

## 液滴表面の特異性を利用する



原野 安土

二相間で物質移動を伴う化学プロセスは、一方の相を高分散化し接触面積や比表面積を稼ぐことで、移動現象や反応の高効率化を図ってきた。固相を含む場合では固体を微細化することで比表面積を増大させるが、粒径がナノメートル領域になってくると、それに加えて、粒子自身がバルクと異なる性質を発現するようになる。この特性を活かした技術、すなわちナノテクノロジーが20世紀後半から急速に進歩を遂げ、既存産業の発展と新産業創成に大きく貢献してきたことは周知の通りである。一方液相の微細化により生成する微小液滴は、ほとんどがマイクロメートル領域にあるため、バルクと異なる性質は発現しない。例えば、水滴の飽和蒸気圧をケルビンの式で計算すると、液滴径が1  $\mu\text{m}$ で0.24%、0.1  $\mu\text{m}$ で2.4%、バルクよりも大きくなる。固体粒子と同様に、液滴においてもナノメートル領域にならないとバルクとの差が生じないことが分かる。

ナノ粒子が特異的性質を示すのは、構成する原子の表面存在割合がバルクよりも大きいことに起因している。そのため固体表面を詳細に分析することで、バルクと表面の違いを評価し、その結果を積極的にナノテクノロジーへ展開してきた。すなわちナノテクブームを牽引してきたのは、表面分析装置の著しい進歩による所が大きい。一方液滴は蒸気圧を有するために高真空を必要とする表面分析装置が適用できない。この分析手法の欠如が、液滴表面の特異性をマクロ的視点だけでなくミクロ的視点からの評価も阻んできたと言える。微小液滴においても表面は2つの異なる相に挟まれた非対称空間であり、自己組織化や自己集合化などのバルクとは異なった性質を示すことが知られている。しかし安定に生成できる液滴の下限がサブマイクロメートル領域では、バルクの性質が優位なため、液滴表面の特異性をマクロ的性質として捉えることはできなかった。その結果として、微小液滴はナノテクノロジーから取り残され、大きく注目されることはなかった。

ところが、10年ほど前にマイクロ液滴内の化学反応がバルク溶液よりも著しく速く進行することが指摘され、それ以来、数多くの反応系で同様の反応促進や、反応選択率の差異などが報告されている<sup>1)</sup>。実験方法は2002年にノーベル賞を受賞したJ. B. Fenn氏が生体高分子の同定および構造解析のために開発したエレクトロスプレーイオン化質量分析法(ESI-MS)をベースにしたものであり、液滴内で進行する反応を追跡するために噴霧と質量分析の組み合わせを最適化した装置が使用されている。化学反応の速度や選択性が液滴のスケールに強く依存する原因は未だに解明されていないが、液滴表面の特異性が大きな要因になっていることは間違いない。固体微粒子の不均一反応の場合は表面に存在する原子のみが反応場として機能するため、粒子

Taking Advantage of the Specificity of the Droplet Surface  
Azuchi HARANO (正会員)

1986年 群馬大学工学部化学工学科卒業

1991年 東京大学大学院工学系研究科反応化学専攻博士課程単位取得の上退学 博士(工学)

1991年 東京大学工学部化学工学科 助手

1996年 群馬大学工学部生物化学工学科 講師

1999~2000年 ワシントン大学化学工学科 客員研究員

2004年 群馬大学工学部生物化学工学科 助教授

2013年 群馬大学大学院理工学府環境創生部門 准教授

2020年 日本エアロゾル学会 副会長

現在に至る

連絡先：〒376-8515 群馬県桐生市天神町1-5-1

E-mail [azuhci@gunma-u.ac.jp](mailto:azuhci@gunma-u.ac.jp)

をナノメートル領域まで微細化する必要がある。しかし、微小液滴では液滴内対流(マランゴニ対流など)により、液滴表面は常に新しく更新され、吸収され反応した物質は液滴内部に移動することになる。そのため液滴では表面更新と生成物除去が液滴全体で有効に機能することで、マイクロメートル領域の液滴であっても大きな反応促進効果が得られたと考えられる。また、反応選択性の違いについても液滴表面の非等方場での反応に起因していると考えるのが妥当であろう。マイクロ液滴の反応に関する研究はまだ始まったばかりであり、反応素過程の研究のみならず、本特集で扱う液滴の物質移動や熱移動に関する化学工学的知見も必要である。また、基礎実験で用いられているマイクロ液滴は極微量であるため、それらを量産する上で液滴群を扱う反応工学的なアプローチも重要になろう。

最後に液液相分離により生成する液滴について触れてみたい。液液相分離は濃度の異なる2種類の水溶液が水と油のように分離して液滴になる現象であり、最近の生物学の分野で大きな注目を集めている<sup>2)</sup>。この液滴は膜のない小器官と呼ばれ、細胞内で液液相分離が起こると、局所的に特定の成分を濃縮することができる。細胞内には無数の分子が存在するが、それらが精密な化学反応を引き起こすためには、分離精製機能を持つ動的に制御された反応場が必要であり、その役割を液滴が演じているのである。もし細胞を複雑な化学装置と考えれば、液液相分離を伴う液滴生成は一種の分離反応操作に相当する。よって、生成した液滴内の反応を調べる研究は生体機能を明らかにするだけでなく、革新的なマイクロ化学装置の開発にも結び付くと考えられる。今後の化学工学の微小液滴研究が分野を超えて活躍することを期待したい。

## 参考文献

1) Wei, Z. et al. : *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **71**, 31-51 (2020)

2) 椎名伸之ら : *生化学*, **94**(4), 483-573 (2022)