

令和 3 年 6 月 21 日現在

機関番号：82108

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2020

課題番号：18K14006

研究課題名(和文)撥水/撥水パターンニング表面での特異的ピン止め現象の解明と高効率液体輸送技術の開発

研究課題名(英文) Highly efficient liquid manipulation on hydrophobic/hydrophobic patterned surface

研究代表者

天神林 瑞樹 (TENJIMBAYASHI, Mizuki)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・独立研究者

研究者番号：20815980

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：インフラストラクチャー・プリントドエレクトロニクスに代表される液体の輸送技術は、工業・医療・エレクトロニクス分野に不可欠な基盤技術である。しかし、輸送過程における液体の不本意な付着損失は、輸送ラインの汚染及び輸送効率の低下の原因に繋がる。本研究では撥水性材料の構造制御及びパターン技術により液体を付着損失なく任意方向に輸送できるような革新的な液体輸送技術を開発することである。固体表面の濡れ性及び構造を変化させ、液体の付着挙動をIn-situ観察し、そのダイナミクスを明らかとした。そして液体の接着界面の力学特性を精密に制御することで液体を付着損失なく任意方向に輸送できるような基盤技術を開発した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

液体の輸送過程における不本意な付着残りは、液体の輸送効率の低下だけでなく付着容器の汚染を生み出す。このような液体の付着を抑え、輸送効率を高める研究は、医療現場や食品の容器への付着などのフードロスや、廃棄液体の環境汚染問題への解決策として注目を集めている。本研究ではこのような液体の不本意な付着を抑制する撥水技術を基盤とした液体の輸送技術の開発に着手した。本課題を通じて液滴の付着ダイナミクスを明らかにし、得られた知見をもとに液滴をマイクロリッタースケールからリッタースケールまで付着損失なく任意方向に遠隔輸送できる技術を開発した。

研究成果の概要(英文)：Liquid transportation is of great technological significance in industrial or biomedical use including infrastructure and printed electronics. Liquid transportation typically relies on nano/microscale structural anisotropy and/or chemical structures, which induce a guide of liquid to desirable route. However, undesirable adhesion losses in transporting liquid are inevitable and it results a decrease of the transport efficiency, or increasing a risk of infection by contamination. In this work, we introduce a novel liquid manipulation strategy to design non-sticking liquid transportation based on hydrophobic materials. We observed the adhesion dynamics of liquid on solid surfaces with different wettability and structures. This observation offered us a strategy to design non-wetting liquid transportation.

研究分野：表面界面科学

キーワード：撥水材料 液体輸送 濡れ性制御 生体模倣 リキッドマープル 超撥水 薄膜

1. 研究開始当初の背景

インフラストラクチャー・プリンテッドエレクトロニクスに代表される液体の輸送技術は、工業・医療・エレクトロニクス分野に不可欠な基盤技術である。これまで技術者達は輸送表面の表面化学組成・幾何学構造を精密に制御することによって輸送表面の撥水性・親水性を調整してきた。これらの技術は精密流路デバイスや高効率な液体捕集表面などへ応用されており、近年多くの研究が報告されている。

現在、学術的に注目を集めている輸送技術は、液体の輸送方向を精密に調整する濡れ性制御技術である。これは、撥水/親水パターンング表面を形成すると、液体が付着力の強い親水部分に留まろうとする性質を利用し、親水部分にそって液体を輸送できる技術である。材料表面に深い流路孔を掘る必要がなく、さらに微小液体を任意の場所に輸送できるため先進技術として精力的に研究が進められている。撥水/親水パターンング表面は液体輸送技術として優れた特性を有する一方で、親水部分への液体の付着力が強く、輸送時に液体の付着残りが生じることが知られている。

この輸送液体の付着損失は、特に微小液体の輸送や、長い輸送ラインにおいて、輸送ラインの汚染、及び輸送効率の低下の原因となる。本課題を解決するためには、これまでの撥水/親水パターンング技術を覆すような革新的アプローチが求められる。

2. 研究の目的

本研究の目的は撥水性材料の構造制御及びパターン技術を基軸として液体が付着損失を起こさない革新的な液体輸送技術を開発することである。そのために本研究では、固体表面の濡れ性を系統的に変化させ、液体付着特性の制御を試みた。そして液体を輸送する技術の基板となる液体の付着メカニズムを解明するために、液体の輸送過程におけるその動的挙動を In-situ 観察により解明した。そして液体の輸送挙動を制御する物理化学的手法の構築と高効率液体輸送技術への応用を検討した。

3. 研究の方法

2018 年度は撥水表面を構築することにより液体を輸送する技術の基板となる液体の付着メカニズムに関して検討を行った。超撥水・撥水・親水表面に対して外力を変化させながら液体を付着した際の挙動は Cassie 状態もしくは Wenzel 状態をとることが分かっている。これに対して液滴表面に撥水性粒子を吸着させることでその粒子運動性から液体の基板への付着を抑制する手法を用いた。この撥水性粒子吸着液滴の Cassie-Wenzel 状態を超撥水・撥水・親水性基板表面上で調べることで、本技術の安定的な液滴輸送能を妨げる因子となりうる Cassie-Wenzel 転移現象について調べることにした。

2019 年度は前年度の知見をもとに、撥水表面による任意液滴輸送が基板への付着損失を伴うことなく可能であることに対する実験的な証明を試みた。さらに(1)液滴に吸着した撥水粒子の界面での密度を制御したときの液滴の安定性の検証、および(2)撥水粒子の機能化にともなう遠隔非付着液体輸送システムの構築を行った。

2020 年度は液滴輸送過程でのダイナミクスを高速度カメラによる PIV 測定を用いて解析した。さらに撥水材料に対して遠隔応答機能を付与することで、基板への付着損失がないだけでなく、遠隔操作による完全に付着損失のない液滴輸送技術の開発に挑戦した。

4. 研究成果

(1) 固体表面の動的濡れ性と付着挙動の関係

ガラス基板上に濡れ性の異なるナノ粒子を自己集合させ、その表面構造及び表面化学特性を制御することで超撥水 (SHPO), 撥水 (HPO), 親水 (HPI) の表面を形成した。その動的接触角を拡張・収縮法で測定したものを図 1 に示す。これらの表面上で液滴および撥水性粒子を吸着した液滴を衝突させ、その付着挙動を調べた。すると表面の濡れ性と衝突速度に応じて、液滴が表面をパウンドする挙動と接着する挙動が観察された。この界面状態の動的挙動を高速度カメラによる界面観察技術により確認したところ、界面状態が Cassie 状態もしくは Wenzel 状態にあることが明らかとなった。Cassie 状態では液滴は固体表面に付着することなく

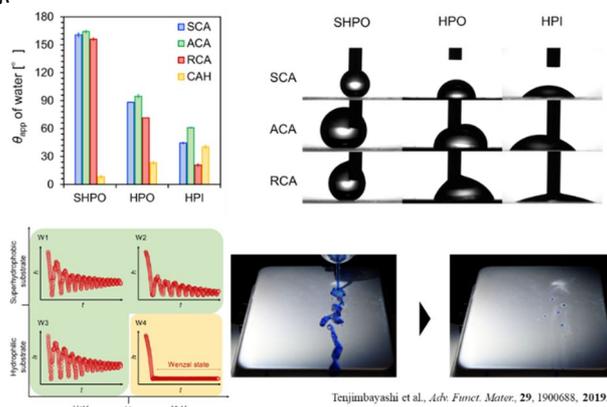


図 1 超撥水・撥水・親水性表面の動的濡れ性とこれらの表面上での液滴の動的挙動と付着挙動の観察

Tezujimbayashi et al., *Adv. Funct. Mater.*, 29, 1900688, 2019.

バウンドし、徐々にそのエネルギーが散逸していく様子が観察された。一方で Wenzel 状態では液滴が衝突した瞬間に基板に接着し、エネルギーが散逸していく過程が観察された。本測定から、液滴表面に撥水性粒子を吸着させることで低衝突速度環境下では固体表面の濡れ性に依存することなく、また超撥水表面では衝突速度によらず液体の基板への付着を抑制することを明らかとし、この技術が non-loss で液滴を輸送できる技術として利用できる可能性を見出した。さらにこの技術を応用して、液滴を力学的刺激によって選択的に基板に吸着させ、撥水性粒子および液滴を任意の場所に自己集合させることに成功した。本成果は Advanced Functional Materials 誌にアクセプトされ、Frontispieces に掲載された。

(2) 濡れ性の異なる固体表面への液滴の付着ダイナミクス

(1)の検討で得られた結果から、シンプルな液滴の Cassie-Wenzel 転移現象と撥水性粒子吸着液滴の転移現象は全く異なるメカニズム、条件によって生じていることが確認された。そこでガラス基板に超撥水及び親水性処理を施し、撥水性ナノ粒子で被覆した液滴を滴下し、その動的挙動を In-situ 観察するために、高速界面顕微鏡観察システムを構築した。その結果、図 2 に示されるように撥水性粒子吸着液滴は、親水表面上では、その運動エネルギーに応じて Capillary 状態もしくは Funicular 状態に転移することがわかった。一方超撥水表面上では液滴の運動エネルギーによらず、Capillary 状態と Partially Cassie 状態を可逆的に転移することが明らかとなった。この違いは液滴の変形に伴う吸着粒子の動的なジャミング転移によって露出した液滴表面が基板に触れたときに、運動エネルギーから付着エネルギーへの転移が起きるか否かで決まることを明らかとした。本成果は Advanced Materials Interfaces 誌にアクセプトされ、Front Cover に掲載された。

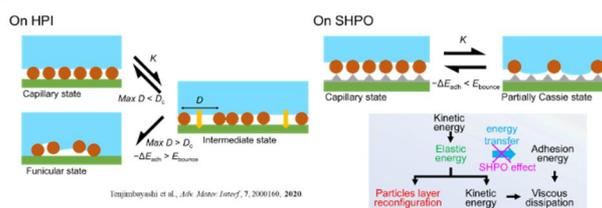


図 2 表面濡れ性と液滴の運動エネルギーに対する界面の状態転移の相図と液滴の付着過程でのエネルギー移動図

(3) 撥水性液体輸送表面の構築

(1)~(2)で得られた知見をもとに固体表面の幾何学構造を制御することで液滴を付着損失なく任意方向に輸送する流路の開発に着手した(図 3)。Lampropeltis pyromelana の鱗の表面構造が液滴を任意方向に輸送するのに適した構造であることを見出し、さらにこの表面が撥水性脂質に覆われることで液滴の付着力を抑制できることを見出した。本研究では表面構造を X 線 CT で解析し、そのメカニズムを明らかにし、3D プリンターでその輸送機能を再現した。本成果は Advanced Materials Interfaces 誌にアクセプトされた。

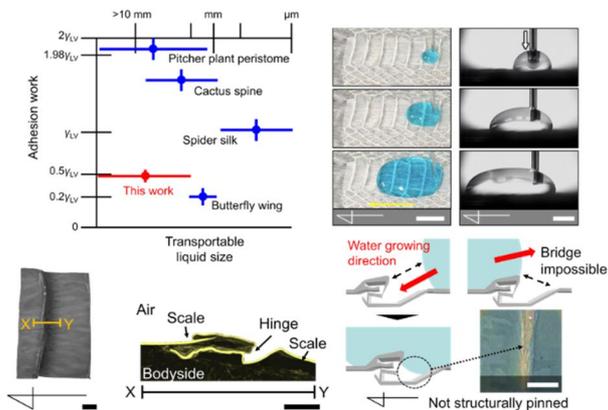


図 3 撥水性液体輸送表面の開発。既存輸送技術と本研究の輸送量及び液体付着力の比較。液体の一方輸送の様子及び X 線 CT による表面構造解析、輸送メカニズムの概要図

(4) 液滴の非付着遠隔輸送技術の開発

最終年度ではさらに液滴を遠隔操作及び遠隔放出させる技術の開発に着手した。撥水性吸着粒子をその濡れ性を維持したまま機能化することに成功し、さらに液滴上に機能性粒子をパターン形成する汎用技術を開発した。その結果内部液体を磁石で任意方向に輸送し、UV 光で任意放出可能な高機能液体輸送技術に発展した(図 4)。

本成果は Advanced Functional Materials 誌にアクセプトされ、Inside Front Cover に掲載された。

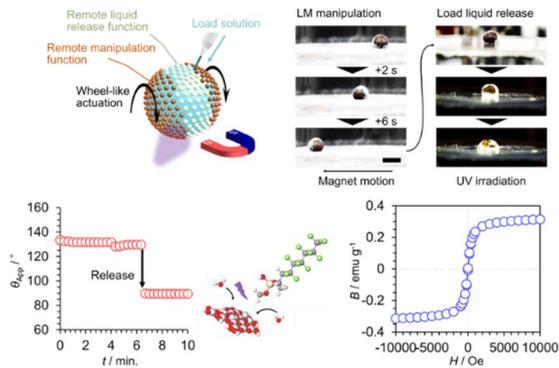


図 4 遠隔輸送・放出な撥水性粒子被覆液滴の開発。撥水化した磁性応答性マグネタイト粒子および UV 応答性チタニア粒子を液滴表面にパターン被覆することで形成。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計15件（うち査読付論文 12件 / うち国際共著 15件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Tenjimbayashi Mizuki, Samitsu Sadaki, Watanabe Yuko, Nakamura Yasuyuki, Naito Masanobu	4. 巻 31
2. 論文標題 Liquid Marble Patchwork: Liquid Marble Patchwork on Super Repellent Surface (Adv. Funct. Mater. 21/2021)	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Advanced Functional Materials	6. 最初と最後の頁 2170146 ~ 2170146
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/adfm.202170146	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Tenjimbayashi Mizuki, Samitsu Sadaki, Watanabe Yuko, Nakamura Yasuyuki, Naito Masanobu	4. 巻 31
2. 論文標題 Liquid Marble Patchwork on Super Repellent Surface	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Advanced Functional Materials	6. 最初と最後の頁 2010957 ~ 2010957
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/adfm.202010957	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Tenjimbayashi Mizuki, Kawamura Kohei, Shiratori Seimei	4. 巻 7
2. 論文標題 Continuous Directional Water Transport on Hydrophobic Slippery Ventral Skin of <i>Lampropeltis pyromelana</i>	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Advanced Materials Interfaces	6. 最初と最後の頁 2000984 ~ 2000984
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/admi.202000984	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Nishimori Kana, Tenjimbayashi Mizuki, Naito Masanobu, Ouchi Makoto	4. 巻 2
2. 論文標題 Alternating Copolymers of Vinyl Catechol or Vinyl Phenol with Alkyl Maleimide for Adhesive and Water-Repellent Coating Materials	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Applied Polymer Materials	6. 最初と最後の頁 4604 ~ 4612
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsapm.0c00682	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Tenjimbayashi Mizuki, Watanabe Yuko, Nakamura Yasuyuki, Naito Masanobu	4. 巻 7
2. 論文標題 Exceptional Robustness and Self Reconfigurability of Liquid Marbles on Superhydrophobic Substrate	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Advanced Materials Interfaces	6. 最初と最後の頁 2000160 ~ 2000160
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/admi.202000160	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Tenjimbayashi Mizuki, Watanabe Yuko, Nakamura Yasuyuki, Naito Masanobu	4. 巻 7
2. 論文標題 Liquid Marbles: Exceptional Robustness and Self Reconfigurability of Liquid Marbles on Superhydrophobic Substrate (Adv. Mater. Interfaces 11/2020)	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Advanced Materials Interfaces	6. 最初と最後の頁 2070058 ~ 2070058
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/admi.202070058	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Tomomi Konishi, Aya Mizutani Akimoto, Taihei Nishimoto, Yuki Tokura, Mizuki Tenjimbayashi, Kenta Homma, Ko Matsukawa, Taisei Kaku, Yuki Hiruta, Kenichi Nagase, Hideko Kanazawa, Seimei Shiratori	4. 巻 40
2. 論文標題 Crosslinked Poly(N-isopropylacrylamide) Based Microfibers as Cell Manipulation Materials with Prompt Cell Detachment	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Macromol. Rapid Commun.	6. 最初と最後の頁 1900464
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/ marc.201900464	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Yamauchi Yoshihiro, Tenjimbayashi Mizuki, Samitsu Sadaki, Naito Masanobu	4. 巻 11
2. 論文標題 Durable and Flexible Superhydrophobic Materials: Abrasion/Scratching/Slicing/Droplet Impacting/Bending/Twisting-Tolerant Composite with Porcupinefish-Like Structure	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 32381 ~ 32389
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsami.9b09524	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Tenjimbayashi Mizuki, Doi Kotaro, Naito Masanobu	4. 巻 9
2. 論文標題 Microbubble flows in superwetable fluidic channels	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 21220 ~ 21224
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9RA04212A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Mizuki Tenjimbayashi, Yudai Kawase, Kotaro Doi, Chen Xian Ng, and Masanobu Naito	4. 巻 113
2. 論文標題 Coalescence delay of microbubbles on superhydrophobic/superhydrophilic surfaces underwater	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 33705
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5038910	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Tenjimbayashi Mizuki, Samitsu Sadaki, Naito Masanobu	4. 巻 29
2. 論文標題 Wetting Defects: Simultaneous Detection and Repair of Wetting Defects in Superhydrophobic Coatings via Cassie-Wenzel Transitions of Liquid Marbles (Adv. Funct. Mater. 26/2019)	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Advanced Functional Materials	6. 最初と最後の頁 1970180 ~ 1970180
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/adfm.201970180	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Tenjimbayashi Mizuki, Samitsu Sadaki, Naito Masanobu	4. 巻 29
2. 論文標題 Simultaneous Detection and Repair of Wetting Defects in Superhydrophobic Coatings via Cassie-Wenzel Transitions of Liquid Marbles	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Advanced Functional Materials	6. 最初と最後の頁 1900688 ~ 1900688
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/adfm.201900688	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Taku Yamazaki, Mizuki Tenjimbayashi, Kengo Manabe, Takeo Moriya, Hiroki Nakamura, Takuto Nakamura, Takeshi Matsubayashi, Yosuke Tsuge, and Seimei Shiratori	4. 巻 58
2. 論文標題 An Antifreeze Liquid-Infused Surface with High Transparency, Low Ice Adhesion Strength, and Antifrosting Properties Fabricated through a Spray Layer-by-Layer Method	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Industrial & Engineering Chemistry Research	6. 最初と最後の頁 2225-2234
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.iecr.8b05927	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Chiaki Nakamura, Kengo Manabe, Mizuki Tenjimbayashi, Yuki Tokura, Kyu-Hong Kyung, and Seimei Shiratori	4. 巻 10
2. 論文標題 Heat-Shielding and Self-Cleaning Smart Windows: Near-Infrared Reflective Photonic Crystals with Self-Healing Omniphobicity via Layer-by-Layer Self-Assembly	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 22731-22738
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsami.8b05887	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Jiatu Li, Mizuki Tenjimbayashi, Nicole Zacharia, Seimei Shiratori	4. 巻 6
2. 論文標題 One Step Dipping Fabrication of Fe ₃ O ₄ /PVDF-HFP Composite 3D Porous Sponge for Magnetically Controllable Oil-Water Separation	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ACS Sustainable Chemistry & Engineering	6. 最初と最後の頁 10706-10713
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acssuschemeng.8b02035	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計3件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 Mizuki Tenjimbayashi
2. 発表標題 Kinetic Wetting Switch at Soft Interface
3. 学会等名 第29回日本MRS年次大会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Mizuki TENJIMBAYASHI, Sadaki SAMITSU, and Masanobu NAITO
2. 発表標題 Liquid Marble Metabolizes Wetting Defects in Superhydrophobic Coatings
3. 学会等名 Okinawa Colloids 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 天神林 瑞樹・内藤 昌信
2. 発表標題 動的濡れ性応答リキッドマールによる 濡れ欠陥部位の検出と修復
3. 学会等名 第69 回コロイドおよび界面化学討論会
4. 発表年 2018年～2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>日刊工業新聞：材料進化の最前線 NIMS最新成果(83) “濡れない”表面・液体開発 https://www.nikkan.co.jp/articles/view/596729 Highlighted in “Advanced Science News” https://www.advancedsciencenews.com/this-month-in-pictures-4/ NIMSプレスリリース https://www.nims.go.jp/news/press/2019/09/201909100.html 時事ドットコム：超撥水、耐久性向上＝ハリセンボンまね新材料 - 船底塗料に応用へ・物材機構 https://www.jiji.com/jc/article?k=2019091000950&g=soc 茨城新聞：物材研 丈夫な撥水素材を開発 摩耗や曲げの弱さ改善 ハリセンボンから着想 https://ibarakinews.jp/news/newsdetail.php?f_jun=15683719653091 ACS News Service Weekly PressPac https://www.acs.org/content/acs/en/pressroom/presspac/2019/acs-presspac-september-18-2019/porcupinefish-inspires-sturdy-superhydrophobic-material.html 日本経済新聞：水はじく新素材 丈夫に ハリセンボンに着想 物質機構 https://www.nikkei.com/article/DGKKZ050031320Q9A920C1MY1000/ SAMURAI https://samurai.nims.go.jp/profiles/tenjimbayashi_mizuki</p>

6. 研究組織		
氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------