

## 電気二重層における表面層での粘性を見積もる理論

九州大学理学研究院化学部門 植松 祐輝

電気二重層において固体表面に近接するところでの粘性係数は、実験的に決めることが難しいが、一方でナノスケールの流動が支配的になるとときには重要な量である。我々は、表面層の効果を考慮した Poisson-Boltzmann 方程式と流体方程式に基づいて、電気浸透を解析した。その結果、実験で測定される電気浸透の大きさが表面電荷密度のベキに従うことを見出した。さらに、この理論を応用し、表面層での粘性を見積もることを試みた。



### 1. はじめに

電気二重層とは、電解質溶液が帯電した表面に接する時にできる、表面付近の構造である。この電気二重層は、電解質溶液の関与するマクロからナノスケールのほぼすべての現象で重要である。例えば、電気化学における電解質溶液の静電容量、コロイド溶液における安定性の機構、高分子や溶質の電気泳動、マイクロ流路における物質輸送などである。水を一様な誘電体と見なし、帯電した固体表面付近の点電荷集団の平均場理論を考えると、古典的なモデルである Poisson-Boltzmann (PB) 方程式が導かれる。この方程式より Debye 長程度の厚さを持つ拡散層の存在が導かれ、コロイド間の斥力や電気泳動・電気浸透などを定性的に説明することが可能となっている。

### 2. 表面層の効果

一方、PB 方程式では以下の現象の説明ができない。例えば、表面電荷密度の決定のメカニズム、静電容量の高塩濃度での定量的予測、同じ表面の分析化学的な電荷密度と電気泳動的な電荷密度の大きな差異<sup>[1]</sup>などが挙げられる。これらは、その都度、表面に現象論的なモデルを仮定して説明されてきた。例えば、静電容量に補正を与える Stern 層、実際の表面とは違う場所での剪断面の設定である。これらのモデルは 20 世紀初頭に考えられたもので、分子的な描像に乏しく様々なパラメータの物理化学的な意味が不明瞭であった。また、モデルが個々の実験結果の説明に特化していたため、同じ表面を違う測定で評価した時の比較が

難しかった。一方、現代では、分子動力学計算で実際に固体表面近くの水や電解質溶液を解析することが可能になっている。例えば、水の誘電率については、均一な誘電体層と仮定されていた Stern 層の物理化学的な実態が、誘電率の壁付近での不均一なプロファイルとして、理解できることが分かっている<sup>[2]</sup>。他にも、剪断面のシフトは粘性の界面付近の不均一性やスリップ現象などで、定量的に理解できることが分かっている<sup>[3]</sup>。これらの解析は、個々の表面、イオン種などに多大に依存し、それらに応じてマイクロな解析をしなくては、正しい理解は得られない。しかし、20 世紀初頭の現象論的なモデルの物理化学的な位置付けを明らかにすることができたのである。

### 3. 理論と結果

最近、我々は次のような、表面付近の不均一な効果を含んだ PB 方程式を系統的に調べている。

$$\frac{d}{dz} \left[ \varepsilon_{\perp}(z) \varepsilon_0 \frac{d}{dz} \psi(z) \right] = 2ec_0 \sinh \left( \frac{e\psi(z)}{k_B T} \right). \quad (1)$$

ここで、 $z=0$  は表面で  $\sigma_0$  の電荷密度を持ち、 $z>0$  には電解質溶液が満たされているとする。 $\psi(z)$  は静電ポテンシャル、 $e$  は素電荷量、 $\varepsilon_0$  は真空の誘電率である。 $\varepsilon_{\perp}(z)$  は局所的な誘電率のプロファイルであり、 $c_0$  はバルクでの塩濃度である。もし、表面に対して接方向に電場  $E$  が働くと電気浸透が起きる。この時の流体力学方程式は

$$\frac{d}{dz} \left[ \eta_{\perp}(z) \frac{d}{dz} u(z) \right] + \rho(z)E = 0, \quad (2)$$

で与えられる。 $\eta_{\perp}(z)$  は局所的な粘性係数のプロファイル、 $u(z)$  は接方向の溶液の速度場、 $\rho(z)$  は式 (1) により定まる電荷密度である。 $\varepsilon_{\perp}(z)$ 、 $\eta_{\perp}(z)$  は、分子動力学シミュレーションや実験などで推測することになるが、本稿では、以下の、単純化されたモデルを用いる。 $0 < z < z^*$  の時には、

$$\varepsilon_{\perp}(z) = \varepsilon_{\text{int}}, \quad \eta_{\perp}(z) = \eta_{\text{int}}, \quad (3)$$

$z > z^*$  の時には、

$$\varepsilon_{\perp}(z) = \varepsilon, \quad \eta_{\perp}(z) = \eta, \quad (4)$$

ここで  $z^*$  は表面層の厚さ、 $\varepsilon_{\text{int}}$ 、 $\eta_{\text{int}}$  は表面層内でのバルクと異なる表面物性値である。これらは実際の  $\varepsilon_{\perp}(z)$ 、 $\eta_{\perp}(z)$  と関係があるが、詳細については [1] を参考にさせていただきたい。本モデルの利点は解析解が得られることと、静電容量、電気浸透、表面電気伝導について、PB 方程式では説明できない実験結果を統一的に説明できることにある。

本モデルから得られる結果の 1 つである電気浸透流のベキ則に関して説明する。多くの実験で  $\zeta$  電位が次のように決定される。

$$\zeta = -\frac{\eta u|_{z \rightarrow \infty}}{\varepsilon \varepsilon_0 E}, \quad (5)$$

また、表面電荷密度も見積もることができ、

$$\sigma_{\text{ek}} = \sqrt{8\varepsilon\varepsilon_0 k_B T c_0} \sinh\left(\frac{e\zeta}{2k_B T}\right), \quad (6)$$

となる。しかし、この表面電荷密度は、表面層の効果により、滴定で測定される分析化学的な電荷密度  $\sigma_0$  (理論では境界条件として定義される) より小さい値をとることが一般的に知られている。我々は、上記のモデルの解析から、低塩濃度、高電荷密度の極限で、

$$|\sigma_{\text{ek}}| \sim |\sigma_0|^{\gamma}, \quad (7)$$

の関係があることを発見した。さらに、指数は

$$\gamma = \frac{\varepsilon_{\text{int}} \eta}{\varepsilon \eta_{\text{int}}}, \quad (8)$$

となる。係数も解析的に求めることに成功した。図 1 は実際のコロイド溶液について、 $\sigma_{\text{ek}}$  を  $\sigma_0$  の関数として図示したものである。点は実験値で、実線と破線は理論による結果である。フィットの方法は [1] を参照してほしい。結果、 $\text{TiO}_2$  の表面層での粘性はバルクに対して 3.7 倍、 $\text{AgI}$  では 0.2 倍であり、それぞれ

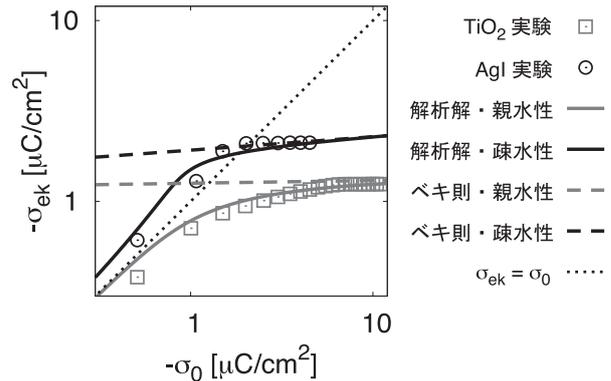


図 1 電気泳動測定より得られる  $\sigma_{\text{ek}}$  を滴定測定より得られる  $\sigma_0$  の関数として図示したもの。黒色の点はヨウ化銀コロイド (疎水性表面)、灰色の点は二酸化チタンコロイド (親水性表面) の 1 mM 硝酸カリウム水溶液での実験値である。実線は解析解、破線は式 (7) である。使用したパラメータなどは [1] を参照。

の表面層の厚さは 0.3-0.4 nm であることが分かった。

#### 4. 結び

水の脱塩、ブルーエネルギーの変換で注目されているナノチューブを使ったデバイスの研究や、生体内に於けるアクアポリンやカリウムチャンネルなどの細孔の研究では、ナノスケールの流動が支配的になるため、このような界面物性の定量が重要になるのではないだろうか。本研究は日本学術振興会特別研究員奨励費 16J00042 の助成を受けたものである。また、共同研究者である Roland R. Netz 教授、Douwe Jan Bonthuis 博士に謝意を表す。

#### 参考文献

- [1] Y. Uematsu, R.R. Netz, and D.J. Bonthuis, *Chem. Phys. Lett.*, **670**, 11-15 (2017).
- [2] D.J. Bonthuis, S. Gekle, and R.R. Netz, *Phys. Rev. Lett.*, **107**, 166102 (2011).
- [3] C. Sendner, D. Horinek, L. Bocquet, and R.R. Netz, *Langmuir*, **25**, 10768-10781 (2009).