

令和 6 年 6 月 27 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2020～2023

課題番号：20H02363

研究課題名（和文）海洋CO₂センサの小型化を実現するマイクロ流路の作製とCO₂平衡化特性研究課題名（英文）Fabrication of microfluidic channels for miniaturization of marine CO₂ sensors and CO₂ equilibration characteristics

研究代表者

柳田 保子（Yanagida, Yasuko）

東京工業大学・科学技術創成研究院・教授

研究者番号：10282849

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,700,000円

研究成果の概要（和文）：海洋二酸化炭素センサの小型化と量産化に貢献するため、二酸化炭素の分圧平衡特性に優れた薄膜材料であるポリジメチルシロキサン（PDMS）を用いたマイクロ流路による二酸化炭素平衡器の開発を行った。PDMSマイクロ流路の流路形状や流路長などのデバイス構造や、長期観測に耐え得る機械的強度、生物付着防止策の検討などを行い、二酸化炭素分圧平衡特性を検討したところ、二酸化炭素濃度変化を検知できることが示された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

マイクロ流体デバイスでCO₂ガス平衡器を実現することにより、安価で量産性が高く、小型で壊れにくく扱いやすい海洋CO₂センサの完成が見込まれ、今までと同じコストで、これまでより多くの海洋CO₂センサを製作できる。これにより海洋におけるCO₂データが増えることで、地球温暖化予測の精度向上や今後必要なCO₂削減量の見積り、その施策を実施した際の効果予測に貢献することが期待される。

研究成果の概要（英文）：To contribute to the miniaturization and mass production of marine carbon dioxide sensors, we developed a carbon dioxide equilibrators using microfluidic channels made of polydimethylsiloxane (PDMS), a thin film material with excellent carbon dioxide partial pressure equilibrium characteristics. The device structure of the PDMS microfluidic channel, including the channel shape and length, mechanical strength to withstand long-term observation, and measures to prevent biological adhesion were investigated, and the carbon dioxide partial pressure equilibrium characteristics were examined, showing that changes in carbon dioxide concentration can be detected.

研究分野：マイクロ・ナノシステム

キーワード：二酸化炭素 PDMSマイクロ流路 二酸化炭素平衡器 海洋現場計測

1. 研究開始当初の背景

人間活動により環境に放出された二酸化炭素 (CO₂) によって地球温暖化が急速に進み、地球環境は大きく変わりつつある。環境中における CO₂ の時空間的な観測頻度を可能な限り上げるための研究開発がますます重要となっている。特に北極海の海洋環境監視や、広範囲にわたる海域の海洋環境計測は重要である。大気中における CO₂ 濃度変動は、気象衛星観測などにより、多くの定点で細やかに観測されている。しかし、大気中の CO₂ の約 30% は、地球表面の 71% を占める海洋上で海水に吸収される。そしてこの大気海洋間の CO₂ 輸送は、全地球上でも海域や気候帯ごとに大きく異なり、また季節や昼夜で変動することが知られている (Fig.1)。この大気と海洋間の CO₂ 収支の見積り精度は、IPCC レポートによると、大気の変動と比較して数倍の誤差があることが示されている。その原因として、海洋における時空間的な CO₂ 観測頻度の不足が挙げられている。

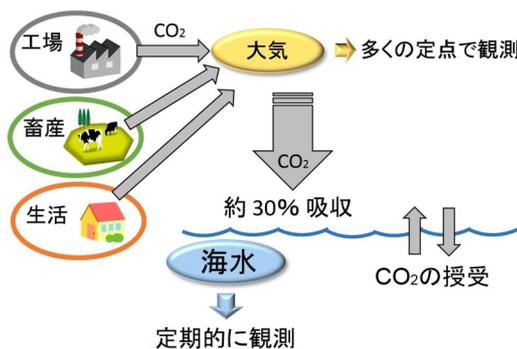


Fig.1 大気中 CO₂ の約 30% が海水に吸収されている

また地球温暖化がさらに進み、海水温が上昇すると海洋の CO₂ 吸収量が低下して、大気中に CO₂ が多く残ることで温暖化をさらに加速すると考えられている。そのため、地球温暖化への寄与が大きい海洋環境の CO₂ 濃度を時空間的な隙間を埋めて細やかに現場観測するための海水 CO₂ センサを開発することは非常に重要である。

海水中の CO₂ は、計測現場にて海水を観測船や商船などの船上に汲み上げ、気液平衡にて海水中の CO₂ と同じ濃度にした空気中の CO₂ を、非分散型赤外線吸収法 (NDIR) により測定している。この NDIR 法による観測は、分析装置が非常に大型であるため、船舶による海洋現場観測に頼るしかない。そのため CO₂ 計測データを取得する機会が少なく、全地球規模での海水の CO₂ 吸収量の見積誤差が大きくなってしまっている原因のひとつになっている。

そこでこれまでの CO₂ 観測頻度の不足を補うため、海洋研究開発機構 (JAMSTEC) の研究分担者らは、1 年間程度の継続的な観測が可能な CO₂ センサを搭載した、漂流ブイ型の自動計測器 (CO₂ 観測ブイ) の開発を行ってきた。この CO₂ 観測ブイに搭載する CO₂ センサでは、海水とセンサ内部の pH 指示薬溶液 (内部液) の CO₂ 濃度が異なる場合、CO₂ ガス透過性を有する薄膜で作製されたチューブを介して、両溶液の CO₂ 分圧が等しくなるように平衡化するという CO₂ 平衡器を利用している (Fig.2)。海水中の CO₂ 濃度が高い場合、内部液に溶け込んだ CO₂ は炭酸となり、水素イオンを増加させて pH を低下させる。逆に海水中の CO₂ 濃度が低い場合は、内部液の pH を上昇させる。海水と CO₂ 濃度が同じになった内部液である pH 指示薬の吸光度変化を分光学的手法で高精度に測定することにより、海水中の CO₂ 濃度を算出する。このような CO₂ センサの重要な技術要素となる CO₂ 平衡器として、今まではガス透過性が非常に高いアモルファス (AF) テフロンチューブを用いてきたが、折れやすく脆いために曲げ径が大きくなり、量産性と信頼性に問題があった。また AF テフロンは特殊な材質のためにチューブ径に選択の余地がなく内部容積が大きくなり、1 年間で使用する pH 指示薬の液量を減らすことが十分にできない。CO₂ 平衡器の小型化の制約により、CO₂ センサを搭載する CO₂ 観測ブイ全体の小型化に限界が生じていた。

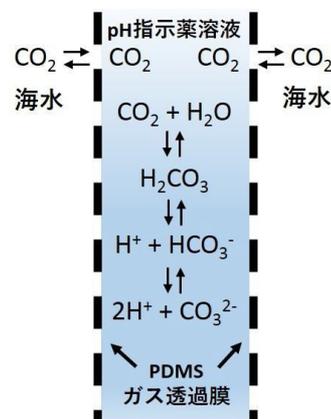


Fig.2 CO₂ 平衡化により水素イオン濃度が変化し、pH 指示薬溶液の色が変化する

一方、PDMS は透明な高分子樹脂の一種で、マイクロメートルサイズの微細構造を高精度に成型することができ、また CO₂ ガス透過性が高いことが知られている。そこで、研究代表者は、PDMS マイクロ流路が二酸化炭素ガス交換を行う CO₂ ガス平衡器として使用できるのではと着想した。これを実現するためには、PDMS で作製したマイクロ流路式 CO₂ 平衡器の試作と CO₂ 分圧平行特性評価を行うとともに、その効率を向上するマイクロデバイス条件を詳細検討し、小型な海洋 CO₂ センサによる海洋環境分析のための学術的要件を明らかにする必要がある。

2. 研究の目的

海洋 CO₂ センサの小型化と量産化に貢献するため、CO₂ 分圧平衡特性に優れた薄膜材料であるポリジメチルシロキサン (PDMS) を用いたマイクロ流路による CO₂ 平衡器を開発する。

PDMS マイクロ流路構造や CO₂ 分圧平衡特性、機械的強度の向上、海水に対する耐腐食性や生

物付着防止機能などを検討して、長期間に渡り観測可能な海水 CO₂ センサの小型化を実現する。

3. 研究の方法

計画1. PDMS マイクロ流路による CO₂ 平衡器の特性解析

本研究では、PDMS のガス透過性を利用して、マイクロ流路デバイス内外の CO₂ 分圧平衡化を効率よく実現するデバイスの設計条件を明らかにする。具体的には、マイクロ流路の内外を仕切る PDMS 膜の厚み、内部液である pH 指示薬の最適な流速、ガス交換効率を高める流路形状や流路長さ、などについて検討し、ガス透過性や分圧平衡の効率が最も高くなる条件を明らかにする。

計画2. PDMS マイクロ流路による CO₂ 平衡器の耐久性向上

海洋環境にて長期に渡り、海水 CO₂ 濃度の自動観測を可能とするために必要な、CO₂ 平衡器の耐久性向上について検討する。PDMS マイクロ流路デバイスの機械的強度の向上、パッケージングや自動交換機構を考案して試作する。特に、生物付着抑制のためのデバイス表面処理法について試作検討を行う。具体的には、紫外線 LED の定時点灯、PDMS デバイスと銅製めっきなどの組み合わせ、撥水性を示すフラクタル微細構造の活用、などについて検討する。

計画3. 海洋 CO₂ センサの小型化と海洋現場計画

PDMS マイクロ流路 CO₂ 平衡器を用いた海洋 CO₂ センサを試作する。相模湾をはじめとする日本近海にて、海水中の CO₂ 計測を試験する。計画1～3で得られた検証結果を踏まえ、海洋 CO₂ センサの小型化を実現し、CO₂ センサとしての有効性を実証する。従来の海洋 CO₂ 計測法や既存の AF チューブを CO₂ 平衡器として用いた海洋 CO₂ センサの計測データと比較し、その計測性能の有効性を検証する。

4. 研究成果

令和2年度

PDMS のガス透過性を利用して、マイクロ流路デバイス内外の CO₂ 二酸化炭素分圧平衡化を効率よく実現するデバイスの設計条件の検討を開始した (Fig. 3)。具体的には、マイクロ流路の内外を仕切る PDMS 膜の厚みについて、初めにスピコーターを用いた PDMS 薄膜の自作を試みた。その結果、実験環境条件により PDMS 薄膜の膜厚が変動し、常に均一な膜厚の薄膜を作製することが難しいことが確認された。そこで市販の 100 μm 膜厚シリコン膜で代用が可能かについて検討を行った。1m のマイクロ流路長を有する矩形流路と円型流路を作製し、市販の 100 μm 膜厚シリコン膜にプラズマ処理を施して貼り合わせ、pH 指示薬を送液して吸光度測定を行ったところ、CO₂ 透過性を確認することができた。内部溶液である pH 指示薬の最適な流速について、100 μm 膜厚シリコン膜を貼り合わせたマイクロ流路を用いて、pH 指示薬の送液流量を 1, 2, 3mL/h として検討を行った。その結果、2mL/h の場合が最も安定してマイクロ流路内を送液できることが分かったが、3mL/h の場合も安定して送液できていた。これより安定性と応答性を考慮し、今後の実験では 2.5mL/h の流量で送液するのが望ましいと判断した。ガス交換効率を高める流路形状や流路長さについての検討として、矩形流路と円型流路について比較検討を行ったところ、どちらも安定した CO₂ 透過性の結果を示した。そのため今後は流路内での pH 指示薬の流れがより一様になると考えられる円型流路について優先的に検討することとした。

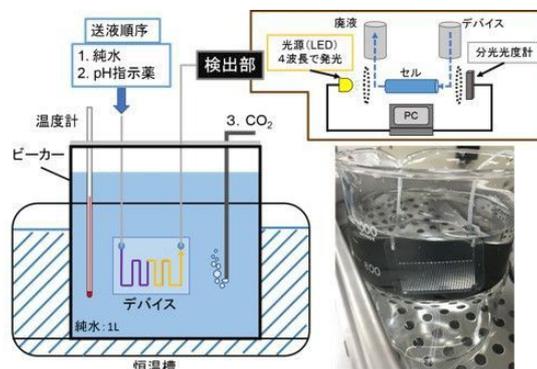


Fig.3 CO₂ 分圧平衡特性評価実験

令和3年度

PDMS のガス透過性を利用して、マイクロ流路デバイス内外の CO₂ 分圧平衡化を効率よく実現するデバイスの設計条件の詳細検討を行った。マイクロ流路の内外を仕切る PDMS 膜の厚みについて、昨年度に市販の 100 μm 膜厚シリコン膜で代用可能かについて検討を行ったところ、CO₂ 透過性を確認することができたことから、さらに膜厚 50 μm と 100 μm のものについて比較することとした。2m の PDMS マイクロ流路を作製して膜厚 50 μm と 100 μm のシリコン薄膜にプラズマ処理を施して貼り合わせ、CO₂ 透過性の違いについて pH 指示薬を送液して吸光度測定を行うことにより検討したところ、同等の吸光度変化を示すことが分かった (Fig. 4)。これより海洋観測で用いる際に、より強靱であると思われる膜厚 100 μm のシリコン膜を採用することとした。ガス交換効率を高める流路形状や流路長さについての検討として、昨年度に引き続

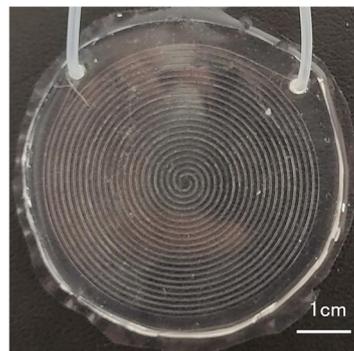


Fig.4 PDMS マイクロ流路の概観

き再度矩形流路と円型流路について検討を行ったところ、どちらもほぼ同等に安定した CO₂ 透過性の結果を示した。そのため今後は、流路内に均等に流体の攪拌力が発生すると考えられる円型流路について検討することとした。流路長さについての検討として、1m と 2m の円形流路の鋳型を作製し、PDMS マイクロ流路の作製を試みたところ、1m 流路に比べて 2m 流路は pH 指示薬を送液している間にシリコン薄膜の一部がはがれ、流路隙間から pH 指示薬が漏れ出てしまうことが多いことが分かった。

また、二酸化炭素平衡器への生物付着抑制のためのデバイス表面処理法として、PDMS 流路表面へ銅薄膜を作製することについて試みを開始した。その結果スパッタ法により PDMS 薄膜表面に銅薄膜を作製できることを確認したが、2m 流路の総面積が広いために、シリコン膜の全面に均一に薄膜作製を行うこと難しいことが分かった。

令和 4 年度

マイクロ流路デバイス内外の CO₂ 分圧平衡化を効率よく実現するデバイスの設計条件の検討を、令和 3 年度に引き続き実施した。ガス交換効率を高め、効率よく大量試作できる流路形状として、0.5 m 流路を複数個連結させることにより流路長さを変更して検討することとした (Fig.5)。0.5 m 流路の流路幅を 1 mm へと広くして、流路の間隔もこれまでの流路よりも広くすることにより、シリコン膜とマイクロ流路が剥がれにくくなり、流路デバイスの面積を 1 m 流路や 2 m 流路よりも小さくできることから、所望の長さのマイクロ流路を効率よく作製できることが分かった。この 0.5 m マイクロ流路を複数個連結させて流路長さを変更したところ、0.5 m 流路単体では不安定であったが、1 m、1.5 m、2 m の場合ではほぼ同等の CO₂ 平衡化の効率を示すことが明らかとなった。

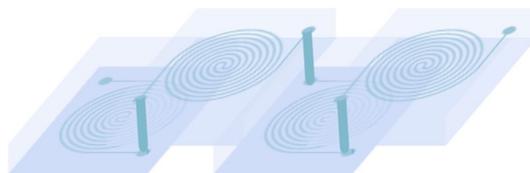


Fig.5 連結型 PDMS マイクロ流路

この PDMS マイクロ流路デバイスと、アモルファステフロンチューブによる CO₂ 平衡器について、ろ過海水とタイ養殖水槽の海水を徐々に混ぜ合わせた海水の CO₂ 濃度の時間変化を検討したところ、両デバイス共に同様の CO₂ 濃度変動に応じた pH 指示薬の吸光度変化が確認された (Fig.6)。これにより PDMS マイクロ流路による CO₂ 平衡器を海水中の二酸化炭素濃度変動の観測に応用できることが明らかとなった。

また、CO₂ 平衡器への生物付着抑制のためのデバイス表面処理法として、PDMS マイクロ流路の表面へ銅薄膜を作製することについて試みたが、軽微な衝撃で容易にはがれてしまうことが明らかとなった。紫外線 LED の定時点灯法については、これまでに AF チューブで検討して生物付着抑制が図られることが分かっていることから、PDMS 流路への紫外線 LED の点灯が有効ではないかと考えられる。

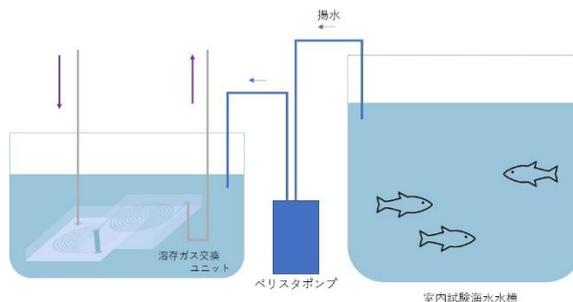


Fig.6 養殖水槽での CO₂ 濃度測定の概要図

令和 5 年度

マイクロ流路デバイス内外の CO₂ 分圧平衡化を効率よく実現するデバイスの設計条件としてこれまでに明らかにされてきた渦巻き構造の流路をラピッドプロトタイピングすることを目的とし、外径 2 mm φ、内径 1 mm φ、長さ 1m の PDMS チューブを円型に束ねたものを用いることの是非について検討を行うこととした。そして現在までの CO₂ センサに用いられている AF チューブの CO₂ 分圧平衡能との比較検討を試行したところ、CO₂ 濃度の低い海水から高濃度 CO₂ を含む海水へと変化させた場合に、PDMS チューブでは CO₂ センサの CO₂ 濃度応答性が低い傾向がみられることが判明した。

また海洋現場にて長期観測を行う際に必要となる、マイクロ流路デバイスへの生物付着を防止する方法について検討し、短波長 UV 光を定期的に照射する装置を組み合わせる設計することが有効手段となる可能性が見出された。そのため、長期観測時に適した CO₂ 平衡器において、pH 指示薬の流路保持形状について検討した結果、PDMS チューブ構造よりも PDMS シート構造中に渦巻き流路構造を配置したものが、効率よく生物付着を防止できる可能性が示唆された。

また海洋研究開発機構にて、昨年度まで試作してきた PDMS マイクロ流路による CO₂ 平衡器を搭載する海洋 CO₂ センサの改良指針を検討した。CO₂ 平衡器や光学セルユニット、ポンプやセンサ基板のパッケージ化について詳細に検討を行い、さらなる防水性や堅牢性の向上を図る必要があることが明らかとなった。さらに令和 5 年度は、CO₂ センサ制御プログラムの改定や無線操作対応についての検討を開始した。これらは今後重要な技術要素となると考えられ、引き続き検討を行う必要があると考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 PHAM DUC_NHAN, 中野善之, 三輪哲也, 柳田保子
2. 発表標題 海洋CO2モニタリングに向けたPDMSマイクロ流路デバイス
3. 学会等名 2022年第83回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 裕大二朗, 加美山陸, 中野善之, 三輪哲也, 柳田保子
2. 発表標題 水質モニタリングに向けた自立型アンモニアセンサの開発
3. 学会等名 2023年第70回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 中野善之, 脇田昌英
2. 発表標題 深紫外線面光源を用いた係留機器用生物付着防止装置の開発
3. 学会等名 日本海洋学会秋季大会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

柳田保子研究室ホームページ
http://www.yanagida.first.iir.titech.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	中野 善之 (Nakano Yoshiyuki) (20566103)	国立研究開発法人海洋研究開発機構・技術開発部・副主任研究員 (82706)	
研究分担者	三輪 哲也 (Miwa Tetsuya) (90272400)	国立研究開発法人海洋研究開発機構・技術開発部・調査役 (82706)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------