

2023年度（第19回）研究助成報告

研究題名	溶媒緩和NMR法による粒子表面の水和の評価と水和力への影響の基礎的検討
研究期間	2023年4月1日～2024年3月31日
研究機関・所属 研究者名	同志社大学理工学部 石田尚之

1. 研究成果の概要

本研究は、微粒子の分散凝集に大きな影響を与える相互作用である水和力について、溶媒緩和核磁気共鳴（NMR）法を用いて粒子表面と水分子・水和イオンの相互作用を評価するとともに、これが水和力の強さや作用範囲に与える影響について詳しく検討することを目的として行った。

原子間力顕微鏡（AFM）を用いた直接測定で評価した親水性シリカ表面間の水和力の作用範囲は、イオン濃度の増加により減少する傾向がみられた。また、特に低い濃度の領域では、カチオンの水和半径が増加すると、水和力範囲は減少する傾向にあった。溶媒緩和NMRによる測定では、粒子分散液の粒子体積分率に対する緩和速度比（ $R_{2\text{sp}}$ ）の増加の傾きによって、表面近傍での水分子の束縛量を評価したところ、水和力の範囲の変化の傾向と定性的に一致した。すなわち、溶液条件による水和層の変化の特性を本手法によって見積ることが可能であると示唆された。

2. 助成期間内での研究成果の概要

1. はじめに

微粒子を液相に懸濁させた微粒子分散系は、様々な工業プロセスにとって必要不可欠であるため、その分散・凝集挙動を正確に評価し、適切に制御することが非常に重要である。

液相での微粒子の分散・凝集は、微粒子の表面間に働く相互作用力によって支配される。水溶液中では、粒子表面間力を記述する標準理論であるDLVO理論を中心に理解が進んでいる一方、DLVO理論では表せない相互作用力（非DLVO力）も存在し、これらの力も微粒子分散系の安定性に大きな影響を与えることが見出されてきた。

水和（斥）力^[1]は代表的な非DLVO力であり、表面に吸着した水分子や水和イオンが構造的に表面間に発生させる立体斥力である。水和力は作用範囲が高々数nmの短距離力ではあるが、水中粒子の分散凝集に大きく影響することが知られている^[2]。

また、生体内においても細胞やタンパク質の相互作用に水和力が大きな役割をも

つことが見出されており、その作用機構への理解は幅広い分野で非常に重要である。

水和力についてはこれまで、表面間力装置や原子間力顕微鏡(AFM)を用いて長年多くの研究が行われているが、その作用機構や影響因子については、まだまだ未解明な部分が多い。特にイオンの種類や、表面分子の種類による水和力の強さ・作用範囲については解明されるべき部分が多く残っている。そのためには、粒子表面と水分子・水和イオンの相互作用が水和力に与える影響を解析することが重要である。

そこで本研究では、粒子表面-溶媒分子相互作用の評価方法として、溶媒緩和NMR(時間領域NMR、パルスNMR)を用いた溶液の緩和時間測定に着目しこれを微粒子分散系に適用することで、表面における水分子の吸着状態評価を行うことを試み、これと水和力の関係を検討した。

2. 実験操作

溶媒緩和NMRにおいては、まず溶媒を強い静磁場中(基底状態)のプロトンに、パルス磁場を静磁場に直交方向に与え、向きを変えたプロトンのスピンが基底状態に戻る際の緩和(横緩和, T_2 緩和)を測定した。緩和に要する時間は分子の束縛状態に大きく影響され、緩和時間が短ければ、分子が束縛を受けて運動性が低下していることを意味する。

分散系においては、緩和時間は粒子表面との溶媒分子の相互作用に支配されると考えられる[2,3]。そこで、粒径1μmの単分散シリカ粒子を、所定の濃度で水溶液に分散して、分散液の緩和時間の測定を行った。磁化減衰率の時間変化を指数関数に回帰した時の時定数の逆数を緩和速度 R_2 とし、粒子のない場合(ブランク)の緩和速度 R_2^* を用いて、次式で緩和速度比 $R_{2\text{sp}}$ を求めた[3]。

$$R_{2\text{sp}} = \frac{R_2}{R_2^*} - 1$$

$R_{2\text{sp}}$ は表面近傍での水分子の束縛量を反映し、この値が大きいと水分子の束縛量が大きいと解釈される。

また、相互作用測定はシリカ粒子(コロイドプローブ)-シリコンウェハ基板間で、AFMにより行った。シリカ粒子の粒径は8~20μmのものを用い、コロイドプローブはシリカ粒子を探針先端に接着して調製した。

3. 結果と考察

Fig. 1にAFM測定で得られた、10 mMおよび1 M NaCl水溶液中のシリカ表面間の相互作用曲線を示す。10 mMにおいては、挿入図に示すように長距離から静電斥力が作用した後、van der Waal引力にが2 nm付近から働き表面が接触し、その後ごく短距離で斥力が作用していることがわかる。このvan der Waal引力作用後の短距離引力を水和斥力とした。また1 Mでは、静電遮蔽によりvan der Waals引力

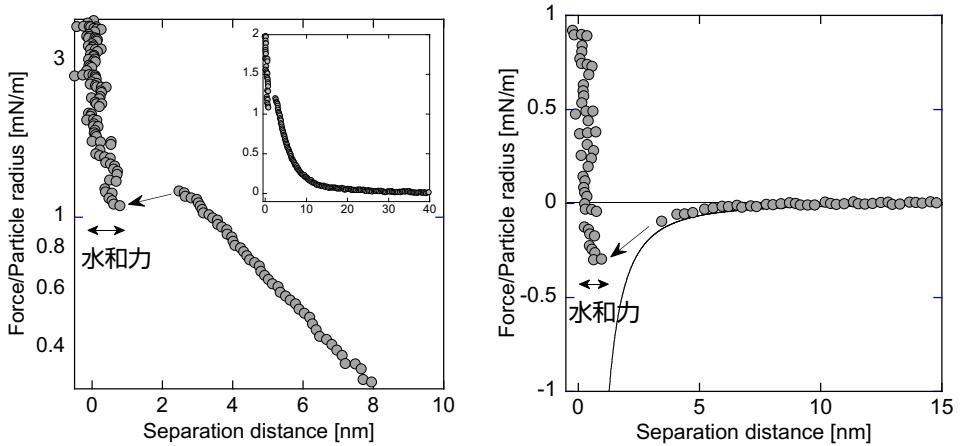


Fig. 1 NaCl 10 mM (左) および 1 M (右) 水溶液中におけるシリカ表面間の相互作用曲線

のみが実効的に作用し、同様に表面接触後に短距離で斥力が作用している。この場合、この引力の最下点を水和力の開始点とした。本研究では LiCl, NaCl, KCl および CsCl 水溶液中での水和力を測定し、その作用範囲をイオン濃度に対して評価した。Fig. 2 にイオン濃度は 1~1000 mM で変化させた結果を示す。シリカ平板と粒子間の水和力の範囲は、イオン濃度の増加により水和力の減少する傾向がみられた。また、カチオンが $\text{Li}^+ \rightarrow \text{Cs}^+$ で水和半径が増加すると、特に低い濃度の領域で水和力範囲は減少する傾向が見られ、以前の研究[5]で指摘されているものと同様の結果となった。

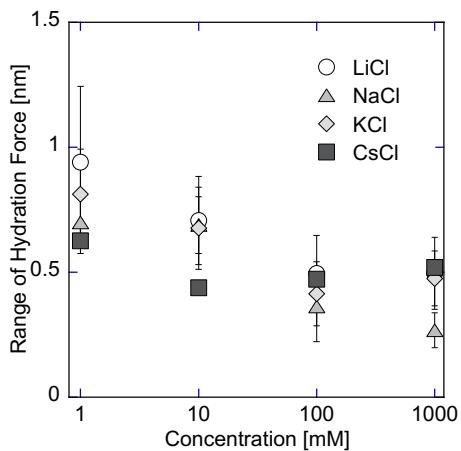


Fig. 2 各電解質水溶液中の水和力範囲の濃度による変化

Fig. 3 に 0.1~100 mM の NaCl 水溶液中におけるシリカ粒子分散系の $R_{2\text{sp}}$ を粒子体積分率に対して示す。それぞれの電解質濃度において、粒子濃度の上昇に伴い $R_{2\text{sp}}$ の値が直線的に増加した。用いた粒子は単分散であり比表面積が一定であるため、粒子表面積の増加に比例して水分子の束縛量が増加することが確認された。同様

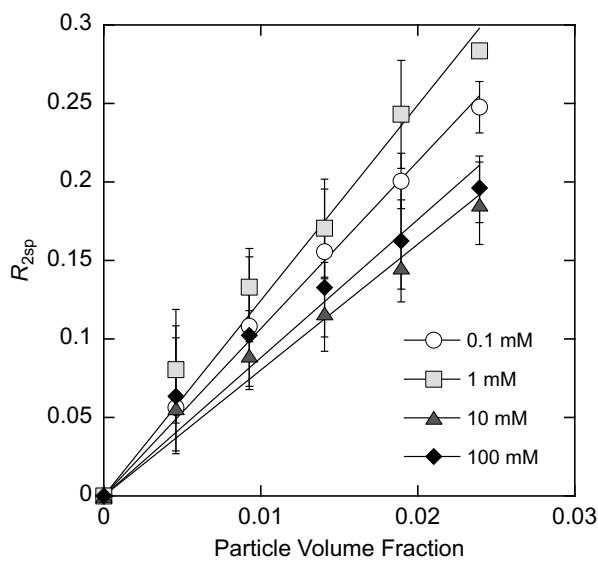


Fig. 3 NaCl 水溶液中での粒子体積分率に対する R_{2sp} の濃度変化

の傾向は、電解質の種類によらず確認された。

また、このプロットから得られた近似直線の傾きの大きさを k_R とすると、 k_R が大きいほど表面への水分子の吸着量が大きいと解釈できる。Fig. 4 にはイオン種を変えた場合の k_R の変化を、電解質濃度に対して示した。電解質濃度増加とともに k_R が減少する傾向がみられ、水分子の束縛量が、電解質濃度の増加によって減少していることを示している。これは水和力の範囲の変化と一致しており、水分子の表面での束縛が水和力に大きく影響することを示唆している。すなわち、少なくとも定性的には、溶液条件による水和層の変化の特性を本手法によって見積ることが可能であると示唆された。

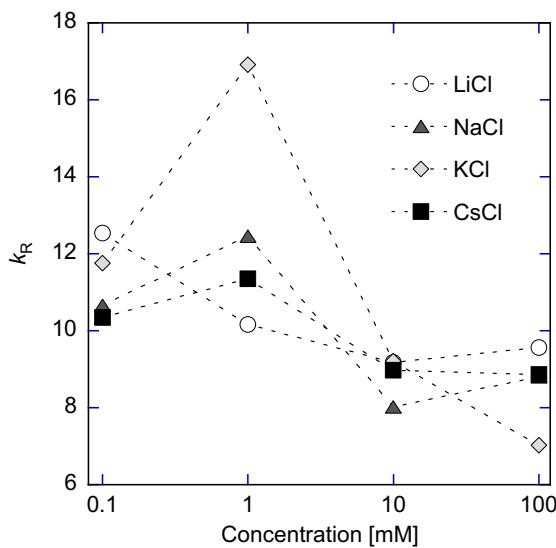


Fig. 4 各電解質水溶液中での k_R の濃度変化

しかしながら、実際には、どの電解質についても変化は一様ではなく濃度による k_R の上下が見られ、この詳細については更なる検討が必要であると考えられる。例えば、1 mM では k_R が増加している傾向が見られているが、これについては、この濃度において厚く広がった拡散電気二重層内の水分子の運動性低下が緩和に寄与している可能性も考えられるため、そのような影響についても精査が必要だと考えられる。

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。

文献

- [1] R. M. Pashley, *J. Colloid Interface Sci.* **80**, 153 (1982)
- [2] K. Higashitani et al, *Langmuir* **34**, 2505 (2018)
- [3] C. L. Cooper et al., *Soft Matter* **30**, 7211 (2013)
- [4] L. N. Elliott et al., *Powder Technol.* **333**, 458 (2018)
- [5] K. C. Jena et al., *J. Phys. Chem. C* **113**, 15364 (2009)

3. 研究発表

【学会発表】

Naoyuki Ishida, “Importance of non-DLVO forces to the stability of colloidal dispersion systems: Evaluation by atomic force microscopy” (招待講演) , 2023 International Conference on Advanced Nano-Micro Materials, Sapporo, Japan, 2023

Naoyuki Ishida, “AFM Studies on Interaction Forces Between Interfaces in Liquids: The Impact of Non-DLVO Forces on Dispersion Stability” (招待講演) , Soft Interface Seminar XLIX, オンライン, 2024

石田 尚之, 中山 友梨香, 宇高 渉吾, 今村 維克, “高イオン濃度溶液中のシリカ表面間に作用する異常な非 DLVO 的斥力の直接測定”, 第 75 回コロイドおよび界面化学討論会, 仙台, 2024