

令和 4 年 6 月 13 日現在

機関番号：57301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K04205

研究課題名(和文) ガスの収納と放出を可能とする分子膜被覆による機能化ファインバブルの創製

研究課題名(英文) Development of functional fine bubble covered with molecular film for gas storage and release.

研究代表者

田中 泰彦 (Tanaka, Yasuhiko)

佐世保工業高等専門学校・物質工学科・准教授

研究者番号：10512692

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：ファインバブル表面でイオンコンプレックス膜を形成することが可能な分子の組み合わせを探索し、バブル表面を被覆する分子膜の形成条件を調査した。この調査の一つとして、一層目に吸着させる分子のアルキル鎖の鎖長を変えた実験を行った。アルキル鎖長が所定の長さ以上でなければ、バブルが膜被覆されないことから、吸着分子とバブル表面の疎水性相互作用が被覆膜形成に影響していることを明らかにした。溶液調製後の安定性評価では、膜被覆バブルは水中で少なくとも1年間は存在し続けることが分かった。これらの結果から、ファインバブルの膜被覆により、気泡中に気体を収納することが可能であることを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で、水に不溶性イオンコンプレックス膜でバブルを被覆することにより、ファインバブルが安定化することを明らかにした。またこの分子膜被覆ファインバブル形成の手法は、各種ガスにより生成させたバブルを分子膜被覆により安定化(ガス収納)し目的部位に輸送する新規ガス輸送システム、すなわちマイクロガストランスポーターへの展開が期待できる。

研究成果の概要(英文)：We investigated the combinations of molecules that form an ion-complex film on the surface of fine bubbles and then the conditions for the formation of molecular films covering the bubble surface. We experimented with different chain lengths of alkyl chains of molecules to be adsorbed on the first layer. When the alkyl chain length is longer than the specified length, the bubble is covered with a molecular film. It was clarified that the hydrophobic interactions between adsorbed molecules and the surface of the bubble affect the formation of the covering film. We also found that film-covered bubbles can remain in the water solution for at least one year. These results show that it is possible to store gas in bubbles by covering the fine bubbles with molecular films.

研究分野：電気化学 ファインバブル ナノカーボン材料

キーワード：ファインバブル マイクロバブル マイクロガストランスポーター ガス収納とガス放出 バブル安定化 バブル機能化 バブル発生の検出 分子吸着

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。

## 1. 研究開始当初の背景

本研究の研究背景は、ファインバブルの安定化機構にある。ファインバブルの安定性については未解明な部分も多い。バブルからの気体の拡散に関する Epstein-Plesset 理論 [1] では、バブル径が小さくなるほど、バブル内の気体の圧力が高くなるため、バブル内の気体の、周囲の水への溶解が速くなり、小さいバブルほど早く消滅する。すなわち小さいバブルは安定ではありえないことになる。しかし、直径数マイクロメートル以下の微細気泡であるファインバブルは水中に滞留し長時間安定に存在する。なぜ理論に反して安定に存在できるのか？ファインバブルは一般に不安定であるが、その表面に界面活性剤などの有機分子が吸着すると安定化し水中に長時間存在し続ける。この特性はバブル表面の静電的相互作用（静電反発力説 [2]）や疎水的相互作用（スキンの説 [3]）などによるものである。バブル表面を有機分子膜で取り囲むことによりバブル寿命を延長し、ファインバブルの安定性を研究した検討例は、Longo [4] や Takahira [5] らの報告に散見される。彼らの研究から、動的表面張力、気泡収縮時の表面の凹凸の生成と分子層の離脱、分子膜の拡散抵抗などが気泡の安定性に影響を与える因子として重要であることが明らかにされつつある。さらに、Brenner と Lohse の研究グループが提唱した動的平衡説 [6] を近年、Yasui [7] によりバブル表面の一部に疎水性物質が付着して、疎水性物質表面で濃縮された気体がバブル内へ流入し、その他の部分から流出する量とつり合うという安定化機構が提案されている。現在提案されている安定化機構は9つほどあるが、溶解消滅せずに安定なファインバブルが存在する理由は未だ解決できていない問題である。バブルの安定化機構の解明は、バブルの安定性を化学的に制御した新機能の付与に繋がり、また、すでにファインバブルが利用され始めている産業分野への新たな応用展開へも繋がると期待でき社会的に大きな意味を持つ。

## 2. 研究の目的

本研究では、バブル表面の分子吸着特性を利用し、水に不溶なイオンコンプレックス膜をバブル表面に形成し、この膜被覆でバブルを安定化する。さらに、被覆する膜中に膜崩壊を引き起こすトリガー分子を組み込み、安定であったバブルを意図的に崩壊させ、バブル内部に収納したガスを目的部位で放出させる巧妙な仕掛けを有する機能化ファインバブルの創製に挑んだ。

## 3. 研究の方法

バブル表面の分子吸着特性を利用した分子被膜によるファインバブルの安定化を行った。バブル表面と相互作用する疎水基と正電荷を合わせ持つ有機分子（ジアルキルビピリジニウム塩 ( $2CnV^{2+}$ ,  $n$ : アルキル鎖の炭素数)) と先に吸着させた分子の電荷と反対の負電荷を持つ高分子（ポリスチレンスルホン酸 ( $PSS^-$ ) 塩) をバブル含有水へ順番に添加することにより、水に不溶なイオンコンプレックス膜をバブル表面に形成させ、バブルを分子膜で被覆した。具体的には、所定モル濃度の  $2CnV^{2+}$  (20  $\mu$ L) を入れたサンプル瓶に、加圧溶解方式バブル発生装置で発生させたバブルを含む水を 1 mL、次に  $PSS^-$  (20  $\mu$ L) を順に加え攪拌した。この操作により、溶液が白濁するのを目視により確認した。溶液の白濁は、ファインバブルが分子被膜され、光散乱し始めるためである。バブルを含まない水への分子添加では白濁現象は観測されない。調製した溶液 (20  $\mu$ L) を直ちにスライドガラスに滴下、カバーガラスを被せ、透過照明でデジタル顕微鏡により観察を行った。

## 4. 研究成果

$2CnV^{2+}$  と  $PSS^-$  組み合わせの場合に形成された分子膜被覆ファインバブルのデジタル顕微鏡観察結果を示す (図 1)。画像中の多数観測されている球状の構造体が、分子膜被覆されたファインバブルである。球状の構造体の直径サイズにはバラつきがあるが、概ね 2  $\mu$ m 前後のサイズのものが多く観測された。この球状の構造体は、バブル含有水に添加する  $2CnV^{2+}$  のアルキル鎖の長さが  $n=5$  以上で観測され、 $n=4$  以下では観測されなくなる。アルキル鎖長の異なる  $2CnV^{2+}$  分子やその誘導体分子を用いたアルキル鎖長の影響に関する各種研究が行われている。これらの研究結果から、アルキル鎖間の疎水性相互作用が自己組織化の駆動力になることや、疎水性電極表面に吸着させた  $2CnV^{2+}$  の再酸化電位の違いがアルキル

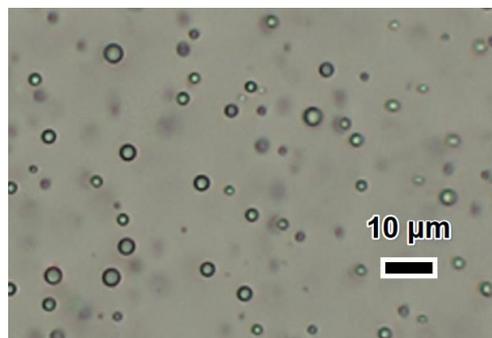


図 1.  $2CnV^{2+}$  と  $PSS^-$  組み合わせの場合に形成された分子膜被覆ファインバブルのデジタル顕微鏡観察画像。

鎖長の長さにより変化することが示されている。このことから  $2\text{CnV}^{2+}$  の疎水基であるアルキル鎖の長さが短くなると分子全体の疎水性が下がるため、疎水的なバブル表面に分子吸着し難くなると考えられる。そのため、次に添加する PSS- とイオンコンプレックスを形成する相手が乏しくなり、イオンコンプレックス膜を形成しないと考察している。なお、これまでに調製した分子膜で被覆されたファインバブルを含む溶液をサンプル瓶にフタをして密閉状態で静置保管した場合、所定時間経過後に溶液の顕微鏡観察を行うと、数の減少はあるが、溶液中に球状の構造体が観測される。このことから、現時点では少なくとも約 1 年間は崩壊しないで存在し続けているといえる。

バブル表面の分子吸着特性を利用してバブル表面で水に不溶なイオンコンプレックス膜を形成することにより、ファインバブルを分子膜で被覆し安定化できることを示した。現在、バブル表面で被覆膜を形成可能な分子を網羅するための探索と、バブルを被覆している分子被膜中に、膜を脱着させる仕組みを組み込み、安定・不安定を化学的に制御するシステムへ展開を行っている。

#### 〈引用文献〉

- [1] Epstein, P. S. and Plesset, M. S., On the Stability of Gas Bubbles in Liquid-Gas Solutions, *J. Chem. Phys.*, Vol. 18(11), 1505-1509 (1950).
- [2] Duval, E., Adichtchev, S., Sirotkin, S. and Mermet, A., Long-Lived Submicrometric Bubbles in Very Diluted Alkali Halide Water Solutions, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol. 14(12), 4125-4132 (2012).
- [3] Yount, D. E., Skins of Varying Permeability: A Stabilization Mechanism for Gas Cavitation Nuclei, *J. Acoust. Soc. Am.*, Vol. 65(6), 1429-1439 (1979).
- [4] Borden, M. A. and Longo, M. L., Dissolution Behavior of Lipid Monolayer-Coated, Air-Filled Microbubbles: Effect of Lipid Hydrophobic Chain Length, *Langmuir*, Vol. 18(24), 9225-9233 (2002).
- [5] Takahira, H. and Ito, D., Stability of Microbubbles under Variation of a Pressure Field, *J. Fluid Sci. Technol.*, Vol. 3(8), 930-942 (2008).
- [6] Brenner, M. P. and Lohse, D., Dynamic Equilibrium Mechanism for Surface Nanobubble Stabilization, *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 101, 214505 (2008).
- [7] Yasui, K., Mechanism for Stability of Ultrafine Bubbles, *Japanese Journal of Multiphase Flow*, Vol. 30(1), 19-26 (2016).

5. 主な発表論文等

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

1. 著者名 TANAKA Yasuhiko、JOHNO Yuuki、OKOBIRA Tadashi、SAGARA Takamasa	4. 巻 36
2. 論文標題 Stabilization of Fine Bubbles by Molecular Film Covering	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 JAPANESE JOURNAL OF MULTIPHASE FLOW	6. 最初と最後の頁 115～119
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3811/jjmf.2022.010	査読の有無 無
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11件（うち招待講演 0件／うち国際学会 0件）

1. 発表者名 田中 泰彦, 金澤 匠真, 城野 祐生, 大河平 紀司, 相樂 隆正
2. 発表標題 分子膜被覆ファインバブルによるガス収納
3. 学会等名 第31回日本MRS年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 田中泰彦, 近藤遥翔, 城野祐生, 大河平紀司, 相樂隆正
2. 発表標題 分子膜被覆により安定化したファインバブル
3. 学会等名 混相流シンポジウム2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 宮崎和哉, 田中泰彦, 城野祐生, 大河平紀司, 相樂隆正
2. 発表標題 ファインバブル表面における吸着分子のアルキル鎖長依存性
3. 学会等名 第58回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 田中泰彦, 井上雄介, 宮崎和哉, 城野祐生, 大河平紀司, 相樂 隆正
2. 発表標題 有機分子被覆によるファインバブルの検出
3. 学会等名 第30回日本MRS年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 渡辺香織, 田中泰彦, 城野祐生, 大河平紀司
2. 発表標題 ファインバブルを鋳型とした分子集合体の調製
3. 学会等名 第30回日本MRS年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 田中泰彦, 城野祐生, 大河平紀司, 相樂隆正
2. 発表標題 分子被膜によるマイクロバブル表面の機能化
3. 学会等名 電気化学会第87回大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 田中泰彦, 城野祐生, 大河平紀司, 相樂隆正
2. 発表標題 分子被膜によるマイクロバブル表面の機能化
3. 学会等名 電気化学会第89回大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 田中泰彦, 城野祐生, 大河平紀司, 相樂隆正
2. 発表標題 有機分子被覆によるマイクロバブルの機能化
3. 学会等名 日本混相流学会混相流シンポジウム2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田中泰彦, 城野祐生, 大河平紀司, 相樂隆正
2. 発表標題 分子膜被覆された機能化ファインバブル
3. 学会等名 第56回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 川内野聡史, 田中泰彦, 城野祐生, 相樂隆正
2. 発表標題 ピオロゲン分子膜被覆によるファインバブルの機能化
3. 学会等名 第56回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 渡辺香織, 田中泰彦, 城野祐生, 大河平紀司
2. 発表標題 ウルトラファインバブルをテンプレートとした分子集合体の調製
3. 学会等名 第56回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2019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
研究 分担 者	城野 祐生  (Johno Yuuki)  (80353233)	佐世保工業高等専門学校・物質工学科・教授    (57301)	

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