HOKKAIDO UNIVERSITY

| | |
|---|---|
| Title | Study on Fabrication and Self-Healing of Superoleophobic Practical Metal Surfaces [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review] |
| Author(s) | 中山, 勝利 |
| Degree Grantor | 北海道大学 |
| Degree Name | 博士(工学) |
| Dissertation Number | 甲第12924号 |
| Issue Date | 2017-09-25 |
| Doc URL | https://hdl.handle.net/2115/67416 |
| Rights(URL) | https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/ |
| Type | doctoral thesis |
| File Information | Katsutoshi_Nakayama_abstract.pdf, 論文内容の要旨 |

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

# 学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士の専攻分野の名称　博士（工学）　氏名　中　山　勝　利

## 学 位 論 文 題 名

Study on Fabrication and Self-Healing of Superoleophobic Practical Metal Surfaces
（実用金属表面の超撥油化と自己修復性付与に関する研究）

近年，固体表面の微細構造制御法の進化に伴い，エネルギー・環境・デバイス材料の開発および応用を目指し，微細構造制御による既存固体材料への新機能付与や新規材料の創製に関する研究が精力的に推進されている。

固体表面の微細構造制御により付与される機能の一つとして，水滴および油滴を著しくはじく超撥水・超撥油性が高い注目を集めている。この表面は液体が付着しないため，自己洗浄機能による防汚や金属の防食，寒冷地においては着雪・着氷防止などの応用が期待されている。特に，油滴は水滴よりも表面張力が著しく小さいため，超撥油表面の作製は超撥水表面に比べて困難である。2000 年代後半に超撥油性を発現し得る表面微細構造の設計指針が提案され，超撥油表面作製に関する研究報告例は近年増えてきている。しかしながら，超撥油性は表面張力 $\gamma$ の大きな液体（$\gamma > 27$ mN m$^{-1}$）に限定されることが多いほか，耐久性が乏しいなど実用上の課題が残っている。したがって，超撥油表面の実用性向上のためには，より表面張力の低い液体をはじく，高耐久性の超撥油表面の作製が必要である。

本研究では，マイクロメーターサイズの凹凸形態を導入できる化学エッチングと，ナノメーターサイズの細孔をもつ多孔質金属酸化皮膜を形成するアノード酸化を組み合わせた簡便な湿式プロセスにより，アルミニウムやステンレス鋼といった実用金属表面にスケールの異なる階層形態を導入し，さらにフルオロアルキル系単分子膜によって表面自由エネルギーを低減することで，様々な油滴が容易に転落する超撥油表面の作製を目指した。また，耐久性向上を目的とし，低表面自由エネルギー分子をアノード酸化ナノ細孔内に貯蔵することによる自己修復性の付与について検討した。さらに，有機単分子コーティングが低耐久性の要因の一つとして指摘されていることから，その代替として，近年高撥水性を示すと報告された無機物質の一つである $CeO_2$ を電気化学的手法によりステンレス鋼上にコーティングして表面濡れ性制御を試み，高耐久性の超撥水・超撥油表面の作製手法を提案した。

本論文は全 6 章で構成されており，以下にその概要を記す。

第 1 章では，超撥水・超撥油表面作製の重要性について述べ，濡れ現象の基礎理論と，本研究で提案する実用金属表面の形態制御法としてのエッチング・アノード酸化について概説した。また，表面自由エネルギー低減法として一般的である自己組織化単分子膜との概要と，その代替となり得る希土類酸化物表面の撥水機構について述べ，本研究の目的を明記した。

第 2 章では，化学エッチング・アノード酸化による高純度アルミニウム表面の階層構造化を目的とした。高純度アルミニウム板を塩化銅(II)および塩酸を含む水溶液に室温で所定の時間浸漬し，表面にキューブ状のランダムエッチピットを高密度に形成した。このエッチピットはエッチング浴に含まれる塩酸濃度によって，数百 nm から数 μm のサイズに制御できることを確認した。続いて硫酸水溶液中でアノード酸化して多孔質酸化皮膜を形

成した。アノード酸化直後は孔径はSEMで鮮明に観察できないほど小さいが，リン酸水溶液中に浸漬することで時間とともに孔径が拡大され，エッチングにより形成した凹凸表面に垂直に伸びたシリンダー状細孔を最大40 nm程度の細孔径で高密度に形成した。また，以上の湿式複合プロセスを150 μm程度の網目が規則的に配列するアルミニウムメッシュに対して適用することで，網目・エッチピット・ナノ細孔からなる多重の階層構造を構築した。以上から，超撥油表面作製に有効な階層構造形態を，簡便な化学エッチング・アノード酸化の複合湿式プロセスにより容易に導入できることを示した。

第3章では，第2章で構築した階層構造化アルミニウムにフルオロアルキル単分子コーティングした表面の濡れ性と，その熱的・機械的耐久性を評価した。形態制御したアルミニウム板に対する単分子コーティング後は，エッチピット形態のみでもそのサイズにかかわらず超撥水性を示すが，表面張力40 mN $m^{-1}$以下の液体に対してはさらにナノ細孔の導入が必要である。ナノ細孔導入後は，その細孔密度（多孔度）が高いほど菜種油（$\gamma$ = 35 mN $m^{-1}$）の接触角ヒステリシスが約3°まで低下し，超撥油性の発現のためには高い多孔度が必要であることを確認した。また，撥油性に対するエッチピットサイズの影響についても議論した。この表面は菜種油以外にも比較的表面張力の高い液体（$\gamma$ > 25 mN $m^{-1}$）に対して超撥油性を示すが，オクタン（$\gamma$ = 21.8 mN $m^{-1}$）のような低表面張力の液体に対する撥油性はエッチピットサイズの影響を受け，エッチピットが大きいほど接触角ヒステリシスが低下することを明らかにした。さらに，多重の階層構造形態を有するアルミニウムメッシュを用いることで，表面張力の低いヘキサン（$\gamma$ = 18.4 mN $m^{-1}$）に対しても低い接触角ヒステリシスを示し，エタノールやほとんどの炭化水素液体に濡れない表面を得ることに成功した。高い撥油性を発現するためには高度な階層構造が有効であることを確認し，その理由を形態と液体のピン止め効果の関連性から考察した。また，フルオロアルキル単分子コーティングからアルキル単分子コーティングに替えることで階層構造メッシュ表面は超撥水・超親油性となることから，簡便な油水分離フィルターとしての応用の可能性も見出した。しかしながらこの超撥水・超撥油性は，熱的・機械的に単分子膜が損傷するために低下し，耐久性の向上が必要であることを示した。

第4章では，超撥水・超撥油表面の耐久性向上を目指し，第2章および第3章で作製した超撥水・超撥油表面のアノード酸化ナノ細孔内に低表面エネルギー分子であるフルオロアルキルシランを修復剤として貯蔵することで，自己修復性の付与を試みた。超撥水・超撥油性アルミニウム板は酸素プラズマ照射により有機単分子コーティングが損傷を受け，超親油性に転じるが，1時間以上の室温大気中放置により，超撥油性がほぼ元の水準まで再生した。この自己修復性は8回以上繰り返し発現した。また，径が小さく，長いナノ細孔が，高い自己修復性の発現に有効であり，細孔体積ではなく細孔表面積が重要な形態因子であることを示した。

第5章では，希土類酸化物表面が有機単分子コーティングなしに高い撥水性を示すという近年の報告を受け，超撥水・超撥油表面の低い耐久性の要因の一つとされる有機単分子コーティングの代替として，希土類酸化物の一種である$CeO_2$をアノード析出によってステンレス鋼表面に均一に形成し，その表面濡れ性について検討した。アノード析出により形成した$CeO_2$表面は，既報の高温焼成法やPVD法で作製した同物質と比較し，析出直後は親水性であった。しかしながら，この表面は室温大気中放置することで水滴接触角が増大し，最終的に撥水性に転じることを見出した。XPS分析により，この撥水化は大気中の汚染炭化水素分子の堆積によるものと示唆された。撥水性は基板のステンレス鋼を粗面化することで増大するが，特に電解エッチングしたステンレスメッシュに形成した$CeO_2$表面は超撥水性を示した。また，撥水化が大気中放置による炭化水素分子の堆積によることから，この表面は損傷を受けても大気中放置により複数回自己修復することを示した。

第6章では，本論文の内容を総括した。