

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 28 日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2009~2011

課題番号：21750024

研究課題名（和文） 自発的界面張力変動が生じる物質の特定および本現象の解明

研究課題名（英文） Material science of spontaneous interface tension change

研究代表者

松下 祥子 (MATSUSHITA SACHIKO)

東京工業大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号：50342853

研究成果の概要（和文）：

本研究テーマは、自発的界面張力変動が生じる物質の特定を、本変動現象の解明と共に行うことである。本研究の大きな成果として、

- ①飽和ヨウ化カリウム・ヨウ素ニトロベンゼン溶液/カチオン性界面活性剤水溶液系の、クロロベンゼン添加による自発界面変動現象が解明
- ②飽和NaClおよびZnCl₂ニトロベンゼン溶液/1 mM トリメチルステアリルアンモニウムクロリド水溶液系、すなわちヨウ素を使わない系での自発変動の発見の2つがある。

本研究課題を通じてヨウ素系・非ヨウ素系双方の変動機構が解明できた結果、ニトロベンゼンやヨウ素を使用しない、無害な材料を利用して活発な自発界面変動現象を得られる可能性が生まれてきた。すなわち、1) 水との界面張力が大きく、2) イオン性界面活性剤の対イオンが界面を移動しにくいような油相を選択すればよいことになる。今後は、そのような油相を系統的に調査するとともに、その結果得られた力学エネルギーを電気エネルギーに変換する系の構築に取り組みたいと考えている。

研究成果の概要（英文）：

The objective of this research is to specify the materials which can generate spontaneous interface tension change. We focus on the famous Dupeyrat's system, i. e., saturated KI/I₂ nitrobenzene solution and stearylammonium chloride (STA-Cl) aqueous solution. Thanks for this budget, we could obtain two important results as described below:

- ①The mechanism of the activation of the spontaneous motion of a nitrobenzene droplet by chlorobenzene blending was revealed.
- ② Spontaneous interface tension change system without I₂ (Saturated NaCl nitrobenzene/STA-Cl aqueous solution, and saturated ZnCl₂ nitrobenzene/STA-Cl aqueous solution) was discovered and the mechanism was proposed.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2010年度	800,000	240,000	1,040,000
2011年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：表面・界面物性、コロイド、非平衡、非線形、自己組織化

1. 研究開始当初の背景

1978年に Dupeyrat らは、水・油混合溶媒において、水中にカチオン性活性剤・油相にヨウ化カリウムとヨウ素を混ぜておくと、油滴が水中で自発的に動き回ることを報告した。

その現象はいまだ真に解き明かされていないが、現在もっとも有力な説を以下に示す (K. Yoshikawa and N. Magome, Bull. Chem. Soc. Jpn, 66, 3352-3357(1993))。

カチオン基を持つ界面活性剤が油相表面に配列すると表面張力が緩和し、全体として表面圧が生じる。配列した界面活性剤は、油相に溶けているアニオン基であるヨウ素イオンにより油層へ取り込まれ、表面張力は再び強くなる。張力が強くなった界面へは、別の界面活性剤が配列し、再度張力が緩和する。この繰り返しにより、油滴の界面は自発的に変動する。

本現象は非常に興味深いにもかかわらず、これまで国内・国外とも主に非線形の基礎理論的研究が中心で、工学的な応用には結びついてこなかった。こうした中、申請者らは本界面変動を利用した発電システムを構築し、国内・国際特許出願(特開 2008-182871、PCT/JP2007/64643)を行い、新聞などでも大きく報道された。

2. 研究の目的

報道された新聞記事の中でも、1面に取り扱っていただいたフジサンケイビジネスアイ(2007年9月14日)の記事では「せっけん水で脱温暖化」というセンセーショナルなタイトルを付けていただいたが、実際のところ本現象が発動する油相としてはニトロベンゼンのみ、また界面活性剤を取り込むイオンとしてはヨウ素もしくはピクリン酸のみが報告されており、脱温暖化には程遠い。さらには、2008年10月現在、なぜこれらの材質が界面張力変動を引き起こすのかも明らかではなかった。申請者はこうした状況を受け、自発界面張力的変動はどの材質で生じるのかを突き止め、本現象を材料学的見地から解明し、本現象の工学的応用を広げること考えた。

3. 研究の方法

当初の申請書提出時ではソルバトクロミックを利用した現象解明を考えていたが、反応量が乏しいという界面の現象を追跡するのが困難であった。実験を継続しているうち、本自発変動に必要なポイントとして

(1) 界面活性剤が界面においてゲルを形成すること

(2) そのゲルがある一定の条件化で界面より剥離すること
が重要だという仮説をたてた。この時点で、クロロベンゼンにより界面張力変動が活性化されることも発見された。そこで、生成ゲルの元素分析・張力変動測定・溶解度測定・界面張力密度測定を系統立てて行い、さらに溶質イオンの電気化学ポテンシャルから界面でのイオン移動度に関して議論した。

4. 研究成果

詳細な結果の解析から、本研究の大きな成果として、

(1) 飽和ヨウ化カリウム・ヨウ素ニトロベンゼン溶液/カチオン性界面活性剤水溶液系の、クロロベンゼン添加による自発界面変動現象が解明

(1) 飽和NaClおよびZnCl₂ニトロベンゼン溶液/1 mM トリメチルステアリルアンモニウムクロリド水溶液系、すなわちヨウ素を使わない系での自発変動の発見
の2つが達成された。

本研究課題を通じてヨウ素系・非ヨウ素系双方の変動機構が解明できた結果、ニトロベンゼンやヨウ素を使用しない、無害な材料を利用して活発な自発界面変動現象を得られる可能性が生まれてきた。すなわち、3.(1)水との界面張力が大きく、3.(2)イオン性界面活性剤の対イオンが界面を移動しにくいような油相を選択すればよいことになる。今後は、そのような油相を系統的に調査するとともに、その結果得られた力学エネルギーを電気エネルギーに変換する系の構築に取り組みたいと考えている。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)
すべて査読有。

[雑誌論文] (計 19 件)

1. "Direct Observation of the Wetting Mode Transition during Evaporation of Water Droplets on Superhydrophobic Surfaces with Random Roughness Structure," T. Furuta, T. Isobe, M. Sakai, S. Matsushita, A. Nakajima, J. Jpn. Colour Mater., 2012

2. "Anion-Specific Effects on the Interaction Forces between Al₂O₃ Surfaces and

Dispersibility of Al₂O₃ colloids in Electrolyte Solutions,” T. Isobe, Y. Nakagawa, M. Hayashi, S. Matsushita, A. Nakajima, *Colloid. Surf. A*, 397, 233-237 (2012).

3. “Wetting Mode Transition of Water Droplets by Electrowetting on Highly Hydrophobic Surfaces Coated with Two Different Silanes,” T. Furuta, M. Sakai, T. Isobe, S. Matsushita, A. Nakajima, *Chem. Lett.* 2012, 41, 23-25.

4. “Wetting Mode Transition of Nanoliter Scale Water Droplets during Evaporation on Superhydrophobic Surfaces with Random Roughness Structure,” T. Furuta, T. Isobe, M. Sakai, S. Matsushita, A. Nakajima, *Appl. Surf. Sci.* 2012, 258, 2378-2383.

5. “Preparation of Porous Spherical ZrO₂-SiO₂ Composite Particles using Templating and Its Solid Acidity by H₂SO₄ Treatment,” S. Uchiyama, T. Isobe, S. Matsushita, K. Nakajima, M. Hara, A. Nakajima, *J. Mater. Sci.* 2012, 47, 341-349.

6. “Six-rayed star-like nanostructures in prospective plasmonic devices,” T. Miyamoto, S. Saito, T. Isobe, A. Nakajima, S. Matsushita, *Chem. Comm.*, 48 (11), 1668-1670 (2012).

7. “Activation of the spontaneous motion of a nitrobenzene droplet by chlorobenzene blending,” S. Matsushita, S. Tanaka, K. Yoshida, K. Kobayashi, Y. Tsuruki, Y. Shibuya, T. Isobe, and A. Nakajima, *Colloids and Surfaces A*. 2012, 395, 232-239.

8. “Wettability Conversion and Surface Friction Force Variation of Polycrystalline Rutile Ceramics under UV Illumination,” K. Okudaira, T. Kato, T. Isobe, S. Matsushita, T. Kogure, A. Nakajima, *J. Photochem. Photobiol.*, 2011, 222, 64-69.

9. “Comparison of the Photoelectrochemical Characteristics of Dye-Sensitized Inverse-Opal electrodes Prepared by Various Liquid-Phase Methods,” S. Matsushita, C. Nishiyama, G. Kato, A. Nakajima, T. Isobe, and T. Hashimoto, *J. New Mat. Electr. Sys.*, 2011, 14, 229-236.

10. “Enhanced light diffraction from self-assembled double-layer colloidal crystals”, S. Matsushita, T. Takagi, K. Kamimura, T. Kasaya, and H. T. Miyazaki, *J. Appl. Phys.* 2011, 110, 063104.

11. “Preparation and Visible-light Photocatalytic Activity of Au-supported Porous CeO₂ Spherical Particles Using Templating,” A. Nakajima, T. Kobayashi, T. Isobe, S. Matsushita, *Mater. Lett.* 2011, 65, 3051-3054.

12. “Sliding of Water Droplets on Hydrophobic Surfaces with Various Hydrophilic Region Sizes,” T. Furuta, M. Sakai, T. Isobe, S. Matsushita, A. Nakajima, *Langmuir* 2011, 27,

7307-7313.

13. “Photocatalytic Activity and Its Stacking Order Dependence of Transparent 12 Tungsto(VI) Phosphoric Acid-Brookite Hybrid Films,” K. Pruethiarenun, T. Isobe, S. Matsushita, A. Nakajima, *Appl. Catal. A Gen.* 2011, 399, 22-27.

14. “Self-Assembled Monolayers Using Large-Size Polystyrene Particles,” Miho Kawai, Kyohei Takano, Akira Nakajima, Toshihiro Isobe and S. Matsushita, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2011, 539, 33-39.

15. “Ring Structures prepared by Self-Assembled Particle Layers,” Asagi Hashimoto, Akira Nakajima, Toshihiro Isobe and S. Matsushita, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2011, 539, 266-274.

16. “Full Photonic Band Gap of TiO₂ Photonic Crystals Filled with Electrolyte for Prospective Dye-Sensitized Solar-Cells,” S. Matsushita, Ondine Suavet, and Hideomi Hashiba, *Electrochimica Acta* 2010, 55, 2398-2403.

17. “Electric current generation by camphor boats,” Yohei Shibuya and S. Matsushita, *Mol. Cryst., Liq. Cryst.* 2009, 504, 27 – 34.

18. “Induced-Current Generated System Using the Chemomechanical Transduction at the Nitrobenzene/Water Interface”, S. Matsushita*, Kaori Yoshida, Tetsuya Sato, and Yoshihiro Suga, *Chem. Lett.* 2009, 38, 110-111.

19. “Calculation of photonic energy bands of TiO₂ hollow spherical arrays,” Amandine Buffaz, Eri Oikawa, Takuya Hashimoto, and S. Matsushita, *J. Nanosci. Nanotech.* 2009, 9, 185-189.

〔学会発表〕 (計 42 件)

1. 鶴木雄太・磯部敏宏・中島章・松下祥子「ヨウ素/飽和ヨウ化カリウムを含有したニトロベンゼン/クロロベンゼン混合液滴の自発運動」日本化学会第 92 春季年会、慶応大学、2012 年 3 月 25-28 日

2. 小林圭・田中秀扶・吉田芳・鶴木雄太・澁谷洋平・磯部敏宏・中島章・松下祥子「ヨウ素/飽和ヨウ化カリウムを含有したニトロベンゼン/クロロベンゼン混合液滴の自発運動」第 63 回コロイドおよび界面化学討論会、京都大学、2011 年 9 月 7-9 日

3. 田中秀扶、吉田芳、小林圭、澁谷洋平、磯部敏宏、中島章、松下祥子「クロロベンゼン添加によるニトロベンゼン/水界面自発運動の活性化」第 20 回「非線形と協同現象」研究会、鹿児島大学、2011 年 1 月 8-9 日

4. 米田翔、澁谷洋平、松下祥子「LiI によって誘起されるニトロベンゼン/水界面の自発変動現象」第 20 回「非線形と協同現象」研究会、鹿児島大学、2011 年 1 月 8-9 日

5. 芝山正人、澁谷洋平、松下祥子「界面活性

剤の濃度勾配によるしょうのう船の自発運動の指向性変化」第20回「非線形と協同現象」研究会、鹿児島大学、2011年1月8-9日（ポスター賞受賞）

6. 安達健、小林圭、澁谷洋平、磯部敏宏、中島章、松下祥子「ニトロベンゼン/水界面の自発運動におけるKCl、NaCl添加の影響」第20回「非線形と協同現象」研究会、鹿児島大学、2011年1月8-9日

7. Y. Shibuya, S. Yoneda, K. Adachi, A. Nakajima, T. Isobe, S. Matsushita, "Spontaneous periodic change of the interface tension at oil/water by KCl addition", Pacificchem 2010, Honolulu, USA (Dec. 15-20, 2010)

8. "Temperature Dependence of Spontaneous Rotation at Oil/Water Interface," Yohey Shibuya, Takuro Unno, Kei Kobayashi, Akira Nakajima, Toshihiro Isobe and Sachiko Matsushita, Korea-Japan Joint Forum, Fukuoka, Japan (Aug. 22-25, 2010)

9. Kaori Yoshida, Yohei Shibuya, and Sachiko Matsushita, "Spontaneous Interface-tension change at nitrobenzene, chlorobenzene/water interface," Fall 2009 American Chemical Society, Washington, USA (Aug. 16-20, 2009)

10. Takuro Unno, Kaori Yoshida, and Sachiko Matsushita, "Spontaneous interface-tension change depended on the liquid-phases temperatures," Fall 2009 American Chemical Society, Washington, USA (Aug. 16-20, 2009)

11. 吉田芳、澁谷洋平、海野拓郎、松下祥子「ニトロベンゼン/クロロベンゼンの組成混合比による油水界面張力変動の活性化」第90春季日本化学会年会、近畿大学、2010年3月25-29日

12. 橋本麻希、松下祥子「微粒子自己集積体を利用したメタマテリアルの作製」第90春季年会、近畿大学、2010年3月25-29日

13. 澁谷洋平、吉田芳、海野拓郎、松下祥子「油水界面におけるニトロベンゼン/クロロベンゼン混合比による特異的な挙動」第19回非線形反応と協同現象研究会、横国大、2010年1月9-10日

〔図書〕（計8件）

1. 松下祥子「自己集積による球状粒子集積体作製技術の研究現状」化学経済(2011年11月号, p.24)

2. 松下祥子「界面活性剤の脱吸着を利用したケモメカニカル現象」Colloid & Interface Communication, Vol.36, No.2, 15-16(2011).

3. 松下祥子、橋本麻希、"微粒子自己集積体を利用したプラズモニクスデバイスの作製" in

「プラズモニクスー光・電子デバイス開発最前線」、株式会社エヌ・ティー・エス、pp.257-267(2011).

4. 松下祥子「自己集積を利用したナノ金属材料配列—メタマテリアルへの挑戦」化学工業 2011年5月号、vol.62, pp. 59-63.

5. 松下祥子「界面活性剤の力を借りたデバイス作り」化学と教育、Vol.59, No.1, 16-19 (2011)

6. 松下祥子、河井妙保、橋本麻希「単分散微粒子の固体表面上への集積制御」色材協会誌、Vol.84, No.1, 7-11 (2011)

7. 松下祥子「自己組織化ハンドブック」(株式会社 エヌ・ティー・エス) 113-117 (2009).

8. 松下祥子「第3版 現代界面コロイド化学の基礎」(丸善株式会社) 324-325(2009).

〔その他〕

ホームページ

<http://www43.tok2.com/home/sachikomatsushita/index.htm>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松下 祥子 (MATSUSHITA SACHIKO)

東京工業大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号：50342853