

修士学位論文要約（令和2年3月）

# 微小流路内層流境界におけるイオン拡散の測定とモデル化

佐々木 俊介

指導教員：吉信 達夫， 研究指導教員：宮本 浩一郎

## Measurement and Modeling of Ion Diffusion at Laminar Flow Interface in a Microchannel

Shunsuke SASAKI

Supervisor: Tatsuo YOSHINOBU, Research Advisor: Ko-ichiro MIYAMOTO

In recent years, microanalysis systems have been actively developed. In such systems, a series of experiments can be integrated on a microchip using a microchannel structure. In this study, LAPS (Light-Addressable-Potentiometric-Sensor), a semiconductor chemical sensor with an EIS (Electrolyte-Insulator-Semiconductor) structure is used to visualize the pH distribution in a flow channel. The developed LAPS-microchannel measurement system has a Y-shaped microchannel. At the interface of laminar flows in a microchannel, substances are mixed only by molecular diffusion due to concentration gradient. We used the developed measurement system to measure the diffusion coefficient with high accuracy and the results were compared with those obtained by simulation.

### 1. はじめに

近年、微小流路構造を用いて一連の実験をマイクロチップ上に集積させるマイクロ分析システムの研究が盛んに行われている。本研究では検出部に半導体化学センサである LAPS を用いることで微小流路内の測定を行った。微小流路内では層流となり、物質は濃度勾配による分子拡散によってのみ、混合する。拡散という現象は分析化学や大気汚染などの環境問題を考える際に非常に重要であるが、拡散性は温度や圧力といった外部環境によって敏感に変化するため、正確な測定が求められている。そこで開発した LAPS-微小流路測定システムによって高精度な拡散係数の算出を行うと共に、流路内の拡散メカニズムの解明を目的としてイオン拡散のモデル化を用いて数値シミュレーションを行った。

### 2. 原理

#### 2.1 LAPS

LAPS は半導体内部の電界効果に基づく化学センサの一種である。電解質溶液、絶縁層、半導体で構成され、変調光照射によって溶液の pH に依存した光電流が外部回路に流れる。また測定領域は照射領域によって定義することができるため、光源を二次元走査することで pH に応じた化学イメージの取得が可能になる。

#### 2.2 層流と拡散

層流状態においては流線が進行方向に対して平行となり、異なる2液を注入すると溶液界面で濃度勾配による拡散が生じる。拡散という現象は Fick の拡散方程

式(1)で表すことができ、その解は(2)となる。 $C$ は濃度、 $D$ は拡散係数、 $x$ は距離である。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \tag{1}$$

$$C(x, y) = \frac{Q}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \tag{2}$$

### 3. 実験

#### 3.1 測定チップ、測定系

測定チップは LAPS センサ、微小流路用両面粘着テープ、ITO ガラスを用いて作製した(図1)。図2には測定系の概要を示す。

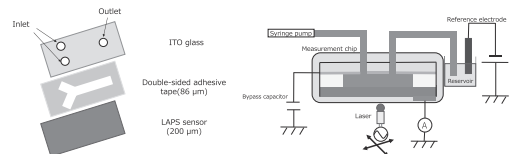


図1 測定チップ

図2 測定系

#### 3.2 pH 分布の取得

LAPS 測定において得られる I-V 特性は図3のようになり、溶液の pH が高くなるとバイアス電圧軸の正方向にシフトする。しかし測定位置によってセンサ表面の不均一性などにより同じ pH にも関わらず、電流値が変化するという問題が生じる。そこで電流値に依存しない変曲点電圧をピクセルごとに算出し、カラーマップに対応させることで溶液の pH 分布の取得を行った。

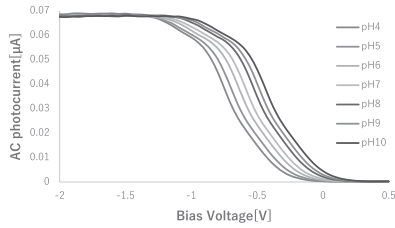


図3 I-V 特性曲線

3.3 拡散係数の測定

流路内の pH 分布から拡散係数の算出を行う。水素イオンと陽イオンが相互に拡散する状況において、水素イオンの見かけの拡散係数が得られる。流路内の基準位置から水素イオン濃度が  $a$  倍になる距離を拡散距離  $W$  と定義すると拡散距離  $W$  は(2)から(3)のように表すことができる。

$$W(t) = 2 \sqrt{D \ln \frac{1}{a} \sqrt{t}} \quad (3)$$

3.4 イオン拡散の数値シミュレーション

流路の進行方向に対して垂直なイオンの流れである流束を拡散とドリフトの総和として数値シミュレーションを行った。隣接する領域の界面を通過する流束を加算、減算することによって流路内でイオンの個数が保存的なシミュレーションを行った。

4. 結果

4.1 測定チップの評価

図4より pH の変化を電流値の上昇としてとらえることができ、変曲点電圧の算出から 53.3 mV/pH の pH 感度を求めることができた。

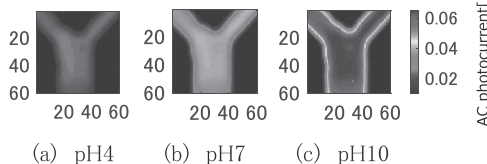


図4 各 pH における電流イメージ

4.2 拡散の観察

0.1 M の HCl, KCl を用いてイオン拡散の観察を行った(図5)。流量は 0.1, 0.5, 1 ml/h とした。流量が小さくなるほど 2 液の接触時間は長くなり、より顕著に拡散を確認することができた。

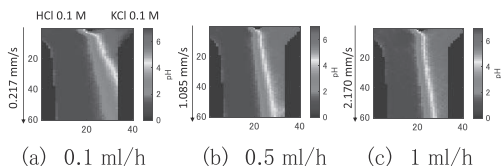


図5 拡散の観察結果

4.3 拡散係数の算出

pH 分布において基準位置を定め、そこから  $a=0.1$ , pH 換算で +1 となる拡散距離を  $\sqrt{t}$  に対してプロットする。そして式(3)と比較することで拡散係数  $D$  の算出を行い、0.5 ml/h で HCl, KCl の送液を行った場合水素イオンの見かけの拡散係数は  $7.26 \times 10^{-9} [m^2/s]$  と求められた。

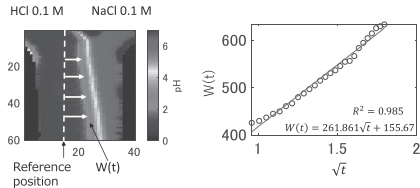


図6 拡散距離のプロット

4.4 各種イオンに対する H<sup>+</sup> の見かけの拡散係数

HCl(0.1 M)と並行して 1 価の陽イオンの塩化物水溶液(0.1 M)を送液しながら pH 分布を測定した。陽イオンのイオン半径が大きくなるほど水素イオンの見かけの拡散係数が小さくなることが確認できた。

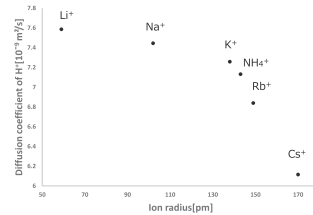


図7 各種イオンに対する H<sup>+</sup> の見かけの拡散係数

4.5 シミュレーション結果

水素イオン、陽イオンそれぞれの時間経過に伴う濃度変化を算出した。また陽イオンの拡散係数と水素イオンの見かけの拡散係数の関係を求めた。図9より実験とシミュレーションで同程度の値が得られ、陽イオンの遅い拡散によって水素イオンの拡散係数が低下する様子を再現することができた。

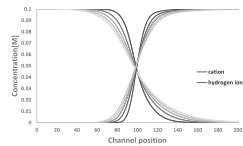


図8 時間経過に伴う濃度変化

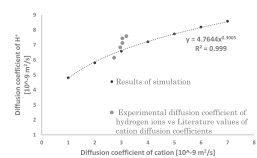


図9 水素イオンの見かけの拡散係数 vs 陽イオンの拡散係数

5. まとめ

LAPS-微小流路測定システムを用いて陽イオンと相互に拡散する水素イオンの見かけの拡散係数が得られた。また数値シミュレーションを行い、陽イオンの拡散係数と水素イオンの見かけの拡散係数の関係を求めることができた。