

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 28 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13552

研究課題名(和文)イオンラチェット膜ポンプの交流駆動機構の解明

研究課題名(英文)Clarification of AC drive mechanism of ion ratchet membrane pump

研究代表者

奥村 泰志 (Yasushi, Okumura)

九州大学・先導物質化学研究所・准教授

研究者番号：50448073

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：円筒状の孔を多数有する高分子膜に交流電場を印加したときに、往復振動する電気浸透流が整流化される機構の解明を試みた。この非対称性は膜表面のゼータ電位の非対称性に起因しているが、本研究では流動電位測定において流体力学的半径および流路内のゼータ電位が水圧を印加する向きに対して非対称であることを見出した。そしてトラックエッチド膜のカウンターイオンとして蛍光色素イオンを導入し、共焦点レーザー走査顕微鏡によりカウンターの分布を観察した結果、膜表面のゼータ電位が大きい側の孔では電気二重層が厚いことが見出され、この電気二重層による流路の非対称性が整流機構を生み出していると示唆された。

研究成果の概要(英文)：Rectifying mechanism of the oscillating electro-osmotic flow generated by application of AC electric field to the polymer membrane having many cylindrical pores was studied. It is known that the asymmetry is due to the asymmetry of the zeta potentials and electric-double layers on both surfaces of the membrane. In this study, we found that the hydrodynamic radius by flowing potential measurement and the zeta potential in the flow channel are asymmetric depending on the direction of water pressure application. Fluorescent dye ions were introduced as counter ions of the track etched film, and the distribution of counter ions was observed with a confocal laser scanning microscope. It was found that the electric double layer was thick in the hole on the membrane surface where the zeta potential was large, and the asymmetry of the flow path by this electric double layer was suggested as a cause of the rectification mechanism.

研究分野：ソフトマターの物理

キーワード：電気浸透流ポンプ ゼータ電位 流動電位

1. 研究開始当初の背景

マイクロポンプはマイクロリアクタや小型燃料電池の微小な流路に送液するポンプとして需要が高まっている。その中でも非機械式ポンプの一つである「電気浸透流ポンプ」は多孔質材料を一对の電極で挟み、水に浸すだけの簡単な構造のため注目を集めている。図1に示すように、多孔質材料表面の固定電荷と、その近傍に分布する解離した対イオンが形成する電気二重層に直流電場を印加したとき、対イオンの電気泳動に追従して多孔質中の水が移動するのが電気浸透流であり、この原理を利用したのが電気浸透流ポンプである。しかし従来の電気浸透流ポンプは直流電圧で駆動するため、水の電気分解により水素や酸素が気体として発生して危険であり、同時に溶液の pH 変化を引き起こす点が問題だった。

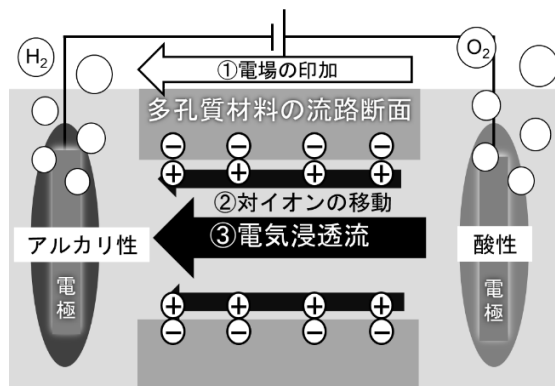


図1 電気浸透流ポンプの原理と問題点

2. 研究の目的

我々は、電気浸透流ポンプの交流電圧駆動に着目した。交流電圧駆動では印加電場の向きが周期的に切り替わるため、水の電気分解や pH 変化を起こしにくい一方で、電気浸透流の向きは交互に反対方向に変化し、平均流量は±0 となって原理的にはポンプとしての送液機能を示さないと危惧される。しかし、多孔質材料膜として孔径 400 nm のポリカーボネート製トラックエッチド膜 (TE 膜、図2) に交流電圧を印加したところ、一方向への送液が確認された[1]。この非対称性を生み出す因子を探索した結果、電気二重層のすべり面の電位であるゼータ電位の値が TE 膜の表面と裏面で異なっていた。本研究では流動電位測定と共焦点レーザー走査顕微鏡観察の両面から交流駆動時に電気浸透流が整流されるメカニズムの解明を試みた。

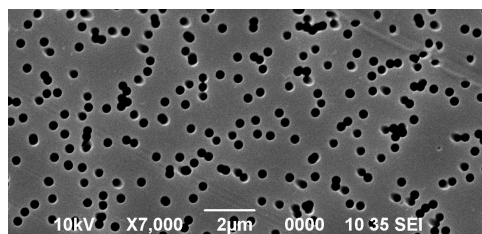


図2 孔径 400 nm の TE 膜表面の SEM 画像

3. 研究の方法

本研究ではポンプ駆動用および流動電位測定用の多孔質材料として図2に示す Millipore 社製のポリカーボネート製 TE 膜 (直径 47 mm、厚さ 20 µm、孔径 400 nm、開口率 5%) を用いた。

ポンプの駆動および流動電位測定用として、図3に示すように約 1 mm 離れたアルミ電極間に TE 膜を装着し、片側のリザーバーの水位を変えられる装置を作製した。反対側のリザーバーは電子天秤上に設置し、重量の変化から流量を計測できるようにした。電源にはバイポーラ電源を利用し、印加電圧および電流の波形はデータロガーで記録した。交流駆動時にはリザーバー間の水位差がゼロの無負荷状態で印加電圧と流れた電流および水流量を計測した。一方、流動電位および膜細孔の流体力学的半径の測定では、2つの給水リザーバーの水位差を 60 cm から 140 cm の間で変化させ、重力により膜中に生じる水流で電極間に発生する流動電位をエレクトロメータで測定すると共に、水の流量を測定した。

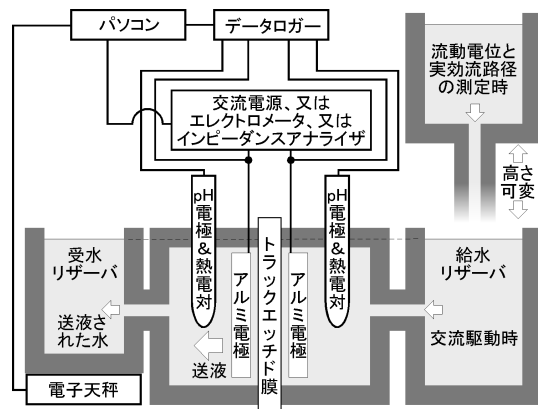


図3 イオンラチェットポンプの流動電位、実効流路と送液特性を測定する評価装置

また、TE 膜近傍の電気二重層の非対称性を観察するための試料として、孔径 1.2 µm、厚さ 20 µm の TE 膜の両面をマグネトロンスパッタにより金コートして電極とすると共に、3-Mercapto-1-propanesulfonic acid (MPA) の水溶液に浮かせることで MPA を金チオール結合により膜に固定して、そのスルホン酸基を膜の固定電荷とした。純水で洗浄後、膜をカチオン性蛍光色素である basic orange 14 の 0.001 wt% 水溶液に浸して、対イオンをスルホン酸基由来の水素イオンから蛍光色素イオンへと置換した。この時、浸す時間を 5 分、30 分、60 分の三通り行い、金電極に修飾する MPA、すなわち固定電荷の量が異なる三種の試料を作成した。その後、超純水による洗浄とイオン交換樹脂で余剰な色素およびイオンを除去した。この TE 膜をガラスボトムディッシュ中で純水に浸して共焦点走査型レーザー顕微鏡 (CLSM) を用いて波長

488 nm で反射および蛍光観察を行うことで蛍光性対イオンの分布の観察を試みた。

4. 研究成果

電気浸透流ポンプの電極間には、対イオンしか電気のキャリアが存在しないため、電流の変化が膜細孔中の対イオンの移動の様子を示すと考えられる。そのため、電気浸透流ポンプに正負が対称な交流電圧を印加したとき、TE 膜内のイオンの移動量が移動する方向によって非対称となれば、そのときの交流電流は非対称となり直流成分が観察されるはずである。そこで、実際に対称な交流電圧(正弦波, 20 V, 25 Hz)を印加したところ、図4のように原点に対して対称な電流が流れ、直流成分は検出されなかった。

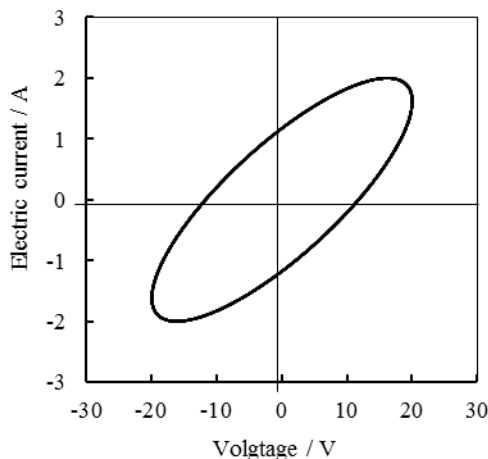


図4 交流電圧駆動時の TE 膜による透流ポンプにおける Lissajous orbit.

よってイオンの移動量はその方向を問わず一定であり、電気浸透流ポンプでは電気分解を伴わない理想的な送液が可能だと分かった。次にリザーバー間に水位差を与えたとき重力により多孔質材料に生じる水流によって対イオンが流されて生じる流動電位を求め、膜の流路のゼータ電位を算出した。

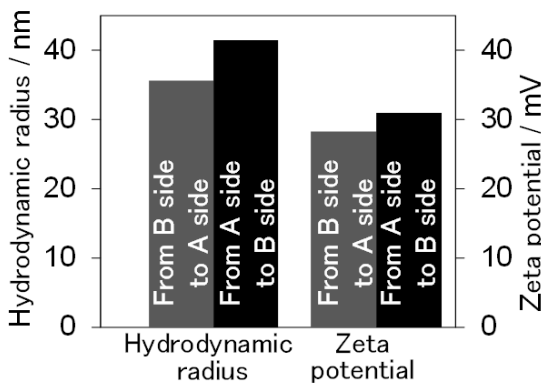


図5 流動電位と水流量から算出した TE 膜の流体力学的半径とゼータポテンシャルの非対称性

流動電位法による測定の結果、重力により流れた水流量から算出した TE 膜の実効的な流

体力学的半径は水を流す向きに対して非対称な値を示した(図5左)。さらに、図5(右)に示すように、流動電位から求めた流路内のゼータ電位には、水圧を印加する向きに対して非対称性が認められた。膜表面のゼータ電位が大きい側から水圧を印加したときに、流路内のゼータ電位が大きく見積もられると共に、実効的な流体力学的半径が見積もられたことは、水流につられて流路内に流れ込んだ膜表面のカウンターイオンが流路内のゼータ電位および滑り面に影響を及ぼすこと、すなわち膜の表裏のゼータ電位の違いが電気浸透流ポンプとしての非対称性、すなわち交流駆動時における整流作用を生み出すことを示唆している。

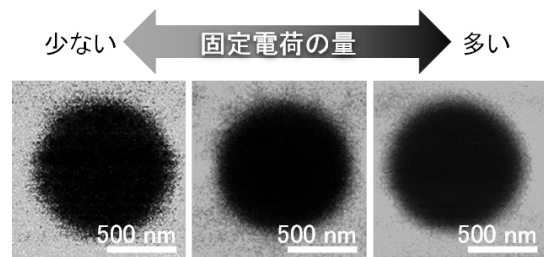


図6 固定電荷量別のTE膜表面のCLSM観察像。MPA修飾時間は5分(左)、30分(中央)、60分(右)。

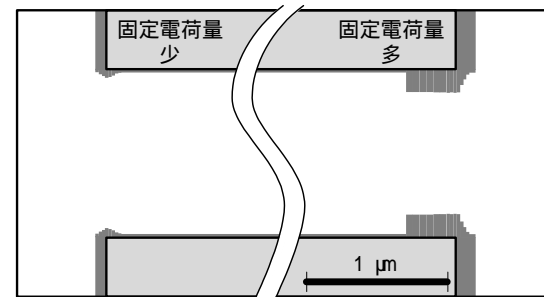


図7 共焦点走査型レーザー顕微鏡により観察したTE膜の断面における対イオンの分布。MPAの修飾時間は5分(左)と60分(右)。

カウンターイオンを蛍光イオンに置換した TE 膜の蛍光像を観察した結果を図6に示す。MPAの修飾時間が増大するに従って蛍光像における孔の半径が小さく観察された。実際に孔の半径が小さくなったとは考えにくい。そのため、電気二重層を形成する対イオンが存在する範囲が大きくなり、蛍光像において見かけの孔の半径が小さくなったためと考えられる。TE 膜の実際の孔径と見かけの孔径の差から電気二重層の厚さを TE 膜の断面に示す(図7)。固定電荷の量が多くなることにより、表面の電位およびゼータ電位の大きさが大きくなり、その結果 TE 膜と水の界面から遠い対イオンに対しても固定電荷によるクーロン力が及んだと考えられる。以上の結果から、表面と裏面で表面の対イオンの量が非対称な TE 膜においては、表面と裏面で表面近傍の電気二重層の厚さが異なること、す

なわち実効的な流路半径が非対称であることを見出した。流体力学的には、膜を貫通する流路の圧力損失は、流路が狭くなるときの縮小損失、Hagen-Poiseuille の損失、流路が解放される拡大損失などの和として表されるが、流路の形状が円錐形など非対称だと圧力損失も非対称になる。この圧力損失の非対称性も、交流駆動電気浸透流ポンプの整流機構を生み出す因子として重要と考えられる。

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 0 件)

〔学会発表〕(計 10 件)

Rectification mechanism of electroosmotic flow pumps with thin porous polymer membranes driven by alternating electric field, Yoshihito Matsuzaki, Yasushi Okumura, Hiroki Higuchi, Hirotugu Kikuchi, The 11th SPSJ International Polymer Conference (IPC2016), Fukuoka, 2016.12.15.

ラチェット機構に基づく電気浸透流薄膜ポンプの開発、松崎嘉仁、奥村泰志、樋口博紀、菊池裕嗣、平成 28 年度高分子学会九州支部特別講演会(招待講演)、熊本、2016.11.18.

高分子多孔質膜を用いた交流駆動電気浸透流ポンプにおける整流機構の流動電位測定による解明、松崎嘉仁、奥村泰志、樋口博紀、菊池裕嗣、第 6 回ソフトマター研究会、北海道、2016.10.25.

高分子多孔膜を用いた交流電圧駆動電気浸透流ポンプの整流機構、松崎嘉仁、奥村泰志、樋口博紀、菊池裕嗣、第 65 回高分子討論会、神奈川、2016.9.14-16.

ラチェット機構に基づく電気浸透流薄膜ポンプの開発、松崎嘉仁、奥村泰志、樋口博紀、菊池裕嗣、第 53 回化学関連支部合同大会、北九州、2016.7.2.

Rectification mechanism of alternating electro-osmotic flow in AC driven electro-osmotic flow pumps with porous polymer membranes, Yasushi Okumura, Yoshihito Matsuzaki, Hiroki Higuchi, Hirotugu Kikuchi, 2016 NUS-IMCE Workshop in Kyushu, Fukuoka, 2016.2.26.

Rectification mechanism of alternating electric field driven electro-osmotic flow pumps with porous polymer membranes, Yoshihito Matsuzaki, Yasushi Okumura,

Hiroki Higuchi, Hirotugu Kikuchi, 2016 IMCE International Symposium, Fukuoka, 2016.1.27.

Mechanism of rectification in ion ratchet pumps using porous polymer membranes, Yoshihito Matsuzaki, Yasushi Okumura, Hiroki Higuchi, Hirotugu Kikuchi, 2015 Pusan-Gyeongnam/ Kyushu-Seibu Joint Symposium on High Polymer (17th) and Fibers (15th), Busan, 2015.11.13.

多孔高分子膜を用いたイオンラチェットポンプの整流機構、松崎嘉仁、奥村泰志、樋口博紀、菊池裕嗣、第 7 回マイクロ・ナノ工学シンポジウム、新潟、2015.10.28.

イオンラチェットポンプの整流機構の解明、松崎嘉仁、奥村泰志、樋口博紀、菊池裕嗣、日本化学会九州支部設立 100 周年記念国際シンポジウム・第 52 回化学関連支部合同大会、北九州、2015.6.27.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者

奥村 泰志 (OKUMURA, Yasushi)

九州大学・先端物質化学研究所・准教授
研究者番号：50448073

(2)研究分担者

()

研究者番号：

(3)連携研究者

()

研究者番号：

(4)研究協力者

松崎 嘉仁 (MATSUZAKI, Yoshihito)

於保 拓海 (OHO, Takumi)