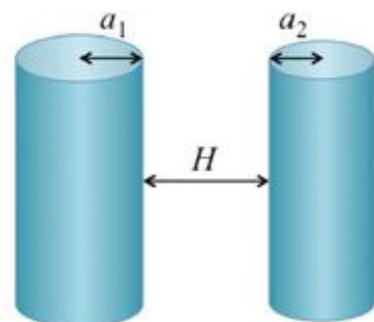


Sphere 1

Sphere 2

$$V_{sp}(H) = \frac{2\pi a_1 a_2}{a_1 + a_2} \int_H^\infty V_{pl}(h) dh$$

平行2円柱



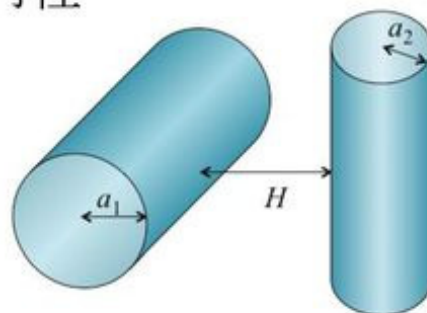
Cylinder 1

Cylinder 2

$$V_{cyl}(H) = \sqrt{\frac{2a_1 a_2}{a_1 + a_2}} \int_H^\infty V_{pl}(h) \frac{dh}{\sqrt{h-H}}$$

(per unit length)

交差2円柱



Cylinder 1

Cylinder 2

$$V_{cy\perp}(H) = 2\pi \sqrt{a_1 a_2} \int_H^\infty V_{pl}(h) dh$$

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

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