

令和 4 年 5 月 20 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2021

課題番号：19K15335

研究課題名（和文）粒子分散液の乾燥特性推算シミュレーションに基づく乾燥欠陥の課題解決

研究課題名（英文）Suppressing the drying defects of colloidal films by predicting drying characteristics via numerical simulations

研究代表者

辰巳 怜（Tatsumi, Rei）

東京大学・環境安全研究センター・特任助教

研究者番号：00749202

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,600,000円

研究成果の概要（和文）：粒子分散液の乾燥において構造欠陥が発生する条件について、以下のような数値シミュレーションによる解析を行った：(1)粒子の運動・構造形成の解析から乾燥特性を計算可能な数値シミュレーション手法を構築して、粒子の分散・凝集状態が乾燥特性に及ぼす影響を明らかにした。(2)拡散方程式で記述される連続体モデルを用いて、二成分粒子分散液の乾燥において偏析が発生する条件を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

機能材料の製造プロセスとして、粒子状原料を液に分散・混合した後、成形・乾燥する方法がある。材料性能は乾燥過程で形成される粒子系構造に左右されるため、乾燥の目的は液の除去と材料性能の制御の二つとなり、それらを阻害する乾燥欠陥（構造欠陥）の発生を防止することが課題となる。本研究は、分散液の性状（粒子の分散・凝集）や乾燥速度の観点から、乾燥欠陥抑制のための知見を与えるものである。

研究成果の概要（英文）：In the fabrication of various functional materials, colloidal suspensions are coated on substrates and upon drying. Since the quality of the materials is determined by the microstructure composed of the colloidal particles, it is necessary to suppress the structural defects that generate during drying.

We constructed a model that can evaluate the drying characteristics of colloidal suspensions. By use of this model, we found how the drying characteristics is affected by the colloidal interactions.

We also investigated the conditions where segregation occurs in drying binary colloidal mixtures, through the analysis of a diffusion model. We obtained state diagrams that classify which particle component segregates for some variables: the mixture ratio of particle components, diffusion coefficients, and drying rates.

研究分野：化学工学

キーワード：コロイド 乾燥特性 スキン層 偏析 数値シミュレーション

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

ナノ～サブミクロン粒子の分散液を基材に塗布して乾燥させる工程により、電子デバイス、電池電極、光学薄膜など、様々な機能材料が作製されている。材料性能は乾燥の過程で形成される粒子系構造に左右されるため、乾燥の目的は液の除去と材料性能の制御の二つとなり、それらを阻害する乾燥欠陥(構造欠陥)の発生を防止することが課題となる。形成される粒子系構造は乾燥速度(含有液量の減少速度)に影響し、乾燥特性(乾燥速度の時間変化)に反映される。製品開発の現場では、乾燥特性の測定を通じて乾燥欠陥の発生条件を探索する。しかし、材料ごとの探索に止まり、乾燥欠陥発生条件の体系化は十分なされていない。一般的な課題解決のためには、根底にある物理化学に基づいた数理モデルによる解析が必要である。

乾燥欠陥には様々なものがある。例えば、乾燥速度が減少する減率乾燥期間で加熱を続けると、蒸発潜熱に対して流入熱量が過剰となって表面が昇温・乾燥し、粒子・添加剤から成る緻密なスキン層の形成に至ることがある。スキン層は表面荒れや密度不均一化などの構造欠陥の原因となる。また、複数種の粒子や添加ポリマーを含む混合系の乾燥では、膜厚方向の組成分布に偏りを生じる偏析が起こることがあり、材料の不均質化に繋がる。乾燥における粒子系構造形成は、ブラウン運動する粒子群に気液界面が外場として作用して駆動される非平衡過程であり、スキン層と偏析は非平衡相分離現象である。これらは、ソフトマター(メソスケール内部構造を有する系)での自己組織化の例でもある。乾燥における自己組織化はソフトマター物理でも興味を持たれている現象だが、乾燥特性として現れる乾燥速度-内部構造の連成の数理モデル化が課題となり、現象の解析は十分に進んでいない。

2. 研究の目的

本研究の目的は、粒子分散液の乾燥特性を推算可能な数値シミュレーション手法を開発して、乾燥欠陥防止のための乾燥条件の知見を得ることである。そのために、まず、乾燥特性の数理モデルを構築する。そのモデルを用いた数値シミュレーションによって、乾燥欠陥(スキン層、偏析)が発生する条件を、恒率乾燥速度(操作パラメータ)と粒子の分散・凝集性(物性パラメータ)に対して体系化する。

3. 研究の方法

本研究の数理モデルでは、粒子系構造を顕微鏡に扱うために、個々の粒子のブラウン運動を解析する。さらに乾燥という外場として後退する気液界面を考慮し、粒子に毛管力を作用させる。モデルの精度を重要視する場合、液相の流動や気液界面の変形など、粒子による外場への擾乱も含めた連成モデルが必要となる。しかし、粒子運動に加えて流動場を解かねばならず、数値シミュレーションの計算コストが極めて大きくなる。乾燥における粒子系構造形成の本質的要素は、ブラウン拡散による粒子の分布均一化と、後退する気液界面下方での粒子濃縮の競合である。本研究では、それらを考慮可能な最小限のモデルとして流動は考慮せず、粒子運動のみを確率微分方程式(Langevin方程式)で記述する。乾燥特性を計算するためには、後述する乾燥速度-粒子系構造の連成を考慮したモデルを新たに導入する。

上記の数理モデルは粒子スケールの現象を顕微鏡に解くものであり、構造の詳細を論じる上では適当である。一方で、偏析は組成のマクロな分布でも評価されうる。研究開始後にその考えに至り、偏析をマクロな移動現象として捉えるため、拡散方程式で記述される連続体モデルによる検討も行うこととした。

4. 研究成果

(1)乾燥特性への粒子の分散・凝集状態の影響

液の蒸発に伴い気液界面が後退すると、粒子は毛管力で気液表界面下に掃き寄せられて濃縮層が形成される。粒子濃縮層の成長に伴い、乾燥速度が次第に低下する。すなわち、乾燥速度を決める律速過程が液の蒸発から濃縮層内部の液移動へと変わり、恒率乾燥から減率乾燥に移行する。この描像に従い、乾燥速度-粒子系構造の連成モデルを構築した。このモデルでは、気液界面下で濃縮され凝集した粒子群を粒子濃縮層と見なし、その透水抵抗を蒸発の物質移動係数に反映させて気液界面の後退速度を減少させる。

構築したモデルを用いて、粒子の分散・凝集状態の乾燥特性への影響を評価した。粒子間相互作用としてDLVO力を考え、イオン濃度の差異として分散・凝集系を表現した。図1の濃縮層成長過程において、濃縮層構成粒子を赤色で示し、数値で無次元化時刻(d : 粒径, U_0 : 初期乾燥速度)を表す。凝集系の初期状態では粒子が粗密のある構造を形成している。濃縮層成長に伴う透水抵抗の増加により、粒子がない場合と比べて乾燥が遅くなる。分散系の方が凝集系よりも乾燥速度が低下するが、この差異は濃縮層の構造を反映している。分散系の方が充填率の高い密な構

造となり、透水抵抗が高い。濃縮層形成時、分散系では粒子間斥力により粒子が再配置できるのに対し、凝集系では粒子間に引力のみ作用するため再配置が阻害され、隙間が多くなる。乾燥時間低減やスキン層抑制の観点では粒子の凝集は有効となるが、構造の充填性は低下する。緻密構造を望む場合には時間コストとのトレードオフを生み出すが、両者の希望水準から凝集の程度の最適条件を決めることとなる。

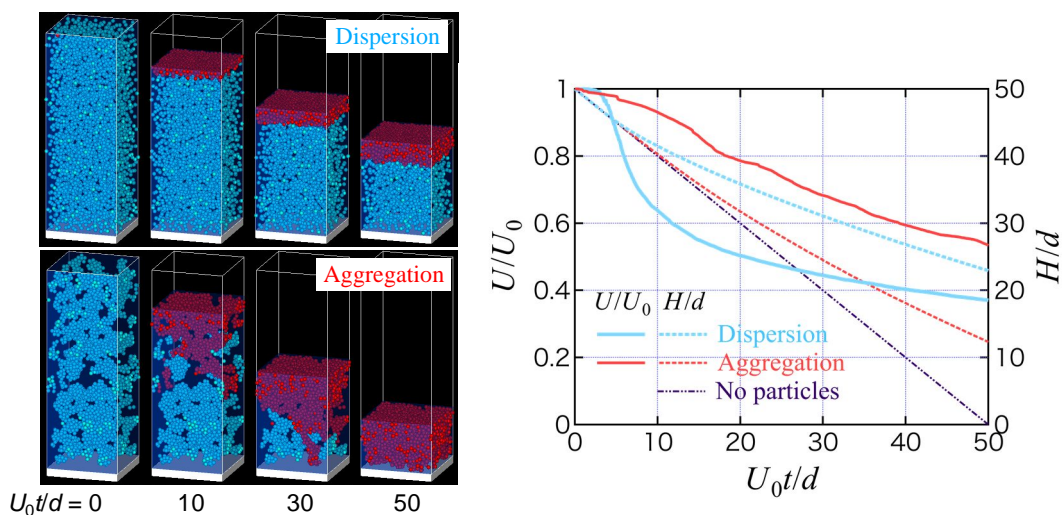


図1. (左)乾燥における濃縮層の形成 (Dispersion: 分散系, Aggregation: 凝集系).
(右)乾燥速度と液膜厚さの時間変化. 横軸: 時間, 左縦軸: 乾燥速度, 右縦軸: 液膜厚さ.

(2) 二成分粒子分散液における偏析の連続体モデルによる解析

二成分の粒子を含む粒子分散液を乾燥すると、一方の成分が表面に偏析する現象が起こりうる。偏析が起こる条件の把握のため、偏析現象をマクロな移動現象として捉え直し、Fickの法則(拡散流束と濃度勾配の比例関係)を二成分系に一般化した拡散方程式による解析を実施した。このモデルは異成分間の交差拡散を含む最も単純なモデルであり、まず、交差拡散の考慮により偏析が記述可能となることを確認した。その上で、導いた解析解から、粒子成分の配合率、粒子の拡散係数、乾燥速度に対する偏析状態(どの成分が偏析するか)を明らかにした(図2)。これらの結果は、偏析の発生には各成分の数密度の大小が影響し、数密度が大きい成分ほど表面に偏析しやすいことを示している。

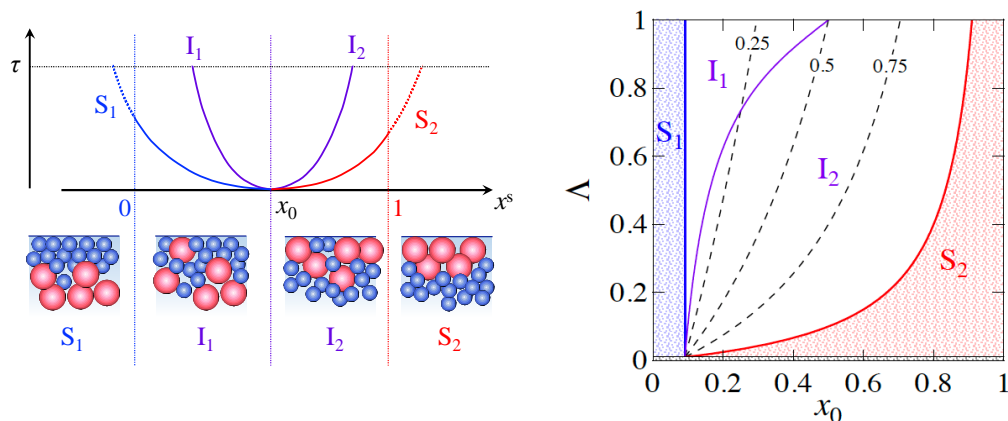


図2. (左)偏析状態の分類. 横軸: 表面での大粒子の個数分率, 縦軸: 時間.
(右)偏析状態図. (横軸: 初期液膜での大粒子の個数分率, 縦軸: 粒径比(小粒子/大粒子)).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Tatsumi Rei, Koike Osamu, Yamaguchi Yukio, Tsuji Yoshiko	4. 巻 153
2. 論文標題 Classification of drying segregation states by a generalized diffusion model	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 164902 ~ 164902
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/5.0021872	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 TATSUMI Rei	4. 巻 94
2. 論文標題 Numerical Simulation on Flow and Drying of Colloidal Suspensions	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the Japan Society of Colour Material	6. 最初と最後の頁 52 ~ 56
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.4011/shikizai.94.52	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計19件（うち招待講演 5件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 辰巳 怜, 寺崎 智紀, 谷藤 佳香, 辻 佳子
2. 発表標題 導電/絶縁粒子混合系乾燥膜におけるネットワーク構造の導電性および光透過性の評価
3. 学会等名 化学工学会第52回秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 谷藤 佳香, 辻 佳子, 辰巳 怜
2. 発表標題 酸化ナノ粒子分散液の塗布・乾燥プロセスにおける薄膜構造形成ダイナミクスの数値解析
3. 学会等名 化学工学会第52回秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 辰巳 怜
2. 発表標題 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
3. 学会等名 日本粉体工業技術協会2021年度第1回粒子積層技術分科会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 谷藤 佳香, 辰巳 怜, 辻 佳子
2. 発表標題 ナノ粒子膜の構造形成及び光学特性シミュレーション
3. 学会等名 化学工学会第87年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 辰巳 怜
2. 発表標題 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
3. 学会等名 2021年度膜工学春季講演会・膜工学サロン（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 R. Tatsumi, O. Koike, Y. Yamaguchi, Y. Tsuji
2. 発表標題 Mesoscale modeling of colloidal films dried with controlling the morphology of aggregated particles
3. 学会等名 20th International Coating Science and Technology Symposium (ISCST2020) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 辰巳 怜, 小池 修, 山口 由岐夫, 辻 佳子
2. 発表標題 微粒子分散液の凝集状態による乾燥粒子膜の構造制御
3. 学会等名 化学工学会第51回秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 寺崎 智紀, 辰巳 怜, 辻 佳子
2. 発表標題 数値計算による液相ナノ粒子系の乾燥に伴う構造形成解析
3. 学会等名 化学工学会第51回秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 辰巳 怜
2. 発表標題 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
3. 学会等名 20-1高分子計算機科学研究会 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 辰巳 怜, 小池 修, 山口 由岐夫, 辻 佳子
2. 発表標題 混練におけるナノファイバーの折損と分散過程の直接数値解析
3. 学会等名 プラスチック成形加工学会第28回秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 辰巳 怜, 小池 修, 山口 由岐夫, 辻 佳子
2. 発表標題 液架橋による粒子間固着作用
3. 学会等名 化学工学会第86年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小池 修, 辰巳 怜, 山口 由岐夫
2. 発表標題 微粒子凝集体の解砕シミュレーションを利用した分散剤吸着過程の考察
3. 学会等名 化学工学会第86年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 辰巳 怜
2. 発表標題 離散的/連続的数理モデルによる微粒子分散液の乾燥の考察
3. 学会等名 2019年度第1回粉体操作に伴う諸現象に関する勉強会(招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 R. Tatsumi, O. Koike, Y. Yamaguchi, Y. Tsuji
2. 発表標題 Particle-scale modeling of the drying characteristics of colloidal suspensions
3. 学会等名 18th Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress (APCCHE2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 辰巳 怜
2. 発表標題 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
3. 学会等名 第9回CSJ化学フェスタ2019（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 辰巳 怜, 小池 修, 山口 由岐夫, 辻 佳子
2. 発表標題 混練におけるナノファイバー分散過程の微視的シミュレーション
3. 学会等名 プラスチック成形加工学会第27回秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 R. Tatsumi, O. Koike, Y. Yamaguchi, Y. Tsuji
2. 発表標題 Numerical Simulation of Nanoparticle Network Formation in Transparent Conductive Coating
3. 学会等名 Materials Research Meeting 2019 (MRM2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小池 修, 辰巳 怜, 山口 由岐夫
2. 発表標題 単純剪断場における微粒子凝集体の解砕と混合過程の数値解析
3. 学会等名 化学工学会第85年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 辰巳 怜, 小池 修, 山口 由岐夫, 辻 佳子
2. 発表標題 凝集体形成過程を記述する粒子間接触モデル
3. 学会等名 化学工学会第85年会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

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

6. 研究組織			
	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------