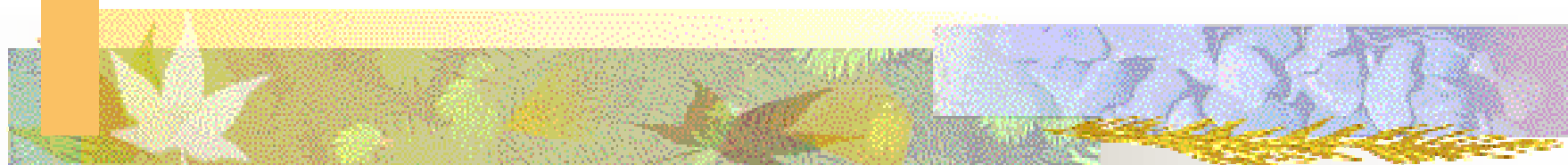


# 界面・電気化学講義



<http://www.iamp.tohoku.ac.jp/~liquid/MURA/kogi/kaimen/>

E-mail: [mura@tagen.tohoku.ac.jp](mailto:mura@tagen.tohoku.ac.jp)

村松淳司

# 分散と凝集



表 1.1 コロイド分散系の型

分散相		分散媒		名称	例
液	体	気	体	液体エアロゾル	霧, しぶき
固	体	気	体	固体エアロゾル	煙, ほこり
気	体	液	体	泡	石鹼溶液上の泡, 消火器の泡
液	体	液	体	エマルション	牛乳, マヨネーズ
固	体	液	体	ゾル, 懸濁コロイド; ペースト(高濃度)	金ゾル, 銀ゾル; 煉歯磨
気	体	固	体	固体泡	発泡スチロール
液	体	固	体	固体エマルション	オパール, 真珠
固	体	固	体		着色プラスチック

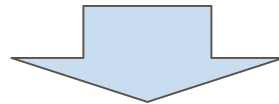
# 分散と凝集

- 分散とは何か

- 溶媒中にコロイドが凝集せずにとだよっている

- 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

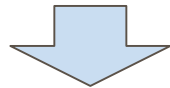
凝集

- 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

## 考え方

- van der Waals力による相互作用
- 静電的反発力

$$V_{\text{total}} = V_{\text{H}} + V_{\text{el}}$$

$V_{\text{H}}$  : van der Waals力による相互作用エネルギー

$V_{\text{el}}$  : 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

$$V_{\text{total}} = V_{\text{H}} + V_{\text{el}}$$

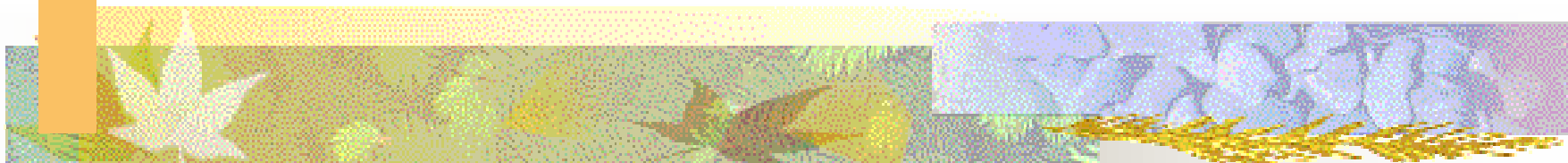
$V_{\text{H}}$  : van der Waals力による相互作用エネルギー

$V_{\text{el}}$  : 静電的反発力による相互作用エネルギー

$V_{\text{total}}$  が正 粒子は分散

$V_{\text{total}}$  が負 粒子は凝集

# 靜電的反発力





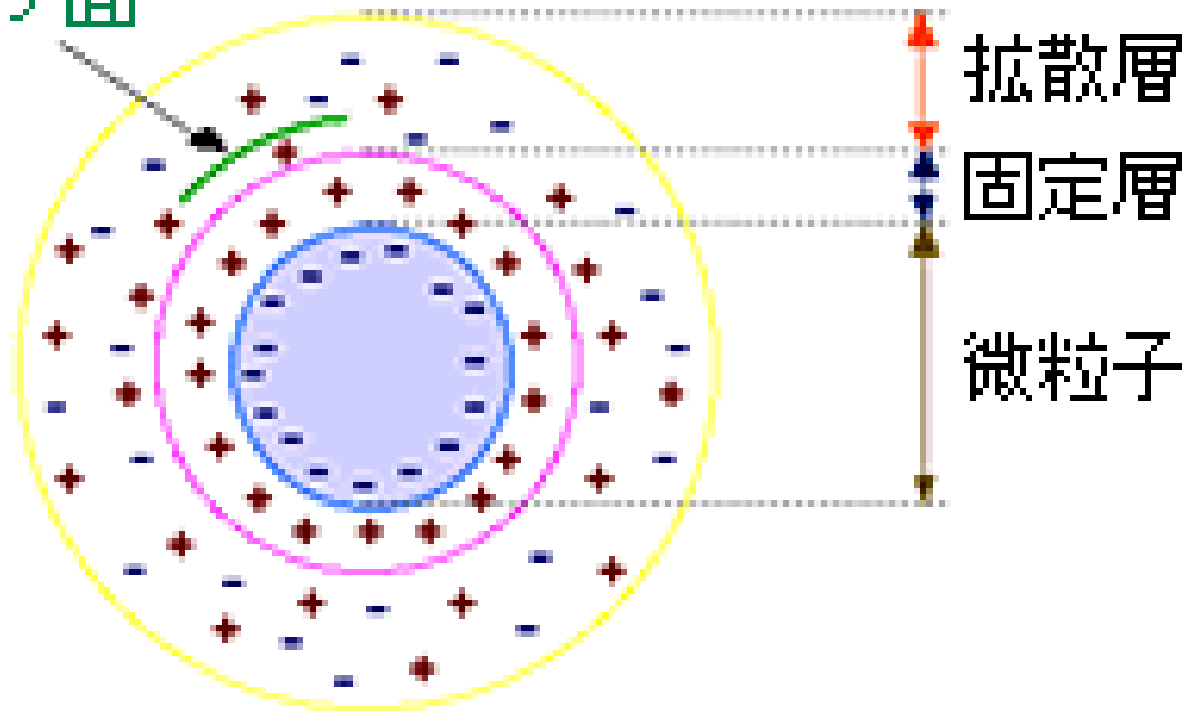


# 静電的反発力

- 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

# 表面電荷

スベリ面





## 粒子表面の電荷

- イオンの周りの電子雲と同じ
- 離れるほど電位は小さくなる
- では、なぜ電荷を帯びるのか

# 粒子が電荷を帯びる理由

## ■ 酸化物の場合



- プロトンが解離して負電荷

## ■ 空気の場合

- 何らかのイオンが吸着

負に帯電  
した表面

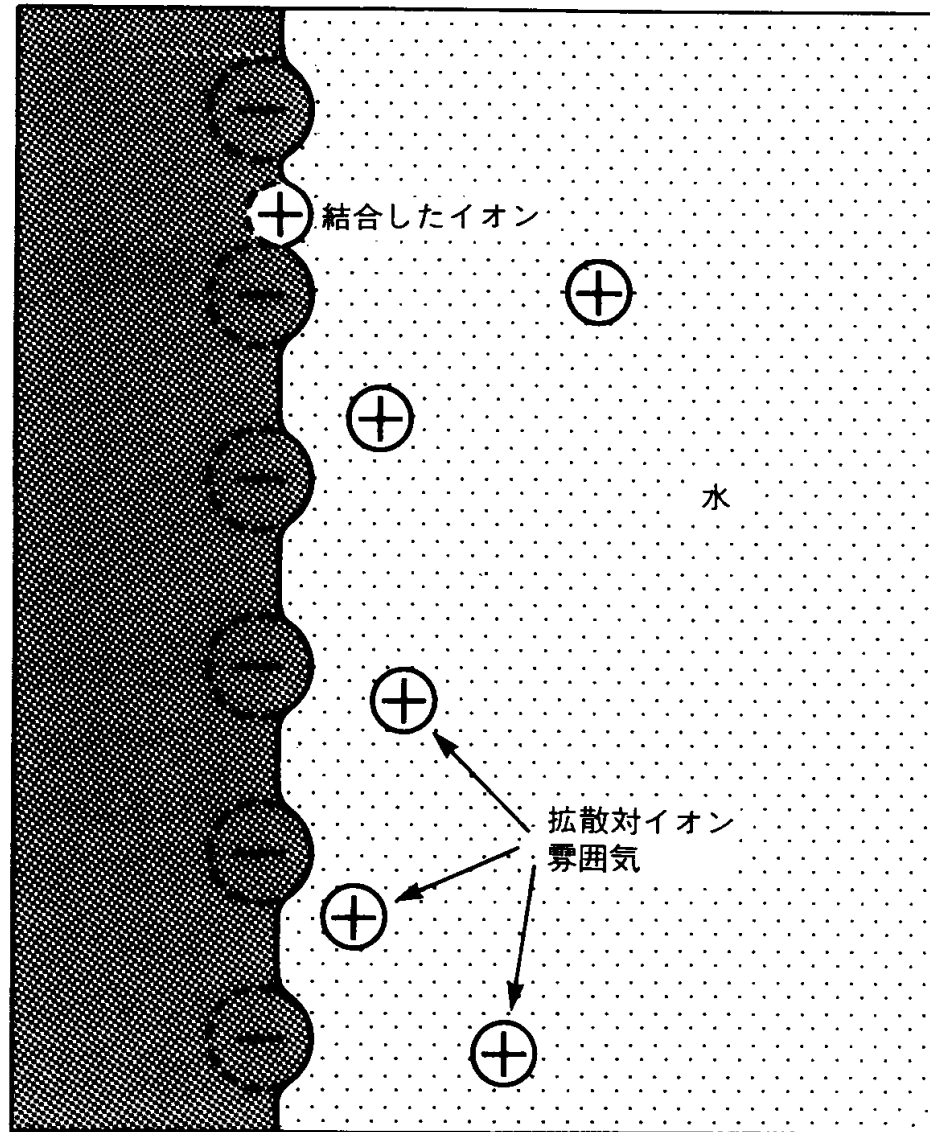
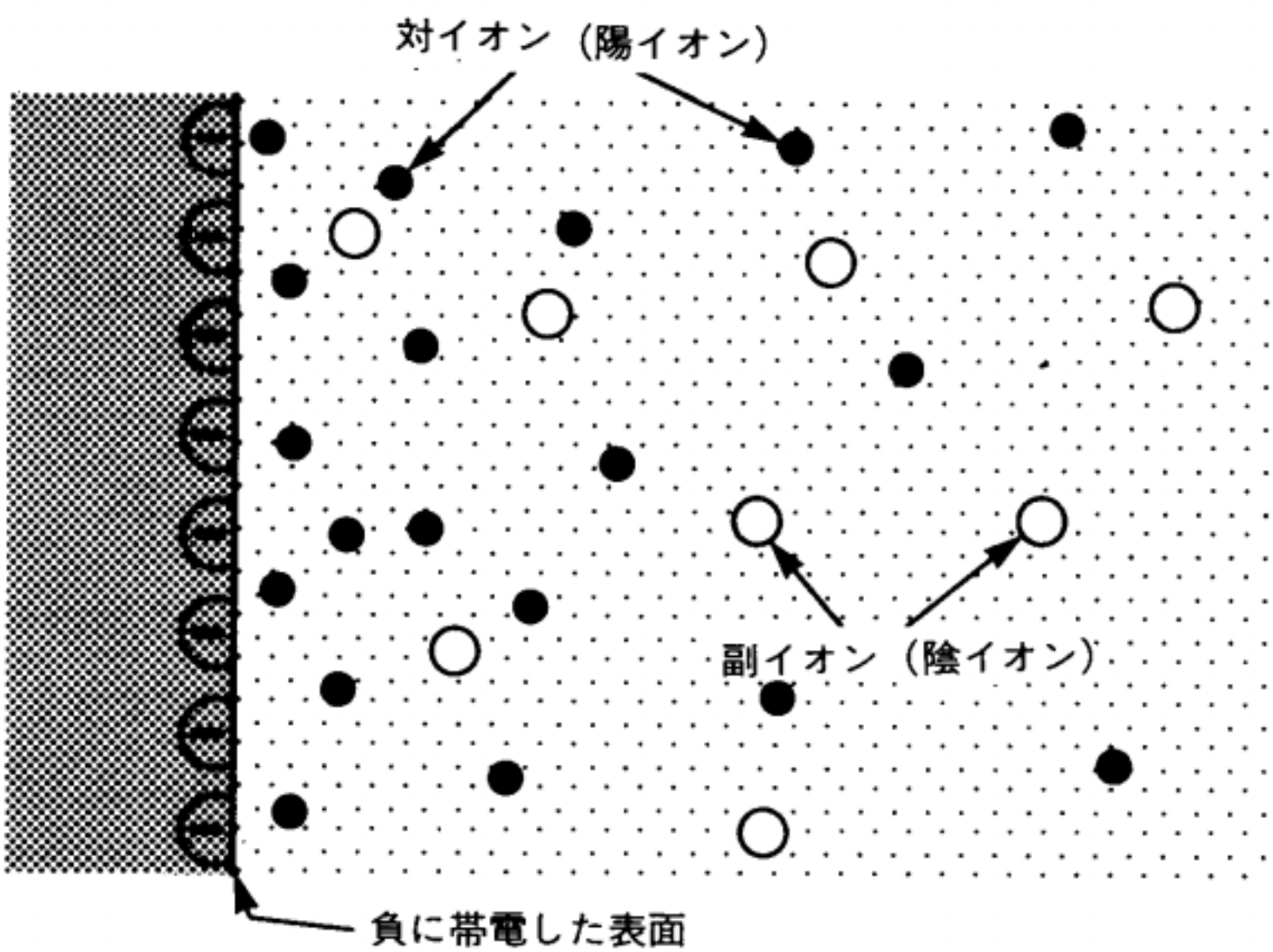
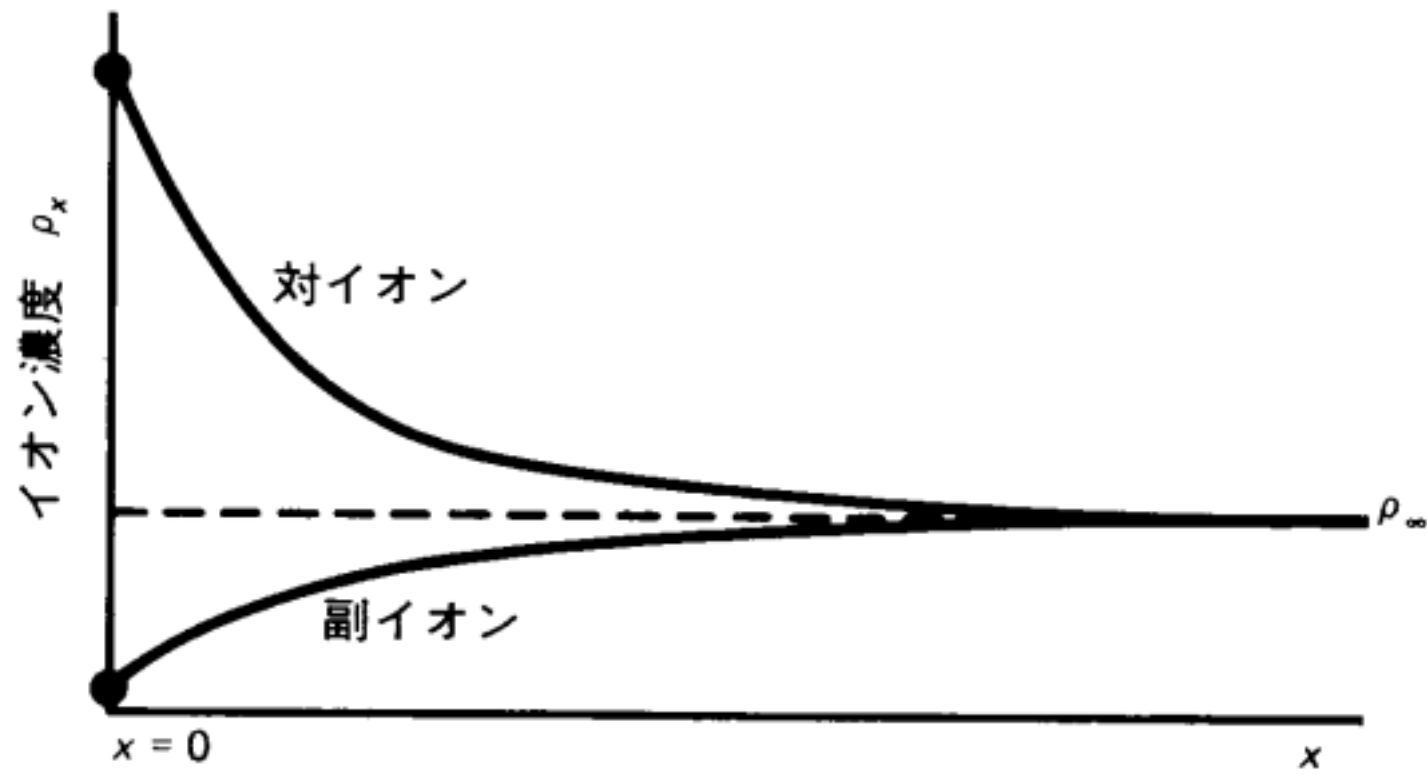


図 表面に結合したイオンは、固く結びついているのではなく、溶液中の別のイオンと入れ替わることができる。表面上に存在する寿命は  $10^{-9}$  s のように短い場合もあれば、何時間もの長さの場合もある。





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

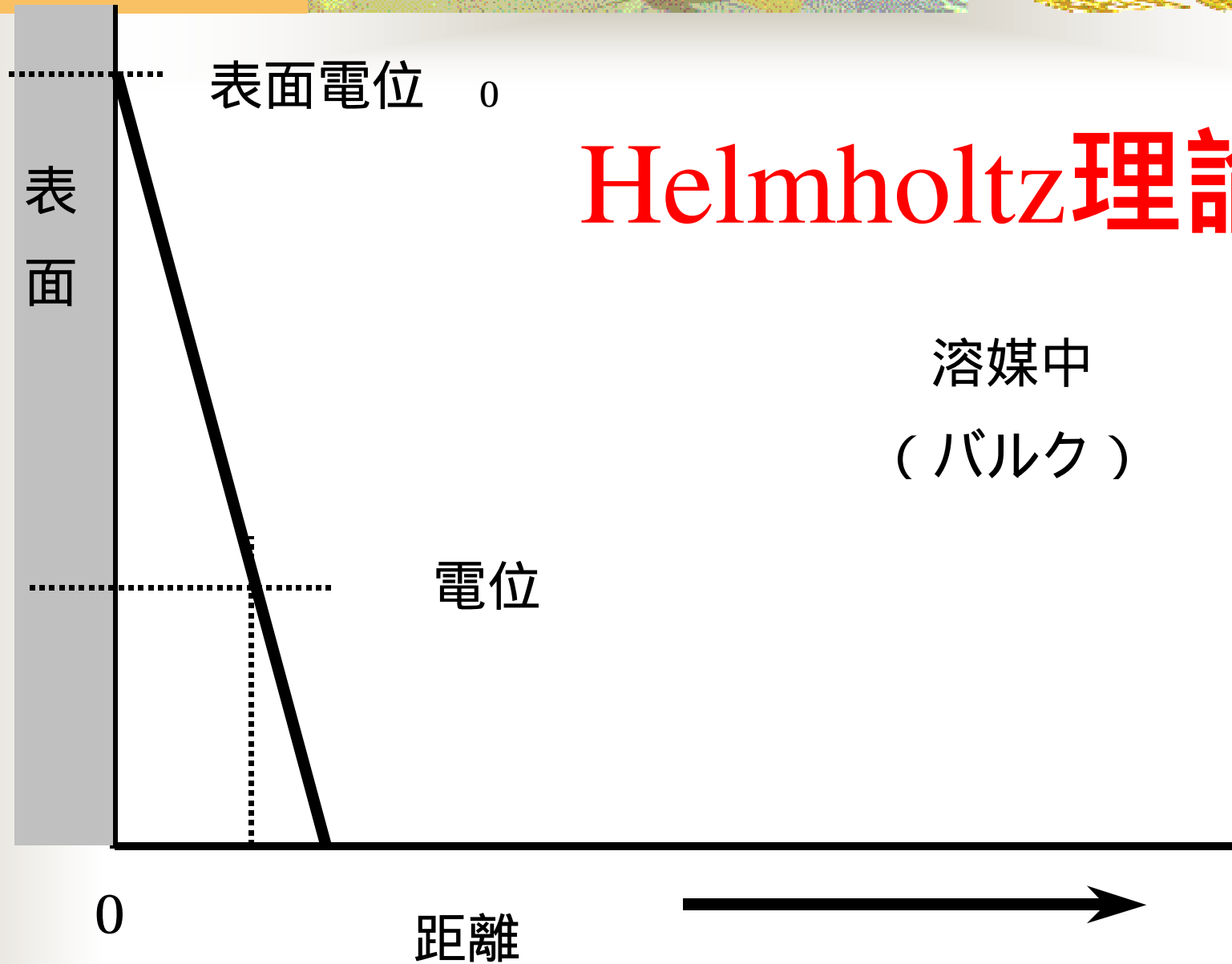


電位は遠ざかると下がる

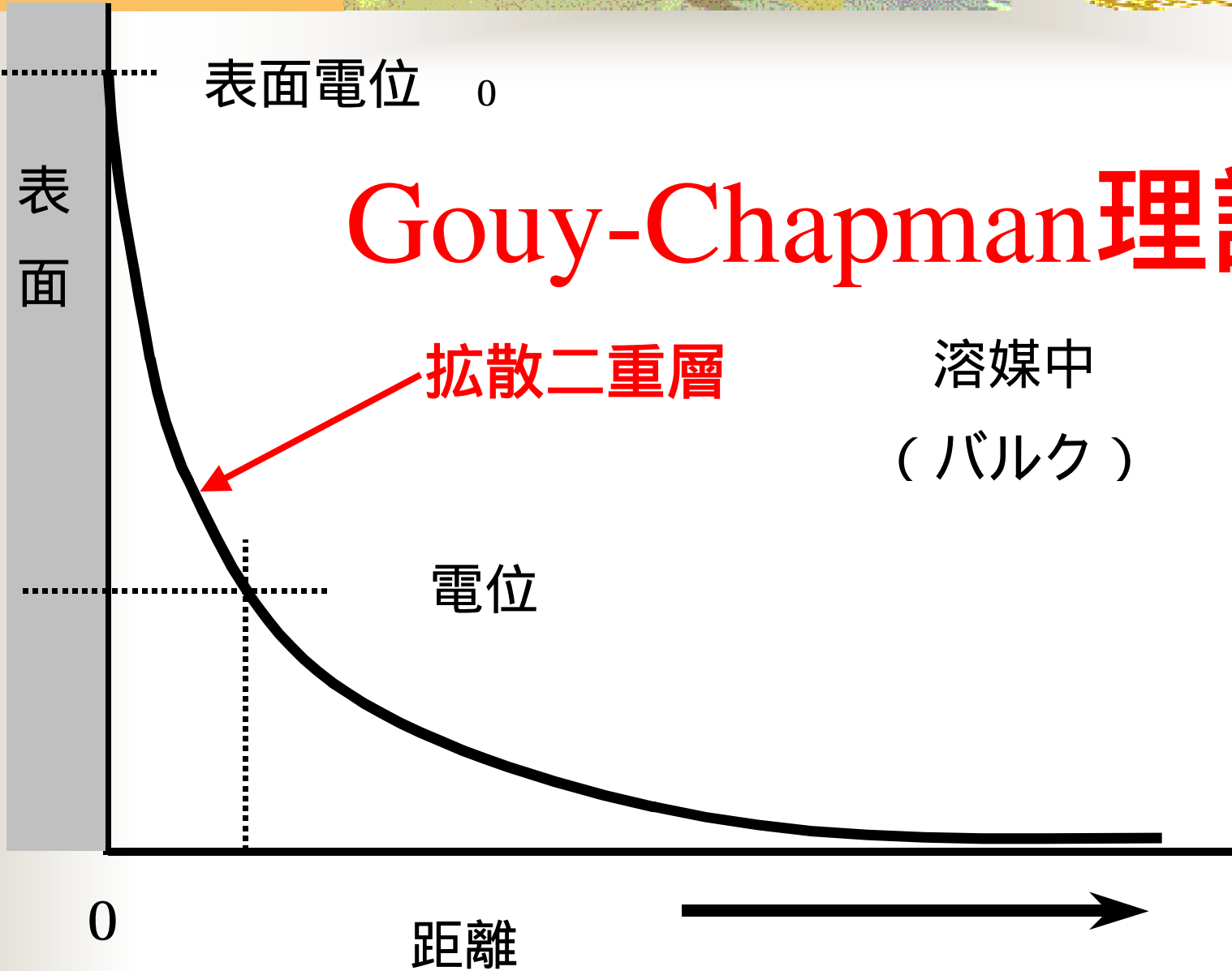
- Helmholtz理論
- Gouy-Chapman理論
- Stern理論



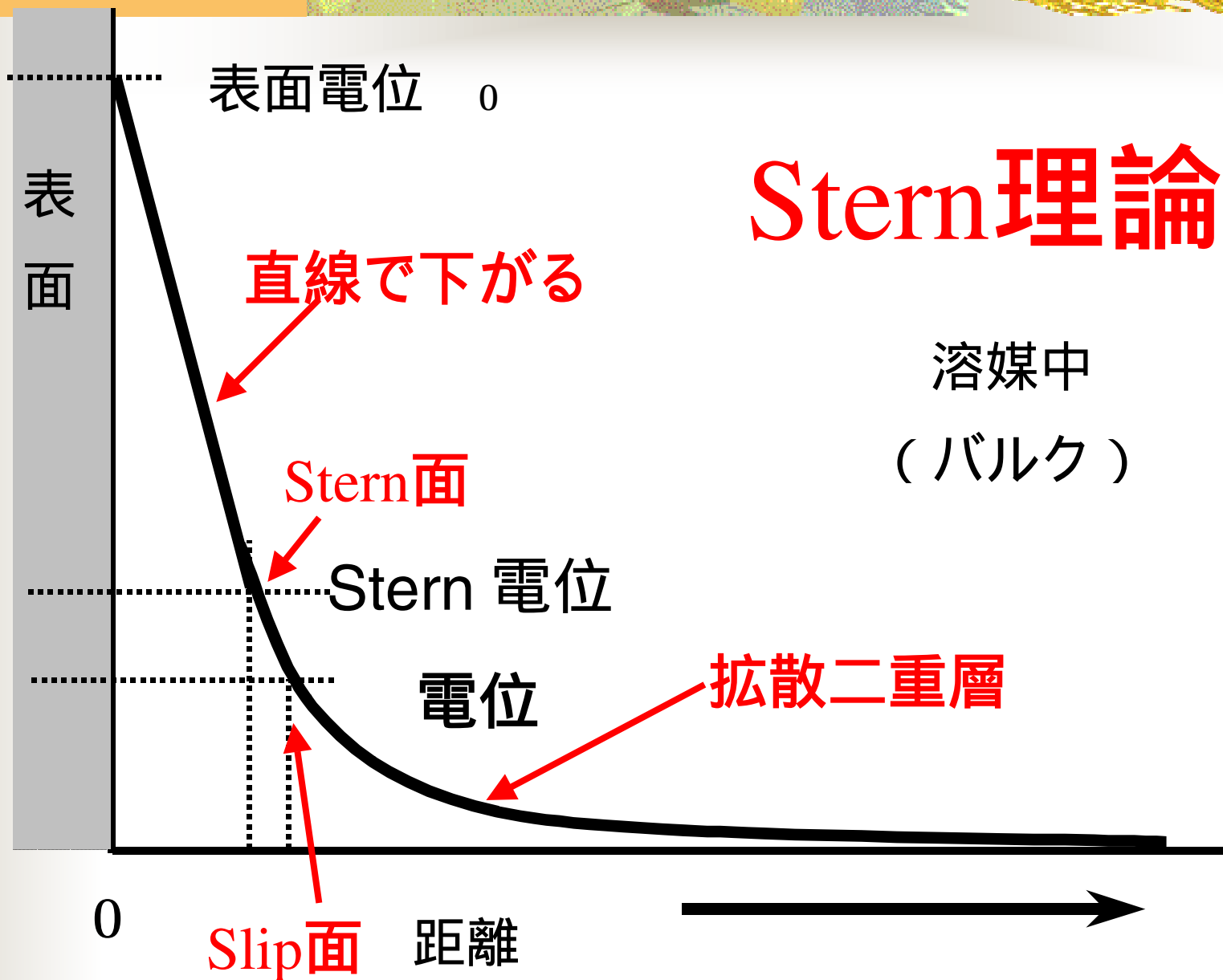
# Helmholtz理論



# Gouy-Chapman理論

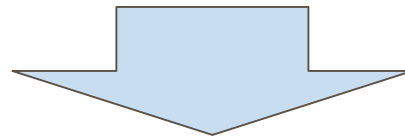


# Stern理論

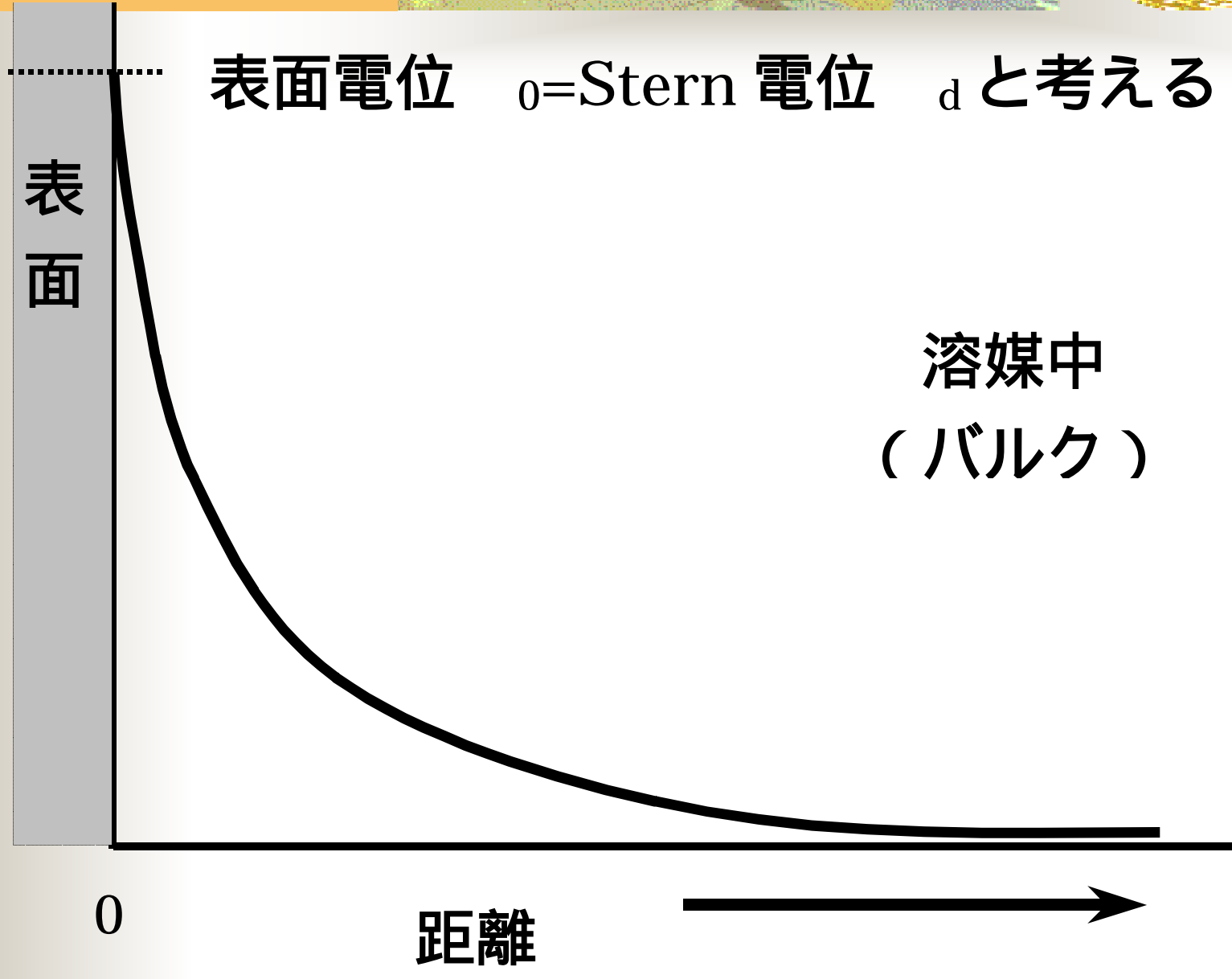


# 現実的にはどう考えるか

- 実測できるのは 電位
- 電位 = Stern電位と置ける
- それなら、電位 = Stern電位を表面電位と見なして考えよう

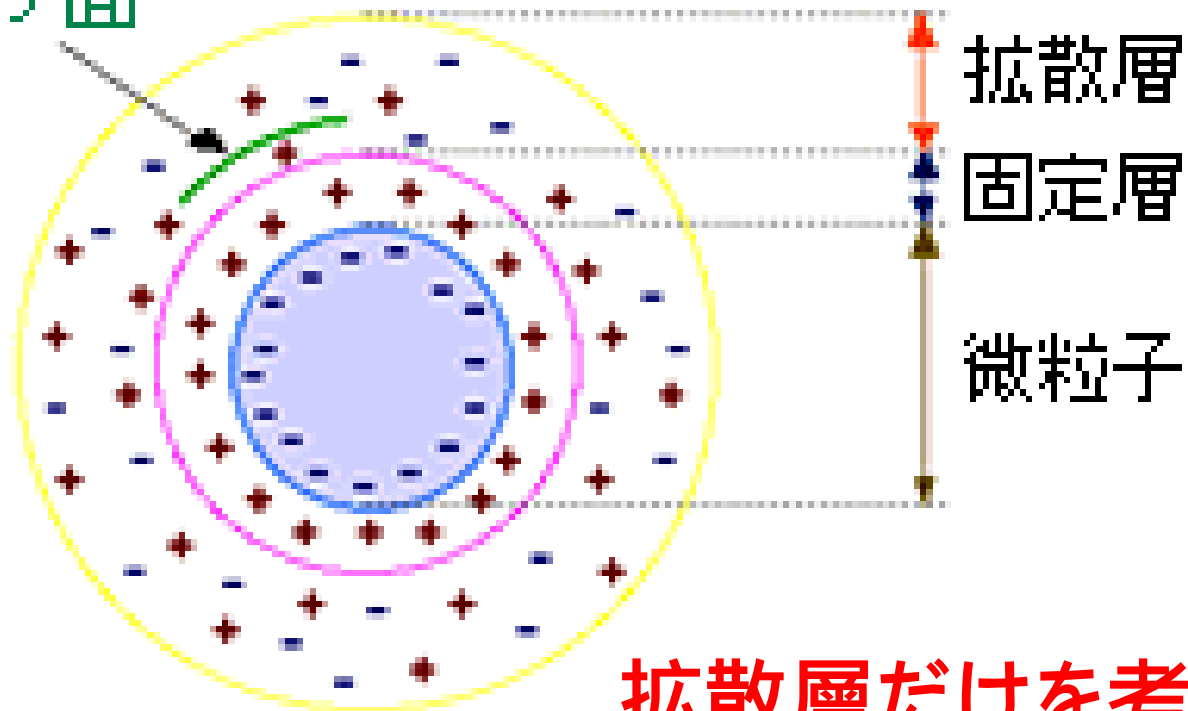


- Stern理論ではなく、Gouy-Chapmanの拡散二重層理論を実社会では適用



# 表面電荷

スベリ面



拡散層だけを考える

# 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<sub>0</sub>: 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：

$\psi_0$  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。

$\epsilon_r$ : 溶液の比誘電率

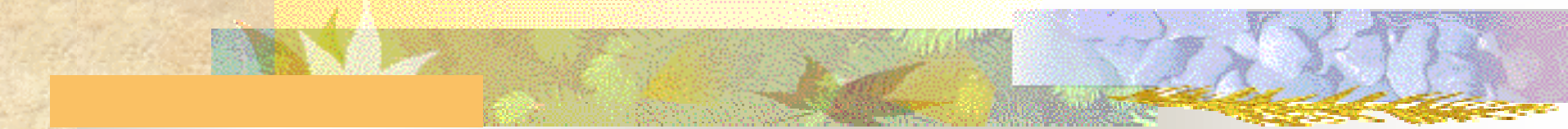
$\epsilon_0$ : 真空の誘電率

$\rho$ : 電荷密度

$\rho$ : 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、 $\kappa^2 = \frac{2nz^2e^2}{\epsilon_r\epsilon_0kT}$  (8)

25 水溶液では特に

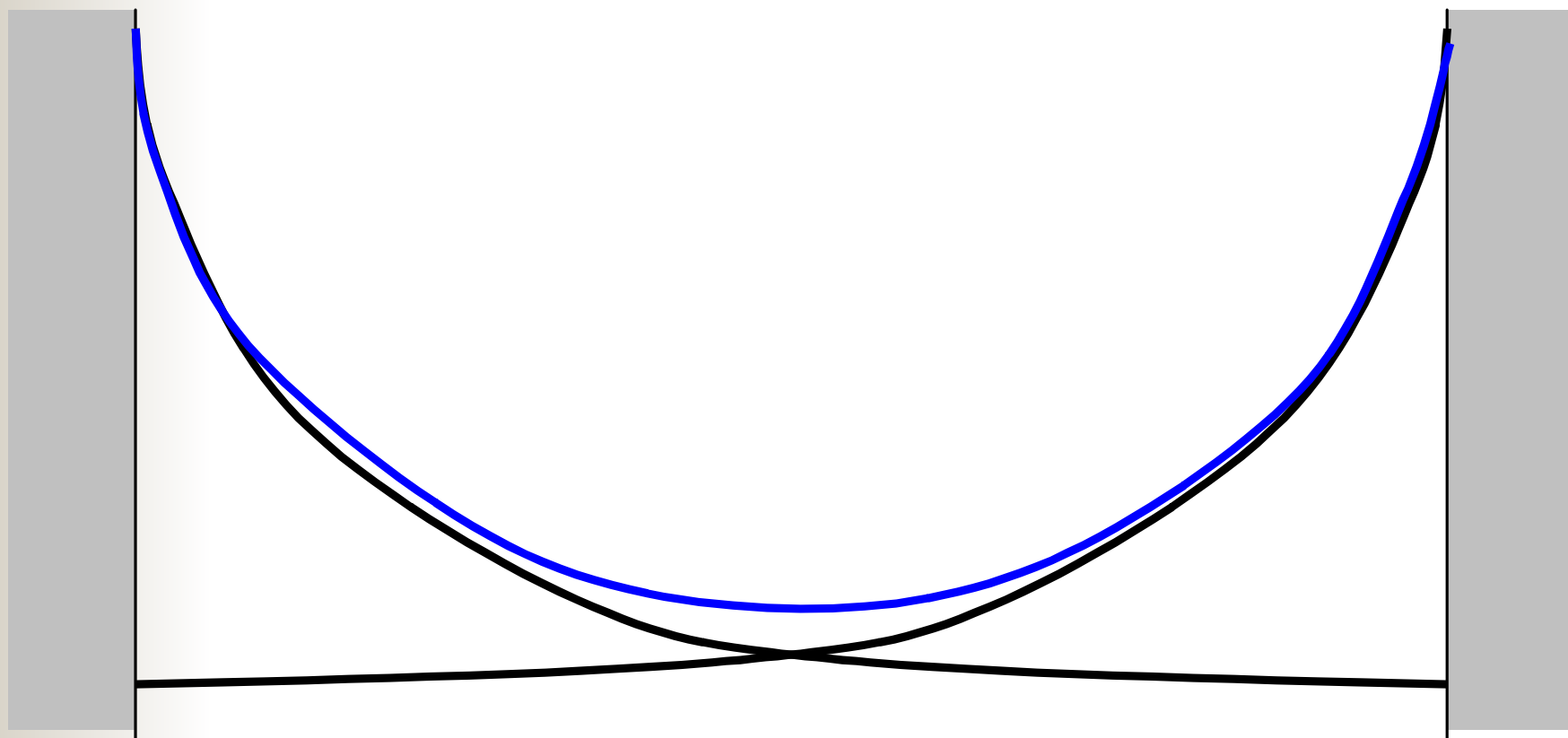
$$\kappa = 3.3 \times 10^9 z \sqrt{c} \quad (9)$$

(7)式を解くと、

$$\psi = \psi_0 \exp(-\kappa x) \quad (10)$$

**この  $\kappa$  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



平板間の相互作用をまず考えよう

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）

$$P_E = -\frac{\varepsilon_r \varepsilon_0}{2} \left( \frac{d\psi}{dx} \right)^2$$
$$P_O = (n_+ + n_-)kT - 2nkT \quad (16)$$

$P_O$  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  $\psi_0$  が変化しなければ、  
 $P_E$  の寄与を無視して、(1)と(16)の  $P_O$  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

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、

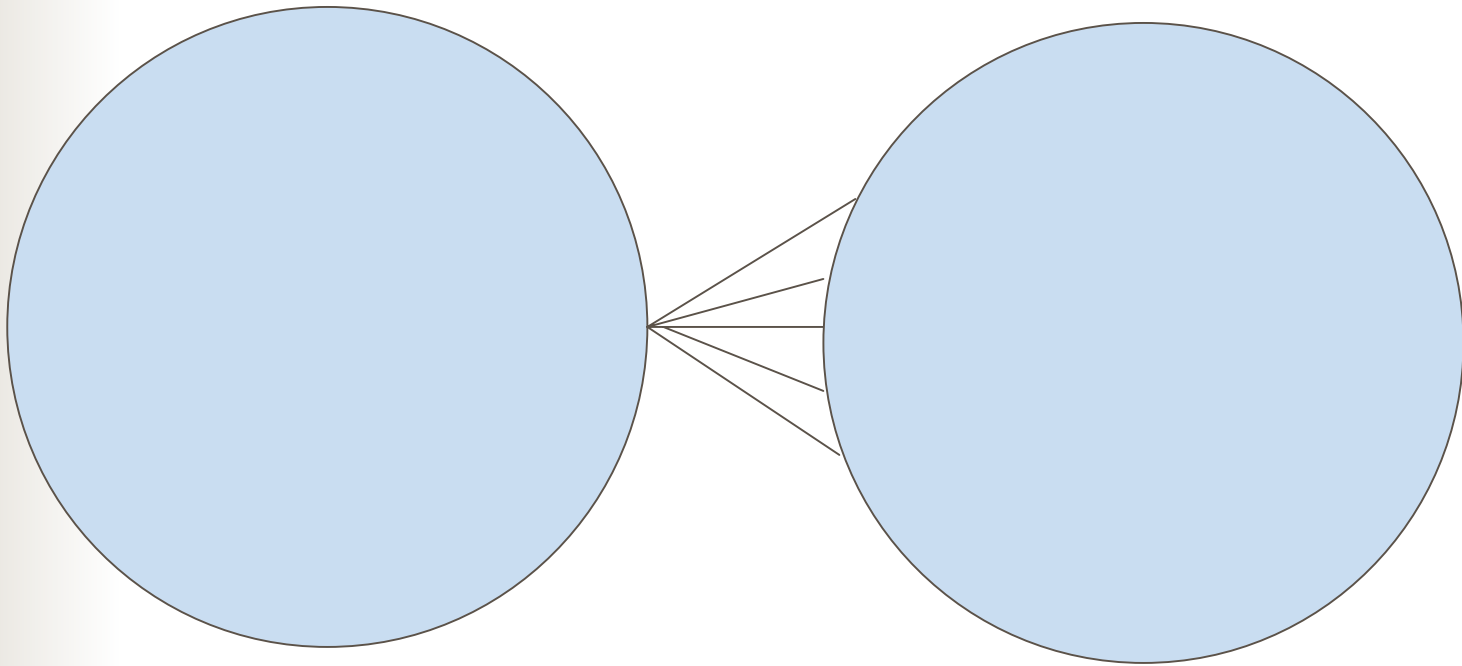
$$P_R(h) = 64nkT\gamma^2 \exp(-\kappa h) \quad (20)$$

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 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

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

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

(13)式を使うと、

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

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

(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

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、

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