

界面の形と構造の in situ 測定によるナノフルイドの超濡れ現象の解明

東北大学大学院工学研究科 准教授 庄司 衛太 *

1. はじめに

水や有機溶媒、高分子中にナノ粒子を分散させて得られるナノフルイドや高分子ナノコンポジットは、ナノ粒子のサイズ、形状、表面特性を適切に選択することで物性を制御できることから、幅広い分野で応用が期待される機能性材料である。これら材料の塗布、印刷といったプロセスにおいては、動的濡れの理解と制御が重要である。

ナノフルイドの動的濡れでは、ナノ粒子の添加によるバルクの熱物性変化はもちろんのこと^[1]、接触線近傍液膜内でのナノ粒子構造化による構造的分離圧の発現^[2]など、粒子サイズ程度の厚さを持つ液膜内の構造や力学の重要性が示されてきた。また、ナノフルイドに限らず、たとえば界面活性剤水溶液においても、接触線近傍の二重層形成による超濡れ現象発現^[3]といった構造化と動的濡れの関係も報告されてきた。これら研究が示すように、接触線近傍における液膜の構造や挙動の理解は、機能性材料の高精度な製造・制御に不可欠である。

本研究課題では、著者が発見したナノフルイドの超濡れ現象（超拡張濡れ現象）^[4]に着目し、そのメカニズム解明を目的とする。特に、界面の形状と内部構造、すなわち液滴形状と液滴内部のナノ粒子濃度分布の同時計測を通じて、現象の本質に迫ることを試みる。本報告では、ナノフルイドの超濡れ現象の特徴を概説するとともに、本現象の解明に向けて開発した光学計測系について報告する。

2. 実験方法および計測手法

2.1. 試料および実験条件

ナノ粒子には、超臨界水熱法により合成したデ

カン酸修飾 CeO_2 ナノ粒子（一次粒子の平均粒径：6 nm）^[5]を用いた。分散媒には、本ナノ粒子が高い分散安定性を示すノルマルアルカンを使用した^[6]。ナノ粒子と分散媒を混合後、遠心分離によって凝集体を除去し、ナノ粒子濃度が 0.1 wt%–5.0 wt% となるように調製した。

基板には、ピラニア溶液で洗浄した Si 基板を用いた。界面活性剤水溶液において、基板の表面エネルギーが超濡れ現象に影響を与えることが報告されている^[7]。これを踏まえ、ピラニア洗浄 Si 基板に加え、シランカップリング剤により表面修飾を施した基板を用意した。各基板の表面エネルギーは Owens-Wendt 法^[8]で評価し、洗浄 Si 基板で 62.7 mJ/m^2 、シラン処理基板で 30.9 mJ/m^2 であった。また、表面修飾ナノ粒子と基板間のポテンシャルモデル^[9]によれば、シラン処理はナノ粒子の基板への付着力を低減させる。

ノルマルアルカンは揮発性を有するため、密閉容器を用いて試料空間を飽和させ、液滴の蒸発を抑制した。ナノフルイド試料は、基板上に 0.2–0.3 μL 滴下し、拡張する液滴の液膜厚さ、ナノ粒子濃度分布を測定した。実験中は、環境温度および基板温度を $20 \pm 1^\circ\text{C}$ に一定に保った。

2.2. 位相シフトエリプソメータ

本研究で用いた低表面張力の液体では、液滴が基板上を薄く広がるため、従来の側面からの直接観察による液滴形状測定では、特に接触線近傍の薄い液膜領域の評価が困難である。さらに、膜厚スケールがナノメートルスケールとなると、濡れ挙動のダイナミクスを高精度に捉える手法は限られる。これらの課題に対して、本研究では、著者らが既に開発した位相シフトエリプソメータ

*（助成採択時） 東北大学大学院工学研究科 助教

[10]を用いた。本光学計測手法は、偏光解析法（エリプソメトリ）に位相シフト技術を組み合わせることで、液膜厚さの変化を高空間分解能かつ高時間分解能で非接触・非侵襲的に計測できる手法である。観察視野全体に対して、個々の画素ごとに偏光の振幅比と位相差を解析し液膜厚さを測定できるため、動的濡れの解析にも有効である[11]。

本報告においては、Fig. 1 に示す光学系構成の位相シフトエリプソメータを用いて、拡張液滴の液膜厚さ分布の時間変化を測定した。なお、位相シフトエリプソメータの原理、および本装置の光学系構成や各種光学素子の役割の詳細については、先行研究[4][10][11]を参照されたい。

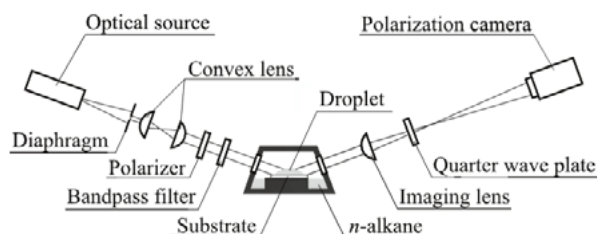


Fig. 1 位相シフトエリプソメータを備えた実験装置
(出典: 文献[4] (Shoji et al., 2024, CC BY 4.0))

2.3. 深紫外吸光顕微鏡

著者らは、これまでに開発した位相シフトエリプソメータを用いて、ナノフルイドの動的濡れを高空間・時間分解能で観察してきた。しかし、鍵となる液滴内部のナノ粒子分布については、粒径が極めて小さいことから、既存の観察手法では定量的な測定が困難であった。そこで本研究課題では、 CeO_2 ナノ粒子が深紫外光に対して高い吸光性を有することに着目し、液滴内部におけるナノ粒子濃度分布を非接触・高分解能で可視化可能な深紫外吸光顕微鏡を新たに開発した。

紫外可視分光光度計を用いて、ヘプタン中の CeO_2 ナノ粒子懸濁液（濃度 0.1 wt%、セル光路長 1 mm）とノルマルヘプタンの吸収スペクトルを測

定した結果を Fig. 2 に示す。ナノフルイドは波長 300 nm 以下の深紫外領域で吸光度 1 を超える強い吸収を示し、これは分散されたデカン酸修飾 CeO_2 ナノ粒子に起因することが明らかとなった。この結果に基づき、吸光度の高い波長 280 nm において、ナノ粒子濃度分布の可視化が可能であると判断した（このとき、ナノフルイドとノルマルヘプタンの吸光度はそれぞれ 1.14 および 0.0928）。

一方、位相シフトエリプソメータでは、ナノ粒子の吸光を排除するため、吸光度が 0.0187 と小さい波長 633 nm の光を用いて測定を行った。このように、二つの光学特性を活かし、液膜厚さとナノ粒子濃度の同時計測を目的として、位相シフトエリプソメータと深紫外吸光顕微鏡を統合した複合光学系を構築した (Fig. 3)。本構成は、基本的には Fig. 1 に示した位相シフトエリプソメータ光学系を踏襲しつつ、280 nm の深紫外光を入射角 5° で試料に照射し、その反射光を深紫外波長域に感度を持つカメラで撮影する設計とした。

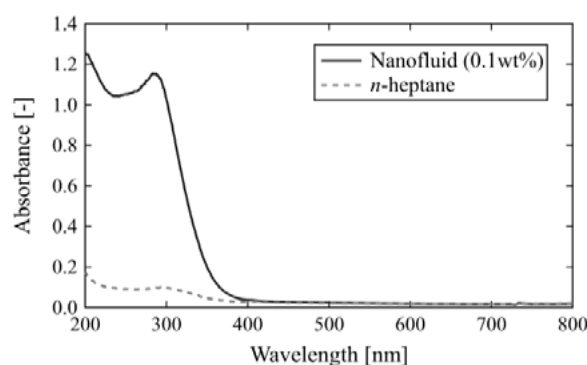


Fig. 2 ノルマルヘプタンおよびデカン酸修飾 CeO_2 ナノ粒子を分散したヘプタンナノフルイドの吸光スペクトル（紫外可視分光光度計）

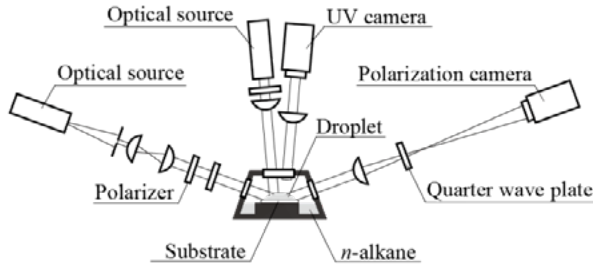


Fig. 3 位相シフトエリプソメータおよび深紫外吸光顕微鏡を組み合わせた複合光学計測系の概略

反射強度は、ナノ粒子による吸収を表す Lambert-Beer の法則に基づいて記述される。

$$A = -\log \frac{I_1}{I_0} = -\varepsilon c l \quad \text{Eq.(1)}$$

ここで、 I_0 は試料滴下前（基板のみ）の反射強度、 ε は吸収係数、 c はナノ粒子濃度、 l は光路長である。吸収係数は既知濃度のナノフルイドを用いた検量線から求められ、液膜厚さ l は位相シフトエリプソメータの測定値を用いる。したがって、本複合光学系により、液膜厚さとナノ粒子濃度の面分布を同時観測が可能となった。

3. 実験結果

3.1. ナノフルイドの超濡れ現象^[4]

本節では、深紫外吸光顕微鏡の開発に先立ち、ナノフルイドの超濡れ現象の特徴とそのメカニズムの検討について、主に位相シフトエリプソメータを用いた測定結果をもとに述べる。

3.1.1. 液滴拡張挙動の観察

Fig. 4 には、ノルマルヘプタンおよびナノフルイドの液滴に対する可視化結果を示す。ここでは、位相シフトエリプソメータによって取得したS波およびP波の位相差分布を示しており、現れる干渉縞はマイクロメートルスケール厚さの液膜の存在を示唆する。これらの干渉縞は、液膜厚さの等高線として解釈でき、液滴拡張の定量的な形状把握が可能となる。

いずれの液滴も軸対称に拡張していたが、ナノフルイドでは 300 秒以降も拡張が継続し、最終的にはノルマルヘプタンの 2 倍以上の接触半径に達した。さらに、液滴中心部には特徴的な扁平化構造の形成が確認され、この構造が液滴拡張の鍵となる要因の一つであると考えられる。

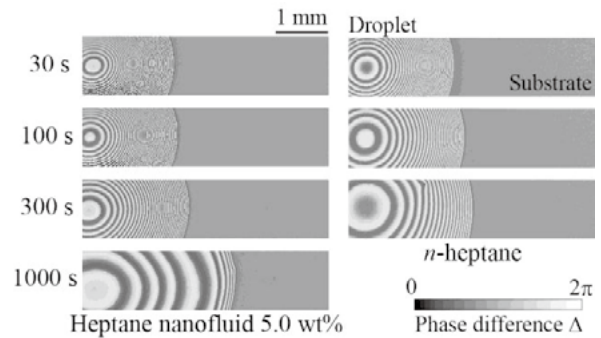


Fig. 4 Si 基板上に滴下したノルマルヘプタン液滴および 5 wt%ヘプタンナノフルイド液滴の接触線近傍の可視化

(出典:文献^[4](Shoji et al., 2024, CC BY 4.0))

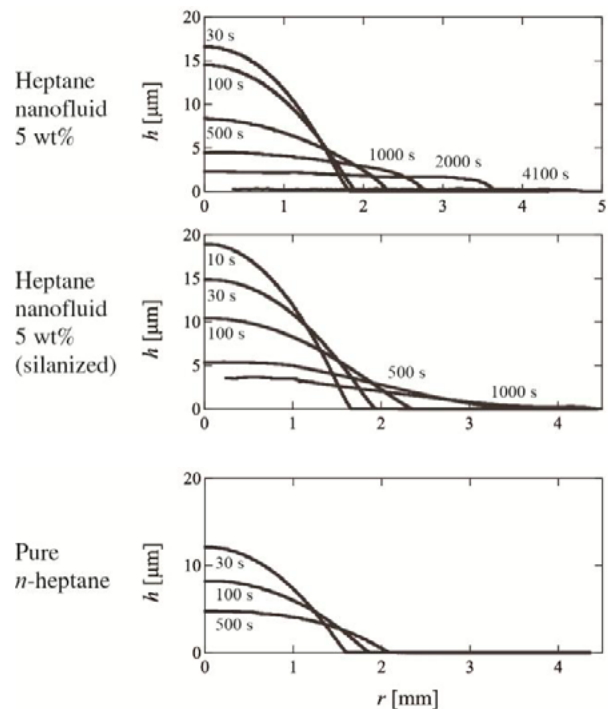


Fig. 5 液滴中心からの半径方向に沿ったマイクロメートル厚液膜の形状分布（すべてノルマルヘプタンを分散媒とした試料）

(出典:文献^[4](Shoji et al., 2024, CC BY 4.0))

Fig. 5 には、液滴形状の時間変化を示す。ノルマルヘプタンは球形を維持したのに対し、ナノフルイドは中心部の扁平化とともに継続的な広がり示した。特に、ピラニア洗浄基板上では扁平化が顕著であった。

3.1.2. 拡張速度の定量評価と Tanner 則との比較

Fig. 6 に、接触半径 R と時間 t の関係を示す。ここでは、縦軸を滴下後 30 秒時点の接触半径 R_0 で規格化し、各条件を比較可能な形とした。全ての液滴において、滴下後およそ 100 秒までは、Tanner 則 ($R \propto t^{0.1}$) に従う拡張が見られた。しかし、ナノフルイドは 100 秒以降に拡張速度が増加し、特に 5 wt% のナノフルイドでは $R \propto t^\alpha$ の拡張指数 α が最大で $\alpha = 0.46$ に達した。この拡張指数 α は、界面活性剤水溶液における超濡れ現象の報告値 ($\alpha \sim 0.25\text{--}1$) と同程度であり、本系においても超濡れ現象が生じていると判断される。ナノ粒子濃度が高いほど拡張が顕著となる傾向も確認されたため、ナノ粒子の寄与の大きさが示唆される。

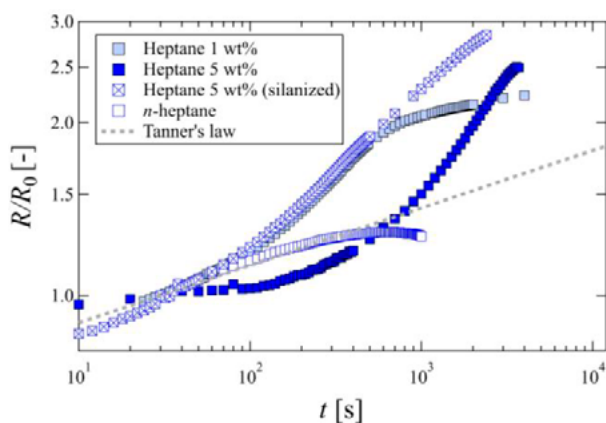


Fig. 6 無次元接触半径 R/R_0 と時間 t の関係

(出典: 文献[4] (Shoji et al., 2024, CC BY 4.0))

3.1.3. 拡張の駆動メカニズムの検討

構造的分離圧は、接触線近傍の液膜内におけるナノ粒子の構造化に起因して生じる段差状の圧

力であり、ナノ粒子径程度の階段状液膜の形成が報告されている^[2]。そこで本研究では、位相シフトエリプソメータを用いて、接触線近傍のナノメートルスケールの液膜厚さ分布を測定した (Fig. 7)。その結果、構造的分離圧に起因するとされる段差形状や液膜の階層構造は観察されなかった。さらに、既往研究に比べて本研究で使用したナノ粒子濃度は低く、このことから構造的分離圧の関与は小さいと考えられる。

次に、界面活性剤水溶液で知られるマランゴニ効果の関与を検討した。この効果は、気液界面における成分の濃度勾配によって表面張力差が生じ、液体流れを駆動するものである。これを検証するため、ペンダントドロップ法^[12]によりナノフルイドと純ノルマルヘプタンの表面張力を測定した。その結果、ナノフルイド (5 wt%) の表面張力は 19.7 ± 0.3 mN/m、ノルマルヘプタンは 19.8 ± 0.1 mN/m であり、ナノ粒子は気液界面に吸着せず、界面不活性であることが明らかとなった。したがって、マランゴニ効果に基づくメカニズムの適用は困難であると判断される。

最後に、ナノフルイドのレオロジー特性について検討した。既往研究^[13]によれば、本研究で用いたナノ粒子濃度範囲では、ナノフルイドの粘度はほぼ一定であり、せん断速度による粘度低下 (shear-thinning) や上昇 (shear-thickening) などの顕著な変化は見られない。さらに、5 wt% 条件においてより顕著な拡張が観察されたことは、粘度変化が拡張促進の主要因ではないことを示しており、レオロジー効果による説明とは整合しない。

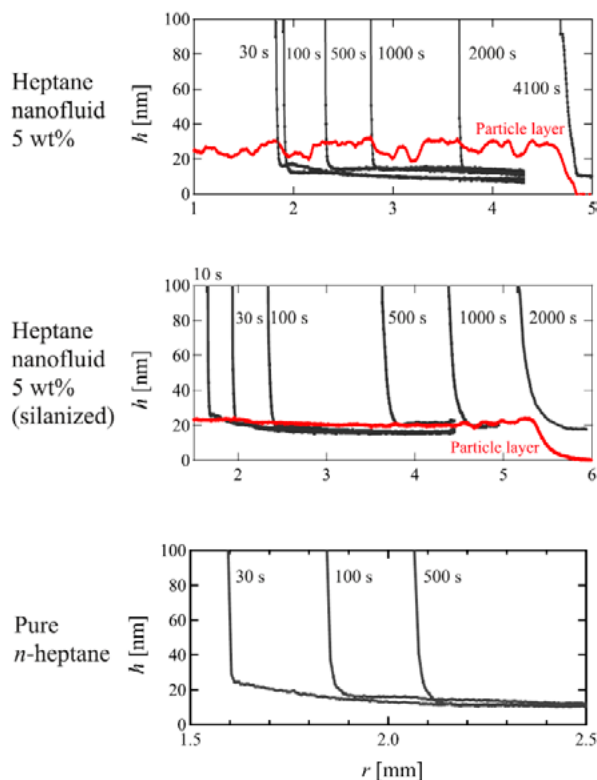


Fig. 7 ナノメートルスケールの接触線近傍液膜形状と、滴下 5000 秒後に液体蒸発後の残存ナノ粒子層の膜厚分布（赤線）
(出典:文献[4](Shoji et al., 2024, CC BY 4.0))

3.1.4. 液滴内ナノ粒子の存在の示唆

[Fig. 7](#) では、位相シフトエリプソメータで測定した、液体蒸発後に残存したナノ粒子層の膜厚分布を示す。5 wt%条件では拡張が 4100 秒まで続いたが、[Fig. 7](#) はその拡張範囲全体にナノ粒子層が存在していたことを示す。この結果は、接触線近傍のナノメートル厚さの液膜中にナノ粒子が存在し続けることが、超濡れ現象の持続に関与する可能性を示唆している。

[3.1.3](#) および [3.1.4](#) 検討より、ナノフルイドの超濡れ現象は、既往のメカニズムでは説明困難であり、液膜内ナノ粒子の構造が鍵となることが示唆された。これにより、ナノ粒子の in situ 濃度分布を可視化可能な新たな手法の必要性が明確となり、深紫外吸光顕微鏡の開発に至った。

3.2. 液膜厚さとナノ粒子濃度分布の同時計測

次に、位相シフトエリプソメータと深紫外吸光顕微鏡を組み合わせた複合光学系による、液膜厚さと吸光度分布の同時計測結果を [Fig. 8](#) に示す。ここで使用した試料は、ノルマルヘプタンを分散媒とし、デカン酸修飾 CeO_2 ナノ粒子を 4.3 wt% 含有するナノフルイドである。

[Fig. 8](#) (a)には、[Fig. 4](#)と同様に位相シフトエリプソメータにより得られたS波とP波の位相差分布を示している。一方、[Fig. 8](#) (b)は、深紫外吸光顕微鏡によって得られた反射光強度 I_1 の分布を示しており、 I_1 が小さい領域はナノ粒子による吸光が強く、液膜内のナノ粒子量が多いことを意味する。さらに、[Fig. 8](#) (c) には、液滴中心からの半径方向に沿った液膜厚さと吸光度の分布を示しており、両計測手法による同時計測が可能であることを実証している。この結果から、超濡れ条件下では液滴形状が単純な球形状から逸脱するとともに、液滴内部のナノ粒子濃度が不均一に分布していることが明らかとなった。

また、特筆すべきは、液膜厚さがマイクロメートル以下という薄い液膜領域においても、ナノ粒子による吸光分布が検出できた点である。これは、従来の光学手法では困難なナノ粒子分布の in situ 測定を可能にしたものであり、この複合光学計測手法の優位性を示す成果である。

本手法は、将来的に液膜厚さとナノ粒子濃度の定量的分布の解析を可能とするものである。ただし現時点では、両光学系の視野や観察領域の微小な位置ずれや、深紫外光における干渉効果による測定誤差の影響が懸念されるため、[Fig. 8](#) (c)の右軸にはナノ粒子濃度ではなく吸光度 A を表記している。今後はこれらの課題を克服し、より高精度な定量測定を通じて、ナノ粒子分布と濡れ現象の関係解明を進めていく予定である。

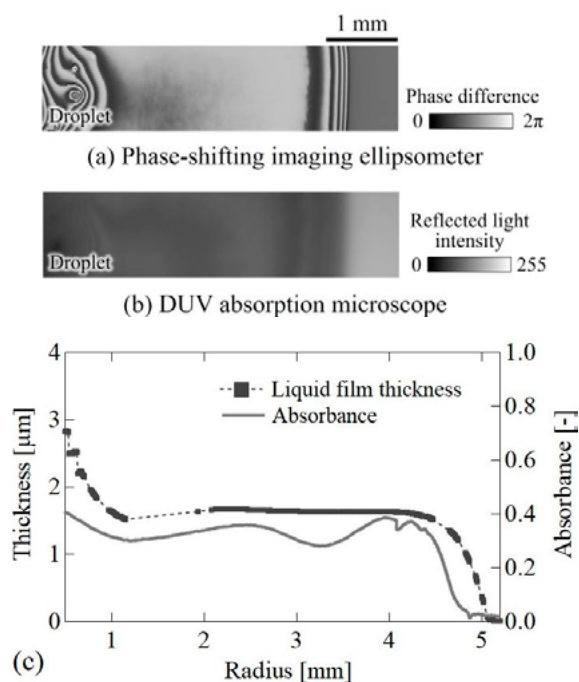


Fig. 8 Si 基板上に滴下したヘプタンナノフルイド液滴に対する滴下後 1000 秒時点の可視化および測定結果

4. 結論

本研究では、ナノフルイドが示す超濡れ現象に着目し、そのメカニズム解明を目的とした高分解能光学計測手法の開発と適用を行った。位相シフトエリプソメータによる液膜厚さの測定により、ナノフルイドが純溶媒と比べて顕著な拡張挙動を示し、液滴中心部の扁平化といった特徴的な形状変化が明らかとなった。拡張の駆動メカニズムとして、構造的分離圧、マランゴニ効果、レオロジー効果を検証した結果、いずれも支配的要因ではないことが示され、接触線近傍のナノ液膜内におけるナノ粒子の存在が拡張を駆動する重要な要素である可能性が示唆された。

この知見をもとに、ナノ粒子濃度分布を in situ 観測可能な深紫外吸光顕微鏡を新たに開発し、位相シフトエリプソメータと組み合わせることで、液膜厚さとナノ粒子分布の同時計測が可能であることを実証した。今後は、本手法のさらなる定

量精度の向上を通じて、ナノフルイド特有の濡れ・乾燥・構造化現象の理解を深めていく。

5. 参考文献

- [1] Lu, G., Wang, X.-D. and Duan, Y.-Y.; A critical review of dynamic wetting by complex fluids: From newtonian fluids to non-newtonian fluids and nanofluids, *Adv. Colloid Interface Sci.*, Vol. 236, (2016), 43-62.
- [2] Wasan, D. T. and Nikolov, A. D.; Spreading of nanofluids on solids, *Nature*, Vol. 423, (2003), 156-159.
- [3] Venzmer, J.; Superspreading – has the mystery been unraveled?, *Adv. Colloid Interface Sci.*, Vol. 288, (2021), 102343-102343.
- [4] Shoji, E., Hoshino, A., Biwa, T., Kubo, M., Tsukada, T., Tomai, T. and Adschiri, T.; Superspreading wetting of nanofluid droplet laden with highly dispersed nanoparticles, *Langmuir*, Vol. 40, (2024), 26509-26516.
- [5] Zhang, J., Ohara, S., Umetsu, M., Naka, T., Hatakeyama, Y. and Adschiri, T.; Colloidal ceria nanocrystals: A tailor-made crystal morphology in supercritical water, *Adv. Mater.*, Vol. 19, (2007), 203-206.
- [6] Tomai, T., Tajima, N., Kimura, M., Yoko, A., Seong, G. and Adschiri, T.; Solvent accommodation effect on dispersibility of metal oxide nanoparticle with chemisorbed organic shell, *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 587, (2021), 574-580.
- [7] Radulovic, J., Sefiane, K. and Shanahan, M. E. R.; Spreading and wetting behaviour of trisiloxanes, *J. Bionic Eng.*, Vol. 6, (2009), 341-349.

- [8] Owens, D. K. and Wendt, R. C.; Estimation of the surface free energy of polymers, J. Appl. Polym. Sci., Vol. 13, (1969), 1741-1747.
- [9] Usune, S., Takahashi, T., Kubo, M., Shoji, E., Tsukada, T., Koike, O., Tatsumi, R., Fujita, M. and Adschiri, T.; Numerical simulation of structure formation of surface-modified nanoparticles during solvent evaporation, J. Chem. Eng. Jpn., Vol. 52, (2019), 680-693.
- [10] Shoji, E., Komiya, A., Okajima, J., Kubo, M. and Tsukada, T.; Three-step phase-shifting imaging ellipsometry to measure nanofilm thickness profiles, Opt. Lasers Eng., Vol. 112, (2019), 145-150.
- [11] Shoji, E., Kaneko, T., Yonemura, T., Kubo, M., Tsukada, T. and Komiya, A.; Measurement of dynamic wetting using phase-shifting imaging ellipsometer: Comparison of pure solvent and nanoparticle suspension on film thickness profile, apparent contact angle, and precursor film length, Exp. Fluids, Vol. 62, (2021), 1-13.
- [12] Mukawa, Y., Yamagiwa, K., Shoji, E., Kubo, M., Tsukada, T., Teratani, S. and Katano, K.; Prediction of surface tension of heavy oil based on principle of corresponding states combined with detailed composition and molecular structure analysis, J. Jpn. Inst. Energy, Vol. 99, (2020), 75-81.
- [13] Hossain, M. Z., Hojo, D., Yoko, A., Seong, G., Aoki, N., Tomai, T., Takami, S. and Adschiri, T.; Dispersion and rheology of nanofluids with various concentrations of organic modified nanoparticles: Modifier and solvent effects, Colloids Surf. A, Vol. 583, (2019), 123876.

6. その他成果発表等

- ・ 庄司衛太；ナノフルイド液滴のメゾスケール動的濡れの光学計測, 混相流, Vol. 39, Issue 1, 26-39.
- ・ Shoji, E., Hoshino, A., Biwa, T., Kubo, M., Tsukada, T., Tomai, T., Adschiri, T.; Superspreading wetting of nanofluid droplet laden with highly dispersed nanoparticles, Langmuir, Vol. 40, Issue 50, (2024), 26509-26516.
- ・ Shoji, E.; Optical measurements of wetting and thermophysical properties of nanofluids, Germany-Japan symposium on particles and dispersions: synthesis and characterization, Erlangen, Germany, 2025.03.28.
- ・ 庄司衛太, ナノフルイドの濡れと構造形成の計測・制御, 化学工学会第55回秋季大会, 北海道大学札幌キャンパス, 2024年9月11日.
- ・ 庄司衛太, 相澤啓太, 琵琶哲志, 基板上ナノフルイドの液膜厚さとナノ粒子濃度の同時計測光学系の開発, 第67回理論応用力学講演会, 神奈川大学みなとみらいキャンパス, 2024年9月3日.
- ・ 庄司衛太, 星野瑛, 琵琶哲志, 久保正樹, 塚田隆夫, 筈居高明, 阿尻雅文, 基板上高濃度ナノフルイド液滴の超拡張濡れの発現条件の検討, 第61回日本伝熱シンポジウム, 神戸国際会議場, 2024年5月30日.
- ・ 相澤 啓太, 庄司衛太, 琵琶哲志, 基板上ナノフルイド液滴の液膜厚さとナノ粒子濃度面分布の同時計測, 第24回日本伝熱学会学生発表会, 東北大学片平キャンパス, 2024年5月11日.
- ・ 庄司衛太, 齋藤大河, 琵琶哲志, 久保正樹, 塚田隆夫, 筈居高明, 阿尻雅文, 無次元数を用いた基板上インクジェットナノフルイド液滴の

パターン形成の整理, 化学工学会第 89 回年会, 大阪公立大学中百舌鳥キャンパス, 2024 年 3 月 18 日.

- ・ 庄司衛太, ナノフルイド液滴のパターン形成と超拡張濡れ -メゾスケール光計測によるアプローチ-, 化学工学会熱工学部会セミナー2023, 赤穂ハイッ, 2023 年 11 月 25 日.
- ・ 庄司衛太, メゾスケール光計測に基づくソフトマテリアルの動的濡れの研究, 日本伝熱学会北陸信越支部秋季セミナー, 新潟大学駅南キャンパス「ときめいと」, 2023 年 11 月 23 日.
- ・ Hoshino, A., Shoji, E., Biwa, T., Kubo, M., Tsukada, T., Tomai, T., Adschiri, T.; Time-resolved multi-scale droplet shape measurement of superspreading wetting of nanofluid, The 20th International Conference on Flow Dynamics, Sendai, Japan, 2023.11.06.
- ・ 庄司衛太, 動的濡れにおけるナノ液膜の計測と理解: ナノフルイドの超拡張からパターン形成まで, 相変化界面研究会, オンライン, 2023 年 6 月 30 日.
- ・ 庄司衛太, 星野瑛, 齋藤大河, 琵琶哲志, 久保正樹, 塚田隆夫, 筈居高明, 阿尻雅文, 接触線

近傍ナノ液膜の観測に基づくナノフルイド液滴の超拡張濡れのメカニズム検討, 第 60 回日本伝熱シンポジウム, 福岡国際会議場, 2023 年 5 月 26 日.

- ・ 庄司衛太, 星野瑛, 齋藤大河, 琵琶哲志, 久保正樹, 塚田隆夫, 筈居高明, 阿尻雅文, インクジェットナノフルイド液滴の超拡張濡れのメカニズム検討, 化学工学会第 88 回年会, 東京農工大学小金井キャンパス, 2023 年 3 月 17 日.
- ・ 庄司衛太, 動的濡れにおけるソフトマテリアル特有の駆動力特定に向けた溶質の局在構造イメージング手法の開発, コニカミノルタ科学技術奨励賞, コニカミノルタ画像科学振興財団, 2024 年 3 月 11 日.

7. 謝辞

本研究は、文部科学省「材料の社会実装に向けたプロセスサイエンス構築事業 (Materealize)」(課題番号: JPMXP0219192801)、JSPS 科研費(課題番号: 24K01230、20H02498)、および公益財団法人島津科学技術振興財団の研究助成を受けて実施されたものである。ここに記して、各助成機関に深く謝意を表する。