

平成 21 年 5 月 15 日現在

研究種目：基盤研究(A)  
 研究期間：2006～2008  
 課題番号：18206024  
 研究課題名(和文) 界面移動拡散現象の異方性抽出のためのマイクロ・ナノスケールイメージング法の確立  
 研究課題名(英文) Establishment of Micro/Nanoscale Imaging Technique for Anisotropic Extraction of Interfacial Convective Diffusion Phenomena  
 研究代表者  
 菱田 公一 (HISHIDA KOICHI)  
 慶應義塾大学・理工学部・教授  
 研究者番号：40156592

## 研究成果の概要：

マイクロ流路内の固体・液体界面さらには気体・液体界面に形成されるイオン層（電気二重層）の時空間構造が、バルク流動構造に及ぼす影響を定量的に明らかとすることを主たる目的として研究を展開した。特に、界面を有する流れにおけるイオン層が拡散輸送現象に及ぼす影響の評価およびイオンの異方性がマイクロスケール熱流動現象に及ぼす影響を明らかにするため、蛍光画像計測および核磁気共鳴(NMR)を併用した多変量イメージング法の開発を行った。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	20,100,000	6,030,000	26,130,000
2007年度	11,000,000	3,300,000	14,300,000
2008年度	7,300,000	2,190,000	9,490,000
年度			
年度			
総計	38,400,000	11,520,000	49,920,000

研究分野： 工学  
 科研費の分科・細目： 機械工学・熱工学  
 キーワード： 熱・物質移動, マイクロ・ナノスケールイメージング

## 1. 研究開始当初の背景

MEMS に代表されるマイクロテクノロジーも成熟期を向かえ、究極の科学技術であるナノテクノロジーに人々の関心が集中している。近い将来、マイクロデバイスに代わってナノデバイスが普及してくるのは明白であるが、ナノスケール特有の物理現象を解明しないことには、ナノテクノロジーの進展は望めない。熱流動現象に関して、マクロスケールとマイクロスケールとの相違をレイノルズ数の大小のみを用いて議論することは、

もはや時代遅れであることは周知の事実であるが、決定的な相違を実験的に、尚且つ定量的に示す研究事例は世界的にも数少ないと云わざるを得ない。そういった背景のもと、研究代表者らは、マイクロスケール熱流動現象を支配する物理量を抽出し現象解明を目的として、光学および核磁気共鳴による計測システムの開発を行ってきた。

熱流動を支配する空間スケールがマイクロオーダーになるに従い、固体・液体界面に形成されるイオン層、即ち、電気二重層の影響

が顕著となることが研究代表者らの一連の研究により明らかとなった。理論的には電気二重層厚さ、即ち、Debye 長は数～百数十 nm と言われているが、マイクロ流路内のバルク現象との相関関係は未だ明らかにされていない。更に将来のナノデバイスまで考慮した場合、電気二重層と対向壁との依存関係は、ナノデバイスの性能を直接的に決定付ける要因となる。電気二重層は、固体壁面にイオンが吸着している固定層と拡散層から形成されているとされており、固定層と拡散層との境界、即ち、ずり面における電位をゼータ電位と定義している。そのため、電気二重層時空間構造が直接影響を及ぼすゼータ電位の変化がバルクの熱流動現象を支配していることは推察できる。しかしながら、空間分解能の問題点から、蛍光顕微鏡等の通常の光学計測装置ではイオン挙動を捉えることは困難と言わざるを得ない。

## 2. 研究の目的

本研究では、固体・液体界面の拡散輸送現象において重要な役割を担うイオン挙動の解明、およびイオン層がマイクロスケール熱流動現象に及ぼす影響を明らかにすることを主たる目的として、エバネッセント（近接場）光および核磁気共鳴 (NMR) を用いた多変量イメージング法の開発を行う。各システムの特徴は下記の通りである。

- (1) 液体中にてイオン化する蛍光色素を液体に混入し、全反射を繰り返すことにより発生したエバネッセント光を用いて蛍光色素イオンを励起し、蛍光強度の二次元時系列分布を超高感度 CCD カメラにて撮像することにより、イオンの拡散輸送現象の解明を行う。本手法は電気二重層の時空間構造解明に重要となるイオン挙動の解明に適している。
- (2) 微細コイルで計測領域を限定し、その微小領域内での核スピン緩和時定数および信号減衰を取得することにより、分子の濃度および拡散係数を計測することが可能となる。特に、壁面近傍の電気二重層を含む領域内で異方的に運動する分子の拡散挙動の観察に適用できる。

上記システムを用いることで、マイクロ・ナノスケールの流れにおける拡散輸送現象でのイオン挙動抽出のための計測器開発、および分子挙動に関する世界に類を見ない検証データを実験的研究により提示することを目的とする。

## 3. 研究の方法

### (1) マイクロ流路内多変量三次元時系列計測

① 共焦点スキャナユニットを蛍光顕微鏡に装着し、マイクロ流路内を流れる液体（緩衝液）の速度、およびイオン濃度の三次元同時時系列計測を行った。緩衝液にサブミクロン蛍光粒子（本研究では蛍光中心波長 645 nm の粒子を使用）を混入することにより速度計測を行い、蛍光波長の異なる蛍光色素（本研究では蛍光中心波長 518 nm の色素を使用）を混入することでイオン濃度計測を行った。なお、蛍光色素にはイオン濃度変化によって蛍光強度が大きく変化する色素を選定することが必要となる。本研究では、水素イオン濃度の大小により蛍光強度が変化する Fluorescein Sodium Salt を選定した。実験に先立ち、水素イオン濃度に対する蛍光強度の変化を計測し校正曲線を求め、さらに二流体混合流動場および化学反応場を計測した。その際の撮像には、冷却式 3CCD カメラを用いたことで、緑（色素撮像）および赤（竜氏撮像）の蛍光波長を独立に撮像することが実現した。

② 上記により得られた流体速度およびイオン濃度分布からイオン拡散現象と流動との相関関係を評価し、シミュレーションと比較することでマイクロ流路内のイオン挙動に関する知見を取得する。さらに、本手法をゼータ電位が非一様な流動場に適用し、ゼータ電位のパターンニングによる流動およびイオン挙動の変化を定量的に明らかにする。

### (2) エバネッセント波を用いた電気二重層の時空間構造の解明

① レーザ光をプリズムに導入し、マイクロ流路を形成する厚さ 1 mm を有する石英カバーガラス内において全反射を繰り返すことにより、壁面・緩衝液間界面にエバネッセント光を発生させた。その際に用いた光源は購入した固体励起 Nd:YAG レーザ (532 nm) であり、エバネッセント光の染み出し深さは約 90 nm と推算された。レーザ光の散乱光の影響を除去するため、レーザ光放出プリズムを導入プリズムの反対側に装着した。本システムの最大の特徴は、照射領域が長径 9 mm および短径 7 mm を有する楕円とすることにより、幅数百  $\mu\text{m}$  のマイクロ流路内での照射領域のエバネッセント光強度分布がほぼ均一となる点である。

② 緩衝液中にてイオン化する蛍光色素を緩衝液に混入し、塩化カリウム (KCl) のモル濃度を調整することにより、電気二重

層の拡散層厚さを変化させた。この変化に応じて、蛍光色素イオンが壁面に近づく、あるいは離れることにより、蛍光強度が変化する。この蛍光強度の変化を冷却型 CCD カメラにて撮像を行った。価数 1 価の蛍光色素 Alexa 488 (478 nm CW レーザにより励起) および 2 価の Alexa 546 (532 nm CW レーザにより励起) を用いることにより、各々の実験結果の相対関係から、電気二重層におけるイオン層 (ナノメートルオーダー) の時空間分布を計測した。

### (3) NMR を用いた分子濃度および拡散係数の計測

- ① 小型表面コイルを用いることで、コイル近傍みからの NMR 信号を選択的に受信でき、局所計測が可能となる。検出コイルの内径を微細化すれば、壁面近傍での分子挙動を計測することが可能となる。特に、小型コイルを製作し、1H を対象とした共振回路を組み込んだ検出プローブを製作した。小型コイルを微細流路壁面とし、NMR 信号を受信して、流路内を流れるメタノール水溶液の分子の濃度分布および拡散の様子を計測した。
- ② 多孔質体内部は、バルクの液体に比べて表面積の割合が大きい。このような試料内部での分子の運動性を計測するために、水分子に対して多孔質体とみなされる高分子材料にメタノール水溶液を浸透させ、浸透過程での濃度変化を計測した。これにより、多孔質体内部での濃度差拡散係数を算出し、さらに、自己拡散係数との相関を求めた。このように、小型表面コイルを用いて NMR 計測を行うことで、多孔質体のような光学計測の適用が困難な試料に対しての分子の運動性を計測することができることを示した。

## 4. 研究成果

### (1) マイクロ流路内多変量三次元時系列計測

微小流動場におけるイオン拡散輸送現象の解明を目的として、微小流動場における多変量同時計測法の開発および二流体混合流動場および化学反応場の詳細な解明を行った。対象としている流れ場は、電界を印加することにより発生するマイクロチャネル内特有の電気浸透流動場である。この流れの速度は、壁面の帯電量 (ゼータ電位) に依存しており、ゼータ電位は溶液の性質 (イオン濃度) に依存することが知られている。そのため、本研究では微小領域に適用可能な速度およびイオン濃度分布の同時計測法を世界に先駆け開発し、化学反応を伴う二流体混合流動場に適用した。これより、溶液のイオン濃

度と流速の相関より評価される対流と拡散に関して初めて実験的に明らかにした。また、実験結果と数値計算結果と比較することで計測システムの信頼性の検証および化学反応による水素イオンの生成や消滅といった現象を定量的に評価することに成功した。これらの結果を流体のレーザ計測に関する国際学会である International Symposium on Application of Laser Techniques to Fluid Mechechanics (Ichiyanagi et al. 2006, 学会発表 1) にて発表したところ国内外の研究者から高い評価を受け、流体工学分野における実験的研究に関する学術雑誌である Experiments in Fluids の特集号への掲載を推薦された (Ichiyanagi et al. 2007, 雑誌論文 3)。

さらに、本計測システムを用いて、非一様なゼータ電位分布を有する微小流路内の流動特性および定量的な混合度を評価した。マイクロスケールの流れは、電気二重層に起因するゼータ電位の大きさがバルクの流体速度を支配するため、非一様なゼータ電位分布を有する微小流路内では速度差に起因した三次元流れが生じ、二流体混合の促進に役立つことが定性的に明らかとなっている。しかしながら、定量的に速度分布やイオン濃度分布を計測した例がほぼ皆無であるため、本質的な流れ場の解明にまでは至っていないのが主たる研究背景である。そこで、研究代表者らはまず始めに流動特性を明らかにするために、流れ方向にゼータ電位が変化する流動場および流れ方向および流路幅方向にゼータ電位が変化する流動場の計測を行った。前者では深さ方向への流れが誘起され、後者では三次元流れが形成されることがわかった。これらの結果を踏まえ、斜め型にゼータ電位のパターンニングを施した流路における流動特性と混合度を評価した結果、流路幅方向・深さ方向への速度が大となると混合度も大となることが定量的に示された。これらの結果は、応用物理学分野の代表的な学術雑誌である Journal of Micromechanics and Microengineering に掲載された (Ichiyanagi et al. 2009b, 雑誌論文 7)。本論文は、出版元である英国物理学会出版局 (Institute of Physics: IOP) において高く評価され、IOP Select として下記の HP 上に掲載されている (<http://www.iop.org/Select/toc/-group=subject/300>)。

### (2) エバネッセント波を用いた電気二重層の時空間構造の解明

電気二重層の時空間構造が直接影響を及ぼすゼータ電位分布と電気浸透流との関係を定量的に解明するために、エバネッセント波を用いた新たなゼータ電位計測法を提案し、電気浸透流速度計測法と併用することで流動解析を行った。実験流路には PDMS 製の T 字型マイクロチャネルに厚さ 1 mm の石英

ガラスを吸着させたものを用いた。倒立蛍光顕微鏡を基に2つのプリズムを用いた計測システムを構築した。Nd:YAG レーザからのレーザー光を石英ガラスと溶液との界面で全反射させ、染込み深さ 93 nm のエバネッセント波を発生させた。エバネッセント波により励起された蛍光を 10 倍の対物レンズを介して CCD カメラに撮像した。作動流体には、Na<sup>+</sup> を濃度がそれぞれ 0.1 mmol/l 及び 10 mmol/l となるよう加えた 2 種類の蛍光色素溶液を用いた。T 字型マイクロチャネルの両流路端より 2 種類の作動流体を静圧駆動流によって送液し、ジャンクション部にて 2 流体の混合流動場を形成した。また、流路端に白金電極を挿入し、150 V の電圧を印加して電気浸透流を発生させた。これより、ゼータ電位二次元分布の取得に成功した。更に、マイクロ粒子画像流速計を用いた流動解析を行った結果、得られたゼータ電位二次元分布は 2 流体の混合による Na<sup>+</sup> の拡散輸送に伴い発生したものであることが判った。以上で述べた研究成果は、国内外の学会において発表され、日本機械学会の英文ジャーナルである Journal of Fluid Science and Technology に掲載された (Kazoe and Sato 2007, 雑誌論文 5)。また、電圧印加時の計測結果から、電気浸透流の流動構造が壁面ゼータ電位分布に依存して変化することが確認された。計測装置や実験方法の改善の結果、計測の不確かさは 4.7 mV となり、従来のゼータ電位計測法と比較しても十分な精度を達成した。最終的な結果は化学分野の代表的な学術雑誌である Analytical Chemistry に掲載された (Kazoe and Sato 2007, 雑誌論文 4)。

### (3) NMR を用いた分子濃度および拡散係数の計測

流路幅 2mm, 深さ 1.5mm の Y 字型微細流路の壁面に NMR 検出コイルを複数配置することで流路内の分布計測も可能となる。流路の一方から水を、もう一方からメタノール水溶液を注入し、水とメタノール水溶液が混合する過程での壁面近傍の NMR 信号を取得した。この信号をスペクトル解析して CH スペクトル強度を求め、流路内でのメタノール濃度分布を計測する手法を開発した。また、流速および重力方向を変えて、微細流路内のメタノール濃度分布を定量的に計測した。この結果は、日本伝熱シンポジウムにて発表した (小川ら 2008, 学会発表 23)。

また、多孔質体として、高分子材料を基本材料とし、内部の微細孔を水が移動できる材料を用いた。小型コイルを用いて、高分子材料内の NMR 計測を行う方法を確立し、水の濃度に依存した T2 緩和時定数の変化を定量的に明らかにした。この結果は、日本機械学会論文集 B 編に掲載された (小川ら 2006, 雑

誌論文 2)。また、この方法を展開し、小型コイルを流路に接した多孔質体表面に接触させ、メタノール水溶液が多孔質体内を浸透していく過程を計測した。本手法では、NMR 信号を解析してメタノール濃度と分子の拡散係数を求めた。これにより、多孔質体内でのメタノール濃度と分子拡散挙動の関係を取得した。

## 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 12 件)

1. Ichiyanagi, M., Nakanosono, H., Sato, Y. and Hishida, K., “Phase separation technique for suspended particles in microchannel utilizing bilayered acoustic fields.”, Journal of Fluid Science and Technology., Vol.4 No.1, pp.1–12 (2009a), 査読有り.
2. Ichiyanagi, M., Sasaki, S., Sato, Y. and Hishida, K., “Micro-PIV/LIF measurements on electrokinetically-driven flow in surface modified microchannel.”, Journal of Micromechanics and Microengineering., Vol.19 No.4, 045021 (9pp), (2009b), 査読有り.
3. Kazoe, Y. and Sato, Y., “Measurement of zeta-potential at microchannel wall by a nanoscale laser induced fluorescence imaging.”, Journal of Fluid Science and Technology., Vol.2, pp.429–440 (2007), 査読無し.
4. Kazoe, Y. and Sato, Y., “Effect of ion motion on zeta-potential distribution at microchannel wall obtained from nanoscale laser-induced fluorescence.”, Analytical Chemistry., Vol.79, pp.6727–6733 (2007), 査読有り.
5. Ichiyanagi, M., Sato, Y. and Hishida, K., “Optically sliced measurement of velocity and pH distribution in microchannel.”, Experiments in Fluids., Vol.43, pp.425–435 (2007), 査読有り.
6. 石田洋哉, 佐藤洋平, 菱田公一, “音響放射力および静電気力による浮遊微粒子の連続的分離技術.”, 日本機械学会論文集B編, 第 72 巻 722 号, pp.2473–2480 (2006), 査読有り.
7. 小川邦康, 伊藤衡平, 拝師智之, 菱田公一, “小型表面コイルを用いた燃料電池用固体高分子電解質膜の局所含水量測定法.”, 日本機械学会論文集B編, 第 72 巻 716 号, pp.1013–1020 (2006), 査読有り

[学会発表] (計 61 件)

1. **Hishida, K.**, Ichiyanagi, M. and **Sato, Y.**, “Phase separation technique in two-phase microchannel flow.”, The 6th International Symposium on Measurement Techniques for Multiphase Flows, Okinawa, Japan, (2008.12.15).
2. Senga, Y. Tsutsui, I., Mishima, K., Kakinuma, Y. and **Sato, Y.**, “CO<sub>2</sub> dissolution process at gas-liquid interface in two-phase microchannel flow.” PowerMEMS 2008 +  $\mu$ EMS 2008, Sendai, Japan, (2008.11.12).
3. Ichiyanagi, M., Sasaki, S., **Sato, Y.** and **Hishida, K.**, “Effect of surface modification patterning on electroosmotic flow in microchannel measured by Micro-PIV/LIF.”, 2nd International Forum on Heat Transfer, Tokyo, Japan, (CD-ROM) (2008.9.19).
4. 嘉副裕, 中村翼, 三木則尚, **佐藤洋平**, “高時間分解能PTVを用いた非一様ゼータ電位場における電気浸透流の三次元過渡流動構造.”, 日本流体力学会年会 2008, 神戸, (2008.9.4).
5. Tsutsui, I., Senga, Y. and **Sato, Y.**, “Optical measurements of chemical reaction by gas dissolution in a gas-liquid microchannel flow.”, 14th Int. Symp. on Appl. of Laser Tech. Fluid Mech., Lisbon, Portugal, (CD-ROM) (2008.7.7).
6. Nakamura, T. and **Sato, Y.**, “Effect of ion adsorption on wall zeta-potential of surface modified microchannel.”, The 4th Asia Pacific Conference on Transducers and Micro-Nano Technologies, Tainan, Taiwan, (2008.6.25).
7. 一柳満久, 佐々木誠一, **佐藤洋平**, **菱田公二**, “非一様ゼータ電位を有するマイクロチャンネル内の流動特性.”, 第45回日本伝熱シンポジウム, つくば, pp.109–110 (2008.5.21).
8. 千賀友里子, 筒井一成, **佐藤洋平**, “マイクロ気液界面流動を伴うCO<sub>2</sub>溶解現象の光学計測.”, 第45回日本伝熱シンポジウム, つくば, (2008.5.21).
9. **小川邦康**, 拝師智之, “微細流路内濃度計測のための小型NMRセンサーの開発.”, 第45回日本伝熱シンポジウム, つくば, (2008.5.21).
10. Ishida, M., Kazoe, Y., **Sato, Y.** and Miki, N., “Water-vapor permeability control of PDMS by dispersion of collagen powder.”, The 11th International Conference on Miniaturized Systems for Chemistry and Life Science, Paris, France, (2007.10.10).
11. Moriya, T. and **Sato, Y.**, “Micro optical stirrer for mixing in microchannel flow.”, The 11th International Conference on Miniaturized Systems for Chemistry and Life Science, Paris, France, (2007.10.10).
12. Miyakawa, S., Kazoe, Y. and **Sato, Y.**, “Simultaneous measurements of near-wall velocity and wall zeta-potential by evanescent wave illumination.”, The 11th International Conference on Miniaturized Systems for Chemistry and Life Science, Paris, France, (2007.10.10).
13. Kazoe, Y., Miki, N. and **Sato, Y.**, “Structure of electroosmotic microchannel flow affected by nonuniform wall zeta-potential.”, The 11th International Conference on Miniaturized Systems for Chemistry and Life Science, Paris, France, (2007.10.9).
14. **Sato, Y.**, Ishida, H. and **Hishida, K.**, “Continuous and selective separation technique of suspended particles by utilizing acoustic radiation and electrostatic forces.”, The 11th International Conference on Miniaturized Systems for Chemistry and Life Science, Paris, France, (2007.10.8).
15. 中村翼, **佐藤洋平**, “固液界面極近傍流動計測によるイオン分子拡散の影響.”, 日本流体力学会年会 2007, 東京, (2007.8.6).
16. **Hishida, K.** and **Sato, Y.**, “Quantitative visualization by molecular tagging in transport phenomena.”, The 9th Asian Symposium on Visualization, Hong Kong, (2007.6.6).
17. 筒井一成, 一柳満久, **佐藤洋平**, “pHの異なる二流体混合場における電気浸透流流動特性.”, 第15回化学とマイクロ・ナノシステム研究会, 仙台, p.79 (2007.5.26).
18. 守屋孝胤, **佐藤洋平**, “微小粒子群の攪拌・混合を実現するマイクロ光スターラーの開発.”, 第15回化学とマイクロ・ナノシステム研究会, 仙台, (2007.5.25).
19. 一柳満久, 佐々木誠一, **佐藤洋平**, **菱田公二**, “マイクロチャンネル表面改質バタニングによる電気浸透流動への影響.”, 第44回日本伝熱シンポジウム, 長崎, pp.491–492 (2007.5.24).
20. 宮川修, 嘉副裕, **佐藤洋平**, “マイクロチャンネル壁面極近傍速度およびゼータ電位同時計測法の開発.”, 第44回日本伝熱シンポジウム, 長崎, (2007.5.23).
21. **小川邦康**, 拝師智之, 伊藤衡平, “マルチNMRセンサーによる水電解運転時のPEM内含水量の分布計測.”, 熱工学コンファレンス 2006, 横浜, pp.245–246 (2006.11.25).
22. Ichiyanagi, M., **Sato, Y.** and **Hishida, K.**, “Confocal microscopic measurement of proton diffusion in chemical reacting flow.”, The 10th International Conference on

- Miniaturized Systems for Chemistry and Life Science, Tokyo, Japan, pp.792-794 (2006.11.7).
23. Ichiyangi, M., Sato, Y. and Hishida, K., "Time-resolved velocity and pH mapping in T-shaped microchannel.", 13th Int. Symp. on Appl. of Laser Tech. Fluid Mech., Lisbon, Portugal, (CD-ROM) (2006.6.28).
24. 一柳満久, 佐藤洋平, 菱田公一, "マイクロチャネル内化学反応場におけるイオン拡散現象の時空間分布計測.", 第43回日本伝熱シンポジウム, 名古屋, pp.797-798 (2006.6.2).

#### 〔産業財産権〕

##### ○出願状況 (計 2 件)

名称：交流誘電泳動によるナノ粒子連続分離方法及び装置

発明者：佐藤洋平, 嘉副裕, 伏見光明

権利者：学校法人 慶應義塾

番号：特願 2008-124433

出願年月日：2008年5月12日

国内外の別：国内

名称：測定装置および測定方法

発明者：小川邦康, 拝師智之, 伊藤衡平

権利者：学校法人 慶應義塾

番号：特願 2007-127315

出願年月日：2007年5月11日

国内外の別：国内

##### ○取得状況 (計 2 件)

名称：光学的物質操作装置

発明者：佐藤洋平, 齊木康一郎

権利者：学校法人 慶應義塾

種類：公開特許公報(A)

番号：特許公開 2007-313378

取得年月日：2007年12月6日

国内外の別：国内

名称：浮遊微粒子の連続的分離方法及び装置

発明者：菱田公一, 佐藤洋平, 石田洋哉

権利者：学校法人 慶應義塾

種類：公開特許公報(A)

番号：特開 2007-229557

取得年月日：2007年9月13日

国内外の別：国内

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

菱田 公一 (HISHIDA KOICHI)

慶應義塾大学・理工学部・教授

研究者番号：40156592

##### (2) 研究分担者

佐藤 洋平 (SATO YOHEI)

慶應義塾大学・理工学部・准教授

研究者番号：00344127

小川 邦康 (OGAWA KUNIYASU)

慶應義塾大学・理工学部・准教授

研究者番号：50272703

##### (3) 連携研究者

該当なし