

平成 30 年度 学位論文 (博士)

塗布乾燥膜の粒子充填構造と
相関する粒子・液体移動現象の
動的的理解

**Study on transport phenomena of colloidal
particles and liquids related to packing structure
of particulate films prepared by drying**

東京農工大学
生物システム応用科学府

学籍番号 15701103

宮崎 駿人

目次

第1章 序論.....	1
1.1. 社会背景：塗布乾燥による粒子構造体の製造プロセス.....	2
1.2. 塗布乾燥による粒子膜形成に関する研究動向.....	4
1.2.1. 膜形成過程における物質移動現象：粒子充填挙動.....	5
1.2.2. 膜形成過程における物質移動現象：溶媒の移動.....	13
1.2.3. 乾燥後の粒子充填膜の構造評価手法.....	14
1.3. 研究目的.....	16
1.4. 参考文献.....	19
第2章 乾燥膜の粒子充填構造への初期粒子濃度の影響.....	23
2.1. 研究背景.....	24
2.2. 実験方法.....	25
2.3. 結果.....	27
2.3.1. 液滴乾燥で得られた粒子膜の構造観察.....	27
2.3.2. 一方向乾燥を用いた粒子膜形成検討.....	36
2.4. 考察.....	40
2.4.1. 色のドメインと粒子充填構造の関係.....	40
2.4.2. 初期粒子濃度が粒子充填構造に与える影響.....	42
2.5. 結言.....	45
2.6. 参考文献.....	46
第3章 二流体界面吸着粒子を介した液体の乾燥現象.....	48
3.1. 研究背景.....	49
3.2. 実験方法.....	51
3.3. 実験結果.....	54
3.4. 考察.....	61
3.4.1. 数理モデルによる水滴乾燥の速度論解析.....	61
3.4.2. 粒子形状が乾燥速度に与える影響.....	68
3.5. 結言.....	69
3.6. 参考.....	70
3.7. 参考文献.....	73
第4章 多成分系粒子膜内への液浸透現象の速度論モデル解析.....	75
4.1. 研究背景.....	76
4.2. 実験方法.....	78
4.2.1. 内部構造の異なる粒子膜の調製.....	78
4.2.2. 粒子膜への液浸透時間測定.....	79

4.2.3. 古典理論に基づいた液浸透モデルの構築.....	80
4.3. 結果と考察 粒子膜構造評価	82
4.4. 結果と考察 液浸透時間測定	84
4.5. 結言	88
4.6. 参考文献	90
第5章 総括.....	91
業績.....	95

第 1 章

序論

1.1. 社会背景：塗布乾燥による粒子構造体の製造プロセス

固体微粒子の集合体である「粉」は、「産業の米」と称されるように、エネルギー、農業、医薬、化粧品、食品、廃棄物処理などあらゆる分野で原料、中間品、製品として利用されている¹。特に化学工業の産業分野では、その最終製品の80%が何らかの形で液相粒子分散系に関係していると言われており²。すなわち、粒子は「濡れたり」「乾いたり」を繰り返しながら、製品の最終形態へと形作られていく。例えば、電池の電極やセラミックスといった産業製品は、微粒子を分散させた溶液を塗布・乾燥することで得られる。一般的には、調液（粒子分散）、塗布、乾燥の工程を経て、最後に加工成形（プレス、パッケージ、焼結など）を施し最終製品となる。製品の特性は、膜の構造により決定される。例を挙げると、リチウムイオン電池の電極は、導電助剤のカーボンブラック粒子が導電パスを形成することが電気特性向上に繋がる。燃料電池の電極膜の活性酸素および水素に対する浸透性はカーボン粒子の配列状態で決定され、電極膜の伝導率に影響する。コロイド結晶のフォトニック特性は、粒子の緻密な規則配列があって初めて発現する。インクジェット式印刷の仕上がりは、基板に沈着した色材粒子の配列状態が直結する。

原料となる粒子材料については、めまぐるしい技術発展を見せている。ナノ/マイクロ粒子のモルフォロジー制御³⁻⁵、中空粒子の合成⁶、ヤヌス粒子の設計⁷、表面修飾による粒子の液中分散安定化^{8,9}など、多様な検討がなされてきた。原料粒子の発現する機能や特性を最大限に活かし、所望の性能を持つ粒子膜製品を得るには、それらの粒子を膜内で上手に並べるような、つまり高度な粒子充填構造制御が求められる。そのためには、全てのプロセスでの粒子状態変化を見越した包括的なプロセス設計をする必要がある。実際、プロセス条件が最終的に得られる粒子膜の特性に影響を与えるといった報告も存在する¹⁰⁻¹³。粒子同士の位置関係は、調液、塗布、乾燥といったプロセスを経て、めまぐるしく変化する。例えば、リチウムイオン電池電極用のスラリーを調製する際、スラ

リーの混練の仕方では膜の構造が変化し、それに伴い電池特性も変化したという報告もある^{14,15}。しかし、せっかく液中の粒子分散状態を高度に制御しても、塗布操作でかかるせん断応力や乾燥過程で生じる粒子濃縮などにより、その状態は簡単に変化しうる。

塗布乾燥で得られる粒子膜の構造形成において、特筆すべきは粒子膜の最終的な構造は乾燥操作で決定付けられる点だ。分散・塗布操作を制御しても、最後の乾燥段階で狙った構造にならなければ意味がない。Fig. 1.1 に、塗布乾燥による膜形成過程で生じる移動現象の概要図を示す。熱と物質が非定常で同時に移動し、相互に影響を及ぼし合う非常に複雑な現象である。その時々で現象の制御因子は異なってしまうため、製造現場において、最適操作条件は経験的に決定されることが多い¹⁶。すなわち、塗布乾燥による粒子膜形成の現象解明は社会的要請が強く、本現象の解明こそ学術業界に求められる使命だと言える。極端な話をすると、時間をかけて粒子を一粒ずつ配列させれば狙った構造の膜を得ることはできるだろうが、塗布乾燥という大量生産に適した手法を用いて、得られる粒子膜を高度に構造設計できるようになることに意味がある。従来、ものづくりにおける塗布乾燥プロセスの研究分野では、乾燥に関する検討は比較的少なかった。近年は乾燥プロセスの検討例が増えており、膜の最終構造や物性に影響を与える乾燥プロセスの重要性が広く理解されつつある¹⁷。しかしまだまだ検討の余地は多く、この複雑現象を解明するには、塗布乾燥過程で生じる一つ一つの移動現象を、丁寧にひも解いて理解していかなければならない。

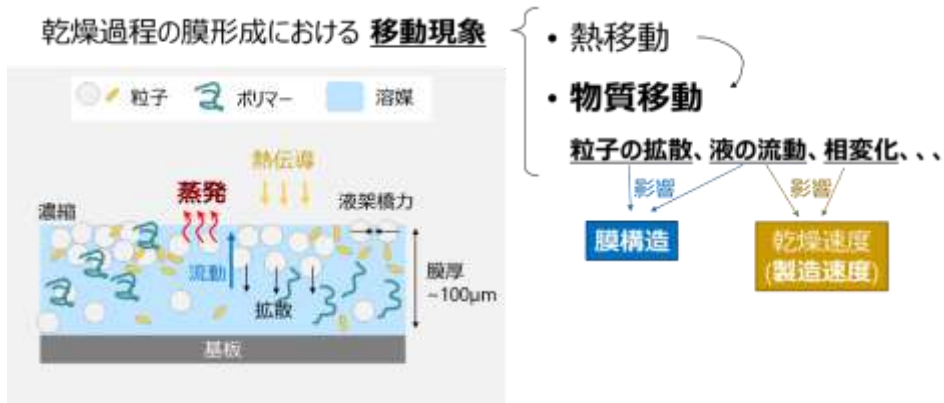


Fig. 1.1 A schematic diagram showing the transport phenomena during the particulate film formation by drying.

1.2. 塗布乾燥による粒子膜形成に関する研究動向

「塗布乾燥による粒子膜形成」に関する学術領域における研究動向を調査し、課題の抽出を行う。Fig. 1.2 に、乾燥による粒子膜形成現象を最もシンプルな形で表現した。膜形成の過程では、粒子と溶媒が同時に移動する。この二つの移動現象が完全に終了した後、乾燥した粒子充填膜が得られる。得られた粒子膜は、あらゆる手法を用いて構造や特性を評価される。ここで、本研究領域を二つに分類し着目する。まず、「膜形成過程における物質移動現象」について 1.1.2, 1.1.3 節にて述べる。次に、「粒子膜の構造評価手法」について 1.1.4 節にて述べる。

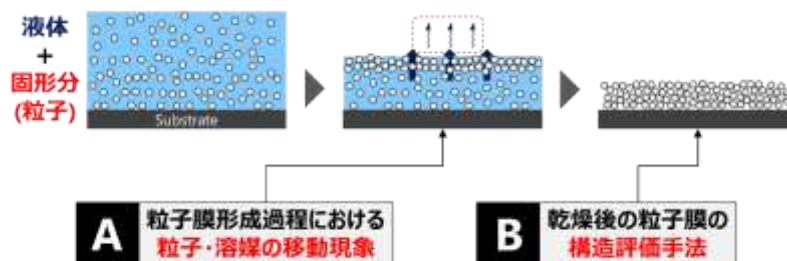


Fig. 1.2 A schematic illustration to focus on the research field “Formation of particulate films by drying” with classifying into two groups.

1.2.1. 膜形成過程における物質移動現象：粒子充填挙動

粒子分散液を乾燥させれば、最終的に粒子同士は充填して一つの構造体を形成するわけだが、それでは充填に至るまでの間、液中の粒子は乾燥中にどのような動きをするのか。Francis らの研究グループでは、粒子の動きを三つの異なるモードに分類し、塗布乾燥の実験条件によって支配的なモードが変化し、それが粒子膜構造に与える影響を検討した^{18,19}。Fig. 1.3 の左上に、粒子の三つの動きのモードを表す模式図を示す。塗布膜の乾燥過程において、乾燥 (E)、拡散 (V_D)、沈降 (U) が粒子の分布に影響する。乾燥により塗布膜の表面が基板に向かって後退する速度を E とする。これにより塗布膜中の粒子濃度は増加し、また後退する塗布膜表面には粒子が集積されていく。粒子の拡散速度を V_D とする。拡散により液中に形成される粒子濃度勾配はなだらかになる。また、粒子の密度が溶媒より大きい時には沈降するので、その速度を U とする。これら三つの速度関係により、乾燥過程で粒子濃度分布が形成されるかどうかが決まる。膜の構造を均一にする観点から言えば濃度分布形成は好ましくないが、例えば膜厚方向に層状の微細構造を設計したい場合は、あえて濃度分布を形成するように乾燥させるアプローチも考えられる。

E , V_D , U の関係は無次元数を導入することで容易に表現することができるようになる。Pecret 数 (Pe) は、塗布膜中での粒子拡散速度と乾燥速度の関係を示すのによく用いられ、(1.1)式で表される。

$$Pe = \frac{EH_0}{D_0} \quad (1.1)$$

ここで、 H_0 は塗布膜の初期膜厚である。また D_0 は拡散係数であり、乾燥速度 V_D の指標とみなせる。 Pe が 1 より十分大きい時は乾燥速度支配と予想され、乾燥中に粒子は後退してくる塗布膜表面に集積されていく。一方で Pe が 1 より小さい場合は拡散速度が支配的であり、粒子濃度勾配は形成されず粒子濃度分布が均一な状態で濃縮されていく。

同様に、沈降速度と拡散速度の関係は、沈降 Pecret 数 (Pe_{sed}) で表現される。これを(1.2)式に示す。

$$Pe_{sed} = \frac{U_0 H_0}{D_0} \quad (1.2)$$

ここで U_0 は球形粒子のストークス終末沈降速度で、沈降速度 U の指標として解釈できる。沈降速度が支配的な時 ($Pe_{sed} \gg 1$)、粒子は基板上に沈着していくと考えられる。さらに筆者らは、乾燥速度に対する沈降速度の大きさを表す無次元数として N_s を導入した。これを(1.3)式に示す。

$$N_s = \frac{U_0}{E} = \frac{Pe_{sed}}{Pe} \quad (1.3)$$

以上の無次元数を用いて、筆者らは塗布膜乾燥過程での粒子移動の支配因子をシミュレーション解析にて導いた。その結果を Fig. 1.3 の左下に示す。このマッピング結果は実際の実験結果と良い相関を示した。筆者らの実験結果の一部を Fig. 1.3 右に示す。Cryo-SEM を用いた乾燥過程の塗布膜断面構造を観察し、乾燥中の粒子の液中分布を評価した。ここに示したのは乾燥速度支配の条件で乾燥させたときの観察結果である (Fig. 1.3 左下のグラフ中の E の領域)。塗布膜表層に粒子の集積層 (consolidation front) が形成されている。

ひとつ気をつけるべきことは、この検討では微粒子由来の毛管圧力が物質移動に与える影響を考慮できていない点である。毛管圧力は、粒子間に形成された気液界面のメニスカスに起因する²⁰。実際、上記の **drying regime** では説明できない粒子偏析構造も報告されている^{21,22}。塗布膜表層で生じた毛管圧力により、粒子径に依存し選択的な偏析が形成された。毛管圧力による乾燥過程での物質移動の複雑化は、粒子分散液の塗布乾燥プロセスを扱う上で重要な問題であり、毛管力起因で起きる物質移動現象を理解することが、粒子膜形成メカニズム解明において不可欠である。

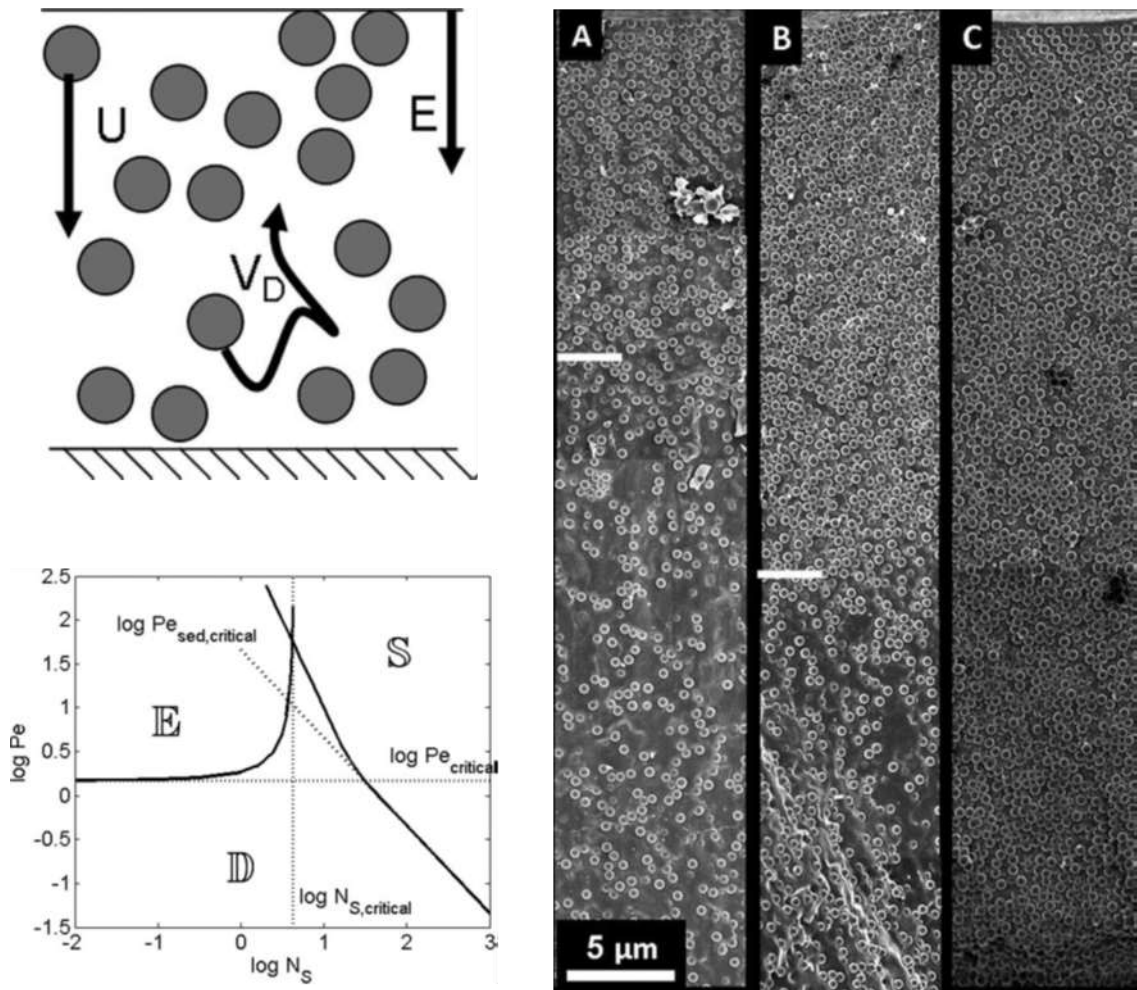


Fig. 1.3 (Upper left) Schematic diagram showing sedimentation (U), evaporation (E) and diffusion (V_D) in a drying particulate coating. (Bottom left) Drying regime map based on dimensionless coordinates Peclet number (Pe) and sedimentation number (N_s). (Right) Cross-section cryoSEM images obtained at different time points showing evaporation dominance. Drying conditions were $\log(Pe) = 2.4$, $\log(N_s) = 1.1$, Initial particle fraction $\Phi_0 = 0.2$. Dimensionless drying times and total coating thicknesses were A: $t = 0.3$, $H = 190 \mu\text{m}$, B: $t = 0.4$, $H = 160 \mu\text{m}$, C: $t = 0.7$, $H = 70 \mu\text{m}$. A white dash marks the edge of the consolidation front and the suspension-air free surface is at the top of each image.¹⁸

粒子間に液体が接触し、湾曲した水面（メニスカス）が形成されると、圧力差が生じる（毛管圧, capillary pressure）。この圧力差は Young-Laplace の式で説明される。これを駆動力（capillary force）として発生する液体の流れを毛細管流れ（capillary flow）と呼ばれる。いわゆる毛細管現象や、多孔質媒体への液浸透現象がこれにあたる。一方、この流れは乾燥による粒子膜形成の過程でも発生し、複雑な膜形成ダイナミクスを引き起こす。その代表例が、Fig. 1.4 に示す Coffee ring 現象である²³。基板上に液滴を垂らすと、液表面の蒸気圧と空気中の蒸気圧との差によって蒸発が進行する。液滴表面近傍の水蒸気濃度分布の違いにより、滴の端のほうから優先的に蒸発が起きる。この現象については理論解析も進められており、レビューを参照されたい²⁴。これに起因して端へ向かう流れが生じ、液滴内に分散している粒子が液滴の基板上での接触線部分に沈着する。気液界面には粒子が吸着し、粒子間にメニスカスが形成される。このメニスカスからも液体の蒸発は進行するが、蒸発した部分には毛管流れにより逐次的に液体が供給されるため（この粒子充填層を常に濡らそうと、液体が浸透しているようにも捉えられる）、見た目にはメニスカスは静止している。この流れにのって粒子が集積され続け、最終的にリング状の粒子沈着構造体が出来上がる。Coffee ring 現象は、毛管力に起因する粒子充填構造形成そのものであり、この報告以降、毛管力と粒子膜形成の研究は活発になっていった（1997年～）²⁵。Miyahara らのグループの報告している縞状の粒子充填パターン形成もその一つである²⁶⁻²⁹。Coffee ring 現象は、例えばインクジェット方式の印刷においては、均一な印刷を阻害する不利益な現象であるが、これらの報告のように上手に活用すれば簡便な粒子自己組織膜作製技術ともなりえる。

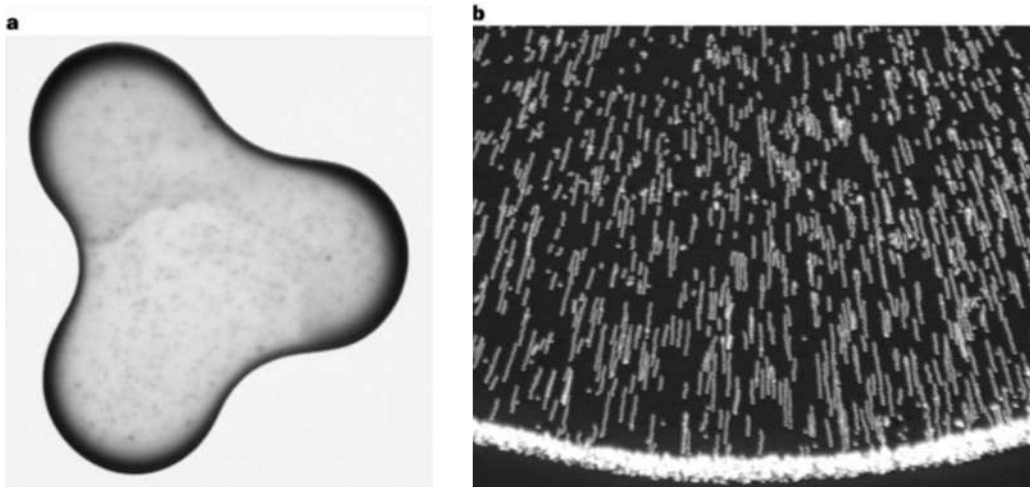


Fig. 1.4 (Left) A typical example of ring stain which is formed after drying 2-cm-diameter drop of coffee containing 1 wt% solids. (Right) Polystyrene microspheres in water during evaporation.²³

Goehring らの研究グループ^{30,31}は、粒子分散液の乾燥過程での毛管力に起因した膜形成過程における粒子の状態変化を明らかにした。Fig. 1.5 に粒子分散液の乾燥の模式図を³⁰、Fig. 1.6 に粒子充填に伴う相変化の図を示す³¹。基板上に塗布された粒子分散液は、端で優先的に形成された粒子膜の毛管力に起因し、流れが生じる。これにより、溶媒が完全に乾燥せずとも、粒子同士が充填した層が形成される。Fig. 1.6a は乾燥中の粒子分散液の様子である。下部から優先的に乾燥しており、粒子が充填している領域にはクラックが平行に入っている。一方、上部はまだ分散液の状態となっている。彼らは、この液と粒子充填層の間には、液体中で独立して動いていた粒子たちが充填し、固体構造体を形成するまでの遷移領域が存在することを発見した。また、粒子の充填と粒子間相互作用の関係を、DLVO 理論を用いて考察している。この報告については、第 2 章で取り組んだ研究の考察にて再び触れる。

他に、毛管力に起因する粒子充填膜形成は様々な報告がされている³²⁻⁴³。稲澤らは、毛管圧起因の吸い下げにより形成される粒子膜の充填率と乾燥速度の関係を調べた⁴³。

Fig. 1.7 に、乾燥実験の様子を示す。二次元平板状の空間を持つガラスセルを用いて、乾燥方向を一方向に限定している。乾燥現象をシンプルにし、また乾燥による膜形成の速度過程を簡便に評価することができる。この一方向乾燥セルを用いた報告例も多く³²⁻³⁸、クラックパターン³³⁻³⁶、構造の不均一性³⁷、shear band と呼ばれる縞模様の形成挙動³⁸など、様々な観点での検討がなされている。この一方向乾燥は、実際に産業現場で用いられるような塗布乾燥プロセスとは膜形成の状況は異なるが、「毛管流れによる粒子充填」という物理現象に焦点を当てた検討においてはより精緻な実験結果を得ることができる。

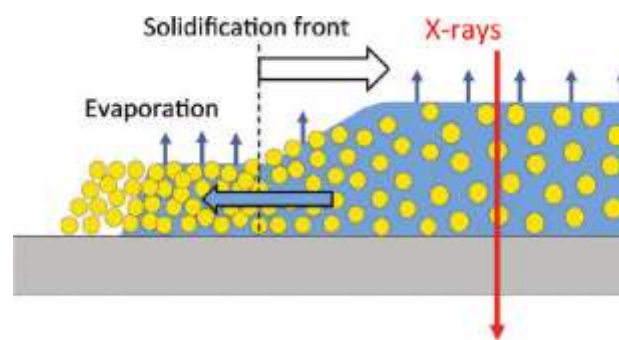


Fig. 1.5 Schematic diagram of drying colloidal dispersion. Liquid (right) dries to form a solid film (left). Capillary flow goes from right to left, and solidification front move to right.³⁰

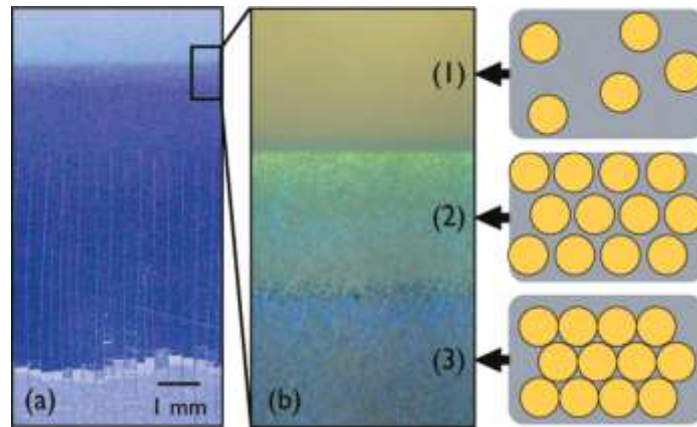


Fig. 1.6 (a) Directional drying of 115 nm-diameter polystyrene colloidal suspension, still liquid at the top of this image. The bottom of this shows the parallel array of cracks. (b) The change from liquid dispersion to solid film is highlighted by opalescent color. Particle diameter is 198 nm. Region (1), particles are dispersed individually. (2), the appearance of color indicates an ordered structure. (3), the change in color indicates a change in structure, which is interpreted as the irreversible aggregation of particles.³¹

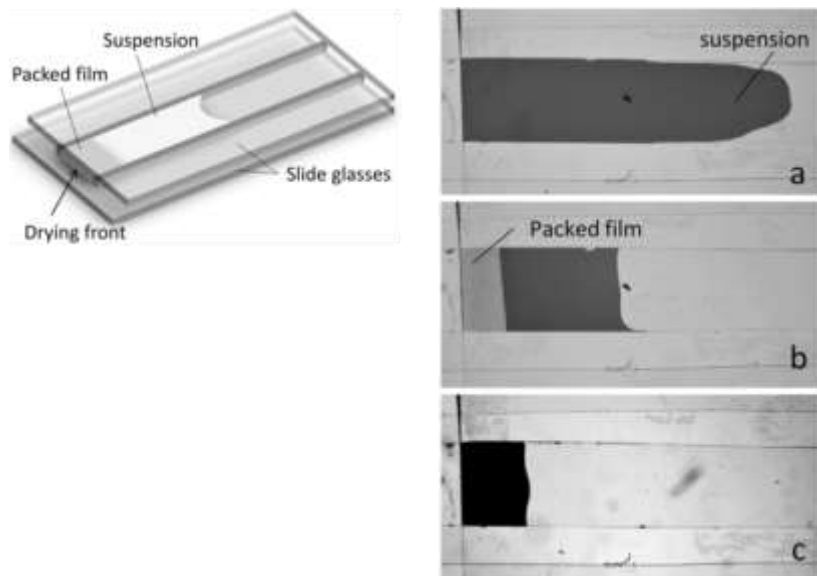


Fig. 1.7 (Left) Schematic illustration of a unidirectional drying cell. (Right) Optical microscope images of drying suspension. (a) Colloidal suspension was injected, (b) and packed film was formed during evaporation. (c) Evaporation was completed and a dry particle film was achieved.⁴³

以上、乾燥過程での粒子充填挙動の検討例を紹介した。ここで注目すべきは、これらの検討で用いられた粒子分散液の粒子濃度は、20 vol%以下の希薄系のみである事だ (Table 1.1)^{31,32,37,38,40,43,44}。一方で、工業プロセスでは粒子濃度の高い濃厚な粒子分散液やスラリーが用いられることが多い (Table 1.2)⁴⁵。その理由として、乾燥過程での溶媒放出量の減少によるエネルギー・溶媒コストの節約、および粒子膜製品製造速度の向上などが考えられる。しかし、粒子濃度が乾燥膜の構造に与える影響についてはほとんど検討されていないのが現状である。これを「課題1」とした。

Table 1.1 The recent reports about the particulate film formation by drying.^{31,32,37,38,40,43,44}

年	筆者	乾燥手法	評価項目	液中の粒子濃度	文献 No.
2010	L. Goehring	塗布乾燥	充填過程の分類	~12 vol%	31
2012	G. Berteloot	液滴乾燥	縞模様	2.5 vol%	40
2013	K. Yamaguchi	液滴乾燥	構造異方性	~9 vol%	44
2014	F. Boulogne	一方向乾燥	構造異方性	23 vol%	32
2014	P. Lidon	一方向乾燥	構造不均一性	19 vol%	37
2015	P. C. Kiatkirakajorn	一方向乾燥	縞模様	~5 vol%	38
2016	S. Inasawa	一方向乾燥	粒子充填率	11 vol%	43

Table 1.2 The particle fraction in the raw slurries used for manufacturing process of industrial products.⁴⁵

得られる産業製品	原料粒子種	塗液中の粒子濃度
リチウムイオン電池正極膜	LiCoO ₂ , C 等	50 wt%
積層コンデンサ電極膜	Ag, Cu 等	50 wt%
セラミックス (押出成形)	Al ₂ O ₃ , 粘土	50 wt%

1.2.2. 膜形成過程における物質移動現象：溶媒の移動

粒子と溶媒はそれぞれ密接に影響し合いながら移動する。Fig. 1.8 に、粒子分散液の塗布乾燥過程で生じる溶媒の移動現象をまとめた。分散液の表面からは溶媒の蒸発（相変化を伴う移動現象）、マランゴニ対流⁴⁶（表面張力勾配場で発生する移流）などが起きる。分散液内部では、前項でも述べた毛管流れが発生する。特に、粒子充填層内での液流動は Kozeny-Carmen の式や Lucas-Washburn の式で説明される。一方、着目すべきは、粒子層表面での溶媒移動現象である。この部分には気液固の三相が一堂に会する状況が形成されており、上述したいずれの場所とも異質である。液中には粒子充填層が形成されているが、その端部は気液界面に露出している。そのため、層の最表面に位置する粒子は、気液界面に吸着したような状態になっている。例えば、粒子が球形の場合、気液界面が完全に覆われることはない（平面に球形粒子が最密充填した場合、充填率は 0.91）。そのため、吸着粒子間にはメニスカスが形成されており、ここから溶媒蒸発は進行する。したがって、界面の吸着粒子層の構造は、蒸発を伴う溶媒の移動現象に何らかの影響を及ぼすことが想像される。しかしながら、この点に着目した検討例はなく、解明されていないのが現状だ。この部分からの乾燥速度は、メニスカスの生む毛管力に起因した溶媒流れや、それに伴う粒子充填挙動にも影響を及ぼすため、重要な検討事項であると言える。この点を「課題 2」とした。

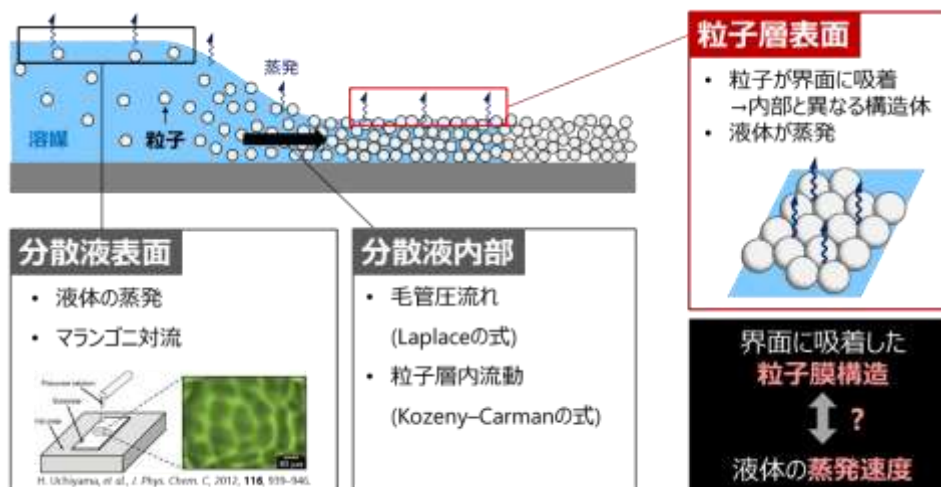


Fig. 1.8 A schematic image showing the transport process of solvent during drying of the coated suspension. The image which shows the observation image of Marangoni convection was quoted from a report by H. Uchimura *et al.*⁴⁶

1.2.3. 乾燥後の粒子充填膜の構造評価手法

粒子充填膜の構造評価項目は、充填率（空隙率）、細孔径分布、粒子配列、膜内での粒子の分布（粒子種や粒子径）、表面粗さなど様々である。例えばエネルギー分散型 X線分光法（EDS）^{47,48} は、粒子膜表面や内部での成分分布評価手法として、原子間力顕微鏡⁴⁹、ケルビンプローブフォース顕微鏡⁵⁰ は粒子膜表面モルフォロジー評価手法として用いられる。一方、一般的ではないが、粒子膜の複屈折特性評価も粒子充填状態評価手法として用いられる^{32,38,44,51}。この特性は異方的な粒子充填構造に依存し、光学顕微鏡での観察で評価できる。粒子膜がこういった光学的な特性を持つ場合に限るが、簡便な評価手法として有用である。本手法については第2章にて詳細に述べる。

電子顕微鏡（SEM）を用いた膜表面および断面の観察による粒子の配列状態の評価は、最も一般的な構造評価手法の一つである^{10-13,47,48}。また、水銀ポロシメーターによる膜内細孔径分布測定も古くから行われている^{11,52-56}。これらは粒子膜構造の情報を得る上

で非常に強力な手法であるが、測定用のサンプル調製や測定そのものにかかり時間がかかってしまうという課題がある。また、SEMを用いた直接観察では、観察領域が非常に微視的であるため、構造の均一性を示すには広い範囲で膨大な量の観察像を取得しなければならない。よって、簡易的に大面積の粒子膜構造評価を行える新しい評価手法が求められている。

そこで、粒子間空隙の毛管力を利用した液浸透法を提案する。粒子充填膜は多くの空隙を持つため、膜に液体を接触させると速やかに膜内部へ浸透していく。液浸透現象を説明する古典理論として、Lucas-Washburnの式が良く知られている^{57,58}。これを(1.4)式に示す。

$$h(t) = \sqrt{\frac{r\sigma \cos\theta}{2\eta}} \cdot t^{\frac{1}{2}} \quad (1.4)$$

この式は、Fig. 1.9に示すような、円筒内に詰められた粒子層内に試験液が浸透する速度を表している。 h は粒子層への液の浸透高さ、 t は浸透時間、 r は粒子層内に形成された粒子間細孔の半径、 σ は試験液の表面張力、 θ は粒子と試験液の接触角、 η は試験液の粘度を示す。この式から分かるように、液浸透速度は粘度や表面張力、濡れ性といった液体の物性が影響する。一方で、 r は粒子径や粒子の充填状態に依存する値である。つまり、粒子充填層内の粒子充填構造が変化すれば r が変化し、液浸透速度に影響する。さらに、測定対象の粒子が多成分の場合は、それぞれ試験液との濡れ性が異なるので、その層内での位置関係も浸透速度に影響すると考えられる。このように、測定対象の粒子層の構造と液浸透速度は密接な関係にあることを(1.4)式は示している。つまり、物性が既知の溶媒を浸透液として用いれば、粒子膜への浸透速度や浸透時間を測定することで、粒子膜の構造を簡便に評価できると考えた。以上より、粒子膜の内部構造を簡便に評価できる新たな手法として、液浸透現象を利用できる可能性を示すことを「課題3」とした。

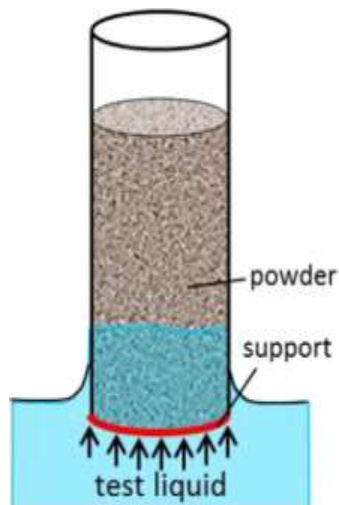


Fig. 1.9 A schematic illustration showing the experimental apparatus for wettability measurement of powder using Lucas–Washburn equation. ⁵⁹

1.3. 研究目的

前述のような、膜形成における物質移動現象と、粒子膜の構造評価の観点から、塗布乾燥による粒子充填膜形成の研究領域における3つの重要課題に着目した。これらの課題は、塗布乾燥膜形成における「粒子と液体の物質移動現象」と「粒子充填膜の構造」の相互影響因子の解明と分類できる。本博士論文では、これら三つの課題を検討することを目的とする。塗布乾燥で得られる粒子充填膜を対象に、粒子充填構造と粒子・液体の物質移動現象の関係性を明らかにする。本研究の全体像を Fig. 1.10 に、論文の構成を Fig. 1.11 に示す。本論文の各章の概要を以下に記す。

第2章：初期粒子濃度が粒子充填構造に与える影響

初期粒子濃度が分散液の乾燥後に得られる粒子膜の構造に与える影響を検討した。分散液の溶媒を蒸発させ、初期粒子濃度の異なるシリカ分散液を調製した。これを乾燥さ

せ、粒子充填膜を得た。光学顕微鏡で乾燥過程および乾燥後の粒子膜を観察、また SEM で乾燥膜の粒子充填構造を観察した。また、本検討ではシリカ粒子膜の持つ複屈折特性の評価にも取り組んだ。これは粒子充填構造に依存する特性である。複屈折特性は光学顕微鏡に専用の偏光板を導入することで簡便に評価できるため、本検討において有効な構造評価手法である。粒子膜の光学特性については第 2 章にて説明する。

第 3 章：二流体界面吸着粒子を介した液体の乾燥現象

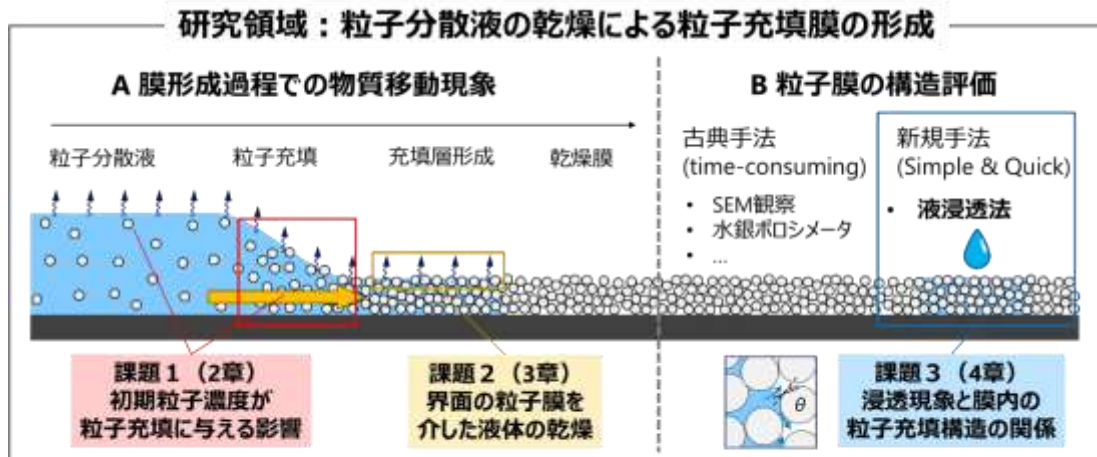
本現象を検討するアプローチとして、液液界面に粒子吸着層を有するピッカリングエマルジョンを利用した。ピッカリングエマルジョンには混じり合わない二種類の溶媒が含まれており、本論文の主眼となっている粒子分散液とは性質が大きく異なる物質である。こちらの研究動向については、3 章の冒頭にて詳細に説明する。大きさ、形の異なる粒子を用いて、界面粒子膜の構造が異なるエマルジョンを調製した。これらのエマルジョンが乾燥にかかる時間を測定した。数学モデルを導入し、乾燥の速度論解析を行った。得られた結果を踏まえ、流体界面に吸着した粒子の形状が、界面を介した物質移動現象に与える影響を考察した。

第 4 章：多成分系粒子膜内への液浸透現象の速度論モデル解析

リチウムイオン二次電池の正極材料を実験対象に、液浸透現象と粒子膜構造の関係を調べた。組成が同じで構造の異なる二種類の電極膜を調製し、膜へ溶媒が一定量浸透するのにかかる時間を測定した。古典理論である Washburn の式を基礎とし、液浸透現象の数学モデルを構築し、浸透速度の理論式を算出した。実験結果を理論式で整理し、考察した。

第 5 章：総括

上記の三つの研究の結果を総括し、本論文で得られた知見と結論を述べる。



博士論文の目的：課題を「**粒子と液体の物質移動現象**」と「**粒子充填膜の構造**」の**相互影響因子の解明**と分類し、上記の三つの課題を検討する

Fig. 1.10 The overview of this thesis.

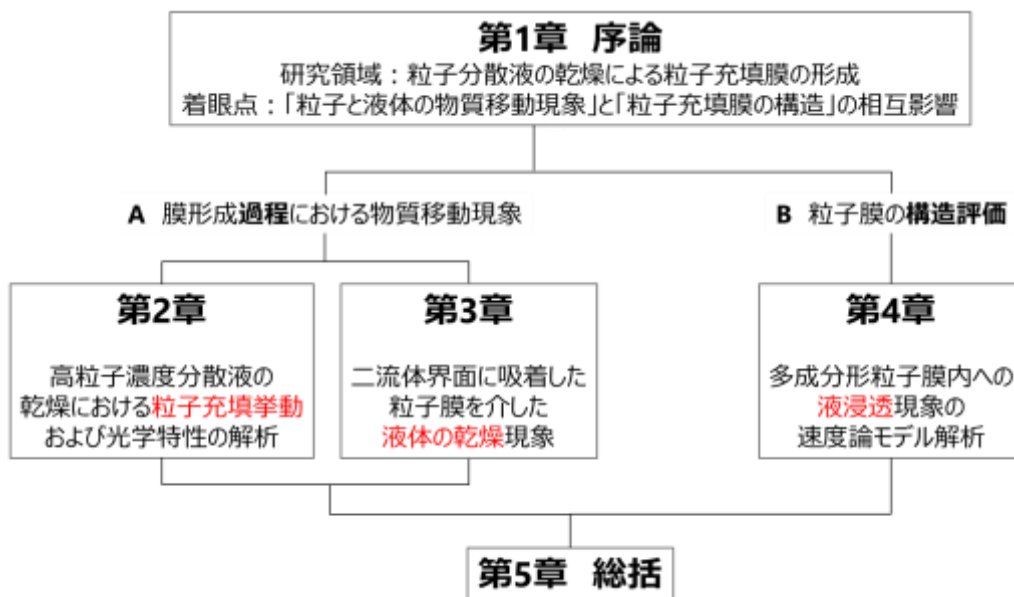


Fig. 1.11 The constitution of this thesis.

1.4. 参考文献

1. 内藤牧男, 金村聖志, 棟方裕一, 牧野尚夫, 電池の未来を拓く粉体技術, 日刊工業新聞社, 東京, 日本, 2010.
2. 粉体工学会, 粉体工学叢書 第4巻, 日刊工業新聞社, 東京, 日本, 2010.
3. S. Inasawa, M. Sugiyama and Y. Yamaguchi, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 3104–3111.
4. P. Shen, N. Uesawa, S. Inasawa and Y. Yamaguchi, *Langmuir*, 2010, **26**, 13522–13527.
5. V. R. Dugyala, S. V. Daware and M. G. Basavaraj, *Soft Matter*, 2013, **9**, 6711–6725.
6. J. Narongthong, S. Nuasaen, T. Suteewong and P. Tangboriboonrat, *Colloid Polym. Sci.*, 2015, 1269–1274.
7. S. Jiang and S. Granick, *Langmuir*, 2008, **24**, 2438–2445.
8. M. Iijima, M. Tsukada and H. Kamiya, *J. Colloid Interface Sci.*, 2007, **307**, 418–424.
9. M. Iijima and H. Kamiya, *Langmuir*, 2010, **26**, 17943–17948.
10. C.-C. Li, J.-T. Lee and X.-W. Peng, *J. Electrochem. Soc.*, 2006, **153**, A809.
11. J.-H. Lee, J.-S. Kim, Y. C. Kim, D. S. Zang and U. Paik, *Ultramicroscopy*, 2008, **108**, 1256–1259.
12. T. J. Patey, a. Hintennach, F. La Mantia and P. Novák, *J. Power Sources*, 2009, **189**, 590–593.
13. C.-C. Li, X.-W. Peng, J.-T. Lee and F.-M. Wang, *J. Electrochem. Soc.*, 2010, **157**, A517.
14. K. M. Kim, W. S. Jeon, I. J. Chung and S. H. Chang, *J. Power Sources*, 1999, **83**, 108–113.
15. G. W. Lee, J. H. Ryu, W. Han, K. H. Ahn and S. M. Oh, *J. Power Sources*, 2010, **195**, 6049–6054.
16. 山口由岐夫, 分散・塗布・乾燥の基礎と応用, 株式会社テクノシステム, 東京, 2014.
17. 稲澤晋, 化学工学会誌, 2016, **80**, 674.

18. C. M. Cardinal, Y. D. Jung, K. H. Ahn and L. F. Francis, *AIChE J.*, 2010, **56**, 2769–2780.
19. F. Buss, C. C. Roberts, K. S. Crawford, K. Peters and L. F. Francis, *J. Colloid Interface Sci.*, 2011, **359**, 112–20.
20. P. A. Kralchevsky and N. D. Denkov, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 2001, **6**, 383–401.
21. H. Luo, C. M. Cardinal, L. E. Scriven and L. F. Francis, *Langmuir*, 2008, **24**, 5552–5561.
22. S. Lim, K. H. Ahn and M. Yamamura, *Langmuir*, 2013, **29**, 8233–44.
23. R. D. Deegan, O. Bakajin, T. F. Dupont, G. Huber, S. R. Nagel and T. A. Witten, *Nature*, 1997, **389**, 827–829.
24. A.-M. Cazabat and G. Guéna, *Soft Matter*, 2010, **6**, 2591.
25. A. F. Routh, *Rep. Prog. Phys.*, 2013, **76**, 046603.
26. S. Watanabe and M. T. Miyahara, *Adv. Powder Technol.*, 2013, **24**, 897–907.
27. Y. Mino, S. Watanabe and M. T. Miyahara, *Langmuir*, 2011, **27**, 5290–5295.
28. S. Watanabe, K. Inukai, S. Mizuta and M. T. Miyahara, *Langmuir*, 2009, **25**, 7287–7295.
29. S. Watanabe, K. Inada and M. T. Miyahara, *J. Soc. Powder Technol. Japan*, 2014, **51**, 355–362.
30. J. Li, B. Cabane, M. Sztucki, J. Gummel and L. Goehring, *Langmuir*, 2012, **28**, 200–208.
31. L. Goehring, W. J. Clegg and A. F. Routh, *Langmuir*, 2010, **26**, 9269–9275.
32. F. Boulogne, L. Pauchard, F. Giorgiutti-Dauphiné, R. Botet, R. Schweins, M. Sztucki, J. Li, B. Cabane and L. Goehring, *Europhys. Lett.*, 2014, **105**, 38005.
33. C. Allain and L. Limat, *Phys. Rev. Lett.*, 1995, **74**, 2981–2984.
34. E. R. Dufresne, E. I. Corwin, N. a Greenblatt, J. Ashmore, D. Y. Wang, a D. Dinsmore, J. X. Cheng, X. S. Xie, J. W. Hutchinson and D. a Weitz, *Phys. Rev. Lett.*, 2003, **91**, 224501.
35. E. R. Dufresne, D. J. Stark, N. A. Greenblatt, J. X. Cheng, J. W. Hutchinson, L. Mahadevan and D. A. Weitz, *Langmuir*, 2006, **22**, 7144–7147.

36. S. Inasawa and Y. Yamaguchi, *Soft Matter*, 2012, **8**, 2416.
37. P. Lidon and J.-B. Salmon, *Soft Matter*, 2014, **10**, 4151–61.
38. P. C. Kiatkirakajorn and L. Goehring, *Phys. Rev. Lett.*, 2015, **115**, 088302.
39. D. Hull and B. D. Caddock, *J. Mater. Sci.*, 1999, **34**, 5707–5720.
40. G. Berteloot, A. Hoang, A. Daerr, H. P. Kavehpour, F. Lequeux and L. Limat, *J. Colloid Interface Sci.*, 2012, **370**, 155–161.
41. B. Yang, J. S. Sharp and M. I. Smith, *ACS Nano*, 2015, **9**, 4077–4084.
42. B. Yang, J. S. Sharp and M. I. Smith, *Sci. Rep.*, 2016, **6**, 32296.
43. S. Inasawa, Y. Oshimi and H. Kamiya, *Soft Matter*, 2016, **12**, 6851–6857.
44. K. Yamaguchi, S. Inasawa and Y. Yamaguchi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15**, 2897–902.
45. Y. Yamaguchi, *Dispersion, Coating & Drying Process Fundamentals and Application: Product Innovation through Process Understanding*, Technosystem, Co., Ltd., Tokyo, 1st edn., 2014. (In Japanese)
46. H. Uchiyama, Y. Miki, Y. Mantani and H. Kozuka, *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**, 939–946.
47. W. Porcher, B. Lestriez, S. Jouanneau and D. Guyomard, *J. Power Sources*, 2010, **195**, 2835–2843.
48. J. Li, B. L. Armstrong, J. Kiggans, C. Daniel and D. L. Wood, *Langmuir*, 2012, **28**, 3783–3790.
49. M. Yoo, C. W. Frank and S. Mori, *Chem. Mater.*, 2003, **15**, 850–861.
50. S. B. Lee and S. Il Pyun, *J. Electroanal. Chem.*, 2003, **556**, 75–82.
51. S. Inasawa and Y. Yamaguchi, *Langmuir*, 2009, **25**, 11197–201.
52. M. S. Wu, T. L. Liao, Y. Y. Wang and C. C. Wan, *J. Appl. Electrochem.*, 2004, **34**, 797–805.
53. S. Cottrino, Y. Jorand, J. Adrien and C. Olagnon, *Powder Technol.*, 2013, **237**, 586–593.

54. Y. Komoda, K. Okabayashi, H. Nishimura, M. Hiromitsu, T. Oboshi and H. Usui, *J. Power Sources*, 2009, **193**, 488–494.
55. P. R. Das, L. Komsiyiska, O. Osters and G. Wittstock, *J. Electrochem. Soc.*, 2015, **162**, A674–A678.
56. R. S. Kühnel, S. Obeidi, M. Lübke, A. Lex-Balducci and A. Balducci, *J. Appl. Electrochem.*, 2013, **43**, 697–704.
57. R. Lucas, *Kolloid-Zeitschrift*, 1918, **23**, 15–22.
58. E. W. Washburn, *Phys. Rev.*, 1921, **17**, 273–283.
59. A. Alghunaim, S. Kirdponpattara and B. Z. Newby, *Powder Technol.*, 2016, **287**, 201–215.

第 2 章

乾燥膜の粒子充填構造への 初期粒子濃度の影響

2.1. 研究背景

一般的に、液中に分散した粒子の体積分率が上がると、分散液全体の粘度は増加する。これは分散している粒子間に働く相互作用が緩いネットワーク構造を形成するためであり、このような増粘現象を構造粘性と言う。高粒子濃度分散液のレオロジー特性について、様々な報告がされている¹⁻⁴。Satoらは、粒子濃度およびポリマー分散剤であるポリアクリル酸ナトリウムの分子量がチタニアナノ粒子分散液の見かけ粘度に与える影響について、粒子濃度が15–37 vol%の範囲で検討した¹。粒子濃度が上がると、その分散液が最小の粘度を得るのに必要な分散剤の分子量が減少した。そこで、コロイドプローブ AFM 法を用いた粒子間相互作用の定量評価、および動的光散乱法による液中での分散剤サイズ評価を行った。その結果、粒子濃度が上がると、粒子間距離が狭くなり粒子表面に到達できる分散剤の大きさに制限が生じることが分かった¹。以上のように、粒子濃度が上がると、粒子分散液の粘度だけでなく分散剤の最適添加条件も変化する。このことから、粒子濃度は分散液の性質に影響を及ぼす重要因子の一つであると言える。一方、塗布乾燥による粒子充填膜形成は、乾燥に伴い水中に分散した粒子が移動・充填していく現象である。乾燥で得られる粒子膜の構造にも、粒子濃度はやはり影響すると想像される。しかし一章でも述べたように、分散液の粒子濃度が粒子膜構造に与える影響について検討した例はほとんどない。近年の乾燥での粒子充填膜形成に関する報告では、検討した粒子濃度はせいぜい20 vol%程度までであり⁵⁻¹¹、粒子濃度を広い範囲で変化させたときの影響について検討した例は見ない。そこで本研究では、分散液の粒子濃度が粒子膜形成に与える影響の解明に取り組むこととした。

本研究では、粒子濃度の異なる分散液の調製、そして実際に乾燥させて得た粒子膜の構造評価を行う。分散液中の粒子濃度は、溶媒を蒸発させれば容易に変化させることができる。粒子濃度の影響について確かな理解を得るには、粒子膜の構造を正確に評価する必要がある。また実験条件を幅広く検討するには、迅速かつ確実な評価手法を利用す

ることも重要になってくる。そこで本研究では、粒子充填膜の光学特性に着目した^{7,8,10,12-26}。コロイド粒子が規則的に配列すると、Bragg の法則により特定の波長の光のみ反射するようになる。こういった屈折率の異なる物質が規則的な構造を形成することで、フォトニックバンドギャップが生じることが知られており、コロイド結晶と呼ばれ広く知られている¹³⁻²⁵。この特性は粒子充填膜内の高度な規則的配列構造により発現するが、一方、球状粒子の充填膜は複屈折特性を持つことが報告されている^{7,8,10,26}。複屈折は異方的な粒子充填構造を起源とする^{7,8}。多くの場合、粒子は乾燥過程で一定方向に圧縮されていき、これが原因となり異方的な充填構造が形成される^{7,8}。複屈折は、偏光板と光学顕微鏡を用いて粒子膜を観察することにより簡単に評価できる。したがって、顕微鏡観察により粒子膜の複屈折特性を評価することで、粒子充填構造の情報を容易に獲得することができると考え、本検討での評価手法として有用であると考えた。

本研究では、粒子濃度の異なる分散液を用いて、乾燥による粒子充填膜形成現象について検討した。偏光板および鋭敏色板を用いた光学顕微鏡観察と SEM による粒子充填構造のマイクロ観察を複合的に活用し、粒子膜内に形成した粒子充填ドメインの形成と初期粒子濃度の関係を調べた。また、乾燥過程での粒子充填挙動の *in-situ* 観察を行い、粒子濃度に依って粒子充填の速度過程がどのように変化しているのか考察した。

2.2. 実験方法

実験には、シリカ粒子の水分散液 (KE-W10, pH 7~8, 日本触媒) を用いた。シリカは直径が約 110 nm の球形粒子であり、分散液中の粒子濃度は体積基準で 10 vol% だった。粒子のゼータ電位を測定したところ、-24 mV であった。溶媒である水を蒸発させ、分散液を濃縮し、粒子濃度が 23, 35, 43 vol% の分散液を得た。粒子濃度は、分散液を一定量分取し、乾燥機内で溶媒を全て蒸発させた際の重量変化より算出した。粘度計 (HAAKE RheoStress 1, Thermo Fisher Scientific Inc., Massachusetts, USA) を用いて分散液

のレオロジー測定を行った。また、実験には平均直径 50 nm の球形シリカ粒子分散液 (Snowtex ST-OL, pH 2.9, 日産化学工業) も用いた。どちらの粒子分散液も透析による洗浄などは行わず、購入したものをそのまま用いた。

以下、粒子分散液の乾燥手法を述べる。粒子分散液は、乾燥実験に用いる直前までマグネチックスターラーで攪拌した。粒子濃度 10, 23 vol% の 110 nm シリカ分散液を 2 μ L 分取し、ガラス基板 (NEO microscope cover glass, 2 μ L 水滴との接触角 65°, 松浪硝子工業) の上に滴下した。一方で、35, 43 vol% の分散液については、より水との濡れ性が良いスライドガラス (Regular glass slide, 接触角 8°, 松浪硝子工業) に 1 μ L 滴下した。ガラス基板及び滴下量を変えることで、乾燥後に形成される粒子膜と基板の接触面積が同程度になるようにした。ほとんどの場合で、粒子分散液は室温環境で乾燥させた。また乾燥速度の影響を検討するため、一部の実験は温度制御ステージ上で行った。同様に、粒子分散液中の塩濃度が粒子膜形成に与える影響も検討した。塩化ナトリウム (和光純薬工業) を粒子濃度 49 vol% の 110 nm シリカ分散液に加え、塩濃度を 14 mM にし、同様の実験を行った。

この液滴乾燥で得られる粒子膜は膜厚が不均一であるので、均一な厚みの粒子膜を作製するため、一方向乾燥セルを用いた。高さ 100 μ m のシリコーンスペーサーを、スライドガラス上に約 1 mm の幅で平行に置いた。その上から別のスライドガラスで挟み、幅 1 mm、高さ 100 μ m の薄い空間を持つセルを作製した。この空間に粒子分散液を注入し乾燥させると、粒子分散液はセルの入り口からのみ乾燥し、膜厚が均一な粒子充填膜が形成する。

乾燥後に得た粒子充填膜を、光学顕微鏡 (AZ100, Nikon Co., Tokyo, Japan) で観察した。また粒子膜の複屈折観察には、二枚の偏光板 (SPF-50C-32, Sigma Koki, Tokyo, Japan) および鋭敏色板 (HIRETAX-11, Luceo, Tokyo, Japan) を用いた。偏光方向が直交するように二枚の偏光板をセットし、その間にサンプルを置いた。加えて、遅相軸が偏光方向

に対して 45°になるように鋭敏色板を導入し、透過像を観察した。観察像はデジタルカメラで記録した。また、光学顕微鏡に微分干渉法を導入し、乾燥による膜形成過程の *in-situ* 観察も行った。走査型電子顕微鏡 (SEM, JSM-6330F, JEOL, Tokyo, Japan) により、粒子膜の表面微細構造を観察した。

2.3. 結果

2.3.1. 液滴乾燥で得られた粒子膜の構造観察

Fig. 2.1 に、110 nm シリカ分散液の入ったサンプル瓶の外観を示す。粒子濃度 10 vol% の分散液は瓶を逆さにすると流れ落ちるのに対し、43 vol%に濃縮した分散液は瓶底に付着したままであった。その後、時間をかけて流れ落ちた。この増粘効果は、粒子間相互作用に起因した粘度増加、いわゆる構造粘性の発現である。粒子濃度が増加すると、分散液中での粒子間距離が減少し、粒子間相互作用が増強される。これにより分散液の見かけ粘度は増加する。Fig. 2.2 に各粒子濃度の分散液のレオロジー測定結果を示す。粒子濃度が上がるにつれ、分散液の粘度は増加した。例えばせん断速度が 200 s^{-1} の場合、10 vol%分散液の粘度は 4.7 mPa s 、23 vol%は 27 mPa s 、35 vol%は $1.6 \times 10^2 \text{ mPa s}$ 、43 vol%は $6.0 \times 10^3 \text{ mPa s}$ となった。43 vol%の場合のみ、低せん断速度領域にて測定結果にばらつきが見られた。これは、測定開始段階では測定部である二平板と分散液の接触状態が安定していなかったからと考えられる。以上のように、粒子濃度増加による粘度増加効果は十分に見て取れる。

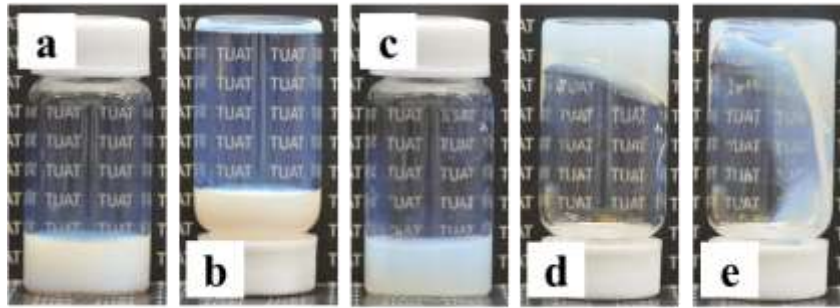


Fig. 2.1 Digital camera images of the colloidal suspensions of (a) and (b) 10 vol% and (c)–(e) 43 vol% of particle fraction in a glass vial. (b) and (d) Suspensions immediately after turning over the vials and (e) 82 sec after (d).

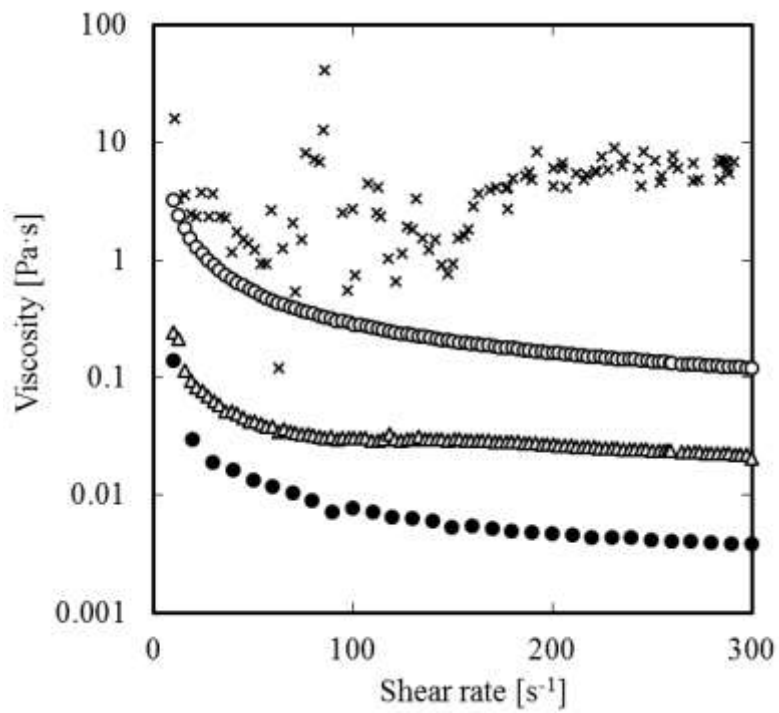


Fig. 2.2 Flow curves of the suspensions with particle fraction of 10 (solid circles), 23 (triangles), 35 (open circles) and 43 vol% (crosses).

Fig. 2.3 に、10 vol% の 110 nm シリカ分散液を滴下、乾燥させた様子を観察した結果を示す。乾燥が進行すると、液滴と基板の接触線で粒子が沈着する。粒子間には気液界面のメニスカスが形成され、毛管圧が発生する。これに起因して、液滴の中心から周囲へ向かう流れが生じ、粒子充填が促進される (Fig. 2.3b, c) ²⁷。全ての粒子が充填されると、クラックが形成され、粒子間細孔内の水の蒸発が開始する。これにより膜内部に気液界面が形成され、光の散乱により色が黒くなっていく (Fig. 2.3d, e)。最終的に、薄いオレンジ色をした粒子膜が得られ、乾燥が完全に終了する。

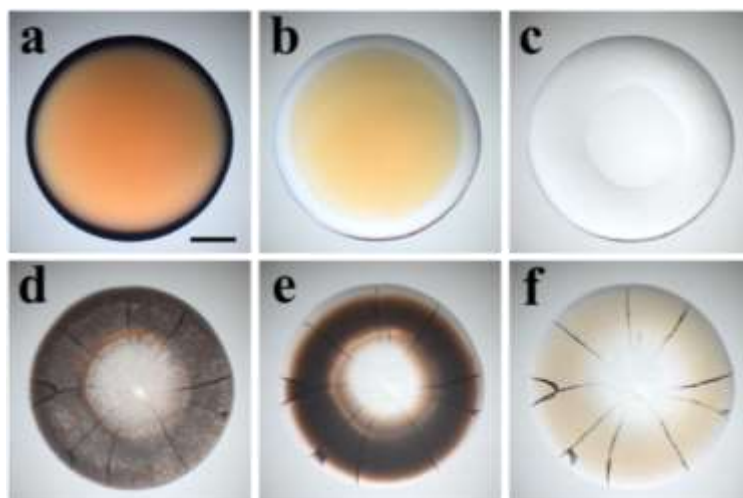


Fig. 2.3 Snapshots of drying droplets of the suspension with 10 vol% of particle fraction. (a) An applied droplet of 2 μ L. (b – f) Images taken 6, 12, 12.5, 13, 15 min after (a), respectively. Scale bar is 500 μ m.

各粒子濃度の分散液から得られた粒子膜の光学顕微鏡観察像を Fig. 2.4a – d に、それぞれの膜を偏光下で観察した結果を Fig. 2.4f – i に示す。膜は全て複屈折特性を示した。第一・第三象限は青、第二・第四象限は赤色となった。これはいわゆる球晶と同様な複屈折構造である。このカラーパターンは、円周方向の屈折率と比較して半径方向の屈折率が大きいことを示しており、これは中心から半径方向へ密に充填した異方的な構造に

由来する⁷。粘度や粒子濃度が異なるので、形状や膜厚が膜によって異なり、わずかに色合いが変化しているが、屈折率差 Δn はおおよそ 1×10^{-3} のオーダーであると考えられる⁷。粒子膜の中心を通る水平・垂直方向を境に色が変化するが、これは直交させた偏光の向きと一致している。この部分に着目し拡大した像を Fig. 2.4k - n に示す。それぞれ Fig. 2.4f-i 内の四角で囲まれた領域に対応している。初期粒子濃度が 10 vol% の場合、粒子膜内に色の異なるドメインが多く形成されていた (Fig. 2.4k)。23 vol% の場合、やはりドメインが観察されたが、その数と大きさは小さくなった (Fig. 2.4l)。また、23、多くの shear band が観察された^{10,28}。35 vol% の粒子膜にも shear band が観察されたが、色のドメインは見られなかった (Fig. 2.4m)。43 vol% の場合、shear band とドメインどちらも観察されなかった (Fig. 2.4n)。以上のように、粒子濃度によって粒子膜の観察像は変化したが、この変化は可逆的であることを確認した。43 vol% まで濃縮した粒子分散液に純水を加え、初期濃度である 10 vol% に希釈し、同様な実験を行った。その結果を Fig. 2e, j, o に示す。色の異なるドメインは再び形成された。Fig. 2.2f, k を比較すると、色のドメインの配色や形が完全に一致しているわけではないが、Fig. 2.2n のような色の均一性は明らかに失われている。

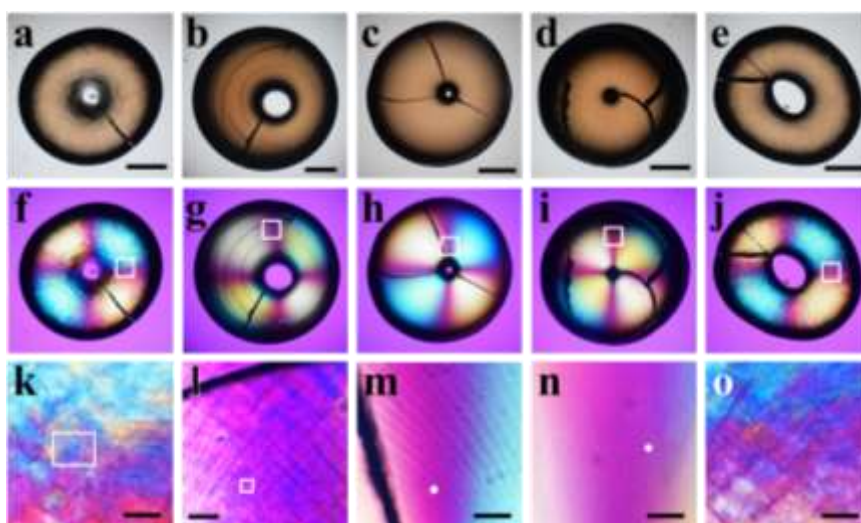


Fig. 2.4 Optical micrographs of colloidal films. Normal transmission images of films from a suspension of (a) 10 vol%, (b) 23 vol%, (c) 35%, (d) 43 vol% and (e) 10 vol%. We note that the film in (e) formed from the suspension of 10 vol%, which was prepared by diluting the condensed suspension of 43 vol%. The corresponding images under crossed polarization plates with the compensator are shown in (f)–(j). Enlarged images of the parts of the films indicated by the white squares in (f)–(j) are shown in (k)–(o). The scale bars are 500 μm in (a)–(e), and 50 μm in (k)–(o).

Fig. 2.5a, b に、Fig. 2.4k の四角で囲まれた部分の拡大図および同じ部分の SEM 観察像をそれぞれ示す。同図中の i, ii, iii の四角で示された領域の粒子充填構造を Fig. 2.5c, d, e に示す。どちらも粒子が六方最密充填に近い構造を形成していた。しかし、Fig. 2.5c の赤い点線に示すように、粒子充填の方向が明確に変化する境界線が存在した。このような境界線は多く観察されており、これを Fig. 2.5b 上に同様な赤線で示した。配列方向の異なる充填ドメインが存在し、これは Fig. 2.5a に見られる色のドメインと概ね一致した。一方、粒子濃度が高いと充填構造に変化が見られた。Fig. 2.6a は、Fig. 2.4l の四角で囲われた部分に対応した SEM 観察像である。また同図中の i, ii の四角で囲われた部分の拡大図をそれぞれ Fig. 2.6b, c に示した。粒子は六方細密充填構造を取ったが、Fig.

2.6a の赤線に示すように、10 vol%の場合と比べて粒子充填ドメインが小さくなった。また Fig. 2.6d, e の SEM 像示すように、粒子濃度が上がるにつれドメインは小さくなる傾向にあった。これらの像はそれぞれ Fig. 2.4m, n 中の白点の位置と対応している。これらの SEM 像を元に、各ドメインの面積と等しい面積を持つ円の直径を求め、ドメインサイズの代表値とした。その結果を Fig. 2.7 に示す。

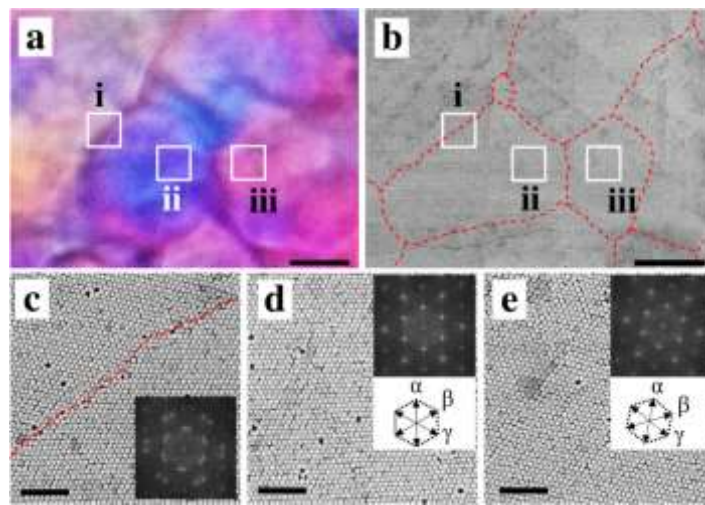


Fig. 2.5 (a) Enlarged image of the region of Fig. 2.4k surrounded by the white square and (b) corresponding SEM image of (a). Several SEM images were overlaid in (b). (c)–(e) SEM images of regions (i)–(iii), respectively, indicated by the white squares in (a) and (b). The corresponding FT images are shown in the insets. The definitions of the three axes α , β , and γ for the smallest hexagons in the FT images are also shown. The red dashed lines in (b) and (c) show grain boundaries between packing domains. The scale bars are 10 μm in (a) and (b), and 1 μm in (c)–(e).

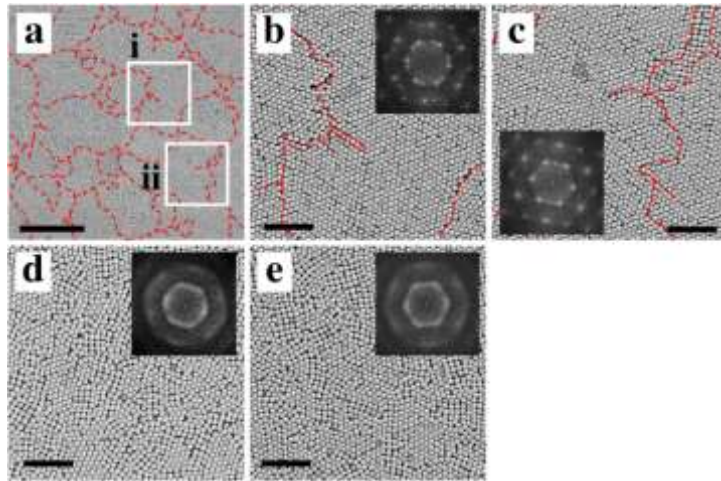


Fig. 2.6 SEM images of a particulate film prepared from suspensions with particle fractions of (a) 23 vol%, (d) 35 vol%, and (e) 43 vol%. These images were recorded around the regions indicated by the white box or dots in Fig. 2.4l–n. Several SEM images are overlaid in (a). (b) and (c) show enlarged images of the regions indicated by the white squares (i) and (ii) in (a), respectively. The corresponding FT images are shown in each inset. The red dashed lines in (a)–(c) show the grain boundaries between packing domains. The scale bars are 5 μm in (a), and 1 μm in (b)–(e).

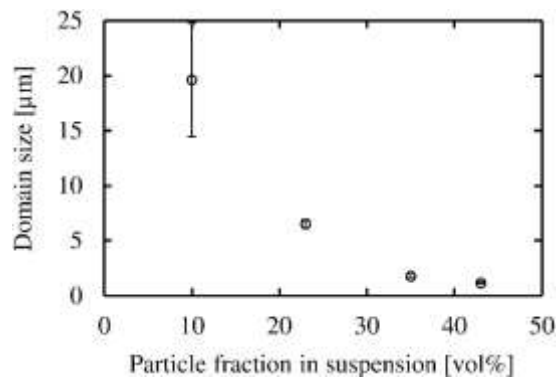


Fig. 2.7 Average size of packing domains observed by SEM. Standard deviations for data are shown as error bars.

Fig. 2.8 に、塩濃度が異なる粒子分散液から得た粒子膜の観察結果を示す。粒子濃度は 49 vol%と、前述の検討で用いたサンプルよりわずかに濃度が高いが、Fig. 2.8a, c に示すように、色のドメインはやはり観察されなかった。また、Fig. 2.8b, d のように、塩を加えた分散液から得た粒子膜についても色のドメインは観察されず、膜の複屈折像への塩濃度の影響は見られなかった。一方、Fig. 2.8e, f の SEM 像を比較すると分かるように、塩を加えると四方充填した粒子が多く観察された。

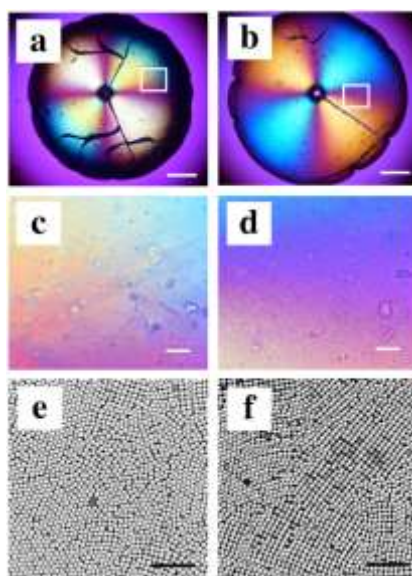


Fig. 2.8 Optical microscopy images of particulate films obtained by drying a suspension of 49 vol% particle fraction without (a) or with (b) NaCl. The salt concentration in the suspension was 14 mM. The images in (a) and (b) were taken under crossed polarization plates with the compensator. Enlarged images of the regions of the films indicated by the white squares in (a) and (b) are shown in (c) and (d), respectively. SEM images of packed particles in (a) and (b) are shown in (e) and (f), respectively. The scale bars are 500 μm in (a) and (b), 50 μm in (c) and (d), and 1 μm in (e) and (f), respectively.

Fig. 2.9 に、粒子濃度 10 vol%の分散液を等量 20°Cおよび 53°Cの基板上で乾燥させて得た粒子膜の顕微鏡観察像を示す。滴下から完全に乾燥するまでに、20°Cでは 15 min, 53°Cでは 2 min かった。Fig. 2.9b のように、53°Cで乾燥させると、粒子膜の外周付近により多くの粒子が充填した形状となった。これは、液滴上部からの乾燥速度に比較し、液滴外周からの乾燥速度が非常に大きくなったことに起因すると考えられる。ただ、Fig. 2.9 c – f に示すように、どちらも色のドメインが観察され、ドメイン形成には大きな差が見られなかった。

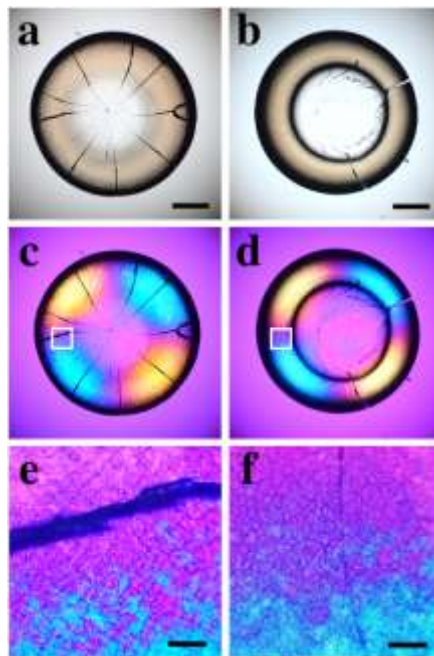


Fig. 2.9 Transmission optical microscopy images of particulate films obtained by drying a suspension of 10 vol% particle fraction at (a) 20 °C and (b) 53 °C. The corresponding images under crossed polarization plates with the compensator are shown in (c) and (d), respectively. (e) and (f) show enlarged images of the regions of the films indicated by the white squares in (c) and (d), respectively. The scale bars are 500 μm in (a) and (b), and 50 μm in (e) and (f).

2.3.2. 一方向乾燥を用いた粒子膜形成検討

本項では、Fig. 2.10a に示すような、膜厚が均一な粒子膜を得られる一方向乾燥セルを用いた実験結果について述べる。Fig. 2.10b, c はそれぞれ粒子濃度 10, 43 vol%の分散液から得られた粒子膜の複屈折観察像である。10 vol%では色のドメインが形成され、43 vol%では見られなかった。このように、一方向乾燥させた場合についても、粒子濃度が高いと色のドメイン形成が抑制され、液滴乾燥と同様な傾向であり、膜厚は本検討において大きな影響は及ぼさないことが分かった。初期粒子濃度の影響をより詳細に調べるため、粒子径が 50 nm のシリカ分散液を用いて、同様な検討を行った。その結果を Fig. 2.11 に示す。Fig. 2.11a のように、粒子濃度が 12 vol%の分散液から得られた粒子膜を偏光顕微鏡で観察したところ、shear band^{10,28}が形成されていた。一方、Fig. 2.11b に示すように、粒子濃度が 42 vol%の粒子膜からは shear band は観察されなかった。このように、shear band 形成についても粒子濃度依存性がある結果が得られた。なお、Fig. 2.11b の膜には大きさが数～数十 μm の「点」が複数観察された。これらは乾燥前の粒子分散液を観察した際にも見られたので、粒子分散液を濃縮して粒子濃度を上げる操作をする際に形成した凝集体であると考えられる。

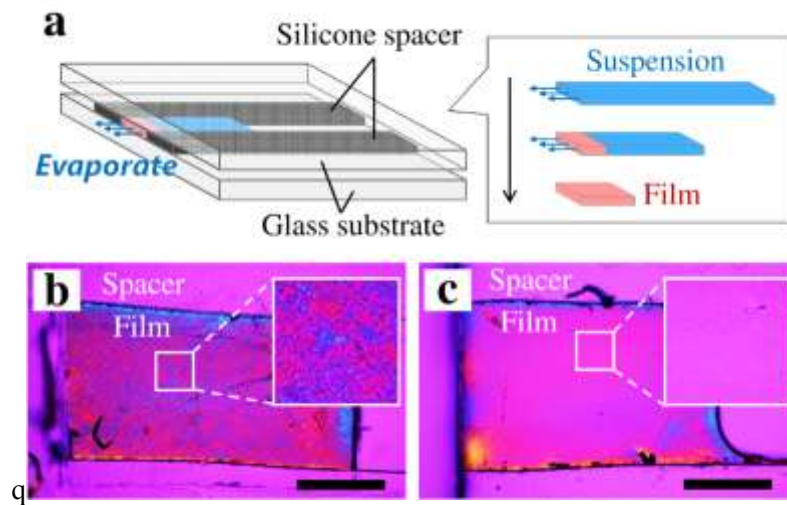


Fig. 2.10 (a) Schematic illustration of the directional drying cell and film formation process. Dried films prepared from suspensions of colloidal silica (110 nm in diameter) with particle fractions of (b) 10 vol% and (c) 43 vol%. Both films were observed under crossed polarization with the compensator. The insets show enlarged images of the regions of the films indicated by white squares. The scale bars are 500 μm .

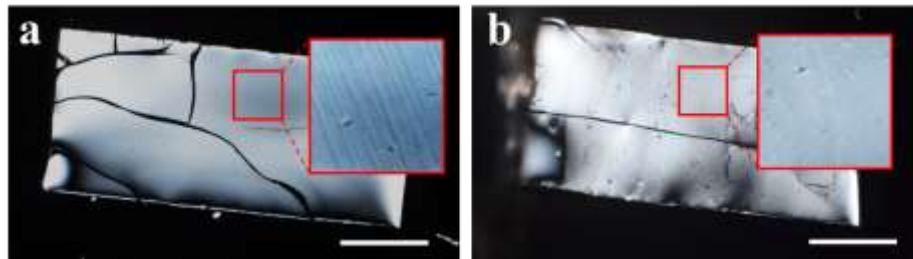


Fig. 2.11 Optical micrograph images of particulate films in the directional drying cell. Films were prepared from suspensions of colloidal silica (50 nm in diameter) with volume fractions of (a) 12 vol% and (b) 42 vol%. Both images were recorded under crossed polarization without the compensator to clearly observe shear bands, which is indicated by the striped pattern shown in the inset in (a). The insets show enlarged images of the regions of the films indicated by red squares. The scale bars are 500 μm .

充填ドメインといった粒子膜構造形成には、乾燥中の粒子充填挙動が強く影響すると考えられる。そこで、10 vol%の110 nm シリカ粒子分散液を用いて、一方向乾燥での粒子膜形成の *in-situ* 観察を行った。Fig. 2.12a, b には、粒子分散液と粒子充填層の境界を、微分干渉法を用いて顕微鏡観察した結果を示す。この境界線は、図中の縦の白い線にあたる。境界付近の観察像は、三つの異なる領域で分けられる^{5,10}。右側は粒子分散液 (Liquid dispersion)、左側は粒子充填層 (Wet-solid)、その中間に遷移領域 (Transition) が存在している。乾燥は画像の左側から進行しており、乾燥に伴う毛管流れにより粒子分散液は右から左へ移動する。液中で分散していた粒子は遷移領域にて粒子層へ充填する。遷移領域の粒子はゆるく充填されており、液の流れと後続の充填粒子により密に圧縮され、粒子充填層となる。粒子充填層および遷移領域の表面には、ざらざらとした模様が形成されていた。また Fig. 2.12 c, d に示すように、この模様は、乾燥後の粒子膜を複屈折観察した際に見られる色のドメインと一致した。また、模様は白い線の左側に逐次形成されていた。つまり、色のドメインが起因する粒子充填構造は、液中に分散していた粒子が充填し膜が成長すると同時に形成することが示唆された。

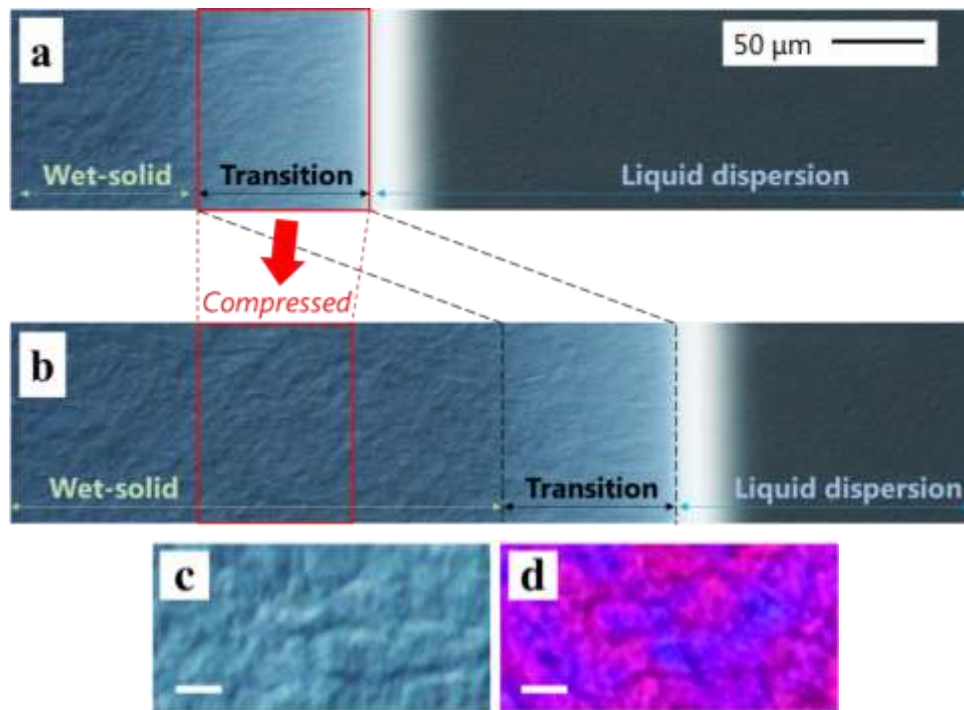


Fig. 2.12 (a) *In situ* observation of film formation during drying the suspension of colloidal silica (110 nm in diameter) with a particle fraction of 10 vol% in the directional drying cell. An optical microscope equipped with a differential interference system was used to obtain clear observations. The white vertical line in (a) is the boundary between the particle-packed region (Wet-solid and Transition) and the suspension region (Liquid dispersion). (b) shows the same drying suspension 7 min after capturing the image in (a). The boundary moved to the right as the film grew. (c) shows an enlarged image of part of the particle-packed region, in which a pattern was observed. The corresponding image under crossed polarization plates and the compensator collected at the same position as (c) is shown in (d). The image in (d) was collected after complete drying. The scale bars are 50 μm in (a), and 10 μm in (c) and (d).

2.4. 考察

2.4.1. 色のドメインと粒子充填構造の関係

粒子濃度 10 vol%の分散液から得た粒子膜を対象に、色のドメインの形成と粒子充填構造の関係を考察する。Fig. 2.5c-e の SEM 像に示すように、ドメイン内の粒子は規則正しく充填している。これらの像に対応するフーリエ変換 (FT) 像をそれぞれの図内に示した。FT 像内の白色のスポットは、元画像内での規則構造を表現している。Fig. 2.5d, e の FT 像には、六角形の頂点のように規則的なスポットが示されたが、画像の中心からスポットへの角度が異なっていた。これは、粒子充填構造が色のドメインによって異なる方向を向いていることを示している。Fig. 2.5c の FT 像についても規則的なスポットが見られたが、それぞれ二つずつ重複しているようなスポット群が見られた。そこで、FT 像の中心から二つのスポットに線を引き、その角度を解析した。22 組のスポット群に対し解析したところ、全て 13° であった。つまり、Fig. 2.5c の FT 像のスポットは、六角形の頂点のようなスポットパターンと、それを 13° 回転させたパターンを重ね合わせたものであると考えられる。つまり、FT 像解析からも、粒子の充填方向が明確に変化する場所（充填の境界線）が存在することが示された。

Fig. 2.5d, e の FT 像について、像の中心から最も近い 6 つのスポットを対象に解析を行った。それぞれの FT 像の下部に示すように、3 つの異なる軸 (α , β , γ) を定義した。次に、各 FT 画像の中心からこれらの軸に沿った輝度のプロファイルを評価した。その結果を Fig. 2.13 に示す。いずれの FT 像においても、 α 軸に沿った距離は他の軸よりわずかに小さかった。FT 画像内の中心からスポットまでの距離は、構造の周期的距離の逆数に対応する。したがって、 α 軸に沿った粒子配列における平均周期構造は、3 つの軸の中で最大であった。つまり、粒子の充填構造は α 軸においてわずかに緩んでおり、この方向に異方な構造を持つことを意味する。Fig. 2.5d の α 軸は、Fig. 2.5e の軸に対し

て 12°傾いていた。つまり粒子充填構造の異方性の方向が異なっており、これが色の違いの原因となっていると考えられる。

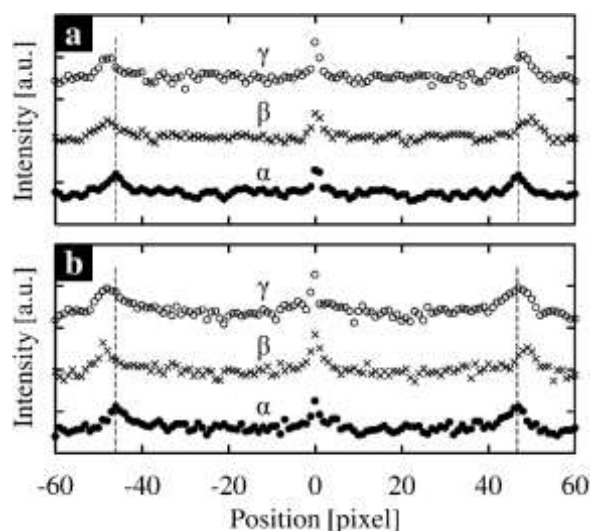


Fig. 2.13 Intensity profiles along the α (solid circles), β (crosses), and γ (open circles) axes of the hexagons shown in the FT images in (a) Fig. 3d and (b) Fig. 3e. The vertical dashed lines indicate the peak positions on the α axis.

次に、粒子濃度を上げた場合について考察する。23 vol%の場合、Fig. 2.6b, c の挿入図に示すように、FT 像には六角形のような規則で配列するスポットが見られたが、Fig. 2.5d, e の FT 像とは異なり、スポット間にぼやけた線や 2, 3 つに重複したスポットが観察された。さらに、35, 43 vol%とさらに高濃度になると、Fig. 2.6d, e の挿入図に示すように、FT 像にはスポットは存在せず、ぼやけた線のみ見られた。これらの結果は、粒子濃度が上がるにつれ、粒子はよりランダムに充填していくことを示唆している。しかし、Fig. 2.6d, e のように、六方充填構造を持つ充填ドメインは小さいながら形成されている。ここで、Fig. 2.4 の光学顕微鏡を用いた複屈折観察像に着目すると、色のドメインは 23 vol%までは観察されたが、35 vol%以降は見られなかった。また Fig. 2.7 に示すように、粒子充填ドメインの大きさは 23 vol%が約 7 μm , 35 vol%が約 2 μm であった。

以上のことから、充填粒子の複屈折観察では、検知できるドメインサイズに閾値が存在することが示され、またその値は数 μm であることが分かった。ただ、粒子径が 50 nm の場合、このような色のドメインは粒子濃度に依らず観察されなかった。なので、Fig. 2.5a のような光学的に検知可能な粒子充填ドメインの形成には粒子径が影響すると考えられる。

2.4.2. 初期粒子濃度が粒子充填構造に与える影響

液中に分散した粒子は、粒子同士を近づける力がある閾値を超えた時に初めて充填する²⁹。この閾値は主に粒子間の静電反発力で決定される²⁹。気液界面に存在する粒子は、粒子間に形成されたメニスカスにより毛管引力が発生し、粒子同士が充填される。ただしほとんどの粒子は気液界面ではなく液中で充填されていく (Fig. 2.12)。よって、本検討における粒子充填力は、粒子充填層を介した流れに対する抵抗力だと考えられる^{10,29}。

分散液中の粒子濃度が増加すると、分散している粒子間の平均距離は減少する。なので、濃縮された分散液中の粒子間には相互作用が強く働き、個々の粒子はお互いに動きを阻害し合うと考えられる。粒子表面間平均距離 h は下に示す Woodcock の式で表される³⁰。

$$h = d_p \left(\sqrt{\frac{1}{3\pi F} + \frac{5}{6}} - 1 \right) \quad (2.1)$$

ここで d_p は粒子径、 F は分散液中の粒子体積分率である。 $d_p = 110 \text{ nm}$ の場合、 $F = 0.1, 0.23, 0.35, 0.43$ の時の h はそれぞれ 40 nm, 15 nm, 7 nm, 4 nm となる。このように、分散液の濃縮により粒子間距離は大きく変化することが分かる。また Fig. 2.1, 2.2 に示すように、粒子分散液の粘度も大きく変化した。粒子間距離の減少は粘度増加の一つの原因であると言える。濃縮前の分散液中の粒子のゼータ電位を測定したところ、粒子は -24 mV に帯電していた。よって、分散液中の粒子間には静電反発力が働いていると想定さ

れる。ここで、Debye 長さ λ_D は、 $\lambda_D = 0.3c^{-0.5} \text{ nm}$ の関係から見積もることができる(c [mol L⁻¹] はイオン濃度)^{31,32}。シリカ粒子が飽和濃度だけ溶解していると仮定すると、 c の値は $1.6 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ となる³³。よって、 λ_D はおよそ 8 nm となる。つまり、10, 23 vol% の場合は h が λ_D より十分大きいので、粒子間の静電反発力は遮蔽されていると想定される。つまり、分散液中で粒子はいくらかの範囲で“自由に”動くことができる。一方、35, 43 vol% の時は h が λ_D より小さく、反発力は十分に遮蔽されていない。よって、分散液中の粒子同士は反発しながらひしめき合っている。つまり、粒子の移動は動的に抑制され、乾燥過程で規則的な充填構造を形成するための最適な位置へ移動することが困難になっている。こういった理由で粒子充填の配列方向がより多様になり、小さい充填ドメインが形成されたと考えられる。Fig. 2.8 には、粒子濃度が 49 vol% (h はおよそ 3 nm) の分散液を用いて塩濃度の影響を調べた。塩を加えた分散液中のイオン濃度は 14 mM なので、 λ_D は約 3 nm と短くなった。しかし依然として h と同様な値をとっている。そのため、塩を加えた分散液中でも粒子は依然として自由な移動を抑制され、大きな充填ドメインの形成が起きなかったと考えられる。以上、概算ではあるが、この h や λ_D の見積もりにより初期粒子濃度が粒子充填構造に与える影響を理解することができた。

次に、粒子膜の成長速度が粒子充填構造に影響を与える可能性について検討した。例え乾燥条件をそろえて乾燥速度を固定しても、粒子濃度が高いと膜の成長速度は大きくなってしまふ。そこで、Fig. 2.9 に示すように、粒子濃度が同じ粒子分散液を等量ずつ異なる温度で乾燥させた。そうすることにより、粒子体積分率を統一した状態で粒子膜生成速度のみ変えることができる。20 °C, 53 °C で乾燥させたとき、溶媒が全て乾燥するまでかかる時間はそれぞれ 15 min, 2 min であった。つまり、20 °C と比較して 50 °C で乾燥させたときは乾燥速度が約 8 倍大きいと言える。一般論で考えると、乾燥速度を上げれば、液中に分散している粒子が理想的な充填位置を見つけて移動するまでにかかる時間が減少する。よって、乾燥速度は充填ドメインの大きさに影響することが想

定される。しかしながら、Fig. 2.9e, fに示すように、乾燥速度が異なる粒子膜を観察しても、ドメイン形成の明確な違いは見られなかった。つまり、粒子の充填には溶媒の蒸発が必須だが、充填ドメインは溶媒の蒸発速度に依存しないという結果となった。本研究の検討範囲ではこの矛盾点を説明することはできないが、当該研究分野において重要な事項であるため、更なる検討が求められる。例えば、温度の検討範囲を拡大、湿度制御下での検討が挙げられる。分散液の温度が上がると粒子のブラウン運動や粘度も同時に変化してしまうため、湿度制御はより精緻な比較をする上で有効であると考えられる。

次に、乾燥中の粒子充填による膜成長の *in-situ* 観察結果について考察する。Fig. 2.12c, dに示すように、新たに形成した膜にはざらざらとした模様が観察され、これは乾燥後に観察された色のドメインと一致した。この模様は形成された直後、分散液の流れの方向にわずかに縮小されたが、それ以降は変化しなかった (Fig. 2.12a, b)。これは、粒子充填層への浸透流れにより圧縮された結果と考えられる¹⁰。このように、一度粒子が充填されると、流れによる圧縮以外には粒子膜構造は大きく変化しないことが分かった。これは、粒子の充填ドメイン形成において、粒子の充填過程および個々の粒子の移動自由度が最も重要であることを意味しており、これを明確にしたのは本検討の大きな成果である。粒子分散液を乾燥させれば、粒子は濃縮され、また充填して粒子膜が形成される。乾燥が進行するにつれて粒子濃度が増加することを踏まえれば、粒子膜の形成過程プロセスにおいて初期の粒子濃度はさして重要ではないと考えることもできる。しかし、本検討での結果は初期粒子濃度が粒子充填挙動及び充填ドメイン形成に如実に影響することを示している。

最後に、shear band の形成について考察する。粒子分散液の乾燥による粒子膜形成中において、shear band の形成がしばしば観察される^{10,28}。最近の研究により、shear band 形成は乾燥方向に蓄積した圧縮ひずみに起因することが分かった^{10,28}。粒子はまず“soft repulsive solid”と呼ばれる緩い粒子充填層を形成し、更に加えられた圧縮ひずみにより

粒子同士が接触した“rigid”な充填層となる¹⁰。Shear bandはこの遷移過程で形成される。また、塩を加えて粒子間の静電反発力を十分に弱め、soft repulsive solidの形成を抑制すれば、shear bandは形成されなくなる¹⁰。よって、soft repulsive solidの形成がshear band形成現象において重要であると言える。Fig. 2.11に示すように、shear band形成は初期粒子濃度に依存する結果が得られた。粒子濃度が高いと粒子間距離が縮まるので、これがsoft repulsive solidの形成に影響したと想定される。以上、塩濃度だけでなく初期粒子濃度もまたshear band形成の制御因子となる可能性を示した。

2.5. 結言

粒子濃度の異なるシリカ粒子分散液を用いて、乾燥で得られる粒子膜の構造形成について検討した。粒子膜構造を評価したところ、粒子充填ドメインが形成されており、ドメインの大きさは初期粒子濃度に依存した。この現象の主な要因は、粒子間相互作用により液中に分散した粒子の移動が制限されることであることが示された。

2.6. 参考文献

1. K. Sato, S. Kondo, M. Tsukada, T. Ishigaki and H. Kamiya, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2007, **90**, 3401–3406.
2. G. W. Lee, J. H. Ryu, W. Han, K. H. Ahn and S. M. Oh, *J. Power Sources*, 2010, **195**, 6049–6054.
3. V. Tomeckova and J. W. Halloran, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2011, **31**, 2535–2542.
4. S. Zohrehvand, R. Cai, B. Reuvers, K. Te Nijenhuis and A. P. De Boer, *J. Colloid Interface Sci.*, 2005, **284**, 120–128.
5. L. Goehring, W. J. Clegg and A. F. Routh, *Langmuir*, 2010, **26**, 9269–9275.
6. G. Berteloot, A. Hoang, A. Daerr, H. P. Kavehpour, F. Lequeux and L. Limat, *J. Colloid Interface Sci.*, 2012, **370**, 155–161.
7. K. Yamaguchi, S. Inasawa and Y. Yamaguchi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15**, 2897–902.
8. F. Boulogne, L. Pauchard, F. Giorgiutti-Dauphiné, R. Botet, R. Schweins, M. Sztucki, J. Li, B. Cabane and L. Goehring, *Europhys. Lett.*, 2014, **105**, 38005.
9. P. Lidon and J.-B. Salmon, *Soft Matter*, 2014, **10**, 4151–61.
10. P. C. Kiatkirakajorn and L. Goehring, *Phys. Rev. Lett.*, 2015, **115**, 088302.
11. S. Inasawa, Y. Oshimi and H. Kamiya, *Soft Matter*, 2016, **12**, 6851–6857.
12. S.-H. Hong, J. H. Moon, J.-M. Lim, S.-H. Kim and S.-M. Yang, *Langmuir*, 2005, **21**, 10416–10421.
13. H. Míguez, C. López, F. Meseguer, A. Blanco, L. Vázquez, R. Mayoral, M. Ocaña, V. Fornés and A. Mifsud, *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **71**, 1148–1150.
14. S. Portal-Marco, M. À. Vallvé, O. Arteaga, J. Ignés-Mullol, C. Corbella and E. Bertran, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, 2012, **401**, 38–47.

15. H. J. Kim, Y.-G. Roh and H. Jeon, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2005, **44**, L1259–L1262.
16. M. Harada, M. Ishii and H. Nakamura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2006, **45**, L676–L678.
17. M. Harun-Ur-Rashid, A. Bin Imran, T. Seki, M. Ishii, H. Nakamura and Y. Takeoka, *ChemPhysChem*, 2010, **11**, 579–583.
18. Y. Sugao, S. Onda, A. Toyotama, Y. Takiguchi, T. Sawada, S. Hara, S. Nishikawa and J. Yamanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2016, **55**, 087301.
19. K. Hashimoto, A. Mori, K. Tamura and Y. Suzuki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2013, **52**, 030201.
20. J. Yamanaka, Y. Suzuki, J. Nozawa and T. Sawada, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.*, 2016, **62**, 413–416.
21. C. I. Aguirre, E. Reguera and A. Stein, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2010, **2**, 3257–3262.
22. C. I. Aguirre, E. Reguera and A. Stein, *Adv. Funct. Mater.*, 2010, **20**, 2565–2578.
23. S. Furumi, H. Fudouzi and T. Sawada, *Laser Photonics Rev.*, 2010, **4**, 205–220.
24. H. Fudouzi, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 2011, **12**, 064704.
25. J. Zhang, Z. Sun and B. Yang, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 2009, **14**, 103–114.
26. S. Inasawa and Y. Yamaguchi, *Langmuir*, 2009, **25**, 11197–201.
27. P. A. Kralchevsky and N. D. Denkov, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 2001, **6**, 383–401.
28. B. Yang, J. S. Sharp and M. I. Smith, *ACS Nano*, 2015, **9**, 4077–4084.
29. N. Tsapis, E. R. Dufresne, S. S. Sinha, C. S. Riera, J. W. Hutchinson, L. Mahadevan and D. a. Weitz, *Phys. Rev. Lett.*, 2005, **94**, 018302.
30. L. V. Woodcock, *Lect. Notes Phys.*, 1987, **227**, 113–124.
31. T. C. S. of Japan, Koroido Kagaku I, Tokyo Kagaku Dojin, 1995.
32. H.-J. Butt, K. Graf and M. Kappl, *Physics and Chemistry of Interfaces*, Wiley-VCH, Weinheim, 2nd edn., 2006.
33. R. K. Iler, *The Chemistry of Silica*, John Wiley & Sons, New York, 1979.

第 3 章

二流体界面吸着粒子を介した 液体の乾燥現象

3.1. 研究背景

第3章では、二流体界面に吸着した粒子層を介した液体移動現象を検討する。粒子分散液の乾燥では連続的に粒子層が成長するため、界面に吸着した粒子層を介した移動現象のみを抽出し検討するのが難しい。そこで、微粒子安定化エマルジョン（ピッカリングエマルジョン）を用いる手法を着想した。Fig. 3.1a にピッカリングエマルジョンの模式図を、Fig. 3.1b, c にその電子顕微鏡観察像の例を示す¹。ピッカリングエマルジョンとは、混じり合わない二流体の界面（水と油、空気など）に適切な濡れ性を持つ微粒子を吸着させることで分散液滴を安定化したエマルジョンである。ピッカリングエマルジョンは二つの流体と安定化粒子を混合するだけで調製できるので、液液界面のみに微粒子の配列構造を形成している状況を簡単に得ることができる。微粒子で安定化された液滴の乾燥現象を追うことで、擬似的に本章の研究課題にアプローチできると考えた。

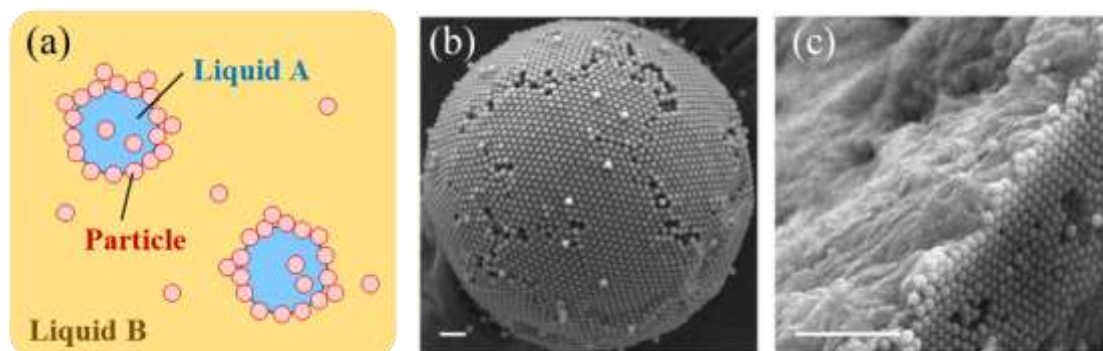


Fig. 3.1 (a) Schematic illustration of particle-stabilized emulsions. (b) and (c) SEM images of a solid wax droplet covered by silica particles (b) and its cross-sectional structure (c).¹ The continuous phase of water (liquid B in (a)) was removed before observation. The emulsification was conducted at high temperature and liquid wax and water were mixed. Scale bars in (b) and (c) are 10 μm and 5 μm , respectively.

まず初めに、ピッカリングエマルションの乾燥について、この学術領域における研究背景を述べる。適当な濡れ性を持つ固体微粒子は、二流体の界面に容易に吸着することができ²、このように微粒子で安定化されたエマルションは Pickering エマルションや colloidosome と呼ばれる³⁻⁵。高い合一安定性、微粒子による機能付与、界面活性剤フリーといった特徴を持ち^{6,7}、化粧品^{8,9}や drug carrier^{10,11}としての応用が期待されている。これらの用途では必ず「乾燥操作」を経るため、エマルションの乾燥挙動を考慮した製品設計が望ましい。よって、この研究領域においてもピッカリングエマルションの乾燥挙動の解明は意義深いと言える。

界面活性剤で安定化した、いわゆる一般的なエマルションの乾燥現象についていくつか報告がなされている¹²⁻¹⁸。例えば、Feng ら^{12,13}は連続相の水の乾燥に伴う油滴の圧縮・合一について調べた。Hasegawa ら¹⁴は、圧縮により変形した液滴間での連続相の流れや液滴間の分離圧を速度論的に説明した。これらの検討では、分散液滴として不揮発性の油を用いており、連続相のみ乾燥する。Clint らのグループ¹⁵⁻¹⁷は重量変化の評価により分散した液滴の乾燥現象を解析し、液滴の乾燥は Fig. 3.2 に示すような過程を経ることを示した。また、Shen ら¹⁸は連続相に分散した水滴それぞれの乾燥挙動を調べた。彼らは水滴の乾燥に伴う収縮を水分子の拡散モデルで定量的に評価することに成功している。微粒子で安定化された液滴の乾燥についても、これらの報告に基づいて検討することができるが、その際に考慮しなければならないのは、乾燥過程での粒子膜の形状変化である。界面活性剤で安定化した液滴は、乾燥では球形を保ちながら等方的に収縮していく。一方、液滴が微粒子で安定化されている場合、液滴表面の粒子膜にバックリングが生じ、液滴は激しく変形する。乾燥^{8,19}、溶出^{20,21}、および針を用いた滴内部からの排液²²に起因した体積収縮に伴う表面粒子膜の変形について、さまざまな報告がされている。こういった粒子膜の変形は、液滴の乾燥に影響するのか、ここを理解する必要がある。Binks らは、水中に分散した limonene 滴の表面の粒子膜が乾燥を阻害する

ことを発見した²³。また、この阻害効果は選択的であり、benzyl acetate については観察されなかった。しかし、この報告ではサンプル全体からの総重量変化を評価対象としており、乾燥の速度過程と液滴の変形の関係については詳細に検討されていない。

本研究では、界面活性剤および大きさや形の異なる界面安定化微粒子を用いて調製したエマルジョンの乾燥について検討した。光学顕微鏡を用いて、油中での液滴の乾燥挙動の *in situ* 観察を行った。独自に構築した数学モデルを用いて乾燥の速度過程を解析した。その上で、液液界面に吸着した粒子層が乾燥に及ぼす影響について考察した。

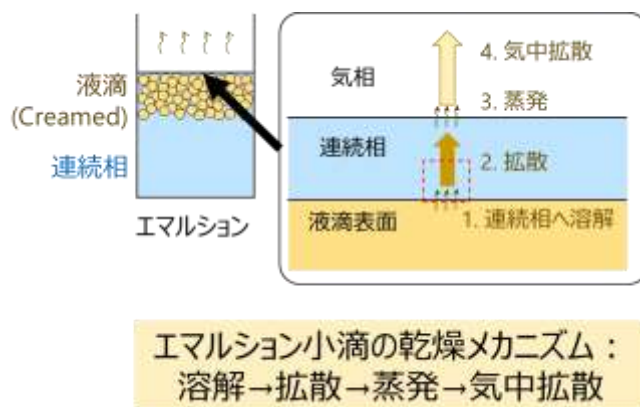


Fig. 3.2 The mechanism of drying of droplets from the creamed emulsions.¹⁵⁻¹⁷

3.2. 実験方法

水相として純水（和光純薬工業、大阪、日本）、不揮発性の油相としてジメチルポリシロキサン（KF-96L-5cs、信越化学工業株式会社、東京、日本）を用いた。安定化剤として、SiO₂ ナノ粒子（AEROSIL R 972、日本アエロジル株式会社、東京、日本）、SiO₂ サブミクロン粒子（QSG-100、信越化学工業）、シリコーン粒子（KMP-590、信越化学工業）、マイカ粒子（SA-Maika M-302、三好化成、東京、日本）を用いた。用いた粒子の観察像を Fig. 3.3 に示す（SiO₂ ナノ粒子のみ Evonic のカタログから引用）。SiO₂ ナノ粒子、SiO₂

サブミクロン粒子およびシリコーン微粒子は、それぞれ直径が 16 nm、110 nm および 2 μm の球状粒子である。ただし、 SiO_2 ナノ粒子は単分散ではなく、観察像のように凝集した状態で用いた。マイカ粒子は、走査型電子顕微鏡で観察したところ、Fig. 3.3d に示すように、数マイクロ～数十マイクロメートルの板状粒子であった。界面活性剤として、親水性親油性バランス HLB 値が 4.0 の PEG-9 ポリジメチルシロキシエチルジメチコン (KF-6028、信越化学工業) を用いた。すべての材料は購入した状態のまま使用した。

球状粒子および界面活性剤安定化エマルジョンの調製法を述べる。安定化材料をそれぞれ 2 g の油に添加し、ボルテックスミキサー (VORTEX Genius 3, IKA Works, Inc., Staufen, Germany) で 2 分間混合した。これに水 2 g を添加し、ボルテックスミキサーで 2 分間乳化した。マイカ粒子安定化エマルジョンについては、まず粒子を 10 g の油に添加し、ボルテックスミキサーで 1 分間混合した。10 g の水を加え、攪拌機 (ペンシルミキサーDX、アズワン株式会社、大阪、日本) で 1 分間乳化した。さらにローターステーター式ホモジナイザー (T25 digital ULTRA-TURRAX, IKA Works, Inc.) にて 25,000 rpm で 6 分間攪拌し、液滴径をより均一にした。 SiO_2 ナノ粒子、 SiO_2 サブミクロン粒子、シリコーン粒子、マイカ粒子および界面活性剤の質量分率は、それぞれ 0.4 wt%, 6 wt%, 14 wt%, 0.2 wt% とした。液滴が球状になり、かつそれぞれのエマルジョンの液滴径分布が近くなるように、質量分率を決定した。油よりも水の密度が高いため、得られたエマルジョン内ではクリーミングが生じた。しかし目立った液滴合一や分離層形成は観察されなかった。

乾燥実験装置図を Fig. 3.4 に示す。基板として、片面に樹脂性の枠がついたスライドガラス (S109502、松浪硝子工業株式会社、大阪、日本) を用いた。サンプルのクリーミング層を分取し、基板へ滴下した。液滴間の距離を広げるため、油相を加えて水滴の数密度を減少させた。希釈倍率は 60 倍、希釈したサンプル総量は 200 μL 、300 μL または 600 μL とした。液体試料は、枠で囲まれた長方形の空間 (20 mm \times 50 mm \times 1 mm) 内

に保持された。サンプルは、恒温ステージを有するチャンバー内で乾燥させた。ステージ表面温度を 37~38 °C、チャンバー内の温度を 33~35 °C にした。ここに湿度を制御した空気導入し、チャンバー内の相対湿度を 36~38% にした。水滴の乾燥挙動を光学顕微鏡 (AZ100、株式会社ニコン、東京、日本) にて観察した。その様子をデジタルカメラ (Nikon D5300) にて撮影した。希釈されたサンプル薄膜の厚さは、共焦点レーザー変位計 (LT9500、株式会社キーエンス、東京、日本) にて測定した。

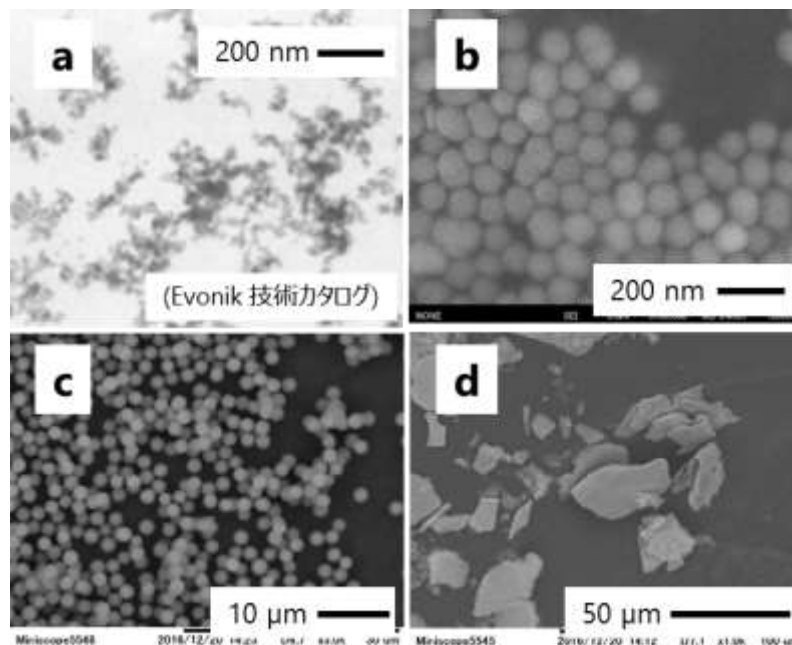


Fig. 3.3 Images of particles used in the study. (a) A transmission electron microscope image of SiO_2 nanoparticles. It was quoted from the technical catalog of Evonik Industries. (b, c and d) Scanning electron microscope images of (b) SiO_2 submicrometer particles, (c) silicone microparticles and (d) mica particles.

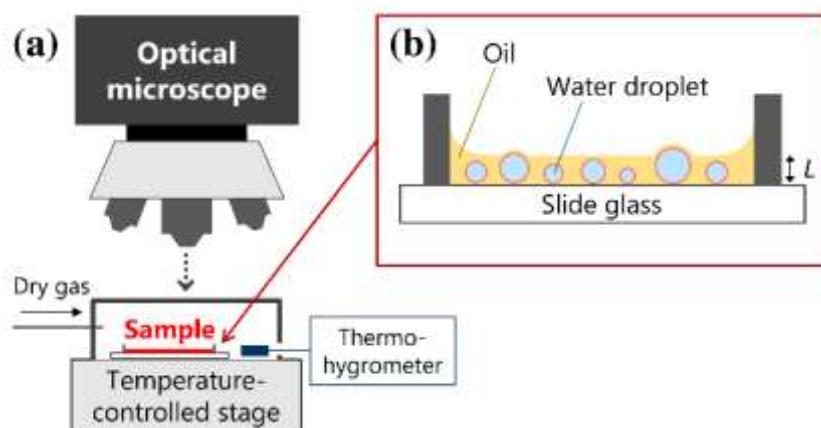


Fig. 3.4 Schematic illustration of the experimental system. (a) Overview and (b) water droplets immersed in an oil layer with thickness L .

3.3. 実験結果

Fig. 3.5 に乾燥する液滴のスナップショットを示す。界面活性剤で安定化した液滴は球状を維持しながら乾燥し、変形はしなかった (Fig. 3.5a)。一方、Fig. 3.5b-e に示すように、粒子で安定化した液滴は、界面の粒子膜のバックリングや変形が観察された。界面活性剤で安定化した水滴の乾燥に伴う直径の経時変化を Fig. 3.6a に示す。乾燥開始時点の液滴径が大きいほど、乾燥初期の径減少速度が大きくなった。液滴の一部は、油層の厚さよりも直径が大きかった。Fig. 3.7a および b に、油中の水滴の透過像および反射像を示す。Fig. 3.7b の反射像は、油層が平坦ではなく、油滴が大きな水滴に沿って湾曲していることを示唆している。両方の画像を解析して、湾曲した油気界面と液滴径の関係を調べた。Fig. 3.7c に示すように、界面の湾曲は液滴径が約 $110 \mu\text{m}$ のときに生じ、共焦点レーザー変位計によって測定された油膜厚み $L = 108 \mu\text{m}$ とよく一致した。

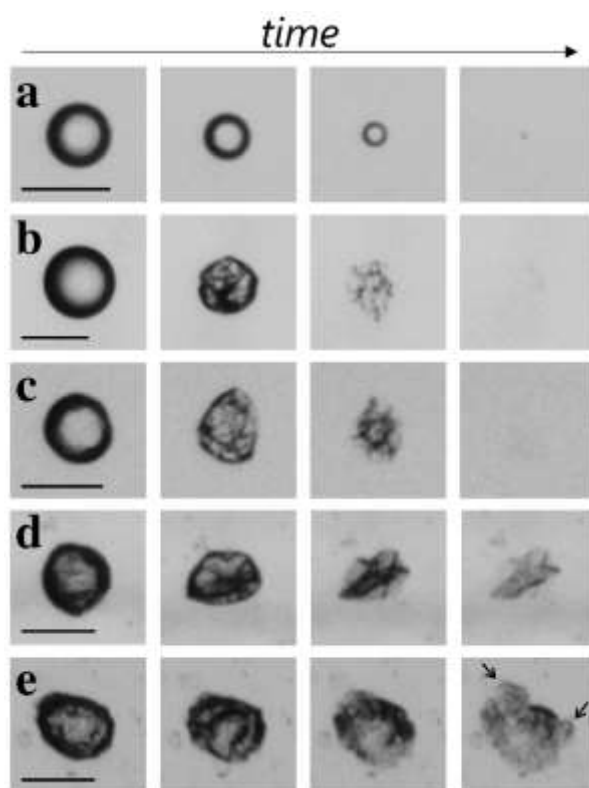


Fig. 3.5 Optical microscope images of water droplets during drying. The droplets were stabilized with (a) the molecular surfactant, (b) SiO₂ nanoparticles, (c) SiO₂ submicrometer particles, (d) silicone microparticles, and (e) mica particles. Drying proceeds from left to right. The drying times of the images are 0, 4, 8 and 10 min for (a), 0, 6, 12, and 13 min for (b)–(d), and 0, 8, 14, and 16 min for (e). The arrows in the right-hand image in (e) after 16 min indicate the parts of the teared shell after drying. The scale bars in (a)–(e) are 100 μm.

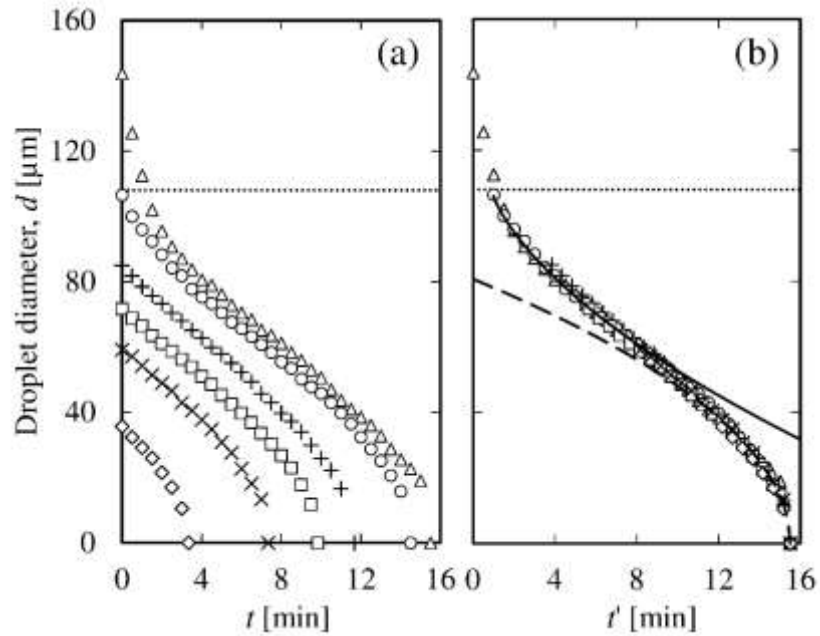


Fig. 3.6 (a) Change of the diameter of drying water droplets stabilized by the molecular surfactant with time for droplets with initial diameters of 144 μm (triangles), 106 μm (circles), 85 μm (plus signs), 72 μm (squares), 59 μm (crosses), and 36 μm (diamonds). The thickness of the oil layer is 108 μm , which is indicated by the horizontal dotted line. (b) Data in (a) shifted so that the total drying time t_0 of each droplet is 15.5 min, which corresponds to the drying time of the droplet with a diameter of 144 μm . t' on the horizontal axis in (b) represents the drying time after the shift. The solid and dashed lines in (b) are the simulated results using eqs. (4) and (8), respectively.

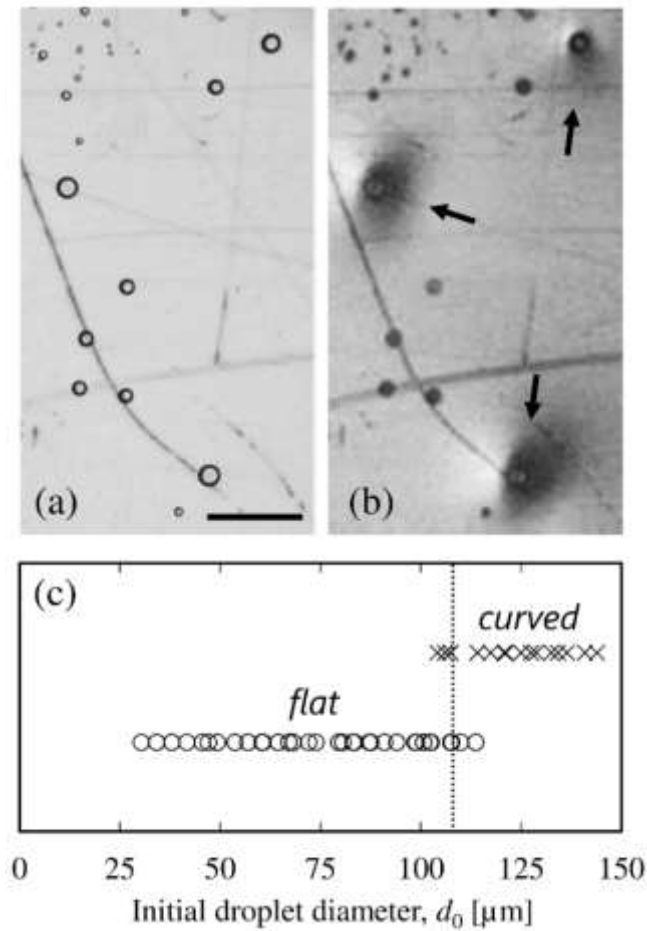


Fig. 3.7 (a) Transmission and (b) reflection images of water droplets stabilized by SiO_2 nanoparticles. The scale bar in (a) is $500 \mu\text{m}$. The arrows in (b) indicate the dark region owing to the curved oil–air interface. (c) Relationships between the initial diameter of the droplet and the flat (circles) and curved (crosses) interfaces. The dotted line indicates the thickness of the oil layer measured by the confocal laser displacement meter.

Fig. 3.6a のような経時変化の解析結果は、球形液滴の乾燥挙動を理解するための重要である。しかし、粒子で安定化した液滴は乾燥に伴い激しく変形するため、同様な評価は難しい。ただ、Fig. 3.5b-d に示すように、乾燥初期は球形であるため、液滴の初期体積は評価可能である。そこで、画像解析により初期液滴径 d_0 とそれぞれの液滴の総乾

乾燥時間 t_0 の関係を調べた。Fig. 3.8a に示すように、球状粒子で安定化した水滴はすべて、乾燥時間と初期液滴直径との間の線形傾向を示し、これは界面活性剤で安定化した水滴のデータと一致する。これは、油水界面に吸着した球形粒子の大きさが液滴の乾燥にほとんど影響しないことを示している。油膜厚み L が $458 \mu\text{m}$ および $16 \mu\text{m}$ の条件について、同様な解析を行った結果をそれぞれ Fig. 3.9 および Fig. 3.10 に示す。油膜厚みが厚くなるほど、水滴は長い乾燥時間を必要とした。 $L = 16 \mu\text{m}$ の時、 SiO_2 ナノ粒子で安定化した水滴はシリコンマイクロ粒子で安定化した場合より早く乾燥した。このように、この油膜厚みの条件でのみ、 t_0 vs. d_0 のトレンドがサンプルによって異なる結果が得られた。

マイカで安定化した水滴で同様な解析をするには、Fig. 3.5e に示すように液滴は真球でないことを考慮する必要がある。そこで、まずアスペクト比が 1.4 未満の液滴を選択し、液滴の長軸および短軸の長さを測定した。次に、それらが楕円形であると仮定し、液滴の投影面積を計算した。最後に、楕円と等しい面積の円の直径 (d_0) を求めた。 $L = 108 \mu\text{m}$ での結果を Fig. 3.8b に示す。また $L = 16 \mu\text{m}$ での結果を Fig. 3.10 に併記した。マイカ粒子の結果は、他のサンプルとおよそ一致したが、データに大きなばらつきが見られた。Fig. 3.11 に、粒子で安定化した水滴の表面の光学顕微鏡観察像を示す。水滴の表面には粒子が配列し充填した構造が形成されている。シリコンマイクロ粒子はところどころに空孔がありつつも、滴の曲面に沿ってきれいに配列している。一方マイカ粒子は、平板の面の部分が油水界面と沿う様な方向で吸着し、一部粒子同士が重なり合いながら配列していた。

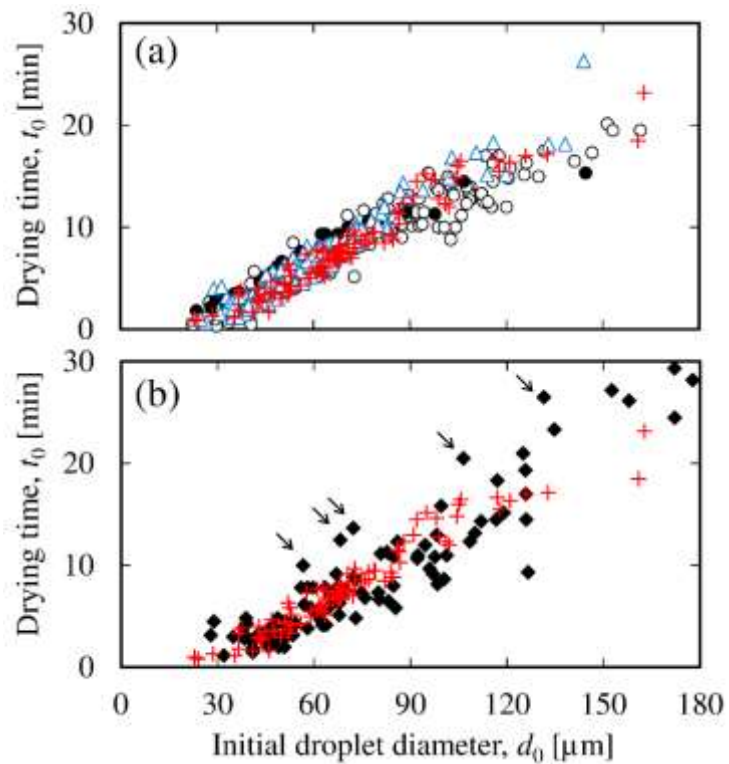


Fig. 3.8 (a) Relationships between t_0 and the initial diameter of the droplet for droplets stabilized by SiO₂ nanoparticles (open circles), SiO₂ submicrometer particles (blue triangles), silicone microparticles (red plus signs), and the molecular surfactant (black solid circles). (b) Relationship between t_0 and the initial size of the droplet for droplets stabilized by mica particles (black diamonds). The data for the silicone particles in (a) are plotted for comparison. The arrows indicate the data with slow drying.

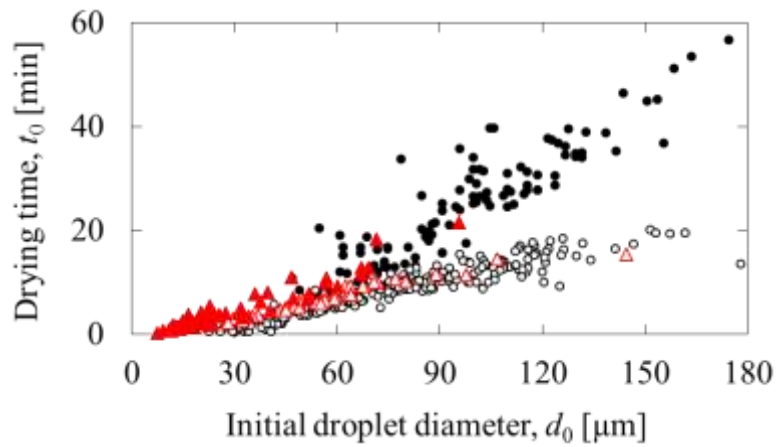


Fig. 3.9 Relationships between t_0 and the initial diameter of the droplet in oil layers with $L = 108 \mu\text{m}$ (open symbols) and $458 \mu\text{m}$ (solid symbols). The droplets were stabilized by SiO₂ nanoparticles (black circles) and the molecular surfactant (red triangles).

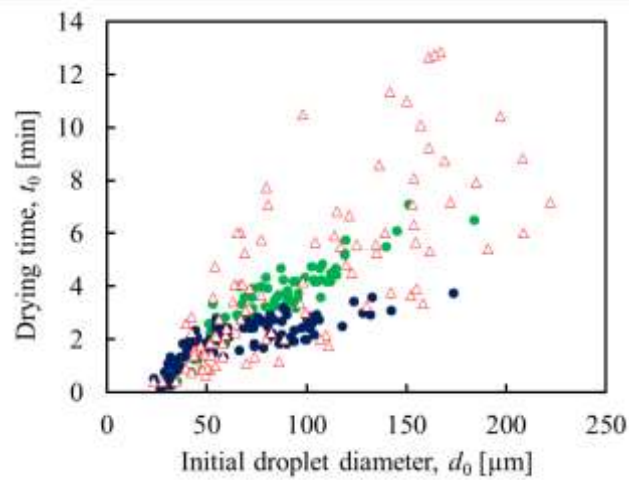


Fig. 3.10 Relationships between t_0 and d_0 in oil the layer with $L = 16 \mu\text{m}$. The droplets were stabilized by SiO₂ nanoparticles (blue circles), silicone microparticles (green circles) and mica particles (red triangles).

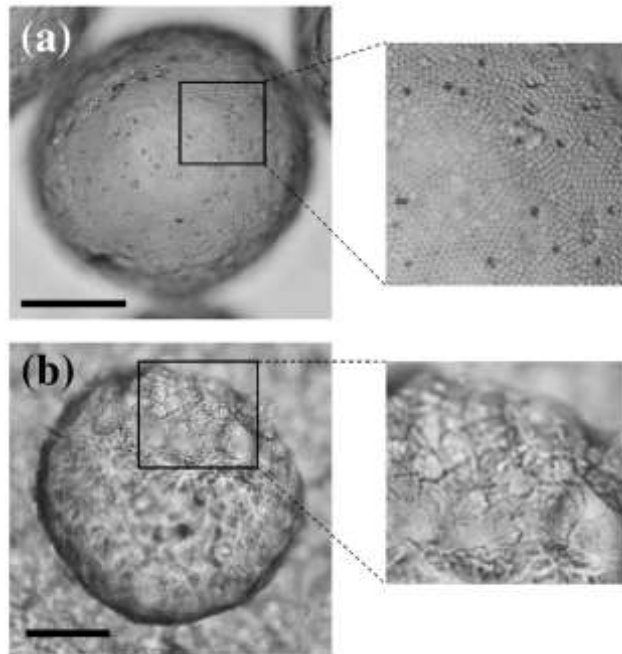


Fig. 3.11 Optical microscope images of the surface of the water droplets stabilized by (a) silicone microparticles and (b) mica particles. The scale bars are 100 μm in both cases.

3.4. 考察

3.4.1. 数理モデルによる水滴乾燥の速度論解析

Fig. 3.9 から分かるように、油膜厚み L が大きくなるほど、水滴の乾燥時間 t_0 は大きくなった。また Fig. 3.8a に示すように、水滴の半分以上が油膜中に浸かっている状況では、球形粒子の大きさは t_0 にほとんど影響を与えなかった。この実験事実を踏まえ、乾燥の速度過程を考察する。油中で水滴が乾燥する際には、(i) 油水界面での水分子の溶解、(ii) 溶解した分子の油気界面への拡散、(iii) 油気界面での蒸発、および (iv) 水蒸気の気中拡散の 4 つのステップを連続的に進行していく¹⁵⁻¹⁷。4 つうち 1 つが他のステップと比較して非常に遅い場合、そこが乾燥の律速段階となる。そこで、律速段階を決定するために数理モデルを構築した。モデルの導出は 3.6 項を参照されたい。4 つの連続するステップでの総括乾燥流束 J_{dry} は、ここのステップの抵抗によって、式 3.1 のよ

うに示される。

$$J_{\text{dry}} = \frac{C_{w_sat} - \left(\frac{1}{H}\right)C_{wv_∞}}{k_{\text{diss}}^{-1} + \left(\frac{D}{l_{\text{oil}}}\right)^{-1} + (Hk_{\text{vap}})^{-1} + (Hh)^{-1}} \quad (3.1)$$

ここで、 C_{w_sat} は油中での水分子の飽和濃度、 $C_{wv_∞}$ は気中遠方の水蒸気濃度、 H は油気界面近傍での気中水蒸気濃度と油中水分子濃度の比例定数を示す。(3.1)式の分母は、水の油相への溶解抵抗 k_{diss}^{-1} 、水分子の油中拡散抵抗 $(D/l_{\text{oil}})^{-1}$ 、油気界面での水の蒸発抵抗 $(Hk_{\text{vap}})^{-1}$ および水蒸気の気中拡散抵抗 $(Hh)^{-1}$ で構成されている。拡散する油相の距離 l_{oil} は油中拡散ステップにのみ関連しているため、Fig. 3.9 が示す t_0 の油膜厚み L への依存性は、(ii) 油中拡散ステップが液滴乾燥の律速段階であることを明確に表している。

Fig. 3.6a の実験結果を速度論モデルを導入して考察する。Fig. 3.6a に示すように、各液滴はそれぞれ異なる乾燥時間 t_0 を持つ。そこで、全ての液滴の t_0 が最も大きい直径 $144 \mu\text{m}$ の液滴の $t_0 (= 15.5 \text{ min})$ に一致するように結果を平行移動させると、Fig. 3.6b のように一つのマスターカーブ上で一致した。このマスターカーブは、拡散の速度論モデルで説明できる。Fig. 3.12 に拡散モデルの概略図を示す。一般的には、水は水滴表面から垂直に拡散すると考えられる。しかし、液滴が油膜厚み L と同等に大きい場合、気油界面と油水界面の距離は非常に小さいので、液滴と気油界面間での濃度勾配は非常に大きくなる。つまり、水滴からの拡散経路は主に気油界面への垂直方向となる。その場合、油中に解けた水分子の拡散流束 J_1 は、 $J_1 = D\Delta C/l$ となる。ここで ΔC は液滴表面と気油界面間の油中水分子の濃度勾配、 l はその距離を表す。Fig. 3.12 左に示すように、幾何学的に $l = L - R(1 + \cos\theta)$ と表すことができる。ここで、 R は液滴半径を表す。拡散流束は微小区間 $2\pi R^2 \sin\theta \Delta\theta$ にて一定とする。また拡散は液滴の上半球表面からの拡散が支配的と考えると、上半球からの単位時間当たりの水の拡散量 J_{total} は下式となる。

$$J_{\text{total}} = \int_0^{\pi/2} 2\pi R^2 \sin\theta \frac{D\Delta C}{L - R(1 + \cos\theta)} d\theta \quad (3.2)$$

これを積分すると、 $J_{\text{total}} = 2\pi R D \Delta C \ln[(L-R)/(L-2R)]$ の関係式が得られる。液滴縮小過程

での物質収支の式から、液滴半径の変化は次式で表される。

$$\frac{dR}{dt} = -\frac{MD\Delta C}{2\rho} \frac{\ln\left[\frac{L-R}{L-2R}\right]}{R} \quad (3.3)$$

ここで、 M および ρ は水の分子量と密度を示す。(3.3)式を積分すると、次式を得る。

$$\int_{R_0}^R \frac{RdR}{\ln\left[\frac{L-R}{L-2R}\right]} = -\frac{MD\Delta C}{2\rho} t \quad (3.4)$$

ここで、 R_0 は初期液滴半径である。Fig. 3.6a の直径 106 μm の水滴の結果を対象に、(3.4)式の左辺を数値的に解いた結果を Fig. 3.12a に示す。乾燥の初期段階において、線形性を示し、モデルの妥当性が示された。そして乾燥が進むにつれ、線形関係から乖離した。つまり、液滴が小さいほどこのモデルが適さないことが分かる。Fig. 3.12a の線形近似の傾きを用いて計算した(3.4)式の結果を、Fig. 3.6b に実線で示した。液滴径が油膜厚み L に近い時のみ、結果と良く一致したが、やはり乾燥後期の液滴が小さい段階では差異が生じた。

小さい液滴の場合、 l は非常に大きく、気油界面は液滴表面の遠方にあると言える。この場合、定常状態における油中水分子の濃度プロファイルは球座標系で表すことができ、次式のようになる。

$$\frac{D}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dC}{dr} \right) = 0 \quad (3.5)$$

ここで r は液滴中心からの距離、 C は油中の水分子濃度である。境界条件として [$C=C_s$ at $r=R$ and $C=C_0$ at $r=\infty$] を与えると、次式を得る。

$$\frac{dC}{dr} = -\frac{R(C_s - C_0)}{r^2} \quad (3.6)$$

ここで、 C_s および C_0 はそれぞれ油水界面および気油界面近傍での油中水分子濃度である。水分子は主に液滴の上半球から拡散すると考えると、総拡散速度は $2\pi R^2 D \left. \frac{dC}{dr} \right|_{r=R}$ と表せる。よって、乾燥による液滴半径の変化は次式のようになる。

$$\frac{dR}{dt} = -\frac{MD\Delta C}{2R\rho} \quad (3.7)$$

初期条件として $[R(0) = R_0]$ を与えて(3.7)式を解くと、次式を得る。

$$R^2 = \frac{MD\Delta C}{\rho} (t_{\text{dry}} - t) \quad (3.8)$$

ここで $t_{\text{dry}} = \rho R_0^2 / (MD\Delta C)$ である。Fig. 3.13b に、Fig. 3.6a の実験結果（ただし初期液滴径が 144 μm のもの以外）について、(3.8)式で計算した結果を示す。液滴径が小さい領域では、全ての液滴径は同様な直線性を示し、モデルの妥当性を示した。一方、液滴径が大きい領域では直線性はなくなり、傾向がモデルと一致しなかった。これは、大きい液滴については境界条件 $[C = C_0 \text{ at } r = \infty]$ が適さなかったからである。Fig. 3.13b の線形近似の傾きを用いて (3.8)式を計算した結果を、Fig. 3.6b に破線で示した。液滴径が小さい時は実験結果とよく一致した。この結果は、Fig. 3.6b のように、 $t_0 = 15.5 \text{ min}$ に一致するよう結果を平行シフトさせる解析手法が妥当であることを示している。以上のように、液滴径の経時変化は二つの拡散モデルで表すことができた。よって、本研究では、液滴の乾燥における律速段階は油中に溶けた水分子の拡散であると結論付けた。

前述の二つの拡散モデルでは、液滴の下半球からの拡散を考慮しなかった。液滴は基板の上に位置しており、水分子は基板内部へ浸透することはできない。よって、油中の水分子が基板の中へ向かう拡散流束は発生しないので、油-基板界面での水の濃度勾配はゼロになる。したがって、定常状態において、液滴の下半球と基板の間では水分子は飽和状態になる。つまり、液滴の下半球からの拡散は無視できるほど小さいと言える。以上のことから、液滴の上半球からのみの拡散を考えるのは妥当なモデルである。

Fig. 3.5 のように微粒子で安定化した液滴は乾燥に伴い大きく変形している。しかし、Fig. 3.8a のように、球形微粒子で安定化した液滴については、粒子膜の変形は乾燥に影響を与えなかった。これは、乾燥の律速段階が油中水分子の拡散であったからである。この結論は、Binks ら²³の結果と矛盾する。彼らの報告では limonene oil の液滴表面の粒子膜が圧縮されることで、水中での液滴乾燥速度は抑制された。ただ、本研究との大きな差異として、乾燥速度の測定中、エマルジョンのサンプルは攪拌されており、水中

に溶けた油分子の物質移動速度は極めて増大している。なので、Binks らの検討では連続相中での分子拡散は律速段階でなかったため、液滴表面の粒子膜が乾燥速度に影響したと考えられる。

前述で導入した速度論モデルでは、直径が油膜厚みより小さく、完全に油中に沈んだ液滴のみを対象としており、油膜厚みより大きい液滴は本モデルを適用できない。Fig. 3.6 に示すように、こういった大きい液滴の上部の気液界面は平らにはならず、湾曲している。これらの液滴の表面と気相との間の油膜は非常に薄くなっており、油中の水分子の拡散は油中に完全に沈んでいる場合と比較して極めて速くなると考えられる。実際、Fig. 3.6a に示すように、直径が $144\ \mu\text{m}$ の液滴は乾燥初期段階では速く収縮した。そして油中に完全に沈むまで収縮したのちには、Fig. 3.6b のように初期液滴径の異なる他の液滴と同様な収縮過程をたどった。つまり、水滴の乾燥速度は、油膜に完全に沈んだ時点から、水分子の油中拡散が支配的になると言える。

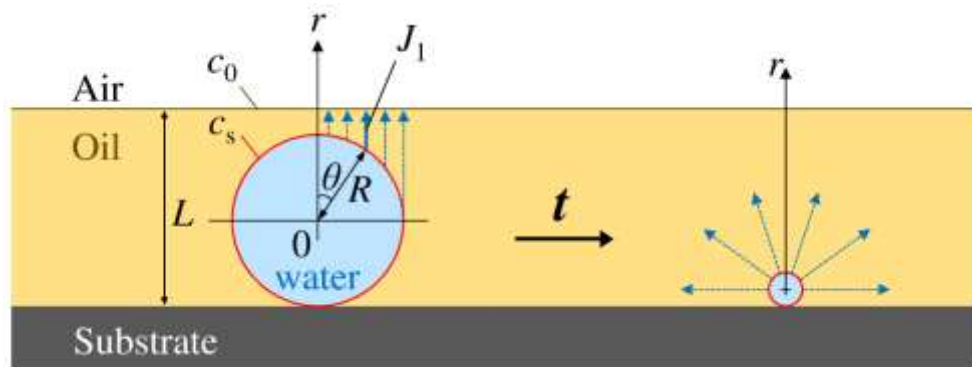


Fig. 3.12 Schematic illustration of drying of a water droplet in a thin oil layer. Diffusion of water in the oil layer is the rate-limiting step in both cases. When the oil layer thickness is comparable with the size of the droplet, the diffusion path from the droplet is approximately normal to the oil-air interface (left). For a droplet that is sufficiently smaller than the oil thickness, the distance from the droplet to the oil-air interface is assumed to be infinite (right).

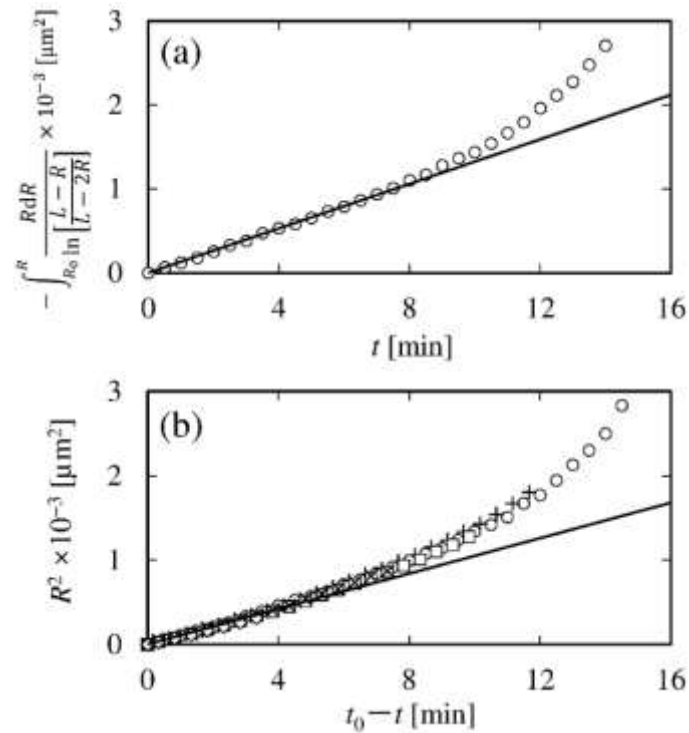


Fig. 3.13 (a) Analysis of the data in Fig. 3.6a using eq. (4). We used the data for the droplet with an initial diameter of 106 μm because it is comparable with the thickness of the oil layer. The solid line is the linear fitting result for $t < 8$ min. (b) All of the data in Fig. 3.6a analyzed using eq. (8) for initial droplet diameters of 106 μm (circles), 85 μm (plus signs), 72 μm (squares), 59 μm (crosses), and 36 μm (diamonds). The solid line shows the linear fitting result for $t_0 - t < 5$ min.

一方で、Fig. 3.10 に示すように、 $L = 16 \mu\text{m}$ の場合にのみ球形粒子の粒子径によって乾燥時間が変化した。この原因について、Fig. 3.14 に示すような仮説を立てた。粒子径によって、油中の水分子の拡散距離が異なることが考えられる。油膜の水平表面より上部にはみ出た粒子安定化水滴は、気中に露出せずに、油の薄膜が形成されていると考えられる。仮に、Fig. 3.10 のように、気液界面の吸着粒子間の間隙を埋めるように油の薄膜が形成されていると考える。油水界面は吸着粒子（一次粒子ないしは凝集粒子）の中央付近に位置しているとする、油水界面と気油界面の距離は粒子の大きさに依存す

ると考えられる。粒子が小さいと水分子の拡散距離が短くなり、拡散速度が大きくなる。よって SiO_2 ナノ粒子で安定化した水滴の方が速く乾燥したと考えられる。ただ、この実験結果について、粒子膜構造の影響やどのように乾燥速度に影響したのか考察が難しい。その理由の一つは、液膜厚みが場所によって大きく異なるからである。レーザー変位計を用いた $L = 16 \mu\text{m}$ の測定結果は、乾燥実験時に滴下した希釈サンプルと等量のシリコンオイルのみを滴下した時の厚みを測ったものだ。しかし実際には、スライドガラス上の水滴はほとんどすべて油膜の水面より上に飛び出しており、水滴間にはメニスカスが形成されている。水滴の配置や大きさは実験毎に制御するのが難しく、メニスカスの大きさや形状は制御できていない。乾燥の律速段階を議論する上で油水界面と気油界面の間の距離は必須な条件だが、これが分からない以上議論を展開するのは意味をなさない。球形同士で粒子径の影響解明には、こういった点を留意した追加検討が求められる。ただ、Fig. 3.10 の結果から明らかに言えることは、マイカで安定化した水滴の乾燥時間はおおきくばらつくことである。これについては次項で触れる。

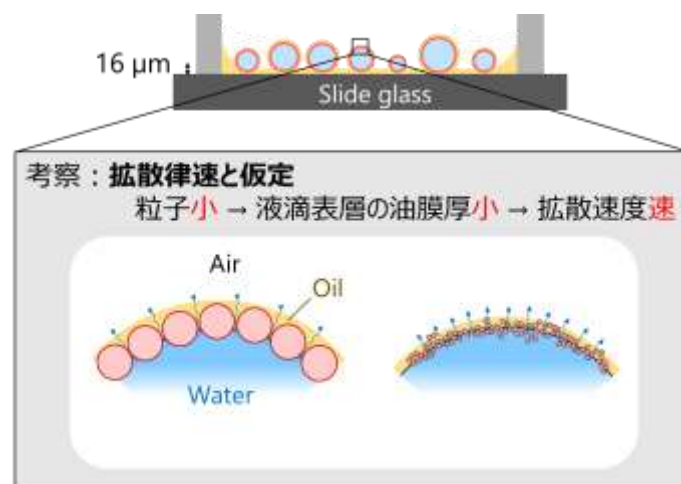


Fig. 3.14 The hypothesis about the reason why the particle size affected the drying time t_0 when the oil thickness L was $16 \mu\text{m}$.

3.4.2. 粒子形状が乾燥速度に与える影響

Fig. 3.8b や Fig. 3.10 が示すように、マイカ粒子で安定化した液滴については、乾燥時間の解析結果は他の安定化物質を用いた場合と同様な傾向を示したものの、比較的大きなばらつきがあった。乾燥時間が傾向より小さめになった結果については、初期液滴径 d_0 の定義によって説明できる。真球から少し歪んでいる液滴については、その楕円形上と同じ面積を持つ円の直径を d_0 とした。つまり、液滴が歪んでいると、上記の方法で定義した d_0 は、実際の液滴と同じ体積を持つ球状液滴の直径より大きくなる。つまり、歪んだ液滴の体積は、定義された d_0 の直径の球よりも小さくなり、結果として他のサンプルの結果よりも t_0 が小さく出てしまったと考えられる。一方、マイカで安定化された水滴のいくつかは傾向よりも乾燥時間 t_0 が長かった。3.4.1 項で議論したように、油中に全て沈んだ水滴の乾燥では、油中での水分子の拡散が律速段階であり、本研究においては液滴表面の粒子膜は乾燥に影響しないと結論付けた。しかし、これらの結果は、マイカ粒子は他の球形粒子よりも水滴の乾燥を阻害する可能性がある事を示唆している。Fig. 3.11a から分かるように、球形粒子は油水界面で密に充填しているが、いくつか空隙も見受けられる。もし粒子膜が水滴の乾燥を阻害するならば、粒子膜を介した水の移動、あるいは水の油中への溶解が膜によって抑制されていると考えられる。前者の場合には、厚く密に充填した粒子層が形成されている必要がある。後者については、水と油の界面積が粒子膜によって制限されている、つまり粒子はやはり密に充填されている必要がある。均一な球状微粒子が二次元平面に最密充填するとき、充填率はおよそ 0.9 になる。しかし、Fig. 3.11a のように、実際は粒子膜には空隙や充填ドメインが存在しており、充填率は最密の場合よりも低いと考えられる。(3.1)式において、水の油中への溶解抵抗は k_{diss}^{-1} であり、 k_{diss} は溶解定数だと述べた。油中に溶解した水の拡散は律速段階であるが、ここで溶解した水分子の拡散抵抗は溶解抵抗に比べておよそ 10 倍大きい場合を想定する。つまり、 $(D/l_{\text{oil}})^{-1} = 10k_{\text{diss}}^{-1}$ となる。一方、液滴表面の粒子被覆率 f を導入

すると、水の溶解抵抗は $(k_{\text{diss}}(1-f))^{-1}$ と表せる。 $(k_{\text{diss}}(1-f))^{-1}=(D/l_{\text{oil}})^{-1}$ とすることで、油中への水の溶解速度が油中拡散と同等になるときの液滴表面の粒子被覆率を見積もることができる。計算結果は $f=0.9$ になり、球の最密充填の値と同等になった。実際 $(D/l_{\text{oil}})^{-1}$ と k_{diss}^{-1} の比がどの程度であるかは不明なので、簡易的な概算ではあるが、油中への溶解速度を十分に抑制するには球形粒子は油水界面にて最密に近い状態で充填する必要があると想定できる。これは、球形粒子で形成した界面粒子膜が水滴の乾燥速度に影響しない理由の一つだと考えられる。しかし、Fig. 3.3d, 3.11bのように、マイカ粒子は平板状であり、かつ粒子径に分布がある。こういった理由により、いくつかの水滴はマイカ粒子によって十分に被覆されうる。上述の概算では、水の溶解を十分に抑制するには液滴被覆率 f は0.9以上であると示した。この値はマイカ粒子についても依然として高いが故に、わずか数滴についてのみ乾燥時間 t_0 が長くなったとも考えられる。これらの水滴は、マイカ粒子が高密度に充填し、油水界面積が過度に制限され、結果として液滴の乾燥が阻害されたと考えられる。Creighton ら²⁴は、ヘキサナー水界面の安定化に graphene oxide を用いた実験で、このプレート状の安定化物質が液滴の乾燥を抑制するという同様な報告をしている。Fig. 3.8b や Fig. 3.10 にある t_0 のばらつきは、マイカ粒子の水滴表面の被覆率にばらつきがある事を示唆している。言い換えれば、乾燥温度や水の拡散距離を変えることなく、安定化剤として用いる平板上粒子の大きさを制御するのみで、水滴の乾燥を抑制することができると言える。

3.5. 結言

本研究では、油膜中での水滴の乾燥における移動現象および油水界面の粒子膜が乾燥速度に与える影響を明らかにした。水滴の安定化剤として、界面活性剤および固体微粒子を用いた。乾燥の速度過程は、油中に溶けた水分子の拡散によって説明することができる。

きた。結果として、油水界面に形成された球形粒子の充填膜は乾燥時間 t_0 には影響しなかった。一方、安定化剤としてマイカ粒子を用いた場合、いくつかの水滴は他の条件より乾燥時間が長くなった。つまり、平板状粒子は水滴の乾燥を抑制するのに効果的であることが示された。これは、球形粒子と比較して平板粒子の方が高い界面被覆率を得られることに起因することが示唆された。

今回、二流体界面に吸着した粒子充填層が、層を介した相変化（乾燥）に与える影響を調べるため、ピッカリングエマルションを用いた。本論文で研究対象としている粒子分散液の乾燥に伴う膜形成とは系が異なるが、粒子層を介した水分子の油中への溶解は、界面粒子層を経た乾燥と同様、液体の状態から分子レベルで他方の流体（液体、気体）中へ、二流体界面を介して拡散していく移動現象である。現象の本質を理解する上で、ピッカリングエマルションによる検討は有用であると言える。更なる理解のためには、水滴表面の油膜の厚みを更に薄くし、確実に溶解律速となりえる領域での検討が必要である。しかし、油膜厚みの精密な制御は難しい上、その厚みをどう定量化するかが課題だと思われる。また別の系として、liquid marble²⁵⁻³¹を用いるのも有用である。こちらについては、液滴表面の粒子層の制御がピッカリングエマルションよりはるかに困難であると想定される。そのため、水滴の乾燥の解析結果の再現性を裏付ける際に、粒子膜構造の均一性制御が課題であると言える。また、乾燥において油相への溶解・拡散のプロセスがないため、気中拡散における境膜を制御する必要がある。

3.6. 参考

本項では、油中の水滴の乾燥における律速段階を考えるために、乾燥課程の4つのプロセスの速度論モデルを導出する。厚さが l_{oil} の油膜を介して水が乾燥する系を考える

(Fig. 3.15)。まず水分子は油中へ溶解し(i)、油中の水分子は気油界面へ向かって拡散する(ii)。この界面で蒸発し(iii)、最後に気中を拡散していく(iv)。現象を単純に考えるため、これらの界面は全て水平とする。本モデルはあくまで律速段階の考え方を導くためのものであり、この単純化は本研究の結論には影響しない。

油中での水分子の飽和濃度を C_{w_sat} 、油水界面近傍での油中水濃度を C_{w_0} 、気油界面近傍での油中水濃度を C_{w_oil} とする。水の油中への溶解速度は $C_{w_sat} - C_{w_0}$ に比例すると考えると、水分子の油中への溶解流束 J_{diss} は(3A.1)式で表せる。

$$J_{diss} = k_{diss}(C_{w_sat} - C_{w_0}) \quad (3A.1)$$

ここで k_{diss} は溶解定数である。水分子の油中拡散流束 J_{diff} は(3A.2)式で表せる。

$$J_{diff} = \frac{D}{l_{oil}}(C_{w_0} - C_{w_{oil}}) \quad (3A.2)$$

D は油中での水分子の拡散定数である。続いて、気油界面にて水分子は蒸発する。気油界面での気中水蒸気濃度を C_{wv_surf} 、気中無限遠での水蒸気濃度を $C_{wv_∞}$ とする。気油界面での気中水蒸気の平衡濃度を C_{wv_eq} とすると、ヘンリーの法則より、定数 H を用いて $C_{wv_eq} = HC_{w_oil}$ と表すことができる。また、蒸発速度は $C_{wv_eq} - C_{wv_surf}$ に比例する。よって蒸発流束 J_{vap} は(3A.3)式で表せる。

$$J_{vap} = k_{vap}(HC_{w_{oil}} - C_{wv_surf}) \quad (3A.3)$$

ここで k_{vap} は蒸発定数である。気中での水蒸気拡散流束 J_{air} は、

$$J_{air} = h(C_{wv_surf} - C_{wv_∞}) \quad (3A.4)$$

と表せる。ここで h は気中での水蒸気物質移動係数である³²。定常状態において、4つの流束は等しい。式(3A.1)–(3A.4)を解くと、各水分子濃度は下式のように表せる。

$$C_{wv_surf} = \frac{k_{vap}HC_{w_oil} + hC_{wv_∞}}{k_{vap} + h} \quad (3A.5)$$

$$C_{w_oil} = \frac{\left(\frac{D}{l_{oil}}\right) C_{w_0} + Q C_{wv_∞}}{\left(\frac{D}{l_{oil}}\right) + QH} \quad (3A.6)$$

$$C_{w_0} = \frac{k_{diss} \left(\frac{D}{l_{oil}} + QH\right) C_{w_sat} + \left(\frac{D}{l_{oil}}\right) Q C_{wv_∞}}{k_{diss} \left(\frac{D}{l_{oil}}\right) + \left(\frac{D}{l_{oil}}\right) QH + QH k_{diss}} \quad (3A.7)$$

ここで $Q = k_{vap}h/(k_{vap} + h)$ である。式(3A.1) – (3A.4)のいずれかに式(3A.5) – (3A.7)を代入すると、本文の(3.1)式に表される総括乾燥流束 J_{dry} が得られる。

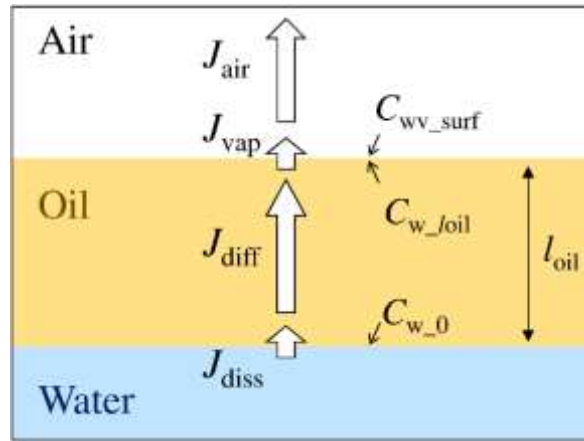


Fig. 3.15 Schematic illustration of drying of water through an in-volatile oil layer.

3.7. 参考文献

1. S. Jiang and S. Granick, *ngmuir*, 2008, **24**, 2438–2445.
2. B. P. Binks, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 2002, **7**, 21–41.
3. W. Ramsden, *Proc. R. Soc. London*, 1903, **72**, 156–164.
4. S.U. Pickering, *hem. Soc.*, 1907, **91**, 2001–2021.
5. A. D. Dinsmore, M. F. Hsu, M. G. Nikolaides, M. Marquez, A. R. Bausch and D. A. Weitz, , 2002, **298**, 1006–1009.
6. B.P. Binks, R. Murakami, S. P. Armes and S. Fujii, *Langmuir*, 2006, **22**, 2050–2057.
7. J. Tang, P. J. Quinlan and K. C. Tam, *Soft Matter*, 2015, **11**, 3512–3529.
8. N. Nakagawa and Y. Nonomura, *Chem. Lett.*, 2011, **40**, 818–819.
9. B. P. Binks, P. D. I. Fletcher, A. J. Johnson, I. Marinopoulos, J. M. Crowther and M. A. Thompson, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, **8**, 21201–21213.
10. S. Simovic and C. A. Prestidge, *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, 2007, **67**, 39–47.
11. N. G. Eskandar, S. Simovic and C. A. Prestidge, *Pharm. Res.*, 2009, **26**, 1764–1775.
12. H. Feng, J. Sprakel, D. Ershov, T. Krebs, M. a. Cohen Stuart and J. van der Gucht, *Soft Matter*, 2013, **9**, 2810–2815.
13. H. Feng, J. Sprakel and J. van der Gucht, *Phys. Rev. E*, 2015, **92**, 23011.
14. K. Hasegawa and S. Inasawa, *Soft Matter*, 2017, **13**, 7026–7033.
15. J. H. Clint, P. D. I. Fletcher and I. T. Todorov, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1999, **1**, 5005–5009.
16. I. Aranberri, K. J. Beverley, B. P. Binks, J. H. Clint and P. D. I. Fletcher, *Langmuir*, 2002, **18**, 3471–3475.
17. I. Aranberri, B. P. Binks, J. H. Clint and P. D. I. Fletcher, *Chem. Commun.*, 2003, 2538–2539.
18. A. Q. Shen, D. Wang and P. T. Spicer, *Langmuir*, 2007, **23**, 12821–12826.

19. M. Okada, H. Maeda, S. Fujii, Y. Nakamura and T. Furuzono, *Langmuir*, 2012, **28**, 9405–9412.
20. S. S. Datta, H. C. Shum and D. a. Weitz, *Langmuir*, 2010, **26**, 18612–18616.
21. P. Erni, H. a. Jerri, K. Wong and A. Parker, *Soft Matter*, 2012, **8**, 6958.
22. H. Xu, S. Melle, K. Golemanov, G. Fuller and F. D. C. F1, *Langmuir*, 2005, **21**, 10016–10020.
23. B. P. Binks, P. D. I. Fletcher, B. L. Holt, P. Beaussoubre and K. Wong, *Langmuir*, 2010, **26**, 18024–18030.
24. M. A. Creighton, Y. Ohata, J. Miyawaki, A. Bose and R. H. Hurt, *Langmuir*, 2014, **30**, 3687–3696.
25. P. Aussillous and D. Quéré, *Nature*, 2001, **411**, 924–927.
26. P. Aussillous and D. Quéré, *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, 2006, **462**, 973–999.
27. M. Dandan and H. Y. Erbil, *Langmuir*, 2009, **25**, 8362–7.
28. A. Tosun and H. Y. Erbil, *Appl. Surf. Sci.*, 2009, **256**, 1278–1283.
29. B. Laborie, F. Lachaussée, E. Lorenceau and F. Rouyer, *Soft Matter*, 2013, **9**, 4822.
30. U. Cengiz and H. Y. Erbil, *Soft Matter*, 2013, **9**, 8980.
31. G. Lagubeau, A. Rescaglio and F. Melo, *Phys. Rev. E*, 2014, **90**, 30201.
32. R. B. Bird, W. E. Stewart and E. N. Lightfoot, *Transport Phenomena*, John Wiley and Sons, Inc., New York, 2nd edn., 2002.

第 4 章

多成分系粒子膜内への液浸透現象の 速度論モデル解析

4.1. 研究背景

粒子分散液の塗布乾燥により得られた粒子膜を対象に、簡易的に大面積の粒子膜構造評価を行う手法として、「粒子間空隙の毛管力を利用した液浸透法」を着想した。本章では、乾燥粒子膜への液体浸透現象を研究対象とする。

液体を保持した毛細管を乾燥した粒子膜に接触させると、液は即座に膜内へ浸透する。第1章でも述べたが、このような浸透現象は古典的に Lucas–Washburn の式で表現できることが知られている^{1,2}。本式を利用して、粒子の濡れ性及び液との接触角を評価する試みが多くなされている³⁻⁹。Matsumoto ら³は、この式を用いて粒子の接触角を評価した。実験装置の概略図を Fig. 4.1 に示す³。まず、圧密荷重器により直径 6.0 cm, 厚さ 0.2 cm の円盤状に成形された単一の粒子からなる粉体層を用意 (Fig. 4.1 中の 1) し、表面に底のない円筒形の液溜 (Fig. 4.1 中の 5) を密着させ、その中に濡らす液体を一定量注入する。注入された液体は毛細管吸引作用により粉体層内をほぼ円形状に浸透する。その浸透液の wetting front が第1センサーを通過してから、より外側にある第2センサー (Fig. 4.1 中の 6, それぞれ中心からの距離が r_1, r_2) に達するまで時間を測定する。この計測結果が注入した液体に対する試料粉体の濡れ性に対応する。計測結果を Lucas–Washburn の式に基づき導出した理論式を用いて解析し、濡れ性を算出した。本検討は、Washburn の式をうまく活用した検討例だが、測定対象としては単一成分の簡単な系のみである。また、測定サンプルによっては粒子充填層の空隙率によって濡れ性の計算値が変わってしまい、その原因解明を今後の課題としている。粒子充填層の内部構造を数値解析で表現できていない可能性があり、原因の一つとして考えられるが、本報告は粒子の濡れ性評価が主眼であり、粒子層構造と液浸透現象の関係性までは検討できていない。一方、Wu ら⁴は液体の浸透速度とモデル計算結果の比較により、粒子とポリマーの複合系である多孔性電極膜の濡れ性を評価した。しかし、電極膜の内部構造や成分分布といった情報については評価しておらず、膜構造と濡れ性の関係はやはり分かってい

ない。

本研究では、多成分系粒子膜を対象に、速度論モデルを導入して液浸透現象の解析を行った。まず、組成が同じで異なる構造を持つ粒子膜を用意し、様々な溶媒の液浸透速度を測定した。独自に構築した液浸透モデルを用いて、測定結果から膜の濡れ性を求めた。マクロ特性である濡れ性と、膜内のマイクロ構造の関係性を解明し、液浸透法の膜構造評価法としての応用可能性について考察した。

なお、実験で得た結果は、野村洋輔氏の博士論文¹⁰、菅井大貴氏の修士論文¹¹より引用している。筆者は主に数理モデルの構築とそれを用いた実験結果の理論解析に取り組んだ。

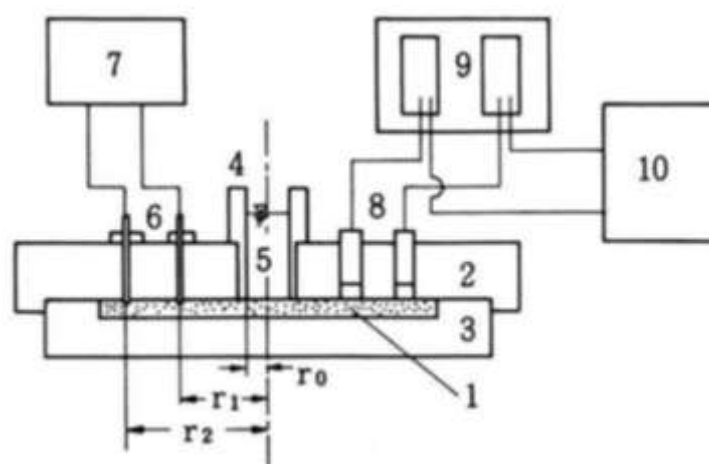


Fig. 4.1 Schematic diagram of measuring system of wettability for hydrophilic powder by “capillary suction time” method. 1. Powder bed, 2. Upper cell, 3. Lower cell, 4. Liquid reservoir, 5. Liquid, 6. Electrodes, 7. Time counter, 8. Optical fibers, 9. Amplifier, 10. Recorder.³

4.2. 実験方法

4.2.1. 内部構造の異なる粒子膜の調製

多成分系粒子膜としてリチウムイオン電池の正極膜を用いた。原料として、親水性の酸化物粒子 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (直径約 $12\ \mu\text{m}$ (Fig. 4.2a), Sakai Chemical Industry Co., Ltd.)、疎水性のカーボンブラック (CB) ナノ粒子 (TOKABLACK #5500, 一次粒子径約 $25\ \text{nm}$ (Fig. 4.2b), TokaiCarbon Co., Ltd.)、polyvinylidene fluoride (PVDF: solution, KF polymer #1120, 12 wt% NMP solution, Kureha Co.) を *N*-methyl-2-pyrrolidone (NMP: purity 99.5%, Nacalai Tesque, Inc.) に混合し、スラリーを調製した。固形分の重量分率は、酸化物粒子 : CB : PVDF = 85 : 10 : 5 で固定した。スラリー中での粒子 (酸化物粒子 + CB)、PVDF および溶媒の NMP の質量濃度は、それぞれ 51.9 wt%, 2.7 wt%, 45.4 wt% にした。これをアルミ箔上に塗布・乾燥し、得られた粒子膜を見かけ密度が $1.5\sim 2.7\ \text{g cm}^{-3}$ になるようプレスした。このようにして作製した粒子膜を Film 1 とした。膜構造を変化させるため、異なるスラリーの混練条件を検討した。混練初期において溶媒量を減らし、固形分濃度を増加させることで、より強いせん断をかけた。その後、溶媒の量が同じになるよう調整し、組成が同様なスラリーを得た。これから得られた塗布乾燥膜を Film 2 とした。

原料粒子および粒子膜断面を電解放出走査型顕微鏡 (FE-SEM, SM-09010, JEOL Ltd.) で観察した。併せてエネルギー分散型エックス線分光器 (EDS, JED-2200F, JEOL Ltd.) により観察像内の成分分析を行った。粒子膜の細孔径分布を水銀ポロシメーター (Pore Sizer 9310, Micromeritics Co.) で評価した。Fig. 4.2 には原料粒子の FE-SEM 観察像を示す。

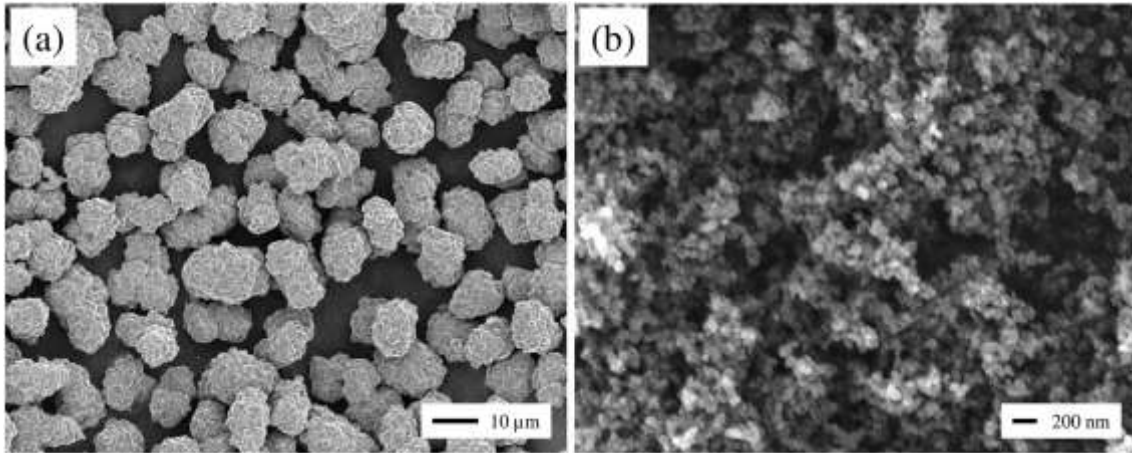


Fig. 4.2 FE-SEM images of (a) oxide particles and (b) nanoparticles of carbon black.

4.2.2. 粒子膜への液浸透時間測定

浸透液として、*n*-hexane (purity >96.0%, Wako Pure Chemical Industries Ltd.), dimethyl carbonate (DMC; purity >98.0%, Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.) および ethanol (purity >99.5%, Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) を用いた。膜構造と浸透現象の関係を見るためには、浸透中に膜構造が変化しないことが望ましい。Hansen solubility parameter を参考に、有機物である PVDF の溶解や膨潤が起こりにくい溶媒の中から上記の三つを選んだ^{12,13}。液浸透実験の装置図を Fig. 4.3 に示す。5×5 cm² に切った粒子膜をサンプル瓶の底に置き、中央に穴の空いた蓋で締めた。瓶の内部には浸透液の入った小瓶も置き、浸透実験開始前に 30 min 以上放置することで、溶媒蒸気であらかじめ満たした。これにより、浸透実験中の膜表面からの乾燥を抑制した。浸透液の供給には、内径が 0.13 mm, 外径が 0.5 mm, 長さが 120 mm のガラス毛细管を用いた。毛细管の高さ 40 mm (h_0) まで浸透液で満たした状態で、瓶の蓋の穴から挿入した。濡れた毛细管の先端が粒子膜の表面に接触すると、浸透が始まる。液面高さが 30 mm (h_1) から 5 mm (h_2) まで下がるのにかかった時間を測定し、これを浸透時間 t_{penet} とした。測定はそれぞれの粒子膜について異なる 25 点で測定し、その平均値を結果に用いた。

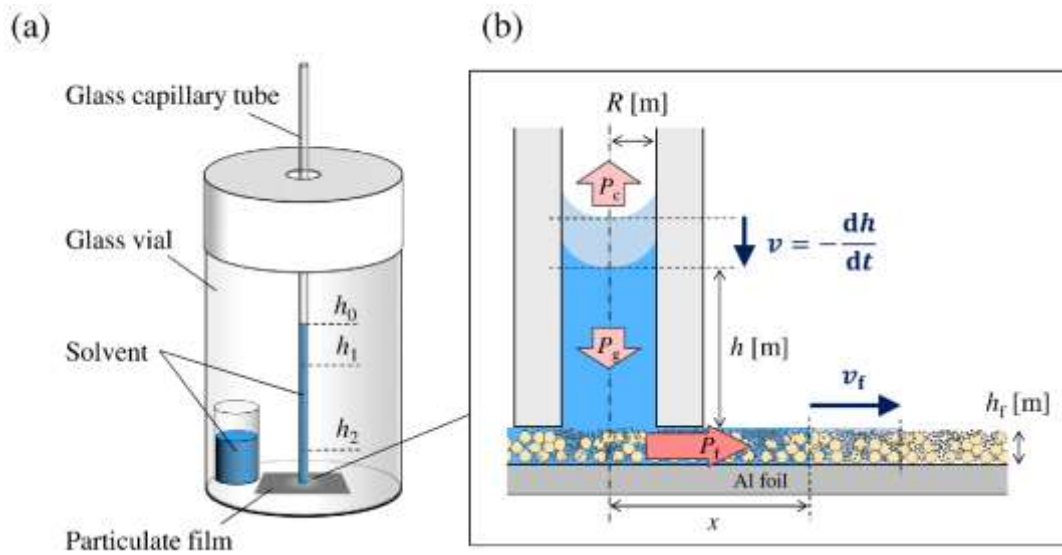


Fig. 4.3 Schematic illustrations showing the experimental apparatus for liquid penetration experiment.

4.2.3. 古典理論に基づいた液浸透モデルの構築

Lucas–Washburn の古典理論式を基に³、液浸透時間 t_{penet} を説明する数学モデルを構築する。 Fig. 4.3b に、粒子膜への毛管液浸透モデルの概略図を示す。液浸透の駆動力 P_t は次式で表される。

$$P_t = P_f - P_c + P_g \quad (4.1)$$

ここで P_f は粒子膜の吸引圧力、 P_c はガラス毛管による吸い上げ圧力、 P_g は毛管内の液の自重により粒子膜にかかる静水圧である。 P_f は粒子充填膜内の細孔が形成する毛管圧に起因する。毛管圧は次式にて表される。

$$P_f = \frac{2\gamma\cos\theta}{r_f} \quad (4.2)$$

ここで γ は浸透液の気液界面エネルギー、 θ は液の粒子膜に対する接触角、 r_f は粒子間

空隙の形成する毛細管半径である。 r_f は空隙率 ε および体積基準の比表面積 S_v を用いて(4.3)式のように求めることができる。

$$r_f = \frac{2\varepsilon}{(1-\varepsilon)S_v} \quad (4.3)$$

S_v はすなわち粒子膜の固形分の総体積と空隙の総評面積の比である。今回用いた粒子膜には大きさの異なる粒子が含まれているため、実際には r_f の値には分布が存在すると考えられるが、式の簡便化のため、 r_f はその平均値として扱った。粒子膜内流動による圧力損失 ΔP は Hagen–Poiseuille の法則により説明でき、圧力損失と流動距離 x は次式の関係を持つ。

$$\frac{\Delta P}{x} = \frac{8\mu k u}{r_f^2} \quad (4.4)$$

ここで μ は浸透液の粘度、 k は細孔の迷路定数⁷、 u は細孔内の平均線形流速である。膜内へ浸透した液量は、ガラス毛管内から減少した量と等しい。つまり、

$$\pi R^2 v = 2\pi x h_f \varepsilon v_f \quad (4.5)$$

となる。 v はガラス毛管内での液面の降下速度、 R は毛管の内径、 h_f は粒子膜の厚さ、 v_f は浸透過程での粒子膜内の気液界面の移動速度である。膜内細孔の迷路定数を加味すると、 $v_f = u/k$ と書ける。(4.5)式を(4.4)式に代入することで、次式が得られる。

$$\Delta P = \frac{4\mu k^2 v}{h_f \varepsilon} \left(\frac{R}{r_f}\right)^2 \quad (4.6)$$

ここで $v = -dh/dt$ なので、(4.6)式から下記の微分方程式が得られる。

$$-\frac{dh}{dt} = \frac{h_f \varepsilon \Delta P}{4\mu k^2} \left(\frac{r_f}{R}\right)^2 \quad (4.7)$$

境界条件[$h = h_1$ at $t = t_1$ and $h = h_2$ at $t = t_2$]で(4.7)式を積分すると、(4.8)式を得る。

$$t_2 - t_1 = \frac{4\mu k^2}{h_f \varepsilon \Delta P} \left(\frac{R}{r_f}\right)^2 (h_1 - h_2) \quad (4.8)$$

本研究では、毛管内液面高さが h_1 から h_2 に下がるまでにかかる時間を測定した。よって、液浸透時間 t_{penet} は $t_{\text{penet}} = t_2 - t_1$ である。圧力損失 ΔP は、液浸透の駆動力 P_t と等し

い。 P_c および P_g はそれぞれ(4.9)式および(4.10)式で与えられる。

$$P_c = \frac{2\gamma \cos \theta_c}{R} \quad (4.9)$$

$$P_g = \rho g h_0 \quad (4.10)$$

θ_c は浸透液のガラス毛管との接触角、 ρ は溶媒の密度、 g は重力加速度である。 P_c/P_f はおよそ r_f/R と等しい。 r_f の値は粒子間空隙の評価により見積もることができる。

最も存在比率の多い細孔半径は ~ 30 nm であり、ガラス毛管半径 R は $65 \mu\text{m}$ に対し、粒子膜の細孔径 r_f は十分小さいと考えられるので、 P_c は無視できるほど小さいとみなせる。次に、 ρ はおよそ $1 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ で $h_0 = 40 \text{ mm}$ なので、 P_g はおよそ $3.9 \times 10^2 \text{ Pa}$ となる。一方、 γ は $20 \times 10^{-3} \text{ N m}^{-1}$ かつ $\cos \theta \sim 1$ とすると、 P_f はおよそ 10^6 Pa となる。つまり P_g/P_f は 10^{-4} 桁となり、 P_g もやはり無視できる。よって、 P_f が主な液浸透の駆動力であるので、本モデルでは $\Delta P = P_f$ とした。(4.2)式を(4.8)に代入することで、液浸透時間 t_{penet} の関係式(4.11)を得られる。

$$t_{\text{penet}} = \frac{\mu k^2 R^2 S_v (h_1 - h_2) (1 - \varepsilon)}{\gamma \cos \theta h_f \varepsilon^2} \quad (4.11)$$

4.3. 結果と考察 粒子膜構造評価

粒子膜の断面を FE-SEM で観察した結果を Fig. 4.4 に、また EDS により元素分析を行った結果を Fig. 4.5 に示す。SEM 断面像中の濃い黒が CB、灰色が酸化物粒子だった。Fig. 4.4a, b は Film 1 の断面である。プレス前の見かけ密度が 1.5 g cm^{-3} の膜を見ると、ところどころに数 μm スケールの空隙があり、また CB が偏析していた。 2.7 g cm^{-3} の膜を見ると、プレスにより大きな空隙はなくなったが、CB の偏析状態は変わらなかった。Fig. 4.4c, d には Film 2 の断面像を示した。Film 1 に見られたような CB の強い偏析は観

察されず、粒子は比較的均一に分布していた。このように、CBの偏析の程度が異なる二種類の粒子膜を得た。水銀ポロシメーターを用いて各粒子膜内の細孔径分布を測定した結果を Fig. 4.6 に示す。主に二つのピークが存在し、数十 nm のものは CB 間、数 μm の細孔は酸化物粒子間の間隙細孔と思われる。Film 2 の方が大きい細孔が多く存在したが、プレスによりサンプル間の違いはほぼ見られなくなった。

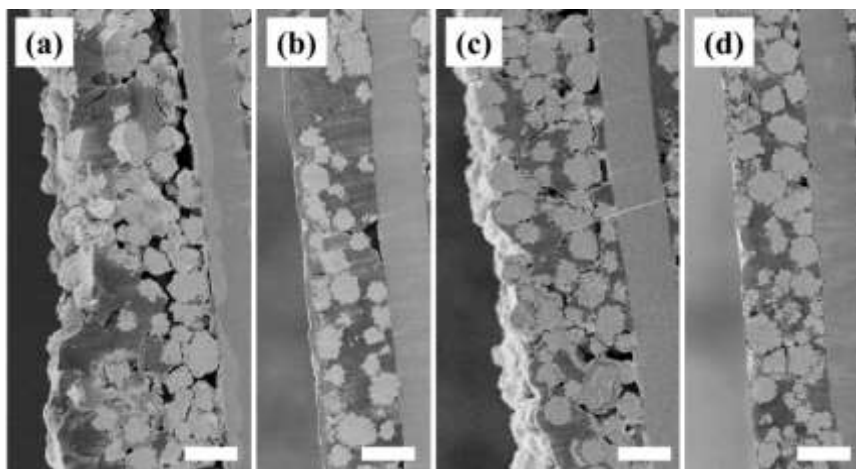


Fig. 4.4 Cross-sectional SEM images of (a, b) Film 1 and (c, d) Film 2. The bulk density was (a, c) 1.5 or (b, d) 2.7 g cm^{-3} for each film. Micron-sized oxide particles (light gray) and CB nanoparticles (dark gray) are packed on the flat Al substrate. Scale bars are 20 μm .

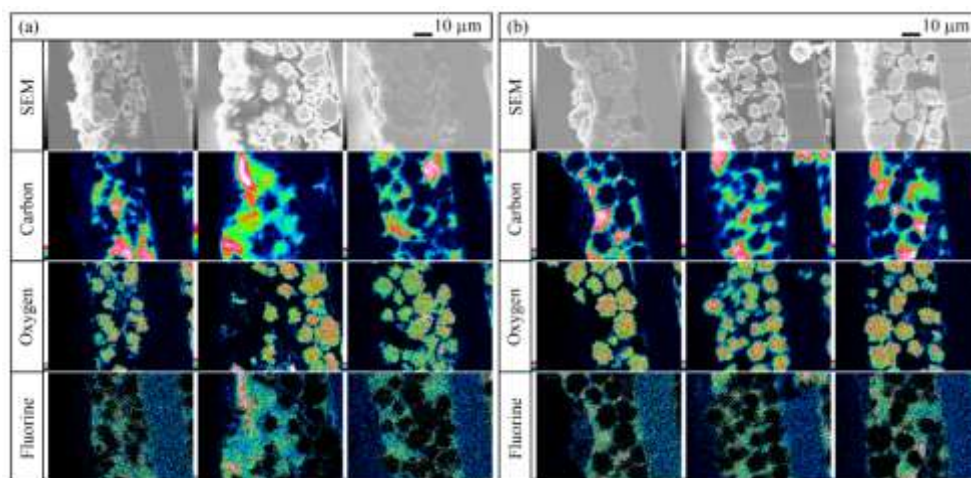


Fig. 4.5 Cross-sectional SEM images and the corresponding elemental mapping for (a) Film 1 and (b) Film 2. The bulk density of films was 1.5 g cm^{-3} .

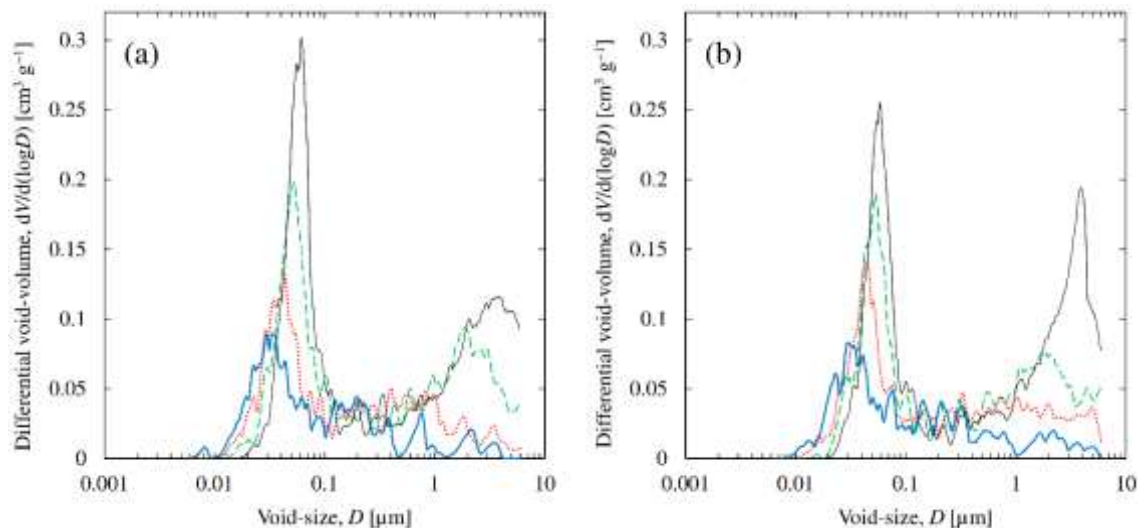


Fig. 4.6 Differential void-size distributions of (a) Film 1 and (b) Film 2 with different bulk densities after compression. Bulk densities of films were, 1.5 g cm^{-3} (black, solid), 2.0 g cm^{-3} (green, dashed), 2.3 g cm^{-3} for (a) or 2.4 g cm^{-3} for (b) (red, dotted), and 2.7 g cm^{-3} (blue, bold), respectively.

4.4. 結果と考察 液浸透時間測定

液浸透時間の測定結果を Fig. 4.7 に示す。いずれの実験条件においても、液浸透時間 t_{penet} は粒子膜の見かけ密度が上がるにつれて増加した。これらの結果について、4.2.3 項で導出した(4.11)式を用いて考察する。(4.11)式において、 k の値はおおよそ 2 であり⁷、また比表面積 S_v については、直径 d の球形粒子の充填層である場合 $S_v = 6/d$ とみなすことができる¹⁴。なので、(4.11)式内の $\mu k^2 R^2 S_v (h_1 - h_2) / (\gamma \cos \theta)$ は定数であり、 t_{penet} は $(1 - \epsilon) / (h_f \epsilon^2)$ に対し線形性を示すと予想される。実際に測定結果を再プロットしたものを Fig. 4.8 に示す。全ての実験条件において、 $(1 - \epsilon) / (h_f \epsilon^2)$ が最大の点（見かけ密度 2.7 g cm^{-3} ）を除いた 3 点は原点を通る直線性を示した。このように、モデルと実験結果は良く一致し、独

自に構築したモデルの妥当性が示された。見かけ密度が 2.7 g cm^{-3} の結果が線形関係から外れた原因については本項末尾にて考察する。以降、線形性を示した 3 点の線形近似の傾きの値を用いて議論する。

液浸透法は、元は液体の粒子に対する接触角 θ を評価する手法であるが、粒子膜の濡れ性は浸透液に依存する。実際、モデル式には μ や γ といった液体の物性が含まれている。(4.11)式からこれらのパラメーターを取り除くことで、異なる液体間で粒子膜に対する濡れ性を直接比較することができる。Fig. 4.8 の結果について、 t_{penet}/μ 対 $(1-\varepsilon)/(h\tau^2)$ でプロットしなおしたものを Fig. 4.9 に示す。いずれの粒子膜に付いても、*n*-hexane のデータへの近似直線が最も小さい傾きを示した。モデル式によればこの傾きは $\cos\theta$ と反比例の関係にあるので、Fig. 4.9 の結果から *n*-hexane がこの複合粒子膜に対して最も高い濡れ性を持つことが示唆された。

次に、液浸透現象と膜構造の関係について考察する。Fig. 4.8 の結果において、浸透液に DMC および *n*-hexane を用いたとき、線形近似の傾きが粒子膜間で異なった。Film 1 は Film 2 よりこれらの液体と高い濡れ性を示しており、これは粒子膜間での構造の違いに起因すると考えられる。Fig. 4.4 で示したように、Film 1 は CB ナノ粒子が強く偏析していることから、この偏析がこれら二種類の液体にとって濡れやすいパスとして機能したと考えられる。一方、ethanol を浸透させた場合、粒子膜間で結果に大きな差は見られなかった。Ethanol の場合のみ差が見られなかったのは、ethanol の極性が原因だと思われる。溶媒の極性は比誘電率で定量的に解釈することができる。Ethanol, DMC および *n*-hexane の比誘電率はそれぞれ 25, 3.1 および 1.9 である¹⁵。これらの値は水の比誘電率 (80) よりも低い、ethanol のみ明らかに他の二つの液体より高い値を持つ。よって、一般的に CB ナノ粒子の表面は極性が非常に低いので、ethanol にとっては濡れやすいパスとして機能しなかったと考えられる。

以上より、適切な溶媒を用いると、膜の内部構造に応じて浸透時間が異なる事が示さ

れた。これを利用すれば、液浸透法が粒子膜の内部構造を評価できる簡便な手法として有効であると考えられる。ただ、構造の違いを検出するには、膜を構成する材料に応じた適切な溶媒を選択する必要があることも分かった。

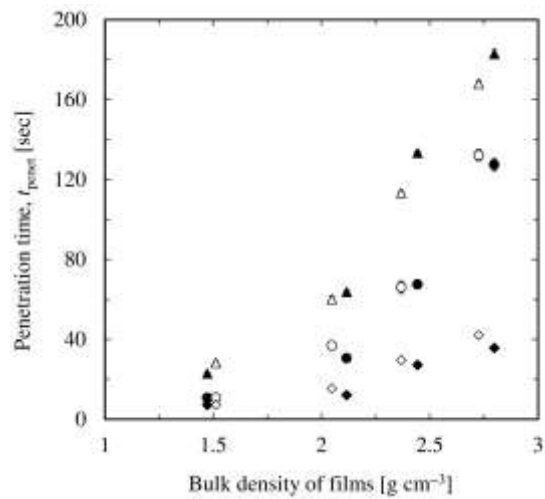


Fig. 4.7 Measured values of t_{penet} for the composite films with variety of densities. Ethanol (triangles), DMC (circles) and *n*-hexane (diamonds) were used as solvent. Solid and open symbols indicate data from Film 1 and Film 2, respectively. Standard deviations of the experimental data of t_{penet} are shown as error bars.

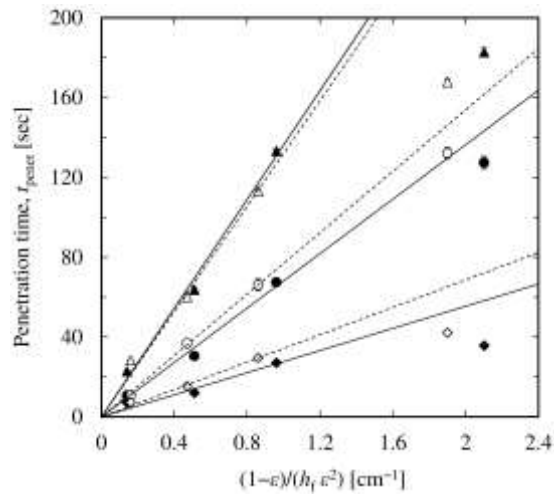


Fig. 4.8 Plots of t_{penet} using eq. (4.1) from the proposed kinetic model. Solid (Film 1) and dashed (Film 2) lines show linear fitting results for each set of data, excluding the largest t_{penet} value for each solvent. Ethanol (triangles), DMC (circles) and *n*-hexane (diamonds) were used as solvent. Solid and open symbols indicate data from Film 1 and Film 2, respectively. Error bars show standard deviations for the data.

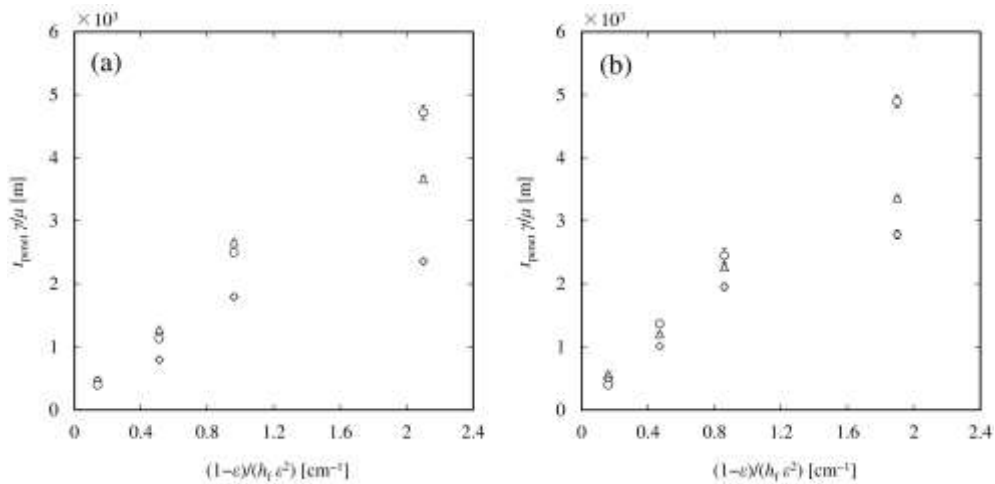


Fig. 4.9 Plots of $t_{\text{penet}} \gamma/\mu$ for Film 1 (a) and Film 2 (b). Ethanol (triangles), DMC (circles) and *n*-hexane (diamonds) were used as solvent. Standard deviations for data are shown as error bars.

最後に、粒子膜の見かけ密度がもっとも高い点（ $(1-\epsilon)/(h_t \epsilon^2)$ が最大の点）のみモデル

から乖離したことについて、考えられる理由を述べる。今回のモデル解析では、粒子膜をプレスして見かけ密度を高くしても、粒子膜内細孔の迷路定数 k および比表面積 S_v の値は変化しないものとした。もしプレスにより膜内での細孔路の屈曲度が変化すると考えると、粒子はより密に充填されるので、屈曲度は更に向上すると予想される、つまりプレスにより k は大きくなる。そうだとすれば、 t_{penet} はモデルで予想される値より大きくなるはずである。しかし、実際には t_{penet} はモデルの近似直線より小さく出ているため、迷路定数 k の値の増加は乖離の説明にならないということになる。比表面積 S_v は、膜内の固形分総体積に対する細孔内の総表面積の比である。固体の球形粒子が充填する場合、 S_v は定数であり $6/d$ で与えられる。しかし、本研究で扱う粒子膜にはポリマーが含まれている。可能性として、粒子膜をプレスした際にポリマーが粒子間空隙をふさいでしまったことが考えられる。この閉塞効果は、粒子膜をより強くプレスするほど著しくなると予想される。ポリマーでふさがれた細孔は液浸透のパスとして機能できなくなり、液体が浸透できる細孔内表面積は減少する。固体粒子自体はプレスによって圧縮されないため、この閉塞効果は S_v を下げる方向に働く。その場合、 S_v を定数として扱ったモデルの予測値に比べ、 t_0 測定結果は小さく出る。この傾向は、本モデルと実験結果の乖離の説明として矛盾しない。多成分系の場合、 S_v はプレス以外に混合比でも変化するので、本モデルを適切に用いるには正確な S_v の値を測定するのが望ましい。

4.5. 結言

多成分系粒子膜への液体の浸透現象について、古典理論に基づき物理モデルを構築した。実験には、リチウムイオン電池の正極膜を用いた。膜への液体浸透時間の測定結果はモデル式と良く一致し、モデルの妥当性が示された。組成が同じで構造の異なる二種類の粒子膜を対象に液浸透実験を行い、モデルに基づき考察した。結果、粒子膜の浸透

液への濡れ性は、膜の内部構造である CB ナノ粒子の偏析具合に依存することが分かった。以上より、液浸透現象は簡便に膜内部構造を評価する手法として有用であることが示された。

4.6. 参考文献

1. R. Lucas, *Kolloid-Zeitschrift*, 1918, **23**, 15–22.
2. E. W. Washburn, *Phys. Rev.*, 1921, **17**, 273–283.
3. K. Matsumoto, Y. Tabata, G. Hong and K. Watanabe, *J. Soc. Powder Technol. Japan*, 1988, **25**, 365–370.
4. M. S. Wu, T. L. Liao, Y. Y. Wang and C. C. Wan, *J. Appl. Electrochem.*, 2004, **34**, 797–805.
5. A. Alghunaim, S. Kirdponpattara and B. Z. Newby, *Powder Technol.*, 2016, **287**, 201–215.
6. J. E. Jaïne and M. R. Mucalo, *Powder Technol.*, 2015, **276**, 123–128.
7. L. Carino, *Colloid Polym. Sci.*, 1976, **254**, 108–113.
8. R. S. Kühnel, S. Obeidi, M. Lübke, A. Lex-Balducci and A. Balducci, *J. Appl. Electrochem.*, 2013, **43**, 697–704.
9. L. Susana, F. Campaci and A. C. Santomaso, *Powder Technol.*, 2012, **226**, 68–77.
10. 野村洋輔, 東京農工大学 博士論文, 2014.
11. 菅井大貴, 東京農工大学 修士論文, 2014.
12. C. M. Hansen, *Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook*, CRC Press, Boca Raton, 2nd edn., 2007.
13. Y. H. Kwon, M. M. Huie, D. Choi, M. Chang, A. C. Marschilok, K. J. Takeuchi, E. S. Takeuchi and E. Reichmanis, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, **8**, 3452–3463.
14. The Society of Powder Technology, *Funtai Kogaku Binran*, Nikkan Kogyo Shinbun, Tokyo, 2nd edn., 1998. (In Japanese)
15. D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton, 83rd edn., 2002.

第 5 章

総括

第1章では、本研究の背景および目的を述べた。電池電極膜やセラミクスといった産業材料の多くは粒子分散液の塗布乾燥によって得られる。製品特性に直結する粒子膜構造は乾燥過程で決定づけられる。しかし粒子構造体の形成現象は複雑で、最適操作条件は経験的に決定されることが多い。そこで「膜形成における物質移動現象」と「粒子膜の構造評価」の観点から、塗布乾燥による粒子充填膜形成の研究領域における3つの重要課題に着目した（それぞれ2章、3章、4章にて検討）。これらの課題を「粒子と液体の物質移動現象」と「粒子充填膜の構造」の相互影響因子の解明と分類し、前述の3つの課題を検討することを本博士論文の目的とした。塗布乾燥で得られる粒子充填膜を対象に、粒子充填構造と粒子・液体の物質移動現象の関係性を明らかにした。

第2章では、塗液中の粒子濃度と粒子充填挙動の関係を調べた。乾燥膜が示す複屈折現象を利用し、粒子充填構造を偏光顕微鏡で観察した。低粒子濃度の場合、複屈折由来で呈する色が異なるドメインが形成された。それぞれのドメインでは、粒子の六方最密構造の方向がわずかに異なっていた。一方、40 vol%程度の高粒子濃度の条件では、ドメインは観察されず、均一な複屈折特性を示した。また、粒子は比較的ランダムに充填されていた。これは、高濃度分散液では粒子間に強い相互作用が働き、個々の粒子の移動が制限されるため、最安定である六方充填構造の形成が阻害されたことが原因だと考えられる。

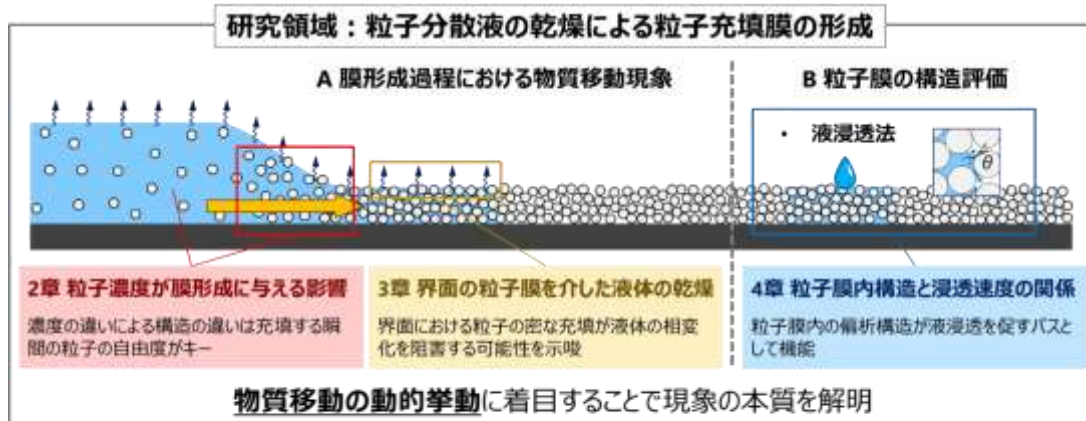
第3章では、二流体界面に吸着した粒子層を介した液体移動現象を検討するため、微粒子安定化エマルジョンの乾燥現象の解明に取り組んだ。大きさ・形状の異なる疎水性微粒子をそれぞれ水・シリコーンオイルと混合攪拌することで、界面粒子膜の充填構造が異なるWO型エマルジョンを得た。エマルジョンをガラス基板上に塗布し、乾燥に伴う液滴の収縮・変形の経時変化を光学顕微鏡観察にて評価した。数理モデルに基づいた速度論解析を行ったところ、油中に溶解した水分子の拡散が液滴乾燥の律速段階であることが分かった。球形粒子に比べ、平板状粒子で安定化した液滴は乾燥時間が長くなる

ものもあった。これは、平板状粒子が形成した密な充填構造が水の油中への溶解面積を低減し、それにより水の油中への溶解速度が抑制され、律速段階が変化したことによると考えられる。

第4章では、多成分系粒子膜への液浸透速度のモデル解析を行った。親水性のリチウム酸化物粒子、疎水性のカーボンブラックナノ粒子（CB）のスラリーを塗布乾燥し、粒子膜を形成した。スラリーの混合方法を変えることで、CB 偏析の程度が異なる二種の膜を得た。疎水性溶媒を浸透させると、CB の偏析が強い膜の方が早く浸透した。浸透速度を Lucas-Washburn の式を基礎に導出したモデル式で解析すると、これは浸透液と粒子膜との濡れ性の違いに起因することが示された。このことから、表面疎水性であるCB の偏析が疎水性溶媒の通りやすいパスとして機能し、膜全体の濡れ性を向上させたと考えられる。

以上、本論文では三種類の研究に取り組み、塗布乾燥で得られる粒子充填膜を対象に、粒子充填構造と粒子・液体の物質移動現象の関係性を明らかにした。いずれの章においても、物質移動の動的挙動に着目することで、現象の本質を解明した。研究の立ち位置としては、2章は学術領域の知見を産業での実プロセス理解に繋げる検討、3章は液体の物質移動における新たな視点の提示、4章はより簡便な膜構造評価手法の提案であった。総じて、これらの成果は塗布乾燥技術の更なる発展に貢献するものである。

産業現場で培われているノウハウの本質を解明することで、塗布乾燥による構造形成技術は加速度的に発展できると考えられる。しかし乾燥による粒子膜形成というのは複雑で、実験条件一つで現象は変わるため、実プロセスにおける最適操作条件を決定する際に普遍的に有用な知見を確立するのは一筋縄ではない。しかし、本研究の成果は「一つ一つの物質移動を丁寧に追えば、着実に知見は深められる」という事実を提示する一つの良い例となったと考える。



**研究の
立ち位置**

2章：学術の知見と産業を繋ぐ
3章：液体の物質移動において重要な視点を提示
4章：より簡便な膜構造評価手法を提案

**塗布乾燥技術の
更なる発展に貢献**

Fig.5.1 The summary and achievement of this thesis.

業績

論文（筆頭著書）

- **Hayato Miyazaki**, Kohei Abe and Susumu Inasawa, “Packing structures of colloidal silica particles formed by drying condensed suspensions”, *Drying Technology* Accepted 本文の第2章にあたる
- **Hayato Miyazaki** and Susumu Inasawa, “Drying kinetics of water droplets stabilized by surfactant molecules or solid particles in a thin non-volatile oil layer”, *Soft Matter*, **13** (2017) 8990-8998. 本文の第3章にあたる
- **Hayato Miyazaki**, Yosuke Nomura, Hiroki Sugai, Motoyuki Iijima, Susumu Inasawa and Hidehiro Kamiya, “Liquid penetration as a simple detection method for structural differences in particulate films prepared from slurries”, *Powder Technology*, **303** (2016) 59-67. 本文の第4章にあたる

論文（共同著書）

- Motoyuki Iijima, Aki Kurumiya, Junki Esashi, **Hayato Miyazaki** and Hidehiro Kamiya, “Functionalization of Ag nanoparticles using local hydrophilic pool segment designed on their particle surface”, *Proceedings of SPIE*, **9176** (2014) 91760I1–91760I6.
- 豊田剛己, 宮原麻岐, 吉原周佑, 兒山裕貴, 勝田あかね, Saleem Jamily, **宮崎駿人**, “土壌病害と有機物施用”, *土と微生物*, **69** (2015) 93–96.

国際学会発表

- **H. Miyazaki et al.**, “Drying of Pickering emulsions: Effects of types of surface-active particles”, 9th Asian Coating Workshop, Tokyo University of Agriculture and Technology, Tokyo, Japan, May 2017. (oral)
- **H. Miyazaki et al.**, “Experiment and theoretical analysis of liquid penetration phenomenon into particulate films for detection of structural differences”, 18th International Coating Science and Technology Symposium, Omni William Penn Hotel, Pittsburgh, USA, September 2016. (poster)

- **H. Miyazaki** *et al.*, “Liquid penetration for detection of structural differences in particulate films prepared from slurries”, 8th Asian Coating Workshop, Sungkyunkwan University, Seoul, Korea, May 2016. (poster)
- **H. Miyazaki** *et al.*, “Effect of Surface Chemical Structure of Ag Nanoparticles on Supporting Behavior into TiO₂ Porous Films and their Optical Properties”, 12th International Conference on Ceramic Processing Science, Hilton Portland & Executive Towers, Oregon, USA, August 2013. (oral)

国内学会発表

- **宮崎駿人** 他, 「Pickering エマルションの乾燥：界面安定化微粒子のサイズ・形状効果」, 化学工学会 第 82 年会, 芝浦工業大学, 江東区, 2017 年 3 月. (口頭発表)
- **宮崎駿人** 他, 「液浸透現象を利用したスラリー塗布乾燥膜の濡れ性評価」, 化学工学会 第 81 年会, 関西大学, 大阪市, 2016 年 3 月. (口頭発表)
- **宮崎駿人** 他, 「殺線虫剤 (カズサホス, ホスチアゼート) の繰り返し使用と微生物分解促進による不効化現象の関係」, 環境微生物系学会合同大会 2014, アクトシティ浜松コンgresセンター, 浜松市, 2014 年 10 月. (ポスター)
- **宮崎駿人** 他, 「高分散性 Ag ナノ粒子の表面化学構造が TiO₂ 膜への担持挙動に及ぼす影響」, 2013 年度 粉体操作に伴う諸現象に関する勉強会, 公共の宿 赤穂ハイッ, 赤穂市, 2013 年 8 月. (口頭発表)
- **宮崎駿人** 他, 「配位子交換法による疎水性 Ag ナノ粒子の表面修飾条件が粒子分散性に及ぼす影響」, 化学工学会 第 78 年会, 大阪大学, 豊中市, 2013 年 3 月. (口頭発表)

謝辞

私が博士課程での研究活動および本博士論文の執筆は、多くの方々の支援なしには成し得なかったものである。ここに感謝の意と想いを記す。

稲澤晋先生、

先生が農工大に着任され、その年度に発行された化工会誌に載っていた先生の自己紹介文を読んだとき、すごくワクワクしたのをよく覚えている。先生の大学院での授業(移動現象論とモデル化の講義)を受けると、大学で学んだ化学工学の知識を研究に落とし込む具体的なイメージが駆り立てられ、刺激的であった。先生に惚れ込んだ私は、どうしても先生のもとで研究をやりたくなったため、リーディングプログラムの研究室ローテーションを利用して実際に研究指導していただいた。当初感じたワクワク感は本物であった。博士進学の際に稲澤研へ籍を移動する際にはもちろん悩んだが、心の底では既に移動を決意していた。「事象をモデルに落とし込み、一般化する」という先生の研究哲学を、その一端は自分のものにできたと思う。それは先生の日々ご指導いただいたからであるのは言うまでもない。また、研究とはなにか、研究者とは何か、稲澤研を出た私は、社会でどんな研究者となるべきなのか。それは私が成りたい研究者のイメージと一致するのか。多くの事を考えるきっかけと、それを具体化するアドバイスを多く与えていただいた。私の至らぬところもあり、学位授与は大学卒業後1年越しとなってしまったが、この1年間、新人ながら会社の研究者たちとの議論を有意義に展開できていることに手ごたえを感じている。先生からの「なぜ」「どうして」をひたすらに突き詰められた、厳しくも愛のあるご指導の賜物だと感じている。これからの会社での研究生活で悩んだり挫折したりした時には、稲澤先生から学んだ研究哲学を拠り所にしたい。

神谷秀博先生、

先生には、私の我儘を全て受け入れていただいた。あれこれと興味が広く拡散してし

まっていた私の考えや行動を、具体的なキャリアプランに落とし込むための選択肢を与えてくださった。正直、神谷研を離れてから、先生の素晴らしさを実感したことが多い。先生は、周囲の人からは、笑い声も含め何かと豪快な方という印象を受けることが多いと想像するが、先生は実は誰よりも人の気持ちを大事にしている人である。私自身、博士課程やリーディングプログラムでの悩み相談をよく聴いていただき、先生の優しさにはたくさん助けられたと感じている。研究室に来なくなった学生のケアの相談を神谷先生からされたときは、先生の学生を思う優しさに触れることができた貴重な体験だった。また、先生から信頼いただいていることを実感して素直に嬉しかったのも良く覚えている。私の大学生活の土台は、神谷先生に与えてくださったチャンスから始まっている。先生の人と人を繋げる能力、しかもどんな人でも仲良くなって繋げてしまえるお人柄、簡単に真似できるものではないが、それは私の目指す研究者像である。私なりに捉えた神谷先生のマインドを胸に、これからの研究者人生を歩んでいきたい。

錢衛華先生、ウレットレンゴロ先生、富永洋一先生、

先生方には、神谷先生も含め、本博士論文執筆にあたり副査を務めていただいた。「視野を広める」というコンセプトのもとリーディングプログラムであまりに自由奔放に研究活動を行ってきたため、一つの博士論文としてまとめるのは苦勞した。そのため、従来の博士論文とは幾分か異質な内容だったように思う。そんな本論文を一つの形にできたのは、先生方の丁寧なご指導所以である。特にレンゴロ先生には、神谷研時代、稲澤研時代ともにセミナーなどでご指導いただく機会が多かった。レンゴロ先生の視点にはハッとさせられることも多く、自身の研究をより多角的に見ることができたのは先生のおかげである。深く謝意を表す。

この博士論文執筆に辿り着けたのは、私自身を一人の研究者として成長するのを多くの方々に助けていただいたところが大きい。下記のとおり、感謝の意を記す。

飯島志行先生、

学部4年の時に神谷研に配属され、飯島先生のご指導のもと、銀ナノ粒子液中分散の研究に携わった。先生とのディスカッションや実験の日々を過ごす中で、研究の面白さ、奥深さを知った。また、博士課程という選択肢を自分の中に作ってくれたのも飯島先生である。粉体工学会若手勉強会にて、極上の海鮮盛りを餌に博士進学を迫られたのをよく覚えている。研究の道へ進むきっかけを作ってくださった飯島先生に感謝の意を表す。

豊田剛己先生、

土壌学について門外漢である私を快く受け入れてくださり、半年間丁寧なご指導をくださった。半年という限られた期間で、がむしゃらに研究に取り組んだ経験は、「自分ならどこへいってもやっていける」という、一見危ういが不思議と確信ある自信となった。自信は経験からくるというのを、身をもって実感した。豊田研での活動があって初めて、私は農工大リーディングの博士課程卒だと胸を張って言えるのである。本に感謝申し上げる。

岡野さん、

神谷先生の教授室に行くときは、岡野さんとの雑談が楽しみだった。岡野さんとの会話は常に柔らかく温かい雰囲気にもまれていて、心地よかった。この癒しをいただけたことで、荒んだ心を整え、研究に向き合えたと感じている。ここに感謝の意を示す。

神谷研究室、稲澤研究室で関わった先輩、同期、後輩の学生の方々、

私の学生生活を最も近くで彩ってくれたのが、研究室所属学生の皆様方である。思い返してみれば、学部4年時から卒業するまで、私は一貫して晩御飯に突き合わせていたような気がする。卒業後もぜひお付き合い願いたい。今までも、これからも一緒にご飯を食べてくれる皆さんに感謝の意を表す。特に、神谷研卒業生の野村洋輔さんと菅井大貴さん、稲澤研の安倍紘平さんには、本論文執筆にあたり、一部の実験データ取得を担っていただいた。ここに感謝の意を表す。

リーディングプログラムでお世話になった方々、

私の博士論文執筆にはリーディングプログラムでの活動が綿密に関わっている。第2章での研究は、リーディングで実施した二つのインターンシップの経験に基づいて構想を組み立てているし、稲澤研への移動は研究室ローテーションがきっかけとなっている。何より、博士進学を決意したのはリーディングプログラムとの出会いがあったからである。また、研究活動に疲れ、異なる空気を吸いたくなかった時には、リーディング特任教授室へよく遊びに行った。いつでも寄れるような雰囲気を作ってくださっていたのは、本当にありがたかった。リーディング関係の皆様へ深く謝意を表す。

家族へ、

我が家には理系出身は居ない。家族にとっては大学院、ましてや博士課程なんて知らない世界である。その上、リーディングプログラムという可能性とリスクをはらむ教育プログラムに参加するとなると、さぞかし不安になったと思う。しかし、いつも温かく見守っていてくれ、健康に気を遣ってくれた。ロウるさいと感じるときもあったが、どんな時も見方でいてくれた。大学院進学時、リーディング決断時、博士進学時、就職活動中、大事な時期には特に支えられていた実感があり、今でもよく思い出せる。私の家族は常に、私の目標であり、憧れの存在である。そんな家族の皆様へ、感謝の意を示す。

今後、東京農工大学卒の博士人材として社会で活躍していくことが、お世話になった方々への最大の恩返しだと思っている。深い感謝の意を胸に、邁進していきたい。