ナノ・ミクロンスケールの濡れ性と表面間力

Wettability and Surface Forces on Nano- and Micro-meter Scales

03103

研究代表者 京都大学大学院工学研究科 助手 新 戸 浩 幸 Hiroyuki Shinto

While the wettability of solid surfaces and pores (adsorption and capillary condensation) is relatively well understood, the force between wetted bodies is still largely elusive. Detailed understanding and exact description of the force between solid surfaces both in vacuum or dry air and in capillary condensed fluids have been a central subject not only in colloid and interface science, but also particle technology and tribology. Deep knowledge of the adhesion phenomena is important, from an industrial point of view, in the process of particulate products such as ceramics, catalysis, and pharmaceuticals, in the manipulation of microdevices and micromachines, and in many operations (e.g., particle filter, fluidized bed, and painting and particulate coating).

In this study, the wettability of solid surfaces and the surface force were investigated computationally by Monte Carlo (MC) and Lattice Boltzmann (LB) simulations and experimentally by atomic force microscopy (AFM).

研究目的

近年、各種ナノ材料やナノ粒子、ナノセンサー、マイクロマシン、マイクロリアクターなどの製造・操作が盛んに行われるようになるにつれ、ナノメートル (nm) からマイクロメートル (μm) オーダ領域における表面界面での濡れ挙動および付着力・摩擦力の正確な理解とその精密な制御手法の確立が、益々求められるようになった。

固体粒子の多くは、蒸気雰囲気や蒸気分子 (例えば、空気中では水分子) を吸着するため、その表面上には nm オーダの濡れ膜が形成される。これら 2 つの固体粒子どうしが近づくと、或る表面間距離 (数十 nm 以下) において間隙中の分子集団が気液相転移し、液体メニスカスを形成するため、その二粒子間には強い引力的相互作用力が働き、最終的には粒子どうしは付着する。通常、メニスカスの Laplace 圧の

寄与のみを考慮した Laplace-Kelvin モデルによって付着力が記述されているが、このモデルは実験結果を説明するには不十分であると言わざるを得ない。実際、ほとんどの粒子は完全な剛体ではないこと、またその表面は完全な平滑・均質面ではないことなどによる寄与を考慮する必要がある。このように、実際の粒子の付着には多くの支配因子が絡むため、一般にその機構は単純ではなく、そのモデル化はおろか実験結果の統一的な解釈すら困難であるのが現状である。

本研究では、nm から μm オーダ領域における蒸気中の付着現象について、固体表面の不均質性、凹凸度に注目しながら、付着機構の解明を目指す。具体的には、

1. シミュレーション手法を発展・駆使して理想実験系を解析する
2. コロイドプローブ AFM により粒子・基板間の付着力を測定する

という二本柱で研究を進めてゆく。

研究成果の概要

1. 理想系のシミュレーション解析

1.1 モンテカルロ (MC) 法—ナノ界面—

我々は、固体表面が平滑・均質な剛体と見なせる場合について、表面の濡れと表面間付着力との関連性を見出した¹⁾。そこでは、ナノ粒子と固体平板は表面原子が平均的に塗りつぶされた形でモデル化されていた。しかし、実際の固体表面は粗く、その化学的組成は均一ではなく、また完全な剛体ではないため、ナノ粒子と固体平板とを「多数の原子の集合体」としてモデル化することにより、固体表面の凹凸度、不均質性、変形性を表現する必要がある。本研究では、MC シミュレーションにより、アルゴン蒸気中におけるフラーレン C_{60} 粒子間相互作用力の解析を行い、毛管誘起相分離現象とそれに伴う表面間架橋力について検討を行った^{7),8)}。

GCMC 法に基づく分子シミュレーションを、図 1 のセルで行った。蒸気分子として、Lennard-Jones 関数で表現されたアルゴン (サイズパラメータ σ_{Ar} , エネルギーパラメータ ϵ_{Ar}) を用いた。ナノ粒子として、フラーレン C_{60} (半径 R) を用いた。フラーレン 2 個を表面間距離が D になるよう固定し、所定の温度と化学ポテンシャル (= 相対蒸気圧 p/p_{sat}) の下で、表面間力 F を算出した。

異なる相対蒸気圧におけるフラーレン間の相互作用曲線を図 2 に示す。いずれの相対蒸気圧においても、

図 1 MC シミュレーションのセル

フラーレン同士がある距離まで接近すると、フラーレン間に引力が生じている。相対圧が高くなるにつれて、引力の発生地点は遠くなっている。この引力は、アルゴン分子がフラーレン間に毛管凝縮したことによる表面間液架橋力である。図 2a と図 2b とを比較すると、 $D/\sigma_{Ar} > 1.5$ では液架橋力が支配的で、近距離 $D/\sigma_{Ar} < 1.5$ ではフラーレン間の直接相互作用力が支配的であることがわかる。

いずれの相対蒸気圧でも、距離 $D/\sigma_{Ar} \approx 2$ において液架橋引力が最大となる (図 2b)。図 3 に、この液架橋引力の最大値を相対蒸気圧に対してプロットした。相対蒸気圧が高くなるにつれて、この液架橋引力は、増加して蒸気圧 0.5 で極大値を示した後、徐々に

図 2 ナノ粒子 C_{60} 間の相互作用力曲線

図 3 液架橋力の相対蒸気圧依存性

減少している。なお、一般的に良く用いられている Young-Laplace 式は、本系のようなナノメートルスケールで生じる液架橋引力を過小評価していることに注意されたい。

一方、総和力（＝直接相互作用力＋液架橋力）は、距離 $D/\sigma_{Ar} \approx 1$ で最大引力すなわち付着力を示すが（図 2 a）、付着力は相対蒸気圧に依存せずほぼ一定であった。これは、本系では液架橋力に比べて直接相互作用力が極端に強いためである。

1.2 格子ボルツマン（LB）法—マイクロ界面—

分子シミュレーションでは追跡することのできない時空間オーダの現象を、気液二相系 LB 法により追跡する。本手法においては、上述の分子シミュレーションで用いたモデルと同じように、マイクロ粒子と固体平板とを「多数の格子の集合体」としてモデル化すれば、固体表面の凹凸度および不均質性を擬似的に表現できる²⁾。

$512\Delta x \times 256\Delta x$ の格子に分割したシミュレーションセルを用いて、直径 $d=129\Delta x$ の完全親水性粒子を中心間距離が r となるようにそれぞれ固定した。粒子表面には厚さ $5\Delta x$ の液相密度 ρ_L を、それ以外の領域には気相密度 ρ_V を設定した。セル境界には疎水性の壁を設定し、境界条件として粒子－流体間および壁－流体間に halfway bounce-back, no-slip 条件を適用した。粒子中心間距離 r を変化させて、力学的平衡状態における二粒子間に働く力および液架橋の有無について調べた^{3),4)}。

図 4 に二粒子間の相互作用力曲線を、図 5 に密度分布のスナップショットをそれぞれ示す。粒子どうしが十分に離れているとき ($D > 13\Delta x$) には二粒子間に力はほとんど働かない。しかし、二粒子が $D=13\Delta x$ まで接近すると急激に強い引力が働き始め、その力は距離が近づくにつれて大きくなる。この引力は、液架

図 4 マイクロ粒子間の相互作用力曲線

図 5 スナップショット

橋による力だと考えられる。実際、図 5 を見ると、 $D=13\Delta x$ では確かに粒子間に液架橋が形成されているが、 $D=14\Delta x$ では架橋が形成されていない。なお、 $D=14\Delta x$ に至るまで弱い斥力が働いているのは、粒子が近づくにつれて粒子間に存在する気相が押し出されるためである。この結果は、既報のシミュレーション結果とも一致している。またある距離から急激に強い引力が働きだし、その力が下に凸の形で大きくなっていくことも既存の結果とよく合っている。これらの結果からも、本研究で提案した計算方法の妥当性が示唆される。

なお、本研究で用いた気液二相系 LB 法は、気体と液体とが共存し熱力学的平衡状態にある系を想定している。このため、本手法では液体の成分が気相中に飽和している系しかモデル化できない、という問題点がある。

2. 現実系の実験的測定

2.1 実験方法

カーボン粒子は、日本カーボン社製の ICB 系ニカビーズ（粒径 $5 \sim 20\mu\text{m}$ ）を使用した。グラファイト平板は、Digital Instruments 社製の Highly Oriented Pyrolytic Graphite Grade-ZYH を使用した。液体エタノールは、キシダ化学社製の純度 99.5% のものを使用した。窒素ガスは、京都帝酸社製の高純度窒素ガス（純度 99.99%）を使用した。

実験装置の概略を図 6 に示す。AFM として Molecular Imaging 社製の Pico SPM を用いた。AFM の測定部位はチャンバーにより密閉される。チャンバー内には、

図6 実験装置の概略図

高純度窒素ガス（乾きガス）またはエタノール蒸気が含まれた窒素ガス（湿りガス）を流入させた。この湿りガス中のエタノール蒸気量は、25℃においてエタノール蒸気を飽和させた窒素ガスと、乾き窒素ガスとの混合比を変化させることにより調整した。

2.2 結果と考察

押し付け力が一定のとき、接触時間を 0.01 ～ 20s の間で変化させても、接触時間変化に伴う付着力の大きな変化は見られなかった。しかし、走査速度を固定し、押し付け力を変化させたところ、押し付け力を小さくすると付着力が大きくなることが観測された。後者の挙動は、例外なく観測されたが、液相中の付着力が一般的に示す挙動と正反対である。これは、今後の検討課題である。以下では、押し付け力が約 4000nN のときのデータを示す。

エタノール蒸気の混合比を増加させた時、混合比を減少させた時ともに、放置時間 30 分以上では、多少のばらつきがあるものの、付着力はほぼ一定であった。すなわち、放置時間 30 分で系は十分に平衡状態に達したと思われるので、放置時間 30 ～ 60 分の付着力を全部平均した。異なる混合比（≒ 相対蒸気圧）におけるカーボン粒子－平板間の付着力を図 7 に示す。混合比増加時の付着力は、混合比が 0.2 までほぼ一定であり、混合比がそれ以上になると増加し始めた。すなわち、混合比 0.2 以下では粒子－平板間に液架橋が形成されず、混合比 0.4 以上では液架橋が形成されたと思われる。また、同じ混合比でも、混合比減少時の付着力の方が混合比増加時の付着力よりも大きくなった。これは、ひとたび粒子表面および平板表面にエタノール液膜が形成されると、混合比が減少しても、その液膜の薄膜化は起こりにくい、あるいは時間を要するた

図7 カーボン粒子－グラファイト平板間の付着力とエタノール蒸気混合比の関係

めと思われる。

窒素ガスを流さずに、エタノール液体の入った容器をチャンバーの中に置き、エタノールが飽和するまで十分長時間（90 分）放置してから付着力を測定した（図 7 中の閉鎖系）。この飽和蒸気圧下における付着力は、混合比 1 における付着力を大きく上回ったため、混合比を 1 にしても、チャンバー内の相対蒸気圧は 1 に達していなかったものと思われる。

しかしながら、付着力の実験結果（図 7）と MC シミュレーション結果（図 3）は、空間スケールが 3 桁も異なる（前者は μm 、後者は nm ）にもかかわらず、同じ挙動を示していることは注目に値する。

今後の研究の見通し

本研究では、蒸気中の固体表面間相互作用力を理解するため、MC 法と LB 法に基づくシミュレーション、環境制御型のコロイドプローブ AFM を開発・実現化したが、時間の制約上、ごく限られた系だけしか解析・測定できなかった。今後、表面物性、表面の濡れ、表面間付着力の三者の関連性を探るためには、より多くの系のシミュレーション解析および AFM 測定が不可欠である。最終的には、これらの結果を総括して、蒸気中での固体表面間の付着現象を記述する上で、重要かつ有効なパラメータを抽出し、付着力の正確かつ簡便な予測手法を構築することが、工学的に重要となろう。

参考論文

- 1) H. Shinto, K. Uranishi, M. Miyahara, and K. Higashitani, "Wetting-Induced Interaction between Rigid Nanoparticle and Plate: A Monte Carlo Study", *J. Chem. Phys.*, **116**(10), 9500-9509 (2002).
- 2) D. Iwahara, H. Shinto, M. Miyahara, and K. Higashitani, "Liquid Drops on Homogeneous and Chemically Heterogeneous Surfaces: A Two-Dimensional Lattice Boltzmann Study", *Langmuir*, **19**(21), 9086-9093 (2003).

発表論文

- 3) H. Shinto, D. Komiyama, and K. Higashitani, "Lateral Capillary Forces between Solid Bodies on Liquid Surface: A Lattice Boltzmann Study", *Langmuir*, in press.
- 4) H. Shinto, D. Komiyama, and K. Higashitani, "Lattice Boltzmann Study of Capillary Forces between Particles", in preparation for publication.

学会発表

- 5) H. Shinto, D. Iwahara, M. Miyahara, K. Higashitani, "Lattice Boltzmann Simulations of Liquid Drops on Solid Surfaces", *Joint Meeting: International Conference of Molecular Simulation (ICMS) and Computational Science Workshop 2004 (CSW2004)*, Tsukuba, Japan, January 2004.
- 6) D. Komiyama, H. Shinto, M. Miyahara, K. Higashitani, "Lattice Boltzmann Study of Lateral Capillary Forces between Solid Bodies", *Joint Meeting: International Conference of Molecular Simulation (ICMS) and Computational Science Workshop 2004 (CSW2004)*, Tsukuba, Japan, January 2004.
- 7) 澤 輝, 新戸浩幸, 宮原 稔, 東谷 公, 「表面構造を考慮したナノ粒子間の液架橋力の分子シミュレーション解析」, 化学工学会第69年会, 大阪府立大学, 2004年4月.
- 8) 新戸浩幸, 澤 輝, 東谷 公, 「蒸気中のナノ粒子間相互作用力のGCMC計算」, 第18回分子シミュレーション討論会, 京都大学百周年時計台記念館, 2004年12月.