疎水性ナノ微粒子のスプレーコーティングによる超撥水表面の作製*

荻原 仁 志^{*1}

Superhydrophobic Coatings Prepared by Spraying Hydrophobic Nanoparticles

Hitoshi OGIHARA^{*1}^{*1}Department of Chemistry and Materials Science, Graduate School of Science and Engineering,
2-12-1 Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan

(Received June 1, 2015, Accepted August 19, 2015)

This short review summarizes a preparation method for superhydrophobic surface by spray-coating technique. Superhydrophobic coatings can be prepared on a variety of substrate such as paper, metal, and cotton by spraying nanoparticle suspensions. As nanoparticles, hydrophobic silica nanoparticles, nano-pigments, and carbon nanotubes are applicable. In order to provide superhydrophobicity for the nanoparticle coatings, several factors (i.e., size of nanoparticles, surface energy of nanoparticles, types of solvent, and the amount of the coatings) played crucial roles. The spray-coating technique is a simple, safe and low-cost method to form superhydrophobic surface.

1. はじめに

固体表面への水の濡れは、日々の生活で観察されるきわめてありふれた事象である。濡れ性は、大きく親水性と疎水性に分けられ、その中でも特に疎水性が高い表面を「超撥水表面」とよぶ。超撥水表面に水滴を滴下すると、水が玉状になってその表面を転がる。このような超撥水表面はしばしば自然界で観察されてきた。ハスやタロイモの葉は超撥水性をもつため、葉の汚れを雨水で落とせる。あるいはアメンボの足裏は超撥水性なので、抵抗なく水上を滑り動く。超撥水表面はさまざまな工学的応用（衣類、太陽電池パネル、ガラス、住宅、車両、船舶など）が期待されることから、近年では人工的に超撥水表面を形成する試みが盛んである¹⁾。

水と表面の濡れは界面化学分野における古典的テーマのひとつだが、超撥水表面は近年になって注目を集めるようになった比較的あたらしいトピックスである。本稿では、超撥水表面の性質と歴史を述べた後、筆者らが開発した「ナノ粒子噴霧法による one-step での超撥水コーティング」を中心に、超撥水表面作製法を工学および物理化学的視野から解説する。

2. 超撥水表面について

固体表面の濡れ性は Young 式で定量的に表される (Fig. 1(a))。直感的に理解できるように、表面が疎水的になるにつれて接触角 θ は大きくなり、その最大値は 180° である。接触角 150° 付近を境に固体表面と水滴の相互作用が著しく低下して、水滴が表面を転がる「超撥水性」が発現する。超撥水性の明確な定義はやや曖昧であるが、本稿では学術誌で標準的に用いられている指標、すなわち接触角 150° 以上、転落角（固体表面の水滴が滑落する角度） 10° 以下の表面を超撥水性と呼ぶ。

Young 式によると、表面エネルギーが等しい固体の接触

角は等しくなるはずだが、実際は異なる。その理由は固体表面の粗さで説明される。Young 式は平坦な表面を仮定しているが、実表面には粗さが存在するため、Young 式で見積もられる接触角と実測の接触角は一致しないことが多い。粗さを組み込んだ固体表面の濡れは Wenzel モデル²⁾ と Cassie モデル³⁾ で説明される。Wenzel は表面粗さによる親疎水性の増幅を提唱した。すなわち粗い表面では、見かけの表面積と実際の表面積が異なることから、接触角の実測値 θ^* はヤングの式の接触角 θ からずれることを示した ($\theta^* = \gamma\theta$, γ は粗さ因子)。しかし超撥水性は Wenzel モデルでは説明できない。表面の粗さが増大すると、水と固体の濡れモードは Wenzel モデルから Cassie モデルに移行する。超撥水性は Cassie モデルで理解される (Fig. 1(b))。非常に粗い疎水表面を想定した Cassie モデルでは、水滴は表面構成物質のみならず、粗さ構造中の空気によっても支えられる。空気は水に全く濡れない物質と考えられるので（空気に対する水の接触角は 180° ）、表面の粗さ・凹凸構造は撥水性を強く増幅する。つまり十分に空気を含んだ粗い表面は超撥水性を示す。どの程度の表面粗さで Wenzel モデルから Cassie モデルに移行するかを定量的に記すことは難しいが、超撥水性が生まれやすい表面は μm サイズと nm サイズの粗さが組みあわさった階層的二重凹凸構造であることが知られている。表面粗さに加えて、固体の表面エネルギーも超撥水性発現に関わる。表面エネルギーが低い場合に固体-液体の相互作用力

Fig. 1 (a) Components of interfacial tension required to derive Young's equation, and (b) illustration of Cassie model.

* 平成27年1月23日 日本真空学会2015年1月研究例会・日本表面科学会第84回表面科学研究会で発表

^{*1} 東京工業大学大学院理工学研究科物質科学専攻 (〒152-8552 東京都目黒区大岡山2-12-1)

が弱くなり、疎水的な表面になる。実際、超撥水表面には炭化水素鎖やフッ素化合物などの低エネルギー分子が存在していることが多い。以上の物理化学的背景からわかるように超撥水表面を得るためには、化学的因子（表面エネルギー）と物理的因子（二重表面凹凸構造）の両方を設計しなければならない。

超撥水表面の報告は1940年代にまでさかのぼる。1944年に Cassie と Baxter は、パラフィンワックスを塗布したワイヤー格子の接触角が 150° 以上であること、およびこの表面上で水滴が転がる挙動を報告している³⁾。さらに彼らは表面粗さと濡れ性の関係にも言及している。しかし Cassie と Baxter の報告が「超撥水性」として脚光を浴びるまでには長い年月を要した。1990年代後半の幾つかの先駆的な研究を経て^{4,5)}、超撥水表面についての研究が活発化してきた。1990年代はカーボンナノチューブの発見に端を発して、ナノテクノロジーが急発展した時代である。ナノテクノロジーとの親和性が高い超撥水の研究の道具立てが整ったところで、研究開発が加速度的に進行してきたといえよう。2000年以降は超撥水表面についての研究論文数・特許数共に年々増加傾向にある。

超撥水コーティングは、さまざまな場面での応用が期待されているが、これらの応用では超撥水コーティングの透明性、さらには低コストで大面積をコーティングできる技術が求められる。超撥水表面に必須の粗さ構造は光を散乱するので、超撥水性と透明性はトレードオフの関係になる。したがって超撥水性と透明性を両立するためには、光の波長以下の粗さ構造を形成する、あるいは粗さ構造をもつコーティング層を最小化するなどの工夫が求められる^{6,7)}。また、ナノ～マイクロメートルサイズでの表面粗さ構造を作製するには、大掛かりな装置や特殊な試薬が必要となることから、コストや大面積コーティングなどへの課題が残る。複雑な超撥水表面作製手法では、コーティングできる基板の種類も限定されてしまう。以上の現状をふまえ筆者らは、「ナノ粒子噴霧法」による超撥水コーティング形成法を提案している⁸⁻¹²⁾。ナノ粒子噴霧法は、ナノ粒子と溶媒からなる懸濁溶液をスプレーするだけのシンプルなプロセスである。得られる超撥水コーティングは透明性を有しており、低コストで大面積の超撥水化も実現可能である。

3. 実験

ナノ粒子として、 SiO_2 ナノ粒子 (SNP)、色素ナノ粒子、カーボンナノチューブなどを用いた。SNP は親水性であるので、シランカップリング処理により疎水化した。本研究におけるシランカップリング処理とは、シランカップリング剤（エチルトリクロロシラン、ヘキシルトリクロロシラン、ドデシルトリクロロシラン、あるいはオクタデシルトリクロロシラン）と SNP を含むトルエンを還流して、カップリング剤を SNP 表面に固定化する操作を指す。シランカップリング剤に含まれる官能基（メチル基、ヘキシル基、ドデシル基、あるいはオクタデシル基）の種類によって、SNP の表面特性を改質できる。本稿では、エチルトリクロロシラン、ヘキシルトリクロロシラン、ドデシルトリクロロシラン、お

よびオクタデシルトリクロロシランで処理した試料を、C2-, C6-, C12-, および C18-試料と表記する。

ナノ粒子とアルコール（エタノール、1-プロパノール、あるいは1-ブタノール）を超音波処理して、懸濁溶液を調製した。噴霧器によって懸濁溶液を基板上に塗布後、室温で乾燥すると、アルコール成分のみが揮発してナノ粒子コーティングが基板上に形成する。これらコーティングの撥水性を接触角計で評価した。

4. 結果と考察

4.1 スプレーコーティングによる紙の超撥水化

紙は超撥水化が望まれる材料のひとつであるが、その特異な性質（たとえば耐熱・耐薬液性が低い、非導電性、破れやすいなど）のため、超撥水化が難しい基板である。超臨界法、プラズマ処理、湿式法などで紙が超撥水化されているが¹³⁻¹⁵⁾、プロセスが煩雑、処理過程でインクがにじむ可能性などの問題があり、さらにコーティングの透明性について検討されていなかった。本法における超撥水化の例として、**Fig. 2** に超撥水化した新聞紙の写真を示す。超撥水化処理として C12-SNP をエタノールに懸濁した溶液をスプレーコーティングした。処理前は親水的であった新聞紙が、C12-SNP コーティングにより超撥水表面（接触角 155° 、転落角 7° ）に変化した様子を観察できる。超撥水化した紙に水を滴下すると、その表面で飛び跳ねるように水が弾かれたことから、紙上の SNP コーティングは強い撥水性を持つと結論できる。さらに、超撥水処理前後で紙面の印字情報に変化が見られないことから、超撥水コーティングが高い透明性を有していることがわかる。後述するように本法では膜厚をサブミクロンサイズに制御することができるため、高い透明性を実現できたと考えている。コーティング量と撥水性の関係を精査したところ、コーティング量が多くなるにつれて撥水性が改善し、基板単位面積当たりの SNP コーティング量が 0.4 mg/cm^2 以上で超撥水性が発現した。つまり、微少なコーティング量で超撥水化が達成できた。

4.2 超撥水性を決定する因子

筆者らが開発したナノ粒子のスプレーコーティング法はきわめてシンプルな手法であるが、ナノ粒子懸濁溶液を噴霧すれば必ず超撥水性を示すわけではない。スプレーコーティング法で超撥水表面を得るためにはいくつかの因子を制御する必要がある。**Table 1** に、様々な条件で SNP を紙基板にスプレーコーティングしたときの接触角と転落角を示した。まずシランカップリング剤の種類に注目すると (entry 1~5)、

Fig. 2 Photographs of newspaper (a) before and (b) after spraying C12-SNPs (25 nm) suspended in ethanol.

Table 1 Wettability of SNP coatings sprayed under various conditions

Entry	Particle	Particle size /nm	Solvent	Amount of coated particle /mg·cm ⁻²	Contact angle /degree	Sliding angle /degree
1	SNP	25	ethanol	0.40	19	N/A*
2	C2-SNP	25	ethanol	0.35	148	N/A
3	C6-SNP	25	ethanol	0.39	156	6
4	C12-SNP	25	ethanol	0.39	155	7
5	C18-SNP	25	ethanol	0.41	158	6
6	C12-SNP	25	1-propanol	0.44	153	28
7	C12-SNP	25	1-butanol	0.46	153	36
8	C12-SNP	250	ethanol	0.41	148	N/A
9	C12-SNP	500	ethanol	0.39	126	N/A
10	C12-SNP	1500	ethanol	0.38	113	N/A

* N/A means sliding angles could not be measured because water droplets did not roll off, which indicates extremely low water repellency.

Fig. 3 (a) Diagram of a silane-coupled SNP. (b) IR spectra of SNPs before and after silane coupling.

シランカップリング剤に含まれる炭化水素の鎖長が長くなるにつれて撥水性が強くなり、C6以上で超撥水性が現れた。

Fig. 3には、シランカップリング処理したSNPの模式図とIRスペクトルを示した。シランカップリング処理では、カップリング剤とシリカ表面の水酸基が反応してHClが脱離することにより、Si-O結合を形成して炭化水素鎖がSNPに固定化される。炭化水素鎖の情報をIRスペクトルで評価すると、無処理のSNPには特徴的な赤外吸収は観測されないのに対して、シランカップリング処理を行うと2850-3000 cm⁻¹に-CH₂および-CH₃に由来する赤外吸収が観測された^{16,17)}。また炭化水素鎖が長くなるにつれて、より強い吸収ピークが現れた。したがって、いずれのシランカップリング剤を用いても対応する炭化水素鎖がSNPに固定化されたと結論できる。SNPの表面エネルギーは固定化した炭化水素の種類に依存すると考えられるが、粉体試料の表面エネルギーの定量評価法が確立されていないためSNPの表面エネルギーを直接評価することは難しい。そこで、平滑なガラス基板をシランカップリング処理し、水に対する接触角を測定することでシランカップリング剤の表面エネルギーを見積もった。未処理のガラス基板は親水的（接触角12°）であった

のに対して、シランカップリング処理したC2-, C6-, C12-, C18-ガラス基板の接触角は、それぞれ84°, 96°, 100°, 101°であった。炭素鎖が長くなるにしたがって、接触角が大きくなる傾向を示したことから、シランカップリング剤の種類によって表面エネルギーを制御可能であることが示唆された。以上の結果より、SNPに固定化した炭化水素基の種類によってSNPの表面エネルギーが変化したため、コーティング後の撥水性能に違いが現れたと推察できる。つまりナノ粒子のスプレーコーティングによって超撥水表面を形成するためには、ナノ粒子の表面エネルギーが重要な因子になることが明らかになった。

先に述べたように、超撥水性の発現には化学的因子（表面エネルギー）のみならず物理的因子（表面粗さ構造）も深く関わっている。Table 1のentry 4, 6, 7に、SNP懸濁溶液を調製する際の溶媒の影響を示した。エタノール、1-プロパノール、1-ブタノールを用いたところ、エタノール溶媒のみ超撥水性のナノ粒子コーティングを形成した。なおアルコールは乾燥除去するので、アルコール自身の親疎水性は超撥水性に直接は影響しない。溶媒は、分散溶液中のナノ粒子凝集体のサイズに影響する。**Fig. 4(a)**にC12-SNP懸濁溶液の外観写真を示した。低級アルコール中ではナノ粒子が沈降しやすい様子が観察される。この結果は、低級アルコール中のナノ粒子凝集体サイズが大きいことを示唆している。C12-SNPはドデシル基で修飾されているので、高級アルコールと相互作用しやすい。そのためブタノール中では比較的小さな凝集体を形成し、よく分散したと考えることができる。**Fig. 4(b)**および**4(c)**には、エタノールおよび1-ブタノールの懸濁溶液から紙上に調製したC12-SNPコーティングのSEM像を示す。いずれも直径10 μm程度のセルロース繊維がSNPによって均一にコーティングされている様子がわかる。SNPコーティングのモルフォロジーに注目すると、エタノール分散媒ではセルロース繊維上にマイクロメートルサイズの粗さ構造が観察されるのに対して、ブタノール分散媒は粗さ構造が小さい比較的平坦な構造であった。すなわち、SNPが良く分散しているブタノール溶液を使うと、マイクロメートルサイズの粗さが発達しにくく、超撥水性が発現しなかったと推察できる。Table 1のentry 2, 8~10に

Fig. 4 (a) Photographs of C12-SNP suspensions in ethanol, 1-propanol, and 1-butanol. SEM images of paper spray-coated with C12-SNPs suspended in (b) ethanol and (c) 1-butanol.

Fig. 5 SEM images of paper spray-coated with (a) 25 nm, (b) 250 nm, and (c) 500 nm of C12-SNPs.

は SNP のサイズ依存性を示した。250 nm 以上の SNP を用いると、コーティングから水滴がまったく転落しないことから、撥水性能と SNP サイズが強い相関を示すことがわかった。**Fig. 5** にこれら SNP コーティングの SEM 像を示す。まず SNP (25 nm) に注目すると、ナノ粒子同士の隙間がナノサイズの粗さを生み出していることがわかる。つまり、SNP 凝集体がマイクロメートルの粗さを (Fig. 4), ナノ粒子間隙の粗さナノサイズの粗さを与えることによって超撥水性発現に必要な二重凹凸構造を形成したと考えられる。超撥水性の発現にはナノサイズの粗さが必要となるため、ナノサイズの凹凸を生みやすい微少粒子ほど超撥水性が表れやすいと考える。一方、より大きな SNP (500 nm) では粒子の間隙サイズがサブミクロン～マイクロメートルサイズであるため (Fig. 5(c)), ナノサイズの凹凸がほとんど存在しない。その結果、超撥水性が発現しなかったと結論できる。

以上より、表面エネルギーやモルフォロジーを考慮に入れてナノ粒子懸濁溶液を調製すれば、これをスプレーコーティングするだけで超撥水表面を合成可能であると結論した。

4.3 スプレーコーティングの特長

スプレーコーティングでは基板の特性 (導電性など) を利用しないため、ガラス、布、金属など種々の材料を超撥水化できる。**Fig. 6(a)** に示すようにガラス基板においても透明かつ超撥水性の SNP コーティングを形成できる。ガラス基板上の SNP コーティングの断面 SEM 像からサブミクロンの薄膜が形成されたことがわかる。スプレーコーティングは非常に簡易的な手法であるが、サブミクロンサイズの粒子薄膜が得られるためコーティングは透明性を有している。また、SiO₂ 以外の粒子も超撥水コーティングに適用可能である。たとえば色素ナノ粒子を用いると、色のついた超撥水コーテ

Fig. 6 (a) Photograph and (b) cross-sectional SEM image of SNP-coated glass substrates. (c) Photograph and (d) surface SEM image of carbon nanotube coatings sprayed on glass substrates.

ィングを作製可能である¹²⁾。代表的なナノ材料であるカーボンナノチューブはナノサイズ・疎水性の条件を満たす材料であるため、これをスプレーすると超撥水コーティングを得ることができる (**Fig. 6(c), (d)**)⁹⁾。

超撥水表面では、しばしば機械的な耐久性が要求される。たとえば屋外利用では雨水が連続的に滴下するし、用途によってはなんらかの物理的接触も想定される。これら苛酷な条件下でも、超撥水表面は高い撥水性を維持しなければならない。しかし、超撥水表面の二重凹凸構造は精緻であるがゆえに脆く、たいていの超撥水表面の物理的強度は低い。スプレーコーティング法で形成したナノ粒子コーティングの強度

は決して低くはなく、連続的に水を弾くことができる¹⁰⁾。また超撥水化した紙を折りまげても、指でおさえても、超撥水性は維持される¹⁰⁾。しかし極端に強い物理的衝撃を加えると超撥水性を失ってしまうのは従来技術と同じである。超撥水表面の耐久性を改善する単純な考え方は、硬質材料をつかった超撥水表面の作製である。たとえば筆者らは、無電解めっき法で合成できる超硬質合金材料が超撥水性をもつことを示している¹⁸⁾。もうひとつの考え方は、超撥水性の再生(修復)である。たとえば蓮の葉は傷ついて超撥水性を失っても、自己再生機能によって超撥水性を回復する。とはいえ、自己再生機能をもつ超撥水表面の人工的設計は容易でない。いくつかの報告はあるものの、まだ基礎研究レベルといえよう^{19,20)}。自己再生表面は理想的だが、傷ついた超撥水表面の「その場修復」も有望なプロセスである。ところが、多くの超撥水化技術は、大掛かりな装置、有害試薬、化学反応、減圧/加圧、加熱などが必要なため、「その場修復」は難しい。これに対してナノ粒子噴霧法は、無害な試薬のみを使った常温常圧プロセスであるので、超撥水性の「その場修復」に適用できる点もプロセスの特長になるだろう。

5. ま と め

超撥水表面は近年活発に研究されている機能性表面である。筆者らは「ナノ粒子懸濁溶液のスプレーコーティングによる超撥水薄膜作製法」を開発した。超撥水薄膜作製法はこれまでに数多く報告されているが、筆者らが開発したスプレーコーティング法では、簡単に one-step で超撥水薄膜が作製できる点に特長がある。さらに、基材の種類を問わない、コーティングが透明性をもつ、その場で修復が可能、などの特色を備えている。

〔文 献〕

- 1) たくさんの総説がある。たとえば, X.-M. Li, D. Reinhoudt and M. Crego-Calama: *Chem. Soc. Rev.*, **36** (2007) 1350.
- 2) R. N. Wenzel: *Ind. Eng. Chem.*, **28** (1936) 988.
- 3) A. B. D. Cassie and S. Baxter: *Trans. Faraday Soc.*, **40** (1944) 546.
- 4) T. Onda, S. Shibuichi, N. Satoh and K. Tsujii: *Langmuir*, **12** (1996) 2125.
- 5) A. Nakajima, A. Fujishima, K. Hashimoto and T. Watanabe: *Adv. Mater.*, **11** (1999) 1365.
- 6) R. G. Karunakaran, C.-H. Lu, Z. Zhang and S. Yang: *Langmuir*, **27** (2011) 4594.
- 7) X. Deng, L. Mammen, H.-J. Butt and D. Vollmer: *Science*, **335** (2012) 67.
- 8) H. Ogihara, J. Xie and T. Saji: *J. Colloid Interface. Sci.*, **437** (2015) 24.
- 9) H. Ogihara, J. Xie and T. Saji: *J. Mater. Sci.*, **49** (2014) 3183.
- 10) H. Ogihara, J. Xie and T. Saji: *Colloids and Surfaces A*, **434** (2013) 35.
- 11) H. Ogihara, J. Xie, J. Okagaki and T. Saji: *Langmuir*, **28** (2012) 4605.
- 12) H. Ogihara, J. Okagaki and T. Saji: *Langmuir*, **27** (2011) 9069.
- 13) C. Quan, O. Werner, L. Wågberg and C. Turner: *J. Supercrit. Fluids*, **49** (2009) 117.
- 14) B. Balu, V. Breedveld and D. W. Hess: *Langmuir*, **24** (2008) 4785.
- 15) D. Nyström, J. Lindqvist, E. Östmark, A. Hult and E. Malmström: *Chem. Commun.*, **34** (2006) 3594.
- 16) D. G. Kurth and T. Bein: *Langmuir*, **9** (1993) 2965.
- 17) J. Lin, J. A. Siddiqui and R. M. Ottenbrite: *Polym. Adv. Technol.*, **12** (2001) 285.
- 18) H. Ogihara, T. Katayama and T. Saji: *J. Mater. Chem.*, **21** (2011) 14890.
- 19) Y. Li, L. Li and J. Sun: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49** (2010) 6129.
- 20) H. Wang, Y. Xue, J. Ding, L. Feng, X. Wang and T. Lin: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50** (2011) 1.