

令和元年5月31日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K14849

研究課題名(和文) 乾燥における粒子系構造形成のメソスケールシミュレーション解析

研究課題名(英文) Mesoscale simulation analysis of particle structure formation during drying

研究代表者

辰巳 怜 (Tatsumi, Rei)

東京大学・環境安全研究センター・特任助教

研究者番号：00749202

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 1,800,000円

研究成果の概要(和文)：液中の微粒子のブラウン運動を追跡するメソスケールシミュレーションにより、微粒子分散液の乾燥において粒子系構造が形成される現象の解析を行った。乾燥により自由表面が後退して、その下方で粒子濃縮層が成長すると、乾燥速度が低下する原因となる。粒子の凝集性が強いほど、空隙率の高い濃縮層構造となり、乾燥速度低下が抑制されることを見出した。また、大きさの異なる2種類の粒子を含む分散液の乾燥において、表面に小さい粒子が集まる偏析現象の再現に成功し、粒径比が大きいほど偏析が促進されることや、偏析が最も促進される乾燥速度の存在を見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

微粒子分散液の乾燥において、粒子系構造の形成が誘起される自己組織化現象が起こる。この現象を積極的に利用して、微細構造を有する機能材料の作製が行われている。本研究は、微粒子分散液の性状(粒子の分散・凝集)および乾燥の操作条件(乾燥速度)と粒子系構造の関係を明らかにすることで、構造制御による材料高性能化のための材料作製条件設計に対して知見を与えるものである。

研究成果の概要(英文)：We investigated the structure formation of particles in drying colloidal suspensions through mesoscale simulations that compute the Brownian motion of colloidal particles. The structure formation of the particles during drying is governed by the competition between the Brownian motion of the particles and the recession of the free surface according to liquid evaporation. The drying rate falls with a decrease in the liquid permeability of the growing concentrated layers. We found that the aggregation of the particles results in an increase in the porosity of the concentrated layers and suppresses the falling of the drying rate. The mesoscale simulations also reproduced the segregation of small particles to the surface in drying bimodal suspensions. We found that the segregation is enhanced with an increase in the particle size ratio and that there is a drying rate at which the segregation is the most enhanced.

研究分野：化学工学

キーワード：コロイド 乾燥 粒子膜 偏析 数値シミュレーション

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

近年、微細構造を有する機能性材料の開発が進展し、デバイスや電池電極などに用いられている。微細構造はナノ～サブミクロンスケールで、その効率的な形成には自己組織化によるボトムアップ方式がよく用いられる。その一例が、微粒子分散液の乾燥における自発的な粒子系構造形成である。材料の性能は粒子系構造に左右され、性能を損なう構造欠陥の発生は特に問題となる。そのため、製造現場では、構造制御のための原料物性および操作の条件設計が求められるが、経験的に行われているのが実情である。それは現象を考察するための理論の構築が十分になされていないためであり、材料製造の効率化のためにも、その構築が不可欠である。

乾燥における粒子系構造形成は、粒子間ポテンシャルに加えて、流動や乾燥などの外場が作用することによって駆動される非平衡現象である。従って、それを理論的に考察するには、個々の粒子のミクロな運動と、マクロな外場とを同時に考慮したメソスケールの数理モデルによる解析が必要である。メソスケールモデルはソフトマター物理学分野の研究で発展してきたが、主な対象は稀薄なバルク系である。しかし、材料作製を対象とする場合には、粒子間接触の影響が無視できない濃厚系や、自由表面や壁面などの境界条件の存在を避けることはできない。これらのような現象を複雑化する要素は、基礎研究に重点を置くソフトマター物理学では考慮しない傾向にある。一方で、従来から乾燥など単位操作を研究対象としてきた化学工学分野では、マクロな移動現象論に基づく数理モデルが主流であり、材料探索においてはミクロな分子論・量子論が取り入れられてはいるが、両者の間のメソスケールへの関心は稀薄である。微粒子分散液の製品利用が進む中、乾燥だけでなく、レオロジー特性や精密濾過など粒子系構造形成が伴う単位操作の解析手段として、メソスケールモデルの重要性が増しており、化学工学分野において理論体系化がなされることが望まれる。

### 2. 研究の目的

本研究は、乾燥における粒子系構造形成の過程を対象として、メソスケールモデルの数値シミュレーションによる解析を行い、材料作製という実用上の問題意識において適切な作製条件選択の指針を見出すことを目的とする。本研究を開始するまでに、微粒子分散液を対象としたメソスケールシミュレーションの開発を行ってきており、それを活用する。材料作製条件とは、分散・凝集のような微粒子分散液の性状としての物性条件と、乾燥速度のような乾燥操作を特徴付ける操作条件の2つから構成される。それらの条件と粒子系構造の関係を明らかにし、実用上の問題意識との結び付けを行う。

本研究は、化学工学分野におけるメソスケール理論体系化の一翼を担うとともに、機能材料の適切な作製条件を導き出す手段としてのメソスケールシミュレーションの有効性を示す事例になると期待する。

### 3. 研究の方法

本研究の数理モデルでは、粒子系構造を顕わに扱うために、個々の粒子のブラウン運動を追跡する。そこに、「乾燥」という外場として、一定速度で後退する自由表面を考慮し、粒子に毛管力を作用させる。モデルの精度を重要視するならば、液相の流動や自由表面の変形など、粒子による外場への擾乱も含めた連成モデルが必要となるが、粒子運動に加えて流動場を解かねばならず、数値シミュレーションの計算コストが極めて大きくなる。乾燥における粒子系構造形成の本質的要素としては、ブラウン拡散による粒子分布の均一化と、後退する自由表面下方での粒子濃縮の競合が第一に挙げられる。それゆえ、本研究では、それらを考慮可能な最小限のモデルとして、粒子運動のみを確率微分方程式(Langevin方程式)で記述し、それを解くこととした。その上で、微粒子分散液の性状として分散・凝集状態(粒子間DLVO力)や粒径分布(大小2種類の二峰性分散液に縮約)を考慮し、乾燥の操作パラメータである乾燥速度との掛け合わせで生じる現象を対象として研究を行った。

### 4. 研究成果

#### (1) 粒子濃縮層の構造

後退する自由表面に粒子が掃き寄せられて粒子濃縮層が成長すると、乾燥速度(含有液量の減少速度)が時間とともに減少する。すなわち、乾燥速度を決定付ける律速過程が、自由表面での液の蒸発から粒子濃縮層内部での液移動へと移り変わり、それに応じて

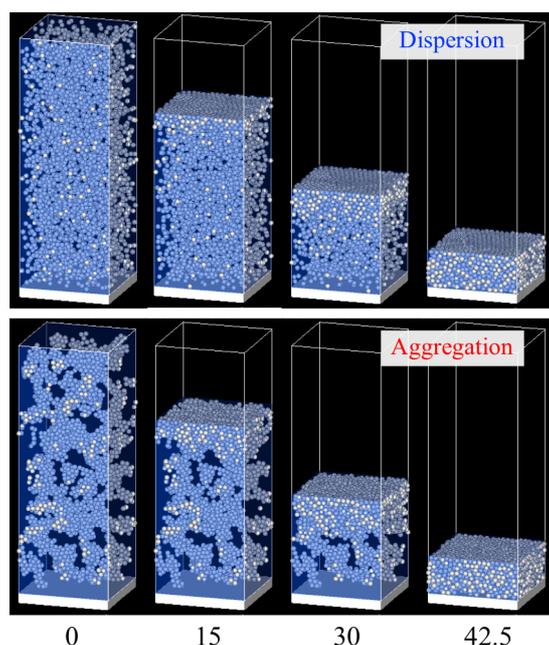


図1. 乾燥における粒子配置の時間変化。  
下部に無次元化時刻(1粒径部分の長さだけ自由表面が後退する時間を1とする; 図2でも同様)を記載。

恒率乾燥から減率乾燥に移行する。それゆえ、減率乾燥速度には濃縮層の透水係数が反映されるため、粒子系構造の制御は乾燥時間の低減に向けても必要となる。

粒子間の DLVO 力（ゼータ電位）を変更することで、分散系（粒子間斥力系）、凝集系（粒子間引力系）における粒子濃縮層の構造と透水係数の違いを調べた。この際、濃縮層構造から透水係数を評価する方法を考案した。すなわち、液膜厚さ方向の断面ごとに動水半径から流動抵抗率を評価し、その積分値の逆数として透水係数を求めることとした。分散系、凝集系の各々で初期構造を形成させ、その後、自由表面を降下させる数値シミュレーションを行った。粒子は自由表面より毛管力を受けて下方に押し込まれ（図 1）、その過程における自由表面近傍での粒子体積分率の時間変化を調べた結果、凝集系では増加が遅く、粒子間引力によって粒子の再配置、充填が阻害されていることが分かった（図 2）。また、それを反映して凝集系では濃縮層の透水係数が低くなることを見出した。この結果から、乾燥時間低減の方策として、粒子を凝集させることで乾燥速度低下を抑制することが提案できる。

## (2) 二峰性微粒子分散液における偏析

微粒子分散液の乾燥による材料作製において、所望の性能を付与するために、異なる種類の粒子やポリマーなどを混合することがある。そのような混合系の乾燥では、一方の粒子成分やポリマーが表面に偏析することがある。偏析は、多層構造など、構造に傾斜を持たせた材料を作製する場合には有益だが、均一な材料を求める場合には抑制されねばならない。それゆえ、偏析が起こる作製条件の把握が求められる。

大小 2 種類の粒子を含む分散液の乾燥の数値シミュレーションを行ったところ、小粒子が表面に偏析する場合があります。それは実験でも報告されている現象である。乾燥速度の影響を調べると、偏析の程度が最大となる乾燥速度が存在することを見出した（図 3）。また、粒径比を大きくするほど偏析の程度が大きくなることも見出した。以上のように、偏析を引き起こす条件を明らかにすることができ、混合分散液の乾燥における偏析の制御に役立つ知見になると考えている。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 1 件)

- ① R. Tatsumi, T. Iwao, O. Koike, Y. Yamaguchi, Y. Tsuji, Effects of the evaporation rate on the segregation in drying bimodal colloidal suspensions, Applied Physics Letters, 査読有, 112 巻, 2018, 053702  
DOI: 10.1063/1.5013194

[学会発表] (計 16 件)

- ① 辰巳 矧, 小池 修, 山口 由岐夫, 辻 佳子, 微粒子分散液の乾燥特性に基づく構造制御の提案, 化学工学会第 84 年会, 2019
- ② 辰巳 矧, 小池 修, 山口 由岐夫, 辻 佳子, 数値シミュレーションによる微粒子分散液の乾燥特性の予測, 化学工学会第 50 回秋季大会, 2018
- ③ 辰巳 矧, 小池 修, 山口 由岐夫, 辻 佳子, 一般化拡散モデルによる乾燥偏析状態の解析的分類手法, 化学工学会第 50 回秋季大会, 2018
- ④ Y. Yamaguchi, R. Tatsumi, O. Koike, Prediction of the Drying Characteristics of Colloidal Suspensions, The 19th International Coating Science and Technology Symposium (国際学会), 2018
- ⑤ 辰巳 矧, 小池 修, 山口 由岐夫, 辻 佳子, サブミクロンスケール数値シミュレーションによる粒子分散液の流動・乾燥操作の考察, 粉体工学会 2018 年度春季研究発表会, 2018
- ⑥ 辰巳 矧, 微粒子分散液の乾燥・流動下での構造形成シミュレーション-粉体プロセスの理解に向けて-, 化学工学会東北支部 第 59 回プロセス設計技術講演会・見学会 (招待講演), 2018
- ⑦ 辰巳 矧, 小池 修, 辻 佳子, 山口 由岐夫, 微粒子分散液の乾燥における添加剤の偏析現象の解析, 化学工学会第 49 回秋季大会, 2017

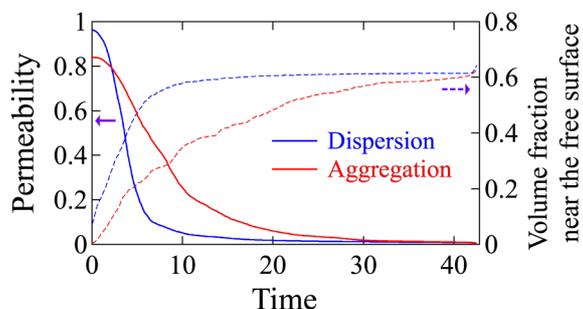


図 2. 透水係数（実線）および自由表面付近（1 粒径分の深さまで）の粒子体積分率（破線）の時間変化。透水係数は、初期体積分率における Kozeny-Carman 式の評価値で規格化。

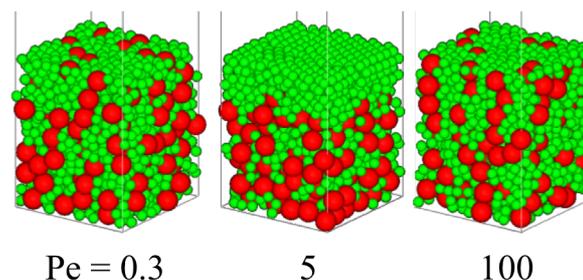


図 3. 二峰性微粒子分散液の乾燥後の粒子配置。Pe は乾燥ペクレ数（粒子のブラウン拡散速度で規格化した乾燥速度）。

- ⑧ R. Tatsumi, T. Iwao, O. Koike, Y. Tsuji, Y. Yamaguchi, Numerical simulation of segregation in drying bimodal colloidal suspensions, The 9th Asian Coating Workshop (国際学会), 2017

[その他]

ホームページ等

SNAP 研究会

[http://nanotech.t.u-tokyo.ac.jp/index\\_snap2014.html](http://nanotech.t.u-tokyo.ac.jp/index_snap2014.html)

## 6. 研究組織

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。