

平成 28 年 5 月 20 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26630307

研究課題名(和文) セラミックス多孔体と低表面エネルギー液体を組み合わせた新規複合材料の創製と評価

研究課題名(英文) Preparation and properties of bulk composites combined ceramic porous media with low surface energy liquid

研究代表者

中島 章(Nakajima, Akira)

東京工業大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：00302795

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：様々な手法で3次元ネットワーク構造の微細な細孔を有するセラミックス多孔体を作製し、これに各種の低表面エネルギー液体を含浸することで、固体-液体バルク複合材料(SLBC)を作製し、液体の粘性、表面エネルギーなどの特性が、得られる材料の静的動的撥水性へ及ぼす影響を明らかにした。アルミナ多孔体を用いたSLBCでは水滴が転落する際はほとんど回転していないことが判った。またその上での水滴は、外部電界により駆動することがわかった。シリカ多孔体を用いたSLBCでは、含浸するオイルの粘度や上に乗せる液滴の粘度が、転落時の内部流動(回転と滑りの程度)に影響を与えることが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：This study was conducted to obtain the fundamental understanding on the relations among solid, liquid, and oil properties for static and dynamic hydrophobicity of solid-liquid bulk composites (SLBC). The dominant sliding mode for water droplets on the SLBC was slipping. The droplets moved on the surface under an external electric field. The viscous dissipation at the wetting ridge plays an important role in the moving behavior of water droplet on the SLBCs. The superiority in dynamic hydrophobicity for the composites was retained even when the droplet was sandwiched between two parallel samples. It was suggested that practical internal fluidity of the droplets during sliding on the SLBC is governed by the combination between the droplet liquid and the oil impregnated into the porous media.

研究分野：無機材料科学

キーワード：セラミックス 多孔体 撥水 表面エネルギー

1. 研究開始当初の背景

セラミックス多孔体は、テンプレート法[1]、相分離[2]、選択溶解[3]など様々な手法で製造され、得られる細孔の大きさや形状に応じ、フィルター、吸着材、触媒などの用途に利用されている。これらの用途は、固体が形成する細孔を、流動層（気相・液相）との反応場として利用することを前提としている。一方近年、工業材料に求められる用途は多様化・高度化しており、単一の材料ではすべての要求を満足することが困難になっている。このため異種材料との複合化が様々な次元で積極的に検討されており、無機材料同士や金属材料同士の組合せに留まらず、有機/無機ハイブリッド材料や、固体/液体ハイブリッド材料[4]などの形態が報告されている。

固体と液体を組み合わせたバルク複合材料（以下本報告では SLBC (Solid-Liquid Bulk Composites) と略記する）は、固体と液体のそれぞれの特徴を生かし、新しい機能材料が創生できる可能性があるが、液体の経時的な蒸発に伴う特性劣化が起こることに加え、従来行われてきた検討では、ほとんどが固体部分にポリマーを用いていることから耐食性や強度が低く、機能材料への応用展開があまり進んでいなかった。

2. 研究の目的

本研究では、これらの背景を踏まえ、様々な手法で3次元ネットワーク構造の微細な細孔を有するセラミックス多孔体を作製し、これに各種の低表面エネルギー液体を含浸することで、バルク複合材料を作製し、多孔体構造と、液体の粘性、表面エネルギーなどの特性が、得られる材料の特性へ及ぼす影響を明らかにし、この新規複合材料の設計に関する基礎概念を構築することを目的とした。これらの知見を足掛かりにして、本研究では、流動抵抗を効果的に低減することができる新しい複合材料を開拓し、省エネルギー技術へと繋げていくことを検討した。

3. 研究の方法

本研究では、まず複数の方法（アルコキシドの相分離、多孔質ガラス+コロイダルシリカ含浸）で、3次元ネットワーク構造の細孔を有するセラミックス多孔体を作製した。この材料に各種のシランで撥水処理を行い、その後、低表面エネルギー液体を細孔内に導入し、得られた複合材料の接触角、転落角、転落速度、流動速度分布等を計測・評価した。この際、固体と液体の表面エネルギーを計測し、これらの値を用いて拡張係数を算出して、液滴と固体表面との直接接点の有無を評価した。これらを通じて静的・動的撥液性と、表面エネルギー・粘性などの特性との対応付けを行った。また流動抵抗低減効果の検討を行い、外部電界を用いて液滴の転落促進や制御を実現する表面デバイスを試作した。

4. 研究成果

(1) アルコキシドの相分離による SLBC の作製と外部電界による水滴の制御

蒸留水(40g)とエタノール(43.5g)を混合した溶液に $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を 43.2g 溶解させた。そこに Polyethylene Oxide ($(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n$) をゆっくりと 0.8g 溶解させ、さらに Propylene Oxide ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) を 31.1g 混合し、均質な溶液になるまで攪拌した。これら試料の混合過程は氷冷下で行った。得られた均質な溶液は密閉し、 40°C で 1 日保持した。ゲル化した後、反応容器から取り出し、アセトンと 2-ブタノンでゲル内の溶媒を置換した。その後、常温で 14 日乾燥し、最後に真空中で 1 日常温乾燥して構造体を得た。得られた構造体は大気中 750°C で 5h 焼成した。得られたアルミナ基構造体を 0.5, 1, 2, 4, 6 h 沸騰水中に保持して熱水処理を施した。その後、この試料を乾燥させ、 700°C で 30 min 焼成した。得られたアルミナ構造体を切断、研磨した後、エタノール中で 15 min 超音波洗浄し、シラン溶液 ($\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, 以下 FAS17) 20 μL とともにシャーレにいれ、 155°C で 3 h 保持することで撥水処理を行った。得られた撥水性アルミナ構造体に市販のフッ素系オイル (Fluorinert FC-43, 3M) を 3h 真空含浸させ、SLBC を得た。

焼成したアルミナ構造体は $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ が主相であった。このアルミナ構造体に対し、熱水処理を実施した際の微構造変化を Fig. 1 に示す。

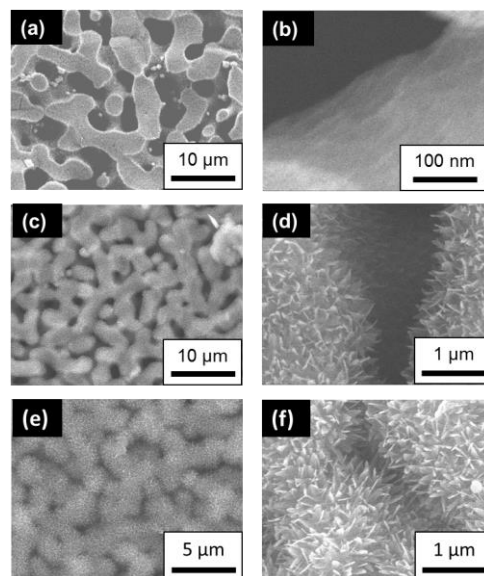


Fig. 1 水熱処理による微構造変化。(a)(b):処理前, (c)(d):1 時間後, (e)(f):4 時間後

熱水処理により、アルミナ構造体の表面は鱗片上の突起物に覆われ、その程度は処理時間の増加とともに大きくなった。この変化に伴い、当該構造体の比表面積も増大した。この形状は中性から塩基性で析出するベーマイト ($\text{Al}(\text{OOH})$) の形態と一致しており、ベーマイトの析出により構造が変化したものと考

えられる。これらの試料はすべてその後の大気中700°Cでの焼成により、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ となった。本研究では、750°Cで焼成しただけのアルミナ構造体と、この構造体に4時間熱水処理を行った試料に対し、フッ素系のオイルを含浸してSLBCを作製した。以下本報告では、750°Cで焼成しただけのアルミナ構造体をA-0、これにフッ素系オイルを含浸したものをA-f、750°Cで焼成したアルミナ構造体に4時間熱水処理を行った試料にフッ素オイルを含浸したものをR-fと略記する。

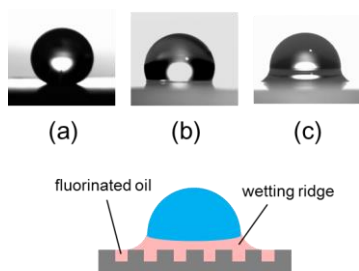


Fig. 2 SLBC 上での水滴の形状。(a)A-0, (b)A-f, (c)R-f

Fig. 2 に、作製した SLBC 上での水滴の写真を示す。固体表面上の水滴は、固体部分が変形することなく、水滴のみが形状を変化させ界面張力のつり合いが実現できる状態で安定化するが、SLBC では固体へ含浸した液体が水滴の下部を取り囲むようにせり上がる状態が観察される。この wetting ridge は従来の撥水表面では観察されない SLBC 特有のものである。水滴の形状から得られる、みかけの接触角の序列は、 $A-0 > A-f > R-f$ となった。しかしながら、転落角は A-0, A-f, R-f の順にそれぞれ $21.2 \pm 2.6^\circ$, $10.3 \pm 3.2^\circ$, $0.7 \pm 0.5^\circ$ となり、接触角とは逆の傾向となった。実測されたオイルや水、固体の表面/界面エネルギーから固体表面上での拡張係数を計算した結果、固体と水が直接接触している可能性が示唆された。SLBC の 1 つの弱点は、液体の蒸発により特性が劣化することであるが、R-f では微小な粗さによりオイルが濡れ広がり揮発が進行しにくいことに加え、フッ素オイルが蒸発した表面は超撥水状態となるため、水滴の転落性が経時的に劣化することがなく、低い転落角を長時間維持することができることが明らかになった。

35° 傾斜した SLBC 上を転落する水滴の、内部流動の粒子画像流速計測 (PIV 法) による解析から、水滴はこの材料の表面を転落する際、「回転」成分の比率が少なく、「すべり」成分の割合が高いことが明らかになった。この原因の 1 つに wetting ridge の存在が挙げられる。wetting ridge は水滴の下部に覆うように存在していることから、水滴の回転運動に対して抵抗が働く。このため SLBC 上の水滴は回転することなく、滑りながら転落するものと考えられる。転落の際、加速度成分がほとんどなく、水滴とともに wetting ridge も

SLBC 表面上を移動しているように見えたことから、含浸液体の粘性流動が、SLBC 上の水滴の転落速度に影響を与えることが考えられる。

次に R-f 試料を用いて、外部電界で SLBC 上の水滴を制御することを検討した。作製した試料と実験系の模式図、並びに外観を Fig. 3 に示す。SLBC 上の水滴は常に電位の高い方から低い方へと移動し、その際、僅かではあるが水滴の高さも減少した (Fig. 4)。本実験系における水滴の駆動は、接触帯電によるクーロン力が作用していると考えられた。

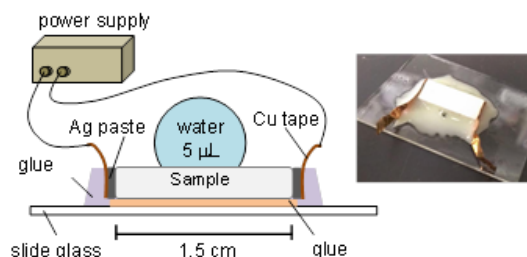


Fig. 3 作製した水滴制御用デバイス

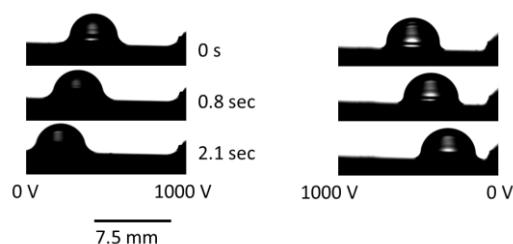


Fig. 4 外部電界による水滴の異動

(2)多孔質ガラスとコロイダルシリカの組み合わせによる SLBC に作製と、オイル粘性の効果

テトラエチルオルソシリケート (TEOS, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$) と塩酸、エタノールを質量比 0.1 : 0.06 : 1 となるように混合した溶液を、19 時間攪拌した。攪拌した溶液に、オルガノシリカゾル (日産化学社製 MA-ZL : 粒径 70-100 nm, 溶媒 : メタノール) を TEOS とシリカ微粒子の質量比が 1.7 : 1.2 となるように加えて攪拌し、コーティング溶液を得た。市販の多孔質ガラス (細孔径 $1\mu\text{m}$) をコーティング溶液中に 2 時間含浸し、1 晩室温で乾燥した。乾燥した試料を大気中 500°C で 30 分焼成し、粗さを付与した多孔質ガラスを得た。次に、試料を $20\mu\text{L}$ の FAS17 とともにパイレックス製のガラスシャーレに入れて 155°C で 3 時間保持することで撥水処理を行い、撥水化多孔質ガラスを得た。得られた撥水化多孔質ガラスをフッ素オイル (Fluorinert FC-43; 3M, MN, USA, ダイキン工業社製デムナム S-20) 中に 20 分間含浸し、表面のオイルを除去することで SLBC を得た。界面張力がほぼ同じで、粘度が約 20 倍異なる ($\text{FC-43} < \text{S-20}$) オイルを用いることで、SLBC を構成するオイルの粘性

が静的/動的撥水性に及ぼす影響を調査した。尚、この系では水と固体表面の直接接触は(1)の試料と同様に存在すると考えられる。以下では、オイルを含浸する前の、粗さを付与された撥水性多孔質ガラスを試料 N、FC-43 を含浸した試料を試料 A、S-20 を含浸したものを試料 B と記述する。また、比較のため、シリコン基板上に平滑な FAS-17 の膜も作製した。このコーティングは試料 C と記述する。粗さを付与する前後の多孔質ガラスの微構造を Fig. 5 に示す。多孔質ガラス表面にはコロイダルシリカが複合され、粗さが増大していた。この試料を撥水化した後、オイルを含浸する前後での接触角、転落角の変化を Fig. 6 に示す。いずれのオイルでも、含浸することで接触角は、115°程度まで低下し、転落角は1°以下まで低下した。また、オイルの種類による接触角、転落角の違いは見られなかった。これは、今回の実験で用いたオイルの界面張力の値が、ほぼ同じであったためと考えられる。接触角の低下は、多孔質ガラスの細孔中の空気がオイルに変わったためと考えられる。また、転落角の低下は、多孔質ガラスにオイルを含浸することで試料表面が均質になり、表面のピンニングによる影響が減少したためと考えられる。

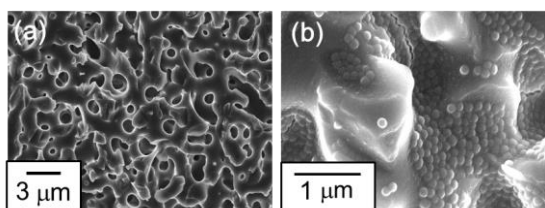


Fig. 5 試料の微構造。(a):多孔質ガラス,(b):コロイダルシリカコーティング後

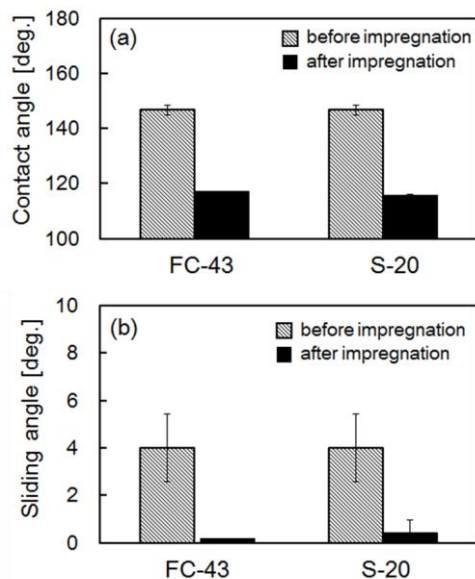


Fig. 6 オイル含浸前後での (a):接触角と(b):転落角の変化

試料 N, A, B をそれぞれ 30 分間流水に暴露する前後での 30 μ L の液滴の転落角変化を測定しあところ、オイルを含浸していない撥

水化多孔質ガラスでは、流水に暴露することで転落角が上昇した。本実験での流水暴露条件では、Reynolds 数は約 7900 となり、乱流条件といえることができる。一方、SLBC は、流水に暴露後も低い転落角を維持していた。このことは、オイルが流水に暴露されても容易には除去されないことを示しており、作製した SLBC の撥水性能は、優れた流水耐性を有していることが明らかになった。

転落する液滴の転落速度は、試料 A > 試料 B となり粘度の低いオイルを用いることで、液滴転落性能の高い撥水表面を得ることができるとわかった。前述の PIV 分析から、(1)の試料と同様、内部流動において「回転」の寄与は小さく、「滑り」の寄与が大きかった。液滴が基板表面を転落する際には液滴の変形等により粘性散逸エネルギーが失われる。SLBC 上での水滴の転落に関する単位時間あたりの粘性散逸を計算により推定した結果、粘性散逸エネルギーは、wetting ridge のほうが液滴に比べて大きくなった (Fig. 7)。このことは、SLBC 上を液滴が転落する際に wetting ridge の動きが大きく影響することを意味している。SLBC 上を液滴が転落する際の挙動は、液滴の着滴面積ではなく着滴外周に大きく影響を受けることが明らかになっており、この解析結果は、その実験事実とも一致する。SLBC を構成するオイルの粘性は wetting ridge の運動性に影響を与える形で、水滴の転落挙動に寄与することが示された。

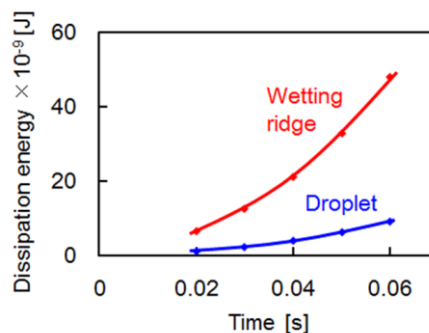


Fig. 7 試料 A の粘性エネルギー散逸の時間に対する計算結果

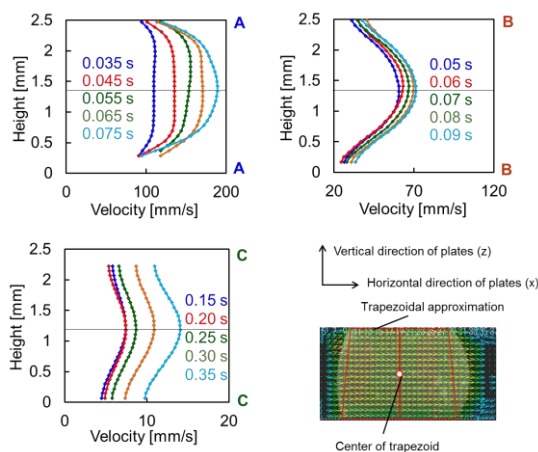


Fig. 8 水滴を上下から挟んで転落させた際の液滴の内部速度の時間変化。A, B, Cはそれぞれのサンプル（本文参照）。

またこれらの試料を上下にセットしてサンドイッチ状に水滴を保持し、その内部流動をPIVにより解析することで流動抵抗低減効果を検討した。結果をFig. 8に示す。水滴を拘束しても流動のしやすさは転落のしやすさと同一の序列になり、管内等にSLBCを用いることで流動抵抗が大幅に低減できることが示唆された。

(3) 多孔質ガラスによるSLBCに作製と、液滴粘性が内部流動に与える影響

本検討ではコロイダルシリカの処理を行わず、多孔質ガラスの粗さのみを用いてSLBCを作製した。この際、含浸にはシリコンオイル（KF-96-20cs, 信越化学工業）を用いて、固体と液滴が直接接触しない界面設計を行った。このSLBCに対して、上に乗せる液滴を従来の水から水グリセリン混合液に変化させた。この混合溶剤系は、組成により表面エネルギーはあまり変化しないが、粘性が大きく変化する。この系を用いて、液滴の粘性がSLBC上を転落する際の内部流動に及ぼす液滴粘性の効果を検討した。

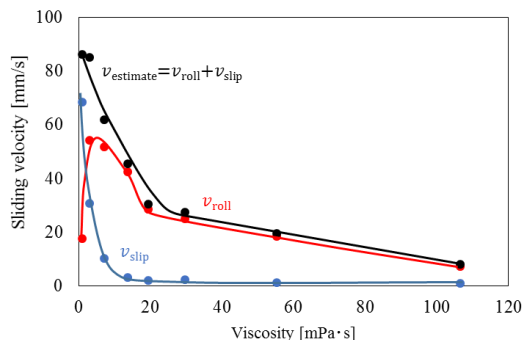


Fig. 9 水グリセリン混合液が転落する際の「回転 v_{roll} 」と「滑り v_{slip} 」の速度成分と、合計の速度 ($v_{estimated}$) の粘性依存性

得られた試料上を水グリセリン混合液が転落する際の「回転」と「滑り」の速度成分をPIV法により実測し、粘性変化に対してプロットした図をFig. 9に示す。図から明らかなように、グリセリンを添加しない水だけの場合（粘性がもっとも低いプロット点）、転落の速度の大部分を滑りモードが占めるが、グリセリンの添加により粘性が増大すると、回転モードの寄与が大きくなり、全体の速度がその変化に従うようになる。

この変化を解析するため、液滴、Wetting ridge、液滴下のオイルフィルムに系をそれぞれ分割し、それらの単位時間当たりの粘性散逸エネルギーを見積もって、実際に液滴の速度と高さの変化から得られる単位時間当たりの全エネルギー変化に対する比を求めた結果

をFig. 10に示す。

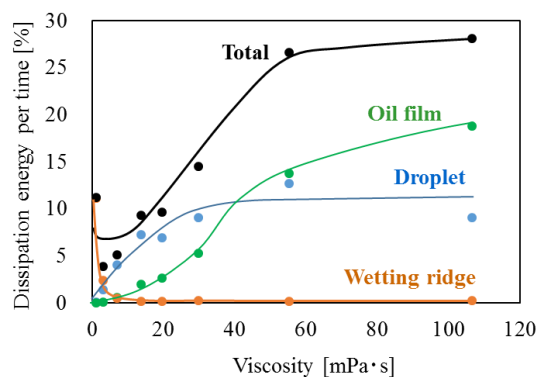


Fig. 10 水グリセリン混合液が転落する際の粘性散逸エネルギーの全エネルギー変化に対する比。粘性により液滴、wetting ridge、液滴下のオイルフィルムに寄与が異なることが判る。

系全体の単位時間当たりの粘性散逸エネルギーの値は、粘性の増大に伴い、初期には減少するものの、徐々に増大する傾向を示す。液滴が水の場合、wetting ridgeの寄与が大きく、このことは既往の研究と一致する。しかしながら液滴の粘性の増大とともに、その寄与は急速に減少する。これは粘性の増大に伴って「滑り」成分が大きく減少するためであるが、実際には粘性の増大に伴い、液滴内部には回転の寄与が大きくなるためwetting ridgeと液滴の界面で渦が発生すると考えられる。本計算ではその寄与を考慮していないため、初期の粘性増加ではwetting ridgeの急速な減少に影響され、系全体の粘性散逸エネルギーが減少する傾向を示している。実際にはwetting ridge内部の渦の寄与が徐々に増大すると考えられるが、粘性の増大と共に回転が起こりにくくなるため、一定の粘性で飽和すると思われる。その程度はオイルと液滴の粘性の相対関係に依存すると思われる。液滴全体の粘性が大きくなるに従い、液滴の寄与も大きくなる。これは内部の回転が始まるためである。しかしながら粘性の増大に伴い同様の理由で、一定の粘性で飽和する。一方オイル層は粘性の増大に伴い剪断力が増大し、一定以上の粘性では液滴の寄与を超える。この値も液滴とオイルの液滴の粘性の相対関係に依存すると考えられるが、概ね液滴とオイルの粘性の値が近付いたところに存在する可能性がある。今回の解析は水平方向の流れ（特に固体との界面近傍）や渦の効果を盛り込んでいない簡便なものであるが、実験事実をある程度説明できる。SLBC上の水滴の実際の内部流動は、液滴とオイルの組み合わせだけでなく、転落角度、液滴の大きさなど、さまざまな実験条件に依存すると考えられる。

【参考文献】

- [1] Zhao *et al.*, *Science*, 279, 548, (1998)
 [2] Minakuchi *et al.*, *Anal. Chem.*, 68, 3498, (1996)
 [3] Temuujin *et al.*, *Appl. Clay Sci.*, 22, 187 (2003)
 [4] Wong *et al.*, *Nature*, 477, 443 (2011)

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 3 件)

- ① Yasuhiro Takada, Munetoshi Sakai, Toshihiro Isobe, Sachiko Matsushita, Akira Nakajima, “Preparation and hydrophobicity of solid-liquid bulk composite using porous glass and fluorinated oil” *Journal of Materials Science*, 50, 7760-7769 (2015). (DOI 10.1007/s10853-015-9346-9) [査読有]
- ② 中島章：親水性・撥水性の表面科学 ～超親水性・超撥水性と動的撥水性～ *Journal of the Vacuum Society of Japan*, 58, 417-423 (2015) (DOI: <http://doi.org/10.3131/jvsj2.58.417>) [査読有]
- ③ Yuta Tsuruki, Munetoshi Sakai, Toshihiro Isobe, Sachiko Matsushita, Akira Nakajima, “Static and dynamic hydrophobicity of alumina-based porous ceramics impregnated with fluorinated oil” *Journal of Materials Research*, 29[14], 1546-1555 (2014). (DOI: 10.1557/jmr.2014.168) [査読有]

[学会発表] (計 6 件)

- ① 横山広大, 酒井宗寿, 磯部敏宏, 松下祥子, 中島章, 「多孔質ガラスを用いた固体液体複合材料の作製とその動的撥水性」 第 63 回応用物理学会春季学術講演会, 平成 28 年 3 月 20 日, 東京工業大学 (東京都)
- ② Akira Nakajima, “Evaluation and control of droplet motion on various hydrophobic silane coatings”, *Pacificchem 2015*, 平成 27 年 12 月 19 日, ハワイコンベンションセンター (米国) [招待講演]
- ③ Kota Yokoyama, Munetoshi Sakai, Toshihiro Isobe, Sachiko Matsushita, Akira Nakajima, “Preparation and hydrophobicity of solid/liquid bulk composite using porous glass and low-surface-energy oil”, *Pacificchem 2015*, 平成 27 年 12 月 18 日, ハワイコンベンションセンター (米国)
- ④ 高田康寛, 磯部敏宏, 松下祥子, 酒井宗寿, 中島章, 「多孔質ガラスとフッ素オイルを用いた固体/液体複合撥水材料の作製とその動的撥水性」, 日本セラミックス協会第

28 回秋季シンポジウム, 平成 27 年 9 月 17 日, 富山大学 (富山県)

- ⑤ 横山広大, 酒井宗寿, 磯部敏宏, 松下祥子, 中島章, 「固体/液体複合材料における固体表面処理が濡れ性に与える影響」, 第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 平成 27 年 3 月 13 日, 東海大学 (神奈川県)

- ⑥ 中島章 「親水性・撥水性の表面科学～超親水・超撥水表面の作製と応用～」平成 27 年度日本真空学会 1 月研究例会, 日本表面科学会第 84 回表面科学研究会, 平成 27 年 1 月 23 日, 機械振興会館 (東京都)

[図書] (計 1 件)

- ① 中島章, 化学の要点シリーズ 12 「固体表面の濡れ性 ～超親水性から超撥水性まで～」共立出版, (2014) 総ページ数 146 (ISBN 978-4-320-04417-3)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中島 章 (NAKAJIMA AKIRA)
 東京工業大学・大学院理工学研究科・教授
 研究者番号：00302795

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：