

## (第11回) 2015年度・研究助成報告

研究題名	低印加電圧下の電気泳動移動度測定に基づく粒子表面近傍における溶存イオンの集積状態の評価
研究期間	2015年4月1日～2016(2017)年3月31日
研究機関・所属 研究者名	広島大学 大学院工学研究院 物質化学工学部門 深澤 智典

## 1. 2015 (2016) 年度研究成果の概要

液中に懸濁する粒子の表面近傍における溶存イオンの集積状態の理解は、粒子自身の表面荷電状態の理解と合わせて幅広い分野において重要である。近年では粒子の微細化が進んでおり、粒子表面におけるイオンの吸着層や近傍の拡散層に対して粒子サイズが相対的に小さくなっており、表面近傍における溶存イオンの集積状態の理解はますます求められている。本研究では、粒子表面近傍における溶存イオンの集積状態評価の第一段階として、粒子の電気泳動現象におけるすべり面の変化と粒子の電気泳動速度の関係について着目した。

顕微電気泳動法による測定結果より、電気泳動速度の低下にともないすべり面の位置が粒子表面から遠ざかることを明らかにした。さらに、電解質濃度がすべり面の位置の変化に及ぼす影響も示した。一方で、pH (粒子表面荷電密度) とイオン種の違いはすべり面の位置の変化に大きな影響を及ぼさないことも示した。

## 2. 助成期間内での研究成果の概要

## 1. はじめに

液中に懸濁する粒子の表面近傍における溶存イオンの集積状態の理解は、粒子自身の表面荷電状態の理解と合わせて、化粧品、医薬品や食品等の品質管理 (凝集・分散) のみならず、粒子含有材料の製造工程における原料のハンドリングや材料特性の制御、土壌改良や環境修復など、幅広い分野において重要である。特に、近年では粒子の微細化が進んでおり、粒子表面におけるイオンの吸着層や近傍の拡散層に対して粒子サイズが相対的に小さくなっており、表面近傍における溶存イオンの集積状態の理解はますます求められている。しかしながら、表面近傍における溶存イオンの集積状態の評価は明確な境界もなく、直接評価は困難である。予備実験において、電解質水溶液中の微粒子の電気泳動移動度が印加電圧の低下に伴い減少するという現象が確認された。印加電圧の低下は、粒子の泳動速度の低下を引き起こし、電気泳動移動度に対するすべり面の影響が顕著になると予測される。

本研究では、粒子表面近傍における溶存イオンの集積状態評価の第一段階として、すべり面と粒子の泳動速度の関係に着目した。印加電圧を操作し、粒子の泳動速度を変化させることで、泳動速度に対する電気泳動移動度（ゼータ電位）の変化を調べた。あわせて、電解質濃度、pH およびイオン種が測定結果に及ぼす影響も検討した。

## 2. 方法

### 2-1. 試料

モデル粒子として Carboxyl latex, 4 % w/v 1.4  $\mu\text{m}$  (Molecular probes) を用いた。この粒子を蒸留水 1 L に対しておよそ 13 滴滴下し分散させた。電解質には 1 : 1 電解質から LiCl, NaCl, KCl, CsCl を用いた。電解質は粉末上のそれぞれを電子天秤で 0.100 mol 測り、イオン交換水 500 mL に溶かして 200 mM に調製した。さらにイオン交換水で希釈し、2, 10, 20, 40, 80 mM の 5 種類を調製した。この水溶液と粒子懸濁液を 1 : 1 で混合し、電解質濃度が 1, 5, 10, 20, 40 mM の懸濁液を調製した。また、pH の調整は、LiOH aq., CsOH aq., HCl aq. の添加により行った。

### 2-2. 電気泳動移動度測定

底面に縦 1 cm、幅 1 mm の平板状の構造を有した U 字型ガラス管セルに懸濁液を満たした。両端から電圧を印加し、粒子が電気泳動する様子を直接観察し、粒子の泳動速度を測定した。セル幅に対して 5 ヶ所で粒子の泳動速度を計測し、それぞれの平均泳動速度から放物線を描いた。得られた放物線からガラス管セル内における電気浸透流の影響を無視できる静止面での電気泳動速度  $v$  [ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ] を求め、次式により電気泳動移動度  $u_E$  を算出した。

$$u_E = \frac{v}{E} \quad (1)$$

ここで、 $E$  [ $\text{V}\cdot\text{m}^{-1}$ ] は印加電場である。

## 3. 結果と考察

### 3-1. 種々のイオン種および印加電圧における電解質濃度と電気泳動移動度

通常、印加電場と電気泳動速度は比例関係にあり、印加電場で除した電気泳動移動度の値は印加電場に依らず一定となる。図1に種々のイオン種および印加電圧 5 V と 30 V における電解質濃度と電気泳動移動度の実験結果を示す。いずれのイオン種においても印加電圧が小さくなると電気泳動移動度の絶対値が小さくなった。なお、本実験ではイオン種による違いは見られなかった。これ以降、CsCl と LiCl に限定して結果を示す。

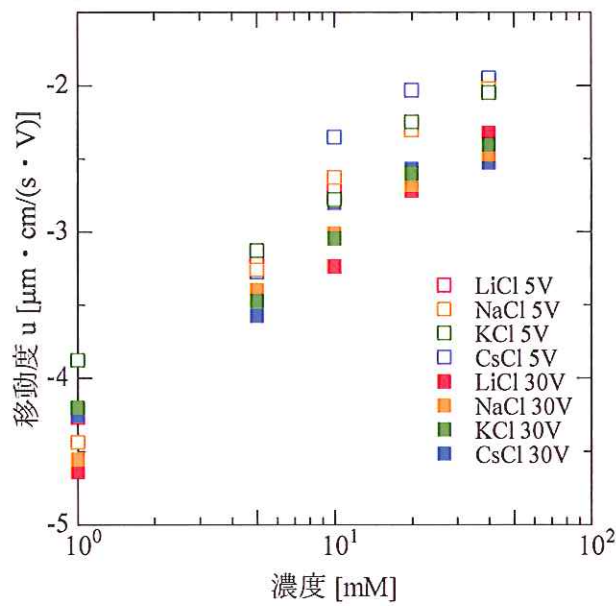


図1 種々のイオン種および印加電圧における電解質濃度と電気泳動移動度

### 3-2. 印加電圧の変更による電気泳動移動度（ゼータ電位）の変化

3-1.では実験結果を電気泳動移動度により表記したが、液中の帯電粒子の評価には一般的にゼータ電位で表現されることが多いため、ゼータ電位に換算した値で実験結果を表す。本実験で用いた粒子は直径が $1.4\ \mu\text{m}$ と大きいため、すべてSmoluchowskiの式によりゼータ電位に換算した。電解質をLiClとCsClに限定し、電解質濃度1, 20, 40 mMにおける、印加電圧とゼータ電位の関係を図2に示す。簡単のため、ゼータ電位は絶対値としてプロットしてある。図2より、印加電圧の減少に伴うゼータ電位の絶対値の減少が確認された。

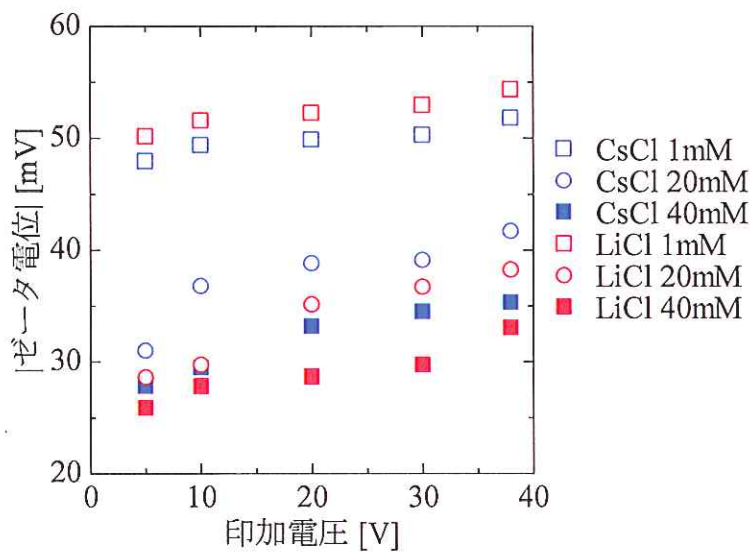


図2 印加電圧とゼータ電位の関係

既往理論では印加電圧に依らずゼータ電位値は一定であると考えられている。しかし、本研究において印加電圧の減少にともないゼータ電位の絶対値が減少する傾向が全ての分散媒で得られた。これは印加電圧の減少にともなう電気泳動速度の減少によるすべり面の変化が影響していると考えられる。

ゼータ電位は、すべり面における電位である。すべり面の位置の決定には、粒子帯電による対イオンへの静電的拘束力と、粒子の電気泳動における周囲液体からの抵抗力の関係が重要となる。前者は粒子表面の帯電状態に関わり、後者は泳動速度に主に依存する。前者については、溶液のカチオン種や濃度に依存すると考えられるが、同じ分散媒を用いた実験下では、印加電圧に依らず一定と見なせる。一方、後者については、印加電圧の減少による泳動速度の減少に大きく影響を受けると考えられる。具体的には、印加電圧の減少にともない、静電的拘束力が相対的に大きくなり、すべり面が粒子表面から遠方になると考えられる。すべり面が粒子表面から遠方になると粒子表面からの電場も弱く、つまりゼータ電位も小さくなる(図3)。

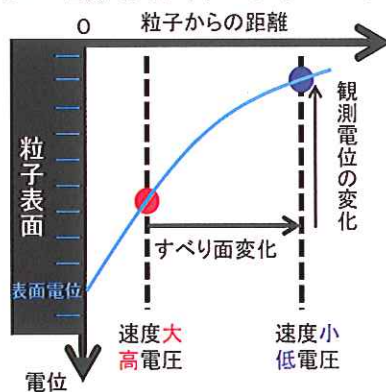


図3 電気泳動速度とゼータ電位の関係

図4に図2の結果を電気泳動速度について再プロットした結果を示す。泳動速度の減少にともなうゼータ電位の絶対値の減少が確認された。また、高電解質濃度においてゼータ電位の変化が特に顕著であった。

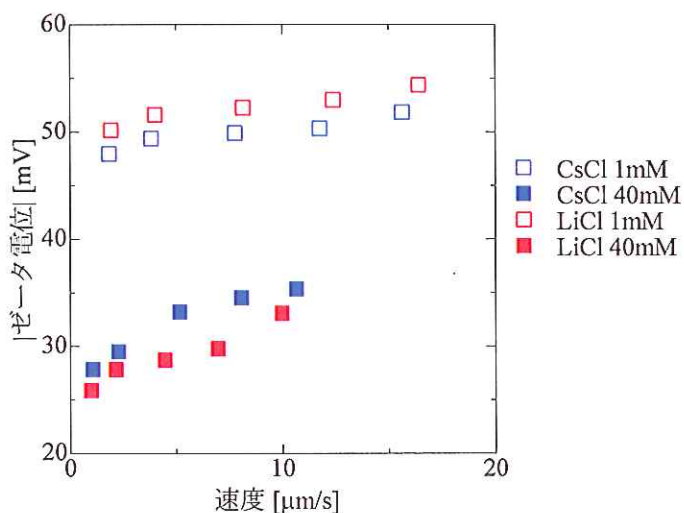


図4 電気泳動速度に対するゼータ電位の絶対値



これは電解質濃度が高いほど粒子周りに形成される電気二重層が圧縮され、電位勾配が急になることに起因していると考えられる。電位勾配が急な場合、すべり面のわずかな変化に対してゼータ電位が大きく変化する。図4の結果より、電気泳動速度の変化によりすべり面がどの程度変化したのかを解析した。解析に際して、以下2点を仮定した。

- 1：最高電圧（38 V）においてすべり面は粒子最近傍にある。
- 2：電位分布は Poisson-Boltzmann 分布に従う。

これらの仮定より、粒子の泳動速度に対してすべり面変化量をプロットしたのが図5である。ここで、すべり面変化量 $\Delta x$ は粒子最近傍からの変化量である。図6より、泳動速度が小さくなると $\Delta x$ は正の値に大きくなった。つまり、すべり面は粒子表面から遠方になっていた。また、電解質濃度の増加につれてすべり面変化量 $\Delta x$ は小さくなっていった。

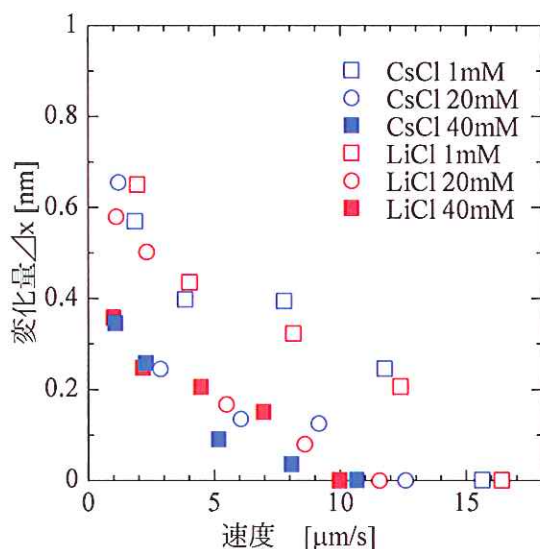


図5 電気泳動速度とすべり面変化量 $\Delta x$

### 3.3. pH（表面荷電量）の影響

pHの調整により粒子の表面荷電量を変更し、種々の表面荷電状態における印加電圧がゼータ電位に及ぼす影響を調べた。印加電圧は10 Vと38 V、電解質はLiClとCsClを用いた。pHの調整にはLiOH aq., CsOH aq., HCl aq.を用いた。種々のpHに対するゼータ電位の絶対値を図6に示す。いずれの条件においても、印加電圧を小さくするとゼータ電位の絶対値は小さくなることが確認された。

図7に各pHにおけるすべり面変化量 $\Delta x$ （印加電圧10 V）の結果を示す。3-2と同様に高電解質濃度においてすべり面変化量 $\Delta x$ は小さくなった。一方で、イオン種による違いは見られなかった。

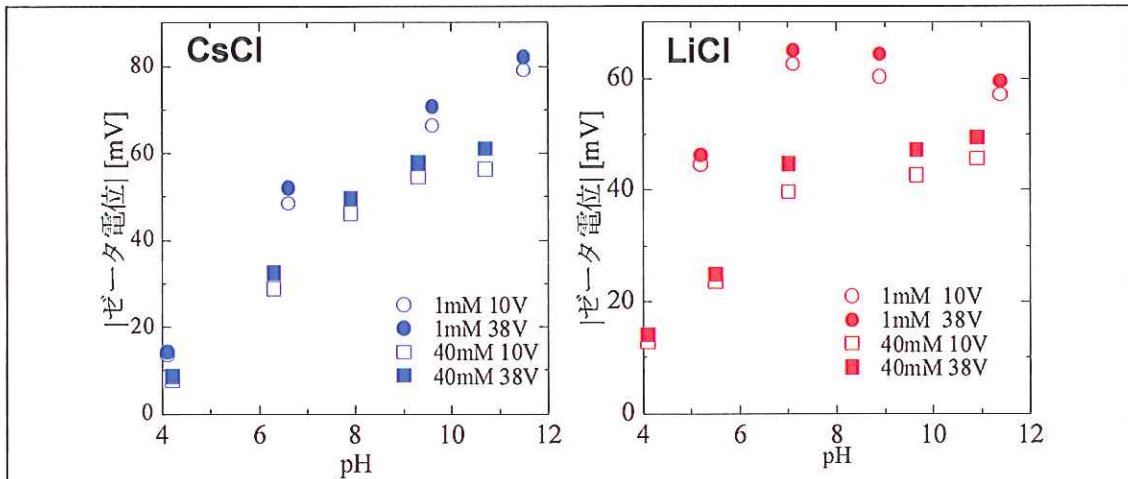


図6 pH とゼータ電位

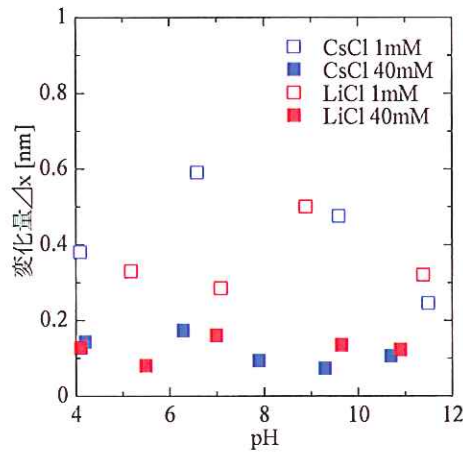


図7 pH とすべり面変化量 $\Delta x$

#### 4. まとめと今後の展望

本研究では、粒子表面近傍における溶存イオンの集積状態評価の第一段階として、顕微鏡電気泳動法を用いて、印加電圧の操作により粒子の電気泳動速度を変化させ、泳動速度に対する電気泳動移動度（ゼータ電位）の変化を調べた。測定結果より、電気泳動速度の低下にともないすべり面の位置が粒子表面から遠ざかることを明らかにした。さらに、電解質濃度がすべり面の位置の変化に及ぼす影響も示した。一方で、pH（粒子表面荷電密度）とイオン種の違いはすべり面の位置の変化に大きな影響を及ぼさなかった。

今後は、対象とする粒子のサイズや材質を変更して、イオン種や表面荷電密度の影響をより詳細に検討し、粒子表面近傍における溶存イオンの集積状態について考察を深めていく。

最後に、本研究助成に対しまして、粉体工学情報センターの関係各位に心より感謝申し上げます。

### 3. 研究発表

#### 【論文発表】

- 1) 深澤智典, 野村啓介, 川幅康平, 大西洋, 畝一希, 福井国博, 吉田英人, “逆電気泳動法と直交電気泳動法によるサブミクロンシリカ粒子の湿式分級”, 粉体工学会誌, 55 (2017) 17-22

#### 【学会発表】

- 1) 深澤智典, 野村啓介, 川幅康平, 福井国博, 吉田英人, “電気泳動を利用したサブミクロン粒子の湿式分級”, 化学工学会第 81 年会, (2016 年 3 月, 大阪)
- 2) 畝一希, 深澤智典, 福井国博, “逆電気泳動法と直交電気泳動法を用いたシリカ粒子の湿式分級”, 第 10 回中四国若手 C E 合宿, (2016 年 9 月, 山口)
- 3) 大西洋, 深澤智典, Huang An-Ni, 福井国博, “電気泳動移動度に対する印加電圧と粒子サイズの影響”, 第 19 回化学工学会学生発表会, (2017 年 3 月, 大阪)
- 4) 深澤智典, 大西洋, Huang An-Ni, 福井国博, “電気泳動移動度の粒子径依存性に対する電解質濃度と印加電圧の影響”, 化学工学会第 82 年会, (2017 年 3 月, 東京)