

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 2 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26630057

研究課題名(和文)可動円錐形電極による非定常イオン流動の計測および理論解析

研究課題名(英文) Measurement and Theoretical Analysis on Nonequilibrium Ion Transport Phenomena Using Distance-Changeable Conical Electrodes

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) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、系の代表長さを100 nm以下の分解能で連続的に可変とする電極対を作製し、微小空間におけるイオン流動の応答特性を計測した。テーパ角が5度の金メッキされた切頭円錐形電極対により、電極間距離を87 nmの分解能で連続的に可変とし、1 μm以上のマイクロギャップにおけるイオン流動現象を解析した。その結果、電解質の塩濃度が高いほど、また電極間距離が長いほど非定常イオン電流の応答時間が長くなることが明らかにされた。これは、塩濃度と距離の増加に伴って電極間に存在するイオンの総数が増加し、弱い電場中を移動するために緩和に長時間を要することが実験的に計測され、さらに理論解析により詳細が説明された。

研究成果の概要(英文)：In this study, ion transport phenomena in micro-gaps are measured using an electrode pair which enables to change the distance less than 100 nm. By using a truncated conical electrode pair, whose gold coated surfaces have the taper angle of 5 degrees, we can continuously control the electrode distance with 87 nm resolution and measure ion transport phenomena in micro-gaps more than 1 μm. As a result, it is found that increases in the electrolyte concentration and/or electrode distance cause to extend the response time of non-equilibrium ionic current. The electrolyte concentration and electrode distance are related to the number of ions between the electrodes and the ions exposed to weak electric fields take long time to reach another equilibrium condition. This point measured by our experiments is also confirmed by the theoretical analysis.

研究分野：流体工学

キーワード：分子流体力学 イオン流動 電流電圧特性 非定常問題 非平衡統計力学

1. 研究開始当初の背景

近年、マイクロ・ナノスケールの流体中におけるイオン流動現象が注目を集めている。そこでは、現象の時空間スケールを把握し、流動を精密に制御することが目下の重要な課題である。特に、溶液の体積に対して、流路表面積の影響が支配的となるところでは、電解質イオンの分極が顕著になることから、外部電場を印加することでイオンの輸送（電気泳動）や溶媒の流動（電気浸透流）を誘起することが可能となる。ここで、電気泳動とは、帯電した分子や荷電粒子が外部電場による電気的な外力を受けて運動する現象であり、電気浸透流とは、壁面の表面電荷を遮蔽するように液中の対イオンが集中するために溶媒の流動を引き起こす界面導電現象である。最近の研究成果では、上記の原理を応用して、ナノスケールの流路を用いた電界効果トランジスタや電気二重層キャパシタなどが提案されており、それらの応用も期待される。その一方で、これまで定常状態におけるイオン流動現象については実験と理論の両面からよく調べられているが、非定常状態に関しては未だ十分に解明されているとは言えない。

2. 研究の目的

図1に示すように、電解質溶液中に設置された極板に電圧を印加するとき、溶液中のイオンは電場の影響を受けて泳動しながら、電極表面を遮蔽し、電気泳動と拡散が釣りあうところで定常状態となる。このとき、イオンの分布に従って内部電場が生じ、正味の電場は極板間の一様電場と内部電場の重ね合わせとなることが知られている。

我々は、先行研究において、電解質溶液中に暴露されたナノギャップ電極で得られるイオン電流の応答特性が塩濃度に依存する実験事実注目し、理論モデルを構築して解析した[K. Doi et al., J. Phys. Chem. C, Vol.118 (2014), pp.3758–3765]。そのなかで、イオン電流の電解質濃度依存性に加えて、電極が暴露される空間の広さも応答特性を支配する重要な因子であることが示唆された。そこで本研究は、電極間距離をマイクロメートルスケールで連続的に可変とする電極対を作製し、イオン電流に対する空間スケールを明らかにすることを目的とする。

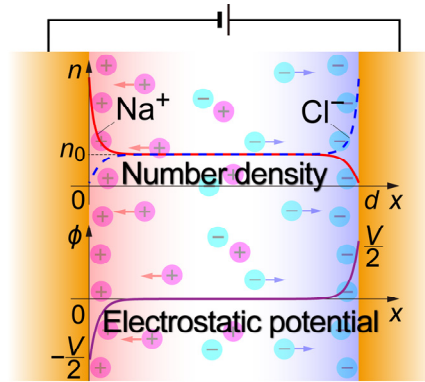
3. 研究の方法

3.1. イオン輸送の理論モデル

溶液中で、電荷を有する粒子が、電場存在下で熱揺動の影響を受けながら運動するとき、一粒子の運動方程式は以下で表される：

$$m \frac{dv}{dt} = -\zeta v + qE + R, \quad (1)$$

ここで、 $m$  は粒子の質量、 $\zeta$  は摩擦係数、 $v(t)$  は速度ベクトル、 $q$  は電荷、 $E(\mathbf{r})$  は電場、 $R(t)$  はランダム力である。式(1)を Langevin 方程式



Cathode Electrolyte solution Anode

図1. 電圧が印加された電極間の  $\text{Na}^+$  と  $\text{Cl}^-$  の数密度分布および静電ポテンシャル。 [学会発表(9), (10)]

と呼ぶ。なお、ランダム力は以下を満足する：

$$\langle R_{x_i}(t) \rangle = 0, \quad (2)$$

$$\langle R_{x_i}(t) \cdot R_{x_j}(t') \rangle = 2\xi k_B T \delta_{ij} \delta(t-t'). \quad (3)$$

ここで、 $x_i$  は座標軸の  $i$  成分、 $k_B$  は Boltzmann 定数、 $T$  は温度である。式(1)–(3)より master 方程式を導出すると、以下の Nernst-Planck 方程式を得る：

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{j}; \quad \mathbf{j} = \frac{qE}{\xi} \rho - D \nabla \rho. \quad (4)$$

ここで、 $\rho(\mathbf{r}, t)$  は電荷密度、 $D$  は拡散係数である。 $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$  は電流密度の次元であり、外部電場影響下において電荷の電気泳動と拡散による。電解質溶液中のイオンや荷電粒子の輸送現象は式(4)を用いて議論される。ただし、ここでは流体の移流の影響は無視できるものとしている。また、電荷密度と電場の関係は Poisson 方程式

$$\epsilon \epsilon_0 \nabla \cdot E = \rho, \quad (5)$$

により与えられる。ここで、 $\epsilon_0$  と  $\epsilon$  はそれぞれ、真空の誘電率と溶媒の比誘電率である。式(4)と式(5)を連立して解くことにより、非定常の電流応答を解析することができる。数値解法の詳細については先行研究[K. Doi et al., J. Phys. Chem. C, Vol.118 (2014), pp.3758–3765]により報告済みである。

3.2. 切頭円錐形電極によるイオン電流計測

本研究では、電極間距離をマイクロメートルスケールで連続的に可変とする電極を作製するために、図2に示すような、切頭円錐形の電極と内面にテーパのある環状電極の対を組み合わせる。両者の中心軸を合わせ、環状電極に対して切頭円錐形電極が中心軸に沿って  $\Delta h$  だけ変位するとき、電極間距離が  $\Delta d = \Delta h \sin \theta$  だけ変化する。ここで、 $\theta$  はテーパ角であり、その大きさによって電極間距離の分解能が  $\sin \theta$  分だけ向上することになる。

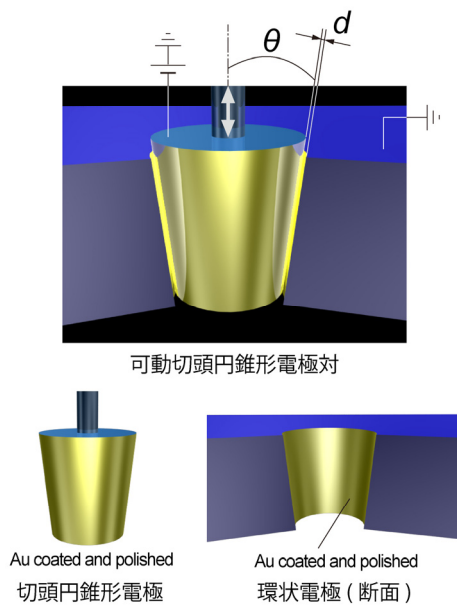


図 2. 切頭円錐形電極対の模式図 .

本研究では、 $\theta$  を 5 度としたことにより、 $\Delta h = 1 \mu\text{m}$  に対して  $\Delta d = 87 \text{ nm}$  を得る .

環状電極は、リザーバに固定されており、さらに  $xyz$  ステージ上に固定されている . 一方、切頭円錐形電極は、昇降台のアームに支持されて  $z$  軸方向にのみ可動である . まず、両者を粗動で軸合わせをし、その後、マイクロゲージにより  $xy$  方向の微動で両者の接点と面上の中心位置を見出す . 両電極の接触は、通電により確認される . その後、 $z$  軸方向に微動で変位させ、再度  $xy$  面上の中心軸を合わせる  $z$  軸方向の微動は、レーザー変位計 (LK-G5000, キーエンス) で移動量を計測しながら行う . この操作を繰り返すことにより、両電極が三軸方向に接触する点を見出し、それをゼロ点とする . この後、切頭円錐形電極を微動で上昇させ、電極間距離を調整する .

電極間に、濃度を調整した NaCl 溶液を満たし、電極に電圧を印加した場合の電流応答を計測する . NaCl 溶液に対して 0.1 V 程度の電圧印加では顕著な電極反応は生じず、定常的な電流 (ファラデー電流) は得られないことから、電極間に電荷が充電されるまでの応答 (非ファラデー電流) が見える . 電圧を印加した直後の電流応答特性を計測するが、一般的な直流電源を用いて矩形波電圧を印加した場合には、立ち上がり直後のチャタリングが顕著であることから、ファンクションジェネレータ (WF1945B, エヌエフ回路設計) の矩形波電圧を用いることで改善する . 電流応答は、電流計 (NR-500, キーエンス) を用いて、サンプリング周波数を 100 kHz とし計測する . 実験系の概要と諸元を図 3 に示す .

#### 4 . 研究成果

##### 4.1. 非定常イオン電流の理論解析

図 4 は、式(4)にしたがって、イオン電流の応答を解析した結果である . ここでは、平行

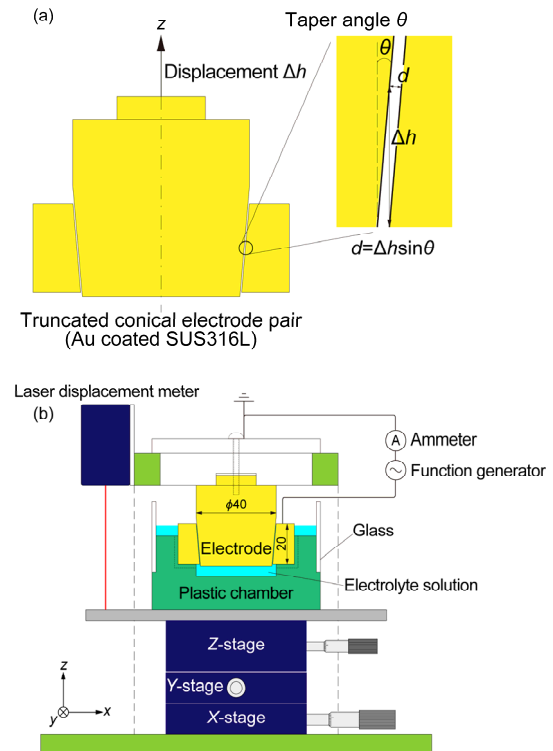


図 3. (a)切頭円錐形電極対および(b)非定常イオン電流応答を計測するための実験系の概略図 . [学会発表(9), (10)]

平板間のイオン輸送現象を対象とし、空間一次元のモデルとした (図 1) . 電極間距離を  $d = 1.0 \times 10^{-7} \text{ m}$  および  $1.0 \times 10^{-6} \text{ m}$  とし、NaCl の塩濃度が  $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 、 $5.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$  および  $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$  の場合について  $x = 0.5d$  の位置で電流密度を解析した .  $x = 0$  の位置に陰極を、 $x = d$  の位置に陽極を置いて、それぞれに、 $-0.05 \text{ V}$  および  $+0.05 \text{ V}$  を印加した . 右向きを流れが正の向きとする . なお、ここでの電流密度は、電極表面における電気化学反応の影響は無視し、液中におけるイオン輸送のみから計算されている . 結果より、 $d = 100 \text{ nm}$  の場合 (図 4(a))、電圧の印加直後に  $\text{Na}^+$  イオンは陰極に、 $\text{Cl}^-$  イオンは陽極に引かれる向きの輸送が起こり、時間の経過とともにゼロに漸近する . 塩濃度が高いほど電流値の絶対値が大きいことが分かり、ピーク値は塩濃度に

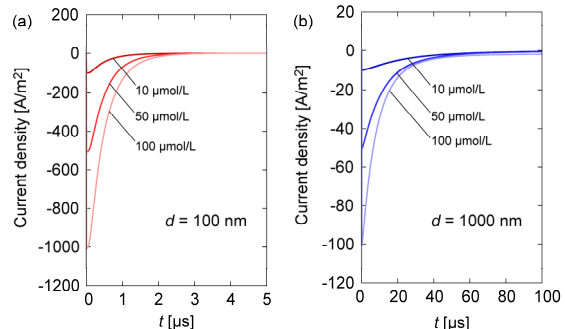


図 4. 印加電圧を 0.1 V とし、NaCl の塩濃度を  $10 \mu\text{mol/L}$ 、 $50 \mu\text{mol/L}$  および  $100 \mu\text{mol/L}$  としたときのイオン電流応答の解析結果 : (a)  $d = 100 \text{ nm}$ , (b)  $d = 1000 \text{ nm}$ . [学会発表(9), (10)]

比例している。図 4(b)に示すように、 $d = 1000$  nm の場合も、同様の傾向がみられるが、電極間距離が図 4(a)に比べて 10 倍であるため、電流のピーク値は 1/10 倍となり、また、緩和に要する時間が長くなることが分かる。電極間距離が長くなるほど、電流値が減少するが、これは電極から沖合にある液中に印加される電場が弱くなることに起因する。このことは、液体のイオン電流に対する抵抗が増大していることを意味する。一方、電極間距離の増加は、イオン電流の緩和時間の増加につながるが、これは、弱い電場中を総数として多くのイオンが移動するため、電場存在下における新たな平衡状態に収束するまでに長時間を要することを意味する。

#### 4.2. マイクロギャップのイオン電流計測

次に、図 3 の実験系により、電極間距離  $d$  に対するイオン電流の応答特性を計測した。電極間距離を  $d = 1.0 \times 10^{-6}$  m,  $1.0 \times 10^{-5}$  m および  $1.0 \times 10^{-4}$  m とし、NaCl の塩濃度を  $1.0 \times 10^{-6}$  mol/L および  $1.0 \times 10^{-5}$  mol/L とし、電極間に 0.1 V の電圧を印加した場合の電流値の計測結果を図 5 に示す。各電極間距離について、塩濃度が  $1.0 \times 10^{-5}$  mol/L の結果を関数

$$I(t) = a_1 e^{-\frac{t}{0.001}} + a_2 e^{-\frac{t}{0.01}} + a_3 e^{-\frac{t}{0.1}} + a_4 e^{-\frac{t}{1.0}} + a_5 e^{-\frac{t}{10}}, \quad (6)$$

を用いてフィッティングした結果を破線で示し、時定数 0.001 s, 0.01 s, 0.1 s, 1.0 s および 10 s の係数を表 1 に示す。これより、いずれの電極間距離でも、NaCl の塩濃度の増加に伴って電流のピーク値と応答時間の増加が見られた。塩濃度の増加に対する電流値の増加について、定性的には理論解析の結果に対応するが、そのピーク値と濃度の間に比例の関係は見られなかった。実験環境においては、水分子も極性分子であることから電極表面近傍の強い電場に応答すること、溶存する気体の影響および回路の応答が含まれているため、電圧印加直後についてはこれらの問題を詳細に検証する必要があるが、今後の課題とするところである。塩濃度が  $1.0 \times 10^{-5}$  mol/L の応答特性と電極間距離の関係について、表 1 のフィッティングの係数を比較すると、いずれの電極間距離においても 0.01 s の時定数の重みが支配的である。さらに、0.001 s と 0.01 s の係数は電極間距離の増加に伴って減少している。一方、0.1 s 以上の時定数については、電極間距離の増加に伴って係数の絶対値が増加する。つまり、空間の拡大により電流応答が鈍化していると言える。たとえば、電気回路における時定数  $\tau$  は、抵抗  $R$  と静電容量  $C$  の積 ( $\tau = RC$ ) で与えられることから、本実験系において電極間距離の増加により時定数が増加することは、抵抗と静電容量の一方または両方が増加していることを意味す

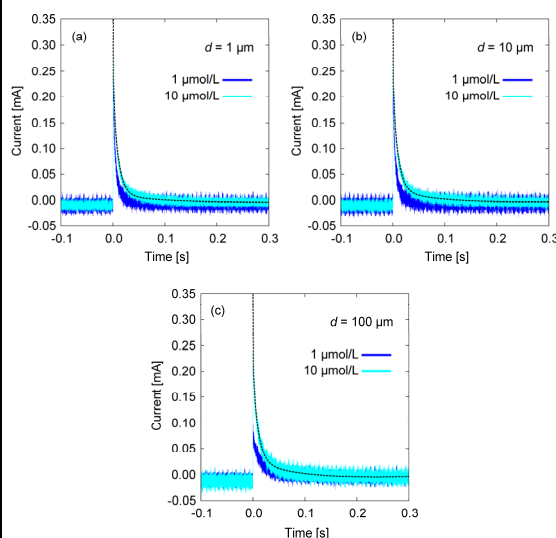


図 5. 印加電圧を 0.1 V とし、NaCl の塩濃度を 1  $\mu\text{mol/L}$  および 10  $\mu\text{mol/L}$  としたときのイオン電流応答の計測結果：(a)  $d = 1 \mu\text{m}$ , (b)  $d = 10 \mu\text{m}$ , (c)  $d = 100 \mu\text{m}$ . 10  $\mu\text{mol/L}$  の結果について、式(6)によるフィッティングを破線で示す。[学会発表(9), (10)]

る。しかしながら、時定数が電極間距離に依存していることから、それぞれ単純な比例 ( $\propto d$ ) と反比例 ( $\propto 1/d$ ) の関係ではない。静電容量については、電極表面に形成される  $d$  には依存しない電気二重層がその値を決めると考えられることから、今の場合、主に抵抗が増加することにより時定数が増加していると考えられる。つまり、理論解析の結果からも導かれたように、電極間距離の増加に伴い電極から沖合にある液中の電場が弱まることと、その環境下で移動するイオンの総数が増加するために抵抗値が増加するものと考えられる。

表 1. 式(6)の時定数に対する係数。[学会発表(9), (10)]

$d$ ( $\mu\text{m}$ )	$a_1$	$a_2$	$a_3$	$a_4$	$a_5$
1	0.091	0.206	0.017	-0.007	0.001
10	0.075	0.198	0.031	-0.031	0.018
100	0.040	0.180	0.046	-0.060	0.040

#### 4.3. まとめ

本研究では、電極間距離をマイクロメートルスケールで連続的に可変とする切頭円錐形電極対を設計・製作し、NaCl 溶液中において定電圧環境下での非常イオン電流の応答を計測した。実験結果について、先行研究の理論解析と比較したところ次の事項が明らかにされた。

- (1) 電極間距離の増加に伴って、イオン電流の緩和時間が増加する。
- (2) 電解質の塩濃度の増加に伴って、イオン電流の緩和時間が増加する。
- (3) 電極間距離の増加により、液中の電場は弱められ、その中で移動するイ

オンの総数が増加するために、溶液の抵抗が増加する。  
また、溶媒分子の応答特性にも注目し、電圧印加直後の速い応答に含まれる現象を解明することが今後の課題である。

#### 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3件)

- (1) Kentaro DOI, Ayako YANO, and Satoyuki KAWANO, Electrohydrodynamic Flow through a 1 mm<sup>2</sup> Cross-Section Pore Placed in an Ion-Exchange Membrane, The Journal of Physical Chemistry B, Vol.119 (2015), pp.228–237. DOI: 10.1021/jp5071538.
- (2) Ayako YANO, Kentaro DOI, and Satoyuki KAWANO, Observation of Electrohydrodynamic Flow through a Pore in Ion-Exchange Membrane, International Journal of Chemical Engineering and Applications, Vol.6 (2015), pp.254–257.
- (3) Kentaro DOI, Yuzuru CHIKASAKO, and Satoyuki KAWANO, Theoretical Study of Solvation Effect on Diffusion Coefficient of Li Ion in Propylene Carbonate, Fluid Dynamics & Materials Processing, Vol.11 (2015), pp.1–26.

[学会発表](計11件)

- (1) Ayako YANO, Kentaro DOI, and Satoyuki KAWANO, Observation of Electrohydrodynamic Flow through a Pore in Ion-Exchange Membrane, 2014 3rd International Conference on Chemical Science and Engineering (ICCES2014), 2014.12.27–28, Phuket, Thailand.
- (2) 矢野綾子, 土井謙太郎, 川野聡恭, 電解質溶液における非定常イオン流の可視化, 日本機械学会 2014 年度年次大会, 2014.9.7–10, 東京電機大学東京千住キャンパス。
- (3) 矢野綾子, 土井謙太郎, 川野聡恭, 電解質溶液におけるイオン流動現象の可視化観察, 日本機械学会第 92 期流体工学部門講演会, 2014.10.25–26, 富山大学五福キャンパス。
- (4) 井本百唯乃, 土井謙太郎, 川野聡恭, イオン交換膜を介した EHD 流れの評価, 日本機械学会関西学生会学生員卒業研究発表講演会, 2015.3.14, 京都大学桂キャンパス。
- (5) 岡橋正典, 土井謙太郎, 川野聡恭, 電解質溶液の濃度差による起電力の計測とメカニズムの理論的究明, 日本機械学会関西学生会学生員卒業研究発表講演会, 2015.3.14, 京都大学桂キャンパス。
- (6) 鬼塚周斗, 土井謙太郎, 川野聡恭, 電解質溶液の濃度差による起電力を用いたイ

オン種の解析, 日本機械学会関西学生会学生員卒業研究発表講演会, 2015.3.14, 京都大学桂キャンパス。

- (7) 川嶋寛治, 土井謙太郎, 川野聡恭, アルカリ金属イオンにより誘起される EHD 流れの評価, 日本機械学会関西学生会学生員卒業研究発表講演会, 2015.3.14, 京都大学桂キャンパス。
- (8) 矢野絢子, 土井謙太郎, 川野聡恭, イオン交換膜を介した EHD 流れの可視化および電気計測, 日本機械学会関西支部第 90 期定時総会講演会, 2015.3.15–17, 京都大学桂キャンパス。
- (9) 土井謙太郎, Mustafa Ibrahim Hussein, 川野聡恭, 可動円錐形電極を用いた非定常イオン電流の評価, 日本機械学会 2015 年度年次大会, 2015.9.13–16, 北海道大学札幌キャンパス。
- (10) 土井謙太郎, ムスタファイブラヒムフセイン, アイシャマハムド, 川野聡恭, 可変マイクロギャップ電極によるイオン電流応答特性の評価, 日本機械学会第 7 回マイクロ・ナノ工学シンポジウム, 2015.10.28–30, 朱鷺メッセ(新潟県新潟市)。
- (11) Kentaro DOI, Sawanya SUWANAWONG, Weixin QIAN, Ayako YANO, Ryo NAGURA, and Satoyuki KAWANO, Ionic and Quantum Sensing of Single Molecules in Liquids, Twelfth International Conference on Flow Dynamics (ICFD2015), 2015.10.27–29, Sendai, Japan.

[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  
<http://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