

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 6 月 10 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2019～2020

課題番号：19K22076

研究課題名(和文)分子シミュレーションによる有機無機界面の親和性評価とコンポジット材料設計への展開

研究課題名(英文)Affinity estimation of organic-inorganic interfaces using molecular simulations and its development to design of composite materials

研究代表者

塚田 隆夫(Tsukada, Takao)

東北大学・工学研究科・教授

研究者番号：10171969

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)：有機分子修飾無機固体/有機溶媒界面の親和性の評価指標として付着仕事を定め、分子動力学シミュレーションと熱力学的積分法の一つであるPhantom-wall法を併用した付着仕事の解析法を確立した。無機固体をAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とし、界面の分子構造および付着仕事に及ぼす修飾有機分子および有機溶媒の種類、表面修飾率の影響を検討した。デカン酸(修飾有機分子)/ヘキサン(溶媒)系の付着仕事は、界面構造に起因して表面修飾率75%で最大値を示した。修飾有機分子および溶媒の影響については、修飾分子層への溶媒の浸透度の増加とともに付着仕事が増加することがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

様々な分野への応用が期待されるナノフルイド(金属や金属酸化物等のナノ粒子を有機溶媒に分散した懸濁液)の特性(分散性)向上に当たっては、ナノ粒子表面の有機分子修飾によるナノ粒子/溶媒界面の親和性制御が重要である。本研究では、分子シミュレーションによる付着仕事の解析を通して界面親和性の定量的評価を可能とするだけでなく、得られた知見に基づきナノフルイド用ナノ粒子の表面修飾有機分子の探索・開発・最適化を大幅に加速でき、当該分野に大きく貢献できるものと考えられる。

研究成果の概要(英文)：An estimation method of the work of adhesion indicating the interfacial affinity between surface-modified inorganic solid materials and organic solvents has been established by using molecular dynamics simulations with the phantom-wall method, one of the thermodynamic integration methods. The effects of surface-modifying molecules, organic solvents and surface coverage on the interfacial molecular structures and the work of adhesion were investigated. In the case of decanoic acid (surface-modifying molecule)/hexane (solvent) system, the work of adhesion took the maximum value at 75% surface coverage due to the interfacial molecular structures. For surface-modifying molecules and solvents, the work of adhesion increased as the degree of penetration of solvent molecules into the layer of surface-modifying molecules increased.

研究分野：化学工学

キーワード：分子シミュレーション 界面親和性 付着仕事 表面修飾ナノ粒子 ナノフルイド

### 1. 研究開始当初の背景

ナノコンポジット材料は、無機ナノ粒子を内包することにより高分子材料の熱的、光学的、力学的、電氣的機能の飛躍的向上が図れることから、近年様々な分野において研究開発が盛んに行われている。しかし、ナノ粒子の表面エネルギーが極めて高いことから、ナノ粒子の高分子からの相分離やナノ粒子の凝集が顕著となり、ナノコンポジット材料に本来期待される機能・特性の大幅な低下の原因となる。この相分離や凝集の制御・抑制の「鍵」となるのが、無機ナノ粒子表面の有機分子修飾によるナノ粒子/高分子界面親和性制御である。従来からいくつかの有機分子修飾ナノ粒子合成法が提案され、これらナノ粒子を内包するナノコンポジット材料も開発されているが、修飾有機分子と高分子の組合せを試行錯誤的に検討し、所望の機能を有するナノコンポジット材料を創製する 경우가多く、開発までに多くの時間を要するのが実情であった。これは、ひとえに有機分子修飾ナノ粒子/高分子界面の親和性に関する定量的指標が無いためである。親和性の評価指標を定め、この指標に基づき、有機修飾分子、ひいてはナノコンポジット材料の効率的な最適化法を確立できれば、ナノコンポジット材料系の探索・開発・最適化を大幅に加速できるものとする。

### 2. 研究の目的

研究開始当初は、無機ナノ粒子と高分子からなるナノコンポジット材料を想定し、付着仕事を指標として、有機分子修飾ナノ粒子/高分子界面の親和性を定量評価することを目的としていた。しかし、従来本系のような表面を有機分子で修飾したソフトな表面に関する付着仕事の解析例がほとんどなく、まずは低分子を対象として解析法を確立することが重要であること、また高分子を有機溶媒に置換えた系、すなわち金属や金属酸化物等のナノ粒子を有機溶媒に分散したナノフルイドもプリンテッドエレクトロニクス用のナノインクへの応用等、電気・電子、自動車、医療等々の様々な分野への応用が期待される重要なナノ材料であることを考慮し、目的を以下のように変更した。

有機溶媒と無機ナノ粒子からなる機能性ナノフルイドの創製においては、ナノ粒子の分散・凝集制御技術、なかでもナノ粒子表面の有機分子修飾によるナノ粒子/有機溶媒界面の親和性制御技術が鍵となる。本研究では、有機分子修飾ナノ粒子と有機溶媒界面の親和性の定量的指標として付着仕事を設定し、これを分子シミュレーションにより求めるとともに、実験結果と有機的にリンクすることにより、有機溶媒に対する最適な有機修飾分子の探索等、ナノフルイドの効率的な最適化法の確立を目的とする。

### 3. 研究の方法

#### (1) シミュレーションモデル

シミュレーションモデルを Fig. 1 に示す。ここでは、有機分子修飾  $\text{Al}_2\text{O}_3$  固体層と有機溶媒層からなる系を考えた。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  は  $z$  軸方向の Al 終端 (0001) 面を OH 基化したコランダム構造で作成し、原子モデルには CLAYFF<sup>1)</sup> を使用した。また、有機修飾分子や有機溶媒分子のモデルには OPLS-AA<sup>2)</sup> を使用した。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面と有機修飾分子の Al-O 結合には Semi-ionic モデル<sup>3)</sup> の Morse ポテンシャルを使用した。全構成原子に対し、原子間相互作用として Lennard-Jones ポテンシャルおよび Coulomb ポテンシャルを与えた。なお、有機修飾分子の初期修飾パターンは、いずれの表面修飾率においても分子同士が等間隔になるように設定した。

分子動力学(MD)シミュレーションに使用する計算セルには、 $x$  軸および  $y$  軸方向に周期境界条件を与えた。系の温度は Nosé-Hoover 法により 300 K に制御した。系の圧力制御は、有機溶媒層上に配置した斥力ポテンシャル壁面に対し、設定圧 1 MPa を与えることで行った。各原子の運動方程式を解く際の差分法は r-RESPA 法を適用し、タイムステップは分子間力場に対し 1 fs、分子内力場に対し 0.5 fs とした。長距離力である Coulomb 力の計算には Particle-Particle-Particle-Mesh (PPPM) 法を適用した。実際の計算では、数 ns かけて系全体を平衡化した後、付着仕事の解析を行った。全ての MD 計算に LAMMPS を使用した。

#### (2) 付着仕事の算出

本研究では、固液界面の付着仕事の算出に熱力学的積分法の一つである phantom-wall 法<sup>4)</sup> を用いた。Fig. 2 に示すように、系の状態を表すパラメータとして  $\lambda$  を導入し、系の初期状態を  $\lambda = 0$  とする。液体分子との相互作用が斥力だけの仮想壁を固相内に設定し、これを固液間相互作用が

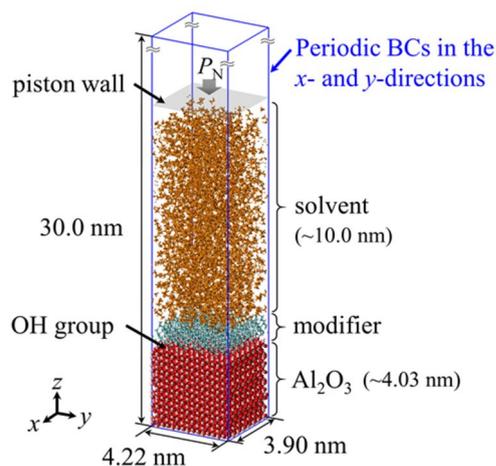


Fig. 1 Simulation model of organic-modified  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /organic solvent system.

0 となる位置まで準静的に移動させ、固液分離した最終状態を  $\lambda = 1$  とする。初期状態および最終状態における仮想壁の位置をそれぞれ  $z_A$  [m],  $z_B$  [m] とし、任意の仮想壁の位置  $z_w(\lambda)$  [m] を式(1)により定義する。

$$z_w(\lambda) = \lambda(z_B - z_A) + z_A \quad (1)$$

さらに、 $z_w(\lambda)$  にある仮想壁が液相に与える力  $f(\lambda)$  [N] を式(2)に従い熱力学的に積分することで、固液分離に伴う系のギブズ自由エネルギー変化  $\Delta G_{AB}$  [J] を求める。

$$\Delta G_{AB} = \int_{z_A}^{z_B} \langle f(\lambda) \rangle dz \quad (2)$$

ただし、アンサンブル平均  $\langle \cdot \rangle$  は時間平均で代用した。ここで、系の体積変化を  $\Delta V$  [m<sup>3</sup>]、設定圧を  $P_N$  [N/m<sup>2</sup>]、界面積を  $A$  [m<sup>2</sup>] とすると、 $\Delta G_{AB}$  は式(3)で表される。

$$\Delta G_{AB} = A(\gamma_{WL} + \gamma_S - \gamma_{SL}) + P_N \Delta V \quad (3)$$

ここで、 $\gamma_{WL}$  [J/m<sup>2</sup>]、 $\gamma_S$  [J/m<sup>2</sup>]、 $\gamma_{SL}$  [J/m<sup>2</sup>] は仮想壁と液相、固相と真空、固相と液相の界面自由エネルギーである。仮想壁と液相間に働く力は斥力のみであるため、 $\gamma_{WL}$  は液体と真空の界面自由エネルギー  $\gamma_L$  にほぼ等しいとみなすと、付着仕事  $W_{adh}$  [J/m<sup>2</sup>] は式(4)で記述される。

$$W_{adh} = \gamma_L + \gamma_S - \gamma_{SL} \approx \gamma_{WL} + \gamma_S - \gamma_{SL} \quad (4)$$

よって、式(3)、(4)より付着仕事  $W_{adh}$  は次式で与えられる。

$$W_{adh} = \frac{\Delta G_{AB} - P_N \Delta V}{A} \quad (5)$$

## 4. 研究成果

### (1) 表面修飾率の影響

有機修飾分子をデカン酸、有機溶媒をヘキサンとした場合の表面修飾率と付着仕事の関係を Fig. 3 に示す。修飾率の増加に伴い付着仕事は上昇し、75% で最大値を示した。また、修飾率 100% の付着仕事は修飾率 0% よりも大きいことがわかる。

Fig. 4 に各修飾率におけるデカン酸修飾 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ヘキサン界面周辺 ( $x$ - $z$  面) の分子構造を示す。修飾率 0% では、ヘキサン分子は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面の OH 基の末端部のみと接していた。修飾率が比較的低い範囲では、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面上に横たわるデカン酸分子が見られた。この範囲では、修飾率が高いほどデカン酸とヘキサンの接触原子数が多く、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に比べデカン酸とヘキサンの親和性が高いことから、修飾率の増加に伴い付着仕事は大きくなる。一方、75% では、界面垂直方向に規則的に配向するデカン酸分子の間にヘキサン分子が浸透、かつ拘束されており、この特異な構造により付着仕事は最大となる。なお、表面修飾率 100% では、ヘキサン分子はデカン酸層内に浸透しないため、付着仕事は修飾率 75% に比べ低下した。

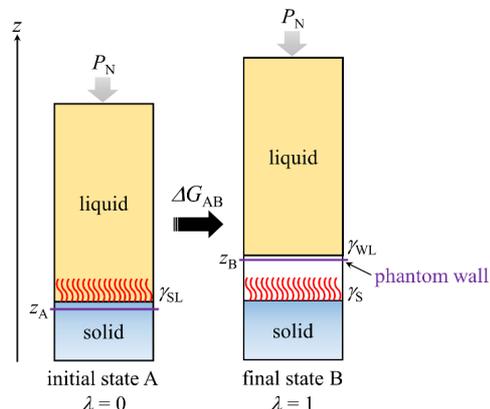


Fig. 2 Schematic drawing of the phantom-wall method.

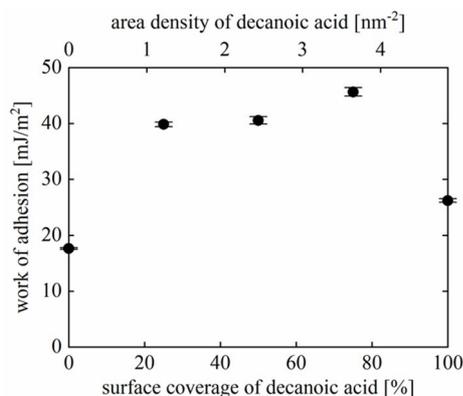


Fig. 3 Effect of the surface coverage of decanoic acid on the work of adhesion of decanoic acid-modified Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/hexane interface.

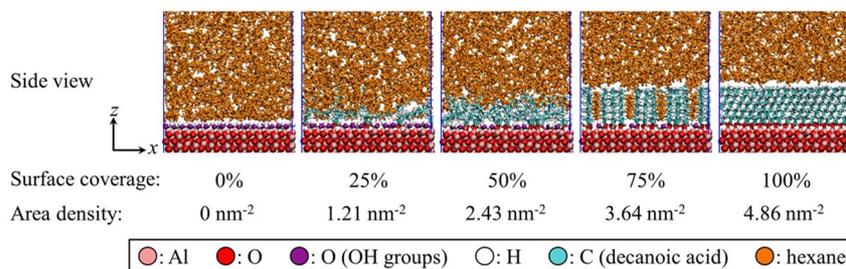


Fig. 4 Side views of the molecular structures in the vicinity of the decanoic acid-modified Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/hexane interface

## (2) 表面修飾鎖長の影響

Fig. 5 に有機溶媒をヘキサンとして、修飾有機分子を直鎖で炭素数の異なるヘキサン酸(C6)、デカン酸(C10)、オクタデカン酸(C18)とした場合の表面修飾率 50%における付着仕事を示す。横軸は、修飾有機分子層への溶媒分子の浸透の程度を示す次式により定義されるオーバーラップパラメータ<sup>5)</sup>である。

$$P_{op} = \frac{\int_0^{\infty} \rho_{OM-solid}(z) \times \rho_{solvent}(z) dz}{\int_0^{\infty} \rho_{OM-solid}(z) dz \times \int_0^{\infty} \rho_{solvent}(z) dz} \quad (6)$$

ここで、 $\rho_{OM-solid}$  および  $\rho_{solvent}$  はそれぞれ界面垂直方向の有機修飾固体および溶媒の密度分布である。オーバーラップパラメータ、すなわち溶媒の浸透度が大きいほど付着仕事は大きいことがわかる。これは、浸透度が大きいほど溶媒分子と修飾有機分子との接触が増えるためである。

以上、有機分子修飾無機固体 / 有機溶媒界面の付着仕事の解析法を確立できた。なお、研究開始当初の対象であった有機分子修飾固体/高分子系に関しては、現在高分子モデルの構築がほぼ終了しており、今後はモデルの妥当性の確認を経て、付着仕事の評価を行う予定である。

### <引用文献>

- 1) R. T. Cygan, J.-J. Liang, A. G. Kalinichev, *J. Phys. Chem. B*, **108** (2004) 1255-1266
- 2) W. L. Jorgensen, D. S. Maxwell, J. Tirado-Rives, *J. Am. Chem. Soc.*, **118** (1996) 11225-11236
- 3) L. Zhao, L. Liu, H. Sun, *J. Phys. Chem. C*, **111** (2007) 10610-10617
- 4) F. Leroy, D. J. V. A. dos Santos, F. Müller-Plathe, *Macromol. Rapid Commun.*, **30** (2009) 864-870
- 5) Y. Zhao, X. Qi, J. Ma, L. Song, Y. Yang, Q. Yang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **135** (2018) 45725(1-11)

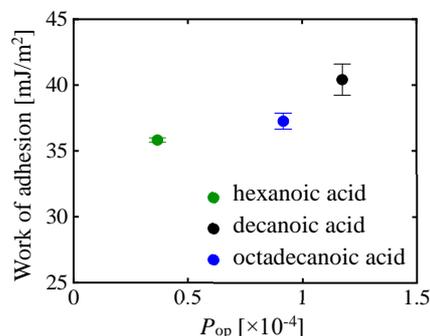


Fig. 5 Relationship between overlap parameter and work of adhesion.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Takamasa Saito, Eita Shoji, Masaki Kubo, Takao Tsukada, Gota Kikugawa, Donatas Surblys	4. 巻 154
2. 論文標題 Evaluation of the work of adhesion at the interface between a surface-modified metal oxide and an organic solvent using molecular dynamics simulations	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 J. Chem. Phys.	6. 最初と最後の頁 114703
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/5.0040900	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 -

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 斎藤 高雅, 庄司 衛太, 久保 正樹, 塚田 隆夫, 菊川 豪太, Surblys Donatas
2. 発表標題 分子動力学シミュレーションによるデカン酸修飾Al2O3 / ヘキサン界面の親和性評価
3. 学会等名 第20回日本伝熱学会東北支部学生発表会（新型コロナウイルスにより発表会中止・予稿集は発行）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 斎藤 高雅, 庄司 衛太, 久保 正樹, 塚田 隆夫, 菊川 豪太, Surblys Donatas
2. 発表標題 有機分子修飾アルミナ表面 / 有機溶媒間の付着仕事に関する分子動力学解析
3. 学会等名 第57回日本伝熱シンポジウム（新型コロナウイルスにより発表会中止・予稿集は発行）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 斎藤高雅, 庄司衛太, 久保正樹, 塚田隆夫, 菊川豪太, Surblys Donatas
2. 発表標題 分子動力学計算による付着仕事に基づいた有機分子修飾Al2O3 / 有機溶媒界面の親和性評価
3. 学会等名 化学工学会第51回秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 斎藤高雅, 庄司衛太, 久保正樹, 塚田隆夫, 菊川豪太, Surblys Donatas
2. 発表標題 有機分子修飾アルミナ表面/有機溶媒間の付着仕事に関する分子動力学解析
3. 学会等名 第57回日本伝熱シンポジウム金沢 特別オンラインセッション
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Takamasa Saito, Eita Shoji, Masaki Kubo, Takao Tsukada, Gota Kikugawa, Donatas Surblys
2. 発表標題 Evaluation of the work of adhesion at organic-modified Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /organic solvent interface by molecular dynamics simulation
3. 学会等名 The Seventeenth International Conference on Flow Dynamics (ICFD2020)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 斎藤高雅, 竹林遼, 久保正樹, 塚田隆夫, 庄司衛太, 菊川豪太, Surblys Donatas
2. 発表標題 有機修飾固体/有機溶媒界面の付着仕事に及ぼす溶媒および表面修飾鎖の影響
3. 学会等名 化学工学会第86年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 竹林遼, 斎藤高雅, 久保正樹, 塚田隆夫, 庄司衛太, 菊川豪太, Surblys Donatas
2. 発表標題 分子動力学シミュレーションによる有機修飾Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /溶媒間の親和性に及ぼす修飾鎖長および溶媒の影響
3. 学会等名 第58回日本伝熱シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Takamasa Saito, Ryo Takebayashi, Masaki Kubo, Takao Tsukada, Eita Shoji, Gota Kikugawa, Donatas Surblys
2. 発表標題 Molecular Dynamics Analysis on the Interfacial Affinity between Organic-Modified Solid and Organic Solvent
3. 学会等名 The 2021 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2021)
4. 発表年 2021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
研究協力者	久保 正樹  (Kubo Masaki)		
研究協力者	庄司 衛太  (Shoji Eita)		
研究協力者	菊川 豪太  (Kikugawa Gota)		
研究協力者	阿尻 雅文  (Adschiri Tadafumi)		

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------