

令和 4 年 6 月 6 日現在

機関番号：15301

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2021

課題番号：20K15075

研究課題名（和文）粒子凝集体によるコーヒーリング現象抑制メカニズムの解明

研究課題名（英文）Suppression of Coffee Ring Effect by Controlling Morphology of Particle Aggregate

研究代表者

三野 泰志（Mino, Yasushi）

岡山大学・自然科学学域・助教

研究者番号：70709922

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,900,000円

研究成果の概要（和文）：粒子を含む液滴が蒸発した後にリング状の集積物が残る現象（コーヒーリング現象）を抑制する方法の確立を目指して実験と数値シミュレーションによる検討を行った。実験により、粒子を凝集させることがリング状の粒子堆積に対して一定の抑制効果をもつことを明らかにした。また、凝集体の形成が粒子膜形成時に起こるひび割れの抑制にもつながることを見出した。独自に開発したシミュレーション技術により、凝集体を形成した粒子の運動性が低下することで粒子の密な充填が抑制され、疎らな構造形成につながることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

粒子を含む液体を乾燥させて粒子膜を得るプロセスにおいて、コーヒーリング現象は普遍的に生じる問題である。そのため、本研究で得られた知見は化学工業分野だけでなく、食品や医療・バイオといった幅広い分野で利用することができる。また、開発したシミュレーション技術は本研究に限らず、固-気-液の三相系に関する様々な複雑現象を解明するための手段として用いることが可能である。

研究成果の概要（英文）：In this study, the methods to suppress the coffee ring phenomena were explored experimentally and numerically. We experimentally observed that the formation of characteristic ring-like deposits was suppressed when the particles aggregated by the addition of KCl. Furthermore, we found that the particulate aggregates also suppressed the cracking of particulate film during the evaporation of solvent. In order to understand the particle dynamics, the numerical simulation method for solid-liquid-vapor three-phase system was developed. Using this numerical method, we simulated the particle deposition during the solvent evaporation, and demonstrated that the particles forming aggregates were not transported freely and formed loosely-packed film.

研究分野：化学工学

キーワード：粒子懸濁液 乾燥 コーヒーリング現象 格子ボルツマン法

1. 研究開始当初の背景

粒子を含む液滴が乾燥した後にリング状の集積物が残る現象はコーヒーリング現象 (図1) としてよく知られている。そのメカニズムは、液滴の蒸発に誘起された中心から外縁方向への溶媒の流れによって粒子が外縁に運ばれ、毛管力によってリング状に配列するというもので、コーヒーのシミから工業プロセスに至るまで、粒子懸濁液中の溶媒の蒸発を伴うプロセスで普遍的に起こる現象である。

近年注目を集めているプリンテッドエレクトロニクスをはじめ、印刷技術を用いた機能性粒子のパターニングにおいて、コーヒーリング現象は解像度の低下や製品性能の悪化につながる深刻な問題であることから、その抑制技術について盛んに研究がなされている [最近のレビューとして、D. Mampallil and H.B. Eral, *Adv. Colloid Interface Sci.* (2018), Y. Zhang *et al.*, *Phys. Rep.* (2019) など]。

例えば、楕円体粒子 [P.J. Yunker *et al.*, *Nature* (2011)] や糖 [S.F. Shimobayashi *et al.*, *Sci. Rep.* (2018)], セルロースナノファイバー [Y. Ooi *et al.*, *Sci. Technol. Adv. Mater.* (2017)] などを粒子懸濁液へ添加する方法が提案されている。しかし、これらの物質は製品の性能を低下させる不純物となり得るため、添加物を必要としない、あるいは添加量を可能な限り少量にしたコーヒーリング現象の抑制技術が必要である。

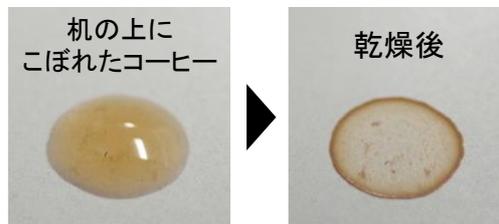


図1 コーヒーリング現象

2. 研究の目的

申請者はコーヒーリング現象を積極的に利用することで粒子細線 (コーヒーのリングに相当) を周期的に形成させる技術を開発している [Y. Mino *et al.*, *Langmuir* (2011) など]。この技術のポイントは、粒子が毛管力によって均質に堆積し、その均質な粒子膜によってメニスカスが安定にピン留めされることにある。逆に考えると、敢えて粒子の配列過程を乱すことでコーヒーリング現象の抑制が期待できる。そこで、本研究では粒子の配列挙動を乱すための方法として、凝集体による均質な粒子膜の成長の阻害に着目した。

本研究では、粒子が分散した液滴の乾燥過程において凝集体の存在が粒子集積過程に及ぼす影響を調べ、コーヒーリング現象抑制の可能性について検討を行った。粒子懸濁液の乾燥における粒子集積現象を理解するために、実験による検討と、界面相互作用を受ける粒子の運動を詳細に把握するための数値シミュレーションを行った。

3. 研究の方法

(1) 粒子の集積実験

実験には、主に粒子径 $d = 1 \mu\text{m}$, 300 nm のシリカ粒子をイオン交換水に体積分率 Φ [vol/vol] となるように分散させた粒子懸濁液を用いた。粒子を凝集させた実験では、凝集剤として KCl を、あるいは粒子どうしを毛管力によって凝集させるために水と混和しない液体としてコーン油を用いた。

粒子集積実験の概略図を図2に示す。表面を洗浄したカバーガラスの上に粒子懸濁液 $1 \mu\text{L}$ を滴下し、室温条件下で乾燥させることで粒子を集積させた。その際、上方より光学顕微鏡を用いて粒子膜の形成過程を直接観察した。また、得られた粒子膜の構造は光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM) を用いて観察した。

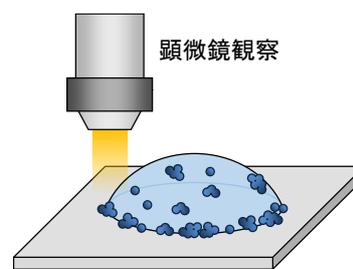


図2 粒子集積実験

(2) 格子ボルツマン法に基づく粒子集積シミュレーション

本研究で開発したモデルの概要を図3に示す。モデルの基礎となる流体解析手法には格子ボルツマン法 (Lattice Boltzmann Method, LBM)

を用いた。LBM は仮想的な流体粒子の速度分布関数の時間発展方程式を解くことにより流体運動を表現するモデルである。従来の Navier-Stokes 方程式を離散的に解く方法に比べて並列計算性に優れており、界面及び粒子の運動を正確に解析するために空間解像度を上げるのに有利である。粒子運動は離散要素法 (Discrete Element Method, DEM) により計算し、粒子-流体間の運動量交換を改良 Smoothed Profile (iSP) 法 [Y. Mino *et al.*, *Phys.*

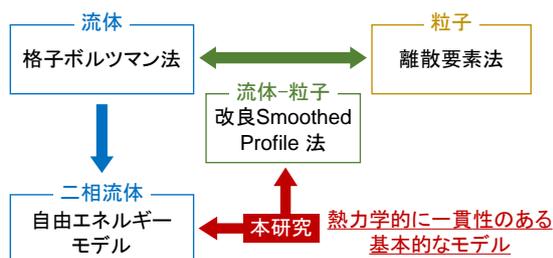


図3 シミュレーションモデル

Rev. E (2017)] により計算した。また、気液二相流体モデルには自由エネルギーモデルを採用した。本研究では、iSP 法と自由エネルギー型 LBM との連成技術を開発した。さらに、このモデルを基礎として、溶媒の蒸発を表現するモデルを導入し、乾燥による粒子集積過程を再現した。

4. 研究成果

(1) 実験

① 凝集体形成によるコーヒーリング現象の抑制効果

シリカ粒子のみの懸濁液 ($d=1\ \mu\text{m}$, $\Phi=0.01$), 凝集剤として KCl を添加した懸濁液から作製した粒子膜をそれぞれ図 4 (a1), (b1) に示す。粒子のみの条件では、ほとんどの粒子が液滴の外縁部に集積したのに対して、KCl を添加した場合には形成されたリング状粒子膜の幅が狭く、内部にも多くの粒子が堆積した。乾燥過程を直接観察した結果をそれぞれ図 4 (a2), (b2) に示す。粒子のみの懸濁液では粒子が液滴中央部から外縁部に向かってスムーズに移動し、リング状に堆積したのに対して、KCl を加えた系では粒子の移動が少なく、粒子は全体的に疎らに堆積する様子が確認できた。このとき、KCl を添加した系では、全く動かない単一粒子も観察されたことから、粒子どうしの凝集に加えて、粒子の基板への付着も生じていることが考えられる。现阶段では現象の十分な理解には至っておらず、さらなる検討が必要となるが、これらの結果は、凝集剤の添加によって粒子の運動性を抑えることによりコーヒーリング現象を抑制できる可能性を示すものと言える。

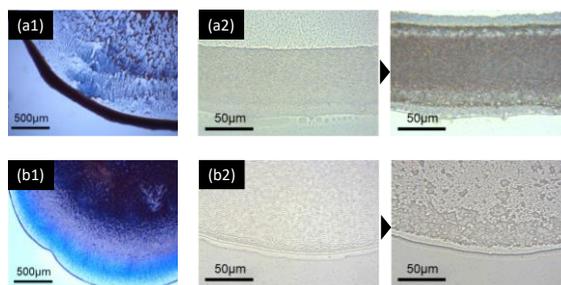


図 4 (a)シリカ粒子のみの懸濁液, (b) KCl を添加した懸濁液の乾燥による粒子膜形成

② 非混和性液体の添加によるクラックの抑制

上述の検討を行う中で、コーヒーリング現象の抑制とは異なる新たな効果を見出した。シリカ粒子のみの懸濁液 ($d=300\ \text{nm}$, $\Phi=0.2$), コーン油 (非混和性液体) を添加した懸濁液から作製した粒子膜をそれぞれ図 5 (a), (b) に示す。シリカ粒子のみの懸濁液の場合、液滴外縁から中央部にかけて大きなクラックの形成が見られたのに対して (a1), コーン油を加えた場合には同様のクラックは見られなかった (b1)。さらに、(a) の粒子膜で見られた緑色の構造色が、(b) の粒子膜では確認されなかった。SEM を用いて粒子膜の表面構造を詳細に観察した結果を図 5 (a2), (b2) に示す。SEM 画像より、シリカ粒子のみの場合には六方最密充填構造が膜全体にわたって形成されていたのに対して、コーン油を加えることにより規則的な構造に乱れが生じることが分かった。以上の結果より、コーン油を添加して凝集体を形成させることにより、粒子が配列する際に至る所で小さな乱れが生じる結果、クラックのような局所的に生まれる大きな構造の乱れが抑制されることが分かった。

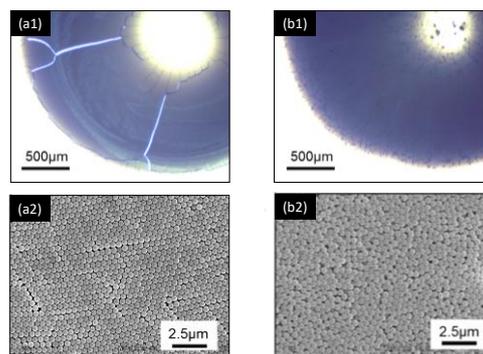


図 5 (a)シリカ粒子のみの懸濁液, (b) コーン油を添加した懸濁液から作製した粒子膜

(2) 数値シミュレーション

① 粒子-気液二相流体モデルの開発

本研究で開発したモデルの概要は図 3 に示した通りである。本研究では iSP 法と自由エネルギー型 LBM との連成技術を開発した。SP 法において定義される固体粒子相と二つの流体相を単一の場として捉え、気液あるいは液液二相を表す自由エネルギーを粒子相領域にまで拡張した系全体の自由エネルギーを新たに定義した。これにより、粒子のぬれ性を決める物理化学的パラメータを設定するだけで、固体粒子表面近傍の二相流体が系全体の自由エネルギーを最小にするように自律的に時間発展するようになり、界面における多粒子の運動を効率的に計算することを可能にした。

モデルの妥当性を検証するために行ったベンチマークテストの一例として、重力下において、二粒子が気液界面に吸着している状況 (図 6(a)) の計算結果を示す。計算では粒子径を $20\Delta x$, 気液の密度比を $\rho_L/\rho_G=5$, 粒子密度を $1.1\rho_L$ とし、毛管長を $q^{-1}=$

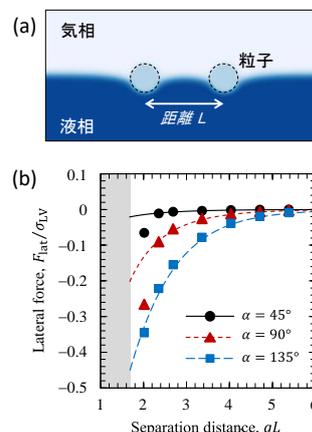


図 6 浮体力の計算結果

11.9 Δx , ボンド数を $Bo=0.706$ に設定した。図に示すように、界面が非対称に変形することによって二粒子間には毛管力（この場合は浮体力と呼ばれる）が働く。粒子の接触角 $\alpha = 45^\circ, 90^\circ, 135^\circ$ の条件について、粒子間距離に対する浮体力の変化を図 6(b)に示す。いずれの場合も粒子間には引力（グラフでは負の力）が働き、粒子表面の液体に対する親和性が低いほど強く、また、粒子間距離が小さいほど強くなることから、開発したモデルの妥当性が示された。

② 溶媒の蒸発にともなう粒子集積現象のシミュレーション

粒子-気液二相流体モデルを用いて、粒子懸濁液の乾燥による粒子膜形成シミュレーションを行った。本検討では、系をシンプルに表現するために気液二相間の密度差をなくし、等密度の二相流体モデルを計算に用いた。図 7(a)に示すように、下面にすべりのない固体基板を配置し、側面に周期境界条件を課した計算領域の上下をそれぞれ気相と液相で満たし、液相中に球形粒子を初期体積分率 $\Phi_0 = 0.25$ となるようにランダムに配置した。乾燥過程を表現するために Ledesma-Aguilar らの等温条件を仮定した蒸発モデル [R. Ledesma-Aguilar et al., *Soft Matter* (2014)] を導入した。これは上面境界における気相の識別関数を平衡値よりも小さく設定することにより、化学ポテンシャル場に勾配を与え、拡散律速の蒸発現象を再現するモデルである。ここでは、粒子径 $1 \mu\text{m}$, 気液間の界面張力 0.0014 N/m , 蒸発速度 4.5 mm/s の条件で計算を行った。

粒子の分散性の異なる二条件についての計算結果を図 7(b), (c)に示す。粒子の分散性が良い場合には、乾燥の終盤まで粒子は液中で比較的自由に動くことができるため、粒子どうしが密に充填した粒子膜が形成された (図 7(b))。一方、分散性が悪い条件では、凝集によって粒子の運動性が低下したため、毛管力が働いても (b) のような密な状態にまで粒子が移動することはなく、スナップショットから分かるように大きな空隙も形成された (図 7(c))。以上のように、粒子は凝集することによってその運動性が低下し、より疎な充填構造を形成する。これにより、実験で観察されたような全体的に均一に乱れた粒子膜が形成されたと考えられる。

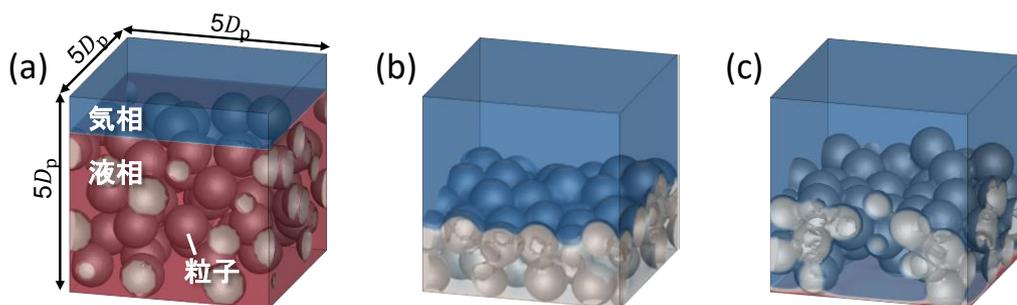


図 7 溶媒の蒸発にともなう粒子集積現象のシミュレーション：
(a) 計算領域, (b) 粒子分散性が良い系, (c) 粒子分散性が悪い系

(3) まとめ

本研究では、粒子が分散した液滴の乾燥過程における粒子の集積現象について実験と数値シミュレーションによる検討を行った。実験により、凝集体が液中に存在することで粒子膜の構造に乱れが生じることを明らかにするとともに、コーヒーリング現象の抑制に対して一定の効果があることを確認した。また、本研究を進める中で、非混和性の液体を添加することにより粒子膜形成時のクラックの発生が抑制される可能性を見出した。さらに、粒子-気液二相流体系を表現するための LBM モデルを新たに開発した。本モデルを用いて粒子懸濁液の乾燥過程のシミュレーションを行った結果、凝集体の形成が粒子の運動性を低下させ、得られる粒子膜構造に影響を及ぼすことを明らかにした。本研究を今後さらに発展させることで、凝集体を積極的に利用した構造制御技術の実現が期待できる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Mino Yasushi、Tanaka Hazuki、Nakaso Koichi、Gotoh Kuniaki、Shinto Hiroyuki	4. 巻 105
2. 論文標題 Lattice Boltzmann model for capillary interactions between particles at a liquid-vapor interface under gravity	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physical Review E	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevE.105.045316	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 三野 泰志、田中 葉月、田中 千賀	4. 巻 59
2. 論文標題 気液または液液界面に存在する粒子の動力学シミュレーション	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 粉体工学会誌	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計12件（うち招待講演 3件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 田中 千賀、三野 泰志、中曾 浩一、後藤 邦彰
2. 発表標題 粒子懸濁液の乾燥速度に及ぼす粒子表面特性の影響
3. 学会等名 粉体工学会2021年度春期研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 三野 泰志、田中 千賀、田中 葉月、中曾 浩一、後藤 邦彰
2. 発表標題 格子ボルツマン法を用いた粒子懸濁液の蒸発シミュレーション
3. 学会等名 日本混相流学会混相流シンポジウム2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 三野 泰志、田中 千賀、田中 葉月、中曾 浩一、後藤 邦彰
2. 発表標題 コロイド分散液の蒸発過程で見られる周期構造形成
3. 学会等名 化学工学会中国四国支部第14回若手CE合宿
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 田中 葉月、三野 泰志、中曾 浩一、後藤 邦彰
2. 発表標題 気液界面における粒子間毛管力を記述する格子ボルツマンモデル
3. 学会等名 化学工学会中国四国支部第14回若手CE合宿
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 田中 千賀、三野 泰志、中曾 浩一、後藤 邦彰
2. 発表標題 粒子懸濁液の乾燥過程における粒子配列シミュレーション
3. 学会等名 化学工学会中国四国支部第14回若手CE合宿
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 三野 泰志、田中 葉月、中曾 浩一、後藤 邦彰
2. 発表標題 毛管力に駆動される粒子配列挙動の数値シミュレーション
3. 学会等名 化学工学会第52回秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yasushi Mino
2. 発表標題 Dynamics of Colloidal Particles at Fluid Interfaces: Experimental and Numerical Studies
3. 学会等名 The 8th Asian Particle Technology Symposium (APT2021) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Hazuki Tanaka, Yasushi Mino, Koichi Nakaso, Kuniaki Gotoh
2. 発表標題 Lattice Boltzmann Model for Capillary Forces between Cylindrical Particles at Gas-Liquid Interface
3. 学会等名 The 8th Asian Particle Technology Symposium (APT2021) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yasushi Mino, Chika Tanaka, Koichi Nakaso, Kuniaki Gotoh
2. 発表標題 Lattice Boltzmann Model for Evaporation of Colloidal Suspensions
3. 学会等名 The 8th Asian Particle Technology Symposium (APT2021) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 三野 泰志
2. 発表標題 実験を好む研究者によるコロイド分散系流れのシミュレーション
3. 学会等名 化学工学会 粒子・流体プロセス部会 気泡・液滴・微粒子分散工学分科会 第21回気液固分散工学サロン (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 三野 泰志、中曾 浩一、後藤 邦彰
2. 発表標題 粒子間毛管力の格子ボルツマンシミュレーション
3. 学会等名 化学工学会第51回秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 三野 泰志
2. 発表標題 界面における粒子動力学シミュレーションモデルの構築
3. 学会等名 化学工学会第86年会（招待講演）
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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