

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 5 月 31 日現在

機関番号：13903

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2017

課題番号：26660267

研究課題名(和文)フナムシの微細毛流路を模倣した水-油分離プロセスの構築

研究課題名(英文)Biomimetic water and oil selective open capillary

研究代表者

石井 大佑 (Ishii, Daisuke)

名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：60435625

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究の水-油分離技術では、表面微細構造と表面化学組成を精密に制御している。固体表面における液体の挙動は、その表面微細構造と化学組成に依存している。この2因子を制御する事により、液体と表面の界面自由エネルギーを制御できた。また、水-油分離プロセスの構築を試み、これまでに流路機能を最適化した微細凹凸表面に、表面修飾剤のパターニングを組合せ、水-油混合溶液から水-油分離プロセスの構築した。

研究成果の概要(英文)：This study aims to develop novel liquid transport systems with high efficiency and selectivity by structural optimization and wettability control. We fabricated a series of water channels on silicon wafer by photolithography mimicking those on legs of *Ligia exotica*. These channels are able to transport oil against gravity with its surface oleophilicity just like *Ligia exotica* uptake water. In addition, these channels turn out to uptake water after surface oxidation by vacuum UV light irradiation. This suggests that surface structures of these channels enhance the inherent wettability of the surface and combining surface chemistry with surface structure enables these channels to transport a variety of liquids. Moreover, it was revealed that channels have both hydrophilic and oleophilic regions can separately transport oil and water upward from a mixture of oil and water.

研究分野：材料工学

キーワード：表面・界面物性 液体輸送 高分子構造 構造機能材料 生体模倣 油水分離

### 1. 研究開始当初の背景

人類も含む全ての生物や植物は、生存するために多様な方法で水・養分・油などの液体を操作し、系内に取り込んでいる。多くの場合は、吸ったり、汲みあげたりと能動的な運動エネルギーを利用しているが、一部の小動物や植物は、表面微細構造由来のポテンシャルエネルギーを巧みに利用し、高効率な液体操作を実現している。このようなポテンシャルエネルギー駆動の液体操作に関する研究は、省エネルギーで高効率に液体操作可能なプロセスとして重要である。

本研究で着目した水-油分離技術は、吸着材に油を染みこませる方法や水のみ透過できる膜を利用する方法など、吸着材や膜材の開発が主である。これは、水と油はともに液体であり、液-液分離をしなければならないためである。近年では、通過する液体の表面張力による分離が可能なフィルターを用いた水-油分離技術が報告されているが(例えば Kwon, G., et. al “On-Demand Separation of Oil-Water Mixtures” *Adv. Mater.*, 24 (2012) p. 3666-71.)、重力を利用した分離のため、必ず容器へ移し替える必要が生じる。本研究のような、重力に抗した自発液体上昇現象を利用した水-油分離に関する研究例は未だ無い。そもそも、重力に抗した自発液体上昇現象を物理学的に解明している論文すらも、ほとんど報告されていない(例えば HAMAMOTO-K., M. and Okumura, K. “On a moving liquid film and its instability on textured surfaces” *Eur. Phys. J. E* 30 (2009), p. 283-90.)。

本研究のような生物のシステムをモデルにした材料開発はバイオミメティクスと呼ばれており、これからのエコ社会を築くために必要不可欠な概念である。本研究は、バイオミメティクスの中でも液体輸送プロセスという要素技術を抽出し、そのプロセスを物理化学的に解明し、水-油分離技術へと産業応用する試みであり、今後のバイオミメティクスの「さきがけ」となりうる重要な研究課題である。

### 2. 研究の目的

フナムシの脚には、重力に抗して液体を自発的に上昇可能な微細毛で形成された流路構造がある(図1)。これは、微細構造と液体との界面自由エネルギーにより、吸引等の外部エネルギー不要で液体が上昇している。これまでに、このフナムシのもつ抗重力液体輸送機構を物理化学的解析により解明する手法を提案し、微細構造と液体との界面自由エネルギーの相関が液体輸送に重要な役割を担うことを突きとめている(D. Ishii, et. al “Water transport mechanism through open capillaries analyzed by direct surface modifications on biological surfaces” *Sci.*

Rep. 2013)。

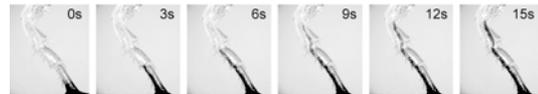


図1 フナムシの脚の液体上昇の連続写真

そこで本研究では、フナムシのもつ微細流路の産業的応用を図る事を目的に、下記の3項目を達成することで、水-油分離プロセスの確立を目指す。本手法が確立できれば、棒やホースなどの多様な支持体表面に微細構造を作製し、表面修飾するだけで油のみを分離可能となり、吸着材の消費や膜材の目詰まりによる機能損失を回避できる。

- ・フナムシの微細流路構造を模倣したパターンをフォトリソグラフィにより作製
- ・微細構造と異なる表面張力の液体との界面自由エネルギーを利用した液体上昇現象の解明
- ・微細構造への表面濡れ性制御や構造最適化による水-油分離プロセスの構築

### 3. 研究の方法

1)フナムシの微細構造を模倣したパターンの作製と表面ぬれ特性評価

フナムシの脚に存在するオープン流路構造は、微細毛により形成されている。この微細構造を模倣した凹凸パターン構造を設計し、高分子レジストのフォトリソグラフィにより作製する。実際のフナムシの流路構造のパラメータを標準として、微細毛の長軸方向や短軸方向の間隔やパターンの厚さを系統的に変化させた凹凸パターン構造を作製する。作製した微細構造表面の表面ぬれ特性を、既設の接触角計を用いて測定する。表面濡れ特性は、水、ヘキササンやひまし油等の表面張力の異なる各種液体に対する接触角や転落角により評価する。

2) 微細凹凸表面の表面修飾による表面自由エネルギー制御

上記1)で作製した表面濡れ性が評価された多種の微細凹凸表面に、疎水性または親水性官能基を末端にもつシランカップリング剤を自己組織化(SAM法)により物理化学的に導入することで表面の化学組成を制御する。親水性表面修飾剤と疎水性表面修飾剤の組成比を系統的に変化させた表面修飾を行うことで、表面の濡れ性が系統的に変化している微細凹凸表面を作製する。作製した系統的に表面修飾された多種の微細凹凸表面の多様な液体に対する濡れ性を評価する。評価法は上記1)と同様の接触角と転落角測定により行う。

### 3) 省エネルギー液体輸送システムの構築

上記2)で作製された多様な液体に対する濡れ性が評価された多種の微細凹凸表面の抗重力液体自発輸送現象を構築する。具体的には、表面張力の異なる各種液体と微細凹凸表面の界面自由エネルギーを利用した液体上昇現象を、上昇時間や上昇速度により解析し、物理的なキャピラリの原理と比較する。また、水-油混合溶液からの水-油分離プロセスの構築を試みる。

### 4. 研究成果

#### 1) フナムシの微細構造を模倣したパターンの作製と表面ぬれ特性評価

フナムシ模倣流路は、フォトリソグラフィにより作製した。図2に配列パターンを変化させたフナムシ模倣流路の光学顕微鏡写真を示す。フナムシ模倣流路をエキシマ照射により親水化した後に、底部を水に接触させることで、液体上昇挙動を観察できる。画像計測法によりフナムシ模倣流路の輸送速度を、時間に対する水の被覆面積から解析した。

流路上の親水化された突起構造は水との正味の接触面積を増加させることで、平滑面と比べてより高い濡れ性を実現する。従って、流路中の突起サイズや突起数は輸送速度を増加させる因子となる。一方で、突起配列を変化させることで、流路中の突起数やサイズを変化させずに、即ち、正味の接触面積を変化させずに輸送速度を向上させることに成功した。配列に流路に平行方向のズレを加えた流路(図2 sample 2)では、上昇する水の上端部分に位置する気液固の三相が接する線(Three phase Contact Line: TCL)の形状が段階的に変化していた(図3)。輸送初期段階ではTCLは水の進行方向に対して垂直な形状を保ったまま上昇していくが、一定時間後、TCLが突起配列の為す角に沿ったジグザグな形状に変化する転移が観察された。転移前、sample 2はsample 1と同様、水平なTCL形状を形成するが、TCLが常に構造と接触することでsample 2より安定した駆動力を得る。転移後、TCLは複雑化する事でTCL長を増加させる。輸送の駆動力となる表面張力はTCL長に比例して増加するので、より高速な輸送を実現できると考えた。そこで、突起サイズや突起配列を系統的に変化させたサンプルを作製し、TCLが複雑化する転移後の状態において、サンプルごとに予想されるTCLを計算し、実験値である速度係数Dとの関係を調べた(図4)。Dは転移前も含めた全体の輸送速度から計算された値ではあるが、計算値のTCL長と明らかな相関が確認された。

#### 2) 微細凹凸表面の表面修飾による表面自由エネルギー制御

真空紫外線の照射部にCVDを用いてフルオロシラン(FAS17)で表面修飾した。その結果、流路であった照射部の水(青線)およびオイル(赤線)の接触角が大きくなり、流路

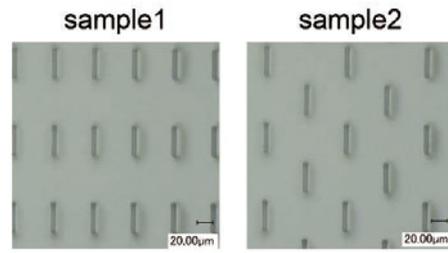


図2 配列を変化させたフナムシ模倣流路

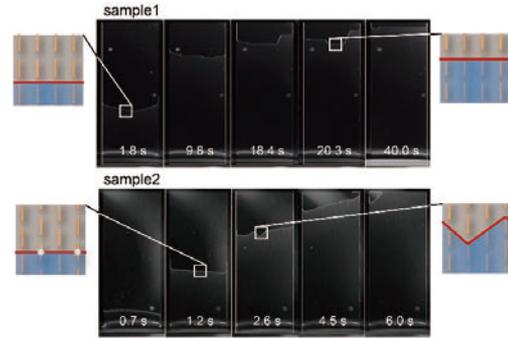


図3 フナムシ模倣流路を上昇する液体のTCLの形状

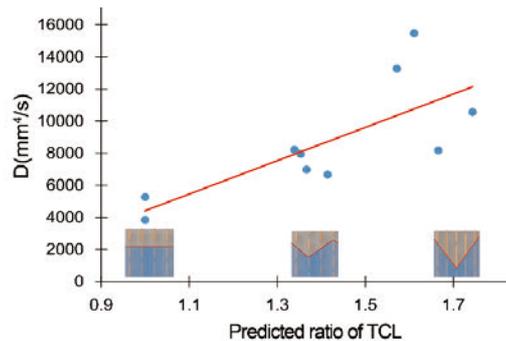


図4 TCLと速度係数Dとの相関関係

機能は失われた。しかし、再度の真空紫外線照射により、接触角は小さくなり再び流路として液体が流れることがわかった(図5)。つまり、表面の濡れ性の制御により流路機能の有無を制御できることが示唆された。この現象を利用し、書き換え可能な流路として用いる事ができる。これらの結果は、今後の微小流路の設計の効果的な指針となると思われる。

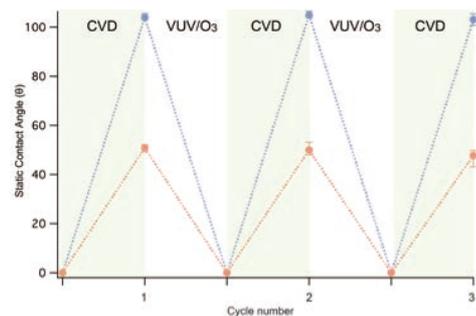


図5 FAS17処理と真空紫外線処理(VUV/O<sub>3</sub>)のサイクルによる接触角変化

### 3) 省エネルギー液体輸送システムの構築

本研究では、フナムシ模倣オープン流路の濡れやすさの違いを表面処理により形成させ、その流路機能について検討した。微小ブレードの均一な配列パターンをもつ模倣流路を真空紫外線照射して親水化した場合、流路に沿った水の抗重力輸送が確認された。照射しない場合は、水の抗重力輸送は起きないことから、表面の濡れ性の違いにより、流路になる部分とならない部分を作り分けることが可能である。そこで、スリットマスクを用いて照射部のパターンニングをした結果、真空紫外線の照射部のみにシリコンオイル等の液体が流れる流路を作製することができた(図6)。同様のパターンニングにより、水だけでなくシリコンオイル等の多種の液体を照射部のみに流すことができた(図7)。

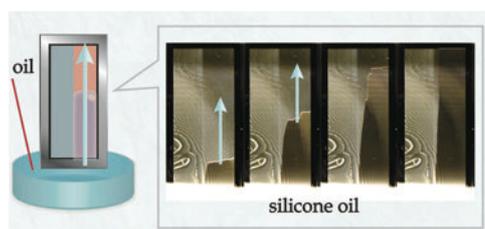


図6 マスク露光によりパターンニングされたフナムシ模倣流路の液体上昇挙動



図7 パターンニングされた流路を用いた油水分離現象

### 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10件)

- 1) 石井大佑 「フナムシに学んだ液体輸送システムの高効率化」 *プラスチック*, **2018**, 5, 70-74.
- 2) 石井大佑 「生物表面を模倣した省エネルギー液体輸送システム」 *アグリバイオ*, **2017**, 1(3), 57-58.
- 3) Koji Muto, Shuto Ito, Daisuke Ishii “Liquid Transport in Bio-Inspired Capillary-Driven Open-Air Channels” *MRS Advances*, **2017**, 2(19-20), 1111-1116.
- 4) Daisuke Ishii, Hiroshi Yamasaki, Ryosuke Uozumi, Euichi Hirose “Does the kinorhynch have a hydrophobic body surface? Measurement of the wettability of a meiobenthic

metazoan” *R. Soc. open sci.* **2016**, 3, 160512.

- 5) 石井大佑 「はっ水性/吸着性制御による微小水滴移動」 *表面技術*, **2016**, 67(9), 477-481.
- 6) Shuto Ito, Daisuke Ishii “Overwritable Liquid Selective Open Channel” *Surf. Interf. Anal.*, **2016**, 48, 1199-1202.
- 7) 石井大佑 「自己組織化プロセスによる生物に見られる超撥水性表面の作製」 *マテリアルステージ*, **2016**, 16(5), 46-53.
- 8) 香坂玲、藤平祥孝、古川柳蔵、山内健、小林秀敏、石井大佑、内山愉太 「生物模倣技術の最新動向と関連特許・イノベーションの分析 ～サステナビリティのための生物規範工学の構築と環境経営学との対話に向けて～」 *サステナブルマネジメント*, **2016**, 15, 98-112.
- 9) 石井大佑 「生体模倣による液体の移送・制御技術開発」 *工業材料*, **2015**, 63(8), 69-74.
- 10) 石井大佑 「フナムシの微小流路構造を模倣した液体輸送デバイスの設計」 *化学工業*, **2015**, 66(4), 286-292.

[学会発表] (計18件)

- 1) Koji Muto, Daisuke Ishii, “Suppressed Liquid Spreading by Shifted Arrangement Patterns of Structured Surfaces with Paddle-shaped Pillar Arrays” IUMRS-ICAM 2017 (京都国際会議場、2017年8月27日)
- 2) Koji Muto, Shuto Ito, Daisuke Ishii, “Manipulating Fluids with The Microstructures Inspired by Wharf Roach” 第25回日本MRS年次大会(横浜市開港記念会館、2016年12月22日)
- 3) Koji Muto, Shuto Ito, Daisuke Ishii, “Wetting and Modification on Anisotropic Micropatterned Surface Inspired from Crustacea” IPC2016 (福岡国際会議場、2016年12月16日)
- 4) 武藤光司、伊藤嵩人、石井大佑 「バイオミメティック開放型流路の微細構造制御による高速液体輸送」 第51回高分子と水に関する討論会(東京工業大学大岡山キャンパス、2016年12月8日)
- 5) 石井大佑 「表面構造を利用したバイオミメティック液体操作 —撥水性・吸着性・ガスバリア性—」 色材講演会 2016 (大阪市ドーンセンター、2016年11月9日)
- 6) 石井大佑、伊藤嵩人 「フナムシに学ぶ液体輸送デバイス」 第67回コロイドおよび界面化学討論会(北海道教育大学、2016年9月23日)

- 7) 石井大佑、伊藤嵩人「フナムシの微小流路構造を模倣した液体輸送・分離システム」第65回高分子討論会(神奈川県横浜キャンパス、2016年9月14日)
- 8) 石井大佑「フナムシの微小流路構造を模倣した液体輸送デバイスの設計」材料表面改質トライアルコア講演会(あいち産業科学技術総合センター尾張繊維技術センター、2015年11月11日)
- 9) 石井大佑「フナムシに学ぶ液体輸送デバイス」分子ナノテクノロジー第174委員会セミナー(京都大学東京品川オフィス、2015年9月8日)
- 10) 石井大佑「フナムシから着想を得た流路の設計と応用」バイオミメティクス市民セミナー(北海道大学学術交流会館、2015年7月5日)
- 11) Shuto Ito, Daisuke Ishii “Biomimetic water and oil selective open capillary prepared by surface modification” Pacifichem2015 (ハワイコンベンションセンター、2015年12月20日)
- 12) Shuto Ito, Daisuke Ishii “Overwritable Liquid Selective Open Channel” ALC15 (くにびきメッセ、2015年10月28日)
- 13) Shuto Ito, Daisuke Ishii “Biomimetic Liquid Selective Channel” CIF16 (千歳科学技術大学、2015年9月30日)
- 14) Shuto Ito, Daisuke Ishii, Chihiro Urata, Atsushi Hozumi “Smart Liquid Transport Surfaces Mimicking A Coastal Animal” Euro Intelligent Materials 2015 (キール大学、2015年6月10日)
- 15) Shuto Ito, Daisuke Ishii “Fabrication of Water and Oil Selective Open Capillary” 第64回高分子学会年次大会(札幌国際会議場、2015年5月28日)
- 16) Shuto Ito, Daisuke Ishii, Chihiro Urata, Atsushi Hozumi “Effects of chemical modifications on oil transport with open capillary channels mimicking animal” IPC2014(つくば国際会議場、2014年12月4日)
- 17) 石井大佑、伊藤嵩人、谷茉莉、奥村剛、堀口弘子、針山孝彦、下村政嗣「微小動物の自発水輸送可能な微小流路を模倣した高効率オープン流路の設計」成形加工シンポジウム'14(朱鷺メッセ、2014年11月14日)
- 18) Shuto Ito, Daisuke Ishii “Selective Liquid Transport of Open Channels Switched by Surface Chemistry” AsiaNANO 2014 (Jeju Island、2014年10月29日)

[図書] (計 0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0件)

名称：  
 発明者：  
 権利者：  
 種類：  
 番号：  
 出願年月日：  
 国内外の別：

○取得状況 (計 0件)

名称：  
 発明者：  
 権利者：  
 種類：  
 番号：  
 取得年月日：  
 国内外の別：

[その他]  
 ホームページ等

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

石井 大佑 (ISHII, Daisuke)  
 名古屋工業大学・大学院工学研究科・准教授  
 研究者番号：60435625

##### (2) 研究分担者

浦田 千尋 (URATA, Chihiro)  
 産業技術総合研究所・  
 研究者番号：40612180

##### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：

##### (4) 研究協力者

( )