

研究課題別評価書

1. 研究課題名

マイクロ流体界面計測法の開発

2. 氏名

火原 彰秀

3. 研究のねらい

化学装置を数 cm 角のマイクロチップ上の微小流路(マイクロチャネル)に集積化する研究が、近年急速な勢いで進展している。この技術は、分析化学に有用なだけでなく、一般的な化学操作の自動化・効率化に発展する可能性がある。化学操作の微小化に伴い、分離場・反応場としてマイクロスケール油水二相系およびその界面が重要であると考え、詳細に研究を進めてきた。

本研究開始以前に、マイクロ多相流体制御と液液界面現象解析に取り組み、予測とは異なる流線などの特異現象を数例見いだしたが原因は未解明であった。これらの特異現象を解明することは、基礎化学的に重要な知見を与えるだけでなく、抽出効率向上などマイクロ化学プロセスの高度化に繋がると期待できる。

本研究は、マイクロ油水平行二相流の特異現象解明のために、二相流形成の流体力学モデルを詳細に解析すると同時に、界面近傍ナノメートルオーダーの特性を計測する顕微放射圧界面変位法を開発することをねらった。計測法部分では、流れと相互作用する液液界面特性の詳細解析には、能動的に界面に摂動を加える計測手法が有効と期待した。

4. 研究成果

【研究の経緯と本研究の目的】 ガラス製マイクロチップの例を図1に示す。このチップは、幅 300 μm 、深さ 200 μm のマイクロチャネルを持つ。マイクロチャネル中で安定して油水流れるように、マイクロチャネル壁面を親水/疎水の表面修飾パターンニングしている。このマイクロチャネルを用いて、水と油が層流条件で対向して流れる「マイクロ油水向流」を実現した。また、油水間での物質の分配を利用した向流抽出も実現した。向流抽出は、分析化学の前処理技術としての発展が期待できる手法である。

さらに、マイクロ向流における流線を粒子画像流速測定(PIV)法により解析したところ、レイノルズ数1程度の層流条件であるにもかかわらず、渦流やらせん流が観測された(図2)。なぜこのような「渦流」

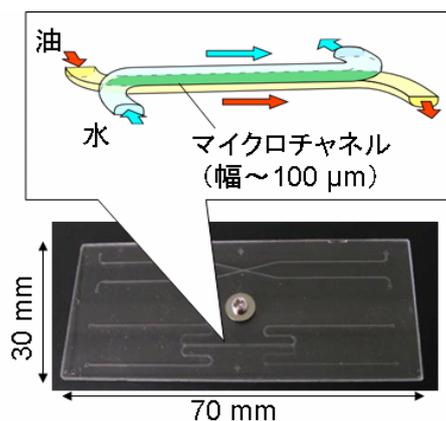


図1 ガラス製マイクロチップの例。マイクロチャネルは、油水二相流安定化のため、親水/疎水の表面修飾パターンニングした。

や「らせん流」が発生するのか、またこれらを化学プロセス向上に利用できるかと着想した。本研究では、これらの疑問を解決するため、マイクロ多相流体における特異現象を解明する手法・ツールを開発し、マイクロ化学プロセスの新しい設計指針を得ることを目的とした。具体的には、①マイクロ多相流体の物理モデルの構築と実証、②マイクロ流体中液液界面を計測する新規レーザー分光法開発に取り組んだ。

【多相流の物理モデル】 まずマイクロ向流が形成される油水二相間の圧力バランスモデルを構築し、特異流れが観測される条件の解析に取り組んだ。

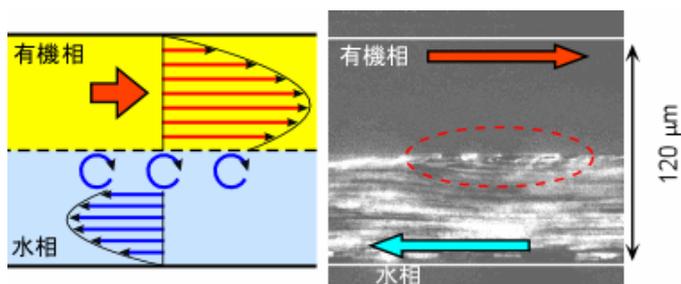


図2 マイクロ向流中層流条件におけるカオス的渦流発生イラスト(左)と写真(右)。

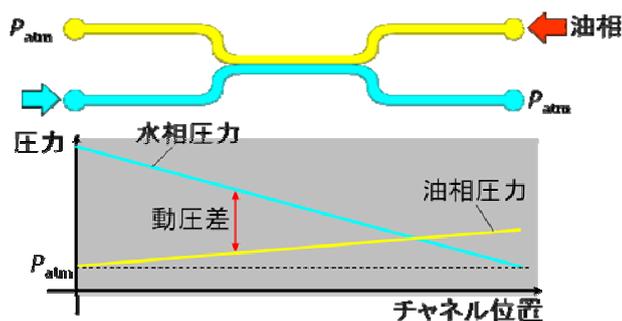


図3 マイクロ向流における圧力バランス。

圧力の高低により流れが発生する基本的メカニズムから、油水向流中の水相・有機相の圧力を予測すると図3のようになる。水相・有機相ともに下流に行くほど、粘性による圧力の損失(圧力損失)により低圧となる。したがって、油水が接している部分では、油水間の圧力差(動圧差)が場所に依存して変化する。ここで、この動圧差を界面の変形による圧力(ラプラス圧)が補償し、バランスを保つというモデルを立てた。液液界面は円弧形状をしており、液液固三相接触の接触角は前進接触角から後退接触角の間で可変であると考えた。このモデルに従うと油水向流中で、ラプラス圧は、前進(あるいは後退)接触角に対応する曲率で極大値をとり、これ以上の動圧差が生じると三相接触線が動くため、油水向流が形成できないはずである。水/トルエン二相流において向流形成条件を実験的に確認したところ、図4に示す通り理論と実験はよく一致し、モデルの妥当性が検証された。

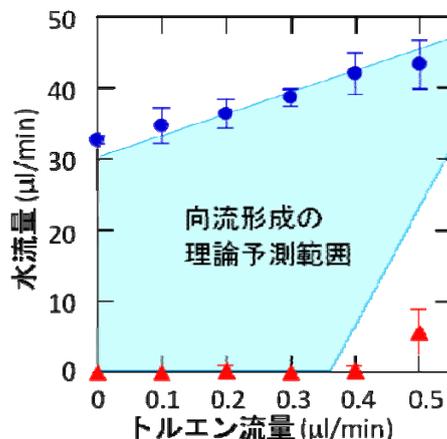


図4 マイクロ向流形成可能な流量条件。

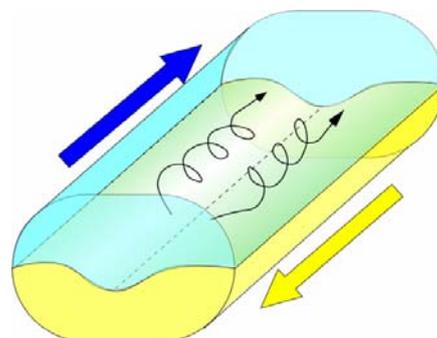


図5 水/トルエン向流中で見出された特異な界面形状と流線予測図。

界面の断面形状は、単一の円弧と考
えられたが、水 1 $\mu\text{l}/\text{min}$ ・トルエン 1
 $\mu\text{l}/\text{min}$ の条件では図5のように三つの
円弧で表される形状となることが観測さ
れた。この形状からは、断面内での圧
力勾配が示唆され、単純な層流だけ
でなく「らせん流」や「渦流」が存在する
ことも示唆された。しかし、何故このよう
な圧力バランスが存在するのか解析する
ためには、マイクロレベルでの解析が必要
である。

【新規顕微レーザー分光法による解析】

ここでは、マイクロ流体中の厚み1ナノ
メートル程度の油水界面における液液
界面強制振動を解析する新しい顕微分光
法を開発し、マイクロな観点から液液界面の
特性を解析した。この方法を、顕微輻射圧
界面変位 (μRaPID) 法と名付けた。本法の
原理を図6に示す。励起光の液液界面にお
ける輻射圧により界面を変位させ、その変
位による運動をプローブ光の増減から観測
する。

励起光とプローブ光を同じ点に集光する
と、強制振動を波源で観測することになり、
界面張力と粘性が解析できる。実際に、界
面活性剤を加えた油水界面における臨界ミ
セル濃度での界面張力決定に μRaPID 法を
用いることができることを示した。

励起光とプローブ光の相対位置を流れ
方向に調整することにより、流れと強制振
動波伝搬の関係を解析した。このとき親水／疎水塗り分けを持つマイクロチャネルは、流量比を
広い範囲で制御可能である点を利用すると、液液界面に印加する流速勾配(剪断応力)を制御可
能である。マイクロチャネル中の水／トルエン界面を解析した結果、界面における剪断応力が大
きくなるほど、強制振動波が伝搬されやすい現象が観察された(図7)。この結果は、界面近傍ナ
ノメートルスケールの空間において、流れの影響で粘度が小さくなっている(ずり流動)と解釈でき
る。ずり流動は一般に高分子液体で観測される現象であり、水やトルエンのような低分子の溶媒
では観測されない。ナノメートルスケール界面においてこのような現象が観測されたことは、基礎

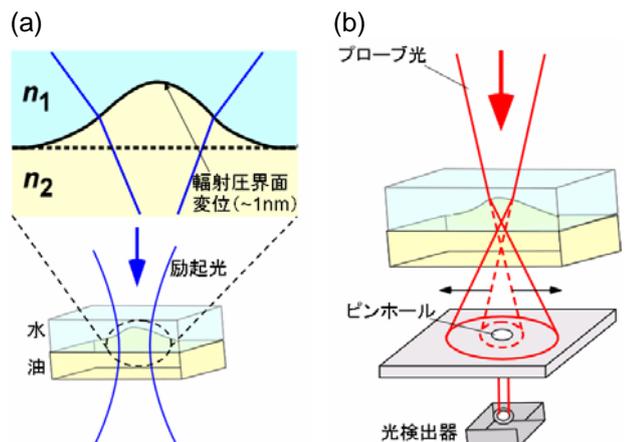


図6 顕微輻射圧界面変位法の原理。(a) 励起光による界面変位。励起光の強度変調により、界面強制振動を印加。(b) プローブ光による変位の検出。ピンホール設置により光の偏向変化を光量変化として検出。

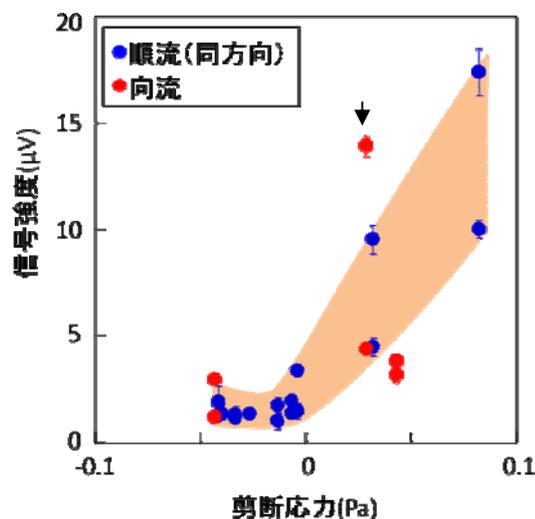


図7 プローブ光を励起光の 20 μm 下流に設定した μRaPID 測定結果。横軸は剪断応力であり、油水流量比により制御。縦軸の信号強度は 20 μm 伝搬した強制界面張力波の振幅に対応。

科学的に重要であるだけでなく、溶媒抽出効率向上に向けたマイクロ化学プロセス設計に重要な意味を持つ。また、圧力バランスモデル解析で得られた特異な界面形状(3つの円弧断面形状)の流量条件で μ RaPID 測定したところ、ずり流動の効果が顕著に現れることを見いだした(図7中矢印)。このことは、液液界面におけるずり流動現象が剪断応力だけでなく、流速などのパラメータにも依存していること示唆しており、今後分子論的解析を進める上で重要な知見と言える。

【まとめ】 本研究では、マイクロ多相流体における特異現象を解明する手法・ツールを開発し、マイクロ化学プロセスの新しい指針を得ることを目的とし、①マイクロ多相流体の物理モデルの構築と実証、②マイクロ流体中液液界面を計測する顕微放射圧界面変位法の開発に取り組んだ。研究の流れをまとめると図8のようになる。以上の2つのアプローチを総合すると、マイクロ流体の特異流れが、液液界面におけるずり流動(分子相互作用低下)により起こることがはじめて示唆された。低分子溶媒について、剪断速度と分子相互作用の関係を報告した例はなく、マイクロ流体に特徴的な現象と考えている。また、計測法の観点からは、微小空間の界面を計測する新規手法の開発に成功し、界面張力測定などマイクロ流体科学では従来困難だった計測を可能とした。さらに、物理モデル構築の結果、従来経験に頼っていたマイクロ多相流プロセスの設計に必要なパラメータを明らかにし、設計する手順を明らかにした。今後、これまでよりもさらに高度な集積化学デバイスの実現が期待できる。

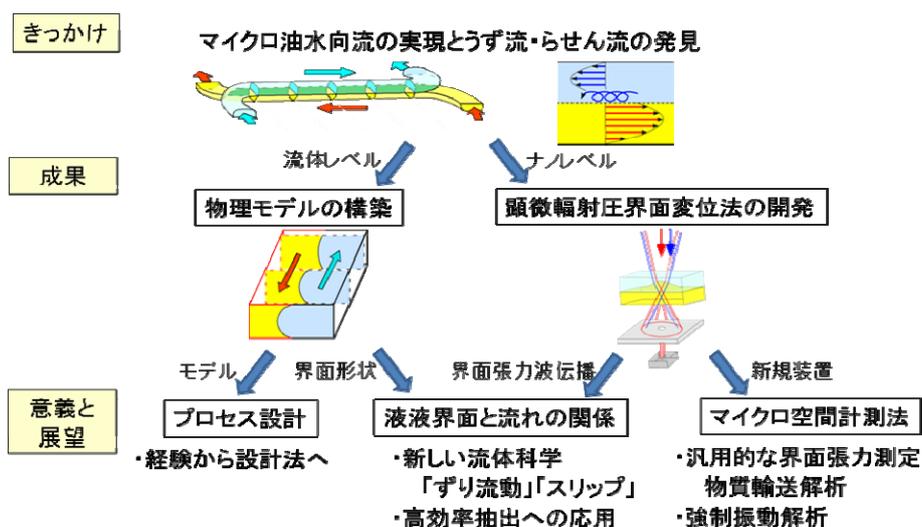


図8 さががけ研究による成果・意義と展望のイメージ。

5. 自己評価

本研究は、当初(1)顕微放射圧界面変位法の開発、(2)マイクロ二相流体の特異現象の解明、(3)他の顕微分光法との組み合わせおよびバイオ分析への応用、の3点を目標として掲げた。(1)の顕微放射圧界面変位法の開発では、当初想定していた結果が得られ、マイクロ二相流体を十分に解析することができた。マイクロ空間中の液液界面を計測する手法としては、自身がさががけ研究前に開発した顕微準弾性レーザー散乱法に続き2例目であり、特徴のある計測システムの開発に成功した。(1)および(2)の項目に関連して、当初は想定していなかった「流体物理モデル」の構築に成功した。これは、流れているマイクロ二相流の界面における圧力のバランスを考

えなければ、現象を理解できないとの動機から派生したものである。結果的には、基礎・応用両面にとって重要な、大きな想定外の成果を上げることができた。これを踏まえ、(2)の特異現象解明では、界面の特異的な液液界面形状と界面張力波伝搬が観測され、本研究で解明を目指した「うず流」「らせん流」と繋がっていることを強く示唆することができた。さらに理解を進めるためには、剪断応力のかかった液液界面における分子論的な理解が必要であることを明らかにした。これらより、当初想定していたレベルまで、現象を解明できたと考えている。(3)については、本研究期間中には達成に至らなかったが、(1)で開発した手法の有効な応用先としてリン脂質膜などが考えられ、これまで計測出来なかった局所の強制振動から新しい生命現象の解明が可能になると期待している。以上を総合すると、さきがけ研究3年間により、想定外の成果も得られ、今後の研究につながる独創的な研究成果が得られたと考えている。

6. 研究総括の見解

マイクロチップ上に作製したマイクロ流路内での油水2相流界面における振動・波動現象を計測する顕微分光法を開発し、マイクロ流体特性の解明に取り組んだ。主たる成果は次の2点である。

①顕微放射圧界面変位(μ RaPID)法と名づけた顕微レーザー分光法を開発し、マイクロ流路内での油水2相流界面における剪断応力を変化させて界面の特性を測定し、強制振動波の伝搬現象を観測した。

②マイクロ多層流体の物理モデルを構築し、ナノ流体液液界面でのずり流動によりマイクロ流体の特異流れが説明できることを明らかにした。

論理的で独創的な研究手法により、液-液界面の実験方法と解析結果に興味深い成果を得ている。未知の研究領域であるマイクロ多相流に関して、ダイナミックな基礎物性を着実に把握しつつあることは高く評価できる。

研究成果は5篇の原著論文、3件の学会招待講演にまとめられている。この研究成果に基づく特許1件を出願している。

今後、 μ RaPID法の測定原理と流体の分子論の間の整合性を明確化し、界面現象解明の方法論としてその普遍性をより強く主張することが望まれる。また、その有用性を示す適用例を増やして行くことも重要である。本研究がもたらす界面現象に関する新しい知見は、化学マイクロチップの設計指針として性能改善に貢献することは明白であり、かつ重要である。

7. 主な論文等

(A)さきがけの個人研究者が主導で得られた成果

(1)論文(原著論文)発表

論文(国際)

- ・“Surface Modification Method of Microchannels for Gas-Liquid Two-Phase Flow in Microchips”, Akihito Hibara, Shinobu Iwayama, Shinya Matsuoka, Masaharu Ueno, Yoshikuni Kikutani, Manabu Tokeshi, and Takehiko Kitamori, *Analytical Chemistry*, **77(3)**, 943-947

(2005).

- ・ “Supercooled micro flows and application for asymmetric synthesis”, Shinya Matsuoka, Akihide Hibara, Masaharu Ueno, Takehiko Kitamori, *Lab on a Chip*, **6**(9), 1236–1238 (2006).
- ・ “Countercurrent Laminar Microflow for Highly Efficient Solvent Extraction”, Arata Aota, Masaki Nonaka, Akihide Hibara, Takehiko Kitamori, *Angewandte Chemie International Edition*, **46**(6), 878–880 (2007).
- ・ “Pressure balance at the liquid–liquid interface in micro counter–current flows in microchips”, A. Aota, A. Hibara, and T. Kitamori, *Analytical Chemistry*, **79**(10), 3919–3924 (2007).
- ・ “Flow Velocity Profile of Micro Counter–Current Flows”, Arata Aota, Akihide Hibara, Kyosuke Shinohara, Yasuhiko Sugii, Koji Okamoto, Takehiko Kitamori, *Analytical Sciences*, **23**(2), 131–133 (2007).

(2) 特許出願

国内特許 1件(未公開)

(3) 著書

- ・ 上野雅晴, 火原彰秀, 北森武彦, “マイクロ化学”, 表面科学(日本表面化学会), 26(2), 74–81, 2005

(4) 学会発表

口頭発表(国際)

- ・ Akihide Hibara, Takeshi Ikemoto, Takehiko Tsukahara, Kazuma Mawatari, Takehiko Kitamori, “Characterization of liquid–liquid interface properties in microchannels by microscopic radiation pressure interface deformation method”, Pacificchem2005, 2005.
- ・ Akihide Hibara, Mari Nonogi, Takehiko Kitamori, “Microchip titration by utilizing Laplace valve”, The 11th International Conference on Miniaturized Systems for Chemistry and Life Science (MicroTAS2007), 2005

ポスター発表(国際)

- ・ Akihide Hibara, Takeshi Ikemoto, Kazuma Mawatari, Takehiko Kitamori, “Microscopic radiation–pressure interface deformation method for characterization of micro liquid interfaces”, The 9th International Conference on Miniaturized Systems for Chemistry and Life Science (MicroTAS2005), 2005.
- ・ Akihide Hibara, Arata Aota, Masahumi Asakawa, Takehiko Kitamori, “Characterization method of liquid interfaces in micro multiphase flow in microchannel”, International Congress on Analytical Sciences (ICAS2006), 2006
- ・ Arata Aota, Akihide Hibara, Yasuhiko Sugii, Takehiko Kitamori, “Pressure balance at liquid–liquid interface of micro counter–current flow for phase separation”, The 10th

International Conference on Miniaturized Systems for Chemistry and Life Science , 2006

(5) 招待講演

招待講演(国内)

- ・ 火原彰秀、“マイクロチップ化学とマイクロ多相流”、第 24 回キャピラリー電気泳動シンポジウム、2004
- ・ 火原彰秀、“マイクロチップ化学を計測する顕微レーザー分光法”、第三回レーザーアライアンスシンポジウム、2005
- ・ 火原彰秀、“マイクロ・ナノ流体の制御と解析”、日本化学会東海支部若手研究者フォーラム、2007

(B) その他の主な成果

なし