

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 10 日現在

機関番号：24506

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2010～2012

課題番号：22560750

研究課題名（和文） ナノ粒子を用いた基板上への粉体付着防止の研究

研究課題名（英文） Study of Prevention of Powder Adhesion on Substrate using Nanoparticle

研究代表者 鈴木 道隆 (SUZUKI MICHITAKA)

兵庫県立大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：20137251

研究成果の概要（和文）：ガラス基板にディッピング法あるいはスピコート法でシリカナノ粒子懸濁液を塗布して電気炉で乾燥し、ナノ粒子層を形成した。ナノ粒子薄膜で覆われたガラス基板は透明で小さな凹凸表面を形成することができた。ガラス基板をナノ粒子で覆うことによって粉体の付着を防止できることを実験的に確認した。しかし、なぜナノ粒子をコーティングすることによって粉体付着を防止できるかの原因はまだ明確になっていなかった。そこで粒子と基板間の付着力を遠心法で測定した。そして付着力と表面粗さとの間の関係を実験、理論の両面から検討した。測定した結果とファンデルワールス力に基づいて計算した結果のいずれもが表面粗さが増加するほど付着力が低下することを示していた。この結果からナノ粒子コーティングは基板表面への粉塵付着に大変効果的であり、様々な応用が期待できる。

研究成果の概要（英文）：The glass substrate is coated by the silica nanoparticle suspension using dipping or spin coat method and dried in an electric oven. The glass substrate surface is covered with nanoparticle thin layer and the transparent and tiny rugged surface can be produced on a substrate. It was experimentally confirmed to prevent dust adhesion by covering the surface of the glass substrate with nanoparticle. But the reason why the prevention of particle adhesion on nanoparticle coating substrate is not clear yet. Therefore the adhesion force between particle and substrate is measured by the centrifugal method and the relation between the adhesion force and the surface roughness is discussed from experimental and theoretical point of view. The measured and calculated results by Van der Waals force show that adhesion force decreased with the increment of the surface roughness. From the results, nanoparticle coating is very effective to prevent the dust adhesion on the substrate and the various application of nanoparticle coating can be expected.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
2012年度	1,000,000	300,000	1,300,000
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野:プロセス工学

科研費の分科・細目: 化工物性、移動操作、単位操作

(M)粉粒体操作、(P)薄膜・微粒子形成操作

キーワード: ①ナノ材料、②面・界面物性、③化学工学、④環境材料、⑤超薄膜

1. 研究開始当初の背景

基板に対する粉体の付着は自動車や鉄道などの車両の視界確保、カメラなどのレンズの汚れ防止、粉体輸送や貯槽での閉塞や汚れを招くために、その効果的な防止法が待たれている。現在、粉体の付着防止のために導電性を持たせて表面の帯電を防止したり、表面を平滑化して粉体粒子が基板表面に刺さりこまないようにするための粉体用付着防止塗料が市販されている。しかし、付着のメカニズムが十分な解明されていないために、効果が必ずしも十分ではないという問題があり、その解決法が待たれていた。

2. 研究の目的

基板をナノ粒子でコーティングすることによって粉塵付着を防止できることは知られていたが、その原因は必ずしも明確になっておらず解明が待たれていた。本研究では遠心法を用いて粒子-基板間付着力を直接測定し、ナノ粒子コーティングによる付着力低減効果を定量的に評価するとともに、その効果の原因を理論的に検討することを目的とする

3. 研究の方法

基板へのナノ粒子コーティング方法には①ディッピング法と②スピコート法の2種類の方法を用いた。

① デッピング法はシャーレにナノ粒子懸濁液を入れ、この中にガラス基板を浸した後、引き上げ、常温にてガラス板を垂直に置いて液滴が落ちない程度まで予備乾燥させた。その後、乾燥器に入れ80℃で12時間以上乾燥させ、試料基板とした。

②スピコート法は、ガラス基板の面積約

8割を覆う量の改質材を基板上に滴下し、アクティブ社製のスピコーターを用いて1000rpmで回転させ、遠心力により基板表面に薄く塗り広げた後、乾燥機に入れ80℃で12時間以上乾燥させて試料基板とした。

図1に示すような、ふるい、漏斗、ゴム管を組み合わせた器具を用いて、試料基板に粉体粒子を付着させる。この器具のふるいの網の上に球状融融アルミナ粒子を載せる。ゴムチューブを接続した漏斗ふるいの網の下から送風し、気流によって分散し、気流とともにゴム管から出てきた球状融融アルミナ粒子を試料基板に吹き付けること

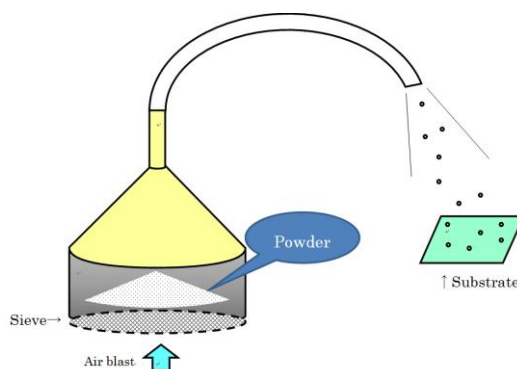


図1 基板への試料粒子塗布方法

で、基板に粒子を分散・付着させる。

次に、図2に示すように粉体粒子を付着させた試料基板を遠心分離機(コクサン製H-103N型)にセットし、回転で発生する遠心力によって、基板表面に付着した粉体粒子に基板から引き剥がす方向に力を加える。遠心分離機の回転速度を0rpmから500rpmまで500rpm間隔で回転速度を上げてゆき、そのたびごとに光学顕微鏡で

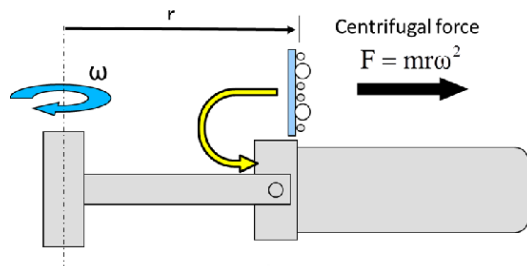


図 2 遠心法による基板-粉体粒子間の付着力測定

試料基板表面に残留している粒子を観察した。試料基板を載せた金属円板表面に合印を打ち、いつもそれが画面の同じ場所になるように位置調整を行って同じ場所を観察した。付着させた球状熔融アルミナ粒子のうち、遠心力で基板表面から脱離した粒子の粒子径と、粒子が脱離した時の回転速度から、次式を用いて粒子と基板間に働いている付着力 F を算出した。

4. 研究成果

疎水性ナノ粒子をディッピング法によりコーティングしたガラス基板と球状熔融アルミナ粒子との間に働く付着力を測定した結果を図 3 に示す。図中の各プロット点は測定した 1 個の粒子の粒子径と付着力 F_v を表す。これより、何もコーティングしていないガラス基板での付着力に比べ、ナノ粒子コーティングした基板では付着力が約 7 分の 1 に減少していることが分かった。図 3 の測定結果から、付着力が粒子径とともに一次関数的に増加しているため、この付着力を Van der Waals 力で説明出来るのではないかと考えた。

ガラス基板に働く付着力を計算すると、実測値が $3\text{nN}/\mu\text{m}$ 程度であるのに対して、理論値は $100\text{nN}/\mu\text{m}$ を超え、30 倍以上大きな値を示した。これは一見平滑である様に見えるガラス基板表面もナノメートルオーダーの微細な凹凸が存在しているためだと考えられる。したがって、表面粗さのパラメータも考慮した理論式(1)を用いて計算する。この式は粒子と平面の両方に正規

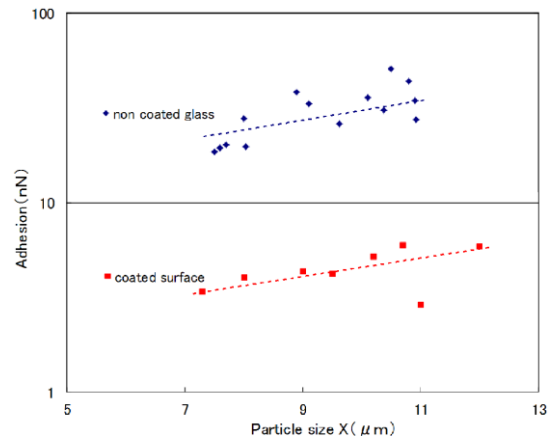


図 3 粒子径と基板-粉体粒子間の付着力分布した表面凹凸を仮定して求められたものである。

$$\frac{F_v}{X} = \frac{A}{12\{z + (b_1 + b_2)/2\}^2} \quad (1)$$

ここで b_1 は基板表面粗さ、 b_2 は粒子表面粗さである。基板表面粗さ b_1 には Table 1 に示した実測値を使用する。粒子表面粗さ b_2 は、粒子の大きさが $10\mu\text{m}$ 程度と小さく直接測定が困難なため、測定した付着力 F_v と基板表面粗さの値 b_1 を式(1)に代入し、粒子表面粗さ b_2 を逆算した。すると粒子表面粗さの値は 1.25nm となったが、この球状

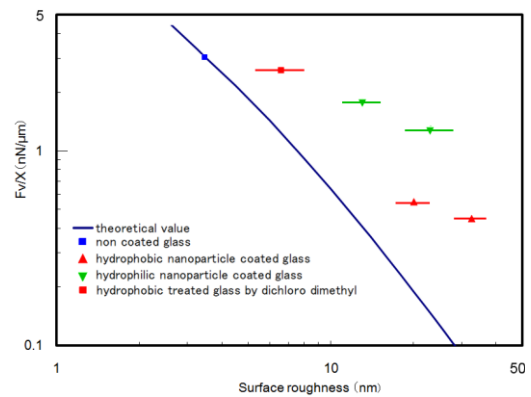


図 4 付着力に対する表面粗さの影響

表 1 ナノ粒子塗布表面の凹凸.

Surface treatment method	Characteristics of nanoparticle	Surface roughness and standard deviation
Nanoparticle coating by dipping	Hydrophobic type	$32 \pm 4.5 \text{ nm}$
Nanoparticle coating by dipping	Hydrophilic type	$23 \pm 4.3 \text{ nm}$
Nanoparticle coating by Spin-coater	Hydrophobic type	$20 \pm 2.5 \text{ nm}$
Nanoparticle coating by Spin-coater	Hydrophilic type	$13 \pm 2.0 \text{ nm}$
Non coating substrate	-	$7 \pm 1.2 \text{ nm}$

溶融アルミナ粒子は溶射によって作られたことから、これは妥当な値だと思われる。

付着力を粒子径で割って正規化した付着力 F_v/IX を計算した理論値と、それぞれの試料基板で測定した付着力を基板表面粗さに対して表した結果を図4に示した。各プロット点に示した横線は測定した表面粗さの標準偏差を表している。この結果より、理論的に基板表面粗さの増加とともに付着力が減少してゆくことが分かる。また、理論値と実験値を比較すれば、理論線は凹凸のある表面間の Van der Waals 力のみでの計算結果なのに対して、実測値はわずかな水分による液架橋力や帯電によるクーロン力の影響もあるので、理論線よりも付着力が大きくなっている。しかし、多少のバラつきがあるものの、付着力のオーダーが一致するとともに、基板表面粗さが増加するに従い、粒子の付着力が減少するという傾向も一致した。これにより、ナノ粒子コーティングによる付着力の減少は、表面粗さの増加によって減少する Van der Waals 力で説明出来る。

図5にガラス管内に付着性の強いシリカ粉を流した後の写真を示した。写真から分かるように試験前には透明なガラス管 a) にシリカ粉を流すと b) のように粉塵がガラス管内面に付着して真っ白になって管の透明性が失われてしまった。しかし、撥水性ナノ粒子を塗布した c)、親水性ナノ粒子を塗布した d) のいずれも場合も、シリカ粉を流してもほとんど粉塵がガラス管内面に付着せず、透明性を維持していた。これはパイプを使って粉体を空気とともに輸送する場合に、管内面へナノ粒子を塗布するだけで管内面への粉塵付着を防止し、粉塵付着による閉塞を防止する効果があることを



a) 実験前 b)未処理管 c)疎水性 d)親水性
ナノ粒子塗布管

図5 ガラス管内に粉体を流した時の状況

意味し、実用上も有効であると考えられる。

ただ、管内に粉体を流した場合にナノ粒子塗布膜がどの程度の耐久性を持っている

のかは実際に使用する上で重要である。そこで、何度も粉体流下実験を繰り返し、ナノ粒子層が剥がれて効果が失われないかどうかを試験した。その結果、管内壁に付着した粉塵の重量を測定して粉体流下試験回数との関係を図6に示した。図から分かるように撥水性ナノ粒子を塗布した場合には1回の粉体排出で塗布したナノ粒子が部分的に剥離し、その後も剥離した部分に粉体が付着したり剥がれたりを繰り返すので管内面積 1m^2 あたり数gの粉体が管壁に付着残留する。それに対して親水性のナノ粒子を塗布した場合には40回実験を繰り返しても管内面積 1m^2 あたりの粉体付着量は1g以下であり、付着量を1/6~1/10に減少させることができた。

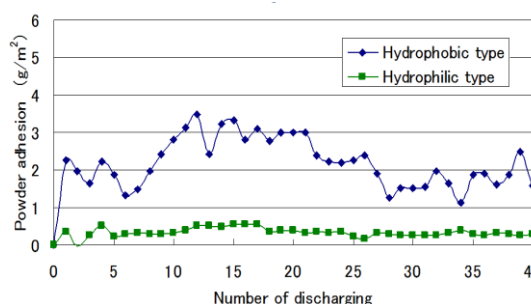


図6 輸送実験回数と粉塵付着量の関係

これは親水性のナノ粒子は親水性のガラス管内壁に強固に付着するので撥水性のナノ粒子よりも剥がれにくくなるためだと考えられる。

図4に示した付着力測定結果では撥水性のナノ粒子の方が親水性粒子よりも付着力が小さく、粉塵付着防止効果が高いという結果となったが、実際に管内の粉体輸送に使用する場合には、耐久性を考える必要があり、図6のデータから親水性ナノ粒子の方が撥水性のナノ粒子よりも耐久性が高く実用的であるという結果となった。

このようにナノ粒子塗布は粉体を取り扱う機器や粉体を輸送するパイプへの粉塵付着や閉塞防止に有効である。また、このような粉塵付着防止技術は超撥水性や超親水性を付与できることから自動車用のサイドミラーや鉄道車両のガラス窓、監視カメラのレンズなどの光学機器などに用いることによって透明性を維持したままで水滴と粉塵の両方の付着を防止して視界を確保し、安全性を維持するのに大変有効である。同様に視界確保の目的で放射性粉塵などの微細な危険物を取り扱うグローブボックスの

内面や防護メガネなどにも利用でき、現在、実用化に向けた研究が進められている。さらに太陽光発電パネルにナノ粒子を塗布すればパネルの汚れを防ぎ、発電効率の向上が期待できる。

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 2 件)

鈴木道隆, 吉川真央, 飯村健次, 佐藤根大士, 石井克典, ”ナノ粒子塗布による粉塵付着防止”, 粉体工学会誌, Vol.50, No.6, 405-409(2013)

鈴木道隆: ”ナノ粒子塗布による粉塵付着防止効果”, 混相流, Vol.26, No.6, 掲載決定(2013)

[学会発表] (計 7 件)

鈴木道隆, 吉川真央, 飯村健次, 佐藤根大士, 石井克典, ”ナノ粒子塗布による粉塵付着防止”, 粉体工学会第 48 回技術討論会「粉体の表面改質」, 京都, (2013)

鈴木道隆, 吉川真央, 飯村健次, 佐藤根大士, ”ナノ粒子塗布による粉塵付着防止”, 第 50 回粉体に関する討論会講演論文集、京都, p.1-4(2012)

Michitaka Suzuki, M.Tateishi, Kenji Iimura, Hiroshi Satone and K.Ishikawa: ”Prevention of Light Reflex using Nanoparticle Coating”, *Proceedings of 5th Asian Particle Technology Symposium (APT 2012), Singapore*, 2-B 102(2012)

鈴木道隆, 建石将行, 大西宏季, 飯村健次, 佐藤根大士: ”ナノ粒子を用いた超撥水剤の開発と粉塵付着防止効果”, 第 48 回粉体に関する討論会講演論文集、高松, p.124-127(2010)

建石将行, 佐藤根大士, 飯村健次, 鈴木道隆, 石川圭吾: ”機能性ナノ粒子によるガラス表面への撥水性及び紫外線遮蔽効果の付与”, 第 3 回化学工学会 3 支部合同徳島大会講演要旨集, p.34(2010)

Michitaka Suzuki, Kenji Iimura, M.Okuda and K.Ishikawa: ”Prevention of Dust Adhesion on Glass Substrate using

Nano-particle Coating”, *Proceedings of 6th World Congress on Particle Technology, Nurnberg, Germany* CD-ROM(2010)

建石将行, 飯村健次, 鈴木道隆, 石川圭吾: ”機能性ナノ粒子によるガラス表面への撥水性及び紫外線遮蔽効果の付与”, 粉体工学会 2010 年度春期研究発表会講演論文集, p.36-37(2010)

[図書] (計 1 件)

鈴木道隆(分担執筆): ”エレクトロニクス・エネルギー分野における超撥水・超親水化技術—ナノレベルでの微細凹凸形成、コーティング、低温プロセス、材料設計、評価技術—”, 技術情報協会編: 技術情報協会(2012)

[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

<http://www.eng.u-hyogo.ac.jp/mse/mse6/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

鈴木道隆 (SUZUKI MICHITAKA)
兵庫県立大学・大学院工学研究科 教授
研究者番号: 20137251

(2)研究分担者

飯村健次 (IIMURA KENJI)
兵庫県立大学・大学院工学研究科 准教授
研究者番号: 30316046

(3)研究分担者

佐藤根大士 (SATONE HIROSHI)
兵庫県立大学・大学院工学研究科 助教
研究者番号: 00583759