



## 車載用電池電極材料の成膜技術の革新 —ダイラタンシーの発現メカニズムと抑制方法—

### Innovation of Sheeting Technology of Electrodes for On-Board Battery —Control of Shear-Thickening Behavior—

中村 浩

Hiroshi NAKAMURA

(株)豊田中央研究所 理事

Principal Fellow, Toyota Central R&D Labs., Inc., JAPAN

#### 抄 録

二次電池や燃料電池などの電極は、活物質や触媒などの粉体を液に分散させたスラリーを塗工、乾燥して成膜している。そのようなスラリープロセスにおいて、生産性向上のためには高濃度化が図られるが、その場合、擬塑性流動やダイラタンシー挙動などのような非ニュートン流動を示すようになり、プロセス制御が困難になるため、その対策提示が求められている。そこで、単分散シリカ粒子を用いて、高濃度粒子分散液のレオロジー挙動とメカニズムを考察した。

その結果、高濃度シリカ粒子分散液は溶媒の粘度が上昇するのに伴って高せん断速度領域でダイラタンシー挙動を示すことがわかった。そして、このダイラタンシーを発現するせん断速度は分散媒の粘度と粒子径が増大するのに伴って減少するが、せん断応力は一定であることがわかった。このことからダイラタンシーは粒子の拡散とせん断による拡散の比である  $Pe$  数に依存することを明らかにした。

#### ABSTRACT

Slurry processes are used for electrode in secondary batteries and fuel cells. It is well known to exhibit characteristic non-Newtonian rheological behavior such as pseudoplastic flow and dilatancy behavior as the concentration of the slurry increases for a major impact on the productivity, quality, and performance of material. Therefore, with the objective of identifying rheological control guidelines for concentrated slurries, the rheological behavior and micro structures of colloidal dispersions are being researched using monodispersed particles.

Concentrated dispersions of monodispersed silica particles exhibited dilatancy behavior with a highly viscous dispersion media. Although the critical shear rate at which dilatancy occurred decreased in accordance with increasing the solvent viscosity and particle size, the shear stress at which dilatancy occurred was defined regardless of the solvent viscosity and particle size. It can be explained by the diffusion-dominant model controlled by  $Pe$  (i.e., the ratio between diffusive and shear flows of particles).

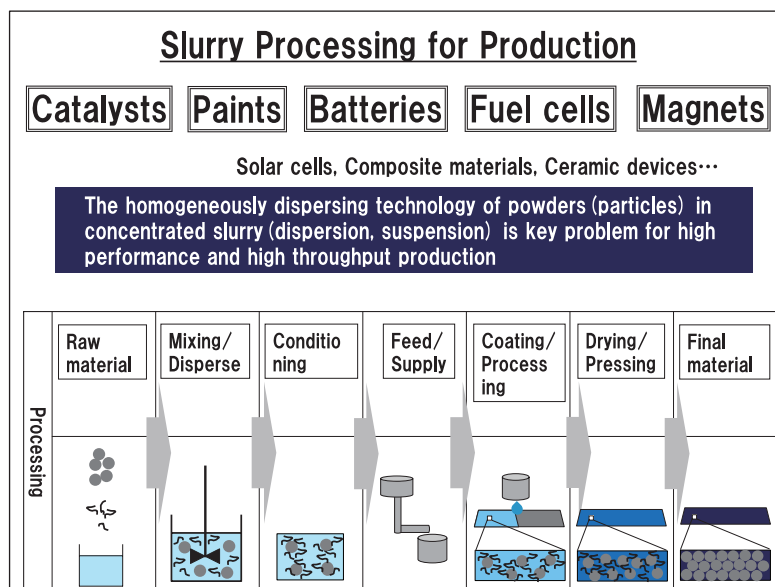


図1 部品製造におけるスラリープロセス  
Fig. 1 Slurry processing for production.

### 1 はじめに

リチウム二次電池や燃料電池などの機能部品のプロセスにおいては、リチウム二次電池や燃料電池に必要な活物質や触媒などの粉体をバインダーやアイオノマーなどのポリマーとともに液に分散させたスラリー状態で、塗工、成膜し、液を乾燥、加熱して目的とする材料を得る（図1）。

そのようなスラリープロセスにおいて、低エネルギーや低コスト、高生産量など生産性向上のためには乾燥時に蒸発させる溶媒を低減すること、すなわち高濃度化が求められる。しかし、スラリーなどの粒子分散液を高濃度化した場合、粘度が上昇するだけでなく、せん断速度の上昇で粘度が低下する擬塑性流動（shear-thinning）やせん断速度の上昇で粘度が上昇するダイラタンシー挙動（shear-thickening）などのような非ニュートン流動を示すようになり、成膜、塗工などのプロセス制御が困難になる（図2）。

このように非ニュートン流動は生産、製造プロセスに大きな影響を及ぼすため、プロセス制御のためにはその非ニュートン流動のメカニズム解明が重要である。特に、ダイラタンシー（shear-thickening）はせん断速度の上昇に伴う粘度上昇変化が予測しにくく、制御が難しいため、そのメカニズム解明と対策指針の提示が求められている。

高濃度粒子分散液の擬塑性流動（shear-thinning）

については、Krieger-Doughertyらが剛体球粒子の場合でも粒子濃度が高くなった場合に、凝集構造が形成され、粒子の拡散速度よりもせん断流動が大きくなるとshear-thinningを示すことを示している（Krieger I.M., 1959, 1972）。また、粒子間の静電相互作用が強い場合、液中に粒子が3次元的に規則配列したコロイド結晶を形成し、その凝集構造がやはりせん断速度の上昇に伴って壊れて粘度低下を示すことも報告されている（Chen L.B. et al., 1994a, 1994b）。その他に、粒子にポリマーが混合された場合にその吸着ポリマー間の相互作用や非吸着ポリマーによる枯渇相互作用などによって凝集構造を形成し、やはりせん断速度の上昇に伴って高次構造が壊れて粘度低下を示すことも報告されている（Mewis J. et al., 1989; Jones

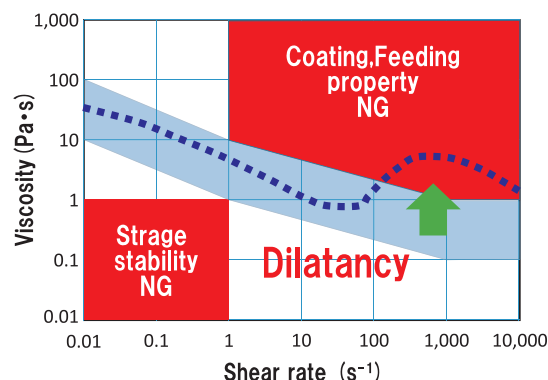


図2 高濃度スラリープロセスにおける課題  
Fig. 2 Problems of concentrated slurry for processing.

D.A.R. et al., 1992)。このように擬塑性流動 (shear-thinning) については、凝集構造が壊れることによる粘度低下として解釈することができる。

一方、高濃度粒子分散液のダイラタンシー (shear-thickening) についてもこれまでに多くの研究者が取り組んできたが、依然普遍化には至っていない。片栗粉にわずかな水を混ぜた場合や海辺の砂地で水をわずかに含む場合にダイラタンシーが起こることが知られている。これは、粒子が密に詰まった状態からせん断による力を受けて体積膨張しようとする際に膨張できない状況下においては大きな抵抗が発現する (硬くなり動きにくくなる、あるいは粘度が上昇する) 挙動として知られている (Barnes H.A., 1989; Mewis J. and Wagner N.J., 2012)。これに対して、粒子の高濃度分散液でもせん断速度の上昇で粘度が上昇する shear-thickening 挙動が現れ、その支配因子についても多くの研究例が報告されている。Hoffmanらは液中で秩序構造を形成している分散液がせん断速度の上昇に伴って、秩序 (Order) 構造から無秩序 (Disorder) 構造への転移を起こす、Order-Disorder-Transitionであることを示した (Hoffman R.L., 1972a, 1974b)。これに対してBradyらは粒子のブラウン運動による拡散とせん断による拡散との大小で説明する Stokesian-Dynamics を示し、これを用いて shear-thinning も説明した。すなわち、せん断速度の上昇に伴って粒子同士が近傍を流れる際の粒子間の潤滑 (Lubrication) によって形成される Hydro-Cluster 構造によって粘度が上昇することをシミュレーションから示した (Brady J.F., Bosis G., 1985; Bender J and Wagner N.J., 1996)。さらにMelroseやWagnerらは、実験から shear-thickening 挙動が Hydro-Cluster 構造によるものであることを推定した (Melrose J. R. and Ball R.C., 2004; Wagner N.J. and Brady J.F., 2009)。しかし、近年Seto, Mariらはせん断による拡散が支配的であることは同様だが、Hydro-Cluster 構造を形成しなくても、粒子が高濃度に分散している場合、粒子同士の衝突 (接触) による摩擦 (Friction) によって、粘度が大きく上昇し、shear-thickening を発現することをシミュレーションによって示した (Seto R. and Mari R., 2013a, 2014b)。そして、そのモデルを進化させて shear-thickening はせん断による流動と粒子間の接触による摩擦力と粒子間の斥力によって決まることを示しており、Poon

らの実験によっても実証されている (Guy B.M. et al., 2015; Lin N.Y.C. et al., 2015)。

このよう shear-thickening 発現については種々の仮説が立てられて考察されているが、実際の高濃度スラリーを用いた生産、製造プロセスへの影響は非常に大きいものの制御指針を明確化するまでの普遍化には至っていない。そこで我々は単分散な粒子の高濃度分散液を用いて、高濃度スラリーで発現する非ニュートン流動、特に shear-thickening 挙動について明らかにしてきた。今回それらをまとめながら、支配メカニズムを解明する。

## 2 実験

以下の3つの実験条件で単分散なシリカ微粒子の高濃度分散液を作製し、そのレオロジー挙動を測定した。第1の実験では、シリカ粒子として日本触媒製シーホスター KEP100 (粒子径 1.0  $\mu\text{m}$ ) を用い、表1に示す、アルコール系およびエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコールの11種類の有機溶媒を分散媒とした粒子濃度 60wt% の分散液を調製した。次に第2の実験では、同様にして KEP100 (1.0  $\mu\text{m}$ ) について、分子量が約 400 の和光純薬製ポリエチレングリコール PEG400 を用い、水と PEG の比率が重量比で 10/0, 9/1, 7/3, 5/5, 3/7, 1/9, 0/10 になるように変化した粒子濃度 60wt% の分散液を調製した。そして第3の実験では、シリカ粒子として KEP10 (粒子径 0.1  $\mu\text{m}$ )、KEP20 (0.2  $\mu\text{m}$ )、KEP50 (0.5  $\mu\text{m}$ )、

表1 分散媒として用いた有機溶媒  
Table 1 Organic solvents used as dispersing media.

Name of the dispersed media		Viscosity mPa·s
Methanol	MeOH	0.54
Ethanol	EtOH	1.17
1-Propanol	PrOH	1.94
1-Butanol	BuOH	2.95
Ethylene Glycol	EG	17.2
Propylene Glycol	PG	48.6
Diethylene Glycol	DEG	29.1
Triethylene Glycol	TRIEG	39.5
Tetraethylene Glycol	TETEG	45.4
Polyethylene Glycol(Mw200)	PEG200	51.3
Polyethylene Glycol(Mw400)	PEG400	94.7

KEP100 (1.0 μm), KEP250 (2.5 μm) を用い、いずれも PEG400 に分散させて、それぞれ粒子濃度 60wt% になるように調製した。

いずれもレオロジー挙動はアントンパール製レオメータ MCR301 を用いて、定常流粘度  $\eta$  のせん断速度  $\dot{\gamma}$  依存性(せん断速度 0.01~1000s<sup>-1</sup>)を測定した。測定温度は 25°C とした。

### 3 結果および考察

#### 3.1 粘性挙動に及ぼす分散媒の影響

図 3 に、KEP100 (1 μm) を粒子濃度 60wt% で、水およびアルコール系有機溶媒とエチレングリコール、プロピレングリコールのそれぞれに分散させた分散液の定常流粘度  $\eta$  のせん断速度  $\dot{\gamma}$  依存性を示す。いずれも shear-thinning を示したが、その度合いは水よりも小さかった。そして、メタノール、エタノールはほぼ同じ粘度を示し、ブタノールはいずれのせん断速度でも粘度は上昇したが、度合いは同程度であった。さらに、エチレングリコール、プロピレングリコールでは Shear-thinning の度合いが小さくなるとともに、高せん断速度下で顕著な shear-thickening を発現した。

そこで、エチレングリコール系で分子量が異なる溶媒である、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール(分子量 200)、ポリエチレングリコール(分子量 400)を用いて同様の検討をおこなった。図 4 に、分散媒にエチレングリコール系の溶媒を用いた場合の定常流粘度  $\eta$  のせん断速度  $\dot{\gamma}$  依存性を示

す。いずれも顕著な shear-thickening を示し、その度合いはエチレングリコール系溶媒の分子量が増大するのに伴ってより低せん断速度から発現することがわかった。

しかし、これらの溶媒は粘度が大きく異なるため、粘性挙動変化に及ぼす粒子の影響を見るためには、溶媒の粘度の違いを差し引いて考える必要がある。そこでそれぞれの粘度を溶媒の粘度で割った相対粘度  $\eta_r$  のせん断速度  $\dot{\gamma}$  依存性を図 5 に示す。Shear-thinning によって低下した粘度値はほぼ等しい値になり、せん断によって凝集構造が破壊されたときの粒子そのものの体積分率による粘度を示していることが示唆された。そして図 4 同様、溶媒の粘度が上昇するのに伴って shear-thickening を発現するせん断速度は低下した。

ここでこの shear-thickening 発現のメカニズムについて考察する。

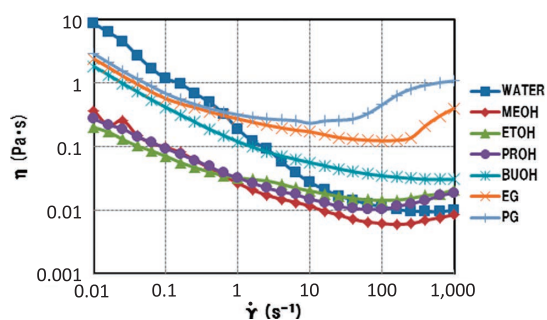


図 3 KEP100-60wt% 分散液の粘度のせん断速度依存性 (アルコール系)  
Fig. 3 Shear rate  $\dot{\gamma}$  dependence of the viscosity  $\eta$  of the KEP100-60wt% dispersion in alcoholic solvents.

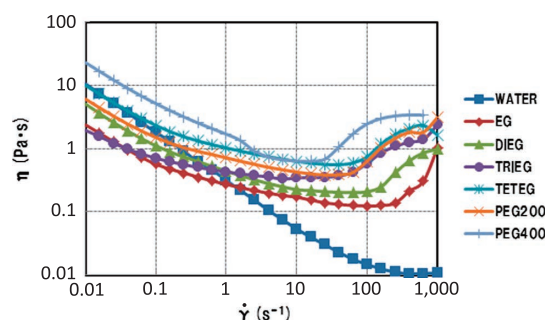


図 4 KEP100-60wt% 分散液の粘度のせん断速度依存性 (エチレングリコール系)  
Fig. 4 Shear rate  $\dot{\gamma}$  dependence of the viscosity  $\eta$  of the KEP100-60wt% dispersion in ethylene glycol-based solvents.

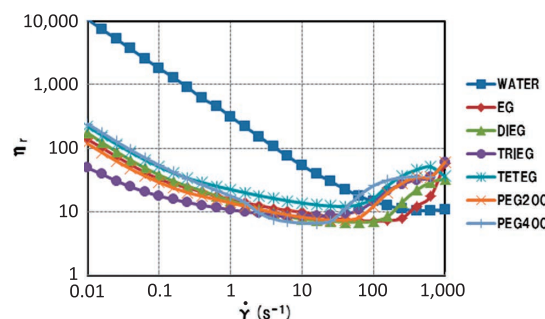


図 5 KEP100-60wt% 分散液の相対粘度のせん断速度依存性 (エチレングリコール系)  
Fig. 5 Shear rate  $\dot{\gamma}$  dependence of the relative viscosity  $\eta_r$  of the KEP100-60wt% dispersion in ethylene glycol-based solvents.



高濃度粒子分散液の粘性挙動は Krieger-Dougherty に端を発し, Brady らによって確立された Stokesian-Dynamics では, ブラウン運動に見られるような粒子そのものの拡散とせん断による流動との比によって決まり, その比は Peclet ( $Pe$ ) 数で示されるいわゆる拡散支配のモデルで説明できることが示されている。ここで  $Pe$  数は粒子そのものの運動による拡散とせん断流動による拡散の比である。粒子の拡散係数  $D$  は式 (1) で, せん断による流動拡散は  $a^2\dot{\gamma}$  で表されることから,  $Pe$  数は式 (2) ~ 式 (4) のようになる。このことから  $Pe$  数はせん断応力  $\sigma$  と分散粒子の粒子径  $a$ , あるいはせん断速度  $\dot{\gamma}$  が一定の場合は粘度に依存することになる。

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta a} \quad \text{式 (1)} \quad \begin{array}{l} a: \text{粒子半径} \\ k: \text{ボルツマン定数} \end{array}$$

$$Pe = \frac{a^2\dot{\gamma}}{D} \quad \text{式 (2)} \quad \begin{array}{l} T: \text{温度} \\ \eta: \text{分散媒粘度} \end{array}$$

$$= \frac{6\pi a^3 \eta \dot{\gamma}}{kT} \quad \text{式 (3)} \quad \begin{array}{l} \dot{\gamma}: \text{せん断速度} \\ \sigma: \text{せん断応力} \end{array}$$

$$= \frac{6\pi a^3 \sigma}{kT} \quad \text{式 (4)}$$

Stokesian-Dynamics に見られるような拡散支配のモデルを用いては当初 Shear-thinning の発現についてのメカニズム解明が行われていたが, Brady や Wagner らは Shear-thickening の発現についてもせん断による粒子同士の潤滑 (Lubrication) によって Hydro-cluster が形成されるという仮説の下に, やはり  $Pe$  数に依存することを明らかにしている (Brady J.F. and Bosis G., 1985; Bender J. and Wagner N.J., 1996; Melrose J.R. and Ball R.C., 2004; Wagner N.J. and Brady J.F., 2009)。

さらに Seto や Mari らはせん断流動による拡散が支配的であることは同様だが, Hydro-cluster 構造を形成しなくても, 粒子が高濃度に分散している場合, 粒子同士の衝突 (接触) による摩擦 (Friction) によって, 粘度が大きく上昇し Shear-thickening を発現することを示した (Seto R. and Mari R., 2013a, 2014b; Guy B.M. et al., 2015; Lin N.Y.C. et al., 2015)。Brady や Wagner らのいう潤滑 (Lubrication) による Hydro-cluster 形成によるものか, Seto や Mari らのいう粒子の衝突による摩擦 (Friction) によるものかは別として, いずれの場合でも shear-thickening 発現はせん断流動による拡散が支配的であり,  $Pe$  数に依存す

ることから, shear-thickening を発現する臨界せん断応力  $\sigma^*$  は同じ粒子の場合一定であると考えられる。

実際に図 3 のせん断速度と粘度の関係をせん断応力  $\sigma$  と粘度  $\eta$  の関係でプロットした結果を図 5 に示す。溶媒の粘度が上昇するのに伴って shear-thickening を発現するせん断速度は低下したが, 一方で shear-thickening を発現する臨界せん断応力  $\sigma^*$  は溶媒の組成, 粘度によらず約 10 Pa で一定であることが明らかになり, 上記拡散支配のモデルで説明できることを裏付けている。

次に, 図 6 に, KEP100 (1  $\mu\text{m}$ ) を粒子濃度 60wt% で, 水と PEG400 の比率を変化させた場合の定常流粘度  $\eta$  のせん断速度  $\dot{\gamma}$  依存性を示した。いずれも shear-thinning を示したが, これは粒子によって形成された凝集構造がせん断によって破壊されたと推定される。そして, PEG の比率が高くなるのに伴って擬塑性の度合いが小さくなるとともに, 高せん断

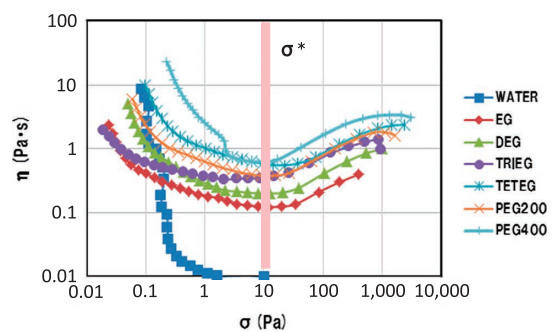


図 6 KEP100-60wt% 分散液の粘度のせん断応力依存性 (エチレングリコール系)

Fig. 6 Shear stress  $\sigma$  dependence of the viscosity  $\eta$  of the KEP100-60wt% dispersion in ethylene glycol-based solvents.

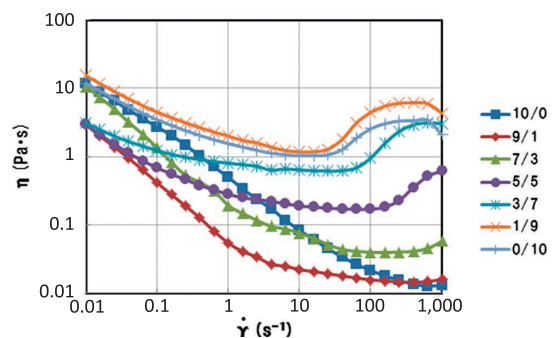


図 7 KEP100-60wt% の水 /PEG 混合分散液の粘度のせん断速度依存性

Fig. 7 Shear rate  $\dot{\gamma}$  dependence of viscosity  $\eta$  of the KEP100-60wt% in aqueous medium/PEG solvent blends.

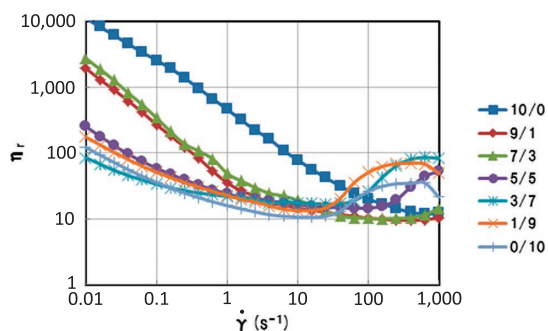


図8 KEP100-60wt%の水/PEG混合分散液の相対粘度のせん断速度依存性

Fig. 8 Shear rate  $\dot{\gamma}$  dependence of the relative viscosity  $\eta_r$  of the KEP100-60wt% dispersion in aqueous medium/PEG solvent blends.

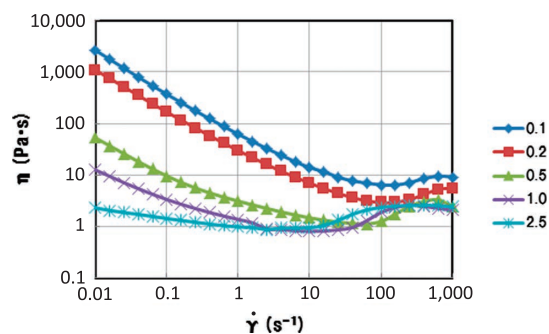


図10 サイズが異なる粒子の60wt%PEG分散液の粘度のせん断速度依存性 (KEP10, KEP20, KEP50, KEP100, KEP250)

Fig. 10 Shear rate  $\dot{\gamma}$  dependence of viscosity  $\eta$  of the 60wt% PEG dispersion of various size particles; KEP10, KEP20, KEP50, KEP100, and KEP250, respectively.

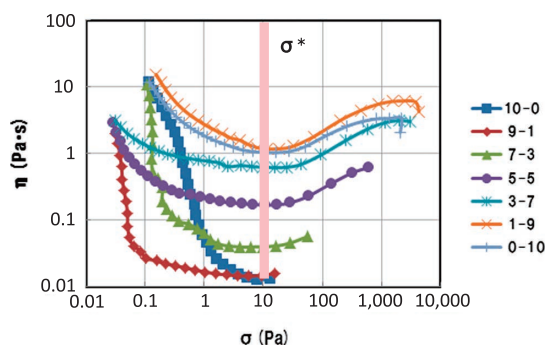


図9 KEP100-60wt%の水/PEG混合分散液の粘度のせん断応力依存性

Fig. 9 Shear stress  $\sigma$  dependence of the viscosity  $\eta$  of the KEP100-60wt% dispersion in aqueous medium/PEG solvent blends.

シーが発現し、PEG比率が高くなるのに伴って低せん断速度域から顕著になる傾向が見られた。

図7のせん断速度 $\dot{\gamma}$ と粘度 $\eta$ の関係をせん断応力 $\sigma$ と粘度 $\eta$ の関係でプロットしなおして、図9に示す。その結果、やはり水/PEG比率が増加する、すなわち溶媒粘度が上昇するのに伴って、shear-thickeningを発現する臨界せん断応力 $\sigma^*$ は溶媒の組成、粘度によらず、約10 Paで一定であることが明らかになった。この値は図5で報告した値とほぼ同じであり、shear-thickeningを発現するせん断応力は粒子径が決まれば溶媒の粘度によらず一義的に決まることがわかった。

速度域の粘度が上昇し、さらに水では発現しなかった shear-thickening が水/PEGのPEG比率が5/5以上では発現するようになり、PEG比率が高くなるのに伴ってその度合いが低せん断速度域から顕著になる傾向が見られた。このことからダイラタンシーの発現は、PEGが存在することによって誘起される構造に起因することが示唆された。

ここで各溶媒そのものの粘度が異なることによる影響を相殺するために、各溶媒の粘度を測定し、上記定常流粘度を溶媒粘度で割ることで相対粘度のせん断速度依存性を調べた(図8)。その結果、やはり溶媒による粘度上昇を相殺することで、shear-thinningによって低下した粘度値はほぼ等しい値になり、せん断によって凝集構造が破壊されたときの粒子そのものの体積分率による粘度を示した。さらに、水/PEGのPEG比率が5/5以上ではダイラタン

### 3.2 粘性挙動に及ぼす粒子径の影響

図10に粒子径が異なるKEP10(粒子径0.1 $\mu\text{m}$ )、KEP20(0.2 $\mu\text{m}$ )、KEP50(0.5 $\mu\text{m}$ )、KEP100(1.0 $\mu\text{m}$ )、KEP250(2.5 $\mu\text{m}$ )の5種類のシリカ粒子のPEG分散液の粘度 $\eta$ のせん断速度 $\dot{\gamma}$ 依存性を示す。粒子径が大きくなるのに伴って低せん断速度下の粘度が低下するとともにshear-thinningの度合いは小さくなった。これは単分散シリカ粒子分散液の場合静電相互作用によって規則配列するコロイド結晶を形成することが知られており、shear-thinningがコロイド結晶による凝集構造がせん断によって破壊されることに由来すると考えられることから、粒子径が大きくなるのに伴って粒子数が減少し、粒子間相互作用が弱くなったために度合いが小さくなったと考えられる。

一方、いずれもshear-thickeningを示したが、その発現するせん断速度は粒子径が大きくなるのに

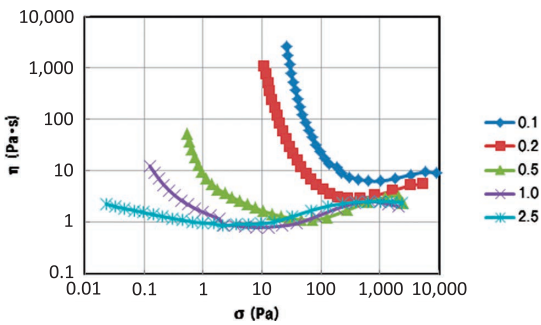


図 11 60wt%PEG 分散液の粘度のせん断応力依存性 (KEP10, KEP20, KEP50, KEP100, KEP250)

Fig. 11 Shear stress  $\sigma$  dependence of viscosity  $\eta$  of the 60wt% PEG dispersion with KEP10, KEP20, KEP50, KEP100, and KEP250, respectively.

伴って小さくなった。この要因解析とともに shear-thickening のメカニズムについては 3. 3 項で説明する。

### 3.3 Shear-thickening の発現メカニズム

3.1 項で shear-thickening は分散媒が異なっても同じ応力で起こっていることが明らかになっており、粘性挙動が粒子の拡散とせん断による流動との比である  $Pe$  数に支配されるという前述の拡散支配モデルで説明できることから、図 10 のせん断速度  $\dot{\gamma}$  と粘度  $\eta$  の関係をせん断応力  $\sigma$  と粘度  $\eta$  の関係でプロットして図 11 に示す。粒子径が大きくなるのに伴って、shear-thickening を発現する臨界せん断応力  $\sigma^*$  は低下することがわかった。この粒子径と shear-thickening を発現するせん断応力  $\sigma^*$  との関係から shear-thickening の発現メカニズムについて考察する。

今、単純に粒子の拡散とせん断流動との関係だけで決まる場合は  $\sigma^*$  は粒子径  $a$  の -3 乗に比例することになる。しかし図 12 に示すように、 $\sigma^*$  は粒子径  $a$  の -3 乗ではなく -2 乗に比例することがわかった。この -2 乗に比例することは Seto や Mari らが粒子衝突による摩擦 (Friction) モデルによって説明できることを示している (Guy B.M. et al., 2015; Lin N.Y.C. et al., 2015)。

前述のように、Brady や Wagner らは粘度上昇がせん断流動による引き起こされる粒子間の潤滑 (Lubrication) で形成される Hydro-Cluster によって起こると説明している。これに対して Seto や Mari らは、shear-thickening がせん断流動の拡散支配で起こることは Brady や Wagner らと同じであるが、粒

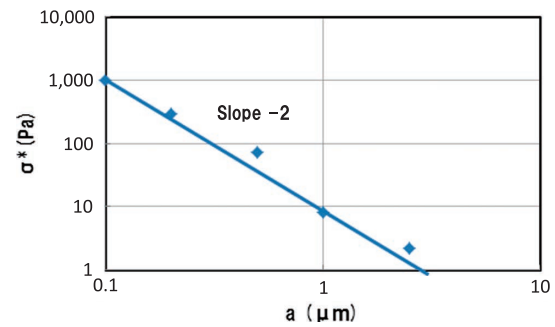


図 12 臨界せん断応力と粒子半径の関係

Fig. 12 Relationship between critical shear stress  $\sigma^*$  and particle radius.

子間の潤滑 (Lubrication) ではなく、粒子同士の衝突による摩擦 (Friction) によって起こると考えた。そしてさらに、粒子同士が衝突する場合には、粒子同士が近接しているために粒子間の相互作用の影響を受けると述べた。そして Mari は、shear-thickening を発現する臨界せん断応力  $\sigma^*$  について、 $\sigma^* = 5 kT / a^3 + 0.01F/a^2$  という式で表され、せん断流動による拡散が支配的な場合には  $1/a^3$  に依存し、粒子間相互作用 (静電斥力) が支配的な場合には  $1/a^2$  に依存することを示した。すなわち、今回の結果はこの粒子間相互作用 (静電斥力) が支配的な場合と考えられ、実際に先述のようにこの単分散シリカ粒子の分散液は静電相互作用によってコロイド結晶を形成する系であり、このモデルで説明することが妥当であると考えられる。

同様に最近、Poon らのグループは様々な粒子径の高濃度分散液で傾きが -3 ではなく -2 であることを確認しており (Guy B.M. et al., 2015; Lin N.Y.C. et al., 2015)、まさに高濃度粒子分散液の shear-thickening は、このせん断による粒子衝突モデルで説明でき、shear-thickening を発現するせん断応力は粒子系の -2 乗に比例することがわかった。この静電斥力に代表される粒子間相互作用の寄与がどの程度あるのかは、今後、粒子の表面電荷が小さい系や、共存イオンの濃度を上昇させて電気二重層を薄くした系で、静電斥力の影響を小さくした場合に同様の測定、解析を行うことで確認したい。

以上の結果から、高濃度粒子分散液 (高濃度スラリー) のレオロジー制御法について説明する。高濃度スラリーでは粒子同士が形成する凝集構造によって低せん断速度で粘度上昇し、それがせん断速度



## Guidelines of Rheology Control of Concentrated Dispersions

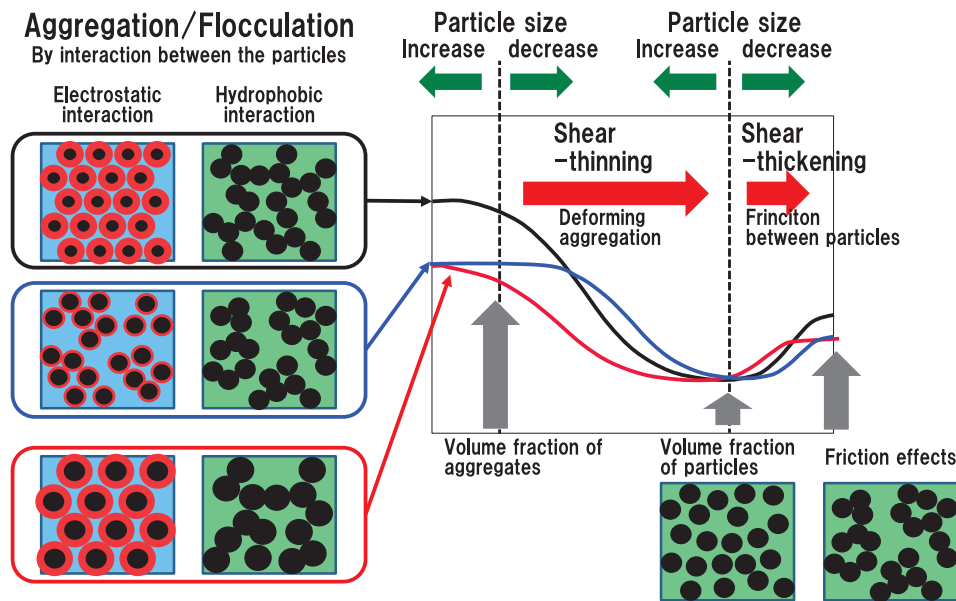


図 13 高濃度粒子分散液のレオロジー制御方法  
 Fig. 13 Guidelines of rheology control of concentrated dispersions.

(せん断応力)の上昇に伴って低下するために擬塑性流動 (shear-thinning) を示す。さらに、せん断速度 (せん断応力) を上昇させると粒子間の衝突による摩擦 (Friction) によって粘度が上昇するいわゆるダイラタンシー (Shear-thickening) を示すようになる。この擬塑性流動の発現やダイラタンシーの発現は粒子の拡散に対するせん断流動の大きさで決まることから、粒子径が大きくなるのに伴ってより低せん断速度 (せん断応力) から発現するようになると言え、粘性挙動は粒子の径と濃度 (体積分率)、媒質の粘度によって自在に制御できると考えられる。(図 13)

### 4 まとめ

高濃度スラリーのレオロジー制御指針を得るために、単分散シリカ粒子をモデル粒子として用いて、高濃度分散液のレオロジー挙動を明らかにすると

もにメカニズムを考察した。

その結果、高濃度のシリカ粒子分散液は粒子が形成する凝集構造がせん断によって破壊することによってせん断速度の上昇で粘度が低下する擬塑性流動 (Shear-thinning) を示すと同時に、溶媒の粘度が上昇するのに伴って高せん断速度領域でせん断速度の上昇に伴って粘度が上昇するダイラタンシー (Shear-thickening) を示す。

この Shear-thickening の発現はせん断流動によるせん断応力 (せん断速度) の増大によって起こる、すなわち粒子の拡散とせん断による拡散の比である  $Pe$  数に依存することが明らかになった。さらに、Shear-thickening を発現するせん断応力は粒子径によって一義的に決まり、粒子径の  $-2$  乗に比例して増大することから、Shear-thickening の発現が Seto や Mari, Poon らの言う“せん断流動によって起こる粒子衝突の摩擦 (Friction) モデル”で説明できることがわかった。

### References

Barnes H.A., Shear-thickening (dilatancy) in suspensions of nonaggregating solid particles dispersed in Newtonian liquids, *J. Rheol.*, 33 (1989) 329–366.  
 Bender J., Wagner N.J., Reversible shear thickening in monodisperse and bidisperse colloidal dispersions, *J. Rheol.*, 49 (1996) 899–916.  
 Brady J.F., Bosis G., The rheology of concentrated suspensions of spheres in simple shear flow by



- numerical simulation, *J. Fluid Mech.*, 155 (1985) 105–129.
- Chen L.B., Ackerson B.J., Zukoski C.F., Rheological consequences of microstructural transitions in colloidal crystals, *J. Rheol.*, 38 (1994) 193–216.
- Chen L.B., Chow M.K., Ackerson B.J., Zukoski C.F., Rheological and microstructural transitions in colloidal crystals, *Langmuir*, 10 (1994) 2817–2829.
- Guy B.M., Hermes M., Poon W.C.K., Towards a unified description of the rheology of hard-particle suspensions, *Phys. Rev. Lett.*, 115 (2015) 088304 (pp5). DOI: 10.1103/PhysRevLett.115.088304
- Hoffman R.L., Discontinuous and dilatant viscosity behavior in concentrated suspensions. I observation of a flow instability, *Trans. Soc. Rheol.*, 16 (1972) 155–173.
- Hoffman R.L., Discontinuous and dilatant viscosity behavior in concentrated suspensions. II theory and experimental data, *Trans. Soc. Rheol.*, 46 (1974) 491–506.
- Jones D.A.R., Leary B., Boger D.V., The rheology of a sterically stabilized suspension at high concentration, *J. Colloid Interface Sci.*, 150 (1992) 84–96.
- Kruger I.M., Doughty T.J., A mechanism for Non-Newtonian flow in suspensions of rigid spheres, *Trans. Soc. Rheol.*, III (1959) 137–152.
- Kruger I.M., Rheology of monodisperse lattices, *Adv. Coll. and Interface Sci.*, 3 (1972) 111–136.
- Lin N.Y.C., Guy B.M., Hermes M., Ness C., Sun J., Poon W.C.K., Cohen I., Hydrodynamic and contact contributions to continuous shear thickening in colloidal suspensions, *Phys. Rev. Lett.*, 115 (2015) 228304 (pp5). DOI: 10.1103/PhysRevLett.115.228304
- Mari R., Seto R., Shear thickening, frictionless and frictional rheologies in non-Brownian suspensions, *J. Rheol.*, 58 (2014) 1693–1724.
- Melrose J.R., Ball R.C., Contact networks in continuously shear thickening colloids, *J. Rheol.*, 48 (2004) 961–978.
- Mewis J., Frith W.J., Srivens T.A., Russel W.B., The rheology of suspensions containing polymerically stabilized particles, *AIChE Journal*, 35 (1989) 415–422.
- Mewis J., Wagner N.J., *Colloidal Suspension Rheology*, Cambridge University Press, 2012.
- Seto R., Mari R., Morris J.F., Denn M.M., Discontinuous shear thickening of frictional hard-sphere suspensions, *Phys. Rev. Lett.*, 111 (2013) 218301 (pp5). DOI: 10.1103/PhysRevLett.111.218301
- Wagner N.J., Brady J.F., Shear thickening in colloidal dispersions, *Phys. Today*, 62 (10) (2009) 27–32.

〈著者紹介〉



中村 浩 Hiroshi NAKAMURA

〔経歴〕 1987年京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻修了，同年，住友電気工業（株）入社，1991年豊田中央研究所入社，フロンティア研究リーダー，研究推進部長，総合企画室長，材料・プロセス2部部長，取締役を経て2016年より現職。

〔専門〕 コロイド化学，レオロジー，最近はスラリーのレオロジーをはじめとして二次電池や燃料電池のプロセス技術の研究開発に取り組んでいる。

〔連絡先〕 hiro-nakamura@mosk.tytlabs.co.jp