

## 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5月30日現在

機関番号：12604

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21560202

研究課題名（和文） 電場を利用した微小液滴型マイクロリアクター内における二液急速混合の試み

研究課題名（英文） Electrical enhancement technique for mixing chemicals in droplets passing through a droplet-based microreactor

研究代表者

望月 高昭（MOCHIZUKI TAKAAKI）

東京学芸大学・教育学部・准教授

研究者番号：70280360

研究成果の概要（和文）： 微小流路内において異なる成分の二つの微小液滴を合体させ、合一液滴内において二成分（二液）の化学反応を行わせると言う形のマイクロリアクターが提案・検討されている。本研究においては、合一液滴内二成分（二液）の急速混合を目的として「一台のカメラにより液滴内の混合挙動を多方向から観察する方法の開発」および「交番電場付与に起因する液滴の周期的変形運動を用いた液滴内急速混合方法の開発」を実施した。

研究成果の概要（英文）： When a water droplet, which has no net electric charge and passes through an immiscible dielectric liquid, is subjected to an alternating electric field, the droplet shows periodical deformation due to the electrostatic force whose strength varies with time. In this study, a novel technique, using the periodical deformation of an aqueous micro-droplet, to mix some species dissolved in the droplet has been experimentally studied. This study also presents an optical arrangement to observe mixing phenomena inside a droplet.

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	1,100,000	330,000	1,430,000
2011年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：熱工学

キーワード： マイクロ・ナノデバイス、マイクロリアクター、電気流体力学、交番電場液滴内混合挙動観察法、混合手法、周期的変形運動

## 1. 研究開始当初の背景

バイオテクノロジー関連の研究・開発を効率よく行う装置として微小反応器（マイクロリアクター）が注目を集めている。マイクロリアクターは「使用する化学物質が微量で済む」という特徴の他に「容量が小さいため反応が短時間で終了する」、「単位反応

器体積あたりの表面積が大きい、反応時の温度制御が容易である」等の特徴を持ち、生体由来材料等の希少物質を取り扱う場合だけでなく、迅速に試験結果を得ることが必要とされる場合や厳密な温度管理が必要とされる場合にも適している。

上述のマイクロリアクターの一つとして、

微小流路内において異なる成分の二つの微小液滴を合体させ、合一液滴内において二成分(二液)の化学反応を行わせると言う形(本研究においては「微小液滴型マイクロリアクター」と呼ぶ)が提案・検討されている。この微小液滴型マイクロリアクターは、他形式のマイクロリアクターと同様の利点を有しながら、他形式のマイクロリアクターと比べても使用する化学物質が微量で済むと言う特徴を持つ。しかしながら「合一液滴内の二成分(二液)の急速な混合が困難である」というマイクロリアクターに共通する欠点も有している。本研究は、「電気流体力学的効果を用いた微小液滴内二成分(二液)の急速混合方法の開発」を目的とする。

## 2. 研究の目的

電気流体力学的効果を用いた液滴内混合方法の確立を目的として以下の検討を行う。

### (1) Taylor 循環流を用いた液滴内混合

誘電性流体中を浮遊する正味の電荷を持たない液滴に直流電場を付与すると、液滴内部に「電場の方向に沿った対象軸を持つ一組のドーナツ状の循環流(Taylor 循環流)」が生じることが知られている。本方法においては、マイクロリアクター内を通過する液滴に Taylor 循環流を誘起し、それにより液滴内混合を達成する。

### (2) 荷電液滴の衝突による液滴内混合

互いに異なる符号の電荷を持つ二液滴を電場により加速させると共に、加速させた二液滴を衝突・合体させることにより「液滴の合一」および「液滴内混合」を同時に達成する。

## 3. 研究の方法

### (1) 液滴内混合の観察方法の検討

水滴に添加した色素の拡散挙動から水滴内混合を把握することを目的として、1台のカメラによる同時多方向観察方法の開発を行った。直行する二方向からの観察に用いた光学系を図1に示す。図1において(R)と記された方向から観察された試験装置内の挙動は、鏡 M1, V 字型鏡を介してカメラの画像の右側半分に記録される(図2(R))。一方、(L)と記された方向から観察される挙動は、鏡 M2, V 字型鏡を介してカメラの画像の左側半分に記録される(図2(L))。

### (2) Taylor 循環流による液滴内混合法の検討

ネサコーティングガラス(透明な導電性被膜が蒸着されたガラス)製平行平板電極間(極板間隔 10mm)をシリコン油(動粘度 300mm<sup>2</sup>/s)で満たすと共に、同

電極間を通過する水滴に直流電場を付与した。

### (3) 交番電場付与による液滴内混合法の検討

誘電性液体中の正味の電荷を持たない水滴に周期的な断続電場を付与した場合、水滴に「球形(電場未付与時)から楕円体形(付与時)へ、楕円体形から球形への周期的な変形運動」を誘起することが可能となる。本研究においては、平行平板電極間(極板間隔 1.7mm)にフッ素樹脂製細径管(内径:0.96mm, 外径:1.56mm)を設置すると共に、平行平板電極に交流電圧を印可することにより同管内を通過する水滴に交番電場を付与した(周囲流体はシリコン油)。

## 4. 研究成果

### (1) 液滴内混合の観察方法の検討

① シリコン油(動粘度 300mm<sup>2</sup>/s)中を降下する“メチレンブルー(青色の色素)を添加した水滴”の挙動を直交する二方向から同時観察した。観察結果の一例を図2に示す。図2から明らかなように、画像(R)および(L)共に水滴内にドーナツ状の循環流を確認することができる。一方、画像(R)ではメチレンブルーがほぼ均一に分散している様に見えるが(水滴上部を除く)、画像(L)ではメチレンブルーが拡散していない領域(左下部)が確認される。つまり、画像(R)の観察方向から見た際に前面になる部分に色素が集まって分散しているため、画像(R)からは水滴内全体に渡って色素が分散している様に見えるだけであることが分かる。このことから、色素の拡散挙動から水滴内混合を判断するためには、一方向からの観察では不十分であり、少なくとも二方向からの観察が必要といえる。

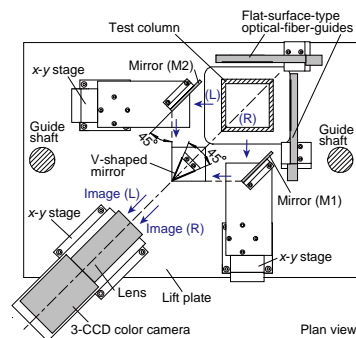


図1. 二方向観察用光学系



図2. 二方向同時観察

② 上述の結果から考えるに、色素の拡散挙動から水滴内混合を判断するためには、より多くの方向からの観察が望ましい。本研究においては直交する二方向からの観察に加え、直交する三方向からの同時観察も試みた。一般に、水滴の主たる並進方向に沿った方向（もしくは流路の上流側と下流側）には水滴生成のためのノズルや水滴捕集機構が設置されるため、それら方向には光源等の構造物を設置し得ない。本研究においては、前項における「(L)方向からの観察」を、「(L)側の斜め上 45° からの観察」および「(L)側の斜め下 45° からの観察」に置き換えることにより直行する三方向からの観察をおこなうこととした。図 3 および図 4 に光学系を示す。図 3 において(R)と記された方向から観察された試験装置内の挙動は、鏡 M1, M3, M4, V 字型鏡を介してカメラの画像の右側半分に記録される(図 5(R))。図 3 および図 4 中において(T)と記された方向(斜め上 45° 方向)から観察された挙動はシリコン油が封入されたタンク T1, 鏡 M5, M6 および V 字型鏡を介してカメラの画像の左上 1/4 の部分に記録される(図 5(T))。一方、図 3 および図 4 中において(B)と記された方向(斜め下 45° 方向)から観察された挙動はシリコン油が封入されたタンク T2, 鏡 M7, M8 および V 字型鏡を介してカメラの画像の左下 1/4 の部分に記録される(図 5(B))。

“メチレンブルーを添加した水滴”の観察結果の一例を図 5 に示す。図 5 より水滴内に生じたドーナツ状の循環流を立体的に確認することができる。一方、図 5(T), (B)には陰のような黒色部分が確認される。斜め上 45° および下 45° 方向からの観察に際しては、水滴/周囲液体界面において生じる光の屈折により、水滴の直上もしくは直下からの光線が水滴を介してカメラへと入射する。本実験では水滴の直上と直下に光源を設置していなかったため、それら方向から入射する光が存在せず、該当部分が黒色部分になったと考えられる。先に述べたように、水滴の主たる並進方向に沿った方向（もしくは流路の上流側と下流側）には光源等を設置し得ない。つまり、図 5(T), (B)に現れた黒色部分は不可避と考えられる。

以上のことから、本観察方法は、液滴内混合挙動の定性的な観察には十分なものの、黒色部分が定量的な解析の障害になる可能性があると考えられる。

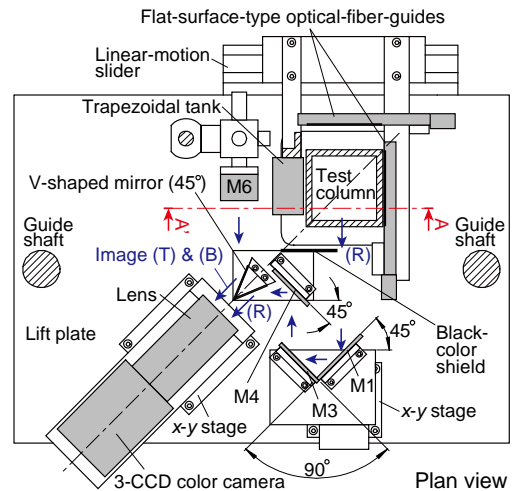


図 3. 三方向観察用光学系 (概略)

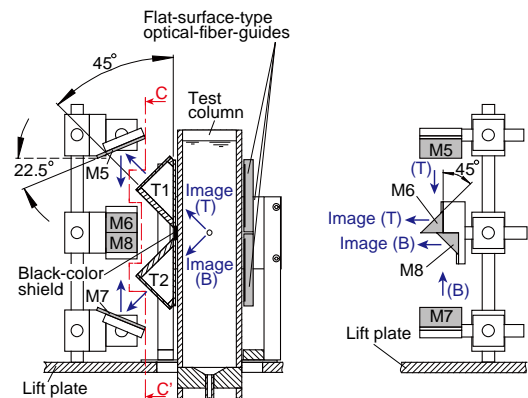


図 4. 三方向観察用光学系 (側面詳細)

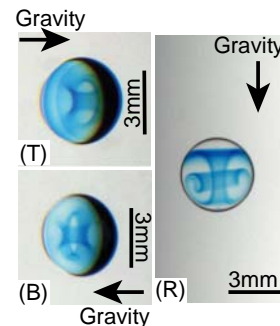


図 5. 三方向同時観察 (水滴部のみ拡大)

- (2) Taylor 循環流による液滴内混合法の検討  
液滴内に誘起する Taylor 循環流の観察を目的としてシリコン油 (動粘度 300 mm<sup>2</sup>/s) 中を降下する“メチレンブルーを添加した水滴”に直流電場を付与するという試みをおこなった。検討の結果、水

滴は極板間においてクーロン力に起因する往復運動を呈してしまい、Taylor 循環流を確認することはできなかった。同極板間往復運動の水滴内混合への寄与は確認されたものの、「液滴と電極板との接触時における液滴内汚染」の可能性が指摘されていることから (Chabert et al., *Electrophoresis* 26(2005) 3706), 極板間往復運動を用いる方法は望ましくないと言える。また「荷電液滴の衝突による液滴内混合」も同様の汚染の可能性を有しており、望ましい方法ではないとの結論に至った

### (3) 交番電場付与による液滴内混合法の検討

本研究においては「液滴と電極板の接触時における液滴内汚染」を避けつつ液滴内混合を達成する方法として「フッ素樹脂製細径管内を通過する液滴に管外から交番電場を付与し、同液滴に交番電場付与に伴う周期的変形運動を誘起する」という方法を考案するに至った。

球相当直径 0.4mm の水滴を対象としてフッ素樹脂製細径管内を通過する水滴の周期的変形運動に関する検討をおこなった。結果の概略を以下に述べる。

① 水滴に減衰振動を誘起し、その固有振動数を実験的に調べた。その結果、球相当直径 0.4mm の水滴の固有振動数は約 580Hz であった。

② 水滴の周期変形運動を高速度カメラで撮影すると共に画像解析により「電場に沿った方向の液滴径」/「電場に直交する方向の液滴径」で定義される変形比の経時変化を調べた。その結果、平板電極に正弦波状の電圧を印加しているにもかかわらず、変形比の経時変化は正弦波状ではなく、楕円体形から球形への変形に要する時間（変形比が極大値から極小値に達するまでの時間）の方が、球形から楕円体形への変形に要する時間（変形比が極小値から極大値に達するまでの時間）よりも短いことが明らかになった。これは水滴/周囲流体（シリコン油）界面に作用する毛管圧が大きい（約 440Pa）と推察される。

③ 連続する 6 周期中における水滴の変形比の最大値（以下、最大変形比）および最小値（以下、最小変形比）と印加電圧の周波数の関係を周波数 20Hz ~ 150Hz の範囲で検討した（印加電圧の振幅 2.76kV）。その結果、周波数の増大に伴い最大変形比が 2.5 (20Hz) から 1.8 (150Hz) まで減少することが明らかになった。これは印加電圧（付与した電場の強さ）の経時変化に水滴の変形運動が

追従できなかったためと考えられる。また、70Hz 以上において最小変形比が減少し、1 未滴（扁平楕円体形状）になることも明らかになった。これは、周波数の増大に伴い楕円体形から球形への変形時間が短くなる（変形速度が大きくなる）ため、変形時の慣性力が大きくなり、その結果、球形に戻るに止まらず、扁平になるまで変形したと考えられる。

④ 最大変形比および最小変形比と印加電圧の関係を検討した（印加電圧の周波数 70Hz）。その結果、

- ・印加電圧の振幅が 2.82kV 以下の領域においては、印加電圧の増大に伴い最大変形比は緩やかに増大すること
- ・印加電圧の振幅が 2.82kV を超えた領域においては、印加電圧の増大に伴い最大変形比は急激に増大すること
- ・印加電圧の振幅が 2.82kV 以下の領域においては、印加電圧の増大に伴い、最小変形比は緩やかに減少すること
- ・印加電圧の振幅が 2.82kV を超えた領域においては、印加電圧の増大に伴い最小変形比は急激に減少すること

等を明らかにした。印加電圧の振幅が 2.82kV 以下の領域における最大変形比の緩やかな増大の理由は単純であり、水滴に作用する静電気力の増大に起因すると考えられる。一方、印加電圧の振幅が 2.82kV を超えた領域における最大変形比の急激な増大は以下の理由によると考えられる。印加電圧の振幅が 2.9kV 以上の領域においては扁長変形時に水滴の両端が管壁と接触することが——扁長変形した水滴の長軸方向長さが最大値（＝管内径）に達することが——観察により確認された。つまり、振幅 2.9kV 以上の交流電圧を印加した場合、電場方向に引き延ばされる水滴の伸長運動は、電場方向長さが管内径に達した時点で制約されてしまう。しかしながら、その伸長変形時に生じた流体力学的慣性力はその後も継続的に作用しているため、より長い扁長楕円体形状に変形しようとする力が働くこととなる。この「伸長運動の制約」と「水滴内部に作用する慣性力」の結果、水滴内の水は扁長楕円体中央部から先端へと移動し、扁長楕円体と呼ぶよりは円柱形と呼ぶ方が相応しい形となる（扁長楕円体の短軸方向長さが短くなる）。この結果、扁長楕円体の長軸方向長さが最大値に達した後も最大変形比は増大し続けると考えられる。一方、最小変形比の減少は、最大変形比の増大に伴い楕円体形（もしくは円柱形）から球形への戻り際の運動量が大きくなり（変形時の慣性力が大きくなり）、球形に戻るに止まらず、

扁平変形するためと考えられる。

⑤ 本研究においては、液滴内における混合挙動を実験的には確認していないものの、約 7ms の周期で最大変形比が 3 に達する大きな変形を誘起可能なことから（周波数 70Hz, 振幅 2.9kV の交流を平行平板電極間に印加した場合）、本方法の適用により迅速な液滴内混合が達成し得るものと期待される。

#### 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 1 件）

1. Mochizuki T, Sato H, Mori Y.H (2012) Multi-angle observation scheme for bubbles and droplets, J Vis 15: 125-137. doi:10.1007/s12650-011-0120-z（査読あり）

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

望月 高昭 (MOCHIZUKI TAKAAKI)

東京学芸大学・教育学部・准教授

研究者番号：70280360