

各界面電氣的モデルによる凝集条件の検討

東北工業大学 正員・今野 弘
東北工業大学 二郷 清朗

1. はじめに

著者らは、粒子の凝集には、粒子表面の界面電氣的性質が重要な役割を果たすという基本的な考え方をもとに、界面化学の分野で提示されている各界面電氣的モデルについて粒子の凝集条件の、主に理論的な検討をうづけてきた。本報告は、表面電位一定モデルと表面電荷密度一定モデルとの混合モデルと、Stern層表面の電位への補正、いわゆるStern補正について検討したものである。

2. 混合モデルとStern補正の理論

既報¹⁾では、凝集にかかわる双方の粒子は、表面電位一定モデルと表面電荷密度一定モデルなど同じモデルとのおしの場合を取り扱っている。しかし、両モデルの現実性については、粒子の種類によって異なるといわれているように、実際には、一方が表面電位一定モデルで、他方が表面電荷密度一定モデルというケースも考えられ、また、理論的にも興味ある問題である。一方、イオンはある大きさをもっているので、固体表面からすぐ拡散層が始まるというGouy-Chapmanモデルは、正確ではないということからSternモデルが提案され、広く受け入れられている。したがって、この理論によれば、電気二重層による相互作用のエネルギーは、他のモデルで用いられていた表面電位ではなく、このStern層の外側での電位を用いる方が合理的であるといわれ、また、実験的にも報告例がある²⁾。さて、球形粒子で混合モデルの場合、非対称電気二重層の相互作用エネルギーは次式のようになる。

$$V_R^{4-\sigma} = \frac{\varepsilon a_1 a_2 (\psi_{o2}^2 - \psi_{o1}^2)}{4(a_1 + a_2)} \left\{ \frac{4\psi_{o1}\psi_{o2}}{(\psi_{o2}^2 - \psi_{o1}^2)} \left(\frac{\pi}{2} - \tan^{-1} e^{K H_0} \right) - \ln(1 + e^{-2KH_0}) \right\} \quad (1)$$

ここで、 $V_R^{4-\sigma}$: 混合モデルでの相互作用エネルギー H_0 : 粒子間距離
 ε : 誘電率 ψ_{o1}, ψ_{o2} : 球形粒子1,2の表面電位
 a_1, a_2 : 球形粒子1,2の半径 K : イオン雰囲気の厚さの逆数

一方、Stern層の電位を考慮した場合の電気二重層の相互作用エネルギーは次式のようになる。

$$V_R^S = \frac{\varepsilon a_1 a_2 (\psi_1^2 + \psi_2^2)}{4(a_1 + a_2)} \left\{ \frac{2\psi_1\psi_2}{\psi_1^2 + \psi_2^2} \ln \frac{1 + e^{-KH_0}}{1 - e^{-KH_0}} + \ln(1 - e^{-2KH_0}) \right\} \quad (2)$$

$$\text{ただし、} \psi_1 = \frac{1}{2} \left\{ \frac{1 + \frac{1}{K} \frac{\varepsilon K}{4\pi}}{1 + \frac{1}{K} \frac{\varepsilon K}{4\pi} \tanh \frac{KH_0}{2}} (\psi_{o1} + \psi_{o2}) + \frac{1 + \frac{1}{K} \frac{\varepsilon K}{4\pi}}{1 + \frac{1}{K} \frac{\varepsilon K}{4\pi} \coth \frac{KH_0}{2}} (\psi_{o1} - \psi_{o2}) \right\} \quad (3)$$

$$\psi_2 = \frac{1}{2} \left\{ \frac{1 + \frac{1}{K} \frac{\varepsilon K}{4\pi}}{1 + \frac{1}{K} \frac{\varepsilon K}{4\pi} \tanh \frac{KH_0}{2}} (\psi_{o1} + \psi_{o2}) - \frac{1 + \frac{1}{K} \frac{\varepsilon K}{4\pi}}{1 + \frac{1}{K} \frac{\varepsilon K}{4\pi} \coth \frac{KH_0}{2}} (\psi_{o1} - \psi_{o2}) \right\} \quad (4)$$

ψ_1, ψ_2 : Stern層表面の電位, ψ_{o1}, ψ_{o2} : 粒子が無限遠離れたときの ψ_1, ψ_2 , K : Stern層の容量
 なお、粒子にはVan der Waals力による吸引エネルギー $-V_A$

$$V_A = -\frac{A a_1 a_2}{6 H_0 (a_1 + a_2)} \quad (A: \text{Hamaker定数}) \quad (5)$$

が働いているので、粒子の凝集条件として、既報と同一条件に、

$$\left. \begin{aligned} V_R^{4-\sigma} \text{ (または } V_R^S) + V_A &= E_K \\ d\{V_R^{4-\sigma} \text{ (または } V_R^S) + V_A\} / dH_0 &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

と設定する。ただし、 E_K は粒子の持っている運動エネルギーである。

3. 凝集条件を満足するときの粒子1,2の電位比 ψ_{o2}/ψ_{o1} (ψ_{o2}/ψ_{o1})と KH_0 の関係
 混合モデルの場合、凝集条件を満足するときの ψ_{o2}/ψ_{o1} と KH_0 の関係は次式

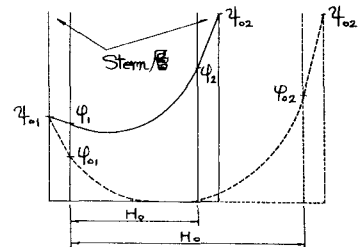


図-1 Stern補正の模式図

1) 今野 佐藤 二郷 粒子の凝集にわたる三つの理論的考察, 1980年講, 1980年9, 2) S Usui, T Yamazaki, J Shimozakura, J. Phys Chem 71, 1967.

のようにまとめられる。

$$\frac{\varphi_{02}}{\varphi_{01}} = -2 \left(\frac{J}{I} \right) \pm \sqrt{4 \left(\frac{J}{I} \right)^2 + \frac{4 E_K}{\varepsilon a_1 I \varphi_{01}^2} + 1} \quad (7)$$

$$\text{ただし, } I = -\ln(1 + e^{-2KH_0}) + \frac{2e^{-2KH_0}}{1 + e^{-2KH_0}} KH_0 \quad (8)$$

$$J = \frac{\pi}{2} - \tan^{-1} e^{-KH_0} - \frac{e^{-KH_0}}{1 + e^{-2KH_0}} KH_0 \quad (9)$$

図-2は、 $E_K=0$ のときの $\varphi_{02}/\varphi_{01}$ と KH_0 の関係を式(7)に基づいて、計算した結果を示したものである。図には他のモデルの結果もあわせて示してある。図から、混合モデルは、 $\varphi_{02}/\varphi_{01}=1$ 付近を除いて、表面電位一定モデルにほぼ一致した挙動を示すことがわかる。

一方、Stern補正の場合、 $\varphi_{02}/\varphi_{01}$ と KH_0 の関係は次式のようになる。

$$\frac{\varphi_{02}}{\varphi_{01}} = -\frac{C}{B} \pm \sqrt{\left(\frac{C}{B}\right)^2 + \frac{4 E_K}{\varepsilon a_1 B \varphi_{01}^2 (1 + \Theta)^2} - 1} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} \text{ただし, } B &= (L^2 + M^2) \frac{KH_0 e^{-2KH_0}}{1 - e^{-2KH_0}} + (L^2 - M^2) \frac{KH_0 e^{-KH_0}}{1 - e^{-2KH_0}} \\ &\quad - L^2 (\ln KH_0 \Theta - 1) \ln(1 + e^{-KH_0}) + M^2 (MP KH_0 \Theta + 1) \ln(1 - e^{-KH_0}) \\ C &= L^2 \ln(1 - e^{-KH_0}) - \{M^2 + KH_0 \Theta (M^3 P + L^3 N)\} \ln(1 - e^{-KH_0}) \\ &\quad + (L^2 - M^2) \frac{KH_0 e^{-2KH_0}}{1 - e^{-2KH_0}} - (L^2 + M^2) \frac{KH_0 e^{-KH_0}}{1 - e^{-2KH_0}} \\ L &= \frac{1}{1 + \Theta \Theta}, \quad M = \frac{1}{1 + \Theta \Theta}, \quad N = 1 - \Theta^2, \quad P = \Theta^2 - 1 \\ \Theta &= \frac{1}{K} \frac{\varepsilon K}{4\pi}, \quad \Gamma = \tanh \frac{KH_0}{2}, \quad \Theta = \coth \frac{KH_0}{2} \end{aligned} \quad (11)$$

図-3は、 $E_K=0$ のときの $\varphi_{02}/\varphi_{01}$ と KH_0 の関係の、 $\log K=5.5$ の場合を式(10)に基づいて示したものである。なお、図中には、表面電位一定モデルの場合と比較して示してあるが、その挙動は略似している。

4. 凝集領域の比較検討

混合モデルの場合、凝集するための臨界電位を求める式($E_K=0$ のとき)

$$\text{は次のようになる。} \quad \varphi_{01} = \pm \sqrt{\frac{KA(e^{-2KH_0} + 1)}{6E(KH_0)^2 e^{KH_0} \left\{ \frac{\varphi_{02}}{\varphi_{01}} - \frac{(1 + \varphi_{02}/\varphi_{01})^2 - 1}{2e^{KH_0}(1 + e^{-2KH_0})} \right\}}} \quad (12)$$

図-4は、凝集領域を示したもので、図-2で予想されたとおり、その領域は、表面電位一定モデルの場合と比較し、 $\varphi_{02}/\varphi_{01}=1$ 付近で数mV程度のちがいがあるもののほぼ一致している。Stern補正の場合は次式で求められる。

$$\varphi_{01} = \pm \sqrt{\frac{AK/\varepsilon E(KH_0)^2}{F \left\{ R \left(1 - \frac{\varphi_{02}}{\varphi_{01}} \right)^2 + S \left(1 + \frac{\varphi_{02}}{\varphi_{01}} \right)^2 \right\} \ln \frac{1 + e^{-2KH_0}}{1 - e^{-2KH_0}} - F \left\{ R \left(1 - \frac{\varphi_{02}}{\varphi_{01}} \right)^2 - S \left(1 + \frac{\varphi_{02}}{\varphi_{01}} \right)^2 \right\} \ln(1 - e^{-KH_0}) - Q^2 \left\{ G^2 \left(1 + \frac{\varphi_{02}}{\varphi_{01}} \right)^2 + H^2 \left(1 - \frac{\varphi_{02}}{\varphi_{01}} \right)^2 \right\} \frac{e^{-2KH_0}}{1 - e^{-2KH_0}} + Q^2 \left\{ G^2 \left(1 + \frac{\varphi_{02}}{\varphi_{01}} \right)^2 - H^2 \left(1 - \frac{\varphi_{02}}{\varphi_{01}} \right)^2 \right\} \frac{e^{-KH_0}}{1 - e^{-2KH_0}}} \quad (13)$$

$$F = \frac{\Theta}{8} (1 + \Theta)^2, \quad R = \frac{\Theta^2}{(1 + \Theta \Theta)^3}, \quad S = \frac{\Theta^2}{(1 + \Theta \Theta)^3}, \quad G = \frac{1}{1 + \Theta \Theta} E L, \quad H = \frac{1}{1 + \Theta \Theta} (E M)$$

図-5は、Stern補正した凝集領域を示したものである。 $Q = \frac{1 + \Theta}{2}$ 粒子の電位の符号が反対でも必ず凝集するとは限らないう点で、表面電位一定モデルと同様であるが、その凝集領域は、他のどのモデルにもみられない特異性を示している点で興味深い。また、Stern層の容量によっても凝集領域は大きく変化することも明らかにした(図省略)。

5. おわりに、Stern補正は、特異的な凝集領域を示したが、他方、従来の理論では説明できない現象を示し得る可能性がありそうである。

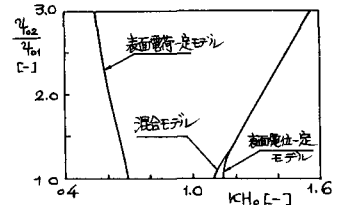


図-2 凝集条件を満足するときの $\varphi_{02}/\varphi_{01}$ と KH_0 ($E_K=0$)

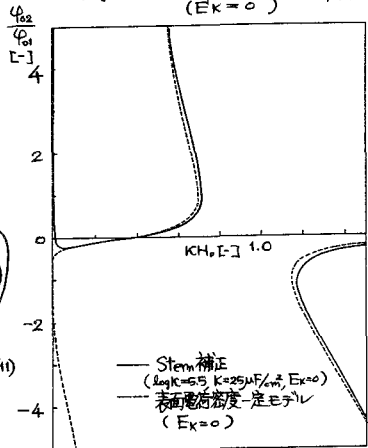


図-3 凝集条件を満足するときの $\varphi_{02}/\varphi_{01}$ と KH_0

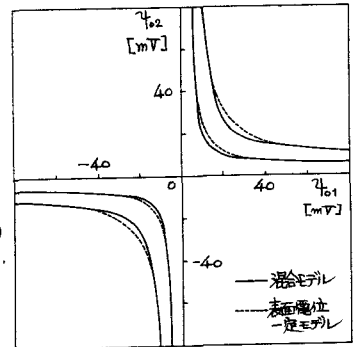


図-4 凝集条件を満足するときの $\varphi_{02}/\varphi_{01}$ と φ_{01} ($E_K=0$)

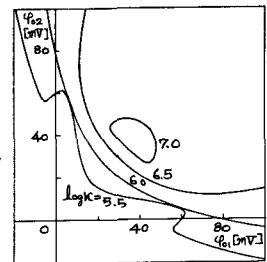


図-5 凝集条件を満足するときの $\varphi_{02}/\varphi_{01}$ と φ_{01} ($E_K=0, K=25 \mu F/cm^2$)