

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 5 月 30 日現在

機関番号：22604

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26289049

研究課題名(和文) 近赤外温度・濃度同時イメージング法によるマイクロ反応拡散場の直接定量評価

研究課題名(英文) Quantitative evaluation of reaction-diffusion front by near-infrared-based simultaneous imaging of temperature and concentration

研究代表者

角田 直人 (Kakuta, Naoto)

首都大学東京・理工学研究科・准教授

研究者番号：70345437

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 10,800,000円

研究成果の概要(和文)：水の近赤外吸収バンドの分光特性に基づき開発した温度・濃度同時イメージング法により、マイクロ流路内の各種水溶液の反応拡散現象を可視化した。水溶液間に形成される界面において、拡散に伴う濃度の時空間変化を測定し、拡散係数を算出した。同時に、拡散係数の温度依存性を定量的に明らかにした。酸、アルカリ水溶液については、中和反応に伴う各反応物と生成塩の濃度の画像化に成功した。また、液液界面の不安定性について分析し、拡散および化学反応が不安定化の開始時間に影響を与えることを明らかにした。以上の成果より、本イメージング法の有用性が実証され、従来難しかった反応拡散場の可視定量分析が可能となった。

研究成果の概要(英文)：Reaction-diffusion phenomena of aqueous solutions in microfluidic channels were visualized by using a near-infrared-based technique for simultaneous imaging of temperature and concentration. Variations in concentration distributions at the interface between two aqueous solutions were used to determine the diffusion coefficient and its temperature dependence of each solution. Regarding aqueous solutions of acid and alkali, the concentration distributions of reactive substances and salt generated by neutralization were simultaneously obtained. Furthermore, the effects of chemical reaction and diffusion on the instability of the interface, especially on the onset time of convection, were investigated. The results obtained in this study indicate the utility of the imaging technique and the feasibility of quantitative analysis of reaction-diffusion fronts.

研究分野：伝熱工学、分光学

キーワード：熱物質輸送 温度測定 濃度測定 近赤外分光 化学反応 拡散

## 1. 研究開始当初の背景

熱物質輸送現象の定量的解明は、輸送現象の学理から化学分析や燃料電池などの実用分野に至るまで極めて重要である。定量的解明のためには温度と物質濃度の時空間分布測定が不可欠であるが、特に熱化学反応や熱物質協同輸送の重要性を鑑みれば、温度と濃度は同時に測定されなければならない。加えて、近年は多くの分野で試料の微量化とシステムの小型化が図られており、混合・溶解、界面反応時の各成分の振る舞いとそれらの包括的理解が求められている。具体的には、拡散輸送が顕在化するこのような微小領域 ( $\mu\text{m}\sim\text{mm}$ )において、温度と濃度の勾配を時空間的に明らかにし、生成率と各々の拡散係数を求めることが必要である。

これまでマイクロ流路や平板間を対象とした可視化研究が精力的になされてきたが、温度と濃度を同時に画像化した例は、応募者の知る限り、皆無である。これは対象領域が微小且つ密閉された構造であることに加え、2つ以上の独立した画像情報の取得が必要なためである。レーザー誘起蛍光法 (LIF 法) でこのことを実現する場合、複数の蛍光体とそれらに対応する波長光が必要となるが、実際には定量性の問題と操作の煩雑さから実現性に乏しい。LIF 法と粒子画像流速測定法 (PIV 法) を組み合わせた温度と流速ベクトルの同時測定の報告はあるが、原理的に濃度情報は得られない。さらに、実用の観点からは、蛍光物質などを一切使用せずに連続測定できることが望ましく、新たな原理に基づく同時イメージング法が求められていた。

## 2. 研究の目的

本研究はマイクロ領域の温度と物質濃度の同時イメージング法を確立し、熱物質輸送現象を画像化して輸送パラメータを求めることを目的とする。具体的には、近赤外カメラと狭帯透過フィルタの高速切り替えによって2波長の吸収画像を取得できるシステムを確立し、温度画像と濃度画像を構成する。主要装置はこれまでに準備しており、初年度は主にフィルタ改良、精度検証、相互画像演算に取り組み、時間分解能 10 ms、空間分解能  $5\mu\text{m}$ 、温度分解能  $0.1^\circ\text{C}$ 、濃度分解能 0.01% を達成する。実験についても初年度前半から開始する。特に、2液体の拡散混合、界面での化学反応に関する実験を行う。温度と濃度の時系列画像を取得し、各々の流束、生成率、および拡散係数を求めることを目標とする。

## 3. 研究の方法

近赤外カメラと高速フィルタリングシステムで構成される温度・濃度同時イメージング装置を開発し、マイクロ流路内の拡散現象と界面での化学反応による可視化実験を実

施する。温度と濃度の時系列画像を構成し、熱と物質の勾配と生成率、および拡散係数を時空間的に明らかにする。研究組織は、研究代表者、研究分担者 2 名、研究協力者(大学院生)2名、および連携研究者 1 名からなる。

具体的には以下の項目を実施する。尚、実験条件の詳細は次節で結果と併せて述べる。

## (1) 温度・濃度同時イメージング法の確立

水の吸収バンドのスペクトル変化を解析し、温度と濃度の同時測定のための波長を選定する。温度と濃度のスペクトルに対する影響度を定量化する。それらの波長切り替え機構を有するイメージング装置を開発する。吸光度の温度・濃度感度に基づく理論計算と校正実験の両面から測定精度を調査し、装置および画像処理法を改良しながら、方法の確立を目指す。

## (2) 拡散現象の画像化と分析

Y字型もしくはT字型マイクロ流体チップを温度制御しながら、異なる水溶液を流し、温度・濃度画像を取得する。特に、代表的なアルコール、糖、塩、酸、アルカリの水溶液が合流・混合した場合の濃度変化から拡散係数とその温度依存性を定量化する。

## (3) 界面反応の画像分析

酸・アルカリ水溶液の合流時の界面においては中和反応が生じる。これは塩と水を生成する反応である。ここでは HCl 水溶液と NaOH 水溶液のY字流路内での合流時の濃度イメージングを行い、反応物と生成物の各濃度を同時に測定し、量論的に議論する。また、界面の不安定性についても、浮力と拡散係数の観点から明らかにする。

## 4. 研究成果

## (1) 温度・濃度同時イメージング法の確立

## ① 吸収スペクトル分析

図 1 は水、水-エタノール混合液、エタノールの吸収スペクトルの温度および濃度変化である。水の吸収バンドは温度上昇とともに矢印の方向に顕著に変化する。また、濃度変化によって吸収バンドは全体的に増減する。これらの分光データより温度・濃度画像を構成するために、温度・濃度感度波長と等吸収点の吸光度を説明変数として重回帰式を求めた。また、代表的なアルコール、糖、塩、酸、アルカリの水溶液についての、濃度毎の吸収スペクトルを測定し、同様に特徴的な波長の選定と、温度・濃度係数を求めた。

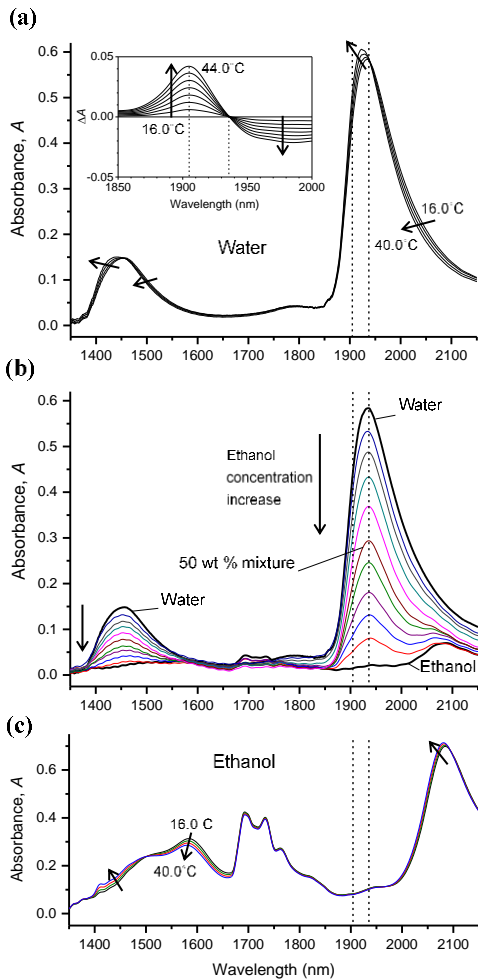


図 1 (a) 水の近赤外吸収スペクトルの温度変化. 挿入グラフは 16.0°C を基準にした吸光度差スペクトル. 光路長は 0.094 mm. (b) エタノールと水の混合物ではエタノールの割合の増加によって吸光度は減少する. (c) エタノールの吸収スペクトル. 光路長は 1.0 mm.

## ② イメージングシステムの開発

図 2 は開発した 2 波長の同時イメージングシステムである. 2 個のハロゲンランプからの光束をチョッパディスクによって交互に通し, 狭帯域透過フィルタ(NBPF)を介して赤外顕微鏡に入射させる. NBPF の透過率ピーク波長は 1905 nm と 1935 nm (もしくは 1412 nm と 1442 nm) である. 試料の透過光は同期した近赤外カメラで検出する.

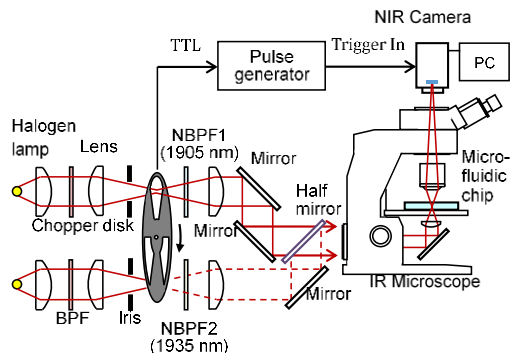


図 2 イメージング装置.

## (2) 拡散現象の画像化と分析

### ① 温度・濃度画像の取得と分析

Y 字型流路(幅 0.2 mm, 深さ 0.05 mm)に純水と各種水溶液を流し主流路で合流させた. 図 3 に設定温度 20°C と 28°C における水と 2 wt% エタノール水溶液の場合の温度画像を示す. リファレンスは 20°C の純水とした. また, 同図には  $y = 1.0$  mm における  $x$  方向ラインプロファイルを示した. ここで,  $y = 0.0$  mm は合流点である. 設定温度に対応した明確な温度上昇が確認され, 流路全体でほぼ均一な値となった.

図 4 はエタノール濃度画像およびラインプロファイルである. 温度画像とは異なり, 2 つの流体間で明瞭な差が示され, 下流すなわち  $y$  方向に進むにつれて境界領域 ( $x \sim 100 \mu\text{m}$ ) での濃度差が小さくなり, 拡散混合が進行している様子が確認された. また, 温度上昇によって境界領域の濃度勾配の差が生じており, 拡散の速さに違いがある.

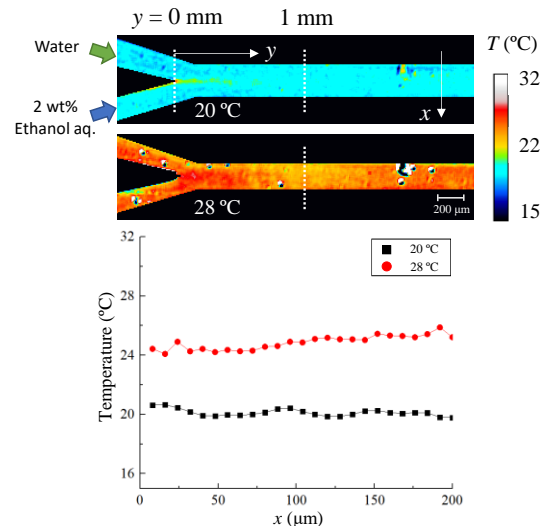


図 3 温度画像とラインプロファイル.

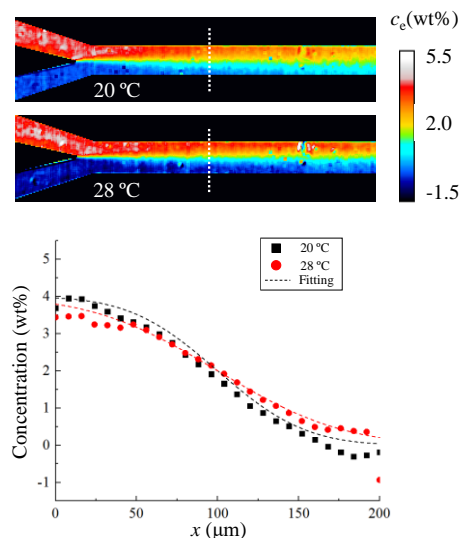


図 4 エタノール濃度画像とラインプロファイル.

## ② 拡散係数の算定と温度依存性の考察

上記の濃度ラインプロファイルを1次元拡散方程式の解析解を用いてフィッティングした。解析解は、濃度の初期条件がステップ状の関数となっている場合のものである。解析解のパラメータ  $\sigma$  は拡散距離と呼ばれ、 $D$  と時間  $t$  の積の平方で定義される。フィッティングにおける残差が最小となる  $\sigma^2$  を  $y = 0.5\text{--}1.0\text{ mm}$  (約 80 pixels) の位置毎に求めた。

図5に設定温度毎の  $\sigma^2$  と  $y$  の関係を示した。データの近似直線を破線で示した。温度上昇に伴い傾きが増加していることがわかる。傾きより  $D$  を求めることができる。

図6は10–40 °Cで求めたエタノールの  $D$  である。横軸の温度は、温度画像から取得した値である。温度上昇とともに  $D$  が増加し、文献値とも一致した。破線は近似直線を表しており、比較的狭い温度範囲であれば相関性が高く、温度係数を求められることが分かった。また、メタノール、エチレングリコール、グルコース水溶液の  $D$  も同様に求め、妥当性を確認した。以上より、温度毎の拡散過程の定量的な分析が可能であることを実証した。

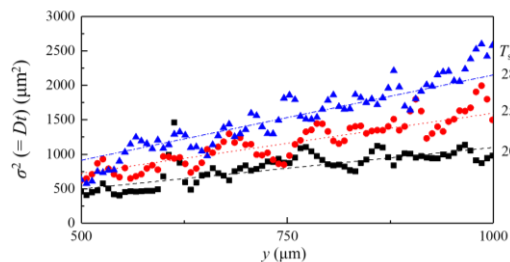


図5 各ピクセルラインで求められた拡散距離。

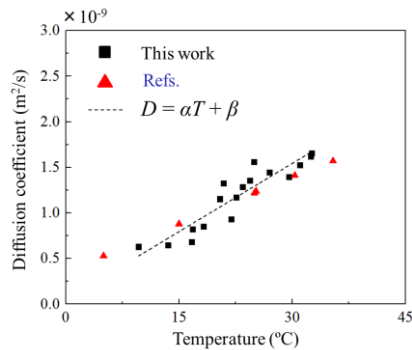


図6 エタノールの拡散係数と温度依存性。

## (3) 界面反応の画像分析

### ① 中和反応の濃度イメージング

図7に2 MのHClおよびNaOH水溶液をマイクロ流路に流入させたときの各濃度画像と流路横断線上のプロファイルを示す。中和反応によってNaClが生成され、他成分の影響を受けない壁近傍では各濃度は流入設定濃度と一致しており、精度の高い回帰が行われたことが確かめられた。流路中央付近ではNaCl濃度は約1 Mを最大とする分布となり、量論的にも妥当な結果となった。

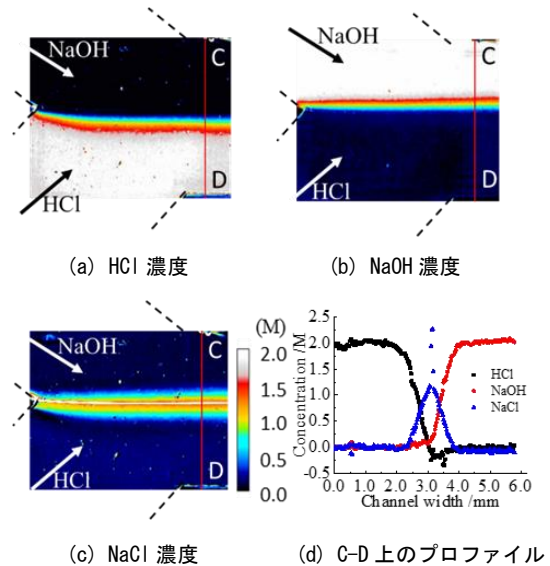


図7 中和反応時の濃度画像とラインプロファイル。

### ② 界面不安定性の分析

界面不安定性現象の分析結果の一例を報告する。図8は、下側がHCl、上側がNaOH水溶液の場合の濃度画像である。界面より上方では波長の大きな対流が観察されるが、これは上側に拡散係数の大きい溶液(NaOH)と下側に拡散係数の小さい溶液(NaCl)が層を成し、ブルームを伴うDiffusive型の対流が生じたと考えられる。一方、界面下方では異なる対流パターンが現れた。下方では、逆に上側の拡散係数が小さいため、Finger型の二重拡散対流が生じたと考えられる。このような2パターンの対流は、NaClとHCl、NaOHとの相互作用によって生じ、化学反応のない場合は生じない。つまり、化学反応が生じる場合は、従来の浮力に伴う不安定性では説明できない流動現象が生じる可能性がある。

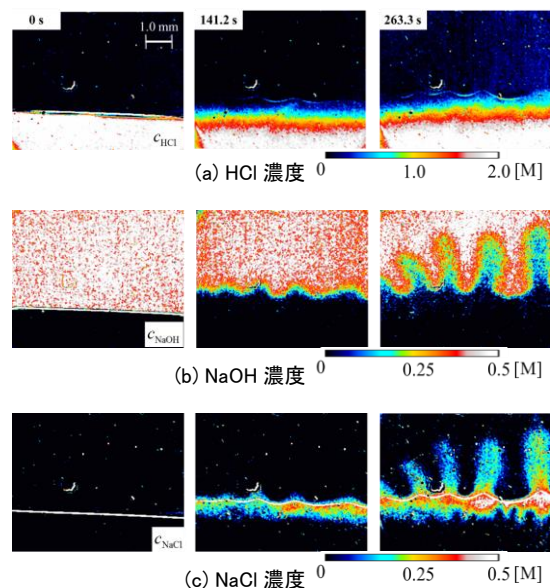


図8 不安定時の界面における濃度画像。

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 4 件)

1. N. Kakuta, H. Yamashita, D. Kawashima, K. Kondo, H. Arimoto, Y. Yamada, Simultaneous imaging of temperature and concentration of ethanol-water mixtures in microchannel using near-infrared dual-wavelength absorption technique, *Measurement Science and Technology* 27, 115401 (12 pages), 2016. 査読有  
DOI:10.1088/0957-0233/27/11/115401.
2. 川嶋大介, 角田直人, 有本英伸, 近藤克哉, 山田幸生: 近赤外域の単一波長を利用した中和反応で生成する塩濃度の可視化, 可視化情報学会論文集, Vol. 36, No. 12, pp. 62-70, 2016. 査読有  
DOI:10.3154/tvsj.36.62
3. N. Kakuta, K. Kondo, H. Arimoto, Y. Yamada: Reconstruction of cross-sectional temperature distributions of water around a thin heating wire by inverse Abel transform of near-infrared absorption images, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 77, pp. 852-859, 2014. 査読有  
DOI:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2014.05.046
4. D. Kawashima, N. Kakuta, K. Kondo, H. Arimoto, Y. Yamada, Visualization and analysis of heat and mass transfer with chemical reactions in microchannels, *Proceedings of the 15th International Heat Transfer Conference*, 9380 (11 pages), 2014. 査読有  
DOI: 10.1615/IHTC15.min.009380

[学会発表] (計 29 件)

1. N. Kakuta, D. Kawashima, T. Ohata, Y. Yamada, Concentration Imaging of Acid and Alkaline Solutions in Microfluidic Channel, *The 9th International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy*, P00637, Victoria, BC, Canada, 2017年6月13日.
2. 山下大樹, 角田直人, 川嶋大介, 山田幸生, 温度・濃度同時イメージング法を利用した各種水溶液における拡散係数の温度依存性の定量化, 第54回日本伝熱シンポジウム, G114, 大宮ソニックシティ, 2017年5月24日.
3. 川嶋大介, 角田直人, 溶質の相互拡散によって生じる水溶液間の界面不安定性現象, 第54回日本伝熱シンポジウム, G115, 大宮ソニックシティ, 2017年5月24日.
4. 大畑俊哉, 角田直人, 川嶋大介, 山田幸生, 近赤外イメージング法を用いたマイクロ

流路内の反応拡散現象の可視化と分析, 化学とマイクロ・ナノシステム学会第35回研究会, 1P07, 東工大, 2017年5月22日.

5. N. Kakuta, H. Yamashita, D. Kawashima, K. Kondo, H. Arimoto, Y. Yamada, Simultaneous imaging of temperature and concentration for reaction-diffusion phenomena in microchannel, *The 1st Asian Conference on Thermal Sciences*, P00637, Cheju, Korea, 2017年3月28日.
6. N. Kakuta, H. Yamashita, D. Kawashima, K. Kondo, Y. Yamada, Image analysis of diffusion phenomena in aqueous solutions through microchannel, *The 6th International Symposium on Micro and Nano Technology*, TS22-2149, Fukuoka, 2017年3月22日.
7. H. Yamashita, N. Kakuta, D. Kawashima, K. Kondo, H. Arimoto, Y. Yamada, Investigation of temperature dependence of diffusion in aqueous solutions by near-infrared absorption imaging, *The 4th International Forum on Heat Transfer*, 1982, Sendai, 2016年11月2日.
8. D. Kawashima, N. Kakuta, K. Kondo, H. Arimoto, Y. Yamada, Visualization and analysis of unstable interface between two aqueous solutions with and without chemical reaction, *The 4th International Forum on Heat Transfer*, 2001, Sendai, 2016年11月2日.
9. N. Kakuta, K. Nishijima, C. Van Han, K. Kondo, Y. Yamada: Temperature distribution measurement around inductively heated magnetic particles, *The 13th International Conference on Flow Dynamics*, 352, Sendai, 2016年10月11日.
10. 角田直人, 山下大樹, 川嶋大介, 近藤克哉, 有本英伸, 山田幸生, 近赤外光を利用したマイクロ流路内の拡散現象の可視化, 日本機械学会年次大会, G0600703, 九州大学, 2016年9月13日.
11. 川嶋大介, 角田直人, 有本英伸, 近藤克哉, 山田幸生: 密度の異なる水溶液の接触界面上に現れる不安定性現象の可視化と解析, 可視化情報シンポジウム, E205, 工学院大学, 2016年7月19日.
12. 山下大樹, 角田直人, 川嶋大介, 有本英伸, 近藤克哉, 山田幸生: マイクロ流路内の水溶液の熱拡散と物質拡散の可視化, 可視化情報シンポジウム, D102, 工学院大学, 2016年7月19日.
13. 川嶋大介, 角田直人, 近藤克哉, 有本英伸, 山田幸生: 水溶液の不安定な反応拡散現象における近赤外吸収イメージング, 第53回日本伝熱シンポジウム, SP124, グランキューブ大阪, 2016年5月24日.
14. 山下大樹, 川嶋大介, 角田直人, 近藤克哉, 有本英伸, 山田幸生: 近赤外吸収イメージング法を利用した水溶液の拡散係数の温度依存性に関する研究, 第53回日本伝熱シンポジウム, D123, グランキューブ大阪, 2016年5月24日.

15. H. Yamashita, N. Kakuta, D. Kawashima, K. Kondo, H. Arimoto, Y. Yamada, Investigation of temperature dependence of alcohol diffusion in water by near-infrared absorption imaging, The First Pacific Rim Thermal Engineering Conference, 14921, Hawaii, USA, 2016年3月17日.
16. 山下大樹, 角田直人, 川嶋大介, 有本英伸, 近藤克哉, 山田幸生: エタノール水溶液の拡散係数の温度依存性に関する実験的考察, 日本機械学会関東支部講演会, GS0610, 東工大, 2016年3月11日.
17. 角田直人: 近赤外吸収特性を利用した水溶液の温度および濃度イメージング法の開発, 第31回近赤外フォーラム, pp. 33-36, 筑波大学, 2015年11月26日 (招待講演).
18. 川嶋大介, 角田直人, 有本英伸, 近藤克哉, 山田幸生: 近赤外吸収イメージング法を用いた中和反応界面近傍の濃度の計測, 熱工学コンファレンス, G221, 大阪大学, 2015年11月24日.
19. 山下大樹, 角田直人, 川嶋大介, 有本英伸, 近藤克哉, 山田幸生: 近赤外吸収特性を利用したエタノール水溶液の拡散現象の観察, 熱工学コンファレンス, H214, 大阪大学, 2015年11月24日.
20. D. Kawashima, N. Kakuta, K. Kondo, H. Arimoto, Y. Yamada, Analysis on ionic reaction and diffusion in electrolyte solutions by using NIR absorption imaging technique, The 26th International Symposium on Transport Phenomena, 86, Leoben, Austria, 2015年9月29日.
21. 川嶋大介, 角田直人, 有本英伸, 近藤克哉, 山田幸生: 近赤外吸収分光法を利用した中和反応生成物の可視化, 第43回可視化情報シンポジウム, E108, 工学院大学新宿キャンパス, 2015年7月21日.
22. N. Kakuta, D. Kawashima, K. Kondo, H. Arimoto, Y. Yamada: Quantification of ethanol diffusion in water using near-infrared imaging, ASME The 13th International Conference on Nanochannels, Microchannels, and Minichannels, 48540, San Francisco, CA, USA, 2015年7月9日.
23. 川嶋大介, 角田直人, 近藤克哉, 有本英伸, 山田幸生: 近赤外域の多波長を用いた酸・アルカリ水溶液の中和熱と生成塩濃度の可視化, 第52回日本伝熱シンポジウム, SP214, 福岡国際会議場, 2015年6月3日.
24. D. Kawashima, N. Kakuta, K. Kondo, H. Arimoto, Y. Yamada: Near-infrared multi-wavelength imaging to elucidate ionic diffusion and reaction in aqueous solutions, The 5th Asian and Pacific-Rim Symposium on Biophotonics, APBP7-5, Yokohama, 2015年4月23日.
25. 川嶋大介, 角田直人, 近藤克哉, 有本英伸, 山田幸生: 近赤外吸収イメージング法を応用したマイクロ流路内の酸塩基中和反応の可視化, 第30回記念近赤外フォーラム, O-01, つくば, 2014年11月27日.
26. 川嶋大介, 角田直人, 近藤克哉, 有本英伸, 山田幸生: 近赤外域の2波長同時イメージング法を利用したマイクロ流路内の発熱反応の可視化, 熱工学コンファレンス2014, H215, 芝浦工業大学(江東区豊洲), 2014年11月8日.
27. 角田直人, 川嶋大介, 乙黒奈津希, 近藤克哉, 有本英伸, 山田幸生: 近赤外光を用いたマイクロ流路内のアルコール水溶液の温度・濃度同時イメージング, 第75回応用物理学会学術講演会, 17a-S8-10, 北海道大学(札幌市), 2014年9月18日.
28. N. Kakuta, D. Kawashima, K. Kondo, H. Arimoto, Y. Yamada: Simultaneous imaging of temperature and concentration of ethanol aqueous solutions in microchannels using near-infrared light, ASME The 12th International Conference on Nanochannels, Microchannels, and Minichannels, 22227, Chicago, Illinois, USA, 2014年8月4日.
29. 川嶋大介, 角田直人, 近藤克哉, 有本英伸, 山田幸生: 近赤外域の2波長を用いたマイクロ流路内の酸・アルカリ水溶液混合場の濃度イメージング, 第51回日本伝熱シンポジウム, FSP407, アクトシティ浜松(静岡県浜松市), 2014年5月21日.

[図書] (計0件)

[産業財産権] (計0件)

[その他]

ホームページ

<http://www.comp.tmu.ac.jp/te/index.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

角田直人 (KAKUTA, Naoto)

首都大学東京・理工学研究科・准教授

研究者番号: 70345437

### (2) 研究分担者

有本 英伸 (ARIMOTO, Hidenobu)

独立行政法人産業技術総合研究所・電子光技術研究部門・主任研究員

研究者番号: 50344198

近藤 克哉 (KONDO, Katsuya)

鳥取大学・工学研究科・教授

研究者番号: 00295750

### (3) 連携研究者

山田 幸生 (YAMADA, Yukio)

電気通信大学・脳科学ライフサポート研究センター・特任教授

研究者番号: 10334583