

用語解説(21)

『基礎理論(5)』

—界面電気現象の理論—

大島 広行

東京理科大学薬学部 〒162 新宿区市ヶ谷船河原町 12

電気2重層 (Electrical Double Layer)

電解質溶液中に分散したコロイド粒子の表面は多くの場合、帯電している。表面近くの電解質イオンの分布は、表面から遠く離れたバルク溶液における一様な分布と異なる。即ち、表面電荷と異符号の電荷を持つ電解質イオン（対イオンと呼ぶ）は、表面を中和しようと表面近くに集まり、一方、同符号のイオンは表面から遠ざかるようとする。イオンは粒子表面の電荷からこのような静電気的な力を受けるとともに、一方で、熱運動をしているために一様な分布をしようとする。この両方の傾向が釣り合ったところでイオンの分布が決まる。従って、粒子表面周囲には主として対イオンからなるイオンの雲ができる。イオン雲の中にあるイオンの電荷（符号も含めて）の総和は、粒子の表面電荷と大きさが等しく符号が逆になる。表面電荷と、それと反対符号のイオン雲の電荷をそれぞれ電荷の層とみなし、これらが形成する2重の層を電気2重層と呼ぶ。この電気2重層のモデルはGouy (1910年)とChapmann (1913年)によって提出された。イオン雲の作る電荷層は、イオンの熱運動のために、ばやけた拡散構造をとるため、この電気2重層は拡散電気2重層と呼ばれることが多い。粒子表面から溶液の内部（そこを電位の原点とする）に向かって電位が連続的に減衰するが、表面からその距離を越えると電位が殆ど0になる距離を電気2重層の厚さ（ $1/\kappa$ と記す）と呼ぶ（“デバイ-ヒュッケル近似”の項参照）。

表面電位 (Surface Potential) とゼータ電位 (Zeta Potential)

“電気2重層”の項で述べたように帯電したコロイド粒子表面の周囲には拡散電気2重層と呼ばれるイオン雲が形成されている。溶液側の電荷層が拡散的構造をとるということは、イオン雲による粒子表面の電荷の中和が不完全なものであり、表面周囲にシールド漏れの電場がにじみ出し、粒子表面は溶液のバルク相に対して電位を持つことになる。これをコロイド粒子の表面電位と呼ぶ。電位は粒子表面から溶液のバルク相に向かって連続的に減衰する。この電位分布を記述する方程式が、ポアソン-ボルツマン方程式である（“ポアソン-ボルツマン方程式”の項参照）。一方、ゼータ電位は、コロイド粒子の電気泳動度（“電気泳動”の項参照）の測定から得られる電位で、電場中で泳動している粒子と周囲の液体の相対速度が0になる面の電位である。この面を滑り面 (slipping plane) と呼ぶ。滑り面は、一般に、粒子表面より少し外側にあるが、その精密な見積りは難しい。このためコロイド粒子の表面電位は、ゼータ電位に近似的に等しいと考える場合が多い。

ポアソン-ボルツマンの方程式 (Poisson-Boltzmann Equation)

コロイド粒子周囲の電位分布に対する方程式が、ポアソン-ボルツマン方程式である。これは、以下のように、ポアソンの式とボルツマン分布の式を組合せて導かれる。1次元で、コロイド粒子が価数 v 、バルク濃度 n の対称型電解質溶液中にある場合を考える。ポアソンの式は、

$$d^2\psi/dx^2 = -\rho(x)/\epsilon_r\epsilon_0 \quad (1)$$

ここで、 $\psi(x)$ は点 x における電位、 $\rho(x)$ は同じ点における電解質イオンによる電荷密度、 ϵ_r は溶液の比誘電率、 ϵ_0 は真空の誘電率である。ポアソンの式は、ある場所の電位は、その場所の電荷密度を与えれば決まることを述べている。一方、点 x における電荷密度はその場所のカチオン濃度 $n_+(x)$ とアニオン濃度 $n_-(x)$ を用いて

$$\rho(x) = ve\{n_+(x) - n_-(x)\} \quad (2)$$

と表される (e は電気素量)。カチオンとアニオンに対してボルツマン分布を仮定すれば、

$$n_{\pm}(x) = n \exp(\mp v e \psi(x) / kT) \quad (3)$$

となる (k はボルツマン定数、 T は絶対温度)。(3)式を(2)式に代入すると、

$$\rho(x) = ven \{ \exp(-ve\psi/kT) - \exp(ve\psi/kT) \} \quad (4)$$

となる。この式はある点の電荷密度はその点の電位で決まるということを意味し、(1)式と逆の役割をする。(4)式を(1)式に代入すると、電位のみを含む式

$$d^2\psi/dx^2 = (2ven/\epsilon_r\epsilon_0) \sinh(ve\psi/kT) \quad (5)$$

が得られる。これがポアソン-ボルツマン方程式である。

デバイ-ヒュッケル近似 (Debye-Hückel Approximation)

コロイド粒子周囲の電場を記述するポアソン-ボルツマン方程式 (前項の(5)式参照) は電位 $\psi(x)$ に関して非線形の微分方程式のため、一般に取扱いが面倒である。このために、電位の低い場合によく用いられる近似がデバイ-ヒュッケル近似である。これは、前項(5)式右辺の $\sinh(ve\psi/kT)$ を $ve\psi/kT$ で置き換える近似で、ポアソン-ボルツマン方程式は次のように簡単化される。

$$d^2\psi/dx^2 = \kappa^2\psi \quad (1)$$

ここで、

$$\kappa = (2nv^2e^2/\epsilon_r\epsilon_0kT)^{1/2} \quad (2)$$

はデバイ-ヒュッケルのパラメタと呼ばれる。この近似では(1)式は容易に解ける。例えば、表面電位 ψ_0 の平板状コロイド粒子の表面から x の距離における電位 $\psi(x)$ は、

$$\psi(x) = \psi_0 \exp(-\kappa x) \quad (3)$$

で与えられる。このように、電位は指数関数的に0に近づく。いま、 $x=1/\kappa$ の距離を考えると、電位は ψ_0 の値の $1/e$ ($\approx 1/3$) に減衰している。このため、 $1/\kappa$ は、しばしば、電気2重層の厚さと呼ばれる。(2)式からわかるように電解質濃度を上げると $1/\kappa$ は減少し、電気2重層は薄くなる。デバイ-ヒュッケル近似は、通常、 $ve\psi_0/kT \lesssim 1$ (室温で1価の電解質の場合、 ψ_0 が約 25 mV 以下) で良い近似と考えられている。

電気泳動の理論 (Theory of Electrophoresis)

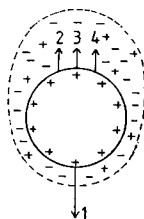
コロイド粒子を含む電解質溶液に外部から電場をかけると、粒子が電場方向に移動する現象を電気泳動という。コロイド粒子周囲には、シールド漏れの電場 (電気2重層) がおよそ $1/\kappa$ (κ はデバイ-ヒュッケルのパラメタ) の厚さに渡ってにじみ出ているが (“表面電位とゼータ電位”の項参照)、この電場が外部電場から電気力を受ける。Smolchowski の理論 (1903年) では、この電気力が液体からの粘性力と釣り合って、粒子は等

TECHNICAL TERMS (21)

速運動をする。この速度が電気泳動速度で、これを外部電場の強さで割ったものが電気泳動度である。泳動度は粒子と周囲の液体の相対速度が0になる面 (slipping plane) の電位に比例する。この電位をゼータ電位 (ζ 電位) と呼ぶ。Smolchowski の理論は粒子径 a が $1/\kappa$ に比べ十分大きく ($\kappa a \gg 1$)、粒子が事実上、平板とみなせ、外部電場が平板表面に平行になり、外部電場も電気2重層も共に変形しない場合に適用できる。Henry の理論 (1931年) は、粒子の存在による外部電場の歪が考慮され、 κa が小さい場合にも適用できるが、なお電位に関してデバイ-ヒュッケル近似を用いているため、ゼータ電位が低い場合に限られる。ゼータ電位が高い場合は、粒子周囲の電気2重層の変形 (relaxation 効果) が顕著になる。この効果を考慮した数値計算は Wiersema, Loeb, Overbeek (1966年) によって行なわれている。

帯電コロイド粒子の沈降速度 (Sedimentation Velocity of Charged Colloidal Particles)

コロイド粒子が重力のもとで、液体中を落下するとき、粒子の速度を沈降速度という。粒子が電氣的に中性の場合、粒子に働く重力と浮力と粘性力 (液体からの抵抗) の3力が釣り合い、粒子は等速運動をする。特に、球形粒子の沈降速度は、Stokes の公式で記述される。帯電粒子が電解質溶液中を落下する場合は、更に、粒子周囲にできている電気2重層を考えなくてはならない。すなわち、粒子の動きとともに、電気2重層が変形する。これは、電気泳動における緩和効果 (relaxation 効果) と全く同一の現象である。この時、粒子周囲のイオン雲は、下降する粒子の前部では粒子と同符号のイオンの濃度、後



沈降するコロイド粒子に働く力の釣り合い。
1: 重力, 2: 浮力, 3: 粘性抵抗, 4: 変形した電気2重層により生じた電場からの力

部では反対符号のイオン (対イオン) の濃度がそれぞれ高くなり、粒子の沈降速度を遅らせる向きに電場が生じる (図参照)。沈降速度に対する緩和効果の補正は、ゼータ電位 ζ が低い場合、 ζ の2乗に比例する。これは、この補正が粒子の電荷と変形した電気2重層の相互作用によるもので、共に、 ζ のオーダーであるため、その積が ζ^2 になるからである。

沈降電位 (Sedimentation Potential)

前項で述べたように、電解質溶液中を帯電コロイド粒子が落下する場合、粒子周囲の電気2重層が変形し (緩和効果)、粒子の沈降速度を遅らせる向きに電場ができる。いま、コロイド粒子が1個でなく多数存在する一様なコロイド・サスペンションの場合、それぞれの粒子周囲の電場が重畳され、サスペンション全体にわたる一様な巨視的な電場ができる。この電場を沈降電場、あるいは、単位長さ当りの電場を考慮して、沈降電位と呼ぶ。沈降電場 E と電気泳動度 μ の間には、次の Onsager の関係が成り立つことを証明できる。

$$E = -\frac{\phi(\rho - \rho_m)}{K_0} \mu g$$

ここで、 ϕ はコロイド粒子の体積分率、 ρ は粒子の質量密度、 ρ_m は分散媒の質量密度、 K_0 はコロイド粒子の存在しない場合の分散媒の電気伝導度、 g は重力加速度である。

コロイド・サスペンションの電気伝導度 (Electrical Conductivity of Colloidal Suspension)

電解質溶液の電気伝導度は、コロイド粒子を分散させると変化する。この差は次の二つの理由による。(1)非伝導性粒子の存在による伝導度の減少。球形粒子の場合、 $(1-3\phi/2)$ 倍に減少する。これは、電解質イオンが粒子表面を貫通して内部にはいらない限り、たとえ粒子が伝導性物質でできていても、非伝導性粒子の場合と同様である。(2)表面伝導による伝導度の増加。コロイド粒子近傍では、電気2重層内に高濃度で存在する対イオンにより、バルク溶液相より大きな伝導度を示す。これが表面伝導である。球形粒子のサスペンションの場合、電気伝導度 K は次のように、バルク伝導と表面伝導の和に表わすことができる。

$$K = K_0(1-3\phi/2) + 3\phi K_s/a$$

ここで、 K_0 はコロイド粒子を含まない電解質溶液の電気伝導度、 ϕ は体積分率、 a は粒子の半径、 K_s は表面伝導による伝導度である。