

コロイド系の特異な乾燥現象の理解に導く メソスケール数理モデル

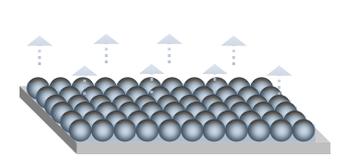
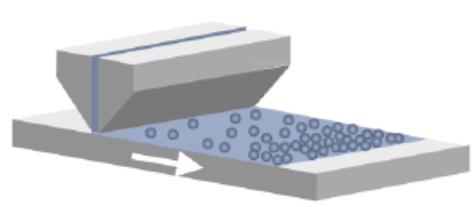
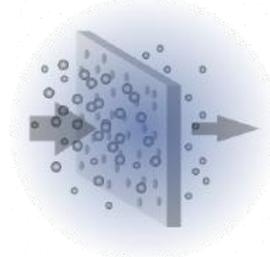
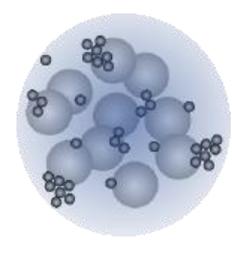
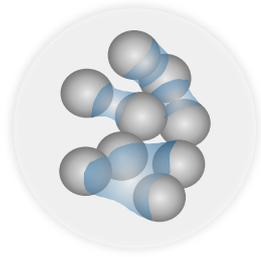
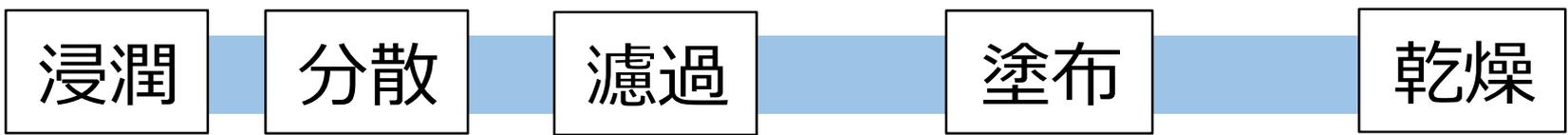
辰巳 怜

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



分散液性状 (分散・凝集)

操作条件

粒子系構造の形成



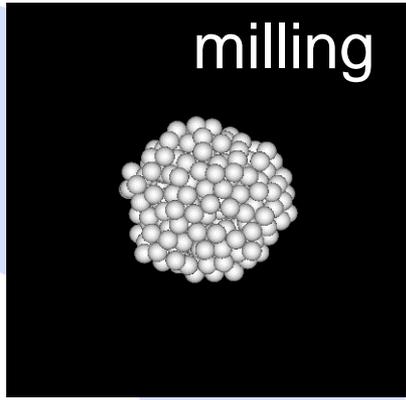
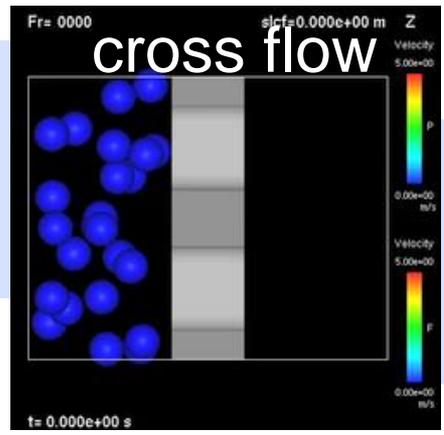
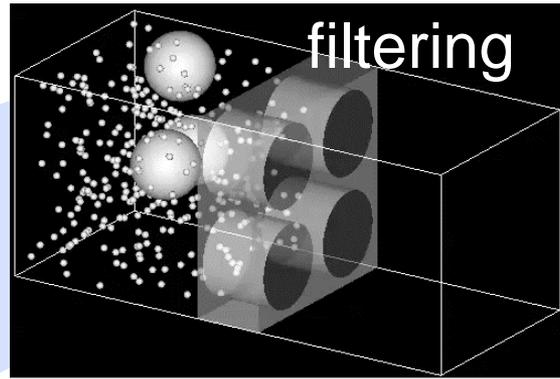
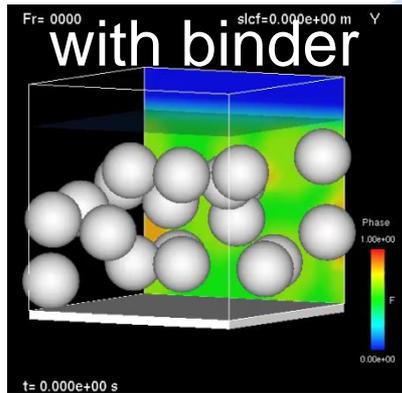
操作特性

- ・ 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

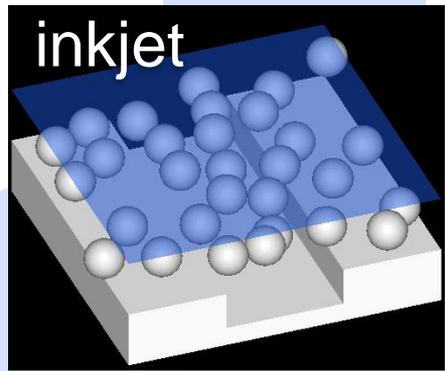
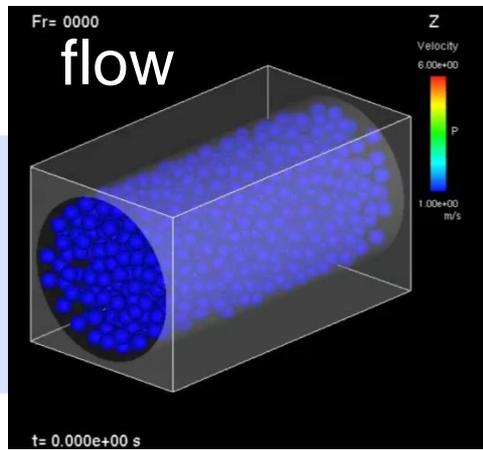
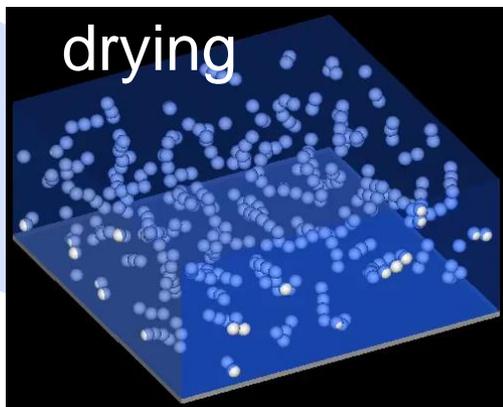
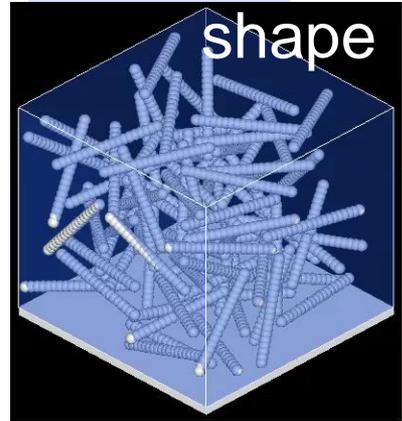
材料性能

強度, 電気/熱伝導性, 光学特性, ...

数値シミュレータ SNAP



コロイド科学から
コロイド工学へ

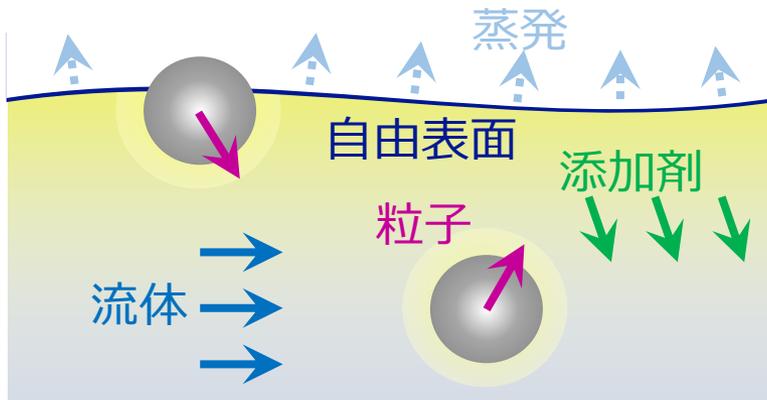


SNAPの数理モデル

粒子：運動方程式

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

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（今回の講演）

- ・ 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

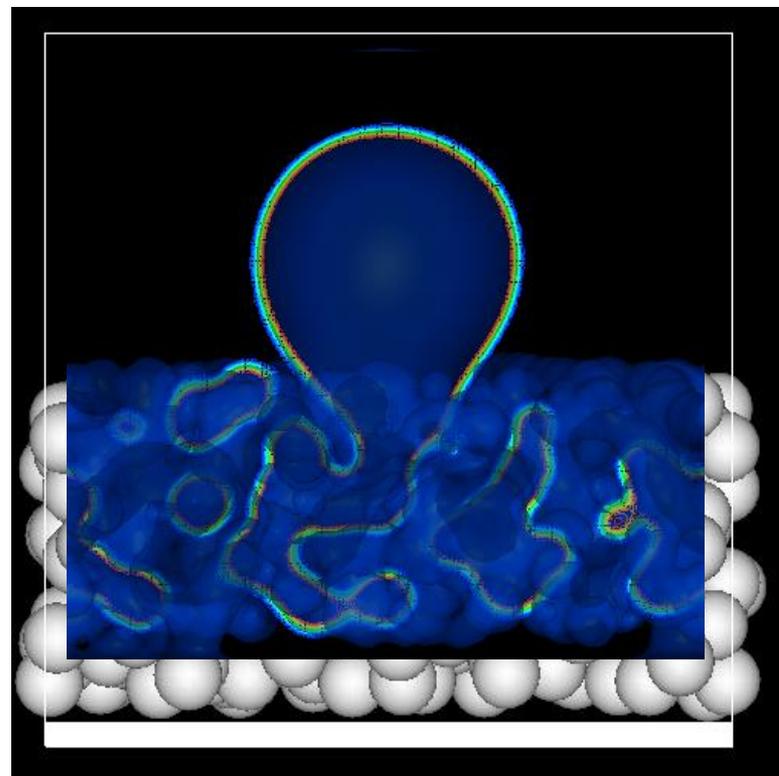
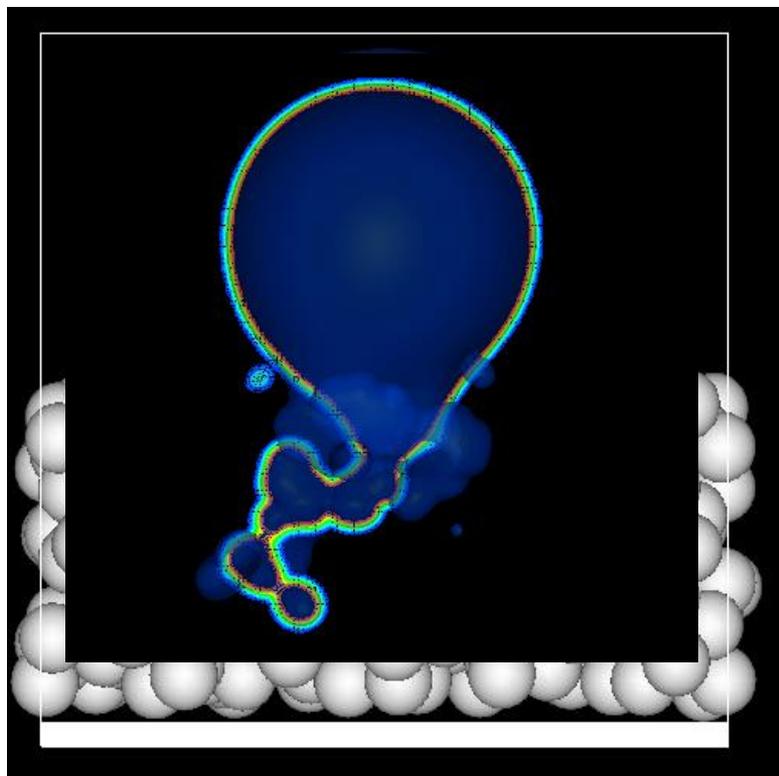
自由表面：移流方程式

添加剤：移流拡散方程式

粒子層への浸潤

濡れ性：中 接触角 45°

濡れ性：高 接触角 10°

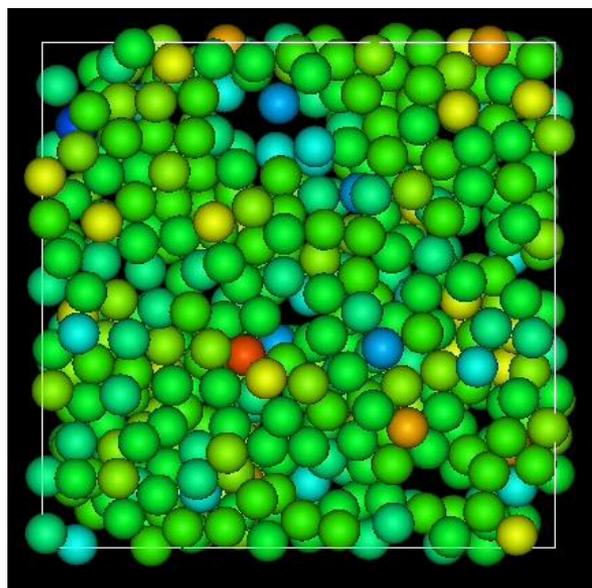
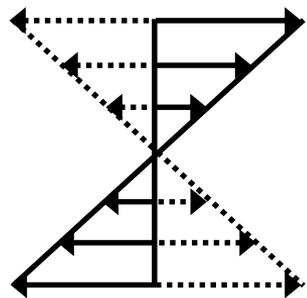


粒子体積分率 0.3

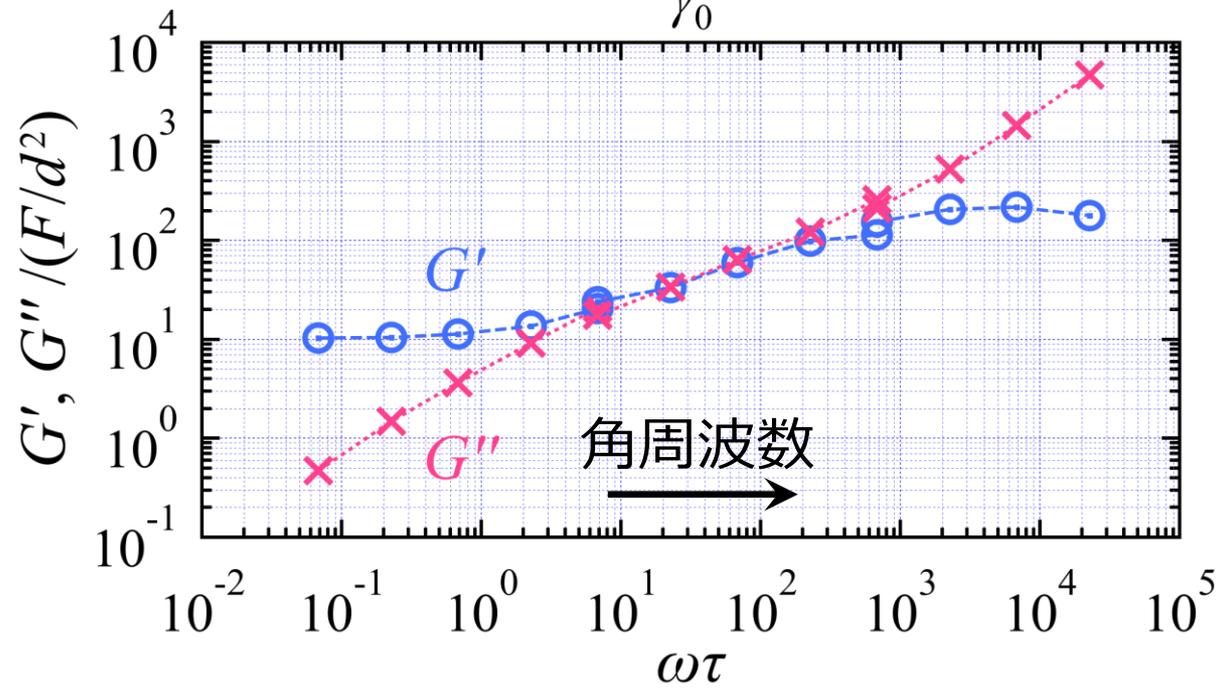
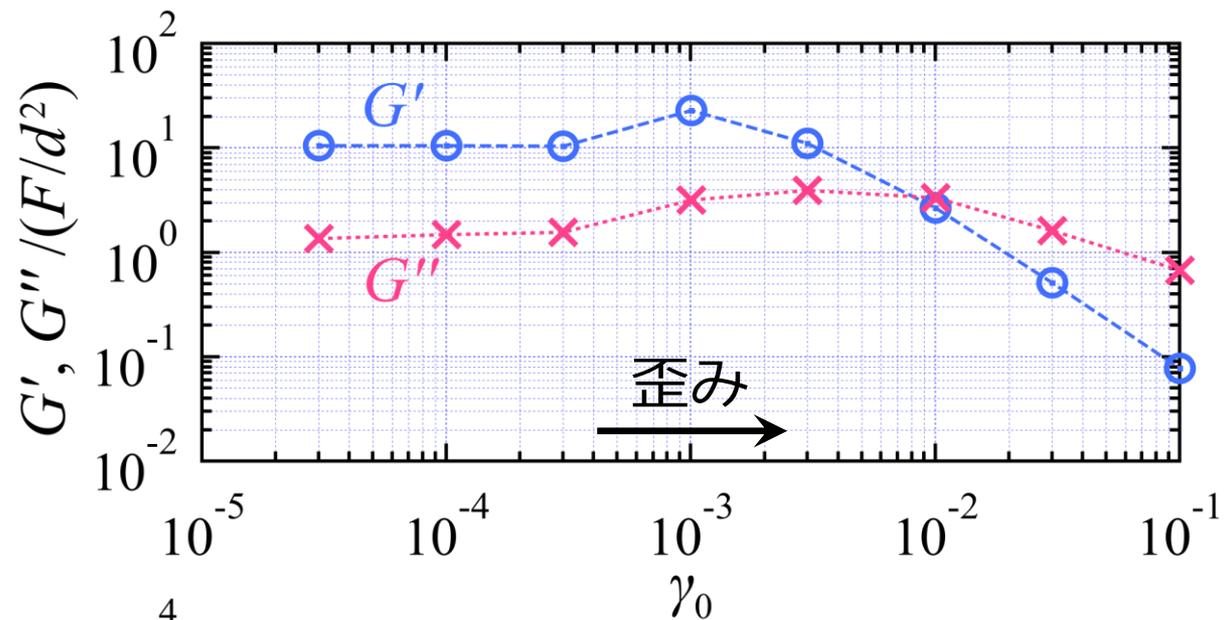
粘弾性評価

$$U_x(t) = \dot{\gamma}(t)y$$

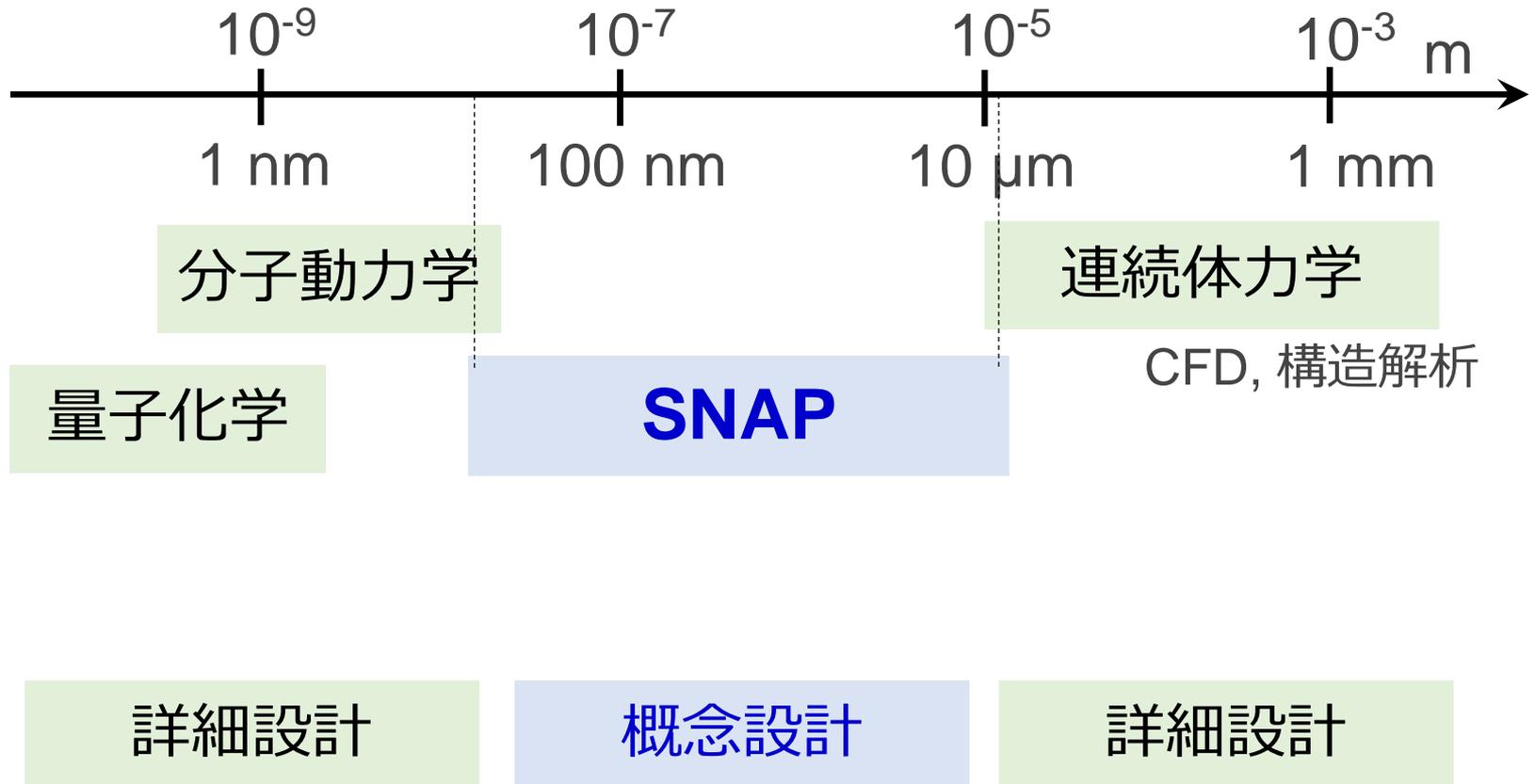
$$\dot{\gamma}(t) = \gamma_0\omega \cos \omega t$$



粒子凝集系



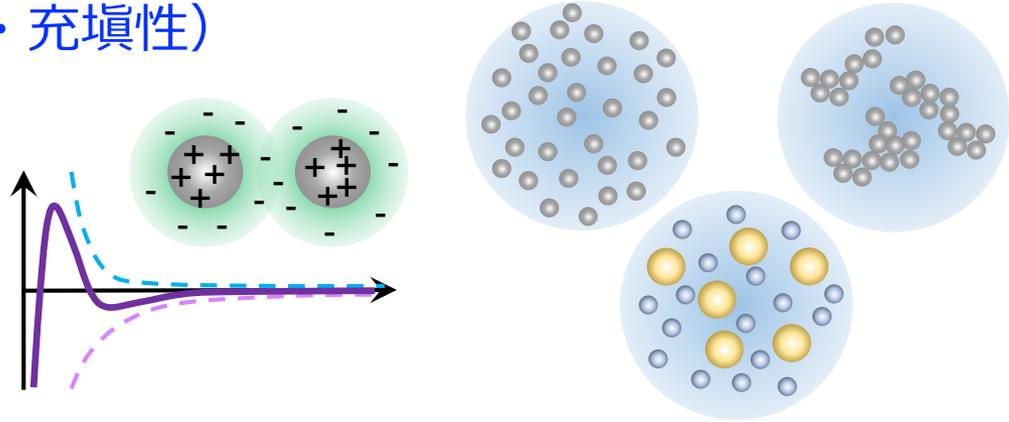
空間スケールとモデル



乾燥における構造形成

粒子の性質（凝集性・充填性）

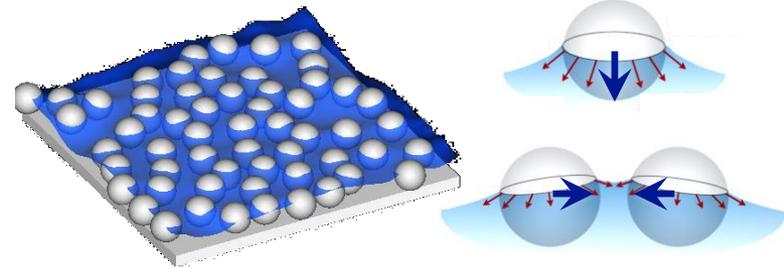
- Brown運動（拡散）
- 粒子間相互作用
- 異種粒子の混合



乾燥 = 非平衡場の印加

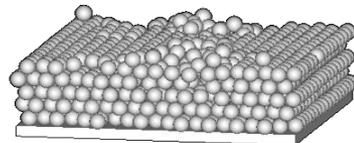
自由表面（後退，変形）の作用

- 粒子への毛管力
- 毛管流動



粒子系構造

- 粒子分布
- 空隙率
- 連結性



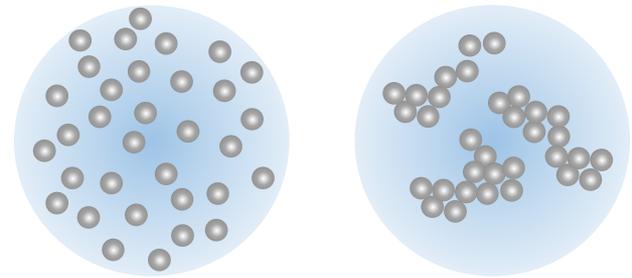
乾燥特性

材料性能

本日の内容

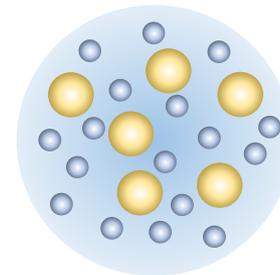
分散・凝集と乾燥

- ・ 乾燥特性（構造形成に伴う乾燥速度変化）



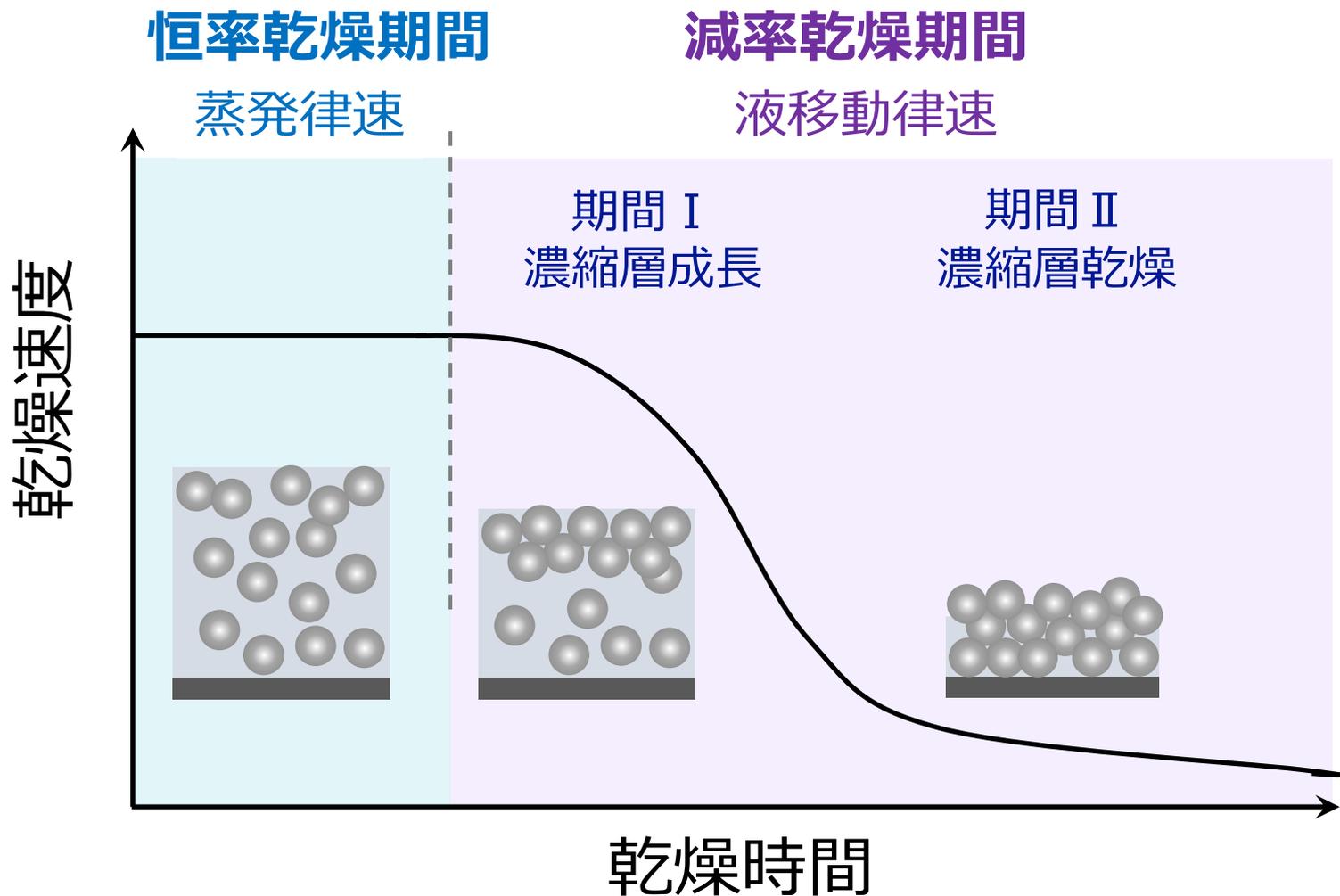
大小粒子混合系の乾燥

- ・ 小粒子の表面偏析
- ・ 導電粒子のネットワーク形成



微粒子分散液の乾燥特性

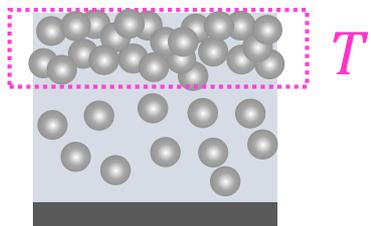
乾燥速度の時間変化（重量変化の時間微分） \leftrightarrow 構造形成



乾燥欠陥：スキン層形成

熱収支

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



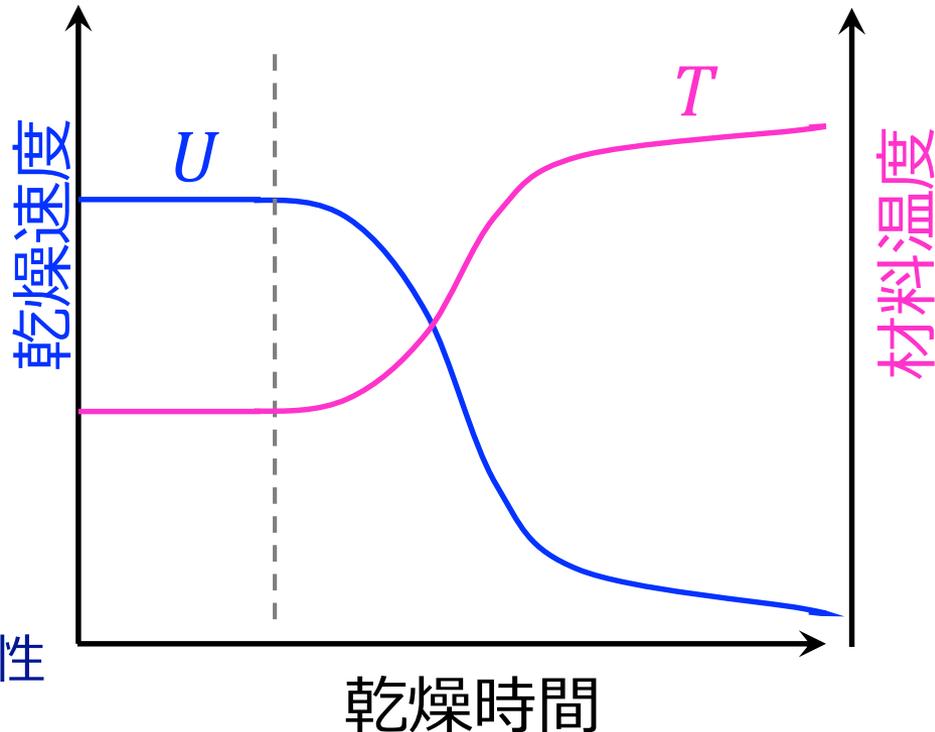
液体密度 ρ
 蒸発潜熱 L_v
 熱伝達率 h
 熱風温度 T_{air}

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

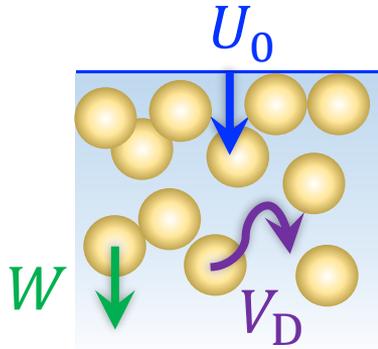
- ・ 透水抵抗 → 乾燥速度の低下
- ・ 材料密度の不均一化
- ・ 表面荒れの誘起

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

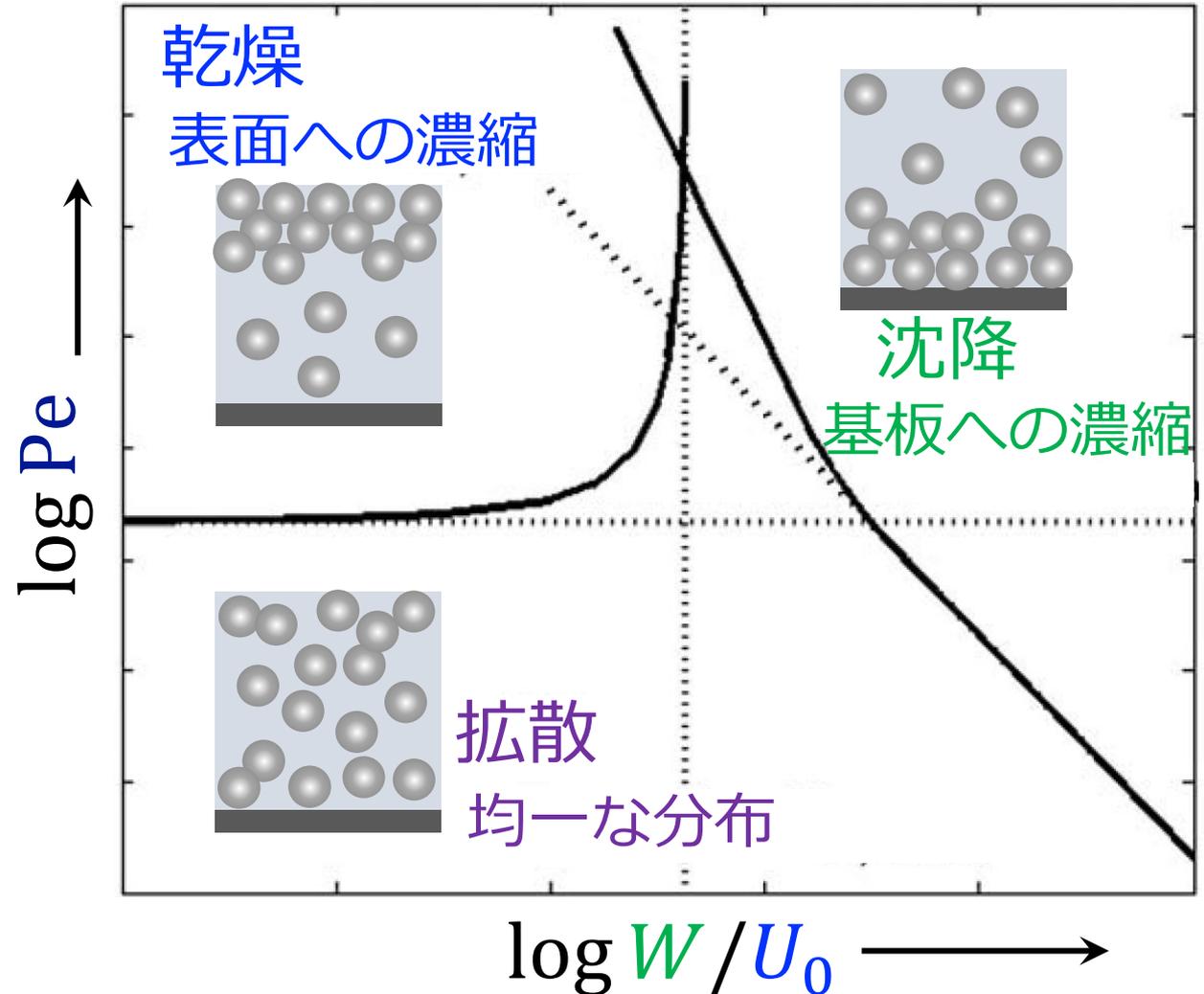
沈降速度 W

拡散速度 $V_D = \frac{D}{d}$

拡散係数 D

乾燥Péclet数

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



濃縮層形成の連続体モデル

拡散方程式
$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2}$$

粒子体積分率 ϕ

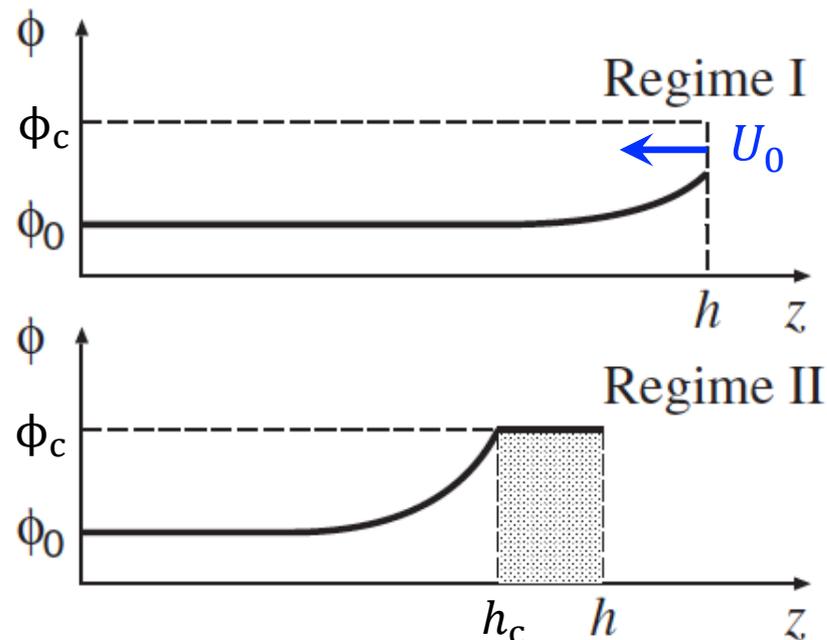
境界条件

$$\partial_z \phi(h, t) = \frac{U_0}{D} \phi(h, t) \quad (\text{自由表面})$$

粒子拡散流束 = 表面での濃縮率

$$\partial_z \phi(0, t) = 0 \quad (\text{基板})$$

粒子拡散流束なし



○ 濃縮層形成過程の把握

自由表面後退速度 vs. 拡散速度

× 粒子系構造（透水性）の把握

→ × 乾燥特性の把握

Okuzono *et al.*,
Phys. Rev. Lett. **97**, 136103 (2006).

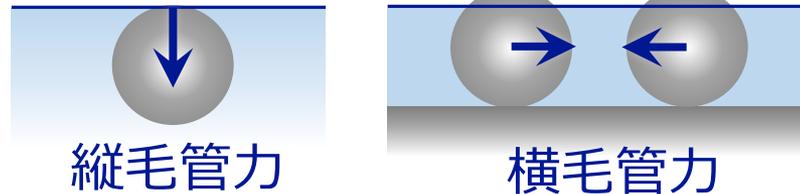
基礎方程式 (SNAP-L)

粒子運動モデル (Langevin方程式)

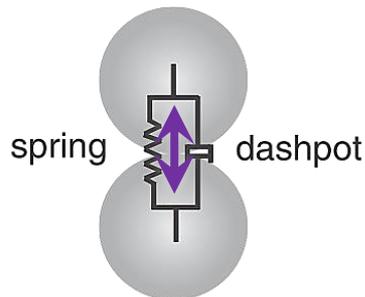
$$M\dot{\mathbf{V}} = -\underbrace{\zeta\mathbf{V}}_{\text{流体}} + \underbrace{\mathbf{F}^R}_{\text{自由表面}} + \underbrace{\mathbf{F}^{\text{cpl}}}_{\text{自由表面}} + \underbrace{\mathbf{F}^{\text{cnt}}}_{\text{粒子間}} + \mathbf{F}^{\text{DLVO}}$$

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

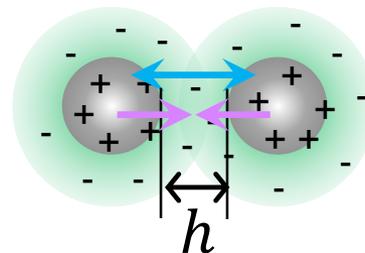
- 毛管力： F^{cpl}



- 接触力： F^{cnt}



- DLVO力： 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

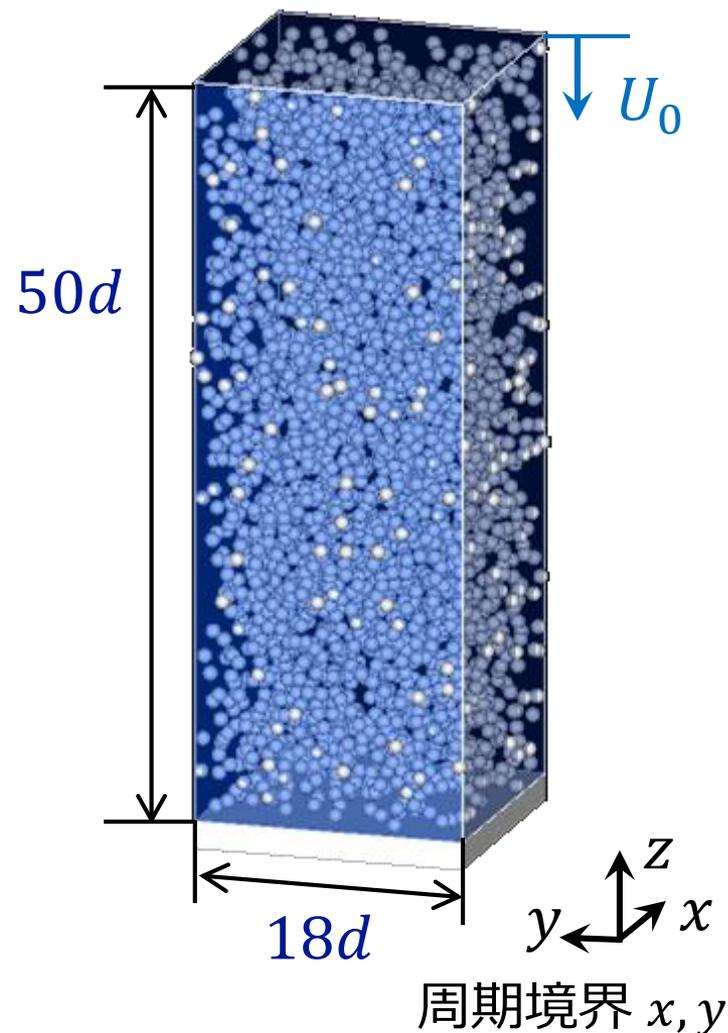
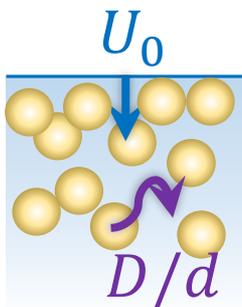
粒子

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

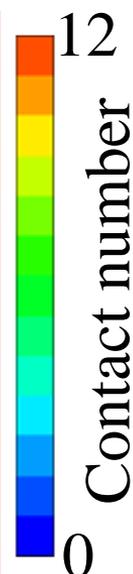
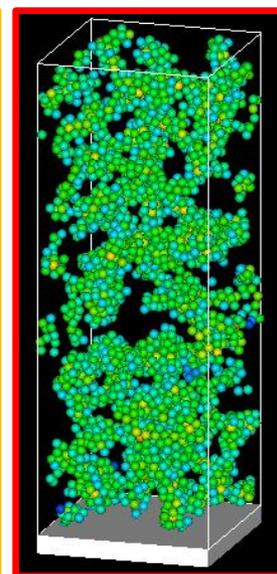
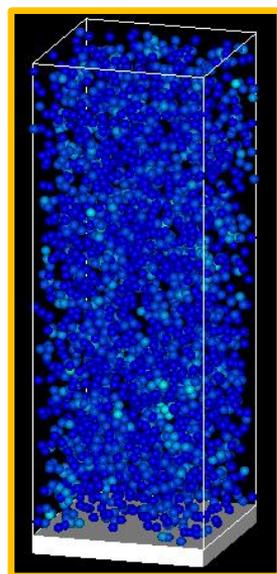
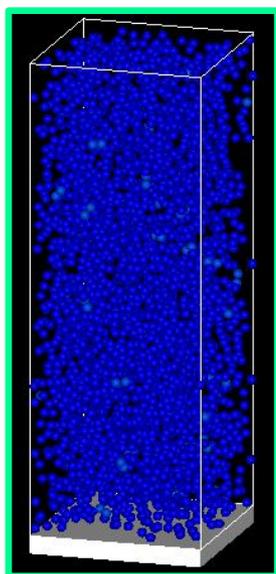
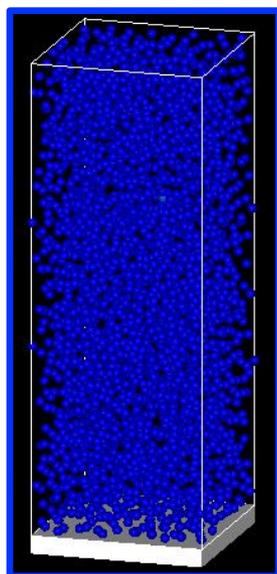
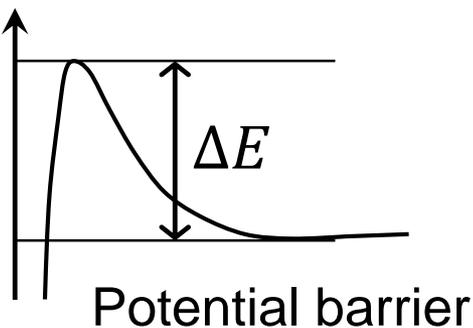
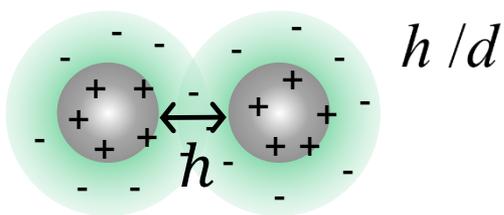
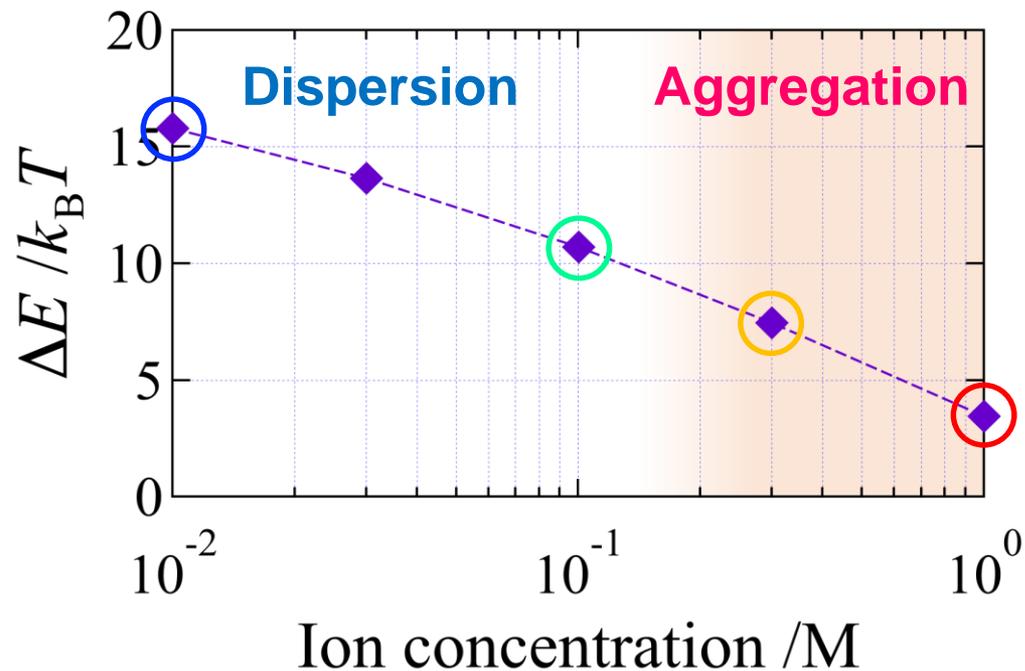
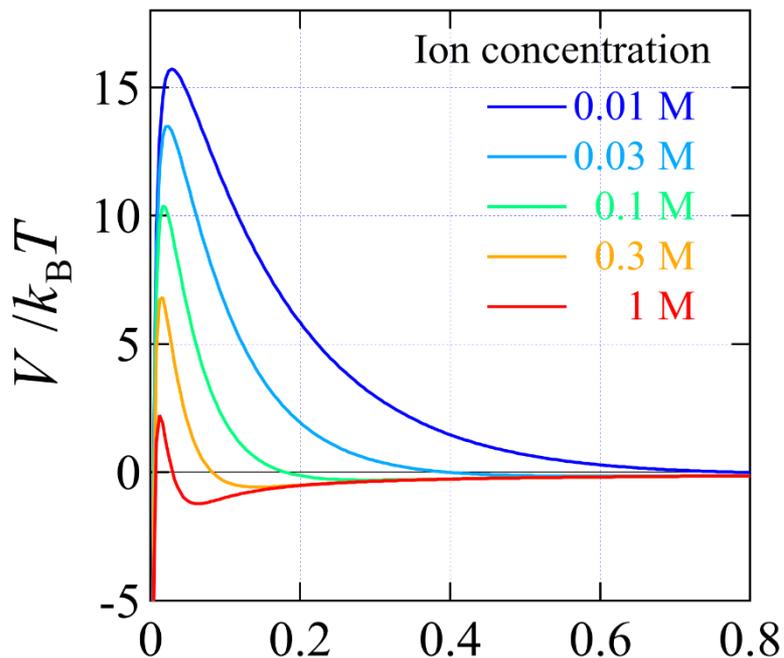
媒質：水

- 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

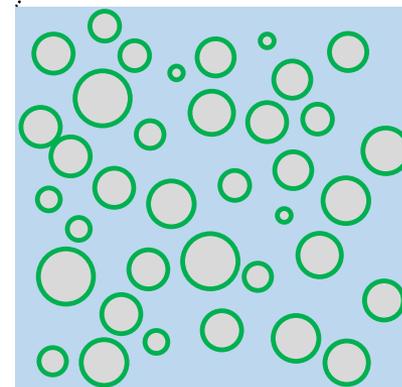
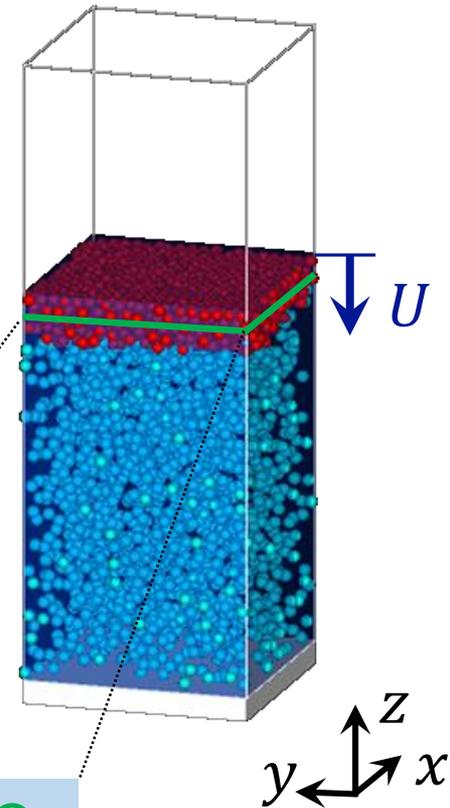
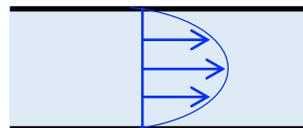
濡れ辺長: L_f



アナロジー

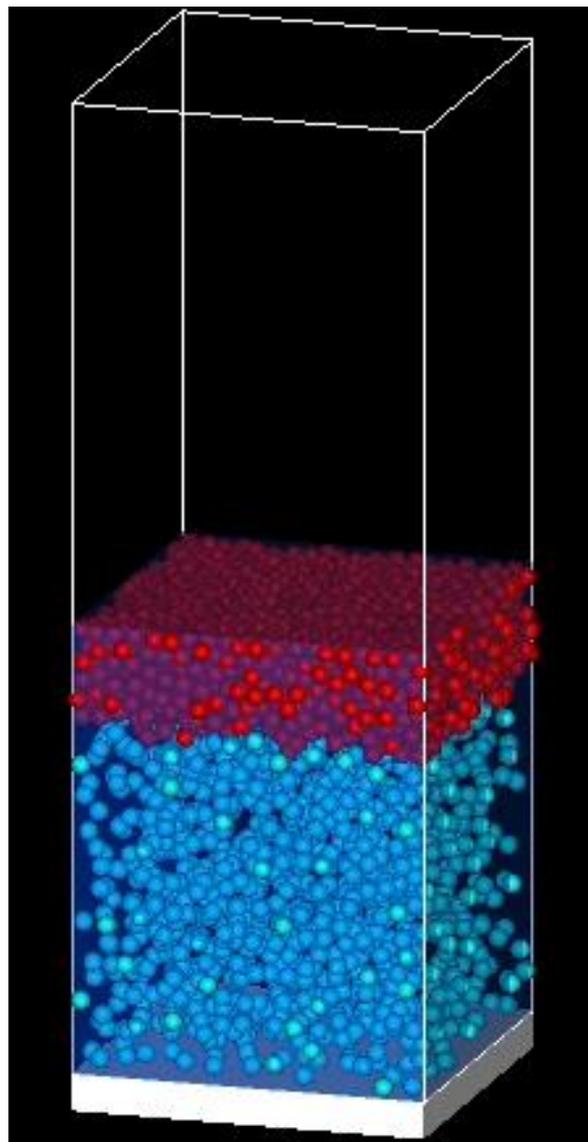
円管抵抗率 (Hagen-Poiseuille流)

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

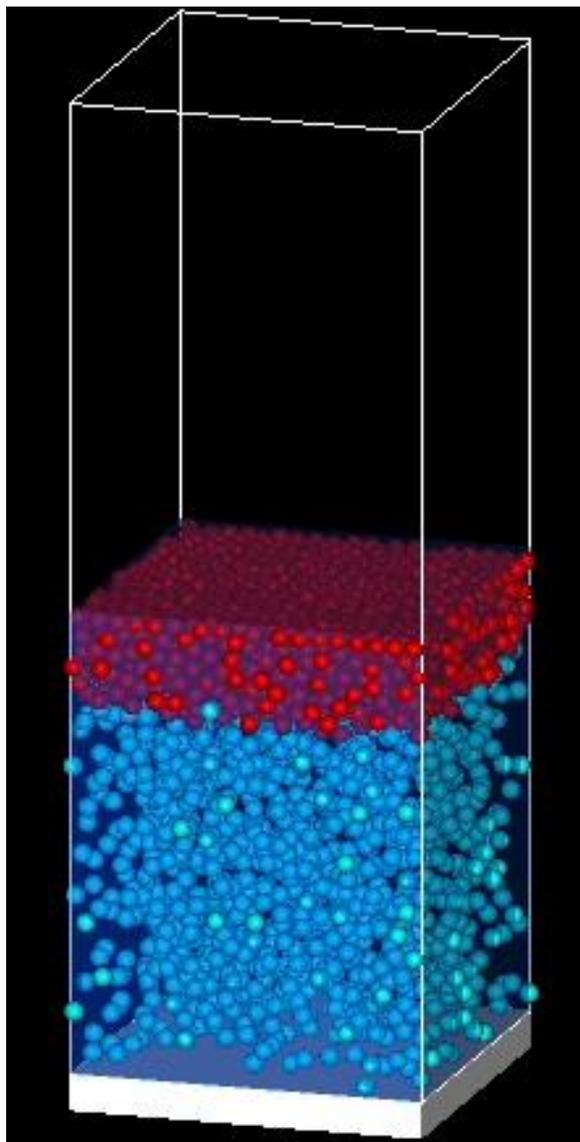


断面

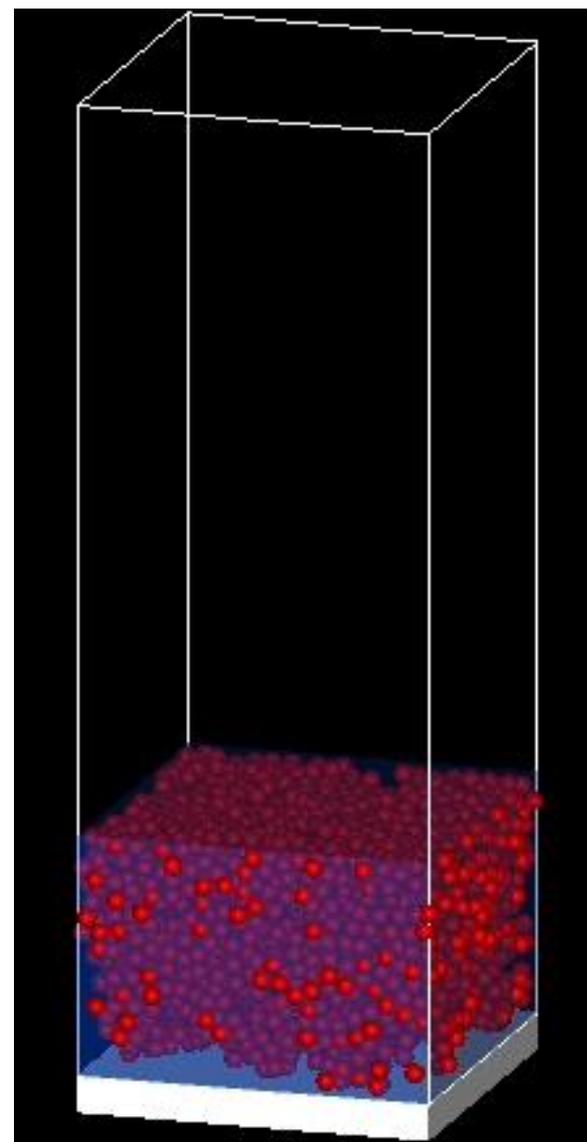
計算結果



0.01 M

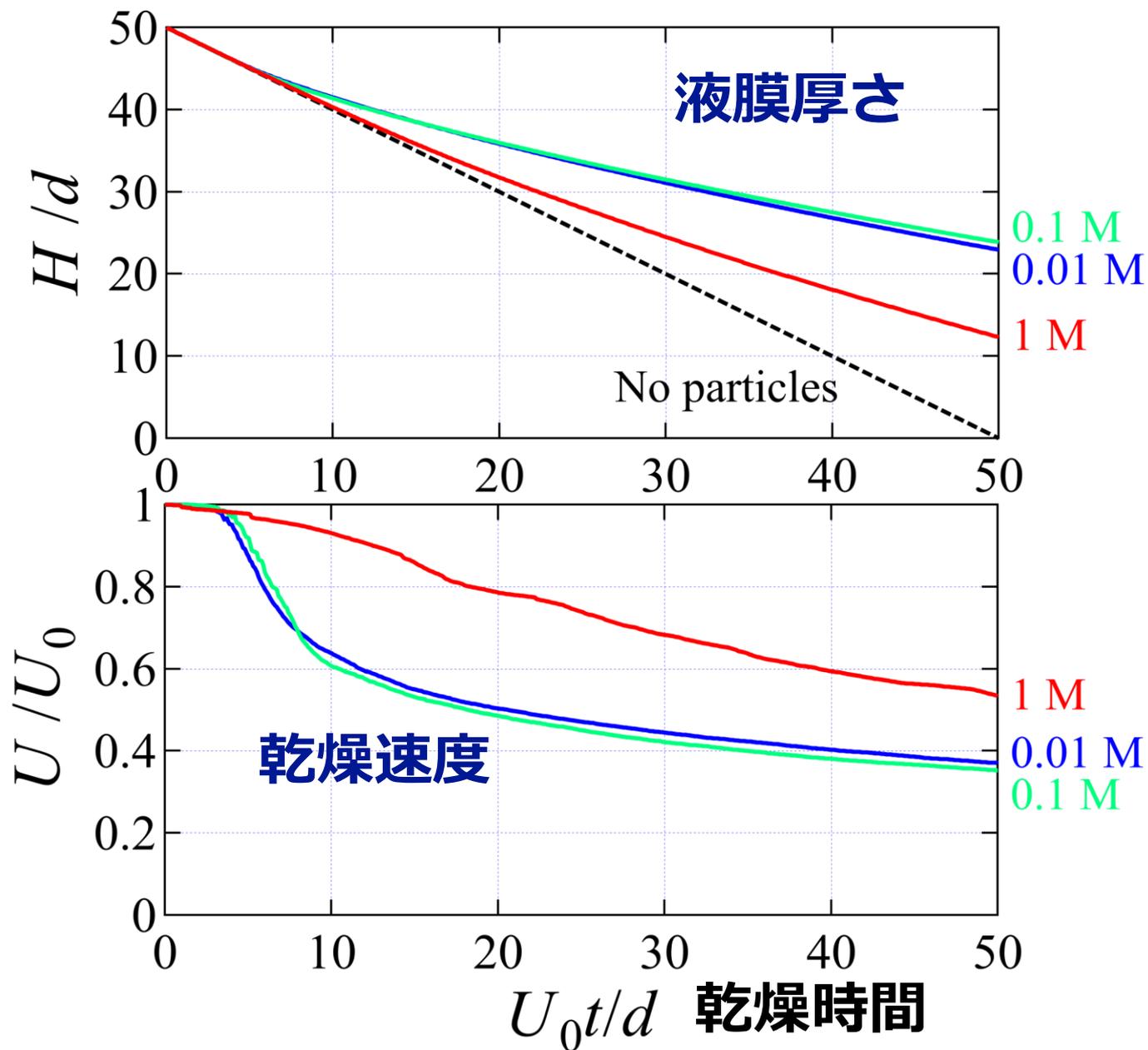


0.1 M

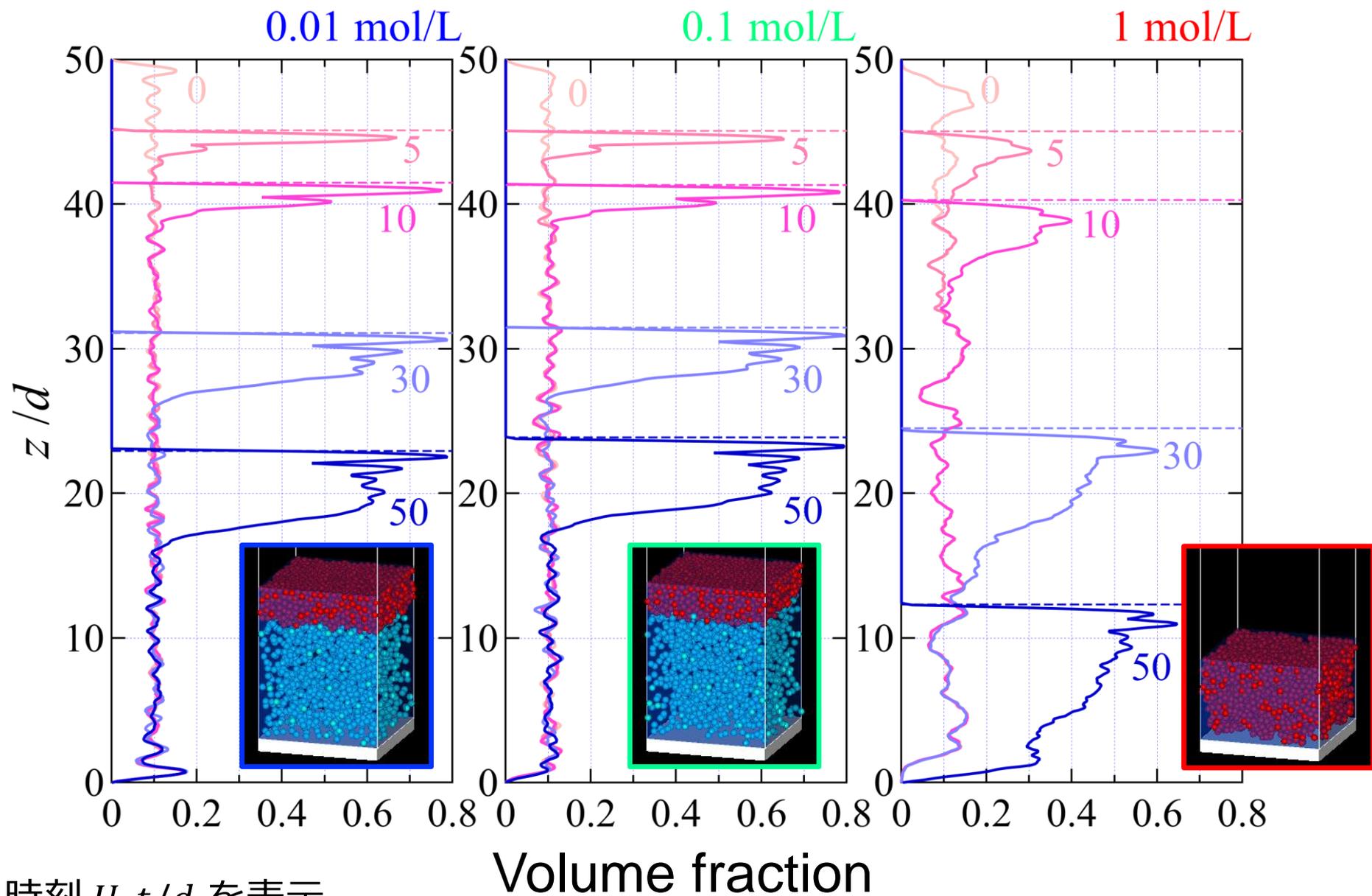


1 M

乾燥特性



粒子分布



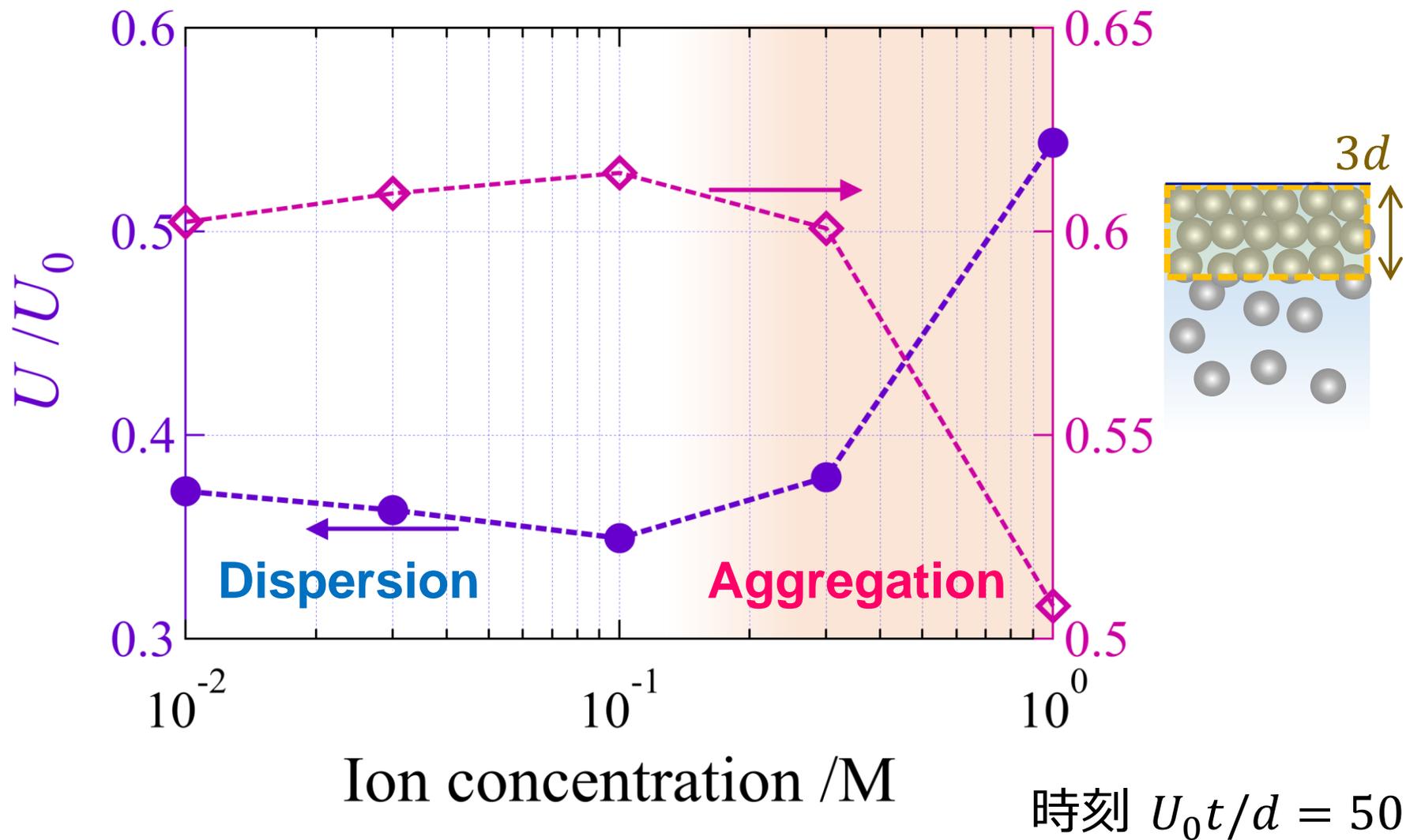
時刻 $U_0 t/d$ を表示

Volume fraction

イオン濃度の効果

乾燥速度

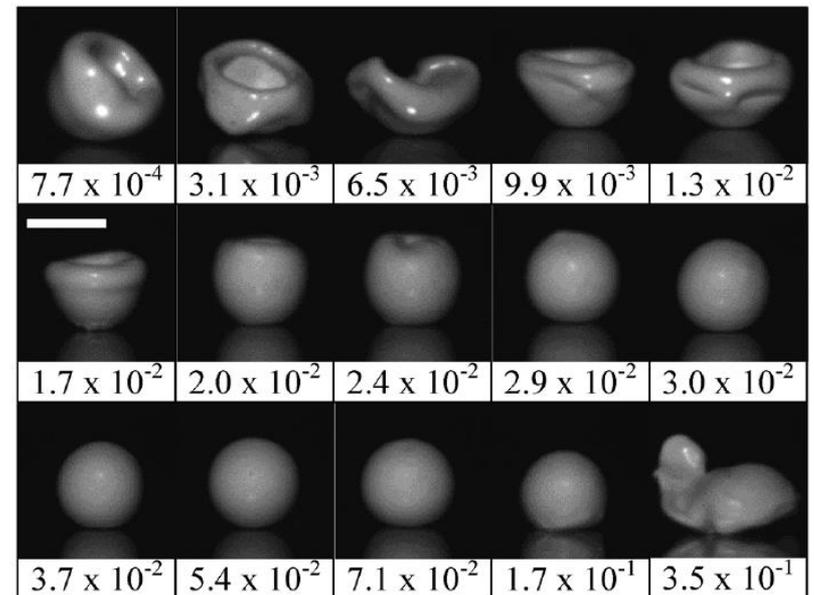
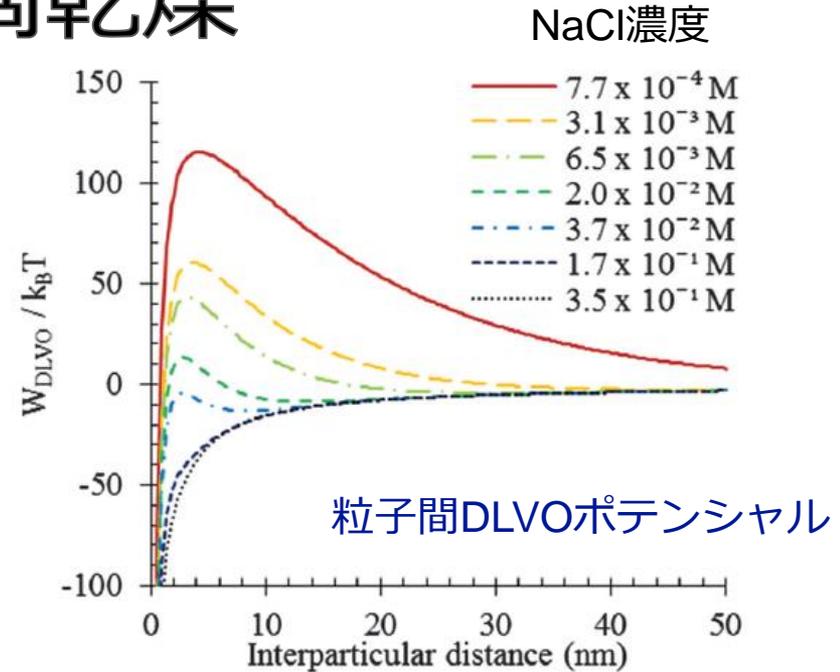
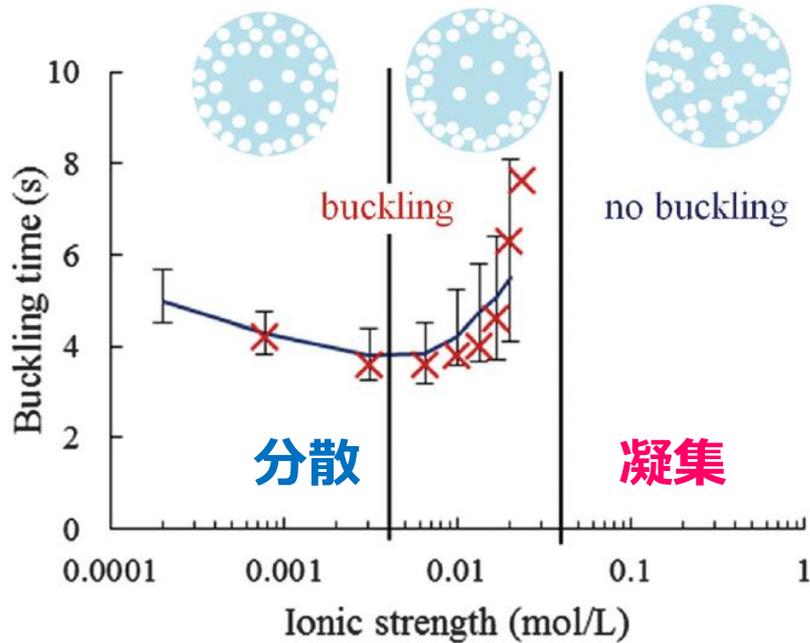
粒子濃縮層の体積分率



参考：液滴乾燥

ZrO₂粒子（粒径 110 nm） + 水系
 粒子濃度 15.5 vol. %

Leidenfrost現象による液滴乾燥
 液滴体積 2 μL（直径 0.8 mm）
 乾燥速度 $\sim 4 \times 10^{-5}$ m/s

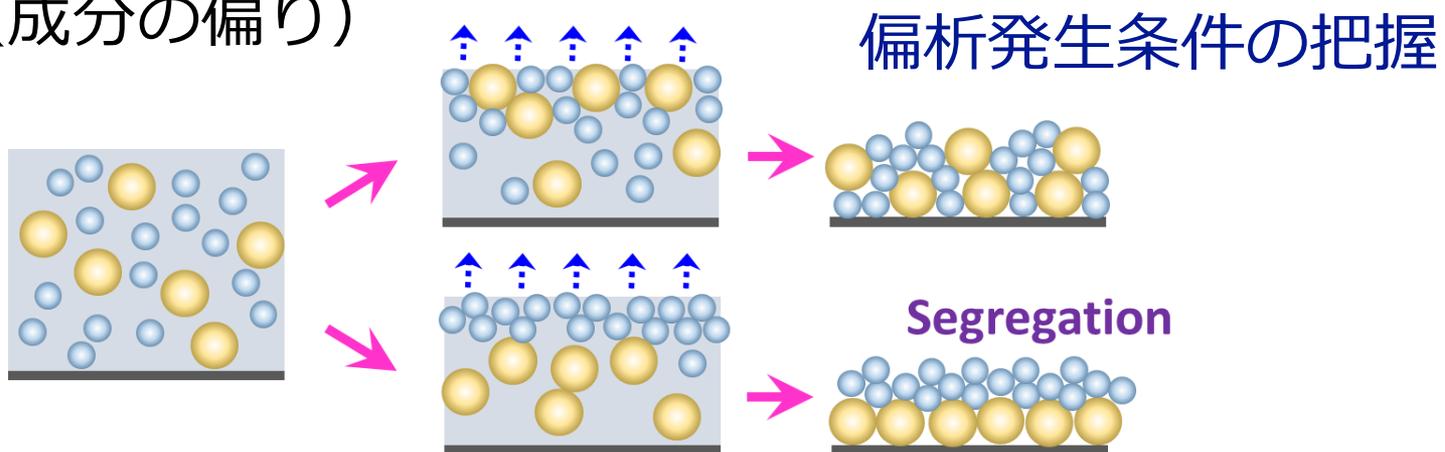


大小粒子混合系の乾燥

粒子+バインダ系（塗工紙，電池電極，...）

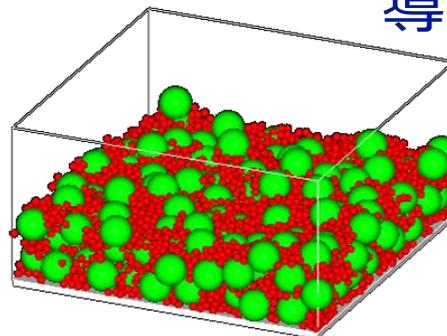
ナノコンポジット材料

- 偏析（成分の偏り）



- 透明導電膜への応用

不透明な導電粒子
透明な絶縁粒子



導電性・光透過性の評価

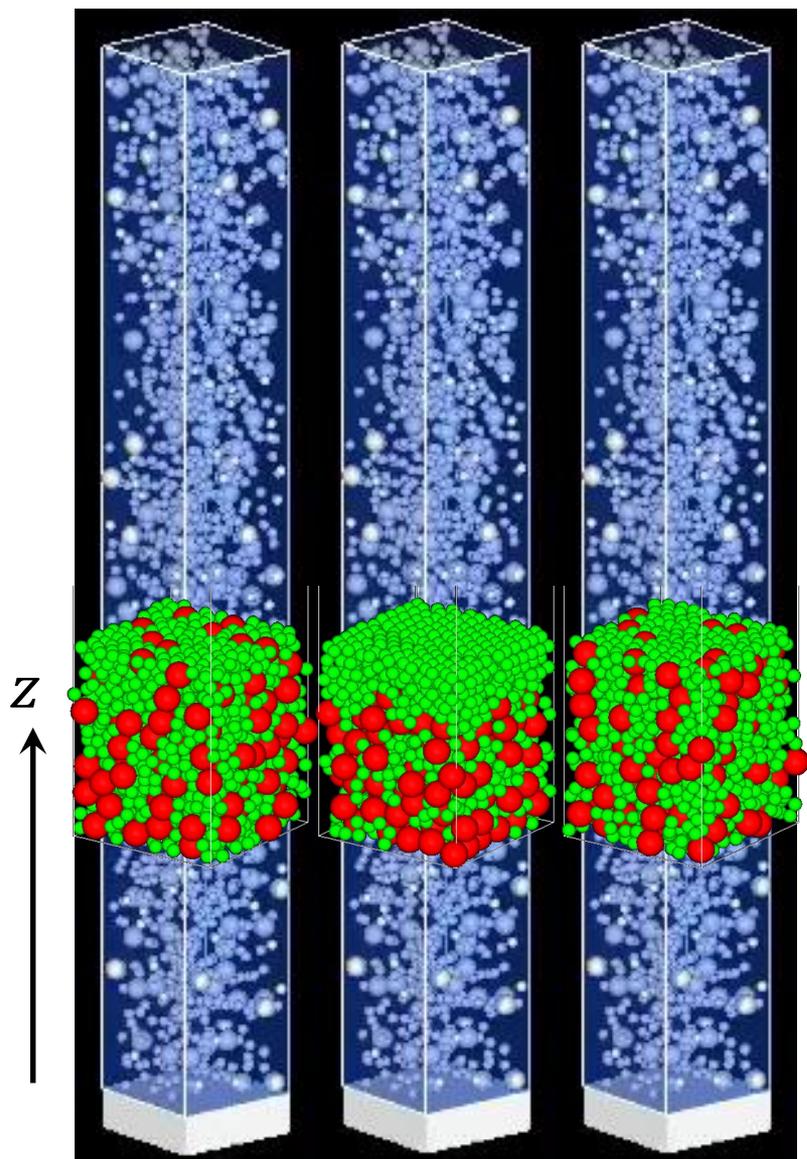
粒径比 2

偏析と乾燥速度

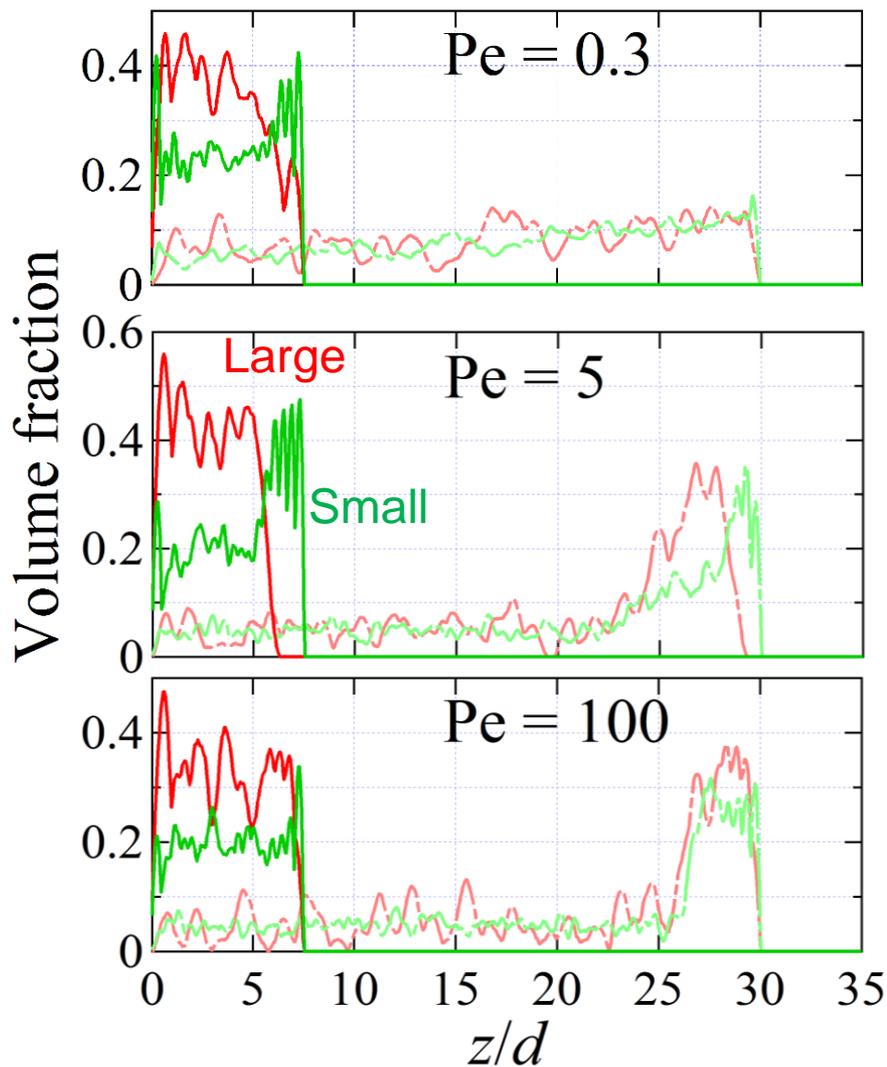
乾燥速度一定

乾燥Péclet数 $Pe = \frac{U_0 d}{D}$

24



$Pe = 0.3$ 5 100

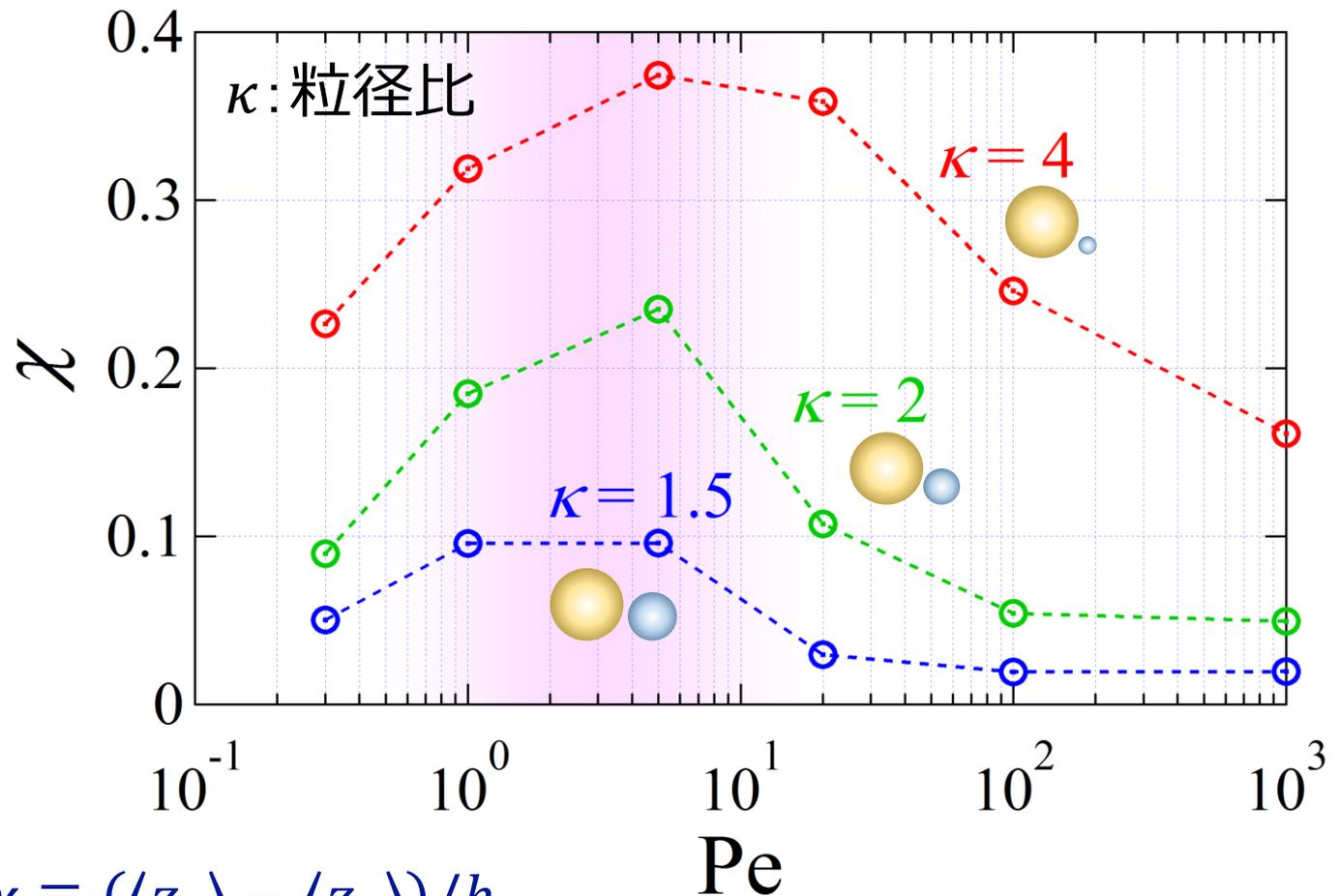
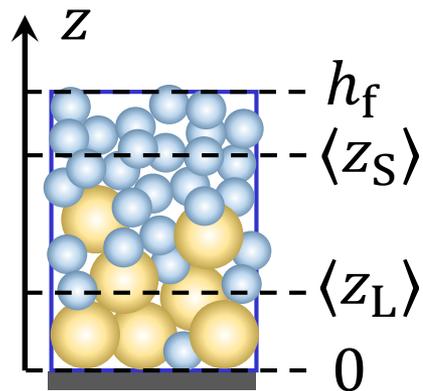


中間のPéclet数で小粒子偏析が顕著

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

偏析の影響因子

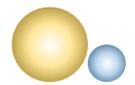
偏析の程度が最大となる乾燥速度が存在
 粒径比が大きいほど偏析しやすい



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

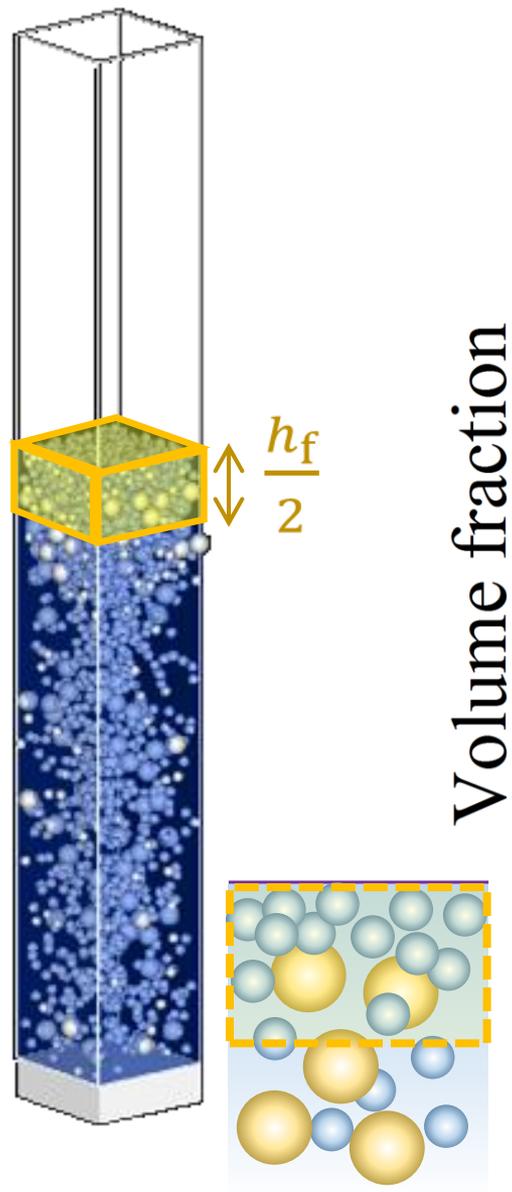
粒子の平均z座標 ●： $\langle z_L \rangle$ ●： $\langle z_S \rangle$

偏析の進行過程

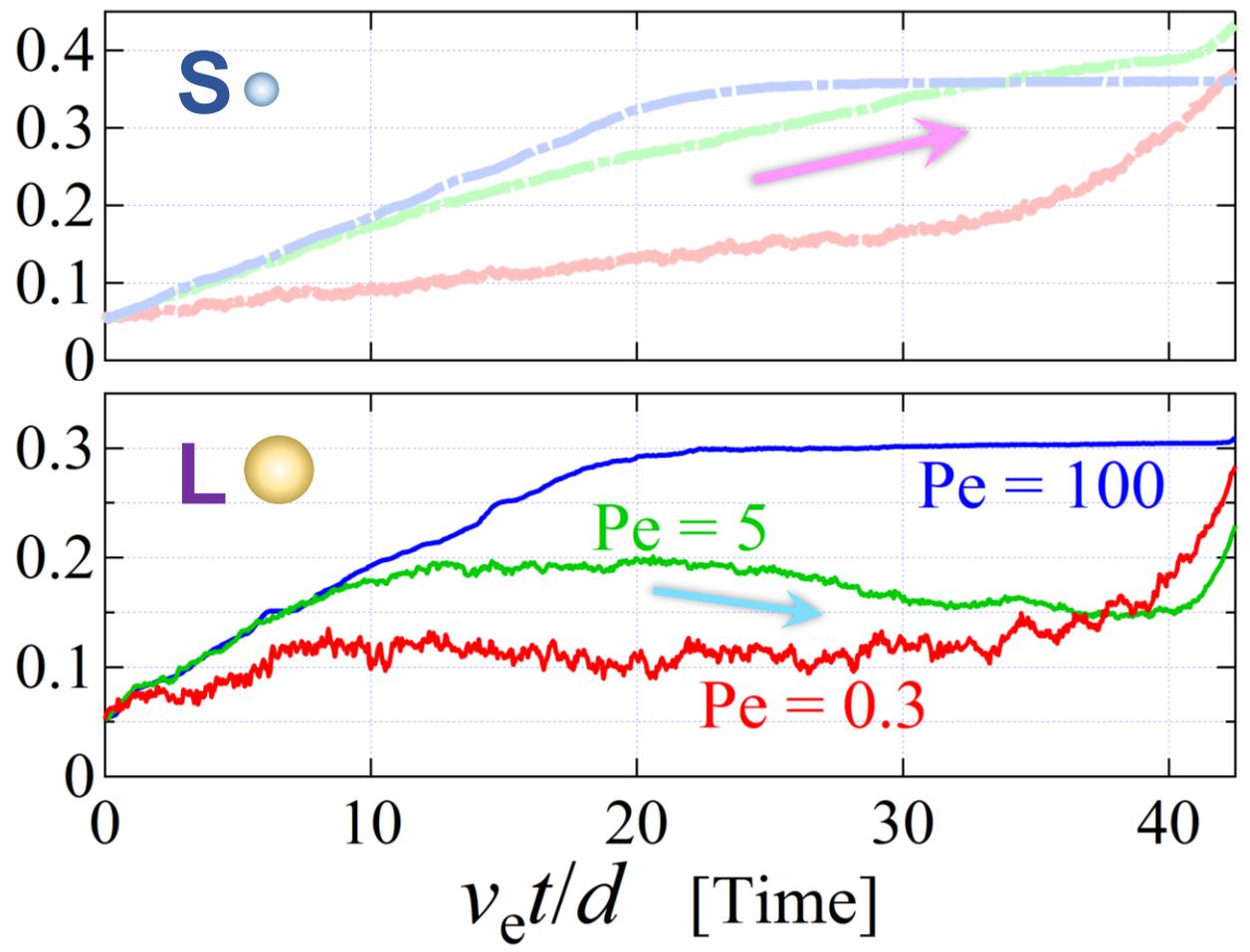


粒径比 2

S : 単調増加 **L** : 減少する期間あり



Volume fraction



参考：連続体モデル

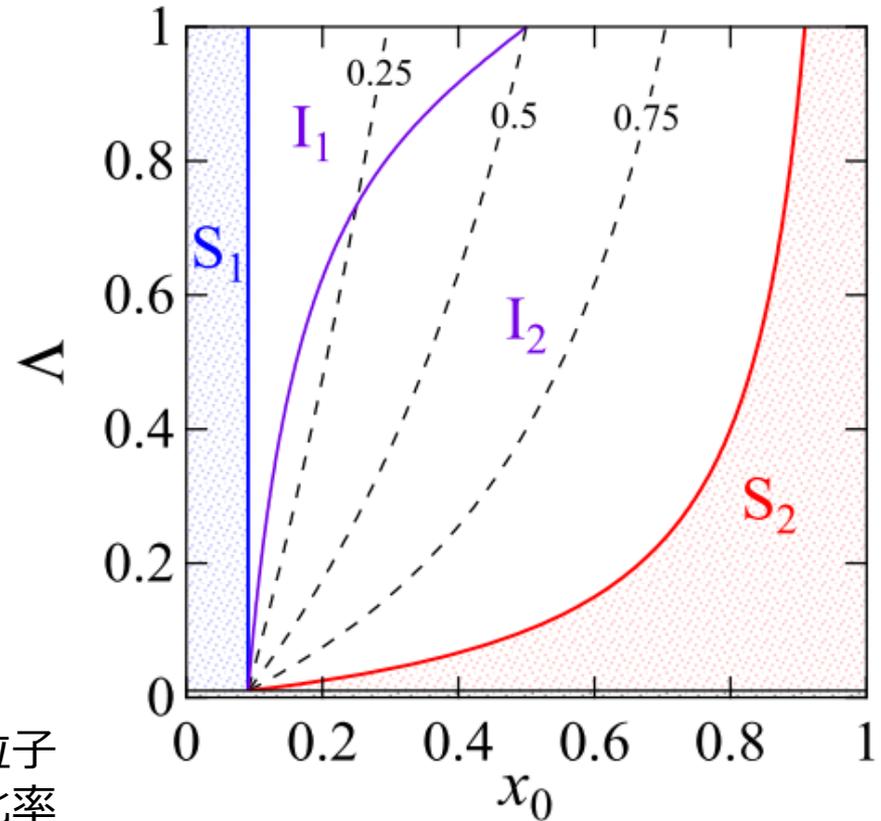
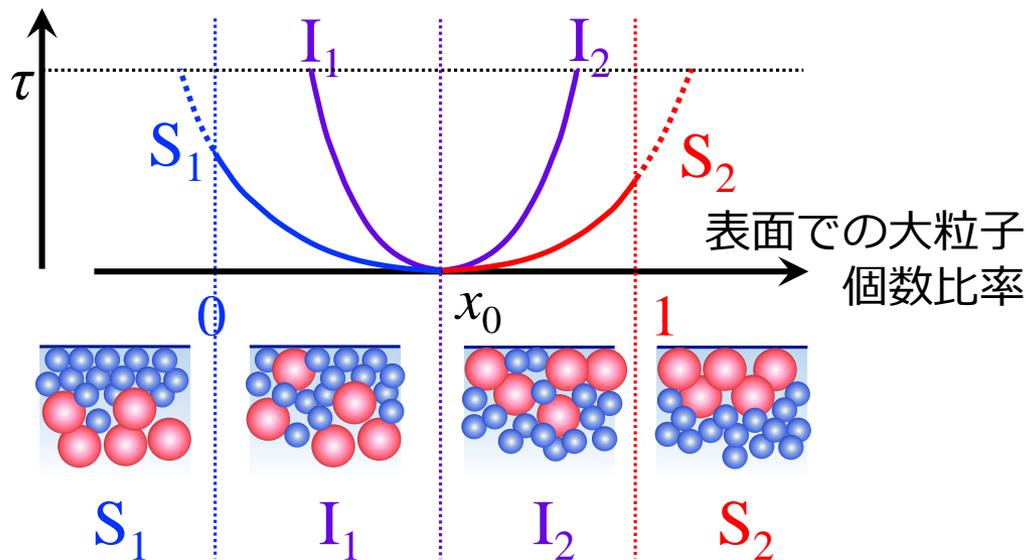
交差拡散（他方の成分の濃度勾配による拡散）を考慮

$$\frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} D_{11} & D_{12} \\ D_{21} & D_{22} \end{pmatrix} \cdot \frac{\partial^2}{\partial z^2} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}$$

数濃度：小粒子 c_1 , 大粒子 c_2

大小粒子の体積分率固定で粒径比増加

→ Λ, x_0 減少 → 小粒子偏析 (S_1)



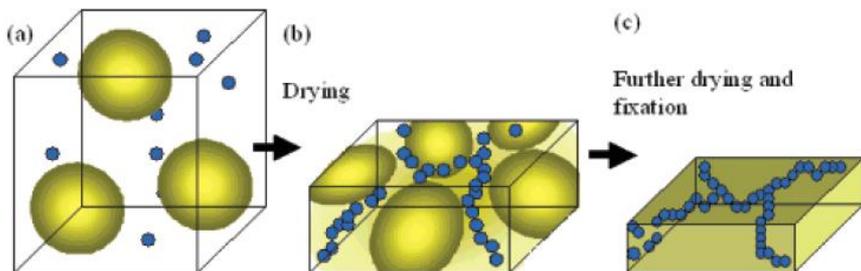
$$x_0 = \frac{c_{20}}{c_{10} + c_{20}} \text{ 大粒子の初期配合率}$$

$$\Lambda = \frac{D_{22}}{D_{11}} = \kappa^{-1} \text{ 粒径比の逆数}$$

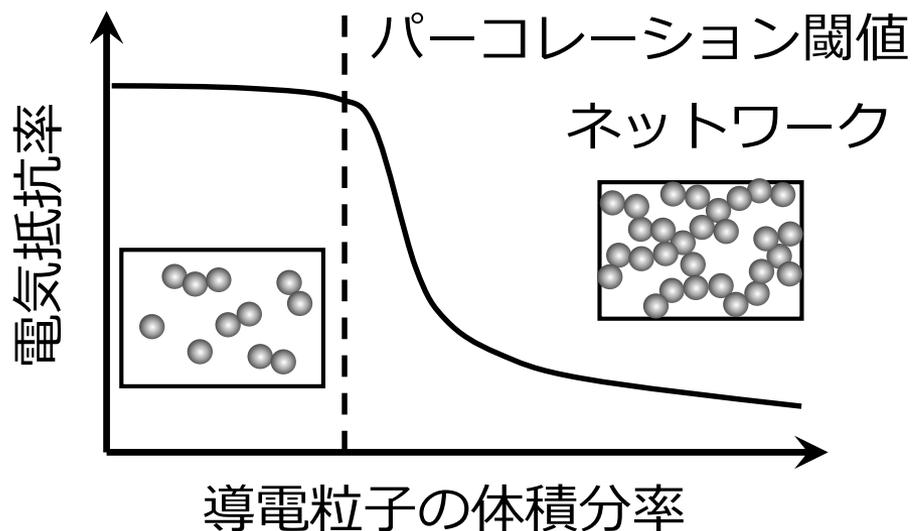
導電ネットワーク形成

透明導電膜

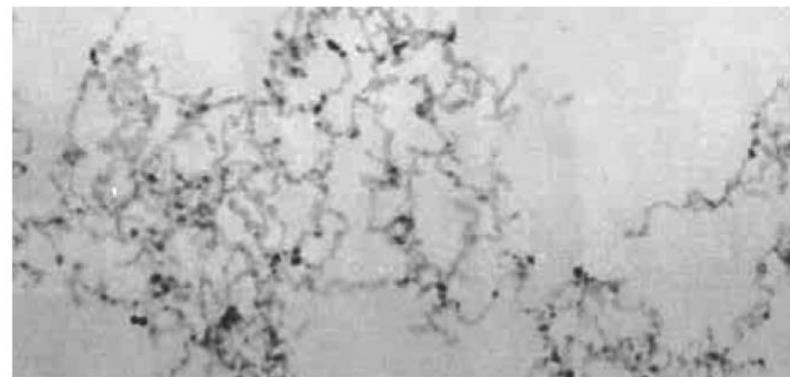
ATO (antimony-doped tin oxide)



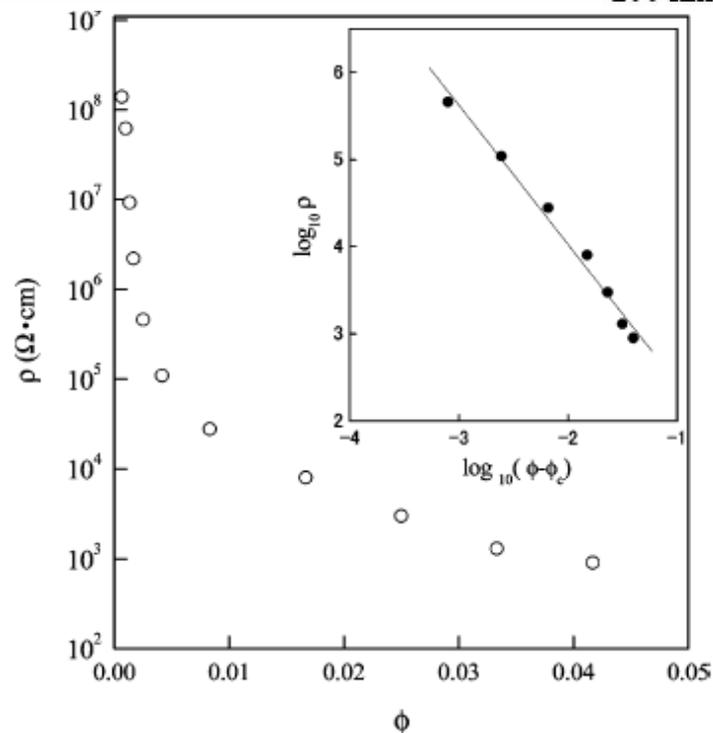
ATO nanoparticles + self-emulsified matrix materials dispersed in an aqueous medium



粒子混合により閾値を下げられるか？

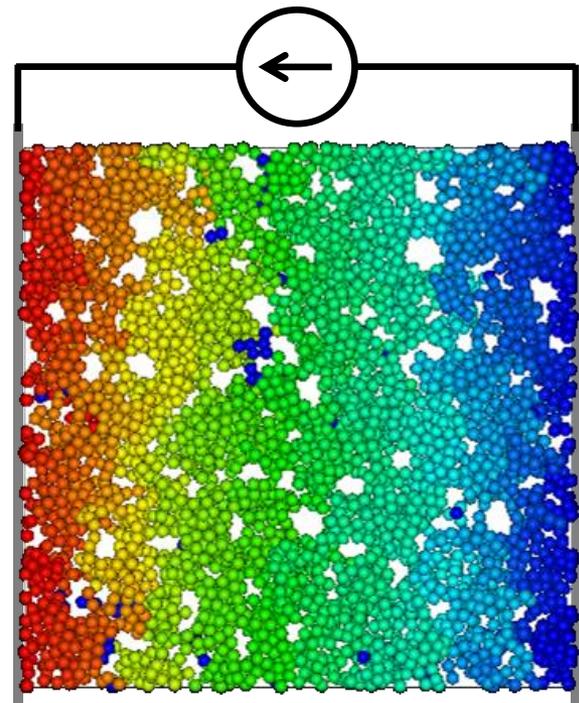
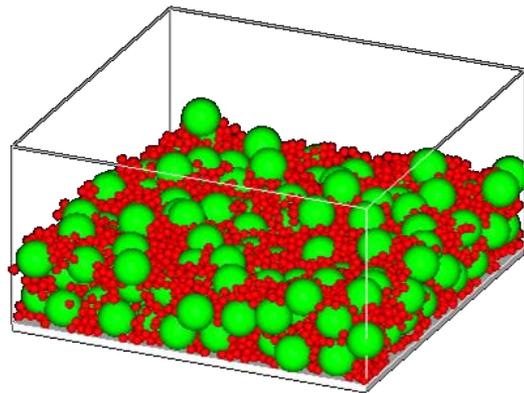
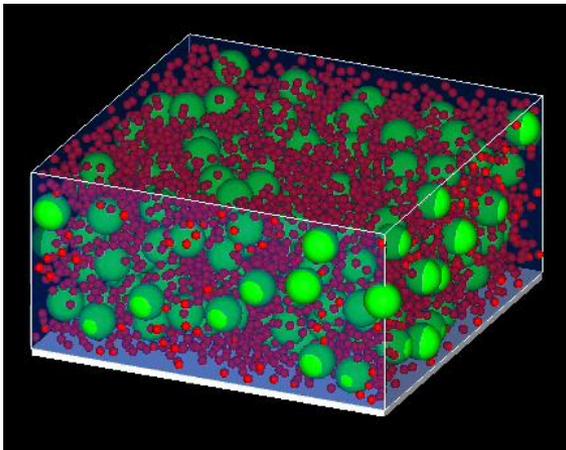


200 nm



Wakabayashi *et al.*, Langmuir (2007).

構造の形成と評価



混合粒子分散液の乾燥

- ・ 不透明な導電粒子
- ・ 透明な絶縁粒子

粒子分散液

- ・ 配合比
- ・ 粒径比

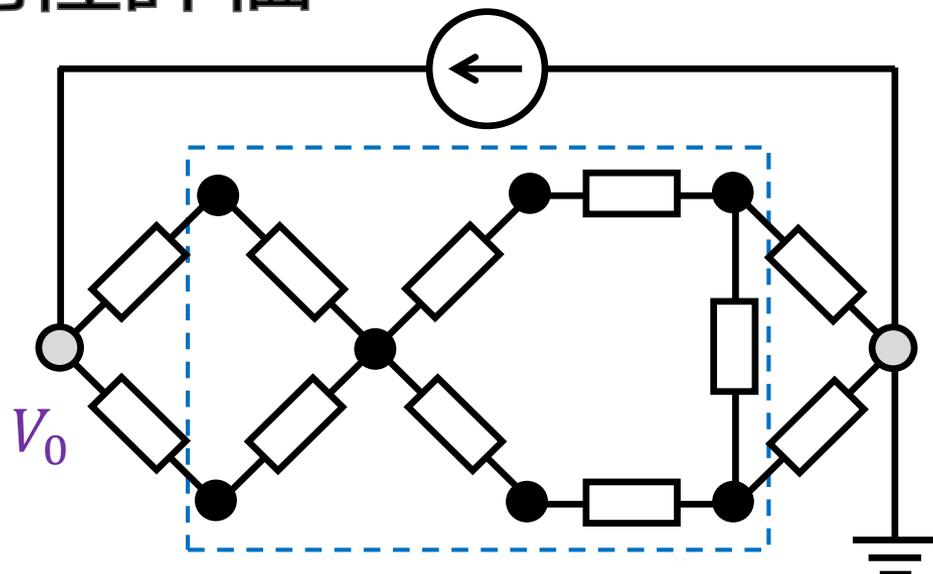
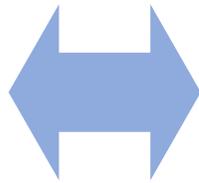
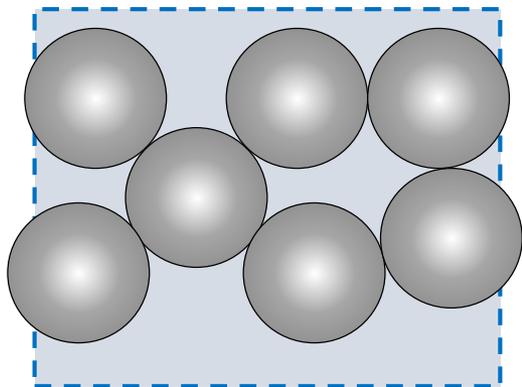
粒子膜構造

- ・ 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

導電性評価



Kirchhoffの電流則

$$\sum_j \frac{V_i - V_j}{R_{ij}} = I \delta_{i0} \quad (i = 0, 1, \dots, N + 1)$$

粒子間抵抗

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

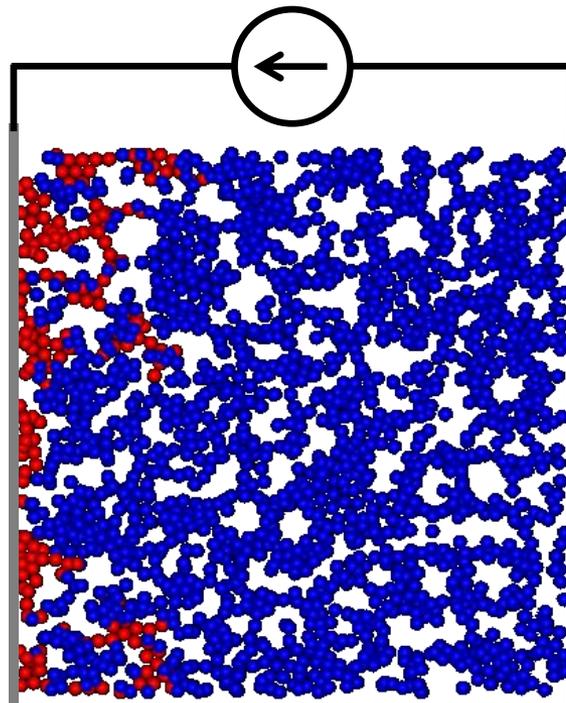
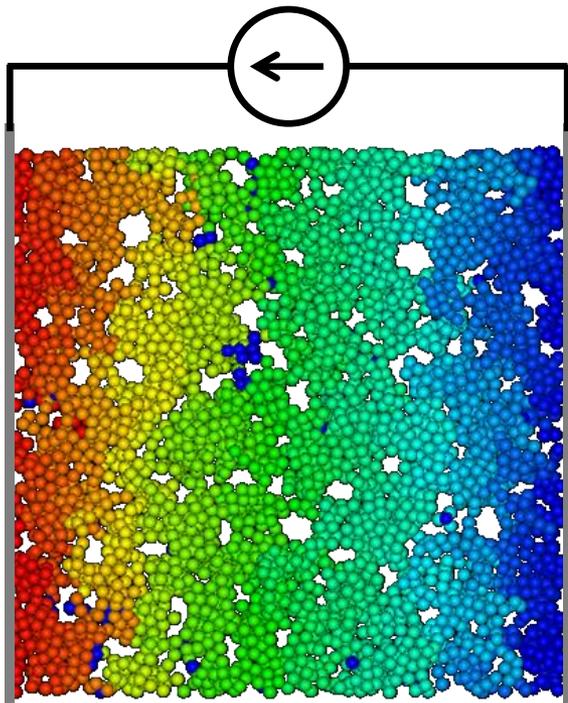
行列方程式 $\mathbf{G} \cdot \mathbf{V} = \mathbf{I}$

コンダクタンス行列

→ シート抵抗 $R = \frac{V_0}{I}$

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

導電性評価



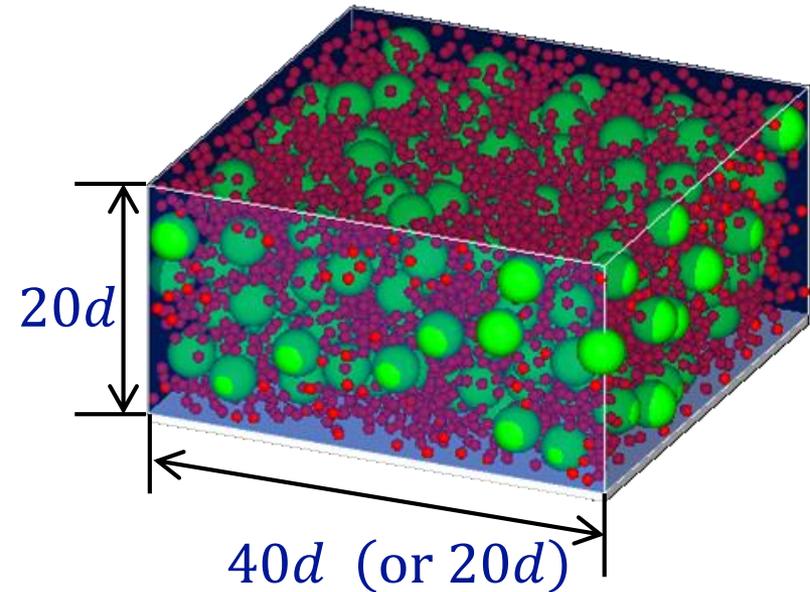
導電パスが存在しない

→ シート抵抗 $R = \infty$

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 $\alpha_C = \frac{\phi_C}{\phi_C + \phi_I} = 0.1 - 1$

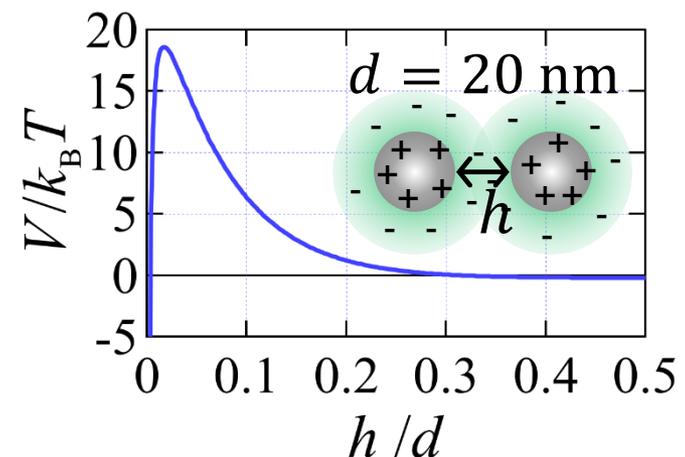


媒質：水

- 粒子乾燥Péclet数 乾燥速度一定

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

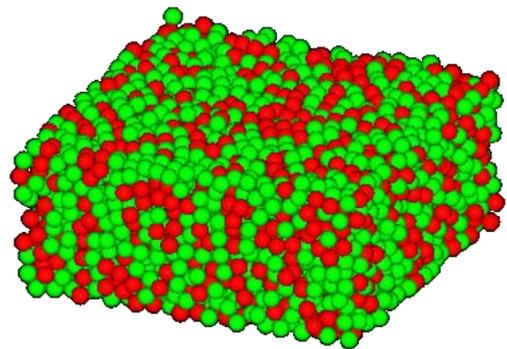
← 偏析が抑制される条件



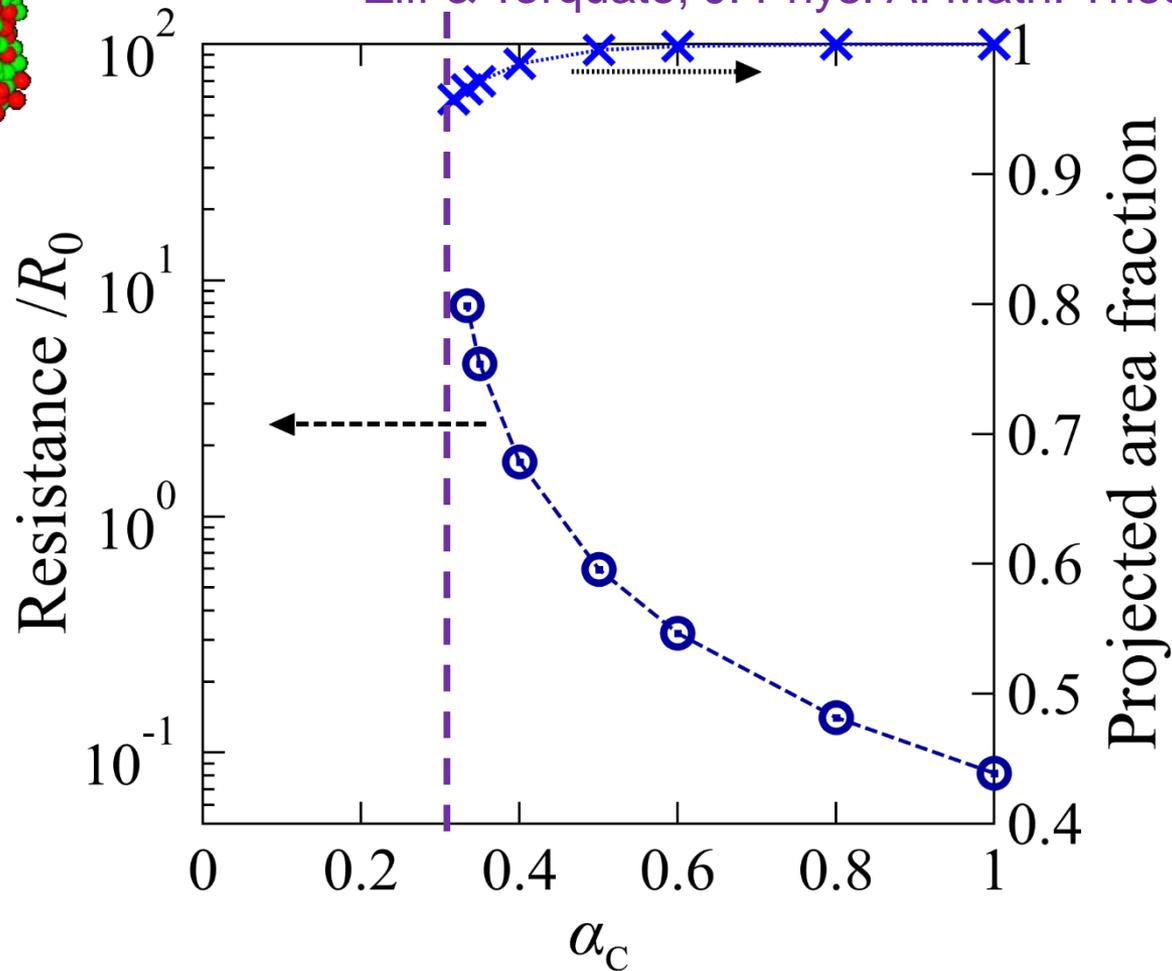
粒径比 $\kappa = 1$ の結果

ランダム充填での
パーコレーション閾値 ~ 0.31

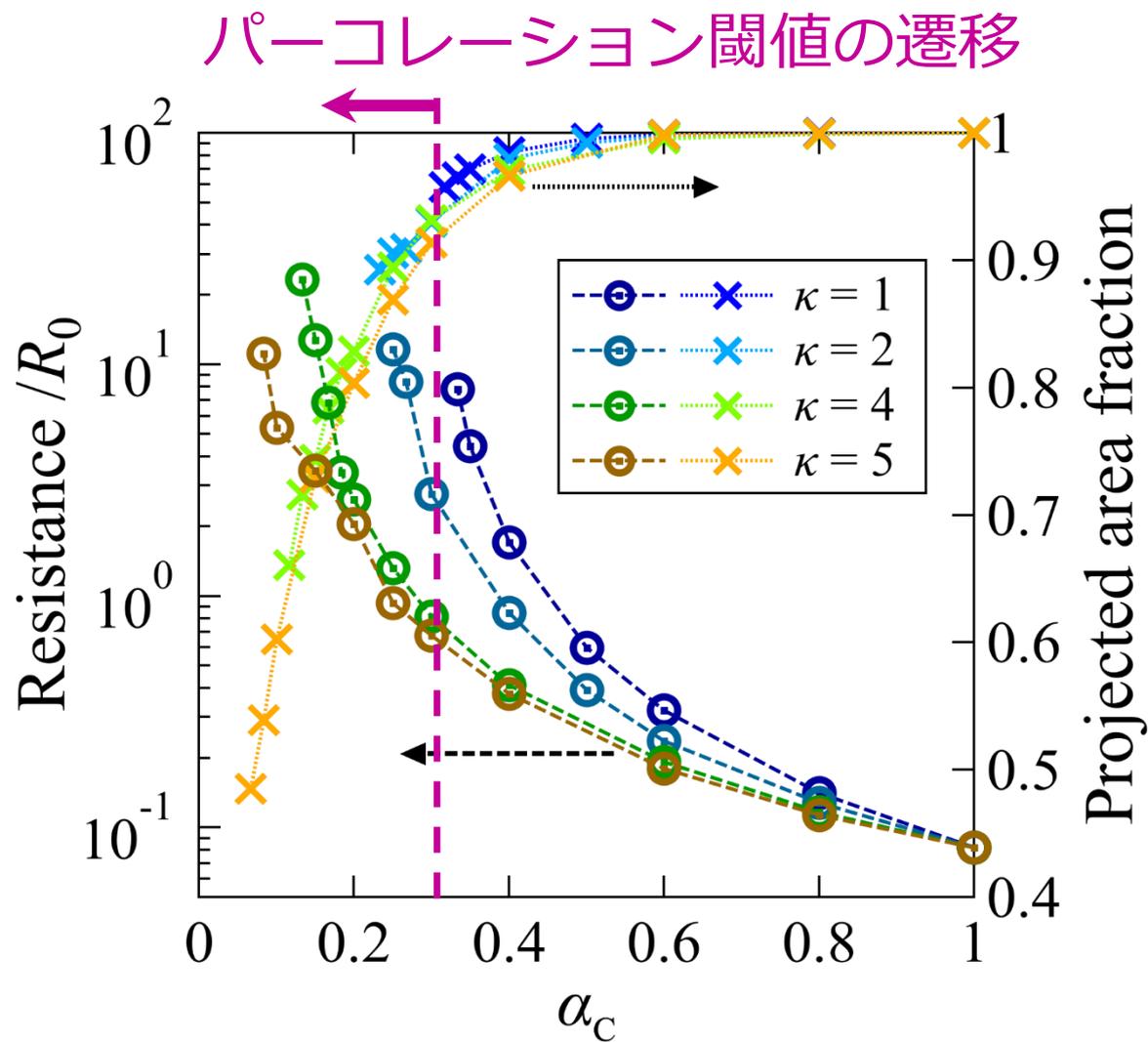
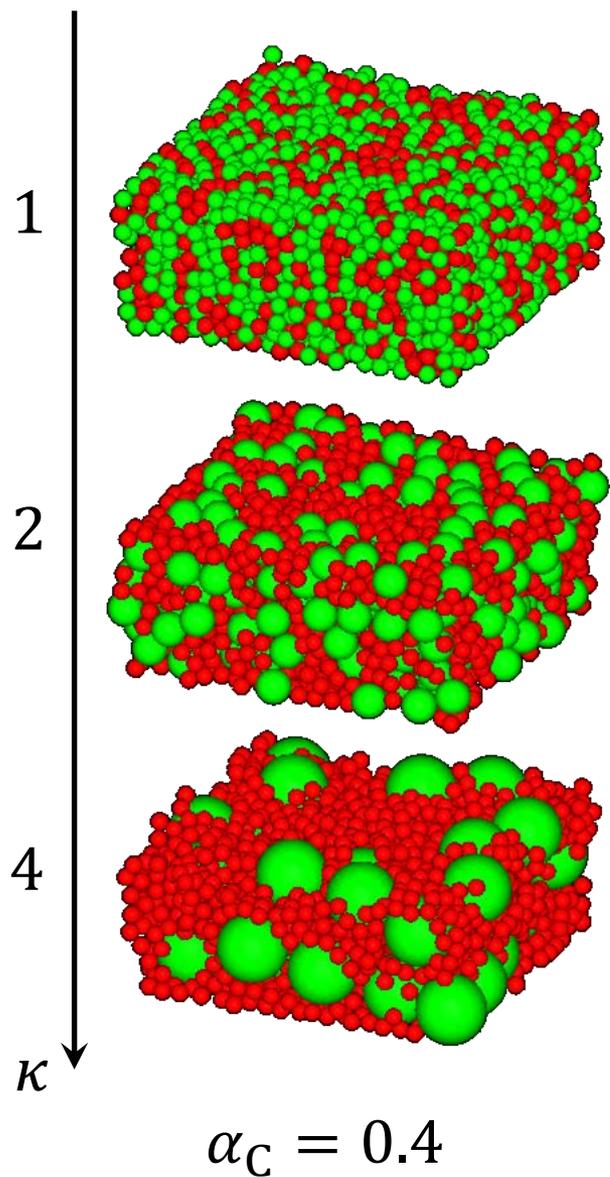
Ziff & Torquato, J. Phys. A: Math. Theor. (2017).



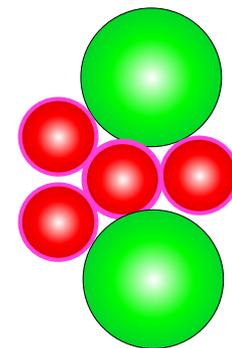
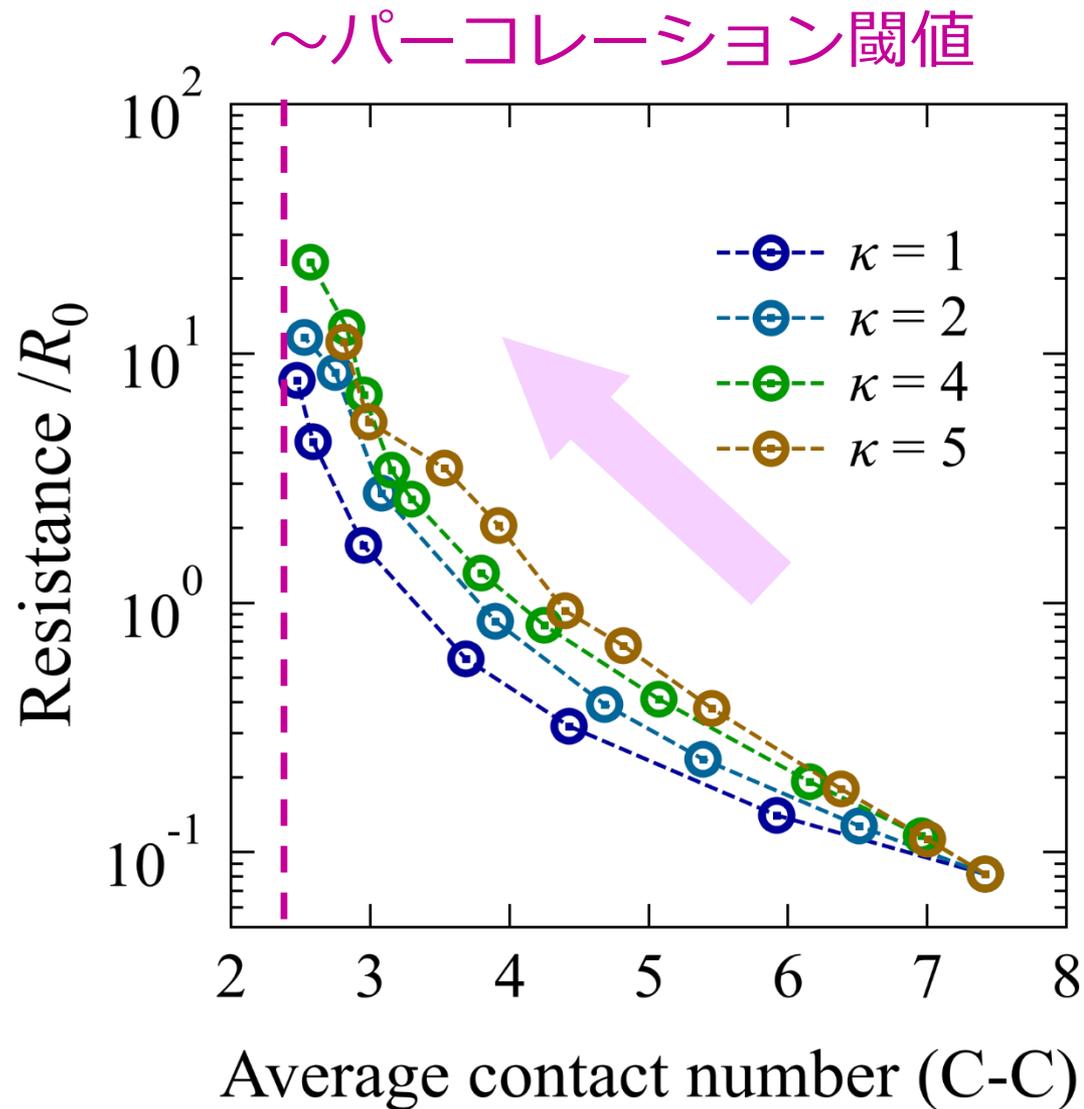
$$\alpha_C = 0.4$$



粒径比の効果

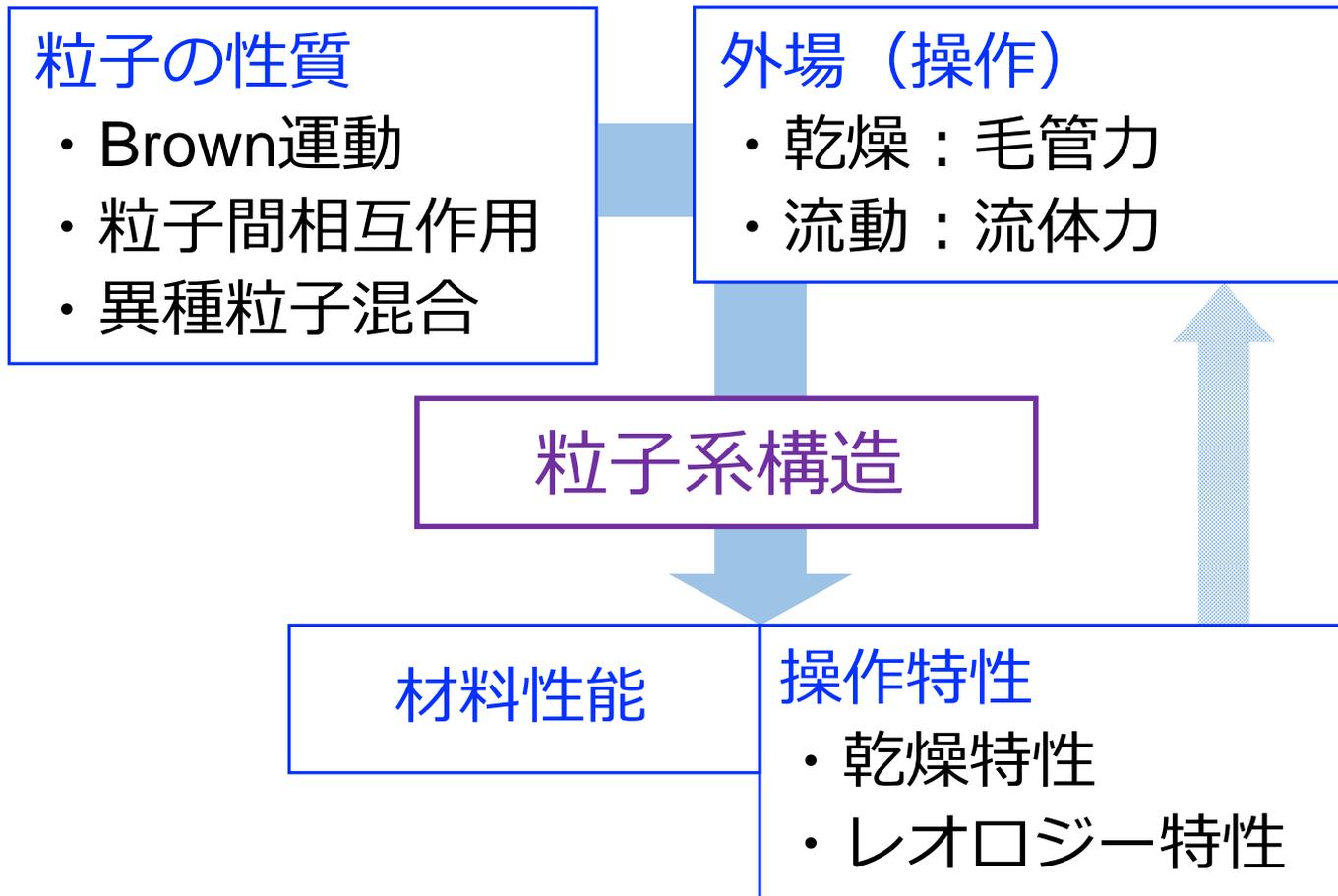


導電粒子間の接触数



まとめ

メソスケール数理モデルによる現象理解
→ ものづくりの指針構築へ



SNAPに関するウェブサイト

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>