

今さら聞けない実用濃厚分散系の分散・凝集と成膜化の考え方

塗布乾燥における  
コロイドの非平衡構造形成シミュレーション  
-メカニズムから考えるものづくりへ-

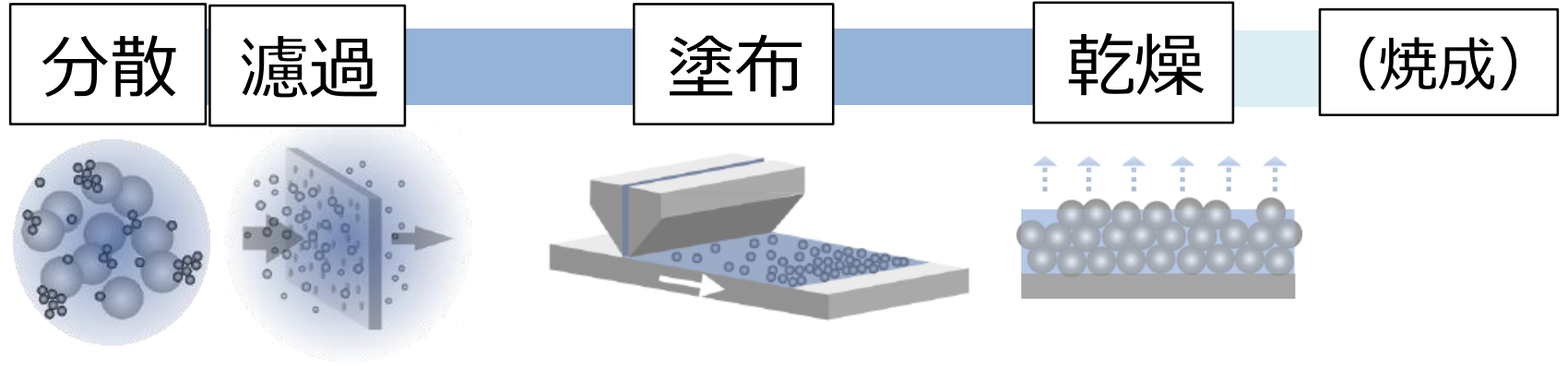
辰巳 怜

東京大学環境安全研究センター

# 濃厚分散系からのものづくり

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

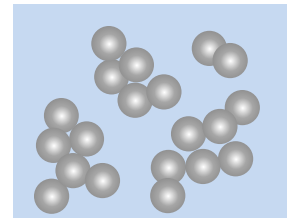
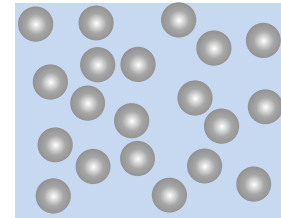
強度, 電気/熱伝導性,  
光学特性, ...

# 本日の内容

## 微粒子分散系シミュレータSNAPの概要

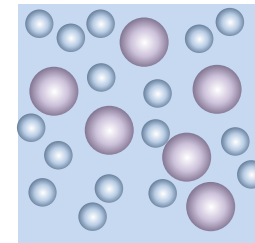
### 分散・凝集と塗布乾燥

- ・レオロジー特性：流動場における分散・凝集
- ・乾燥特性：分散・凝集の影響
- ・乾燥構造強度：分散・凝集の影響



### 二峰性微粒子分散液の塗布乾燥

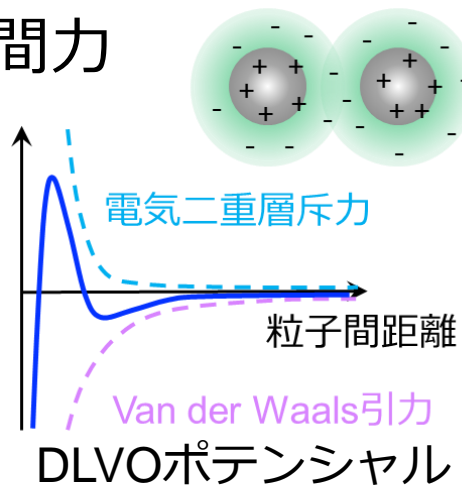
- ・粘度と配合率
- ・乾燥における偏析



# 粒子系構造形成

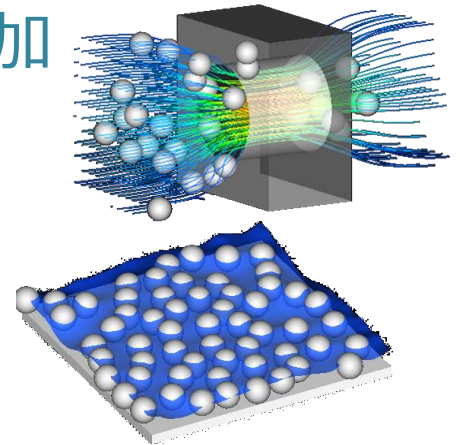
## 粒子の性質

- ・ ブラウン運動
- ・ 粒子間力



## 操作 = 外場の印加

- ・ 塗布 → 流体力
- ・ 乾燥 → 毛管力 (表面張力)



## 非平衡構造

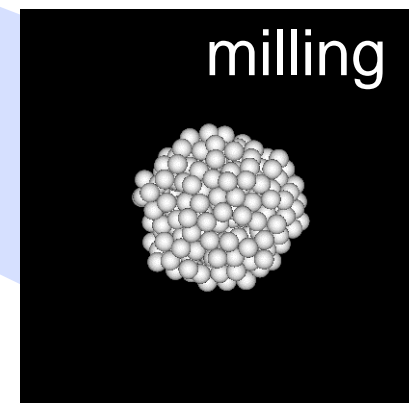
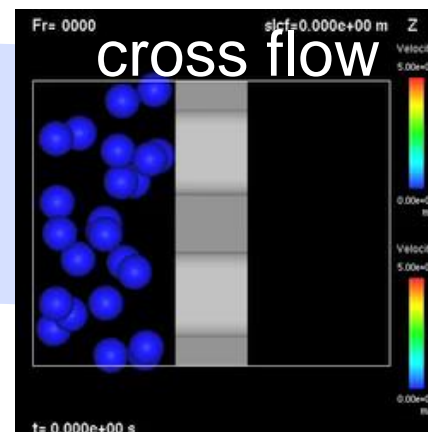
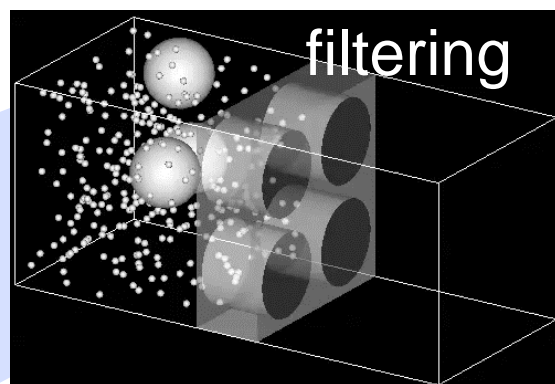
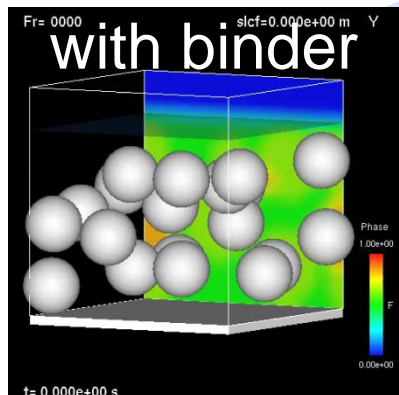
## 材料性能

強度, 電気/熱伝導性,  
光学特性, ...

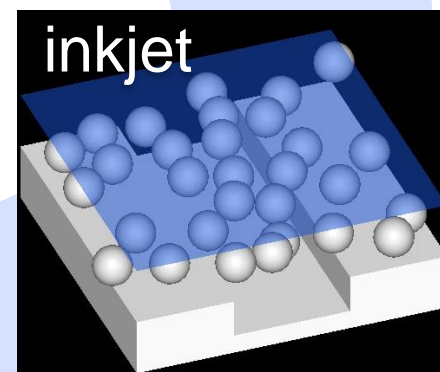
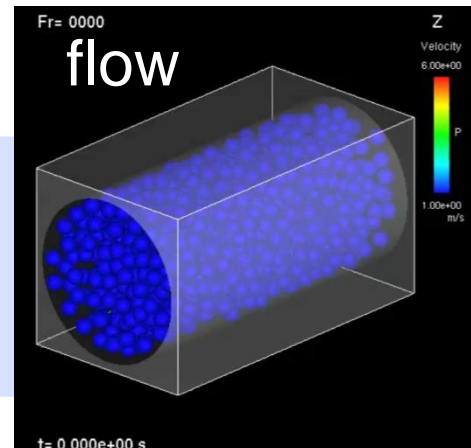
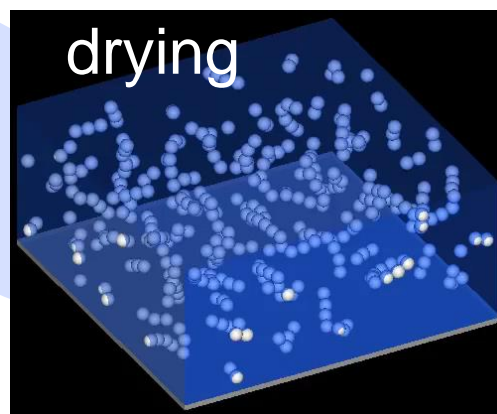
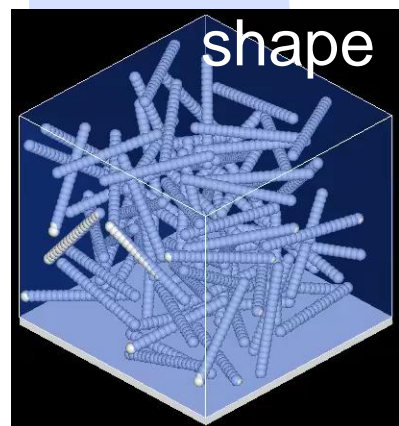
## 操作特性

- ・ 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

# 数値シミュレータ SNAP



コロイド科学から  
コロイド工学へ

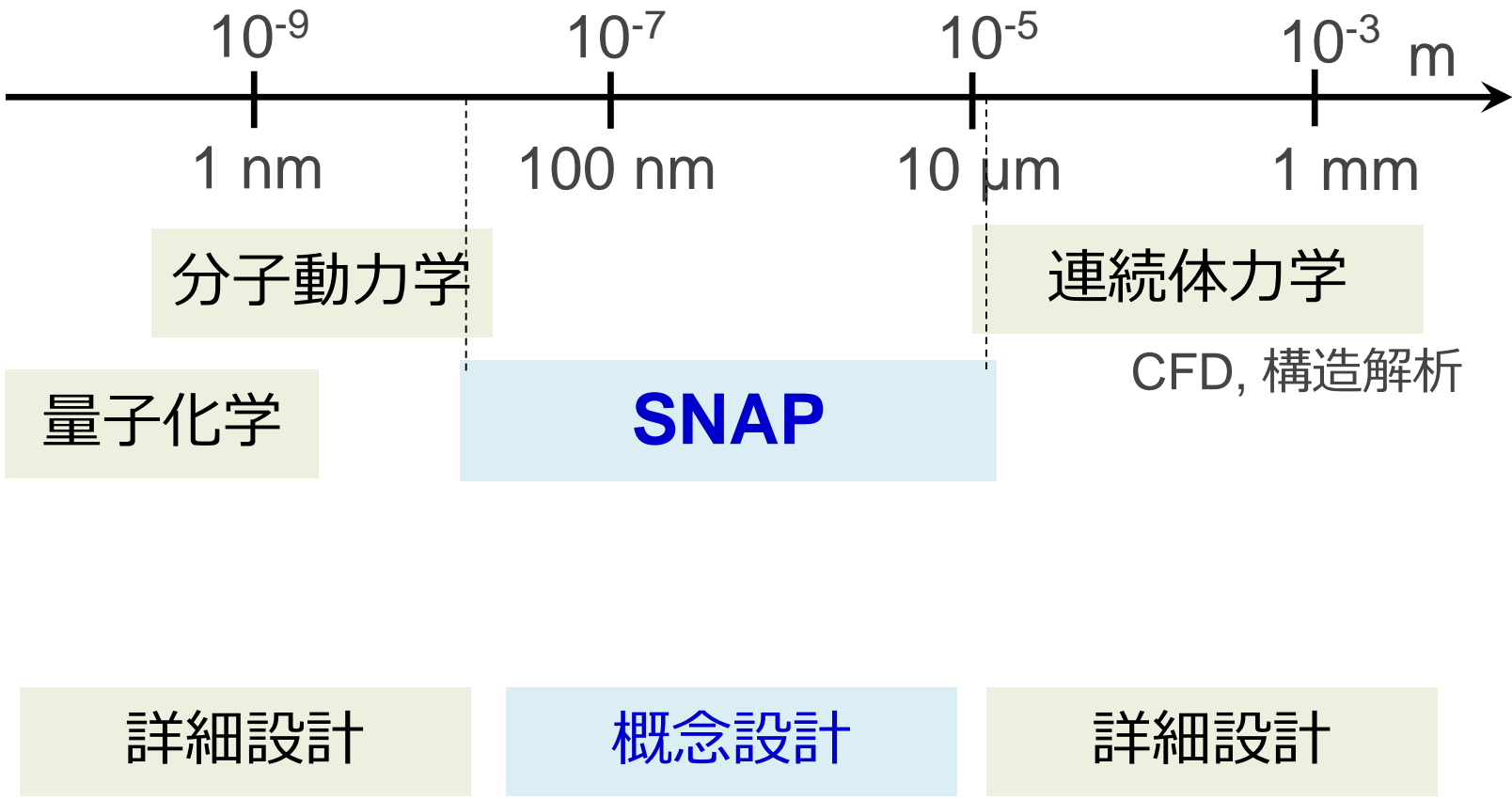


SNAP研究会



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

# 空間スケールとモデル

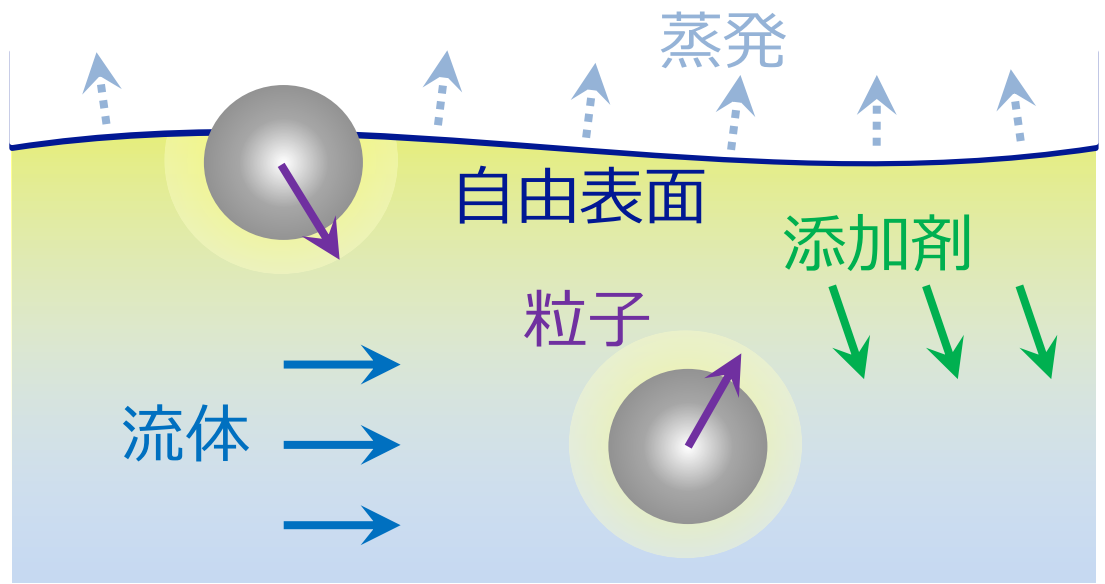


# SNAPの数理モデル

**粒子:** Newton-Eulerの運動方程式

粒子-外場の連成運動

**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

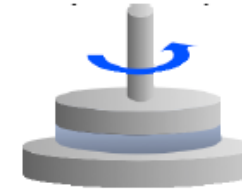
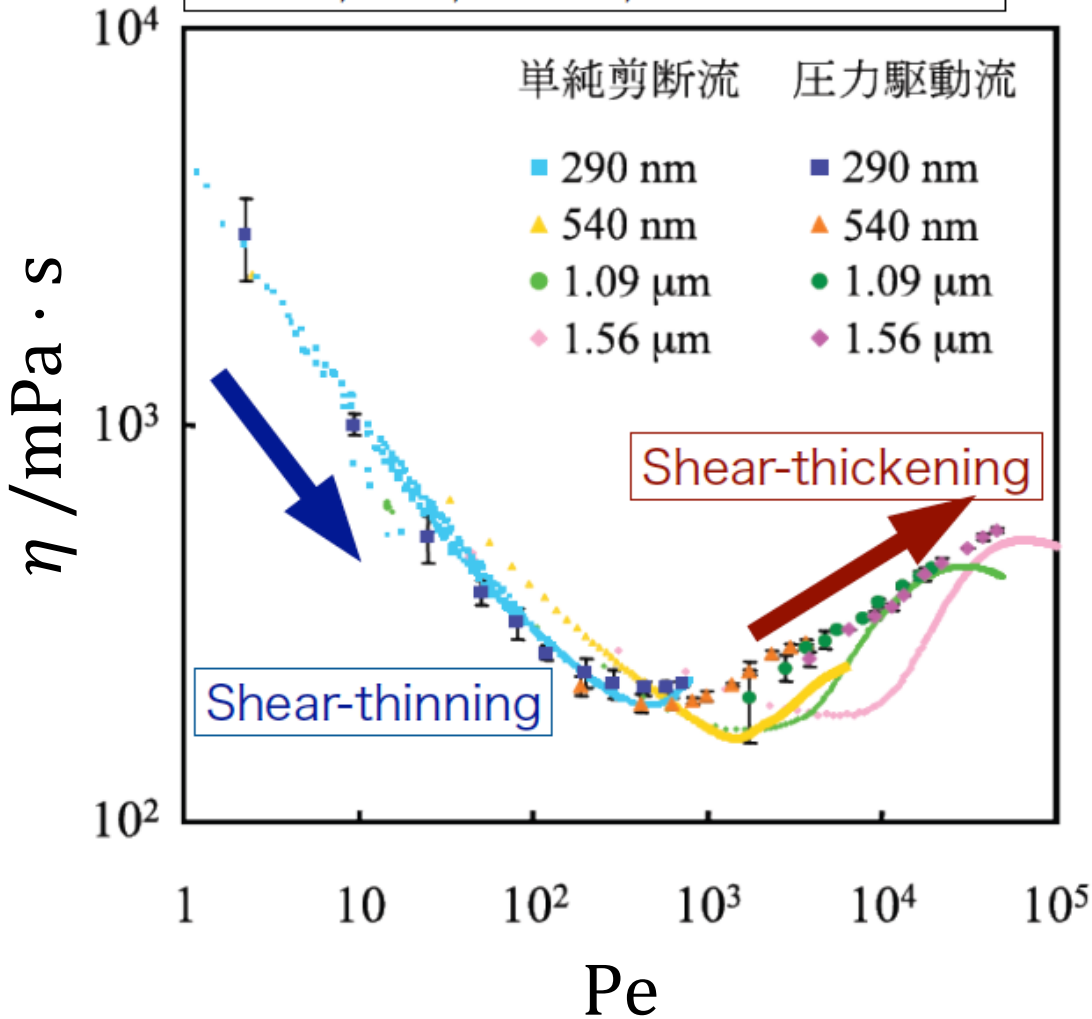


# レオロジー特性 流動場における分散・凝集

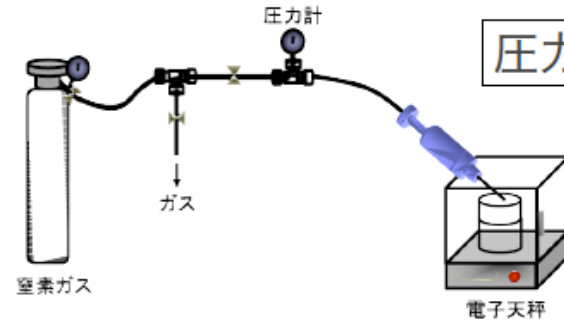


# 微粒子分散液のレオロジー特性

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

剪断率に対して非線形な粘度変化

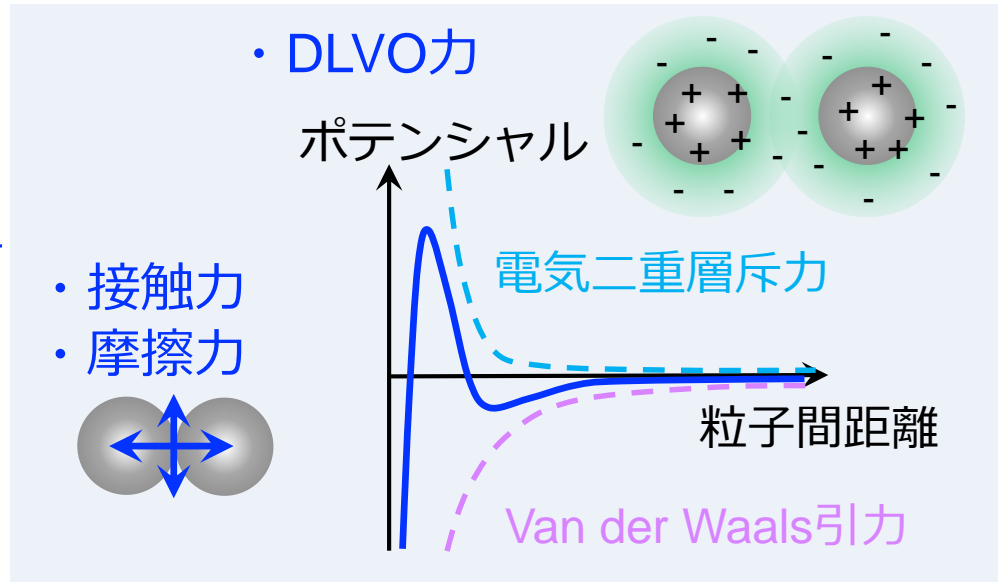
# 基礎方程式

## 粒子：運動方程式

並進  $M \frac{dV}{dt} = F^H + F^{PP}$

回転  $I \frac{d\Omega}{dt} = N^H + N^{PP}$

流体力    粒子間力



## 流動場：Navier-Stokes方程式

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

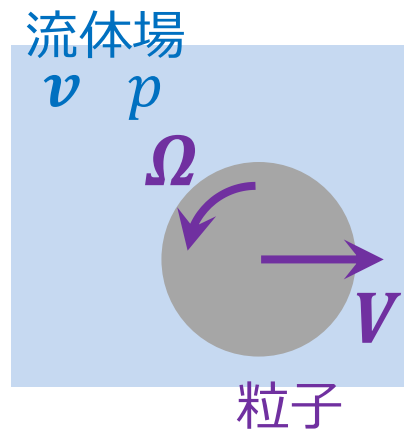
粒子速度  
境界条件の強制

流体応力

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

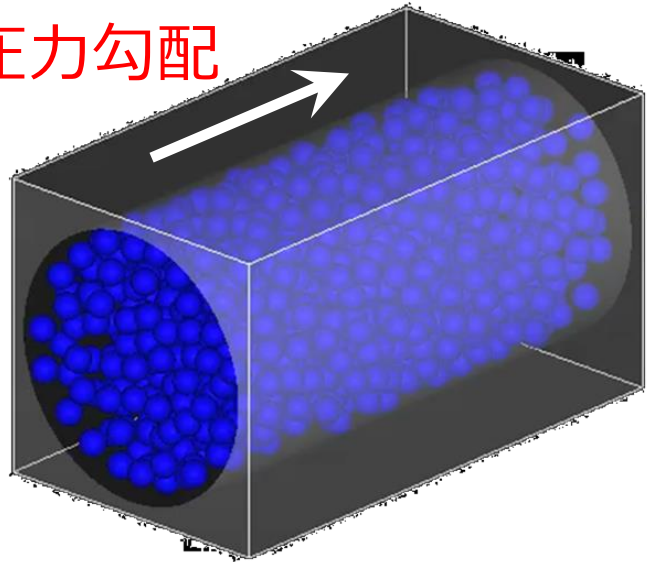
$$\nabla \cdot v = 0$$

熱揺動



# 計算条件：レオロジー

圧力勾配



円管圧力駆動流れ → 粘度を評価

管径  $10d$  , 管長  $20d$

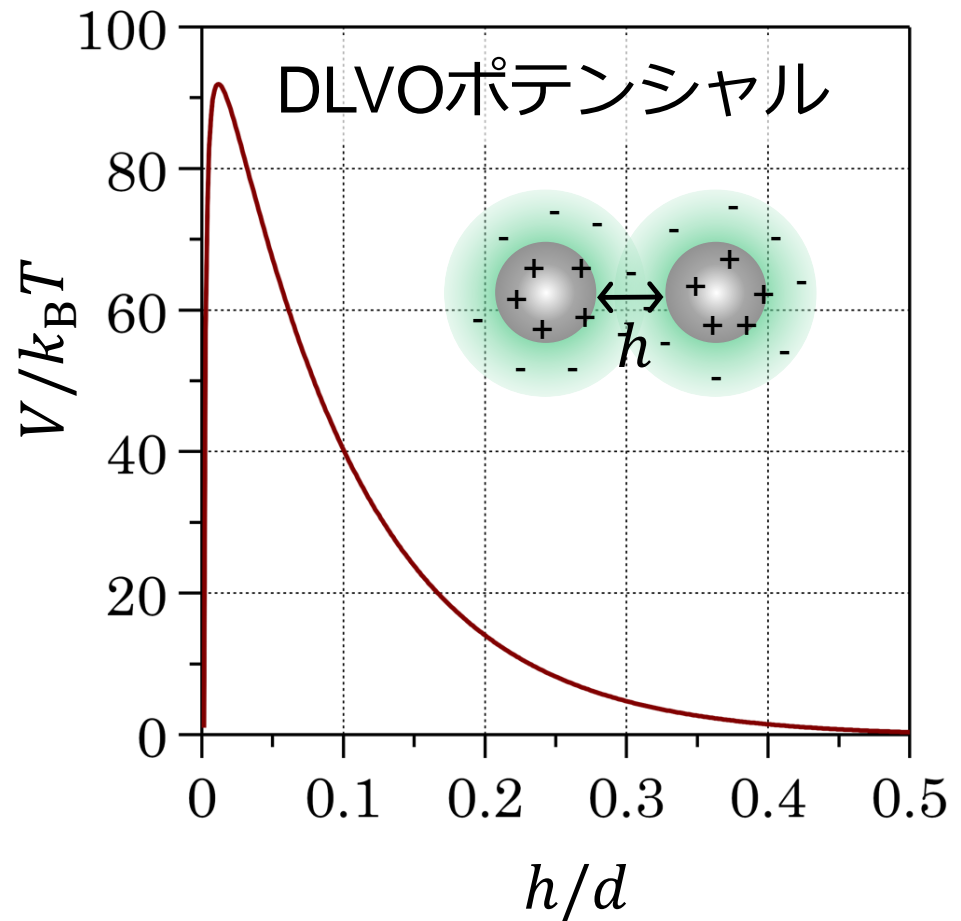
流れ方向に周期境界条件

## 粒子

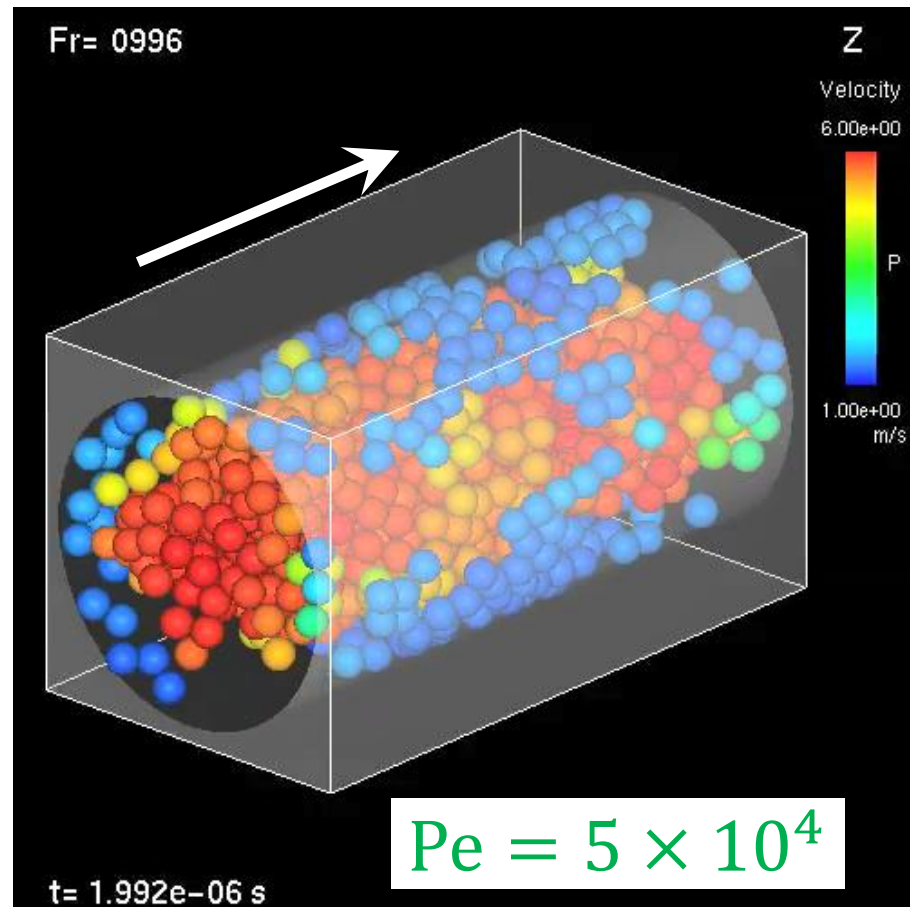
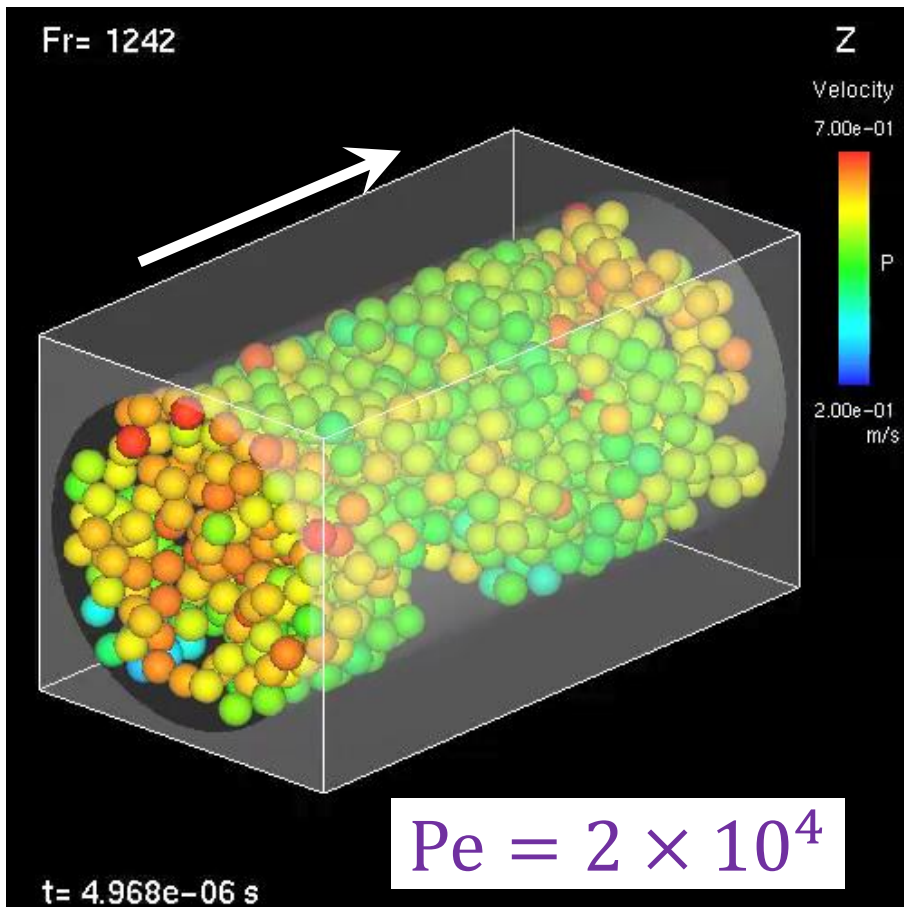
- 直径  $d = 100 \text{ nm}$
- 体積分率  $30 \text{ vol}\%$
- ゼータ電位  $-50 \text{ mV}$

## 媒質：水

- イオン濃度  $10^{-3} \text{ M}$
- 流動ペクレ数  $50 - 10^5$   
(無次元化した圧力勾配)



# 計算結果：レオロジー

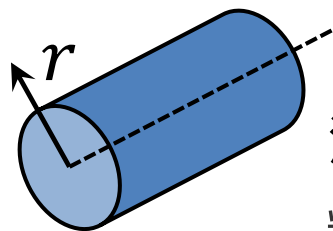
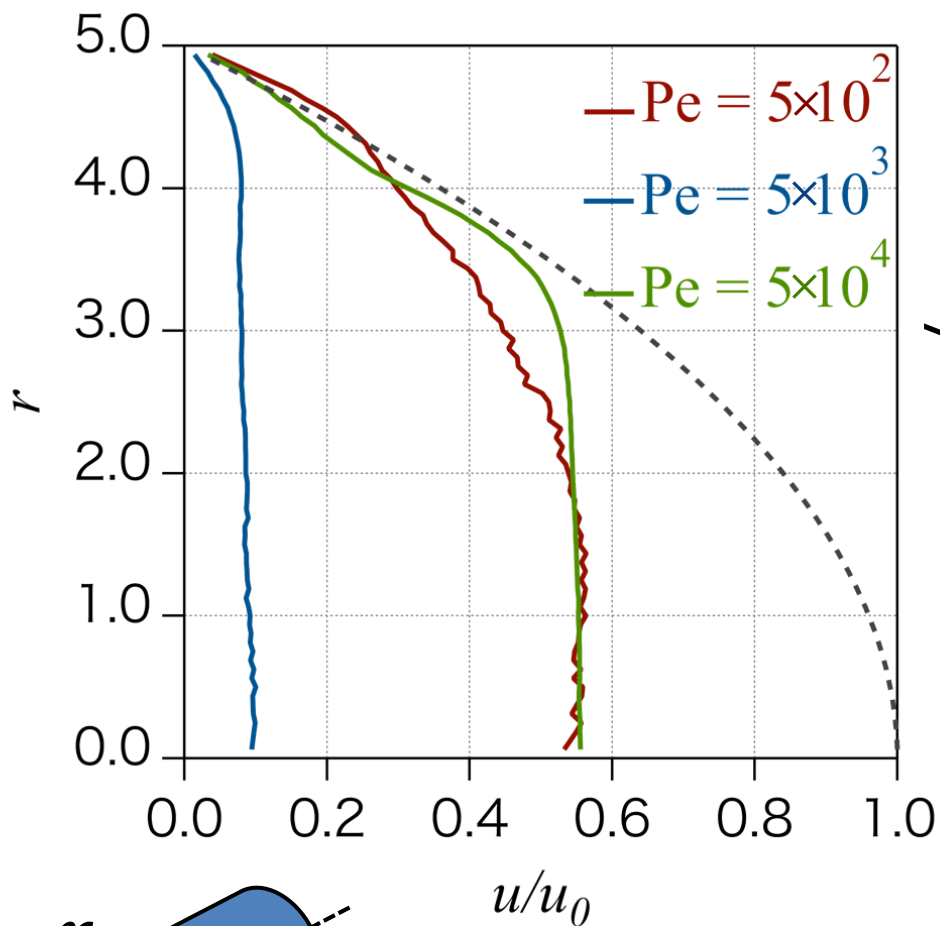


流動ペクレ数Pe：印加した圧力勾配を無次元化

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

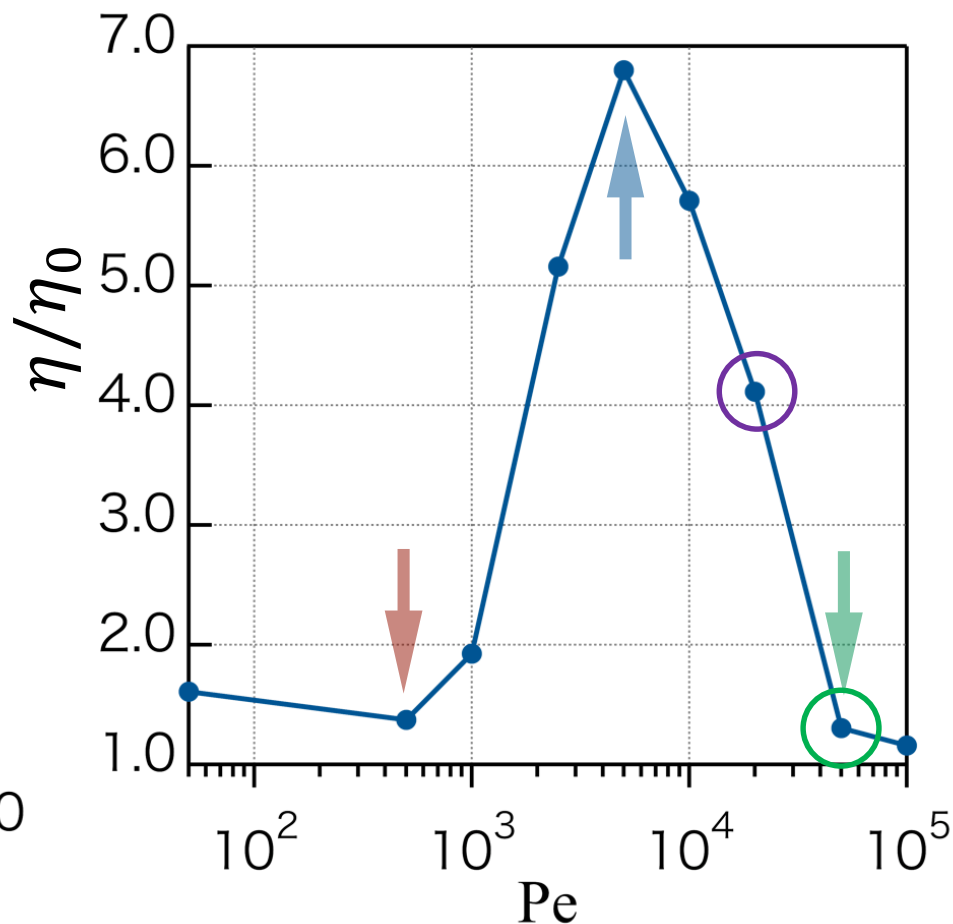
$\dot{\gamma}$  : 剪断率     $d$  : 粒径  
 $D$  : 粒子拡散係数

# みかけ粘度



流速分布 (管径方向)

粒子なし：ポアズイユ流れ

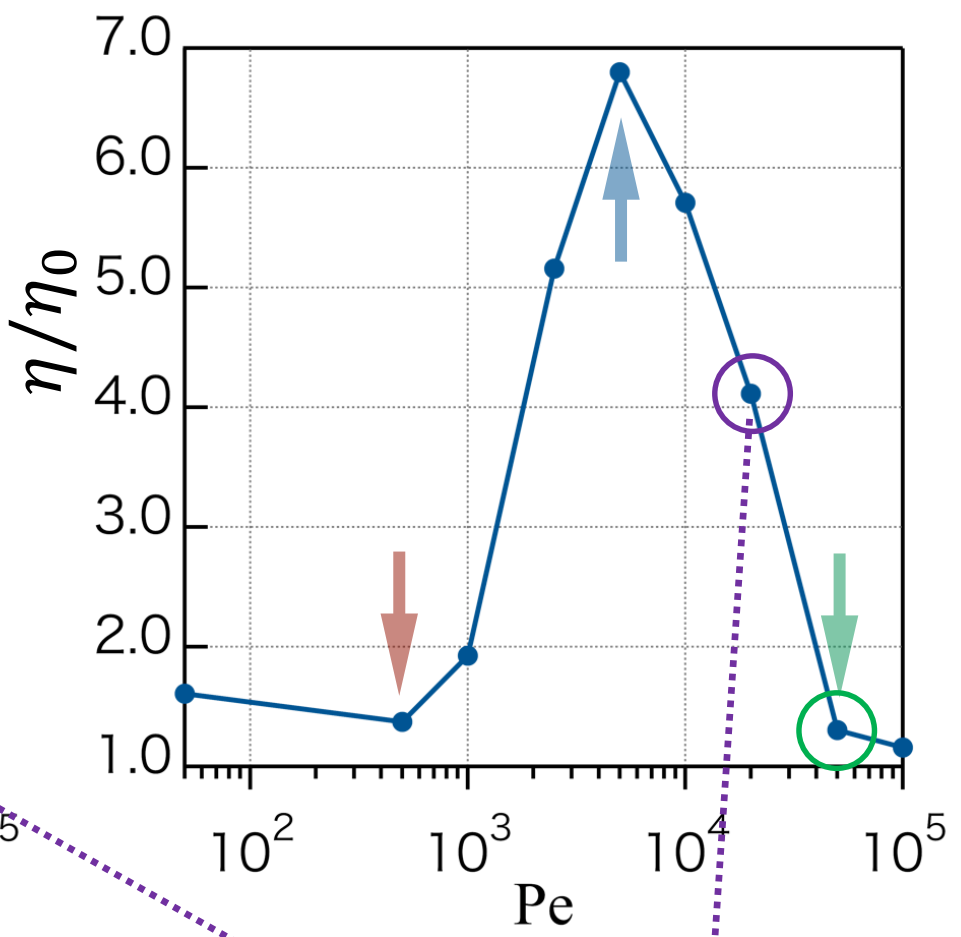
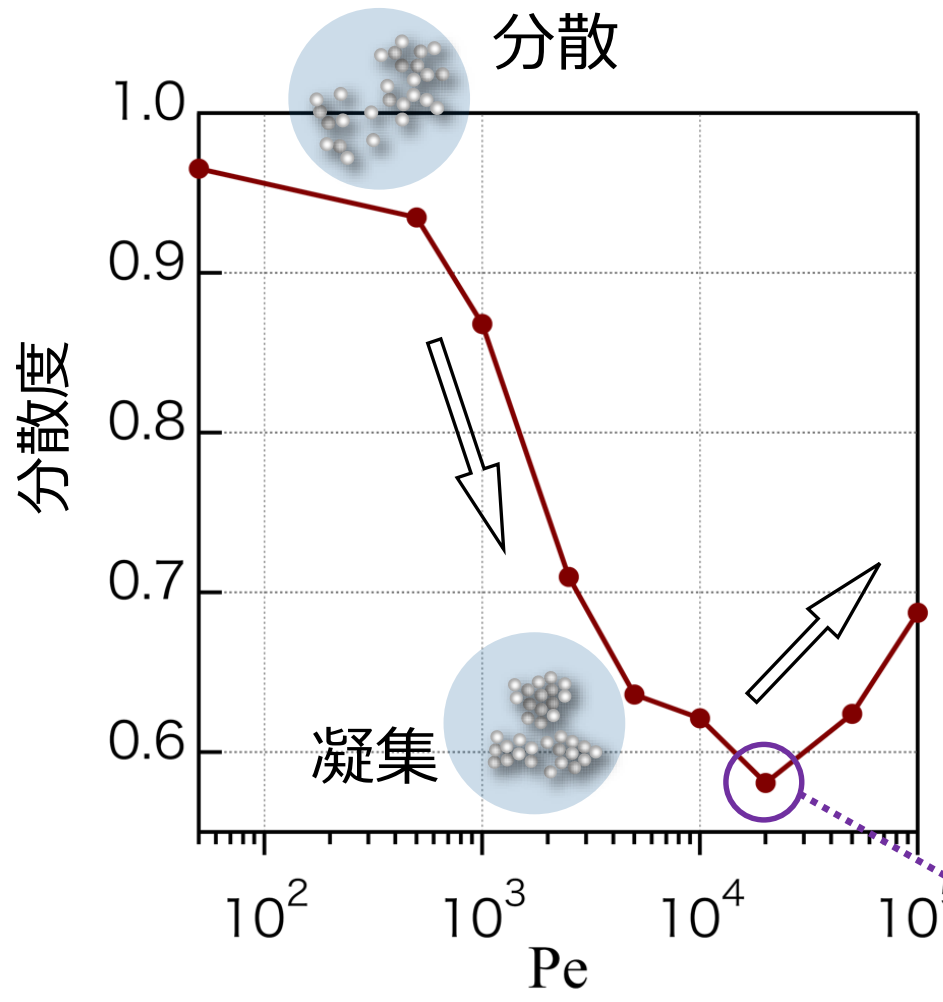


みかけ粘度

$\propto$  流量の逆数

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

# みかけ粘度 と 分散・凝集

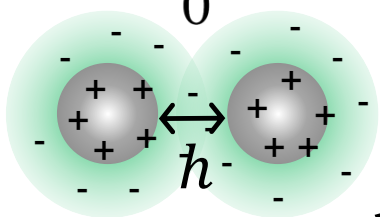
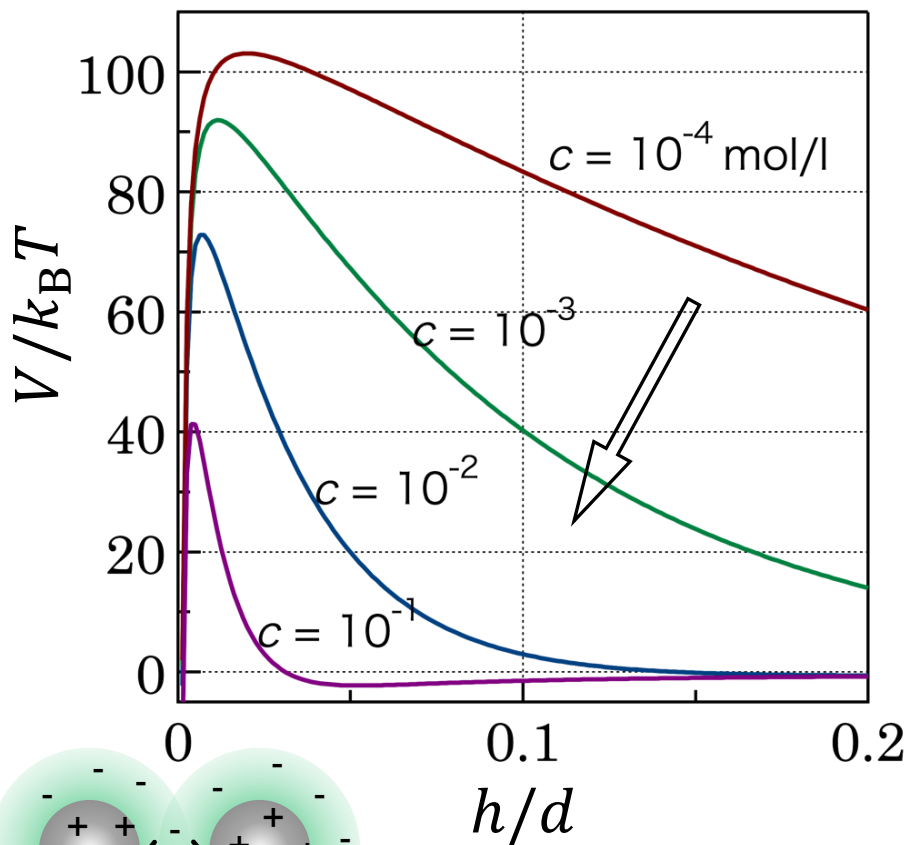


$$\text{分散度} = 1 - \frac{\text{平均接触数}}{\text{最大接触数}}$$

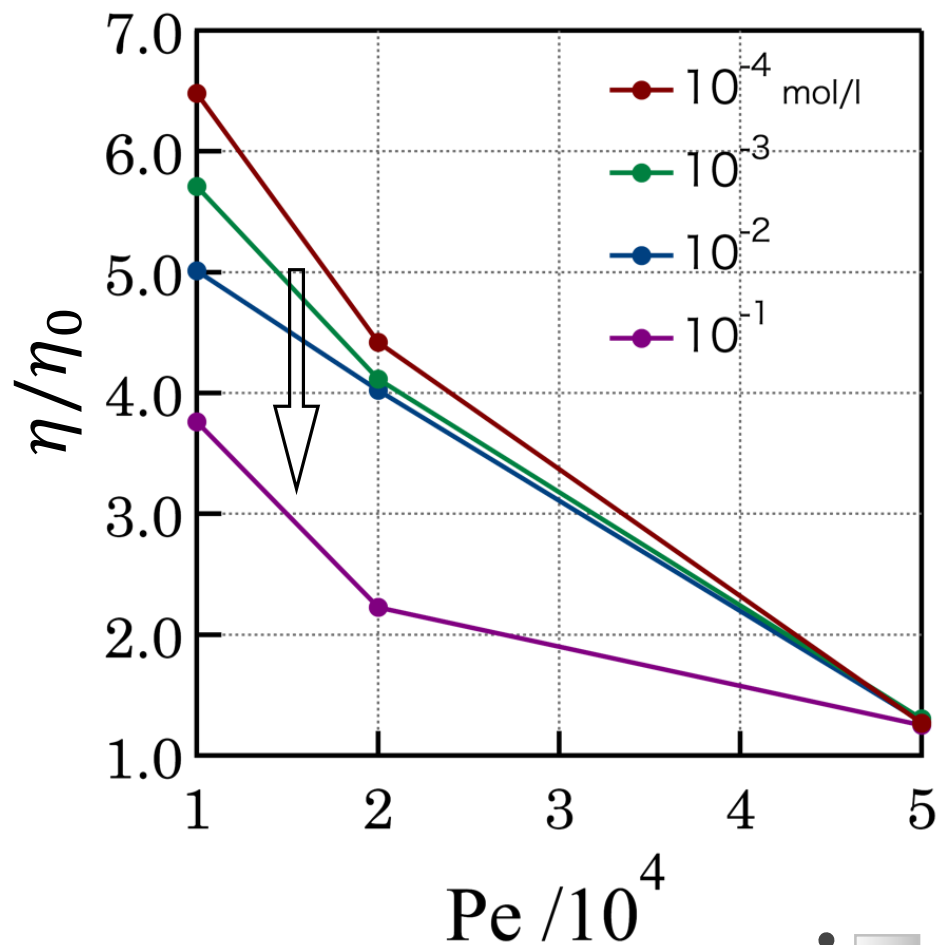
粘度降下の途中で凝集

# イオン濃度 と みかけ粘度

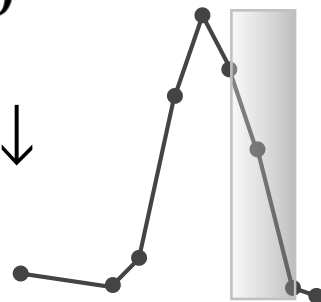
## DLVOカポテンシヤル



イオン濃度 ↑  
→ ポテンシヤル障壁 ↓



みかけ粘度 ↓

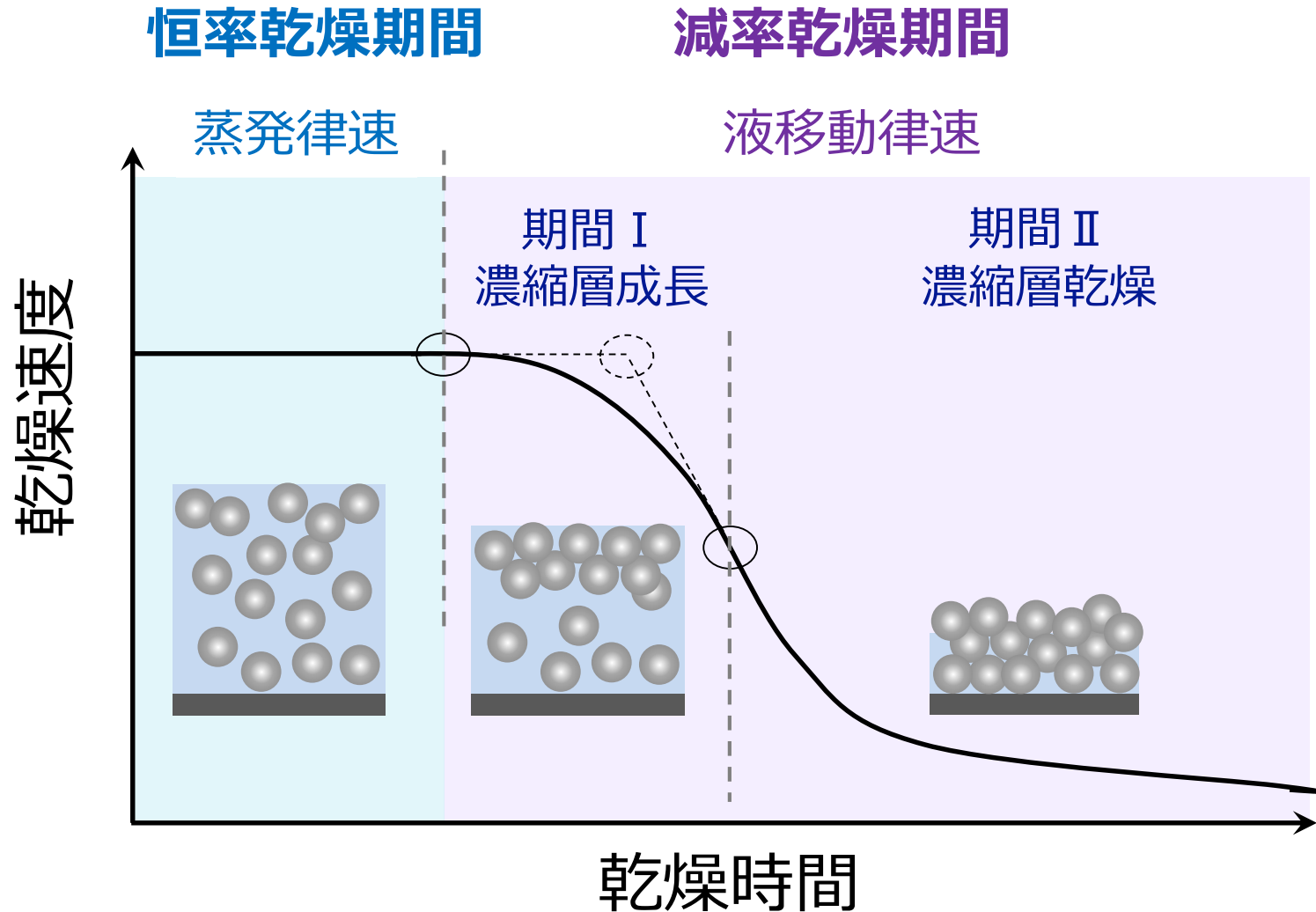


# 乾燥特性 分散・凝集の影響



# 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） $\leftrightarrow$  粒子系構造

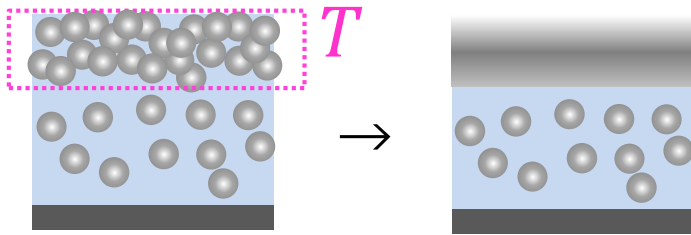


# スキン層形成

## 熱収支

$$\rho_f U \Delta H_v = h(T - T_{ex})$$

液体密度  $\rho$ , 蒸発潜熱  $\Delta H_v$   
 伝熱係数  $h$ , 乾燥温度  $T_{ex}$

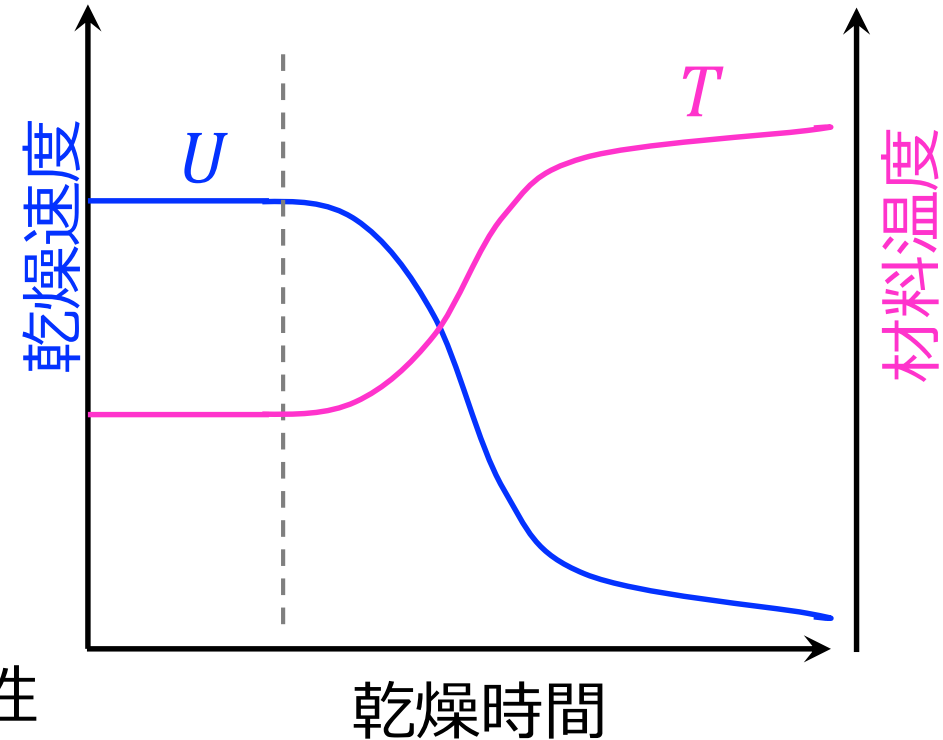


減率乾燥期間で材料温度上昇

→ 表面での乾燥, 析出・熱変性

→ スキン層形成 (Skinning)

- 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

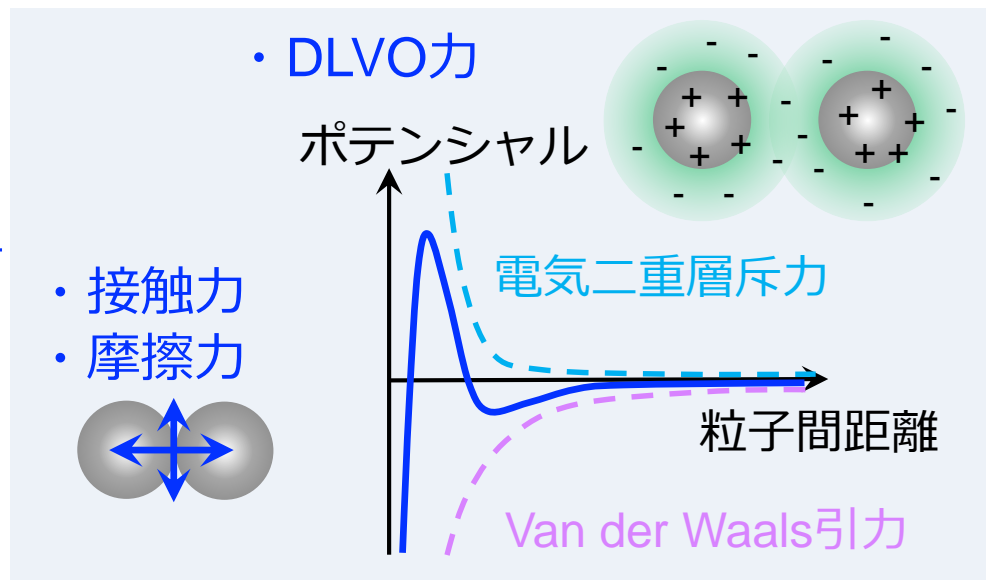
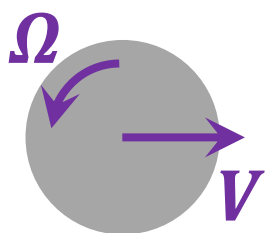
- 乾燥温度の制御 (下げる)
- 乾燥速度低下の抑制

# 基礎方程式

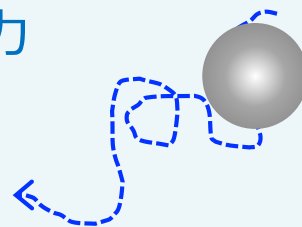
## 粒子：運動方程式

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

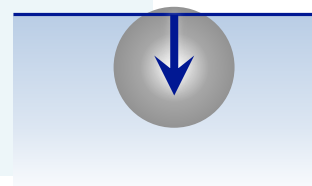
流体力    粒子間力



- Stokes抗力 + 熱揺動力 (Langevin方程式)



- 毛管力 (自由表面からの力)



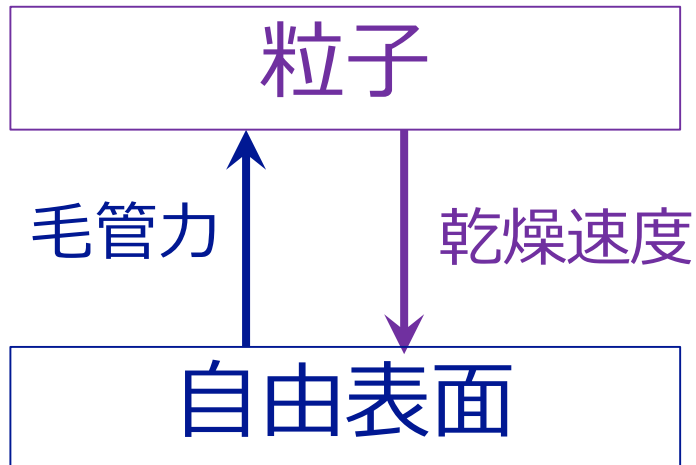
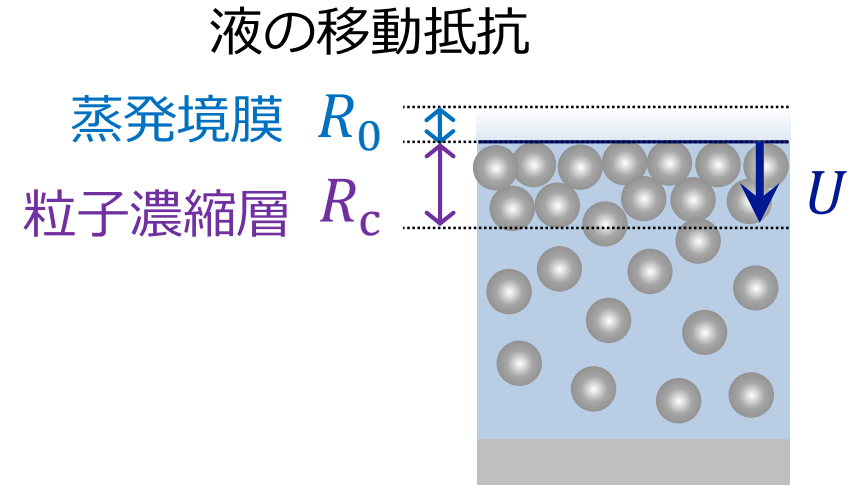
# 基礎方程式

乾燥速度（自由表面の後退速度）

$$U = \frac{R_0}{R_0 + R_c} U_0$$

直列抵抗モデル

恒率乾燥速度：  $U_0$



# 計算条件：乾燥特性

乾燥特性への分散・凝集（イオン濃度）の影響を調べる

## 粒子

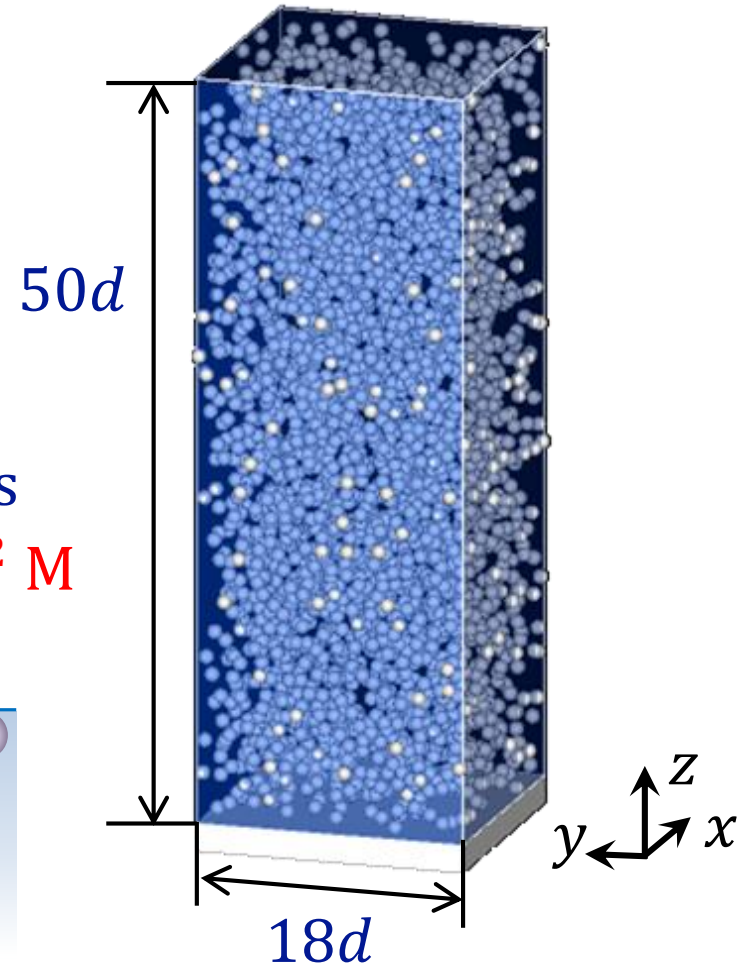
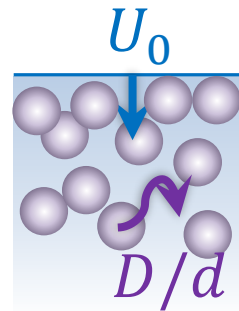
- 直径  $d = 100 \text{ nm}$
- 初期体積分率 10 vol%
- ゼータ電位  $-30 \text{ mV}$

## 媒質：水

- 恒率乾燥速度  $U_0 = 5 \times 10^{-3} \text{ m/s}$
- **イオン濃度  $5 \times 10^{-4} - 1 \times 10^{-2} \text{ M}$**

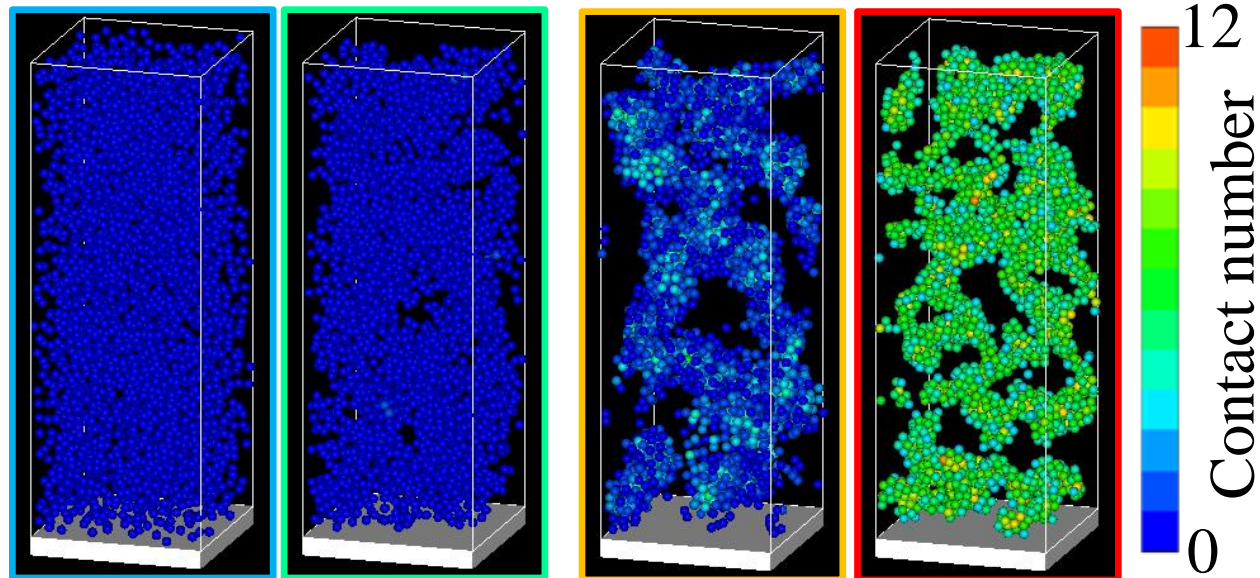
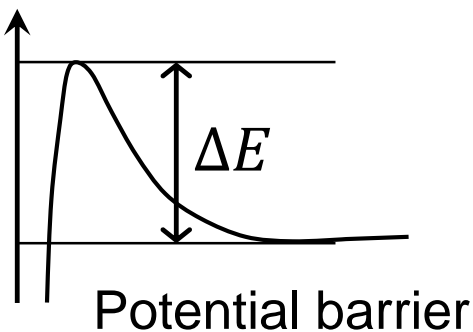
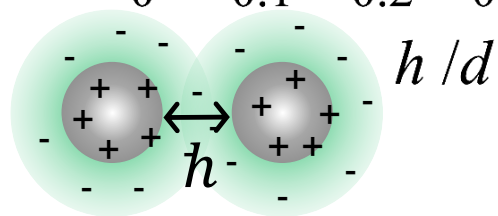
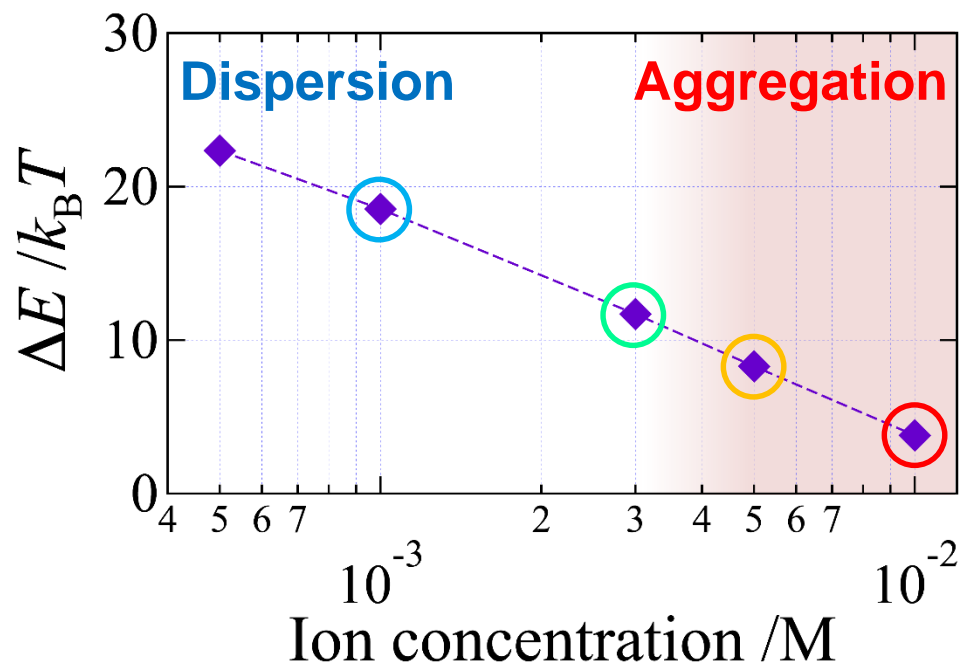
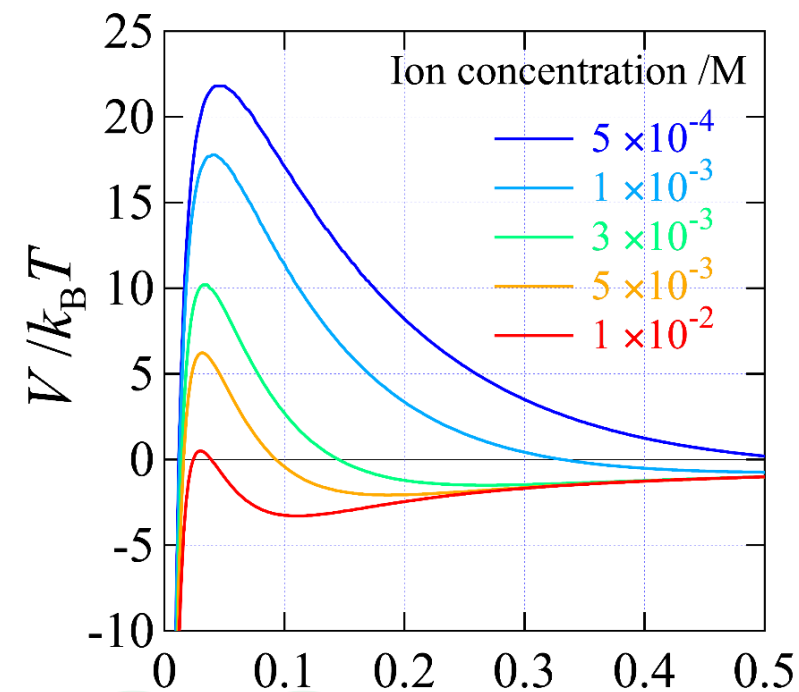
- 初期乾燥Péclet数

$$Pe_0 = \frac{(\text{Drying rate})}{(\text{Diffusion rate})} = \frac{U_0}{D/d} = 100$$

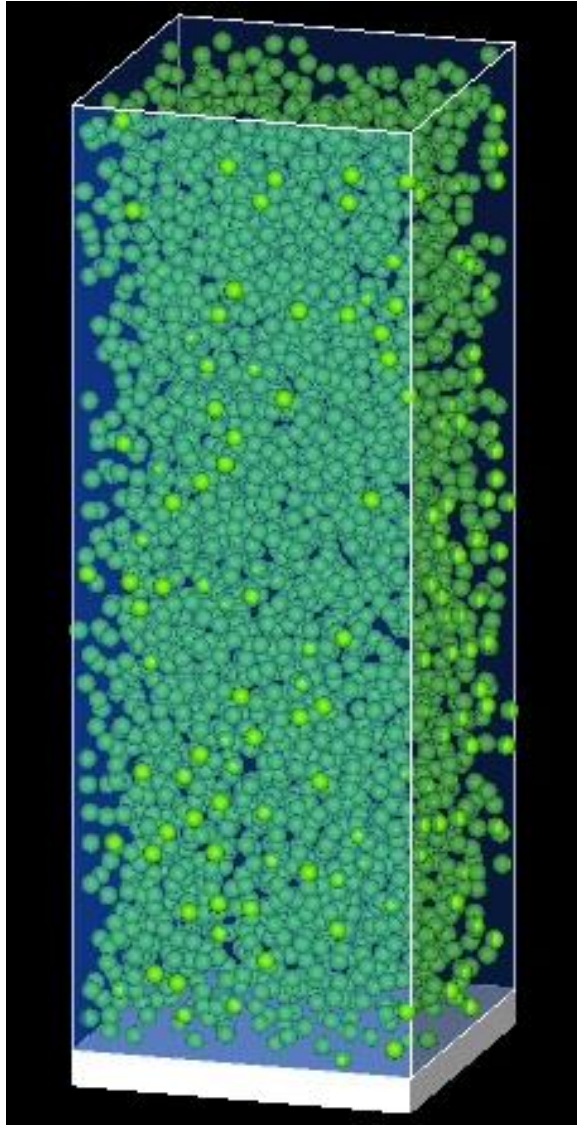


周期境界  $x, y$

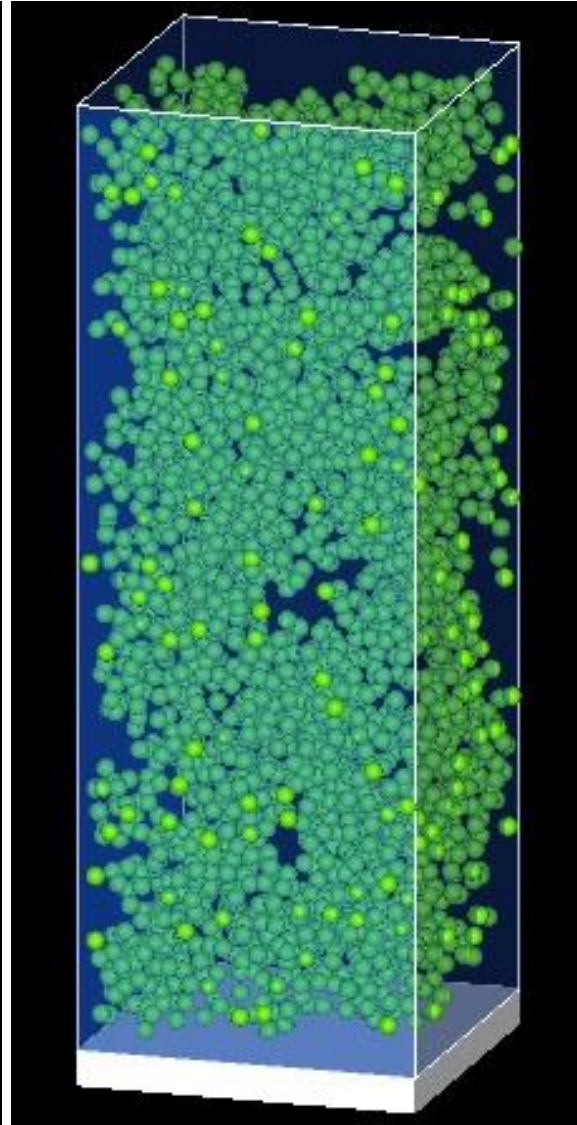
# 粒子間DLVOポテンシャル



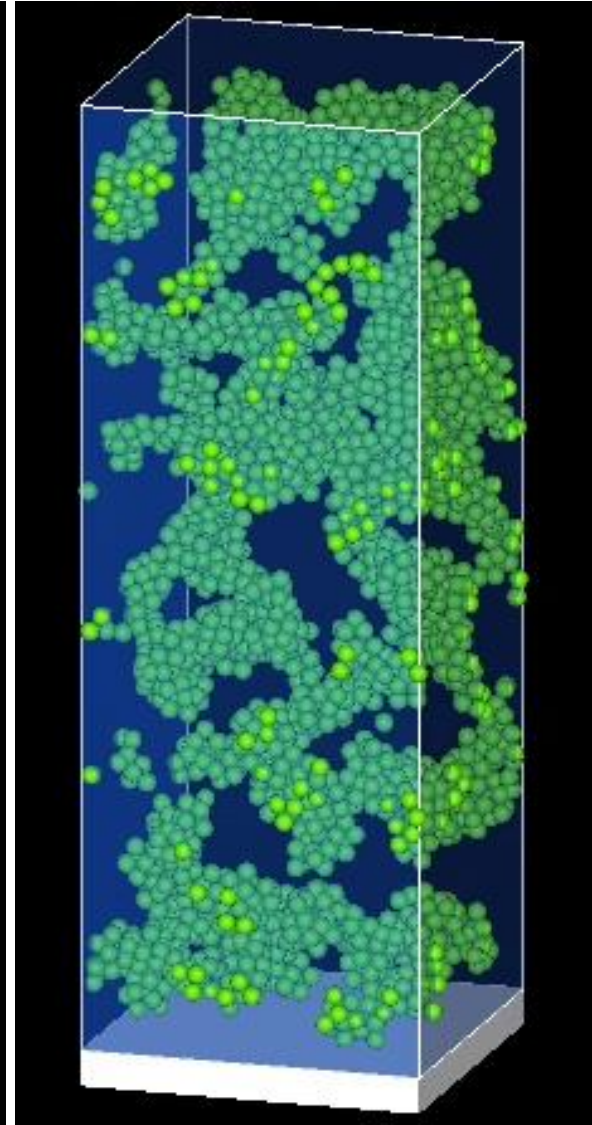
# 計算結果：乾燥特性



$1 \times 10^{-3} M$

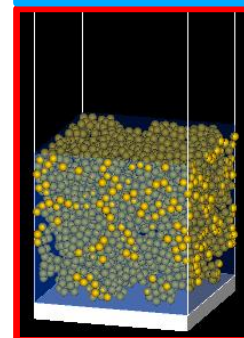
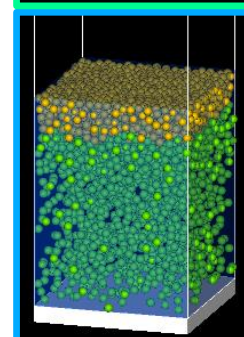
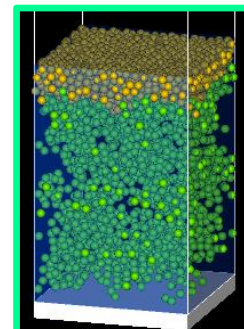
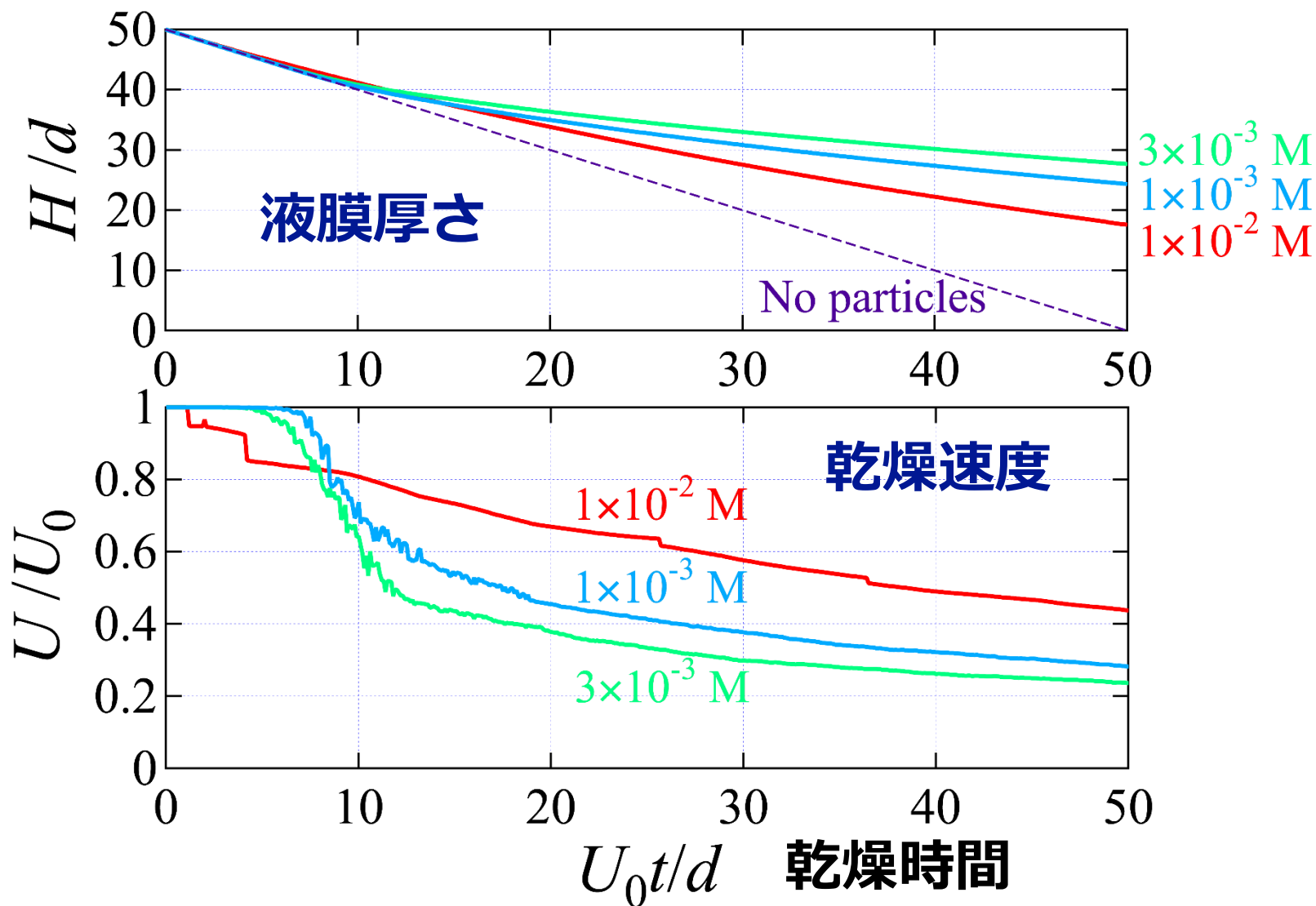


$3 \times 10^{-3} M$



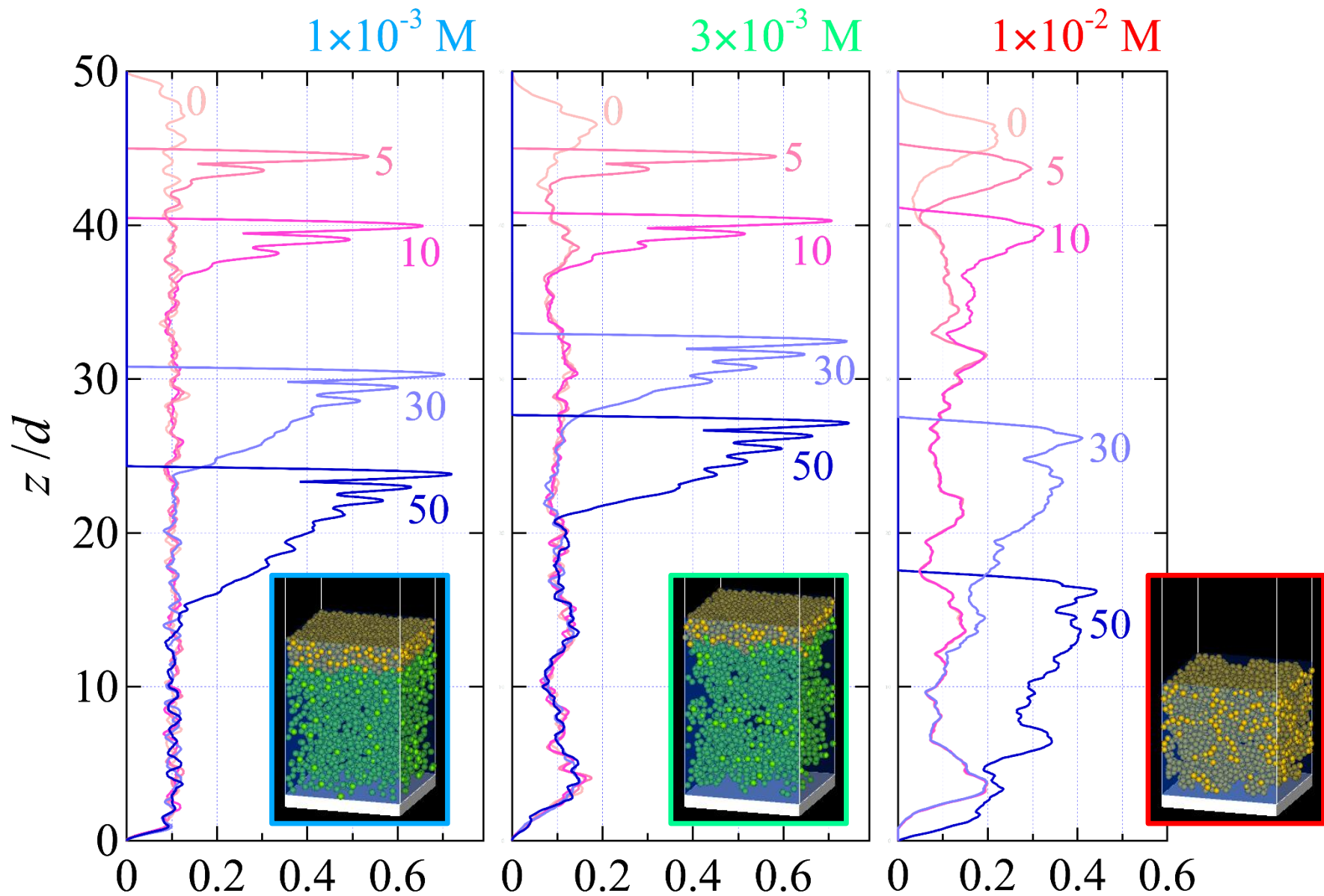
$1 \times 10^{-2} M$

# 乾燥特性





# 粒子分布



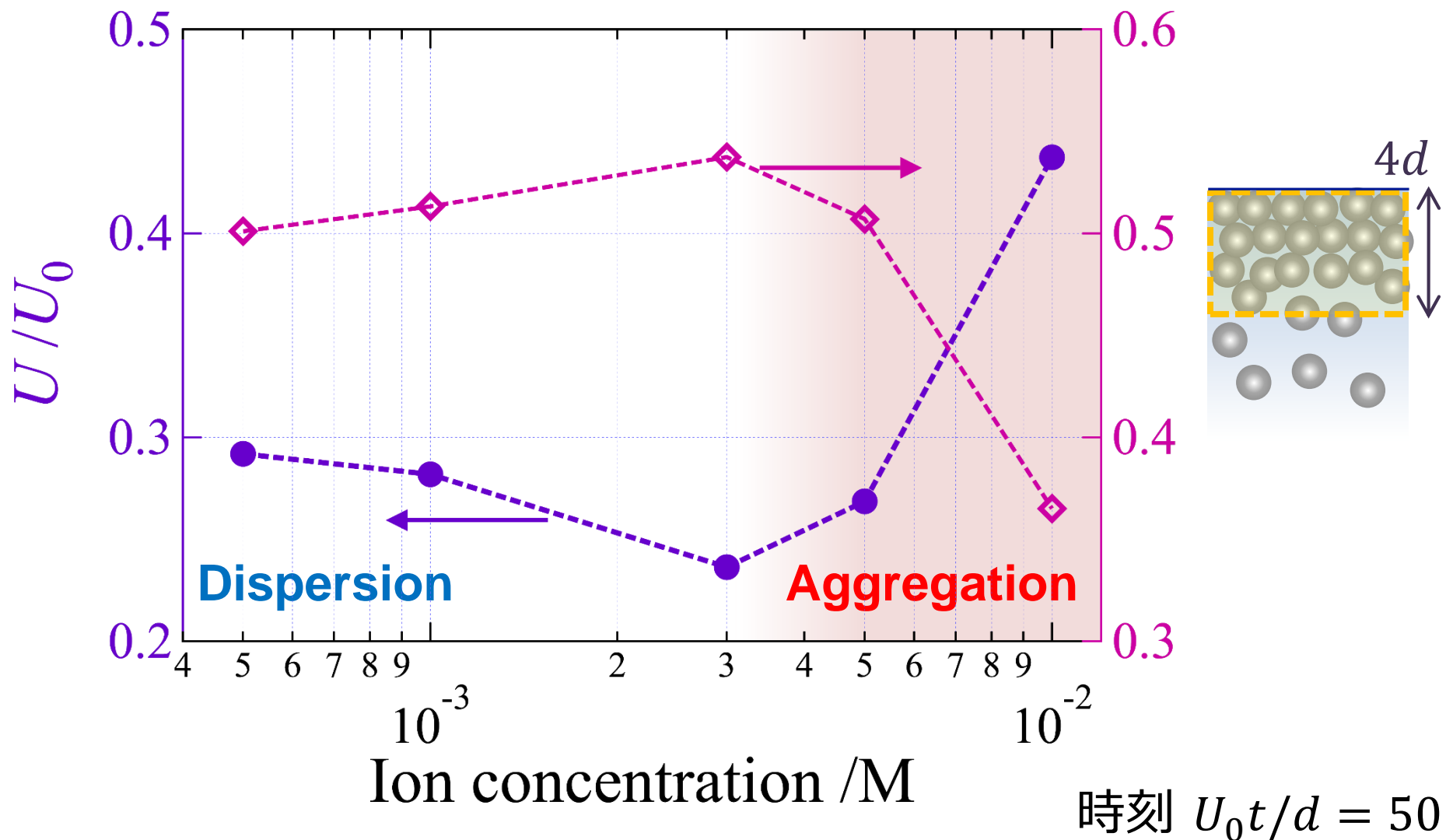
時刻  $U_0 t/d$  を表示

Volume fraction

# イオン濃度の効果

乾燥速度

粒子濃縮層の体積分率



# 乾燥構造強度 分散・凝集の影響

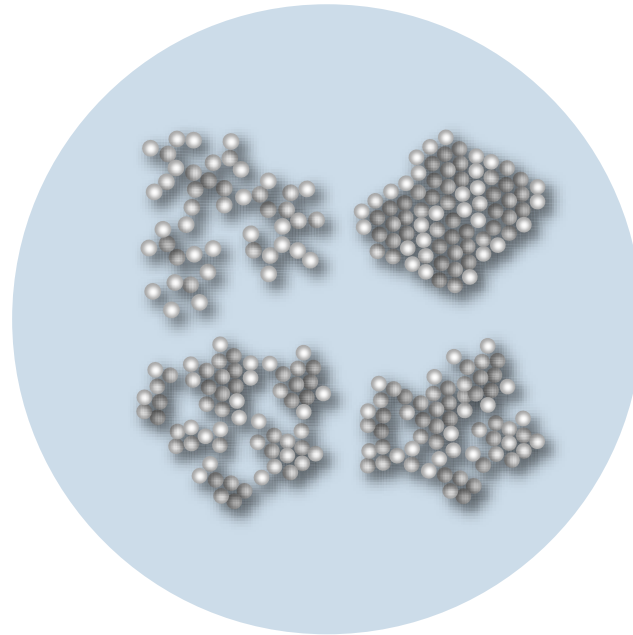
# 粒子系構造と機能／強度

機能：

電気／熱伝導性

物質拡散／吸着

光学特性 ...



強度：

圧縮／膨張

剪断／伸長

少量の原料で  
発現させたい

比表面積：大  
(空隙率：大)

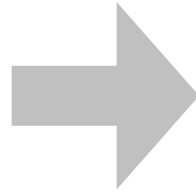
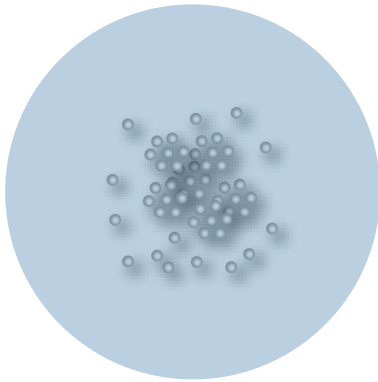
ある程度の量の  
原料が必要

比表面積：小  
(空隙率：小)

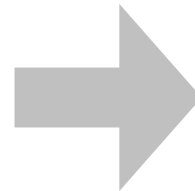
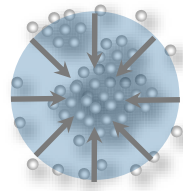
どのように空隙率を大きくするか？  
同時に強度を維持可能か？

# 分散・凝集と乾燥構造の強度

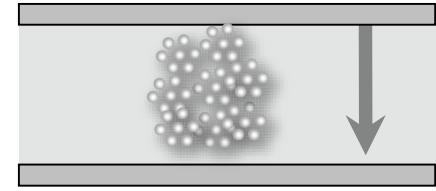
分散・凝集



液滴乾燥

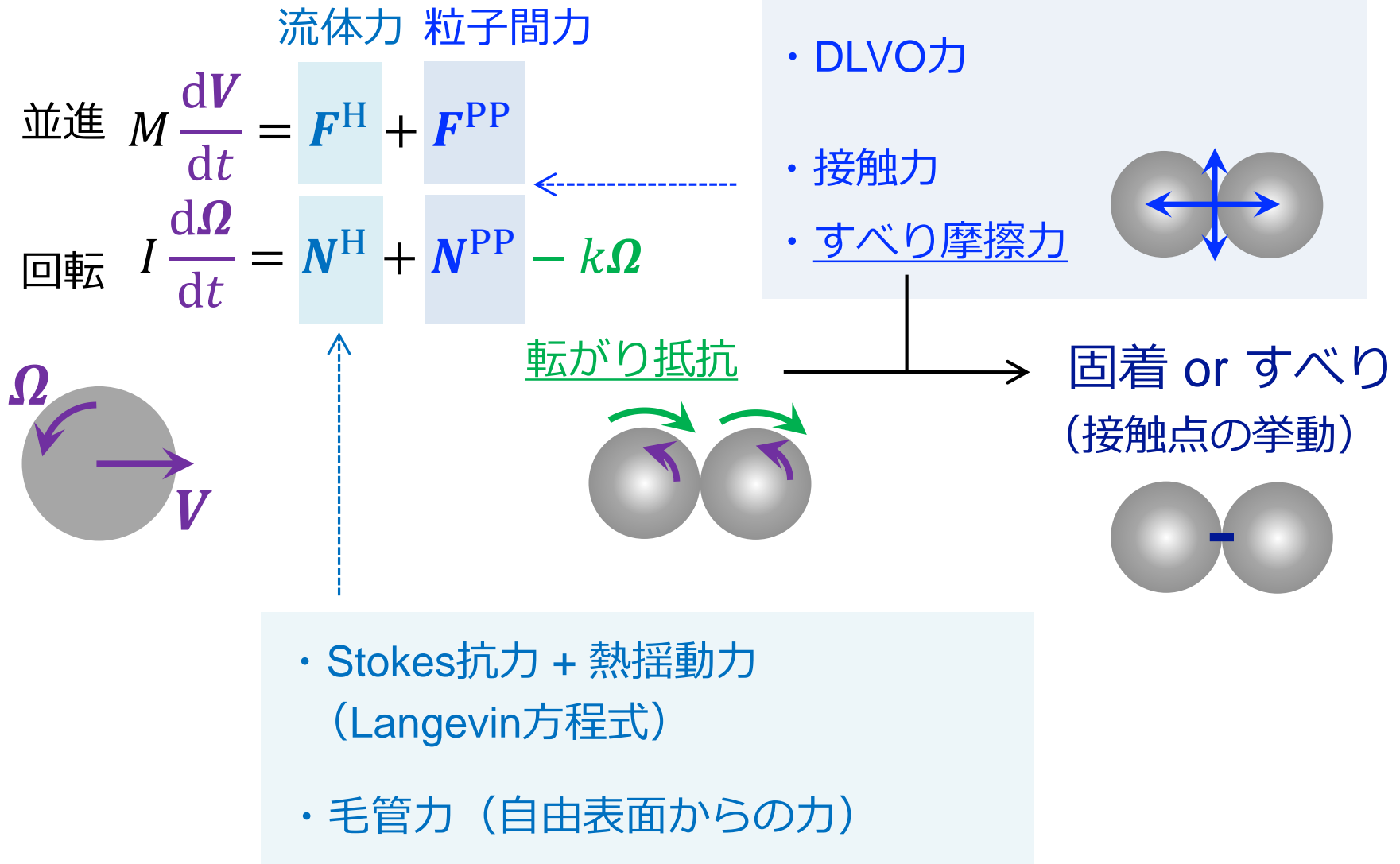


圧縮

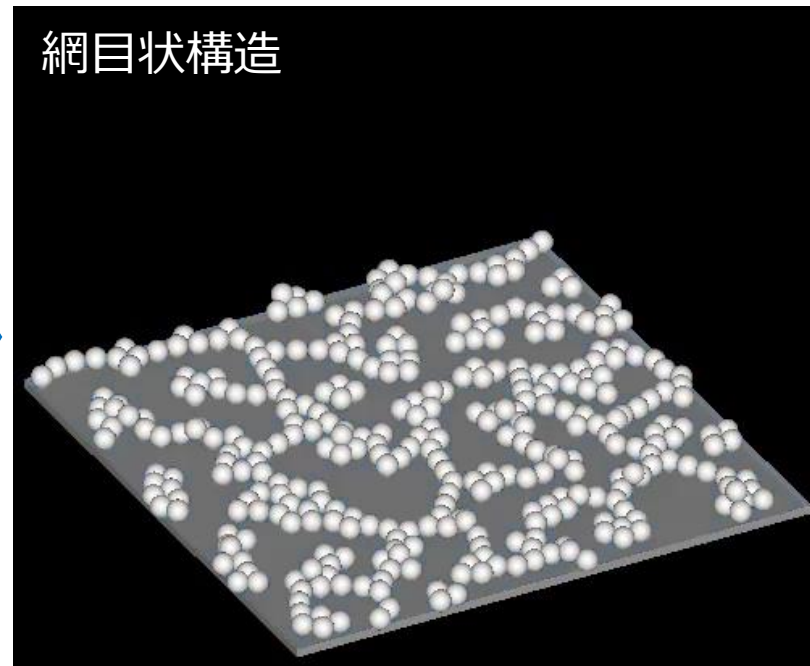
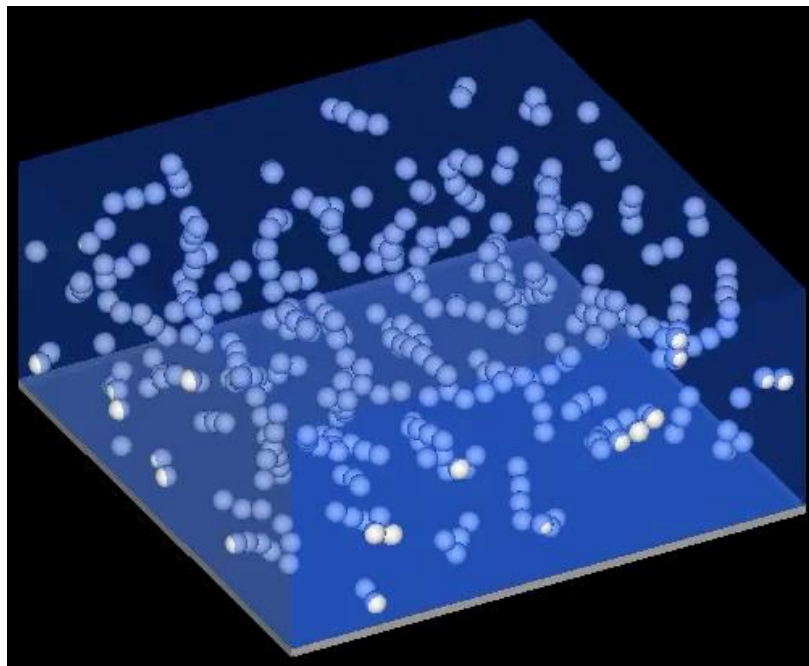


# 基礎方程式

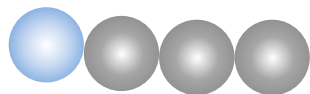
## 粒子：運動方程式



# 固着性による乾燥構造の例



粒子の鎖状凝集 → 基板の上に定着 → 網目状構造



接触位置で粒子が固定化

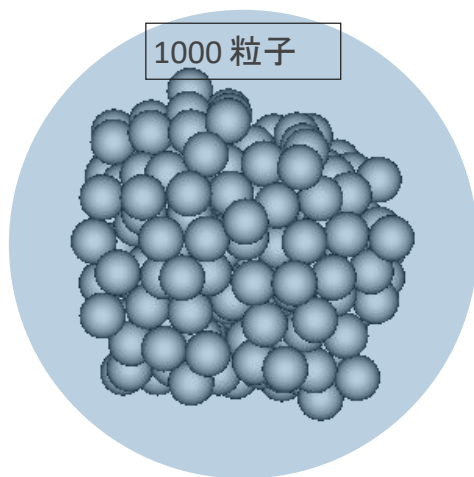
# 計算条件：液滴乾燥

## 粒子

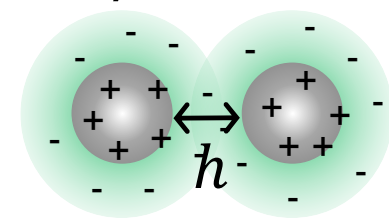
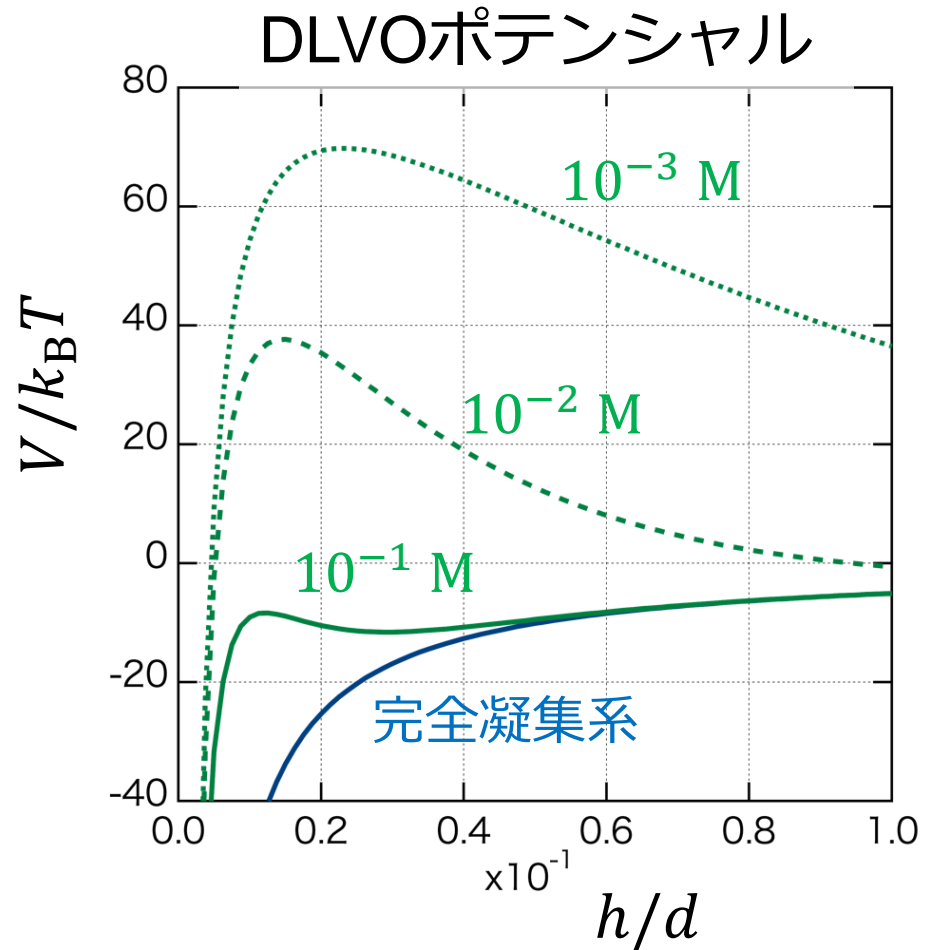
- 直径  $a = 100 \text{ nm}$
- 体積分率 10 vol%
- ゼータ電位  $-50 \text{ mV}$
- 転がり抵抗：無／有  
→ すべり／固着

## 媒質：水

- イオン濃度（右図）



液滴が乾燥・収縮  
→ 粒子系構造の形成

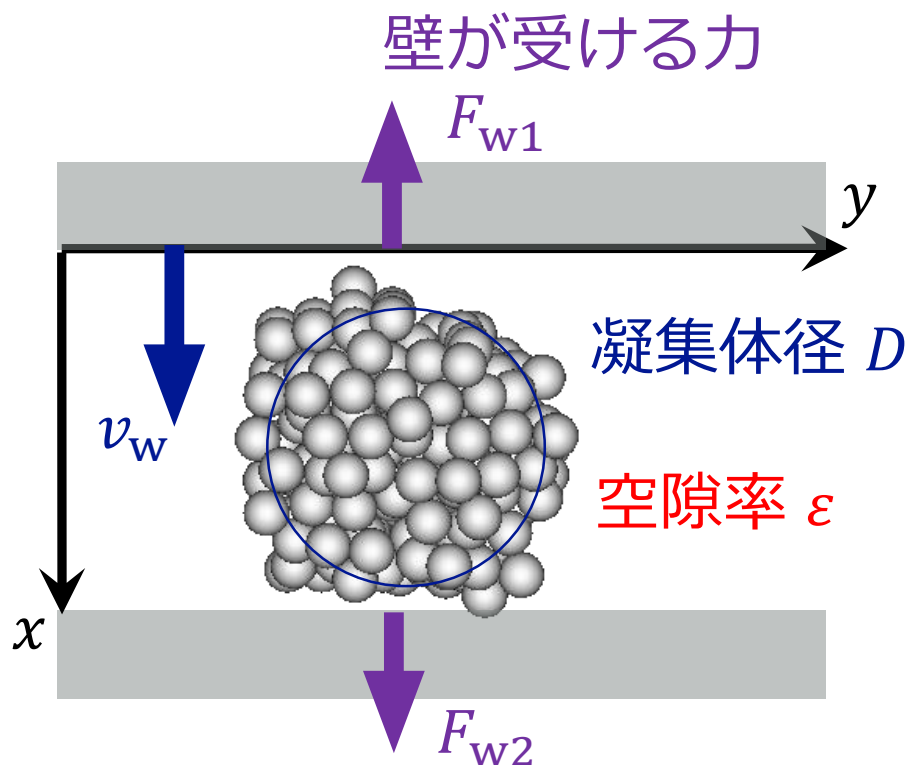




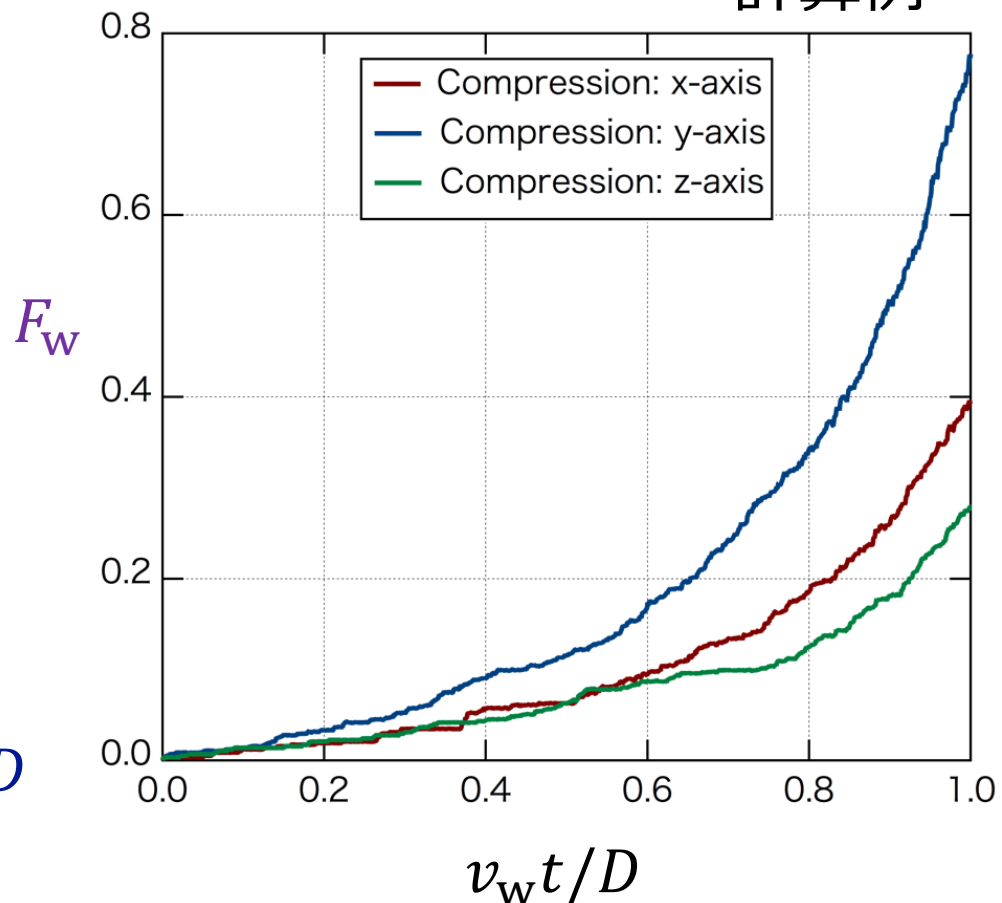
# 計算条件：乾燥構造の圧縮

## 壁

- 移動速度  $v_w = 5.0 \text{ mm/s}$
  - 最終移動距離  $D$
- 3方向( $x, y, z$ )から圧縮



## 計算例

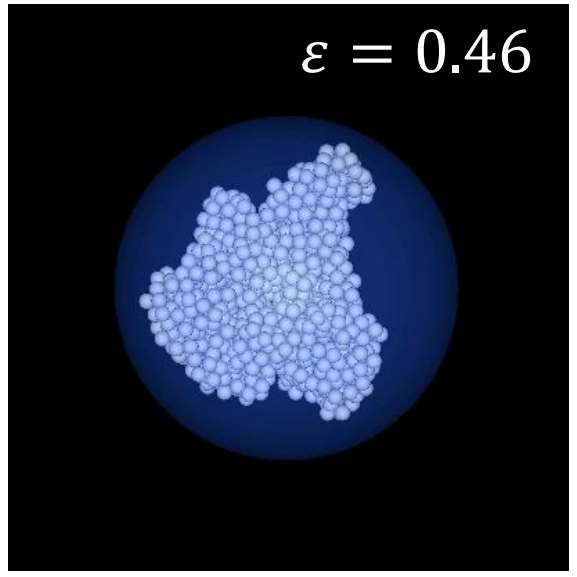
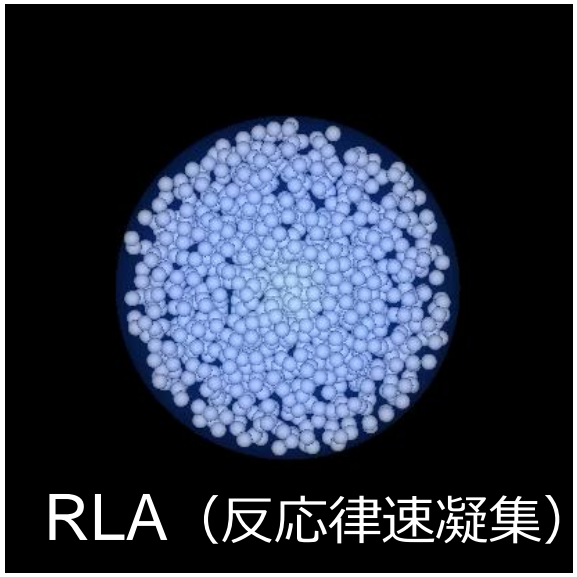


構造強度  $\sigma = \frac{1}{D^3} \int_0^T F_w(t) v_w dt$

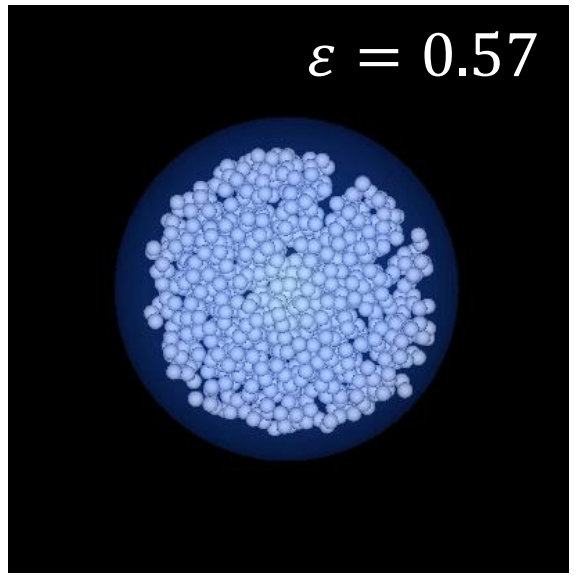
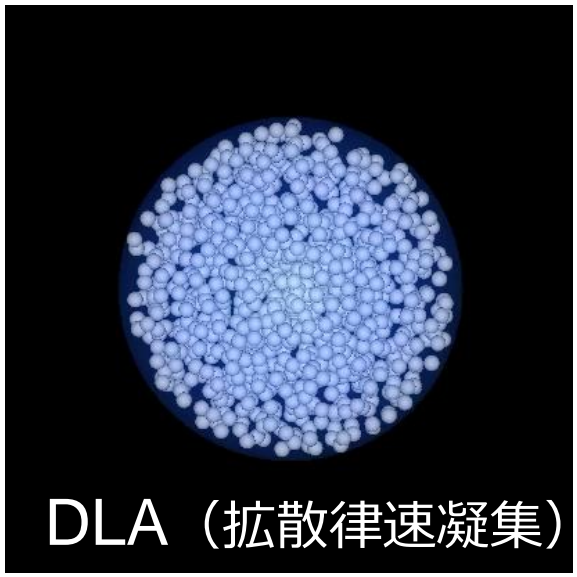
# 液滴乾燥

完全凝集系

すべり



固着

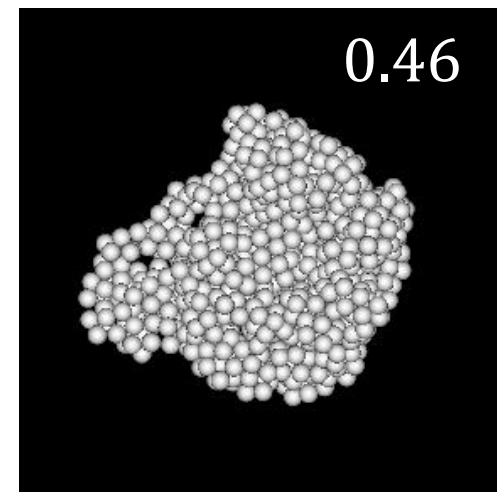
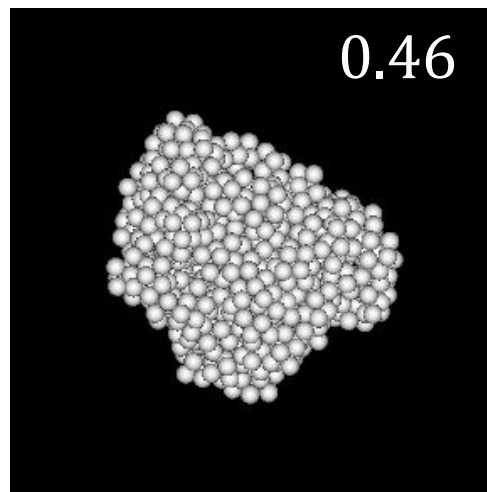
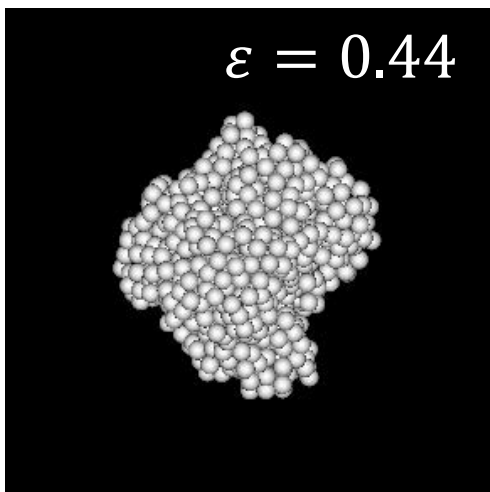


凝集

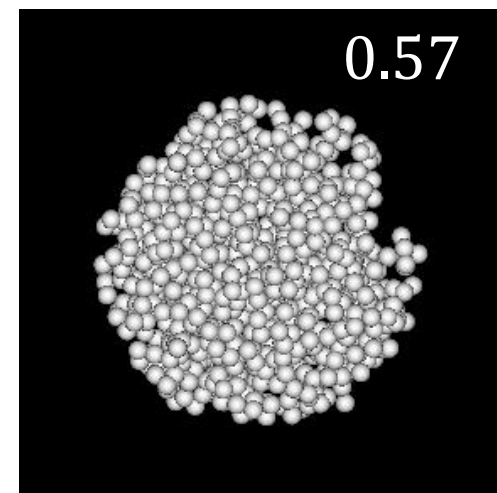
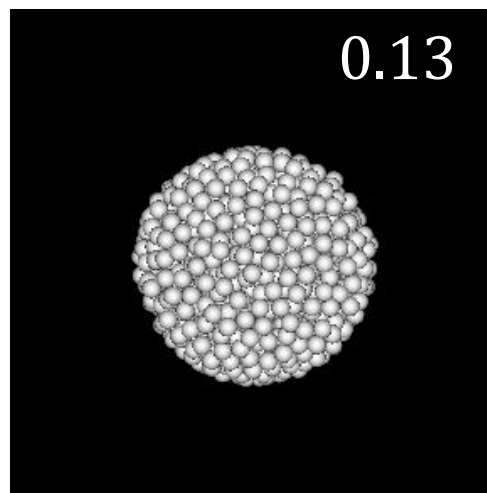
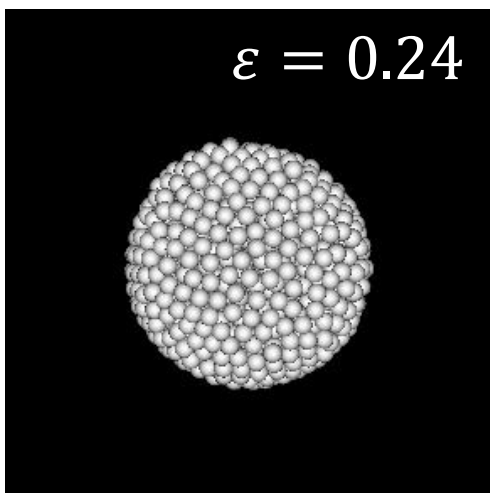
乾燥

## 乾燥構造

すべり



固着



イオン濃度

 $10^{-3} \text{ M}$  $10^{-2} \text{ M}$  $10^{-1} \text{ M}$ 

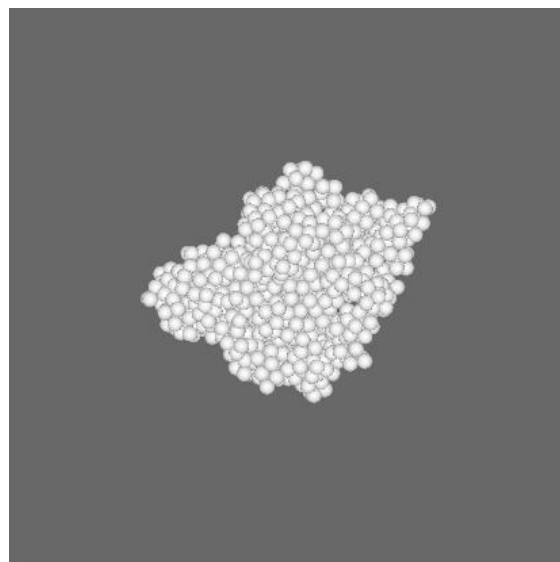
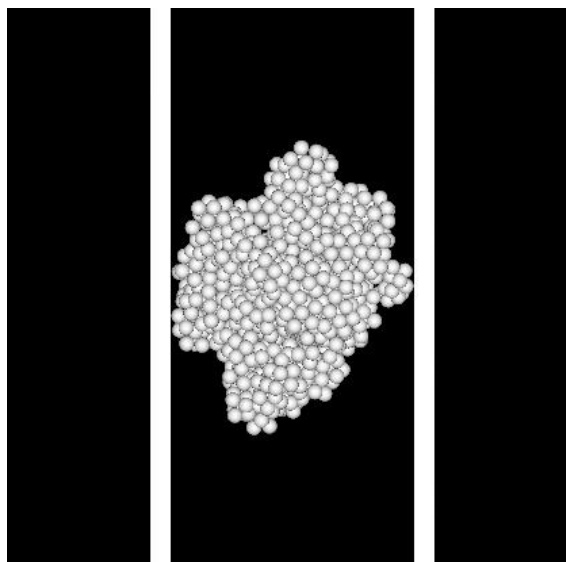
分散

凝集

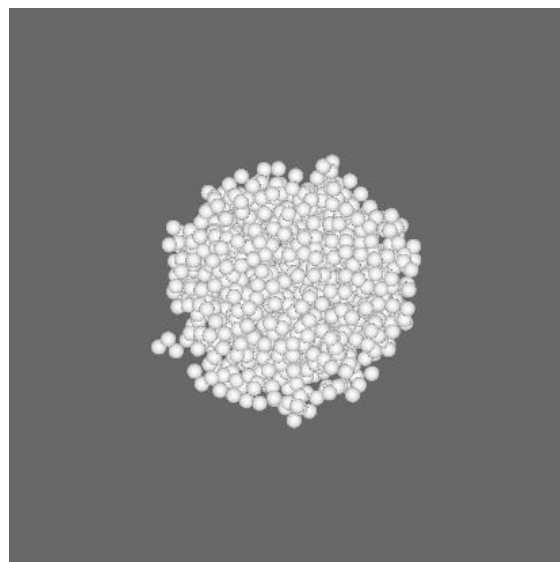
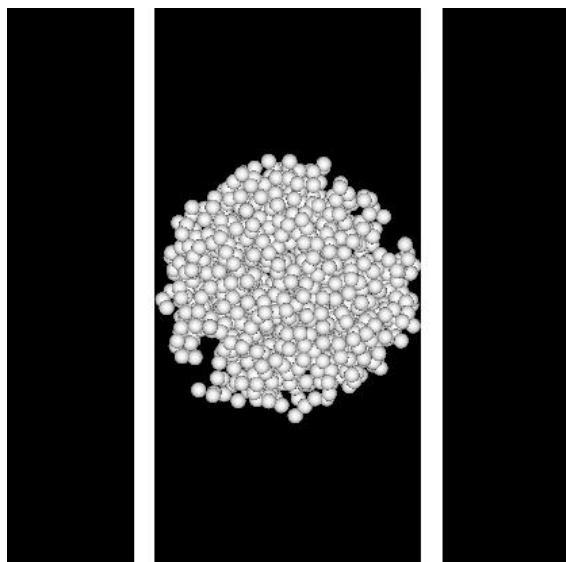
# 圧縮過程

完全凝集系

すべり



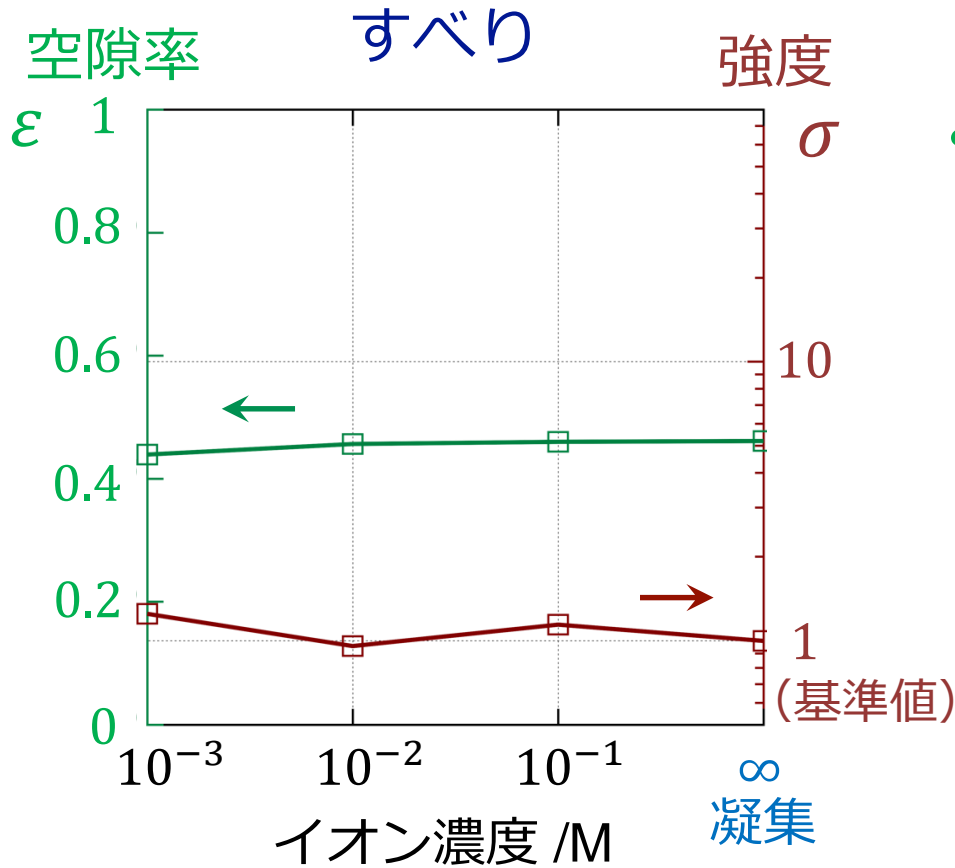
固着



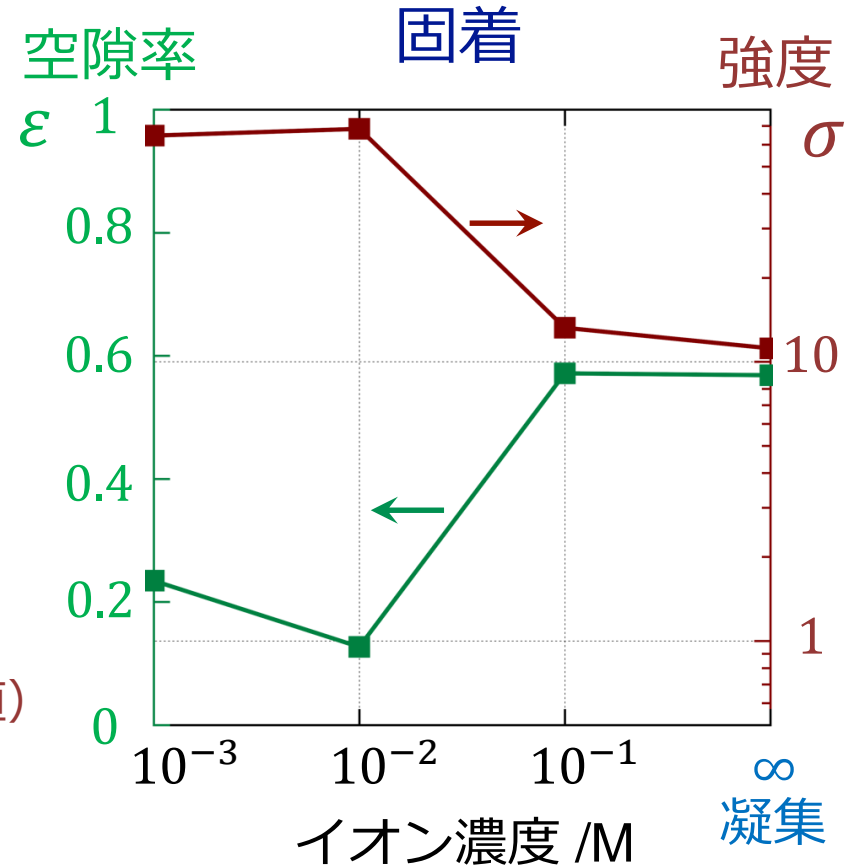
$\longrightarrow x$

$\otimes x$

# 空隙率と強度



分散・凝集の影響は  
ほとんど見られない



凝集系で  
空隙率, 強度ともに大きい

# 二峰性微粒子分散液のレオロジー

# 粘度と粒子配合率

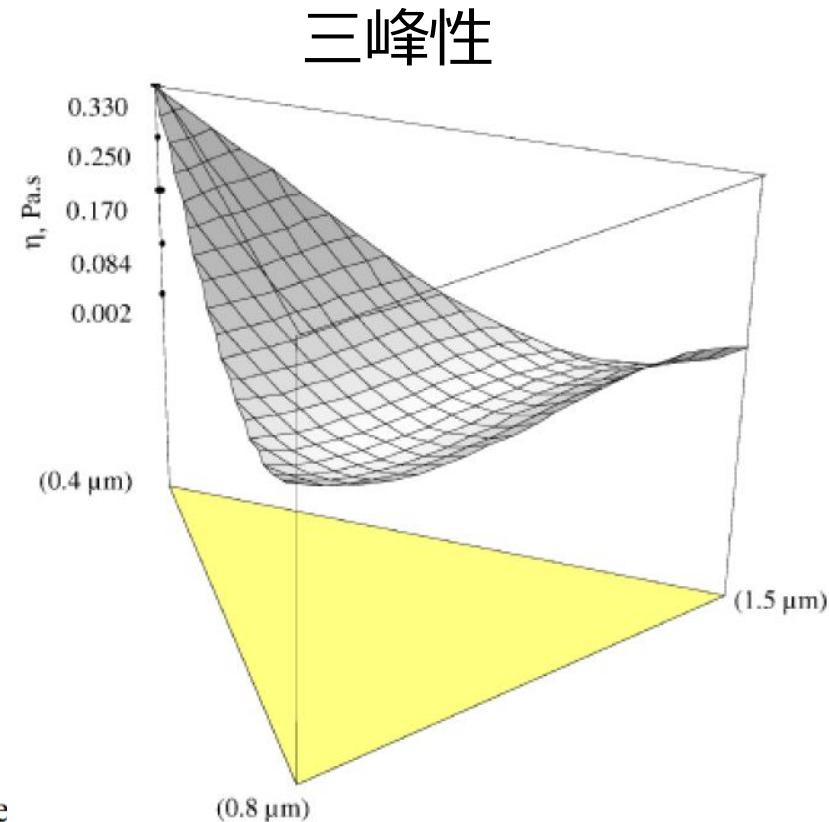
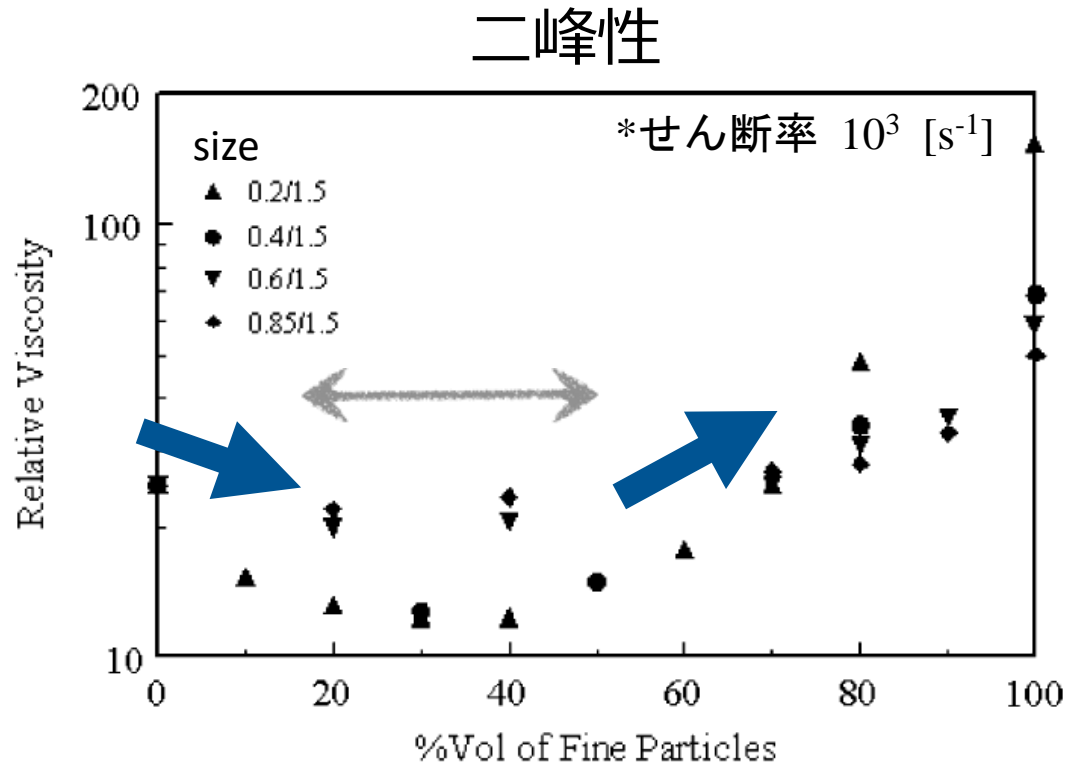
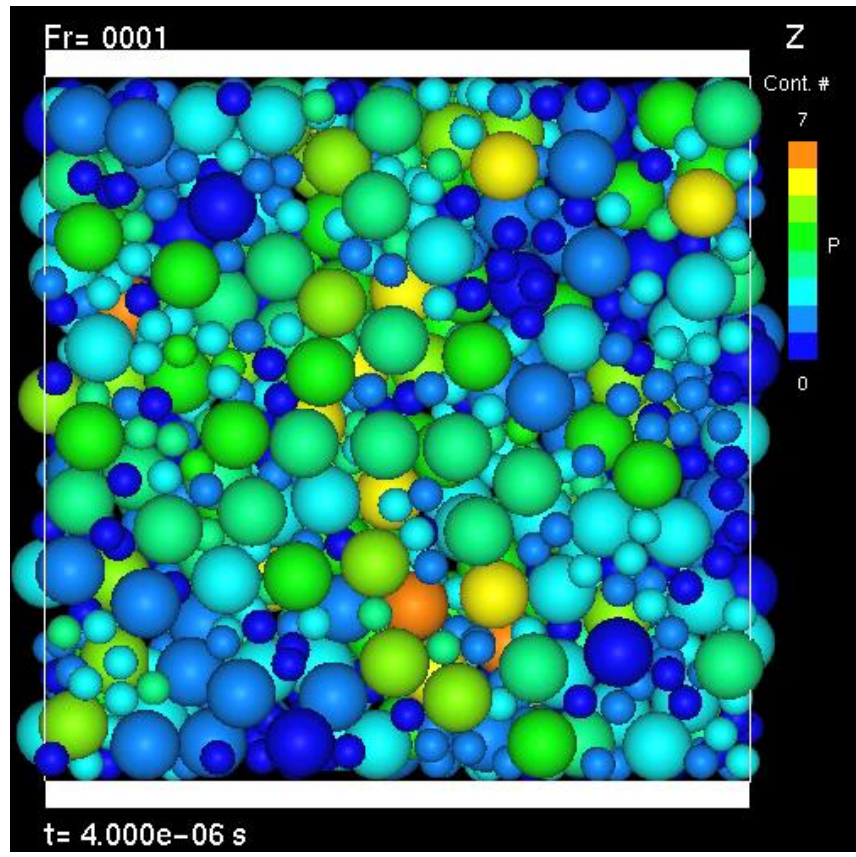
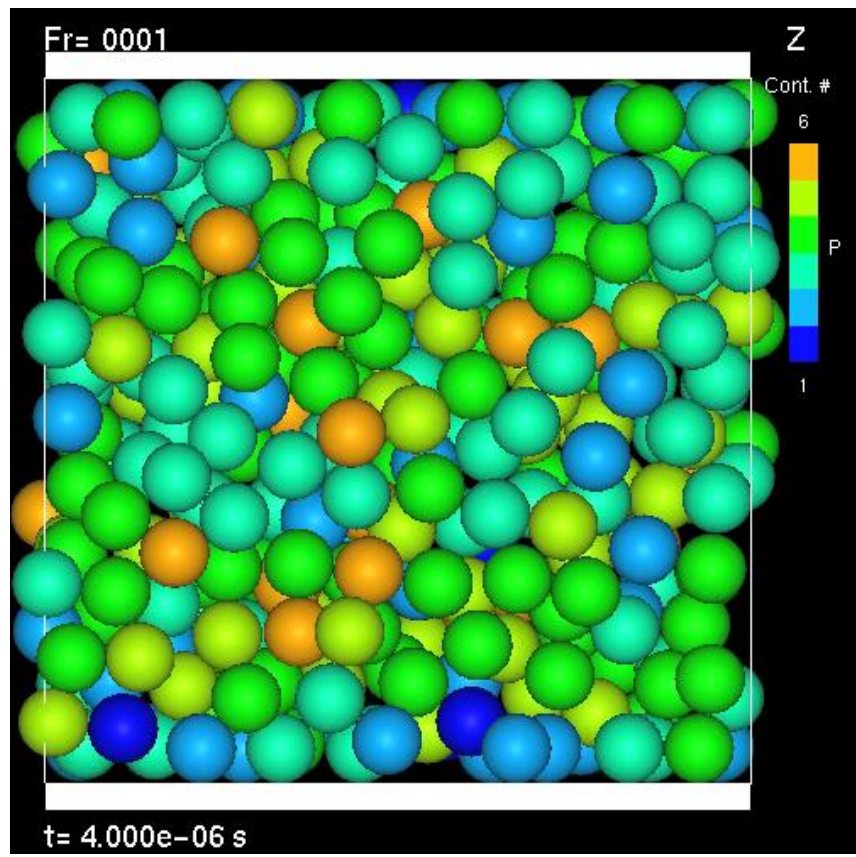


Fig. 10. Relative viscosity as a function of the amount of fine particle in bidisperse suspensions of silica particles at 55 vol% containing 1.5  $\mu\text{m}$  coarse particles (25°C, pH = 9.5, 0.01M NaCl).

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

# 粘度と粒子配合率



$X_s = 0.0$       停滞

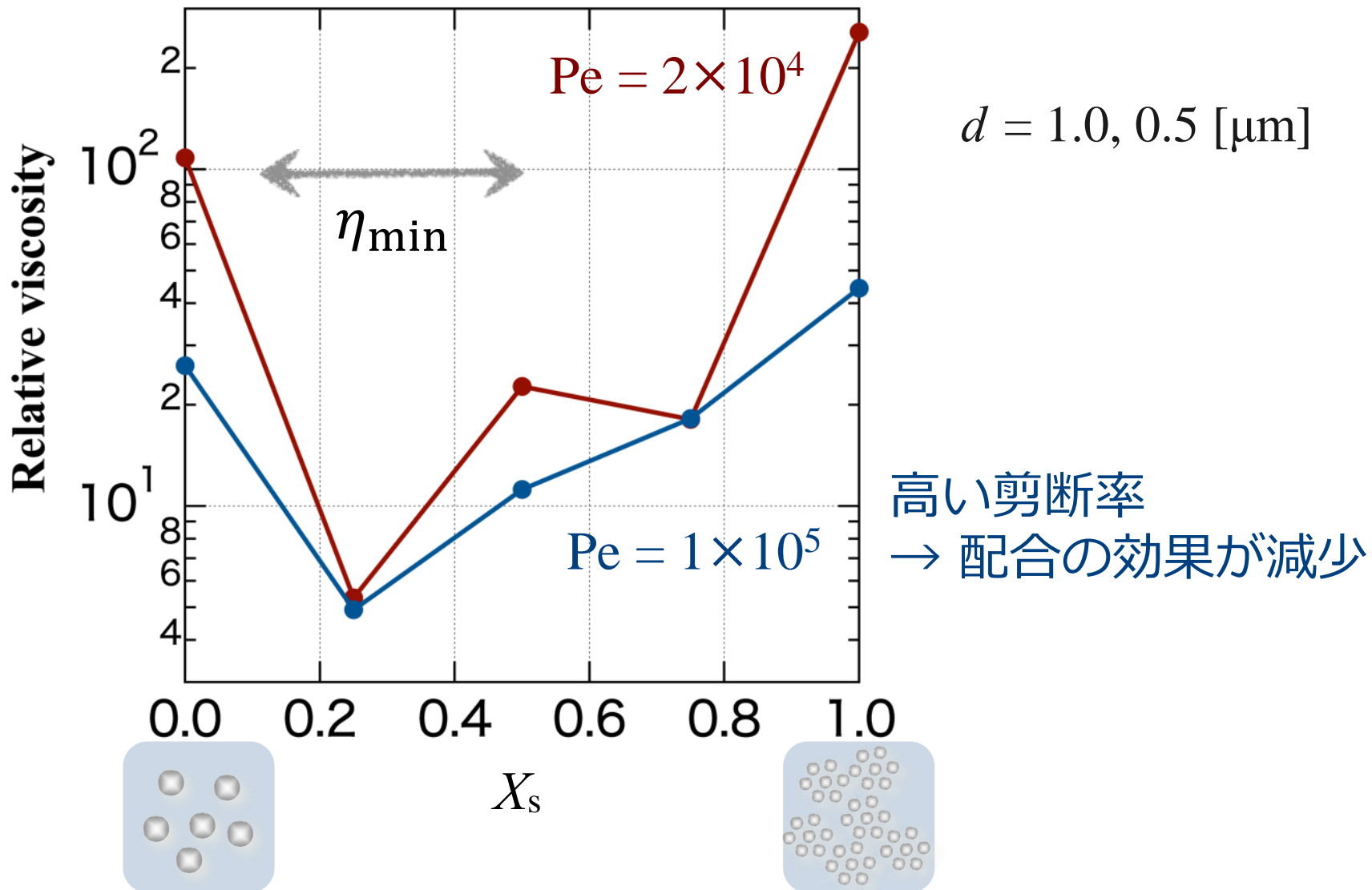
$X_s = 0.25$       流動

$X_s$  : 小粒子配合率 (体積分率比)

粒径比 2 ; 50 vol.% ;  $Pe = 2 \times 10^4$

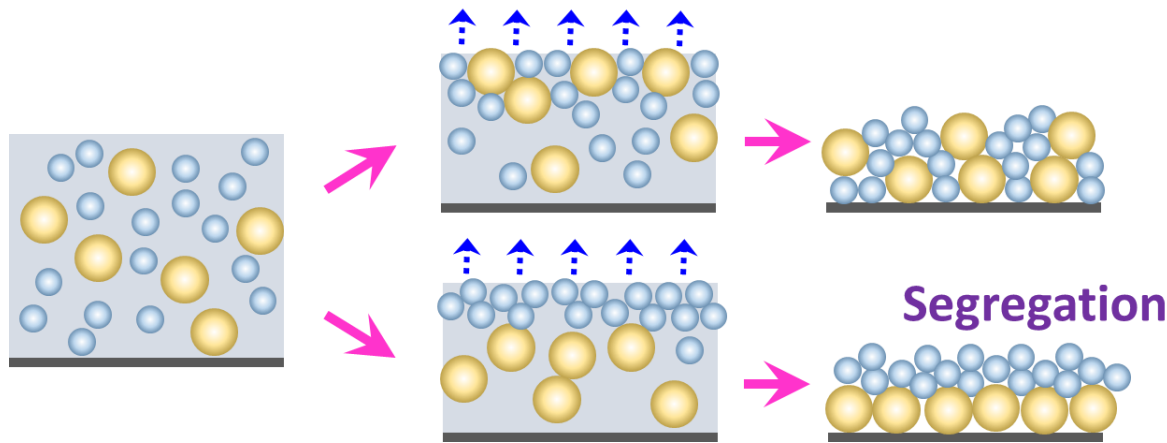


# 粘度と粒子配合率



# 二峰性微粒子分散液の乾燥

# 偏析



成分の偏りが発生

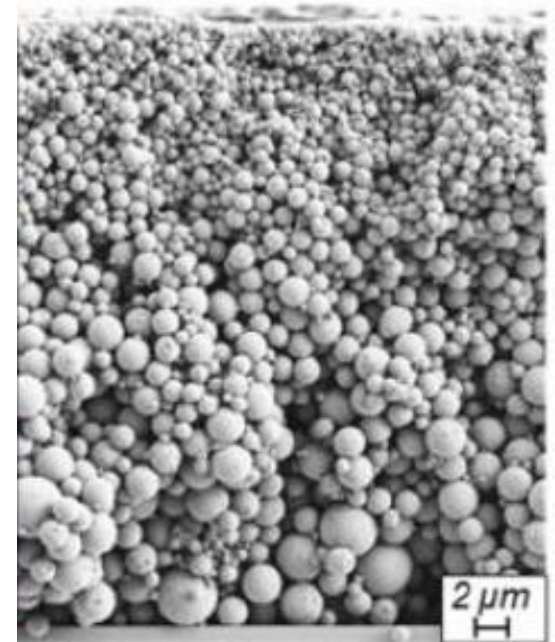
## 多成分系の乾燥

粒子+バインダ系（塗工紙，電池電極，...）

ナノコンポジット材料

## 偏析の弊害

- ・ 材料組成の不均一化
- ・ スキン層の誘発
- ・ 基材からの剥離（バインダ偏析）



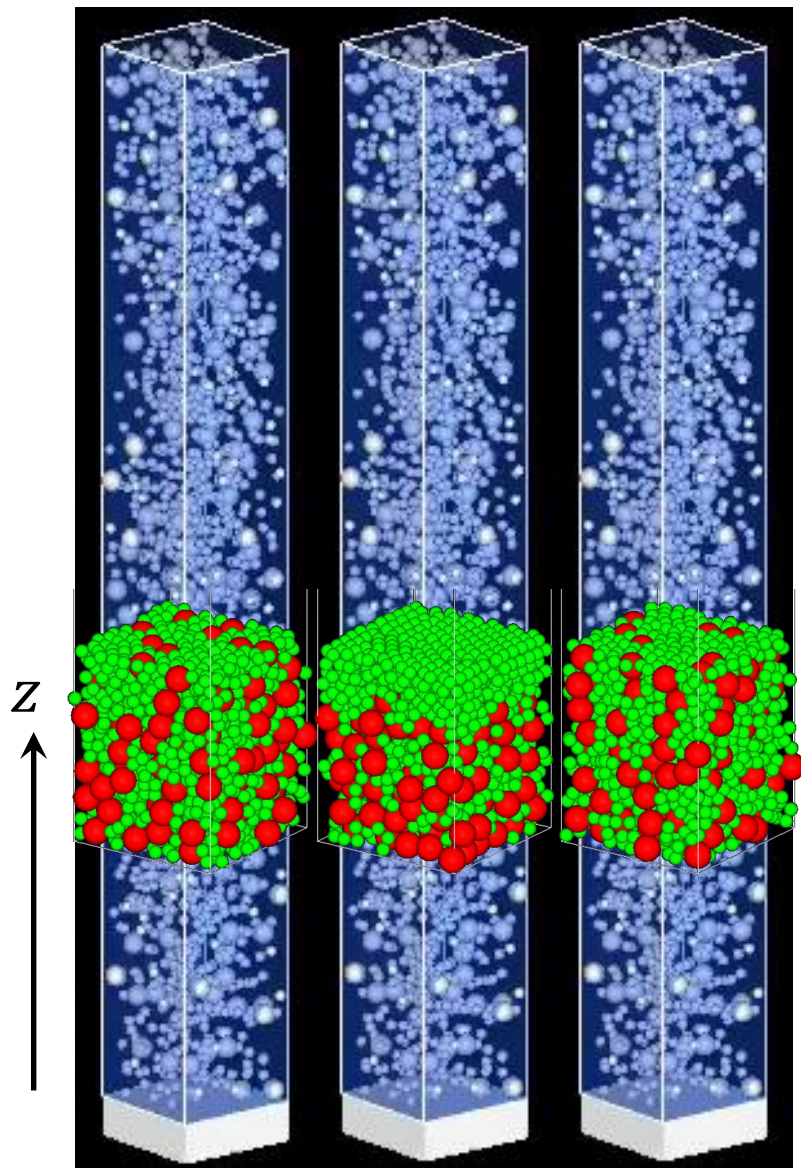
## 偏析と乾燥速度

SNAP-L (乾燥速度一定)

粒径比 2

粒子乾燥Péclet数

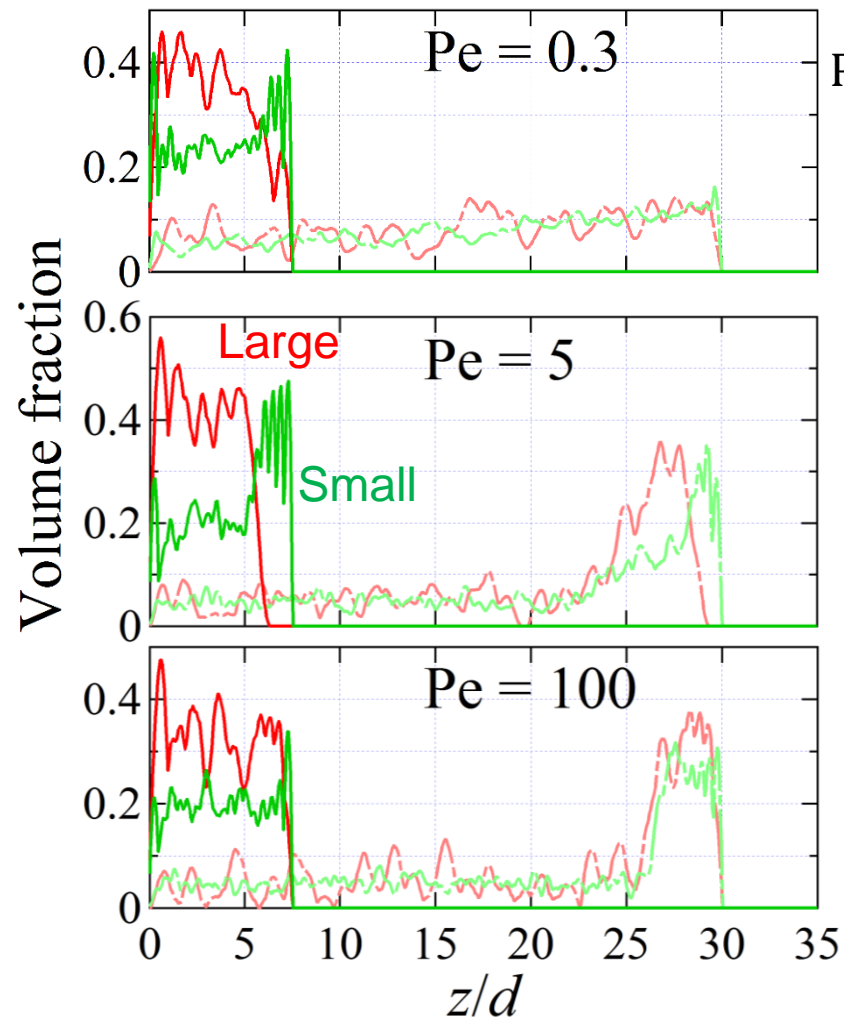
$$Pe = \frac{U_0 d}{D}$$



Pe = 0.3

5

100

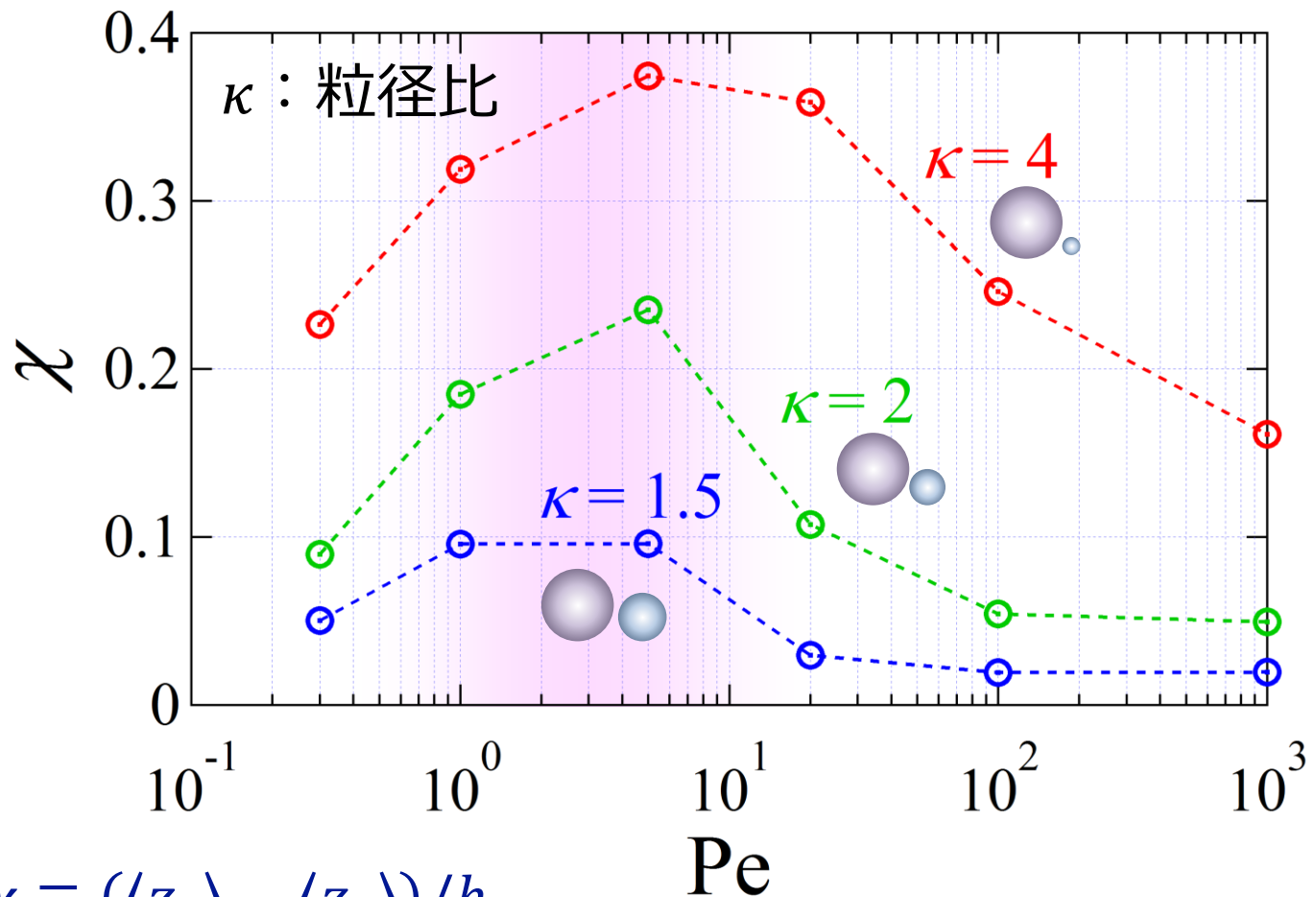
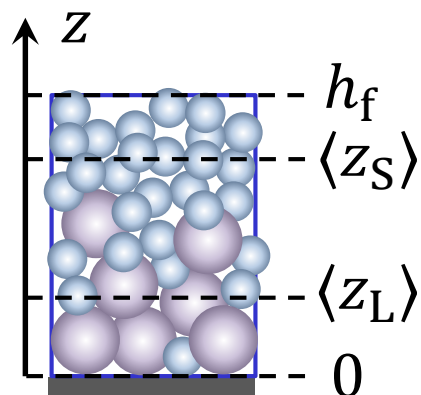


中間のPéclet数で小粒子偏析が顕著

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



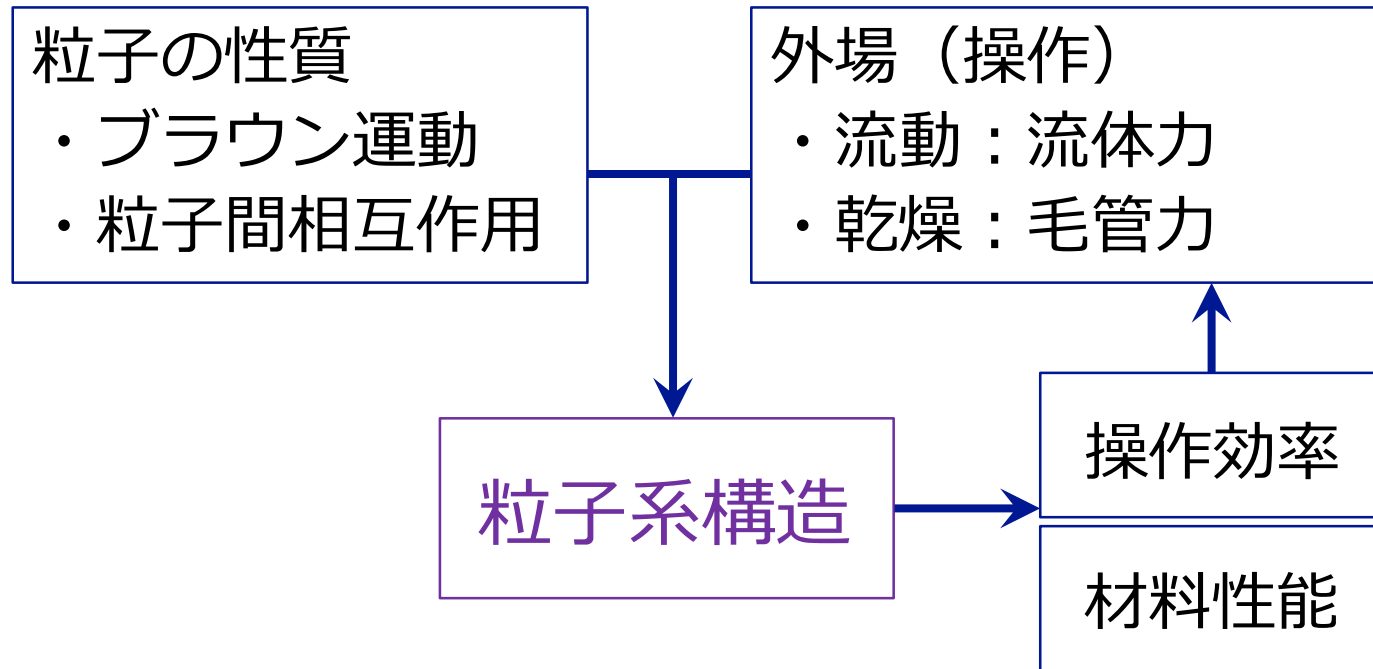
偏析の指標： $\chi \equiv (\langle z_S \rangle - \langle z_L \rangle) / h_f$

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

# 総括

数値シミュレーションSNAPによる原理追究

→ ものづくりの指針へ



SNAP研究会

