# 毛管圧力を考慮した2粒子系溶液の乾燥モデルの検討

# 猪子 寬司<sup>1</sup> · 木村 陽介<sup>1</sup> · 井田 敦巳<sup>2</sup>

# <sup>1</sup>トヨタテクニカルディベロップメント株式会社, 461-0001 愛知県名古屋市東区泉 2-28-23 NORE 桜通 <sup>2</sup>トヨタ自動車株式会社,471-8571 愛知県豊田市トヨタ町1番地

#### キーワード: 乾燥,1次元モデル,電池電極,毛管圧力

電極内の結着剤の厚み方向における体積分率分布は、リチウムイオン電池の性能に影響する. この分布は、大粒径の活 物質と小粒径の結着剤を含む電極インクの乾燥工程において大きく変化する.そこで、乾燥過程の結着剤の偏析予測を目 的として、粒径の異なる2種類の粒子を含む溶液の乾燥モデルを新たに検討した.

#### 緒言

リチウムイオン電池 (Liイオン電池) 電極内の結着剤の偏析は, 活物質のはく離や電池の性能低下につながり、作製時に抑えなけ ればならない現象である. Li イオン電池電極は, 基材に活物質, 結着剤,増粘剤を含むインクを塗布し,乾燥させることにより作 には流束なし,溶液表面(y=H<sub>0</sub>-E)には蒸発した溶液内に含まれ 製される.この乾燥過程で結着剤の偏析が生じるため,偏析を抑 制するような乾燥プロセスの設計が求められる.そのような乾燥 は蒸発速度を,1は時間を意味している. プロセスを設計する際, 偏析を抑制できる条件を見出すため, 電 極インクの乾燥シミュレーションが有用である.

電極インクのような塗布液の乾燥について、Alsoy and Duda, (1998) はポリマー-溶媒系の塗布液厚さ方向のポリマーと溶媒 濃度を予測する乾燥モデルを提案している. Yamamura et al., (2009) は塗布膜の一部を湿潤させる部分湿潤工程の数値解析を 行っている. Imakoma et al., (2011) は多孔平板内での結着剤溶液 乾燥における結着剤の偏析予測を行っている.また,近年では離の関数である沈降係数K(のや圧縮因子Z(のから求められる.沈降 散要素法(Discrete Element Method, DEM) と Navier-Stokes 式を連 係数 K(のは流体力学的な相互作用を, 圧縮因子 Z(のは浸透圧勾配 成させた乾燥シミュレータの開発が進められている(Fujita et al., 2012). しかしながら, DEM は, 3 次元的に粒子の挙動を予測す ることが可能であるが、計算負荷が大きいという問題がある.

我々はこれまで結着剤の偏析予測を目的として、塗布液の乾燥 について,計算負荷の比較的低い1粒子系の乾燥モデルを調査し, Cardinal et al., (2010) の 1 次元モデルを用いた COMSOL Multiphysics による乾燥シミュレーションを行ってきた. しかし, Cardinal et al., (2010) は粒径の異なる2種類の粒子を含む系の乾 燥について、提案したモデルとは異なる挙動を示すことを報告し ていた.上述したとおり,電極インクには,大粒径の活物質と小 粒径の結着剤という2種類の粒子が含まれている.そこで、すで 率で Amax = 0.64 が設定されている.また、Doは Stokes-Einstein 拡 に COMSOL Multiphysics で計算モデルを構築していた Cardinal et 散係数, k はボルツマン定数, T は温度, µ は粘度, R は粒子の半 al.,(2010)の1粒子系の乾燥1次元モデルを,2粒子系へと拡張す 径,しはストークス則が成り立つときの粒子の終末速度,gは重 ることを考えた.

### 1 1粒子系の乾燥1次元モデル

Cardinal et al., (2010) は粒子と溶媒からなる粒子塗装膜の乾燥 において, 粒子の偏析に対し, 溶媒の蒸発, 粒子の拡散, 粒子の 沈降が影響しているとした. そして, 次式に示す粒子の体積分率 

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial y} \left( U \phi + D \frac{\partial \phi}{\partial y} \right) \tag{1}$$

上式における U は粒子の沈降速度, D は粒子の相互拡散係数を それぞれ意味している.そして、境界条件として、基板側(y = 0) ていた粒子の流入を設定している.ここで、Hoは初期膜厚を、E

$$y = 0$$
 :  $U\phi + D\frac{\partial\phi}{\partial y} = 0$  (2)

$$y = H_0 - Et$$
 :  $U\phi + D\frac{\partial\phi}{\partial y} = E\phi$  (3)

粒子の沈降速度 U, 粒子の相互拡散係数 D は, 粒子の体積分率 の濃度依存性を、それぞれ表現しており、次式で示される.

$$D(\phi) = K(\phi) \frac{d}{d\phi} \left( \frac{\phi}{\phi_{\max} - \phi} \right) D_0, \quad D_0 = \frac{kT}{6\pi\mu R}$$
(4)

$$U(\phi) = K(\phi)U_0, \quad U_0 = \frac{2R^2g(\rho_P - \rho_S)}{9\mu}$$
(5)

$$K(\phi) = (1 - \phi)^{6.55} \tag{6}$$

上式における pmax はランダム最密充填時のコロイド粒子の体積分 力加速度, pp は粒子密度, ps は溶媒密度である. そして, 式の無 次元化を行うため、以下に示すペクレ数 Pe, 沈降数 Ns, 無次元 高さz, 無次元時間τを導入する.

$$Pe = \frac{EH_0}{D_0} \tag{7}$$

$$Ns = \frac{U_0}{E} \tag{8}$$



Fig. 1 Particle volume fraction ( $\phi$ ) profiles of which dominant phenomena are (a) evaporation, (b) diffusion, and (c) sedimentation at dimensionless times  $\tau = 0, 0.2$ .

$$z = \frac{\overline{y}}{\overline{h}}, \quad \overline{y} = \frac{y}{H_0}, \quad \overline{h} = \frac{H_0 - Et}{H_0}$$
(9)

$$\tau = \bar{t}, \quad \bar{t} = \frac{t}{H_0/E} \tag{10}$$

そして,無次元化された保存式と境界条件である次式を導出する.

$$\frac{\partial \phi}{\partial \tau} + \frac{z}{1 - \tau} \frac{\partial \phi}{\partial z} = \frac{Ns}{(1 - \tau)} \frac{\partial}{\partial z} \left[ K(\phi) \phi \right] + \frac{1}{Pe(1 - \tau)^2} \frac{\partial}{\partial z} \left[ K(\phi) \frac{d}{d\phi} \left[ \phi Z(\phi) \right] \frac{\partial \phi}{\partial z} \right]$$
(11)

$$z = 0 \quad : \quad NsPe\phi(1-\tau) + \frac{d}{d\phi} \left[\phi Z(\phi)\right] \frac{\partial \phi}{\partial z} = 0 \tag{12}$$

$$z = 1 \quad : \quad NsPeK(\phi)\phi(1-\tau) + K(\phi)\frac{d}{d\phi}[\phi Z(\phi)]\frac{\partial\phi}{\partial z}$$

$$= Pe(1-\tau)\phi \tag{13}$$

Cardinal et al., (2010) は上述した無次元化された保存式について、 ペクレ数と沈降数を変えて計算を実行し、粒子の体積分率分布の 経時変化を見ることにより蒸発、拡散、沈降のいずれの現象が支 配的であるかについてまとめた.Fig. 1 に蒸発、拡散、沈降それぞ れの現象が支配的な条件での粒子の体積分率分布の経時変化を示 す. 具体的には、蒸発支配については Pe=2, Ns=0.1, 拡散支配 については Pe=0.2, Ns=0.1, 沈降支配については Pe=5, Ns=100を設定した.

# 2 2 粒子系へのモデルの拡張

#### 2.1 1 次元保存式

本検討では、1種類の粒子を含むコロイド溶液の乾燥モデルを2 粒子系に拡張するにあたり、大粒径の粒子の間を移動する小粒径 の粒子に対し、毛管圧力に起因する力が働いていると考えた.す なわち、Fig.2に示すように大粒径の粒子の偏析にはCardinal et al., (2010)と同様に溶媒の蒸発、粒子の拡散、粒子の沈降が影響して いると考え、小粒径の粒子の偏析には溶媒の蒸発、粒子の拡散、 粒子の沈降に加え、毛管圧力が影響していると考えた.

1次元保存式について、大粒径の粒子については Cardinal et al.,



Fig. 2 Schematic diagram showing sedimentation, evaporation, diffusion, and capillary effects in solid-solid-liquid system

(2010) と同様の式を用いた.一方,小粒径の粒子の1次元保存式 については、上述した毛管圧力の効果を組み込み、次のように立 てた.

$$\frac{\partial \phi_m}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial y} \left( \left( U_m - C \right) \phi_m + D_m \frac{\partial \phi_m}{\partial y} \right)$$
(14)

上式の C は毛管圧力勾配に基づく流速であり、この項が毛管圧力 の効果を表している.また、下付き文字 m はその記号が小粒径の 粒子に関するものであることを示している.境界条件は、粒径の 大小に関わらず、基板側(y=0)には流束なし、溶液表面( $y=H_0-Et$ ) には蒸発した溶液内に含まれていた粒子の流入を設定している. そのため、小粒径の粒子の境界条件は、次式のとおりである.

$$y = 0$$
 :  $(U_m - C)\phi_m + D_m \frac{\partial \phi_m}{\partial y} = 0$  (15)

$$y = H_0 - Et$$
 :  $(U_m - C)\phi_m + D_m \frac{\partial \phi_m}{\partial y} = E\phi_m$  (16)

#### 2.2 毛管圧力勾配に基づく流速

毛管圧力勾配に基づく流速Cには以下に示す円管内ポアズイユ 流れの平均流速の式を用いた.

$$C = -\frac{D_E^2}{24\mu} \frac{dp_s}{dy}$$
(17)

上式における  $D_E$ は大粒径の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、 $p_s$ は液相圧力である.液 相圧力  $p_s$ は、気相圧力  $p_g$ と毛管圧力  $p_c$ の差として表される.そ こで、大気開放系では気相圧力は大気圧一定となるので、液相圧 力勾配は次式で表される.

$$\frac{\partial p_s}{\partial y} = -\frac{\partial p_c}{\partial y} + \frac{\partial p_g}{\partial y} \approx -\frac{\partial p_c}{\partial y}$$
(18)

したがって、毛管圧力勾配に基づく流速Cは、毛管圧力勾配を用 いて、次式により表される.

$$C = \frac{D_E^2}{24\mu} \frac{dp_c}{dy}$$
(19)

毛管圧力 pcは,水-オイルー砂系の排水過程についての実験式で ある次式を用いた(Kaviany, 1991).

$$p_{c} = \frac{\sigma}{\sqrt{k_{D}/\varepsilon}} \left[ a_{1} - a_{2} \ln(s - s_{ir}) \right]$$
(20)

上式における $\sigma$ は表面張力, $k_D$ は透水係数, $\varepsilon$ は空隙率である. 空隙率は大粒径の粒子の体積分率 ∲を用いて次式から求めた. な お、下付き文字しはその記号が大粒径の粒子に関するものである ことを示している.

$$\mathcal{E} = 1 - \phi_1 \tag{21}$$

そして、a1とa2は粒子層構造や排水・給水過程に依存する定数で  $a_1=0.3$ ,  $a_2=0.0633$  とした. また, s は含水率,  $s_{ir}$ は排出不能な限 界含水飽和度である.含水率については、コロイド溶液の溶媒が 存在している部分は常に1であるとし、s=1を設定し、限界含水 飽和度については s<sub>i</sub>=0.15 とした. 次に, 透水係数 k<sub>0</sub>については 次式に示す Kozeny-Carman 式から求めた.

$$k_{D} = \frac{\varepsilon^{3}}{k_{c} S_{V}^{2} (1 - \varepsilon)^{2}} = \frac{(1 - \phi_{l})^{3}}{k_{c} S_{v}^{2} \phi_{l}^{2}}$$
(22)

上式の k, は Kozeny 係数であり、多くの粒状粒子に適用できると 挙動について支配的な現象と、小粒径の粒子の挙動について支配 される k=5 とした.また S は大粒径の粒子の比表面積であり,6 的な現象を組み替えた計算を行った.すなわち,大粒径の粒子に  $/d_p$ とした. なお,  $d_p$ は大粒径の粒子の粒径である.

面積 VSrを用いて次式から求める. なお、V は空隙部を含めた粒 して支配的な現象を変えて計算した. これ以降,支配的な現象の 子群の全容積, Sr/は単位容積あたりの粒子表面積で, Sr/=Sr(1-c) 組み合わせについて, 大:(大粒径の粒子で支配的な現象)-小: である.

$$D_{E} = 4 \frac{V\varepsilon}{VS_{V}'} = \frac{4\varepsilon}{S_{V}(1-\varepsilon)} = \frac{2(1-\phi_{l})}{3\phi_{l}} d_{p}$$
(23)

### 2.3 1次元保存式の無次元化

上述した毛管圧力勾配に基づく流速Cを1次元保存式に組み込 み、無次元化することにより、次式が得られる.

$$\frac{\partial \phi_m}{\partial \tau} + \frac{z}{1-\tau} \frac{\partial \phi_m}{\partial z} = \frac{\partial \phi_m}{\partial z} = \frac{\partial \phi_l}{\partial z} \left[ \frac{Ns_m K(\phi_m) \phi_m}{1-\tau} - \frac{\left[a_1 - a_2 \ln(s - s_{ir})\right] \frac{\partial \phi_l}{\partial z} \phi_m}{9C_a N_L (1-\tau)^2 \phi_l^2} \right] + \frac{1}{Pe_m (1-\tau)^2} \frac{\partial}{\partial z} \left[ K(\phi_m) \frac{d}{d\phi_m} [\phi_m Z(\phi_m)] \frac{\partial \phi_m}{\partial z} \right]$$
(24)

さと大粒径の粒子の粒径の比であり、次式で与えられる.

$$C_a = \frac{\mu E}{\sigma} \tag{25}$$

$$N_L = \frac{H_0}{d_p} \tag{26}$$

また、境界条件を無次元化した式は次のようになる.

$$z = 0 \quad : \quad \left[ Ns_m K(\phi_m) \phi_m - \frac{\left[a_1 - a_2 \ln(s - s_{ir})\right] \frac{\partial \phi_l}{\partial z} \phi_m}{9C_a N_L (1 - \tau) \phi_l^2} \right] + \frac{\frac{\partial}{\partial z} \left[ K(\phi_m) \frac{d}{d\phi_m} [\phi_m Z(\phi_m)] \frac{\partial \phi_m}{\partial z} \right]}{Pe_m (1 - \tau)} = 0 \quad (27)$$

$$=1 : \left[ Ns_{m}K(\phi_{m})\phi_{m} - \frac{\left[a_{1} - a_{2}\ln(s - s_{ir})\right]\frac{\partial\phi_{l}}{\partial z}\phi_{m}}{9C_{a}N_{L}(1 - \tau)\phi_{l}^{2}} \right] + \frac{\frac{\partial}{\partial z}\left[K(\phi_{m})\frac{d}{d\phi_{m}}[\phi_{m}Z(\phi_{m})]\frac{\partial\phi_{m}}{\partial z}\right]}{Pe_{m}(1 - \tau)} = \phi_{m} \quad (28)$$

# 3 計算結果と考察

上述してきた2粒子系の乾燥モデルについて、大粒径の粒子の ついてのペクレ数 Pelと沈降数 Nsl, 小粒径の粒子についてのペク 相当径 D<sub>E</sub>は粒子群中の空隙の容積 V<sub>E</sub>と粒子群中の粒子の全表 レ数 Pemと沈降数 Nsmの設定を変え,それぞれの粒子の挙動に対 (小粒径の粒子で支配的な現象)という形で記述していくことと する

> 本報告では、大粒径の粒子について沈降が、小粒径の粒子につ いては蒸発が支配的な、すなわち「大:沈降-小:蒸発」と、大 粒径と小粒径の粒子が共に蒸発が支配的な、すなわち「大:蒸発 -小:蒸発」という組み合わせの条件について、キャピラリー数 Caを変化させて計算した結果について述べる.

> なお,計算には COMSOL Multiphysics 4.2 の係数形式 PDE を用 い, 要素分割数は480を設定した.

#### 3.1 大:沈降-小:蒸発

大粒径の粒子についてペクレ数 Pe1=5, 沈降数 Ns1=100, 初期 体積分率 $\phi_0=0.4$ , そして小粒径の粒子についてペクレ数  $Pe_m = 2$ , 沈降数  $Ns_m = 0.1$ ,初期体積分率 $\phi_{m0} = 0.2$ を設定した.また,初期 膜厚と大粒径の粒子の粒径との比について N<sub>1</sub>=10 を設定し、キャ ピラリー数を変化させて計算を行った. その結果を Fig. 3 に示す.

小粒径の粒子について、基板近傍の体積分率が上昇する傾向が 現れている. 1粒子系で同じペクレ数, 沈降数を設定した計算結 Caは粘度と表面張力の比であるキャピラリー数, NLは溶液初期高 果である Fig. 1 (a)では、基板近傍の粒子の体積分率はほとんど上



(a)  $C_a = 0.01$ ,  $Pe_l = 5$ ,  $Ns_l = 100$ ,  $Pe_m = 2$ ,  $Ns_m = 0.1$  (b)  $C_a = 0.1$ ,  $Pe_l = 5$ ,  $Ns_l = 100$ ,  $Pe_m = 2$ ,  $Ns_m = 0.1$  (c)  $C_a = 1$ ,  $Pe_l = 5$ ,  $Ns_l = 100$ ,  $Pe_m = 2$ ,  $Ns_m = 0.1$  Fig. 3 Large and small particle volume fraction( $\phi$ ,  $\phi_m$ ) profiles of which conditions are (a)  $C_a = 0.01$ , (b)  $C_a = 0.1$ , and (c)  $C_a = 1$  at dimensionless times  $\tau = 0, 0.2$ . (The dominant phenomenon of large particle is sedimentation. Small particle is evaporation.)



(a)  $C_a = 0.01$ ,  $Pe_l = 10$ ,  $Ns_l = 1$ ,  $Pe_m = 2$ ,  $Ns_m = 0.1$  (b)  $C_a = 0.1$ ,  $Pe_l = 10$ ,  $Ns_l = 1$ ,  $Pe_m = 2$ ,  $Ns_m = 0.1$  (c)  $C_a = 1$ ,  $Pe_l = 10$ ,  $Ns_l = 1$ ,  $Pe_m = 2$ ,  $Ns_m = 0.1$  Fig. 4 Large and small particle volume fraction( $\phi_l$ ,  $\phi_m$ ) profiles of which conditions are (a)  $C_a = 0.01$ , (b)  $C_a = 0.1$ , and (c)  $C_a = 1$  at dimensionless times  $\tau = 0, 0.2$ . (The dominant phenomena of large and small particle condition are evaporation.)

昇していない.そのため、これは、沈降が支配的な現象である大 粒径の粒子について、基板近傍に体積分率の偏りが生じ、その偏 りに起因した毛管圧力が小粒径の粒子に働いた結果であると考え られる.

Cardinal et al., (2010) は、粒径の極端に違う2種類の粒子を含む 溶液の乾燥実験において、蒸発支配の条件にもかかわらず、基板 近傍に小粒径の粒子の偏りが観察されたと報告している.そのた め、本検討における計算結果は、上記の小粒径の粒子の基板近傍 の偏りの原因が、毛管圧力によるものである可能性を示唆できた と考える.

# 3.2 大:蒸発-小:蒸発

大粒径の粒子についてペクレ数  $Pe_l = 10$ , 沈降数  $Ns_l = 1$ , 初期 体積分率 $\phi_0=0.4$ , そして小粒径の粒子についてペクレ数  $Pe_m = 2$ , 沈降数  $Ns_m = 0.1$ , 初期体積分率 $\phi_{m0} = 0.2$ を設定した.また, 初期 膜厚と大粒径の粒子の粒径との比について  $N_l=10$ を設定し, キャ ピラリー数を変化させて計算を行った.その結果を **Fig. 4** に示す.

小粒径の粒子について、同じペクレ数と沈降数を設定した Fig. l(a)と比較して、表面側に体積分率の偏りが生じていることがわ かる.これは、表面側に大粒径の粒子が集まり、体積分率の勾配 が生じた結果、小粒径の粒子を表面側へ引き寄せるように毛管圧 力が働いた結果であると考えられる.

また、上述した小粒径の粒子の表面側への偏りは、キャピラリー数が大きくなるにつれ、小さくなっている。特に $C_a=1$ の結果は、Fig. 1 (a)とほぼ同じものである。これは、乾燥プロセス設計において、キャピラリー数を大きくことにより小粒径の粒子の偏析を抑えることができるが、ある程度まで大きくとると、偏析を

抑える効果が小さくなる、ということを示している.

# 結言

電極内の結着剤の偏析予測を目的とし,既存の1粒子系の乾燥 1次元モデルを2粒子系に拡張した.具体的には,大粒径の粒子 間の空隙部に存在する小粒径の粒子に対し,毛管圧力の影響を考 慮した乾燥1次元モデルを構築した.

2 粒子系の乾燥モデルでは、大粒径の粒子の計算結果は、1 粒子 系の乾燥モデルと同じであるが、蒸発現象が支配的な小粒径の粒 子の体積分率分布について、毛管圧力の影響によって、1 粒子系 の乾燥モデルでは予測されなかった次のような結果が得られた.

(1) 大粒径の粒子の乾燥が沈降現象支配のとき,基材側での体 積分率の偏りが見られた.この偏りは、キャピラリー数が小さい ほど大きかった.

(2) 大粒径の粒子の乾燥が蒸発現象支配のとき,表面側への体 積分率の偏りが見られた.この偏りは,キャピラリー数が大きく なるにつれ,徐々に小さくなっていく.

上記のように、本モデルによる計算結果は、2 粒子系の溶液の 乾燥における、小粒径の粒子の分布の予測に有用である.特に、 電極製造の乾燥プロセス設計において、結着剤の偏析を抑えるた めに設定するべきペクレ数、沈降数、キャピラリー数の決定に役 立つことが期待される.

#### Nomenclature

С

- $a_1$  = constant of empirical formula of capillary pressure [-]
- $a_2$  = constant of empirical formula of capillary pressure [-]
  - = velocity based on capillary pressure [m/s]

$C_a$	= Capillary number	[-]
D	= particle mutual diffusion coefficient	$[m^2/s]$
$D_0$	= Stokes-Einstein diffusion coefficient	$[m^2/s]$
$D_E$	= equivalent diameter	[m]
$d_p$	= large particle diameter	[m]
Ε	= evaporation rate	[m/s]
g	= gravity acceleration	$[m/s^2]$
$H_0$	= initial coating thickness	[m]
k	= Boltzmann constant	[J/K]
$k_c$	= Kozeny coefficient	[-]
$k_D$	= coefficient of permeability	$[m^2]$
$N_L$	= ratio of initial coating thickness to large particle diameter	[-]
Ns	= sedimentation number	[-]
Pe	= Peclet number	[-]
$p_c$	= capillary pressure	[Pa]
$p_g$	= gas phase pressure	[Pa]
$p_s$	= liquid phase pressure	[Pa]
R	= particle radius	[m]
$S_V$	= specific surface of large particle	[1/m]
$S_{V}$	= large particle surface area per unit volume	[1/m]
S	= moisture content	[-]
$S_{ir}$	= saturated moisture content	[-]
Т	= temperature	[K]
t	= time	[s]
U	= particle sedimentation velocity	[m/s]
$U_0$	= Stokes settling velocity of particle	[m/s]
V	= total volume of large particle assemblage	[m <sup>3</sup> ]
Ζ	= dimensionless thickness	[-]
ε	= void fraction	[-]
$\phi$	= particle volume fraction	[-]

$\phi_0$	= initial particle volume fraction	[-]
$\phi_{max}$	= maximum packing fraction	[-]
μ	= viscosity	[Pa • s]
$ ho_p$	= particle density	[kg/m <sup>3</sup> ]
$ ho_{s}$	= solvent density	[kg/m <sup>3</sup> ]
$\sigma$	= surface tension	[N/s]
τ	= dimensionless time	[-]

<subscript>

l = large particle

m = small particle

# Literature cited

Alsoy, S. and J. L. Duda; "Drying of solvent coated polymer films," *Drying Technol.*, 16, 15-44 (1998)

Cardinal, C. M., Y. D. Jung, K. H. Ahn and L. F. Francis; "Drying Regime Maps for Particulate Coatings," *AICHE J.*, 56, 2769-2780 (2010).

Fujita, M., O. Koike, Y. Yamaguchi; "Simulation of Non-Linear Behaviors of Gas-Liquid Interface during Drying of Fine Particles Suspension," *Proc. of 44th Autumn Meeting of the SCEJ.*, 44, F308, Sendai, Japan (2012)

Imakoma, H., K. Tsubota and T. Horie; "Estimation of Binder Segregation in a Porous Slab from the Conductive Drying Rate Curve," Kagaku Kogaku Ronbunshu, 37, 229-234 (2011).

Kaviany, M.; *Principles of heat transfer in porous media*, Springer-Verlag (1991).

Yamamura, M., Y. Mawatari and H. kage; "Numerical Modeling of Drying Thin Film Coating with a Surface-Wiping Process," Kagaku Kogaku Ronbunshu, 35, 436-441 (2009).