

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 6 月 15 日現在

機関番号：12605

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H01365

研究課題名(和文) ナノペーパーと導電性インクの秩序構造形成を司る統計的流動の力学

研究課題名(英文) Stochastic fluid dynamics to form structural order of nanopaper and conductive ink

研究代表者

花崎 逸雄 (HANASAKI, Itsuo)

東京農工大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：10446734

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では顕微鏡動画データ解析を始めとする実験と理論を直結させる研究手法により、普遍的な力学現象の法則性とデバイス応用につながる具体的な知見を共に追究した。その結果、分子論と連続体間のメソスケールにおける、水中のセルロースナノファイバー群の平衡状態における基本的な特徴、非平衡である乾燥過程における平衡状態との本質的な差異、研究代表者が提案したセルロースナノファイバーを用いたコーヒーリング現象抑制方法の時空間メカニズム、そしてナノペーパー上の導電性ポリマーインクが示す乾燥過程の特徴を明らかにすることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、水という液体の中にブラウン運動しながら漂うセルロースナノファイバーや導電性ナノ粒子が、乾燥過程を通じてそれぞれナノペーパーや電気配線を形成するという、次世代産業応用上の重要な対象に関する力学現象を追究するものである。その場限りのレシピではなく、永続的価値のある力学現象の法則性に関する知見を獲得するのが本研究の重要な意義である。また、機械工学において伝統のある応用力学の真価を、統計力学と力学系の普遍的な視点に根差した、最先端の顕微鏡動画データ解析技術により発揮するものである。長期的な価値のある普遍的な知見を得ることは、具体的なモノを多岐に渡る産業応用に資する際にも拠り所となる。

研究成果の概要(英文)：In this study, we have studied the physics of aqueous dispersion of cellulose nanofibers and conductive inks based on the approach that links experiment and theory such as microscopy movie data analysis. Thereby, we have revealed the fundamental characteristics of cellulose nanofiber dispersion in equilibrium, the difference of its drying process from equilibrium characteristics, spatio-temporal mechanism of the suppression of coffee-ring phenomenon by the addition of small amount of cellulose nanofibers, and the drying process of conductive polymer ink droplets on nanopapers.

研究分野：応用力学

キーワード：セルロースナノファイバー ナノペーパー 導電性インク 顕微鏡動画 データ科学 ブラウン運動
統計力学 力学系

1. 研究開始当初の背景

セルロースナノファイバーは直径数ナノメートルのセルロース繊維であり、この細い繊維が集積することでナノペーパーと呼ばれるシート状の透明な材料を作製することができる。その集積方法とは、水に分散させたセルロースナノファイバーを乾燥させることである。ナノペーパーは稠密な組織構造を有するため、導電性インクを描画して回路配線や電気素子を形成するプリンテッドエレクトロニクスへの応用が期待されてきた。すなわち、コピー用紙などに比べれば水中に漂う導電性ナノ粒子群があまり基板内部に深く染み込まずに表面に留まりやすいという特長がある。インクジェット描画技術により導電性インクから電気回路配線を形成することは、流体から固体を形成することである。そして、セルロースナノファイバーを分散させた水からナノペーパーを形成することもまた、流体から固体を形成することである。さらに、セルロースナノファイバーも導電性インクも、水中では激しいブラウン運動をして漂っている。ナノペーパーはフレキシブルデバイス基板として数多くの機能実証事例があるが、その多様な応用に向けた物性的確かな設計や作り分けの方法は未だに体系化されていない。また、ナノペーパー上への導電性インク描画技術についても、導電性に優れる銀ナノ粒子を用いた研究事例が数多くあるが、原料の豊富な導電性ポリマーインクを用いた事例は相対的に乏しい。応用可能性を示す数多くの個別事例があっても、それ単独では産業応用に資することの十分条件として成立するものではない。なぜなら、実際に普及するためには、体系的なモノ作りの方法論が必要だからである。すなわち、一般的な工業製品のように、力学現象の法則性に基いた設計が可能になって初めて、ニーズに呼応する形で自由自在に応用場面に展開されるようになる。主な分散媒である水の乾燥過程で生じる流れ場と共存しながらブラウン運動する、ナノファイバーやナノ粒子が示す流動現象を、本研究では「統計的流動」と呼ぶ。この統計的流動の力学を追究することは、個々のナノファイバーやナノ粒子という離散的な要素と、インクジェットプリンタのノズルから吐出される液滴などの連続体としての力学との間の時空間スケールを直接取り扱うことを意味する。このメソスケールを扱うことは、要素と全体の関係をつなぐことに他ならない。そして、木を見て森を見ずではなく、木と森の関係を明らかにすることは、木を最大限生かすことに直結する。

2. 研究の目的

本研究では、水を主成分とする液体の中で激しくブラウン運動するセルロースナノファイバーや導電性ナノ粒子が乾燥により集積構造を形成する統計的流動の力学を追究するものである。

3. 研究の方法

セルロースナノファイバーは高濃度でゲル状であるが、これを希釈攪拌する条件や手順によって分散状態の均一性が異なる。このような、理想から離れた多様な場面を扱う上では、実験を行うことが効果的である。ただし、本研究では普遍的な力学現象の法則性に注目してそのような多様性を扱うために、顕微鏡動画データ解析を駆使する。直径数ナノメートルであるセルロースナノファイバーは光学顕微鏡で直接観察することができないため、従来は乾燥状態において事前に金属蒸着した試料を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察する方法が定石となっている。また、原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて観察する方法も取り扱われている。SEM では乾燥状態を前提としている弱点がある一方、AFM では表面の起伏を捉えることしかできない。そもそも、SEM も AFM も構造が定まっていない流動状態の物質を観察・計測する方法ではない。これに対し本研究では、統計的流動の力学を追究するために、光学顕微鏡にカメラを実装して撮影した顕微鏡動画データを解析する。光学顕微鏡で直接セルロースナノファイバーを観察することはできないが、可視光波長程度以上の粒径を持つコロイド微粒子を微量添加して間接的にセルロースナノファイバー分散水の状態を明らかにすることができる。すなわち、プローブとして添加した粒子が示すブラウン運動の特徴を解析することにより、その試料の粘度を超えた微視的なレオロジー特性を評価できる。本研究では、このような顕微鏡動画データ解析を駆使することにより、水中に漂うセルロースナノファイバー群がどのように振る舞うのかを、従来の定石であったせん断流れを評価する方法に比べて非侵襲的に評価する。また、導電性インクをインクジェット描画して配線を形成する技術に関しては、小さな液滴の短時間の乾燥過程を液滴全体のスケールで動画解析することにより、単なるガラス基板上の水滴とナノペーパー上の導電性インクにいかなる違いがあるのかを明らかにする。いずれも、乾燥の過程で何が起きているのかを明らかにすることが長期的な観点における最終的な狙いである。そのために、平常状態における解析により実験方法を確立し、独自に考案したデータ解析手法の数学的基礎も確立する。

4. 研究成果

まずは、乾燥過程でない平衡状態のバルク条件においてセルロースナノファイバーが水中でどのような状態にあるのかをプローブ粒子のブラウン運動に基づいて定量評価する方法論を、実験計測の条件手順から顕微鏡動画データ解析技術に至るまで確立した (Nanoscale Advances, Vol.1, pp.421-429 (2019)). その成果は、Nanoscale Advances 誌における「Most popular articles so far」にも選出された。プローブ粒子のブラウン運動がセルロースナノファイバーによる空間的な拘束を受けると、ブラウン運動の軌跡データから得られる平均二乗変位 (Mean Squared Displacement; MSD) が時間スパンに対して線形ではなくなる。これを一般化拡散係数 (Generalized diffusion coefficient) と時間スケーリング指数としてべき乗則の形で評価することにより、空間的な拘束の度合いを定量化することができる。一般化拡散係数もスケーリング指数も共に、セルロースナノファイバーの濃度が高いほど小さな値を取ることを確認した。スケーリング指数が1の場合が通常の拡散 (Normal diffusion) であり、それより小さくなるほどサブ拡散 (Subdiffusion) のとしての特徴が顕在化している。また、空間的拘束が強い高濃度のセルロースナノファイバー分散水中においてはプローブ粒子のブラウン運動の変位分布が非ガウスのようになることも確認した。さらに、ケーススタディとして、セルロースナノファイバーを希釈攪拌する方法を2通りに変えた場合の分散状態の違いを評価した。顕微鏡視野は一辺数100マイクロメートルオーダーであるが、それを試料内で数か所サンプリングし、試料自体も複数回のサンプル調整を行うことで、攪拌操作による均一化の度合いに違いが現れる様子を定量評価できた。

このような平衡状態における方法論を確立した上で、非平衡である乾燥過程におけるセルロースナノファイバー分散水の状態を顕微鏡動画データ解析により追究した。透明な紙でありフレキシブルデバイス基板材料としても有望視されているナノペーパーを構成するセルロースナノファイバーの集合組織は、セルロースナノファイバー分散水が乾燥する段階で決定付けられる。セルロースナノファイバー分散水は、初期濃度が十分に低ければ個々のセルロースナノファイバーが個別にブラウン運動しながら漂う液体であり、乾燥がある程度まで高濃度になるとセルロースナノファイバーがネットワーク構造を形成してゲル化する。そして、乾燥が完了すると高密度な水素結合により稠密で透明なナノペーパーの構造が出来上がる。初期濃度に関わらず、乾燥すれば濃度が100%になるわけだが、容器の気液界面から水の揮発が進む境界条件が巨視的な不均一の原因となり得る。この境界条件の影響は、目視で見える限り確認できないが、上述の方法論により、初期セルロースナノファイバー濃度が異なると乾燥の過程でレオロジー特性の経過が異なることを明らかにした。つまり、ある基準条件に対して初期セルロースナノファイバー濃度を3倍にした条件が迎える経過は、乾燥時間を単純に1/3に圧縮したものと異なる。また、基準条件において時間が乾燥完了までの2/3を経過した時点の状態は、初期濃度を3倍にした状態とも異なる。従来は、セルロースナノファイバー分散水のレオロジー特性はせん断流れをかけて応力との関係から評価する侵襲的な方法が定石であったが、これは乾燥過程のセルロースナノファイバー分散水の状態を直接その場で知る方法としては使えない。すなわち、これは本研究で確立した顕微鏡動画データ解析法により世界で初めて明らかになった事実である (Journal of Physics D: Applied Physics, Vol.54, 295302 (2021)).

また、乾燥過程におけるセルロースナノファイバー群が示す機能として、本研究の代表者はコロイド分散液に微量添加することによるコーヒーリング現象の抑制効果を報告している (Science and Technology of Advanced Materials, Vol.18, pp. 316-324 (2017)). 2017年の報告では、実際にコーヒーリング現象が抑制できていることと、それが乾燥の最終段階における液滴の縁への急激な輸送現象を抑制する効果によるものであることを micro Particle Image Velocimetry により示した。そこでは、乾燥最終段階に至るまでの状態は、そもそも流れ場が乏しいため不明であった。これに対して、本研究で確立した方法論を、基板上で乾燥する液滴に対する微量のセルロースナノファイバーによるコーヒーリング効果の抑制現象に応用することにより、既存の普及しているインクジェット装置に対して有用なメカニズムが作用していることが明らかになった (Soft Matter, Vol.17, pp.4826-4833 (2021)). すなわち、十分に低濃度のセルロースナノファイバーであれば、液滴乾燥開始時点では水に対して粘度があまり高くはない状態を確保でき、これはインクジェット装置からの吐出の際に好都合である。そして、乾燥が進んで高濃度になるとセルロースナノファイバーが分散微粒子に対する空間的な拘束を開始するため、コーヒーリング現象が顕在化する乾燥の終盤において輸送現象の抑制効果を発揮する。環境に優しい上にこのように時間的にも機能発現が制御された方法として、セルロースナノファイバーによるコーヒーリング現象の抑制が可能であることが明らかになった。もちろん、セルロースナノファイバーの初期濃度は任意の低濃度で良いわけではない。その下限がどのように決まるのかについても実験に基づくデータ解析により明らかになった。すなわち、液滴乾燥の最終段階に至る前の時点でもわずかにコーヒーリング現象は開始しているため、セルロースナノファイバーの初期濃度が低過ぎると初期段階で個々のセルロースナノファイバーが液滴の縁に輸送されて縁以外ではさらに低濃度になってゆく。すると、液滴乾燥の終盤における輸送現象の激しくなる時点においてもセルロースナノファイバー群がネットワーク構造を形成するのに十分な濃度に至らない。したがって、セルロースナノファイバーの初期濃度は高過ぎず低過ぎない値に定める必要がある。その条件さえ満たせば、液滴の乾燥過程において複雑な流動現象が力学法則それ自体によって時間的にも制御されるという緻密なメカニズムが実現できる。

上記の研究成果では水とコロイド粒子とセルロースナノファイバーのみで液滴を構成することにより、メカニズムを明らかにすることができ、その汎用性も明確となった。その一方で、実際に応用場面で使われている導電性インクがナノペーパー上でどのような挙動を示しているのかを知ることも重要であった。そこで、実際にナノペーパー上に導電性ポリマーインクの代表的な種類である PEDOT:PSS インクをインクジェット描画し、配線の電気抵抗の評価や液滴の乾燥過程の側方撮影に基づく時系列データ解析を行った。液滴の接触角は、重力の影響が無視できるサイズにおいても、むしろ小さな液滴において液滴体積に依存する傾向が現れた。これはインクジェット吐出によって生じる運動量効果である。液滴の吐出の際の単位体積を一定にして連続滴下量（回数）を変える形で点描サイズを変えると、既に着滴した液滴に対して着滴した液滴については運動量効果が緩和されてゆくのので平衡状態で想定される接触角に漸近する。これに対して基板上に直接着滴した液滴などは運動量効果により固気液境界線の直径が広がる。そして、水平方向の点描並びによる直線描画において、液滴の水平方向間隔を変えつつ点描の個数を維持した（つまり線の長さは変わる）場合に、平均線幅や線の長さの比率をスケールした抵抗値もやはり点描間隔に依存することを確認した。このことは、着滴後のインク液滴の乾燥過程により生じる微視的構造もまた、抵抗値に重要な役割を担っていることを示唆している。そこで、液滴の乾燥過程を側方から時系列撮影して、蒸発流速や蒸発流量と液滴サイズの関係や乾燥段階の影響を評価すると共に、その特徴を基礎物理の文脈でよく知られてきた系であるガラス基板上的水滴と比較した。その結果、まず、ガラス基板上的水滴が固気液境界線の直径自体も減少しながら液滴体積が減少するのと対照的に、導電性微粒子が分散している導電性インクはガラス基板上でも固気液境界線位置が固定されるいわゆるピンニングが生じることを確認した。その上で、ナノペーパー上の導電性ポリマーインク液滴は、滴下完了後の乾燥初期段階において固気液境界線の直径の一時的な増大が確認できると共に、その後は減少してからピンニングが起きることがわかった。また、取り扱った約 1000 倍の液滴体積の範囲内において液滴の形状は球欠と見なすことができ、重力の影響は無視できることを確認した。このような液滴形状の時間変化の特徴により、ナノペーパー上の導電性ポリマーインク液滴の乾燥では、蒸発流束がほぼ一定であるのに対して蒸発流量が乾燥終盤で（気液界面の面積の減少により）減少することを確認した。このようなナノペーパー上の導電性インク液滴の着滴とその後の乾燥過程に関する一連の研究成果（AIP Advances, Vol.10, 045122 (2020)）は、デバイス応用に集中している研究者や技術者が今後の開発に活かす知見として重要な価値があると言える。

以上のように、本研究では顕微鏡動画データ解析を始めとする実験と理論を直結させる研究手法により、普遍的な力学現象の法則性とデバイス応用につながる具体的な知見を共に追究した。その結果、分子論と連続体間のメソスケールにおける、水中のセルロースナノファイバー群の平衡状態における基本的な特徴、非平衡である乾燥過程における平衡状態との本質的な差異、研究代表者が提案したセルロースナノファイバーを用いたコーヒーリング現象抑制方法の時空間メカニズム、そしてナノペーパー上の導電性ポリマーインクが示す乾燥過程の特徴を明らかにすることができた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 5件）

1. 著者名 Koitabashi Takuma, Hanasaki Itsuo	4. 巻 54
2. 論文標題 Drying path dependence in microrheological characteristics of cellulose nanofiber dispersion revealed by single particle tracking	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Physics D: Applied Physics	6. 最初と最後の頁 295302 ~ 295302
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/1361-6463/abf70a	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Koyama Naoto, Hanasaki Itsuo	4. 巻 17
2. 論文標題 Spatio-temporally controlled suppression of the coffee-ring phenomenon by cellulose nanofibers	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Soft Matter	6. 最初と最後の頁 4826 ~ 4833
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d1sm00315a	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Dalton Benjamin A., Sbalzarini Ivo F., Hanasaki Itsuo	4. 巻 120
2. 論文標題 Fundamentals of the logarithmic measure for revealing multimodal diffusion	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Biophysical Journal	6. 最初と最後の頁 829 ~ 843
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.bpj.2021.01.001	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Ohira Shingo, Mizumura Daiki, Hanasaki Itsuo	4. 巻 10
2. 論文標題 Inkjet drawing dynamics of conductive polymer droplets on cellulose nanopapers	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 AIP Advances	6. 最初と最後の頁 045122 ~ 045122
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0005912	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Motohashi Reiji, Hanasaki Itsuo	4. 巻 1
2. 論文標題 Characterization of aqueous cellulose nanofiber dispersions from microscopy movie data of Brownian particles by trajectory analysis	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Nanoscale Advances	6. 最初と最後の頁 421 ~ 429
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8NA00214B	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

[学会発表] 計9件(うち招待講演 2件/うち国際学会 4件)

1. 発表者名 花崎逸雄, 岡野和希, 吉川洋史, 杉山輝樹,
2. 発表標題 非染色で非追跡の拡散係数場評価法による核生成前の結晶化現象の可視化
3. 学会等名 日本機械学会2020年度年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Shingo Ohira, Daiki Mizumura, and Itsuo Hanasaki
2. 発表標題 Imbibition of conductive polymer ink on the nanopapers consisting of cellulose nanofibers fabricated from different protocols
3. 学会等名 International Conference on Advanced Technology in Experimental Mechanics 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Naoto Koyama, Itsuo Hanasak
2. 発表標題 Direct evaluation of polystyrene particle diffusion in a water droplet near air-liquid interface
3. 学会等名 International Conference on Advanced Technology in Experimental Mechanics 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 花崎逸雄, 本橋励治, 小山尚人
2. 発表標題 ブラウン運動に基づくセルロースナノファイバー分散水に対する攪拌方法の影響評価
3. 学会等名 日本機械学会2019年度年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 花崎逸雄
2. 発表標題 粒子追跡に依存しない顕微鏡動画における拡散係数場の可視化
3. 学会等名 可視化情報シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Itsuo Hanasaki
2. 発表標題 A mesoscale approach to the suppression of coffee-ring phenomena in drying droplets
3. 学会等名 EMN (Energy, Materials, Nanotechnology) Meeting on Droplets 2018 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Itsuo Hanasaki
2. 発表標題 Fabrication mechanics of film structures from aqueous dispersions of cellulose nanofibers
3. 学会等名 2018 International Conference on Materials Strength and Applied Mechanics (MSAM2018) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 鶴田宗弘, 岩田健二, 花崎逸雄
2. 発表標題 乾燥過程の液滴中における微粒子群の動態主要因子とスケーリング特性
3. 学会等名 日本機械学会2018年度年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 本橋励治, 花崎逸雄
2. 発表標題 水中のCNF群が微粒子のブラウン運動に与える影響の顕微鏡動画データ解析
3. 学会等名 日本機械学会2018年度年次大会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>花崎研究室ウェブサイト http://web.tuat.ac.jp/~ihlab/</p> <p>Google Scholar Citationsの論文リスト https://scholar.google.com/citations?hl=ja&user=NNbPJ8cAAAAJ&view_op=list_works&sortby=pubdate</p> <p>Researchmap https://researchmap.jp/read0108277/</p>
--

6. 研究組織		
氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
ドイツ	Max-Planck Institute			