

水中に懸濁した微粒子の凝集分散：基礎理論とその適用性

小林 幹佳

1. はじめに

水中に浮遊懸濁している大きさが数 nm から数 μm の範囲にあるコロイド粒子は、周りの環境条件に応じて互いに凝集してフロックと呼ばれる凝集体を形成したり、反発しあって個々の粒子として存在したりする。前者の状態を凝集状態といい、後者を分散状態という。分散状態はコロイドが安定状態にあることに相当する。コロイドの分散凝集状態を制御することは実用上、重要である。水処理などの固液分離における凝集操作では、濁りの成分である粘土や有機物といった微細なコロイド粒子を互いに凝集させて大きなフロックを形成させることにより、沈降による分離が促進される¹⁾。一方、塗料などではいかにして顔料粒子を分散状態にすることが重要となる²⁾。

水中のコロイド粒子の凝集分散を議論する上では、粒子が持つ荷電に起因する静電的反発力を適切に評価する必要がある。高分子（電解質）を添加した場合には、静電効果に加えて、立体安定効果や架橋凝集も大きな役割を果たす^{3, 4)}。実際の工業プロセスでは多くの技術的ノウハウが蓄積されているが、コロイド粒子の凝集分散メカニズムや動的プロセスについてはまだ不明な点も残されている。水溶性高分子が関与する

凝集のダイナミクスについては足立による総説⁵⁾がある。本稿では単純な塩添加が水溶液中に分散した帯電コロイド粒子の凝集分散に及ぼす効果を考察する上での基本となる DLVO 理論⁶⁾と関連する事項について解説し、それらの代表的な球状モデル粒子であるラテックスとシリカへの適用性について議論する。

2. 凝集過程の表現

水中のコロイド粒子はブラウン運動による拡散や流れにより絶えず運動している。運動の結果、粒子間に相対的な速度差が生じると粒子同士は衝突する (Fig. 1)。衝突の際に、粒子間に作用する引力が十分に大きければ、粒子同士は凝集する。この過程が順次繰り返されることにより、多数のコロイド粒子からなる様々な大きさのフロックが形成される。凝集過程は凝集

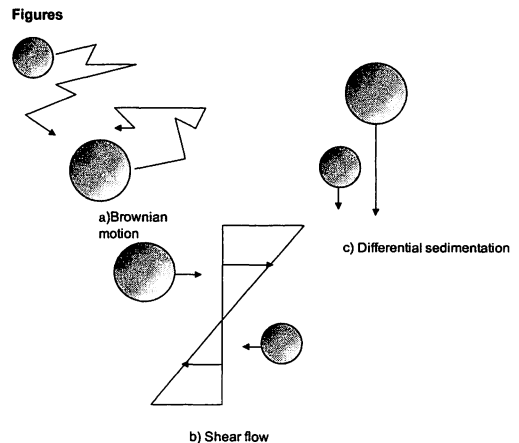


Fig. 1 粒子の衝突様式の模式図。

2010年9月13日受付
KOBAYASHI Motoyoshi
岩手大学 農学部
(〒020-8550 岩手県盛岡市上田 3-18-8)
TEL 019-621-6190

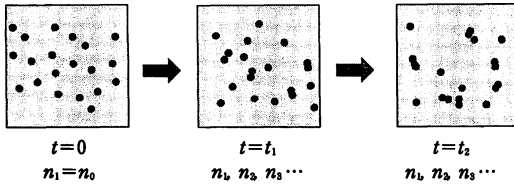


Fig. 2 凝集に伴う粒子の数と大きさの変化の様子を表した模式図。

にともなうフロック径の分布の経時変化と捉えることができる (Fig. 2)。スモルコフスキー⁶⁾は、凝集が大きさの均一なコロイド粒子からなるフロック間の2体衝突によって進行すると考え、凝集過程を式(1)のように表現した。

$$\frac{dn_k}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{i+j=k}^{i=k-1} k_{ij} n_i n_j - n_k \sum_{j=1}^{\infty} k_{kj} n_j \quad (1)$$

ここで n_k はある時刻 t における k 個の粒子からなる k 次フロックの数濃度、 k_{ij} は i 次フロックと j 次フロックの凝集速度定数である。式(1)の右辺第一項は凝集による k 次フロックの形成を、第二項は凝集による k 次フロックの消滅を意味している。式(1)中の凝集速度定数 k_{ij} は粒子間の衝突様式と物理化学的相互作用によって決まる。なお式(1)では、一旦、形成されたフロックは決して壊れないことが想定されている。

凝集速度定数 k_{ij} を適切に評価し、すべての $k(=1, 2, 3, \dots)$ について式(1)を解くことにより、任意の時刻におけるフロックの大きさの分布を求めることができる。しかしながら実際には、以下の2つの理由のため、この実施は困難となっている。1つは現実的なフロックは多数の1次粒子から構成されており、これを式(1)で表現するには膨大な数の式を解く必要がある点である。もう1つの困難な点は、現在のところ、物理化学ならびに流体力学的な相互作用を厳密に考慮した凝集速度定数は、剛体球間の凝集に対してのみしか得られていない点である。実際の固体粒子の凝集の結果として形成されるフロックは空隙を持つかさばった構造をしており、フロック構造はフラクタル次元を用いて表現される⁹⁾。フロック間の衝突過程や相互作用

については直観的に得られた式やフィッティング関数による取り扱いがなされているが、不明瞭な点も多く残されている。フロック間の凝集過程を明らかにすることは実用的にも学術的にも非常に重要な課題であり、今後さらなる研究を必要とする。以下では、フロック間の凝集は考えず、厳密な理論に基づいた解析が可能な凝集の初期段階を扱う。

大きさの揃った粒子からなる分散系における凝集の初期段階においては、存在する粒子のほとんどは1次粒子と2次粒子であると考えることができる。この場合には、1次粒子と2次粒子の濃度変化のみを考慮すれば良く、扱う式は以下の2つになる⁷⁾。

$$\frac{dn_1}{dt} = -k_{11} n_1^2 \quad (2)$$

$$\frac{dn_2}{dt} = \frac{1}{2} k_{11} n_1^2 \quad (3)$$

ここで n_0 は初期粒子数濃度、 k_{11} は1次粒子間の凝集速度定数である。あるいは初期段階では、速度定数 k_{ij} をすべて k_{11} で近似できると仮定し、すべての次数 $k(=1, 2, 3, \dots, \infty)$ について式(1)を足し合わせることにより、全粒子濃度 $N(t) = n_1 + n_2 + n_3 + \dots$ の経時変化が次のように書ける⁸⁾。

$$\frac{dN(t)}{dt} = -\frac{1}{2} k_{11} N(t)^2 \quad (4)$$

基礎的研究では、式(2)と(3)あるいは式(4)による解析から k_{11} の妥当性を検討する事例が多い。

3. ブラウン運動による凝集速度定数と粒子間相互作用

コロイド分散系全体が静止していても、粒子同士はブラウン運動により衝突する。スモルコフスキー⁶⁾は、ブラウン運動による粒子の拡散フラックスを計算することにより、最も基本となる凝集速度定数を導いた。ブラウン運動による拡散に加えて、粒子間相互作用のポテンシャルエネルギー勾配に起因する力によっても粒子は運動する。さらには粒子同士が凝集する寸前

まで近付きあうと、凝集を阻害する流体力学的相互作用が発生する。これらをすべて考慮した場合、半径 R の同種の固体粒子間の凝集速度定数は次のように書ける⁹⁾。

$$k_{11} = \left\{ 2R \int_0^{\infty} \frac{B(h)}{(2R+h)^2} \exp \left[\frac{V(h)}{k_B T} \right] dh \right\}^{-1} \frac{8k_B T}{3\mu} \quad (5)$$

ここで k_B はボルツマン定数、 T は絶対温度、 μ 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、 $V(h)$ は粒子間の物理化学的な相互作用ポテンシャル、 h は粒子表面間距離である。流体力学的相互作用を表す関数 $B(h)$ は近似式により

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

と書ける。

通常、コロイド粒子の表面は帯電しており、溶液中の対イオンを引きつけて拡散電気二重層を形成する。同種のコロイド粒子同士が近付きあい、拡散電気二重層が重なりあうと、反発的な電気二重層 (EDL) 力が発生する。一方、粒子間には普遍的に van der Waals (vdW) 力に起因する引力が作用している。Derjaguin と Landau、Verwey と Overbeek は、コロイド粒子間の相互作用のポテンシャルエネルギーは vdW ポテンシャル V_{vdw} と EDL ポテンシャル V_{edl} との和 ($V = V_{vdw} + V_{edl}$) によって表される、とする理論を提案した。この理論は彼らの頭文字をとって DLVO 理論と呼ばれる。DLVO 理論のポテンシャルエネルギーは種々の仮定のもとに導かれており、様々な関数形が存在する。厳密な計算に基づく EDL 相互作用ポテンシャルを陽的に表すことはできないので数値計算が必要となる。代表的な近似解析解としては、半径 R の同種の球粒子について、以下のような式がある^{10, 11)}。

$$V_{vdw}(h) = -\frac{AR}{12h} \quad (7)$$

$$V_{edl}(h) = \frac{64\pi R n k_B T}{\kappa^2} \gamma^2 \exp(-\kappa h), \quad \gamma = \tanh \left(\frac{ze\psi_0}{4k_B T} \right) \quad (8)$$

$$V_{edl}(h) = \frac{2\pi R \epsilon_r \epsilon_0 \psi_0^2}{\Delta} \ln [1 + \Delta \exp(-\kappa h)] \quad (9)$$

$$\kappa^{-1} = \left(\frac{\epsilon_r \epsilon_0 k_B T}{2N_A e^2 I} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (10)$$

ここで A は vdW 力に起因する粒子間引力の尺度であるハマカー定数、 e は電気素量、 z はイオンの価数、 n は電解質濃度、 ϵ_r, ϵ_0 は誘電率、 ψ_0 は表面電位 (拡散層電位)、 N_A はアボガドロ数である。 κ はデバイのパラメータとよばれ、溶液のイオン強度 I に依存する。 κ の逆数 $1/\kappa$ は長さの次元を持ち、拡散電気二重層の厚さの指標とされている。式(8)は陽イオンと陰イオンの価数がともに z である $z:z$ 型の対称電解質の溶液中における相互作用を対象とし、粒子同士が近付きあっても表面電位は一定であることと表面間の真ん中の位置における電位が低いことが想定されている。一方、式(9)は表面間のすべての位置における電位が低いときに妥当であるが、任意の電解質組成に対して適用できること、表面が近付きあったときに表面電位や表面電位が変化する荷電調節 (charge regulation) がパラメータ Δ によって考慮されている点に特徴がある。パラメータ Δ は -1 から 1 の間の値をとり、 $\Delta=1$ の時は電位一定であり、 $\Delta=-1$ の時は電荷一定に相当する。 V_{vdw} が物質によって決まる一方、 V_{edl} は溶液のイオン強度 I と粒子の表面電位 ψ_0 によって変化する。

DLVO 理論によって計算された全相互作用のポテンシャル曲線 (ポテンシャルエネルギーと表面間距離の関係) を Fig. 3 に示す。イオン強度が低く、表面電位が高いときには、粒子表面間の距離が短いときにエネルギーの障壁が存在し、粒子同士が近付きあうことを阻害する。反対に、イオン強度を高くしたり表面電位を低くすると、エネルギー障壁は低くなり、引力的な vdW ポテンシャルが支配的になる。結果と

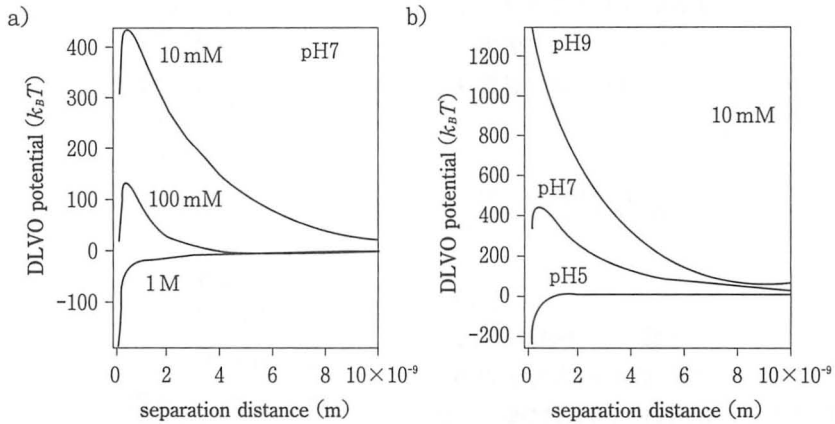


Fig. 3 シリカ粒子間の DLVO ポテンシャル: a) イオン強度の効果、b) 表面電位の効果。pH が高いほど表面電位の絶対値は大きい。

して、高いイオン強度あるいは低い表面電位において、粒子は衝突すると凝集することになる。イオン強度は調節可能なので、DLVO 理論によって粒子の凝集分散を検討するためには、粒子の表面電位を適切に評価する必要がある。DLVO 理論により粒子間相互作用ポテンシャルが計算できれば、式(5)により凝集速度定数の計算が可能になる。

4. コロイド粒子の帯電

DLVO 理論に基づいて凝集速度を見積もるためには、粒子の表面電位を知る必要がある。しかし現在、コロイド粒子の表面電位を直接測定することは困難である。そのため、電気泳動などの界面動電現象の測定から得られる電位(いわゆるゼータ電位)を評価したり、電位差滴定や電気伝導度滴定によって評価できる表面電荷密度から理論的に表面電位を推定したりする方法がとられる^{9, 10, 12, 13)}。

電気泳動の実験では、コロイド粒子分散系に電場 E をかけて誘発されるコロイド粒子の移動速度 u を測定することで、電気泳動移動度 $\mu_m = u/E$ が得られる。この移動度 μ_m は理論解析を通してゼータ電位と結び付けられる。表面電位が低く拡散電気二重層が薄いときに使用できる古典的な近似解として、次のスモールコフスキーの式^{11, 13)}

$$\mu_m = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 \zeta}{\mu} \quad (11)$$

があり、よく使用されている。

より厳密な計算によれば、電気泳動している粒子周りの拡散電気二重層は変形し緩和効果を引き起こす (Fig. 4)。Kim らのシミュレーションは拡散電気二重層の変形の様子を表している¹⁴⁾。緩和効果のために、電気泳動移動度とゼータ電位の関係は式(11)のような線形関係にはならない。Fig. 5 の通り、移動度はゼータ電位の増加とともに増加し、やがて極大に達し、減少するようになる。このことは、ゼータ電位から移動度を推定することは可能であるが、移動度からゼータ電位を評価することは原理的にできないことを意味する。ゼータ電位から電気泳動

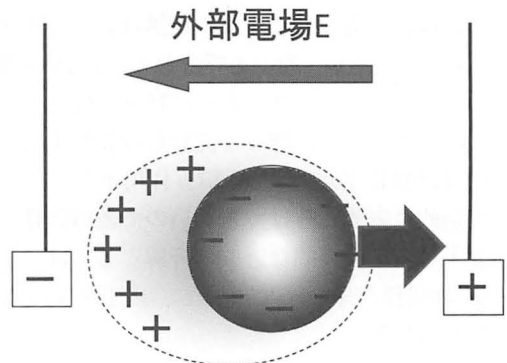


Fig. 4 電気泳動している負に帯電した粒子まわりの拡散電気二重層の緩和の様子の模式図。

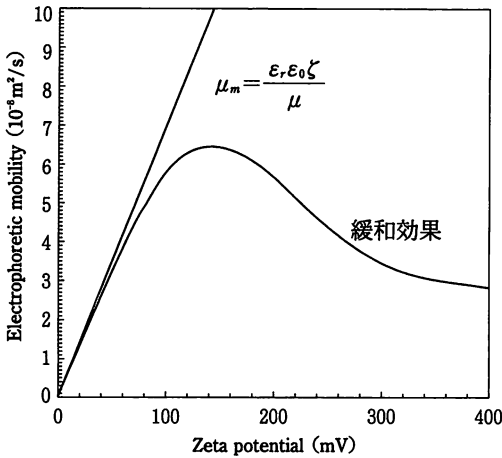


Fig. 5 電気泳動移動度とゼータ電位の関係。スモルコフスキー理論(直線)と緩和効果を考慮した理論(曲線)。

移動度を求める際には Ohshima の近似解析解や O'Brien と White の計算プログラムを使用できる^{13, 15)}。

電位差滴定や電導度滴定などにより表面電荷密度 σ を得ることができれば、表面電位(拡散層電位) Ψ_0 は拡散電気二重層理論に基づく次式により計算される^{10, 11)}。

$$\sigma = \frac{2k_B T \epsilon_r \epsilon_0 \kappa}{ez} \sinh\left(\frac{ze\Psi_0}{2k_B T}\right) \quad (12)$$

この式は溶液中の電解質が $z:z$ 型電解質である場合に使用できる。式(12)によって算出された表面電位が妥当であるかどうかは、表面電位からゼータ電位と電気泳動移動度 μ_m を理論により計算し、 μ_m の測定結果と比較することで判断できる。ゼータ電位 ζ の値を計算で求める場合、 $z:z$ 型電解質の水溶液中においては、拡散電気二重層内の電位分布を記述する次式が使用される^{10, 11)}。

$$\zeta = \frac{4k_B T}{ze} \operatorname{arctanh}\left[\exp(-\kappa x_s) \tanh\left(\frac{ze\Psi_0}{4k_B T}\right)\right] \quad (13)$$

式(13)中の x_s は表面からゼータ電位が定義されるすべり面までの距離である。すべり面と表面との間には流体力学的に不動の層が存在すると考えられる¹³⁾ (Fig. 6)。

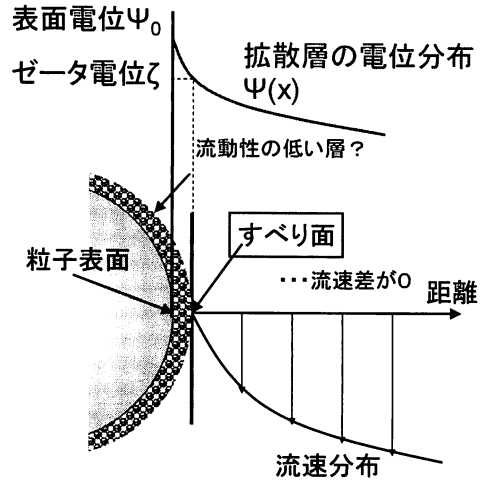


Fig. 6 すべり面とゼータ電位の関係を表した模式図。

ゼータ電位の測定は表面が正に帯電しているか負に帯電しているかを判断したり定性的な電位の大きさを議論したり上では有効である。しかしながら、表面からすべり面までの距離 x_s の推定や拡散電気二重層の緩和の問題があるため、定量的な解釈には注意を要する。荷電特性の評価においては、電気泳動移動度の測定に加えて表面電荷密度の測定を併せて行うことが望ましい。

5. DLVO 理論から予測される凝集挙動

以上のようにコロイド粒子の荷電特性を適切に評価することができれば、DLVO 理論により凝集速度の定量的な解析が可能になる。DLVO 理論に基づいて計算した凝集速度定数の例を Fig. 7 に示す。Fig. 7 の通り、凝集速度定数 k_{11} は電解質濃度の増加とともに急激に増加し、やがて急速凝集速度定数と呼ばれる一定値 k'_{11} になる。また k'_{11} を基準とした相対的な凝集速度である安定度比 W

$$W = \frac{k'_{11}}{k_{11}} \quad (14)$$

は伝統的に凝集挙動を議論する際に良く用いられる^{16, 17, 18)}。Fig. 8 に安定度比の計算結果を示す。当然ながら安定度比の最小値は1であり、速度定数を逆さにしたグラフになる。凝集速度

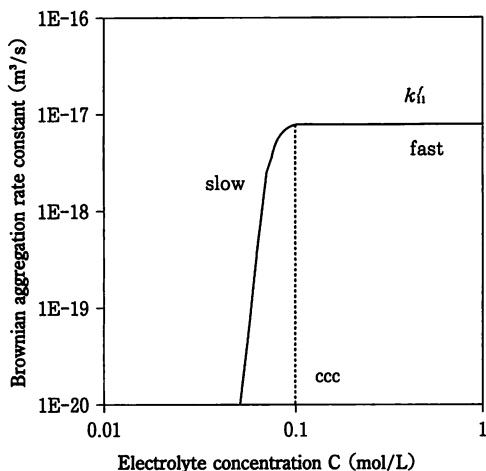


Fig. 7 DLVO 理論による凝集速度定数 k_{fi} の計算値。

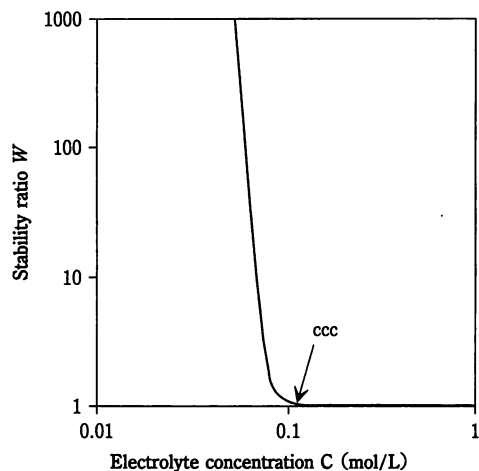


Fig. 8 DLVO 理論による安定度比 W の計算値。

が遅いと安定度比は大きくなる。これは凝集速度が遅くコロイド粒子が小さいままであれば、凝集沈降により分離する粒子はほとんどないので、分散系全体はコロイド的に安定となることと対応する。DLVO 理論によれば安定度比は次式で計算される。

$$W = \frac{\int_0^{\infty} \frac{B(h)}{(2R+h)^2} \exp\left[\frac{V(h)}{k_B T}\right] dh}{\int_0^{\infty} \frac{B(h)}{(2R+h)^2} \exp\left[\frac{V_{vdw}(h)}{k_B T}\right] dh} \quad (15)$$

Figs. 7、8 のように速度定数（あるいは安定

度比）が電解質濃度に依存する領域を緩速凝集領域、電解質濃度によらず一定になる領域を急速凝集領域、両者の境界の濃度を臨界凝集濃度（ccc あるいは cfc）という^{11, 16, 18)}。緩速凝集領域では、電解質濃度の増加により粒子間の電気二重層（EDL）斥力が減少するため、凝集速度は増加（安定度比は低下）する。急速凝集領域では EDL 斥力は遮蔽され、凝集速度定数は粒子間の衝突頻度と van der Waals 相互作用によって決まる急速凝集速度定数 k_{fi} （安定度比は 1）になる。対象とするコロイド分散系が急速凝集域にあるか緩速凝集域にあるかは実用上、重要なポイントである。なお、溶液の pH により表面電位が変化する場合には凝集速度（安定度比）の pH 依存性も計算可能である^{9, 10)}。

DLVO 理論は、経験的に知られていた急速凝集領域、緩速凝集領域、ccc の存在を説明し、さらに、価数の大きなイオンほど ccc が小さくなるというシュルツ・ハーディー則として知られる経験則をも説明することができた^{10, 11, 16)}。このように DLVO 理論は様々な凝集挙動を定性的に説明し大きな成功を収めた。その一方、より詳細にみると、緩速凝集領域における安定度比 W の電解質濃度 C への依存性 $d \log W / d \log C$ について、実験と理論との間に定量的に大きな差異が見出されていた^{10, 11, 16, 18)}。すなわち、理論では $d \log W / d \log C$ は粒子径に依存するはずなのに実験ではそのような傾向は認められないこと、理論の傾き $d \log W / d \log C$ は急であるのに実験のそれは緩やかであることである。この緩速凝集領域における理論と実験の不一致は古くから知られ、解決すべき DLVO 理論の矛盾として長い間取り残されてきた。一方、近年になり発達してきた表面間力の直接測定により、表面間の距離が数 nm 以下になる近距離を除いて、DLVO 理論は表面間力と距離の関係をよく再現することが明らかになった¹⁰⁾。

6. 凝集速度定数の実験による評価

6.1 粒子数の直接カウント

実験により、コロイド粒子の数濃度の絶対値

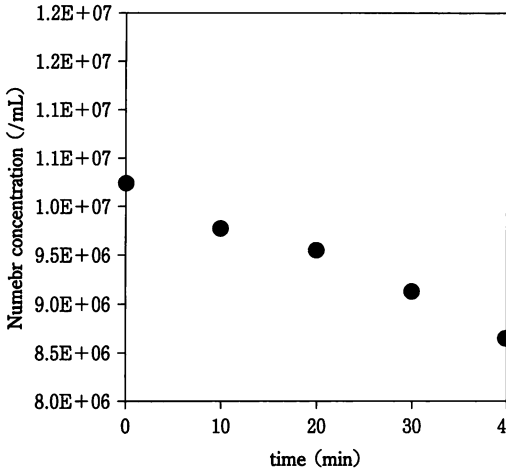


Fig. 9 コールターカウンターにより測定された凝集による粒子の数濃度の経時変化の例。

や粒径分布の経時変化を測定し、実験値と式(2)–(4)やそれらの解をフィッティングすることで、凝集速度定数を求めることができる。コロイド粒子やフロックの数濃度や粒径の分布は、顕微鏡観察を通して、所定の体積中に存在する粒子やフロックの数と大きさを測定することで得られる。粒子の数濃度の変化が直接わかるので、そのまま速度定数の絶対値を得ることができる。ただし、この方法は粒子を一つ一つ数えたり大きさを測ったりするために時間のかかる作業となる。また通常の顕微鏡で粒子を見ることができるサイズの限界は0.5 μm程度であり、これより小さな粒子には適用できない。

分散系の粒子数を自動でカウントする装置としてコールターカウンター⁵⁾に代表される電気的検知帯方式のものがある。コールターカウンターの検出部はアパチャーと呼ばれる微細な孔を持つチューブとその内側及び外側に設置された電極から構成されている。測定ではチューブの内側を吸引して外側にあるコロイド懸濁液を内側に所定の容量だけ吸引する。この際、コロイド粒子がアパチャーを通過すると粒子の大きさに依存して電極間の電気抵抗が変化する。コールターカウンターでは、この電気抵抗の変化を処理することによってアパチャーを通過したコロイド粒子の数と大きさを求める。検出できる

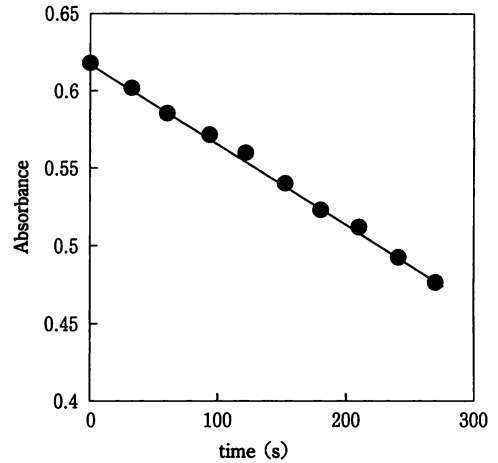


Fig. 10 凝集による吸光度の経時変化の例。吸光度は濁度に比例する。

粒子径はアパチャー径の2から80%である。測定にあたっては懸濁液を電解質溶液で希釈する必要がある。Fig. 9にコールターカウンターによって得られた、凝集によって粒子の数濃度が低下していく様子を示す。このような数濃度の変化の様子から速度定数を求める。

6.2 光学的方法

凝集が進行すると粒子径の分布が変化し懸濁液の濁度 τ が変化する(Fig. 10)。凝集の初期段階では、懸濁液中には1次粒子と2次粒子のみが存在すると仮定すれば、濁度変化 $d\tau/dt$ は

$$\frac{d\tau}{dt} = C_1 \frac{dn_1}{dt} + C_2 \frac{dn_2}{dt} \quad (16)$$

で与えられる¹⁰⁾。ここで C_1 、 C_2 は1次粒子、2次粒子の吸光断面積である。式(16)に式(2)、(3)を代入し初期濁度 $\tau_0 = C_1 n_0$ で除すと

$$k_{11} = \frac{(d\tau/dt)/\tau_0}{Fn_0} \quad (17)$$

$$F = \frac{C_2}{2C_1} - 1 \quad (18)$$

が得られる。凝集により濁度が増加するか減少するかは光学因子 F の符号に依存する。式(17)より、初期粒子数濃度 n_0 と光学因子 F を知り、濁度の時間変化 $d\tau/dt$ を測定すれば凝集速度定数 k_{11} を求めることができる。最近まで2次粒

子の吸光断面積は、粒径が光の波長よりも小さい場合や2次粒子を球と仮定するなど、限られた条件においてのみ算出されてきた。そのため濁度法では任意の条件で凝集速度定数の絶対値を求めることができず、相対的な凝集速度である安定度比を求めることしかできなかった。近年になり T-matrix 法を用いることにより、任意の粒径・波長・溶媒において2次粒子のままの吸光断面積を計算することができるようになり、より正確な F の値を計算できるようになった。結果として、汎用性のある分光光度計を用いた簡便な濁度測定であっても、正確な k_{11} の絶対値の見積りが可能になっている¹⁹⁾。同様に静的光散乱法 (SLS) においても、レーザー光の波長 λ と散乱角 θ で定義される散乱ベクトル $q = (4\pi/\lambda)\sin(\theta/2)$ のある値において、散乱強度 $I(q)$ の時間変化と1次粒子、2次粒子の散乱強度 I_1 、 I_2 から、 k_{11} を求めることができる⁷⁾。

$$k_{11} = \frac{(dI(q)/dt)/I_0(q)}{[I_2(q)/(2I_1(q)) - 1]n_0} \quad (19)$$

動的光散乱法 (DLS) を用いると凝集による粒径の増加過程を測定することができる (Fig. 11)。動的光散乱法では、懸濁液にレーザー光を入射し、粒子のブラウン運動による散乱光強度のゆらぎを解析し、粒子の拡散係数を求め、拡散係数からストークスアインシュタインの式により流体力学的な半径 R_h を求める。凝集の初期段階では、DLS によって得られる粒径の増加速度 dR_h/dt は次のように書ける⁷⁾。

$$\frac{1}{R_h(0)} \frac{dR_h(t)}{dt} = \frac{I_2}{2I_1} \left(1 - \frac{R_{h,1}}{R_{h,2}} \right) k_{11} n_0 \quad (20)$$

ここで、 $R_{h,1}$ 、 $R_{h,2}$ は1次粒子、2次粒子の流体力学的半径であり、理論的には $R_{h,2} = 1.38 R_{h,1}$ の関係がある。流体力学的半径の時間変化 dR_h/dt を実験により求め、1次粒子、2次粒子の散乱強度の比 I_1/I_2 と流体力学的半径の比 $R_{h,1}/R_{h,2}$ をともに評価できれば、 k_{11} を求めることができる。

式(19)と式(20)を組み合わせると

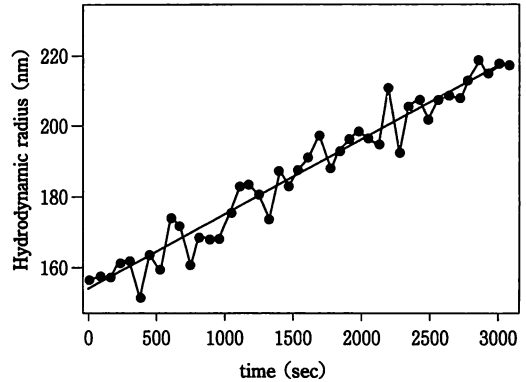


Fig. 11 動的光散乱法により測定された凝集による流体力学的半径の増加の例。

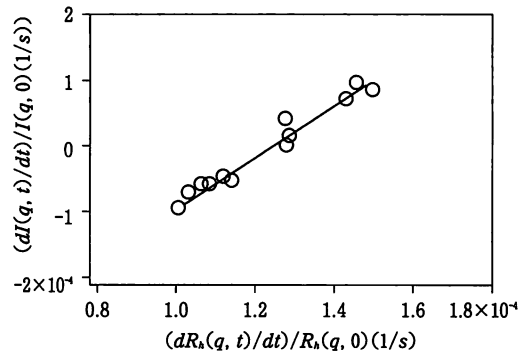


Fig. 12 静的動的同時光散乱法による測定例。

$$\begin{aligned} & \frac{dI(q, t)/dt}{I(q, 0)} \\ &= \left(\frac{R_{h,2}}{R_{h,2} - R_{h,1}} \right) \frac{dR_h(t)/dt}{R_h(0)} - k_{11} n_0 \quad (21) \end{aligned}$$

が得られる⁷⁾。複数の散乱光ディテクターを使用する静的動的同時光散乱法 (SSDLS) を利用すると、いくつかの散乱角において $(dI/dt)/I(0)$ と $(dR_h/dt)/R_h(0)$ を測定することができる (Fig. 12)。様々な散乱角における $dI(q, t)/dt$ と $dR_h(q, t)/dt$ の関係をグラフにプロットし、式(21)によって線形近似すると、直線の切片と傾きから k_{11} とともに $R_{h,2}/R_{h,1}$ の値が得られる。SSDLS 法では2次粒子の光学的・流体力学的特性を評価する必要がない利点があるが、高価な装置が必要となる。

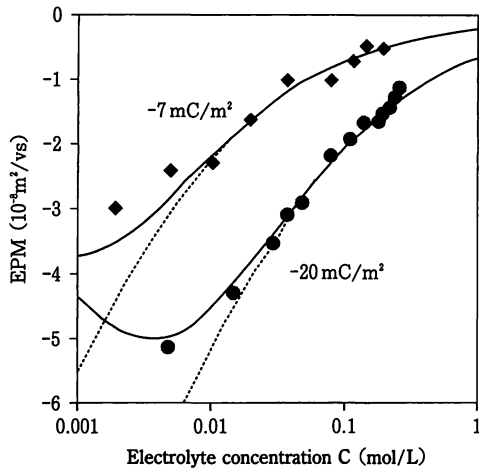


Fig. 13 サルフェイトラテックスの電気泳動移動度 (EPM) と電解質濃度の関係。記号は実験値¹⁷⁾、破線はスモルコフスキー理論による計算値、実線は緩和効果を考慮した Ohshima の式による計算値を示す。

7. 荷電・凝集の基礎理論のモデル粒子への適用性

以下に具体的な対象として、ラテックス粒子とシリカ粒子の荷電・凝集挙動の特徴と理論の適用性について述べる。これらの粒子は球形で単分散性に優れているため、代表的なモデルコロイド粒子と考えられる。

7.1 ラテックス粒子の荷電と凝集

Fig. 13 に表面電荷密度が pH やイオン強度によらず一定のサルフェイトラテックス粒子の 1:1 型電解質溶液中における電気泳動移動度 (EPM) の実験結果と計算結果を示す。図中の記号は Behrens ら¹⁷⁾ によって得られた実験結果であり、異なる記号は表面電荷密度の違いに相当している。図中の実線は電気二重層の緩和効果を考慮した Ohshima の理論¹³⁾ による計算値、破線は式(11)のスモルコフスキー理論による計算値である。計算では図中に示されているそれぞれ一定の値の表面電荷密度が使用されており、式(12)により表面電位が計算されている。なおここでは表面電位とゼータ電位は等しいことが仮定されている。破線と実線は、電解質濃

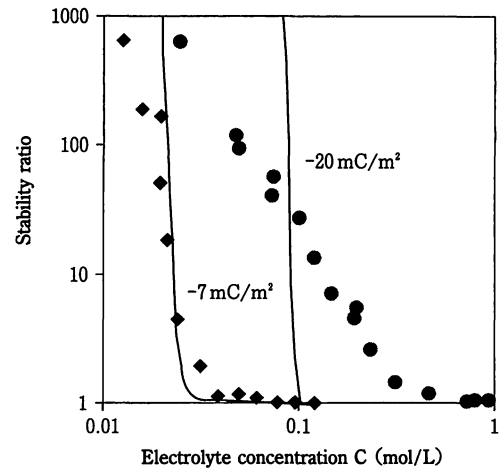


Fig. 14 サルフェイトラテックスの安定度比 (W) と電解質濃度の関係。記号は実験値¹⁷⁾、実線は DLVO 理論による計算値を示す。

度の高いところでは一致するものの、低い電解質濃度においては差が生じている。緩和効果を考慮した理論では電解質濃度と EPM との関係には極値が存在しており、スモルコフスキー理論では電解質濃度の低下とともに EPM の絶対値は単調に増加している。この差の要因は拡散電気二重層の緩和効果によるものであり、電解質濃度の低い領域では緩和効果を無視すると理論値と実験値は一致しない。また、緩和効果のために、低い電解質濃度では電気泳動移動度からゼータ電位を算出することはできない。Fig. 13 の通り、電気二重層の緩和効果を考慮した理論を通して計算した EPM は実験結果と良い一致を示す。同様の結果は 2 価の対イオンの存在下においても確認されている²⁰⁾。単に EPM の測定からスモルコフスキー式によってゼータ電位を算出するのではなく、このような実験と計算との比較を通して、表面電荷密度の値を評価することができる。

Fig. 14 には、Fig. 13 のようにして電荷密度が評価された粒子について、動的光散乱法によって得られた安定度比が電解質濃度に対してプロットされている。図中の記号は実験値¹⁷⁾ であり、実線はハマカー定数 $A=1.3 \times 10^{-20} \text{ J}$ として DLVO 理論によって計算された値である。表

面電荷密度が低い (-7mC/m^2) 粒子でも高い (-20mC/m^2) 粒子でも、実験データは緩速凝集領域、急速凝集領域、CCC の存在を示しており、DLVO 理論による予測と定性的に一致する。ただし細かく見ると、電荷密度の高い粒子においては、上で述べた緩速凝集領域における $d\log W/d\log C$ の理論と実験の良く知られた矛盾が確認される。一方、電荷密度の低い場合には、緩速凝集領域においても、理論と実験は良く一致している。

同様の結果は表面電荷密度が pH とイオン強度に依存するカルボキシシルラテックス¹⁰⁾ についても報告されている。カルボキシシルラテックスの場合、イオン強度が低くても pH が低い (すなわち表面電荷密度が小さい) と静電斥力が減少して急速凝集領域になるが、緩速凝集領域における理論と実験の一致は、やはり pH (すなわち表面電荷密度) とイオン強度が低い条件において見られ、pH とイオン強度がともに高いときは理論と実験の良く知られた矛盾が回復している。緩速凝集領域における安定度比の理論と実験の一致は Borkovec らの一連の研究によってはじめて示されたものであり大きな意味をもっている。彼らはこの一致が得られた理由として、相互作用ポテンシャルエネルギーの障壁の存在する位置の重要性を指摘している。すなわち、エネルギー障壁が存在する表面間距離が nm 程度よりも大きいときには理論と実験は一致し、nm 未満になるとずれが生じることを見出した。表面間距離が nm 未満になると分子の大きさや表面の不均一性の影響を無視できなくなり、連続体を想定している DLVO 理論では実験結果を説明できなくなったと考えられる。この解釈は表面間力の直接測定で得られた結果とも矛盾しない。凝集速度の面からも、DLVO 理論は表面間距離が nm よりも短い領域を除いて妥当であることが確かめられたことになる。

なお急速凝集速度定数 k_{fi} の絶対値についても、緩速凝集領域のようにオーダーの違いではないが、理論値と実験値には数倍のずれが生じ

ている^{8, 10)}。Adachi⁸⁾ は粒子数濃度が高くなるほど理論と実験は一致するようになると指摘しているが、明確な説明はいまのところ与えられていない。

7.2 シリカ粒子の荷電と凝集^{8, 21)}

シリカの表面電荷密度 σ は、表面に存在するシラノール基 (SiOH) の脱プロトン化反応 $-\text{SiOH} \rightleftharpoons -\text{SiO}^- + \text{H}^+$ (22) によって決まり、pH やイオン強度に依存する。シリカの荷電挙動は次の $1pK$ basic Stern モデル²²⁾ により記述される。まず、表面電荷密度は表面での SiO^- の濃度 Γ_{SiO^-} より

$$\sigma = -e\Gamma_{\text{SiO}^-} \quad (23)$$

で与えられる。表面での SiOH と SiO^- の濃度 (Γ_{SiOH} と Γ_{SiO^-}) の和である反応基の全濃度 Γ は一定

$$\Gamma = \Gamma_{\text{SiOH}} + \Gamma_{\text{SiO}^-} \quad (24)$$

であり、両者の比は質量作用の法則

$$\frac{10^{-pH} \exp\left(-\frac{e\psi_0}{k_B T}\right) \Gamma_{\text{SiO}^-}}{\Gamma_{\text{SiOH}}} = 10^{-pK} \quad (25)$$

により 1 つの酸解離定数 K 、言い換えれば $pK (= -\log_{10} K)$ によって決まる。 $1pK$ basic Stern モデルでは表面近傍にキャパシタンス C_s を持つ Stern 層と呼ばれる層の存在を仮定する (Fig. 15)。この層のために表面近傍において電位は表面電位 ψ_0 から Stern 層の外縁の電位 (拡散層電位) ψ_d に次のように変化する。

$$\sigma = C_s(\psi_0 - \psi_d) \quad (26)$$

拡散電気二重層は Stern 層の外縁から溶液側に向かって発達する。 $1pK$ basic Stern モデルではイオンの特異吸着を考えないので、1:1 型の電解質溶液中では、表面電荷密度 σ と拡散層電位 ψ_d は

$$\sigma = \frac{2k_B T \epsilon_r \epsilon_0 \kappa}{e} \sinh\left(\frac{e\psi_d}{2k_B T}\right) \quad (27)$$

で結ばれる。 pK 、 Γ 、 C_s を決定し、式(23)~(27)を連立させて解くことにより、任意の pH、電解質濃度における表面電荷密度を計算することができる。さらに拡散電気二重層内の電位分

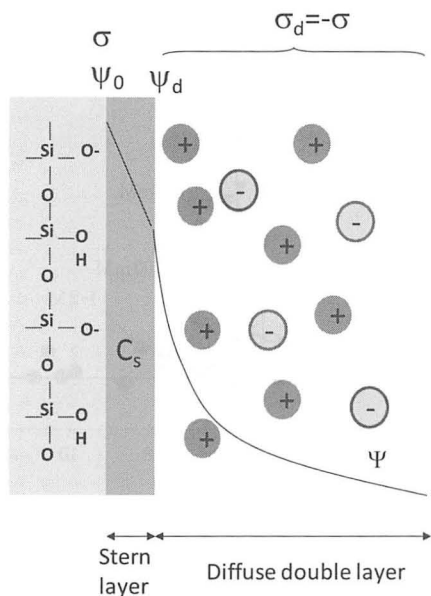


Fig. 15 Stern層を考慮した電気二重層モデルの模式図。

布を表す式

$$\zeta = \frac{4k_B T}{e} \operatorname{arctanh} \left[\exp(-\kappa x_s) \tanh \left(\frac{e\Psi_d}{4k_B T} \right) \right] \quad (28)$$

を使用することでゼータ電位を計算し、電気泳動移動度を求めることができる。

Fig. 16 にシリカの表面電荷密度の実験値(記号)と計算値(線)を示す。荷電挙動の計算パラメータについては、既往²²⁾に確認されている $pK \approx 7.5$ 、 $C_s = 2.9F/m^2$ 、 $\Gamma = 8/nm^2$ が使用されている。これらの図の通り、荷電挙動の pH 依存性の計算結果と実験結果は良好な一致を示している。使用されたパラメータの値は複数のシリカ粒子について妥当であることが確認されているが、球形度と単分散性にすぐれた Stober 法によって合成されたシリカ粒子については、この粒子が極めて大きな荷電量を持っているために適用できない。これは Stober シリカが粒子内部にマイクロポアを有していることを示唆している。Stober シリカを $800^\circ C$ で加熱するとマイクロポアは消失し荷電挙動は通常のシリカに対するパラメータで記述できるようになる^{21, 23)}。

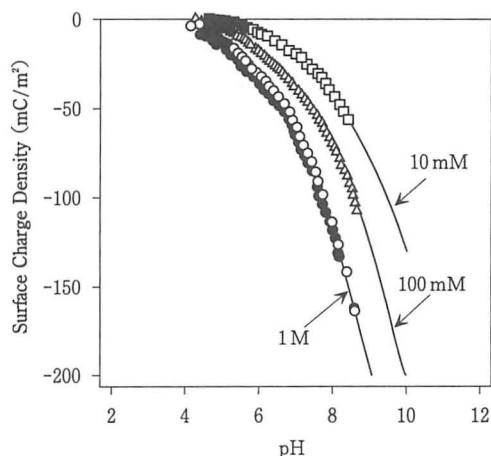


Fig. 16 シリカの表面電荷密度と pH の関係。図中の数字はイオン強度、記号は実験値²¹⁾、実線は計算値である。

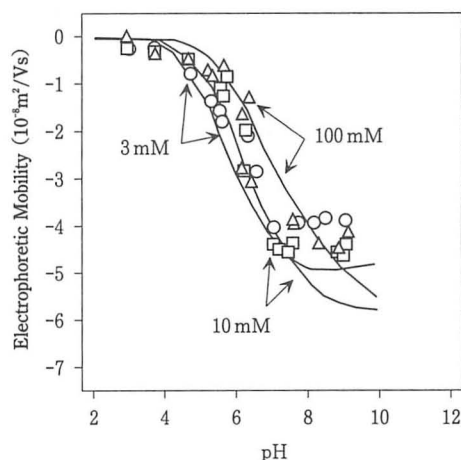


Fig. 17 シリカの電気泳動移動度と pH の関係。図中の数字はイオン強度、記号は実験値²¹⁾、実線は計算値である。

Fig. 17 にはシリカの電気泳動移動度 (EPM) の実験値(記号)と計算値(線)を示す。EPM の計算値は、 $1pK$ basic Stern モデルで拡散層電位 Ψ_d を計算し、すべり面までの距離 x_s を $0.25 \sim 0.5$ nm と想定して式(28)でゼータ電位を計算し、緩和効果を考慮した理論で EPM を計算している。図の通り理論と実験は良く一致している。また、使用された x_s の値の範囲も水和イオン半径²⁴⁾ のオーダーに近く、無理の

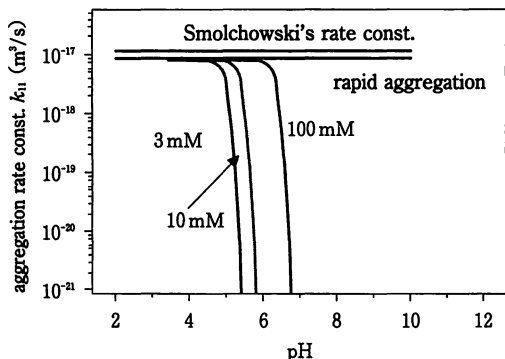


Fig. 18 DLVO 理論によるシリカの凝集速度定数の計算値と pH の関係。

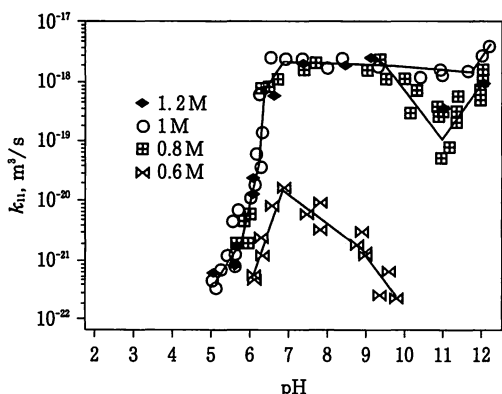


Fig. 19 動的光散乱法により測定された直径 50 nm のシリカの凝集速度定数 k_{11} と pH の関係⁹⁾。

ない値と考えられる。

以上のような実験と理論の比較によってチューニングされた荷電挙動をもとに、ハマカー定数 $A=8.3 \times 10^{-21} \text{ J}$ として DLVO 理論により計算されたシリカの凝集挙動は Fig. 18 のようになる。図の通り、計算により得られたシリカの凝集速度定数 k_{11} の値は pH (すなわち表面電位) が低く電解質濃度が高いほど大きくなっている。ところが Fig. 19 に示す、動的光散乱法によって得られた直径約 50 nm のシリカナノ粒子の KCl 溶液中での凝集速度定数の実験結果を見ると、DLVO 理論とは定性的にすら異なる挙動を示すことが見て取れる。すなわち、pH が高く電解質濃度も高いときには急速凝集領域に

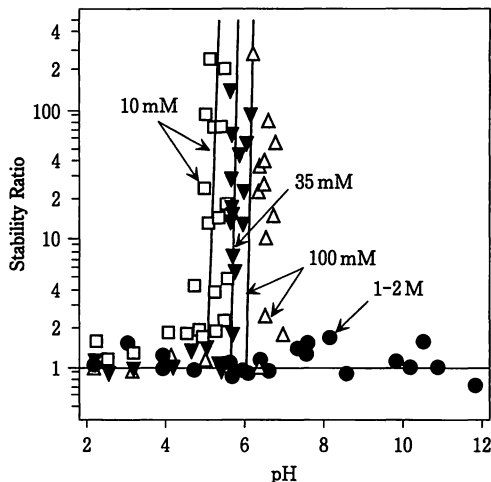


Fig. 20 動的光散乱法により測定された 800 °C で加熱したシリカの安定度比と pH の関係。図中の数字はイオン強度、記号は実験値²⁰⁾、実線は計算値である。

相当する部分が見られるものの、pH の低い領域では 1M の高塩濃度においてすら凝集しない。このシリカに関する DLVO 理論と実験の矛盾は古くから知られており、DLVO 理論では考慮されていない付加的反発力の存在を考慮する必要性を示唆している。付加的反発力は、シリカ表面にポリマー様のケイ酸がひげ状 (あるいはゲル状) の層として存在し、それが重なり合って生ずる立体安定効果によるものと考えられる^{25, 26)}。この低 pH 側におけるシリカの異常な安定性は粒子径が小さくなるほど顕著である。これはひげ状 (あるいはゲル状) の層が粒径に対して相対的に厚くなることによると考えられる。しかしながらシリカの付加的反発力の正体についてはいまだに十分明らかとは言えない。今後さらなる実験研究が必要である。

マイクロポアを消失させるために 800 °C で加熱した Stober シリカの安定度比を Fig. 20 に示す。加熱したシリカでは理論 (記号) と計算 (線) は良く一致している。これは加熱により、ひげ状 (あるいはゲル状) の層が消失し、付加的反発力が除去されたためだと考えられる。以上のことから球状のシリカをモデルコロイド粒子として使用する場合には加熱が必要であると

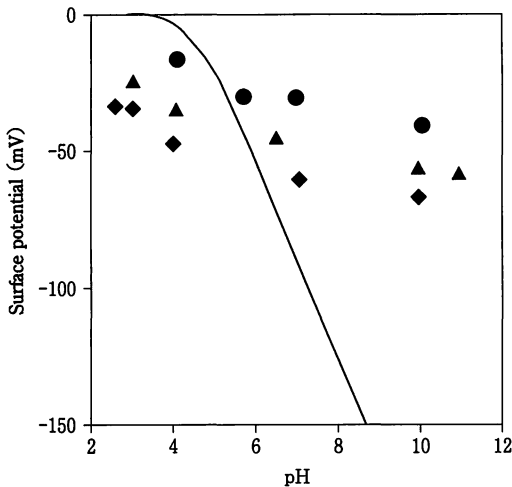


Fig. 21 1mMの1:1型電解質溶液中におけるシリカの表面電位とpHの関係。記号はコロイドプローブ原子間力顕微鏡によるシリカ表面間の力の直接測定から推定された実験値、実線は1pK basic Sternモデルによる計算値である。●、▲、◆は異なる研究者によるデータに相当する。実験データはSerr²⁷⁾より抜粋。

言える。ただし、加熱したシリカであっても水と接触することで徐々に電荷の量が増えてくるエイジング効果が報告されている²³⁾。この点に関する注意とエイジングの実態を検討していくことも今後、必要である。

付加的な非DLVO力に加えて、表面電位の実態についてもまだ問題が残されている。近年ではコロイドプローブ原子間力顕微鏡(AFM)法により、シリカ表面間の静電斥力と表面間距離の関係が直接得られている²⁷⁾。直接測定による力と表面間距離の関係をDLVO理論でフィッティングすると表面電位を推定できる。ところがコロイドプローブAFM法による表面間力の直接測定から見積もられた表面電位と表面電荷密度や電気泳動、安定度比を記述できる1pK Basic Sternモデルから見積もられた表面電位とは必ずしも一致しない(Fig. 21)。この不一致は、表面の粗さや構造、電位の定義される位置の差異、イオンの特異吸着などが原因と考えられる。この不一致の要因を明らかにすることも重要な課題である。

8. おわりに

微粒子の凝集速度と関連する荷電挙動を考える上での基本理論について解説し、理論のラテックス粒子とシリカ粒子への適用性について紹介した。今後は表面電荷密度が大きい場合に生ずる緩速凝集領域における理論と実験とのずれや急速凝集速度定数の理論と実験の不一致を説明するアイデアが必要となる。また、シリカ粒子では荷電や界面動電現象から評価される表面電位と粒子間力の直接測定から見積もられる表面電位とのずれの要因を明らかにする必要がある。さらに、実際面ではコロイド粒子は流れの中で凝集する。流れと静電力が凝集に与える効果^{28, 29)}を系統的に検討していく必要がある。

引用文献

- 1) 日本粉体工業技術協会編：“凝集工学”，日刊工業新聞社 pp. 1-30. (1982)
- 2) 日本粉体工業技術協会編：“微粒子工学”，朝倉書店 pp. 198-205. (1994)
- 3) 足立泰久：色材，**82**，306(2009).
- 4) 足立泰久，岩田進午編：“土のコロイド現象”，学会出版センター pp. 175-199. (1982)
- 5) 足立泰久，岩田進午編：“土のコロイド現象”，学会出版センター pp. 82-91. (1982)
- 6) 足立泰久，岩田進午編：“土のコロイド現象”，学会出版センター pp. 157-173. (2003)
- 7) H. Holthoff, S. U. Egelhaaf, M. Borkovec, P. Schurtenberger and H. Sticher: *Langmuir*, **12**, 5541(1996).
- 8) Y. Adachi: *Adv. Colloid Interface Sci.*, **56**, 1 (1995).
- 9) M. Kobayashi, F. Juillerat, P. Galletto, P. Bowen and M. Borkovec: *Langmuir*, **21**, 5761 (2005).
- 10) S. H. Behrens, D. I. Christl, R. Emmerzael, P. Schurtenberger and M. Borkovec, *Langmuir*, **16**, 2566 (2000).

- 11) P. C. Hiemenz and R. Rajagopalan :
“Principles of Colloid and Surface
Chemistry”, 3rd ed., Marcel Dekker
pp. 499-624. (1997)
- 12) M. Elimlech and C. R. O’Melia : *Colloids
Surfaces*, **44**, 165 (1990)
- 13) 北原文雄, 古澤邦夫, 尾崎正孝, 大島広行 :
“ゼータ電位”, サイエнтиスト社,
pp. 3-32. (1995)
- 14) K. Kim, Y. Nakayama and R. Yamamoto : *Phy.
Rev. Lett.*, **96**, 208302 (2006)
- 15) R. W. O’Brien and L. R. White : *J. Chem. Soc.
Faraday Trans. 2*, **74**, 1607 (1978)
- 16) M. Borkovec and S. H. Behrens : in
“Encyclopedia of Surface and Colloid
Science”, Marcel Dekker pp. 4795-4805.
(2002)
- 17) S. Behrens, M. Borkovec and M. Semmler :
Progr. Colloid Polymer Sci., **110**, 66 (1998)
- 18) 北原文雄, 古澤邦夫 : “分散・乳化系の化学”,
工学図書, pp. 131-134. (1979)
- 19) Z. Sun, J. Liu and S. Xu : *Langmuir*, **22**, 4946
(2006)
- 20) M. Kobayashi : *Colloid Polymer Sci.*, **286**, 935
(2008)
- 21) M. Kobayashi, M. Skarba, P. Galletto, D.
Cakara and M. Borkovec : *J. Colloid Interface
Sci.*, **292**, 139 (2005)
- 22) T. Hiemstra, J. C. M. de Wit and W. H. van
Riemsdijk : *J. Colloid Interface Sci.*, **133**, 105
(1989)
- 23) J. D. Wells, L. K. Koopal and A. de Keizer :
Colloids Surfaces A, **166**, 171 (2000)
- 24) 大瀧仁志 : “イオンの水和”, 共立出版,
(1990) p. 59.
- 25) J. A. Kitchener : *Faraday Discuss.*, **59**, 379
(1971)
- 26) G. Vigil, Z. Xu, S. Steinberg and J.
Israelachivili, *J. Colloid Interface Sci.*, **165**,
367 (1994)
- 27) A. Serr : “ Interaction Forces of Poly
(styrenesulfonate)-Covered Surfaces
Measured by Direct Force Spectroscopy”,
diploma thesis, University of Bielefeld
(2003)
- 28) M. Kobayashi, T. Maekita, Y. Adachi and H.
Sasaki : *International J. Mineral Process.*, **73**,
177 (2004)
- 29) D. Sato, M. Kobayashi and Y. Adachi :
Colloids Surfaces A, **266**, 150 (2005)