

審 査 の 結 果 の 要 旨

氏 名 福 山 真 央

本論文は「**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)」と題し、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、液滴微小化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。マイクロ化学チップを用いた化学操作の集積化の技術が近年急速に発展しており、環境分析分野や医療分野への応用が期待されている。近年、マイクロ化学チップ内で生成した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おり、材料合成や微量分析などに利用されている。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おり、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ついて盛んに研究されてきた。これまでに、流体力学解析より界面張力が重要なサイズ制御因子であることが明らかになった一方で、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った。そのため、マイクロ液滴サイズ制御と微小化には界面化学的界面化学的なそこで本研究では、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解明と新しい液滴微小化法の開発を目的とした。

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歴史的背景と意義をまとめ、同分野におけるマイクロ液滴の有用性を示した。さらに、液滴の応用可能性拡大において液滴の微少化が重要であることを述べた。そして、液滴微小化のためには、新たに界面化学的知見を踏まえたメカニズム解析と新たな液滴生成法の開発が必要であることを述べ、本研究の目的を明らかにした。

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の、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小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、生成する液滴径を決め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、一般的な有機溶媒と水の界面張力値では、流路サイズの 3 倍程度が液滴サイズの下限であることが分かった。 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。この成果より、マイクロ液滴のサイズ制御、および微小化への指針を確立した。

第 4 章では、第 3 章で明らかとなった従来のマイクロ液滴生成法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 サイズの液滴の生成が可能になった。

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小化に向け、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。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。