

論文の内容の要旨

論文題目 Study on Interfacial Chemistry of Microdroplet
 in Microfluidic Chemical Processes
(マイクロ流体化学プロセス中のマイクロ液滴における界面化学の研究)

氏 名 福 山 真 央

本論文は、近年注目を集めているマイクロ流体を用いたマイクロメートルサイズの液滴生成法において、より微小なナノメートルサイズの液滴生成を実現するための動的界面化学物性の解明と基盤技術開発に関する研究の成果をまとめたものである。数 cm 角の基板（マイクロ化学チップ）上に作製したマイクロメートルサイズの流路（マイクロ流路）を利用し、分析操作を集積化することが、これまで盛んに研究されてきた。マイクロ化学チップを用いることで操作の小型化、微量化、短時間化、並列化などが可能となり、環境分析分野や医療分野への応用が期待されている。このマイクロ化学操作のうち、マイクロメートルサイズの液滴（マイクロ液滴）が新たな微小反応場として注目を集めている。マイクロ液滴はサイズが単分散であり、試料・溶質などを液滴内に閉じ込めが可能である。これらのマイクロ液滴の特徴を活かした材料合成や微量分析が報告されている。材料の高機能化や試料量の低減の観点からは、マイクロ液滴径の微小化が有効と考えられている。これまでに液滴微小化の検討や、マイクロ液滴生成メカニズムに関する研究は多くなされてきたが、多くは流体力学解析であり、界面化学的な観点よりの報告はほとんどない。その結果、界面張力が重要なサイズ制御因子であることを明らかにした一方で、界面活性剤の種類などの界面化学的条件の影響が不明である。そこで本研究では、マイクロ液滴微小化に向けたマイクロ液滴生成過程の界面化学的視点からの解明と新しい液滴生成法の提案を目的とした。具体的には、マイクロ液滴生成時の界面活性剤の吸着を評価するために、新たなマイクロ液滴界面電気化学測定法を開発した。そして界面活性剤吸着に注目し、マイクロ液滴生成メカニズムを解析した。さらに、従来のマイクロ液滴生成法における液滴微小化の限界を踏まえ、新たなマイクロ化学チップ内ナノ液滴生成法を考案した。

第 1 章では、マイクロ化学チップによる分析集積化についての先行研究をまとめ、同分野におけるマイクロ液滴の有用性について示した。さらに、マイクロ液滴の産業

応用の拡大、分析試料量のさらなる低減に向け、マイクロ液滴の微少化が重要であることを述べた。そして、マイクロ液滴の微小化のためには、これまでの液滴生成メカニズムに関する研究に加え、新たに界面化学的知見、特に液滴生成時の界面活性剤吸着に関する知見を踏まえたメカニズム解析が必要であることを示した。以上の分野俯瞰と考察の結果より、本研究の目的をマイクロ液滴微小化に向けたマイクロ液滴生成過程の界面化学的視点からの解明とした。

第 2 章では、マイクロ液滴生成における界面活性剤吸着の影響を解析するために、マイクロ液滴界面電気化学測定法を開発した。本研究では、液滴生成挙動の解析に必要な時間分解能と感度の観点より、電気化学測定法に注目した。そして、界面活性剤吸着に伴う界面電気二重層の電気容量の経時変化測定から、界面付近での分子・イオン挙動を解析することを考えた。これまでにミリ秒で変形するマイクロメートルサイズの界面における界面電気化学測定の方法論は確立されていない。そこで本章では、界面活性剤分子の挙動を解析する前段階として、マイクロ液滴生成時の界面電気化学測定法の確立を目的とした。具体的には、電気化学測定用マイクロ化学チップを作製し、単一液滴生成時の充電電流の測定を実現した。これまでの液滴生成に関する研究では液滴形状や流速などの物理パラメータのみが計測されてきたが、本研究成果により初めて液滴生成時の界面化学測定が実現した。

第 3 章では、第 2 章で作製したチップを用いて、界面活性剤吸着量の時間変化が液滴径に与える影響と液滴微少化の限界を明らかにした。ここでは、充電電流から得られる界面容量値を用いて界面張力値を推定する方法を確立した。この界面張力値をもとに、界面活性剤吸着量の液滴サイズへの影響を議論した。その結果、液滴が成長を開始する直前の界面張力値が、生成する液滴径に影響を与えることが明らかになった。さらに、従来のマイクロ液滴生成法では界面張力による切断の速さが液滴の微小化の限界を決めており、理想的な条件を設定しても流路サイズの 3 倍程度の大きさの液滴が生成することが分かった。 10^1 nm スケールの空間における液体の物性が未だ明らかでないことを考えると、現在のマイクロ液滴微小化の限界は 100 nm 程度であるといえる。この成果は、マイクロ液滴のサイズ制御、および微少化への指針得る上で重要な知見である。

第 4 章では、第 3 章で明らかとなった従来法におけるマイクロ液滴の微小化の限界を踏まえ、新たなマイクロ化学チップ内ナノ液滴生成法を開発した。具体的には、非イオン性界面活性剤添加による自然乳化を利用し、マイクロ流路内でマイクロ液滴からナノメートルサイズの液滴（ナノ液滴）を生成する手法を考案した。生成したナノ液滴を、次の段階の化学プロセスで用いることを想定し、マイクロ・ナノ液滴の分離法を開発した。さらに、ナノ液滴生成中のマイクロ液滴／ナノ液滴間の分配を考えることで、試料のナノ・マイクロ液滴内への選択的な取り込み・濃縮操作が可能であることを明らかにした。本章の成果により、これまでマイクロ化学チップ内での生成が

困難であった 100 nm サイズの液滴が生成可能になった。今後、材料合成・微量分析への応用が期待される。

第 5 章では、第 2 章から第 4 章までで開発したマイクロ液滴界面電気化学計測法と、その知見を踏まえたメカニズム解明、さらに自然乳化を利用したナノ液滴生成の意義についてまとめ、展望を示した。

以上要約したように、本研究ではマイクロ液滴の微少化に向け、動的界面化学物性の解明および新たなナノ液滴生成法の開発を行った。本研究により動的な界面化学挙動が解析可能となったことで、高度で精密なマイクロ液滴化学操作の実現が期待される。また、ナノ液滴プロセスの構築により分析試料の微量化が可能となるため、少数分子同士の反応解析や単一病原体粒子アッセイなどが可能となり、化学・生化学分析分野の発展に貢献すると期待できる。