

令和 2 年 5 月 29 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2018～2019

課題番号：18K18825

研究課題名(和文)自己組織化の臨界現象とマイクロ・ナノ流動場形成に関する研究

研究課題名(英文)Self-organized criticality in micro- and nano-flow field generations

研究代表者

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,900,000円

研究成果の概要(和文)：液体の流れは、微視的に見ると原子や分子の相互作用が根本にあり、そこに外力が加わることによって巨視的な流動へ発展すると考えられる。微小な流路内部の電解質溶液では、電気的中性条件が乱された場を作ることができ、そこに電圧を印加することでイオンに静電気力を加え、その運動に周囲の溶媒がけん引されて巨視的な流れが生じると考えられる。本研究では、そのような微視的スケールのメカニズムを解明するため、マイクロ流路に満たされた電解質溶液中のイオンの帯電を利用し、液体に対して一方向の力を加えるための実験的手法を開発して評価した。ガラス細管に見られるイオンダイオード特の性から、選択的イオン透過性が確かめられた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

流体の駆動力として、圧力差を利用する方法が一般的に知られているが、マイクロ・ナノ流路を用いる場合は、圧力差だけでなく体積力による駆動も有効な手段として提案されている。本研究では、マイクロ流路内部の電解質溶液に陽イオンが集中した場を生成し、そこに強い電場を印加してイオンの輸送を整流した。これにより、陽イオンまたは陰イオンの選択的透過性が実現し、液体に対して一方向の体積力を加えることができ、微小空間における流体の駆動力として利用することが可能となる。マイクロ・ナノ流路における送液技術として発展が期待される。

研究成果の概要(英文)：Macroscopic liquid flows, which are driven by applying external forces, are based on the interactions of atoms and molecules from the microscopic viewpoint. Especially in an electrolyte solution inside a microchannel, an electrolyte solution in which an electroneutral condition is broken can be generated; electrostatic force is applied to electrolyte ions by applying an electric voltage; as a result, the surrounding solvent is dragged by the electrophoretic transport. In this study, in order to elucidate the mechanism of such a microscopic-scale flow, an experimental method for applying a directed force to a liquid by utilizing the ions in an electrolyte solution filled in a microchannel was proposed and evaluated. An ion diode was developed using a glass capillary, and selective ion transport was confirmed.

研究分野：分子流体力学

キーワード：分子流体力学 電気流体力学 イオン電流 イオンクロマトグラフィ

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

本研究の学術的背景には、これまで我々が取り組んできた微視的かつ離散的な物理化学現象を引き金とする連続的な流動発現に関し、両者を統一する新しい理論モデルの構築の必要性が挙げられる。流体現象を原子・分子スケールの秩序形成の観点から捉えることは未だ確立されておらず萌芽的要素が強い。外部環境に接続され、ランダムな揺らぎの中で粒子を介したエネルギーの供給と散逸がある非平衡散逸系において、粒子の集団的な運動がある閾値に達することによる巨視的秩序形成は、自己組織化の臨界現象と見ることができ、離散粒子の運動が流動に発展するための基本概念である。我々はこれまでに、液中の電場存在下における離散的な電解質イオンの運動は、溶媒との相互作用を介してやがて発展し、体積力で駆動される流動として Navier-Stokes 式で記述されると考えてきた。一方、外部から印加される電場がイオンを加速し、さらに同スケールの溶媒分子の運動へと移り変わる過程は、分子動力学によりその一端を見ることはできるが、現実的な現象の時空間スケールを説明することは困難である。これより、溶質粒子と溶媒分子の相互作用による巨視的秩序形成を統一理解するための理論体系の構築が求められる。

2. 研究の目的

本研究の目的は、原子や分子スケールの相互作用と自己組織化の視点から流動場形成メカニズムを究明することにある。溶媒に分散する溶質（原子、分子、イオン）の運動により、系全体の流動が誘発されるメカニズム（図1）について、微細の構造を観測するとともに理論的考察を深め、現象の本質を明らかにする。本研究で、金属結晶中の電子電流によるエレクトロマイグレーションや液中のイオン電流による電気流体力学流れ等、工学的に重要な現象に注目し、離散粒子の視点から連続体の運動を理解するための新しい理論体系の構築を進めるための実験データを取得する。将来的には、離散粒子の運動を非平衡統計力学の枠組みで定式化し、自己組織化臨界現象の観点から秩序形成のメカニズムについて学理の深化を目指す。

3. 研究の方法

本研究では、まず、我々が最近注目している水溶液中における電気流体力学流れの起源となる液の帯電について電気計測によりその存在を確認する。そのためには、作動流体の体積に対して、表面積の割合が支配的となる構造を実現する必要があることから、マイクロ・ナノスケールの流路を作製する。具体的な手段として、微細加工技術を用いたナノ流路またはナノスリットの作製、または、ガラス管を引張した細管を用いてイオンの選択的透過性を調べる。先行研究[K. Doi et al., J. Phys. Chem. B 119 (2015), 228; K. Doi et al., J. Chem. Phys. 148 (2018) 204512]において、電気流体力学流れが見られる環境では、陰イオンまたは陽イオンのいずれかが流路内部で過剰になり広く一様に分散することが流動を引き起こすための必要条件であると示唆されたことから、本研究では、陰陽いずれかのイオンが過剰となる環境の条件を見極める。そこで、2つのリザーバに濃度の異なる電解質溶液を溜め、それらの間をナノ流路またはガラス細管で接続したときの電流電圧特性を調べる。このとき、電解質イオンは高濃度側から低濃度側へ濃度勾配に従って拡散するが、ナノ流路またはガラス細管においてたとえば壁面が負に帯電している場合、陽イオンが選択的に透過することが予想される。ナノ流路またはガラス細管に陽イオン選択性があれば、濃度勾配が存在する環境下における印加電圧の正負はイオンの電気泳動に対して非対称であるため、その電流電圧特性にも非対称性が見られると推察される。つまり、濃度勾配に従って電圧が印加されるときには、陽イオンの伝導性は高くなり、逆向きの電圧に対しては、陽イオンの電気泳動の向きと拡散の向きが抗するため伝導性は低下すると推察される。

4. 研究成果

ナノ流路（ナノスリット）またはガラス細管を用いた計測系の全体像を図2(a)に示す。ここでは、主に、図2(b)に示すように、ガラス細管を用いた電流電圧特性の評価結果について述べる。内径が約1mmのガラス管をプラーで引張り、その先端径が約1μmになるよう調整する。電解質溶液中のガラス表面は、-50mV~-40mV帯電していることを確かめている。このガラス細管に0.1MのKCl水溶液を充填し、そこに直径が0.3mmの銀塩化銀線を挿入したものを電極とする。ここで、銀塩化銀線は、直径0.3mmの銀線を次亜塩素酸ナトリウム水溶液中に浸漬して表面を酸化することにより作る。次に、0.1, 1, 10mMのKCl水溶液を入れた容量10mLのサンプル瓶を用意し、銀塩化銀線を挿入する。そこに、先に作製したガラス細管の電極を挿入して、

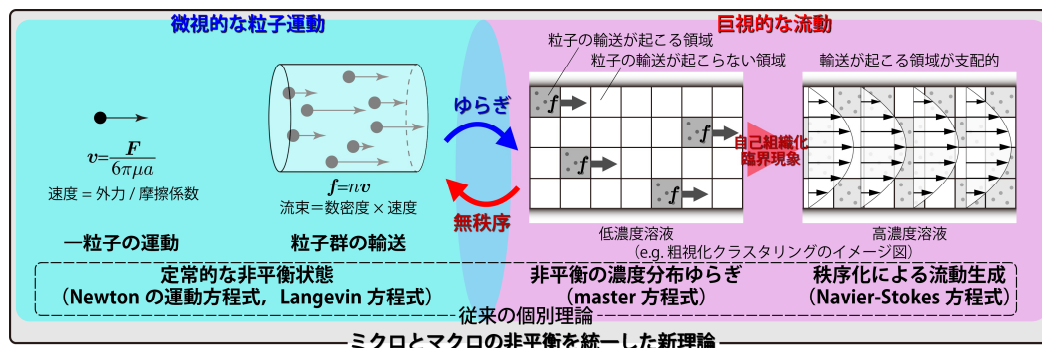


図1. 微視的かつ離散的な粒子運動と巨視的な流動を統一的に理解する概念図

2本の銀塩化銀線に電圧を印加・掃引して電流電圧特性を測定する。電流電圧特性は、ポテンシostat (Electrochemical Analyzer Model 660E, BAS Inc., Tokyo, Japan) によるサイクリックボルタンメトリー法によって得られる。実験結果を図3に示す。ここで、印加電圧が正であるとき、ガラス管内の0.1 M KCl 溶液中の銀塩化銀線が他方のそれに対して高電位にあることを意味する。つまり、陽イオンがガラス管内から試料液側に押し出される向きに電気泳動が生じる。また、濃度差による拡散も同じ向きと考えられる。サンプル瓶内の試料液の濃度が10 mMの場合、印加電圧の正負で電流電圧特性の勾配に違いがみられる。印加電圧が正の場合、陽イオンに注目すると、電気泳動と拡散が同じ向きに生じるため、また、陰イオンのガラス管先端の透過が妨げられるため、逆向きの電圧よりも伝導性が高く出たものと考えられる。さらに、試料液の濃度を1 mMとした場合には、負の印加電圧に対する伝導性の低下が著しく、電圧の正負で伝導性が顕著に異なることがわかる。さらに、試料液の濃度を0.1 mMとした場合には、1 mMの場合と比べて正の電圧に対する伝導性の低下は見られるが、負の向きの伝導性は変化が小さく飽和しているといえる。以上より、ガラス細管はその先端が負に帯電している影響で陽イオンの選択的な透過性を有していることがわかる。一般的に、電極表面では主にCl⁻の輸送が支配的であり、沖合では陰陽両イオンが電気的中性を保ちながら電荷を輸送するが、濃度勾配はなく、電場も非常に弱いものであるから、イオンはほとんど動かないものと考えられる。ところが、電極から離れた沖合に、狭小な流路がある場合、定常電流を維持するためにイオン輸送を促進する必要があることから、狭小部に電場が集中することになる。この場合、電極表面よりも狭小部分での電圧降下が支配的となる。さらに、イオン選択性がある場合には、局所的に電気的中性は破れ、順方向の電場に対して電流は得られるが、逆向きには得られないといったダイオード特性が見られる。イオン選択性によるダイオード特性は、本研究の結果でも明らかである。これより、電場が高濃度側から低濃度側の向きの場合には、ガラス管先端を陽イオンが支配的に透過し、また試料液の濃度が低くなるにつれて、逆向きの電場に対しては電流が遮断される傾向にあることがわかる。概略を図4に示す。このことより、ガラス管先端では、陽イオンの輸送が明らかであり、また、正の向きと負の向きで導電率に不連続があることから、陰イオンの輸送が明らかに妨げられていると言える。そうでない場合は、陰イオンの輸送により導電率が連続的に維持されるはずである。これより、ガラス管先端部には、陽イオンが過多となる場ができていると言える。このような環境では、陽イオンの輸送により、溶媒分子がけん引されて流動が生じるとされる。マイクロ流路の壁面の帯電による場合は、電気流体力学流れのひとつである電気浸透流が良く知られている。したがって、本研究の結果から、ガラス細管を用いた場合、ガラス管内部の電解質濃度が0.1 Mであるとき、試料液側の濃度がその100分の1の1 mM以下では、ガラス管先端の狭小部分で陽イオンが過多の状態となり、電気流体力学流れが生じ得る環境であると考えられる。同様の実験をナノスリットを用いて行った結果、やはりダイオード特性が得られた。しかしながら、正負の電圧に対する導電率の変化はガラス細管のほうが顕著であった。

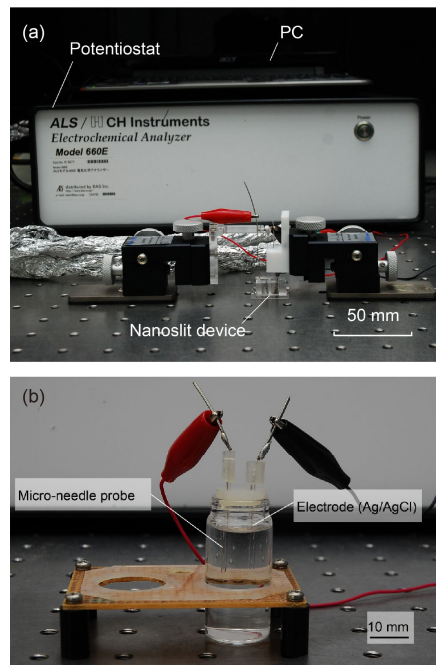


図2. (a)ナノスリットおよび(b)ガラス細管を用いた電流電圧特性の評価。

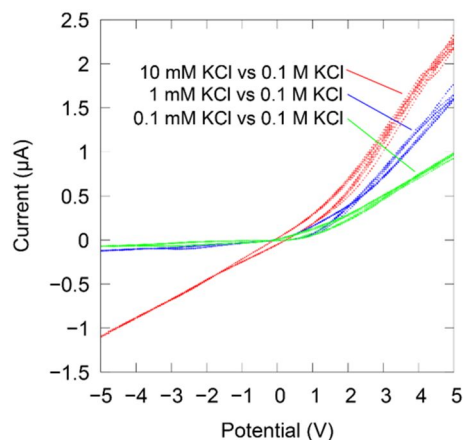


図3. 図2(b)のガラス細管を用いた場合の電流電圧特性。試料液のKCl濃度を0.1, 1, 10 mMとした場合の結果。

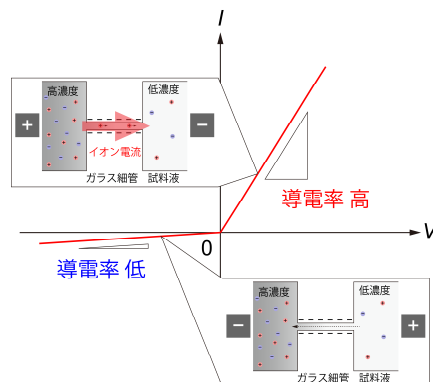


図4. 図3の実験結果に対する現象の概略図。電圧が正の場合は、ガラス細管から試料液側に陽イオンが輸送されるが、負の電圧に対しては陰陽両イオンの輸送が妨げられるため著しい導電率の低下が見られる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Kentaro Doi and Naoki Asano and Satoyuki Kawano	4. 巻 10
2. 論文標題 Development of glass micro-electrodes for local electric field, electrical conductivity, and pH measurements	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 1-12
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41598-020-60713-z	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 0件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 F. Nito, K. Doi, and S. Kawano
2. 発表標題 Evaluation of Electrohydrodynamic Flows Driven by a Low Bias Voltage of 2.0 V with Water Electrolysis
3. 学会等名 The 29th International Symposium on Transport Phenomena (ISTP29) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 K. Doi, F. Nito, A. Yano, and S. Kawano
2. 発表標題 Electrohydrodynamic Liquid Flows Rectified by Cation and Anion Current with a Few Voltage Application
3. 学会等名 Fifteenth International Conference of Flow Dynamics (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 土井謙太郎, 佐藤智弘, 矢野絢子, 川野聡恭
2. 発表標題 CuSO4水溶液に誘起されるEHD流れの電流電圧特性
3. 学会等名 日本機械学会2018年度年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 土井謙太郎, 佐藤智弘, 矢野絢子, 川野聡恭
2. 発表標題 CuSO4水溶液に誘起されるEHD流れの3次元可視化計測
3. 学会等名 第46回可視化情報シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 土井 謙太郎, 佐藤 智弘, 矢野 絢子, 川野 聡恭
2. 発表標題 CuSO4水溶液中の陽イオン電流に誘起されるEHD流れの評価
3. 学会等名 第96期流体工学部門講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kentaro Doi and Satoyuki Kawano
2. 発表標題 Liquid Flow and Particle Transport Control in Nano uidic Channels
3. 学会等名 Sixteenth International Conference on Flow Dynamics (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 土井謙太郎, 福田敬志, 川野聡恭
2. 発表標題 ナノ流路を用いたCoulter原理による一粒子の電気計測と可視化
3. 学会等名 日本機械学会2019年度年次大会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

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

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	川野 聡恭 (Kawano Satoyuki) (00250837)	大阪大学・基礎工学研究科・教授 (14401)	