

令和 5 年 5 月 22 日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05194

研究課題名（和文）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のイオン集積状態の評価

研究課題名（英文）Evaluation of ion accumulation on particle surface by zeta potential measurement with controlling applied electric field

研究代表者

深澤 智典（Fukasawa, Tomonori）

広島大学・先進理工系科学研究科（工）・助教

研究者番号：00589187

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：印加電場の低下にともなうゼータ電位の減少に着目し、モデル粒子を用いた印加電場を操作したゼータ電位測定および粒子の分散安定性や懸濁液のレオロジー特性の評価を行い、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。モデル粒子としてポリスチレンラテックス粒子およびシリカ粒子を用い、光学顕微鏡法により単一粒子毎に電気泳動度（ゼータ電位）を測定した。特に、溶存イオン種（水和イオンエンタルピー）、粒子の親・疎水性、分散媒のpHがイオン集積状態に及ぼす影響について重点的に調査した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、今まで実験上の誤差として見落とされてきたゼータ電位に及ぼす印加電場の影響に着目し、粒子界面における溶存イオンの集積状態の評価を試みることに学術的意義がある。本研究は、広く普及しているゼータ電位測定法の問題点を指摘するものではない。むしろ、得られる知見の活用によって、印加電場を操作因子とした新たな粒子界面の特性評価法の開発が期待される。それによる各種分野への波及効果は極めて大きく、学術上の発展のみならず、産業・社会へも貢献できる。

研究成果の概要（英文）：We measured zeta potential by controlling the applied electric field using model particles focusing on the decrease in zeta potential with decreasing applied electric field, and evaluated the dispersion stability of the particles and rheological properties of the suspension. In addition, based on the obtained results, we evaluated the state of ion accumulation at the particle interface. Polystyrene latex particles and silica particles were used as model particles, and the electrophoretic mobility (zeta potential) was measured for each single particle by optical microscopy. In particular, we focused on the effects of dissolved ion species (hydration ion enthalpy), hydrophilicity/hydrophobicity of the particles, and pH of the dispersing medium on the ion accumulation state.

研究分野：コロイド界面化学

キーワード：ゼータ電位 電気泳動 イオン集積 イオン水和 親疎水性 降伏応力 凝集速度 ソフト界面

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

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。

研究代表者は、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。一例として、CsCl 水溶液(1 mM)中の直径 4 μm のポリスチレンラテックス粒子のゼータ電位と印加電場の関係を示す。なお、一般に広く行われているゼータ電位測定においては、印加電場は 4 V/cm 以上に設定されることが多い。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おり、この印加電場の低下にともなうゼータ電位の減少に着目したのは研究代表者が初めてである。さらに、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ている。

粒子懸濁液の分散安定性やレオロジー特性など、粒子界面における溶存イオンの集積状態に大きく影響を受けるマクロな現象において、粒子のゼータ電位は基本情報として活用されている。しかし、一般的に広く行われているゼータ電位測定では印加電場の影響によりその溶存イオンの集積状態を損なって測定している可能性がある。一方、研究代表者が着目している印加電場の低下にともなうゼータ電位の減少をより詳細に解析すれば、粒子界面における溶存イオンの集積状態を評価できるのではと考えられる。

2. 研究の目的

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界面におけるイオン集積状態を評価する新規手法の確立を目指す。まず、モデル粒子を用いて印加電場を操作したゼータ電位測定を用い、印加電場、溶存イオン種の水和エンタルピー(水和半径)、粒子表面の親疎水性がゼータ電位に及ぼす影響を整理する。次に、粒子プローブ原子間力顕微鏡法を用いた相互作用力測定により、印加電場の影響を受けていない粒子および平板界面のイオンの集積層厚みを評価する。さらに、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、それまでに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。最後に、これまでに得られた詳細な実験・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を提案する。

3. 研究の方法

(1) 印加電場を操作した精密ゼータ電位測定

モデル粒子を用い、光学顕微鏡法により単一粒子毎に電気泳動度(ゼータ電位)を測定する。各種の溶存イオン種および表面修飾された粒子に対して、印加電場を変化させた測定を行い、溶存イオンの水和エンタルピー(水和半径)および粒子表面特性(親疎水性)が、ゼータ電位の変化に与える影響を整理する。

(2) 粒子懸濁液の凝集速度(分散安定性)およびレオロジー特性(降伏応力)の評価

各種条件下におけるゼータ電位や溶存イオンの集積状態に関する知見に基づき、粒子懸濁液の凝集速度(分散安定性)およびレオロジー特性(降伏応力)についてそれぞれの既往理論を用い予測する。同時に、モデル粒子・粉体を用いて懸濁液の凝集速度およびレオロジー特性を実験により評価する。

4. 研究成果

(1) 印加電場を操作した精密ゼータ電位測定

モデル粒子としてポリスチレンラテックス粒子およびシリカ粒子(直径数 μm , 負帯電)を用い、光学顕微鏡法により単一粒子毎に電気泳動度(ゼータ電位)を測定した。印加電場の低下にともなうゼータ電位の減少に着目し、粒子周囲のイオン集積状態の評価を試みた。特に、溶存イオン種(水和イオンエンタルピー)、粒子の親・疎水性、さらには分散媒 pH がイオン集積状態に及ぼす影響について重点的に調査した。水和イオンエンタルピーの大きいイオン(より水和し易い)を含む溶液中では親水性粒子はより多くのイオンが粒子近傍に集積するため、印加電場の増大による集積層厚みの変化が顕著となった。一方、水和イオンエンタルピーの小さなイオンでは疎水性粒子の方が比較的多くのイオン集積量を有し、印加電場の増大による集積層厚みの変化が大きくなった。すなわち、イオン集積量の多い粒子表面ではイオン集積層厚み変化が大きかった(図1)。

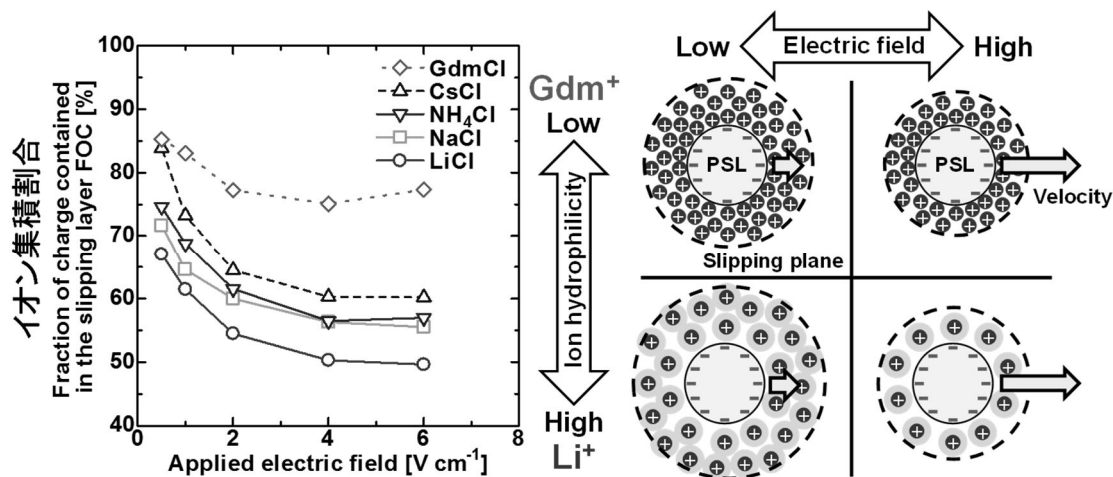


図1 粒子界面におけるイオンの集積割合に対するイオン種および印加電場の影響

(2) 粒子懸濁液の凝集速度(分散安定性)およびレオロジー特性(降伏応力)の評価

イオン集積層が厚くなる条件においてより凝集が進みやすく臨界凝集濃度が低くなった。すなわち、親水性粒子では水和イオンエンタルピーが大きくより水和し易いイオンが多く集積し、凝集が進行しやすかった(分散安定性が低かった)。一方で、レオロジー特性(降伏応力)の解析においてはイオン集積層の厚みだけではその特性を予測することは困難であり、凝集体の構造やその変形・破壊に関する更なる知見が必要となることを明らかにした(図2)。懸濁液の界面沈降速度の解析に基づく凝集体サイズやその構造(フラクタル次元)の解析も行った。さらに、懸濁液の圧密試験により凝集体の変形・破壊についても考察した。その結果、粒子間の静電相互作用力が同程度と推算される系においてもイオン種によって凝集体のサイズやその変形・破壊強度が大きく異なることが示された。今後は粒子間相互作用力の直接測定などの更なる検討が必要と考えられる。

(3) 精密ゼータ電位測定に基づくソフト界面(高分子層)を有する粒子(柔らかい粒子)の界面特性評価

上記にて得られた結果を発展させ、ポリスチレンラテックス粒子表面に高分子鎖の生えたソフト界面(高分子層)を有するモデル粒子を作製し、印加電場を操作した精密ゼータ電位測定に基づく高分子層の界面特性の立体的(精密)な評価を検討した。印加電場の減少にともない高分子鎖内の電荷密度は減少したのに対して透水性の指標となる柔らかさは印加電場に依存しなかった。さらに、モデル細胞としてウサギ赤血球を用いた実験も検討し、本研究で検討した解析手法を生体細胞などへと応用するための基礎的なデータが取得された。

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 0件）

1. 著者名 Fukasawa Tomonori, Maruyama Naoki, Ono Kosei, Ishigami Toru, Fukui Kunihiro	4. 巻 43
2. 論文標題 Effect of ion species on change in particle electrophoresis caused by change in applied electric field	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Colloid and Interface Science Communications	6. 最初と最後の頁 100462 ~ 100462
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/J.COLCOM.2021.100462	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計16件（うち招待講演 4件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 丸山 尚起, 深澤 智典, 石神 徹, 福井 国博
2. 発表標題 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
3. 学会等名 第71回コロイドおよび界面化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 深澤 智典, 丸山 尚起, 石神 徹, 福井 国博
2. 発表標題 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
3. 学会等名 化学工学会第86年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 丸山 尚起, 深澤 智典, 石神 徹, 福井 国博
2. 発表標題 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
3. 学会等名 第72回コロイドおよび界面化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 高木 遼明, 深澤 智典, 石神 徹, 福井 国博
2. 発表標題 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
3. 学会等名 化学工学会 第52回秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Naoki Maruyama, Tomonori Fukasawa, Toru Ishigami, Kunihiro Fukui
2. 発表標題 Effect of ion species and particle surface properties on change in particle electrophoresis caused by changed applied electric field
3. 学会等名 The 8th Asian Particle Technology Symposium (APT2021) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 深澤 智典
2. 発表標題 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
3. 学会等名 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 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 道盛 康人, 深澤 智典, 石神 徹, 福井 国博
2. 発表標題 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
3. 学会等名 第24回化学工学会学生発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 深澤 智典
2. 発表標題 印加電場を操作した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
3. 学会等名 粉体工学会 2022年度 春期研究発表会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 深澤 智典, 道盛 康人, 石神 徹, 福井 国博
2. 発表標題 表面に高分子層を有する柔らかい粒子の電気泳動移動度測定における印加電場の影響
3. 学会等名 粉体工学会第 56 回技術討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 道盛 康人, 深澤 智典, 石神 徹, 福井 国博
2. 発表標題 柔らかい粒子の電気泳動移動度に対する印加電場の影響
3. 学会等名 第 73 回コロイドおよび界面化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 村上 達彦, 深澤 智典, 石神 徹, 福井 国博
2. 発表標題 凝集構造の形成に着目した濃厚分散系の降伏応力に対する pH およびイオン種・濃度の影響
3. 学会等名 第 73 回コロイドおよび界面化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 深澤 智典
2. 発表標題 粒子の電気泳動におよぼす印加電場・電解質・粒子表面特性の影響評価と湿式分級への応用
3. 学会等名 粉体工学会 2022年第1回『ソフト粒子・界面研究会』（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 深澤 智典
2. 発表標題 液中微粒子の帯電・電気泳動・ゼータ電位の評価
3. 学会等名 2022年度 第二回 微粒子ナノテクノロジー・計装測定合同分科会 「液中微粒子の基礎現象と特性評価の最新動向」（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 道盛 康人, 深澤 智典, 石神 徹, 福井 国博
2. 発表標題 柔らかい粒子の電気泳動に基づく界面特性評価に対する印加電場の影響
3. 学会等名 粉体工学会 2022年度 秋期研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 橋本 航, 深澤 智典, 石神 徹, 福井 国博
2. 発表標題 粒子の電気泳動に基づく粒子界面のイオン集積におよぼす多価イオンの影響評価
3. 学会等名 第25回化学工学会学生発表会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 岡 真由奈, 深澤 智典, 石神 徹, 福井 国博
2. 発表標題 水-アルコール混合液を分散媒とするシリカ粒子懸濁液のレオロジー特性に対するpHおよび電解質濃度の影響
3. 学会等名 第25回化学工学会学生発表会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
研究協力者	福井 国博 (FUKUI Kunihiro)		
研究協力者	石神 徹 (ISHIGAMI Toru)		
研究協力者	丸山 尚起 (MARUYAMA Naoki)		
研究協力者	高木 遼明 (TAKAKI Ryomei)		
研究協力者	道盛 康人 (MICHIMORI Yasuto)		

6. 研究組織（つづき）

	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
研究協力者	村上 達彦 (MURAKAMI Tatsuhiko)		
研究協力者	橋本 航 (HASHIMOTO Wataru)		
研究協力者	岡 真由奈 (OKA Mayuna)		

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