

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 10 日現在

機関番号：14701

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560294

研究課題名(和文)イオン液体を動力源とする微小自発運動機構の研究

研究課題名(英文)Study on self-motion of micro objects propelled by ionic liquids

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) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究はイオン液体(IL)の水面での拡張で生じる表面張力勾配により駆動する運動装置に関する。推進力はILの界面活性度、推進時間はILの溶解時間で決まった。推進力はノズル幅と共に増加しノズル長と共に減少した。推進時間はノズル幅と共に減少しノズル長と共に増加した。イミダゾリウムILを水面に滴下すると、ILは同心円状に拡張し半径は時間のべき乗に比例した。時間と共に拡張部周辺が乱れ周期的な凹凸が生じた。乱れは時間と共に増加しアルキル鎖が長いILで周期性が高かった。凹凸数は時間と共に減少しアルキル鎖長と共に増加した。磁性イオン液体水溶液への磁場印加で水面に対流を確認し、運動の磁場制御の可能性を得た。

研究成果の概要(英文)：This study relates to a propulsion mechanism which drives by surface tension gradient on aqueous surface caused by spreading of ionic liquids (ILs). Propulsion force and its time are determined by surface activity of ILs and dissolution speed of ILs in water, respectively. Propulsion force increased with nozzle width and decreased with nozzle length. Propulsion time decreased with nozzle width and increased with nozzle length. Dripping of imidazolium ILs on aqueous surface caused spreading which advanced circularly. Its radius obeyed a power-law with respect to time. Periphery of the spreading area was disturbed with time causing periodic unevenness. The disturbance increased with time and was more periodic in ILs with longer alkyl chain. The number of the unevenness decreased with time and increased with alkyl chain length. Application of magnetic field on aqueous solution of a magnetic IL caused a convection on the surface implying a possibility of magnetic control of the propulsion.

研究分野：精密機械システム

キーワード：Self motion Autonomous motion Marangoni effect Ionic liquid Surface tension Amphiphilic Surface activity

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運動機構（自発運動機構と呼ぶ）については、これまで物理学や物理化学系の研究者が中心となりメカニズムの解明や新現象の発見、様々な運動形態を理論的に説明する研究が行われた。自発運動の身近な例としては、樟脳船やアルコールを付着させた小物体の水面上での運動が挙げられる。自発運動の他の例として、化学物質を吸着させた固体表面における液滴の運動も知られている。前者では、水面に拡散した樟脳やアルコールの分子が水面の表面張力を低下させ、表面張力勾配により駆動力が発生する（マランゴニー効果）ことが知られている。これに対し、自発運動の応用に関する試みはまだ少ない。自発運動を自由に制御できれば、外部からエネルギー供給無しに駆動する自律駆動型マイクロマシンの効果的な推進機構として有望である。

最近、我々は「第3の液体」として注目されているイオン液体（常温で液体の塩）を付着させた微小物体が水面を走行する現象を発見した。イオン液体は高電導性、不揮発性、不燃性、環境に対する負荷が小さいなどの特長を有し、これを自律駆動型マイクロマシンの動力源（燃料）に応用できれば安全性や環境負荷などの面からメリットは大きい。

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駆動力とする高効率の微小運動装置（マイクロマシン）の実現を目指し、特にイオン液体を動力源（燃料）とし、イオン液体の水面への拡張による表面張力勾配に起因したマランゴニー効果によって推進する微小運動装置に関する。その推進メカニズムの解明、推進特性に影響を及ぼすイオン液体の種類や運動装置の構造など影響の解明、得られた知見に基づく微小運動装置の最適な構造や製作方法などの提案を主目的とする。また、イオン液体が持つ特異な性質を応用し、推進特性の能動的な制御機構の提案を行うことも目的とする。

3. 研究の方法

(1) 自発運動装置の推進特性に及ぼすイオン液体種および水面の表面張力の影響評価

イオン液体を用いた自発運動装置の推進特性（推進力の大きさとその時間変化）に及ぼすイオン液体種の影響を評価するため、運動装置と同じくイオン液体の貯蔵部およびノズルを備え、同装置と同じ素材（ポリスチレン）で作製した「回転子」（イオン液体の推進力により支点の回りで水面を回転する回転体）を用い、回転子により押された片持ち梁の変位を測定することで支点の回りの力のモーメントを求め、これより推進力を測定した。回転子の外観を図1に示す。3種類のイミダゾリウム系イオン液体[EMIM][BF₄]

(1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate)、[BMIM][BF₄] (1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate)、[BMIM][PF₆] (1-butyl-3-ethylimidazolium hexa fluorophosphate)を使用した。[EMIM][BF₄]と[BMIM][BF₄]は水に可溶性、[BMIM][PF₆]は水に難溶性である。

また、中性界面活性剤（Triton X-100）を水に添加して水面の表面張力を低下させ、イオン液体を搭載した運動素子の運動への影響を評価した。

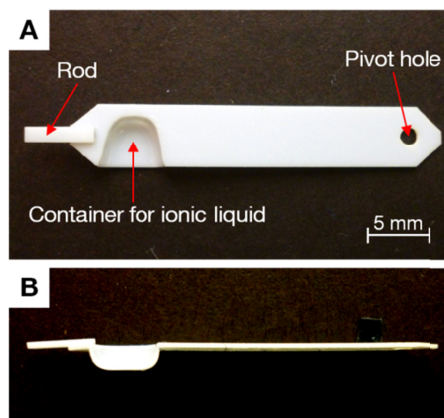


図1 回転子の(A)平面写真と(B)側面写真

(2) 自発運動装置の推進特性に及ぼすノズル部形状の影響評価

図1に示すような構造を自発運動装置に適用する場合、イオン液体貯蔵部へのイオン液体の搭載状態（付着状態）により推進特性のばらつきが大きい。そこで、アクリル基板をレーザー加工してイオン液体貯蔵部（ $1.8 \times 1.8 \text{ mm}^2$ ）と未広がり状のノズル（間口4~8mm、長さ4~6mm）を有する図2に示す形状の運動素子（ $15 \times 10 \times 2 \text{ mm}^3$ ）を作製した。素子へのイオン液体の搭載状態にばらつきが生じないように、イオン液体貯蔵部とノズルは基板をくり抜いた構造とした。水面に浮かべると素子上面はほぼ水面と一致し、イオン液体貯蔵部とノズルは水で満たされた。イオン液体貯蔵部の水面にイオン液体を滴下すると運動素子は駆動を開始する。イオン液体（ $5 \mu\text{l}$ ）を滴下し、ノズルの間口と長さが推進力の時間変化に及ぼす影響を評価した。

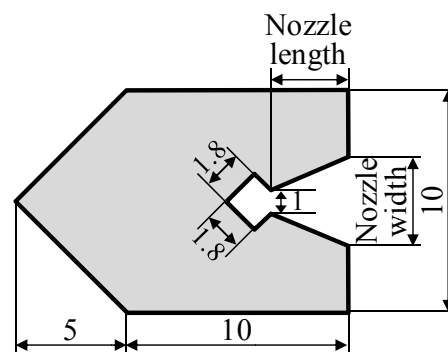


図2 自発運動装置の平面形状

(3)イオン液体の水面での拡張現象の評価

両親媒性を有するイオン液体が水面と接触すると水面でのイオン液体の濃度分布に応じた表面張力勾配に起因するマランゴニー対流によりイオン液体が水面を拡張し、同対流の反作用により推進力が生じると推定される。推進メカニズムに関する基本的知見を得るため、界面活性を有するイミダゾリウム系イオン液体を水面に滴下し水面でのイオン液体膜の拡張状態のイオン液体種依存性および水深依存性を評価した。

4種類のイミダゾリウム系イオン液体 [BMIM][BF₄]、[BMIM][PF₆]、[HMIM][PF₆] (1-hexyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate)、[OMIM][PF₆] (1-octyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate)各 5 μ l をマイカ粉を分散させた純水面上に滴下し、マイカ粉の動きを動画撮影して解析した。なお、[BMIM][PF₆]、[HMIM][PF₆]、[OMIM][PF₆]ではこの順番でイミダゾリウムカチオンのアルキル鎖長が長く、疎水性の度合いが高い。

(4)磁性イオン液体を用いた自発運動の能動制御の可能性の検討

運動特性（推進力、運動方向）の能動的な制御機構の実現を目指し、磁場と相互作用する磁性イオン液体[BMIM][FeCl₄] (1-butyl-3-methylimidazolium tetrachloroferrate)を水面に滴下した際の水面での拡張状態や、同イオン液体の水面での濃度勾配によるマランゴニー対流に及ぼす外部磁場の影響を評価した。

[BMIM][FeCl₄]の水溶液(水 40ml に[BMIM][FeCl₄]を 5 μ l 滴下)をシャーレ(直径 97mm)に満たし、中心軸が水面に平行となるよう円柱状のネオジム磁石(直径 22.5 mm, 高さ 25 mm, 磁束密度 500 mT)を近づけたとき、マイカ粉を分散させた水面の対流の様子を動画撮影し、粒子イメージ流速計測(PIV)法を用いて流速の時間変化を評価した。

4. 研究成果

(1)自発運動装置の推進特性に影響を及ぼすイオン液体種の影響

推進力はイオン液体の界面活性度、推進時間はイオン液体の水への溶解時間で決まり、親水性イオン液体([EMIM][BF₄]、[BMIM][BF₄])より疎水性イオン液体([BMIM][PF₆])の方が推進時間が長いことが分かった。また、回転子(図1)の駆動中にノズルから遠方に流れる水流(約 170mm/s)が観察できた。

中性界面活性剤の水溶液面上でイオン液体を搭載した運動素子の運動を観察したところ、界面活性剤濃度が増加し水面の表面張力が低下すると運動速度が低下し、濃度があるしきい値以上では運動が起きなかった。以上より、イオン液体を用いた自発運動の推進力は両親媒性構造を有するイオン液体の水面への拡散により生じた表面張力勾配に起因する(マランゴニー効果)と考えられる。

推進中におけるイオン液体貯蔵部を詳細

に観察した結果、疎水性イオン液体ではイオン液体と水との接触部が少しずつ移動しイオン液体は徐々に消費されたが、親水性イオン液体では水との接触が急速に起き、短時間で水に覆われた。これより、推進力の時間変化はイオン液体と水との接触状態の時間変化に支配されると考えられる。

(2)自発運動装置の推進特性に及ぼすノズル部形状の影響

図2に示す自発運動装置の平均推進力と推進時間のノズル間口およびノズル長依存性を図3, 4に示す。平均推進力は間口(長さ 5mm に固定)と共に増加(0.02~0.08mN)し、長さ(間口 4mm に固定)と共に減少(0.07~0.03mN)した。また、推進時間は間口と共に減少(700~200s)し、長さと共に増加(150~350s)した。ノズル内の水面の表面張力分布がノズル形状に依存し、同表面張力分布が素子の推進力を決めると考えられる。

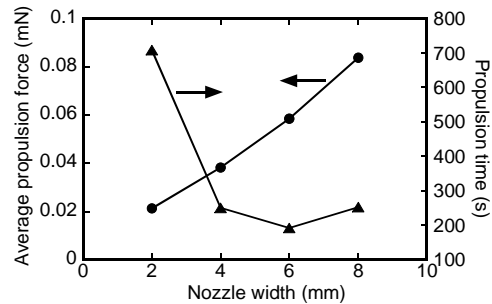


図3 平均推進力と推進時間のノズル間口依存性

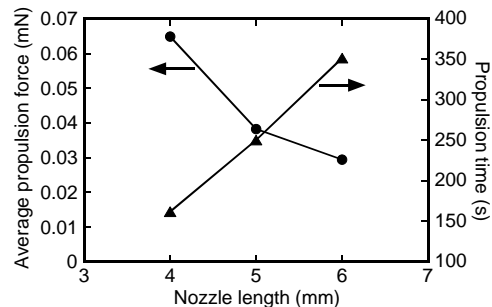


図4 平均推進力と推進時間のノズル長依存性

(3)イオン液体の水面での拡張現象

4種類のイオン液体全てにおいて拡張は同心円状に進行し、時間経過と共に周辺部が乱れれば周期的な凹凸(不安定領域)が生じた。[BMIM][BF₄]、[BMIM][PF₆]、[HMIM][PF₆]および[OMIM][PF₆]の滴下 1s 後の拡張状態を図5に示す。

拡張半径 r はほぼ時間 t のべき乗に比例して増加($r=At^\alpha$)した。指数 α は約 0.5 となり、イミダゾリウムカチオンのアルキル鎖が長くなるにつれて減少する傾向があった。また、比例定数 A はアルキル鎖長と共に、すなわちイオン液体の疎水性の度合いが増すにつれて増加した。

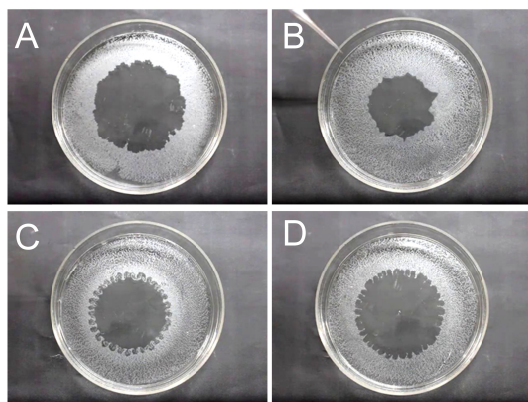


図5 (A) [BMIM][BF₄], (B) [BMIM][PF₆], (C) [HMIM][PF₆], (D) [OMIM][PF₆]の滴下1s後の拡張状態

一方、拡張領域周辺の不安定領域は時間と共に形状の乱れが大きくなり、アルキル鎖が長いイオン液体ほど不安定領域の周期性が高かった。凹凸の数は時間と共に減少し、アルキル鎖長と共に増加する傾向があった。同不安定現象はヘレ-ショウセル (Hele-Shaw cells) における Radial fingering 現象と類似の数学的説明が可能であると考えられる。

拡張の水深依存性では、水深の増加と共に拡張速度は増加し、また不安定領域の周期性 (規則性) が向上した。

(4) 磁性イオン液体を用いた自発運動の能動制御の可能性

[BMIM][FeCl₄]水溶液表面の 16 × 16mm² 領域における平均流速の時間変化を PIV 法を用いて測定した結果を図6に示す。ある時刻から対流が一定方向に流れ始め、約 5min 以上同じ方向に対流が生じた。このときの最大流速は 3mm/s であった。磁性アニオン([FeCl₄]⁻) が磁場から力を受けて周囲の水を引きずりながら移動することによって対流が生じたか、磁性アニオンと共にこれと静電相互作用する界面活性を有するカチオン([BMIM]⁺) が移動することによって表面張力勾配が生じ、これによってマランゴニー対流が生じたと考えられる。

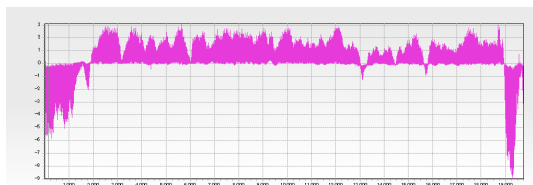


図6 磁性イオン液体水溶液表面にネオジム磁石を近づけたときの水面の流速の時間変化 (横軸: 時間、縦軸: 流速)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計1件)

S. Tsuchitani, N. Takagi, K. Kikuchi, and H. Miki, "Chemical Propulsion Using Ionic Liquids", *Langmuir*, 査読有, Vol. 29, Issue 9, 2013, pp. 2799-2804, <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/la3044279>

〔学会発表〕(計4件)

S. Tsuchitani, T. Fukutake, H. Miki, and K. Kikuchi, "Spreading of ionic liquids on aqueous surface", 248th ACS (American Chemical Society) National Meeting & Exposition, San Francisco (USA) (2014年8月).

釈迦戸祥史, 土谷茂樹, 菊地邦友, 幹浩文, "イオン液体を用いた自発運動装置の最適設計", 日本機化学会 2014年度年次大会 (東京) (2014年9月).

向井大生, 土谷茂樹, 幹浩文, 菊地邦友, "磁性イオン液体水溶液の対流に及ぼす磁場の効果", 日本機械学会 2014年度年次大会 (東京) (2014年9月).

福武大河, 土谷茂樹, "イオン液体を動力源とする自発運動機構に関する研究", 日本機化学会 2013年度年次大会 (岡山) (2014年9月).

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

菊地 邦友 (KIKUCHI, Kunitomo)
和歌山大学・システム工学部・助教
研究者番号: 20588058

(3) 連携研究者

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