

ナノ粒子の吸着現象における三体間相互作用の影響 The effect of three-body interaction on the adsorption of nano-particles

○山口 敦史*, Nicolas Helfricht**, 小林 幹佳***, Georg Papastavrou**

○Atsushi Yamaguchi*, Nicolas Helfricht**, Motoyoshi Kobayashi***,
and Georg Papastavrou**

1. 研究の背景

環境中に存在する粘土や天然有機物などのコロイド画分の移動は、コロイドに吸着した栄養塩や汚染物質の移動を伴うため、土壌劣化や下流域での富栄養化の原因となる。コロイドは凝集体を形成し、凝集体の形成・破壊を繰り返しながら環境中を移動する。凝集体の形成や破壊は、コロイド間相互作用に支配され、コロイド表面の性質に左右される。粘土などの環境コロイドの表面には、より小さなナノスケールの大きさを持つ腐植やタンパク質などの天然ナノ粒子が吸着し、表面の性質を変化させる。そのため、天然ナノ粒子の吸着挙動を解明することは、環境中のコロイドの移動を考える上で重要となる。

一般に、環境中の天然ナノ粒子および吸着媒となる粘土や砂の表面は電荷を帯びており、その帯電挙動が吸着量を左右する。とくにナノ粒子と吸着媒の間に十分な引力が働くときには、ナノ粒子間の静電的な反発力が最大吸着量を定める要因となる。ここで、数ナノメートル程度の大きさのナノ粒子間の最大吸着量を予測する際には、その大きさが電気二重層の厚さと同程度であるため、吸着媒の表面電荷がナノ粒子間の静電的な反発力に与える影響を無視できない。しかしながら、この問題は、2つのナノ粒子と1つの吸着媒表面の3体間相互作用を扱う理論的・実験的な難しさから十分に明らかになっていない。

本研究では、電気化学と表面分析の技術を組み合わせることで表面電位を任意に制御できる金基板をモデル吸着媒として採用し、有機ナノ粒子のモデルとしてポリアミドアミン(PAMAM)デンドリマーの吸着量を測定した。さらに測定値を理論モデルと比較することで、吸着基板の表面電位がナノ粒子の最大吸着量に与える影響を評価した。

2. 材料と実験および解析方法

2.1 実験材料と方法

天然ナノ粒子のモデルとして、PAMAM デンドリマーを用いた。PAMAM は大きさが均一かつ帯電挙動がよく知られている球状高分子電解質であり、pH 10 以下では正に帯電する。本研究で用いた第 8 と第 10 世代の PAMAM は、吸着した状態での半径がそれぞれ 6.35 nm と 9.15 nm であり、本実験の条件である 1 mM KCl 溶液中での電気二重層の厚さ(≒10 nm)と同程度の大きさを持つ。

PAMAM の吸着量の測定は、電気化学水晶振動子マイクロバランス (EQCM) を用いることで、センサーの金表面の電位を系統的に変化させながら行った。初めにセンサーの置かれたセルに 1 mM KCl 溶液を通液し安定したベースラインを得たのちに、PAMAM 溶液に切り替えることでセンサーに吸着する PAMAM 量を測定した。

* 筑波大学大学院 生命環境科学研究科 University of Tsukuba

** Bayreuth University (Germany), Physical chemistry II ***筑波大学 生命環境系 University of Tsukuba

キーワード: コロイド・粘土, 土壌の物理化学的性質

2.2 解析手法

金表面への PAMAM の吸着量を、最新の理論モデルである three-body random sequential adsorption (RSA) モデルを用いて算出した[1]。Three-body RSA モデルは、帯電した粒子が帯電した平板にランダムかつ不可逆に単層吸着するときの最大吸着量を最大表面被覆率として予測する理論モデルである。モデル中では、粒子は仮想的な有効半径 a_{eff} を持つものとして扱われる。有効半径 a_{eff} は熱エネルギーと粒子間の静電的な反発ポテンシャルが相当となる条件から粒子同士がこれ以上接近できない距離 $2a_{\text{eff}}$ として求められる。静電的な反発ポテンシャルは、2 つの粒子と壁面の 3 体間の相互作用を考慮した表式で与えられるため、平板の帯電が 2 粒子間の相互作用に与える影響を考慮できる。最大被覆率は、有効半径を持つ粒子の理論的な最大被覆率であるジャミングリミット $\theta_{\text{jam}} = 0.55$ に、半径 a の粒子と有効半径を持つ粒子の投影面積比を掛ける ($\theta_{\text{max}} = (a/a_{\text{eff}})^2 \theta_{\text{jam}}$) ことで求められる。

3. 結果と考察

Figure 1 に第 8 世代 (G8) PAMAM の最大吸着量と印加した電位差の関係を示す。実験において、ポテンショスタットはセンサーの金部分と表面から離れたバルク溶液との電位差を一定に保つため、印加した電位差は金の表面電位とは一致しない。この実験においては、吸着量が最小となる電位差 150 mV 付近において表面電位が 0 mV になると考えられる。

Figure 1 より、PAMAM の吸着は 3 つの領域に分けて考えることができる。まず金の表面が強く負に帯電している領域 I では、最大吸着量がジャミングリミット付近でおおよそ一定となる。これは、金が強く負に帯電することで、PAMAM 間の静電的な反発力が弱められるものの、PAMAM 同士が重なりあえるほどには反発力が弱くないために、吸着量が PAMAM 間相互作用のない条件での理論的な最大吸着量であるジャミングリミット付近となるためである。金表面が正または負に弱く帯電している領域 II では、最大吸着量に最小値が存在し、表面電位の絶対値が大きくなるにしたがって最大吸着量が増加する。この領域では PAMAM 間の静電的な反発力が最大吸着量を規定しており、金表面の電位の絶対値が大きくなると、PAMAM 近傍の電位が素早く減衰し、PAMAM 間の反発力が小さくなることで、PAMAM 同士が近づいて吸着することが可能になるために最大吸着量が増加するものと考えられる。領域 II において、three-body RSA モデルは実験値と良好な一致を示しており、three-body RSA モデルが吸着媒の帯電の影響をよく表現できることが示された。金の表面電位がさらに大きくなると (領域 III)、最大吸着量は減少する。この領域では、PAMAM と金表面に静電的な反発力が働くため、もはや three-body RSA モデルで仮定されているランダムで不可逆的な吸着ではなく、PAMAM と金表面の相互作用によって最大吸着量が支配されていると考えられる。

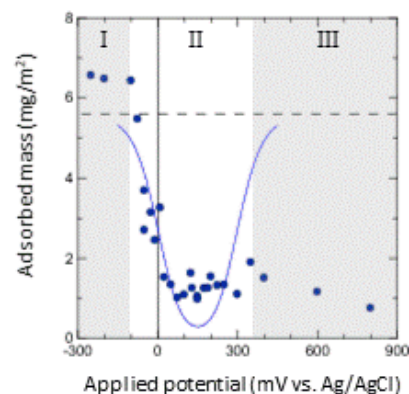


Fig. 1 Adsorbed mass of G8 PAMAM dendrimers at 1 mM KCl at pH 4.7 vs. applied potential. Symbols denote experimental data. The full line is calculation values by the three-body RSA model. The broken line represents the jamming limit.

参考文献

- [1] B.P Cahill, G. Papastavrou, G.J.M. Koper, M. Borkovec, Adsorption of poly(amido amine) (PAMAM) dendrimers on silica: importance of electrostatic three-body attraction., *Langmuir*.24 (2008) 465–73.