

令和 1 年 12 月 20 日

海外特別研究員最終報告書

独立行政法人日本学術振興会 理事長 殿

採用年度 平成30年度

受付番号 201860001

氏 名

植松祐博

(氏名は必ず自署すること)

海外特別研究員としての派遣期間を終了しましたので、下記のとおり報告いたします。

なお、下記及び別紙記載の内容については相違ありません。

記

1. 用務地（派遣先国名）用務地： パリ（国名：フランス）
2. 研究課題名（和文）※研究課題名は申請時のものと変わらないように記載すること。
閉じ込められた電解質溶液の流体輸送の理論と実験による包括的な研究
3. 派遣期間：平成 31 年 2 月 1 日 ~ 令和 1 年 12 月 15 日
4. 受入機関名及び部局名
パリ高等師範学校 物理学科

5. 所期の目的の遂行状況及び成果…書式任意

書式任意 (A4 判相当 3 ページ以上、英語で記入也可)

(研究・調査実施状況及びその成果の発表・関係学会への参加状況等)

(注)「6. 研究発表」以降については様式 10-別紙 1~4 に記入の上、併せて提出すること。

1. 研究課題の目的

本研究員制度を使って取り組んだ研究課題の目的は、閉じ込められた電解質溶液、イオン液体の輸送現象に関する実験手法を修得し、ナノスケールの流動に特有な現象を測定し、それを理論的に解析することにより、非平衡物理学や材料科学に対して知見を与えることでした。以下では派遣後の研究計画の進捗を時系列に報告します。

2. 研究課題の進捗状況

2 月は、上に示された目的を達成するための具体的な系の設定に取り組みました。主に受入先教授との議論により、100nm 程度の直径を持ったナノスケールの細孔を二成分溶媒が通り抜ける際の界面の影響を研究することにまとめ、既存の実験系にいくつかの改良を加えて、温度を制御しながら、実際に電圧を加えた時の電流を測定することに成功しました。その後、5 月にかけて、溶媒の組成比などを系統的に変化させ、様々なデータを蓄積しました。当初は、昇温過程と降温過程で顕著な違いが見られることを想定していましたが、実際の測定では、顕著な違いがなく、微小流路一般に見られる測定誤差が、そもそも大きいことなどもあり、界面の影響を明確に示すデータを得ることができませんでした。その後、10nm 程度の細孔を自分で開けて、より界面の効果を強くする方針に変更しました。これをするためには集束イオンビームという装置を使う必要があり、予約をするのに時間を要したために、しばし理論の違う研究課題に取り組むことにしました。その後、10 月に 10nm 程度の細孔が空いた膜を手に入れることができ、その後、その細孔を使って、いくつかのデータを取ることができましたが、そこで、派遣終了の時期を迎えてしまいました。

6 月から 9 月までは、グラフェンのサブナノスケールの幅を持つスリットにおいて、非線形な界面動電現象が観測されていることについて、理論的に説明する課題に取り組みました。いくつかの非線形方程式を加える圧力と電位差に関して、摂動的に解を求める必要があり、計算が少々、煩雑ですので、現在も研究が完了していません。

また、これらの実験、理論の研究課題とは別に、受入先教授とは独立して、疎水性表面の電気泳動物性に関する理論研究を行ないました。これは、疎水性表面は pH に応じて表面電荷を変化させるが、その起源が何であるのかが分かっていないという問題に対して、不純物が支配しているのではないかと提案をした研究です。こちらは、研究成果としてまとめることができ、論文を雑誌に投稿するところまで終えました。他にも、ナノチューブ内に閉じ込められた水の異方的誘電応答に関する研究を共同研究者と取り組み、こちらは論文として出版されました。

10 月、11 月は、成果発表と情報收拾のために、出張をしました。沖縄で開催されたコロイドと界面化学に関する国際学会には、本研究課題とは別の課題で、招待講演をし、本研究課題に関する情報收拾をすることができました。また、東京大学、九州大学、そしてオーストリアのグラーツ工科大学を訪問し、疎水性表面の電気泳動物性に関する研究成果のセミナーを行いました。

当初は 2 年を予想していた滞在研究でしたが、都合により 10 ヶ月と 2 週間で終えることになりました。しかし、新しい実験系を使って測定するところまで、また、3 つの理論研究については、1 つは投稿し、1 つは出版されたので、それらの理論研究について、次頁で詳しく説明いたします。

3. 疎水性表面の電気泳動物性の理論的研究

油やガス、テフロンなどの撥水性の強い高分子材料などは、疎水性表面・界面として共通する性質を、様々持ちますが、その一つに電気泳動で測定した表面電荷が、親水性表面であるガラス表面と同じような振る舞いを示すというものがあります。ガラス表面はシラノール基という官能基で覆われており、接している溶液の pH に応じて、プロトンが会合、脱離し、表面が正、あるいは負に帯電することがわかっております。金属酸化物などの多くが、同様のメカニズムによって表面の電荷を変化させますが、一方で疎水性表面は化学的に反応性が乏しく、プロトンの脱離をするような官能基は存在しません。しかしながら、気泡や油滴の電気泳動測定をしますと、界面が電荷を持っていることがわかります。特に、中性の pH の条件下では、ゼータ電位がマイナス 50 ミリボルト程度に帯電していることから、多くの研究者が、水中の水酸化物イオンの吸着ではないのかと考えています。

この水酸化物イオンの吸着が疎水性界面の負電荷の起源であるという説は、わかりやすい説明ですが、大きな矛盾を抱えていることが、少数の研究者により指摘されておりました。彼らによると気液界面の表面張力データに基づけば、疎水性界面ではプロトンの方が水酸化物イオンよりも吸着性が高いことになり、表面電荷は正であるべきという説です。この説は、適切な力場を使った分子動力学計算でもサポートされており説得力がありますが、電気泳動の結果と矛盾します。

そこで、私はまず、水の自己解離、二酸化炭素の溶解、気液界面のスリップの効果も含めて、気液界面のゼータ電位を pH の関数として計算し、実験結果と定量的に比較することで、添加した無機塩、水の解離イオン、炭酸イオンのみでは、気泡のゼータ電位の実験結果を再現できないことを理論的に示しました。

また、実験結果を説明するために、pH に応じてプロトンを脱離、会合するような有機酸や有機塩基の微量成分が水中に混入しているというアイデアを提案し、実際に数百ナノモラーの濃度を水中に仮定することで、実験結果を綺麗に説明できることを示しました。

実験では、超純水と呼ばれる非常に純度の高い水を用いることが多いですが、それでも 100 ナノモラー以下のイオンについての純度は保証されていませんし、実験の過程で様々なイオンが混入することも確かです。私の理論の見積もりでは数百ナノモラーですが、微量成分の炭素数の長さが少し増えるだけで、この見積もりは 10 分の 1 にも 100 分の 1 にもなります。ですので、取り除くことのできないほどの有機酸などの微量成分が、界面の電荷の主要な起源である可能性は非常に高いのです。

微量成分の物理化学的性質についても pKa と pKb について調べ、pKa は 7 程度、pKb は 12 程度という具体的な数値を得ました。天然に存在する様々な化学成分と比較すると、脂肪酸や長鎖アルコールが有機酸と有機塩基に対応しているのではないかと考えています。

このような不純物が重要なのではないかという考え方は、科学的な研究になりにくく、しばしば、研究者の賛同が得られません。しかし、全く違う文脈で、気液界面には混入が避けられない不純物が存在しているという結果を導いている研究もあります。

一つ目は、気液界面とマイカ／水界面の表面力の緩和現象を調べる中で、気液界面での境界条件が、理想的なスリップ境界条件ではなく、固体表面でのノンスリップ境界条件に近いものであるという結果があります[1]。確かに気液界面に不純物が混入していると、理想的なスリップ境界条件ではなく、ノンスリップ境界条件に近くなるので、これは純粋な水を使っても、界面に不純物が存在しているということになります。

二つ目は、気液界面の表面張力を塩濃度の関数として図示したときに、ミリモラーのところに極小が生じるという現象があります。発見者に因んでジョーンズ・レイ効果と言いますが、この原因が分かっておりませんでした。私は過去に、この極小を、水中に混入した電荷を帯びた微量不純物で理論的に説明することに成功しており[2]、意図的にイオン性界面活性剤を加えた系において、極小のサイズの増大を理論と実験が一致することを確認しております[3]。

4. ナノチューブに閉じ込められた水の異方的な誘電物性の理論的研究

近年、カーボンナノチューブといったナノ材料を使った応用研究が盛んであり、例えばナノチューブを束ねた濾過膜を作ることにより、水の浄化や浸透圧差による発電などに応用しようというアイデアが広く提案されています。一方、ナノチューブは水分子1個分のサイズから、数十ナノメートルまで、様々であり、どのサイズで、より良い効率を達成できるかといった問題や、誘電率や粘性係数といった水の基本的物性が、ナノチューブ内部ではどのように変化するか、サイズにどう依存するのかといった問題があり、基礎と応用の2つの側面から研究が進んでいます。

我々は特に誘電物性に着目しました。水は他の極性溶媒に比べ、水素結合などの分子間相互作用があり、比誘電率が80もあり巨大です。一方で、界面付近の水分子は、その特殊な水素結合ネットワークが作れないことから比誘電率が1程度にまで下がります。このことは近年の分子動力学シミュレーションで明らかになっていましたが、ナノチューブのような2次元方向に強く拘束された水分子がどのような誘電物性を示すのかは分かっておりませんでした。我々は、カーボンナノチューブの内側に封入された水分子のシミュレーションに取り組むことで、特異的な誘電物性を明らかにしました[4]。

これまでも、界面付近の水の誘電率は異方的になり、どちらの成分もバルクに比べて小さくなるという結果でしたが、チューブのような一次元構造のある場合、チューブの動径方向の誘電率は平らな界面と同じく、チューブ半径を小さくすると小さくなりますが、軸方向の誘電率はバルクの値よりも大きくなり発散的な挙動を示すことを発見しました。これは、水の持つ電気双極子モーメントがチューブ内で配向するためであることも明らかにしました。

さらにナノチューブの主軸上にある2つの点電荷の間に働く力について調べ、バルクとどのように違うか、そして、分子動力学シミュレーションの結果と合うような非等方的な誘電テンソルを用いた有効連続体理論を構築し、誘電物性についての物理的な解釈を得ることに成功しました。

- [1]. O. Manor, et al. Langmuir 24 11533-11543 (2008).
- [2]. Y. Uematsu, et al. J. Phys. Chem. Lett. 9, 189-193 (2018).
- [3]. Y. Uematsu, et al. Colloid and Interfacial Science Communications 27, 45-48 (2018).
- [4]. P. Loche, et al. J. Phys. Chem. B, 123, 50, 10850-10857 (2019).