

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 5 月 30 日現在

機関番号：82704

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011 ～ 2012

課題番号：23656066

研究課題名（和文） 水中での固体表面の濡れ性変化に基づく気液界面の挙動ダイナミクス

研究課題名（英文） Fluid Dynamics of the gas-liquid interface by controlling wettability of solid surface in water.

研究代表者

酒井 宗寿（Munetoshi Sakai）

公益財団法人 神奈川科学技術アカデミー・重点研究室 光触媒グループ・常勤研究員

研究者番号：00392928

研究成果の概要（和文）：

“微小領域におけるエレクトロ・ウェッティング現象を用いた濡れ性制御方法の確立”と“効果的に「ゆらぎ」を発生させる条件の取得”から、サイズ制御が容易なマイクロバブルの作製方法を確立するための基礎的知見を取得した。その際、断続的に均一なサイズのマイクロバブルの作製のために、接触角可逆性を有する表面設計の最適化を行った。加えて、高誘電率と各種細孔径を有する多孔体の作製方法や金属電極の設置方法を確立した。

研究成果の概要（英文）：

To investigate wettability by using an electro wetting phenomenon in micro scale and generate the controllable interface fluctuation between gas phase and liquid phase, this study was performed. The basic knowledge has contributed to the principal to produce uniformly-sized micro bubbles in the micro scale. Then, in order to uniform the bubble size, the surface with reversibility of water contact angle was deigned. The procedure to make porous materials with high dielectric constant and several pore diameters were established.

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	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎 応用物理学一般

キーワード：エレクトロウェッティング・超撥水性表面・モノリス構造体・電位・マイクロバブル

1. 研究開始当初の背景

電氣的に濡れ性を制御する方法として、“エレクトロ・ウェッティング現象（EW 現象）”が知られている（図1）。この手法は、気液界面に急激な表面エネルギー（ラプラス圧力）の変化を与えることが可能であり、比較的制御が容易である。従って、液中に微細な貫通口から気体を供給して気泡を作製する際に、EW 現象による急激な圧力変化を用い

て“気泡の分離（気液界面のゆらぎの成長）”を促進させることで、マイクロバブルを作製できる可能性がある。また、液体の流路を有するマイクロデバイス等を実装させる場合には、EW 現象を用いたコンパクトなマイクロバブル作製方法は、気体を液体に速やかに溶かし込むプロセスを持つ μ TAS のような各種機器に対して、実装できる方法として有効である。

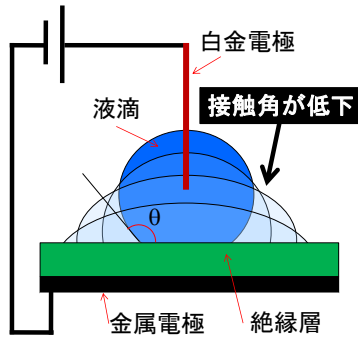


図1：エレクトロウエットイング（EW法）の原理

2. 研究の目的

本研究申請は、“微小領域におけるEW現象を用いた濡れ性制御方法の確立”と“効果的に「ゆらぎ」を発生させる条件の取得”を行い、“サイズ制御が容易なマイクロバブルの作製方法の確立”に繋げることを目的とした。この研究成果は、液中における数十ピコリットルの気体分注を高精度で可能にする卓越的な技術基盤に繋がる可能性がある。初年度は、微小な流路を持つマイクロチップや各種（超）撥水性表面を用いてマイクロバブルを形成するための基礎的知見の取得に努める。本研究の原理は、気泡の成長過程において電気的に濡れ性を向上させ、気液界面に“揺らぎ”を強制的に発生させることで気泡サイズをコントロールすることから、その高速な気液界面現象を高速度カメラで撮影し、マイクロバブルを形成する際の“気体供給の部位の構造と素材”及び“印加電圧の掛け方（設定電位までの到達時間・パルスの周期・電圧印加のタイミング）と流量”の最適条件を取得する。最終年度は、初年度で得られた最適条件を踏まえ、気体の供給のための複数の貫通孔をもつ素材として、細孔と細孔を構成する骨格が連結した共連続構造（スピノーダル）を有する有機モノリス構造体を利用し、複数のマイクロバブル形成を目指す。

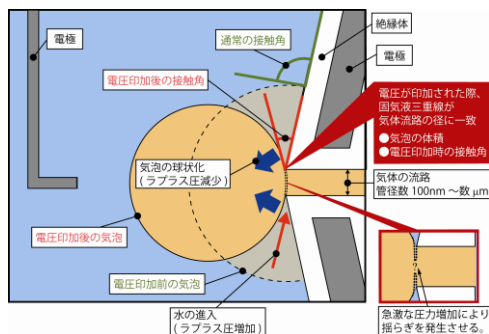


図2：エレクトロウエットイングを用いてマイクロバブルを作製する際のコンセプト

3. 研究の方法

EW現象を用いて、マイクロバブルを形成

するにあたり、4つの課題（1：気体供給の部位の構造と素材の検討、2：印加電圧と気体流量の最適化、3：マイクロバブルの評価方法、4：多孔質ポリマーを用いた、複数のマイクロバブル作製方法の検討）を中心に行い、適宜、マイクロ流路内の流体挙動についても考察した。

電界を掛ける際の電源には、高電圧パルスを提供できるハイボルテージシーケンサー

（Lab Smith HVS 448 6000 D）を用いた。絶縁層に用いる材料の候補として、ナノ・マイクロスケール微細構造を有する超撥水性表面（接触角： 150° 以上）や、PTFE薄膜を用いた。また、有機モノリス構造体の誘電率を向上するために、誘電率が高い粒子（PTFE等）を含有させた。

4. 研究成果

EW現象を用いてマイクロバブルを発生させる際の最適な気体供給部位（ノズル）の設計指針の取得に繋げるため、各種撥水性表面に水滴を設置し、電圧印加による濡れ性変化（表面エネルギー及びラプラス圧変化）の連続応答性から検討をした。その際、高誘電率で表面エネルギーが低いPTFE素材の表面では電界による接触角変化が大きく、表面粗さが付与された超撥水性表面（接触角： 150° 以上）は変化の幅（固気液三重線の移動量）がさらに大きい。しかしながら、表面粗さを有する超撥水性表面は、一定以上の電圧が付与されるとCassieモードからWenzelモードに転換（不可逆現象）してしまうことから、電圧印加前後の接触角の連続応答性が乏しいことが多い。

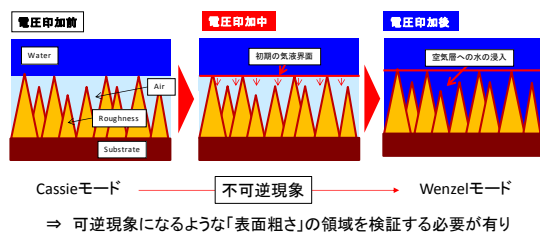


図3：EW法と超撥水性表面

これを抑制するには、超撥水性表面に必須の微細構造サイズを最適化し、液体の浸入が微細構造の底部まで到達するのを防ぐ必要がある。例えば、図4は、ナノスケールの表面粗さを有する超撥水性表面上で水滴（ $15\mu\text{l}$ ）をEW現象（印加電圧： 2000V ）で運動させた場合、気液界面の変化量を接触角で捉えたものである。その際、ガラス表面に ZnO の柱状構造を水熱合成で付与し、 $\text{FAS17}:\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ をCVDにより塗布することで作製した。電圧の印加開始直後では、液滴が負極側に引き延ばされ、取り残された正極側の液滴が表面張力により牽引

きされることから、前進接触角が後退接触角よりも下回る傾向にあったが、その後はほとんど、接触角の差は無く移動した。ほぼ同様の接触角を有するマイクロスケールの超撥水性表面よりも、遥かに接触角の変化量が小さく（マイクロスケール：70°，ナノスケール：20°）、液滴内の流動も殆ど発生しない。また、印加開始から経過時間での移動距離が大きく、気液界面の移動性はナノスケールの表面構造が優位である。

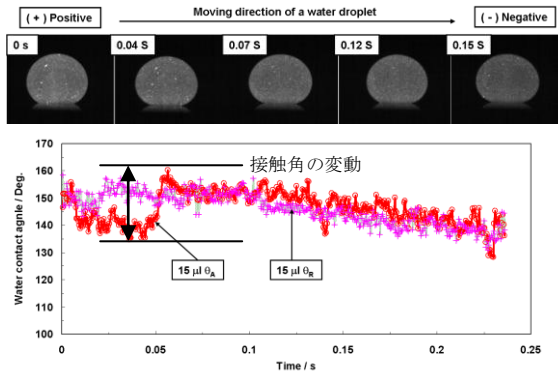


図4：電界中における超撥水性表面上での気液界面移動性

それ故、マイクロ流路等の微小空間でスムーズな気液界面変動を要求される気体供給部位（ノズル）の設計する際には、固気液三重線の移動量を考慮しつつ、可能な限り微細な表面構造を有する超撥水性表面を用いることが優位であるように思われる。

一方、複数のマイクロバブルを作製するには多孔体を用いることが有効であるが、共連続構造を有する多孔体を作製できる素材は主にエポキシ樹脂系に限られる。それ故、気

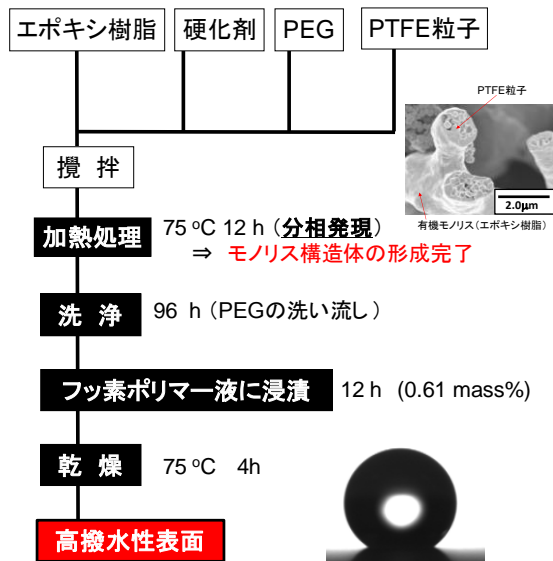


図5：誘電率を向上させた多孔体（有機モノリス構造体）の作製方法

液界面変動を効果的に発生させるには骨格の誘電率を向上させることが必要であることから、PTFE粒子を含有させた。その際の作製フローを、図5に示す。まず、エポキシ樹脂・硬化剤・ポリエチレングリコール（PEG）・PTFE粒子を攪拌後に、加熱処理を行う。加熱処理時に、エポキシ樹脂とPEGがマイクロ相分離することで骨格が形成され、PTFE粒子は骨格内に格納された。その有機モノリス構造体の骨格表面は、フッ素ポリマー溶液に12時間浸漬させ、乾燥（60°C, 2H）させることで疎水化させることができる。このモノリス構造体は、金属電極への密着性が十分確保されており（図6）、多様な形状で作製が可能である。

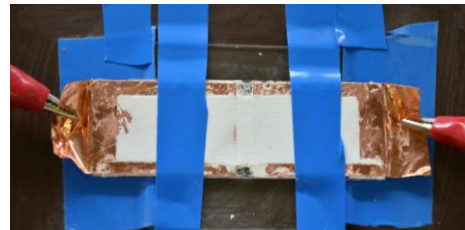
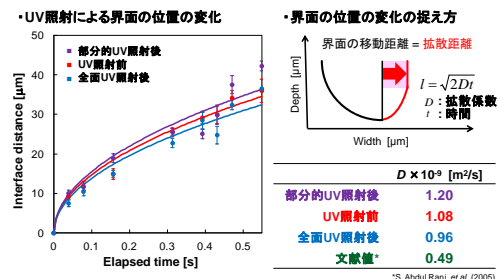


図6：有機モノリス構造体を密着させた銅電極

同時に、水と色素溶液の平行流において色素攪拌過程を観察することから、各種濡れ性表面におけるマイクロ流路内の流動状態についても考察した。「①UV未照射」と「②全体にUV照射」の場合を比較すると、攪拌距離はUVを全体に照射した場合が大きい。これは、UV照射部位に水膜が形成されることで滑りが発生し、壁面の流体摩擦が低下したことによる。一方、「③直線部分にUV照射」を行ったものは、「①UV未照射」よりも攪拌距離が短いことが知られている。流路内の壁面の濡れ性が親水から疎水に変化した場合、界面付近で擾乱が発生し、カーブ内での攪拌効果が助長されたものと考えられている。この現象は、共焦点レーザー顕微鏡を用いた観察により、蛍光色素（ウラン）の混合・拡散過程を3次元的に捉えることができる。流路内の水と色素溶液の界面は深さ方向に安定しており、その解析から、拡散係数が一割程度増加することが明らかになった（図6）。



⇒光照射の方法の違いで拡散係数Dが変化
図6：マイクロ流路内の色素拡散係数の変化

* 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)

1) M. Sakai, Y. Morii, D. Kobayashi, T. Furuta, T. Isobe, S. Matsushita, A. Fujishima, A. Nakajima, Effect of Partial UV Illumination of a Mixture of Water and a Methylene Blue Solution in a Microchannel Coated with TiO₂, App. Sur. Sci., 査読有, 265, 2013. pp925-928
j.apsusc.2012.11.043

2) T. Furuta, M. Sakai, T. Isobe, S. Matsushita, A. Nakajima, Wetting Mode Transition of Water Droplets by Electrowetting on Highly Hydrophobic Surfaces Coated with Two Different Silanes, 査読有, Chem. Lett. 41. 2012. pp23-25
10.1246/cl.2012.23

[学会発表] (計 5 件) うち招待講演 (計 3 件)

1) 酒井宗寿, 西村正輝, 守井泰士, 小林大斗, 古田勤, 藤嶋昭, 中島章. 光誘起超親水性を利用したマイクロチャンネル内における流動制御, 第 19 回光触媒シンポジウム, 2012 年 12 月. (東京都)

2) M. Sakai, T. Kato, A. Nakajima, A. Fujishima, High hydrophobic surface with metabolic system using organic monolithic structure, AVS, Nov. 2012. (Tampa, USA)

3) 酒井宗寿, 固液界面付近における流動ダイナミクスの解明と新規濡れ性機能表面の創製 -撥水・親水現象の新たな応用展開方法の確立-, 公益財団法人 日本板硝子材料工学助成会 第 29 回学術講演霞が関ビル, 2012 年 1 月. (東京都)

4) 酒井宗寿, 二酸化チタン光触媒におけるナノ構造制御による機能向上と超親水性の新規利用概念, 社団法人 表面技術協会 金属のアノード酸化皮膜の機能化 部会 (ARS 研究会) 第 79 回例会 (招待講演), 工学院大学, 2011 年 9 月. (東京都)

5) 酒井宗寿, 表面濡れ性に関する最新研究の現状, 岡山大学次世代研究者・異分野研究連携育成支援事業 (招待講演), 岡山大学, 2011 年 7 月. (岡山)

[その他]

ホームページ等

<http://www.newkast.or.jp/>

<https://www.facebook.com/munesakai>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

酒井 宗寿 (Munetoshi Sakai)

公益財団法人 神奈川科学技術アカデミー・重点研究室 光触媒グループ・常勤研究員

研究者番号 : 00392928