

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 7 日現在

機関番号：17104

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2009～2012

課題番号：21360099

研究課題名（和文）

ナノ構造面における固液気三相接触のミクロ機構の究明と高機能化の探索

研究課題名（英文） Investigation of Microscopic Solid-Liquid-Vapor Contact and Its Advanced Function at Nanostructured Surface

研究代表者

長山 暁子 (NAGAYAMA GYOKO)

九州工業大学・工学研究院・准教授

研究者番号：60370029

研究成果の概要（和文）： 固液気の接触特性を表す界面濡れ性は、原子・分子レベルから見れば固液気の異相分子間相互作用に依存し、また、蓮の葉のように異相間接触面のナノ構造によって制御できる。本研究では、三相界面の異相間接触面構造をナノスケールでコントロールすることによって界面のエネルギー輸送・物質移動を促進させ、高エネルギー輸送デバイスや燃料電池の高機能化の実現をめざし、分子動力学シミュレーションおよび三相界面のミクロ観察の両面から、ナノ構造面における三相界面の特性を解明した。

研究成果の概要（英文）： The solid-liquid-vapor interface characteristics, such as surface wettability are controllable by the molecular interaction and the nanostructures at the interface which are well known as the lotus effect. In this study, the molecular dynamics simulation and the microscopic observation are carried out to investigate the microscopic wetting characteristics at the nanostructured surface and the contacting mode in the vicinity of the solid-liquid-vapor interface in order to improve the heat and mass transfer performance of nano/micro devices.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	5,900,000	1,770,000	7,670,000
2010年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2011年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2012年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度	0	0	0
総計	10,300,000	3,090,000	13,390,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・熱工学

キーワード：熱工学, 表面・界面物性, ナノ構造, 三相界面, MEMS/NEMS

1. 研究開始当初の背景

高エネルギー輸送デバイスや燃料電池の高性能化においては、固体・液体・気体の三相界面が容易に形成することと液膜がドライアウトせず長時間維持できることが求められる。三相界面のマクロ領域に比べて、ミクロ領域や吸着領域においては界面抵抗が著しく低減できる特異性を持つため、この領域を最大限に増やすことで三相界面を介し

たエネルギー・物質移動を促進でき、界面の高機能化の実現が可能と考えられる。

一方、固液気三相界面の特性評価について、従来ではマクロなパラメータである固体表面上の液滴の接触角がよく用いられるが、原子・分子レベルから見れば固液気の異相分子間相互作用に依存し、また、蓮の葉のように異相間接触面のナノ構造によって制御できる。三相界面をナノスケールでコントロール

するには、分子レベルでの現象理解が不可欠であり、相似によって成立するマクロとナノの共通性とナノ現象の特異性を区別して見極める必要がある。すなわち、三相界面を介したエネルギー・物質移動を促進し、界面の高機能化を実現するには、ナノ構造面における三相界面の接触線あるいは接触面の詳細をミクロな視点から解明することが期待されている。

2. 研究の目的

本研究では、分子動力学シミュレーションおよび三相界面のミクロ観察の両面から、三相界面を構成する気液界面、固液界面と固気界面の本質を分子レベルから理解し、ナノ構造面における三相界面のミクロ機構を究明することを目指し、次の点を明らかにしようとする。

- (1) ナノ構造面における三相界面の気液・固液・固気接触特性
- (2) ナノとマクロに共通する三相界面接触特性の評価法の構築および実験検証
- (3) ナノ構造制御によって形成した親水・撥水ハイブリッド機能性三相界面の特異性

3. 研究の方法

本研究は、次の5つの取り組みによって解決ツールを展開した。

- (1) 分子動力学法を用いた三相界面のメカニズム解明

分子動力学解析においては、ナノ構造を有する加熱面と冷却面の間における熱輸送のシミュレーションを行い、固液界面の熱抵抗を調べた。固体壁に用いたナノ構造には、凹幅、凸幅、高さおよびピッチでその寸法を変化させ、各計算ケースに対応したパラメータとして整理した。計算系の界面平行方向には周期境界条件を適用し、界面鉛直方向において固体壁の最外層のみ温度制御を行った。

分子間相互作用には、同種分子に対して L-J (Lennard-Jones) ポテンシャル、異種分子 (固体-液体) についてはポテンシャルパラメータ $\sigma_{sl} = (\sigma_l + \sigma_s) / 2$, $\epsilon_{sl} = \alpha \sqrt{\epsilon_l \epsilon_s}$ を適用した擬 L-J 関数を用いた。係数 α と β を調整することによって、異なる界面濡れ性を表現した。

- (2) MEMS/NEMS 技術によるナノ・マイクロ構造および親水・疎水ハイブリッド機能性表面の設計・加工

MEMS/NEMS 加工については、北九州学術研究都市共同研究開発センターの設備を利用し、「九州地区ナノテクノロジー拠点ネッ

トワーク」の「MEMS 測定解析支援」を受けた。

ポーラスシリコンは陽極化成法を用いて作製し、異なる陽極化成条件によるポーラスシリコンの細孔径制御を行い、基板表面の空隙率や構造寸法を変化させた。ポーラスシリコン基板に酸化膜を被覆した親水性ポーラスシリコンおよびフッ素樹脂膜を被覆した疎水性ポーラスシリコンを準備した。また、KOH ウエットエッチングを用いてシリコン基板に凹部幅 a が 5~50 μm の穴・柱構造を作製した。さらに、ウエットエッチングを用いて作製したマイクロ構造の上に、陽極化成を施すことでナノ構造が形成され、構造スケールの異なる階層構造も作製できた。

親水・疎水ハイブリッド機能性表面には、接触角 $60 \pm 5^\circ$ である清浄な Si 表面を疎水部、接触角 $31 \pm 5^\circ$ である SiO_2 膜は面積比 1:1 一定で交互に配置し、幅・高さ・配置方向の異なる機能性伝熱面を作製した。

- (3) ナノ・マイクロ構造面における三相界面のミクロ観察

前項(2)で作製したポーラスシリコン構造面、親水性ポーラスシリコン構造面、疎水性ポーラスシリコン構造面、マイクロ穴・柱構造面、ナノ・マイクロ階層構造面および親水・疎水ハイブリッド機能性表面に純水液滴を滴下し、その静止接触角や濡れ挙動をマイクロSCOPE (キーエンス VH-Z20R) より観察した。また、一部の構造面における液滴の動的接触角を自然蒸発および加熱実験によって計測した。さらに、液滴の三相接触界面近傍において、走査型共焦点レーザー顕微鏡 (オリンパス OLS3100) を用いて観察した。

- (4) ナノ構造面における三相界面のミクロ機構の理論構築

表面構造と濡れ性の関係について、Wenzel モデルや Cassie-Baxter モデルがよく知られているが、両モデルの妥当性について、現在も盛んに議論が行われており、ポーラスシリコンのような表面構造には両者のいずれも適用できないことが分かった。本研究では、分子動力学解析結果およびフラクタル次元解析に基づいて、ナノ・マイクロ構造における液体の有効濡れ比率を提案し、新たな理論モデルを構築した。

- (5) ナノ構造面の高機能化の探索

親水・疎水ハイブリッド機能性表面については、マイクロチャンネルにおける单相流の強制対流実験および滴状凝縮実験を行うことで、伝熱性能向上の可能性を検討した。マ

マイクロチャンネルにおける单相流の強制対流実験装置は、タンク、ポンプ、微調整バルブ、フィルター、データロガー、電子重量計、差圧計及びテストセクションより構成された。テストセクションを断熱材で囲んだ状態でマイクロチャンネルを裏面のアルミ薄膜ヒーターにより加熱し、温度、湿度を一定にした恒温室内で純水を用い、強制対流熱伝達実験を行った。滴状凝縮実験については、高真空チャンバー内で、冷却ブロックの上に親水・疎水ハイブリット機能性表面を配置して行った。過冷度を変化させた場合の凝縮熱伝達率を評価し、凝縮面の微視的観察には高速度ビデオカメラを用いた。

さらに、ナノ・マイクロ構造を有するポラスシリコンの細孔内部に電解質を充填することでポラスシリコン複合電解質膜を作製し、ポラスシリコンのナノ・マイクロ構造が燃料電池発電性能に及ぼす影響を調べた。

4. 研究成果

(1) 分子動力学法を用いた三相界面のメカニズム解明

加熱面と冷却面を有する熱輸送の分子動力学シミュレーションの結果例を図1に示す。ナノ構造付加による表面積増加が伝熱促進に寄与することを確認でき、特に構造部が親水性の場合は、構造間隔を小さくすることによって伝熱促進効果が顕著である (Case4)。図2に示すように、構造間隔を狭めることによる液体粒子が構造部に吸着しやすさを変化するため、表面積増加による伝熱促進効果が実際、ナノ構造間における液体粒子の有効濡れ比率 (充填率) に関連することを明らかにした。

(2) MEMS/NEMS 技術によるナノ・マイクロ構造および親水・疎水ハイブリット機能性表面の設計・加工

図3と図4にそれぞれ作製したマイクロ構造面およびナノ・マイクロ階層構造面の走査型電子顕微鏡の画像例を示す。親水・疎水ハイブリット機能性表面のマイクロスケープ画像例を図5に示している。いずれも作製条件によって表面構造の寸法を制御できる。

(3) ナノ・マイクロ構造面における三相界面のミクロ観察

平滑なシリコン基板の上の液滴の接触角は 80° であるが、マイクロ構造面のそれは、およそ $100^\circ \sim 125^\circ$ の範囲にあった。また、階層構造の基板の接触角のいずれも 130° 以上となり、マイクロ構造と比較して接触角がさらに大きくなった。マイクロ構造面とナ

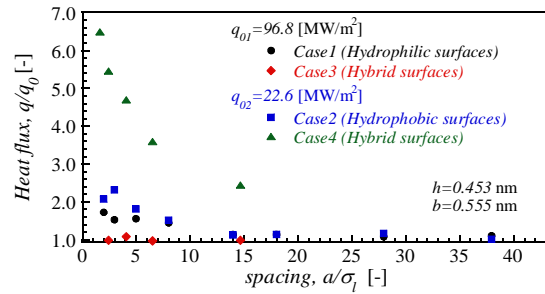


図1 分子動力学解析結果例：ナノ構造間隔が伝熱性能に及ぼす影響 (Case 1 は親水性ナノ構造面, Case 2 は疎水性ナノ構造面, Cases 3&4 は親水・疎水ハイブリットナノ構造面)。

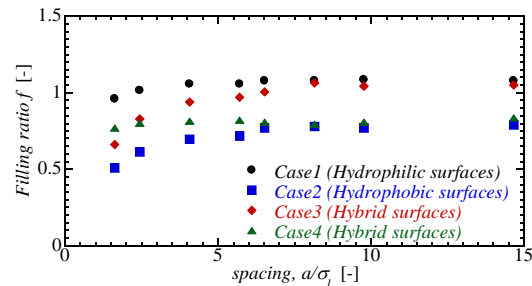


図2 分子動力学解析結果例：ナノ構造間隔と構造内液体粒子の有効濡れ比率 (Case 1 は親水性ナノ構造面, Case 2 は疎水性ナノ構造面, Cases 3&4 は親水・疎水ハイブリットナノ構造面)。

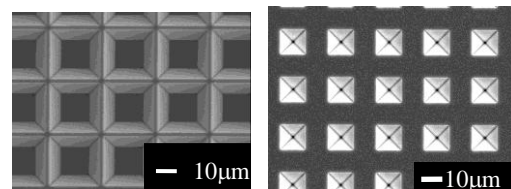


図3 マイクロ構造面の SEM 画像例

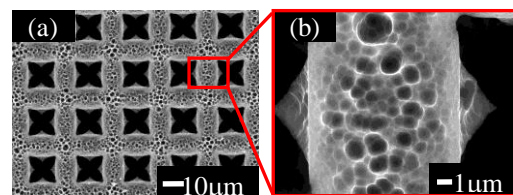


図4 ナノ・マイクロ階層構造面の SEM 画像例

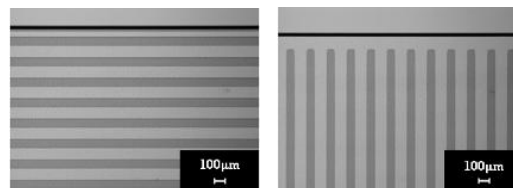


図5 親水・疎水ハイブリット機能性表面のマイクロスケープ画像例

ノ・マイクロ階層構造面のいずれも Wenzel モデルあるいは Cassie-Baxter モデルに一致しない。

動的接触角の計測については、ナノ・マイクロ構造面の三相接触界面におけるピン止め効果が顕著であり、液滴は接触半径一定の CCR モード、すなわち、接触面積を維持しながら蒸発することが分かった。また、このピン止め効果によって、三相接触界面近傍に有限な幅を持つ薄い液膜より蒸発が促進されたことを確認した。蒸発速度より見積った三相接触界面の幅は、平滑面ではほぼ 0 であるのに対して、構造面の三相接触界面の幅が 30–270 μm の範囲にあった。共焦点走査型レーザー顕微鏡（オリンパス OLS3100）を用いてある構造面の三相界面を直接に計測した画像および界面形状プロフィールを図 6 に示す。構造面の三相界面近傍では気液界面の形状が変化する領域が存在し、接触角と異なる勾配を示す。図 6 よりこの薄膜部の長さをおよそ 110 μm と見積ることができる。

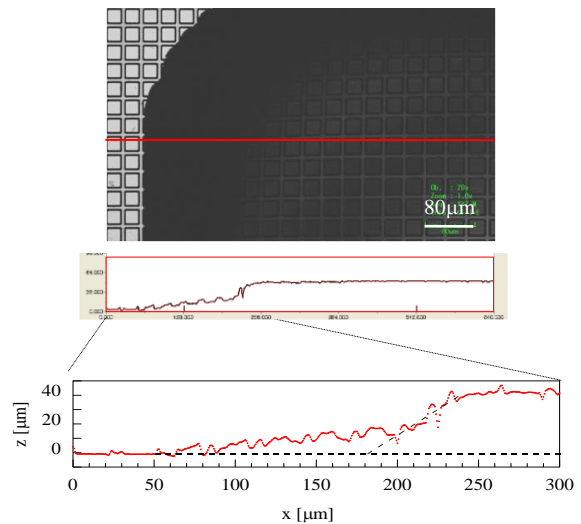


図 6 マイクロ構造面における液滴の三相界面の共焦点走査型レーザー顕微鏡画像

(4) ナノ構造面における三相界面のマイクロ機構の理論構築

前項(3)で計測したナノ・マイクロ構造面における接触角は、Wenzel 及び Cassie-Baxter モデルとは一致しないため、ナノ・マイクロ構造における液体の濡れ状態を考慮し、新たな理論モデルを構築した。修正モデルに用いた有効濡れ比率 f は、Wenzel モデルを 1、Cassie-Baxter モデルを 0 と考え、その中間状態である f の値は構造面の固相率およびフラクタル次元を用いて提案した。図 7 より修正モデルがナノ・マイクロ構造面の実験結果とよく一致していることを確認できる。特に、ナノ・マイクロ階層構造面については、スケールの異なる構造が自己相似性を持つと近似すれば、ナノ構造部もマイクロ構造と同様の濡れ状態を表現できることが分かった。

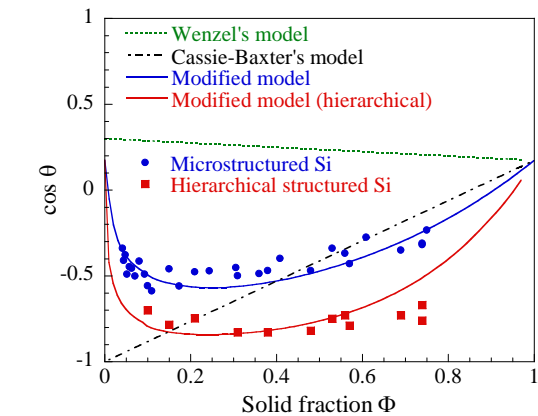
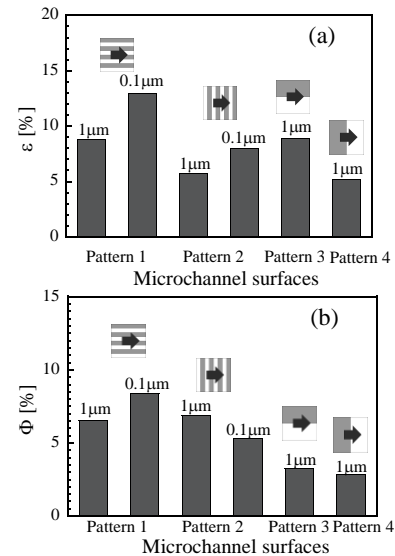


図 7 ナノ・マイクロ構造面における接触角の実験データと理論モデルとの比較

(5) ナノ構造面の高機能化の探索

親水・疎水ハイブリット機能性表面については、マイクロチャンネルの单相流の強制対流熱伝達実験結果の一部を図 8 に示す。平滑面に比べて、伝熱面に疎水、親水部を交互に配置した濡れ制御を設けることで、図 8 に示すように、Pattern の幅、高さおよび配向が流動抵抗の低減率 ε および伝熱量の増加率 ϕ に影響することを確認できた。流路に平行したマイクロサイズの幅を持つ Pattern 1 の方が相対的に良い結果となった。また、滴状凝縮熱伝達実験では、マイクロパタン面での凝縮熱伝達特性を向上の可能性を確認できた。



さらに、ポーラスシリコン複合電解質膜を燃料電池に応用したところ、ナノ・マイクロ構造が反応に必要な三相界面を増大し、低電流密度領域の活性化過電圧を低減できることが分かった。反応面積に対する構造数密度

図 8 親水・疎水ハイブリット面がマイクロチャンネル対流伝熱の流動抵抗低減率および伝熱量の増加率に及ぼす影響

(1/cm²) が大きい複合電解質膜ほど出力密度が高くなり、市販の固体高分子膜の発電性能を上回る結果を得た。

以上によって、三相界面と機能性ナノ構造面の制御手法の基本を把握することができ、今後は、高エネルギー輸送デバイスおよび燃料電池三相界面に適応したそれぞれのナノ構造設計に活用できればと期待したい。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 13 件)

- ① Gyoko Nagayama, Akihiro Kuromaru, Masashi Kaneda and Takaharu Tsuruta, Effect of nano/microstructures on cell performance of Si-based micro fuel cell, Proceedings of the International Symposium on Innovative Materials for Processes in Energy Systems, 査読有, 2013, 1-6.
- ② Gyoko Nagayama, Yoshinori Motonishi and Takaharu Tsuruta, Single-phase Convective Heat Transfer in Microchannels with Functional Surface Wettability, Proceedings of the Third International Forum on Heat Transfer, 査読有, 2012, 1-4.
- ③ Gyoko Nagayama, Kazuya Mizumoto, Akihiro Kuromaru and Takaharu Tsuruta, Porous Si Based Membrane Electrode Assembly and its Performance, Proceedings of the 8th JSME-KSME Thermal and Fluids Engineering Conference, 査読無, 2012, 1-2.
- ④ Gyoko Nagayama, Ryo Yui and Takaharu Tsuruta, Evaporation of Sessile Droplet on Nano/microstructured Surface, Proceedings of the 8th JSME-KSME Thermal and Fluids Engineering Conference, 査読無, 2012, 1-2.
- ⑤ Gyoko Nagayama, Yoshito Tsuchiya and Takaharu Tsuruta, Effect of Nanostructures on Solid-liquid Interfacial Boundary Condition in Nanoflow, Proceedings of the 8th JSME-KSME Thermal and Fluids Engineering Conference, 査読無, 2012, 1-2.
- ⑥ Atsushi Tokunaga, Shota Yamawaki, Gyoko Nagayama and Takaharu Tsuruta, Condensation Heat Transfer on A Micro-structured Surface with Hydrophobic and Hydrophilic Patterns, Proceedings of the 8th JSME-KSME Thermal and Fluids Engineering Conference, 査読無, 2012, 1-3.
- ⑦ 長山 暁子, 固液界面の境界条件とマイクロ伝熱機構, 伝熱, 50 巻 211 号, 査読無, 2011, 29-36.

- ⑧ Gyoko Nagayama, Masako Kawagoe, Atsushi Tokunaga and Takaharu Tsuruta, On the Evaporation Rate of Ultra Thin Liquid Film at the Nanostructured Surface: A Molecular Dynamics Study, International Journal of Thermal Sciences, Vol.49, 査読有, 2010, 59-66.
- ⑨ Gyoko Nagayama, Kosuke Yanai and Takaharu Tsuruta, Effect of Nanostructures on Solid-liquid Interfacial Boundary Condition in Nanoflow, Proceedings of the Seventh International Conference on Flow Dynamics, Paper No. 1265, 査読有, 2010, 1-2.
- ⑩ Kazuma Aoyama, Gyoko Nagayama and Takaharu Tsuruta, Effect of Functional Surface Wettability on Single-phase Convective Heat Transfer in Microchannels, Proceedings of the Seventh International Conference on Flow Dynamics, Paper No. 1267, 査読有, 2010, 1-2.
- ⑪ Gyoko Nagayama, Kosuke Yanai, Kei Kurogawa and Takaharu Tsuruta, Microscopic Wetting at Nanostructured Surface: A Molecular Dynamics Study, Proceedings of MNHMT2009 (ASME 2009 2nd Micro/Nanoscale Heat & Mass Transfer International Conference), Paper No. 18447, 査読有, 2009, 1-7.
- ⑫ Gyoko Nagayama, Ryuji Ando and Takaharu Tsuruta, Microscopic Wetting at Microstructured Surface of Porous Silicon, Proceedings of MNHMT2009 (ASME 2009 2nd Micro/Nanoscale Heat & Mass Transfer International Conference), Paper No. 18452, 査読有, 2009, 1-6.
- ⑬ Gyoko Nagayama, Kosuke Yanai and Takaharu Tsuruta, Effect of Nanostructures on Solid-liquid Interfacial Boundary Condition in Nanoflow, Proceedings of 6th International Conference on Computational Heat and Mass Transfer, 査読有, 2009, 236-239.

[学会発表] (計 20 件)

- ① 九郎丸彰宏, 長山暁子, 鶴田隆治, 燃料電池の膜・電極接合体におけるナノ・マイクロ構造と性能評価, 熱工学コンファレンス 2012, 2012 年 11 月 16 日, 熊本大学 (熊本)
- ② 由井涼, 長山暁子, 鶴田隆治, ナノ・マイクロ構造面における液滴の三相接触界面, 熱工学コンファレンス 2012, 2012 年 11 月 16 日, 熊本大学 (熊本)
- ③ 水本和也, 長山暁子, 鶴田隆治, ナノ・マイクロ階層構造が液滴の濡れ特性に及ぼす影響, 第 49 回日本伝熱シンポジウム, 2012 年 6 月 1 日, 富山国際会議場 (富山)

- ④土屋良登, 藤井真哉, 長山暁子, 鶴田隆治, ナノ構造による伝熱面の濡れ制御と固液界面の熱物質伝達特性, 第 49 回日本伝熱シンポジウム, 2012 年 5 月 30 日, 富山国際会議場 (富山)
- ⑤山脇将太, 徳永敦士, 長山暁子, 鶴田隆治, マイクロ構造を有する凝縮面上の熱伝達特性, 第 48 回日本伝熱シンポジウム, 2011 年 6 月 1 日, 岡山コンベンションセンター (岡山)
- ⑥青山和磨, 長山暁子, 鶴田隆治, 固液界面の濡れ制御とマイクロチャンネルの対流熱伝達特性, 熱工学コンファレンス 2010, 2010 年 10 月 31 日, 長岡技術科学大学 (長岡)
- ⑦吉田真一郎, 長山暁子, 鶴田隆治, ナノ・マイクロ構造面における液滴の蒸発挙動, 熱工学コンファレンス 2010, 2010 年 10 月 31 日, 長岡技術科学大学 (長岡)
- ⑧安藤隆治, 水本和也, 長山暁子, 鶴田隆治, マイクロ構造面における液滴の濡れ特性, 第 47 回日本伝熱シンポジウム, 2010 年 5 月 27 日, 札幌コンベンションセンター (札幌)
- ⑨柳井康祐, 長山暁子, 鶴田隆治, ナノ流路の固液熱物質伝達に及ぼす界面層構造の影響, 日本機械学会熱工学コンファレンス 2009, 2009 年 11 月 7 日, 山口大学 (宇部)

[その他]

<http://www.heat.mech.kyutech.ac.jp/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

長山 暁子 (NAGAYAMA GYOKO)
九州工業大学・工学研究院・准教授
研究者番号：60370029