ドーナツ型チャンネルを用いた電気浸透流の界面電流の測定*

(拡散二重層モデルによる評価)

張 丹^{*1}, 鬼頭修己^{*2}, 牛島達夫^{*2}
岩本吉弘^{*1}, 平松大輔^{*3}

Measurement of Interface Current of Electroosmotic Flow in Doughnut Channel (Evaluation based on Diffuse Double Layer Model)

Dan ZHANG, Osami KITO, Tatsuo USHIJIMA^{*4},
Yoshihiro IWAMOTO and Daisuke HIRAMATSU

^{*4} Department of Engineering Physics, Electronics and Mechanics,
Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology,
Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya-shi, Aichi, 466-8555 Japan

Based on diffuse double layer model, the definition of the interface current that flows in an electric double layer (EDL) is given and formulated. To meet the requirement that the experimentally measured interface current assuming that the EDL thickness being extremely thin coincides with the definition, a correction factor is introduced to compensate its simple assumption. The relationship between the interface current and the electroosmotic velocity is also given. Using the experimentally measured interface current and electroosmotic velocity, the effective temperature rise in EDL due to the Joule heating by the interface current was estimated and the effect of the interface current on EDL was discussed.

Key Words: Interface Current, Plane Capacitor Model, Diffuse Double Layer Model, Electroosmotic Flow, Micro-Channel, Flow Measurements

1. 緒 言

マイクロ加工技術の発展によりさまざまなマイクロ流路が可能になり、医療・製薬や環境モニターアプリケーションなどの分野に実用されつつある⁽¹⁾。マイクロデバイスはマイクロチャンネル、ポンプ⁽²⁾やバルブなどの流体操作の部分を含んでいる。特にマイクロチャンネルは主要な構成要素の一つである。マイクロチャンネル内の流れでは、チャンネルと流体の界面の効果が顕著になることから、界面動電現象が生じ流れに大きく影響する。そのような界面動電現象の一つに電気浸透流がある。電気浸透流は、マイクロ流路における流れの駆動源として分析化学、マイクロリアクター、バイオチップなどに応用されている⁽³⁾⁽⁴⁾。

これまでの電気浸透流の構造に関する研究では、電気浸透流を規定する必要な変数(ゼータ電位)とマイクロ流路内の速度分布の特徴について解明されてきたが^{(5)~(8)}、電気二重層厚さ、表面電荷密度、界面電流な

ど物理量が流れの構造解明に重要であるが測定の困難さのため十分に解明されてこなかった。このうち電気二重層を流れる界面電流は、イオンの運動に伴い流体運動を駆動し電気浸透流を発生させるとともに、狭い領域に多くの電流が流れることによるジュール熱によって電気二重層を特異に加熱することが知られており⁽⁹⁾、流体力学のおよび応用の観点から重要である。前報⁽¹⁰⁾では、電気二重層の厚さ δ が十分に小さいと仮定し、二枚のドーナツ型ガラス平板からなるマイクロ流路を用いることにより界面電流を定量的に測定する方法を開発した。また得られた結果を、シンプルな平面コンデンサーモデルに基づく界面電流と電気浸透速度の関係式に適用し、電気浸透流に関する諸量を推定した。

電気二重層では、 ζ 電位により壁面近くに引き寄せられたイオンが熱拡散の作用によりある範囲に広がって分布する。このため拡散二重層(Diffuse Double Layer)モデルに基づくイオン分布が、単純な平面コンデンサーモデルに比べより実際に近い分布を与える。この拡散分布したイオンが、印加された外部電場で駆動され電気二重層内を移動することにより界面電流 I_i が流れる。このため δ が非常に薄いと仮定して測定された界面電流と I_i の間には、この仮定に伴う差

* 原稿受付 2010年4月8日。

^{*1} 名古屋工業大学大学院工学研究科機能工学専攻(☎466-8555 名古屋市中昭和区御器所町)。

^{*2} 正員, 名古屋工業大学大学院工学研究科。

^{*3} 名古屋工業大学機械工学科。

E-mail: ushijima@nitech.ac.jp

が現れると予想される。また平面コンデンサーモデルから得られた界面電流と電気浸透速度の関係式⁽¹⁰⁾も、拡散二重層モデルに基づいた再評価が必要である。

本論文では、はじめに前報で提案した界面電流測定法により得られる界面電流 I_{im} を新たに拡散二重層モデルに基づいて分析し、 I_{im} と I_i の関係を求め、両者の関係が電位によりどのように変化するかを明らかにした。次に、拡散二重層モデルに基づく界面電流と電気浸透速度の関係をjいて測定データを整理することにより二重層内の温度上昇(界面電流のジュール加熱による)を推定し、これについて考察した。

2. 主要記号

- h : 平板間距離 $=2h_m$
- I : 電気浸透電流
- I_b : バルク電流
- I_i : 界面電流
- I_{im} : 実験による界面電流
- I_s : 界面電流(壁面単位濡れ縁長さ当り)
- I_{sm} : 実験による界面電流(壁面単位濡れ縁長さ当り)
- k : ボルツマン定数
- $n_{\pm}$: 陽イオン(陰イオン)の濃度
- n_0 : バルクのイオン濃度
- Q_{osm} : 電気浸透流量
- u_{ion} : イオンの移動度
- v_{osm} : バルクでの電気浸透速度
- V : 印加電圧
- y : 壁からの距離
- δ : 電気二重層厚さ
- ϵ : 誘電率
- η : 壁からの無次元距離 $=y/h_m$
- λ_D : デバイ長さ
- μ : 粘度
- ψ : 電気ポテンシャル
- ρ_e : 電荷密度
- ρ_f : 流体密度
- ζ : ゼータ電位

3. 界面電流の定義と拡散二重層モデルによる表現

固体と液体界面附近に引き寄せられたイオンは熱拡散運動によって拡散し、ボルツマン(Boltzmann)分布をしている。これにより形成された電気二重層を拡散二重層と言う。ここでは拡散二重層モデルを用いて界面電流を定式化し、(1)これと前報で提案した界面電流測定法によって求められた界面電流との関係、(2)

拡散二重層モデルに基づく界面電流と電気浸透速度の関係を調査する。

3.1 界面電流の定義

一般に、界面電流は電気二重層内を流れる電流と言われているが、その定義は明確にされていない。本研究は平面コンデンサーモデルを参考にして、ヘルムホルツ面(壁面から電気二重層厚さ δ 隔てた面)に現れる電荷の移動に伴う電流を界面電流と定義する。ヘルムホルツ面には、固体壁に現れた電荷と反対符号の電荷のイオンが分布する。その電荷量は、電気二重層内に拡散分布したイオンの電荷の総和に等しくなる。以下では、拡散分布に基づいて界面電流を算出する。

i 種イオンのボルツマン分布のイオン濃度 n_i は

$$n_i = n_0 \exp\left(-\frac{z_i e \psi}{kT}\right) \dots\dots\dots (1)$$

で表せる。ここで、 n_0 はバルクのイオン濃度、 z_i はイオンの電荷数、 e は電子の電気量、 T は温度、 ψ はポアソン・ボルツマン(Poisson-Boltzmann)式に基づく電位である⁽¹¹⁾。図1には電位が負とした場合の壁からの距離 y とイオン濃度 n_i の関係の概念図を示す。図1中の実線は陽イオンの濃度(n_+)分布、破線は陰イオンの濃度(n_-)分布である。 y_B は n_+ と n_- が実質的に等しくなる壁からの位置である。平面コンデンサーモデルでは、熱拡散により拡散分布したイオンが一つのヘルムホルツ面に集中したと考えるものである。同一の電荷数 $|z_i|=z$ のイオン種が陽、陰イオンそれぞれ一種とすると

$$\rho_e = ze(n_+ - n_-) \dots\dots\dots (2)$$

とおくと、ヘルムホルツ面の単位面積当りのイオン濃度 n_H は

$$n_H = \int_0^{h_m} \rho_e dy \dots\dots\dots (3)$$

となる。ここで、 h_m は壁から流路中心までの距離である。ヘルムホルツ面上の電荷が外部電場 E により駆動され、そして、界面電流が形成される。

3.2 界面電流

3.1 節で述べた定義に従い、界面

Fig.1 Boltzmann distribution for n_+ and n_-

電流の定式化を行う。単位濡れ縁長さ当りの界面電流 $I_s (=I_i/L: L; \text{流路壁の濡れ縁長さ})$ は次式で表せる。

$$I_s = \int_0^{h_m} \rho_e (Eu_{\text{ion}} + v_f) dy \quad \dots\dots\dots (4)$$

ここで、 E は印加電場、 v_f は流体速度である。 u_{ion} は二重層内で支配的なイオンの移動度を表す。例えば ζ が負の場合、陽イオンの移動度を表す。

電気二重層のポテンシャルを支配するポアソン・ボルツマン方程式は

$$\nabla^2(\psi^*) = -\frac{h_m^2}{\varepsilon\zeta} \rho_e = \beta \sinh(\alpha\psi^*) \quad \dots\dots\dots (5)$$

となる⁽¹⁾。ここで、 $\psi^* = \psi/\zeta$ は ζ 電位でスケールした無次元ポテンシャル、 $\nabla^2 = h_m^2(\partial^2/\partial y^2)$ である。エネルギーパラメータ α と変数 β はそれぞれ

$$\alpha = \frac{ze\zeta}{kT}, \quad \beta = \frac{2h_m^2 z e n_0}{\varepsilon\zeta} = \left(\frac{h_m}{\lambda_D}\right)^2 \cdot \frac{1}{\alpha} \quad \dots\dots\dots (6)$$

により与えられる。ここで、 λ_D はデバイ長さである。デバイ長さはイオン濃度を用いて

$$\lambda_D = \left(\frac{2ze^2 n_0}{\varepsilon kT}\right)^{-1/2} \quad \dots\dots\dots (7)$$

により与えられる。二次元チャンネルでゼータ電位 ζ が定数と仮定することにより、 ψ^* が以下のように与えられる⁽¹⁾。

$$\psi^*(\eta) = \frac{4}{\alpha} \tanh^{-1} \left[\tanh\left(\frac{\alpha}{4}\right) \exp(-\sqrt{\alpha\beta}\eta) \right] \quad \dots\dots\dots (8)$$

また、非圧縮ナビエ・ストークスの式から外部電場を印加するときの速度 $\vec{v}$ の支配方程式は次式になる。

$$\rho_f \left[\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \nabla) \vec{v} \right] = -\nabla P + \mu \nabla^2 \vec{v} + \rho_e \vec{E} \quad \dots\dots\dots (9)$$

ここで、 ρ_f は流体密度、 $\nabla \cdot \vec{v} = 0$ 、 P は圧力である。本研究では $\nabla P = \vec{0}$ 、また慣性力が無視できるので、式(9)は次のようになる。

$$0 = \mu \frac{d^2 v_f}{dy^2} + \rho_e E \quad \dots\dots\dots (10)$$

無次元速度 $U = v_f/v_{osm}$ を用いて式(10)を無次元化する。境界条件 $\eta=0$ で $U=0$ 、 $\psi^*=1$ ； $\eta=1$ で $U=1$ 、 $\psi^*=0$ により $U(\eta)$ が以下のように得られる⁽¹⁾。

$$U(\eta) = 1 - \psi^*(\eta) \quad \dots\dots\dots (11)$$

式(11)を式(4)の v_f に代入し、電流の絶対値を考えると

$$I_s = \frac{v_{osm} \varepsilon |\zeta|}{h_m} \int_0^1 \frac{d^2 \psi^*}{d\eta^2} \left(\frac{Eu_{\text{ion}}}{v_{osm}} + 1 - \psi^* \right) d\eta \quad \dots\dots\dots (12)$$

式(12)を積分することにより、界面電流は次のように求められる。

$$I_s = A \frac{v_{osm} \varepsilon |\zeta|}{\lambda_D} \left(\frac{Eu_{\text{ion}}}{v_{osm}} + B \right) \quad \dots\dots\dots (13)$$

ここで、係数 A と B はエネルギーパラメータ α に依存し、以下のように与えられる。

$$A = \frac{e^{\alpha/2} - e^{-\alpha/2}}{\alpha}, \quad B = \frac{2e^{\alpha/2} + e^{-\alpha/2} - 2}{e^{\alpha/2} - e^{-\alpha/2}} \quad \dots\dots\dots (14)$$

また、壁面 ($\eta=0$) でのせん断応力は

$$\tau_w = \mu \frac{dv_f}{dy} = A \frac{\mu v_{osm}}{\lambda_D} \quad \dots\dots\dots (15)$$

となる。式(15)は拡散二重層モデルにおいて壁面せん断応力が、平面コンデンサーモデルの壁面せん断応力 ($\mu v_{osm}/\lambda_D$) に係数 A を掛けることを示している。一方、壁面単位面積上部に分布する全電荷に作用するクーロン力 f_q は次式に式(5)を用いて

$$f_q = E \int_0^{h_m} \rho_e dy = A \frac{\varepsilon \zeta E}{\lambda_D} \quad \dots\dots\dots (16)$$

となる。流れを定常流とすれば、単位面積当りの力の釣り合いは $\tau_w = |f_q|$ 。すなわち、

$$v_{osm} = \frac{\varepsilon |\zeta| E}{\mu} \quad \dots\dots\dots (17)$$

が得られる。式(17)は拡散二重層モデルの電気浸透速度 v_{osm} とゼータ電位 ζ の関係を示している。 ε 、 ζ 、 μ が一定であれば、 v_{osm} と印加電場 E は比例関係となる。これは平面コンデンサーモデルから得られる式と同じである。式(17)を式(13)に代入して、整理すると拡散二重層モデルに基づく界面電流と電気浸透速度の関係は

$$I_s = A \frac{\mu v_{osm}}{\lambda_D} \left(u_{\text{ion}} + B \frac{v_{osm}}{E} \right) \quad \dots\dots\dots (18)$$

となる。

3・3 界面電流測定法による I_{sm} と I_s の関係

ここで前報で提案された界面電流測定法による I_{sm} (添字 m はこの測定法による単位濡れ縁当りの界面電流を示す) を拡散二重層モデルに基づいて分析し、両者の間の関係を明らかにする。前報で提案した界面電流測定法は、(1) 平面コンデンサーモデルで電気二重層をモデル化し、さらに(2) 電気二重層厚さ δ が極めて薄いと仮定することにより界面電流 I_{sm} が個体壁の極く近傍の薄い層のみを流れるとの考えに基づいている。このため流路断面全体がバルクと見なせるため流路を流れるバルク電流 I_b は平板間距離 h に比例する。よって、比例定数を c とすれば流路を流れる全電流 I は $I = LI_{sm} + ch$ となる。全電流 I は容易に測定できるため、 I と h の関係を実験により得ることにより I_{sm} を得るものである。拡散二重層モデルにおいては、(1)、(2)の仮定が必ずしも十分に満足されないため、この測定法により得られた界面電流 I_{sm} は、3・2

節で求めた I_s と一致しない。そこで I_{sm} と I_s の関係を拡散二重層モデルに基づいて求め、これを測定値 I_{sm} に適用することにより I_s を得ることとする。

以下では $\zeta < 0$ の場合を例にとり式を展開する。すなわち、 $n_+ - n_- > 0$ である。マイクロ流路内、 $y=0$ (壁面) と $y=y$ の領域を流れる全電流 I は、壁面単位濡れ縁長さ当りに換算すると

$$\frac{I(y)}{L} = \int_0^y e[n_+(u_+E + v_f) + n_-(u_-E - v_f)] dy \quad \dots\dots\dots (19)$$

と与えられる。被積分関数の第一項、第二項はそれぞれ陽イオン、陰イオンの寄与を表している。 u_+ 、 u_- は陽、陰イオンのイオン移動度である。式(19)のうち、式(4)で定義される界面電流の寄与分は次式になる。

$$I_s(y) = e \int_0^y (n_+ - n_-)(u_+E + v_f) dy \quad \dots\dots\dots (20)$$

残りがバルク電流寄与分なので、

$$\begin{aligned} I_b(y) &= \frac{I(y)}{L} - I_s(y) \\ &= e \int_0^y [n_-(u_-E - v_f) + n_-(u_+E + v_f)] dy \quad \dots\dots\dots (21) \end{aligned}$$

と与えられる。 $I(y)/L$ を y の関数として求めた例(陽イオンとして H^+ 、陰イオンとして HCO_3^- とした場合)を図2の実線で示す。図2から分かるように、壁の極く近傍 $0 < y \leq 250$ nm において、 $I(y)/L$ は y に対し急激に増大する。これは界面電流密度が極めて大きい(バルク電流密度の約 50 倍)ためである。 $y > 250$ nm では、 y に対する $I(y)/L$ の増加割合は小さくなり、その傾き $d[I(y)/L]/dy$ は一定となり、 $I(y)/L$ は y に対して直線的に増加する。この領域では、バルク

Fig. 2 Relation between $I(y)/L$ and y

電流(電流密度が低い)が主となるため y に対する電流増加割合が小さい。図2の横軸の y を h_m で置き替えば、実験で測定される流路半幅 h_m に対する全電流の関係が得られる(実際の実験では流路上下壁面からの寄与を考えるため、 h_m の代りに h と I の関係となる)。実験では装置の都合上 $h_m \geq 1.5 \mu m$ のデータしか得られないので、 $y < 250$ nm の曲線部分を直接測定できない。そのため直線領域のデータを実験により得て、これを破線のように外挿し、破線と縦軸の切片 I_{sm} を求め、これを界面電流とした。 I_{sm} には界面電流 I_s の重要情報が含まれているが、一般に I_{sm} と I_s は等価ではない。式(19)の n_+ 、 n_- に式(1)を、 v_f に式(11)を用いて積分することにより $I(y)$ 分布が得られ、これより切片 I_{sm} の値が次のように得られる。

$$\begin{aligned} I_{sm} &= 2en_0E\lambda_D[u_+(e^{-\alpha/2}-1) + u_-(e^{\alpha/2}-1)] \\ &\quad + \frac{2v_{osm}\epsilon\zeta}{h_m\alpha} \sqrt{\frac{\beta}{\alpha}} (e^{\alpha/2} + e^{-\alpha/2} - 2) \quad \dots\dots\dots (22) \end{aligned}$$

一方、定義による界面電流は式(20)で $y \rightarrow h_m$ とし積分することにより次のように与えられる。

$$\begin{aligned} I_s &= \frac{u_+\epsilon\zeta E}{h_m} \sqrt{\frac{\beta}{\alpha}} (e^{\alpha/2} - e^{-\alpha/2}) \\ &\quad + \frac{2v_{osm}\epsilon\zeta}{h_m\alpha} \sqrt{\frac{\beta}{\alpha}} (e^{\alpha/2} + e^{-\alpha/2} - 2) \quad \dots\dots\dots (23) \end{aligned}$$

よって、 I_{sm} と I_s の差が次式($\zeta < 0$ の場合)のように得られる。

$$\begin{aligned} D &= \frac{I_s - I_{sm}}{I_s} \\ &= \frac{(u_+ + u_-)(e^{\alpha/2} - 1)}{u_+(e^{\alpha/2} - e^{-\alpha/2}) + \frac{2v_{osm}}{\alpha E} (e^{\alpha/2} + e^{-\alpha/2} - 2)} \quad \dots\dots\dots (24) \end{aligned}$$

$\zeta > 0$ の場合、

$$\begin{aligned} D &= -\frac{(u_+ + u_-)(e^{-\alpha/2} - 1)}{u_-(e^{\alpha/2} - e^{-\alpha/2}) + \frac{2v_{osm}}{\alpha E} (e^{\alpha/2} + e^{-\alpha/2} - 2)} \quad \dots\dots\dots (25) \end{aligned}$$

式(24)により、両者の差は、イオン移動度、エネルギーパラメータ α 、 v_{osm}/E に依存する。陽、陰イオンの種が与えられれば u_+ 、 u_- が定まり、また実験より v_{osm}/E ($\approx$ 一定)が得られるため、 D は α のみに依存する。例として、蒸留水に二酸化炭素が吸収されている場合を考える。陽、陰イオンは H^+ 、 HCO_3^- であり、それぞれ $25^\circ C$ において $u_+ = 3.63 \times 10^{-7} m^2/(V \cdot s)$ 、 $u_- = 4.61 \times 10^{-8} m^2/(V \cdot s)$ 、実験より $v_{osm}/E = 10^{-7} m^2/(V \cdot s)$ を用いると、 D は α のみの関数となる。 α は $T = \text{const}$ であれば ζ 電位に比例するため、 D は ζ 電位に依存する。図3に D と ζ の関係を示す。すべての ζ の範囲において、 $D > 0$ であり、 $I_s > I_{sm}$ であ

Fig. 3 Relation between $D \times 100\%$ and $-\zeta$

る。 D は ζ 電位の大きさ $|\zeta|$ が大きい程小さくなる。またバルク温度 T による D への影響は常温では無視できる程度である。

4. 実験装置

実験装置は前報⁽¹⁰⁾のものと同一である。図4にその概略を示す。ドーナツ型チャンネルは平行に並んだ二枚のドーナツ型ガラス平板(内径 25 mm, 外径 50 mm)の隙間により形成される。平板間距離 h はマイクロメータヘッドにより任意の高さ(約 3~70 μm の範囲)に自由に設定できる。ドーナツ型ガラス平板の内外にはそれぞれステンレス製メッシュのリング状電極があり、これによりチャンネル内に放射状の電場をかけ電気浸透流を発生させる。流体は、バッファタンク内から流量測定用縮流部を通り、チャンネルの内側から外側に向かって流れる。流量は圧力損失式流量計を用いて測定する。また、チャンネル内外の圧力差はバッファタンク内の水位を変化させることによって常に零になるように調整した。電流の測定には図4中の電流計を用いた。流体には蒸留水を用いた。

5. 界面電流と v_{osc} の関係、ジュール加熱による温度上昇

印加電圧 V を一定に保った場合の電気浸透流量 Q_{osc} 及び電流 I と h の間の測定例を図5と図6に示す。いずれの V に対しても Q_{osc} は h に正比例し、 I は切片 I_{im} (前報⁽¹⁰⁾の I_0 に対応)を持つ直線関係 $I = I_{im} + ch$ となっていることが分かる⁽¹⁰⁾。ここでドーナツ型流路の平均半径 r [$r = (R_{in} + R_{out})/2$, R_{in} , R_{out} はドーナツ型流路の内、外半径である]を考えると、濡

Fig. 4 Experimental apparatus

Fig. 5 Relation between Q_{osc} and h Fig. 6 Relation between I and h

Fig. 7 Relation between I_s and v_{osm}

Fig. 8 Relation between J and y

れ縁長さは上下面二つの界面を考え $L=2\pi r \times 2$ となるので、測定界面電流は

$$I_{sm} = \frac{I_{im}}{4\pi r} \quad (26)$$

と得られる。一方、 Q_{osm} からバルクの電気浸透速度 v_{osm} は

$$v_{osm} = \frac{Q_{osm}}{2\pi r h} \quad (27)$$

と求められる。 I_{sm} に式(24)の補正を加え界面電流 I_s を得、 I_s と v_{osm} の関係を求めたのが図7である。式(18)から分かるように、 I_s と v_{osm} の関係は、粘度 μ 、デバイ長さ λ_D 、イオン移動度 u_{ion} 、係数 A 、 B に依存する。実験結果より $v_{osm}/E \approx \text{const}$ であるので⁽¹⁰⁾、温度、 ζ 電位が一定であれば、 I_s と v_{osm} はほぼ正比例の関係となる。その直線の傾きは、 μ 、 λ_D 、 A 、 u_{ion} 等に依存する。これらの変数は、流体の温度、pH、 ζ 電位、イオン濃度等により変化するが、温度だけでなく制御が困難な蒸留水の pH や種々のイオンの濃度にも影響されるため、実験ごとに直線の傾きが異なっている。個々の実験においては、これらのパラメータの値は一定と考えられるので、 I_s と v_{osm} は原点を通る直線関係となることが予想される。電流が小さい $I_s < 10 \mu\text{A/m}$ の範囲ではこの直線関係が図7の実験結果から確認されるが、 $I_s > 10 \mu\text{A/m}$ では、 I_s の増加とともにその傾きが小さくなり、 I_s は曲線に沿って変化するようになる。以下にその原因を考察する。

図8は、図2に示す条件における流路内の電流密度 J を y に対して示したものである。 J [式(19)の被積分関数] は壁の極く近傍の電気二重層内(蒸留水の場合およそ 100 nm ⁽¹⁰⁾) で壁に向かって急増しており、バル

クのそれと比較すると著しく大きい値となっている。 $y=10 \text{ nm}$ ではバルクの約50倍の電流密度となっている。このため、電気二重層内でのジュール加熱はバルクのそれに比べ大きくなり、これより二重層内において無視できない温度上昇を引き起こす可能性がある。Osuga⁽⁹⁾ らは赤外線サーモグラフィにより、溶融シリカガラスのキャピラリー内にメチルアルコールの電気浸透流を発生させ、流路出口において流路断面温度分布を測定した。その結果バルクに比べキャピラリー壁面上に発達した温度境界層で約 0.7°C の温度上昇があることを示した。そしてこれが界面電流によるジュール加熱の結果と推測している。この温度上昇により μ の低下が生じ、結果として I_s が大きい場合 I_s と v_{osm} が直線ではなく曲線に沿う関係になることが説明できる。

そこで仮に温度上昇が原因として、以下に定量的に温度上昇 ΔT を推定してみる。温度上昇の λ_D や係数 A 、 B への影響は μ 、 u_{ion} への影響に比べ小さいので、ここでは考慮しないこととする。 μ と u_{ion} の温度依存性を実験で得られた I_s と v_{osm} の関係に用いることにより電気二重層内の温度上昇を次のように推定することができる。

図9は、実測の I_s - v_{osm} から温度上昇を求める手法を示す。実線は測定データを三次の多項式で最小二乗近似した線である。破線は原点でこの多項式に接する直線である。よって、破線は界面電流が無限小とした場合、すなわちジュール加熱の影響が無いとした場合における式(18)の関係を表していると解釈できる。一点鎖線は $I_s = \text{const}$ の線である。この線が実線および破線と交わる点を v_{osm} と v_{osm}^* とする。 v_{osm}^* はジュー

Fig. 9 I_s - v_{osm} relation with (solid curve) and without (broken line) temperature variation

Fig. 10 Relation between v_{osm} and V

ル加熱の影響が無いと仮定した場合の浸透速度である。式(18)より

$$I_s = A \frac{\mu v_{osm}}{\lambda_D} \left(u_{ion} + B \frac{v_{osm}}{E} \right) \\ = A \frac{\mu^* v_{osm}^*}{\lambda_D} \left[u_{ion}^* + B \left(\frac{v_{osm}}{E} \right)^* \right] \quad \dots\dots\dots (28)$$

が得られる。 u^* , u_{ion}^* については、粘度と温度の関係および水素イオンの移動度(温度係数は $0.0139 \text{ K}^{-1(12)}$)が知られているので、上式が成り立つように温度上昇 ΔT を推定できる。

同様の温度上昇の推定は、 v_{osm} と V の測定結果からも得られる。式(17)によれば、 v_{osm} と V (あるいは E)は、 ϵ , ζ , μ が一定であれば正比例の関係となる。図10は v_{osm} と V の測定結果である。 V が小さい場合、 v_{osm} は V に正比例しているが、 V が大きくなるにつれ正比例関係からずれてくる。このずれ量を温度上昇によるものとして既知の μ と ϵ の温度依存性を用いて、 ΔT を推定することができる。

図11は、このようにして得られた温度上昇 ΔT を I_s に対して示したものである。図11中の○印は v_{osm} と V の関係から得られた結果である。 I_s - v_{osm} の関係から得られた結果に比べ ΔT が若干低い³⁾が、両者はほぼ同じ結果となっている。上述の方法による ΔT の推定には、 I_s のわずかな変化が敏感に影響するため、全体に ΔT のパラツキが大きい(I_s - v_{osm} の関係から求めた ΔT の幅が図11中破線で示してある)。特に I_s が大きい場合パラツキの程度が著しく大きい。 $I_s < 10 \mu\text{A/m}$ では温度上昇はほとんど無いが、 I_s が $10 \mu\text{A/m}$ を超えると $\Delta T > 0$ が現れ、 $I_s = 20 \mu\text{A/m}$ で ΔT が $(2 \sim 5)^\circ\text{C}$ 、 $I_s = 30 \mu\text{A/m}$ で $(4 \sim 10)^\circ\text{C}$ となり I_s

Fig. 11 Expected temperature rise in EDL against I_s

の増加につれ ΔT も急に大きくなる。

一般に電気二重層厚さは極めて薄いため、ここでの温度変化を直接測定することが困難である。このためこれに関する報告はほとんど無いがここで述べたように電気二重層内の状態を反映する測定可能な物理量の変化から間接的に温度変化を推定することが可能であることが示された。ここで推定された温度上昇 ΔT は、局所的なものではなく、流路入口から出口までの電気二重層内の平均的な値である。

二重層内の温度上昇は熱拡散により壁やバルク領域に伝えられる。バルクへの熱拡散の時間スケール τ_t は代表寸法を流路半幅 $h_m = 10 \mu\text{m}$ 、水の熱拡散率 $a = 0.14 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ を用いると $\tau_t \sim h_m^2/a \sim O(1 \text{ ms})$ となる。電気浸透流の時間スケール $\tau_o \sim l/v_{osm} \sim O(10$

s) (l : 流路長さ=0.0125 m) に比べ τ_l は著しく短い。このため流路断面内の不均一温度上昇は急速な熱拡散作用の結果ほぼ均一に分布する。従って電気二重層とバルクの間に大きい温度差は無いと考えられる⁽⁹⁾。

ここで、流路を流れる全電流 I によるジュール熱によって流体が一様に加熱されると仮定した場合の流体の温度上昇を推定する。印加電圧を V とすると、単位時間当りのジュール発熱量は VI 。これによる流体の温度上昇 ΔT_e は、壁への熱損失が無いと仮定すれば、

$$\Delta T_e = \frac{VI}{\rho_f Q_{osm} C_p}$$

と与えられる。ここで C_p は流体の比熱である。図 5, 6 のデータで $V=200$ V, $h=10$ μ m とすると, $Q_{osm}=0.77$ mm³/s, $I=12.5$ μ A なので, $\Delta T_e \approx 0.8^\circ$ C である。壁への熱損失を考慮すれば、実際はこれより低い値になる。この場合界面電流は $I_s \approx 30$ μ A/m であるため図 11 より二重層内の温度上昇は $\Delta T=4 \sim 10^\circ$ C と推定される。この結果電気二重層とバルクの間には ($\Delta T - \Delta T_e$) 程度の温度差が予想される。熱拡散により断面内温度は均一化され電気二重層とバルクの間の温度差は小さいと考えられるが、ここで得られた温度差の妥当性について今後検討を行ってゆく予定である。

電気二重層内の特に壁面に近い領域では、水分子が特異な構造を持つ可能性が指摘されている。例えば銀と水の界面では、壁からナノメートルオーダーの範囲で水分子の秩序構造の存在が報告されている⁽¹³⁾。このような分子構造が高い電流密度の界面電流により影響を受け変化し、温度上昇以外に物性値(粘度、イオン移動度等)が変化する可能性が考えられる。

6. 結 言

本研究では、界面電流を拡散二重層モデルにより考察した。初めに界面電流の定義を与え定式化した。電気二重層厚さが十分に薄いとの仮定のもとで開発された測定法により求められた界面電流に新たに得られた補正係数を乗ずることにより、定義された界面電流を求められることを示した。 $I_s \geq 10$ μ A/m では測定された界面電流 I_s と電気浸透速度 v_{osm} の関係が正比例からずれることが示された。その原因として I_s が大きい場合、界面電流のジュール加熱による電気二重層

の温度上昇の可能性を示した。

本研究を進めるにあたり、日本学術振興会の科学研究費補助金 21560168 の研究助成を受けた。ここに記して謝意を表す。

文 献

- (1) Dutta, R. and Beskok, A., Analytical Solution Combined Electroosmotic/Pressure Driven Flows in Two-Dimensional Straight Channels: Finite Debye Layer Effects, *Analytical Chemistry*, Vol. 73, No. 9 (2001), pp. 1979-1986.
- (2) Decourtye, D., Sen, M. and Gad-El-Hak, M., Analysis of Viscous Micropumps and Microturbines, *International Journal of Computational Fluid Dynamics*, Vol. 10, (1998), pp. 13-25.
- (3) Tsuda, T., Advances in Capillary Chromatography, *Chromatography*, Vol. 21, No. 1 (2000), pp. 1-10.
- (4) Erickson, D., Sinton, D. and Li, D., Joule Heating and Heat Transfer in Poly (Dimethylsiloxane) Microfluidic Systems, *Lab Chip*, No. 3 (2003), pp. 141-149.
- (5) Kazoe, Y. and Sato, Y., Effect of Ion Motion on Zeta-Potential Distribution at Microchannel Wall Obtained from Nanoscale Laser-Induced Fluorescence, *Analytical Chemistry*, Vol. 79, No. 17 (2007), pp. 6727-6733.
- (6) Kirby, B. J. and Hasselbrink, E. F., Zeta Potential of Microfluidic Substrates: 2. Data for Polymers, *Electrophoresis*, Vol. 25 (2004), pp. 203-213.
- (7) Tatsumi, K., Fukuda, K., Katsumoto, Y. and Nakabe, K., Measurements of Electroosmotic Flow Velocity and Electric Field in Micro-Channels Using PIV, *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series B*, Vol. 75, No. 750 (2009), pp. 251-258.
- (8) Sadr, R., Yoda, M., Zheng, Z. and Conlisk, A. T., An Experimental Study of Electro-Osmotic Flow in Rectangular Microchannels, *Journal of Fluid Mechanics*, Vol. 506 (2004), pp. 357-367.
- (9) Osuga, T., Kitagawa, S., Sakamoto, H. and Tsuda, T., Infrared Observations of the Interface Electric Current along the Methyl Alcohol-Silica Interface, *Journal of Applied Physics*, Vol. 39 (2000), pp. 4143-4147.
- (10) Zhang, D., Li, H., Kitoh, O., Ushijima, T. and Iwamoto, Y., Development of Measuring Method for the Interface Current of Electroosmotic Flow in Doughnut Channel, *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series B*, Vol. 76, No. 762 (2010), pp. 247-253.
- (11) Kitahara, A. and Watanabe, A., *Interfacial Electric Phenomenon (Base, Measurement and Application)* (in Japanese) (1972), p. 33.
- (12) The Chemical Society of Japan, *Chemical Handbook (Basic Chapter II)* (in Japanese) (2004), p. 563.
- (13) Toney, M. F., Howard, J. N., Righer, J., Borges, G. L., Gordon, J. G., Melroy, O. R., Wiesler, D. G., Yee, D. and Sorensen, L. B., Voltage-Dependent Ordering of Water Molecules at An Electrode-Electrolyte Interface, *Nature*, Vol. 368 (1994), pp. 444-446.