

2023年5月8日

研究報告書

「高濃度ナノ粒子スラリー評価システムの確立
と材料開発への応用」 補助事業

法政大学生命科学部環境応用化学科

教授 森隆昌

JKA Social Action
競輪とオートレースの補助事業

本研究は自転車等機械振興補助金の支援のもとで実施しました。
(<https://hojo.keirin-autorace.or.jp>)

目次

1.はじめに	1
2.ナノ粒子スラリーの浸透圧測定	
2.1.浸透圧測定装置の最適化	6
2.2 スラリーの浸透圧を解析するためのモデル	10
2.3.様々なナノ粒子スラリーの浸透圧測定	11
3.シート成形体密度の予測	25
4.スラリー特性の経時変化	37
5.本研究のまとめ	42
6.発表成果一覧	44

1.はじめに

ナノ粒子はそのすぐれた特性から様々な産業で利用され、現在も更なる応用・実用化に向けた研究が進められている。近年の地球環境問題からますます需要が高まっているリチウムイオン二次電池をはじめとする蓄電池の電極には十分な電気伝導性を確保するためにナノカーボン粒子が使用されている。あるいは塗料や研磨剤などとしてシリカナノ粒子のサスペンションが市販されている。その他にも様々な用途でナノ粒子が利用されており、ナノ粒子製造に関する論文は多数発表されている。

このようにナノ粒子は様々な製品で利用されているものの、ナノ粒子のサイズ領域では自重よりも付着力の方が大きいために、大気中での流動性は極めて低く、粒子を密に充填・配列させることは困難である。すなわち、乾式プロセスでナノ粒子からデバイス・製品を製造することは技術的に相当な困難を伴う。したがってナノ粒子は、適当な溶媒に分散させたスラリー（サスペンション）として取り扱われることが一般的で、湿式プロセスによってデバイス化される。先述の蓄電池の電極も活物質と導電助剤（ナノカーボン粒子が代表的）を溶媒中で混合したスラリーを集電体に塗布することで製造される。あるいは、厚みがわずか0.5~1.0 μm のコンデンサー用セラミックグリーンシートが誘電体ナノ粒子スラリーのシート成形により製造されている。

したがって、ナノ粒子を原料とする材料プロセスにおいては、ナノ粒子スラリーの調製・特性制御が、所望の性能を有する製品を製造するために極めて重要となる。しかしながら、液中でのナノ粒子の分散制御については未だに試行錯誤に頼らざるを得ない部分が多い。まず、所望の製品特性を得るために必要なナノ粒子の液中での分散状態について、ナノ粒子が分散していれば必ずしもよいわけではなく、製品・プロセスによって最適なナノ粒子分散状態は異なる。例えば、電池電極スラリーでは導電助剤であるナノカーボン粒子は完全に分散しているよりも、ある程度凝集している方がよい、ネットワーク状に凝集している方がよい、などと報告されている。つまり、液中のナノ粒子をどのような分散状態にすべきかについては今後も引き続き研究されていくであろう課題である。

液中でのナノ粒子の分散状態と製品特性の関係を明確化するためには、まず、ナノ粒子スラリー中の粒子分散状態を的確に評価できる手法が必要不可欠である。スラリー中の粒子分散状態の評価と言えば湿式の粒子径分布測定装置を使った評価があげられる。主にレーザー回折散乱法、動的光散乱法といった粒子径分布測定方法があり、測定した粒子径分布を原料粒子の一次粒子径分布と比較することで、粒子がどの程度分散しているのかを判断できる。しかし、粒子径分布測定装置で測定可能なスラリーの粒子濃度は低く、材料プロセスで使用されるスラリーの場合、かなりの倍率で希釈したスラリーの粒子径分布しか測定することができない。したがって、本当に評価したいナノ粒子スラリー中の粒子分散状態が評価できたとは言いがたく、製品特性との関係も良好とは言えない。あるいは、スラリーの見かけ粘度測定から粒子の分散状態を評価することも行われている。この方法では、スラリーに接触したローターを回転させ、測定されたトルクから見かけ粘度を算出している。一般に

はスラリー中の粒子が凝集体を形成すると、凝集体中の溶媒分子はもはやスラリー全体の流動には寄与することができず、その結果、見かけの粒子濃度が増加したことになり、スラリーの見かけ粘度は高くなる。しかしナノ粒子スラリーの場合は、粒子が塊状の凝集体を形成し安定に分散している場合に、スラリーの見かけ粘度が低くなるケースがあること、粒子が分散するほどスラリーの見かけ粘度が増加する場合があること、などが報告されており、見かけ粘度を測定するのみでは、粒子分散状態を正しく評価できるとはいえない。したがって、ナノ粒子スラリーの分散評価の課題は、いかにして高粒子濃度のまま（希釈することなく）粒子の分散状態を的確に評価するかということになる。

高粒子濃度スラリーの分散評価に関しては必ずしも粒子径分布を求める必要はなく、粒子の分散状態をある共通の指標で表すことができればよいと考えられる。図 1.1 には粒子径が 500 nm のアルミナの場合に面心立方配列で計算した粒子間距離を示す。高粒子濃度になるほど粒子間距離は著しく減少し、数 10 vol% のスラリーでは粒子間距離は粒子自身の大きさよりも小さい数 10 nm 程度しかなく、粒子どうしがほぼ接触している状況にあり、このようなスラリーでは何をもって粒子径とするかさえ問題になるため、分散状態を表す指標の方が実用上、重要であると考えられる。

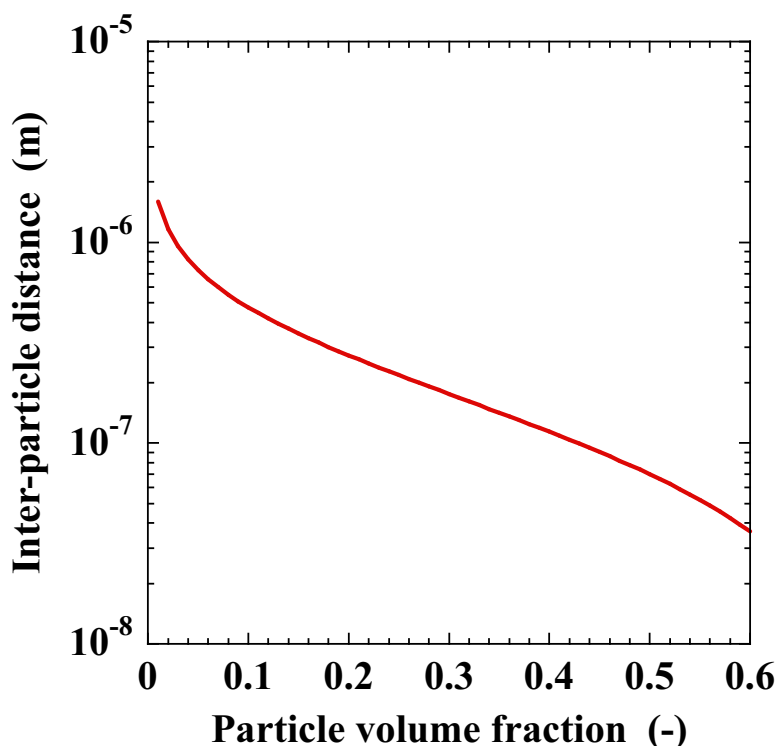


図 1.1 スラリーの粒子濃度と粒子間距離の関係（面心立方配列の場合）

現状、このような考えに立脚し、高粒子濃度スラリーをそのまま評価する手法としては沈降法、特にナノ粒子の場合は遠心沈降法があげられる。スラリー中の粒子は溶媒との密度差により粒子径に応じた速度で沈降するため、沈降速度から粒子の分散状態を評価すること

ができる。しかしながら、粒子の沈降を光の透過量や目視で確認するため、需要が大きいナノカーボン粒子など評価が難しい粒子があるうえ、ナノ粒子を沈降させるためには大きな遠心加速度が必要となる。あるいは、スラリーの見かけ粘度を測定することも広く行われている。見かけ粘度については、濃厚系スラリーの粒子の分散・凝集状態が評価でき、多くの論文で見かけ粘度が最も低いスラリーでは粒子がよく分散しており、最も緻密な成形体が得られるとして、見かけ粘度が最も低いスラリーのみ成形を行っている。しかしながら、見かけ粘度の大小と成形体密度の大小が一致していない例も相当数報告されている。また、粒子が溶媒を含んだ疎な凝集体を形成すると見かけの粒子濃度が増加するためスラリーの見かけ粘度は増加するが、密な凝集体を形成した場合には見かけ粘度が低くなることも報告されている。

このような状況において我々は、ナノ粒子スラリーの浸透圧に着目し、ナノ粒子の分散状態の違いが浸透圧に及ぼす影響を定量的に解明することで、ナノ粒子スラリーの浸透圧から粒子分散状態を評価することを試みてきた。まず、ナノ粒子スラリーの浸透圧を実測するための評価装置を開発した。ナノ粒子スラリーもしくは大きさのある粒子が分散している懸濁液の浸透圧については、水溶液の浸透圧を表すファンツ・ホッフの式を拡張した式や、粒子が帯電すること由来する浸透圧を計算するモデルなどが提案されてはいるが、実測値と計算値を比較することはなされておらず、ナノ粒子スラリーの浸透圧がどの程度の大きさなのか、計算式やモデルから推察されるように粒子の分散状態でナノ粒子スラリーの浸透圧が変化するのは分かっていた。そこで、市販のナノ粒子スラリーに添加量の異なる塩を加えて分散状態を調整し浸透圧を測定したところ、図 1.2 のような結果を得た。

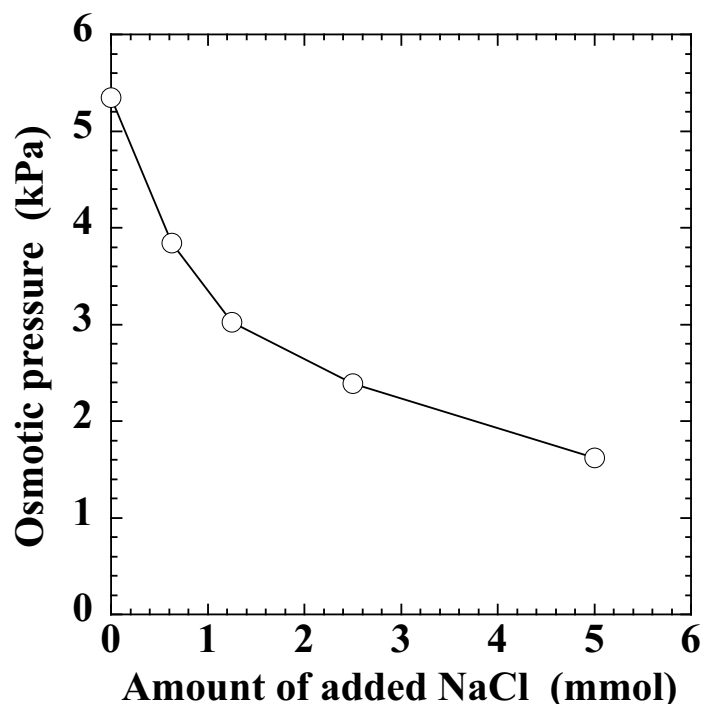


図 1.2 水系シリカナノ粒子スラリーの浸透圧測定結果*

図から分かるように浸透圧の平衡値は塩添加量の増加に伴い小さくなっていくことが分かる。水系スラリーにおいては DLVO 理論から溶液中の塩濃度が増加するほど電気二重層が圧縮され粒子が凝集しやすくなることが知られており、この結果は、塩濃度が高くなるほどスラリー中の粒子が凝集し、浸透圧が小さくなったと解釈できる。さらに、この結果は、スラリーを一定時間遠心分離機にかけ、その後も上部に残っていた懸濁粒子の濃度を測定した結果ともよく対応しており、ナノ粒子スラリーの浸透圧測定が粒子分散状態の評価に有効であると言える。浸透圧測定結果を活かしたものづくりの可能性を示すデータとして、図 1.3 に異なる pH に調整したジルコニアナノ粒子スラリーの浸透圧測定結果と、ナノ粒子スラリーとラテックススラリーを混合して作製したナノコンポジットの粒子配列を SEM 画像で確認した結果を合わせて示す。ラテックススラリーと混合する前のナノ粒子スラリーの浸透圧が大きい、すなわち、ナノ粒子がよく分散している場合の方が、ナノコンポジットの中の粒子（図中見えているのはラテックス粒子）配列が整っていることが分かった。これはナノ粒子が分散しているとラテックス粒子が配列した隙間に入ることができるため、浸透圧によるナノ粒子分散評価がナノコンポジットの構造制御に応用できる可能性を示している。

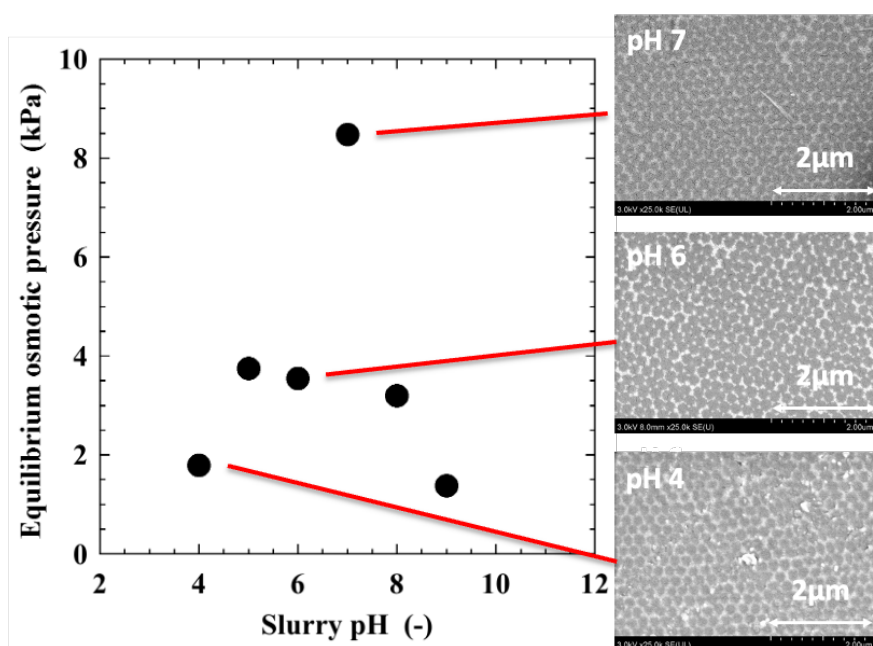


図 1.3 ナノ粒子スラリーの浸透圧測定結果とナノコンポジット微構造の関係*

そこで本研究では、これまでのナノ粒子スラリーの浸透圧測定に関する実験結果を踏まえて、ナノ粒子を原料とするセラミックシート成形プロセスの制御に浸透圧測定を応用することを試みる。セラミックシート成形プロセスでは、スラリーをシート状に成形し、均質で緻密な薄いセラミックシートを得る。このとき、成形体内部の粒子配列構造はスラリー中の粒子分散状態の影響を強く受ける。成形体内部の粒子配列、すなわち成形体の密度

を制御することは重要である。成形体の密度をスラリー特性から予測することができれば、製品の開発時間を短縮できるだけでなく、スラリー段階でいち早く不良を見つけることができるため、スラリーを再調整するなどの対策によって、製品の歩留まりを向上させることもできる。従って、スラリー評価から成形体の密度を予測する手法の確立は極めて重要である。以下では、まずナノ粒子スラリーの浸透圧測定について、浸透圧測定結果とスラリー中の粒子分散状態の関係をより定量的に理解することを目的として行った基礎実験の結果を紹介する。その後、セラミックスシート成形プロセスでの成形体密度予測に関する研究成果をまとめる。シート成形プロセスの検討では、分散剤のみならず、バインダーが粒子の分散・凝集状態に及ぼす影響を検討することが重要であるが、これまでの報告の中には、分散剤のみを添加したスラリーの評価から最適な粒子の分散状態にあるスラリーを決定している論文が見受けられる。そこで本研究では、バインダーを含む成形用のスラリーとバインダーを含まないスラリーの両方を比較することで、バインダーが粒子の分散・凝集状態に及ぼす影響を検討するとともに、最適なスラリー調製条件の指針を確立し、成形体密度を予測・制御するのに適したスラリー評価方法についてまとめる。

*参考文献：

T. Mori, T. Muramatsu, T. Mori, Evaluation of Particle Dispersion and Aggregation State for Various Nano Particle Suspensions by Osmotic Pressure Measurement, J. Jpn. Soc. Colour Mater., 90 (9), 1-10 (2017)

T. Mori, H. Imazeki, G. Tsutsui, Evaluation of nano particles slurries by osmotic pressure measurement and its application to fabrication process of nano composite materials, Nano-Struct. Nano-Objects, 18 (2019) 100306

2. ナノ粒子スラリーの浸透圧測定

2.1. 浸透圧測定装置の最適化

ナノ粒子スラリーの浸透圧測定を行うにあたり、浸透圧測定装置をいくつか試作し比較した。図 2.1 に先行研究で使用した浸透圧測定装置（横型）の概要図を示す。横型装置は、水平に並べたスラリー室と分散媒室を焼結金属で支持した半透膜で隔て、両室の濃度差により発生する浸透圧を圧力センサにより実測する装置である。このとき、スラリー室は大気開放である。SiO₂ ナノ粒子スラリー（ST-40、日産化学工業、40 wt%、粒子密度 2.20g/cm³、粒子径 15 nm）を 20.65 vol% となるようにイオン交換水で希釈し実験用スラリーとした。

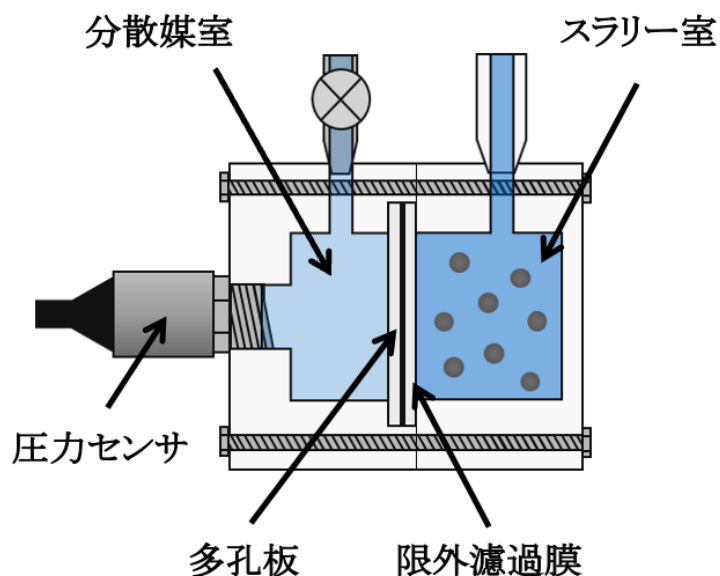


図 2.1 横型浸透圧測定装置の模式図

調製したナノ粒子スラリーの浸透圧測定を 3 回行った結果を図 2.2 に示す。図 2.2 より平衡値に達する時間は 5 h 以内であり、3 回の測定の平衡値は 5 kPa 程度であった。この結果より、平均と誤差を計算すると、 0.125 ± 5.3 kPa、測定誤差 2.35 % となった。しかし、装置の設置とサンプルの導入がやや煩雑で取り扱いが難しい。スラリー室を完全に満たすために、測定対象のスラリーが一定量（約 25 mL）必要であり、より少量で評価できることが好ましいといえる。以上の二点を改善するため、クランプ締めできる縦型の浸透圧測定装置を試作した。縦型であることからスラリー投入が容易であること、クランプにより両室を密閉していることから、横型装置よりも扱いやすいことが特徴である。

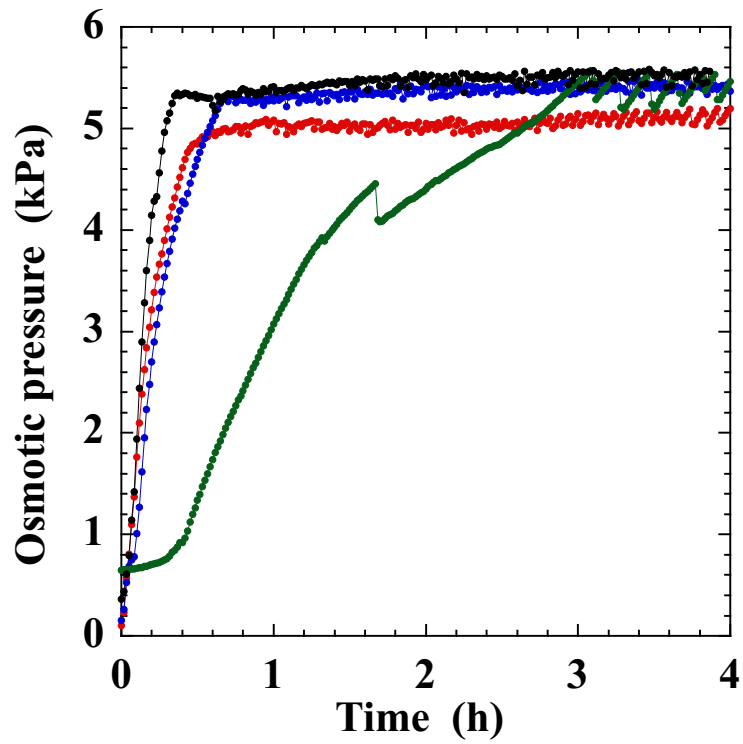


図 2.2 横型浸透圧測定装置で測定したシリカスラリーの浸透圧

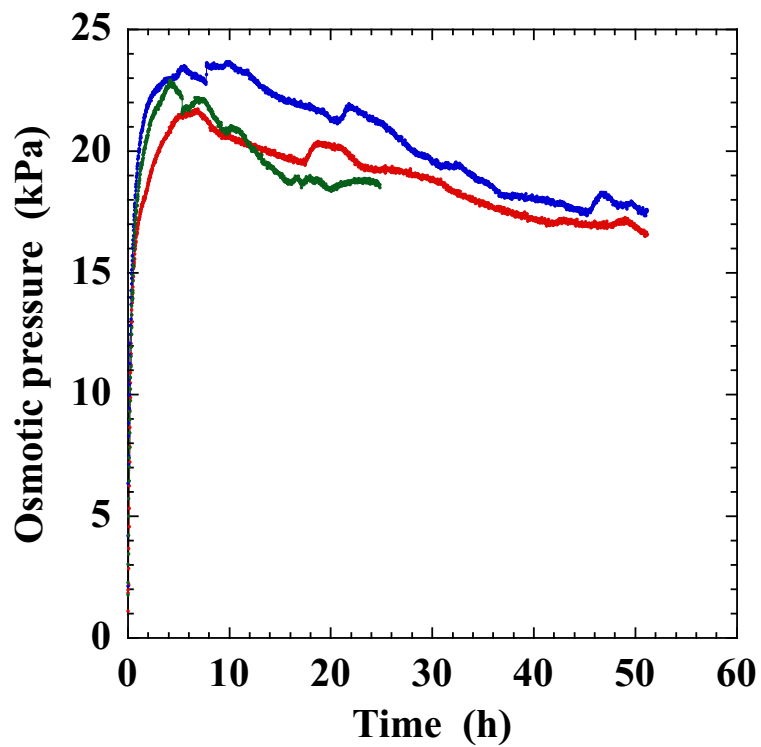


図 2.3 クランプ締めできる縦型の浸透圧測定装置で測定したシリカスラリーの浸透圧

クランプ締めできる縦型の浸透圧測定装置で測定したシリカナノ粒子スラリーの浸透圧を

図 2.3 に示す。図 2.3 より、測定開始 10h 程度で浸透圧の値は極大となり、その後減少していることが分かる。浸透圧の経時変化の詳細についてはまだ分かっていない部分もあるが、浸透圧は一定時間後に平衡値に達すると考えられるため、この結果は測定装置の不具合で圧力漏れが起きていると推測される。圧力が上昇している時に圧力が抜ける装置的要因としては、①分散媒室とスラリー室との結合部分、②分散媒室と圧力センサとの結合部分の 2つが考えられる。②については、十分にシールされていると考えられる（目視で水漏れは検出されていない）が、①については、クランプ締めであることから、装置面全体を均一に圧着できていない可能性が考えられ、密閉性が低かったと思われる（クランプの内側を確認することは難しいため水漏れがあるかは確認できていない）。そこで、図 2.4 に示すように分散媒室とスラリー室をクランプではなく、ねじ締めにより密閉した。

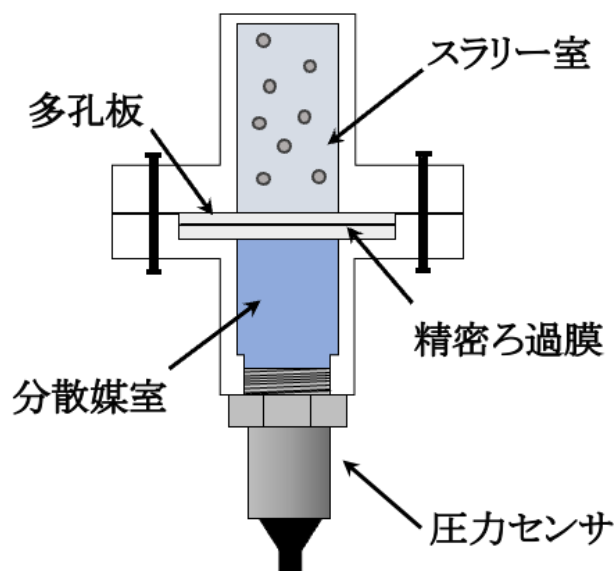


図 2.4 縦型浸透圧測定装置の模式図

試作した装置の検証のため、7.5 wt%(4 mM)の PEG(分子量 20000、富士フイルム和光純薬)水溶液の浸透圧を測定した。本実験では PEG 溶液の浸透圧を検出するために、PEG 溶液と分散媒を隔てる半透膜として、限外ろ過膜(PLHK04710、Merck、分画分子量 3000)を用いた。調製した PEG 溶液の浸透圧測定結果を図 2.5 に示す。試作した浸透圧測定装置は十分な密閉性が確保され、再現性よく PEG 水溶液の浸透圧が測定できていることが分かる。

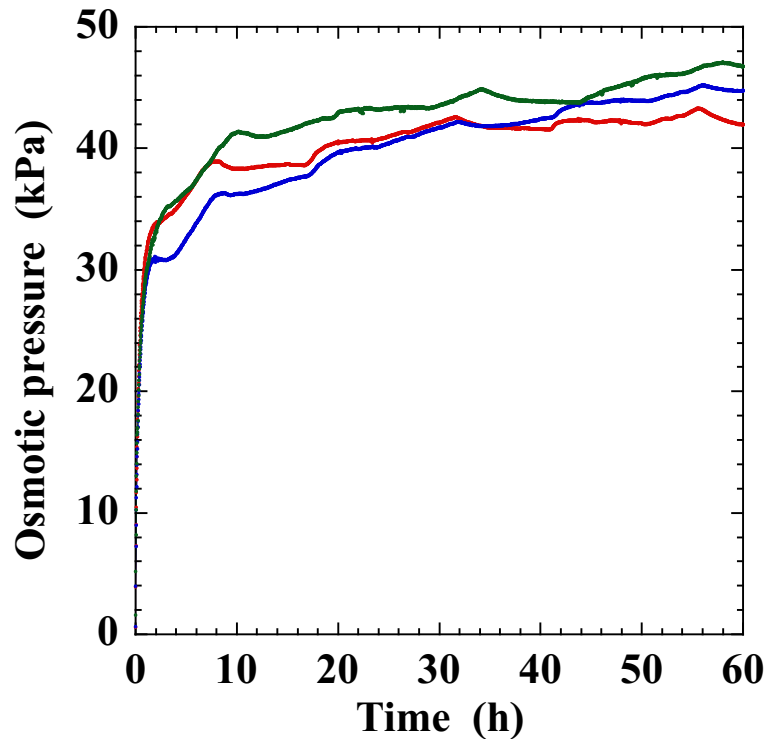


図 2.5 縦型浸透圧測定装置で測定した PEG 溶液の浸透圧

さらに分散状態の異なるシリカナノ粒子スラリーの浸透圧も測定した。図 2.6 に測定結果を示す。ここではスラリー中のイオン濃度を変化させることでナノ粒子の分散状態を変化させている。先述の DLVO 理論で示されているとおり、スラリー中のイオン濃度が高い方が粒子は凝集する。この時、浸透圧は粒子が凝集したイオン濃度が高いスラリーほど小さくなっている（添加した NaCl の浸透圧を測定してしまうと浸透圧はスラリー中のイオン濃度が高い方が大きくなるという逆の結果になるはずであるが、半透膜の設定が適切であり、装置も圧力もれなく測定できた結果、粒子の分散が良いほど浸透圧が大きくなっている）。すなわち粒子分散状態に応じた浸透圧が観測されていると言える。よって、以降の検討では、この縦型装置をスラリーの浸透圧測定に使用することとする。

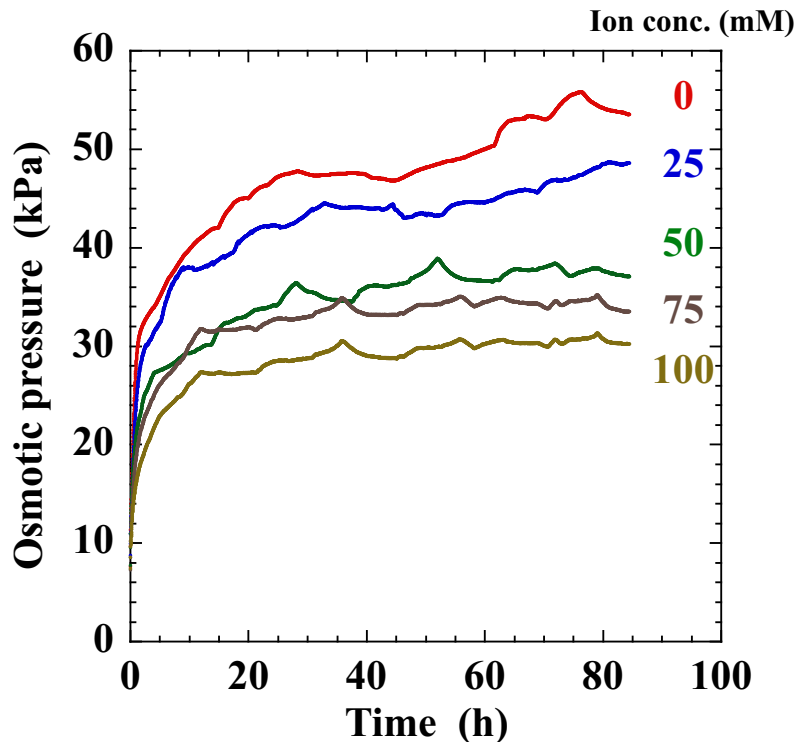


図 2.6 イオン濃度の異なるシリカスラリーの浸透圧測定結果

2.2 スラリーの浸透圧を解析するためのモデル

Strauss らの式*

本モデルは主に水系のスラリーを対象としており、水中で粒子が帯電することから浸透圧を導いているモデルである。水中の帯電粒子はまわりに対イオンを引き寄せ電気二重層を形成する。粒子どうしがある一定の距離より接近すると電気二重層が重なり、イオン濃度の高い領域が生まれる。このイオン濃度の高い領域とバルクとのイオン濃度差がスラリーの浸透圧の要因であるとして浸透圧をモデル化している。

スラリー中の1つの粒子について、粒子が占有できる空間（半径 β (m)の球）に占める粒子自身の体積（粒子半径 α (m)）の割合が、スラリーの粒子体積分率 ϕ と等しいとおくと以下の式が成り立つ。

$$\phi = \left(\frac{\alpha}{\beta}\right)^3$$

浸透圧がファン・ホッフの式で表され、位置 β におけるイオン濃度とバルクのイオン濃度の差で浸透圧が求まるとすると、浸透圧は以下の式で求めることができる。

$$\begin{aligned} P &= (n^+ + n^-)k_B T - 2nk_B T \\ &= 4nk_B T \sinh^2\left(\frac{ez\psi(\beta)}{2k_B T}\right) \end{aligned}$$

したがって浸透圧の測定値を用いれば、その時のスラリー内の粒子径 α を見積もることが

できる。ここで位置 β における電位 $\psi(\beta)$ (V) については、以下のポアソン・ボルツマンの式を位置 β における電場がゼロであるとして数値的に解いて求めた。

$$\frac{d^2\psi}{dR^2} + \frac{2}{R} \frac{d\psi}{dR} = \frac{8\pi e z n}{\epsilon} \sinh\left(\frac{e z \psi}{k_B T}\right)$$

なお、 n はバルクのイオン濃度 ($1/m^3$)、 k_B はボルツマン定数(J/K)、 T は絶対温度(K)、 e は電気素量(C)、 z は価数(-)である。

*参考文献 : M. Strauss, T. A. Ring, H. K. Bowen, Osmotic Pressure for Concentrated Suspensions of Polydisperse Particles with Thick Double Layers, J. Colloid Inter. Sci., 118 (1987) 326-334.

Carnahan and Starling の式*

本モデルは、ファン・ホッフの式を大きさのない分子から、ある大きさを持つ粒子へと拡張したモデルである。スラリー中に粒子が存在することによって溶媒の化学ポテンシャルが純溶媒の化学ポテンシャルと等しくなるように浸透圧が発生するという考え方である。本モデルは粒子の帯電のない非水系スラリーや帯電の影響が小さい水系スラリーを対象にしたものであり、浸透圧は次式で計算される。

$$P = a k_B T \frac{1 + \eta + \eta^2 - \eta^3}{(1 - \eta)^3}$$

$$= \frac{6 k_B T \eta}{\pi D_p^3} \frac{1 + \eta + \eta^2 - \eta^3}{(1 - \eta)^3}$$

ここで、 a は個数濃度 ($1/m^3$)、 η は粒子体積分率(-)、 D_p は粒子径(m)である。 a は体積濃度がわかっているならば粒子径の関数として書き換えることができるため、浸透圧の測定値から粒子径を見積もることができる。

*参考文献 : N. F. Carnahan, K. E. Starling, Equation of State for Nonattracting Right Spheres, J. Chem. Phys., 51 (1969) 635~636.

また、Strauss らのモデルと Carnahan-Starling のモデルはそれぞれ別の要因で発生する浸透圧を考えているため、本研究で対象とした水系ナノ粒子スラリーについては、両者に起因する浸透圧が測定されている可能性もある。そこで、両者の加成性が成り立つとしたモデルについても検討することとした。

2.3. 様々なナノ粒子スラリーの浸透圧測定

以下では、試作した装置による様々なナノ粒子スラリーの浸透圧測定の結果、及び、前節もモデルを使って、測定された浸透圧から計算した粒子径についても報告する。まず使用したスラリーを以下に示す。

・シリカスラリー

市販の SiO₂ ナノ粒子スラリー(ST40、日産化学、15 vol%、平均粒子径 15 nm)を用いた。塩化ナトリウムの添加量を 0.625, 1.25, 2.50, 5.00 mmol と変えることで粒子集合状態を変化させ、試験用スラリーとした。

・チタニアスラリー

試料粉体はチタニア粉末(TA300、TiO₂、平均粒子径 520 nm)、分散媒にイオン交換水を用いた。超音波バス中で 5 min 超音波を照射し、直径 1 mm のジルコニアボール(400 g)をビーズミル(MODEL:RMB、アイメックス株式会社)を用いて混合した。ビーズミルの回転数は 1500 rpm とし、混合時間は 15 min とした。ビーズミル終了後、スラリーとジルコニアボールを分離し、取り出したスラリーを 1 min 真空脱泡した。粒子濃度は 10 vol%とし、塩化ナトリウムの添加量を 0.0125, 0.0250, 0.125, 0.375, 0.500 mmol と変えることで粒子集合状態を変化させ、試験用スラリーとした。

・アルミナスラリー

試料粉体は易焼結アルミナ粉末(AES11E、Al₂O₃、平均粒子径 480 nm)、分散媒にイオン交換水を用いた。分散媒と粉体をポットに投入し、ボールミル混合を行った。ボールミル終了後、ポット出口でろ過しながらスラリーを取り出した。取り出したスラリーを 5 min 真空脱泡した。粒子濃度は 10 vol%とした。6 M の HCl 溶液を pH 調整剤として使用し、粒子のゼータ電位が 42.5, 48, 52.5, 58.5, 60 mV となるようスラリーの pH を調整することで粒子集合状態を変化させ、試験用スラリーとした。

またスラリーの pH を 3.0($\zeta = 60$ mV)に調整した、粒子濃度が 5, 10, 20, 40, 45 vol%と異なるスラリーを作製し、同じく試験用スラリーとした。

図 2.7 にシリカスラリーの浸透圧と平均粒子径(動的光散乱法により測定)の関係を示す。

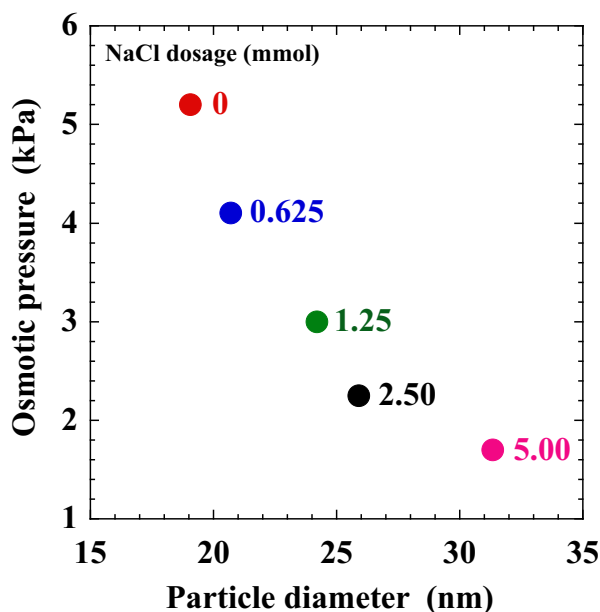


図 2.7 シリカスラリーの浸透圧と平均粒子径の関係

図より、スラリー中のイオン濃度が増加するほど浸透圧が小さくなることがわかる。スラリー中のイオンは半透膜を透過でき、イオンの浸透圧は測定されないことは予備試験により確認されている。したがって、イオン濃度の増化に伴いスラリーの浸透圧が小さくなった原因としては、スラリー中のイオン濃度の増加に伴い、電気二重層が圧縮され粒子が凝集したためであると考えられる。これは DLVO 理論とも定性的には一致しており妥当な結果である、また、平均粒子径の変化からも、スラリー中のイオン濃度の増加とともに粒子径が増加しており、粒子が凝集していることがわかる。

測定結果をより定量的に考察するために、先述のモデルで浸透圧からスラリー中の粒子径を試算した。調製したスラリーの条件において、浸透圧を計算するために必要なゼータ電位は、あらかじめ同じ pH のスラリーの値を測定し用いた。また、スラリー中のイオン濃度は、塩化ナトリウム添加量が 0 mmol のとき、Na イオン濃度を実測し、2 倍することで初期イオン濃度として計算した。図 2.8 に Carnahan-Starling の式を用いてスラリーの浸透圧測定値から求めた粒子径を示す。図 2.9 に Strauss らのモデルを用いてスラリーの浸透圧実測値から求めた粒子径を示す。

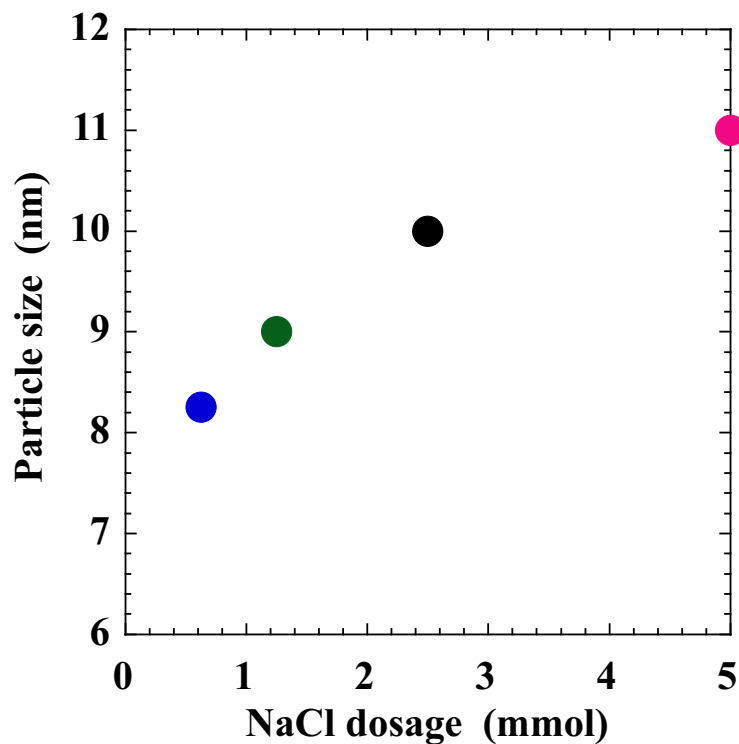


図 2.8 Carnahan-Starling の式から求めた粒子径

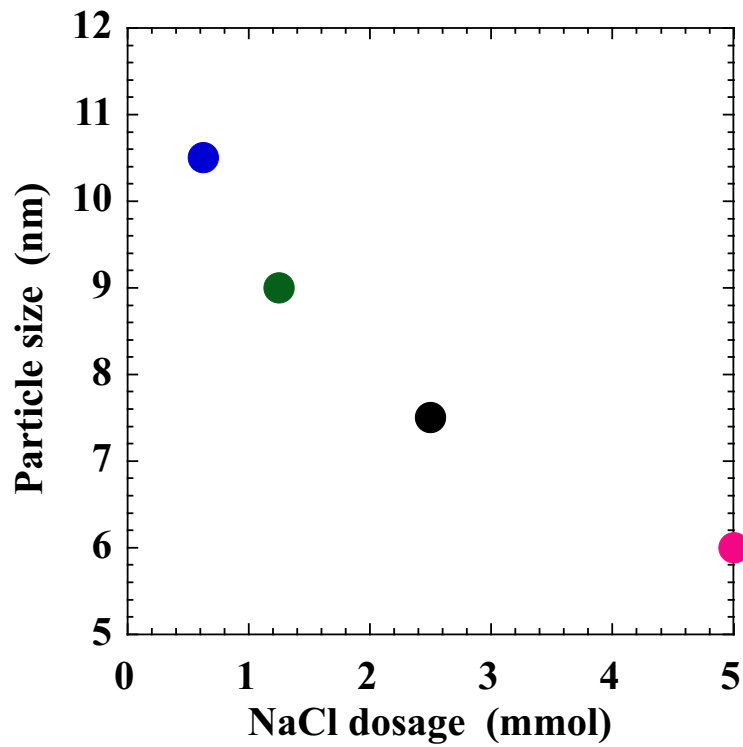


図 2.9 Strauss らのモデルから求めた粒子径

塩濃度の増加とともに浸透圧は小さくなっていったが、計算された粒子径を比較すると、Carnahan-Starling の式と Strauss らのモデルとでは、スラリーの塩濃度による粒子径の変化は異なる傾向を示した。Carnahan-Starling の式から求めた粒子径はイオン濃度とともに増加し、Strauss らのモデルから求めた粒子径はイオン濃度の増加とともに減少することがわかった。ここで、スラリー中の平均粒子径を DLS により測定した結果と浸透圧から計算した粒子径の関係を図 2.10 に示す。

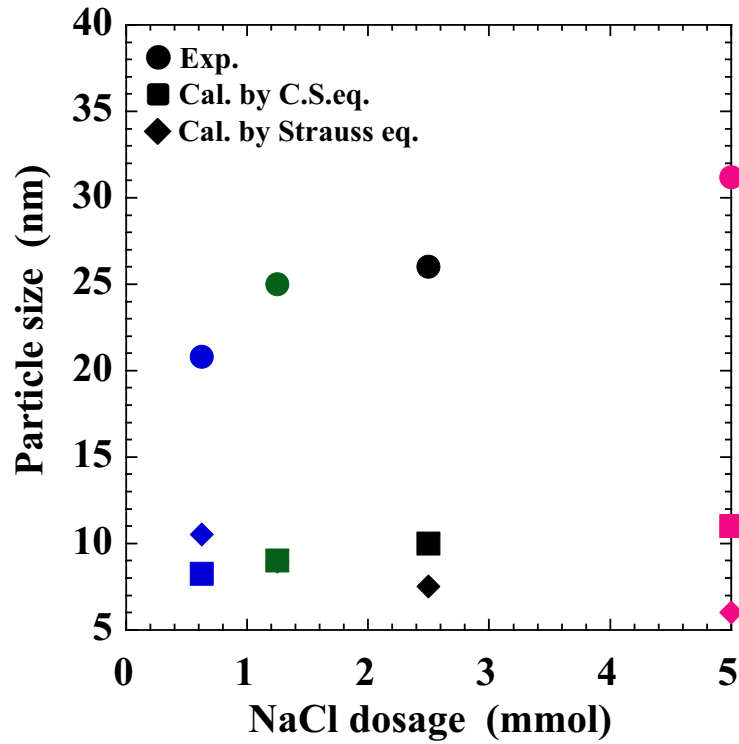


図 2.10 粒子径の実測値と浸透圧モデルによる計算値の比較

図 2.10 より、Strauss らのモデルで求めた粒子径は、塩濃度の増加とともに減少しており、実測した粒子径とは異なる傾向を示していることがわかる。これに対して、Carnahan-Starling の式から求めた粒子径と実測した粒子径の間には良い相関があり、いずれもスラリー中の塩濃度とともに増加することがわかった。

図 2.11 にはチタニアスラリーの浸透圧を、図 2.12 には見かけ粘度を示す。

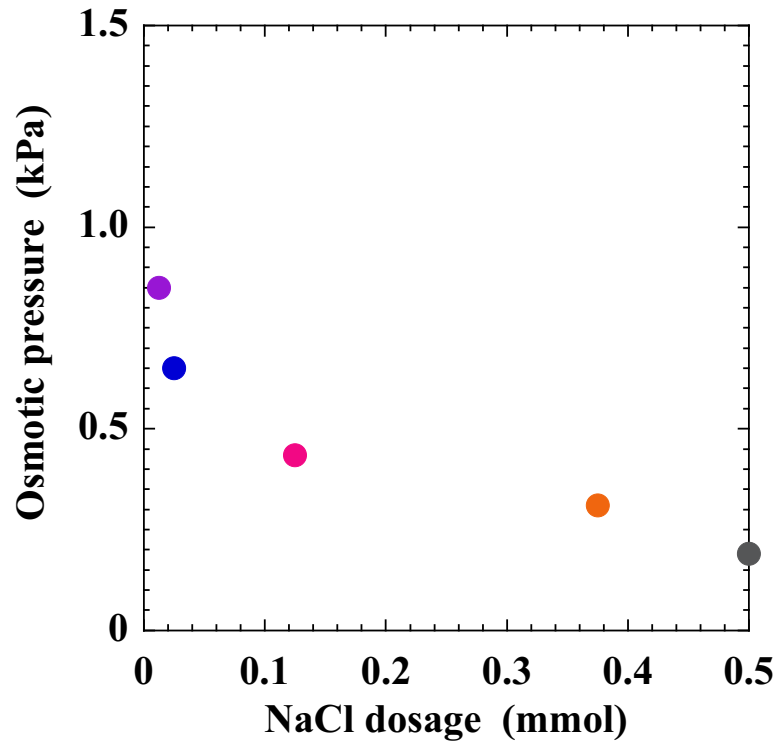


図 2.11 チタニアスラリーのイオン濃度と浸透圧の関係

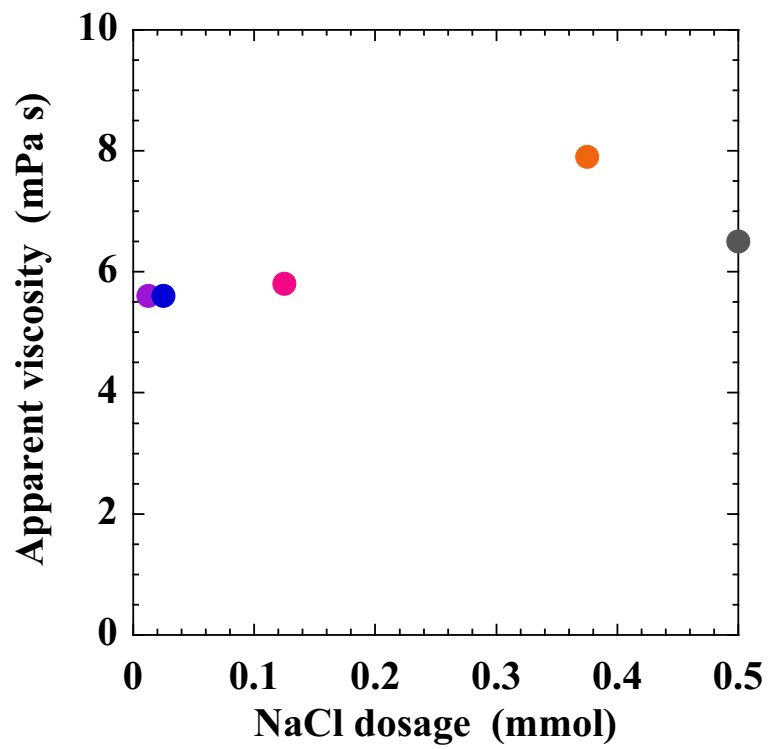


図 2.12 チタニアスラリーのイオン濃度と粘度測定の結果

図 2.11 から、イオン濃度の増加に伴いスラリーの浸透圧が減少していることがわかる。これは、シリカスラリーと同様に、イオン濃度の増加に伴い、電気二重層厚さが減少し、粒子が凝集したためであると考えられる。また、図 2.12 の粘度測定結果からもイオン濃度の増加に伴い見かけ粘度が大きくなっていることから、スラリー中の粒子が凝集していることが確認できる。

図 2.13 に Carnahan-Starling の式を用いてスラリーの浸透圧測定値から求めた粒子径を示す。図 2.14 に Strauss らのモデルを用いてスラリーの浸透圧実測値から求めた粒子径を示す。

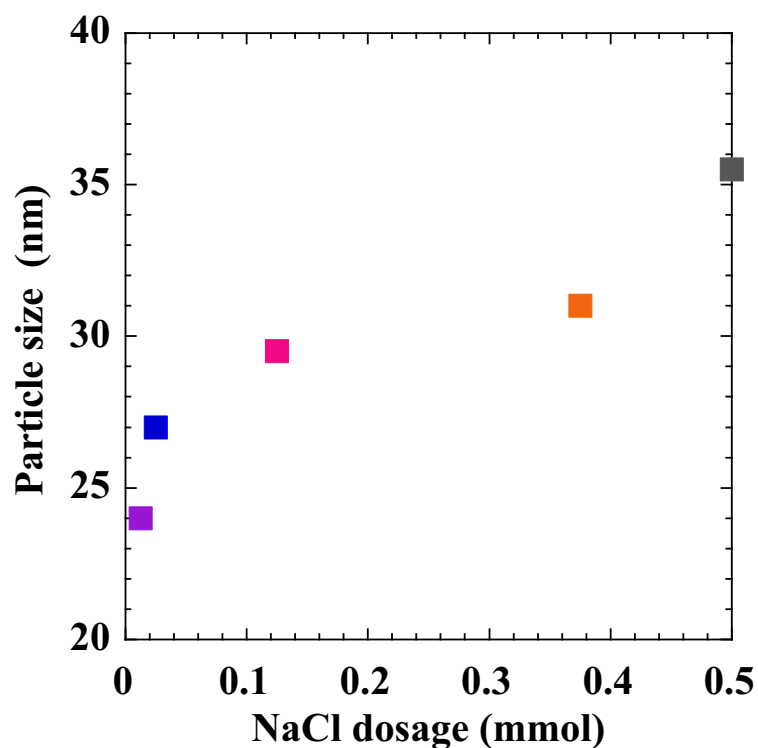


図 2.13 Carnahan-Starling の式から求めた粒子径

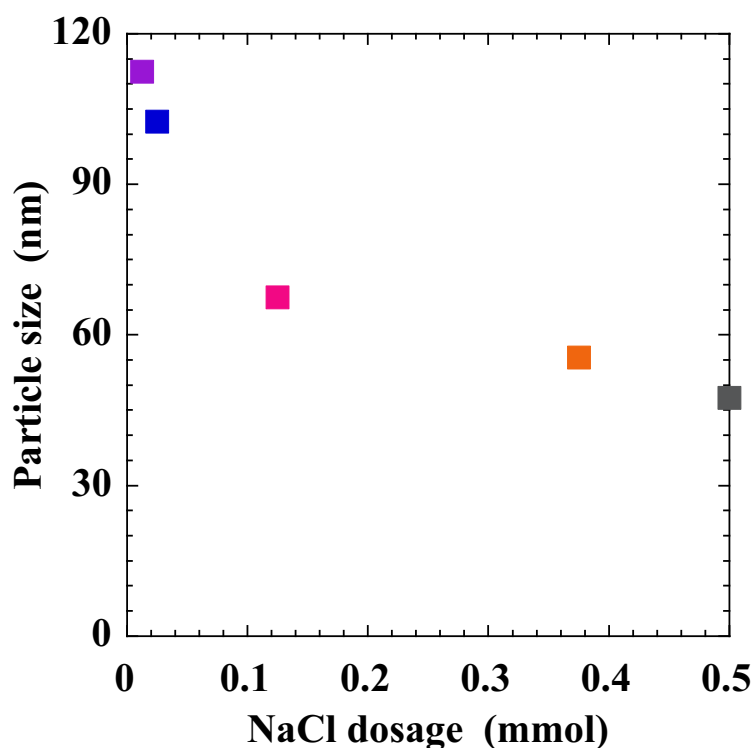


図 2.14 Strauss らのモデルから求めた粒子径

図 2.14 より、Strauss らのモデルで求めた粒子径は、塩濃度の増加とともに減少しており、実測した粒子径とは異なる傾向を示していることがわかる。これに対して、Carnahan-Starling の式から求めた粒子径と実測した粒子径の間には良い相関があり、いずれもスラリー中の塩濃度とともに増加することがわかった。

以上をまとめると、チタニアスラリーとシリカナノ粒子スラリーのいずれのスラリーであっても、Carnahan-Starling の式で求めた粒子径が、実測したイオン濃度変化に伴う粒子径の変化と定性的に一致し、スラリーの分散・凝集状態をよく表していることがわかった。

図 2.15 にはゼータ電位を変化させて粒子の分散状態を変化させたアルミナスラリーの浸透圧を、図 2.16 には見かけ粘度を示す。

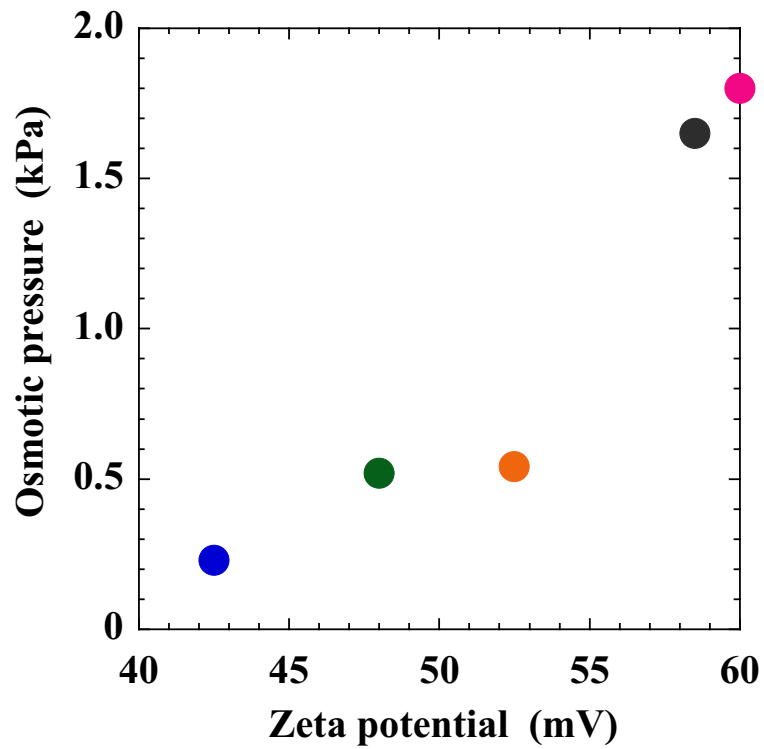


図 2.15 ゼータ電位の異なるアルミナスラリーの浸透圧

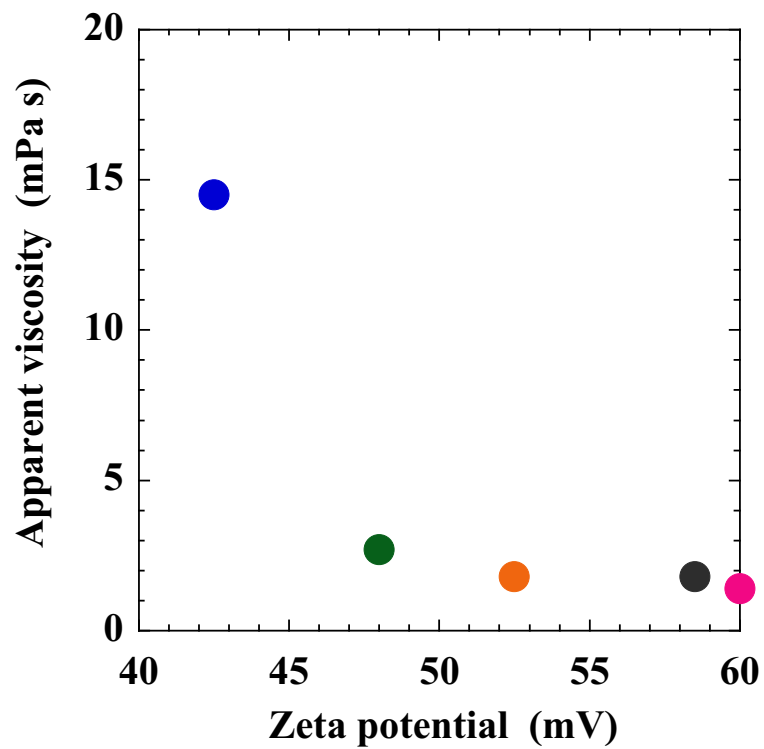


図 2.16 ゼータ電位の異なるアルミナスラリーの見かけ粘度

図 2.15 に示したとおり、粒子のゼータ電位が減少するに伴い実測したスラリーの浸透圧が減少していることがわかる。これは、粒子のゼータ電位が小さくなったことで粒子間の静電反発力が弱まり、粒子が凝集したためであると考えられる。また、図 2.16 の粘度測定結果からもゼータ電位の減少に伴い見かけ粘度が上昇していることから、スラリー中の粒子が凝集していることが確認できる。

図 2.17 に粒子のゼータ電位を変化させて分散状態を変化させたアルミナスラリーに対して、Carnahan-Starling の式を用いてスラリーの浸透圧測定値から求めた粒子径と Strauss らのモデルを用いてスラリーの浸透圧実測値から求めた粒子径を示す。

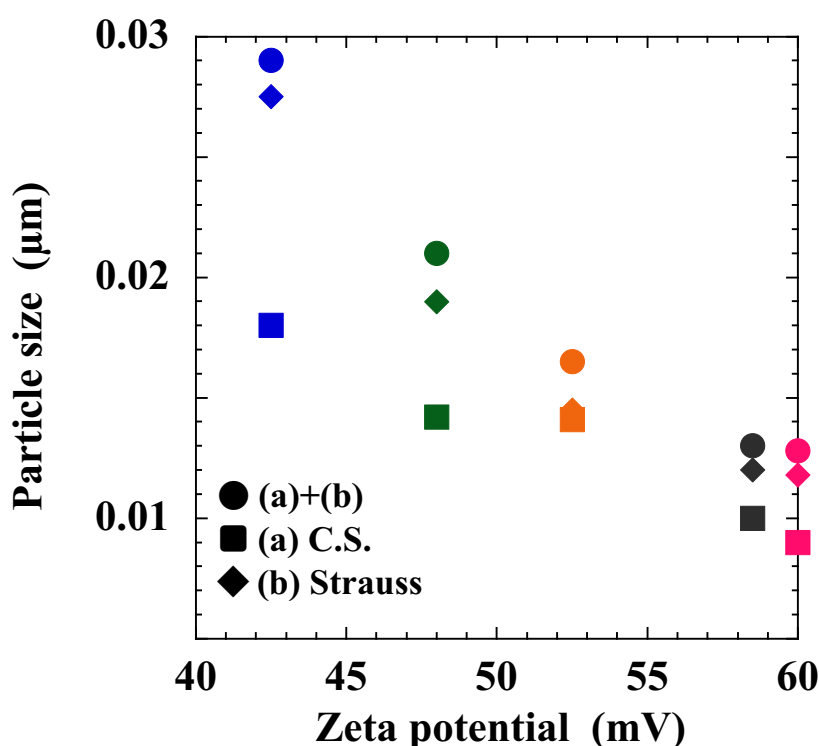


図 2.17 ゼータ電位と各モデルで計算した粒子径との関係

ゼータ電位が大きい、すなわち、静電反発力が大きくスラリー中の粒子が分散しているスラリーほど浸透圧が大きいことがわかる。また、Carnahan-Starling の式を用いてスラリーの浸透圧測定値から求めた粒子径、及び、Strauss らのモデルを用いてスラリーの浸透圧実測値から求めた粒子径、いずれもゼータ電位の増加に伴い小さくなっていることがわかる。これは、浸透圧及び見かけ粘度から判断したスラリー中の粒子分散状態の変化とよく対応している。

図 2.18 に粒子濃度(粒子間距離)を変化させたアルミナスラリーの浸透圧を、図 2.19 に見かけ粘度を示す。

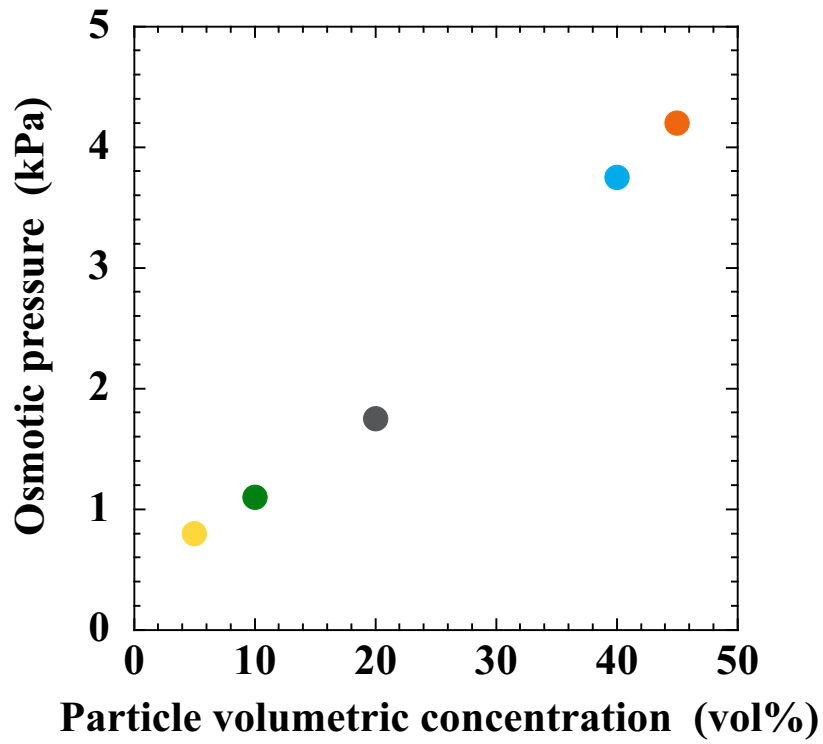


図 2.18 異なる粒子濃度のアルミナスラリーの浸透圧

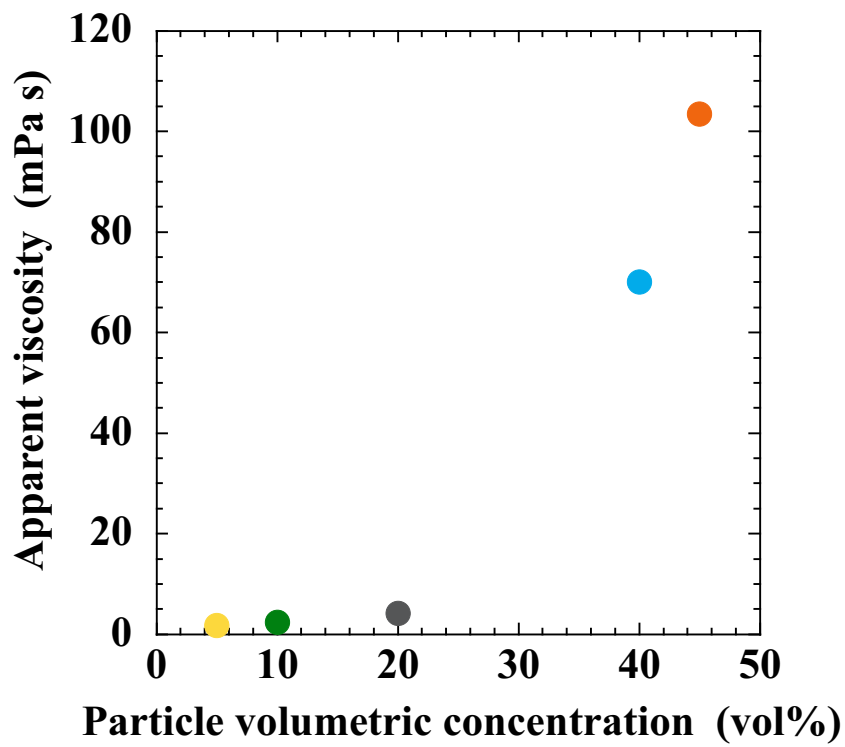


図 2.19 異なる粒子濃度のアルミナスラリーの見かけ粘度

図 2.18 から、粒子濃度の増加に伴い浸透圧が大きくなっていることがわかる。これは Carnahan-Starling の式（そのもとであるファン・ホッフの式）から明らかなように、液中の粒子数の増加が原因である。図 2.19 の見かけ粘度についても、Kriger らの式が示すように、粒子濃度の増加にともない見かけ粘度が上昇している。

図 2.20 に粒子濃度が異なるアルミナスラリーについて、Carnahan-Starling の式を用いてスラリーの浸透圧測定値から求めた粒子径と Strauss らのモデルを用いてスラリーの浸透圧実測値から求めた粒子径を示す。

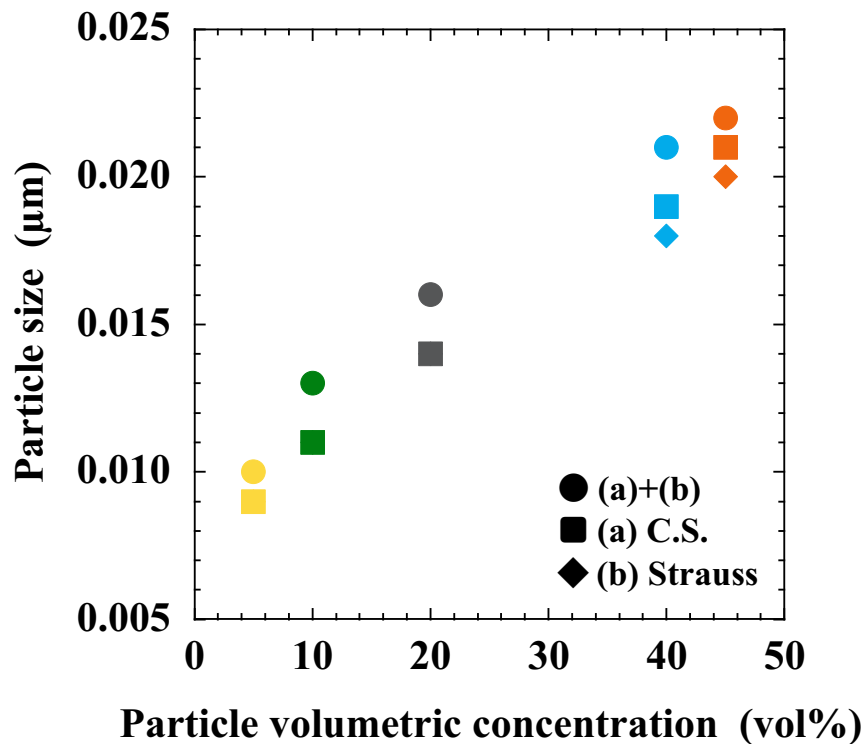


図 2.20 粒子濃度が異なるスラリーの浸透圧から求めた粒子径

図 2.18 から分かるように、Carnahan-Starling の式から予想される通り、粒子濃度が大きいほど浸透圧が大きくなっていた。しかし、Carnahan-Starling の式を用いてスラリーの浸透圧測定値から求めた粒子径、及び、Strauss らのモデルを用いてスラリーの浸透圧実測値から求めた粒子径は、いずれも粒子濃度の増加に伴い大きくなっていることがわかる。従って、粒子濃度が増加するほど、浸透圧は大きくなるが、より定量的な解析の結果、スラリー中の粒子が凝集していることが分かった。

また、図 2.20 に示した流動曲線の結果から得られるせん断速度 200 s^{-1} のときの見かけ粘度を用いて、以下の Kriger の式から計算される粘度と比較した結果を図 2.21 に示す。

$$\eta_r = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{-K_e \phi_m}$$

ここで、分散粒子の球状因子は $K_e=2.5$ とした。また、最密充填体積分率 ϕ_m は、立方充填

構造と仮定し $\phi_m = 0.52$ として計算した。

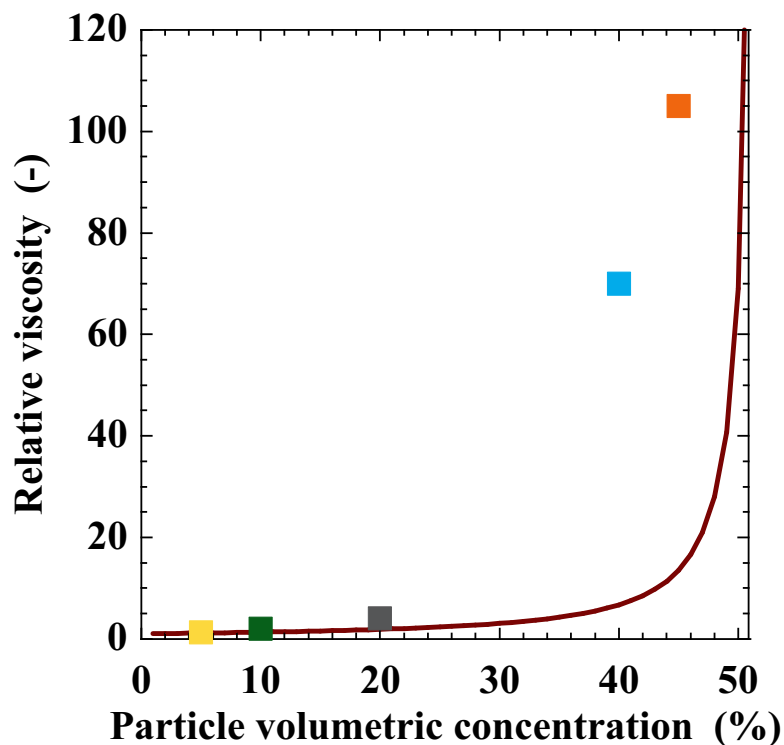


図 2.21 粒子濃度と相対粘度の関係

図 2.21 の縦軸はスラリーの相対粘度を示しており、溶媒の粘度の変化を考慮し、粒子の分散状態の変化に伴う粘度変化を考察する。相対粘度の粒子濃度依存性が Kriger の式で予測できる場合、粒子間相互作用が無視できるということになるため、粒子濃度によらず粒子の分散状態は同一(良く分散した状態)であったと推定できる。図 2.21 より粒子濃度 40, 45vol% スラリーの相対粘度は、クリーガーの式から大きく外れていることが分かる。すなわち、粒子濃度の増加に伴い粒子が凝集していることを示している。以上より、粒子濃度の増加に伴い浸透圧は大きくなるが、浸透圧のモデルにより計算された粒子径の変化が示すとおり、粒子濃度が 40 vol%程度にまで大きくなると、スラリー中の粒子が凝集するということが示された。

Strauss のモデル及び図 2.22 に示すように、2 粒子が接近すると、電気二重層が重なることで対イオン濃度が高くなり、それを解消すべく静電反発力、すなわち浸透圧が発生する。ここで、 κ^{-1} は電気二重層厚さ(m)、 α と β はそれぞれ粒子径(m)と隣接する粒子との中間位置を表す。

浸透圧（電気二重層の重なり）

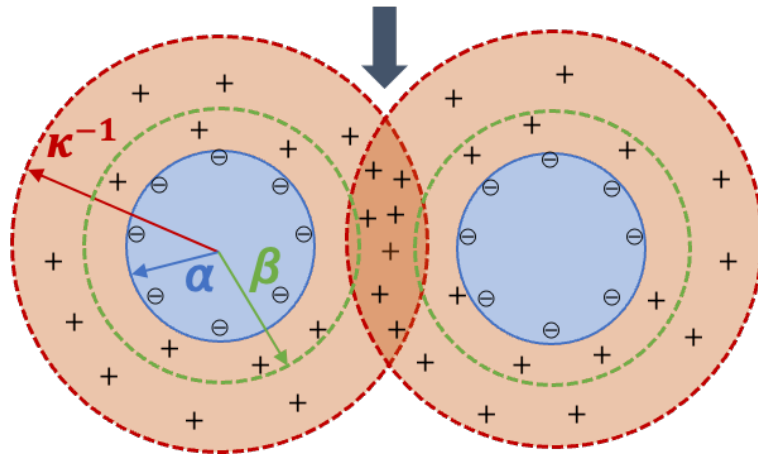


図 2.22 電気二重層の重なりによる浸透圧発生モデル

今回使用したシリカ及びチタニアスラリーについて、形成される電気二重層と粒子のサイズの関係を図 2.23 に示す。

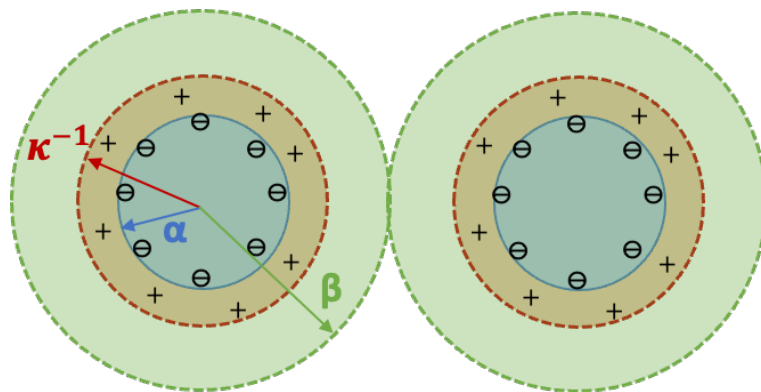


図 2.23 本研究で使用したスラリーの電気二重層の重なり

いずれのスラリーについても粒子が占有する空間に対して電気二重層が極めて薄いことがわかる。従って、静電的相互作用による浸透圧が生じるのに十分な電気二重層の重なりが無い場合、Strauss らのモデルで計算した粒子径については実測の粒子径の変化傾向とは異なっていたのではないかと考えられる。一方で、ナノ粒子スラリーの浸透圧測定においては、粒子の沈降はほとんど起こらないと考えられるが、拡散による濃度分極が起こっている可能性は否定できない。濃縮層が形成された場合には粒子濃度はスラリーの粒子濃度よりも増加しているため、浸透圧に有効な電気二重層の重なりが生じている可能性もある。今回は粒子 1 つの占有体積をスラリーの粒子体積分率と等しいと置いて粒子間距離を算出しているため、実際のナノ粒子スラリーではさらに粒子間距離が狭くなっていることも考えられる。粒子間距離の見積もりと浸透圧モデルの関係については今後もさらに検討していく必

要がある。

3.シート成形体密度の予測

前節でナノ粒子スラリーの浸透圧から粒子分散状態が的確に評価できることを示した。ナノ粒子スラリーの浸透圧測定の有効性についてはすでにナノコンポジットの作製プロセスにおいて示しているが、同様にセラミックスシート成形にも応用を試みた。

平均粒子径 50 nm のチタン酸バリウム粒子を使用し粒子濃度が 16 vol% の水系スラリーを調製した。分散剤としてポリカルボン酸アンモニウムを使用し、添加量を 0.27-1.44 mg/g-powder と変化させた。バインダーにはポリビニルアルコールを使用し、添加量はスラリー全量に対して 5.0 mass% で一定とした。スラリーは卓上型媒体攪拌ミル（ビーズミル）を使用した。得られたスラリーをアルミカップ内に一定量入れて乾燥させ、成形体（乾燥固化体）を得た。乾燥した成形体を仮焼し、アルキメデス法にて成形体密度を求めた。また、調製したスラリーは前節で示したナノ粒子スラリーの浸透圧測定装置にて浸透圧を測定した。このとき、一部の未吸着高分子は限外濾過膜を通過しているが、限外濾過膜を通過できない高分子が一定量存在することが分かったため、あらかじめ粒子を除いた高分子水溶液（分散剤とバインダーの混合溶液）の浸透圧を測定し、先述のスラリーの浸透圧から減じることで得られた値をチタン酸バリウムナノ粒子スラリーの浸透圧として、成形体密度との比較に用いた。

図 3.1 に浸透圧の値と成形体密度の関係を示す。図から分かるようにスラリーの浸透圧が大きくなるほど成形体密度も増加していることが分かる。

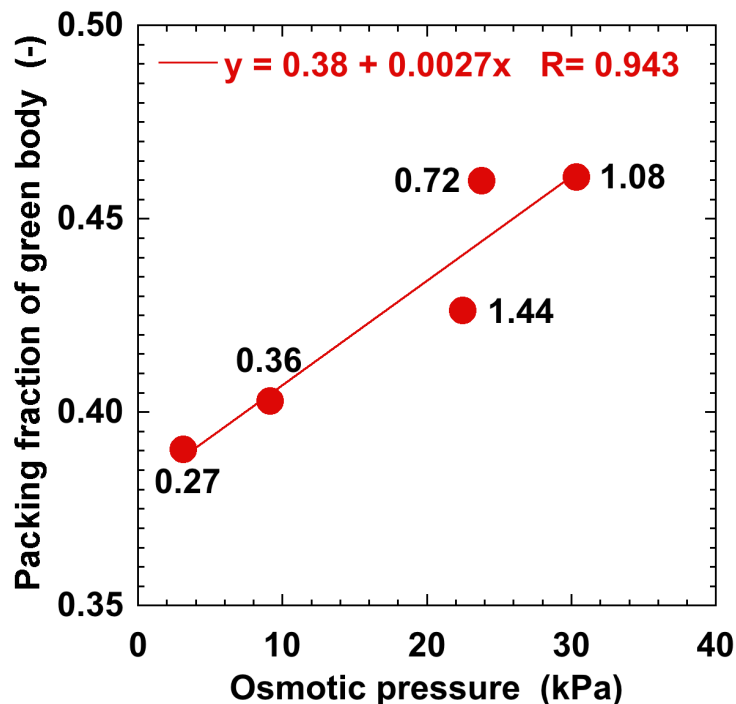


図 3.1 チタン酸バリウムスラリーの浸透圧と成形体充填率の関係

浸透圧が大きいほど粒子は分散しているためこの両者の関係は妥当であり、相関係数も0.943と高く、ナノ粒子スラリーの浸透圧測定から成形体密度を的確に予測できる可能性が示された。一方で、従来から広く行われている見かけ粘度測定による成形体密度予測と比較を行った。同一のスラリーの見かけ粘度をレオメータで測定した。このときせん断速度は、シート成形でスラリーが受けるせん断速度を想定し 34 s^{-1} とした。一般にスラリーの見かけ粘度は粒子が凝集しているほど大きくなる。これは粒子の凝集体中に取り込まれた溶媒はスラリーの流動には関与できなくなるため、粒子濃度が見かけ上増加したことになるためである解釈される。しかしながらセラミックス成形で使用されるスラリーなどは、スラリー中に多くの高分子（バインダーなど）が含まれているために、粒子の分散状態だけでなく、バインダーの濃度や状態によってもスラリーの見かけ粘度が変化する。成形体の密度はスラリー中の粒子の分散状態に強く影響を受けるため、粒子の分散状態の変化によるスラリーの見かけ粘度の変化が重要であると考えられる。よって、今回のスラリーの見かけ粘度測定においては、スラリーを遠心分離して得られた溶液の見かけ粘度を同一のせん断速度で測定し、スラリーの見かけ粘度と遠心分離した溶液の見かけ粘度で除した相対粘度を成形体密度予測に使用した。スラリーの相対粘度と成形体密度の関係を図3.2に示す。

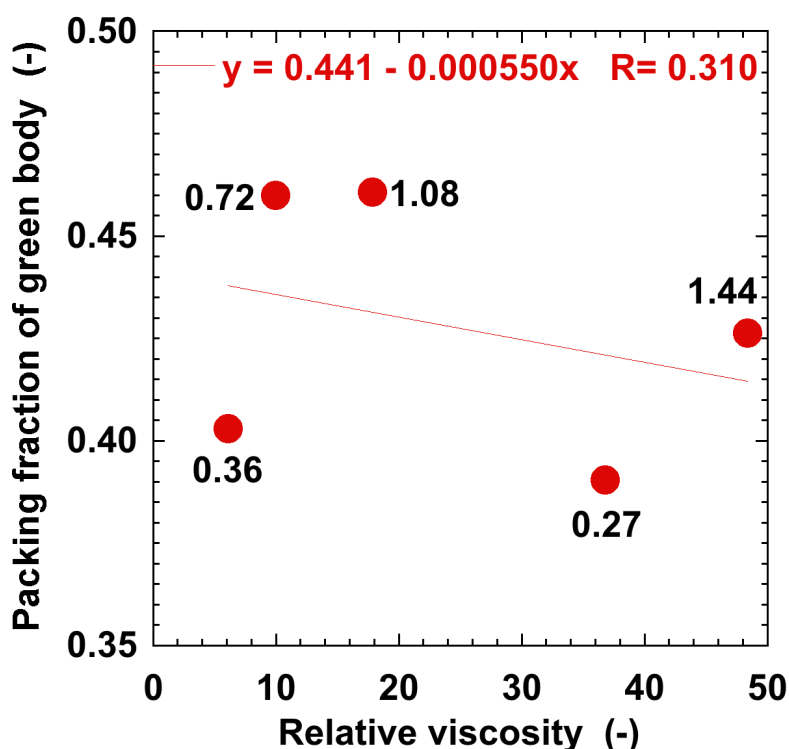


図3.2 チタン酸バリウムスラリーの見かけ粘度と成形体充填率の関係

図からわかるようにスラリーの相対粘度と成形体密度には明確な相関が見られず、成形体密度を予測できる可能性は低い。この要因は必ずしも明確にはなっていないが、まずナノ粒子スラリーにおいては従来のように見かけ粘度（相対粘度）が大きいほど粒子が凝集してい

るとは限らず、粒子が分散するほど見かけ粘度が大きくなる場合があることが報告されている。これはナノ粒子の凝集体が密度が高い場合に見られ、凝集体が解砕されて粒子が分散するほど溶媒との相互作用が増加し見かけ粘度が大きくなると考えられている。また次節で詳細に示すように、セラミックスの成形過程は粒子濃度が増加していく過程であるため、見かけ粘度測定はスラリーの分散評価としては適切な方法であっても、必ずしも成形体密度予測には適さないのではないかと考えられる。

このようにナノ粒子スラリーの浸透圧測定がセラミックシート成形における成形体密度の予測に利用できる可能性を示すことができた。しかしながらシート成形に使用するスラリーの粒子径は主に数 100 nm であり、浸透圧が検出されにくいこと、及び、成形用の高分子（バインダー）が相当量含まれることから、新たな評価方法についても検討し、成形体の密度予測を行った。以下では、スラリーの乾燥試験による迅速かつ的確な成形体密度予測の可能性を検証した結果についてまとめる。

粒子はチタン酸バリウム（平均粒子径 0.7 μm 、富士チタン工業株式会社製 HPBT-1）を使用した。所定量のイオン交換水と混合することで粒子濃度 45 vol%（83.1 mass%）の水系スラリーを調製した。分散剤にはポリカルボン酸アンモニウム（分子量 6000-10000、中京油脂株式会社製 セルナ D-305、以降 PCA と略記する）、バインダーにはポリビニルアルコール（分子量 72000-86000、以降 PVA と略記する）を使用した。PVA 添加量はスラリー全量に対して 0.25 mass% で一定として、PCA 添加量を粒子 1 g あたりに対して 2, 4, 6, 8, 10 mg と変化させた。また、スラリー中の粒子の分散・凝集状態を考察するために、上記の組成からバインダー（PVA）のみを除いたスラリーも調製した。スラリー評価は重力沈降試験、遠心沈降試験、流動曲線の測定、及び、乾燥試験で行った。

スラリーの重力沈降試験及び遠心沈降試験は、調製したスラリーを沈降管（直径 15 mm）に高さ 75 mm まで投入して行った。遠心沈降試験においては、スラリーを入れた沈降管を卓上遠心分離機にセットし、回転数 500, 750 rpm（遠心効果 45, 100 G）で遠心分離した。遠心沈降試験においては、比較のために、重力場でスラリーを沈降終了まで静置したものを、遠心加速度 45G の条件で遠心圧密する実験も行った。

さらに、調製したスラリーの乾燥試験を以下の手順で行った。スラリー 30 g をアルミ製の円筒型のカップ（直径 50 mm、深さ 15 mm）に入れ、電子天秤の上に置いた。このとき、スラリー上部に固定したレーザー変位計により、投入スラリー高さを測定した。室温・大気環境下で静置し、水の蒸発によるスラリー重量の経時変化及び乾燥粒子層の高さを測定した。重力及び遠心沈降試験の堆積層充填率及び乾燥試験の乾燥粒子層の充填率はいずれも物質収支から算出した。

さらにスラリーの流動曲線をレオメータにより測定した。せん断速度を 0~200 s^{-1} まで 180 s で上昇させ、その間のせん断応力の変化を測定した。スラリーの見かけ粘度はシート成形時のせん断速度 20 s^{-1} の条件で算出した。またスラリーの溶媒（スラリーから粒子のみを除いた水溶液）の粘度を別途測定し、その溶媒の粘度で見かけ粘度の値を除いて相対粘度

も算出した。

調製したスラリーはドクターブレード法でシート成形した。スラリーを PET フィルム上に置いたブレードギャップ 1.0 mm に調整したアプリケーションの液溜めに投入し、0.6 m/min で PET フィルム上を移動させ、シート成形体を得た。得られたシート成形体は室温で 24 h 以上乾燥させ、得られたシートの充填率をアルキメデス法で測定した。

まずはじめに試験終了までに要した時間を比較する。表 3.1 に、重力沈降試験、遠心沈降試験、乾燥試験において、堆積層高さが一定となるまでに要した時間を示す。試験終了までに要した時間は、重力沈降試験が最大で 45 days であったのに対して、遠心沈降試験は 100 G の場合で 12 h、45 G でも 18 h、乾燥試験は 16.5 h であり、遠心沈降試験及び乾燥試験の方が重力沈降試験に比べ大幅に評価時間は短くてすむ。

表 3.1 試験終了までに要する時間の比較*

	Dispersant dosage [mg/g-powder]				
	2.0	4.0	6.0	8.0	10.0
Gravitational sedimentation	18	31	31	45	31
Centrifugal sedimentation 45 G	15	18	15	15	15
Centrifugal sedimentation 100 G	12	12	12	12	12
Drying test	16.5	14.0	12.5	16.5	14.0

*表中の単位は、沈降試験は day、乾燥試験は h である。

図 3.3~3.5 には重力沈降・遠心沈降及び乾燥試験により得られた堆積層の充填率とシート成形体の充填率の相関を示す。

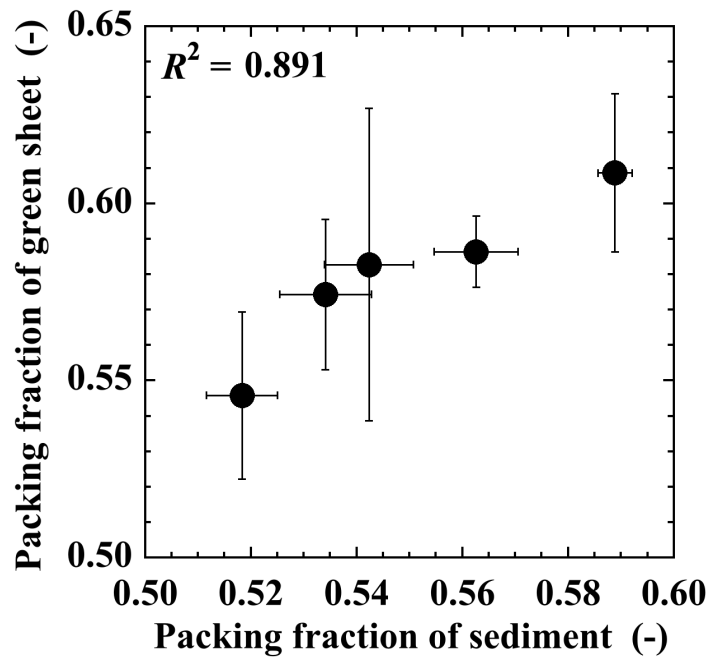


図 3.3 重力沈降試験の堆積層充填率と成形体充填率の関係*

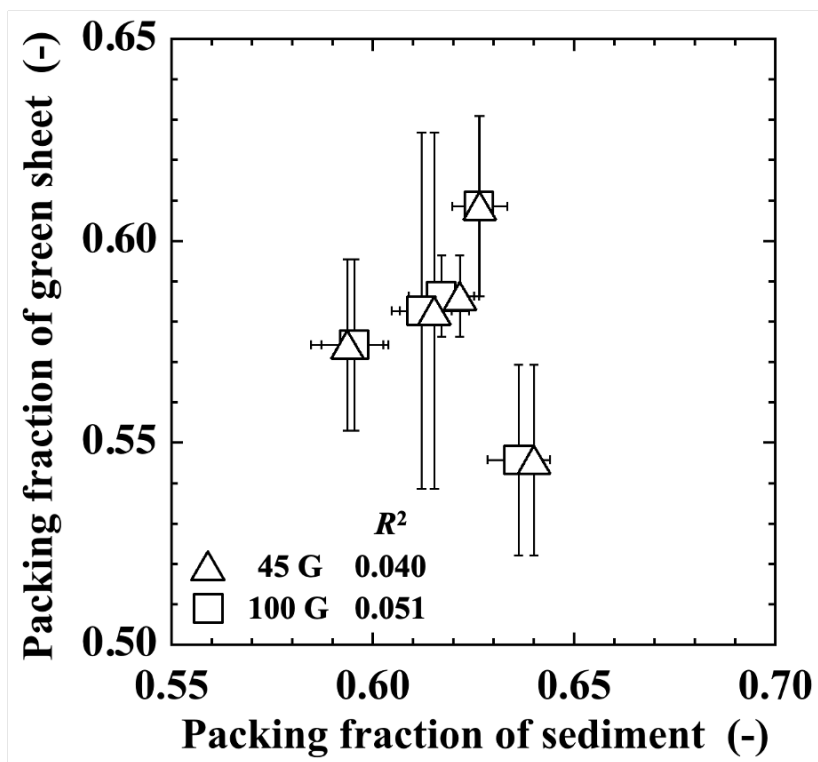


図 3.4 遠心沈降試験の堆積層充填率と成形体充填率の関係*

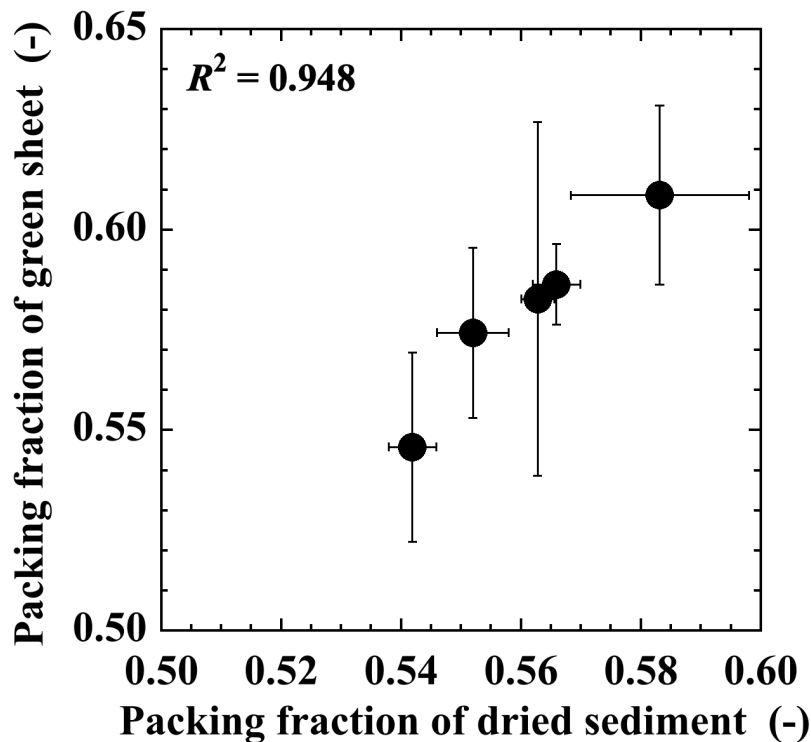


図 3.5 乾燥試験の乾燥固化体充填率と成形体充填率の関係*

図 3.3 からわかるように、重力沈降試験で得られた堆積層充填率と成形体充填率との間に良い相関があり、堆積層充填率が高い、すなわち充填性の良いスラリーから、密度の高い成形体が得られることが示された。同様に図 3.5 から、乾燥試験の堆積層充填率が大きいスラリーから得られたシート成形体の密度は大きくなっており、この 2 つにも良い相関があることがわかる。成形後のシートでは溶媒が蒸発しながら粒子が堆積（充填）するので、この過程を模擬している乾燥試験の堆積層充填率とシート成形体の充填率との間に良い相関があるのは妥当なことであり、また、この過程では粒子の充填性が重要であることを考えると重力沈降試験の堆積層充填率と成形体充填率の間にも良い相関があるのは妥当である。

一方で、図 3.4 に示した遠心沈降試験の結果では、遠心加速度が 45,100 G いずれの場合においても堆積層充填率と成形体充填率の相関が悪くなっている。したがって、遠心沈降試験は乾燥試験と同様に評価時間は大幅に短縮できるが、重力沈降試験及び乾燥試験のようにシート成形体の密度を予測することは難しいと言える。

図 3.6 に重力沈降・遠心沈降により得られた堆積層の充填率、及び、シート成形体の充填率を分散剤添加量に対する変化として示す。

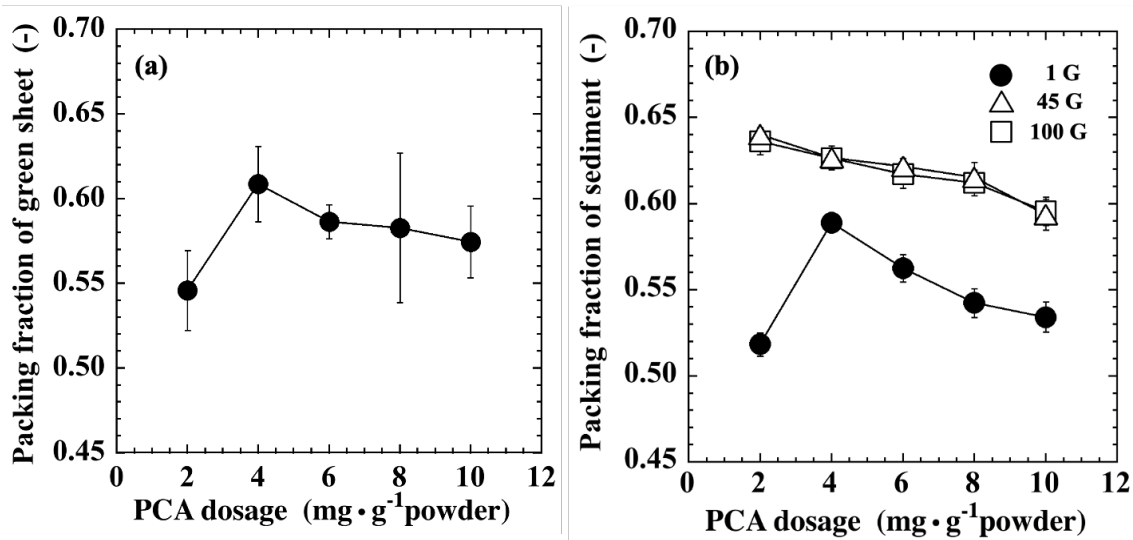


図 3.6 分散剤添加量による各種充填率の変化 (a)成形体、(b)各種スラリー評価*

図からわかるように、分散剤添加量 2.0 mg の場合を除けば、分散剤添加量に対するシート成形体の充填率の変化傾向は、重力沈降試験でも遠心沈降試験でも同一であり、分散剤添加量の増加に伴って充填率は減少していく。これはバインダーを添加する前の、すなわち、分散剤添加量によって粒子の分散状態を制御したスラリーの特性を反映したものと考えられる。すでにバインダーを含まないチタン酸バリウムスラリーにおいて、分散剤添加量が 4.0 mg 以上では、分散剤添加量が増加するとともに粒子に吸着していない未吸着の分散剤量が増加することが分かっている*。粒子に吸着した分散剤と溶液中の未吸着分散剤の負電荷同士が反発することで吸着層厚さが減少するため、未吸着の分散剤量が増加するとともに、粒子が凝集し充填率が低下したと考えられる。

*参考文献：Naoya Iwata, Takamasa Mori, Effect of binder addition on optimum additive amount of dispersant for aqueous BaTiO₃ slurry, Ceram. Inter., 45, 19644-19649 (2019)

一方で、分散剤添加量 2.0 mg では重力沈降試験と遠心沈降試験の堆積層充填率が大きく異なる。全体的な傾向として、全ての分散剤添加量において、重力沈降試験の堆積層充填率よりも遠心沈降試験の堆積層充填率の方が大きくなっていることから、遠心場によってより強い力を受け粒子が密に充填したと考えられる。しかしながら、分散剤添加量 2.0 mg では他の分散剤添加量の場合に比べ、重力沈降試験と遠心沈降試験の堆積層充填率の差が大きく、このことが原因で先述のように、遠心沈降試験の堆積層充填率とシート成形体の充填率の相関が低くなっている。

図 3.7 には、あらかじめ重力場で沈降させた堆積層を 45 G の遠心場で圧密した場合に、最終的に到達した充填率を示す。比較のために図中には重力沈降試験の堆積層充填率（遠心

場で圧密する前の充填率)、並びにはじめから 45 G の遠心場で遠心沈降させた場合の堆積層充填率も示した。

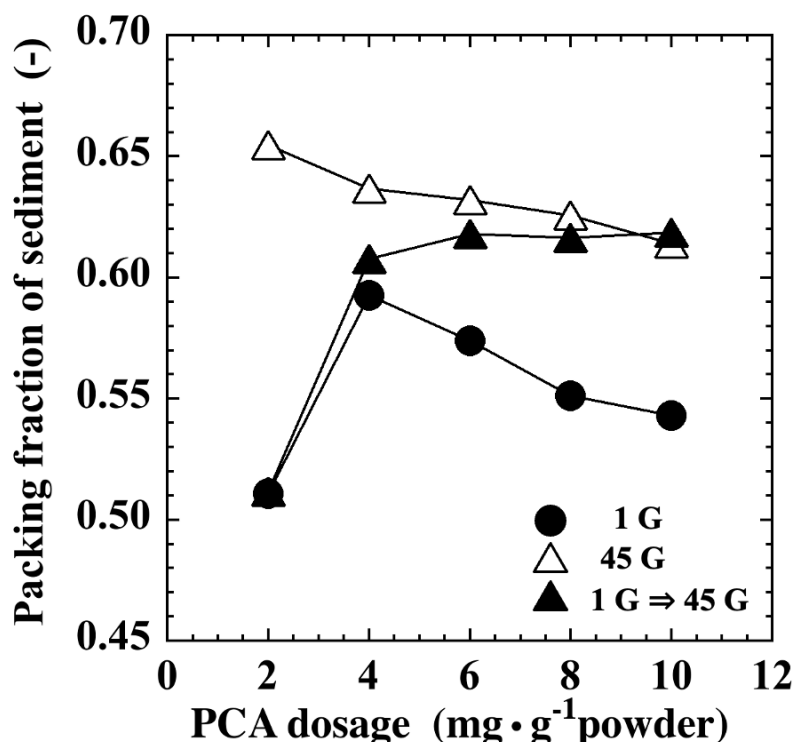


図 3.7 重力沈降試験並びに遠心沈降試験の堆積層充填率の比較*

図から分かるように、分散剤添加量 6.0~10.0 mg のスラリーではあらかじめ重力場で沈降させ後に 45 G で遠心圧密しても、はじめから 45 G で沈降させた場合とほぼ同等の充填率まで到達しているが、分散剤添加量 2.0, 4.0 mg のスラリーでは、あらかじめ重力場で沈降させた後に 45 G で遠心圧密すると充填率がほとんど上昇せず、重力場で沈降させた場合とほぼ等しくなっている。したがって、分散剤添加量が 2.0, 4.0 mg のスラリーでは、スラリーを重力場で沈降させて得られた堆積層は圧密されにくいことが示された。したがって分散剤添加量が 2.0, 4.0 mg のスラリーでは、重力沈降時と遠心沈降時では形成される堆積層の構造が異なり、はじめから遠心場で沈降させると、重力沈降試験の時に形成された圧密されにくい堆積層は形成されず、その結果、遠心沈降試験（はじめから 45 G で遠心沈降させた場合）の堆積層充填率が高くなったと考えられる。シート成形では成形後のシートは重力場に置かれるため、重力沈降時に形成された堆積層に近い構造が形成されると考えられ、遠心沈降試験ではなく重力沈降試験の充填率のみがシート成形体の密度予測に適しているのではないかと考えられる。

図 3.8 にはシート成形に使用したスラリーとそこから PVA のみを除いたスラリーの重力沈降試験及び遠心沈降試験により得られた堆積層充填率を示す。

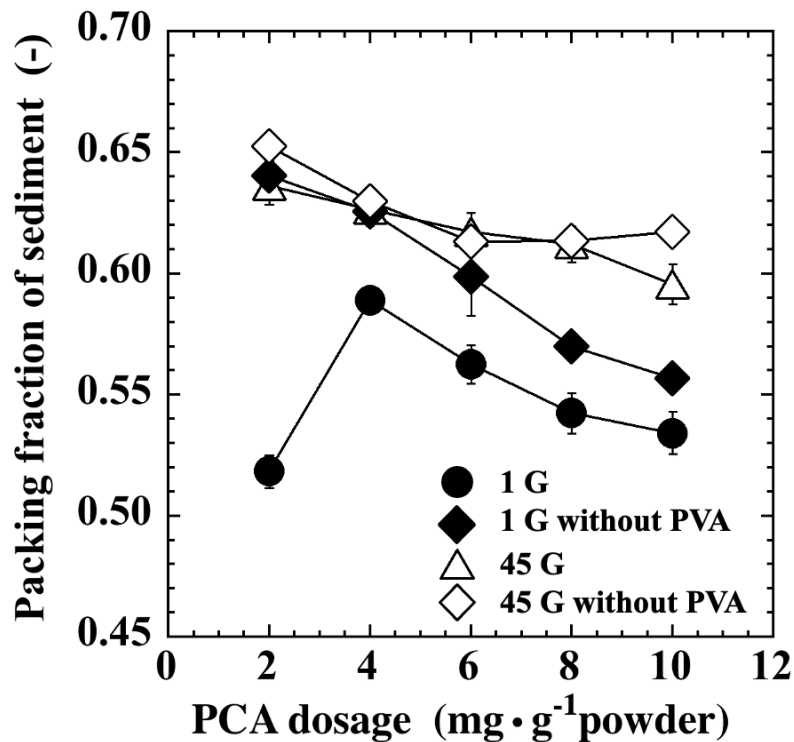


図 3.8 PVA の有無による堆積層充填率の違い*

図から分かるように、遠心場 (45 G) で沈降させた場合は、いずれの分散剤添加量においても PVA の有無による堆積層充填率の違いは少ない。一方で、重力場 (1 G) では、いずれの分散剤添加量においても PVA 添加スラリーの充填率は PVA 無添加スラリーの充填率よりも低く、特に分散剤添加量 2.0 mg の場合にその差が顕著になっている。まず、全体的に重力場においていずれの分散剤添加量においても PVA がある場合は、ない場合よりも堆積層充填率が低下する。これは、PVA が粒子を架橋し凝集するためであると考えられる。過去の報告から、今回のスラリーでも PVA は粒子 (粒子自身への吸着に加え、粒子に吸着している PCA への吸着も起こりうる) に吸着し、粒子を凝集させた結果、PVA 添加スラリーの方が PVA 無添加スラリーより充填率が低くなったと考えられる。

分散剤添加量 2.0 mg の場合のみ、PVA 添加スラリーの充填率と PVA 無添加スラリーの充填率との差が顕著であったが、PVA 添加スラリーを重力場で沈降させ、形成した堆積層を遠心圧密しても充填率は増加しなかったことから、分散剤添加量 2.0 mg においては PVA の吸着 (架橋) による凝集の効果に加えて、PVA によって堆積層が圧密されにくくなったと考えられる。一方で、分散剤添加量 2.0 mg において、はじめから遠心場で沈降させると、堆積層充填率は高くなり、その値は重力場で PVA を添加しなかったスラリーを沈降させたときに形成される堆積層の充填率とほぼ一致した。したがって、分散剤添加量 2.0 mg のスラリーにおいては、はじめから遠心場で沈降させると、PVA による圧密されにくい堆積層の形成が抑制され充填率が高くなったと考えられる。分散剤添加量 2.0 mg の場合は、実際の

成形、重力沈降、遠心沈降というプロセスの違いによって、PVA の吸着量が変化していると予想される。通常セラミックシート成形プロセス用のスラリー評価では、分散剤（今回の場合 PCA）の吸着量には着目されるが、バインダーの吸着量が着目されることはほとんどなく、また 2 成分以上の高分子が含まれる溶液での吸着量測定は難しい。よって、PVA の吸着量測定に関しては今後さらに検討していく必要がある。

以上のことから、今回検討したシート成形用のスラリーでは、遠心場がスラリー中の粒子の充填に及ぼす影響が分散剤添加量によって異なること、成形後のシートは重力場に静置されることから、重力沈降試験、乾燥試験の充填率からはシート成形体の充填率が的確に予測でき、遠心沈降試験の充填率からは予測できなかったものと考えられる。

ここで、従来より広く行われているスラリーの流動性評価と成形体充填率の関係について述べる。すでに多くの研究でスラリーの流動性評価（おもに見かけ粘度）と成形体充填率は必ずしも相関しないことが報告されている（見かけ粘度が最も低いスラリーは粒子が最も分散しており成形体密度が最も高くなるという考え方があるが、多くの研究で見かけ粘度が最小のスラリーよりも成形体充填率が高くなる場合があることが示されている）。あらためて今回検討したスラリーについても同様に成形体密度予測が可能かを検証した。図 3.9 にスラリーの流動曲線を示す。今回のスラリーはいずれも降伏値を持っており、スラリー中の粒子がネットワーク構造を形成していることがわかる。流動曲線（せん断応力 τ (Pa)）を以下の式でフィッティングして求めた降伏値 τ_0 (Pa) を表 3.2 に示す。

$$\tau = \tau_0 + k\dot{\gamma}^n$$

ここで $\dot{\gamma}$ (s^{-1}) はせん断速度、 k 及び n はフィッティングパラメータである。

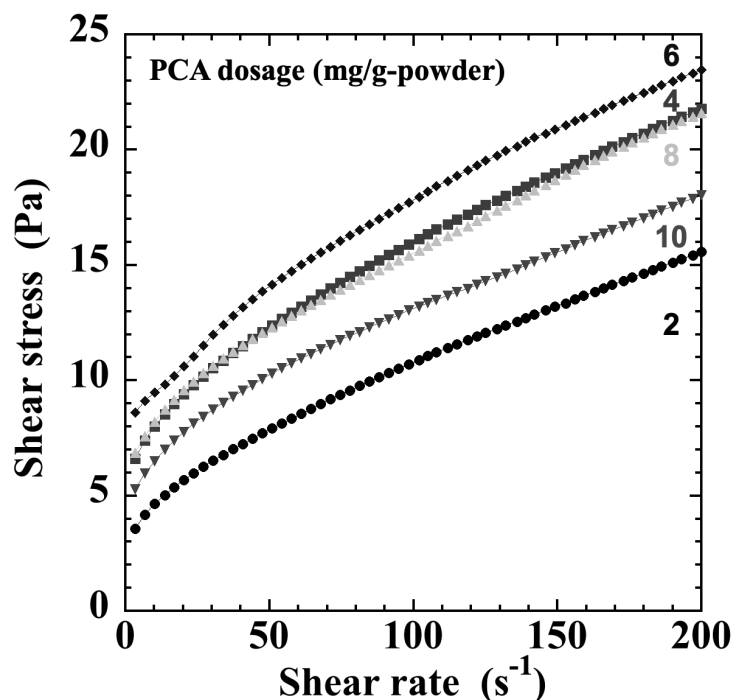


図 3.9 分散剤添加量が異なるスラリーの流動曲線*

表 3.2 スラリーの降伏値、見かけ粘度、及び、相対粘度*

	Dispersant dosage (mg/g-powder)				
	2.0	4.0	6.0	8.0	10.0
Yield stress (Pa)	2.95	5.45	6.65	6.46	4.46
Apparent viscosity (mPa・s)	264	448	502	459	395
Relative viscosity (-)	60.3	120	155	123	127

調製直後のスラリーにおいては、粒子のネットワーク構造体の強度は、分散剤添加量 6 mg のときが最も高く、以下、4, 8, 10 mg の順に低くなり、2 mg のときが最も低くなった。降伏値の大小もネットワーク構造の圧密されやすさを表していると考えられ、成形体の充填率予測に応用できる可能性はあるが、降伏値の大小と成形体密度の大小は対応していないことがわかる。

せん断速度 20 s^{-1} におけるスラリーの見かけ粘度及び見かけ粘度を溶媒粘度で除した相対粘度についてもそれぞれ表 3.2 に示した。見かけ粘度、相対粘度ともに分散剤添加量が 6 mg のときに最大、2 mg のときに最小となったが、分散剤添加量が 4, 8, 10 mg の見かけ粘度と相対粘度の大小関係は一致していない。ここからスラリー評価に「見かけ粘度」を使う問題点として、成形体の充填率と比較をする前に、そもそも粒子の分散状態を的確に表せているかということがある。セラミックシート成形プロセスで用いられるスラリーにはバインダーなどの高分子が（複数）含まれるため、粒子以外にも見かけ粘度を変化させる要因がある。よって、粒子を除いた溶液の見かけ粘度を測定し相対粘度で評価することが必要であると考えられる。

図 3.10 に見かけ粘度と成形体充填率の関係を示す。図からわかるように両者の相関は低く、また大まかな傾向を見ても、見かけ粘度が大きくなるほど成形体充填率が増加する傾向があるように見える。しかし、先述の通り、スラリーの見かけ粘度は必ずしも粒子の分散・凝集状態にのみ依存しているのではなく、溶媒（未吸着の高分子を含む溶液）粘度にも依存するため、図 3.11 には見かけ粘度を溶媒粘度で除した相対粘度と成形体充填率の関係を示した。図からわかるように今回のスラリーでは相対粘度と成形体充填率の間にも良い相関があるとは言えない。これは、過去の報告でも示された見かけ粘度測定では成形体密度予測が難しいという事実と一致する。見かけ粘度測定を成形体密度予測に用いる時の問題点については詳細を前報*で示したが、スラリーの見かけ粘度及び相対粘度は調製直後のスラリー中の粒子の分散・凝集状態を表すものであるため、成形後に溶媒の蒸発に伴い粒子濃度が増加したときに粒子の分散・凝集状態が変化すると、見かけ粘度及び相対粘度から成形体充填率を予測することが困難になると考えられる。

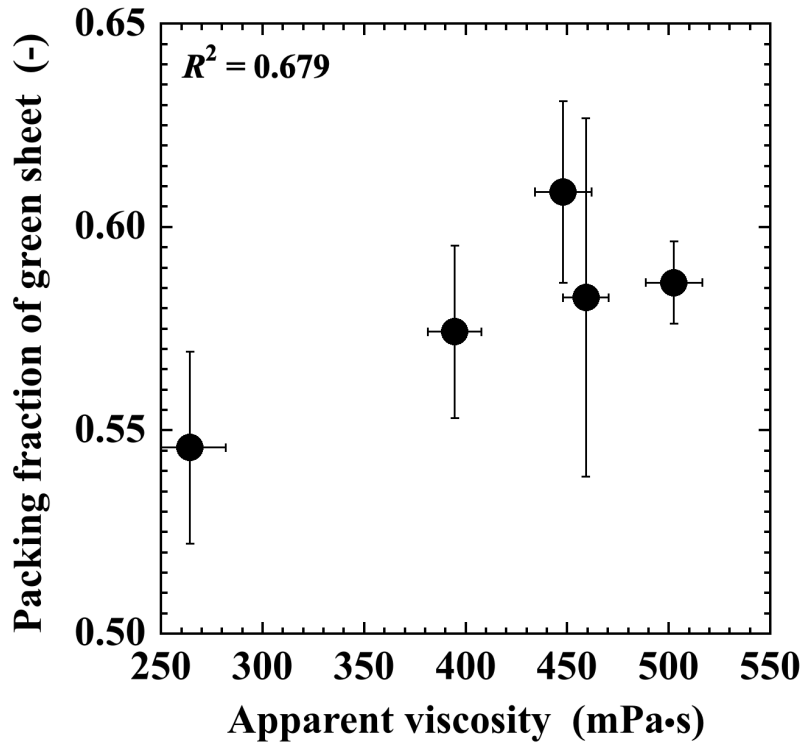


図 3.10 スラリーの見かけ粘度と成形体充填率の関係*

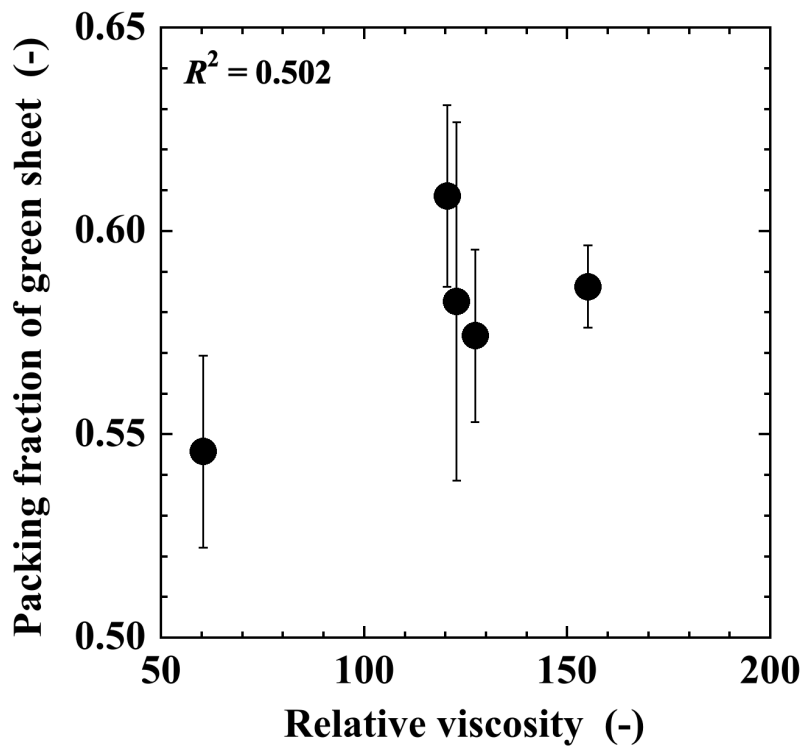


図 3.11 スラリーの相対粘度と成形体充填率の関係*

*参考文献：森 隆昌、中澤 仁志、岩田 尚也、北村 研太、スラリー充填性の迅速評価法の確立とシート成形体の密度予測への応用、粉体工学会誌、59, 400-406 (2022)

4.スラリー特性の経時変化

ここまで見てきたように、セラミックシート成形プロセスにおいては粒子の分散状態の評価のみならず、粒子濃度増加過程における粒子分散状態の変化を把握することが重要であり、そのため沈降試験及び乾燥試験がセラミックシート成形プロセスにおける成形体密度予測・制御に有効であると述べた。一方で、経験的にはあるが、スラリー特性は時間とともに変化することが知られており、実際のセラミック成形プロセスにおいては、スラリーを一定時間置いておく（寝かし）場合がある。したがって、スラリー特性の経時変化を把握するとともに、成形体の密度に及ぼす影響を明らかにすることが重要である。そこで、以下ではアルミナスラリーの特性の経時変化と成形体密度の関係について検討した結果を報告する。

試料粉体はアルミナ粉末（AES_11E、 Al_2O_3 、平均粒子径 480 nm、密度 $3.96 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 、住友化学）、分散媒にイオン交換水、分散媒にポリカルボン酸アンモニウム（セルナ D-305、有効成分 40 %、中京油脂、以下 PCA）を用いた。バインダーにはポリビニルアルコール（富士フィルム和光純薬工業、以下 PVA）の 10 mass%溶液を作製し用いた。さらに、抑泡剤としてノプロ 267-A（サンプロ）を添加した。スラリー中の粒子濃度を 40 vol%、PVA 添加量はアルミナに対し $0.5 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}\text{-powder}$ 、抑泡剤添加量はアルミナに対し $0.3 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}\text{-powder}$ で一定とし、PCA 添加量を アルミナに対し 2.0, 8.0 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\text{-powder}$ と変えることでスラリー中の粒子分散状態を変化させた。

PCA 添加量 2.0, 8.0 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\text{-powder}$ スラリーの沈降静水圧曲線の結果を図 4.1 に示す。沈降静水圧とはスラリーの底部の静水圧のことであり、全ての粒子が懸濁しているときに最大値、全ての粒子が堆積したときに最小値（溶媒のみの静水圧と等しい）を示す。静水圧の減少速度が粒子の分散状態に依存しており、粒子が分散するほど減少速度が遅くなるのが一般的である。Fig.2-6 からは PCA 添加量 2.0 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\text{-powder}$ スラリーは、沈降 7 日目以降で静水圧の減少勾配が大きくなり、ここから粒子が凝集したと考えられる。一方で、PCA 添加量 8.0 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\text{-powder}$ スラリーでは、沈降過程全体を通し、静水圧の減少勾配が大きく変わっていないことから粒子の分散状態には大きな変化がない。

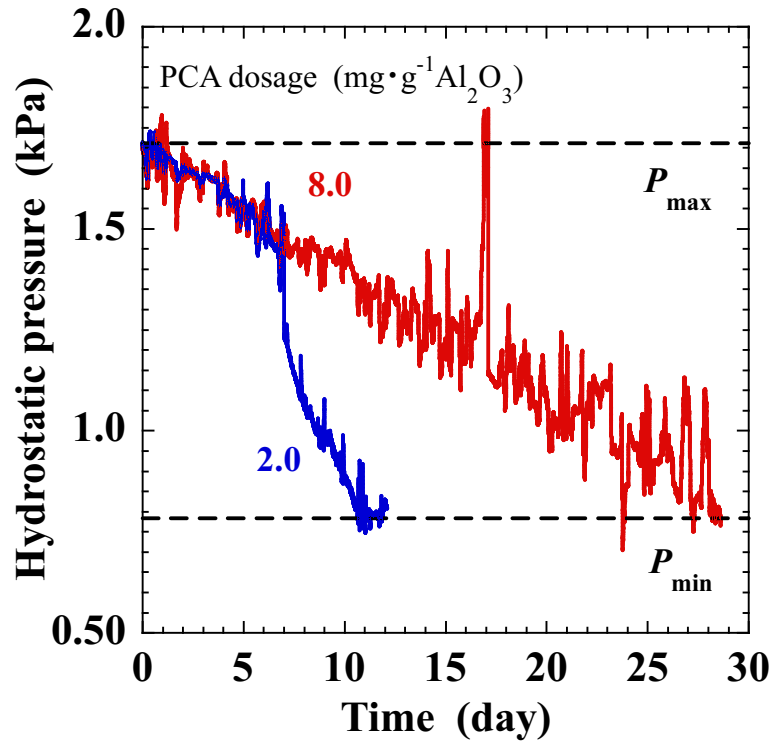


図 4.1 アルミナスラリーの沈降静水圧曲線

ここで沈降に伴う粒子の分散状態の変化について、2つの可能性が考えられる。1つはスラリー調製から時間が経過したことによる分散状態の変化である。これはスラリー調製からの時間が長くなるほど積算の粒子衝突回数が増えるためポテンシャル障壁を超えて凝集する粒子が現れる可能性、分散剤やバインダーの吸着が時間とともに変化し粒子の分散状態が変化する可能性、などが考えられる。もう1つは沈降に伴ってスラリーの見かけの粒子濃度が上昇したことによる分散状態の変化である。これはスラリー層の粒子濃度が増加したこと（粒子間距離が短くなったこと）によって粒子衝突回数が増え、ポテンシャル障壁を超えて凝集する粒子が現れる可能性が考えられる。

そこで PCA 添加量 2.0, 8.0 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ -powder スラリーを1つは攪拌しながら、もう1つは攪拌しないで静置し、流動性の経時変化を測定した。PCA 添加量 2.0 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ -powder スラリーの流動特性評価の結果を図 4.2 に、PCA 添加量 8.0 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ -powder スラリーの流動特性評価の結果を Fig.4.3 に示す。また、静置時間を変えたスラリーのせん断速度 6.78 s^{-1} における見かけ粘度を Fig.4.4 に示す。

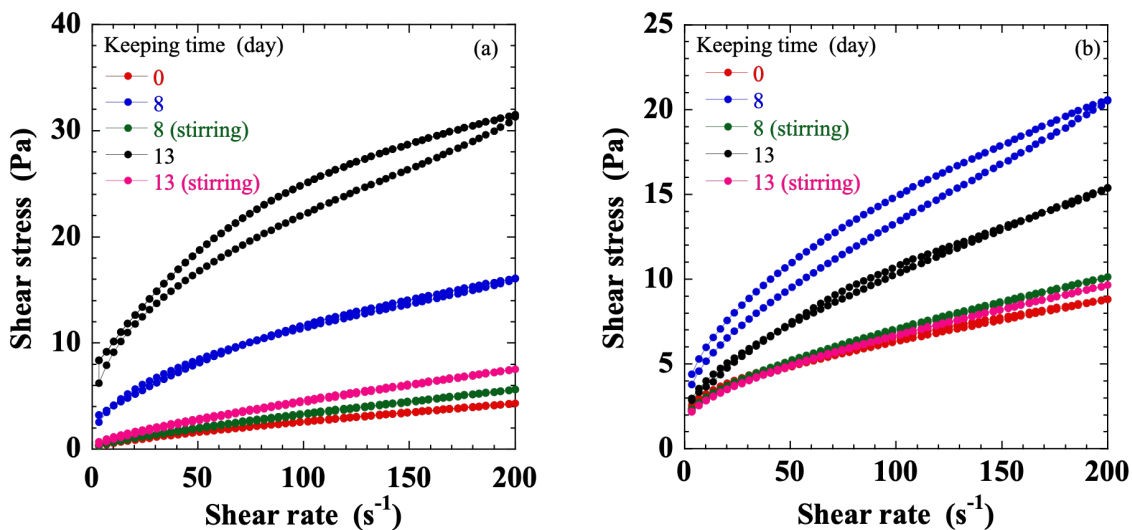


図 4.3 PCA-PVA スラリーの流動曲線 (a) 2.0, (b) 8.0 $mg \cdot g^{-1}$ -powder

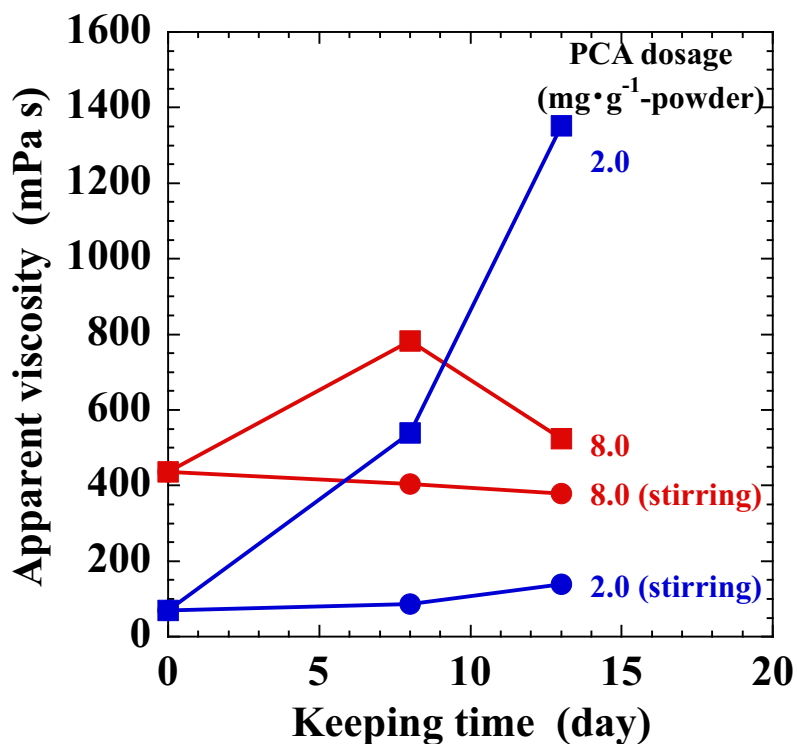


図 4.4 PCA-PVA スラリーのせん断速度 $6.78 s^{-1}$ における見かけ粘度

PCA 添加量 $2.0 mg \cdot g^{-1}$ -powder のスラリーを攪拌無しで静置した場合、見かけ粘度は時間とともに大きくなるが、PCA 添加量 $8.0 mg \cdot g^{-1}$ -powder のスラリーを攪拌無しで静置した場合は見かけ粘度はほとんど変化しない。また PCA 添加量 $2.0, 8.0 mg \cdot g^{-1}$ -powder のスラリーを攪拌しながら静置した場合は、ともに見かけ粘度がほとんど変化していない。以上のこと

から、図 4.1 で PCA 添加量 $2.0 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}\text{-powder}$ のスラリーの沈降静水圧が一定時間経過後から速く減少するようになったのは、スラリーの経時変化（調製から時間が経っていることにより起こった凝集）というよりも、沈降に伴いスラリー層の粒子濃度が増加したことによる凝集が主要因だったのではないかと推察される。粒子濃度が増加したとき、すなわち粒子間距離が近くなったときに PCA が吸着したアルミナ粒子間を PVA が架橋する(PCA-PVA 相互作用する)ことで凝集が起こったと考えられる。一方で、PCA 添加量 $8.0 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}\text{-powder}$ のスラリーは粒子濃度が上がっても分散状態には大きな変化がなかった。これは PCA 添加量 $2.0 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}\text{-powder}$ に比べ溶液中に未吸着の PCA が多く存在するために、PVA が未吸着の PCA と相互作用し、粒子間を架橋することがなかったために、粒子の分散状態が変化しなかったのだと考えられる。

次に PCA 添加量 $2.0, 8.0 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}\text{-powder}$ のスラリーを所定の時間 2 つの方法で静置した後成形した場合の成形体充填率を図 4.5 に示す。静置後 2 日までは PCA 添加量 $2.0, 8.0 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}\text{-powder}$ とともに成形体充填率がやや低下するが、それ以降はほぼ同じ充填率となっており、大きな変化は見られなかった。

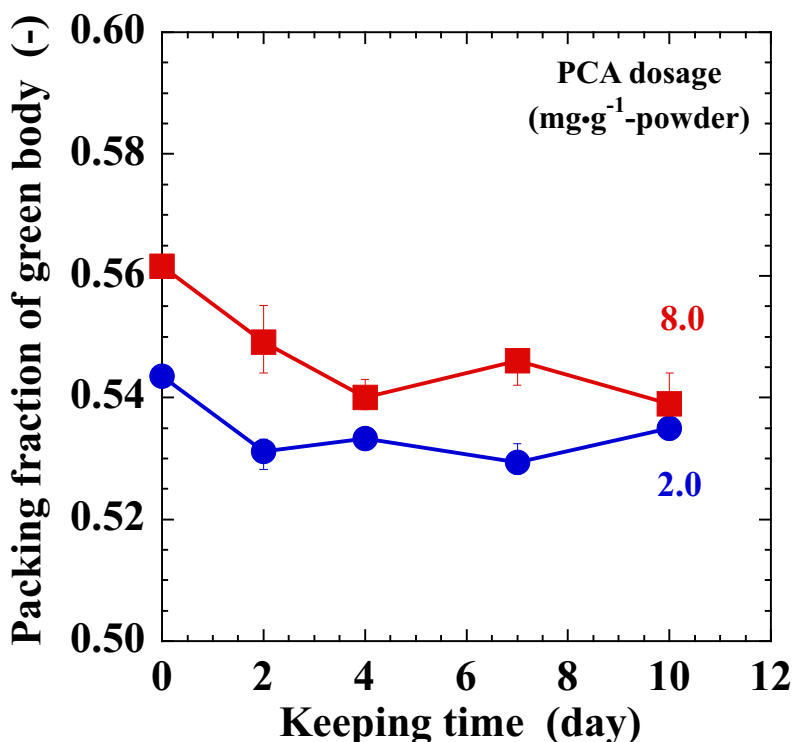


図 4.5 スラリーの保管時間を変えた場合の成形体充填率

ここで、PCA 添加量 $2.0 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}\text{-powder}$ のスラリーは、図 4.1 で示したように、時間にもなると静水圧の減少勾配が大きくなり、粒子が凝集したと考えられるにもかかわらず、静水圧の減少勾配が時間が経過してもほとんど変化しない、すなわち粒子の分散状態が変化しない PCA 添加量 $8.0 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}\text{-powder}$ のスラリーと同様に、静置後 2 日以降は、スラリー静置

時間を長くしても成形体充填率がほとんど変化しなかった。したがって、流動性の経時変化に関する実験結果と合わせて考えると、PCA 添加量 $2.0 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}\text{-powder}$ のスラリーで沈降途中から粒子の凝集が起こったのは、スラリー層の粒子濃度上昇に伴い PCA-PVA 相互作用がより起こりやすくなったためであると考えられる。

したがって、PCA 添加量 $2.0 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}\text{-powder}$ のスラリーを、沈降静水圧の減少勾配が緩い (PCA 添加量 $8.0 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}\text{-powder}$ のスラリーとほぼ等しい勾配) 調製後 4 日以内に成形したとしても、成形中に必ずスラリーの粒子濃度が増加するので、PCA-PVA 相互作用による凝集は必ず起こることになり、その結果、成形体充填率も高くはならないと言える。

5.本研究のまとめ

ナノ粒子を出発原料とする様々な材料プロセスの制御を可能にするため、スラリー中の粒子分散状態を評価することができる新たな手法として、ナノ粒子スラリーの浸透圧測定を実施した。さらに、セラミックシート成形プロセスを例に、ナノ粒子スラリーの浸透圧測定から成形体密度予測が可能かを検証した。さらにバインダーなどの高分子を多く含んだ濃厚系スラリーにおいては、沈降試験、遠心沈降試験、乾燥試験を実施し、短時間での確に成形体密度を予測できる手法の確立を検討した。また、スラリー特性の経時変化が成形体密度に及ぼす影響についても検討した。以下に得られた結論を示す。

1.ナノ粒子スラリーの浸透圧は粒子の分散状態によって変化し、粒子が分散するほど大きくなることが明らかとなった。よって、ナノ粒子スラリーの浸透圧測定から、スラリー中の粒子分散状態が定量評価できることが示された。

2.未吸着の高分子を含むナノ粒子スラリーにおいても、高分子が透過できる分画分子量を有する半透膜を用いれば、ナノ粒子の分散状態由来の浸透圧変化が測定できることが示された。また高分子の一部が半透膜で遮られる場合は、スラリーの浸透圧から高分子溶液の浸透圧を減じることで、粒子の分散状態が評価できる可能性が示された。

3.ナノ粒子の浸透圧から、スラリー中の分散粒子の大きさを見積もることができるモデルを構築した。計算された粒子径は実測した粒子径と定性的に一致しており、粒子分散状態を表す指標になり得る。

4.セラミックシート成形プロセスにおいて、成形体密度予測には重力沈降試験、乾燥試験が適しており、遠心沈降試験では成形体密度を的確に予測できないことが示された。特に、乾燥試験は評価時間も短く、実際に成形してアルキメデス法等で密度を実測するよりは簡便に成形体密度予測が可能である。

5.セラミックシート成形プロセスにおいて、最適スラリー条件の探索が分散剤のみを添加したスラリーで行われることがあるが（最も見かけ粘度が低くなる分散剤添加量を見つけ、その分散剤添加量で調製したスラリーに様々な添加量でバインダーを添加する、など）、成形体密度を制御する目的では適切ではない。バインダーも分散剤同様に粒子の分散状態並びに成形体密度に影響を及ぼし、その影響の仕方には特異性があるため、分散剤、バインダー等の全ての添加剤を含むスラリーで最適条件を検討する必要がある。

6.水系のスラリーにおいては分散剤、バインダーは水素結合による相互作用を生じる可能性があり、主に未吸着の分散剤量によってスラリー特性が大きく変化する。飽和吸着となる添

加量以上に分散剤を添加する意味は、確実に飽和吸着を実現することだけでなく、バインダーとの相互作用が粒子分散に及ぼす影響を適切に制御することにあると考えられる。

7.スラリーを静置したときに見られるスラリー特性の変化を総じて「経時変化」と呼ぶが、スラリー調製から時間が経過したことによる凝集だけでなく、静置時に粒子が沈降しスラリー層の粒子濃度が増加したことによる凝集もあることが示された。

8.特性が経時変化するスラリーにおいては、スラリー調製から成形するまでの時間によって成形体特性が変化するが、静置時にスラリー層の粒子濃度が高くなることでスラリー特性が変化する（凝集する）スラリーにおいては、スラリー調製から成形するまでの時間に関係なく成形体密度が決まる。よって、沈降試験及び沈降静水圧測定において、沈降速度がある時間経過後に速くなるスラリーについては、スラリー特性の変化が調製からの事件経過によって引き起こされているのか、沈降による粒子濃度増加によって引き起こされているのかを見分けて対応することが必要であると言える。

6.発表成果一覧

2021 年度

学会発表

1.スラリーの浸透圧測定による粒子分散・凝集状態の評価

武井晃志、北村研太、森隆昌、小鍋哲

粉体工学会第 56 回夏期シンポジウム

2021.10.8～10.9、オンライン開催

*ベストプレゼンテーション賞を受賞しました。

(関連 URL: <http://www.sptj.jp/event/natsu/>)

2.Slurry Characterization for Ceramics Wet Forming Process -Importance of Evaluating Particle Packing Ability of Slurry for Control of Green Density-

Takamasa Mori

8th Asian Particle Technology Symposium (APT2021)

2021.10.10～14, Osaka, Japan

*Invited lecture

2022 年度

論文

1.スラリー充填性の迅速評価法の確立とシート成形体の密度予測への応用

森 隆昌、中澤 仁志、岩田 尚也、北村 研太

粉体工学会誌, 59, 400–406 (2022)

doi: 10.4164/sptj.59.400

2.スラリー中の粒子の分散性と充填性がセラミックシート成形プロセスにおける成形体密度に及ぼす影響

森 隆昌

粉体及び粉末冶金, 70 (2023) 185-190

<https://doi.org/10.2497/jjspm.70.185>

学会発表

1.The change of particles dispersion state in slurries during thickening and its effect on the density of green bodies

Takamasa Mori, Daiki Takahashi, Daiki Fuji, Kenta Kitamura

International Conference on the Characterization and Control of Interfaces for High Quality Advanced

Materials (ICCCI2022)

2022.11.17, Fujiyoshida, Japan

2.濃厚スラリーの粒子分散状態が沈降静水圧及び浸透圧に及ぼす影響

森 隆昌

2022 年度第二回微粒子ナノテクノロジー・計装測定合同分科会

液中微粒子の基礎現象と特性評価の最新動向

2022.11.25、オンライン開催

*招待講演

3.セラミックス及び電池電極材料の成形に関する研究

森隆昌

2022 年度第 2 回混合・成形分科会（日本粉体工業技術協会）

2022.11.24、法政大学小金井キャンパス

*招待講演

4.スラリー中の粒子の分散性・充填性の評価とセラミックス湿式成形プロセスにおける成形体の密度制御

森隆昌

産業技術総合研究所 セラミックス成形加工プロセスの最前線

2022.10.31、Web 講演会

*招待講演

5.ナノ粒子スラリーの浸透圧に及ぼす粒子分散状態の影響

森隆昌、武井晃志、北村研太、小鍋哲

粉体工学会 2022 年度春期研究発表会

2022.5.18、じばさんびる・姫路