

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年6月7日現在

機関番号：16301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23656411

研究課題名（和文） ナノ複合材料創成のためのナノスケール流れにおけるソフトマターの流動観察と解析

研究課題名（英文） Visualization and analysis of soft materials in nanoscale flow for Development of nanocomposites

研究代表者

保田 和則 (YASUDA KAZUNORI)

愛媛大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：80239756

研究成果の概要（和文）：

本研究では、微小な自由表面流れにおけるイオン液体の二次元速度分布を走査電子顕微鏡（SEM）で測定することに成功した。さらに、オープンチャンネルにフタをした通常のチャンネル内における流れの可視化にも取り組み、流体内部にあるトレーサー粒子を可視化することができた。また、壁面近傍の流れを、エバネッセント光を用いて詳細に観察し、その特異な流れを見いだした。それは、ソフトマターの分子が壁面上に付着あるいは堆積することで流れを阻害しているために生じるものと考えられる。

研究成果の概要（英文）：

In the present study, we have successfully obtained two-dimensional velocity profile of an ionic liquid in a small-scale open channel through a use of scanning electron microscope. Moreover, we carried out an experiment in visualizing inner flow of a small-scale closed channel through its lid, and it has resulted in observing the tracer particles in the liquid under the lid. Micro-scale flow near the wall was also observed using evanescent light, and that appeared as strange flow field near the wall. Such flow field is considered to be caused as its flow being disturbed by attachment or deposition of the soft matter molecules to the wall.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	2,700,000	810,000	3,510,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学，複合材料・物性

キーワード：走査電子顕微鏡，流れの可視化，イオン液体，エバネッセント光，非ニュートン流体，高分子流体，壁面スリップ

## 1. 研究開始当初の背景

昨今、微細加工が容易になることで、マイクロスケールの流れの研究が盛んに行われるようになった。その結果、申請者を含め、多くの研究者がマイクロスケールの流れ現象の研究に取り組み、通常のスケールの流れ

では見られない流れ現象を見いだしている。特に、ソフトマターでは、その分子サイズが流れのスケールに近いために、より顕著なマイクロスケール特有の流動現象が見いだされている。

その延長として、さらに微細なスケールで

あるナノスケールの領域内での流動に関心が持たれている。しかし、ここで大きな問題が生じる。それは、光学顕微鏡での解像度は高々 $1 \cdot \mu\text{m}$ 程度であり、それ以下のスケールの流れを観察するには限界がある点である。

そこで本申請者はこの限界を克服すべく、静止した固体表面を観察するために用いられる走査電子顕微鏡 (SEM) を流動の観察に使えないかと考えた。H22 年 9 月に行われた「マイクロ/ナノ流れの計測技術に関する国際シンポジウム」ではこの分野の世界トップ 10 の研究者達が将来展望のパネル討論を行ったが、ナノの世界にまで踏み込めている研究はまだなく、本申請がこの分野の先陣を切ることができるかと期待された。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、走査電子顕微鏡 (SEM) を用いてナノスケールの流れを可視化・観察することである。本来、SEM は静止した固体表面の観察に用いる装置であり、流動する液体の観察には利用されていない。さらに SEM では試料を真空中に置くため、多くの液体が蒸発し、観察ができない。そこで本申請では、真空中でも蒸発しないイオン液体をまず用いることでナノ流れの可視化の技術の確立を試み、最終的にはソフトマターの流動観察を目指す。さらに別の手法であるエバネッセント光を用いて壁面近傍におけるソフトマターの流れを観察する。

## 3. 研究の方法

### (1) SEM による、運動の基本観察技法の確立

#### ① SEM による物体の観察法

SEM による物体の観察法には、二次電子による観察と反射電子による観察とがある。研究に先立って、液体 (イオン液体) 中の金粒子の可視化を二つの方法で試みた。その結果を図 1 に示す。

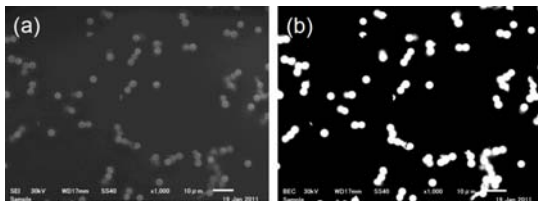


図 1 : イオン液体中の金粒子の可視化

図 1 (a) は二次電子による観察結果、図 1 (b) は反射電子による観察結果である。この結果から、反射電子によるものがコントラスト高く可視化できていることがわかる。よって、本研究では、主として反射電子による観察を行うこととした。

#### ② SEM による物体の運動の観察法

本来、SEM の目的は静止物体の表面を観察する装置である。本研究では、流れの可視化を行うだけでなく、その速度分布を測定することが目的であるので、トレーサー粒子の運動を追跡できなくてはならない。そこで、SEM で運動の追跡が可能かどうかを検証した。

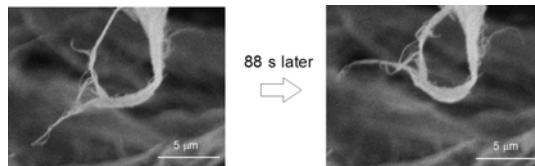


図 2 : ナノファイバーの運動の可視化

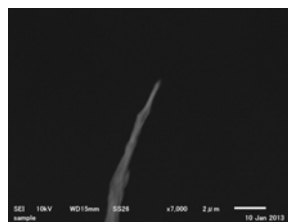


図 3 : ファイバーの先端の運動

図 2 は、乾燥したナノファイバー (ナタデココの乾燥物) のシートに力を加えて破断させたときの断面付近に見られるケバの一部である。ファイバーは、強い力を受けて破断したあと、弾性回復によって徐々にもとの形状に戻ろうとする。そのときの運動を SEM で可視化した映像のスナップショットである。また図 3 は、別のファイバーの先端部の運動の映像のスナップショットである。この先端部の  $x$  方向の位置の変化を測定した結果が図

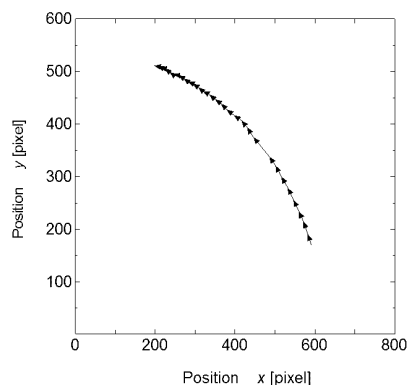


図 4 : ファイバーの先端の  $x$  方向位置の変化

4 である。横軸が  $x$  方向 (写真の左右方向) の座標位置、縦軸が  $y$  方向 (写真の上下方向) の座標位置を示す。このように、SEM を用いることで、物体の運動の様子を定量的にとることができることを確認した。

### (2) SEM による、流れの基本観察技法の確立

#### ① 試料流体の選択

ここでは、固体ではなく液体の運動を SEM で観察する方法について検討した。SEM のキャビティー内部は真空であるので試料液体として、真空中でも蒸発しないイオン液体 (1-ethyl-3-methylimidazolium tetra-Fluoroborate, 関東化学) を用いた。

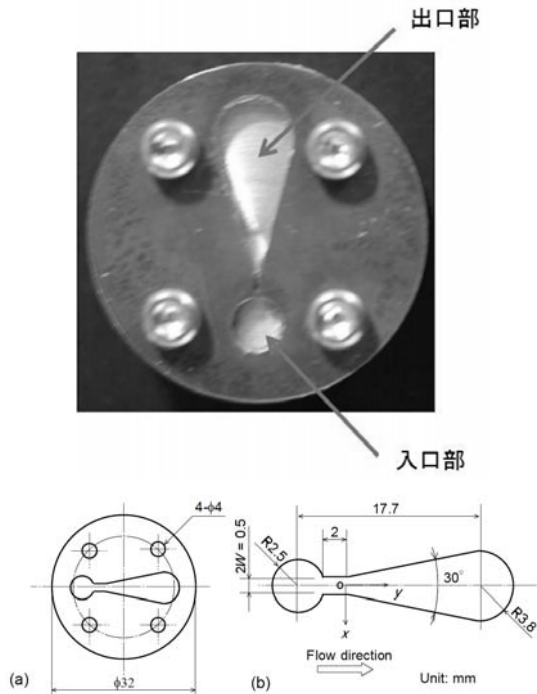


図 5 : 実験流路の写真と寸法

## ② トレーサー粒子の選択

一般に流れの可視化では、レーザーなどの光源に対して反射する各種のプラスチック粒子をトレーサー粒子として用いる。しかし SEM による可視化では、電子線に対して液体とトレーサー粒子とが異なる特性を有する必要がある。SEM では、観察対象の原子の原子量の違いによって見え方が決まるため、原子量が近いもの同士であればコントラストが付きにくくなり、区別がしにくい。

本研究の場合、流体であるイオン液体とトレーサー粒子の原子量の違いが大きいほど、得られる画像において両者のコントラストが高くなる。本研究で用いるイオン液体は、その主成分が炭素 (原子量 12) であるため、トレーサー粒子としては同じ炭素を主成分としたものは適切ではない。しかし、流れの可視化で用いられるトレーサー粒子は多くがプラスチックであり、その主成分はやはり炭素である。そこで本研究では、トレーサー粒子としてプラスチックに金メッキを施したものをを用いた。

金は原子量が 197 であり、炭素の原子量 12 とは大きく異なるため、本研究で用いるトレーサー粒子としては適切である。金メッキさ

れたプラスチック粒子として、マイクロバール Au-203 (積水化学社製, 比重 3.19, 直径  $3 \cdot \mu\text{m}$ ) を用い、イオン液体中に適量添加した。この粒子は、シャープな粒子径分布をもった真球状プラスチック粒子に金メッキを施したものである。メッキ層が均一に形成され、粒子個々の抵抗にバラツキが無く安定な導電性を示す。

## ③ 実験流路

流路は、ナノスケールの流れの観察に先立って、マイクロスケール流路を作製した。その実物写真と寸法を図 5 に示す。流体は入口部から出口部に向かってヘッド差で流す。また、一般には流路はガラスなどのフタをして内部流れとすることが多いが、SEM による観察の場合、電子線がガラスを通過することができないため、ガラスのフタの表面を観察することとなり、内部の流れまでは観察することができない。そこで、本研究ではまずフタのない自由表面ながれ (オープンチャンネル流れ) を対象とした。

さらに、このような微細な自由表面流れでは流体の界面張力が大きく影響し、流量を制御することが困難であった。そこで、流量は調整しないで実験を行った。

## (3) エバネッセント光を用いた壁面近傍における流れの可視化

エバネッセント光を用いて壁面近傍における流れの可視化を行う。流路はマイクロスケール流路を用い、ソフトマターである高分子水溶液を試料流体として用いる。また比較として、ニュートン流体であるグリセリンも用いて、その結果を比較する。

## 4. 研究成果

### (1) 流れの可視化の結果

図 6 に、SEM による流れの可視化の結果を示す。この図は、流体が入口から出口に向けて左から右に流れている様子をとらえた映像のスナップショットである。SEM では静止した固体表面の観察を一般に行うため、映像のスキャン速度が遅い。そのため、同じ映像の画面中に流れていく同一の粒子が写ることがある。図 6 でも○印で囲んだ粒子は同一粒子である。しかし、このことは速度計測で問題になることはない。

### (2) 速度分布の測定結果

平行平板部 (長さ 2 mm, 幅 0.5 mm) における速度分布を図 7 に示す。先にも述べたように、微細な自由表面流れであるため、流量を一定に保つことが困難であったが、解析により、3つの時間帯に分けて速度分布を示す。この結果からわかるようにいずれの時間帯においても速度分布が放物線状をしており、

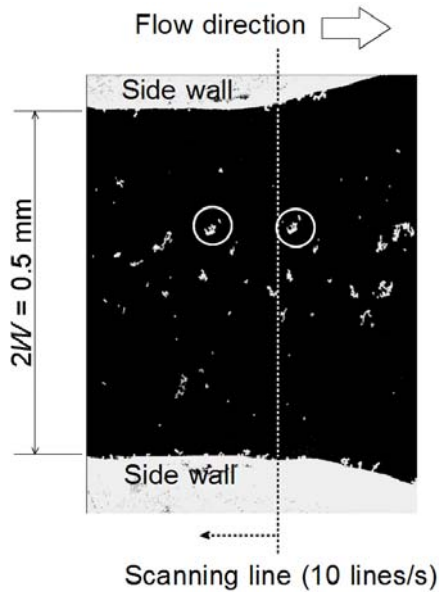


図 6 : 自由表面流れの可視化結果

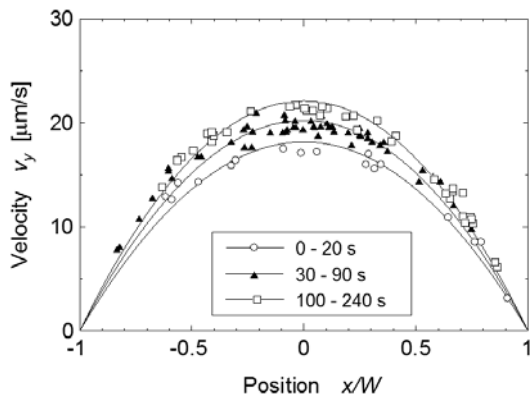


図 7 : 平行平板部における速度分布

精度良く速度計測ができていることがわかる。

次に、図 8 に下流テーパ部における二次元速度分布を示す。この図からわかるように、流れと直交する方向にも速度分布が測定できており、SEM によって平面内の速度分布を測定することに成功した。

### (3) フタをした流路内の流れの可視化

次に、流路にフタをしたときの内部流れの可視化を行った。まずは QX カプセルという市販の膜付きカプセルを利用し、その膜越しに、流体に混入したトレーサー粒子の可視化を行った。その結果を図 9 に示す。ただ、市販品のカプセルでは実験に制限があるので、さらにより汎用的なコロジオン膜を用いて流路にフタをし、膜の下にある流体中に含まれるトレーサー粒子の可視化も行った。その結果を図 10 に示す。いずれも、流体中のト

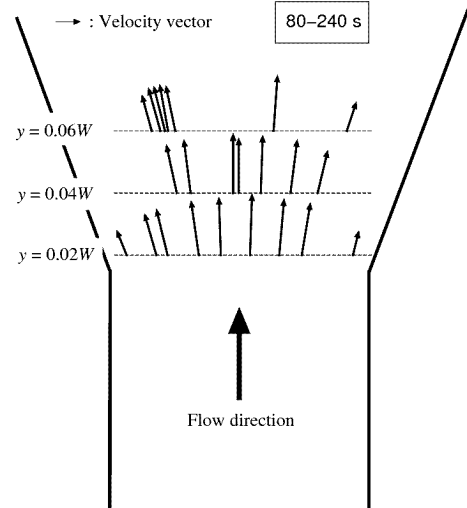


図 8 : テーパ部における二次元速度ベクトルの分布

レーサー粒子が流路のフタである膜越しにクリアに観察されていることがわかる。ただ、この状態で流体を流動させることができず、流動するトレーサー粒子を観察することはできなかった。しかしこの成果は、閉じられた流路内の流れ（内部流れ）を SEM で観察するために必要な重要な結果である。

### (4) エバネッセント光を用いた壁面近傍の流れの可視化

流路の壁面近傍を観察する手法として、エバネッセント光を用いる方法があり、本研究では、その方法による流れの可視化も行った。エバネッセント光とは、ガラス面に光を全反射させたときに、そのガラス面の裏面ににじみ出る光のことであり、そのにじみ厚さは約 200 nm 程度のたいへん薄いものである。そのような特性を利用して、壁面近傍のみを可視化することで、流れの壁面における状態を知ることができる。

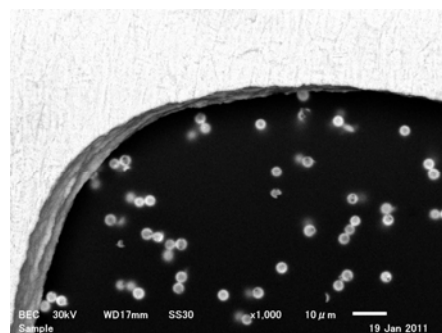


図 9 : QX カプセルの膜越しに見たトレーサー粒子

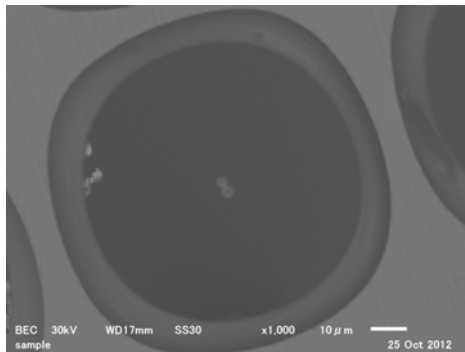


図 10 : コロジオン膜越しに見たトレーサー粒子

本研究では、ソフトマターである高分子水溶液を用い、マイクロスケール流れにおける壁面近傍の流れを観察した。比較として、ニュートン流体であるグリセリンも用いた。その結果を図 11 に示す。この図では、横軸に速度、縦軸に壁面からの位置を示している。図中の実線はニュートン流体の数値計算結果である。実測値と数値計算結果がほぼ一致していることがこの図からわかり、本実験装置が正しく機能していることが確認できた。

次に、ソフトマターを用いた実験を行った。速度分布の結果を図 12 に示す。図は、実線がニュートン流体の数値解析結果（流量により 3 通り）、プロットがソフトマターの流量の違いによる速度計測結果を示す。おなじ流量でもソフトマターのほうがグリセリンよりも流速が大きいのは、ソフトマターの粘度のシア・シニング性による結果である。

グリセリンでは、壁面近傍のトレーサー粒子の運動には特徴的なものは見られず、速度も多少のばらつきはあるものの、ほぼ同じ値を示している。ソフトマターでは、トレーサー粒子の運動に規則性がないものが多く見られ、運動と停止を繰り返す粒子も見られた。

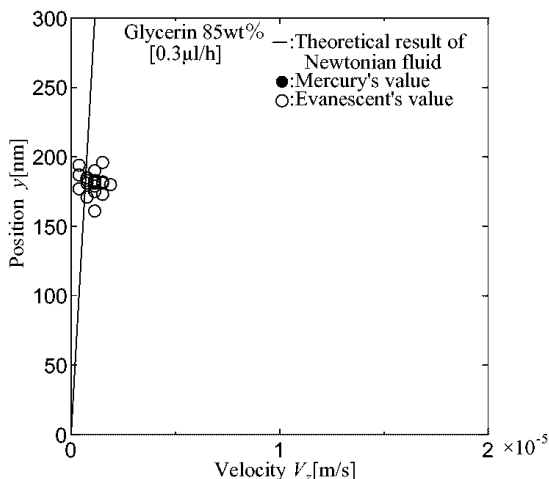


図 11 : 壁面近傍におけるグリセリンの速度分布

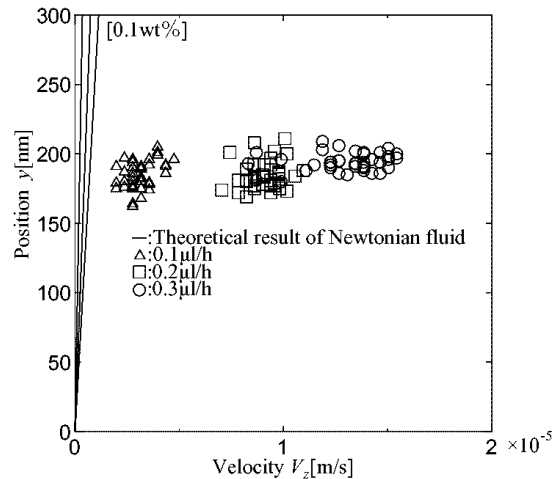


図 12 : 壁面近傍におけるソフトマターの速度分布

図 12 では速度測定結果がグリセリンよりもばらついており、また流速が大きくなるとその程度も大きいことがわかる。このような運動は、グリセリンでは見られないため、ソフトマターにおいては、壁面上でソフトマターが付着あるいは堆積するなどして、トレーサー粒子の運動の障害となっているように考えられる。壁面から少し離れると、ソフトマターの一般的な非ニュートン流れの速度分布となることを確認したため、ソフトマターの流れにおける壁面近傍では、ソフトマターの分子が壁面に付着することで、壁面近傍だけが特異な状態になっているものと考えられる。

## 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 1 件)

- (1) K. Yasuda, M. Sogo, Y. Iwamoto, Measurement Science and Technology, **24**, 2013, 027004, 査読有  
DOI: 10.1088/0957-0233/24/2/027004

[学会発表] (計 7 件)

- (1) 中 祥彦, 赤澤佳一郎, 保田和則, 岩本幸治, 十河基介, エバネッセント光を用いたマイクロチャネルの壁面近傍における非ニュートン流体の挙動の観察, 日本機械学会 中国四国支部第 51 回総会・講演会, 2013 年 3 月 8 日, 高知工科大学
- (2) 保田和則, 西岡進治, 岩本幸治, 十河基介, 非ニュートン流体のマイクロチャネル内流れにおける壁面の影響 日本レオロジー学会 第 60 回レオロジー討論会, 2012 年 9 月 27 日, 名古屋大学
- (3) 保田和則, 石本卓也, 岩本幸治, 十河基



介，走査型電子顕微鏡を用いた微小流れの可視化と流速測定，日本レオロジー学会 第 60 回レオロジー討論会，2012 年 9 月 26 日，名古屋大学

- (4) 保田和則，岩本幸治，十河基介，マイクロ流路内におけるカーボンナノチューブ分散流体の速度分布，日本流体力学会年会 2012，2012 年 9 月 16 日，高知大学
- (5) 保田和則，岩本幸治，十河基介，カーボンナノチューブ分散流体の急縮小流れ，日本繊維機械学会 第 65 回年次大会，2012 年 6 月 2 日，大阪科学技術センター
- (6) 西岡進治，保田和則，岩本幸治，十河基介，複雑流体のマイクロチャンネル内流れ，日本機械学会 中国四国支部第 50 回総会・講演会，2012 年 3 月 8 日，広島大学
- (7) 石本卓也，保田和則，岩本幸治，十河基介，電子顕微鏡を用いたマイクロスケール流れの速度分布計測，日本機械学会 中国四国支部第 50 回総会・講演会，2012 年 3 月 8 日，広島大学

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

保田 和則 (YASUDA KAZUNORI)  
愛媛大学・大学院理工学研究科・教授  
研究者番号：80239756