

## 土壌と界面電気現象

### 3. 界面動電現象とその利用

小林幹佳<sup>1</sup>・杉本卓也<sup>2</sup>・山田健太<sup>2</sup>・パムチエンダック<sup>2</sup>・本荘雄太<sup>2</sup>

<sup>1</sup>筑波大学生命環境系・<sup>2</sup>筑波大学大学院生命環境科学研究科

キーワード 電気泳動, 流動電位, ゼータ電位, 凝集速度

#### 1. はじめに

「土が電荷を持つことはどのようにして知ることができたのだろうか.」, 「電荷の量や正負はどのような状況で変化するのだろうか.」. これらの疑問に答える際に鍵となるのが本稿で議論する界面動電現象である.

界面動電現象は, 電荷を持った固液界面近傍の流体運動, と緩やかに定義される (Delgado *et al.*, 2007). 界面動電現象の実験と解析を通して, 界面の帯電に関する情報を表わすゼータ電位 (あるいは界面動電位) を評価することができる. ゼータ電位は界面への物質の吸着やコロイド粒子の凝集分散と密接に関係しており, その評価は実用上重要である.

以下では, まず界面動電現象の発見の周辺と土との関係, その後の展開について述べる. 次に界面動電現象の理解を通して考え出された電気二重層の概要と表面電位・拡散層電位・ゼータ電位について整理する. 続いて代表的な界面動電現象である電気浸透, 電気泳動, 流動電位について, 基本理論とゼータ電位の関係, 実験の方法について解説する. さらに, コロイド粒子の凝集分散とゼータ電位の関係について述べる.

#### 2. 界面動電現象と土粒子の帯電の発見

今から遡ること約 200 年前の 1809 年に, ドイツ出身でロシアのモスクワ大学の教授であった Reuss (1809) は, 「Sur un nouvel effet de l'électricité galvanique」と題するフランス語で書かれた論文を発表した. この論文の中で彼は 2 つの実験結果を報告している. まず, 第 1 の実験では, U 字ガラス管の中に粉碎した粉末状の石英を詰めて

純水を満たし, 石英粉末を挟むように 2 本の白金線電極を U 字管に取り付け, すり合わせ付の細管で栓をした. そして電極を通して, 92 枚のルーブル銀貨と同数の亜鉛板で作成したボルタ電堆により電位差を与えた. その結果, 彼は, 水の電気分解に加えて, 負極側の細管の水位が上昇し, 正極側の水位が低下するという現象を見出した.

第 2 の実験では, 湿った粘土に 2 本のガラス管を立て, 良く洗った砂を管の底の粘土の上に敷いたのち, 管に水を入れ, それぞれの管に金線電極を挿し, 74 枚のルーブル銀貨と同数の亜鉛板からなるボルタ電堆により電気を流した. この実験により, 彼は正極側の粘土が上昇し水が泥のようになること, 負極側の水位が上昇して正極側の水位が低下することを発見した. 第 2 の実験の様子は図 1 のような実験で再現できる.

Reuss が発見した水や粘土の移動現象は, 現在, 電気浸透, 電気泳動と呼ばれるものである. 電気浸透は粘土や砂に外部電場をかけることで間隙水が移動する現象であり, 電気泳動は電場によって土粒子が水中を移動する現象である (図 2). Reuss の実験が界面動電現象研究の始まりであり, クーロン力に基づいて推察すれば粘土が負に帯電している事実の発見と言える.

なお, 1850 年には Thompson (1850) と Way (1850) によって, 今日ではイオン交換 (当時は塩基交換) と呼ばれる現象が報告されている. 現在, イオン交換は土粒子の帯電に起因するものと解釈され, イオン交換容量は土の電荷量を反映していると考えられている (松中, 2003). し



図 1 湿った粘土 (ベントナイト) にガラス管を立てて水を加え, 白金電極をさして 30V の電圧をかけた様子. 負極側で水位が上昇 (電気浸透) し, 正極側で粘土粒子が上昇 (電気泳動) した.

Motoyoshi KOBAYASHI, Takuya SUGIMOTO, Kenta YAMADA, Tien Duc PHAM and Yuta HONJO: Soil and related interfacial electric phenomena. 3. Electrokinetic phenomena and their applications

<sup>1</sup> 305-8572 つくば市天王台 1-1-1

<sup>2</sup> 305-8572 つくば市天王台 1-1-1

2013 年 10 月 31 日受付・2013 年 12 月 18 日受理

日本土壌肥科学雑誌 第 85 巻 第 3 号 p.251~258 (2014)

かし、Thompson と Way の論文には Reuss の実験に関する記述はない。界面動電現象の発見もイオン交換現象の発見も Arrhenius の電離説 (1884) よりも前のことである。両現象とも当時は相当に不思議な現象であったに違いない。

### 3. 電気二重層

Reuss の実験は多くの研究者たちにより追試された。その過程で電気浸透と電気泳動は土に限らず固液界面において普遍的に観察し得ることがわかってきた。また Quincke (1861) は、電気浸透とは逆に、圧力差によって毛細管や粒状多孔体内に流れを起こすことで電位差が発生することを明らかにした。これが流動電位の発見である (図2)。Quincke はさらに考察を進め、負に帯電した固体表面の外側の液体部分が正に帯電し、電気二重層ができるという概念に到達した。続いて Helmholtz (1879) は定量的な界面動電現象の理論式を導いた。その式には現在、界面動電ポテンシャルあるいはゼータ電位と呼ばれる電位が含まれている。

電気二重層のモデルは、その後 Gouy (1909) と Chapmann (1913) により拡散層の描像が導入され、Stern (1924) により吸着イオン層と拡散層の両方が考慮される形で発展してきた。電気二重層の構造を模式的に示すと図3のようになる。電気二重層理論の詳細については本講座の2を参照されたい。

界面動電現象では、帯電した界面と界面から離れた流体部分との速度差が問題となる。固体表面と流体との速度差が0になる位置をすべり面と言い、そこでの電位がゼータ電位と定義される。表面電位  $\Psi_0$  と表面電荷密度  $\sigma_0$ 、拡散層電位  $\Psi_d$  と Stern 層の電荷密度  $\sigma_s$ 、拡散層電荷密度  $\sigma_d$ 、ゼータ電位  $\zeta$  が定義される面がそれぞれどの程度ずれているのかはいまだ明確ではない。概略として図3のような位置関係にあると考えられる。

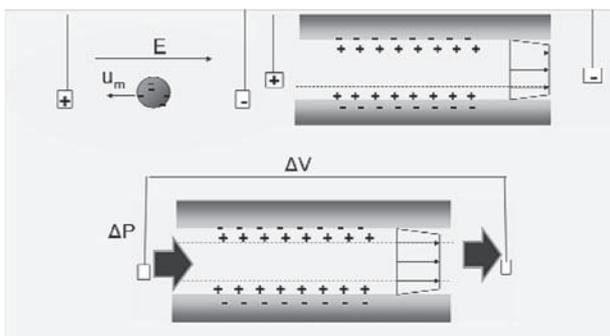


図2 電気泳動 (左上), 電気浸透 (右上), 流動電位 (下) の模式図

電気泳動では電場  $E$  により粒子が速度  $U_m$  で動いている。電気浸透では、電位差を与えることで帯電した流体が流れている。流動電位では、圧力差  $\Delta P$  により生ずる帯電した流体の流れによって電位差  $\Delta V$  が発生する。

### 4. 界面動電現象の基本

#### 1) 電気浸透

帯電した固液界面には電気二重層が形成され、界面近傍の溶液は単位体積当たりの電荷  $\rho_e$  (C/m<sup>3</sup>) を持つようになる。ここに外部から界面に沿う方向に電場  $E_e$  (N/C) をかけると、電荷を持った溶液部分に単位体積当たりの力  $\rho_e E_e$  が作用し、帯電した溶液部分は運動する。こうして引き起こされる流れが電気浸透流となる。一方、水の様に粘性を持つ流体では流れに抵抗する粘性力が作用し、溶液中の帯電した微小体積に作用する電場による力と粘性力は釣り合うようになる。この関係は、界面に沿って  $x$  軸を取り、界面から垂直方向に  $y$  軸を取ると、

$$\mu \frac{d^2 u}{dy^2} + \rho_e E_e = 0 \tag{1}$$

と書ける。ここで  $\mu$  は粘性係数 (Pa・s)、 $u$  は  $x$  方向の流速である。 $\rho_e$  と電位  $\Psi$  (V) の関係は  $\epsilon_r$  を比誘電率、 $\epsilon_0$  を真空の誘電率 ( $8.854 \times 10^{-12}$  F/m) として、次の Poisson 方程式

$$\frac{d^2 \Psi}{dy^2} = - \frac{\rho_e}{\epsilon_r \epsilon_0} \tag{2}$$

により与えられる。両式から

$$\mu \frac{d^2 u}{dy^2} = \epsilon_r \epsilon_0 E_e \frac{d^2 \Psi}{dy^2} \tag{3}$$

が得られる。式 (3) を積分して  $y \rightarrow \infty$  において  $du/dy \rightarrow 0$  かつ  $d\Psi/dy \rightarrow 0$  を考慮し、さらに積分して  $y \rightarrow \infty$  において  $u \rightarrow u_\infty$  かつ  $\Psi \rightarrow 0$  と考えると流速分布を与える式

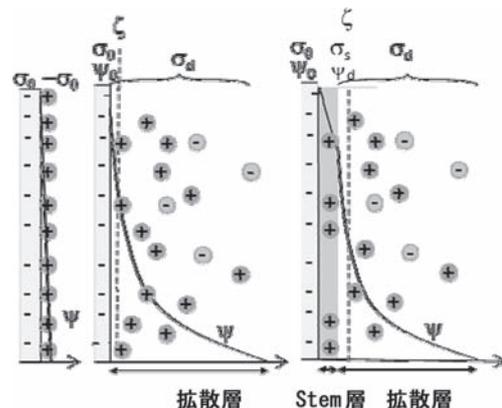


図3 電気二重層の模式図

左から Helmholtz, Gouy-Chapmann (GC), Stern のモデル。Helmholtz モデルはコンデンサーとしてモデル化され、表面近傍に表面電荷と絶対値が同じで符号が反対の電荷が存在すると考える。GC モデルではイオンが拡散的に分布していると考えられる。Stern モデルは Helmholtz モデルと GC モデルを組み合わせたモデルである。ゼータ電位  $\zeta$  はすべり面での電位であり、拡散層電位が定義される面よりも少し溶液側にずれた位置にあると考えられている (Kobayashi, 2008)。

$$u(y) = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 E_e \Psi(y)}{\mu} + u_\infty \quad (4)$$

が得られる。界面  $y = 0$  においては粘着条件により  $u(0) = 0$  と考えられ、この  $u = 0$  での電位  $\Psi$  をゼータ電位  $\zeta$  と置くと

$$u_\infty = -\frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 E_e \zeta}{\mu} \quad (5)$$

が得られる。この式は電気浸透をゼータ電位と結びつける式であり、Helmholtz-Smoluchowski (HS) 式と呼ばれる。電位は界面から離れるとすぐに低下するので、毛細管や土壌間隙における電気浸透流は一樣な流速  $u_\infty$  で流れると考えられる。溶液の電気伝導度を  $K$  (S/m) とすると、オームの法則により、電流密度  $i$  (A/m<sup>2</sup>) は  $i = KE_e$  で与えられるので、式 (5) は

$$u_\infty = -\frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 i \zeta}{\mu K} \quad (6)$$

と書ける。式 (6) の両辺に毛細管や土壌間隙の断面積をかけると、流量  $Q$  (m<sup>3</sup>/s) と電流  $I$  (A) について次式が得られる。

$$Q = -\frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 I \zeta}{\mu K} \quad (7)$$

式 (7) より、電気浸透流量  $Q$  と電流  $I$  を測定すれば  $\zeta$  の値を決めることができる。

電気浸透現象は、図 1 のような構成で実験をすることで比較的容易に観察できる。現在、電気浸透流の測定に基づいてゼータ電位をもとめる市販の装置はないようであり、研究者が独自に装置を組み立てて、例えば膜のゼータ電位の測定に使用している (例えば *Szymczyk et al.*, 1998)。原理的には粒子を詰めたカラムや膜を挟むように電位差を与えることで発生する電気浸透流量  $Q$  と電流  $I$  を測定することでゼータ電位を見積もることができる。実験においては圧力差による流れが生じないこと、電極が安定していること、が必要となる。

HS 式によれば、毛細管のゼータ電位は管径に依存しない。ところが実際に測定を行うとゼータ電位が管径に依存することがある。これは表面電気伝導の影響と解釈されている。表面伝導にはイオンが濃縮した拡散電気二重層とすべり面より内側での電流の寄与があるとされている (*Lyklema*, 2013)。両者を含めた表面電気伝導度を  $K_s$  (S) とすると毛細管の電流は

$$I = (\pi a^2 K + 2\pi a K_s) E_e \quad (8)$$

と書け、電気浸透流量は

$$Q = -\frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 I \zeta}{\mu(K + 2K_s/a)} = -\frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 I \zeta}{\mu K^*} \quad (9)$$

と修正される。 $K^*$  は毛細管あるいは粒子充填カラムの電気伝導度である。粒子を充填したカラムにおいても表面電気伝導の影響は無視できない場合がある (*Minor et al.*, 1998)。しかし、毛細管と比較してその理論的取り扱いが複雑となる。

## 2) 電気泳動

電荷  $q$  (C) を持った半径  $a$  の球粒子が溶液中に分散した系を考える。ここに外部から電場  $E_e$  をかけると電気的な力  $qE_e$  が作用して粒子は溶液中を動く。静止流体中で動く球粒子には流体から粘性による抵抗力が働く。電気力と流体による抵抗力が釣り合うことで粒子は一定の速度  $u_m$  で移動する。静止流体中を速度  $u_m$  で動く球粒子には流体から  $6\pi a \mu u_m$  の粘性抵抗力が作用する。したがって力の釣り合い  $qE_e = 6\pi a \mu u_m$  から

$$\mu_m = \frac{u_m}{E_e} = \frac{q}{6\pi a \mu} \quad (10)$$

が得られる。粒子の速度  $u_m$  を電場  $E_e$  で除した量を電気泳動移動度 (EPM)  $\mu_m$  (m<sup>2</sup>/V·s) という。  $\mu_m$  から粒子の電荷量を推定できることがわかる。球表面での電位であるゼータ電位  $\zeta$  は

$$\zeta = \frac{q}{4\pi \varepsilon_r \varepsilon_0 a} \quad (11)$$

で与えられるので、電気泳動移動度とゼータ電位の関係が

$$\mu_m = \frac{u}{E_e} = \frac{2}{3} \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 \zeta}{\mu} \quad (12)$$

と得られる。式 (12) は Huckel の式と呼ばれ、粒子半径  $a$  が小さく、講座 2. で議論した Debye 長  $\kappa^{-1}$  が厚い時に使用される。

粒径が大きく電気二重層が薄い ( $\kappa a$  が大きい) 時には、粒子の存在を平板と捉えることができる。簡単のため粒子とともに動く座標を考えると、電気泳動の問題を 4 の 1) で考察した電気浸透の問題と同様に扱うことができる。すなわち実際には粒子は速度  $u_m$  で動き、粒子から遠く離れたところでは流体の速度は 0 であるところを、粒子表面での流速を 0、遠く離れたところでの流速を  $-u_m$  として考える。式 (5) の結果を利用して次式が得られる。

$$\mu_m = \frac{u_m}{E_e} = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 \zeta}{\mu} \quad (13)$$

この式は電気泳動とゼータ電位を関係付ける HS 式である。

Huckel 式と HS 式とでは係数が異なる。この係数は  $\kappa a$  に依存し、Huckel 式と HS 式を結び付ける理論式が Henry (1931) により与えられている。

式 (12), (13) によれば, EPM とゼータ電位は比例する. しかし, O'Brien と White (1978) や Ohshima *et al.* (1983) の計算によれば, 塩濃度が低くゼータ電位が高くなると, 粒子周りの拡散電気二重層は変形し, 電気泳動が阻害される. これを緩和効果という. 緩和効果が生じると, EPM とゼータ電位は比例しなくなり, 両者の関係には極大が現れるようになる. このことは, ゼータ電位が高くなると, EPM からゼータ電位を評価することはできないことを意味する.

EPM の測定は浮遊懸濁しているコロイド粒子が対象となる. 通常はコロイド粒子が電解質溶液中に懸濁した分散系を密閉セル内に注入し, 電場を与えることで誘発される粒子の移動速度と印加した電場の強さから EPM を求める. 粒子の移動速度は, 顕微鏡を通した直接観察により, 一定距離を移動する際に要する時間を測定することで得られる. また, 現在はレーザードップラー法によって粒子の移動速度を測定する電気泳動光散乱法が普及しており, 近年の論文で報告されているデータのほとんどはこの方法によって得られている. 電気泳動光散乱法は測定が迅速であること, 顕微鏡では観察できない微小な粒子に対しても適用できることなどの利点がある. EPM を測定できる装置には市販のものが種々あり, 目的に応じて使い分けができる. 測定時に注意すべきことはセル壁面の存在により発生する電気浸透流の影響を評価することである. なお, 電気泳動法はすぐに沈降してしまう大きく密度の高い粒子に対しては適用が難しい.

図 4 に, 測定例として, 表面に -COOH 基を持つ直径 1.5 μm の球形ラテックス粒子の EPM をゼータ電位に対してプロットしたグラフを示す. ここでゼータ電位は次講で紹介する表面電荷の計算モデルによって得られたものであり, 表面からすべり面までの距離を 0.25 nm としている.

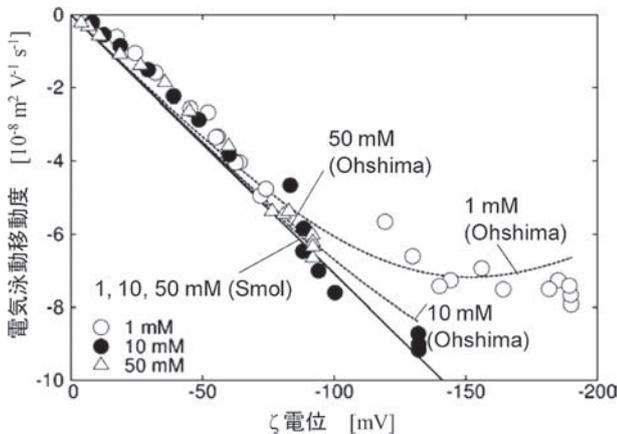


図 4 KCl 溶液中のカルボキシルラテックスの電気泳動移動度とゼータ電位の関係

記号は実験値 (Sugimoto *et al.*, 2014), 実線の直線 (Smol) は HS 式による計算値, 破線は緩和効果を考慮した Ohshima の式による計算値である. 塩濃度が高い場合には HS 式と Ohshima 式は同じであるが, 塩濃度が低下すると緩和効果により Ohshima 式は極値を示すようになる.

図中の記号は実験値, 破線は HS 式による計算値, 実線は緩和効果を考慮した Ohshima の理論式による計算値である. 塩濃度が低く, ゼータ電位が大きくなると HS 式と実験値の値がずれる. 対して Ohshima の式による理論値は, ゼータ電位の絶対値が高くなり, 緩和効果によって EPM の絶対値があまり変化しなくなる領域においても, 実験値と良好に一致していることがわかる.

3) 流動電位

毛細管や粒子を充填したカラムに圧力差によって流れを引き起こすと, 界面近傍の電荷を持った溶液が流れることで流動電位と呼ばれる電位差  $V_s$  が発生する. この現象を簡単に考えるため, 半径  $a$ , 長さ  $L$  の円管を考える. 管の中心を原点として半径方向の位置を  $r$  とすると, 圧力差  $\Delta P$  (Pa) によって引き起こされる管内の流速分布  $u(r)$  は Hagen-Poiseuille の流れにより

$$u(r) = \frac{\Delta P}{4\mu L} (a^2 - r^2) \tag{14}$$

で表わされる. この流れによって単位体積当たりの電荷  $\rho_e$  を持つ液体が流れることで流動電流  $I_{str}$  (A)

$$I_{str} = \int_0^a 2\pi u(r) r \rho_e(r) dr \tag{15}$$

が発生する. 電荷を持つ領域は  $\kappa^{-1}$  程度の壁のごく近傍に限られるので, そこでの流速を以下のように線形近似する.

$$u(r) \cong \frac{\Delta P a}{2\mu L} (a - r) = \frac{\Delta P a}{2\mu L} x \tag{16}$$

ここで,  $x$  は  $x = a - r$  であり, 管壁面からの距離である. 流動電流は以下のように近似される.

$$I_{str} = \int_0^a 2\pi u(r) r \rho_e(r) dr \cong -\frac{\pi a^2 \Delta P}{\mu L} \int_a^0 x \rho_e(x) dx \tag{17}$$

この式に Poisson 方程式を代入し, 壁での電位を  $\zeta$ , 管中心で電位が 0 なることを考慮して積分すると

$$I_{str} \cong \frac{\pi a^2 \Delta P \epsilon_r \epsilon_0}{\mu L} \int_a^0 x \frac{d^2 \Psi}{dx^2} dx = -\pi a^2 \frac{\Delta P}{L} \frac{\epsilon_r \epsilon_0 \zeta}{\mu} \tag{18}$$

が得られる. 流動電流  $I_{str}$  は, 電差位  $V_s$  によって発生する電流  $I_c$

$$I_c \cong \pi a^2 K \frac{V_s}{L} \tag{19}$$

によって打ち消されるため  $I_c + I_{str} = 0$  となる. よって流動電位とゼータ電位の関係が

$$\frac{V_s}{\Delta P} = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 \zeta}{\mu K} \tag{20}$$

のように得られる.

流動電位法は電気泳動では測定できない砂のような大き

な粒子のゼータ電位を評価する際に有効となる。実験ではまずカラム内に粒子を充填し間隙を溶液で満たす。カラムの両端に水位差や窒素ガスによって圧力差を与えて流れを発生させる。流れが発生している際のカラム前後の圧力差  $\Delta P$  と流動電位  $V_s$  を測定することで式 (20) からゼータ電位  $\zeta$  を求めることができる。

流動電位においても表面電気伝導の影響が無視できない場合には、電気浸透と同様に溶液の電気伝導度  $K$  に換えて

$$\frac{V_s}{\Delta P} = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 \zeta}{\mu K^*} \quad (21)$$

のようにカラムもしくは毛細管の電気伝導度  $K^*$  を用いる必要がある。

図5には、流動電位法によって測定された粒径が100~300 $\mu\text{m}$ 程度のアルミナビーズ、ジルコニアビーズ、豊浦標準砂のゼータ電位がpHに対してプロットされている。ゼータ電位は表面伝導の影響が無視できると仮定してHS式に基づいて計算された値である。なお、豊浦砂については表面伝導の影響が無視できることを確認している。図からいずれの酸化物、豊浦砂もpHに依存するゼータ電位を持っていることがわかる。この表面の帯電挙動は、アルミナやジルコニアでは  $XOH_2^{0.5+} \leftrightarrow XOH^{0.5+} + H^+$ 、豊浦砂では  $SiOH \leftrightarrow SiO^- + H^+$  のプロトンの解離反応が起き、pH依存の電荷が生じたためと考えられる。

流動電位の測定は熱処理や洗浄などの表面処理の影響を評価する際に利用できる (Pham *et al.*, 2013)。また、Kobayashi *et al.* (2009) はジルコニアビーズをモデル土壌と見なし、pH調整によるゼータ電位の変化が土壌中のコロイド輸送に与える影響を検討している。

## 5. 界面動電現象の測定結果とその利用

### 1) 電気泳動とコロイドの凝集分散

本講座の1.で紹介されたように、土壌コロイドの凝集分散は土壌中の移動現象と密接に関連している。コロイ

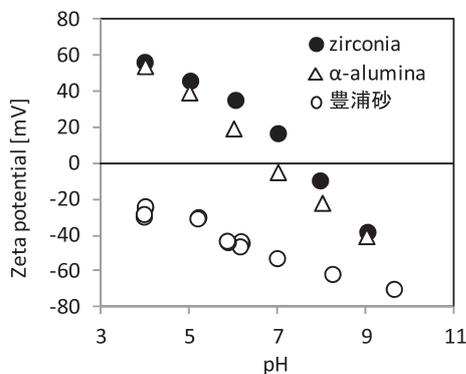


図5 流動電位法により測定されたジルコニア、アルミナ、豊浦標準砂のゼータ電位  
測定は1mMKCl (ジルコニア) または1mMNaCl (豊浦砂、アルミナ) 溶液中において実施された。

ドに塩を加えると分散状態から凝集状態に変化して不安定化することは、19世紀の中頃に行われた実験により明らかにされていた。より詳細で系統的な実験はSchulze (1882) や Hardy (1899) により行われ、対イオンの価数が高いほど低い塩濃度で凝集を引き起こすことが示された。凝集に最低限必要な塩濃度を臨界凝集濃度 (critical coagulation concentration 以下 CCC とする) という。CCC と対イオン価数  $z$  の関係は Schulze-Hardy 則として知られ、 $n=2\sim6$  として  $CCC \propto z^{-n}$  の関係で書ける。

Hardy はさらに、コロイド分散系に酸あるいはアルカリを加えることで EPM の正負が変化すること、電気泳動が生じない点—等電点が存在すること、等電点付近において粒子が凝集沈殿 (コロイドが不安定化) すること、酸あるいはアルカリを加えることで凝集に必要な塩濃度が変化することを見出した。これらの結果は凝集分散と粒子の帯電が関係していることを明確に示したものである。

Mattson (1927) は様々な土粒子の EPM を HCl, NaOH の添加量を変えながら測定した。その結果、 $SiO_2 / (Al_2O_3 + Fe_2O_3)$  の値が大きい土では HCl や NaOH を添加しても EPM がほぼ変わらないのに対し、 $SiO_2 / (Al_2O_3 + Fe_2O_3)$  が小さいと酸の添加により EPM は正になりアルカリの添加により負になること—変異電荷の存在を明らかにした。また、Mattson (1926) は負に帯電した土粒子の懸濁液に正に帯電した色素のメチレンブルー (MB) を添加すると MB の吸着により粒子の電荷が中和されて等電点に達し、さらに MB を加えることで EPM が正に反転することを示した。加えて、等電点付近でコロイドが凝集すること、等電点に達するのに必要な MB 添加量と塩基交換量に相関があることも示された。これらの例は電気泳動の測定がイオン性物質の土粒子への吸着や土壌コロイドの凝集分散を判断する上で有効なツールとなることを示している。

20世紀の前半までに実験的に得られた知見は現在でも確認することができる。図6には5種類の土壌コロイドと粘土鉱物のゼータ電位がpHに対してプロットされている。なおここでは、不定形な土壌コロイドに対する緩和効果を考慮した EPM の理論式がないため、ゼータ電位は EPM から HS 式により算出している。図から土壌の種類によりゼータ電位の正負を含めた pH 依存性や等電点が異なることがわかる。図7に対応する凝集分散挙動の例として、鳥取マサ土の凝集沈降特性の pH, 塩濃度, 対イオンの価数への依存性のデータを示す。図の実験データは、溶液条件を系統的に変化させた懸濁液をしばらく静置した後、コロイドが凝集沈降するのか濁ったままなのかを観察した後、上澄みの透過率を測定することで得られた。図の縦軸が上澄みの透過率であり、100%に近いほど透明な純水に近く、凝集沈殿が起きていることを表わす。図6, 7より、ゼータ電位の絶対値が低下すると凝集すること、塩濃度を高くすると凝集すること、 $Na^+$  よりも価数の高い  $Ca^{2+}$  を添加した場合の方が低い塩濃度で pH に関係なく

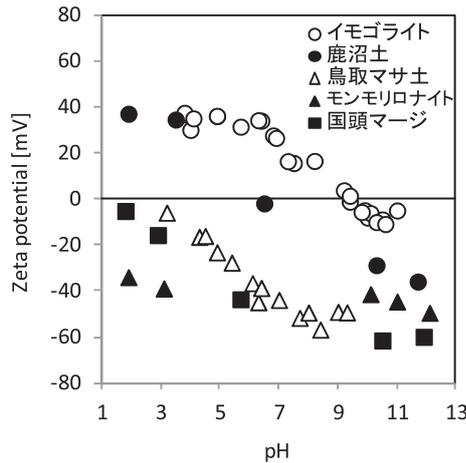


図6 電気泳動法により得られた土壌コロイドのゼータ電位測定は1 mM NaCl (鳥取マサ土, イモゴライト) または4 mM NaCl (鹿沼土, 国頭マージ, モンモロロナイト) 溶液中において実施された。

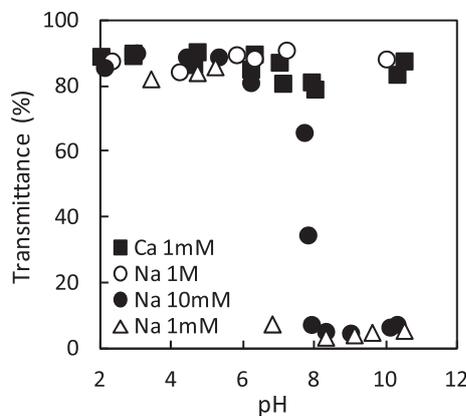


図7 鳥取マサ土懸濁液の凝集沈降透過率が100%に近いほど凝集沈降している。

凝集を引き起こすこと、ゼータ電位の絶対値が高いほど凝集に要する塩濃度が高くなることがわかる。このような凝集挙動は他の土壌や粘土においても確認されているが、等電点から離れたpHでも凝集するイモゴライトなど例外的な挙動を示すものもある (Kobayashi *et al.*, 2013)。本講座の2.で解説されたDLVO理論は、上でまとめたそれ以前に実験により知られていた凝集現象の特徴をうまく説明できたため、その正しさが認められた。

図7のデータを得る実験のように、溶液条件を系統的に変化させて懸濁液をしばらく静置した後に凝集分散を判定し、同条件で測定したゼータ電位を対応させる方法は古典的ではある。しかし、水処理などにおける凝集剤の添加量の決定や凝集機構が電荷中和により起きているのか否かを判断するための基本的情報を得る上では極めて有効である (Kobayashi *et al.*, 2013)。ただし凝集分散を判定する際、この方法に残る曖昧さは否定できない。CCCの明確な決定やDLVO理論の定量的評価には凝集速度の評価が必要となる。

## 2) コロイドの凝集速度とゼータ電位

コロイドの凝集速度に関する実験的研究はZsigmondy

(1917)により開始された。彼は凝集によって金コロイドの色が変化することに着目し、色の変化に要する時間を凝集速度の目安として測定した。その結果、凝集速度は塩濃度の増加とともに増加し、やがて一定の最大値に達することを示した。この結果から、凝集速度が最大になる急速凝集領域、凝集速度が塩濃度に依存する緩速凝集領域が明確になり、急速凝集を実現するために必要な最小の塩濃度としてCCCを定義できるようになった。また、CCCとは対照的に、最大の凝集速度は対イオンの価数によらないことを示した。このことは対イオンの存在により反発力が効果的に弱まるのであって、反発力が無くなった場合には最大の凝集速度が衝突速度と溶液条件に依存しない引力によって決まることを示唆している。

凝集速度の理論は、Smoluchowski (1917)によって衝突速度の面から取り扱われた。さらにFuchs(1934)は、Smoluchowskiが導いたブラウン運動による衝突速度に加えて、粒子間力による粒子輸送の効果を取り入れた速度理論を導いた。Hamaker (1936)はコロイドの粒子間力が電気二重層の重なりによる反発力とvan der Waals引力とに依存することを提案した。より詳細な粒子間相互作用の理論が、DerjaguinとLandau (1941)、VerweyとOverbeek (1948)によって与えられた。この理論が、彼らの頭文字をとってDLVO理論と呼ばれているものである。上述のようにDLVO理論はそれ以前の実験結果をほぼすべて説明することができた。また、DLVO理論による粒子間の相互作用ポテンシャルエネルギーを採用することで凝集速度を具体的に計算することができるようになった。

以上のように発展してきた凝集速度理論に基づいて、半径 $a$ の単分散球粒子の凝集初期段階を考える。凝集によって形成される2個の粒子からなる2次粒子の濃度の時間変化 $dn_2/dt$ は次のように書ける (Behrens *et al.*, 2000)。

$$\frac{dn_2}{dt} = \frac{1}{2} k_{11} n_0^2 \quad (22)$$

$$k_{11} = \left\{ 2a \int_0^{\infty} \frac{B(h)}{(2a+h)^2} \exp \left[ \frac{V(h)}{k_B T} \right] dh \right\}^{-1} \frac{8k_B T}{3\mu} \quad (23)$$

$$B(h) = \frac{6(h/a)^2 + 13(h/a) + 2}{6(h/a)^2 + 4(h/a)} \quad (24)$$

ここで $k_{11}$ は凝集速度定数 ( $m^3/s$ )、 $n_0$ は初期粒子数濃度 ( $個/m^3$ )、 $k_B$ はボルツマン定数 ( $1.38 \times 10^{-23} J/K$ )、 $T$ は絶対温度 (K)、 $\mu$ は粘性係数、 $B(h)$ は粒子間の流体力学的相互作用を表す関数、 $h$ は表面間距離、 $V(h)$ はDLVO理論による粒子間の物理化学的な相互作用ポテンシャルエネルギー (J) である。 $V(h)$ の計算に必要な表面電位は直接測定できないため、妥当性には疑問も呈されているが、ゼータ電位が代わりに使用されることが多い (Lyklema, 2013)。

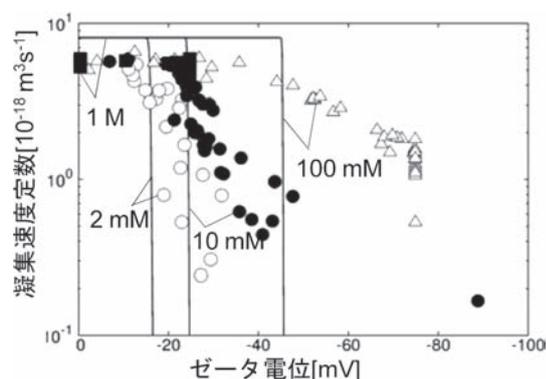


図8 KCl溶液中でのカルボキシルラテックスの凝集速度定数とゼータ電位の関係

記号と実線はそれぞれ実験値 (Sugimoto *et al.*, 2014) と計算値である。2 mM, 10 mM, 100 mM, 1 M は KCl 濃度を示す。ゼータ電位の絶対値の増加とともに凝集速度定数は小さくなる。

単分散で球形のモデルコロイド粒子の  $k_{11}$  の実験値は凝集に伴う懸濁液の濁度の変化速度から求めることができる (Kobayashi and Ishibashi, 2011)。図8に、種々の pH, KCl 濃度で得られたカルボキシルラテックス粒子の凝集速度定数を対応するゼータ電位 (図4参照) に対してプロットしたデータを示す。図中の記号は実験値であり、線は式 (23) による計算値である。実験でも理論でも、ゼータ電位の増加によって凝集速度が低下すること、イオン濃度の増加やゼータ電位が 0 に近づくことで凝集速度が最大となる急速凝集領域に達することが確認できる。また、急速域と緩速域の境界にある限界ゼータ電位が理論と実験とで近く、急速凝集速度の理論値と実験値はオーダーとしては一致している。これらのことから、計算値は実験結果を良好に表現していると判断できる。このように DLVO 理論はコロイドの凝集挙動を説明し大きな成功を収めた。その一方、図8からも明らかのように緩速凝集領域の速度定数における理論値と実験値には大きな隔たりがある。この緩速域における定量的な不一致は古くから知られていた。近年、部分的には緩速域における定量的な一致が確認されたものの、全ての領域においてではなく、理想的なモデル系についてさえ未解決の問題が残されている (Behrens *et al.*, 2000)。また、腐植などの有機物が存在する場合、DLVO 理論とは定性的に異なる凝集挙動を示すようになる (Abe *et al.*, 2011)。そのような系については界面動電現象の測定と DLVO 理論による解析を基準としつつ、そこからの差異を議論していくことが必要であろう。

## 6. おわりに

界面動電現象とコロイドの凝集分散について、その基本と有効性についてまとめた。現在のところ、土壌粒子の界面動電現象や凝集分散挙動を定量的に議論できる理論の発展は十分とは言えず、今後の進展が求められる。

なお、引用文献をすべて記載することはしなかった。歴史的な発展については Wall (2010), Vincent (2012),

Lyklema (2013) を、理論式の導出には Delgado と Arroyo (2002), 近藤ら (1992) を参照されたい。

謝辞：本講座で示した一部のデータは鳥取大学乾燥地研究センター共同研究経費, JSPS 科研費 (23688027) を使用して取得した。記して謝意を表す。

## 文 献

- Abe, T., Kobayashi, S., and Kobayashi, M. 2011. Aggregation of colloidal silica particles in the presence of fulvic acid, humic acid, or alginate: Effects of ionic composition. *Coll. Surf. A*, **379**, 21-26.
- Behrens, S. H., Christl, D. I., Emmerzael, R., Schurtenberger, P., and Borkovec, M. 2000. Charging and Aggregation Properties of Carboxyl Latex Particles: Experiments versus DLVO Theory. *Langmuir*, **16**, 2566-2575.
- Delgado, A. V., González-Caballero, F., Hunter, R. J., and Koopal, L. K. 2007. Measurement and interpretation of electrokinetic phenomena. *J. Coll. Interf. Sci.*, **309**, 194-224.
- Delgado, A. V., and Arroyo, F. J. 2002. Electrokinetic phenomena and their experimental determination: an overview. In A. V. Delgado (ed.) *Interfacial electrokinetics and electrophoresis*, pp. 1-54. Marcel Dekker, New York.
- Kobayashi, M., Nanaumi, H., and Muto, Y. 2009. Initial deposition rate of latex particles in the packed bed of zirconia beads. *Coll. Surf. A*, **347**, 2-7.
- Kobayashi, M. 2008. Electrophoretic mobility of latex spheres in the presence of divalent ions: experiments and modeling. *Colloid and Polymer Science*, **286**, 935-940.
- Kobayashi, M., and Ishibashi, D. 2011. Absolute rate of turbulent coagulation from turbidity measurement. *Coll. Poly. Sci.*, **289**, 831-836.
- Kobayashi, M., Nitani, M., Satta, N., and Adachi, Y. 2013. Coagulation and charging of latex particles in the presence of imogolite. *Coll. Surf. A*, **435**, 139-146.
- Lyklema, J. 2013. Joint development of insight into colloid stability and surface conduction. *Coll. Surf. A*, **430**, in press.
- Mattson, S. 1926. The Relation between the Electrokinetic Behavior and the Base Exchange Capacity of Soil Colloids. *J. Am. Soc. Agron.*, **18**, 458-470.
- Mattson, S. 1927. Anionic and cationic adsorption by soil colloidal materials of varying  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3$  ratio. *Trans. 1st World Congress of Soil Science*, 199-211.
- Minor, M., van der Linde, A. J., and Lyklema, J. 1998. Streaming Potentials and Conductivities of Latex Plugs in Indifferent Electrolytes. *J. Coll. Interf. Sci.*, **203**, 177-188.
- O'Brien, R. W., and White, L. R. 1978. Electrophoretic mobility of a spherical colloidal particle. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **74**, 1607-1626.
- Ohshima, H., Healy, T. W., and White, L. R. 1983. Approximate analytic expressions for the electrophoretic mobility of spherical colloidal particles and the conductivity of their dilute suspensions. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **79**, 1613-1628.
- Pham, T. D., Kobayashi, M., and Adachi, Y. 2013. Interfacial characterization of  $\alpha$ -alumina with small surface area by streaming potential and chromatography. *Coll. Surf. A*, **436**, 148-157.
- Reuss, F. F. 1809. Sur un Nouvel Effet de l'electricite

- Galvanique. *Mem. Soc. Imp. Natur. Moscou*, **2**, 327-337.
- Sugimoto, T., Kobayashi, M., and Adachi, Y. 2014. The effect of double layer repulsion on the rate of turbulent and Brownian aggregation: experimental consideration. *Coll. Surf. A*, **443**, 418-424.
- Szymczyk, A., Fievet, P., Mullet, M., and Pagetti, J. C. 1998. Comparison of two electrokinetic methods - electroosmosis and streaming potential - to determine the zeta-potential of plane ceramic membranes. *J. Membrane Sci.*, **143**, 189-195.
- Thompson, H. S. 1850. On the absorbent power of soils. *J. Royal Agr. Soc. England*, **11**, 68-74.
- Vincent, B. 2012. Early (pre-DLVO) studies of particle aggregation. *Adv. Coll. Interf. Sci.*, **170**, 56-67.
- Wall, S. 2010. The history of electrokinetic phenomena. *Curr. Opin. Coll. Interf. Sci.*, **15**, 119-124.
- Way, J. T. 1850. On the power of soils to absorb manure. *J. Royal Agr. Soc. England*, **11**, 313-379.
- 松中照夫 2003. 土壌学の基礎, 農文協, 東京.
- 近藤 保・村松延弘・大島広行・牧野公子 1992. 生物物理化学, 三共出版, 東京.
-