

[研究論文]

## 超撥水表面上の水滴の分裂と帯電

下川博文<sup>1</sup>・渡邊達也<sup>2</sup>

1 電気電子情報工学科

2 JR 東日本(株)

## Disruption and electrification of a water droplet on the superhydrophobic surface

Hirofumi SHIMOKAWA<sup>1</sup> and Tathuya WATANABE<sup>2</sup>

## Abstract

It is known that a few highly charged, very tiny drops eject from the relatively large drop which charge-to-mass ratio increases with the evaporation. This phenomenon is known as a Rayleigh limit. This report examined the ejection of the droplet from water drop which caused on the hydrophobic surface of Teflon. It was found that the droplet was ejected by electrostatic force and repulsive force which arises from surface tension of the water and the emission frequency of the droplet increased when Teflon has been charged. In the superhydrophobic surface, there was the ejection of the small droplet in the condition that the surface had not been charged. The charge of the small droplet increased with the electrification of the surface. It was considered that these phenomena was related to the hydrophobicity of the surface, and the effect of material and thickness was secondary.

Keywords: water droplet, ejection, electrification, superhydrophobic surface

## 1 はじめに

空気中に浮遊する液滴の持つ電荷量には限界値がある。電荷密度がある値に達するとクーロン反発力が表面張力と比較できるようになり、電荷密度の高い小液滴を放出し液滴は安定化する。この現象はレイリー分裂としてよく知られている<sup>(1),(2)</sup>。液体の持つ電荷量は蒸発によって変化しないために、帯電した液滴は蒸発に伴い電荷密度が増加しいずれレイリーリミットに達する。したがって、微小液滴を放出し続けて小さくなっていく。そのため、帯電液滴は環境中への電荷の放出源となっているものと考えられる。従来の研究は放出前後の電荷量と液滴の大きさを測定したものである<sup>(2)</sup>。しかし、微小液滴の放出過程の詳細は明らかになっていない。放出過程に関する知見を得るには放出現象を高速度で画像測定する必要がある。帯電液滴を静止状態に保持することが課題であるが、固体絶縁物上に接触した水滴は電荷交換

により帯電するために、ほぼ静止した帯電水滴の観察が可能である。特にテフロンと水は大きな接触帯電を起こし、テフロンが負に水が正に帯電することがわかっている<sup>(3)</sup>。

本報告は撥水性表面上に滴下する水滴からの小水滴の放出現象と帯電現象について調べたものである。撥水性表面としてテフロン、および種々の固体上に超撥水剤をスプレーしたものをを用いた。小水滴の放出と撥水性との関係、固体表面の帯電との関係、水滴と小水滴の帯電量などの関係について明らかにすることを目的としている。

## 2 実験方法

今回使用した液体は抵抗率 500kΩcm 程度の蒸留水である。撥水性の絶縁物としてテフロンを用いた。テフロンは水と接触すると大きく負に帯電し、接触後の水滴は

正に帯電する<sup>(3)</sup>。実験装置の概略図を Fig.1 に示す。用いたノズルは内径 0.57mm、外径 0.8mm、長さ 5cm の注射針で、先端を直角にカットしたものである。水滴はテフロン上方 2cm のノズル先端から約 0.6 秒間隔で自然滴下させた。水滴の直径は約 3mm である。テフロンは  $100 \times 50 \times 5 \text{ mm}^3$  のものを用い、測定の前にエタノール除電した。水滴の観測には高速度カメラ (Photron 製 FASTCAM SA3) を使用した。放出される小水滴の電荷量の測定には外円筒 10cm、内円筒 5cm、長さ 10cm の吸引式ファラデーケージを用いた。吸引の風速は最大 0.8m/s である。ファラデーケージはノズルから約 3cm 離れた位置に設置し、小水滴を吸引した。Fig.1 中の角度  $\theta$  は本報告では  $20^\circ$  一定とした。滴下終了後のテフロン表面の電位分布を表面電位計 (Trek 製 344) を使って測定した。

テフロンとの比較のために、テフロン、アクリルおよび金属上に撥水剤を数  $\mu\text{m}$  の厚さにスプレーしたものを用いた。撥水剤は NTT アドバンステクノロジー製の HIREC1100 でスプレー式のフッ素系撥水剤である。Fig.2 に撥水表面上の水滴の形状を示す。接触角が  $160^\circ$  程度の超撥水性を示すことがわかる<sup>(4)</sup>。なお、撥水剤

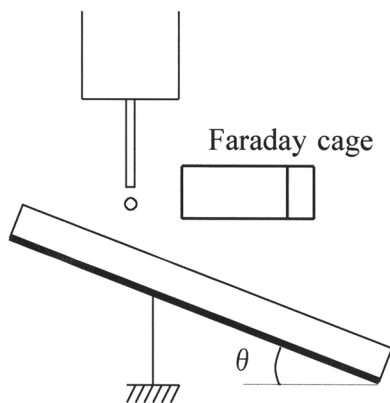


Fig.1 Experimental apparatus.

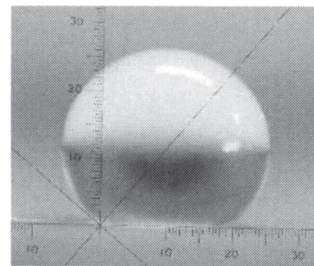


Fig.2 A droplet of water on superhydrophobic surface.

程度の超撥水性を示すことがわかる<sup>(4)</sup>。なお、撥水剤をスプレーしていないテフロン上の水滴の接触角は  $100^\circ$  程度である。

### 3 テフロン上への水滴の滴下

#### 3.1 小水滴の放出

Fig.3 はテフロン上に衝突した水滴から小さな水滴が 1 個飛び出す様子の一例を示したものである。撮影速度は 2000 コマ/秒、シャッター速度は  $1/10000$  である。小水滴の直径は約 0.4mm である。同図からわかるように、テフロン上に衝突した水滴は表面で広がったのち、テフロンの撥水性と水の表面張力により真ん中に集まる。この戻る反動で小水滴が飛び出しているように見える。しかし、飛び出さないことも多くみられ、飛び出す方向も前後左右まちまちであることなど反動のみが関係しているとは考えにくい。なお、噴出初速度は 1m/s 以下であった。

Fig.4 に一度に 3 個の水滴が発生する様子を示す。水柱状に突起を出した水滴から 3 個の小水滴が放出される様子がわかる。噴出初速度は先頭的水滴が一番速く、最後尾は遅くなる傾向がみられた。複数個の小水滴の放出機構の解明は今後の課題である。

小水滴の直径は 0.1mm ~ 0.8mm であった。

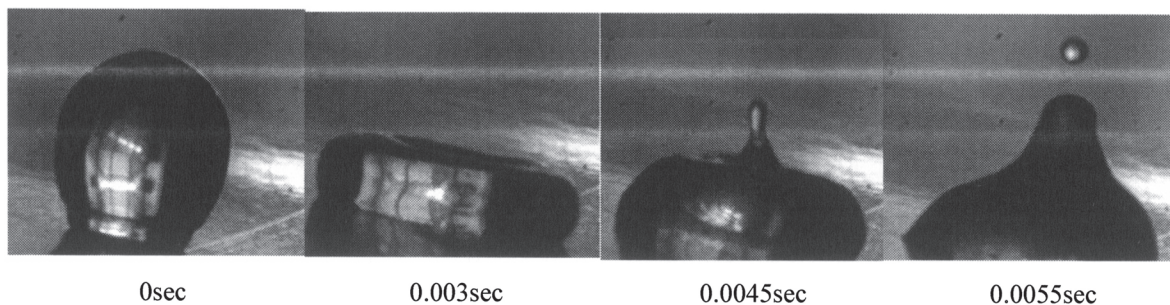


Fig.3 Ejection (1) of the droplet.

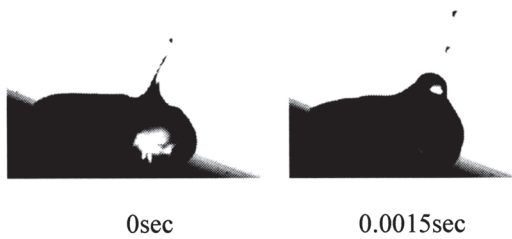


Fig.4 Ejection (2) of the droplet.

### 3. 2 テフロン表面電位と小水滴放出の関係

Fig.5 はエタノール除電したテフロンについて、小水滴の発生個数の時間変化を1時間にわたって示したものである。同図から滴下開始後5分を過ぎてから小水滴が発生し始めることがわかる。1時間に88回の放出が観測された。1度の発生個数はほとんど1個であるが、25分後には2個の小水滴が発生している。Fig.6 に1時間滴下後のテフロン上の表面電位分布を示す。測定範囲は  $3 \times 5\text{cm}^2$  である。テフロン上は滴下点を中心に負に大きく帯電しており、最大値は  $-734\text{V}$  であった。一部は正に帯電しており、最大値は  $+222\text{V}$  であった。テフロン表面の帯電が小水滴の発生に密接に関係していることが示唆される。なお、一部分が正に帯電する現象は、テフロンとの接触により正に帯電した水滴は流れ落ちるにしたいが、正電荷がテフロン上に緩和することに起因すると考えられる。

そこで、測定前にテフロン上を Fig.7 に示すように均一にコロナ荷電させたのち測定を行った。Fig.8 は  $-1000\text{V}$  に帯電させた後の小水滴の発生10分間の様子を示す。滴下開始から数十秒後に小水滴が発生し、その数は毎回ほぼ1個であることがわかる。10分間で47回放出が観測された。Fig.9 は  $-2000\text{V}$  に帯電させたとき

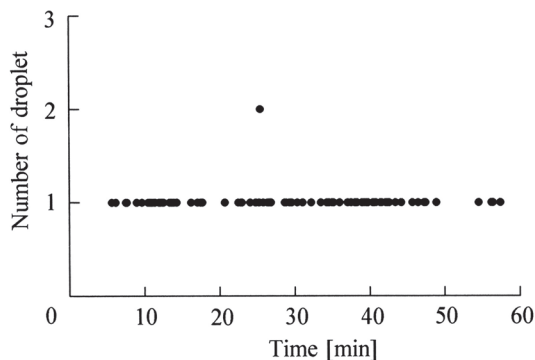


Fig.5 Time dependence of ejection of the droplet.

の小水滴の発生の様子である。滴下開始直後から小水滴は放出され、1度に最大4個発生することがわかる。10

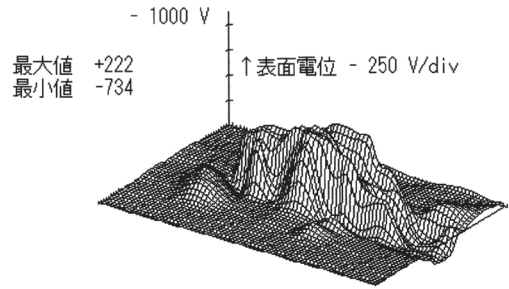


Fig.6 Surface potential distribution after 1 hour.

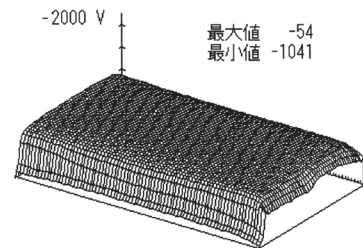
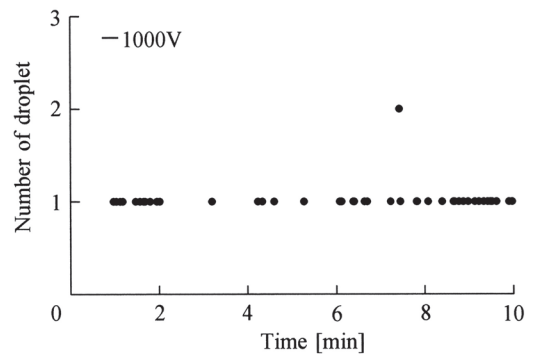
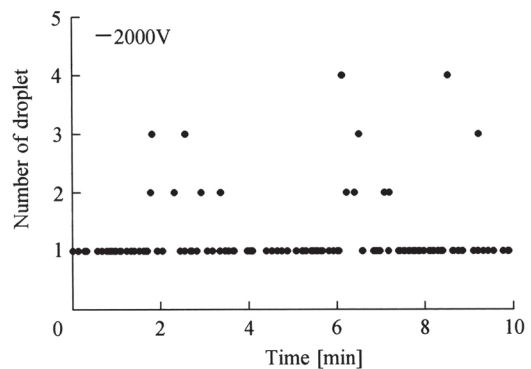


Fig.7 Potential distribution of Teflon surface.

Fig.8 Time dependence of ejection of droplet in charging at  $-1000\text{V}$ .Fig.9 Time dependence of ejection of droplet in charging at  $-2000\text{V}$ .



分間で 111 回の放出が観測された。これらの結果から、小水滴の放出にテフロン表面の帯電が関係することがわかる。

### 3. 3 小水滴の電荷量

吸引式ファラデーケージで測定した小水滴の電荷量を測定順に示したのが Fig.10 である。テフロンを除電後に測定を行った。同図から小水滴は  $-0.4\text{pC} \sim -3.0\text{pC}$  の負の電荷量を持っていることがわかる。これらの値がきわめて小さいことから、小水滴の放出にはレイリー分裂とは異なる現象であると考えられる。

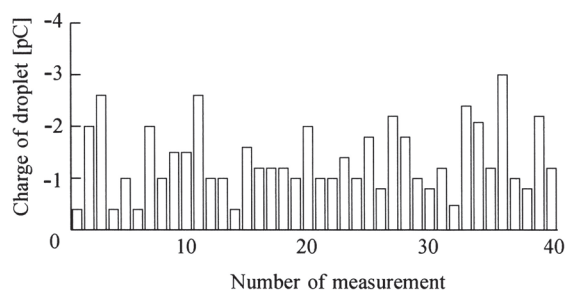


Fig.10 Charge of droplets.

### 3. 4 小水滴の発生機構

テフロンは疎水性であり、水の表面張力が大きいため

に、テフロン上に滴下した水滴は広がった後、中央部分に集まって丸くなろうとする。一方、テフロン上は負に帯電するためにクーロン反発力が働くと考えられる。Fig.11 に示すように、テフロン上が負に帯電している場合、ノズルから滴下する水滴は正に帯電する。Fig.11 (b) のように、衝突寸前には水滴の下部には正電荷が、上部は負電荷が集まると考えてよい。衝突後、テフロンの疎水性のために Fig.11 (c)、(d) のように広がった後、収縮する。収縮した上部は負に帯電しているとする、収縮にテフロン表面とのクーロン反発力が働き、Fig.11 (e)、(f) のように小水滴が放出されると考えられる。なお、数個の小水滴の放出機構など不明な点も多い。

### 3. 5 準静止状態からの微小水滴の発生

テフロンを  $-2000\text{V}$  に帯電させたとき、水滴の新しい放出現象がみられた。テフロン上に滴下後、水滴はダイナミックな動きをしたのち下流にゆっくりと流れていく。そのとき、まれに微小な水滴が放出された。その大きさは前に述べた小水滴よりもかなり小さいものである。Fig.12 は準静止状態からの微小水滴の放出を撮影速度 4000 コマ/秒、シャッター速度 1/20000 で測定したものである。水滴表面から 1msec 以下で微小水滴が放出されている。3 枚目の写真から、放出された水滴は 3 つの微小水滴に分裂していることがわかる。さらに、放出

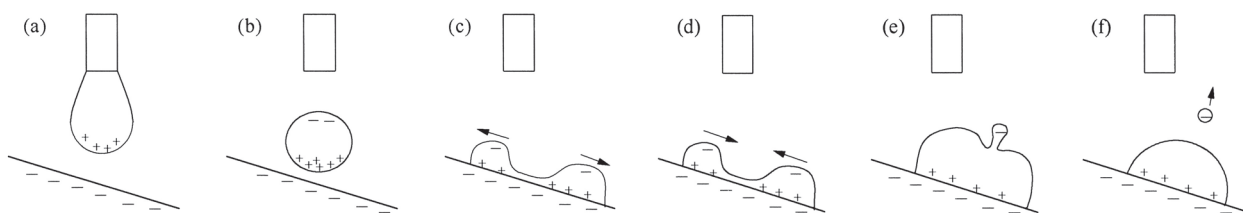


Fig.11 The generation mechanism of the droplet.

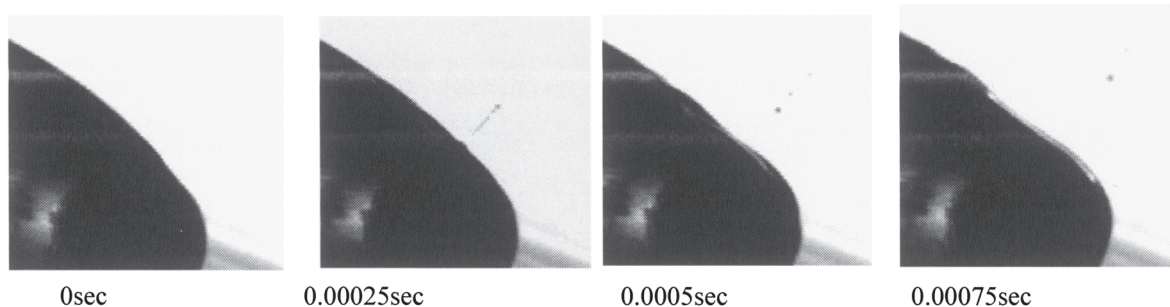


Fig.12 Ejection of the smaller droplets.

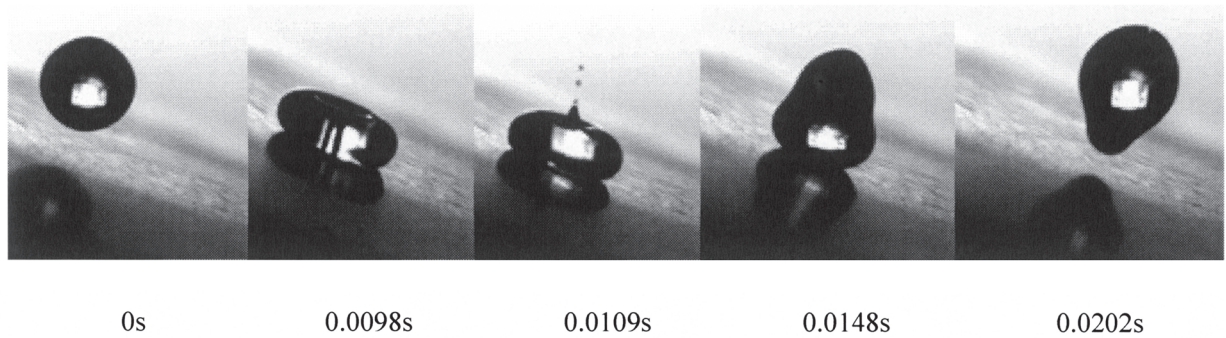


Fig.13 Ejection of the droplet on the superhydrophobic surface.

過程で水滴はほとんど形を変えていないが、水滴表面に波紋が広がっていることがわかる。微小水滴の直径は0.1mm以下だと思われるが、特定していない。明らかに小水滴の放出とは異なる現象である。水滴の衝突に伴い、内部に小さな泡が発生することがある。微小水滴が発生した場合には必ず泡が発生することが認められることから、微小水滴の放出は泡の破裂に起因するものと考えられる。

#### 4 超撥水表面への水滴の滴下

前章において小水滴の放出は固体表面の撥水性に密接に関係することを述べた。そこで、固体表面に撥水剤をスプレーすることにより作製した接触角が $150^\circ$ 以上の超撥水表面に水滴を滴下した。滴下条件はテフロンの場合と同じである。滴下した水滴変化の状況の一例をFig.13に示す。撮影速度は10000コマ/秒、シャッタースピードは $1/120000$ である。同図から水滴はテフロンの時よりも広がらないこと、小水滴はより小さいこと、

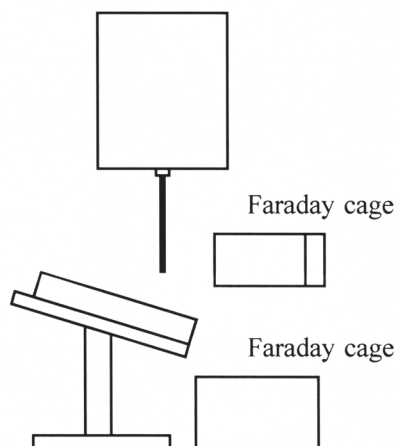


Fig.14 Simultaneous measurement equipment of the charge of ejected droplet and water droplet.

さらに衝突後の水滴は飛び上がることがわかる。その高さは1cm近くに達した。滴下した水滴が飛び上がる現象はテフロンでは全く観測できなかった。そこで小水滴の電荷量を吸引式ファラデーケージで計測すると同時に、1回バウンドした水滴の電荷量をファラデーケージで測定した。そのための装置をFig.14に示す。1回バウンドした水滴をファラデーケージ内に入れるために試料の端近くに水滴を滴下した。

##### 4. 1 撥水化テフロンと水滴の帯電

前章では除電したテフロン上に水滴を滴下すると、数分後に小水滴が放出されることを示した。つまり、水滴と接触するとテフロンは負に帯電することから、表面が帯電していることが小水滴の噴出に関係すると考えられる。

Fig.15は撥水剤をスプレーしたテフロン上に水滴を滴下したときの小水滴と落下水滴の電荷量を一滴目から示したものである。落下水滴の電荷は正で、放出される小水滴は負である。同図から、3滴目から小水滴が噴出されること、および滴下水滴の電荷量は小水滴の電荷量だ

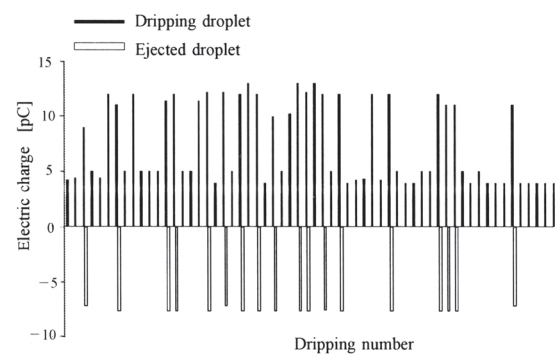


Fig.15 Electric charge just after start of measurement for Tefron.



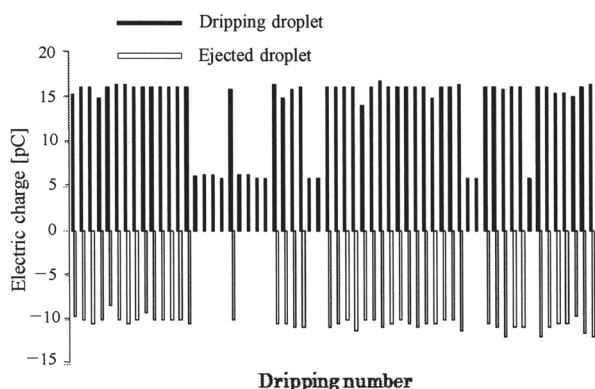


Fig.16 Electric charge after one hour for Tefron.

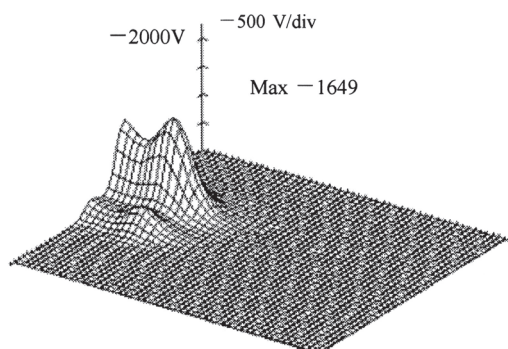


Fig.17 Surface potential distribution after one hour (Tefron).

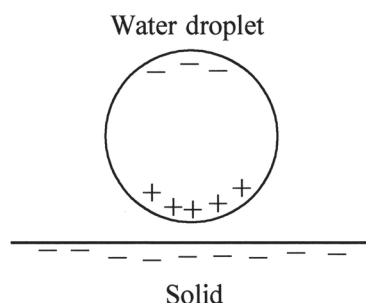


Fig.18 Collision of water droplet on charged surface.

け増加することがわかる。また、小水滴の電荷量は約  $-7.5\text{pC}$  であり、小水滴の放出がある場合の落下水滴の電荷量は約  $12\text{pC}$  である。Fig.16 に 1 時間後の小水滴と落下水滴の電荷量を示した。小水滴の発生回数が増加することの他に、小水滴と落下水滴の電荷量が増加することがわかる。小水滴の電荷量は約  $-10\text{pC}$  に、小水滴の放出が伴うときの落下水滴の電荷量は  $16\text{pC}$  に増加している。

Fig.17 は 1 時間後の試料の表面電位分布である。水滴は滴下後 Fig.17 の左方に移動する。水滴の落下点付近で最大の電位を示し、 $-1649\text{V}$  である。Fig.18 は帯電した

固体表面の衝突する直前の水滴の電荷の分布の様子を示したものである。固体表面が負に帯電している場合、ノズルから落下する水滴は正に帯電する。衝突直前には水滴の下部に正電荷が集まり、負電荷は反発して上部に集まると考えられる。一方、1 滴目の水滴は固体表面が帯電していないため滴下する水滴は電荷を持たない。固体との接触帯電で電荷交換を起こすため、水滴の上部に負電荷が発生すると考えられる。小水滴は水滴の上部から放出されるので、小水滴の極性は固体の帯電極性と同じになる。固体の帯電量が増加すると、ノズルで誘導される落下水滴の電荷量が増加するとともに、小水滴の電荷量も増加すると考えられる。

#### 4. 3 撥水化アクリルの水滴の帯電

撥水剤をスプレーしたアクリル上に水滴を滴下開始後の小水滴と落下水滴の電荷量を Fig.19 に示す。Fig.20 には 1 時間後の電荷量の変化を示す。両図から、水滴の滴下のたびに小水滴が放出されることがわかる。小水滴の電荷量は滴下直後は  $-3.5\text{pC}$  程度で、1 時間後には  $-$

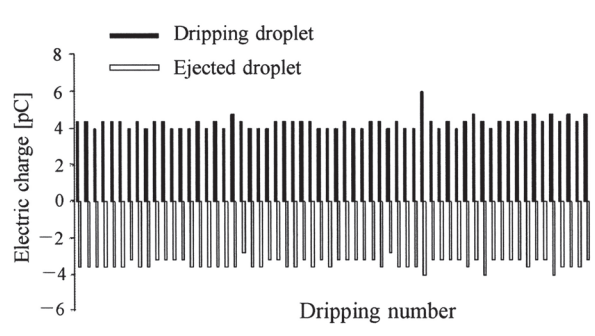


Fig.19 Electric charge just after start of measurement for PMMA.

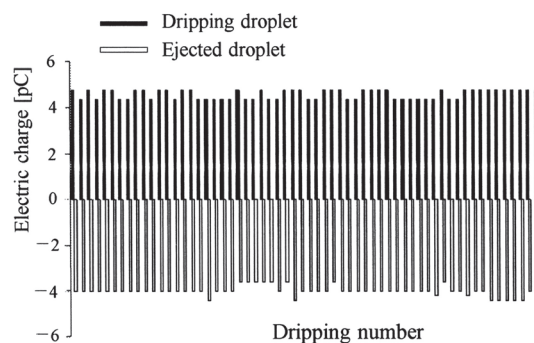


Fig.20 Electric charge after one hour for PMMA.

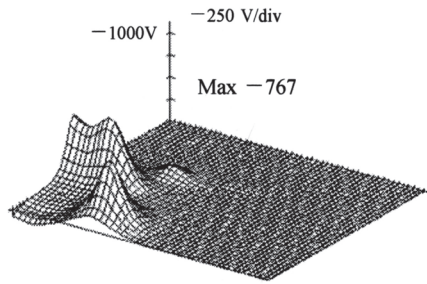


Fig.21 Surface potential distribution after one hour (PMMA).

4pC とテフロンの場合と同様に増加するが、その割合はわずかである。落下水滴の電荷量は初期には 4pC 程度であり、1 時間後には 4.5pC ほどに増加している。テフロンの場合と比較すると、これらの値は 1/3 程度の小さい値となった。

Fig.21 は 1 時間後の表面電位分布である。テフロンの場合と同様に水滴の落下点で最大電位を示す。最大電位は -767V である。小水滴と落下水滴の電荷量が小さくなったのは、表面の電位が小さいことに起因すると考えられる。

#### 4. 4 金属の場合

撥水剤をスプレーしたアルミ上に水滴を滴下開始後の小水滴と落下水滴の電荷量の変化を Fig.22 示す。Fig.23 には 1 時間後の電荷量の変化を示す。両図から、アクリルの場合と同様に水滴の滴下のたびに小水滴が放出されることがわかる。滴下開始直後の電荷量は小水滴が -0.3pC で落下水滴は 1pC 程度である。一方、1 時間後の電荷量は落下水滴が 1pC 程度と変化が小さいが、小水滴は -0.6pC と倍増している。Fig.14 に 1 時間滴下後の表面電位分布を示す。Fig.14 から最大 -67V であることがわかる。

以上の結果から、基板材料とその厚さにかかわらず超撥水表面に水滴が滴下した場合に、小水滴が発生することが明らかとなった。

#### 5 まとめ

本研究で得られた知見を以下にまとめる。

(1) テフロンが帯電している場合、滴下した水滴から負電荷を持つ小水滴が放出される。

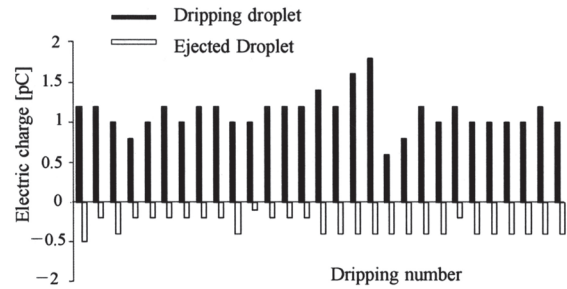


Fig.22 Electric charge just after start of measurement for metal.

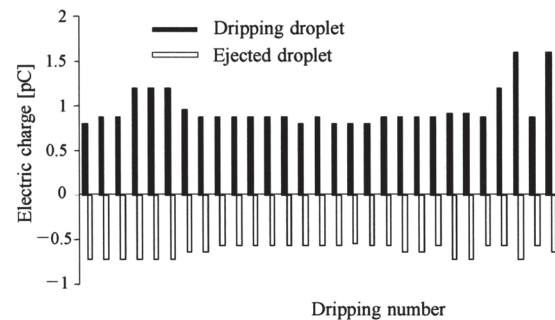


Fig.23 Electric charge after one hour for metal.

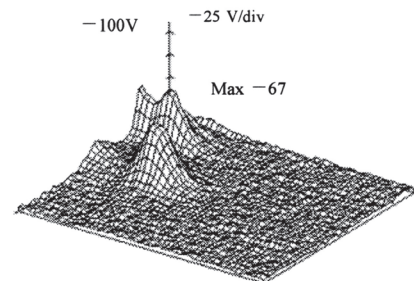


Fig.24 Surface potential distribution after one hour (metal).

(2) 小水滴の放出機構はテフロンの撥水性と表面張力による水滴の収縮、とクーロン反発力に起因すると考えられる。

(3) 超撥水表面に水滴を落下すると固体表面が帯電していない状態でも小水滴は放出される。

(4) 帯電した表面に落下する場合、小水滴と落下水滴の電荷量は増加する。

(5) 小水滴の放出には表面の撥水性が関係し、固体の材質と厚さは二次的要因である。

**参考文献**

- (1) A.G.Bailey : "*Electrostatic Spraying of Liquids*" Reserch  
Studies Press LTD., p34 (1987)
- (2) 中島、佐藤 : 静電気学会誌, **23**, p81 (1999)
- (3) 酒井、下川 : 静電気学会講演論文集, p67 (1997)
- (4) 辻井薫 : 「超撥水と超親水」 米田出版 (2009)