

L305

コロイド粒子分散液滴の乾燥に伴う粒子構造体形成メカニズムの解明

(東大院工) ○(学) 平野祥久*・(正) 稲澤晋・(正) 山口由岐夫

1. 研究背景

ナノ粒子分散液滴の気相乾燥は、粒子の自発的な高次構造形成を促すことで材料の構造制御を可能にする簡便なプロセスとして広く用いられる。乾燥後に得られる粒子構造体(以下、二次粒子と呼ぶ)の morphology は中空球・中実球など様々なものがあるが、その形成メカニズムは分かっていない。本研究では基板上のナノ粒子分散液滴の乾燥過程を観察し、二次粒子 morphology の形成メカニズムに迫る。

2. 実験

超撥水金属基板とトリパルミチンによる超撥水基板[1]を用いた。基板は表面に微細な凹凸を持ち、水に対し約 160° の接触角を示す。

アクリル製の真空チャンバー内に超撥水基板を設置し、 $3\mu\text{l}$ の silica コロイド粒子の水溶液を滴下した。チャンバー内を所定の圧力まで減圧し、溶媒を乾燥させた。内部の雰囲気圧 P 、シリカ粒子の初期体積分率 Φ 、及び粒子径 d を変化させ、二次粒子 morphology の変化を観察した。二次粒子の構造は、CCD カメラ及び走査型電子顕微鏡(S-900/TM-1000, 日立)で観察した。また液滴の乾燥過程を CCD カメラで観察し、画像より液滴表面での平均蒸発 flux を評価した。

3. 結果

二次粒子 morphology の、体積分率・初期乾燥速度・粒子径に対する依存性が確認された。得られた二次粒子 morphology は大別して①中実球、②変形、③ Core-Shell 粒子(内部と表面付近で粒子密度の異なる中実球)である。 $d = 120 \text{ nm}$ の場合の代表的な morphology 概観を Fig. 1 に示す。

4. 考察

大気圧付近の乾燥条件では中実二次粒子が形成した(Fig. 1a)。形成過程での蒸発 flux の大きさ(Fig. 2a)より、気液界面上の境界膜を通じた物質移動が律速段階であると言える。一方、変形(Fig. 1b)、Core-Shell 粒子(Fig. 1c)については、乾燥パターンが異なる(Figs. 2b, 2c)。乾燥速度が乾燥初期で急激に減少するが、これは、減圧乾燥条件では、液滴表面に粒子が集積されて粒子層を形成するため、液滴内部から液滴表面への水の物質移動が妨げられるためである。更に粒子層が形成する条件でも、 5.0×10^{-3} - 4.0×10^{-1} atm 程度の領域では粒子層が変形する(Fig. 1b)が、さらに低圧の 4.0 - 5.0×10^{-3} atm の乾燥条件では変形が起こらない (Fig. 1c)。これは、液滴表面に形成した粒子層厚みの不均一性や粒子層内外での圧力バランスが二次粒子の morphology 形成に影響していることを示唆する結果であると考えられる。

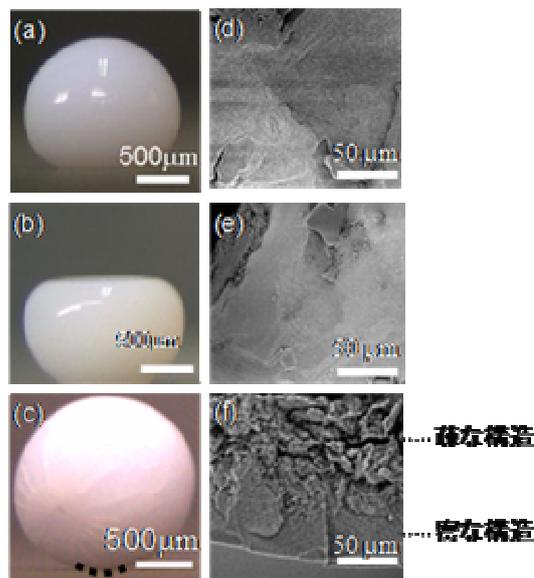


Fig. 1: $\Phi = 7.2 \times 10^{-2}$ での二次粒子像。左は概観、右は断面の拡大像を表す。(a):中実粒子($P = 1 \text{ atm}$), (b):変形粒子($P = 1.5 \times 10^{-2} \text{ atm}$), (c):Core-Shell 粒子($P = 4 \times 10^{-3} \text{ atm}$)。破線は断面を撮影した箇所を示す。(d)-(f)はそれぞれ(a)-(c)の断面 SEM 像。

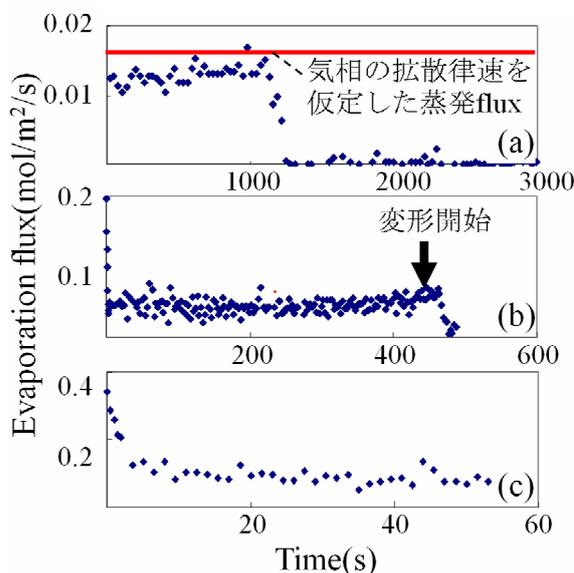


Fig. 2: 液滴の蒸発 flux の時間変化($d = 120 \text{ nm}$, $\Phi = 7.2 \times 10^{-2}$). (a): $P = 1 \text{ atm}$, 中実二次粒子。(b): $P = 2.6 \times 10^{-2} \text{ atm}$, 変形二次粒子(c): $P = 3.9 \times 10^{-3} \text{ atm}$, Core-Shell 二次粒子。)

[1]K. Tsujii et al., *J. Phys. Chem. B*, **111**, 564 (2007)

*TEL/FAX :03-5841-7309

e-mail : y_hirano@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp