

令和 2 年 4 月 27 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17H02943

研究課題名(和文) ナノフルイドの高い流動性とカーン転移の相関に関する研究

研究課題名(英文) high fluidity of concentrated nanoparticle dispersions and its relation to Cahn wetting

研究代表者

松原 弘樹 (Matsubara, Hiroki)

九州大学・理学研究院・准教授

研究者番号：00372748

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,900,000円

研究成果の概要(和文)：気液、液液界面は近年ナノ粒子の2次元構造体の形成に広く応用されている。粒子膜の構造はその接触角に大きく依存するが、本研究では、異なるサイズのシリカ粒子で調整したピッカリングエマルションの解乳化温度の測定から、ナノ粒子の接触角に及ぼす線張力の影響を明らかにした。例えば、水とルチジンの界面に粒子が吸着したときにできる一次元境界働く線張力は境界線を安定にする作用があるため、接触線が最も長くなる角度90度で吸着が起こる。線張力によって吸着ナノ粒子の接触角を制御できることにより、ナノ粒子二次元構造体を作成する科学的なデザインに新しい方法を加えることができる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

カーン転移が駆動力する微粒子の自己集積は、微粒子の種類によらない一般的な物理現象と考えられていたため、微粒子の粒径依存性については注意が払われてこなかった。したがって、ナノ粒子濃厚分散液が粘調化しないという事実をカーン転移との相関の中で理解する本研究には、従来の定説を修正し、新しい学理を打ち立てる学術的意義がある。また、ナノフルイドの低粘性が従来の濡れ転移の概念から逸脱した特異例であるという視点は、本研究によりナノ粒子の界面吸着が線張力に大きな影響を受けるという結論に繋がった。これはナノフルイドの産業的なデザインを理論面から支え、新材料開発にもつながることが予想される点で応用面でも意義深い。

研究成果の概要(英文)：The nanoparticles (NPs) at liquid interfaces is currently used to promote the self-assembly of NPs into 2D structures. The structures of these particle monolayers are largely determined by contact angle. In this study, the line tension was examined by the variation in the demulsification temperature of Pickering emulsions stabilized by different sized silica NPs. As temperature approaches to the consolute point, the liquid-liquid interfacial tension approaches to zero and Pickering emulsions become unstable because the NPs desorb from the interface. For the lower consolute point of the water-2,6-lutidine mixture, Pickering emulsions with smaller silica NPs were stable at temperatures close to the consolute points, showing that the negative line tension stabilized the three-phase contact between two liquid phases and NPs. The line tension in adsorbed NP systems as discussed in this study may be exploited to control the self-assembly of NPs and achieve new nanoarchitectures.

研究分野：物理化学、ソフトマター

キーワード：ナノフルイド ピッカリングエマルション 濡れ転移 線張力

1. 研究開始当初の背景

ナノ粒子の懸濁液(ナノフルイド)は、高濃度状態でも高い流動性を示すことから、近年、導電性ナノ粒子を用いた配線パターンの作成、あるいは、安定した単分子層の薄膜を作成するナノインクとして製品化が進んでいる。しかしながら、ナノフルイドの研究は応用面が先行しており、また実験的なアプローチの困難さから、一般的な懸濁液が容易に凝集してしまうような濃度でなぜ流動性を維持できるのかなど、その物性の原理的な解明は、ナノ粒子分散状態のシミュレーションによる研究 (R. Tatsumi et al. *Physical Review E*, **2015**, 91, 063301, 2015) など一部の事例を除き、国内外を問わず、研究が大きく立ち遅れていた。

一方、我々が長年継続している「濡れ」の研究においては、固体基板 B と液体 A の界面に存在する液体 C の液滴は、図 1(A) に沿って臨界溶解点に接近するプロセスで AC 界面の界面張力が 0 に近づくため、臨界点よりも低いある温度 T(W) において必ず濡れ転移が起こること(カーン転移)が知られていた (J.W. Cahn, *J. Chem. Phys.* 66, 3667, 1977, 66, 3667)。この理論を A と C の均一液相領域に拡張すると、2成分混合溶媒の臨界溶解点の近傍(図 1(B)ではが点線を越えたところで)、片方の溶媒成分(ここでは成分 C)が基板上に多層吸着するプリウェットング転移が存在することから、基板 B の代わりに B の微粒子を用いると、微粒子表面に多層吸着した C と均一な AC 溶液の間に生じる界面(張力)を解消する過程で微粒子が凝集して自己集積構造ができることもよく知られていた(図 1(C): E. W. Kaler et al., *Phys. Rev. Lett.* **1997**, 78, 1379 など)。

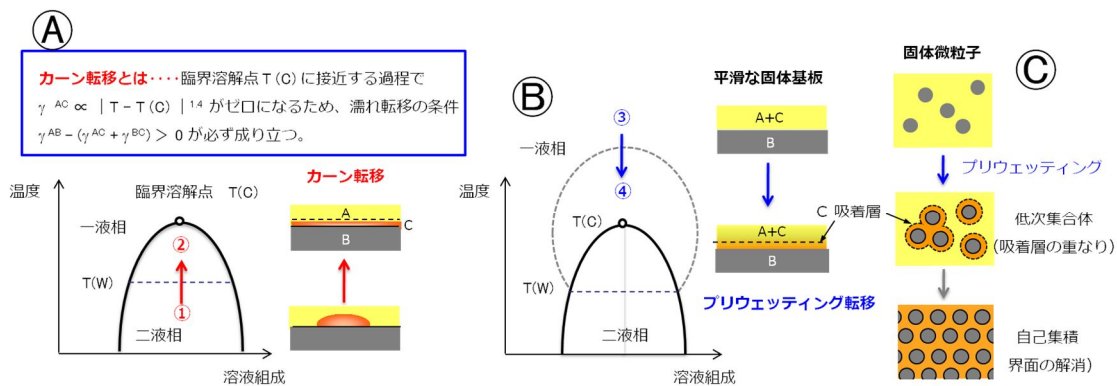


図1: カーン転移(左)およびプリウェットング転移(右)を利用した微粒子の三次元集積

2. 研究の目的

微粒子のサイズが十分に大きく、粒子表面の物理的な性質が平らな基板と同じであれば、相図上で微粒子の凝集がはじまる曲線(図 1 右の点線)の位置は粒子と溶媒の種類だけで決まり、粒径には依存しない。しかし、微粒子の濡れ性(接触角)の粒径依存性は粒子の半径が 100 nm 以下になると顕著になることが示されており (S.P. McBride et al., *Phys. Rev. Lett.*, **2015**, 109, 196101) 実際にはナノサイズ化に伴う粒子の濡れ性の変化によってプリウェットング、つまり微粒子の凝集領域が縮小しはじめる臨界半径( $r_c$ )が存在するはずである(図 2(A))。

報告者は以上のような考察から、ナノフルイドと一般的な微粒子分散系の間の粘性転移も ナノサイズ化による微粒子の濡れ性(界面エネルギー)の変化に起因する現象であると着想し、プリウェットングの消失と微粒子分散系の低粘性化の相関を明らかにすることを目的に研究を行った。

### 3. 研究の方法

実際に研究を進めていく過程で、プリウェッティング曲線を正確に決めることは実験的に難しい場合が多いこと分かったので、当初予定していた 1 液相領域で臨界溶解点に接近する実験（図 1 ②）を、二液相領域で臨界溶解点に接近する実験（図 1 ①）に切り替えた。

具体的には直径 10~1000 nm のシリカナノ粒子を上部臨界溶解点を持つ、水-ルチジン二液相系に分散させ、これを超音波を使って攪拌することで、シリカナノ粒子に覆われたルチジン小滴の水相分散系、ピッカリングエマルションを作成した。このピッカリングエマルションはカーン転移点でシリカナノ粒子が水に濡れて脱着するため、目視でも確認できる解乳化を起こす。この点を  $T_w$  として  $T_w$  のシリカ粒子のサイズ、粒子濃度、溶媒組成などへの依存性を詳細に検討した。また、実験結果の一般性を検討するために同様の実験を下部臨界溶解点を持つシクロヘキサン-メタノール二液相系でも行った。

### 4. 研究成果

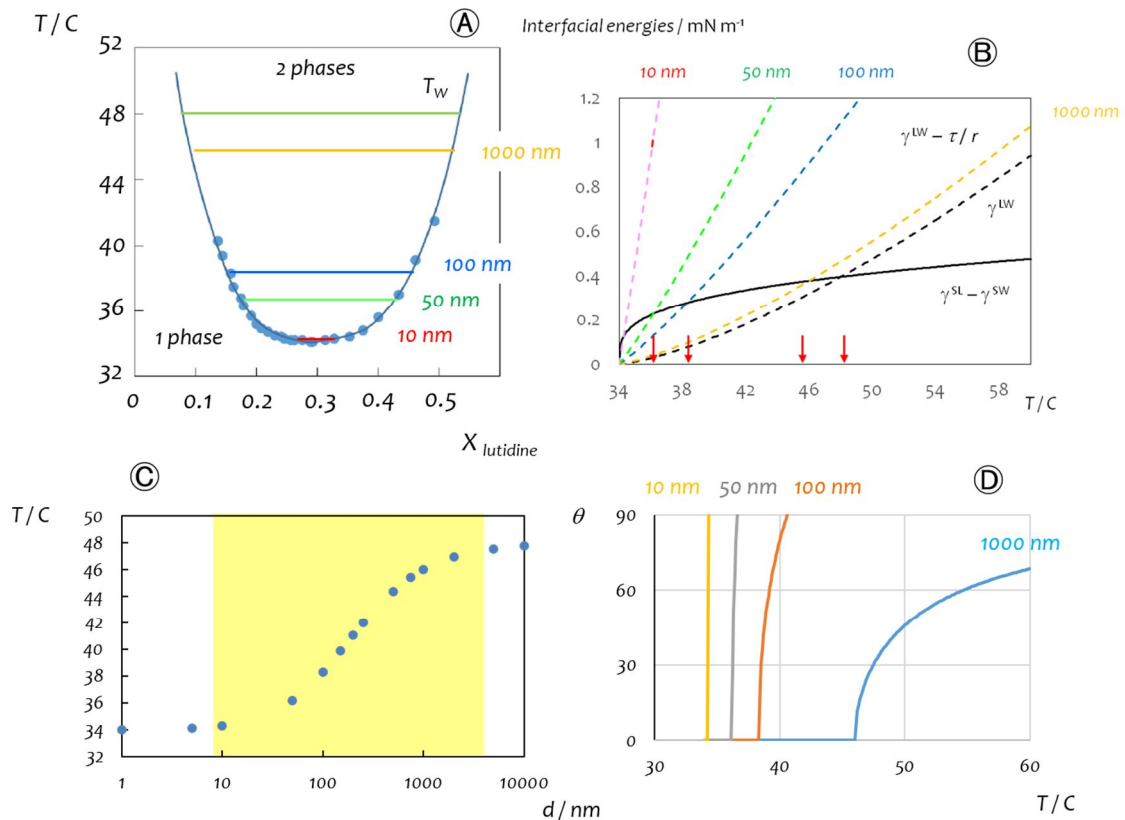


図2 A) 解乳化温度の粒子サイズ依存性(実験)、B) 臨界指数を用いた濡れ点移転のフィッティング、C) 解乳化温度の粒子サイズ依存性(理論)、D) 接触角の温度依存性

図2にシリカ粒子を水-ルチジン混合物に分散させた実験の結果をまとめた。①より明らかなようにピッカリングエマルションの解乳化温度( $T_w$ )には、粒子のサイズによる影響が明確に表れることが分かった。ナノ粒子の液液界面での接触角は一般には界面張力のつり合いに基づくヤングの式で説明できるが、冒頭でも述べたようにヤングの式では粒径に依存して濡れ点移転が変化する現象を説明することができない。そこで本研究ではルチジンと水、シリカ粒子が接触する1次元境界に働く过剩エネルギーである線張力の効果を加えて、ヤングの式を拡張して濡

れ転移の粒径依存性をフィッティングした (B)。これにより  $T_w$  の粒径依存性の関数を C のように得たところ、 $T_w$  に粒径の影響が表れる臨界粒子サイズはおよそ直径 2000nm 程度であることが分かった。すなわちこの実験系では 2000nm よりも大きな粒子を用いた場合は解乳化温度などピッカリングエマルションの物性は粒子サイズに依存しないが、2000nm よりも小さな粒子、特に 100~1000nm のレンジではその物性は顕著に粒子サイズの影響を受ける。これは粒子ごとに接触角の温度依存性が大きく異なることから理解できる (D)。線張力が引力であるため粒子のサイズが小さくなるにつれて三相接触線を維持する、つまり、粒子の吸着状態を維持しようとする傾向が強くなるため、小粒子は臨界点の近傍まで安定にピッカリングエマルションを形成することができる。

1 液相領域においては  $T_w$  よりも低い温度 (上部臨界点をもつ場合は  $T_w$  より高い温度) では、粒子表面への片方の溶媒成分の吸着が促進され (プリウェットティング) 粒子の凝集が起きやすくなる。したがって、今回の場合のように負の線張力により  $T_w$  が臨界点の近傍まで接近すると実質的にプリウェットティングに誘発された凝集は起こらなくなる。線張力の符号は溶媒と粒子の組み合わせによって絶対値も符号も変化するので、一部のナノフルイドが高濃度条件においても極めて低い粘性を示す理由の 1 つとして、線張力の影響によりナノ粒子の濡れ性が変化し、界面張力の解消が駆動するフロック凝集が起こらなくなることを考えることができると思われる。今回の研究では液液 2 相系で実験を行ったが、液相の 1 つを気相に置き換えて気液臨界点を考えれば同様の議論をすることができる。

本研究でナノ粒子の気液、および液液界面吸着系においては線張力の効果が顕著に表れることを示せたことは 1 次元系の新しい物理を拓く端緒を作った点でも大変重要であり、また、当初の目的であったナノフルイドの物性と粒子サイズの相関という点においてもこれまで報告されていない新しい知見を見出すことができた。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件（うち査読付論文 9件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 H. Matsubara, K., Chida, M. Yoshimura, M. Aratono, N. Ikeda	4. 巻 582
2. 論文標題 Common Black Film Stability and Synergetic Adsorption in Ionic-Nonionic Mixed Surfactant Systems	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Colloids and Surfaces A	6. 最初と最後の頁 123932
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.colsurfa.2019.123932	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 H. Matsubara	4. 巻 93
2. 論文標題 Controlling Interfacial Properties Using Mixed Adsorbed Film Formation of Surfactant and Oil	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the Japan Society of Colour Material	6. 最初と最後の頁 1-5
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.4011/shikizai.93.73	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 H. Matsubara, M. Aratono	4. 巻 35
2. 論文標題 Unique Interfacial Phenomena on Macroscopic and Colloidal Scales Induced by Two-Dimensional Phase Transitions	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 1989-2454
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.langmuir.8b01203	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Y. Uematsu, K. Chida, H. Matsubara	4. 巻 27
2. 論文標題 Intentionally added ionic surfactants induce Jones-Ray effect at air-water interface	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Colloid and Interface Science Communications	6. 最初と最後の頁 45-48
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.colcom.2018.10.003	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Y. Imai, Y. Tokiwa, S. Ueno, H. Tanida, I. Watanabe, H. Matsubara, T. Takiue, M. Aratono	4. 巻 91
2. 論文標題 Effect of the Headgroup Structure on Counterion Binding in Adsorbed Surfactant Films Investigated by Total Reflection X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Bull. Chem. Soc. Jpn.	6. 最初と最後の頁 1487-1494
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20180167	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Y. Tokiwa, E. ohtomi, T. Takiue, M. Aratono, C.D. Bain, H. Matsubara	4. 巻 34
2. 論文標題 Effect of Surface Phase Transition on OW Emulsion Stability	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 6205-6209
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.langmuir.8b01088	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 S. Ueno, Y. Takajo, S. Ikeda, R. Takemoto, Y. Imai, T. Takiue, H. Matsubara, M. Aratono	4. 巻 296
2. 論文標題 Surface dilational viscoelasticity of aqueous surfactant solutions by surface quasi-elastic light scattering	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Colloid and Polymer Science	6. 最初と最後の頁 781-794
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s00396-018-4297-8	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 M. Tsuura, A. Shuto, S. Hiraki, Y. Imai, H. Sakamoto, H. Matsubara, M. Aratono, H. Tanida, K. Nitta, T. Uruga, T. Takiue	4. 巻 525
2. 論文標題 Surface freezing and molecular miscibility of binary fluoroalkanol-alkanol liquid mixture	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Colloids and Surfaces A	6. 最初と最後の頁 31-37
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.colsurfa.2017.04.047	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 H. Matsubara, J. Otsuka, B. Law	4. 巻 34
2. 論文標題 Finite-Size and Solvent Dependent Line Tension Effects for Nanoparticles at the Air-Liquid Surface	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 331-340
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.langmuir.7b03700	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計18件 (うち招待講演 4件 / うち国際学会 9件)

1. 発表者名 K. Chiguchi, M. Gradzielski, BM Law, H. Matsubara
2. 発表標題 Effect of line tension on physical properties of Pickering emulsion
3. 学会等名 Okinawa Colloids 2019 (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 H. Sakamoto, A. Prause, M. Gradzielski, H. Matsubara
2. 発表標題 Effect of alcohols and cosmetic oils on O/W Emulsion stabilized by surface freezing transition
3. 学会等名 Okinawa Colloids 2019 (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 H. Matsubara
2. 発表標題 Finite-size line tension effects for nanoparticles at the air-liquid and liquid-liquid interfaces
3. 学会等名 Okinawa Colloids 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1 . 発表者名 Y. Uematsu, K. Chida, H. Matsubara
2 . 発表標題 Intentionally Added Ionic Surfactants Induce Jones-Ray Effect at Air-Water Interface
3 . 学会等名 Okinawa Colloids 2019 ( 国際学会 )
4 . 発表年 2020年

1 . 発表者名 H. Sakamoto, A. Prause, M. Gradzielski, H. Matsubara
2 . 発表標題 Effect of Alcohols and Cosmetic Oils on O/W Emulsions
3 . 学会等名 5th International Kyushu Colloid Colloquium ( 国際学会 )
4 . 発表年 2020年

1 . 発表者名 K. Chiguchi, M. Gradzielski, BM Law, H. Matsubara
2 . 発表標題 Particle Size Dependence of Pickering Emulsion Stability
3 . 学会等名 5th International Kyushu Colloid Colloquium ( 国際学会 )
4 . 発表年 2020年

1 . 発表者名 VJ Spiering, MT Lima, H Matsubara, L Noirez, R Schomcker, M. Gradzielski
2 . 発表標題 Characterization of the Solubilization Potential of Oil or Hydrophobic Drugs by Surfactants with CO <sub>2</sub> /EO Headgroups
3 . 学会等名 ECIS 2019 ( 国際学会 )
4 . 発表年 2020年



1. 発表者名 K. Chiguchi, M. Gradzielski, BM Law, H. Matsubara
2. 発表標題 Effect of line tension on Pickering emulsion stability
3. 学会等名 ECIS 2019 (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 H. Sakamoto, A. Prause, M. Gradzielski, H. Matsubara
2. 発表標題 Effect of alcohol and cosmetic oils on O/W Emulsions stabilized by surface freezing transition
3. 学会等名 ECIS 2019 (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 H. Matsubara, H. Sakamoto, M. Gradzielski
2. 発表標題 Effect of Surface Phase Transition on OW Emulsion Stability
3. 学会等名 ECIS 2019
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 千口圭介、瀧上隆智、荒殿誠、松原弘樹
2. 発表標題 濡れ転移の粒径依存性による線張力の評価
3. 学会等名 第55回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 松原弘樹
2. 発表標題 吸着膜の状態制御を基盤とした新しいコロイド・界面現象の創出
3. 学会等名 日本化学会コロイドおよび界面化学部会事業企画委員会コロイド勉強会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 千口圭介、瀧上隆智、荒殿誠、松原弘樹
2. 発表標題 濡れ転移に駆動されるピッカリングエマルションの解乳化を用いた線張力の評価
3. 学会等名 第69回コロイドおよび界面化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 松原弘樹
2. 発表標題 線張力に根差した界面吸着ナノ粒子の状態制御
3. 学会等名 第34回 九州コロイドコロキウム（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 千口圭介、荒殿誠、松原弘樹
2. 発表標題 線張力を起源とする吸着ナノ粒子の接触角の粒径依存性
3. 学会等名 第34回 九州コロイドコロキウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 千口圭介、松原弘樹
2. 発表標題 カーン転移の粒子サイズ依存性を利用した線張力の評価
3. 学会等名 日本化学会九州支部大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 松原弘樹
2. 発表標題 線張力に根差した界面吸着ナノ粒子の濡れ性制御（仮題）
3. 学会等名 九州コロイドコロキウム（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 松原弘樹
2. 発表標題 シンプルな構成要素から誘起される複雑・多様な界面現象
3. 学会等名 コロイドおよび界面化学討論会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考