

# ●と電位測定法の原理と応用例

基盤技術研究所 高田 じゅん

## 1 緒言

コロイド分散系とは何らかの分散質が分散媒中に分散しているものを指す。分散質—分散媒の組み合わせは多様であり、気体—液体(ホイップクリーム)や液体—液体(乳液)、固体—液体(塗料)などのコロイド分散系が様々な分野で利用されている。しかし、コロイドの分散状態を維持するのは容易なことではない。これはコロイド分散系の熱力学的な最安定構造は凝集した状態であるためである<sup>1)</sup>。そこで、コロイド粒子をうまく分散させるには、粒子間の斥力を制御して、速度論的に分散状態を安定化するという方法をとることになる。こうしたアプローチをとる場合、粒子間に働く力を評価することが非常に重要になるのは言うまでもない。

コロイド粒子間に働く斥力の起源としては主に以下の2つがある。

- ① 静電的相互作用による斥力
- ② 粒子表面への吸着物による立体反発力

これらの力の内、静電的相互作用による斥力に関してはDerjaguin, Landau, Verwey, OverbeekがDLVO理論を提出しており<sup>2)</sup>、電荷を持つコロイド粒子の分散・凝集に関しては、この理論に基づいて議論することができる。DLVO理論において重要な役割を果たすのがと電位である(ただし、理論中でと電位そのものには言及されていないことに注意)。

基盤技術研究所では2010年にと電位測定装置(日本ルフト社 DT-1200)を導入し、種々の試料に対して応用を試みてきた。本稿ではと電位測定法の原理や特徴、実際の測定例を紹介していく。

## 2 帯電粒子表面の構造(電気二重層)

と電位の測定法やその意味について理解するには、帯電粒子表面はどのような電気特性を持ち、各種イオンがどのように分布しているかを知る必要がある。ここでは粒子を固体として「粒子表面に解離基がある場合」を考えてみる。これは具体的にはカーボンブラックやイオン交換樹脂粒子に相当する。このような粒子を電解質水溶液中におくと、解離によって表面に電荷を生じる。解離基としてカルボキシル基を考えると、粒子表面は負に帯電し、水中には正イオン(対イオン)が放出される。この時、対イオンはどのように分布するだろうか? 負電荷が存在する粒子表面近傍に対イオンが集中して存在すると思われるかもしれないが、実際にはそうではな

い。対イオンの濃度分布は、表面からある程度の幅を持つことが知られている。こうして発生する対イオンの分布層を「電気二重層」という。この電気二重層は「固定層」と「拡散層」という2つの部分に分けられる。「固定層」とは粒子表面との引力により対イオンが強く固定されている部分である。「拡散層」とは熱運動によるイオンの拡散によって、対イオン濃度が徐々に減少していく部分である(図1上)。

このイオンの分布は、粒子表面からの電位によって決まる。電解質水溶液中での表面からの電位の一般的な描像を図1下に示した。これを見ると、粒子表面から離れるにつれて電位の絶対値は小さくなり、正イオンの濃度も低くなるのが分かる(もう少し具体的にいうと、表面近くの電気二重層では正イオン濃度が高く、負イオン濃度が低い。表面から十分遠いところでは、正イオンと負イオンの濃度は電解質水溶液の濃度となる)。

これらのことをまとめると、「粒子表面に電荷があると起こること」は次の2つであるといえる。

- ① 粒子表面の電荷により電位が発生する
- ② 電位に従ってイオンの分布が変化し、電気二重層が発生する

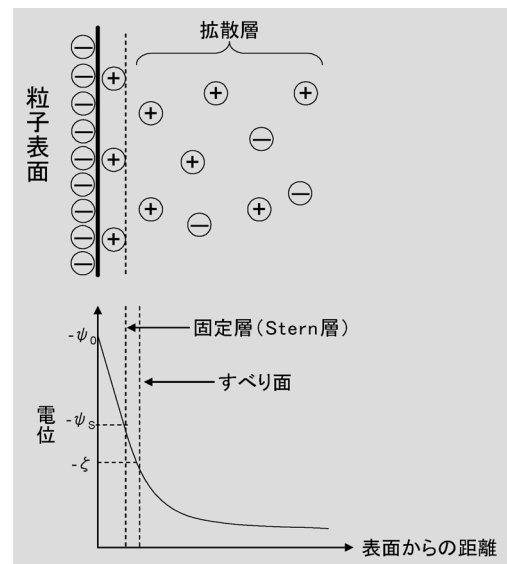


図1 イオンの分布と電位

## 3 と電位とはなにか?

図1では電位として $\psi_0$ 、 $\psi_s$ 、 $\zeta$ の3つを示したが、本章ではこれらの違いから始めて、と電位の定義について説明していく。

まず  $\phi_0$  であるが、これが真の表面電位である。 $\phi_s$  は Stern 電位と呼ばれ、粒子表面にイオンが強く固定された「固定層」での電位である。SternモデルとGouy-Chapmanモデルでは、 $\phi_0$  から  $\phi_s$  までは電位は直線的に変化し、固定層より外側では電位は指数関数的に変化すると考えられている<sup>3)</sup>。最後の  $\zeta$  が「 $\zeta$  電位」であり、これは「すべり面」における電位を指す。電気二重層を持つ荷電粒子が液中で運動する場合、粒子単体で運動するのではなく、周囲のイオンや水分子などをまきこんだ形で運動する。つまり、半径  $R$  の粒子であっても厚さ  $r$  の分散媒をまきこんで運動すると、流体力学的には半径  $(R+r)$  の粒子と見なせるということである。5章で述べるように、 $\zeta$  電位は粒子を運動させて測定する。よって、 $\zeta$  電位とは流体力学的な粒子表面における電位であり、この面を「すべり面」と呼ぶ(正確には「 $\zeta$  電位を測れたところがすべり面」である)。ただし、粒子表面からすべり面までの距離を実験的に求めることはできない<sup>3)</sup>。そのため、 $\zeta$  電位として測定されている電位の位置座標を決定することはできず、ここに曖昧さが残ってしまう。

これら3つの電位の内、実測できるのは  $\zeta$  電位のみである。4章ではDLVO理論の観点から  $\zeta$  電位を測定する意味を説明し、5章からは  $\zeta$  電位測定法の原理と応用例について述べていく。

#### 4 DLVO理論の概要

2つの帯電粒子が接近すると、粒子間には引力と斥力の両方が働く。これらの力がどういう関係にあるかで粒子が凝集するか分散するかが決まる。この挙動を把握するには基礎となるDLVO理論の概要を理解しておく必要がある。本章では帯電粒子間に働く力の起源について触れた後、DLVO理論の概要を説明していく。

粒子間の引力の主な起源は、粒子を構成する分子同士に働く分子間力の総和であり、普遍的な力である(枯渇凝集などもあるが、今回は議論しない)。

斥力の起源に関しては、DLVO理論では静電的相互作用を考える。ここで注意しなければならないのは「静電的相互作用による斥力はクーロン力ではない」ということである。帯電によって電気二重層を持った粒子が接近すると、電気二重層が重なる。この部分は周囲よりイオン濃度が高くなるため、重なり領域に溶媒が入っていくとしようとする圧力、いわゆる浸透圧が生じる。この浸透圧が静電的相互作用による斥力の起源である(図2)<sup>4)</sup>。

このような引力と斥力が、粒子間にどのような相互作用ポテンシャルをもたらすかを解析的に示したのが、DLVO理論の骨子である<sup>2)</sup>。図3にDLVO理論から予想される2つの相互作用ポテンシャルを示した。左は静電的相互作用による斥

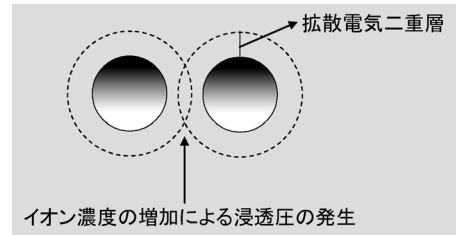


図2 静電的相互作用による斥力の発生

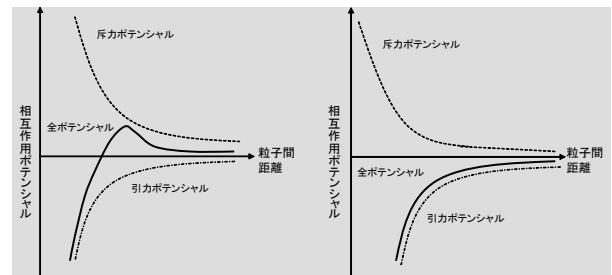


図3 2粒子間の相互作用ポテンシャル

力が強い場合、右は弱い場合である。相互作用ポテンシャル  $U(x)$  と粒子間に働く力  $f$  の間には  $f = -\frac{\partial U(x)}{\partial x}$  の関係がある。よって、一方の粒子を原点に置き、もう一方の粒子が全ポテンシャル曲線上をどのように転がるかを考えれば、粒子の挙動を読み取ることができる。

斥力が弱い場合には、粒子は全ポテンシャル曲線に沿って原点へと落ちていく。これは粒子間距離が0になって、強く凝集することを示している。斥力が強い場合には、原点に落ちる途中にエネルギー障壁が現れ、これによって粒子の凝集は速度論的に抑えられることになる。

DLVO理論では静電的斥力ポテンシャルの大きさはStern電位  $\phi_s$  で決まるとされている。しかし、3で述べたようにStern電位を直接測定することはできない。そこで測定可能な  $\zeta$  電位からStern電位を推定し(簡易的には  $\phi_s \approx \zeta$  と考える)、粒子の分散・凝集について議論することが行なわれている<sup>3)</sup>。定性的には、 $\zeta$  電位が大きければ、粒子間の斥力ポテンシャルも大きいと考えられる。

#### 5 $\zeta$ 電位測定法の原理<sup>5)</sup>

現在、よく用いられている  $\zeta$  電位測定法には「電気泳動法」と「超音波振動電位法」の2つがある。本章ではこれら2つの方式について説明していく。

##### 5.1 電気泳動法

これまで述べてきたように、 $\zeta$  電位測定の対象となる粒子は帯電している。このような帯電粒子を電場中に置くと、粒子は泳動され、その程度はすべり面の電位すなわち  $\zeta$  電位

によって決まる。どのくらい粒子が泳動されたかは、単位電場・単位時間当たりの泳動距離である泳動度 $u(m^2V^{-1}s^{-1})$ で表される。泳動度と電位には下式の関係があり、泳動度の測定から電位を求めることができる。これが電気泳動法の原理である。

$$\zeta = \frac{\eta u}{\epsilon_0 \epsilon_r}$$

( $\eta$ :分散媒粘度  $\epsilon_0$ :真空の誘電率  $\epsilon_r$ :分散媒の比誘電率)

電気泳動法で粒子の泳動度を求めるには、顕微鏡による直接観察と動的光散乱による方法がある。前者は文字どおり、粒子の泳動距離を顕微鏡観察によって測るものである。後者は泳動粒子に対して光を照射し、散乱光のゆらぎや波長のずれから泳動度を測定する方法である。こうした手段で粒子の泳動度を測定しているので、粒子1個が識別できる、あるいはサンプルを光が透過するという条件を満たしている場合しか測定することができない。このように粒子濃度が低いサンプルは少なく、粒子濃度が高いサンプルを希釈して測定に供するということがよく行なわれている。しかし、サンプルの希釈によって系のイオン濃度などが変わってしまうと、 $\zeta$ 電位にも大きな影響を与えてしまい、実際のサンプルとは異なる測定結果が得られてしまう危険がある。そのため、電気泳動法で $\zeta$ 電位を測定する際には、注意深くサンプル調製を行なう必要がある。

## 5.2 超音波振動電位法

電気泳動法は「電場をかけて帯電粒子を動かす」という方法であったが、超音波振動電位法は「超音波を照射して帯電粒子を動かす」という方法である。超音波の照射によって帯電粒子が振動すると、すべり面の電位( $\zeta$ 電位)の大きさに応じた超音波振動電圧(Ultrasonic Vibration Potential: UVP)が発生する。UVPと $\zeta$ 電位の間には

$$UVP = \frac{2P\phi}{\lambda_0} \cdot \frac{\rho - \rho_0}{\rho_0} \cdot \frac{\epsilon_0 \epsilon_r \zeta (1 - \phi)}{\eta}$$

という関係がある。ここで $P$ は超音波の音圧の振幅、 $\phi$ は粒子の体積分率、 $\lambda_0$ は媒質の導電率、 $\rho_0$ と $\rho$ は分散媒およびコロイド粒子の密度、 $\epsilon_r$ は分散媒の比誘電率、 $\epsilon_0$ は真空の誘電率、そして $\eta$ は分散媒の粘度である。この関係式から $\zeta$ 電位を算出する。このように、超音波振動電位法では測定に多くのパラメータが必要であり、これらを調べるのに手間がかかるという欠点がある。しかし、検出器として光学機器を用いていないため、粒子濃度が高いサンプルでもそのまま測定が可能だという長所がある。今回の装置導入ではこの長所に注目し、超音波振動電位法による $\zeta$ 電位測定装置(日本

フ社 DT-1200)を採用した。

## 6 測定事例の紹介

$\zeta$ 電位測定の応用例として、 $\alpha$ -アルミナ粒子を水に分散させたスラリーを用いての $\zeta$ 電位とスラリー粘度、粒径の測定結果を紹介する。 $\zeta$ 電位測定は $\alpha$ -アルミナの重量濃度5%のスラリーで行った。この濃度ではスラリーは白濁しており、電気泳動法による装置ではそのままの測定はできない。しかし、今回導入したDT-1200では希釈せずに測定が可能であった。

$\alpha$ -アルミナ粒子の表面には図4に示す構造の水酸基がある。この水酸基はpHが低いとプロトン化されて正電荷を帯び、pHが高いとプロトンが解離して負電荷を帯びる。そのため、pHを連続的に変化させると正電荷と負電荷が同数になり、見かけ上粒子が帯電していないように振舞うpHがある。そのpHを等電点という。このpH変化に伴う電荷の変化が $\zeta$ 電位にどのような影響を与えるかを考えてみると、低pHでは $\zeta$ 電位は正の値をとり、そこからpHを上げていくと $\zeta$ 電位は0に近づいてゆく。そして、等電点で $\zeta$ 電位は0になり、pHをさらに上げていくと $\zeta$ 電位は負の値となり、絶対値は大きくなってゆくと考えられる。

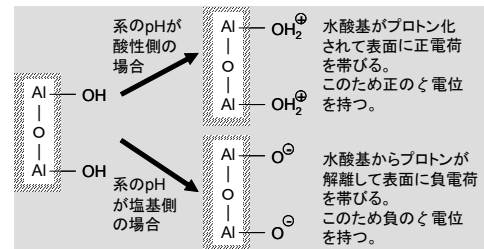


図4  $\alpha$ -アルミナ表面の帯電状態の変化

このように $\zeta$ 電位が変化すると粒子の分散状態も変化し、スラリー粘度や粒径の変化からそれを検出できると考えた。この仮説に基づき、 $\alpha$ -アルミナを硝酸ナトリウム水溶液(0.01M)に分散させてスラリーを調製し、pHを変えながら $\zeta$ 電位とスラリー粘度、粒径の測定を行なった。

図5にpHと $\zeta$ 電位の関係を示した。 $\zeta$ 電位の挙動は前述の予想とよく一致していることがわかる。また、このグラフから読み取れる $\alpha$ -アルミナの等電点は約9であるが、文献値では9.1~9.2となっており<sup>5)</sup>、こちらもよく一致している。

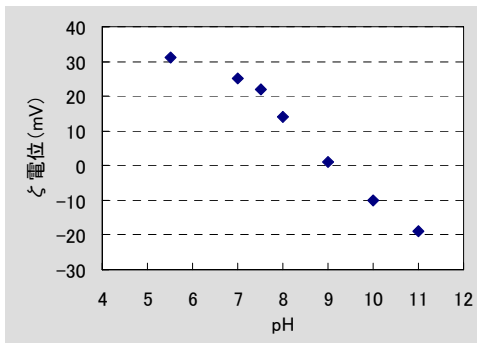


図5 各pHでのα-アルミナのζ電位

図6には、各pHでのζ電位とスラリー粘度を示した。この結果から、ζ電位が0に近づくにつれてスラリー粘度は上昇し、等電点を過ぎて再びζ電位の絶対値が大きくなると、スラリー粘度は低下していることがわかる。α-アルミナ粒子が凝集すると凝集塊内に分散媒を取り込んで、見かけ上分散媒量が少なくなったように振舞うというモデルから考えると、スラリー粘度の上昇は粒子の凝集を、スラリー粘度の低下は粒子の分散を表している。DLVO理論では、ζ電位が大きいと粒子間の斥力も強くなると考えられる。よって、図6のスラリー粘度とζ電位の関係は「ζ電位の絶対値が大きい場合には粒子間の斥力も大きく、粒子は分散した状態にある。ζ電位の絶対値が小さい場合には粒子間の斥力も小さく、粒子は凝集した状態にある」と説明することができる。

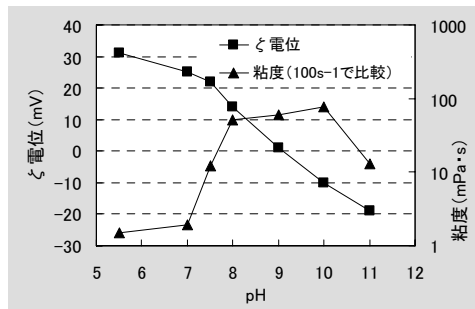


図6 ζ電位とスラリー粘度の関係

図7には各pHでの粒径測定結果を示した。今回用いたα-アルミナ粒子の一次粒径は約400nmである。それと比較するとpH=6、7では一次粒径に近い大きさの粒子が多いことがわかる。しかしpHを上げると観測される粒径は大きくなっていき、等電点に近いpH=9で観測粒径は最大になる。さらにpHを上げると粒径は小さくなっていく。ここでの粒径の増加は粒子の凝集によるものと考え、粒子の挙動は図6のスラリー粘度の議論から得られた結論と一致している。

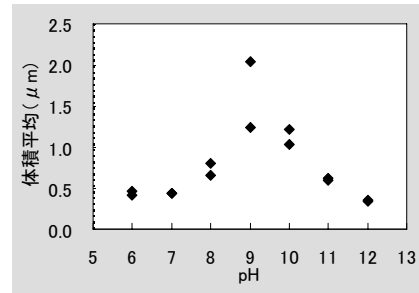


図7 各pHでの粒径測定結果

このように、ζ電位測定とスラリー粘度測定や粒径測定を組み合わせることで、粒子の分散・凝集挙動をうまく説明できることが確認できた。

## 7 まとめ

本稿では、粒子の分散・凝集挙動を解析する際にζ電位測定が有効であることを述べてきた。しかし1で触れたように、粒子の挙動に関与する要素として表面に吸着した高分子による立体反発力などを考慮しなくてはならない場合も多く、ζ電位測定のみで全てがわかるというものではない。また、有機溶媒を分散媒とするような系では、水系とは全く異なる挙動を示すというような難しさもある。こうした複雑な現象を理解するためには、多面的な見方で評価・解析を行わなくてはならないが、残念ながらそのための知識や経験が十分でないというのが現状である。

今後も様々な分散系の評価に挑戦し、我々のレベルを上げていきたいと考えている。

## 引用文献

- 1) 日本化学会編, “コロイド科学 I. 基礎および分散・吸着”, 東京化学同人 (1995) p62~80.
- 2) J.N.イスラエルアチヴィリ, “分子間力と表面力 第2版”, 朝倉書店 (1996) p236~240.
- 3) ERICK DICKINSON, “食品コロイド入門”, 幸書房 (1998) p196~200.
- 4) 日本化学会編, “コロイド科学 I. 基礎および分散・吸着”, 東京化学同人 (1995) p53~54.
- 5) 古澤邦夫, ぶんせき, 2004, 247.