

コロイド粒子の分散・凝集と界面電気現象

臼 井 進 之 助

東北大学選鉱製錬研究所 〒980 仙台市青葉区片平 2-1-1

(1990年8月24日 受理)

Dispersion and Coagulation of Colloid Particles
and Interfacial Electrical Phenomena

Shinnosuke USUI

Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University
2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai 980

(Received August 24, 1990)

金属酸化物コロイドの水相分散系は溶液の pH を変えると凝集したり分散したりする。安定なコロイド分散系へ電解質を加えていくとコロイド粒子は凝集するようになるが、電解質の種類によって凝集の起る濃度が違う。このような性質はコロイド粒子表面の帯びている電荷と密接な関係がある。同じ電荷を持った粒子が接近すると反発するが、これはクーロン反発力ではない。粒子を凝集させる原動力は一体何であろうか。超微粒子になると分散がむずかしくなるのは何故か。異なる種類の粒子間の凝集は同種粒子間の凝集とどのような違いがあるのか。このような問題を本解説ではとりあげている。コロイド粒子の分散や凝集は、自然現象、生体現象をはじめいろいろな産業分野に深い関係を持っている。実際の現場ではここで述べる問題とは別の観点からいろいろの問題の解決をはかる場合も多い。しかしコロイド粒子の安定性と界面電気との関係は、凝集現象の最も基本的な性質であり、有機溶媒や高分子溶液中での分散、凝集を取扱う場合でも頭に入れておく必要がある。また、コロイド粒子の凝集の問題は液体薄膜の安定性やぬれの問題とも深いかわりがある。

1. はじめに

水中に分散されたヘマタイト微粒子は中性 pH 付近では凝集を起して器底に沈積するが、HCl で pH を低くしたりあるいは NaOH で pH を高くすると分散するようになる。しかしあまり pH を下げ過ぎたり、あるいは上げ過ぎるとまた凝集を起してしまう。シリカの微粒子は蒸留水の中では良く分散しているが、NaCl のような電解質を加えていくと、ある濃度のところで凝集を起す。ここにあげた凝集や分散は、水の中で粒子が帯びている表面電荷と密接に関係している。表面の電荷はまた石炭膜や固体表面上の液体薄膜の安定性や破壊にも関係がある。ここではコロイド粒子の分散や凝集が、粒子表面の電氣的性質とどのように関係しているかについて述べてみたい。その前に電気二重層について簡単に触れて

おくことにする。

2. 電気二重層

水溶液と接する固体表面は、水中からのイオンの吸着あるいは表面の解離反応によって必ず表面電荷を帯びる。表面電荷と反対符号の水中のイオン（対イオン）は表面電荷に引きつけられるが、同時に対イオン自身の熱運動によってバルク溶液中へ拡散しようとする結果、固一液界面には拡散的な構造をもった拡散電気二重層が形成される。対イオンは Boltzmann 分布に従い表面に近いほど濃度が高い。Fig. 1 は表面が(+)に荷電している場合の拡散電気二重層と、対応する電位の分布を模式的に示したもので、 ψ_0 は表面の電位である。 ψ_0 は溶液中の電位決定イオンの活量 a によって式(1)のように与えられる。

* 現在 名誉教授

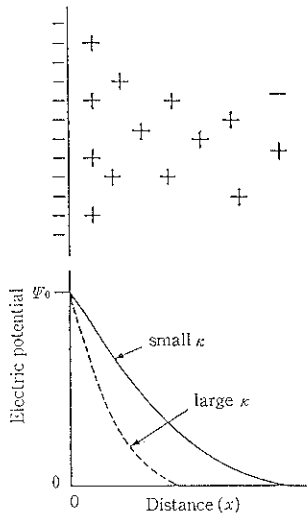


Fig. 1 拡散電気二重層の構造と電位分布の模式図 (Gouy-Chapman モデル)。

$$\Psi_0 = \frac{RT}{v'F} \ln \frac{a}{a_0} \quad (1)$$

$$= \frac{0.059}{v'} \log \frac{a}{a_0} \quad [\text{V}] \quad (2)$$

$$\Psi_0 = 0.059(pH_0 - pH) \quad [\text{V}] \quad (3)$$

ただし R は気体定数, T は絶対温度, F は Faraday 定数, v' は電位決定イオンの原子価, a_0 は Ψ_0 がゼロになる a である。25°C 水溶液の場合は式(2)となる。電位決定イオンは通常固体の結晶構成イオンで, 例えば AgI なら Ag^+ あるいは I^- である。酸化物や珪酸塩の場合は H^+ あるいは OH^- が電位決定イオンとなり Ψ_0 は式(3)で与えられる。pH₀ は Ψ_0 がゼロになる pH で酸化物によってそれぞれ決まっており, ヘマタイトは pH≒7, シリカは pH=2~3 である。粒子表面が荷電していることは, 懸濁粒子に直流電場をかけると粒子が表面電荷と反対符号の電極に向かって電気泳動することから確認できる。電気泳動易動度から求められるゼータ (ζ) 電位というのは, 粒子が液体中を運動するときの液体のすべり面における電位で, イオンの特異吸着がなければ Ψ_0 の目やすになる (後述の Fig. 8 参照)。Fig. 2 にヘマタイトとシリカ (石英) の ζ 電位と pH との関係を示した。ヘマタイトは酸性溶液中で (+) に, アルカリ性溶液中で (-) に荷電し, pH 7 付近で表面電荷がゼロになる。中性付近でヘマタイトが凝集したのはこのためである。

対イオンの雲の広がり方は式(4)で定義される Debye パラメーター κ によって表わされる。

$$\kappa = \left(\frac{8\pi n e^2 v^2}{\epsilon k T} \right)^{1/2} \quad (4)$$

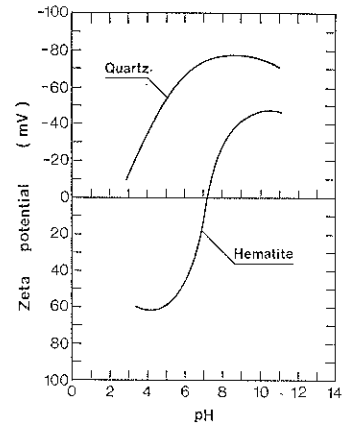


Fig. 2 ヘマタイトと石英のゼータ電位と pH との関係。

$$\kappa = 3.29 \times 10^8 v \sqrt{C} \quad [\text{m}^{-1}] \quad (5)$$

ただし n および v は単位体積中の対イオンの個数濃度および原子価, ϵ は溶液の誘電率, k は Boltzmann 定数である。25°C 水溶液では κ は式(5)で計算される。ただし対イオン濃度 C の単位は $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ である。 κ の逆数は電気二重層の厚さといわれる。 $v=1$ の場合, $C=0.001 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ で $1/\kappa=10 \text{ nm}$, $C=0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ で $1/\kappa=1 \text{ nm}$ となる。すなわち電解質濃度が高くなると (κ が大きくなると) 対イオンの雲が圧縮されることがわかる。そのときの電位分布は Fig. 1 の点線のようになる。

3. 粒子間相互作用

3.1 電気二重層の相互作用

上述したように水中の粒子は対イオンの雲でかこまれている。2つの粒子が接近して対イオンの雲が重なり合くと, 粒子間のイオン濃度が高くなるので浸透圧効果によって粒子は反発力を受ける。この反発力のポテンシャルエネルギー (V_P) は, 平板粒子の場合単位面積当たり式(6)で与えられる¹⁾。

$$V_P = \frac{64\pi n k T}{\kappa} \gamma^2 \exp(-2\kappa d) \quad (6)$$

25°C では式(7)で表わされる。

$$V_P = \frac{48.2 \times 10^{-3} \sqrt{C}}{v} \gamma^2 \exp(-2\kappa d) [\text{J} \cdot \text{m}^{-2}] \quad (7)$$

ただし

$$\gamma = \frac{\exp(z/2) - 1}{\exp(z/2) + 1}, \quad z = \frac{v e \Psi_0}{k T} \quad (8)$$

ここに $2d$ は粒子 (平板) 間距離である。 C の単位は $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ である。なお $v=1$ では $\Psi_0=25.6 \text{ mV}$ で $z=1$ になる。

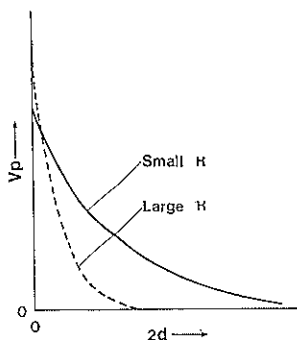
Fig. 3 V_P と $2d$ との関係。

Fig. 3 は V_P と $2d$ との関係を模式的に示したもので、 V_P は粒子の接近と共に指数関数的に上昇する。反発力 ($= -dV_P/d(2d)$) も同様指数関数的に強くなる。電解質濃度が低いと (κ が小) 遠くの方から反発力が発生する。電解質濃度が高くなると (κ が大) イオンの雲が圧縮されるため遠距離側の反発力は殆どなくなるが、粒子が接近してイオンの雲が重なるようになると反発力が急に強くなる。

3.2 粒子間の van der Waals 相互作用

粒子を凝集させる原動力は van der Waals 引力である。粒子間の van der Waals 力のポテンシャルエネルギー (V_{vw}) は平板粒子の場合、板の厚さに比較して板間距離 $2d$ の小さい範囲では式(9)で近似される。

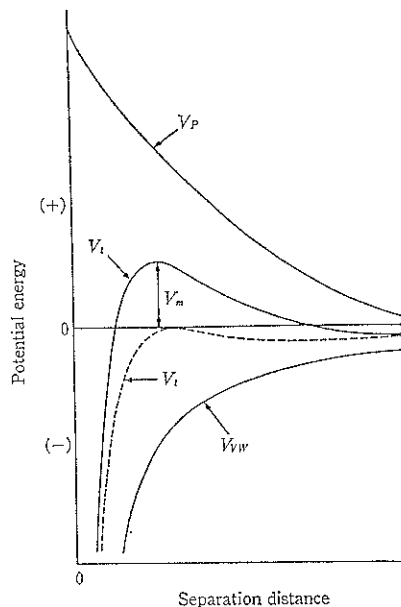
$$V_{vw} = -\frac{A}{48\pi d^2} \quad (9)$$

ただし A は巨視的物体間の van der Waals 力を決める Hamaker 定数で、物質によって異なるが大体 10^{-20} J 程度の値である。

3.3 粒子の分散、凝集

粒子が反発して分散するか引き合って凝集するかは、全ポテンシャルエネルギー $V_i (= V_P + V_{vw})$ によって論じられる。電解質濃度が低く、 ψ_0 の値が大きいと V_P が優勢で V_i にはエネルギーバリアー V_m が現われる (Fig. 4)。 V_m がコロイド粒子の熱運動エネルギー (kT) より十分大きければ、粒子はこのバリアーを越えることができず凝集は起らない。コロイド粒子の場合 V_m が大体 $30kT$ 以上あれば凝集しないと考えるとよからう。電解質濃度が高くなると V_P が近距離側へ押しつけられるため、どの粒子間距離においても V_{vw} の方が優勢となり粒子は凝集を起すようになる。粒子間距離の小さい範囲では V_P が大きくなるが、 V_{vw} はそれを上まわって強くなっている。ヘマタイトが HCl や NaOH を入れ過ぎると凝集したのはこのためである。

コロイド分散系へ電解質を加えていくと、ある濃度で

Fig. 4 V_P , V_{vw} および V_i と粒子間距離との関係。

コロイド粒子が凝集を起す。この電解質濃度を臨界凝集濃度という。臨界凝集濃度というのはポテンシャルエネルギー曲線でいうと V_m が丁度ゼロになったところと考え、(Fig. 4 点線)、その条件は $V_i=0$, $dV_i/dd=0$ で与えられ、式(6)および(9)を使って解くと 25°C における臨界凝集濃度 C_c ($\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$) として式(10)が得られる。

$$C_c = 8 \times 10^{-22} \frac{\gamma^4}{A^2 \psi_0^6} \quad (10)$$

γ を一定とすると (ψ_0 が大きいとこうなる) C_c は対イオン原子価 v の 6 乗に逆比例することになる。 $v=1, 2, 3$ に対して C_c は $1 : (1/2)^6 : (1/3)^6$ すなわち $100 : 1.6 : 0.13$ となる。対イオン原子価が大きくなると C_c が小さくなる事実は多くのコロイド系で認められており、 C_c の比率も大体において上述の比と合っている。この実験事実は Schulze-Hardy 則として知られていたが、上に述べた理論は Schulze-Hardy 則に理論的根拠を与えた点で注目を浴びた。この理論は Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek 理論 (DLVO 理論)^{1,2)} と呼ばれている。

球形粒子 (半径 a) 間の電気二重層の相互作用エネルギー $V_{P(s)}$ は ψ_0 がそれほど大きくなく、 $\kappa a \gg 1$ なる条件下では式(11)で与えられる (Fig. 5)。

$$V_{P(s)} = \frac{\epsilon a \psi_0^2}{2} \ln [1 + \exp(-\kappa H_0)] \quad (11)$$

粒子間の van der Waals エネルギー $V_{vw(s)}$ は $H_0 < a$

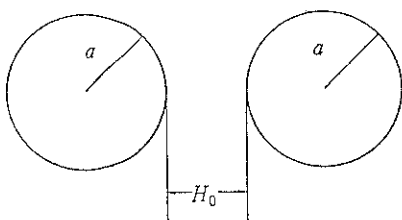


Fig. 5 球形粒子間の相互作用。

の範囲では式(12)で近似される。

$$V_{VW(s)} = -\frac{aA}{12H_0} \quad (12)$$

すなわち $V_{P(s)}$ も $V_{VW(s)}$ も a に比例している。したがって相互作用の全ポテンシャルエネルギー $V_{i(s)}$ は式(13)のように表わせる。

$$V_{i(s)} = aG(\Psi_0, \kappa, H_0, A) \quad (13)$$

$G(\Psi_0, \kappa, H_0, A)$ は a 以外の要素で決められる全ポテンシャルエネルギーを表わす。いまある条件下で $a=1 \mu\text{m}$ の粒子間の全相互作用エネルギーに $100kT$ のバリアー V_m があり、粒子の凝集は起らなかったと仮定しよう。他の条件は全く同じで粒子径 a だけが小さくなった場合を考えると、 $a=0.1 \mu\text{m}$ で $V_m=10kT$ 、 $a=0.01 \mu\text{m}$ では $V_m=1kT$ となり粒子は容易に凝集しうることになる。微粒子になるほど凝集し易く分散が困難になるのはこのためである。球形粒子の凝集や凝集の速度論については文献^{3,4)}を参照されたい。

4. ヘテロ凝集

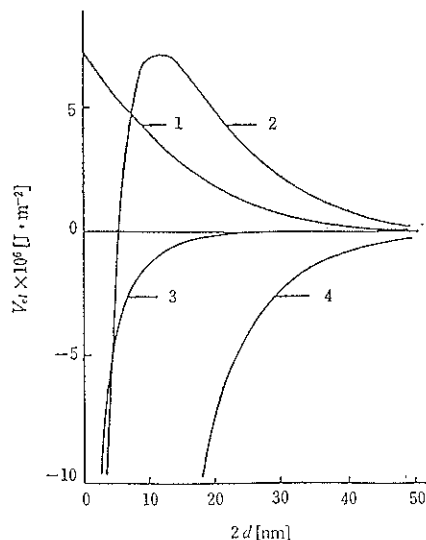
異なる粒子間の凝集をヘテロ凝集⁶⁾という。この場合も粒子の分散や凝集は電気二重層の相互作用と van der Waals 相互作用に支配されるが、同種粒子間の場合と異なる点が出てくる。

4.1 非対称電気二重層の相互作用

表面の電位がそれぞれ Ψ_{01} , Ψ_{02} である異種平板粒子 1 および 2 の電気二重層の相互作用エネルギー V_{e1} は単位面積あたり式(14)で近似される⁶⁾。

$$V_{e1} = \frac{\epsilon\kappa}{8\pi} \{ 2\Psi_{01}\Psi_{02} \operatorname{cosech} 2\kappa d + (\Psi_{01}^2 + \Psi_{02}^2)(1 - \coth 2\kappa d) \} \quad (14)$$

$\Psi_{01} = \Psi_{02}$ のとき式(14)は式(6)になる。 $C=0.001 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $v=1$ の場合 ($\kappa=1 \times 10^8 \text{ m}^{-1}$) Ψ_{01} , Ψ_{02} のいくつかの組み合わせに対して V_{e1} と粒子 (平板) 間距離 $2d$ との関係を Fig. 6 に示した。曲線 1 は $\Psi_{01} = \Psi_{02}$ の場合で V_{e1} は常に反発力である。 Ψ_{01} と Ψ_{02} が反対符号の場合 (曲線 4), 一方の Ψ_0 がゼロの場合 (曲線 3) 相互作用は引力となる。 Ψ_{01} と Ψ_{02} が同符号で値が異なる場合 (曲線 2) は遠距離側では反発力であるが、粒

Fig. 6 V_{e1} と $2d$ との関係。 $\kappa=1 \times 10^8 \text{ m}^{-1}$, $v=1$ 。

- (1) $\Psi_{01} = \Psi_{02} = 10 \text{ mV}$;
- (2) $\Psi_{01} = 10 \text{ mV}$, $\Psi_{02} = 30 \text{ mV}$;
- (3) $\Psi_{01} = 0 \text{ mV}$, $\Psi_{02} = 10 \text{ mV}$;
- (4) $\Psi_{01} = 10 \text{ mV}$, $\Psi_{02} = -30 \text{ mV}$ 。

子が近距離まで接近すると引力に変わる。 V_{e1} の最大値は低い方の表面電位だけで決まってしまう。表面の電位が同符号でありながら近距離領域で引力が発生するのは、表面電位の高い方の電気二重層の接近によって、表面電位の低い方の粒子の表面電荷の符号が反転するためである⁷⁾。

4.2 van der Waals 相互作用

異なる平板 1 と 2 が液体 3 の中に $2d$ なる距離をへたてて対向しているときの両板間の van der Waals エネルギーは式(9)で与えられる。ただし Hamaker 定数の内容に相異が出てくる。ヘテロ系の Hamaker 定数を $A_{12/3}$ と書くと、これは式(15)の内容を持っている。

$$A_{12/3} = A_{12} + A_{33} - (A_{13} + A_{23}) \quad (15)$$

ただし A_{12} , A_{33} , A_{13} , A_{23} は粒子 1 と 2, 液体 3 と 3, 粒子 1 と液体 3, 粒子 2 と液体 3 の間の真空中における Hamaker 定数である。ここで $A_{ij} = (A_i \times A_j)^{1/2}$ なる幾何平均則を適用すると $A_{12/3}$ として式(16)を得る。

$$A_{12/3} = (\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}})(\sqrt{A_{22}} - \sqrt{A_{33}}) \quad (16)$$

同種粒子すなわち $1=2$ の場合は

$$A_{11/3} = (\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}})^2 \quad (17)$$

となり Hamaker 定数は必ず正で、粒子間の van der Waals 相互作用は必ず引力になる。異種粒子の場合は、若し $A_{11} > A_{33} > A_{22}$ が成立すると $A_{12/3}$ は負となり、van der Waals 相互作用は反発力になる。Hamaker 定数が負の場合は、電解質濃度の低いところで凝集し、電

Table 1 水および種々の物質の真空中における Hamaker 定数 (文献 8 による)。

Substance	$A \times 10^{20} \text{ J}$
H ₂ O	4.38
AgI	15.8
CdS	15.3
MgO	10.6
Al ₂ O ₃	15.5
Fe ₂ O ₃	23.2
BaSO ₄	16.4
Cu	28.4

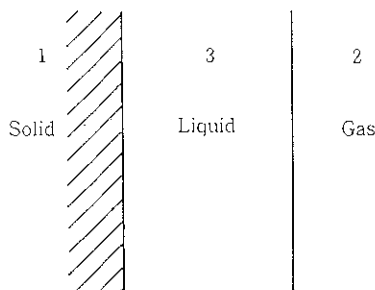


Fig. 7 固体(1)—液体(3)—気体(2) 3 相系。

解質濃度を高くするとかえって分散するということが起り得る。式(16)で2を気体(G)にすると Hamaker 定数 $A_{1G/3}$ は式(18)のようになる。

$$A_{1G/3} = -\sqrt{A_{33}}(\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}}) \quad (18)$$

したがって $A_{11} > A_{33}$ の関係にあると $A_{1G/3}$ は負となる。**Table 1** に種々の物質の A_{11} を A_{33} (3: 水) と共に示した。これをみると殆どの物質について $A_{11} > A_{33}$ であり、固体/水/気体系は負の Hamaker 定数になることがわかる。1 を固体粒子、2 を気泡とすると浮選における粒子と気泡の接着になり、固体、水、空気を **Fig. 7** のようにとらえれば固体に対する水のぬれの問題になる。1 と 2 を共に空気にすれば石鹼膜のような自由膜の安定性の問題になる。ヘテロ凝集の詳細に関しては文献⁹⁾ を参照されたい。

5. 吸着層の影響

今まで電気二重層のモデルとしては **Fig. 1** に示した Gouy-Chapman モデルについて説明してきた。より正しくは **Fig. 8** に示す Stern モデルに立脚すべきである。Stern モデルでは溶液側は Stern 面を境にして2つの層に分けられる。Stern 面は水和対イオンの最近接面で、この内側は Stern 層、外側が拡散層となる。電気二重層の相互作用を支配するのは ψ_0 ではなく拡散層の電

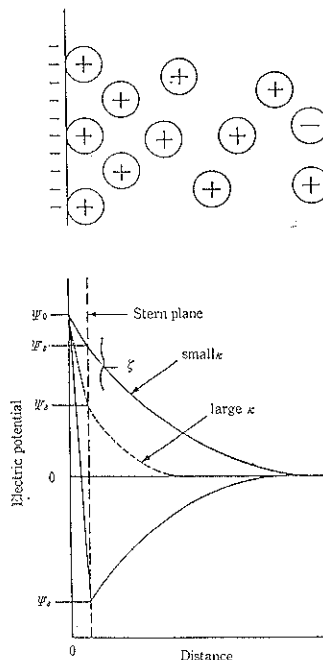


Fig. 8 Stern モデルによる電気二重層の構造と電位分布の模式図。

位すなわち Stern 面の電位 ψ_s である。界面動電現象で問題になるすべり面は Stern 面より若干外側に位置するが、通常の目的では $\psi_s \approx \psi_0$ として取扱われる。この意味で ψ_0 電位の測定は粒子の分散や凝集を検討する上で大変重要である。 ψ_0 電位の測定や界面電気現象全般に関しては文献^{10,11)} を参照されたい。 ψ_s は Stern 層におけるイオンの特異吸着に敏感で、対イオンが表面電荷を上まわって吸着すると ψ_s は ψ_0 と反対符号になる (**Fig. 8**)。 ψ_s は電解質濃度によっても変化し、 ψ_0 が同じでも電解質濃度を増すと (κ を大きくすると) ψ_s が低くなり (**Fig. 8**) 凝集を起しやすくなる。 ψ_s は粒子の接近に伴って変化するが $\kappa d \geq 1$ の範囲では余り問題にする必要はない¹²⁾。

吸着層は van der Waals 相互作用にも影響を与える。4.2 で固体/水/気体系は van der Waals 相互作用が反発力になることを述べたが、固体/水および気体/水界面に界面活性剤の吸着層があると、固体と気体が接近して介在水層の厚さが吸着層の厚さに近づくと van der Waals 相互作用は反発力から引力に変る¹³⁾。

6. その他

今まで述べてきた電気二重層の相互作用理論は一つ的前提に立っている。すなわち粒子表面の電位 ψ_0 が粒子の接近過程で変化しない (表面電位一定モデル) という

前提である。これは粒子の接近過程で電位決定反応の平衡が保証され、 ψ_0 が式(1)によって与えられることを前提としている。これに対し粒子の接近が非常に速く電位決定反応の平衡達成の余裕がないような場合、あるいは解離定数の非常に大きな解離基の解離によって表面電荷が与えられているような系では、粒子の接近過程で表面電荷が一定に保たれるというモデル(表面電荷一定モデル)の方が妥当になる。この場合には粒子の接近過程で表面の電位 ψ_0 が(したがって ψ_s も) 変化する。表面電荷一定モデルでは電気二重層の相互作用は表面電位一定モデルの場合より反発力が強くなる。ヘテロ凝集系では粒子が接近した場合、2つのモデルの間で電気二重層の相互作用に大きな違いがでてくる^{14,15)}。また相互作用力に関しては上の2つのモデルの中間に位置する surface regulation モデル¹⁶⁾も提出された。生体細胞の相互作用の場合は、粒子表面にイオン透過性膜が存在するので固体粒子表面より複雑となり Donnan 電位が重要な役割を演ずる^{17,18)}。

最近 Israelachvili^{19,20)} とその共同研究者らは、水中における雲母板間に作用する力と距離との関係を実測する実験装置を開拓し注目を浴びた。この研究により、界面活性剤の吸着によって疎水化された固体表面間には、10 nm あるいはそれ以上の距離から作用する van der Waals 力よりも強い疎水性相互作用力の存在が示されたり、また表面水和層による周期力が観測され、表面力に関する情報が豊かになりつつある。これらの表面力を探究していく過程で DLVO 理論は大きな役割を果たしている。

文 献

- 1) E. J. W. Verwey and J. Th. G. Overbeek: "Theory of the stability of Lyophobic Colloids" (Elsevier, Amsterdam, 1948).
- 2) B. V. Derjaguin and L. Landau: Acta Physicochim., URSS, 14, 633 (1941).
- 3) 北原文雄, 古沢邦夫: "分散・乳化系の化学" (工学図書, 1979).
- 4) 蓮精: "応用コロイド科学", 松浦良平, 近藤保編 (広川書店, 1969) p. 1.
- 5) B. V. Derjaguin: Discuss. Faraday Soc., [18], 85 (1954).
- 6) R. Hogg, T. W. Healy and D. W. Fuerstenau: Trans. Faraday Soc. 62, 1638 (1966).
- 7) 白井進之助: 表面 5, 638 (1967).
- 8) J. Visser: Adv. Colloid Interface Sci. 3, 331 (1972).
- 9) S. Usui: "Progress in Surface and Membrane Science", ed. by J. F. Danielli, M. D. Rosenberg and D. A. Cadenhead (Academic Press, New York, 1972) Vol. 5, p. 223.
- 10) 北原文雄, 渡辺昌編: "界面電気現象" (共立出版, 1972).
- 11) A. Kitahara and A. Watanabe: "Electrical Phenomena at Interfaces" (Marcel Dekker, New York, 1984).
- 12) S. Usui: J. Colloid Interface Sci. 97, 247 (1984).
- 13) S. Usui and E. Barouch: J. Colloid Interface Sci. 137, 281 (1990).
- 14) 白井進之助: 表面 12, 223 (1974).
- 15) 大島広行: 表面 12, 578 (1974).
- 16) T. W. Healy and L. R. White: Adv. Colloid Interface Sci. 9, 303 (1978).
- 17) 大島広行: 膜 (Membrane) 11, 209 (1986).
- 18) H. Ohshima and T. Kondo: J. Theor. Biol. 128, 187 (1987).
- 19) J. N. Israelachvili and R. M. Pashley: J. Colloid Interface Sci. 98, 600 (1984).
- 20) J. N. Israelachvili: "Intermolecular and Surface Forces" (Academic Press, London, 1985).

- 1) E. J. W. Verwey and J. Th. G. Overbeek: "Theory of the stability of Lyophobic Col-