

静電的分散状態での粘土懸濁液の界面動電特性  
および流動特性

筑波大学大学院  
生命環境科学研究科  
国際地縁技術開発科学専攻  
博士（農学）学位論文

辻本 陽子

# 目次

第1章	序章	1
1.1	コロイド安定性と界面動電現象	1
1.1.1	コロイド粒子の帯電と安定性	1
1.1.2	界面動電現象とその測定法	1
1.2	粘土粒子について	3
1.2.1	粘土粒子の役割	3
1.2.2	帯電機構とコロイド安定性	3
1.2.3	粘土粒子近傍の電気二重層	3
1.2.4	モンモリロナイト粒子の電気泳動移動度とゼータ電位	6
1.3	モンモリロナイト懸濁液のレオロジー特性	7
1.3.1	希薄懸濁液の流動特性-ゾル、凝集状態-	8
1.3.2	モンモリロナイト懸濁液のゲル挙動	8
1.4	本研究の目的	9
1.5	本論文の構成	10
第2章	誘電現象の基礎	11
2.1	電気容量と誘電率	11
2.2	コンダクタンスと導電率	12
2.3	誘電分散	12
2.4	周波数変化と電気容量、コンダクタンスの関係	13
2.5	球形粒子希薄分散系の基礎式	14
第3章	モンモリロナイトの分極率および電気泳動移動度のイオン強度依存性	16
3.1	背景	16
3.2	理論	17
3.2.1	分極率	17

3.2.2	分極率を関数とした電気泳動移動度の式	21
3.3	実験方法	21
3.3.1	モンモリロナイトの精製	21
3.3.2	電気泳動移動度およびゼータ電位の測定	22
3.3.3	誘電スペクトロスコピー	22
3.4	結果	23
3.4.1	ゼータ電位	23
3.4.2	誘電率および導電率	24
	NaCl 溶液の場合	25
	MgCl <sub>2</sub> 溶液の場合	25
3.4.3	分極率	31
3.5	考察	36
3.5.1	分極率および電気泳動移動度の理論値	36
3.5.2	フィッティングによる界面動電特性の算出	36
3.5.3	電気二重層内のイオンのダイナミクス	38
3.6	結論	44
第 4 章	無塩系粘土懸濁液の界面動電特性の評価	45
4.1	目的	45
4.2	実験手法	45
4.2.1	試料	45
4.2.2	誘電スペクトロスコピー	45
4.2.3	ゼータ電位の測定	46
4.3	結果と考察	46
4.3.1	カオリナイトの界面動電特性	46
	導電率と誘電率	46
	分極率	46
4.3.2	モンモリロナイトの界面動電特性	51
	導電率と誘電率	51
	分極率	51
4.4	結論	58
第 5 章	静電的分散状態のモンモリロナイト懸濁液の流動特性	59

5.1	背景・目的	59
5.2	理論	61
5.2.1	懸濁液の粘度	61
5.2.2	電気粘性効果	62
5.2.3	有効半径	63
5.3	螺旋状毛細管型粘度計による粘度測定	66
5.3.1	螺旋状毛細管型粘度計	66
5.3.2	測定原理	67
5.3.3	粘度の測定方法	70
5.3.4	粘度計の作動確認と各種溶媒の粘度	70
5.4	結果	71
5.4.1	相対粘度	71
5.4.2	有効半径	71
5.5	考察	75
5.6	結論	81
第6章	総括	82
	謝辞	83
	論文リスト	84
	参考文献	85

# 主な記号

$a$ : 粒子半径	$N$ : 粒子数濃度
$a_e$ : 有効衝突半径	$p$ : 回転軸に対して平行方向を表す添字
$a_{n,p}$ : $n$ もしくは $p$ 方向の粒径	$P$ : 分極モーメント
$A$ : メスシリンダー断面積	$Pe$ : ペクレ数
$C$ : 電気容量	$Q$ : 単位面積あたりの電荷量
$C_0$ : 真空の電気容量	$q$ : 流量
$d$ : コンデンサー間距離	$r$ : 球座標系における中心からの距離
$D$ : 拡散係数	$R$ : Wagner理論における均質球形領域の半径
$D_c$ : 毛細管径	$R_c$ : 抵抗値
$e$ : 電気素量 ( $1.602 \times 10^{-19}$ C)	$S$ : コンデンサー断面積
$E$ : 電場	$t$ : 流動時間
$f$ : 周波数	$T$ : 温度
$f_{re}$ : 緩和周波数	$U$ : ポテンシャル
$G$ : コンダクタンス	$V$ : 電圧
$G_p$ : 圧力勾配	$z_k$ : 価数
$g$ : 重力加速度 ( $9.8 \text{ ms}^{-2}$ )	$Z$ : インピーダンス
$h$ : 水位差	$\beta$ : 分極率
$I$ : 電流	$\epsilon$ : 比誘電率
$I_C$ : 誘電現象による電流	$\epsilon_0$ : 真空の誘電率 ( $8.854 \times 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$ )
$I_G$ : 導電現象による電流	$\epsilon_r$ : 水の誘電率
$j$ : 虚数	$\epsilon_l$ : バルクの誘電率
$k_1$ : 固有粘度	$\epsilon_p$ : 粒子の誘電率
$k_2$ : 近接2粒子間の相互作用を表す係数	$\zeta$ : ゼータ電位
$k_B$ : ボルツマン定数 ( $1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$ )	$\eta$ : 粘度
$K$ : 導電率	$\eta_0$ : 溶液の粘度
$K_l$ : 電解質の導電率	$\eta_s$ : 懸濁液の粘度
$K_2$ : 粒子の導電率	$\kappa^{-1}$ : デバイ長
$K_{\parallel}$ : 粒子に対して平行方向のイオンの導電率	$\rho$ : 密度
$K_{\perp}$ : 粒子に対して垂直方向のイオンの導電率	$\mu_s$ : 電気泳動移動度
$K_u$ : 電気泳動に起因する導電率	$\mu_p$ : 分極率を関数とした電気泳動移動度
$K^e$ : スターン層導電率	$\tau$ : せん断応力
$L$ : セル内の液量高さ	$\phi$ : 体積分率
$L_c$ : 毛細管の長さ	$\phi_e$ : 有効体積分率
$m$ : アスペクト比	$\phi_m$ : 最密体積分率
$n$ : 回転軸に対して垂直方向を表す添字	$\psi_{eq}$ : 平衡電位
$n_k$ : イオンの数濃度	$\omega$ : 角速度

# 第 1 章

## 序章

本論文のタイトルにある静電的分散状態とは水中に懸濁している粘土粒子が静電的反発力によって分散している状態を指す。本章では、この状態を支配している電気二重層の性質や、電気二重層の発達に伴う諸現象を理解するために、必要な基礎事項について述べる。また、静電的分散状態での粘土懸濁液の流動特性に関する既往研究の検討を通じて、現状の問題点や本研究の目的を導く。

### 1.1 コロイド安定性と界面動電現象

#### 1.1.1 コロイド粒子の帯電と安定性

コロイド粒子とは数  $\mu\text{m}$  から数  $\text{nm}$  程度の粒径をもち、比表面積が非常に大きい微粒子である。また、粒子表面は構成物の溶解や析出、解離基へのプロトンの吸脱着、有機物等の特異吸着により電気を帯びている。帯電したコロイド粒子が電解質溶液中に分散すると、帯電表面を中和するために、粒子近傍に対イオンが分布し、電気二重層が形成される (図 1.1)。電気二重層の厚さはバルクの塩濃度で決まる。電気二重層を持つ粒子同士が接近すると、電気二重層が重なり合うことで浸透圧が増加する。これは 2 粒子間の反発作用力となり、その結果コロイド粒子は溶媒中で分散する。塩濃度が増加していくと、電気二重層の圧縮に伴い、粒子間に作用する反発力が及ぶ距離が小さくなり、ファンデルワールス引力によって凝集する。このようなコロイド粒子の分散・凝集挙動は粒子間の反発力のポテンシャル (静電相互作用力) と引力のポテンシャル (ファンデルワールス力) のバランスによって定量的に解析することができる。この理論は、ソ連の Derjaguin と Landau、オランダの Verwey と Overbeek の 2 つの独立したグループによって確立され、彼らの頭文字をとって DLVO 理論とよばれている。

#### 1.1.2 界面動電現象とその測定法

界面に電気二重層が卓越しているようなコロイド粒子の分散系や多孔質体に電場をかけるとコロイド粒子の移動や水の流動が見られる。逆に、重力や圧力によって微粒子や水を流動させると電位差が

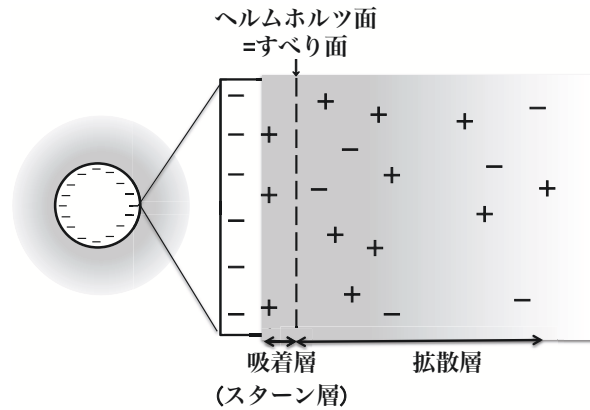


図 1.1 電気二重層の模式図

生じることが知られている。これらの現象は界面動電現象とよばれ、界面の電気二重層や電氣的構造に直接支配されている。界面動電現象の中には、電気浸透流のように軟弱地盤の地盤改良工法として利用されているものもあるが、一般的にはコロイド粒子の荷電状態を実験的に調べるために応用されることが多い。なぜなら、これらの界面動電現象はすべり面の電位であるゼータ電位に支配されているからである。本節ではゼータ電位を調べるための手法として、特に電気泳動法を取り上げる。

コロイド懸濁液に電場を印加すると、粒子は自身もつ荷電と逆符号の電極に向かって移動する。この時の移動速度を電場で除したものを電気泳動移動度とよぶ。ヒュッケルやスモルコフスキーにより、電気泳動移動度とゼータ電位とが関係付けられた式が提唱されている。両者の式は、電気二重層の厚さによって場合分けされている。つまり、粒子半径  $a$  を電気二重層の厚さであるデバイ長、 $\kappa^{-1}$  で除した値である  $\kappa a$  が 1 よりも十分小さい場合にはヒュッケルの式が、1 よりも大きい場合にはスモルコフスキーの式が適用される。また、ヘンリーは両者の違いが電気二重層の厚さに起因するとして、あらゆる  $\kappa a$  に適用できる電気泳動移動度の式を提案した。電気泳動移動度に緩和効果や遅延効果、表面伝導の影響が現れる場合にはゼータ電位の算出に注意を要する。緩和効果を入れた電気泳動移動度の解析式は Ohshima らによって導出された [1]。表面伝導は、すべり面の内側に非可動の対イオンの層ができるために生じる。層内のイオンは接線方向には移動するとされており、このことが粒子の移動度を減少させる要因となる。さらに、凝集体のような多孔質構造を持っている場合は、多孔質中の液体移動も電気泳動移動度に影響し得る。

## 1.2 粘土粒子について

### 1.2.1 粘土粒子の役割

粘土とは大きさが  $2 \mu\text{m}$  以下に分類された土壌中の微粒子であり、結晶性および非結晶性粘土鉱物や鉄、アルミニウムの酸化物等の多様な物質で構成されている。そのため、粘土の種類は多岐にわたり、その形状や大きさも異なっているが、コロイド画分に相当する大きさを持ち、表面に荷電を有しているという点では共通性がある。粘土粒子は、土壌中では汚染物質の輸送担体となったり、粘質土壌に強度をもたらす働きをする。また、溶媒中に粘土を分散させることで、系に増粘性や可塑性を付与し、特異な流動特性を引き起こす。この特徴を利用して、粘土懸濁液は化成品や土壌掘削剤として利用されることも多い。したがって粘土懸濁液の流動特性は産業的、科学的にも興味深い研究対象である。

本研究では特に比表面積が大きく、表面荷電を多く有することが知られているモンモリロナイトに着目する。

### 1.2.2 帯電機構とコロイド安定性

モンモリロナイトは2枚のシリカ四面体シート (図 1.2A) と1枚のアルミナ八面体シート (図 1.2B) によって構成されている、2:1 型の平板層状の粘土鉱物である (図 1.3)。モンモリロナイトの場合、アルミナシート内の  $\text{Al}^{3+}$  が  $\text{Fe}^{2+}$  や  $\text{Mg}^{2+}$  と同型置換することで、face 部が負に帯電する。一方、edge の荷電は、表面水酸基へのプロトンの吸脱着によって決まるため、pH に依存する (図 1.3)。この特徴的な荷電特性のため、モンモリロナイトの結合様式は pH に依存する (図 1.4)。高 pH 域では edge も負に帯電しているため、接触面積の大きさから face-face 凝集しやすい。一方、低 pH 域では、edge が正に帯電しているために edge-face 凝集体を形成する。

結合様式の pH 依存性について、Schofield を筆頭に、DLVO 理論に基づいた解析がなされてきた [3-8]。Tombacz らは pH が高いほど、凝集を妨げる高いエネルギー障壁があることを明らかにしており、これは edge も負に帯電する高 pH 条件では静電反発力が高く凝集しにくいという見解と一致する。また、edge-face 凝集する際のポテンシャルエネルギーは pH に強く依存する [8]。

### 1.2.3 粘土粒子近傍の電気二重層

粘土粒子の電気二重層の内において、対イオンによる拡散層は粘土と溶媒の界面から始まっているとされていたが、Low と Chan は拡散層はスターン層を越えたところから始まると主張した [9,10]。この境界面はヘルムホルツ面 (図 1.1) と定義され、変異荷電をもちつつ、電位を一定に保っていると



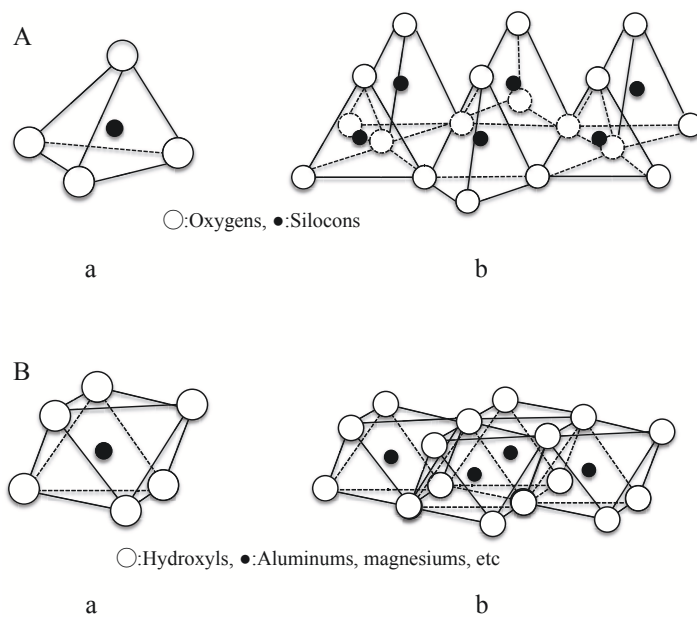


図 1.2 粘土鉱物を形成する単位層である Si シートと Al シートの模式図 (A-a:Si 四面体,A-b:シリカ四面体シート,B-a:Al 八面体,B-b:アルミナ八面体シート)

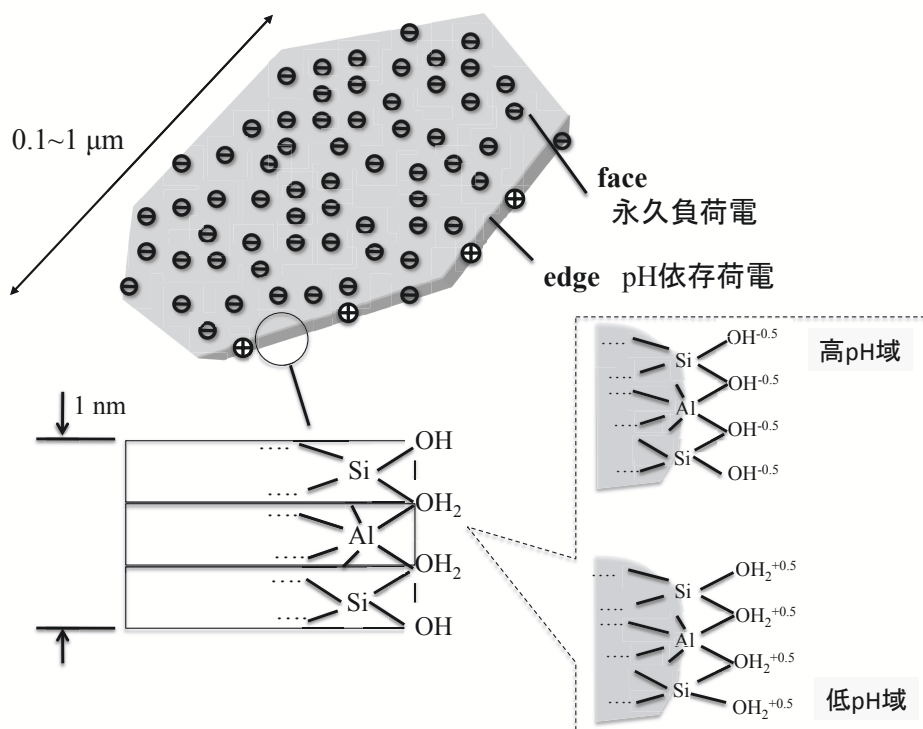


図 1.3 モンモリロナイト粒子概略図

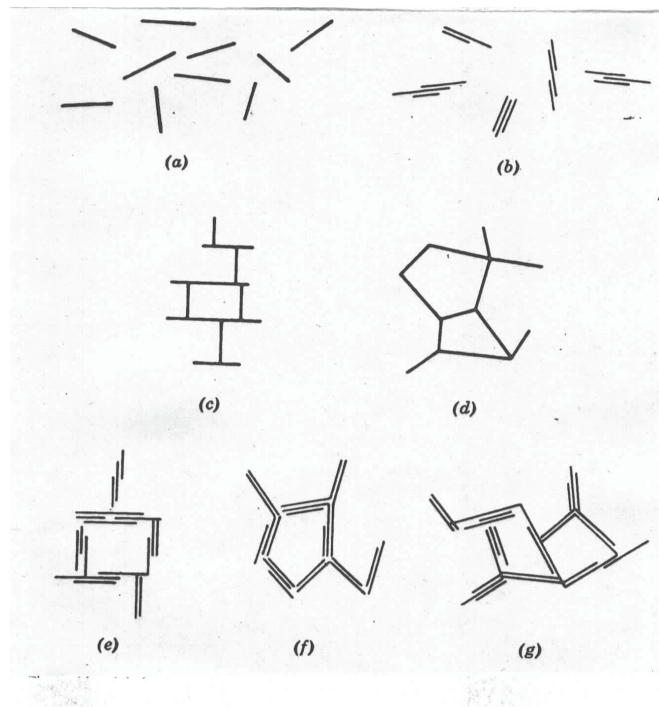


図 1.4 van Olphen によって提案されたモンモリロナイト粒子の結合様式:(a) 分散 (b)face-face 凝集 (c,e,g)edge-face 凝集 (d,f)edge-edge 凝集 (Van Olphen,1977) [2]

されてきた。つまりこのヘルムホルツ面での状態を正確に記述できなければ、電気二重層の理論の適用性などを議論することはできない。そこで、Miller らは 4 つの異なる計算手法を駆使して、モンモリロナイト粒子の表面電位、ヘルムホルツ面の電位、ゼータ電位、表面荷電密度そしてヘルムホルツ面の荷電密度を算出した [11]。彼らは、交換可能カチオンの水和の度合いがスターン層からの乖離や、スターン層の厚さそのものに対して影響を及ぼすことを明らかにした。また、ヘルムホルツ面の電位は電解質濃度に依存しないこと、また、すべり面の電位であるゼータ電位とヘルムホルツ面の電位は一致すると結論づけた。つまり、モンモリロナイトは一定の表面電位をもつコロイド粒子であるといえる。

非球形粒子であるモンモリロナイト粒子の周りに形成されている電気二重層について、Secor らはモンモリロナイト粒子を円板状と仮定したディスクモデルからポアソン-ボルツマン方程式を解き、その近傍の電気二重層を考察した。その結果、低イオン強度下では、負に帯電した face 部分の電気二重層が edge 部分を覆う、spill over が生じることを明らかにした。これは、本来ならば静電引力が働くはずの edge-face 間に斥力が生じたり、edge へのアニオン吸着が阻害されてしまうことを示唆している [12-14]。NaCl 溶液のような陽イオンと陰イオンの価数が等しい、対称電解質の濃度が 10 mM 以下の場合では、spill over の効果が支配的となる (図 1.5a, c)。つまり、この塩濃度以下では、edge が正に帯電していても、face 周りの電気二重層に覆われていることになり、結果的に edge-face 間に

は電気二重層斥力が生じることになる。塩濃度が 100 mM まで増加すると、この効果が減少するため、edge-face 間の引力は 10 から 100 mM 間でもっとも顕著に現れることが予想される (図 1.5d)。Tombacz らは edge が正に帯電しているとされる pH 領域での臨界凝集濃度が、この塩濃度範囲に収まっていることを実験的に明らかにした [15]。

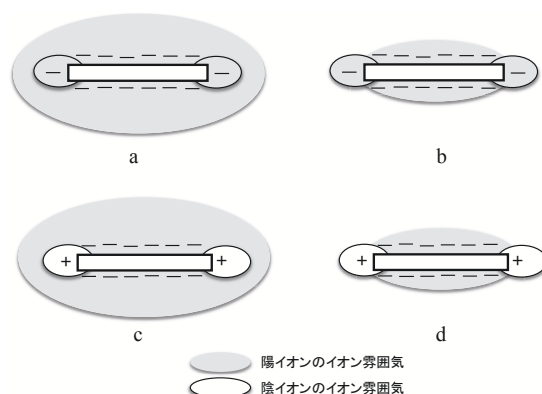


図 1.5 spill over の模式図。a および b は高 pH 条件を仮定しているため、edge が負に帯電している

#### 1.2.4 モンモリロナイト粒子の電気泳動移動度とゼータ電位

非球形粒子であり、edge と face とで異なる帯電機構が存在する粘土粒子の場合、電気泳動移動度とゼータ電位の関係はより複雑になることが予想される。しかし、Morrison は非球形粒子であっても、 $\kappa a \gg 1$ 、つまり電気二重層の厚さが粒子径よりも十分に小さければ、スモルコフスキーの式を使って、ゼータ電位を決定することができると主張した [16]。そのため、便宜上スモルコフスキー式を用いて算出した値を粘土粒子のゼータ電位として報告しているものが多い。一方で、単純に粘土粒子のもつ荷電の符号を表すに過ぎない、という認識からゼータ電位ではなく電気泳動移動度のみを示す研究や、スモルコフスキー式以外の理論式からゼータ電位を計算している研究もある。

既往研究に基づき、モンモリロナイト粒子の電気泳動移動度とゼータ電位の特徴を以下のようにまとめた。

(1) 電気泳動移動度は負の値を示し、等電点をもたない

粘土鉱物の電気泳動移動度は、おおよそ  $-2$  から  $-3 \times 10^{-8} \text{m}^2/\text{Vs}$  であり、pH が 2 から 12 の範囲では層状ケイ酸塩は等電点 (iso electric point) を持たないことが多い [17]。pH 依存荷電をもつ粘土粒子であれば、低 pH で正に帯電していることが予想されるが、face 周りに形成された電気二重層が edge の荷電の影響を遮蔽してしまうことがあるため、正味の移動度としては負の値を示す。face-face の凝集体を形成していると、単粒子の時と比べて相対的に edge の正

電荷の影響が強くなるために、電気泳動移動度の絶対値は減少する。edge の荷電特性について、Tombacz らはモンモリロナイトの酸塩基滴定の結果から導き出した pK 値と、モンモリロナイトを構成しているシートのモデルとして、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  と  $\text{SiO}_2$  の酸塩基滴定の結果を照らし合わせ、edge の荷電中和点 (PZC) はおよそ pH 6.5 であると結論付けた [15]。つまり、PZC 以上の pH では、Si 基だけではなく Al 基のプロトンも脱着するため、edge も負荷電を示すようになる。

(2) 分散条件において、電気泳動移動度はイオン強度に対してほぼ一定値

Horikawa らや Saka らの研究では、モンモリロナイトの電気泳動移動度は、分散条件の場合、イオン強度に対してほぼ一定値を示した [18,19]。そのため、モンモリロナイトは一定電位をもっているかのように振る舞っているとされた。これは、モンモリロナイトの表面は同型置換によって多くの荷電が存在しているため、一定の表面荷電を有するという見解とは異なるが、Miller もモンモリロナイトは一定電位を持つと主張している [11]。

(3) O'Brien & White の式によるゼータ電位の違い

Delgado らはモンモリロナイトのゼータ電位の算出にあたり、スモルコフスキーの式および O'Brien & White の式を用いた [20]。バルク中のカチオンが  $\text{Na}^+$  と  $\text{Ca}^{2+}$  の場合、Ca 溶液の方がゼータ電位の絶対値は小さく、理論式による違いは見られなかった。イオン強度が低いほど、スモルコフスキーの式と O'Brien らの式とで算出されるゼータ電位の値とに差が見られ、スモルコフスキーのゼータ電位の方が絶対値が小さかった。また、ゼータ電位の pH 依存性でも同様の挙動が確認された。O'Brien らが提案した数値式は、表面伝導や電気二重層分極の影響を加味したものであることから、これらの影響が両者の違いを生んだ要因のひとつであると考えられる。したがって、ゼータ電位を算出する際に、どの式を用いるか十分に検討する必要がある。

ゼータ電位の値は試料の精製方法によって値が異なることが指摘されている。つまり、信頼性が高く、なおかつ再現性のあるデータを取るためには、不純物を十分に取り除く必要がある [18,21,22]。

### 1.3 モンモリロナイト懸濁液のレオロジー特性

粘土粒子の荷電状態は粒子間相互作用に影響を及ぼし、さらに粘土粒子のコロイド安定性は粘土懸濁液の力学性を左右することが知られている。モンモリロナイト懸濁液の流動特性に関する研究は、1950 年代から van Olphen らを中心に進められており、粘度や降伏値を調べるために塩濃度やイオン種、pH 等をパラメーターとしたレオロジー測定が数多く行われてきた [2, 8, 15, 23–27]。Abend と Lagaly は、モンモリロナイト懸濁液をイオン強度やイオン種によってゾル、ゲル、凝集状態に分

けられると提案した [23]。それぞれの状態のレオロジー特性の既往研究を下記にまとめる。

### 1.3.1 希薄懸濁液の流動特性-ゾル、凝集状態-

ゾルは体積分率が低く、低イオン強度で粘土粒子が分散している状態である。Michot はゲル挙動の体系的な理解には、ゲルになる以前のゾルの流動特性の理解が必要であると主張した [28]。また、体積分率が低い場合、特異な流動特性をもたらす微弱な粒子間相互作用を検出しやすい。ゾル状態の懸濁液の流動特性として、電気粘性効果に関するものが多く報告されている [29,30]。電気粘性効果とは、低イオン強度下に見られる電気二重層の発達をもたらす粘度増加の効果であり、非荷電粒子よりも粘性が高いことの要因である [31]。そのため、既往研究では、モンモリロナイト懸濁液の粘度増加がデバイ長の増加に起因していると単純に結論付けているものが多い。Nakaishi は電気二重層の厚さ、つまり粒子間反発力による粘度の寄与を明らかにした後、この反発力の影響を除去した場合に生じる、粘土の存在による粘性増加の影響についても考察している [32]。その結果、膨潤性や荷電特性の異なるカオリナイトとの粘度増加の比較をしながら、衝突頻度数が増加することによる流動抵抗の顕著な増加が、粘性増加に寄与していることを明らかにした。

凝集状態では分散した粒子同士が凝集して形成される、フロックが流動の基本単位となる。フロックの内部の溶媒は不動水と呼ばれ、フロック内に取り込まれ、見かけ上の体積分率の増加を促す。その結果、分散状態と比べて凝集状態の懸濁液の粘度が増加する。宮原らは系統的な粘度測定を行い、イオン強度の増加に伴う凝集の進行によって、モンモリロナイト懸濁液の粘度が増加することを確認した [33]。また、黒田らはイオン強度もフロックの形状に影響を及ぼし、結果的に粘性が変化することを明らかにした [34]。Tsujiimoto らは、粘土の実質的な濃度を反映する固有粘度やハギンス定数から凝集体同士の相互作用を評価し、凝集状態でのモンモリロナイト懸濁液の顕著な粘度増加を考察した [35]。陽イオン種はゲル化するか凝集沈殿するかを決めるだけでなく、フロックの強度にも影響を及ぼす。Tombacz らは交換性陽イオンと流動特性の関係から、Na モンモリロナイトに Na イオンを添加した場合は、イオン強度の低下に伴う粘度およびビンガム降伏値の増加を見出した [36]。また、Ca イオンが加わった懸濁液は、Ca<sup>2+</sup> による強固な face-face 間の結合により降伏値が高くなることが明らかとなった。

### 1.3.2 モンモリロナイト懸濁液のゲル挙動

イオン強度や pH によって基本骨格に差はあるが、体積分率が 1 % を超えるとモンモリロナイト懸濁液はゲル化する。ゲル化に伴い、チキソトロピーやシアニング等、様々な非ニュートン性を示す。これらのレオロジー特性は pH にも依存しているため、凝集体構造と相関があると考えられ、先に述べた DLVO 理論による解析の他に、粒子構造を考慮したモデルにてチキソトロピーを解析しよ

うという試みもなされたが、定性的な理解にとどまっている [15, 37–39]。静電的分散状態の場合、Adachi は粒子間反発力が降伏値に比例していると仮定し、DLVO 理論で記述される粒子間斥力を体積分率とイオン強度の関数として提案した [40]。Sakairi らはこの式の有効性を実証するために、モンモリロナイト懸濁液の体積分率およびイオン強度を関数としてベーン試験により降伏値を測定したところ、Adachi の理論と実験値は定性的に一致した [41]。特に、イオン強度の低い範囲では実験値と理論との間に良好な一致が見られた。しかし、Adachi が提案した式には表面電位が高いという仮定があるものの、Sakairi らはゼータ電位を含めた電位や電荷密度の検討を行っておらず、電位の影響については議論していない。また、Adachi および Sakairi らの研究の興味深い点は、体積分率がゲル化する以前の粒子間距離がデバイ長よりも数 10 倍程度大きい場合でも、降伏値のイオン強度依存性があることを示唆していることである。このような電気二重層の重なり合いだけでは説明できない流動特性は、先に述べた電気粘性効果にも見られる。Nakaishi や Adachi らの研究で明らかにされたように、デバイ長よりも粒子間距離が大きい、低体積分率のモンモリロナイト懸濁液でも電気粘性効果が現れる。つまり、長距離性の相互作用によって特異な流動特性が誘発されると考えられるが、その作用機構の実体は明らかではない。

## 1.4 本研究の目的

既往研究から、静電的分散状態にある希薄なモンモリロナイト懸濁液の非ニュートン性を誘発する要因として、デバイ長よりも長距離に及ぶ粒子間相互作用の影響が示唆されたが、その実体は明らかではない。この問題に対して、本研究ではモンモリロナイト粒子近傍に形成されている電気二重層の動的特性の理解が重要であると考え、ゼータ電位と電気二重層内のイオンのダイナミクス、つまり外力に対するイオンの応答性に着目し、誘電スペクトロスコピーによる手法を適用して解析を試みる。誘電スペクトロスコピーは交流電場下における懸濁液の誘電率と導電率の周波数依存性から、分極の時間および空間スケールを明らかにすることである。この情報から推察される電気二重層の力学構造は粘土懸濁液のマクロな流動特性を解明するのに有効であると考えられるが、これまで両者を関連づけた研究は十分ではなく、その適用可能性も明らかではない。そこで本研究では、希薄なモンモリロナイト懸濁液を対象として、誘電スペクトロスコピーにより得られる粘土の界面動電特性に基づき、粒子間相互作用が支配的になる低せん断応力下での粘度を解析する。この結果を受けて、誘電スペクトロスコピーによる界面動電特性の解析の有効性を検証するとともに、静電的分散状態でのモンモリロナイト懸濁液の特異な流動特性を明らかにする。

## 1.5 本論文の構成

第1章ではコロイド科学の基礎事項から、粘土の界面動電特性や流動特性に関する既往研究と問題点をまとめ、本研究の目的を導いた。第2章では、誘電スペクトロスコピーを理解する上で必要な誘電現象の基礎についてまとめる。第3章ではモンモリロナイトの誘電特性のイオン強度依存性についてまとめ、第4章では、塩を添加しない粘土懸濁液を対象として、モンモリロナイトとカオリナイトの界面動電特性の比較や誘電特性に対する体積分率の影響について言及する。第5章では、低せん断場における静電的分散状態でのモンモリロナイト懸濁液の流動特性について報告する。第6章で本研究を総括する。

## 第 2 章

### 誘電現象の基礎

本研究では交流電場下における粘土懸濁液の誘電応答から、粘土の界面動電特性を検証する。そこで本章では、誘電現象を理解する上で基礎となる誘電率や導電率の定義から、微粒子分散系における誘電率および導電率の周波数依存性を表す総括的な式である Wagner の式を説明する。

#### 2.1 電気容量と誘電率

2枚の平板コンデンサーを電源につないだ単純な電気回路を想定する。電源に接続した極板面積  $S$  の平行板コンデンサーにおいて、極板に  $QS$  の電荷が充電され、両極板間に電圧  $V$  が発生すると仮定する。この電圧と充電電荷量は比例すると考えられ、 $QS = CV$  と書ける。このとき、電気容量  $C$  について

$$C = \frac{QS}{V} \quad (2.1)$$

となる。平行板コンデンサー内に物質が挿入されているときの電気容量と、物質のない真空のときの電気容量  $C_0$  との比を誘電率 (正しくは比誘電率) という。

$$\epsilon = \frac{C}{C_0} \quad (2.2)$$

また、コンデンサー間の距離を  $d$  とすると、

$$C = \epsilon_0 \epsilon \frac{S}{d} \quad (2.3)$$

となる。ここで  $\epsilon_0$  は真空の誘電率である。したがって、測定試料の電気容量および空のセルの電気容量の比から、誘電率を実験的に求めることができる。



## 2.2 コンダクタンスと導電率

コンデンサー内部の誘電物質が電気伝導性 (導電性) をもつ場合、発生している電圧に比例して電流  $I_G$  が流れる。したがって、オームの法則より  $I_G = GV$  と書ける。比例定数  $G$  はコンダクタンスといい、抵抗値の逆数である。また、コンダクタンスは極板面積  $S$  に比例し、極板距離  $d$  に反比例するため、

$$G = K \frac{S}{d} \quad (2.4)$$

となる。この式の比例定数  $K$  は導電率という。物質の  $K$  を実測するためには、導電率が既知の標準水溶液のコンダクタンスを測定し、式 (2.4) の右辺の比  $S/d$  を決めておく。また、式 (2.2)、(2.3)、(2.4) より

$$K = G \frac{\epsilon_0 \epsilon}{C} = G \frac{\epsilon}{C_0} \quad (2.5)$$

となるため、原理的には  $C_0$  や  $C$ 、 $\epsilon$  などを知り、 $G$  を測定することでも  $K$  を算出できる。

## 2.3 誘電分散

導電性に関わる電荷と静電感応、電気分極に関わる電荷を区別して考える。極板に電圧が印加されることで瞬間的に生じる感応電荷は、電極板に近接して停止し、充電電荷とは結合中和しない。一方、導電性に関わる電荷は、時間をかけて極板まで移動して、充電電荷と結合する。いわゆる放電である。電圧を保つために、電荷が運ばれ続けるため電流  $I_G$  が生じる。誘電測定では、これらの2種類の移動電荷量が識別される。つまり、感応電荷量を  $C$ 、導電性の電荷流量を  $G$  として検出される。

誘電物質として、固体や極性液体、ミセル、エマルション、サスペンション等の誘電測定を行うと、これらの試料の電気容量やコンダクタンスは測定周波数によって変化することが多く、それに伴い誘電率および導電率もそれぞれ変化する。具体的には、測定周波数を低い方から高い方へと変化させると、誘電率は大きい値から小さい値へと変化し、導電率は低い値から高い値へと変化する現象が見られる。これを誘電分散または誘電緩和という (図 2.1)。

低周波数領域では、電場が非常にゆっくりと変化するため、物質内の電荷は極板近くまで十分に移動することができる。そのため感応電荷が極板までたまり、誘電率は高い状態で維持される。このとき、十分に平衡・静止状態に達しているため、時間変化に伴う感応電荷の増加がないため、電流はゼロである。導電性の電荷があれば時間が経つにつれて移動するため、これに対応する電流  $I_G$  が流れ、コンダクタンスとして観測される。一方、周波数が高くなると電荷は長い距離を移動できず、結

果的に極板まで移動できなくなる。分子双極子も配向する余裕がなくなる。すなわち、誘電率が小さくなる。また、導電電荷も刻々と移動しており、電圧  $V$  を維持するために多くの導電電流が流れることになるため、導電率が高くなる (図 2.1)。誘電率が增加から減少に転じるところで、誘電率が半減する時の周波数は緩和周波数とよばれている。

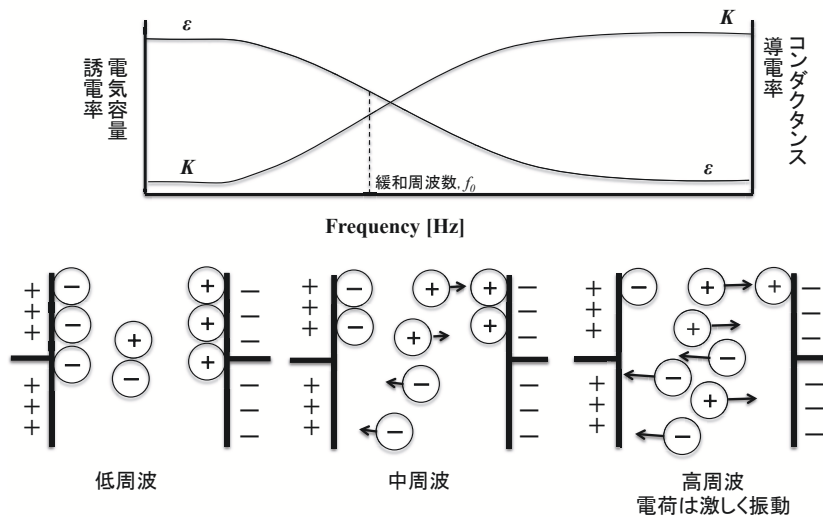


図 2.1 誘電緩和現象とその内部状態の模式図

## 2.4 周波数変化と電気容量、コンダクタンスの関係

交流電場下において、外部回路で検出される全電流  $I$  を導電現象に基づく電流  $I_G$  と、誘電現象に基づく電流  $I_C$  とに分けて考える。後者の電流は極板充電電荷の時間変化に相当する。つまり、

$$I = I_G + I_C = GV + \frac{d(CV)}{dt} \quad (2.6)$$

と書ける。ここで、電流および電圧を複素数であると考え、上述の式は

$$I = (G + j\omega C)V = \tilde{G}V \quad (2.7)$$

となる。 $j$  および  $\omega$  はそれぞれ複素数、角速度である。 $\tilde{G}$  は複素コンダクタンスといい、この逆数はインピーダンス  $Z$  とよばれる。

$$Z = 1/\tilde{G} \quad (2.8)$$

次に、全電流に対する複素電気容量  $\tilde{C}$  を定義する。

$$I = \frac{dQ}{dt} = \frac{d(\tilde{C}V)}{dt} = j\omega\tilde{C}V \quad (2.9)$$

したがって

$$\tilde{C} = \frac{\tilde{G}}{j\omega} = \frac{G + j\omega C}{j\omega} = C + \frac{G}{j\omega} = C - j\frac{G}{\omega} \quad (2.10)$$

となる。これらの式を  $S$  や  $d$  などを用いた式に書き換える。

$$\tilde{C} = C - j\frac{G}{\omega} = \epsilon_0 \left( \epsilon - j\frac{K}{\omega\epsilon_0} \right) \frac{S}{d} = \epsilon_0 \tilde{\epsilon} \frac{S}{d} \quad (2.11)$$

$$\tilde{G} = G + j\omega C = (K + j\omega\epsilon_0\epsilon) \frac{S}{d} = \tilde{K} \frac{S}{d} \quad (2.12)$$

以上のように誘電率および導電率を複素数に拡張できる。

## 2.5 球形粒子希薄分散系の基礎式

電気容量やコンダクタンス、あるいは誘電率や導電率の周波数依存性は Debye の半円型単一緩和型の式で表されることで、系の緩和周波数を算出することができる。他にも多くの経験式や理論式が提唱されており、適切な式で解析することで内部構造を特徴付ける構造特性定数を決定できる。そのため、膜状物質や球状混合物、球殻状マイクロカプセルの内部構造や膜厚さを評価することが可能である。本節では、本研究の主な対象となるコロイド分散系の誘電特性を表す Wagner の理論を説明する。

球形粒子が分散した系に対して、電圧を印加したときの電場変化を考察することで、Wagner は系全体の誘電率の理論式を導いた。図 2.2(a) に示すように、複素誘電率  $\tilde{\epsilon}_a$  の連続媒質中に半径  $R$  の広い球形領域を仮定する。この領域内には、半径  $a$  の複素誘電率  $\tilde{\epsilon}_i$  の小球粒子が  $N$  個あるとしている。静電場の理論に基づくと、中心から  $r$  にある点 P(ただし  $r > R$ ) が領域内の球粒子 1 つから受けるポテンシャルは、次式で表される。

$$U_{out} = -Ercos\theta + E \frac{\tilde{\epsilon}_i - \tilde{\epsilon}_a}{\tilde{\epsilon}_i + 2\tilde{\epsilon}_a} \frac{a^3}{r^2} cos\theta \quad (2.13)$$

ここで、 $E$  は外部からかけた電場の強さを表す。この領域内には  $N$  個の粒子が含まれていることを加味すると、式 (2.13) は

$$U_a = -Ercos\theta + E \frac{\tilde{\epsilon}_i - \tilde{\epsilon}_a}{\tilde{\epsilon}_i + 2\tilde{\epsilon}_a} \frac{a^3}{r^2} Ncos\theta \quad (2.14)$$

と書き直すことができる。一方、図 2.2(b) のような、複素誘電率  $\tilde{\epsilon}$  をもった均質な球形領域から、点 P が受けるポテンシャル  $U_b$  は

$$U_b = -Ercos\theta + E \frac{\tilde{\epsilon} - \tilde{\epsilon}_a}{\tilde{\epsilon} + 2\tilde{\epsilon}_a} \frac{R^3}{r^2} cos\theta \quad (2.15)$$

となる。この場合、 $U_a$  と  $U_b$  は互いに等しいと考えられるため、式 (2.14) と式 (2.15) を比べて、次式が得られる。

$$\frac{\tilde{\epsilon} - \tilde{\epsilon}_a}{\tilde{\epsilon} + 2\tilde{\epsilon}_a} = \frac{\tilde{\epsilon}_i - \tilde{\epsilon}_a}{\tilde{\epsilon}_i + 2\tilde{\epsilon}_a} \phi \quad (2.16)$$

ただし  $\phi$  は体積分率を表す。

$$\phi = \frac{4/3\pi a^3 N}{4/3\pi R^3} = \frac{a^3 N}{R^3} \quad (2.17)$$

式 (2.16) が Wagner の式である。また、この式を複素導電率で表すと

$$\frac{\tilde{K} - \tilde{K}_a}{\tilde{K} + 2\tilde{K}_a} = \frac{\tilde{K}_i - \tilde{K}_a}{\tilde{K}_i + 2\tilde{K}_a} \phi \quad (2.18)$$

となる。

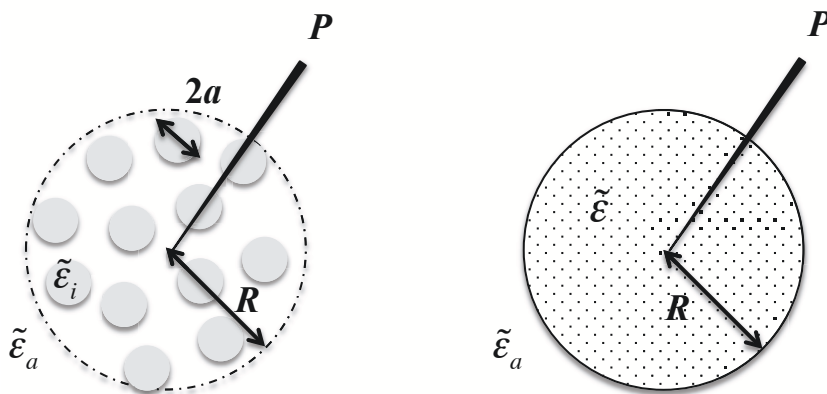


図 2.2 球粒子の希薄分散系に対する Wagner 理論の図解

## 第 3 章

# モンモリロナイトの分極率および電気泳動移動度のイオン強度依存性

### 3.1 背景

コロイド懸濁液の誘電緩和のスペクトルから、帯電粒子表面に形成された電気二重層内のイオンのダイナミクスや、吸着した水の構造に関する情報が得られる [42]。本研究では周波数が kHz から MHz の領域での緩和現象に着目する。この周波数領域では、粒子による分極と電気二重層による分極が生じることが知られている。前者の分極はマックスウェル-ワグナー型緩和とよばれる現象で、誘電特性が異なる 2 つの界面が存在する場合に生じるものである。一方、後者の現象は電気二重層内のイオンの濃度分極による分極現象であり、両者の分極は単純に加算はできない。球粒子分散系に対しては、理論が多く提唱されており、イオン強度や体積分率をパラメータとした実験も行われている。しかし、これまでに提案されてきた理論式は、なかなか実験結果と一致しないのが現状である [42]。土壌コロイドの場合では、系の不均一性が緩和周波数に分布をもたせることになるため、球状コロイド粒子に適用できる理論が成立するとは限らない。そのため、緩和時間の分布を示すパラメーターを加味した式で表現されることが多い。

モンモリロナイト粒子の誘電応答に関する代表的な既往研究として、ゲル化や凝集体形成に伴う誘電率の変化や、GHz 領域での緩和挙動に基づき吸着水の構造を検証した研究が多い [43]。Lockhart は粘土懸濁液の誘電率測定を行い、モンモリロナイト粒子の edge-face および face-face 間の相互作用と誘電特性の関係を検証した [44, 45]。ゲル状態の場合ではゾルの時と比べて、緩和周波数の大きさが異なることや、緩和挙動を示す周波数のレンジが狭くなることが実験から分かり、粘土粒子同士がネットワーク構造を形成することで誘電特性が変化することを明らかにした。Raythatha と Sen はカオリナイトやモンモリロナイト等の非膨潤性、膨潤性の粘土を使用し、体積分率や塩濃度を系統的に変化させた誘電測定を行い、それぞれの粘土の誘電特性を明らかにしようとした [46]。モンモリロナイトの誘電分散から、低周波数領域では電気化学的な効果が、高周波数領域および高塩濃度では形状効果が支配的であることを明らかにした。しかし、MHz 領域で生じている電気二重層分極の寄

与については言及されておらず、あくまで高い誘電率が検出される説明として、モデルをフィッティングさせているに過ぎない。Arroyo らは pH の変化に伴う粒子間相互作用と誘電特性の関係を明らかにした [47]。彼らは、酸性および塩基性条件ではモンモリロナイト懸濁液は緩和周波数を 2 つもっており、それぞれ edge と face の緩和周波数に相当すると考察した。しかし pH が中性付近では face の緩和周波数しか検出されず、なぜこの場合では edge の緩和が検出されていないのか、疑問が残る。

これまでの研究は、ゲル化や edge-face の凝集等の構造形成による誘電特性の変化に着目していたため、系の誘電特性を反映する誘電率や導電率による解析が適当であった。しかし、本研究では電気二重層内のイオンのダイナミクスと界面動電特性を調べることを目的としているため、1 粒子あたりの誘電応答を解析する必要がある。そこで系の分極をキャラクタライズする分極率に着目する。Mangelsdorf や White は球形粒子に対して、O'Brien や Ward は非球形粒子に対して、分極率の数値解を導きだした [48]。一方、Chassagne らは分極率に関する解析式を導出し、彼女ら自身の解析解が、他の研究者によって提唱されている数値解とよく一致していることを見出した [49]。また、Chassagne の解析式はラテックスやヘマタイトなどの球粒子だけでなく、カオリナイトのような非球形粒子の分極率に対しても適用できる [50]。本研究で使用するモンモリロナイトは膨潤性の違いはあるものの、カオリナイトと似た構造をもつため、解析式が適用できると期待される。また、Chassagne の解析式によってゼータ電位やスターン層導電率が求められるため、本研究の目的に適っていると言える。分極率はイオン強度や荷電密度、外部周波数、そして電気泳動移動度によって変化し得る。同時に、電気泳動移動度も分極率によって変化する。それゆえ、系の分極に関する十分な情報を得るためには両方の測定が必要である。Rasmusson らはベントナイトの誘電スペクトロスコピーおよび電気泳動移動度の測定を行った [51]。彼らの測定周波数レンジは 0.1 MHz から 40 MHz と狭い範囲であったが、測定結果から分極率の減少が確認されたため、MHz 前後で分極率の緩和挙動を検出できることを見出した。そこで本研究では、より広範囲の周波数領域での誘電スペクトロスコピーと、電気泳動移動度の測定により、モンモリロナイト粒子の誘電特性のイオン強度依存性を明らかにする。また、Chassagne らの解析式を用いて、モンモリロナイト懸濁液の界面動電特性を検証する。

## 3.2 理論

### 3.2.1 分極率

表面荷電をもつコロイド粒子に交流電場を印加すると、粒子とバルクの誘電率の違いに起因する分極と、電気二重層内のイオンの偏りによる分極が生じる。前者については、分極モーメント  $P$  として

$$P = 4\pi\epsilon_0\epsilon a^3\beta E \quad (3.1)$$

と表すことができる。 $\epsilon$ 、 $\epsilon_0$ 、 $a$ 、 $E$  はそれぞれ比誘電率、真空の誘電率、粒子半径、外部電場を示す。 $\beta$  は分極率とよばれ、系の分極をキャラクタライズする係数である。後者の分極は単純に定式化できるものではなく、前述の2種類の分極は単純に加算できるものではない。

前章で導出した Wagner 式は、コロイド分散系の複素導電率を粒子やバルクの導電率、分極率と関連づけることができる。

$$\frac{\tilde{K} - \tilde{K}_2}{\tilde{K} + 2\tilde{K}_2} = \frac{\tilde{K}_1 - \tilde{K}_2}{\tilde{K}_1 + 2\tilde{K}_2} \phi = \beta \phi \quad (3.2)$$

ここで、複素導電率  $\tilde{K}$  は

$$\tilde{K} = K + j\omega\epsilon\epsilon_0 \quad (3.3)$$

と表される。 $\omega$  は角速度 (rad/s) を示す。電解質の複素導電率  $\tilde{K}_1$  は

$$\tilde{K}_1 = K_1 + j\omega\epsilon_1\epsilon_0 \quad (3.4)$$

となる。また、 $K_2$  は粒子の導電率であり、粒子内部を電気が通らない ( $K_2=0$ ) とすると

$$\tilde{K}_2 = j\epsilon_0\epsilon_2\omega \quad (3.5)$$

である。体積分率が十分低い場合、式 (3.2) は次のように近似できる。

$$\tilde{K} = \tilde{K}_1(1 + 3\phi\beta) \quad (3.6)$$

一般的に誘電特性として用いられる誘電率や導電率は、系全体の特性を表すのに対して、分極率は1粒子の誘電特性を記述するパラメータであり、非常に重要なファクターである。

Chassagne の解析式については、最終的な結果のみを示す。詳しい導出は参考文献 [52] を参照されたい。

$$\beta_i = \frac{(\tilde{K}_2 - \tilde{K}_1 + 3(1 - L_i)[\tilde{K}_{\parallel} + \tilde{K}_U + \tilde{K}_{\parallel}^e] + 3L_i[\tilde{K}_{\perp} + \tilde{K}_{\perp}^e])}{(3\tilde{K}_1 + 3L_i(\tilde{K}_2 - \tilde{K}_1) + 9L_i(1 - L_i)[\tilde{K}_{\parallel}(a_i/r_0)^3 + \tilde{K}_U(a_i/r_1)^3] + \tilde{K}_{\parallel}^e - \tilde{K}_{\perp} - \tilde{K}_{\perp}^e)} \quad (3.7)$$

非球形粒子の場合では、図 3.1 のように回転軸に対して垂直方向か平行方向かによって、それぞれの方向の分極率を個々に算出する。ここでは回転軸に対して垂直方向を  $i=n$ 、平行方向を  $i=p$  とする。また、 $\tilde{K}_{\parallel}$  や  $\tilde{K}_{\perp}$  は粒子に対して平行方向あるいは垂直方向に移動する、電気二重層内のイオンの挙動に起因する複素導電率である。

$$\tilde{K}_{\parallel} = -K_1 I_{n,eq} - \frac{2J_{1,i}[I_{c,eq}^2 - I_{n,eq}^2]}{J_{2,i}(r_0/a_i)^3 \exp(\lambda_n(r_0 - a_i))} \quad (3.8)$$

$$\tilde{K}_\perp = \frac{2J_1 K_1 I_{n,eq}}{J_{2,i}(r_{0,i}/a_i)^3 \exp(\lambda_n(r_{0,i} - a_i))} \quad (3.9)$$

また、

$$I_{n,eq} = \frac{-1}{a_i^2} \int_{r_{0,i}}^{a_i} r \left[ \cosh\left(\frac{e\psi_{eq}}{k_B T}\right) - 1 \right] dr \quad (3.10)$$

$$I_{c,eq} = \frac{1}{a_i^2} \int_{r_{0,i}}^{a_i} r \sinh\left(\frac{e\psi_{eq}}{k_B T}\right) dr \quad (3.11)$$

$$J_{1,i} = 1 + \lambda_n r_{0,i} \quad (3.12)$$

$$J_{2,i} = 2 + 2\lambda_n a_i + (\lambda_n a_i)^2 \quad (3.13)$$

$$r_{0,i} = a_i + \left(1 + \frac{3}{\kappa a_i} \exp\left(\frac{-e\zeta}{2k_B T}\right)\right) \kappa^{-1} \quad (3.14)$$

$$r_{1,i} = a_i + \left(\frac{2.5}{1 + 2 \exp(\kappa a_i)}\right) \kappa^{-1} \quad (3.15)$$

$$\lambda_n = \sqrt{j\omega/D} \quad (3.16)$$

ここで、 $e$ 、 $\zeta$ 、 $k_B$ 、 $T$ 、 $\psi_{eq}$  はそれぞれ電気素量、ゼータ電位、ボルツマン定数、絶対温度、平衡電位を示す。また、デバイ長  $\kappa^{-1}$  は次式で定義される。

$$\kappa^{-1} = \left(\frac{e^2 \sum_k z_k^2 n_k}{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T}\right)^{-1/2} \quad (3.17)$$

$z_k$  および  $n_k$  はそれぞれイオンの価数と数濃度である。また、式 (3.7) 中の  $\tilde{K}^e$  は補正項であり、ここではいわゆるスターン層導電率としている。 $L_i$  は depolarization factor とよばれ

$$L_p = \frac{1}{1 - m^2} - \frac{m}{(1 - m^2)^{3/2}} \arccos(m) \quad (3.18)$$

$$L_n = \frac{1 - L_p}{2} \quad (3.19)$$

と定義されている。また、 $i=n$  もしくは  $p$  の時の長さ、つまり  $a_n$  および  $a_p$  はそれぞれ断面積と軸



方向長さである。それぞれの長さは、流体力学的半径  $a$  から、次式に基づき決定した。

$$a_n = a/\sqrt[3]{m} \quad (3.20)$$

$$a_p = ma_n \quad (3.21)$$

Chassagne らの研究では、 $a = \min(a_p, a_n)$  と定義していたが、本研究ではそれぞれの方向の分極率を導出するのに、それに対応した長さを使う方が良いと考えた。つまり、 $a = a_p$  として  $\beta_p$  を計算し、 $a = a_n$  として  $\beta_n$  を算出した。

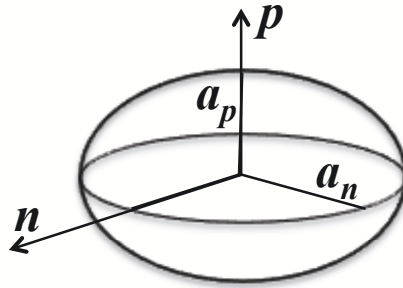


図 3.1 非球形粒子の場合における粒径の取り方

電気泳動に起因する導電率  $\tilde{K}_U$  については次式で定義した。

$$\tilde{K}_U = -K_1 M_0 \frac{e\zeta}{k_B T} I_{c,eq} \left[ \frac{J_1}{2J_2(r_0/a_i)^3 \exp(\lambda_n(r_0 - a_i))} - 1 \right] \quad (3.22)$$

ここで

$$M_0 = \frac{2}{3} \frac{\epsilon_0 \epsilon_1 (k_B T)^2}{\eta D e^2} \quad (3.23)$$

である。 $\eta$  と  $D$  はそれぞれ溶媒の粘度および対イオンの拡散係数である。

最終的な分極率は、粒子がランダムに配列していると仮定して、

$$\beta = \frac{1}{3}\beta_p + \frac{2}{3}\beta_n \quad (3.24)$$

として、算出した。

### 3.2.2 分極率を関数とした電気泳動移動度の式

電気泳動移動度とは、外部電場あたりの粒子の移動速度のことをいう。電気泳動移動度から、すべり面の電位であるゼータ電位を求めることができる。一般的に、ゼータ電位を算出するためにスモルコフスキーの式が用いられる。

$$\mu_s = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r \zeta}{\eta} \quad (3.25)$$

Morrison は  $\kappa a$  が 1 よりも大きい範囲において、粒子の形状に関わらずこの式の適用が可能であることを示した [16]。

Chassagne らは、電気泳動移動度も分極率に依存しているとして、電気泳動移動度  $\mu_p$  を分極率の関数として下記のように表した。

$$\mu_p = \frac{2}{3} \mu_s \left[ 1 - \frac{3}{2} [L_p(1 - L_p)\beta_p + 2L_n(1 - L_n)\beta_n] \left( \frac{a}{r_1} \right)^3 \right] \quad (3.26)$$

Chassagne らはカオリナイトの電気泳動移動度に対して上述の式を用いて解析を行った。得られたゼータ電位は、スモルコフスキー式によって算出した値よりも 3 倍近く絶対値が大きかった。また、実験値と理論値をフィッティングする際、 $K^e$  で表されるスターン層導電率が必要であった。Rica らは針状粒子である goethite を用いて 1 MHz-18 MHz 領域での誘電分散測定を行い、上述の式による理論値と実験値との良好な一致を見出した [53]。

## 3.3 実験方法

### 3.3.1 モンモリロナイトの精製

実験に使用したモンモリロナイトは、クニミネ工業株式会社から購入したクニピア F を用いて、イオン交換および透析を行い不純物を除去したものである。精製手順は以下の通りである。

1. クニピア F 約 25 g を 2 l の蒸留水に分散させ、スターラーを用いて攪拌した。
2. 攪拌後、沈降法で粗い粒子分を取り除くため、127.2 時間静置した。
3. 静置後の懸濁液の上澄み液を採り、4.0 M NaCl 溶液を加えた。この操作により、交換可能陽イオンをすべて Na イオンに置換した。
4. 透析膜に試料を移し、バルクの電気伝導度が  $1.5 \mu\text{S}/\text{cm}$  以下になるまで透析を行った。
5. 透析した試料を凍結乾燥し、保管した。

誘電スペクトロスコピー測定および電気泳動実験に供した試料は、上述の透析乾燥した試料を分散させたものを用いた。塩溶液として NaCl および MgCl<sub>2</sub> 溶液を使用した。pH は調整していないが、懸濁液の pH は全体的に 5.5-6.5 の範囲内を示した。動的光散乱法によって測定したモンモリロナイト粒子の流体力学的直径は、382 nm であった。

### 3.3.2 電気泳動移動度およびゼータ電位の測定

本実験では、Malvern 社製の Zetasizer Zeta-Nano を用いて、レーザードップラー電気泳動法によりモンモリロナイト粒子の電気泳動移動度を測定した。10 回の測定から平均値をとり、これを代表値として採用した。他の研究との比較を簡便にするために、スモルコフスキーの式を用いて、電気泳動移動度をゼータ電位に換算した。その際、溶媒の誘電率や粘度は、それぞれ  $\epsilon_r=78.55$ 、 $\eta=0.89$  mPas とした。電気泳動法は、低濃度の懸濁液を低周波数域で測定する手法である [54]。本研究では高周波数域での電気泳動移動度も調べるため、超音波法によるゼータ電位測定装置を用いた (Dispersion Technology, DT-300)。この測定装置は超音波の印加によって電場や電流が誘起される、Electroacoustic Phenomena とよばれる現象を利用したものである [54]。誘電スペクトロスコピーほど広範囲の周波数域での測定は出来ないが、装置の設定上、3.3 MHz でのゼータ電位を測定することが可能である。そのため、本研究では Zeta-Nano の値を低周波数域の、超音波法によって得られた値を高周波数領域でのゼータ電位とみなした。

### 3.3.3 誘電スペクトロスコピー

誘電スペクトロスコピーを行うにあたり、インピーダンスアナライザー (HP 4191A) を使用した。セルは2種類の同心円筒型のものを用いた。1つは低周波数用として 10<sup>4</sup>Hz から 1.5×10<sup>7</sup>Hz までの測定に用いた。もう一方は高周波数用のセルであり、10<sup>5</sup>Hz から 10<sup>8</sup>Hz まで測定可能である。したがって 10<sup>5</sup>-10<sup>7</sup>Hz での周波数域がオーバーラップしている。

インピーダンス  $Z$  は並列平行回路の抵抗  $R_c$  と静電容量  $C$  と、次のような関係で表される。

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{R_c} + jC\omega \quad (3.27)$$

このインピーダンスの実数部および虚数部の値から、次式を用いて試料の誘電率および導電率を実験的に算出した。

$$\epsilon = \frac{1}{2\pi\epsilon_0 L\omega} \text{Im} \left( \frac{1}{Z} \right) \quad (3.28)$$

$$K = \frac{1}{2\pi L} \operatorname{Re} \left( \frac{1}{Z} \right) \quad (3.29)$$

ここで  $L$  は、セル内での液量高さを表す。始めにセルに試料を 45 mL 注入し、一度測定するごとに 10 mL ずつ溶液を抜き、計 4 回測定を行った。

また、ブランク測定として同イオン強度の塩溶液のみでの測定も併せて行い、電極分極の影響を排除した。最終的には、試料の値からブランクの値を引いた値を体積分率で除し、次式に基づき分極率の実数部と虚数部を算出した。

$$\Delta\epsilon = \frac{\epsilon - \epsilon_1}{\phi} = 3 \left[ \epsilon_1 \operatorname{Re}(\beta) + K_1 \frac{\operatorname{Im}(\beta)}{\omega\epsilon_0} \right] \quad (3.30)$$

$$\Delta K = \frac{K - K_1}{\phi} = 3[K_1 \operatorname{Re}(\beta) - \epsilon_0 \epsilon_1 \omega \operatorname{Im}(\beta)] \quad (3.31)$$

上記の式は式 (3.6) から展開して得られたものである。これらの式から算出した値を分極率の実験値として、前節にて述べた解析式の結果と比較する。

全ての測定は 25 度の恒温室内で行った。

## 3.4 結果

### 3.4.1 ゼータ電位

モンモリロナイトの電気泳動移動度をイオン強度の関数として測定した。ここでは、超音波法から得られたゼータ電位や既往研究との比較をしやすいするために、ゼータ電位に変換した値を示す。Zeta Sizer による電気泳動移動度の測定には、体積分率が 0.1 %、0.05 % および 0.025 % のモンモリロナイト懸濁液を使用した。これらは、粒子間相互作用が無視できる、十分低い体積分率領域であると考えられる。一方、超音波法は濃厚懸濁液のゼータ電位測定を得意としており、0.025 % の懸濁液は応答が小さすぎるため、値を検出しきれなかった。それゆえ、超音波法については 0.1 % と 0.05 % のみの結果を示した。

イオン強度および体積分率の関数としてゼータ電位を図 3.2、3.3 に示した。NaCl 溶液の場合、5 mM よりも低いイオン強度下では、ゼータ電位はイオン強度によらず -40 mV 前後の値を示した。この傾向は既往研究でも確認されている [55, 56]。一方、5 mM 以上のゼータ電位は、体積分率によって値が大きく変化する傾向が見られた。特に体積分率 0.1 % の懸濁液のゼータ電位では、絶対値が他と比べて大きい値を示した。

MgCl<sub>2</sub> 溶液においても、0.5 mM 以下では体積分率によらず一定のゼータ電位を示した。この時

の値は、NaCl 溶液の結果から得られたゼータ電位とほぼ等しい。それ以上のイオン強度では、特に 0.025 % の場合、ゼータ電位の絶対値が小さくなり、ほぼ -20 mV を示した。これは凝集の効果、あるいは、 $Mg^{2+}$  の特異吸着によりモンモリロナイト粒子の表面負荷電量が減少し、結果的にゼータ電位が小さくなったものと考えられる。

体積分率 0.1 % の懸濁液について、あるイオン強度になるとゼータ電位の絶対値が急激に大きくなる現象が現れた。興味深いことに、 $MgCl_2$  でも体積分率 0.1 % の懸濁液は絶対値が大きいゼータ電位を示した。ゼータ電位の値が急激に変化した理由として、まずは 0.1 % の懸濁液の粘性の可能性を検証した。Tsujiimoto らはモンモリロナイト懸濁液の粘度測定から、pH を調整していないモンモリロナイト懸濁液では 5 mM で緩速凝集が進行していることを明らかにした [35]。また、この時の懸濁液の粘性  $\eta_s$  は、およそ

$$\eta_s = \eta(1 + 1000\phi) \quad (3.32)$$

であり、バルクの粘性  $\eta$  に比べて 2 倍近い、ということ結果を示した。しかし、図 3.2 のゼータ電位はスモルコフスキーの式に基づいており、粘性が増加すれば、その分絶対値が小さくなるはずなので、結果とは矛盾していることになる。

既往研究によると、イオン強度が高くなるとモンモリロナイトの集合体が乖離 (=delamination) し、単粒子に分離して結果的に移動度が増加することが報告されている [17]。この効果は Thomas がサポナイトを用いて調べている [55]。ここで特筆すべきは、この効果は体積分率に依存していることである。また、delamination の影響により、見かけ状の体積分率の増加から、粒子間相互作用が無視できなくなっている可能性も考えられる。本研究の結果でも、0.5 % および 0.25 % 懸濁液のゼータ電位にはほぼ違いが無く、0.1 % 懸濁液の結果のみ異なっているため、この delamination の影響が反映されたと考えられる。

### 3.4.2 誘電率および導電率

測定から得られた静電容量およびコンダクタンスを変換し、誘電率と導電率をそれぞれ算出した。NaCl 溶液の結果を図 3.4 ~ 3.7 に、 $MgCl_2$  溶液の結果を図 3.8 ~ 3.11 に示した。低周波数域 ( $10^4$  Hz から  $1.5 \times 10^7$  Hz) と高周波数領域 ( $2 \times 10^5$  Hz から  $10^8$  Hz) とで測定セルを変えているため、 $10^5$  Hz から  $10^7$  Hz で測定領域がオーバーラップしている。また、オーバーラップしている周波数域の値には若干の差が見られた。

#### NaCl 溶液の場合

低周波数域において、懸濁液の誘電率の値はおよそ 400 から 1600 であり、塩濃度によらず  $10^5$  Hz 付近から緩和した。一方、高周波数域ではほぼ一定の値を示した。図 3.5 は、NaCl 濃度が 1 mM、0.5 mM と 0.1 mM の場合の誘電率の差を抽出した結果であり、イオン強度によらずほぼ同じ値をとることを確認した。本研究から得られた誘電率は、Arroyo らの 0.1 mM NaCl 溶液を溶媒としたモンモリロナイト懸濁液の誘電率と近い値であった。一方、導電率は  $10^6$  Hz から  $10^8$  Hz にかけて急激に増加した。したがって、誘電率と導電率の緩和挙動から  $10^6$  Hz から  $10^8$  Hz の間に系の分極が現れていることが推察される。懸濁液の導電率の差分にも系統的なイオン強度依存性は確認されなかった (図 3.7)。

#### MgCl<sub>2</sub> 溶液の場合

誘電率の値そのものは NaCl 溶液よりも高い値を示した。しかし、ブランクの誘電率を差し引くことで、図 3.4 の結果と同程度の誘電率が得られたため、懸濁液の誘電率には陽イオン種の影響が反映されやすいことが示唆された。また緩和挙動は、NaCl 溶液の時と同様に、 $10^5$  Hz 付近で確認された。イオン強度によってやや差があるが、誘電率の差分に対してイオン強度の違いによる系統的な違いは見られなかった (図 3.9)。一方、導電率も誘電率と同様の傾向が確認された。つまり、NaCl 溶液の値と比べて、懸濁液のみの値は MgCl<sub>2</sub> 溶液の方が高いが、ブランクの値を考慮することで両者はほぼ同じ値を示した (図 3.10)。また MgCl<sub>2</sub> 溶液の場合でも、懸濁液の導電率の差分はイオン強度によってばらつきが見られたが、高周波数域と低周波数域とで傾向が異なっていたため、導電率の差分がイオン強度に依存しているとは言い難い (図 3.11)。

誘電率と導電率の値からだけでは、陽イオン種によらず、明確な誘電特性のイオン強度依存性を見出すことができなかった。しかし、前述の通り誘電率や導電率は系全体の誘電特性を反映しているため、個々の粒子の特性をみるために、これらの結果に基づき分極率を算出する。

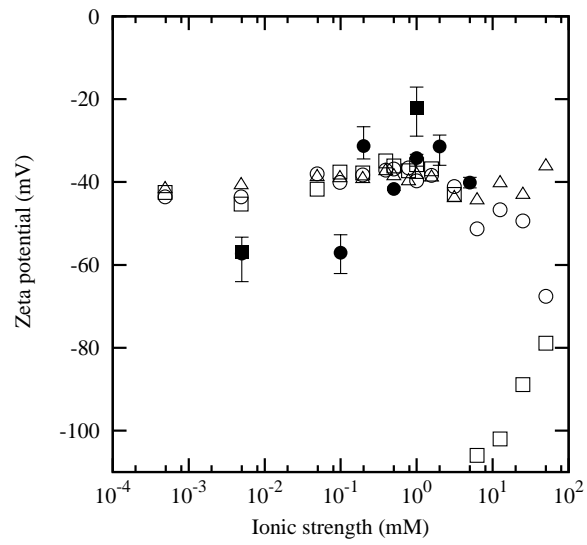


図 3.2 モンモリロナイト懸濁液のゼータ電位 (NaCl 溶液) ( :0.1 %, :0.05 %, :0.025 %.) 白抜きは電気泳動移動度結果、黒塗りは超音波法により得られた値)

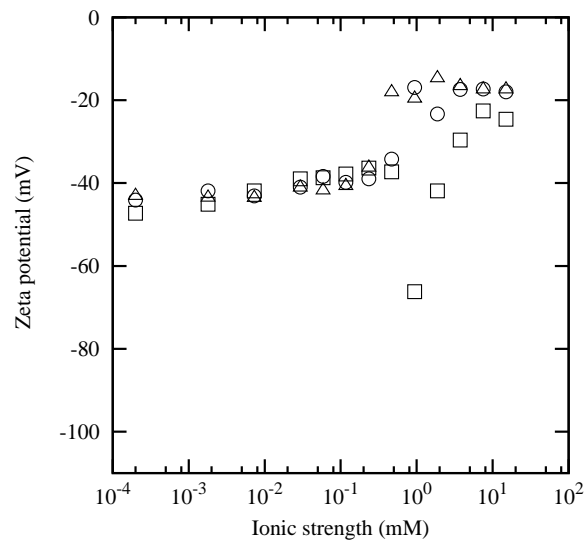


図 3.3 モンモリロナイト懸濁液のゼータ電位 ( $MgCl_2$  溶液) ( :0.1 %, :0.05 %, :0.025 %.)

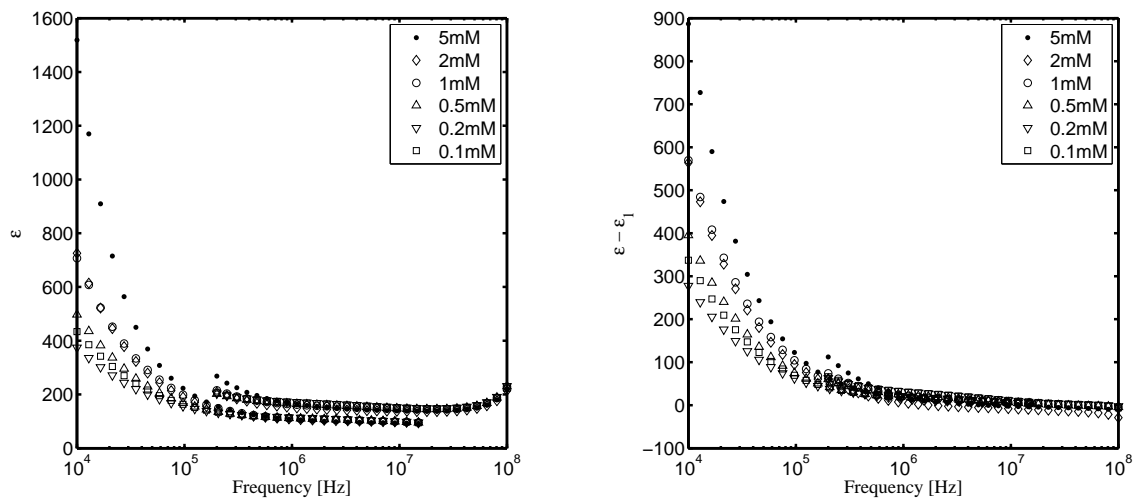


図 3.4 NaCl 溶液のイオン強度を関数とした 0.1 % モンモリロナイト懸濁液の誘電率 (左：懸濁液のみ、右：懸濁液からバルクの誘電率を差し引いた値)

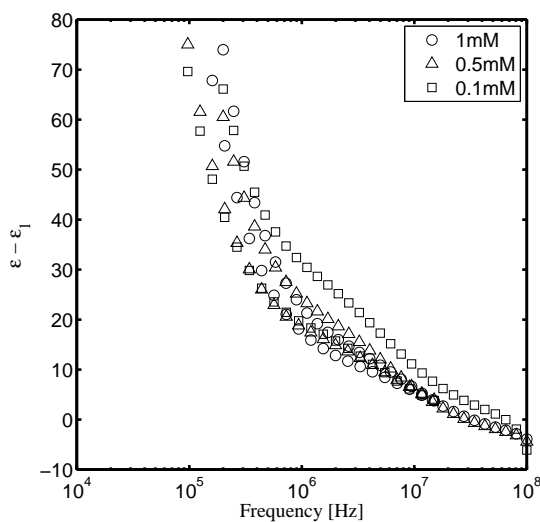


図 3.5 モンモリロナイト懸濁液の誘電率の差分。図 3.4 右を拡大したもの



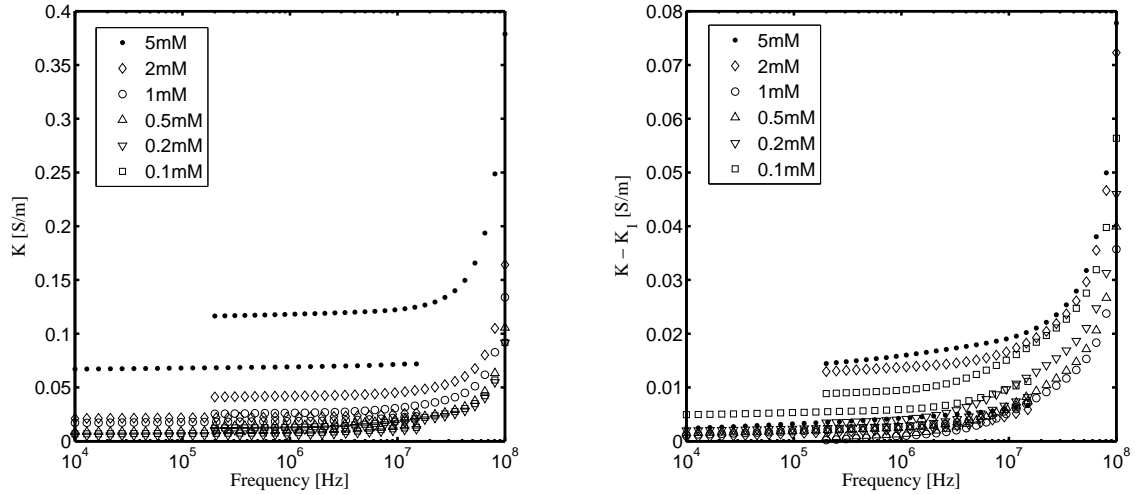


図 3.6 NaCl 溶液のイオン強度を関数とした 0.1 % モンモリロナイト懸濁液の導電率 (左:懸濁液、右:懸濁液からバルクの導電率を差し引いた値)

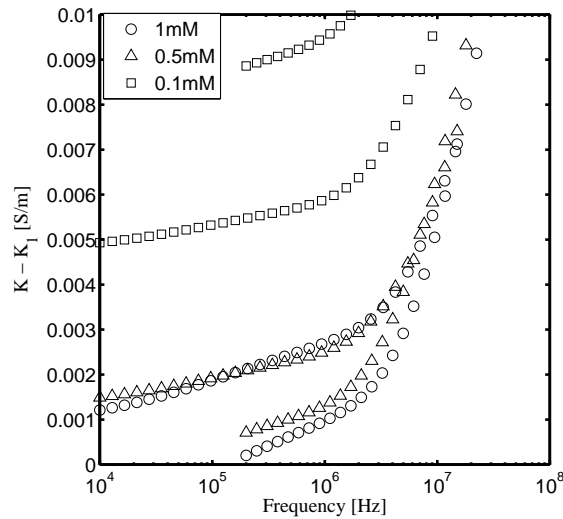


図 3.7 モンモリロナイト懸濁液の導電率の差分。図 3.6 右を拡大したもの

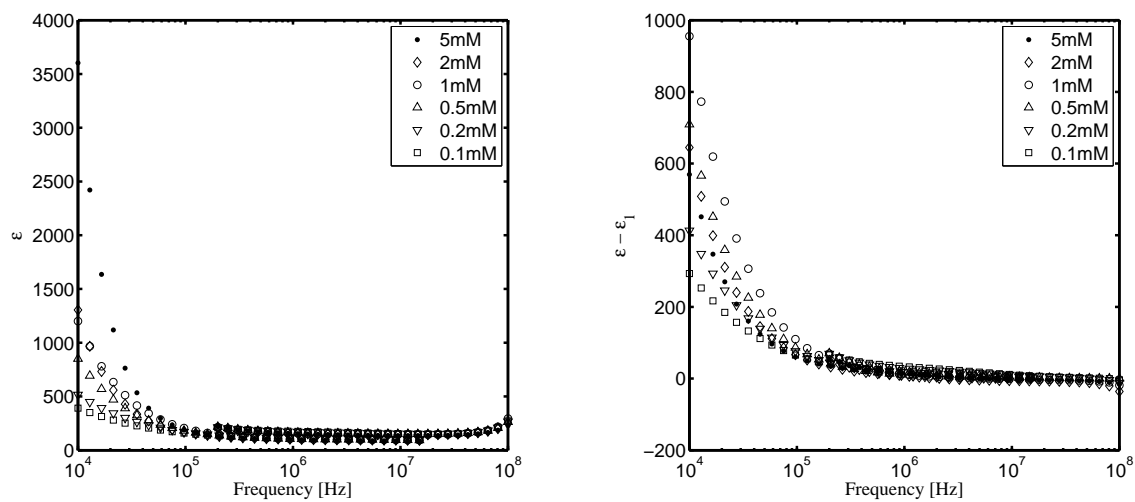


図 3.8  $MgCl_2$  溶液のイオン強度を関数とした 0.1 % モンモリロナイト懸濁液の誘電率 (左：懸濁液のみ、右：懸濁液からバルクの誘電率を差し引いた値)

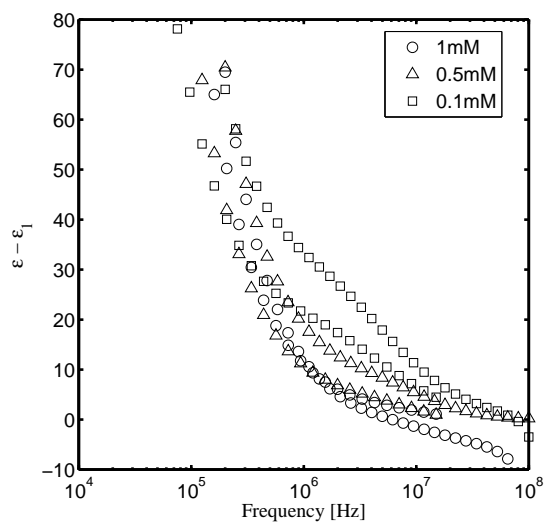


図 3.9 モンモリロナイト懸濁液の誘電率の差分。図 3.8 右を拡大したもの

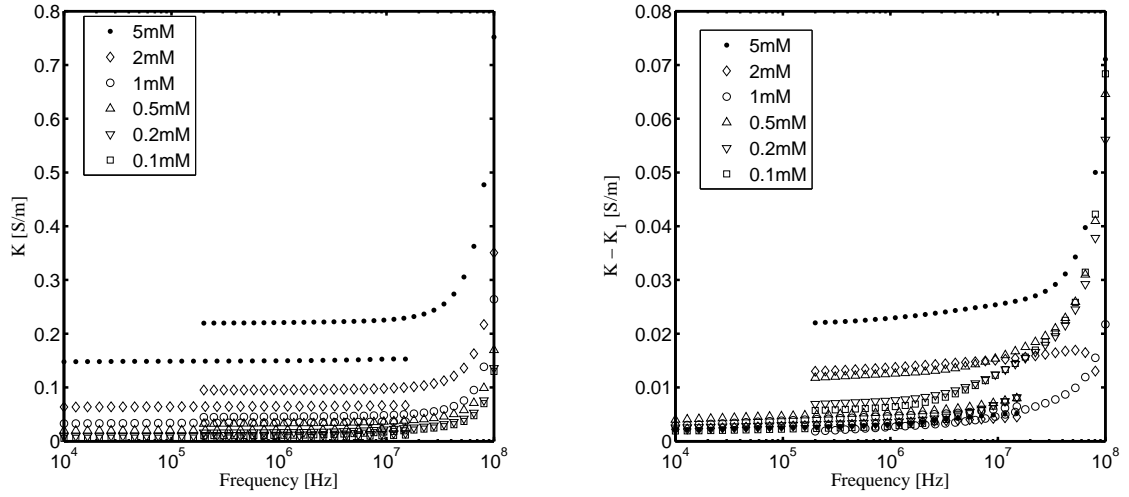


図 3.10  $\text{MgCl}_2$  溶液のイオン強度を関数とした 0.1 % モンモリロナイト懸濁液の導電率 (左:懸濁液、右:懸濁液からパルクの導電率を差し引いた値)

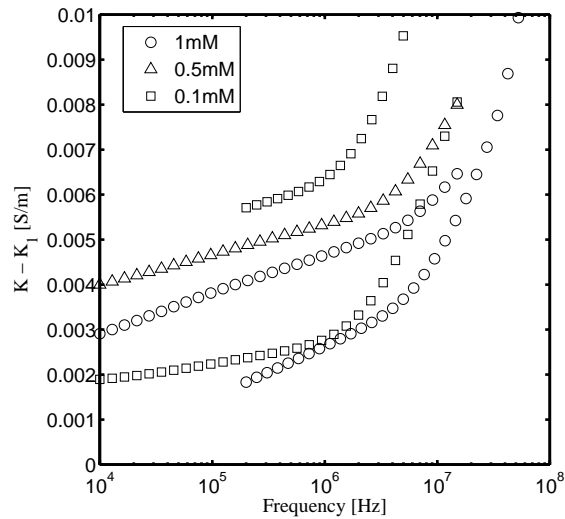


図 3.11 モンモリロナイト懸濁液の導電率の差分。図 3.10 右を拡大したもの

### 3.4.3 分極率

誘電率と導電率から算出した分極率を周波数の関数として図 3.12~3.17 に示した。既往研究で報告されている分極率はおよそ 1 から 10 程度であり、これに比べて本実験から得られた分極値は非常に高いことがわかる。

陽イオン種によらず、イオン強度 1 mM 前後で分極率の絶対値および緩和周波数のイオン強度依存性が異なる。イオン強度が 1 mM 以下の場合、イオン強度が低いほど、分極率の絶対値は高い値を示した (図 3.12、3.13)。また緩和周波数もイオン強度に依存している。緩和周波数は、分極率の虚数部のピーク値の周波数から判断することができる。図 3.13 から  $\text{Im}(\beta)$  のピーク周波数が、イオン強度の増加に伴い、高周波数へシフトしていることを確認した。一方、イオン強度が 2 mM および 5 mM では分極率の絶対値や緩和周波数に対してイオン強度の違いによる系統的な違いは見られず、1 mM の結果と近い値を示した (図 3.14)。pH を無調整のモンモリロナイトの場合、臨界凝集濃度が 1 mM から 5 mM の間にあるため、2 mM 以上の緩和周波数には、凝集の影響が反映されたと考えられる。

分極率の絶対値は  $\text{MgCl}_2$  溶液の方が小さかった。緩和周波数は、低イオン強度ほど、陽イオン種間の違いがあった。しかし、分散条件下で分極率の絶対値や緩和周波数にイオン強度依存性があるという点では、 $\text{NaCl}$  溶液も  $\text{MgCl}_2$  溶液も共通している。したがって、先の誘電率などと異なり、分極率にはイオン強度の違いが現れており、電気二重層内のイオン分極の影響が反映されていることが示唆された。

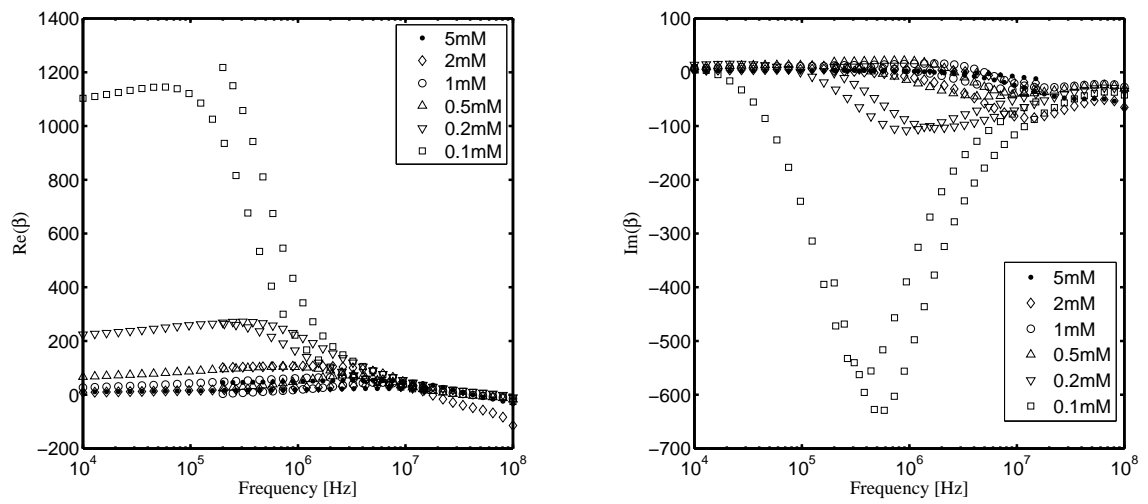


図 3.12 モンモリロナイト粒子の分極率の実験値 (NaCl 溶液)(左：実数部、右：虚数部)

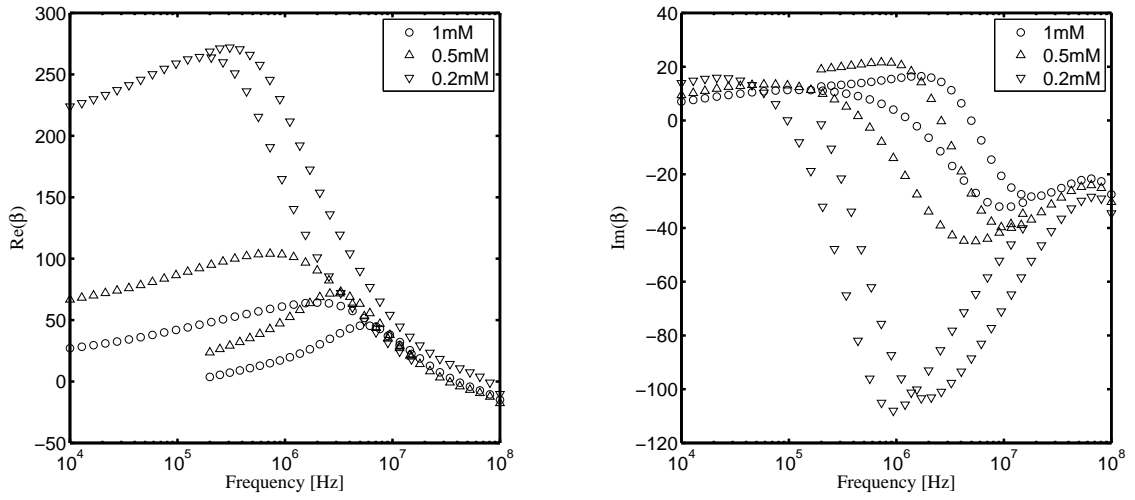


図 3.13 1 mM 以下のイオン強度下のモンモリロナイト粒子の分極率 (NaCl 溶液)

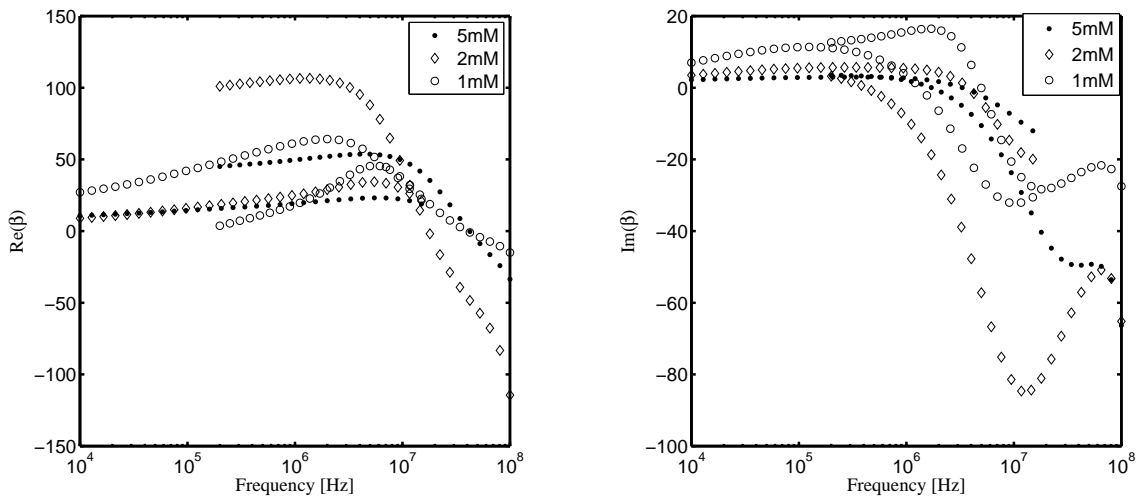


図 3.14 1 mM 以上のイオン強度下でのモンモリロナイト粒子の分極率 (NaCl 溶液)

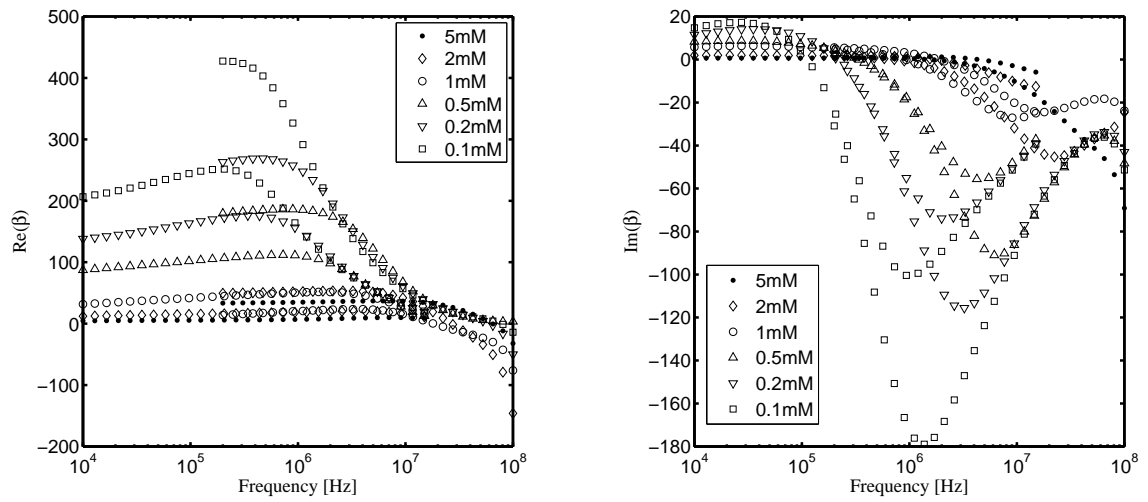


図 3.15 モンモリロナイト粒子の分極率の実験値 ( $\text{MgCl}_2$  溶液)(左：実数部、右：虚数部)

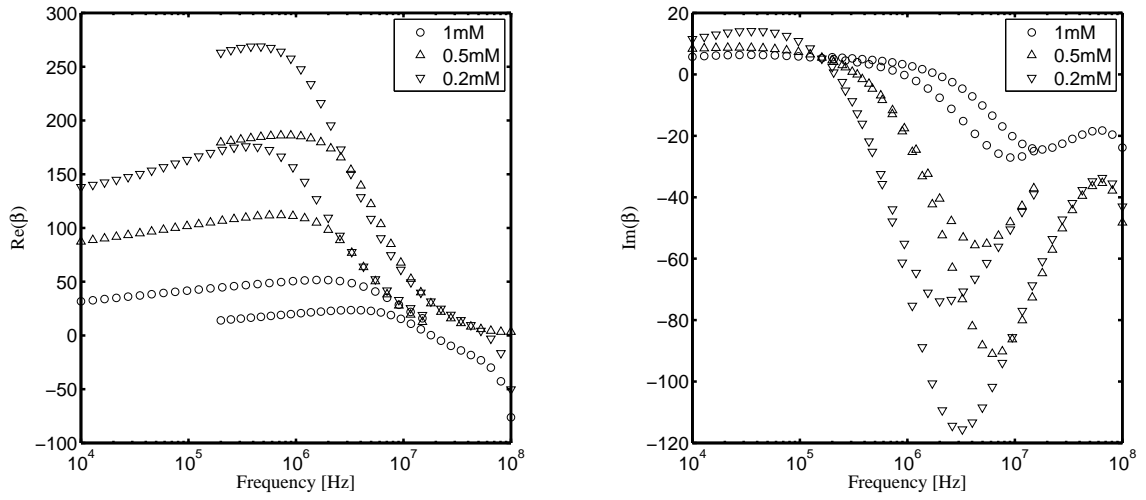


図 3.16 1 mM 以下のイオン強度下でのモンモリロナイト粒子の分極率 ( $\text{MgCl}_2$  溶液)

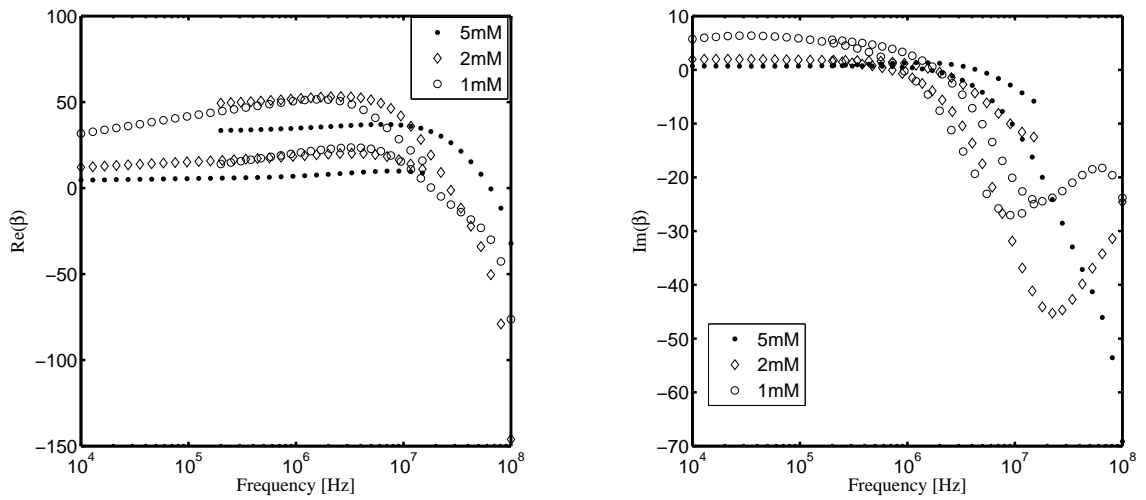


図 3.17 1 mM 以上のイオン強度下でのモンモリロナイト粒子の分極率 ( $\text{MgCl}_2$  溶液)



## 3.5 考察

### 3.5.1 分極率および電気泳動移動度の理論値

式 (3.26) に基づき、イオン強度の条件を変えて電気泳動移動度を計算した (図 3.18)。スターン層導電率を 0 として計算した場合、低イオン強度の方が電気泳動移動度の絶対値が大きいものの、緩和後はイオン強度によらず、ある一定値に収束した。興味深いことに、スターン層導電率を加味すると、低周波数域の電気泳動移動度の挙動が大きく変化する。図 3.18(右) で示した理論値はスターン層導電率を 0.001 S/m として算出した結果である。0.1 mMNaCl 溶液の場合では、緩和前後の電気泳動移動度が逆転している。また、高周波数域で収束する電気泳動移動度にはイオン強度依存性がなく、その値はスターン層導電率を入れていない時の値と等しい。つまり、スターン層導電率をもたらす表面伝導の影響は、低周波数域で顕著となることが推察された。また、スターン層導電率を算出するにあたり、緩和前後の電気泳動移動度の変化と、特に低周波数域での電気泳動移動度が重要であることが示唆された。

次に分極率の理論値を示す。電気泳動移動度と同様に、イオン強度の条件を変えて分極率を算出した。計算に際して、塩溶液は NaCl 溶液を仮定し、 $K^e=0$  かつゼータ電位を  $-51.4 \text{ mV}(e|\zeta|/k_B T=2)$  とした。図 3.19 から、イオン強度の低下に伴い、分極率の絶対値が小さくなり、緩和周波数が高い方へシフトすることを確認した。また、解析から緩和周波数はスターン層導電率やゼータ電位では大きく変化しないことも確認した。分極率の緩和周波数は計算上、 $J_1/J_2$  の緩和周波数と一致していた。つまり、この  $J_1/J_2$  の項を含んでいる  $K_{\parallel}$  と  $K_{\perp}$  の緩和周波数が支配的であることを意味している。これらの導電率はそれぞれ粒子に対して平行方向か垂直方向に移動する時の、拡散層内でのイオンの動きを反映している。しかし、これだけが緩和挙動を決めているとは言い難い。なぜならば、 $K_1$  や  $K_{\parallel}$ 、 $K_{\perp}$  の影響が  $\beta_n$ 、 $\beta_p$  や  $L_i$  に表れるためである。それぞれの導電率の影響は複雑であり、特定の導電率に着目するのは難しい。そこで本研究では、緩和周波数はデバイ長との相互関係に着目する。このことは、電気二重層内のイオンのダイナミクスと絡めて後に考察する。

### 3.5.2 フィットtingによる界面動電特性の算出

前節の理論値の傾向を踏まえて、実験値に対して理論値のフィッティングを行い、ゼータ電位の算出を試みた。粘土粒子の分極率および電気泳動移動度にスターン層導電率の影響が反映されることは、Chassagne や Rowlands も実験的に証明しており [50, 51]、本研究でもスターン層導電率をフィッティングパラメーターとして導入した。フィッティングに際して、Chassagne らの方法に倣って、スターン層導電率を  $K_{\parallel}^e=K_{\perp}^e$  とした [49]。電気泳動移動度の結果に対して、理論をフィッティ

ングさせたものを図 3.20 に示した。Zeta Sizer-Nano で測定した電気泳動移動度は、便宜上  $10^4$  Hz にプロットした。低イオン強度の場合、3.3MHz での電気泳動移動度の大きさは、低周波数領域よりも高い傾向を示した。これはスターン層導電率を考慮した時と同じ傾向である (図 3.18)。同様に、実験結果から算出した分極率に対して理論値をフィッティングさせたものを図 3.21 に示した。分極率の大きさそのものは、スターン層導電率の値によってある程度、調整することが可能であったが、同じ値で電気泳動移動度を合わせることができなかった。また、実験的に得られた分極率のスペクトルは、理論値とは異なり、あるピークをもつような形をとっているため、本実験の溶液条件ではこれ以上のフィッティングが困難であると判断した。そのため、低周波数領域での電気泳動移動度の値にあわせたフィッティングを行い、スターン層導電率およびゼータ電位を決定した。得られた値を表 3.1 にまとめた。電気泳動移動度からスモルコフスキーの式によって算出したゼータ電位  $\zeta_{sm}$  も併記した。両者のゼータ電位を比較すると、誘電スペクトロスコピーから得られたゼータ電位の方が高い値であった。

一般的にスターン層導電率は、値そのものではなく、バルクの導電率をスターン層導電率で除した値を解析パラメーターとして扱われることが多い。Arroyo らは誘電分散に対するスターン層導電率の影響を検討した [57]。彼らは、Mangelsdorf の数値解に基づき、ラテックス懸濁液の誘電率の増加 (緩和強度) の解析を試みた。実験には 0.1 mM および 1 mM KCl 溶液を供しており、バルクの導電率とスターン層導電率の比をそれぞれ 1 および 0.6 とした。これらの値は、解析に用いた Mangelsdorf らのパラメーターを参考にしている [48]。本研究の場合では、0.1 mM および 1 mM NaCl 溶液のバルクの導電率とスターン層導電率の比は 2.7 と 0.65 であったため、既往研究と近い値であると言える。Arroyo の解析では、1mM KCl 溶液の場合では緩和強度の理論値と実験値が定性的に一致していたが、0.1 mM では実験値の方が高い値を示した。Arroyo は  $\kappa a$  が 1 より大きいと両者が定性的に一致しやすいと述べている。つまり、本研究で得られたスターン層導電率は既往研究で報告された値と非常に近いものの、イオン強度が低い程、スターン層導電率だけでは補正できない誘電特性があると考えられる。また、今回のようにスターン層を定数とみなさず、周波数の関数としても考えることも、今後、検討すべき課題である。

実験値と理論値の分極率が合わない要因として、系の分極率に対する  $n$  方向と  $p$  方向の分極率の寄与のバランスが考えられる。図 3.21 に、 $\beta$  の他に  $\beta_n$  と  $\beta_p$  もプロットした。その結果、系の分極率の大きさや緩和周波数に影響を及ぼしているのは  $\beta_p$  であることがわかった。本研究では系の分極率を式 (3.24) から決定しているが、粒子の配向性を調べることで両方向の分極率の正確なバランスを決めることが可能であり、より高い分極率の理論値を得ることが期待される。

Rasmusson らは 2 % あるいは 4 % のベントナイト懸濁液の分極率を調べており、彼らの結果は本研究の分極率よりも小さい値であった。彼らの懸濁液はゲル状態であるのに対して、我々はゾル懸濁

液を扱っている。つまり、体積分率の増加に伴い粒子間相互作用が顕在化し、その結果、分極率に影響を及ぼした可能性がある。分極率に対する体積分率の影響については、次章で検証する。

### 3.5.3 電気二重層内のイオンのダイナミクス

分極率の虚数部のピーク値は、分極の際に生じる摩擦によるエネルギーロスが最も大きいことを意味している。したがって、このピーク値での周波数である緩和周波数は、分極するイオンが最も動きやすい周波数であり、この値からイオンの移動距離を推定することができる。Arroyo らの研究では、モンモリロナイトの緩和周波数が  $D/a_p^2$  に関連付けられていたが、本研究では電気二重層内のイオンの挙動と緩和周波数の関係を見るために、 $a_p$  ではなく  $\kappa^{-1}$  を代入する。表 3.1 に実験結果から得られた緩和周波数  $f_{re}$  と  $D\kappa^2$  の値を載せた。イオン強度が低いほど、両者の値は近かった。つまり、粒子近傍のイオンのダイナミクスは電気二重層内に制限されていることが示唆された。また、イオン強度が十分に低い場合では、先に述べた spill over の影響のため edge に形成されている電気二重層の影響は無視できたと考えられる。一方で、2 mM 以上では緩和周波数に大きな違いは見られず、およそ  $10^7$  Hz 付近に位置していた。これは  $D/a_p^2=4$  MHz に近い値である。先に述べた系の分極率に対しても  $p$  方向の寄与が大きいことが示唆されており、高イオン強度下の緩和周波数にも  $p$  方向の分極が影響していることがあり得る。つまり、イオン強度が高く、粒子近傍の電気二重層が圧縮されてくると電気二重層内のイオンの分極よりも、粒子に対して厚さ方向でのイオンの動きが支配的になる可能性があることが示唆された。

表 3.1 0.1 % モンモリロナイト懸濁液のスターン層導電率とゼータ電位 (NaCl 溶液)

イオン強度 [mM]	$K^e$ [S/m]	$\zeta$ [mV]	$\zeta_{sm}$ [mV]	$f_{re}$ [Hz]	$D\kappa^2$ [Hz]
0.1	0.00055	-82	-37.6	$4 \times 10^5$	$2.8 \times 10^5$
0.5	0.01	-94	-34.9	$3 \times 10^6$	$1.4 \times 10^6$
1	0.023	-91	-39.7	$10^7$	$2.8 \times 10^6$

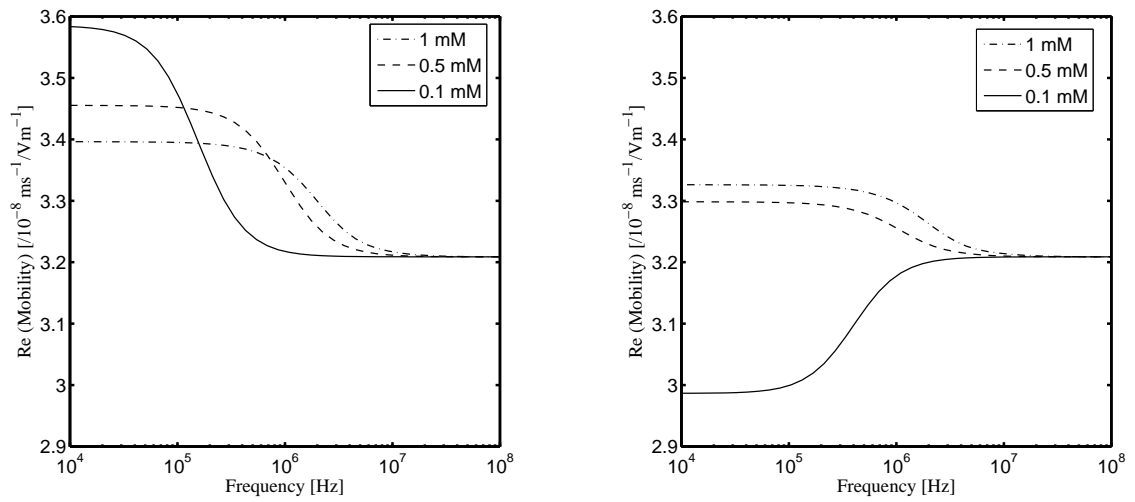


図 3.18 電気泳動移動度の理論値 (左：スターン層なし、右：スターン層導電率  $K^e=0.001 \text{ S/m}$ )

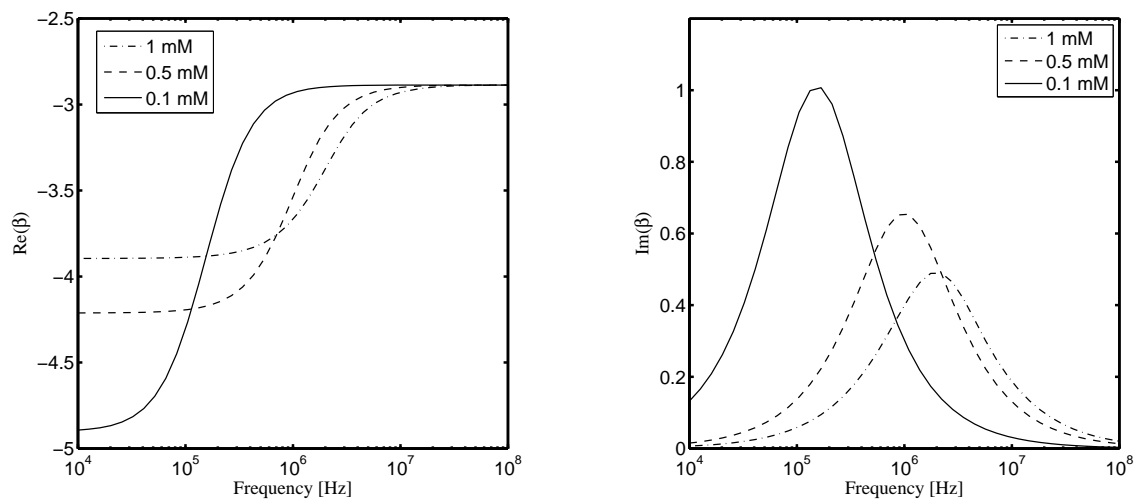


図 3.19 分極率の理論値 (左：実数部、右：虚数部)(1 mM NaCl 溶液,  $e\zeta/k_B T=2$ )

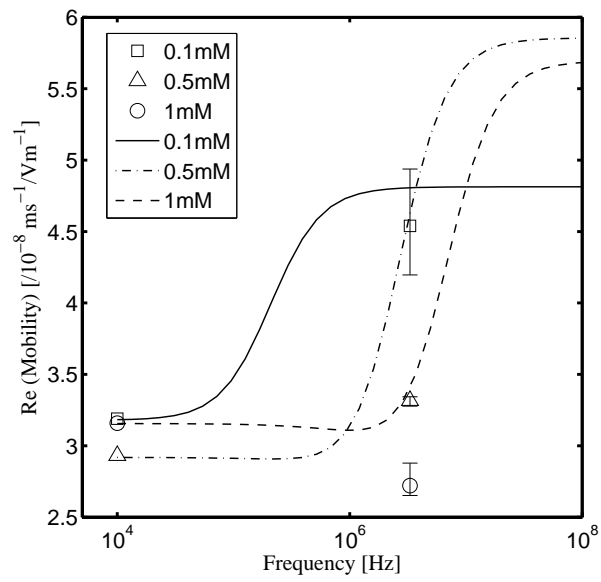


図 3.20 電気泳動移動度に対する理論値のフィッティング (NaCl 溶液)

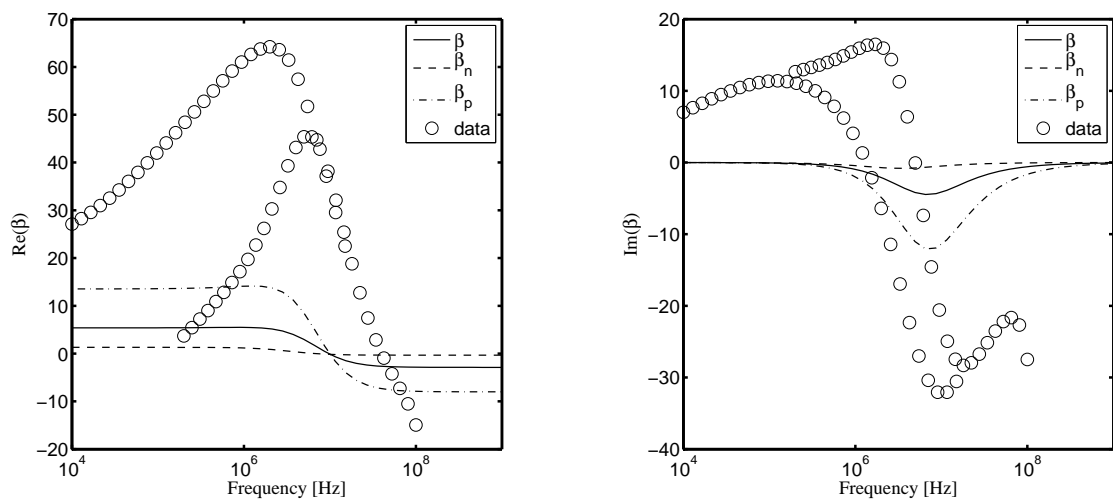


図 3.21 分極率の実験値に対する理論値のフィッティング。data は 1 mM NaCl 溶液を溶媒とした 0.1 % モンモリロナイト懸濁液の結果を表す。



## 3.6 結論

本章では、イオン強度を関数として、モンモリロナイト懸濁液の電気泳動移動度と誘電スペクトロスコピーを行った。また、測定結果に基づき、モンモリロナイトの誘電特性を、Chassagne らの理論により解析した。結論は以下の通りである。

- 分極率の理論値から緩和周波数のイオン強度依存性が示され、分散条件で実験値と定性的に一致した。また、緩和周波数はおよそ  $D\kappa^2$  に等しい。
- モンモリロナイトの分極率の絶対値は既往研究で報告されている値よりも大きく、イオン強度に依存している。
- 電気泳動移動度および分極率のスペクトルとそれらの解析から、モンモリロナイト粒子はスターン層を持ち、表面伝導の影響があることが示唆された。
- 誘電スペクトロスコピーから得られたゼータ電位は、電気泳動移動度からスモルコフスキーの式を用いて算出したゼータ電位よりも高い値を示した。

今回分極率を求めるにあたって、粒子がランダムに配向していることを仮定していた。しかし、モンモリロナイトは、例えば流れ場中や高濃度領域では規則的に配向することが示唆されているため、外部電場下でも規則的に配向している可能性がある。そのため、 $\beta_p$  と  $\beta_n$  のバランスが異なり、結果として  $\beta$  の値が異なると考えられる。交流電場下での粒子配向の問題は、今度の課題であると言える。

## 第 4 章

# 無塩系粘土懸濁液の界面動電特性の評価

### 4.1 目的

前章の結果から緩和周波数はデバイ長と相関があることが分かった。そこで、純水中に粘土粒子を分散させた無塩系粘土懸濁液の誘電スペクトロスコピーを行い、イオン強度が十分に低いときにモンモリロナイト粒子に形成される電気二重層の厚さやゼータ電位等の界面動電特性の推定を行う。

### 4.2 実験手法

#### 4.2.1 試料

実験試料として、カオリナイトとモンモリロナイトを使用した。カオリナイトは 1:1 型の層状アルミニウムケイ酸塩粘土鉱物である。形状はアルミニウム八面体層とケイ酸四面体層が水素結合により重なり合った平板構造をしている。モンモリロナイトに比べて同型置換による負電荷量が少なく、edge の pH 依存荷電がカオリナイトの荷電特性に対して支配的である。本実験で使用したカオリナイトは Industry Keramische Grundstoffen Ltd. から購入した VE-KA である。このカオリナイト試料を純水に分散させた懸濁液を実験に供した。粘土懸濁液は 5 分間超音波処理を施した。カオリナイトの粒径は表 4.1 に示した通りである。また、既往研究に基づき、アスペクト比は 1/10 とした [50]。

モンモリロナイトの精製および調製方法は前章と同様である。今回は無塩系で実験を行うため、塩溶液は加えず、pH 調製はおこなっていない。モンモリロナイト懸濁液の pH およそ 5.5-6.5 であった。

#### 4.2.2 誘電スペクトロスコピー

誘電スペクトロスコピーを行うにあたり、インピーダンスアナライザーおよび測定セルは前章と同一のもの（インピーダンスアナライザー HP 4191A）を使用した。本実験における測定周波数域は  $10^4$  Hz から  $1.5 \times 10^7$  Hz である。

### 4.2.3 ゼータ電位の測定

誘電スペクトロスコピーから得られるゼータ電位と比較するため、電気泳動移動度法および超音波法を用いたゼータ電位の測定を行う。測定に供した機器は、前章と同一のもの (Zeta Sizer Nano、DT-300) である。

## 4.3 結果と考察

### 4.3.1 カオリナイトの界面動電特性

#### 導電率と誘電率

カオリナイト懸濁液の導電率および誘電率を体積分率に対してプロットした (図 4.1)。体積分率が 9.2 % 以上の範囲では導電率は体積分率に依存しているが、それ以下では、多少のばらつきはあるが、導電率はある一定値に収束するものとみられる。式 (3.6) より、体積分率に対して懸濁液の導電率をプロットすると、切片の値はバルクの導電率に相当する。本実験から得られたカオリナイトの結果に対して、体積分率の低い方の 3 点の平均値を切片とした。切片の導電率は 0.024 S/m であり、KCl 溶液であれば 1.4 mM の導電率に相当する。図 4.1(左) には  $K_1=0.024$  S/m を切片として、適当な傾きを与えた導電率の一次式を併記した。カオリナイト懸濁液を調製した際、蒸留水に粘土を分散させており、塩は一切加えていない。したがって、この導電率に由来するバルク中のイオンはカオリナイトに吸着していたイオンであり、これが脱着することでバルクの導電率が蒸留水よりも高くなったと考えられる。一方、誘電率は体積分率に対して概ね直線関係を示した。Raythatha と Sen は、高周波数領域においてカオリナイト懸濁液の誘電分散を調べており、カオリナイト試料の体積分率が 9.6% 以下の場合において、懸濁液の誘電率はほぼバルクの誘電率と等しくなることを報告した [46]。本研究の結果と比較してみると、0.5 MHz における 14 % カオリナイト懸濁液の値 ( $\epsilon-\epsilon_1=29$ ) は Raythathara の結果にある 9.6% 懸濁液の  $\epsilon-\epsilon_1=25$  と非常に近い値である。つまりカオリナイトの誘電率は調製方法等によらず、体積分率によってある程度決まる。また、他の周波数領域においても、誘電率は体積分率に対して相関を示した。これは、本研究での体積分率の範囲において、粒子間の相互作用が誘電率に影響を及ぼしていないことを示唆している。

#### 分極率

カオリナイト 1 粒子あたりの誘電応答を解析するために、得られた誘電率および導電率に基づき分極率を算出した。図 4.2 に体積分率の関数として分極率を示した。9.2 % と 7.4 % の分極率はやや低く、それ以外の体積分率の結果は高い値を示した。これらの差異は、導電率の結果が反映されたも

のと考えられる。グラフから、カオリナイトの緩和周波数はおよそ  $8 \times 10^6$  Hz であることが読み取れる。Ishida らは  $10^3$  Hz から  $10^{10}$  Hz までの広周波数域でカオリナイト懸濁液の誘電スペクトロスコピーを行い、3つの緩和周波数を確認した [58]。その内の1つである 0.3 MHz での緩和は粘土粒子の分極を反映していると報告した。Ishida らの緩和周波数と本研究で得られた緩和周波数は異なっているが、これはバルクのイオン強度の違いで説明できる。前章で明らかにしたように、緩和周波数はイオン強度に依存しており、イオン強度が高いほど緩和周波数は高い方へシフトしている。Ishida らが使用した懸濁液の導電率は、実験から  $10^{-4}$  S/m であると推察されており、これは本研究の導電率よりも低い。つまり、本実験で用いたカオリナイト懸濁液のイオン強度は、Ishida らのに比べて高く、その結果、高い緩和周波数が得られたと考えられる。また、本研究で得られた緩和周波数は、Chassagne らによって報告された、1.5 mM KCl 溶液に分散させたカオリナイト粒子の緩和周波数と非常に近い値であった [50]。

図 4.4 に、分極率の実験値と理論値を併せて示した。前章と同様にゼータ電位とスターン層導電率をフィッティングパラメーターとして解析を行った。ここで、カオリナイトのゼータ電位を Chassagne らの結果に基づき -75 mV としてフィッティングを試みたところ、スターン層導電率として 0.0205 S/m が得られた。また、イオン強度を 1.4 mM として算出した  $D\kappa^2$  と緩和周波数を比べたところ、両者はオーダーレベルでほぼ一致した (表 4.1)。分極率は、体積分率によってやや差異があるものの、系統的な違いは見られなかった。また、図 4.4 より、 $\beta_n$  と  $\beta$  のバランスを変えることで、十分に取得可能な値の範囲内に分極率の実験値が含まれていることを確認した。

誘電スペクトロスコピーから得られた分極率に興味深い傾向を見出した。それは、本研究で得られた  $\text{Im}(\beta)$  が 0.1 MHz のところで全曲線が交差しており (図 4.3)、この交差点は誘電率の素データでも見受けられたことである。高周波数領域にてカオリナイト懸濁液 (pH=7-8, イオン強度はおよそ 1mM ~ 10mM) の誘電応答を研究していた Rowlands らの結果からも、イオン強度の異なる誘電スペクトルがある周波数で交差していることが見出された [59]。Chassagne の解析解に従うと、スターン層導電率なしでは、分極率の理論値は交差することは無い。また、交差点の周波数はスターン層導電率に依存していた。そのため、Rowlands と O'Brien らの結果と比べて、交差点の周波数が異なっていたことは、スターン層導電率の違いが要因であると推察できる。この結果に対して、これ以上の考察はできないが、スターン層導電率と緩和周波数の関係、あるいはスターン層導電率を周波数の関数として考える場合に、着目するに値する結果である。

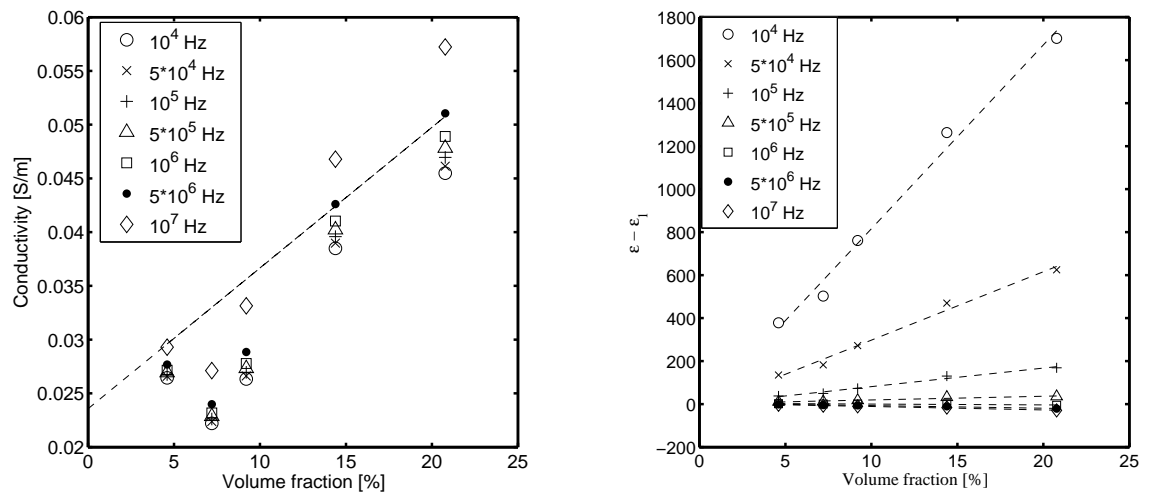


図 4.1 カオリナイト懸濁液の導電率 (左) および誘電率の差 (右) 誘電率のグラフには直線関係であることを表すために直線を併記

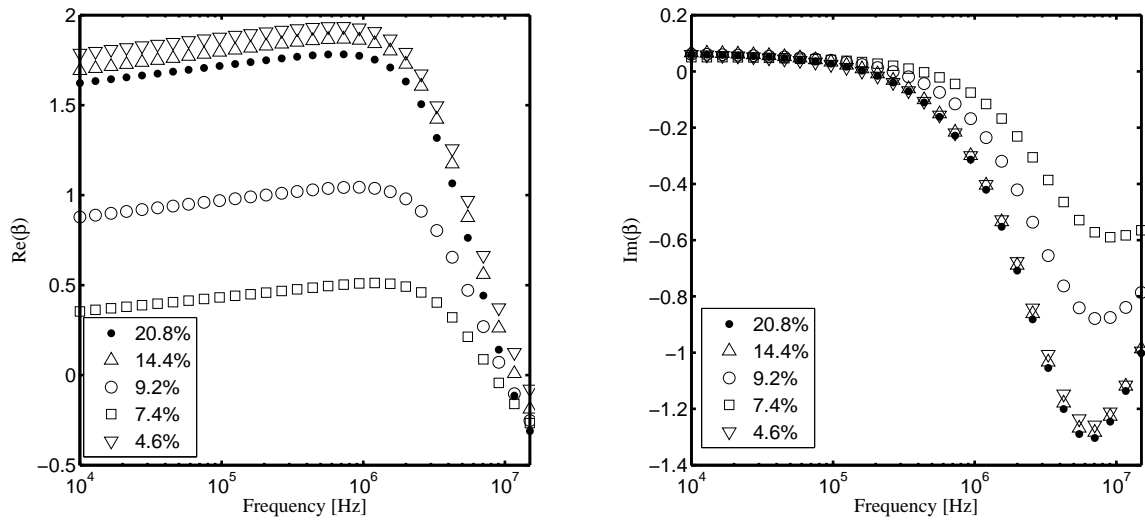


図 4.2 カオリナイト粒子の分極率

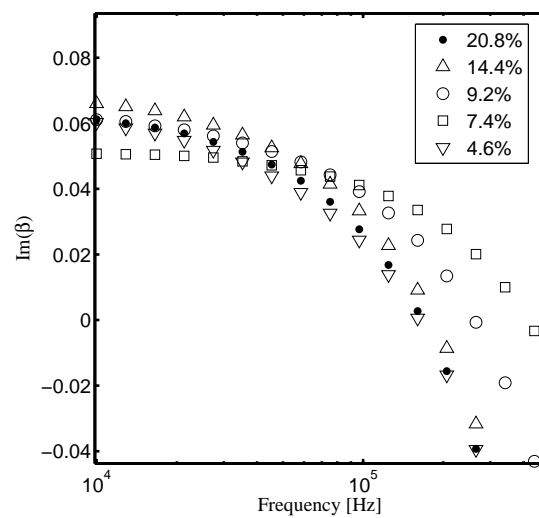


図 4.3 図 4.2 の分極率の虚数部の交差

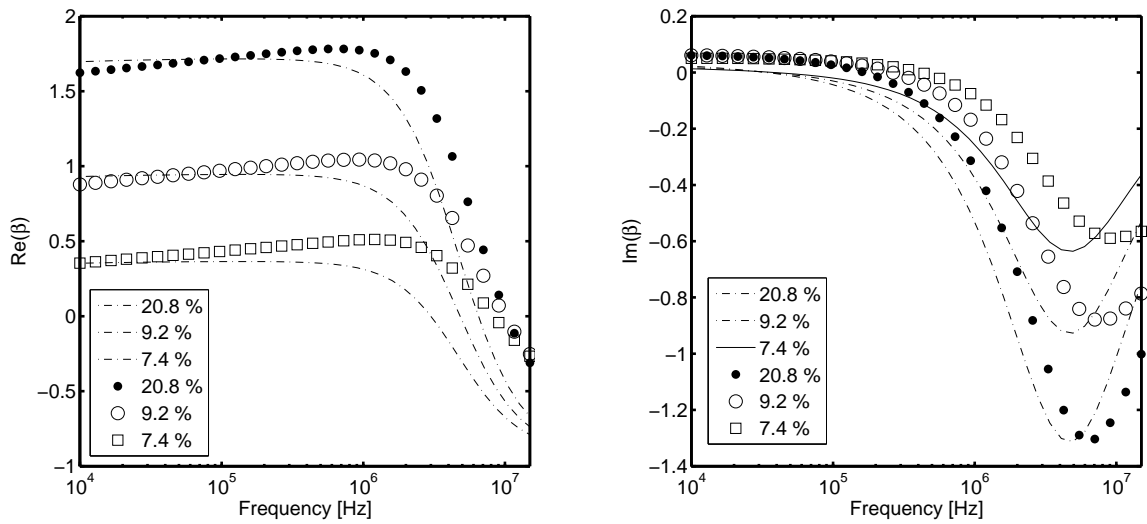


図 4.4 カオリナイトの分極率に対するフィッティング。直線、点線はゼータ電位を-75 mV、スターン層導電率を 0.0205 S/m として算出したもの

### 4.3.2 モンモリロナイトの界面動電特性

#### 導電率と誘電率

モンモリロナイト懸濁液の導電率と誘電率を図 4.5 に示した。導電率は、体積分率に対して比例関係を示した。Raythatha らの研究結果で見られるように、モンモリロナイトの体積分率が高く (3 %程度) ペースト状になっていると、モンモリロナイトの存在がイオンの泳動を阻害するため、結果として導電率は体積分率に対して直線関係にならない。つまり、本実験で用いたモンモリロナイト懸濁液の場合バルク中のイオンの挙動はモンモリロナイト粒子によって阻害されていないとみなせる。導電率と体積分率の関係に対して直線を外挿して得られる切片の値、つまり  $K_1$  の値はおよそ  $2 \times 10^{-4} \text{ S/m}$  を示した。これは、0.015 mM NaCl 溶液に相当する。このイオン強度は非常に低く、バルク中のイオンが  $\text{Na}^+$  と  $\text{Cl}^-$  だけだとしても、モンモリロナイトが十分に透析され、塩が取り除かれている状態であり、溶存塩はあまりないと言える。一方、誘電率と体積分率は直線関係にはならなかった。2 次曲線による近似が有効であるとの考えから、例えば周波数  $5 \times 10^5 \text{ Hz}$  において、 $\epsilon - \epsilon_1 = -2 + 433\phi - 192\phi^2$  という 2 次式を導出した。この式は、Raythatha らの結果にも適用が可能であった [46]。

Arroyo らは、分散条件 (高 pH) と edge-face 相互作用が支配的となる低 pH での誘電率の体積分率依存性を比較し、後者の相互作用が顕著な時は誘電率と体積分率は直線関係にならないことを明らかにした [47]。この結果を踏まえると、本研究で用いたモンモリロナイト懸濁液の場合、0.1 % から粒子間相互作用の影響が誘電特性に影響を及ぼしていることが示唆された。この体積分率はまだゲル化する以前の希薄領域であるが、希薄な懸濁液であっても長距離相互作用が働くことが Adachi らによって指摘されている [41]。本実験結果では体積分率の増加に伴い誘電率は若干減少する傾向が見られた。このことから、粒子近傍の電気二重層内のイオン同士に引力が働き、イオンの分極を妨げたために誘電率が減少したと推察される。

#### 分極率

カオリナイトと同様に、モンモリロナイトの誘電特性について、詳細な解析を行うため、分極率を算出した (図 4.6)。低周波数領域では、 $\text{Re}(\beta)$  は非常に高い値を示し、前章にて示した低イオン強度の分極率と近く、イオン強度の低下に伴い分極率の絶対値が増加するという結果と一致した。モンモリロナイトの分極率は、体積分率によって違いが見られたものの、分極率に対して系統的な体積分率依存性は確認できなかった。前章では、体積分率の増加に伴う粒子間相互作用の顕在化が、分極率に影響を及ぼしたために、分極率の値が既往研究よりもはるかに大きくなったと考察をしたが、このような効果は分極率には反映されないと見える。そもそも、モンモリロナイトの場合、低体積分率であ



るにも関わらず、分極率の実験値を決める誘電率や導電率が高い。従来の研究から報告されているゲル状態の懸濁液の誘電率や導電率と比べると、本研究結果はそれらと近い値を示すことがわかる (図 4.5)。つまり、1 粒子あたりの誘電率や導電率の増加が、非常に高いことを意味している。このことから、ゾル状態では単位粒子が分散し、粒子近傍のイオンの移動性や分極が顕著であるため、分極率が非常に大きい値をとっていたと考えられる。

体積分率 0.1 % モンモリロナイト懸濁液の値に対して、理論値のフィッティングから界面動電特性を推定した (図 4.7)。ゼータ電位とスターン層導電率をパラメーターとすることで、両者に良好な一致が見られた。グラフに示した理論値はゼータ電位は-70 mV、スターン層導電率は 0.044 S/m とした時の値である。注意すべきは、ゼータ電位はおよそ-60mV から-80mV まで変化させても、さほど理論値に影響は出なかったことである。これらのゼータ電位と、電気泳動移動度の結果からスモルコフスキーの式により換算したゼータ電位および超音波法によって測定して得られたゼータ電位を比較する (図 4.8)。電気泳動移動度の場合、モンモリロナイトのゼータ電位はおよそ-40 から-50 mV であった。一方、超音波法の場合、体積分率が 0.2 % までは同程度の値を示したが、体積分率が減少するとゼータ電位の絶対値は大きくなった。それでも-60 mV であり、誘電スペクトロスコピーから得られたゼータ電位よりやや低いことがわかる。

緩和周波数はおおよそ  $8 \times 10^4 \text{ Hz}$  であり、 $f_{re} = D\kappa^2$  とすると、デバイ長は 63 nm である。このデバイ長は、バルクが 0.032 mMNaCl 溶液の時に形成される電気二重層の厚さに相当する。また、これは導電率の値に換算すると、 $4.9 \times 10^{-4} \text{ S/m}$  であり、図 4.5 求めた  $K_1$  の値とほぼ一致した。

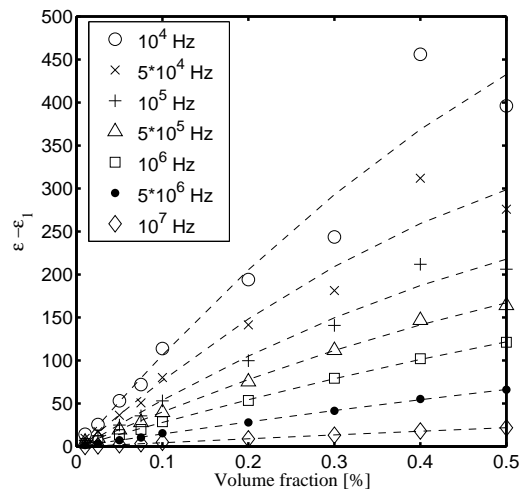
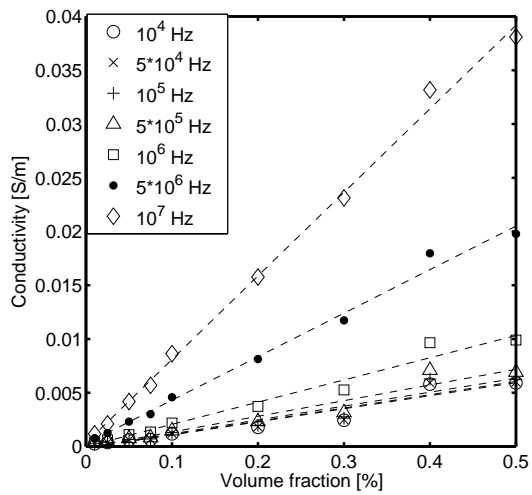


図 4.5 モンモリロナイト懸濁液の導電率 (左) および誘電率の差 (右)

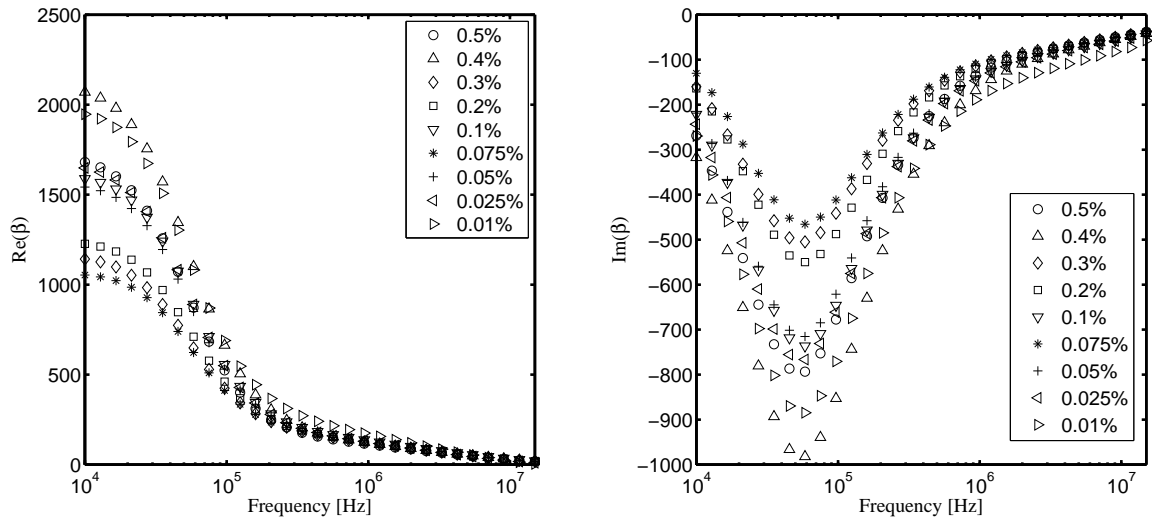


図 4.6 モンモロナイト粒子の分極率

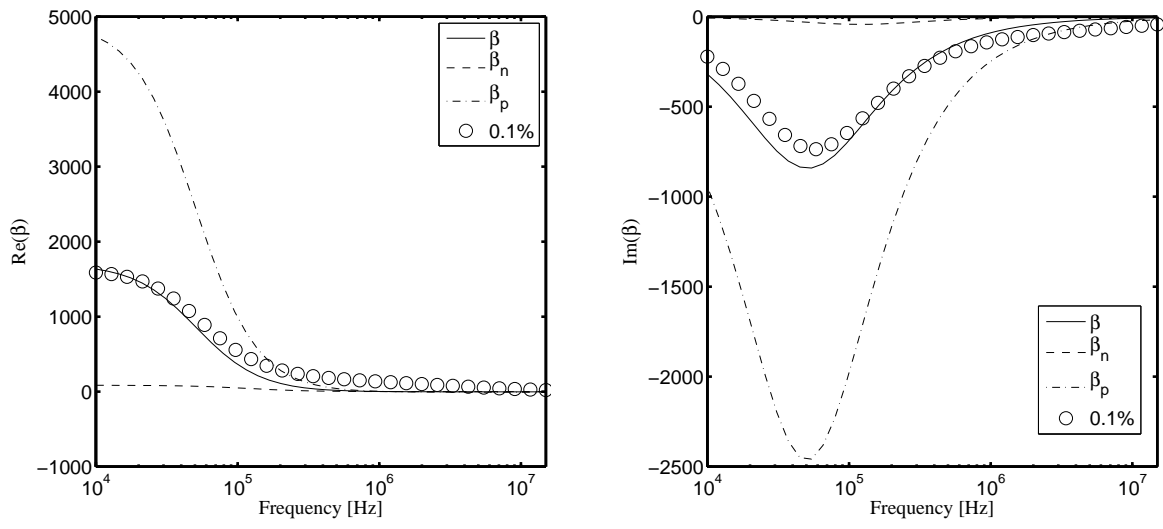


図 4.7 モンモロロナイト粒子の分極率に対するフィッティング

表 4.1 カオリナイトとモンモリロナイトの緩和周波数

	$a$	$a_p$	$a_n$	$D/a^2$	$D/a_p^2$	$D/a_n^2$	$D\kappa^2$
カオリナイト	3.2 $\mu\text{m}$	700 nm	7000 nm	31.3 Hz	654 Hz	6.54 Hz	4.76 MHz
モンモリロナイト	164 nm	8.87 nm	887 nm	7.36 kHz	3.41 MHz	341 Hz	42.6 kHz

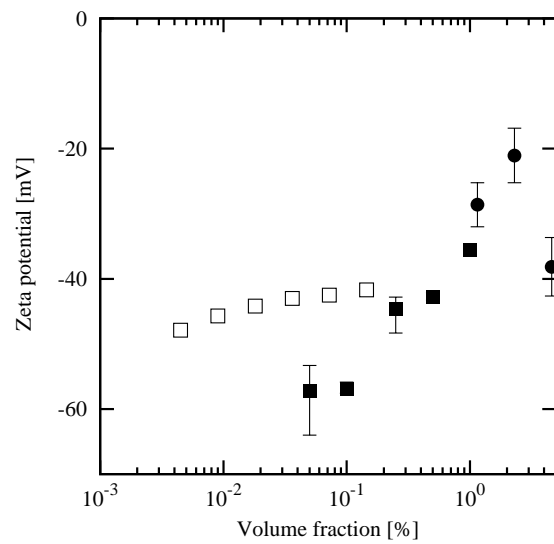


図 4.8 ゼータ電位 (モンモリロナイト: ZetaNano(電気泳動移動度の測定結果に基づき、スモルコフスキーの式により算出), 超音波法. カオリナイト: 超音波法)

## 4.4 結論

本研究では、2種類の粘土懸濁液を用いて誘電スペクトロスコピーを行った。どちらの粘土にも塩は加えず、蒸留水に分散させた試料である。

両者の粘土に共通して、緩和周波数はバルクの導電率に相当するイオン強度によって決定される  $D\kappa^2$  とほぼ一致した。特に、モンモリロナイトの場合、十分に透析を行ったにも関わらず、バルクのイオン強度は  $10^{-5}$  M オーダーに収束することが明らかとなった。つまり、デバイ長  $\kappa^{-1}$  はバルクの塩濃度に従い、粒子近傍のイオンのダイナミクスはデバイ長に相当する数十 nm 内に制限される。また、誘電スペクトロスコピーから得られたゼータ電位は、電気泳動移動度や超音波法から得られたゼータ電位よりも絶対値が大きく、スターン層の表面伝導の影響が反映されている。

誘電率と体積分率の関係について、カオリナイトの場合は直線関係を示しており、粒子間相互作用を無視できるという仮定に合致している。一方、モンモリロナイトの場合では、誘電率と体積分率の関係が比例関係を示さず、0.1 % 以上の体積分率においてモンモリロナイト粒子間の相互作用が顕著に現れることが示唆された。

## 第 5 章

# 静電的分散状態のモンモリロナイト懸濁液の流動特性

### 5.1 背景・目的

既に述べた通り、pH やイオン強度、イオン種等の化学要因が粘土懸濁液の流動特性に影響を及ぼす。特にモンモリロナイトの場合では、静電的分散状態であっても、体積分率がわずか 1% 程度でゲル化するという、非常に興味深いレオロジー特性をもつ。Abend と Lagaly は様々な化学要因をパラメータとしてレオロジー測定を行い、引力ゲル (attractive gel) と斥力ゲル (repulsive gel) の 2 種類のゲルが存在し、それぞれのゲルは発生するメカニズムが異なっていること、ゲルと凝集沈澱の境界は陽イオン種に依存することを報告した [23]。ゾルーゲル転移を誘発する要因について、Michot らは等方性/ネマティック転移 (I/N 転移) の観点から、異方性 (Anisotropy) の影響について調べた [28, 60]。このとき、異方性をアスペクト比で整理しており、アスペクト比が高いほど異方性が高く、ゲルになりにくいことを明らかにした。両者の関係は I/N 転移とは矛盾していたが、Michot らは体積分率を数密度に換算することでこの問題を解消した。

引力ゲルは凝集体の形成によって誘発されており、edge の正電荷と face の負電荷が引き合うことで形成されるカードハウス構造を基本骨格としたゲルであると言われている。Laxton らは粘土粒子のゼータ電位と降伏値の測定値を関係づけて考察し、この降伏値が先の静電的な引力の発達によってもたらされていると報告した [61]。一方、斥力ゲル化を生み出している要因は電気二重層の発達である。電気二重層の発達に伴う粒子間斥力は規則的な結晶状の構造形成をもたらし、結果的に懸濁液はゲル化する。Adachi は、モンモリロナイト粒子が平行に配列しているというシンプルなモデルを仮定し、粒子間斥力を体積分率とイオン強度の関数として表し、降伏値と等しいとする理論を導いた [40]。Sakairi らはベーン試験によってモンモリロナイト懸濁液の降伏値を測定し、理論値と比較した。理論で仮定したモデルに合わせるため、edge と face の相互作用が無視できる高 pH 条件で測定を行った。結果として、モンモリロナイト懸濁液の降伏値のイオン強度依存性は Adachi の理論と定性的に一致した [41]。Adachi のモデルに従うと、体積分率 0.1% の懸濁液の場合、モンモリロナイトの粒子間距離はおよそ 1000 nm であり、電気二重層の厚さよりもはるかに大きいことになる。そのため、Sakairi らは静電的な斥力は長距離においても影響があり、降伏値の出現やゲル化を制御



している、と結論付けた。しかし、この相互作用をもたらす作用機構については明らかになっていない。

電気二重層の発達により、流動抵抗の増加がエネルギー消失を引き起こし、結果的に粘度が増加することを電気粘性効果という。電気粘性効果は非ニュートン流れの問題として非常に興味深い。外部の流れによって電気二重層が変形する場合の粘性増加は、1粒子あたりの粘度の寄与を表す固有粘度に反映される。これは第一電気粘性効果とよばれ、過去に多くの研究がなされており、特に Booth の研究が有名である [62]。一方、電気二重層の重なり合いを避けるように、流れ場中の粒子軌道が歪められることで引き起こされる粘性増加を第二電気粘性効果という。この現象を理論的にまとめたのは Russel である [63]。Krieger らは、第二電気粘性効果はせん断応力が数オーダーにわたって変化する場合に重要なレオロジー特性であると指摘した。また、彼らはこの効果をシアシニングと関係づけて検証した。Buscall は、Dougherty-Krieger 式 (以下 D-K 式) に基づき、濃厚なラテックス懸濁液の電気粘性効果を研究した [64]。さらに、Takamura らは、この D-K 式に粒子間相互作用パラメーターを導入することで、第二粘性効果を解析し、高せん断場ではこの効果は無視できるということを示した [65]。これらの研究から、剛体球粒子については理論が確立され、これを裏付ける実験も数多く報告されていることがわかる。

モンモリロナイト懸濁液の流動特性に関する研究は測定に留まるものが多く、また電気粘性効果について触れられていないものも多い。Egashira はモンモリロナイトの系統的な粘度測定から、固有粘度が 190 程度であり、同粒径をもつ球状粒子の固有粘度の理論値よりも値が大きいことを明らかにした [66]。しかし、固有粘度に対する形状の効果には言及しているが、電気粘性効果と結びつけてはいない。Adachi らは高 pH 条件の希薄モンモリロナイト懸濁液の粘度測定を行い、電気粘性効果によりイオン強度の低下に伴う粘度増加を見出した [30]。この粘度増加は、 $10^{-2}$  M NaCl 溶液よりも低いイオン強度にて検出された。また、彼らは固有粘度の増加とデバイ長との相関から、この現象を考察している。したがって、既往研究の多くは第一電気粘性効果までの理解に留まっているため、第二電気粘性効果の寄与を明らかにすることで、静電的分散状態でのモンモリロナイト懸濁液の流動特性に対する包括的な理解が期待される。また、第二電気粘性効果がせん断応力依存性を示すことにも着目する必要がある。そこで本研究では、ゼロシアリミットの条件での粘度測定から、モンモリロナイト懸濁液の電気粘性効果のせん断応力依存性を明らかにする。

## 5.2 理論

### 5.2.1 懸濁液の粘度

ある流体を挟み込んだ、平行に向き合った2枚の平板を想定する。底面を固定し、上面に平行な応力=せん断応力  $\tau$  を加えると、上面はある速度  $v$  で移動する。下面は固定しているために、平板間の流体には速度勾配が生じる(図 5.1)。一般的に、速度勾配は微分形  $dv/dy$  で表され、ひずみの変化量を時間で除したずり速度(せん断速度)と一致する。せん断応力と速度勾配の関係は次式で与えられる。

$$\tau = -\eta \frac{dv}{dy} \quad (5.1)$$

比例定数にあたる  $\eta$  が粘度であり、式(5.1)に従う流体はニュートン流体と呼ばれる。一方、ニュートン流体以外の流体は総じて非ニュートン流体と呼ばれている。非ニュートン流体の中には粘度がひずみ速度に依存するものや、あるせん断応力以上でニュートン流体のように挙動するものがある。図 5.1 に、純溶媒(水)とコロイド懸濁液に対してせん断応力をかけたときの速度勾配を示す。コロイド粒子(固体部分)は変形せず、速度勾配が生じないため、みかけ上の速度勾配(図の点線部分)は、純溶媒と比べて小さくなる。そのため、純溶媒と同じだけの速度勾配を与えるには、コロイド懸濁液の方が大きいせん断応力  $\tau_{sus}$  を要する。したがって、コロイド懸濁液の粘度は純溶媒の粘度よりも大きくなる。

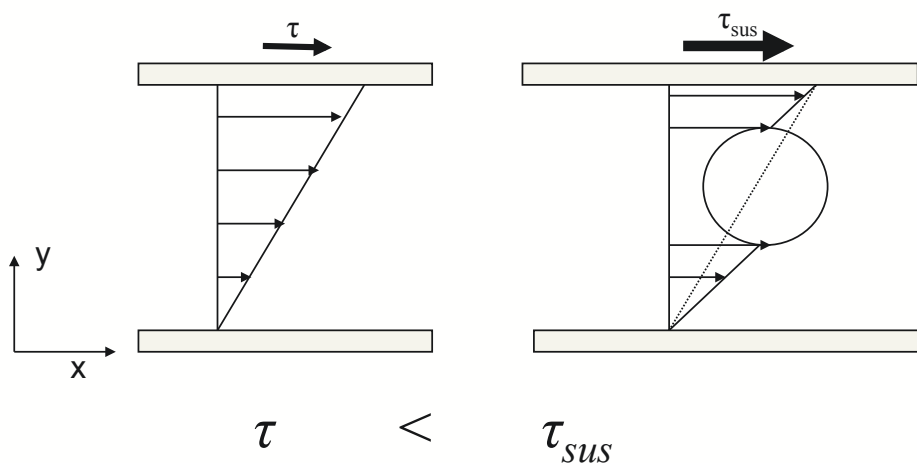


図 5.1 純溶媒(左)とコロイド懸濁液(右)の速度勾配

懸濁液の粘度  $\eta_s$  は固体体積分率の関数として、以下のようなべき級数で表すことが出来る。

$$\eta_r = \frac{\eta_s}{\eta_0} = 1 + k_1\phi + k_2\phi^2 + \dots \quad (5.2)$$

ここで  $\eta_0$ 、 $\eta_r$ 、 $\phi$ 、 $k_1$  はそれぞれ溶媒の粘度、相対粘度、固体体積分率、固有粘度を表す。固有粘度は、粒子同士が影響を及ぼし合わない条件下において、粒子と溶媒との相互作用のみが存在するときの流動抵抗を示す。Einstein は水力学的な解析に基づき、分散粒子が剛体球粒子であれば、この値が 2.5 であると導いた [67]。板状や棒状粒子では、粒子近傍での流れ場の変化が大きいため、剛体球粒子よりも固有粘度は大きくなる。非球形粒子の固有粘度の理論式は Simha によって導かれている [68]。一方、 $k_2$  は近接 2 粒子間の相互作用を表す係数であり、表面荷電を持つ場合には粒子の周りの電気二重層の寄与が反映される [31]。濃厚領域においては式 (5.2) をより高次の項まで拡張する必要がある。高濃度の懸濁液に対する粘度式が多く提案される中で、森と乙竹 [69] は実効的な自由体積に着目した粘度式の導出を行った。彼らの粘度式は式 (5.2) を拡張したものとは異なるにも関わらず、 $k_1$  および  $k_2$  は Einstein らと近い値を示した。また、松尾と大垣は沈降体積をフロックの有効体積とみなすことで、森・乙竹の粘度式が凝集懸濁液にも応用できることを示している [70]。

## 5.2.2 電気粘性効果

先にも述べたように、電気粘性効果とは電気二重層の発達で懸濁液の粘性に及ぼす効果のことを指す。希薄な系では、主に第一粘性効果が支配的となり、2.5 よりも高い固有粘度を示す。流れ場中の粒子同士が反発し合う効果による粘性の増加を第二粘性効果と呼び、 $k_2$  の値に反映される。流れ場中の電気二重層の変形や粒子間相互作用によって電気粘性効果が生じることから、ペクレ数  $Pe$  も懸濁液の粘性に影響を及ぼすと考えられる。ペクレ数とは、拡散による時間スケールを対流効果の時間スケールで除した、無次元数である。

$$Pe = \frac{6\pi a^3 \tau}{k_B T} \quad (5.3)$$

$a$ 、 $k_B$ 、 $T$  はそれぞれ粒子の流体力学的半径、ボルツマン定数そして絶対温度を表す。

Russel は単分散粒子で構成された希薄な懸濁液のレオロジー特性が、粘性力と静電力、そしてファンデルワールス引力の相互作用によって決まることを明らかにした。これらのバランスは、特徴的な長さによって定性的に表現することができる。この長さを有効衝突半径 (以下、有効半径) とよぶ。Russel は第二電気粘性効果を理論的に解き明かすのに、電気二重層の発達に伴って有効半径が増加すると仮定し、次式のような相対粘度の式を導いた。

$$\eta_r = 1 + \frac{5\alpha}{2}\phi + \frac{5}{2}\alpha\phi^2 + \frac{3}{40}\left(\frac{a_e}{a}\right)^5\phi^2 \quad (5.4)$$

ここで  $a_e$ 、 $\alpha$  は、それぞれ有効半径と固有粘度に関係する比例定数を表す。式 (5.4) の  $\alpha$  は第一電気粘性効果と関係しており、球粒子に対しては Booth の理論によって理論的に算出することができる。しかし、モンモリロナイトの固有粘度は形状に影響を受けているため、理論的に求められる球状粒子の値とは異なる。

式 (5.4) は低い Pe 数領域でしか適用できないため、既往研究では以下の D-K 式から相対粘度と有効半径の関係を考察しているものが多い。

$$\eta_r = \left(1 - \frac{\phi_e}{\phi_m}\right)^{-2.5\phi_m} \quad (5.5)$$

また、

$$\phi_e = \phi \left(\frac{a_e}{a}\right)^3 \quad (5.6)$$

である。 $\phi_m$  は、最密体積分率を表す。van de Ven らや Buscall らも、電気粘性効果を議論する上で D-K 式を用いており、本研究でも同様に、D-K 式から有効半径の実験値を決めた。van de Ven らはせん断応力に関わらず  $\phi_m=0.74$  であると述べており、本研究でもこの値を採用した。

### 5.2.3 有効半径

有効半径は、流れ場中の粒子が接近する際、その粒子の軌道が歪んでしまう時の粒子間距離とみなされる (図 5.2)。これは、静電的斥力エネルギーと衝突を誘発する要因とのバランスによって決まる。ペクレ数が非常に小さいときには拡散の効果が支配的なので、有効半径の理論値は静電的相互作用ポテンシャルと拡散エネルギー  $k_B T$  のバランスによって決まる。

$$\frac{U_e(r)}{k_B T} = \left[ \frac{4\pi\epsilon_0\epsilon_r a^2 \zeta^2 \kappa}{k_B T} \exp(2\kappa a) \right] \frac{\exp(-\kappa r)}{\kappa r} = \gamma \frac{\exp(-\kappa r)}{\kappa r} \quad (5.7)$$

ここで、 $r$  と  $\zeta$  はそれぞれ、粒子の中心からの距離と、ゼータ電位を表している。両者の関係が等しくなる場合を満たす  $r$  が  $a_e$  と決まる。したがって、有効半径は

$$a_e = \kappa^{-1} \ln \left[ \frac{\gamma}{\ln(\gamma/\ln \gamma)} \right] \quad (5.8)$$

となる。一方、ペクレ数が高い場合では、せん断力の影響が支配的であるため、静電的斥力とせん断力とのバランスで有効半径が決まる。水力学的な力はストークス力に基づき決まるので、次式のように書ける。

$$F_{sh} = 3\pi a \tau a_e \quad (5.9)$$

また、静電的斥力は

$$F_e = 4\pi\epsilon_0\epsilon_r a^2 \zeta^2 \exp(2\kappa a) \frac{1 + \kappa a_e}{a_e^2} \exp(-\kappa a_e) \quad (5.10)$$

と書ける。両者を連立させると、

$$\frac{1 + \kappa a_e}{a_e^2} \exp(-\kappa a_e) = \frac{3\tau}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r a^2 \zeta^2 \exp(2\kappa a)} \quad (5.11)$$

となる。本研究では低 Pe 数での有効半径を式 (5.8) から、高 Pe 数下での有効半径を (5.11) から算出し、式 (5.5)、(5.6) によって得られる実験的な有効半径と比較する。

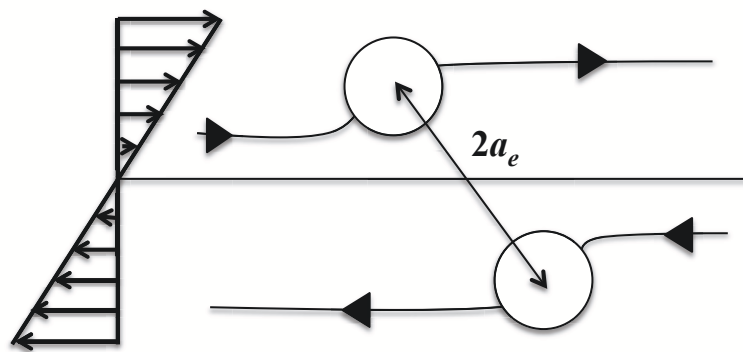


図 5.2 流れ場中での近接粒子の軌道

## 5.3 螺旋状毛細管型粘度計による粘度測定

本研究では粘度測定を行うにあたり、一般的な毛細管型粘度計であるキャノンフェンスケ粘度計の他に、独自に開発した螺旋状毛細管型粘度計を用いた。本節では測定装置の詳細について説明する。

### 5.3.1 螺旋状毛細管型粘度計

粘度を測定するためには式 (5.1) に基づき、試料に微小なひずみ速度を加えて発生する応力を測定すれば良い。つまり試料を保持する 2 枚の装置壁の間隙に試料を入れて流動させ、壁に作用する力から応力を測定する。この原理の粘度計として共軸二重円筒の回転粘度計が多く利用されている [71]。このタイプの粘度計はせん断速度や時間変化を制御できるため、定常流の粘度だけでなく時間的に変化する流体のレオロジー特性を調べることができる。本来、流動特性のせん断応力依存性を調べるためには回転粘度計が適しているが、市販の装置の検出トルクには限界があり、希薄な懸濁液の粘度測定には不向きである。

高分子溶液や希薄な懸濁液の粘度測定には、オストワルドやキャノンフェンスケに代表される、毛細管型粘度計がよく用いられる。この粘度計の測定原理はハーゲン・ポアズイユの法則に基づいている。毛細管型粘度計は高せん断領域での測定を目的としたレオメータに分類されるため、凝集性の懸濁液の粘度測定をした場合、高せん断応力による凝集体の破壊や変形のためにシアニングが生じ得る。また、宮原らは毛細管型粘度計でフロックの破壊だけでなく、管壁近傍に存在する溶媒層が潤滑剤の役割を果たすため、懸濁液が流動しやすくなるスリップ現象を考慮しなければならないと指摘している [72]。小林らは、ずり速度の減少をもたらす圧力勾配の減少に伴っても、検出される粘度は大きくなることが予想されるとして、懸濁液の流動特性を圧力勾配の関数として解析するための実験系の確立を試みた [73]。小林らは、大垣と松尾 [70] による測定方法にヒントを得て、2 本のメスシリンダーを螺旋状の毛細管でつなぎ、中に入れた流体の水位差を時間の関数として測定できる螺旋状毛細管型粘度計 (以下、螺旋型粘度計) を開発した (図 5.4)。この粘度計により、一般的な毛細管型粘度計と比べて 100 分の 1 から 1000 分の 1 程度の低圧力勾配下での測定が可能となった。この測定装置によるモンモリロナイト懸濁液の系統的な粘度測定から、希薄なモンモリロナイト懸濁液の非ニュートン性が明らかにされている [73]。本研究でもこの装置を使用し、低せん断応力下での粘度測定を行う。

### 5.3.2 測定原理

同心円状の毛細管を流れる流体にかかる力の釣り合いについて考える。流体中の微小要素内にかかる力は、圧力  $F_{pre}$  と粘性  $F_{vis}$  による力の和である。つまり、

$$F_{pre} + F_{vis} = 0 \quad (5.12)$$

という関係が成り立つ。これを微小円筒にかかる圧力  $P_{re}$  とせん断応力とで表すと、

$$\pi r^2 P_{re}(x) - \pi r^2 P_{re}(x + dx) - 2\pi r dx \tau = 0 \quad (5.13)$$

となる (図 5.3)。この式を、毛細管の中心からある距離  $r$  離れた位置でのせん断応力  $\tau(r)$  として次のように表す。

$$\tau(r) = -\frac{r}{2} G_p \quad (5.14)$$

$G_p$  は圧力勾配である。この流体をニュートン流体と仮定すれば、式 (5.1) より、流速に関する微分方程式が得られる。 $r=D_c/2$  において  $v=0$  という境界条件のもとに解くと

$$v(r) = -\frac{G_p}{2\eta} \left( \frac{D_c^2}{8} - \frac{r^2}{2} \right) \quad (5.15)$$

となる。ここで  $D_c$  は毛細管径である。したがって、毛細管内のニュートン流体の流量  $q$  は

$$q = -\frac{\pi D_c^4 G_p}{128\eta} \quad (5.16)$$

となる。これがいわゆるハーゲン・ポアズイユの法則である。長さ  $L_c$  の毛細管を通じて、2 本のメ

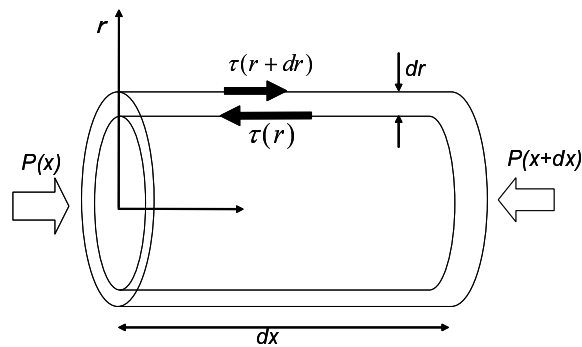


図 5.3 毛細管内にかかる力の釣り合い



スシリンダー内に流体が満たされているとする。ここで圧力勾配を水位差  $h$  の関数とすると

$$G_p = \frac{\rho g h}{L_c} \quad (5.17)$$

であるので、式 (5.16) は

$$q = \frac{\pi D_c^4 \rho g h}{128 \eta L_c} \quad (5.18)$$

と書き換えることができる。ここで、 $\rho$ 、 $g$  はそれぞれ密度、重力加速度である。また、質量保存則より毛細管内の流量  $q$  と、微小流動時間  $dt$  内の水位差の変化  $dh$  との間には次のような関係が成り立つ。

$$q = -\frac{A}{2} \frac{dh}{dt} \quad (5.19)$$

ここで、 $A$  はメスシリンダーの断面積である。毛細管内の流量は先ほどのハーゲン・ポアズイユの法則が成り立つので、式 (5.19) と式 (5.18) で  $q$  を消去すると

$$\frac{dh}{dt} = -\frac{\pi D_c^4 \rho g h(t)}{64 A \eta L_c} \quad (5.20)$$

という、 $h(t)$  に関する微分方程式が得られる。これを  $t = 0$  のとき  $h(0) = h_0$  という初期条件を与えて解くと

$$\frac{h(t)}{h_0} = \exp\left(-\frac{\pi D_c^4 g \rho}{64 A L_c \eta} t\right) \quad (5.21)$$

となる。したがって、水位差の比を流動時間に対して片対数グラフにプロットした時の、直線の傾きの逆数から粘度を求めることができる。

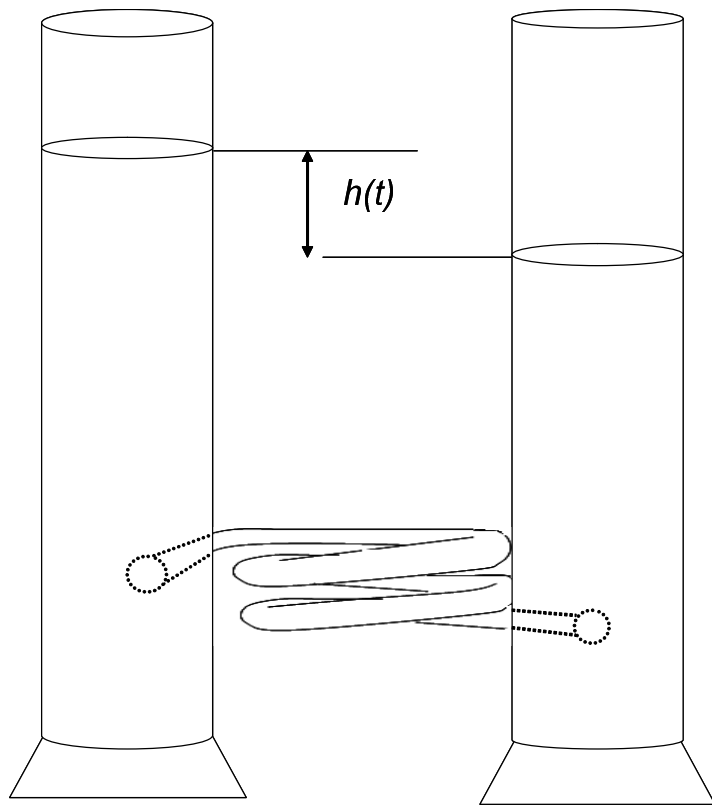


图 5.4 螺旋状毛细管型粘度计概略图

### 5.3.3 粘度の測定方法

モンモリロナイト懸濁液の粘度測定には毛細管型粘度計として、一般的なキャノンフェンスケ粘度計と前述の螺旋粘度計を使用した。螺旋粘度計の場合、 $h_0=12.8\text{ mm}=8\text{ mL}$  を初期値とし、水位差が  $1\text{ mL}$  ずつ (=1.6 mm に相当) 縮まる時の時間を測定した。水位差は時間の関数でのみ表されており、前述の理論通りであれば  $h(t)/h_0$  と  $t$  の関係から粘度を算出することができる。本研究にて使用した螺旋粘度計の管径、管路長およびメスシリンダー断面積はそれぞれ 2.4 mm、1.0 m および  $6.25 \times 10^{-4}\text{ m}^2$  である。一方、高せん断場の測定として、内径が 0.54~0.74 mm のキャノンフェンスケ粘度計を使用した。全ての実験は 20 度に設定した恒温室内で行った。

### 5.3.4 粘度計の作動確認と各種溶媒の粘度

螺旋型粘度計による測定値の有効性を確認するために、蒸留水および NaCl 溶液の粘度測定を行った。また、式 (5.21) に基づいて算出した粘度および相対粘度を表 5.1 に示した。2 つの NaCl 溶液の相対粘度の値は文献値 [74] とほぼ一致した。したがって、本実験で使用するモンモリロナイト懸濁液の相対粘度を求める際、溶媒の粘度として表 5.1 の値を使用する。なお、0.5M 未満の NaCl 溶液に関しては、蒸留水とほぼ変わらぬ値を示したので蒸留水の値を使用した。

表 5.1 蒸留水と NaCl 溶液の粘度

	粘度 [mPas]	相対粘度 [-]
蒸留水	1.00739	-
0.5 M NaCl	1.0591	1.051
1.0 M NaCl	1.1054	1.097

## 5.4 結果

### 5.4.1 相対粘度

螺旋粘度計およびキャノンフェンスケ粘度計を用いて、希薄なモンモリロナイト懸濁液の粘度を測定した。まず、螺旋粘度計による測定結果を示す。図 5.5 に  $\ln\{h(t)/h_0\}$  を時間に対してプロットした結果を示した。破線は式 (5.21) のガイドラインとして併記した。水位差の経時変化が時間に対して比例関係にあることは、試料がニュートン流体であるということを意味している。したがって、イオン強度が  $5 \times 10^{-5}$  M より高い範囲ではモンモリロナイト懸濁液はニュートン流体であると言える。一方、それよりもイオン強度が低くなると、水位差が小さくなるにつれて、比例関係からずれていく。つまり、イオン強度の低下に伴い、ニュートン流動から非ニュートン流動へと変化していることを意味している。

得られた相対粘度を基に、体積分率に対して粘度をプロットした (図 5.6)。懸濁液の相対粘度はイオン強度の低下に伴い増加していることを確認した。相対粘度そのものの値は、螺旋粘度計、つまり低せん断場で測定した方が高い値を示した。また、粘度増加のイオン強度依存性も螺旋粘度計の方が顕著であった。また、図 5.7 に 0.1 % モンモリロナイト懸濁液の相対粘度をせん断応力に対してプロットした結果を示した。せん断応力 1 Pa での粘度は、キャノンフェンスケ粘度計により得られた値である。低せん断領域での粘度のせん断応力依存性はあまり顕著ではないが、キャノンフェンスケ粘度計の結果を含めた包括的な傾向から、低イオン強度ほどせん断応力の低下に伴い粘度が増加することが明らかとなった。これはいわゆるシアシニング現象である。

### 5.4.2 有効半径

実験から得られた粘度と式 (5.5)、(5.6) に基づき、有効半径を算出した。イオン強度に対する有効半径を図 5.8 にプロットした。粘度計、つまりせん断応力やイオン強度に関わらず、有効半径は 500 nm を超えており、デバイ長に比べて十分に大きいと言える。フィッティングにより得られた有効半径を比べると、どちらもイオン強度依存性が見られたが、値そのものについては螺旋粘度計の場合の有効半径の方が高い。また、イオン強度が高いときには、螺旋粘度計とキャノンフェンスケ粘度計による測定から算出した有効半径は近い値を示していたが、イオン強度が低くなるにつれて両者の差が大きくなった。無塩系の結果を、便宜上  $5 \times 10^{-6}$  M のところにプロットしている。しかし、誘電スペクトロスコピーの結果から、無塩系のモンモリロナイト懸濁液のバルクは  $1.8 \times 10^{-5}$  M 程度であり、ほぼ  $10^{-5}$  M と等しいと考えられる。実際、両者の有効半径はほとんど同じ値であった。

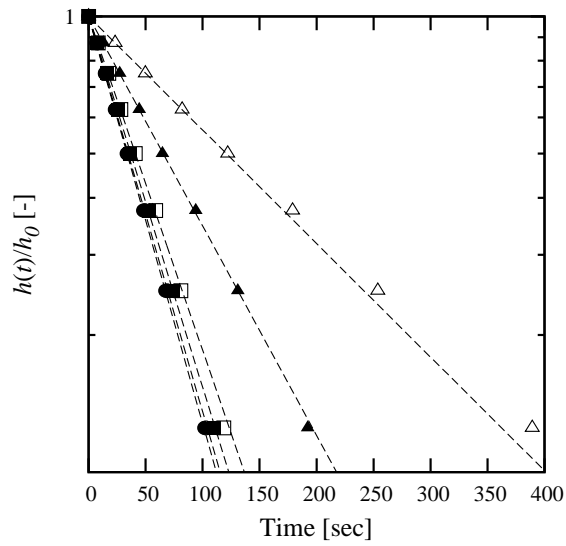


図 5.5 水位差の経時変化 (  $I=1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ ,  $I=5.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $I=1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  
 $I=5.0 \times 10^{-5} \text{ M}$ ,  $I=1.0 \times 10^{-5} \text{ M}$ ,  $I=0 \text{ M}$ )

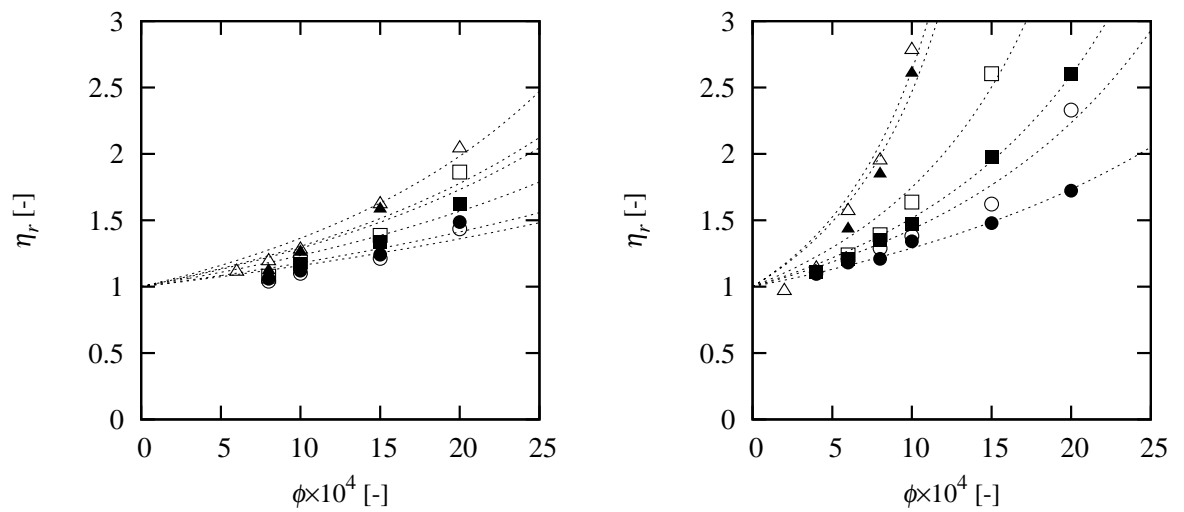


図 5.6 モンモリロナイト懸濁液の相対粘度 (左:キャノンフェンスケ、右:螺旋粘度計), ( $I=1.0 \times 10^{-3}$  M,  $I=5.0 \times 10^{-4}$  M,  $I=1.0 \times 10^{-4}$  M,  $I=5.0 \times 10^{-5}$  M,  $I=1.0 \times 10^{-5}$  M,  $I=0$  M) 点線は式 (5.5) を表す

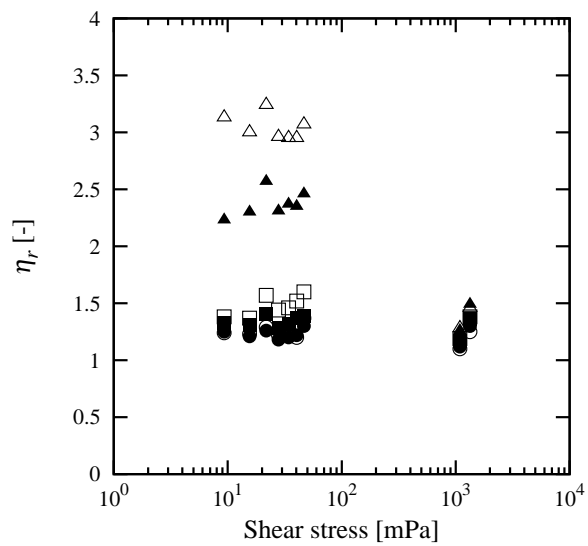


図 5.7 せん断応力に対する相対粘度の変化 ( $\phi=10^{-3}$ ) (  $I=1.0 \times 10^{-3}$  M,  $I=5.0 \times 10^{-4}$  M,  $I=1.0 \times 10^{-4}$  M,  $I=5.0 \times 10^{-5}$  M,  $I=1.0 \times 10^{-5}$  M,  $I=0$  M)

## 5.5 考察

粘度測定の結果から、低せん断応力下において希薄なモンモリロナイト懸濁液の粘性変化から電気粘性効果の影響を確認した。特に、せん断応力が低い程、電気粘性効果による粘度増加が顕著であった。この現象を有効半径のイオン強度やせん断応力の依存性にに基づき考察する。

有効半径は拡散力やせん断応力と静電気力とのバランスから決定することができる。それぞれの式は粒径や塩濃度(デバイ長)の関数であるとともに、ゼータ電位の関数であることに着目すべきである。モンモリロナイト懸濁液のゼータ電位はイオン強度にあまり依存しないことは、既往研究や前章までの研究結果から明らかである。しかし、ゼータ電位の値そのものは、測定方法や換算式によって大きく異なっていた。電気泳動移動度からスモルコフスキーの式によって換算したゼータ電位の結果を表 5.2 に示す。これらのゼータ電位の絶対値は、誘電スペクトロスコーピーに基づく値に比べて小さい。ここで、電気泳動移動度の結果を低く、誘電スペクトロスコーピーから得た値を高くと表記する。データの無いイオン強度については、便宜上-80 mV として理論値を計算した。

まず、有効半径の理論値をイオン強度に対してプロットした(図 5.8)。Pe 数やゼータ電位の値に関わらず、有効半径のイオン強度依存性は実験値と定性的に一致した。理論値の場合、イオン強度が  $10^{-4}$  M までは、条件によらずほぼ同じ値を示した。しかし、それより低いイオン強度では理論式やゼータ電位の影響が如実に現れ始めた。特に低 Pe 数では、拡散と静電力のバランスから算出した有効半径は、イオン強度の低下に伴い急激に増加した。その結果、低イオン強度下で実験値に近い値を示した。一方、せん断力と静電気力とのバランスから決定した有効半径は、低イオン強度下であっても 500 nm までしか達していない。したがって、低イオン強度の有効半径に対して、Pe 数の影響が支配的であることが示唆された。

次に、有効半径のせん断応力依存性を詳細に検証するために、有効半径を Pe 数の関数として考えた。式 (5.11) から算出した有効半径を図 5.9 に示す。理論値からも低イオン強度ほど、有効半径の Pe 数依存性が顕著であることが見出された。興味深い点は、イオン強度が  $10^{-5}$  M 以下で有効半径の理論値のゼータ電位依存性が顕著なことである。式 (5.8) から得られる値は Pe 数に依存しないため、ゼータ電位ごとに表 5.3 にまとめた。この場合でも、イオン強度が低い程、ゼータ電位の影響が顕著であることがわかる。Pe 数に対して、実験から得られた有効半径を図 5.10 に示した。実験値の有効半径も低イオン強度程 Pe 数依存性が顕著であり、理論と定性的に一致している。特に、イオン強度が  $10^{-5}$  M での有効半径は 1000 nm 近くまで広がり、Adachi らが算出した粒子間距離にも匹敵する。実験的に求めた有効半径は低 Pe 数領域でほぼ一定値を示した。理論値とは傾向が異なるように見えるが、Pe 数が 1 よりも小さい範囲で拡散力の影響が支配的であり、これは Pe 数には依存しない(表 5.3)。したがって、Pe 数が小さい領域で有効半径の実験値があまり Pe 数に依存していないの



は、拡散力の影響が反映されていると考えられる。

有効半径の値そのものの違いについて、ゼータ電位が影響していることは先にも述べた通りであるが、形状の影響もあると考えられる。Adachiらはラテックス懸濁液との結果を比較して、電気粘性効果に対して形状の効果が反映されることを指摘した [30]。また、有効半径の実験値を求めるのに用いた式 (5.5) と式 (5.6) では粒子はあくまで球粒子を仮定している。理論値と実験値との違いは高イオン強度下で顕著であり、電気二重層が徐々に薄くなっている領域である。つまり、イオン強度がある程度高い場合、電気粘性効果ではなく粒子の形状が粘性に及ぼす影響を議論すべきである。

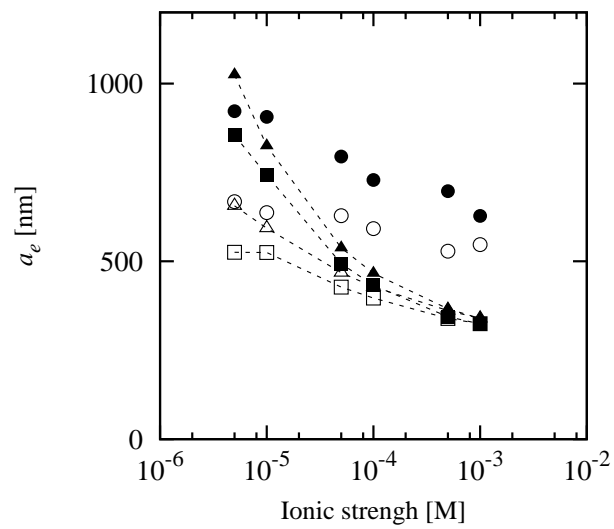


図 5.8 イオン強度に対する有効半径の変化 ( $\phi=10^{-3}$ ) (●:実験値 (螺旋粘度計) ○:実験値 (キャノンフェンスケ粘度計) - -:理論値 (低  $\zeta$  かつ低 Pe) - -:理論値 (低  $\zeta$  かつ高 Pe) - -:理論値 (高  $\zeta$  かつ低 Pe) - -:理論値 (高  $\zeta$  かつ高 Pe))

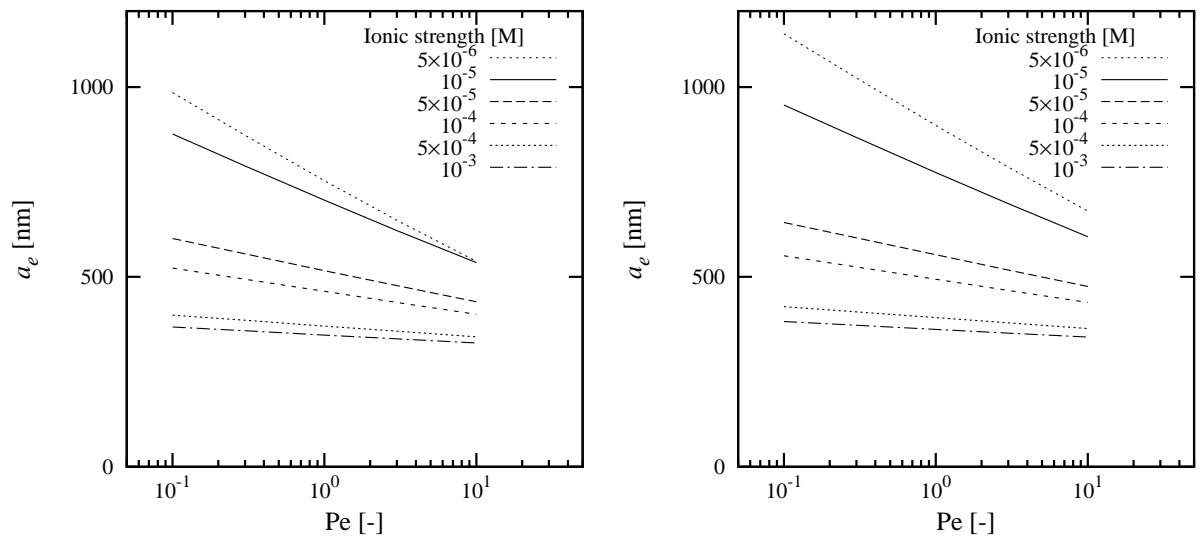


図 5.9 有効半径の理論値 (左:低  $\zeta$ 、右:高  $\zeta$ )

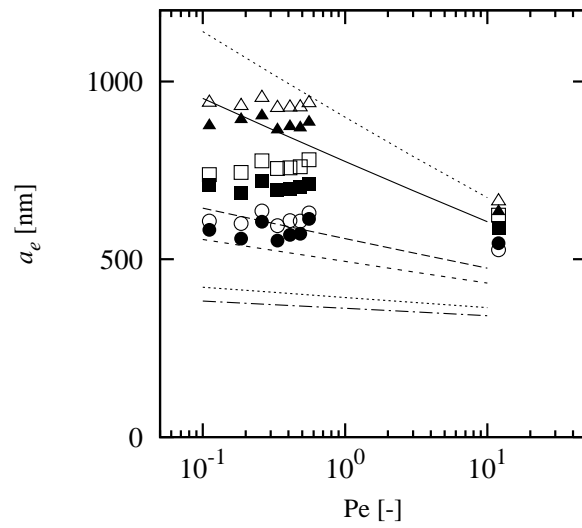


図 5.10 有効半径の実験値 (  $I=1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ ,  $I=5.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $I=1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $I=5.0 \times 10^{-5} \text{ M}$ ,  $I=1.0 \times 10^{-5} \text{ M}$ ,  $I=0 \text{ M}$ ), 点線は図 5.9 の凡例に従う

表 5.2 ゼータ電位 [mV]

	0 M	$10^{-5}$ M	$5 \times 10^{-5}$ M	$10^{-4}$ M	$5 \times 10^{-4}$ M	$10^{-3}$ M
スモルコフスキー	-38.5	-49.1	-45.2	-45.0	-39.1	-39.6
誘電スペクトロスコピー	-60 ~ -80	ND	ND	-91	-94	-82

表 5.3 拡散とのバランスから算出した有効半径 [nm]

	$5 \times 10^{-6}$ M	$10^{-5}$ M	$5 \times 10^{-5}$ M	$10^{-4}$ M	$5 \times 10^{-4}$ M	$10^{-3}$ M
低 $\zeta$ (スモルコフスキー)	854.2	742.5	493.2	432.5	344.1	324.3
高 $\zeta$ (誘電スペクトロスコピー)	1024.6	824.7	537.9	466.2	366.8	339.7

## 5.6 結論

本研究では、静電的分散状態における希薄なモンモリロナイト懸濁液の粘度測定を行った。螺旋粘度計を用いた粘度測定から、低せん断応力下ほど、電気粘性効果による粘度増加が顕著であることが明らかとなった。また、イオン強度が  $10^{-5}$  M 以下の懸濁液でシアニング性を確認した。これらの非ニュートン性を解析するため、有効半径に着目した。静電的斥力と拡散、あるいはせん断応力とのバランスから理論的に算出した有効半径と実験値を比較したところ、有効半径のイオン強度依存性が定性的に一致した。また、有効半径のペクレ数依存性は、イオン強度が低い程ゼータ電位の値の大きさに影響を受けやすいことがわかった。つまり、高ゼータ電位かつ低イオン強度ほど、ペクレ数の低下に伴い有効半径は大きくなり、低せん断場での顕著な電気粘性効果をもたらす。特にイオン強度  $10^{-5}$  M では、適切なゼータ電位を与えることで、有効半径の理論値と実験値はほぼ一致した。この時の有効半径はおよそ  $1 \mu\text{m}$  にまで広がり、デバイ長よりも十分に大きく、既往研究のモデルから算出された粒子間距離に相当する。したがって、モンモリロナイト粒子間には上述のような様々な力のバランスによって決まる長距離性の相互作用が働いていることが示唆された。

## 第 6 章

### 総括

本研究では誘電スペクトロスコピーによりモンモリロナイト粒子近傍のイオンのダイナミクスやゼータ電位等の界面動電特性を検証した。また、得られた界面動電特性と関連付けながら静電的分散状態での希薄なモンモリロナイト懸濁液の特異な流動特性を明らかにすることを目的とした。

本研究から得られた結論を以下の通りまとめる。

1. イオン強度  $10^{-3}$  M 以下の分散条件下では、モンモリロナイト粒子の分極率の緩和周波数はイオン強度に依存しており、理論と定性的に一致した。また、緩和周波数はおよそ  $D\kappa^2$  に等しい。
2. 塩を添加していない無塩系の粘土懸濁液であっても、界面動電特性はイオン強度  $10^{-5}$  M に相当する懸濁液の特性に収束する。
3. モンモリロナイト粒子はスターン層をもち、表面伝導の影響があるため、誘電スペクトロスコピーから得られたゼータ電位は、電気泳動移動度からスモルコフスキー式で算出したゼータ電位よりも絶対値の高い値を示した。
4. 低せん断応力下において顕著な電気粘性効果を確認した。また、 $10^{-5}$  M 以下のイオン強度のモンモリロナイト懸濁液はシアニング性を示した。
5. 有効半径の理論値のペクレ数依存性は、イオン強度が低く、ゼータ電位の絶対値が大きい程顕著であった。この傾向は、モンモリロナイト懸濁液の相対粘度から算出した有効半径と定性的に一致した。また、イオン強度が  $10^{-5}$  M 以下の場合では、低せん断になるのに伴い、有効半径が 1000 nm まで広がり、既往研究のモデルから算出された粒子間距離に相当する。

本研究は静電的分散状態のモンモリロナイト懸濁液が、低イオン強度および低せん断応力下において非ニュートン性を示すことを明らかにした。粒子近傍のイオンのダイナミクスはデバイ長の範囲内に留まるが、粒子間力が作用する距離はデバイ長以上に及ぶ。つまり、特異な流動特性をもたらす要因は、単純な電気二重層間の斥力だけではなく、拡散やせん断、静電的斥力とのバランスによって決まる長距離性の相互作用である。この相互作用力を正しく評価するためには適切なゼータ電位の情報が必要であり、今回適用した誘電スペクトロスコピーによるゼータ電位の算出は有効であった。

# 謝辞

本研究を行うにあたり、多くの方々にご協力を頂きました。ここに感謝申し上げます。

筑波大学生命環境系の足立泰久先生には、研究テーマの選定から実験方法まで多岐に渡りご指導頂きました。また、国際会議での発表やセミナー参加する機会を与えて頂いたことで専門内外のことも幅広く学ぶことができました。

同大生命環境系の小林幹佳先生には、副査として研究について多くのご助言を賜りました。また、オランダの Chassagne 先生をご紹介頂いたおかげで新しい測定方法を習得することができ、自分の研究の幅を広げることができました。同大システム情報工学研究科の京藤敏達先生には副査として審査会を通じて多くのご助言を賜りました。同大生命環境系の源川拓磨先生には審査会にて多くのご助言を賜りました。源川先生の常に共同研究を模索し、次々と成果を挙げる手腕をこれからも見習いたいと思います。同大生命環境系の入江光輝先生には研究室でのゼミを通じてお世話になりました。

デルフト工科大学の Claire Chassagne 先生には、5ヶ月という短期間に誘電分散の基礎から測定法、解析までご教示頂きました。集中して実験をさせて頂いたおかげで多くの業績を残すことができました。同大の Maria Ibanez 研究員には誘電分散測定だけでなく、滞在中の生活面でのサポートもして頂きました。産業技術総合研究所の菜嶋健司博士には、私が学類性の時からレオロジー測定をする際にお世話になりました。東海大学の八木原晋先生には、お忙しいなか誘電分散の基礎理論について懇切丁寧に教えて頂きました。横浜国立大学の中村一穂先生には、誘電分散に使用する電極の作成についてご教示頂きました。実験だけでなく、参考文献も紹介して頂きました。京都大学の浅見耕司先生には、誘電分散の解析についてアドバイスを頂きました。また、セル作成についても貴重なご助言を頂きました。武田コロイドテクノの武田真一博士には超音波法によるゼータ電位の測定方法と理屈についてご教示頂きました。

6年間の研究生活を支えてくれた研究室の先輩、後輩たちには感謝の気持ちで一杯です。先輩方には研究の基礎を教えて頂いただけでなく、多くの激励叱咤を頂きました。また、後輩たちの勉強熱心な姿に触発され、初心を忘れることなく研究を続けることができました。秘書や技術職員の方々には書類業務やセミナー、学会運営に際して大変お世話になりました。

最後に、研究生活を見守ってくれていた両親、兄に感謝致します。



# 論文リスト

1. Y. Tsujimoto, Y. Adachi, Viscosity of dilute suspensions of weakly flocculated Na-montmorillonite under low pressure gradient, *Colloid Surf. A* 379(2011) 14-17
2. Y. Tsujimoto, A. Yoshida, M. Kobayashi, Y. Adachi, Rheological behavior of dilute imogolite suspensions, *Colloid Surf. A* 435(2013) 109-114
3. Y. Tsujimoto, C. Chassagne, Y. Adachi, Dielectric and electrophoretic response of montmorillonite particles as a function of ionic strength, *J. Colloid Interface Sci.* 404(2013) 72-79
4. Y. Tsujimoto, C. Chassagne, Y. Adachi, Comparison between the electrokinetic properties of kaolinite and montmorillonite suspensions at different volume fractions, *J. Colloid Interface Sci.* 407(2013) 109-115
5. Y. Tsujimoto, M. Kobayashi, Y. Adachi, Viscosity of Dilute Na-Montmorillonite Suspensions in Electrostatically Stable Condition under Low Shear Stress, *Colloid Surf. A* 440(2013) 20-26

## 参考文献

- [1] H. Ohshima, T. W. Healy, L. R. White, Approximate analytic expressions for the electrophoretic mobility of spherical colloidal particles and the conductivity of their dilute suspensions, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* 79 (1983) 1613–1628.
- [2] H. Van Olphen, *An Introduction to Clay Colloid Chemistry*, 1977.
- [3] R. K. Schofield, Ionic forces in thick films of liquid between charged surfaces, *Trans. Faraday Soc.* 42 (1946) 219–228.
- [4] 赤江剛夫, 粘土・水系に存在する粒子間結合様式の推定法—ベントナイト・水系の分散・凝集と流動特性 (I), *農業土木論文集* 133 (1988) 37–41.
- [5] 赤江剛夫, 添加塩濃度がベントナイト・水系の分散・凝集および流動特性に及ぼす影響—ベントナイト・水系の分散・凝集と流動特性 (II), *農業土木論文集* 133 (1988) 43–49.
- [6] 赤江剛夫, pH 変化がベントナイト・水系の分散・凝集および流動特性に及ぼす影響—ベントナイト・水系の分散・凝集と流動特性 (III), *農業土木論文集*.
- [7] E. Tombacz, I. brahm, M. Gilde, F. Sznt, The ph-dependent colloidal stability of aqueous montmorillonite suspensions, *Colloid Surf. A* 49 (1990) 71–80.
- [8] J. Durán, M. Ramos-Tejada, F. Arroyo, F. González-Caballero, Rheological and electrokinetic properties of sodium montmorillonite suspensions., *J. Colloid Interface Sci.* 229 (2000) 107–117.
- [9] P. F. Low, The swelling of clay: Iii. dissociation of exchangeable cations, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 45 (1981) 1074–1078.
- [10] D. Chan, R. M. Pashley, J. P. Quirk, Surface potentials derived from co-ion exclusion measurements on homoionic montmorillonite and illite, *Clays Clay Miner.* 32 (1984) 131–138.
- [11] S. Miller, P. Low, Characterization of the electrical double layer of montmorillonite, *Langmuir* 6 (1990) 572–578.
- [12] R. B. Secor, C. J. Radke, Spillover of diffuse double layer on montmorillonite particles, *J.*

- Colloid Interface Sci. 103 (1985) 237–244.
- [13] F.-R. C. Chang, G. Sposito, The electrical double layer of a disk-shaped clay mineral particle, *J. Colloid Interface Sci.* 163 (1994) 19–27.
- [14] F.-R. C. Chang, G. Sposito, The Electrical double layer of a disk-shaped clay mineral particle: Effects of electrolyte properties and surface charge density, *J. Colloid Interface Sci.* 178 (2) (1996) 555–564.
- [15] E. Tombacz, M. Szekeres, Colloidal behavior of aqueous montmorillonite suspensions: the specific role of pH in the presence of indifferent electrolytes, *Appl. Clay Sci.* 27 (2004) 75–94.
- [16] F. Morrison, Electrophoresis of a particle of arbitrary shape, *J. Colloid Interface Sci.* 34 (1970) 210–214.
- [17] G. Lagaly, Colloid and clay science, *Handbook of Clay Science* (2006) 141–245.
- [18] Y. Horikawa, R. Murray, J. Quirk, The effect of electrolyte concentration on the zeta potentials of homoionic montmorillonite and illite, *Colloids Surf.* 32 (1988) 181–195.
- [19] E. E. Saka, C. Güler, The effects of electrolyte concentration, ion species and pH on the zeta potential and electrokinetic charge density of montmorillonite, *Clays Clay Miner.* 41 (2006) 853–861.
- [20] A. V. Delgado, F. Gonzalez-caballero, J. Bruque, On the zeta potential and surface charge density of montmorillonite in aqueous electrolyte solutions, *J. Colloid Interface Sci.* 113 (1) (1986) 203–211.
- [21] I. Sondi, V. Pravdić, Electrokinetics of Clay Mineral Surfaces, in: *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, 2002, pp. 1887–1893.
- [22] R. Sohm, T. Tadros, Viscoelastic properties of sodium montmorillonite ( Gelwhite H ) suspensions, *J. Colloid Interface Sci.* 132 (1989) 62–71.
- [23] S. Abend, G. Lagaly, Sol–gel transitions of sodium montmorillonite dispersions, *Appl. Clay Sci.* 16 (3-4) (2000) 201–227.
- [24] 足立泰久, 岩田進午, 土のコロイド現象, 学会出版センター, 2003.
- [25] 前田昌弘, 粘土の科学, 日刊工業新聞社, 1993.
- [26] 鈴木啓三, モンモリロナイト / 水分散系の粘性とその影響要因に関する研究, 博士論文 (北海道大学), 2009.
- [27] R. Keren, Rheology of aqueous suspension of sodium/calcium montmorillonite, *Soil. Sci. Soc. Am. J.* 52 (1988) 924–928.
- [28] L. J. Michot, I. Bihannic, K. Porsch, S. Maddi, C. Baravian, J. Mougel, P. Levitz, Phase

- diagrams of Wyoming Na-montmorillonite clay . Influence of particle anisotropy, *Langmuir* 20 (11) (2004) 10829 –10837.
- [29] 中石克也, 希薄な Na モンモリロナイト分散系の流体力学的相互作用に及ぼす要因, *日本レオロジー学会誌* 26 (1998) 99 –102.
- [30] Y. Adachi, K. Nakaishi, M. Tamaki, Viscosity of a dilute suspension of sodium montmorillonite in a electrostatically stable condition, *J. Colloid and Interface Sci.* 105 (198) (1998) 100 –105.
- [31] J. Stone-Masui, A. Watillon, Electroviscous effects in dispersions of monodisperse polystyrene latices, *J. Colloid Interface Sci.* 28 (1968) 187–202.
- [32] 中石克也, 大井節男, 栗原陽雄, 粒子間相互作用が希薄な粘土コロイド分散系の粘土に及ぼす影響, *粘土科学* 47 (1) (2008) 19 –24.
- [33] K. Miyahara, Y. Adachi, K. Nakaishi, The viscosity of a dilute suspension of sodium montmorillonite in an alkline state, *Colloid Surf. A* 131 (1998) 69–75.
- [34] 黒田芳弘, 中石克也, アルカリ状態における Na-モンモリロナイト・水系の分散・凝集に及ぼす塩濃度の影響, *粘土科学* 36 (1996) 1–8.
- [35] Y. Tsujimoto, Y. Adachi, Viscosity of dilute suspensions of weakly flocculated Na-montmorillonite under low pressure gradient, *Colloids Surf. A* 379 (1-3) (2011) 14 –17.
- [36] E. Tombacz, J. Balazs, J. Lakatos, F. Szanto, Influence of the exchangeable cations on stability and rheological properties of montmorillonite suspensions, *Colloid Polym. Sci.* 267 (1989) 1016–1025.
- [37] V. Kelessidis, R. Maglione, Yield stress of water-bentonite dispersions, *Colloids Surf. A* 318 (2008) 217–226.
- [38] 藤井克己, 高橋孝志, 中石克也, モンモリロナイト懸濁液のせん断流動特性と降伏値について, *農業土木学会論文集* 186 (1996) 53 –60.
- [39] 嵯峨美由紀, 石川奈緒, 藤井克己, 藤崎浩幸, モンモリロナイト懸濁液の流動特性の塩濃度依存性, *農業土木学会論文集* 212 (23 -30).
- [40] Y. Adachi, Yield stress of Na-montmorillonite suspension in an electrostatically dispersed state, *農業土木学会論文集* 200 (1999) 53–58.
- [41] N. Sakairi, M. Kobayashi, Y. Adachi, Effects of salt concentration on the yield stress of sodium montmorillonite suspension., *J. Colloid Interface Sci.* 283 (1) (2005) 245 –250.
- [42] C. Grosse, A. Delgado, Dielectric dispersion in aqueous colloidal systems, *Current Opinion in Colloid Interface Science* 15 (2010) 145 –159.

- [43] T. Ishida, T. Makino, Effects of pH on dielectric relaxation of montmorillonite, allophane, and imogolite suspensions., *J. Colloid Interface Sci.* 212 (1) (1999) 152–161.
- [44] N. Lockhart, Electrical properties and the surface characteristics and structure of clays . Kaolinite a nonswelling clay, *J. Colloid Interface Sci.* 74 (2) (1980) 520–529.
- [45] N. Lockhart, Electrical properties and the surface characteristics and structure of clays . Swelling clay, *J. Colloid Interface Sci.* 74 (2) (1980) 509–519.
- [46] R. Raythatha, P. Sen, Dielectric properties of clay suspensions in MHz to GHz range, *J. Colloid Interface Sci.* 109 (1986) 301–309.
- [47] F. Arroyo, F. Carrique, M. Jiménez-Olivares, A. Delgado, Rheological and electrokinetic properties of sodium montmorillonite suspensions., *J. Colloid Interface Sci.* 229 (1) (2000) 118–122.
- [48] C. Mangelsdorf, L. White, The dynamic double layer Part 1 Theory of a mobile Stern layer, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 94 (16).
- [49] C. Chassagne, The dielectric response of a colloidal spheroid, *J. Colloid Interface Sci.* 326 (2008) 240–253.
- [50] C. Chassagne, F. Mietta, J. Winterwerp, Electrokinetic study of kaolinite suspensions, *J. Colloid Interface Sci.* 336 (1) (2009) 352–359.
- [51] M. Rasmusson, W. Rowlands, The dynamic mobility and dielectric response of sodium bentonite, *J. Colloid Interface Sci.* 189 (1997) 92–100.
- [52] C. Chassagne, D. Bedeaux, G. Koper, The Interpretation of dielectric spectroscopy measurements on silica and hematite sols, *J. Colloid Interface Sci.* 255 (1) (2002) 129–137.
- [53] R. A. Rica, M. L. Jiménez, A. V. Delgado, Dynamic mobility of rodlike goethite particles., *Langmuir* 25 (18) (2009) 10587–10594.
- [54] 武田真一, 濃厚コロイド系の界面動電現象, *オレオナノサイエンス* 13 (2013) 315–320.
- [55] F. Thomas, L. Michot, D. Vantelon, Layer charge and electrophoretic mobility of smectites, *Colloids Surf. A* 159 (1999) 351–358.
- [56] E. Tombacz, M. Szekeres, Surface charge heterogeneity of kaolinite in aqueous suspension in comparison with montmorillonite, *Appl. Clay Sci.* 34 (1-4) (2006) 105–124.
- [57] F. Arroyo, F. Carrique, T. Bellini, A. Delgado, Dielectric dispersion of colloidal suspensions in the presence of stern layer conductance : Particle size effects, *J. Colloid Interface Sci.* 210 (1999) 194–199.
- [58] T. Ishida, Dielecteic behavior of clay surfaces, in: *Encyclopedia of Surface and Colloid*

- Science, 2002, pp. 1385–1392.
- [59] W. Rowlands, R. O'Brien, The dynamic mobility and dielectric response of kaolinite particles, *J. Colloid Interface Sci.* 175 (1995) 190–200.
- [60] L. J. Michot, C. Baravian, I. Bihannic, S. Maddi, C. Moyne, J. F. L. Duval, P. Levitz, P. Davidson, Sol-gel and isotropic/nematic transitions in aqueous suspensions of natural nontronite clay. Influence of particle anisotropy. 2. Gel structure and mechanical properties., *Langmuir* 25 (1) (2009) 127–139.
- [61] P. B. Laxton, J. C. Berg, Relating clay yield stress to colloidal parameters., *J. Colloid Interface Sci.* 296 (2006) 749–755.
- [62] F. Booth, The electroviscous effect for suspensions of solid spherical particles, *Proc. Roy. Soc.* 203 (1950) 533–551.
- [63] W. B. Russel, Low-shear limit of secondary electroviscous effect, *J. Colloid Interface Sci.* 55 (1976) 590–604.
- [64] R. Buscall, Effect of long-range repulsive forces on the viscosity of concentrated latices: Comparison of experimental data with an effective hard-sphere model, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 87 (9) (1991) 1365–1370.
- [65] K. Takamura, T. G. M. V. de Ven, Shear thinning behavior of concentrated latex dispersions, *Macromol. Symp.* 288 (1) (2010) 78–86.
- [66] K. Egashira, Viscosities of allophane and imogolite clay suspensions, *Clay Sci.* (1977) 87–95.
- [67] A. Einstein, Eine neue Bestimmung der Moleküldimensionen, *Ann. Phys.* 34 (1906) 591–592.
- [68] R. Simha, The Influence of Brownian movement on the viscosity of solution, *J. Phys. Chem.* 44 (1940) 25–34.
- [69] 森芳郎, 乙竹直, 懸濁液の粘度について, *化学工学* 20 (1956) 16–22.
- [70] 大垣真一郎, 松尾友矩, 高濃度懸濁液の流動特性について, *土木学会論文報告集* 210 (1973) 21–32.
- [71] 日本レオロジー学会, 講座・レオロジー, 高分子刊行会, 1992.
- [72] 宮原和己, 大井節男, 中石克也, 足立泰久, 凝集系モンモリロナイト懸濁液の粘度に対する毛細管径の効果, *農業土木学会論文集* 223 (2003) 63–69.
- [73] 小林俊也, 足立泰久, 螺旋状毛細管型粘度計の開発とそれを用いたモンモリロナイト懸濁液の流動特性, *農業土木学会論文集* 238 (2005) 79–84.
- [74] 海老原熊雄, 社会法人日本化学会編, 化学便覧基礎編改訂3版, 丸善株式会社, 1984.