

令和 6 年 6 月 18 日現在

機関番号：24506
研究種目：基盤研究(C)（一般）
研究期間：2020～2023
課題番号：20K05200
研究課題名（和文）刺激応答性スラリーを応用したフレキシブルシートのバインダーレス成形技術の確立

研究課題名（英文）The establishment of a technology of binderless flexible tape casting using stimulation responsive slurry

研究代表者
佐藤根 大士（Satone, Hiroshi）

兵庫県立大学・工学研究科・准教授

研究者番号：00583709
交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：スラリー中微粒子を良分散状態に調製後、添加剤により粒子間を弱く架橋させることで可逆的分散・凝集状態の制御を可能とする軟凝集スラリーを調製し、これをシート成形に用いることで、高充填率かつフレキシビリティを有する高性能なシート成形が可能となった。本技術は、バインダー添加に代わる新たなフレキシビリティを有するシート成形技術であり、極めてシンプルな原理をもとにしていることから、幅広い分野への利用が期待できる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本技術は、極めて少ない添加剤添加量でフレキシビリティを有するシートの成形が可能で、バインダー添加に代わる新たな技術である。本技術は、製品性能向上や製品価格抑制に貢献できるだけでなく、プロセスで使用する添加剤の大幅削減を達成できるため、製造工程で発生するCO₂を大幅削減可能なサステナブル技術である。また、新たな技術でありながら現行プロセスをそのまま利用可能という利点もあり、学術的、社会的意義が高いといえる。

研究成果の概要（英文）：Soft-flocculated slurry was prepared by weakly cross-linking the particles with an additive agent to enable reversible control of dispersion and flocculation, after the fine particles in the slurry are prepared in a well-dispersed state. This technology is a new flexible sheet forming technology that replaces the addition of binders, and since it is based on an extremely simple principle, it is expected to be used in a wide range of fields.

研究分野：化学工学

キーワード：軟凝集性スラリー プロセス工学 粉粒体操作 スラリー制御 セラミックス シート成形

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C-19、F-19-1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

積層セラミックコンデンサー等の製品製造、印刷、塗装、リキッドタイプ化粧品の使用時など、非常に幅広い分野で、スラリーのシート成形（塗布工程）が存在する。一般的には、成形体の充填率向上を目的として良分散状態に調製したスラリーが使用されるが、単に良分散スラリーを調製してもシート成形を行うには粘性が不足するため、バインダー等の添加剤を使用して適切な粘性に調整している。しかしながら、良分散スラリーから得られる緻密な成形体は柔軟性に乏しく割れの原因となるため、添加するバインダー量を増やして柔軟性を与えている。これらの添加剤は、粒子間隙に網の目のようなネットワークを形成して効果を発揮するため、スラリー全体の1割以上をバインダーが占めているという場合も少なくない。近年、シート成形体に求められる緻密さも上昇しており、バインダーの大量添加は原料粒子割合が低下するため最終製品の品質低下を招き、その後の脱脂工程では大量のCO₂が発生するなど好ましくなく、添加量削減が求められている。このため、粒子の接触点のみに吸着・架橋することで添加量を減らしても機能を発揮するようなバインダーの開発が行われている。ただし、多くの場合スラリーの分散状態に影響を及ぼし、シート成形を困難にする場合も多い。これは、バインダーがスラリー中で機能を発揮して粒子を架橋し凝集剤として作用するためである。また、良分散スラリーは、スラリー中の粒子の沈降・堆積により、スラリー保管容器の底部に再分散不能な固化層が形成されてしまうという問題もあり、現状は最適なスラリーを経験と勘に基づき必要量だけ調製するという対応をせざるを得ないという問題があった。

2. 研究の目的

上記問題を解決するために、我々がこれまで研究してきた高分子電解質分散剤添加によりスラリーを良分散状態に調製後、添加剤を投入して緩く凝集させることで、保管時はゲルでありながら使用時は軽い攪拌で良分散状態に戻る軟凝集スラリーの応用を考えた。この技術は、図1に示すように、粒子表面に吸着した分散剤間を、添加剤が架橋することでゲル化するものであるが、この架橋剤に柔軟性のある物質を使用すれば、成形時の粒子間の接合に柔軟性を付与することが可能となり、バインダーを添加することなく柔軟なシートの成形が可能ではないかと考えた。そこで本研究では、スラリー中微粒子の可逆的分散・凝集状態制御により、バインダー添加に代わる新たなフレキシビリティを有するシート成形技術の確立を目的とし、前駆体スラリーの調製条件がシート性能に及ぼす影響について調査した。まずは軟凝集性スラリーに最適な良分散スラリーの調製および軟凝集剤の添加量や種類がスラリー特性に及ぼす影響を調査し、軟凝集性スラリーを用いて成形したシート性能について検討した。

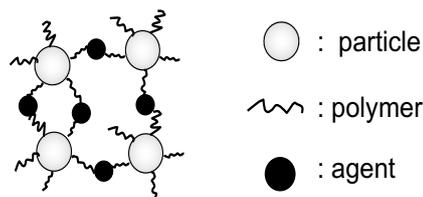


図1 軟凝集スラリーのイメージ図

3. 研究の方法

3.1 試料

試料粉体に積層セラミックコンデンサーの原材料であるチタン酸バリウム（粒子径0.58~0.67 μm, 粒子密度6020 kg·m⁻³）を、媒液にイオン交換水を、分散剤にポリエチレンジアミン（平均分子量10000）をそれぞれ用いた。使用したチタン酸バリウムはpH 6以上で負に強く帯電する。一方でポリエチレンジアミンは、pH 8以下でイミノ基が正に強く帯電することから、スラリーのpHを6~7とすることで、粒子表面に分散剤が強く吸着すると予測される。軟凝集剤は粒子表面に吸着した分散剤のイミノ基間を架橋する必要があるため、2価以上の陰イオンまたは、-1価以上の構造を複数もつ分子を使用する必要がある。そこで、コハク酸ナトリウム、グルタル酸二ナトリウム、リンゴ酸ナトリウム、アジピン酸アンモニウム、フタル酸アンモニウム、リン酸ナトリウムを用いた、また、比較対象として1価のアスコルビン酸ナトリウムを用いた。

3.2 スラリーの調製と評価

粒子濃度20 vol%, 分散剤添加量1.2 mg·(g-particle)⁻¹となるように粒子、分散剤、媒液を秤量後、超音波照射により混合した。この際、3 mol·L⁻¹の塩酸を用いてpH 6~7となるように調整した。得られた混合物を真空脱泡後、分散剤を十分に粒子表面に吸着させるため1日以上マグネチックスターラーで攪拌してベースとなる良分散スラリーを得た。得られた良分散スラリーに所定の濃度となるように軟凝集剤を添加し、5分間超音波照射後にマグネチックスターラーで1日攪拌してサンプルスラリーとした。得られたスラリーはコーンプレート型回転粘度計を用いて流動特性測定を行い、見かけ粘度および降伏応力を評価した。また、比較対象として従来法であるPVAを添加したスラリーも調製した。

3.3 シート成形および評価

ドクターブレード法を用いてシート成形を行った。コーターのステージ上に固定したPETフ

フィルム上にギャップ 500 μm に設定したブレード（三井電気精機株式会社）を用いて 10 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ で塗布後、室温で 12 h 以上乾燥してサンプルシートを得た。得られたシートは直径 150 mm の円柱にシートを巻きつけ、破損の有無から柔軟性を評価した。また、渦電流式膜厚計を用いて無作為に 20 点のシート厚さを測定し、平均値と CV 値からシートの均質性を評価した。さらに、シートを脱脂、仮焼後にアルキメデス法を用いて充填率を算出した。

4. 研究成果

4. 1 スラリー評価結果

軟凝集剤添加量が見かけ粘度および降伏応力に及ぼす影響を図 2 および 3 にそれぞれ示す。2 価や 3 価の添加剤と比較して、1 価のアスコルビン酸ナトリウムは軟凝集剤の添加量に対して見かけ粘度の変化が小さく、降伏応力も発現しておらず軟凝集剤としての機能がないことがわかる。この結果より良分散スラリー中の粒子間を架橋して軟凝集状態とするには、2 価以上の分子である必要があるとわかった。

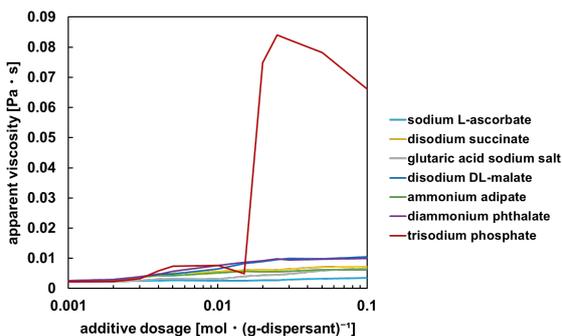


図 2 見かけ粘度の変化

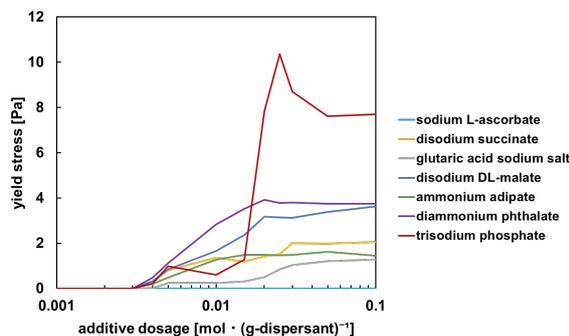


図 3 降伏応力の変化

アスコルビン酸ナトリウムを除くすべての軟凝集剤について、軟凝集剤添加量の増加とともに見かけ粘度が増加し、添加量 0.020 $\text{mol}\cdot(\text{g-dispersant})^{-1}$ 付近で一定となっている。また、添加剤の種類によって一定となる値が異なっている。降伏効力についても同様に添加量とともに増加し、添加量 0.020 $\text{mol}\cdot(\text{g-dispersant})^{-1}$ 付近で一定となり、この値は添加剤の種類により異なっている。降伏応力が発現する添加量について確認するため添加量の低い範囲に着目すると、見かけ粘度、降伏応力ともに軟凝集剤の種類によらず添加量 0.004 $\text{mol}\cdot(\text{g-dispersant})^{-1}$ 付近で変化していることがわかる。見かけ粘度、降伏応力が変化する添加量が添加剤の種類よらないことから、スラリー内の粒子がネットワーク構造を作るのに必要な分子の数に起因した幾何学的な要因であると考えられる。軟凝集剤添加量の少ない範囲では、粒子の架橋点が少なくネットワーク構造を形成できない。添加量が 0.004 $\text{mol}\cdot(\text{g-dispersant})^{-1}$ 付近で架橋点数がネットワーク構造を形成できる数に達し、ここで降伏応力が発現し見かけ粘度が急激に増加する。ここから 0.020 $\text{mol}\cdot(\text{g-dispersant})^{-1}$ までは、増加した添加剤はネットワーク無い未架橋部分を架橋するため、添加量の増加とともにネットワーク構造は強くなり、降伏応力および見かけ粘度は添加量とともに増加する。さらに多く添加剤を加えても、未架橋点がないため媒液中に存在することになり、降伏応力および見かけ粘度は変化しなくなると考えられる。

軟凝集剤の種類が及ぼす影響について、まず添加剤の価数に着目すると、前述のとおり 1 価のアスコルビン酸ナトリウムでは軟凝集性付与ができないことがわかる。2 価以上では、価数の大きい 3 価のリン酸ナトリウムの見かけ粘度及び降伏応力が非常に大きい結果となった。これは、価数が大きくなると粒子間引力が増加し、より強固なネットワークを形成したためと考えられる。一方で 2 価の軟凝集剤間の違いとして分子構造がスラリーの流動特性に及ぼす影響について検討するため、降伏応力が一定の軟凝集剤添加量 0.030 $\text{mol}\cdot(\text{g-dispersant})^{-1}$ における主鎖の炭素結合数と降伏応力の関係を図 4 に示す。炭素結合数の増加とともに降伏応力が減少している。これは、炭素結合が増えることで接続部の柔軟性が上がったためではないかと考えられる。一方で、同じ炭素結合の数で比較すると、コハク酸ナトリウム、リンゴ酸ナトリウム、フタル酸アンモニウムの順に降伏応力が高い。最もシンプルな構造のコハク酸ナトリウムに対し、リンゴ酸ナトリウムは主鎖に OH 基を有し、フタル酸アンモニウムは主鎖の一部をベンゼン環と共有している。この結果からは、主鎖の構造が複雑になるほど分子のフレキシビリティが低下することで、降伏応力が高くなるのではないかと考えられる。以上の結果から、軟凝集剤の添加量だけでなく、価数および分子の構造が大きく影響し、これらを適切に選択することで、高精度なスラリー制御が可能であるといえる。

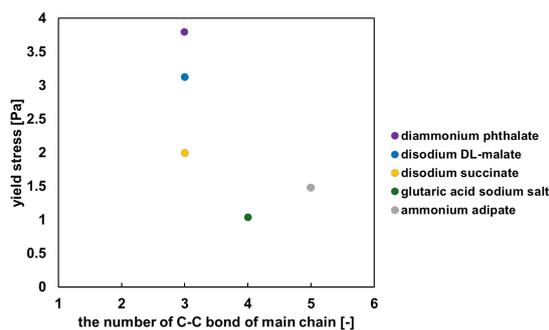


図 4 主鎖の炭素結合数の影響

4. 2 軟凝集性スラリーを用いたシート成形および評価

前項の結果をもとに、2 価のリンゴ酸ナトリウムと 3 価のリン酸ナトリウムをシート成形の添加剤として選択した。加えて降伏応力の発現がみられなかった 1 価のアスコルビン酸ナトリウムも比較対象として選択し、 $0.005, 0.025, 0.100 \text{ mol} \cdot (\text{g-dispersant})^{-1}$ でシートを行った。アスコルビン酸ナトリウム、リンゴ酸ナトリウム、リン酸ナトリウムを用いて成形したシートの柔軟性評価の結果を図 5 に示す。



図 5 軟凝集スラリーから成形されたシートの柔軟性

アスコルビン酸ナトリウムではすべての添加量範囲でシートに柔軟性を付与できず割れており、シートの柔軟性付与に貢献していないことがわかる。一方でリンゴ酸ナトリウムは $0.100 \text{ mol} \cdot (\text{g-dispersant})^{-1}$ で、リン酸ナトリウムは $0.025 \text{ mol} \cdot (\text{g-dispersant})^{-1}$ 以上でシートに柔軟性を付与でき、3 価ではより少ない添加量でシートに柔軟性を付与できることがわかった。

次に、シートの均質性評価の結果を図 6 に示す。リンゴ酸ナトリウムは降伏応力が発現していない添加量や軟凝集性付与に必要な最小添加量では CV 値が大きいことからシートの厚みにばらつきがあるが、降伏応力が発現した添加量である $0.025, 0.100 \text{ mol} \cdot (\text{g-dispersant})^{-1}$ では CV 値が小さくなり厚みの均一なシートが成形できた。一方でリン酸ナトリウムについては、すべての添加量で CV 値が大きく均質性が低い結果となった。これは、3 価のリン酸ナトリウムは 2 価と比較し

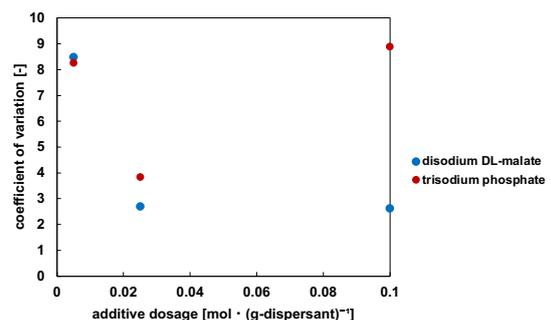


図 6 シートの均質性評価結果

で粒子間の引力が強く、成形時に粒子が十分に分散せず凝集状態で成形されてしまったためではないかと考えられる。

最後に、シートの充填率評価の結果を図7に示す。得られた結果からリンゴ酸ナトリウムでは軟凝集剤添加量の増加とともに充填率は低下するもののその減少量は小さく、実験した全ての添加量で充填率が60%付近という高充填率であった。一方で、リン酸ナトリウムはリンゴ酸ナトリウムと比較して充填率の低下が大きかった。ここで、図8に降伏応力と充填率との関係を示す。降伏応力が大きくなると充填率が低下しており、リン酸ナトリウムのように強い粒子間引力を与えてしまうと粒子が強く凝集してしまい、成形過程での粒子の再配列が阻害されてしまったためと考えられる。

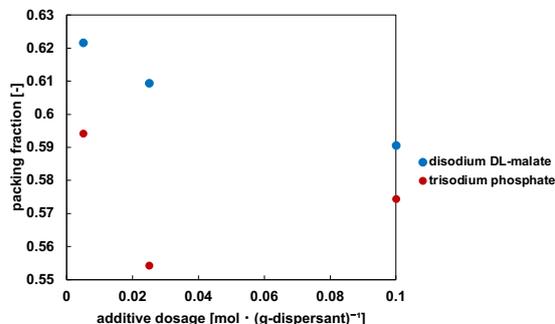


図7 充填率評価結果

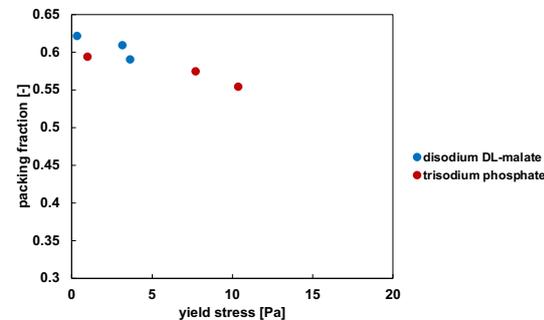


図8 降伏応力の影響

ここで、軟凝集性スラリーを用いて成形したシートと分散剤を添加していない凝集したスラリーを用いて成形したシートの均質性および充填率の評価結果を図9および10に示す。凝集したスラリーから成形したシートには十分な柔軟性があったものの、シートの均質性、充填率については軟凝集性スラリーを用いた場合と比べて大きく低下していることがわかった。この結果より、軟凝集性スラリーの有用性が確認できた。

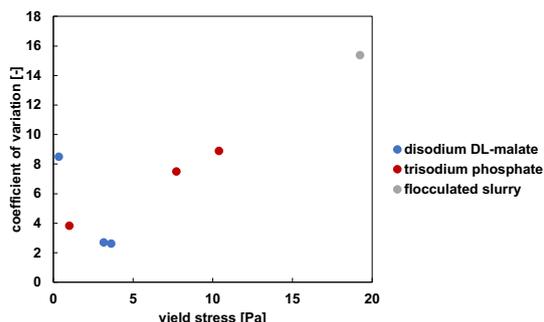


図9 凝集スラリーのシートの均質性

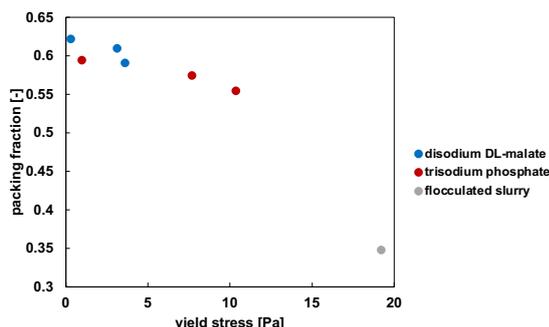


図10 凝集スラリーのシート充填率

さらに、バインダーとしてPVAを添加して調製したスラリーを用いて成形したシートの充填率評価の結果を図11にそれぞれ示す。PVA添加スラリーでシートを成形した場合、添加量20%でシートの柔軟性を確保できたものの、PVA添加量の増加とともに充填率が低下した。軟凝集性スラリーを用いて成形したシートの充填率は60%付近であるのに対して、PVAを添加して調製したスラリーを用いて成形したシートの充填率は47%付近であった。比較対象として良分散スラリーに何も添加せずシート成形を試みたものの、スラリーの粘性が低すぎて成形不能であったため、シャーレ上に液深500 μm となるように良分散スラリーを投入し、自然乾燥して得られた成形体の充填率を測定したところ61.5%であり、軟凝集性スラリーを用いることでごく少量の添加剤添加量で高充填率かつ柔軟性のあるシートを成形できることがわかった。

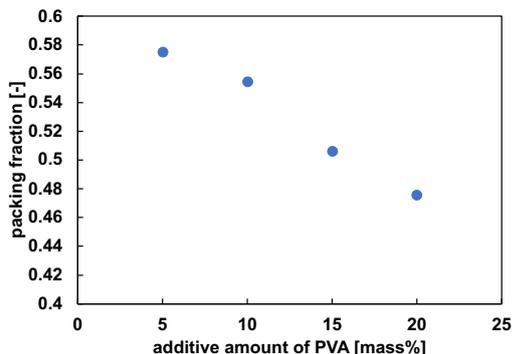


図11 PVA添加スラリーのシート充填率

以上の結果より、スラリー中微粒子を良分散状態に調製後、添加剤により粒子間を弱く架橋させることで可逆的分散・凝集状態の制御を可能とする軟凝集スラリーを調製し、これをシート成形に用いることで高性能なシート成形が可能となった。本技術は、バインダー添加に代わる新たなフレキシビリティを有するシート成形技術であり、幅広い分野への利用が期待できる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Satone Hiroshi, Imaida Naoki, Mouri Nao, Iimura Kenji, Nasu Akio	4. 巻 59
2. 論文標題 Reversible Control Method for Particle Dispersion and Flocculation in Nonaqueous Solvent	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of the Society of Powder Technology, Japan	6. 最初と最後の頁 291 ~ 296
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.4164/sptj.59.291	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Satone Hiroshi, Iimura Kenji, Suzuki Michitaka	4. 巻 22
2. 論文標題 Effect of Impact Angle on Particle Fracture Phenomenon	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Aerosol and Air Quality Research	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.4209/aaqr.220022	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 NASU Akio, FUKUHARA Ryushi, KATSUYAMA Tomoyuki, OKAMOTO Naoki, SATONE Hiroshi	4. 巻 93
2. 論文標題 Development of Titanium Dioxide Suspension Utilizing Reversible Dispersion Flocculation Control and its Application to Inkjet	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the Japan Society of Colour Material	6. 最初と最後の頁 236 ~ 241
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.4011/shikizai.93.236	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計17件（うち招待講演 7件／うち国際学会 1件）

1. 発表者名 佐藤根 大士
2. 発表標題 固液分散系スラリーの可逆的分散状態制御とその応用
3. 学会等名 2022年度 第1回粉体操作に伴う諸現象に関する勉強会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 佐藤根 大士, 今井田 直樹, 飯村 健次
2. 発表標題 非水系溶媒スラリーにおける分散剤吸着量測定
3. 学会等名 化学工学会 第53階秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 佐藤根 大士
2. 発表標題 液中微粒子の分散状態制御とその利用
3. 学会等名 粉体の機械的単位操作に関する参加型講演会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 佐藤根 大士, 川畑 拓真, 飯村 健次, 田口 翔悟, 山本 拓司
2. 発表標題 螺旋傾斜板の形状制御による重力沈降分離の促進
3. 学会等名 分離技術会年会2022
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 佐藤根 大士
2. 発表標題 連続操作で高精度に湿式分級できます！
3. 学会等名 技術シーズ賞受賞講演会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 佐藤根大士、飯村健次
2. 発表標題 求心式クロスフローろ過による高精度湿式分級技術の開発
3. 学会等名 粉体工学会第55回技術討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 佐藤根大士
2. 発表標題 高効率低消費エネルギーを両立した革新的な水処理技術
3. 学会等名 イノベーションジャパン2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 佐藤根大士
2. 発表標題 ナノ粒子塗布によるエアロゾル付着防止とその応用
3. 学会等名 第38回エアロゾル科学技術研究討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 佐藤根大士、今井田直樹、毛利奈緒、飯村健次、那須昭夫
2. 発表標題 非水溶媒中粒子の可逆的分散状態制御
3. 学会等名 第58回粉体に関する討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Hiroshi Satone、Kenji Iimura
2. 発表標題 Development of a high-precision classification system using cross-flow filtration and centrifugal field
3. 学会等名 8th Asian Particle Technology Symposium APT2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 佐藤根大士
2. 発表標題 スラリーの可逆的分散凝集状態制御
3. 学会等名 粉体工学会秋期研究発表会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 佐藤根大士
2. 発表標題 連続操作で高精度に湿式分級できます！
3. 学会等名 APPIE産学官連携フェア
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 佐藤根大士、今井田直樹、毛利奈緒、飯村健次
2. 発表標題 非水溶媒中粒子の可逆的分散状態制御を利用したシート成形プロセス
3. 学会等名 粉体粉末冶金協会秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 佐藤根大士
2. 発表標題 液中微粒子の分散状態制御とその応用
3. 学会等名 色材講演会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 佐藤根大士
2. 発表標題 可逆的な微粒子凝集技術で粉が沈めない
3. 学会等名 日本粉体工業技術協会第4回ベストシーズ講演会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 佐藤根大士
2. 発表標題 フレキシブルシートのバインダーレス成形
3. 学会等名 国際粉体工業展東京2020アカデミックコーナー
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 佐藤根大士
2. 発表標題 可逆的分散凝集技術を用いたフレキシブルシートのバインダーレス成形
3. 学会等名 令和2年度 第1回粒子積層技術分科会（招待講演）
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 監修：佐野正人（佐藤根大士:分担執筆）	4. 発行年 2020年
2. 出版社 シーエムシー出版	5. 総ページ数 227
3. 書名 ナノ・マイクロ微粒子の分散評価技術	

〔産業財産権〕

〔その他〕

粉粒体工学研究室 https://www.eng.u-hyogo.ac.jp/group/group42/

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------