

令和 5 年 4 月 14 日現在

機関番号：17104

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2022

課題番号：20K14430

研究課題名（和文）電荷を帯びた微量成分に基づく疎水性界面での表面電荷の起源の解明

研究課題名（英文）Revealing the origin of surface charge of hydrophobic interface based on charged impurities

研究代表者

植松 祐輝（Uematsu, Yuki）

九州工業大学・大学院情報工学研究院・准教授

研究者番号：30830111

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究課題では電解質溶液の表面張力の実験計測装置の製作と理論計算を通して、表面電荷の正体が何であるかを解明することに取り組んだ。具体的には新たに最大泡圧法による表面張力計測装置を作るとともに、水の表面張力のpH依存性の測定をした。理論研究としては、電解質溶液の表面張力のモンテカルロ法と連続体理論による計算と油中水滴の電気泳動移動度の計算する研究に取り組んだ。実験研究は、まだ出版には至っていないが、理論研究は2本の原著論文を出版することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

液体の表面張力という物性値は、固体表面に滴を垂らしたときにどれくらい濡れ広がるかということ予測するための重要な指標である。本研究では水の表面張力がpHにどのように依存するかを明らかにすることを目的であり、そのための実験装置の作製に取り組んだ。同時に、モンテカルロ法や連続体モデルにより表面張力や電気泳動移動度を計算する理論研究に取り組んだ。これらは、水の表面物性の予測と制御に役立つため、学術的、社会的意義があるといえる。

研究成果の概要（英文）：In this research project, we aimed to clarify the nature of surface charge in electrolyte solutions through the fabrication of an experimental apparatus for measuring surface tension and theoretical calculations. Specifically, we developed a new apparatus for measuring surface tension using the maximum bubble pressure method and measured the pH dependence of surface tension of water. Furthermore, by using theoretical methods, we conducted studies on the calculation of surface tension of electrolyte solutions, as well as on the calculation of the electrophoretic mobility of oil droplets in water. While the experimental research has not yet been published, we were able to publish two original research papers on the theoretical research.

研究分野：物理化学

キーワード：イオン 表面張力

1. 研究開始当初の背景

本研究課題は、疎水性界面の表面電荷の正体が何であるのか？という学術的問いに対して、水中に混入した電荷を帯びた微量成分なのではないかという仮説に基づき解明することを目的としていた。疎水性界面とは、水と空気・油・炭素材料などの間の界面のことで、脂質膜やタンパク質などの生体分子表面、あるいはグラフェンやカーボンナノチューブなどの工学材料表面など、広く存在する。疎水性界面は撥水性、低摩擦性などを示すことで共通しており、普遍的な構造が潜んでいるのではないかと多くの研究者が考えている状況であり、負の電荷もその普遍的性質の1つとして考えられているが、その起源については一致した見解は得られていない。

例えば、表面電荷の量に相当する電気泳動のゼータ電位の pH 依存性は、どの疎水性界面も同じような変化の仕方をする(図1)。石英ガラスのような親水性界面と違って疎水性界面には電荷を解離する官能基が存在しない(図1)。したがって、この表面電荷の起源を考えると、水相に溶解しているイオンの吸着によるものと考えられてきた。ゼータ電位によれば、pH 中性の条件下では負に帯電しているので、アニオンである OH^- の吸着を示唆するが、表面張力測定では OH^- は反発的で H_3O^+ は吸着的であるという反対の結論が得られ、電気泳動測定と矛盾する。そこで、疎水性界面の表面電荷の正体が何であるのか？互いに矛盾する結論を導く、さまざまな実験結果を統一的に説明することはできないのか？といった問いに答えるために本研究課題を設定した。

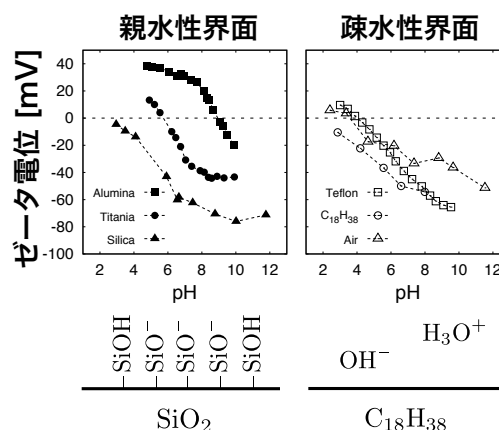


図1. 親水性界面と疎水性界面のゼータ電位の pH 依存性と界面の化学的構造の模式図。

2. 研究の目的

水の表面張力を様々な pH、塩濃度で計測することにより、水の表面に存在する潜在的な不純物を同定し、その物理化学的性質を明らかにする。また連続体モデルでの表面張力の理論計算を用いて、得られた実験結果の理論的説明をすることが目的である。

3. 研究の方法

表面張力の測定については販売されている装置よりも良い精度を得たいために装置を制作する。理論的な計算については、解析計算と数値計算を用いる。

4. 研究成果

本研究課題において、次の(1)から(6)の研究成果が得られた。(1)から(5)については申請時の計画に沿った研究成果であり、(6)、(7)については、(1)から(5)で得た知見をもとに新たに取り組んだ研究の成果である。何れも疎水性界面の界面電荷や不純物が関与する問題として、国内外で注目の高い話題であり、英文誌に出版できた成果が多数である。以下、(1)から(7)について簡潔に説明する。

(1). 表面張力測定装置を最大泡圧法、懸滴法の2つの手法に基づいて制作した。当初は毛管法に基づいた測定装置を制作する予定であったが、過去の論文を調べた所、十分な精度を得ることが難しいと判断したため、それについては制作しなかった。最大泡圧法と懸滴法を比較したときに後者の精度が良かったため、それを採用して、水の表面張力の pH 依存性を測定した。

(2). 電解質溶液の表面張力において、鏡像力と呼ばれるイオンと界面との間に働く斥力が重要であるとの指摘が古くからされてきた。これについてモンテカルロシミュレーションと連続体モデルの独立した2つの手法で同じモデルに基づき表面張力を計算し、比較した。その結果、イオンと界面に働く斥力のうち、ある部分は鏡像力で説明できるが、イオン固有性を持つ部分については水分子による水和構造などに敏感に依存する斥力もしくは引力であることが分かった。本研究については、J. Chem. Phys. 誌に論文を出版した。

(3). 水が固体、液体、気体と接する界面において、界面電荷がどのような機構で発生し、その

大きさと符号をどのように実験的に計測するかということについて初学者向けの説明と近年の研究の動向を纏めた英文総説を *J. Phys.: Condens. Matter* 誌に出版した。流れがある場合の界面電荷の変化や静電気現象のような接触帯電との関連性といった新規の解析も含む内容となっている。

(4). 油と水が接する液液界面において、水滴が絶縁油中にあるときに、電荷の閉じ込めが発生し、従来の電気二重層とは違った界面電荷が発生することを新たに指摘した。このような界面電荷の大きさと符号を求め、さらに電気泳動移動度を理論的に計算することで、電気泳動移動度の符号と界面電荷の符号が異符号になる可能性があることを発見した。本研究は *Langmuir* 誌に論文を発表した。

(5). 水素イオンと水酸化物イオンでは水素イオンの方が疎水性界面に吸着しやすいという事実は表面張力測定や和周波分光法により確かめられているが、これらは気液界面を対象としており疎水性界面の中でも液液界面、固液界面については、実験的に確かめられている訳ではないが、あまり知られていない。そこで、過去の文献をしらべることで、疎水性の液液界面と固液界面においてイオンの吸着性をどのように調べることができ、どこまで分かっているか、どのような実験をすべきかということについてまとめた。今後、Elsevier より発行される *Encyclopedia of solid-liquid interfaces* に出版予定である。

(6). ガスと水が接する気液界面において、多数の気泡が水中にあるときに、気泡径がどのような成長則に従うかを実験的に明らかにし、界面付近のガス分子の拡散動力学の重要性や、サブマイクロ領域における気泡界面の微量不純物の影響と考えられる成長則に従わない異常性を発見した。本研究は *J. Chem. Phys.* 誌に論文を発表した。

(7). カーボンナノチューブ内壁と水が接する固液界面において、ナノチューブ出入り口にある溶液溜めに圧力と電圧を印加する際に生じる非線形な水とイオンの輸送現象について、解析的に非線形輸送係数を計算できる摂動理論を構築し、実際に3次のオーダーまでの非線形輸送係数をモデル系で計算した。本研究は *Phys. Fluids* 誌に論文を出版した。

続いて、本研究成果のインパクトと今後の展望について述べる。本研究では実験研究(1)、(6)により疎水性界面の表面に微量不純物が存在する可能性を示唆する結果を得た。また、疎水性界面における電荷が重要な多様な現象に対して、(2), (3), (4), (5), (7)といった幅広い現象の理論研究をすることで、疎水性界面の中でも気液、液液、固液界面にまたがる普遍的な性質を発見、解明できたと考えている。当初の目的であった界面の微量不純物の同定には至らなかったが、想定外の結果も得ることができ、多くの学術的成果が得られた。今後は、(4)で新たに得られた知見である外部と絶縁された水滴系の電荷分離機構や電荷発生機構の特異性に焦点を当てた研究を進めていく予定である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Uematsu Yuki	4. 巻 33
2. 論文標題 Electrification of water interface	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Physics: Condensed Matter	6. 最初と最後の頁 423001 ~ 423001
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/1361-648X/ac15d5	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 Uematsu Yuki, Ohshima Hiroyuki	4. 巻 38
2. 論文標題 Electrophoretic Mobility of a Water-in-Oil Droplet Separately Affected by the Net Charge and Surface Charge Density	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 4213-4221
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.langmuir.1c03145	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 dos Santos Alexandre P., Uematsu Yuki, Rathert Alexander, Loche Philip, Netz Roland R.	4. 巻 153
2. 論文標題 Consistent description of ion-specificity in bulk and at interfaces by solvent implicit simulations and mean-field theory	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 034103 ~ 034103
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0016103	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 Inoue Sota, Kimura Yasuyuki, Uematsu Yuki	4. 巻 157
2. 論文標題 Ostwald ripening of aqueous microbubble solutions	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 244704 ~ 244704
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0128696	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 Uematsu Yuki	4. 巻 34
2. 論文標題 Analytic theory of nonlinearly coupled electrokinetics in nanochannels	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physics of Fluids	6. 最初と最後の頁 122012 ~ 122012
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0131481	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9件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 植松祐輝, 大島広行
2. 発表標題 Water-in-Oilドロップレットの電気泳動移動度を定める2つの因子
3. 学会等名 日本物理学会第77回年次大会 (オンライン開催)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 植松祐輝
2. 発表標題 過剰イオンを持った水滴中のイオン分布
3. 学会等名 第23回 理論化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 植松祐輝
2. 発表標題 水界面の帯電について
3. 学会等名 4th Mini-symposium on liquids (MSL2021) (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 植松祐輝
2. 発表標題 絶縁油中の过剩イオンをもった水滴の電気泳動移動度
3. 学会等名 第72回コロナおよび界面化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 植松祐輝
2. 発表標題 絶縁油中の过剩イオンをもった水滴の電気泳動移動度
3. 学会等名 日本物理学会秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 植松祐輝
2. 発表標題 カーボンナノチューブ中の電解質溶液の電気伝導の濃度に関するスケーリング理論
3. 学会等名 西日本非線形研究会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 植松祐輝
2. 発表標題 カーボンナノチューブ中の電解質溶液の電気伝導の濃度に関するスケーリング理論
3. 学会等名 日本物理学会秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 植松祐輝
2. 発表標題 カーボンナノチューブ中の電解質溶液の電気伝導の濃度に関するスケーリング理論
3. 学会等名 第71回コロイドおよび界面化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Yuki Uematsu
2. 発表標題 Is the origin of the negative surface charge of hydrophobic water surface OH ion adsorption?
3. 学会等名 17th Australia Japan Colloids Symposium 2020 (国際学会)
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

Yuki Uematsu http://colloids.starfree.jp/index_jp.html

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

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			
ブラジル	Universidade Federal do RioGrandedoSul			
ドイツ	Freie Universitat Berlin			