

平成30年 8月23日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K14161

研究課題名(和文) ナノギャップによるイオン閉じ込め効果の究明

研究課題名(英文) Theoretical and experimental studies on ion confinement effect in nanogaps

研究代表者

川野 聡恭 (Kawano, Satoyuki)

大阪大学・基礎工学研究科・教授

研究者番号：00250837

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、電解質溶液中のマイクロ・ナノギャップにイオンを閉じ込め、正または負のいずれかの電荷を支配的とすることで電気的中性条件の破れた液体を生成する手法を提案し、その存在を理論と実験の両面から調べた。液中の平衡状態では電気的中性条件が満たされることが一般的に知られるが、濃度差のある溶液間にイオン選択性界面を置き、陰陽イオンの透過性の差から拡散係数に差を与えることで非定常過程における電気的中性の破れが確かめられた。固体表面近傍の電気二重層よりも広範囲なイオンの拡散が生じ、液層の両端に電位差が発生することが示された。

研究成果の概要(英文)：In this study, we propose a novel method of confining ions in micro- and nanogaps in electrolyte solutions and generating a liquid whose electroneutrality is broken by making either positive or negative charge become dominant. The existence of such a special condition is examined from both theoretical and experimental approaches. It is generally known that the electroneutrality is satisfied as an equilibrium condition in the liquid, but by providing a difference in the diffusion coefficients of cation and anion, by placing an ion-selective interface between solutions with different concentrations to change the permeability of ions. The break in electroneutrality in the stationary process is confirmed. A wider range of ion diffusion occurs than a general electric double layer near solid surfaces, and a potential difference is generated between the liquid layers.

研究分野：分子流体力学

キーワード：分子流体力学 マイクロ・ナノデバイス イオン閉じ込め効果 電気二重層

1. 研究開始当初の背景

液相におけるイオン輸送現象の代表例として電池が知られるが、近年、微細流路を用いたイオンの整流が可能となり、半導体デバイスと同様の機構が電解質溶液で実現されている。一方、生体内では、イオン選択性の細胞膜によって分割された二相が各々正負に帯電し、神経細胞を介した電気信号伝達が高効率に行われる。しかしながら、単極イオンが分散した極性液体におけるイオン流動の詳細は十分に解明されているとは言えない。本研究では、電氣的に偏りのあるイオン輸送に注目し、ナノスケールの閉じ込めに関する新奇物理現象を理論と実験の両面から究明する。

我々は、これまでに、静電場存在下におけるイオン電流に関する理論モデルの構築と数値解析を行い、現象の時空間スケールを明らかにしてきた [川野ら, 機械の研究, vol.67 (2015), pp.782-791.]。また、イオン交換膜を用いた陰陽イオンの輸送経路の分離に成功し、そこに生じる電気流体力学 (EHD) 流れの解明を行ってきた [K. Doi et al., J. Phys. Chem. B, vol.119 (2015), pp.228-237.]。以上のように、マイクロ・ナノスケールにおける特異な流動現象に関する知見からイオンの閉じ込め効果に着目するに至った。予備実験として、これまでに一次元の電極間距離を連続的に可変とする電極対を考案・作製し、非定常イオン電流応答の計測に成功していることから、本研究では、マイクロ・ナノギャップの調整を可能とし、イオン閉じ込めに関する理論モデルを構築し、電流 (イオン流束) 計測によって実証する。一般に、閉じ込め効果として、ナノ構造物における電子・正孔の量子状態や電離した高エネルギープラズマの電磁場によるイオントラップを連想させるが、液相におけるイオンの閉じ込めは未だ明らかにされていない。溶液中のイオンは、周囲溶媒分子の存在により揺動と拡散を繰り返しながら、対イオンとの相互作用により電氣的中性で安定な状態を維持しているため、バルクの電解質溶液中において、正負電荷が完全に電離して単極のイオン群として振る舞うことは現実的ではない。

2. 研究の目的

本研究では、マイクロ・ナノギャップの両端に集電板 (電極) を配置し、他方、イオン交換膜を用いることにより陰・陽いずれかの単極イオンを液中に引き込んで閉じ込める方法を提案して実証する。両極板をコンデンサーに接続することで、液中の単極イオン群は拡散し、そのときに生じる内部電場と電極表面の物理障壁によりギャップ内にトラップされる。これは、イオン間の斥力と濃度勾配による拡散のつりあいによるものであり、微小空間に特有の現象であることが期待される。理想的に、溶媒中に単極イオンの分散した場を形成することが可能となれば、それ

を用いた流体駆動原理の創成につながる。その分散液に外部電場を印加することで、単極成分の電気泳動が流体を牽引する EHD 流れの生成が期待される。先行研究において、EHD 流れの生成に成功しているが [A. Yano et al., Jpn. J. Appl. Phys. vol.56 (2017), pp.097201.]、液中の電場とイオン濃度場の究明が課題であり、本研究では、マイクロ・ナノギャップに閉じ込められた単極成分の濃度評価法についても検討する。本研究の成果は、マイクロ・ナノスケールのイオン流動現象に関する学術的深化とともに、エネルギー輸送・貯蔵技術の新展開が期待される。

3. 研究の方法

3.1 イオン濃度差と電位差に関する理論モデル

これまでに、電解質溶液中のイオン輸送現象に注目し、外部電場中のイオンの電気泳動と拡散を起源とするイオン電流の非定常応答を扱ってきた。溶液中に分散する陰・陽イオンの数密度分布の差は、電荷密度分布となり、内部電場を生じる。すなわち、イオンの輸送は周囲電場の変化を伴う。理論的には、イオン輸送を表す Nernst-Planck 方程式、電場と電荷密度の関係を表す Poisson 方程式、さらに流動が生じる場合には Navier-Stokes 方程式を連立して解くことにより現象が説明される [K. Doi et al., J. Phys. Chem. C, vol.118 (2014), pp.3758-3765.]。電解質イオンが分散した液層の両端に電位差が与えられるとき、イオン電流が発生し、やがて電場と濃度場がつりあって定常状態に落ち着く。我々は、マイクロ・ナノスケールの電極間距離に対するイオンの応答を解析し、現象の時空間スケールを明らかにしてきた。さらに、本研究では、電極間で陰または陽イオンが過多となる条件を見出すための理論モデルを構築し、実験的に検証した。

たとえば、 $x \in [0, l]$ で、一次元的な液中のイオン輸送は、以下の Nernst-Planck 方程式により表される：

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} D_i \left[\frac{q_i E}{k_B T} \rho_i - \frac{\partial \rho_i}{\partial x} \right], \quad (1)$$

ここで、 q_i は i 種イオンの電荷、 $\rho_i(x, t)$ は時刻 t における位置 x の電荷密度、 D_i は拡散係数、 $E(x)$ は電場、 k_B は Boltzmann 定数、 T は絶対温度である。本研究では、陰・陽イオンの 2 成分系を扱う。ここでは、マイクロ・ナノギャップにおけるイオン輸送を考えるため、 x 方向の流動は考えないものとする。さらに、電場 E と電荷密度の関係は、以下の Poisson 方程式で表される：

$$-\varepsilon \frac{d^2 \phi}{dx^2} = \sum_i \rho_{i0} \quad (2)$$

ここで、 ε は溶液の誘電率、 $\phi(x)$ は静電ポテンシャルであり、右辺はすべてのイオン種について和を取る。静電ポテンシャルと電場の関係は、 $E = -d\phi/dx$ で与えられる。

境界条件として，一般には，液層両端の電位を与え，内部のイオン分布と電場が導出されるが，ここでは，イオンの拡散により両端の電位が決まることを仮定する．定常状態において， $x=l$ で濃度勾配と電場がゼロとなる結果， x 方向の電流密度が各点でゼロとなり， $x=0$ での電位が決まる条件について議論する．つまり，

$$\phi(0)=V, \phi(l)=0, \frac{d\phi}{dx}|_{x=l}=0, \quad (3)$$

とする．このとき，電位差 V は，(1),(2)式を解いて

$$V = -\frac{e}{\epsilon} \int_0^l x \sum_i \rho_i(x,t) dx, \quad (4)$$

と求まる．(4)式より， $x \in [0, l]$ における陰陽両イオンの差が電位差を生み出すことが分かる．したがって，イオン選択性の界面を通過したイオンが液中に分散する場合には，正負の電荷数に差が生じるために電位差が生じることが予測される．

3.2 イオン交換膜を透過するイオンの作る電位差計測

電解質溶液と超純水を陽イオン交換膜（厚さ $50 \mu\text{m}$ の Nafion 膜）と陰イオン交換膜（厚さ $220 \mu\text{m}$ の Neoccepta 膜）で区切ることにより，高濃度側から低濃度側へイオン輸送が生じる．膜のイオン選択性のために，陽イオン交換膜は陽イオンが，陰イオン交換膜は陰イオンが優位に透過する．低濃度側に浸透した陽イオンは液中を拡散する．一方，液体の電気的中性を保つため，優位に透過するイオンに引き続いて対イオンも膜を透過し，集電板がある場合には，集電板の電子が液中で過剰のイオンを中和する．このように，非定常の拡散過程において，イオン輸送に差が生じると，その結果として液体の帯電が期待される．本研究では，図 1 のような 3 層構造のデバイスを作製し，中央の液溜 B に 1.0 mol/L NaCl 水溶液を，それを挟む両側の液溜 A, C に超純水を注入する． NaCl 水溶液は一定濃度が保たれるよう，シリンジポンプにより液の供給と

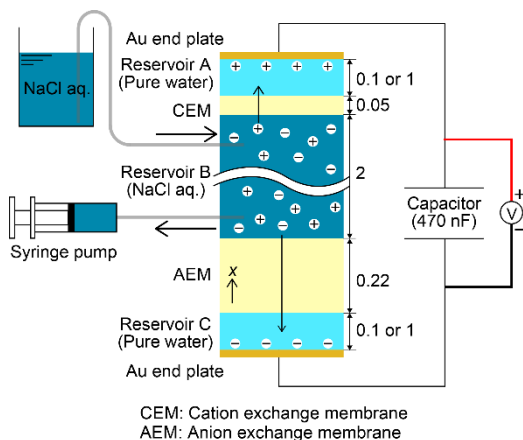
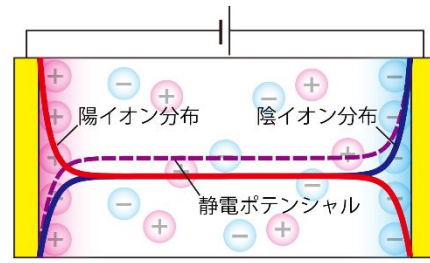
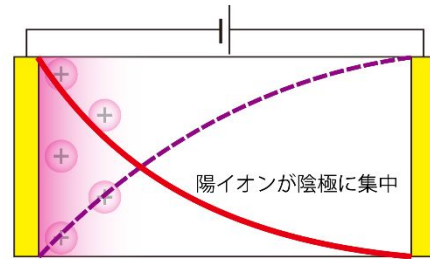


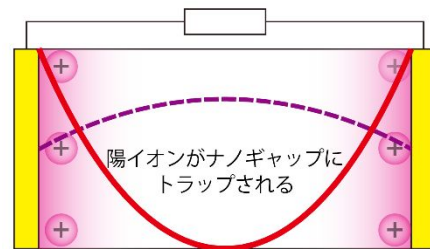
図 1. 3 液層構造デバイスの模式図．



(a) 電気的中性のイオン分布と静電ポテンシャル



(b) 単極イオンの分布と静電ポテンシャル（充電）



(c) ナノギャップによる単極イオンの閉じ込め

図 2. イオン濃度分布と電位差の解析結果の概略図．

排出が行われる．超純水が注入される液溜の端には集電板が配置されており，それらはコンデンサー（ 470 nF ）に接続されている．コンデンサーの電位差を計測することにより，膜を透過して液中を拡散し，集電板に到達したイオンを検知する．

4. 研究成果

4.1 イオン濃度分布と電位差の関係

電解質溶液中の平衡状態において，正極と負極の近傍には，それぞれ陰イオンと陽イオンが集中している（図 2(a)）．ここで，理想的に負極近傍の陽イオンが集中している場（電気二重層）だけを取り出せた場合について考える（図 2(b)）．後述のように，このような場の存在を実験的に検証する．陽イオンの電荷は電極の電子が対をなして電気的中性を保っている．電極の電子と同数のイオンが存在する電気二重層の端を電位のゼロ点として負極側が相対的に負の電位にある．このとき，両端を短絡して電位差を解消すると，陽イオンの拡散が生じ，両電極表面近傍で対称的に電気二重層を形成する（図 2(c)）．両電極に対して電極間の中心が電位の最大値を示す．一般に，極性のある溶媒に触れると帯電する材料で作られた流路は，その表面近傍に電気二重層が形成される．Debye-Hückel 近似の下で，電気二重層厚さ（Debye 長）は，理想的には

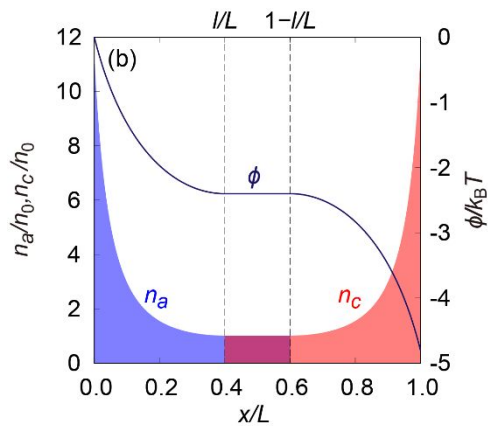


図 3.3 液層構造の陰・陽イオン濃度分布と電位分布の解析結果. $x=0.4L$ に陰イオン選択性界面を, $x=0.6L$ に陽イオン選択性界面を設置した場合の結果.

電解質濃度の平方根に逆比例し, たとえば, 298 K のとき 1×10^{-5} mol/L の塩濃度で 96.3 nm と見積られる. ここでは, 電極表面に電位が与えられた場合に, 電極表面に電気二重層が形成され, さらに両電極間を短絡して液中に陽イオンまたは陰イオンが閉じ込められた場の形成を示した.

さらに, 電解質溶液と純水を理想的なイオン選択性界面 (陽イオンまたは陰イオンのみを透過させる厚さが無視できる界面) で区切った場合に, 両端に発生する電位差を解析した. 区間 $x \in [0, L]$ において, 陰イオンのみを選択的に透過させる界面を $x=l$ に, 陽イオンのみを透過させる界面を $x=1-l$ に置いた場合, $x=0.5L$ で $\partial\phi/\partial x=0$ かつ陰陽イオンの数密度をそれぞれ一定 ($n_a=n_c=n_0$) とした. 一例として, $l=0.4L$ とした場合の定常解を図 3 に示す. これより, イオン選択性界面を透過したイオンは両端の集電板に到達して濃度勾配を形成し, 電気泳動と拡散がつりあって電流密度がゼロとなる平衡状態を維持する. $x \in [l, 1-l]$ の区間で $n_a=n_c=n_0$ となり, $x=0.5L$ の電位に対して, 陰イオンが集中する $x=0$ の端は正の電位, 陽イオンが集中する $x=L$ の端は負の電位を示す. このことは, 両端の集電板に対して電子の出入りを許すような場合に, 液中のイオン輸送による分極が生じ得ることを示唆している. 一方, 現実に透過率が 1 のイオン選択性界面を設定することは困難であり, 対イオンの透過も許すため, 定常的には集電板の極近傍に限って電気二重層が形成されるものと推察される. ここでは, イオン選択性の界面の存在により, 陰陽イオンの透過率の差が起電力を発生させることを定性的に示した.

4.2 イオン交換膜を用いた起電力の計測

次に, 4.1 で予測されたイオン分布と電位差の関係について実験的に調べた. 3.2 のデバイスを用いて, 中央の液溜に NaCl 溶液を, その両側の液溜に超純水を注入した後, コンデンサーの電位差を計測したときの時間変

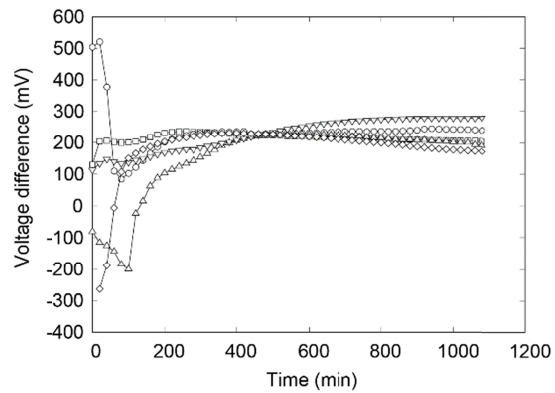


図 4.3 層構造デバイスから得られるコンデンサーの電位差の時間変化. 5 試料の実験結果.

化を図 4 に示す. 電位差は, 陽イオン交換膜側の超純水が正に帯電した場合に正値を示す. 5 試料についての時間経過を示す. 液を注入した直後には, 電位差が -300 mV から 500 mV の範囲で大きく変動していることがわかる. その後, 変動は緩やかになり, 1,100 min の後には定常状態に至っている. いずれの試料に対しても, 20 min に一度の計測を行うため, 長時間の計測を行うと, 放電のため電位差が低下するものも見られた. 一方, すべての試料で電位差は正値を示すことがわかる. この結果は, NaCl 溶液からイオン交換膜を優位に透過して純水中を拡散したイオンが集電板に到達したことによるものと考えられる. つまり, 陽イオン交換膜に接する純水には陽イオンが, 陰イオン交換膜側には陰イオンが優位に拡散する結果, 集電板の極性がそれぞれ, 負と正に変化したと考えられる. 470 nF のコンデンサーの電位が 200 mV となると, 蓄えられた総電荷量は, 9.40×10^{-8} C となる. 単純に液中のイオンによる電荷量に等しいとみると, イオンの電荷密度は, この値を液溜の容積 ($12.0 \text{ mm} \times 28.0 \text{ mm} \times 100 \text{ } \mu\text{m} = 3.36 \times 10^{-8} \text{ m}^3$) で割って 2.80 C/m^3 と見積られる. イオンの濃度としては, $2.91 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$ となる. 正負電荷の偏りとしては非常に小さい値であるが, 各イオン交換膜を透過するイオンの電導度と拡散係数に差が生じるために集電板に電荷が蓄えられる結果となった. 特に, Na^+ イオンと Cl^- イオンの拡散係数は, それぞれ $1.35 \text{ m}^2/\text{s}$ と $2.03 \text{ m}^2/\text{s}$ として知られ, Cl^- のほうが値は大きい. 陽イオン交換膜越しの純水層は正に帯電することから, 陽イオンが優位に拡散するといえる. この結果より, 一般に, 電解質溶液は平衡状態において電気的中性が保たれると考えられるが, そこに至る非定常過程では, 電気的中性が破れた状態の存在が示唆される. 本研究では, $100 \text{ } \mu\text{m}$ の厚さの純水層において図 4 に示す非定常変化が見られ, その間は, 液中で電気的中性が破れた状態でイオンが分散していると考えられる. 4.1 では, 理想的なイオン選択性界面が存在するときに

純水層に透過するイオンが両端間の電位差を生成することを定性的に予測したが、実験的にもその事実が確かめられた。上述の方法により、液中に陽イオンが支配的に分散した液体を生成し、外部電の印加による陽イオンに駆動される EHD 流れの生成に成功したことから[K. Doi et al., J. Chem. Phys., vol.148 (2018), pp.204512.], 疑似的にはあるが単極イオンが分散した水溶液の存在が確かめられた。

4.3 まとめ

本研究では、マイクロギャップまたはナノギャップにおいて電気的中性条件の破れた環境を作り出し、イオンの閉じ込めが可能であることを示した。従来は、界面の電気二重層に限り液中の帯電した環境が見出されてきたが、ここでは、2 液層間の濃度差とイオン交換膜のようなイオン選択性界面を用いることにより、界面極近傍の電気二重層よりも広範囲に陰陽いずれかのイオンが支配的に分散する溶液の存在を確かめた。

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 1 件)

[1] Weixin QIAN, Kentaro DOI, and Satoyuki KAWANO, Effects of Polymer Length and Salt Concentration on the Transport of ssDNA in Nanofluidic Channels, Biophysical Journal, Vol. 112 (2017), pp. 838-849. DOI: 10.1016/j.bpj.2017.01.027

〔学会発表〕(計 11 件)

[2] Kentaro DOI, Ayako YANO, and Satoyuki KAWANO, Ionic Current Responses and Induced Liquid Flows, Proceedings of Thirteenth International Conference on Flow Dynamics (ICFD) 2016, Sendai, Japan, October 10th-12th (2016), pp.332-333 in USB.

[3] Kentaro DOI, Takeo YOSHIDA, Shuto ONITSUKA, and Satoyuki KAWANO, Measurement and Theoretical Study on Electromotive Force via Ion-Selective Interface, International Symposium on Micro-Nano Science and Technology 2016, Tokyo, Japan, December 16th-18th (2016), p.32.

[4] Takashi FUKUDA, Kentaro DOI, and Satoyuki KAWANO, Measurements of Non-Faradaic Current in Microgaps Using Truncated Conical Electrodes, The 9th JSME-KSME Thermal and Fluids Engineering Conference, Okinawa, Japan, October 27th-30th (2017), TFE9C-1637.

[5] 土井 謙太郎, 矢野 絢子, 名倉 諒, 二戸 郁賀, 川野 聡恭, 単極イオン溶液に

おける マイクロ・ナノ流動の可視化と理論解析, 日本機械学会 2016 年度年次大会 講演論文集 DVD-ROM, p.F051004, 福岡, 2016 年 9 月.

[6] 吉田 武生, 土井 謙太郎, 川野 聡恭, イオン交換膜の電荷輸送に起因する膜電位の計測と解析, 日本機械学会 2016 年度年次大会 講演論文集 DVD-ROM, p.J0540203, 福岡, 2016 年 9 月.

[7] 土井 謙太郎, 矢野 絢子, 名倉 諒, 二戸 郁賀, 川野 聡恭, イオンの電気泳動に駆動される流れ場の可視化と理論解析, 日本機械学会 第 94 期流体工学部門講演会 講演論文集 USB, 1105, 山口, 2016 年 11 月.

[8] 福田 敬志, 土井 謙太郎, 川野 聡恭, マイクロギャップにおけるイオン電流応答の究明, 日本機械学会 関西学生会学生員卒業研究発表講演会 講演前刷集, p. 7-15, 大阪, 2017 年 3 月.

[9] 武内 翔, 土井 謙太郎, 川野 聡恭, 電解質イオンの濃度勾配形成による起電力の評価, 日本機械学会 関西学生会学生員卒業研究発表講演会 講演前刷集, p. 10-18, 大阪, 2017 年 3 月.

[10] 浅野 直暉, 土井 謙太郎, 川野 聡恭, イオン交換膜の電荷輸送による起電力の定量的評価, 日本機械学会 関西学生会学生員卒業研究発表講演会 講演前刷集, p. 11-16, 大阪, 2017 年 3 月.

[11] 鬼塚 周斗, 土井 謙太郎, 川野 聡恭, 電解質の濃度勾配形成による定常イオン電流の特性評価, 日本機械学会 関西支部 第 92 期定時総会講演会 講演論文集, p. 268, 大阪, 2017 年 3 月.

[12] 川嶋 寛次, 土井 謙太郎, 川野 聡恭, 電解質溶液における荷電微粒子識別法の開発, 日本機械学会 関西支部 第 92 期定時総会講演会 講演論文集, p. 269, 大阪, 2017 年 3 月.

〔図書〕(計 2 件)

[13] 佐藤 岳彦, 大橋 俊朗, 川野 聡恭, 白樫了, 「高度物理刺激と生体応答」, 第 6 章 6.1 はじめに, 6.2.1 液相におけるイオン電流とトンネル電流—1 分子計測への応用—, 養賢堂, 2017 年 8 月, p.152-155.

[14] 福田 敬志, 土井 謙太郎, 川野 聡恭, 「可変マイクロギャップ電極を用いたイオン電流場の計測」, 日本機械学会流体工学部門 ニュースレター 流れ, 2018 年 3 月号.

〔その他〕

ホームページ等
大阪大学基礎工学研究科機能創成専攻
川野研究室
<https://bnf.me.es.osaka-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

川野 聡恭 (KAWANO SATOYUKI)
大阪大学・基礎工学研究科・教授
研究者番号：00250837

(2) 研究分担者

土井 謙太郎 (DOI KENTARO)
大阪大学・基礎工学研究科・准教授
研究者番号：20378798

(3) 研究分担者

辻 徹郎 (TSUJI TETSURO)
大阪大学・基礎工学研究科・助教
研究者番号：00708670