

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2007～2009

課題番号：19360349

研究課題名（和文） 気液混在マイクロ・ナノ化学プロセスの開発

研究課題名（英文） Development of micro-nano chemical processes of gas/liquid systems

研究代表者

火原 彰秀 (HIBARA Akihide)

東京大学・生産技術研究所・准教授

研究者番号：30312995

研究成果の概要（和文）：マイクロ・ナノ化学プロセスは、化学操作の集積化の観点から注目を集めている。流路幅が、数百ナノメートルから数百マイクロメートルにおける気液混在流体は、マイクロ・ナノ化学プロセスの中で、気液抽出や蒸留などのプロセスに利用できる重要な流れである。この気液混相流の制御因子を明らかにし、またナノ構造を利用した相変化制御を考案することで、マイクロ・ナノ化学チップの中で蒸留操作を実現した。

研究成果の概要（英文）：Micro/nano chemical processes has been paid attention from the viewpoint of integration of chemical operations. Multiphase flows of gas and liquid phases may be applied to micro/nano chemical processes such as gas/liquid extraction and distillation. In this project, control parameters of the gas/liquid multiphase flows have been clarified and simple distillation process has been demonstrated by using newly designed nanostructures for phase-transition control.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	5,300,000	1,590,000	6,890,000
2008年度	4,100,000	1,230,000	5,330,000
2009年度	4,100,000	1,230,000	5,330,000
年度			
年度			
総計	13,500,000	4,050,000	17,550,000

研究分野： 化学工学、マイクロ・ナノ科学、分析化学

科研費の分科・細目：プロセス工学 化工物性・移動操作・単位操作

キーワード： 蒸留 気液分相 連続プロセス マイクロ化学チップ

1. 研究開始当初の背景

化学装置を数 cm 角の基板（マイクロチップ）上の微小流路（マイクロチャネル）に集積化する研究が、近年急速な勢いで進展している。現在多くの研究者が、分析装置の集積化という観点から研究を進めている。この集積化の技術は、単に分析化学に有用なばかりでなく、一般的な化学操作の自動化・効率化にも寄与し、個人ユースの化学素子という応

用にまで発展する可能性がある。

これまで、マイクロチャネル中の互いに不溶な溶液の流れを「マイクロ多相流」と命名し、基礎特性の解明と応用研究を進めてきた。微小空間において不溶な二液相を接触させると、界面張力や流路壁面への濡れ性が二相の配置や流れの性質を支配することを明らかにしてきた (Hibara et al., Anal. Sci. 17, 89 (2001))。さらにこの特性に着目し、溶媒

抽出・界面移動合成反応・液膜輸送などの化学プロセスに非常に有効であることを示してきた。

マイクロ空間における流体制御や界面化学解析は、微小空間化学実用化のためのキーテクノロジーであるだけでなく、限定空間における流体挙動・界面化学現象の解明などにつながる基礎科学的に非常に重要な課題である。

2相以上の液体または気体を自由に接触・相分離するために、微小流路（マイクロチャネル）の壁面の化学修飾パターンニングする方法を開発し、その有効性を確認してきた（Hibara et al., Anal. Chem. 74, 1724 (2002); Hibara et al., J. Am. Chem. Soc. 125, 14954 (2003); Hibara et al., Anal. Chem. 77, 943 (2005).）。この方法では、マイクロチャネル内の有機相が流れる部分の壁面、水相が流れる壁面をそれぞれ疎水性・親水性とすることで、毛管現象（ラプラス圧）を利用した多相流制御が可能である。この方法を利用して広範囲の流量比で多相流を形成可能であり、水相と有機相が反対方向に流れる向流すら実現可能である。

通常スケールの配管においては、表面の化学的性質（親水・疎水など）が流体に決定的に影響することはないが、微小流路においては、壁面の化学的性質が界面張力と同程度以上に相合流・相分離が著しく影響する。しかし、表面化学修飾パターンニングに依存する流体挙動を定量的に解析した例はなく、自由な流体制御のためには、表面とマイクロ流体の関係を定量的に解明する必要がある。

また、マイクロ化学チップの中に幅・深さが100nmオーダーの構造を作製し、流体挙動の解明や化学プロセスの極微細化に取り組んでいる（Hibara et al., Anal. Chem. 74, 6170 (2002).）。ナノ構造を液体が満たしている場合には毛管現象が顕在化することはないが、気液混在の流体を考えると毛管現象が様々な物理現象に影響を与える。毛管現象（ラプラス圧）は、サイズが小さいほど大きな影響となる。液体がナノ構造の表面に良く濡れる場合、ラプラス圧により液体の内圧および飽和蒸気圧が減少する。この現象は平衡論的には古くから知られている（毛管凝縮現象）。しかし、「凝縮の核生成」「凝縮速度」を実験的に解析した例はほとんどない。申請者らのナノ加工技術により、構造規制されたナノ構造を作製して毛管現象を解析できると期待できる。

2. 研究の目的

本研究では、「毛管現象 capillarity」をキーワードに、マイクロ空間とナノ空間の流体挙動・相転移現象を明らかにし、気液混在系マイクロ化学プロセス開発の基盤を構築

することを目的とする。具体的には下記のような項目を目的とした。

(1) 毛管現象を利用したマイクロ多相流の流体挙動を、界面張力・流速・溶媒の粘度・マイクロ流路の形状などの影響を定量的に解析する。また、汎用的な気液混在系化学プロセス実現のためには、沸点近傍の高温での蒸発などの操作も必要となるので、温度の影響も解析する。

(2) 毛管凝縮現象の平衡論と速度論を解析することを目的とする。特に、光学測定可能かつ構造規制されたナノ構造を構築することより、これまで解析こんなんであつた毛管凝縮現象の速度論に対して新しい知見が得られると期待できる。

(3) マイクロ空間を利用することで高効率な分析や合成が実現できることが知られているが、現状では、溶媒の蒸留や脱気・脱水などの前処理はバルクスケールで実験している。マイクロ空間の化学に必要なが実現していないプロセスの例に蒸留がある。上記の知見をもとに、新規マイクロプロセスとして蒸留法を開発する。

3. 研究の方法

蒸留操作は液体/蒸気分離部と蒸気凝縮部からなる。そこで、蒸留マイクロチップにおいて液体/蒸気分離部と蒸気凝縮部を設計する必要がある（図1）。蒸気と液体試料を分離するために、ウェットエッチング法により2本の深さの異なるマイクロチャネルが隣接した形状のマイクロチャネル（非対称チャネル）を作製し、浅い方のチャネル（サイドチャネル）を疎水的に修飾する。深い方のチャネル（メインチャネル）に水を導入すると、水は疎水的なサイドチャネルに浸入せず、蒸気だけがサイドチャネルに回収できると考えた。また、分離した蒸気を効率的に凝縮させるために、ナノ細孔内でサイズに依存して、蒸気圧が平衡論的に変化する毛管凝縮現象を利用することを着想した。毛管凝縮現象は以下の式で記述できる。

$$\ln\left(\frac{p_r}{p_\infty}\right) = -\frac{v_l}{RT} \frac{2\gamma \cos\theta}{r} \quad (1)$$

ここで、 p_∞ は飽和蒸気圧、 p_r は毛管内の飽和蒸気圧、 γ は表面張力、 v_l はモル容積、 r は毛管半径、 R は気体定数、 T は温度、 θ は接触角である。石英ガラス上での水の蒸気圧を考えると、サイズ100 nm程度より小さい空間で毛管凝縮の効果が期待できる。本研究では、ナノピラーを加工し、ピラーとピラーの間で毛管凝縮させる。

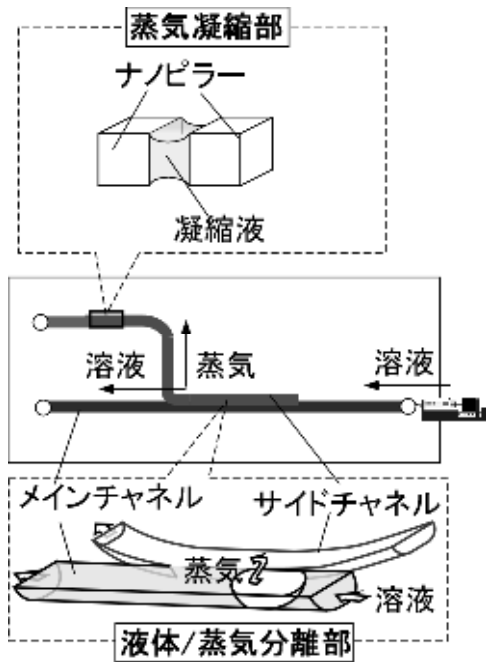


図1 気液分離と蒸気凝集部分をもつチップの構想。

4. 研究成果

ナノピラーを持たないチャンネルを用いて、気体と液体の分離とマイクロチャンネル内での蒸気凝縮を観察した。非対称チャンネル部分を 100 °C に加熱し、フッ素樹脂コーティング剤で疎水修飾したサイドチャンネル下流部を 25 °C とした。メインチャンネルに 1 $\mu\text{l}/\text{min}$ で水を流すと、蒸気による気泡が発生し、気泡のみがサイドチャンネルへ抜けた。サイドチャンネル下流部では凝縮が起り、凝縮した液体が出口方向へ送液された。以上のことより、非対称チャンネルにより、蒸気と液体が分離できることと、最も単純な形での蒸留操作が可能であることを示した。

毛管凝縮効果を誘起するために、サイドチャンネル下流に、電子線描画法とドライエッチング法を利用してナノピラー群を作製した(図2)。このナノピラー内では、100 °C の水において毛管凝縮効果により蒸気圧が 0.5 % 程度低くなる。メインチャンネルに 1 $\mu\text{l}/\text{min}$ で水を流し、チップ全体を 100 °C に加熱して顕微鏡下で観察した。その結果、ナノピラーの一部で蒸気の凝縮が観察された。しかし、凝縮した液体は、ナノピラーに留まり、送液されなかった。作製したナノピラー構造による圧力損失が、液体を駆動する圧力(蒸気圧)を上回っているためと考えられる。また、11 p l の凝縮に 12 分かかっており、速度の制御も重要である。蒸留操作に適したナノ構造を作製するためには、毛管凝縮の特性をより詳細に検証する必要がある。そのため、毛管凝縮現象のサイズ依存を次に検証した。

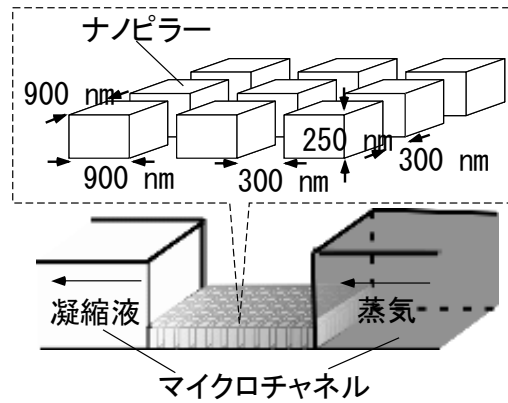


図2 実験に用いたナノピラー群の模式図。

サイズ依存を解析するため、図3のようなチップを設計した。液体/蒸気分離部は、チャンネル内に浅い部分(深さ 10 μm)と深い部分(深さ 30 μm)を持つマイクロチャンネル(幅 700 μm)を作製した。浅い部分のみにフッ素樹脂を塗布し、疎水性にした。マイクロチップの基板には石英ガラスを用い、マイクロチャンネルは通常の湿式エッチング法で作製した。また、ナノピラーを含むナノ構造部分は、電子線描画法とドライエッチング法により作製した。ナノピラーの隙間の部分が蒸気凝縮部として働く。蒸気凝縮部には、4つの異なるサイズをもつナノピラー群を作製した(表1)。作製したナノピラーの間隔と高さから換算半径(毛管半径)を求めた。この換算半径を用いて、(1)式から計算した蒸気圧比 P_r / P_{∞} を表1に示した。

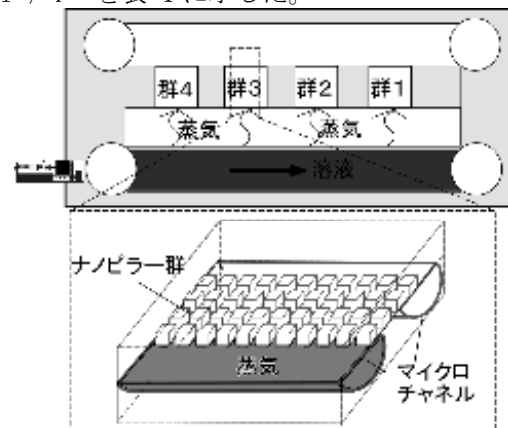


図3 サイズ依存測定様マイクロチップの概要。

表1 ナノピラー群のサイズと蒸気圧比

ピラー群	1	2	3	4
ピラー間隔 (nm)	240	300	530	1070
換算半径 (nm)	245	273	340	405
P_r / P_{∞} (-)	0.9957	0.9961	0.9968	0.9974

蒸気/液体分離部と蒸気凝縮部を 25 °C に

し、1 $\mu\text{l}/\text{min}$ で純水を流した。液体/蒸気分離部で分離された蒸気のナノピラー部分での凝縮の様子を顕微鏡下で観察した。その結果、作製したすべてのナノピラー群で毛管凝縮を観察した。このことから、25 $^{\circ}\text{C}$ において 405 nm 以下のサイズで毛管凝縮することがわかった。

毛管凝縮速度を求めるためには凝縮量を求める必要がある。しかし、ナノ空間は回折限界を超えているため、機器等で凝縮量を計測することはできない。そこで、ナノピラー部分に白色光を入射し、その反射光強度の時間変化を調べた。蒸気が凝縮すると、ナノピラー内が凝縮液で満たされることによって屈折率が変化し、反射光強度が小さくなる現象を計測に利用した。図 4 に液体導入からの経過時間とナノピラー群での凝縮液の量の割合（凝縮量/全体の体積）の関係を示す。割合が 0.5 に達する時刻を $t_{0.5}$ として、凝縮速度を $1/t_{0.5}$ と定義した。図 5 に換算半径と凝縮速度 $1/t_{0.5}$ の関係を示す。サイズが小さくなるに従い、凝縮速度が大きくなった。サイズを小さくすることが、凝縮速度を大きくし、蒸留操作を制御するのに有効であるとわかった。また、 $t_{0.5}$ は、凝縮までの誘導時間（立ち上がり開始の時間） t_0 と凝縮進行時間 $t_{0.5} \cdot t_0$ に分けられる。 $1/t_0$ は核生成速度、 $0.5/(t_{0.5} \cdot t_0)$ は成長速度に関係していると考えられる。

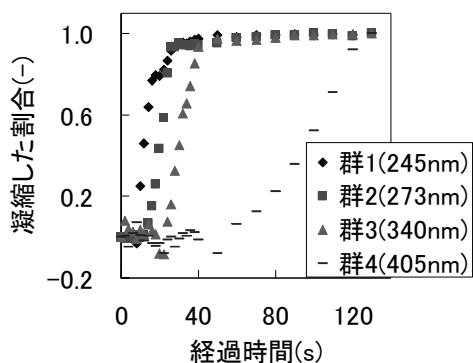


図 4 経過時間と凝縮部分の割合

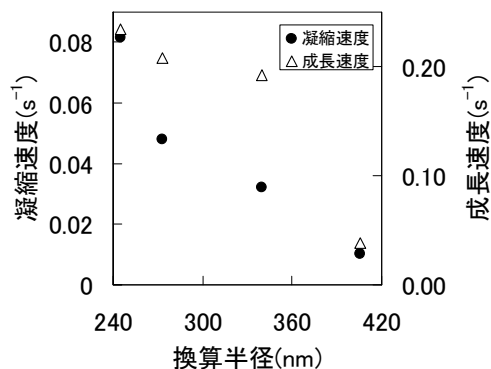


図 5 換算半径と凝縮速度、換算半径と成長速度

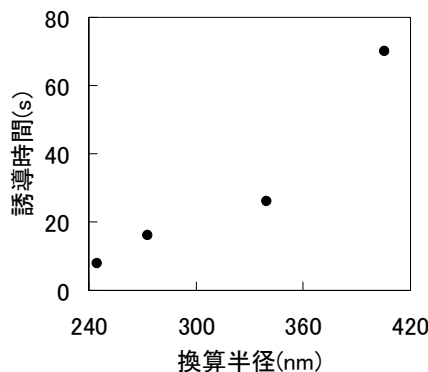


図 6 換算半径と誘導時間

図 5 に換算半径と成長速度の関係を、図 6 に換算半径と誘導時間の関係を示す。核生成速度はサイズ依存があり、成長速度は 405 nm 以外のサイズではほぼ変化はなく、405 nm のサイズでは他のサイズより遅い。この大きさのピラーサイズ範囲では、凝縮速度のサイズ依存は核生成速度の影響が支配的であると考えられる。本研究は、構造の規制されたピラーを用いることによりサイズを検討できる点で水の毛管凝縮現象の速度論に関する実験的研究結果としても重要である。また異なったサイズでの毛管凝縮を同時に観察する新しい手法により初めて毛管凝縮速度のサイズ依存の結果を得た。蒸気圧比 p_f / p_{∞} が近い値で毛管凝縮することや凝縮速度がサイズ依存する理由の一つとしてケルビンの式では考慮されていない壁面の影響があるのではないかと考えられる。本研究と同様のサイズの空間における壁面の影響として、当研究室では、水の粘度上昇や誘電率低下、水のプロトン移動度上昇を見出している。今後、壁面の効果を検討するために、表面状態を変えて凝縮速度を検証する必要がある。

本研究では、毛管凝縮の蒸留マイクロチップの開発を目的とし、蒸留操作の実証と毛管凝縮現象のサイズ依存を解析した。非対称チャネルによる蒸気分離と、ナノピラー構造

による毛管凝縮を実現した。25 °Cにおいて、405 nm以下のサイズで毛管凝縮することがわかった。また、サイズが小さくなるに従い毛管凝縮速度が大きくなった。このことから、サイズを小さくすることで、凝縮速度を大きくすることができると考えられる。これは、蒸留操作を制御するために有効である。これらの結果は、毛管凝縮の実験的研究として初めて得られた結果である。毛管凝縮速度がサイズに依存する理由の一つとして、壁面との相互作用が考えられる。

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9件)

- ① M. Fukuyama, A. Hibara, Release of Encapsulated Content in Microdroplets, Analytical Sciences, accepted (2011). 査読有
- ② 火原彰秀, 化学分析への応用, 電気学会誌, 131, 291-295 (2011). 査読無
- ③ A. Hibara, T. Tsukahara, T. Kitamori, Integrated fluidic systems on a nanometer scale and the study on behavior of liquids in small confinement, Journal of Chromatography A, 1216, 673-683 (2009) 査読有.
- ④ A. Aota, K. Mawatari, S. Takahashi, T. Matsumoto, K. Kanda, R. Anraku, A. Hibara, M. Tokeshi, T. Kitamori, Phase separation of gas-liquid and liquid-liquid microflows in microchips, Microchimica Acta, 164, 673-683 (2009). 査読有
- ⑤ 火原彰秀, ナノ流体化学システムの基盤技術開発, 生産研究, 61, 79-82 (2009). 査読無
- ⑥ 火原彰秀, マイクロ化学とマイクロ二相流, 混相流, 23, 330-335 (2009). 査読無
- ⑦ 火原彰秀, マイクロ化学と計測法, 化学と教育, 57, 372-375 (2009). 査読無
- ⑧ 火原彰秀, マイクロ二相流体操作と分析化学, ケミカルエンジニアリング, 54, 676-681 (2009) 査読無
- ⑨ A. Hibara, K. Toshin, T. Tsukahara, K. Mawatari, T. Kitamori, Microfluidic distillation utilizing micro-nano combined structure, Chemistry Letters, 37, 1064-1065 (2008). 査読有

[学会発表] (計21件)

- ① Akihide Hibara, Integrated Analytical Operations Based on Two-Phase Microflows,

NANOJASP 2010 - Nanomaterials based biosensors and biosystems, Barcelona, 2010年11月30日.

② Koichiro Seki, Akihide Hibara, Optical ionic liquid surface analysis technique for chemical sensing, NANOJASP 2010 - Nanomaterials based biosensors and biosystems, Barcelona, 2010年11月29日.

③ 火原彰秀, マイクロ加工・マイクロ空間を利用する分析化学, 第2回グラフト研究会, 東京, 2010年11月26日.

④ Akihide Hibara, Micro Analytical Systems and Thermal Lens Detection, Moscow workshop on analytical chemistry of the scientific council on analytical chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 2010年10月11日.

⑤ Mao Fukuyama, Akihide Hibara, NOVEL FAST-MIXING SYSTEM UTILIZING MICRODROPLETS, The 14th International Conference on Miniaturized Systems for Chemistry and Life Sciences (MicroTAS2010), Groningen, 2010年10月4日

⑥ Akihide Hibara, Integration of Chemical/Biochemical Operations by Utilizing Micro-Nano Droplets, 2nd Japanese-Russian Young Scientists Conference on Nanomaterials and Nanotechnology, 東京工業大学, 2010年9月22日.

⑦ 福山真央, 火原彰秀, 等温エマルション転相流路の実証と新しいマイクロ二液混合法への応用, 日本分析化学会第59年会, 東北大学, 2010年9月16日.

⑧ 関康一郎, 火原彰秀, 水混合イオン液体系の準弾性光散乱スペクトルの解析, 東京コンファレンス2010, 幕張メッセ, 2010年9月2日.

⑨ 福山真央, 火原彰秀, 新規ナノリアクターのための微小液滴混合法, 東京コンファレンス2010, 幕張メッセ, 2010年9月2日.

⑩ 火原彰秀, マイクロ分析化学 ~きっかけ・なりゆき・感動~, 第26回分析化学緑陰セミナー, 札幌, 2010年7月3日.

⑪ 福山真央, 火原彰秀, マイクロ液滴流の光制御法, 第21回化学とマイクロ・ナノシステム研究会, 東京, 2010年6月11日.

⑫ 関康一郎, 火原彰秀, イオン液体/水混合溶媒表面の準弾性光散乱法による解析, 東京大学, 第21回化学とマイクロ・ナノシステム研究会, 東京, 2010年6月11日.

⑬ 火原彰秀, マイクロ液滴流れを用いる集積化学システムの基盤技術, 革新ナノバイオデバイス研究センターセミナー, 名古屋大学, 2010年5月25日.

⑭ 関康一郎, 火原彰秀, 準弾性光散乱法に

よるイミダゾリウム系イオン液体の表面解析, 第 71 回分析化学討論会, 島根大学, 2010 年 5 月 15 日.

⑯火原彰秀, 液滴操作を集積化したマイクロシステム, 電気学会バイオ・マイクロシステム研究会, 名古屋大学, 2010 年 1 月 29 日.

⑰Akihide Hibara, Miniaturized Chemistry, Japanese-German Frontier of Science Symposium (JSPS, Alexander von Humboldt-Foundation), 東京, 2009 年 11 月 1 日.

⑱火原彰秀, マイクロ分析化学, 平成 21 年度日本化学会関東支部栃木地区第二回講演会, 宇都宮大学, 2009 年 6 月 26 日.

⑲T. Tsukahara, T. Maeda, K. Mawatari, A. Hibara, T. Kitamori, Study on vapor-liquid phase transition phenomena in extended-nano space, The 12th International Conference on Miniaturized Systems for Chemistry and Life Sciences (μ TAS2008), San Diego, 2008 年 10 月 13 日.

⑳塚原剛彦, 前田拓, 馬渡和真, 火原彰秀, 北森武彦, 毛管蒸発を利用した拡張ナノ空間内における気液相転移現象の解析, 第 17 回化学とマイクロ・ナノシステム研究会, 福岡, 2008 年 5 月 21 日.

㉑野々木麻里, 火原彰秀, 菊谷善国, 北森武彦, ラプラスバルブと気液二相流操作を利用したマイクロ滴定, 第 68 回 分析化学討論会, 宇都宮大学, 2007 年 5 月 19 日.

A. Hibara, M. Nonogi, T. Kitamori, Microchip titration by utilizing Laplace valve, The 11th International Conference on Miniaturized Systems for Chemistry and Life Science (MicroTAS2007), Paris, 2007 年 10 月 9 日.

[図書] (計 4 件)

①火原彰秀, 北森武彦 (分担執筆), MEMS/NEMS 工学全集, テクノシステム, 171-177, 2009.

②火原彰秀 (分担執筆), レーザー分光分析化学, 丸善, 58-62, 2009.

③渡慶次学, 火原彰秀 (分担執筆), 分光測定入門シリーズ 10 顕微分光法, 講談社サイエンティフィック, 77-91, 2009.

④火原彰秀 (分担執筆), フードナノテクノロジー, シーエムシー出版, 73-78, 2009.

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

<http://www.hibara.iis.u-tokyo.ac.jp/>
<http://park.itc.u-tokyo.ac.jp/kitamori/>
<http://www.nr.titech.ac.jp/~ptsuka/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

火原 彰秀 (HIBARA Akihide)
東京大学・生産技術研究所・准教授
研究者番号: 30312995

(2) 研究分担者

(研究分担者は全て平成 19 年度のみ参加)
北森 武彦 (KITAMORI Takehiko)
東京大学・大学院工学系研究科・教授
研究者番号: 30214821

馬渡 和真 (MAWATARI Kazuma)
(財)神奈川科学技術アカデミー・光科学重点研究室・研究員
現在: 東京大学・大学院工学系研究科・准教授
研究者番号: 60415974

塚原 剛彦 (TSUKAHARA Takehiko)
東京大学・大学院工学系研究科・助教
現在: 東京工業大学・原子炉工学研究所・助教
研究者番号: 10411126

(3) 連携研究者

(連携研究者は全て、平成 20 年度から参加。)

北森 武彦 (KITAMORI Takehiko)
東京大学・大学院工学系研究科・教授
研究者番号: 30214821

馬渡 和真 (MAWATARI Kazuma)
(財)神奈川科学技術アカデミー・光科学重点研究室・研究員
現在: 東京大学・大学院工学系研究科・准教授
研究者番号: 60415974

塚原 剛彦 (TSUKAHARA Takehiko)
東京大学・大学院工学系研究科・助教
現在: 東京工業大学・原子炉工学研究所・助教
研究者番号: 10411126