

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	DLVO理論を用いた液相中での粒子付着に関する基礎的研究
Title(English)	
著者(和文)	佐谷野顕生
Author(English)	Akio Sayano
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第12030号, 授与年月日:2021年6月30日, 学位の種別:課程博士, 審査員:鶴見 敬章,中島 章,生駒 俊之,磯部 敏宏,保科 拓也
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12030号, Conferred date:2021/6/30, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

## 論文の要約:

題目: DLVO 理論を用いた液相中での粒子付着に関する基礎的研究

### 要約:

第 1 章「緒言」では、背景、既往研究、着眼点、目的、構成について述べた。

第 2 章「化学溶液法によりステンレス基材及び石英ガラス基材上に形成したアルミナ皮膜のゼータ電位」では、ゼータ電位に関する基礎的な検討を行った。ステンレス鋼 SUS304L 基材、及び石英ガラス基材上に化学溶液法により  $\text{Al}_2\text{O}_3$  皮膜を形成し、流動電位法を用いて  $\text{Al}_2\text{O}_3$  皮膜のゼータ電位を測定し、基材の材質がゼータ電位に与える影響について検討した。その結果、SUS304L 基材上及び石英ガラス基材上に形成した  $\text{Al}_2\text{O}_3$  皮膜の初期のゼータ電位は、いずれも膜厚 0.2~1.3  $\mu\text{m}$  の範囲で 40~50 mV でありほぼ同等であった。ただし、石英ガラス基材上に形成した  $\text{Al}_2\text{O}_3$  皮膜については、測定回数の増加とともにゼータ電位が低減する現象が認められた。

$\text{N}_2$  ガス吸着法により  $\text{Al}_2\text{O}_3$  皮膜の細孔分布を測定した結果、細孔径約 2 nm の連続細孔が存在することがわかった。また、気孔率は 49%であった。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  皮膜を深さ方向に D-SIMS(ダイナミック-二次イオン質量分析法)により定量分析した結果、ゼータ電位測定試験前に比較してゼータ電位測定試験後に K 及び Cl がそれぞれ約 2 桁、及び約 1 桁増加していることがわかった。さらに、石英ガラス上に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  皮膜を形成した試験体を、あらかじめ真空含浸によって電解質水溶液を  $\text{Al}_2\text{O}_3$  皮膜中に浸透させた試験体について、流動電位法によりゼータ電位を測定した結果、測定回数の増加とともにゼータ電位が低減する現象は認められなかった。

これらのことから、測定回数の増加とともにゼータ電位が低減する現象は、電解質溶液が細孔内に徐々に浸透し石英ガラス基材まで達したため、基材のゼータ電位の影響が現れたためと推定した。また、このような測定回数の増加によるゼータ電位の低減現象は、電気泳動法によるゼータ電位測定では認められないことから、流動電位法の測定時に負荷される圧力が大きく影響していると推察された。ゼータ電位は物質表面の性質であり、通常は物質内部やコーティングの場合は基材によって影響を受けることはないと考えられる。しかし、今回の結果は、化学溶液法のような細孔を有するコーティング層の場合は、内部(今回の場合は基材)の影響を受ける可能性があるということを示している。

第 3 章「ヘマタイト粒子の水中におけるハマカ一定数評価」では、ハマカ一定数に関する基礎的な検討を行った。平均粒径 150 nm のヘマタイト粒子を分散させた水溶液スラリーについて、動的光散乱法により塩濃度と粒子凝集速度の関係を調べ、この結果から臨界凝集塩濃度(CCC)を求めた。さらに、**粒子のゼータ電位、及び DLVO 理論を用いてヘマタイト粒子の水中におけるハマカ一定数を算出した**。その結果、未処理の粒子で pH6 場合が  $4.2 \times 10^{-21}$  J、未処理の粒子で pH10 の場合が  $7.8 \times 10^{-20}$  J、また、粒子を 350°C、1 時間熱処理をしたもので、pH10 の場合が  $1.9 \times 10^{-19}$  J であ

り、pH 環境、及び粒子の熱処理によりハマカー一定数の値が大きく変化した。

ハマカー一定数に関する実験結果の妥当性について、溶媒 pH の影響、粒子粒度分布の影響、粒子形状の影響及び粒子表面粗さの影響の 4 つの観点から検討を行った。その結果、溶媒 pH の影響については、pH が 6 から 10 に変化してとしても、その屈折率、及び静的誘電率は変化しないことから、溶媒の pH の影響はないと考えられた。また、粒度分布についても、粒度分布があったとしても、今回のハマカー一定数の計算には影響を与えないことがわかった。粒子形状については、今回用いた粒子は真球ではなくやや角ばっている。これによりハマカー一定数が変化すると考えられるが、今回の場合、3 つのケースのいずれも粒子形状が変化していないことから、3 つのケースのハマカー一定数の大小関係、及び比率は変化していないと考えられた。さらに表面粗さについても影響がないと推定された。従って、pH 環境、及び粒子の熱処理によりハマカー一定数の値が大きく変化するという今回の実験結果は妥当であると判断した。

ファンデアワールス相互作用は、粒子表面数 nm 層が支配的であること、また、この層は、厳密には組成や構造が内部とまったく同じではないこと、さらに、この層は外部からの刺激に対しセンシティブであり環境の影響を受けやすいことにより、上記のようにハマカー一定数が変化したものと推察した。ハマカー一定数は材料固有の定数であって、測定環境や製造プロセスによって変化しないと考えられている。今回はこれに対して、ハマカー一定数は測定環境や製造プロセスによって変化するという結論であり、これまで言われているものとは異なるものである。また、このようなことが起こるとすれば、ハマカー一定数を制御することによって、粒子の付着をコントロールすることが可能と考えられ、これはこれまで言われてきていない新しい粒子付着の制御方法につながる。

**第 4 章「DLVO 理論における安定度比の塩濃度依存性」**では、安定度比-塩濃度の関係において実験値と理論値に大きな食い違いが生じるという DLVO 理論の未解決問題について検討した。具体的には、ヘマタイト粒子の水中における凝集速度データと理論値を比較し、そのギャップの原因がどこにあるかについて考察した。未処理のヘマタイト粒子の場合は、測定環境が pH6 であっても pH10 であっても、粒子半径を実際の 74 nm から 13 nm に変更することで、また 350°C, 1h 熱処理のヘマタイト粒子の場合は、粒子半径を 74 nm から 11 nm に変更することで、安定度比と塩濃度の Log-Log プロットの傾きを理論値と実験値とで一致させることができたことがわかった。

次に表面粗さと上記修正後の粒子半径の関係について調べるため、AFM(原子間力顕微鏡)によりヘマタイト粒子の表面形状を測定した。その結果、未処理粉末の場合の凹凸高低差は約 4 nm であり、修正後の粒子半径 13 nm とは大きく離れていた。また、350°C, 1h 熱処理した粒子の場合の凹凸高低差は約 6 nm であり、この場合も

修正後の粒子半径 11 nm とは大きく離れていた。従って、粒子表面の凹凸高低差が粒子間相互作用と何らかの関係をもつという考え方では、理論値と実験値の食い違いを説明できないと考えられた。

次に、それぞれのヘマタイト粒子表面凸部の曲率半径を実測した。その結果、未処理のヘマタイト粒子の凸部曲率半径は平均で 15 nm であり、修正後の粒子半径と概ね一致した。また、350°C、1h 熱処理したヘマタイト粒子の場合の凸部曲率半径は平均で約 9 nm であり、この場合も修正後の粒子半径と概ね一致した。従って、実際に粒子間の相互作用を支配しているのは、粒子半径ではなく粒子表面のナノオーダの凸部曲率半径である可能性が示唆された。

上記は、粒子表面の凸部と凸部が接近した場合を想定して粒子間相互作用を検討したが、凸部と凹部が接近した場合についても検討する必要があると考え、実測した粒子表面形状のモデルを用いて検討した。その結果、少なくとも今回のヘマタイト粒子の場合、凸部と凹部を接近させていった際、凸部同士が先に接近してしまい、実質的に粒子間相互作用は凸部同士が支配するという結果になった。

**第 5 章「結言」**では、本研究のまとめ、本研究の結果から得られる重要な知見、さらには今後の課題・展開等について述べた。