

電気石がつくる水の界面活性

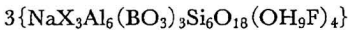
久保技術事務所 久保哲治郎

§1 はじめに

1880年、Jacques と Pierre の Curie 兄弟は電気石の小さな結晶が圧力によってその結晶表面に電荷を生じることを見つけた。その後同じ現象は他の物質からも見つけられた。ピエゾ電気(圧電気)と呼ばれている。また、電気石を熱すると両端に電荷が発生することが知られており、これを焦電気という²⁾。

日本では今から約200年ほど前、熱したり摩擦をすると小さな紙片を吸い付ける石を見つけ「電気石」と名付けられた¹⁾。現在この結晶鉱物の純粋なものはタウマリン(Tourmaline)と呼ばれ、世界各地で産出、宝石として珍重されている。わが国ではトルマリンと呼んでいる。第1図に電気石の結晶の自形の一つを示す。

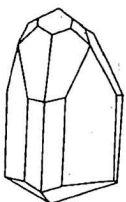
電気石には幾つかの組成のものがあるが、基本的には硼素を含む珪酸塩鉱物である。三方または六方異極反画像族に属し、上下非対象の異極像を示す³⁾。その代表的なものの化学式は次のようなものである⁴⁾。



(X=Mg, Fe, Li など)

含まれる X の種類によって多彩な色を示し、無

色から赤、黄、緑、青、紫、茶、黒などの色がある。中には一つの結晶で二つ以上の色に分かれているものもあり、パーティーカラード・トルマリンと呼ばれている。変わったもので



第1図 電気石の結晶。

は外周が緑色で内部がピンク色のウォーターメロンと呼ばれているものもある。比重は3.1~3.2。硬度はモース硬度で7.0~7.5、石英より少し硬いが宝石としては軟らかい。緑色の美しいものはエメラルドに匹敵し、欧米では宝石として人気が高い。この電気石の電気的性質の最も重要な特長は圧電性や焦電性ではなく、永久磁石における永久磁極と同じような「永久電極」を有することにある。永久磁石がそうであるように、電気石の持つ永久電極も多く面で利用され応用されるはずである。このことを強調するために、本稿では、通常使われない永久電極という言葉(§2 参照)を用いることにする。

§2 極性結晶体「電気石」

誘電体は電場内において電気分極を生じる。ところが外部から電場を加えられなくても始めから電気分極をしている結晶がある。これを「極性結晶体」という⁷⁾。この極性結晶体はその結晶の単位格子のプラス電荷の中心とマイナス電荷の中心が本来位置すべき位置から「ずれ」ている。この「ずれ」が十分に大きいので、「ずれ」によって生じている極性が消滅するためには、結晶構造そのものが大きく変わらなければならない。このため、通常強さの外部電場を加えてもこの結晶構造を変化させることができない。したがって電気的極性は変わらないのである。

電気石の結晶では対称する両端に電極をつくる。尖った部分が正極になり、反対側の比較的平らな部分が負極となる。この電極は常温、常圧では外部電場によって消滅しない。これを永久電極

と呼ぶことにする。この永久電極は磁石の自発磁化がキューリー温度で消滅するのに対応して、ある温度で消滅すると考えられるが、従来この温度を確認した実験は発表されていないようである。

そこで次のような実験を行った結果、電気石の永久電極は950~1000°Cで消滅することが認められた。この実験の大要を次に述べる。

実験(1)：鉄電気石をおよそ8~10%ほど含有している火成岩(釜石産)を5~10 cm くらいに破碎したもののうち、電気石の含有量の多い碎石を肉眼による識別によって選別したものを実験に用いた。

硫酸銅を精製水(脱イオン水)1000 cc に2 g 溶解して銅イオン特有の青色の溶液を作る。この溶液に前述の電気石を含む碎石を500 g 浸漬して24時間放置した。銅イオン特有の青色は消え無色透明液になっている。更にそのまま3日間放置すると碎石の表面の黒色の電気石の部分は緑色に変化している。いわゆる緑青と呼ばれる銅の塩基性炭酸塩 $[5H_2O \cdot CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2]$ 特有の色である。硫酸銅溶液中の銅イオンが電気石のカソードに相当する部分に電着されていることを示している。同じ電気石の露出している部分であっても全くこのような電着をしていないところもある。陽イオンである銅イオンと同じ電荷を持つアノードに相当する部分である。

実験(2)：この碎石を900°C, 950°C, 1000°C, 1050°Cの温度で1時間保持して除冷した。この4種類の試料のうち900°C, 950°Cで熱処理したものを用いて前記の実験を行うと、(1)と同じ結果を示すが、1000°C, 1050°Cの試料を浸漬した硫酸銅溶液の色には全く変化が生じなかった。このことから永久電極が消滅する温度は950~1000°Cの間にあると考えられる。その後、他の実験法、たとえば幾つかの種類の金属(銅, 銀, ニッケルなど)の電着、またその電着量の化学分析による測定を行ったが、その結果はすべて電気石結晶が永久電極を有していること、および永久電極の消滅する温度の存在を示している。

電気石は焦電性、圧電性を示す点は強誘電体と似ているが、分域(domain)構造を示さない点で強誘電体と異なる。また、永久電極を有するものは強誘電体の中には見つかっていない。電気石結晶結合は主としてイオン結合であるが一部に共有結合が混在している³⁾。

電気石の産地はブラジル、ソ連、アメリカを始め十数ヶ国と広汎にわたっているが、すべて宝石の原石として使用される。わが国では北海道から九州と広く産出されるが、そのほとんどが太平洋岸の近くであり、中央山岳地帯や、日本海沿岸からは産出されない。

電気石のほとんどは今から一万年以上前、人類の歴史では新人(クロマニヨン人)の頃、富士山でいえば古富士の後に現在の富士山が噴火のできる頃までの時期につくられたものである⁵⁾。

わが国では第二次大戦中、この電気石を硼酸製造の原料にする研究が当時の国策として行われた。その後は一部のアマチュア鉱物研究者の採集対象になっているだけである。電気石が永久電極を持つ珍しい存在であるにもかかわらず、今日まで宝石以外の利用について研究されなかったことの方がむしろ不思議である。

電気石の結晶は地殻におけるマグマの活動のもとでの高温、高压下の火成岩の変成作用によって生まれたものである⁵⁾。(この電気石が地球の地殻で生成される機構は、非常に興味あるテーマであるが、その詳細は鉱物学、地球科学などの参考書を参照していただきたい。)

§3 水流による電気石粒状物の流動層

電気石の持つ永久電極の応用についてはいろいろなことが考えられるが、まず水の中で電気石の永久電極がどのような作用を生じるかということを検討するために、次に述べるような電気石を含む粒状物を作製した。

- (1) 電気石を一定以上含有する電気石母岩を選別、粉碎、微粉(数ミクロン)とする。
- (2) 絶縁性の高い良質のセラミック微粉と(1)の粉末を混合、造粒、焼結して直径3.0~3.2

mm 程度のセラミック球状体をつくる。

(3) この粒状物は水の中でお互いに擦り合う「友づくり」法によって粒状物の表面をできるだけ平滑にし、また電気石が表面に露出するようにする。

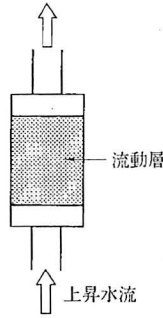
このようにしてつくられた粒状物をステンレス製のパイプ状のものに充填する。充填された粒状物の層の高さは10~20 cm 程度である。充填層の上下はステンレスの網で仕切られ、粒状物が洩れ出ないようにしている。この仕切られた空間の容積は粒状物容積の約1.2倍程度である。これを流動層と呼ぶことにする。

第2図のような簡単な構造の器具を作りこのような流動層に水の上昇流を通す。この器具を通る水と粒状物表面の電気石電極の間の電極反応によって生まれる現象に期待した。粒状物表面の電気石微結晶はお互いに接近し過ぎて、反対符号の電極どうしがうち消し合うことがないように電気石微結晶の間は電気絶縁性の高いセラミックで埋められている。なおかつ表面の電気石電極はできるだけ多いことが望まれる。適当と思われる電気石の含有量は粒状物全体量の5~10%程度である。

電気石が永久電極を失う温度は、鉄電気石の場合、上述のようにおよそ950~1000°Cであることが確かめられたが、軟化温度が高いシリカやアルミナなどによって埋められた状態の粒状体は100~200°C上昇し、1100°Cで焼結しても永久電極は消滅しない。この現象は電気石の永久電極の成因と関連して非常に興味ある問題である。

§4 水の分子とイオン

水の分子は H_2O として表わされているが、実際の水の状態は非常に複雑であり、まさに流動的である。水分子を構成する水素と酸素の原子間の結合や、水分子どうしのつながり方や集まり具合はいずれも動的であって一瞬といえども一定の静的な状態にない。更に水分子が一つの大分子であるために水分子どうしの間には相互作用が生じ、それだけでなく、水の中に溶け込んでいるいろいろなイオンとの間にも種々の相互作用が生じ、水



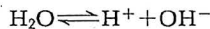
第2図 通水器具。

分子とそれらのイオンもまた、付いたり離れたりしている。水分子の二つのHと一つのOの原子の間は同じ結合力で結び付いている状態が正常であるが、たまにはその状況によって一つのHとOが強く結び付いているのもう一つのHとの結合がゆるくなっている瞬間もある。この時

は H_2O は H^+ イオンと OH^- イオンに分かれている。

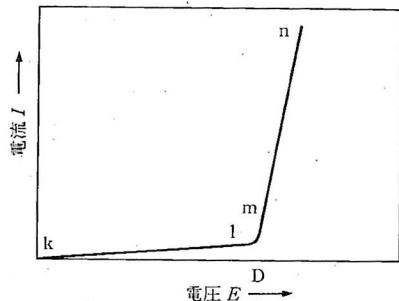
この様子は、水の分子を構成するHとO、また時々 OH はちょうどディスコダンスをしているカップルのようにダイナミックな流動的な結合をしているのに似ている。

その結果、水は一つの巨大分子であるかのような振舞いをしているともいえる。この状態を一つの静的にモデルや式で表現することはできないが、一つの静止した瞬間の姿を考えることはできる。この水の状態を統計的にみると水の一つの分子は電場が加わっていないときでも

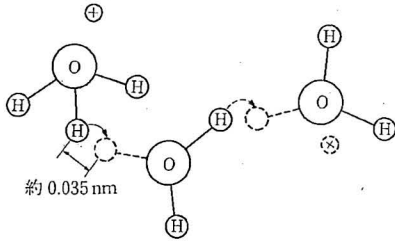


で表わせる平衡状態にあるといえる⁸⁾。この平衡式を言葉で言えば「水は微弱な解離をしている。」となる。

水の中に電気石の電極がある場合、 H^+ イオンと OH^- イオンは各々のイオンの反対符号の電極面に向かって移動し、電極の間には電流が流れることになる。この電流は電極間の電圧に比例す



第3図 水の電気分解図。



第4図 水溶液中でのプロトン移動の機構。

る⁷⁾。この電圧がいわゆる水の電解圧以下である場合は第3図のDより左の部分に当たり、カソード面での水素ガスの発生はあってもアノード面においては酸素ガス発生は生じない。粒状物表面の微小な電気石電極間の電圧を測定することはできないが、実験的には水の分解圧以下のものであることを示している。仮に電解圧以上であるならば、電気石電極は腐食されその腐蝕が進行して実用上使用できない。

水素イオン H^+ は水分子と結合して H_3O^+ (ヒドロニウム・イオン) になっている(第4図)。このときの三つのプロトンは同じ結合力で酸素の原子と結び付いているがその動きは極めて動的である。

この場合、水素イオン、つまりヒドロニウム・イオンの移動はイオン物質の移動としてではなく、電荷の移動がヒドロニウム・イオンから隣の水分子へと H^+ だけを受け渡され、結果としてヒドロニウム・イオンが移動したことになる。このとき電気電導にあずかる電荷は局在しているいわゆる「ホッピング・モデルによるプロトン電導」を示している⁹⁾。

OH^- イオン(ヒドロキシル・イオン)の移動も H_3O_2 のうちの OH^- が H^+ の場合と同じようにホッピング・モデルによって電荷を持った OH^- だけをバトンタッチ式に移してゆく。 H^+ イオンの移動速度は OH^- イオンの移動速度に比べて1.8倍くらい速い。 H^+ および OH^- イオン以外の電解質イオンはいずれも H^+ イオンに比べると $1/5 \sim 1/10$ くらいの移動速度である⁹⁾。

このように OH^- イオンの移動速度が H^+ イオンの移動速度に比べて $1/2$ 近くも遅いという理由と、 H^+ イオンは電極面で比較的容易に放電、析

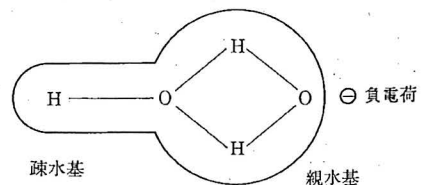
出して H_2 になり、ガスとして水から失われる一方、水の電解圧以下では OH^- イオンは電極面での放電電位が大きく、そのまま吸着または水の中に拡散されるという二つの理由によって、 OH^- イオンは H^+ イオンから遊離して水の中でリッチな状態になる。この OH^- イオンのおかれた状態はエネルギーの上からも不安定であり、活性化した状態にある。

§5 ヒドロキシル・イオン ($H_3O_2^-$) の界面活性

界面活性とは、ある物質が液体に溶けるとき、界面エネルギーを減少する現象をいう。界面活性を示すためにはその物質は分子内に疎水基の部分と親水基の部分が共存していることが必要である。そしてこれらの基はある範囲内でバランスが保たれていなければならない。そしてこのような界面活性は可溶化、乳化といった具体的な作用を実際に試験することにより判定できるものである¹¹⁾。

電気石粒状物の流動層を通過した水に生まれて遊離したヒドロキシル・イオン (OH^-) の示す界面活性作用について考えてみる。ヒドロキシル・イオンの構成は単純で水の分子 H_2O と OH^- の結合したものである。親水基の部分に相当するのは $H-O-H$ の部分であり、残りの $H-O$ の部分、特に $H-$ の部分が疎水基の役目をする。

現在のところヒドロキシル・イオンが第5図のような小さな陰イオン界面活性物質の形を作っているというモデルを考えている。 OH^- の負の電荷は移動して $H-O-H$ の O の所(図中 \ominus 負電荷とある所)に移る。その結果 $H-O$ と水の二つの H^- との間の結び付きは強くなっている。



第5図 界面活性物質としてのヒドロキシル・イオン。

対称のイオンであるHイオンを失ったこのヒドロキシルイオンは、エネルギー的に不安定な状態であり、界面活性エネルギーなどを消費しようとする活性化状態になっていると考えられる。このモデルの妥当性については、今後検討を加えてゆかなければならないと考えている。

この水の界面活性作用、特に乳化作用について述べる。

水の量の5%程度のA重油を水に混合して良く攪拌する。しばらく経つと重油の大部分は水の表面に分離、浮上するが一部の重油はエマルジョンとなって水中に安定した分散相を作る。一方、流動層を通さない水ではこのような安定したエマルジョンをつくらず、重油と水は容易に分離をする。この安定したエマルジョン溶液に水を一滴加えるとき、この水滴はエマルジョン液全体に拡散して均一層をつくる。このことはこの乳化作用はO/W型であり、W/O型でないということを示している。

このO/W型乳化剤(水の中に油が乳化する)をつくるに適当な界面活性剤のHLB値(hydrophile-lipophile balance)は各種の乳化剤を比較して実験的に決められるものであり、用途に適した乳化剤の選択の他にその乳化剤の働きを知るために用いられている。

HLB値と用途の関係を第6図に、また溶解性との関係を第1表に示す¹¹⁾。

第1表から見るとこの水の乳化は安定なミルク状であるので、HLB値は8~10と推定される。

一方、このHLB値を計算する方法が幾つか提案されている¹¹⁾。その中の川上法とアトラス法を用いてヒドロキシルイオン水のHLB値を試算してみる。

(1) 川上法

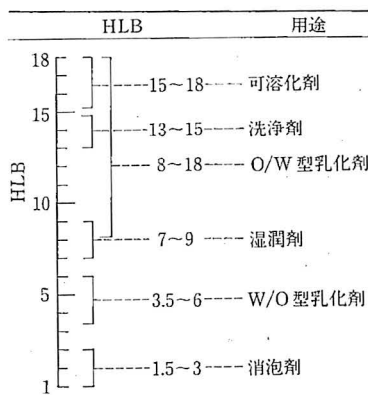
$$\text{HLB 値} = 7 + 4.02 \log(M_w/M_o),$$

M_w, M_o は親水基, 疎水基の分子量

$M_w=18, M_o=17$ である。したがってHLB値 ≈ 7.5 である。

(2) アトラス法

川上法とアトラス法には換算グラフがあるのでそれを用いると、HLB値=10となる。この二つの計算によればおよそ7.5~10の



第6図 HLB値と用途。

第1表 HLB値と溶解性との関係。

水 溶 性	HLB 範囲
分散せず	1~3
僅かに分散	3~6
強力なかきまぜでミルク状に分散	6~8
安定なミルク状分散	8~10
半透明ないし透明な分散	10~13
透明に溶解	13+

HLB値と推定できる。この値は乳化実験から推定された8~10と良く合っている。

またO/W型の乳化作用を示す物質は、油污れと固形粒子が混合してできている通常の「汚れ成分」から油成分を水の中に乳化、分散して残った固形粒子の基材に対する付着性を無くす力を有することを意味し、いわゆる洗浄作用を示す電気石粒状物流動層を通った水が実際に油污れなどの洗浄に役立つことを裏付けている。この水の界面活性はおよそ三日間で急速に減少して消滅する。このことは乳化実験で簡単に知ることができる。この三日間という時間の制限は実用上はほとんど支障が生じない。

§6 実用化について

電気石粒状物の流動層を通った水が化学薬剤を全く用いずに界面活性を示すことは非常に大きな実用上の可能性を提起している¹²⁾。また、この界

面活性作用の他にも次のような作用がある。

- (1) 酸性、アルカリ性を問わず水の pH 値を中性に向かって移動させる。
- (2) 水の溶存酸素を増加させる。
- (3) 水に溶解している溶存塩素の加水分解を促進して Cl_2 を HOCl , OCl^- などに変え、塩素の刺激、味、臭いを著しく緩和する。
- (4) 弱い酸化、還元作用を示す。
- (5) 凝集効果を示す活性シリカなどのポリマーをつくる。これは粒状物を構成するアルミナ、シリカ、酸化鉄などのイオン化と電極反応によるポリマー架橋作用によると考えられる。

これらの作用がお互いに相乗して大きな効果を発揮する。

ここで述べたように電気石粒状物の流動層を水が上昇流で通過しヒドロキシル・イオンのリッチな水に変えるための器具は既に「フローレット」という商品名でいろいろなサイズのものが製造市販され始めている¹²⁾。実用化されているフローレットの用途の中から主なものを挙げてみる。

1. ビルの給配水管の赤水およびスケール、スライムの除去、防止。
2. 住宅の給水の元管に取り付けることによる、台所、浴室、洗濯、その他の水まわりにおける各種効果の利用。
3. 公衆浴場、その他の浴場の給水源における設置。
4. プール用水などの循環配管への設置。
5. 食品の調理、加工、洗濯用水としての利用。

試みられようとしている分野は多種、広範にわたる。それだけ水というものはいわゆる人間にとってはほとんどの分野において関わりのある重要なものである。このような界面活性を持った水を作ることに他にも電気石の永久電極は興味ある現象を示す。

水の中に溶解する金属イオンはこの電極のうちのカソード面に電氣的に強く吸引され、放電し、いわゆる電着し、金属面を作る。いわゆるメッキに相当することが生じる。カソードはこの金属表面に移動する。一時的な電極面と違って永久電極面への電着をした状態で用い得ることは、単なる

メッキされた金属面と違った現象を生じる。用途としては、銀による殺菌、銅による殺藻、また、高温に耐える白金その他の金属触媒の担体としての利用、重金属の電着除去などが期待され、既にその一部は実用化に入っている。これについては、誌面の都合上、また次の機会に報告したい。

§7 むすび

電気石という自然界でも珍しい極性結晶体の永久電極を利用して、界面活性を持つ水をつくることの概略について述べた。

最初にこのような見通しを立てて行った研究ではなく、いろいろと試行錯誤を重ねてゆく間に出てきた様々な現象や事実について考え、実験や実地テストを行い、ようやくここで述べたようなことがわかってきたのである。また実用化の入口にたった段階であり、解決しなければならない問題が多く、また、応用される分野も広い、この小文ができるだけ多くの方々に関心を持っていただききっかけになれば幸いです。

今日までご指導とご協力を得た多くの方々、特に大阪市大の戸村正夫名誉教授と中村輝太郎東海大教授(前東大教授)にはここで感謝の意を表します。

[参考文献]

- 1) 宮崎県教育研究会(編):宮崎県地学ガイド(コロナ社)。
- 2) 斎藤 肇(監集):フラインセラミックの活用(下)(大河出版, 1988)。
- 3) 原田準平:鉱物概論第二版(岩波書店, 1988)。
- 4) 近山 晶:宝石(全国宝石学協会, 1988)。
- 5) 山下 昇:地球科学序説(築地書館, 1988)。
- 6) 丹保・小笠原:浄水の技術(技報堂, 1986)。
- 7) 近角聰信(編):統・物性科学のすすめ(培風館, 1987)。
- 8) 田村英雄・松田好晴:現代電気化学(培風館, 1982)。
- 9) 電気化学協会(編):電気化学便覧(丸善, 1985)。
- 10) 吉田時行ほか3名(共編):界面活性剤ハンドブック(工学図書, 1988)。
- 11) 辻 篤:乳化・可溶化の技術(工学図書, 1987)。
- 12) フローレット「カタログ」(フロー工業株, 1989)。