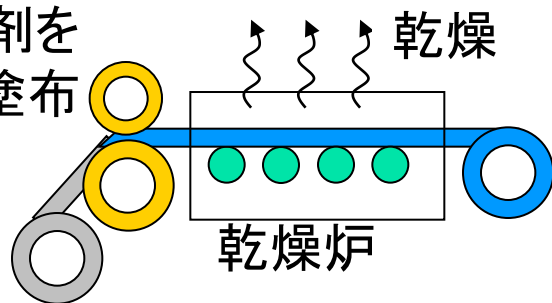


毛管圧力を考慮した2粒子系溶液の 乾燥モデルの検討

トヨタテクニカルディベロップメント株式会社
猪子 寛司 木村 陽介
トヨタ自動車株式会社
井田 敦巳

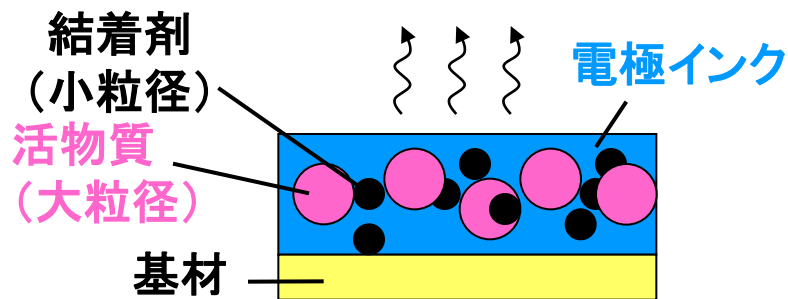
背景

活物質，結着剤を含むインク塗布



設計パラメータ例：

乾燥炉温度，ロール速度，インク物性など



結着剤：電極基板に活物質（電極内で電子を運ぶ媒体）を結着させる物質

- Liイオン電池の電極は，大粒径の活物質と小粒径の結着剤を含む電極インクを基材に塗布し、乾燥させて作製される
- 電極内の結着剤は均一に分布する必要がある

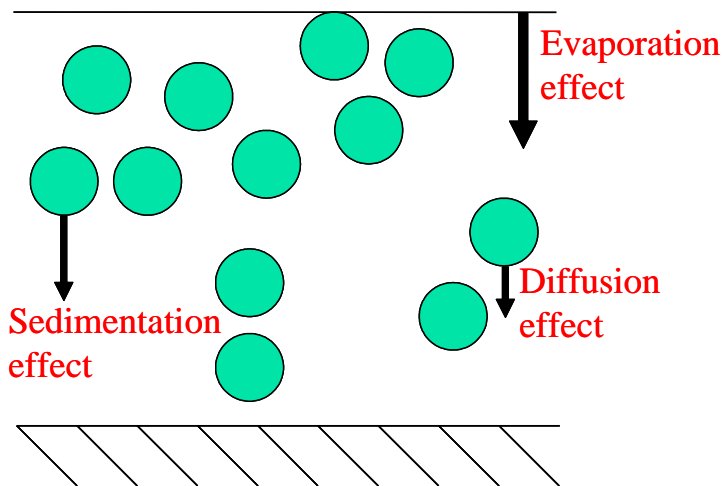


結着剤の偏析を予測することが求められている

大粒径粒子と小粒径粒子からなる2粒子系溶液の乾燥シミュレーションが必要

1粒子系の乾燥モデル

- Cardinalらの論文に注目 Cardinal, C. M. et al. *AICHE J.*, **56**, 2769-2780 (2010).
 - 乾燥中, 塗布液内の粒子は, 蒸発(Evaporation), 拡散(Diffusion), 沈降(Sedimentation)による影響を受ける



保存式 (ϕ は粒子の体積分率)

$$\frac{\partial \phi}{\partial \tau} = -\frac{z}{1-\tau} \frac{\partial \phi}{\partial z} + \frac{Ns}{(1-\tau)} \frac{\partial}{\partial z} [K(\phi)\phi] + \frac{1}{Pe(1-\tau)^2} \frac{\partial}{\partial z} \left[K(\phi) \frac{d}{d\phi} [\phi Z(\phi)] \frac{\partial \phi}{\partial z} \right]$$

Pe, Ns は乾燥条件から定まる.

乾燥後の体積分率分布から、乾燥において支配的な現象が、蒸発、拡散、沈降のいずれであるかがわかる

Cardinalらのモデルの再現

Cardinal_1.mph - COMSOL Multiphysics

ファイル 編集 ビュー オプション ヘルプ

モデルビルダ

設定

グラフィックス

係数形式PDE

ドメイン選択

選択: 全ドメイン

1

係数形式PDEモードを使用

480分割

基板 表面

保存式 (PDE)

$$\frac{\partial \phi}{\partial \tau} = -\frac{z}{1-\tau} \frac{\partial \phi}{\partial z} + \frac{Ns}{(1-\tau)} \frac{\partial}{\partial z} [K(\phi)\phi] + \frac{1}{Pe(1-\tau)^2} \frac{\partial}{\partial z} \left[K(\phi) \frac{d}{d\phi} [\phi Z(\phi)] \right] \frac{\partial \phi}{\partial z}$$

COMSOL 4.2.0.150
開いたファイル: mydrying3.mph
開いたファイル: Cardinal_1.mph

485 MB | 610 MB

Cardinalらのモデルの再現

Cardinal_1.mph - COMSOL Multiphysics

ファイル 編集 ビュー オプション ヘルプ

モデルビルダ

- Cardinal_1.mph (root)
 - グローバル定義
 - パラメータ
 - 解析 1 (K)
 - 解析 2 (Z)
 - モデル 1 (mod1)
 - 定義
 - ジオメトリ 1
 - 材料
 - PDE (c)
 - 係数形式PDE 1
 - ゼロ流束 1
 - 初期値 1
 - 流束/ソース 1
 - メッシュ 1
 - スタディ 1
 - 結果

設定

ゼロ流束

境界選択

選択: 全境界

1

2 (無効)

基板側にゼロ流束を設定

無効/寄与

方程式

仮定する方程式を表示:

スタディ 1, 時間依存

$$-\mathbf{n} \cdot (-c \nabla \phi - \alpha \phi + \gamma) = 0$$
$$\nabla = \left[\frac{\partial}{\partial x} \right]$$

480分割

基板

表面

進捗 ログ

mg3.mph
al_1.mph

485 MB | 610 MB

Cardinalらのモデルの再現

Cardinal_1.mph - COMSOL Multiphysics

ファイル 編集 ビュー オプション ヘルプ

モデルビルダ

- Cardinal_1.mph (root)
 - グローバル定義
 - P1 パラメータ
 - x1 解析 1 (R)
 - x2 解析 2 (Z)
 - モデル 1 (mod1)
 - 定義
 - ジオメトリ 1
 - 材料
 - PDE (c)
 - 係数形式 PDE 1
 - ゼロ流束 1
 - 初期値 1
 - 流束/ソース 1
 - メッシュ 1
 - スタディ 1
 - 結果

設定

流束/ソース

境界選択

選択: 手動

2

表面側に蒸発した溶液に含まれていた粒子の流入を設定

無効

方程式

仮定する方程式を表示:

スタディ 1. 時間依存

$$-\mathbf{n} \cdot (-c \nabla \phi - \alpha \phi + \gamma) = g - q \phi$$
$$\nabla = \left[\frac{\partial}{\partial x} \right]$$

境界流束/ソース

g $\phi/(1-t)$

$$\frac{\phi}{1-t}$$

境界吸収/インピーダンス項

減衰/質量係数

d_a 1

保存型流束対流係数

対流係数

480分割

基板

表面

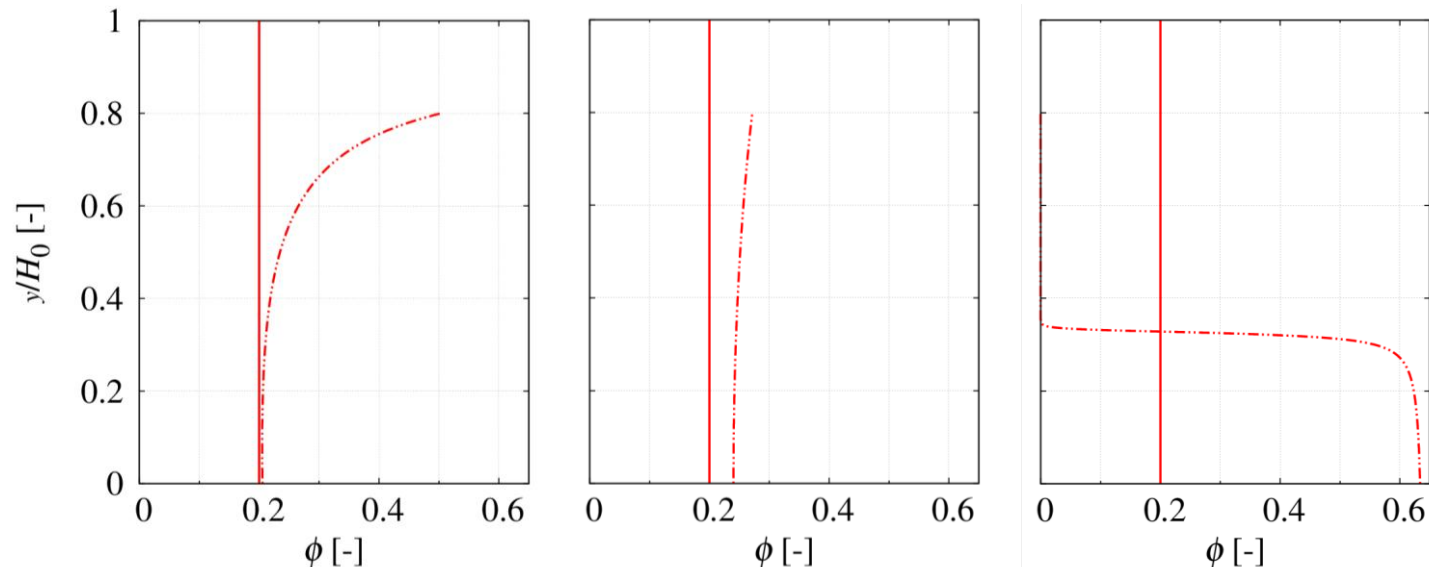
COMSOL 4.2.0.150

開いたファイル: mydrying3.mph

開いたファイル: Cardinal_1.mph

485 MB | 610 MB

代表的な計算結果



無次元時間 $\tau = 0$

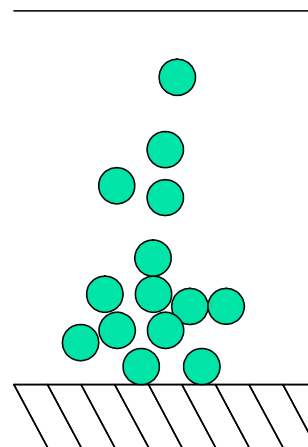
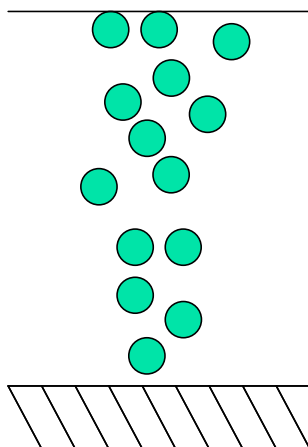
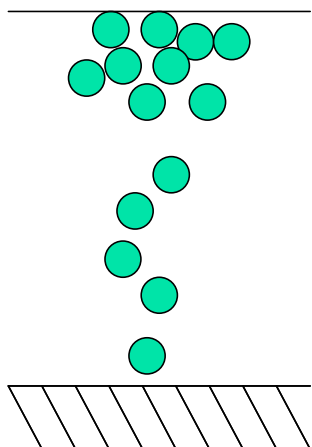
無次元時間 $\tau = 0.2$

縦軸: 高さ
横軸: 体積分率

蒸発支配

拡散支配

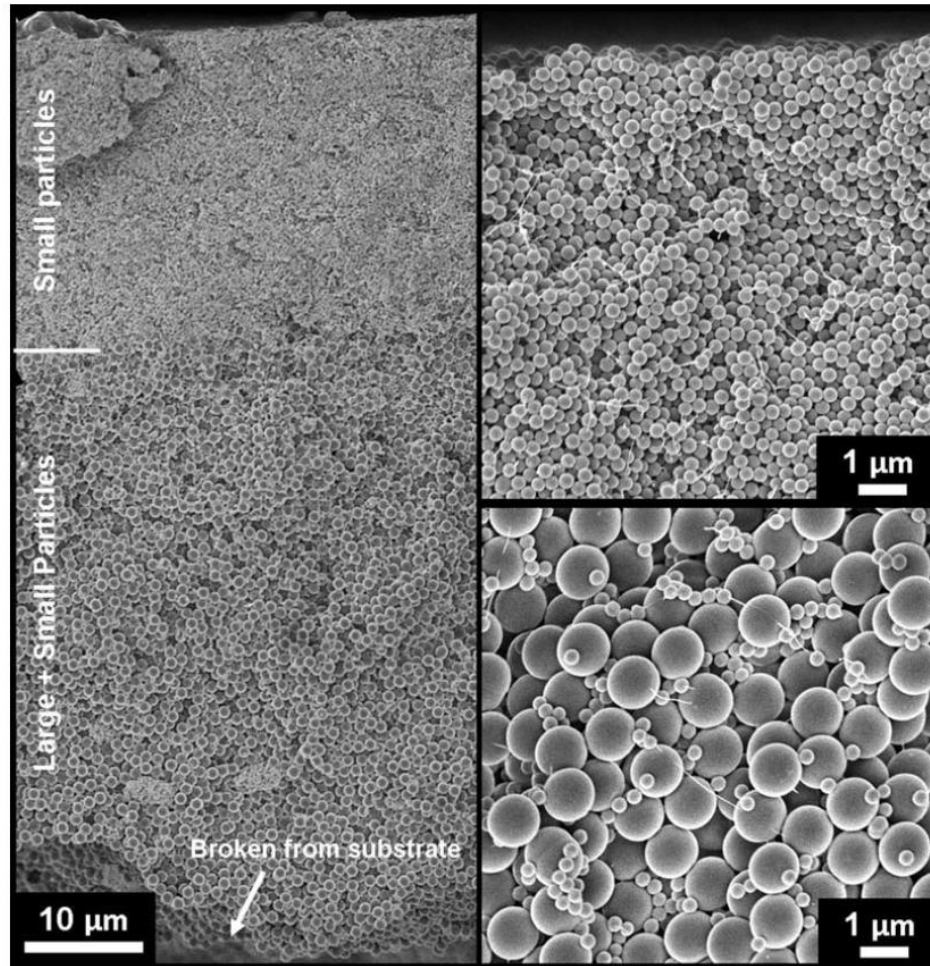
沈降支配



支配的な現象は
乾燥条件に依存
している

粒径の異なる2粒子系溶液の乾燥実験

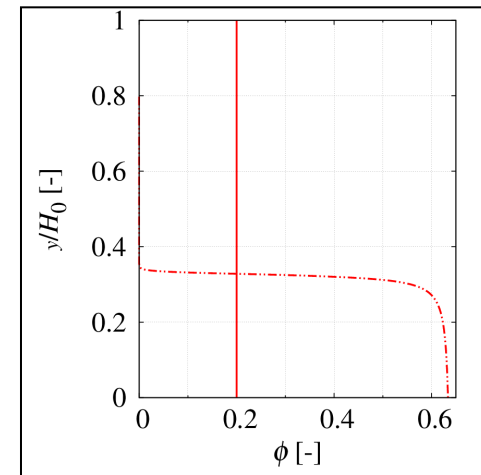
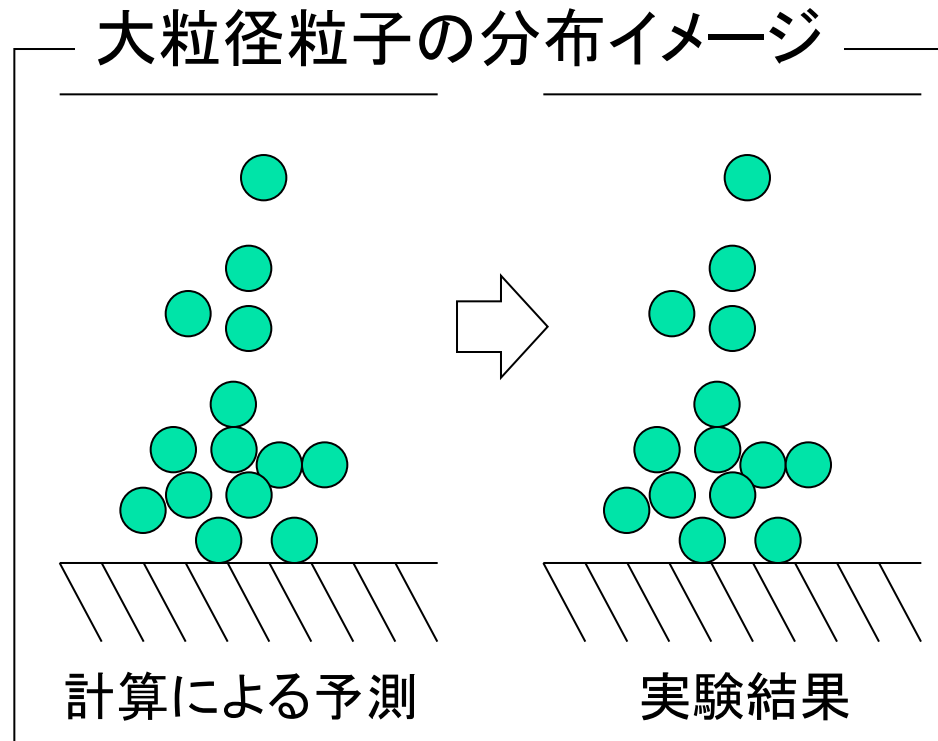
- 大粒径粒子は沈降支配，小粒径粒子は蒸発支配の条件で実験



Cardinal, C. M. et al. *AICHE J.*,
56, 2769-2780 (2010).

粒径の異なる2粒子系溶液の乾燥実験

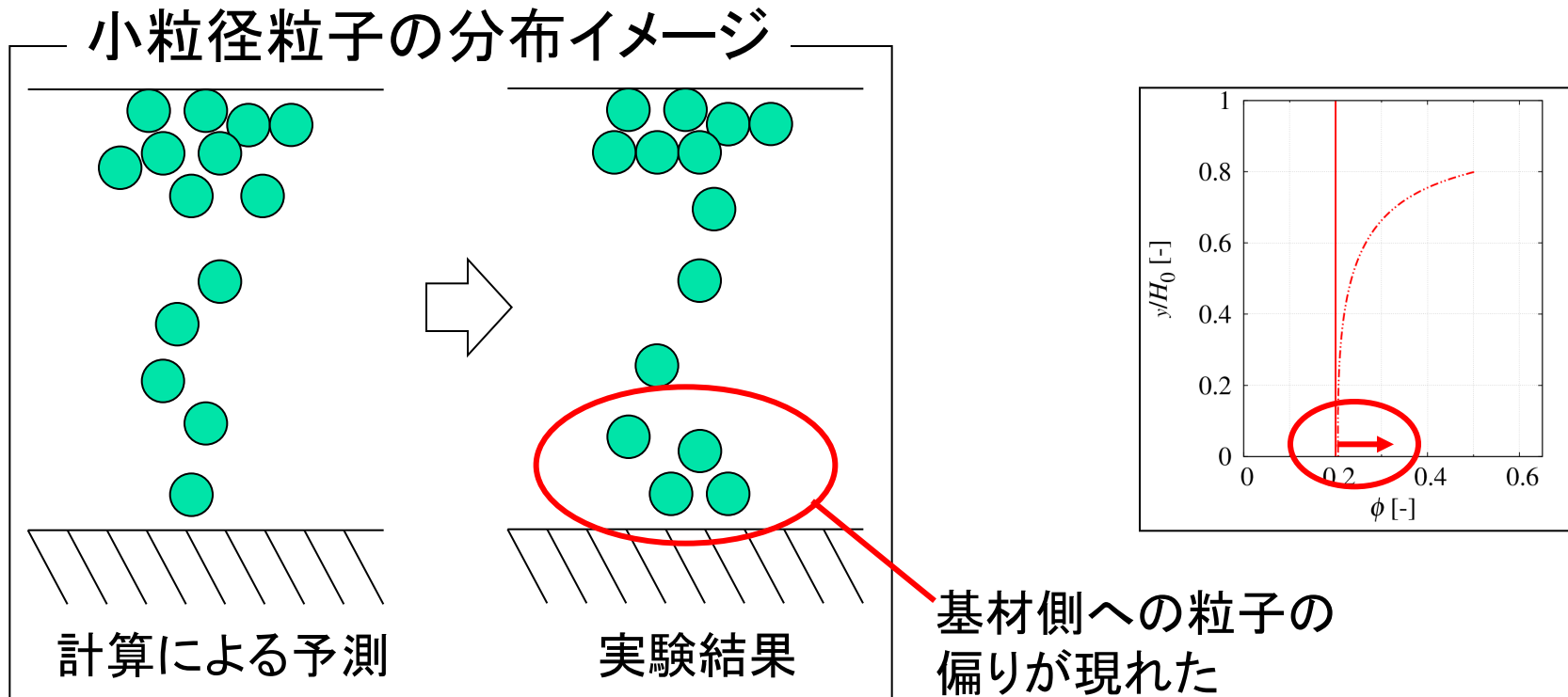
- 大粒径粒子は沈降支配, 小粒径粒子は蒸発支配の条件で実験



計算による予測どおりの傾向が現れた

粒径の異なる2粒子系溶液の乾燥実験

- 大粒径粒子は沈降支配, 小粒径粒子は蒸発支配の条件で実験

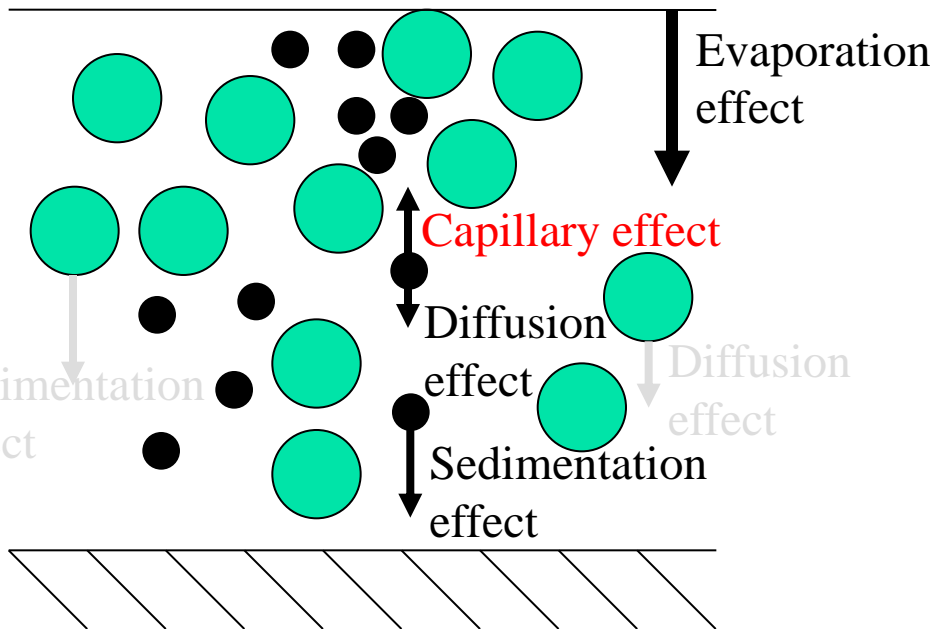


電極インクは活物質と結着剤の2種類の粒子を含む
→ 新しいモデルの検討が必要

2粒子系への拡張

- 小粒径粒子は、大粒径粒子が詰まることによって生じる毛管圧(Capillary pressure)の影響を受ける

小粒径粒子は、大粒径粒子内を毛管圧による速度 C で移動する



保存式

大粒径粒子

Cardinalsらの手法により、
大粒径粒子の体積分率 ϕ_l を解く

小粒径粒子

$$\frac{\partial \phi_m}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial y} \left((U_m - \underline{C}) \phi_m + D_m \frac{\partial \phi_m}{\partial y} \right)$$

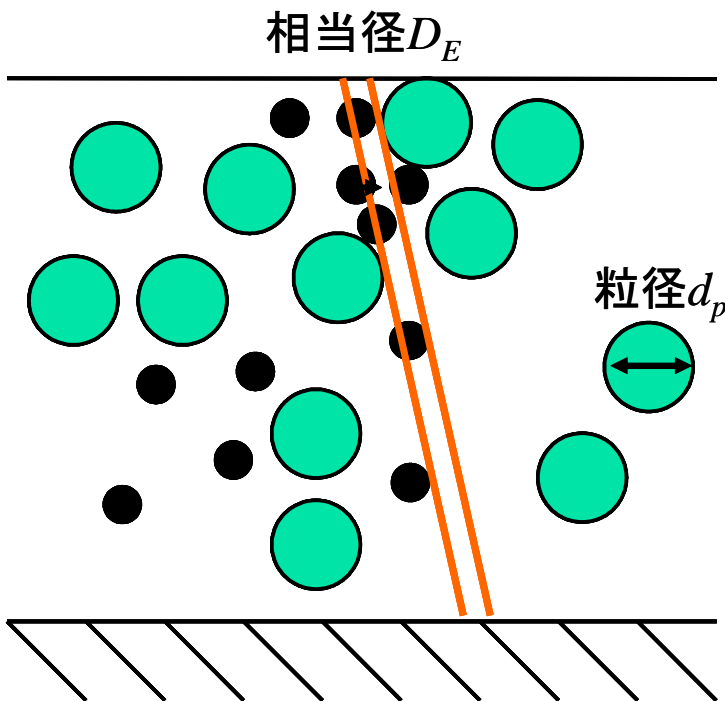
毛管圧による速度 C は大粒径粒子の体積分率 ϕ_l に依存する
→ 大粒径粒子の乾燥と小粒径粒子の乾燥の連成計算

大粒径粒子内の流れ

- 粒子群の空隙からなる複雑な流路を単純化し、円管と見なした際の相当径 D_E を考える
- 小粒径粒子は、径 D_E の管内で毛管圧によって速度 C で移動する

$$\text{毛管圧に基づく速度 } C = \frac{D_E^2}{24\mu} \frac{dp_c}{dy}$$

μ : 溶媒粘度[Pa·s]



$$\begin{aligned} \text{相当径 } D_E &= 4 \times \frac{\text{流路断面積}}{\text{流路の濡辺長}} \\ &= \frac{2(1 - \phi_l)}{3\phi_l} d_p \end{aligned}$$

d_p : 粒子径[m]

ϕ_l : 大粒径粒子の体積分率[-]

毛管圧力の実験式 dp_c / dy

■ 水-オイル-砂系の粒子層内の毛管圧力 p_c の実験式

河村洋, 土方邦夫編; 熱と流れのシミュレーション, 丸善(1995)

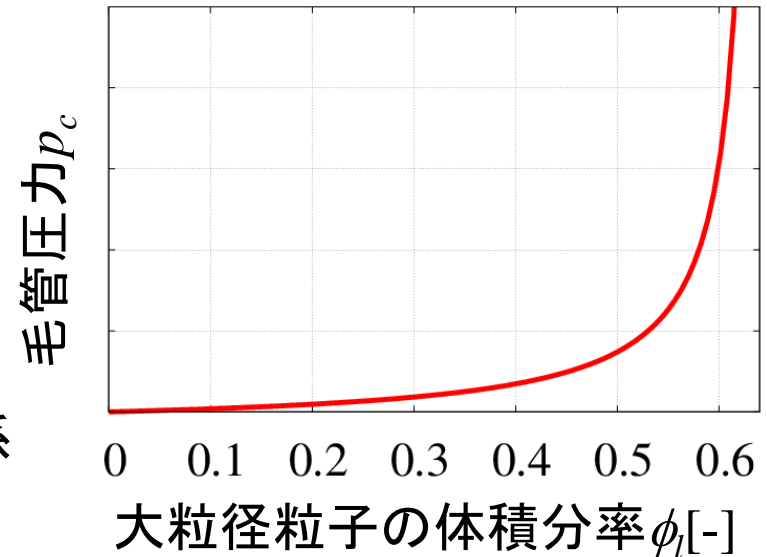
$$p_c = \frac{\sigma}{\sqrt{k_D / \varepsilon}} [a_1 - a_2 \ln(s - s_{ir})]$$

$$a_1 = 0.30, a_2 = 0.0633, s_{ir} = 0.15$$

σ : 表面張力 k_D : Darcyの透過係数

空隙率 ε と大粒径粒子の体積分率 ϕ_l の関係

$$\varepsilon = 1 - \phi_l$$



式の無次元化

保存式 (PDE)

大粒径粒子

$$\frac{\partial \phi_l}{\partial \tau} = -\frac{z}{1-\tau} \frac{\partial \phi_l}{\partial z} + \frac{Ns_l}{(1-\tau)} \frac{\partial}{\partial z} [K(\phi_l)\phi_l] + \frac{1}{Pe_l(1-\tau)^2} \frac{\partial}{\partial z} \left[K(\phi) \frac{d}{d\phi} [\phi Z(\phi)] \frac{\partial \phi_l}{\partial z} \right]$$

小粒径粒子

$$\frac{\partial \phi_m}{\partial \tau} = -\frac{z}{1-\tau} \frac{\partial \phi_m}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{Ns_m K(\phi_m)\phi_m}{1-\tau} - \frac{[a_1 - a_2 \ln(s - s_{is})] \frac{\partial \phi_l}{\partial z} \phi_m}{9C_a N_L (1-\tau)^2 \phi_l^2} \right] + \frac{1}{Pe_m(1-\tau)^2} \frac{\partial}{\partial z} \left[K(\phi_m) \frac{d}{d\phi_m} [\phi_m Z(\phi_m)] \frac{\partial \phi_m}{\partial z} \right]$$

大粒径粒子の
体積分率勾配

粘度と表面張力の比
(=毛管圧の効果)
キャピラリー数

境界条件

基材側

$z = 0$: ゼロ流束

表面側

$z = 1$: 蒸発した溶液内に
含まれていた粒子の流入

係数形式PDEの追加

The screenshot displays the COMSOL Multiphysics interface for a model named "mydrying3.mph". The left sidebar shows the model tree with "PDE 2 (c2)" selected, and "係数形式PDE 1" highlighted with a red circle. The main window shows the "係数形式PDE" settings for "PDE 2 (c2)".

係数形式PDE

ドメイン選択
選択: 全ドメイン

1

係数形式PDEを追加

無効/寄与

方程式
仮定する方程式を表示:
スタディ 1, 時間依存

$$e_a \frac{\partial^2 \phi_{i,m}}{\partial t^2} + d_a \frac{\partial \phi_{i,m}}{\partial t} + \nabla \cdot (-c \nabla \phi_{i,m} - \alpha \phi_{i,m} + \gamma) + \beta \cdot \nabla \phi_{i,m} + a \phi_{i,m} = f$$
$$\nabla = \left[\frac{\partial}{\partial x} \right]$$

拡散係数
c: $K(\phi_{i,m}) * \phi_{i,max} / (\phi_{i,max} - \phi_{i,m})^2 / (Pe_m * (1-t)^2)$

吸収係数
a: 0

ソース項
f: 0

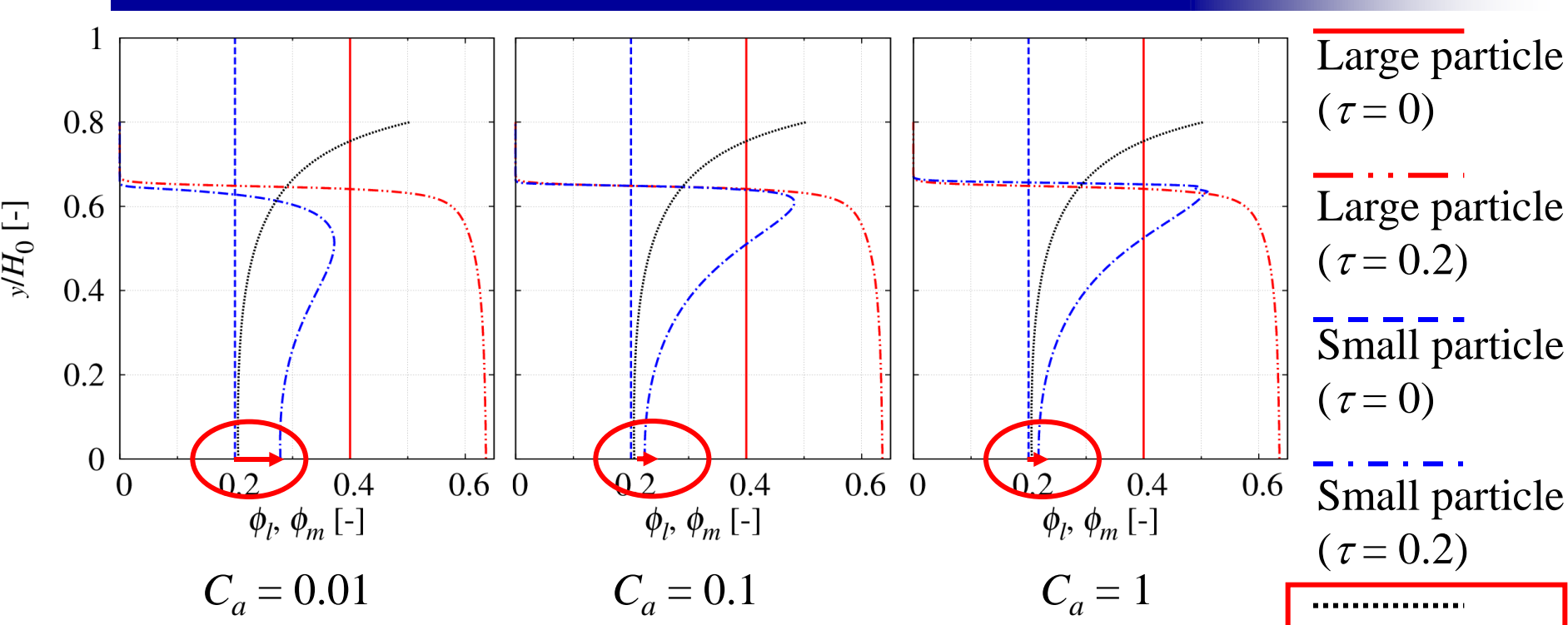
質量係数
e_a: 0

グラフィックス
480分割

メッセージ
COMSOL 4.2.0.150
開いたファイル: mydrying3.mph

360 MB | 439 MB

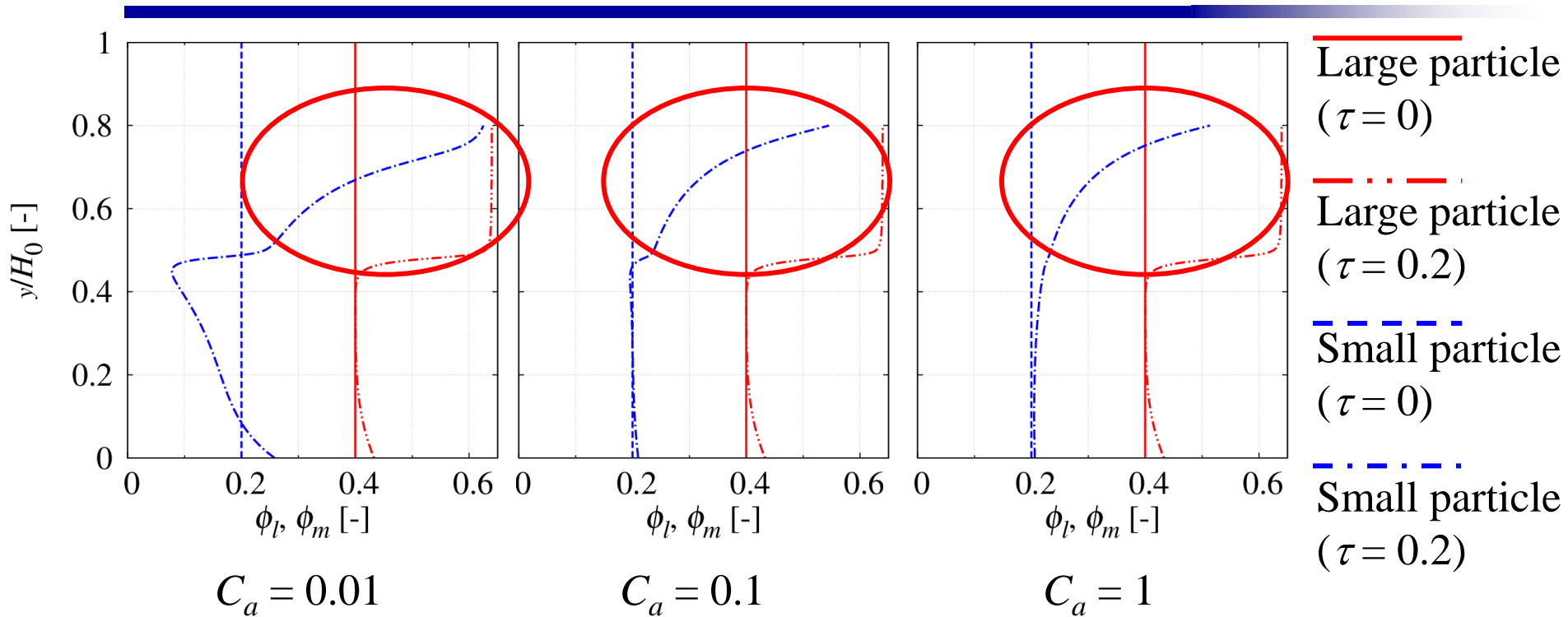
支配的現象 大粒径粒子：沈降—小粒径粒子：蒸発



- 1粒子系の乾燥では生じなかった基材側への偏りが生じた
- 基材側への偏りは、毛管圧の効果に依存する
→ 溶媒粘度と表面張力の設定により、偏りを抑えることが可能

.....
Small particle without capillary effect ($\tau = 0.2$)

支配的現象 大粒径粒子:蒸発—小粒径粒子:蒸発



- 小粒径粒子の偏りは毛管圧の効果に依存している
→ 溶媒粘度と表面張力の設定により、偏りを抑えることが可能
- $C_a = 0.1$ と $C_a = 1$ の条件での偏りの違いはほとんどない
→ 溶媒粘度と表面張力の比は、ある程度まで上げると偏りを抑える効果が小さくなっていく

結言

- 小粒径粒子の偏析を評価できる毛管圧の影響を考慮した2粒子系溶液の乾燥モデルを検討した
- 小粒径粒子の乾燥が蒸発支配のとき、大粒径粒子の支配的現象によって以下の傾向が見られた
 - 大粒径粒子: 沈降支配 → 基材側に偏りが現れた。この傾向はキャピラリー数 C_c が小さいほどよく現れた
 - 大粒径粒子: 蒸発支配 → 表面側に偏りが現れた。この傾向はキャピラリー数 C_c が小さいほどよく現れた
- 2粒子系溶液の乾燥における小粒径粒子の偏りを抑えるために、溶媒粘度と表面張力の関係が重要であることを示した