

(第12回) 2016年度・研究助成報告

研究題名	強い流が誘起する粒子間相互作用の解明と制御
研究期間	2016年4月1日～2018年3月31日
研究機関・所属 研究者名	信州大学・繊維学部 McNAMEE Cathy Elizabeth

1. 2016 (2017) 年度研究成果の概要

帯電した粒子が分散している液体中には流れが存在するケースが多いが、流れが荷電粒子の分散状態に及ぼす影響は知られていない。本研究では、ペリスタティックポンプを用いて原子間力顕微鏡用の溶液セル中に人工的な流れを発生させたモデル系を構築し、溶液中での流れが帯電した表面間の相互作用に与える影響を検討した。塩を含む溶液の場合、流れは帯電した表面間に働く斥力を減少させることが分かった。流れが強くなったり、塩濃度が高くなったりすると、斥力の減少割合はより大きくなった。この結果は、液体中での帯電した表面近傍に存在するイオンの数が流れにより増加したためと理解できる。流れている液体に由来するイオンが電気二重層に入り込むことにより表面近傍におけるイオン数が増大し、そのことが表面近傍における溶液粘度の増加をもたらしたと考えられる。帯電した表面近傍にイオンが多く存在すると、表面はより静電遮蔽されるため、表面間の斥力が減少する。その結果、塩を含む溶液中では、流れの存在により荷電粒子の分散性は悪化することが予測できる。

2. 助成期間内での研究成果の概要

1. はじめに

帯電した粒子の間に働く相互作用は、帯電した粒子の液体中における分散状態を決定づける重要な要素である。粒子間に引力が働くと粒子は凝集するし、粒子間に斥力が働くと粒子は分散する。そのため、粒子間の相互作用をコントロールすることは、粒子系の物理的な特性制御や応用を図る上で極めて重要である。身の回りに実際に存在する粒子分散水溶液においては、液体中で必ずといって良いほど流れが存在している。例えば、粒子系を混ぜたり、震動を与えたりすると流れが発生する。また、粒子系に熱を加えたら、Marangoni流が起こる場合がある[1]。更に、粒子系では濃度勾配や圧力勾配が流れを誘起することも知られている[2]。このように、実際の粒子分散系には多様な流れが存在することが知られているが、帯電した粒子あるいは表面の間に働く相互作用は、通常、流れが無い状態で原子間力顕微鏡(AFM)や表面力測定装置を用いて測定されている。そのため、液体中での流れが粒子間の相互作用へ及ぼす影響は解明されていない。

本研究では、水溶液中での流れが2つの帯電した表面間に働く相互作用に与える影響を調べた。具体的には、AFM用の溶液セル中にペリスタティックポンプを用いて人工的な流れを発生させたモデル系を構築し、水溶液中でのシリカ粒子とシリコンウエハーの間のフォース・距離カーブ(フォースカーブ)を測定して、塩濃度や流れの強さが相互作用に及ぼす影響を調べた。

2. 実験方法

相互作用する2粒子のモデル系として、AFMカンチレバーに固定化されたミクロンサイズの粒子(プローブ)と粒子表面を模した基板を用いた。プローブと基板間に働く相互作用力は、プローブ-基板間の距離の関数として、相互作用変化を定量的に測定可能なフォースカーブ測定により評価した。ペリスタティックポンプを用いて溶液セル中に一定速度で溶液を注入する事により、系中に流れを作り出す。流れの存在下、プローブを基板に向けて前進・基板と接触させ、その後に基板から引き離す。その間の相互作用力を連続的に測定し、プローブ-基板間の相互作用力に流れが及ぼす影響を、1)流れの有無、2)流れの速度、および3)塩濃度から検討した。

3. 理論

実験系の表面電位(Ψ_0)と Debye 長($1/\kappa$)の値を得るため、実験で得られたフォース(F)・距離(D)カーブは力/半径(F/R)・距離(D)カーブに変換した。この F/R・D カーブを Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO)理論を用いてフィッティングすることにより、 Ψ_0 と $1/\kappa$ 値を得た。DLVO 理論 [3]は以下の形で表記される：

$$E_{tot} = E_{DL} + E_{vdw} \quad (1)$$

ここで、 E_{tot} は二つの表面間に働く全相互作用エネルギー、 E_{DL} は電気二重層力、 E_{vdw} は van der Waals 力である。計算を簡略化するために、シリコンのウエハーとシリカ粒子の表面の特徴は同じと仮定して扱った。電気二重層力を計算するため、constant surface potential 境界条件 [3]

$$E_{DL}(x) = (64C_e k_B T / \kappa) \tanh(e\Psi_0 / 4k_B T)^2 e^{-\kappa x} \quad (2),$$

及び constant surface charge densities 境界条件 [3]

$$E_{DL}(x) = \varepsilon_r \varepsilon_0 \kappa \Psi_0^2 [\coth(\kappa x / 2) - 1] \quad (3).$$

を使った。ここで、 C_e はバルクイオン濃度、 k_B は Boltzmann 定数、 T は温度、 e は elementary charge、 ε_r は水溶液の比誘電率、 ε_0 は静的誘電率である。

van der Waals 力を計算するため、非遅延条件を仮定して次の式を使った [3]。

$$E_{vdw}(x) = -A / 12 \pi x^2 \quad (4).$$

A は Hamaker 定数である。ここで、水中での二つのシリカ表面の Hamaker 定数は 1.2×10^{-20} J とした [4]。粒子と基板の間に測定した力(F)を E_{tot} と比較するため、Derjaguin 近似を使った。ここで、

$$F/R = 2\pi E_{tot} \quad (5).$$

粒子半径($R, R=3.42 \mu\text{m}$)は粒子・基板間の距離より充分大きかったので、Derjaguin 近似を用いることができる。

4. 結果及び考察

フォースカーブは水溶液中で、シリカプローブとシリコンウエハーの間に測定した。純水、および0.1、1.0、及び10.0 mMのNaCl水溶液について、流れ無し・流れ有りの条件でフォースカーブを測定した。流れ速度の範囲は、 $20.9 \pm 1.1 \sim 210.2 \pm 0.5 \text{ mLh}^{-1}$ とした。流れ無し・最大流れ($210.2 \pm 0.5 \text{ mLh}^{-1}$)の場合の力/半径(F/R)・距離(D)カーブ(F/R - D カーブ)の例を図1に示す。

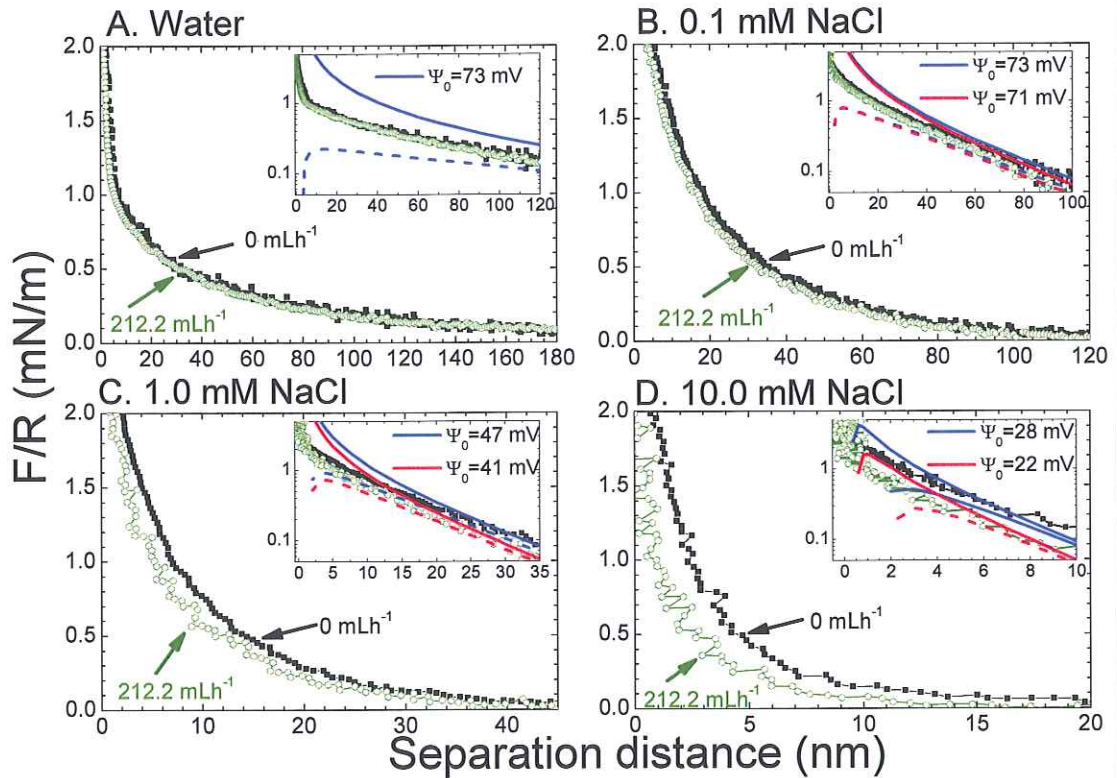


図1. Example approach reduced force (F/R)-separation distance (D) curves measured between a silica particle and a silicon wafer in pure water and in 0.1, 1.0, and 10.0 mM NaCl solutions in the absence of flow and the presence of a flow of 212.2 mLh^{-1} .

流れがない場合、純水ではシリカプローブとシリコンウエハーの間に斥力が測定された(図1A)。NaClを水に加えてもシリカプローブとシリコンウエハーの間には斥力が観測されたが、その強さは塩濃度の増加と共に減少した(図1B-D)。表面電位(Ψ_0)とDebye長($1/\kappa$)を得るために、 $\log F/R$ - D カーブをDLVO理論(式1)と比較した。上述したように、解析においてはconstant surface potential境界条件およびconstant surface charge densities境界条件を使った。0.1、1.0、及び10mM NaCl水溶液における表面電位はそれぞれ70, 48, 27 mVと求められた。これらの表面電位値は従来の研究[5-7]とよく一致しており、我々の実験・解析方法に問題がないことが確認できた。0.1、1.0、及び10mM NaCl水溶液の $\log F/R$ - D カーブから得られたDebye長は、それぞれ36.4, 11.5, 及び3.51 nmだった。この値は0.1、1.0、及び10mM NaCl水溶液におけるDebye長の理論値によく一致している。

図 1A に示すように、純水においては、シリカ粒子とシリコンウエハーの間に働く斥力は流れの有無により変化しなかった。しかし、水溶液が塩を含む場合、流れの存在により斥力が減少することが観測された。log F/R - D カーブ(図 1A-D)を DLVO 理論と比較すると、流れの速度が速くなるほど、斥力の減少が大きくなり log F/R - D カーブの傾斜も急になることが分かった。これらの結果は、塩を含む水溶液において、流れの存在は表面電位と Debye 長(すなわちイオン濃度)に影響を与えることを示唆する。

流れがある場合において、表面電位と Debye 長の値を得るために DLVO 理論を用いてフォースカーブの解析を行った。0.1, 1.0, 及び 10 mM NaCl 水溶液の場合、流れがない状態で得られた表面電位はそれぞれ 70, 48, 及び 27 mV であったが、最大の流れ速度 (210.2 ± 0.5 mLh⁻¹) 状態で得られた表面電位はそれぞれ 67, 43, 及び 22 mV に減少することがわかった。また、Debye 長は流れ速度の増加と共に減少した。次にこれらの解析で得られた Debye 長からイオン濃度(C_{Fit})を計算した。流れがない状態と流れがある状態で得られた表面電位及び C_{Fit} の相対的な差($\Delta \Psi_0$ 及び ΔC_{Fit})を計算して流れの速度の関数としてプロットした。図 2 に純水及び 0.1, 1.0, 10mM NaCl 水溶液における結果を示す。 $\Delta \Psi_0$ の絶対値($|\Delta \Psi_0|$) 及び ΔC_{Fit} の絶対値($|\Delta C_{Fit}|$)は流れの速度及び NaCl 濃度と共に増えた。この結果から、系の物理的に特徴づけるパラメータ(Ψ_0 及び C_{Fit})の変化の度合いは、流れの速度及びバルク NaCl 濃度と共に増えることが分かった。

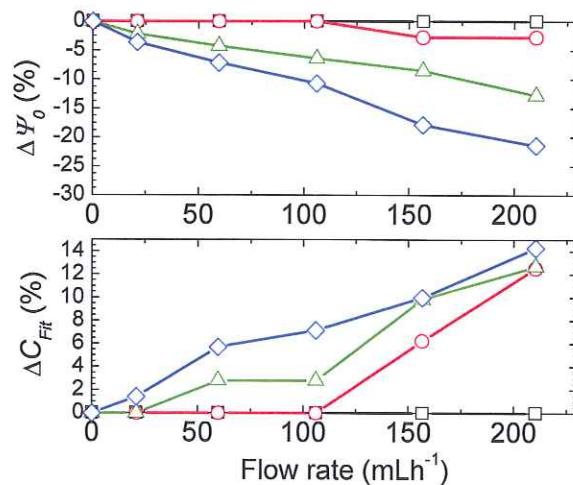


図 2. The relative difference in the surface potential ($\Delta \Psi_0$) and C_{Fit} (ΔC_{Fit}) values in the presence of a flow compared to the values obtained in the absence of a flow plotted as a function of the flow rate for different NaCl concentrations. □: H₂O; ○: 0.1 mM NaCl; △: 1.0 mM NaCl; ◇: 10.0 mM NaCl.

流れの存在下における興味深い現象として、フォースカーブで振動が観測されたことも挙げられる(図 1A-D)。振動の強さは流れの速度及び NaCl のバルク濃度と共に大きくなった。この振動は、電気二重層におけるイオンの動きにより発生したと考えられる。水溶液中で流れがあると、表面の近くにイオンが導入され、そのイオンの動きがフォースカーブ上に振動として現れると考えられる。

塩を含む水溶液中において、シリカ粒子とシリコンウエハーの間に流れが存在すると、イオン濃度(C_{Fit})の増加と表面電位の減少が見られた。バルクイオン濃度が増えると、静電遮

蔽が増加するため表面電位が減少することが知られている[8-9]。イオン濃度(C_{FH})の増加は、シリカ・シリコン固体の近くの液体において流れがイオン数の増加を誘起するためと考えられる(図 3)。すなわち、シリカ・シリコン固体の近くの液体の粘度が増加するためである。固体表面の近くのイオン性液体の粘度は乱流により増加することが報告されている。粘度の増加は、流れている液体からイオンが電気二重層に導入されるためであると理解されている[10]。

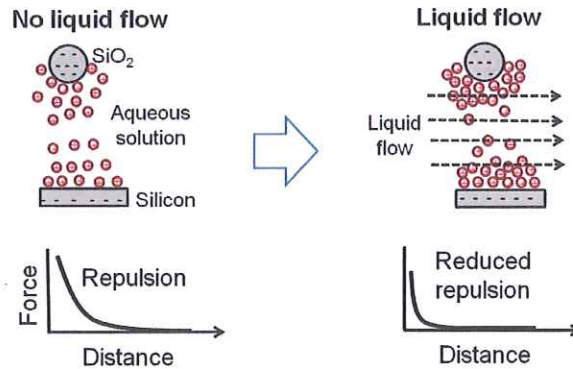


図 3: An increased ionic concentration due to the application of the flow can be explained by an increased number of ions in the liquid next to the solid surface as a result of the flow.

同じ流れ速度で得られた表面電位とイオン濃度(C_{FH})を比較すると、NaCl のバルク濃度の増加は、表面電位の減少とイオン濃度(C_{FH})の増加をもたらすことが分かった。NaCl のバルク濃度の増加は、流れによって電気二重層に導入されるイオン数を増加させるため、固体界面の近くの液体の粘度が高くなり、静電遮蔽が増えると考えられる。その結果として、表面電位が減少し、イオン濃度(C_{FH})が増加する。

5. 結言

塩を加えた溶液の場合、流れは二つの帯電した表面の間に働く斥力を減少させた。流れが強くなったり、塩濃度が高くなったりすると、斥力の減少度合いが大きくなった。この結果は、液体中での帯電した界面の近くのイオン数が流れにより増加し、表面の近くの液体の粘度が高くなったためと考えられる。流れている液体に由来するイオンが電気二重層に入ることにより、粘度上昇が引き起こされると考えられる。帯電した界面の近くにイオンが充分に存在すると、表面はより静電遮蔽され表面間の斥力が減少する。その結果、塩を含む溶液中では、流れの存在により荷電粒子の分散性は悪化することが予測できる。

6. 参考論文

- [1] T. Gambaryan-Roisman, *Adv. Colloid Interface Sci.* **2015**, 222, 319-331.
- [2] J. Cervera, V. García-Morales and J. Pellicer, *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 8300-8309.
- [3] J.N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press: Amsterdam, **2011**.
- [4] Y.I. Rabinovich and R.-H. Yoon, *Langmuir* **1994**, 10, 1903.
- [5] S.M. Acuña and P.G. Toledo, *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, 361, 397-399.
- [6] W.A. Ducker and T.J. Senden, *Langmuir* **1992**, 8, 1831-1836.
- [7] M. Dishon, O. Zohar, and U. Sivan, *Langmuir* **2009**, 25, 2831-2836.
- [8] J.N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press, Amsterdam, **2011**, p. 274.
- [9] J.N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press, Amsterdam, **2011**, p. 309.
- [10] E. Benard, J.J.J. Chen, A.P. Doherty and P.L. Spedding, *Exp. Therm. Fluid Sci.*, **2009**, 33, 316-321.

3. 研究発表

1. 論文

Hayato Kawakami and Cathy E. McNamee, “Reduction in the inter-surface repulsive forces between two charged surfaces in aqueous solutions by the presence of a flow in the liquid”, Submitted to *Soft Matter*.

2. 学会発表

川上 隼人、マクナミー キャシー 「液体の流れによる液体中表面間相互作用の変化」、第68回コロイドおよび界面化学討論会（神戸）、2017年9月6日—8日、ポスター発表。