

（第16回）2020年度・研究助成報告

研究題名	印加電場を操作した精密ゼータ電位測定に基づく粒子界面近傍のイオン集積状態の評価
研究期間	2020年4月1日～2022年3月31日
研究機関・所属 研究者名	広島大学大学院 先進理工系科学研究科 深澤智典

1. 2020（2021）年度研究成果の概要

液中に懸濁する粒子の界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、懸濁液の分散安定性やレオロジー特性の解析など、幅広い分野において不可欠である。本研究では、印加電場の低下にともなうゼータ電位の減少に着目し、印加電場を操作した精密ゼータ電位測定による粒子界面におけるイオン集積状態の評価を試みた。ここでは、イオン集積状態に影響を及ぼす因子として、イオンの水和エンタルピー(水和半径)・形状・濃度、粒子サイズ、粒子表面の親疎水性に着目した。

顕微鏡電気泳動法による直接測定に基づく解析により、電解質濃度が高いほど印加電場の増加にともなうイオン集積量の減少は大きく、その減少はイオンの親水性が低く水和イオン半径が小さい陽イオンほど小さいことが明らかとなった。また、粒子表面の親疎水性に着目した実験において、印加電場によらず、親水的な粒子ではより親水的なイオン（水和イオンエンタルピーが大きい）ではゼータ電位の絶対値が小さくなり、疎水的な粒子ではその逆となった。すなわち、粒子表面の接触角の増加（より疎水的に変化）にともない、親水的なイオンの集積層厚みは減少し、疎水的なイオンの集積層厚みは増加した。加えて、負帯電粒子において、陰イオンの水和のしやすさと形状もゼータ電位、すなわち粒子周りのイオン集積状態に影響を及ぼした。

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界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、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粒子のハンドリングや材料特性の制御、粒子表面を反応場とした材料合成、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。

現在、簡便な粒子表面荷電状態の評価手法として、粒子の電気泳動現象に基づくゼータ電位(電気泳動度=電気泳動速度/印加電場)測定法が広く普及している。電気泳動とは、粒子懸濁液に電場を印加することで、粒子表面の荷電状態と溶液の条件に応じて粒子が電場中を泳動する現象である。粒子はその表面から数 nm 内に存在する溶存イオンや溶媒分子を引き連れて泳動する。この粒子と溶液との速度差がゼロになる境界面が「すべり面」と呼ばれ、ゼータ電位(電気泳動度)を規定する面となる。すなわち、ゼータ電位測定は粒子表面の電位を直接測定している訳ではなく、イオン集積層内に位置するすべり面における電位を測定しており、粒子の界面近傍における溶存イオンの集積層の一部を含んで評価している。ただし、このすべり面の位置や溶存イオンの集積構造については、既往の電気泳動理論において十分に理解はされていない。ゼータ電位は長年にわたって懸濁液の分散安定性やレオロジー特性を評価する指標として用いられてきた。しかし、粒子の微細化や多機能化により、測定されたゼータ電位に基づく理論予測と実験結果に差異が生じる事例も報告されている。これは既往のゼータ電位測定では溶存イオンの集積状態を曖昧にして評価していることが原因だと考えられている。

私はこれまで取り組んできた電気泳動現象を利用した湿式分級法の開発において、印加電場の低下にともなうゼータ電位の減少を見出している。既往の電気泳動理論では、ゼータ電位は印加電場に依存せず一定値であると考えられていた。さらに、予備実験により、溶存イオン種の違いによって、印加電場の低下にともなうゼータ電位の減少傾向が異なることも見出している。この減少傾向の違いは、溶存イオンごとに粒子界面近傍における集積状態が異なることに起因すると考えられる。

そこで本研究では、印加電場を操作した精密ゼータ電位測定による粒子表面近傍における溶存イオンの集積状態の評価を試みた。ここでは、イオン集積状態に影響を及ぼす因子として、イオンの水和エンタルピー(水和半径)・形状・濃度、粒子サイズ、粒子表面の親疎水性に着目した。

2. 方法：電気泳動移動度測定（ゼータ電位測定）

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 [$\mu\text{m}\cdot\text{cm}/(\text{V}\cdot\text{s})$] 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。本研究では、ゼータ電位 ζ [mV] の算出に Smoluchowski の式を用いた。

$$\zeta = \frac{\eta}{\varepsilon_r \varepsilon_0} u_E \quad (2)$$

η [Pa·s]は粘性率、 ε_r [-]は比誘電率、 ε_0 [F·m⁻¹]は真空の誘電率を示す。

3. 結果と考察

3-1. イオン集積状態に対するイオンの種類・濃度と粒子サイズの影響

モデル粒子としてポリスチレンラテックス (PSL) 粒子 (直径 3.9, 0.6 μm) を用いた。分散媒として 6 種類の 1 価陽イオン (LiCl, NaCl, NH₄Cl, CsCl, GdmCl (Guanidinium chloride), PhAsCl (Tetraphenylarsonium(V) chloride hydrate)) の電解質水溶液 (1, 10, 50 mM) を用いた。印加電場は 0.5~6.0 V cm⁻¹ の範囲で測定を行った。

ここでは、イオン集積状態として、以下のすべり層に含まれる電荷の割合 (FOC: Fraction of charge contained in the slipping layer) により評価した。

$$\text{FOC} = \frac{\sigma_0 - \sigma_\zeta}{\sigma_0} \times 100 \quad (3)$$

ここで、 σ_0 [C·m⁻²] は粒子の表面電荷密度、 σ_ζ [C·m⁻²] はすべり面における電荷密度である。 σ_ζ [C·m⁻²] は 1:1 型電解質においては、ゼータ電位 ζ を用いて次式より算出される。

$$\sigma_\zeta = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 \kappa k T}{e} \left[2 \sinh \left(\frac{e \zeta}{2 k T} \right) + \frac{4}{\kappa a} \tanh \left(\frac{e \zeta}{4 k T} \right) \right] \quad (4)$$

ここで、 κ [m⁻¹] は Debye-Hückel パラメタ、 k [J·K⁻¹] は Boltzmann 定数、 T [K] は絶対温度、 e [C] は電気素量、 a [m] は粒子半径を示す。FOC = 100% (すなわち $\sigma_\zeta = 0$) は、粒子表面の電荷をすべて中和できるイオンがすべり層に蓄積されていることを示し、FOC = 0% (すなわち $\sigma_\zeta = \sigma_0$) は、すべり層にイオンが蓄積されていない、またはすべり層が存在しないことを示す。

Fig. 1 に直径 3.9 μm の PSL 粒子について、各実験条件における印加電場と FOC の関係を示す。ここで粒子の表面電荷密度は電解質水溶液の種類や濃度によらず一定 (-0.04 C m^{-2}) を仮定している。電解質濃度が 1 mM の場合 (Fig. 1 (a))、Ph₄As⁺ 以外の陽イオンの FOC は印加電場の増加とともに約 5% 減少し、漸近的に約 90% で一定となった。すなわち、低印加電場下では、粒子表面の負電荷をほぼ全て打ち消すことができる量の陽イオンがすべり層に存在し、その後、印加電場の増加に伴い、すべり層中の陽イオン量は減少し、一定になることが確認された。電解質濃度が 1 mM の場合、Li⁺、Na⁺、NH₄⁺、Cs⁺、Gdm⁺ について、印加電場に対する FOC の変化に大きな違いは見られなかった。Ph₄As⁺ については、印加電場によらず、FOC は 100% 以上であった。これは、電場の印加に関わらず、Ph₄As⁺ がその強い疎水性相互作用によりすべり層に粒子表面の負電荷を全て打ち消して電荷反転を起こすことができる安定かつ強固な集積層を形成したことを示している。電解質濃度 10 mM の場合 (Fig. 1 (b))、Li⁺、Na⁺、NH₄⁺、Cs⁺ の FOC は印加電場の増加とともに約

20%減少し、一定値へと漸近していった。一方、Gdm⁺のFOCは、印加電場の増加とともに約10%減少して一定値へと漸近しており、他のカチオンと異なって印加電場の増加に伴うFOCの減少が小さかった。この結果は、疎水性が高く水和半径が小さいGdm⁺は、すべり層へのイオン蓄積量が多く、印加電場に対する感受性が低いことを示している。電解質濃度50mMの場合 (Fig.1 (c))、FOCは印加電場の増加とともに減少し、その後、各カチオンでそれぞれ一定の値に収束した。この結果は、低印加電場ではすべり層に大量の陽イオンが集積されるが、その集積は弱く、印加電場の増大によりすべり層に存在する陽イオンの量が減少したことを示している。また、FOCは親水性が低く水和イオン半径が小さい陽イオンほど大きくなった。このことは、水和イオン半径が小さい陽イオンはすべり層に集積しやすく、印加電場の影響を受けにくい強固な集積層が形成されたと考えられる。

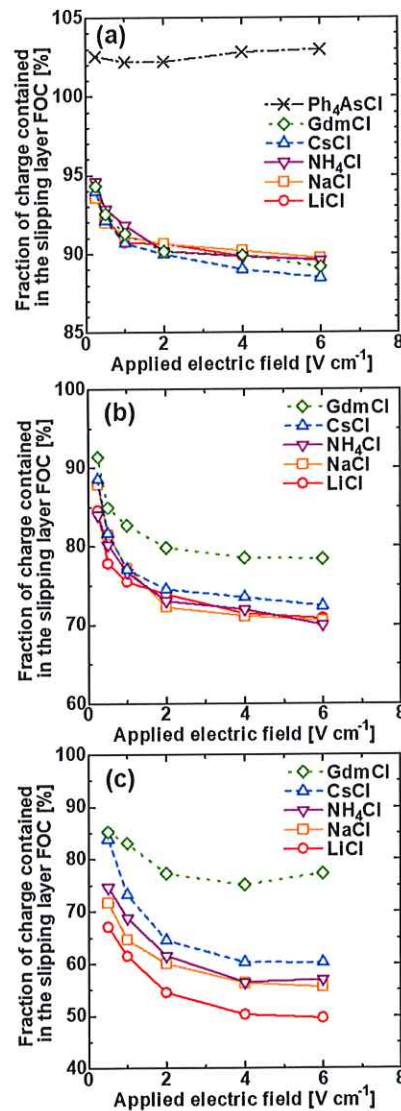


Fig. 1 Fraction of charge contained in the slipping layer of the 3.9 μm particle with respect to the applied electric field in each electrolyte at concentrations of (a) 1 mM, (b) 10 mM, and (c) 50 mM.

Fig. 2 に直径 1.0 μm の PSL 粒子について、各実験条件における印加電場と FOC の関係を示す。ここで粒子の表面電荷密度は電解質水溶液の種類や濃度によらず一定 (-0.09 C m^{-2}) を仮定している。3.9 μm の場合と同様に、FOC は印加電場の増加とともに減少し、電解質濃度や陽イオン種によらず一定値に収束することが確認された。また、陽イオン種の違いによる FOC への影響は、3.9 μm の場合と同様に、電解質濃度が高いほど顕著になった。

電解質濃度が高いほど印加電場の増加にともなう FOC の減少は大きく、陽イオン種毎の違いが顕著となった。FOC の減少は親水性が低く水和イオン半径が小さい陽イオンほど小さかった。これらの傾向は粒子径には依存しなかった。

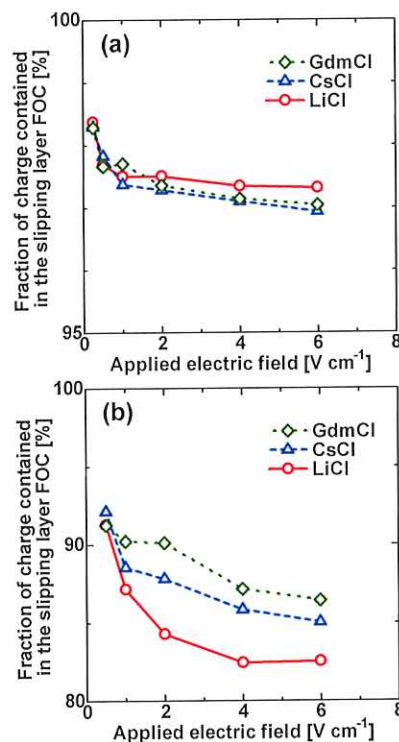


Fig. 2 Fraction of charge contained in the slipping layer of the 0.6 μm particle with respect to the applied electric field in each electrolyte at concentrations of (a) 1 mM and (b) 50 mM.

3-2. イオン集積状態に対する粒子表面の親疎水性の影響

モデル粒子として PSL 粒子 (直径 1.0 μm) 表面に OH 基(親水)、 SO_3H 基(親水) および Acrylate 基(疎水)、C18 基(疎水)がそれぞれ修飾された 4 種類の粒子を用いた。分散媒として 4 種類の 1 価陽イオン(LiCl, CsCl, GdmCl (Guanidinium chloride), PhAsCl (Tetraphenylarsonium(V) chloride hydrate))の電解質水溶液 (10 mM)を用いた。印加電場は 0.5~4.0 V cm^{-1} の範囲で測定を行った。

ここでは、イオン集積状態の評価としてイオン集積層厚み d [nm]を以下の式より算出した。

$$d = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{\sigma_0} (\phi_0 - \zeta) \quad (5)$$

$$\phi_0 = \frac{q}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 a} \quad (6)$$

ここで、 ϕ_0 [mV]は粒子表面電位を示す。

Fig. 3 に各粒子種・電解質種 (LiCl, CsCl, GdmCl, PhAsCl) において算出されたゼータ電位と印加電場の関係を示す。上段は親水的な粒子 (OH, SO₃H)、下段は疎水的な粒子 (Acrylate, C18) の結果となる。各条件下において、印加電場の低下にともなうゼータ電位の絶対値の減少が確認された。親水的な粒子では、いずれの印加電場においても、Gdm⁺と比較して Li⁺, Cs⁺にてより小さなゼータ電位を示した (絶対値が小さい)。一方で、疎水的な粒子では、Li⁺, Cs⁺と比べて Gdm⁺ではより小さなゼータ電位を示した。これは、親水的な粒子では水和イオンエンタルピーの大きなイオン (親水的) が安定して集積しやすく、水和イオンエンタルピーの小さなイオン (疎水的) は相対的に集積しにくいことに起因すると考えられる。また、いずれの条件下においても極端に疎水的な PhAs⁺では電荷反転が生じたが、他のイオンと同様に印加電場の低下にともなうゼータ電位の絶対値の減少が確認された。なお、C18 粒子では表面電荷密度が小さく、Li⁺, Cs⁺, Gdm⁺では粒子はほぼ電気泳動せず、PhAs⁺においてのみ電気泳動が見られた。

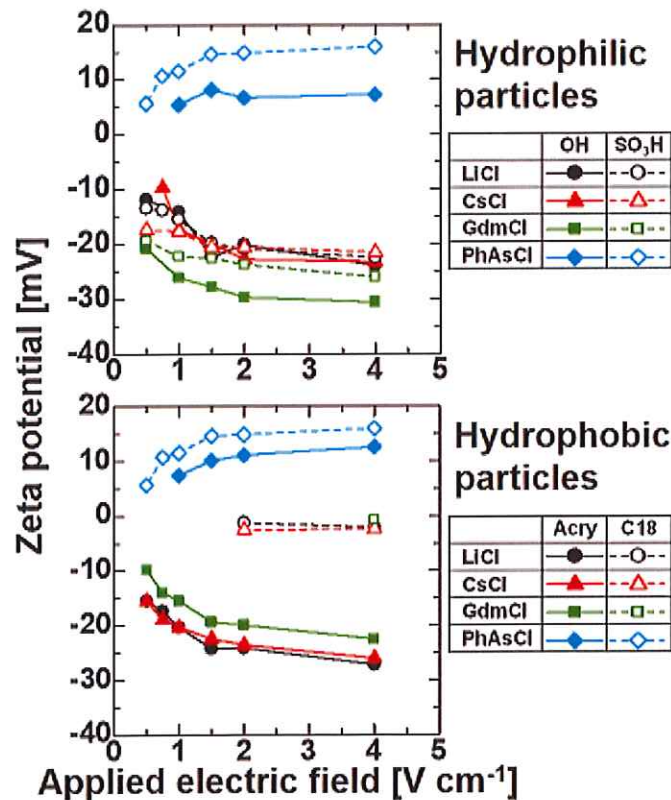


Fig. 3 Zeta potential of various particle with respect to the applied electric field in each electrolyte at concentrations of 10 mM.

Li⁺ (親水的) と Gdm⁺ (疎水的) を代表として、粒子表面の接触角と印加電場 0.5 V cm⁻¹ において算出されるイオン集積層厚みを Fig. 4 にまとめる。接触角が小さくより親水的な OH 粒子では親水的なイオンである Li⁺ の方がより厚いイオン集積層を形成していた。一方で、接触角が大きくより疎水的な Acrylate 粒子では疎水的なイオンである Gdm⁺ の方がより厚いイオン集積層を形成していた。すなわち、接触角の増加にともない、親水的なイオンの集積層厚みは減少し、疎水的なイオンの集積層厚みは増加した。

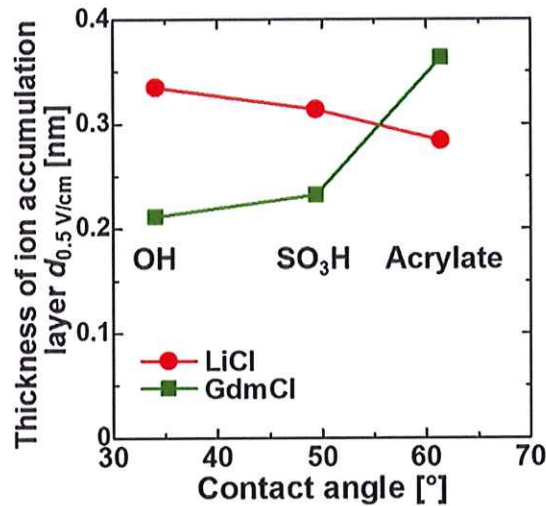


Fig. 4 Relationship between thickness of ion accumulation layer at applied electric field of 0.5 V cm⁻¹ and contact angle of particle surface.

3-3. 負帯電粒子界面近傍のイオン集積状態に対する陰イオン (副イオン) の影響
 モデル粒子として PSL 粒子 (直径 3.9 μm) を用いた。分散媒として 4 種類の 1 価陰イオン (KF, KI, KSCN, KNO₃) の電解質水溶液 (1 mM) を用いた。印加電場は 0.5, 8.0 V cm⁻¹ にて測定を行った。

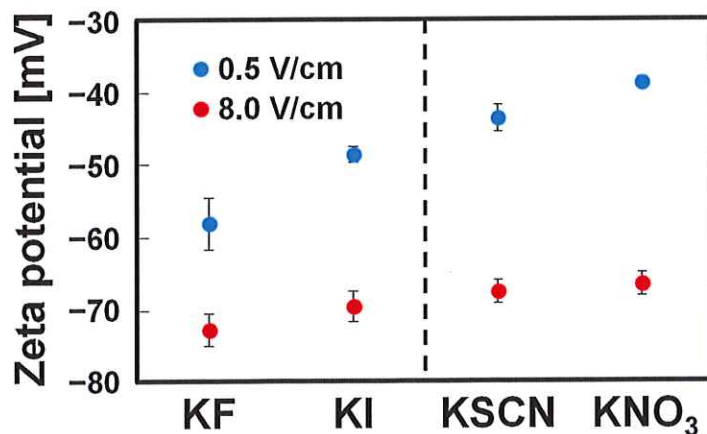


Fig. 5 Zeta potential with respect to the applied electric field in various electrolyte at concentrations of 1 mM.

ゼータ電位の測定結果を Fig.5 に示す。ゼータ電位の絶対値が大きいほど陰イオンが多く集積していることを意味している。F⁻とΓ⁻を比較すると、F⁻の方がゼータ電位の絶対値が大きかった。これは、水和エンタルピーの大きな（より親水的な）F⁻ (-504 [kJ/mol])の方がΓ⁻ (-287 [kJ/mol])よりも多くイオン集積層内に存在できたためだと考えられる。一方、水和エンタルピーが同程度のΓ⁻、SCN⁻、NO₃⁻において、ゼータ電位の絶対値に大きな違いが見られた。これは、球形のイオンであるにΓ⁻に対して、複雑な形状を有するSCN⁻(筒状)、NO₃⁻(円盤状)の方がイオン集積層内に存在しにくいためと考えられる。

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として、顕微鏡電気泳動法を用いて、印加電場の操作に対する電気泳動移動度（ゼータ電位）の変化を調べた。以下に結果をまとめる。

- 電解質濃度が高いほど印加電場の増加にともなうイオン集積量の減少は大きく、陽イオン種毎の違いが顕著となった。
- イオン集積量の減少はイオンの親水性が低く水和イオン半径が小さい陽イオンほど小さかった。
- 上記の傾向は粒子径には依存しなかった。
- 粒子表面の親疎水性に着目した実験において、印加電場によらず、親水的な粒子ではより親水的なイオン（水和イオンエンタルピーが大きい）においてゼータ電位の絶対値が小さくなり、疎水的な粒子ではその逆となった。
- 粒子表面の接触角の増加（より疎水的に変化）にともない、親水的なイオンの集積層厚みは減少し、疎水的なイオンの集積層厚みは増加した。
- 負帯電粒子においても、陰イオン種（副イオン）によりゼータ電位の値が異なった。特に、低印加電場下において陰イオン種の違いがゼータ電位に及ぼす影響が顕著であった。
- 陰イオンの水和のしやすさと形がゼータ電位、すなわち粒子周りのイオン集積状態に影響を及ぼした。

今後は、粒子界面におけるイオンの集積状態に影響を受けるマクロな現象の例として、粒子の分散安定性や懸濁液のレオロジー特性の評価を対象とし、本研究で得られたゼータ電位等に基づく理論予測と実験結果を比較する。さらに、これまでに得られた実験・解析データを総括し、印加電場を操作した精密ゼータ電位測定による粒子界面におけるイオン集積状態の評価法の提案を目指す。

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。

【論文発表】

- 1) Tomonori Fukasawa, Naoki Maruyama, Kosei Ono, Toru Ishigami, Kunihiro Fukui, “Effect of ion species on change in particle electrophoresis caused by change in applied electric field”, Colloid and Interface Science Communications **43** (2021) 100462

【学会発表】

- 1) 丸山尚起, 深澤智典, 石神徹, 福井国博, “ゼータ電位測定における溶存イオン種と印加電場の影響”, 第 71 回コロイドおよび界面化学討論会, (2020 年 9 月, オンライン)
- 2) 深澤智典, 丸山尚起, 石神徹, 福井国博, “ゼータ電位測定におよぼす印加電場・溶存イオン種・粒子表面特性の影響”, 化学工学会 第 86 年会, (2021 年 3 月, オンライン)
- 3) 丸山尚起, 深澤智典, 石神徹, 福井国博, “ゼータ電位測定におよぼす粒子の親疎水性・イオン種・印加電場の影響”, 第 72 回コロイドおよび界面化学討論会, (2021 年 9 月, オンライン)
- 4) 高木遼明, 深澤智典, 石神徹, 福井国博, “負帯電粒子の電気泳動において陰イオンが及ぼす影響の評価”, 化学工学会 第 52 回秋季大会, (2021 年 9 月, オンライン)
- 5) Naoki Maruyama, Tomonori Fukasawa, Toru Ishigami, Kunihiro Fukui, “Effect of ion species and particle surface properties on change in particle electrophoresis caused by changed applied electric field”, The 8th Asian Particle Technology Symposium (APT2021), (2021 年 10 月, オンライン)
- 6) 深澤智典, “低印加電場下における粒子の電気泳動におよぼすイオン種と粒子表面の親疎水性の影響”, 高分子と水・分離に関する研究会 2021 年度界面動電現象研究会, (2022 年 3 月, 依頼講演, オンライン)
- 7) 道盛康人, 深澤智典, 石神徹, 福井国博, “柔らかい粒子の電気泳動移動度測定における印加電場強度の影響”, 第 24 回化学工学会学生発表会, (2022 年 3 月, オンライン)