

Synthetic Chemistry of Fine Particles, 2023

微粒子合成化学・講義

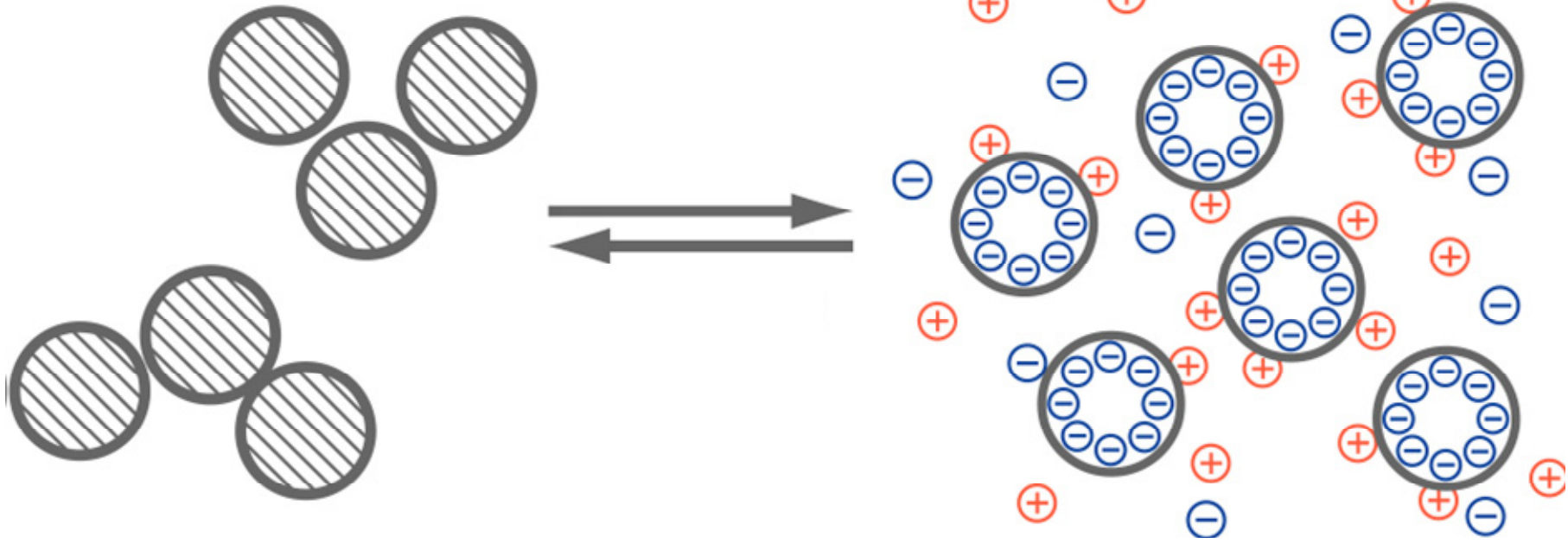
<http://www3.tagen.tohoku.ac.jp/~mura/kogi/>
E-mail: mura@tohoku.ac.jp

多元物質科学研究所 村松淳司

講義計画

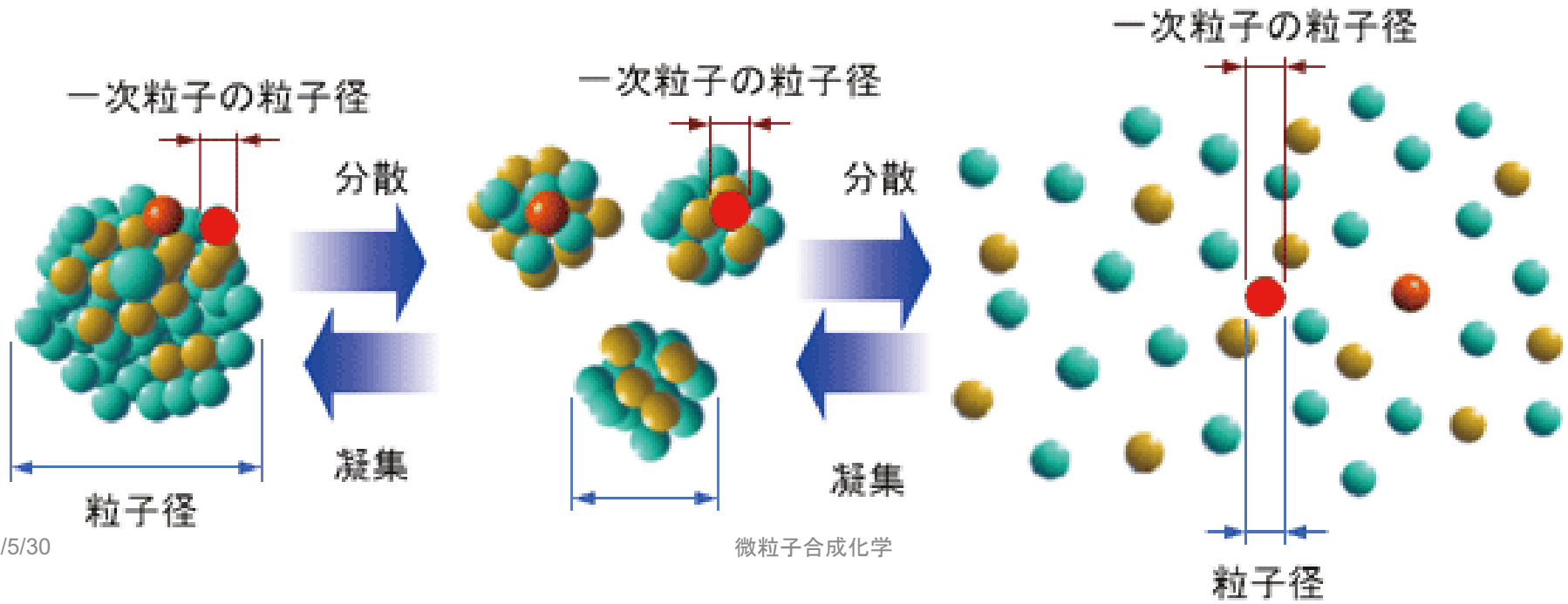
4月11日	第1回 講義紹介・物理化学の本質について
4月18日	第2回 生活の周りのナノ粒子・コロイド
4月25日	第3回 生活の周りのナノ粒子・コロイド
5月9日	第4回 微粒子の分散・凝集
5月16日	第5回 微粒子の分散・凝集
5月23日	第6回 DLVO理論－詳説
5月30日	第7回 DLVO理論－詳説
6月6日	第8回 単分散粒子の合成理論
6月13日	第9回 機能性ナノ粒子の液相合成
6月20日	第10回 機能性ナノ粒子の液相合成
6月27日	第11回 環境触媒
7月4日	第12回 吸着現象と触媒
7月11日	第13回 単分散粒子合成と触媒調製法
7月18日	第14回 単分散粒子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

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

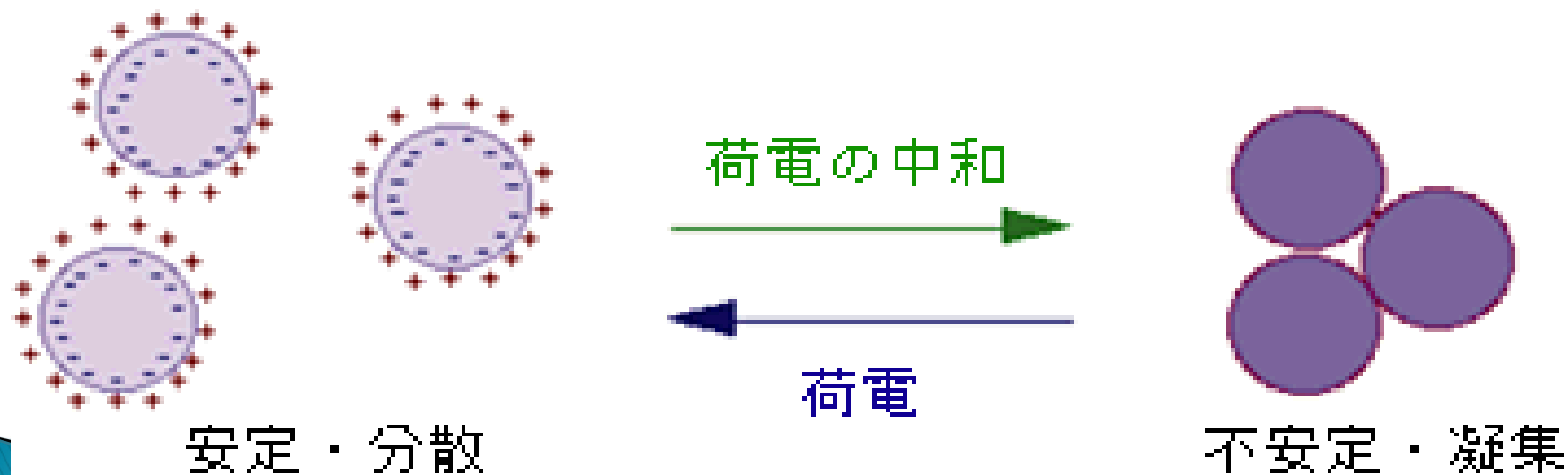
1 mol/L KCl溶液

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

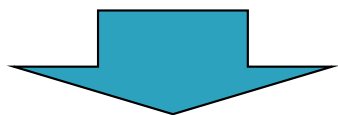
凝集

- 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

3. 分散凝集の理論と分散安定性評価

2023/5/30

粒子の分散、凝集挙動の本質とは

分子間力

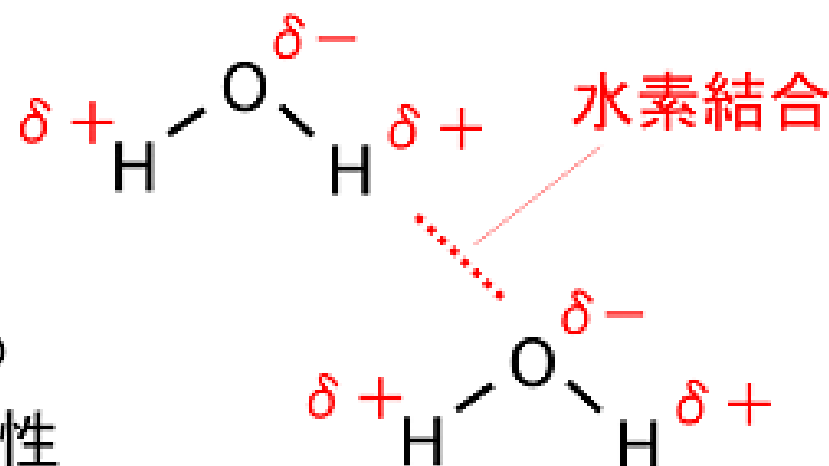
ファンデルワールスカ

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

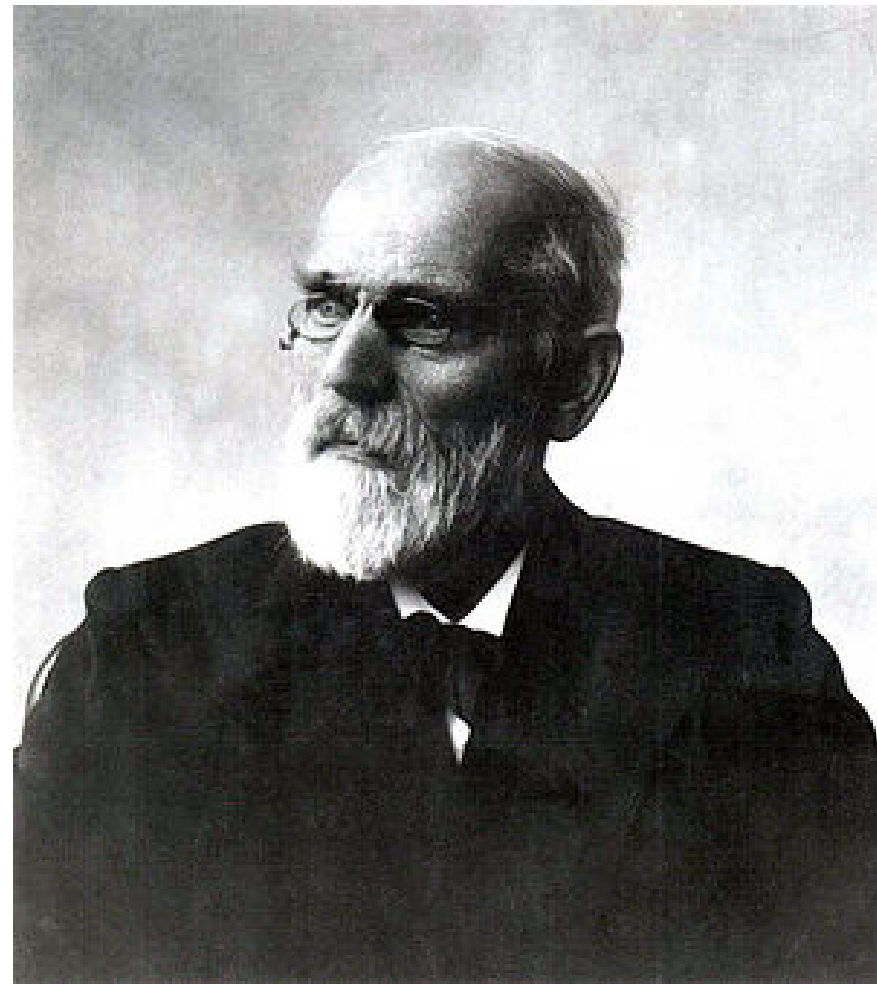


水素結合

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。



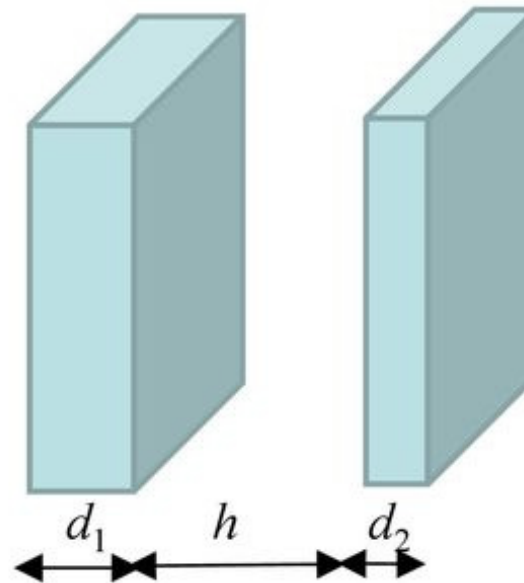
van der Waals力

- ▶ 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

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

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

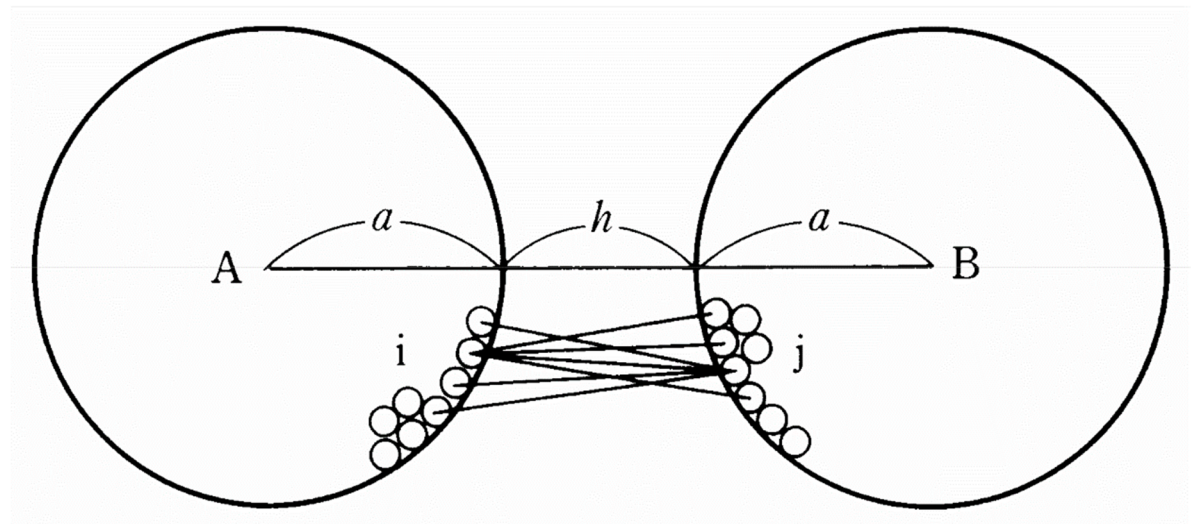
A : Hamaker定数

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 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)

図1 ゼータ電位

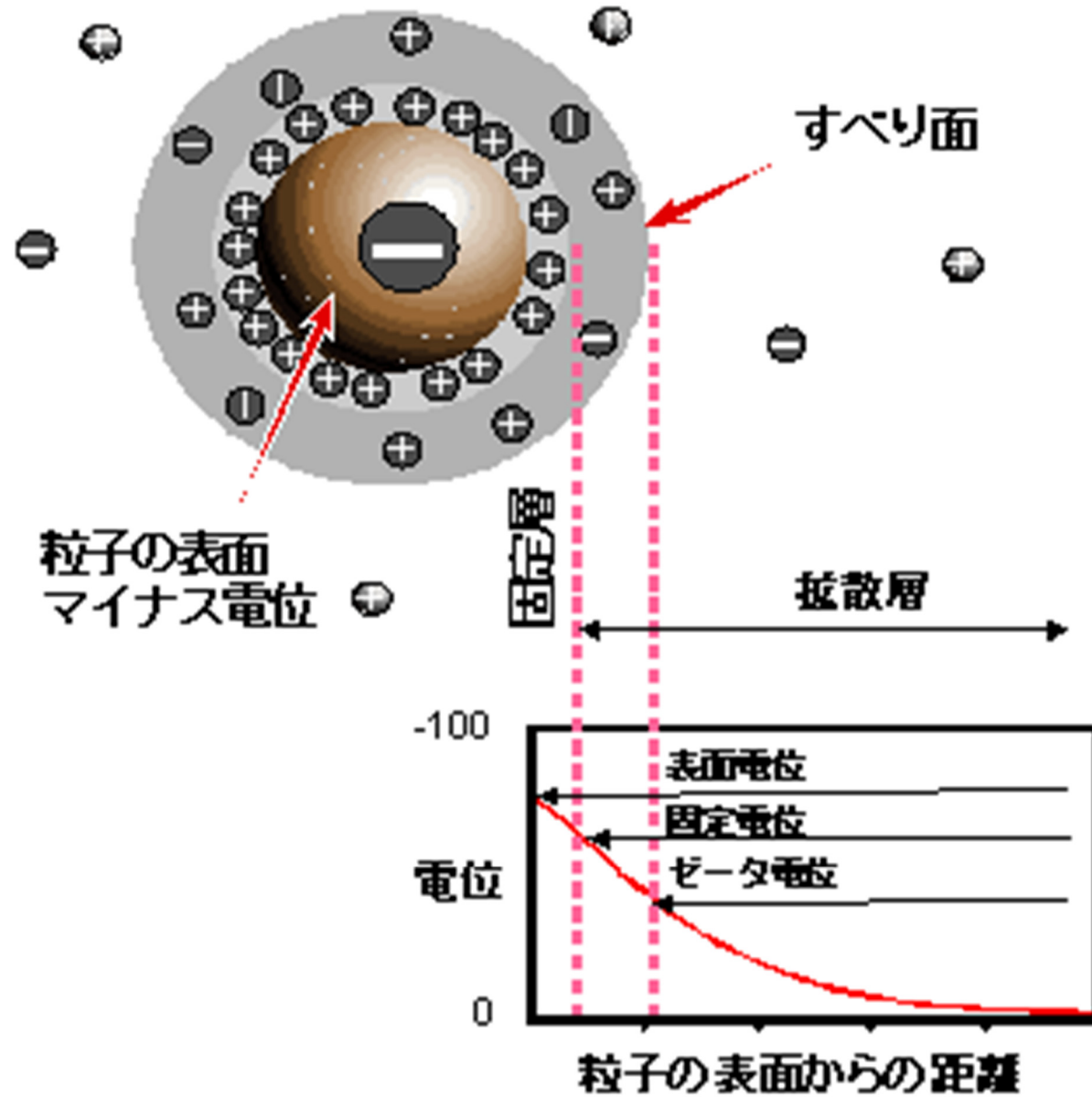


図2 ゼータ電位とすべり面

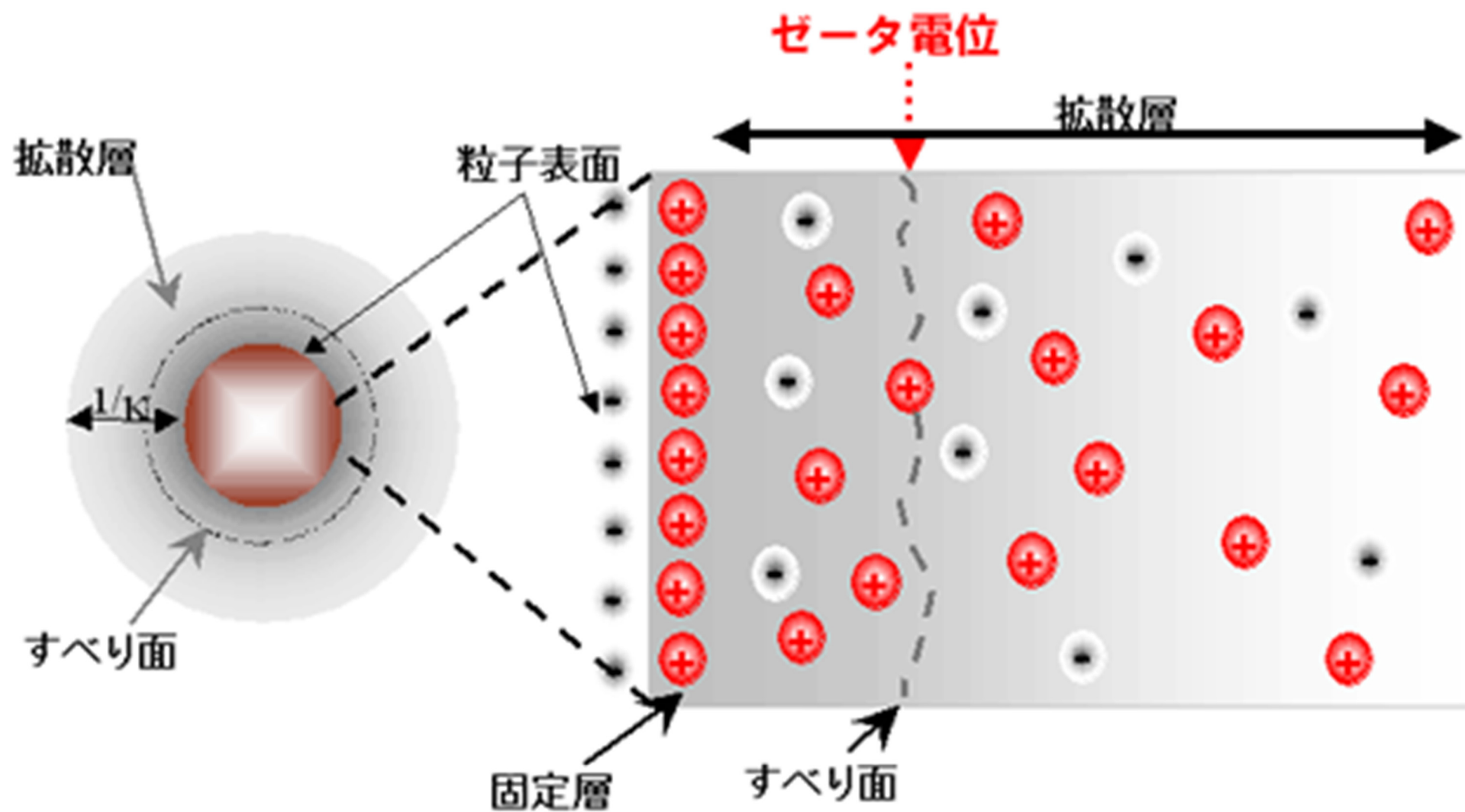
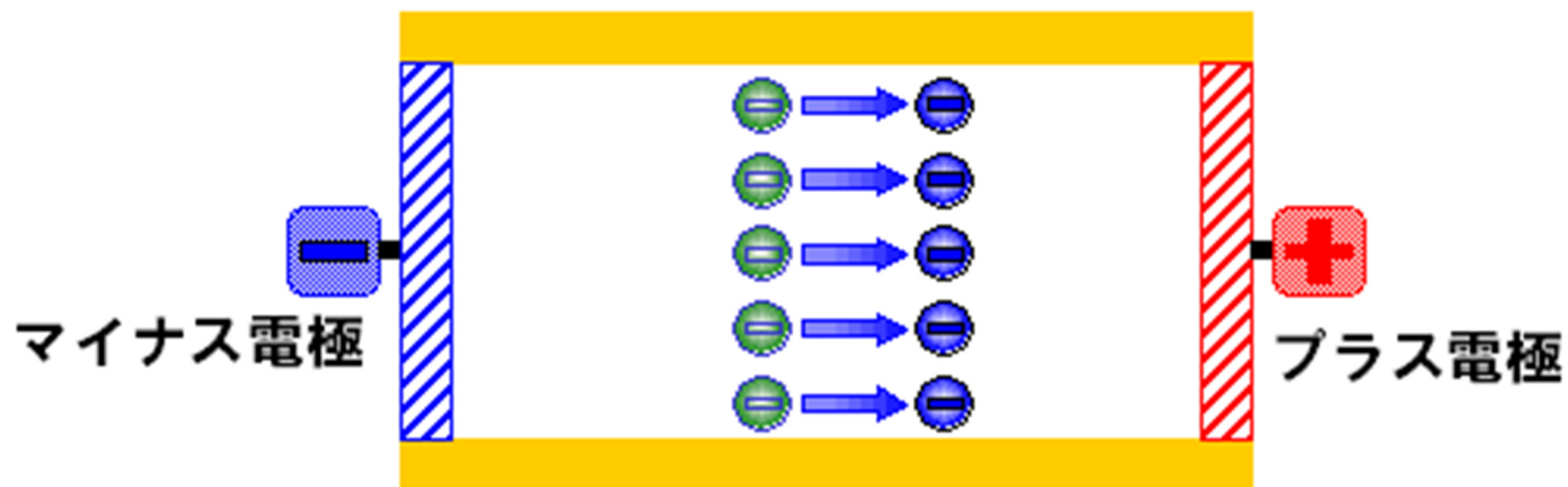


図6 電気泳動



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)

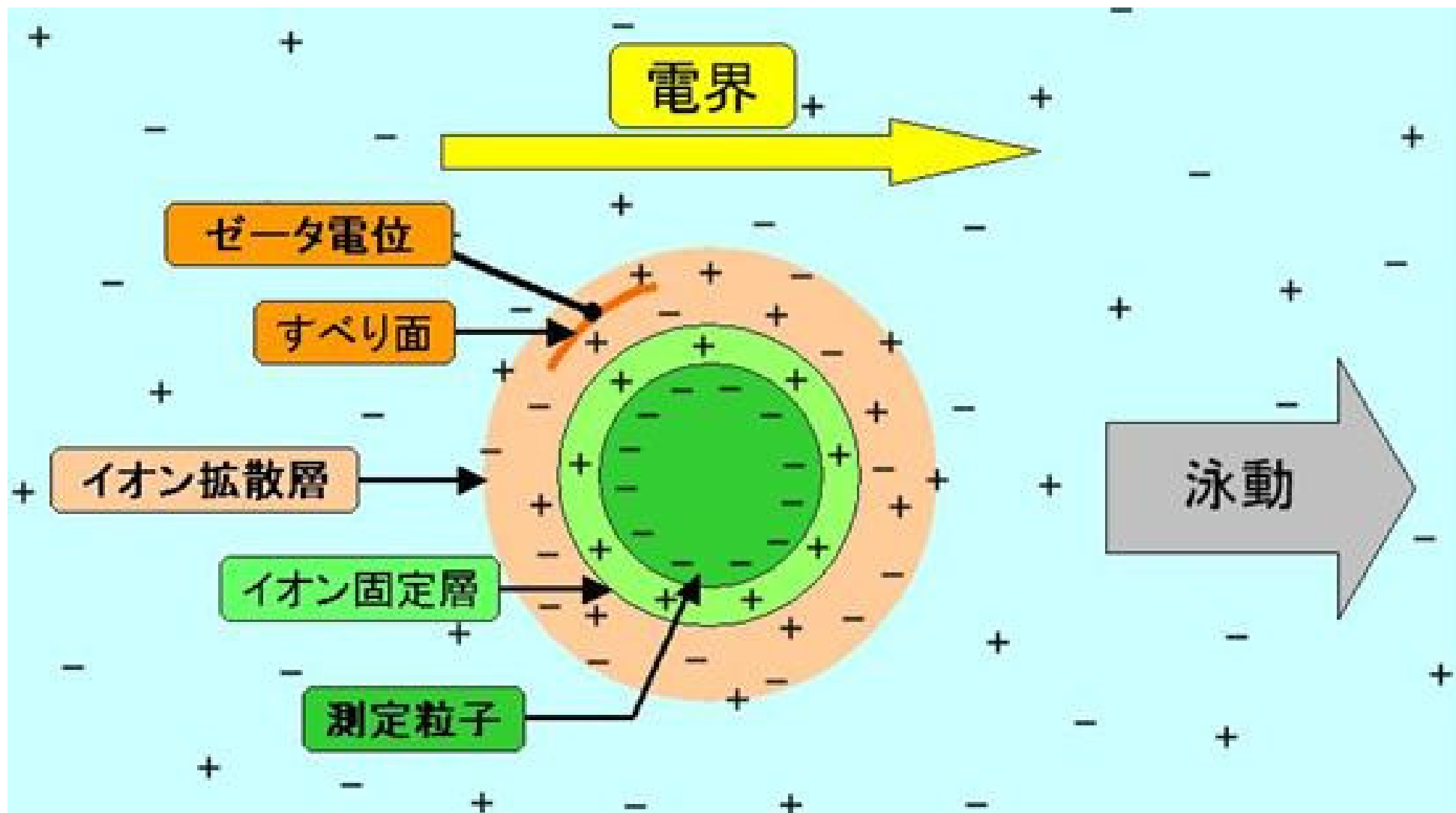


図4 ゼータ電位とpH

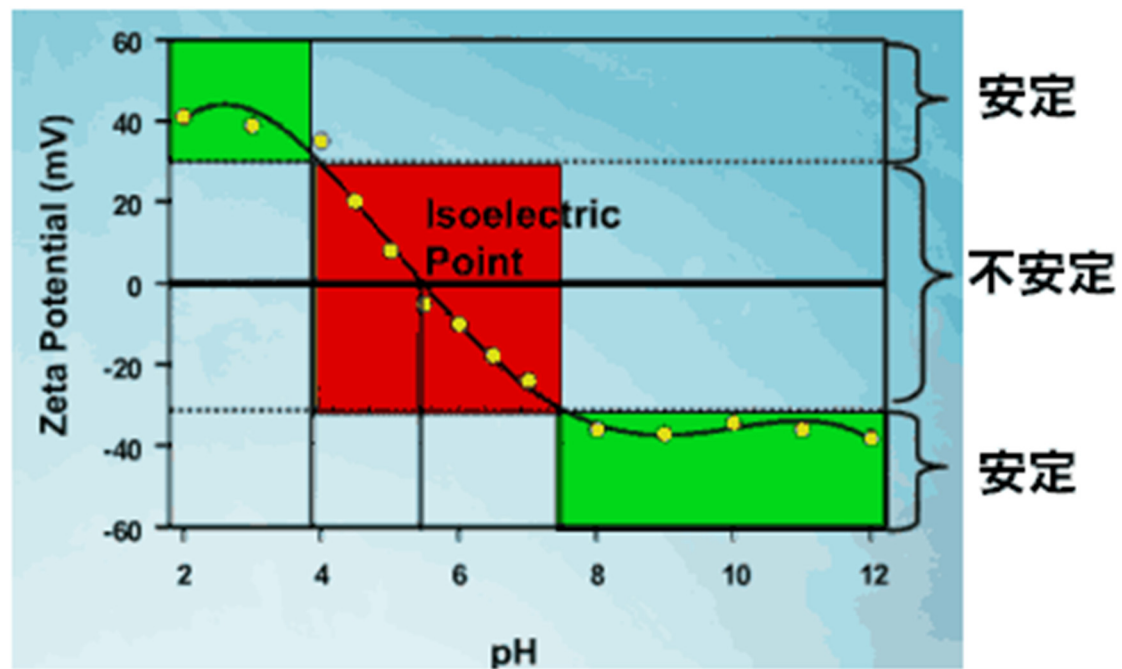
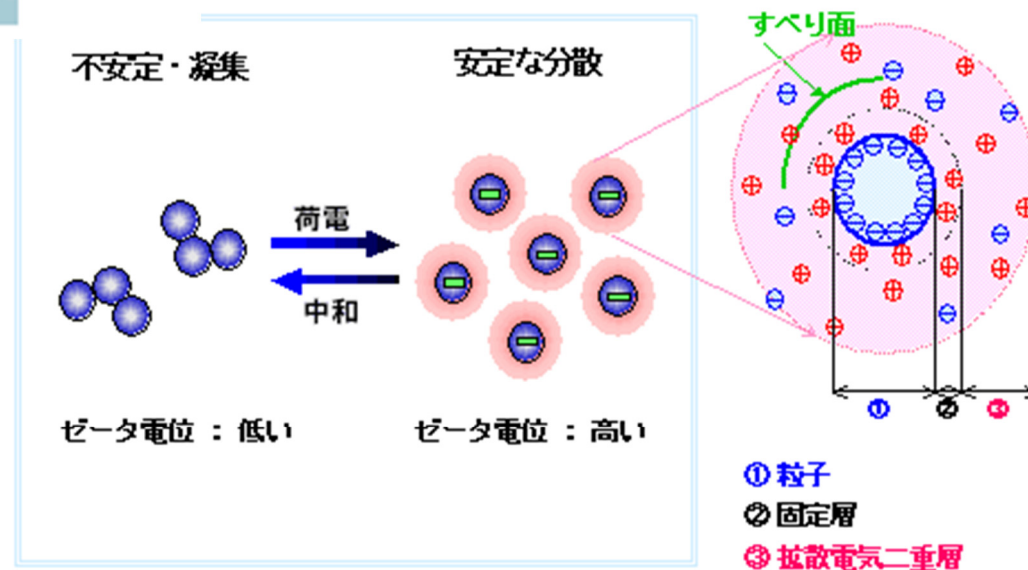
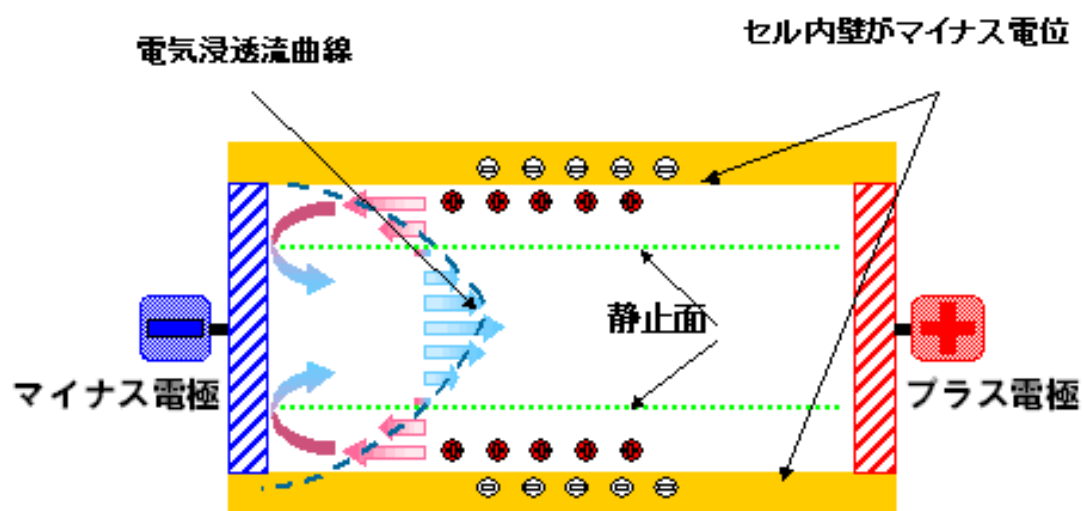


図3 ゼータ電位と分散



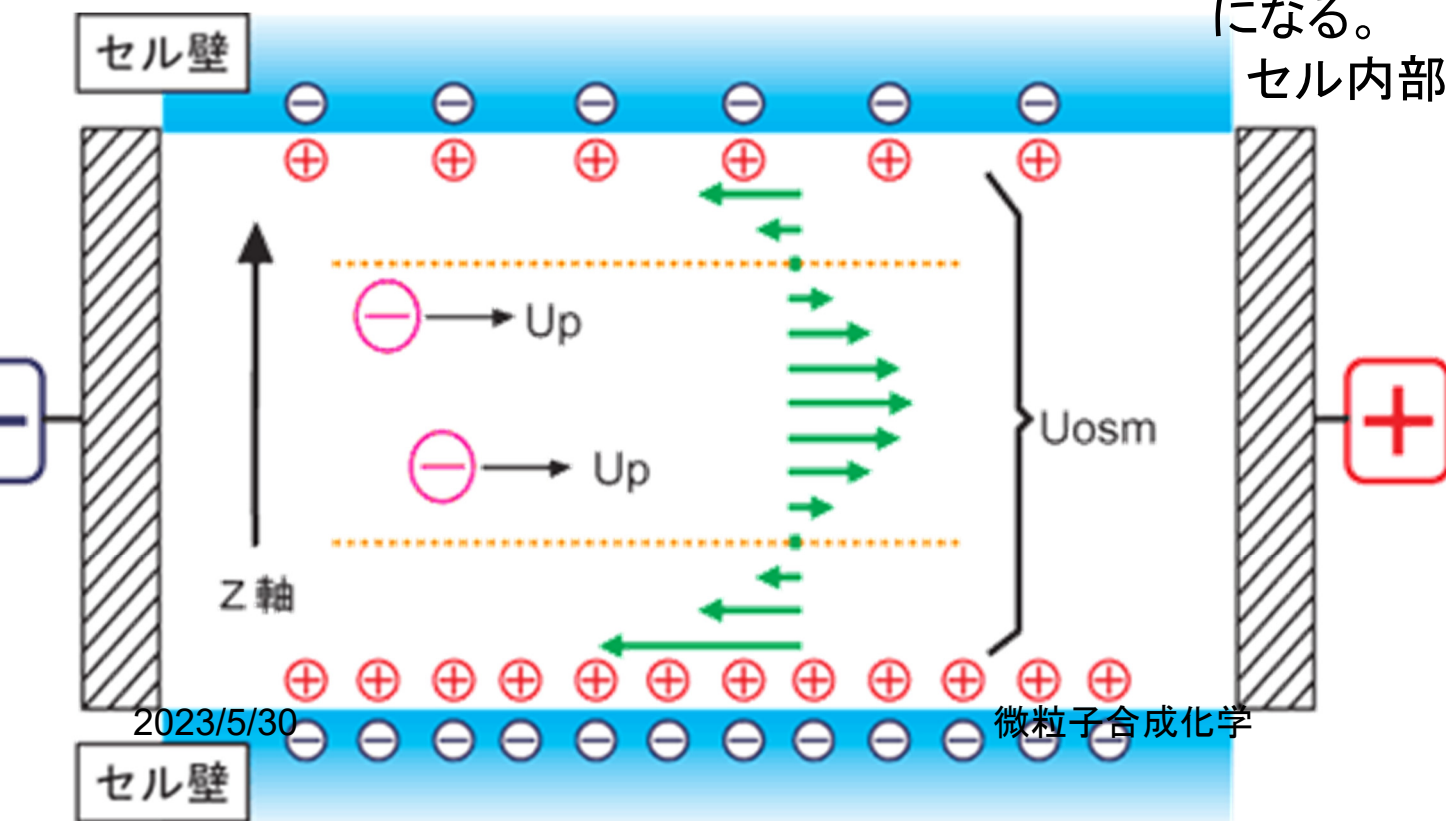


電気浸透流

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。

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

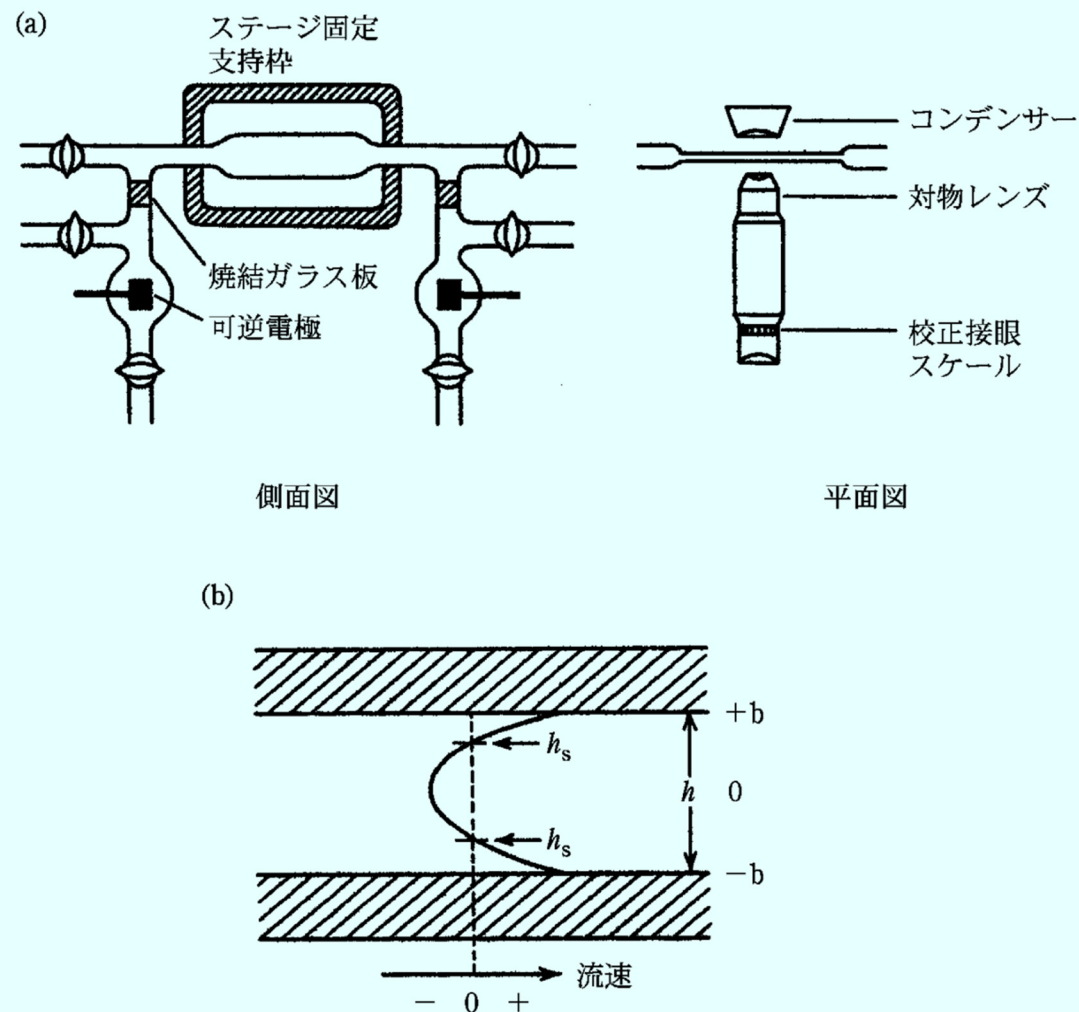
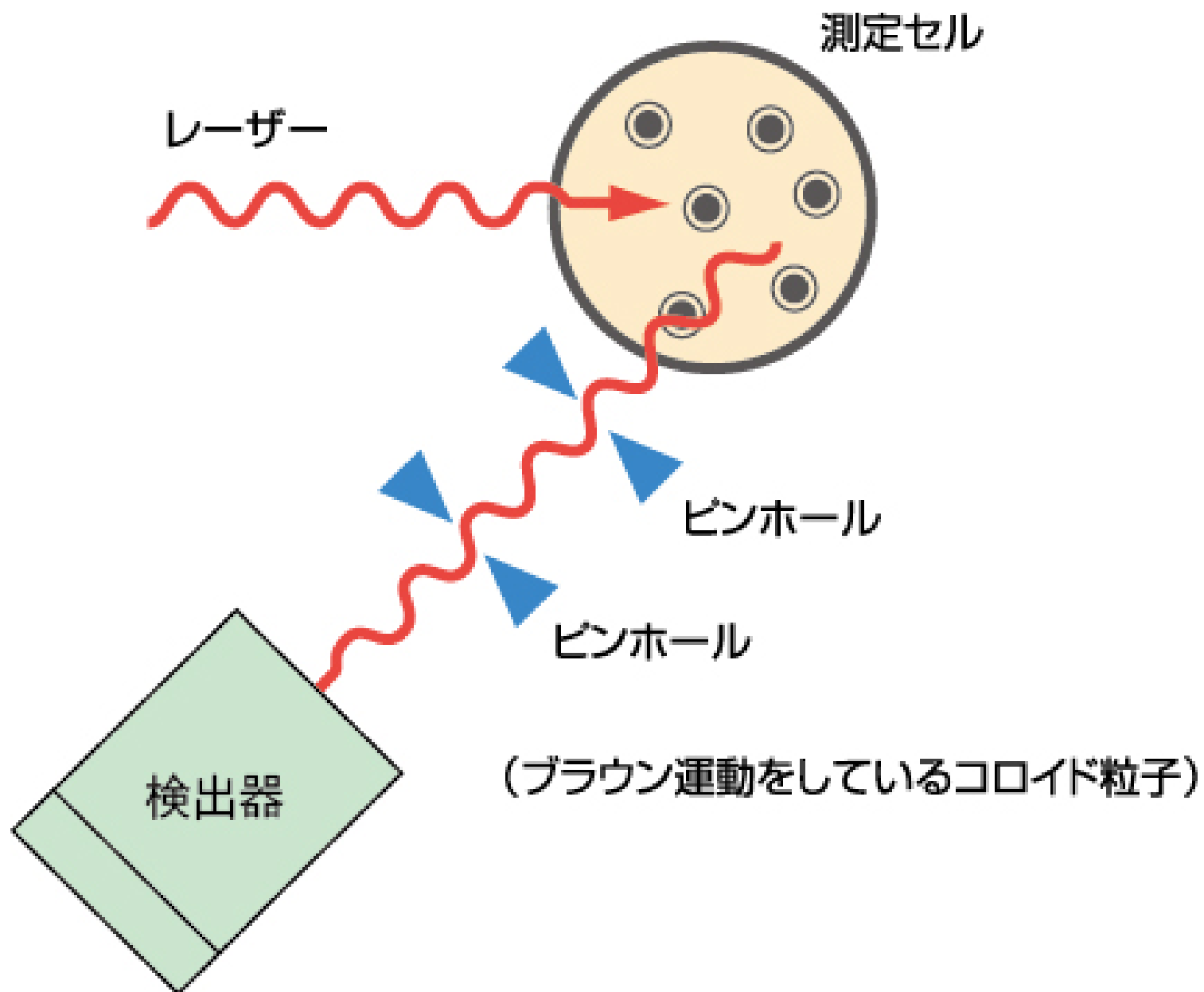


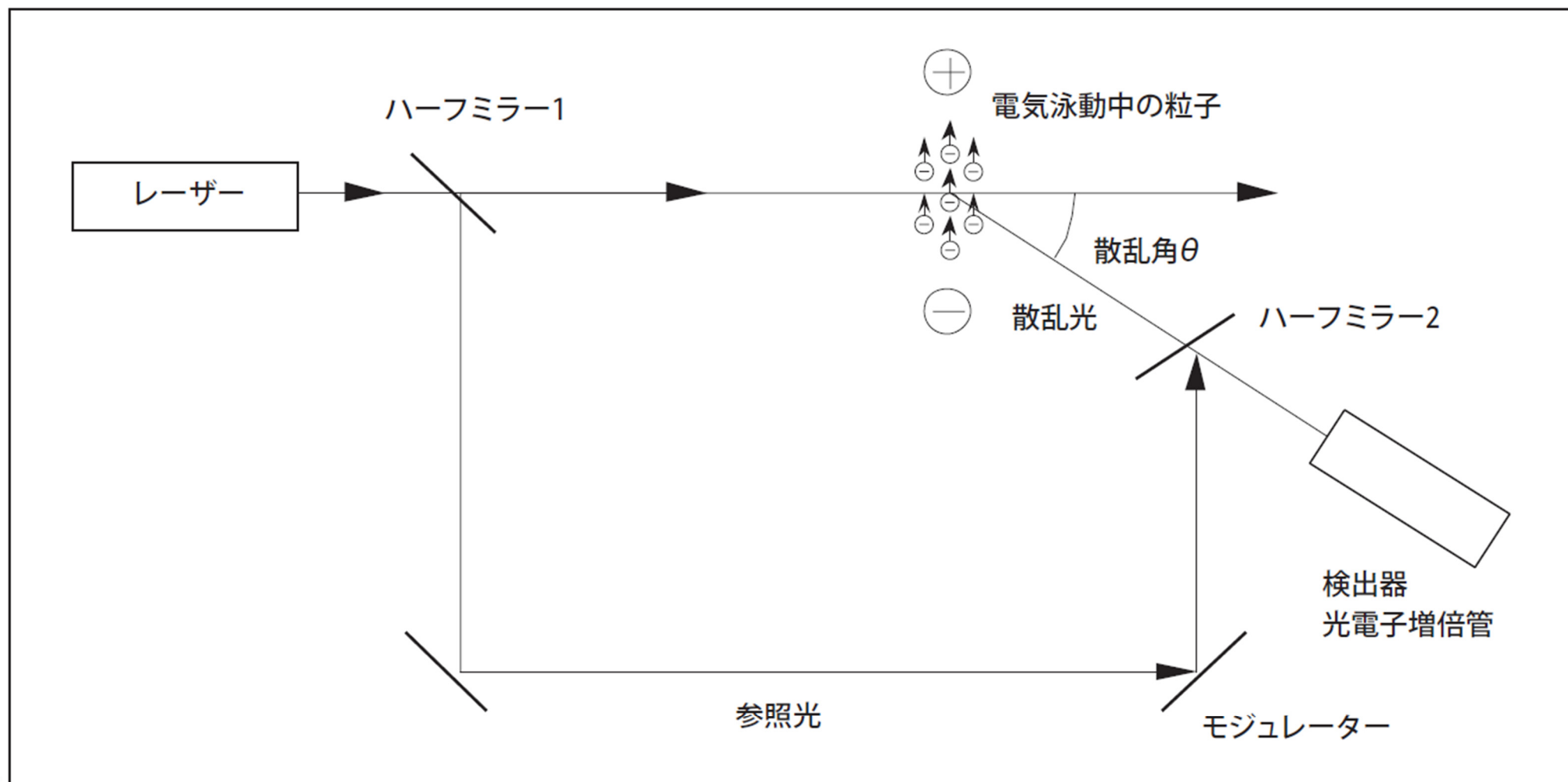
図4 顕微鏡電気泳動測定装置(a)とセル中の流速の分布と座標の取り方(b)

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

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

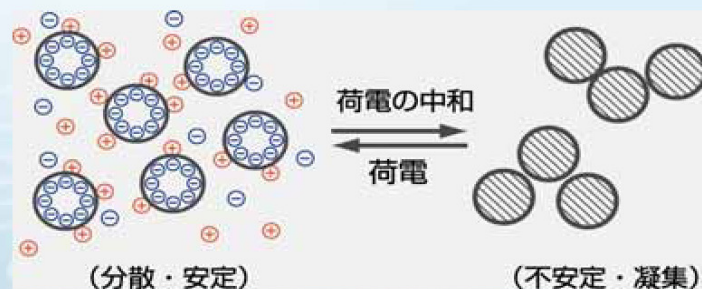
等電点一覧

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

ゼータ電位で何がわかるのか

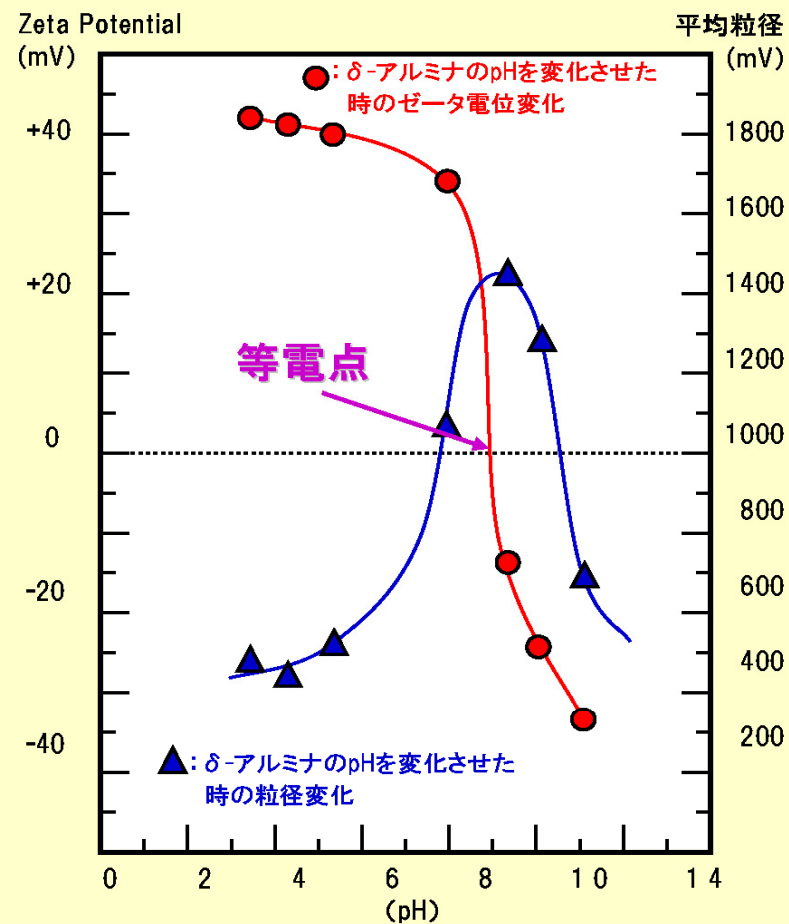


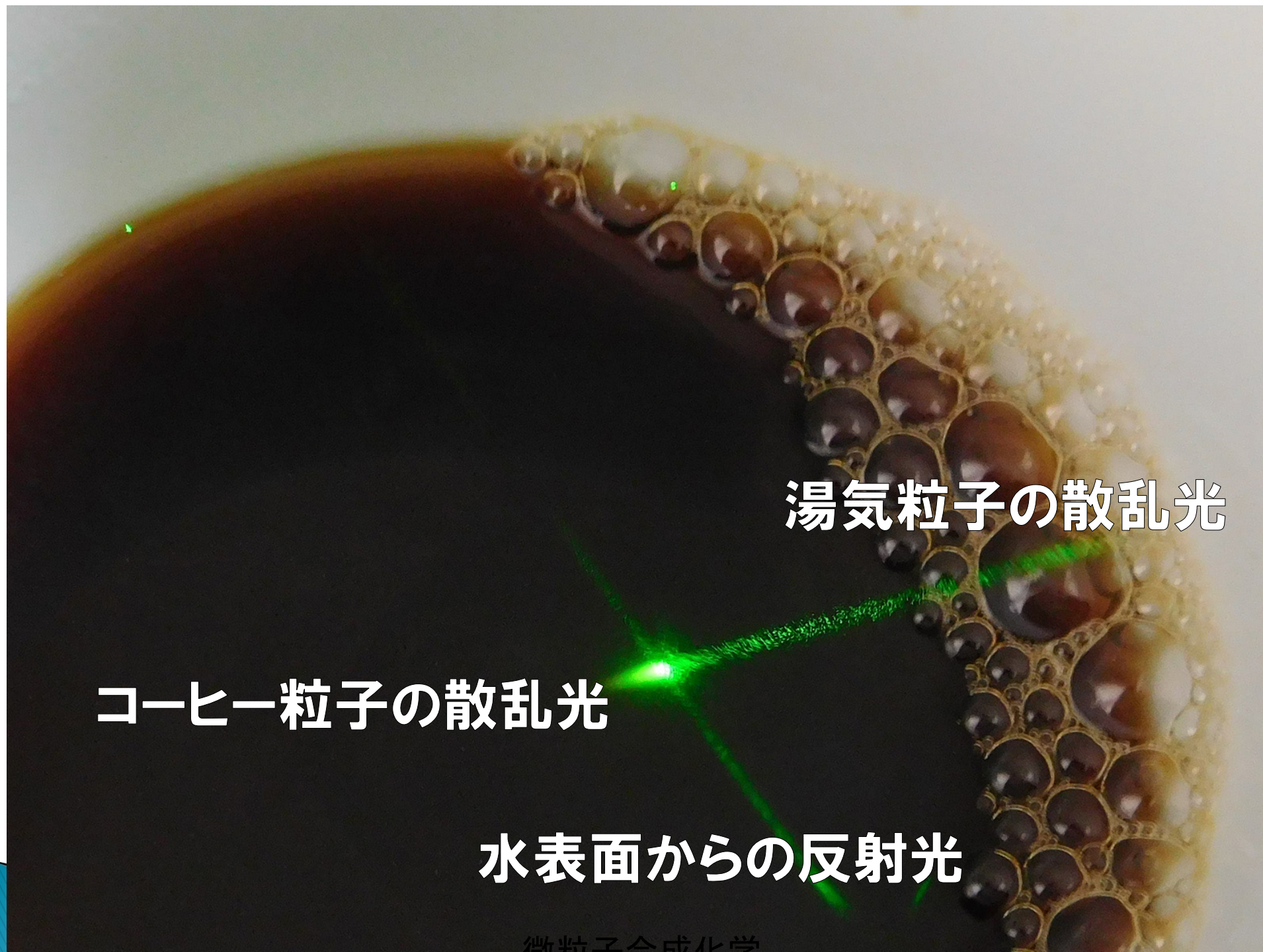
ゼータ電位の絶対値が大きいと分散性は良く、小さいと不安定で凝集しやすい。

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。





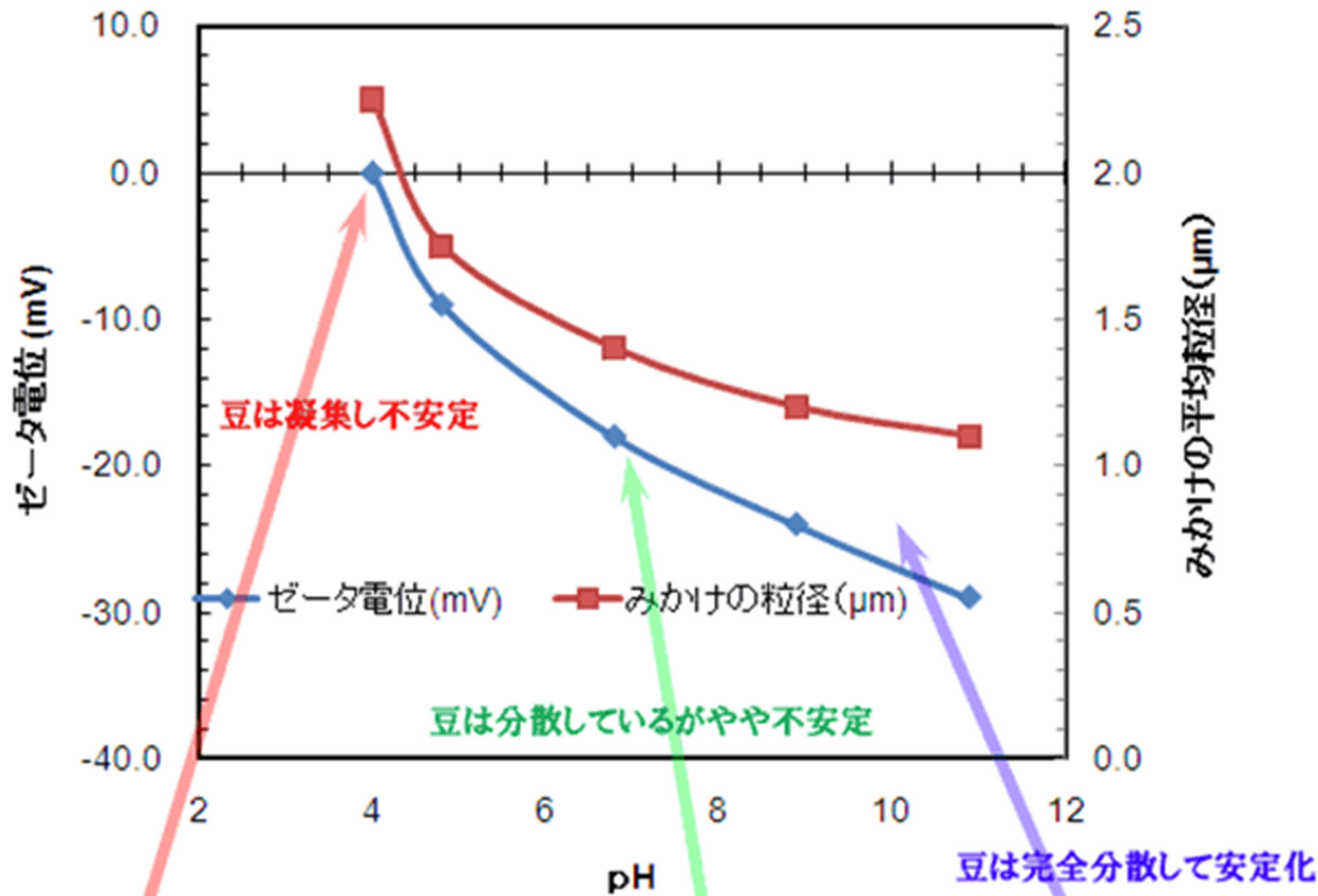
湯気粒子の散乱光

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



微粒子合成化学

2023/5/30

3. 分散凝集の理論と分散安定性評価

2023/5/30

DLVO理論

DLVO理論

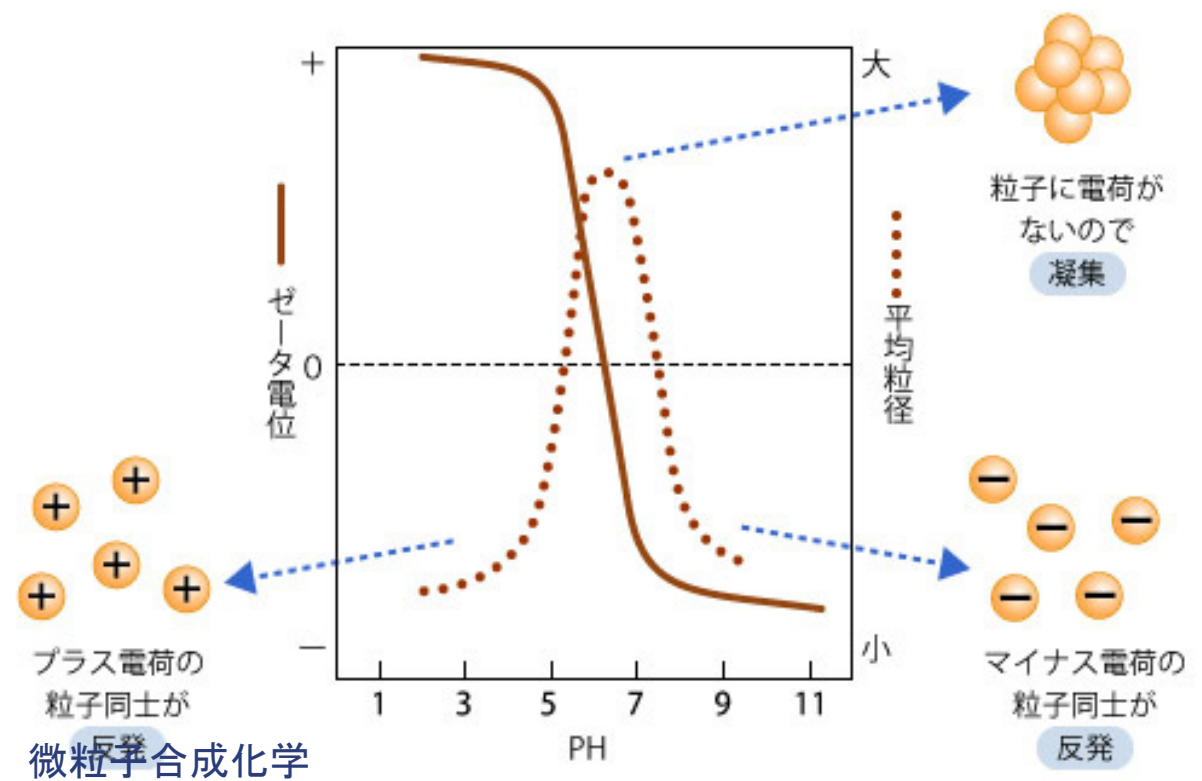
Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek theory



Derjaguin, B.; Landau, L. (1941), “Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes”, *Acta Physico Chemica URSS* **14**: 633.

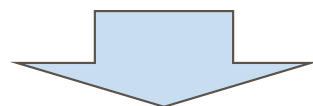
Verwey, E. J. W.; Overbeek, J. Th. G. (1948), *Theory of the stability of lyophobic colloids*, Amsterdam: Elsevier.

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

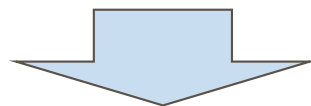
凝集

- 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

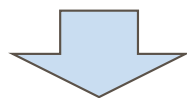
- van der Waals力による相互作用

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

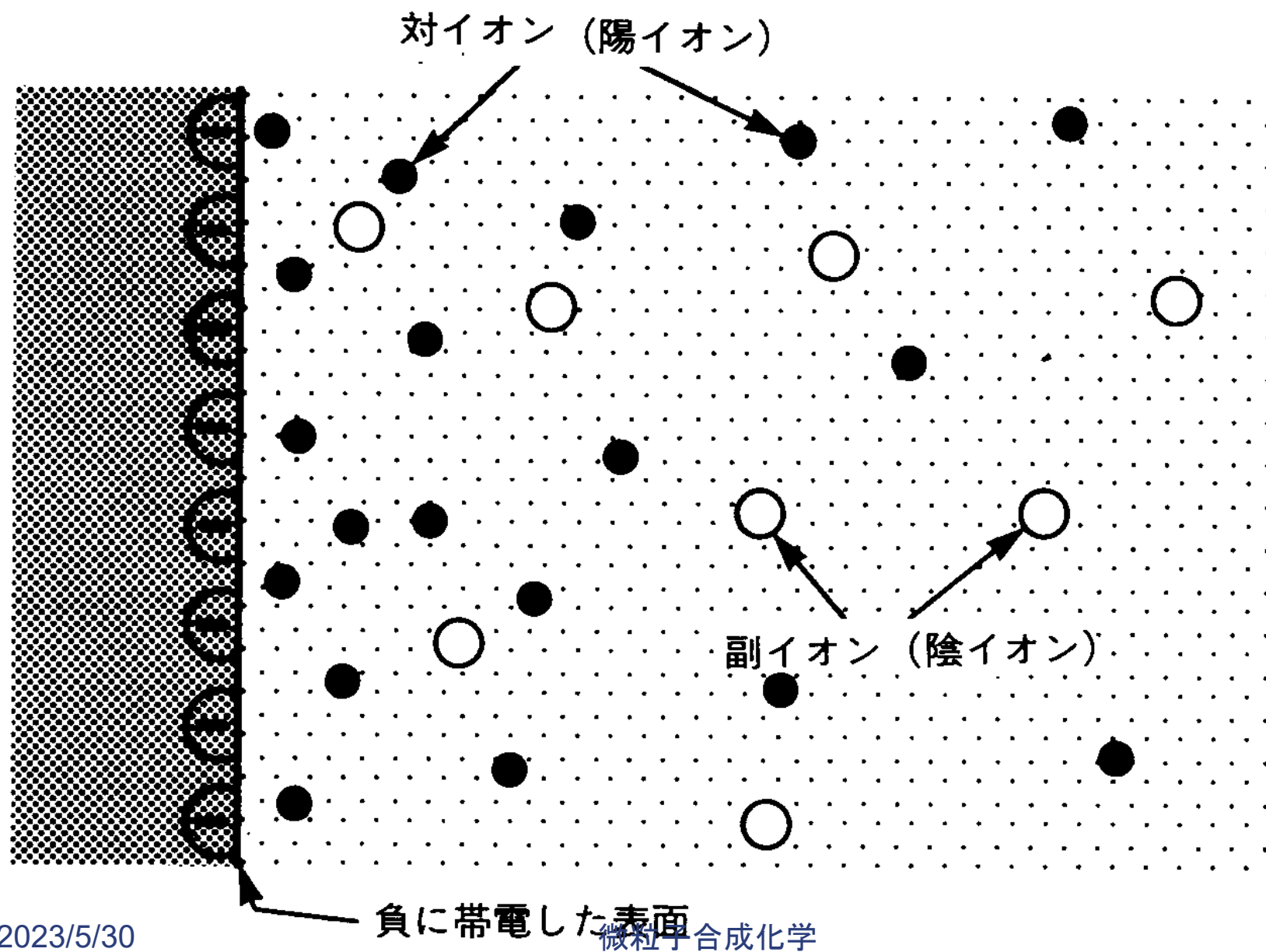
V_{total} が負 \rightarrow 粒子は凝集

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



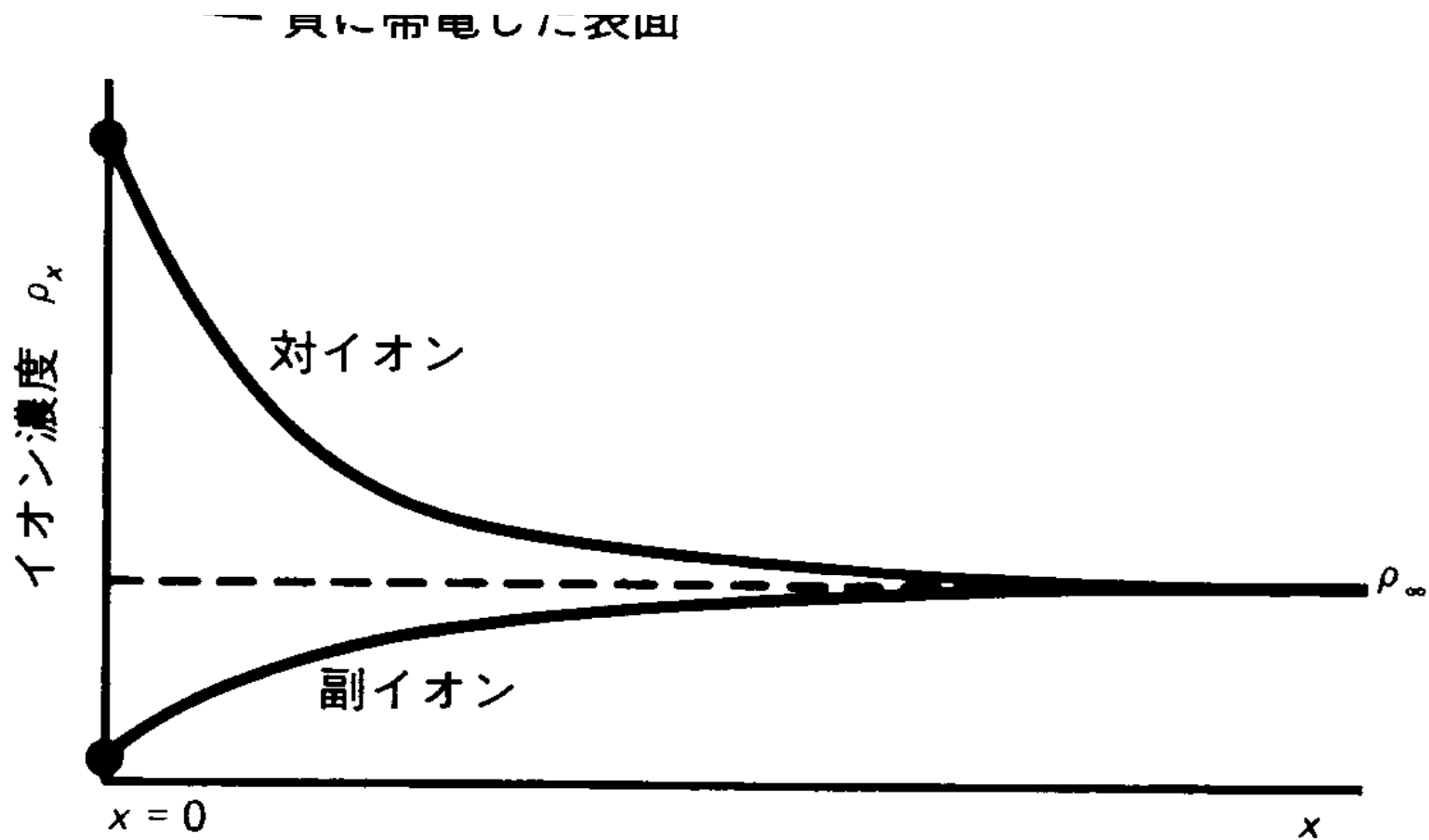
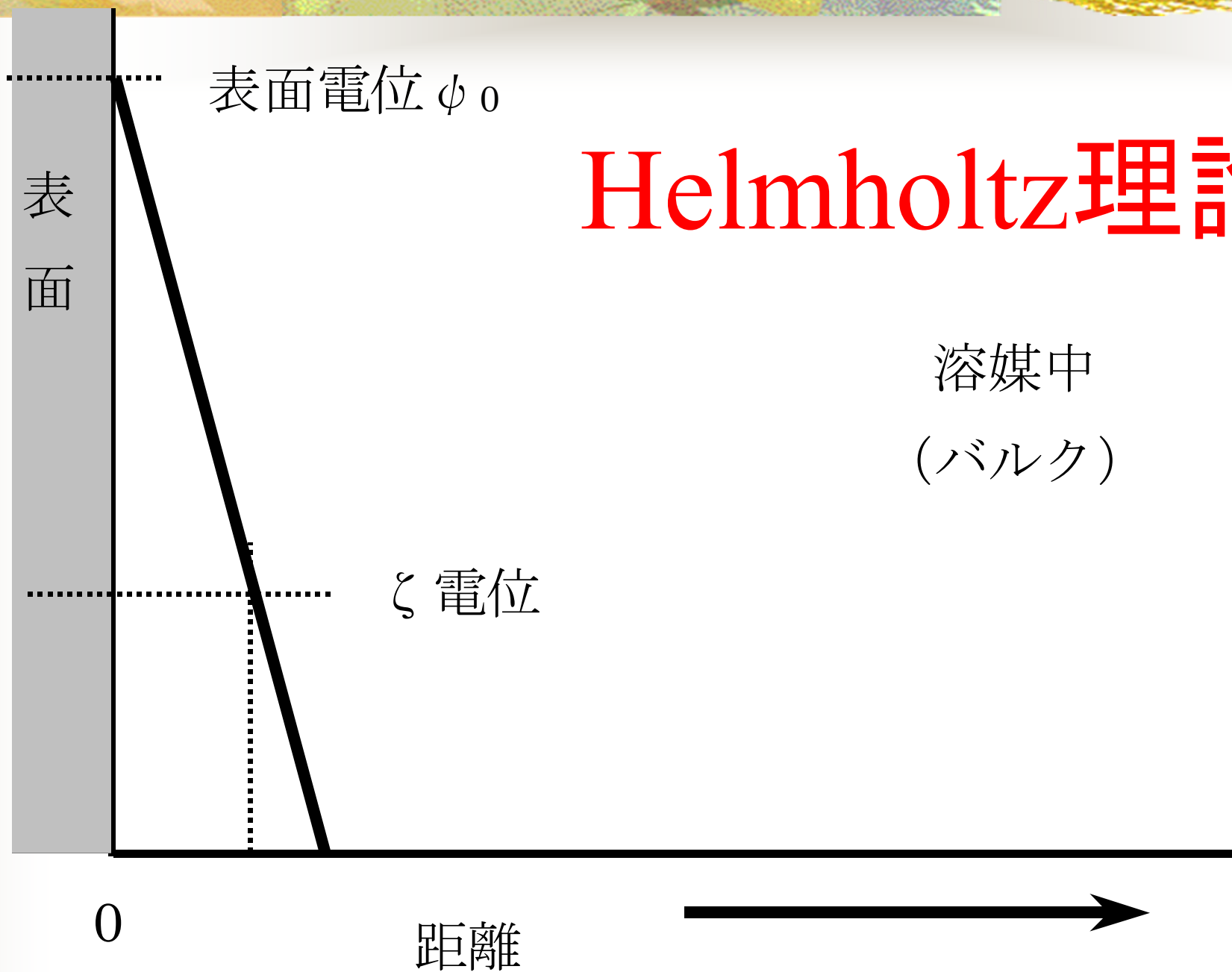
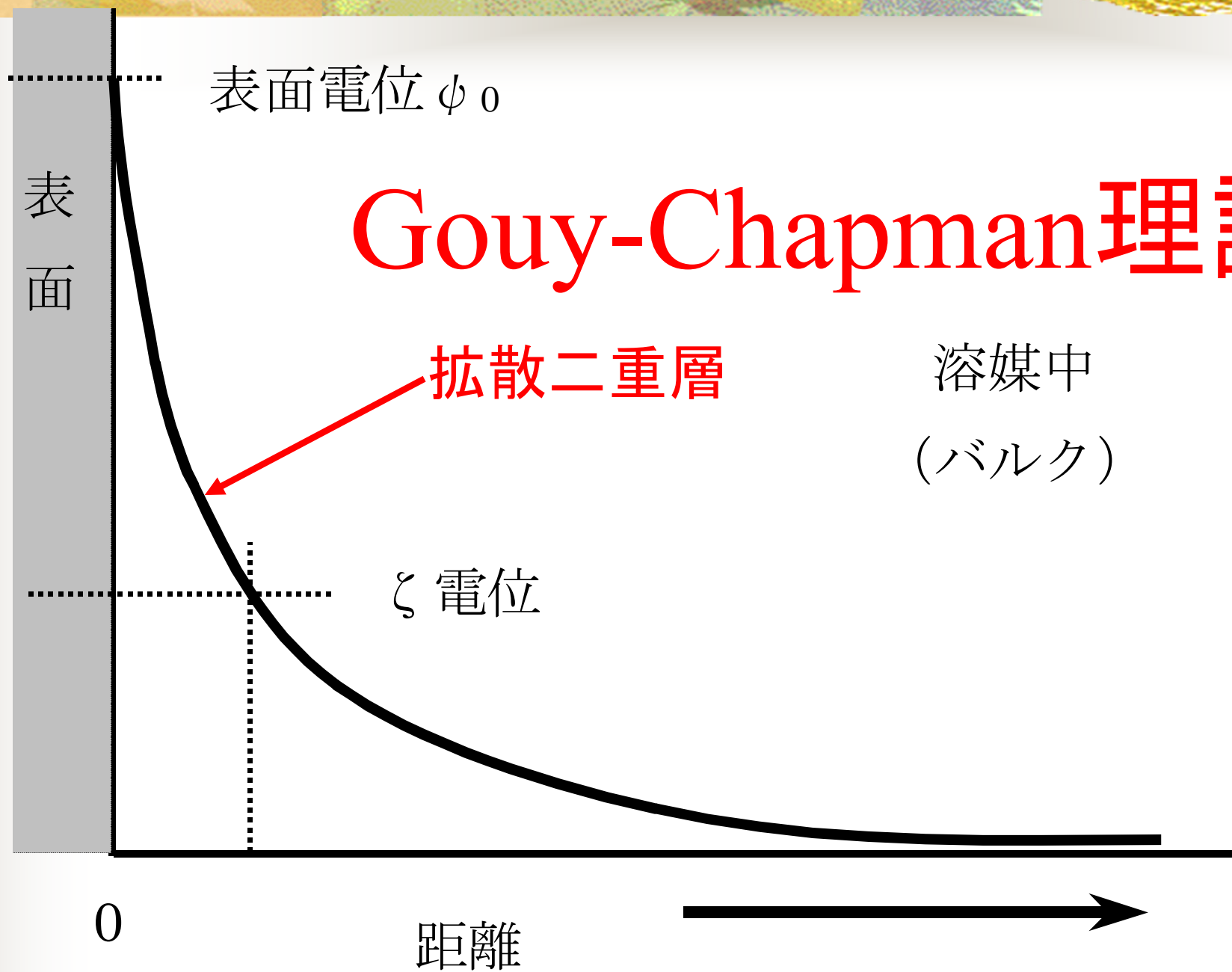


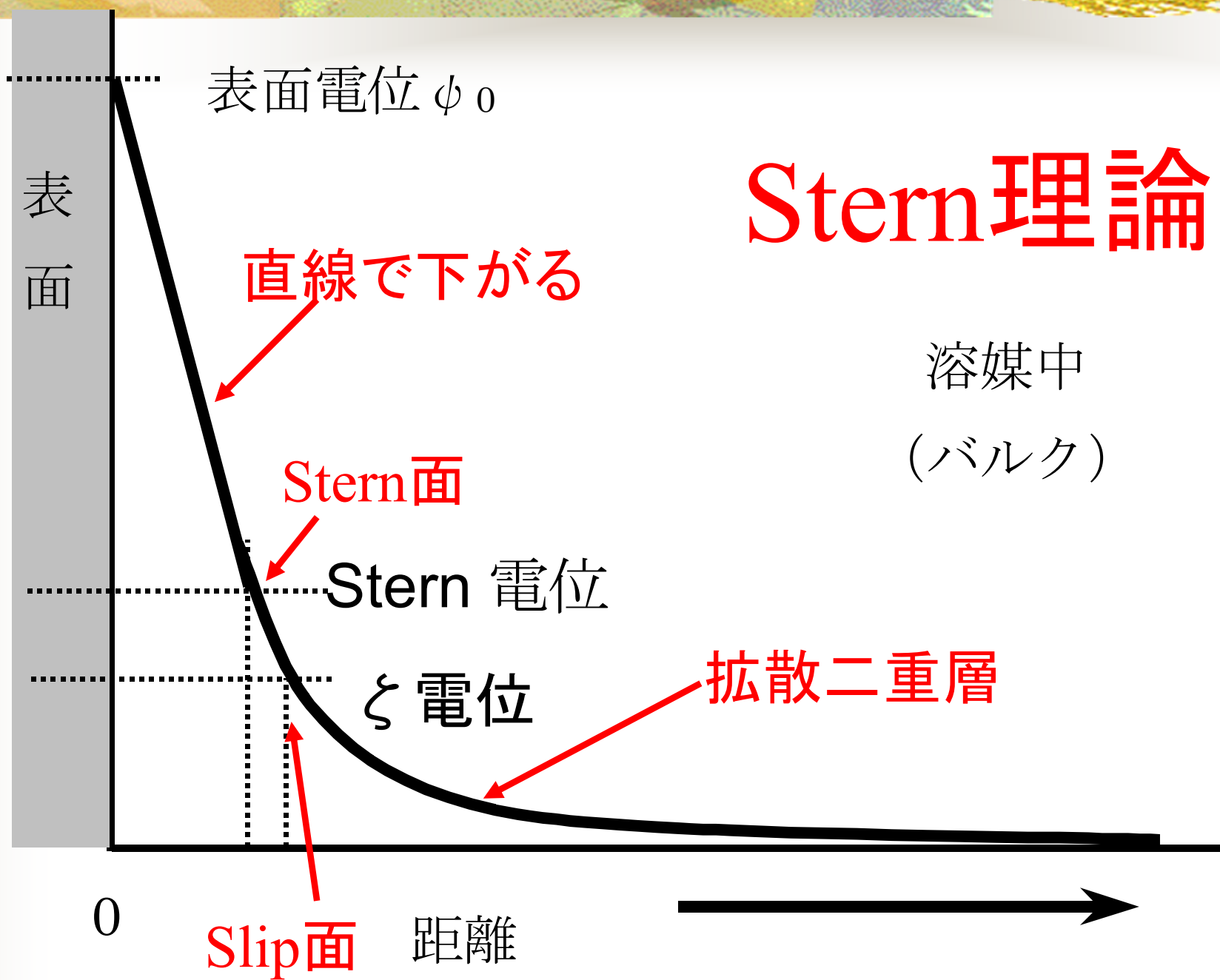
図 帯電表面近くでは，対イオン（表面電荷と逆符号の電荷）が蓄積し，一方副イオンは不足する．下のグラフは 1-1 電解質の場合である．ここで， ρ_∞ はバルク濃度である．

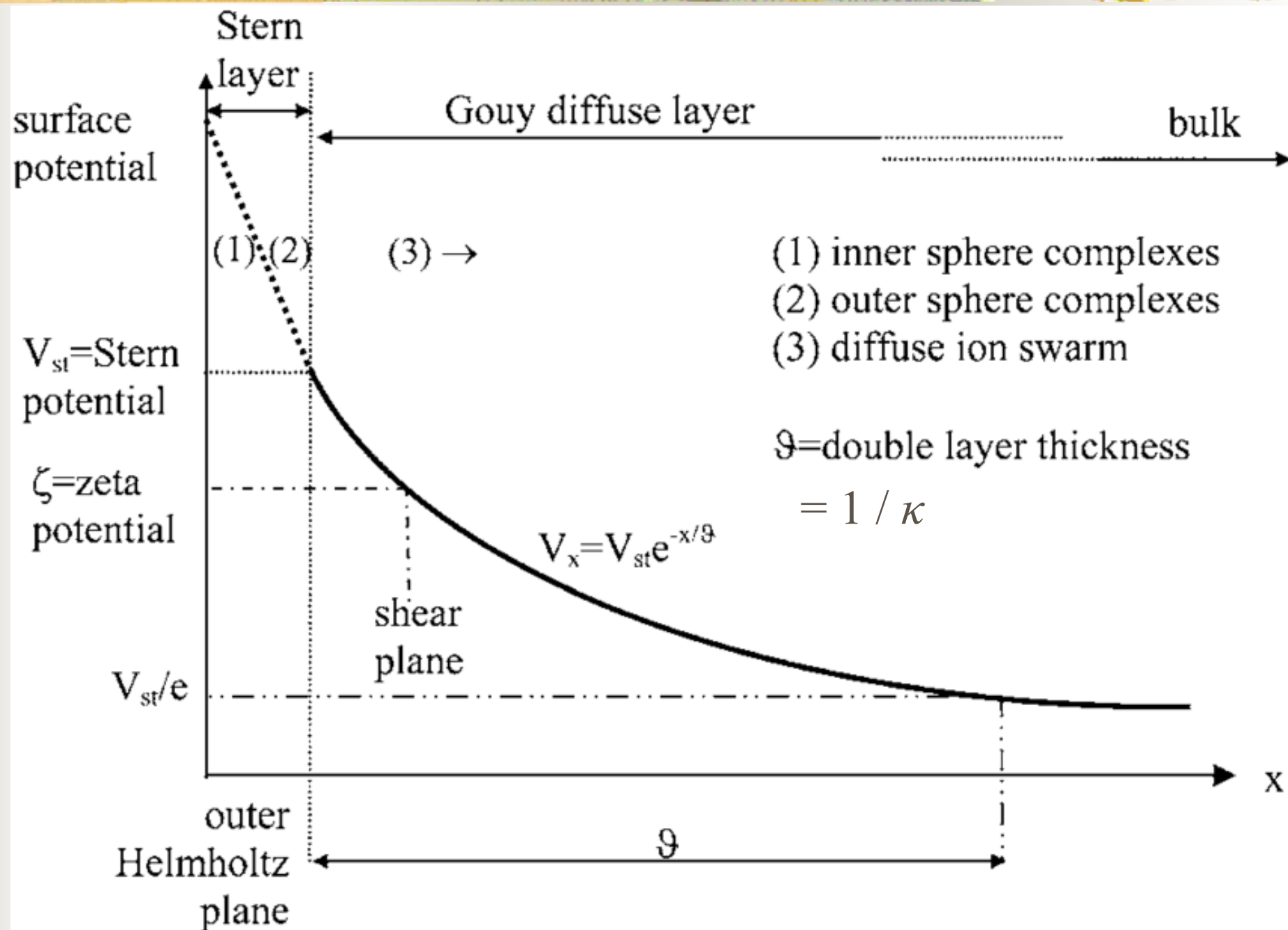
電位は遠ざかると下がる

- Helmholtz理論
- Gouy-Chapman理論
- Stern理論



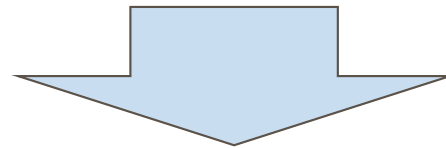




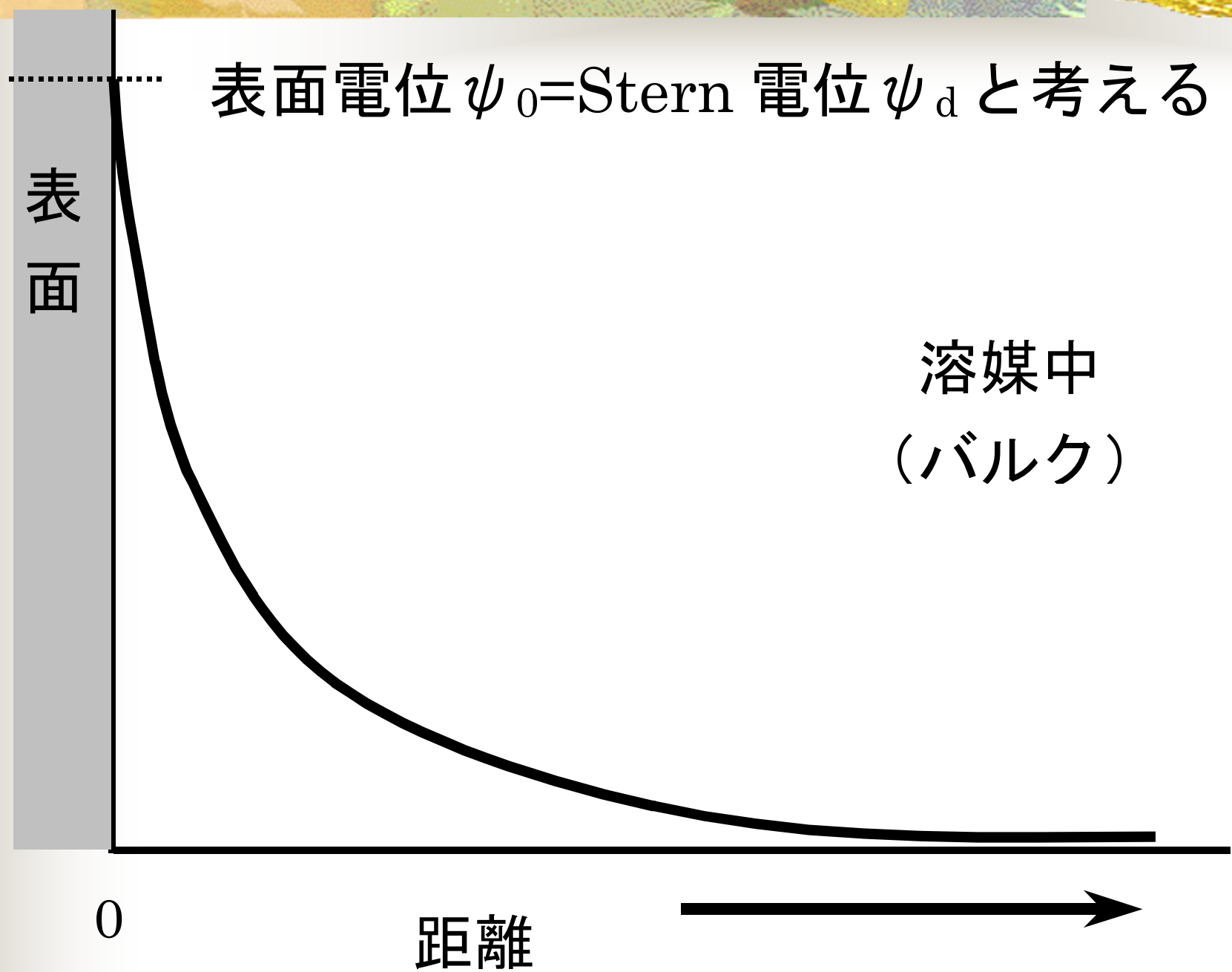


現実的にはどう考えるか

- 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、

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

従って、
平板電気二重層に対する、Poisson-Boltzmann 式は、
(3),(4)式から x 方向だけを考えて

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

(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

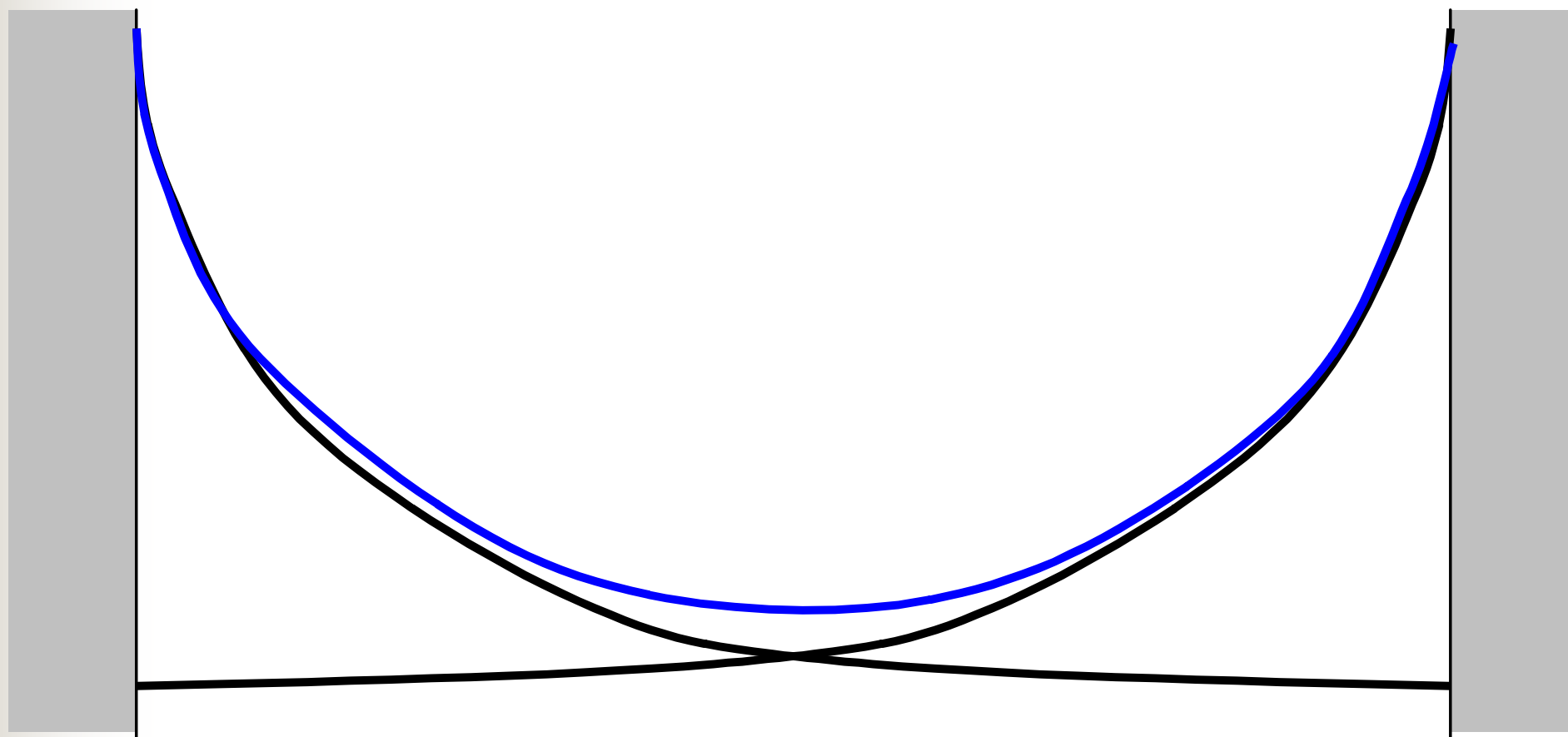
$$\kappa = 3.3 \times 10^9 z\sqrt{c} \quad (9)$$

(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



2023/5/30

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
2023/5/30 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、

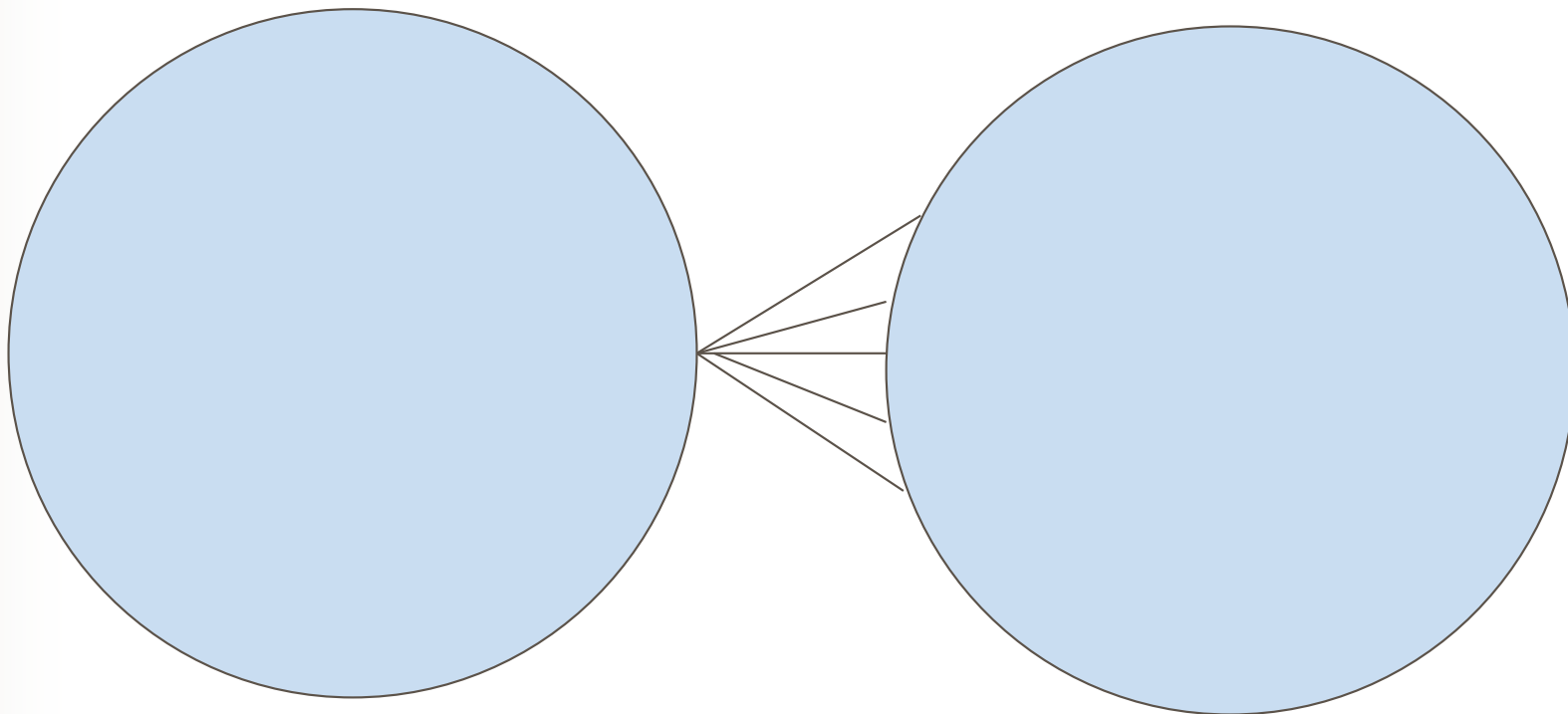
$$P_R(h) = 64nkT\gamma^2 \exp(-\kappa h) \quad (20)$$

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)

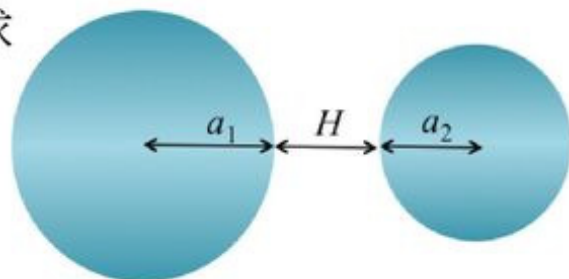
次に球形粒子間の相互作用を考える



次に球形粒子間の相互作用を考えよう

Derjaguin近似

2球

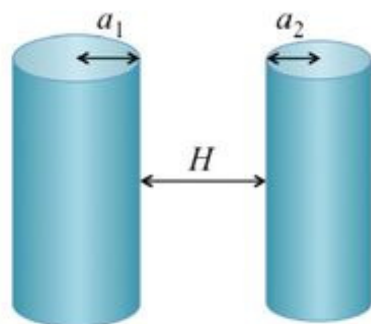


Sphere 1

Sphere 2

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

平行2円柱



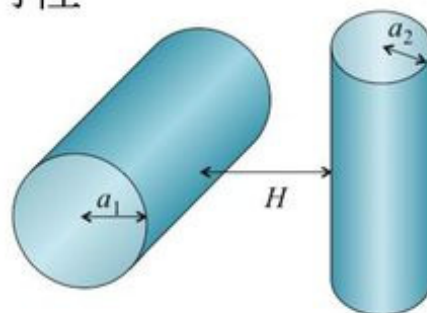
Cylinder 1

Cylinder 2

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

(per unit length)

交差2円柱



Cylinder 1

Cylinder 2

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

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

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

いま、

$ze\psi_0/4kT \ll 1$ then $\tanh(ze\psi_0/4kT) \cong ze\psi_0/4kT$

のとき、(23),(24)式は

($ze\psi_0=4kT$ は、1:1 電解質で 25°Cで、

$\psi_0=103$ mV のとき成立、

$\psi_0=20$ mV 以上では、 $ze\psi_0/4kT$ と $\tanh\{ze\psi_0/4kT\}$ に、

1%以上のずれが生じる

ので、20mV 以下でこの近似は成り立つとしてよい)

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

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

(13)式を使うと、

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

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

(13)式を使うと、

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

$$V_R(H) = \frac{2\pi a \sigma^2}{\kappa^2 \varepsilon_r \varepsilon_0} \exp(-\kappa H) \quad (28)$$

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

van der Waals相互作用

凝集の源

van der Waals 力の近似式

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

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

A は Hamaker 定数

全相互作用エネルギーは

$$P_T(H) = \frac{2\pi a \sigma^2}{\kappa \epsilon_r \epsilon_0} \exp(-\kappa H) - \frac{aA}{12H^2} \quad (31)$$

$$V_T(H) = \frac{2\pi a \sigma^2}{\kappa^2 \epsilon_r \epsilon_0} \exp(-\kappa H) - \frac{aA}{12H} \quad (32)$$

が得られる。

あるいは、

$$V_T(H) = 2\pi a \epsilon_r \epsilon_0 \psi_0^2 \exp(-\kappa h) - \frac{aA}{12H} \quad (33)$$

式の意味を考える



溶液条件によってどう変わるのか

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

$\varepsilon_r, \varepsilon_0, \psi_0, A$ は定数

a は粒子サイズ

とすると、変化するのは κ だけ

$$\kappa^2 = \frac{2nz^2e^2}{\epsilon_r\epsilon_0kT}$$

e は電気素量、 $\epsilon_r\epsilon_0$ は誘電率、

k はボルツマン定数

n イオン個数濃度

z イオンの価数

T 絶対温度

n イオン濃度 \rightarrow 増加

z イオンの価数 \rightarrow 増加

T 絶対温度 \rightarrow 減少



K 増加

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

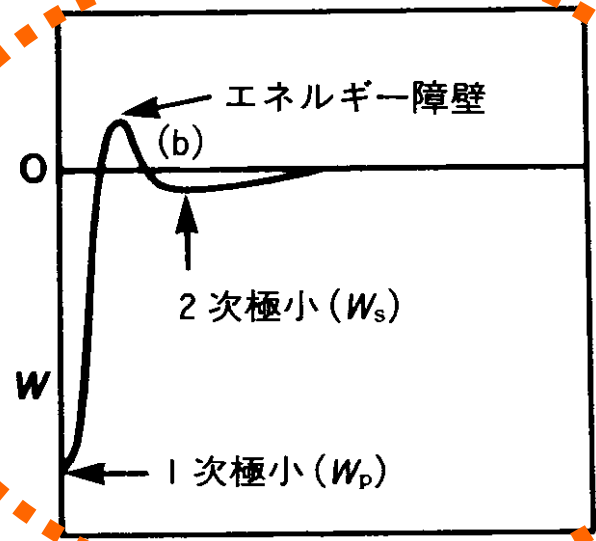
これを図に書いてみる

電気二重層による反発力

トータル

相互作用エネルギー W

電気二重層斥力



0

(b)

5

W_s

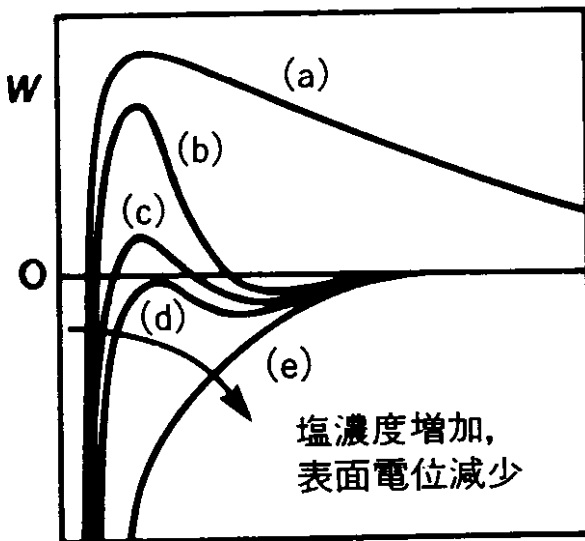
10

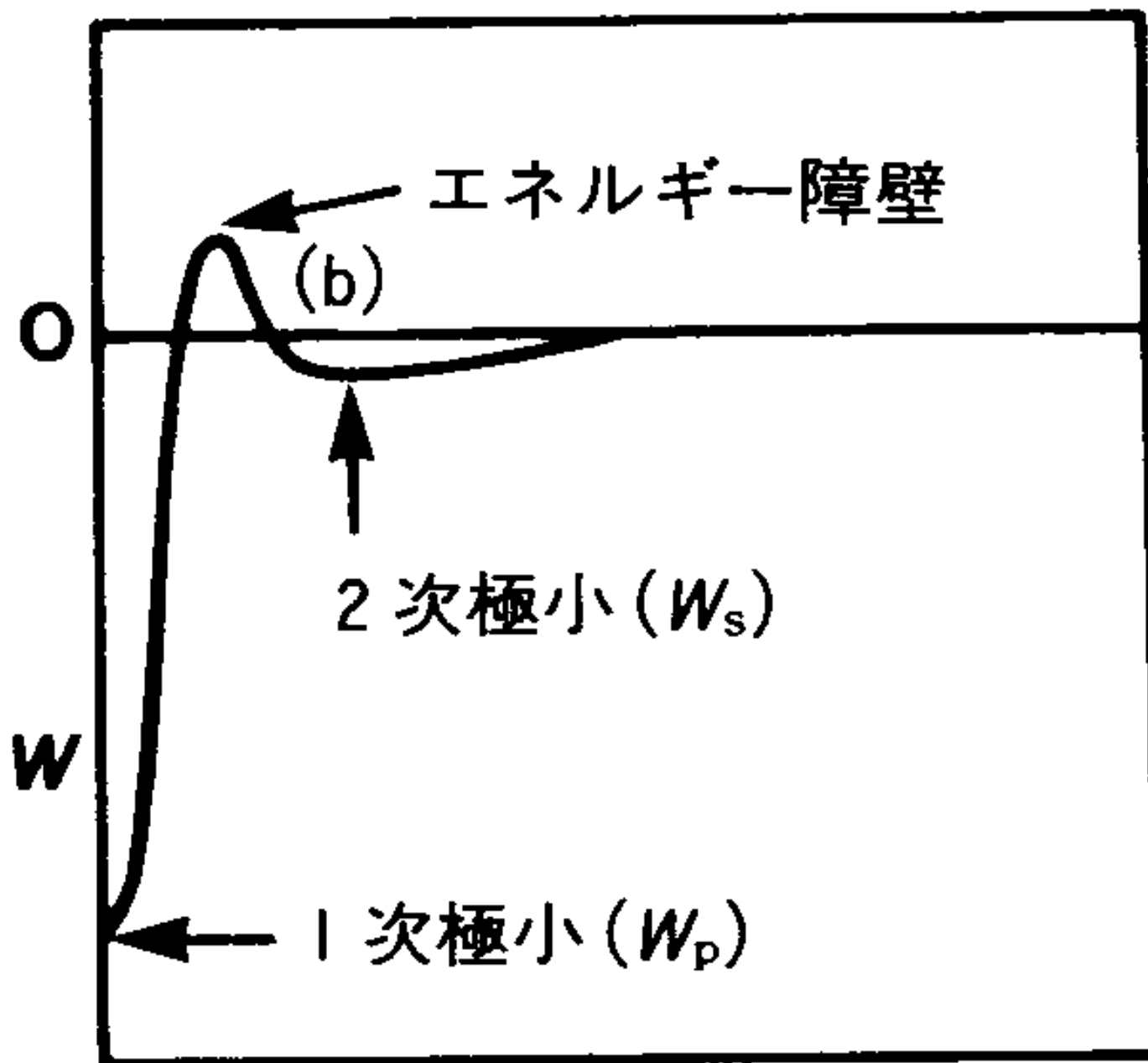
距離 (nm)

全相互作用

van der Waals 引力

van der Waals 引力



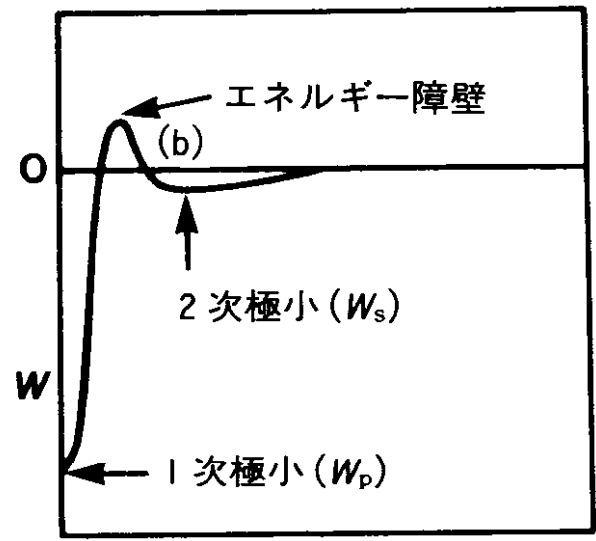


電気二重層による反発力

トータル

相互作用エネルギー W

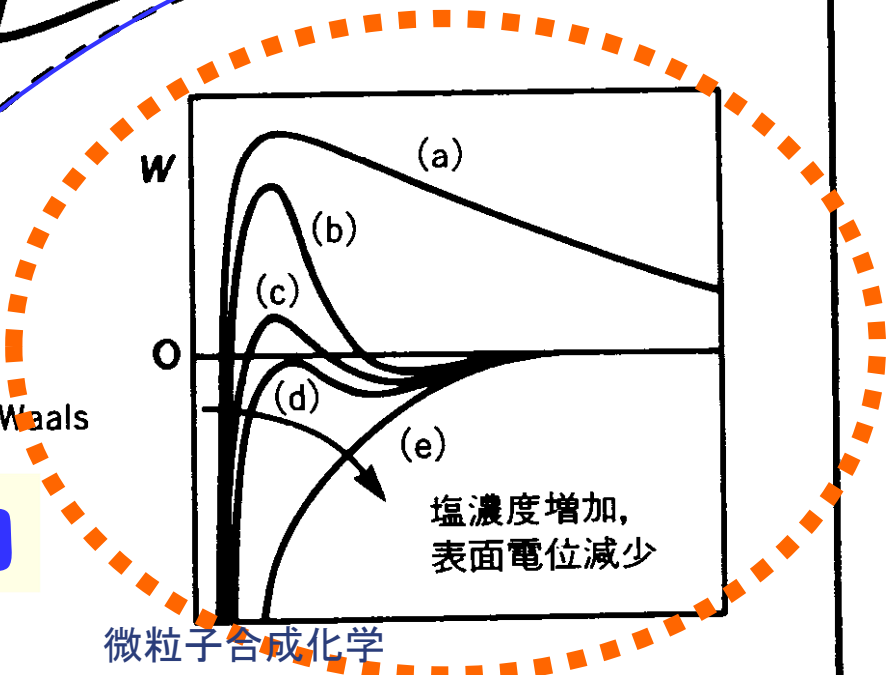
電気二重層斥力



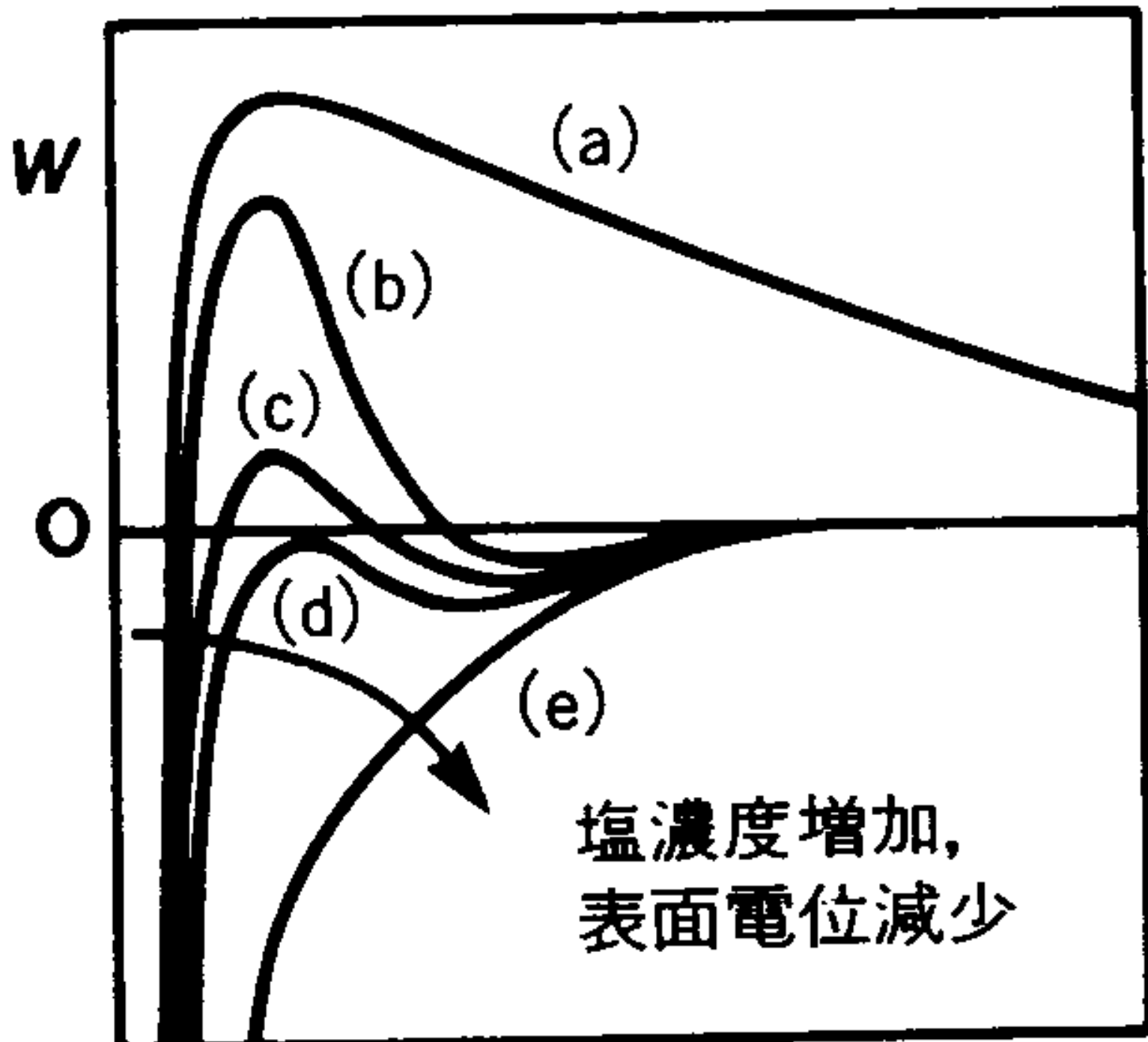
距離 (nm) 0 5 10

全相互作用

van der Waals 引力



van der Waals 引力



als

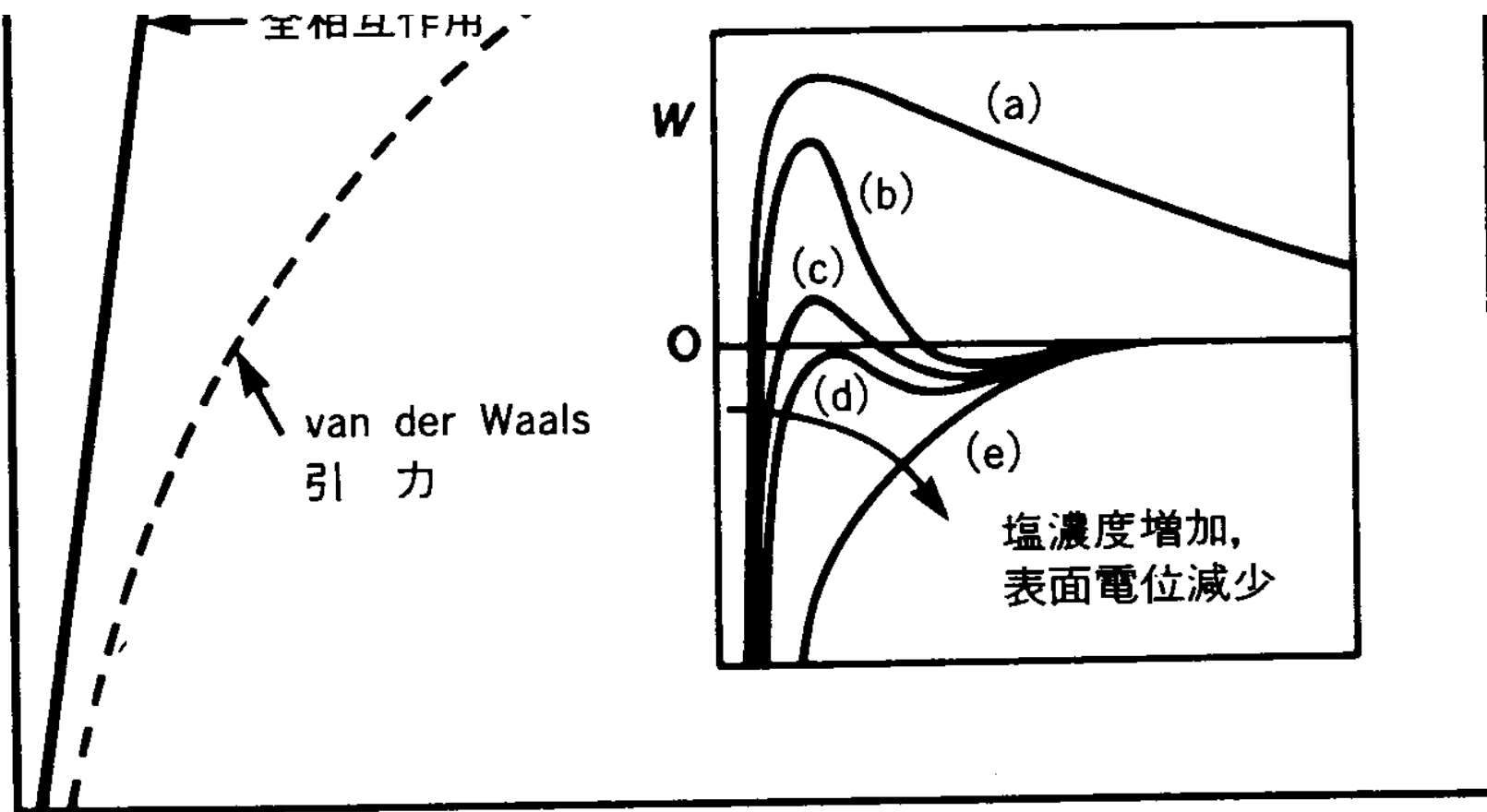
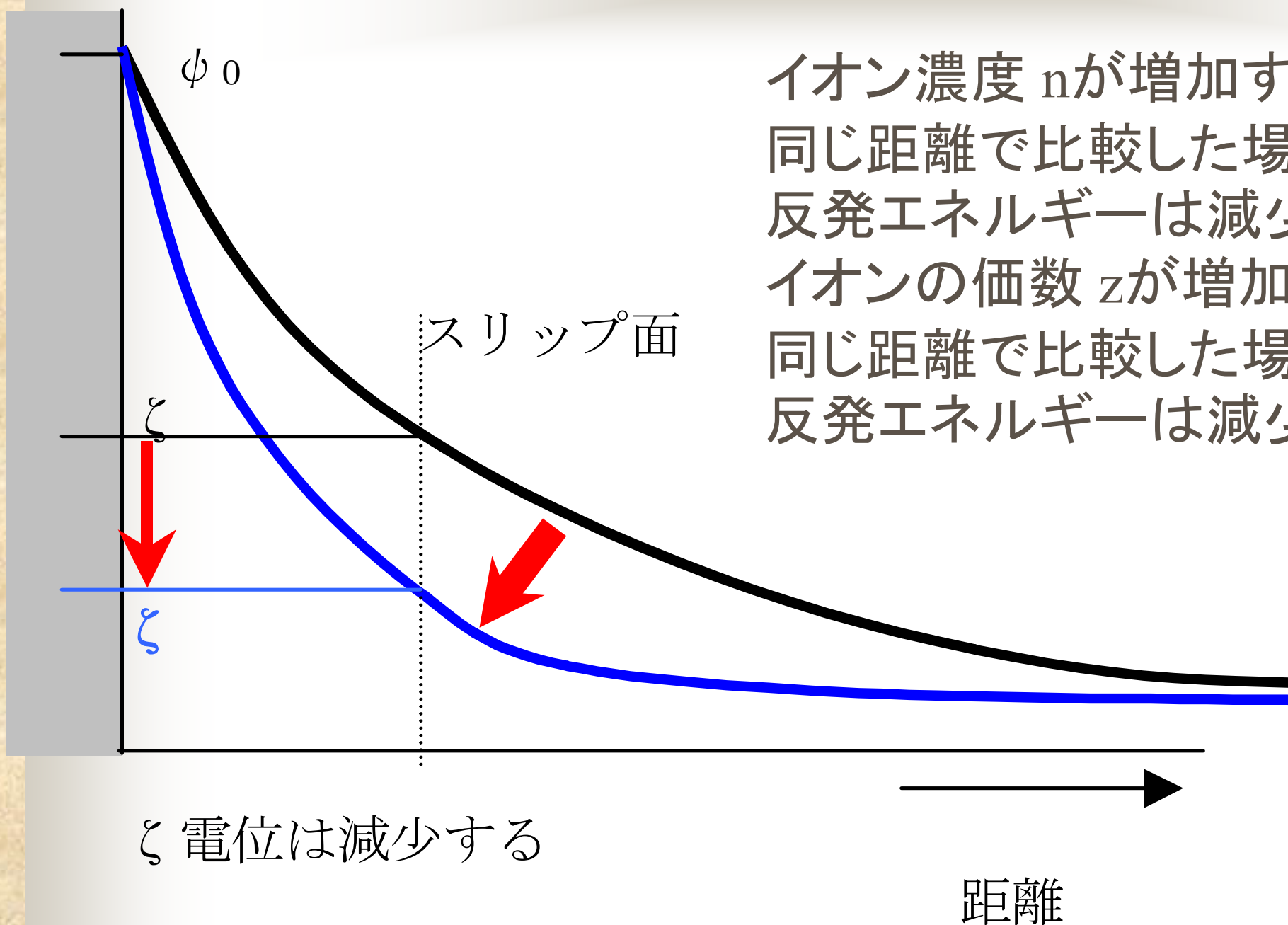


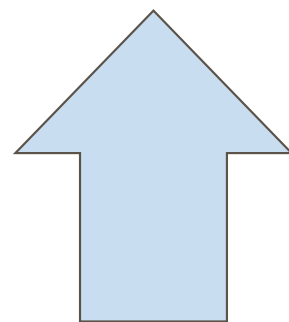
図 DLVO 相互作用のエネルギー対距離プロファイルの模式図

- (a) 表面は強く反発する; 小さいコロイド粒子は“安定”のままである。
- (b) もし, 2次極小が十分深い場合, 表面はそこで安定な平衡になる; コロイドは“安定”のままである。
- (c) 表面は2次極小に落ち込む; コロイドはゆっくり凝集する。
- (d) 表面は2次極小に落ち込んだままか, または付着する; コロイドは急速に凝集する。
- (e) 表面およびコロイドはともに急速に合一する。



イオン濃度 n が増加すると、
 同じ距離で比較した場合の
 反発エネルギーは減少する
 イオンの価数 z が増加すると、
 同じ距離で比較した場合の
 反発エネルギーは減少する

電解質＝塩を入れると沈殿する



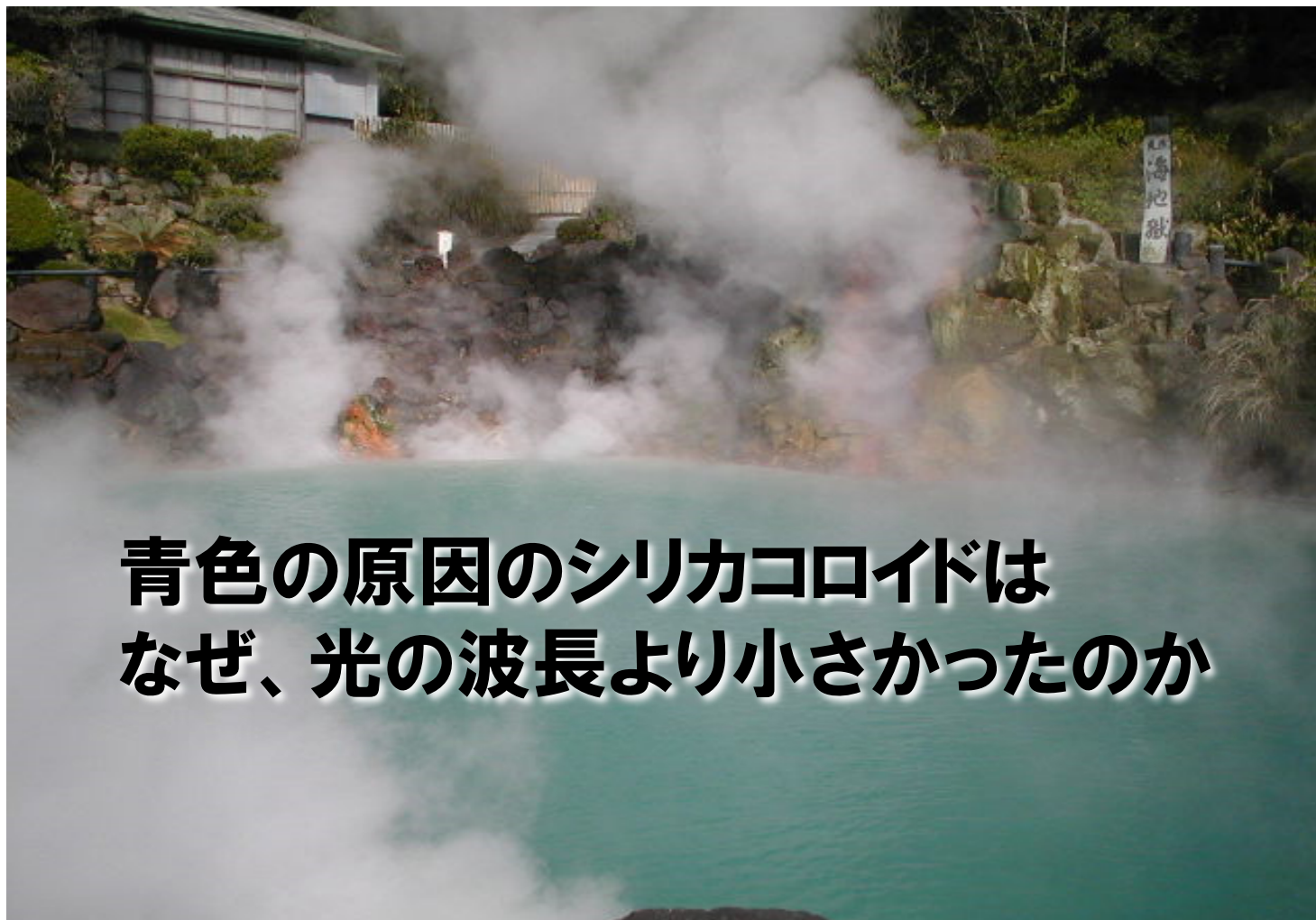
DLVO理論が証明

4. 急速凝集理論の考え方と工業事例

2023/5/30

凝集を利用する

「別府・海地獄」に、戻ろう！

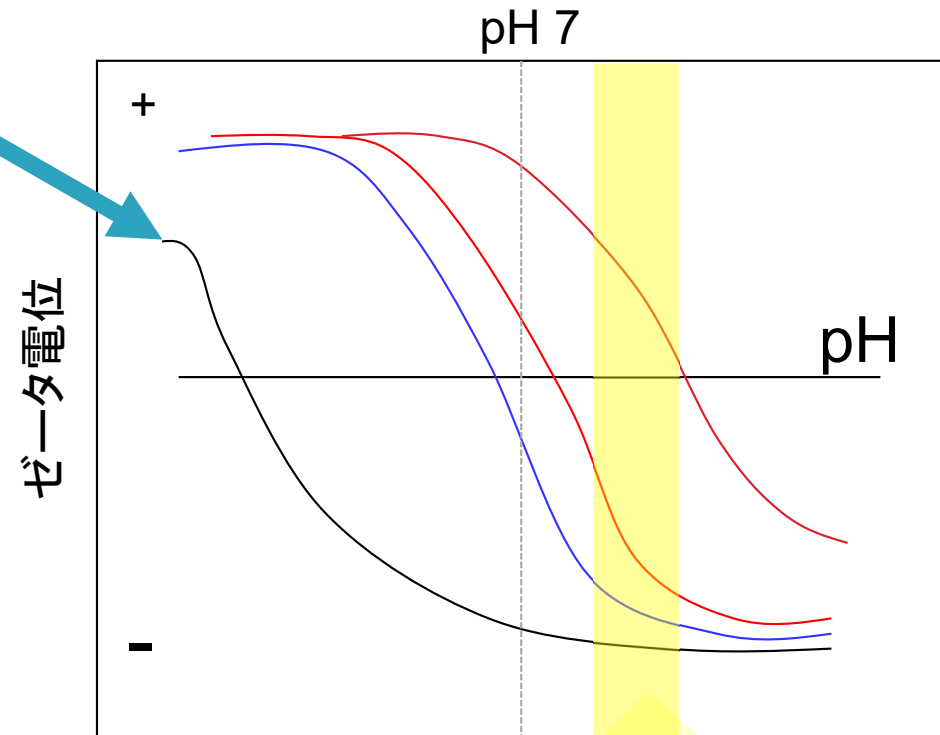


なぜ、シリカ粒子は波長よりも小さかったのか
それは、凝集せず、安定に水の中で分散していたからだ！

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。



弱アルカリ性温泉で，湯どうふが溶ける！



豆腐は重曹水(弱アルカリ性水溶液)で溶ける！

- 豆腐は重曹で弱アルカリ性溶液になり溶ける！

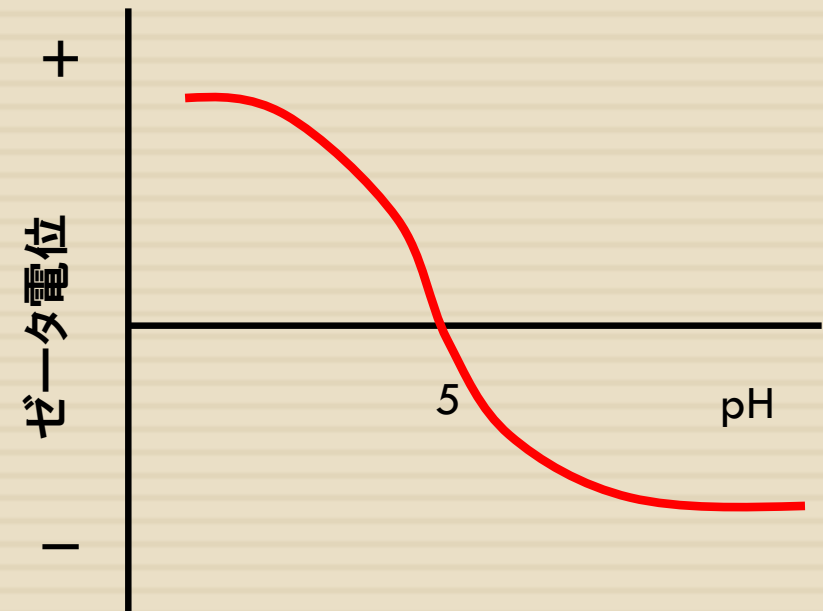


嬉野温泉名物
「温泉湯豆腐」

重曹 = 炭酸水素ナトリウム NaHCO_3

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



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。



2023/5/30

豆腐 「急速凝集」の産物

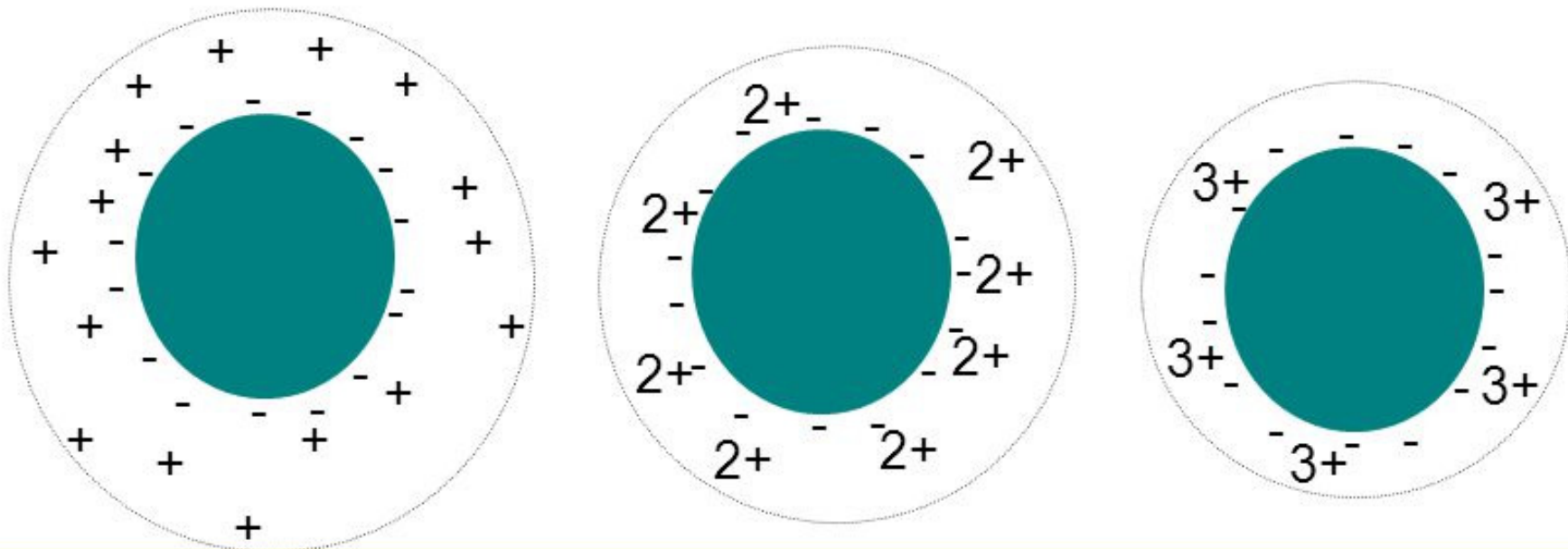
- 豆腐を作るといふか、固めるときにつかう、にがりの主成分は、塩化マグネシウムで少し硫酸マグネシウムなどが入っている。
- マグネシウムやカルシウムは、塩水の主成分のナトリウムと違って、イオンとしては、2価の陽イオンとなって溶けている。
- 硫酸マグネシウムの硫酸イオンは2価の陰イオン。
- 一般に物質が凝集をおこすときに、あるトリガー（引き金）があつて起こる。これを急速凝集といい、そのトリガーになるのが電解質イオン、つまり、塩。
- 牛乳からバターをつくる時、食塩を用いるが、それも同じ。

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。

Hardy-Schulze Rule

- Flocculation is controlled by the valency of the counter-ion (added electrolyte with charge opposite that of the particle surface)
- Fewer 3+ ions than 2+ than 1+ ions are needed to cancel out colloid charge on negatively charged colloid → *more compact* counter-ion cloud (the critical coagulation concentration is lower for 3+ than 2+)



急速凝集

- 水中に分散しているコロイド粒子は粒子表面の相互の静電反発力により分散しているが、反対電荷をもつ電解質イオンを溶液中に添加していくと粒子表面電位がしだいに中和されて粒子間に引力が働くようになり、ついに凝集沈殿を引き起こすようになる。一定時間内に凝集沈殿を引き起こすに必要な一価、二価、三価の最低対イオン濃度を C_1, C_2, C_3 とすると最低濃度の逆数の比 $1/C_1 : 1/C_2 : 1/C_3 = 100 : 1.6 : 0.13$ となり、これはコロイド系の臨界凝集濃度が使用する対イオン価の6乗に反比例することを示す。このようなタイプの凝集をシュルツ・ハーディ型凝集という。

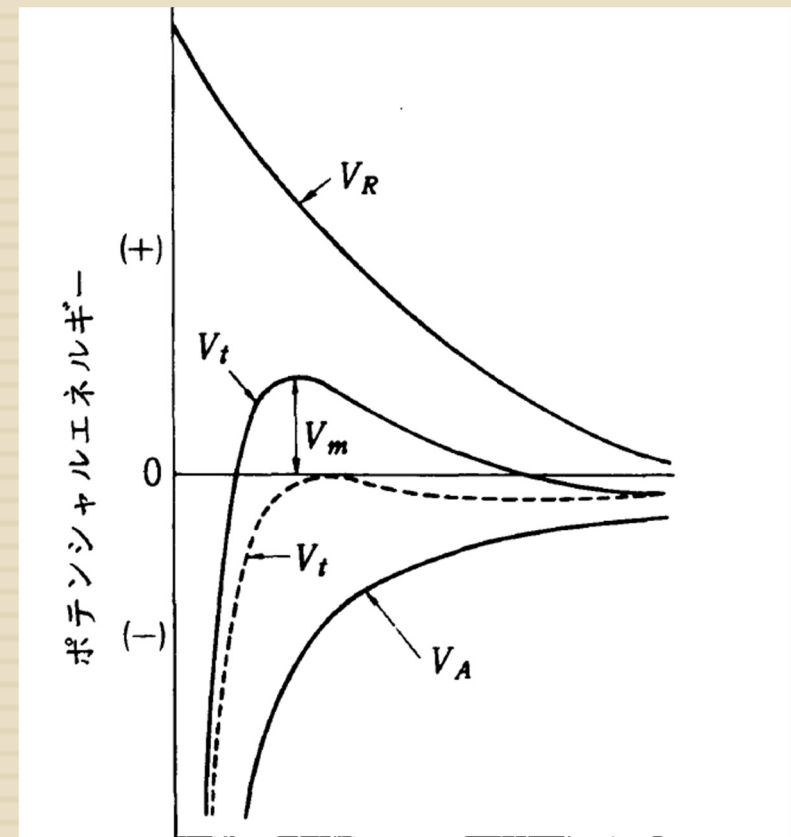
Schulze-Hardy則

- この経験則は、DLVO理論から理論的根拠を与えている。

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

- 電解質濃度を高めていくと、図の V_m となる場所が出現する。
そこが、臨界凝集電解質濃度となり、次の式で表せる。

$$c_c = 8 \times 10^{-22} \frac{r^4}{A^2 v^6}$$



2023/5/30

粒子間距離

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

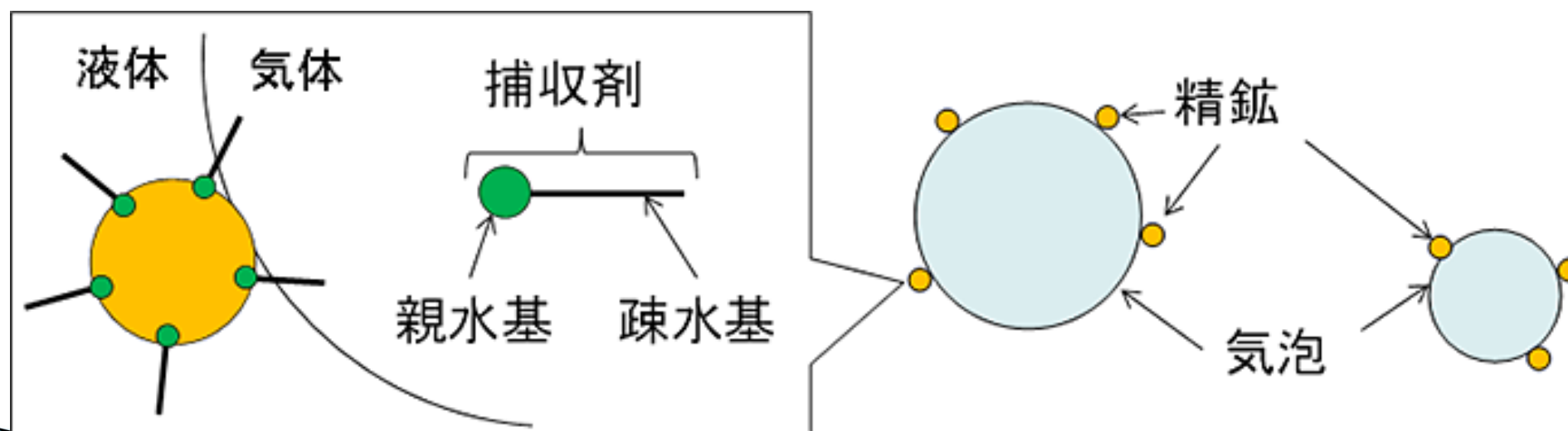
さぬきうどん北東製粉の説明

生地がダレすぎず安定する

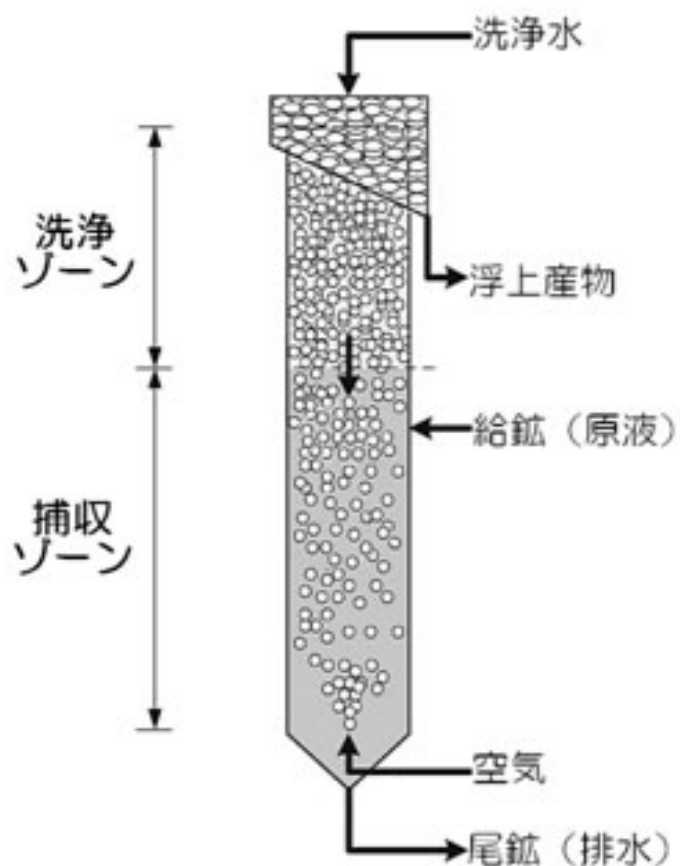
- 小麦粉は真水で捏ねてもグルテンが形成されますが 塩水の方が**より強力なグルテン**を作ります。
- これを**塩の収斂作用**と叫ぶうどんのコシのもと。
- 適切な熟成時間なら 生地がダレないのも塩のおかげです。

浮遊選鉱

- ▶ 浮選では、微粉碎した鉱石を水中に懸濁し、細かな気泡を水中で発生させることで、疎水性の鉱物が気泡に付着し、浮遊した気泡とともに鉱物を回収。浮選では、鉱物間で濡れ性の差が生じるように、捕収剤を始めとした浮選剤を用いる。

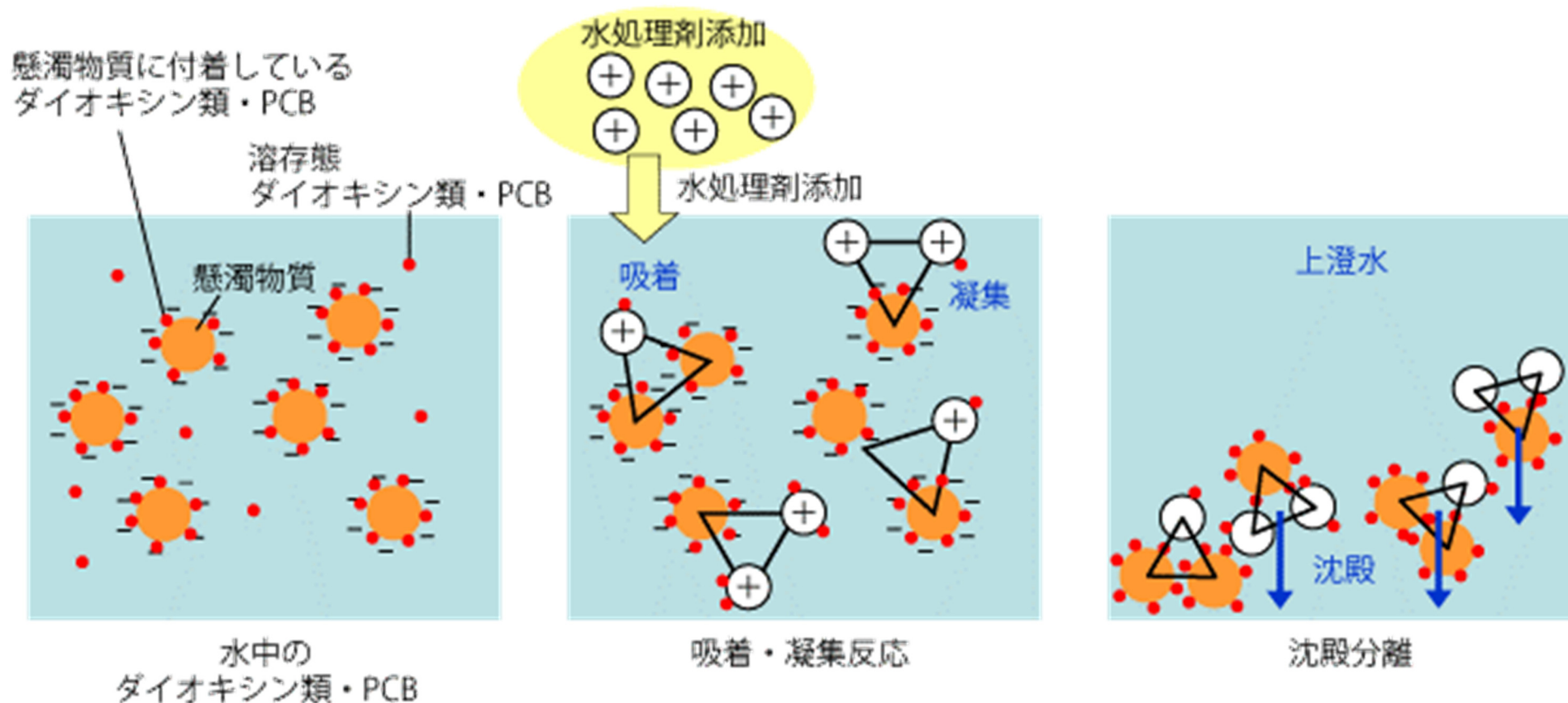


浮遊選鉱

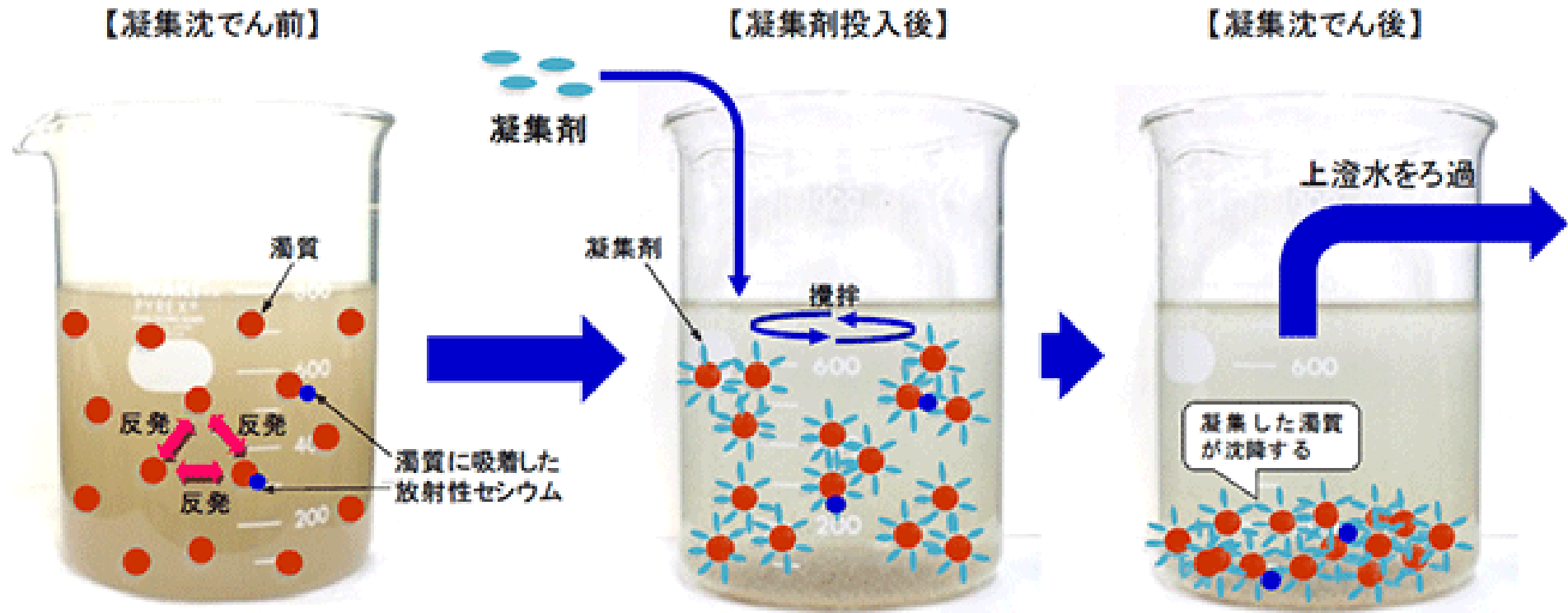


- ▶ 気泡はマイナスチャージ
- ▶ 上面発酵酵母はプラスチャージ
- ▶ 凝集により, 上方へ運ばれる
- ▶ 下面発酵酵母はマイナスチャージ
- ▶ 気泡と凝集しないのと, 比重が水より重いので下に溜る

ダイオキシン, PCB除去



凝集沈でん処理による放射性セシウムの除去



濁質は互いに反発しあって分散している。

凝集剤の作用により反発力が無くなる。

反発力がなくなった濁質どうしが寄り集まって凝集する。

東京都水道局から

分散・凝集制御の展開

- ▶ 保護コロイド
 - 高分子系, 生体系, ソフトマテリアル...
- ▶ ナノインク塗布技術
 - 金属ナノインク, 導電性酸化物ナノインク, ナノカーボン材料インク
- ▶ スラリー
 - 金属スラリー, セラミックススラリー

分散・凝集の制御は, 多くのヘテロ系(固液, 液固など)での実用プロセスにおいて, 非常に重要となる.

ベースは分子間力と静電的反発力であり, 疎水性相互作用(今日の講義目的外)なども考慮に入れるケースがある.