

令和 4 年 4 月 8 日現在

機関番号：33803

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05572

研究課題名(和文) 自発走行油滴による環境汚染物質の濃縮回収システムの創出

研究課題名(英文) Construction of a concentrated recovery system for environmental pollutants using spontaneous running oil droplets

研究代表者

南齋 勉 (NANZAI, Ben)

静岡理工科大学・理工学部・准教授

研究者番号：20563349

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：自走油滴システムに用いる溶媒の最適化に向けて、極性の高さが重要であることが明らかとなった。今後、極性の高さと水への難溶性を備えた「イオン液体」を液滴溶媒とした系を検討する。また、回収物質の無害化の検討として、有機溶媒中に生成する高温高压の超音波反応場の評価を行なった。対象溶媒である30種の有機化合物に超音波を照射し、分解生成物であるガス状炭化水素の生成量から見積もったキャビティ温度に加え、キャビティ圧壊時に放出されるソノルミネッセンス(SL)の強度を測定した。キャビティ平均温度は、溶媒の蒸気圧が小さいほど高温になることが見積もられ、SL強度との間に正の相関関係が見られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の自走油滴システムは、生体の自律運動の無生物系モデルとして注目されてきたが、新しい組成の液滴系を検討した報告は殆どなく、今回のような環境汚染物質の回収という実用化に向けた研究は高い新規性を有する。水中に低濃度で存在することから、回収や分解が困難な界面活性剤を、基板上に静電吸着させることで濃縮させ、これを液滴が自発走行しながら回収していくことで、さらに効率的に濃縮できる。液滴は水相溶質が存在する方向に走行し、水相溶質濃度が低下するまで走行し続ける。これは、まるで汚れセンサーを備えた自動掃除ロボットのように、溶質濃度の非平衡を利用するため、外力を全く必要としない省エネシステムである。

研究成果の概要(英文)：It became clear that high polarity is important for optimizing the solvent used in the spontaneous running oil droplet system. In the near future, we will study a system using an "ionic liquid" as a droplet solvent, which has high polarity and poor solubility in water. In addition, as a study of decomposition of recovered substances, we evaluated the sonochemical reaction fields generated in organic solvents. Based on the sonication for 30 kinds of organic compounds as the target solvents, the intensity of sonoluminescence (SL) released when the cavity is collapsed is determined in addition to the cavitation temperature estimated from the amount of gaseous hydrocarbons produced as decomposition products was measured. It was estimated that the average cavitation temperature became higher as the vapor pressure of the solvent decreased, and a positive correlation was found with the SL intensity.

研究分野：界面化学，物理化学，超音波化学

キーワード：アクティブマター ソノケミストリー 非線形 マランゴニ効果 非平衡 ソノルミネッセンス ソフトマター イオン液体

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

学術的背景 界面張力の勾配によって界面に流れが生じる現象は、Marangoni(マランゴニ)効果と呼ばれ、蒸気機関やエンジンなどの人工の原動機が、化学エネルギーを一旦熱エネルギーに変換してから運動エネルギーを生み出すのに対し、この現象は生体内におけるエネルギー変換と同様に、化学エネルギーを運動エネルギーに直接変換できるという特性を持つ。そのため古くから注目され、機構解明に関する研究が行われてきたが、応用に向けた研究は乏しい。これまで、マランゴニ効果に起因すると考えられる油滴の自発的な運動現象は数多く報告されており、その代表的な系の1つにヨウ素(I_2)とヨウ化カリウム(KI)を含むニトロベンゼン油滴が、陽イオン性の界面活性剤トリメチルステアリルアンモニウム(TSA⁺)水溶液中で走行する系がある。

研究課題の核心をなす学術的「問い」: なぜニトロベンゼンなのか? 運動性を支配する物性

前述の通り、これまで自発運動する油滴系について数多くの報告があるが、ほとんどの研究で油滴溶媒としてニトロベンゼンが用いられており、我々による研究も含めて、それ以外の溶媒を使った例はあるが、ニトロベンゼンを超える運動性を示す油滴系は未だ報告されていない。我々のこれまでの研究から、油滴の運動メカニズムとして、油水界面における溶質間の反応が引き起こす界面張力変化に伴う油滴の接触角変化と自発内部対流(マランゴニ流)の発生による機構を提案した。さらに、溶質間の反応速度が運動性に影響することも明らかにした。この機構に基づくと、油滴溶媒がニトロベンゼンである必要はなく、さらに運動性の高い系を構築できるはずである。本研究では、溶媒物性や溶質分配の運動性に対する影響を解明し、より実用性のあるシステムの構築を目指す。

2. 研究の目的

(1) 油滴溶質の油水分配の影響評価

陽イオン性界面活性剤であるベンジルジメチルステアリルアンモニウムクロリド(BSAC)の水溶液に、この界面活性剤とイオン会合反応する溶質を含むニトロベンゼン油滴を滴下すると、ガラス底面上を無秩序に動き回る現象が観察される。自発運動のメカニズムとして、反応に伴う油滴周囲の界面張力の変化によって油滴内でマランゴニ対流が生じることが考えられている。油滴溶媒の水相への溶出は油水界面張力を変化させるため油滴走行への影響が予想されるが、その詳細は明らかになっていない。本研究では、水相にエタノールを添加することで水相の極性を変化させ、油相の溶出量を変化させた際の運動への影響について検討した。

(2) 低比重溶媒を用いた溶媒物性の系統的な影響評価

これまでの研究から、ニトロベンゼンのような水より比重が大きい油相溶媒を用いた場合、油滴溶媒の極性が走行速度へ影響することが分かってきた。しかし、水より比重の大きな溶媒は種類が限られるため、本研究では、水より低比重の溶媒を用いることで溶媒選択の幅を広げ、油滴の自発運動に対する溶媒物性の影響について検討した。

3. 研究の方法

(1) 油滴溶質の油水分配の影響評価

直径45 mm 深さ15 mmのシャーレに、10 mM NaOH、1 mM BSACとエタノールを含む水溶液(水相; pH 10.8)を10 mL入れ、マイクロピペッターを用いて1 mM プロモチモールブルー(BTB)または1 mM メチルレッド(MR)を含むニトロベンゼン溶液(油相)を0.5 mL滴下した。発生した自発運動を動画撮影し、走行距離と時間から走行速度を算出した。また、油滴の運動開始から1分後の水相中ニトロベンゼン濃度と両相の溶質濃度を吸光光度計によって測定し、油滴の接触角を接触角計によって測定した。

(2) 低比重溶媒を用いた溶媒物性の系統的な影響評価

管内径2 cm、長さ10 cmのガラス管を約pH 10.8に調整した1 mM (benzyl dimethyl stearyl ammonium chloride) BSAC水溶液内に設置し、反応溶質1 mM BTB(プロモチモールブルー)を含む14種類の油滴(ベンジルアルコール、イソブチルアルコール、ニトロベンゼン、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、ノナノール、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸 iso-ブチル、酢酸 sec-ブチル、酢酸 tert-ブチル)をそれぞれガラス管内の壁に沿わせて250 μ L挿入した。走行速度の定量化のため、走行の様子を撮影し、走行時間、走行距離を計測した。

4. 研究成果

(1) 油滴溶質の油水分配の影響評価

図 1-1 に油滴の走行速度と水相への油相溶出に対する水相エタノール濃度の影響を示す。水相エタノール濃度の上昇とともに油滴の走行速度は減少し、36%以上で自発的走行が起こらなくなった。それに対して、油滴溶媒であるニトロベンゼンの溶出量は水相へのエタノール添加濃度に依存せず、ほぼ一定の値を示した。図 1-2 に解離状態の各油滴溶質のニトロベンゼンと水に対する分配係数 P と水相エタノール濃度の関係を示す。 P の値が大きいほど溶質が油相へ溶出しやすいことを表す。BTB の場合、水相エタノール濃度の増加によって P が上昇すると油滴の走行速度は低下した。また、MR の場合、 P は BTB の場合より高い値を示し、エタノール濃度とともに P は緩やかに低下するがその濃度依存性は低かった。図 1-3 に水相エタノール濃度と油滴の接触角の関係を示す。いずれの溶質の場合も水相エタノール濃度の上昇とともに接触角が増大する傾向がみられた。これは、解離状態の油滴溶質の油相への溶解性が増大したことにより、ガラス表面に吸着した界面活性剤が解離状態の溶質と即座に反応することで油滴内に取り込まれ、ガラス表面に油滴が濡れにくくなるためと考えられる。以上のことから、油滴の自発的走行現象に対して、油相溶媒の溶出による界面張力への影響よりも、解離した油滴溶質の溶出による脱ぬれ現象への影響が大きいことが示された。

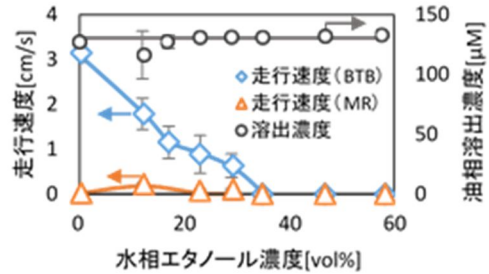


図 1-1 水相エタノール濃度に対する油相溶出濃度と走行速度

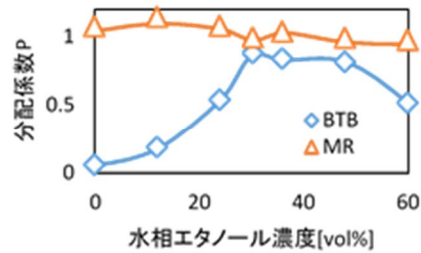


図 1-2 水相エタノール濃度と分配係数

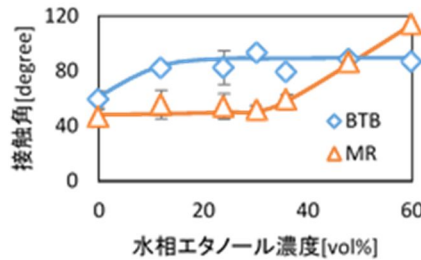


図 1-3 水相エタノール濃度と油滴の接触

(2) 低比重溶媒を用いた溶媒物性の系統的な影響評価

14 種すべての油相溶媒について、油滴の走行が確認された。図 2-1 に走行速度と溶媒極性の関係を示す。脂肪族アルコールと芳香族については、正の相関がみられるが、酢酸エステルについては顕著な相関は見られなかった。極性が高い溶媒の場合、油相溶質の水相への拡散とイオン化、またイオン化した溶質の油相への再分配が促進されるため、ガラス油界面での溶質間反応が速くなり、油滴の運動性が高まると考えられる。しかし、本研究の結果では、極性の低い酢酸エステルの運動性が高くなった。目視観察の結果から、酢酸エステルを溶媒とした系では、走行の停止と再開を頻繁に繰り返すことが分かった。これまでの研究から、走行の停止は、ガラス表面への吸着速度が、溶質間反応より速い場合に起こることが分かっているため、上記の低極性による反応速度の低下と矛盾しない。また、走行の再開には、溶質間反応による界面活性剤の脱離とともに、マランゴニ対流の発生が重要であることが分かっている。マランゴニ対流の起こりやすさは、溶媒の動粘性に反比例することから、図 2-2 に示すように動粘性と走行速度の関係について検討した。油相溶媒の動粘性が大きくなるほど走行速度は低下することが分かる。このことから、油滴の走行には、マランゴニ対流の起こりやすさが、最も大きな因子として影響することが分かった。しかしながら、ニトロベンゼンについては、動粘性は酢酸エステルよりも高いにもかかわらず、走行速度が速いことから、油滴溶媒の極性の高さも重要な因子であると言える。

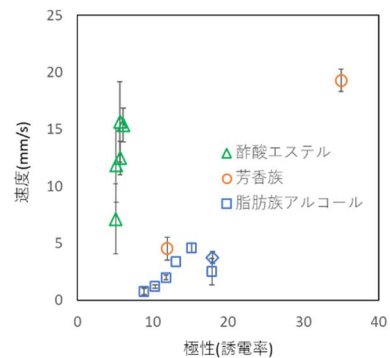


図 2-1 油相極性と走行速度

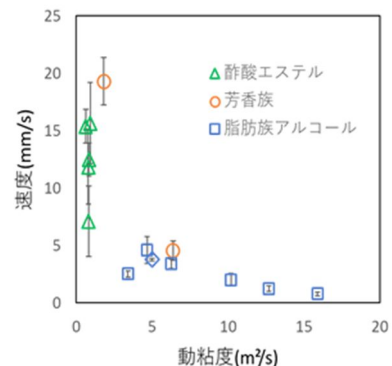


図 2-2 油相動粘性と走行速度

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Nanzai Ben, Suzuki Seiya, Okitsu Kenji	4. 巻 71
2. 論文標題 Sonochemical degradation of surfactants with different charge types: Effect of the critical micelle concentration in the interfacial region of the cavity	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Ultrasonics Sonochemistry	6. 最初と最後の頁 105354 ~ 105354
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ultsonch.2020.105354	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 Ban Takahiko, Matsumoto Kohei, Nanzai Ben, Mori Yasushige, Nabika Hideki	4. 巻 620
2. 論文標題 Bifurcation of chemically driven self-propelled droplets on a surfactant-adsorbed surface based on spreading coefficients	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 126563 ~ 126563
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.colsurfa.2021.126563	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 Onoda Koutaro, Nanzai Ben	4. 巻 15
2. 論文標題 Periodic Expansion and Contraction Phenomena in a Pendant Droplet Associated with Marangoni Effect	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Materials	6. 最初と最後の頁 239 ~ 239
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/ma15010239	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 Okitsu Kenji, Kurisaka Itsuya, Nanzai Ben, Takenaka Norimichi, Bandow Hiroshi	4. 巻 69
2. 論文標題 Mechanism for sonochemical reduction of Au(III) in aqueous butanol solution under Ar based on the analysis of gaseous and water-soluble products	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Ultrasonics Sonochemistry	6. 最初と最後の頁 105241 ~ 105241
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ultsonch.2020.105241	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10件(うち招待講演 2件/うち国際学会 4件)

1. 発表者名 岩間 涼, 牧田 優哉, 南齋 勉
2. 発表標題 油滴の自発走行に及ぼす溶媒物性の影響
3. 学会等名 第29回 非線形反応と協同現象研究会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小野田 皇太郎, 南齋 勉
2. 発表標題 マランゴニ対流による懸滴の自発伸縮現象の発生機構
3. 学会等名 第29回 非線形反応と協同現象研究会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ben Nanzai, Seiya Suzuki, Kenji Okitsu
2. 発表標題 Difference in sonolysis between anion and cation surfactants
3. 学会等名 4th Asia-Oceania Sonochemical Society Conference (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Akimitsu Mochizuki, Ben Nanzai, Kazuhiro Yagishita
2. 発表標題 Relation between physical property of model solvent of lubricating oil and ultrasonic cavitation
3. 学会等名 4th Asia-Oceania Sonochemical Society Conference (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ben Nanzai, Tomoya Suzuki, Shoya Yoshikawa
2. 発表標題 Difference in spontaneous electrical potential oscillation phenomena in oil-water biphasic system with chiral isomer
3. 学会等名 The 2021 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Ben Nanzai
2. 発表標題 Physicochemical approach for reaction in spontaneous running droplet on glass substrate
3. 学会等名 Active matter workshop 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 望月 彬光, 南齋 勉, 置塩 直史, 八木下 和宏
2. 発表標題 潤滑油モデル溶媒中ソノルミネッセンス強度の支配要因の検討
3. 学会等名 第29回 ソノケミストリー討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 本田 兼吾, 鈴木 誠也, 南齋 勉
2. 発表標題 陽イオン界面活性剤の超音波分解に及ぼす対イオンの影響
3. 学会等名 第30回 ソノケミストリー討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 鈴木 誠也, 南齋 勉, 興津 健二
2. 発表標題 超音波キャピティ界面領域における界面活性剤ミセル形成が分解挙動に及ぼす影響
3. 学会等名 第28回 ソノケミストリー討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 望月 彬光, 南齋 勉, 八木下 和宏
2. 発表標題 超音波キャピテーションパブルに及ぼす潤滑油モデル溶媒物性の影響
3. 学会等名 第28回 ソノケミストリー討論会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Nanzai Ben, Ban Takahiko	4. 発行年 2019年
2. 出版社 The Royal Society of Chemistry	5. 総ページ数 600
3. 書名 Self-organized Motion: Physicochemical Design based on Nonlinear Dynamics	

〔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
---------	---------