

粒子分散液の塗布・乾燥プロセスを解明する 微視的数値計算

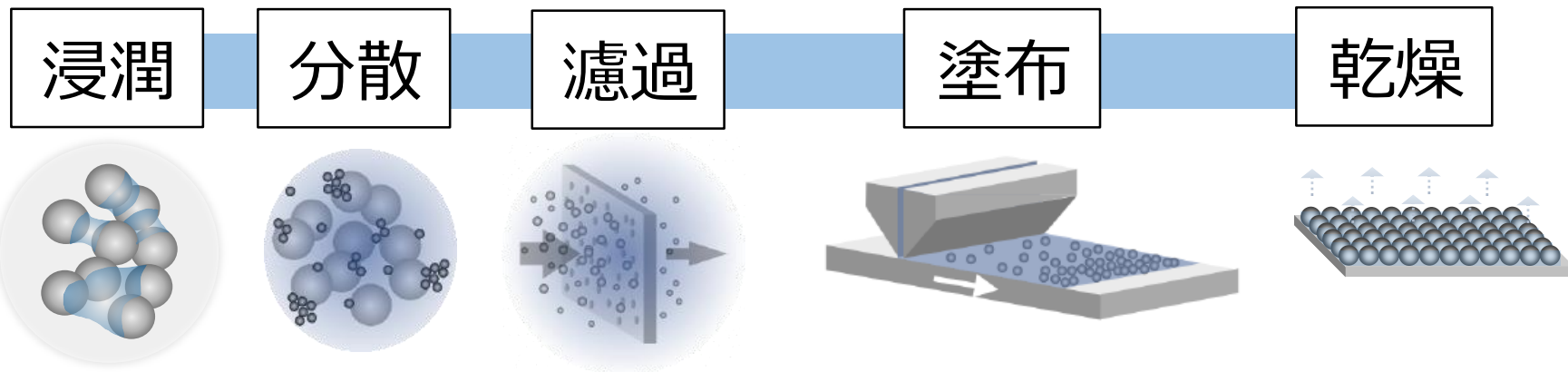
辰巳 怜

東京大学環境安全研究センター

微粒子分散液を用いるものづくり

微粒子分散液

機能薄膜



操作特性

- ・ 濾過： 透過流量, 阻止率
- ・ 塗布： レオロジー特性 (粘度)
- ・ 乾燥： 乾燥特性

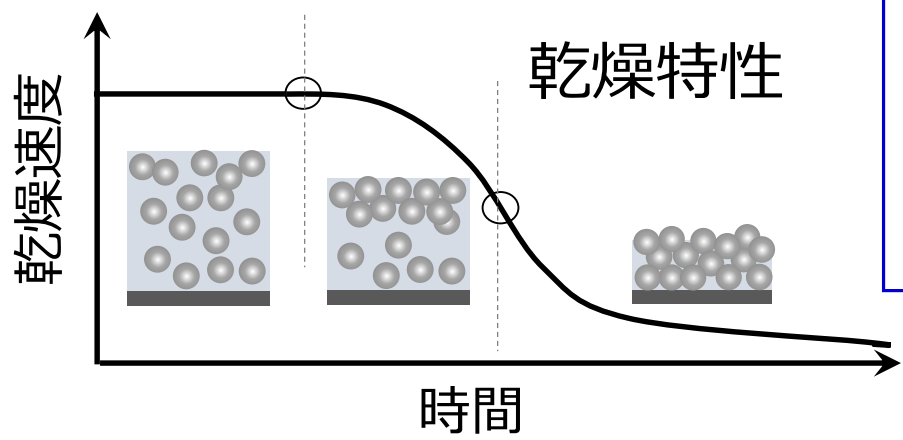
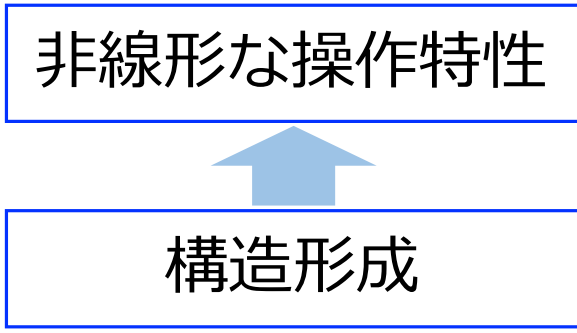
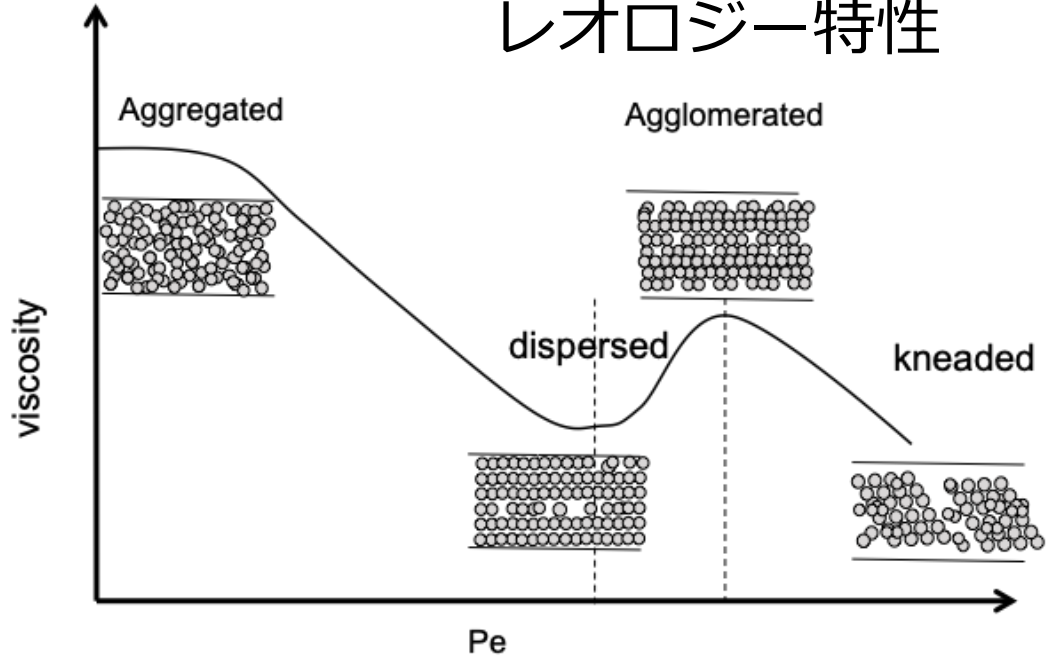
材料性能

強度, 電気/熱伝導性,
光学特性, ...

非線形な操作特性の例

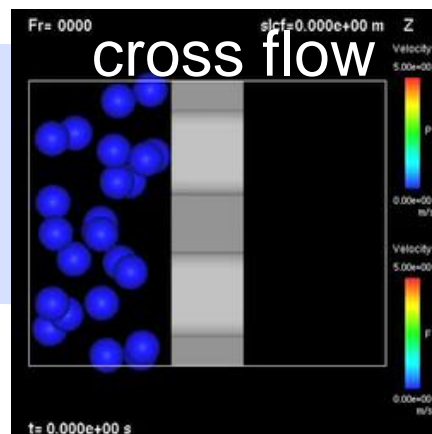
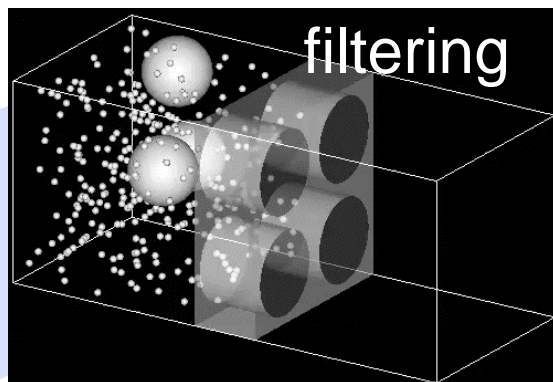
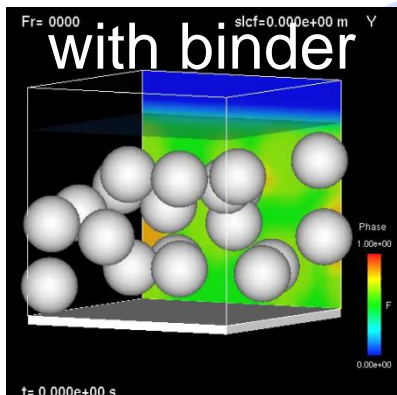
山口由岐夫「ものづくりの化学工学」

レオロジー特性

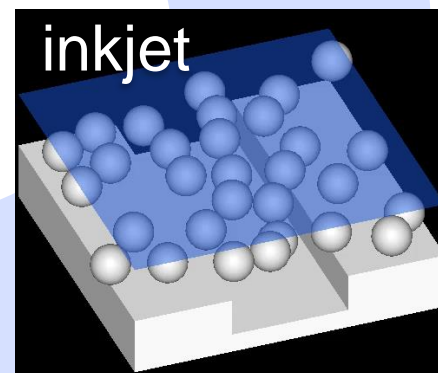
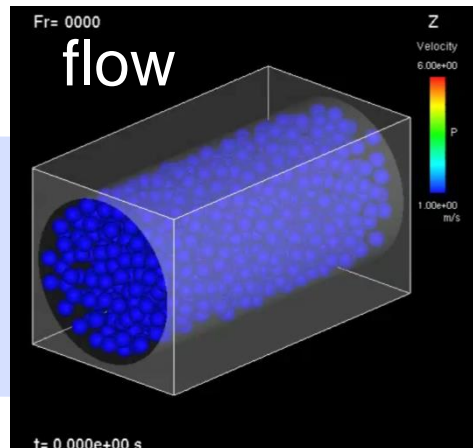
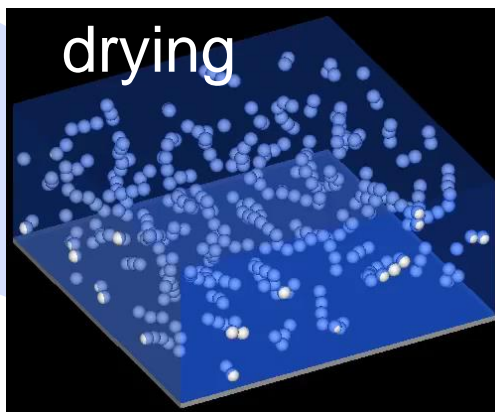
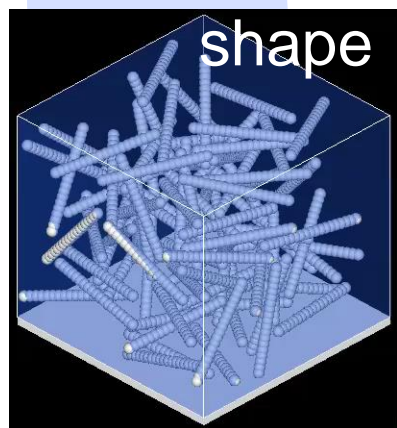


数値シミュレーションによる
 構造形成の要因把握
 → 操作特性・材料性能の制御

数値シミュレータ SNAP



コロイド科学から
コロイド工学へ



SNAP研究会

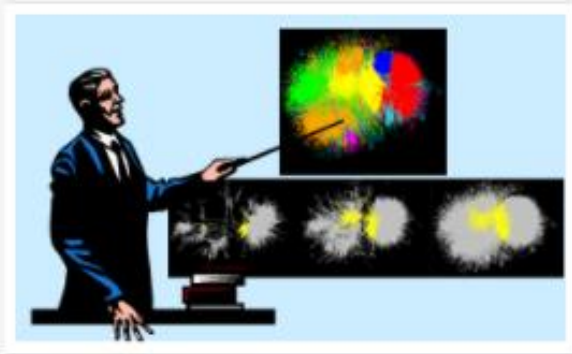


Structure of **NA**no **P**articles



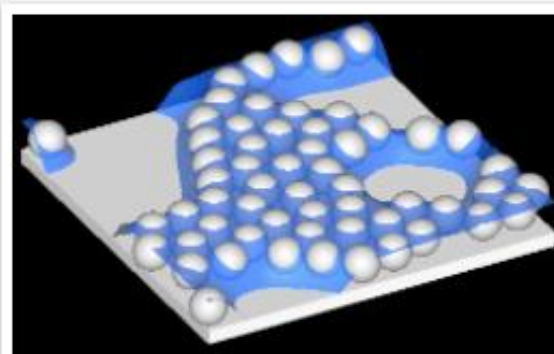
研究計画立案・R&Dの課題解決を支援します

科学技術創発システム



R&Dにおける、新規テーマの創出をサポートし、プロダクト・イノベーションにつなげます。

SNAP研究会



メソスケールプロセスのためのシミュレータです。プロセス最適化のための試行錯誤を劇的に減らします。

コンサルティング



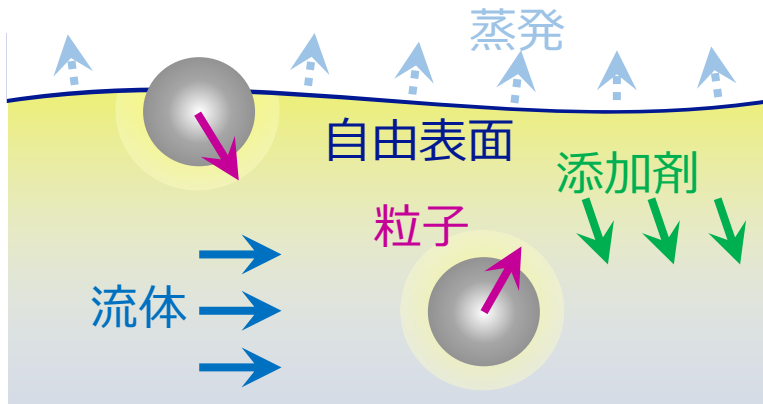
物理化学的知見、プロセス技術の豊富な経験を活かして、革新的なものづくりに関するコンサルティングを提供します。

SNAPの数理モデル

粒子：運動方程式

$$\begin{aligned} \text{並進} \quad M \frac{d\mathbf{V}}{dt} &= \underbrace{F^H}_{\text{流体力}} + \underbrace{F^{cpl}}_{\text{毛管力}} + F^P \\ \text{回転} \quad I \frac{d\boldsymbol{\Omega}}{dt} &= \underbrace{N^H}_{\text{流体力}} + N^P \text{ 粒子間力} \end{aligned}$$

外場（流動・自由表面）の寄与
→ 精度の異なるモデルを用意



SNAP-L

- 流体/毛管力を近似式で考慮
- 場の方程式を解かない
→ 計算コストが低い

SNAP-F, LF, P

- 粒子-外場の連成運動
→ 流体/毛管力を正確に考慮
- 場の方程式を解く

粒子：運動方程式

流体：Navier-Stokes方程式

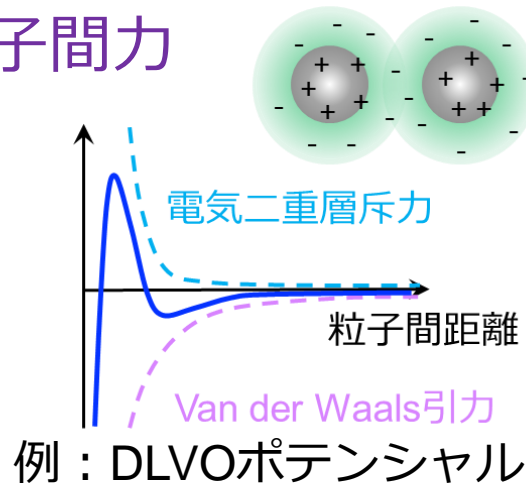
自由表面：移流方程式

添加剤：移流拡散方程式

構造形成の要因

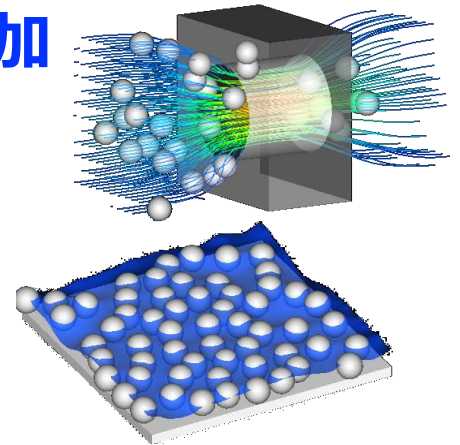
粒子特性

- ・ ブラウン運動
- ・ 粒子間力



操作 = 外場の印加

- ・ 流動 → 流体力
- ・ 乾燥 → 毛管力
(表面張力)



非平衡構造

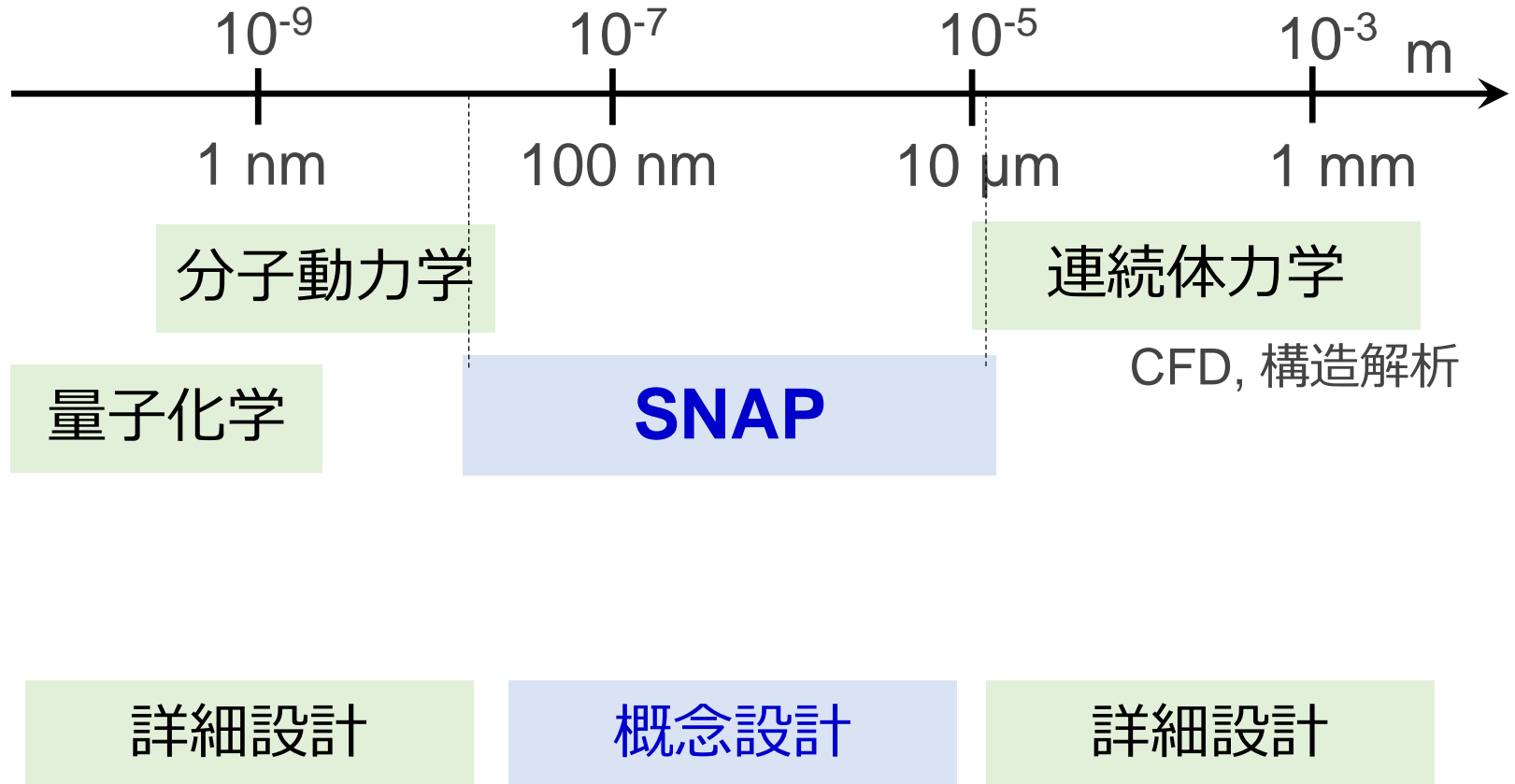
材料性能

強度, 電気/熱伝導性,
光学特性, ...

操作特性

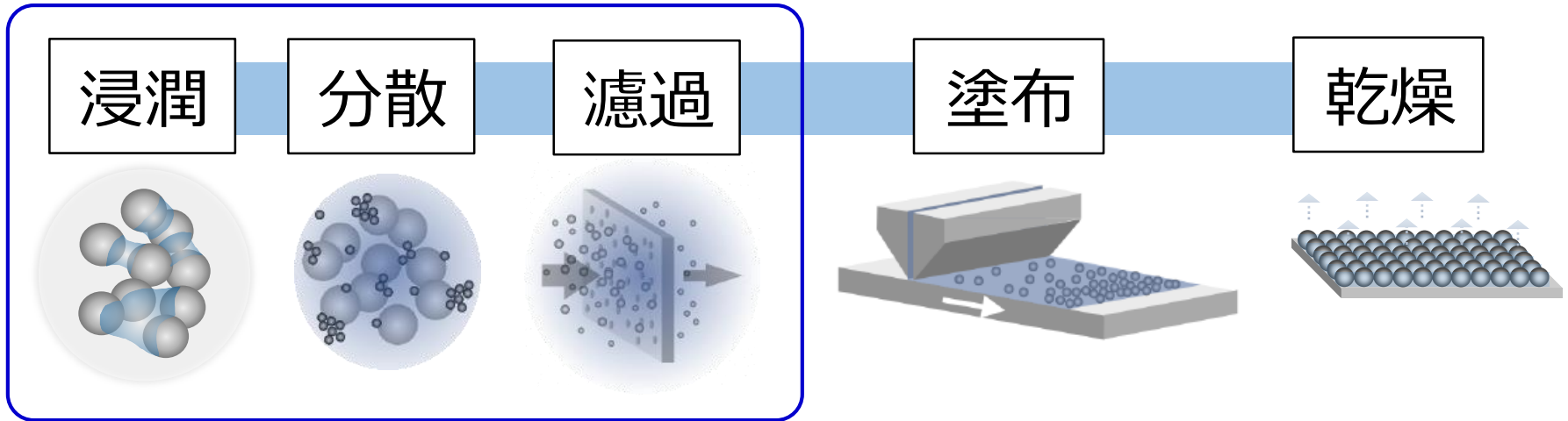
- ・ 濾過：透過流束, 阻止率
- ・ 塗布：レオロジー特性 (粘度)
- ・ 乾燥：乾燥特性

空間スケールとモデル



メソスケール（ナノ～ミクロン）の現象理解

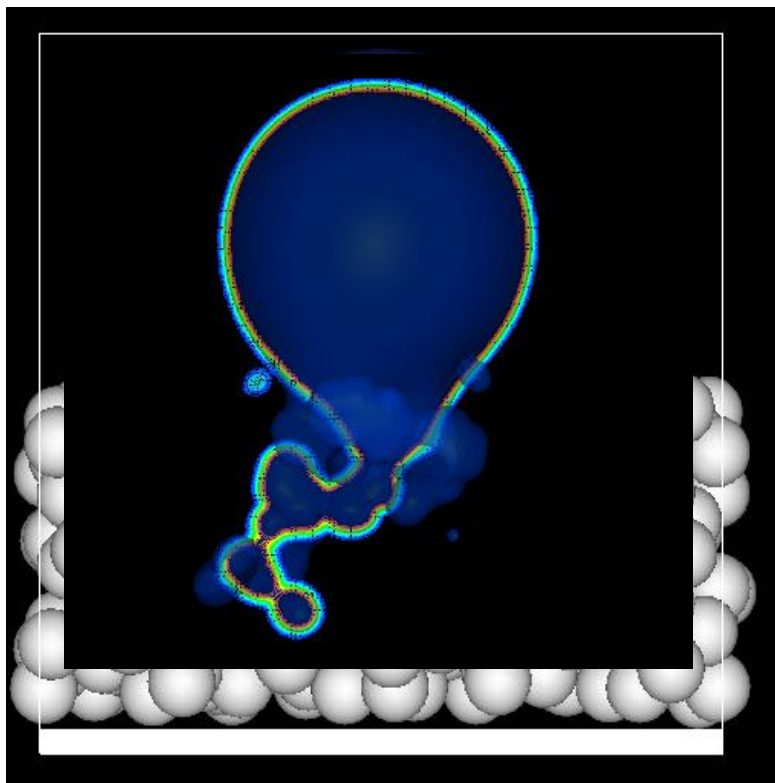
内容



- 粒子層への浸潤
- ナノファイバーの分散と折損
- デッドエンド精密濾過

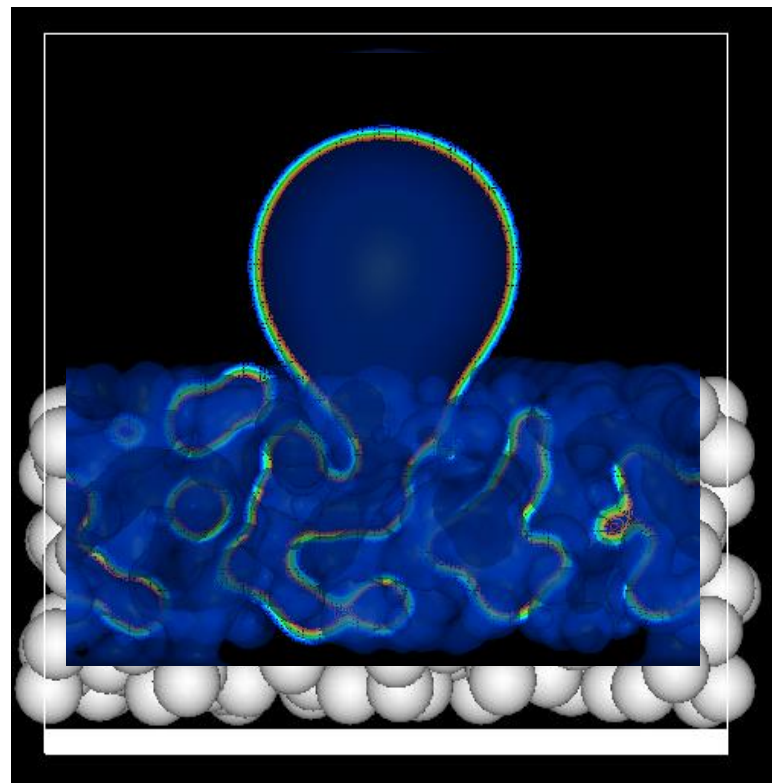
粒子層への液浸透

粒子体積分率 30vol%



濡れ性：中（接触角 45° ）

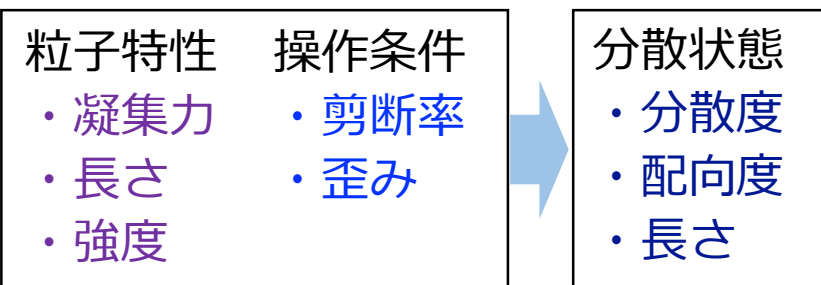
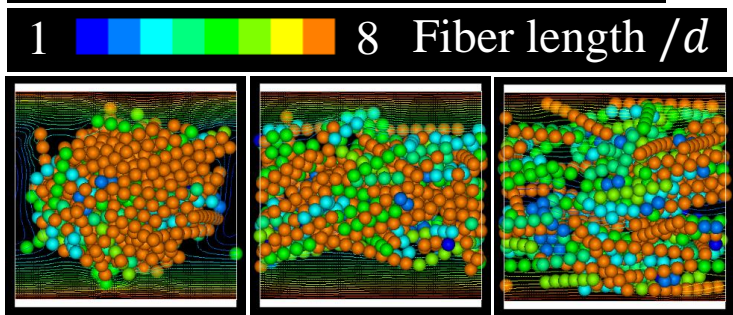
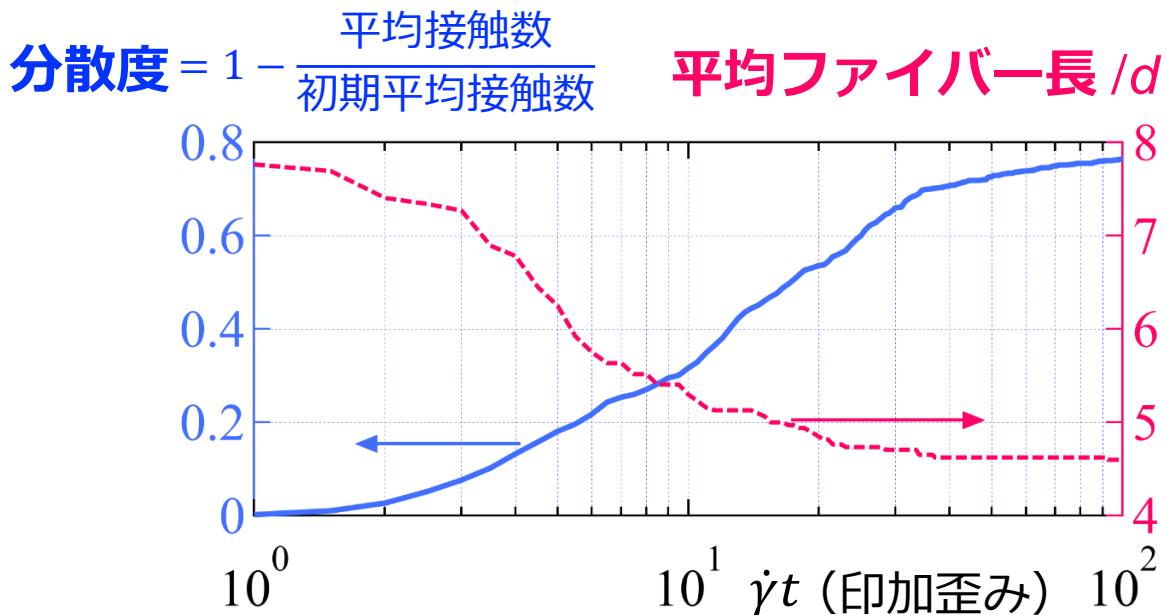
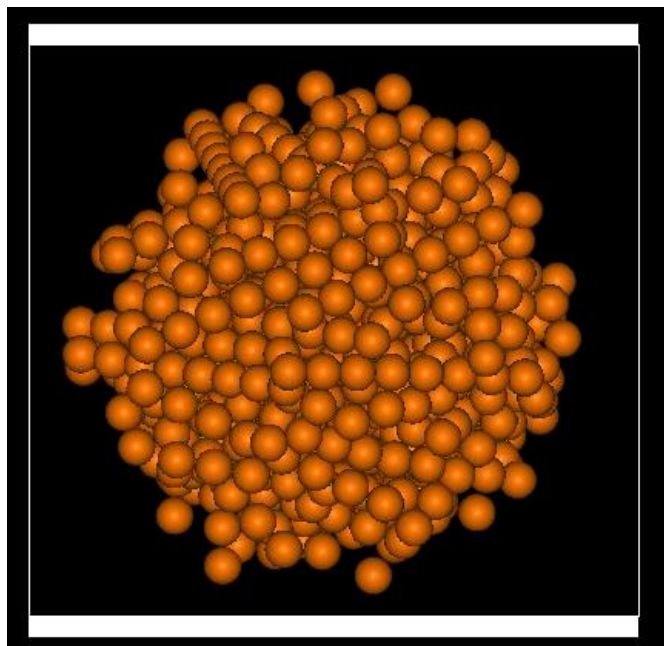
- ・ 粒子層充填率
- ・ 表面張力
- ・ 接触角
- ・ 溶媒粘度



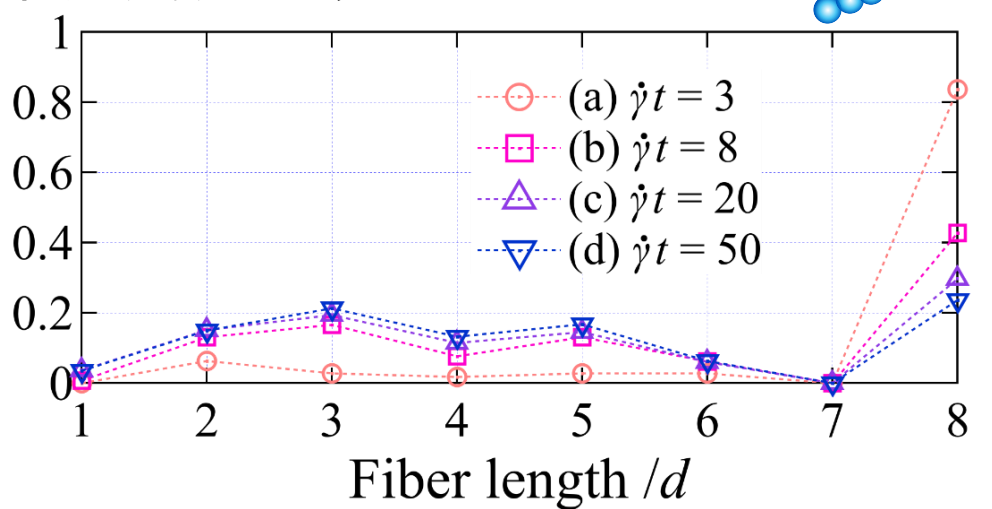
濡れ性：高（接触角 10° ）

- ・ 浸透領域（広さ/深さ）
- ・ 浸透速度

ナノファイバー分散・折損



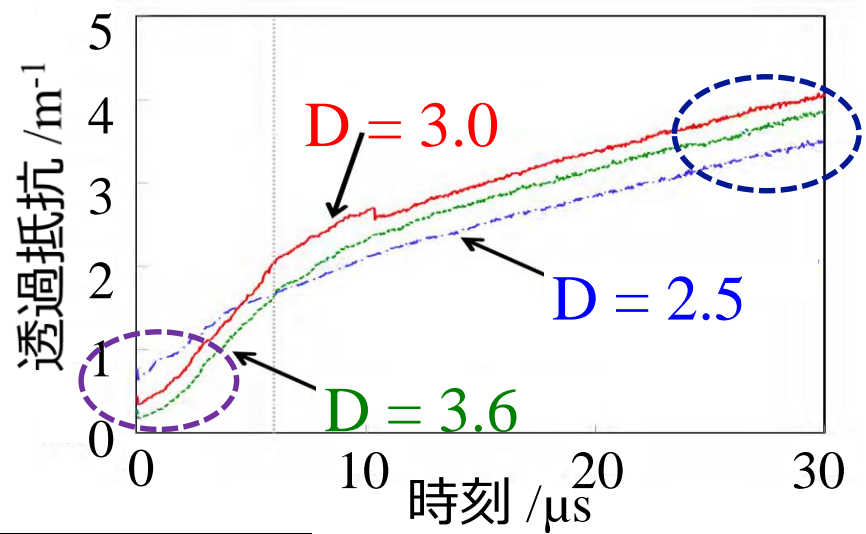
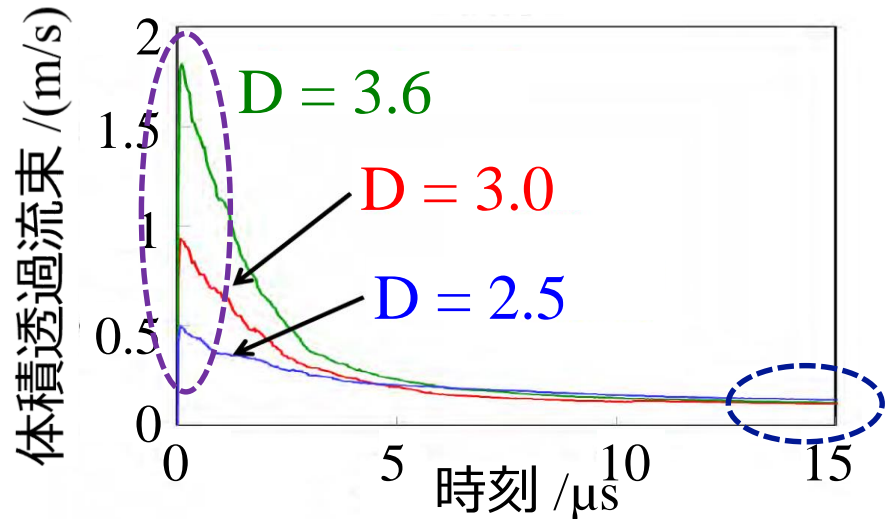
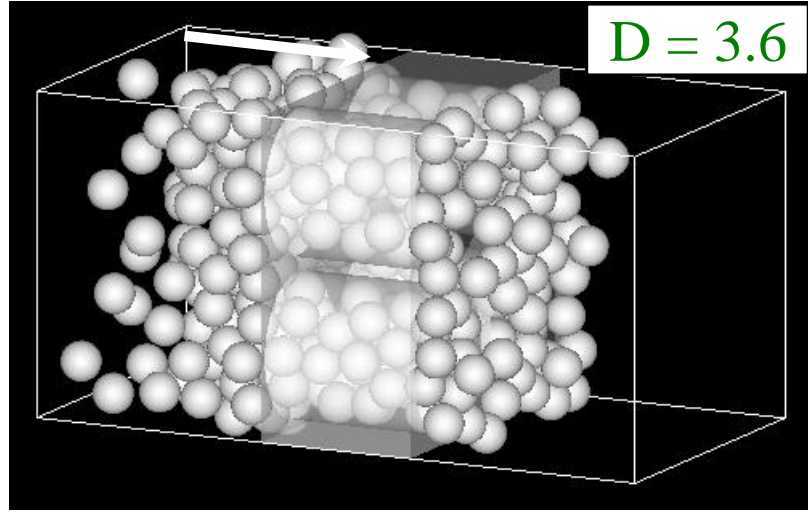
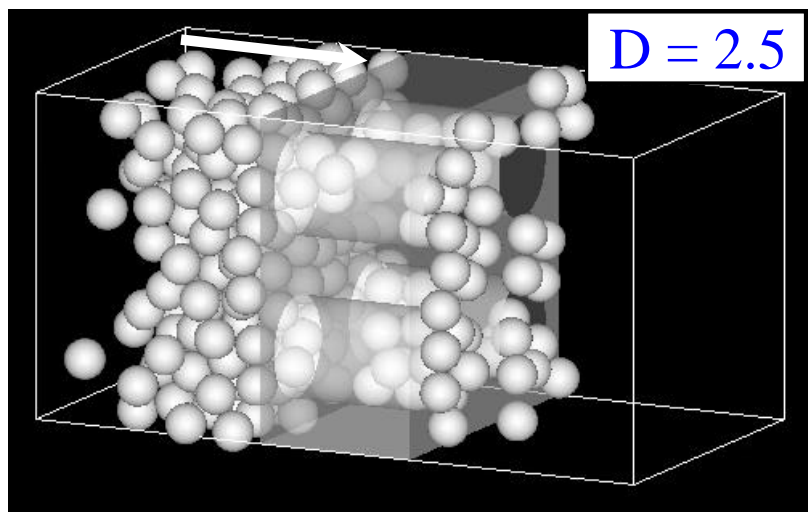
相対度数 ファイバー長分布



精密濾過

Ando et al.,
J. Membr. Sci. 392-393, 48 (2012).

D = 細孔径/粒径



分散液・膜の条件 操作条件

- ・ 粒子間力 ・ 細孔径 ・ 印加圧力
- ・ 粒子濃度 ・ 開口比

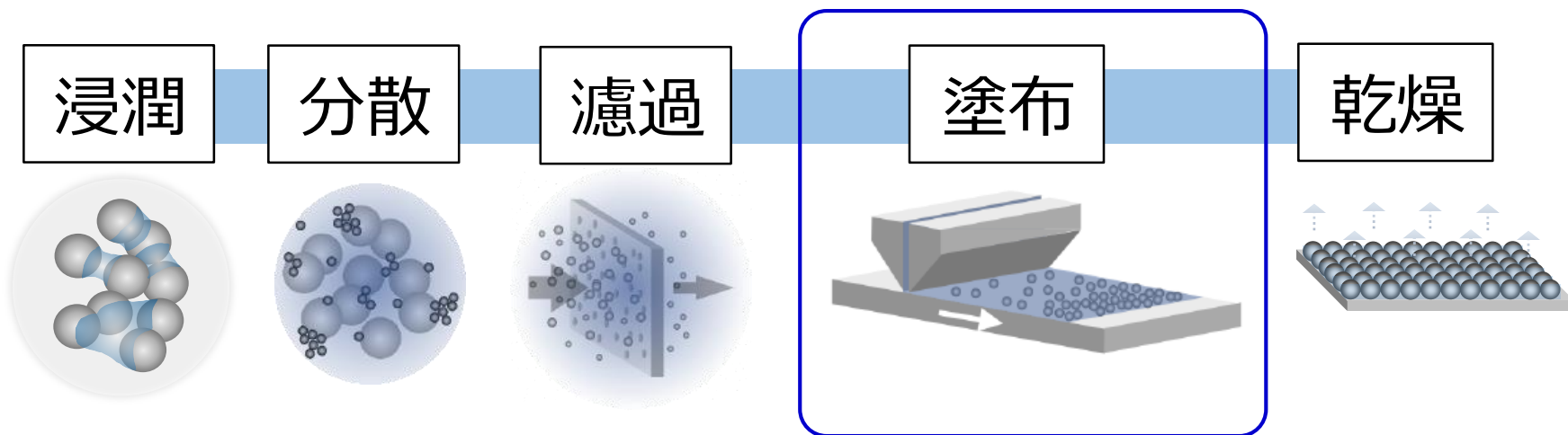


濾過特性

- ・ 透過流束
- ・ ケーク厚み

細孔目詰まり
→ 大きな抵抗

内容



- ・ 流動挙動（粘度の剪断率依存性）
- ・ 混合粒子系の粘度
- ・ 粘弾性

分散液の性状

- ・ 粒子間力
- ・ 粒子濃度
- ・ 配合率, 粒径比
- ・ 溶媒粘度

操作条件

- ・ 剪断率
- ・ 歪み
- ・ 角周波数



レオロジー特性

- ・ 粘度, 剪断応力
- ・ 動的弾性率
- ・ 粒子の凝集状態

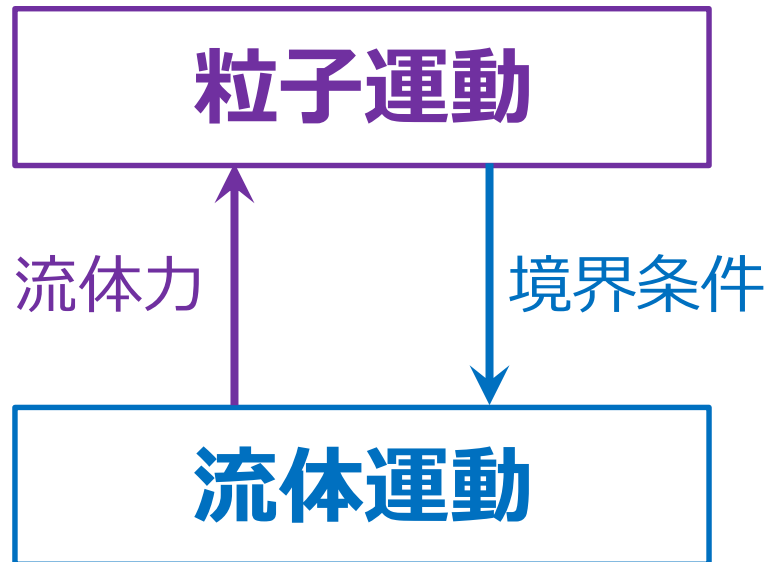
数値計算手法 SNAP-F

直接数値シミュレーション (**D**irect **N**umerical **S**imulation)

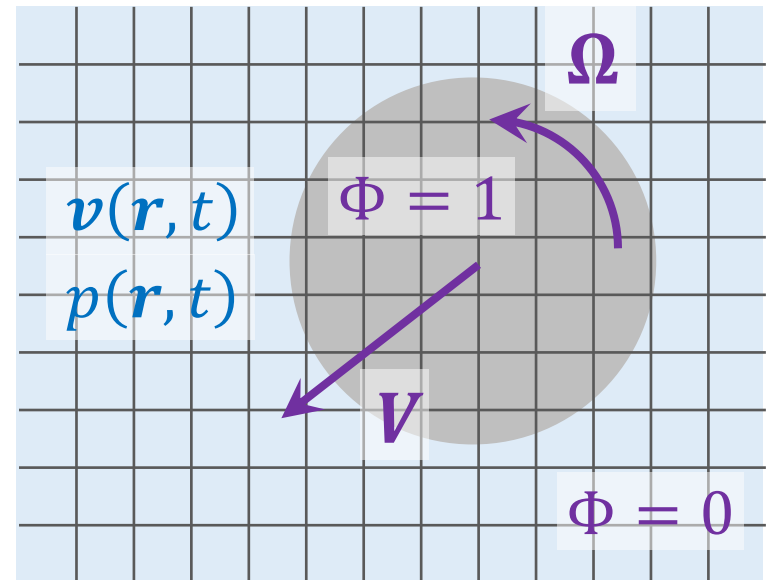
粒子：Lagrangian approach 運動を追跡

流体：Eulerian approach 場の定点観測

粒子-流体連成：Immersed Boundary 法



粒子領域指示函数： $\Phi(\mathbf{r}, t)$

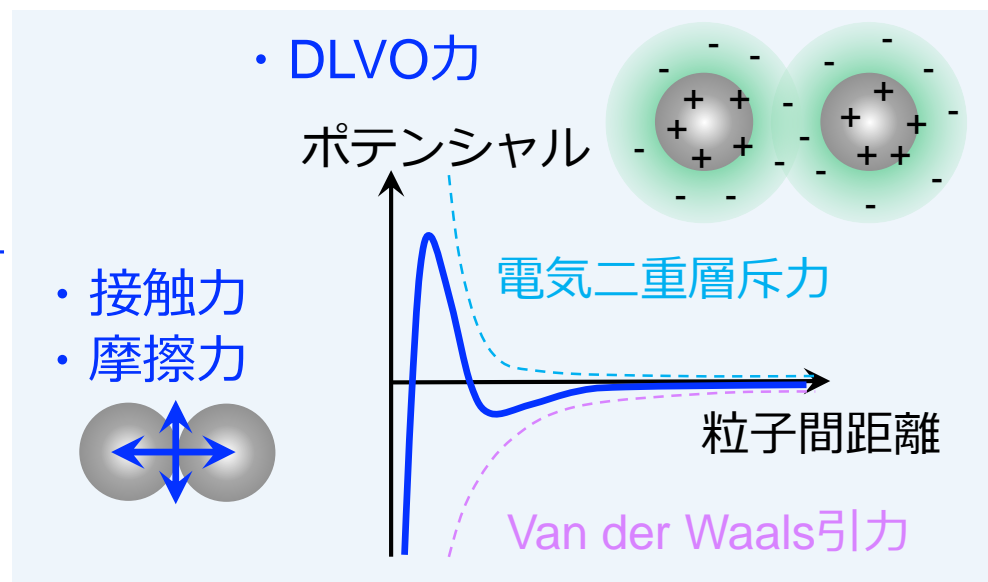


方程式 SNAP-F

粒子：運動方程式

$$\begin{aligned}
 \text{並進} \quad M \frac{dV}{dt} &= \mathbf{F}^H + \mathbf{F}^{PP} \\
 \text{回転} \quad I \frac{d\Omega}{dt} &= \mathbf{N}^H + \mathbf{N}^{PP}
 \end{aligned}$$

流体力 粒子間力



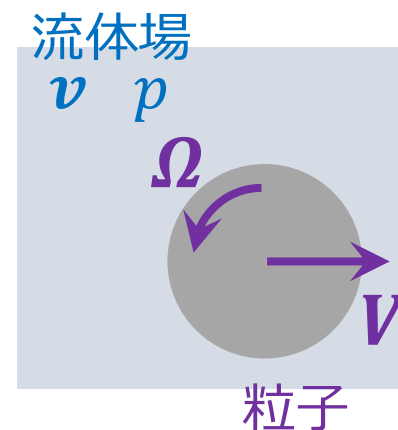
流体場：Navier–Stokes方程式

$$\rho \left(\frac{\partial v}{\partial t} + v \cdot \nabla v \right) = \nabla \cdot \sigma + f_P$$

流体応力 粒子速度
境界条件の強制

$$\nabla \cdot v = 0$$

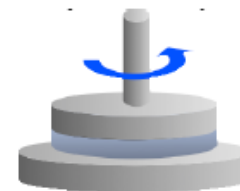
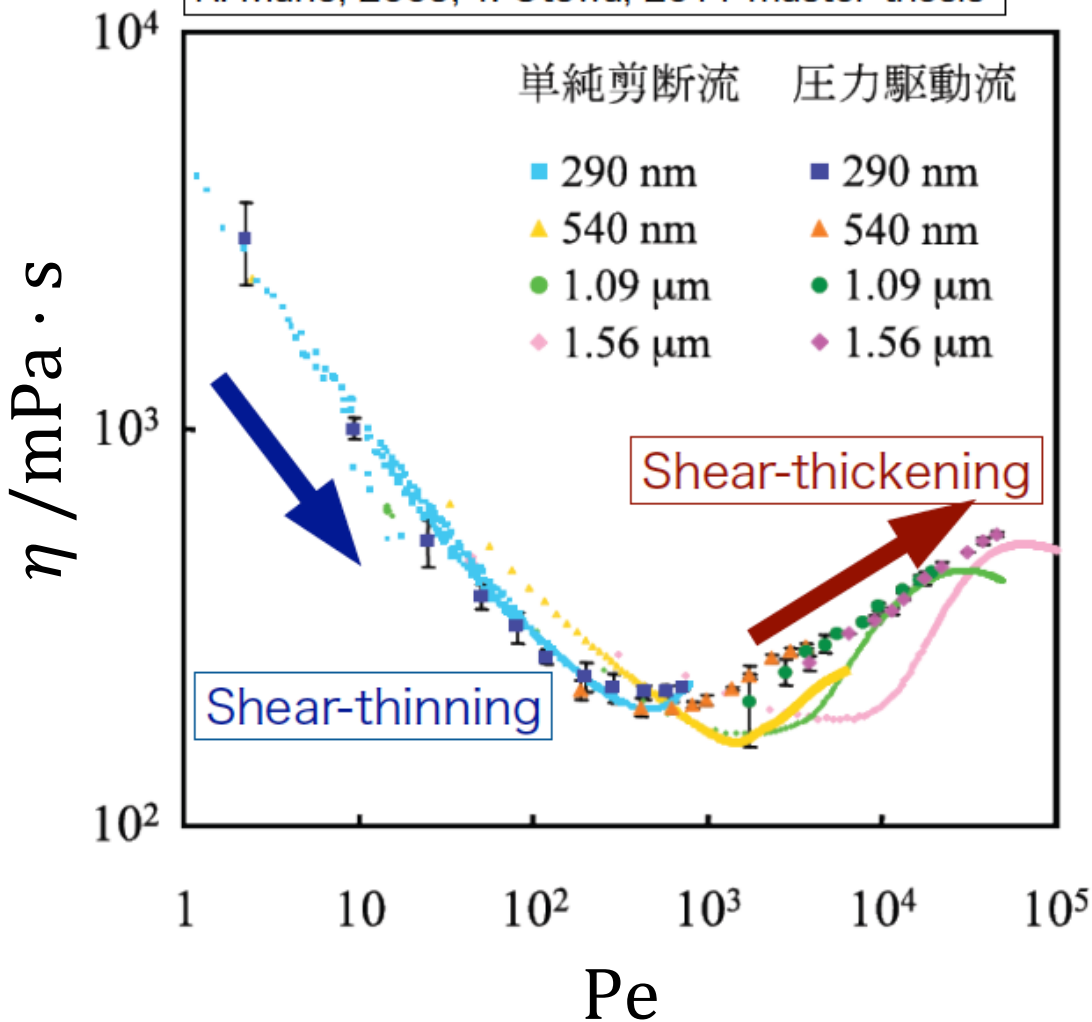
$$\sigma = -pI + \eta[\nabla v + (\nabla v)^T] + s$$



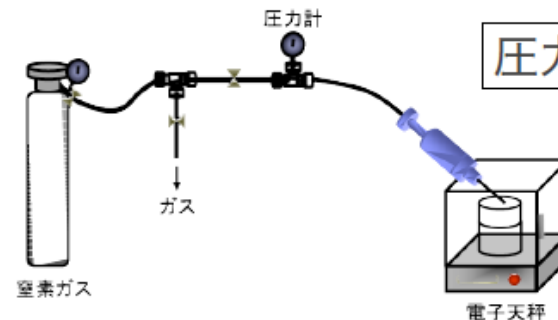
熱揺動

微粒子分散液の粘度挙動

R. Mano, 2009; T. Otowa, 2011 master thesis



単純剪断流

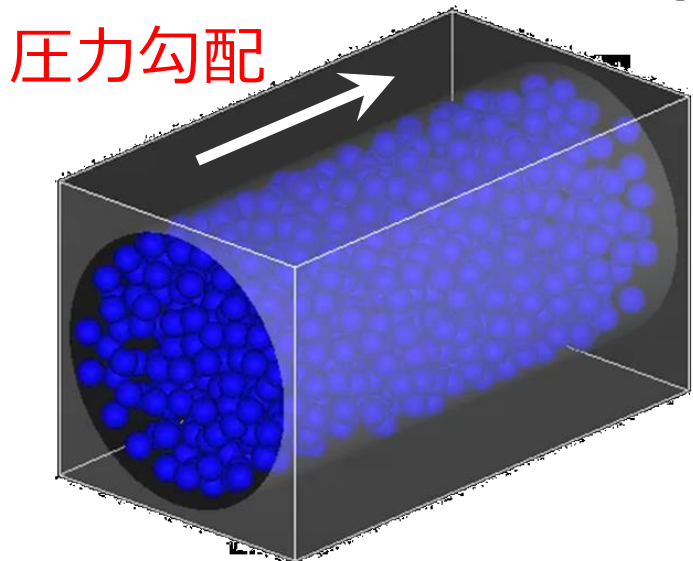


圧力駆動流

$$Pe = \frac{\dot{\gamma} d^2}{D} \quad \text{Péclet 数}$$

$\dot{\gamma}$: 剪断率 d : 粒径
 D : 粒子拡散係数

計算条件



円管圧力駆動流れ → 粘度を評価

管径 $10d$, 管長 $20d$

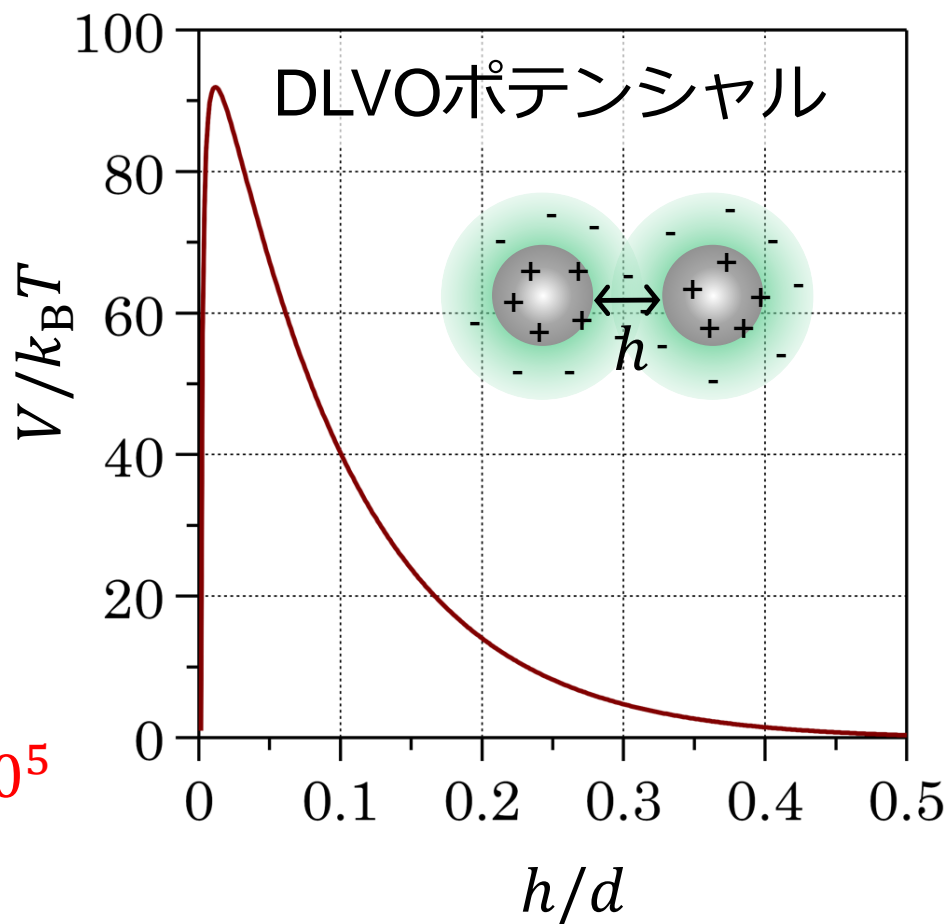
流れ方向に周期境界条件

粒子

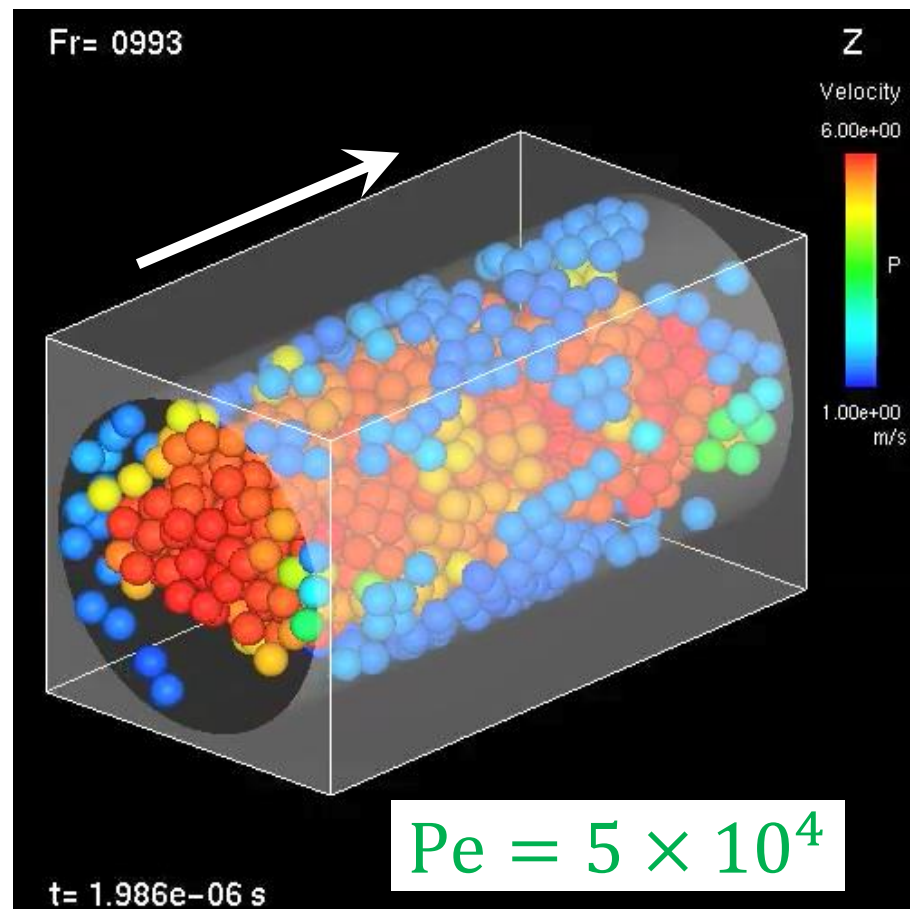
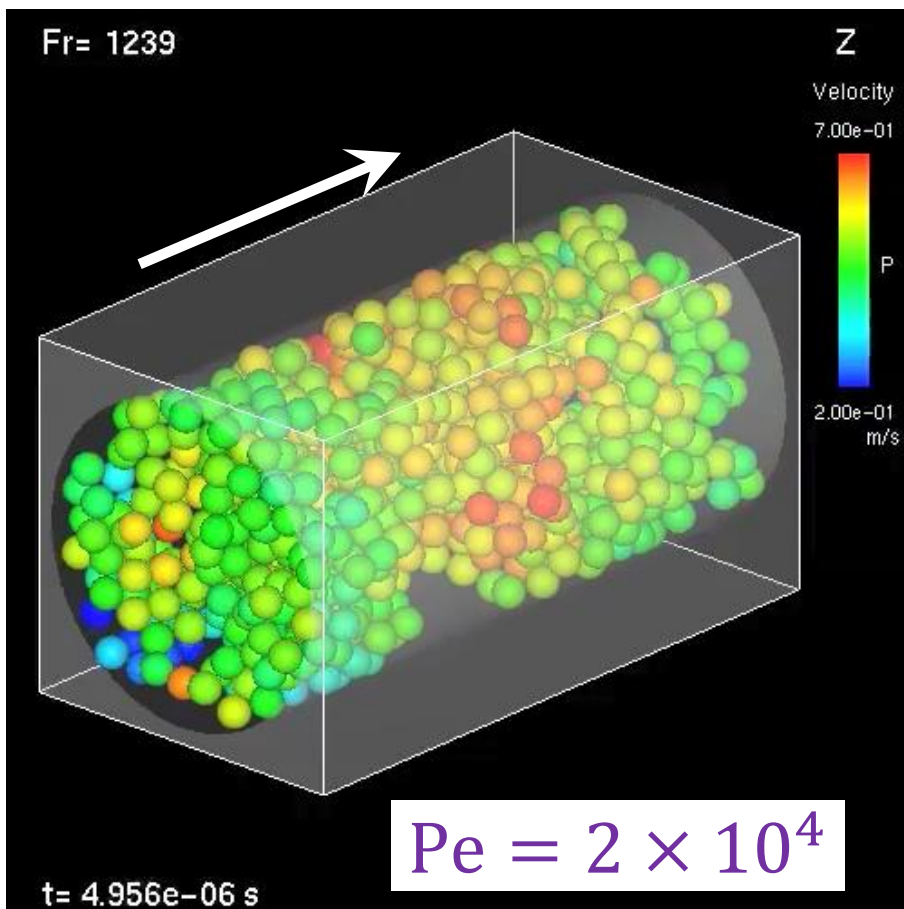
- 直径 $d = 100 \text{ nm}$
- 体積分率 $30 \text{ vol}\%$
- ゼータ電位 -50 mV

媒質：水

- イオン濃度 10^{-3} M
- 流動Péclet数 $Pe = 50 - 10^5$
(無次元化した圧力勾配)



計算結果

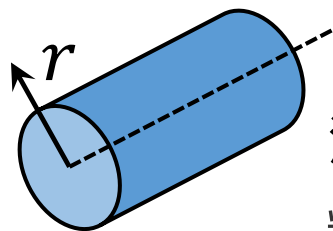
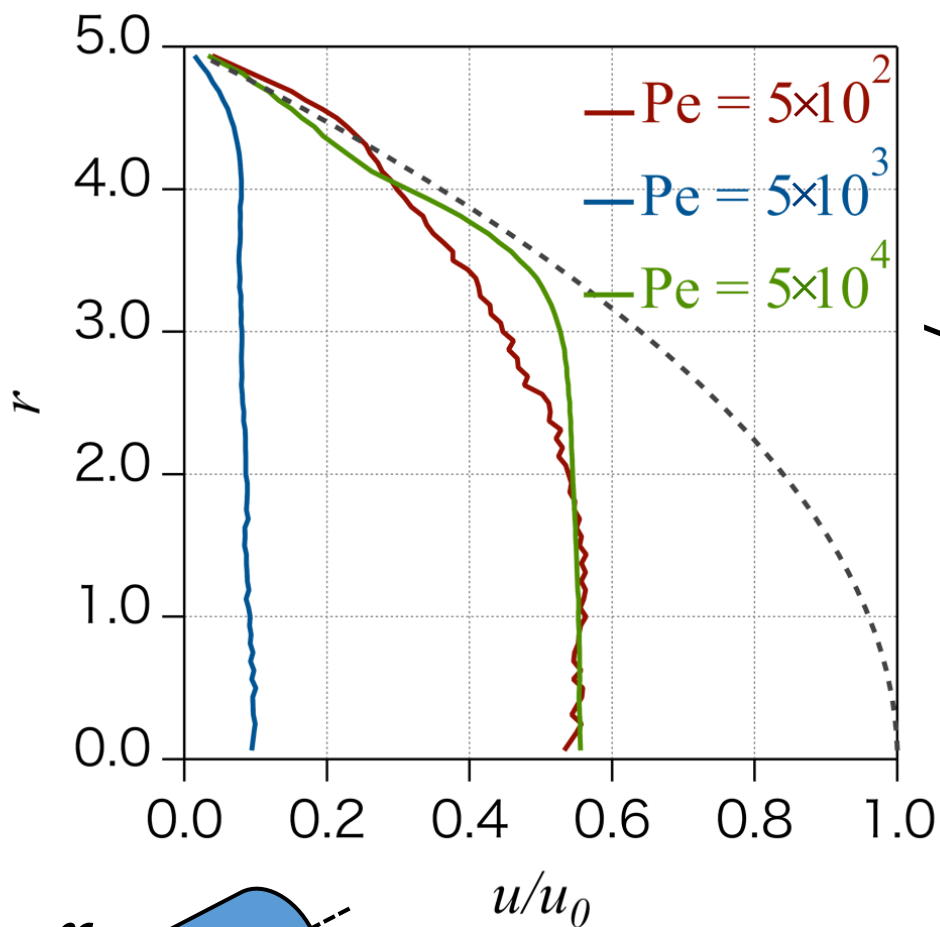


流動Péclet数：印加した圧力勾配を無次元化

$$Pe = \frac{\dot{\gamma} d^2}{D}$$

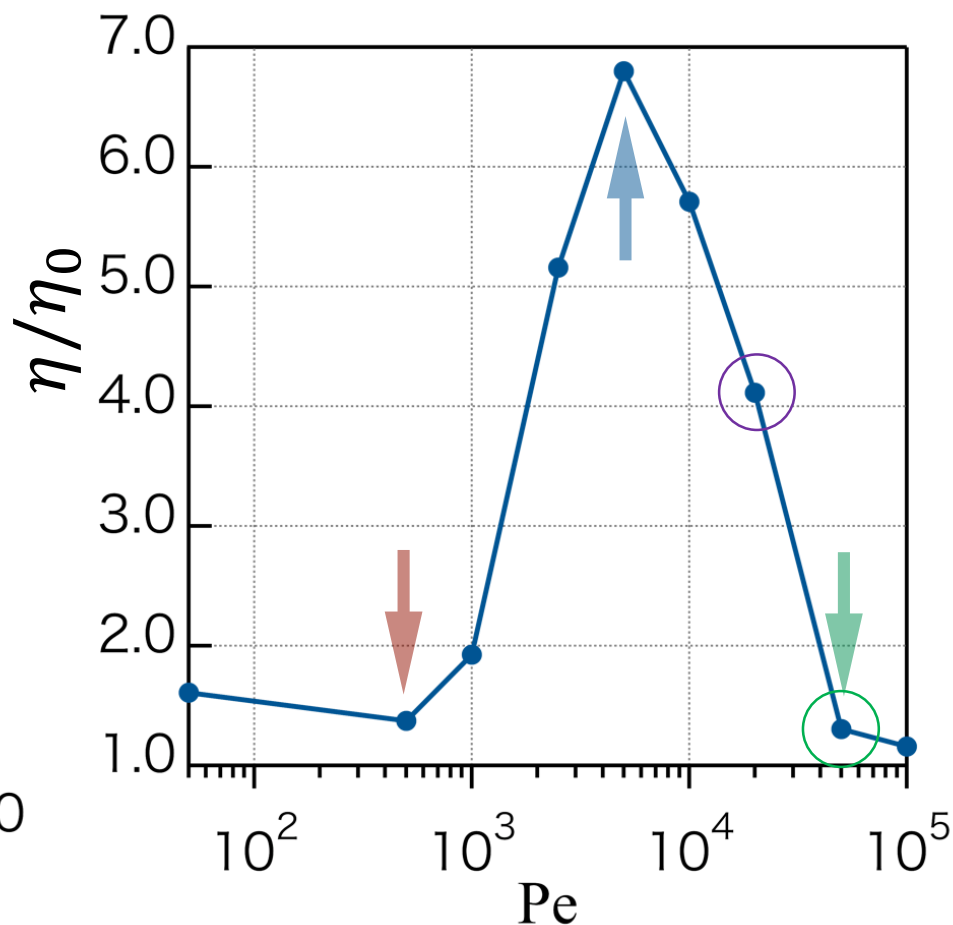
$\dot{\gamma}$: 剪断率 d : 粒径
 D : 粒子拡散係数

みかけ粘度



流速分布 (管径方向)

粒子なし：ポアズイユ流れ

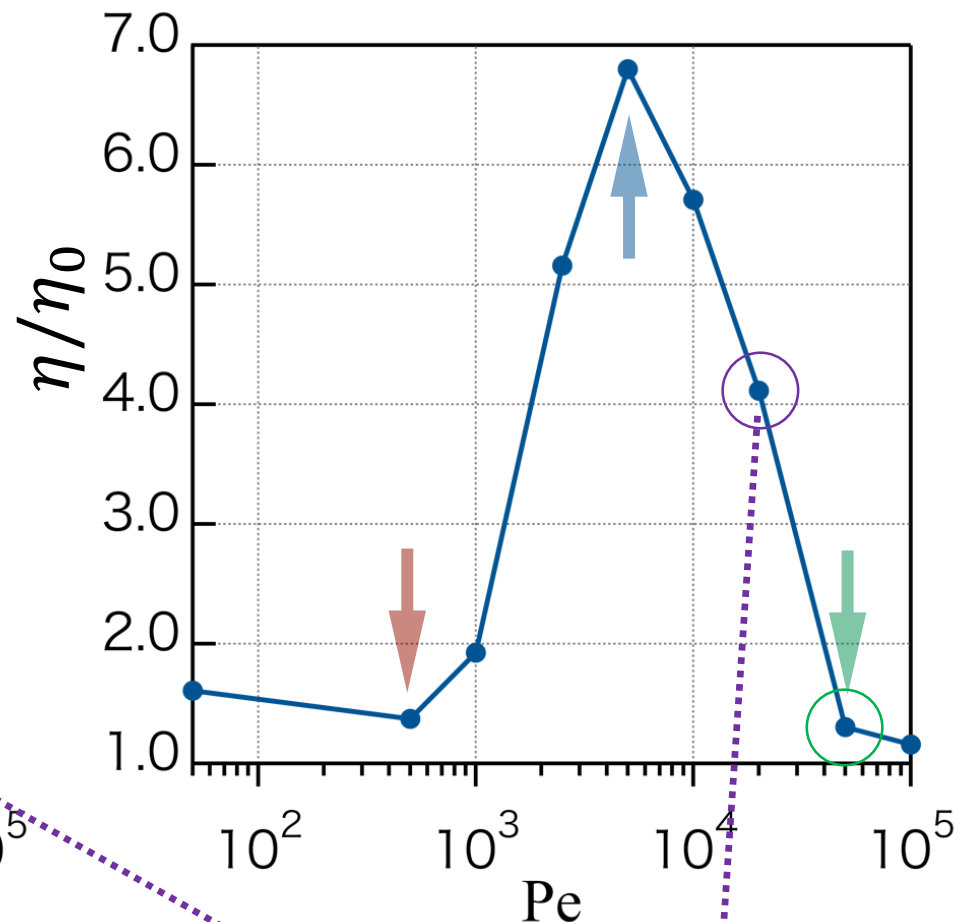
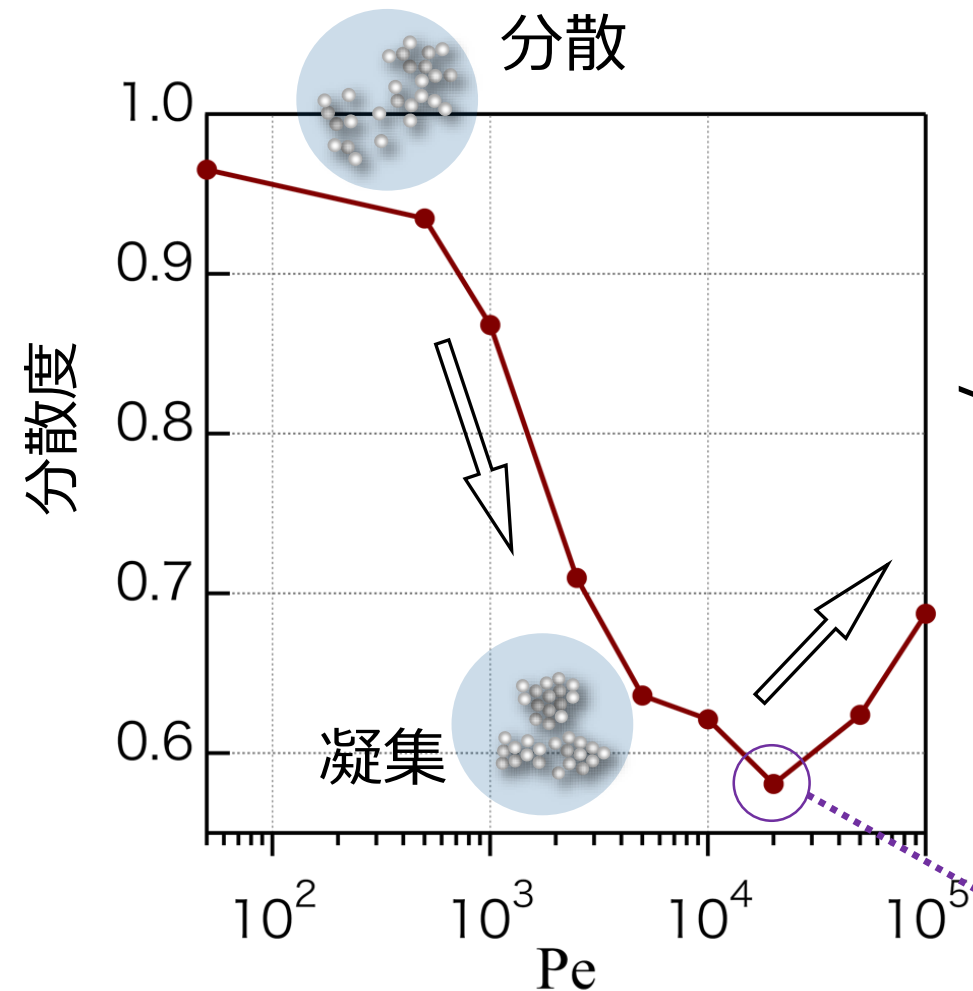


みかけ粘度

\propto 流量の逆数

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{Q_0}{Q}$$

みかけ粘度 と 分散・凝集

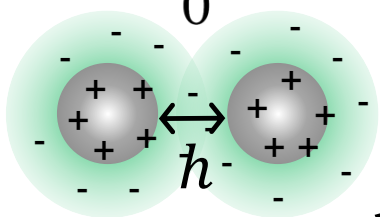
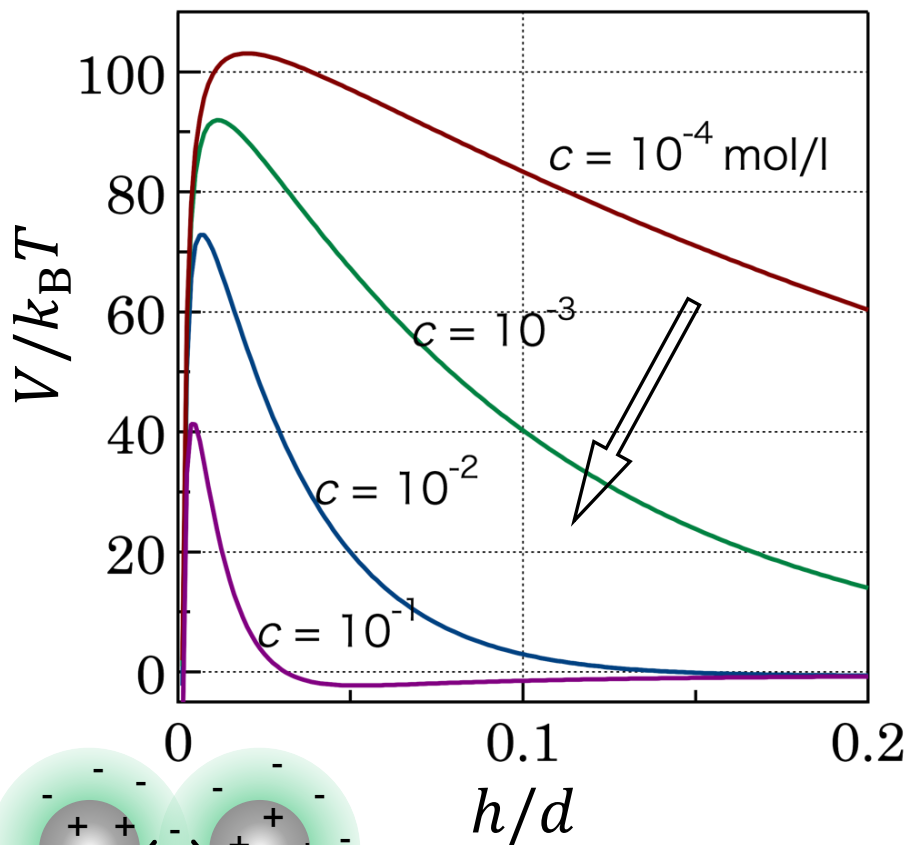


$$\text{分散度} = 1 - \frac{\text{平均接触数}}{\text{最大接触数}}$$

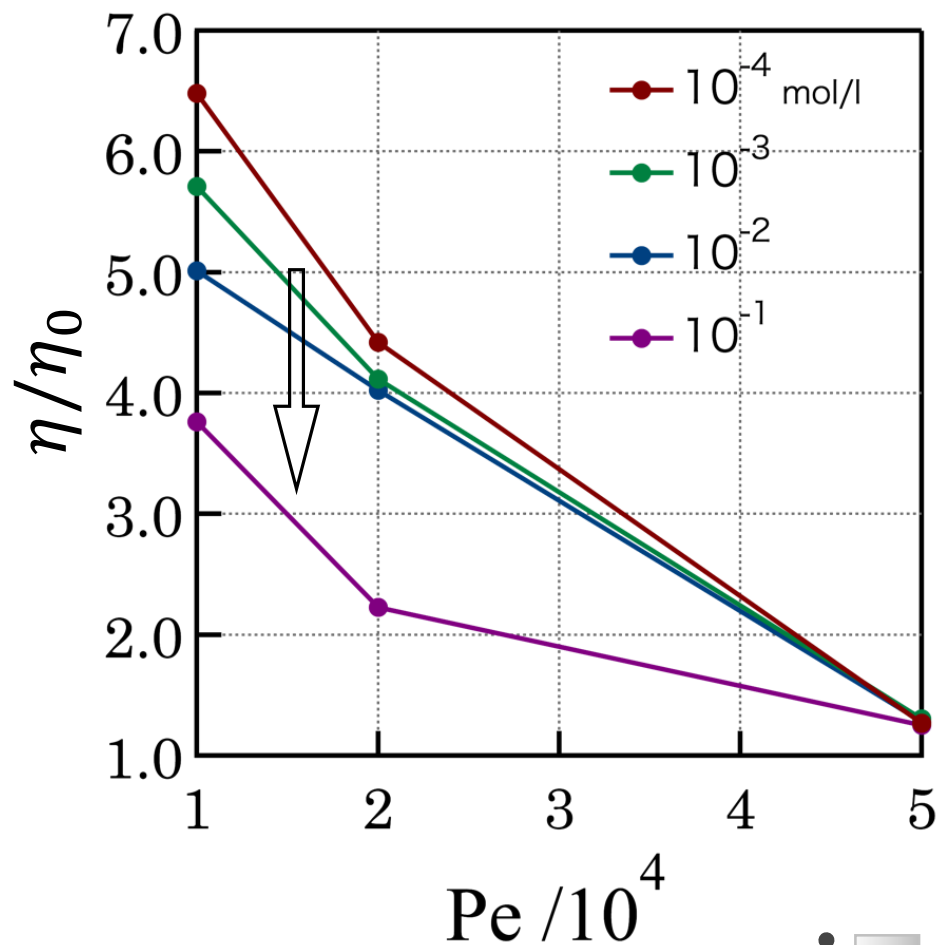
粘度降下の途中で凝集

イオン濃度 と みかけ粘度

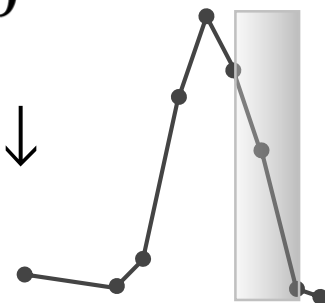
DLVOカポテンシヤル



イオン濃度 ↑
→ ポテンシヤル障壁 ↓



みかけ粘度 ↓



みかけ粘度と粒子配合率

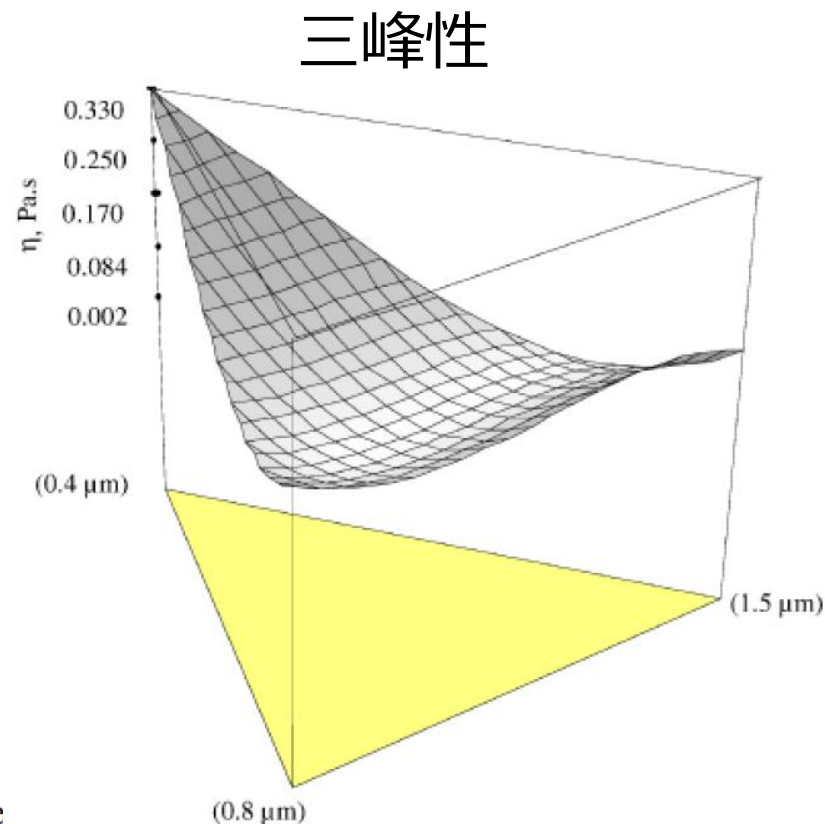
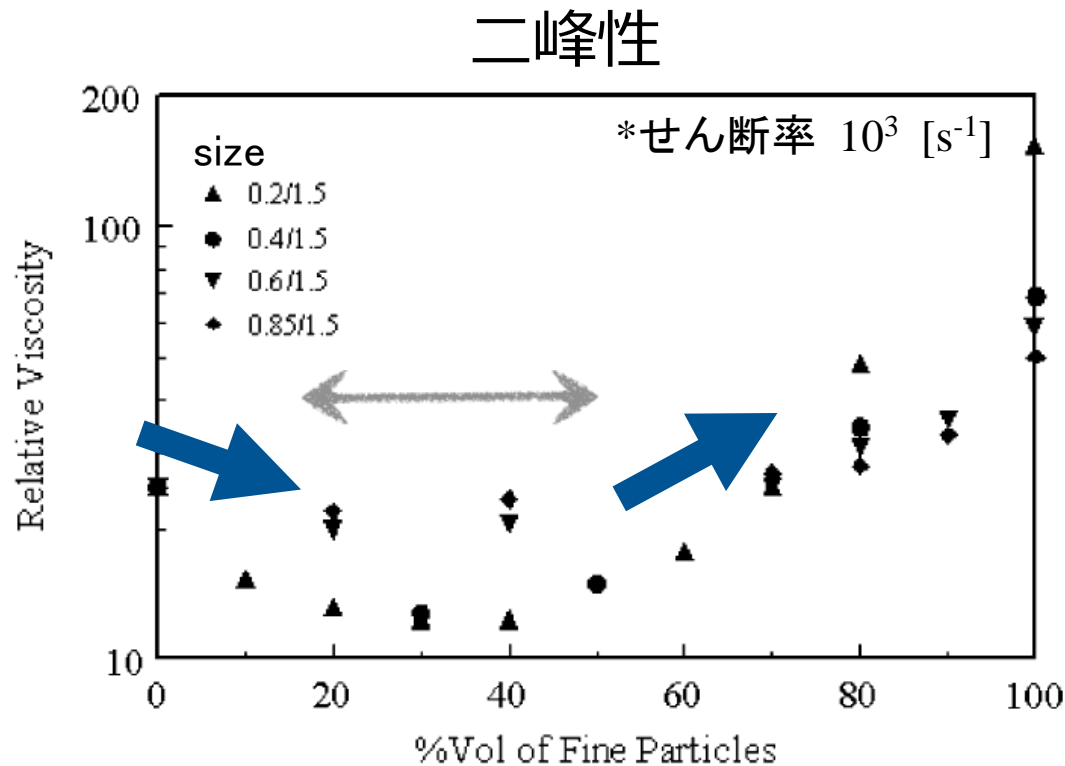


Fig. 10. Relative viscosity as a function of the amount of fine particle in bidisperse suspensions of silica particles at 55 vol% containing 1.5 μm coarse particles (25°C, pH = 9.5, 0.01M NaCl).

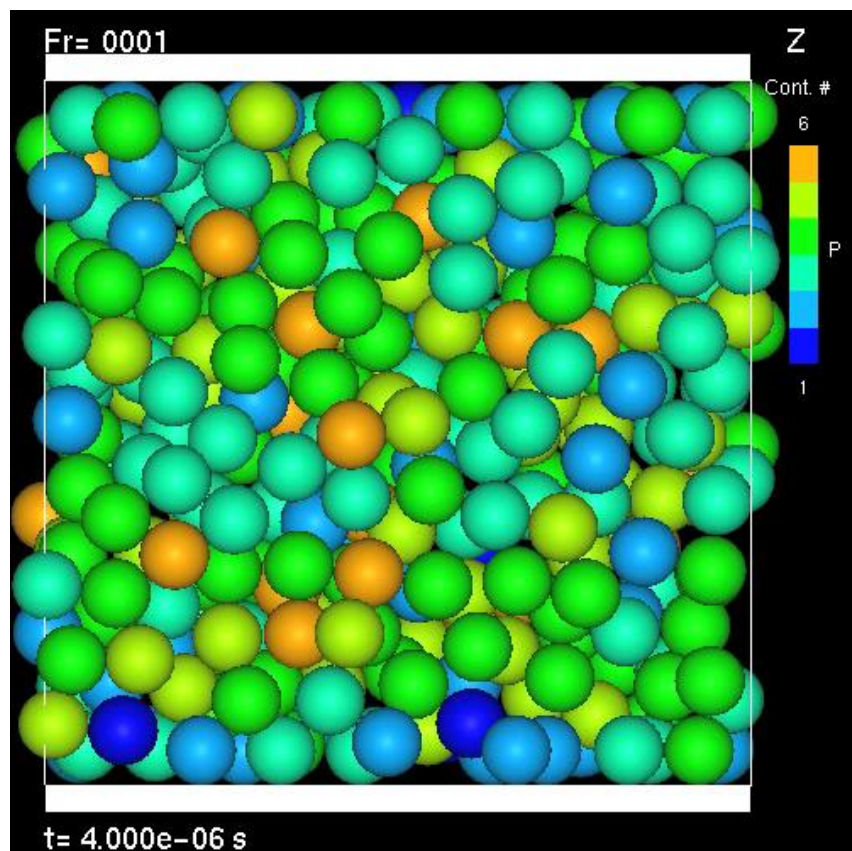
Fig. 15. Three-dimensional surface response plot for the viscosity of trimodal silica suspensions at 55 vol% at a shear rate of 1000 s^{-1} (25°C, pH = 9.5, 0.01M NaCl).

“大小粒子の配合率” に対して非線形

みかけ粘度と粒子配合率

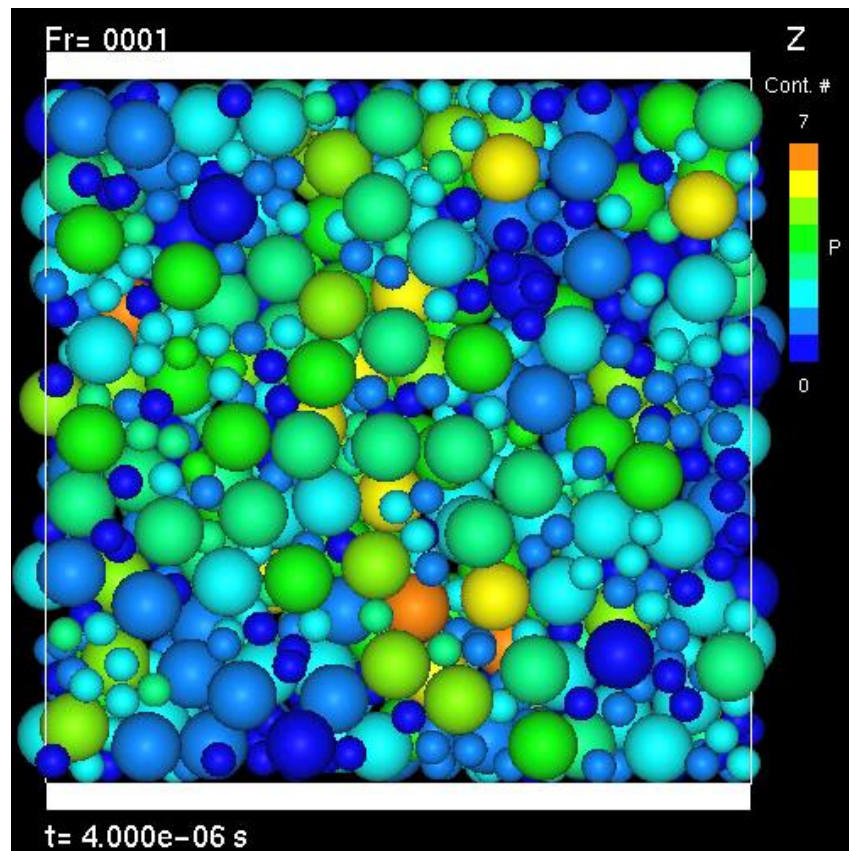
圧力勾配 \longrightarrow

\longrightarrow



$X_s = 0.0$ 停滞

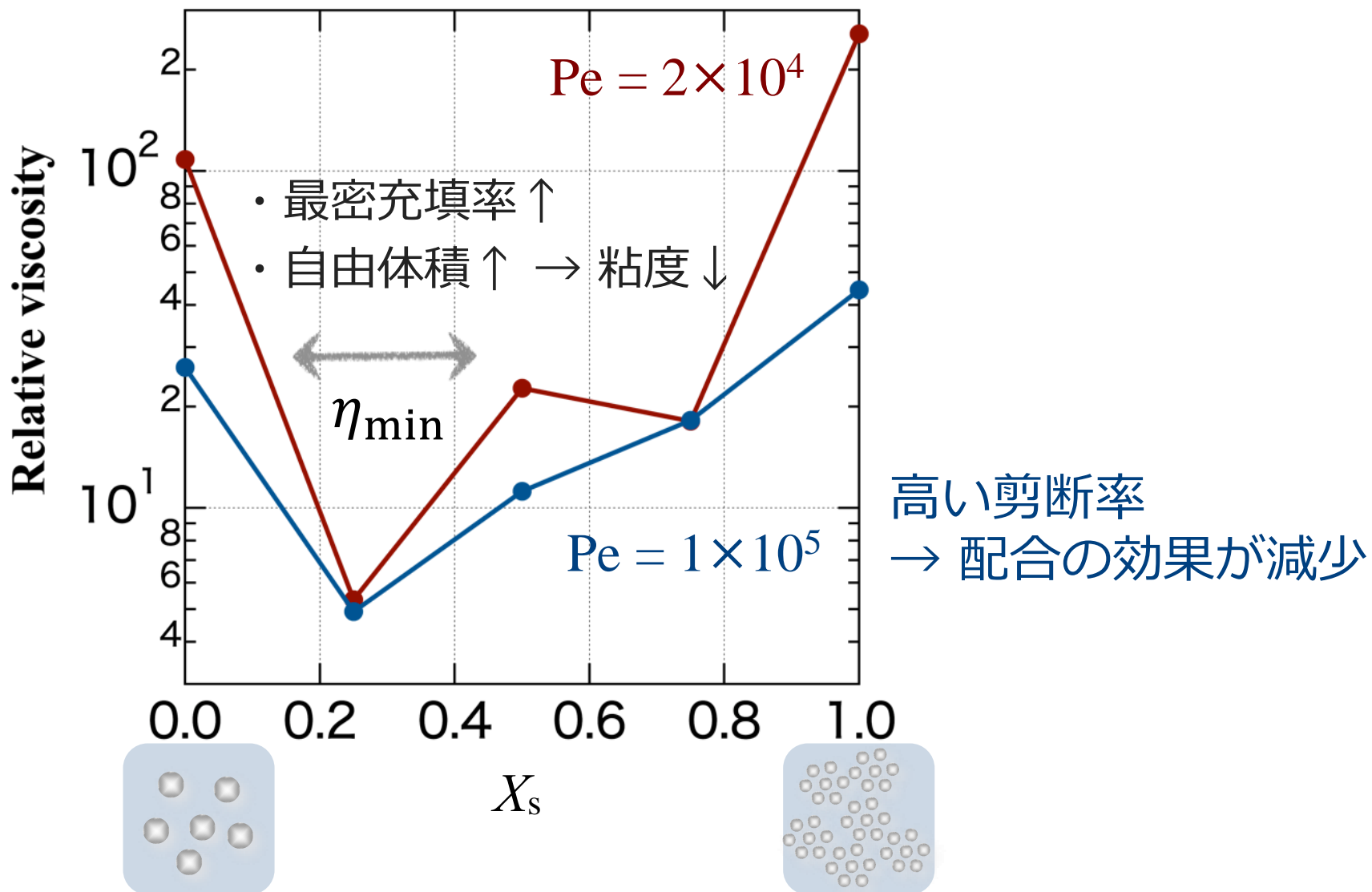
X_s : 小粒子配合率 (体積分率比)



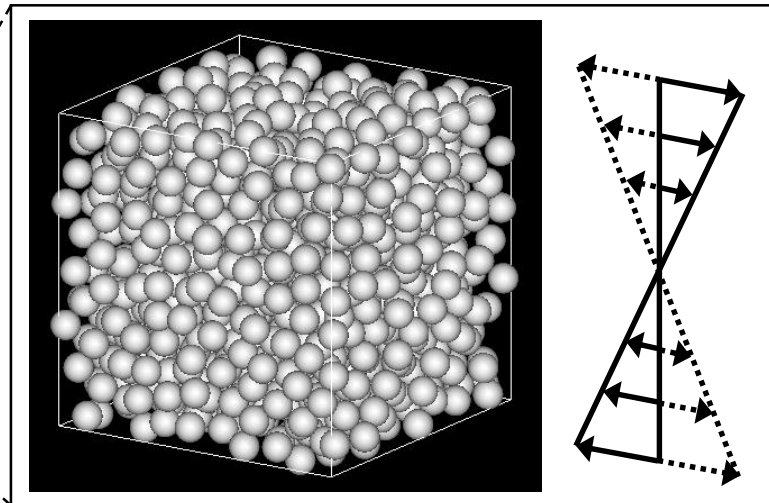
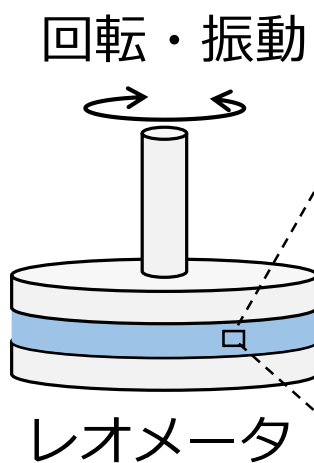
$X_s = 0.25$ 流動

粒径 1, 0.5 μm (粒径比 2) ; 50 vol% ; $Pe = 2 \times 10^4$

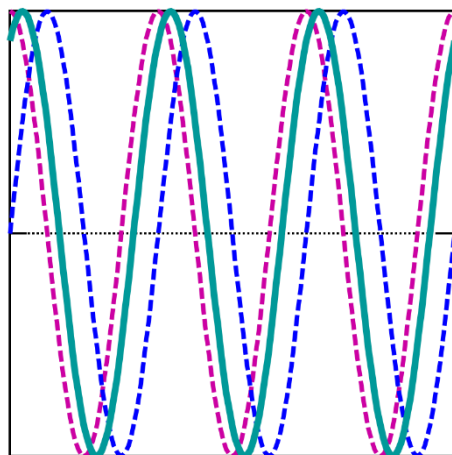
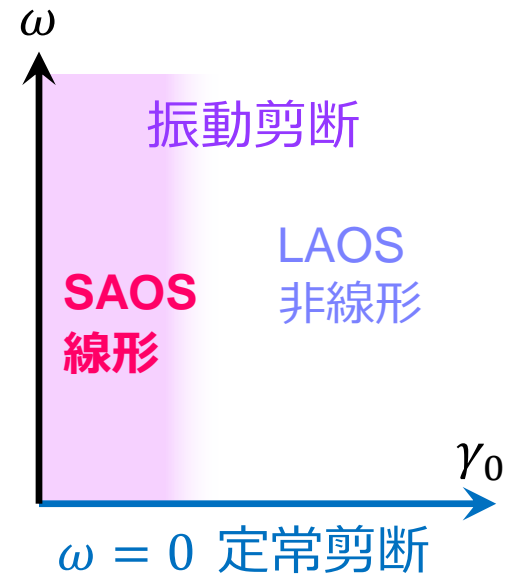
みかけ粘度と粒子配合率



粘弾性



剪断流れ

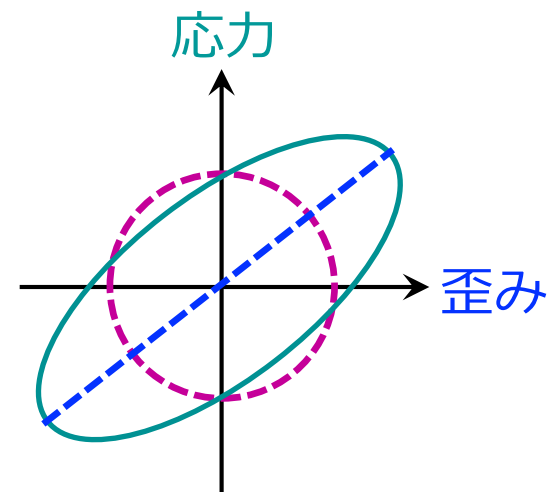


Time

剪断歪み: $\gamma_0 \sin \omega t$
 剪断率: $\gamma_0 \omega \cos \omega t$

応力: $\sigma_0 \sin(\omega t + \delta)$
 $= \gamma_0 (G' \sin \omega t + G'' \cos \omega t)$

貯蔵弾性率: G'
 損失弾性率: G''



方程式 SNAP-L (剪断場)

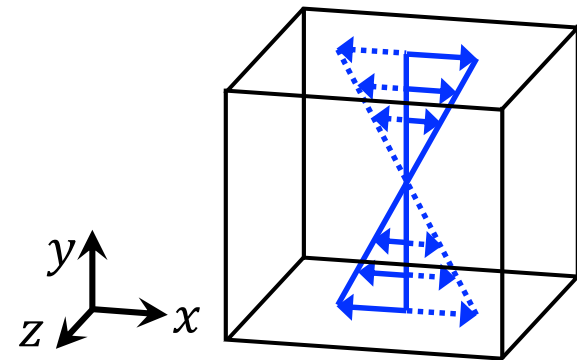
$$M\dot{V} = \underbrace{-\zeta(V - V_{\text{ex}})}_{\text{流体力}} + \underbrace{F^{\text{cnt}} + F^{\text{DLVO}}}_{\text{粒子間力}}$$

- 流体抗力: $-\zeta(V - V_{\text{ex}})$

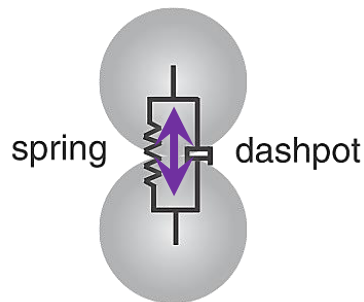
振動剪断流れ

$$V_{\text{ex}} = \dot{\gamma}(t)y e_x \quad \dot{\gamma}(t) = \gamma_0 \omega \cos \omega t$$

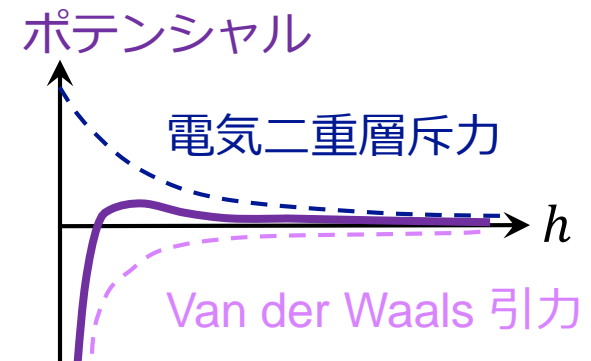
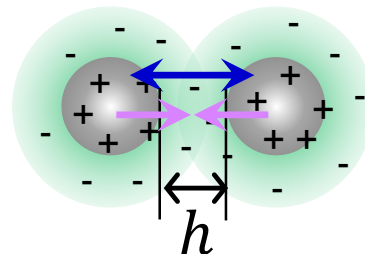
* 熱揺らぎ (Brown運動) は無視



- 接触力: F^{cnt}



- DLVO力: F^{DLVO}



- 境界条件

x, z : Periodic, y : Lees-Edwards

→ 分散・凝集

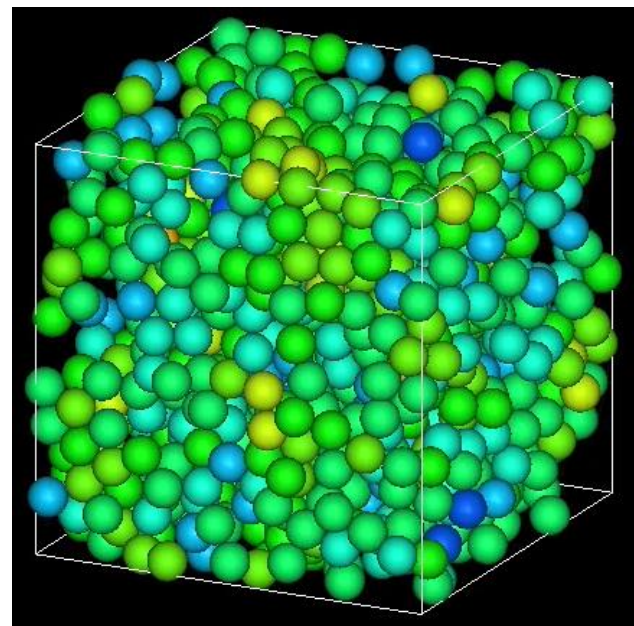
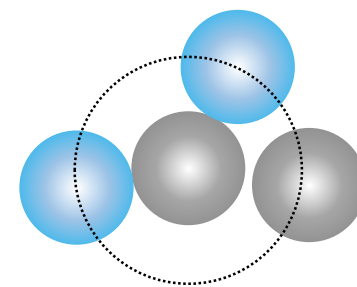
計算結果

粒径: $d = 1 \mu\text{m}$

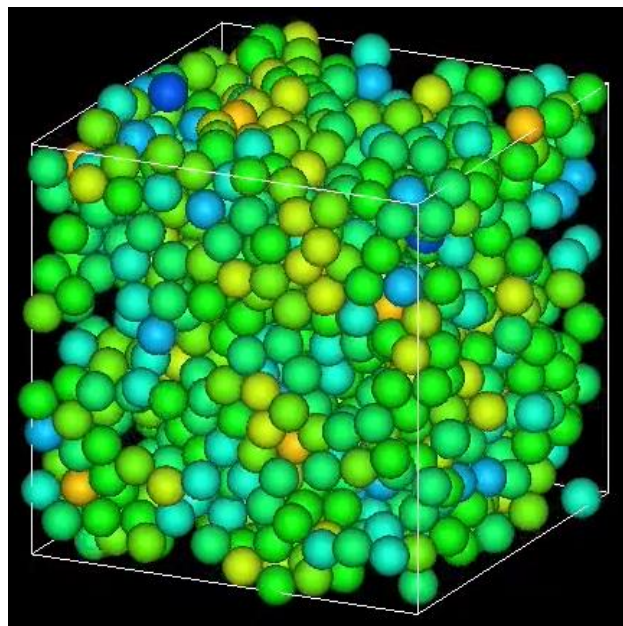
濃度: 45 vol%

ゼータ電位: 0 mV

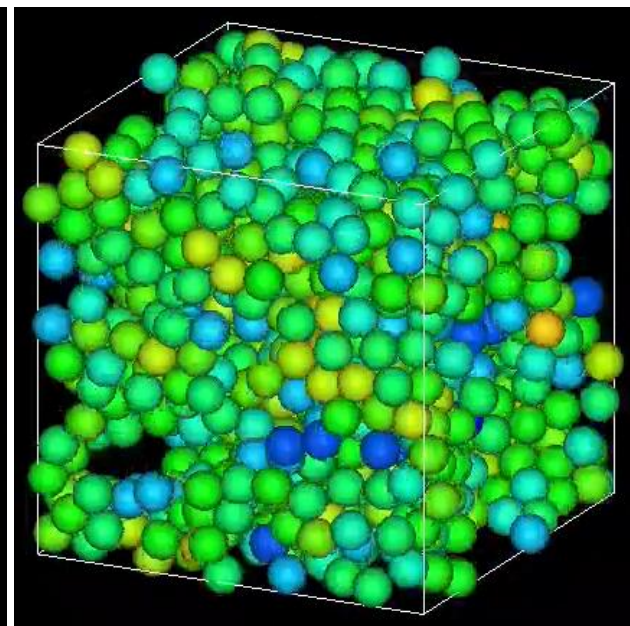
Contact number



$$\gamma_0 = 0.01$$



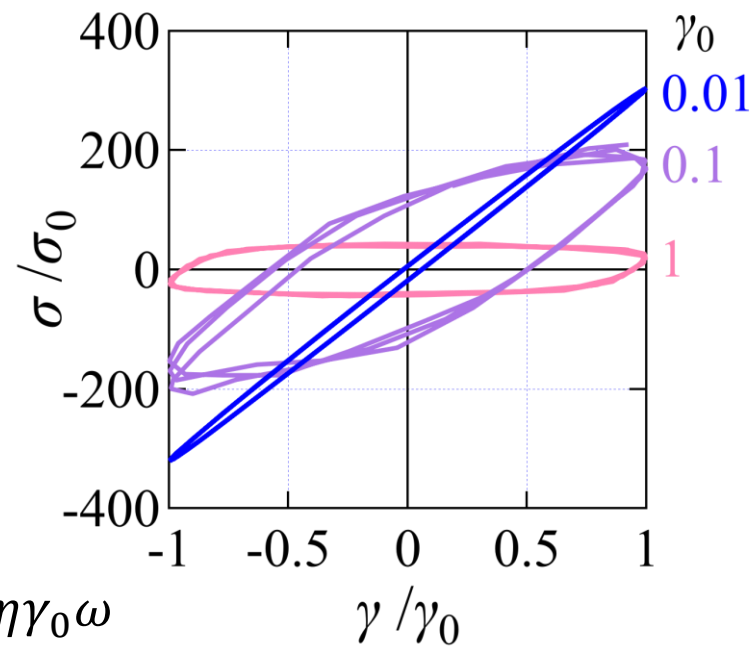
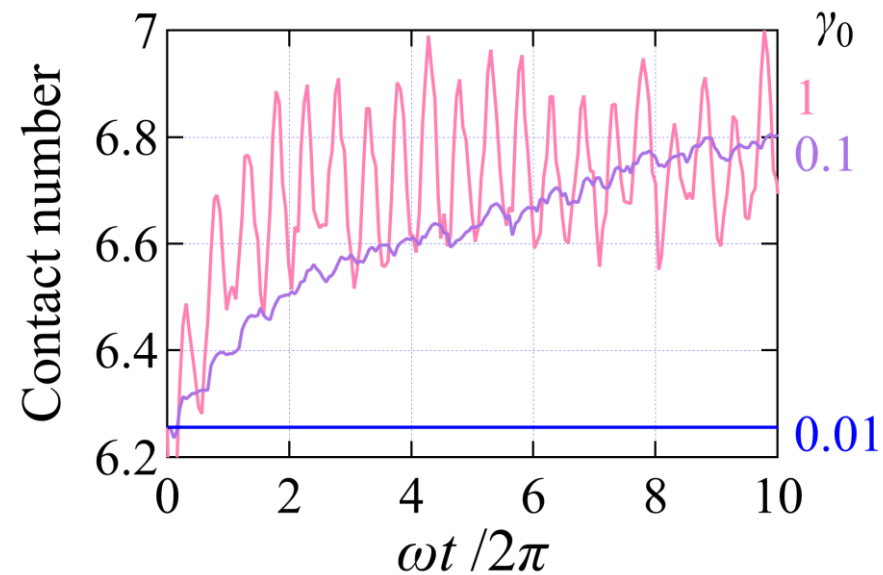
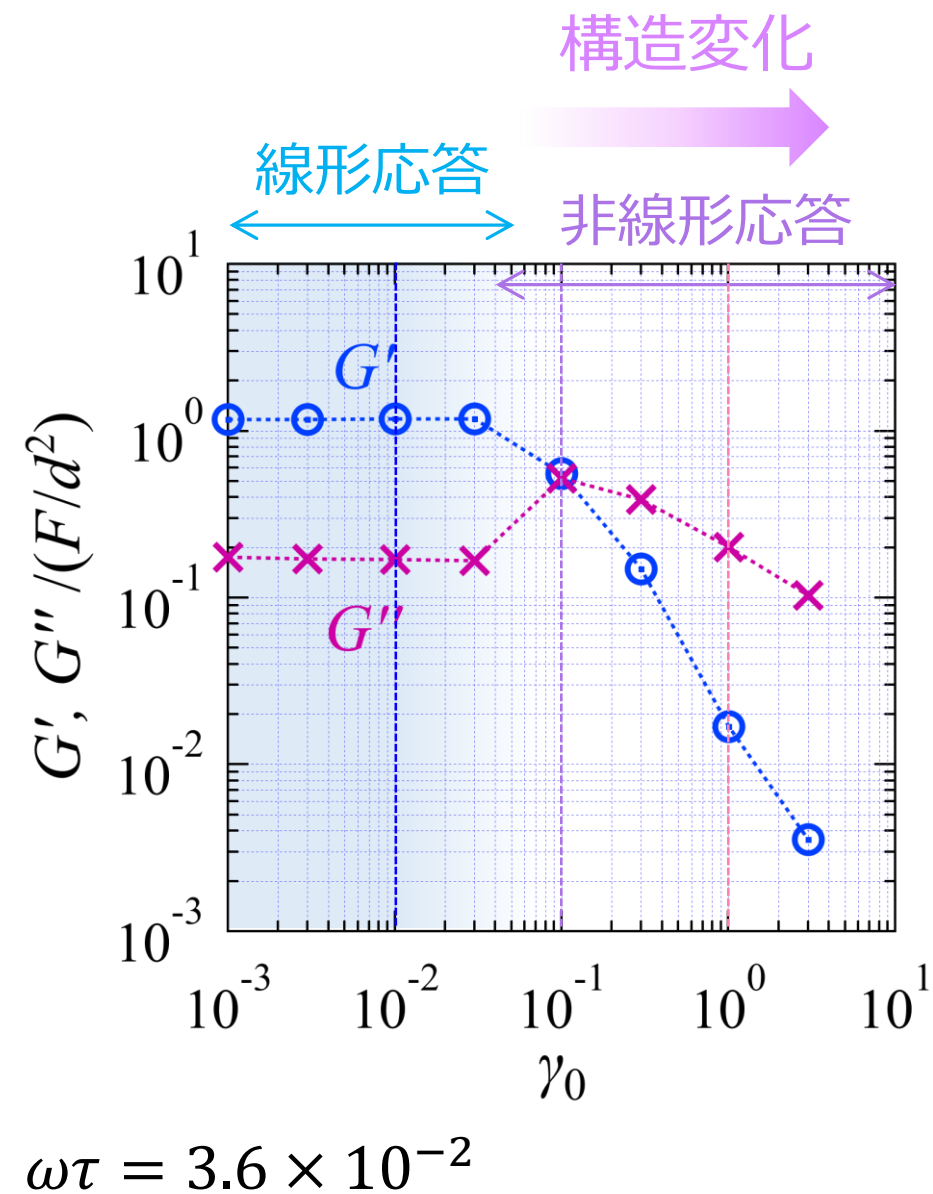
$$\gamma_0 = 0.1$$



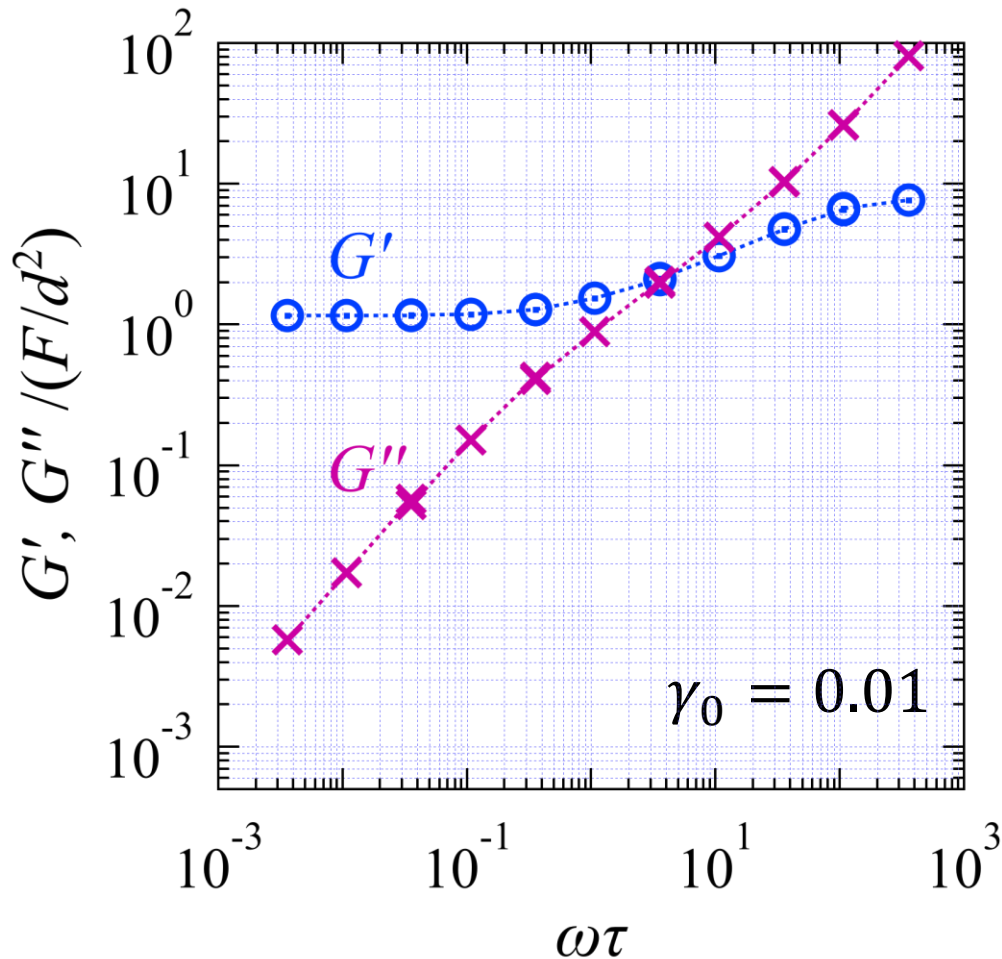
$$\gamma_0 = 1$$

歪み振幅を変更

歪み依存性



角周波数依存性



粒子間凝集力 = 流体抗力

$$F = 3\pi\eta dU$$

凝集速度

$$U = \frac{F}{3\pi\eta d}$$

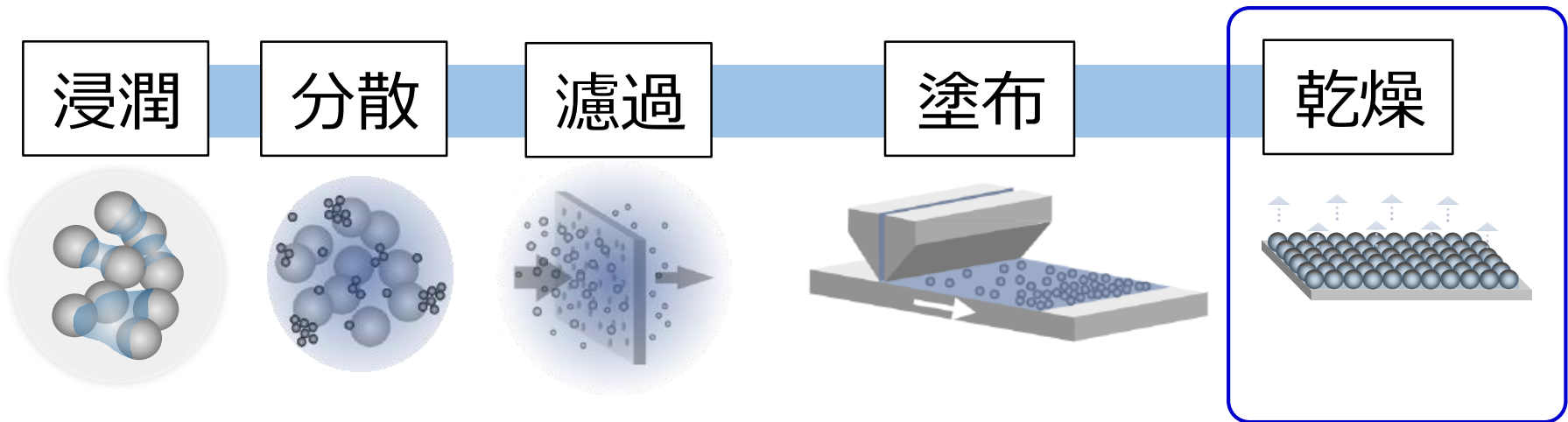
凝集の時定数

$$\tau = \frac{d}{U} = \frac{3\pi\eta d^2}{F}$$



大きい凝集力
小さい角周波数

内容



- 乾燥特性
- 偏析
- 導電性評価

分散液の性状

- 粒子間力
- 粒子濃度
- 配合率, 粒径比
- 表面張力

操作条件

- 乾燥速度
(恒率乾燥速度)

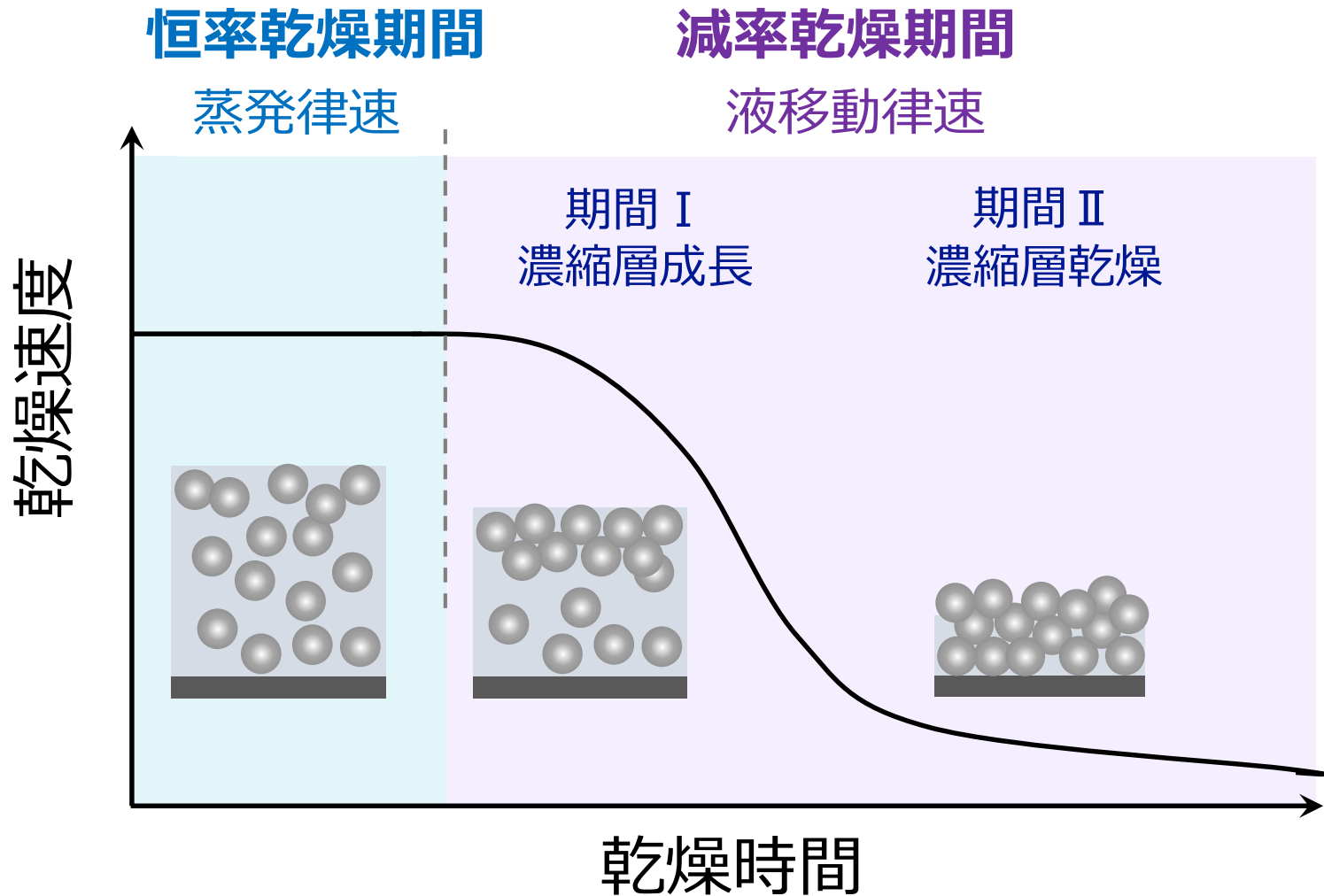


乾燥後の構造・物性

- 充填率, 粒子分布
- 透水性
- 構造強度
- 導電率

微粒子分散液の乾燥特性

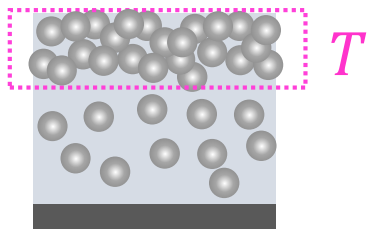
乾燥速度の時間変化（重量変化の時間微分） \leftrightarrow 構造形成



乾燥欠陥：スキン層形成

熱収支

$$\rho U L_v = h(T - T_{\text{air}})$$



液体密度 ρ
 蒸発潜熱 L_v
 熱伝達率 h
 熱風温度 T_{air}

熱風温度一定で乾燥を続けると...

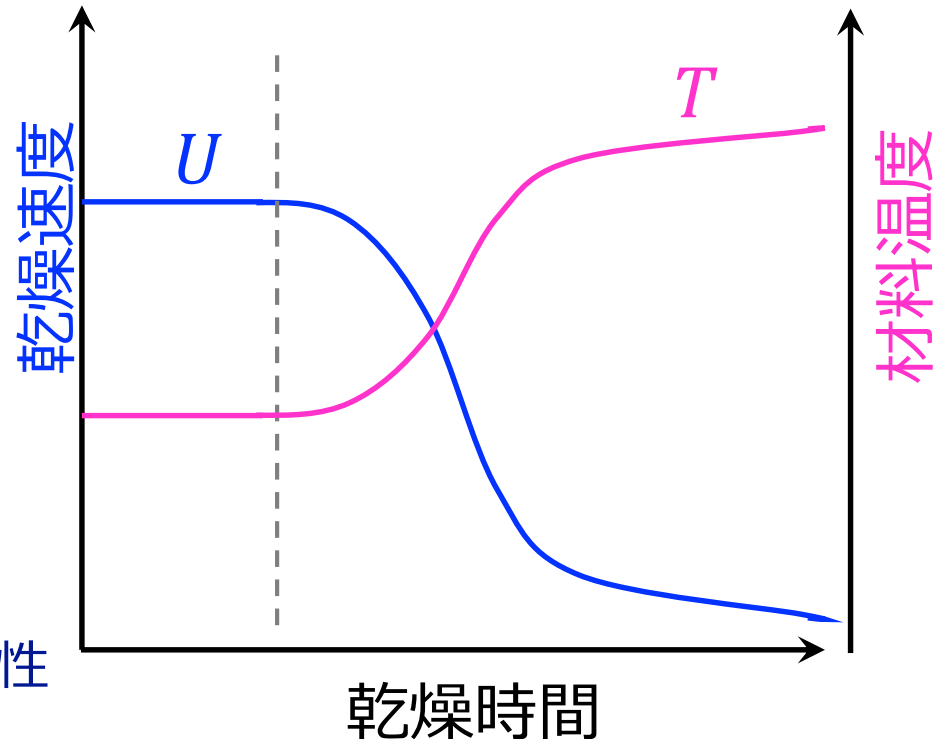
減率乾燥期間で材料温度上昇

→ 表面での乾燥, 成分の析出・熱変性

→ スキン層

スキン層形成の弊害

- ・ 透水抵抗 → 乾燥速度の低下
- ・ 材料密度の不均一化
- ・ 表面荒れの誘起

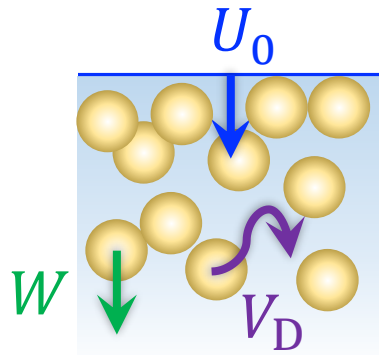


対策

- ・ 乾燥温度の制御（下げる）
- ・ 乾燥速度低下の抑制

濃縮層形成条件

速度最大の現象が粒子分布を支配 → 速度比から分布を予測



乾燥速度 U_0

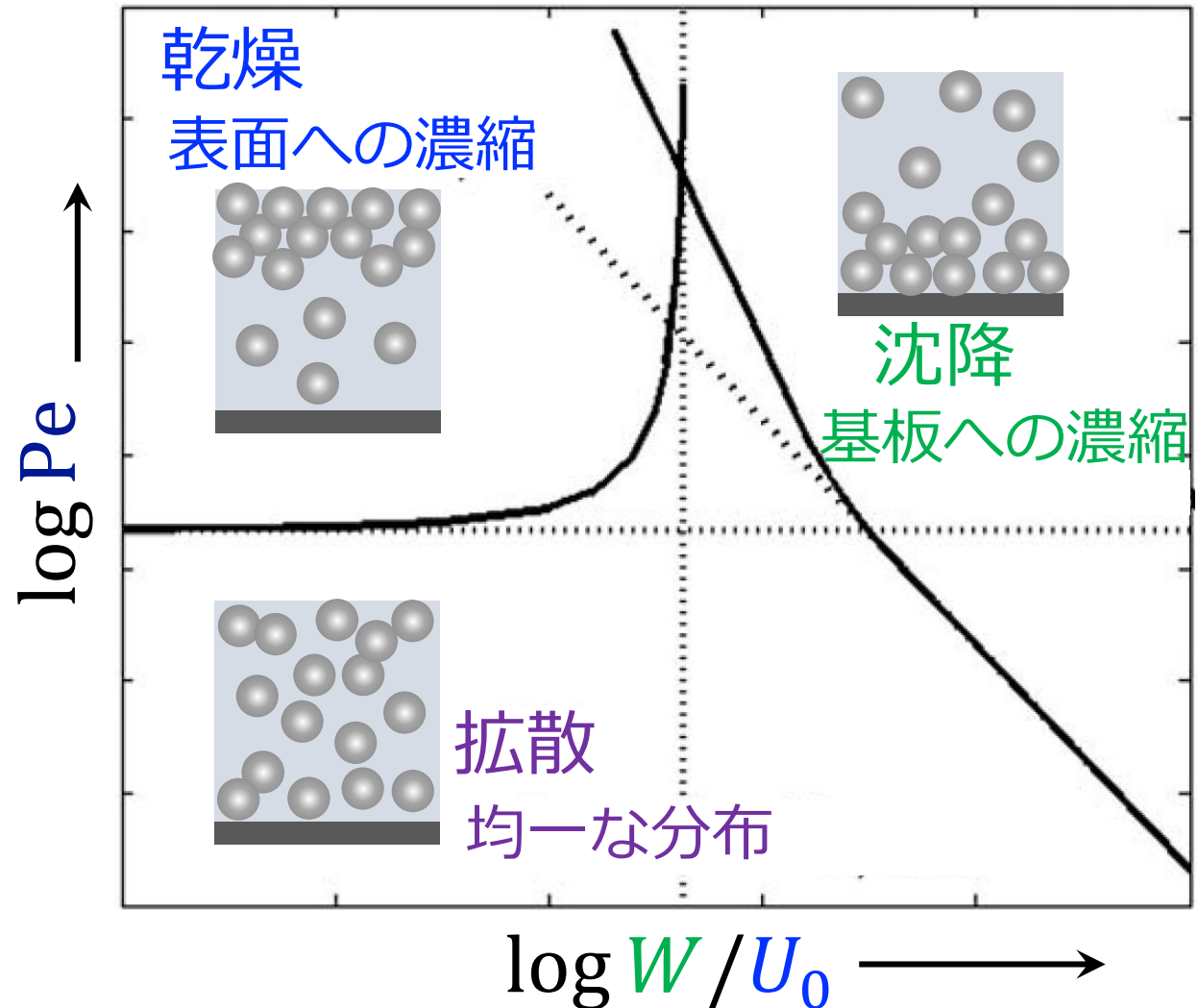
沈降速度 W

拡散速度 $V_D = \frac{D}{d}$

拡散係数 D

乾燥Péclet数

$$Pe = \frac{U_0}{V_D} = \frac{U_0 d}{D}$$



方程式 SNAP-L

粒子運動モデル (Langevin方程式)

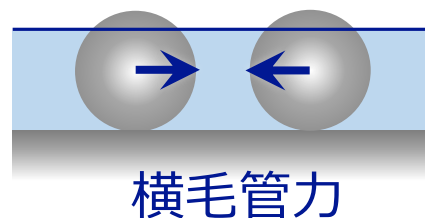
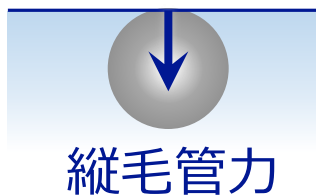
$$M\dot{\mathbf{V}} = -\underbrace{\zeta\mathbf{V}}_{\text{流体}} + \underbrace{\mathbf{F}^R}_{\text{自由表面}} + \underbrace{\mathbf{F}^{\text{cpl}}}_{\text{自由表面}} + \underbrace{\mathbf{F}^{\text{cnt}}}_{\text{粒子間}} + \mathbf{F}^{\text{DLVO}}$$

- 流体抗力： $-\zeta\mathbf{V}$ (Stokes則)
- 熱揺動力： $F_{\alpha}^R(t) \sim N(0, 2\xi k_B T \Delta t)$ (Gauss分布)

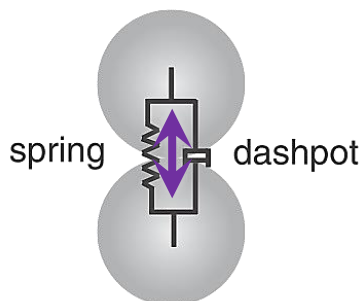
→ Brown運動



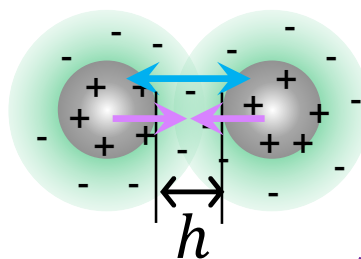
- 毛管力： \mathbf{F}^{cpl}



- 接触力： \mathbf{F}^{cnt}



- DLVO力： \mathbf{F}^{DLVO}



DLVOポテンシャル



→ 分散・凝集

計算条件

乾燥特性への分散・凝集（イオン濃度）の影響を調べる

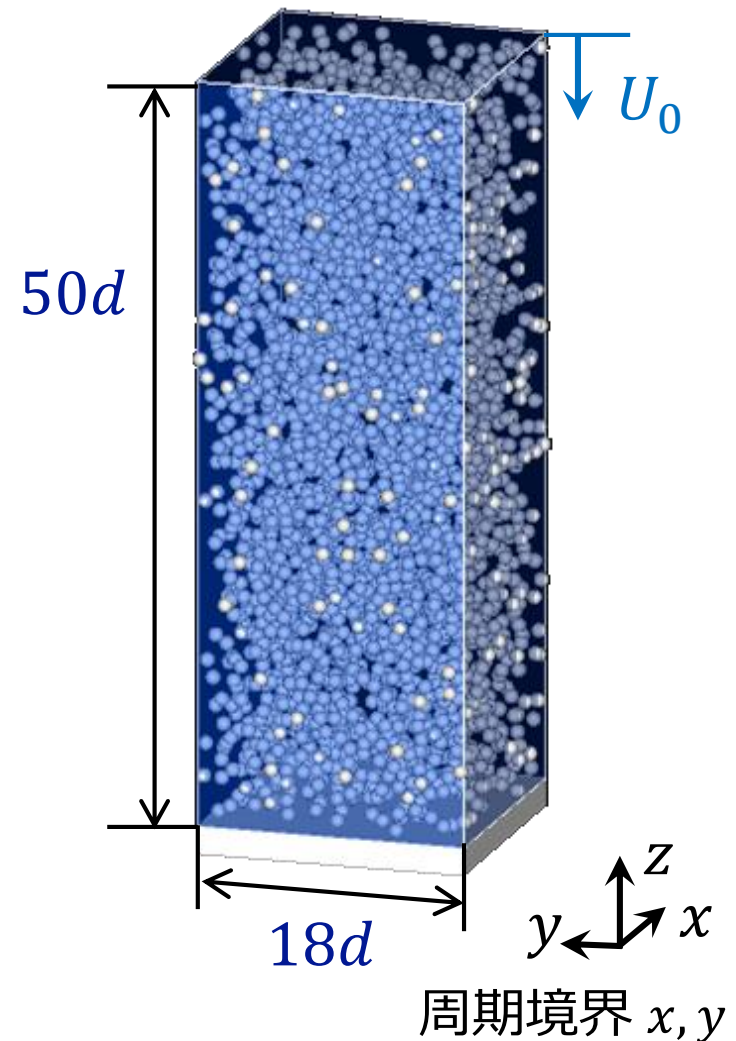
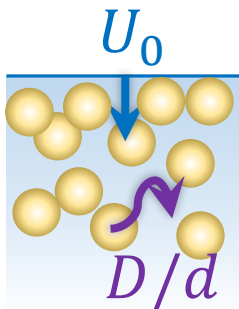
粒子

- 直径 $d = 20 \text{ nm}$
- 初期濃度 $10 \text{ vol}\%$
- ゼータ電位 -50 mV

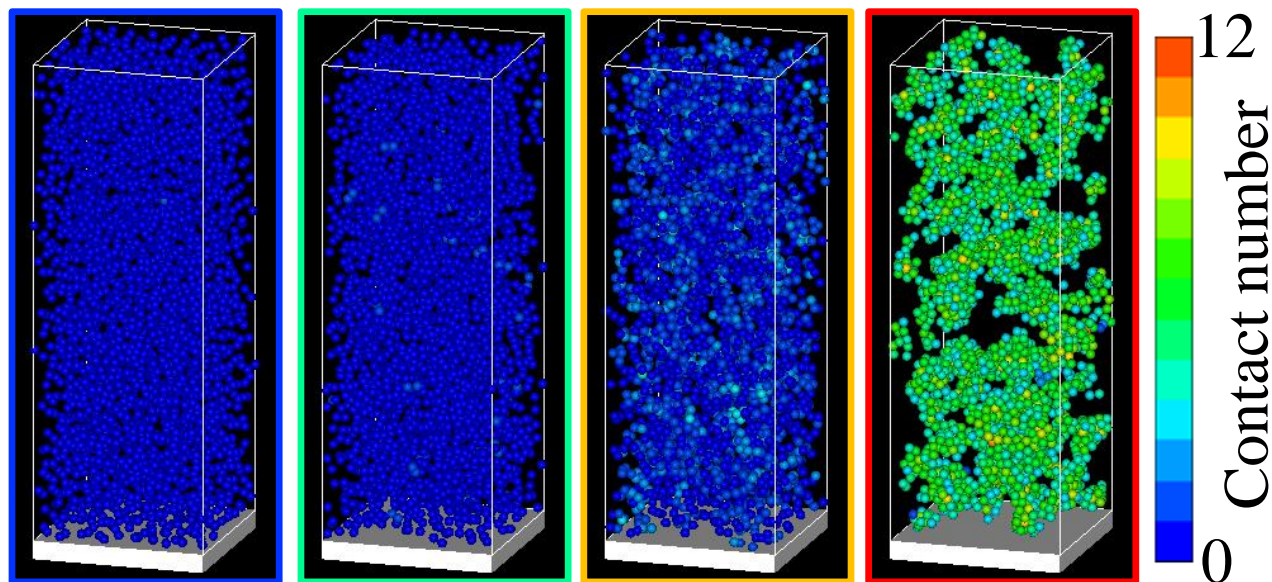
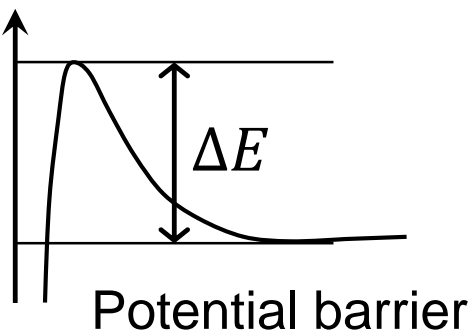
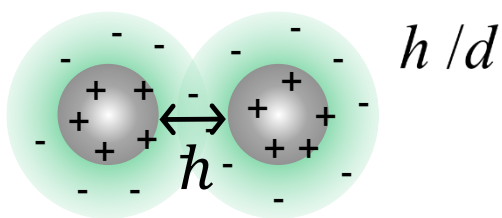
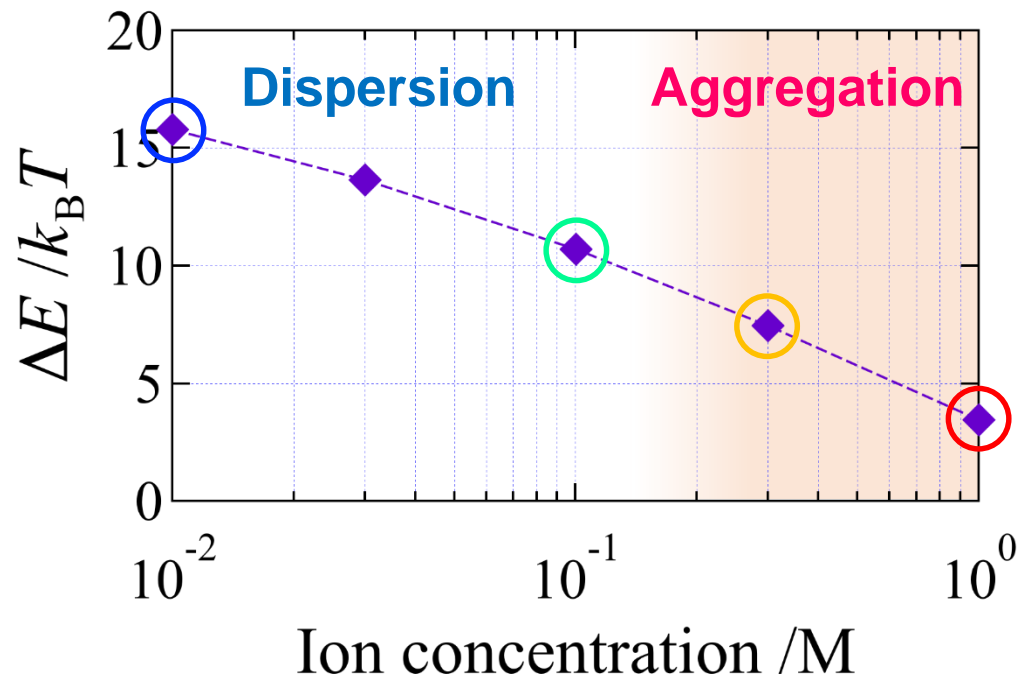
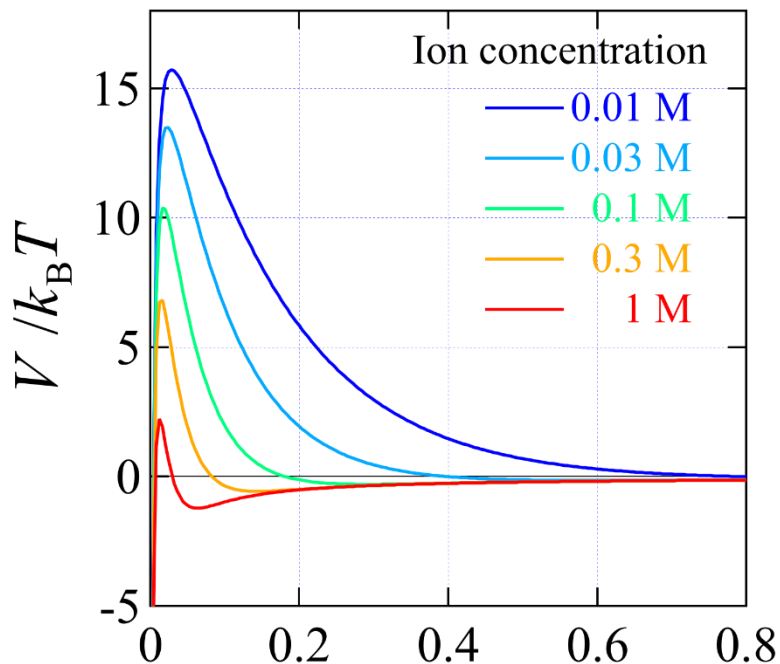
媒質：水

- イオン濃度 $0.01 - 1 \text{ M}$
- 初期乾燥Péclet数

$$Pe_0 = \frac{(\text{Drying rate})}{(\text{Diffusion rate})} = \frac{U_0}{D/d} = 400$$



粒子間DLVOポテンシャル



乾燥特性モデル

乾燥速度の変化を考慮するモデルを導入

乾燥速度:
$$\frac{U}{U_0} \approx \frac{R_0}{R_0 + R}$$

蒸発抵抗: R_0 濃縮層抵抗: R



粒子濃縮層 = 自由表面と共に移動する凝集粒子群

$$R = \int_P r(z) dz$$

$$r(z) = \frac{80}{[D_H(z)]^2} \frac{S_{\text{tot}}}{S_f(z)}$$

動水直径: $D_H = 4S_f/L_f$

流動断面積: S_f

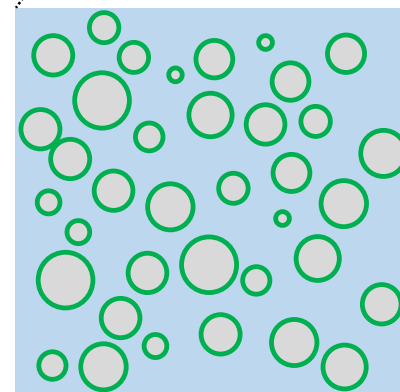
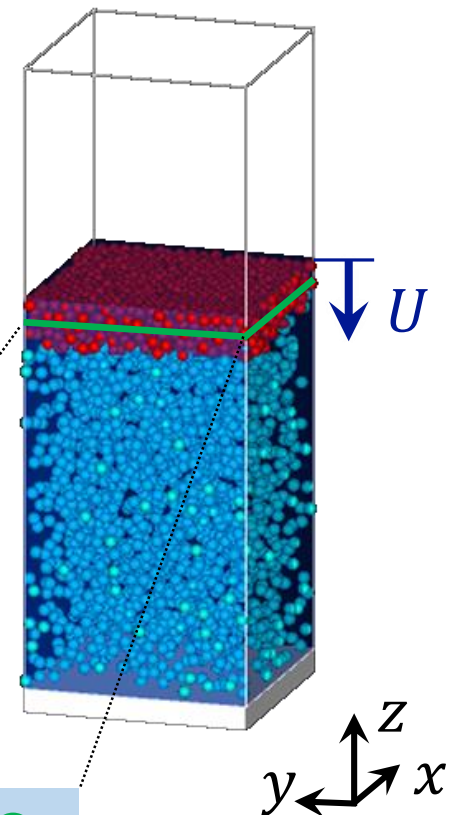
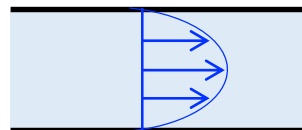
濡れ辺長: L_f



アナロジー

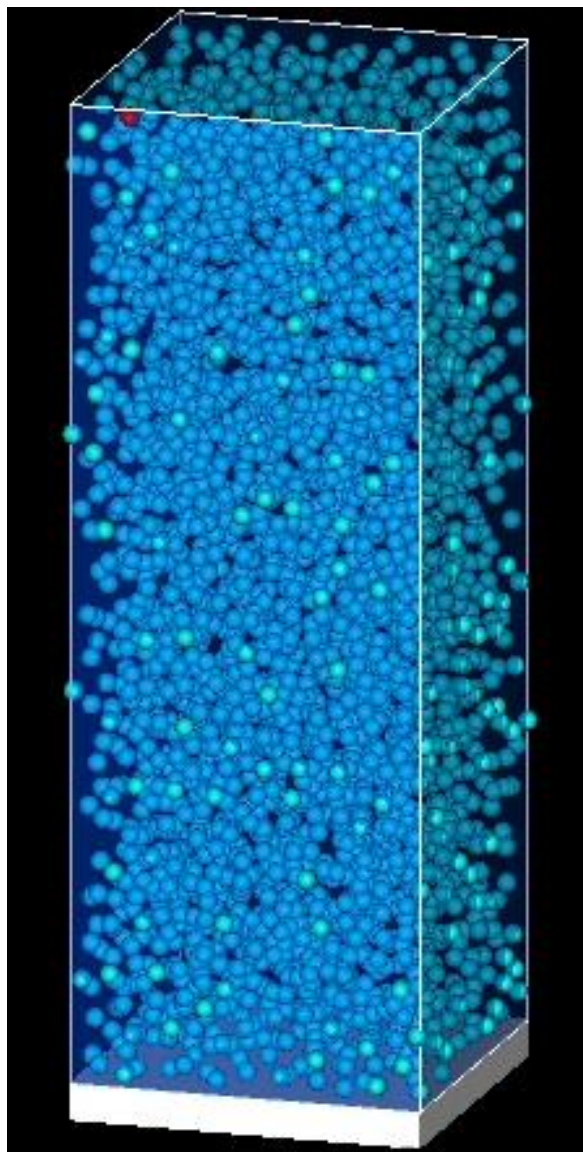
円管抵抗率 (Hagen-Poiseuille流)

$$r_{\text{HP}} = \frac{32}{D^2}$$

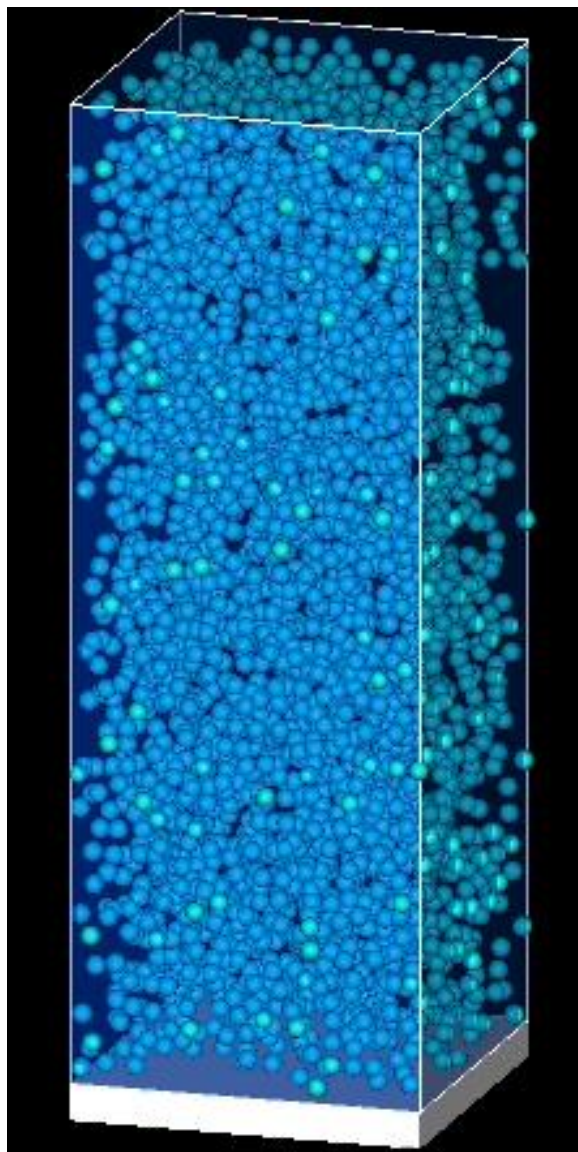


断面

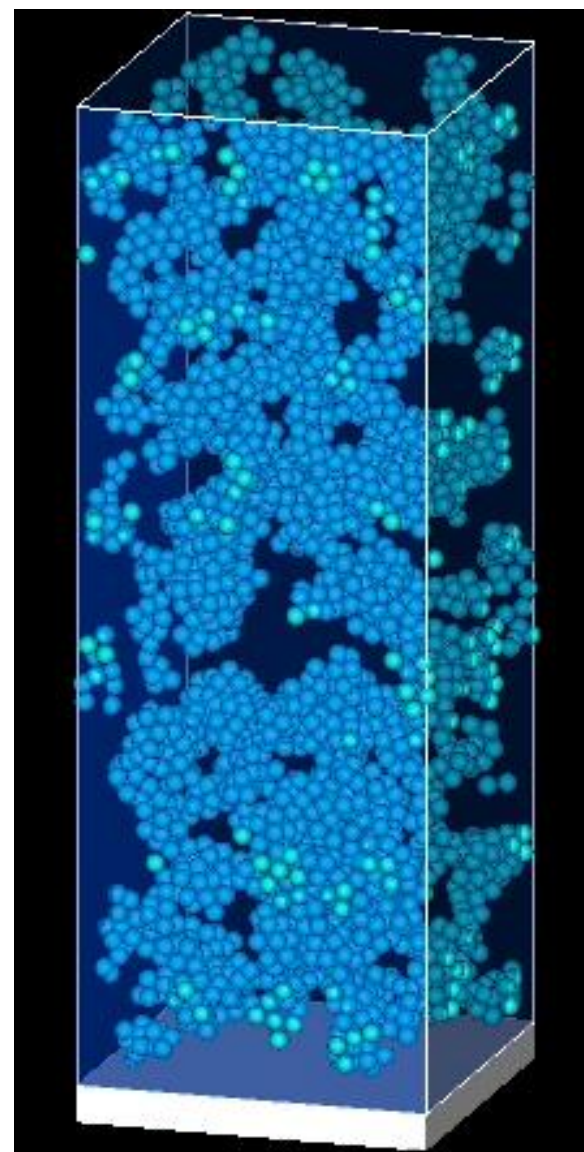
計算結果



0.01 M

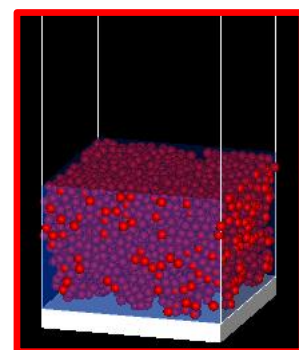
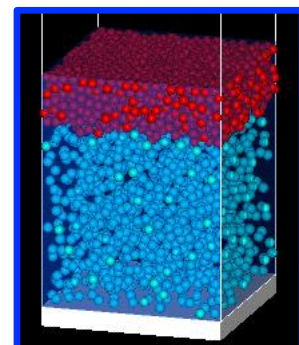
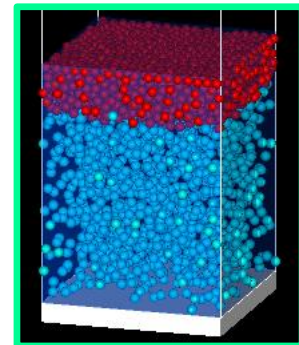
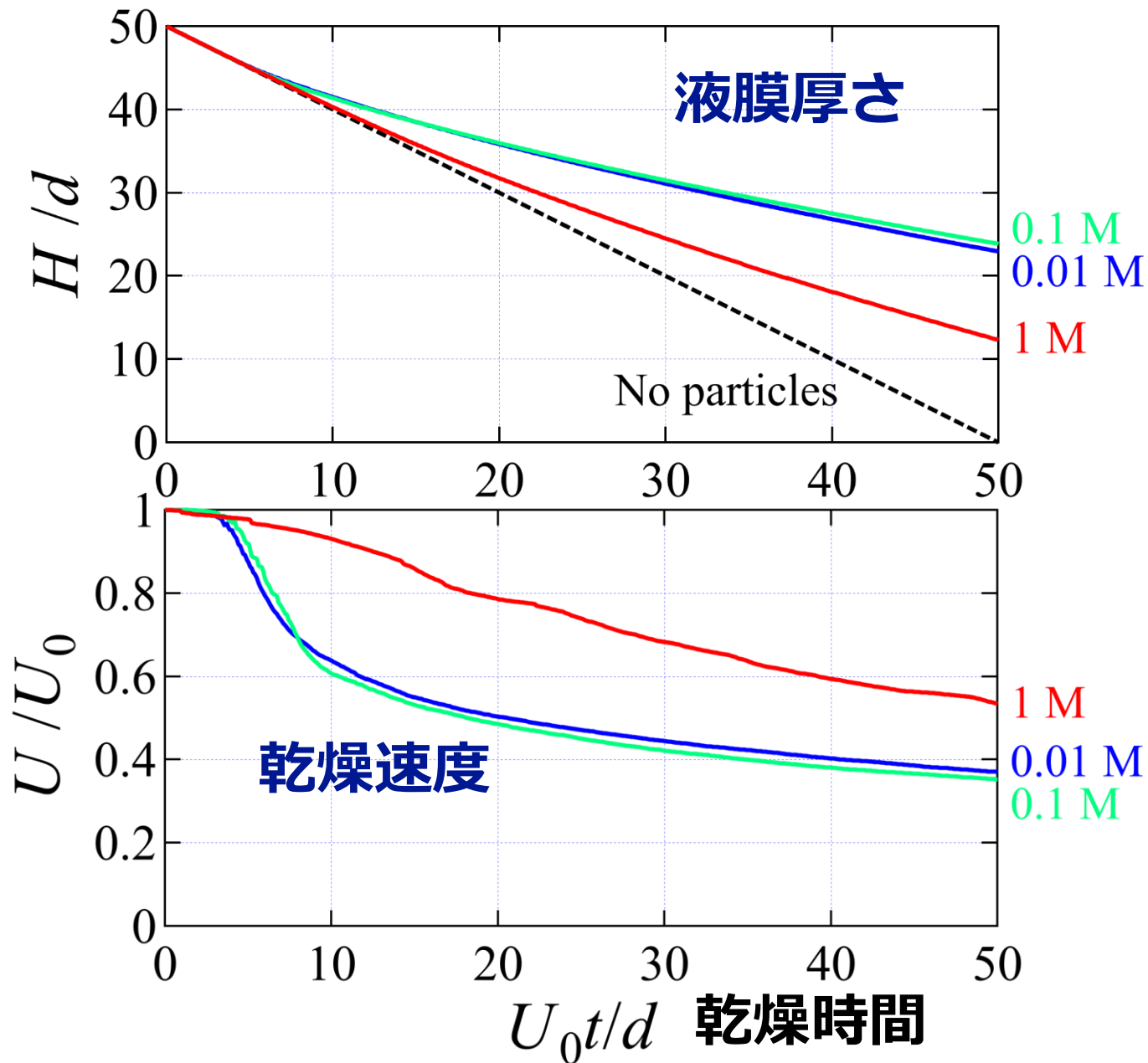


0.1 M

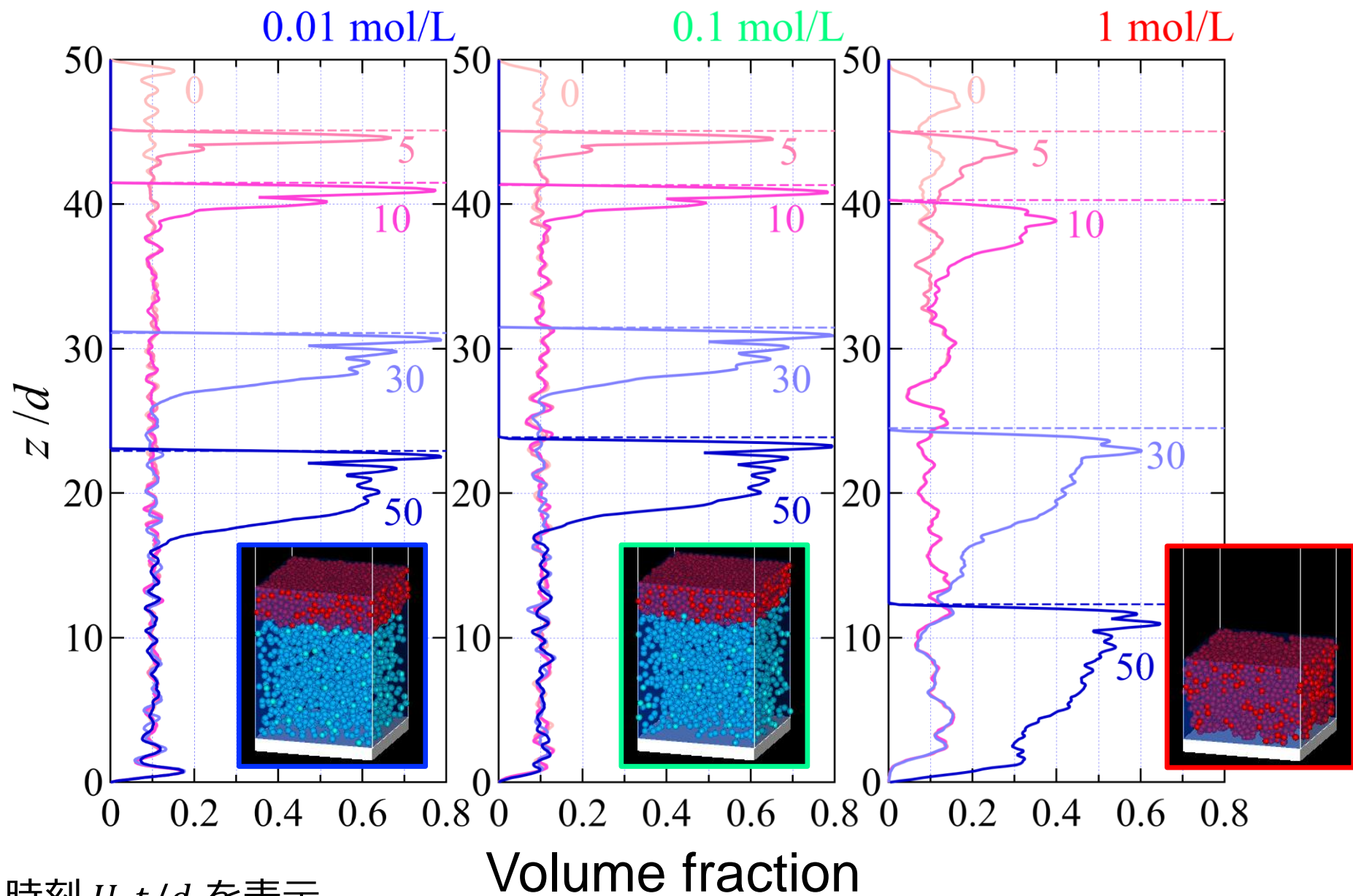


1 M

乾燥特性



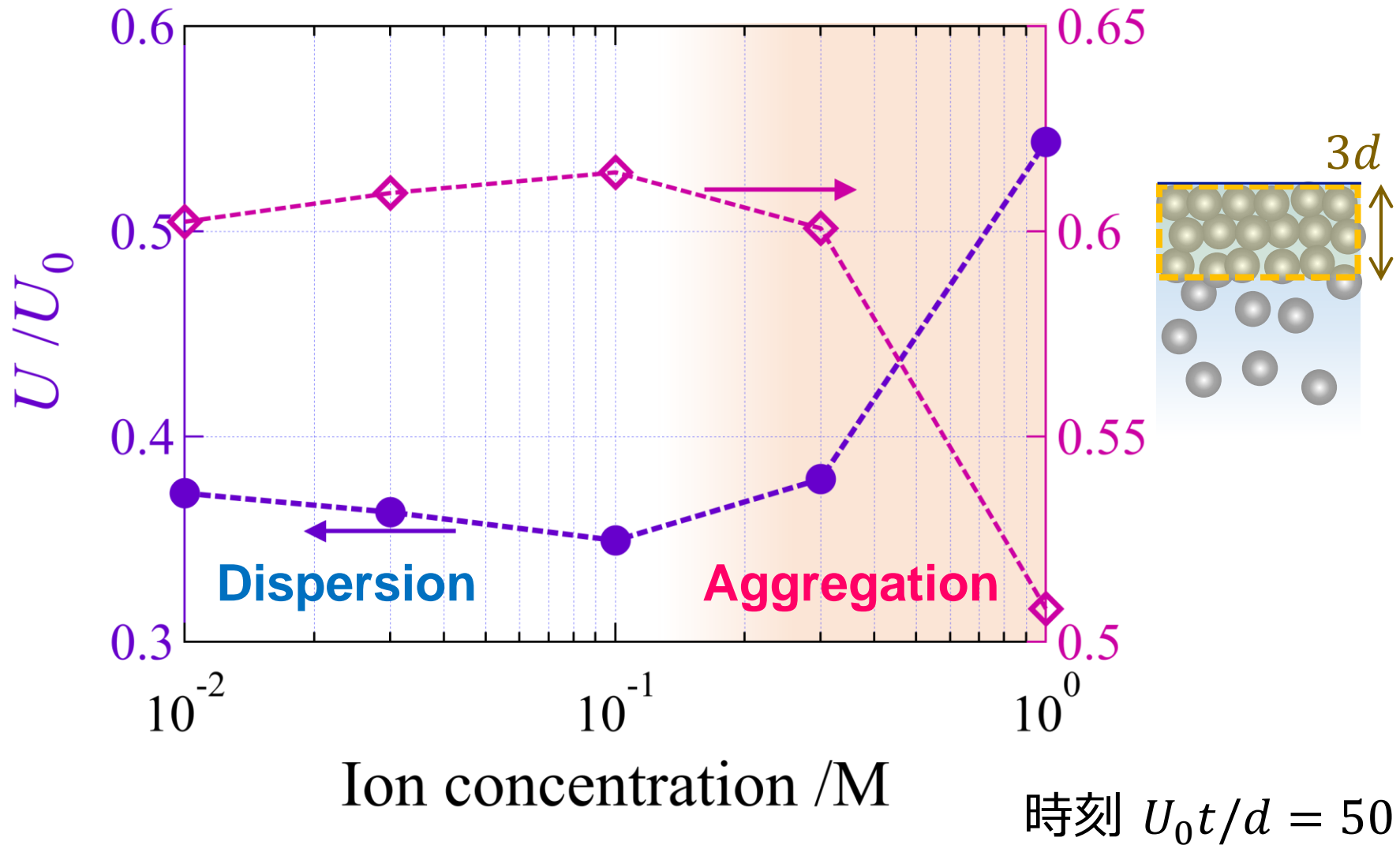
粒子分布



イオン濃度の効果

乾燥速度

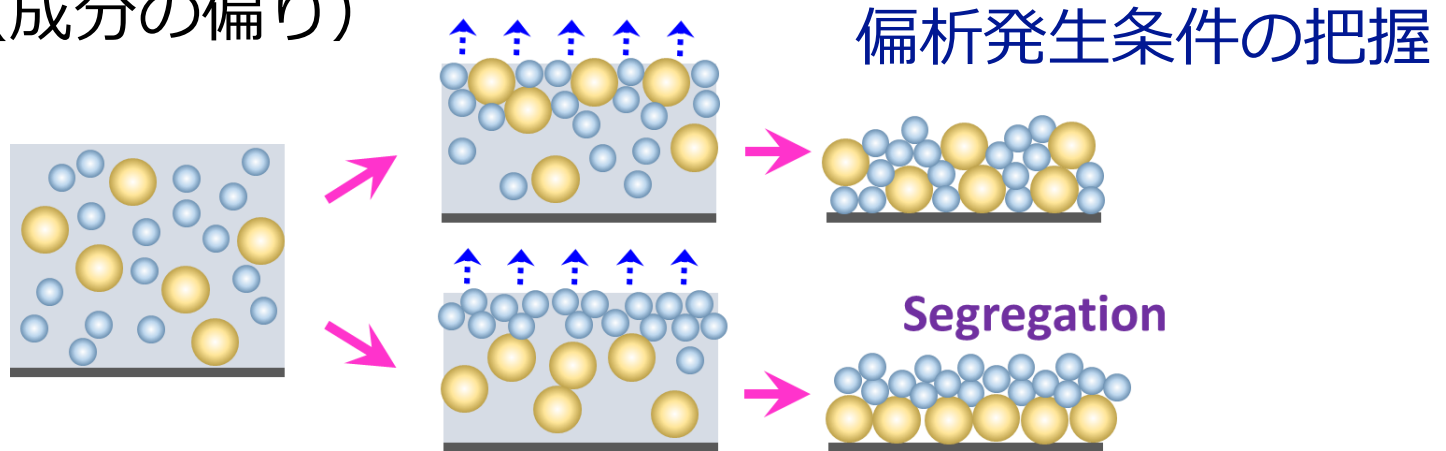
粒子濃縮層の体積分率



大小粒子混合系の乾燥

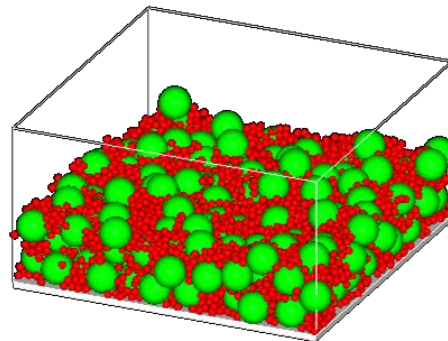
粒子, バインダ混合系 (塗工紙, 電池電極, ...)
ナノコンポジット材料

・ 偏析 (成分の偏り)



・ 導電性の評価

導電粒子
絶縁粒子



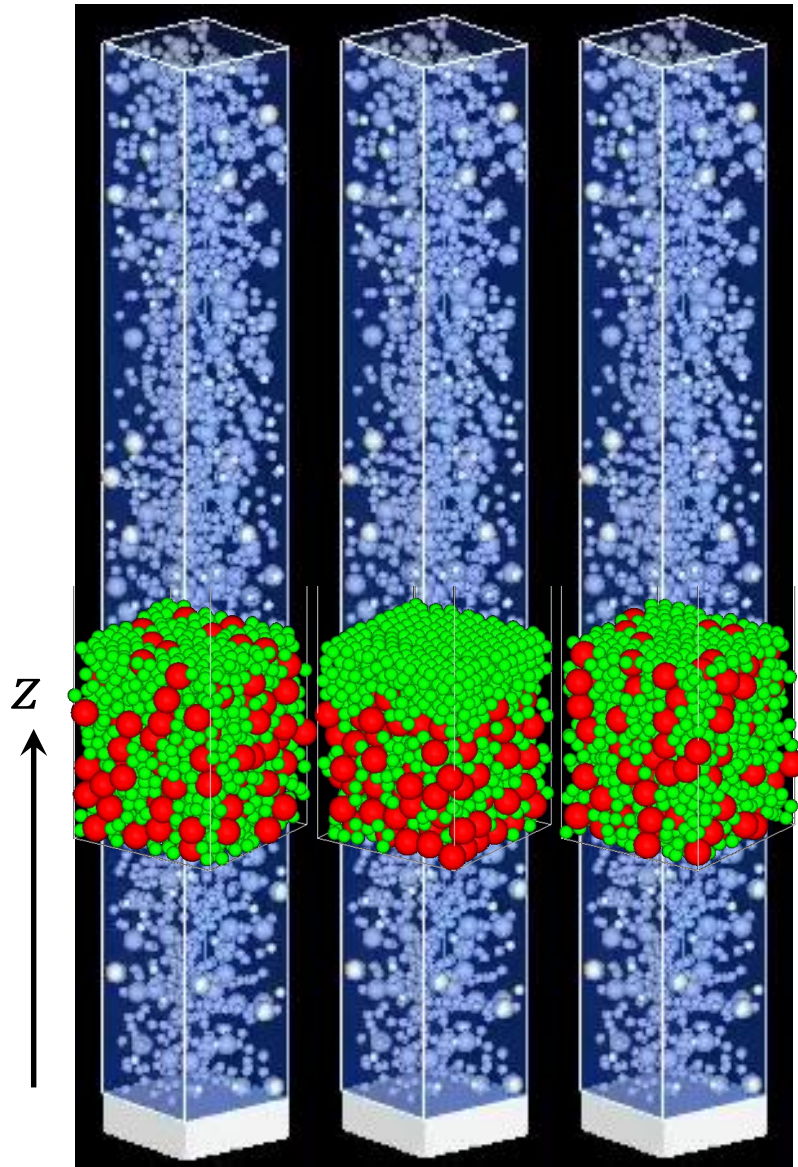
粒径比 2

偏析と乾燥速度

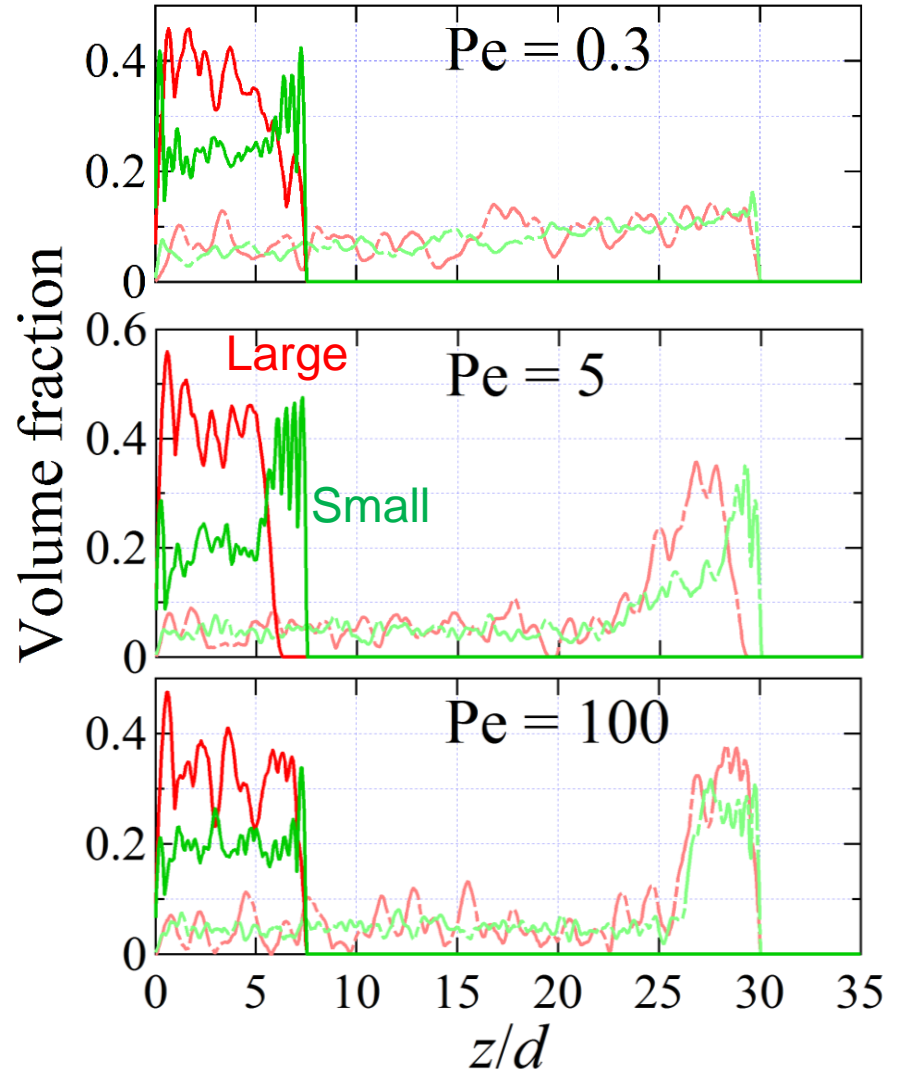
乾燥速度一定

乾燥Péclet数 $Pe = \frac{U_0 d}{D}$

43



Pe = 0.3 5 100

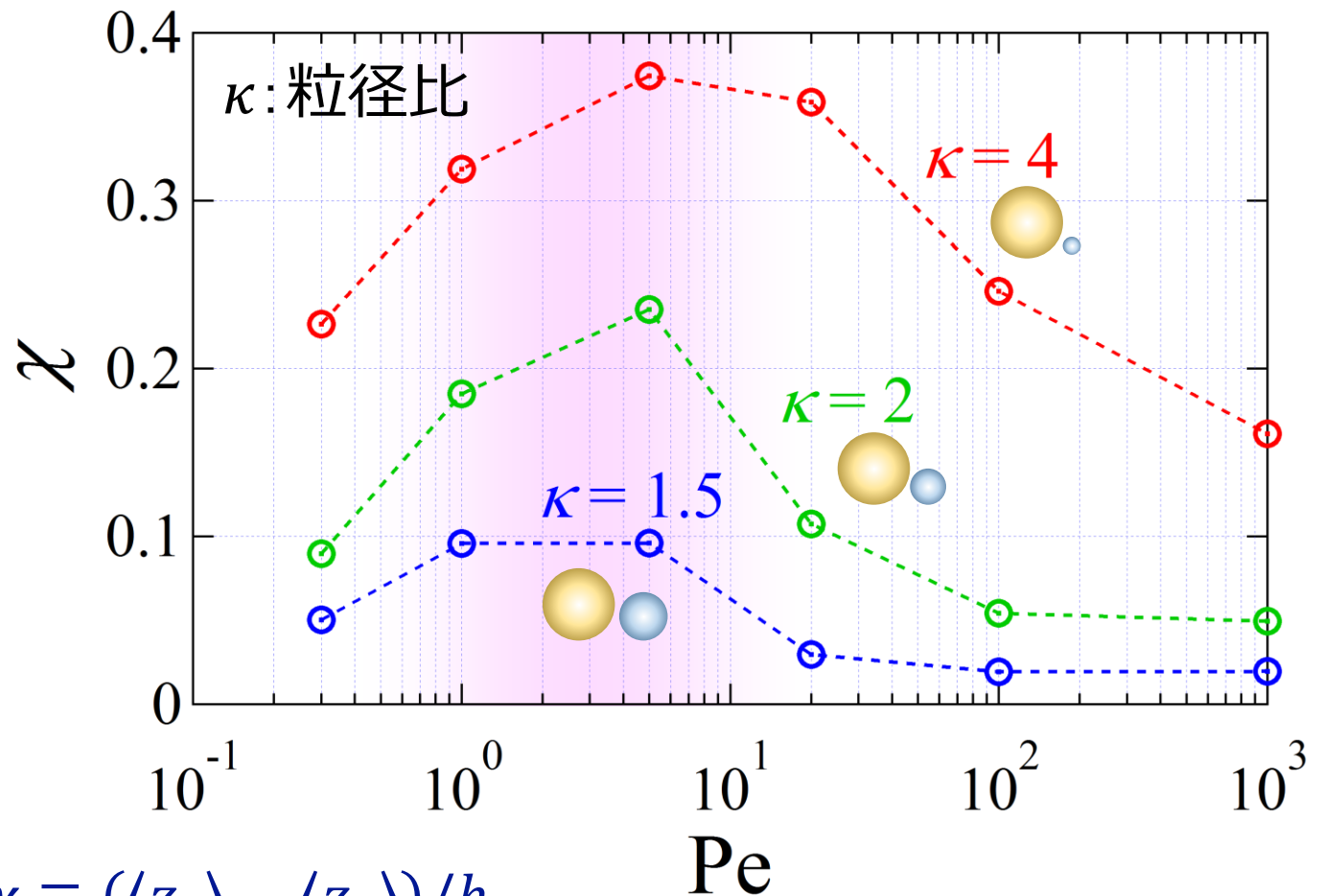
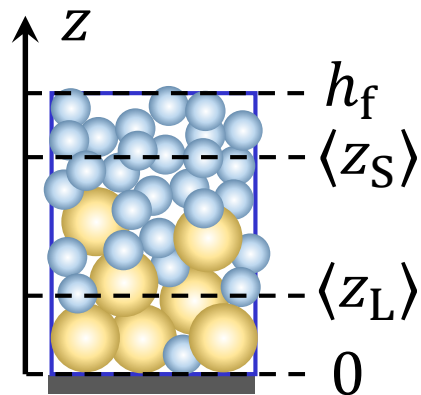


中間のPéclet数で小粒子偏析が顕著

Tatsumi *et al.*, Appl. Phys. Lett. **112**, 053702 (2018).

偏析の影響因子

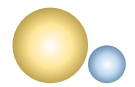
偏析の程度が最大となる乾燥速度が存在
 粒径比が大きいほど偏析しやすい



偏析の指標： $\chi \equiv (\langle z_S \rangle - \langle z_L \rangle) / h_f$

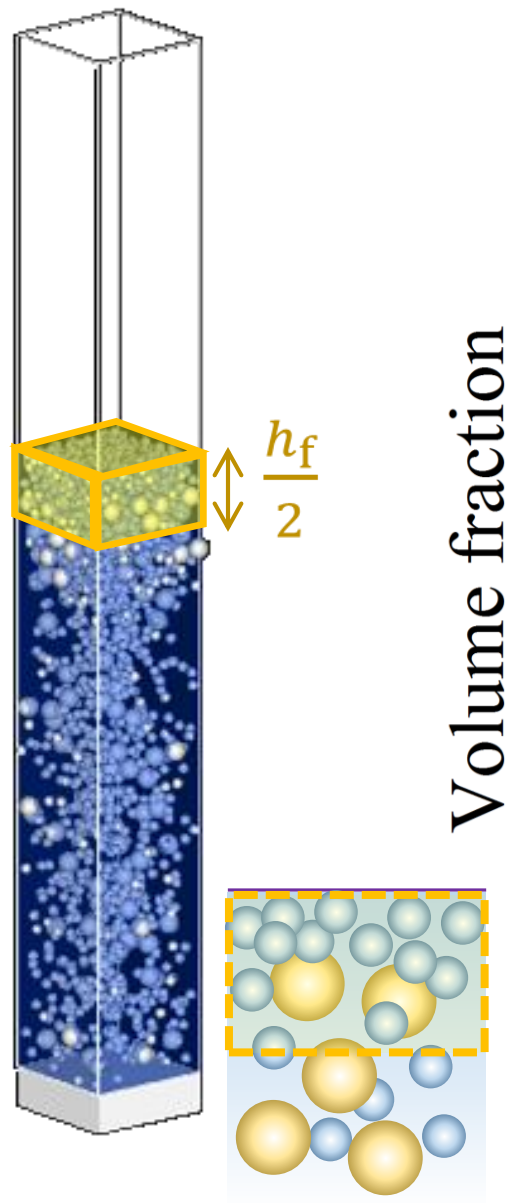
粒子の平均z座標 ●： $\langle z_L \rangle$ ●： $\langle z_S \rangle$

偏析の進行過程

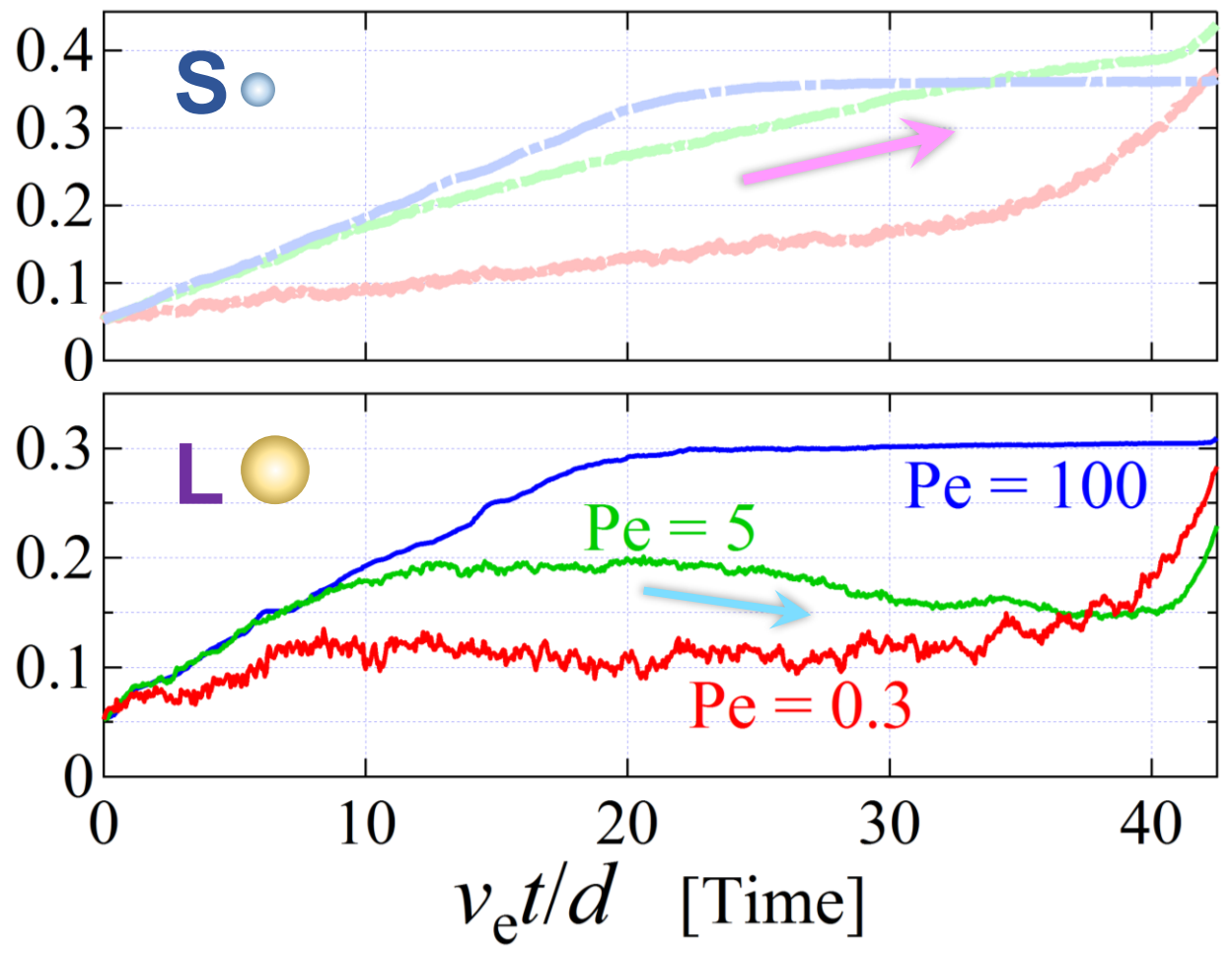


粒径比 2

S : 単調増加 **L** : 減少する期間あり



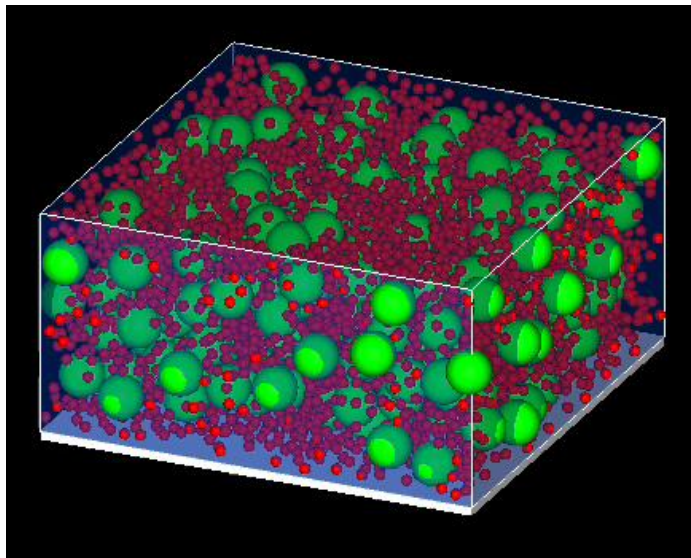
Volume fraction



導電ネットワーク形成

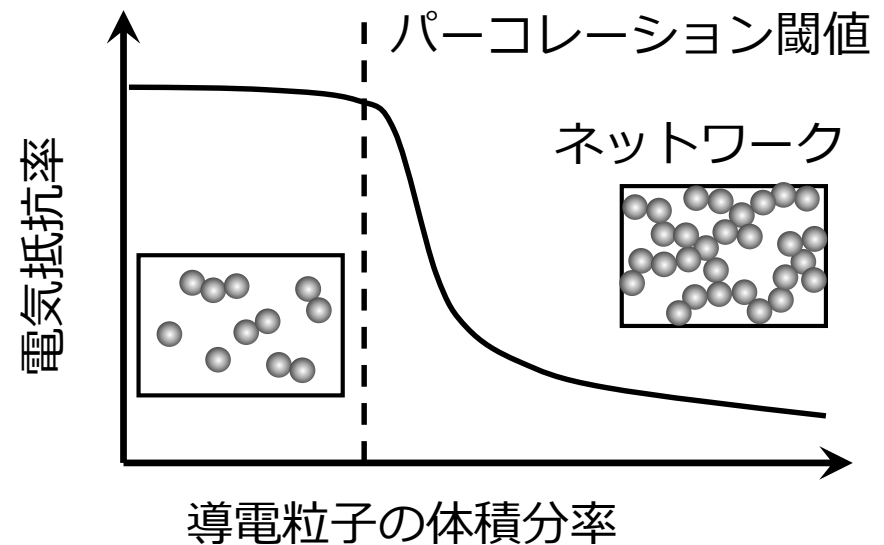
混合粒子分散液の乾燥

- ・ 導電粒子
- ・ 絶縁粒子



想定される材料

- ・ 透明導電コンポジット膜
- ・ 電池電極



粒子分散液

- ・ 配合比
- ・ 粒径比

粒子膜構造

- ・ 導電粒子
ネットワーク

物性評価

- ・ 導電性 ← シート抵抗
- ・ 光透過性 ← 投影面積率

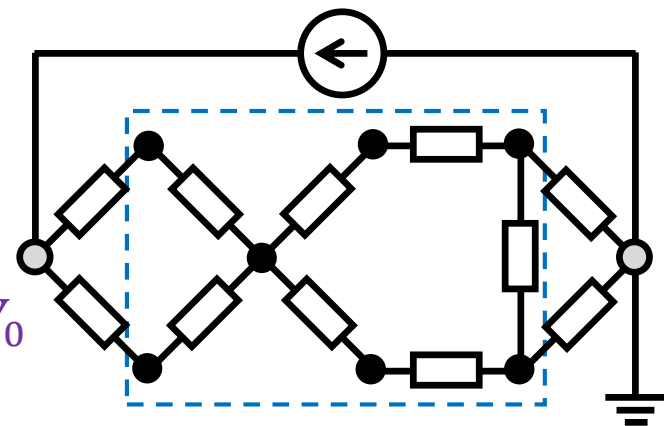
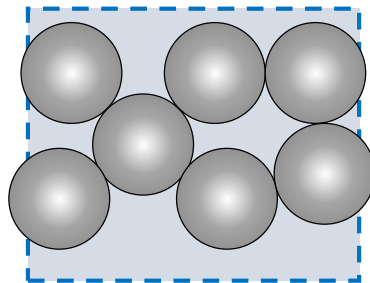
粒子混合によりパーコレーション閾値を下げられるか？

導電性評価

Kirchhoffの電流則

$$\sum_j \frac{V_i - V_j}{R_{ij}} = I \delta_{i0}$$

$$(i = 0, 1, \dots, N + 1)$$



$$V_{N+1} = 0$$

粒子間抵抗

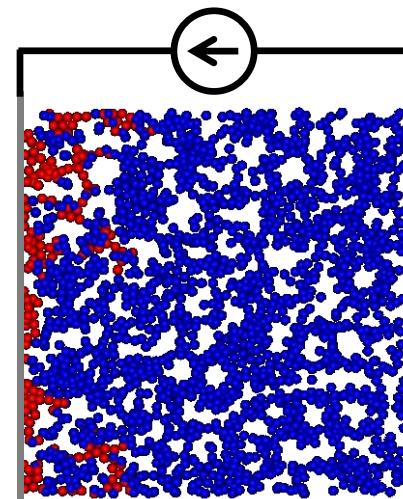
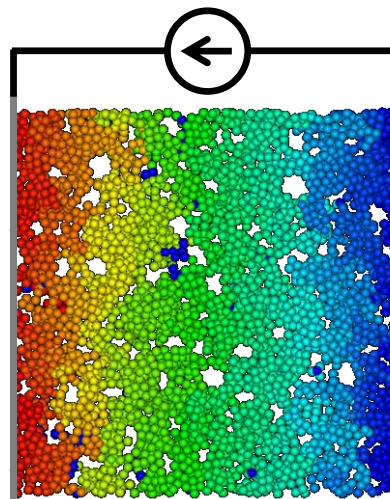
$$R_{ij} = \begin{cases} R_0 & \text{connected} \\ \infty & \text{disconnected} \end{cases}$$

行列方程式 $G \cdot V = I$

→ シート抵抗 $R = V_0 / I$

コンダクタンス行列

$$G_{\alpha\beta} = \left(\sum_k \frac{1}{R_{\alpha k}} \right) \delta_{\alpha\beta} - \frac{1}{R_{\alpha\beta}}$$



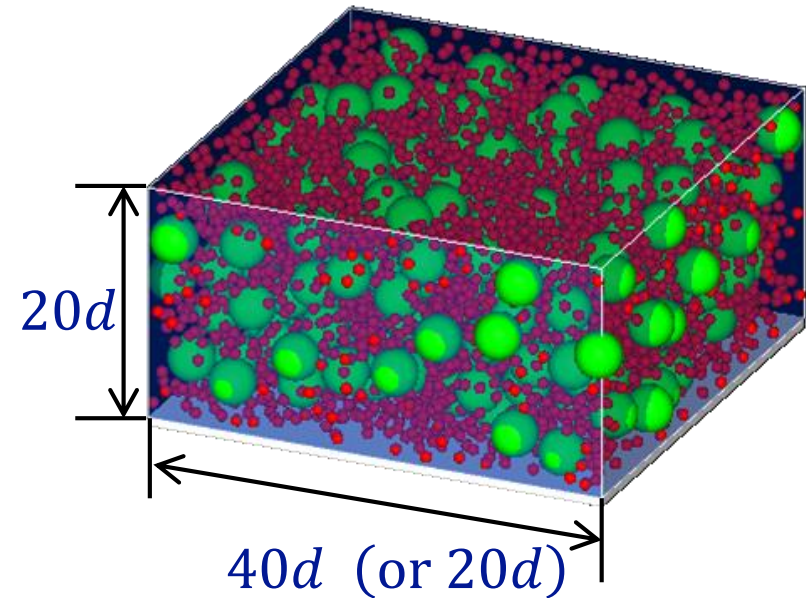
導電パスが存在しない

→ $R = \infty$

計算条件

導電 / 絶縁粒子

- 直径 **C**: $d = 20 \text{ nm}$, **I**: κd
- 初期体積分率 $\phi_C + \phi_I = 0.3$
- ゼータ電位 -60 mV
- 粒径比 (**I/C**) $\kappa = 1, 2, 4, 5$
- 配合比 $\alpha_C = \frac{\phi_C}{\phi_C + \phi_I} = 0.1 - 1$

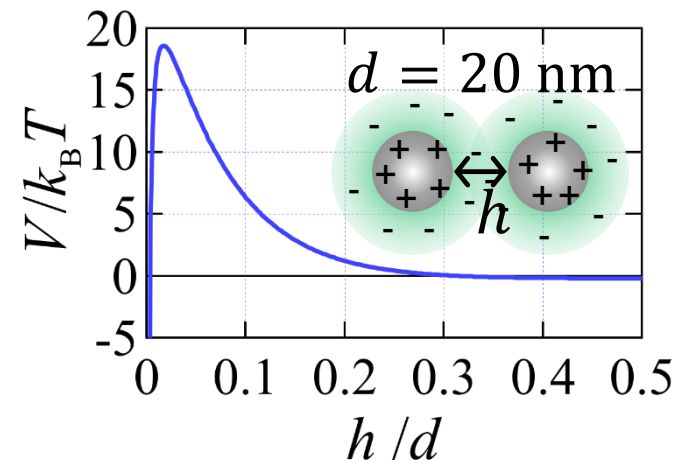


媒質：水

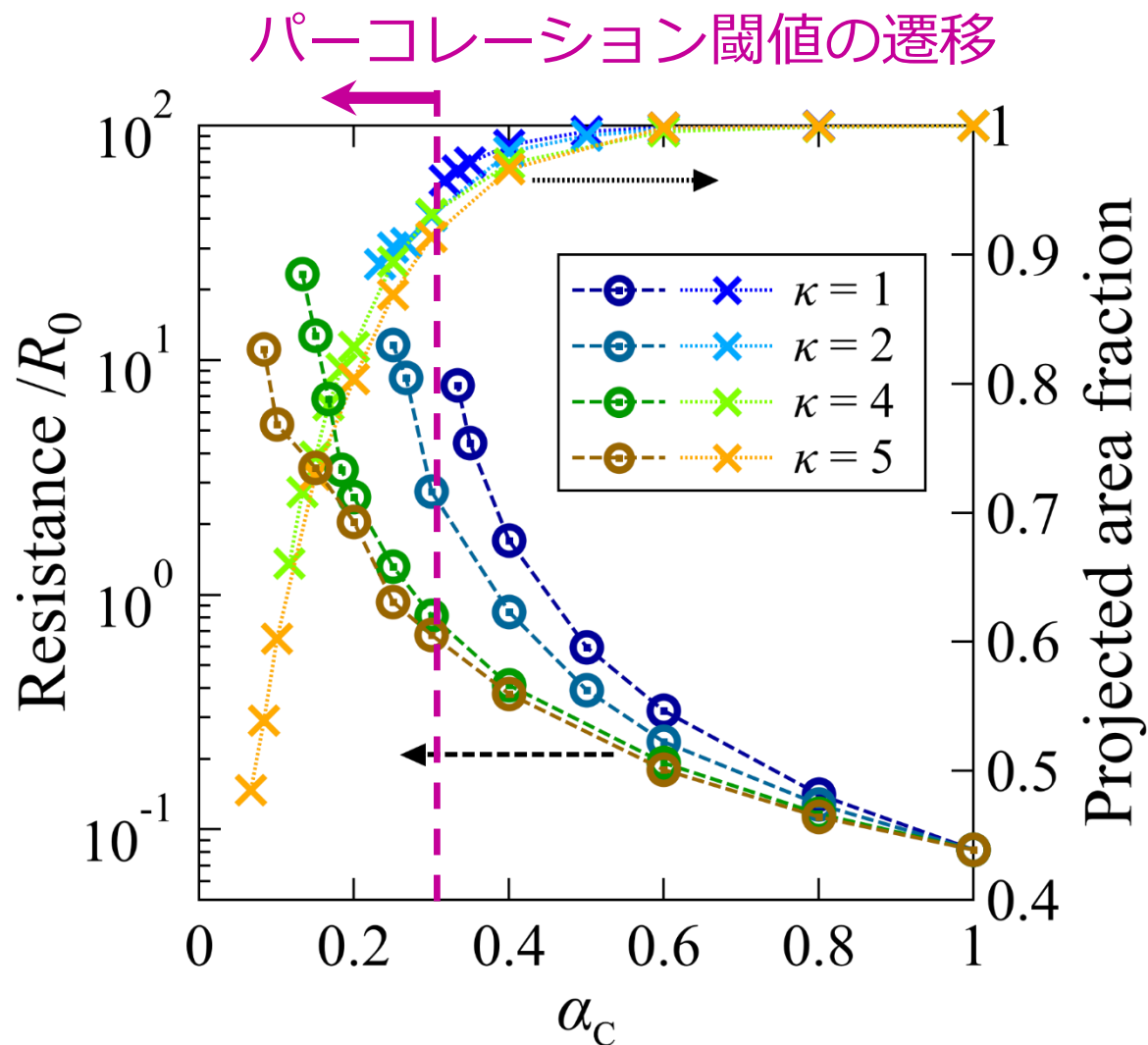
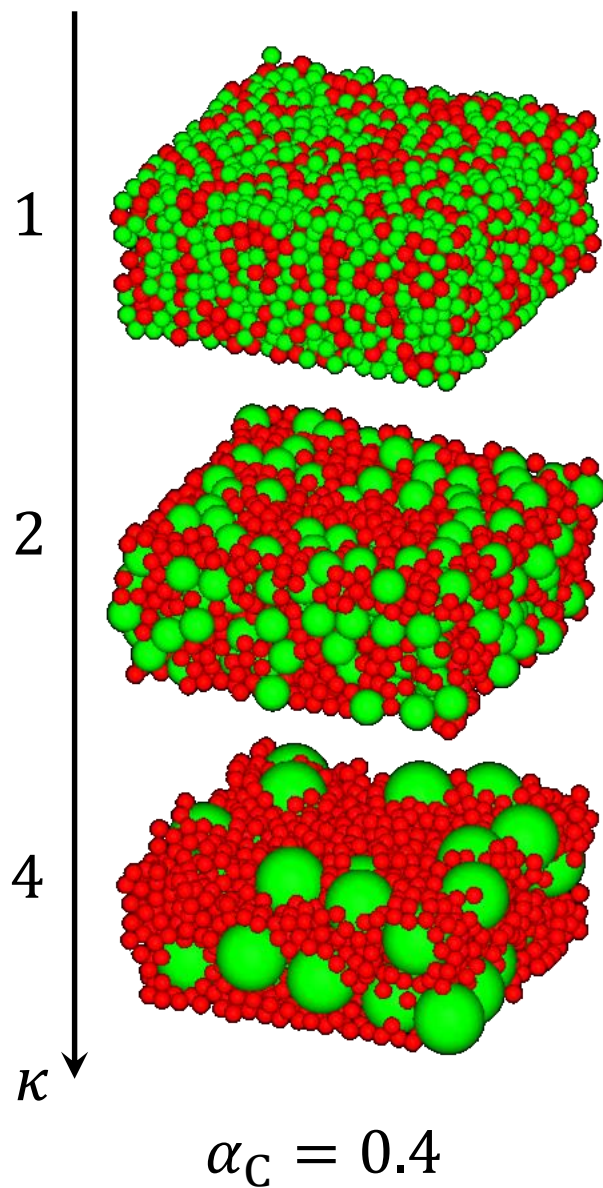
- 粒子乾燥Péclet数 乾燥速度一定

$$Pe = \frac{(\text{Drying rate})}{(\text{Diffusion rate})} = \frac{U}{D/d} = 100$$

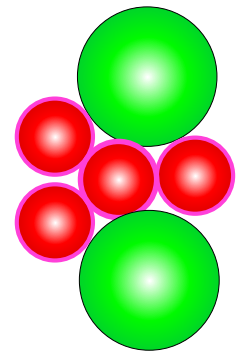
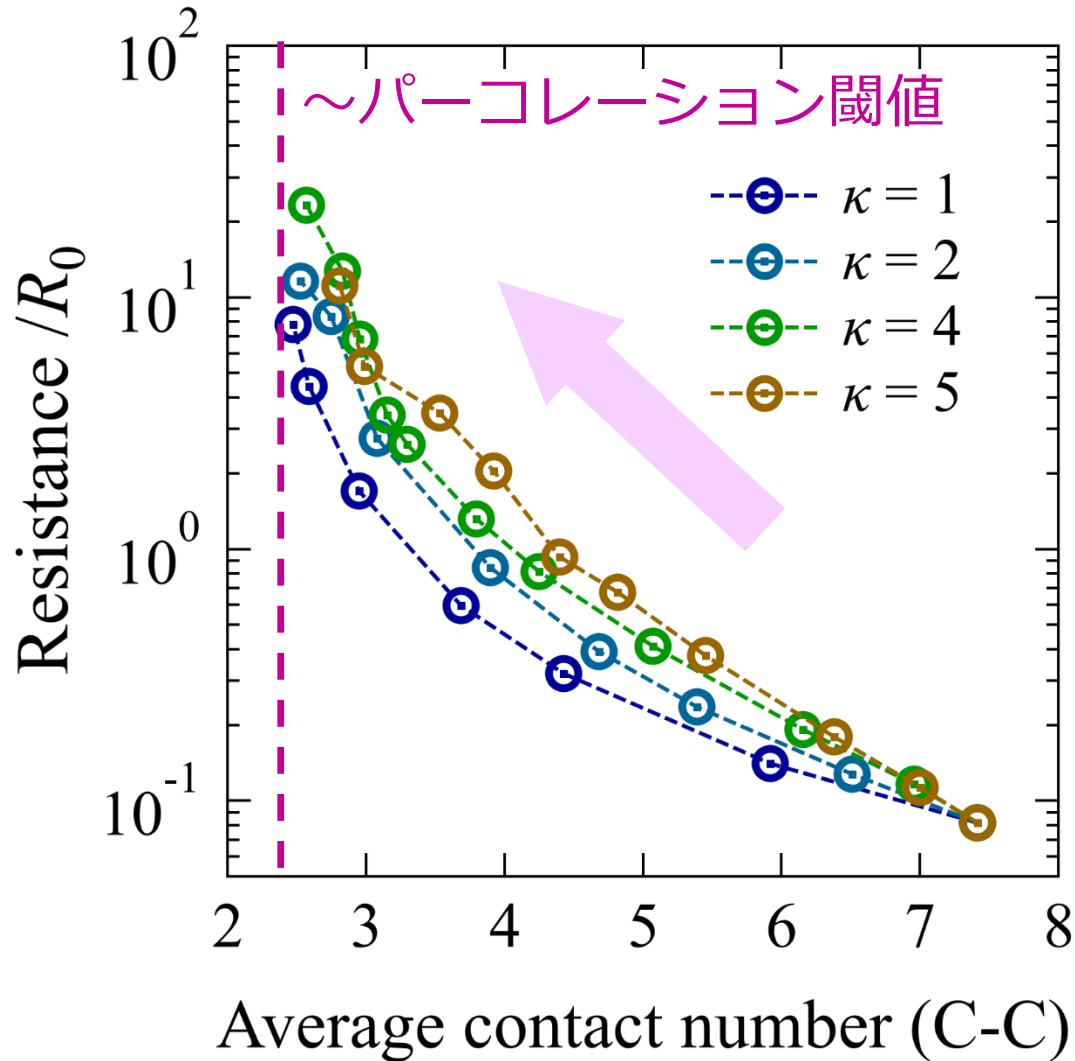
← 偏析が抑制される条件



粒径比の効果



導電粒子間の接触数

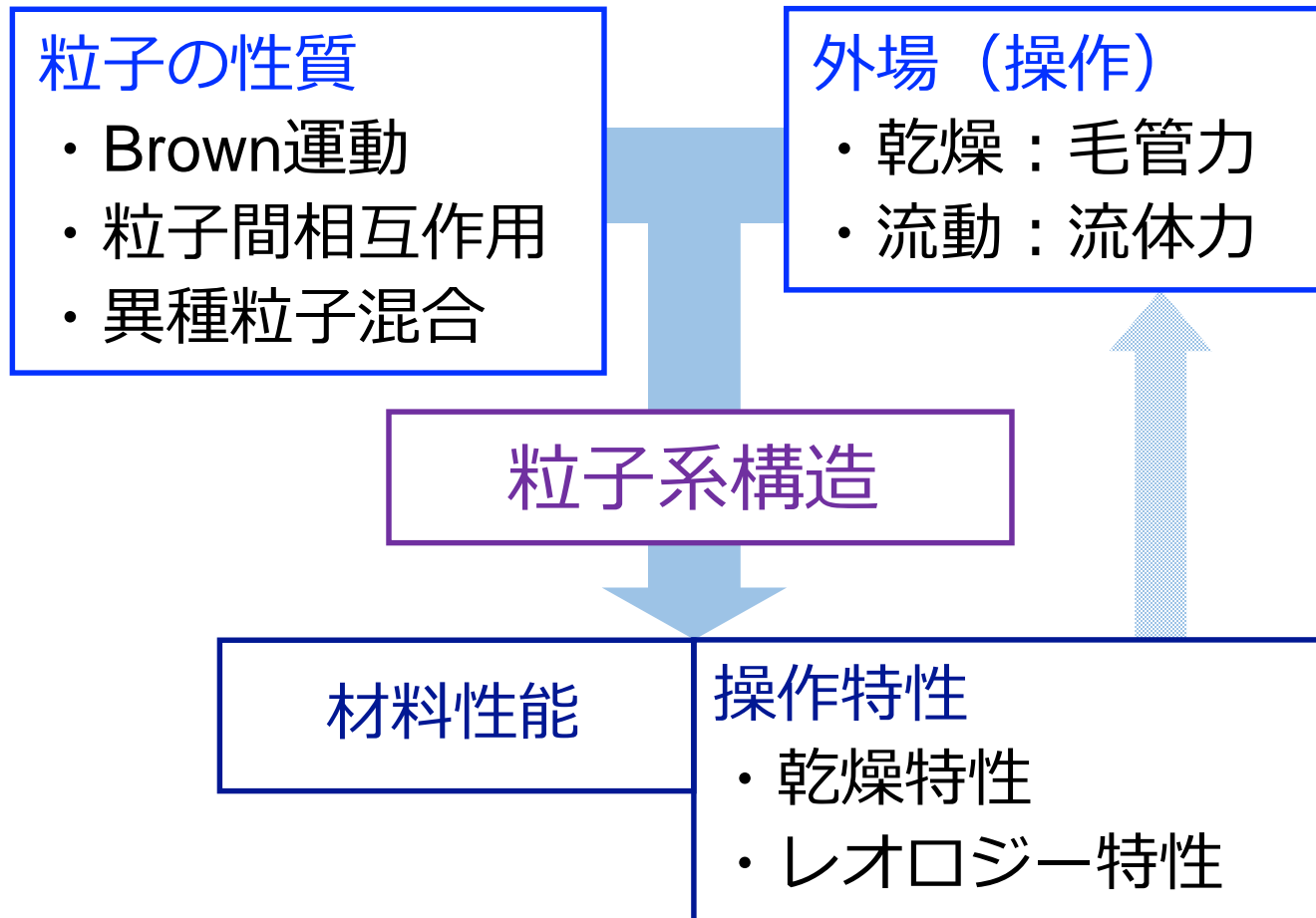


パーコレーション閾値と導電粒子間接触数に相関

まとめ

微視的数値計算による現象理解

→ ものづくりの指針構築へ



SNAP研究会

https://www.product-innovation.or.jp/snap/index_snap2019.html

プロダクト・イノベーション協会（事業母体）

<http://www.product-innovation.or.jp>