

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 24年 4月 5日現在

機関番号：13903

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2009～2011

課題番号：21560168

研究課題名（和文）界面電流測定法の開発と電気浸透流駆動機構の解明

研究課題名（英文） Development of interface-current measuring method and study of driving mechanism of electro-osmotic flow

研究代表者

鬼頭 修己 (KITOH OSAMI)

名古屋工業大学・大学院工学研究科・特命教授

研究者番号：10093022

研究成果の概要（和文）：固液界面の電気二重層内を流れる界面電流は、電気浸透流を駆動している。電気二重層厚さが数十ナノメートルと極めて薄いのでこの電流を測定することは困難であった。本研究では、隙間が可変のマイクロ流路と拡散二重層モデルを用いた測定法を開発し、これを測定した。純水の実験ではこの電流のジュール熱のため電気二重層の温度が4～6℃上昇した。また電気二重層内のH⁺の移動度が著しく増大していることが分かった。

研究成果の概要（英文）：The interface-current, an ionic motion within the electric double layer (EDL) of a solid-liquid interface, drives the electro-osmotic flow in a micro channel. The thickness of the EDL is so thin, order of 10nm that direct measurement of the current is quite difficult. Using a variable gap micro-channel together with a diffuse double layer model, the interface-current can be measured correctly. From the pure water experiment, the temperature rise within EDL due to the Joule heating of the current is shown to be 4-6 degree. It was also shown that the ionic mobility of H⁺ in EDL is extremely increased, perhaps due to the structure change of the water molecule there.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2010年度	900,000	270,000	1,170,000
2011年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：流体力学

科研費の分科・細目：機械工学，流体力学

キーワード：マイクロ流路，電気浸透流，界面電流，電気二重層

1. 研究開始当初の背景

これまで電気浸透流の応用に関する研究が、化学分析の分野で多くある。一方、電気浸透流の流体力学的基礎構造に関する研究では近年マイクロPIV、ナノPIVを用いた速度分布測定がなされ、壁面近傍までの速度分布が均一であることが確認されている。しかし、電気浸透流の力学的構造を支配している

電気二重層の厚さは極めて薄い（数十ナノメートル）ためナノPIVを用いても電気二重層内の物理測定は困難である。また数値シミュレーションを用いた解析により、バルク領域に加え電気二重層を含む領域における種々の物理用の変化が調べられている。特にジュール熱による温度上昇の影響などが報告されている。数値シミュレーションでは、電気

二重層内で流体の粘度，誘電率，イオンの移動度などの物性値がバルクの値に等しいと仮定しておこなわれているが，仮定の正当性が必ずしも実験により実証されているわけではない。このように，電気浸透流にとって重要な領域である電気二重層内の構造は十分解明されているとは言えない。

電気浸透流は電気二重層内を流れるイオンの運動（界面電流）により駆動される。このため界面電流の特性を明らかにすることは，電気浸透流の特性解明に重要であるが，界面電流は極めて薄い電気二重層を流れる電流のためこれまで精密に測定されてこなかった。また，界面電流は電気二重層内溶液の粘度，誘電率，イオン移動度などに依存するため界面電流の測定からこれらの情報を得る可能性もある。

2. 研究の目的

上述のように，電気浸透流研究への界面電流の重要性が示されたが，界面電流測定法がこれまで確立していなかった。このためこれに関する知見が十分に得られていない。そこで本研究では，界面電流測定法を開発することを第一の目的とした。第二の目的は，種々の条件で測定された界面電流，電気浸透速度から両者の間に成り立つ関係，電気二重層内の物理量（ジュール熱による温度上昇，イオン移動度）を推定し電気二重層の構造を調べることである。

3. 研究の方法

界面電流を精度よく測定するため，本研究では特殊なドーナツ型マイクロ流路を用いた。この流路は2枚の平行なドーナツ型ガラス平板隙間からなっており，流路内にイオンを含む溶液を満たし半径方向に電場を印加することにより半径方向の電気浸透流を発生することができる。この流路は以下の三つの特徴をもっている。①従来のキャピラリーに比べ3桁大きい表面積を持っているため界面電流が3桁大きい。そのため界面電流を精度よく測定できる。②平板間隙間 $2h_m$ を任意に連続的に設定できる。③側壁がないため，測定結果にその影響がない。

このマイクロ流路を用いて，電流 I と流量 Q_{osm} を流路隙間 $h=2h_m$ を変化させて測定する。流路を流れる電流は，バルク電流 i_B と界面電流 i_i の和として $I=i_B+i_i$ と表される。バルク電流は，電気二重層厚さが無限に薄いと仮定すると流路隙間に比例するので $i_B=Kh$

とおける。したがって，測定電流は

$$I=Kh+i_i$$

h を変えて電流 I を測定し，測定結果を $h \rightarrow 0$ へ外挿することにより界面電流 i_i が得られる。この方法による界面電流測定の報告が

あるが，電気二重層厚さが無限に薄いと仮定することによる測定結果への影響については考慮されていなかった。その補正量を δ とすると

$$I=Kh+i_i-\delta \quad (1)$$

ここで補正量 δ を，電気二重層に拡散二重層モデルを用いて理論的に求めると以下のようになれる。

$$\delta=2\lambda_0 e E(u+u)n_0(1-\exp(-\alpha/2)) \quad (2)$$

ここで， λ_0 ， e ， E ， u ， u ， n_0 はそれぞれドーナツ長さ，電気素量，電場，正イオン移動度，負イオン移動度，バルクイオン濃度である。 α は $\alpha=\zeta e/kT$ (ζ :ゼータ電位， k :ボルツマン定数， T :絶対温度)である。この補正によりここで述べた方法で精度よく界面電流を測定できる。

電気浸透流量 Q_{osm} はH-S理論により

$$Q_{osm}=2\pi h \epsilon \zeta V/(\mu \ln(R_0/R_i)) \quad (3)$$

と表される。ここで ϵ ， μ はそれぞれ溶液の誘電率，粘度，また R_0 と R_i はドーナツ流路の外半径，内半径である。 V は印加電圧である。H-S理論によれば $h=const.$ の条件で Q_{osm} と V の関係を求めると正比例となるが，ジュール加熱により溶液の温度上昇があると粘度 μ ，誘電率 ϵ が変化する。これより Q_{osm} と V の正比例関係からのずれを調べることで電気二重層内の温度上昇を評価できる。

界面電流 i_i と電気浸透速度 V_{osm} の関係は拡散二重層モデルから

$$i_i=A\mu V_{osm}(u_{ion}+B\epsilon\zeta/\mu)/\lambda_0 \quad (4)$$

と与えられる。ここで u_{ion} はイオン移動度， A ， B は定数である。上式は， i_i が V_{osm} に正比例することを示している。 λ_0 が既知であればその比例係数から電気二重層内のイオン移動度を評価できる。このように，拡散二重層モデルから得られる関係式に，界面電流および電気浸透速度の実験情報を組み合わせることで電気二重層内の温度上昇，イオン移動度の変化を評価できることになる。

4. 研究成果

(1) 実験装置と方法

界面電流を測定するため特殊なドーナツ型マイクロ流路を作成した(図1)。

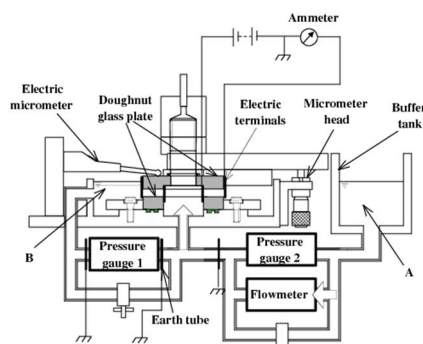


図 1

2枚のドーナツ型ガラス平板間の隙間 $2h_m$ は平行を保ったままマイクロメータヘッドにより $3\mu\text{m}\sim 90\mu\text{m}$ の間自由に設定できる。隙間 $2h_m$ の距離は、流路に圧力差 ΔP を印加しポアズイム流(流量 Q_{poi})を発生させることにより、

$$2h_m = (6\mu \ln(R_o/R_i)Q_{\text{poi}} / (\pi \Delta P))^{1/3}$$

から求めた。ドーナツ型流路の内側と外側に設置した電極に直流電圧(0~300(V))を印加することにより電場を与え、電気浸透流を発生させた。電気浸透流の流量 Q_{osm} は、圧力損失式流量計(内径 $d=0.5\text{mm}$ 、長さ $l=30\text{mm}$ の毛細管の両端の圧力差から求める)を用いて計測した。この流量計は、 Q_{osm} を0~4(mm^3/s)の範囲で0.002(mm^3/s)の精度で測定できる。また、流路を流れる電流を0.05 μA の精度で測定した。

(2) 界面電流、電気浸透速度測定法

式(1)にしたがって、印加電圧一定の条件で電流 I と h の関係を測定する。図2は純水を用いた場合の測定例である。

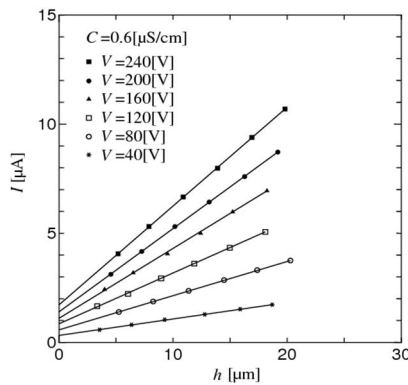


図 2

I と h の関係は、原点を通らない直線関係になる。直線の y 切片が $i_i - \delta$ である。よって測定された y 切片に δ を加算することにより界面電流 i_i が得られる。このように、可変隙間マイクロ流路を用いることにより界面電流測定法を確立した。

電気浸透速度 V_{osm} は、速度が断面内でほぼ均一という電気浸透流の特性から、測定された電気浸透流量 Q_{osm} を用いて $V_{\text{osm}}=Q_{\text{osm}}/A_c$ と求められる。ここで A_c は平均半径位置での流路断面積である。

(3) 純水のバルク電気伝導度

電気浸透流の特性に影響する溶液(純水)の電気伝導度 C を、市販の電気伝導度計を用いて測定した。 C は、わずかな不純物イオンの程度や大気中の二酸化炭素吸収の程度により0.6~1.0($\mu\text{S}/\text{cm}$)の範囲の値であった。つぎに、この純水をマイクロ流路中にいれ直流電圧を印加し、電流 I と h の関係(図

2)を調べた。この関係から直流電圧を印加した場合の純水のバルク電気伝導度 C_b が

$$C_b = \ln(R_o/R_i) / (2\pi l) * \Delta I / \Delta h \quad (5)$$

と求められる。図2に結果を示す。得られた C_b は、 C の(3~5)倍と大きくなった。またその増加割合は、印加電圧により変化することも分かった。一方、希釈食塩水ではこのような伝導度の変化はなく、 $C_b=C$ となった。このことから、純水に直流を印加した場合、電気伝導度が増大する原因が電極での分極でないことがわかる。印加電圧により水分子のクラスターが大きくなりプロトンジャンプ機構により H^+ の移動度が上昇する可能性が考えられる。

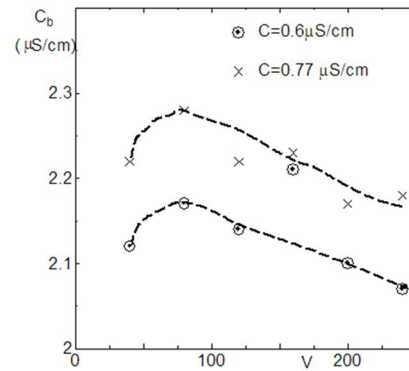


図 2

(4) 電気二重層内の温度上昇

式(3)に基づいて Q_{osm} と V の関係を調べ、電気二重層内のジュール熱による温度上昇を評価する。図3が測定例で、 V が小さい場合 Q_{osm} は V に正比例するが、 V が大きくなるにしたがい正比例から上にずれる。図中の破線は実験点の最小二乗近似曲線である。実線

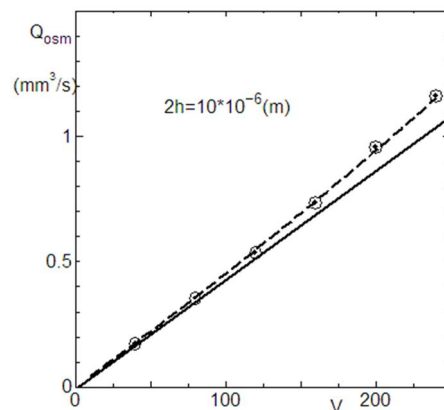


図 3

はこの曲線への原点での接直線である。この接直線は温度上昇がない場合の Q_{osm} と V の関

係を表している。接直線からのずれは、ジュール加熱により電気二重層内の温度が上昇し、流体の粘度、誘電率が変化することに起因している。逆にこのずれ量と粘度、誘電率の温度依存性から温度上昇を推定することができる。図4は温度上昇 ΔT と印加電圧の関係を示したものである。結果のばらつきが

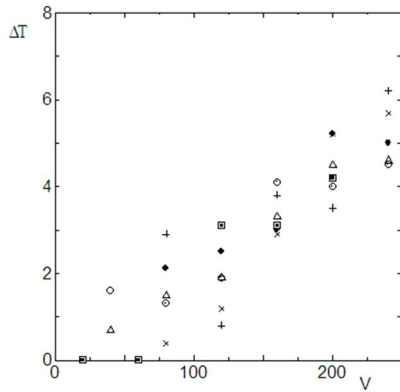


図 4

大きい、ほぼ印加電圧に比例する温度上昇がみられる。250Vで約5~6度の上昇がある。ここで得られた ΔT は電気二重層全体の平均量である。 ΔT は個体壁面から距離、流路入口からの距離に依存し分布しているため、局所的にはもっと大きな温度上昇があると予想される。

バルク領域での平均温度上昇を壁面への熱伝達がないと仮定し、全発熱量を流体の全熱容量で割った

$$\Delta T_B = VI / (\rho C_p Q_{osm}) \quad (6)$$

から求めると、240(V)で約1度程度であった。ここで C_p は比熱である。すなわち、バルク領域に比べ電気二重層の温度は4~5度(240(V)の場合)高くなっていると推定される。マイクロ流路では、バルクと電気二重層の間の距離が極めて小さいので、両者の間の温度勾配は極めて大きくなる。このような温度勾配がどのように保持されるかについては不明である。

(5) 界面電流と ζ 電位

式(4)を変形し、界面電流 i_j と V の関係を以下のように得る。

$$i_j = A \varepsilon \zeta V (u_{ion} + B \varepsilon \zeta / \mu) / (\lambda_D \ln(R_0/R_i) r_m) \quad (7)$$

これより i_j は V に正比例の関係となることがわかる。図5に純水の場合の測定例を示す。2例とも純水の結果であるが、電気伝導度 C あるいは後に示すように C_b のわずかな差により界面電流に著しい差がある。いずれも i_j は V の増大とともに正比例的に増大するが、 V の増大とともに正比例関係よりずれる。○は上へ、□は下へずれる。図中の破線は実験点の最小二乗近似曲線である。実線は原点で

この曲線に接する接直線で、電気二重層で温度上昇がない場合の i_j と V の関係を表す。温度上昇の効果は、式(7)右辺の ε の低下と u_{ion} の増加により i_j を増大する方向に現れると予想される。○のデータは増大しているが

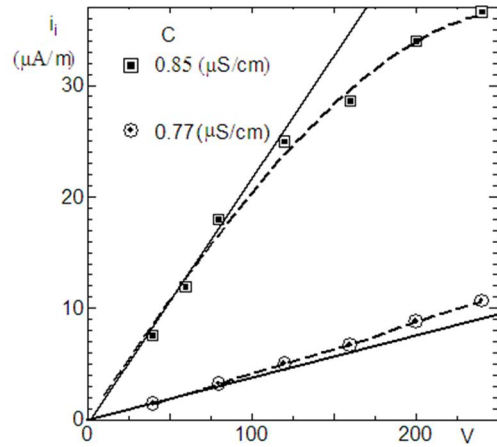


図 5

4. 4節で求めた温度上昇との定量的一致は得られなかった。□のデータは予想とは逆に低下している。以上より温度変化のみでは i_j の特性を説明できない。電気二重層内でなんらかの水分子構造変化があり u_{ion} が印加電圧や電気伝導度によって大きく変化していると結論づけられる。

純水とガラス(BK7)の界面に現れる ζ 電位を式(3)に基づき $Q_{osm}-h$ の関係から求めたものが図6である。水の電気伝導度 C が大きくなるにつれ ζ 電位は低下する。 C は水素イオン濃度に強く依存するので、水素イオン濃度が高いほど ζ 電位が低くなることを示している。

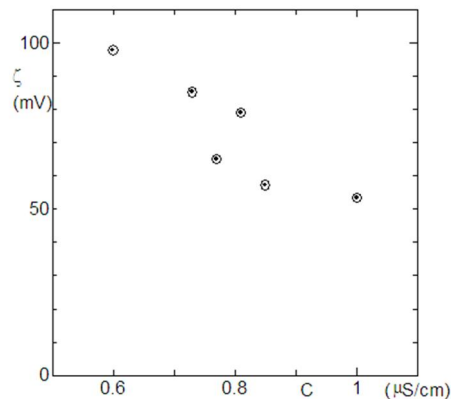


図 6

図7は、界面電流と電気浸透速度の関係を示したものである。式(4)は両者が正比例関係であることを示しているが、温度やイオ

ン移動度の変化があると正比例からずれる。図より界面電流が小さい領域では、正比例関係であるが、界面電流が大きくなるにつれ正比例からずれてくる。この原因は、図3および図5で示した V_{osm} の増大 (温度上昇による) と u_{ion} の変化 (温度上昇と分子構造変化による) によるものである。

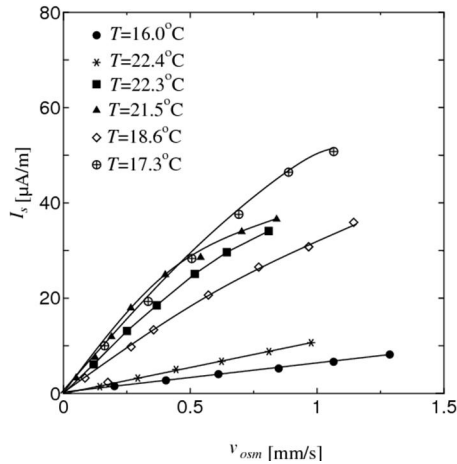


図 7

図7より、実験毎に界面電流の値に大きな差があることがわかる。図8は印加電圧 200V の場合の界面電流をバルク電気伝導度 C_b に対して示したものである。 C_b が $1.5(\mu S/cm)$ を超えると i_i が急に著しく増大している。この増大の原因は、温度変化では説明できない。 H^+ の移動度 u_{om} が、電気二重層内での水分子構造変化により大きくなるためと推測される。

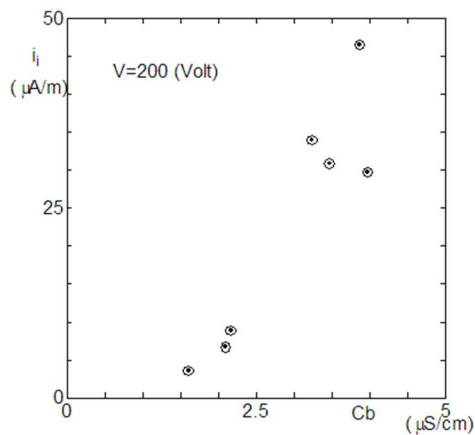


図 8

(6) まとめ

本研究で得られた結果を以下にまとめる。

- ① 可変隙間流路を用い、電気二重層に拡散二重層モデルを適用することにより、界

面電流を測定する方法を開発した。

- ② 純水中に直流電場を印加した場合のバルク電気伝導度は、電気伝導度計で測定される値に比べ (3~5) 倍大きい。その値は印加電圧により変化する。
- ③ 電気二重層内の平均温度は、界面電流によるジュール加熱により 250V 印加した場合 (4~6) ° 上昇する。これはバルクの温度上昇に比べかなり大きい。温度上昇は印加電圧に比例して大きくなる。
- ④ 電気二重層内を流れる界面電流は、バルクの電気伝導度の増加により著しく大きくなる。その原因は H^+ の移動度が水分子構造の変化により大きくなるためと推測されるが、その機構は現段階で未解明である。

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 張 丹, 鬼頭修己, 牛島達夫, 岩本吉弘, 平松大輔, ドーナツ型チャンネルを用いた電気浸透流の界面電流測定 (拡散二重層モデルによる評価), 日本機械学会論文集 (B 編) 査読有, 76 巻 771 号, 2010, 1814-1848
- ② 張 丹, 李 輝, 鬼頭修己, 牛島達夫, 岩本吉弘, ドーナツ型チャンネルを用いた電気浸透流の界面電流測定法の開発, 日本機械学会論文集 (B 編) 査読有, 76 巻 762 号, 2010, 247-253

[学会発表] (計 5 件)

- ① 鬼頭修己, 電気浸透流における界面電流と電気浸透速度の関係に関する実験的研究, 日本機械学会年次大会講演会, 東工大, 2011 年 9 月 14 日
- ② 鬼頭修己, ドーナツ型マイクロ流路における電気浸透流—ジュール加熱と電気二重層内イオン移動度の評価—, 日本流体力学会年会講演会, 首都大学東京, 2011 年 9 月 8 日
- ③ 鬼頭修己, 電気浸透流における界面電流と電気二重層特性に関する研究, 日本機械学会流体工学部門講演会, 山形大学, 2010 年 10 月 30 日
- ④ Zhang, D., A study of electroosmotic flow and electric double layer based on measurement of interface current in doughnut channel, Proc. of 13th Asian Congress of Fluid Mechanics, Dhaka, 査読有, Des 17~20 2010, PP. 978-981
- ⑤ 張 丹, ドーナツ型チャンネルにおける界面電流特性の測定に基づく電気浸透流・電気二

重層の構造の解明, 日本機械学会流体工学部
門講演会, 名古屋工業大学, 2009年11月8日

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

[その他]

なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

鬼頭 修己 (KITOH OSAMI)

名古屋工業大学・大学院工学研究科・特命
教授

研究者番号: 10093022

(2) 研究分担者

牛島 達夫 (USHIJIMA TATSUO)

名古屋工業大学・大学院工学研究科・准教
授

研究者番号: 50314076