

(公財)日本板硝子材料工学助成会
第29回無機材料に関する最近の研究成果発表会
—材料研究の最前線から—

表面濡れ性に関する最新研究の現状
—超撥水性表面上での流体の挙動と
二酸化チタン光触媒の親水性の新規利用概念—

東海大学校友会館
平成24年1月23日(月) 15:50~16:25

財団法人 神奈川科学技術アカデミー
酒井 宗寿

本日の内容

1 : 表面濡れ性の概要と評価方法

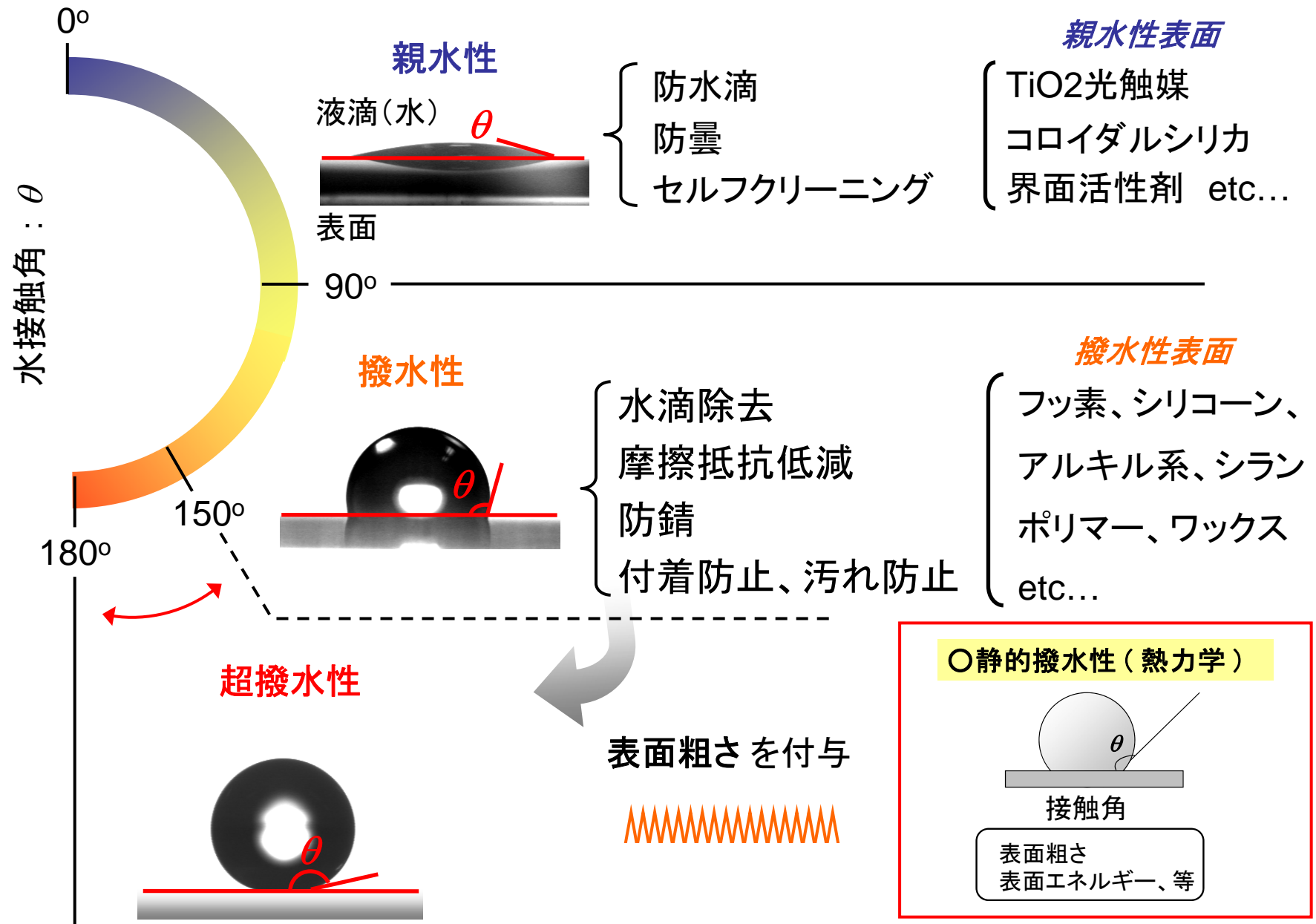
2 : 撥水性表面のトピック

- 1) 液滴転落挙動解析システム
- 2) 表面構造と液滴の転落性
- 3) 電界による液滴運動
- 4) 超撥水性表面の高耐久性化

2 : 親水性表面のトピック (主に光触媒について)

- 1) 円管内における流体摩擦低減効果

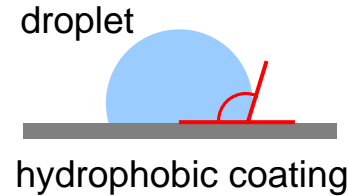
表面の濡れ性：親水性と撥水性



接触角と表面粗さの関係

☒ Young's model : 滑らか・均一な表面

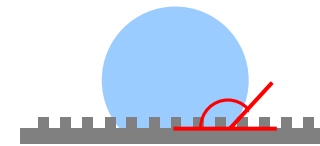
$$\cos \theta = (\gamma_{sv} - \gamma_{sl}) / \gamma_{lv}$$



☒ Wenzel's model : 粗い & 均一な表面

$$\cos \theta_W = r (\gamma_{sv} - \gamma_{sl}) / \gamma_{lv} = r \times \cos \theta$$

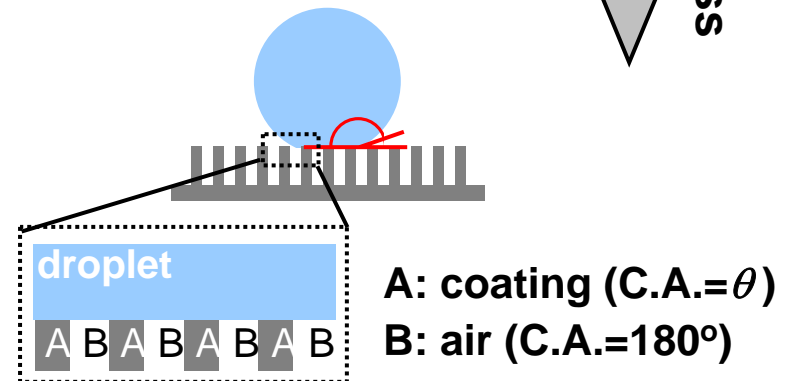
(r : 表面積比
(as the basis for smooth surface))



☒ Cassie's model : 不均一な表面

$$\begin{aligned} \cos \theta_c &= f \cos \theta + (1-f) \cos 180^\circ \\ &= f \cos \theta + f - 1 \end{aligned}$$

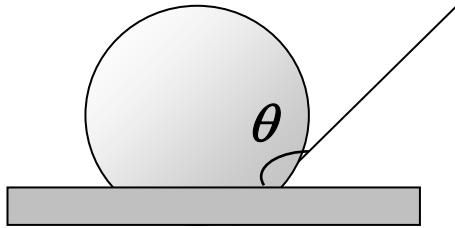
(f : surface-area fraction ratio (< 1.0))



Adding physical roughness

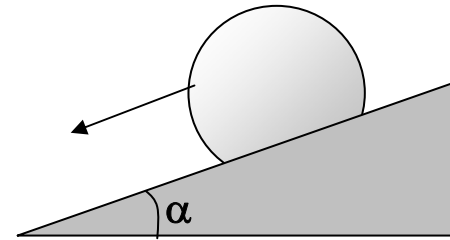
撥水表面のぬれ性指標

○静的撥水性（熱力学）



接触角

表面粗さ
表面エネルギー、等



転落角

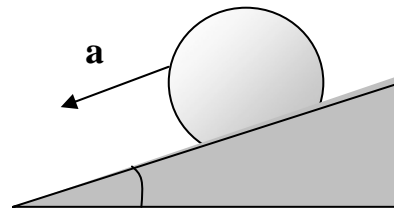
液滴が転落を開始する角度

表面粗さ
表面エネルギー
表面分子構造
3重線の長さ
と方向

○動的撥水性（状態の経時変化、速度論）

転落速度
転落加速度

所定の傾角で液滴が
転落する(加)速度

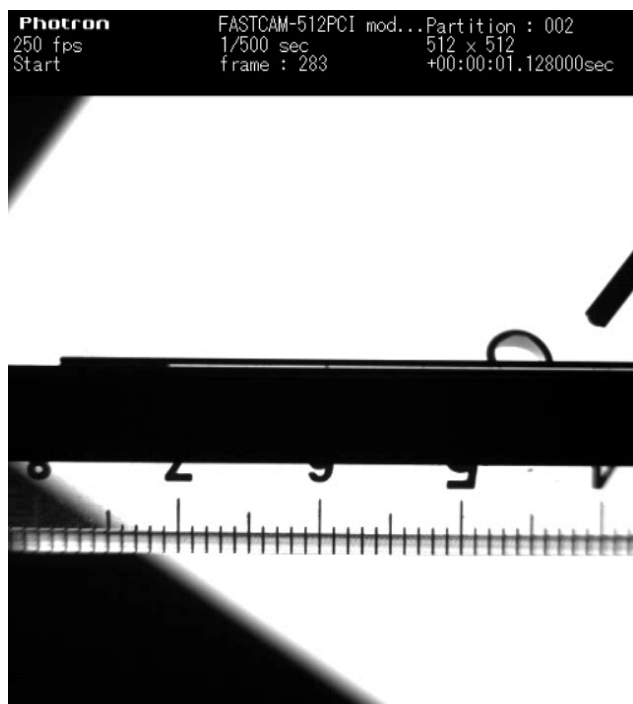


Sliding Acceleration
(velocity)

影響する因子
不明

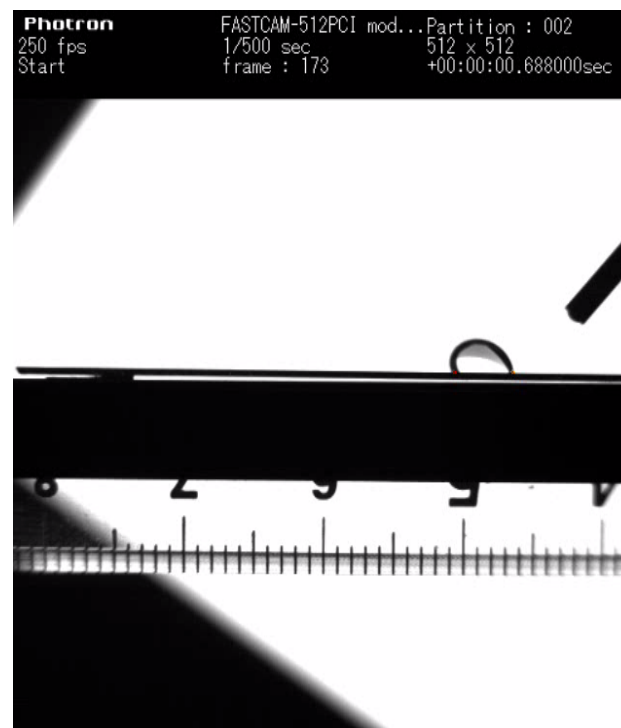
ODS処理とFAS処理での水滴の転落挙動

オクタデシルトリメトキシシラン **ODS**

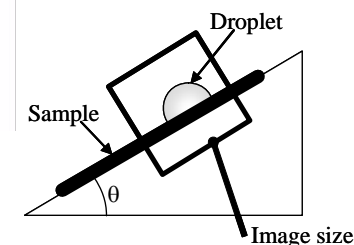


接触角 $\theta = 100^\circ$

フルオロアルキルシラン **FAS**



接触角 $\theta = 107^\circ$



水滴; 45 mg 基板; 35° に傾斜

フッ素表面は撥水性が高いが転落性が悪い？

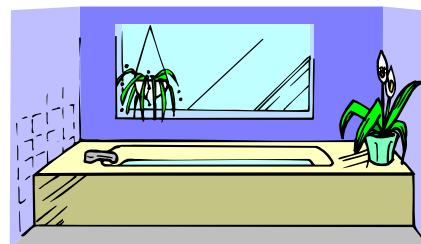
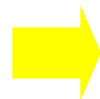
動的撥水性のニーズ

- 工業製品 ⇒ 機能、意匠から表面の角度が設計される
- ⇒ 転落角 では水滴除去能力を評価できない

高い接触角≠低い転落角≠速い転落(加)速度

転落角

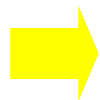
「どれくらい低い傾斜で
液滴が落ちるか？」



長時間の液滴除去

転落(加)速度

「どれくらい速く
液滴が落ちるか？」



瞬時の液滴除去、液体輸送、流動抵抗緩和

しかし・・・ 確立された評価方法もない！！

本日の内容

1 : 表面濡れ性の概要と評価方法

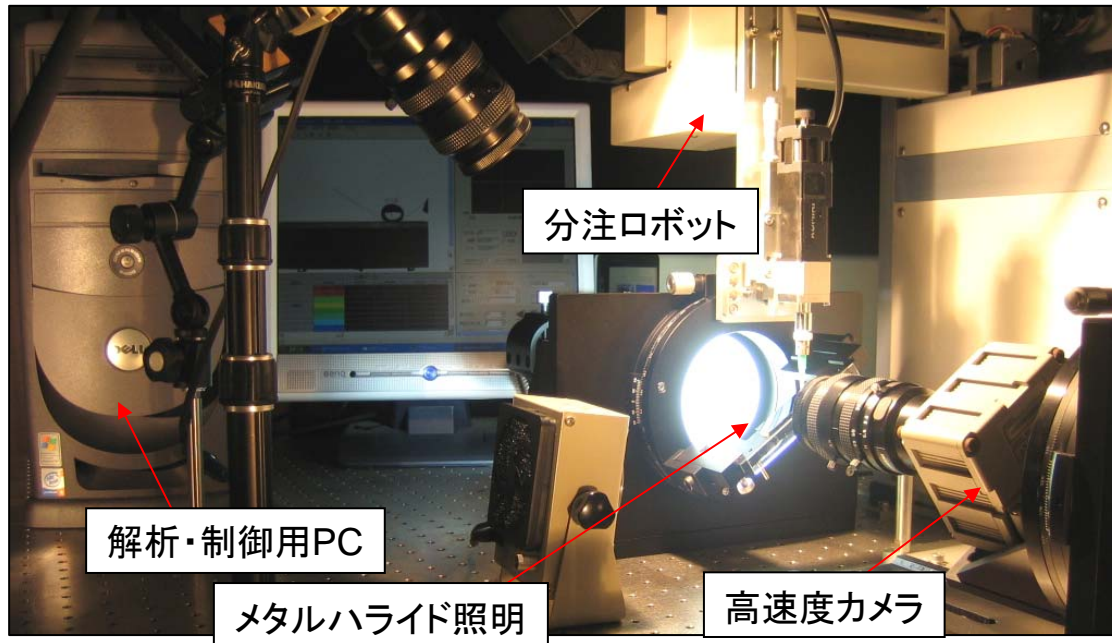
2 : 撥水性表面のトピック

- 1) 液滴転落挙動解析システム
- 2) 表面構造と液滴の転落性
- 3) 電界による液滴運動
- 4) 超撥水性表面の高耐久性化

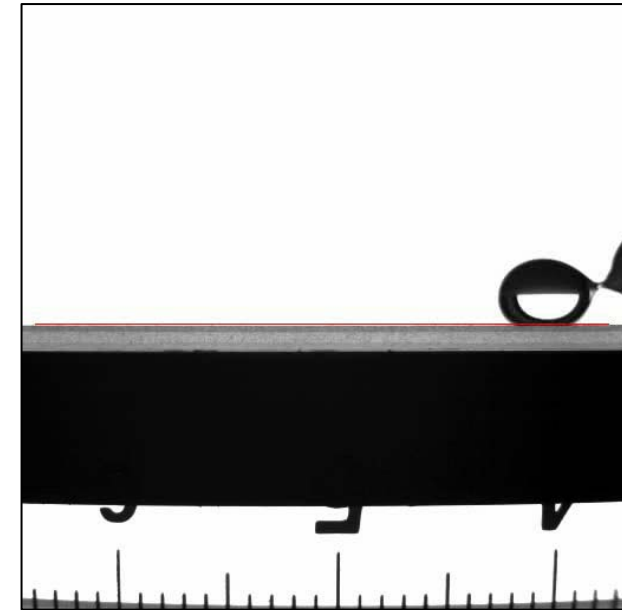
2 : 親水性表面のトピック (主に光触媒について)

- 1) 円管内における流体摩擦低減効果

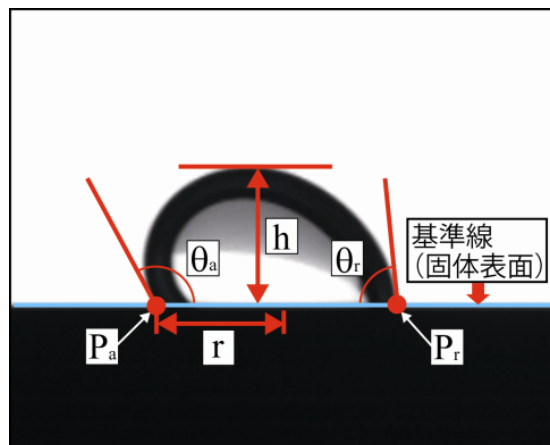
液滴挙動解析システム概観



解析後



- 超撥水性表面（接触角 152° ）
- 液滴 30.0 mg
- 傾斜角 35°

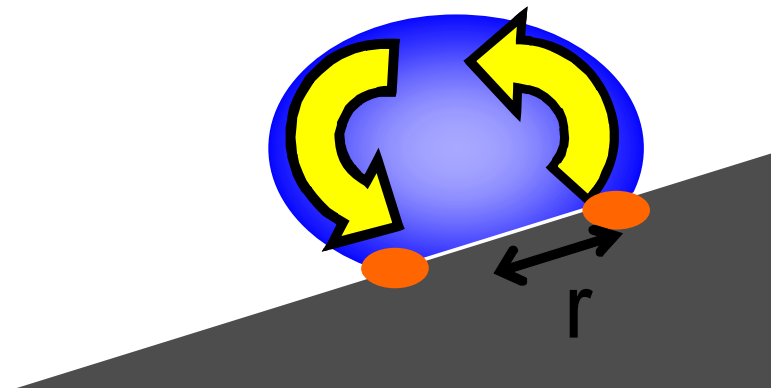


前 endpoint P_a の移動速度: V_a 加速度: a_a 移動距離: d_a
後 endpoint P_r の移動速度: V_r 加速度: a_r 移動距離: d_r
前進接触角: θ_a
後退接触角: θ_r
液滴の接触半径: r
液滴の高さ: h

水滴の転落挙動は？

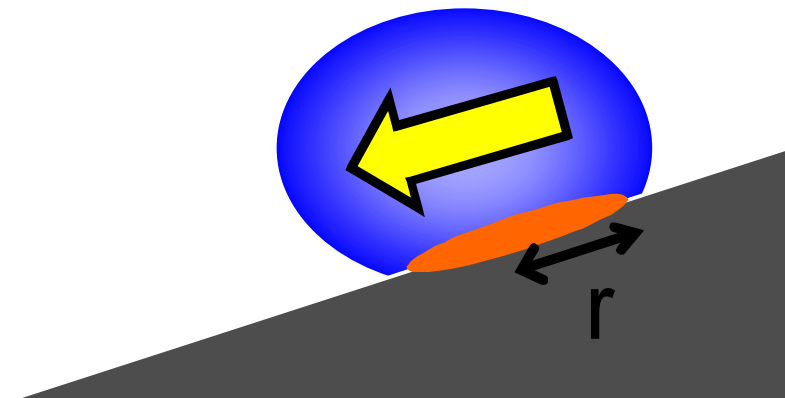
撥水性表面上で液滴が転落する際の内部流動状態は？

回転？



すべり？

or



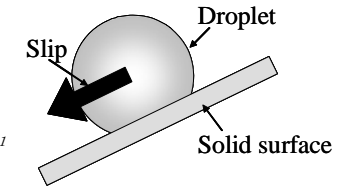
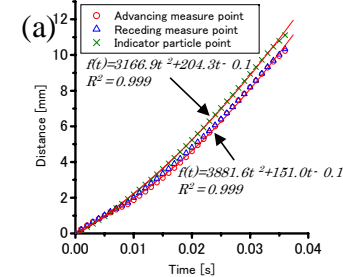
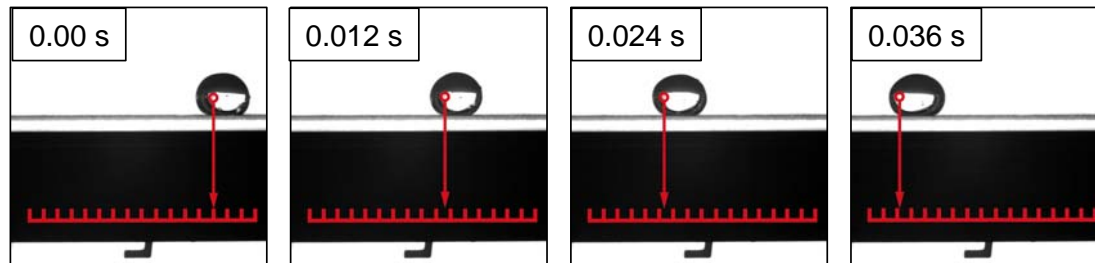
水滴の転落モードを確認する必要 ⇒ PIV法の検討

PIV (Particle Image Velocimetry: 粒子画像流速計測法)

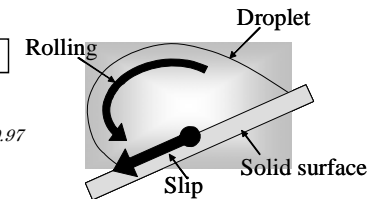
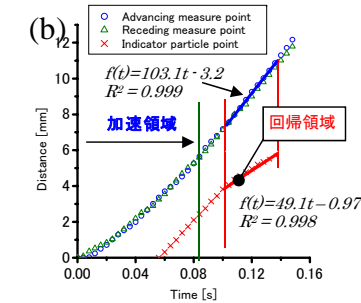
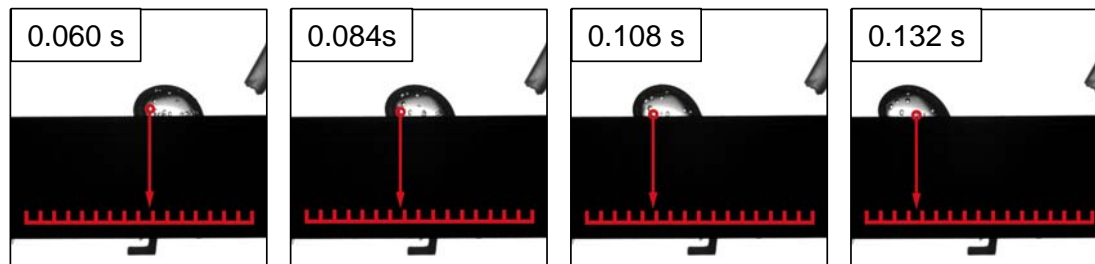
流体(液滴)に粒子を混入し、その運動を流体の動きとみなす。⇒ **空間的速度分布の計測**

PTV法による内部流動の可視化

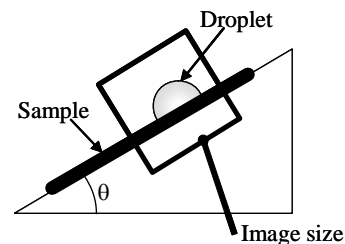
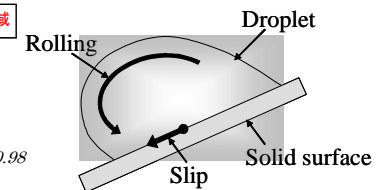
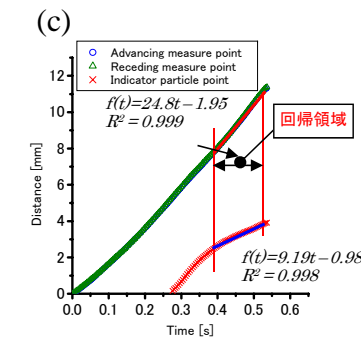
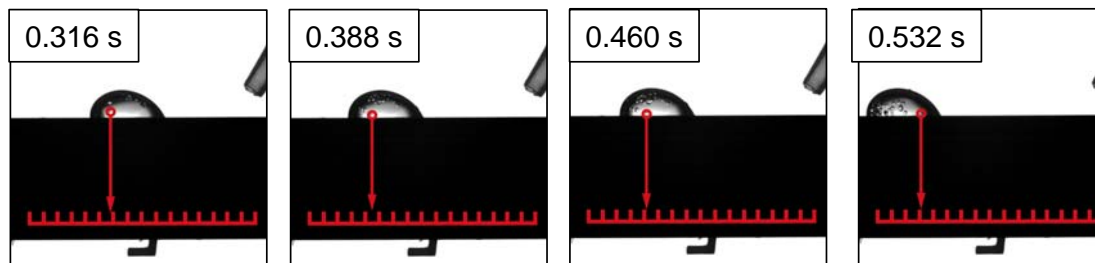
(a)



(b)



(c)



(a) 超撥水

(b) ODSコーティング

(c) FAS3コーティング

転落する水滴の内部流動の可視化と Rolling/Slipping 比の直接計測。

P T V法の解析から

液滴が固体表面上を転落する時、転落速度 V は「すべり: V_s 」と「回転: V_r 」の成分で表現され、「すべり」の寄与が大きいほど転落速度が大きい。

$$\text{転落速度: } V = \text{「すべり: } V_s \text{」} + \text{「回転: } V_r \text{」}$$

粒子の空間的位置の問題

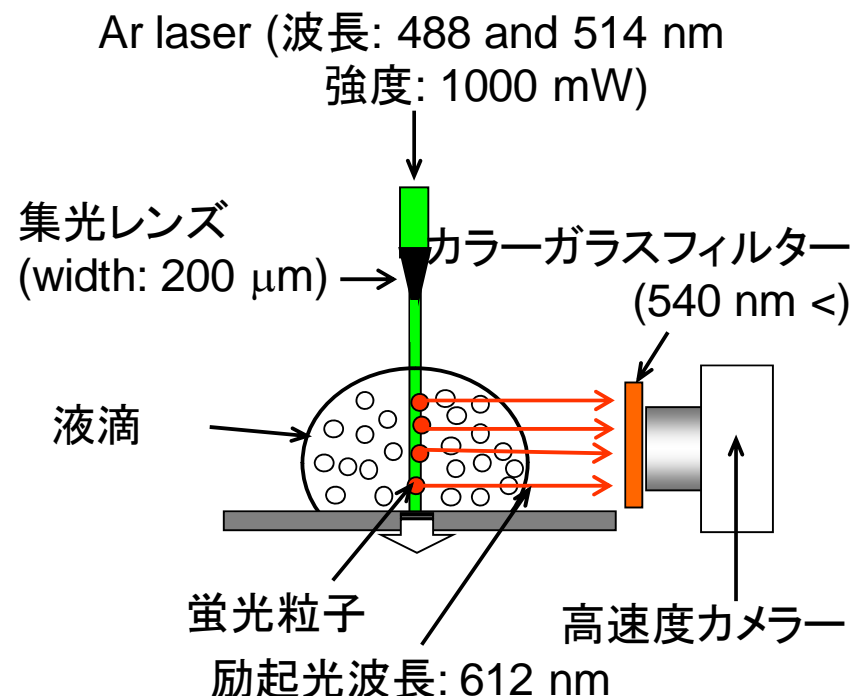
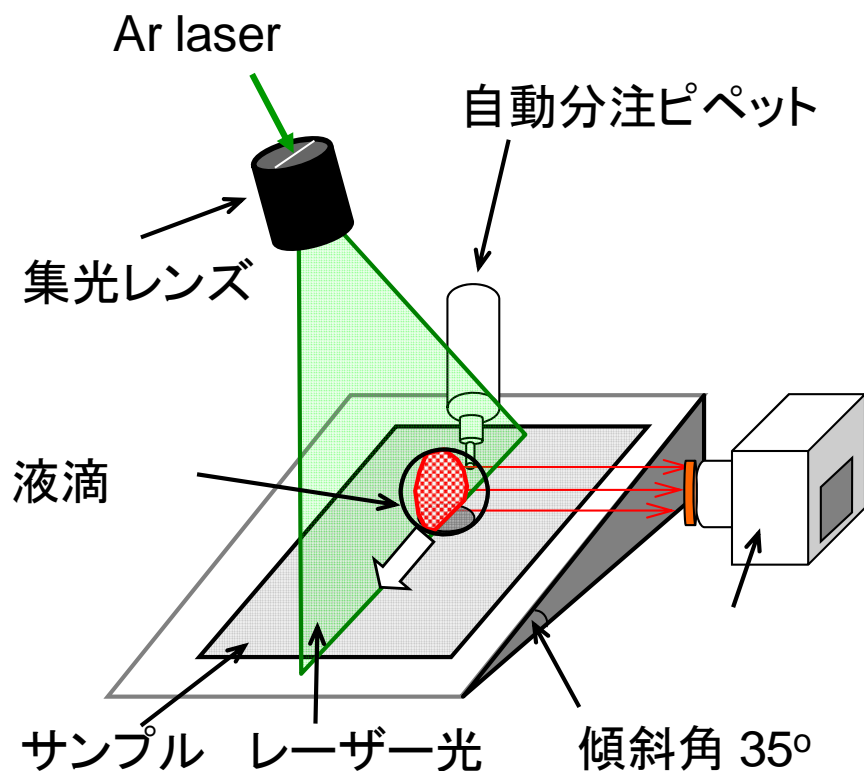
- 1 : 液滴のどの奥行きにあるかわからない。
- 2 : 粒子がないと速度を捉えることができない。

液滴転落時の挙動解析には

- ⇒⇒
- 液滴中央断面の速度分布の計測
 - 固液界面（境界層）付近の速度勾配の計測

液滴転落時における、液滴中央断面の高密度な速度分布を評価する方法の確立が求められた。

液滴断面の内部流動を計測するシステム



PIV測定用の水滴

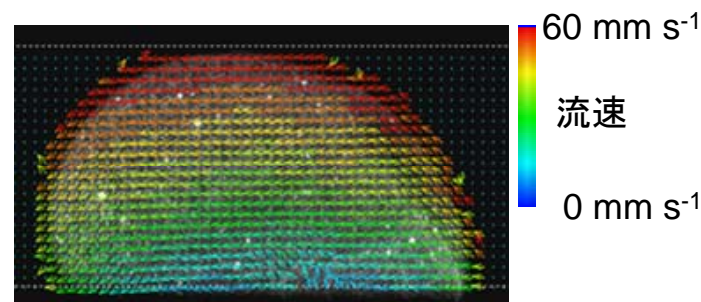
純水 + 0.06 mass% 蛍光粒子 (直径: 3 μm)

表面自由エネルギー: 70 mJ/m²

粘度: 1.05 mPa s

純水と
ほぼ同じ

Velocimeterの速度 ≈ 流体の速度



水滴の中央断面における速度分布図

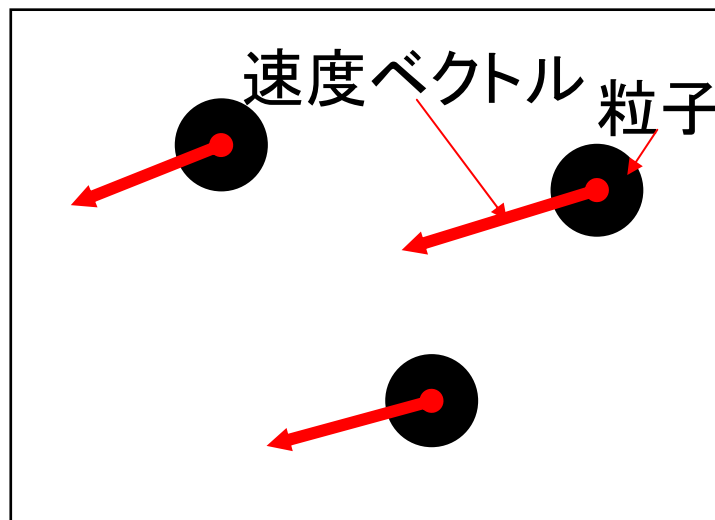
内部流動の可視化方法

粒子画像流速計測法 (PIV法) の原理

■ PTV 法 (低密度PIV)

「流体内の一つの粒子を追尾して、粒子の奇跡を流体の速度とする。」

⇒「高精度速度データの取得が可能」

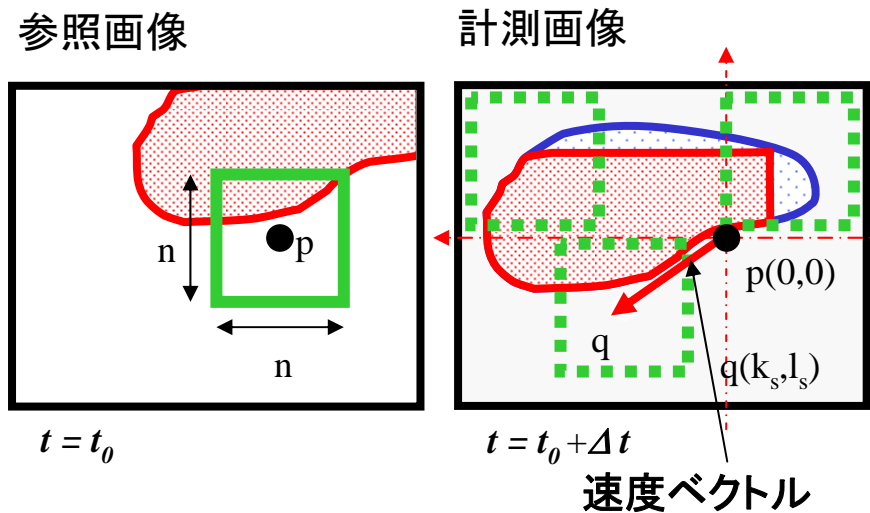


PTV概念図

■ 相関PIV (高密度PIV)

「流体内の粒子の濃度(模様)パターンから相関係数を求め、速度算出を行なう。」

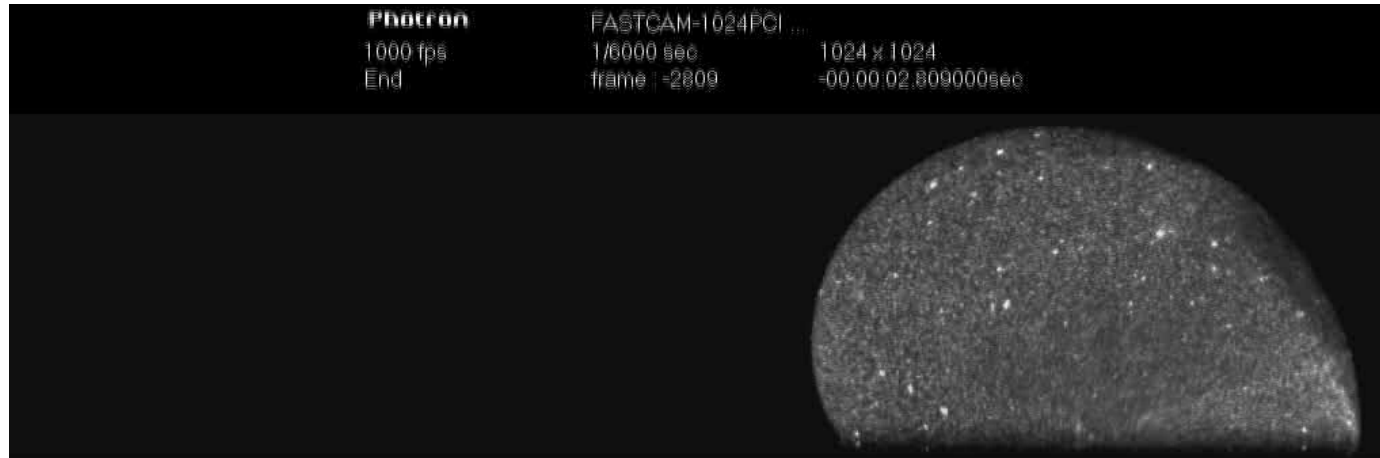
⇒「高密度速度データの取得が可能」



(参考: PIVの原理 可視化情報学会 より)

転落する水滴の実際の断面像

粒子像 水 20mg / 傾斜角 35deg

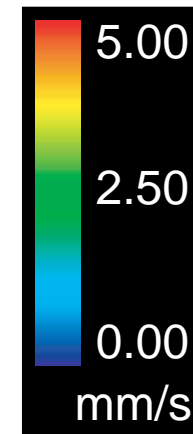
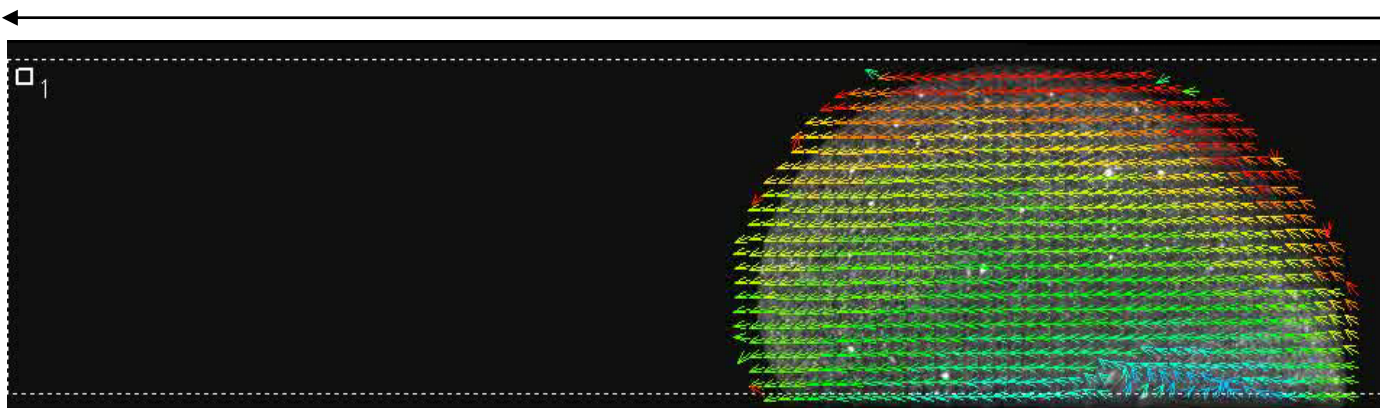


速度分布ベクトル像

15 mm



転落方向

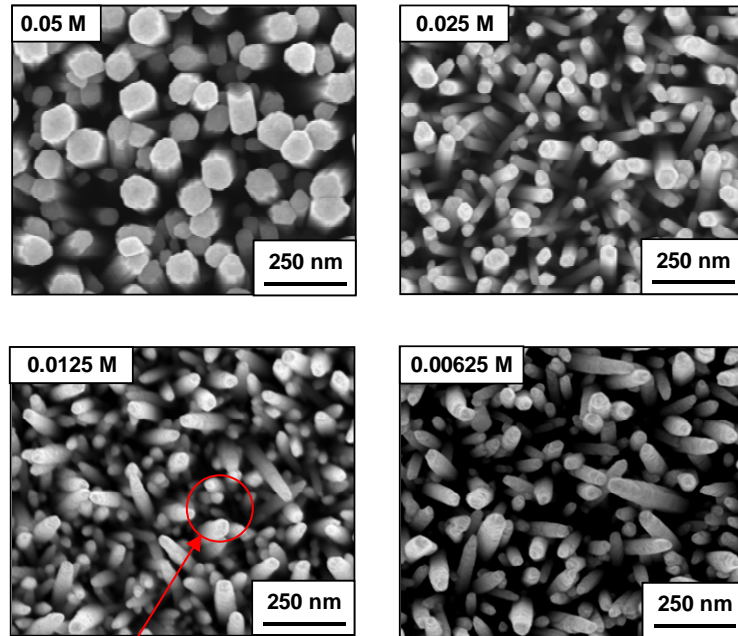


解析方法:濃度相関法 (ディテクト Dipp Flow)

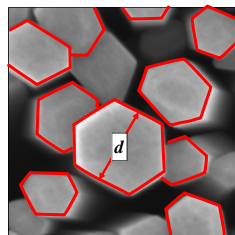
解析単位:1/1000 s

表面構造と液滴の転落性の関係

水熱合成で作成した酸化亜鉛ナノロッド
前駆体濃度で長径を制御



長径の計測



各種サイズのナノロッド表面
(各面積分率)

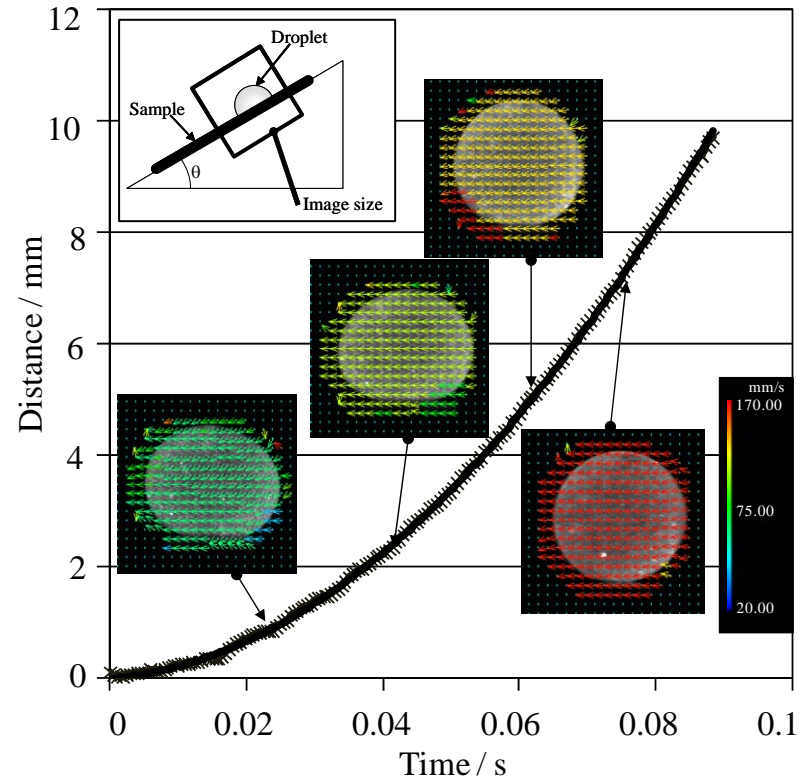


シランカップリング剤で
表面改質



液滴の転落加速度を測定

転落する水液滴の転落挙動の例(0.0125M)

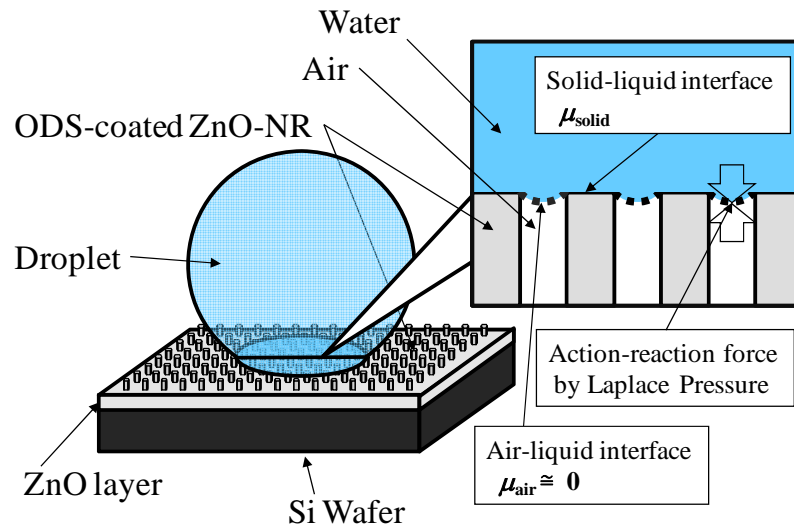


Concentration of precursor (M)	Solid area fraction	Sliding acceleration (mm/s ²)
0.00625	0.07	2.229
0.0125	0.17	2.154
0.025	0.23	2.124
0.05	0.33	2.118

Sakai et al. (2010)

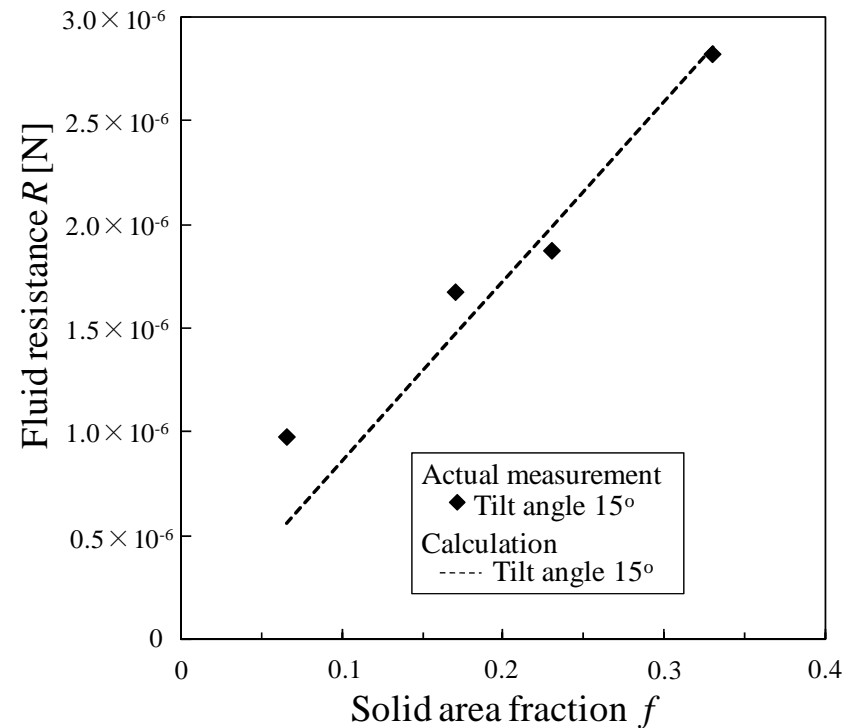
表面構造と液滴の転落性の関係

転落物理モデル



- 1) 進行方向に対して抵抗力を与えるのは、ZnOナノロッドのヘッドのみ
- 2) 空気層の荷重はラプラス圧により支えられる
- 3) 空気抵抗は考慮しない

面積分率から計算した抵抗力と実測値の比較



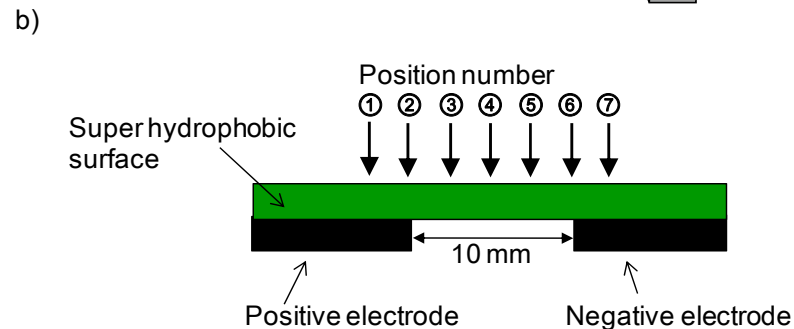
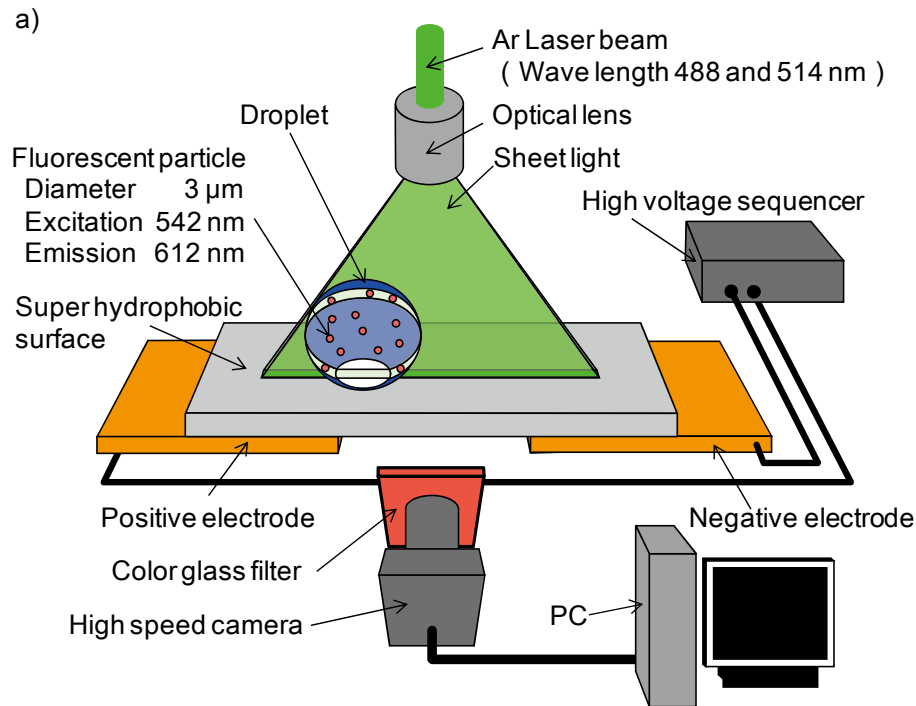
$$ma = mgsin\theta_{\alpha} - (\mu_{air}(1-t)N + \mu_{solid}tN)$$

$$= mgsin\theta_{\alpha} - \mu_{solid}tN$$

t: ZnO-NRの面積分率

Sakai et al. (2010)

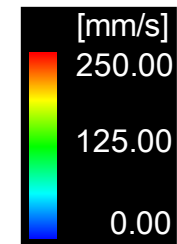
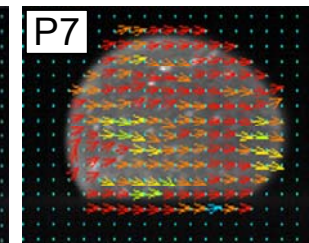
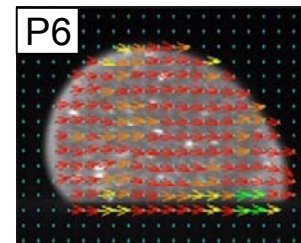
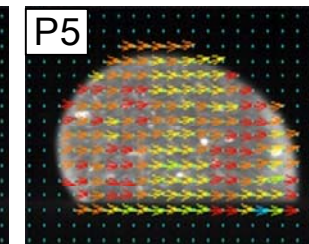
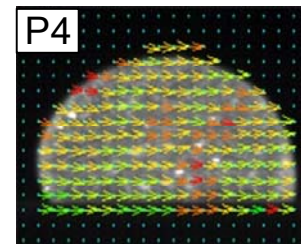
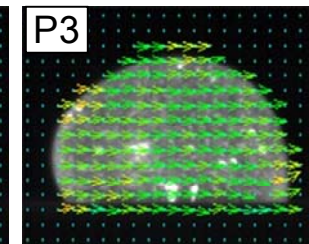
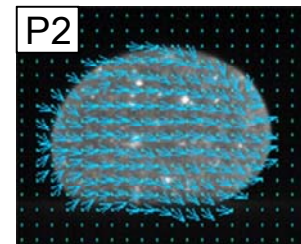
電界制御による超撥水性表面上の液滴の運動制御 1



電界により液滴が運動する際の内部流動



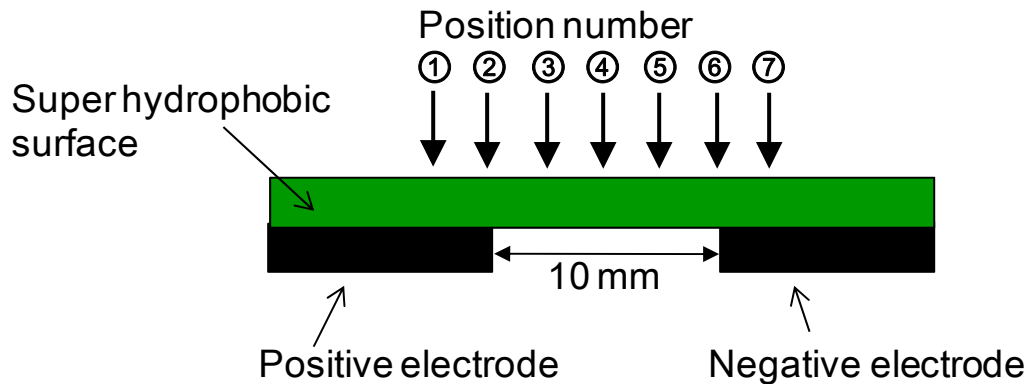
a)



MEMSにおける流体制御
液滴の運搬・マイクロポンプの駆動源として

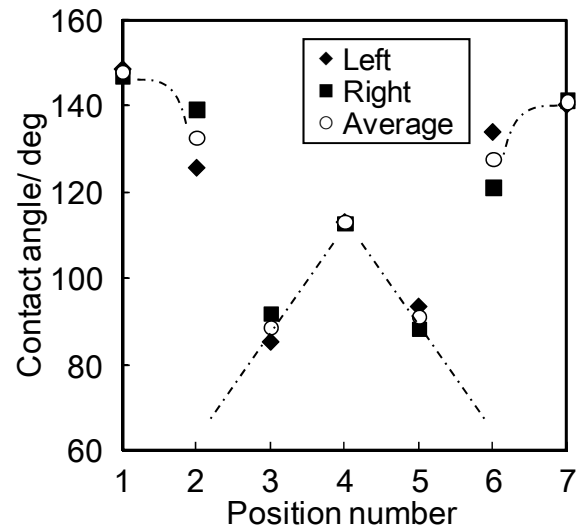
Sakai et al. (2010)

電界制御による超撥水性表面上の液滴の運動制御 2

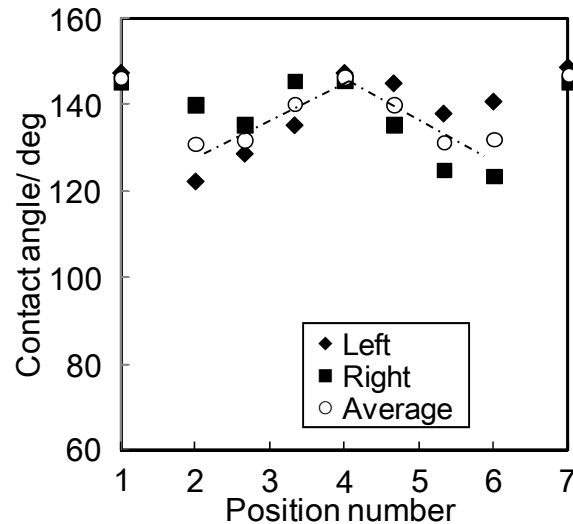


各電極の位置で接触角を計測
⇒ 極性・非極性溶媒を利用

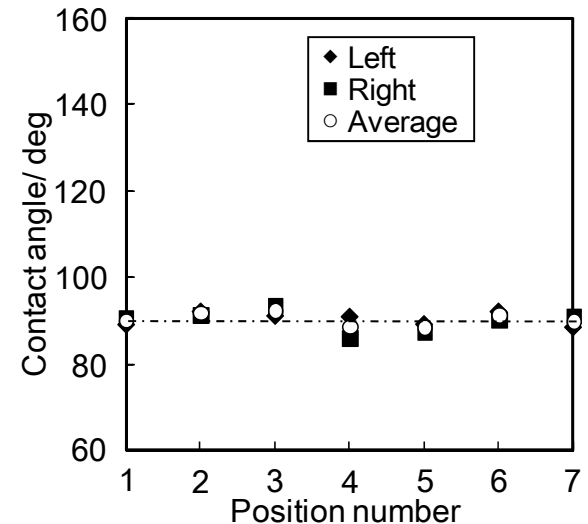
a) 水(極性)



b) イオン液体(極性)



c) ヘキサデカン(非極性)

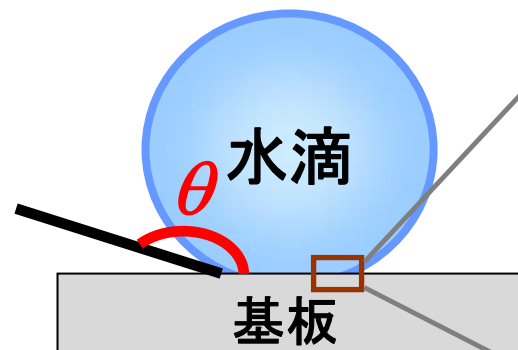


極性あり: 電極に近づく程、電極側の接触角が低下
非極性: 変化なし

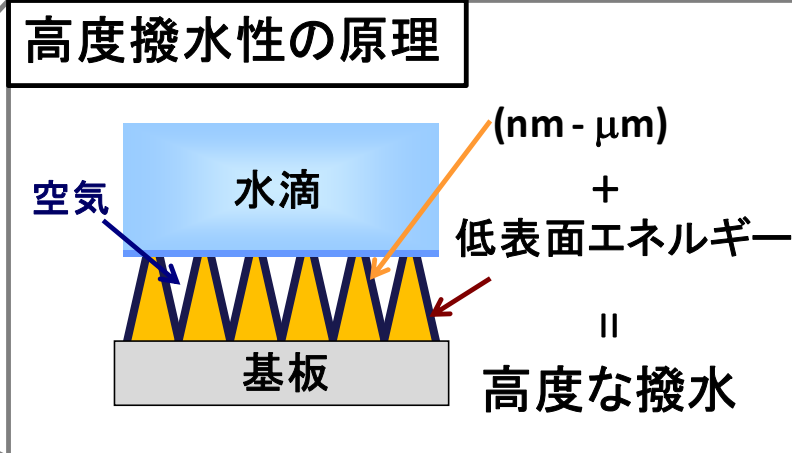
⇒ 電極間における
表面エネルギー勾配が駆動源

超撥水性表面の高耐久性への取り組み

高度撥水表面



水滴はほぼ球形



従来の問題点：屋外耐久性

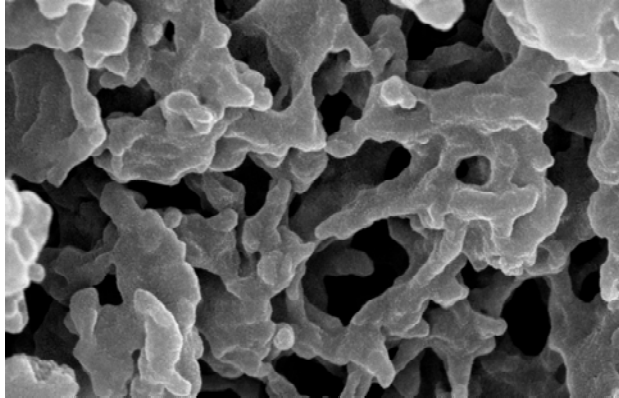
自己修復機能を有する高度撥水材料の開発
繰り返し撥水構造が出現するような表面の設計



酸化チタンと有機モリス構造体の組み合わせ

材料設計の方針

有機モノリス構造体



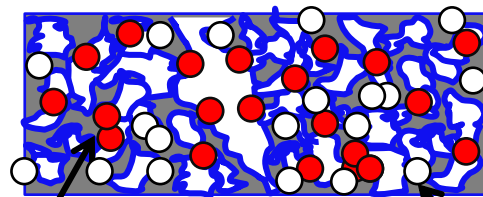
500 nm

粘弾性体のエポキシ樹脂

独立した気孔ではなく、
貫通孔を有する共連続構造

空隙率：70~80%

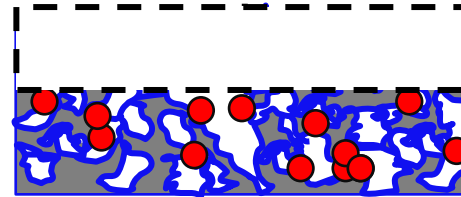
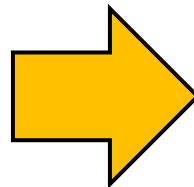
0.1 ~10 mmの構造制御が可能



有機モノリス

TiO₂光触媒

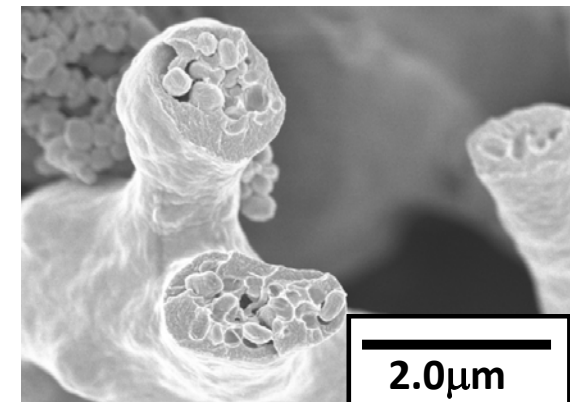
PTFE粒子



表面がはがれても
同一の構造が出現

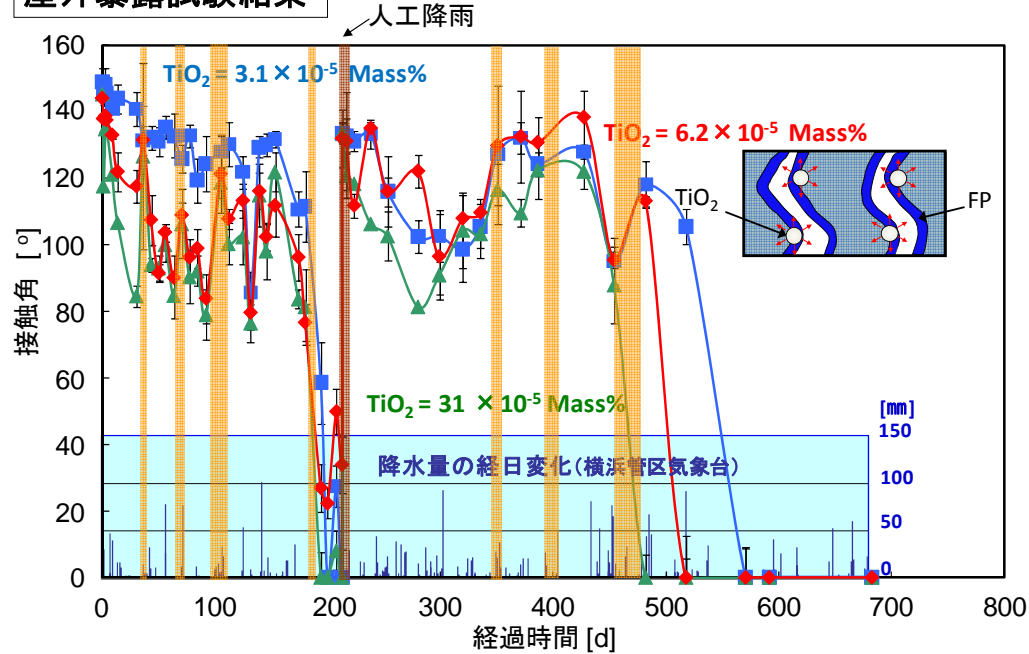
生物の新陳代謝機能の模倣

- ・ 紫外線吸収によるポリマー劣化の抑制
- ・ 紫外線により劣化したポリマー表面を分解、剥離



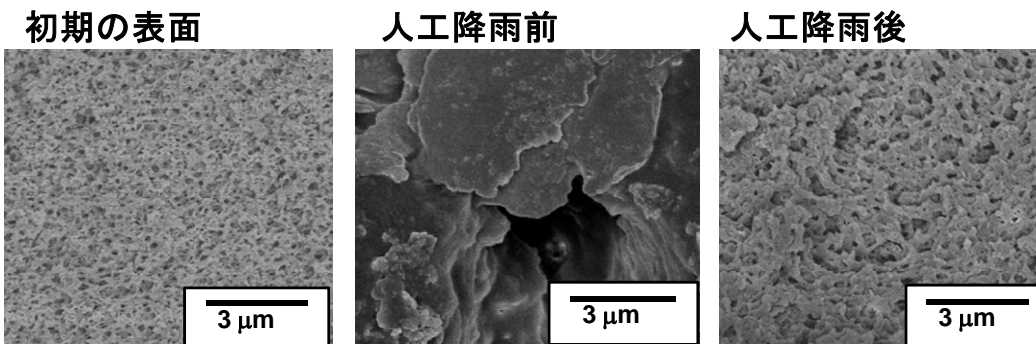
撥水性修復機能を有する高度撥水材料の開発

屋外暴露試験結果



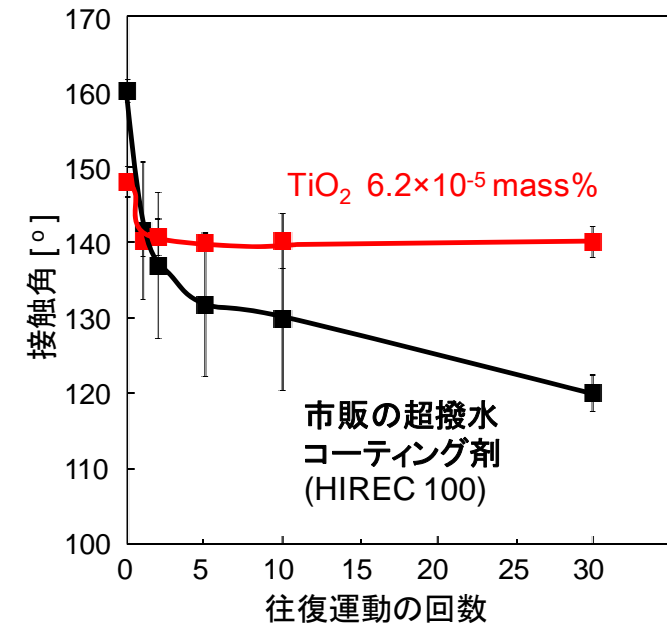
接触角の回復は、降雨の周期と一致

表面SEM像

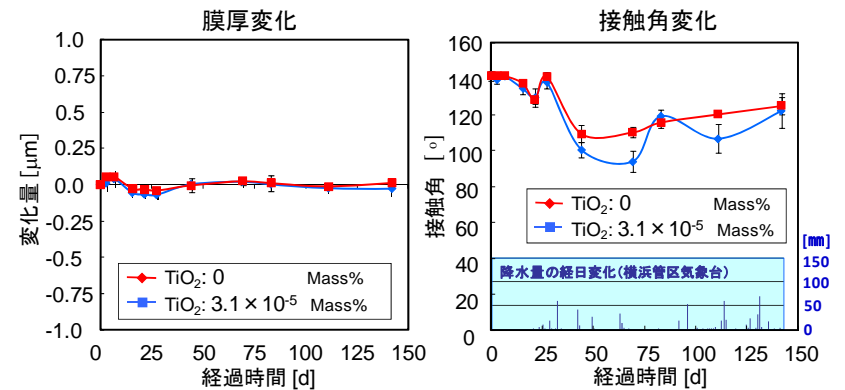


降雨により劣化した表面が洗い流されることで、表面状態が再生

耐摩耗性(トラバース試験)



膜厚変化



表面状態の再生による膜厚変化は、ほとんど皆無

本日の内容

1 : 表面濡れ性の概要と評価方法

2 : 撥水性表面のトピック

- 1) 液滴転落挙動解析システム
- 2) 表面構造と液滴の転落性
- 3) 電界による液滴運動
- 4) 超撥水性表面の高耐久性化

2 : 親水性表面のトピック (主に光触媒について)

- 1) 円管内における流体摩擦低減効果

流体抵抗低減には、

流動抵抗の低減が求められる領域

競泳水着
船泊
送液プラント
配管プラント等



数%のレベルで抵抗低減を目指した。
⇒ 表面研磨等

表面濡れ性制御による流体抵抗低減の検討

接触角の増加（低表面エネルギー）

⇒ 固液界面間の相互作用の減少

主に、超撥水性表面を用いることが検討された。

（接触角が 150° 以上の表面）

●凹凸構造に空気が噛み込む

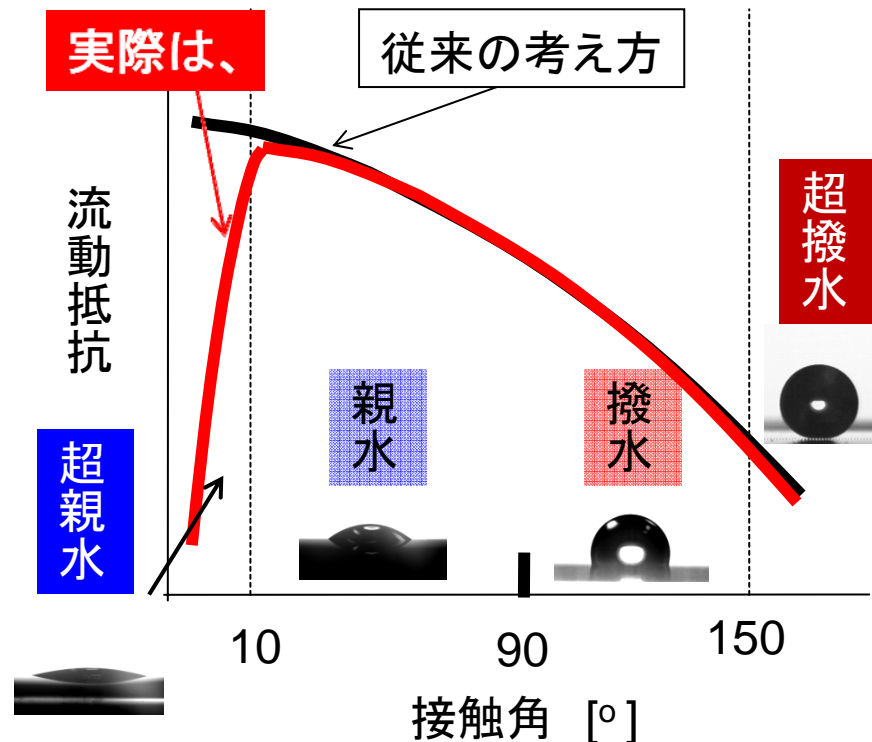
つまり、気体と液体の抵抗

超親水性表面（光触媒機能の一つ）
（接触角が 10° 以下の表面）

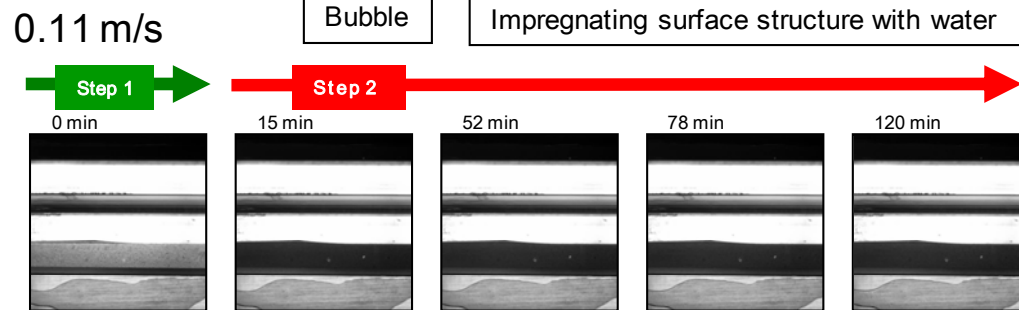
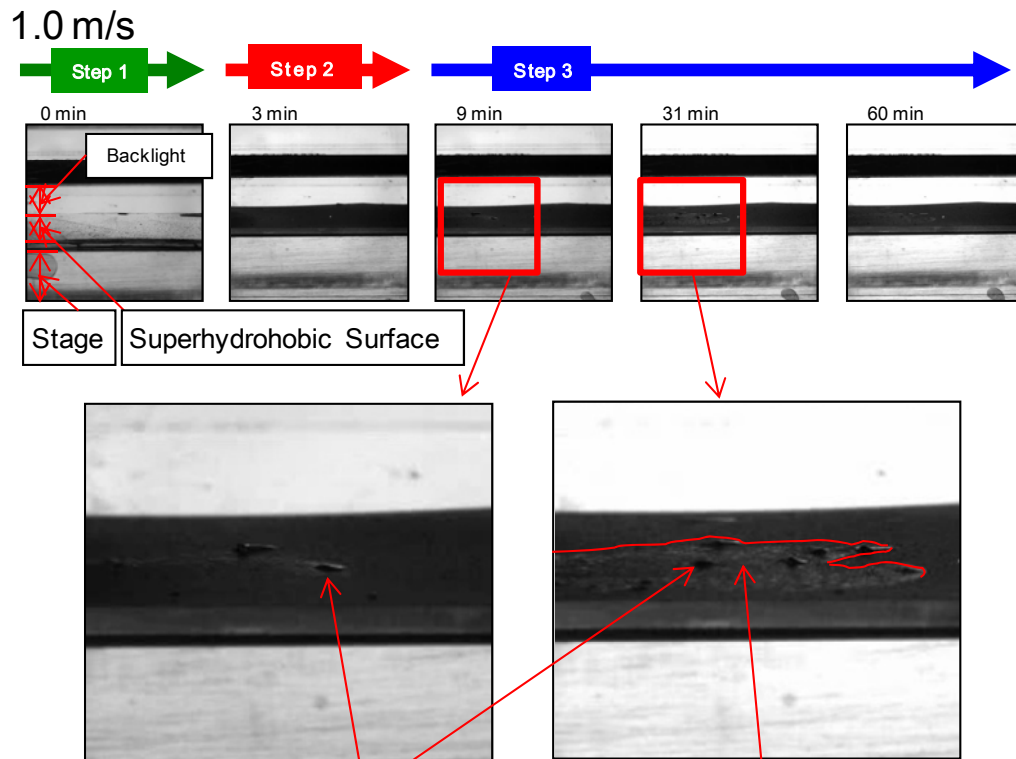
●固体表面上に水膜が存在

濡れが極めてよいと、固液界面上に存在する水膜が抵抗軽減に役立つ？

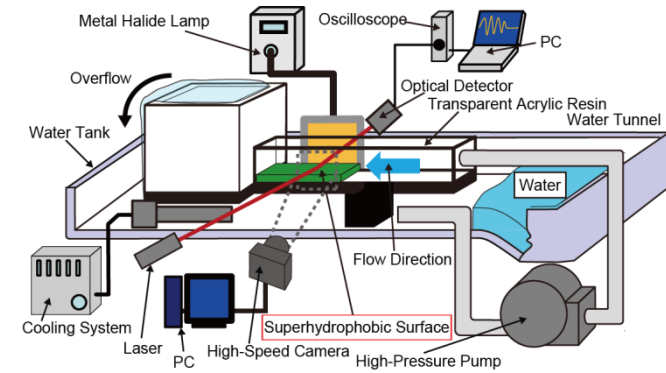
つまり、液体と液体の抵抗



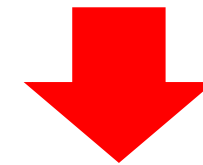
水流下に放置された超撥水性表面



実験系



超撥水性表面を高流速下に設置



表面構造内の空気層の剥ぎ取られ、気泡が形成される。

Cassie's mode

⇒ Wenzel's mode

流動抵抗測定装置

測定方法

暗所保持 2 weeks

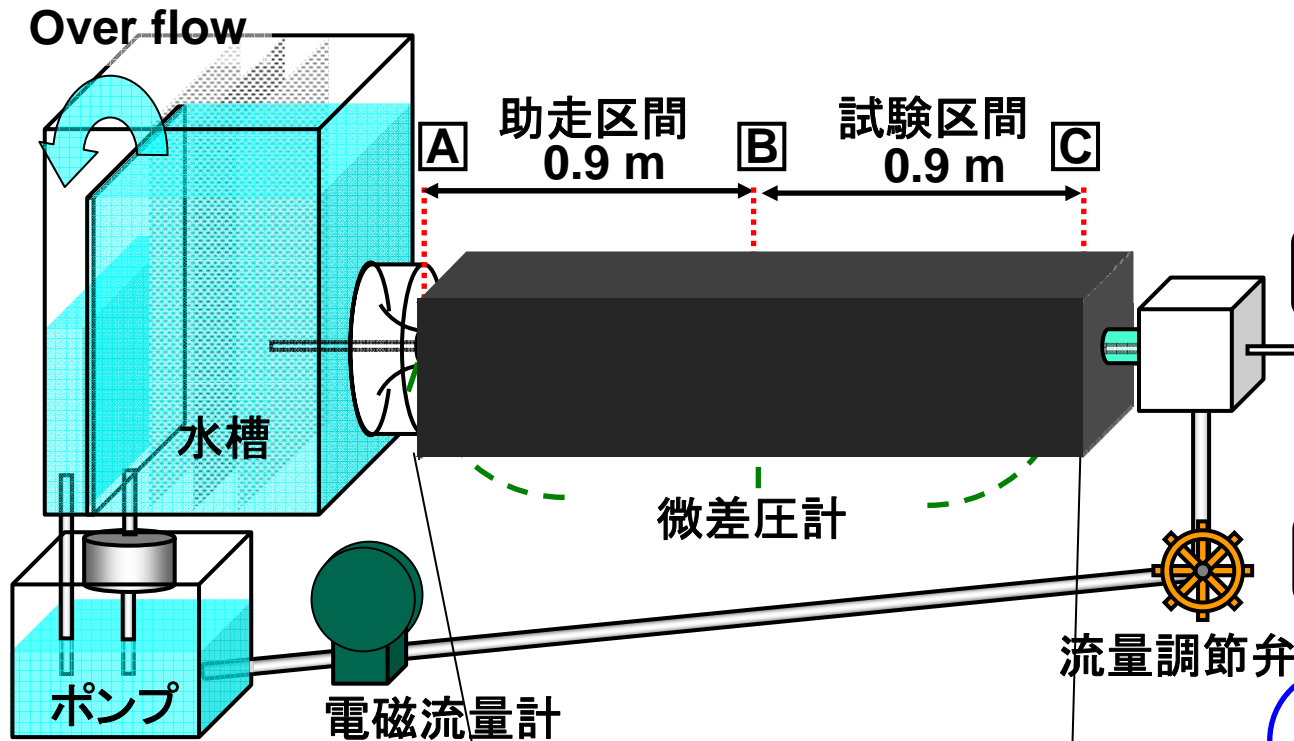
圧力損失測定 各流速 5回

UV 照射 24 hours (実験中も照射)

圧力損失測定 各流速 5回

測定条件

- ・ 試験用管
内径 10 mm
長さ 2 m
- ・ 試験区間
0.9 m
- ・ 流速
0.2 - 0.6 m/s
- ・ 水温
20°C



流動抵抗 : 1.4 mW/cm²

Top 0.6 mW/cm²

Side 1.4 mW/cm²

微差圧計による測定

A - B 区間: $\Delta P_{A-B} = P_A - P_B$

A - C 区間: $\Delta P_{A-C} = P_A - P_C$

P_C

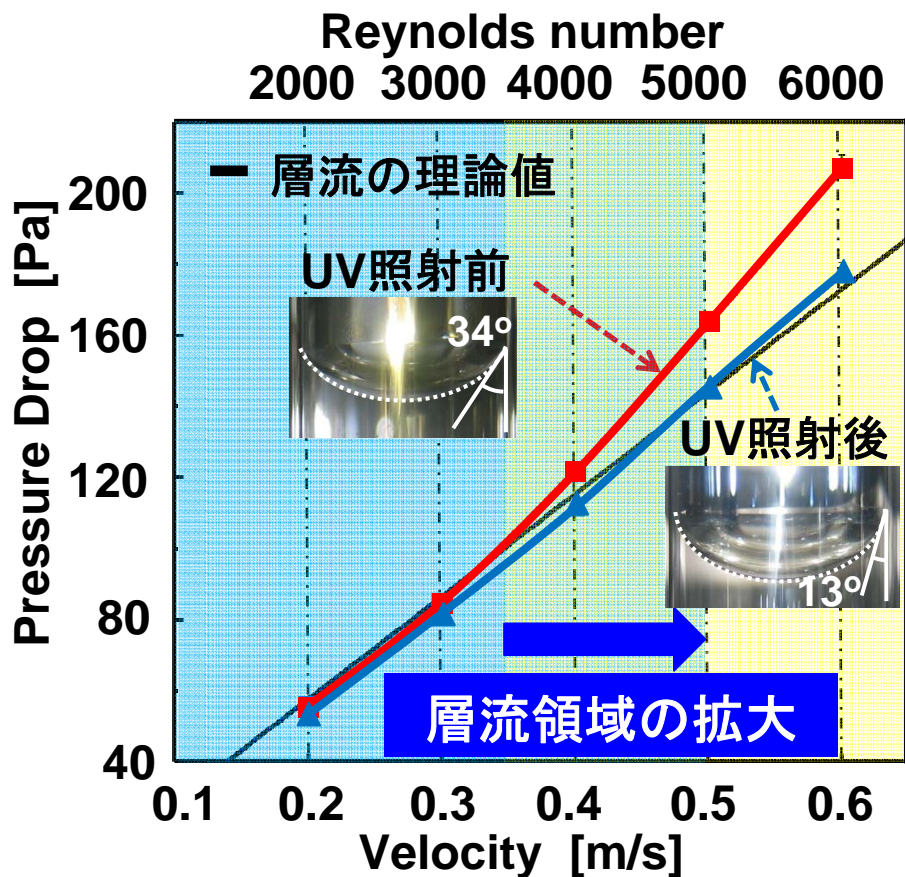
圧力損失の測定方法

試験区間の圧力損失の算出

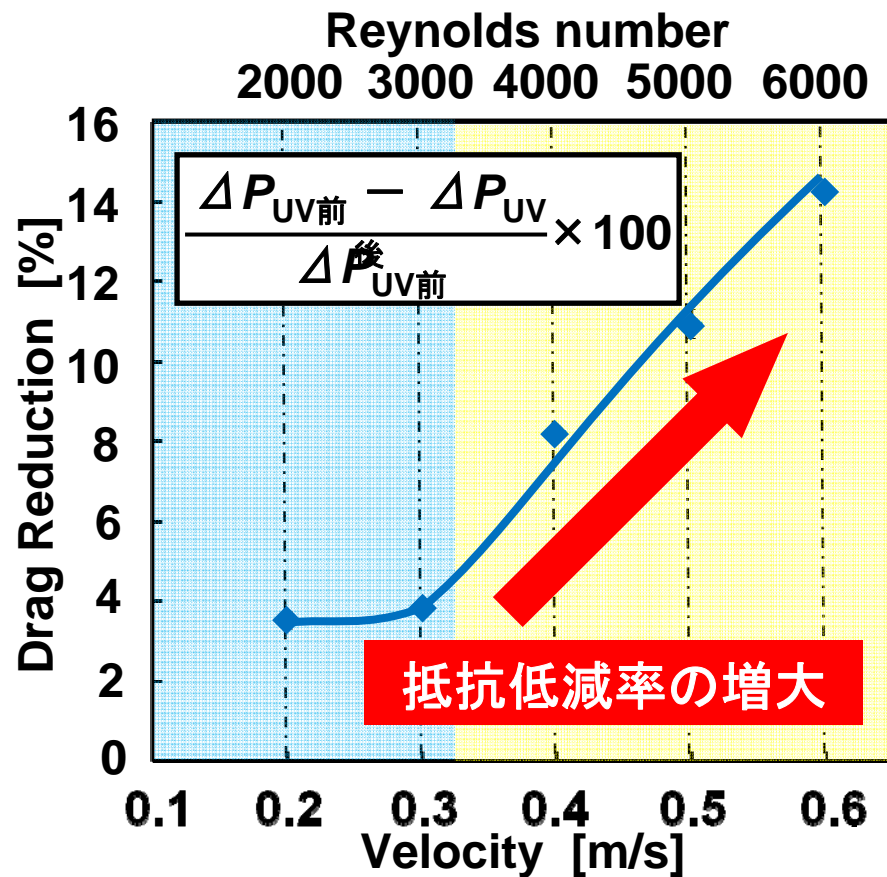
$$\Delta P_{B-C} = \Delta P_{A-B} - \Delta P_{A-C}$$

実験結果 親水性円管

－ 流速と圧力損失の変化 －



－ 流速と抵抗低減率の変化 －



UV照射前後での光誘起親水性による流動抵抗の低減効果を確認
 ⇒親水面の層流維持性は光遮断後、1週間以上持続

流動低減効果(層流)

- 「液滴転落挙動解析システム」の完成により、液滴転落挙動の効率的・高精度な計測が初めて可能になった。
- 液滴の転落速度が大きい程、「すべり」の寄与が大きい。
- 超撥水性表面上における液滴の転落は、面積分率の寄与が大きい。
- 電界で液滴を運動させる際の駆動力は、電極間の表面エネルギー勾配である。
- 有機モノリス構造体とTiO₂光触媒を組み合わせることで、高耐久性を有する超撥水性表面を実現した。
- TiO₂光触媒を塗布された超親水表面の内壁を有するガラス管内を水が流れる場合、流動抵抗が減少する速度領域があることを確認した。**(流動抵抗低減に対する超親水性の寄与)** 層流領域の拡大 2000 → 4000
(レイノルズ数が2倍の領域で、層流安定性を確保)
エネルギー利用効率の向上に繋がる可能性

ご清聴ありがとうございました。