

2023年度 TIA 連携プログラム探索推進事業「かけはし」 調査研究報告書(公開版)

【研究題目】

高温液体の付着防止表面の開発に向けた調査

【整理番号】

TK23-012

【代表機関】

物質・材料研究機構 (NIMS)/東京大学

【調査研究代表者(氏名)】

天神林 瑞樹

【TIA 内連携機関：連携機関代表者】

東京大学：ムテルドゥ ティモテ

【TIA 外連携機関】

なし

【報告書作成者】

天神林 瑞樹

【報告書作成年月日】

2024年3月5日

【連携推進(具体的な連携推進活動内容とその活動の効果等)】

具体的な連携推進活動内容

連携形態 I. 異なる分野・技術の融合を目指し、活動を行った。

NIMS 研究者は、実験サンプルである撥水表面を作製し評価を行った。実験サンプルを東京大学研究者に送付し、評価を行った。

および東京大学でそれぞれ実験を進めながら、合計 14 回の打ち合わせおよび共同実験を行い、予備検討の進捗報告と申請予算案に関する打ち合わせを行った(表1, 図1)。コロナ環境下で効率的に実験を行うために、オンラインミーティングを積極的に活用した。

表1 本事業による具体的な実施内容のまとめ

日時	場所	内容
2023/04/21	オンライン	キックオフミーティング。実施内容をメンバーに共有。 昨年度研究のまとめと今年度目標の共有。
2023/06/14	東京大学	送付サンプルの評価と予備検討成果のディスカッション。 先行研究調査を活かした Review 論文執筆を提案
2023/06/21	オンライン	Review 論文の構成相談と予備検討成果の報告。

2023/07/27	東京大学	共同実験と研究成果ディスカッション。
2023/07/28	オンライン	Review 論文の進捗報告と科研費のテーマ検討
2023/08/02	オンライン	科研費基盤 B の詳細検討。
2023/08/09	オンライン	予備検討成果のディスカッションと科研費の詳細検討。
2023/08/18	オンライン	科研費基盤 B の詳細検討。
2023/08/23	オンライン	科研費基盤 B の詳細検討。
2023/08/29	オンライン	研究成果ディスカッション。学会発表内容確認
2023/09/07	オンライン	Review 論文の最終版の確認
2023/10/04	オンライン	研究成果ディスカッション。学会発表内容確認。
2024/01/10	オンライン	研究成果ディスカッション。
2024/03/04	オンライン	今後の連携活動の打ち合わせ。



図1 2023/6/14 の予備検討成果のディスカッションの様子。

研究実施体制

材料科学 (NIMS) と流体熱力学 (東京大学) を専門とした若手研究者が連携し、共同研究した。NIMS 研究代表者、NIMS 研究者 1 名、NIMS Jr. 研修生 (1 名)、東京大学研究代表者、東京大学ポスドク 1 名、学生 (2 名) で行われた。

【調査研究内容 (研究背景・課題解決の内容と結果)】

活動成果

連携研究成果を以下に示す。二重下線部は TIA 機関代表研究者、下線部は参加者である。

・論文掲載 1 報

1. Nanoscale, 2023,15, 18980-18998

Mizuki Tenjimbayashi, Timothée Mouterde, Pritam Kumar Roy, Koichiro Uto.

・研究予算採択 1 件

1. 科研費 基盤研究 B

代表研究者: Timothée Mouterde 分担研究者: Mizuki Tenjimbayashi

・学会発表 4 件(国内3, 国際1)

1. APS March Meeting 2024
Ryo Sakai, Takushi Hiroi, Ryota Tamate, Timothée Mouterde, Mizuki Tenjimbayashi.
2. 日本機械学会熱工学コンファレンス 2023
Pritam Kumar Roy, Mizuki Tenjimbayashi, Timothée Mouterde.
3. 日本機械学会熱工学コンファレンス 2023
Ryo Sakai, Takushi Hiroi, Ryota Tamate, Timothée Mouterde, Mizuki Tenjimbayashi.
4. 第 74 回コロイドおよび界面化学討論会
Ryo Sakai, Takushi Hiroi, Ryota Tamate, Timothée Mouterde, Mizuki Tenjimbayashi.

本調査研究の目的

「液滴の温度と衝突速度が滑液型撥水膜表面に及ぼす影響」を調査し、共同成果発信および共同予算申請を行うこと。

研究背景

高温液体の付着は、熱交換器の効率低下や食品容器の汚染の原因である。

しかし、これまで有望とされてきた超撥水技術では高温液体の付着抑制は困難であった。そこで、本研究を通じて高温液体の付着を抑制する撥水技術のシーズ創出を目指した。

高温液体の付着を抑制するために、これまでさまざまな撥水表面が研究されてきた。

例えば我々は、超撥水表面の構造のスケール

を精密に調整することで、高温水滴の付着防止表面の設計手法を報告した(T. Mouterde et al., Nature Communications, 10, 1410 (2019) ; Mouterde et al., Nature Materials, 16, 658 (2017))。しかしながら、一般に超撥水表面は微細凹凸構造が必要であるため、摩耗に弱く、安定した撥水が困難となり実用化が制限される。

近年、我々は、潤滑作用により凹凸構造フリーで液体を滑落させる撥水表面として潤滑油含浸表面を報告している(M. Tenjimbayashi et al., Advanced Functional Materials, 26, 6693 (2016); M. Tenjimbayashi et al., Advanced Materials Interfaces, 9, 2200497 (2022))。潤滑油含浸表面では、僅かな傾斜で水滴がツルツル滑落するため、超撥水に代わる、次世代撥水材料としての可能性を秘めている。この表面において高温液体の付着ダイナミクスを解明し、表面設計手法を解明すれば、新しい撥水技術のシーズ創出につながる。本研究では高温液体の付着抑制技術の開発に向け、NIMS が撥水材料開発、東京大学がダイナミクス解析を担当した。2023 年度に評価系の構築を完了したため、今年度は予備検討用サンプルの種類を増やし、多彩な評価系を利用した新規現象の開拓を行った。そのために、NIMS 研究者を 1 名増員し、サンプルの提供頻度も増やした。

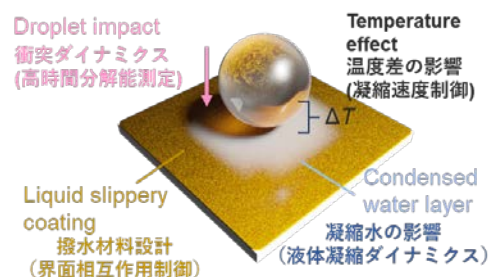


図2 本研究の概要

研究成果:

2023年度の調査により、潤滑油含浸表面上における高温液体での付着挙動は、バウンド、部分的なバウンド、液滴分裂、非バウンドの4挙動に分かれることがわかった。本年度は、付着挙動が分岐する条件をより詳細に解析した。図3は液滴衝突速度・温度を変化させたときに、水滴のバウンド挙動がどのように変化するかを示したものである。一見バウンド・非バウンドの衝突速度のしきい値は、液滴温度によって大きく変化しないように見える。しかし、例えば基板との温度差 $\Delta T=60^{\circ}\text{C}$ に注目すると、液滴のバウンド頻度は低下しているように見受けられる。そこで、液滴の付着状態がどのように変化するか、その確率分布を図4にまとめる。すると高温水滴のバウンド頻度(棒プロット:青色)は、いずれの速度においても常温水滴と比べて低下している様子がわかる。また、液滴の分裂現象は、高温水滴において観察されない(棒プロット:赤色)ことがわかる。バウンド頻度の低下は、水滴—潤滑液間の空気層が瞬間的に崩壊したこ

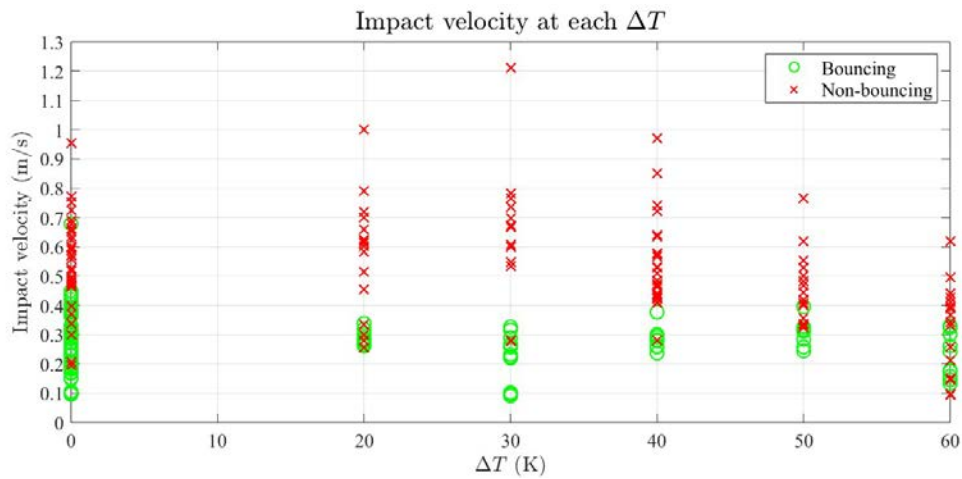


図3 水滴温度・液滴衝突速度に対する液滴バウンド現象の発現。

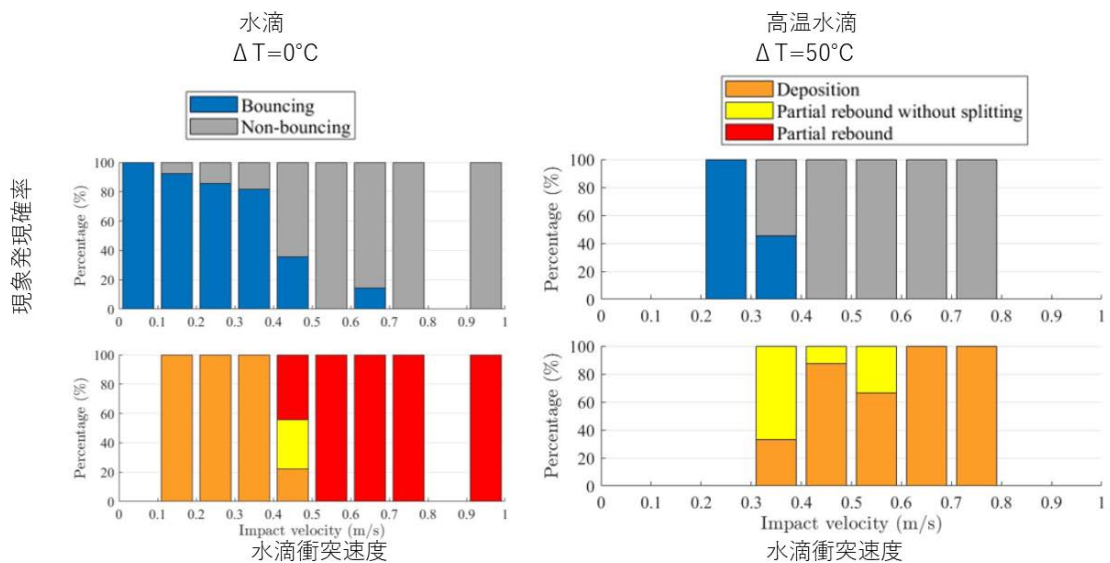


図4 高温水滴の基板接触時間と液滴バウンド現象の発現確率。

とを意味する。高時間分解能撮影から、水滴の衝突時間は温度・衝突速度によらず約 10 ms であることが分かっており、空気層の崩壊速度は高温水滴においては 10ms 以下であるとわかる。また、液滴のバウンド挙動において分裂挙動を示すのは空気層の崩壊タイミングが比較的遅い場合、もしくは粘性散逸により水滴の分裂にエネルギーが移行しなかった 2 つの可能性が示唆されるが、基本的には高温水滴の方が、粘性が低いため散逸の影響ではないことが考えられる。つまり、いずれの速度においても空気層の崩壊タイミングが高温水滴のほうが早いため、水滴の分裂挙動が観察されなかったことがわかる。

そこで、図5では反射干渉顕微鏡法により、空気層の崩壊時間を観察した。常温水滴においては約 4.3ms で空気層が崩壊したのに対し、高温水滴においては、約 2.8ms で空気層が崩壊していることがわかる。注目すべきは、空気層崩壊直前の界面の形状である。常温水滴においては界面の形状は比較的なだらかであるため、3.8ms における反射干渉顕微鏡像の干渉縞のサイズは水滴の 60% 程度の大きさである。一方、高温水滴の 1.9ms の反射干渉顕微鏡像に注目すると、水滴下面に水滴の 5% 程度の微細な干渉縞が多々観察される。これは、高温水滴により生じた蒸気が界面で結露することにより形成したと考えられ、結露水が成長することで空気層を崩壊させていると考えられる。高温水滴の結露が 1-2ms 程度で水滴の 5% ほどのサイズにまで成長するのは予想よりも早く、界面が結露水で充填されないような材料設計ができれば高温水滴に対しても安定した撥水挙動を発現可能であると考えられる。ここで、本研究の空気層崩壊挙動は、高温水滴に限らず、液体全般の蒸発・凝縮速度により決定されるのではないかと仮説を立てた。これまでぬれ現象は液体の表面張力のみで研究されてきたが、液体の揮発性に着目した学問は開拓されていない。本予備研究を皮切りに、液体全般の界面安定性に立脚した新たな学問を構築するために、本事業を拡張したテーマで科研費基盤研究 B に応募し、採択いただいた。

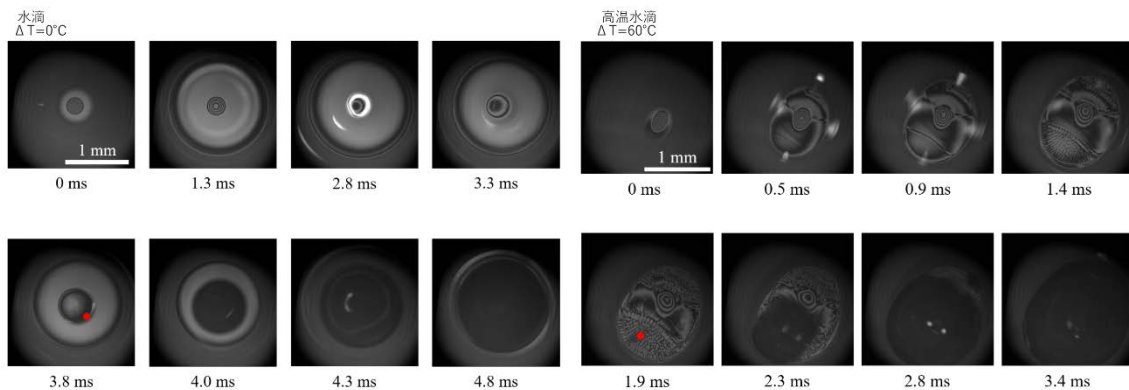


図 5 水滴及び高温水滴の界面崩壊挙動の反射干渉顕微鏡像

また、潤滑油含浸表面の撥水性を高めるために、2023年度は水滴のナノ摩擦挙動の精密測定にも着手した。今年度は、潤滑油含浸表面の膜厚 ε の影響、液滴摺動速度 U にたいして摩擦力 F_d がどのように変化するかを調べた(図6)。摩擦力は landau-levich-derjaguin 則に従い、摺動速度の $2/3$ 乗に比例することがわかった。これは水滴の摩擦力が潤滑液の粘性散逸に由来していることを示唆する。しかしながら、潤滑液の膜厚を増加させると、粘性散逸量が増加すると期待していたが、摩擦力は低下する結果を示した。本現象を理解することで、潤滑油含浸表面の撥水性の向上につながると考える。

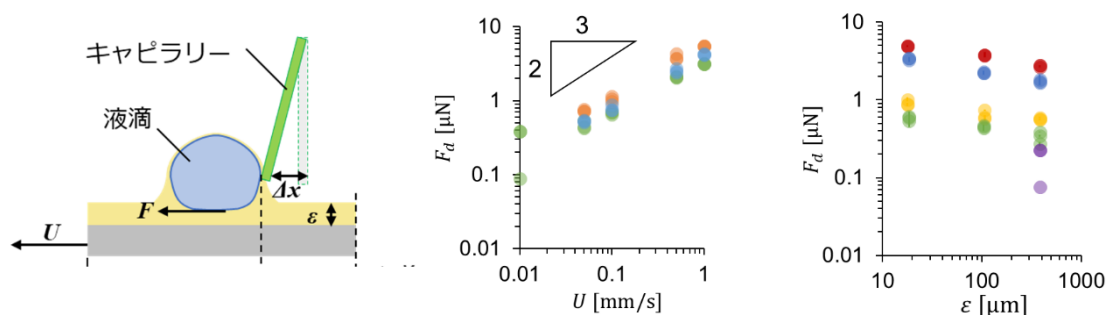


図6 潤滑油含浸表面における液滴のナノ摩擦挙動と膜厚・摺動速度の影響

【今後の活動予定】

- ・科研費基盤研究 B 採択により本連携を継続していく。そして連携を一層強化し、共同研究のテーマ幅を広げることで、多彩な研究者を巻き込み、より大きなプロジェクトへの発展を目指す。具体的には、高温水滴現象は、有機溶媒などの揮発性の異なる液体全般に拡張可能であり、さらには撥水表面も潤滑液含浸表面にとどまらず、超撥油表面やリキッドマーブルなどに拡張可能である。研究テーマをより一般化することで、プロジェクトの大型化、本チームの多様な人材による研究成果の創出を期待している。
- ・また、本活動で得られた成果をもとに、論文投稿を検討しており現在共同執筆中である。

【SDGs17 目標について、調査研究成果について、貢献ができると思われる項目があれば、最大3つまで☑をご記載下さい。】

研究成果に関連する SDGs 目標がある。

関連する SDGs 目標は無い

1 <input type="checkbox"/> 貧困をなくそう	2 <input checked="" type="checkbox"/> 飢餓をゼロに
3 <input type="checkbox"/> すべての人に健康と福祉	4 <input type="checkbox"/> 質の高い教育をみんなに
5 <input type="checkbox"/> ジェンダー平等を実現しよう	6 <input type="checkbox"/> 安全な水とトイレを世界中に
7 <input checked="" type="checkbox"/> エネルギーをみんなに、そしてクリーンに	8 <input type="checkbox"/> 働きがいも経済成長も
9 <input checked="" type="checkbox"/> 産業と技術革新の基盤を作ろう	10 <input type="checkbox"/> 人や国の不平等をなくそう
11 <input type="checkbox"/> 住み続けられるまちづくりを	12 <input type="checkbox"/> つくる責任、つかう責任
13 <input type="checkbox"/> 気候変動に具体的な対策を	14 <input type="checkbox"/> 海の豊かさを守ろう
15 <input type="checkbox"/> 陸の豊かさを守ろう	16 <input type="checkbox"/> 平和と公正をすべての人に
17 <input type="checkbox"/> パートナリーシップで目標を達成しよう	

以上