20-1高分子計算機科学研究会
溶液、塗布、乾燥に関わるシミュレーションと実験の連携
2020/10/23

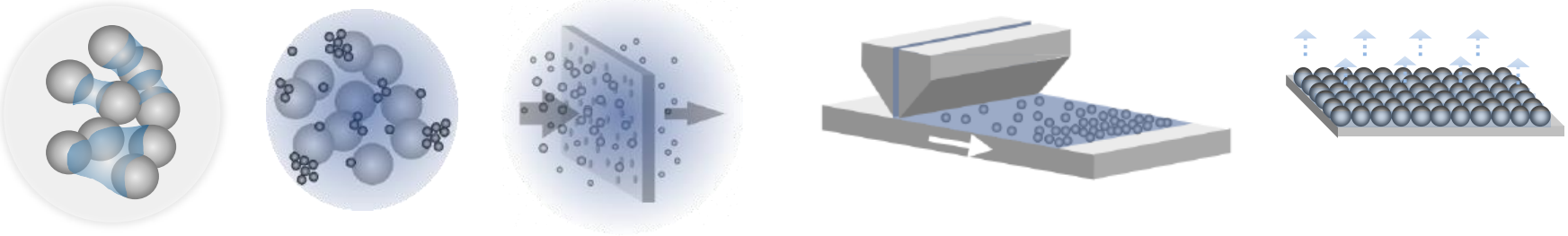
微粒子分散液の塗布乾燥プロセスにおける非平衡構造形成

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

浸潤 → 分散 → 濾過 → 塗布 → 乾燥



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

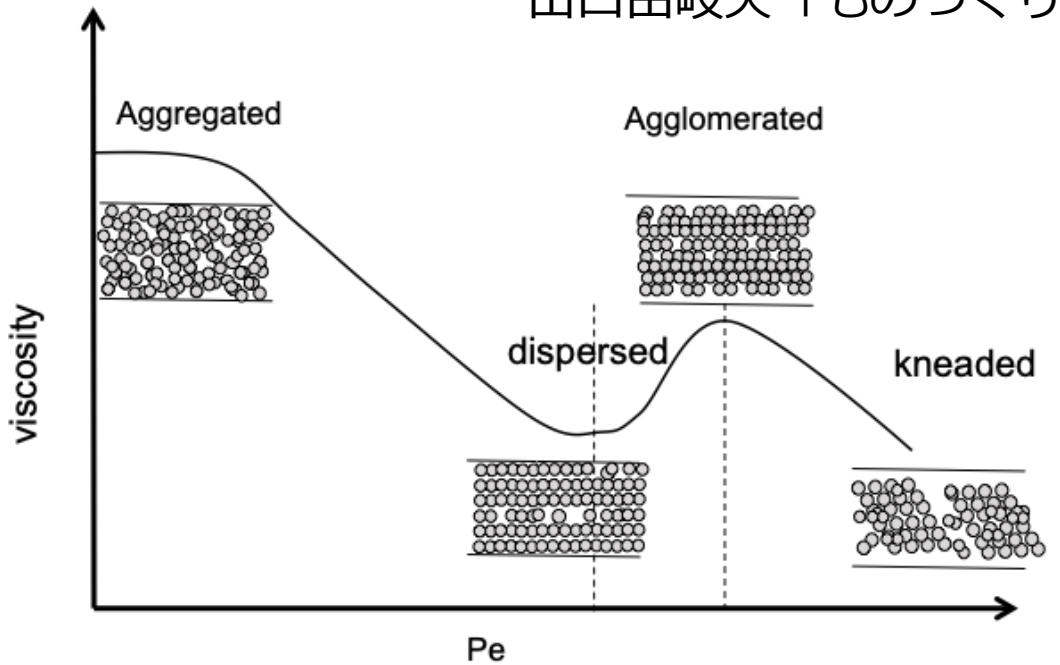
材料性能

強度，電気／熱伝導性，光学特性，…

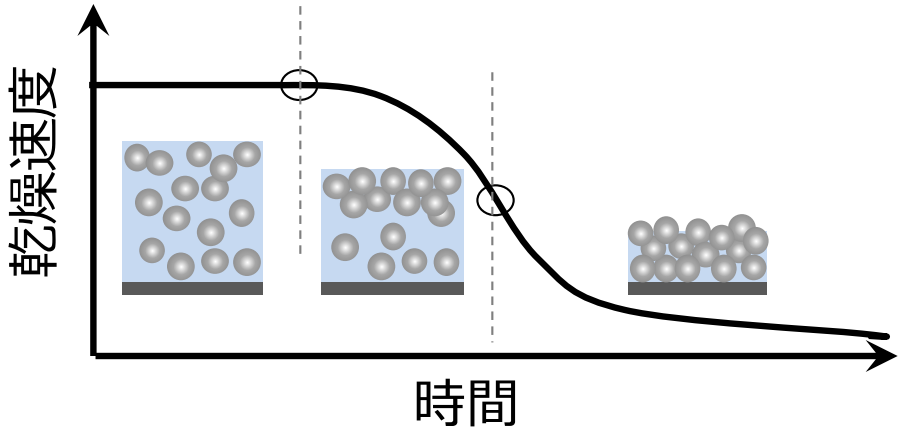
非線形な操作特性

山口由岐夫「ものづくりの化学工学」

レオロジー特性



乾燥特性



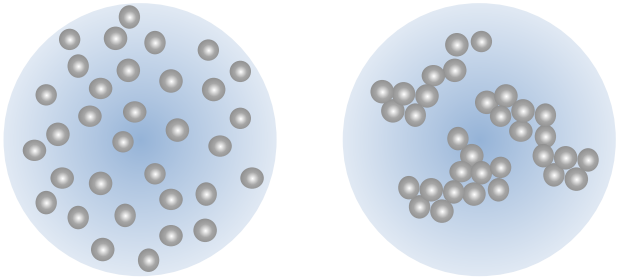
粒子系構造 ↔ 操作特性

本日の内容

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

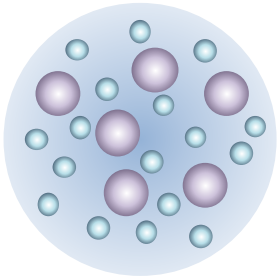
・乾燥特性：分散・凝集の影響



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

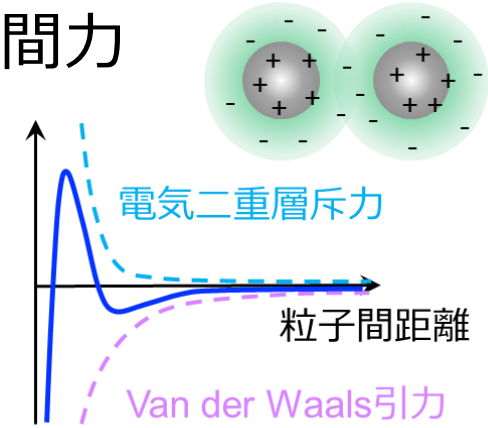


粒子系構造形成

粒子特性

・ブラウン運動

・粒子間力



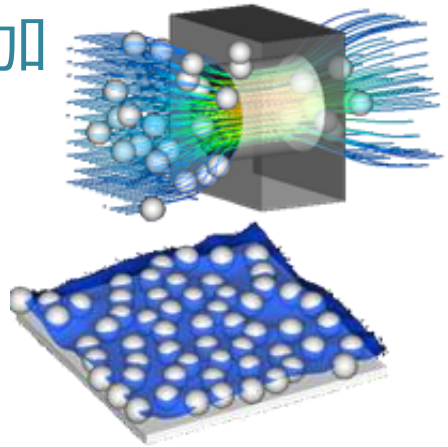
DLVOポテンシャル

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，…

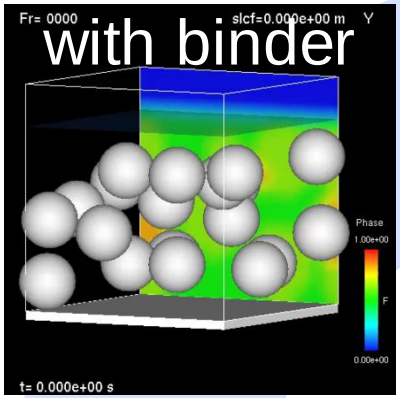
操作特性

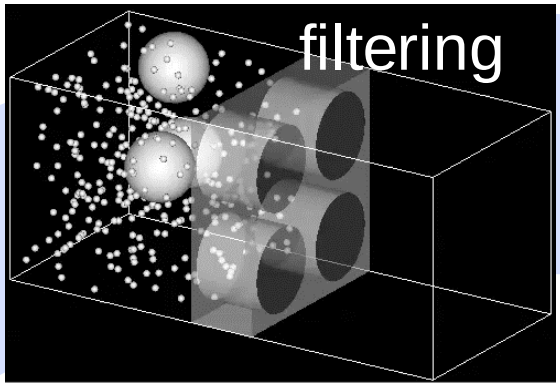
・濾過： 透過流束，阻止率

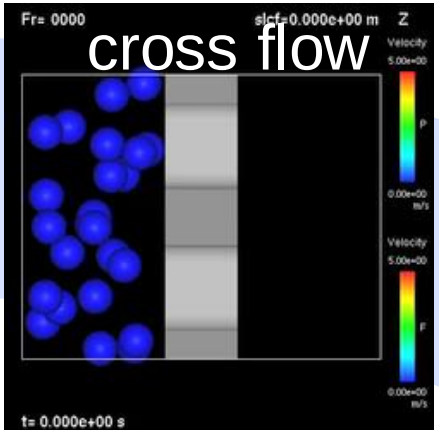
・塗布： レオロジー特性（粘度）

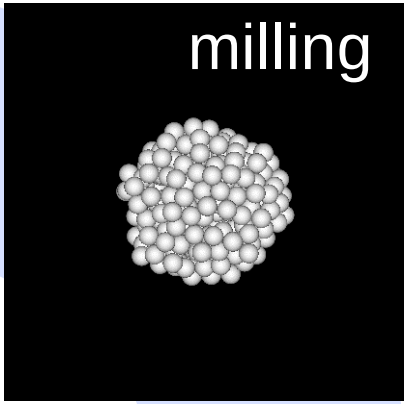
・乾燥： 乾燥特性

数値シミュレータ SNAP

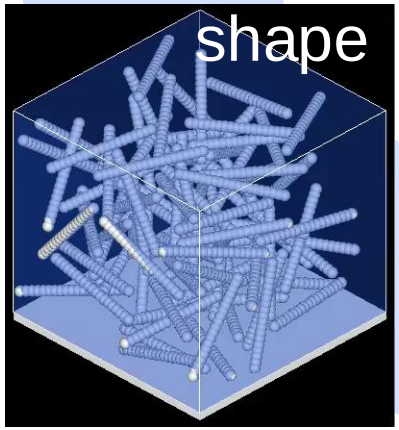


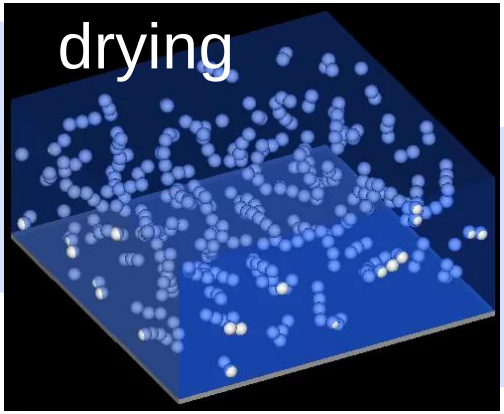


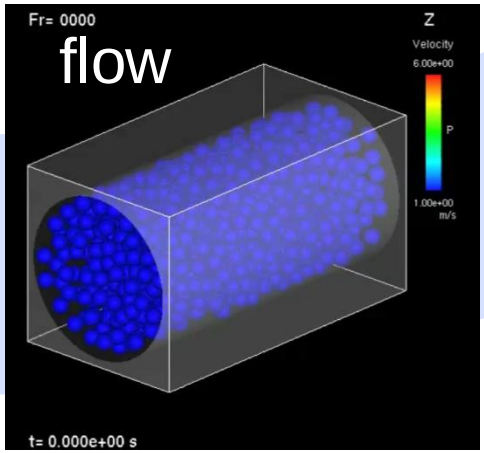


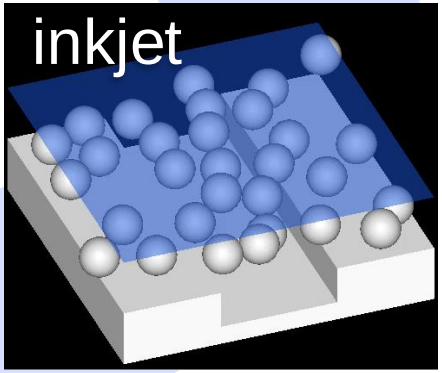


コロイド科学から
コロイド工学へ







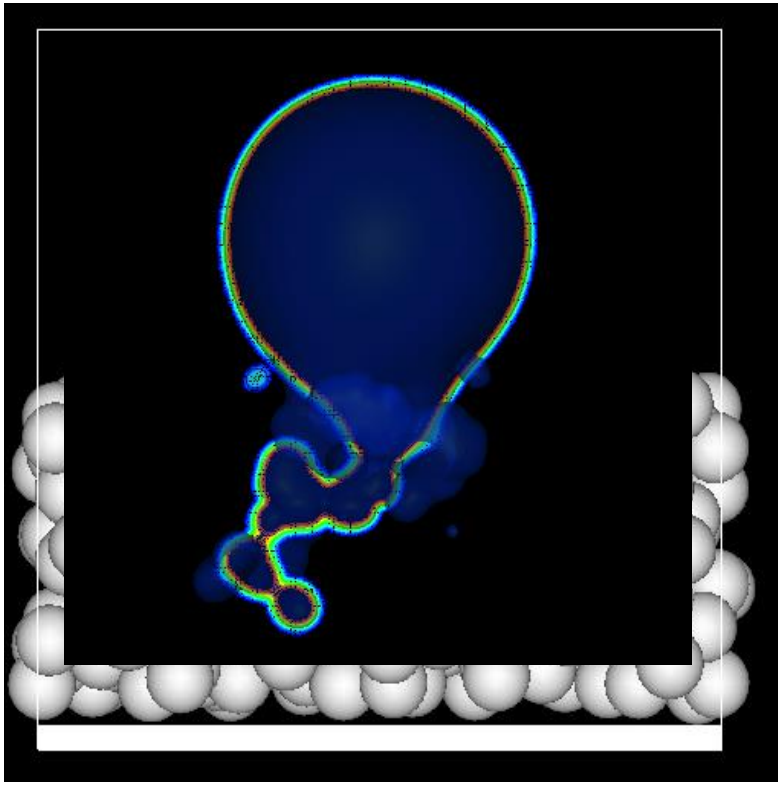


SNAP研究会

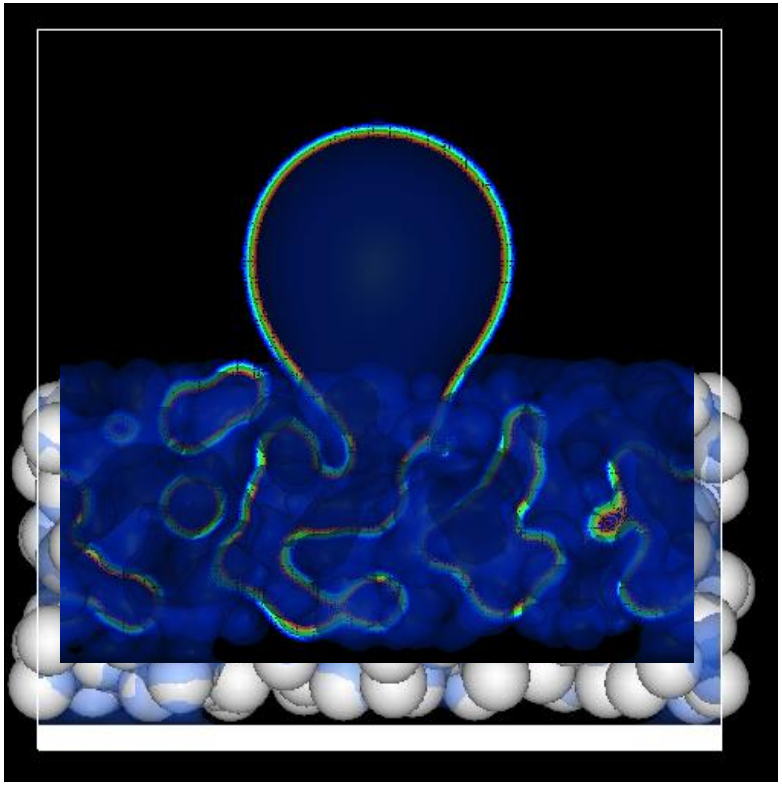
Structure of **NA**no **P**articles

粒子層への浸潤

濡れ性：中　接触角 45°

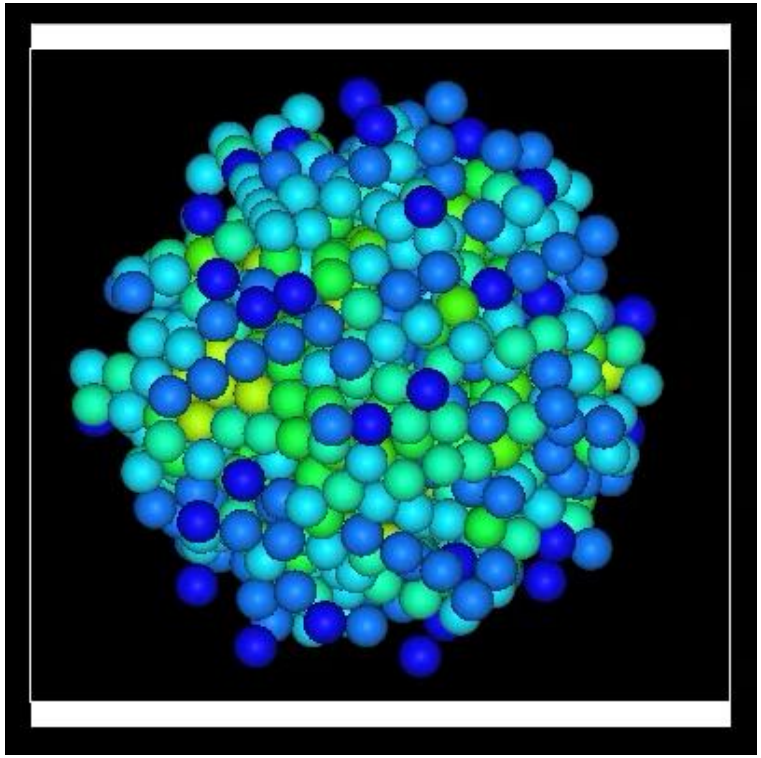


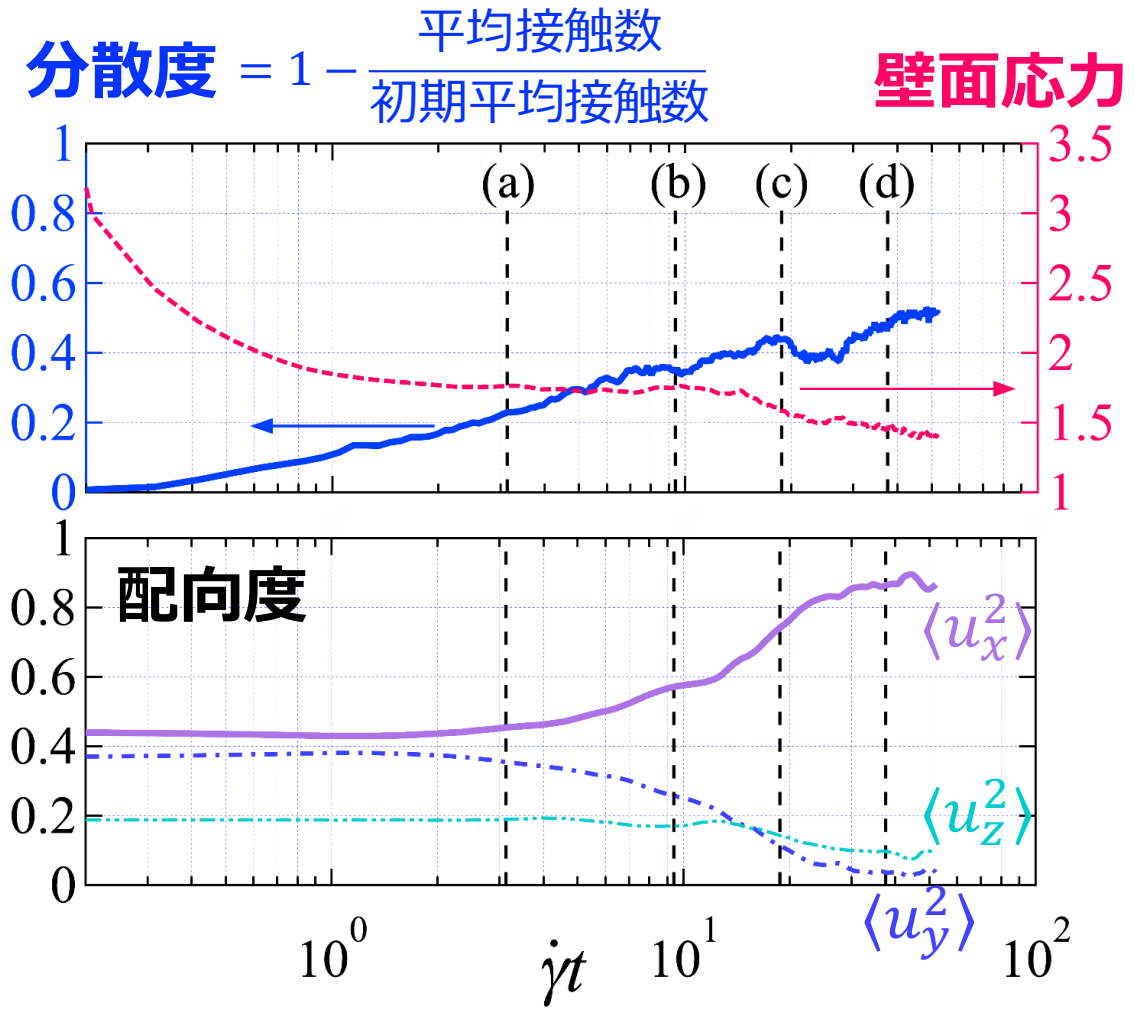
濡れ性：高　接触角 10°

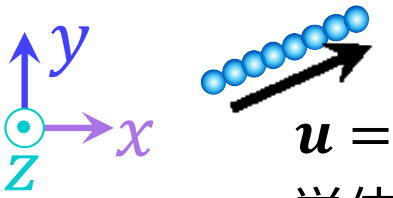


粒子体積分率 0.3

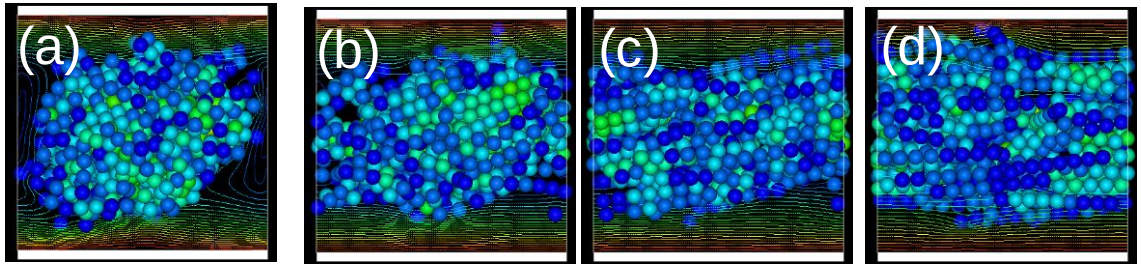
ファイバー凝集体の解砕







$\boldsymbol{u} = (u_x, u_y, u_z)$
単位ベクトル

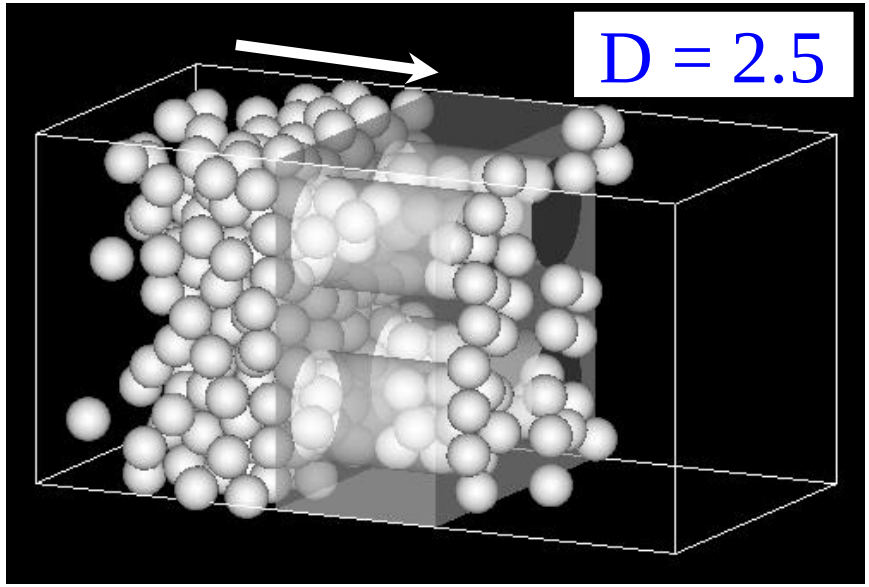


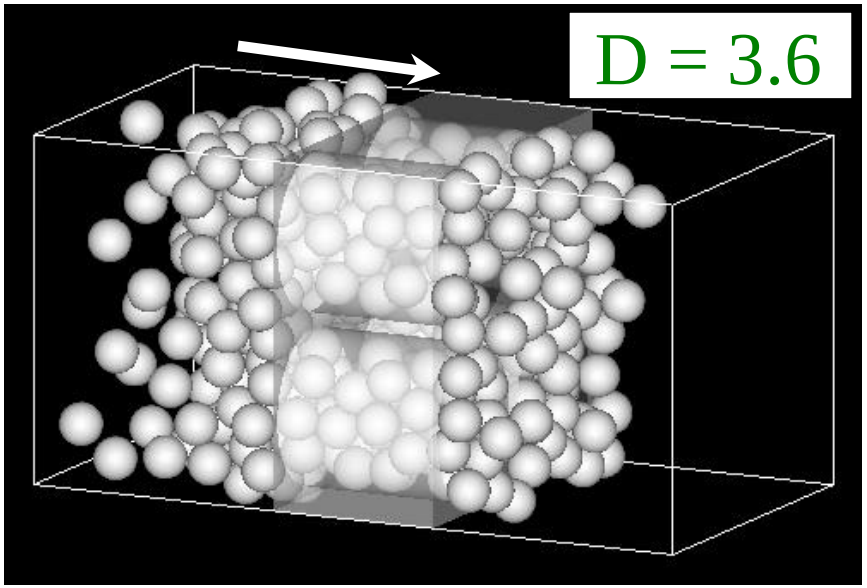
D = 細孔径/粒径

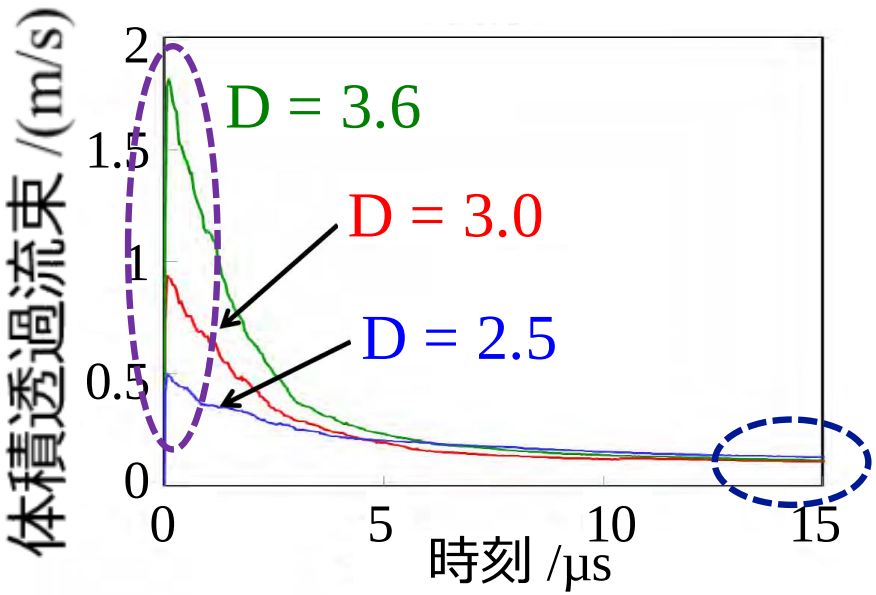
精密濾過

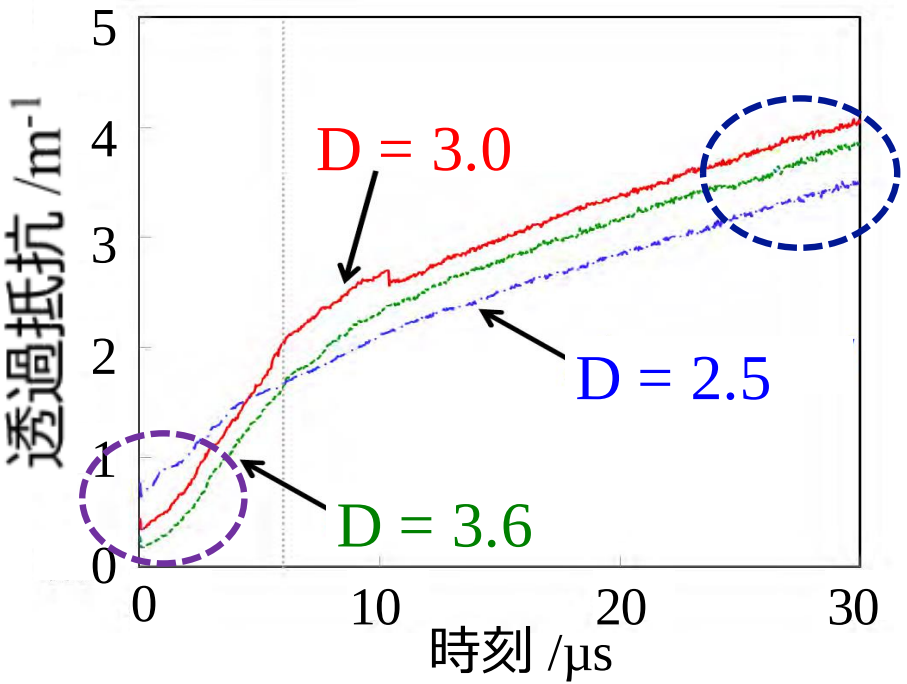
Ando *et al.*,
J. Membr. Sci. **392-393**, 48 (2012).

細孔目詰まり → 大きな抵抗

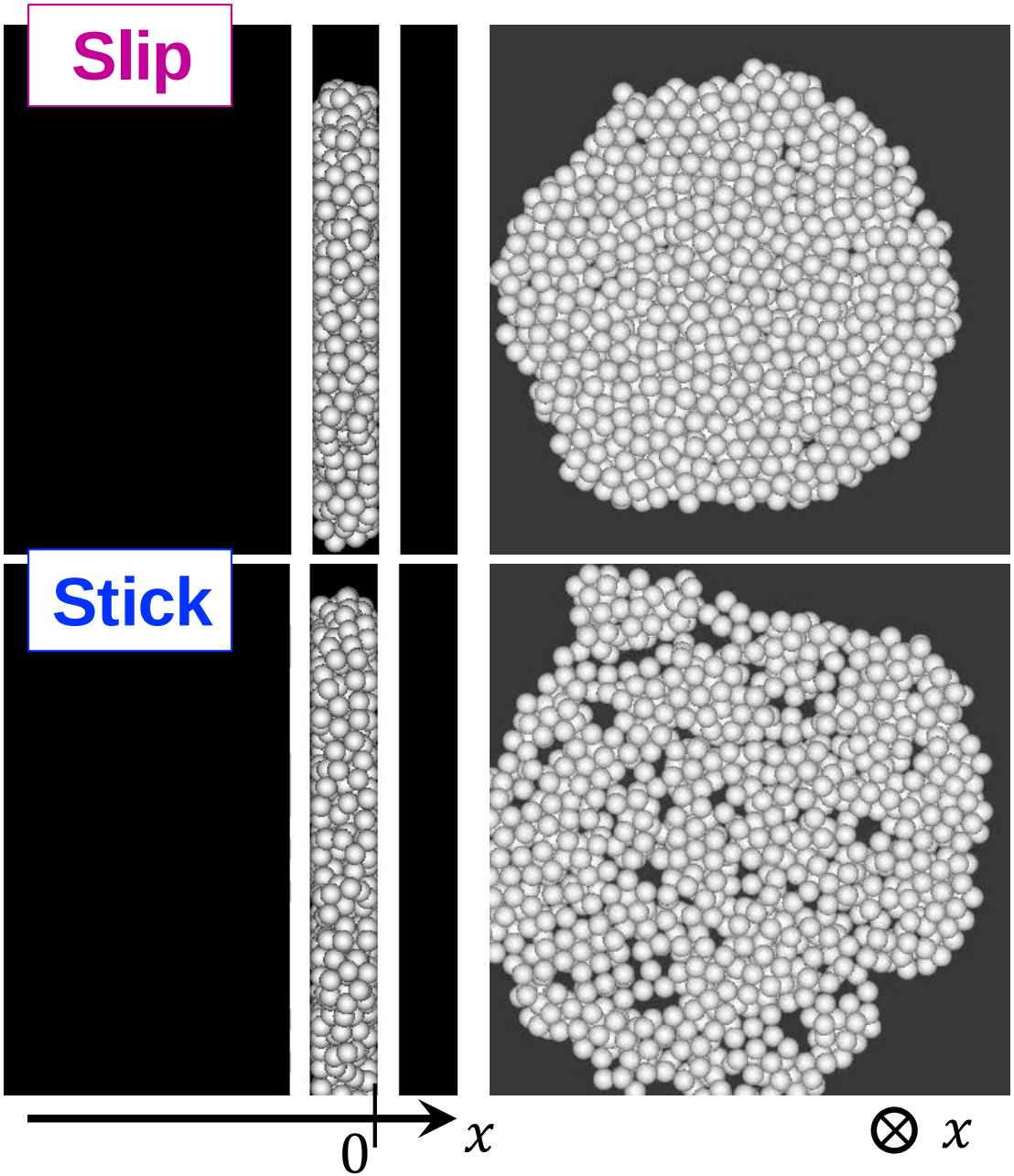






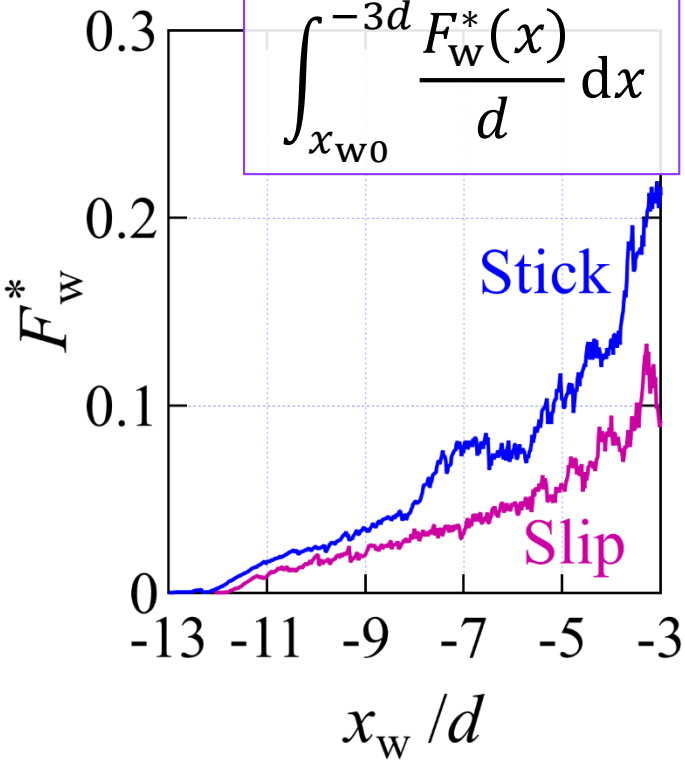


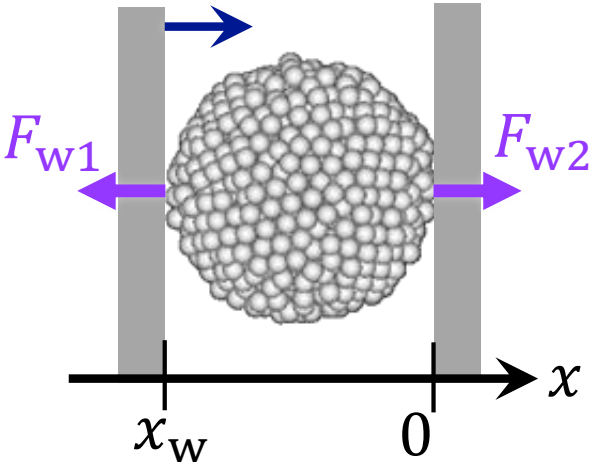
造粒体の圧縮強度



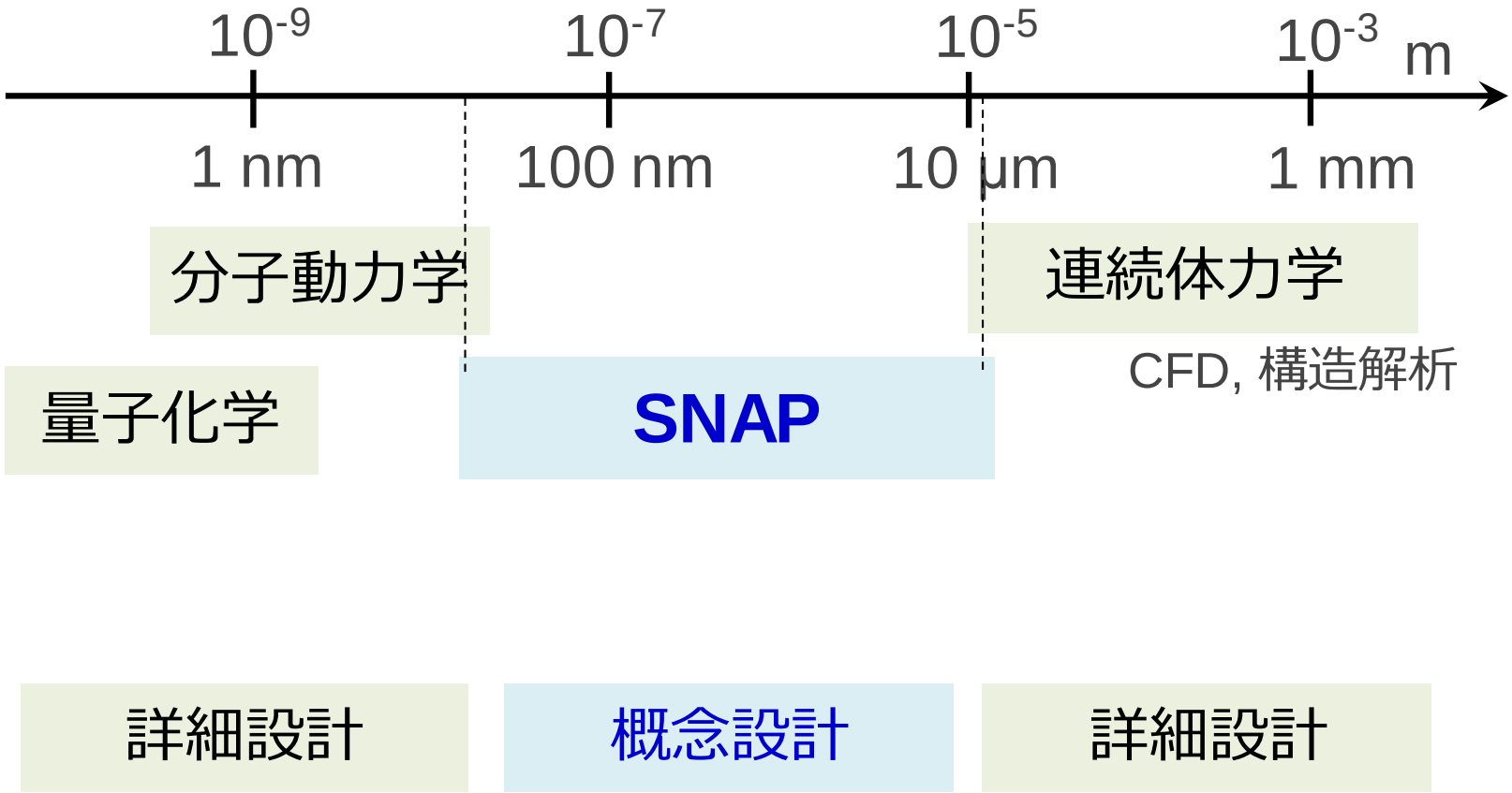
Strength:

$$\int_{x_{\mathrm{w0}}}^{-3d} \frac{F_{\mathrm{w}}^{*}(x)}{d}\,\mathrm{d}x$$





空間スケールとモデル


10^{-9}
10^{-7}
10^{-5}
10^{-3} m
1 nm
100 nm
10 μm
1 mm
分子動力学
連続体力学
CFD, 構造解析
量子化学
SNAP
詳細設計
概念設計
詳細設計

レオロジー特性
流動場における分散・凝集

塗布欠陥

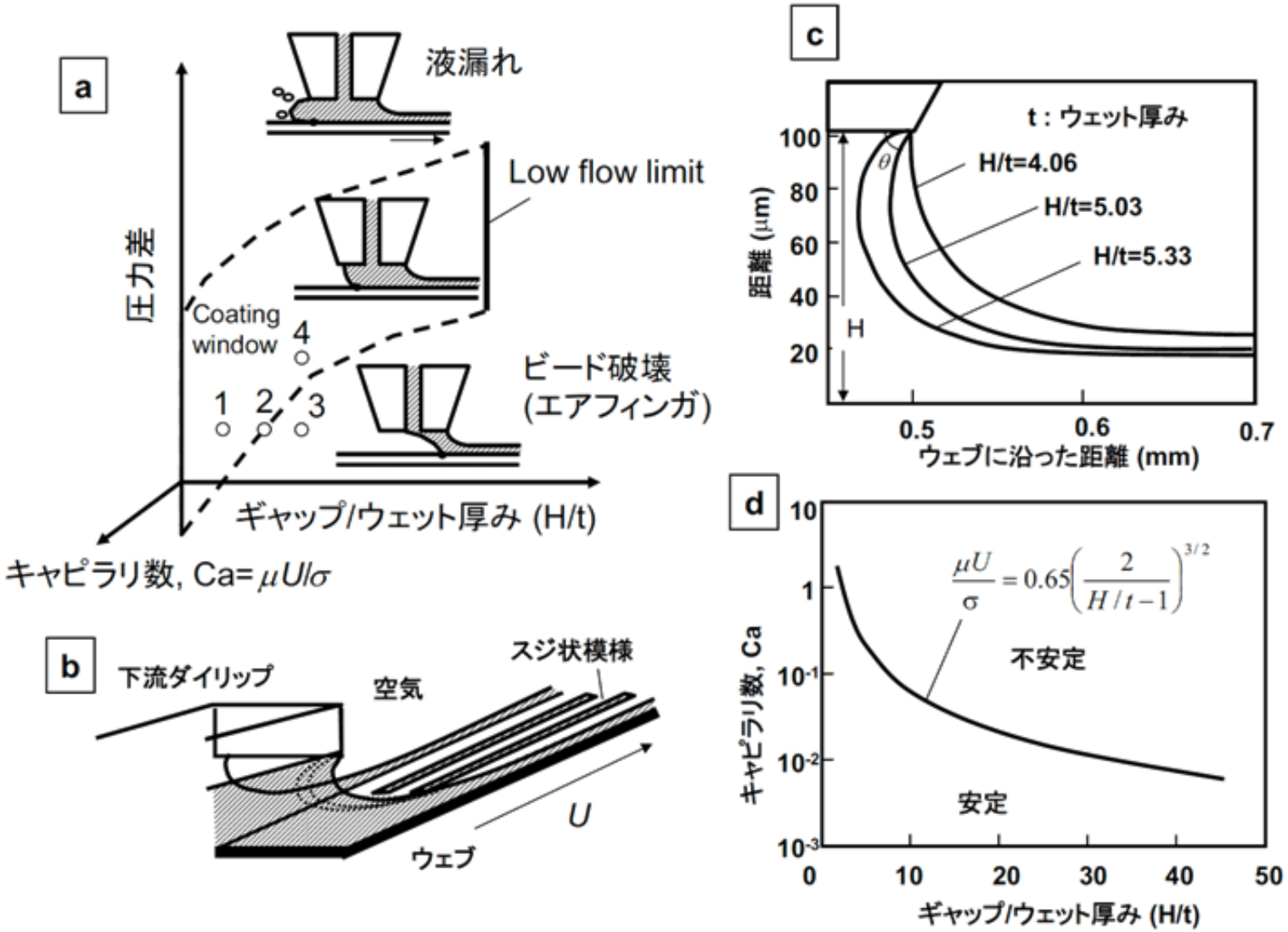
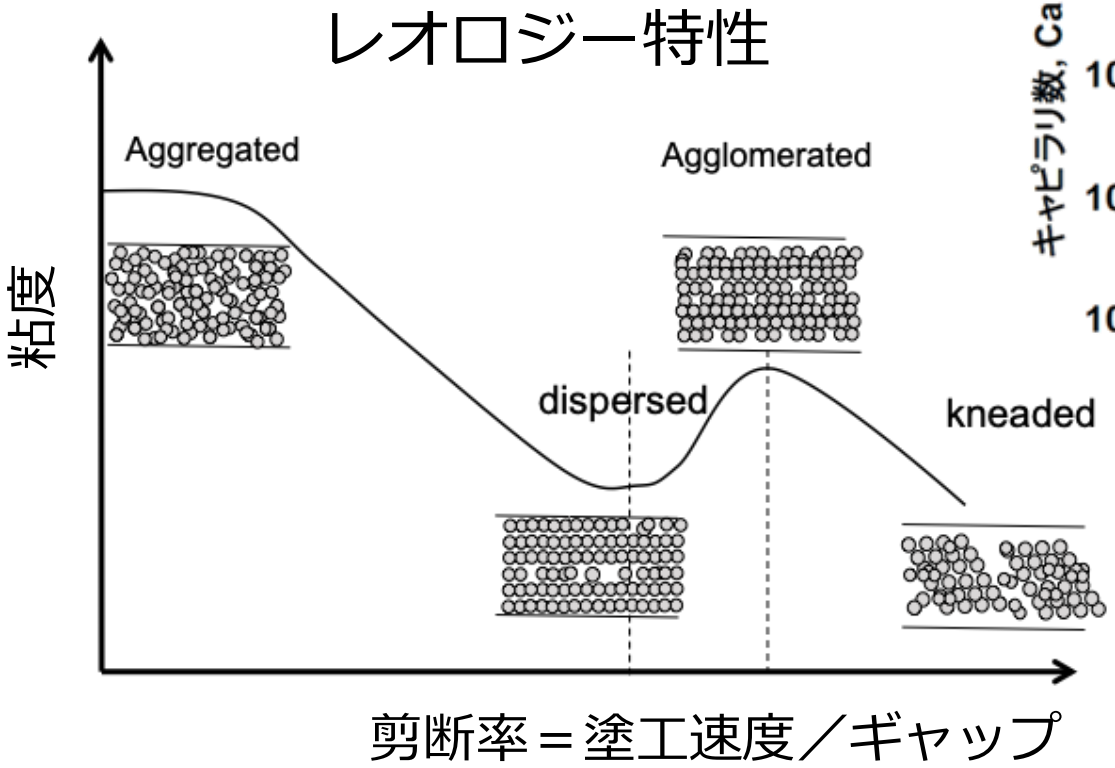


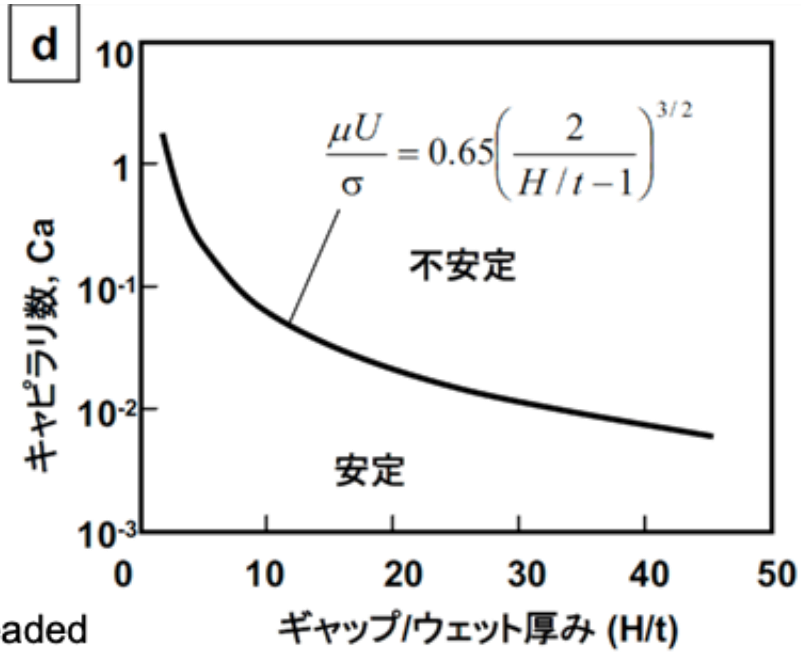
図 4　Low Flow Limit の解析 [10)]

山村方人, 表面技術 **60**(7) (2009).

レオロジー特性と塗布領域

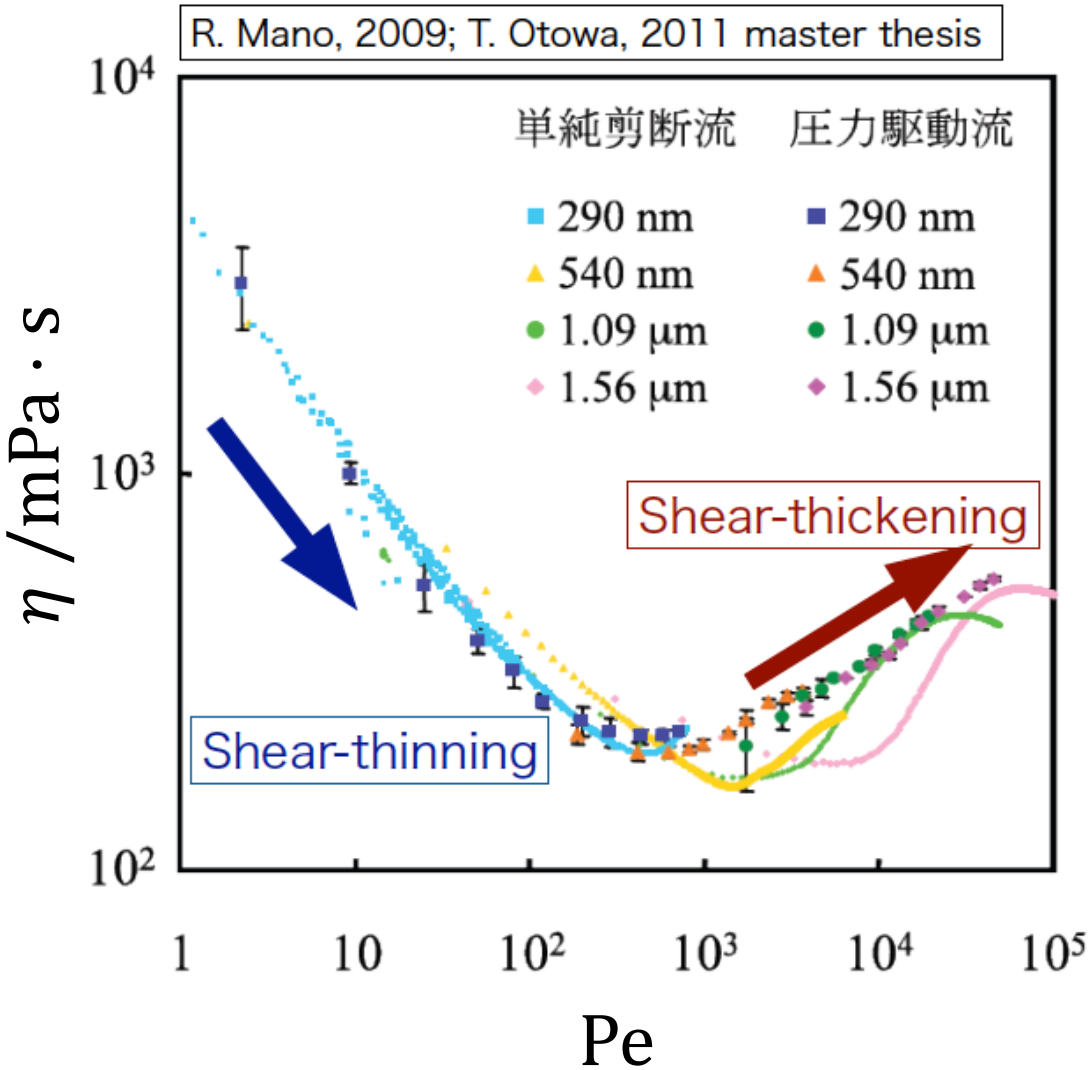
ミクロな構造からマクロな欠陥へ

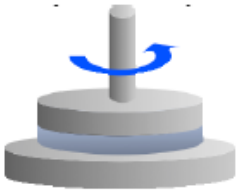




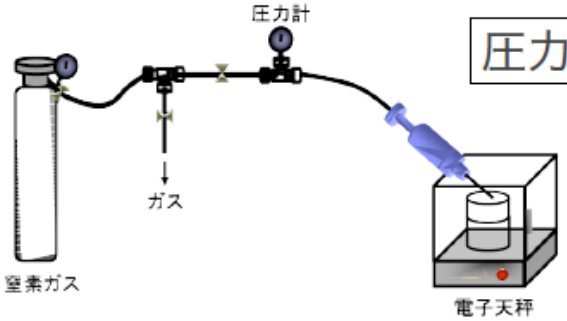
山口由岐夫「ものづくりの化学工学」

微粒子分散液のレオロジー特性





単純剪断流



圧力駆動流

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

$\dot{\gamma}$：剪断率　d：粒径

D：粒子拡散係数

粒子特性 ↔ 粒子系構造 ↔ レオロジー特性

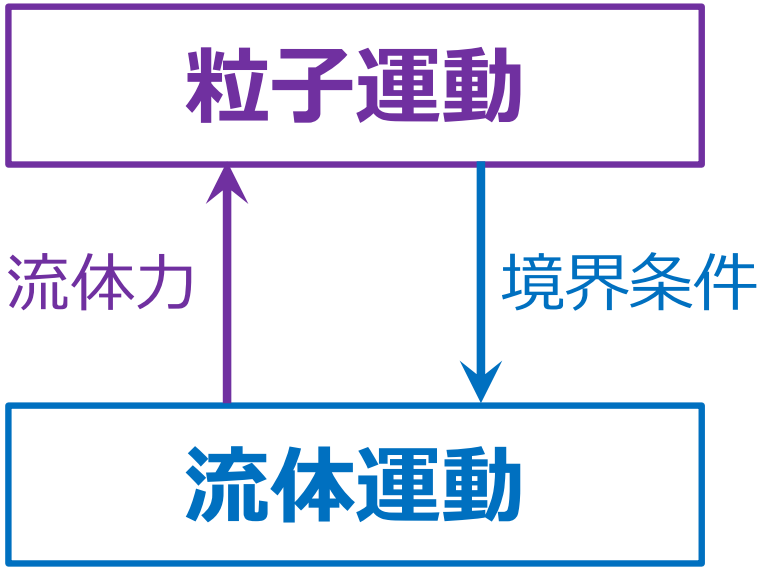
シミュレーション手法

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

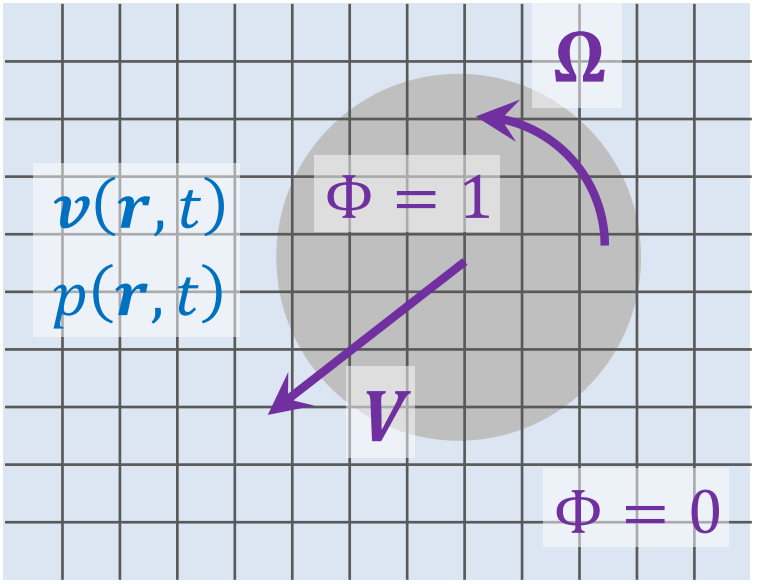
粒子： Lagrangian approach　運動を追跡

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：$\Phi(\boldsymbol{r}, t)$



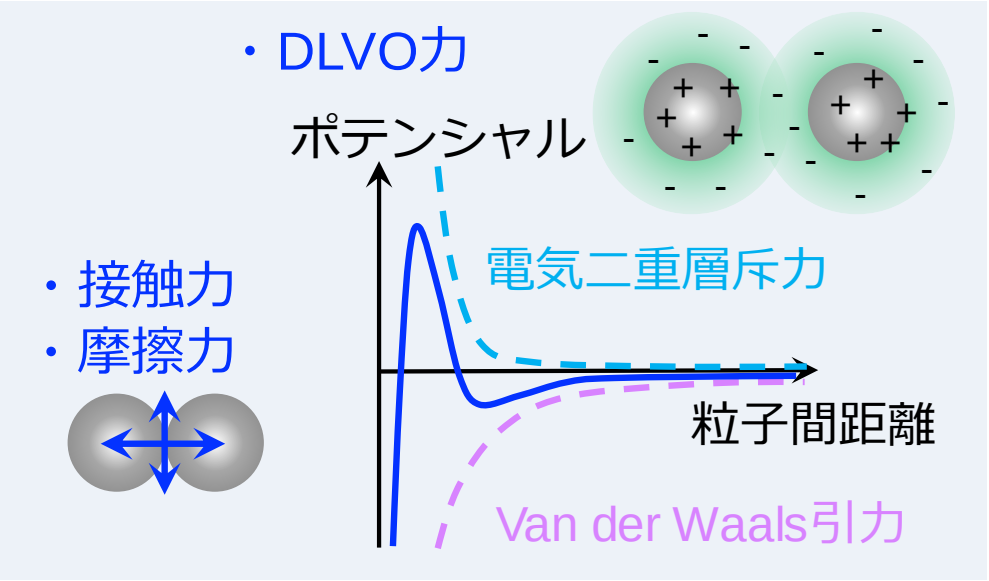
基礎方程式

粒子：運動方程式

流体力　粒子間力

並進 $M\dfrac{\mathrm{d}\boldsymbol{V}}{\mathrm{d}t} = \boldsymbol{F}^{\mathrm{H}} + \boldsymbol{F}^{\mathrm{PP}}$

回転 $I\dfrac{\mathrm{d}\boldsymbol{\Omega}}{\mathrm{d}t} = \boldsymbol{N}^{\mathrm{H}} + \boldsymbol{N}^{\mathrm{PP}}$



流体場：Navier–Stokes方程式

$$\rho\left(\frac{\partial \boldsymbol{v}}{\partial t} + \boldsymbol{v}\cdot\nabla\boldsymbol{v}\right) = \nabla\cdot\boldsymbol{\sigma} + \boldsymbol{f}_{\mathrm{P}}$$

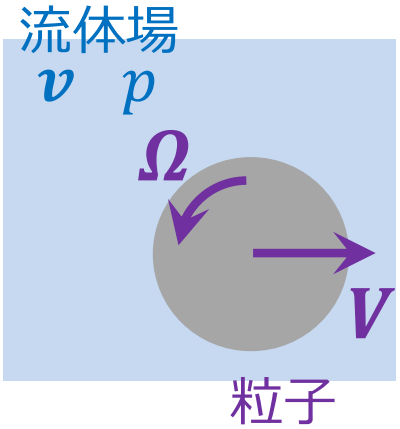
$$\nabla\cdot\boldsymbol{v} = 0$$

流体応力

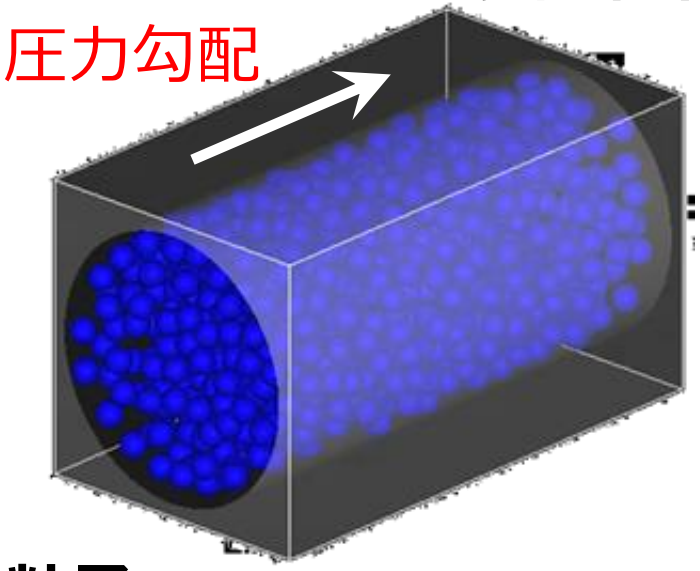
$$\boldsymbol{\sigma} = -p\boldsymbol{I} + \eta[\nabla\boldsymbol{v} + (\nabla\boldsymbol{v})^{\mathrm{T}}] + \boldsymbol{s}$$

熱揺動

粒子速度
境界条件の強制



計算条件：レオロジー



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

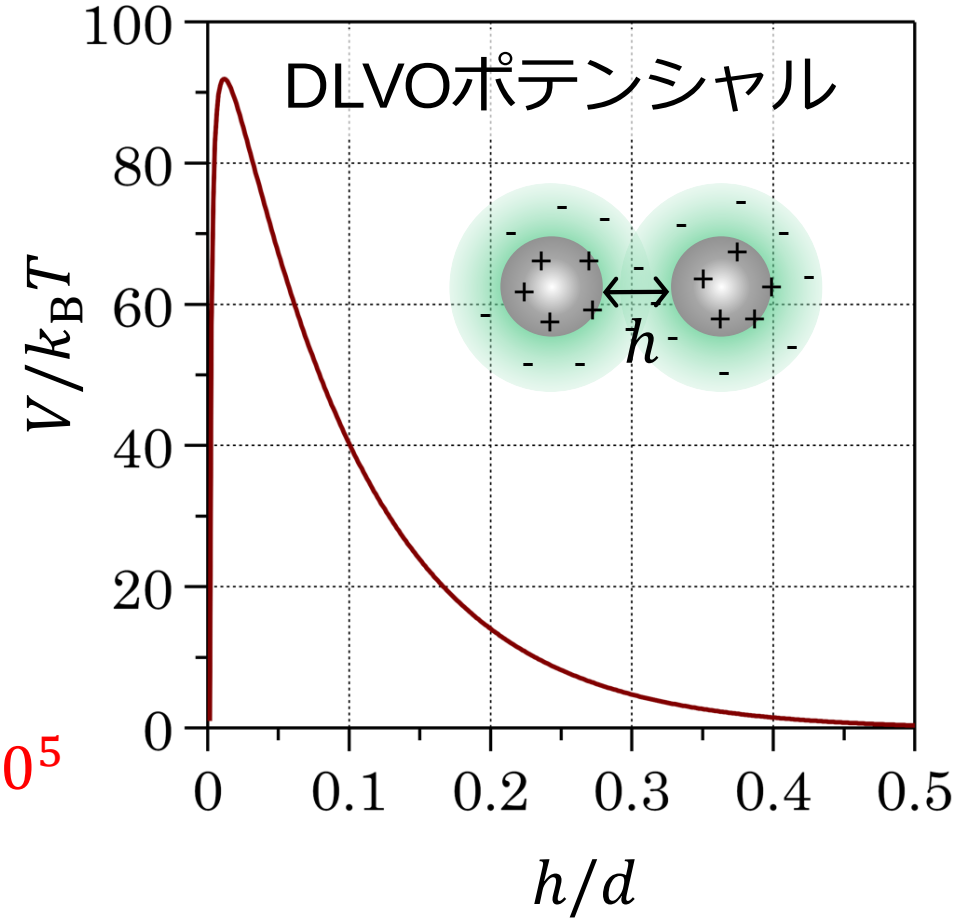
粒子

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

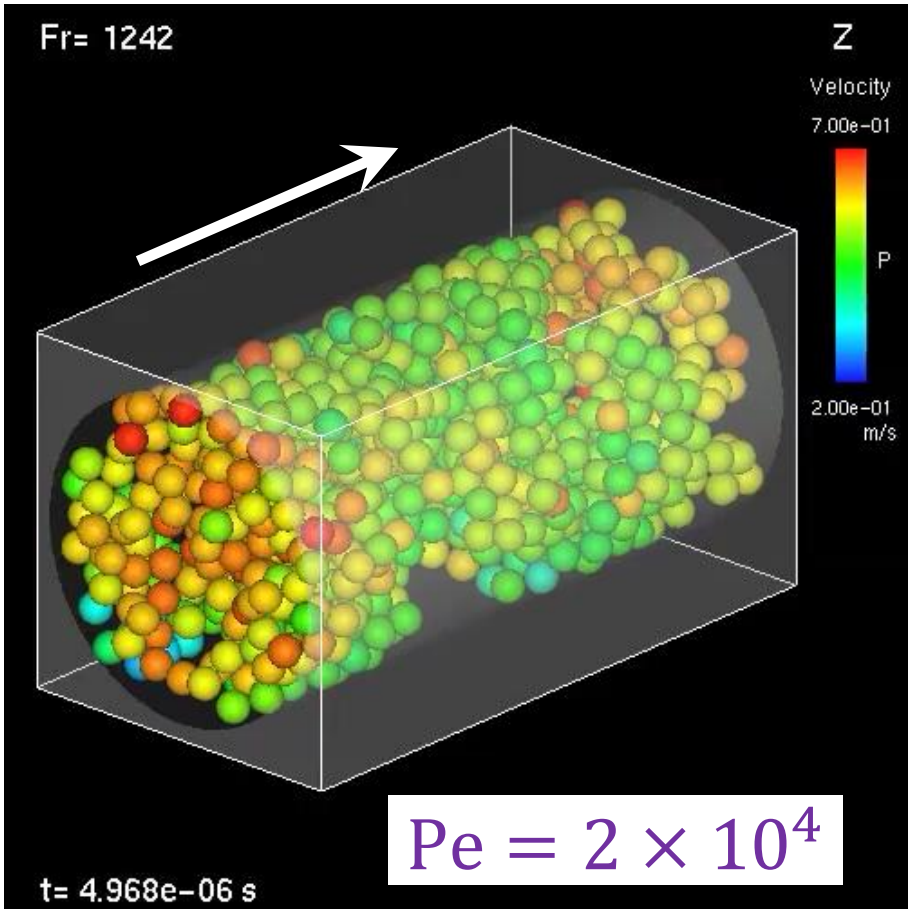
媒質：水

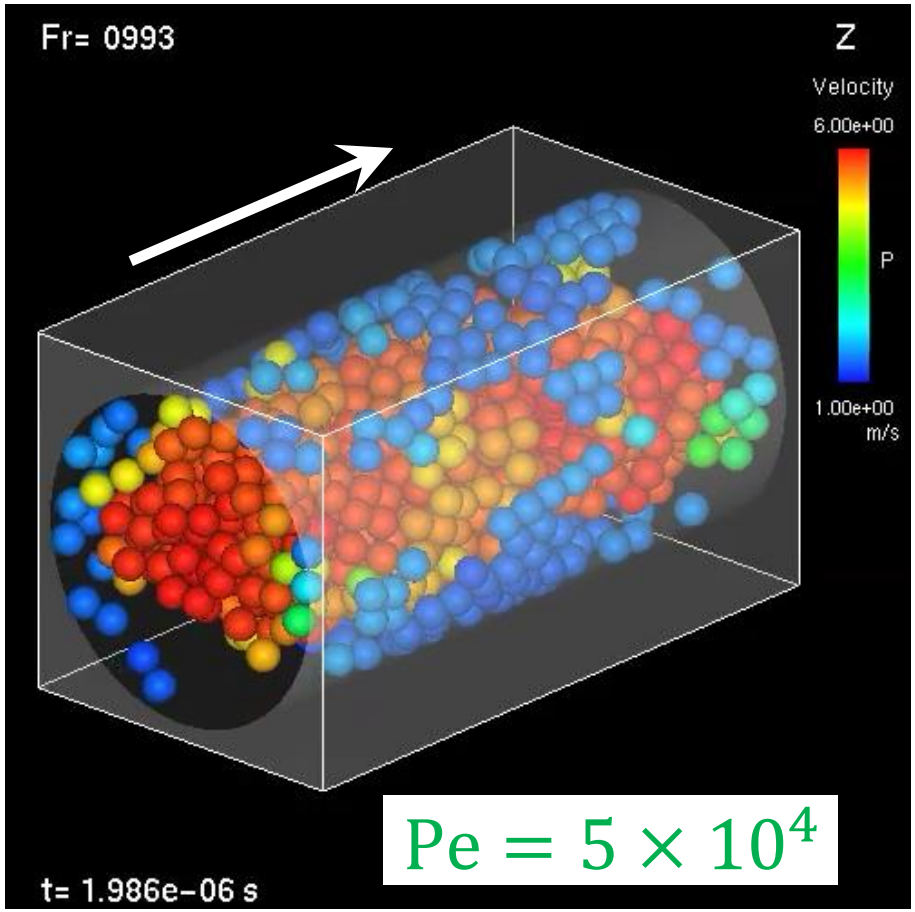
- イオン濃度 $10^{-3}\ \mathrm{M}$
- 流動Péclet数 $\mathrm{Pe} = 50 - 10^5$

（無次元化した圧力勾配）



計算結果：レオロジー





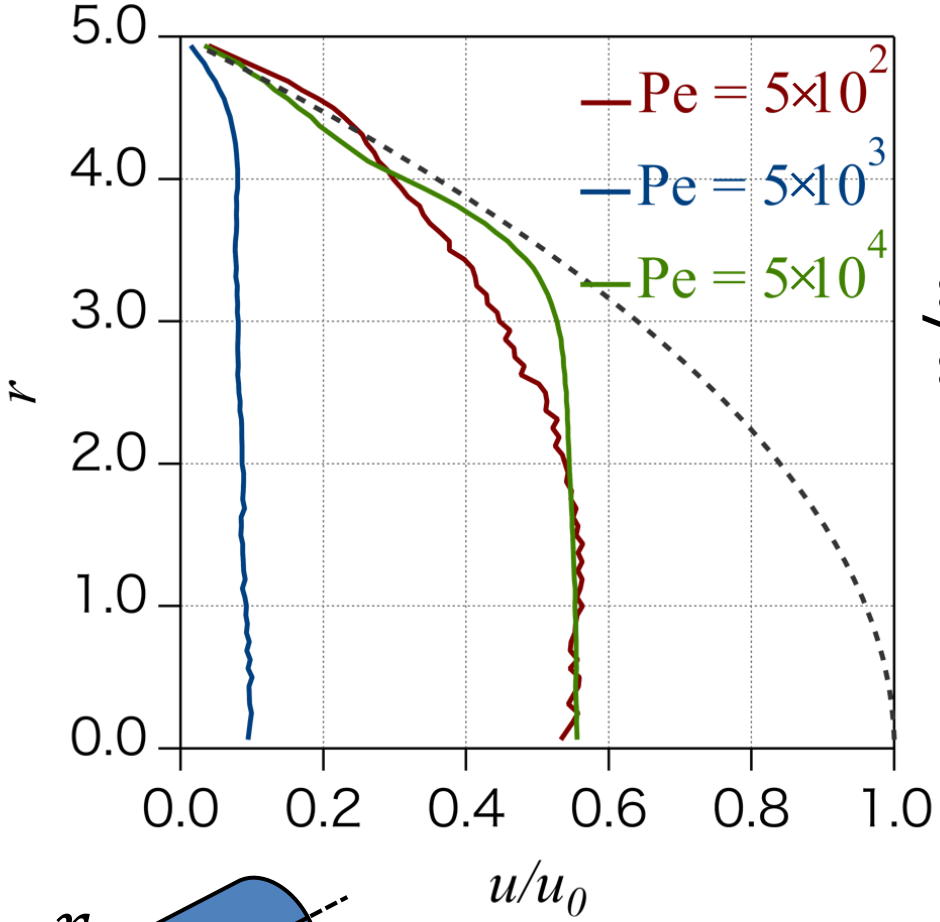
流動Péclet数：印加した圧力勾配を無次元化

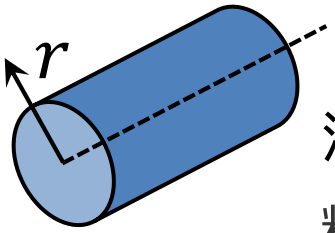
$$\mathrm{Pe} = \frac{\dot{\gamma} d^2}{D}$$

$\dot{\gamma}$：剪断率　d：粒径

D：粒子拡散係数

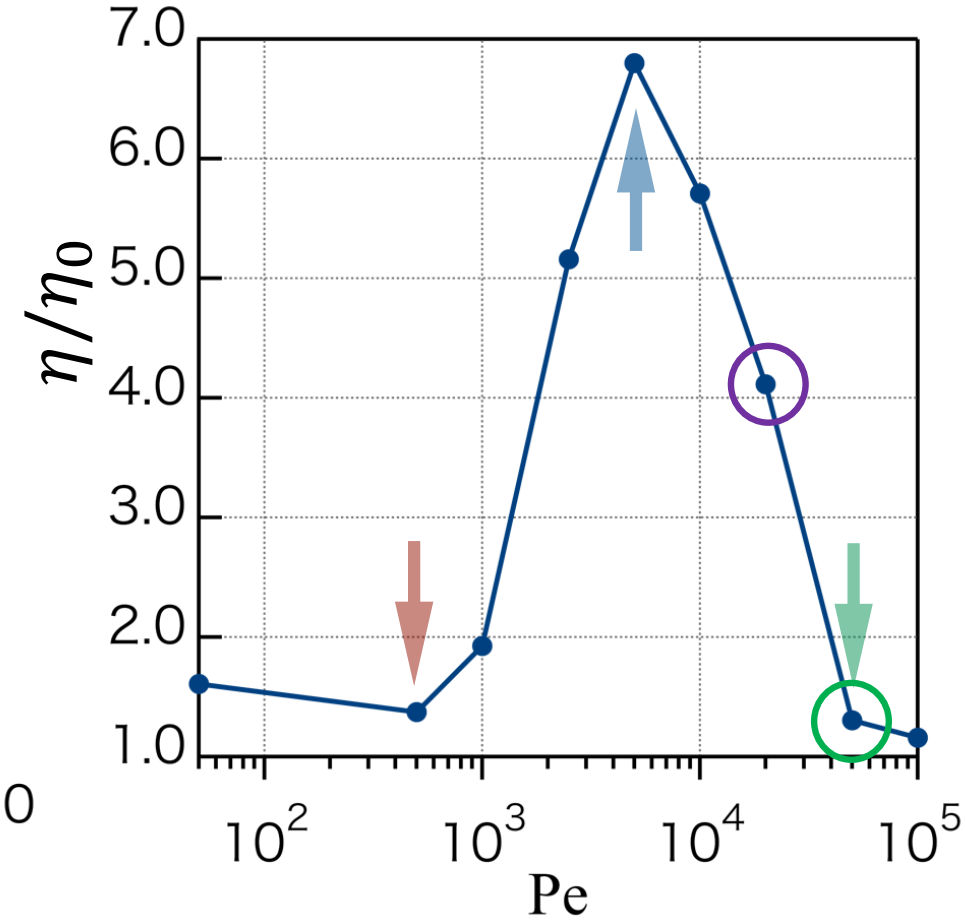
みかけ粘度





流速分布（管径方向）

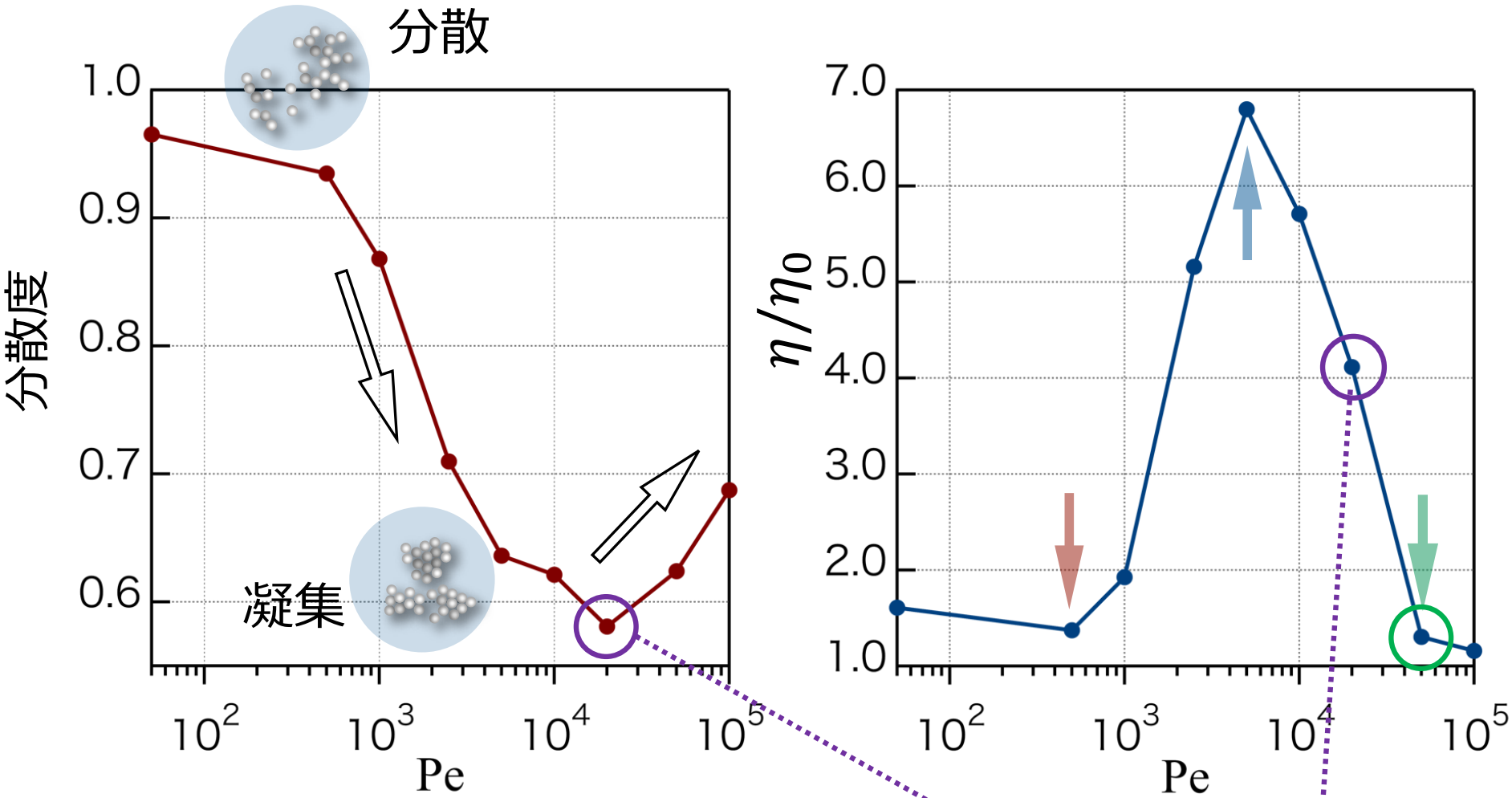
粒子なし：ポアズイユ流れ



みかけ粘度
∝ 流量の逆数

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

みかけ粘度 と 分散・凝集

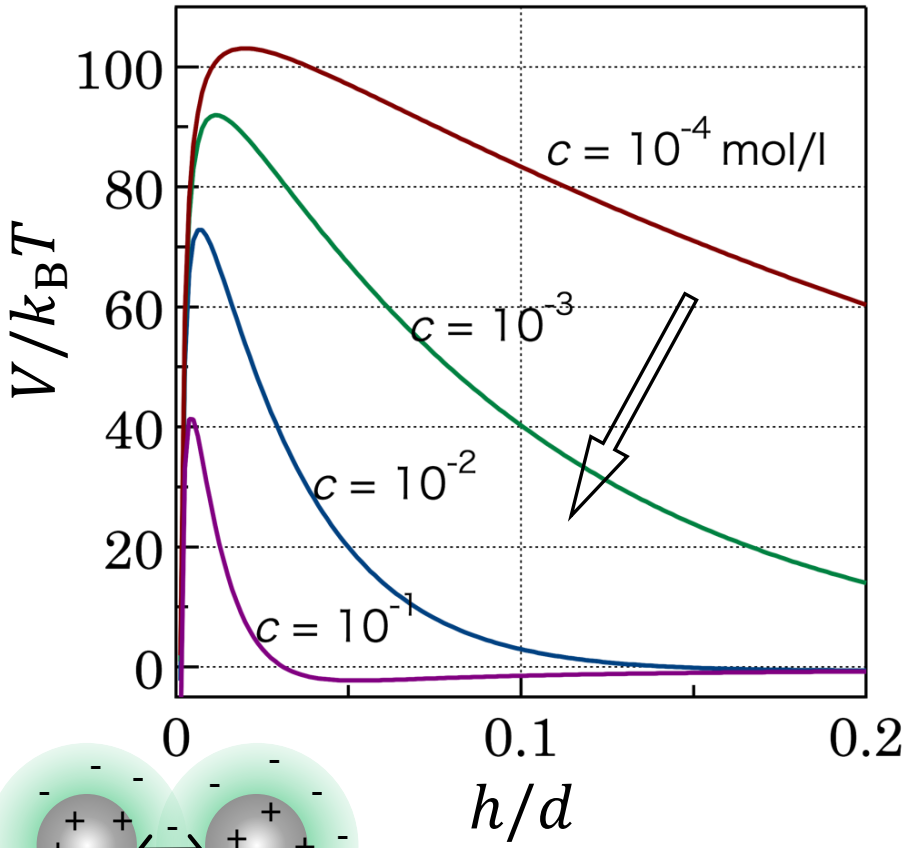


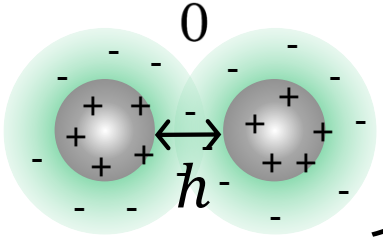
$$\text{分散度} = 1 - \frac{\text{平均接触数}}{\text{最大接触数}}$$

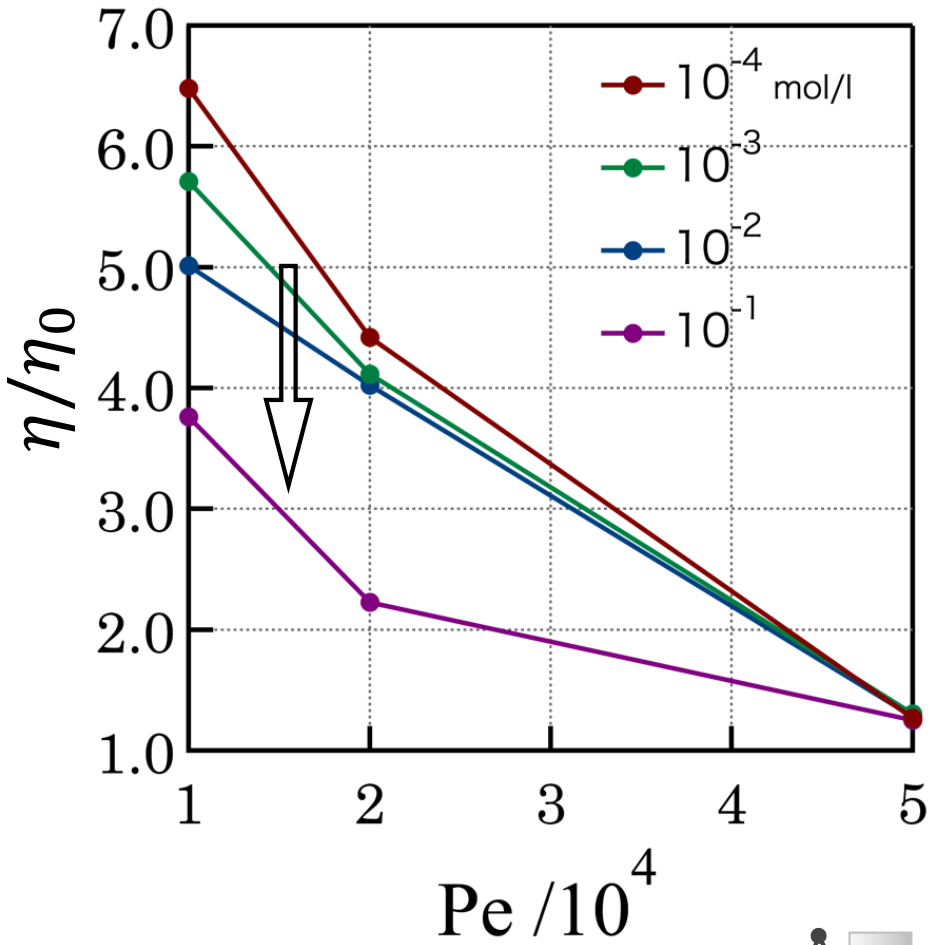
粘度降下の途中で凝集

イオン濃度 と みかけ粘度

DLVOカポテンシャル

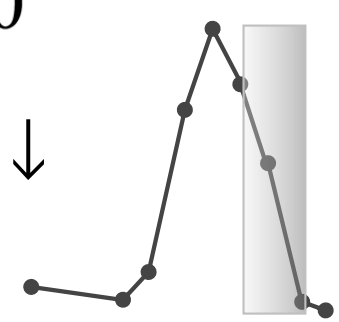






イオン濃度↑
→ ポテンシャル障壁↓

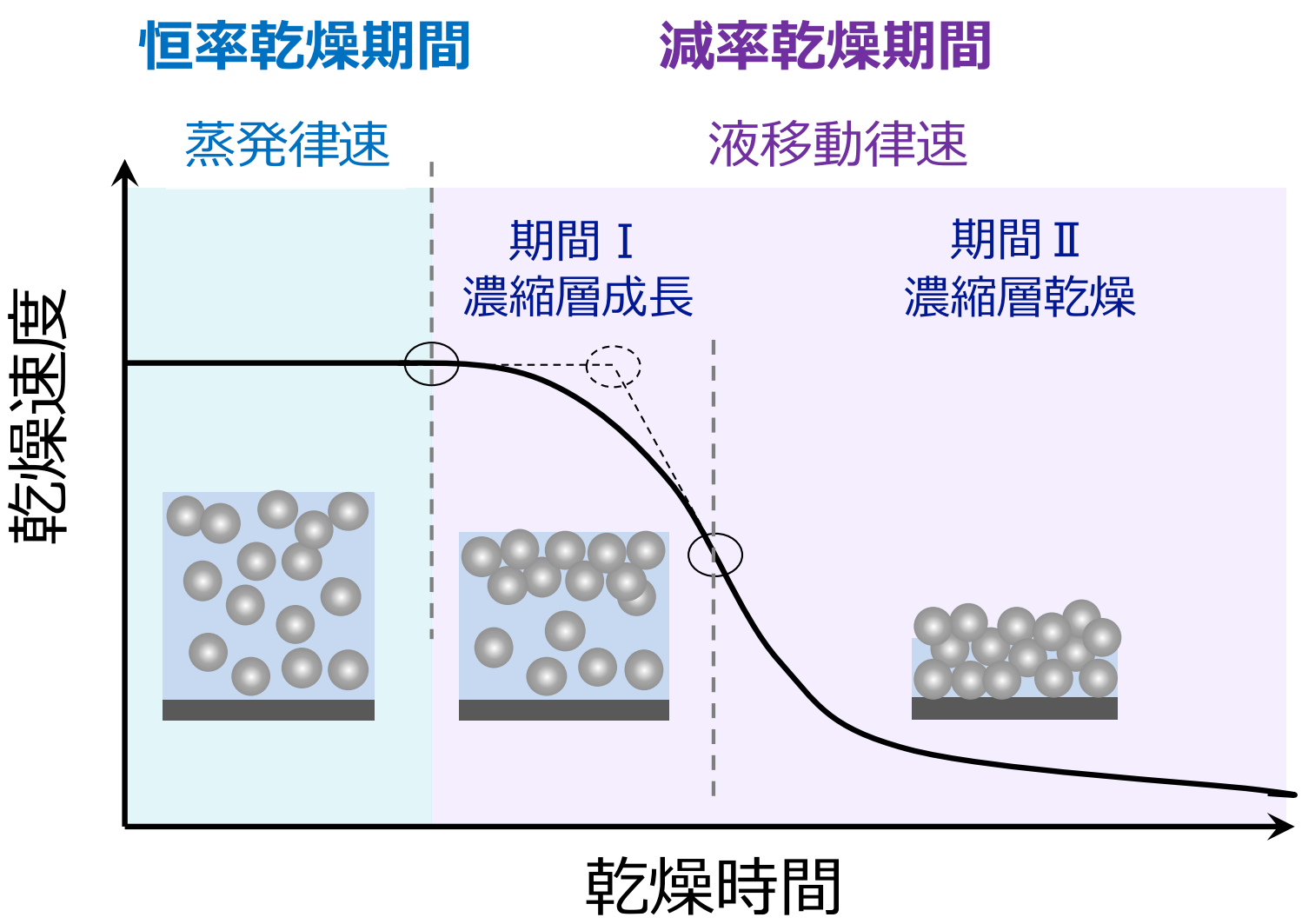
→ みかけ粘度↓



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）

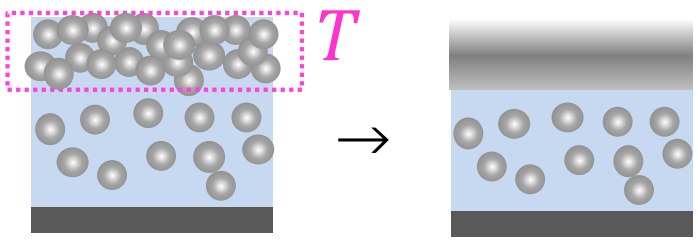


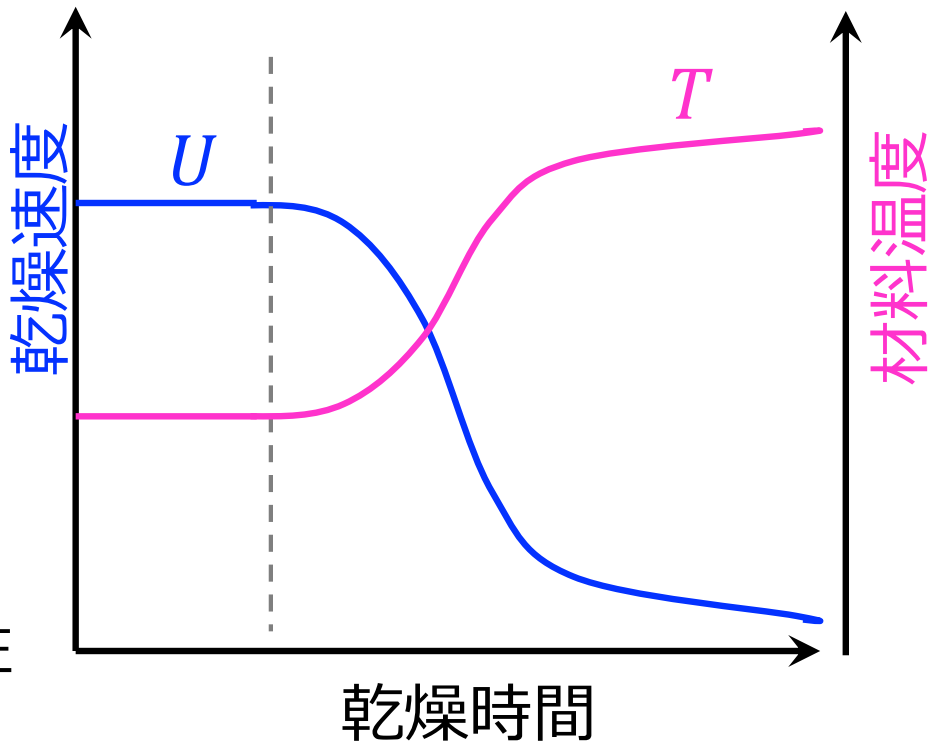
乾燥欠陥：スキン層形成

<u>熱収支</u>

$$\rho_{\mathrm{f}} U \Delta H_{\mathrm{v}} = h(T - T_{\mathrm{ex}})$$

液体密度 ρ，蒸発潜熱 ΔH_{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）

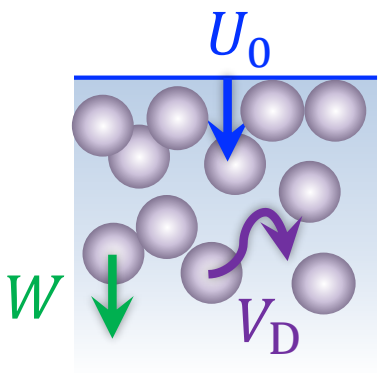
- 透水抵抗 → 乾燥速度の低下
- 材料密度の不均一化
- 表面荒れの誘起

対策
- 乾燥温度の制御（下げる）
- 乾燥速度低下の抑制

粒子特性 ↔ 粒子系構造 ↔ 乾燥特性

濃縮層形成条件

速度最大の現象が粒子分布を支配 → 速度比から分布を推定

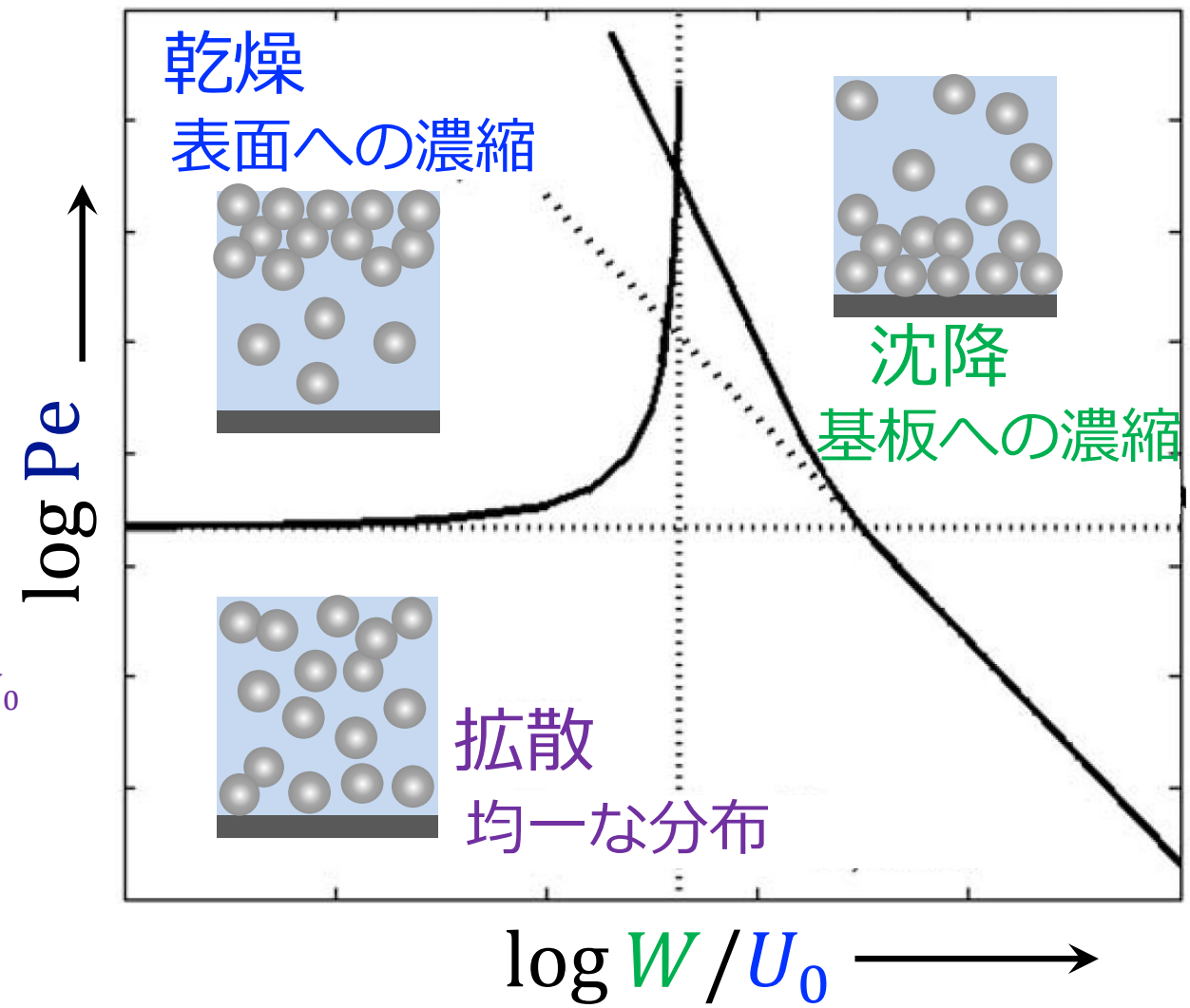


乾燥速度 U_0

沈降速度 W

拡散速度 $V_D = \frac{D}{H_0}$

拡散係数 D ， 初期液膜厚 H_0



乾燥Péclet数

$$\mathrm{Pe} = \frac{U_0}{V_D} = \frac{U_0 H_0}{D}$$

Cardinal *et al*., AIChE J. **56**, 2768 (2010).

濃縮層形成モデル

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

粒子体積分率 ϕ

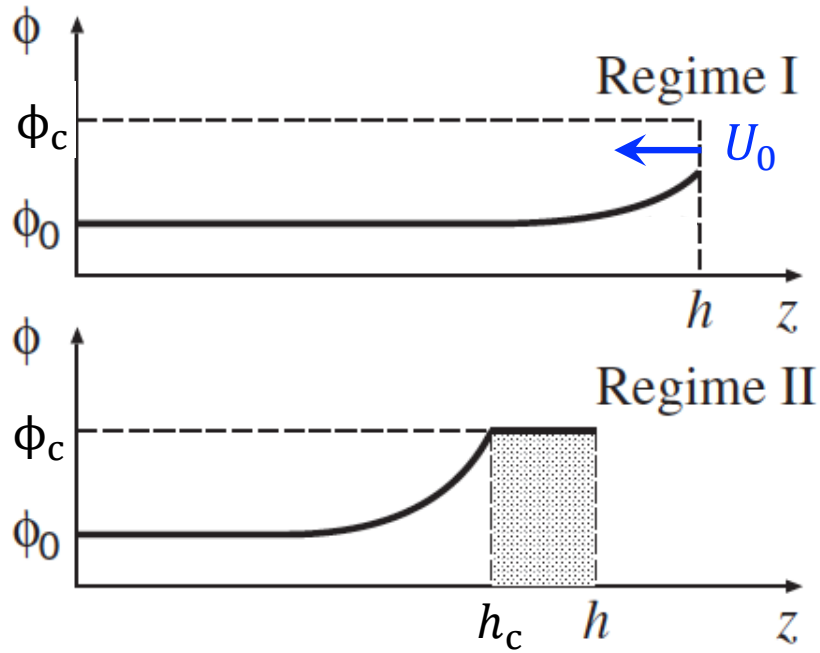
境界条件

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

粒子拡散流束 = 表面での濃縮率

$\partial_z \phi(0,t) = 0$ （基板）

粒子拡散流束なし



連続体モデル

○ 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

→ × 透水係数

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

基礎方程式

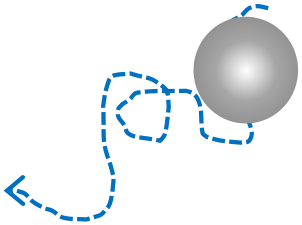
粒子運動モデル（Langevin方程式）

$$M\dot{\boldsymbol{V}} = -\xi\boldsymbol{V} + \boldsymbol{F}^{\mathrm{R}} + \boldsymbol{F}^{\mathrm{cpl}} + \boldsymbol{F}^{\mathrm{cnt}} + \boldsymbol{F}^{\mathrm{DLVO}}$$

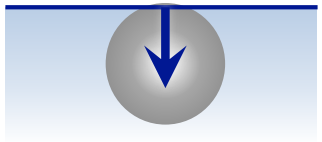
流体　　自由表面　　粒子間

- 流体抗力： $-\xi\boldsymbol{V}$ （Stokes則： $\xi = 3\pi\eta d$）
- 熱揺動力： $F_\alpha^{\mathrm{R}}(t) \sim N(0, 2\xi k_{\mathrm{B}} T \Delta t)$（Gauss分布）

  → Brown拡散（拡散係数： $D = \frac{k_{\mathrm{B}}T}{3\pi\eta d}$ ）

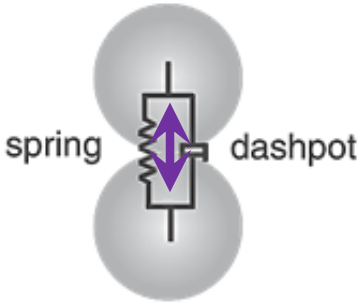


- 縦毛管力： $\boldsymbol{F}^{\mathrm{cpl}}$

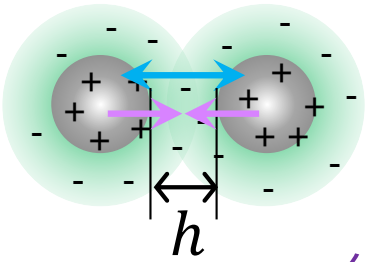


接触角 $\alpha = 0$

- 接触力： $\boldsymbol{F}^{\mathrm{cnt}}$



- DLVO力： $\boldsymbol{F}^{\mathrm{DLVO}}$



→ 分散・凝集

基礎方程式

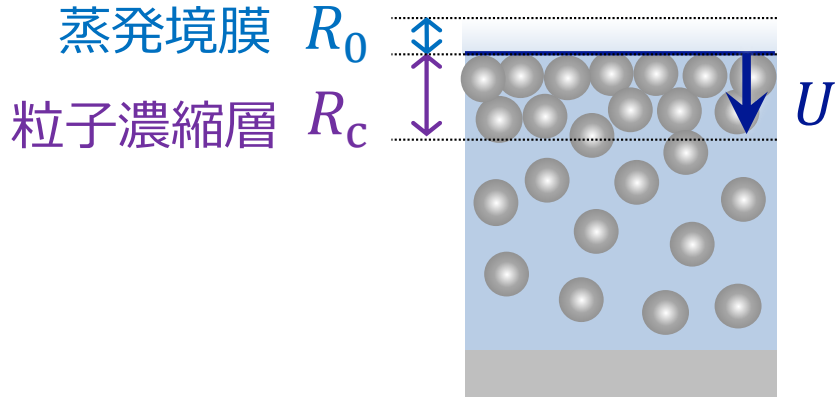
乾燥速度（自由表面の後退速度）

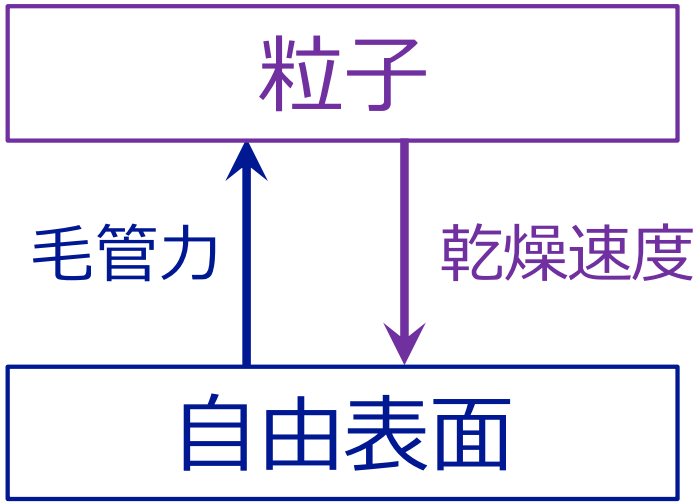
$$U = \frac{R_0}{R_0 + R_c} U_0$$

直列抵抗モデル

恒率乾燥速度： U_0

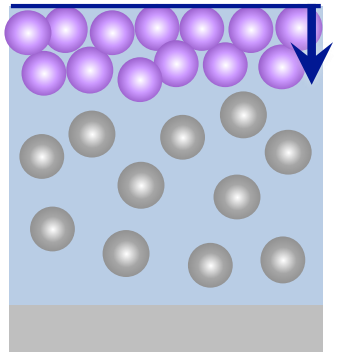
液の移動抵抗





濃縮層抵抗の評価

乾燥速度 $$\frac{U}{U_0} = \frac{R_0}{R_0 + R_c}$$



粒子濃縮層 = 自由表面と共に移動する凝集粒子群

濃縮層抵抗 $$R_c = \int_C r(z)\mathrm{d}z$$

抵抗率

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

動水直径：$D_H = 4S_f/L_f$

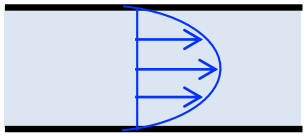
流動断面積：S_f

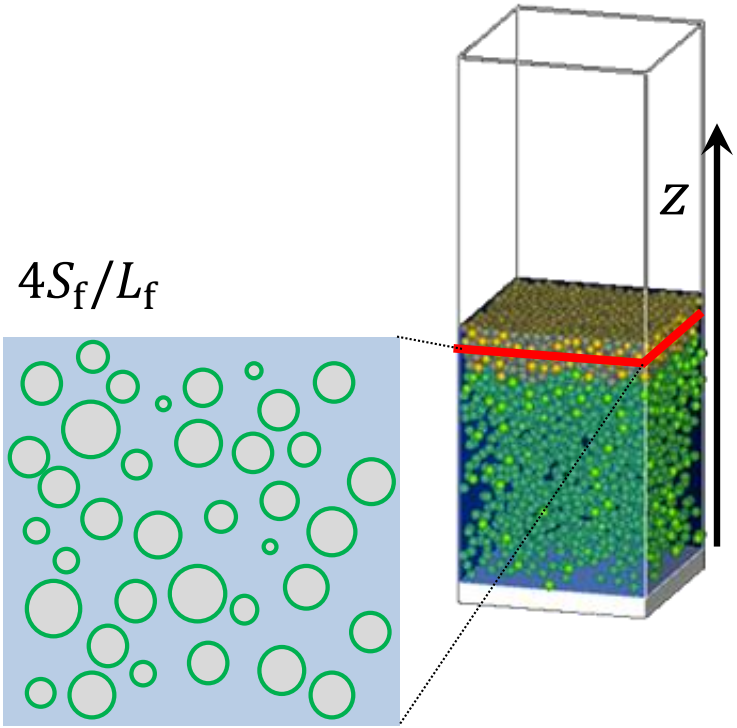
濡れ辺長：L_f

↑ アナロジー

円管抵抗率 (Hagen-Poiseuille流)

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





断面

計算条件：乾燥特性

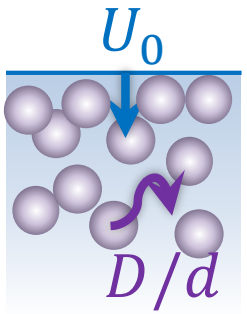
乾燥特性への分散・凝集（イオン濃度）の影響を調べる

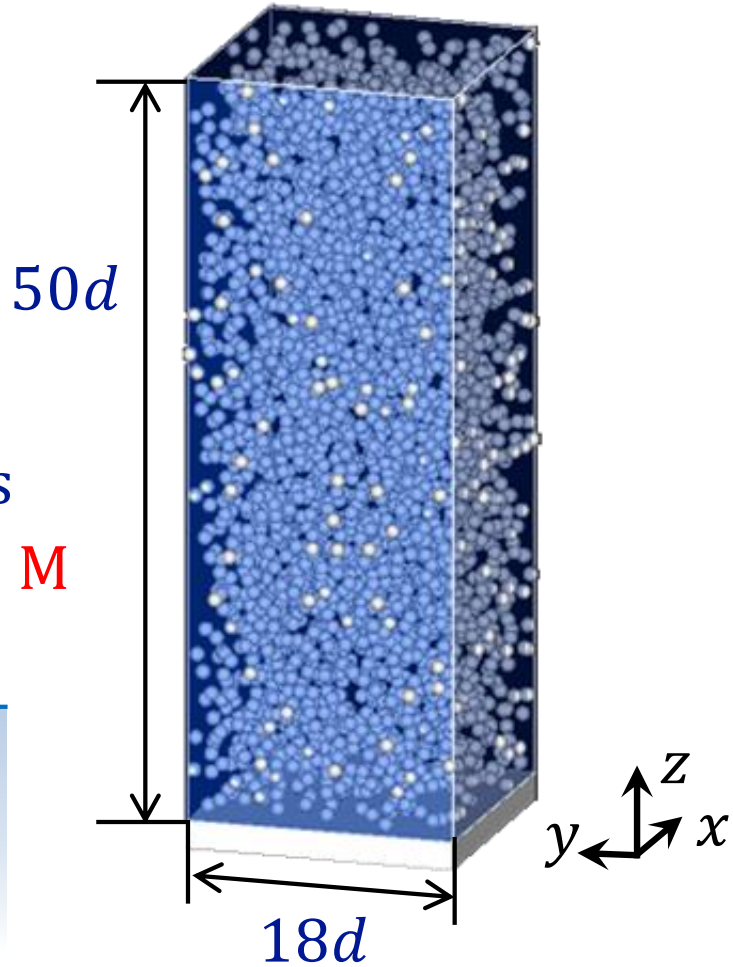
粒子

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

媒質：水

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



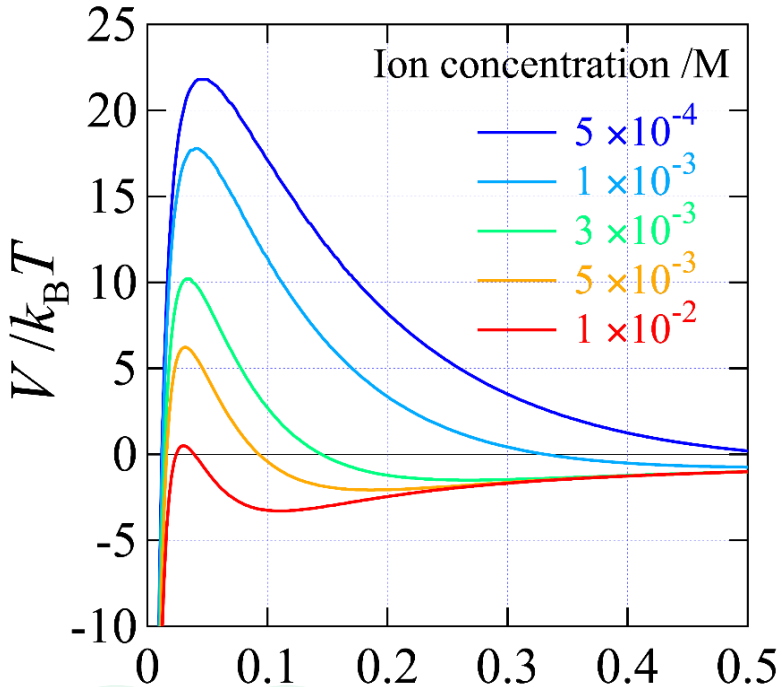


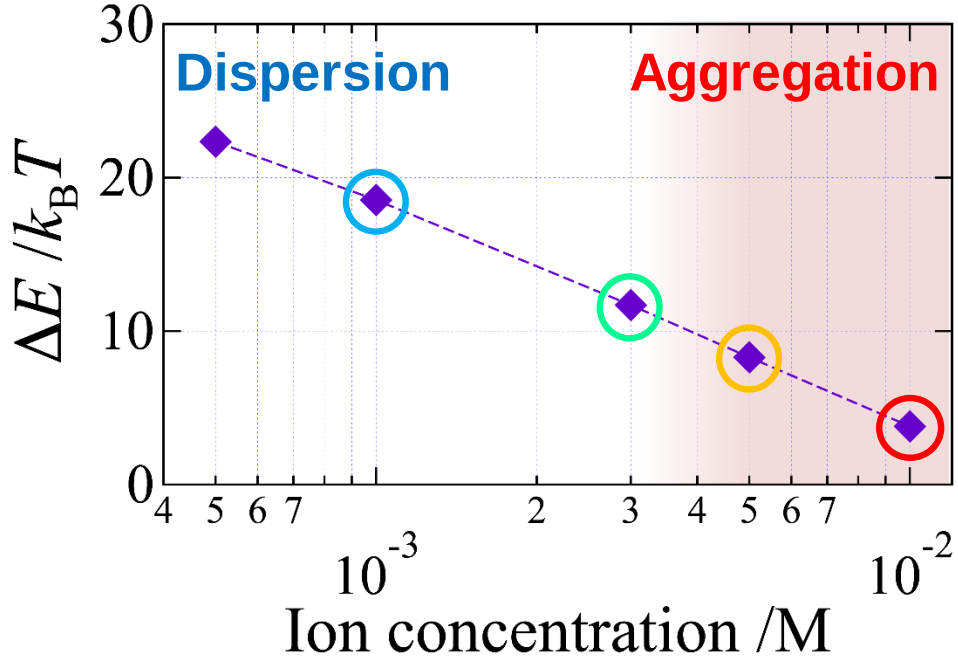
周期境界 x, y

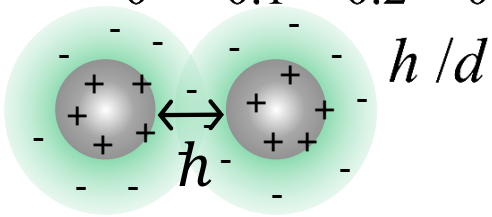
- 初期乾燥Péclet数

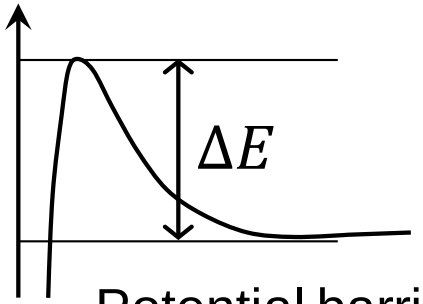
$$\mathrm{Pe}_0 = \frac{(\text{Drying rate})}{(\text{Diffusion rate})} = \frac{U_0}{D/d} = 100$$

粒子間DLVOポテンシャル

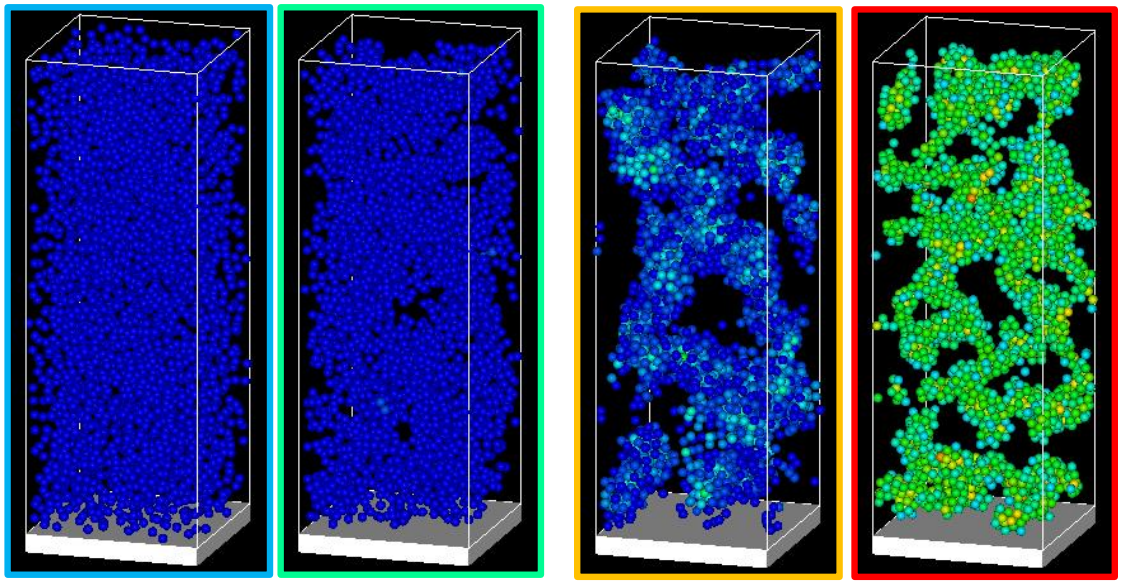




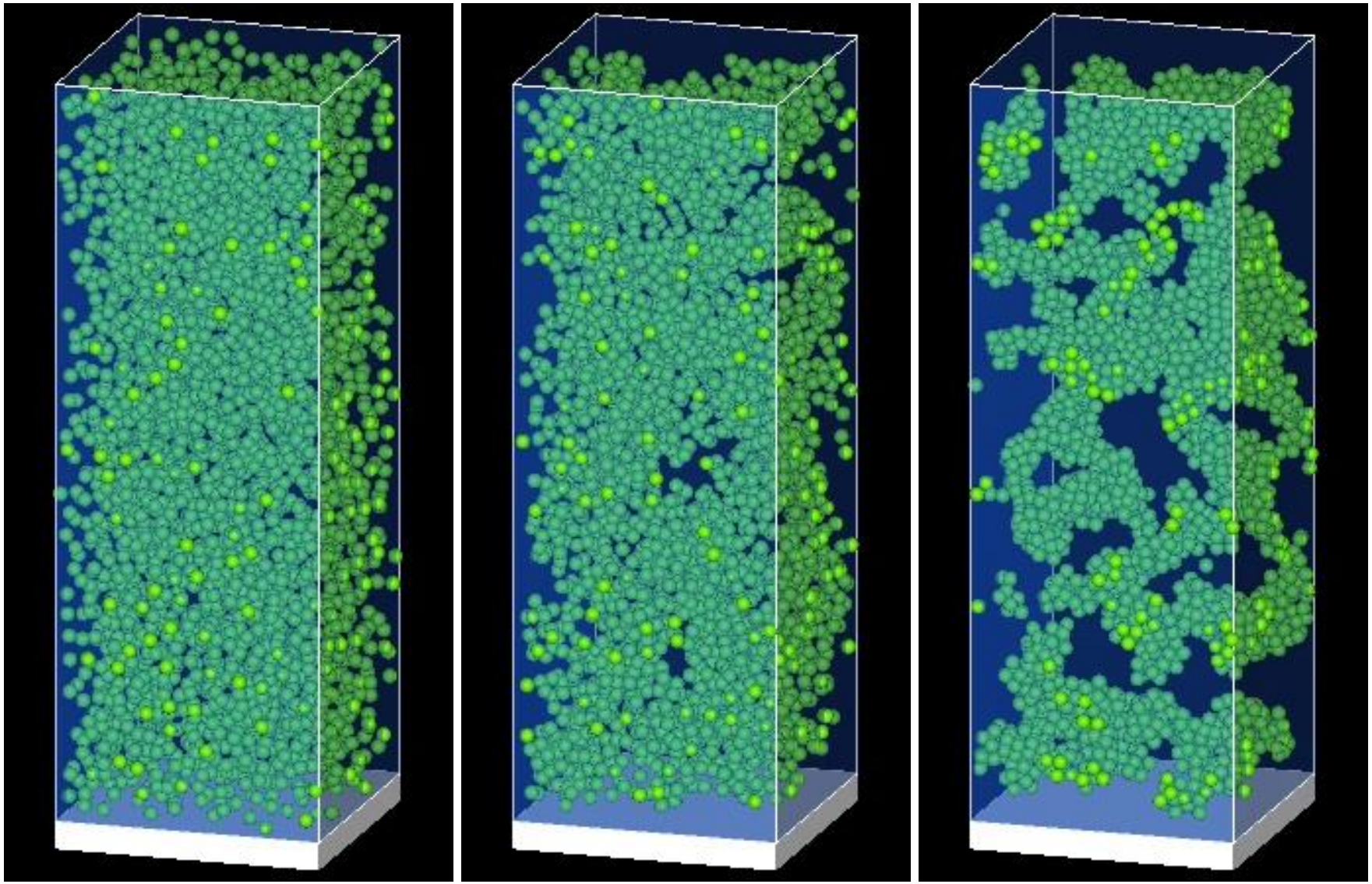




Potential barrier

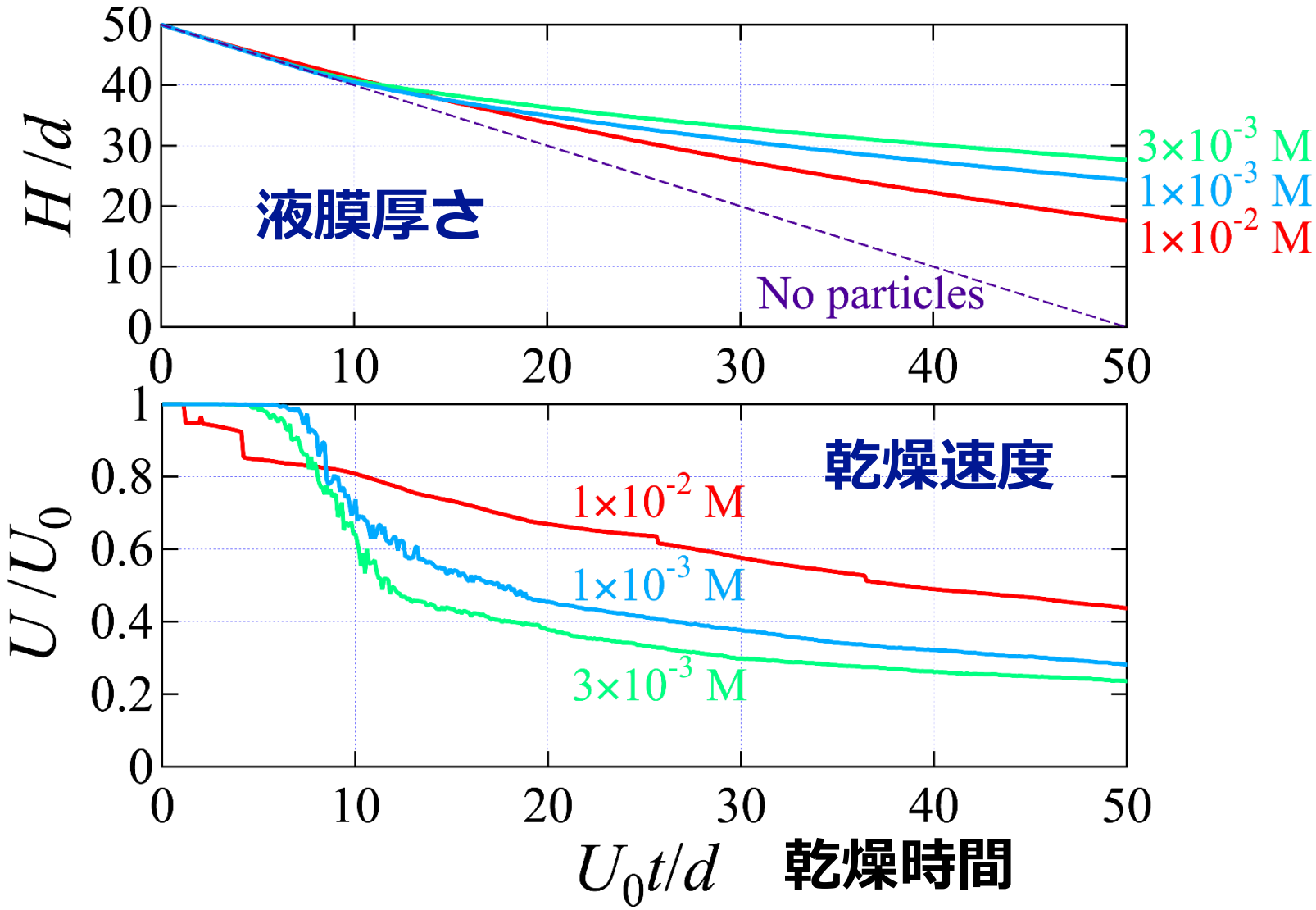


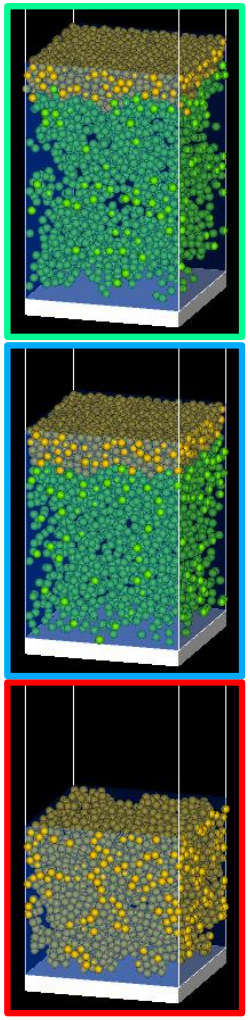
計算結果：乾燥特性



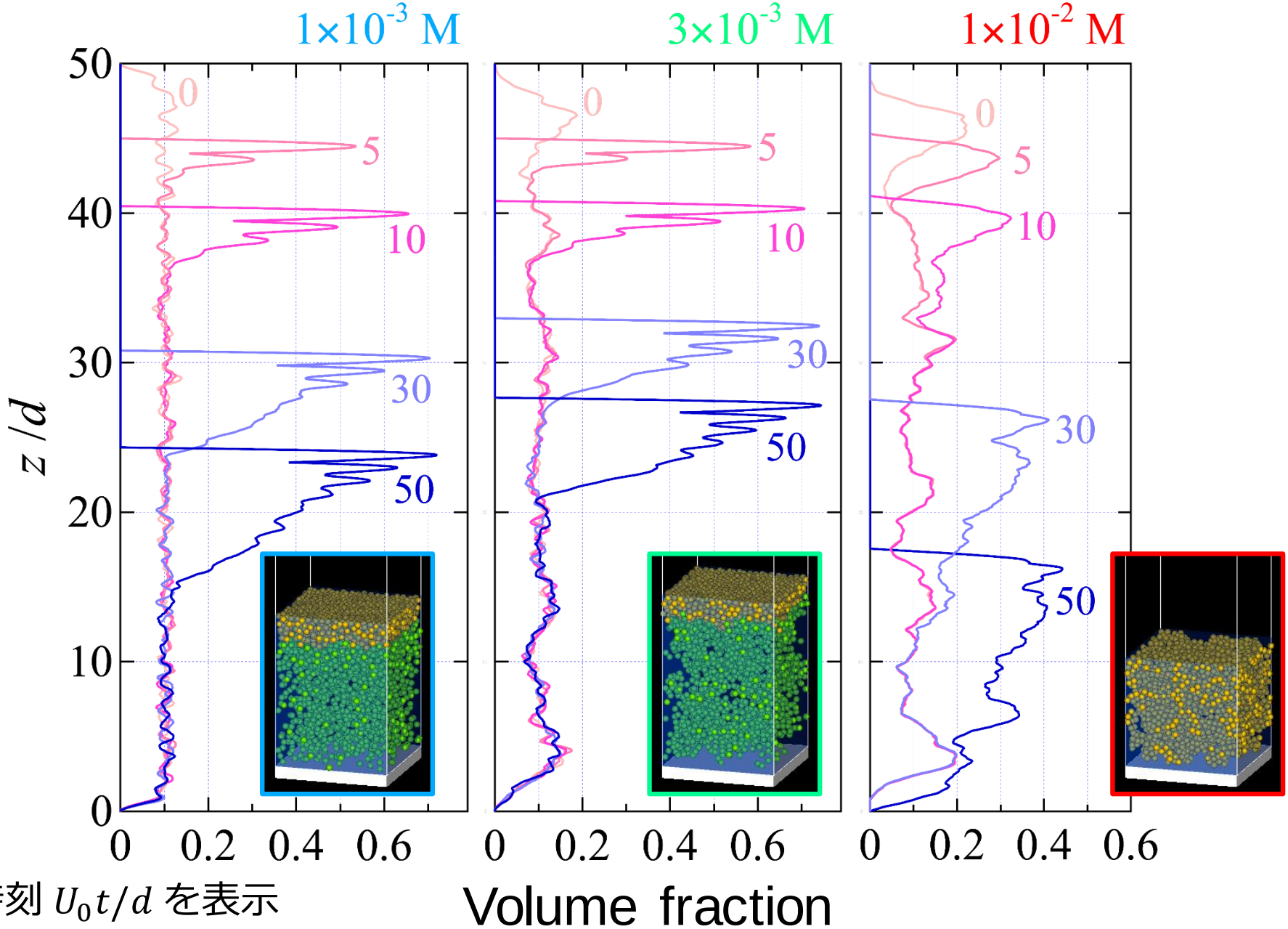
1×10^{-3} M　　3×10^{-3} M　　1×10^{-2} M

乾燥特性


H /d
液膜厚さ
No particles
3×10-3 M
1×10-3 M
1×10-2 M
U /U0
乾燥速度
1×10-2 M
1×10-3 M
3×10-3 M
U0t/d
乾燥時間



粒子分布

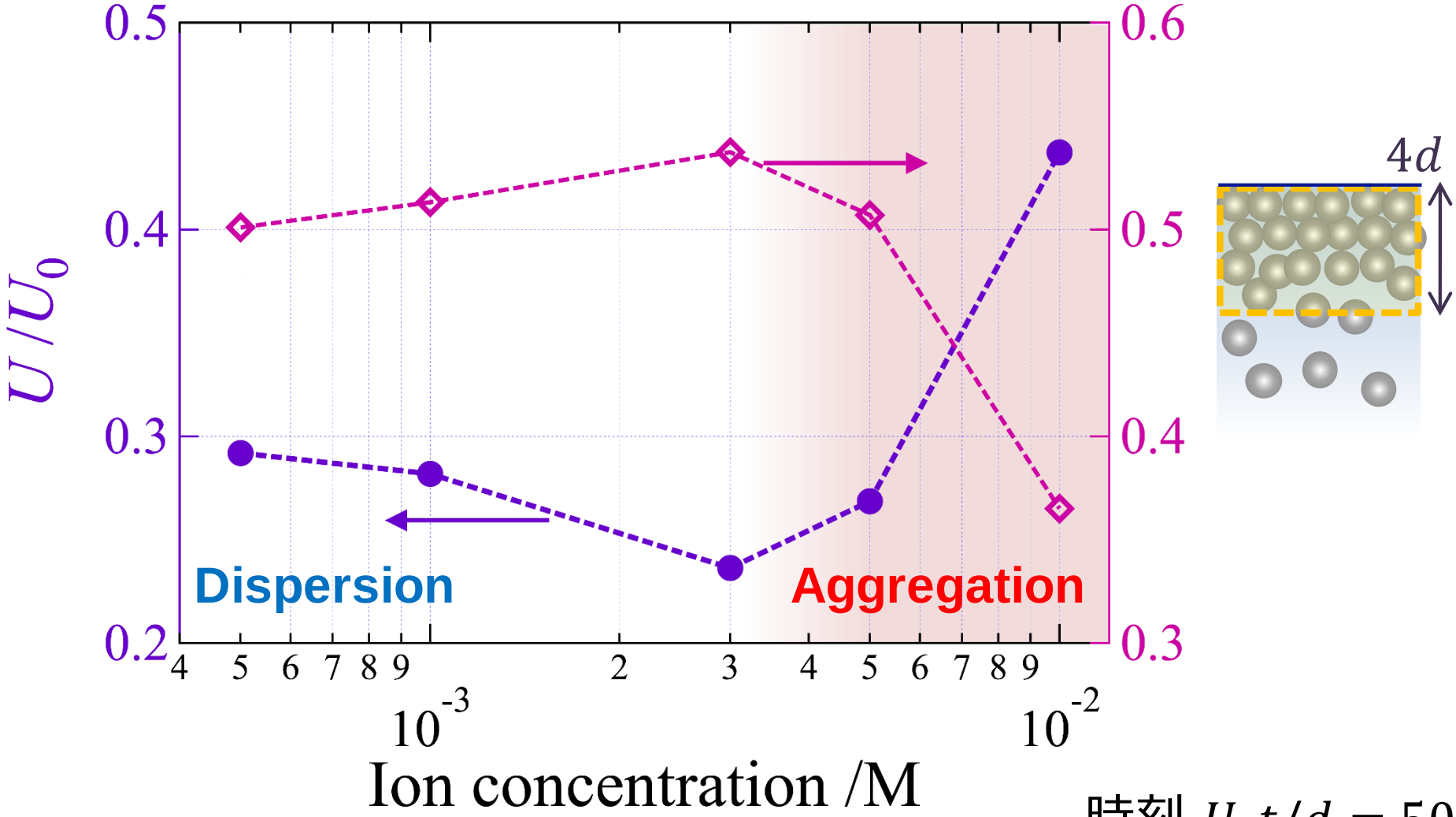


時刻 $U_0 t/d$ を表示

イオン濃度の効果

乾燥速度

粒子濃縮層の体積分率



時刻 $U_0 t/d = 50$

二峰性微粒子分散液のレオロジー

粘度と粒子配合率

二峰性

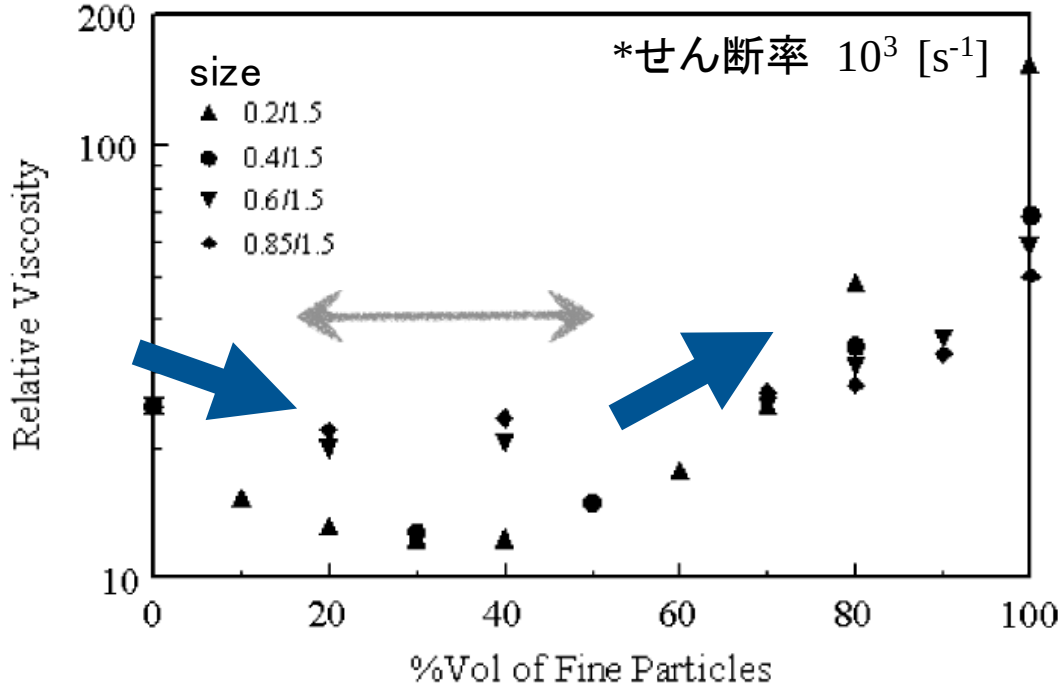


Fig. 10. Relative viscosity as a function of the amount of fine particle in bidisperse suspensions of silica particles at 55 vol% containing 1.5 μm coarse particles (25°C, pH = 9.5, 0.01*M* NaCl).

三峰性

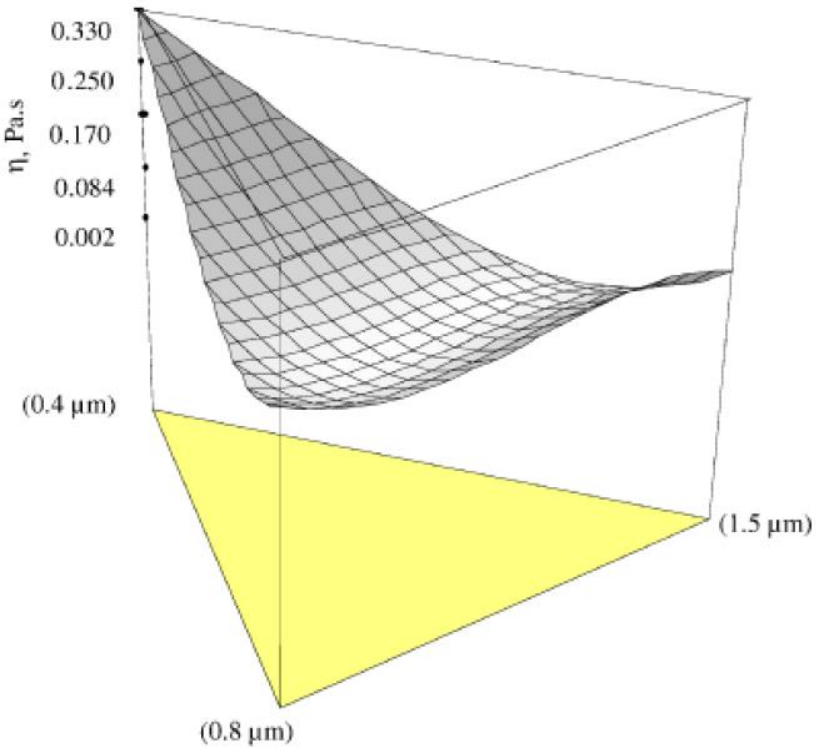


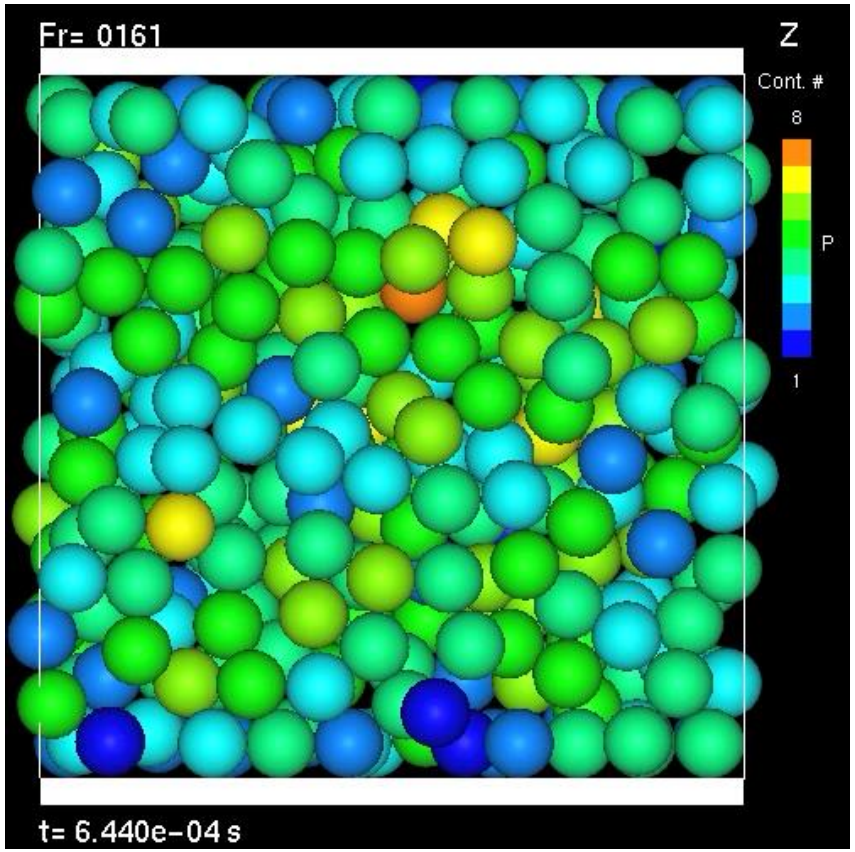
Fig. 15. Three-dimensional surface response plot for the viscosity of trimodal silica suspensions at 55 vol% at a shear rate of 1000 s^{-1} (25°C, pH = 9.5, 0.01*M* NaCl).

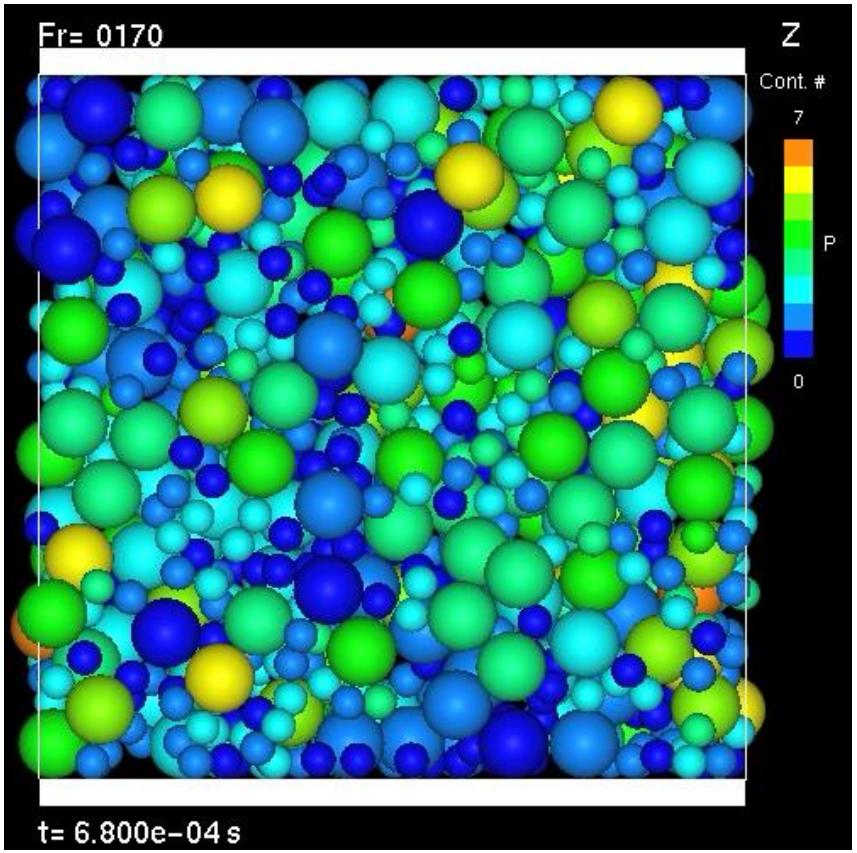
“大小粒子の配合率” に対して非線形

A. A. Zaman & C. S. Dutcher, J. Am. Ceram. Soc. **89**, 422 (2006).

粘度と粒子配合率

圧力勾配 →





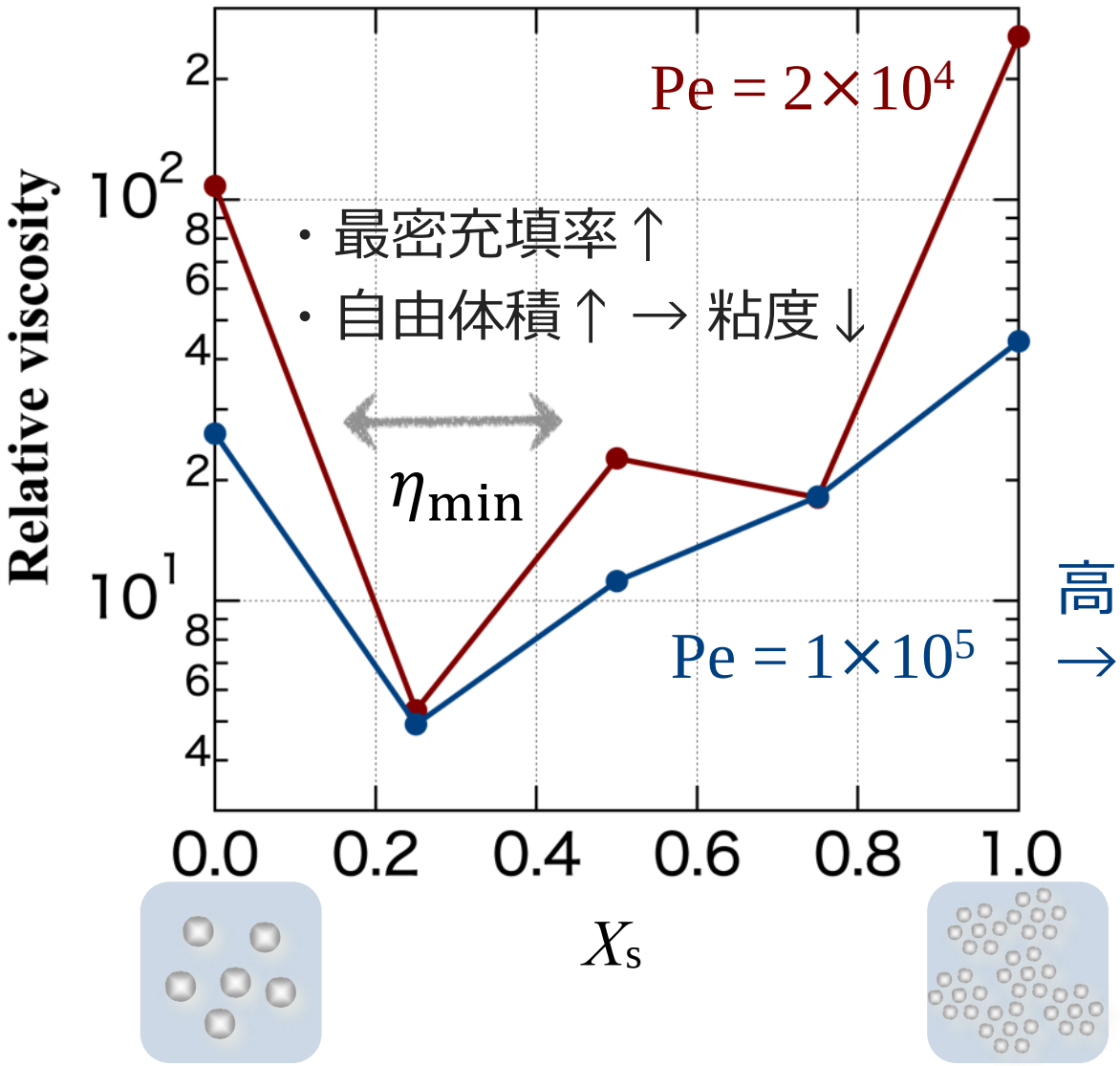
$X_S = 0.0$ 停滞

$X_S = 0.25$ 流動

X_S：小粒子配合率（体積分率比）

粒径 1, 0.5 μm（粒径比 2）；50 vol.%；Pe = 2×10^4

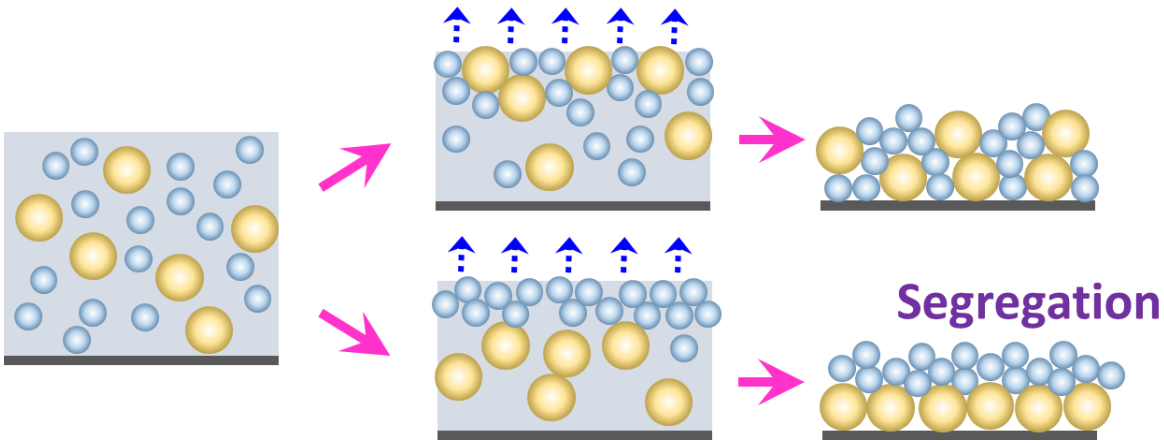
粘度と粒子配合率



高い剪断率
→ 配合の効果が減少

二峰性微粒子分散液の乾燥

偏析



成分の偏りが発生

<u>多成分系の乾燥</u>

粒子+バインダ系（塗工紙，電池電極，…）

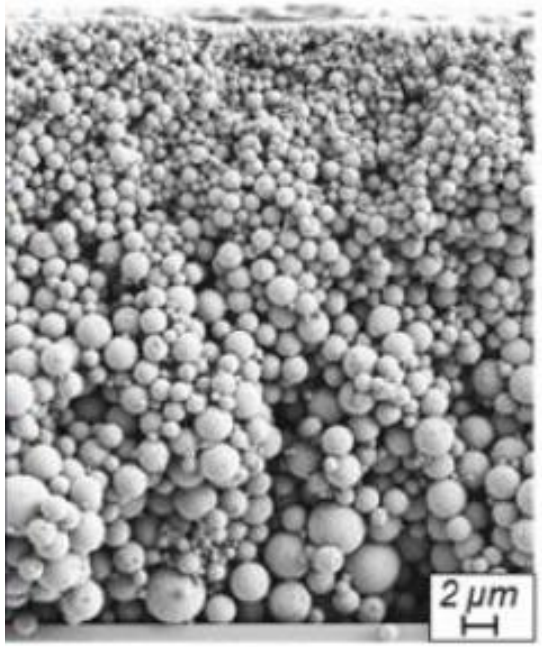
ナノコンポジット材料

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）



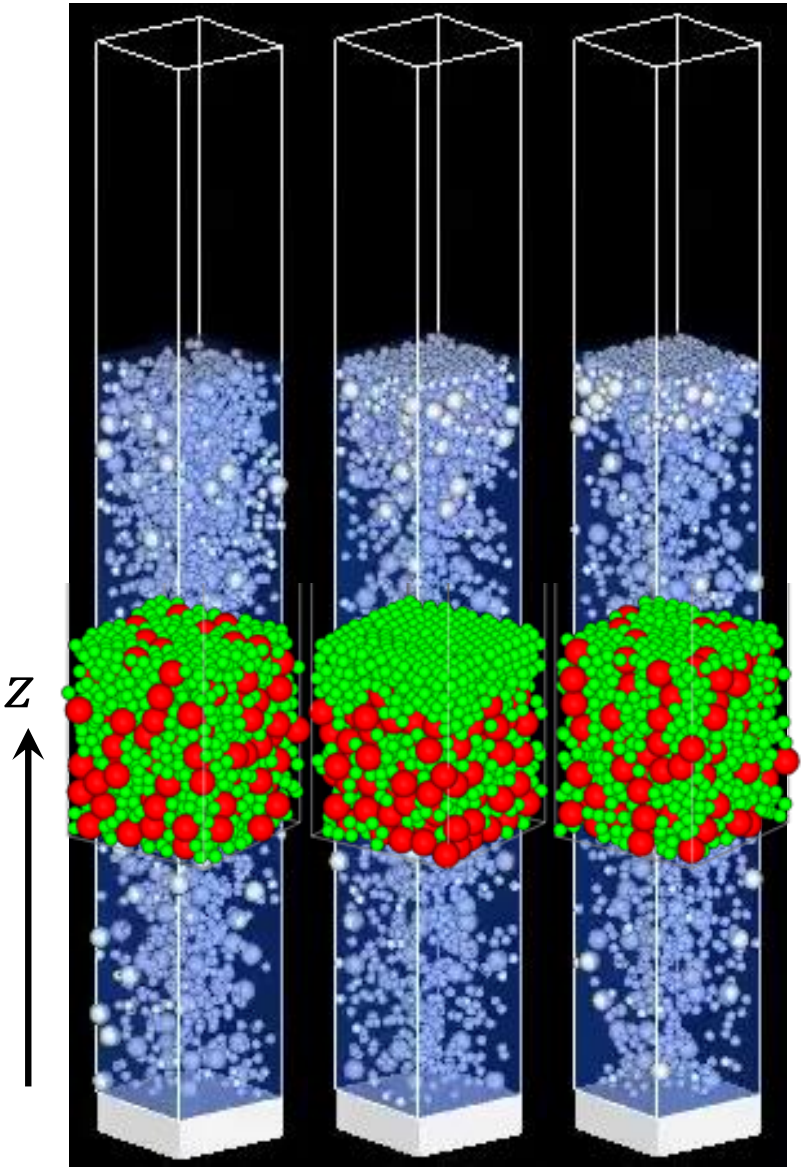
Cusola *et al*., Langmuir **34**, 5759 (2018).

偏析と乾燥速度

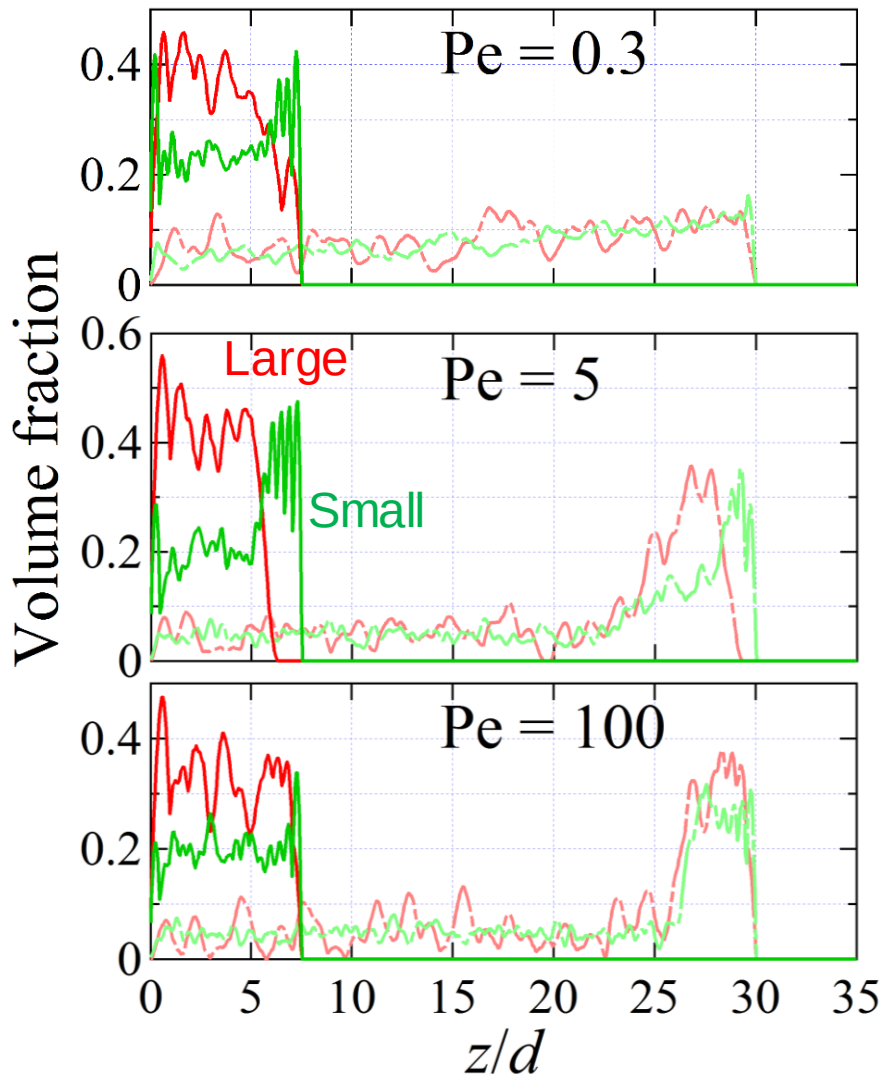
粒径比 2

乾燥速度一定

乾燥Péclet数 $\mathrm{Pe} = \frac{U_0 d}{D}$



Pe = 0.3 5 100



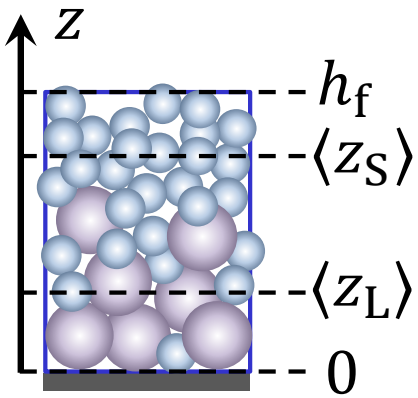
中間のPéclet数で小粒子偏析が顕著

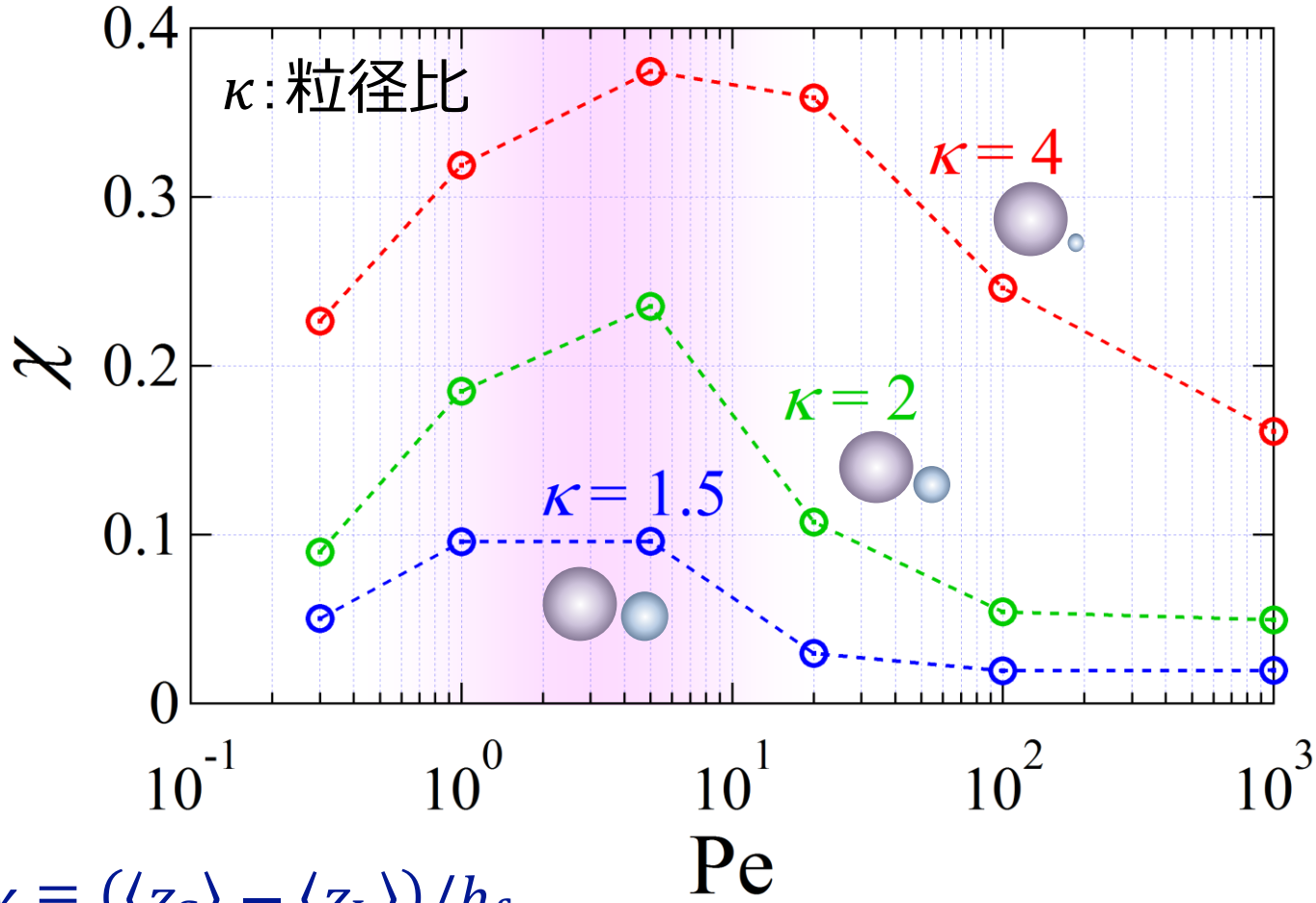
Tatsumi *et al.*, Appl. Phys. Lett. **112**, 053702 (2018).

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





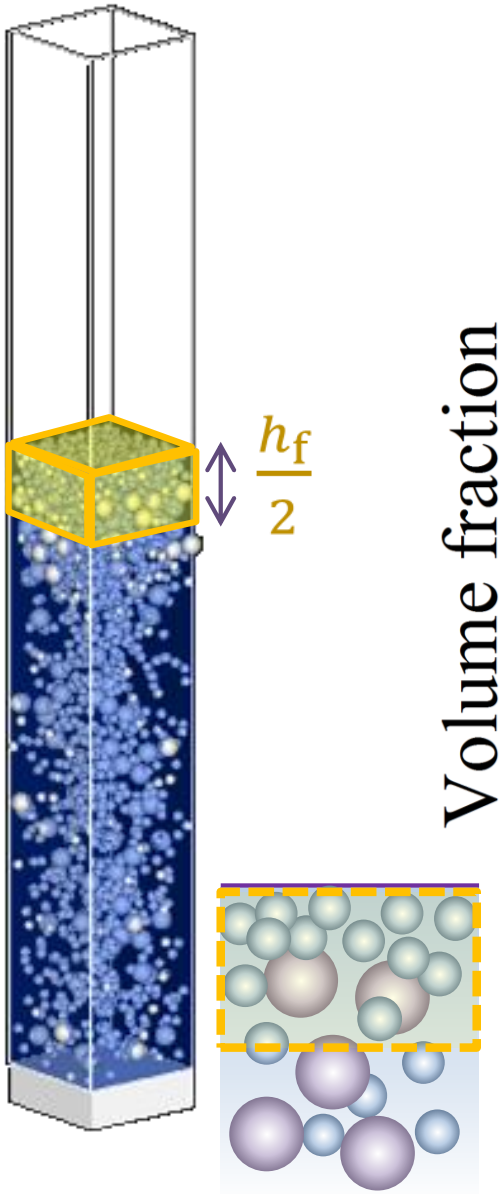
偏析の指標：$\chi \equiv (\langle z_S \rangle - \langle z_L \rangle)/h_f$

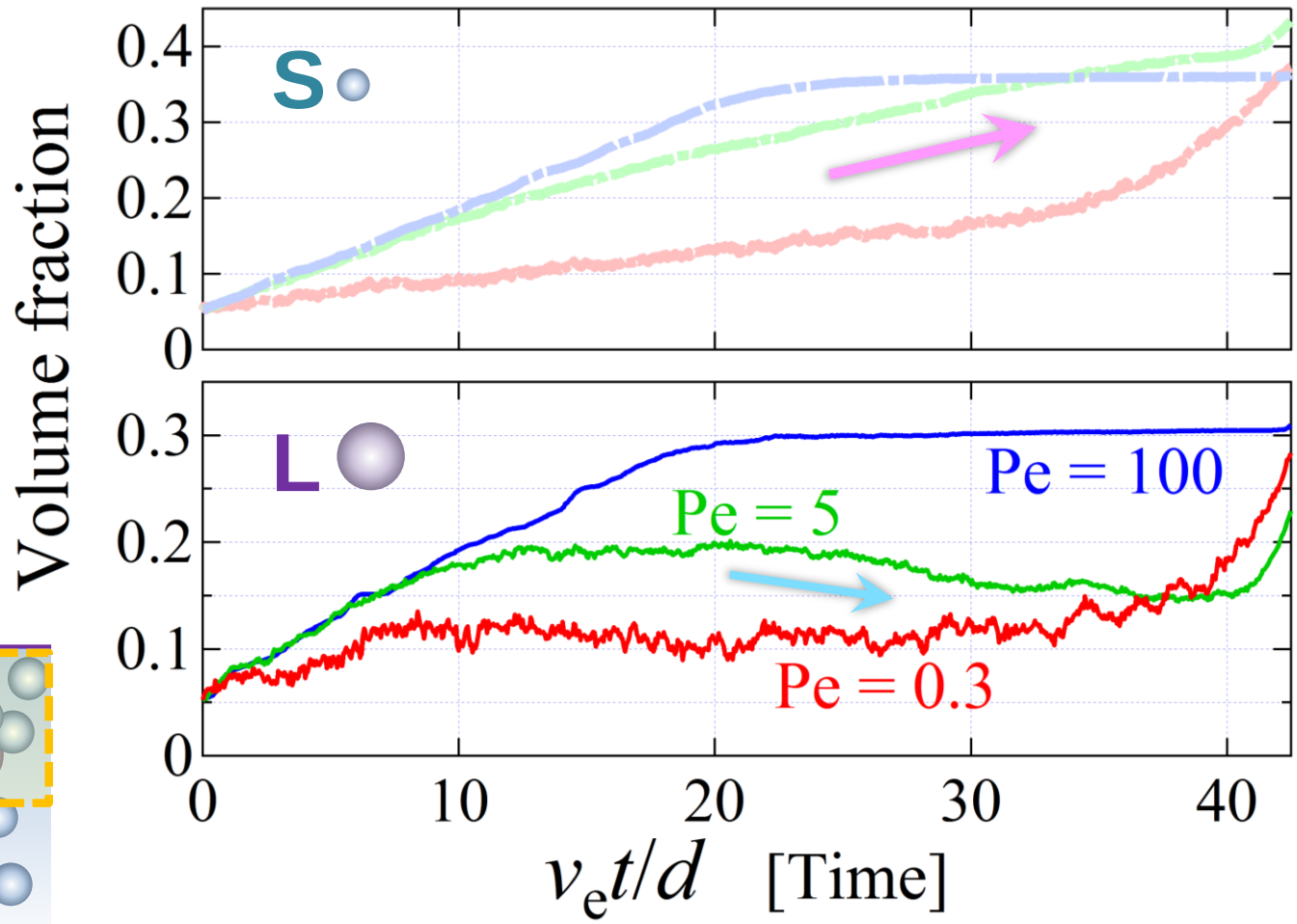
粒子の平均z座標 ●：$\langle z_L \rangle$ ●：$\langle z_S \rangle$

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





連続体モデル解析

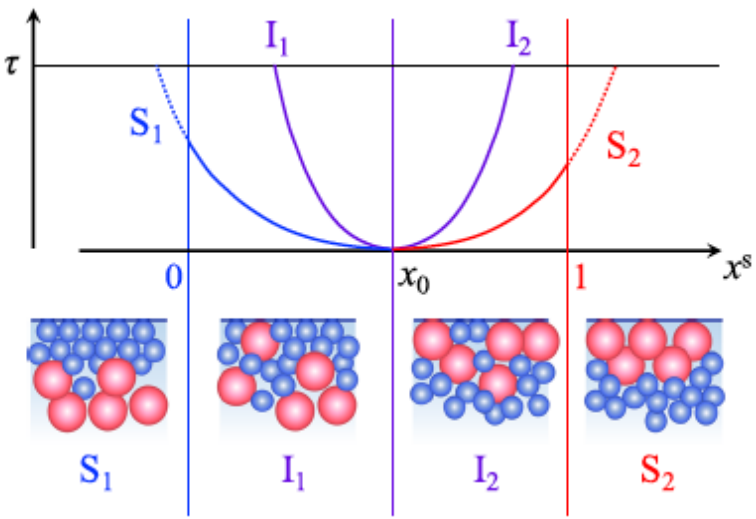
The Journal of Chemical Physics ARTICLE scitation.org/journal/jcp

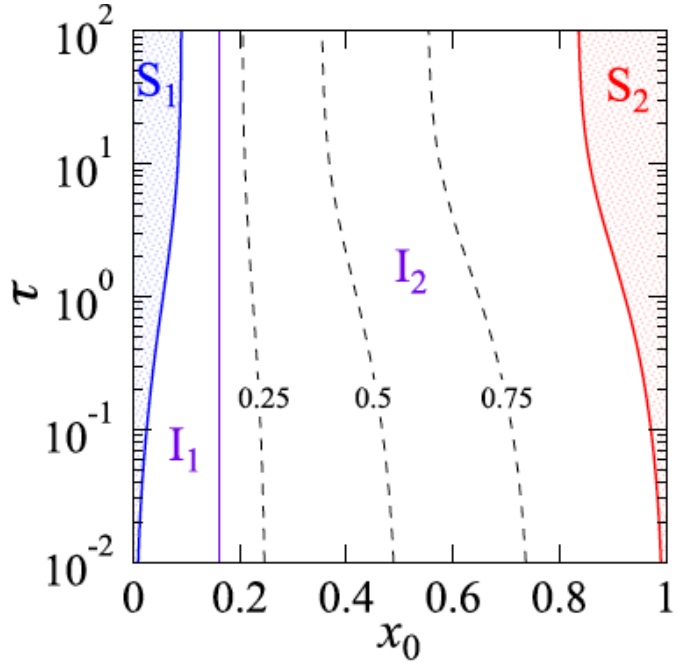
Classification of drying segregation states by a generalized diffusion model

Cite as: J. Chem. Phys. 153, 164902 (2020); doi: 10.1063/5.0021872
Submitted: 15 July 2020 • Accepted: 6 October 2020 •
Published Online: 22 October 2020

View Online Export Citation CrossMark

Rei Tatsumi,[1,a)] Osamu Koike,[2] Yukio Yamaguchi,[2] and Yoshiko Tsuji[1,3]



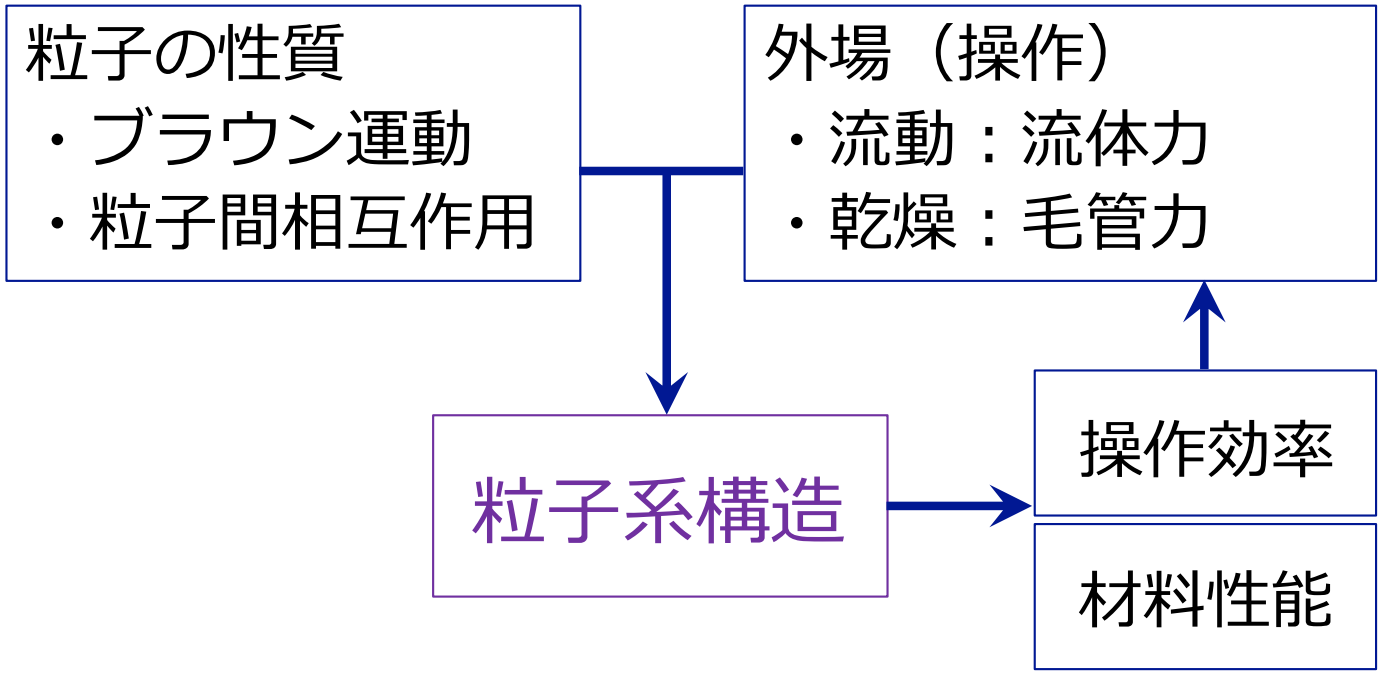


$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}$$

総括

数値シミュレーションによる原理追究

→　ものづくりの指針へ



ウェブサイト

SNAP研究会

http://nanotech.t.u-tokyo.ac.jp/index_snap2014.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