

平成 30 年 4 月 20 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K17973

研究課題名(和文)熱泳動による液中ゼーベック効果の基礎研究

研究課題名(英文)Fundamental study on Seebeck effect in liquid induced by thermophoresis

研究代表者

辻 徹郎(Tsuji, Tetsuro)

大阪大学・基礎工学研究科・助教

研究者番号：00708670

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：温度勾配を有する流体中の微小粒子は温度勾配に沿った方向に運動し、この現象は熱泳動として知られている。熱泳動は新たな粒子操作手法として近年注目を集めているが、そのメカニズムについては未知な点が多く、応用研究を展開する上での障壁となっている。本研究では、溶液中の電解質の熱泳動により生じる熱電効果について実験的研究を推進するとともに、熱泳動の特性を調べる理論解析と数値シミュレーションを行った。

研究成果の概要(英文)：Temperature gradient in continuous fluids induces the motion of dispersed micro/nano particles even when fluids are motionless. This phenomenon is known as thermophoresis and is expected to develop a novel control technique of the particle motion. However, the driving mechanism of thermophoresis is not yet fully understood. In this research, we carried out some experimental studies to investigate thermoelectric effect in water solution. Thermoelectric effect is expected to play a key role in thermophoresis. In fact, we found that the addition of NaOH to water solution reverses the direction of thermophoresis of micro particles. Moreover, we developed an on-chip microfluidic device which utilizes thermophoresis for the control of microparticle motion.

研究分野：分子流体力学

キーワード：分子流体力学 熱泳動 熱電効果 マイクロ流体デバイス 界面現象

## 1. 研究開始当初の背景

温度勾配を有する流体中の物質は温度勾配に沿った方向に運動し、この現象は熱拡散として古くから知られている。特に、温度勾配中の微小粒子の運動は熱泳動と呼ばれ、近年、マイクロ・ナノ空間における粒子操作手法として注目を集めている。熱泳動は、流体の加熱によって生じる熱対流にともなう粒子輸送ではなく、そのメカニズムには未だ知られていない点が多い。これは、熱泳動の要因が、さまざまな物理現象から成ること起因している。

2000年代後半に、熱泳動の主要因のひとつとして、溶液中の熱電効果が提案された。溶液中のイオン等の電解質は、温度勾配によって熱泳動する。熱泳動による電解質輸送の結果、電解質の空間分布は非一様になり、それにともなう拡散や内部電場の影響が現れる。最終的には、これらの影響が打ち消しあうように、電解質は偏在した空間分布を形成する。熱泳動速度  $v_T$  は、熱泳動の移動度  $D_T$  と温度勾配  $\nabla T$  を用いて

$$v_T = -D_T \nabla T \quad (1)$$

と表される。例えば、水酸化イオン  $\text{OH}^-$  は他のイオン(例えばナトリウムイオン  $\text{Na}^+$ ) より熱泳動移動度  $D_T$  が大きいので、水酸化ナトリウム水溶液に温度勾配を与えると、水酸化イオン  $\text{OH}^-$  の非一様分布が溶液中に内部電場を引き起こす。一般に、樹脂粒子などは溶液中で負に帯電しており、水酸化ナトリウム水溶液中に樹脂微粒子を混ぜておくと、この内部電場によって樹脂粒子は電気泳動する。結果としては、溶液中の温度勾配により樹脂粒子の運動が生じ、これを我々は熱泳動として観測している。ここで重要な点は、内部電場が存在しない場合、一般的に樹脂粒子は温度の低温側へ熱泳動することである。水酸化ナトリウム水溶液中では、これに対し、粒子は温度の高い方へ熱泳動する(負の熱泳動)。粒子運動方向を決定する要因の特定は新たな粒子操作技術の発展において極めて重要であるため、この事実が粒子の熱泳動現象における熱電効果の重要性を主張している。上述するように、熱泳動のメカニズムの一つとして提案されている熱電効果を理解するためには、複数の物理現象の段階的あるいは複合的なプロセスを調査する必要がある。しかしながら、実験的な報告例は世界的にも少なく、理論との整合性が十分ではないのが現状である。

## 2. 研究の目的

本研究では、熱泳動の起源となる熱電効果について基礎的な研究を推進しメカニズムの理解に挑戦するとともに、その応用範囲を模索する。具体的には、(a) 負の熱泳動が生じる理論的背景の調査、(b) 電解質溶液中における負の熱泳動の実験観測を行う。これらの基礎研究を通して、負の熱泳動における電解質の役割を明らかにするだけでなく、熱電効果以外の熱泳動要因を調べ、それぞれの要因が支配的となる物理的条件を整理することを目指す。

## 3. 研究の方法

(a)については、分子動力学法による数値シミュレーションを用いた研究(論文③, 論文⑤)および気体分子運動論を応用した理論解析による研究(論文⑥)を中心に研究を進めた。ここでは、論文⑤および論文⑥にて発表した研究内容を示す。

まず、論文⑤について記述する。~100個程度のレナードジョーンズ粒子を用い、ナノ粒子を構築する。このナノ粒子をレナードジョーンズ流体中に浮遊させる。流体領域の両端に、高温部分と低温部分を設け、流体中に温度勾配を形成する。論文⑤では、この温度勾配中におかれたナノ粒子に働く力を解析した。特に、流体粒子とナノ粒子を構成する原子の間に働くポテンシャルについて、通常のレナードジョーンズ型ポテンシャルと純粋斥力ポテンシャルを比較し、熱泳動における相互作用の重要性を調べた。

次に、論文⑥について記述する。論文⑥では、流体中のナノ粒子を巨大な分子とみなし、その速度分布関数の時間発展方程式を調べた。具体的に用いた仮定は、(i) ナノ粒子は周囲流体分子より十分大きい、(ii) ナノ粒子の数密度は小さくナノ粒子同士の衝突は無視できる、(iii) ナノ粒子と流体分子の衝突は完全弾性衝突でありそれぞれの粒子は剛体球とする、(iv) 周囲流体分子の速度分布関数には一定の温度勾配を与える線形化ボルツマン方程式の解を用いる。仮定(iv)により、ナノ粒子の存在は周囲流体に影響を与えないことに注意する。このような条件を考慮に入れると、ナノ粒子の速度分布関数の時間発展を記述する方程式として、線形ボルツマン型の方程式が得られる。ここでは、この方程式の摂動解析によりナノ粒子の移流拡散方程式を導き、移流の方向すなわち熱泳動の方向と粒子質量の関係を調べた。

(b)については、熱泳動移動度の評価に特化したマイクロ流体デバイスの開発(論文④)および micro electro mechanical systems (MEMS) 技術を用いた微細加工によるオンチップ型熱泳動デバイスの開発(論文⑦)を行った。これら二つの論文では、電解質だけでなく高分子や界面活性剤を添加することで、ポリスチレン粒子やシリカ粒子の熱泳動特性を調べた。

まず、論文④について述べる。この論文では、熱伝導率の高い銅板2枚を用いて幅  $100 \mu\text{m}$  のスリットを作製した。それぞれの銅板の温度はペルチェ素子を用いて高温、低温に制御する。スリットにマイクロ粒子懸濁液を流すことで、スリットに対し垂直方向の粒子運動を可視化観察した。ここでは、温度勾配の方向と重力の方向を同じにすることで、熱対流を抑え、熱泳動の効果のみを取り出すことに成功した。溶媒として、超純水、水酸化ナトリウム水溶液、ポリエチレングリコール水溶液、グリセリン水溶液を使用し、粒子の熱泳動移動度  $D_T$  に対する平均温度や濃度の依存性を調査した。

論文⑦では、MEMS 技術を用いて作製したマイクロ流体デバイスにおける粒子の熱泳動を

調べた。非一様な温度分布は、流路底面に作製された幅  $20\ \mu\text{m}$  の薄膜金電極に電流を流すことで生じる Joule 熱を用いる。流路高さは  $17\ \mu\text{m}$  であり、この流路形状では熱対流が無視できることを数値解析により確認している。粒子としては、ポリスチレン微粒子とシリカ微粒子を用いる。溶液には tris-HCL 緩衝液を用い、さらに界面活性剤の添加の影響も調べた。

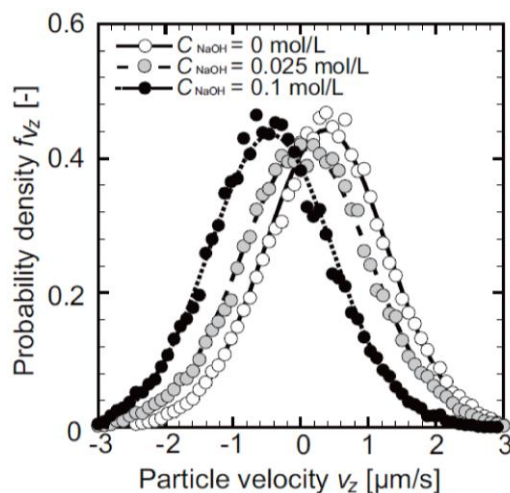
#### 4. 研究成果

論文⑤で得られた結果を示す。温度勾配下におけるナノ粒子の熱泳動を分子動力学計算により調べた結果、ナノ粒子と溶媒分子間の相互作用が純粋斥力であるときナノ粒子は高温側に向かう力を受ける(負の熱泳動)ことが分かった。これは、粒子表面の溶媒親和性が熱泳動の方向に影響を与えることを示唆しており、ナノ粒子熱泳動による粒子操作法を確立するうえで指針となる結果である。また、周囲流体が気相のときは、調べた範囲の条件では負の熱泳動が見られなかった。今回の調査では、現象を単純化し本質を抽出するためにレナードジョーンズポテンシャルを基にシミュレーションモデルを構成したため、クーロン力やナノ粒子の結晶構造の影響までには踏み込めていない。これらは今後の課題である。

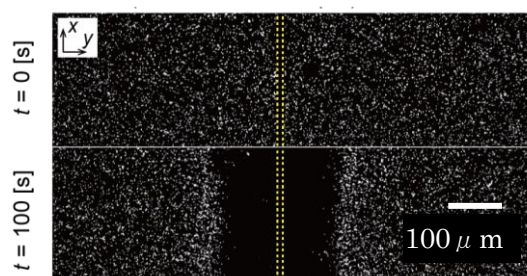
論文⑥で得られた結果について述べる。本論文で導出した線形ボルツマン型の方程式は、ナノ粒子の質量  $M$  と周囲流体分子の質量  $m$  の比、 $\kappa^2 = m/M$  をパラメータとして含む。このパラメータ  $\kappa$  について支配方程式を漸近解析することで、ナノ粒子の密度分布に対する移流拡散方程式を解析的に導いた。この方程式の移流項が熱泳動による粒子輸送に対応する。その結果、ナノ粒子の質量密度が小さくなるにつれ無次元 Soret 係数が小さくなることが理論的に予測された。この予測を分子動力学計算で確認したところ、定性的によく一致が見られた。本研究結果より、質量密度の小さい粒子(例えば中空の粒子)は熱泳動移動度が小さく、負の値を取り得ることが分かった。

論文④で得られた実験結果について述べる。マイクロスリットに対して垂直方向のポリスチレン微粒子の運動を解析した結果、溶媒が超純水の場合は、粒子は低温側へ熱泳動することが分かった。一方、溶液の水酸化ナトリウム濃度を上げると、粒子の熱泳動の方向が反転した。図1に粒子の速度分布を示す。図より、粒子速度分布はガウス分布によく一致する。水酸化ナトリウム濃度  $C_{\text{NaOH}} = 0\ \text{M}$  のとき、粒子速度分布の平均値(≒ピーク値)は正、すなわち粒子は高温側へ移動している。しかし、 $C_{\text{NaOH}} = 0.1\ \text{M}$  のとき、粒子の速度分布は  $v_z$  の負方向にシフトしており、平均速度が負になっていることが分かる。つまり、 $C_{\text{NaOH}} = 0.1\ \text{M}$  では粒子は負の熱泳動をしている。これは熱電効果による粒子運動であると推測されるが、内部電場の計測には至っておらず、これは今後の重要な課題として残る。

最後に、論文⑦で得られた結果について説



**Figure 1** Velocity distribution of microparticles along the temperature gradient. Positive  $v_z$  indicates the motion toward the colder copper plate. Temperature difference is set to 13 K. The concentration  $C_{\text{NaOH}}$  of NaOH solution is investigated.



**Figure 2** Themophoresis of polystyrene beads in a microfluidic device. Yellow dashed lines indicate the position of the electrode, which generates the Joule heat. The beads are depleted from the hot part in the microchannel.

明する。ここでは特に、流体を静止させた状態から Joule 加熱を開始したときの結果を記述する。ポリスチレン微粒子は、tris-HCL 緩衝液中で正の熱泳動することが分かった。図2に得られた結果の一例を示す。画像中央の破線は幅が  $20\ \mu\text{m}$  の薄膜電極である。この電極部分が Joule 熱により発熱するため、粒子は電極から離れるように運動する。一方、ポリスチレン粒子と同じ粒径および同じ表面修飾状態でも、粒子の材質がシリカの場合は、負の熱泳動が観測された。これは従来の熱電効果や他の熱泳動のモデルでは説明することができない。現状ではその物理メカニズムの解明に至っていないが、本研究で開発したマイクロ流体デバイスは、粒径が等しい異種粒子を分離する新しい技術としての可能性を持つことが分かった。

## 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 7 件)

- ① T. Tsuji, Y. Katto, and S. Kawano, “Numerical study on horizontal convection of a rarefied gas over a non-isothermal plane wall,” *Phys. Fluids* 27(7), 067103 1–17 (2015). 10.1063/1.4922818
- ② T. Tsuji, J. Arai, and S. Kawano, “Slow approach to steady motion of a concave body in a free-molecular gas,” *Phys. Rev. E* 92(1), 012130 1–15 (2015). 10.1103/PhysRevE.92.012130
- ③ T. Tsuji, H. Iseki, I. Hanasaki, and S. Kawano, “Molecular dynamics study of force acting on a model nano particle immersed in fluid with temperature gradient: Effect of interaction potential,” *AIP Conf. Proc.* 1786, 110003 1–9 (2016). 10.1063/1.4967623
- ④ T. Tsuji, K. Kozai, H. Ishino, and S. Kawano, “Direct observations of thermophoresis in microfluidic systems,” *Micro Nano Lett.* 12, 520–525 (2017) 10.1049/mnl.2017.0130
- ⑤ T. Tsuji, H. Iseki, I. Hanasaki, and S. Kawano, “Negative thermophoresis of nanoparticles interacting with fluids through a purely-repulsive potential,” *J. Phys.: Condens. Matter* 29, 475101 1–10 (2017). 10.1088/1361-648X/aa9350
- ⑥ T. Tsuji, S. Saita, and S. Kawano, “Thermophoresis of a Brownian particle driven by inhomogeneous thermal fluctuation,” *Physica A* 493, 467–482 (2018). 10.1016/j.physa.2017.11.145
- ⑦ T. Tsuji, S. Saita, and S. Kawano, “Dynamic pattern formation of microparticles in a uniform flow by on-chip thermophoretic separation device,” *Phys. Rev. Appl.* 9, 024035 1–11 (2018). 10.1103/PhysRevApplied.9.024035

[学会発表] (計 17 件)

- ① T. Tsuji, Y. Katto, and S. Kawano, “Direct Simulation Monte Carlo for horizontal convection of a rarefied gas,” *The 7<sup>th</sup> International Workshop on Direct Simulation Monte Carlo*, September 13–17 (2015), Courtyard Kaua’i at Coconut Beach, Hawaii (USA).

- ② Y. Kataoka, T. Tsuji, and S. Kawano, “A microfluidic device for visualization of thermophoresis using in-plane two adjacent plates at different temperatures,” *International Conference on Advanced Technology in Experimental Mechanics 2015*, October 4–8 (2015), Loisir Hotel Toyohashi, Toyohashi (Japan).
- ③ 辻田茂生, 辻徹郎, 川野聡恭, 高分子溶液中における微粒子の熱泳動現象, 日本機械学会関西学生会平成 27 年度学生員卒業研究発表講演会, 2016 年 3 月 10 日, 大阪電気通信大学.
- ④ T. Tsuji, H. Iseki, I. Hanasaki, and S. Kawano, “Molecular dynamics study of force acting on a model nano particle immersed in fluid with temperature gradient: effect of interaction potential,” *The 30th International Symposium on Rarefied Gas Dynamics*, July 10–15 (2016), University of Victoria, Victoria (Canada).
- ⑤ 齊田奨, 辻徹郎, 川野聡恭, マイクロ粒子の熱泳動操作に向けた薄膜電極型ヒーターによる局所温度制御, 日本機械学会年次大会, 2016 年 9 月 11 日~14 日, 九州大学.
- ⑥ 辻徹郎, 辻田茂生, 香西紘輔, 川野聡恭, マイクロ粒子の熱泳動に対する溶液組成の影響, 日本機械学会年次大会, 2016 年 9 月 11 日~14 日, 九州大学.
- ⑦ S. Saita, T. Tsuji, and S. Kawano, “Observation of thermophoresis in micro channel with thin-film electric heater,” *International Symposium on Micro-Nano Science and Technology 2016*, December 16–18 (2016), The University of Tokyo, Tokyo (Japan).
- ⑧ 坂本昂樹, 辻徹郎, 川野聡恭, マイクロ流路内の熱泳動に対する粒子種の影響, 日本機械学会関西学生会平成 28 年度学生員卒業研究発表講演会, 2017 年 3 月 11 日, 大阪大学.
- ⑨ 石野秀登, 辻徹郎, 川野聡恭, 高分子溶液中における微粒子の熱泳動に対する溶液温度の影響, 日本機械学会関西学生会平成 28 年度学生員卒業研究発表講演会, 2017 年 3 月 11 日, 大阪大学.
- ⑩ 松本祐貴, 辻徹郎, 川野聡恭, 熱泳動による粒子分離に向けたマイクロ流体デバイスの開発, 日本機械学会関西学生会平成 28 年度学生員卒業研究発表講演会, 2017 年 3 月 11 日, 大阪大学.
- ⑪ T. Tsuji, S. Saita, Y. Matsumoto, K.

Sakamoto, and S. Kawano, "Development of particle filtration technique in a microfluidic device using local heating," The 9th JSME-KSME Thermal and Fluids Engineering Conference, October 27–30 (2017), Okinawa Convention Center, Okinawa (Japan).

- ⑫ 辻徹郎, 齊田奨, 川野聡恭, 熱泳動における粒子質量の影響に対する分子運動論的解析, 日本機械学会年次大会, 2017年9月3日~9月6日, 埼玉大学.
- ⑬ 辻徹郎, 齊田奨, 松本祐貴, 坂本昂樹, 川野聡恭, マイクロ流路内の熱泳動による粒子分布制御, 日本流体力学会年会 2017, 2017年8月30日~9月1日, 東京理科大学.
- ⑭ 笹井雄太, 辻徹郎, 川野聡恭, レーザー誘起熱泳動によるマイクロ粒子フィルタの開発, 第8回マイクロ・ナノ工学シンポジウム, 2017年10月31日~11月2日, 広島国際会議場.
- ⑮ 辻徹郎, 川野聡恭, 高希薄気体中を非定常運動する物体に働く抵抗力に対する数値解析, 第54回日本航空宇宙学会関西・中部支部合同秋期大会, 2017年11月11日, 京都大学
- ⑯ 釘宮諒, 辻徹郎, 川野聡恭, マイクロ流体デバイスにおける熱泳動を用いた粒子分離効率の評価, 日本機械学会関西学生会平成29年度学生員卒業研究発表講演会, 2018年3月10日, 摂南大学.
- ⑰ 中本貴大, 辻徹郎, 川野聡恭, マイクロチャンネル内におけるレーザー誘起熱流体现象の多軸可視化観察, 日本機械学会関西学生会平成29年度学生員卒業研究発表講演会, 2018年3月10日, 摂南大学.

[その他]

ホームページ等

<http://bnf.me.es.osaka-u.ac.jp>

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

辻 徹郎 (TSUJI, Tetsuro)

大阪大学・大学院基礎工学研究科・助教

研究者番号:00708670