

令和 6 年 6 月 9 日現在

機関番号：12102

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2023

課題番号：21K13890

研究課題名（和文）コロイド溶液ダイラタント現象の動的過程におけるリアルタイム微細構造観察と機構解明

研究課題名（英文）Real-time Observation of Microstructural Dynamic Process in Colloidal Solution under Dilatant Phenomena

研究代表者

赤田 圭史（Akada, Keishi）

筑波大学・数理工学系・助教

研究者番号：50815892

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：せん断応力で溶液粘度が増大する現象はshear thickening（ST, またはダイラタント）と呼ばれ、特性制御のための機構解明が望まれている。本研究では粘度と小角/極小角X線散乱の同時測定（Rheo-SAXS/USAXS）を実施し、リアルタイム構造観察によるSTプロセスの解明に取り組んだ。得られた結果から、粘度増加に伴い楕円形状のシリカ flocが形成され、流れ方向に整列することを明らかにした。さらにmsec時間分解の高速Rheo-SAXS/USAXSを開発し、STが発生する過渡現象を明らかにした。ピエゾ動作する自作せん断セルを開発し、 $\mu\text{L}$ の微小量サンプルに対するせん断同時計測を可能にした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

せん断応力を印加すると粘度が増大する特性はシアシックニング（shear thickening）と呼ばれ、インクノズルの詰まりや電極スラリーの塗布ムラの原因になる一方、衝撃を加えると硬化する特徴を活かした衝撃吸収材等への応用が見込まれる。申請者はレオメーターとX線透過溶液セルを使い、溶液粘度と小角X線散乱/極小角X線散乱の同時測定（rheo-SAXS/USAXS）による現象発生時の過渡状態を調べることで、シアシックニング現象発生時の粒子の挙動を明らかにした。得られた知見は衝撃応答する粒子のダイナミクスを明らかにし、シアシックニング現象の制御に繋がる。

研究成果の概要（英文）：The phenomenon in which viscosity increases with shear stress is called shear thickening (dilatancy), and it is desired to elucidate the mechanism to control its properties. In this study, simultaneous measurements of viscosity and small-angle/ultra-small angle X-ray scattering (Rheo-SAXS/USAXS) were performed to elucidate the shear-thickening process through real-time structural observation. The obtained results show that with increasing viscosity, elliptical silica flocs are formed and aligned in the flow direction. Furthermore, we developed a fast Rheo-SAXS/USAXS with msec time resolution and clarified the transient phenomena that cause shear thinning. A self-made shear cell with piezoelectric operation has also been developed, which enables simultaneous shear measurement for small sample volumes of micro-L.

研究分野：レオロジー

キーワード：レオロジー 非ニュートン流体 小角散乱 コロイド

1. 研究開始当初の背景

片栗粉懸濁液の固化でよく知られるダイラタント現象は、遅いせん断刺激には液体のように振る舞い、速いせん断刺激に対しては固体のような抵抗力を発揮する性質である。このダイラタント現象は、コロイド粒子の懸濁液にせん断応力(ずり応力、ストレス)が与えられ、粒子が凝集して膨張することで起こると考えられている (図 1)。衝撃を加えると硬化するダイラタント材

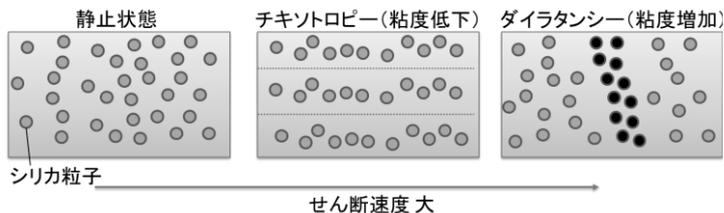


図 1 シリカ粒子、高分子懸濁液における、粘度変化のモデル。

料は、地震や強風による衝撃波吸収、機械内部のダンパーシステム、生体関節での急激な動きの制限への利用が提案されており、幅広い応用が見込まれている。

ダイラタント液体では、弱いせん断をかけると粘度が減少するが(チキソトロピー)、せん断速度が上がると粘度が増加に転じる場合(ダイラタンシー)もある。このような粘度変化は、遅いせん断では層流が形成され、粒子が流れ方向に整列して粘度が減少するが、速いせん断では流れが乱れて粒子の凝集が起こり、流れを阻害すると説明される。しかしこれらは激しく粒子が動く動的なプロセスで起こる現象であるため、粒子や溶液がマイクロにどのような変化をしているか解明されていない。

2. 研究の目的

懸濁液中の粒子はクラスター化してダイラタント現象を起こす。特にポリエチレングリコール(PEG)やCNTのような長い構造を持つ懸濁液は、粒子間の架橋効果で粘性が増大するとされる。そこで本研究では粒子の形状、サイズ、PEGやCNTの添加剤を加えたときの凝集構造の変化を、実際にダイラタント現象を起こしながらリアルタイム観察することを目的とする。先行研究で提案されているモデルでは、せん断応力を印加した時、凝集、整列、ほぐれ、などの構造の変化が生じる。しかしこれらはあくまで推測であり、実際に測定されていない。応募者が提案する実験はこれらのモデルを実証し、ダイラタント特性制御の指針を明らかにする。

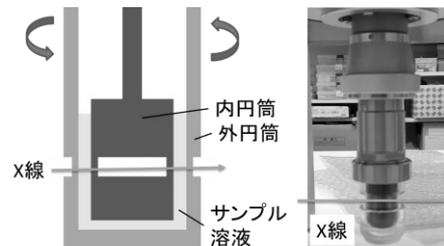


図 2 円筒型レオメーター-X線透過セル。

3. 研究の方法

このような数 nm~数十 nm のサイズ領域で物性を測定するには、回折 X 線の非常に小さい散乱角の利用や、入射 X 線のサブミクロンサイズの集光が必要であり、汎用装置では実現できない光源の強度やエネルギー選択性が求められる。そのため研究代表者は高強度でエネルギー変調可能な放射光を用いた先端計測を利用する。

小角/極小角 X 線散乱(SAXS/USAXS)は、数 nm~数十 nm の大きさの構造を評価する手法であり、懸濁粒子のクラスターや、整列による異方性の形成を観察できる。図 2 に粘度計測のための X 線透過レオメーターセルを示す。このセルを使うことで粘度と SAXS を同時測定(rheo-SAXS)でき、ダイラタント現象のリアルタイム観察が実現できる。上記の Rheo-SAXS はバルク懸濁液の測定になるが、平行して~ $\mu\text{m}$  サイズの

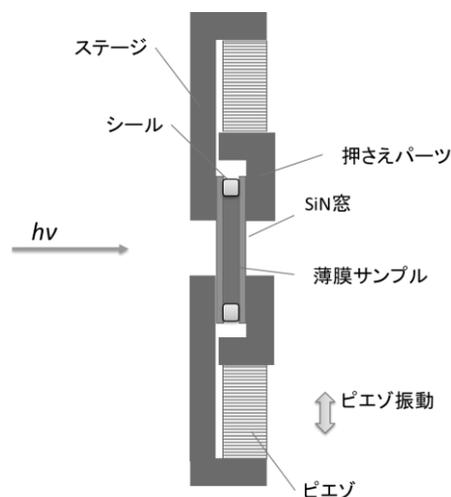


図 3 スライド式 X 線透過セル。

個々の凝集体に着目した顕微測定も行う。より微細な現象を理解するためには、透過膜と懸濁液層の厚みを薄くして測定する必要があるため、専用のセルを開発する(図 3)。これにより顕微測定が可能になり、粒子 1 つ 1 つの動きを追うことが出来、より詳細なクラスター形成プロセスの解明が可能となる。

#### 4. 研究成果

本研究では円筒型レオメーターを使用して、SPring-8 BL40XU/BL19B2 ビームラインにおいて、shake-gel のゲル化過程における Rheo-SAXS/USAXS 測定を実施した。さらにこれらの結果を詳細に解析し、シミュレーションの結果と比較して、ゲル化の構造を明らかにした(図 4)。この結果は査読付き投稿論文としてまとめた[K. Akada, et al., Colloids and Surfaces A, 658, 5, 130727 (2023)]。

SAXS/USAXS の時間分解測定では、高速シャッターと検出器、高速カメラを組み合わせたトリガーシステムを構築した。この技術開発によって、USAXS で 10ms、SAXS で 1ms の時間分解 Rheo-SAXS/USAXS の測定を実現した。

さらにピエゾ動作する自作せん断セルも開発し、 $\mu\text{m}$  厚、 $\mu\text{L}$  の微量サンプルに対して、せん断同時計測が可能になった。

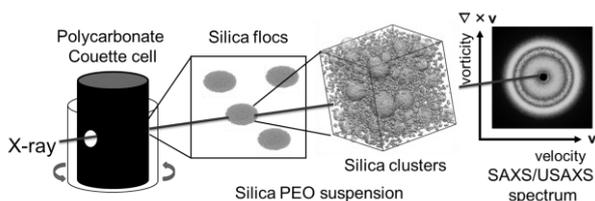


図 4 シリカ粒子/高分子懸濁液における、rheo-SAXS の概要。

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 Akada, Keishi;Obata, Seiji;Saiki, Koichiro	4. 巻 189
2. 論文標題 Radio-frequency plasma assisted reduction and nitrogen doping of graphene oxide	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Carbon	6. 最初と最後の頁 571
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.carbon.2021.12.074	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 Akada, Keishi;Okubo, Soichiro;Yamada, Tatsuya;Tokuda, Kazuya;Yamaguchi, Koji;Uemura, Shigeaki;Onoki, Takamasa;Tejima, Syogo;Kobayashi, Motoyoshi;Fujita, Jun-ichi	4. 巻 658
2. 論文標題 Anisotropic flocculation in shear thickening colloid-polymer suspension via simultaneous observation of rheology and X-ray scattering	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects	6. 最初と最後の頁 130727
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.colsurfa.2022.130727	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9件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Keishi Akada
2. 発表標題 Time-resolved Rheo-SAXS study on Shear Melting Development of Colloidal Crystal in Impacted Shear Thickening
3. 学会等名 XIXth International Congress on Rheology 2023（国際学会）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Keishi Akada
2. 発表標題 Rheo-SAXS observation of structural change in shear thickening polymer gel
3. 学会等名 2022 MRS Fall Meeting（国際学会）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 赤田 圭史
2. 発表標題 シアシックニング現象におけるシリカコロイド溶液の構造変化
3. 学会等名 日本レオロジー学会第49年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 赤田 圭史
2. 発表標題 小角X線散乱によるシアシックニング流体のリアルタイム構造観察
3. 学会等名 第73回コロイドおよび界面化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 赤田 圭史
2. 発表標題 シアシックニング流体における時間分解 Rheo SAXS 測定
3. 学会等名 第70回レオロジー討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 赤田圭史
2. 発表標題 せん断応力印加に伴うシリカコロイド溶液の構造変化
3. 学会等名 日本レオロジー学会第48年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 赤田圭史
2. 発表標題 時間分解小角X線散乱によるシリカコロイド溶液の構造解析
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 赤田圭史
2. 発表標題 時間分解小角 X 線散乱による非ニュートン流体の構造解析
3. 学会等名 第69回レオロジー討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 赤田圭史
2. 発表標題 Structural Change of Colloidal Silica Solution Under Shear Stress
3. 学会等名 2021 MRS Fall Meeting (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 レオロジー測定装置	発明者 赤田圭史	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2024-056285	出願年 2024年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔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
---------	---------