

(様式5)

指導教員 承認印	主	副	副
			

2018年 12月 7日  
Year Month Day

学位 (博士) 論文要旨  
(Doctoral thesis abstract)

論文提出者 Ph. D. Candidate	生物システム応用科学府 <u>生物機能システム科学</u> 専攻			
	博士後期課程		第 1	専修グループ(Department Course)
平成 <u>27</u> 年度入学(Your Entrance Fiscal Year)				
氏名 <u>宮崎 駿人</u>   (Your Name(Family, First) and Seal)				
主指導教員 氏名 Chief Advisor's Name	稲澤 晋	副指導教員 氏名 Vice Advisor's Name	神谷 秀博	副指導教員 氏名 Vice Advisor's Name
論文題目 Title	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理解			

論文要旨 (和文要旨(2000字程度)または英文要旨(500words))

※欧文・和文どちらでもよい。但し、和文の場合は英訳を付すこと。

電池電極やセラミックスといった産業製品の多くは、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。膜内部の粒子配列構造が製品特性に直結するため、高度な構造制御が求められる。しかし膜形成現象は複雑であり、最適操作条件はノウハウで決定されることも多い。したがって、塗布乾燥による粒子膜形成の現象解明には社会的な要請が強い。乾燥過程では、乾燥に起因して粒子と溶媒が移動する。粒子は、移動の果てに充填された後に膜を形成するが、10 vol%の希薄系での充填挙動の研究がほとんどである。一方で、産業では30~40%と高濃度な塗液が用いられるが、粒子濃度が粒子充填に与える影響は十分に検討されていない。この点を課題1とした。一方、乾燥過程での溶媒は移動しながら、気液界面で蒸発(相変化)をする。粒子分散液の乾燥では、蒸発は気液界面に吸着した粒子層を介して進行するが、この界面粒子層の構造が蒸発過程に与える影響は検討されていなかった。この点を課題2とした。こうした乾燥過程で粒子膜は容易に得られる。しかし、簡易的に大面積の粒子膜構造評価を行う手法に限られるという問題がある。粒子間空隙の毛管力を利用した液浸透法を提案し、多成分系粒子膜の成分偏析を簡便に評価することができる新たな評価手法として可能性を示すことを三つ目の課題とした。

以上より、塗布乾燥膜形成における課題を、「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、前述の三つの課題を検討することを本博士論文の目的とする。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。

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。まず、初期体積分率の異なるシリカ粒子分散液を調製し、乾燥させて粒子膜を得た。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。電子顕微鏡での観察で、粒子が六方最密に近い構造に充填されていることがわかった。また、それぞれのドメインで、六方最密構造の方向がわずかに異なっていた。乾燥過程での観察により、粒子が充填される直後に、こうした方向性を示す充填ドメインが形成することがわかった。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。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した。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を用いる手法を着想した。エマルジョン内に分散する液滴表面のみ微粒子層が形成されるため、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。大きさ・形状の異なる疎水性微粒子をそれぞれ水・シリコ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。Lucas-Washburn の式は粒子充填層への液浸透速度を表す古典式で、浸透液との濡れ性や空隙率といった粒子膜の物性値を浸透速度から算出することができる。しかし、基本的に単一粒子で構成された場合を対象としている。本研究では、実系に近い濡れ性の異なる複数の粒子を含む乾燥膜への液浸透現象にこの理論式を適用できるか検討した。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、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。各章いずれの研究についても、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。

(英訳) ※和文要旨の場合(300 words)

If the abstract is written in Japanese, needed to translate into English.(300 words)

The coating-and-drying process of slurries is the common manufacturing method to obtain the products consisting of particulate films. The drying process determines the final structure of films which affects the performance and properties of final products. Therefore, the further understanding of formation of particulate films during drying is required. This thesis focuses on the relationship of the transport phenomena of colloidal particles and liquids and packing structure of particulate films prepared by drying of colloidal suspension. I aimed to make clear it by working on the following three researches.

Previously, the packing behavior of particles during drying of colloidal suspension with low particle concentration has been studied. In Chapter 2, we investigated the drying of highly concentrated colloidal suspension and the packing structure of particulate films. It was found that a high initial volume fraction of particles retards the formation of crystalline domains which causes a heterogeneous birefringence of particulate films.

During the particulate film formation induced by drying, solvents evaporate at the liquid-air interface. In order to investigate the phase-change event at the interface which is adsorbed by particles, the drying phenomenon of particle-stabilized water droplets was studied in Chapter 3. By examining the drying time of droplets stabilized various particles, it was suggested that the plate-like particles retard the phase change of water through the interface with particulate layer.

Recently, liquid penetration method has been developed as a simple and quick evaluation method of structural difference of particulate films. In Chapter 4, the penetration phenomenon into multi-component particulate films was studied by model analysis with mathematical model based on Lucas-Washburn equation. It was found that the wettability was dependent upon the extent of segregation of components within the films.

From the above, we studied the transport phenomena of particles and liquids related to packing structure of particulate films. By focusing on the kinetics and dynamic behavior of transportation, we made clear the essence of phenomena.