

令和 6 年 5 月 31 日現在

機関番号：12605

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K18843

研究課題名（和文）汎用溶媒を介した室温でのVapor-Liquid-Solid型結晶成長への挑戦

研究課題名（英文）Challenge for Vapor-Liquid-Solid like crystal growth using normal solvents

研究代表者

稲澤 晋（Inasawa, Susumu）

東京農工大学・工学（系）研究科（研究院）・教授

研究者番号：30466776

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,500,000円

研究成果の概要（和文）：汎用溶媒の液滴からコロイド結晶を作製するための基礎学理を検討した。具体的には、結晶化の触媒となる液滴に外から粒子を効率的に加える方法を検討するため、水と油の境目や、空気と水の境目などの「界面」が物質移動や液滴周囲の流れにどのような影響を与えるかを研究した。成果の一部として、(1)水と油の接触面積が大きいほど流れにくくなる、(2)水と油の境目に「捕捉された」粒子膜の硬さは水相の塩濃度で変わる、(3)水から油に分子が移動する過程は極めて遅い場合がある、などの現象を明らかにした。今後の研究発展の礎になる知見が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

水と油の界面や、空気と液体の界面は日常生活にありふれている。しかし、その界面が物質移動や流れにどのように影響するかについての検討は十分にされてこなかった。本研究では、これら界面の周りで起こる現象を対象に検討を進め、界面付近での粒子輸送や、流れの変化、塩やポリマーなど添加剤が入った際の効果など複数の成果を得た。研究に用いた手法も、これまで観察が難しかった界面現象を把握する上で有用な手段として活用できる。

研究成果の概要（英文）：For Vapor-Liquid-Solid like crystal growth of colloidal particles from droplets of a normal solvent, we need to understand mass transfer processes and flows around water-oil or air-water interfaces. Several of our findings are as follows. (1) Large water-oil interfaces induce restricted flow, (2) stiffness of particulate shells trapped on water-oil interfaces varies depending on the ionic concentration in water phase, and (3) mass transfer of molecules from water to oil can be very slow. Our findings would be very useful for further studies in this field.

研究分野：化学工学

キーワード：液液界面 気液界面 移動現象 コロイド粒子 エマルション

### 1. 研究開始当初の背景

原料ガスが金属融液に溶け込み、自発的に固体結晶が成長するVapor-Liquid-Solid(VLS)機構は、主に無機半導体のワイヤー(ウィスカー)やナノワイヤーの作製手法として広く知られている。しかし、金属融液を必要とするためほとんどの場合で高温加熱が必要で、VLS機構を常温で実現することは難しいとされてきた。しかし、この常識にとらわれずに考えると、金属融液ではなくとも常温の汎用溶媒が同様の結晶成長への触媒作用を示せば、室温でもVLS様の結晶成長を起こすことができるのではないかと。さらには、コロイド粒子を原子に見立て、溶媒内での過飽和状態を実現すれば、VLS様のコロイド結晶成長を期待出来るのではないかと。これが本研究の着想の経緯である。

実際に、異なる系ではあるが、室温の溶媒中であっても高濃度のコロイド溶液であれば、自発的な粒子の規則充填(=結晶化)が起こること、水分散液の凍結を用いた場では繊維状に粒子が充填される「結晶成長」が起こることを研究開始前にそれぞれ確認している。こうしたコロイド粒子が濃縮された場での自発的な構造形成をうまく利用すれば、新たな結晶化手法として提示できる可能性がある。

VLS機構では、原料ガスが金属融液に溶け込み、固体結晶が自発的に成長する。コロイド粒子を原料とする場合、粉(コロイド粒子)を溶媒液滴に供給することが手段の一つである。この場合、気液界面を介した物質移動を理解する必要がある。あるいは、コロイド粒子分散液を原料として、分散液とは混ざりあわない他の溶媒(例えば、水分散液に混ざらない油)の液滴に供給することも考えられる。この場合は液液界面を介した物質移動が重要になる。こうした背景から、気液、液液それぞれの界面が物質移動に与える影響を広く検討することにした。

### 2. 研究の目的

前述の通り、VLS様のコロイド結晶生成には、気液もしくは液液の界面を介して粒子がどのように移動するのか、界面が物質の移動のしやすさにどのように影響するのかを理解する必要がある。これらを広い意味での「界面が物質移動に与える影響」と位置づけ、それらの基礎学理の解明を目的とした。具体的には、コロイド粒子が液液界面(水と油の界面)に捕捉された際の粒子挙動や、気液界面や液液界面が周囲の流体に与える影響、液液界面を介した物質移動を検討項目とした。

### 3. 研究の方法

対象とする界面毎に手順を簡潔に示す。

#### (1) 気液界面

コロイド粒子分散液と空気の界面を利用した。図1aに示す手製のガラスセルを用いて、気液界面がセルの一端で固定されるようにした。一部のサンプルでは、異なるガラスセルを作製し、気液界面がある角度で傾いたまま固定されるようにした(図1b)。これらのサンプルは、コロイド粒子の濃縮を模擬するため分散液(水)を蒸発させて、気液界面での粒子集積を観察した。

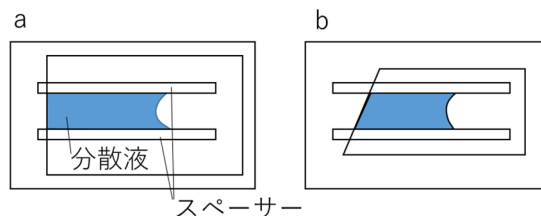


図1 気液界面観察に用いた手製のガラスセル。ガラス板に一組のスペーサー(厚み0.1 mm程度)を設置しさらにその上にガラス板を載せる。通常はaのセルであるが、気液界面を斜めにするためにbのセルも作製した。

#### (2) 液液界面

お互いに混ざり合わない純水とシリコンオイル(信越化学)を用いて水-油界面を作製した。界面活性剤を用いて、液液界面を安定化させた。界面活性剤の種類に応じて、水滴が油に分散するwater-in-oil(W/O)型か、油滴が水に分散するoil-in-water(O/W)型を作り分けた。液滴の直

径は 10 マイクロメートルから 100 マイクロメートル程度を標準サイズとした。これらとは別に、コロイド粒子を界面安定化剤として用いて、粒子安定化エマルジョン（別名ピッカリングエマルジョン）も作製した。用いた粒子はシリカ粒子（日本エアロジル）である。また、液滴ではなく、バルクの水と油を接触させ、マクロでの水-油界面観察も行った。

これらの界面に対して、水の蒸発や自発的な流れを光学顕微鏡をはじめとする光学的な手法を用いて観察した。

#### 4. 研究成果

複数の成果の概略を示す。

多数の油滴を含んだエマルジョン溶液では、液滴との摩擦のため周りの水相の流れが著しく阻害される。この阻害の程度は、油滴サイズだけではなく、油滴と水の総界面積も考慮しなければならないことを明らかにした(図2)。油滴への粒子供給を効率的に行うには、適切な液滴間距離をとる必要がある。

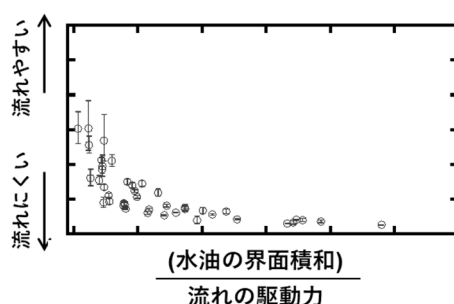


図2 エマルジョン（O/W型）の流動特性の例。油滴と水の総界面積と流れの駆動力とで流れやすさが整理できる。

気液界面に吸着したコロイド粒子は、周囲の塩濃度が高いと、粒子膜として硬くもろくなる(図3)。粒子同士が水-油界面で凝集体を形成しているためである。このことから、水相側の組成によっても液液界面に存在する粒子同士の相互作用が大きく変わることを突き止めた。液液界面を介した粒子の移動に関わる重要な知見である。

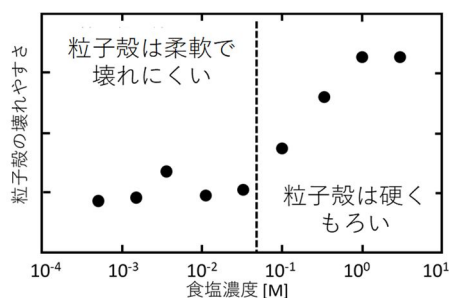


図3 シリカコロイド粒子で安定化したエマルジョン（O/W型）を用いた粒子殻の評価結果。一定以上の塩濃度になると、粒子殻は硬くもろくなる。

両親媒性分子が水と油双方に溶けている系では水の蒸発に伴う濃縮で、両親媒性分子が油相に自発的に溶解することを確認した。しかしながら、非常にゆっくりとした水の蒸発であっても水中と油中の両親媒性分子の溶解濃度は平衡組成からずれた。液液界面を介した物質移動は、粒子よりも小さいサイズの分子であっても極めて遅い場合があることがわかった。

液滴内での粒子濃縮を模擬するため、粒子分散液を乾燥させて粒子濃縮のダイナミクスを検討した。その結果、界面が流れに対して垂直ではない場合は、粒子輸送のベクトルの向きが界面の向きに応じて変化し溶液内での粒子濃縮に不均一性が生じること、粒子の濃縮の程度に応じて粒子の移動物性（拡散係数）が大幅に変わること、を明らかにした。これらの結果から、球状の液滴に効率よく原料粒子を供給する際に、界面と流れの角度も考慮すべきであること、高濃度で粒子を供給する場合の粒子拡散による希薄化効果も無視し得ないこと、がわかった。

また、コロイド結晶のバインダーとしてポリマーを添加した場合は、ポリマーの濃縮と粒子の濃

縮は同じようには起こらず、ポリマーの偏析が頻繁に起こる。均一なポリマー分布を望む場合には用いる粒子サイズとポリマーの物理的なサイズを考慮しなければならないことが明らかとなった。

これら複数の成果は、研究開始当初には予想していなかった重要な結果である。気液、液液の界面が関わる移動現象の複雑さを示す結果であり、今後の研究発展の礎になる知見である。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Abe Kohei、Inasawa Susumu	4. 巻 25
2. 論文標題 Position-dependent rates of film growth in drying colloidal suspensions on tilted air-water interfaces	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 15647 ~ 15655
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D3CP00966A	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 Tanaka Masahiko、Inasawa Susumu	4. 巻 672
2. 論文標題 Drying kinetics of colloid-polymer suspensions confined in a two-dimensional geometry	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 131693 ~ 131693
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.colsurfa.2023.131693	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 Abe Kohei、Atkinson Patrick Saul、Cheung Chi Shing、Liang Haida、Goehring Lucas、Inasawa Susumu	4. 巻 20
2. 論文標題 Dynamics of drying colloidal suspensions, measured by optical coherence tomography	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Soft Matter	6. 最初と最後の頁 2381 ~ 2393
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D3SM01560B	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 該当する
1. 著者名 Hasegawa Katsuyuki、Inasawa Susumu	4. 巻 208
2. 論文標題 Spontaneous transfer of amphiphilic molecules from evaporating water to involatile oil and its effects on the rate of water evaporation	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 International Journal of Heat and Mass Transfer	6. 最初と最後の頁 124053 ~ 124053
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2023.124053	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 Tsuritani Kanoko、Inasawa Susumu	4. 巻 11
2. 論文標題 Scaling law for the kinetics of water imbibition in polydisperse foams	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 33093 ~ 33101
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1RA06392H	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 Abe Kohei、Inasawa Susumu	4. 巻 632
2. 論文標題 Deformation and coalescence of particle-stabilized oil droplets in drying aqueous NaCl solutions	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects	6. 最初と最後の頁 127816 ~ 127816
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.colsurfa.2021.127816	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 Tajima Chisato、Inasawa Susumu	4. 巻 250
2. 論文標題 Effects of liquid-liquid interfaces on flow of oil-in-water emulsions in a capillary tube	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemical Engineering Science	6. 最初と最後の頁 117394 ~ 117394
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ces.2021.117394	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 2件/うち国際学会 7件)

1. 発表者名 Abe Kohei、Atkinson Patrick Saul、Cheung Chi Shing、Liang Haida、Goehring Lucas、Inasawa Susumu
2. 発表標題 In-situ measurement of particle-concentration profiles in a drying suspension with optical coherence tomography
3. 学会等名 13th Asian Coating Workshop (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Masahiko Tanaka and Susumu Inasawa
2. 発表標題 Drying kinetics of aqueous colloid-polymer suspensions impeded by permeation and condensation of polymer molecules in packed colloidal particles
3. 学会等名 13th Asian Coating Workshop (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Susumu Inasawa
2. 発表標題 Transport and packing in drying colloidal suspensions
3. 学会等名 13th Asian Coating Workshop (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 小松ひいろ、稲澤晋
2. 発表標題 Water-in-oil(W/O)型エマルションでの水滴凍結の伝播速度
3. 学会等名 化学工学会第54回秋季大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 古舘知佳、稲澤晋
2. 発表標題 液滴が円管内流れの速度場に与える影響評価
3. 学会等名 化学工学会第54回秋季大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 田中優彦、稲澤晋
2. 発表標題 水の蒸発に起因した粒子膜の圧縮と液固相変化
3. 学会等名 化学工学会第54回秋季大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Susumu Inasawa
2. 発表標題 Reactions and flows affected by liquid-gas or liquid-liquid interfaces
3. 学会等名 14th Japan-Korea Symposium on Materials and Interfaces (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Susumu Inasawa
2. 発表標題 Drying and flow of phase-separated liquids
3. 学会等名 12th Asia Coating Workshop (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 安倍紘平、稲澤晋
2. 発表標題 斜めの気液界面に対する粒子充填速度論
3. 学会等名 化学工学会第88年会
4. 発表年 2023年



1. 発表者名 田中優彦、稲澤晋
2. 発表標題 糖添加した粒子分散液での蒸発遅延効果
3. 学会等名 化学工学会第88年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Masahiko Takana and Susumu Inasawa
2. 発表標題 Reversibility and inhomogeneity of packed films in drying of colloidal suspensions
3. 学会等名 12th Asia Coating Workshop (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Susumu Inasawa
2. 発表標題 Flow effects on the morphology of silicon materials produced in a gas phase reaction of SiCl <sub>4</sub>
3. 学会等名 IChES2022 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022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			
英国	Nottingham Trent University			