

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 5 月 15 日現在

機関番号：14501

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05554

研究課題名（和文）非ボルン型溶媒和モデルによる油水界面での分子吸着のメカニズム解明

研究課題名（英文）Mechanistic study of the molecular adsorption of at the oil/water interface using the non-Bornian solvation model

研究代表者

大塚 利行 (Osakai, Toshiyuki)

神戸大学・理学研究科・理学研究科研究員

研究者番号：30183023

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,000,000円

研究成果の概要（和文）：先行研究（平成29-31年度、基盤研究(C)）において、非ボルン型の溶媒和モデルを用いて中性の界面活性剤の油水界面における吸着平衡を理論的にシミュレーションできることを示した。本研究では、吸着種の対象をイオン性の界面活性剤に広げた。油水界面の両側に空間電荷層を有する電気二重層モデルを仮定したところ、カチオン性界面活性剤（ヘキサデシルトリメチルアンモニウム）の油水界面吸着を正確に予測することができた。また、アニオン性や両性の界面活性剤にも本手法を拡張できることが示唆され、さらには界面活性剤の臨界ミセル濃度（CMC）の予測へも応用できることが示された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

界面活性剤が油水界面に吸着することはよく知られているが、その理由については十分理論的に解明されておらず、定性的な理解にとどまっていた。先行研究において、研究代表者らはコンピューターシミュレーションによって、中性の界面活性剤の油水界面での吸着状態（吸着エネルギーや分子配向）を比較的簡単な計算によって正確に予測できることを示した。本研究では、計算の対象を電荷を持ったイオン性の界面活性剤にも拡張できることを明らかにし、これらの成果は、界面活性剤の重要な指標の一つである臨界ミセル濃度（CMC）の予測を可能にするなど、コロイド科学の分野の基礎的進展を期待できるものである。

研究成果の概要（英文）：In the preceding study (2017-2019), it was shown that the adsorption equilibrium of non-ionic surfactants at the oil/water interface can be predicted theoretically by using the non-Bornian solvation model. In this study, the developed technique has been extended to ionic surfactants. By assuming that the oil and water phases form back to back diffuse layers, the electrostatic potential of a cationic surfactant (e.g., hexadecyltrimethylammonium ion) in the electric double layer was successfully evaluated, showing that the ionic surfactant was adsorbed at the interface depending on the ionic charge. This technique was suggested to be applied to anionic and zwitterionic surfactants, and further to the potential prediction of the critical micell concentration for surfactants.

研究分野：電気分析化学

キーワード：油水界面 界面活性剤 吸着 電気二重層 非ボルン型溶媒和モデル 臨界ミセル濃度

1. 研究開始当初の背景

油水界面での界面活性剤の吸着反応は、エマルジョン、リポソーム、ミセルなどの様々なコロイド系を理解するための重要な現象である。これまで、界面張力、キャパシタンス、分光応答などの測定により詳細な研究が行われてきたが、物理化学的な基礎的理解は十分とは言えなかった。

最近、研究代表者らは、自らが開発した非ボルン型の溶媒和理論を用いて、中性の界面活性剤（アルキルアルコール）の油水界面での吸着状態（吸着エネルギーや吸着配向）を、比較的簡単なコンピューターシミュレーションによって精確に予測できることを明らかにした（引用文献①）。

2. 研究の目的

本研究では、開発したシミュレーション法を、電荷を有するイオン性界面活性剤に対象を広げた。界面活性剤には中性のものだけでなく、正負の電荷を有するイオン性のもも多い。本シミュレーション法を拡張することによって、多くの界面活性剤の油水界面での吸着状態を明らかにし、界面活性剤の油水界面吸着の基礎原理を確立することを目的とした。

3. 研究の方法

まず、中性の界面活性剤と同様に、Gaussian09によるDFT（密度汎関数理論）計算（レベル：B3LYP/6-311++G(2d,p)）によりイオン性の界面活性剤の真空中での最適化構造と各原子上の部分原子電荷を求めた。さらに、先に開発したサブプログラムを用いて分子のvan der Waals表面での局所電場を計算した。

次に、界面活性分子の油水界面（油相溶媒はニトロベンゼンや1,2-ジクロロエタン）での吸脱着挙動を予測するため、分子の電荷中心の界面からの距離（ d ）、界面法線からの配向角（ θ ）、分子軸の回転角（ ω ）を定義し、 d を変化させたときに分子のギブズエネルギー（ G° ）が最小となる θ と ω の組み合わせを求めた。この際、 G° は非ボルン型溶媒和モデルから評価される分子の化学エネルギー（ G_{chem}° ）と油水界面に形成される電気二重層からイオン性の分子が受ける静電ポテンシャル（ G_{el}° ）の和とした。なお、油水界面の電気二重層は、電極表面からの類推により、二つの拡散層が背中合わせで形成されるVerwey-Niessenモデルを仮定した。

4. 研究成果

(1) カチオン性界面活性剤（引用文献②）

ヘキサデシルトリメチルアンモニウム（HTMA⁺）について、加電されたニトロベンゼン/水（NB/W）界面での吸脱着過程を詳細に検討した。図1に示すように、界面電位差（ $\Delta_0^W \phi$ ）が正の領域においてはギブズエネルギー曲線に極小値は現れなかったが、 $\Delta_0^W \phi$ が負の領域では極小値が現れた。この結果は、HTMA⁺が負の電位領域で界面に吸着することを示しており、先にKakiuchiら（*Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1988）が記録した電気毛管曲線が負の電位領域において界面張力が低下するという報告と良く一致した。このように、HTMA⁺の正の電荷が、油水界面の電気二重層による静電効果によって、界面へのHTMA⁺の吸着状態のエネルギー的安定性を大きく左右することが確認された。

なお、本シミュレーションにおいては、簡単のため、油水両相に存在する電解質イオンとHTMA⁺とのイオン間相互作用を無視している。この仮定のもとに評価したHTMA⁺の油相から界面への吸着エネルギーは、Kakiuchiらが電気毛管曲線の解析から実験的に求めた値よりも低い値をとったが、この結果はカチオン性の界面活性剤であるHTMA⁺の界面吸着が、水相側に存在するアニオン種（F⁻, Cl⁻, Br⁻）との界面でのイオン対生成によって影響されることを理論的に明らかにした。

(2) アニオン性界面活性剤

さらに、本シミュレーション法をアニオン性の界面活性剤、ドデシル硫酸イオン（DS⁻）にも適用し、本法の有用性について検証した。

上記のHTMA⁺の系と同様にして、DS⁻のDCE/W界面での吸脱着過程のギブズエネルギー変化を理論的に評価した。ただし、DS⁻の吸着性が極めて高いことを考慮し、界面の水相側に一定の電位差（例えば50 mV）の“内部層”が形成されるものと仮定した。シミュレーションの結果、 $\Delta_0^W \phi$ を+300 mVから-300 mVまで広く変化させたとき、いずれの電位においてもエネルギー極

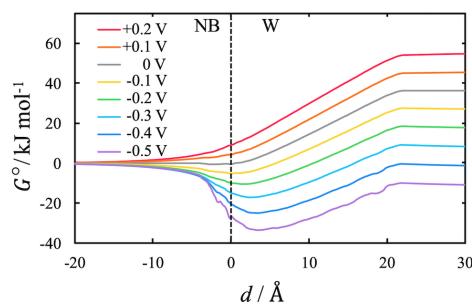


図1 異なる界面電位差（-0.2 ~ +0.2 V）のNB/W界面でのHTMA⁺の吸脱着過程について理論的に予測されたギブズエネルギー変化

小値が存在し、DS⁻が界面に吸着することが示された。しかし、 $\Delta_0^W \phi$ が負に大きくなると DS⁻の界面吸着能が小さくなる傾向が示された。この結果も、先の Kakiuchi ら (*Electrochem. Commun.*, 2002) の電気化学測定の結果と定性的な一致を示す結果となった。

(3) 臨界ミセル濃度の予測

本シミュレーション法の実応用の一つとして、界面活性剤の重要な尺度である臨界ミセル濃度 (CMC) の理論的予測を行った。

23 種のイオン性界面活性剤と 19 種の非イオン性界面活性剤について本法を適用し、各種界面活性剤の NB/W 界面における油相から界面への吸着エネルギー ($\Delta_{ad}G_{O \rightarrow I}^\circ$) および水相から界面への吸着エネルギー ($\Delta_{ad}G_{W \rightarrow I}^\circ$) を求めた。なお本解析においては、予備検討の結果に基づき、最も良い結果が得られた条件、つまり $\Delta_0^W \phi = 0$ V (静電ポテンシャルを無視して化学ポテンシャルのみを考慮した条件) を設定した。そして、 $\Delta_{ad}G_{O \rightarrow I}^\circ$ と $\Delta_{ad}G_{W \rightarrow I}^\circ$ を説明変数として、回帰分析により CMC の対数値を予測することを試みた。

詳細な検討の結果、イオン性界面活性剤については、アニオン性界面活性剤とカチオン性界面活性剤について $\Delta_{ad}G_{O \rightarrow I}^\circ$ の係数を分けて解析することで \ln CMC を最も精度よく見積もれることが分かった。図 2 に、このようにして求めたイオン性界面活性剤の \ln CMC の予測値と文献値との比較を示した。アニオンについてもカチオンについても R^2 値が 0.99 以上を示す優れた回帰結果が得られた。

一方、ポリオキシエチレン (POE) 系界面活性剤以外の非イオン性界面活性剤は、イオン性界面活性剤と同様、 $\Delta_{ad}G_{O \rightarrow I}^\circ$ と $\Delta_{ad}G_{W \rightarrow I}^\circ$ を説明変数とすることで \ln CMC を精度よく見積もることができた。POE 系界面活性剤の界面吸着のシミュレーションにおいては、NB/W 界面において明確な最安定配向を示さず、これがエチレンオキシド部 ($-C_2H_4O-$) が疎水性でも親水性でもなく、半疎水性であることに起因するものと推察された。このような POE 系界面活性剤については、分子中の $-C_2H_4O-$ 部の繰り返し数 (n) を新たな説明変数として加えることによって比較的良く \ln CMC を見積もれることが明らかになった。

このように本研究では、各種界面活性剤の CMC が、界面活性剤の極性基の親水性を表す $\Delta_{ad}G_{O \rightarrow I}^\circ$ および非極性基の疎水性を表す $\Delta_{ad}G_{W \rightarrow I}^\circ$ を主たる説明変数として極めて精度よく予測できることを明らかにした。この結果は、CMC の物理化学的理解を明確にするとともに、界面活性剤の開発や応用などの実際的な分野においても有用な指針を与えるものとして期待される。

以上、本研究では非ボルン型の溶媒和モデルに基づいて、イオン性の界面活性剤についての油水界面吸着も正確に理論シミュレーションできることを明らかにした。

<引用文献>

- ① T. Osakai, Y. Naito, K. Eda, M. Yamamoto, Prediction of the Standard Gibbs Energy of Transfer of Organic Ions Across the Interface between Two Immiscible Liquids, *J. Phys. Chem.*, Vol. 119, 2015, pp. 13167-13176.
- ② A. Yamauchi, K. Eda, T. Osakai, Computational Prediction of the Adsorption Equilibrium for Ionic Surfactants at the Electrified Oil/Water Interface, *ChemElectroChem*, 2022, e202200433.

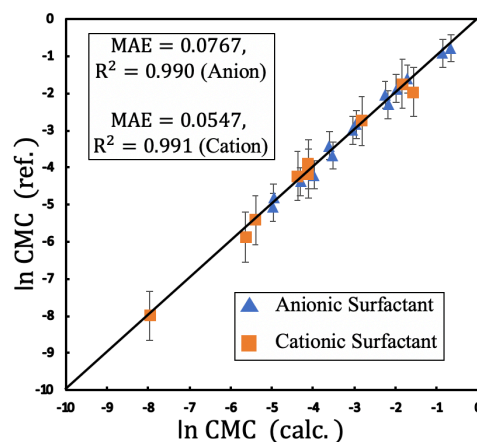


図 2 イオン性界面活性剤の \ln CMC の予測値と文献値の比較

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 5件）

1. 著者名 OSAKAI Toshiyuki, KATO Takeshi, EDA Kazuo, UEMATSU Kohei, KATANO Hajime	4. 巻 37
2. 論文標題 A Theoretical Approach to the Fluorophilicity of Ions via the Gibbs Energy of Ion Transfer at the Fluorous Solvent/Water Interface	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Analytical Sciences	6. 最初と最後の頁 1783 ~ 1787
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2116/analsci.21P178	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Yamauchi Atsuki, Eda Kazuo, Osakai Toshiyuki	4. 巻 9
2. 論文標題 Computational Prediction of the Adsorption Equilibrium for Ionic Surfactants at the Electrified Oil/Water Interface	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ChemElectroChem	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/celec.202200433	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7件（うち招待講演 2件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 山内厚毅, 枝 和男, 大塚利行
2. 発表標題 非ボルン型溶媒和モデルによるイオン性界面活性剤の油水界面吸着の理論的予測
3. 学会等名 第81回分析化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山内厚毅, 枝 和男, 大塚利行
2. 発表標題 イオン性界面活性剤の油水界面吸着の電位依存性
3. 学会等名 日本分析化学会第70年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大塚利行
2. 発表標題 油水界面イオン移動の標準ギブズエネルギーへの非ボルン型アプローチ
3. 学会等名 第67回ポーラログラフィーおよび電気分析化学討論会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山内厚毅, 柴田杏奈, 御前友宏, 枝 和男, 大塚利行
2. 発表標題 非ボルン型溶媒和モデルによるイオン性界面活性剤の油水界面吸着の理論的予測
3. 学会等名 第67回ポーラログラフィーおよび電気分析化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山内厚毅, 枝 和男, 大塚利行
2. 発表標題 非ボルン型溶媒和モデルによる油水界面でのイオン吸着の理論的予測
3. 学会等名 第80回分析化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山内厚毅, 枝 和男, 大塚利行
2. 発表標題 非ボルン型溶媒和モデルによるイオン性界面活性剤の油水界面吸着の理論的予測
3. 学会等名 第81回分析化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大塚利行
2. 発表標題 非常識のすすめー“地球温暖化”から“イオン溶媒和”まで
3. 学会等名 2022年度第2回日本分析科学会近畿支部講演会（招待講演）
4. 発表年 2022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
研究分担者	枝 和男 (Eda Kazuo) (00193996)	神戸大学・理学研究科・准教授 (14501)	

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
---------	---------