

電解質溶液中の荷電性コロイド間相互作用：  
電解質の価数依存性およびコロイド濃度依存性  
Interaction between charged colloids in electrolyte solutions:  
Dependences on electrolyte valence and colloid concentration

菱田真史\*

筑波大学数理物質, 〒305-8571 つくば市天王台 1-1-1

Mafumi Hishida\*

\*Department of Chemistry, University of Tsukuba, 1-1-1 Tennodai, Tsukuba, 305-8571, Japan

### 1 はじめに

コロイドや各種ソフトマターが水中で分散するか、凝集するかはコロイド化学やソフトマター物理学において理解すべき最も基本的な事象の一つである。とくに荷電性のコロイドやソフトマターの分散・凝集は、主として電気的な相互作用（電気二重層相互作用）によって支配される。これに van der Waals 相互作用を足し合わせることでコロイド間の相互作用ポテンシャルを記述したのが DLVO 理論である。電気二重層相互作用は、電解質水溶液中に分散した荷電性のソフトマターやコロイドの表面に集まったイオンのエントロピーをできるだけ獲得するために、イオンの凝集層（電気二重層）同士を遠ざけようとする力である。電気二重層相互作用は、古くは約 100 年前に Gouy, Chapman や Debye, Hückel らによって、様々な近似の下で Poisson-Boltzmann 方程式を解くことで定式化されてきた。DLVO 理論によると、電気二重層相互作用は溶液中のイオン強度に依存すると予想される。そのため、イオン強度が等しければ平衡のコロイド間距離も等しくなると予想される[1]。

一方で我々は最近、アニオン性リン脂質膜の膜間距離のイオン濃度依存性を X 線小角散乱によって測定した[2]。すると、イオン強度が同じであっても添加塩の共イオン（コロイドと同電荷のイオン、ここではアニオン）の価数によって距離が異なることが分かる。この結果は DLVO 理論による予想とは一致しない。このように、実験結果が DLVO 理論と整合しない理由を明らかにするべく理論的な考察を行った。リン脂質膜のラメラのように、一般的なコロイド凝集系では、コロイド凝集相とバルク水溶液相が共存する。コロイド凝集相とバルク相が相分離して存在する場合には、単純な熱力学である Gibbs-Donnan 平衡[3]を適用することができると考えた。実験条件に基づいてイオンの平衡条件を計算すると、DLVO 理論で仮定しているイオン分布とは全く異なる分布となることが分かった。Gibbs-Donnan 平衡から計算されたイオン分布をもとに膜間の相互作用を

計算しなおすと、DLVO 理論とは異なり、共イオンの価数によってコロイド間距離が異なることが分かり、計算結果は実験結果と非常によく一致した。このことは、これまで 100 年ほどにわたって信じられてきた電気二重層相互作用の作用機序が必ずしも正しいものではないことを示している。

そこで本研究では、これをさらに裏付け、系の違いで適用できる理論体系がどのように異なるのかを明らかにするべく、球状コロイドを用いた実験を行った。とくに理論の裏付けのために、共イオンの価数だけでなく、コロイドの濃度依存性についても調べた。これは、これまでの我々の Gibbs-Donnan 平衡を用いた考察では、コロイド間の相互作用に、系全体の熱力学が大きく影響することを考えているからである。一方でこれまでの DLVO 理論では、局所的な二つのコロイドのみを考慮しており、コロイドの多体効果は考慮されていなかった。我々の考察が正しければ、コロイド間相互作用（コロイド間距離）にコロイド濃度依存性が現れるはずである。

### 実験

実験は、試料の調整が容易なシリカ粒子の分散液を用いて行った。シリカ粒子は負の電荷を帯びているので、溶液中の電解質のカチオンの価数は 1 価に揃えつつ、アニオン（共イオン）の電荷を 1 価～3 価と変えて実験した。各シリカ粒子の濃度、イオン種の条件で、塩の濃度を変化させながら、X 線小角散乱を用いてコロイド間距離を求めた。本研究では、コロイド間距離を精密に決定することが非常に重要である。そのため、X 線小角散乱は KEK, PF の BL6A および BL10C で行った。

### 3 結果および考察

精密なコロイド間距離の決定は次のように行った。得られた散乱プロファイル  $I(q)$  は次の式で表せる。

$$I(q) = S(q) \times P(q) + Bg$$

$S(q)$  は構造因子でコロイド間の相関を表す。 $P(q)$  は形状因子で、コロイド 1 粒子からくる散乱を表す。

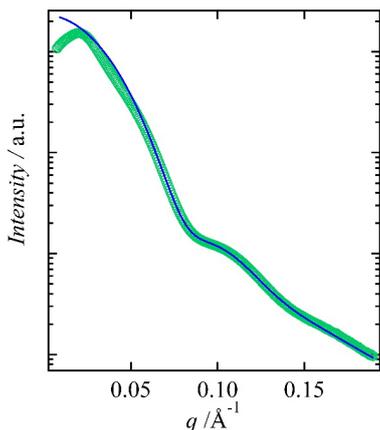


図 1：バックグラウンドを引いた散乱パターン（緑）とフィッティング結果（青）

Bgはバックグラウンドである。コロイド間距離を正確に求めるためには、 $S(q)$ のみを求める必要がある。そこでまず、得られた散乱プロファイルからバックグラウンドとして水の散乱を引いた。電解質溶液でも、今回用いた濃度範囲では純水と散乱プロファイルがほぼ重なることも確認した。こうして得られたプロファイルの低  $q$  領域は  $S(q)$  の影響が大きい、高  $q$  領域は  $P(q)$  の寄与が主であった。そのため、高  $q$  領域のみで球の散乱関数を用いてフィッティングを行う（図 1）ことで、 $P(q)$  を求め、そこから球の大きさや分散も求めた。その結果は、試料として用いたシリカ粒子のサイズ分布とよく合うものであった。そこで、これらの結果から、 $S(q)$  を求めた。

$S(q)$  は、 $0.02\sim 0.06 \text{ \AA}^{-1}$  にピークを持ったため、その位置を使ってコロイド中心間距離を求めた。理論的には、コロイド表面間距離との比較が重要なため、 $P(q)$  の導出から求めた球の直径をコロイド中心間距離から引き、コロイド表面間距離を求めた。このようなデータの処理を行うことで、複数試料の測定を行ってもコロイド表面間距離は非常に再現性良く求まることが分かった。

そこで、まず共イオンの価数依存性を調べると、やはりリン脂質の場合と同様に、イオン強度が一定であってもコロイド間距離には価数依存性があることが分かった（図 2）。このことは、DLVO 理論による予言とは矛盾する結果である。コロイドの表面電位を測定し、DLVO 理論から予想されるコロイド間距離と比較を行っても、やはり共イオン依存性は実験と理論では正反対の結果となった。

この結果は、膜だけでなく球状コロイドの場合でも DLVO 理論はコロイド凝集系におけるコロイド間相互作用を記述できないことを意味している。我々は、リン脂質における研究で、この理論的な齟齬は、系全体の熱力学を考慮することで解消できることを示唆した。すなわち、DLVO 理論は無数のバルクの中に 2 個のコロイドがいる場合に成り立つが、多数のコロイドが凝集した今回のような系ではそれが破綻する可能性を示してきた。この理論的な予想からは、コロイド間の相互作用にコロイドの濃度が寄与

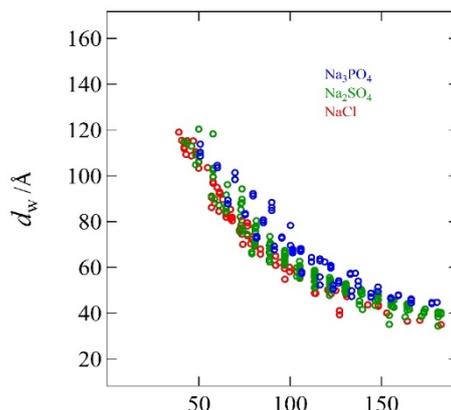


図 2：各電解質溶液（NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>）中でのコロイド間距離のイオン強度依存性

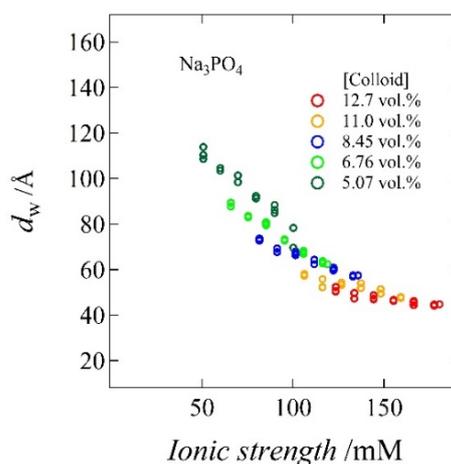


図 3：Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 水溶液中でのコロイド間距離のコロイド濃度依存性

する可能性が示唆される。一方で、コロイド濃度依存性は、そもそも 2 つしかコロイドが存在しないことを仮定している DLVO 理論では全く説明できない。

そこで我々は次に、球状コロイドの濃度を変えて実験を行った。すると、理論的に予想した通り、同じイオン種、同じイオン強度で比較してもコロイド濃度が異なればコロイド間距離が異なるという結果が得られた（図 3）。このようなコロイド間の相互作用に対するコロイド濃度の影響はこれまでに報告がなく、非常に重要な発見である。この結果は、我々がこれまでに提唱してきた理論モデルの妥当性を示唆しており、DLVO 理論がコロイド凝集系には適用できないということを示している。

このように、精密な X 線小角散乱実験によってコロイド間距離の正確な導出を行うことで、リン脂質膜だけでなく、球状コロイドにおいても、DLVO 理論が適用できないということを明らかにすることができた。

そこで我々はさらに、理論面においても考察を進めた。これまでのリン脂質の研究[2]では、系中に多数のコロイドが存在することを考慮し、系全体の熱力学を考えることが重要であることを示した。これは局所的な 2 つのコロイド間の力のみを考える DLVO 理論とは根本的な前提から異なるモデルである。そこでこの新規理論モデルと、今回得られた実験結果との比較を行った。

まず、Donnan 平衡理論を用いて系全体のイオン分布の計算を行った。すると今回の系でも、リン脂質の場合と同様に、添加塩はほとんどがコロイド間から排斥されるという計算結果になった。このイオン分布は、DLVO 理論や、その前提にある Debye-Hückel 理論で考えられているようなイオン分布とは全く異なるものである。この計算から、コロイド間およびバルクに存在するイオン濃度が計算できるため、それを前提としてコロイド間相互作用の定式化を行った。これはリン脂質膜の際に行ったモデル構築を拡張しながら行った。電気二重層斥力として、Debye-Hückel 型や Gouy-Chapman 型、intermediate 型など[4]を変えながら適用していった。また、イオンの不均一分布に伴う浸透圧差に起因した力を、計算されたイオン分布から求め、それを電気二重層力に足し合わせた。

様々なパターンで平衡となるコロイド間距離を計算したところ、いずれの場合もコロイド濃度依存性が観測され、実験と傾向は近いものとなった。また、共イオン依存性も観測された。しかし、実験値と比較すると、絶対値の一致はさほど良くなかった。現在は、実験値との整合性を上昇させるべくこの理論のさまざまな改良を行っている。

#### 4 まとめ

今回、放射光を用いた精密な X 線小角散乱を用いることで、リン脂質膜だけでなく、球状コロイドの場合にも凝集状態におけるコロイド間距離は DLVO 理論ではうまく説明できないことが明らかになった。一方で結果は定性的に Gibbs-Donnan 平衡による予想と合致したが、定量的に現象を説明する新しい理論の構築には至っていない。しかし、この結果は、コロイドが多数凝集している多体系の場合には多体効果を取り入れてイオン分布を計算し、その分布を考慮しながらコロイド間相互作用を議論する必要があることを意味している。

#### 謝辞

本研究は、筑波大学齋藤一弥教授、山村泰久准教授、および学生の松原太一氏とともに行われました。また、本研究は、科研費 (Grant No. JP18K03555) の助成を受けて行われました。ここに感謝いたします。

#### 参考文献

[1] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, 3rd ed. (Academic Press, Amsterdam, 2010).

[2] M. Hishida, Y. Nomura, R. Akiyama, Y. Yamamura, K. Saito, 96, 040601(R) (2017)

[3] F. G. Donnan, *Chem. Rev.* 1, 73 (1924).

[4] D. Andelman, *Handbook of Biological Physics*, 1, 603-642 (1995).

\* hishida@chem.tsukuba.ac.jp