

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年6月19日現在

機関番号：11101

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K19002

研究課題名(和文)水クラスターを利用したナノリアクター循環・再利用型ナノ粒子連続合成システムの開発

研究課題名(英文) Development of reusable and energy-saving reactor using water cluster for continuous nanoparticle synthesis

研究代表者

鷺坂 将伸 (Sagisaka, Masanobu)

弘前大学・理工学研究科・准教授

研究者番号：60374815

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、効果的ではあるが不純物となり品質を低下させるイオン性界面活性剤と、害となりうる有機溶剤を使用しないナノ粒子製造技術の開発を目指し、超臨界CO<sub>2</sub>流体を溶媒として、非イオン性水クラスター安定化剤によるW/CO<sub>2</sub>クラスターを反応場として利用し、ナノ粒子合成を行った。高压流体用流通系ナノ粒子合成装置を作製し、様々な機能性ナノ粒子の合成を試験したところ、興味深いことに、球状粒子だけでなく、ナノファイバー状粒子とそのネットワークナノ構造体も確認された。このナノ粒子合成では、クラスター安定化剤を回収・再利用でき、ナノ粒子の性能を著しく落とす不純物が存在しない高効率製造技術になると期待できる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本技術は、ナノリアクターが再利用される非浪費型で、連続合成が可能であり、高純度ナノ粒子の分離・回収が温度・圧力制御と分液操作のみで容易に達成できる省労力・省エネルギー技術となる。これは、界面活性剤利用技術や他のナノ粒子製造技術には類を見ない、まったく新しいタイプの技術である。さらに、同様の設計で、酵素反応、ドライクリーニング、染色などへも循環型連続システムを転用可能と考える。そして、本研究の「再利用可能」な界面活性剤代替物で、クリーンで効率的な、そして後処理が容易な循環型連続プロセスは、化石資源依存から脱した、持続性社会を牽引する技術として広く活用されると考えられる。

研究成果の概要(英文)：To develop nanoparticles (NPs) production without any flammable organic solvent and ionic surfactant which eventually remain as impurity in the products, this study examined some nanoparticles synthesis in water-in-supercritical CO<sub>2</sub> nanoclusters (W/CO<sub>2</sub> NCs) stabilized by the nonionic cluster stabilizers. The high-pressure apparatus for the nanoparticles synthesis and separation using W/CO<sub>2</sub> NCs was developed and used for the examination. In NPs synthesis not only spherical NPs but also rod-like ones forming a 3D-structure network were yielded depending on the experimental condition. As the results this NPs production process was suggested to be a useful technology enable to reuse the nanocluster (stabilizers and CO<sub>2</sub>) and to produce high quality NPs.

研究分野：コロイド化学および界面化学

キーワード：クラスター 超臨界流体 二酸化炭素 ナノ粒子 水 両親媒性分子

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

ナノ粒子の合成、表面修飾、選択的抽出には、有機溶剤、保護剤(表面修飾剤、界面活性剤など)、鋳型やサイズ分別のためのナノ構造体、遠心分離など特殊装置、複雑な作業工程などを必要とするため大量生産に難があり、高コストになる傾向がある。そこで、最低限の成分からなるシンプルな系、単純な操作工程、大量生産可能なナノ粒子の合成や選択的抽出の技術が必要とされている。近年、超臨界状態の CO<sub>2</sub>(scCO<sub>2</sub>)を有機溶媒の代替とした化学工業プロセスが開発されており、減圧操作のみで溶媒除去が達成できる大きな利点がある。また、scCO<sub>2</sub> に親和性の高い低分子量かつ低極性物質に対してナノ粒子製造も可能になっているが、親和性の低い高分子量物質や極性物質(親水性ポリマーや無機物)には適用できない<sup>1-3)</sup>。

一方で、scCO<sub>2</sub> 中に、ナノ水滴を分散した“W/CO<sub>2</sub>マイクロエマルジョン(W/CO<sub>2</sub>μE、図1(a))”は、scCO<sub>2</sub>の無極性物質溶解力だけでなく、水の極性物質溶解力も併せ持った“環境調和型の万能溶剤”であり、環境負荷や火災事故を生じないクリーンな溶媒として注目を浴びている。当研究グループでは、W/CO<sub>2</sub>μEの研究において、過去最高の水可溶化能力を誇るCO<sub>2</sub>溶解性界面活性剤を世界に先駆けて開発してきた<sup>1-3)</sup>。しかし、それら界面活性剤は例外なく『親水基』を持つため、共存する塩の影響を強く受け、性能が著しく低下した。また、W/CO<sub>2</sub>μEによるナノ粒子合成やドライクリーニングを試みたが、親水基がナノ粒子や被洗浄物と強く相互作用し、界面活性剤が残留するため、高品質のナノ粒子製造や効果的なクリーニングは困難だった<sup>2,3)</sup>。このように、界面活性剤の除去や再利用の困難さ、共存塩による著しい性能低下は、すべての界面活性剤利用技術の最大の弱点になっている。

近年、当研究グループでは、親水基をもたないフッ化炭素 炭化水素ハイブリッド化合物 Nohead FC6-HC4 により、CO<sub>2</sub>流体中に無数の水クラスター(図1(b))を形成させることに成功した<sup>1)</sup>。なお、これまでに界面活性剤フリーで数 nm サイズの水クラスターを scCO<sub>2</sub> 中に安定に形成させた例はない。さらに、この水クラスターは、W/CO<sub>2</sub>μEと同様に水溶性物質を溶解すること、そして圧力低下によりscCO<sub>2</sub>相から分離・析出することが確認された。このような「親水基」を利用していない水クラスター/CO<sub>2</sub>分散系は、上記の界面活性剤利用技術の弱点をもち、W/CO<sub>2</sub>μEに期待される様々な将来技術を連続・循環・再利用型の“高効率”プロセスへ進化させるポテンシャルをもつ。

2. 研究の目的

上述の背景から、本研究では、ナノ粒子製造を例にとり、水クラスター/CO<sub>2</sub>分散系(以下、「ナノリアクター」と略記)を用いたナノ粒子合成システム(図2)の開発を目指し、①高性能水クラスター安定化剤の開発、②水クラスター/CO<sub>2</sub>分散系を利用したナノ粒子合成装置の開発とナノ粒子合成試験、合成されたナノ粒子のナノ構造および物性の評価を行った。

3. 研究の方法

まず、①に向けて、Nohead FC6-HC4 類似化合物(図3)を合成し、それぞれの化合物の水クラスター形成を英国 Rutherford Appleton 研究所 ISIS の小角中性子散乱装置 LOQ または SANS2D を

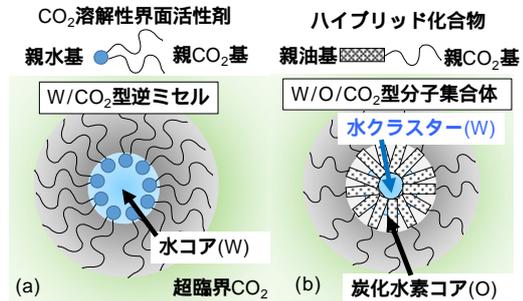


図1 (a) 界面活性剤による W/CO<sub>2</sub>μE と(b)本研究の水クラスター/CO<sub>2</sub>分散系の模式図。

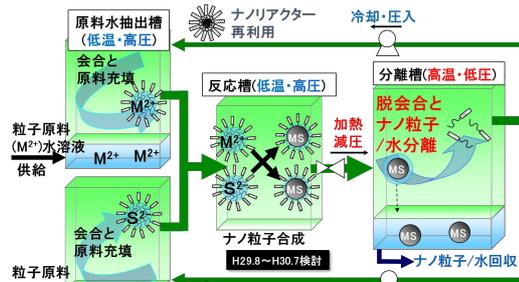
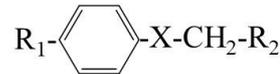


図2 ナノリアクター循環・再利用型ナノ粒子連続合成システムの概要. 金属硫化物の合成(M<sup>2+</sup>+S<sup>2-</sup> MS)の例。



Nohead FC<sub>m</sub>-HC<sub>n</sub>

(m=4, 6 n=2, 3, 4, 5, 6, 8)

R<sub>1</sub>=C<sub>m</sub>F<sub>2n+1</sub>, X=-CO-, R<sub>2</sub>=C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>

Nohead HC6-HC4

R<sub>1</sub>=C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>, X=-CO-, R<sub>2</sub>=C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>

Nohead FC6-ESH<sub>Cn</sub> (n=4, 6)

R<sub>1</sub>=C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>, X=-COO-, R<sub>2</sub>=C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>

図3 試験した水クラスター安定化剤。

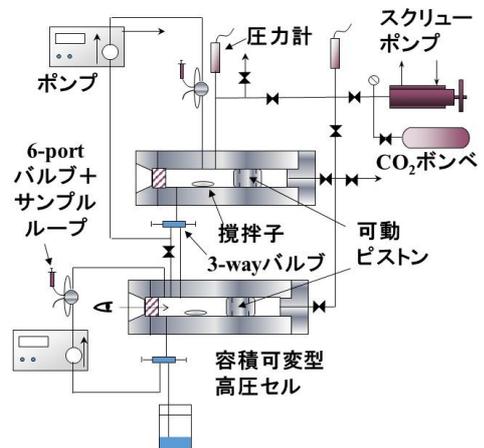


図4 水クラスター形成挙動観察および水クラスターを利用したバッチ式ナノ粒子合成装置。

利用して確認した。また、水クラスター安定性試験を図4の装置を利用して評価した。②については、図4を利用して、バッチ式でナノ粒子の合成を試験した。また、図5の連続流通式ナノ粒子合成装置を製作し、それを利用したナノ粒子合成も試みた。ナノ粒子合成試験として、 $ZnS$  ( $Zn(NO_3)_2 + Na_2S$ 、 $ZnS + 2NaNO_3$ )、 $SiO_2$  ( $Si(OCH_3)_4 + 2H_2O$ 、 $SiO_2 + 4 MeOH$  with  $NH_3$  aq)、 $Ag$  ( $4AgNO_3 + N_2H_5OH \rightarrow 4Ag + 4HNO_3 + N_2 + H_2O$ )、 $Au$  ( $HAuCl_4 + 3N_2H_5OH \rightarrow 4Au + 16HCl + 3N_2 + 3H_2O$ )のナノ粒子合成を行った。ナノ粒子合成の各濃度は、 $CO_2$  中において [クラスター安定化剤]=50mM in  $CO_2$ 、また水クラスター中の反応物濃度は、[ナノ粒子主原料] = 0.1 M、[還元剤] = 0.3 M、 $[Na_2S]$  = 0.3 M とした。

#### 4. 研究成果

まず課題① について、図3の化合物と水、 $CO_2$  混合物の SANS 測定を行い、水クラスターの形成確認を行った(図6)。図6から、7つの化合物において Nohead FC6-HC4 のみが水クラスターの形成を示唆する SANS データを示し、楕円体ナノ粒子(短軸半径 13.0 Å、長軸半径 29.4 Å)の理論曲線によく一致した。圧力や水の添加量を変化させて、同様に SANS 測定を行ったが、Nohead FC6-HC4 以外では水クラスターの形成はなかった。このことは、水クラスターの形成は絶妙なバランスの上に成り立っていることと、クラスター安定化剤の設計には緻密な制御が必要であることを示している。

次に、水クラスターをナノリアクターとして利用するため、 $ZnS$  ナノ粒子の原料となる 0.1M  $Zn(NO_3)_2$  水溶液を加えた Nohead FC6-HC4/ $CO_2$  混合物の相挙動観察を行った。図7に各温度および各水添加量における水クラスター形成の下限圧力を示す。純水に比べて、0.1M  $Zn(NO_3)_2$  水溶液を利用した場合は、下限圧力がわずかに上昇したが  $W_0 = 9$  まで水の添加量に影響なく水クラスターを形成することが分かり、十分にナノリアクターとして機能することが示唆された。

図6と図7の結果をもとに、水クラスターの形成が確認された  $W_0 = 5$ 、45、200bar または 350bar 条件の下で、50mM Nohead FC6-HC4/ $CO_2$  混合物中でナノ粒子の合成を行った。図4のバッチ式ナノ粒子合成装置の2つのセルに別々に2種の原料水溶液 ( $Zn(NO_3)_2$  aq と  $Na_2S$  aq) を 350bar で水クラスター化させ、それらを混合して1時間反応させ  $ZnS$  ナノ粒子を合成したところ、100nm 程度の球状  $ZnS$  ナノ粒子が得られた。合成された  $ZnS$  ナノ粒子の安定性を高めるため、アンモニア水溶液と TMOS を添加し、 $ZnS$  コア/ $SiO_2$  シェルの複合ナノ粒子の合成を試みたところ、サブミクロンサイズの凝集体が得られた。

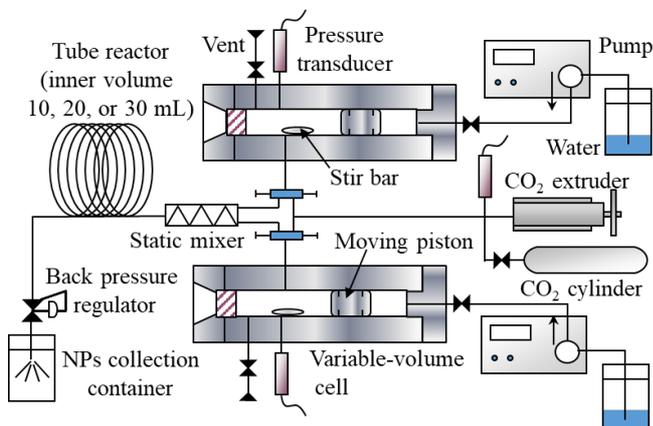


図5 水クラスター/ $CO_2$  分散系を利用した連続流通式ナノ粒子合成装置。

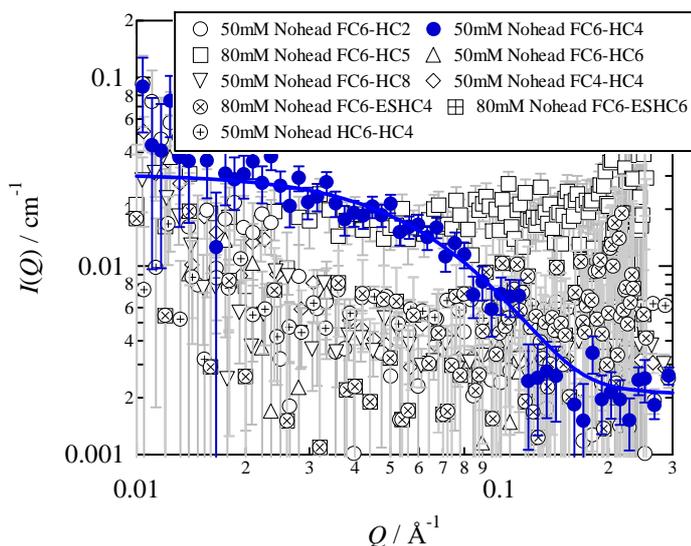


図6 45、200bar における化合物(図3)と水、 $CO_2$  混合物の SANS プロファイル。水の濃度は、化合物の10倍のモル濃度であり、シンボルは実験データを、曲線はフィッティングした楕円体粒子の理論曲線を示す。

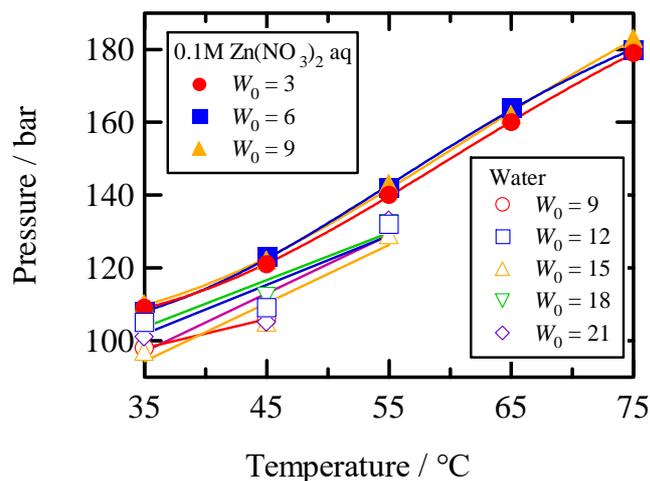


図7 水または0.1M  $Zn(NO_3)_2$  水溶液を含む 50 mM Nohead FC6-HC4/ $CO_2$  混合物の水クラスター形成の下限圧力。  $W_0 = [Water]/[Nohead FC6-HC4]$ 。

バッチ式でのナノ粒子合成では、ナノサイズ制御が難しいと判断されたため、図5の装置を作製し、連続流通式(ポンプ流速 0.5 ml/min)でのナノ粒子合成を試みた。50mM Nohead FC6-HC3 を利用し 200bar 条件にて先と同様に ZnS ナノ粒子の連続合成を試みたところ、反応時間 10 分ではバッチ式で得られたものと同様な球状ナノ粒子が得られたが、反応時間を 30 分に増加させると、太さ 10 nm 程度のファイバー状ナノ粒子へ成長し、それがネットワーク構造を形成していた(図8)。このファイバー状粒子とそれによるネットワーク構造の形成は、従来の界面活性剤を利用した

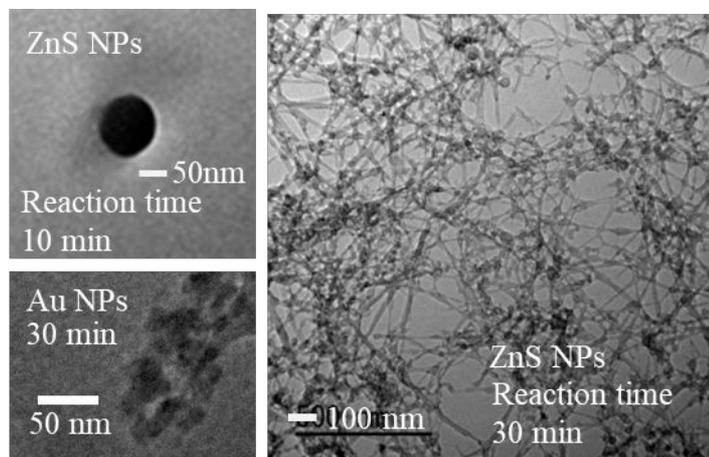


図 8 連続流通系装置を利用し、50 mM Nohead FC6-HC3/CO<sub>2</sub> 混合物で調製されたナノ粒子(合成条件 45 °C、200 bar)。

W/O マイクロエマルションや、W/CO<sub>2</sub> マイクロエマルションでは見られないため<sup>2,3</sup>、水クラスター/CO<sub>2</sub>分散系をナノリアクターとして利用した場合の特有のケースであると考えられ、非常に興味深い。一方で、Ag および Au ナノ粒子の合成では、反応時間 20 分以上で数 nm ~ 数十 nm のナノ粒子が得られた(図8)。以上の結果から、本研究の水クラスターは、ナノリアクターとして十分利用できる性能をもつこと、また従来法に比べ特徴的なナノ構造体を生じさせるケースがあること、そして、クラスター安定化剤を回収・再利用でき、ナノ粒子の性能を著しく落とす不純物が存在しない高効率製造技術になると期待できる。

#### <引用文献>

- Masanobu Sagisaka, Shunsuke Ogiwara, Shinji Ono, Craig James, Atsushi Yoshizawa, Azmi Mohamed, Sarah E. Rogers, Richard K. Heenan, Ci Yan, Jocelyn Alice Peach, Julian Eastoe, “A New Class of Amphiphiles Designed for Use in Water-in-Supercritical CO<sub>2</sub> Microemulsions”, *Langmuir*, Vol.32, pp.12413–12422 (2016).
- Masanobu Sagisaka, Shuho Iwama, Junya Tamada, Atsushi Yoshizawa, “Efficient Nanoparticle Synthesis using W/CO<sub>2</sub> Microemulsions having a high solubilizing power fluorinated surfactant”, *Mater. Technol.*, Vol.31, pp.44-55 (2013).
- Masanobu Sagisaka, Masaya Hino, Hideki Sakai, Masahiko Abe, Atsushi Yoshizawa, “Water/Supercritical CO<sub>2</sub> Microemulsions with a Fluorinated Double-tail Surfactant for Syntheses of Semiconductor Ultrafine Particles”, *J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, Vol.81, pp.331-340 (2007).

#### 5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計 9 件)

- Masanobu Sagisaka** (8 人中 1 番目), “Water-in-CO<sub>2</sub> Microemulsions Stabilized by Fluorinated Cation-Anion Surfactant Pairs”, 査読有, *Langmuir*, Vol.35, pp.3445-3454 (2019). DOI: 10.1021/acs.langmuir.8b03942
- Tretya Ardyani, **Masanobu Sagisaka** (11 人中 4 番目), “Surfactants with aromatic headgroups for optimizing properties of graphene/natural rubber latex composites (NRL): Surfactants with aromatic amine polar heads”, 査読有, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol.545, pp.184-194 (2019). DOI: 10.1016/j.jcis.2019.03.012
- Sajad Kiani, **Masanobu Sagisaka** (5 人中 3 番目), “A New Class of Low Surface Energy Anionic Surfactant for Enhanced Oil Recovery”, 査読有, *Energy & Fuels*, Vol.33, pp.3162-3175 (2019). DOI: 10.1016/j.jcis.2019.03.012
- Ryuji Oikawa, **Masanobu Sagisaka** (6 人中 4 番目), “Linear symmetric liquid crystal trimers exhibiting supramolecular chiral architectures”, 査読有, *Soft Matter*, Vol.15, pp.3179-3187 (2019). DOI: 10.1039/C9SM00250B
- Masanobu Sagisaka** (3 人中 1 番目), “Design criteria for rod-like reverse micelles as viscosifiers”, 査読有, *Accounts of Materials & Surface Research*, Vol.4, pp.50-60 (2019).
- Azmi Mohamed, **Masanobu Sagisaka** (12 人中 4 番目), “Preparation of conductive cellulose paper through electrochemical exfoliation of graphite: The role of anionic surfactant ionic liquids as exfoliating and stabilizing agents”, 査読有, *Carbohydrate Polymers*, Vol.201, pp.48-59 (2018). DOI: 10.1016/j.carbpol.2018.08.040
- Masanobu Sagisaka** (11 人中 1 番目), “Anisotropic reversed micelles with fluorocarbon-hydrocarbon hybrid surfactants in supercritical CO<sub>2</sub>”, 査読有, *Colloids Surf. B*, Vol.168, pp.201-220 (2018). DOI: 10.1016/j.colsurfb.2017.12.012

Tretya Ardyani, **Masanobu Sagisaka** (11人中3番目), “Rational Design of Aromatic Surfactants for Graphene/Natural Rubber Latex Nanocomposites with Enhanced Electrical Conductivity”, 査読有, *J. Colloids Interf.*, Vol.516, pp.34-47 (2018). DOI: 10.1016/j.jcis.2018.01.041  
Adam Czajka, **Masanobu Sagisaka** (9人中8番目), “Trimethylsilyl Hedgehogs - A novel class of superefficient hydrocarbon surfactants”, 査読有, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol.19, No.35, pp.23869-23877 (2017). DOI: 10.1039/c7cp02570j

[学会発表](計47件)

- M. Sagisaka**, Dynamic Aggregation Behavior of Hybrid Surfactants to Generate Quasi Ion-Channels for Bioinspired Bilayers, N.I.C.E Conference 2018, 2018年.  
八木橋 憧真, 水中における Pluronic 界面活性剤分子集合体の CO<sub>2</sub> 圧入による成長, 2018年材料技術研究協会討論会, 2018年.  
須原 翔太, ミクロ相分離を利用したラメラ液晶の時間応答型形成/崩壊挙動, 2018年材料技術研究協会討論会, 2018年.  
近藤 翼, 超臨界 CO<sub>2</sub> の増粘に向けたハイブリッド化合物/CO<sub>2</sub> 溶解性ポリマー複合体の形成, 2018年材料技術研究協会討論会, 2018年.  
川崎 貴弘, 超臨界 CO<sub>2</sub> 中棒状逆ミセルの会合挙動と増粘効果, 2018年材料技術研究協会討論会, 2018年.  
梅津 健史, 撥水処理剤および超臨界 CO<sub>2</sub> 用可溶化剤に向けた 非フッ素系低表面エネルギー疎水基構造の探索, 第69回コロイドおよび界面化学討論会, 2018年.  
近藤 翼, ハイブリッド化合物-CO<sub>2</sub> 溶解性ポリマー混合系による 超臨界 CO<sub>2</sub> 中での棒状会合体の形成促進, 第69回コロイドおよび界面化学討論会, 2018年.  
**鷲坂 将伸**, カタニオン界面活性剤の水および超臨界 CO<sub>2</sub> 中での会合挙動とイオン対化による相乗効果発現, 第69回コロイドおよび界面化学討論会, 2018年.  
八木橋 憧真, 水中におけるプルロニック界面活性剤分子集合体の高圧 CO<sub>2</sub> 応答挙動, 2018年度色材研究発表会, 2018年.  
須原 翔太, 二量化によるノニオン性多分岐型炭化水素界面活性剤の水可溶化能力の増幅, 2018年度色材研究発表会, 2018年.  
梅津 健史, 非フッ素系多鎖型アニオン界面活性剤の界面化学的物性と撥水能力に与える疎水基分岐構造の影響, 第57回日本油化学会年会, 2018年.  
近藤 翼, 超臨界 CO<sub>2</sub> を増粘させるハイブリッド化合物/CO<sub>2</sub> 溶解性ポリマー複合体, 第57回日本油化学会年会, 2018年.  
**M. Sagisaka**, Effect of tail terminal trimethyl silyl groups on interfacial properties and aggregation behavior of surfactants, 256th ACS National Meeting, 2018年.  
八木橋 憧真, 水中におけるプルロニック界面活性剤分子集合体の高圧 CO<sub>2</sub> 応答挙動, 第16回超臨界流体ミニワークショップ, 2018年.  
梅津 健史, フッ化炭素基に代わるトリメチルシリル基の界面活性増幅作用, 第16回超臨界流体ミニワークショップ, 2018年.  
須原 翔太, ミクロ相分離を利用したラメラ液晶の時間応答型形成/崩壊挙動, 第16回超臨界流体ミニワークショップ, 2018年.  
S. Suhara, Enhancing surface tension reducing ability of fluorine-free surfactants by using trimethylsilyl hydrophobic tail terminals and divalent cations, 8th International Colloid Conference, 2018年.  
T. Yagihashi, Pressure-responsive interfacial properties and aggregation behaviour of Pluronic surfactants in water under supercritical CO<sub>2</sub> atmosphere, 8th International Colloid Conference, 2018年.  
**M. Sagisaka**, Rod-like aggregates composed of CO<sub>2</sub>-philic hydrocarbon polymers and fluorocarbon-hydrocarbon hybrid compounds in supercritical CO<sub>2</sub>, 8th International Colloid Conference, 2018年.  
**M. Sagisaka**, Growth and Morphology Change of Pluronic Surfactant Micelles with Increasing CO<sub>2</sub> pressure, 22nd International Symposium on Surfactants in Solution, 2018年.  
21 **M. Sagisaka**, Aggregation Behaviour of Water-in-Supercritical Carbon Dioxide Microemulsions with Fluorinated Catanionic Surfactants, 16th Conference of the International Association of Colloid and Interface Scientists, 2018年.  
22 **M. Sagisaka**, Nanoparticle synthesis in water-in-supercritical carbon dioxide nano-dispersions, EMN Hawaii Meeting 2018, 2018年.  
23 梅津 健史, 多分岐型炭化水素鎖をもつ二鎖型界面活性剤の界面化学的物性と 撥水作用に与える疎水基膜モルフォロジーの影響, 2017年材料技術研究協会討論会, 2017年.  
24 近藤 翼, 超臨界 CO<sub>2</sub> を増粘させる水素結合性フッ化炭素-炭化水素ハイブリッド化合物, 2017年材料技術研究協会討論会, 2017年.  
25 斉藤 達也, 親水基フリーフッ化炭素 炭化水素化合物による水クラスター/超臨界 CO<sub>2</sub> 分散系の形成とその応用, 2017年材料技術研究協会討論会, 2017年.  
26 川崎 貴弘, 低フッ素含量界面活性剤を用いた超臨界 CO<sub>2</sub> 中での増粘効果の検討, 2017年材

料技術研究協会討論会，2017年。

- 27 **M. Sagisaka**, Unique Aggregation Behavior and Functions of Amphiphiles Having Mesogenic and Ethoxylated Alkyl tails in Water, The 6th Global Conference on Materials Science and Engineering, 2017年.
- 28 T. Narumi, Unique liquid crystal behavior of asymmetric di-chain surfactants having a thermotropic liquid crystal mesogen in water, 色材協会創立90周年記念会議, 2017年.
- 29 T. Saito, Formation and applications of water clusters in supercritical CO<sub>2</sub> with headgroup-free fluorocarbon-hydrocarbon compounds, 色材協会創立90周年記念会議, 2017年.
- 30 K. Fujita, Surface tension reducing and hydrophobing abilities of hedgehog hydrocarbon surfactants, 色材協会創立90周年記念会議, 2017年.
- 31 **M. Sagisaka**, Rod-like reversed micelle formation and thickening ability of fluorinated di-chain surfactants in supercritical CO<sub>2</sub>, 色材協会創立90周年記念会議, 2017年.
- 32 K. Takahashi, Interfacial Properties and Aggregation Behavior of Nonion-type CO<sub>2</sub>-philic Surfactants in Water/supercritical CO<sub>2</sub> Mixtures, 色材協会創立90周年記念会議, 2017年.
- 33 **鷲坂 将伸**, ミクロ相分離を利用した分子集合体の機能開発, フルオラス科学研究会第10回シンポジウム, 2017年.
- 34 **鷲坂 将伸**, 超臨界二酸化炭素中での棒状会合体の形成と増粘効果, 第68回コロイドおよび界面化学討論会, 2017年.
- 35 近藤 翼, 水素結合基を有するフッ化炭素-炭化水素ハイブリッド化合物による超臨界 CO<sub>2</sub> の増粘効果, 第15回超臨界流体ミニワークショップ, 2017年.
- 36 斉藤 達也, 親水基を持たない化合物による超臨界 CO<sub>2</sub> 中での水クラスター形成と応用, 第15回超臨界流体ミニワークショップ, 2017年.
- 37 高橋 孝樹, 水/超臨界 CO<sub>2</sub> 混合系における親 CO<sub>2</sub> 性界面活性剤の界面物性と会合挙動, 第15回超臨界流体ミニワークショップ, 2017年.
- 38 藤田 一樹, 多分岐型炭化水素系界面活性剤の表面張力低下能力と撥水処理能力, 第15回超臨界流体ミニワークショップ, 2017年.
- 39 梅津 健史, 非対称二鎖型炭化水素系界面活性剤の界面化学的物性と撥水処理能力, 第15回超臨界流体ミニワークショップ, 2017年.
- 40 川崎 貴弘, 低フッ素量界面活性剤による超臨界 CO<sub>2</sub> の粘度増加, 第15回超臨界流体ミニワークショップ, 2017年.
- 41 T. Kawasaki, Viscosity Enhancement of Supercritical CO<sub>2</sub> by Low Fluorine-Content Surfactants, The 7th Asian Conference on Colloid & Interface Science, 2017年.
- 42 Y. Umetsu, Interfacial Properties and Waterproofing Ability of Asymmetric Di-chain Surfactants with Hyperbranched Hydrocarbon Tails, The 7th Asian Conference on Colloid & Interface Science, 2017年.
- 43 **M. Sagisaka**, Water/Supercritical Carbon Dioxide Nanodispersions Stabilized by Non-surface-active molecules, The 7th Asian Conference on Colloid & Interface Science, 2017年.
- 44 T. Kondo, Fluorocarbon-hydrocarbon hybrid compounds having hydrogen bonding groups to thicken supercritical CO<sub>2</sub>, The 7th Asian Conference on Colloid & Interface Science, 2017年.
- 45 **鷲坂 将伸**, 原油増進回収に向けた CO<sub>2</sub> foam の開発～グリセリンの CO<sub>2</sub> foam 安定化効果～, グリセリン新規用途開発研究助成 第9回研究報告会, 2017年.
- 46 **M. Sagisaka**, Stabilization of Water-in-Supercritical Carbon Dioxide Nanoclusters by Headgroup-Free Compounds, EMN Meeting on Surface and Interface 2017, 2017年.
- 47 **M. Sagisaka**, Rod-like nanoaggregates as a CO<sub>2</sub> thickener for enhanced oil recovery, EMN Meeting on Nanoparticles 2017, 2017年.

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.st.hirosaki-u.ac.jp/~lclab/>

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。