濃厚コロイド系の界面動電現象

Electrokinetics in Highly Concentrated Colloid Systems

武田 真一

武田コロイドテクノ・コンサルティング株式会社

〒565-0851

大阪府吹田市千里山西1丁目41-14 ハイッ上田

Shin-ichi TAKEDA

Takeda Colloid Techno-Consulting, Co.Ltd.

1-41-14 Senriyama-Nishi, Suita, Osaka 565-0851, Japan

論文要旨：濃厚コロイド系での界面動電現象について、最近とくに注目されている超音波式ゼータ電位測定法を中心に歴史的背景ならびに理論的背景、測定例を紹介した。理論的背景は沈降電位で観察される電気二重層の変形問題に深く関係しているため、この点を説明したのち、その類似の考え方としてコロイド振動電流法（CVI法）と電気音響法（ESA法）の概念を説明した。濃厚系では、粒子間相互作用の有無により理論式が大きく異なるので粒子間相互作用の有る系とない系での理論式を簡単に紹介した。

Abstract: Electrokinetics in highly concentrated colloid systems were reviewed and introduction of the background of historical and theoretical aspects on electroacoustics was emphasized, because electroacoustics has attracted much interests from academic and industrial fields recently. The theoretical aspects on CVI and ESA, being developed based upon the concept of sedimentation potential in terms of EDL deformation, were explained. In the highly concentrated systems, since particle - particle interactions play an important role for describing the relationship between zeta potential and dynamic electrophoretic mobility, two typical cases with/without interactions were shown.

Key words: concentrated colloid systems, CVI, zeta potential, dynamic electrophoretic mobility

1 はじめに

溶媒中に分散したコロイド粒子は一般に界面に電荷を有する。系全体としては電気的中性が保たれるので、粒子界面の周辺には粒子の電荷と反対符号のいわゆる対イオンと呼ばれるイオンがとり囲み界面電気二重層を形成する。界面電気二重層のために、電気泳動、電気浸透、流動電位、沈降電位などの界面電気現象を示すが、これらの挙動を支配するのは粒子と媒質の相対運動が生じるすべり面の電位、すなわちゼータ電位である。電気二重層をもつ二つのコロイド粒子が接近すると、ファン・デル・ワールス力と電気二重層間の相互作用による静電的な斥力が働き、この2種の力の釣り合いによって粒子間に働く力がきまる。粒子濃度が低い場合には、ブラウン運動する粒子が互いに近づいた時の相互作用を考慮すれば良いが、粒子濃度が高くなってくるとその分、粒子間

距離が短くなるので、粒子径がナノ粒子のように小さい場合には電気二重層の重なりが生じるなどの特異的な現象が起こる。本稿では、実用分散系への適用も考慮して粒子濃度が数重量%以上の濃厚系での界面動電現象について解説する。

2 濃厚コロイド系で観測される界面動電現象

界面動電現象は広範なコロイド粒子濃度で観測されるが、一般に普及しているゼータ電位測定装置の中では、電気泳動法など粒子濃度希薄系に適用できる手法のものが現在では主流である。そのため、本質的には測定対象もモデル化した系など希薄系が適しているため、これまで多くの研究が希薄系を中心に行われ、理論も希薄系に対するものが多く提案されてきた。一方、塗料やインクなど実用濃厚系の分散安定性に関する研究は1960年代にすでに開始され¹⁾、流動電位現象やその逆の現象である沈降電位の測定が試みられてきた。さらに1980年代に入るとファイン・セラミックスなどの湿式製造プロセ

連絡者：武田 真一
E-mail: stakeda@tctc.jp

スに関する研究が活発化し、粒子濃度が30~40体積%を超えるようなスラリー中の分散安定性を評価したいという需要が高まり、工学的な観点から再び濃厚ゼータ電位測定に興味を持たれ始めた。その結果として、米国で開発された超音波方式濃厚系用ゼータ電位 (Colloid Vibration Potential : CVP) 測定装置 (Pen Kem7000, 米国 Pen Kem Inc.) が1980年代中頃から日本でも上市されるようになった。装置が開発された80年代は、コロイド振動電位 CVP (Colloid Vibration Potential) を検出していたが、92年以降は検出感度、再現性の点でより優れているコロイド振動電流 CVI (Colloid Vibration Current) を検出する形式に改良されている。本稿では、当時使用されていた呼び名を用いている関係で CVP と CVI の両方の表記があるが、本質的には同一の機構で測定を行っているため、同義語として扱って頂きたい。

Fig. 1 に各ゼータ電位評価装置の特徴と位置づけが分かり易いように、粒子濃度と印加する周波数で測定手法を分類してみた。電気泳動法は図からも明らかなように適用可能な系の粒子濃度は低く、両電極間の極性を速くても1~2分程度で数回程度反転できるような低周波数域で測定される手法である。この場合、電場を印加して粒子を移動させるので駆動力は電場であるが、この電場の印加周波数を速くすると ESA (Electric Sonic Amplitude : ESA) 法になる²⁾。この手法は、帯電粒子を交流の高周波数域で振動させることにより発生した超音波の音圧変動から粒子の帯電状態、すなわちゼータ電位が評価できる。粒子を移動させるために外部から電場を印加する点が電気泳動法との共通点である。

Fig. 1 界面動電現象のコロイド粒子濃度および印加周波数による分類

次に沈降電位法について述べる。この手法は電気泳動法と同様に古くから使用され、粒子濃度が濃い系でも適用可能な手法として塗料などの系に対して適用されてきた。とくに非水溶媒系でも評価可能である点が特徴であった。この手法の場合、粒子が小さいと沈降し難いので短時間で沈降 (溶媒に対して相対運動) させるのに遠心力を利用していたが、この相対運動のための駆動力を超音波に変えたものが Colloid Vibration Potential (CVP) 法³⁾、別名、超音波法である。

Fig. 1 に示したように、現時点で濃厚コロイド系に対して適用可能な手法は沈降電位法、CVP (CVI) 法、ESA 法であるが、本稿では紙面の都合上、高周波数測定法の基礎になったドルン効果 (Dorn Effect)⁴⁾ を用いた沈降電位法について簡単に紹介した後、現在濃厚系評価法として徐々に普及しつつある CVP 法³⁾ について説明する。

3 沈降電位法とドルン効果 (Dorn Effect)⁴⁾

溶媒中を沈降する荷電粒子は、電気二重層の拡散部分を後へ置き去りにする傾向がある。荷電粒子を入れた沈降管の底部と頂部の近くに各々電極を設置すると、荷電粒子が沈降する場合この二つの電極間に電位差が発生する (Fig. 2 参照)。この場合、沈降する方向の単位長さあたりに発生する電位差 E_{sed} を沈降電位と呼ぶ。また、このような効果は1878年 Dorn により報告され⁴⁾、ドルン効果 (Dorn Effect) と呼ばれている。電位差が発生する理由は、粒子が沈降する際、各粒子を取り囲む電気二重層は粒子表面を通過する流体流れの影響を受けて対称性を失い変形する。例えば、粒子が負に帯電しているとすると、過剰なカチオンが拡散層から剥ぎ取られ粒子上部に残され、双極子を形成する (Fig. 3 参照)。粒子濃度が高い場合には、この双極子が蓄積することにより巨視的には測定可能な電位差として検出される。スモ

Fig. 2 沈降管の底部と頂部の電極間に発生する沈降電位 E_{sed}

Fig. 3 Dorn Effect の模式図。a) 粒子停止状態のときの二重層の状態、b) 沈降時の二重層の状態。

ルコフスキーは 1914 年にこの電位差の大きさが理論的に求まることを報告した⁵⁾。次の 5 つの仮定が成り立つ際に式 (1) が成り立ち、電位差が求まる。

$$E = \frac{\epsilon_0 D \zeta g \phi (\rho_2 - \rho_1)}{\lambda \eta} \quad (1)$$

その仮定とは、1) 粒子は球形、非伝導性、単分散であること、2) 粒子は小さく、遠心力場で層流として沈降すること、3) 粒子間相互作用は無視できること、4) 表面伝導度は無視できること（粒子の荷電による沈降速度の遅れは無視すること）、5) 二重層厚さ $1/\kappa$ は粒子半径 a より小さい ($\kappa a \gg 1$) こと、の 5 つである。ここで、式中 $\epsilon_0 D$ は溶媒の比誘電率、 ζ はゼータ電位、 g は重力、 ϕ は体粒子の体積濃度、 ρ_2 は粒子密度、 ρ_1 、 λ 、 η はそれぞれ溶媒の密度、比電気伝導度、粘度である。上記の式は電気泳動速度の緩和時間効果に密接に関係しており、実際の測定では式から分かるように λ の影響を大きく受ける。したがって、沈降電位は一般に非水溶媒分散系で得られる値の方が水分散系で得られるそれよりはるかに大きな値が得られるので実用系に適用の際には溶媒

の比伝導度を測定するなどの注意が必要である。

4 超音波法によるゼータ電位測定

4・1 超音波法によるゼータ電位評価の歴史と測定原理

超音波の印加によって新たに電場や電流が誘起される現象は、Electroacoustic Phenomena と呼ばれる。Debye は、この現象を 1933 年に予言したが⁶⁾、彼が最初に予言した系はコロイド分散系ではなく、水溶液中のカチオンやアニオンに対するものであった。カチオンやアニオンを含む水溶液に超音波を照射するとイオンの振幅強度がイオン種の質量や水和状態によって異なり、それにより溶液中の 2 点間で交流電場が形成されると彼は予言した。実際、この電場は観測され、Ion Vibration Potential (IVP) と名付けられた。一方、イオンに対して誘起されるのであれば高分子やコロイドに対しても同様の現象が観測されるはずであるという推測から、1938 年に Hermans & Rutgers は、Colloid Vibration Potential (CVP) が生じることを理論的に予測した^{7, 8)}。この予測は、その後 10 年以上を経て Enderby & Booth によって初めて観測された^{9, 10)}。それからさらに 30 年の歳月を経てようやく 1980 年初頭、米国の Pen Kem 社からコロイド振動電位によるゼータ電位測定装置³⁾や Matec Applied Science 社から ESA 法によるゼータ電位計²⁾が市販されるようになった。2013 年の本稿執筆時では、米国 Dispersion Technology 社から超音波方式によるゼータ電位計が販売されており、ESA 法については、Colloidal Dynamic 社と Matec 社から販売されている。

次に超音波式によるゼータ電位測定の原理について説明する。Fig. 4 に負に帯電した粒子が電解質水溶液中で振動している時の模式図を示す。粒子の回りの正電荷は粒子表面の負電荷に対する対イオンで、粒子が右方向に移動したことにより正電荷が流体力学的に左方向に偏っている様子を表している。そのため、粒子左側には正電荷が多く集まり、相対的に右側には負電荷が多くなっており、結果として歪んだ電気二重層が形成されている。

Fig. 4 超音波照射時の荷電粒子の二重層の状態。Fig. 3 の沈降時と同様に外力により二重層が変形し、双極子が形成されている点に注意。

したがって、この粒子の振動により双極子モーメントが誘起されていることになる。超音波は粗密波であるので超音波の発信子から離れた点ではこの双極子が集合して配向し、巨大双極子すなわち電場を形成している。この電場の形成により粒子表面伝導電流 (I_s) が誘起され、それを補償するための電流 (I_n) が生じる。測定装置はこの二つの電流 (CVI: Colloid Vibration Current) を検出し、装置に付属のソフトウェアにより、この I_s , I_n からゼータ電位が算出される。ESA 法では、帯電している粒子に交流電場を印加することで粒子に振動を与え、それにより生じた音圧変動を検出し、その大きさと誘起電場の大きさからゼータ電位が算出されるので、顔料系で多く見受けられる有機溶媒中での粒子の分散性を評価する場合には、粒子の帯電量が少ないので原理的には超音波方式の方が適していると言える。

4・2 測定装置とゼータ電位への変換理論

超音波式によるゼータ電位測定装置 (米国 Dispersion Technology 社製 DT-300) の外観とコロイド振動電流 CVI (Colloid Vibration Current) を検出するプローブ部分の写真を Fig. 5 に示す。この装置では、Fig. 5 に示したプローブを懸濁液に直接浸漬し、ゼータ電位を測定することができるので、セルの洗浄が不要であるだけでなく、数 μm 以上の沈降し易い懸濁液中の粒子のゼータ電位測定や攪拌しながらのゼータ電位測定が可能である。したがって、pH 滴定を行うことで表面電荷密度の評価を行いながら同時にゼータ電位の測定を行うことも可能である。さらに、ここで紹介した装置に付属のソフトウェアを用いると、 κa (粒子半径と電気二重層厚さとの比) の違いにより理論を自動的に切り替えて最適な理論式に従ってゼータ電位を算出することができる。このことは最近需要が増してきたナノ粒子を非水溶媒系で用いる場合にはとくに有効である。

次に、実際に測定した CVI あるいは ESA シグナルからゼータ電位に換算する理論的背景について解説する。各原理に基づいた装置で測定される CVI や ESA シグナ

ルは電気音響シグナルと呼ばれ、いずれも O'Brien の提唱した共通パラメータ¹¹⁾である“動的電気泳動移動度 (dynamic electrophoretic mobility: μ_d)”に一旦変換してからゼータ電位が算出される。これは電気泳動移動度とゼータ電位の関係式に類似の形式にできるので直感的に理解し易いからである。O'Brien の式に従うと動的電気泳動移動度 μ_d は式 (2) のように表される。

$$\mu_d = (A_{\text{ESA}} \text{ or } A_{\text{CVI}}) \frac{\rho_m}{\phi(\rho_p - \rho_m)} \frac{1}{A(\omega)F(Z)} \quad (2)$$

ここで A_{CVI} と A_{ESA} はそれぞれ CVI, ESA シグナルも大きさで、 $A(\omega)$ はキャリブレーションによって決められる機械定数、 $F(Z)$ は音響インピーダンスの関数、 ρ_m , ρ_p は溶媒と粒子の密度、 ϕ は粒子の体積濃度である。

この μ_d をゼータ電位に関係づける際に条件を場合分けして考える必要がある。1) 電気二重層厚さが粒子半径に比べて薄く、表面伝導度の寄与が小さい、すなわちデューヒン・ナンバー (Dukhin number, Du と略)^{12, 13)} が小さい時に式が簡略化されること、

$$\kappa a \gg 1, Du \ll 1$$

2) 粒子間相互作用の有無により関係式が大きく異なる点である。誌面の関係上、すべての場合を記述できないので、1) の条件を満たし、かつ粒子間相互作用がない、すなわち比較的粒子濃度が薄い系での取り扱いと粒子間相互作用 (流体力学的相互作用および電気的相互作用) がある場合について考える。

まず、粒子間相互作用がない場合には次式で関係づけられる。

$$\mu_d = \frac{2\varepsilon_0 e \zeta}{3\eta} G(s) (1 + F(\omega')) \quad (3)$$

ここで

$$G(s) = \frac{1 + (1+j)_s}{1 + (1+j)_s + j \frac{2s^2}{9} \left(3 + 2 \frac{\rho_p - \rho_m}{\rho_m} \right)}$$

Fig. 5 超音波式によるゼータ電位測定装置 (米国 Dispersion Technology 社製 DT-300) の外観とコロイド振動電流 CVI (Colloid Vibration Current) を検出するプローブ部分の写真

$$F(\omega') = \frac{1 + j\omega' \left(1 - \frac{\epsilon_p}{\eta}\right)}{2 + j\omega' \left(2 + \frac{\epsilon_p}{\epsilon}\right)}$$

$$s^2 = \frac{a^2 \omega \rho_m}{2\eta}; \omega' = \frac{\omega}{\omega_{MW}}$$

で、 s^2 および ω' は、動的電気泳動移動度 (dynamic electrophoretic mobility: μ_d) の周波数依存性を決める因子、 j は $\sqrt{-1}$ を表す。したがって、 $G(s)$ は慣性効果の周波数依存性を反映し、 $F(\omega')$ は電気二重層の Maxwell-Wagner 分極の効果を表す。

次に粒子間相互作用がある場合、

$$\mu_d = \frac{\epsilon \epsilon_0 \zeta}{\eta} \frac{K_s}{K_m} \frac{(\rho_p - \rho_s) \rho_m}{(\rho_p - \rho_m) \rho_s}$$

ここで、 K_s 、 K_m はそれぞれ懸濁液の伝導度および溶媒の伝導度を表す。

上記の式は、

$$\omega \ll \omega_{hd} = \frac{\eta}{\rho_m a^2} \quad \text{および} \quad \omega \ll \omega_{MW} = \frac{K_m}{\epsilon_0 \epsilon}$$

の流体力学的緩和が生じる周波数 (ω_{hd}) と電気二重層が分極する臨界周波数 (ω_{MW}) に関する制限から両寄与が無視できるときにのみ成立する。

4・3 濃厚コロイド系でのゼータ電位測定例

濃厚コロイド系の取り扱いの中で最も基本となる酸化物コロイド粒子のゼータ電位測定結果を紹介する。一般に難溶性金属酸化物が水溶液中に分散している系では、液相の pH の変化に対して強い緩衝作用を示すことが観測されている。難溶性金属酸化物では、通常の溶解・析出が顕著に起こる訳ではないので、これは固体表面の化学反応、すなわち表面水酸基でのプロトンおよび水酸化物イオンの脱離・吸着による。これらイオンは電荷であり酸・塩基作用も有するので、pH 応答すると同時に固体表面に正および負電荷を与える。表面反応機構の詳細については、文献を参照されたい¹⁴⁻¹⁸⁾。したがって、液相の pH をシフトさせるとその pH 変化にしたがって粒子が正や負に帯電するが、電荷を持たない pH を電荷零点、ゼータ電位が零の pH を等電点と呼ぶ。この電荷零点と等電点は酸化物の種類に依存して大きく異なるので¹⁴⁻¹⁸⁾ 分散させる際には対象とする酸化物のそれら特性を把握しておくことが基本となる。

Fig. 6 に粒子濃厚系スラリー TiO₂ (ルチル、粒子濃度 25 mass%) および Al₂O₃ (12 mass%) のゼータ電位 - pH 関係を示す。この結果よりそれぞれ金属酸化物粒子の等電点は、TiO₂ が 3.7 付近、Al₂O₃ が 9.5 付近に見られ

Fig. 6 粒子濃厚系スラリー TiO₂ (ルチル、粒子濃度 25 mass%) および Al₂O₃ (12 mass%) のゼータ電位 - pH 関係

る。本来、表面処理がされていない高純度の TiO₂ 粒子表面であれば、表面は Ti と OH から構成されているので等電点も電荷零点も一致して pH6 付近にあるはずである。しかし、pH3.7 に等電点がシフトしていることからアニオン性物質、例えば硫酸イオンや塩化物イオンなどが表面にコンタミとして残存している可能性がある。また、pH6 付近で負の電荷を持つシリカ成分が表面処理として被覆されている可能性も考えられる。いずれにしても滴定による電荷零点とゼータ電位測定による等電点の両方のデータを持つことで表面特性評価が可能となる。

また、濃厚系の場合、ゼータ電位の測定と同時に粒子濃度が高い故に pH 変化から表面電荷密度の見積りも同時に可能となる。従って、上記のように等電点と電荷零点の比較も可能となる。

4・4 超音波スペクトロスコピーによる粒度分布結果と *in situ* ゼータ電位評価の対比

Fig. 7 に超音波スペクトロスコピーにより得られた pH 変化に対する分散・凝集状態の変化を粒度分布として比較してみた。(a), (b) は TiO₂ スラリーの pH3.9, 8.9 のときの結果であるが、確かに TiO₂ の等電点から遠い pH8.9 付近ではメジアン径が 0.3 μ m であったものが、等電点に近い pH3.9 のときには 2 μ m 付近にもピークが見られ凝集粒子が存在していることが分かる。次に Al₂O₃ の結果を見てみよう。(c), (d) は Al₂O₃ スラリーの pH4.0, 9.0 のときの結果であるが、TiO₂ のときに見られた傾向と同様に等電点から遠い pH4.0 ではメジアン径が 85 nm であるが、等電点に近い pH9.0 のときには 400 nm 付近にもピークが見られこちらの酸化物の場合にも凝集粒子が存在していることが分かる。以上のように液相の pH をシフトさせるとその pH 変化にしたがって粒子が正や負に帯電し、その結果として再凝集の有無が生じる。この一連の実験はゼータ電位の測定も粒度分布測定も超音波法により行ったのでスラリーを希釈する

Fig. 7 Fig. 6 の条件下で測定した粒度分布

ことなく評価している。通常、種々の pH に変化させたスラリーを希釈して測定する場合、スラリーと同じ pH でなおかつイオン強度も変化させずに行う必要がある。これは pH とイオン強度に依存して界面状態が変化するためであるが、実用系ではイオン濃度を測定してイオン強度を調整する手間を省くためと希釈による分散・凝集状態の変化を防ぐために *in situ* で測定されることをお勧めする。

5 おわりに

濃厚コロイド系での界面動電現象について、最近とくに注目されている超音波式ゼータ電位測定法を中心に歴史的背景から解説を行った。理論的背景は沈降電位で観察される電気二重層の変形問題、すなわち表面伝導度の寄与の問題に深く関係している。このことは電気泳動法での Henry 係数やスモルコフスキー式の適用限界にも関係する基礎的な事柄である。本稿が濃厚系での理論や測定法について読者が興味を抱いて頂く機会になれば存外の幸せである。最後に誌面の関係上、濃厚系での様々な場合に分けて理論式を紹介できなかったのも、興味ある方は参考文献を参考にして頂ければ幸いである。

参考文献

- 1) 大藪権昭, 色材, **43**, 208 (1970).
- 2) T. Oja, D. Cannon, G. L. Petersen, US Patent No.

4497208 (1985).

- 3) B. J. Marlow, D. Fairhurst, H. P. Pendse, *Langmuir*, **4**, 611 (1988).
- 4) E. Dorn, *Ann. Phys. (Leipzig)* **10** (3) : 46 (1878).
- 5) M. Von Smoluchowski, in *Graetz Handbuch der Elektricität und des Magnetismus*, vol. II, VEB Georg Thieme, Leipzig, p.385 (1921).
- 6) P. Debye, *J. Chem. Phys.*, **1**, 13 (1933).
- 7) J. Hermans, *Phil. Mag.*, **25**, 427 (1938).
- 8) A. Rutgers, *Physica*, **5**, 46 (1938).
- 9) J. A. Enderby, *Proc. Roy. Soc. (Lond.) A*, **65**, 329 (1951).
- 10) F. Booth, J. A. Enderby, *Proc. Phys. Soc.* **45**, 321 (1952).
- 11) R. W. O'Brien, *J. Fluid Mech.*, **190**, 71 (1988).
- 12) Measurement and Interpretation of Electrokinetic Phenomena, International Union of Pure and Applied Chemistry, Technical Report, *Pure Appl. Chem.*, **77** (10), 1753 (2005) or *J. of Colloid and Interface Science*, **309**, 194 (2007).
- 13) J. Lyklema, in *Fundamentals of Interface and Colloid Science*, Vol. 2, p.3, Academic Press (1995).
- 14) 田里伊佐雄, 平井竹次, 化学総説, No. 7, 111-122 (1975).
- 15) 虫明克彦, 増子昇, 生産研究, **29**, [1], 2-7 (1977).
- 16) G. A. Parks, *Chem. Rev.*, **65**, 177 (1965).
- 17) A. S. Dukhin, P. J. Goetz, *Langmuir*, **12**, 4987 (1996).
- 18) A. S. Dukhin and P. J. Goetz, "Ultrasound for Characterizing Colloids-Particle Sizing, Zeta Potential, Rheology-" in *Studies in Interface Science*, **15**, Elsevier (2002).