

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 9 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26289050

研究課題名(和文)氷核不活性化による疎水性固体表面の創出

研究課題名(英文)Creation of icephobic surfaces by inactivating ice nucleation sites

研究代表者

稲田 孝明 (Inada, Takaaki)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・省エネルギー研究部門・上級主任研究員

研究者番号：60356491

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,700,000円

研究成果の概要(和文)：寒冷地の生物は、不凍タンパク質の機能によって自らの凍結を回避する。その機能に倣い、水滴の凍結を抑制する固体表面(以下、疎水性固体表面と呼ぶ)の創出を試みた。その結果、不凍タンパク質と同じ機能を有する合成高分子を固体表面に作用させることで、固体表面上での氷の発生を遅らせることに成功した。さらに、ヒートポンプ用熱交換器における着霜抑制への技術応用を目指し、本研究で得られた疎水性固体表面を使って着霜実験を行い、その技術的な有効性を確認することができた。

研究成果の概要(英文)：Organisms living in cold environments have adapted themselves to subzero-temperatures by using antifreeze proteins. In this study, icephobic solid surfaces that can inhibit ice nucleation have been created, by using synthetic polymers that have the same function as antifreeze proteins. These icephobic surfaces successfully delayed ice nucleation. For applications to heat exchangers of heat pump systems, we also investigated frost formation on these icephobic surfaces and confirmed their effectiveness.

研究分野：熱工学

キーワード：氷 核生成 表面 高分子 着霜

1. 研究開始当初の背景

ヒートポンプ用熱交換器の着霜過程では、まず固体表面で過冷却凝縮水滴が発生し、続いて固体と過冷却水滴の界面で氷の核生成が起こって水滴が凍結し、その後水蒸気からの昇華によって氷結晶（霜）が成長する（図1）。したがって、過冷却水滴の段階で氷の核生成を抑制する固体表面を作ることができれば、その後の霜の成長を遅らせることができる。本研究では、このような氷の核生成抑制を可能とする固体表面を、疎水性固体表面と呼ぶ。着霜の遅延を念頭に、これまで多くの疎水性固体表面の研究が行われてきたが、ほとんどの場合、疎水性は固体表面の撥水性と関連づけられていた。接触角の大きな撥水性固体表面では、界面自由エネルギーに依存して固体表面の氷核活性が低くなるだけでなく、固体表面と水滴の接触面積が小さくなることでも氷の核生成が抑制されるため、疎水性と撥水性には密接な関係がある。

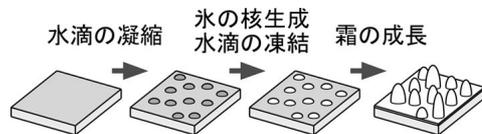


図1 ヒートポンプ熱交換器の着霜過程

このような背景から、従来の疎水性固体表面の創出方法は、微細な凹凸構造と撥水性材料の被覆とを組み合わせる超撥水面に依存しているが、実用に向けてはコストや耐久性の面で課題が残されている^(1,2)。また超撥水面では、条件によっては凝縮水滴から氷が生成しやすくなり、さらに氷の付着力が大きくなるという報告もある^(2,3)。これは、固体表面の微細構造に空気が保持されず、撥水性が低下するためだと考えられるが、微細構造の耐久性が影響している可能性もあり、いずれにしても工学的な利用においては問題である。

一方、研究代表者はこれまで、寒冷地の生物が有する不凍タンパク質（AFP）が氷の核生成を抑制する機能について研究を行い、AFP分子やいくつかの合成高分子が、固体表面に不均一に存在する氷核活性の高い場所（氷核活性点）に選択的に作用し、固体表面の氷核活性を不活性化することを示唆する結果を得ている⁽⁴⁾。この知見に基づき、生物機能を模倣した新しいアプローチにより、固体表面上の氷核活性点に合成高分子を自発的・選択的に作用させることで疎水性固体表面を創出するという本研究の提案に至った。

2. 研究の目的

本研究の最終的な目標は、ヒートポンプ用熱交換器における着霜抑制技術として適用可能な疎水性固体表面の創出である。本研究

では、AFPと同等の氷の核生成抑制効果を持ついくつかの合成高分子を作用させた固体表面（微粒子及び平板）を作成し、その固体表面上で氷の核生成温度を調べ、疎水性固体表面の創出に有効な合成高分子の候補を選出する。また、合成高分子以外でも固体表面の氷核活性を抑制する物質を探索し、そのメカニズムを考察する。さらに、合成高分子等を作用させた疎水性固体表面を用いて、熱交換器を模擬した着霜実験を行い、着霜抑制技術としての疎水性固体表面の可能性を実験室レベルで実証することを目指す。

3. 研究の方法

(1) 微粒子への疎水性付与

ヨウ化銀（AgI）及びアルミナ（ Al_2O_3 ）の微粒子表面に合成高分子を作用させ、疎水性微粒子の作成を試みた。合成高分子には、AFPと同様の効果が確認されているポリビニルアルコール（PVA）、ポリビニルピロリドン（PVP）、ポリエチレングリコール（PEG）の3種類を用いた⁽⁴⁾。

まずAgI微粒子の場合について、疎水性付与の手順を説明する。ガラス管に入れた4 mLの純水に0.2 gのAgI微粒子を懸濁し、超音波洗浄機で60 min分散させる。この懸濁液2 mLに1 mLの合成高分子水溶液を加え、高分子濃度が1 mg/mLとなるように調整し、1 min攪拌した。高分子をAgI表面に吸着させるために、得られた3 mLの懸濁液を室温で1 minまたは60 min静置した（この時間を疎水性処理時間とする）。その後、 $3750 \times g$ で1 min遠心分離して、高分子を吸着したAgI微粒子を得た。さらに、この微粒子に3 mLの純水を加えて1 min攪拌洗浄し、 $3750 \times g$ で1 min遠心分離する操作を2回繰り返した。最後に得られた微粒子に3 mLの純水を加えて、超音波洗浄で60 min分散させてから、氷核活性の評価に使用した。

Al_2O_3 微粒子の場合には、最初に3 mLの純水に0.5 gの微粒子を懸濁する点がAgI微粒子の場合と異なるが、それ以降の手順はすべてAgI微粒子の場合と同じである。

(2) 平板への疎水性付与

ホウケイ酸ガラス（カバーガラス）、アルミニウム（Al）及びステンレス304（SUS304）の平板に合成高分子を作用させ、疎水性平板の作成を試みた。合成高分子には、PVA、PVP、PEGの3種類を用いた。Al、SUS304に対しては、合成高分子に加えて、AFPと同様の効果が確認された界面活性剤の臭化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム（C16TAB）も用いた。

平板に合成高分子またはC16TABを作用させる際には、まず所定の濃度の水溶液に、所定の時間だけ平板を浸漬する。水溶液の量は、平板面積に対して 0.01 mL/mm^2 となるよ

うに調整した。浸漬後に平板を水溶液から取り出し、空気を吹き付けて表面の水溶液を速やかに除去し、この平板を氷核活性の評価に使用した。各平板の水溶液への浸漬条件は以下の通りである。カバーガラス(直径 18 mm、厚さ 0.12 ~ 0.17 mm)の場合、10 mg/mL の高分子水溶液に 15 h 浸漬した。Al 平板(直径 18 mm、厚さ 0.1 mm)の場合、1 mg/mL の水溶液に 1 h、または 10 mg/mL の水溶液に 15 h 浸漬した。SUS304(10 × 10 mm、厚さ 0.01 mm)の場合、1 mg/mL の高分子水溶液または C16TAB 水溶液に 1 min 浸漬した。

(3) 微粒子の氷核活性の評価

微粒子を含んだ水または水溶液から W/O (water-in-oil) エマルションを作成し、これを冷却して個々の水滴に対して氷の核生成温度を計測し、その結果から微粒子の氷核活性を評価した。微粒子には、粒径約 1 μm の AgI 及び Al₂O₃ を用いた。個々の水滴に含まれる微粒子の個数 N については、AgI の場合には $2 \leq N \leq 8$ 、Al₂O₃ の場合には $1 \leq N \leq 30$ を満たす水滴を選択し、測定対象とした。また水滴径 d については、 $5 < d < 25 \mu\text{m}$ を満たす水滴を選択し、測定対象とした。微粒子を含んだエマルションの作成方法の詳細は、文献を参照されたい⁽⁴⁾。

このエマルション試料を 2 枚のカバーガラスの間に封入し、温度制御可能な自作の銅製観察用セルに設置して、4 °C/min の一定速度で室温から冷却した。水滴の凍結は光学顕微鏡観察で検出し、エマルション直下に埋め込んだ熱電対によって氷の核生成温度を測定した。測定結果から試料温度に対する未凍結水滴割合 f を求め、微粒子の氷核活性を評価した。なお、光学顕微鏡観察による氷の核生成温度測定の詳細については、文献を参照されたい⁽⁴⁾。

(4) 固体平板に対する核生成抑制効果の評価

平板の氷核活性の測定にも、前節の微粒子の氷核活性測定で使用した装置を用いた。平板にはカバーガラス及び Al を用いた。平板の表面には直径約 1 mm または約 3 mm の水滴を置き、上からカバーガラスで挟み込んで水滴を封じ、これを温度制御可能な銅製観察用セルに設置して、前節と同じ方法で、光学顕微鏡観察によって水滴中の氷の核生成温度を測定した。

(5) 金属平板による凝縮・着霜評価

空気の温度・湿度を制御した観察セル内に、一定温度に冷却された SUS304 平板を設置し、平板上での水滴凝縮とそれに続く水滴の凍結、及び水滴間の凍結の伝播を、光学顕微鏡によって観察した(図 2)。SUS 平板はインジウムを介して銅製の冷却ステージ上に固定され、その温度は平板直下に埋め込まれた熱電対で測定した。

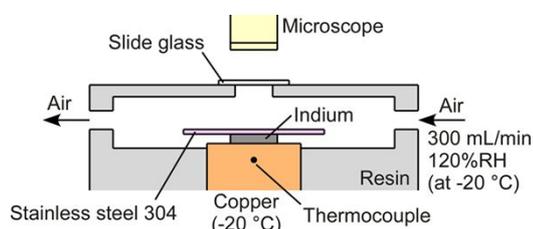


図 2 凝縮・着霜評価用観察セル

まず観察セルに乾燥空気を流した状態で、SUS304 平板のインジウムと接触した部分の温度を -20.0 °C に設定した。観察セルの温度が十分に安定したのち、-20.0 °C での相対湿度が 120 % となるように調整された空気を、300 mL/min (25 °C 換算) の一定流量でセル内に導入する。セル内の空気温度は、-10 °C に設定した。平板処理の条件によらず、空気導入後 30 ~ 60 s で、SUS304 平板のインジウムと接触した部分において水滴の凝縮が検出された。空気導入後、光学顕微鏡によって継続的に凝縮水滴の観察を行い、30 min 以内に水滴が凍結するかどうかを調べた。

4. 研究成果

(1) 界面活性剤の核生成抑制効果

これまでに報告されているいくつかの合成高分子以外で、氷の核生成抑制効果を持つ物質として、界面活性剤の C16TAB の効果を調べ、その効果のメカニズムを考察した。

エマルション水滴を用いて C16TAB 水溶液中の AgI 微粒子の氷核活性を測定し、C16TAB 水溶液の濃度をパラメータとして、水溶液温度 T に対する未凍結水滴の割合 f をまとめた(図 3)。濃度 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mg mL}^{-1}$ から氷核活性の抑制効果が見られ、濃度 1.0 mg mL^{-1} で AgI の氷核活性はほぼ完全に抑制される。この結果から、C16TAB は疎水性固体表面の創出に有望な候補物質であることが確認できた。

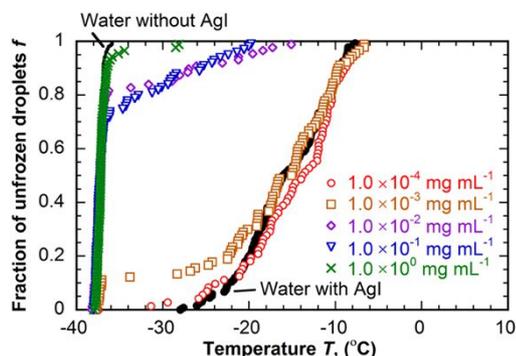


図 3 C16TAB 水溶液中の AgI 微粒子の氷核活性

さらに、水溶液中の AgI 微粒子の分散状況と C16TAB の効果の関係を調べた(図 4)。図

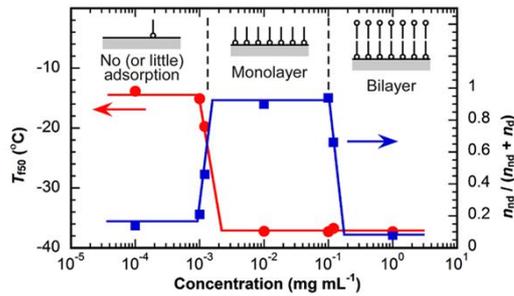


図4 C16TAB水溶液の吸着特性とAgI微粒子の氷核活性の関係

中の T_{f50} は、50%の水滴が凍結した温度を表す。 n_{nd} は AgI 微粒子が沈降した水滴の個数を、 n_d は AgI 微粒子が分散した水滴の個数を表し、 $n_{nd} / (n_{nd} + n_d)$ の値が 1 に近づくと AgI 微粒子の分散性が悪く、0 に近づくと分散性がよいことを示している。この結果から、AgI 表面への C16TAB 分子の吸着状態と、C16TAB の氷核活性抑制効果との関係を類推することができ、C16TAB の単分子層あるいは二分子層の吸着によって AgI 微粒子の氷核活性が抑制されることがわかった。

(2) 金属微粒子の疎水性

合成高分子を作用させた AgI 及び Al_2O_3 微粒子の氷核活性を調べ、疎水性微粒子の可能性を考察した。AgI 微粒子について、水溶液

温度 T に対する未凍結水滴の割合 f をまとめた (図 5)。PVA、PVP、PEG のすべてが、疎水性 AgI 微粒子の作成に有効であり、特に PVA の効果が高い。疎水性処理時間 (1 min、60 min) は結果に顕著な影響を与えず、合成高分子の AgI 表面への作用が 1 min 以内に飽和することを示唆している。

Al_2O_3 微粒子についての測定結果も同様にまとめた (図 6)。PVA は疎水性 Al_2O_3 微粒子の作成に有効であり、ほぼ完全な疎水性を与えている。また PVA の場合には、疎水性処理時間に関係なく疎水性が得られており、PVA の Al_2O_3 表面への作用も 1 min 以内に飽和することを示唆している。一方、PVP 及び PEG は Al_2O_3 の氷核活性に影響しなかった。これらの結果は、微粒子の種類に応じて疎水性処理に適した合成高分子の選択が必要なることを示している。

今回作成した疎水性微粒子は、合成高分子を作用させたあと十分な洗浄過程を経て実験に供している。すなわち、効果のあった合成高分子は微粒子に強固に作用していることを示しており、耐久性の観点からも技術の有効性が期待できる。

(3) ガラス平板及び金属平板の疎水性

合成高分子を作用させたカバーガラス上に直径 3 mm 前後の水滴を置いて冷却し、カバーガラスの氷核活性を調べ、疎水性ガラス平板作成の可能性を検討した。水滴直径に対

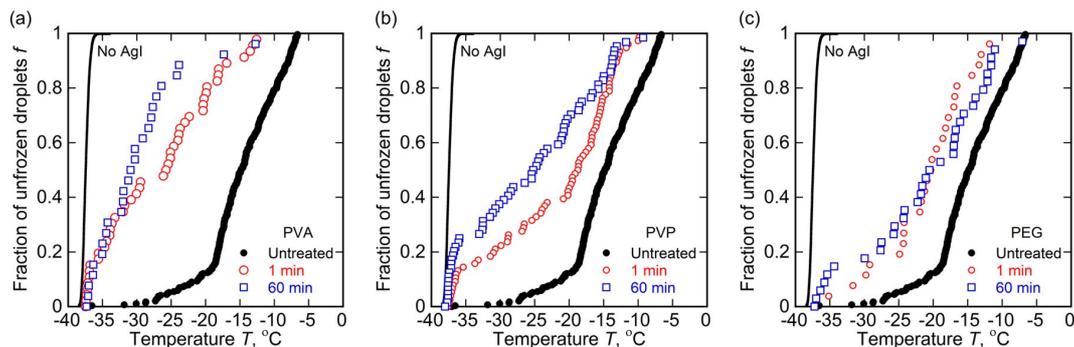


図5 AgI微粒子の疎水性評価。(a) PVA、(b) PVP、(c) PEG

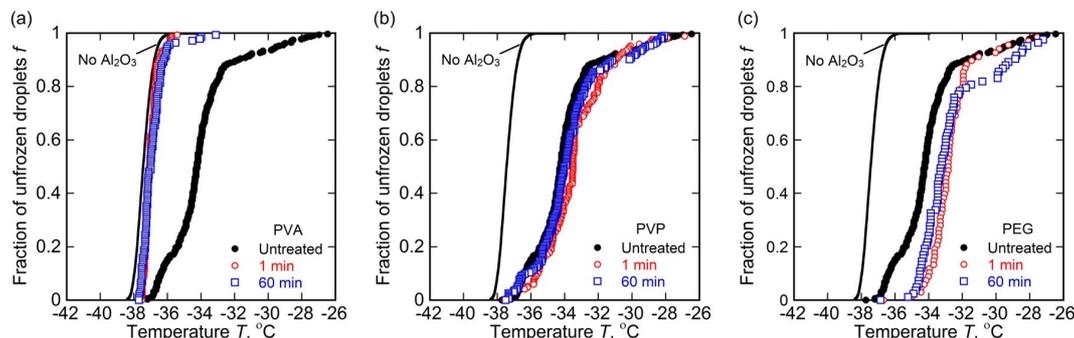


図6 Al_2O_3 微粒子の疎水性評価。(a) PVA、(b) PVP、(c) PEG

して、氷の核生成温度の測定結果をまとめた（図7）。カバーガラス上では、核生成温度は水滴によって大きくばらつくものの、PVA、PVP、PEGの作用の有無によって結果に大きな差は見られず、明確な疎水性は確認できなかった。

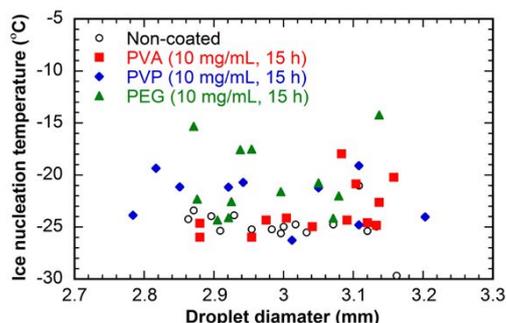


図7 ガラス平板の疎水性評価

次に、合成高分子を作用させた Al 平板上に直径 1 mm 前後の水滴を置いて冷却し、Al 平板の氷核活性を調べ、疎水性 Al 平板作成の可能性を検討した。水滴直径に対して、氷の核生成温度の測定結果をまとめた（図8）。Al 平板の場合にも、核生成温度は水滴によって大きくばらつくものの、PVA、PVP、PEG、及び C16TAB の作用の有無によって結果に大きな差は見られず、Al 平板の疎水性は確認できなかった。

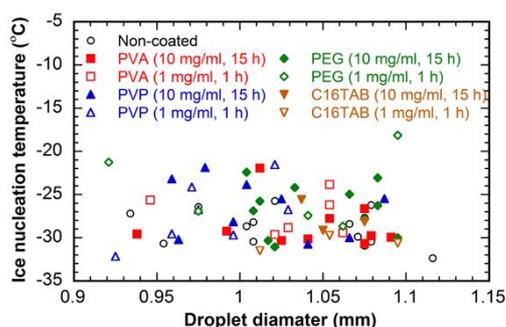


図8 Al 平板の疎水性評価

前節の結果では、金属微粒子に合成高分子を作用させて疎水性を与えることに成功した。しかし、ガラス平板及び金属平板の場合には、合成高分子や C16TAB の作用によって疎水性を付与することはできなかった。この原因として、微粒子と平板では今回使用した材質が異なり、したがって氷核活性が異なること、また微粒子 1 個あたりの表面積（ $\sim \mu\text{m}^2$ ）と、水滴と平板との界面面積（ $\sim \text{mm}^2$ ）のスケールが大きく異なることなどが挙げられる。

合成高分子の作用によって疎水性微粒子の作成を実証できたことから、原理的には同様の手法で疎水性平板も実現できるはずで

ある。微粒子からスケールアップした疎水性平板の実現は今後の課題である。

(4) 疎水性金属平板を用いた着霜抑制

合成高分子及び C16TAB を作用させた SUS304 平板上で、水滴の凝縮から凍結、さらには水滴間の凍結伝播に至る過程を観察した。 $-20.0\text{ }^\circ\text{C}$ に維持した SUS304 平板上に所定の条件の空気（ $-20.0\text{ }^\circ\text{C}$ での相対湿度 120%、空気温度 $-10\text{ }^\circ\text{C}$ ）を流すと、30 s 程度で平板上に凝縮水滴が観察されるようになり、時間の経過とともに凝縮が進行して水滴径は大きくなる（図9）。



(a) 3 min



(b) 30 min

図9 PEGを作用させたSUS304平板上での凝縮水滴成長の様子

空気を流してから 30 min 以内に凝縮水滴が凍結する確率を調べた（図10）。PVA、C16TAB を作用させた SUS304 平板ではほとんど凍結が起こらず、C16TAB を作用させた場合には、14 回の測定で 30 min 以内に一回も凍結しなかった。一方、PVP を作用させた場合は、無処理の SUS304 平板とほぼ同じ確率で凍結し、PEG を作用させた場合には、凍結確率がやや高くなった。

一つの水滴が凍結したあとは、それを起点として水滴間で凍結が伝播する現象が観察された。凍結した水滴からは、未凍結水滴に向かって氷が成長し、やがて成長した氷が未凍結水滴に到達すると凍結が伝播の様子が確認できた。これは、氷と水の飽和蒸気圧差を駆動力とした氷成長が凍結伝播の原因となっていることを示している。水滴の伝播

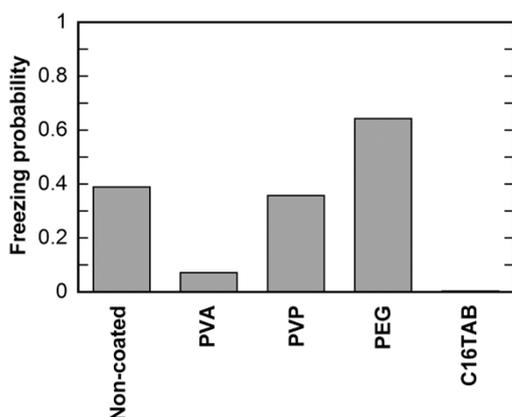


図 10 SUS304 平板上での凝縮水滴の凍結確率 (30 min)

速度は、伝播が起こる際の水滴の被覆率や水滴間距離に強く依存する結果となり、被覆率が高く、水滴間距離が短いほど、凍結伝播速度は高くなった。

着霜の抑制には、過冷却凝縮水滴の凍結抑制が効果的であり、今回使用した SUS304 平板に対しては、PVA 及び C16TAB の作用によって十分な疎水性が実現でき、技術的にも有望であることが実証できた。しかし、疎水性付与に有効な物質は、平板の材質や表面性状によって異なることが推測され、実用上は注意が必要である。また、今回の着霜過程の観察結果から、過冷却凝縮水滴の凍結抑制だけでなく、凍結伝播の抑制が着霜の遅延に効果的なことは明らかである。水滴間距離や水滴被覆率の制御により凍結伝播の抑制も可能と思われることから、今後は凍結伝播抑制も考慮してさらに研究を進めていく予定である。

<引用文献>

- (1) T.M. Schutzius et al., *Langmuir*, 31 (2015), 4807.
- (2) J. Lv et al., *ACS Nano*, 8 (2014), 3152.
- (3) H.A. Stone, *ACS Nano*, 6 (2012), 6536.
- (4) T. Inada et al., *J. Phys. Chem. B*, 116 (2012), 5364.

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計2件)

Takaaki Inada, Toshie Koyama, Kunio Funakoshi, Pit formation on basal plane of ice in antifreeze protein type III solution for different growth mechanisms of ice, *Crystal Growth & Design*, 査読有, Vol.16, 2016, pp. 3587-3595.
DOI: 10.1021/acs.cgd.5b01596

小山寿恵, 稲田孝明, III 型不凍タンパク質の低濃度水溶液中で成長する氷結晶ペー

サル面上のピット形成過程の観察, 日本冷凍空調学会論文集, 査読有, Vol. 33, 2016, pp. 251-259.
<https://www.jstage.jst.go.jp/browse/tjsrae/-char/ja/>

[学会発表](計2件)

稲田孝明, 小山寿恵, 中島秀介, 瀬戸章文, 合成高分子を作用させた疎水性固体表面の検討, 第 53 回日本伝熱シンポジウム, 2016年5月26日, グランキューブ大阪(大阪).

Takaaki Inada, Toshie Koyama, Inhibition of ice nucleation by antifreeze synthetic polymers, the 52nd Annual Meeting of the Society for Cryobiology (Cryo-2015), 2015年7月26日, Ostrava (Czech).

[図書](計1件)

鈴木洋, 稲田孝明 他, シーエムシー出版, 潜熱蓄熱・化学蓄熱・潜熱輸送の最前線 - 未利用熱利用に向けたサーマルギャップソリューション -, 2016, 総ページ数 251 (pp. 176-186).

[その他]

ホームページ等
<https://staff.aist.go.jp/t-inada/index.html>

6 . 研究組織

- (1) 研究代表者
稲田 孝明 (INADA Takaaki)
国立研究開発法人産業技術総合研究所・省エネルギー研究部門・上級主任研究員
研究者番号: 60356491
- (2) 研究分担者
なし
- (3) 連携研究者
なし
- (4) 研究協力者
小山 寿恵 (KOYAMA Toshie)