

# 微粒子合成化学・講義

<http://www.tagen.tohoku.ac.jp/labo/muramatsu/MURA/main.html>

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

村松淳司

# コロイド化学への誘い

# コロイドとは何か

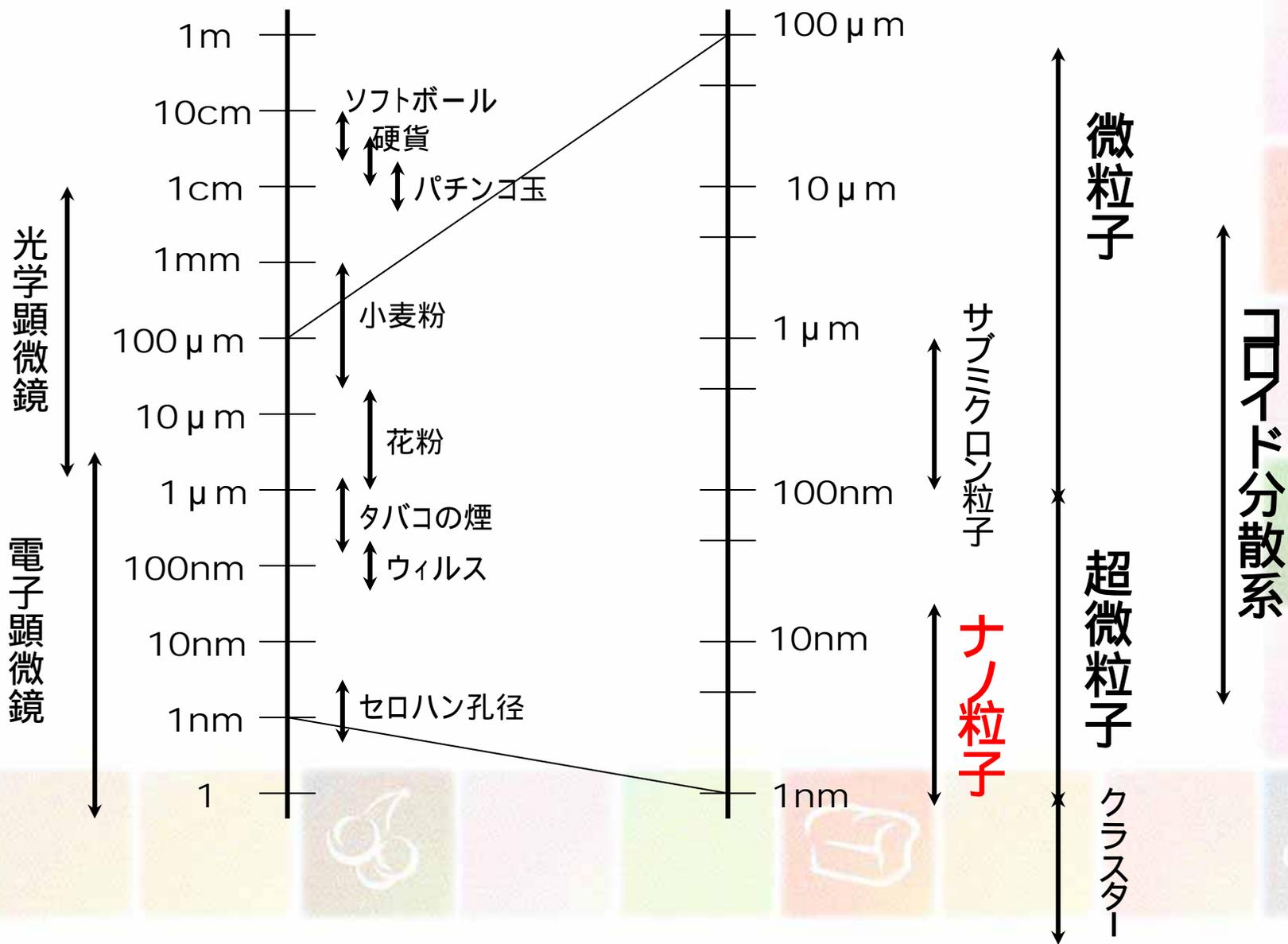
## 🍊 理化学辞典にみるコロイド

🍊 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？

# 粒子径による粒子の分類

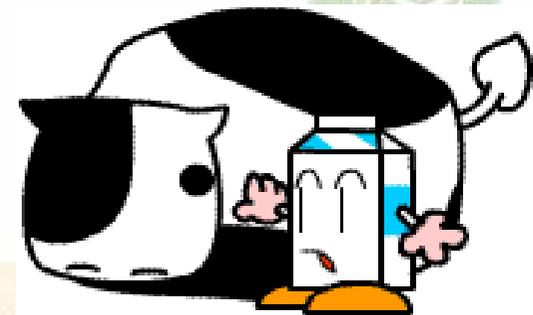


# 身の回りのコロイド

## 牛乳

# 人乳と牛乳の主要栄養価(100g 97ml)

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 μg	39 μg
ビタミンK	1 μg	2 μg
ビタミンB <sub>1</sub>	0.01mg	0.04mg
ビタミンB <sub>2</sub>	0.03mg	0.15mg
ビタミンB <sub>12</sub>	Tr	0.3 μg
パントテン酸	0.50mg	0.55mg



五訂日本食品標準成分表より：100g 当たり

水

乳脂肪

タンパク質



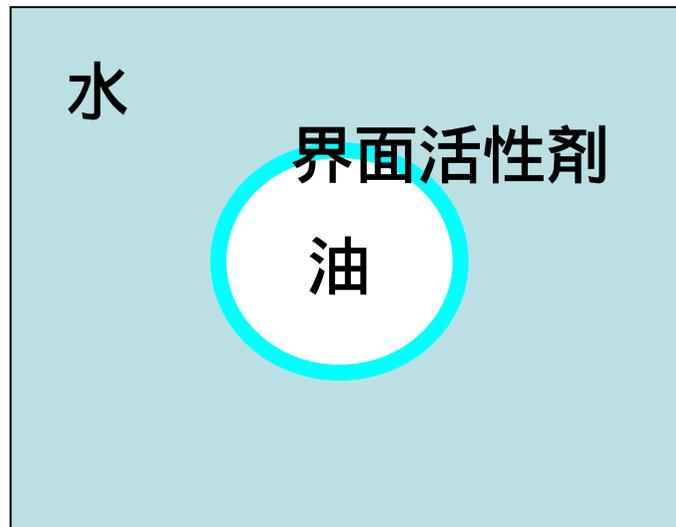
牛乳は、蛋白質であるカゼインや乳脂肪の細かい粒子が1ml当たり10数兆個ほど乳濁している液体です。この粒子に光が当たり乱反射されるので白色にみえます。

蛋白質カゼイン粒子の大きさは、直径数ミリマイクロンから300 ミリマイクロン(1ミリマイクロンは100万分の1ミリメートル)といわれコロイド状に牛乳中に分散しています。比較的大粒のものによる反射光は白色が強く、小さい粒子になるほど青味をおびます。

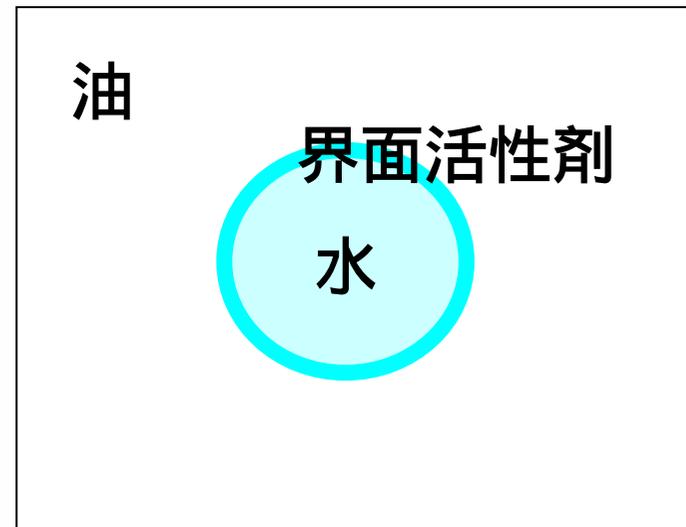
また、牛乳中のエマルジョン状態で分散している脂肪球の大きさは、直径0.1 ~ 10マイクロン(1マイクロンは1000分の1ミリメートル)であり、平均2.5 ミクロン(ホルスタイン種)程度であります。すなわち小粒子になるほど光線を乱反射して白色に、大きな粒子になると黄色を帯びてきます。

従って牛乳の白色は蛋白カゼイン粒子と脂肪球の大きさにより影響されます。

# 牛乳はO/Wエマルション



O/Wエマルション



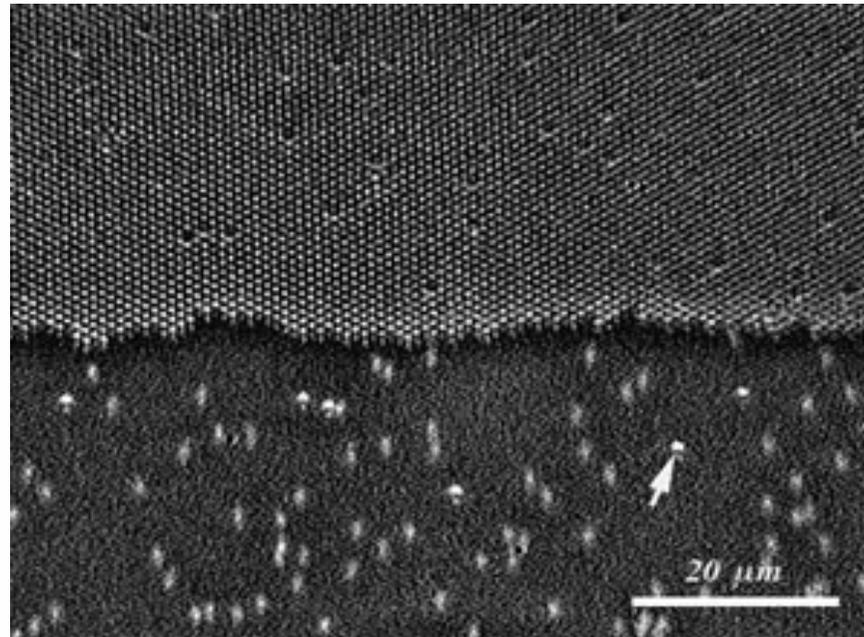
W/Oエマルション

[ビデオ](#)

# 身の回りのコロイド

## ビール

# ビール



ビールの泡

移流集積によって下から上に運ばれ、二次元の結晶構造を形成するコロイド。下の方のコロイドは動いているためブレている。

永山国昭(東京大学教養学部)

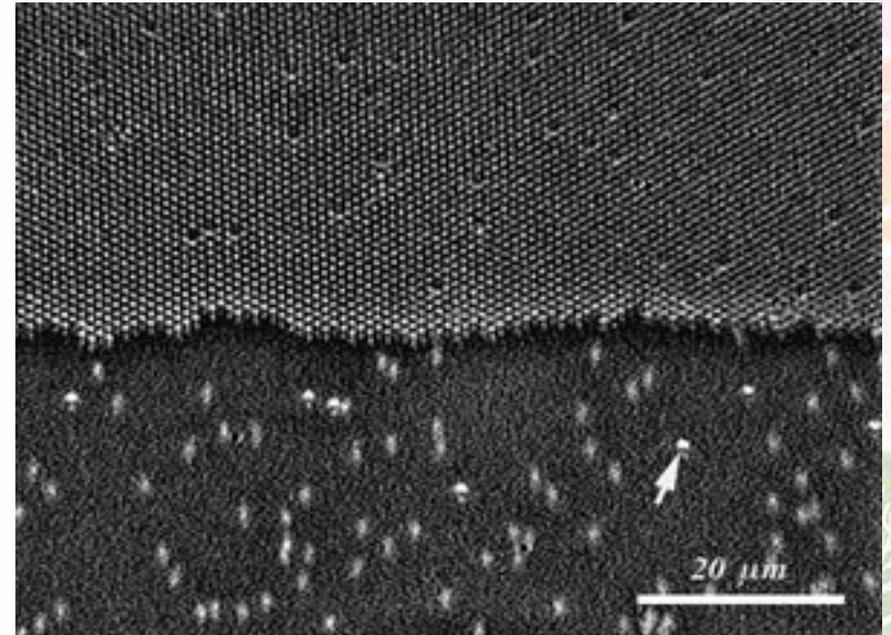
# ビールの泡



# ビールの泡

なぜ合一しにくいのか？

- 分散安定化への指針
- 泡の表面にホップと麦芽由来のフムロンや塩基性アミノ酸が吸着し、分散剂的な働きをしている



牛乳では

水

乳脂肪

タンパク質

ブラウン運動



墨汁では

水

煤

膠

ブラウン運動



## 墨汁と膠

- ❁ 古墨の価値とは、原料の煤が作られた時代が古いことで生じるのではなく、実際に墨として製造されてからの経時変化により生じる様々の事象により創成される。
- ❁ 墨の主原料は「煤(すす)」と「膠(にかわ)」。墨を摺るという作業で、煤と膠がうまく混合された水溶液 = 墨(液)ができる。

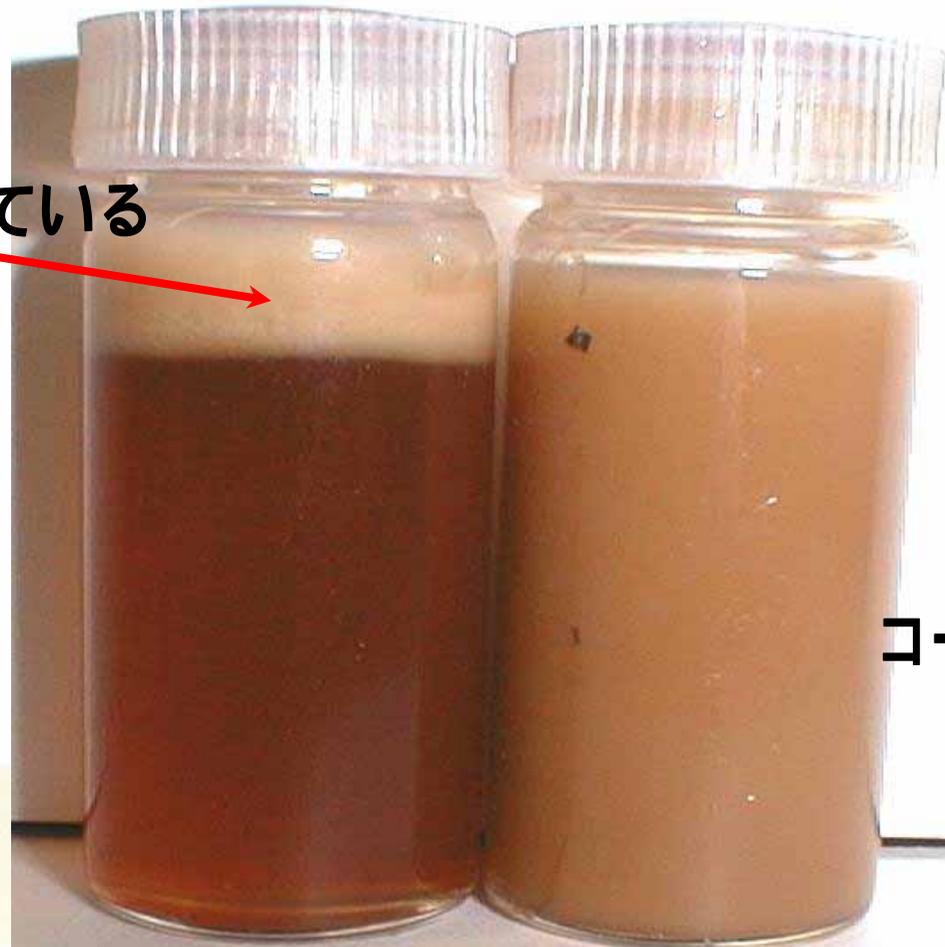
# 分散と凝集

# コーヒー牛乳に塩を入れる

乳脂肪が浮上している

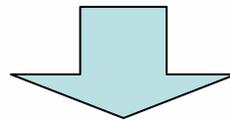
1 mol/L KCl溶液

コーヒー牛乳だけ



# なぜ、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の



- 塩を入れることで「凝集」して浮上した



# 分散と凝集

# DLVO理論へ

Derjaguin , Landau , Verway , Overbeek

B.V.Derjaguin and L.Landau;Acta Physicochim.,URSS, 14, 633 (1941).

E.J.W.Verwey and J.Th G Overbeek; Theory of the Stability of Lyophobic Colloids, 193 (1948).

表 1.1 コロイド分散系の型

分散相	分散媒	名称	例
液	気	液体エアロゾル	霧, しぶき
固	気	固体エアロゾル	煙, ほこり
気	液	泡	石鹼溶液上の泡, 消火器の泡
液	液	エマルション	牛乳, マヨネーズ
固	液	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	固	固体泡	発泡スチロール
液	固	固体エマルション	オパール, 真珠
固	固		着色プラスチック

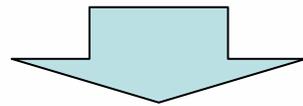
# 分散と凝集

## 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

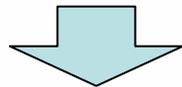
# 分散と凝集 (平衡論的考察)

🍊 凝集

🍊 van der Waals力による相互作用

🍊 分散

🍊 静電的反発力



粒子表面の電位による反発

凝集

分散

# 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

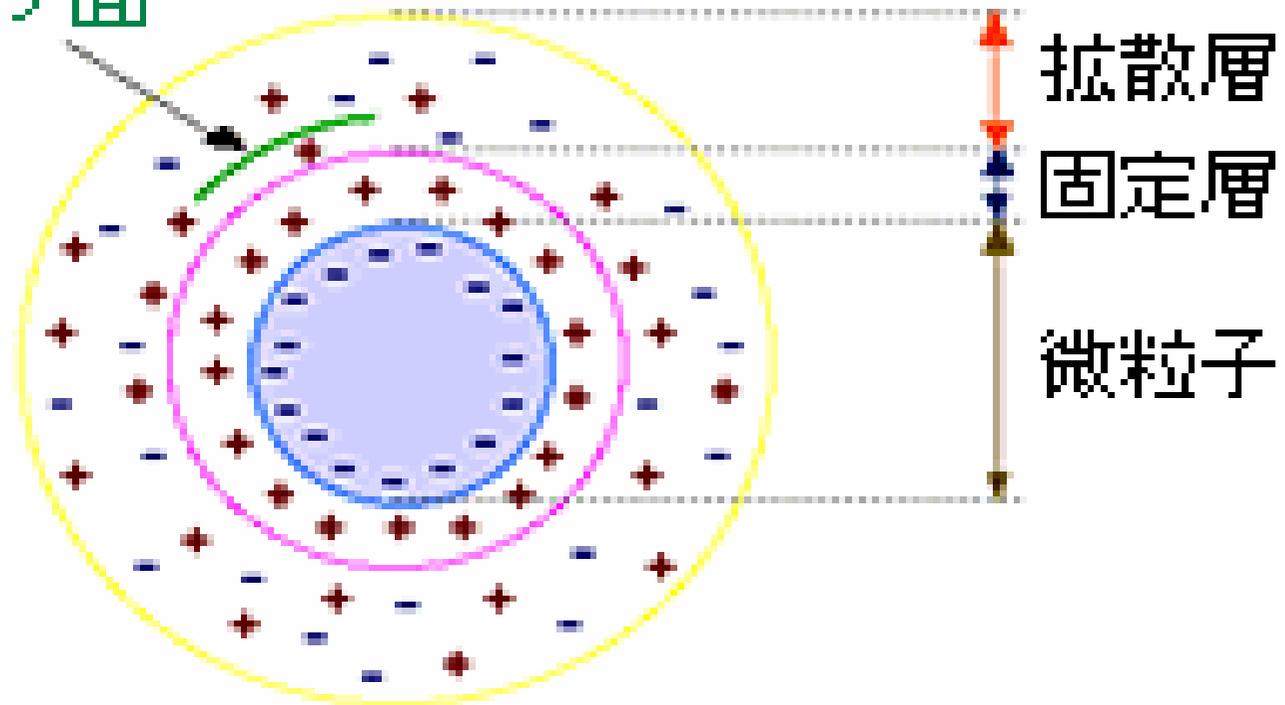
# 靜電的反発力

# 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

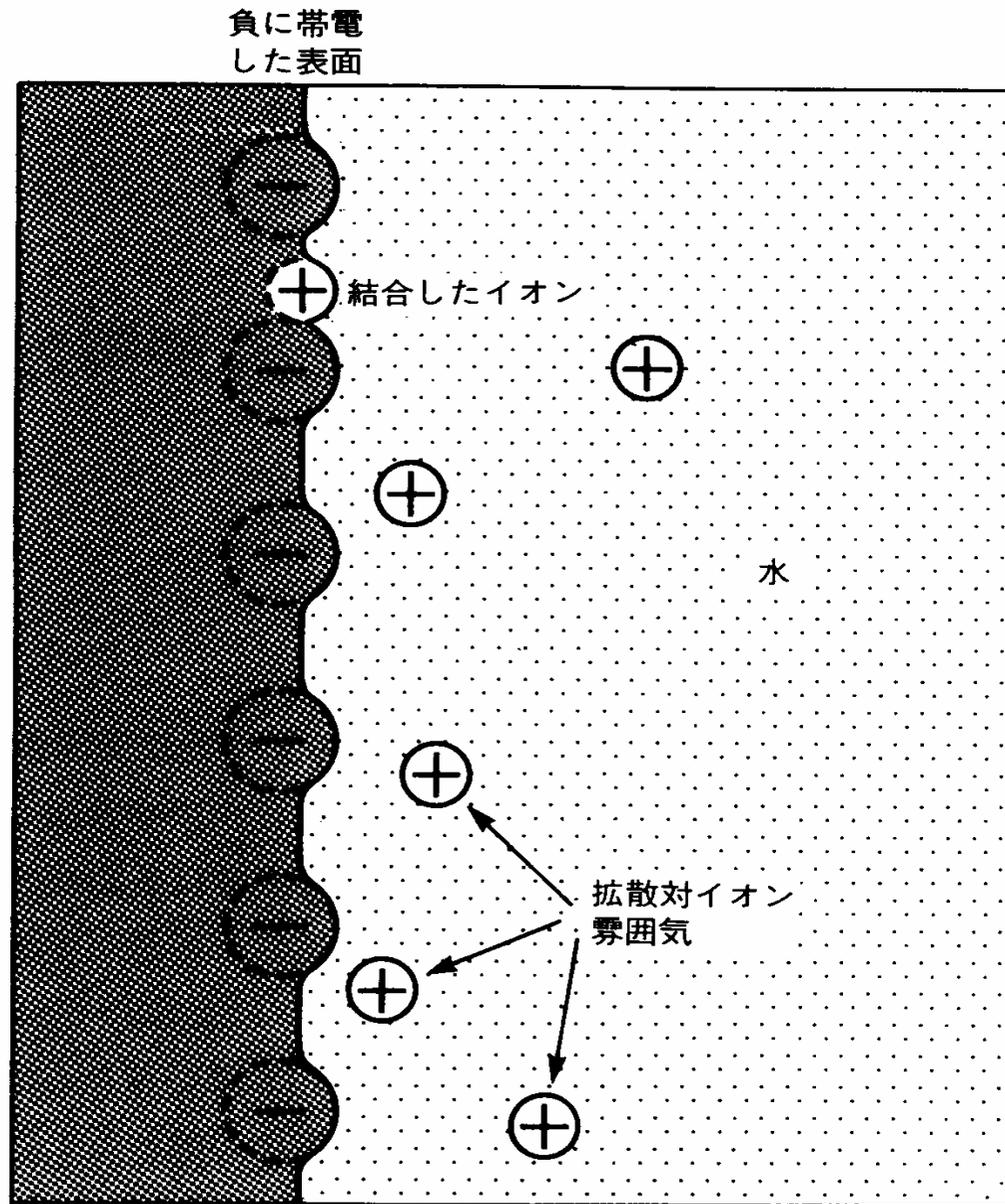
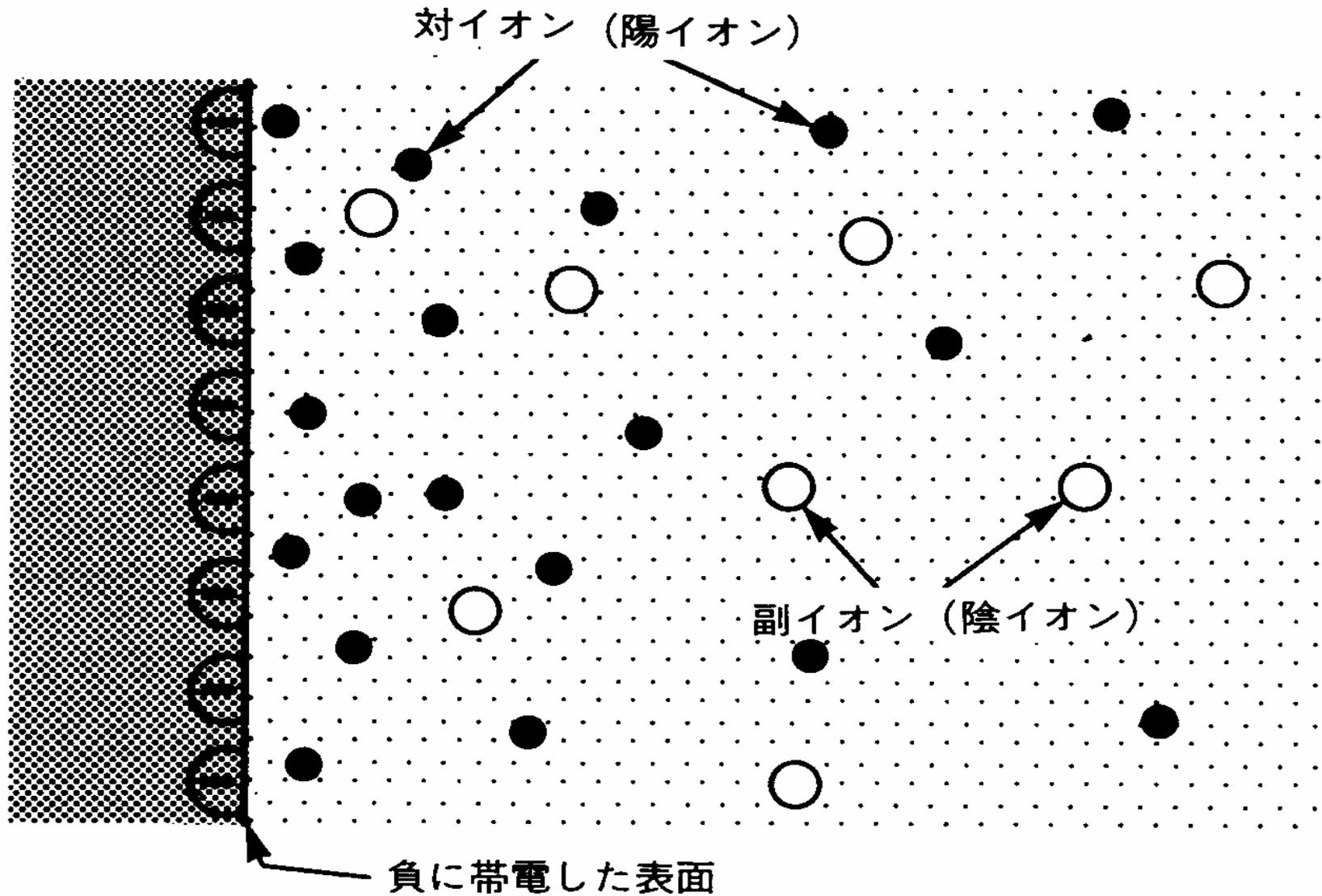
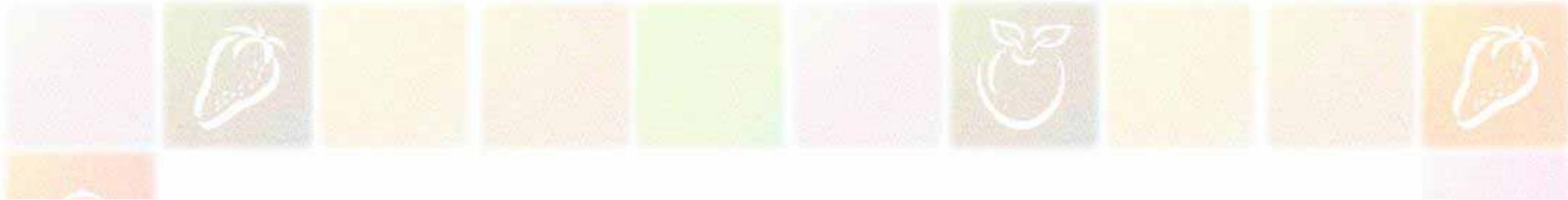
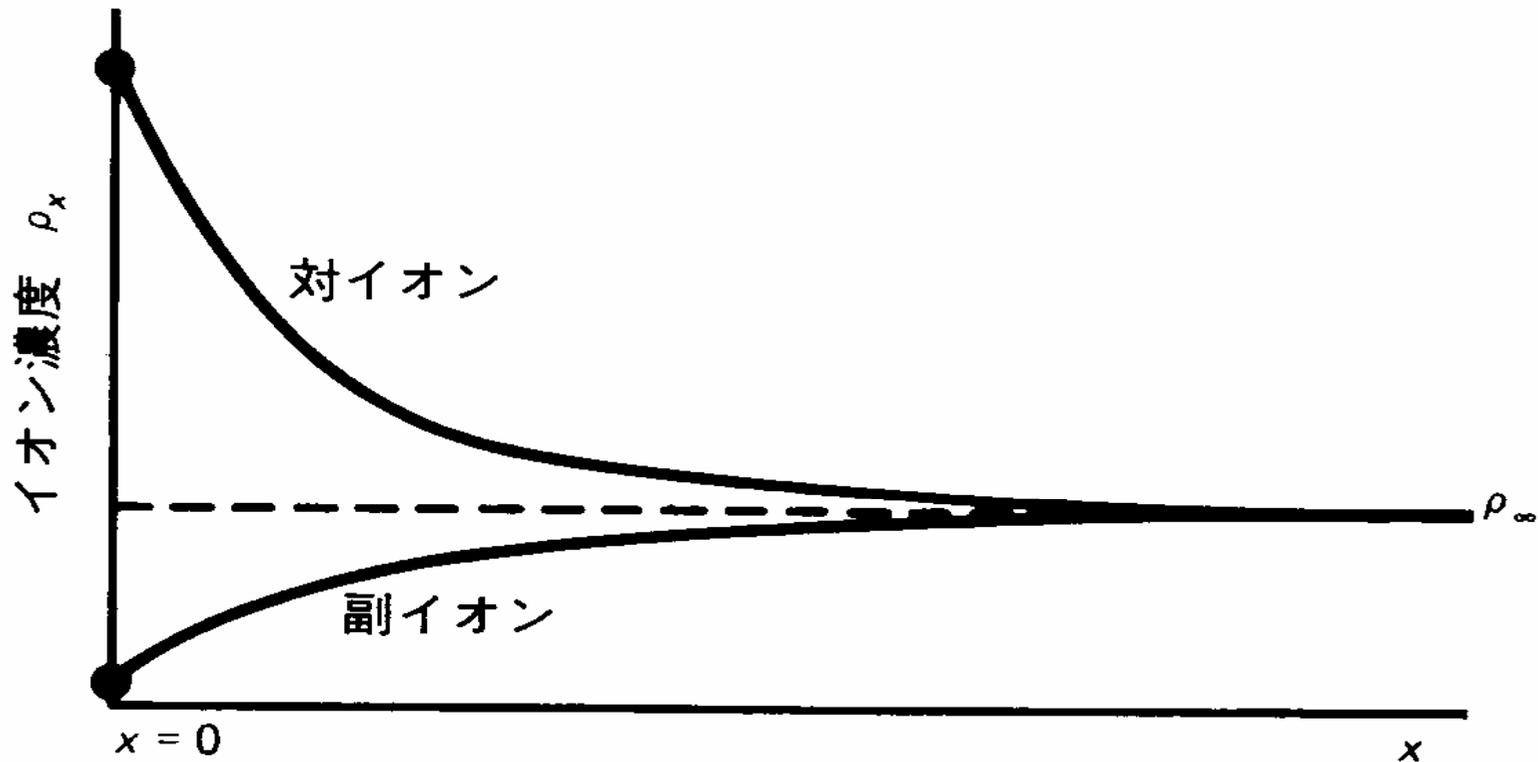


図 表面に結合したイオンは、固く結びついているのではなく、溶液中の別のイオンと入れ替わることができる。表面上に存在する寿命は  $10^{-9}$  s のように短い場合もあれば、何時間もの長さの場合もある。





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。

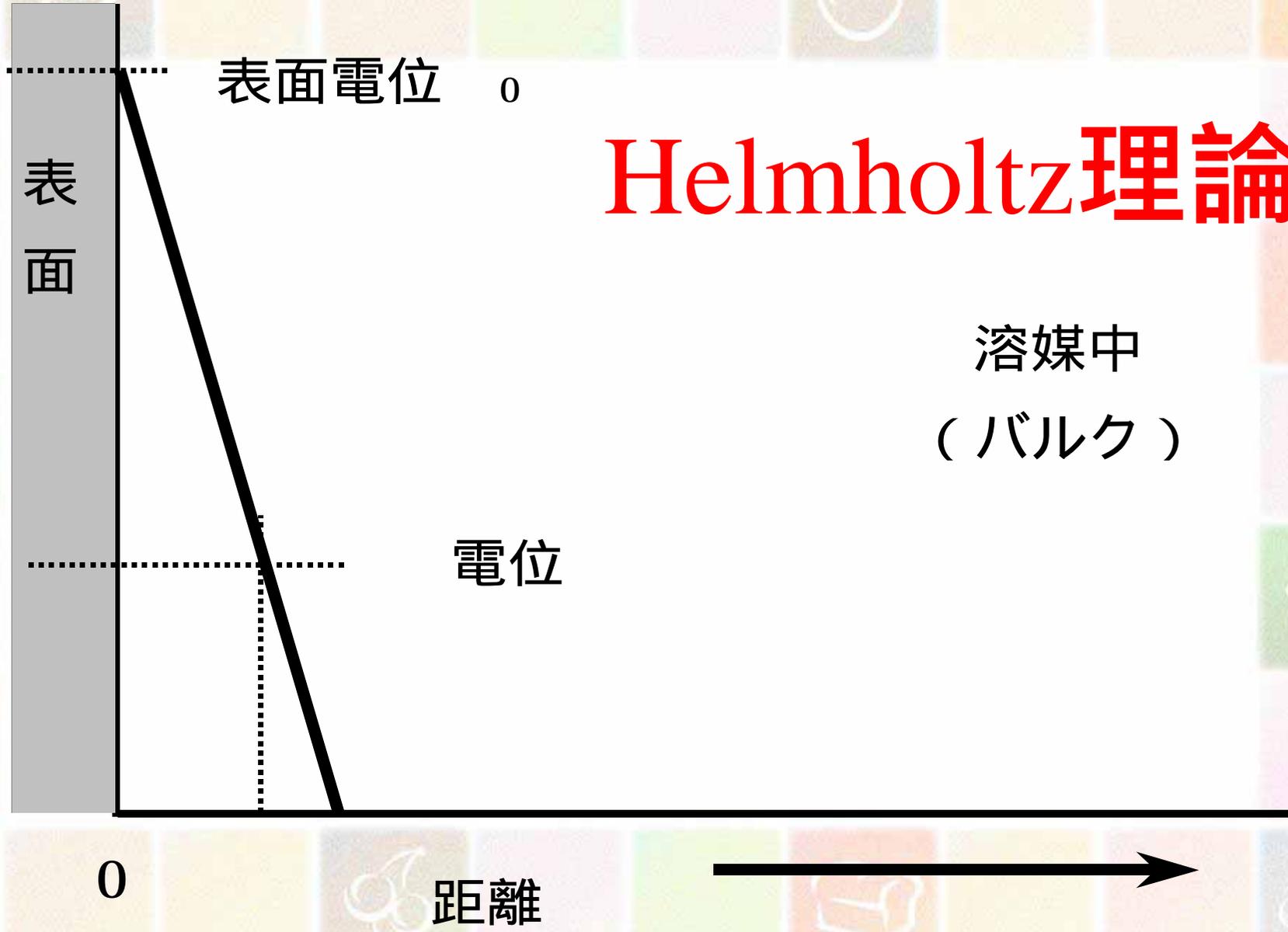
電位は遠ざかると下がる

 Helmholtz理論

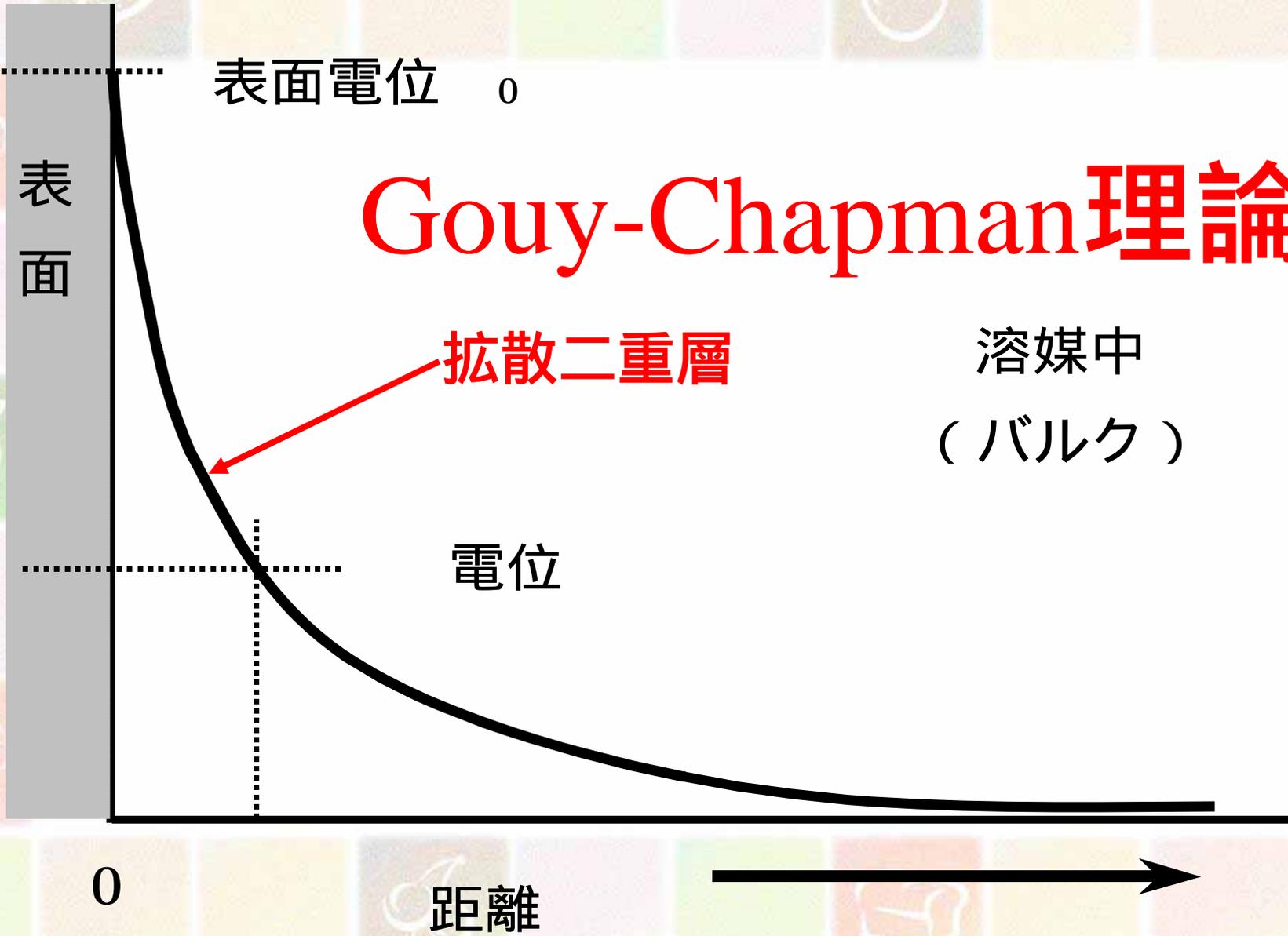
 Gouy - Chapman理論

 Stern理論

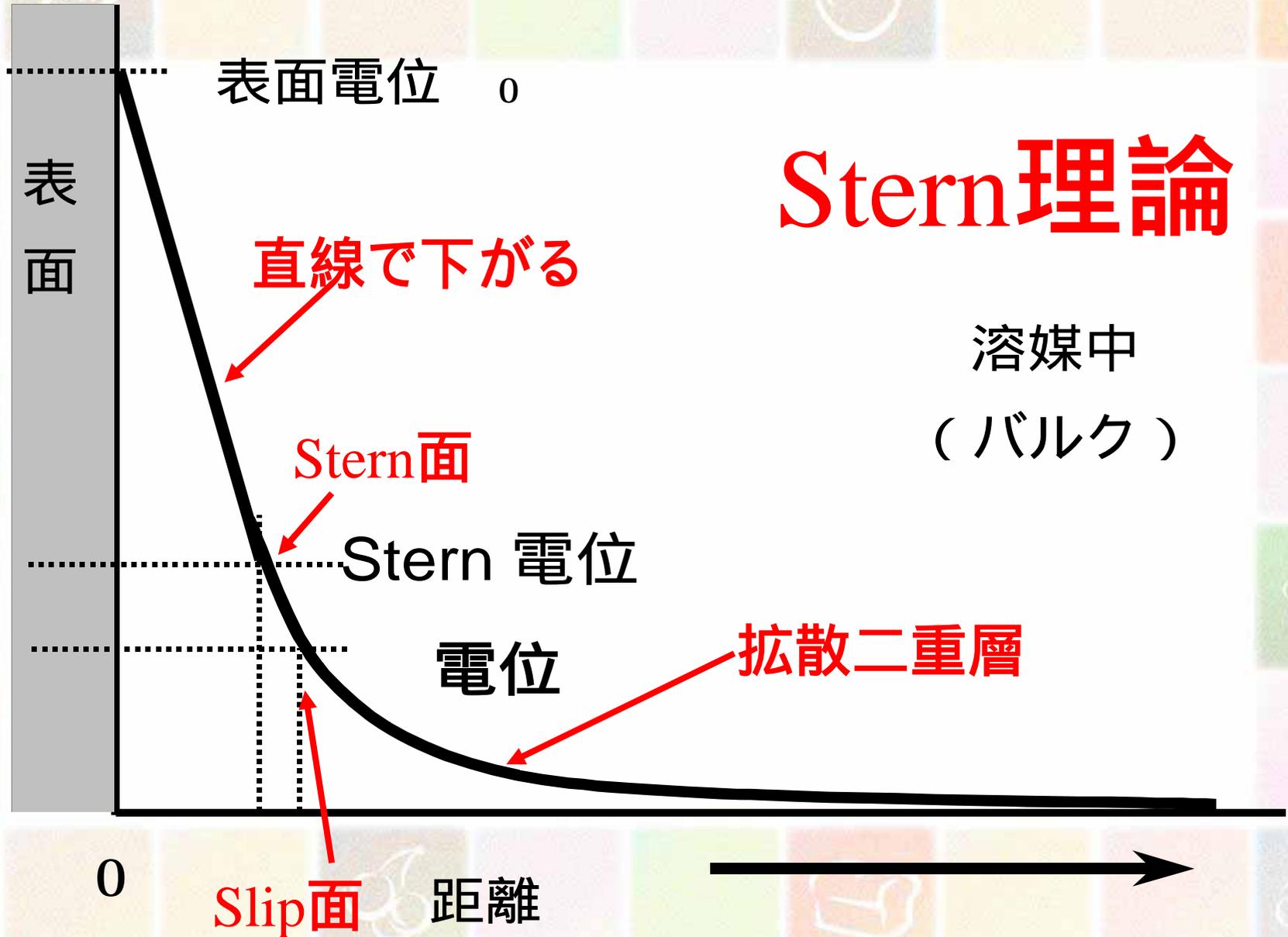
# Helmholtz理論



# Gouy-Chapman理論



# Stern理論

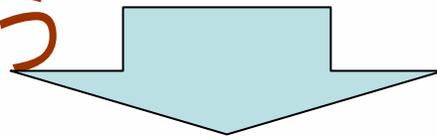


## 現実的にはどう考えるか

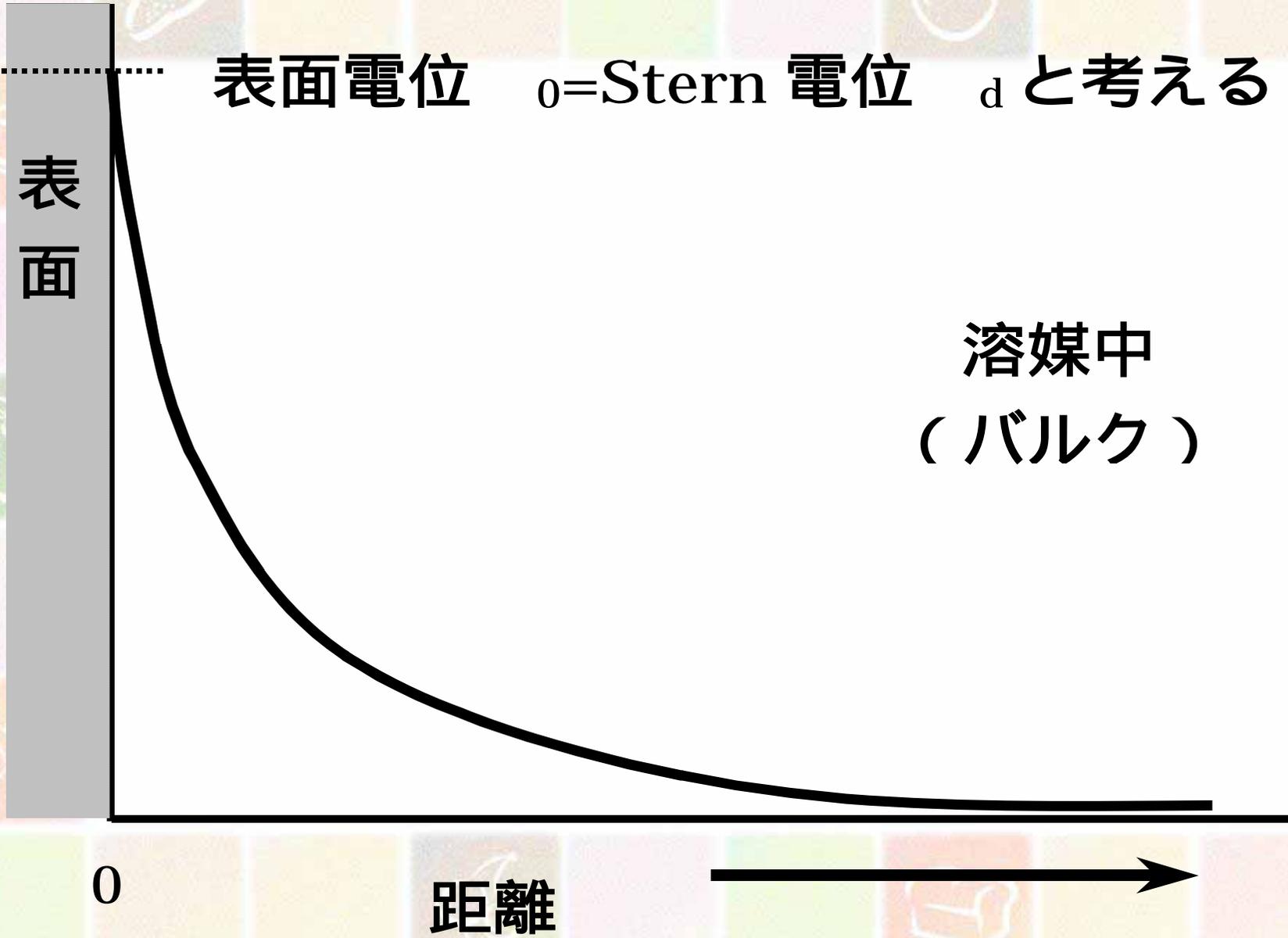
実測できるのは 電位

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



表面電位  $\phi_0$  = Stern 電位  $\phi_d$  と考える

表面

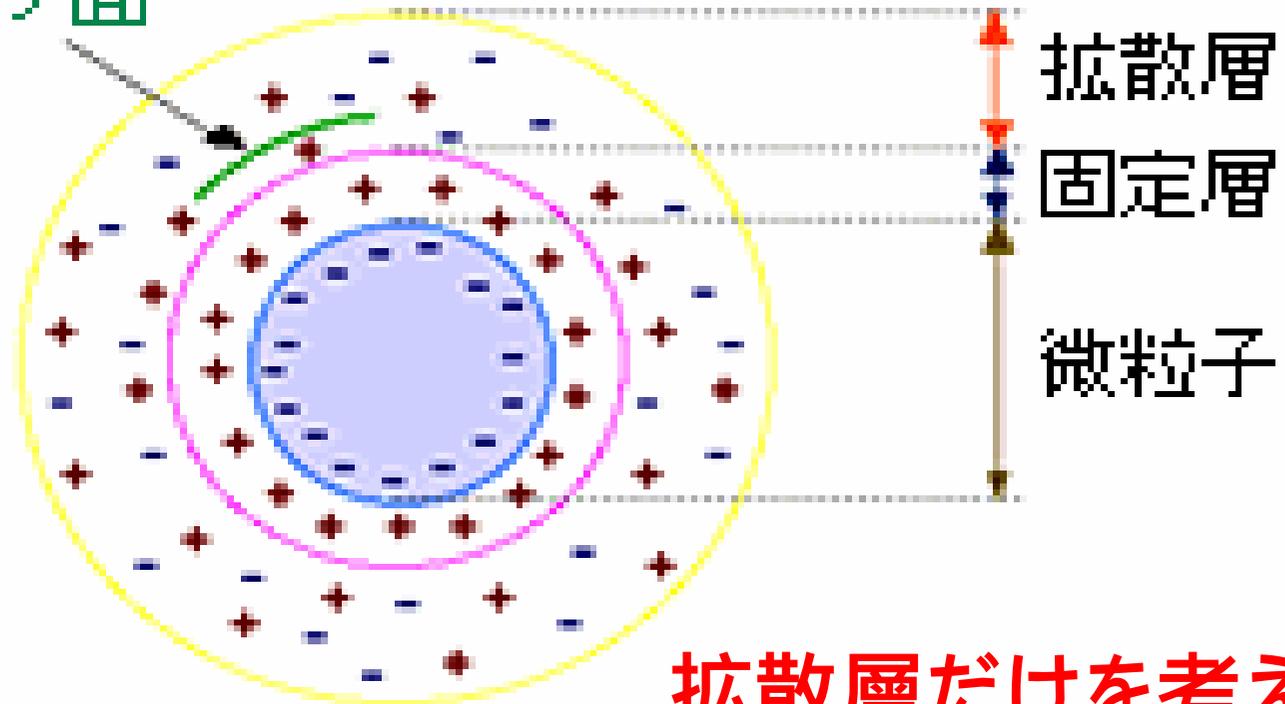
溶媒中  
(バルク)

0

距離

# 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

$n_0$ : 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

$\psi$ : 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、

$$\rho = ze(n_+ - n_-)$$

$$= nze \left\{ \exp\left(-\frac{ze\psi}{kT}\right) - \exp\left(\frac{ze\psi}{kT}\right) \right\}$$

$$= -2nze \sinh\left(\frac{ze\psi}{kT}\right) \quad (4)$$

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

25 水溶液では特に

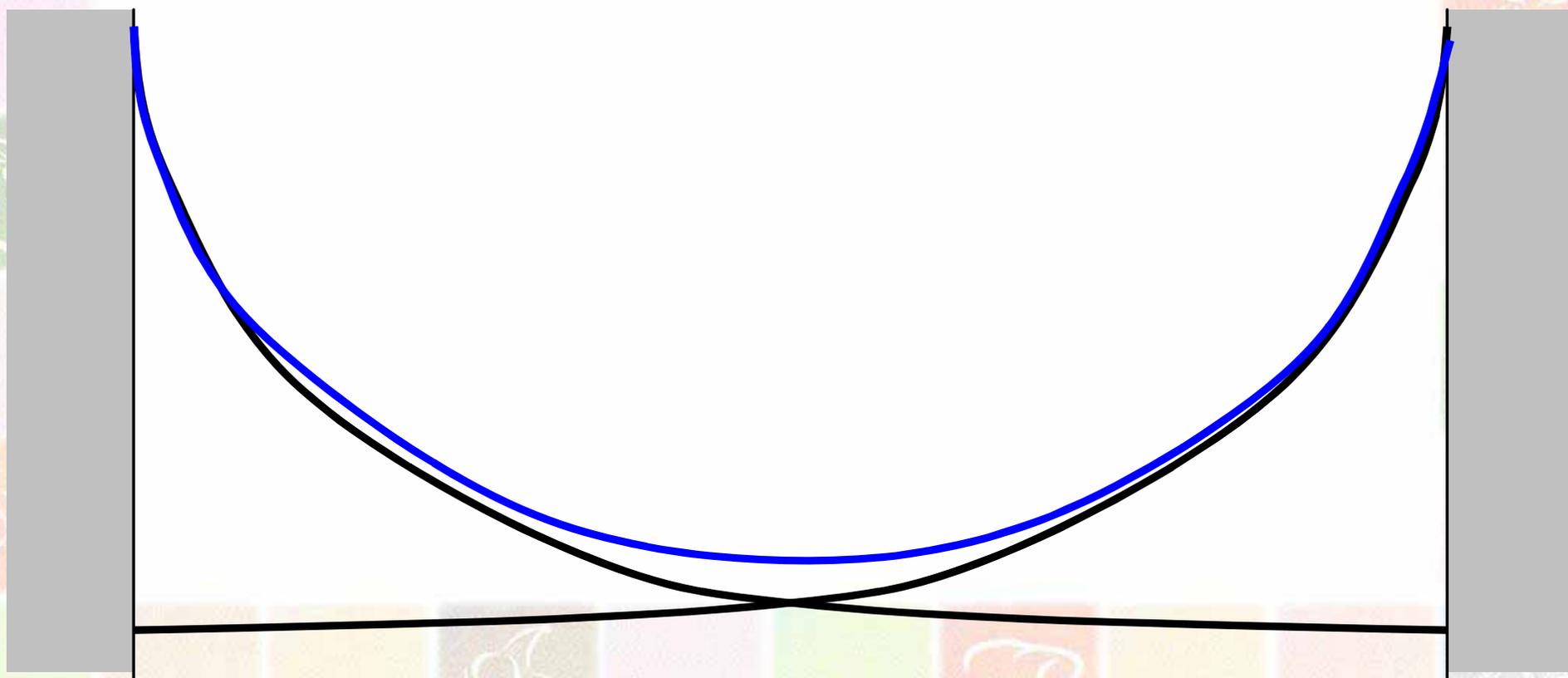
$$\kappa = 3.3 \times 10^9 z\sqrt{c} \quad (9)$$

(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）

$$P_E = -\frac{\epsilon_r \epsilon_0}{2} \left( \frac{d\psi}{dx} \right)^2$$

$$P_O = (n_+ + n_-)kT - 2nkT \quad (16)$$

$P_O$  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、

$ze\psi / 4kT \ll 1$  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、

$\psi < 20$  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)