

平成 31 年 1 月 10 日現在

機関番号：14701

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05897

研究課題名(和文) マランゴニー効果を用いた自発運動の電磁界による能動制御

研究課題名(英文) Active control of self-motion using Marangoni effect by electromagnetic field

研究代表者

土谷 茂樹 (Tsuchitani, Shigeki)

和歌山大学・システム工学部・教授

研究者番号：30283956

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：化学マランゴニー効果による自発運動の電磁界印加による推進力制御の可能性を検討した。同自発運動は界面活性物質の液面での密度分布に基づく表面張力勾配による対流の反作用で推進する。イオン性界面活性物質の水面への滴下後に水面を拡がる現象(マランゴニー駆動拡張)に及ぼす電界影響を評価した。多くの界面活性物質では拡張速度は電界印加(10kV/cm)で変化した。磁性を持つ界面活性物質水溶液にネオジウム磁石で磁界を印加すると液面に対流が生じた。電界、磁界の印加で界面活性分子の液面での密度や配向が変化し対流の状態が変化したと考えられる。イオン性界面活性物質で駆動する運動素子では電界印加により推進力が減少した。

研究成果の概要(英文)：Active control of propulsion force of self-motion driven by chemical Marangoni effect using application of electric and magnetic fields, has been studied. The motion is generated by reaction of convection that is induced by surface tension gradient due to anisotropic distribution of surface active molecules on substrates. Effects of electric field on Marangoni driven spreading of ionic surface active materials on aqueous surface were evaluated. Spreading velocity of the most surface active materials changed by the application of electric field (10kV/cm). Application of magnetic field on surface of solution of surfactant with magnetism also induced a convection on the solution surface. Applications of the electric and magnetic fields are considered to change density and orientation of surface active molecules on liquid surfaces, and hence change Marangoni convection. Application of electric field decreased propulsion force of locomotors driven by ionic surface active materials.

研究分野：Mechanical engineering

キーワード：自発運動 マランゴニー効果 表面張力 界面活性剤 電界 磁界 イオン液体

1. 研究開始当初の背景

化学エネルギーを直接機械エネルギーに変換して駆動する自発運動機構については、これまで物理化学や物理系の研究者が中心となり駆動原理の提案やメカニズムの解明、様々な運動形態を理論的に説明する研究が行われてきた。提案された運動機構は液体環境での駆動が中心で、(1)運動体と周囲の液体との化学反応を利用するものと、(2)液面での表面張力勾配を利用するもの、に大別される。前者では、駆動環境に過酸化水素や酸・アルカリ溶液、運動体に化学反応を促進する触媒金属などが使用される。後者では、液面にその表面張力を低減させる界面活性分子を拡散させ、液面での同分子の濃度分布に応じた表面張力勾配によって生じる対流(マランゴニー対流)の反作用により駆動する。(1)、(2)のいずれの原理に基づく運動機構においても、運動の速さと方向は、運動体の形状、構造や材質及び駆動環境の化学成分や温度によって決まるため、一旦運動が始まると途中での運動状態の能動的な制御は不可能であった。

2. 研究の目的

本研究は、化学エネルギーを直接機械エネルギーに変換する機構を動力源とする高効率かつ能動的な運動制御が可能な微小運動機構の実現を目的とし、特に液面の表面張力勾配(マランゴニー効果)により推進する運動機構の能動的な運動制御に関する。

この目的達成のため、表面張力勾配を生成する液面に吸着した界面活性物質(親水基と疎水基を併せ持つ分子から成る物質。水面に吸着して表面張力を低減する)に外部から電磁界という刺激を与え、(1)同物質の界面活性効果(表面張力を低減する効果)の能動的な制御及び、(2)液面での同物質の密度や配向状態の能動的な制御、により液面での表面張力分布及びそれによって液面に生じるマランゴニー対流の速度及び速度分布を制御する。これにより、液面での運動体の運動状態(速さと方向)の能動制御を行う。

3. 研究の方法

3.1 制御原理

液面の表面張力は、(1)液面に吸着した界面活性物質の種類(界面活性効果)及び(2)液面での界面活性分子の密度や配向状態に依存する。そこで、界面活性物質の種類及び液面での界面活性分子の密度や配向状態を能動的に制御できればマランゴニーを用いた自発運動の能動制御が可能となる。本研究では、界面活性剤分子が存在する液面への電磁界の印加及び同液面での電気化学反応による界面活性効果の制御による自発運動の制御の可能性を検討した。本研究で検討した自発運動の制御原理の概要は次の通りである。

3.1.1 電界印加による制御

電界と相互作用するイオン性の界面活性物質を用いた自発運動に及ぼす電界印加の影響

を評価した。すなわち、イオン性界面活性物質水溶液において、水面に電界を印加するとクーロン力により界面活性イオンの水面での密度または配向状態が変化し、表面張力が変化することで水面の表面張力分布が変化することが予想される。

本研究では、イオン性の界面活性物質として通常の界面活性剤のほか界面活性を有するカチオン(陽イオン)を含むイミダゾリウム系イオン液体を用いた。イオン液体は常温で液体の塩であり、不揮発性、難燃性、化学的安定性などの特徴を有し、安全で環境負荷が小さい化学マランゴニー駆動の自発運動の実現が可能である。イオン液体は近年開発された新規な材料で、界面活性剤への応用も期待されている。

3.1.2 磁界印加による制御

磁界と相互作用する磁性原子を含む界面活性物質を用いた自発運動に及ぼす磁界印加の影響を評価した。本研究では、アニオン(陰イオン)中に鉄原子を含む磁性イオン液体を用いた。同イオン液体水溶液の液面に磁界を印加するとアニオンに働く磁気力により水溶液中のアニオンの分布が変化すると同時にアニオンと相互作用する界面活性を有するカチオンの液面での密度や配向状態が変化し表面張力に分布が生じることで磁界の強さや方向に応じたマランゴニー対流が発生することが予想される。

3.1.3 電気化学反応による制御

酸化還元活性を有する界面活性剤の水溶液に挿入した作用電極に電圧を印加すると、電気化学反応により界面活性剤分子の構造が変化して界面活性が変化する。電圧に応じて作用電極周囲の溶液面の表面張力が変化することで同電極近傍の表面張力分布を変化させる。

3.2 研究の具体的な方法

3.2.1 電界印加による制御

(1)マランゴニー対流に及ぼす電界影響の評価

本研究で対象とする自発運動ではマランゴニー対流の反作用により運動素子が推進するため、マランゴニー対流に及ぼす電界影響を評価した。具体的には水面に界面活性物質の液滴を滴下した後に表面張力勾配により水面を拡がる現象(マランゴニー駆動の拡張: Marangoni driven spreading)によって生じるマランゴニー対流に及ぼす電界(10 kV/cm)の影響を評価した。

対流を可視化するため滴下前の水面にマイカ粉(直径約25 μm)を均一に分散した。水面に界面活性物質の液滴を滴下すると、マランゴニー対流により滴下点を中心としてマイカ粉が存在しない領域が時間と共に円形に拡がる。同円の拡がり状態の時間的な変化より拡張状態すなわちマランゴニー対流の状態を評価した。また、得られた結果の考察のため界面活性剤水溶液への電界印加時における表面張力(動的表面張力)を測定した。

界面活性物質としては、一般的な陰イオン性界面活性剤であるラウリル硫酸ナトリウム、

両性界面活性剤であるスルホベタイン 3-14、アルキル鎖長及びアニオンの異なるイミダゾリウム系イオン液体 6 種類を評価した。

自発運動装置の動作環境として水面に加えて塩水(海水)表面を想定し、純水面及び塩水面での拡張の状態に及ぼす電界影響の比較を行った。また、界面活性物質としてイミダゾリウム系イオン液体を用い、拡張に及ぼす電界影響のイオン液体種依存性を評価した。

(2)イオン液体のゲル化による自発運動の安定化

マランゴニー効果による自発運動の推進力は運動素子が搭載する界面活性物質と液面との接触部形状に大きく依存する。液体状の物質では接触部の形状が不安定なため、推進剤であるイオン液体をゲル化して形状の安定化を図り、これをプラスチック基板をレーザー加工して作製した運動素子に搭載し、運動制御の容易化を試みた。

(3)運動素子の推進特性に及ぼす電界印加の影響の評価

上記(1)の研究により電界と相互作用するイオン性界面活性物質の水面での拡張状態が電界印加により制御可能との知見が得られた。そこで、プラスチック基板をレーザー加工して界面活性物質を液面に放出するノズルを設けた運動素子(全長約 30 mm)を作製し、イミダゾリウム系イオン液体及びラウリル硫酸ナトリウム水溶液を推進剤とする運動素子の推進力の時間変化に及ぼす電界(6.7 kV/cm)の影響を評価した。

3.2.2 磁界印加による制御

上記「電界印加による制御」の場合と同じくマランゴニー対流に及ぼす磁界の影響を評価した。磁性イミダゾリウムイオン液体水溶液に磁界を印加すると、磁界との相互作用により溶液表面での界面活性分子の分布状態や配向状態が変化して表面張力に分布を生じ、マランゴニー対流が起きることが予想される。そこでネオジウム磁石を用いて同溶液表面に磁界を印加した。電界印加の場合と同じく、液面に分散させたマイカ粉の分散状態の変化よりマランゴニー対流を評価した。

3.2.3 電気化学反応による制御

酸化還元活性陽イオン界面活性剤(11 フェロセニルウンデシル)トリメチルアンモニウムプロミド(FTMA)水溶液を電気化学反応させ、界面活性の異なる物質に変化させてマランゴニー対流を制御しようとした。同対流に及ぼす作用電極と参照電極・対向電極間の間隔、FTMA 溶液濃度、溶液の pH、印加電圧、水温の影響を評価した。また、FTMA が鉄原子を含有するため磁界印加が電気化学反応中の対流に及ぼす影響も評価した。

電界印加、磁界印加の場合と同じく、液面に分散させたマイカ粉の分散状態の変化よりマランゴニー対流を評価した。

4 . 研究成果

4.1 電界印加による制御

4.1.1 マランゴニー対流に及ぼす電界の影響

陰イオン性界面活性剤ラウリル硫酸ナトリウム及び両性界面活性剤スルホベタイン 3-14 水溶液の純水表面での拡張において、前者では電界印加により最大約 30%拡張速度が低下し、後者では前者に比べて拡張速度に及ぼす電界影響が小さかった。ラウリル硫酸ナトリウムでは電界によるクーロン力により界面活性分子の水面での分布状態や配向状態が変化し、拡張領域内外の表面張力差が小さくなり、拡張速度が低下したと考えられる。両性界面活性剤では分子に働くクーロン力の総和は零であるが、クーロン力による力のモーメントのため電界印加により水面での分子の配向状態が変化したと考えられる。〔学会発表 〕

純水及び NaCl 水溶液表面でのイミダゾリウム系イオン液体の拡張では、純水より NaCl 水溶液の方が拡張速度が速かった。拡張速度に及ぼす電界の影響に関しては NaCl 水溶液より純水の方が大きかった。純水での疎水性イオン液体の拡張では、拡張速度は水中から水面に向かう電界印加時に増加(約 25%)し、逆方向の電界印加時に減少(約 15%)した。親水性イオン液体では電界方向に関係なく拡張速度は減少(最大 25%)した。電界によるクーロン力によりイオン液体中の界面活性を有するイミダゾリウムカチオンの水面での分布や配向状態が変化したためと考える。NaCl 水溶液では塩素、ナトリウムイオンにより電界が遮蔽され電界影響が低下したと考えられる。〔学会発表 〕

4.1.2 イオン液体のゲル化による自発運動の安定化

イオン液体のゲル化によりイオン液体を液体状態で用いた場合に比べ、推進力の時間変化の傾向が大きく変化した。長アルキル鎖のカチオンを持つイオン液体ではゲル化により最大推進力、推進力持続時間が増加し、推進力が安定した。これにより電界印加による推進力制御の安定化が可能になると考えられる。

4.1.3 運動素子の推進特性に及ぼす電界印加の効果の評価

界面活性効果が最も大きなラウリル硫酸ナトリウムの水溶液を使用した時に最も大きな推進力が得られたが、推進時間は最も短かった。

イオン液体を用いた場合、電界無印加時では、界面活性効果を持つカチオンのアルキル鎖長が長く表面張力が小さなイオン液体を使用した時ほど推進力が大きく、推進時間が長かった。カチオンが同じでアニオンが異なるイオン液体では、アニオンが疎水性である方が推進時間が長かった。親水性の界面活性物質では、ノズル近傍の界面活性物質が水中に溶解することにより界面活性物質の消費速度が大きくなり推進時間が減少したと考えられる。

推進力に及ぼす電界印加の効果については、ラウリル硫酸ナトリウムや水溶性のイオン液体では推進力に及ぼす電界の影響は顕著に見

られなかったが、疎水性イオン液体では電界印加により推進力が減少(最大約30%)した。水面から水中に向かう電界印加時よりも水中から水面に向かう電界印加時の方が推進力の低下量大きい傾向が見られた。

電界から受けるクーロン力によりイオン液体中のカチオンの水面での密度または配向状態が変化し、電界無印加時よりも水面の表面張力が増加することで推進力が減少したと考えられる。〔学会発表〕

4.2 磁界印加による制御

最初に静止状態にある磁性イミダゾリウムイオン液体水溶液表面にネオジウム磁石により磁界を印加すると、予想通り水溶液表面に対流が発生した。しかし対流の速度が小さく(最大約3 mm/s)また流速に揺らぎがあり、磁界や磁界勾配の大きさ、方向と対流の速さ、方向との間の関係は把握できなかった。

4.3 電気化学反応による制御

マランゴニー対流の速さは、作用電極と参照電極・対向電極間の間隔が小さいほど、FTMA水溶液のpHが低いほど、印加電圧が高いほど、また水温が低いほど速く、FTMA濃度が0.08mMのとき最大となった。対流の速度は最大で0.25 mm/sであった。また磁界印加により対流の位置が移動することを確認した〔学会発表〕。

4.4 イオン液体の拡張モデルの提案

マランゴニー対流の状態が自発運動の運動状態を決める。本研究では界面活性を有するイオン液体の水面での拡張の評価及びその物理化学、流体力学モデルの構築を行った。評価イオン液体の拡張速度は、従来理論で予測され、多くの一般的な界面活性物質の拡張実験で確認された値よりも小さかった。従来理論による値より拡張速度が小さい原因としてカチオン-アニオン間の静電相互作用が考えられる。

また、疎水性イオン液体の拡張では拡張部先端が周期的に乱れる不安定領域が生じた。拡張部前面の水面から受ける圧力により拡張領域に水が浸入したためと考える。拡張理論とHele-shaw flow(2枚の間隙の小さな平行平板の間のストークス流れ)におけるViscous fingering(Hele-shaw cell中にある高粘度液体が低粘度液体に押されたとき、両者の界面で生じる不安定な流れ)の形成理論とを組み合わせ、厚みの厚い水層表面での高粘度の疎水性界面活性物質の拡張における不安定領域形成の理論を提案した〔雑誌論文〕。

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)

〔雑誌論文〕(計1件)

S. Tsuchitani, T. Fukutake, D. Mukai, H. Miki, and K. Kikuchi, Unstable Spreading of Ionic Liquids on an Aqueous Substrate, *Langmuir*, 査読有,

Vol.33, 2017, pp.11040-11046.

DOI: 10.1021/acs.langmuir.7b01799

〔学会発表〕(計7件)

S. Tsuchitani, T. Ikebe, H. Miki, and K. Kikuchi, Electric field control of propulsion force of chemically driven Marangoni locomotor, ASME 2018 International Mechanical Engineering Congress & Exposition (2018.11).

尾西一樹, 土谷茂樹, 温度マランゴニー効果を用いた自発運動の研究, 日本機械学会関西学生2017年度学生員卒業研究発表講演会 (2018.3).

S. Tsuchitani, T. Shuto, H. Miki, and K. Kikuchi, Effects of External Electric Field on Spreading of a Surfactant on Aqueous Surface, 254th ACS(American Chemical Society) National Meeting & Exposition (2017.8).

池田位文, 土谷茂樹, マランゴニー効果を用いた自発運動の電気化学反応による能動制御, 日本機械学会 2016年度年次大会 (2016.9).

首藤拓也, 土谷茂樹, 幹浩文, 菊地邦友, マランゴニー効果を用いた自発運動機構の電界による制御の可能性の検討, 日本機械学会関西支部 関西学生会平成27年度学生員卒業研究発表講演会 (2016.3).

S. Tsuchitani, Y. Shakado, H. Miki, and K. Kikuchi, Effects of Nozzle Shape on Propulsion of A Chemical Locomotor Using Ionic Liquids, ASME 2015 International Mechanical Engineering Congress & Exposition (2015.11).

井上孝彰, 土谷茂樹, マランゴニー効果を用いた自発運動の電界による能動制御, 日本機械学会 2015年度年次大会 (2015.9).

〔その他〕

ホームページ等

http://wakarid.center.wakayama-u.ac.jp/ProfileRefRes_2278.html#t1

6. 研究組織

(1)研究代表者

土谷茂樹 (TSUCHITANI, Shigeki)
和歌山大学・システム工学部・教授
研究者番号: 30283956

(2)研究分担者

幹浩文 (MIKI, Hirofumi)
和歌山大学・システム工学部・講師
研究者番号: 20403363