

令和 4 年 5 月 9 日現在

機関番号：34310

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2020～2021

課題番号：20K22335

研究課題名(和文)pH振動反応場におけるpH応答性油滴の自律運動に関する研究

研究課題名(英文)Study of autonomous movement of pH-responsive oil droplet on pH oscillation

研究代表者

岡本 泰直 (Okamoto, Yasunao)

同志社大学・研究開発推進機構・助手

研究者番号：90876632

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,000,000円

研究成果の概要(和文)：pHに依存して界面張力が劇的に変化する界面活性剤を用いて、pH振動反応場での自律運動系の構築、および、運動メカニズムの解明を目的として研究を行った。自律運動を示した系については、表面での界面活性剤濃度勾配が空間と溶解の効果によって形成され、これにより持続的な運動を示すことが見出された。また、この界面活性剤とは異なる界面活性剤をpH勾配化に導入すると、これまでに報告された挙動とは異なり、pHの境界に沿って並進することを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

生物は効率的にエネルギーを運用している一方で、その機構は複雑である。したがって、より単純なモデル系で生物的なエネルギー運用機構を明らかにすることはより効率的なエネルギー運用システムの構築につながると考えられる。本研究では、生体内でも見られるpH振動反応とpH応答性物質により生物模倣的な自律運動系を創成し、そのメカニズムから生物の自律運動に必要な物理化学的因子の解明を目指すものである。このような自律運動を自在に制御できれば、等温系でのエネルギー源として利用が期待される。

研究成果の概要(英文)：The autonomous moving system and its mechanism has been studied with pH-responsive droplet (surfactant) on pH oscillation reaction. One system represents the autonomous and sustainable movement, and this can be caused by the surface surfactant gradient due to the limitation of the space and the solubility of the surfactant. Unlike this droplet, another droplet containing another surfactant on pH gradient travels autonomously along the boundary of pH.

研究分野：界面化学・化学振動

キーワード：アクティブマター ソフトマター pH応答性油滴 pH応答性油滴 振動反応 マランゴニ効果 非平衡現象 非平衡非線形

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

自律的に運動する物質はアクティブマターと呼ばれる。アクティブマターの研究では、反応物質濃度が増減を繰り返す振動反応が用いられることが多い。例えば、ペロウソフ・ジャボチンスキー(BZ)反応を高分子ゲルと組み合わせて「自律歩行するゲル」の設計、BZ 反応場で「自律泳動する油滴」などが挙げられる。これらは、より単純な系で自律運動系を創成し、生物的運動のメカニズムを追及する研究である、といえる。

振動反応の中でも、プロトン濃度が増減を繰り返す pH 振動反応は、回分系では一度しか振動せず、流通系でのみ振動を起こす反応である。また、特定の pH を超えると界面張力が劇的に変化する油滴は pH 応答性油滴(界面活性剤)と呼ばれる。pH 振動反応である Methylene Glycol-Sulfite-Gluconolactone 反応と pH 応答性油滴であるオレイン酸油滴を組み合わせると油滴は周回運動することが分かっている。

2. 研究の目的

本研究では、このような pH 振動反応と油滴の運動による相乗効果、並びに、様々な運動モード発現の化学的・物理的因子の解明を目的としている。具体的には以下のことを検討した。

- (1) オレイン酸と異なる pH 応答性を持つ界面活性剤 を pH 振動反応場に設置し、その運動メカニズムを明らかにする。
- (2) 高 pH と低 pH の両方で界面張力が変化する両性界面活性剤(界面活性剤₁, 界面活性剤₂)を導入し、油滴として自律運動系に組み込めるか検討する。

3. 研究の方法

- (1) 界面活性剤₁ を、pH 振動反応場、様々な pH の(緩衝作用のない)水溶液、あるいは、緩衝液上に設置し挙動を観察した。
- (2) 新たな界面活性剤を油滴にするために、水に不溶(あるいは難溶)な様々な溶媒を用いて溶解試験を行った。油滴化できたものについては、(1)と同様に様々な pH の水溶液上に浮かべ、その挙動を観察した。

4. 研究成果

(1) - 1. 円環流路内での運動モード

界面張力の pH 依存性がオレイン酸油滴とは異なる界面活性剤₁ を用いると、円環流路内の pH 振動反応場において界面活性剤₁ の油滴は往復運動や周回運動を示した。この要因を検討するために、円環流路内の様々な一定 pH 溶液上に油滴を設置した。図 1a は pH = 4.2 ~ 5.0 の緩衝液上での油滴の運動の軌跡を示す。図 1a に示すように、油滴は pH 振動反応場で見られた

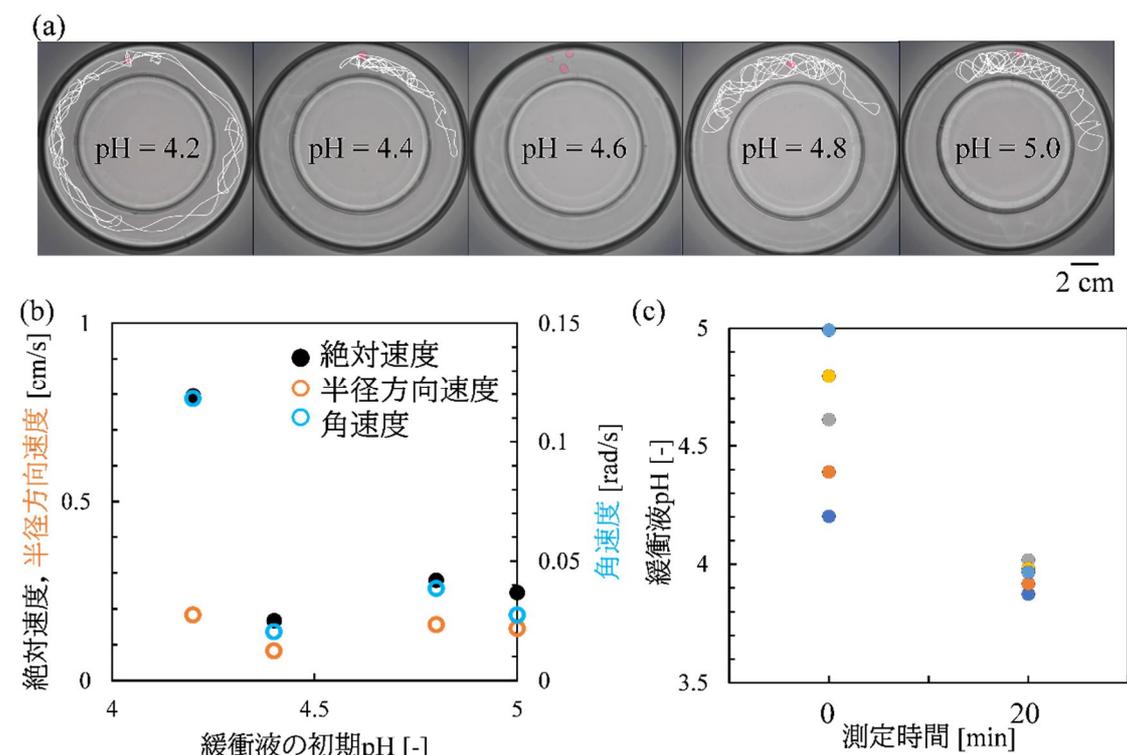


図 1 円環流路内における界面活性剤₁ の挙動。(a)軌跡, (b) 緩衝液初期 pH に対する速度, (c) 観察前後の緩衝液の pH。

ような並進運動 (pH = 4.2) 往復運動 (pH = 4.4, 4.8, 5.0) を示すだけでなく、小滴に分裂する挙動 (pH = 4.6) も示した。油滴が分裂した pH = 4.6 を除き、この時の動径方向の角速度、半径方向の速度、絶対速度を図 1b に示す。図 1b に示すように、pH に対して半径方向の速度はほとんど一定であるが、角速度の pH の増加に伴う減少がみられた。従って、円環流路内では常に低速で半径方向の往復運動が起きており、動径方向への周回運動は pH の上昇に伴って減衰していると考えられる。運動前後の緩衝液の pH の測定結果を図 1c に示す。図 1c に示すように、油滴滴下後 20 min においては全ての緩衝液 pH がおよそ 4 まで下降した。この pH の下降は界面活性剤の溶解によるものであるが、図 1c に示すように、その下降速度は初期 pH に依存する。したがって、pH の上昇に伴う運動モードの変化は界面活性剤の溶解速度に依存していると考えられる。

(1) - 2. 空間の効果の検証

円環流路と比較してより制限された空間 (直線流路) 並びに、より自由な空間 (油滴よりはるかに広大な表面を持つ空間、以下、自由空間) での油滴の挙動を調べた。図 2a に示すように、直線流路において界面活性剤は pH によらず直線流路の長辺方向への往復運動を示した。この一方で図 2b に示すように、自由空間において界面活性剤は pH によらず並進運動を示した。自由空間での並進運動は、図 2c に示すように、変形と分裂を伴っていた。これは既往の研究で既に報告されているペンタノール滴の水面上での運動に酷似しており、この駆動力はペンタノール滴が自発的に形成するペンタノールの表面濃度勾配が生み出す表面張力勾配であることがわかっている。界面活性剤も同様のメカニズムで駆動していると考え、空間の制限度合いは空間表面に界面活性剤が蓄積する度合いと考えることができ、これにより空間の制限度合いによって運動モードが変化するメカニズムを説明できた。また、前述した円環流路内の緩衝液上における運動モードの pH 依存性は、この空間の効果による界面活性剤の滞留速度と pH による界面活性剤の溶解速度によって界面活性剤の表面濃度勾配が変化することで現れると考えられる。

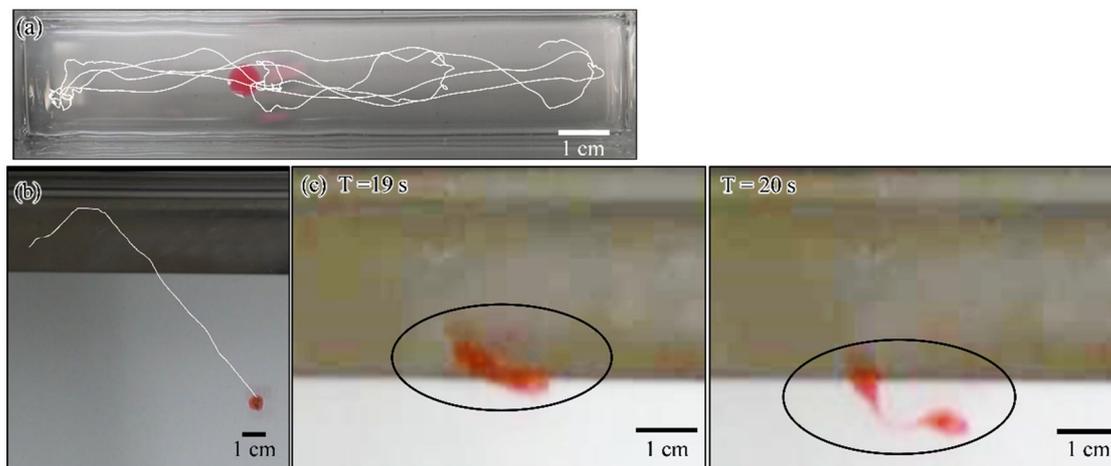


図 2 円環流路以外での界面活性剤の挙動。(a)直線流路上における典型的な軌跡、(b)自遊空間における軌跡、(c)変形に伴う分裂の様子。

(2) - 1. 界面活性剤の特異な挙動

界面活性剤を pH 振動反応場に導入するために油滴化することを試みた。油滴化すること自体は実現できなかったが、その過程で特異な挙動が見られたため報告する。図 3a に示すように、白色の界面活性剤は非定常 pH 勾配下において、ドーナツ型に析出したのち、爆発的に解散し、元の場所に戻る挙動を示した。この現象のメカニズムを検討するために、界面活性剤の表面張力測定、対照実験、および、界面活性剤近傍の pH 測定を試みた。表面張力については、オレイン酸とも前述の界面活性剤とも異なり、図 3b に示すように、中性近傍で極大値をとる

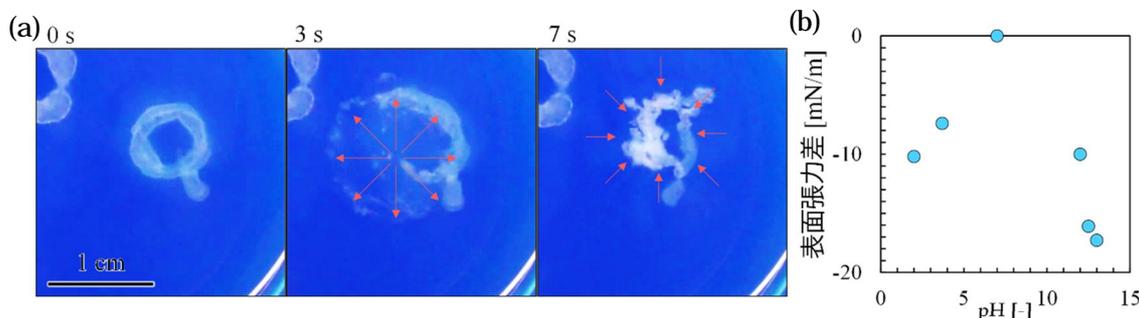


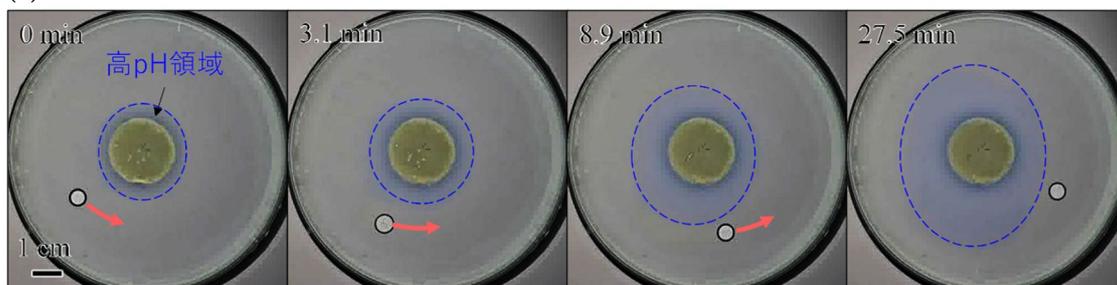
図 3 白色の界面活性剤の特異な挙動。(a)非定常 pH 勾配下における爆発的な解散と集合、(b)pH に対する界面張力差。

ような傾向が見られた。対照実験では、界面活性剤がない場合でも類似した運動が見られたが、運動の持続性は界面活性剤を含む系がより高いことがわかった。また、対照実験から界面において表面流が発生している様子も見られた。pH 測定に関しては、指示薬の局所的な呈色が見られ、系内に pH 勾配ができていることが確認された。これらの結果から、局所的な pH 勾配による界面張力勾配が運動の駆動力になっていることが示唆された。

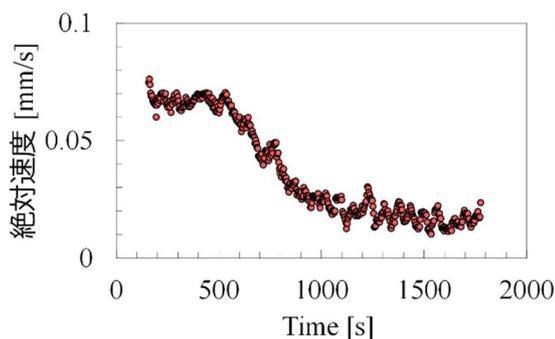
(2) - 2. 界面活性剤の運動

界面活性剤を用いた系では、図 4a に示すように、これまでに pH 振動反応場で報告されてきた運動とは異なり、pH 勾配下で pH の境界（図 4a 青点線部）に沿って進むような挙動が見られた。この油滴の運動は、図 4b に示すように、徐々に減速し、30 min 程度で完全に停止した。界面活性剤の界面張力を測定すると、図 4c に示すように、界面活性剤と同様な中性近傍で極大値をとるような結果が得られ、運動の駆動力は界面張力であることが予測される。しかし、図 4b に示したようにこの運動は非常に低速であったため、系の改善が課題となっている。この解決策として、界面活性剤がより溶解する溶媒が必要であり、実際にこのような溶媒を用いた系でも界面活性剤は pH 応答性を示した。この溶媒を用いたさらなる運動系の発展が今後は期待される。

(a)



(b)



(c)

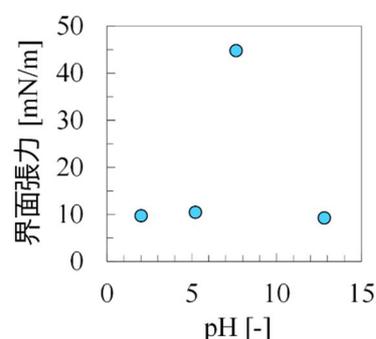


図 4 界面活性剤を用いた系における(a)油滴のスナップショット、(b)油滴の絶対速度の時間変化。(c)界面活性剤 pH に対する界面張力。

いずれの界面活性剤でも、適切な pH 振動反応場における実験を行うことで、振動反応場における自律運動系のさらなる発展が期待されると考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Yasunao Okamoto, Jun'ya Tanoue, Daigo Yamamoto, Akihisa Shioi	4. 巻 -
2. 論文標題 Particle layer effect of liquid marble on Belousov-Zhabotinsky reaction	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 JSST 2021 The 40th JSST Annual International Conference on Simulation Technology Conference Proceedings	6. 最初と最後の頁 251-254
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	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 Yamamoto Daigo, Maeno Jumpei, Manabe Yuki, Okamoto Yasunao, Nawa-Okita Erika, Shioi Akihisa	4. 巻 9
2. 論文標題 Mode Bifurcation on Contact Line Dynamics at Oil/Water Interface Depending on the Contact Line Length	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Frontiers in Chemistry	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） 10.3389/fchem.2021.708633	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 Zhang Wenyu, Ohara Kohei, Okamoto Yasunao, Nawa-Okita Erika, Yamamoto Daigo, Shioi Akihisa	4. 巻 627
2. 論文標題 Energy flux on a micromotor operating under stationary direct current voltage	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects	6. 最初と最後の頁 127197 - 127197
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.colsurfa.2021.127197	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 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件／うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Yasunao Okamoto, Jun'ya Tanoue, Daigo Yamamoto and Akihisa Shioi
2. 発表標題 Particle layer effect of liquid marble on Belousov-Zhabotinsky reaction
3. 学会等名 JSST 2021 The 40th JSST Annual International Conference on Simulation (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 岡本 泰直
2. 発表標題 BZ反応による一次元混合状態の推定
3. 学会等名 化学工学会第87年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 岡本泰直
2. 発表標題 pH振動反応下におけるpH応答性油滴の自律運動
3. 学会等名 第2回 非線形科学オンライン研究会（若手の会） 非平衡下で時空間発展する現象
4. 発表年 2020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
---------------------------	-----------------------	----

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