

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 28 日現在

機関番号：82706

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2010～2012

課題番号：22540495

研究課題名（和文） 高温・高圧水環境でのコロイド輸送に関する基礎的研究

研究課題名（英文） Colloidal Transport in Water at High Temperature and High Pressure

研究代表者

出口 茂 (DEGUCHI SHIGERU)

独立行政法人海洋研究開発機構・海洋・極限環境生物圏領域・チームリーダー

研究者番号：40344296

研究成果の概要（和文）：

水に不溶性物質が、コロイドとして水に安定分散されて輸送される機構（コロイド輸送）は、熱水鉱床の形成等、地殻内部での高温・高圧水を媒体とした水に不溶性物質の輸送に重要な働きをしていると考えられる。本研究では、コロイド輸送プロセスを支配する粒子の分散安定性が、高温・高圧水中では温度のみならず、圧力、すなわち深度にも依存することを示す実験の結果を初めて得た。気/液臨界点 ($T_c = 374^\circ\text{C}$ 、 $P_c = 22.1 \text{ MPa}$) に近い高温・高圧下では、また、水は様々な炭化水素と自由に相溶する。本研究では超臨界水と油の均一溶液を急冷して相分離を誘起した際に、炭化水素がナノメートルサイズの油滴として水に分散した乳化物が生成することも合わせて見出した。

研究成果の概要（英文）：

Transportation of water-insoluble substances as colloidal dispersions, the so-called colloidal transport, presumably plays crucial roles in geological processes in hot and compressed water such as formation of hydrothermal deposits. We obtained first experimental results showing that the dispersion stability of charged colloids in water at high temperature and high pressure, which dominates the colloidal transport process, depends not only on the temperature, but also on the pressure, or the depth. In addition, water at high temperature and high pressure near in the gas/liquid critical point ($T_c = 374^\circ\text{C}$, $P_c = 22.1 \text{ MPa}$), becomes freely miscible with various hydrocarbons. It has been found that oil-in-water emulsions containing nano-sized droplets of hydrocarbons were formed when homogeneous solutions of supercritical water and hydrocarbon were allowed to phase-separate by applying rapid quench to room temperature.

交付決定額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|-----------|---------|-----------|
| 2010年度 | 1,900,000 | 570,000 | 2,470,000 |
| 2011年度 | 700,000 | 210,000 | 910,000 |
| 2012年度 | 700,000 | 210,000 | 910,000 |
| 総計 | 3,300,000 | 990,000 | 4,290,000 |

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：地球惑星科学、岩石・鉱物・鉱床学

キーワード：鉱床形成、超臨界水

1. 研究開始当初の背景

水に不溶性物質がコロイドとして水に安定分散されて輸送される機構（コロイド輸送）は、地球上の物質輸送で極めて重要な役割を

果たしており、例えば年間9～58ギガトンの堆積物がこの機構によって河川から海洋へと運搬されると推定されている。コロイド輸送はまた、熱水鉱床の形成等、地殻内部の高

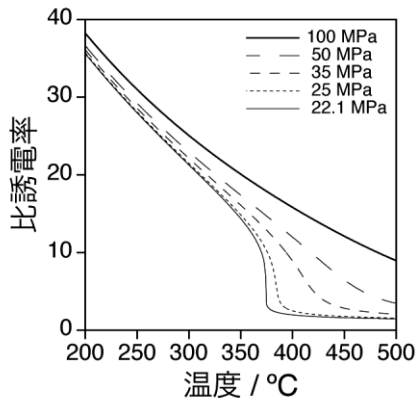


図1. 臨界点近くでの水の比誘電率の圧力依存性

温・高圧水を媒体とした水に不溶な物質の輸送でも、重要な働きをしていると考えられている。コロイド輸送を考える上で最も重要なのは、輸送対象となるコロイドの分散安定性であり、分散安定性の悪いコロイドは、大きな凝集塊となり速やかに沈殿してしまう。水中でのコロイドの分散安定性は、主に粒子表面間に働く静電的斥力と van der Waals 引力のバランスを考慮した DLVO 理論で説明できる。これらの力は、表面電荷密度に代表される粒子表面の物性と、水の性質（比誘電率と屈折率）の双方に依存する。

常温常圧の下では、水の性質は固有の定数と見なせるため、これまでは、もっぱら粒子表面の物性と分散安定性との相関が研究されてきた。ところが水の物性は高温・高圧下では大きく変化する。例えば水の極性を表す指標となる比誘電率は、臨界点 ($T_c = 374^\circ\text{C}$, $P_c = 22.1 \text{ MPa}$) では6にまで低下する。我々はこれまでに、臨界点近傍での水物性の大きな変化が、コロイドの分散安定性に強く影響することを報告してきた。

その一方で、高温・高圧水の比誘電率は圧力にも依存する。なかでも特に興味深いのは、臨界点近傍の温度範囲である。ここでは水の比誘電率は温度よりもむしろ圧力に強く依存するため、圧力を制御することで、温度が違っても比誘電率が等しい状態を作り出せる(図1)。金コロイドを例にとると、先行研究によって 350°C 、 25 MPa では水の比誘電率が14.9にまで低下し、金コロイドの凝集が誘起される。ところが圧力を 100 MPa にまで上げると、水の比誘電率(20.1)は、金コロイドが安定分散状態を保つ 300°C 、 25 MPa での値(21.5)とほぼ等しくなる。つまり超高圧下では、高温水中でも安定なコロイド分散液が形成され、コロイド輸送が起こる可能性が考えられる。加えて臨界温度近傍の熱水中でのコロイド輸送の効率は、温度よりも圧力、換言すると深度で支配されるという、極めて興味深い状況が起こりうることを意

味する。しかしながらこのような条件下でのコロイドの分散安定性に関する知見は、皆無であった。

2. 研究の目的

本研究は臨界点近傍、高温・超高圧水中でのコロイドの分散安定性を世界で初めて実験的に測定することを目的とした。温度、圧力は異なるものの、比誘電率は等しい条件下での分散安定性を比較し、高温・高圧水中でのコロイド輸送プロセスを考える上で最も重要なコロイドの分散安定性に与える圧力効果に関する明快な実験的検証を初めて得ることを目指した。

3. 研究の方法

(1) 流通式の高温・超高圧反応装置(動作条件: 450°C 、 94 MPa)を開発し、コロイドの水分散液を臨界点近傍の高温・高圧水中で短時間処理した。試料を回収後、動的光散乱を用いてコロイドのサイズを測定し、処理前後の測定値を比較することによって分散安定性を評価した。

(2) 臨界点近傍の水はまた、比誘電率の低下によって様々な炭化水素と自由に相溶する。本研究の過程で、この性質が炭化水素のコロイド輸送に関連しうることを着想した。そこで流通型の装置を開発し、超臨界水と炭化水素の均一溶液を室温まで冷却した際の相分離過程で生じる構造(炭化水素が微細な油滴として水に分散した乳化物)についての基礎的検討を行った。より具体的には水と油を混合するときの温度を様々に変えた実験を行い、冷却によって生成した乳化物中の油滴サイズおよびその安定性を動的光散乱法により評価した。

4. 研究成果

(1) 研究開始時点では、高温・高圧条件下でのコロイド分散液の処理には、密封型の反応溶液を用いることを想定していた。しかしながら従来高温・高圧動的散乱装置を用いた一定圧力(25 MPa)下での実験で、 350°C まで安定に分散することがわかっていた金コロイドの水分散液を用いて実験を行ったところ、新装置を用いた 25 MPa での実験では、 200°C 付近でコロイドが凝集した。2つの実験結果が大きく異なった主因として、高温・高圧下での処理時間の違い(新装置での実験は加熱時間が長い)が考えられた。密閉容器を短時間で $300\text{--}400^\circ\text{C}$ まで加熱するのは技術的に困難である。

そこで1) 高温・超高圧条件下での短時間処理 2) 加熱時間がコロイドの分散安定性に与える影響の評価の2点を可能にすべく、流通型の装置を新たに開発した(図2、設計温度: 400°C 、設計圧力: 94 MPa)。本装置は、1) 高圧送液ポンプ、2) 加熱コイル、3)



図2. 高温・高圧条件下でコロイド分散液を処理するために開発した実験装置

冷却コイル、4) 背圧制御弁からなる。高圧送液ポンプにてコロイド分散液を送液するときの流量によって、試料の加熱コイル内部（内容量 26 cm³）での滞在時間、すなわち高温・高圧下での処理時間を制御できる。

単分散ポリスチレンラテックス（平均粒子径 214 nm）の分散液を試料として、新装置によって高温・高圧水中での粒子の分散安定性を検討した。高温・高圧条件での処理時間は 26 分に固定した。試料を 250℃、25 MPa と 90 MPa で処理した後、動的光散乱によって粒子サイズを測定した。高温・高圧動的光散乱装置を用いて 25 MPa で行った先行研究では、ポリスチレンラテックスは 300℃前後まで安定分散を保つことがすでにわかっている。新装置を用いた 25 MPa での実験でも、325℃までは処理前後の粒径は変化しなかったことから、この温度までは安定分散状態が保たれることが分かった。一方、330℃以上では処理後の粒子サイズが増大したことから、凝集が誘起されたと考えられる（図3）。新装置による実験結果が、先行研究と良い一致を示すことが明らかになった。375℃で処理した試料の粒子サイズは、処理前よりも有意に小さくなった。これは高温でのポリスチレンの熱分解によるものと考えられる。

次に圧力を 90 MPa に上げて実験を行ったところ、330℃と 340℃で処理した後も粒子サイズに変化は見られなかった。25 MPa では 330℃以上で凝集したポリスチレンラテックスが、90 MPa では安定分散を保つことが強く示唆された。高温・高圧水中でのコロイドの分散安定性が、系の圧力にも依存することを示す初めての実験的結果である。水の比誘電率は、330℃、25 MPa では 17.6 であるのに対し、90 MPa では 21.6 である。今回の結果は、高温・高圧環境で、圧力による水の比誘電率の変化が、粒子表面間に働く相互作用に大きな影響を与えたものと推察される。

比誘電率と粒子分散安定性との相関をさらに明確にすべく、詳細な実験を試みたが、高圧試料を装置に送液するポンプからの液漏れが頻発し、問題の解決に 1 年近くを要し

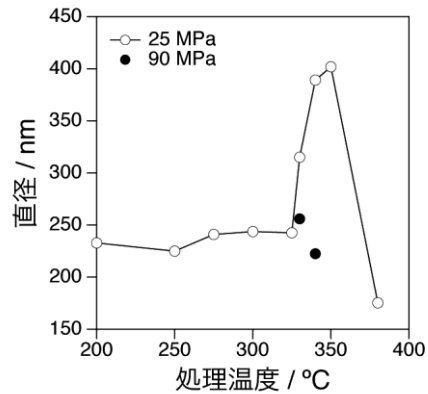


図3. 25 MPa と 90 MPa の圧力下、様々な温度で処理した後のポリスチレンラテックスの流体力学的直径の変化

ため、研究期間内により詳細な実験データを取得することはできなかった。現在は、圧力漏れの問題は解決しており、今後も実験を継続し、高温・高圧水中でのコロイドの分散安定性に対する圧力効果をより明確にしていく予定である。

(2) 平成 24 年度より超臨界状態の水に特有の性質に依存した炭化水素の乳化プロセスに関する研究を開始した。臨界点近傍の高温・高圧下では、直鎖状炭化水素、ベンゼンなどの芳香族炭化水素、スクアレンなどの分岐鎖炭化水素など、様々な炭化水素が水と自由に相溶することがわかっている。そのような均一溶液を冷却すると、系は再び相分離を起こすが、炭化水素の含有量が低い場合には、その過程で炭化水素が微細な油滴として水中に分離し、水中油滴型の乳化物を形成すると予想される。そのような相分離による乳化過程は、例えば水熱環境下での炭化水素のコロイド輸送を考える上で大変興味深いだが、これまでに一切の知見が無い。

上述の乳化過程を調べるために、本研究で開発した装置の概略図を図4に示す。本装置は流通型で、予熱コイルによって所定の温度

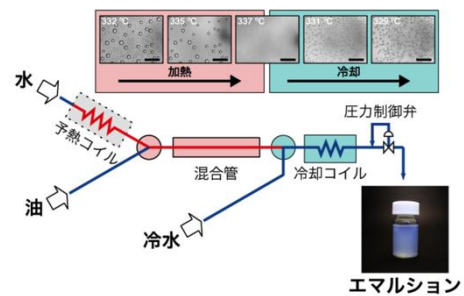


図4. 本研究で開発した流通型の乳化実験装置

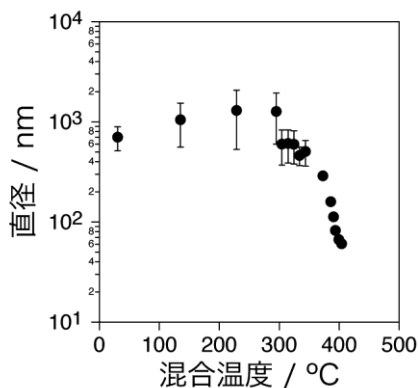


図5. ドデカンと水の混合温度による油滴直径の変化

に加熱した水に炭化水素を注入し、混合管の内部で均一溶液とする。次に冷水の注入と冷却コイルによって、溶液は室温にまで冷却され、相分離が誘起される。試料は最終的には圧力制御弁で脱圧され、回収される。炭化水素／超臨界水溶液の冷却速度は、混合管の温度や冷水と熱水の流量比などに依存するが、毎秒 250°C 近い冷却速度も達成可能である。炭化水素としてドデカン、また乳化剤として非イオン性界面活性剤 (Brij 97) を用い、25 MPa の一定圧力のもとで実験を行った。乳化剤を加えない実験では、乳化物は生成したものの、不安定で速やかに分離した。図5に 1 vol% のドデカンと水の混合温度を様々に変化させたときに生成した乳化物中のドデカン油滴のサイズを示す。

室温で混合を行った場合にも乳化物が生成したが、ドデカン滴は極めて不安定であり、そのサイズは 12 分の間に 486 nm から 1244 nm にまで増加した。混合温度を 344°C まで上げて、生成した乳化物は同様に不安定であった。

ところが混合温度を 373°C に設定した実験では、直径が 290 nm のドデカン滴を含んだ安定な乳化物が生成した。油滴のサイズは混合温度とともに急速に減少し、440°C では平均直径が 61 nm でサイズの揃った、透明度の高いナノエマルジョンが生成した (図6)。このナノエマルジョンは極めて安定で、ドデカン滴のサイズは生成後 5 日間で 202 nm にまで増加し、その後は約 1 ヶ月に渡って変化しなかった。生成したナノエマルジョン中のドデカン油滴のサイズは、均一溶液の冷却速度、乳化剤の濃度、ドデカンと水の比率などにも依存した。

閾温度 (今回の実験では 373°C) 以上でのみ安定なナノエマルジョンが生成したという今回の結果は、ドデカンと水が相溶する温度 (および圧力) で両者を混合したときのみ、冷却時に安定なナノエマルジョンが生成することを示している。また生成した油滴サ



図6. 1 vol% のドデカンと超臨界水を 404°C、25 MPa で混合した後、室温にまで急冷した場合に生成したナノエマルジョン

イズの均一性を考慮すると、ドデカン／水均一溶液の相分離時に、スピノーダル分解によってサイズの揃ったナノ油滴が生成したものと考えられる。

本来混ざり合わない水と油を、乳化物として混合する技術はまた、化粧品、食品、医薬品など、広範な産業分野で利用されている。本研究の成果は、これらの産業分野に資する新しい乳化手法と見なすこともできることから、本乳化手法に関する特許 (国内、国外) を出願した。従来の乳化が粗大油滴にエネルギーを加えて微細化する、いわゆるトップダウン方式で行われるのに対し、相分離を利用した本手法では、炭化水素分子が互いに自己集合し、ボトムアップで油滴を生成するのが最大の違いである。他にもドデカンを混合してからナノエマルジョンを回収するまでにかかる時間が 10 秒以内と極めて短い、超臨界水と混ざり合う様々な炭化水素類に汎用的に適用できるなど、従来法にはない特長を有している。今後は、高温・高圧環境からの急速冷却によって生じるナノ油滴の生成メカニズムの解明に向けた基礎的研究を進めると同時に、実利用可能な装置の開発や民間企業との共同研究を積極的に推進し、研究成果の社会還元にも努めて行く予定である。

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 2 件)

- ① Shigeru Deguchi, Nao Ifuku, Bottom-up formation of dodecane-in-water nanoemulsions from hydrothermal homogeneous solutions, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 査読有, 52 (25), 6409-6412 (2013) DOI:10.1002/anie.201301403.
- ② 出口 茂, ソフトマターと極限環境、工業材料、査読無、60 (10), 18-21 (2012) <http://pub.nikkan.co.jp/magazines/detail/00000333>

〔学会発表〕(計7件)

- ① 出口 茂、超臨界水を用いたボトムアップのナノ乳化、第9回千葉科学大学コスメティックシンポジウム(千葉科学大学)、2012年12月14日(招待講演)
- ② Shigeru Deguchi, Oleo Science in Marine World, World Congress on Oleo Science, Nagasaki, Japan, 2012年9月30日-10月4日(招待講演)
- ③ Shigeru Deguchi, Nao Ifuku, Nanoemulsification Process Inspired by Extreme Environment in Deep-Sea, 26th Conference of the European Colloid and Interface Society (ECIS 2012) (Malmö, Sweden), 2012年9月2日-9月7日(ポスター発表)
- ④ Nao Ifuku, Shigeru Deguchi, Preparation of O/W-Nanoemulsions by Hydrothermal Emulsification, IACIS2012, Sendai International Center, May 13-18, 2012(ポスター発表)
- ⑤ 出口 茂、超臨界水の特性を利用したボトムアップ乳化手法、第6回千葉科学大学コスメティックサイエンスシンポジウム(日本化学会館、東京)、2011年12月2日(口頭発表)
- ⑥ 出口 茂、伊福菜穂、超臨界水の特性を利用したボトムアップによる乳化手法、第63回コロイドおよび界面化学討論会(京都大学)、2011年9月7日-9日(口頭発表)
- ⑦ 伊福菜穂、出口 茂、水熱乳化法によるO/W ナノエマルジョンの調製、第63回コロイドおよび界面化学討論会(京都大学)、2011年9月7-9日(ポスター発表)

〔産業財産権〕

○出願状況(計2件)

名称: 乳化物の製造方法

発明者: 出口 茂、伊福菜穂

権利者: 独立行政法人海洋研究開発機構

種類: 特許公開

番号: 特開 2013-39547

出願年月日: 2011年8月19日

国内外の別: 国内

名称: Method for Producing Emulsion

発明者: Shigeru Deguchi, Nao Ifuku

権利者: Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology

種類: WO Patent

番号: PCT/JP2012/064759

出願年月日: 2012年6月8日

国内外の別: 国外

〔その他〕

報道関連情報(計10件)

- ① 水に微細油を均一分散 機構など「超臨界」の技術応用、日経産業新聞、2013年6月7

日10面

- ② 深海底から噴き出す熱水にヒントを得てナノテクノロジーを開発 ～たったの10秒でナノエマルジョン化に成功～、ナノテクジャパン、2013年5月24日
- ③ 深海底の熱水ヒントに“ナノ・エマルジョン”生成、サイエンスポータル、2013年5月20日
- ④ ナノテクノロジービジネスの可能性、咲くシーズ、BS JAPAN、出演、2013年5月18日放映
- ⑤ 海洋機構、10秒でナノ油滴を生成ー深海の熱水に着目、日刊工業新聞、2013年5月15日23面
- ⑥ JAMSTEC、深海底から噴き出す熱水をヒントにしたナノテク技術を開発、マイナビニュース、2013年5月15日
- ⑦ ナノ油滴を水に分散させたナノエマルジョンを短時間で生成 | 海洋研究開発機構のチームが深海の熱水噴出孔周辺の環境をヒントに、ワイリー・サイエンスカフェ、2013年5月15日
- ⑧ Mixing Water and Oil: A Magic Process, ChemistryViews, May 15, 2013
- ⑨ Bottom-up process for making dodecane-in-water nanoemulsions, Phys.org, May 15, 2013
- ⑩ 超臨界水を利用して、『たった10秒でナノ乳化!』、エステティック通信、2012年4月号(2012年3月10日発売)

アウトリーチ活動情報(計2件)

- ① 第12回国際ナノテクノロジー総合展・技術会議(東京ビッグサイト、2013年1月30日-2月1日)、「深海底から生まれたナノテクノロジー」と題したセミナーおよびブース展示
- ② 第3回国際化粧品開発展(東京ビッグサイト、2012年6月27日-6月29日)、「深海底の極限環境に学んだ新しいナノ乳化手法」と題したセミナーおよびブース展示

6. 研究組織

(1) 研究代表者

出口 茂 (DEGUCHI SHIGERU)

独立行政法人海洋研究開発機構・海洋・極限環境生物圏領域・チームリーダー

研究者番号: 40344296

(2) 研究分担者

小山 岳人 (KOYAMA TAKEHITO)

独立行政法人海洋研究開発機構・海洋・極限環境生物圏領域・研究員

研究者番号: 50533858

(3) 連携研究者

向井 貞篤 (MUKAI SADA-ATSU)

京都大学・大学院工学研究科・特定准教授
研究者番号: 30371735