

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 9 日現在

機関番号：32665

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560805

研究課題名(和文) Petal Effectを示すハフニア薄膜の集水性の研究と集水膜への応用

研究課題名(英文) Water Collection of Hafnia Films with Petal Effect and Application to Water Harvesting Devices

研究代表者

西出 利一 (NISHIDE, Toshikazu)

日本大学・工学部・教授

研究者番号：30297783

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円、(間接経費) 1,290,000円

研究成果の概要(和文)：Petal Effectを示すハフニア薄膜表面の集水性を調べ、それをモデルとして親水-撥水パターン膜をスクリーン印刷法で作製しその集水性を調べた。Petal effectを示すハフニア薄膜(5cm×5cm)の集水性能を水蒸気中で2時間調べたところ、0.47～0.49g集水した。超親水性アルミナ膜と撥水性ハフニア膜を用いて、親水-撥水パターン膜を作製した。この試料の集水性能は0.47gであった。これらは比較(ガラス基板)のそれ(0.23g)の約2倍であり良好な集水性である。これらの膜では水蒸気中の水分が撥水面上から親水点や親水パターンに移動し、水滴がすみやかに形成されて良好な集水性を発現した。

研究成果の概要(英文)：Water collecting property of sol-gel derived hafnia films with petal effect was investigated. Preparation and water collection of hydrophilic-hydrophobic patterned films by screen printing method was also investigated. The hafnia films containing glycolic acid and glycine showed petal effect and the films collected 0.49 and 0.47 g of water from water vapor, respectively, when the films with 5 cm X 5 cm in size stood in water vapor for 2 h. The glass substrate collected 0.23 g of water in the same condition. The patterned films were prepared as follows. Hydrophobic patterns of 1 mm in width were prepared by printing the hafnia sols containing acetic acid, which showed hydrophobicity, on the super-hydrophilic film by screen printing processes. The patterned films collected 0.47 g of water in the same condition mentioned above. These results indicate that the films with petal effect and patterned films collected a large amount of water from water vapor.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料・物性

キーワード：表面・界面物性 Petal Effect ゴルゲル法 撥水性 親水性 パターン 集水 スクリーン印刷

1. 研究開始当初の背景

(1)撥水性と滑水性

水の表面に対する機能、すなわち撥水性・親水性・滑水性・水滴付着性などは、表面科学の観点からも、表面機能性材料の観点からも重要であり興味深いものである。その基礎および応用研究も多く活発な研究がなされている(たとえば、表面技術, 60 (1), 2-36 (2009))。また、その材料研究にあたり、ハスの葉の超撥水性や砂漠に住むゴムシダマシの集水機能など生物の表面機能は、水に関する新規な表面機能材料作製のアイデアを与えてくれる。

一般的には、人工的に作製した表面は、撥水性と滑水性にはおおまかな相関関係があり、撥水性が高い(接触角が大きい)と滑水性が良好(転落角が小さい)となり、撥水性が低い(接触角が小さい)と滑水性も低い(転落角が大きい)と言われている。

(2)Petal Effect

ところで、バラの花びらは撥水性でありながら水滴の高付着性を示し、Petal Effect という新規な表面機能として最近注目されている。この機能は μm オーダーの凹凸形態を持つ撥水性表面により発現されると考えられている。ごく最近、このような表面を持つ高分子薄膜が作製されて、 $2\mu\text{L}$ の水滴は試料を 180° 回転させても付着しており、人工的なPetal Effect機能が初めて報告された(L. Feng, *et al.*, Langmuir, 24 (2008) 4114-4119., E. Bormashenko, *et al.*, J. Phys. Chem., 113 (2009) 5568-5572.)。

このことは、接触角が高く転落角も高い表面材料が作製されたことになり、これまでにない新たな表面材料の創成である。

(3)バイオミメティクスによる集水機能(ゴムシダマシに学ぶ)

生物の優れた機能は多くあるが、それに学び有用な機能性材料を創製することはバイオミメティクスと呼ばれ、多くの提案があり活発に研究されている(P. Forbes, Scientific American, 299 (2008) 88-95.など)。その一つとして、乾燥した砂漠に生息するゴムシダマシの背中の集水機能がある。その背中は凹凸形状であり約 0.5mm の突起がある。凹凸表面は撥水性を示すワックスで覆われているが、突起部のみは親水性となっている。そのため、背中に吸着した水は親水性部に集水され、お尻を高くあげたとき(背中が垂直になったとき)水は落下し昆虫の口に運ばれ、この昆虫は砂漠でも生き延びることができるのである。

この機能は、乾燥地域における集水機能として注目され、有機ポリマーを用いた研究も実施されている(上記文献など)。

(4)ヒドロキシ酸を含むハフニア薄膜のPetal Effect

本申請者は水溶液プロセスによりグリコール酸や乳酸などヒドロキシ酸を含むハフニア薄膜を作製した。この薄膜は、高い接

角($90^\circ \sim 94^\circ$)でありながら高い転落角($43^\circ \sim 48^\circ$)を示した。それと同時に、水滴に対する高付着性も示した。すなわち、ヒドロキシ酸を含む薄膜上の水滴($20\mu\text{L}$)は、試料を 180° 回転(図中 180°)させても付着しており、Petal Effect機能が発現した。しかし、その薄膜表面は平坦であり、従来のPetal Effectとは異なる機構による。すなわち、撥水性膜(ハフニア薄膜)表面の親水性点(ヒドロキシ酸のOH基やCOOH基)によるものであり、新規なPetal Effect (Novel Petal Effect)である。

2. 研究の目的

本研究の目的は以下のとおりである。

(1)ヒドロキシ酸を含むハフニア薄膜表面の水量を、昇温脱離法(TPD)などにより解析して、集水性を明らかにする。

(2)このハフニア薄膜を他の撥水性膜と複合化またはパターン印刷して、複合膜またはパターン膜を作製して、集水膜へと応用する。

3. 研究の方法

研究の方法は以下のとおりである。

(1)パターン膜の作製

パターン膜の作製法は、以下の①および②の方法で検討する。

①パターン膜の作製①—下地膜の検討

本研究で用いるスクリーン印刷用インクは、通常のインクと異なり金属酸化物ゾルである。これは低粘度であり一般的にはスクリーン印刷には適さないと考えられている。低粘度インクがスクリーン印刷できない要因は、固形分が少ないので印刷後のパターン形状が保持できないことだと考えられる。そこで、溶媒(水)を吸収する下地膜を作製する方法で検討する。すなわち、多孔性または微細な凹凸形状を持つ下地膜を検討する。

②パターン膜の作製②—新たなゾルの開発

本研究では、親水パターンと撥水パターンをそれぞれ金属酸化物ゾルを用いてスクリーン印刷法により作製する。親水パターンは水溶液プロセスで作製したチタニアゾルおよび本研究室で開発した超親水性アルミナ膜を用いる。撥水パターンは酢酸を含むハフニア薄膜およびグリコール酸を含むハフニア薄膜(Petal Effectを発現する)を用いる。

また、パターン形状を維持しやすいゾルを開発する。すなわち、上記撥水ゾルにテフロン微粒子を添加して固形分量を増大させて、パターン形状を保持させる。さらに、ゾルの作製法を変えて、固形分含有量が大きく高粘度のハフニアゾルを作製する。

③スクリーン印刷法の検討

スクリーン印刷は、印圧やインク量など印刷条件を変えて最適条件を見いだす。印刷条件はそれぞれのゾルで最適条件が異なることが考えられるので、それぞれのゾルで検討する。

④パターン形状および寸法の検討

パターン形状はストライプパターンを検討する。親水パターンに集まった水がすみやかに流れると期待されるからである。そのパターン寸法は、親水および撥水パターン共に1mmとする。集水効果が目視で判別しやすいことおよび印刷が容易であることによる。パターン作製後、パターン寸法の再現性を調べる。

ついで、親水部をドット形状とした複合パターンを検討する。

(2) Petal Effect 膜の作製

本研究室ではこれまで Petal Effect を示すハフニア薄膜として、グリコール酸およびグリシンを含む薄膜を作製できた。本研究ではそれに加えて、疎水基を持つアミノ酸（シスチン）を含むハフニア薄膜を作製して Petal Effect を調べる。Petal Effect に対する疎水基の効果が分かれば、Petal Effect を示す薄膜の種類が増大し、より多種類の薄膜で集水性を検討することができるからである。

(3) 集水性の評価

まず、水蒸気を安定に長時間発生させる方法を検討する。ついで、水蒸気中における試料の保持状態を検討する。これらの結果より、集水性を評価する集水モデル機を作製する。そのモデル機を用いて、集水性を5cm×5cm大の試料を用いて調べる。試料の大きさは研究室における試料作製の制約による。

ついで、膜の成分や表面形態を TPD や電界放射形走査電子顕微鏡 (FE-SEM) を用いて調べる。

さらに、集水過程の水滴成長の様子をビデオまたはカメラ撮影して、その寸法変化を調べる。それにより、上記パターン膜や Petal Effect を示す膜の集水過程を解析する。

4. 研究成果

研究の成果は以下のとおりである。

(1) パターン膜の作製

①パターン膜の作製①—下地膜の検討

まず、2種類の下地膜を開発した。すなわち、2000nm長のナノファイバー状アルミナゾルをスプレー法でガラス基板に塗布後200°Cで加熱して下地膜を作製した（下地膜 A）。ついで、1400nm長のナノファイバー状アルミナゾルを同様に塗布し、500°Cで加熱して下地膜を作製した（下地膜 B）。両者とも FE-SEM 観察によれば、膜厚は約2μmで表面には孔が存在していた。その上にハフニアゾルをスクリーン印刷したところ、下地膜 A がマスクのストライプパターンを良好に印刷できた。これは下地膜 A はゾルの溶媒（水）を良好に吸収したことによると考えられる。

さらに、超親水下地膜を以下のプロセスで作製した。すなわち、下地膜 A および B をニトリロトリス（メチレンホスホン酸）を用いて水熱処理した。得られた薄膜は水に対する接触角は両者とも約10°であり超親水性を示し、その薄膜表面は FE-SEM で調べる

と鋸歯状であった。鋸歯状だとその上に塗布したゾルの水分を保持しパターン形状を保持する効果が期待される。しかし、超親水化後の表面形態は下地膜 B が良好であったので、ハフニアゾルのスクリーン印刷は超親水化した下地膜 B を用いて行った（後述）。

②パターン膜の作製②—新たなゾルの開発

ハフニアゾルにテフロン微粒子またはハフニアゲル粒子を含有させて、粒子含有ハフニアゾルを開発した。ハフニアゲル粒子は、グリコール酸を含むハフニアゾル作製の反応条件を変えて作製し、それをハフニアゾル中に安定に存在させることに成功した。後述のスクリーン印刷は、作製条件の容易性からテフロン微粒子を含むハフニアゾルで検討した。

ついで、グリコール酸または酢酸を含む高粘度のハフニアゾルを作製した。その作製法は、ゾル反応用溶媒（水）の量を1/2または1/4として反応させた。その結果、粘度が高くかつ固形分量の多いハフニアゾルが得られた。以下のスクリーン印刷では溶媒量を1/4として作製したハフニアゾルを用いた。

高粘度のチタニアゾルを、撥水ゾルと同様に溶媒（水）量を減少させて、作製した。

③スクリーン印刷法の検討

本研究では、線幅1mmのストライプパターンのパターン膜を作製した。そのため、線幅1.00mmのスクリーン印刷用マスクを作製して用いた。ドット形状の複合パターンも検討したが、Petal Effect 膜の結果を見て再検討することとし、本研究ではペンディングとした。

(1)の②に記載されたゾルをスクリーン印刷条件（印圧やインク量など）を変えて、1mm幅のストライプパターンマスクを用いてガラス基板上にスクリーン印刷した。テフロン粒子を含むハフニアゾルは、良好に印刷できるが、テフロン粒子がマスクを目詰まりさせることが分かったので、それ以降の検討を中止した。

グリコール酸を含むハフニアゾルとチタニアゾルを1mm幅のストライプパターンマスクを用いてスクリーン印刷して、それぞれ撥水パターン膜（ハフニア（グリコール酸））および親水パターン膜（チタニア）を作製した。適切な印刷条件（印圧：0.15～0.20MPa、インク量：約1.2g）を見いだすことができ、その条件で約1.18mm幅のパターンを得ることができた。マスク寸法が1.00mmなので線幅再現性は良好といえる。

超親水化した下地膜 B に、高粘度の酢酸を含むハフニアゾルを上と同じマスクおよび印刷条件下でスクリーン印刷して撥水—親水パターン膜を作製した。親水パターンは超親水化アルミナ膜（下地膜）であり、撥水パターンはハフニア膜である。このパターン膜の線幅は約1.0mmであり、上のパターン膜よりマスクの線幅を良好に再現した。

以上の結果より、下地膜 A を用いると撥水

(ハフニア)パターンも親水(チタニア)パターンもスクリーン印刷で良好に作製できることが分かった。また、下地膜Bを超親水化してその上にハフニアパターン(撥水パターン)を良好に作製でき、このパターンの線幅再現性は良好であった。すなわち、線幅再現性の良好な親水-撥水パターン膜が作製できる条件を見いだした。後者のパターン膜の線幅再現性が良好なので、以下の集水性はこのパターン膜で測定した。

(2) Petal Effect 膜の作製

シスチンを含むハフニア薄膜を作製し、その Petal Effect に対する効果を調べた。シスチンは親水基である COOH 基と疎水性である -S-S- 基を含むが、疎水性基の Petal Effect への影響は興味深いからである。ガラス基板上に作製したシスチンを含むハフニア薄膜の外観は無色透明膜であった。ラマンスペクトルからシスチンが膜内に存在していることが分かった。水に関する物性(接触角、転落角および水滴保持量)は、それぞれ 82° 、 32° および $21 \mu\text{L}$ であり、この薄膜は Petal Effect を示すことを明らかにした。従って、疎水性基の存在は Petal Effect の発現に影響しないことが分かった。

(3) 集水性の評価

Petal Effect ハフニア薄膜の水蒸気下での集水性を調べた。まず、水蒸気の発生方法を検討した。種々の方法を検討した結果、ウォーターバスに水を入れ加熱しその周囲を透明アクリル板で覆うことにより、安定に水蒸気を得ることができた。ウォーターバスの上に試料設置台を設け、これを集水測定モデル機として、集水性の測定に用いた。モデル機内の試料設置台に試料と比較試料(ガラス基板)(それぞれ $5\text{cm} \times 5\text{cm}$ 大)を設置して、2時間集水性を測定した。

試料の設置角度を変えてハフニア薄膜上の集水量を調べ、最適設置角度を求めた。その結果、設置角度が水平方向から 30° と 60° 、垂直方向から 15° と 30° のとき、良好に水滴を捕集することが分かった。

Petal effect を示すグリコール酸およびグリシンを含むハフニア薄膜の集水性を水蒸気中で調べたところ、それぞれ 0.49g および 0.47g 集水した。親水-撥水パターン膜の集水性を上と同様の条件で調べたところ、 0.47g 集水した。これらの結果はいずれも比較(ガラス基板)のそれ(0.23g)の約2倍であり、Petal Effect を示すハフニア薄膜も親水-撥水パターン膜も良好な集水性を示すことが明らかになった。

Petal Effect を示すハフニア薄膜の表面形態を FE-SEM で調べたところ平坦膜であった。また、その成分を TPD で解析すると、グリコール酸やグリシンが含まれていることが分かった。これらの成分は薄膜表面にも存在しており、集水性のキーポイントである。親水-撥水パターン膜の表面形態は FE-SEM 解析によると、親水パターンは鋸歯

状であり、撥水パターンは平坦膜であった。

親水-撥水パターン膜および Petal Effect 膜(グリコール酸を含むハフニア薄膜)の集水プロセスを、ビデオおよび写真撮影しその画像を解析して、集水プロセス(特に初期プロセス)を詳細に調べた。集水プロセスはそれぞれの膜に特徴的な挙動を示した。すなわち、パターン膜は、親水パターン上で測定開始後約4分から水滴が観測され、Petal Effect 膜では約9分で水滴が観測された。それに対して、比較の撥水膜は約19分から水滴が観測されたが、水滴の成長は上の2試料よりたいへん遅かった。試料上の水滴数は Petal Effect 膜が最も多く、水滴の体積は、パターン膜および Petal Effect 膜が大きい。以上の結果より、パターン膜および Petal Effect 膜は測定の初期から水滴が形成され、それが時間とともにすみやかに成長することにより、良好な集水性を示すことが分かった。これらの膜で初期から水滴が形成されるのは、撥水表面にある多量の水蒸気がすみやかに親水パターンや親水点(Petal Effect の特徴的な表面構造)に移動し、水滴がすみやかに形成されることによると考えられる。

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0件)

[学会発表] (計9件)

- ① サカダチゴミムシダマシをモデルとした集水膜の作製とその集水性
加藤禎彰、西出利一、日本セラミックス協会 2014 年年会、2B01、2014. 3. 18. 東京
- ② スクリーン印刷法で作製した親水-撥水パターン膜による集水性能
加藤禎彰、西出利一
平成 25 年度日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会、2A05、2013. 10. 24.、長岡
- ③ Petal Effect を示すハフニア薄膜の集水性能
山田恭平、加藤禎彰、西出利一
平成 25 年度日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会、2P29、2013. 10. 24.、長岡
- ④ スクリーン印刷法による親水-撥水パターン膜の作製と集水膜への応用
加藤禎彰、西出利一
日本セラミックス協会第 26 回秋季シンポジウム、1D17、2013. 9. 4.、長野
- ⑤ スクリーン印刷法による親水-撥水パターン膜の作製と集水膜への応用
加藤禎彰、西出利一
日本ゾルーゲル学会第 11 回討論会、No. 54、2013. 8. 2.、広島
- ⑥ 電力不要の集水膜を目指したスクリー

ン印刷法による親水—撥水パターン膜の作製

加藤禎彰、和田典子、西出利一

日本セラミックス協会 2013 年年会、
1P110、2013. 3. 17.、東京

- ⑦ 水溶液プロセスによるアミノ酸を含むハフニア薄膜の作製と集水膜への応用
西出利一、小山太郎
日本ゾルーゲル学会第 10 回討論会、
No. 54、2012. 7. 27. 横浜
- ⑧ 水溶液プロセスによる有機酸を含むハフニア薄膜の作製と表面機能（招待講演）
西出利一
平成 23 年度化学系学協会東北大会、18E1、
2011. 9. 18. 仙台
- ⑨ 水溶液プロセスによる有機酸を含むハフニア薄膜の表面機能（招待講演）
西出利一
日本セラミックス協会第 24 回秋季シン
ポジウム、2A16、2011. 9. 7. 札幌

6. 研究組織

(1) 研究代表者

西出 利一 (NISHIDE, Toshikazu)

日本大学・工学部・教授

研究者番号：

30297783