

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 7 年 5 月 30 日現在

機関番号：17501

研究種目：学術変革領域研究(B)

研究期間：2022～2024

課題番号：22H05040

研究課題名（和文）荷電コロイド分散系のレオロジー：アナンケオン動力学と電気粘性

研究課題名（英文）Rheology of Charged Colloidal Suspensions: Anankeon Dynamics and Electroviscosity

研究代表者

岩下 拓哉 (Iwashita, Takuya)

大分大学・理工学部・准教授

研究者番号：30789508

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 41,630,000円

研究成果の概要（和文）：ナノサイズの荷電シリカ粒子が水中に分散した荷電シリカコロイド水溶液は、多彩な外場応答性をもつ機能性流体である。大気平衡下にある荷電シリカコロイド分散系のサンプル調製法を確立し、電気伝導度とpH測定データを用いた理論的モデリングを行うことで、水溶液中の溶存イオン量や粒子表面電位の定量化に成功した。結果はゼータ電位とよい一致を示した。また、小角散乱実験によりコロイド分散系の熱平衡相図を構築することができ、ガラス相を探索するための重要な指標を得ることができた。さらに、レオメーターによる流動粘度の測定から非平衡状態図を構築し、降伏応力の有無よりコロイド結晶-液体相転移を観測することに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

液体やガラスの高精度な制御および基礎的な理解を深めるためには、原子や分子の動きがどのように物性の発現に繋がるのかを解明することが必要である。本研究では、液体モデルとして荷電シリカコロイド分散系に着目し、その塩誘起による電気粘性効果の解明を試みた。まず、実験系の構築が最優先され、これを実施した。さらに、実験データと理論的手法を駆使することにより、物性に大きな影響を与える粒子間相互作用の決定に成功した。この成果により、既存の理論の検証や現実系における計算機シミュレーションへの応用が期待される。本研究の結果は、構造不規則系の科学における重要な進展をもたらすものである。

研究成果の概要（英文）：Aqueous dispersions of nanoscale-size charged silica particles, often referred to as charged silica colloidal suspensions, are functional fluids exhibiting a wide range of responses to external fields. We established a reliable sample preparation protocol for charged silica colloids under atmospheric equilibrium conditions. By combining electrical conductivity and pH measurements with theoretical modeling, we successfully quantified the surface potential of colloidal particles and the concentrations of dissolved ions in water. The results showed good agreement with zeta potential measurements. Furthermore, small-angle scattering experiments enabled the construction of an equilibrium phase diagram for the colloidal system, offering critical insight into the glassy phase. Rheological measurements using a rheometer allowed us to construct a non-equilibrium state diagram, and the presence or absence of a yield stress revealed a clear colloidal crystal-liquid phase transition.

研究分野：液体・ガラスの物理学

キーワード：コロイド レオロジー 粘度 電気粘性効果 シリカ 構造不規則系 小角散乱

## 様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

ナノ・マイクロサイズの微粒子、いわゆるコロイド粒子が溶媒に分散した微粒子分散系は、ユニークな粘弾性特性や多様な外場応答性をもつ機能性流体であり、食品や化粧品、インクや薬など我々の身近な製品の中に容易に見出すことができる。一方、その実用性とは対照的に、荷電コロイド分散系の流れ特性である粘度は、コロイド粒子の表面特性や粒子濃度、分散媒の性質に強く依存した非自明かつ複雑な挙動を示し、流動特性制御や物性予測が困難な状況にある。

一般に、溶媒中に分散したコロイド粒子表面は帯電しており、粒子間にはクーロン力のような電気的な力が働いている。濃厚な荷電コロイド分散系は、少量の塩(イオン)の添加で、その粘度が4桁以上もの劇的低下を誘発し、固体的な挙動から液体的な挙動への質的变化を示す電気粘性流体である。この電気粘性効果は、イオンを混ぜることでクーロン力が遮蔽され、それに伴う粒子間相互作用の変化が原因であるとして説明されている。これまで粒子間相互作用の及ぶ範囲を考慮した有効粒子半径モデルが有力なモデルとして提案されている。これらは実効的な粒子半径の変化で粘度挙動が変化する静的構造に立脚した説明であり、電気粘性レオロジーの発現機構に至る実際の動的な物理的プロセスは不明確なままである。

塩の添加によって粒子間相互作用が変化し、それに伴って粘度が急激に変化する電気粘性レオロジー現象は、流動性と構造ダイナミクス、そして粒子間相互作用を結びつける特異な現象であり、構造不規則系の研究において極めて有用な手がかりを提供する。そこで、粒子間相互作用を外部パラメタにより正確に制御できる実験系の構築を目指す。本計画研究では、このようなコロイド分散系を含む構造不規則系における動的構造変化過程に対して、粒子間の結合の破断および再結合に基づく素過程(動的素励起)と、それらの相互作用に着目した新たな動力学的枠組み、すなわち「アナンケオン動力学」という概念を提唱する。本概念に基づく解析により、動的粘弾性特性や非平衡構造の理解に関する新たな知見が得られることが期待される。また、本研究は、アナンケオン動力学の材料普遍性検証のための重要な布石であり、先行研究の対象であった金属材料を超えたソフトマター分野への応用を見据えた先駆けの位置づけにある。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、実験と計算科学的手法との融合により、荷電コロイド分散系の電気粘性レオロジーを動的素励起とそれらの相互作用、アナンケオン動力学の観点で解明することである。特に、本研究では、荷電コロイド分散系の電気粘性効果に着目し、動的な局所構造変化とレオロジーを評価するための実験系を新たに構築し、これを新たな研究手法の検証基盤として位置づけることで、今後のレオロジーと構造ダイナミクス研究の発展に寄与することを目的とした。

### 3. 研究の方法

本研究を遂行するにあたり、粘弾性測定装置および小角散乱法、物理化学測定機器による実験的手法と、理論・計算科学的手法を組み合わせた複合的な研究を展開する。研究は複数の項目から構成されており、その第一の課題は、荷電コロイド分散系のサンプル調製法の確立である。再現性の高い実験系を構築するために、大気と平衡状態にある荷電コロイド分散系を調製し、大気中で安定な系の物理化学的性質を詳細に評価する。また、荷電コロイド分散系の物理化学的特性データに対して理論・計算を連携させ、コロイド粒子の帯電状態および系全体のイオン強度、またはデバイ長を決定し、粒子間相互作用に關与するポテンシャルパラメタを決定することを目指す。二つ目の課題は、荷電コロイド分散系のレオロジーと小角散乱実験から液体相や結晶相のような熱平衡および非平衡相図を作成し、さらに荷電コロイド分散系のガラス形成が期待できる領域を把握、ガラス相の有無に関する実験的検証を行う。三つ目の課題は、ブラウニアン動力学シミュレーションを用いて、粒子の運動を追跡し、局所構造変化とレオロジーの関係性を明らかにすることである。

### 4. 研究成果

#### (1) 大気平衡下での荷電コロイド分散系の作成手法の構築

荷電コロイド分散系の物理的特性は、水中に存在するイオンの影響を強く受けることが知られている。これらのイオンは、主に大気中の二酸化炭素の溶解や容器からの溶出によって導入される。本研究では、そのうち大気中の二酸化炭素の溶け込みを許容するモデル設計を提案した。サンプル調製の明確な参照基準を与えるため、外部からの塩の混入を排除した「無塩条件下」での荷電シリカコロイドを作成し、その物性について詳細な評価を行った。コロイドとして直径約120nmのシリカ粒子(Nihon Shokubai製シーホスター)を使用し、まず約1か月間、蒸留水およびその後のイオン交換水中で透析を行った。透析後、サンプルを蒸発濃縮し、得られた濃厚分散液にイオン交換膜に封入したイオン交換樹脂を投入した。これをポリプロピレン密閉容器内にて回転ローラー上に置き、約3か月間保管した。さらに、目標とする体積分率に調製したサンプルは、湿度99%かつ二酸化炭素(約1000ppm)を充填したグループボックス内で数日静置し、大気平衡状態を実現した。水溶液中のイオン濃度を確認するために、遠心分離後の上澄み液にイオ

シクロマトグラフィー(ThermoFisher Scientific 社 Integriion)を実施し、溶存イオンが検出限界以下であることを確認した。作成したコロイド粒子を評価するために、サンプルを 0.001 程度まで希釈し、動的光散乱装置(Anton Paar 製 Litesizer DLS 501)により分散状態とゼータ電位を測定した。結果、コロイドは単分散であり、その直径は 120 nm 程度であることが確認できた。また、無塩系ではゼータ電位はおおよそ -50 meV 程度で負に帯電していた。さらに、コロイド帯電量を制御するために、強アルカリ NaOH または KOH を添加し、上記の方法により大気平衡を実現し、pH の変化から相当量の二酸化炭素の吸収を観測することができた。体積分率が、0.04 から 0.16 の間では、ある NaOH または KOH 濃度領域で可視光のブラッグ散乱に起因する構造色が見られ、コロイド結晶の存在が示唆された。

## (2) 電気伝導度モデリングによるコロイド電荷状態決定

シリカコロイド表面にはシラノール基があり、水中で解離して粒子表面は負に帯電する。NaOH などの強塩基を加えると、表面基の解離が進み、粒子間の静電反発が増加する。この結果、体積分率が低くても粒子が自己組織化し、可視光のブラッグ散乱に起因する構造色を呈する結晶が形成されることがある。コロイド粒子間の相互作用の決定は、荷電コロイド分散系のレオロジーを理解する上で必要不可欠である。コロイドの電荷量と水中のイオン量のバランスによって、コロイドの分散状態が決まっているが、その定量的な議論は十分ではない。

電気伝導度測定データに基づくモデリング解析を導入することで、大気平衡条件下にあるコロイド分散系中の溶存イオン量とコロイド帯電量を定量的に推定する手法を構築した。電気伝導度は、本研究では、荷電コロイド分散系の粘度に関する理論式、非線形 Poisson-Boltzmann 方程式の数値解、および水中イオンの化学平衡式を連成させることで、溶液中のイオン濃度および粒子の表面電荷密度を決定する解析法を提案した。

図 1 には、25 °C における無塩条件下でのシリカコロイド溶液中の各種イオン濃度の体積分率依存性を示している。体積分率が小さい領域では、 $[H^+]$  および  $[HCO_3^-]$  濃度が高く、かつほぼ同量存在し、 $[OH^-]$ 、 $[CO_3^{2-}]$ 、 $[SiO^-]$  は低濃度である。一方、体積分率が増加するに伴い、 $[H^+]$  および  $[SiO^-]$  の濃度が増加し、 $[HCO_3^-]$  は  $[OH^-]$  と同程度の水準にまで減少する傾向が見られた。特に、体積分率が 0.1 を超えると  $[HCO_3^-]$  はほぼ無視できる程度になり、理想的な無塩系が実現できていると示唆される。この挙動は F.Carrique らによる計算結果とよく一致している。

同様に、コロイド表面電位の体積分率依存性を調べた。図 2 に示しているように、体積分率が小さい場合は、表面電位の体積分率依存性は弱く、-50 meV 程度の値である。この結果は、ゼータ電位の実験データとおおよそ一致しており、モデル計算の有効性を示している。また、体積分率が大きくなるにつれて、粒子一個あたりの帯電量が減少していくことがわかる。これらの結果より、荷電コロイド分散系の粒子間相互作用は、コロイド粒子数に依存することがわかる。このようにして、荷電コロイド分散系の電気的特性を定量的に導出する解析手法を確立することに成功した。本手法により得られた結果は、粒子間相互作用パラメータの決定につながり、計算機シミュレーションへの入力情報として有効に活用できる。本解析に基づく成果は、既に学会等において報告済みである。同様に、強アルカリである NaOH を添加した場合の電荷量の変化についても同様の解析を行っており、NaOH を添加した場合のコロイド電荷の変化が定量的に議論できるようになった。

## (3) コロイド溶液の相図構築とコロイド結晶の発生条件の特定

佐賀シンクロトロン放射光と実験室機 Smart Lab(リガク)による小角 X 線散乱実験、およびオークリッジ国立研究所 SNS での小角中性子散乱実験により荷電コロイド溶液の相図を明らかにした。調製されたサンプルの状態は外部環境に強く影響をうけるために、Smart Lab の実験では石英(Quartz 厚さ 1mm)キャピラリーを使用、SNS では、Banjo cell (1mm 厚さ)を使用し、常温で実施した。佐賀の放射光実験では、スベリオ UT フィルム(三菱樹脂製)を用いたフィルム状のサンプル厚さの薄い自作セル

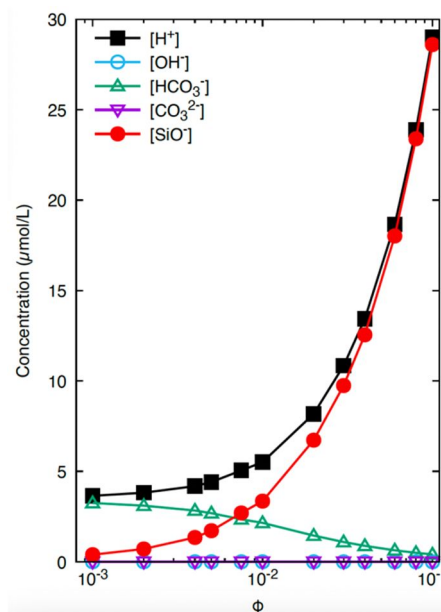


図 1 無塩系シリカコロイド分散系中の溶存イオンの体積分率依存性

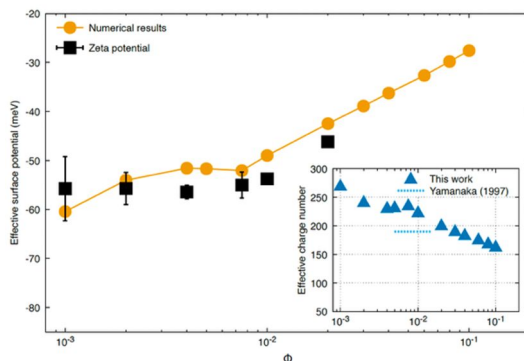


図 2 無塩系シリカコロイド分散系のコロイド粒子表面電位の体積分率依存性

を用いた。スパーサーとして、カプトンフィルム 100 $\mu\text{m}$  を用いた。

図3には、小角散乱法により明らかにしたシリカコロイド溶液の相図を示している。図中の は、シリカ粒子が空間的に均一に分散した液体状態を示し、 や は、粒子が規則的に配列したコロイド結晶状態、あるいは液体との共存状態を表している。一定の体積分率において強塩基 (NaOH) を添加していくと、液体状態から結晶状態への構造相転移が生じ、さらに強アルカリの濃度を高めると、再び液体状態へと戻るリエントラント相転移が観測された。また、さまざまな粒子濃度において同様の挙動を確認することにより、液体-結晶間の相境界線を定め、コロイド結晶が安定に存在する領域を相図上に可視化することに成功した。これらの挙動は、コロイドシリカ表面の電荷量と、水中に存在するイオンによる静電的遮蔽効果との競合に起因するものと考えられる。コロイド結晶の存在領域を把握することは、低体積分率でのガラス相の創成への筋道を与えるものである。

#### (4) 流動下でのコロイド溶液の非平衡相図構築

コロイド粒子の分散状態は、コロイド溶液の粘度に大きな影響を与える。そこで本研究では、剪断速度を変化させながら荷電コロイド分散系の粘度を測定し、流動下における分散状態の変化を反映した非平衡相図の構築を試みた。広範な粘度および剪断速度領域にわたる流動挙動を把握するため、性能の異なる3種類の粘度計(回転式粘度計,落下式粘度計,レオメータ)を用いて測定を行った。通常のレオメータの測定用具は、ステンレス(SUS316)であり、比表面積が大きいため金属腐食による金属イオン混入が結果に影響を及ぼすことがわかった。その影響を軽減するために、サンプルステージをポリエチレンシートに変更し、測定を実施した。

図4は、体積分率0.06における剪断速度とNaOH濃度の関係を示した非平衡定常状態の相図である。なお、溶液の蒸発を抑制する目的で、測定温度は15に設定した。レオメータの用具はサンプル蒸発を防ぐために、サンプル環境を低温かつ高湿度状態を維持した。測定可能な剪断速度の下限は、トルクが1 $\mu\text{Nm}$ 以上であるという条件によって定まっている。

図中の は液体状態、 は降伏応力が定義できる固体状態、 は液体から固体への遷移状態をそれぞれ示している。NaOH濃度が低い場合には、剪断速度にかかわらずコロイドは液体状態を保っていることが分かる。一方で、NaOH濃度が0.0002および0.0004 mol/Lの場合には、低剪断速度領域で降伏応力が観測され、固体的な応答、つまりコロイド結晶が現れている。これは図3に示した熱平衡下におけるコロイド結晶状態と対応していると考えられる。

このようなコロイド結晶に対して剪断速度を増加させると、結晶構造が崩壊し、応力が再び増大し始める挙動が観測された。すなわち、剪断の印加によって結晶-液体転移が誘起されることが明らかとなった。この現象は、外部からの力の印加によって系の有効温度が上昇し、結晶構造の安定性が失われたことに起因すると考えられる。さまざまな体積分率に対して、非平衡相図を作成かつ合体させることで、体積分率 $\phi$ とpHを制御する強塩基NaOHの濃度、剪断速度の3変数に対する3次元相図を構築し、ガラス相探索に向けた基礎的知見を得ることができた。しかしながら、実験的にガラス相の存在を実現することは困難であった。これは単成分系の結晶成長を妨げる要因を系にうまく導入できていないことが原因であると考えられる。先行研究では、体積分率0.3程度では単成分であってもガラス相の存在が示唆されていたが、本研究の小角X線散乱では同様の体積分率でも、その特徴が確認できたりできなかった。

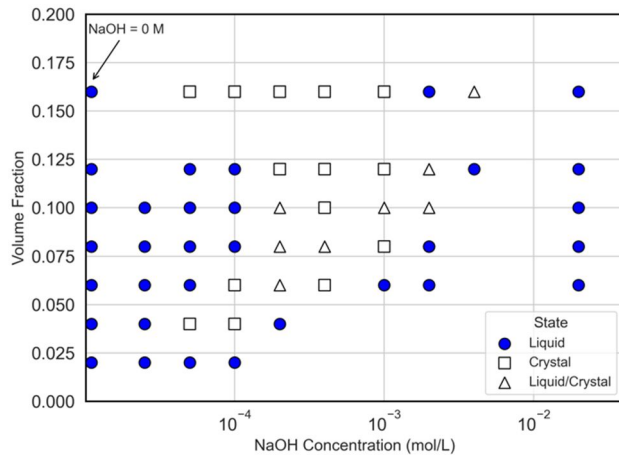


図3 小角散乱実験によって明らかにしたコロイド溶液の熱平衡状態図。図中の は、シリカ粒子が空間的に均一に分散した液体状態を示し、 や は、粒子が規則的に配列したコロイド結晶状態、あるいは液体との共存状態を表している。

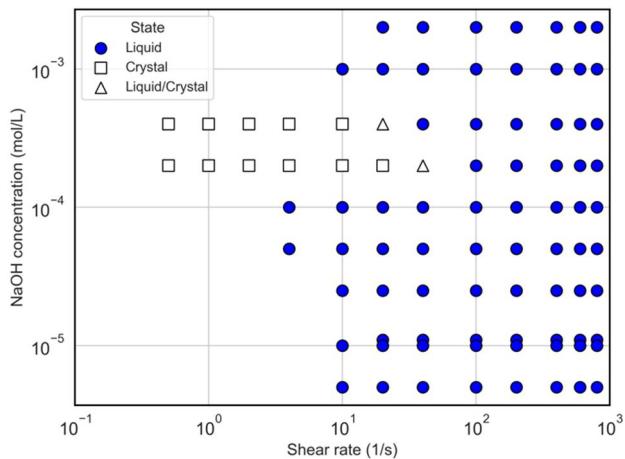


図4 コロイド溶液の非平衡状態図。図中の は液体状態、 は降伏応力が定義できる固体状態、 は液体から固体への遷移状態をそれぞれ表している。

たりと、明確な状態を特定することは難しかった。急冷に相当するような遠心濃縮や濃縮後の透析などサンプル調製過程の工夫を試したが、ガラス相を実現できる方法論確立には至らなかった。多成分系への拡張が必要であることが示唆される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Ivan Lobzenko, Tomohito Tsuru, Yoshinori Shiihara, Takuya Iwashita	4. 巻 10
2. 論文標題 First-principles atomic level stresses: application to a metallic glass under shear	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Materials Research Express	6. 最初と最後の頁 85201
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1088/2053-1591/acf2da	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計10件（うち招待講演 5件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 岩下拓哉
2. 発表標題 構造不規則系のダイナミクス
3. 学会等名 マルチスケール材料力学部門委員会 第73期第2回公開部門委員会（招待講演）
4. 発表年 2025年

1. 発表者名 山下優衣, 岩下拓哉
2. 発表標題 荷電シリカコロイド水溶液の流れやすさを科学する ~コロイド帯電とイオン遮蔽~
3. 学会等名 テクノカフェ大分2024 第10回高専・大学合同研究発表会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 岩下拓哉, 椎原良典
2. 発表標題 剪断弾性変形における金属ガラスの協働性の特定
3. 学会等名 第38 回分子シミュレーション討論会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 山下優衣, 岩下拓哉
2. 発表標題 電気伝導度測定による 荷電コロイドの電荷とイオン強度の決定
3. 学会等名 第130回日本物理学会九州支部例会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 Takuya Iwashita
2. 発表標題 Dynamics of liquids: From Excitations to Rheology
3. 学会等名 The 30th International Conference on Computational & Experimental Engineering and Sciences (ICCES2024) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 岩下拓哉
2. 発表標題 構造不規則系のレオロジーに対するミクロな視点
3. 学会等名 第9回マルチスケール材料力学シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 岩下拓哉
2. 発表標題 構造不規則系のミクロな『流れ』を科学する
3. 学会等名 公益財団法人稲盛財団3S交流会 (招待講演)
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 岩下拓哉
2. 発表標題 動的素励起に基づく構造不規則系材料の変形機構
3. 学会等名 日本金属学会講演大会（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Takuya Iwashita
2. 発表標題 Determining an interparticle potential in charged colloidal suspension under a salt-free condition
3. 学会等名 研究会「凝縮系の理論化学」
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 岩下拓哉, 中西 真大
2. 発表標題 水の誘電緩和スペクトルの時空間構造
3. 学会等名 第 37 回分子シミュレーション討論会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

構造不規則系のレオロジー： アナンケオン動力学の確立  
<https://www.anankeon.com>  
 学術変革領域研究（B）「構造不規則系のレオロジー： アナンケオン動力学の確立」ホームページ  
<https://www.anankeon.com>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	長屋 智之  (Nagaya Tomoyuki)  (00228058)	大分大学・理工学部・教授    (17501)	
研究 分 担 者	I v a n L o b z e n k o  (Lobzenko Ivan)  (30802293)	国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究 所 原子力基礎工学研究センター・博士研究員    (82110)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
中国	北京師範大学			
米国	テネシー大学	オークリッジ国立研究所		