

マルチノズルの静電スプレー法の解析

小宮山 敬介ⁱ

Analysis of Multi-Nozzle Electro Spray Method

Keisuke Komiyama

静電スプレーは、燃料電池や次世代型太陽電池等の脱炭素社会へ向けた重要なデバイスの製造に寄与することが期待される塗布技術である。OpenFOAM のソルバとして提案されている electroSprayFoam を用いて、電場の解析、液滴の発射角度の予測、液滴と気流の相互作用を考慮したマルチフィジックスモデルを構築し、マルチノズルの静電スプレーの解析を実行した。さらに、今後のモデルの改良点について考察し整理した。

(キーワード): 製造技術, 静電スプレー, 燃料電池, 次世代型太陽電池, 流体解析

1 はじめに

静電スプレーとはスプレーノズルの先端に高電圧をかけることで、発射される液滴を帯電させ、帯電させた液滴が静電気力により微小粒子に分裂する現象を利用した塗布技術である。塗布対象とスプレーノズルの間に電位差を作るとノズル先端が高電場となり、発射される液滴に電荷が印加される。静電気力の反発により生成される微小粒子は非常に小さく、直径は数 μm 程度となる¹⁾。帯電した微小粒子は反発して分散すると共に、電場による力を受けるため、電場を制御することで粒子の流れを制御することができ、数 μm 程度のごく薄い膜の形成が可能である。また、乾燥工程が不要で、製造プロセスのエネルギー効率向上のメリットがある。さらに、導電体であれば曲面などの複雑な形状にも塗布することが可能である。このような特徴から、燃料電池の触媒層や有機薄膜太陽電池、ペロブスカイト太陽電池の薄膜層などの形成へ使用されるポテンシャルがあり、脱炭素社会へ向けた重要デバイスの製造に寄与することが期待されている^{2,3)}。

静電スプレー現象を用いた塗布装置は既に商用化されているが、静電スプレーで発射される液滴は非常に小さく塗布速度が遅いことから、現状のまま燃料電池や太陽電池といったデバイスの製造工程に組

み込むのは難しい。燃料電池や太陽電池などの量産へ適用するため、ノズルのマルチノズル化による塗布の高速化が検討されているが、両端のノズルと中心のノズルで電場の向きや強度が異なり、塗工が不均一となるなどの課題がある⁴⁾。これまで高速塗工を想定した産業規模のマルチノズル装置による実験はほとんど実施されていなかったが、山梨大学を中心とした研究では、燃料電池向けに産業規模のマルチノズル化の検討が実施されている⁵⁾。

マルチノズル静電スプレーの数値解析について、電場の解析が過去に実施されており、ノズル配置等の検討に活用されている^{4,5)}。しかし、液滴の発射と輸送、塗布対象への付着位置の予測等を含む静電スプレーの塗工過程全体の一貫した解析はほとんど行われていない。このような解析には、液滴の発射方向の予測、帯電粒子の分裂挙動の予測、粒子と周囲空気の相互作用などのモデル化が必要になり、これらをすべて含むようなモデルは知られていない。特に、液滴の分裂挙動については、一定の知見が示されているが¹⁾、モデル化して検証された例はない。

本技報では、マルチノズルの静電スプレーについて、電場の解析と塗工の予測を一貫して実行するモデルを検討することを目的に、燃料電池の塗工を模擬した条件で解析を実施した。但し、前述のようによく検証された液滴の分裂モデルは知られていないた

ⁱ サイエンスソリューション部 デジタルエンジニアリングチーム コンサルタント

め、液滴の分裂挙動については一定の距離で一定の範囲に分散することを仮定し、十分分裂した後の液滴の流れのみを解析した。モデルの構築にあたっては、将来的な分裂モデル等の拡張性を確保したモデルとするため、拡張性の高いオープンソースの数値モデルを用いてモデルを構築した。構築したモデルは、電場の解析、スプレーの発射方向の予測、気流と液滴それぞれの輸送と相互作用を含むマルチフィックスの解析モデルである。

2 解析手法

解析にはオープンソースである OpenFOAM を用いた。OpenFOAM は、流体シミュレーションを主体とした連続体物理シミュレーションを行うためのツールボックスであり、数値計算ライブラリ群や流体をはじめとする豊富な物理モデル、様々なプリ・ポストユーティリティなどが備わっている。本解析において、OpenFOAM のバージョンは、ESI 社が管理する OpenFOAM+ の v1912 を用いた。OpenFOAM が提供するスプレーモデルの計算プログラムである sprayFoam と、その拡張として提案されている electroSprayFoam を検討した。

2.1 electroSprayFoam

OpenFOAM では、微小液滴の輸送に対して、sprayFoam というソルバを使用することができる。sprayFoam では、液滴の輸送をラグランジュ型、周囲の気流をオイラー型の方程式を用いて解き、液滴と周囲の気流について相互に連成する。液滴については、離散粒子モデル(Discrete Droplet Model; DDM)により、状態量の等しい液滴群をパーセルと呼ばれる代表粒子として扱い、ラグランジュ的に追跡する⁶⁾。粒子の挙動に関連するサブモデルが豊富に用意されており、粒子に加わる力に関するモデル、液滴の発射に関するモデル(液滴の量、初期速度、角度、パーセルに含まれる粒子数、粒子径など)、壁モデル、相変化モデル、分裂モデルなどをカスタマイズすることができる。周囲の気流は、圧縮性の Navier-Stokes 方程式を解くことにより求める。

sprayFoam には、液滴に加わる力に関するモデルとして、電磁気力を考慮するものが存在しないため、sprayFoam の解析と同時に電磁場を解析し、液滴に電磁気力を作用させることを可能としたモデルである electroSprayFoam が提案されている⁷⁾。

electroSprayFoam では、電位に関するポアソン方程式と液滴に対する電磁気力を sprayFoam に導入することで、電場の解析、液滴の輸送の解析、周囲の気流の解析を同時に実行する。

本解析で用いた設定では、液滴の輸送は以下のような方程式で求められる。

$$m \frac{du}{dt} = F_D + F_E \quad (1)$$

m : 液滴の質量

u : 液滴の速度

F_D : 液滴にかかる抵抗力

F_E : 液滴にかかる電磁気力

ここで、液滴にかかる力は重力など上記以外にも存在するが、計算コストの都合等から影響の小さいものは無視できるものとして、モデルが検討されてきた⁸⁾。

液滴にかかる抵抗力は、以下のように求める^{9,10)}。

$$F_D = \frac{3 \mu C_D R_e (u - u_f)}{4 \rho d^2} \quad (2)$$

C_D : 抵抗力係数

μ : 周囲の空気の粘性係数

R_e : 粒子のレイノルズ数

u_f : 周囲の空気の動粘性係数

ρ : 周囲の空気の密度

d : 粒子の直径

ここで抵抗力係数はレイノルズ数ごとに以下のように表される。

$$C_D = \frac{24}{R_e} \left(1 + \frac{1}{6} R_e^{\frac{2}{3}} \right) \text{ if } R_e \leq 1000 \quad (3)$$

$$C_D = 0.424 \text{ if } R_e > 1000$$

液滴にかかる電磁気力は以下のように表す。

$$F_E = qE \quad (4)$$

q : 液滴の電荷

E : 電場

電場は電位の勾配として求め ($\mathbf{E} = -\nabla\phi$)、電位はポアソン方程式により求める。

$$\Delta\phi = -\frac{\rho_e}{\epsilon_0} \quad (5)$$

ϕ : 電位

ρ_e : 電荷密度

ϵ_0 : 電気定数

但し、本解析では液滴の電荷が作る電場を無視し、ポアソン方程式の右辺を 0 として境界条件のもとで空間電位を求める。

2.2 静電スプレーの連成解析モデル

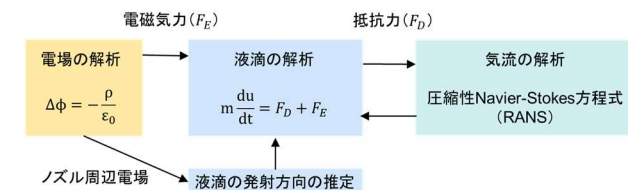
静電スプレーの解析では、electroSprayFoam を用いる。スプレーの発射方向や発射速度といった液滴の初期条件は、電場を伴わない通常のスプレーでは自由に設定できることから、解析に対する入力条件である。しかし、静電スプレーでは、液滴の発射方向はノズルの先端付近の電場の向きから影響を受けるため、電場の解析と同時に決定されるべきである。このためには電場の解析と液滴の輸送の解析を連成させ、液滴の発射に関する初期条件を決定することが必要である。本解析では、電場は装置がつくる静電場のみであると仮定したため、一度電場の解析を実行したのち、液滴の発射方向を決定し液滴の輸送の解析を実行した。

図 1 に静電スプレーの連成解析モデルの概要を示す。静電スプレーの解析モデルでは、電場の解析、液滴の解析、気流の解析を行い、それぞれが片方向、双方向に作用する連成モデルである。液滴に対する周囲の気流による抵抗力 (抗力) とその反作用により、液滴の挙動と気流は相互に作用しあうため、双方向の連成が必要となる。電場は液滴にかかる電磁気力と液滴の発射方向の推定に使用する片方向の連成モデルを用いる。

3 静電スプレーの解析

3.1 解析条件

静電スプレーの解析における各種の設定項目を表 1、解析形状に関するパラメータを表 2 に示した。各種の設定項目及び解析形状は、実験値を参考にしており、ノズル先端にテイラーコーンが生成され、静電スプレーが実現される条件を想定している^{4,11)}。但し、



実験では溶媒ごとに静電スプレーが生成できる電位

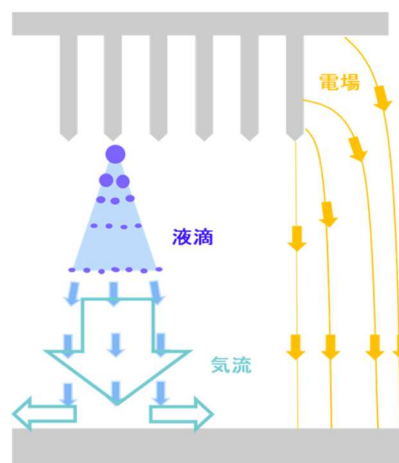


図 1 静電スプレーの連成解析モデルの概要

が異なるなど、限られた条件下でしか静電スプレーが実現できないことが分かっており^{12,13)}、本解析条件は必ずしも静電スプレーが実現できるものではない。液滴の流体的な性質は液水と同等のものを用いており、電荷は設定項目として与えている。液滴径は実験値から代表的なオーダーの $1\mu\text{m}$ 、液滴電荷は Rayleigh 極限と呼ばれる表面張力と電磁気力が拮抗した状態を仮定して設定した。

表 1 解析設定項目

解析設定項目	値
流量	$8\mu\text{L}/\text{min}$ (1 ノズル)
液滴径	$1.0\mu\text{m}$
液滴電荷	$1.5 \times 10^{-14} \text{ C}$
電位	5kV

表 2 解析形状パラメータ

解析形状パラメータ	値
ノズル内径	$150\mu\text{m}$
ノズル外径	$330\mu\text{m}$
ノズル先端から塗布対象物までの距離	15mm
ノズル並列数, 間隔	7 本, 2mm

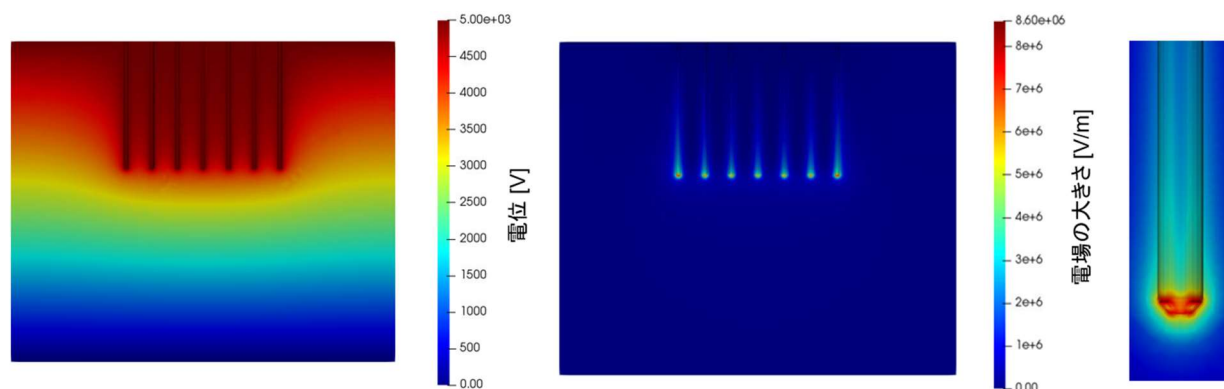


図 2 マルチノズルの電位（左）、電場（中央）、ノズル周辺の電場（右）

3.2 電場の解析

電位はノズルを含む装置の表面で 5kV、ノズルから 15mm 離れた面で 0kV とした。それ以外の境界は勾配 0 の境界条件となっており、空間内の電位はこれらの境界条件を満たすようにポアソン方程式を解くことで求められる。図 2（左）に電位の空間分布を示す。ノズルを含む装置側で電位が高く、塗布対象物の側で電位が低くなっている。図 2（中央）に電場の絶対値の分布を示す。電場の絶対値はノズル周辺で高く、特に先端付近で最大値を示す。図 2（右）にノズル周辺の電場を示す。ノズルの先端にこのような高電場が発生することで、ノズルから発射される液滴に静電気力がかかり、液滴が帯電する。マルチノズルの場合、中心付近のノズルと端部のノズルの周辺の電位分布が異なることがわかる。中心付近のノズルでは、両側に他のノズルがあるためノズルの並び方向に対してほとんど対称な電位分布を持つ。これに対し、端部のノズルは片側にしかノズルがないため、非対称な電位分布を持つ。このような電位の非対称性により、端部のノズルでは電場が外側を向く。なお、本解析では液滴に帯電している電荷が発生させる電場を無視したが、液滴表面を自由表面として力のバランスからその形状変化を解析し電界強度に反映する連成問題を解くことで、ノズル先端付近の現象をより高精度に捉えることができる可能性がある。

3.3 発射角度の推定

液滴の発射角度はノズル先端周辺の電場の影響を受ける。特にマルチノズルの場合、外側に位置するノズルからは外側に向かってスプレーが発射されることが観測されている⁴⁾。ここでは、ノズル周辺の電場の向きに従って発射角度を推定した。電場とノズル中心からの位置ベクトルの内積を規格化した値 (E_r) を以下の式で求め、図 3 のように最大値付近を通る

直線の角度を発射角度とした。

$$E_r = \frac{(\mathbf{E} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}_0))}{|\mathbf{E}| |\mathbf{r} - \mathbf{r}_0|} \quad (6)$$

$\mathbf{r}$: 各地点の位置ベクトル

$\mathbf{r}_0$: ノズル中心の位置ベクトル

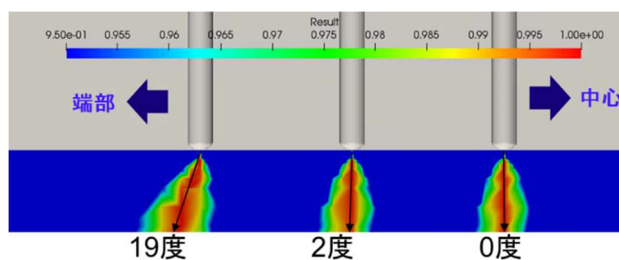


図 3 液滴の発射角度の推定結果

図 4 に本解析における液滴の発射の様子を示す。ここでは十分分裂した液滴の輸送のみを解析するため、ノズル先端の 5mm 先から直径 4mm の円形に発射する。電場の方向に従い、最端部のノズルのみ発射角度を 19 度とした。

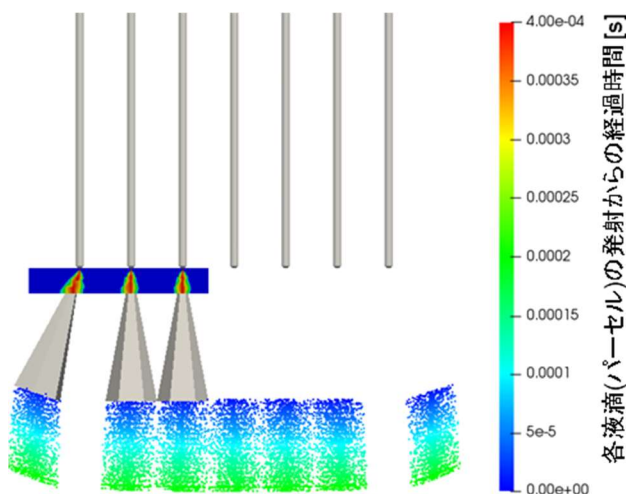


図 4 本解析における液滴の発射の様子

3.4 液滴の輸送、気流の解析

ノズル先端から発射された液滴は静電気力と周囲の空気からの抵抗力を受け輸送される。図 5 に発射された液滴の分布と流速、その周囲の気流の流速を示す。液滴は電場の向きに従って輸送され、速度は約 15m/s であり、約 1ms で塗布対象に付着した。周囲の空気は、液滴の分布付近で相互作用により気流が生じ、約 3m/s の流速となった。これらは、液滴へ働く静電気力と、周囲の空気の抵抗による力のバランスから求められた速度である。

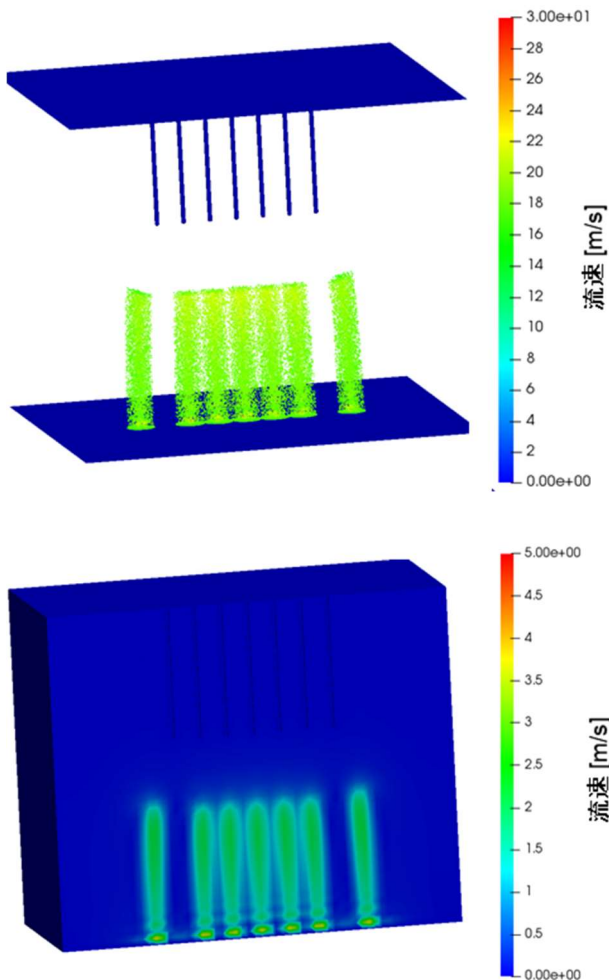


図 5 液滴の分布と速度（上）、周囲の気流の速度（下）

4 まとめ

マルチノズルの静電スプレーの解析を実行するため、OpenFOAM の sprayFoam に電場の解析と液滴に対する外力として電磁気力を導入することが提案された electroSprayFoam を用いてモデルを構築した。7

本の並列ノズルのみの形状を用いた簡易的な系であったが、燃料電池の塗工を模擬した条件で電場の解析、スプレーの発射方向の予測、気流と液滴それぞれの輸送と相互作用を含むマルチフィジックスの解析を実施することができた。

解析には多くの仮定を置いたが、モデルの改良のために必要な代表的な項目を以下に挙げる。

- ノズル先端付近の帯電した液滴の形状を解析することで、発射角度をより高精度に推定できる可能性がある。
- 液滴の電荷は一定ではなく、分裂や放電に伴い変化するため、これらの予測式を考慮する必要がある。
- 溶媒の蒸発や液滴の分裂に関するモデルを追加することで、より詳細な解析を行うことができる。

但し、これらの項目の一部は予測式や理論が確立されていない。理論解明が進められることで、電場の解析から塗工の予測まで一貫して実行する静電スプレーの解析の進展が期待できる。また、今回構築した液滴と気流の相互作用を含むモデルと実験とを合わせることで、経験則や現象論的な関係を確立し、静電スプレーの原理解明及び各種デバイスの製造に寄与できる可能性がある。

引用文献

- 1) 平岡 賢三：静電スプレーの本質を読み解く, TMS 研究会 2013
- 2) 内田 誠, 柿沼 克良, 飯山 明裕：静電スプレー（ES）法による PEFC 用低白金担持 Pt/Ta-SnO₂ カソードのセル性能の改善, 自動車技術会論文集, 2019, 50 巻, 1 号, p. 90-95
- 3) Shahiduzzaman, Md, et al.: Oblique Electrostatic Inkjet-Deposited TiO₂ Electron Transport Layers for Efficient Planar Perovskite Solar Cells., *Scientific Reports*, 9.1 (2019) 1-8.
- 4) 多田 一幸, 川本 広行：マルチノズル静電インクジェットによる機能性材料のマイクロ成膜, 日本機械学会論文集（B 編）, 79 巻 800 号 (2013-4)
- 5) 内田誠：PEFC 等触媒層製造へのマルチノズル静電スプレー法の応用（研究開発用触媒 ES 塗工装置 MES-Lab.のご紹介）, 第6回 FC-Cubic オープンシンポジウム
- 6) Amsden, A. A., O'Rourke, P. J. and Butler, T. D., KIVA-II: A computer program for chemically reactive

- flows with sprays, *Report LA-11560-MS*, (1989).
- 7) Markale, I.: Discrete multiphase modeling of electrostatic sprays. In *Proceedings of CFD with OpenSource Software*, 2016, Edited by Nilsson. H., http://www.tfd.chalmers.se/~hani/kurser/OS_CFD_2016
 - 8) Sommerfeld, M., van Wachem, B., Oliemans, R.: *Best Practice Guidelines for Computational Fluid Dynamics of Dispersed Multiphase Flows. ERCOFTAC*, 2008.
 - 9) Putnam, A.: Integratable form of droplet drag coefficient. *ARS Journal*, 31(10) (1961) 1467-1468.
 - 10) Amsden, A. A., O'Rourke, P. J., & Butler, T. D.: *KIVA-II: A computer program for chemically reactive flows with sprays* (No. LA-11560-MS), Los Alamos National Lab.(LANL), Los Alamos, NM (United States), 1989, DOI:10.2172/6228444
 - 11) 桑畑ら：空間電位を制御する静電スプレー堆積法の研究, 第 81 回応用物理学会秋季学術講演会予稿集 (2020)
 - 12) Viet Linh Nguyen-Vu et.al.: TAYLOR CONE-JET MODE IN THE FABRICATION OF ELECTROSPRAYED MICROSPHERES, *Journal of Science and Technology*, 55 (1B) (2017) 216-222
 - 13) 寒川ら：エタノール／ヘプタン混合液体の混合割合が静電微粒化の噴霧特性に及ぼす影響, 日本機械学会論文集 (B 編), 77 巻 773 号 (2011-1)