

International Training Program オランダ Twente 大学 MESA+研究所 派遣報告

東京大学大学院工学系研究科社会基盤学専攻 中村 兆治

本報告書では独立行政法人日本学術振興会が主催するインターナショナルトレーニングプログラムの長期派遣プログラムにおける研究活動について報告する。

報告者は名古屋大学プラズマナノ工学研究センターにおける「プラズマナノ材料・デバイスプロセス基礎研究人材育成プログラム」に参加した。2012年10月22日から12月22日までオランダの Twente 大学 MESA+研究所にて研究活動に従事した。以下、派遣期間中の研究環境および成果について報告する。

1. 研究環境

報告者が研究活動を行った MESA+研究所は、オランダ最東部に位置する Enschede 市にある Twente 大学に附属する、世界屈指のナノテクノロジーに関する研究所である。オランダにおいては、本研究所はナノテクノロジーに関する国家プロジェクト NanoNed を担う主要研究所の一つであり、材料・加工技術研究において重要となる研究インフラを有している。同研究所は、物理、電気工学、化学および数学など幅広い分野の研究グループから構成されている。研究グループ間の学際的な共同研究を活発化することで、ナノテクノロジー分野におけるブレイクスルーの達成を目指している。

報告者は van den Berg 教授率いる BIOS グループにて研究活動に従事した。BIOS グループでは、Lab-on-a-Chip (LOC) と呼ばれる微小流体デバイスに関する研究を通じ、マイクロ・ナノテクノロジーを化学・物理学・ライフサイエンスと融合し、クオリティー・オブ・ライフの向上に役立てることを目指している。

BIOS グループは 50 人ほどが在籍しており、6 人の教員を筆頭に 4 人の技術職員、10 人のポスドク研究員、22 人の PhD 学生、3 人の修士学生等によって構成されている。教員は各々が異なる研究

プロジェクトを牽引しており、ポスドク研究員および PhD 学生による 5 人前後のチームで研究を行っている。

PhD 学生は 9 時から 18 時まで研究を行うと、速やかに帰宅していた。日本の研究室の風景とはかなり異なる。オン・オフの切り替えが非常に上手という印象だった。また、教員も PhD 学生から出る新たなアイデアに期待しており、とてもフランクに PhD 学生と意見交換を行っていた場面も頻繁に見受けられた。報告者も週に 1 度の頻度でミーティングをする機会を設けていただき、研究に関するディスカッションをさせていただいた。

2. 研究成果

報告者は、同グループ Eijkel 教授のご指導の下、微小領域における塩化物イオン(Cl⁻)の挙動に関する研究を行った。

2.1. 背景

コンクリート構造物への Cl⁻の浸透は内部の鋼材を腐食させるため、耐久性設計においてはその浸透挙動を適切に予測する必要がある。現在の示方書における塩害に対する耐久性照査では Fick の拡散則を用いて Cl⁻の浸透予測が行われている。しかし、近年実施された実構造物の調査により、高品質なコンクリートへの Cl⁻の浸透がある時点から停滞する可能性が示唆されている。これは現在の予測手法では、品質によっては過度に安全で不経済な設計となる可能性を示している。もし Cl⁻の浸透停滞挙動を構造物の耐久性設計に組み込むことが出来れば、設計の大幅な合理化が期待できると考えられる。しかし、コンクリートへの Cl⁻の浸透が停滞する機構に関しては不明な点が多い。

現在、主に考えられているそのメカニズムとして、ある閾値以下の径の空隙には、たとえ液状水で満たされているとしても、壁面とイオンの電気的相互作用により Cl⁻が浸入できないという可能

性が挙げられる。その閾値として 10nm ほどが妥当であると数値解析によって示されているが、その値に関する実験的な検証はなされていない。しかし、コンクリートの微小空隙中の CI 挙動を直接観察することは困難である。そこで本研究では、ナノテクノロジー分野の計測技術を参考に、ナノチャンネルを有するガラス製チップおよび MQAE という、CI と反応するとその蛍光強度が減少する蛍光試薬を用いて、空間サイズと CI の侵入挙動に関して光学的手法による検討を行った。

2.2. 実験

本研究で用いたチップは 3cm×3cm のガラス基板上に 2 つの U 字のマイクロチャンネル(深さ 30 μ m、幅 500 μ m) およびそれらを繋ぐ 32 本のナノチャンネル(深さ 95、28、16nm、幅 5 μ m、長さ 500 μ m) から構成されている(写真 1、図 1)。チップの作製はフォトリソグラフィおよびウェットエッチングにより行った。下面の基盤にマイクロチャンネルを、上面の基盤にナノチャンネルをそれぞれエッチングした後、それらを熱融着により接合することでマイクロ/ナノ複合チップを作製した。

ナノチャンネルに浸入した CI の検出には MQAE という CI と反応するとその蛍光強度が減少する蛍光試薬を用いた。MQAE は 1 価の陽イオンであり、CI 濃度の増加とともにその蛍光強度が減少する。また、その蛍光強度は Br⁻ や I⁻、SCN⁻ によっても大きく減少するが、NO₃⁻ や SO₄²⁻、HCO₃⁻ などのアニオンによる影響はない。

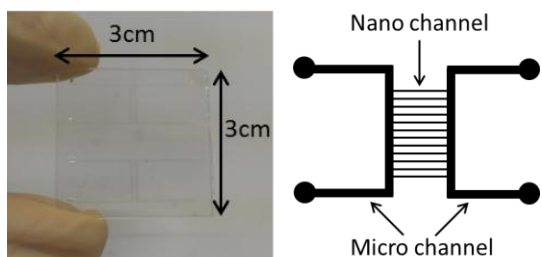


写真 1 チップ概観

図 1 チップ構造

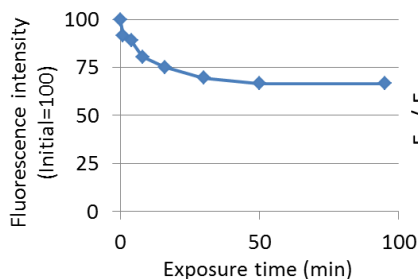


図 2 Photo Bleaching

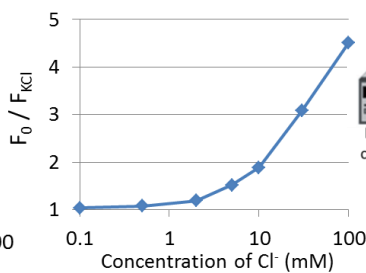


図 3 Quenching Plot

実験に先立って、把握しておくべき MQAE の特性が 2 つある。1 つ目は、MQAE が水銀ランプから励起光を得る時、その照射時間の増加に伴って蛍光強度が減少する Photo Bleaching である。これを把握するために、2 枚のガラスの間(距離 500 μ m)に濃度 0.25mM の MQAE 溶液を導入し、水銀ランプから励起光を照射し続け、照射時間と蛍光強度の関係を検討した。MQAE からの蛍光強度は画像解析により取得した。結果を図 2 に示す。図より、水銀ランプによる励起によって、10 分程度まで急激に発光強度が減少するものの、初期の 7 割程度の発光強度で定常状態となっていることが確認できる。通常の蛍光溶液と異なり、発光強度が 0 とならなかった原因としてバックグラウンドの影響が考えられるが、少なくとも実験に当たっては、図 2 に示すように初期に急激な Photo Bleaching 挙動があることを念頭に置く必要があることを確認した。

2 つ目は、MQAE の蛍光強度は CI 濃度が高いほど減少するため(Quenching)、それらの関係を定量的に把握する必要がある。そこで、MQAE 溶液の濃度を 0.25mM の一定として、塩化カリウム溶液(KCl)の濃度を变化させた場合の蛍光強度の変化を測定した。方法は Photo Bleaching 特性把握の時と同様に 2 枚のガラス間に MQAE 溶液と KCl 溶液を同体積混合したものを導入し、その蛍光強度を測定した。測定は 3 回ずつ実施しており、それらの結果の平均を図 3 に示す。図の縦軸の F₀/F_{KCl} は、MQAE 溶液のみの場合の蛍光強度(F₀)と MQAE 溶液に KCl 溶液を混合させた場合の蛍光強度(F_{KCl})の比率である。図より、KCl 溶液の濃度の増加に伴い、蛍光強度の減少率が増加していることが定量的に確認できた。

実験セットアップを図 4 に示す。左右のマイクロチャンネルのインレットをそれぞれガラス製キャ

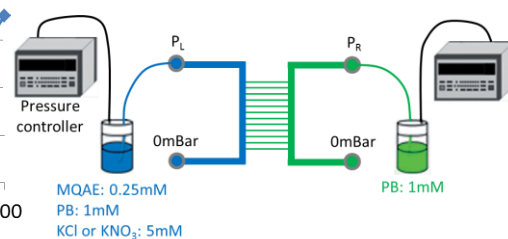


図 4 実験セットアップ

ピラリーチューブとコネクタを用いてポンプに接続し、圧力により送液を制御した。ナノチャンネル内の蛍光強度の変化の観察には蛍光顕微鏡を用いた。また、ナノチャンネル中においては pH の低下により MQAE の蛍光強度が減少する可能性があるため、実験にはリン酸緩衝液 (PB) を用いた。

実験手順は以下に示す通りである。まず、右のマイクロチャンネルに濃度 1mM の PB を圧力 $P_R=200\text{mBar}$ で 30 分間導入し、ナノチャンネルを PB で満たす。その後、左のマイクロチャンネルに濃度 0.25mM の MQAE 溶液と濃度 1mM の PB、濃度 5mM の KCl 溶液をそれぞれ同体積で混合した溶液を圧力 $P_L=100\text{mBar}$ で導入する。左のマイクロチャンネルから蛍光が確認されたら、 $P_R=P_L=0$ として流れを止め、時間毎に蛍光顕微鏡の画像を取得し、画像解析によりナノチャンネル内の蛍光強度を測定する。この際、前項で検討した Photo Bleaching を防ぐために、水銀ランプからの励起光は顕微鏡画像取得時のみ照射した。そして KCl を硝酸カリウム (KNO_3) で置換して同様実験を行い、それらの蛍光強度を比較する。もし、ナノチャンネル内がほぼ電気二重層の内部になっているとすると、ガラス表面とイオンの電氣的相互作用により左のマイクロチャンネル内に混在するイオンの内、陽イオンである MQAE はナノチャンネルに容易に浸入できるのに対し、陰イオンである Cl は浸入が抑制

され、KCl を混合した場合と KNO_3 を混合した場合のナノチャンネルからの蛍光強度の差が小さくなるということが考えられる。

2.3. 結果

写真 2 にナノチャンネル深さ 95nm のチップを用いた時の KNO_3 を混合した場合における各経過時間取得された蛍光顕微鏡画像を示す。写真より、MQAE がナノチャンネル中を左から右へと 1 次元的に拡散している様子が確認できる。

図 5 に拡散が定常に達している経過時間 45 分の時のチャンネル深さ 95、28、16nm それぞれにおける KCl を混合した場合の蛍光強度 F_{KCl} と KNO_3 を混合した場合の蛍光強度 F_{KNO_3} を比較した結果を示す。チャンネル深さ 95nm においては、 F_{KCl} が F_{KNO_3} と比較すると減少しており、ナノチャンネル内に Cl が浸入していることが確認できた。蛍光強度の比率 $F_{\text{KNO}_3}/F_{\text{KCl}}=1.36$ となっている。チャンネル深さ 28nm においては、 $F_{\text{KNO}_3}/F_{\text{KCl}}=1.15$ となり、95nm の時と比較するとナノチャンネルに浸入している Cl の量が減少していることがわかる。そして、チャンネル深さが 16nm の時は、 $F_{\text{KNO}_3}/F_{\text{KCl}}=1.06$ となり、ナノチャンネル内には Cl がほぼ浸入していないということが確認された。今回の実験で使用した溶液の濃度から電気二重層の厚さを表すデバイ長を算出すると $\lambda_D=6.7\text{nm}$ となる。すなわち、チャンネル深さ 16nm の内、13.4nm が電気二重層内部となっており、実質的に Cl が浸入できる領域は 2.6nm となるため、その浸入が大きく抑制されていると考えられる。

2.4. 実験値と理論値の比較

Plečis et al. は電氣的相互作用が重要となる微小領域におけるイオン挙動の定量評価のために、Exclusion-Enrichment coefficient β を以下のように定義している。

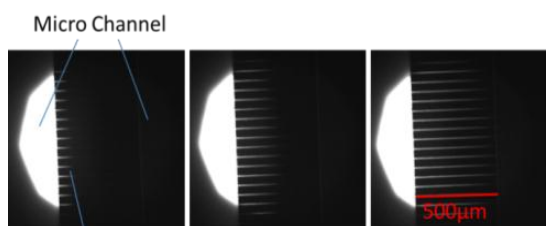


写真 2 蛍光顕微鏡画像 (左から 2, 10, 30 分)

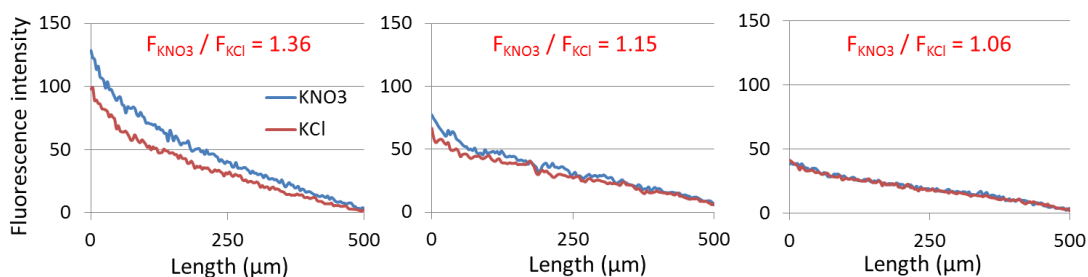


図 5 経過時間 45 分における F_{KCl} と F_{KNO_3} の比較 (左からチャンネル深さ 95, 28, 16nm)

$$\beta = \frac{C_{\text{eff}}(x)}{C^*(x)} = \frac{\langle C(x, z) \rangle_z}{C^*(x)}$$

ここで、 $C_{\text{eff}}(x)$ ：電氣的相互作用下のイオンの濃度、 $C^*(x)$ ：バルクでイオンの濃度である。まず、今回の測定結果と上式から、Exclusion-Enrichment coefficient の実験値 β_{exp} を取得する。図 3 の Quenching Plot と前項で得られた蛍光強度の比率 $F_{\text{KNO}_3}/F_{\text{KCl}}$ から、ナノチャンネルに存在する Cl^- 濃度を取得する。そして、それらをバルクでの Cl^- 濃度 5mM で除した値を β_{exp} とした。

また、Plečis et al.を参考にすると、Exclusion-Enrichment coefficient の理論値 β_{pre} は以下の式で表される。

$$\beta_{\text{pre}} = \frac{1}{h} \int_0^h \exp\left(-q \frac{\zeta \cosh((h/2-z)/\lambda_D)/k_B T}{\cosh(h/2\lambda_D)}\right) dz$$

この式より、電氣的相互作用が重要となる微小領域におけるイオン挙動の定量評価のためには、デバイ長さ λ_D のみならず、拡散しているイオンの実効電荷 q およびガラス表面のゼータ電位 ζ も重要なパラメータであることがわかる。よって、 β の実験値と理論値を比較するためには、本実験に用いたガラス表面のゼータ電位を取得しなくてはならない。Kirby et al.によると、1:1 対称電解質溶液中のガラス表面のゼータ電位はバルクでのイオン濃度の対数と線形関係にあり、次の式のように表される。

$$\zeta = a_0 + a_1 \log(c)$$

ここで、 a_0 、 a_1 ：ガラス表面の性質や溶液の種類に依存する定数である。Kirby et al.によると、KCl 溶液を用いた時は、 a_0 は 0 となり、 a_1 は溶液の pH や温度に依存するということが報告されている。本実験に用いた溶液の pH は 7.4、温度は 25°C であり、これまでに数々の研究者により取得された実験値を参考にすると、この条件下での a_1 の値としては 30mV 程度が妥当であると考えられる。よって、この値を用いて本実験における理論値 β_{pre} を数値解析により算出した。

図 6 に β_{exp} と β_{pre} を比較した結果を示す。実験値として 3 点しかないが、少なくともそれらの値は理論値と精度よく一致していることが確認できる。これより本実験結果の信頼性を示すとともに、微小領域におけるイオン挙動を定量評価し得る可能性を示すことができたと考えられる。

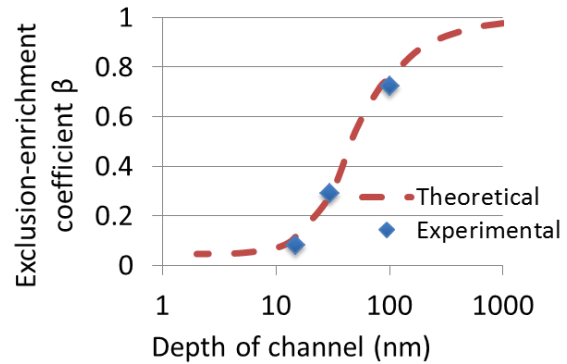


図 6 実験値と理論値の比較

2.5.まとめ

以上の検討より、デバイ長さ程度の空間への Cl^- の浸入が大きく抑制されることが確認できた。このことは、コンクリート中の主要な空隙サイズが $\mu\text{m} \sim \text{nm}$ であることを鑑みると、コンクリート内においても、本研究で検討したような要因により、 Cl^- の浸透が抑制され、結果として停滞が生じている可能性を示唆していると考えられる。しかし、陰イオンである Cl^- の浸透が抑制されるためには、コンクリート空隙壁面表面のゼータ電位が負にならなくてはならない。今後、各種コンクリートの空隙壁面のゼータ電位を測定することで、本研究で示された可能性の検証が進むと考えられる。

3. おわりに

本プログラムでは、専門知識を学んだだけでなく、英語のコミュニケーション能力を向上させることができた。また、日本とは異なる文化や芸術に触れ、様々なバックグラウンドを持つ方々と交流を持つことで、自身の視野を広げることができたと感じる。これからの大学院での研究にとって、研究活動に対する考え方を再考するよい機会となった。

最後に、この貴重な機会を与えてくださった豊田教授、加地准教授をはじめとする名古屋大学の先生方、東京大学生産技術研究所の火原准教授、江良様をはじめとする ITP 事務局の方々、研究に際して懇切丁寧にご指導いただきました Twente 大学 Eijkel 教授、le Gac 助教、また、チップ作成に関して多大なご指導をいただきました東京大学の福山様に厚く御礼申し上げます。