

博士論文

非水系高濃度スラリーにおける微粒子の集合構造制御と
セラミックプロセッシングへの応用

Control of particle assembled structure in nonaqueous concentrated slurries and
application to ceramic processing

国立大学法人 横浜国立大学大学院
環境情報学府

森田 聖太郎
Seitaro Morita

2020 年 3 月

目次

第 1 章 序論	1
1.1 緒言	2
1.1.1 セラミックス産業	2
1.1.2 セラミックスの機能設計と微構造	2
1.1.3 セラミックプロセッシング	4
1.1.4 粉体プロセッシングにおけるスラリー設計の重要性	5
1.1.5 粉体プロセッシングにおける非水系スラリーの役割	8
1.1.6 高機能セラミックスの製造に向けた 非水系スラリーへの要求	9
1.1.7 非水系スラリーにおける粒子分散化技術	11
1.1.8 非水系スラリーにおける集合構造制御技術	15
1.1.9 湿式粉体プロセスへの 非水系高濃度スラリーの活用に向けた課題の抽出	17
1.2 本論文の目的と主な解決方策	18
1.3 本論文の構成	19
文献	21

第 2 章 非水系溶媒中における微粒子の集合構造制御技術の開発	33
2.1 緒言	34
2.2 実験操作	35
2.2.1 試薬および原料微粒子	35
2.2.2 PEI-OA 溶液の調製	36
2.2.3 PEI-OA 修飾 SiO ₂ ナノ粒子の調製および評価	36
2.2.4 Ni/SiO ₂ 集積粒子の調製および評価	36
2.2.5 Ni/SiO ₂ 希薄系分散液および高濃度スラリーの調製・評価	37
2.3 結果および考察	37
2.3.1 PEI-OA 修飾 SiO ₂ ナノ粒子	37
2.3.2 Ni/SiO ₂ 集積粒子の構造	42
2.3.3 Ni/SiO ₂ 希薄系分散液および濃厚系スラリー	44
2.4 結論	48
文献	48

第 3 章 高分子分散剤の構造設計に基づいた高濃度スラリーにおける	
微粒子の集合構造制御技術の開発	53
3.1 緒言	54
3.2 実験方法	56
3.2.1 試薬および原料粉体	56
3.2.2 カチオン性高分子分散剤およびアニオン性高分子分散剤の調製 ..	56
3.2.3 $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ NMR 測定	56
3.2.4 PAA-OAm 修飾 SiO_2 大粒子／トルエン系スラリーの調製	57
3.2.5 SiO_2 小粒子／トルエン系スラリーの調製	58
3.2.6 集積系および非集積系高濃度スラリーの調製	58
3.2.7 粒子集合構造の評価	58
3.2.8 コンピューターシミュレーションによる	
集積系・非集積系スラリーにおける粒子集合構造の再現 ...	59
3.2.9 高濃度スラリーの粘度測定	60
3.3 実験結果および考察	61
3.3.1 PAA-OAm の合成	61
3.3.2 PAA-OAm の分散剤としての機能	65
3.3.3 PEI-OA の化学構造と溶媒との濡れ性	67
3.3.4 $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ 系スラリーにおける粒子集合構造	71
3.3.5 $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ 系高濃度スラリーの流動性	80
3.4 結論	90
文献	90

第 4 章 高濃度スラリーの微粒子集合構造制御技術を活用した	
Si-Y ₂ O ₃ -MgO 成形体の構造設計とポスト反応焼結	93
4.1 緒言	94
4.2 実験操作	96
4.2.1 試薬・原料粉体および仕込み組成	96
4.2.2 スラリーの調製と評価	97
4.2.3 湿式成形による成形体の作製	98
4.2.4 窒化体の作製	99
4.2.5 焼結体の作製	100
4.2.6 成形体・窒化体・焼結体の評価	101
4.2.6.1 成形体の相対密度	101
4.2.6.2 窒化体の窒化率	101
4.2.6.3 窒化体・焼結体の相対密度および気孔率測定	101
4.2.6.4 窒化体・焼結体の構成相同定	102
4.2.6.5 成形体・窒化体・焼結体の微構造観察	103
4.3 結果および考察	104
4.3.1 Si-Y ₂ O ₃ -MgO スラリーの特性	104
4.3.2 成形体の特性	109
4.3.3 窒化体の特性	110
4.3.4 焼結体の特性	116
4.4 結論	119
文献	119
第 5 章 総括	123
本論文を構成する報文	128
学会発表	129
謝辞	132

第 1 章

序論

1.1 緒言

1.1.1 セラミックス産業

セラミックスは金属材料や高分子材料に並ぶ3大材料の1つであり、広義には主成分が非金属物質で構成される無機固体材料である。セラミックスの歴史は古く、天然原料を用いて得られる陶磁器、セメント、石膏、ガラスなどのオールドセラミックスに始まり、近年では高純度化した天然原料や化学的に合成した人工原料を用いて得られるファインセラミックスが利用されるようになった。JIS[1]によれば、ファインセラミックスは、目的の機能を十分に発現させるため、化学組成、微細組織、形状および製造工程を精密に制御して製造したセラミックスと定義されている。ゆえに、ファインセラミックスは、優れた機械的特性（強度、靱性など）、電気的特性（絶縁性、導電性、強誘電性など）、熱的特性（融点、熱伝導率、熱膨張係数、耐熱衝撃性など）、耐食性、軽量性を有しており、放熱基板[2]、電子部品[3]、人工骨[4,5]、膜・フィルター[6]、電池材料[7]、切削工具[8]などの様々な製品として、自動車、航空・宇宙、半導体、情報・通信、医療、環境、エネルギーなど多くの産業を支えている。また、ファインセラミックス産業の市場規模は2018年に約312億ドル、2024年に約371億ドルであり、高い需要と成長が見込まれている[9]。以上のように、セラミックスは先進技術を支える重要な材料である。

1.1.2 セラミックスの機能設計と微構造

前項で述べたようにセラミックス材料は高い需要が見込まれるが、各産業の成長や高度化には、電子部品、構造材料、電池材料、パワーデバイスなど多岐に渡る分野で活用されるセラミックス材料について用途に応じた特性発現や特性向上が必要である。また、セラミックス材料は高分子材料や金属材料に比べてサイズやロット毎での最終製品の特性にばらつきを生じやすいため、実用上では安全マージンを大きく確保した上で使用されており、セラミックス材料の信頼性向上も鍵である。セラミックスの特性や信頼性は微構造に大きく依存するため[10,11]、セラミックス本来の特性を最大限に発揮するための微構造制御が重要である。

セラミックスの微構造は、一般に結晶粒、ガラス相、粒界、粒内欠陥、気孔などで構成されている（**Fig. 1-1**）。このような構造要素はセラミックス材料の強度

や熱伝導率などの各種特性に大きな影響を及ぼし、微構造における組成、サイズ、高次構造に応じた特異な特性を発現することが知られている。例えば、窒化ケイ素 (Si_3N_4) セラミックスは、優れた強度、靱性、耐熱衝撃性を有する材料であり、一般に粒状または柱状の $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 結晶粒とガラス相の粒界によって構成されている[12]。これまでに Si_3N_4 セラミックスに対して様々な特性を付与するために、主原料である $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 粉体に各種の酸化物粉体[13–15]、カーボン粉体[16]、繊維状粉体[17]などを添加することで、 Si_3N_4 セラミックスの微構造制御が実施されてきた。 Si_3N_4 セラミックスの靱性向上には、窒化アルミニウム (AlN) 粒子とチタニア (TiO_2) 粒子を添加した混合粉体を原料に使用し、 Si_3N_4 セラミックスへ窒化チタン (TiN) 粒子を分散させることが有効と報告されている[18]。また、 Si_3N_4 セラミックスの熱伝導率向上には、セラミックスを構成する $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 粒子の粒径増大と固溶酸素量の低減が有効と報告されている[19,20]。以上のように、所望の機能を有するセラミックス材料を製造するには、各種用途に応じた微構造制御が重要である。

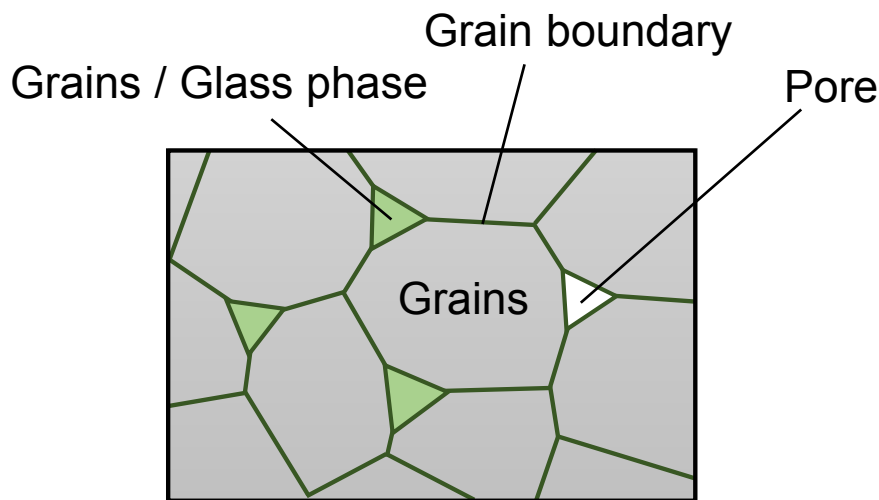


Fig. 1-1 Typical microstructure of ceramics.

1.1.3 セラミックプロセッシング

セラミックスの微構造はその製造プロセスに大きく依存することから、これまで各プロセスにおける構造制御技術やそれに伴う特性制御に関する研究が盛んに行われてきた。セラミックスの製造法としては、鋳体や無機ポリマーなどの前駆体を使用する気相法[21]や液相法[22]、セラミックス粉体を使用する粉体プロセッシングが利用されてきた (Fig. 1-2)。気相法や液相法は均質なセラミックス薄膜の製造に優れている。一方、粉体プロセッシングは大型材料や形状付与したバルクや薄膜など様々な形状・サイズのセラミックスを大量生産できる点で優れている。近年では粉体からセラミックスを一段回で製造できるエアロゾルデポジション法[23]や粉末焼結積層造形法[24]などの手法が開発されているものの、それらの手法には材料・形状・サイズ等に制限があり、産業化されたセラミックス製品の多くは (i) スラリー調製、(ii) 成形、(iii) 焼成を経た粉体プロセッシングが依然として主流である。そのため、このような粉体プロセッシングの観点からセラミックスの特性発現・特性向上と信頼性向上についてこれまで検討されてきた。例えば、 β - Si_3N_4 において c 軸方向の熱伝導率が潜在的に高いことを利用し、高熱伝導率を有する c 軸配向 Si_3N_4 セラミックスを製造する手法が多数報告されてきた[25–32]。K. Hirao らは、 α - Si_3N_4 粉体と少量の柱状 β - Si_3N_4 粉体を含むスラリーをシート成形することで、 Si_3N_4 セラミックスのシート成形方向の熱伝導率を著しく向上できることを報告した[25–27]。シート成形時には、スラリーがブレードとフィルムの間に通されてせん断を受けるため、柱状 β - Si_3N_4 粒子の c 軸 (長軸) がシート成形方向に配向し、焼結時には α - Si_3N_4 粒子が溶解して β - Si_3N_4 粒子へ析出することでシート成形方向に c 軸配向した Si_3N_4 セラミックスが得られる。一方で、このような湿式粉体プロセッシングに使用されるスラリーの分散処理は、勘と経験に基づく試行錯誤で検討されることも多く、スラリーの分散凝集制御が十分でない場合には成形過程での歩留まりは低下し、最終製品の微構造や特性に影響を与える。そのため、セラミックスの能動的な微構造制御による特性付与・特性向上や信頼性向上には、依然改善の余地が残されている。セラミックスの微構造や粉体プロセッシングにおける粉体挙動を支配する根幹的な因子は粒子間相互作用であり、粒子間相互作用の理解と粒子表面設計による能動的な粒子間相互作用の制御が学術的・工学的に重要である。

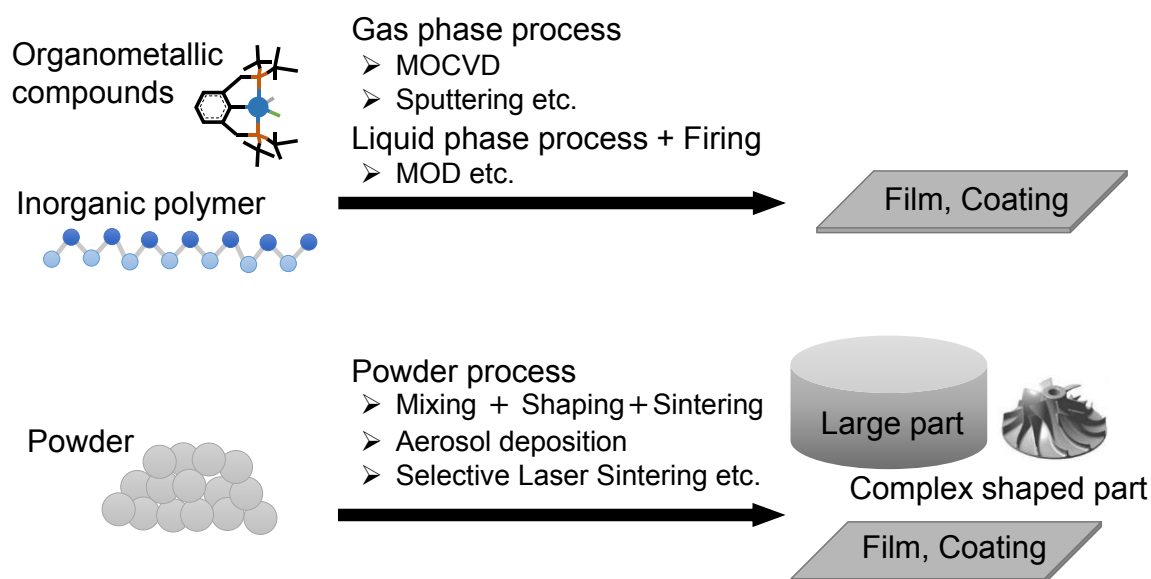


Fig. 1-2 Typical ceramic manufacturing processes.

1.1.4 粉体プロセッシングにおけるスラリー設計の重要性

産業化されたセラミックス製品の多くは、スラリー調製、造粒・乾式成形または湿式成形、焼成を経て製造される (Fig. 1-3)。スラリー調製プロセスでは、原料粉体を溶媒と分散剤、バインダー・可塑剤などの有機系添加剤とともに混合し、十分な流動性を付与させたスラリーを調製する。次に、所望の製品形状、粒子充填率、均質性、生産効率などの利点や特徴を考慮し、造粒・乾式成形または各種湿式成形が実施される。得られた成形体を焼成することで、脱脂と緻密化が実施される。このように、粉体プロセッシングにおいては、セラミックスが複数のプロセスを経て製造されるため、各プロセスの技術構築とプロセスを遡った検討が必要となる[33]。

成形に際して、数 cm 程度の単純形状への成形が要求される場合においては、一軸加圧成形法などの乾式成形が実施される。一軸加圧成形法では、金型中で原料粉体を一軸加圧することで成形体を作製する。サブミクロンサイズ以下の微粒を使用する際には、粉体の流動性が低い傾向にあるため、造粒により一次粒子を集合させた顆粒を原料粉体として使用する。顆粒の製造には一般にスラリーを使用した噴霧乾燥法が利用される。スラリーにおける粒子の分散・凝集構造は顆粒の内部構造に反映し、加圧成形時の顆粒の崩壊挙動や成形体の内部構造にも大きく影響を及ぼすことが知られている[34–37]。例えば、スラリー中の粒子

が良好に分散化している場合、噴霧されたスラリー液滴内では乾燥に伴って粒子の移動と局所的な減圧によって凹状顆粒が得られる[34]。一方、スラリー中の粒子が緩い凝集状態の場合、凝集体の移動が制限されるため軟らかい中実顆粒が得られる[35,36]。欠陥の少ない一軸加圧成形体を得る上ではこのような軟らかい中実顆粒を使用することが重要である。高分子分散剤を使用するスラリーからこのような顆粒を得るには、分散剤添加量を粒子に対する飽和吸着量よりも少量に設計することが有効と報告されている[37]。

一方、各種産業におけるセラミックス材料は多様な形状やサイズで利用されるため焼成後に機械加工や放電加工を伴うものも多い。セラミックスは高硬度かつ脆性を示す難加工材料であるため、後加工プロセスの簡略化や複雑形状の付与が要求されるセラミックス製品の製造には、鋳込成形[38]、ゲルキャスト成形[39–43]、シート成形[2,44]、セラミック光造形[45–47]、ロボキャストイング[48–50]などのスラリーを活用する成形技術において利点が多い。例えば、ゲルキャスト成形はスラリー中の構造を直接的に反映させた密度むらの小さい成形体を製造できるため、大型製品やニアネットシェーピングに適した成形手法である。M.A. Janney ら[41]は、スラリー組成を検討した上で直径約 18 cm の Si_3N_4 セラミックタービンローターを成形し、各成形部位の平均相対密度 53.77% に対して最大誤差を 0.2% に留めることに成功している。しかし、L.G. Ma ら[42,43]は、硬化後の変形やクラック形成を抑制するには、スラリーに使用するモノマーの混合比や可塑剤の添加量などの最適化が必要であると報告している。

以上のように、粉体プロセッシングではセラミック材料を得るために各種成形技術が利用されるが、成形技術に応じたスラリー設計が鍵になっている。

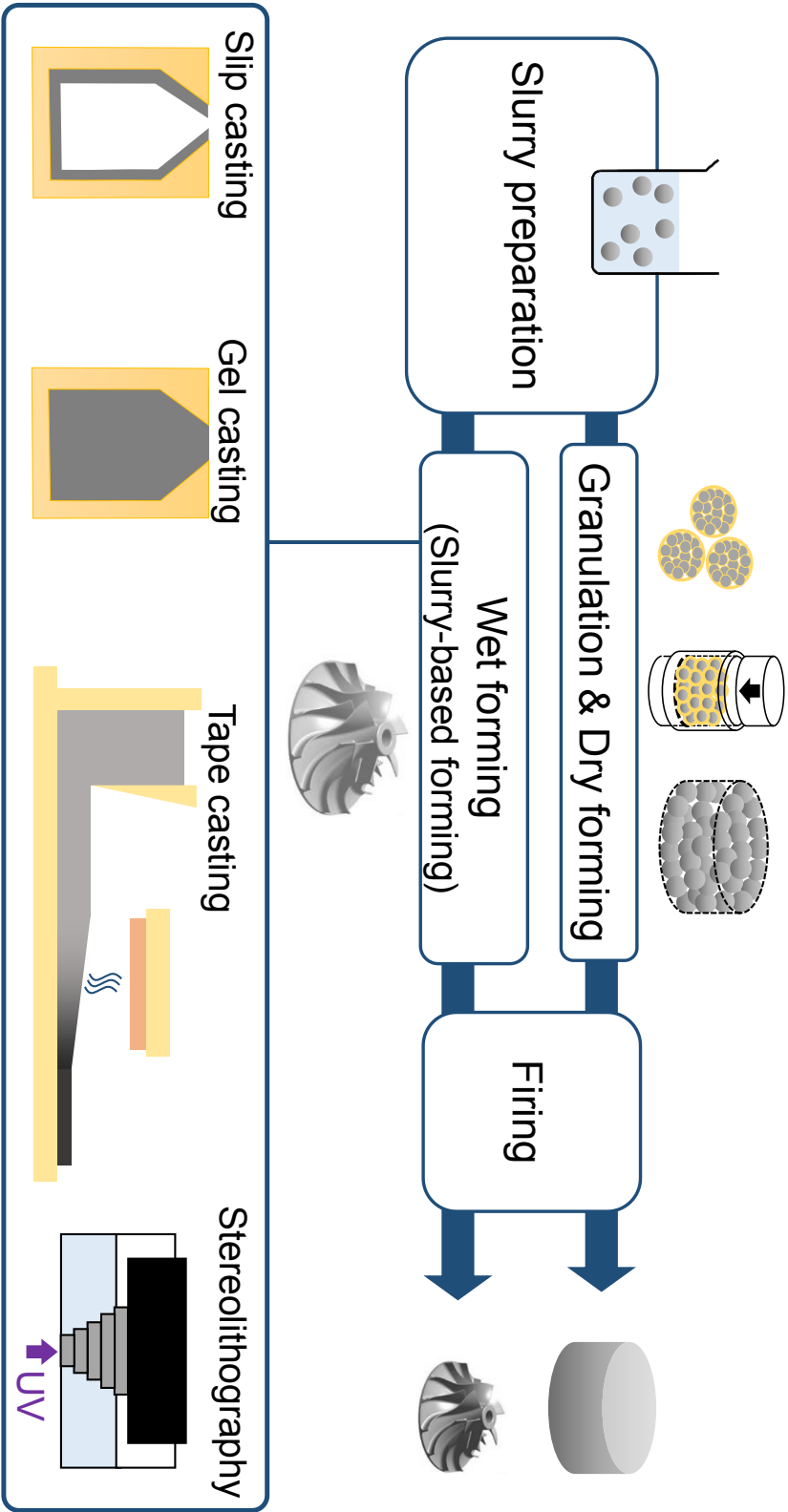


Fig. 1-3 Typical powder processing for ceramic manufacturing.

1.1.5 粉体プロセッシングにおける非水系スラリーの役割

粉体プロセッシングにおいて使用されるスラリーには、成形手法や材料に応じて水系溶媒または非水系溶媒（有機用溶媒）を使用する。水を溶媒とする水系スラリーでは、静電相互作用が有効であることから、DLVO 理論[51,52]をはじめとする微粒子の分散・凝集挙動やスラリーの流動特性に関する知見が多く、それらの制御が容易であることから産業的に広く利用されてきた。一方、非水系溶媒を使用する非水系スラリーは、(i) **Table 1-1** に示す各種溶媒特性（極性・溶解度パラメータ[53,54]、粘性[46,55,56]、凝固点[6,57]、耐分解性[58]、表面張力[59]、揮発性[48,60]、屈折率[45]など）を成形技術に応じて選択できる点、(ii) AlN や Si₃N₄ 等の窒化物粒子の表面酸化[61]を抑制できる点、(iii) マグネシア（MgO）粒子やチタン酸バリウム（BaTiO₃）粒子などの粒子からのイオン溶出[62,63]による凝集を抑制できる点など、種々の観点から湿式粉体プロセッシングへの需要が高い。例えば、シート成形に使用するスラリーには非水系溶媒が多用されている。シート成形では、セラミックス薄膜またはセラミックス基板を連続生産できるため、小型電子部品や放熱基板の製造を目的として利用される。シート成形に使用するスラリーには、塗布性を最適化するための所望の粘度、高分子バインダーや可塑剤などの可溶性、成形体の割れを抑制するための低い表面張力、大量生産化するための所望の乾燥速度が求められており、これらを満たす非水系溶媒が使用される。また、電気泳動堆積法[58,59]に使用するスラリーにも非水系溶媒の使用が有効である。電気泳動堆積法は、スラリーに電極基板を浸漬し、電場の印加によって粉体を電極基板上に膜状成形体を堆積させる手法である。電気泳動堆積法によって緻密かつ均質な成形体を堆積させるためには、非水系溶媒を利用することで溶媒の電気分解の抑制[58]や乾燥工程における表面張力の低減[59]が有効である。

以上のように各種湿式粉体プロセスにおいて溶媒へ種々特性が求められており、非水系溶媒の使用が有効とされている。したがって、非水系スラリーにおける分散・凝集挙動に関する知見の構築が各種成形技術の産業的・学術的進歩の鍵となっている。また、非水系スラリーにおける分散・凝集挙動の理解は、ポリマーコンポジットにおけるフィラー充填[64]、粉末射出成形技術に使用するコンパウンド調製にも重要な知見をもたらす。しかし、非水系スラリーの分散・凝集挙動に関する知見や制御技術は乏しく、非水系スラリー中での分散・凝集挙動を説明できる普遍的な理論は依然提唱されていない。したがって、粒子の分散・凝集

挙動制御に関する知見や技術の構築は、学術的および工学的に非常に重要な課題となっている。

Table 1-1 Application of non-aqueous solvent to slurry properties and forming.

Property	Application
Wide variety of polarity/solubility parameters	Improvement of dispersion stability and slurry rheology [53,54]
Wide variety of viscosity	Control of slurry rheology [46,55,56]
High freezing point	Freezing solvent for freeze casting [6,57]
High durability of electrolysis	Bubble free deposition for electrophoresis deposition (EPD) [58]
Low surface tension	Suppression of crack formation during solvent drying [59]
Wide variety of volatility	Drying rate control for tape casting [48,60]
Wide variety of refractive index	High-resolution microstereolithography using refractive index- matched transparent slurry [45]

1.1.6 高機能セラミックスの製造に向けた非水系スラリーへの要求

粉体プロセッシングにおいては、これまでスラリーにおける凝集生成・増粘による成形不良、成形体における不均質化や低密度化、微構造の制御不良による特性低下などの問題点が指摘されている。成形体や焼結体の構造は前身のスラリーにおける粒子集合構造を反映したものであり、これらの問題点を防ぐために非水系スラリーはいくつかの要件を満たす必要がある (**Fig. 1-4**)。まず、各種湿式成形における寸法精度向上、スラリー輸送過程での圧力損失の低減、成形体内部構造の均質化には、スラリーにおける粒子分散化とそれに伴うスラリーの流動化が要求される。また、連続生産における効率化を考える上では、スラリー輸

送量の低減、成形体密度の向上、焼結体の緻密化などの観点から、高い粒子濃度を有するスラリーの使用が要求される[34,65]。さらに、セラミックス最終製品の特性や信頼性は焼結体を構成する材料組成や微構造に由来するため、特性向上・信頼性向上にはセラミックスの能動的な組成制御と微構造制御が必要である。したがって、セラミックスの前身であるスラリーの段階において多成分粉体を利用し、粒子の集合構造を制御することが有効である。以上のように、セラミック材料の特性向上や信頼性向上には、多成分粉体を使用した非水系高濃度スラリーにおいて粒子分散化と粒子集合構造制御を両立することが極めて重要である。

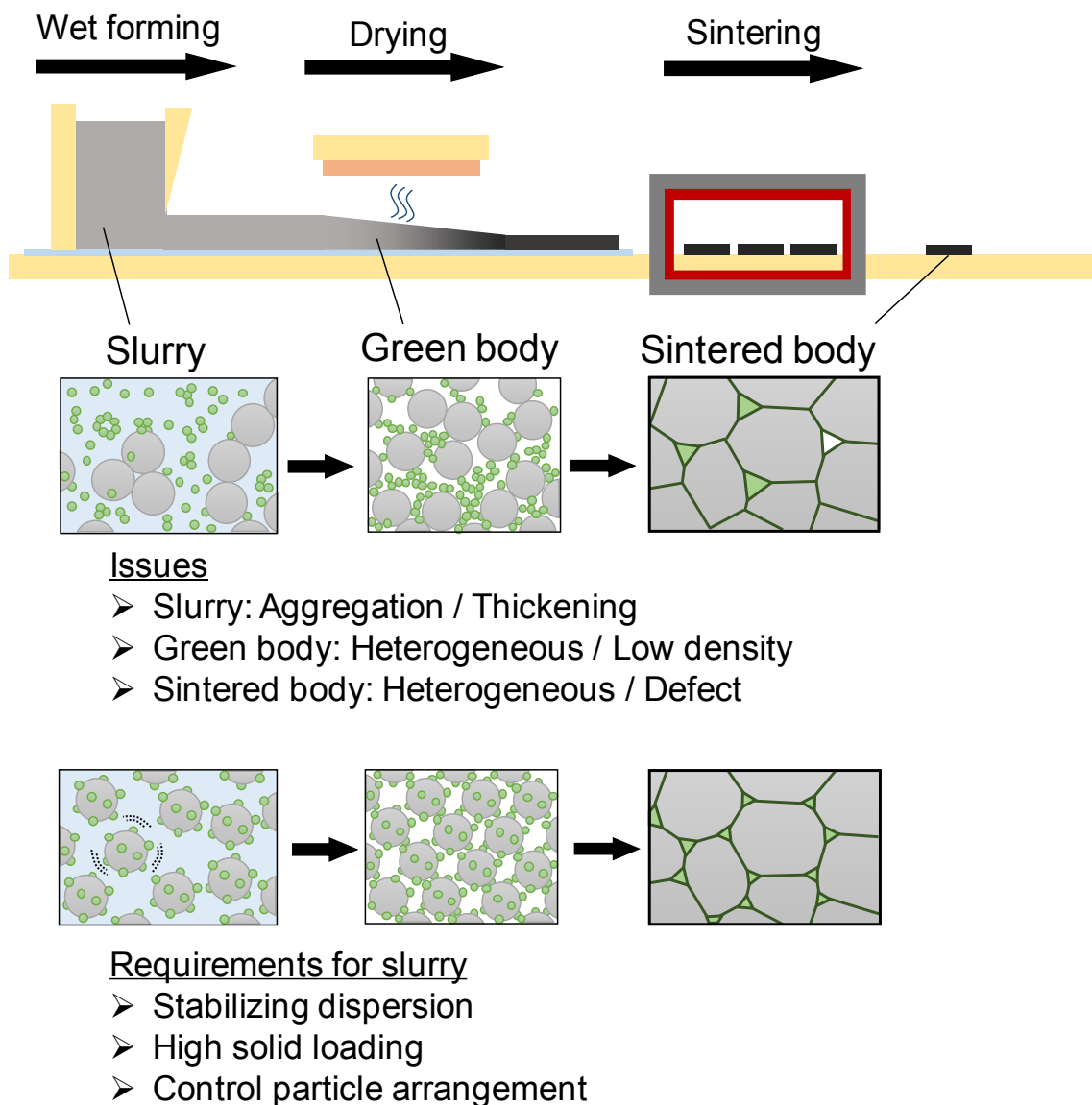


Fig. 1-4 Requirements of non-aqueous slurry toward high performance ceramics.

1.1.7 非水系スラリーにおける粒子分散化技術

スラリーの流動性は、一般にスラリー中の分散・凝集状態を反映したものであり、粒子の分散化によって改善が見込まれる。一方、スラリー中での粒子の凝集は流動性を低下させ、成形体の構造に不均質性や欠陥を招く。例えば、R. Furushima ら[66]は、非水系スラリーから高配向アルミナ (Al_2O_3) セラミックスを作製する上で、凝集が観察される条件では成形体の配向性と相対密度が低下することを報告している。また、積層セラミックコンデンサの製造に向けたシート成形において、スラリー中での粒子の分散化が不十分の場合、スラリーが著しく増粘するだけでなく、シート成形体に密度ムラを生じる。このような成形体中の欠陥は、焼成時に割れや変形を発生させ、電子回路パターンの不良を生じ、歩留まりの低下や製品特性の低下・ばらつきを招く。したがって、セラミック材料の特性向上や信頼性向上には、非水系スラリーにおける粒子分散化が必須となる。そこで、ここでは非水系スラリーにおける粒子分散化技術に関する研究動向をまとめる。

スラリー中での粒子の分散化は、(i) 濡れ、(ii) 解砕、(iii) 安定化の過程で構成されると考えられている[67]。粒子が分散する際には、まず1次粒子の凝集体が溶媒と濡れ、粒子間の付着力が低下する。ここで、せん断や衝撃などの分散処理が施されることで凝集体の解砕が起こる。このとき、粒子表面間の安定性に以上に粒子表面／溶媒の界面を安定化させることで粒子が分散安定化される。

非水系溶媒中で粒子表面／溶媒の界面を安定化させるには、界面活性剤[68,69]、脂肪酸[70]、シランカップリング剤[71]、高分子などの有機層を粒子表面に吸着させる方法が一般的である。希薄分散液においては界面活性剤、脂肪酸、シランカップリング剤が多用されるが、例えばオレイン酸 (OA) による斥力発現距離は2 nm 程度[70]に留まっている。一方、高濃度スラリーでは希薄条件に比べて粒子間距離が著しく小さく、ファンデルワールス引力が強く作用する距離まで粒子どうしが接近する。非水系溶媒中では一般に粒子間に十分な静電反発力は見込めず、凝集によるスラリーの不安定化を引き起こしやすい傾向にある。そこで、高濃度スラリーでは、粒子表面に嵩高い高分子分散剤を吸着させ、粒子／非水溶媒間の親和性向上と粒子間の立体障害斥力の発現により、粒子の分散安定化とスラリーの流動性向上が実施されてきた。粒子どうしが接近する際の高分子分散剤による立体障害斥力の駆動力は、吸着層の圧縮によるエントロピー減少を抑制しようとする斥力、または吸着層の重なりで起こる高分子鎖の局所的

な濃度増加を抑制しようとする浸透圧と考えられている。

高濃度スラリーにおいて高分子分散剤が十分な効果を発揮するための条件は、(i) 粒子へ吸着すること、(ii) 吸着時に溶媒中での濡れること、(iii) 立体障害斥力を発現することである。粒子／高分子分散剤間での吸着を担う吸着部、高分子分散剤／溶媒間での濡れを担う溶媒親和部、高分子分散剤間の立体障害斥力を担う適度な厚みの吸着層を設ける必要がある。微粒子を溶媒中に分散安定化させるための高分子分散剤の設計指針としては、**Fig. 1-5** に示す粒子／高分子分散剤の吸着性制御、高分子分散剤／溶媒の濡れ性制御、高分子分散剤間の立体障害斥力制御の重要性が認知されている。高分子分散剤に粒子への吸着性を強化すると溶媒への親和性が低くなり、溶媒への親和性を強化すると高分子が溶媒中で安定化して粒子への吸着が阻害される。また、立体障害斥力を強化するために過剰に吸着層を厚くすると、架橋凝集を引き起こすことが知られている。そのため、粒子／高分子の吸着性と高分子分散剤／溶媒の親和性を同時に適切に設計した上で、分子量や吸着構造を適切に設計する必要がある。そこで、**Fig. 1-6** に示すように、粒子への吸着部と溶媒への親和部を有する高分子分散剤が利用され、高分子を構成する官能基の組成、位置、分子量を精密に制御した種々のブロック共重合体、ランダム共重合体、くし型共重合体やそれらの吸着形態が粒子の分散安定性に及ぼす影響などが検討されてきた[72,73]。

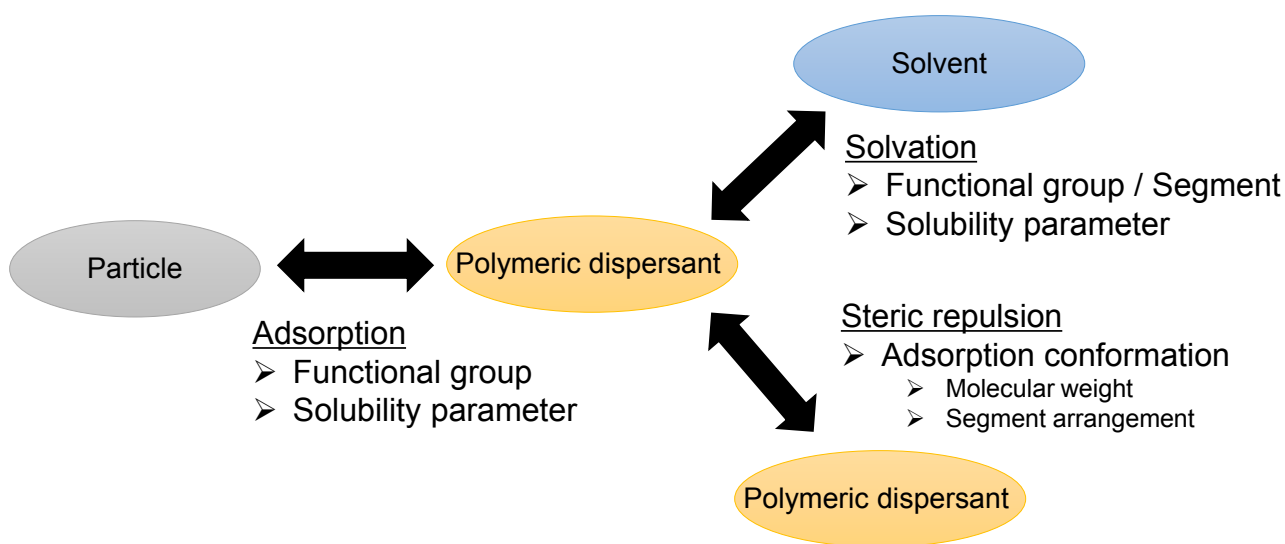


Fig. 1-5 Structural design factors for polymeric dispersants.

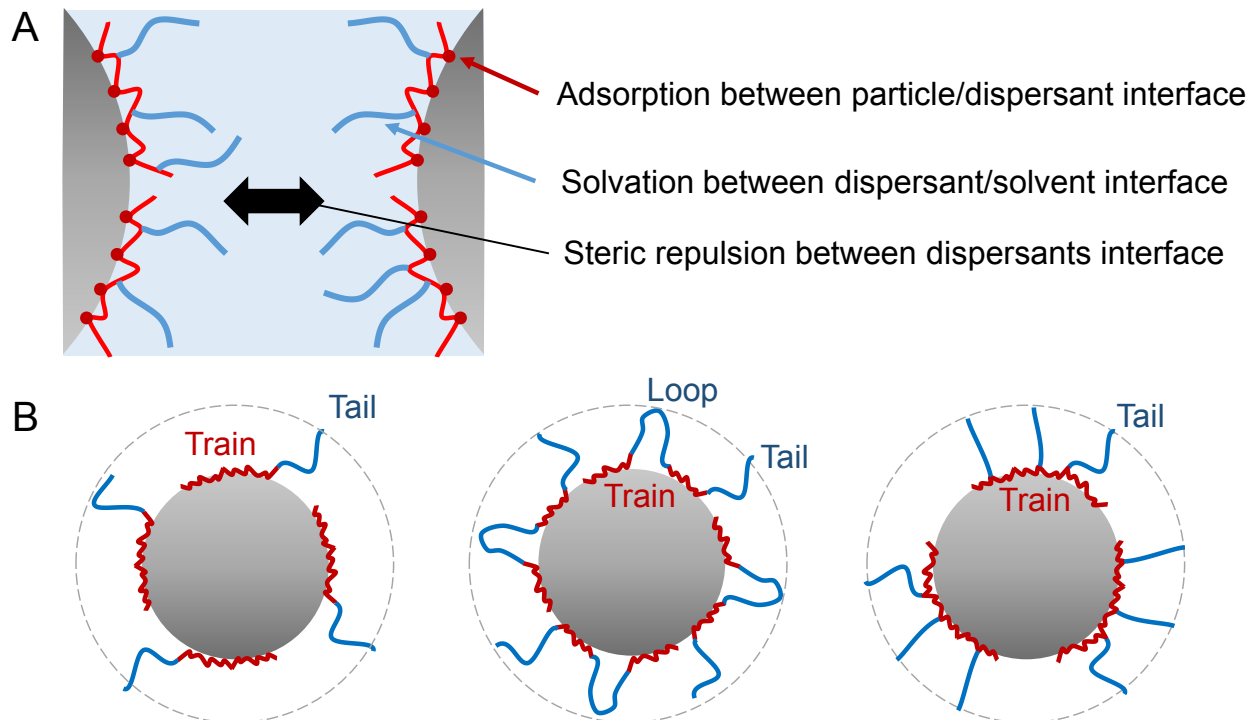


Fig. 1-6 (A) Typical interaction in concentrated suspensions and (B) typical conformation of polymeric dispersants

非水系での吸着現象は、多くの無機粒子が表面に酸塩基点を有していることから[74]、主に酸塩基相互作用や水素結合によって議論されてきた[75-77]。したがって、非水系スラリー用の高分子分散剤の吸着基には、一般にアミノ基[73,76,77]、カルボキシル基[72,77]、水酸基[77]等の酸塩基相互作用や水素結合を発現する官能基が利用されている。高分子分散剤の溶媒和に関する定量的取り扱いには、溶解度パラメータ[53]に基づいた検討が進められてきた。Hansen[75-81]は物質の持つ London 分散力、双極子間力および水素結合力に基づいて、3種の溶解度パラメータ（ロンドン分散項 δ_D 、分極項 δ_P 、水素結合項 δ_H ）によって溶媒や高分子の特性を整理し、高分子の溶解性を分子間の相互作用の類似性の観点から説明した。この理論は、分散安定化を考える上で溶媒親和部／溶媒の SP 値が近いほど良好な濡れ性を示す指標となっている。その後、粉体の溶解度パラメータに相当する分散性パラメータ[53,82]を推定する研究も行われており、竹原[82]らは種々の粉体と溶媒から作製したスラリーの分散安定性から分散性パラメータを推定した。現在では分散性パラメータは粒子／分散剤吸着基の吸着性を示す指標にもなっている。一方で、微量な官能基の導入や、配列構造・分

子量の変化では分子全体としての溶解度パラメータにほとんど変化がないにも関わらず、粒子間相互作用やスラリーの分散安定性は粒子上の高分子鎖の吸着形態に大きく依存する[73,83–85]。しかし、高濃度スラリーにおける高分子の吸着形態を直接的に評価できる分析技術は構築されておらず、高分子分散剤の組成や吸着形態は経験的に最適化が実施されている。例えば、T. Fang ら[73]は、吸着部のポリ[メタクリル酸 2-(ジメチルアミノ)エチル] (A ブロック) と溶媒親和部のポリ[エチルメタクリレート] (B ブロック) で構成される各種ポリマーを使用してスラリーの流動性や凝集径を評価した。AB ジブロックコポリマー、ABA トリブロックコポリマー、楕形共重合を使用して SiO_2 /キシレン-樹脂系スラリーの流動性の見かけ粘度および凝集径を評価し、AB ジブロックコポリマー > ABA トリブロックコポリマー > 楕形コポリマーの順に分散性が優れることを示した。また、T. Kakui ら[86]は、ポリエチレンイミン (PEI) を分散剤としたアルミナ/エタノール系高濃度スラリーにおいて、粒径 7~370 nm の各種アルミナ粒子に最適な分散剤構造を調査した。粒径 7 nm および 30 nm の場合では分子量 1200 を使用した際にスラリー粘度が最小であったが、100 nm および 370 nm のアルミナ粒子では分子量 10000 の PEI を使用した際にスラリー粘度が最小であり、粒子径の増加に伴って最適な高分子分散剤の分子量が増大することが報告されている。しかし、構造制御された高分子分散剤を得るためには高度な合成技術や分離・精製などの煩雑な操作を伴うことが問題である。また、スラリーや粒子間相互作用に関連する各種特性 (スラリーの粘弾性・粒子沈降挙動、粒子の濡れ性など) は、高分子分散剤の構造だけでなく、高分子分散剤の添加量[72,73,77]、粒子濃度[77,87]、溶媒種・溶媒組成[75]などの因子にも影響を受け、スラリー設計において考慮すべき因子は非常に多い。このような複数の因子による煩雑さから、多成分系においては粒子径をはじめとした粒子種に応じて適切な表面設計の構築が困難であり、多成分系に適した高分子分散剤の設計は産業および学術的な現場において勘と経験に頼った検討や管理をなされているケースが多い。非水溶媒向けの最適な高分子分散剤の構造設計に関する知見を充実させ、積極的に制御するためには、高分子分散剤を簡便に設計できる技術を構築することが課題である。

1.1.8 非水系スラリーにおける集合構造制御技術

多種の粉体から製造されるセラミック材料の特性は、成形体中の粒子の存在位置に大きく影響する[10]。主材料の特性を損なうことなく、新たに添加する粉体の特性を最大限に発揮するためには、成形体の前身となるスラリー中において粒子の集合構造を制御し、適量の粒子を適切な位置へ配置させることが重要である。そこでここでは湿式粉体プロセスにおける粒子集合構造制御技術について整理し、非水系スラリーにおける集合構造制御に関する研究動向をまとめる。

これまでに水系・非水系の湿式プロセスに基づく基礎研究においては、Snowman 状粒子[88]、Multipod 状粒子[89,90]、Superlattice[91]、Supraparticle[92]、Flower 状粒子[93]、ヤヌス粒子[94]、ラズベリー状粒子[95]を代表例とする特殊形態を有する粒子を形成する手法が提案されており、これらの技術を利用した材料の微構造制御や機能設計についても検討が進められている[96–99]。特に、多成分の材料においては大粒子上に小粒子を集積させたラズベリー状粒子は、構造色[100]、表面増強ラマン散乱[101]、液体との濡れ性[102–104]や付着力制御[105]、スラリーの流動性制御[106]、電池特性[107]などの様々な特性が検討されており、ポリマーコンポジット材料、エネルギー関連材料、光学デバイス材料などの種々の材料へ応用されている。

粉体からラズベリー状粒子で構成される非水系スラリーを得るには、①乾式機械処理または水系ヘテロ凝集で得た集積粒子を非水系溶媒に再分散する、または②非水系でヘテロ凝集する方法が挙げられる。しかし、前者にはいくつかの課題がある。まず、乾式で機械的複合化する手法では、製造工程がバッチ処理に限定されるため、大量生産に向けては輸送や連続生産に適した湿式プロセスが理想的である。また、再分散を考える上では、水分の乾燥、非水系溶媒への分散工程が必要になるが、水分の乾燥時に発生する表面張力、ボールミル等の分散処理などの外力に対して集積構造を保持できる十分な相互作用と、集積構造の崩壊や粗大凝集の生成を防ぐための表面設計が必要になる。実際に、乾式で集積した粒子は、湿潤状態から乾燥させた際に形態変化する報告もある[108]。また、水系で集積させた粒子を非水系で再分散する方法も検討されているが[109]、水溶媒および非水溶媒の双方への良分散を実現するために極性の高い溶媒種への適用に限られている。したがって、非水系スラリーとしての用途を対象とした場合、非水系溶媒中での粒子集積化と分散化の同時達成が望ましい。

湿式粉体プロセスによるラズベリー状粒子への集積技術としては、主に界面設計によるヘテロ凝集[110]に基づいて実施されてきた。ヘテロ凝集とは、異なる表面特性を持つ複数種の粒子を液中で混合した際に、異種粒子間での凝集が優先的に起こる現象である[111]。水系においては静電相互作用を利用したヘテロ凝集が数多く報告されており、分散液の pH 調整[112,113]や粒子への界面活性剤[114]、イオン性高分子[115,116]、高分子[102]などの吸着によって各粒子の表面電荷を調整することで粒子集積化を実現している。

一方、非水系においては効果的な静電相互作用が見込めないため、粒子表面間での共有結合[103,117,118]、水素結合[119–121]、酸塩基相互作用[122]、 π - π 相互作用[123,124]などの相互作用が利用されてきた。例えば、T. Song ら[117]は粒子表面にエポキシ基の有機層を形成させた小粒子と、アミノ基の有機層を形成させた大粒子を N_2 雰囲気下のアセトニトリル中 $80^\circ C$ で混合し、粒子表面間のアミノ基とエポキシ基の共有結合によって集積粒子の形成を実現した。

しかし、非水系高濃度スラリーにおいて集積粒子を形成させながら、粒子の分散安定性やスラリーの良好な流動性を保持できる手法は依然確立されていない。従来の手法では界面設計に煩雑な操作を伴うことに加えて、高濃度条件では小粒子を介した大粒子の凝集（**Fig. 1-7**）による顕著な粘度増加が発生し、流動性を保持できないことが最大の問題となっている[125–128]。そのため、セラミックプロセッシングを対象とした高濃度スラリーには集積技術は応用されていないのが現状である。したがって、セラミックスプロセッシングへ適用に向けては、非水系高濃度スラリーにおける集積粒子の形成と粒子分散化によるスラリー流動化を両立することが課題である。

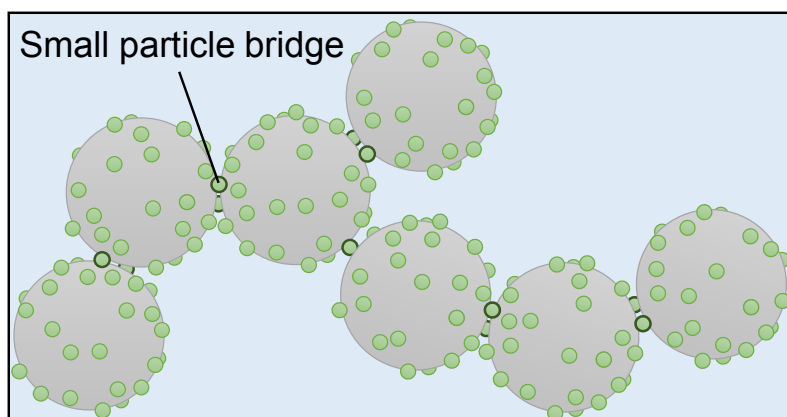


Fig. 1-7 Schematic illustration of aggregation through small particle bridges between large particles.

1.1.9 湿式粉体プロセスへの非水系高濃度スラリーの活用に向けた課題の抽出

前項までに、セラミックス材料の機能向上や用途拡大には湿式粉体プロセスが鍵であり、特に非水系高濃度スラリーにおける粒子集合構造制御と流動性向上が重要であることを述べた。しかし、セラミックプロセッシングを対象とした非水系高濃度スラリーにおける粒子集合構造制御と流動化を両立する技術は依然構築されていない。ここでは、非水系高濃度スラリーにおける粒子集合構造制御と流動化を両立する上での問題点と課題をまとめる。

第1の問題点として、高濃度スラリーにおける粒子間相互作用の制御に向けた界面設計の困難性が挙げられる。構造設計した高分子分散剤を用いた粒子の界面構造設計によって、非水系高濃度スラリーにおける分散安定化や流動性向上、非水系溶媒中における粒子集合構造制御に関する研究が報告されているものの、微粒子材質や分散媒種に応じて適切な粒子間相互作用を得るためには、高分子分散剤の官能基、組成、分子量、分岐構造などを逐一設計、制御しなければならない。このような高分子分散剤の合成には専門性の高い合成手法や煩雑な操作を伴うため、非水系分散剤に関する知見は乏しいのが現状である。高度な高分子合成を必要とせずに設計自由度の高い非水系分散剤を設計・調製することができれば、非水系溶媒中における集積化や分散安定化に関わる引力や斥力などの粒子間相互作用を簡便に制御できると期待される。

第2の問題点として、非水系高濃度スラリーでの流動化と粒子集合構造制御を両立する技術の困難性が挙げられる。これは集積に必要な大／小粒子間での引力と架橋凝集を防ぐ大／小粒子間の立体障害斥力は相反するためである。したがって、大／小粒子間の引力と立体障害斥力のバランスや接触確率を考慮した界面設計が必要と考えられるが、特に水系に比べ分散・凝集制御が十分に検討されていない非水系では、集積技術に着目した研究例が少ない。そこで新たな分散剤設計法が開発できれば、スラリーの分散・凝集状態を自由自在に制御可能になるとともに、大／小粒子間の引力と立体障害斥力のバランスが集積・分散挙動に及ぼす影響を解明できると考えられる。

第3の問題点として、様々な湿式粉体プロセスが提案されているものの、粒子の材質・形状やスラリー濃度などに制限がある手法が多く、実際のスラリー調製、成形、焼成などの一連のセラミックプロセッシングへの応用性まで検討されている手法は限られている。したがって、実用的なセラミックプロセッシングに活用可能な簡便な湿式粉体プロセス技術の構築が必要である。

1.2 本論文の目的と主な解決方策

本論文では、高度な高分子合成を伴わない高分子分散剤を使用した粒子の界面構造設計と非水溶媒中における粒子間相互作用の制御に基づいて、非水系高濃度スラリーにおける多成分粒子の集積化と流動性の向上を実現する湿式粉体プロセスの開発を目的とする。さらに、非水系高濃度スラリー中における微粒子集合構造制御技術のセラミックプロセスへの活用性を実証することを目指す。

高度な高分子合成を伴うことなく粒子表面設計を実現できる高分子分散剤として、会合体型高分子分散剤[129–131]に着目した。**Fig. 1-8**に示すPEIをOAで変性したPEI-OAを代表例とする会合体型高分子分散剤は、カチオン性高分子とさまざまな脂肪酸やアニオン性界面活性剤などを任意の比率で混合することで設計・調製が可能である。また、市販の様々な高分子や脂肪酸などの汎用試薬を使用することで、任意の分子量、分岐構造、側鎖長、官能基を有する分子構造を簡便に設計できる点に特徴がある。このようにして設計された会合体型高分子分散剤は、 Si_3N_4 、 Al_2O_3 、イットリア (Y_2O_3) 粒子などの種々の粒子材質に対して効果的に吸着し、非水系高濃度スラリーの分散安定性の制御に有効であることが明らかになっている。会合体型高分子分散剤を大粒子や小粒子に使用することで、高濃度スラリーにおける大／小粒子間の引力や立体障害斥力を自在に制御可能し、集積化と流動性向上を両立できる界面構造を実現できると考えた。また、吸着性の高いPEI-OAなどの高分子会合分散剤を使用することで、窒化物粒子や酸化物粒子などの粒子材質、針状粒子や不定形粒子などの粒子形状を問わない様々な系を対象としたセラミックプロセスへ適用できると考えた。

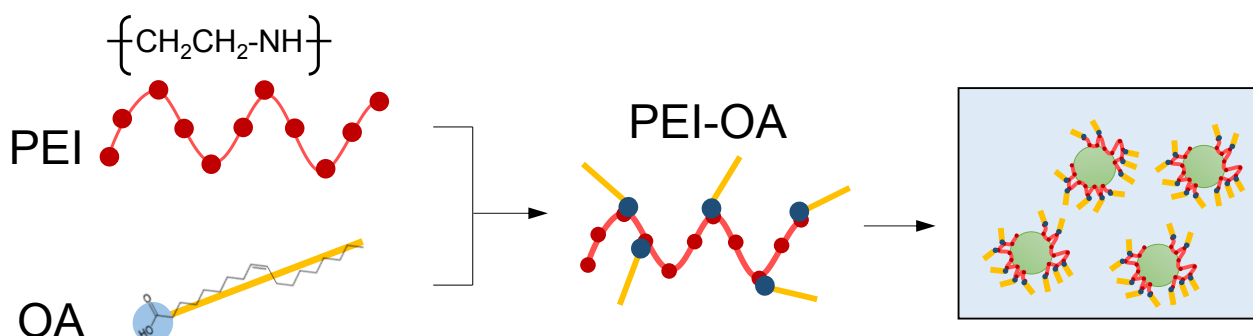


Fig. 1-8 Forming of PEI-OA complex and PEI-OA-stabilized particles in toluene.

1.3 本論文の構成

本論文では、解決方策に基づいて目的を達成するために、全 5 章で構成されている。以下に各章の概要を述べる。

第 1 章「序論」

セラミックスを製造するためのセラミックプロセッシングの現状について整理し、セラミック材料の高機能化や機能創出に向けた非水系高濃度スラリーの設計と制御に関する学術的・工学的課題を抽出した。解決が求められる主な課題として非水系高濃度スラリーにおける多成分粒子の集積化と流動性向上が挙げられ、これらをセラミックプロセッシングへ活用できる粒子界面構造の設計と粒子間相互作用の制御が鍵である。これらの課題を受けて本論文では、高度な高分子合成を伴わない会合体型高分子分散剤を使用した粒子の界面構造設計と非水溶媒中における粒子間相互作用の制御に基づいて、非水系高濃度スラリーにおける多成分粒子の集積化と流動性の向上を実現する湿式粉体プロセスの開発を目的とした。さらに、非水系高濃度スラリー中における微粒子集合構造制御技術のセラミックプロセッシングへの活用性を実証することを目指した。

第 2 章「非水系溶媒中における微粒子の集合構造制御技術の開発」

多種の原料粉体から製造されるセラミック材料の特性は、焼成前の成形体中における微粒子の存在位置に大きく依存する。したがって、最終製品の特性を最大限に引き出すためには、成形体の調製に使用するスラリー中において各粒子の位置を適切に配置し、集合構造を制御することが重要である。特に、大粒子上に特性の異なる小粒子を集積化する手法は、様々な材料の微構造制御や機能制御に有用である。本章では、PEI を変性したカチオン性高分子を利用して、非水溶媒中に均一に分散化する SiO_2 ナノ粒子を調製し、母材となる未処理の Ni 微粒子と非水系溶媒中・希薄条件下で混合することで集積粒子を形成させる手法を提案・実証した。得られた集積粒子は、表面上に溶媒親和性を向上させたナノ粒子が存在するため、代表的な非水系溶媒であるトルエンやテルピネオールへ高濃度分散できることを明らかにした。

第3章 「高分子分散剤の構造設計に基づいた

高濃度スラリーにおける微粒子の集合構造制御技術の開発」

スラリーを使用する湿式粉体プロセッシングでは、成型体の密度向上などを目的として高濃度スラリーの利用が望まれる。しかし、このような高濃度スラリー中において直接微粒子の集合構造を形成させると、小粒子を介した大粒子の凝集が生成し、スラリーが著しく増粘固化する課題があった。本章では、高分子分散剤の構造設計に基づき、高濃度スラリー中における粒子の集積化と分散安定化を両立する手法を提案・実証した。まず、高分子分散剤としてカチオン性の PEI を OA で変性した PEI-OA、ならびにアニオン性のポリアクリル酸 (PAA) をオレイルアミン (OAm) で変性した PAA-OAm を設計し、各々 SiO_2 大粒子 ($2.2\ \mu\text{m}$) および SiO_2 小粒子 ($220\ \text{nm}$) に飽和吸着させた高濃度スラリーを調製した。これらを混合することで、小粒子と大粒子上に固定した高分子分散剤間の相互作用により粒子を集積化できるとともに、PEI-OA の OA 変性量に基づいて立体障害斥力を調整することで小粒子を介した大粒子の凝集を抑制できることを明らかにした。

第4章 「高濃度スラリーの微粒子集合構造制御技術を活用した

Si-Y₂O₃-MgO 成形体の構造設計とポスト反応焼結」

第2章、第3章で構築した高濃度スラリーにおける微粒子集合構造制御技術のセラミックプロセッシングへの応用例として、 Si_3N_4 セラミックスのポスト反応焼結に使用する成形体の微構造設計への活用性を示した。 Si_3N_4 セラミックスのポスト反応焼結法は、安価な Si 粉体と焼結助剤粉体を使用して成形体を得たのち、窒化と高温焼成を経て緻密な Si_3N_4 セラミックスを製造できる手法である。本手法では Si から Si_3N_4 への窒化に伴う反応熱により Si が溶解して欠陥を形成することがあり、この現象を抑制するために成形体中における Si 粒子同士の接触を抑制した微構造設計が重要であることが、乾式の粉体プロセス技術で明らかにされている。このような成形体の微構造設計をスラリープロセスで実現できれば、複雑形状の Si_3N_4 がポスト反応焼結法で作成できるなどの利点が期待される。Si 粒子の表面上に焼結助剤である Y_2O_3 および MgO 微粒子が集積化した非水系高濃度スラリーの調製に成功し、本スラリーから成形体を作成すると焼結助剤微粒子によって Si 粒子どうしの接触が抑制された構造が得られることを確認した。さらにこの成形体

微構造設計に基づき、Si の溶融を引き起こすことなく均質に成形体が窒化でき、緻密な Si_3N_4 焼結体が得られることを明らかにした。

第 5 章「総括」

本論文を総括し、各章で得られた結論および今後の展望を述べた。

文献

- [1] JIS R 1600 : 2011. 「ファインセラミックス」
- [2] M. Ding, Y. Shi, J. Xie, D. Zhou, Y. Wang, F. Lei, L. Zhang, Optimization of Non-Aqueous Tape Casting of high Solid Loading Slurry for Aluminum Nitride Ceramic Substrates. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, in press.
- [3] Z. Yan, C.L. Martin, O. Guillon, D. Bouvard, C.S. Lee, Microstructure Evolution during the Co-Sintering of Ni/BaTiO₃ Multilayer Ceramic Capacitors Modeled by Discrete Element Simulations. *J. Eur. Ceram. Soc.* **34** (2014) 3167–3179.
- [4] M. Dehurtevent, L. Robberecht, J.-C. Hornez, A. Thuault, E. Deveaux, P. Béhin, Stereolithography: A New Method for Processing Dental Ceramics by Additive Computer-Aided Manufacturing. *Dent. Mater.* **33** (2017) 477–485.
- [5] J. Brie, T. Chartier, C. Chaput, C. Delage, B. Pradeau, F. Caire, M. P. Boncoeur, J.-J. Moreau, A New Custom Made Bioceramic Implant for the Repair of Large and Complex Craniofacial Bone Defects. *J. Craniomaxillofac. Surg.*, **41** (2013) 403–407.
- [6] R. Liu, J. Yuan, C.-a. Wang, A novel Way to Fabricate Tubular Porous Mullite Membrane Supports by TBA-based Freezing Casting method. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **33** (2013) 3249–3256.
- [7] N.O. Shanti, D.M. Bierschenk, S.A. Barnett, K.T. Faber, Direct Lamination of Solid Oxide Fuel Cell Anode Support, Anode, and Electrolyte by Sequential Tape Casting of Thermoreversible Gel Slips. *J. Power Sources*, **212** (2012) 43–46.
- [8] M. Zhou, W. Liu, H. Wu, X. Song, Y. Chen, L. Cheng, F. He, S. Chen, S. Wu, Preparation of a Defect-Free Alumina Cutting Tool via Additive Manufacturing based on Stereolithography–Optimization of the Drying and Debinding Processes. *Ceram. Int.*, **42** (2016) 11598–11602.

- [9] 2019 年 セラミック材料市場の現状と将来展望, 富士経済 (2019).
- [10] S. Tasaki, J. Tatami, H. Nakano, T. Wakihara, K. Komeya, T. Meguro, Fabrication of ZnO Ceramics using ZnO/Al₂O₃ Nanocomposite Particles Prepared by Mechanical Treatment. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **118** (2010) 118–121.
- [11] D. Hiratsuka, J. Tatami, T. Wakihara, K. Komeya, T. Meguro, Fabrication of AlN Ceramics using AlN and Nano-Y₂O₃ Composite Particles Prepared by Mechanical Treatment. *Key Eng. Mater.*, **403** (2009) 245–248.
- [12] S. Hampshire, Silicon Nitride Ceramics – Review of Structure, Processing and Properties. *J. Achiev. Mater. Manuf. Eng.*, **24** (2007) 43–50.
- [13] W. A. Sanders, D. M. Mieskowski, Strength and Microstructure of Si₃N₄ Sintered with Rare-Earth Oxide Additions. *J. Am. Ceram. Soc.*, **64** (1985) 304–309.
- [14] M. Kitayama, K. Hirao, Thermal Conductivity of β-Si₃N₄: III, Effect of Rare - Earth (RE = La, Nd, Gd, Y, Yb, and Sc) Oxide Additives. *J. Am. Ceram. Soc.*, **84** (2001) 353–358.
- [15] L.K.L. Falk, K. Rundgren, Microstructure and Short-Term Oxidation of Hot - Pressed Si₃N₄/ZrO₂(+Y₂O₃) Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, **75** (1992) 28–35.
- [16] H.D. Kim, B.D. Han, D.S. Park, B.T. Lee, P.F. Becher, Novel Two - Step Sintering Process to Obtain a Bimodal Microstructure in Silicon Nitride. *J. Am. Ceram. Soc.*, **85** (2002) 245–252.
- [17] K. Yoshida, Development of Silicon Carbide Fiber-reinforced Silicon Carbide Matrix Composites with High Performance based on Interfacial and Microstructure Control. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **118** (2010) 82–90.
- [18] J. Tatami, I.-W. Chen, Y. Yamamoto, M. Komastu, K. Komeya, D.K. Kim, T. Wakihara, T. Meguro, Fracture Resistance and Contact Damage of TiN Particle Reinforced Si₃N₄ Ceramics. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **93** (2010) 1501–1522.
- [19] M. Kitayama, K. Hirao, M. Toriyama, S. Kanzaki, Thermal Conductivity of b-Si₃N₄: I, Effects of Various Microstructural Factors. *J. Am. Ceram. Soc.*, **82** (1999) 3105–3112.
- [20] K. Hirao, A. Tsuge, K. Watari, M. Toriyama, S. Kanzaki, Thermal Conductivity of b-Si₃N₄: II, Effect of Lattice Oxygen, Thermal Conductivity of β-Si₃N₄: II, Effect of Lattice Oxygen. *J. Am. Ceram. Soc.*, **83** (2000) 1985–1992.

- [21] R. Tu, Y. Yuan, L. Guo, J. Li, S. Zhang, M. Yang, Q. Li, L. Zhang, T. Goto, H. Ohmori, J. Shi, H. Li, Synthesis of Al_2O_3 coatings on Ti(C, N)-based cermets by microwave plasma CVD using $\text{Al}(\text{acac})_3$. *Int J Appl Ceram Technol.*, **16** (2019) 2265–2272.
- [22] H. Choi, E. Stathatos, D. D. Dionysiou, Sol–Gel Preparation of Mesoporous Photocatalytic TiO_2 Films and $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ Composite Membranes for Environmental Applications. *Appl. Catal. B: Environ.*, **63** (2006) 60–67.
- [23] J. Akedo, Aerosol Deposition of Ceramic Thick Films at Room Temperature: Densification Mechanism of Ceramic Layers. *J. Am. Ceram. Soc.*, **89** (2006) 1834–1839.
- [24] L. Ferrage, G. Bertrand, P. Lenormanda, Dense Yttria-Stabilized Zirconia Obtained by Direct Selective Laser Sintering. *Addit. Manuf.*, **21** (2018) 472–478.
- [25] K. Hirao, K. Watari, M.E. Brito, M. Toriyama, S. Kanzaki, High Thermal Conductivity in Silicon Nitride with Anisotropic Microstructure. *J. Am. Ceram. Soc.*, **79** (1996) 2485–2488.
- [26] K. Watari, K. Hirao, M.E. Brito, M. Toriyama, S. Kanzaki, Hot-isostatic-pressing to Increase Thermal Conductivity of Si_3N_4 ceramics. *J. Mater. Res.*, **14** (1999) 1538–1541.
- [27] Bincheng Li, L. Pottier, J. P. Roger, D. Fournier, K. Watari, K. Hirao, Measuring the Anisotropic Thermal Difusivity of Silicon Nitride Grains by Thermoreflectance Microscopy. *J. Euro. Ceram. Soc.*, **19** (1999) 1631–1639.
- [28] S.Q. Li, K. Sassa, S. Asai, Fabrication of Textured Si_3N_4 Ceramics by Slip Casting in a High Magnetic Field. *J. Am. Ceram. Soc.*, **87** (2004) 1384–1387.
- [29] X. Zhu, T.S. Suzuki, T. Uchikoshi, T. Nishimura, Y. Sakka, Texture Development in Si_3N_4 Ceramics by Magnetic Field Alignment during Slip Casting. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **114** (2006) 979–987.
- [30] X.W. Zhu, Y. Sakka, T.S. Suzuki, T. Uchikoshi, S. Kikkawa, The c-Axis Texturing of Seeded Si_3N_4 with $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ Whiskers by Slip Casting in a Rotating Magnetic Field. *Acta Mater.*, **58** (2010) 146–161.
- [31] X.W. Zhu, Y. Sakka, Y. Zhou, K. Hirao, K. Itatani, A Strategy for Fabricating Textured Silicon Nitride with Enhanced Thermal Conductivity. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **34** (2013) 2585–2589.

- [32] T. Takahashi, M. Sado, N. Sugimoto, J. Tatami, M. Iijima, S. Inagaki, Y. Kubota, I. Yamamoto, S. Tanaka, Fabrication of c-Axis Oriented Si_3N_4 Ceramics using Multilayered-Graphene-Coated $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ Seeds and Their Orientation in an Innovative Low Magnetic Field. *Adv. Powder Technol.*, **27** (2016) 2005–2011.
- [33] 渡利広司, 長岡孝明, 佐藤公泰, 堀田裕司, セラミックス製造の省エネプロセスの確立を目指して—新規バインダー技術の開発—. *Synthesiology*, **2** (2009) 137–146.
- [34] S.J. Lukasiewicz, Spray-Drying Ceramic Powders. *J Am. Ceram. Soc.*, **72** (1989) 617–624.
- [35] H. Takahashi, N. Shinohara, K. Uematsu, Influence of Spray-Dry Slurry Flocculation on the Structure of Sintered Silicon Nitride. *J. Ceram. Soci. Jpn.*, **104** (1996) 59–62.
- [36] 椿淳一郎, 廣瀬達也, 塩田耕一郎, 内海良治, 森英利, 噴霧乾燥顆粒の構造形成過程に及ぼすスラリー特性の影響. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **106** (1998) 1210–1214.
- [37] 奥本良博, 安宅健, 近藤祥人, 石崎幸三, アルミナ・スラリーの分散特性が顆粒とプレス成形体の組織に及ぼす影響. *J. Ceram. Soc. Jpn.* **105** (1997) 771–774.
- [38] D. Yao, Y. Xia, Y.-P. Zeng, K. Zuo, D. Jiang, Porous Si_3N_4 ceramics prepared via slip casting of Si and reaction bonded silicon nitride. *Ceram. Int.*, **37** (2011) 3071–3076.
- [39] A.C. Young, O.O. Omatete, M.A. Janney, P.A. Menchhofer, Gelcasting of Alumina. *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** (1991) 612–618.
- [40] O.O. Omatete, M.A. Janney, S.D. Nunn, Gelcasting: from Laboratory Development to Industrial Production. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **17** (1997) 407–413.
- [41] M.A. Janney, O.O. Omatete, C.A. Walls, R.G. Ogle, S.D. Nunn, G. Westmoreland, Development of Low-Toxicity Gelcasting Systems. *J. Am. Ceram. Soc.*, **81** (1998) 581–591.
- [42] L.G. Ma, Y. Huang, J.L. Yang, H.R. Le, Y. Sun, Effect of Plasticizer on the Cracking of Ceramic Green Body in Gelcasting. *J. Mater. Sci. Lett.*, **40** (2005) 4947–4949.
- [43] L.G. Ma, Y. Huang, J.L. Yang, H.R. Le, Y. Sun, Control of the Inner Stresses in Ceramic Green Bodies Formed by Gelcasting. *Ceram. Int.*, **32** (2006) 93–98.

- [44] U. Paik, V.A. Hackley, S.-C. Choi, Y.-G. Jung, The Effect of Electrostatic Repulsive Forces on the Stability of BaTiO₃ Particles Suspended in Non-Aqueous Media. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **135** (1998) 77–88.
- [45] F. Kotz, K. Arnold, W. Bauer, D. Schild, N. Keller, K. Sachsenheimer, T. M. Nargang, C. Richter, D. Helmer, B. E. Rapp, Three-Dimensional Printing of Transparent Fused Silica Glass. *Nature*, **544** (2017) 337–339.
- [46] L. He, F. Fei, W. Wang, X. Song, Support-Free Ceramic Stereolithography of Complex Overhanging Structures Based on an Elasto-Viscoplastic Suspension Feedstock. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11** (2019) 18849–18857.
- [47] X. Song, Y. Chen, T.W. Lee, S. Wu, L. Cheng, Ceramic fabrication using Mask-Image-Projection-based Stereolithography Integrated with Tape-Casting. *J. Manuf.*, **20** (2015) 456–464.
- [48] V. Tohver, L. Morissette Sherry, A. Lewis Jennifer, A. Tuttle Bruce, A. Voigt James, B. Dimos Duane, Direct-Write Fabrication of Zinc Oxide Varistors. *J. Am. Ceram. Soc.*, **85** (2002) 123–128.
- [49] Y. de Hazan, M. Thänert, M. Trunec, J. Misak, Robotic Deposition of 3d Nanocomposite and Ceramic Fiber Architectures via UV Curable Colloidal Inks. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **32** (2012) 1187–1198.
- [50] E.J. Adam, L.T. Shannon, R.G. Nicholas, C. Dunand David, N. Shah Ramille, Metallic Architectures from 3D-Printed Powder-Based Liquid Inks. *Adv. Funct. Mater.*, **25** (2015) 6985–6995.
- [51] B. Derjaguin, L. Landau, Theory of the Stability of Strongly Charged Lyophobic Sols and of the Adhesion of Strongly Charged Particles in Solutions of Electrolytes. *Acta Physicochimica U.R.S.S.*, **14** (1941) 633–662.
- [52] E.J.W. Verwey, J.Th.G. Overbeek, Theory of the Stability of Lyophobic Colloids: The Interaction of Sol Particles Having an Electric Double Layer. Elsevier, Amsterdam (1948).
- [53] J. Shibata, K. Fujii, N. Murayama, H. Yamamoto, Dispersion and Flocculation Behavior of Fine Metal Oxide Particles in Various Solvents. *KONA*, **20** (2002) 263–269.
- [54] 小林敏勝, 溶剤系での顔料分散. *色材*, **77** (2004) 375–379.

- [55] A. Goswami, A. K. N. Balashanmugam, A.M. Umarji, G. Madras, Optimization of rheological properties of photopolymerizable alumina suspensions for ceramic microstereolithography. *Ceram. Int.*, **40** (2014) 3655–3665.
- [56] E. Schwarzer, M. Götz, D. Markova, D. Stafford, U. Scheithauer, T. Moritz, Lithography-based Ceramic Manufacturing (LCM) – Viscosity and Cleaning as Two Quality Influencing Steps in the Process Chain of Printing Green Parts. *J. Euro. Ceram. Soc.*, **37** (2017) 5329–5338.
- [57] K. Araki, J.W. Halloran, New Freeze-Casting Technique for Ceramics with Sublimable Vehicles. *J. Am. Ceram. Soc.*, **87** (2004) 1859–1863.
- [58] M. Kawakita, T. Uchikoshi, J. Kawakita, Y. Sakka, Preparation of Crystalline-Oriented Titania Photoelectrodes on ITO Glasses from a 2-Propanol–2,4-Pentanedione Solvent by Electrophoretic Deposition in a Strong Magnetic Field. *J. Am. Ceram. Soc.*, **92** (2009) 984–989.
- [59] S. Yanagida, A. Nakajima, Y. Kameshima, N. Yoshida, T. Watanabe and K. Okada, Preparation of a Crack-Free Rough Titania Coating on Stainless Steel Mesh by Electrophoretic Deposition. *Mater. Res. Bull.*, **40** (2005) 1335–1344.
- [60] M. Schneider, J. Maurath, S.B. Fischer, M. Weiß, N. Willenbacher, E. Koos, Suppressing Crack Formation in Particulate Systems by Utilizing Capillary Forces. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9** (2017) 11095–11105.
- [61] P. Bowen, J. G. Highfield, A. Mocellin, T. Kosmac, Degradation of Aluminum Nitride Powder in an Aqueous Environment. *J. Am. Ceram. Soc.*, **73** (1990) 724–728.
- [62] K. Prabhakaran, C.S. Kumbhar, S. Raghunath, Ni.M. Gokhale, S.C. Sharma, Effect of Concentration of Ammonium Poly(acrylate) Dispersant and MgO on Coagulation Characteristics of Aqueous Alumina Direct Coagulation Casting Slurries. *J. Am. Ceram. Soc.*, **91** (2008) 1933–1938.
- [63] A. Neubrand, R. Lindner, P. Hoffmann, Room-Temperature Solubility Behavior of Barium Titanate in Aqueous Media. *J. Am. Ceram. Soc.*, **83** (2000) 860–864.
- [64] M.M. Rueda, M.C. Auscher, René Fulchirona, T. Périéc, G. Martin, P. Sonntag, P. Cassagnau, Rheology and Applications of Highly Filled Polymers: A Review of Current Understanding. *Prog. Polym. Sci.*, **66** (2017) 22–53.
- [65] G. Jian, Q. Hu, S. Lu, D. Zhou, Q. Fu, Effect of Solid Content Variations on PZT Slip for Tape Casting. *Process. Appl. Ceram.*, **6** (2012) 215–221.

- [66] R. Furushima, S. Tanaka, Z. Kato, K. Uematsu, Fabrication of Highly Particle-Oriented Alumina Green Compact from Non-aqueous Slurry. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **119** (2011) 198–202.
- [67] V. T. Crowl, The Interaction of the Pigment with the Medium. *J. Oil Colour Chem. Assoc.*, **46** (1963) 169–206.
- [68] M. Iijima, M. Kobayakawa, M. Yamazaki, Y. Ohta, H. Kamiya, Anionic Surfactant with Hydrophobic and Hydrophilic Chains for Nanoparticle Dispersion and Shape Memory Polymer Nanocomposites, *J. Am. Chem. Soc.*, **131** (2009) 16342–16343.
- [69] Y. Okada, K. Ishikawa, N. Maeta, H. Kamiya, Understanding the Colloidal Stability of Nanoparticle–Ligand Complexes: Design, Synthesis, and Structure–Function Relationship Studies of Amphiphilic Small-Molecule Ligands. *Chem. Eur. J.*, **24** (2018) 1853–1858.
- [70] S. Gyergyek, D. Makovec, M. Drofenik, Colloidal Stability of Oleic- and Ricinoleic-Acid-Coated Magnetic Nanoparticles in Organic Solvents. *J. Colloid Interf. Sci.*, **354** (2011) 498–505.
- [71] J. Sun, J. Binner, J. Bai, Effect of Surface Treatment on the Dispersion of Nano Zirconia Particles in Non-Aqueous Suspensions for Stereolithography. *J. Euro. Ceram. Soc.*, **39** (2019) 1660–1667.
- [72] H.S. Al-Lami, N.C. Billingham, P.D. Calvert, Controlled Structure Methacrylic Copolymers as Dispersants for Ceramics Processing. *Chem. Mater.*, **4** (1992) 1200–1207.
- [73] T. Fang, M. Huo, Z. Wan, H. Chen, L. Peng, L. Liu, J. Yuan, Study of Structure–Performance Relationships of Polymeric Dispersants on Particle Dispersion and Stabilization. *RSC Adv.*, **7** (2017) 2513–2519.
- [74] R.J. Pugh, Surface Acidity/Basicity of SiC, ZrO₂, α -Al₂O₃ and Y₂O₃ Ceramic Powders. *Ceram. Trans. (Ceram. Powder Sci. III)*, **12** (1990) 375–382.
- [75] B.I. Lee, U. Paik, Dispersion of Alumina and Silica Powders in Non-aqueous Media: Mixed-Solvent Effects. *Ceram. Int.*, **19** (1993) 241–250.
- [76] T. Kakui, T. Miyauchi, H. Kamiya, Analysis of the Action Mechanism of Polymer Dispersant on Dense Ethanol Alumina Suspension using Colloidal Probe AFM. *J. Euro. Ceram. Soc.*, **25** (2005) 655–661.

- [77] S. Zürcher, T. Graule, Influence of dispersant structure on the rheological properties of highly-concentrated zirconia dispersions. *J. Euro. Ceram. Soc.*, **25** (2005) 863–873
- [78] C. M. Hansen, The Three Dimensional Solubility Parameter and Solvent Diffusion Coefficients. *Danish Technical Press*, Copenhagen (1967).
- [79] C. M. Hansen, The Three-Dimensional Solubility Parameter - Key to Paint Component Affinities: I. Solvents, Plasticizers, Polymers, and Resins. *J. Paint Technology*, **39** (1967) 104–117.
- [80] C. M. Hansen, The Three-Dimensional Solubility Parameter - Key to Paint Component Affinities: II. Dyes, Emulsifiers, Mutual Solubility and Compatibility, and Pigments. *J. Paint Technology*, **39** (1967) 505–510.
- [81] C. M. Hansen, The Three-Dimensional Solubility Parameter - Key to Paint Component Affinities: III Independent Calculations of Parameter Components. *J. Paint Technology*, **39** (1967) 511–514.
- [82] 竹原佑爾, 浅田勉, 谷常保, 山本晃夫, 田原幸夫, 末沢正明, 顔料分散の溶解性パラメーターによる若干の評価—分散性パラメータの決定—, 色材, **47** (1974) 411–421.
- [83] K. Mikeska, W.R. Cannon, Non-Aqueous Dispersion Properties of Pure Barium Titanate for Tape Casting. *Colloid Surf.*, **29** (1988) 305–321.
- [84] B.I. Lee, U. Paik, Effect of Aminosilane Adsorption on the Rheology of Silica Powders in Non-Aqueous Media. *J. Mater. Sci.* **27** (1992) 5692–5700.
- [85] K. Bridges, D. Fairhurst, B. Vincent, Non-Aqueous Silica Dispersions Stabilized by Terminally-Grafted Polystyrene Chains. *J. Colloid Interface Sci.*, **68** (1979) 190–195.
- [86] T. Kakui, Application 61 - Dispersion Control of Al₂O₃ Nanoparticles in Ethanol. *Nanoparticle Technology Handbook*, 3rd Edition (2018) 727–730.
- [87] L. Bergstrom, Rheological Properties of Concentrated, Non-Aqueous Silicon Nitride Suspensions. *J. Am. Ceram. Soc.*, **79** (1996) 3033–3040.
- [88] J. Parvole, I. Chaduc, K. Ako, O. Spalla, A. Thill, S. Ravaine, E. Duguet, M. Lansalot, E. Bourgeat-Lami, Efficient Synthesis of Snowman- and Dumbbell-like Silica/Polymer Anisotropic Heterodimers through Emulsion Polymerization using a Surface-Anchored Cationic Initiator. *Macromolecules*, **45** (2012) 7009–7018.

- [89] D. Nguyen, S. Ravaine, E. Bourgeat-Lami, E. Duguet, About the Suitability of the Seeded-Dispersion Polymerization Technique for Preparing Micron-Sized Silica-Polystyrene Clusters. *J. Mater. Chem.*, **20** (2010) 9392–9400.
- [90] S. Reculuse, C. Mingotaud, E. Bourgeat-Lami, E. Duguet, S. Ravaine, Synthesis of Daisy-Shaped and Multipod-like Silica/Polystyrene Nanocomposites. *Nano Lett.*, **4** (2004) 1677–1682.
- [91] A. V. Tkachenko, Generic Phase Diagram of Binary Superlattices. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **113** (2016) 10269–10274.
- [92] K. Jabłczyńska, J. M. Gac, T. R. Sosnowski, Self-organization of Colloidal Particles during Drying of a Droplet: Modeling and Experimental Study. *Adv. Powder Technol.*, **29** (2018) 3542–3551.
- [93] R. M. Erb, H. S. Son, B. Samanta, V. M. Rotello, B. B. Yellen, Magnetic Assembly of Colloidal Superstructures with Multipole Symmetry. *Nature*, **457** (2009) 999–1002.
- [94] B. Liu, W. Zhang, D.W. Zhang, X.L. Yang, Facile Method for Large Scale Synthesis of Magnetic Inorganic/Organic Hybrid Anisotropic Janus Particles. *J. ColloidInterface Sci.*, **385** (2012) 34–40.
- [95] J. Kim, J.E. Lee, J. Lee, Y. Jang, S.W. Kim, K. An, J.H. Yu, T. Hyeon, Generalized Fabrication of Multifunctional Nanoparticle Assemblies on Silica Spheres. *Angew. Chem.*, **118** (2006) 4907–4911.
- [96] F. Tang, H. Fudouzi, Y. Sakka, Fabrication of Macroporous Alumina with Tailored Porosity. *J. Am. Ceram. Soc.*, **86** (2003) 2050–2054.
- [97] J.J. Ros rio, P.N. Dyachenko, R. Kubrin, R.M. Pasquarelli, A.Yu. Petrov, M. Eich, G.A. Schneider, Facile Deposition of YSZ-Inverse Photonic Glass Films. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6** (2014) 12335–12345.
- [98] F. Iskandar, H. Chang, K. Okuyama, Preparation of Microencapsulated Powders by an Aerosol Spray Method and Their Optical Properties. *Advanced Powder Technol.*, **14** (2003) 349–367.
- [99] K. Sato, Y. Tominaga, Y. Hotta, H. Shibuya, M. Sugie, T. Saruyama, Cellulose Nanofiber/Nanodiamond Composite Films: Thermal Conductivity Enhancement Achieved by a Tuned Nanostructure. *Adv. Powder Technol.*, **29** (2018) 972–976.

- [100] D. Yang, W. Luo, Y. Huang, S. Huang, Facile Synthesis of Monodispersed $\text{SiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ Core–Shell Colloids for Printing and Three-Dimensional Coating with Noniridescent Structural Colors. *ACS Omega*, **4** (2019) 528–534.
- [101] D.K. Lee, Y. Song, V.T. Tran, J. Kim, E.Y. Park, J. Lee, Preparation of Concave Magnetoplasmonic Core-Shell Supraparticles of Gold-Coated Iron Oxide via Ion-Reducible Layer-by-Layer Method for Surface Enhanced Raman Scattering. *J. Colloid Interface Sci.*, **499** (2017) 54–61.
- [102] X. Li, J. He, In Situ Assembly of Raspberry- and Mulberry-like Silica Nanospheres toward Antireflective and Antifogging Coatings. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **4** (2012) 2204–2211.
- [103] W. Ming, D. Wu, R. van Benthem, G. de With, Superhydrophobic Films from Raspberry-like Particles. *Nano Lett.*, **5** (2005) 2298–2301.
- [104] L. Wang, L.Y. Song, Z.Y. Chao, P.P. Chen, W.Y. Nie, Y.F. Zhou, Role of Surface Functionality on the Formation of Raspberry-like Polymer/Silica Composite Particles: Weak Acid–Base Interaction and Steric Effect. *Appl. Surf. Sci.*, **342** (2015) 92–100.
- [105] M. Zanini, I. Lesov, E. Marini, C.-P. Hsu, C. Marschelke, A. Synytska, S.E. Anachkov, L. Isa, Detachment of Rough Colloids from Liquid–Liquid Interfaces. *Langmuir*, **34** (2018) 4861–4873.
- [106] C.-P. Hsu, S. N. Ramakrishna, M. Zanini, N. D. Spencer, L. Isaa, Roughness-Dependent Tribology Effects on Discontinuous Shear Thickening. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **115** (2018) 5117–5122.
- [107] Y. Liu, I. Zhitomirsky, Aqueous Electrostatic Dispersion and Heterocoagulation of Multiwalled Carbon Nanotubes and Manganese Dioxide for the Fabrication of Supercapacitor Electrodes and Devices. *RSC Adv.*, **4** (2014) 45481–45489.
- [108] Y. Ouabbas, A. Chamayou, L. Galet, M. Baron, G. Thomas, P. Grosseau, B. Guilhot, Surface Modification of Silica Particles by Dry Coating: Characterization and Powder Ageing. *Powder Technol.*, **190** (2009) 200–209.
- [109] S. Radice, P. Kern, H. Dietsch, S. Mischler, J. Michler, Methods for Functionalization of Microsized Polystyrene Beads with Titania Nanoparticles for Cathodic Electrophoretic Deposition. *J. Colloid Interface Sci.*, **318** (2008) 264–270.

- [110] P.D. Yates, G.V. Franks, S. Biggs, G.J. Jameson, Heteroaggregation with Nanoparticles: Effect of Particle Size Ratio on Optimum Particle Dose. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **255** (2005) 85–90.
- [111] R. D. Harding, Heterocoagulation in Mixed Dispersions Effect of Particle Size, Size Ratio, Relative Concentration, and Surface Potential of Colloidal Components. *J. Colloid Interface Sci.*, **40** (1972) 164–173.
- [112] S. Upendar, E. Mani, M. G. Basavaraj, M. G. Aggregation and Stabilization of Colloidal Spheroids by Oppositely Charged Spherical Nanoparticles. *Langmuir*, **34** (2018) 6511–6521.
- [113] D. Zhang, R. Pelton, Controlling the Assembly of Nanoparticle Mixtures with Two Orthogonal Polymer Complexation Reactions. *Langmuir*, **28** (2012) 3112–3119.
- [114] L.K. Sarpong, M. Bredol, M. Schönhoff, Heteroaggregation of multiwalled carbon nanotubes and zinc sulfide nanoparticles. *Carbon*, **125** (2017) 480–491.
- [115] Y. Daiko, H. Sakamoto, K. Katagiri, H. Muto, M. Sakai and A. Matsuda, Deposition of Ultra-Thin Proton Conductors on Sol-Gel-Derived Phenylsilsesquioxane Particles via Layer-by-Layer Assembly Technique. *J. Electrochem. Soc.*, **155** (2008) B479–482.
- [116] H. Muto, Transparent Conductive CNT/PMMA Nanocomposite via Electrostatic Adsorption Technique. *ECS Transactions* **50** (2012) 165–169.
- [117] T. Song, T. Liu, X. Yang, F. Bai, Raspberry-like Particles via the Heterocoagulated Reaction between Reactive Epoxy and Amino Groups. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **469** (2015) 60–65.
- [118] B. Liu, M. Zhou, H. Liu, X. Wang, X. Yang, Binary Colloidal Hetero-coagulation for Raspberry-like Particles Through Azide–alkyne Click Reaction. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **436** (2013) 1027–1033.
- [119] M. Iijima, K. Oguma, A. Kurumiya, H. Kamiya, Fabrication of Composite Particles by Attaching Surface-modified Nanoparticles to Core Particles by Wet Processing in Organic Solvents. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Aspects*, **452** (2014) 51–58.
- [120] F.M. Bayer, K. Hiltrop, K. Huber, Hydrogen-Bond-Induced Heteroassembly in Binary Colloidal Systems. *Langmuir*, **26** (2010) 13815–13822.

- [121] R. Li, X. Yang, G. Li, S. Li, W. Huang, Core-Corona Polymer Composite Particles by Self-Assembled Heterocoagulation Based on a Hydrogen-Bonding Interaction. *Langmuir*, **22** (2006) 8127–8133.
- [122] D.R. Skuse, T.F. Tadros, B. Vincent, Controlled Heteroflocculation of Non-Aqueous Silica Dispersions. *Colloids Surf.*, **17** (1986) 343–360.
- [123] J. Huang, Q. Li, Y. Bao, C. Wu, Preparation of Raspberry-like Polystyrene/Carbonblack Composite Microsphere via π - π Interactions. *Colloid Polym. Sci.*, **287** (2009) 37–43.
- [124] J. Jin, T. Iyoda, C. Cao, Y. Song, L. Jiang, T. J. Li, D. B. Zhu, Self-Assembly of Uniform Spherical Aggregates of Magnetic Nanoparticles through π - π Interactions. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40** (2001) 2135–2138.
- [125] J. Lee, S. J. Lee, K. H. Ahn, S. J. Lee, Bimodal Colloid Gels of Highly Size-Asymmetric Particles. *Phys. Rev. E*, **92** (2015) 012313.
- [126] A. Laganapan, M. Cerbelaud, R. Ferrand, C. T. Tran, B. Crespín, A. Videcoq, Computer Simulations of Heteroaggregation with Large Size Asymmetric Colloids. *J. Colloid Interface Sci.*, **514** (2018) 694–703.
- [127] J. Lee, S. J. Lee, K. H. Ahn, S. J. Lee, Nanoparticle-Induced Gelation of Bimodal Slurries with Highly Size-Asymmetric Particles: Effect of Surface Chemistry and Concentration. *Langmuir*, **31** (2015) 13639–13646.
- [128] Y. Zong, G. Yuan, C. Zhao, C.C. Han, Differentiating Bonding and Caging in a Charged Colloid System through Rheological Measurements. *J. Chem. Phys.*, **138** (2013) 184902.
- [129] M. Iijima, N. Okamura, J. Tatami, Polyethyleneimine–Oleic Acid Complex as a Polymeric Dispersant for Si₃N₄ and Si₃N₄-Based Multicomponent Nonaqueous Slurries. *Ind. Eng. Chem. Res.* **54** (2015) 12847–12854.
- [130] M. Iijima, Y. Kawaharada, J. Tatami, Effect of Fatty Acids Complexed with Polyethyleneimine on the Flowcurves of TiO₂ Nanoparticle/Toluene Suspensions. *J. Asian Ceram. Soc.*, **4** (2016) 277–281.
- [131] M. Iijima, N. Okamura, J. Tatami, Effect of Polyethyleneimine-Fatty acid Complex Type Dispersant Structure on the Overall Processing Chain of Si₃N₄ Ceramics using Multicomponent Non-aqueous Slurries. *Adv. Powder Technol.*, **29** (2018) 3440–3447.

第2章

非水系溶媒中における
微粒子の集合構造制御技術の開発

2.1 緒言

セラミックスは電子部品[1-3]、電池材料[4]、半導体製造用部材[5]などかたちで自動車、航空・宇宙、半導体、情報・通信などの多くの産業基盤を支える重要な材料である。このような産業が成長を遂げるには、用途に応じたセラミックス材料の特性発現・特性向上や信頼性向上が欠かせない。多種の粉体から製造されるセラミックスの特性や信頼性は微構造に依存するが、その微構造は成形体中の粒子の存在位置に大きく依存する[6,7]。主材料のセラミックス特性を損なうことなく、新たに添加する粉体の特性を最大限に発揮するためには、成形体の前身となるスラリーにおいて粒子の集合構造を制御し、適量の粒子を適切な位置へ配置させる技術の構築が重要である。

湿式粉体プロセスに基づく基礎研究においては粒子集合構造を制御するための様々な手法が提案されており[8-13]、特に水中で大粒子上に小粒子をラズベリー状粒子に集積させるヘテロ凝集技術は幅広い応用範囲で材料設計に利用されている[14-19]。非水系でのラズベリー状粒子への微粒子集積化には、粒子表面間での共有結合[20,21]、水素結合[22-24]、酸塩基相互作用[25]、 π - π 相互作用[26,27]等の相互作用が利用されてきた。T. Song ら[20]は粒子表面にエポキシ基の有機層を形成させた小粒子と、アミノ基の有機層を形成させた大粒子を N_2 雰囲気下のアセトニトリル中 $80^\circ C$ で混合し、粒子表面間のアミノ基とエポキシ基の共有結合によって集積粒子の形成を実現した。また、B. Liu ら[21]は、アジド基を有する大粒子とアルキニル基を有する小粒子を $60^\circ C$ の脱気した N,N -ジメチルホルムアミド (DMF) 中で混合 (24 時間攪拌) することで、アジド基とアルキニル基の共有結合により集積粒子の形成を実現している。アジド基修飾大粒子は、ヒドロキシル基を有するポリマー粒子に対して低温のトリエチルアミン/トルエン中で 2-ブロモ-2-メチルプロピオニルブロミドの修飾 (48 時間攪拌)、DMF 中で NaN_3 の修飾 (48 時間攪拌) を経て合成されており、アルキニル基修飾小粒子は、カルボキシル基を有するポリマー粒子に対して N,N' -ジシクロヘキシルカルボジイミド/4-ジメチルアミノピリジン (脱水剤) 存在下の DMF 中でプロパルギルアミンの修飾 (18 時間攪拌) を経て合成されている。以上の技術では、使用する粒子材質が限定されること、温度や雰囲気を制御する必要があること、煩雑かつ長時間の表面処理を要することが課題である。一方、M. Iijima らは、PEI とアニオン性界面活性剤を交互吸着させた小粒子と未処理の大粒子を常温下のトルエン中で混合することで、小粒子上の PEI と大粒子表面の

水素結合を介して集積粒子を形成させる手法を報告した[22]。温度や雰囲気制御も不要であり、いくつかの粒子での適用性が示されたものの、ナノ粒子に対して PEI やアニオン性界面活性剤の各々の適正添加量を決定した上で、複数回に渡る分離、洗浄、再分散等の煩雑な操作を経る必要がある。以上のように、既往の手法は、多段で煩雑な表面処理技術を要することが課題となっている。加えて、高濃度条件 (> 20 vol%) における得られた集積粒子の分散性は明らかになっていない。

以上の課題を受けて、本章では高度な高分子合成を伴わない高分子分散剤を使用し、非水溶媒中で微粒子と表面修飾ナノ粒子を集積させる技術を構築することを目的とする。また、集積粒子の非水系高濃度スラリーの分散安定性の解明についても検討する。

高度な高分子合成や表面処理を伴わない高分子分散剤として、カチオン性高分子である PEI に脂肪酸 (OA など) やアニオン性界面活性剤を部分的に配位させる会合体型高分子分散剤[28–30]に着目した。会合体型高分子分散剤は Al_2O_3 、 Y_2O_3 、 Si_3N_4 粒子等の種々の粒子材質において一段階の表面処理で分散安定化されたスラリーが得られることが示されてきた。手法の開発にあたり、モデル粒子として、小粒子に一般的な無機粒子である SiO_2 ナノ粒子、大粒子に磁気によって分離可能な Ni 微粒子を使用し、溶媒には各種成形技術に使用される代表的な非水系溶媒の 1 つであるトルエンや α -テルピネオールを使用する。PEI-OA 修飾 SiO_2 ナノ粒子と Ni 微粒子を非水溶媒中で混合することで、PEI を介して大粒子表面に水素結合によって架橋吸着し集積粒子の形成されることを期待した。また、PEI-OA 修飾 SiO_2 ナノ粒子が Ni 微粒子に吸着することで、 SiO_2 ナノ粒子が分散剤として機能し、Ni/ SiO_2 集積粒子として分散安定化されることを期待した。

2.2 実験操作

2.2.1 試薬および原料微粒子

本章では、試薬として PEI (平均分子量 1800、富士フイルム和光純薬)、OA (一級、富士フイルム和光純薬)、トルエン (99.5%、富士フイルム和光純薬)、 α -テルピネオール (特級、富士フイルム和光純薬)、2-プロパノール (99%、富士フイルム和光純薬) を用いた。また、原料粉体として水系 SiO_2 分散液 (日産化

学工業、Snow-tex N-40、22 vol% (40 wt%)、Z 平均粒子径 25 nm (DLS により分析)、比表面積 $109 \text{ m}^2/\text{g}$ (平均粒子径より算出))、Ni 微粒子 (住友金属鉱山、YH-643、粒子径 400 nm (SEM により観察)、BET 比表面積 $2.2 \text{ m}^2/\text{g}$) を用いた。

2.2.2 PEI-OA 溶液の調製

50 mL サンプル瓶に PEI 0.5 g と OA 0.98 g をトルエン 8.52 g と混合した。これを超音波バス (AS ONE、US-4) で超音波処理を施し、攪拌装置 (Fine、F-626N) で 24 h 攪拌することにより PEI-OA を形成させた。ここで、OA は PEI のアミノ基量に対して 30 mol% となるように添加した。

2.2.3 PEI-OA 修飾 SiO_2 ナノ粒子の調製および評価

水系 SiO_2 分散液 2.0 mL に対して貧溶媒として 2-プロパノール 1.3 mL を添加し、遠心分離機 (10,000 rpm、5 min) を用いて SiO_2 ナノ粒子 0.10 g (回収率 99.7%) を回収した。回収した SiO_2 ナノ粒子に対して、濃度調整した PEI-OA/トルエン溶液 1.5 g 加え、超音波ホモジナイザー (Sonics & Materials、Vibra Cell VCX-750、出力 225 W) を用いて 2 min 超音波処理を施すことで SiO_2 /トルエン分散液 (2.8 vol%、6.3 wt%) を調製した。ここで PEI-OA 添加量が粒子表面積に対して $0\text{--}3.0 \text{ mg}/\text{m}^2$ となるように調製した。 SiO_2 分散液における粒子の凝集径を評価するため、 SiO_2 分散液をトルエンで 0.44 vol% (1.0 wt%) に希釈し、30 s 超音波ホモジナイザーで処理した後、動的光散乱法 (DLS、Malvern、HPP5001) により分析を行った。 SiO_2 ナノ粒子上の PEI-OA の吸着量および化学構造については、遠心分離した SiO_2 ナノ粒子を 80°C で真空乾燥した後に TG-DTA (RIGAKU、Thermo Plus EVO) および FT-IR (JASCO、FT/IR-6000) により分析した。

2.2.4 Ni/ SiO_2 集積粒子の調製および評価

PEI-OA 修飾 SiO_2 ナノ粒子の乾粉 (吸着量 $0.90 \text{ mg}/\text{m}^2$) $0\text{--}0.464 \text{ g}$ に対して合計 20 g となるようにトルエンを添加し、超音波処理 (2 min) を施して再分散させた。ここへ Ni 微粒子 2.0 g を添加し、超音波処理 (30 min) することで、 SiO_2 ナノ粒子を Ni 微粒子に吸着させた。ここで、Ni- SiO_2 /トルエン分散液は Ni 微粒子に対して SiO_2 ナノ粒子が $0\text{--}20 \text{ wt}\%$ となるように調製した。その後、Ni/ SiO_2 集積粒子を磁気回収し、 80°C で真空乾燥した。Ni 微粒子への SiO_2 ナノ粒子の吸着量を Ni/ SiO_2 集積粒子と上澄み中の SiO_2 ナノ粒子の重量から算出した。ま

た、Ni/SiO₂ 集積粒子の集積構造を FE-SEM (JEOL、6335FS) により観察した。

2.2.5 Ni/SiO₂ 希薄系分散液および高濃度スラリーの調製・評価

Ni/SiO₂ 分散液の分散安定性を評価するために、Ni/SiO₂ 集積粒子 20 mg をトルエン 10 mL に懸濁させ、超音波バスで 5 min 超音波処理を施した。調製した Ni/SiO₂ 分散液 (0.23–0.26 vol%, 2.3 wt%) を 10 mL メスシリンダーに注ぎ、沈降挙動を観察した。次に、高濃度スラリーの分散性を評価するために、Ni/SiO₂ 集積粒子 (2.00–2.36 g, Ni (2.0 g) と種々の表面修飾 SiO₂ 量 (0–0.36 g) を含む) をトルエンまたは α -ターピネオール (0.90 mL) に添加して遊星混合機 (THINKY、ARE-250、公転 2000 rpm、自転 800 rpm、1 min) で強く攪拌処理し、高濃度スラリー (1.12–1.30 mL) を調製した。なお、高濃度スラリーにおいて SiO₂ ナノ粒子を除く粒子濃度 (Ni/ (Ni+トルエン)) が 20 vol% となるように調製した。25°C における各スラリーの粘度をコーンプレート粘度計 (TOKIMEC、TV-20L) により評価した。また、対照実験として、表面修飾剤を用いずに乳鉢混合によって調製した Ni/SiO₂ 集積粒子についても同様にスラリーを調製し、粘度測定を行った。

2.3 結果および考察

2.3.1 PEI-OA 修飾 SiO₂ ナノ粒子

SiO₂ ナノ粒子上の表面修飾剤の同定および化学構造解析するために、表面修飾 SiO₂ ナノ粒子の FT-IR 測定を行った。種々の PEI-OA 添加量で調製した SiO₂ ナノ粒子 (乾粉) の FT-IR スペクトルを **Fig. 2-1** に示す。未処理の SiO₂ ナノ粒子では吸着水の O–H 変角振動 (1630 cm⁻¹) [31] が観測された。一方、表面修飾 SiO₂ ナノ粒子では、PEI [32] と OA [33–35] における CH₂ の変角振動 (1462 cm⁻¹)、PEI-OA [22,36] における –COO– [34,37] の対称伸縮振動 (1404 cm⁻¹) および非対称伸縮振動 (1554 cm⁻¹) に帰属される 3 つのピークが観察された。また、PEI へ会合しないフリーの OA に由来する二量体化した C=O (1710、1418 cm⁻¹) の非対称伸縮振動は認められなかった。SiO₂ 上の PEI-OA は PEI のカチオン化したアミノ基と OA のアニオン化したカルボキシル基の静電的な結合を形成していると考えられる。

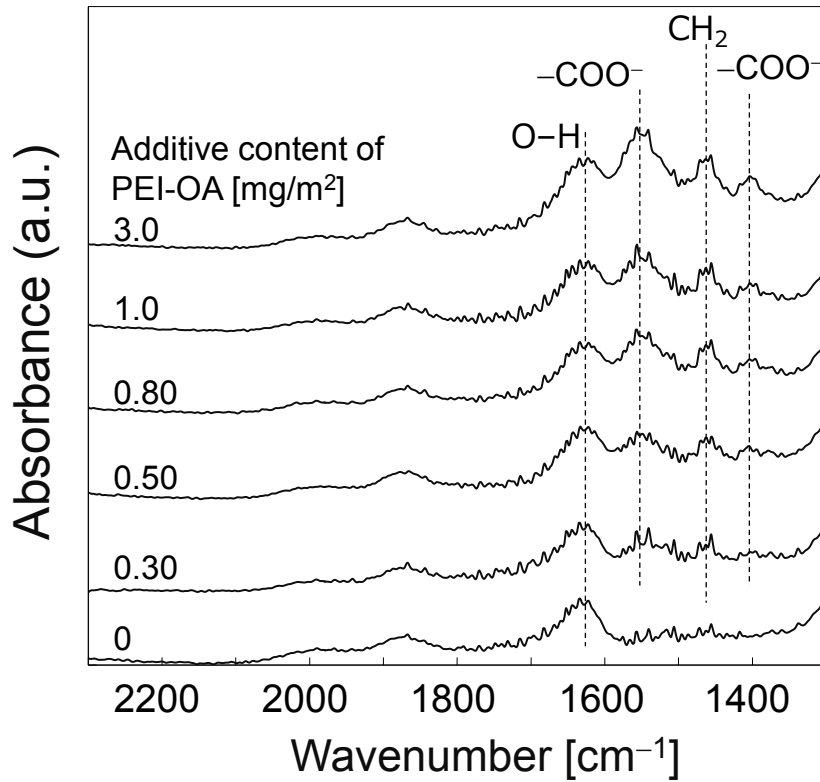


Fig. 2-1 FT-IR spectra of SiO₂ nanoparticles modified with various PEI-OA contents.

SiO₂ ナノ粒子への PEI-OA の添加量と吸着量の関係を定量的に明らかにするために、表面修飾前後の SiO₂ ナノ粒子の TG 分析の結果を **Fig. 2-2** に示す。全サンプルで観測された室温～250℃ での質量減少は物理吸着した水分子の蒸発[38]によるものと考えられる。また、表面修飾前の SiO₂ ナノ粒子で観測された 250–900℃ での質量減少は主にシラノール基の脱水縮合[39]によりものと考えられる。一方、PEI-OA 修飾 SiO₂ ナノ粒子では 150℃～600℃ で著しい質量減少が観測された。この質量減少は PEI-OA によるものと考えられ、PEI-OA 単体では 800℃ で完全に酸化分解することが分かった。これらの挙動から、SiO₂ ナノ粒子上への PEI-OA の吸着量 x [mg/m²] を次式によって見積もった。

$$x = 1000 \frac{\text{PEIOA}\%}{S_w \text{SiO}_2\%} \quad (2-1)$$

$$\text{PEIOA}\% = \frac{1}{100} \left(\text{SiO}_2\%_{(0)} \Delta w_{150 \sim 800(0)} - \text{SiO}_2\% \Delta w_{150 \sim 800} \right) \quad (2-2)$$

$$\text{SiO}_2\% = 100 + \Delta w_{40 \sim 900} \quad (2-3)$$

ここで、 $\text{SiO}_2\%$ [wt%]、 $\text{PEI-OA}\%$ [wt%]はそれぞれ表面修飾 SiO_2 ナノ粒子中の SiO_2 、 PEI-OA の質量分率、 $\Delta w_{150-800}$ 、 Δw_{40-900} はそれぞれ $150-800^\circ\text{C}$ 、 $40-900^\circ\text{C}$ での質量変化率、 S_w [m^2/g]は SiO_2 ナノ粒子の比表面積($109 \text{ m}^2/\text{g}$)である。下付き文字 (0)は未処理の SiO_2 ナノ粒子における測定値を示す。 SiO_2 ナノ粒子上への PEI-OA の吸着特性を明らかにするために、添加量と吸着量の関係から得られた吸着等温線を **Fig. 2-3** に示す。この吸着等温線から得られた Langmuir プロットでは非常に直線性が高く、決定係数 R^2 が 0.981 と高い相関関係が認められた。したがって、トルエン中において PEI-OA は Langmuir 型の吸着モデルに基づいて SiO_2 ナノ粒子上に吸着したと考えられる。

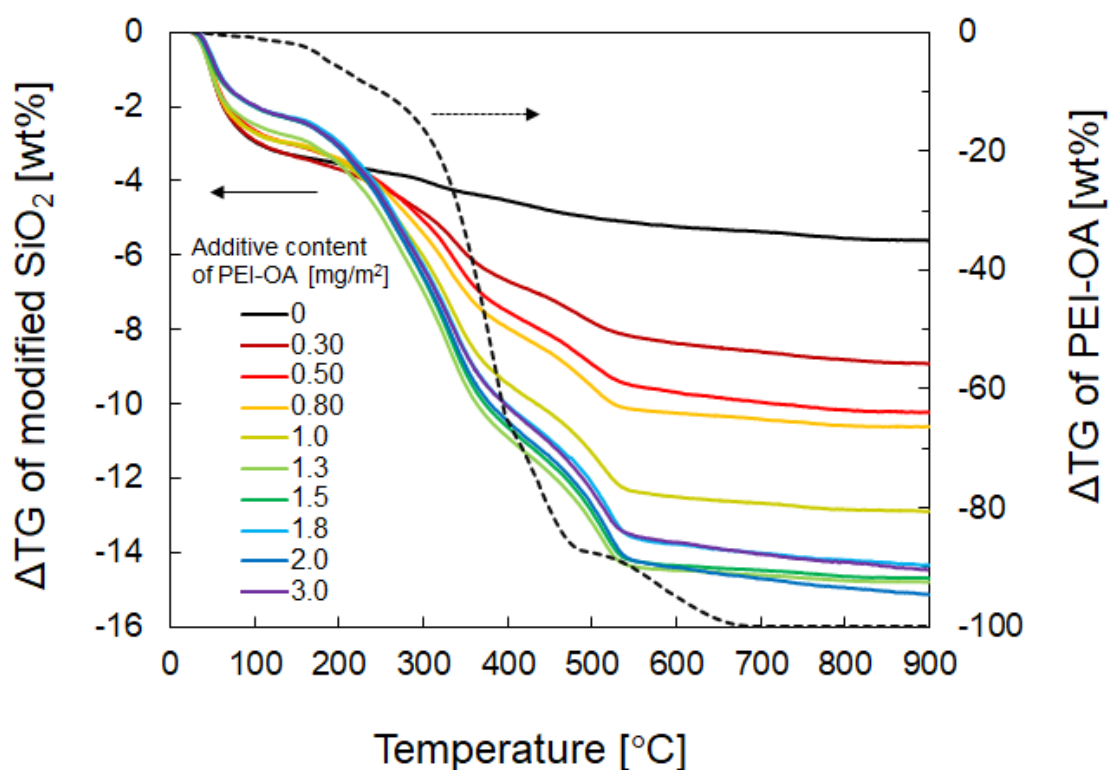


Fig. 2-2 TGA curves of SiO_2 nanoparticles with and without surface modification using a PEI-OA complex (heating rate = $10^\circ\text{C}/\text{min}$)

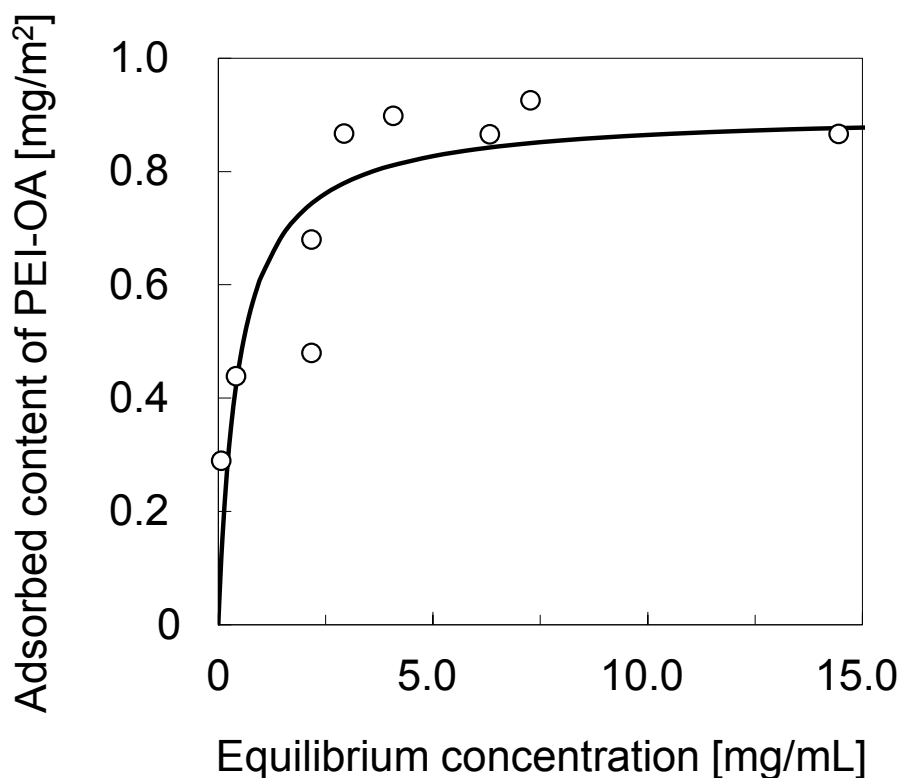


Fig. 2-3 Isotherm of PEI-OA adsorption on SiO₂ NPs in toluene.

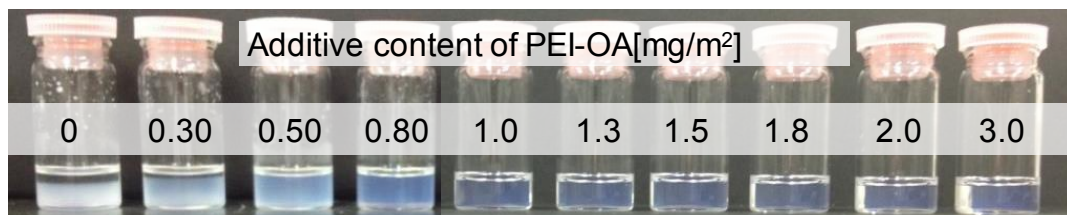
次に、Ni/SiO₂ 集積粒子の調製に向けて PEI-OA 修飾 SiO₂ ナノ粒子の界面構造を最適化するために、PEI-OA 添加量が SiO₂ ナノ粒子の分散安定性に及ぼす影響を評価した。種々の PEI-OA 添加量によって調製した SiO₂ 分散液の外観を Fig. 2-4 (a)に示す。PEI-OA 添加量が 0.3 mg/m² 以下では SiO₂ ナノ粒子が急速に凝集し、1.0 mg/m² 以上で良好に分散して高い透明性を示すことが分かった。DLS による凝集径分布 (Fig. 2-4 (b)) を DLS によって凝集径分を測定したところ、PEI-OA 添加量が 0.3 mg/m² 以下では粗大凝集により DLS 測定を実施できず、1.0 mg/m² 以上では凝集径が 30–200 nm に減少した (Fig. 2-4 (b))。先に示した SiO₂ 分散液の透明性はこれらの結果を反映したものと考えられる。

Fig. 2-2 および Fig. 2-4 の結果に基づいて、PEI-OA 添加量とその吸着量およびトルエン中における SiO₂ ナノ粒子の Z 平均粒子径に及ぼす影響を Fig. 2-5 にまとめた。添加量が少ないとき PEI-OA はほとんどすべてが吸着し、1.3 mg/m² 添加したときに飽和吸着量 (0.9 mg/m²) に達することが分かった。また、Z 平均粒子径は PEI-OA が 0.5 mg/m² から 0.80 mg/m² に増加することで >1μm から 150

nm に急激に減少し、PEI-OA 添加量が 1.0 mg/m^2 以上になると最小粒子径である 100 nm を示した。また、最小粒子径および高い過性に達した添加量は、飽和吸着量に達した添加量におよそ一致することが明らかになった。

以上の結果から、Ni/SiO₂ 集積粒子の調製には、 1.3 mg/m^2 添加（飽和吸着条件）で調製される PEI-OA 修飾 SiO₂ ナノ粒子を使用することとした。

(a)



(b)

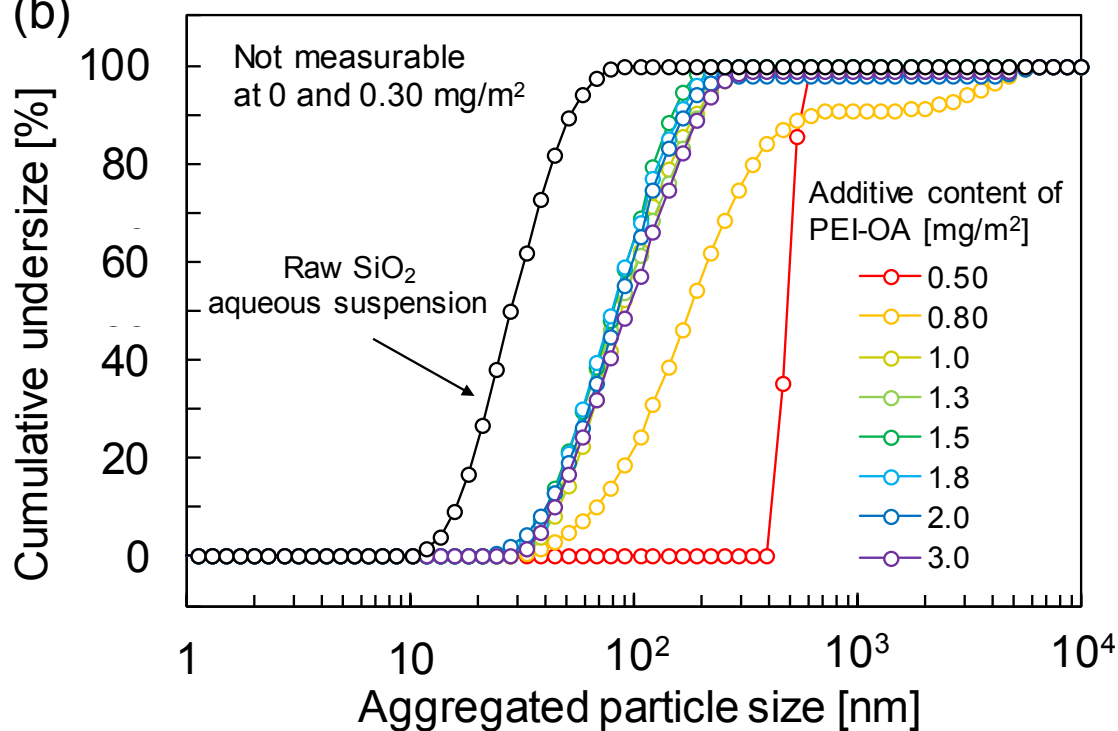


Fig. 2-4 (a) Photograph of PEI-OA-modified SiO₂/toluene suspensions (2.8 vol%); (b) effect of the additive content of PEI-OA on the cumulative particle size distribution of SiO₂/toluene suspensions (0.44 vol%).

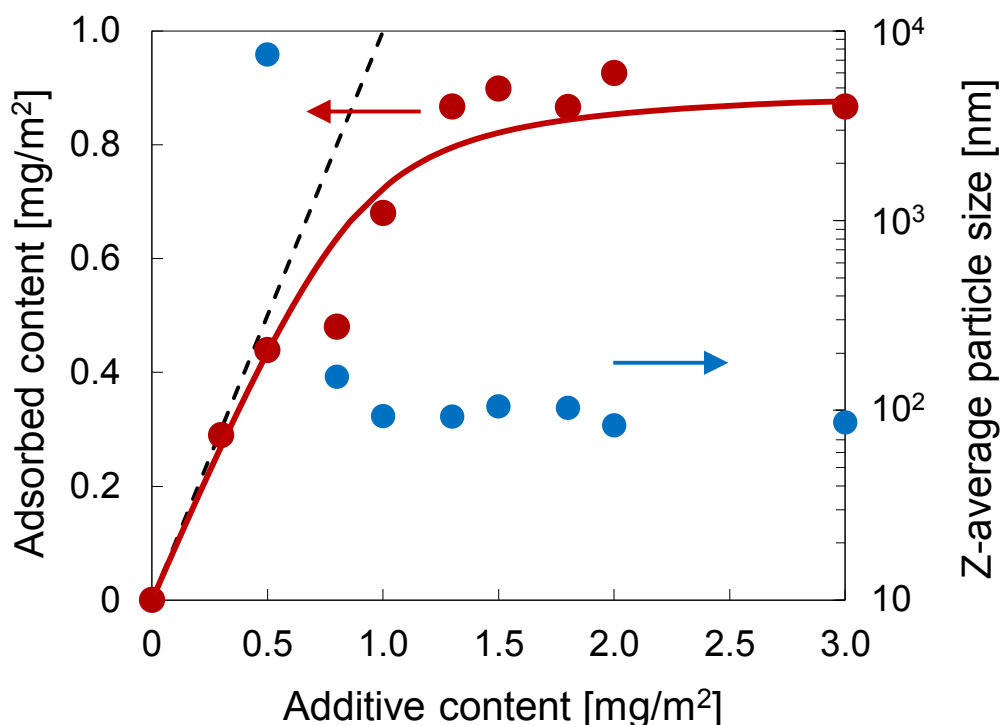


Fig. 2-5 Relation between the additive content of PEI-OA, its adsorbed content on SiO₂ NPs, and Z-average particle size of SiO₂ NPs in toluene. Dashed line is the 100% adsorption line.

2.3.2 Ni/SiO₂集積粒子の構造

Ni 微粒子と PEI-OA 修飾 SiO₂ ナノ粒子の集積挙動に関する知見を得るために、トルエン中における PEI-OA 修飾 SiO₂ ナノ粒子の Ni 微粒子の吸着特性を評価した。**Fig. 2-6** に様々な添加比で表面修飾 SiO₂ ナノ粒子と混合させた Ni 微粒子の FE-SEM 画像を示す。集積処理を施したサンプルでは Ni 微粒子表面上に SiO₂ ナノ粒子が観察され、SiO₂ ナノ粒子の添加量の増大に伴ってその吸着量が増大する傾向が観察された。この変化を定量的に評価するため、**Fig. 2-7** に集積粒子の回収重量から見積もった SiO₂ の吸着特性を示す。今回の試験範囲では添加したほぼすべての SiO₂ ナノ粒子が Ni 微粒子上に固定化されたことが明らかとなった。大粒子として SiO₂ 微粒子やカーボン微粒子を用いた既報[22]と同様に、SiO₂ ナノ粒子表面上の PEI-OA 中の未反応アミンと Ni 微粒子表面のヒドロキシル基との間に水素結合を形成し、SiO₂ ナノ粒子が Ni 微粒子上に効果的に吸着したものと推測される。

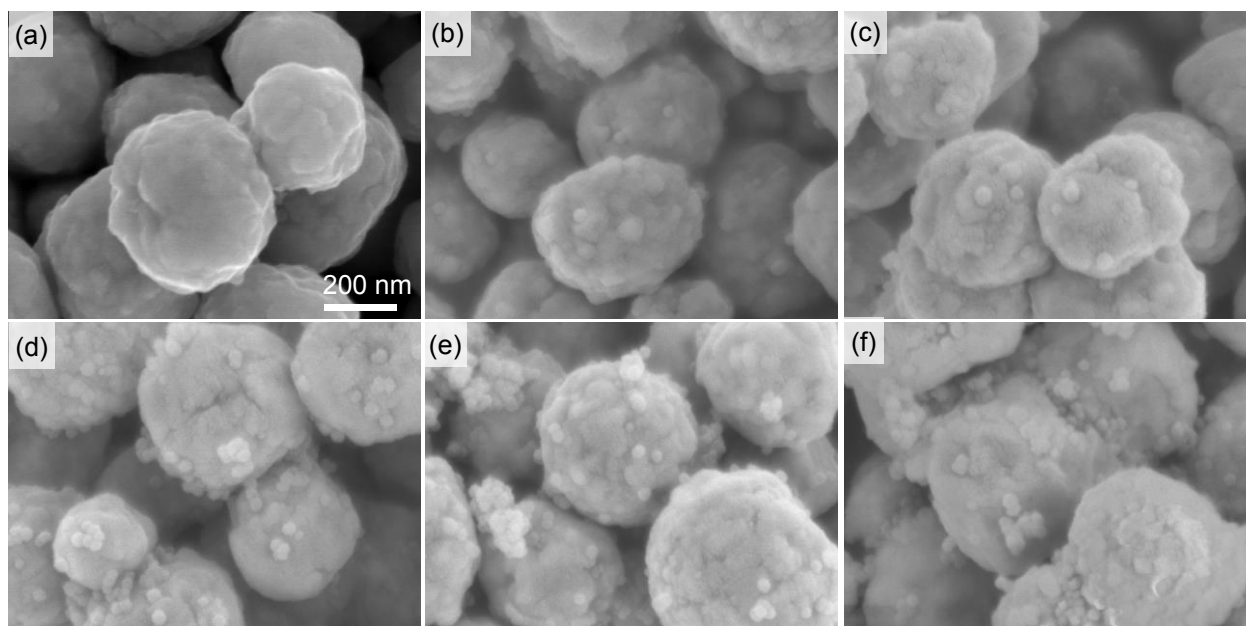


Fig. 2-6 FE-SEM images of (a) raw Ni and (b–f) modified Ni/SiO₂ composite particles with SiO₂ NP additive amount of: (b) 0.50 wt%; (c) 1.5 wt%; (d) 5.0 wt%; (e) 10 wt%; and (f) 20 wt%.

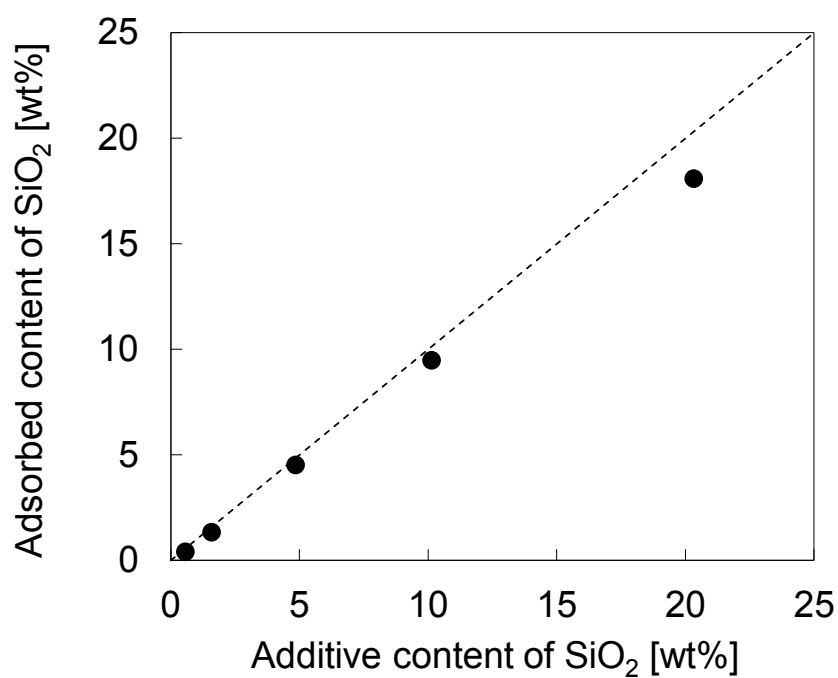


Fig. 2-7 Adsorption property of PEI-OA-modified SiO₂ NPs adsorbed on Ni fine particles estimated from the weight balance of the collected Ni/SiO₂ composite particles and the residual SiO₂ nanoparticles in supernatant solution.

2.3.3 Ni/SiO₂ 希薄系分散液および濃厚系スラリー

表面修飾ナノ粒子の集積化がトルエン中における分散安定性に及ぼす影響を評価するため、希薄系分散液の沈降試験および濃厚系スラリーの粘度測定を行った。**Fig. 2-8**に種々の SiO₂ ナノ粒子添加量で調製した Ni/SiO₂ 集積粒子の希薄系トルエン分散液 (2.3 wt%) の沈降挙動を示す。原料の Ni 微粒子は静置後即座に沈降しており分散安定性が低い一方で、Ni/SiO₂ 集積粒子は SiO₂ ナノ粒子の添加量の増大にともなって沈降速度が小さくなることがわかった。溶媒との親和性が高いナノ粒子が Ni 微粒子に固定されたことにより、集積粒子として溶媒との界面親和性が改善し、凝集体の生成が抑制されたものと考えられる。

次に高濃度条件における分散安定性を評価するため、Ni 微粒子ならびに Ni/SiO₂ 集積微粒子の濃厚系トルエンスラリーについて、各せん断速度で測定されたみかけ粘度を **Fig. 2-9 (a)**に示す。×で示したサンプルは分離・固化したものと高粘度のために測定できなかったことを示す。また、**Fig. 2-9 (b)**にせん断速度 20 s⁻¹におけるスラリー粘度を SiO₂ ナノ粒子の添加量ごとに整理した結果を示す。スラリーは Ni/(Ni+トルエン)=20 vol%となるように調製されており、SiO₂ ナノ粒子の添加量の増大にともなって総粒子濃度が増加するため、スラリー固形分の変化も同図に併せて示した。トルエン中では未処理の Ni 微粒子 (**Fig. 2-9 (c)**) や表面修飾を施していない SiO₂ ナノ粒子を機械的に添加した Ni/SiO₂ 集積粒子 (**Fig. 2-9 (d)**) は、凝集生成に伴って強く固化して粘度測定を行うことができなかった。表面修飾を施した SiO₂ ナノ粒子を集積化した Ni 粒子では、SiO₂ ナノ粒子添加量が 0.5 wt%以下の場合には固化した一方で、SiO₂ ナノ粒子との集積量が増大することによりスラリー粘度が効果的に低下し流動化することが明らかとなった (**Fig. 2-9 (e)**)。

塗膜形成プロセスで多用される α -テルピネオールを溶媒として用いた系についても各せん断速度で測定されたみかけ粘度を **Fig. 2-10 (a)**に示す。この結果から、集積化した SiO₂ 添加量の効果を明確にするため、せん断速度 2 s⁻¹におけるスラリー粘度を SiO₂ ナノ粒子の添加量ごとに整理した結果を **Fig. 2-10 (b)**に示す。PEI-OA は α -テルピネオール中においても分散安定化に有効であることを予め確認している。Ni 微粒子表面に対するテルピネオールの親和性はトルエンに比べて高いため、未処理の Ni 微粒子 (**Fig. 2-10 (c)**) ならびに未修飾の SiO₂ ナノ粒子を用いた Ni/SiO₂ 集積粒子の濃厚系スラリーが流動化した、その添加量の増大に伴いみかけ粘度が上昇する傾向が観察された (**Fig. 2-10 (d)**)。SiO₂ ナノ

粒子の添加に伴って粒子濃度が増加したことで粘度上昇したと考えられる。一方、PEI-OA を固定化した SiO_2 ナノ粒子と集積化することにより、濃厚系スラリーの粘度の増加を抑制し、流動性を保ったまま多成分化に成功した (Fig. 2-10 (e))。Ni 微粒子の表面が溶媒との親和性がより高いナノ粒子で保護されたことによって粒子が分散安定化したと考えられる。

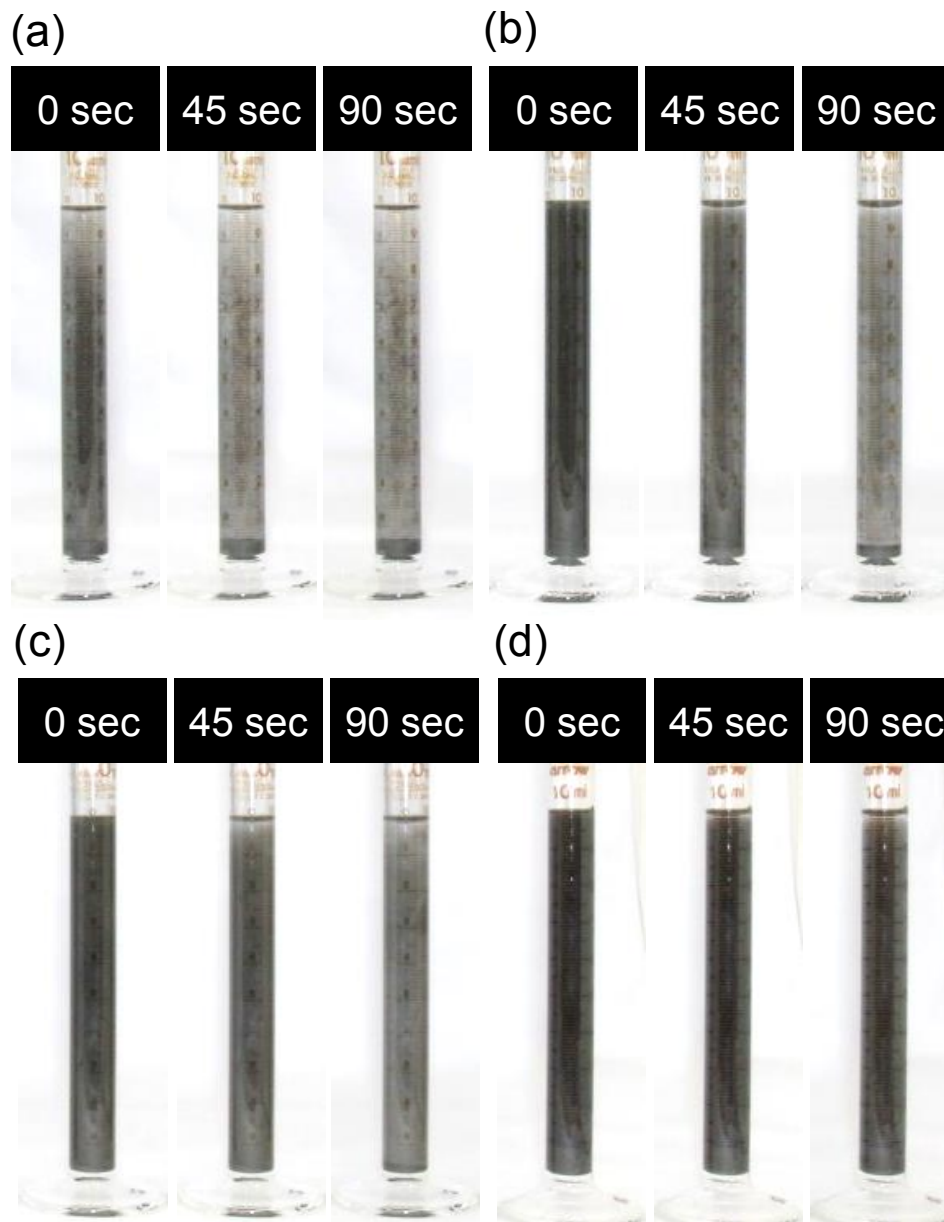


Fig. 2-8 Effect of the additive content of PEI-OA-modified SiO_2 NPs on the sedimentation behavior of Ni/toluene suspensions. The additive content of the SiO_2 NPs were (a) 0 wt% (raw); (b) 5.0 wt%; (c) 10 wt%, and (d) 20 wt%.

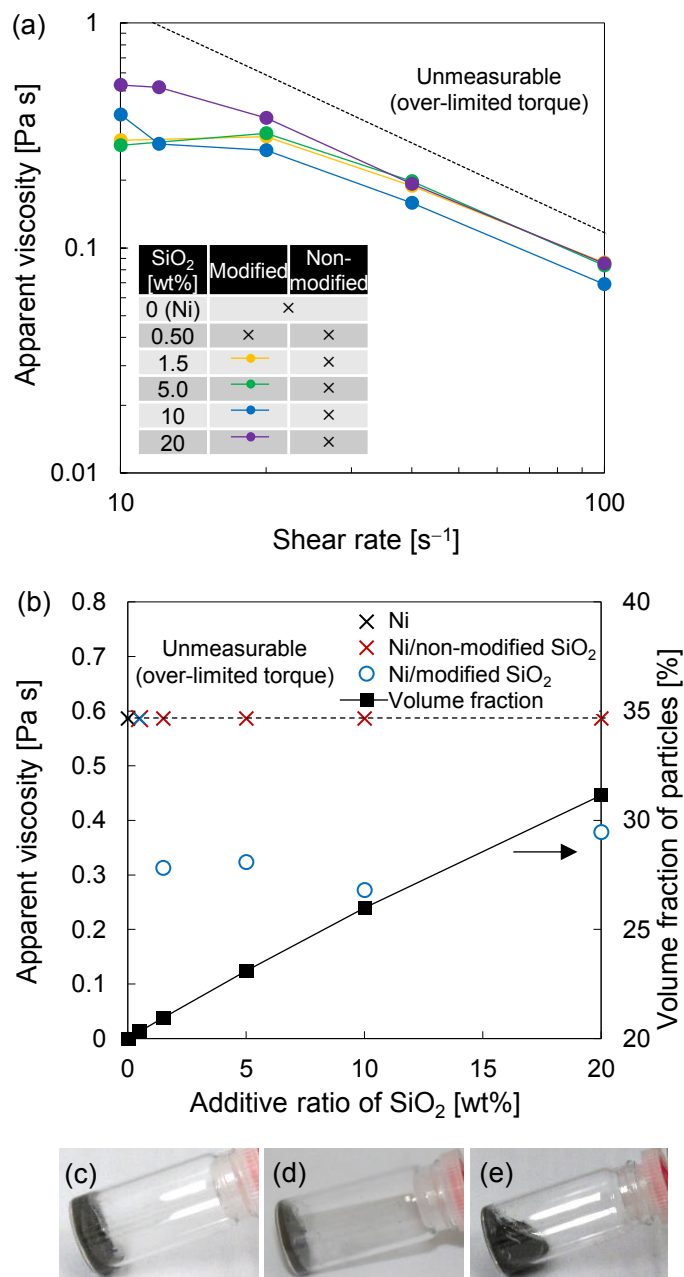


Fig. 2-9 (a) Apparent viscosities of toluene dense suspensions of Ni/SiO₂ composite particles prepared using PEI-OA-modified SiO₂ NPs and unmodified SiO₂ NPs; (b) the effect of the additive content of the SiO₂ NPs on the toluene dense suspensions at 20 s⁻¹ and changes in the particle fraction of the suspensions on increasing the SiO₂ NP additive amount; and photographs of the toluene suspensions of: (c) Ni FPs; (d) Ni/unmodified-SiO₂ composite particles; and (e) Ni/modified-SiO₂ composite particles with 20 wt% of additive SiO₂ NPs. Symbols (×) in (a) and (b) denote unmeasurable conditions because the torque of the viscometer was over the limit.

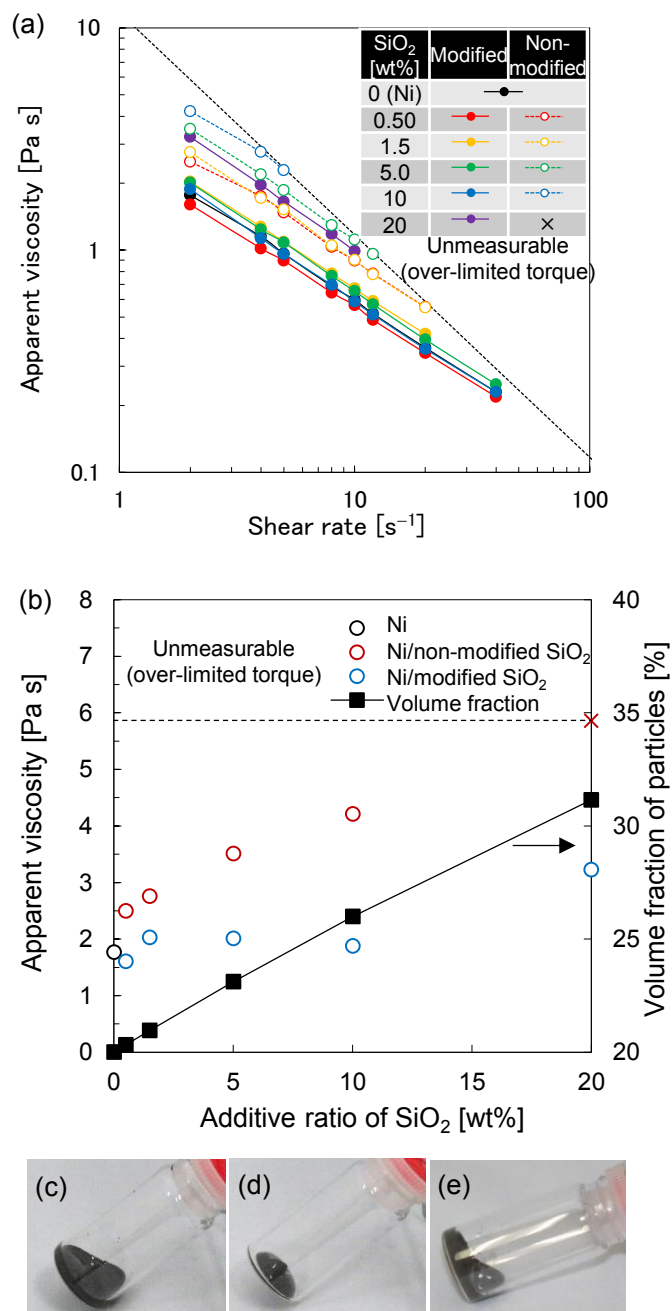


Fig. 2-10 (a) Apparent viscosities of α -terpineol dense suspensions of Ni/SiO₂ composite particles prepared using PEI-OA-modified SiO₂ NPs and unmodified SiO₂ NPs; (b) effect of the additive content of SiO₂ NPs on α -terpineol dense suspensions at $2 s^{-1}$ and changes in the particle fraction of the suspensions on increasing the SiO₂ NP additive amount; and photographs of α -terpineol suspension of: (c) Ni FPs; (d) Ni/unmodified SiO₂ composite particles, and (e) Ni/modified SiO₂ composite particles with 20 wt% of additive SiO₂ NPs. Symbols (\times) in (a) and (b) denote unmeasurable conditions because the torque of the viscometer was over the limit.

2.4 結論

本章では、PEI-OA を利用して非水溶媒中に均一に分散化する SiO₂ ナノ粒子を調製し、母材となる未処理の Ni 微粒子と非水溶媒中（約 2 vol%）で混合することで集積粒子を形成させる手法を提案・実証した。初めに、SiO₂ ナノ粒子に対して PEI-OA を飽和吸着させることで、SiO₂ ナノ粒子をトルエン中に分散化できることを明らかにした。次に、表面修飾 SiO₂ ナノ粒子の分散液へ表面未修飾の Ni 微粒子を添加することで、Ni 微粒子上に SiO₂ ナノ粒子が固定化されることを確認した。表面修飾 SiO₂ ナノ粒子の Ni 微粒子に対する吸着性を見積もったところ、試験した SiO₂ 添加量の範囲（Ni 微粒子に対して 0~20wt%）では高い吸着率で SiO₂ ナノ粒子が固定化されることを明らかにした。このように得られた Ni/SiO₂ 複合粒子は磁気回収後、代表的な非水系溶媒であるトルエンやテルピネオールへ高濃度分散（約 20~31 vol%）が可能であった。集積粒子の最表面に PEI-OA で修飾された SiO₂ ナノ粒子が存在しているため、集積粒子として溶媒との界面親和性が改善され、粗大凝集体の生成が抑制されたものと考えられる。

文献

- [1] K. Sugimura, K. Hirao, Effect of a BaTiO₃ Nanoparticle Additive on the Quality of Thin-Film Ni Electrodes in MLCC. *J. Ceram. Soc. Jpn.* **117** (2009) 1039–1043.
- [2] Z. Yan, C.L. Martin, O. Guillon, D. Bouvard, C.S. Lee, Microstructure Evolution during the Co-Sintering of Ni/BaTiO₃ Multilayer Ceramic Capacitors Modeled by Discrete Element Simulations. *J. Eur. Ceram. Soc.* **34** (2014) 3167–3179.
- [3] M. Diaz, J.F. Bartolomé, J. Requena, J.S. Moya, Wet Processing of Mullite/Molybdenum Composites. *J. Euro. Ceram. Soc.* **20** (2000) 1907–1914.
- [4] N.O. Shanti, D.M. Bierschenk, S.A. Barnett, K.T. Faber, Direct Lamination of Solid Oxide Fuel Cell Anode Support, Anode, and Electrolyte by Sequential Tape Casting of Thermoreversible Gel Slips. *J. Power Sources*, **212** (2012) 43–46.
- [5] M. Ding, Y. Shi, J. Xie, D. Zhou, Y. Wang, F. Lei, L. Zhang, Optimization of Non-Aqueous Tape Casting of high Solid Loading Slurry for Aluminum Nitride Ceramic Substrates. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, in press.

- [6] S. Tasaki, J. Tatami, H. Nakano, T. Wakihara, K. Komeya, T. Meguro, Fabrication of ZnO Ceramics using ZnO/Al₂O₃ Nanocomposite Particles Prepared by Mechanical Treatment. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **118** (2010) 118–121.
- [7] D. Hiratsuka, J. Tatami, T. Wakihara, K. Komeya, T. Meguro, Fabrication of AlN Ceramics using AlN and Nano-Y₂O₃ Composite Particles Prepared by Mechanical Treatment. *Key Eng. Mater.*, **403** (2009) 245–248.
- [8] J. Parvole, I. Chaduc, K. Ako, O. Spalla, A. Thill, S. Ravaine, E. Duguet, M. Lansalot, E. Bourgeat-Lami, Efficient Synthesis of Snowman- and Dumbbell-like Silica/Polymer Anisotropic Heterodimers through Emulsion Polymerization Using a Surface-Anchored Cationic Initiator. *Macromolecules*, **45** (2012) 7009–7018.
- [9] Y. Wang, Y. Wang, D. R. Breed, V. N. Manoharan, L. Feng, A. D. Hollingsworth, M. Weck, D. J. Pine, Colloids with Valence and Specific Directional Bonding. *Nature*, **491** (2012) 51–61.
- [10] A. V. Tkachenko, Generic Phase Diagram of Binary Superlattices. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **113** (2016) 10269–10274.
- [11] K. Jabłczyńska, J. M. Gac, T. R. Sosnowski, Self-organization of Colloidal Particles during Drying of a Droplet: Modeling and Experimental Study. *Adv. Powder Technol.*, **29** (2018) 3542–3551.
- [12] R. M. Erb, H. S. Son, B. Samanta, V. M. Rotello, B. B. Yellen, Magnetic Assembly of Colloidal Superstructures with Multipole Symmetry. *Nature*, **457** (2009) 999–1002.
- [13] B. Liu, W. Zhang, D.W. Zhang, X.L. Yang, Facile Method for Large Scale Synthesis of Magnetic Inorganic/Organic Hybrid Anisotropic Janus Particles. *J. ColloidInterface Sci.*, **385** (2012) 34–40.
- [14] J. Kim, J.E. Lee, J. Lee, Y. Jang, S.W. Kim, K. An, J.H. Yu, T. Hyeon, Generalized Fabrication of Multifunctional Nanoparticle Assemblies on Silica Spheres. *Angew. Chem.*, **118** (2006) 4907–4911.
- [15] D.K. Lee, Y. Song, V.T. Tran, J. Kim, E.Y. Park, J. Lee, Preparation of Concave Magnetoplasmonic Core-Shell Supraparticles of Gold-Coated Iron Oxide via Ion-Reducible Layer-by-Layer Method for Surface Enhanced Raman Scattering. *J. Colloid Interface Sci.*, **499** (2017) 54–61.

- [16] X. Li, J. He, *In Situ* Assembly of Raspberry- and Mulberry-like Silica Nanospheres toward Antireflective and Antifogging Coatings. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **4** (2012) 2204–2211.
- [17] W. Ming, D. Wu, R. van Benthem, G. de With, Superhydrophobic Films from Raspberry-like Particles. *Nano Lett.*, **5** (2005) 2298–2301.
- [18] C.-P. Hsu, S. N. Ramakrishna, M. Zanini, N. D. Spencer, L. Isaa, Roughness-Dependent Tribology Effects on Discontinuous Shear Thickening. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **115** (2018) 5117–5122.
- [19] Y. Liu, I. Zhitomirsky, Aqueous Electrostatic Dispersion and Heterocoagulation of Multiwalled Carbon Nanotubes and Manganese Dioxide for the Fabrication of Supercapacitor Electrodes and Devices. *RSC Adv.*, **4** (2014) 45481–45489.
- [20] T. Song, T. Liu, X. Yang, F. Bai, Raspberry-like Particles via the Heterocoagulated Reaction between Reactive Epoxy and Amino Groups. *Colloid. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **469** (2015) 60–65.
- [21] B. Liu, M. Zhou, H. Liu, X. Wang, X. Yang, Binary Colloidal Hetero-coagulation for Raspberry-like Particles Through Azide–alkyne Click Reaction. *Colloid. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **436** (2013) 1027–1033.
- [22] M. Iijima, K. Oguma, A. Kurumiya, H. Kamiya, Fabrication of Composite Particles by Attaching Surface-modified Nanoparticles to Core Particles by Wet Processing in Organic Solvents. *Colloid. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **452** (2014) 51–58.
- [23] F.M. Bayer, K. Hiltrop, K. Huber, Hydrogen-Bond-Induced Heteroassembly in Binary Colloidal Systems. *Langmuir*, **26** (2010) 13815–13822.
- [24] R. Li, X. Yang, G. Li, S. Li, W. Huang, Core-Corona Polymer Composite Particles by Self-Assembled Heterocoagulation Based on a Hydrogen-Bonding Interaction. *Langmuir*, **22** (2006) 8127–8133.
- [25] D.R. Skuse, T.F. Tadros, B. Vincent, Controlled Heteroflocculation of Non-Aqueous Silica Dispersions, *Colloids Surf.*, **17** (1986) 343–360.
- [26] J. Huang, Q. Li, Y. Bao, C. Wu, Preparation of Raspberry-like Polystyrene/Carbonblack Composite Microsphere via π – π Interactions, *Colloid Polym. Sci.*, **287** (2009) 37–43.

- [27] J. Jin, T. Iyoda, C. Cao, Y. Song, L. Jiang, T. J. Li, D. B. Zhu, Self-Assembly of Uniform Spherical Aggregates of Magnetic Nanoparticles through π - π Interactions, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40** (2001) 2135–2138.
- [28] M. Iijima, N. Okamura, J. Tatami, Polyethyleneimine–Oleic Acid Complex as a Polymeric Dispersant for Si_3N_4 and Si_3N_4 -Based Multicomponent Nonaqueous Slurries. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **54** (2015) 12847–12854.
- [29] M. Iijima, Y. Kawaharada, J. Tatami, Effect of Fatty Acids Complexed with Polyethyleneimine on the Flowcurves of TiO_2 Nanoparticle/Toluene Suspensions. *J. Asian Ceram. Soc.*, **4** (2016) 277–281.
- [30] M. Iijima, N. Okamura, J. Tatami, Effect of Polyethyleneimine-Fatty acid Complex Type Dispersant Structure on the Overall Processing Chain of Si_3N_4 Ceramics using Multicomponent Non-aqueous Slurries. *Adv. Powder Technol.*, **29** (2018) 3440–3447.
- [31] S.K. Parida, S. Dash, S. Patel, B.K. Mishra, Adsorption of Organic Molecules on Silica Surface. *Adv. Colloid Interf. Sci.*, **121** (2006) 77–110.
- [32] M. Iijima, M. Yamazaki, Y. Nomura, H. Kamiya, Effect of Structure of Cationic Dispersants on Stability of Carbon Black Nanoparticles and Further Processability through Layer-by-Layer Surface Modification. *Chem. Eng. Sci.*, **85** (2013) 30–37.
- [33] P. Tandon, S. Raudenkolb, R.H.H. Neubert, W. Rettig, S. Wartewig, X-ray Diffraction and Spectroscopic Studies of Oleic Acid–Sodium Oleate. *Chem. Phys. Lipids*, **109** (2001) 37–45.
- [34] R. De Palma, S. Peeters, M.J. Van Bael, H. Van den Rul, Silane Ligand Exchange to Make Hydrophobic Superparamagnetic Nanoparticles Water-Dispersible. *Chem. Mater.*, **19** (2007) 1821–1831.
- [35] J.V. Kadamne, V.P. Jain, M. Saleh, A. Proctor, Measurement of Conjugated Linoleic Acid (CLA) in CLA-Rich Soy Oil by Attenuated Total Reflectance-Fourier Transform Infrared Spectroscopy (ATR-FTIR). *J. Agric. Food Chem.*, **57** (2009) 10483–10488.
- [36] T. Takahashi, T. Kimura, K. Sakurai, Structure and Liquid Crystallinity of the Comb-like Complexes Made of Poly(ethylene imine) and Some Aliphatic Carboxylic Acids. *Polymer*, **40** (1999) 5939–5945.

- [37] M. Iijima, K. Sato, K. Kurashima, T. Ishigaki, H. Kamiya, Low-Temperature Synthesis of Redispersible Iron Oxide Nanoparticles under Atmospheric Pressure and Ultradense Reagent Concentration. *Powder Technol.*, **181** (2008) 45–50.
- [38] C.P. Jaroniec, R.K. Gilpin, M. Jaroniec, Adsorption and Thermogravimetric Studies of Silica-Based Amide Bonded Phases. *J. Phys. Chem. B*, **101** (1997) 6861–6866.
- [39] K. Ogawa, S. Chemburu, G.P. Lopez, D.G. Whitten, K.S. Schanze, Conjugated Polyelectrolyte-Grafted Silica Microspheres. *Langmuir*, **23** (2007) 4541–4548.

第3章

高分子分散剤の構造設計に基づいた
高濃度スラリーにおける
微粒子の集合構造制御技術の開発

3.1 緒言

セラミックスは自動車、航空・宇宙、半導体、情報・通信などの多くの産業基盤を支える重要な材料であり、今後のさらなる産業成長にはセラミックスの特性発現・特性向上や信頼性向上が欠かせない。セラミックスの特性制御には焼結助剤をはじめとする各種粉体の添加が有効であるが、多種の粉体から製造されるセラミックスの特性や信頼性はセラミックスの微構造に大きく依存する[1,2]。セラミックスの特性や信頼性を向上させるには、セラミックスの前身である成形体やスラリーにおいて粒子の集合構造を制御する技術が鍵である。特に、シート成形、セラミック光造形、電気泳動堆積法などのスラリーを活用する湿式粉体プロセスにおいては、非水系スラリーの利用はますます活発になっており、非水系高濃度スラリーにおける粒子の集合構造制御が重要である。そこで、第2章ではまず2 vol%以下の希薄な非水溶媒中で微粒子を集積化できる技術を構築した。一方、湿式粉体プロセスでは、成型体の密度向上やスラリー輸送の効率化などを目的として高濃度スラリー（30 vol%以上程度）の利用が望まれる。したがって、湿式粉体プロセスを簡便化・効率化する上では、高濃度スラリーを調製すると同時に粒子集積化を実現できるプロセスが望ましい。しかし、第2章で構築したプロセスを利用して高濃度条件化で集積処理を実施した際にはスラリーが顕著に増粘・固化することが分かっている。また、従来の集積技術においても、高濃度スラリー中では小粒子を介した大粒子の凝集が生成し、スラリーが著しく増粘固化を引き起こすことが報告されている[3-6]。そのため、高濃度スラリー中で粒子集積化を実施しながら、良好な分散安定性や流動性を保持する技術は報告されていない。

そこで、本章では、高濃度スラリー中において粒子の集積化と分散安定化を両立する簡便な界面設計手法とプロセスを構築することを目的とする。

この目的を達成するために、本研究で提案する界面設計と予想される相互作用を **Fig. 3-1** に示す。まず、これまで使用してきたカチオン性会合型高分子分散剤の PEI-OA[7-9]に加えて、アニオン性高分子のポリアクリル酸（PAA）をオレイルアミン（OAm）で変性させたアニオン性会合型高分子分散剤の PAA-OAm を設計・調製する。これらをそれぞれ

SiO₂ 小粒子 (220 nm) および SiO₂ 大粒子 (2.2 μm) に飽和吸着させて高濃度スラリーを調製する。これらの分散剤は PEI のアミノ基や PAA のカルボキシル基が粒子の極性部に吸着し、OA や OAm の脂肪鎖が溶媒への親和性向上を担う。また、これらを混合することで、小粒子と大粒子上に固定した高分子分散剤間の相互作用により粒子を集積化できるとともに、OA や OAm の変性量に基づいて立体障害斥力を調整することで小粒子を介した大粒子の凝集を抑制できると考えた。本章では以上の簡便なプロセスによる引力と斥力の制御によって非水系高濃度スラリーにおける集積粒子の形成と流動性の保持を実現できるプロセスを構築する。

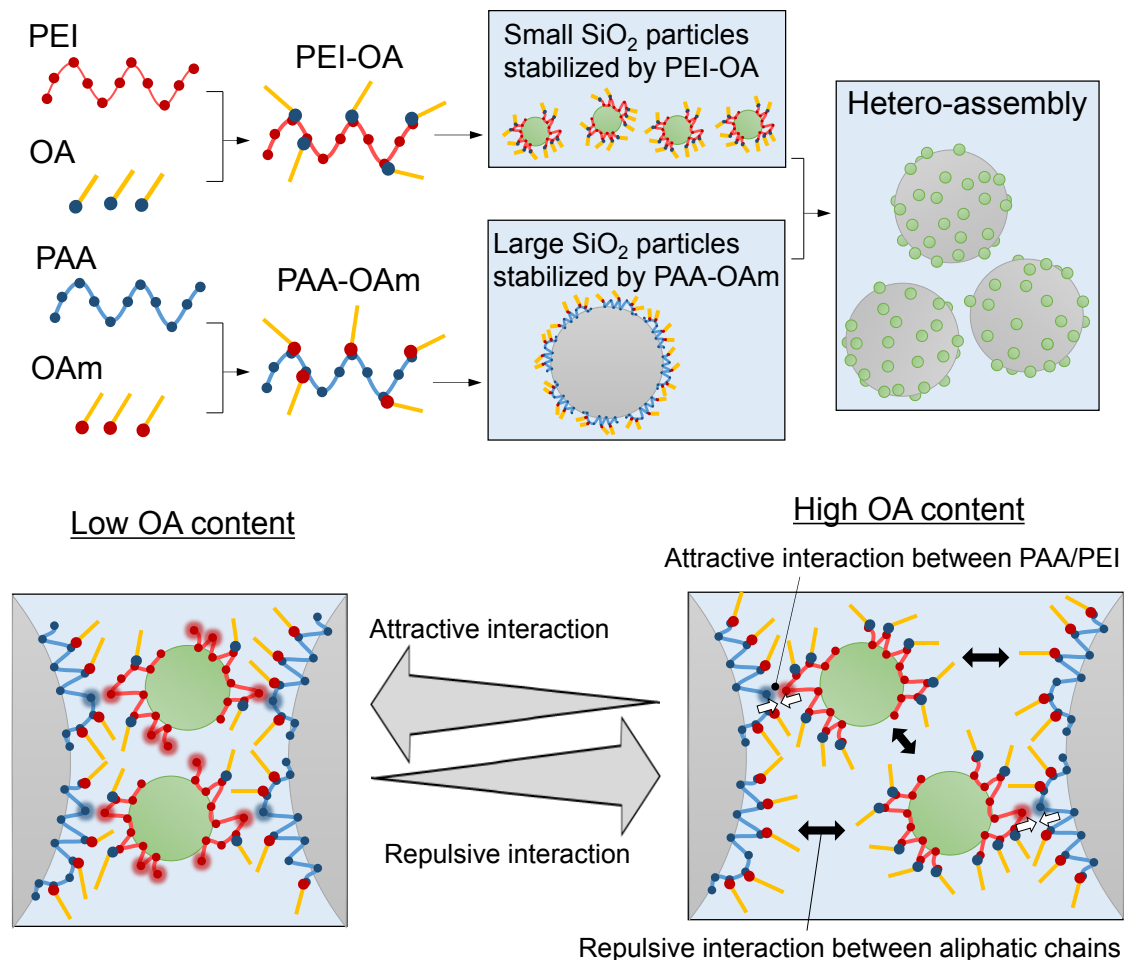


Fig. 3-1 Schematic illustration of the hetero-assembly of binary particles using PAA-OAm and PEI-OA dispersants to improve the dispersion state in concentrated suspensions.

3.2 実験方法

3.2.1 試薬および原料粉体

試薬として PAA（平均分子量 5000、富士フイルム和光純薬）、OAm（富士フイルム和光純薬）、PEI（平均分子量 1800、富士フイルム和光純薬）、OA（富士フイルム和光純薬、一級）、トルエン（富士フイルム和光純薬、99.5%）、エタノール（富士フイルム和光純薬）、重水素化トルエン（0.03 vol% TMS 含有、関東化学）、重水素化エタノール（Sigma-Aldrich）、重水素化クロロホルム（0.03 vol% TMS、Sigma-Aldrich）、ポリエチレングリコールジアクリレート樹脂（PEGDA、平均重合度 250、Sigma-Aldrich）、2、2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン（DPA、東京化成工業）を使用した。原料粉体には SiO₂ 大粒子（BET 比表面積:1.22 m²/g、BET 径:2.24 μm、KE-S250、日本触媒）、SiO₂ 小粒子（BET 比表面積:12.6 m²/g、BET 径:217 nm、KE-S30、日本触媒）を使用した。

3.2.2 カチオン性高分子分散剤およびアニオン性高分子分散剤の調製

カチオン性高分子分散剤として PEI-OA／トルエン溶液は前章（2.2.2）に基づいて調製した。ここで、PEI のアミノ基量に対して 15-50 mol% となるように OA 量を制御した。また、アニオン性高分子分散剤として PAA-OAm の調製には PAA／エタノール溶液と OAm トルエン溶液を使用した。まず、PAA 0.500 g をエタノール 2.500 g に溶解させ、16.7 wt% PAA／エタノール溶液を調製した。OAm 0.650 g をトルエン 7.850 g へ添加し、7.64 wt% OAm／トルエン溶液を調製した。得られた PAA／エタノール溶液 1.500 g を OAm／トルエン溶液（8.5 g）に添加して超音波処理を施すことで、PAA-OAm／トルエン-エタノール溶液（トルエン：エタノール=6.28:1.00（重量比））を調製した。ここで、OAm 添加量が PAA の全カルボキシル基に対して 70 mol%に相当する PAA-OAm 溶液を調製した。

3.2.3 ¹H/¹³C NMR 測定

PAA-OAm の ¹H/¹³C NMR 測定を実施するために、次に操作により重水素化溶媒を使用した PAA-OAm 溶液を調製した。OAm 130 mg を重水

素化トルエン 2.433 g (0.03 vol% TMS 含有) へ添加し、混合した。次に、PAA 75.0 mg を重水素化エタノール 581 mg に溶解させた。得られた PAA/重水素化エタノール溶液 438 mg を OAm/重水素化トルエン溶液に添加し、4.3 wt% OAm-1.7 wt% PAA/重水素化トルエン-エタノール溶液 (トルエン:エタノール=6.28:1 (重量比)) を調製した。得られた混合液を 5 min.超音波処理を施し、PAA-OAm 溶液とした。対照実験として未会合の OAm と比較するため、OAm 39mg、重水素化トルエン 740 mg、重水素化エタノール 121 mg を混合し、4.3 wt% OAm/重水素化トルエン-エタノール溶液も調製した。

次に、PEI および PEI-OA の $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -NMR 測定を実施するために、次に操作により重水素化溶媒を使用した PEI 溶液および PEI-OA 溶液を調製した。PEI 溶液は PEI 26 mg を CDCl_3 574 mg に溶解させることで調製した。PEI-OA 溶液は PEI 26 mg と OA 26~87 mg (OA 会合度 15~50 mol%) を合計 600 mg となるように CDCl_3 に溶解させることで調製した。調製した PAA-OAm 溶液、OAm 溶液、PEI 溶液、PEI-OA 溶液を NMR チューブに高さ 4 cm だけ注入し、核磁気共鳴装置 (JEOL RESONANCE、ECA500) を用いて $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -NMR 測定を実施した。

3.2.4 PAA-OAm 修飾 SiO_2 大粒子/トルエン系スラリーの調製

PAA-OAm 溶液とエタノール、トルエンを混合し、PAA-OAm/トルエン-エタノール溶液 17.0 g (1.5 wt% エタノール) を調製した。ここで、後に添加する粒子に対して PAA-OAm が $0\text{--}3.0\text{ mg/m}^2$ となるように PAA-OAm 濃度を制御した。 SiO_2 大粒子 3.00 g を調製した PAA-OAm 溶液に添加し、その分散液を 24 h 攪拌した。その後分散液を遠心分離機 (Beckman Coulter、Allegra X-30) を使用して遠心分離 (2000 g、5 min) し、回収した粉体層をトルエンで洗浄後に真空下 60°C で乾燥した。得られた PAA-OAm 修飾大粒子とトルエンを遊星混合機 (ARE-250、THINKY) で混合 (2000 rpm、3 min) することで再分散させ、50 vol% PAA-OAm 修飾 SiO_2 大粒子/トルエン系スラリーを調製した。一方、得られた上澄み液中に含まれる未吸着の PAA-OAm を定量することで、 SiO_2 大粒子への PAA-OAm の吸着量を見積もった。上澄み液 15.0 g をトルエンとエタノールによって希釈し、30g の溶液 (トルエン:エタノール

ール=3:1)を調製した。電気伝導率計(Horiba、LAQUA F-74)を用いて希釈液の電気伝導率を測定した。濃度調整した PAA-OAm/トルエン-エタノール溶液の電気伝導率の検量線に基づいて、希釈液の電気伝導率から上澄み液中に含まれる未吸着の PAA-OAm を定量した。

3.2.5 SiO₂ 小粒子/トルエン系スラリーの調製

各 OA 会合度 (15、30、50 mol%) の PEI-OA 溶液とトルエンを混合し、SiO₂ 小粒子 10.0 g を添加した。ここで PEI-OA が小粒子に対して飽和吸着条件となるように、OA 会合度 15、30、50 mol%のそれぞれに対して 1.3、1.4、1.6 mg/m² となるように PEI-OA 濃度を制御した。ここへアルミナボール 11.8 g を添加し、遊星混合機 (ARE-250、THINKY) を使用して遊星混合 (自転 800 rpm、公転 2000 rpm、30 sec および自転 400 rpm、公転 1000 rpm、6 min) を実施し、50 vol% PEI-OA 修飾 SiO₂ 小粒子/トルエン系スラリーを調製した。

3.2.6 集積系および非集積系高濃度スラリーの調製

1.5 mg/m² PAA-OAm 修飾 SiO₂ 大粒子スラリーと PEI-OA 修飾 SiO₂ 小粒子スラリーを小粒子の混合比率が 0~100%となるように遊星混合 (自転 800 rpm、公転 2000 rpm、3 min) を実施し、50 vol%集積系スラリーを調製した。対照実験として、PEI-OA 修飾 SiO₂ 大粒子スラリーと PEI-OA 修飾 SiO₂ 小粒子スラリー (OA 会合度 15、30、50 mol%の PEI-OA それぞれの系に対して 2.1、1.6、1.8 mg/m² 添加) を小粒子の混合比率が 0~100%となるように遊星混合 (自転 800 rpm、公転 2000 rpm、3 min) を実施し、大粒子と小粒子を立体障害斥力によって反発させるよう設計した非集積系スラリーも調製した。ここで、全粒子体積に対する小粒子の体積を小粒子の混合比率 x_s と定義する。

3.2.7 粒子集合構造の評価

提案した界面設計による粒子集積化を確認するため、まず希薄条件でのトルエン中での粒子集合構造を以下の方法により評価した。PAA-OAm 修飾 SiO₂ 大粒子スラリー、PEI-OA 修飾 SiO₂ 大粒子スラリー、PEI-OA 修飾 SiO₂ 小粒子スラリーのそれぞれをトルエンへ添加し、0.5

vol%に希釈した。得られた 0.5 vol% PAA-OAm 修飾 SiO₂ 大粒子分散液と 0.5 vol% PEI-OA 修飾 SiO₂ 小粒子分散液を $x_s=23\%$ となるように混合することで、0.5 vol%集積系分散液を調製した。また、0.5 vol% PEI-OA 修飾 SiO₂ 大粒子分散液と 0.5 vol% PEI-OA 修飾 SiO₂ 小粒子分散液を $x_s=23\%$ となるように混合することで、0.5 vol%非集積系分散液を調製した。得られた各種希薄分散液 10 μL を 40°C に加温した SEM 試料台に滴下し、即座に乾燥させた。希薄条件のトルエン中の粒子集合構造を反映した乾燥体を FE-SEM (Hitachi High-Technologies、SU8010) により観察した。

また、高濃度条件でのトルエン中での粒子集合構造を以下の方法により評価した。まず、PEGDA に対して光ラジカル重合開始剤の DPA (樹脂に対して 2 wt%) を溶解させ、光硬化性樹脂を調製した。50 vol%集積系スラリーおよび 50 vol%非集積系高濃度スラリーのそれぞれへ光硬化性樹脂を添加し、40 vol%光硬化性スラリーを調製した。得られた光硬化性スラリー 1.0 g をテフロン鑄型に流し込み、365 nm 紫外光を 1 min 照射することで各種スラリーのその場固化体を得た。得られたその場固化体を 60°C 真空下で乾燥し、クロスセクションポリッシャ (JEOL、SM-9010、5 kV、6 h) を使用して断面を作成した。その場固化体の断面を FE-SEM (Hitachi High-Technologies、SU8010) により観察した。また、FESEM 画像で観察された小粒子 (250 個以上) について、平面画像から見積もられる最近接大粒子との表面間距離を解析した。

3.2.8 コンピューターシミュレーションによる

集積系・非集積系スラリーにおける粒子集合構造の再現

得られた SEM 観察結果と粒子の存在分布を定量的に解釈するために、集積系・非集積系スラリーにおける粒子集合構造を再現するためにコンピューターシミュレーションを実施した。最初に、大粒子球 (2.240 μm) に対して Random Sequential Adsorption (RSA) モデル[10]に基づいて固定化できる小粒子球 (0.217 μm) の最大数を見積もった。大粒子球を 1 つ配置した。大粒子の中心からランダムに生成した極角および方位角の方向に対して動径 1.2285 μm の位置を小粒子の中心座標とし、 10^8 回計算した。このとき、すでに配置した全ての小粒子と接触しない

(小粒子間距離 $>0\ \mu\text{m}$) 場合のみ小粒子を配置し、それ以外の計算された座標は棄却した。同様の計算を6回実施し、大粒子球に固定化できる小粒子球の最大数を見積もった。

次に、3次元フレーム ($X=21.31\ \mu\text{m}$ 、 $Y=14.20\ \mu\text{m}$ 、 $Z=9.47\ \mu\text{m}$) に大粒子球 150 個と小粒子球 47500 個を以下に示す操作により配置し、集積状態を有する集積系スラリーとランダム分散状態を有する非集積系スラリーを再現した。ここで、3次元フレーム内における粒子数はその場固化体用スラリーに相当する 40 vol%、 $x_s=23.0\%$ となるように設定した。まず、150 個の大粒子を 3次元フレームのランダムに生成した位置へを配置した。このとき、すでに配置した全ての大粒子と接触しない (大粒子間距離 $>0\ \mu\text{m}$) 場合のみ大粒子を配置し、それ以外の計算された座標は棄却した。150 個の大粒子を配置後、小粒子球 47500 個を以下に示す操作により配置した。集積系スラリーのシミュレーションでは、上述の方法と同様に小粒子を配置するために大粒子表面上のランダムな位置を 10^6 回計算した。このとき、すでに存在する小粒子または大粒子と接触しない場合のみ小粒子を配置した。その後、大粒子上へ固定化できなかった余剰の小粒子は、3次元フレーム内の空隙にランダムに配置した。一方、非集積系スラリーのシミュレーションでは、3次元フレーム内に上述の方法で大粒子を配置後、空隙に小粒子をランダムに配置した。得られた 3次元座標データから小粒子と最近接大粒子の表面間距離の分布を解析した。また、X-Y 平面の 2次元画像を生成した。SEM データと比較を行うために、X 軸幅 $12.68\ \mu\text{m}$ 、Y 軸幅 $8.82\ \mu\text{m}$ となるように中心からトリミングを行い、小粒子と最近接大粒子との見かけの最短表面間距離を解析した。表面間距離の分布を 9 枚の断面 ($Z=2.6\text{--}6.8\ \mu\text{m}$) から解析した。

3.2.9 高濃度スラリーの粘度測定

各種 50 vol%スラリー (大粒子スラリー、小粒子スラリー、集積系スラリー、非集積系スラリー) についてせん断速度 $0\sim 80\ \text{s}^{-1}$ (90 sec) の上昇過程および $80\sim 0\ \text{s}^{-1}$ (90 sec) の下降過程の粘度曲線をレオメータ (TA Instruments、AR-G2) により評価した。

3.3 実験結果および考察

3.3.1 PAA-OAm の合成

2成分系の微粒子集積化 (**Fig. 3-1**) を実現するために、まずアニオン性会合型高分子分散剤として PAA-OAm を設計した。PAA は OAm を含まないトルエン／エタノール混合溶媒中では溶解せずに析出する様子が観察されたが、PAA/エタノール溶液と OAm/トルエン溶液を混合したところ PAA が溶解する様子が観察された (**Fig. 3-2**)。PAA に対して OAm が配位したことで、OAm の疎水鎖がトルエン／エタノール混合溶媒への親和性を向上させ、PAA-OAm として溶解したと推察される。

高分子の溶媒への溶解性は、高分子および溶媒の溶解度パラメータ (SP 値) から考察することができる。これまでに SP 値を推定するためのいくつかの手法[11,12,13]が提案されているが、Fedors[13]は任意の化学構造から SP 値を見積もるための手法を提案している。そこで、Fedors の手法に基づいて PAA-OAm 溶液に含まれる各種物質の SP 値を算出し、**Table 3-1** にまとめた。会合型高分子分散剤や混合溶媒については、会合等の相互作用を無視し、モル分率 α を用いて次式から SP 値を定めた。

$$SP = \frac{\sum \alpha_i E_i}{\sum \alpha_i V_i} \quad (3-1)$$

PAA の SP 値は 28.79 MPa と高い値を示すが、OAm は 17.24 MPa と比較的低い値を示すことが分かった。また、PAA-OAm は混合溶媒の SP 値に近づいたことで良好な溶解性を示したと考えられる。

次に PAA への OAm の会合化を確認するため、PAA-OAm 溶液の ^1H -NMR および ^{13}C -NMR 測定を行った。PAA の有無での OAm の ^1H -NMR および ^{13}C -NMR スペクトルをそれぞれ **Fig. 3-3** および **Fig. 3-4** に示す。PAA 存在下では、OAm のアミノ基周辺の H 原子や C 原子においてピークのシフトやブロード化が顕著に観察された (**Fig. 3-3** のピーク(b)、**Fig. 3-4** ピーク(a-c))。一般にアミノ基とカルボキシル基が会合した際にはその周辺の原子に由来するシグナルはピークシフトすることが知られている[14]。また、会合化・高分子量化による運動性が低下すると、その影響を受ける主鎖や側鎖における原子のシグナルはブロード化する[15]。したがって、観測された OAm 由来のピークにおけるシフトや

ブロード化は、PAA のカルボキシル基と OAm のアミノ基のイオン結合を介した会合化によるものと考えられる。以上の結果から、PAA/エタノール溶液と OAm/トルエン溶液の混合によって PAA-OAm を調製できることを明らかにした。

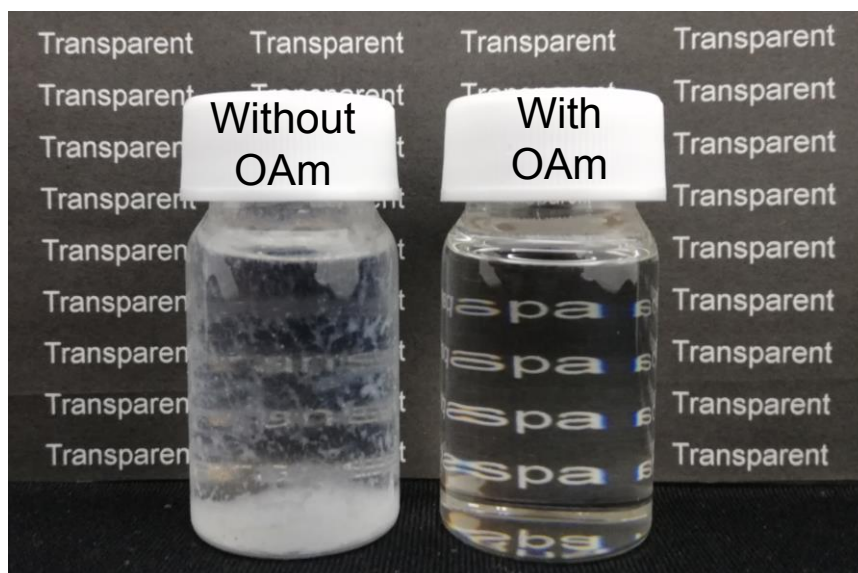


Fig. 3-2 Samples of precipitated (left) PAA without OAm and (right) dissolved PAA with OAm in the toluene/ethanol mixtures.

Table 3-1 Solubility parameter of compounds in PAA-OAm solutions.

Compounds	SP [MPa ^{1/2}]
PAA	28.79
OAm	17.24
PAA-OAm	19.59
Toluene:Ethanol(=76:24)	19.63
Toluene	18.7
Ethanol	22.48

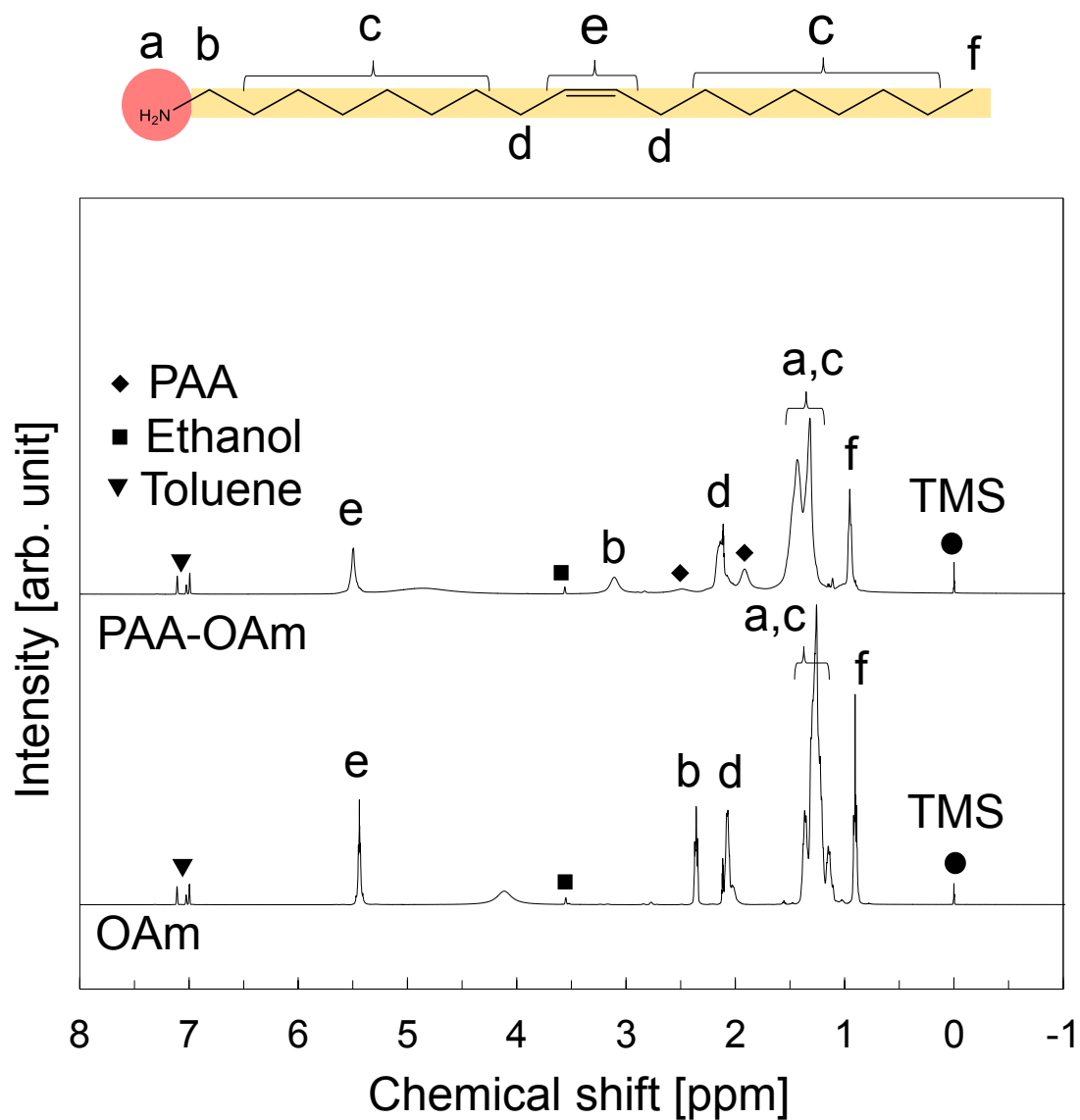


Fig. 3-3 ^1H -NMR spectra of the OAm with/without PAA dissolved in deuterated toluene and deuterated ethanol. OAm with PAA (top line): 5.40–5.55 (2H, e), 3.24–3.00 (2H, b), 2.21–2.01 (4H, d), 1.60–1.19 (24H, c, a), 0.99–0.87 (3H, f). OAm without PAA (bottom line): 5.47–5.38 (2H, e), 2.39–2.33 (2H, b), 2.1–1.99 (4H, d), 1.41–1.18 (22H, c), 1.18–1.09 (2H, a) 0.94–0.85 (3H, f).

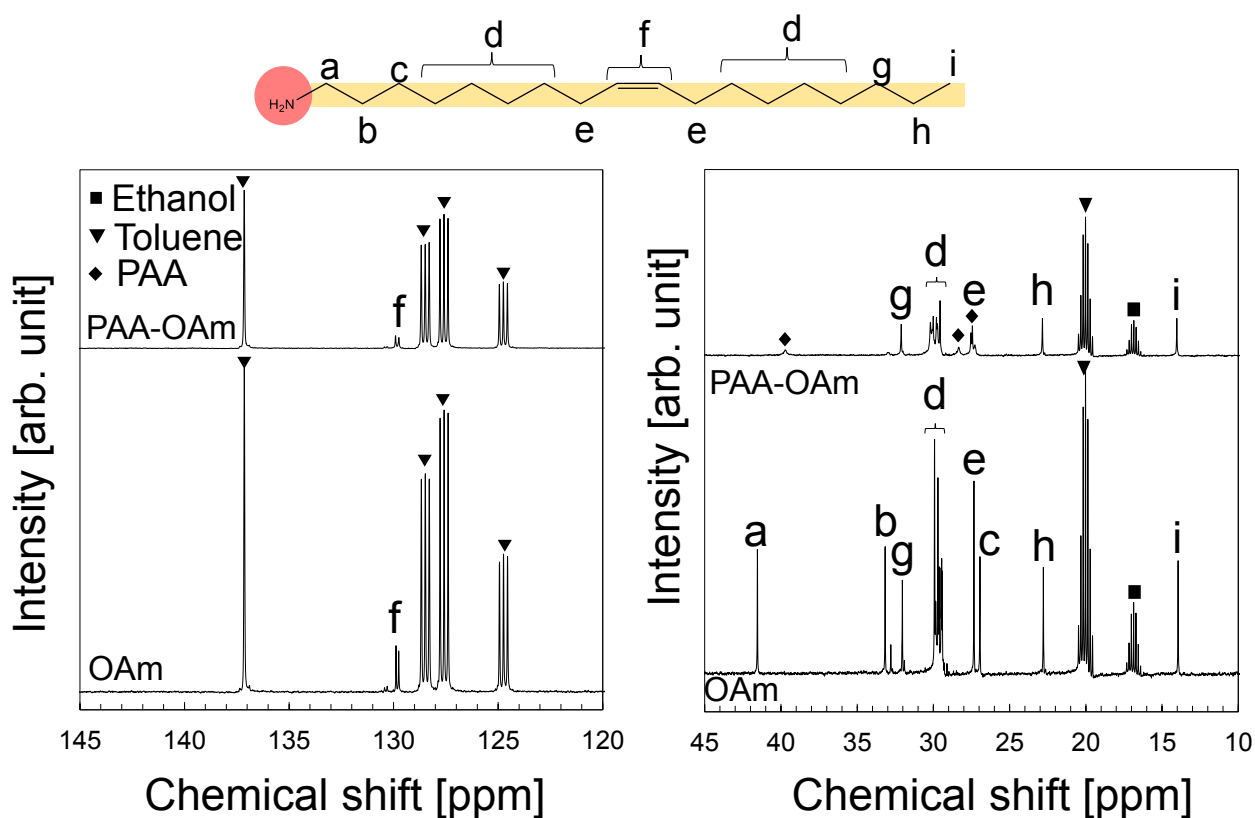


Fig. 3-4 ^{13}C -NMR spectra of the OAm with/without PAA dissolved in deuterated toluene and deuterated ethanol. OAm with PAA (top line): 129.95–129.70 (f), 32.18–32.04 (g), 30.30–29.34(d), 27.46–27.38 (c). 22.92–22.77 (h), 14.09–13.94 (i). OAm without PAA (bottom line): 129.95–129.68 (f), 33.24–33.11 (b), 32.11–31.97 (g), 30.03–29.23 (d), 27.74–27.26 (e), 27.03–26.90 (c), 22.87–22.73 (h), 14.02–13.87 (i).

3.3.2 PAA-OAm の分散剤としての機能

PAA-OAm の調製が確認されたため、PAA-OAm の分散剤としての機能を検討するため、PAA-OAm 分散剤の粒子表面への吸着特性と分散性を評価した。分散剤を含む分散液の上澄み液の導電率測定によって、物質収支から吸着量を見積もり、添加量と吸着量の関係を **Fig. 3-5** にまとめた。PAA-OAm は試験範囲での添加量 ($0\text{--}3\text{ mg/m}^2$) のほぼすべてが粒子表面に吸着することが明らかになった。SiO₂ 微粒子には水中において負に帯電することから一般にカチオン性高分子が使用されるが、トルエン中では SiO₂ 表面の水酸基と PAA-OAm のカルボキシル基の親和性が相対的に高く、水素結合によって優れた吸着特性を示したと考えられる。また、これまでに開発した PEI-OA では $1.0\text{--}2.0\text{ mg/m}^2$ 程度で飽和吸着に達することから、PAA-OAm ではカルボキシル基間の水素結合等によって多層吸着していると推察される。

PAA-OAm の添加量が SiO₂ 大粒子スラリーの流動性に及ぼす影響を明らかにするために、各種添加量における 50 vol% SiO₂ 大粒子スラリーの流動曲線とせん断速度 10 s^{-1} における見かけ粘度を **Fig. 3-5** にまとめた。PAA-OAm 添加量が $0\text{--}0.3\text{ mg/m}^2$ の範囲では SiO₂ 粒子表面とトルエンの親和性が低いために、スラリーは固化状態を示した。PAA-OAm 添加量が 0.7 mg/m^2 に達すると、スラリーはヒステリシス性を示すものの流動性を示すようになり、レオメータでの評価が可能となった。スラリーの粘度曲線におけるヒステリシスは、測定までの静置中に粒子が弱い凝集構造を形成し、せん断に伴う凝集構造の破壊によって粘度低下を引き起こすためと考えられている。つまり、ヒステリシスが観察された系では凝集構造の存在が推察され、比較的不安定な条件といえる。一方、PAA-OAm 添加量が 1.0 mg/m^2 に達すると、ヒステリシスが抑制された。見かけ粘度は添加量が 1.5 mg/m^2 に増加するまで減少を続け、その後ほぼ横ばいとなった。 1.5 mg/m^2 近傍で SiO₂ 粒子表面に対して飽和吸着し、トルエンの親和性が十分に改善されたと考えられる。そこで、以後の集積系には 1.5 mg/m^2 PAA-OAm 修飾 SiO₂ 大粒子を使用した。

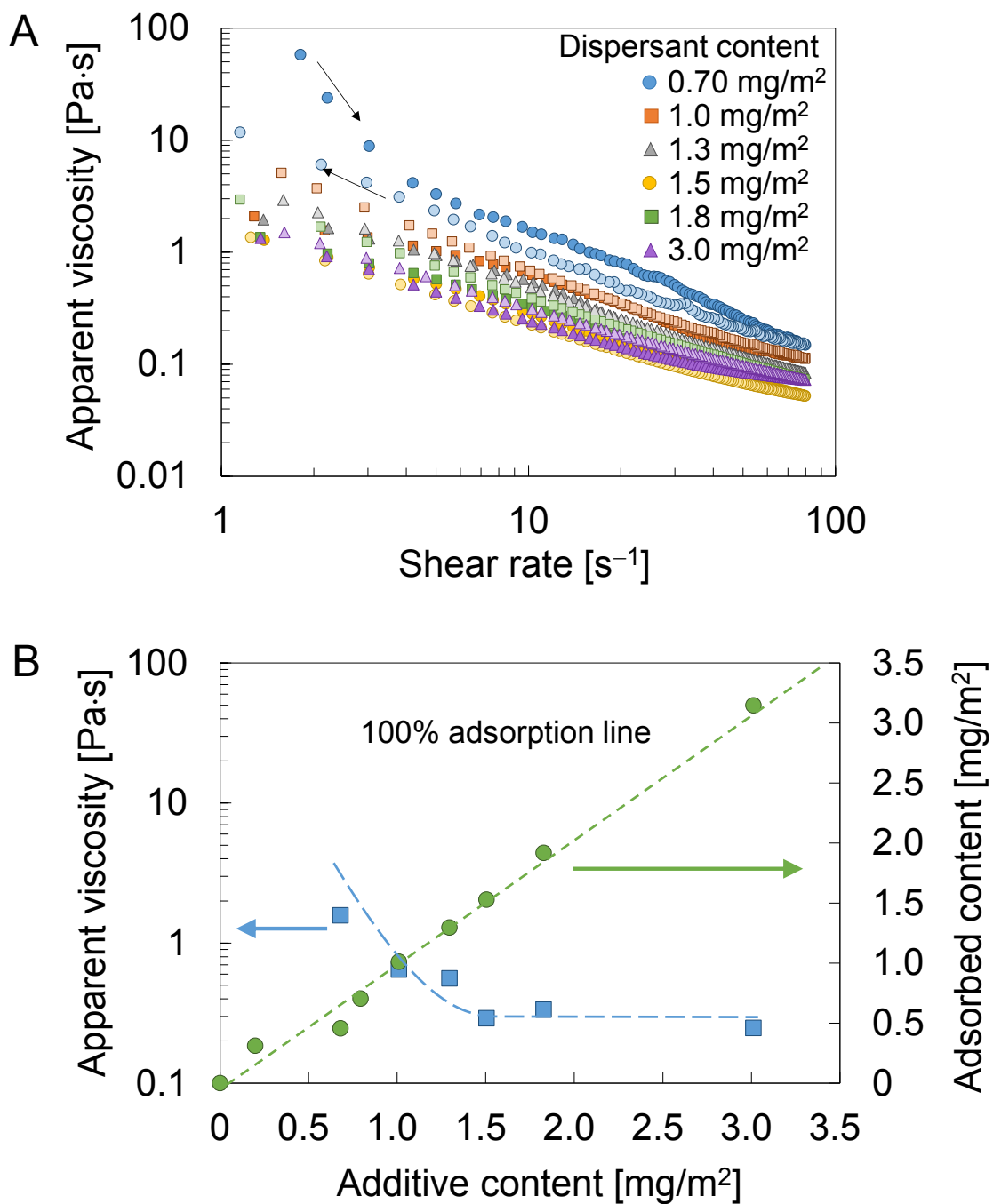


Fig. 3-5 Rheology of the large SiO₂/toluene suspensions (50 vol%). (A) Viscosity flow curves for various contents of PAA-OAm dispersant. Dark and light symbols denote the apparent viscosity measured during the increase and decrease in the shear rate, respectively. (B) Apparent viscosity at the shear rate 10 s⁻¹ as a function of the additive content of the PAA-OAm dispersant.

3.3.3 PEI-OA の化学構造と溶媒との濡れ性

本項では PEI-OA の化学構造と溶媒との濡れ性を検討した。まず未処理の PEI の分岐構造、アミン構造を評価するために、 CDCl_3 中における PEI の ^{13}C -NMR 測定を実施した。 ^{13}C -NMR スペクトルを **Fig. 3-6** に示す。各種ピークは既報[16–18]に基づいて同定した。また、**Eq. (3-1)**から見積もった N 原子の級数[16]を **Table 3-2** に、積分比から推定した各 C 原子構造の比率を **Table 3-3** にまとめた。

$$1^\circ\text{N} : 2^\circ\text{N} : 3^\circ\text{N} = A_a + A_b : \frac{A_c + A_d + A_e}{2} : \frac{A_f + A_g + A_h}{3} \quad (3-1)$$

PEI 中における 1 級・2 級アミンの割合は 73.1 mol%に相当するため、PEI-OA はその内 15~50 mol%に OA が配位して存在すると考えられる。したがって、PEI-OA はいずれの条件（OA 会合度 15~50 mol%）においても吸着または集積に寄与するアミノ基が残存するように設計されている。また、W. Choi ら[19]は、PEI とエポキシ低分子の反応は 1 級アミンで比較的優先に行われることを報告していることから、OA は 1 級アミンへ優先的に配位すると考えられる。

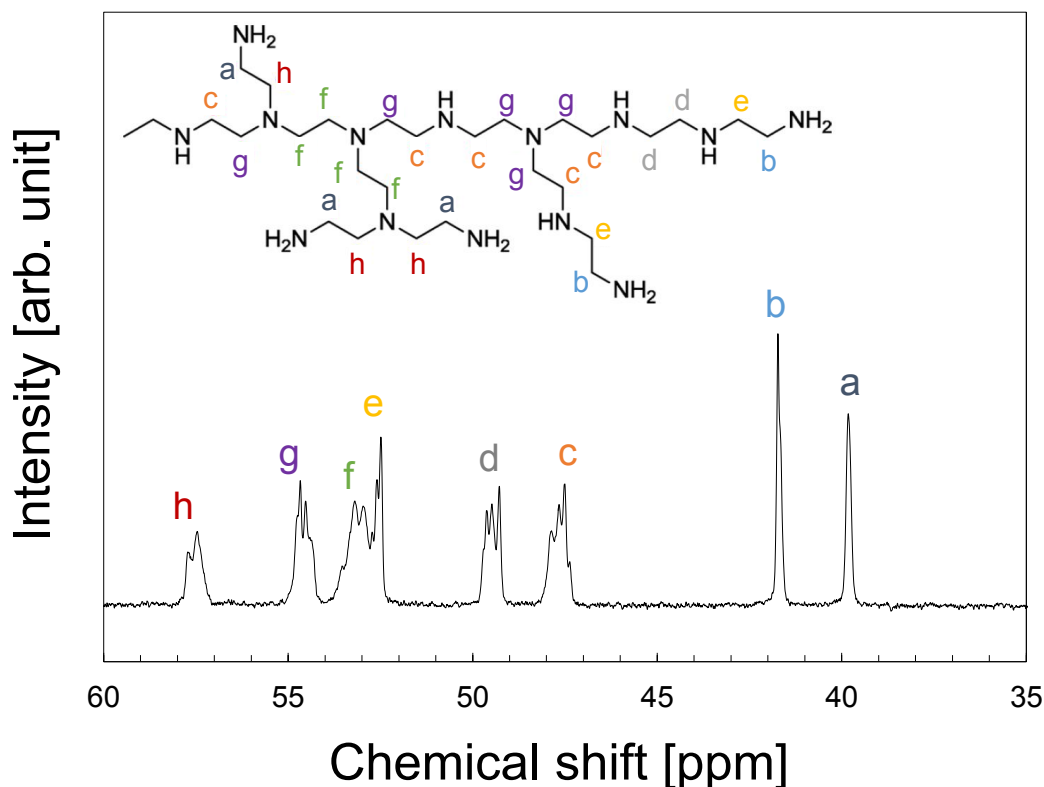


Fig. 3-6 ^{13}C -NMR spectra of the PEI dissolved in CDCl_3 .

Table 3-2 Amine structure of raw PEI estimated by ^{13}C -NMR.

Classification of amines	N ratio [mol%]
Primary (1°)	39.0
Secondary (2°)	34.1
Tertiary (3°)	26.9

Table 3-3 Carbon structure of raw PEI estimated by ^{13}C -NMR.

Classification of C	C ratio [mol%]
a	9.6
b	11.1
c	14.9
d	12.7
e	8.7
f	20.3
g	13.8
h	8.8

次に、PEI への OA の会合化を確認するため、各種 PEI-OA 溶液の ^1H -NMR および ^{13}C -NMR 測定を行った。PEI との会合が OA の ^1H -NMR および ^{13}C -NMR スペクトルに及ぼす影響を **Fig. 3-7** および **Fig. 3-8** に示す。PEI 存在下では、OA のアミノ基周辺の H 原子または C 原子がピークシフトおよびブロード化することが明らかになった。PEI のアミノ基と OA のカルボキシル基のイオン結合を介した会合化や分子量増加による運動性の低下によるものと考えられる。また、 ^1H -NMR では OA 由来のピークに加え、PEI に帰属されるピークが観察されたが、会合度の増加に伴って PEI 由来のピークが顕著にブロード化する様子が観察された。主鎖に相当する PEI は OA の配位によって回転運動等の分子運動が抑制されたものと考えられる。以上のように、PEI-OA における OA 会合度の制御によって、OA 鎖による立体障害斥力の程度を制御できるだけでなく、PEI の活性アミン量や分子運動性の制御による集積時の反応性制御が期待できる。

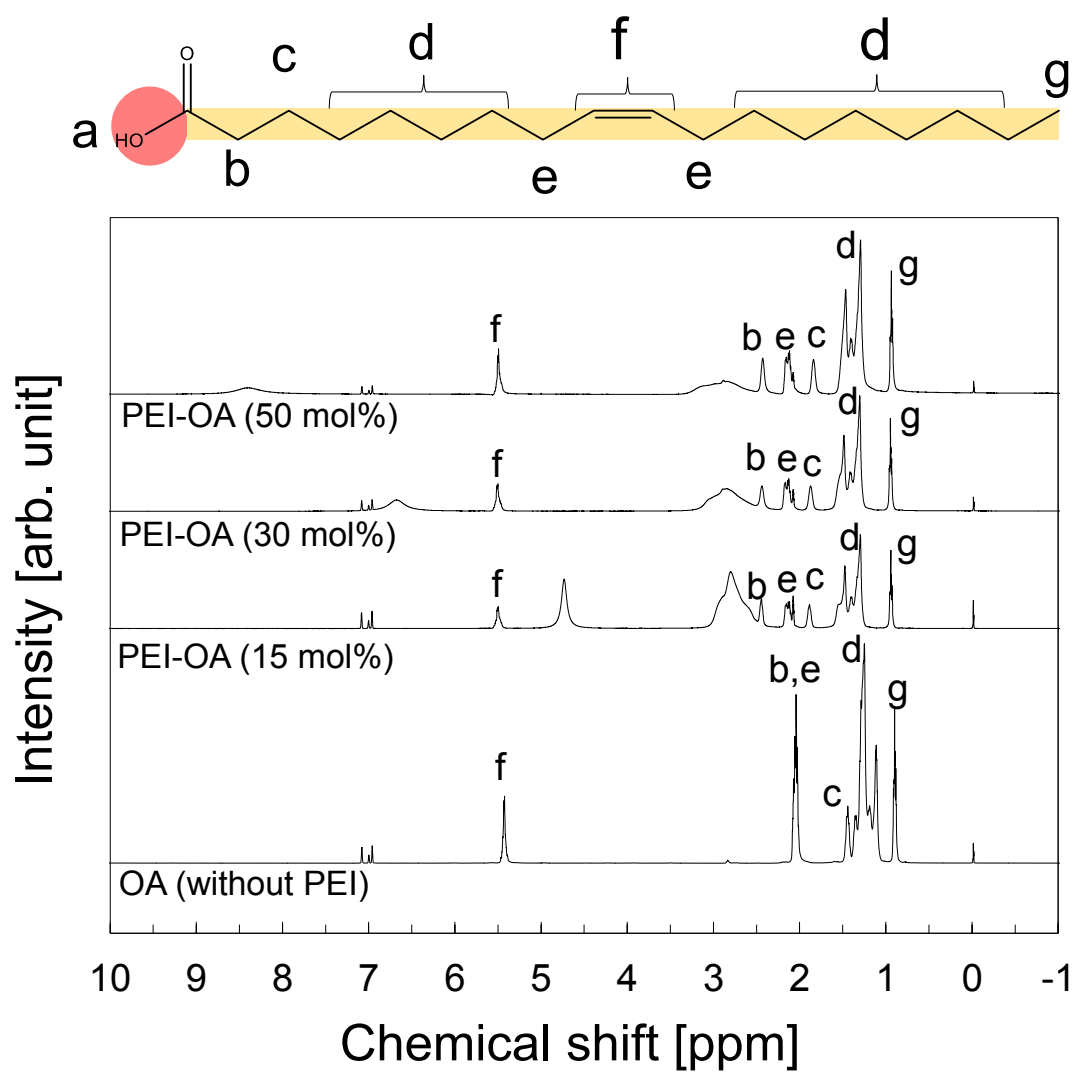


Fig. 3-7 ^1H -NMR spectra of the OA with/without PEI dissolved in deuterated toluene.

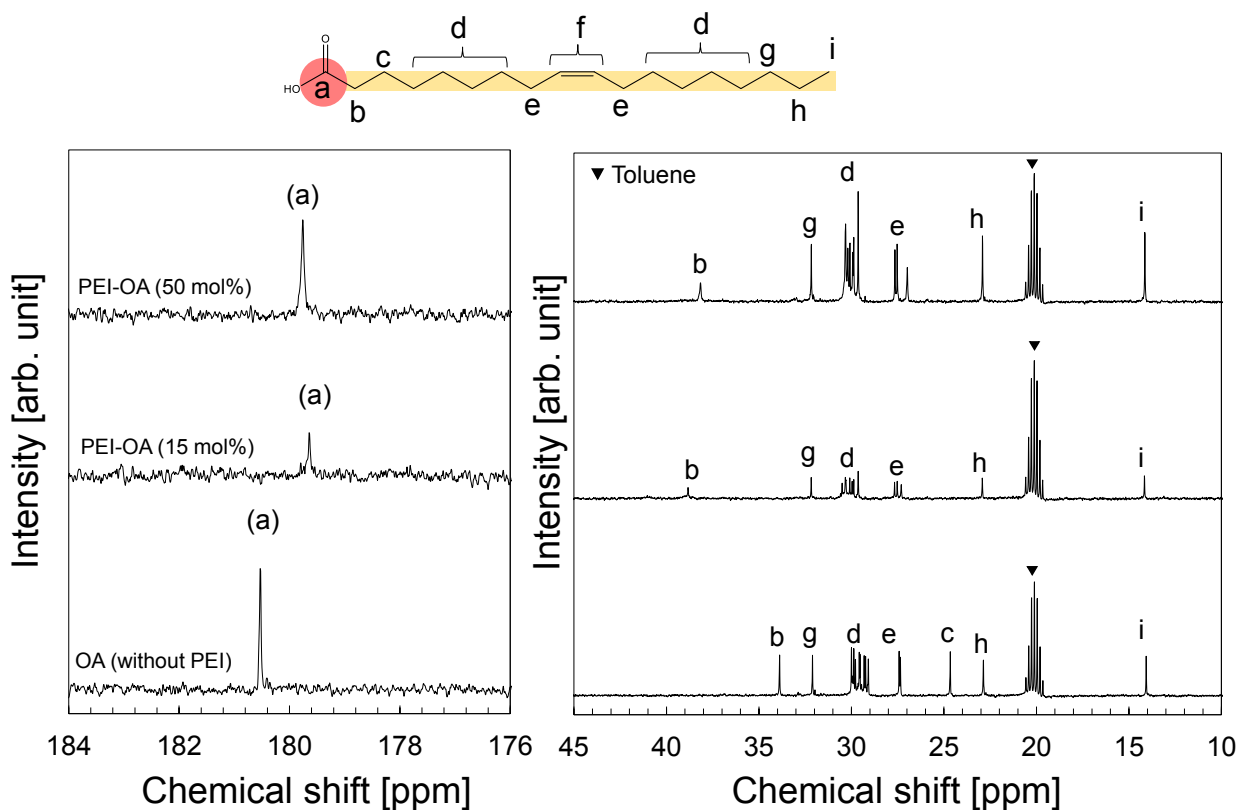


Fig. 3-8 ^{13}C -NMR spectra of the OA with/without PEI dissolved in deuterated toluene.

次に、分散安定性に関わると予想される因子として、PEI-OA とトルエンとの濡れ性について考察する。PEI-OA 溶液に含まれる各種物質について、Fedors の推算方法に基づいて算出した SP 値を **Table 3-4** にまとめる。会合体型高分子分散剤については前節と同様に会合等の相互作用を無視して算出した。PEI の SP 値は $22.30 \text{ MPa}^{1/2}$ と比較的高い値を示すが、OA は $18.80 \text{ MPa}^{1/2}$ とトルエン ($18.70 \text{ MPa}^{1/2}$) と同程度の低い値を示した。また、PEI-OA の SP 値は OA 会合度が高くなるほどトルエンの SP 値に近づくことが分かる。したがって、溶媒への親和性という観点では OA 会合度が高い PEI-OA ほど有効と考えられる。

Table 3-4 Solubility parameter of various compounds in PEI-OA solutions.

Compounds	SP [MPa ^{1/2}]
PEI	22.30
OA	18.80
PEI-OA (OA 15 mol%)	20.40
PEI-OA (OA 30 mol%)	19.82
PEI-OA (OA 50 mol%)	19.48
Toluene	18.70

3.3.4 SiO₂/SiO₂系スラリーにおける粒子集合構造

本項では **Fig. 3-1** に示した界面設計による高濃度スラリー中での集積化の程度を検討した。まず、提案した界面設計による集積化の実現性を確認するため、各種スラリーを希釈した分散液（0.5 vol%）における粒子集合構造を評価した（**Fig. 3-9**）。PAA-OAm 修飾大粒子と PEI-OA 修飾小粒子を使用した集積系では、試験した OA 会合度の範囲（15-50 mol%）では全条件でほぼ全ての小粒子が粗大凝集を形成することなく大粒子に固定化され、集積化する様子が観察された（**Fig. 3-9 A-C**）。 x_s が大きくなると、それに応じて大粒子上の小粒子被覆率が増加する様子も観察された。また、会合度の増加による集積構造の顕著な変化は認められなかった。一方、PEI-OA 修飾大粒子および小粒子を使用した非集積系では、OA 会合度や x_s に関わらずほぼすべての小粒子が固定化されることなく、SEM 試料台上で観察された（**Fig. 3-9 D-F**）。複数の大粒子が集合体として存在する領域を観察すると、集積系では集積構造を保持したまま存在するが（**Fig. 3-10 A-C**）、非集積系では乾燥に伴う毛管力等によって小粒子が大粒子間に偏析する様子が観察された（**Fig. 3-10 D-F**）。集積化により液中での集合構造を制御できるとともに、成形プロセスにおける乾燥処理後にも構造を保持し、偏析を抑制できることが示唆された。

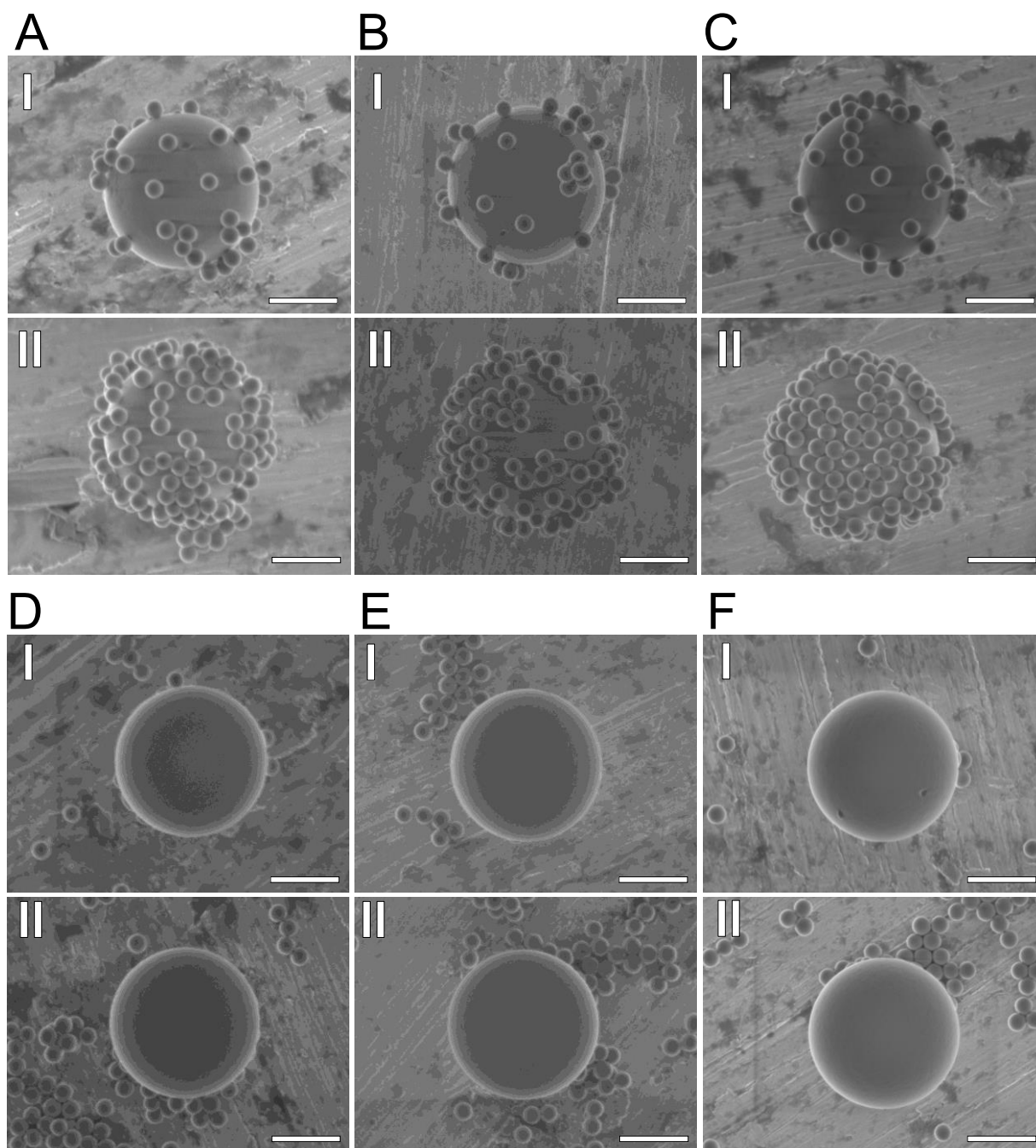


Fig. 3-9 Scanning electron micrographs of the large and small SiO_2 particles dried from 0.5 vol% binary SiO_2 suspensions. Hetero-assembled system using PAA-OAm-modified large particles and small particles modified with PEI-OA having (A) 15, (B) 30, and (C) 50 mol% OA contents. Non-assembled system using large and small particles both modified with PEI-OA having (D) 15, (E) 30, and (F) 50 mol% OA contents. (I) $x_s=7.9\%$ and (II) $x_s=23\%$; (scale bar: 1 μm).

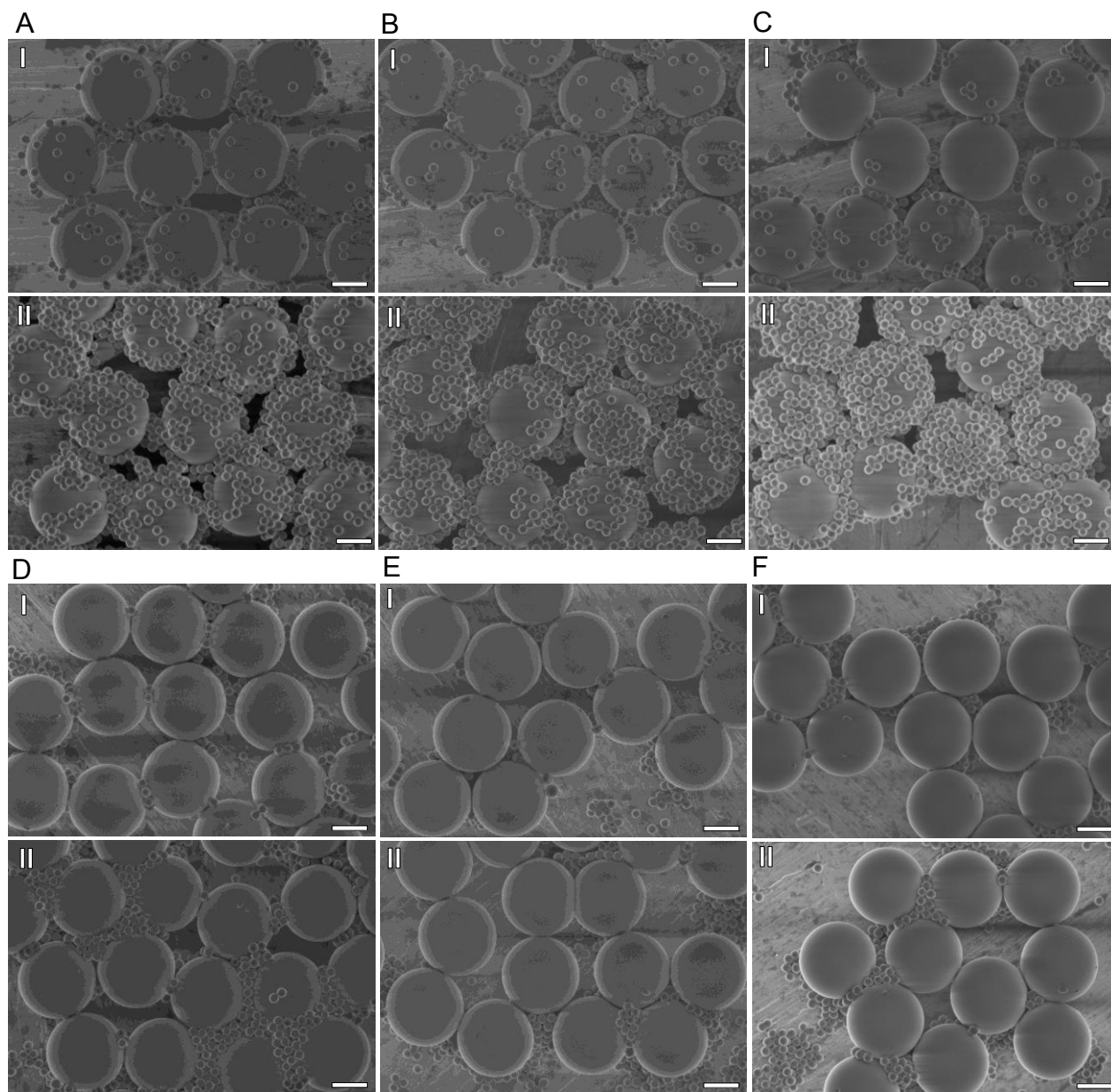


Fig. 3-10 FE-SEM images of large and small SiO_2 particles dried from 0.5 vol% binary SiO_2 suspensions. Hetero-assembled systems using PAA-OAm-modified large particles and small particles modified with (A) 15, (B) 30, and (C) 50 mol% OA contents in PEI-OA. Non-assembled systems using large and small particles both modified with (D) 15, (E) 30, and (F) 50 mol% OA contents of PEI-OA. (I) $x_s = 7.9\%$ and (II) $x_s = 23\%$; (scale bar: $1\ \mu\text{m}$).

次に高濃度スラリーにおける集積構造を評価した。高濃度スラリーにおいて良好な集積構造を得るためには小粒子が粗大な凝集体をつくることなく良好に分散安定化する必要がある。そこで、まず小粒子が PEI-OA によって良好に分散することを確認するために、非集積系スラリーの乾燥体を観察した (**Fig. 3-11**)。大粒子間隙に小粒子が密に充填した構造が観察されたことから、PEI-OA 修飾小粒子は粗大凝集体を形成することなく、良好に分散していることが明らかとなった。続いて、高濃度スラリーにおける集合構造を固定化して観察するために、高濃度スラリーのその場固化成形体の断面を観察した (**Fig. 3-12 A-F**)。光硬化性樹脂を使用したその場固化成形は、硬化が極めて短時間で進行するため、スラリー中における粒子の分散・凝集状態の観察に有効である[20,21]。なお、使用した高濃度スラリーは光硬化性樹脂の添加に伴って 40 vol%まで希釈され、その場固化体は乾燥収縮によって非集積系では 49%、集積系では 43%の粒子充填率であった。また、各種サンプルの断面画像において、小粒子と再隣接大粒子の見かけ上の表面間距離に関するヒストグラムを併せて示す (**Fig. 3-12 G**)。このヒストグラムでは表面間距離が小さいほど小粒子が大粒子近傍に近いことを意味する。特に表面間距離 100 nm 以下に存在する小粒子の割合は、大粒子に固定化された小粒子の割合と相関があると予想される。集積系では、断面画像から多くの小粒子が大粒子に固定化されている様子が観察された (**Fig. 3-12 A-C**)。ヒストグラムから小粒子に OA 会合度 15 mol%の PEI-OA を使用した際には表面間距離 100 nm 以内に観察された小粒子が 71%を占めることが明らかになった。OA 会合度を 30、50 mol%と増加させると、大粒子近傍の小粒子の割合はわずかに減少するものの、表面間距離 100 nm 以内には 60%程度の小粒子が観察された。一方、非集積系では、断面画像から大粒子間の間隙に存在する粒子が多く観察され、ヒストグラムから表面間距離 100 nm 以内に存在する小粒子は 40%に留まることが明らかとなった (**Fig. 3-12 D-F**)。

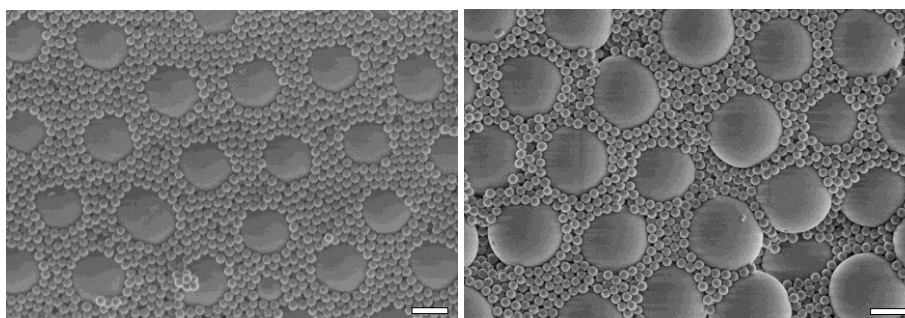


Fig. 3-11 FE-SEM images at the surface of dried bodies obtained from 50 vol% non-assembled slurry with 23% of x_s stabilized by PEI-OA with (left) 15 mol% and (right) 30 mol% OA content. (scale bar: 1 μ m)

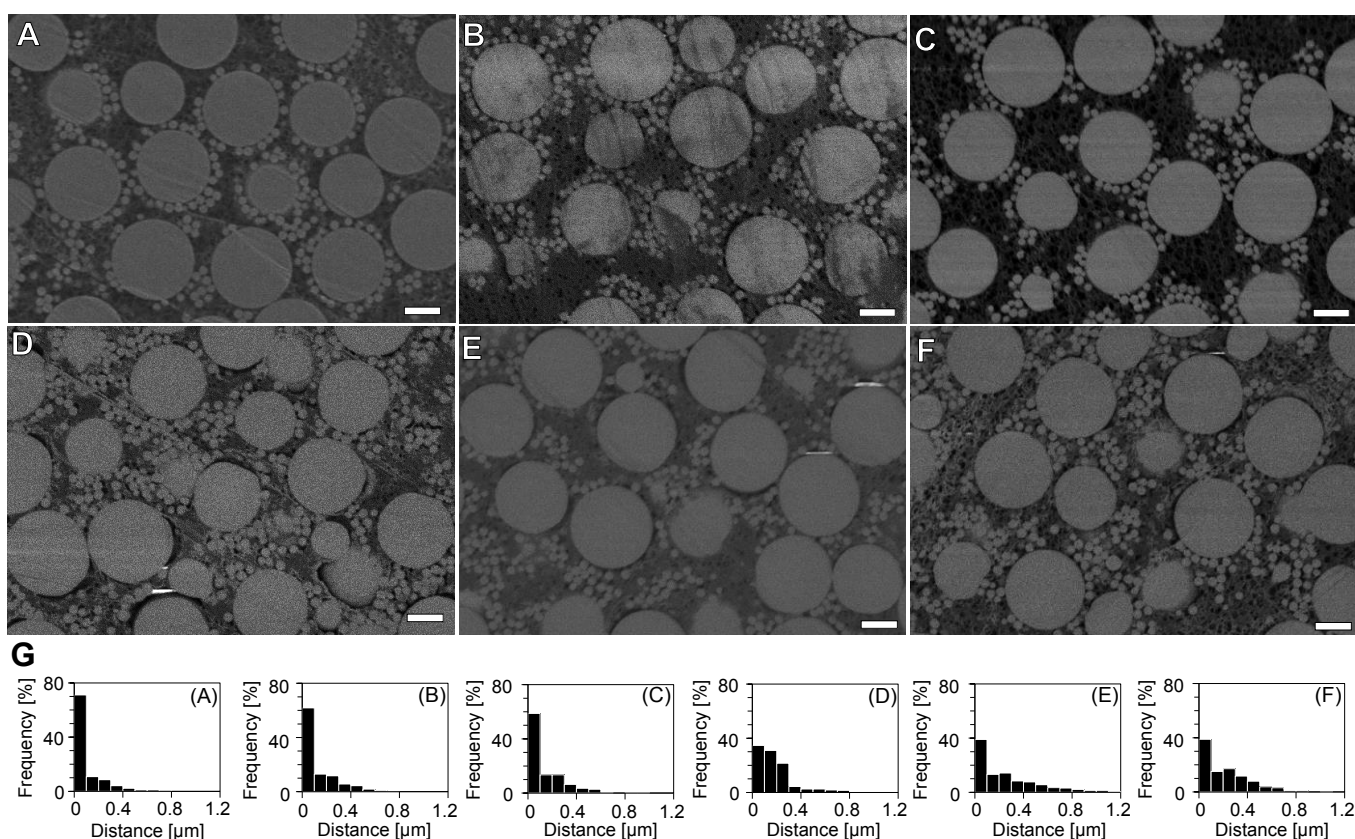
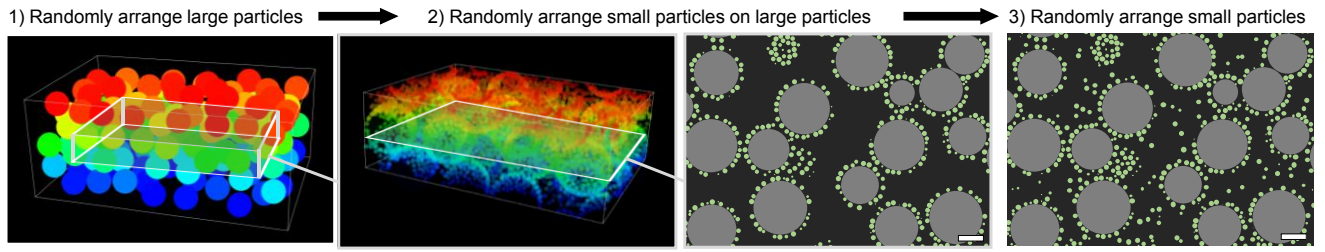


Fig. 3-12 (A-F) Field emission scanning electron micrographs of the cross-sectional planes of the in situ solidified concentrated suspensions. Hetero-assembled system using PAA-OAm-stabilized large particles and small particles modified with PEI-OA having (A) 15, (B) 30, and (C) 50 mol% OA contents. Non-assembled system using large and small particles both modified with PEI-OA having (D) 15, (E) 30, and (F) 50 mol% OA contents. 23 % of x_s in all the samples; (scale bar: 1 μ m). (G) Corresponding histograms for the distributions of the surface distances between the small particles and the large particles closest to them.

これらの結果を定量的に解釈するために、コンピューターシミュレーションによって同じ小粒子の混合比率におけるランダム分散状態と集積状態を **Fig. 3-13** に示す手順で再現し、比較した。まず3次元フレームに大粒子をランダムに配置した。非集積系については、小粒子を空隙にランダムに配置することで再現しました。一方、集積系では、大粒子を配置後、小粒子を大粒子表面上のランダムな位置へ集積させた後に、集積しきれない余剰の小粒子を空隙にランダムに配置した。得られた集積系および非集積系の断面画像と粒子間距離のヒストグラムを **Fig. 3-14** に示す。非集積系についてシミュレーション結果と実験結果と比較すると、実験結果においてより多くの小粒子が大粒子近傍に分布することが分かった。実験結果では、シミュレーションで考慮していない大粒子・小粒子間でのアミノ基どうしの水素結合等の引力が作用し、完全にランダムな構造でなかったと考えられる。また、非集積系では比較的大きな乾燥収縮が認められたため、実験結果ではそれを反映したものと考えられる。一方、集積系ではヒストグラムの良好な一致が認められた。実験結果において3次元空間で集積構造を有しており、大/小粒子間の引力が支配的であることが示唆される。また、Z座標の異なる多数のシミュレーション結果を観察したところ、集積系ではいくつかの小粒子集合体が観察されるが (**Fig. 3-15**)、非集積系では同様の構造は観察されなかった (**Fig. 3-16**)。Z軸を徐々に変化させた集積系のシミュレーション結果 (**Fig. 3-17**) から、このような小粒子集合体は大粒子に集積した小粒子群の断面であることが分かる。このような小粒子集合体の存在が断面画像における見かけ上の集積の程度 (大粒子/小粒子の表面間距離等) を減少させていると考えられる。実際に、集積系のシミュレーション結果における2次元では59.4%が100nm以内に存在すると判定されたが、3次元空間では76.5%が100 nm以内に小粒子が存在 (76.3%が大粒子と接触) していることを確認した (**Fig. 3-18**)。この見かけ上の集積具合の減少を考慮すれば、集積系の実験結果においても3次元空間上ではより2次元で見積もったヒストグラムよりも良好な集積構造が得られていたと考えられる。以上のように、高濃度スラリーにおけるPAA-OAm修飾大粒子とPEI-OA修飾小粒子の効果的な集積化を明らかにした。

(A) Hetero-assembled system



(B) Non-assembled system

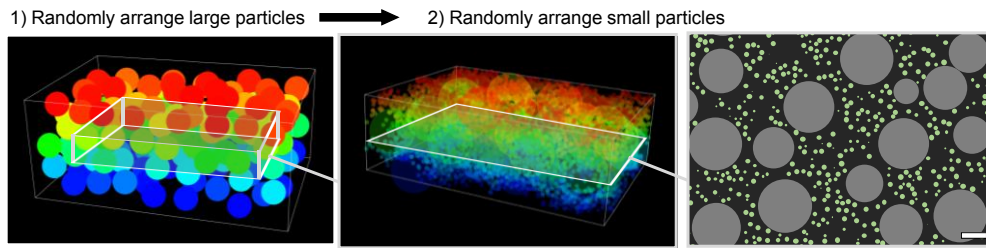


Fig. 3-13 Simulation procedure for (A) hetero-assembled system and (B) non-assembled systems. (scale bar: 1 μm)

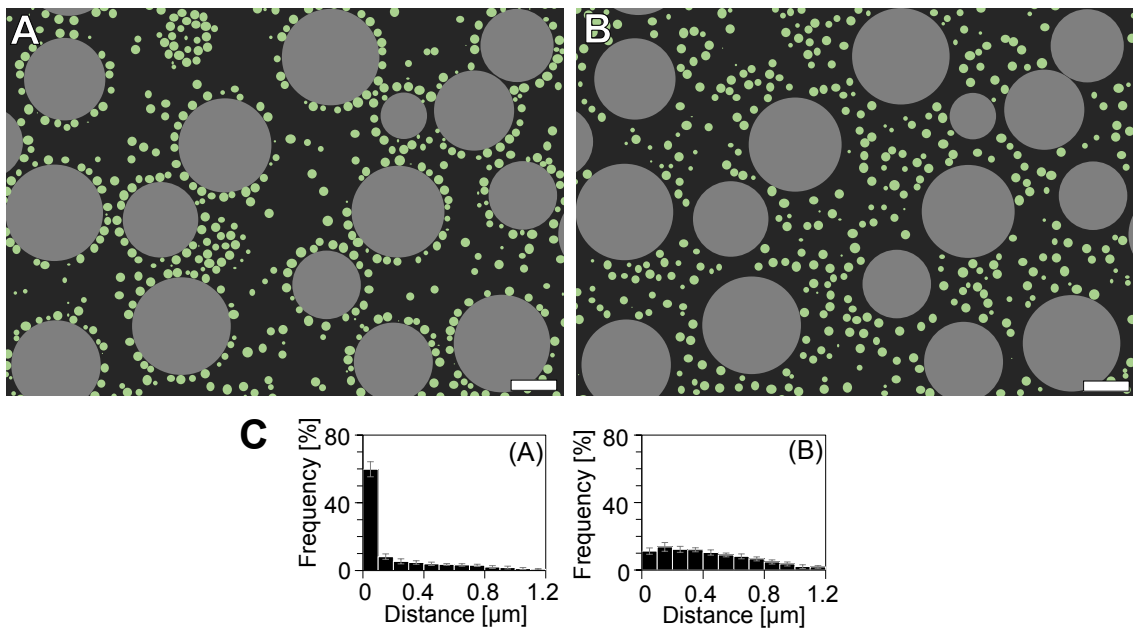


Fig. 3-14 Typical cross-sectional planes of (A) hetero-assembled- and (B) non-assembled suspensions reproduced by the computer simulation. (C) Corresponding histograms for the distributions of the surface distances between the small particles and the large particles closest to them. 23 % of x_s in both samples; (scale bar: 1 μm).

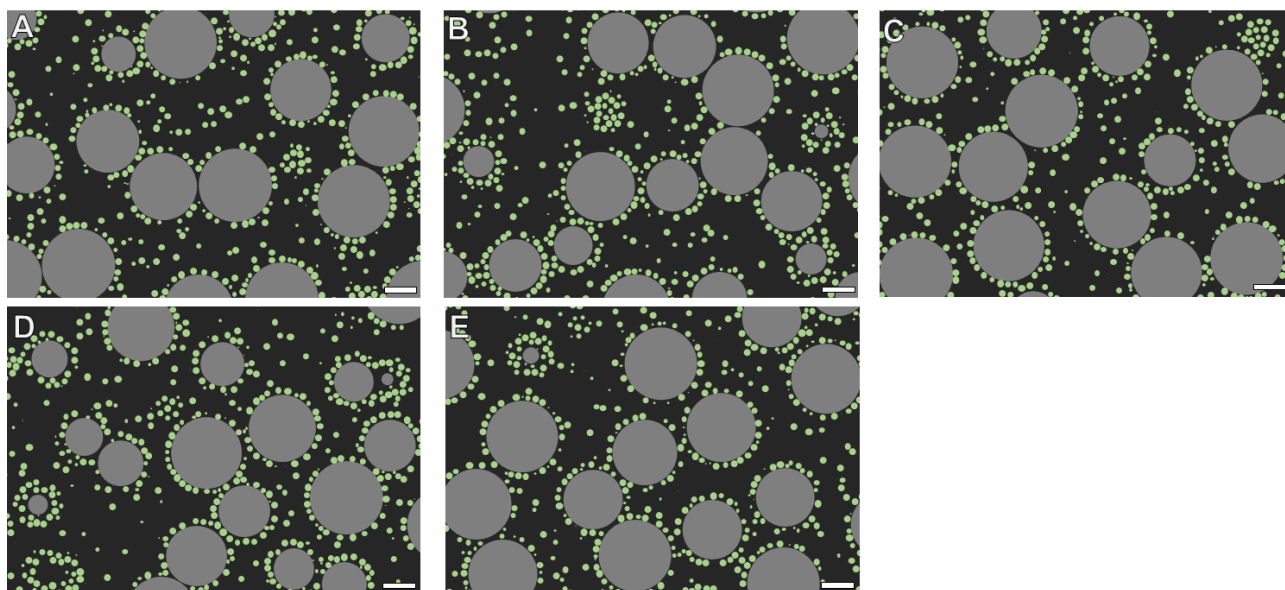


Fig. 3-15 Cross-sectional planes of the hetero-assembled suspensions reproduced by simulation. Z =(A) 2.8, (B) 3.6, (C) 4.8, (D) 6.0, and (E) 6.8 μm ; (scale bar: 1 μm).

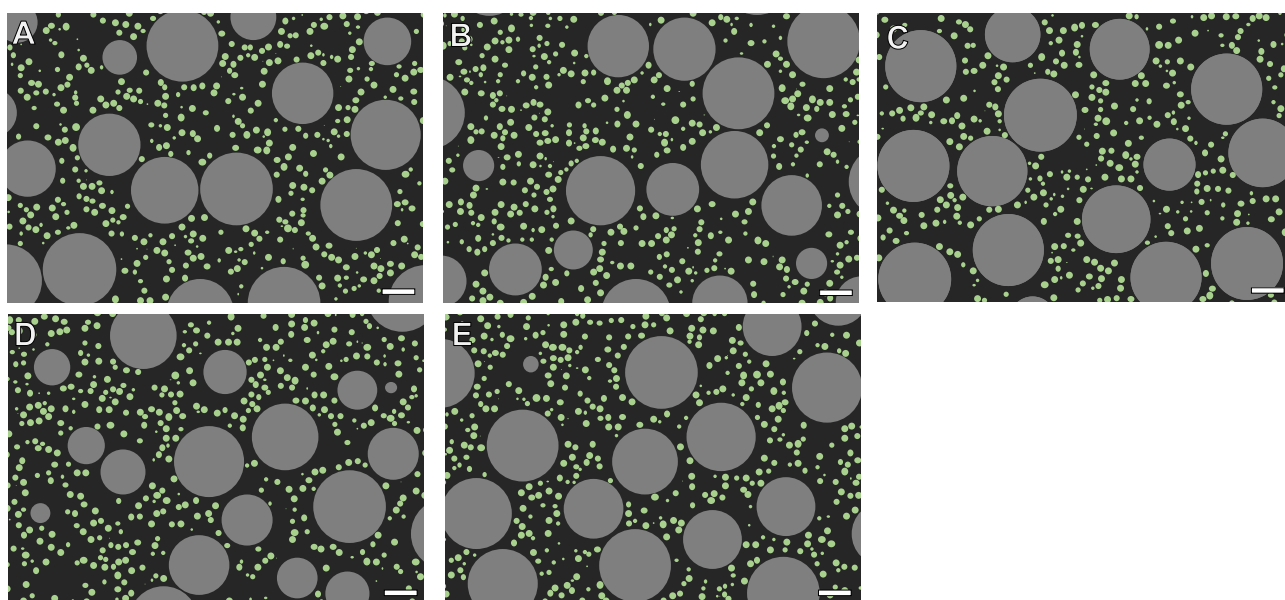


Fig. 3-16 Cross-sectional planes of the non-assembled systems reproduced by simulation. Z =(A) 2.8, (B) 3.6, (C) 4.8, (D) 6.0, and (E) 6.8 μm ; (scale bar: 1 μm).

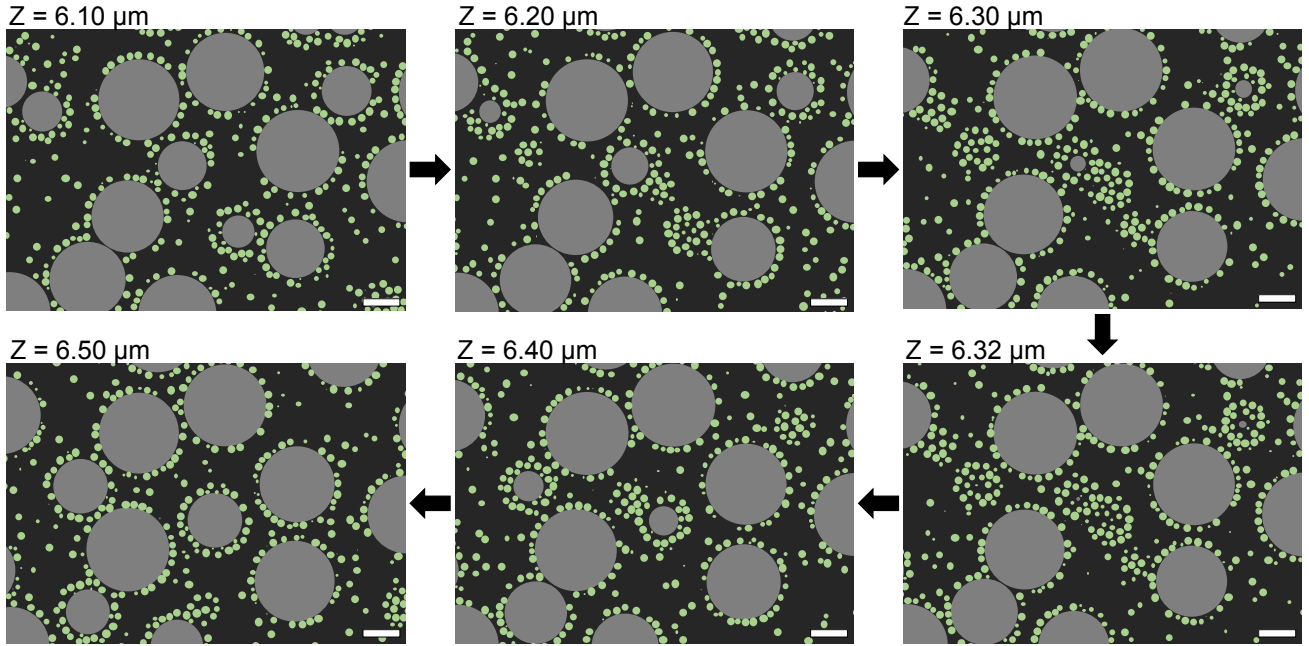


Fig. 3-17 Cross-sectional planes of the reproduced hetero-assembled suspensions at different coordinates with different heights from Z in the range 6.10–6.50 μm ; (scale bar: 1 μm).

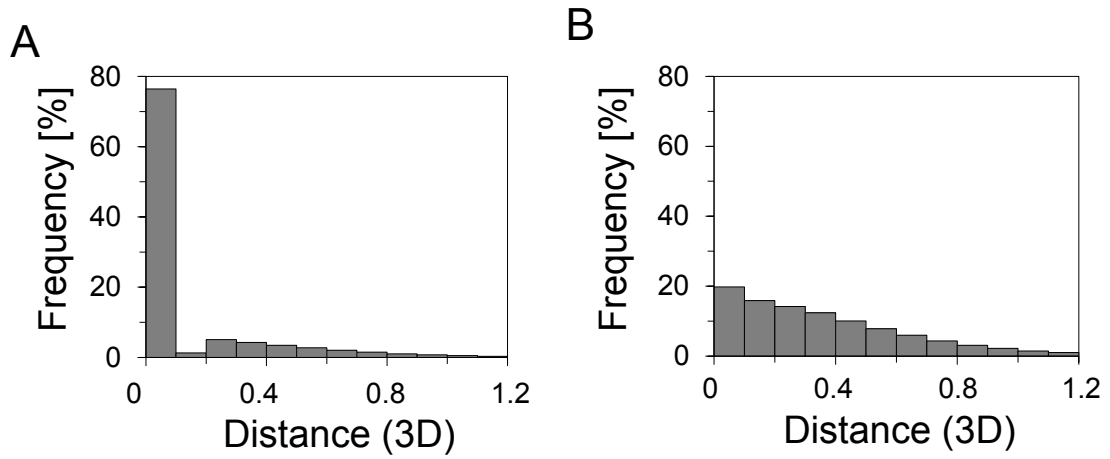


Fig. 3-18 Histograms for the distributions of the surface distances between the small particles and their nearest neighboring large particles in (A) hetero-assembled and (B) non-assembled systems reproduced by simulation. $x_s = 23\%$ in both simulations.

3.3.5 SiO₂/SiO₂系高濃度スラリーの流動性

前節までで高濃度スラリーにおける効果的な集積化を確認できたため、集積系スラリーの流動性について検討した。各種 x_s で調製した集積系スラリーは **Fig. 3-19** に示すように流動性に大きな変化が現れた。そこで、集積系および非集積系の 50 vol%スラリーについて、 x_s および PEI-OA の OA 会合度を変化させたときの粘度曲線を **Fig. 3-20 (A,B)** に示す。また、 x_s および OA 会合度がスラリーの流動性に及ぼす影響を明らかにするために、各 OA 会合度について x_s の変化に伴う 10 s^{-1} における見かけ粘度を **Fig. 3-20 (C)** にまとめた。50 vol% PAA-OAm 修飾 SiO₂ 大粒子スラリー（単成分系）は、せん断速度の上昇・下降過程でヒステリシス性のない良好な分散状態を示したが、OA 会合度 15 mol% の PEI-OA 修飾 SiO₂ 小粒子をわずかに使用した集積系（ $x_s=4.1\text{--}7.9\%$ ）では高い見かけ粘度および顕著なヒステリシス性をもった波状の粘度曲線が得られた（**Fig. 3-20 A(I) and C(I)**）。 x_s が 7.9–23.0%まで増加すると見かけ粘度は次第に減少したが、依然ヒステリシス性をもった波状の粘度曲線を示し、 x_s が 30%以上に増加するとスラリーは安定状態を示した。一方、OA 会合度 15 mol% の PEI-OA を使用した非集積系は各 x_s でヒステリシス性のない安定状態を示した（**Fig. 3-20 B(I) and C(I)**）。ここで x_s が大きい領域で観察されたわずかな増粘は、粒子間距離の減少に伴う分散剤間の摩擦を反映したものと考えられる。また、 $x_s > 45.7\%$ の領域では集積系と非集積系の見かけ粘度がほぼ一致する減少を示した（**Fig. 3-20 C(I)**）。OA 会合度 30・50 mol% の PEI-OA を使用した際も類似した傾向を示したが、30 mol%ではより小さい x_s （~11.4%）でスラリーが安定化できるようになり（**Fig. 3-20 B(II), C(II)**）、50 mol%では顕著な増粘を抑制し、全条件で安定状態を示した（**Fig. 3-20 B(III), C(III)**）。以上のように、PEI-OA の OA 会合度を変化させることで、高濃度スラリーにおける集積構造を制御・保持しながら、流動性を向上することに成功した。

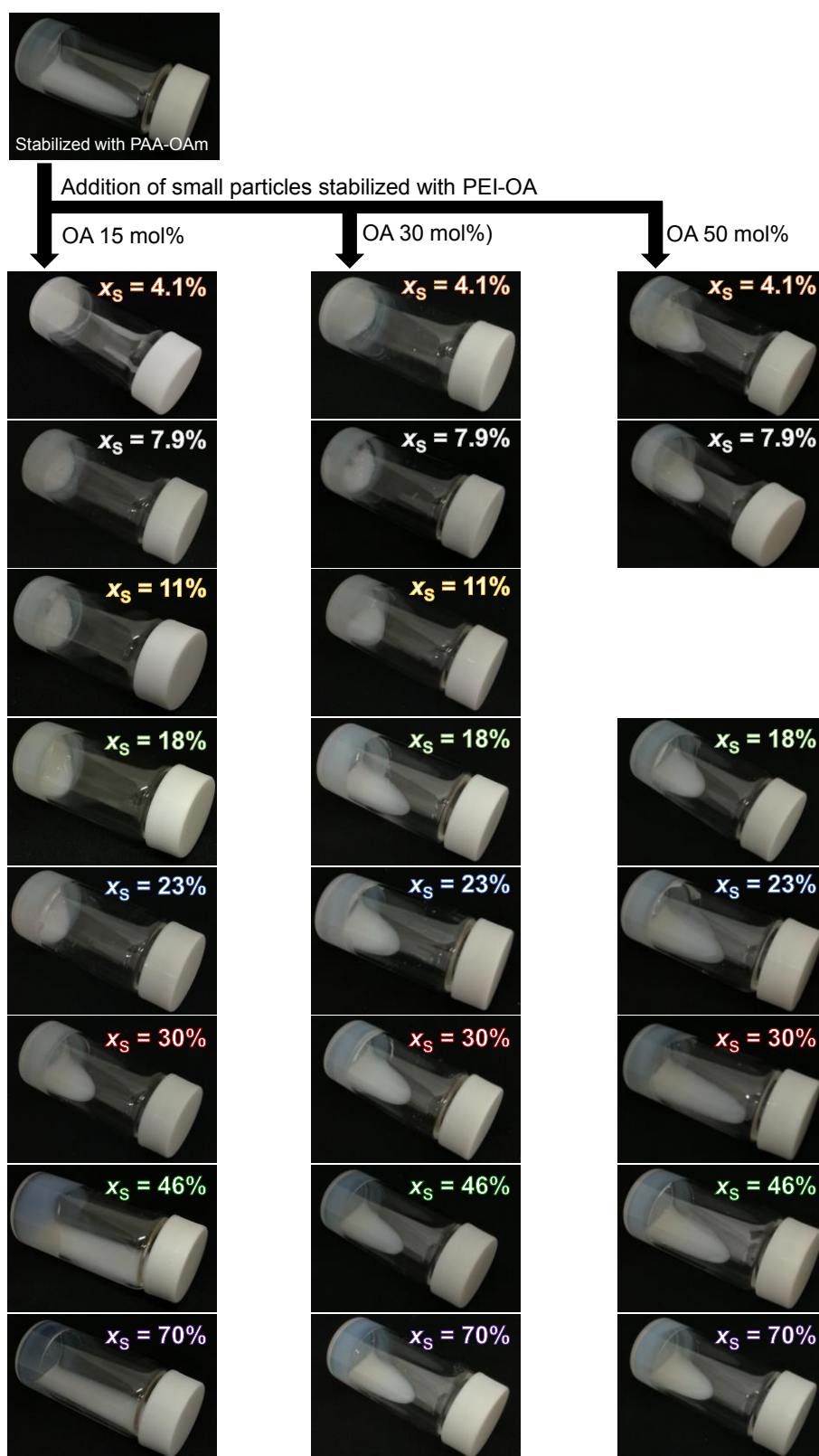


Fig. 3-19 Photographs of the 50 vol% hetero-assembled SiO_2 suspensions with various x_S using PEI-OA with 15-50 mol% OA contents.

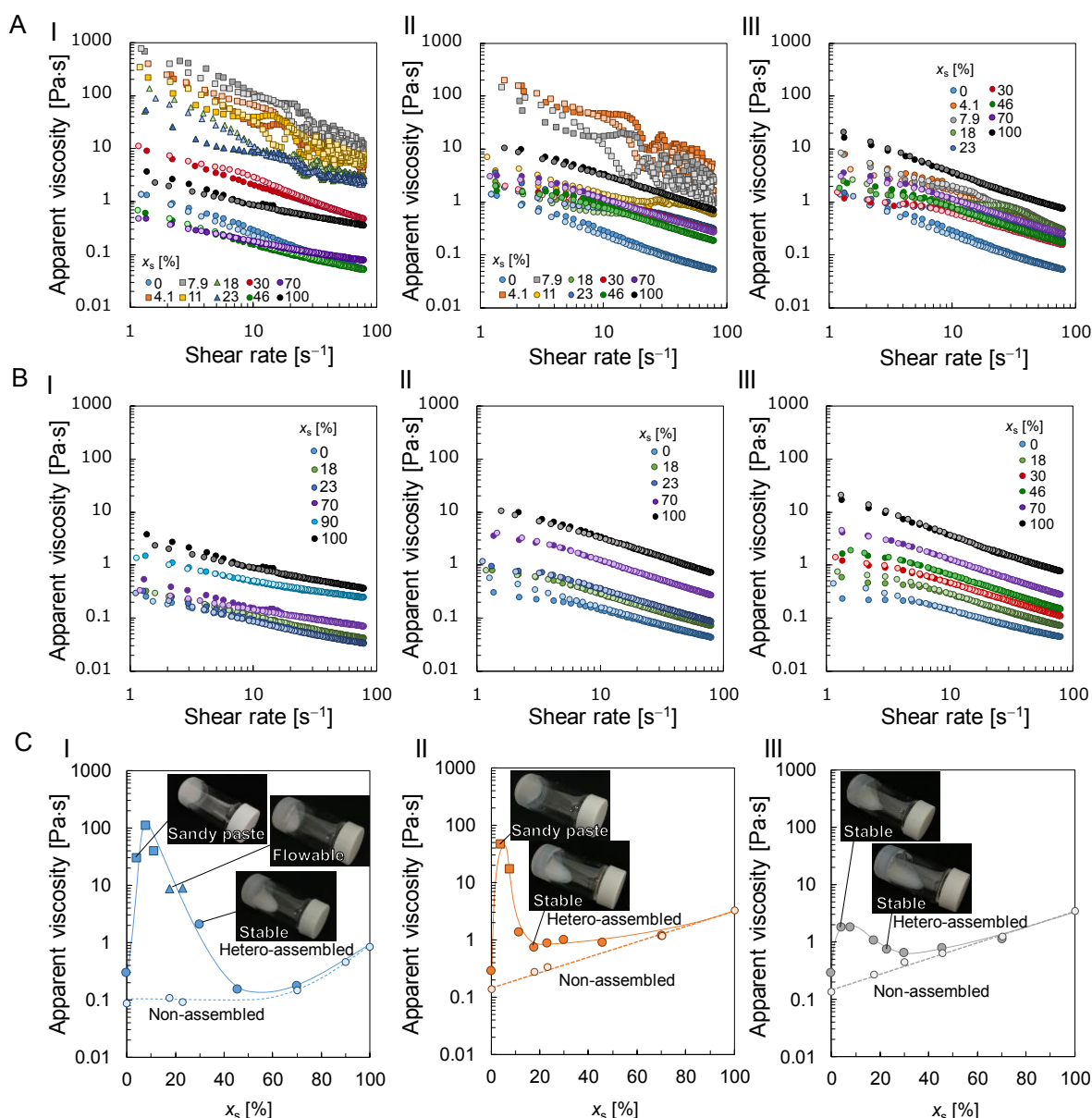


Fig. 3-20 Viscosity curves of the 50 vol% binary SiO_2 suspensions of (A) hetero- and (B) non-assembled systems using PEI-OA with (I) 15, (II) 30, and (III) 50 mol% OA contents; x_s were varied from 0 to 100% in all the samples. Data collected from the upward and downward process were shown in darker and lighter color, respectively. (C) Effect of x_s on the apparent viscosity at the shear rate 10 s^{-1} during upward process. The dispersion states were classified into three states: ●, stable state without hysteresis in the viscosity curve ($0.08\text{--}4 \text{ Pa}\cdot\text{s}$); ▲, moderate flowable state with hysteresis ($8\text{--}10 \text{ Pa}\cdot\text{s}$); and ■, sandy pastes with significant hysteresis ($10\text{--}200 \text{ Pa}\cdot\text{s}$).

小粒子表面上の PEI-OA 中における OA 量、小粒子の混合比率が集積系スラリーの流動性に及ぼす影響を考察するために、スラリーの安定性を **Fig. 3-21** のダイアグラムにまとめた。また、各サンプルの見かけ粘度とヒステリシス性の有無からこのダイアグラムを安定領域と不安定領域に分類した。低粘度 ($<4 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ (せん断速度 10 s^{-1})) およびヒステリシス性が観察されないスラリーを安定領域 (青色の領域) とし、高粘度 ($>8 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ (せん断速度 10 s^{-1})) およびヒステリシス性が観察されるスラリーを不安定領域 (灰色領域) とした。

また、このダイアグラムにおける被覆率 θ は大粒子あたりの小粒子数と大粒子に最大固定化できる最大小粒子数の比という定義に基づいて、次式によって見積もった。

$$\theta = \frac{x_s}{N(1-x_s)} \left(\frac{D_L}{D_s} \right)^3 \quad (3-2)$$

ここで D_s および D_L はそれぞれ小粒子および大粒子の直径、 N は大粒子上に集積できる最大小粒子数である。 N は RSA モデル[10]に基づくシミュレーションによって見積もった (**Fig. 3-22**)。本系では大粒子上に小粒子の配置を 10^6 回試行することで、 $N=279\pm4$ を良好に再現できることが明らかとなった。また、大粒子上への小粒子の集積を、大粒子の面積を有する平面への小粒子の RSA モデルに基づいて吸着する場合、 N は次式によって表すことができる[22]。

$$N = 2A_p \left[1 - \frac{\sqrt{1 + 2D_s/D_L}}{1 + D_s/D_L} \right]^{-1} \quad (3-3)$$

ここで、 A_p は RSA モデルにおける平面上の粒子の面積専有率であり、実験[23]およびシミュレーション[24]の双方で 0.55 と推定されている。**Eq. (3-3)** に $A_p=0.55$ および各種粒子径を適用した場合、本研究の系では $N=281$ と算出される。この結果はシミュレーション ($N=279$) と良好に一致し、本研究におけるシミュレーションの妥当性を暗示している。

さらに、スラリー中での大粒子の表面間距離(δ)についても考慮した。高濃度スラリーにおいて小粒子の架橋を介した大粒子の凝集を防ぐためには、大粒子間に小粒子が数層存在できるだけの十分な空間が必要と予想される。そこで、Farris ら[25]の仮定に基づいて、大粒子に対して十分小さい小粒子はスラリー内で流体 (溶媒) のように振る舞うと仮

定した。この条件下では、ランダムに分散する大粒子の表面間距離は次式で表される[26]。

$$\delta = \left(\frac{0.63}{\phi_L} \right)^{1/3} D_L - D_L = \left[\frac{0.63}{(1-x_s)\phi} \right]^{1/3} D_L - D_L \quad (3-4)$$

ここで ϕ 、 ϕ_L はそれぞれスラリー中における全粒子濃度、大粒子濃度である。**Eq. (3-4)**により見積もった 50 vol%スラリーにおける大粒子間の距離を **Fig. 3-23** に示す。この図から $x_s=26\%$ で大粒子表面間には小粒子 2 個分の平均距離 ($\delta=2D_s$) を有すると推察され、この近傍でスラリーの分散安定性が変化することが予想される。

以上で述べてきた x_s 、PEI-OA における OA 会合度、計算被覆率、大粒子間距離、スラリーの安定性の観点から **Fig. 3-21** におけるスラリーの分散状態を 5 つの領域に分類した。領域(I)で得られたスラリーは安定であった。 $\theta=100\%$ を超え、 $\delta > 2D_s$ となり、大粒子間には小粒子数層以上の距離を確保しながら、大粒子に対して十分に小粒子が被覆するとともに、集積した小粒子上の PEI-OA 分散剤間での立体障害斥力が有効に作用したと推察される (**Fig. 3-21 B(I)**)。領域(I)から x_s が減少すると $\theta=100\%$ を超えるものの $\delta < 2D_s$ となり、OA 会合度に応じて安定領域(II)と不安定領域(III)が観察された。この領域では大粒子間距離が比較的に小さいために、集積粒子間が非常に接近しやすい。領域(II)では、OA 会合度が高くフリーのアミノ基が少ない PEI-OA と PAA-OAm での相互作用となるため、立体障害斥力が優位となり、スラリーが安定化したと推察される (**Fig. 3-21 C(II)**)。一方、領域(III)では、OA 会合度が低くフリーのアミノ基が多い PEI-OA と PAA-OAm での相互作用が起こり、立体障害斥力よりも架橋凝集が優位となり、スラリーが不安定化したと推察される (**Fig. 3-21 C(III)**)。さらに x_s が減少すると δ が小さくなるだけでなく $\theta < 100\%$ となり、低い OA 会合度において不安定領域(IV)が観察された。この領域では x_s が減少するほどスラリーが不安定化する傾向が観察された。また、50 vol%集積系スラリーの乾燥体 (**Fig. 3-24 A, B**) やその場固化体断面 (**Fig. 3-25 A,B**) の SEM 観察やから小粒子を介した粗大凝集を確認した。 x_s が減少するほど δ および θ が小さくなり、集積した小粒子と近接の大粒子の接触確率が高くなり、小粒子の架橋を介した粗大凝集を生成したと考えられる (**Fig. 3-21 C(IV)**)。

これらのスラリーで観察されたヒステリシス性をもった波状の粘度曲線 (**Fig. 3-20(I), (II)**) は、せん断によって生じた粗大凝集体の生成と崩壊の競争的な進行によって説明できる。一方、高い OA 会合度においては安定領域(V)が観察された。OA 会合度の増加によってわずかな集積性の低下は見られたものの (**Fig. 3-12 C, G(C)**)、 δ および θ が小さいにも関わらずスラリーの安定性は劇的に改善され、粗大凝集の生成も認めなかった (**Fig. 3-24 C, Fig. 3-25 C**)。OA 会合度が増加したことで、集積した小粒子と近接の大粒子での立体障害斥力が優位となり、スラリーが安定化したと推察される (**Fig. 3-21 C(V)**)。以上の結果より、PEI-OA 修飾小粒子と PAA-OAm 修飾大粒子を使用した界面設計は、流動性の高い集積系スラリーを実現する上で非常に有効な技術であることを示した。

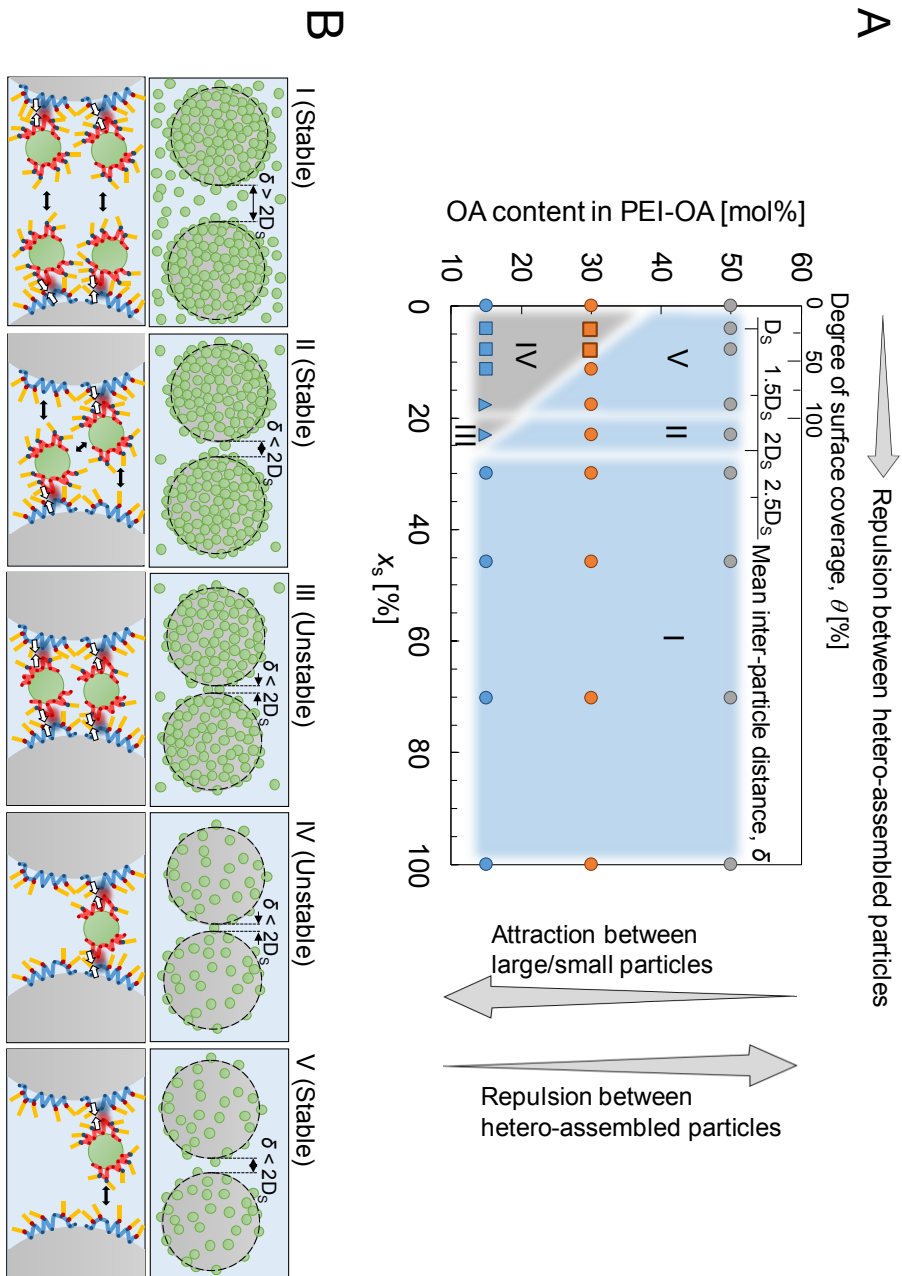


Fig. 3-21 (A) Phase diagram of the dispersion states of the hetero-assembled binary SiO_2 dense suspensions. The dispersion states were classified into three states: ●, stable state without hysteresis in the viscosity curve; ▲, flowable state with hysteresis; and ■, sandy pastes with significant hysteresis. (B) Schematic illustrations of the expected state in the concentrated suspensions for the five regions in the diagram.

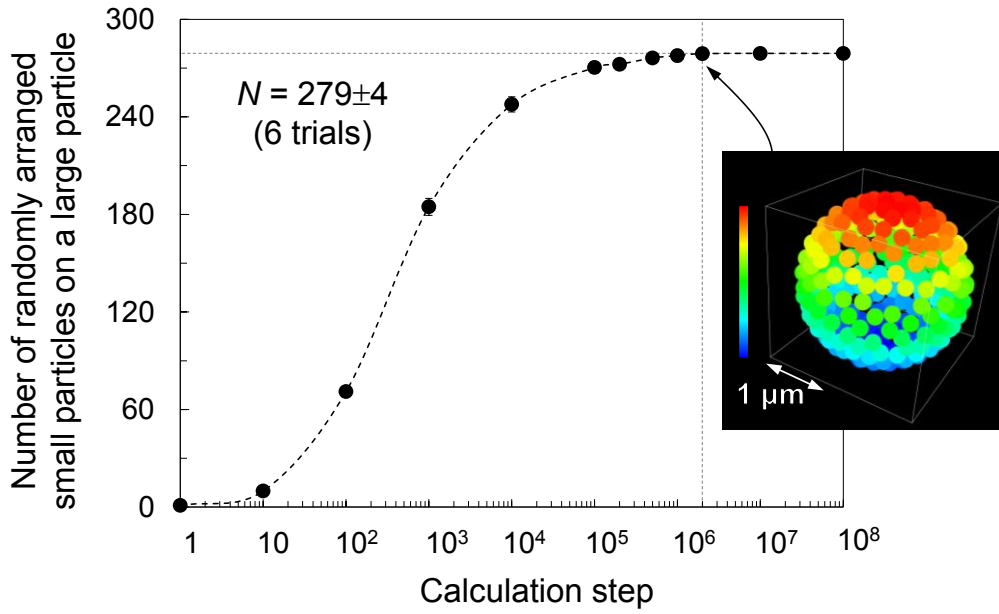


Fig. 3-22 Convergence trend of the number of randomly arranged small particles on a large particle via simulations considering statistical distribution of particles.

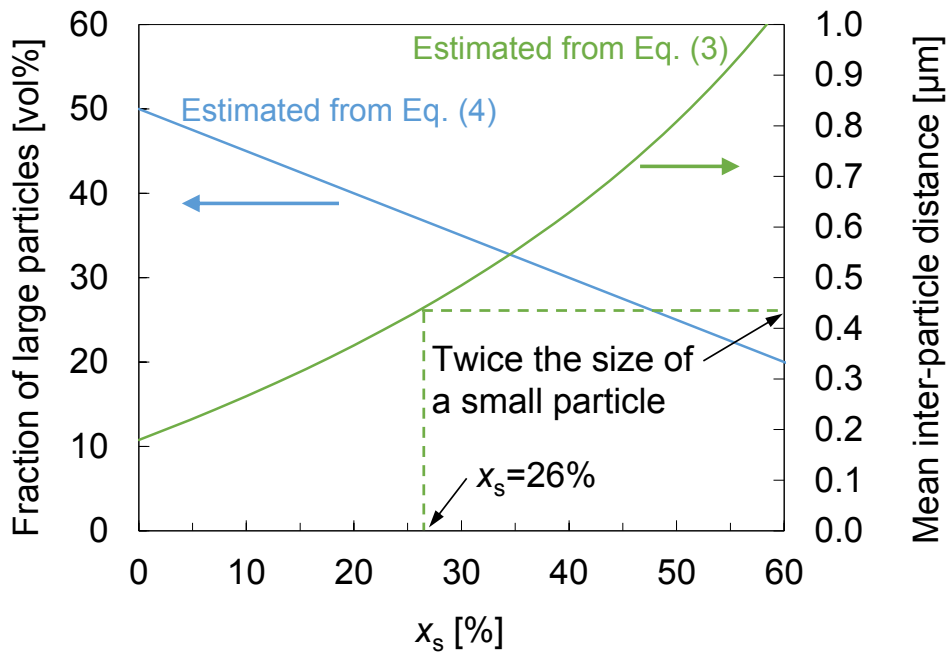


Fig. 3-23 Volume fractions of the large particles and estimated mean inter-particle distances between them as a function of the x_s in the 50 vol% binary suspensions.

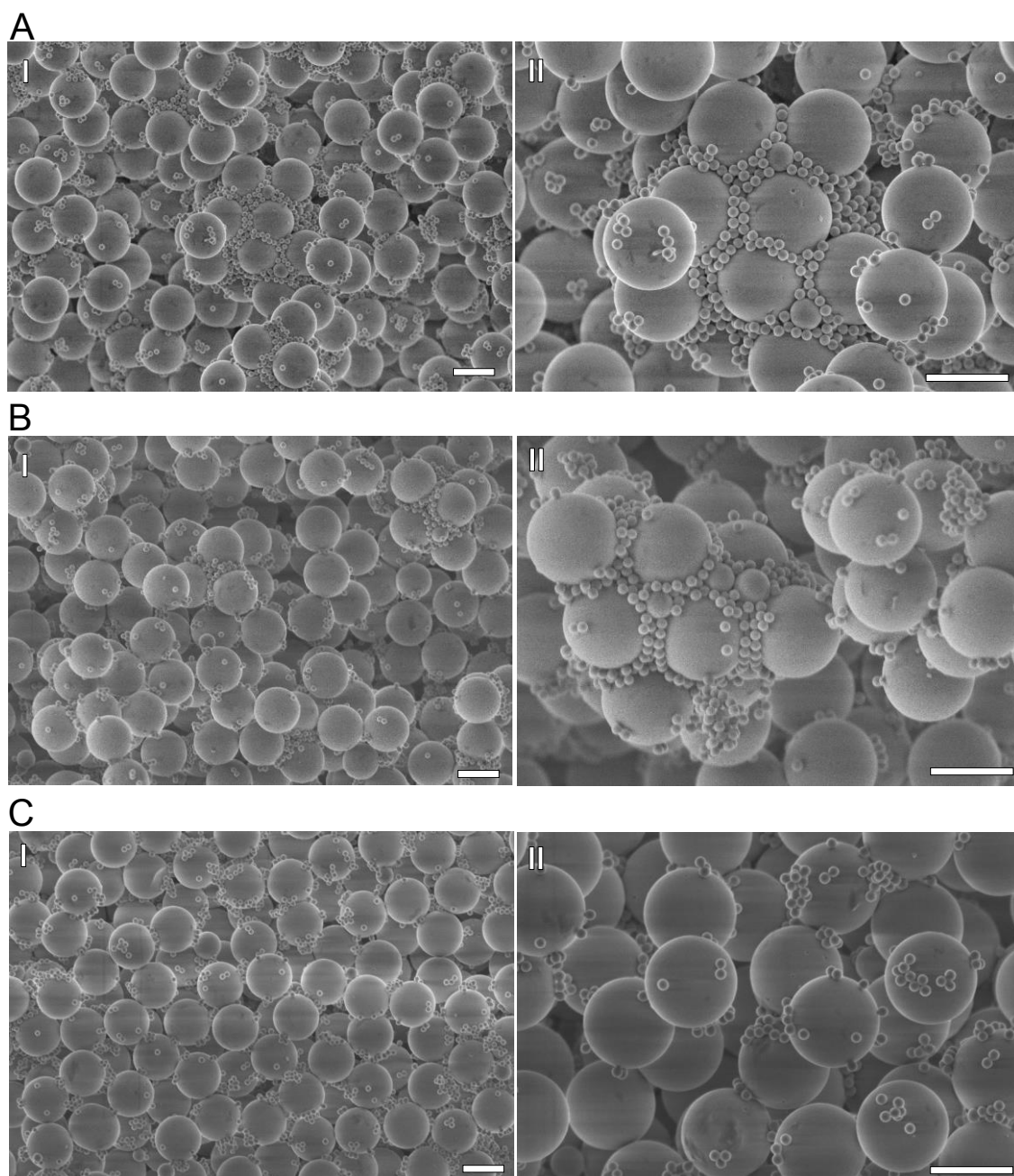


Fig. 3-24 FE-SEM images of SiO_2 particles dried on an SEM sample holder from 50 vol% hetero-assembled binary suspensions. The binary suspensions comprise PAA-OAm-stabilized large SiO_2 particles and (A) 15, (B) 30, and (C) 50 mol% OA contents of PEI-OA-stabilized small SiO_2 particles. $x_s = 4.1\%$; (scale bar: 2 μm).

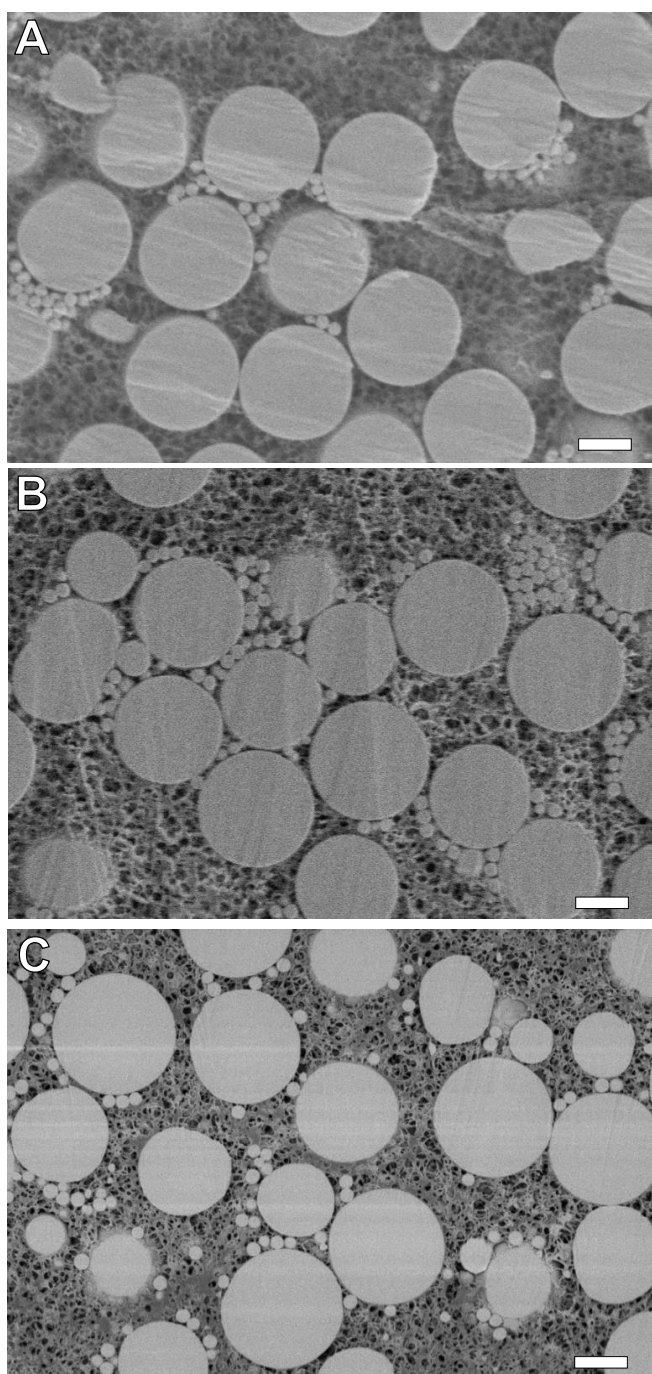


Fig. 3-25 Field emission scanning electron micrographs of the cross-sectional planes of the in situ solidified concentrated suspensions. Hetero-assembled system using PAA-OAm-stabilized large particles and small particles modified with PEI-OA having (A)15, (B)30, and (C)50 mol% OA contents. 4.1 % of x_s in all the samples; (scale bar: 1 μm).

3.4 結論

本章では粒子表面を分子レベルで設計できる簡便な界面設計技術を提案し、高濃度スラリーにおける集積化と分散安定化・流動化を実現するための技術を開発した。市販の汎用試薬を混合するだけで調製可能なカチオン性会合体型高分子分散剤（PEI-OA）とアニオン性会合体型高分子分散剤（PAA-OAm）をそれぞれ小粒子と大粒子に吸着させ非水系溶媒中で混合する簡便な操作により 50 vol%集積系スラリーを調製した。実験およびシミュレーションによって得たスラリーの断面観察により、高濃度スラリーにおいて効果的に集積化できることを示した。また、集積系スラリーにおける小粒子表面上の PEI-OA の OA 会合度、大粒子上の小粒子被覆率、大粒子の表面間距離によって、集積系高濃度スラリーの分散安定性を整理した。構築した集積・分散技術は市販の試薬の混合比率を調整のみで引力／立体障害斥力の制御が可能であり、集積系スラリーの流動性も制御できる。本技術はセラミックプロセスを代表とする種々の湿式粉体プロセスに適用可能な汎用性と簡便性を備えており、様々な材料設計への応用が期待できる。

文献

- [1] S. Tasaki, J. Tatami, H. Nakano, T. Wakihara, K. Komeya, T. Meguro, Fabrication of ZnO Ceramics using ZnO/Al₂O₃ Nanocomposite Particles Prepared by Mechanical Treatment. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **118** (2010) 118–121.
- [2] D. Hiratsuka, J. Tatami, T. Wakihara, K. Komeya, T. Meguro, Fabrication of AlN Ceramics using AlN and Nano-Y₂O₃ Composite Particles Prepared by Mechanical Treatment. *Key Eng. Mater.*, **403** (2009) 245–248.
- [3] J. Lee, S. J. Lee, K. H. Ahn, S. J. Lee, Bimodal Colloid gels of Highly Size-asymmetric Particles. *Phys. Rev. E*, **92** (2015) 012313.
- [4] A. Laganapan, M. Cerbelaud, R. Ferrand, C. T. Tran, B. Crespín, A. Videcoq, Computer Simulations of Heteroaggregation with Large Size Asymmetric Colloids. *J. Colloid Interface Sci.*, **514** (2018) 694–703.

- [5] J. Lee, S. J. Lee, K. H. Ahn, S. J. Lee, Nanoparticle-Induced Gelation of Bimodal Slurries with Highly Size-Asymmetric Particles: Effect of Surface Chemistry and Concentration. *Langmuir*, **31** (2015) 13639–13646.
- [6] Y. Zong, G. Yuan, C. Zhao, C.C. Han, Differentiating Bonding and Caging in a Charged Colloid System through Rheological Measurements. *J. Chem. Phys.*, **138** (2013) 184902.
- [7] M. Iijima, N. Okamura, J. Tatami, Polyethyleneimine–Oleic Acid Complex as a Polymeric Dispersant for Si₃N₄ and Si₃N₄-Based Multicomponent Nonaqueous Slurries. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **54** (2015) 12847–12854.
- [8] M. Iijima, Y. Kawaharada, J. Tatami, Effect of Fatty Acids Complexed with Polyethyleneimine on the Flowcurves of TiO₂ Nanoparticle/Toluene Suspensions. *J. Asian Ceram. Soc.*, **4** (2016) 277–281.
- [9] M. Iijima, N. Okamura, J. Tatami, Effect of Polyethyleneimine-Fatty Acid Complex Type Dispersant Structure on the Overall Processing Chain of Si₃N₄ Ceramics using Multicomponent Non-aqueous Slurries. *Adv. Powder Technol.*, **29** (2018) 3440–3447.
- [10] J. Feder, Random Sequential Adsorption. *J. Theor. Biol.*, **87** (1980) 237–254.
- [11] C.M. Hansen, The Three-Dimensional Solubility Parameter - Key to Paint Component Affinities: I. Solvents, Plasticizers, Polymers, and Resins. *J. Paint Technology*, **39** (1967) 104–117.
- [12] H.L. Hoy, New Values of the Solubility Parameters from Vapor Pressure Data. *J. Paint Tech.*, **42** (1970) 76–118.
- [13] R.F. Fedors, A Method for Estimating Both the Solubility Parameters and Molar Volumes of Liquids. *Polym. Eng. Sci.*, **14** (1974) 147–154.
- [14] F. F. Nachtigall, M. Lazzarotto, F. Nome, Interaction of Calix[4]arene and Aliphatic Amines: a Combined NMR, Spectrophotometric and Conductimetric Investigation. *J. Braz. Chem. Soc.*, **13** (2002) 295–299.

- [15] T. Itaya, Formation of Amphiphilic complexes of Cationic Polyelectrolyte Carrying Pendant Saccharide Residue with Anionic Surfactants. *Polymer*, **43** (2002) 2255–2260.
- [16] T.St. Pierre, M. Geckle, ^{13}C -NMR Analysis of Branched Polyethyleneimine. *J. Macromol. Sci-Chem. A*, **22** (1985) 877–887.
- [17] A. von Harpe, H. Petersen, Y. Li, T. Kissel, Characterization of Commercially Available and Synthesized Polyethylenimines for Gene Delivery. *J. Control. Release.*, **69** (2000) 309–322.
- [18] D. R. Holycross, M. Chai, Comprehensive NMR Studies of the Structures and Properties of PEI Polymers. *Macromolecules* **46** (2013) 6891–6897.
- [19] W. Choi, K. Min, C. Kim, Y. S. Ko, J. Jeon, H. Seo, Y.-K. Park, M. Choi, Epoxide-Functionalization of Polyethyleneimine for Synthesis of Stable Carbon Dioxide Adsorbent in Temperature Swing Adsorption. *Nat. Commun.*, **7** (2016) 12640.
- [20] M. Takahashi, M. Oya, M. Fuji, Transparent Observation of Particle Dispersion in Alumina Slurry Using In Situ Solidification Technique. *Adv. Powder Technol.*, **15** (2004) 97–107.
- [21] H. Watanabe, A. Tamura, Masayoshi Fuji, Direct Observation of Particle Dispersion Patterns in Non-Aqueous Slurries using an In-Situ Solidification Technique. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **119** (2011) 214–217.
- [22] D. Bouvard, F. F. Lange, Correlation between Random Dense Packing and Random Dense Packing for Determining Particle Coordination Number in Binary systems. *Phys. Rev. A*, **45** (1992) 5690–5693.
- [23] G.Y. Onoda, E.G. Liniger, Experimental Determination of the Random-Parking Limit in Two Dimensions. *Phys. Rev. A*, **33** (1986) 715–716.
- [24] M. Tanemura, On Random Complete Packing by Discs. *Ann. Inst. Statist. Math.*, **31** (1979) 351–365.
- [25] R. J. Farris, Prediction of the Viscosity of Multimodal Suspensions from Unimodal Viscosity Data. *Trans. Soc. Rheol.*, **12** (1968) 281–301.
- [26] Yu. N. Kryuchkov, Concentration Dependence of the Mean Interparticle Distance in Disperse Systems. *Refract. Ind. Ceram.*, **42** (2001) 390–392.

第4章

高濃度スラリーの微粒子集合構造制御技術を活用した
Si-Y₂O₃-MgO 成形体の構造設計とポスト反応焼結

4.1 緒言

Si_3N_4 セラミックスは、各種セラミックスの中でも優れた強度、靱性、耐熱衝撃性などを有することから、グロープラグ[1]、セラミックローター[2]、エンジン用摺動材料[3]、金属鑄造用材料[4]などの幅広い部材として利用が期待されている。一般に Si_3N_4 セラミックスの原料には、化学的に合成された Si_3N_4 粉体と焼結助剤として少量の酸化物粉体が利用される。これらの混合粉体とバインダーなどを混合したものを成形・焼成することにより、緻密な Si_3N_4 セラミックスが作製される (**Fig. 4-1**)。しかし、原料に使用される Si_3N_4 粉体は直接窒化法またはイミド熱分解法などの方法で合成されるため[5,6]、 Si_3N_4 セラミックスの製造では Si_3N_4 粉体合成 (1400°C 程度) と Si_3N_4 成形体の焼成 (1900°C 程度) の2回の高温処理プロセスを経ることによる高コスト化が課題である。特に大型の Si_3N_4 部材では原料コストの割合が大きく、 Si_3N_4 セラミックスの普及拡大を制限する原因になっている[5]。そこで、 Si_3N_4 セラミックスを低コストに製造する手法としてポスト反応焼結法[8-20]が着目されてきた。 Si_3N_4 セラミックスのポスト反応焼結法では、Si 粉体と焼結助剤粉体を使用して成形体を得たのち、約 1400°C での窒化プロセスと約 1900°C での緻密化を連続して行うことで1度の高温焼成によって緻密な Si_3N_4 セラミックスが製造される (**Fig. 4-2**)。 Si_3N_4 セラミックスを製造する上で、比較的安価な Si 粉体 (Si インゴットを機械的に粉砕した粉体など) を使用できる点に利点があり、 Si_3N_4 セラミックスの普及拡大に弾みがつくと予想される。しかし、約 1400°C で実施される窒化プロセスでは Si の窒化反応 (発熱反応) によって成形体中の温度が局所的に上昇し、Si が融点 (1414°C) を超えて溶出することがあり[7]、窒化プロセスの温度制御が課題であった。Si の溶融による成形体中の欠陥生成はセラミックス中に致命的な欠陥を形成する (**Fig. 4-3**) [9]。このような Si の溶融現象を抑制するためには、Si 微粒子に熱伝導率の低い焼結助剤微粒子を集積させて、成形体における Si 粒子間での窒化反応熱の伝播を抑制する微構造設計が有効であることが、乾式の機械的複合化プロセス技術で明らかにされている[21]。このような成形体の微構造設計を湿式粉体プロセスにより実現することで、ポスト反応焼結法による複雑形状 Si_3N_4 セラミックスの製造へ展開できるだけでなく、乾式の機械的複合化プロセスによるバッチ生産から脱却した連続・大量生産性が向上すると期待される。一方で、非水系溶媒中において原料微粒子の集合構造を制御して作製した湿式成形体をポスト反応焼結させた例はない。そこで、本章では、第2章、第3章で

構築した高濃度スラリー中における微粒子集合構造制御技術のセラミックプロセスへの応用例として、 Si_3N_4 セラミックスのポスト反応焼結に使用する成形体の微構造設計への活用性を示すことを目的とした。湿式成形に使用する $\text{Si-Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 粉体からなる非水・濃厚・多成分系スラリーの分散性・集合構造を評価した上で、そのスラリーから作製した成形体・窒化体・焼結体の諸特性への影響を検討した。

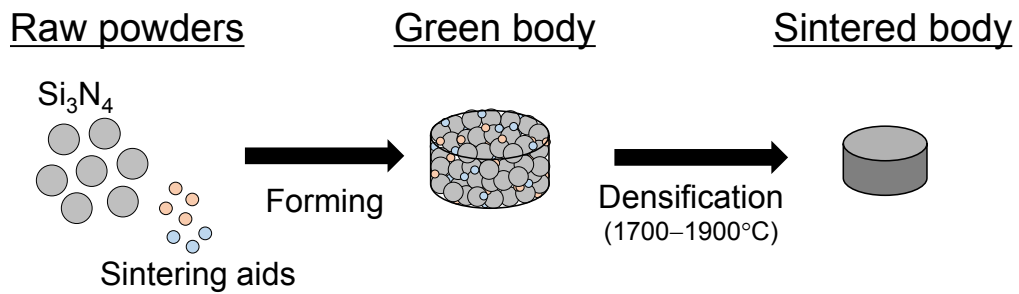


Fig. 4-1 A conventional process for producing Si_3N_4 ceramics.

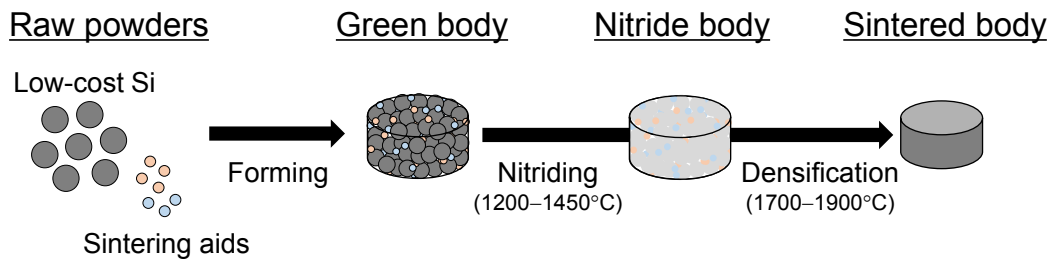


Fig. 4-2 A typical process of post-reaction sintering for producing Si_3N_4 ceramics.

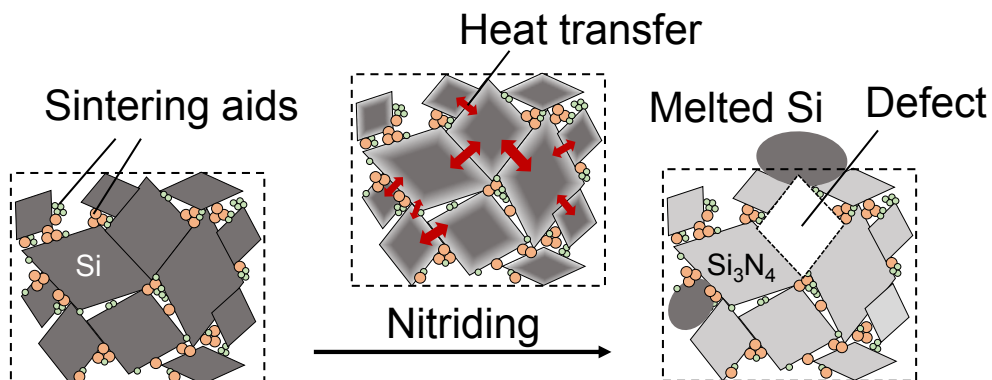


Fig. 4-3 Si melting in nitriding process for post-reaction sintering technique.

4.2 実験操作

4.2.1 試薬・原料粉体および仕込み組成

本章の実験操作では、試薬として PEI (和光純薬工業、平均分子量 1800)、OA (和光純薬工業、一級)、トルエン (和光純薬工業、99.5%) を用いた。原料粉体には、Si 粉体 (山石金属、#600、BET 比表面積 $3.52 \text{ m}^2/\text{g}$)、焼結助剤として Y_2O_3 粉体 (信越化学工業、BB、BET 比表面積 $37.6 \text{ m}^2/\text{g}$) 及び MgO 粉体 (宇部興産、500A、BET 比表面積 $35.8 \text{ m}^2/\text{g}$) を使用した。**Fig. 4-4** に本実験で用いた各原料粉体の SEM 画像を示す。Si 成形体の作製に用いる粉体の組成は、重量比で Si : Y_2O_3 : MgO = 92.0 : 4.8 : 3.2 とし、Si が 100%窒化する場合、その重量比は Si_3N_4 : Y_2O_3 : MgO = 95.0 : 3.0 : 2.0 である。 Y_2O_3 - MgO 系は、窒化過程においては焼結性の高い α - Si_3N_4 相の生成率が高い傾向があり、緻密化過程においては液相生成温度が低いため[22]、効果的な緻密化が期待できる。

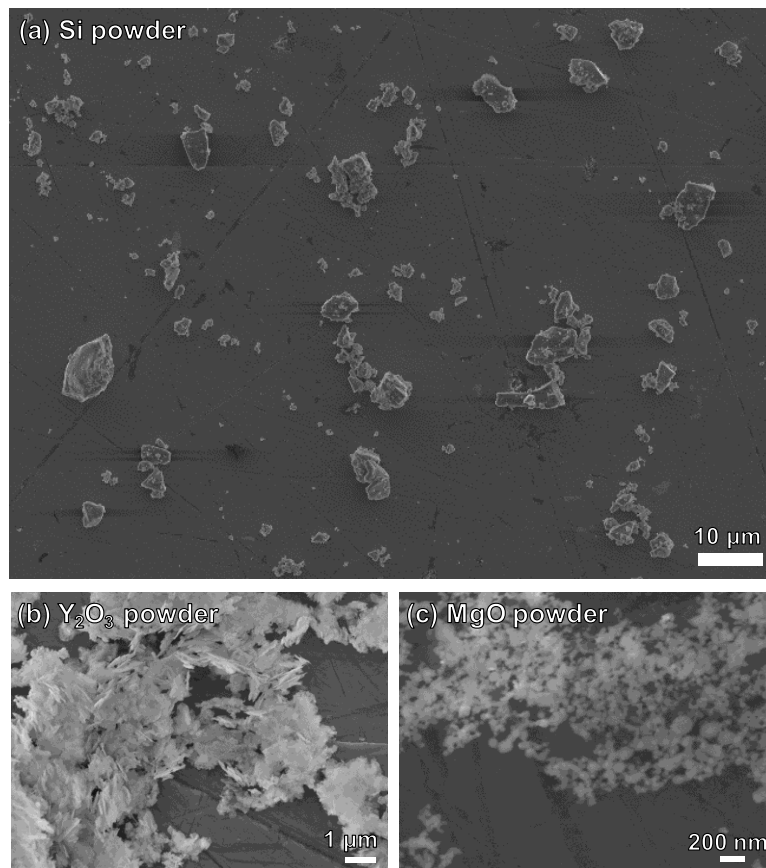


Fig. 4-4 SEM images of starting powders.

4.2.2 スラリーの調製と評価

Si 粉体、焼結助剤の Y_2O_3 粉体・MgO 粉体の各成分において PEI-OA[23–25]が分散剤として有効であることを確認するため、以下の方法により PEI-OA の粒子への吸着特性を評価した。粒子 1.0 g に対して PEI-OA が $0\text{--}3.0\text{ mg/m}^2$ 、合計 19.0 g となるように PEI-OA/トルエン溶液を調製した。そこへ粒子 1.0 g を添加して希薄系分散液とし、24 h 攪拌を行った。各希薄系分散液を卓上型超遠心機（ベックマンコルター、Optima MAX-XP）を用いて 15000 G で 5 min 遠心分離を行った。得られた各上澄み 10.0 g をサンプル瓶に移し、20.0 g のエタノールを加え、5min の超音波バス処理を施した。この溶液の電気伝導率を、卓上型 pH メーター（HORIBA、F-74BW）の電気伝導率測定モードにより電気伝導率を測定した。濃度調整した PEI-OA 溶液についても同様に溶液調製と電気伝導率の測定を実施し、得られた検量線から上澄み液に含まれる未吸着量と粒子への吸着量を見積もった。次に、ポリエチレン製ポット（500 mL）に Y_2O_3 粉体 4.19 g、MgO 粉体 2.80 g（重量比 $Y_2O_3:MgO=3:2$ ）の焼結助剤粉体が 2.9 vol%（14 wt%）かつ PEI-OA が $66\text{--}105\text{ mg/g}$ となるようにトルエン中に懸濁させ、 $\phi 10\text{ mm Si}_3\text{N}_4$ ボール 157.3 g とともに 48 h ボールミル処理（110 rpm）を施し、焼結助剤スラリーを調製した。焼結助剤スラリーにおける修飾剤吸着量を上述と同様の方法により、流動性や粒子の分散安定性を外観の観察および DLS 測定により評価した。

次に、以下の方法により各種スラリーにおける流動性および微粒子の集合構造を評価した。Si 粉体 50.0 g へ粒子濃度 15 vol%となるようにエタノールを添加し、48 h ボールミル処理を施すことで予備粉碎した Si 粉体（ $5.61\text{ m}^2/\text{g}$ ）を準備した。Fig. 4-5 (a)に示すように、予備粉碎した Si 粉体 9.2 g と調製した焼結助剤スラリー 5.9 g を遊星混合装置（THINKY、泡とり練太郎 ARE-250）で遊星混合（2000 rpm、4 min）することにより Si 粒子上に助剤粒子を集積化させ、40 vol% トルエンスラリーを調製した。ここへ、Si の飽和吸着量の PEI-OA を含むトルエン溶液を添加し、遊星混合することにより、Si 表面が PEI-OA で修飾された 35 vol%高濃度スラリーを調製した。高濃度スラリーの分散安定性を粘度測定により評価した。また、高濃度スラリーにおける粒子の集合構造を希釈したスラリーの乾燥体の SEM 観察により評価した。対照実験として Fig. 4-5 (b)に示すように、PEI（ 0.71 mg/m^2 ）を分散剤として湿式ボールミル処理（非集積処理）を施した Si/ Y_2O_3 /MgO エタノールスラリー（15 vol%）を調製し、同様の評価を行った。

また、湿式成形向け高濃度スラリーとして、粒子総重量に対して 2.0 wt%メタ

クリル酸ブチル-メタクリル酸メチル共重合体 (PBMA-PMMA) をバインダーとして添加した 35 vol% の集積系スラリーを調製した。非集積系スラリーにはバインダーとして 2.0 wt% ポリビニルブチラール (PVB) を使用した。

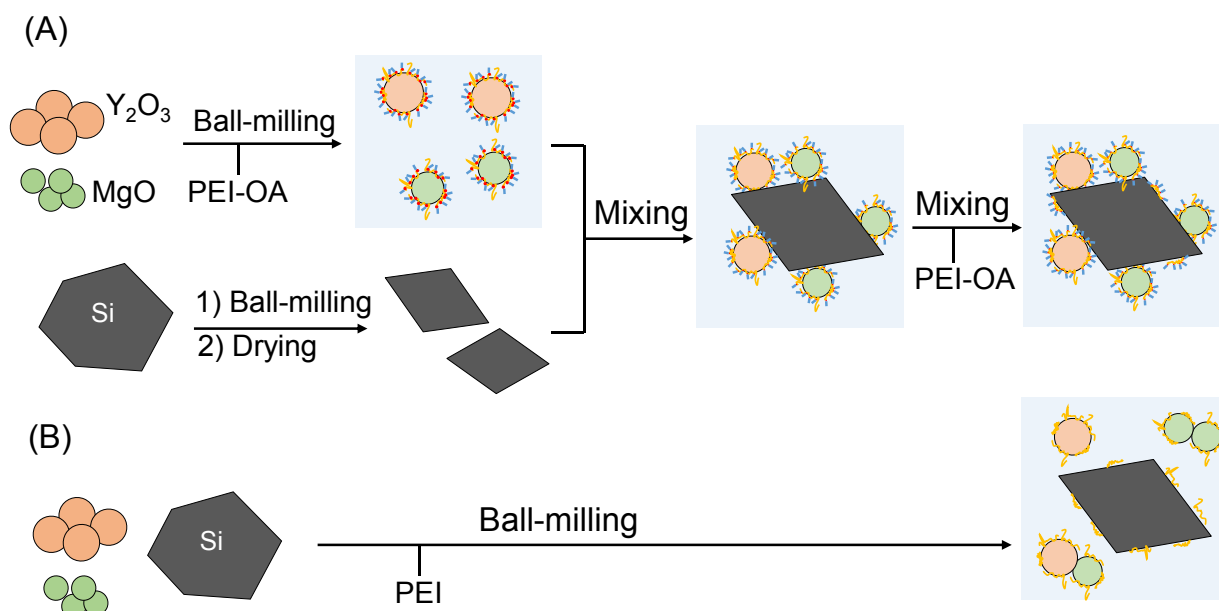


Fig. 4-5 Experimental scheme fabricating (A) hetero-assembled Si-Y₂O₃-MgO particles and (B) conventional non-controlled particles toward stabilizing multi-component slurries.

4.2.3 湿式成形による成形体の作製

Fig. 4-6 に示すような減圧鋳込成形により調製した各種スラリーを円柱型（直径 32-34 mm、厚さ 6.0-6.9 mm）に成形した。成形体密度が窒化体および焼結体の各種特性に及ぼす影響を検討するため、次の操作により等方的に加圧できる冷間等方圧加圧（CIP）処理を行った。成形体の端を面取りした後、ナイロン製の真空包装袋に入れて真空パックした。これを冷間静水等方圧プレス機（CPA-50-200、ラボ CIP、エヌピーエーシステム）を用いて、圧力媒体に純水を使用し、100 MPa あるいは 200 MPa で 60 秒間の CIP 成形を行った。成形体に含まれる分散剤・バインダーを除去するために、ステンレスボートに成形体を並べ、小型管状炉（KTF7731N、光洋サーモシステム）内で 70 L/min 空気気流中で **Fig. 4-7** に示す温度プログラムにより脱脂を行った。以後、脱脂体を成形体と称する。

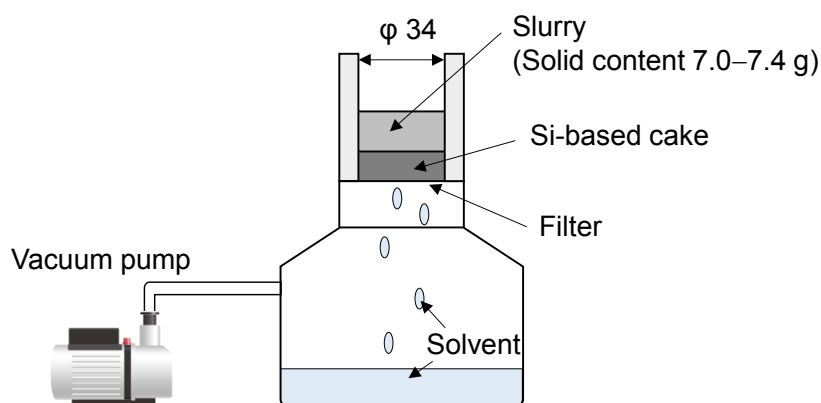


Fig. 4-6 Illustration of vacuum slip casting.

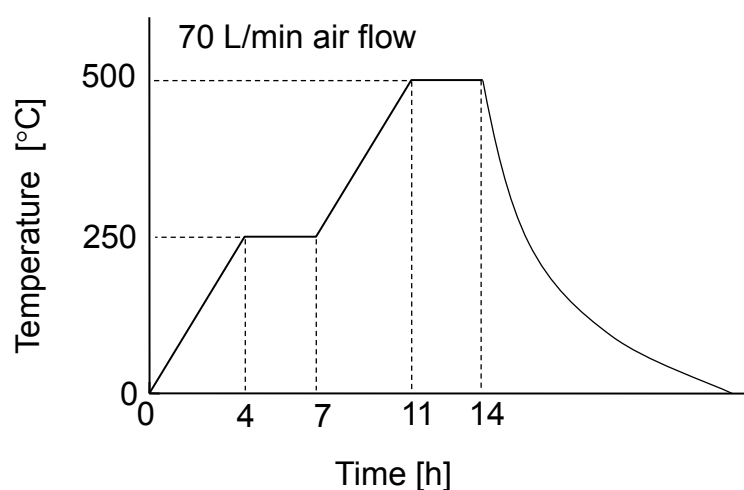


Fig. 4-7 Debinding program for Si-based compacts.

4.2.4 窒化体の作製

多目的高温焼成炉（富士電波工業、Himulti-5000、FVPHP-R-5）を用いて、成形体の反応焼結を行った。焼成に際しては、一番外側にカーボンるつぼを使用し、その内側に多孔質 Si_3N_4 るつぼ、さらに内側に緻密な Si_3N_4 るつぼを置いた。その中に多孔質 Si_3N_4 棚板を設置し、その各棚板上に脱脂した成形体を配置した。その後、**Fig. 4-8** に示す温度・雰囲気プログラムで窒化を行った。焼成炉内を真空（ 6.7×10^{-3} Pa 以下）に減圧し、1150°C まで 20°C/min で昇温した後、1375°C まで 3°C/min で昇温した。1200°C の時点で N_2 ガス（純度：99.999%、0.15 MPa、流量 4 L/min）を導入した。1375°C、4 時間保持した。保持終了後、室温まで自然放冷した。以後、得られた試料は窒化体と称する。

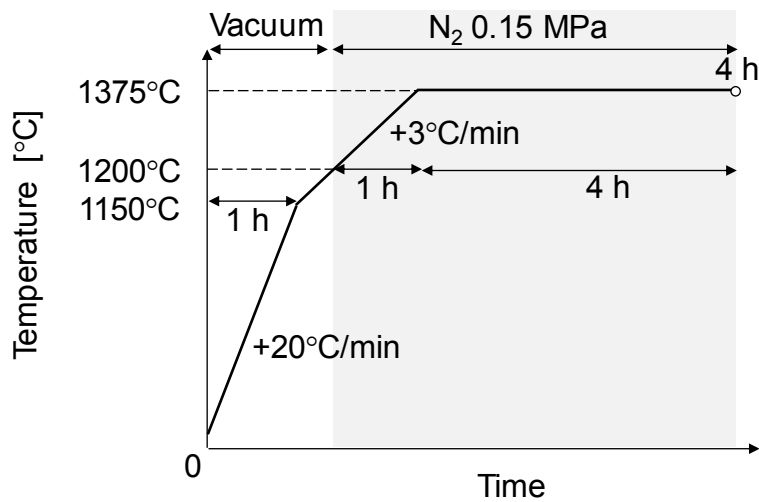


Fig. 4-8 Nitriding program for post-reaction sintering.

4.2.5 焼結体の作製

多目的高温焼成炉を用いて、得られた窒化体の緻密化を行った。焼成に際しては、反応焼結と同様に窒化体を配置し、**Fig. 4-9**に示す温度・雰囲気プログラムでガス圧焼結を行った。室温から 20°C/min で昇温し 1200°C の時点で N₂ ガス（純度 99.999%、0.9 MPa、流量 4 L/min）を導入した。その後、目的の焼成温度まで 10°C/min で加熱した。焼成温度は 1850°C とし、2 h 保持して試料の緻密化を行った。保持終了後、室温まで自然放冷した。以後、得られた試料は焼結体と称する。

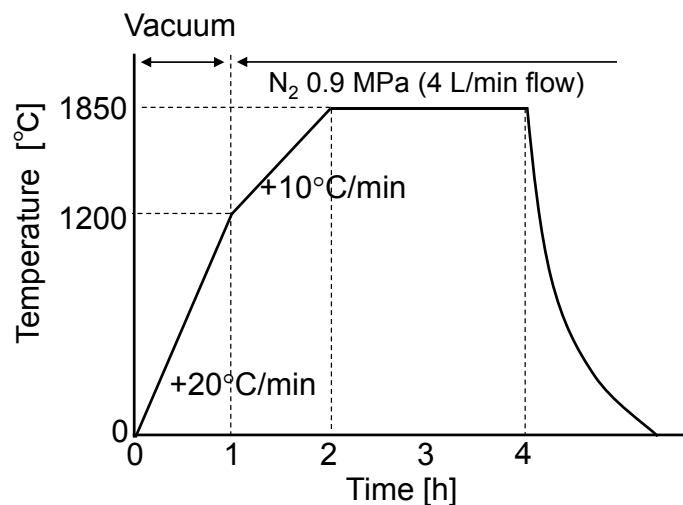


Fig. 4-9 Densification program for post-reaction sintering.

4.2.6 成形体・窒化体・焼結体の評価

作製した成形体・窒化体・焼結体について、以下に示す方法で相対密度、窒化率、気孔率、構成相、微構造の評価を行った。

4.2.6.1 成形体の相対密度

成形体の密度は、絶対値よりも真密度に対する相対値を示す相対密度が重要な指標となる。そこで、相対密度（R.D.）を次式に基づいて算出した。

$$R.D. = \frac{D_v}{d_{th}} \quad (4-1)$$

ここで、 D_v [g/cm³]は嵩密度、 d_{th} [g/cm³]は真密度である。なお、真密度 d_{th} は次式の調合組成に基づいた複合則によって算出した。

$$d_{th} = \sum v_i d_i \quad (4-2)$$

ここで、 v_i [-]は各相の体積分率、 d_i [g/cm³]は各相の密度である。各固相の密度の値には、Si: 2.33 [g/cm³]、Si₃N₄: 3.19 [g/cm³]、Y₂O₃: 5.01 [g/cm³]、MgO: 3.58 [g/cm³]を用いた。また、成形体および焼結体の真密度は、それぞれ 2.42 [g/cm³]、3.23 [g/cm³]と算出された。

4.2.6.2 窒化体の窒化率

反応焼結過程では、Si から Si₃N₄ への転換によって重量の増加が観測される。したがって、化学量論比に基づいて Si から Si₃N₄ への転化率（窒化率）を知ることができる。そこで、窒化前後の試料の重量を上皿電子分析天秤（島津製作所、AUW220D）で測定し、次式によって窒化率（D.N.）を算出した。

$$D.N. = \frac{3M_{Si}\Delta w}{4M_N w_{Si}} \times 100 \quad (4-3)$$

ここで、 M_{Si} 、 M_N は Si 及び N の原子量、 Δw [g]は窒化反応後の重量増加分、 w_{Si} [g]は窒化反応前の成形体中 Si 重量である。

4.2.6.3 窒化体・焼結体の相対密度および気孔率測定

窒化体の気孔率についてはアルキメデス法[26]によって評価を行った。まず、次式によって嵩密度 D_v [g/cm³]を算出した。

$$D_V = \frac{W_D}{W_W - W_H} \rho_W \quad (4-4)$$

ここで、 W_D [g]は乾燥質量、 W_W [g]は飽水質量、 W_H [g]は水中質量、 ρ_W [g/cm³]は水の密度である。さらに、開気孔率 P_O [%]、閉気孔率 P_C [%]を次式によって算出した。

$$P_O = \frac{W_W - W_D}{W_W - W_H} \times 100 \quad (4-5)$$

$$P_C = 100 - R.D. - P_O \quad (4-6)$$

なお、窒化体の相対密度 (R.D._{RBSN}) を体積分率として表現するために、次式により算出した。

$$R.D._{RBSN} = \frac{D_V}{d_{Green}(1 - D.N.) + d_{Ceramic}D.N.} \times 100 \quad (4-7)$$

ここで、 d_{Green} はそれぞれ成形体の真密度(2.42 g/cm³)、 $d_{Ceramic}$ は 100%窒化時の真密度 (3.23 g/cm³) である。

4.2.6.4 窒化体・焼結体の構成相同定

窒化体および窒化体の構成相評価を行うために、精密切断機（マルトー、クリスタルカッター Neo Expensive MC-623Ex）を用いて円柱状の試料の中心部から厚さ約 2 mm の断面を切り出した。各試料について、X 線回折装置（XRD、リガク、MultiFlex 2kW）を用いて試料内部の構成結晶相同定を行った。XRD の測定には、CuK α 線を使用し、測定範囲を $2\theta = 15\text{--}45^\circ$ とした。結晶相の同定には、粉末回折標準委員会（JCPDS）の PDF カードを使用した。また、JIS 規格 R 1640（窒化ケイ素の相組成分析方法）[27]に準じ、Table 4-1 の規格化因子と次式を用いた Gazzara 法によって、Si₃N₄ 結晶中における α -Si₃N₄ 相の重量分率 w_α を算出した。

$$w_\alpha = \frac{\bar{I}_\alpha^n}{\bar{I}_\alpha^n + \bar{I}_\beta^n} \quad (4-8)$$

ここで、 \bar{I}_α^n および \bar{I}_β^n は規格化された α -Si₃N₄ 及び β -Si₃N₄ の回折強度の平均である。

Table 4-1 Si₃N₄ peaks and their normalization factors by Gazzara method.

Phase	(<i>h, k, l</i>)	Bragg angle (2 θ)	Normalization factor
α -Si ₃ N ₄	101	20.6	7.50
	110	22.9	3.58
	200	26.5	2.44
	201	31.0	7.44
	102	34.6	6.66
	210	35.3	6.79
	301	43.5	3.13
β -Si ₃ N ₄	110	23.4	4.21
	200	27.1	10.53
	101	33.7	10.90
	210	36.1	11.21

4.2.6.5 成形体・窒化体・焼結体の微構造観察

成形体・窒化体・焼結体の微構造を観察するために、試料表面に処理を施し、SEM による試料内部断面の微構造観察を行った。

成形体は脆いため、クロスセクションポリッシャ（JEOL、SM-09010）を用いてイオンビームにより試料断面を得た。電界放出形走査電子顕微鏡（FE-SEM、JEOL、JSM-7001F）を用いて、二次電子による微構造観察を行った。また、観測された不均質微構造については、エネルギー分散型 X 線分析装置（EDS）を用いて元素分析した。

窒化体および焼結体については、厚さ約 2 mm の試料断面を研磨機（ECOMET4、BUEHLER）によって鏡面研磨処理した。また、これらの試料断面における粒界を観察するために、プラズマ処理装置（PEOM P1101、神港精機㈱）を用いて鏡面研磨面をプラズマエッチング処理（CF₄ ガス流量 30 mL/min、出力 100 W、120 秒）したものも準備した。これらの鏡面研磨処理およびプラズマエッチング処理した試料をイオンスパッタ装置（日立製作所、Ion Sputter E-1030）を用いて約 20

nm の Au 膜をコーティングした（放電電流 15 mA、真空度約 6 Pa）。加工・表面処理した試料の微構造を走査型電子顕微鏡（SEM、JOEL、JSM-6390LV）によって観察した。

4.3 結果および考察

4.3.1 Si-Y₂O₃-MgO スラリーの特性

まず、トルエン中において PEI-OA が Si、Y₂O₃、MgO 粉体に対する吸着挙動と分散安定性に及ぼす影響を検討した。**Fig. 4-10** に各粒子の PEI-OA 添加量と吸着量の関係を示す。いずれの粉体においても PEI-OA 添加量が低い条件ではすべて吸着し、添加量の増大に伴って飽和吸着条件に至る傾向を示した。Si、Y₂O₃、MgO 粉体の飽和吸着量はそれぞれ 1.4 mg/m²、1.9 mg/m²、1.6 mg/m² であった。また、飽和吸着量条件下では **Fig. 4-11** に示すようにトルエン溶媒中で分散安定化することを確認した。

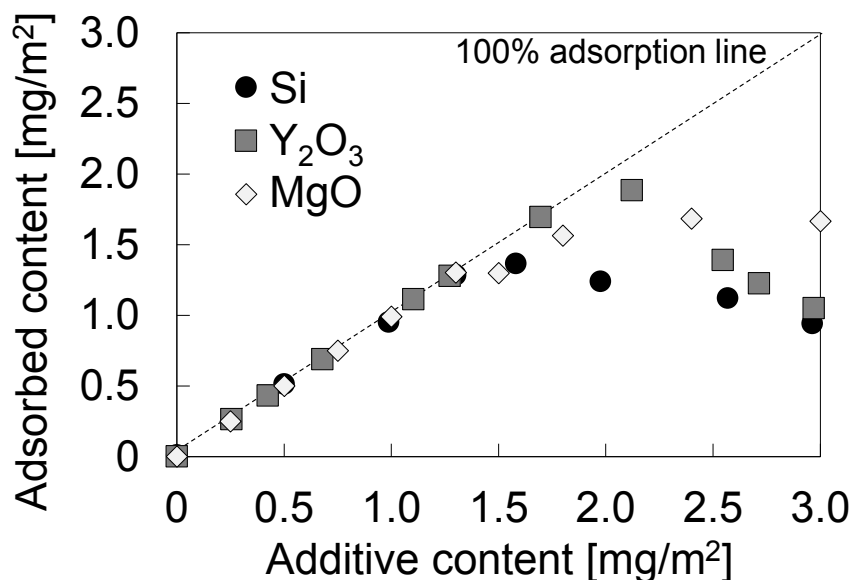


Fig. 4-10 Relation between the additive- and adsorbed- content of PEI-OA surface modifier on Si, Y₂O₃, and MgO particles in toluene.

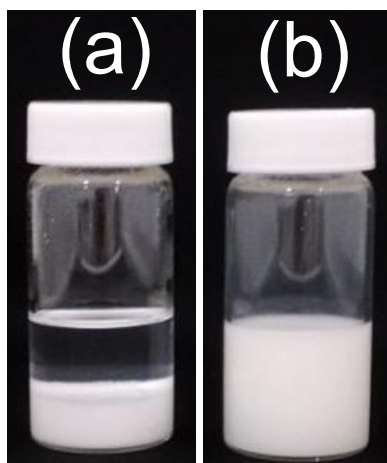


Fig. 4-11 Suspensions of (left) unmodified Y_2O_3 particles and (right) Y_2O_3 particles fully modified with 1.9 mg/m^2 PEI-OA after 5 min. from the dispersion process. Y_2O_3 particles stabilized in toluene under the saturated adsorption condition. (Solid content: 5.0 wt% (0.90 vol%))

Fig. 4-12 にはボールミル処理を施した際の $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 混合粉体に対する PEI-OA の吸着特性と得られた $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 混合スラリーの外観を示す。添加量の増大に伴い、スラリーは分散安定化する様子が観察された。また、希薄系分散液の攪拌操作から推定した飽和吸着量 1.8 mg/m^2 (66 mg/g) よりもある程度吸着量が増大した。ボールミル処理によって新たな表面が露出したと考えられる。このスラリーにおける粒度分布を DLS により評価したところ、**Fig. 4-13** に示すように 2.1 mg/m^2 (79 mg/g) の条件が最も良好に分散化することがわかった ($D_{50} \approx 200 \text{ nm}$)。新たな表面が露出により、分散安定化にも攪拌操作から予想される飽和吸着量 1.8 mg/m^2 よりも多くの添加量を要したと考えられる。 2.1 mg/m^2 の条件ではフリーの PEI-OA の影響も少ないことから、この条件の焼結助剤スラリーを Si 微粒子への集積化に用いた。また、同量の PEI 量 (0.71 mg/m^2) を用いた $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ /エタノール系スラリーでは PEI-OA を使用したトルエン系に比べて凝集径が大きいことがわかった ($D_{50} \approx 400 \text{ nm}$)。エタノール中において PEI では凝集性の高い Y_2O_3 ナノ粒子や MgO ナノ粒子を十分に分散できないことが示唆された。

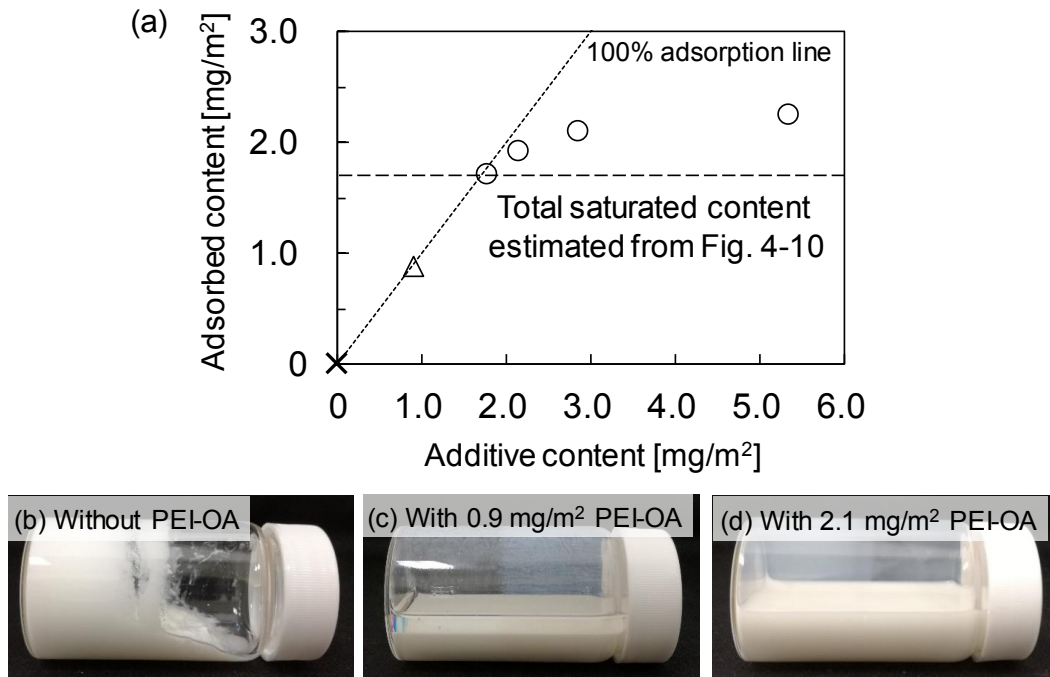


Fig. 4-12 (a) Relationship between the additive content and the adsorbed amount of the PEI-OA surface modifier on the surface of mixed Y₂O₃ and MgO particles in toluene. Photographs of the 2.9 vol% Y₂O₃-MgO/toluene slurries (b) without and with (c) 0.9 and (d) 2.1 mg/m² of PEI-OA.

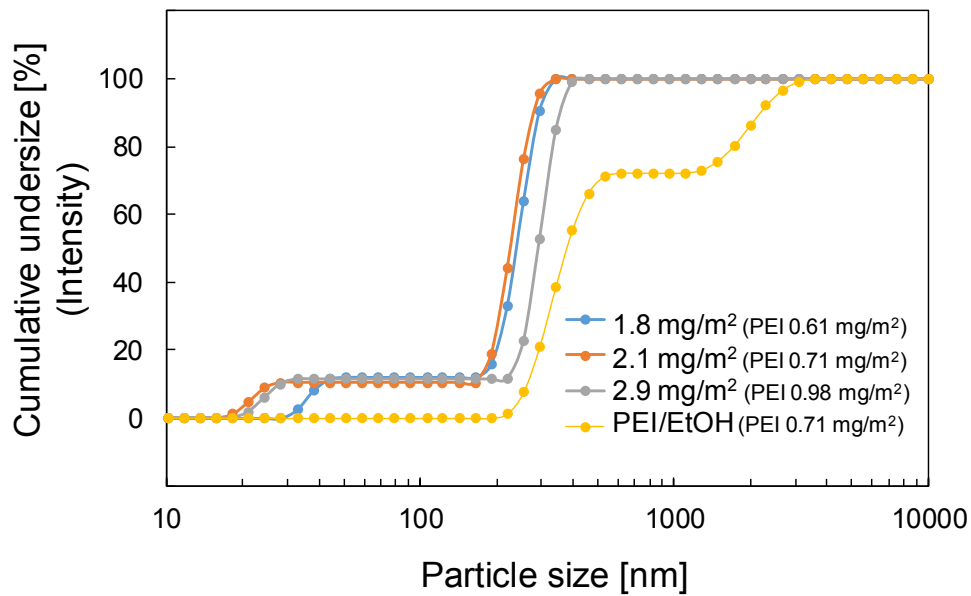


Fig. 4-13 Agglomerate particle size distribution of 2.9 vol% Y₂O₃-MgO/toluene slurries with PEI-OA content and Y₂O₃-MgO/ethanol slurries with PEI.

次に、**Fig. 4-14** に集積処理した Si/Y₂O₃/MgO 系スラリーの流動挙動について示す。35 vol%となるように Si、Y₂O₃、MgO 微粒子を表面修飾せずにトルエン中に分散させたスラリーでは粒子の強い凝集により固化する様子が観察された (**Fig. 4-14** (a, d, g))。一方、PEI-OA で修飾した焼結助剤微粒子を Si 微粒子上に集積化させたスラリーは流動性を持ち、分散安定性の改善が見られた (**Fig. 4-14** (b, e, h))。助材微粒子が被覆されていない Si 表面に対して PEI-OA を添加することで、さらに分散安定化した(**Fig. 4-14** (c, f, i))。Si 微粒子表面が、溶媒との親和性の高い助材微粒子や修飾剤によって保護され、集積粒子として界面親和性が改善し、分散安定化したと考えられる。Si の表面修飾によって十分な流動性を確保し、非水・高濃度スラリーの分散安定化を達成できたため、このスラリーを湿式成形に用いるスラリーとした。

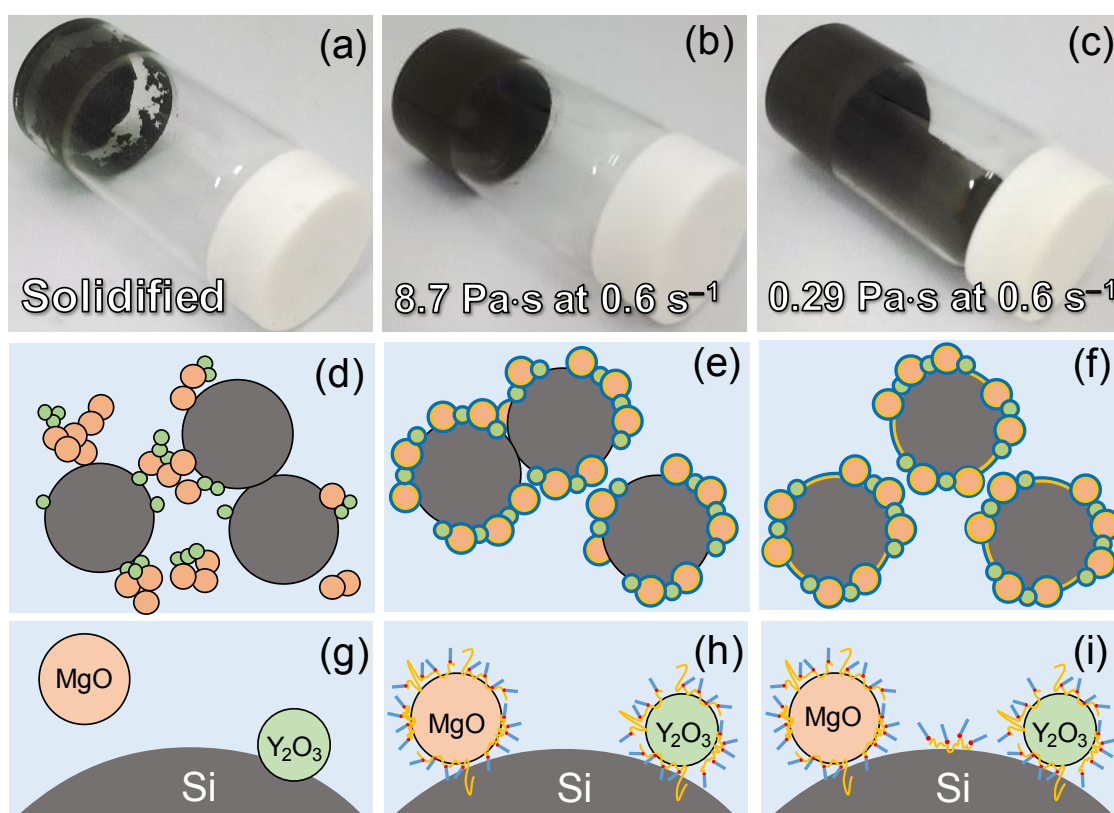


Fig. 4-14 Flowability (a-c) and schematic illustration (d-i) of Si-Y₂O₃-MgO slurries without (a, d, g) and with PEI-OA on only Y₂O₃-MgO (b, e, h) and all components (c, f, i).

Fig. 4-15 には各手法で調製した $\text{Si-Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ スラリーの乾燥体の SEM 画像を示す。湿式集積処理したスラリー中での微粒子の集積構造を確認したところ、焼結助剤微粒子が Si 微粒子上に吸着していた。 Y_2O_3 ナノ粒子や MgO ナノ粒子表面上における PEI-OA 中の未反応アミンと Si 微粒子表面のヒドロキシル基との間に水素結合を形成し、焼結助剤ナノ粒子が Si 微粒子上に効果的に吸着したものと推測される。一方、非集積処理したスラリーでは EDS 分析により主に Y_2O_3 微粒子を構成成分とする焼結助剤の凝集体が孤立して存在することが分かった。上述のように、エタノール中において PEI では凝集性の高い Y_2O_3 ナノ粒子を十分に分散できず、 Si 微粒子への吸着にも寄与できないことから単独の凝集体として存在したと考えられる。

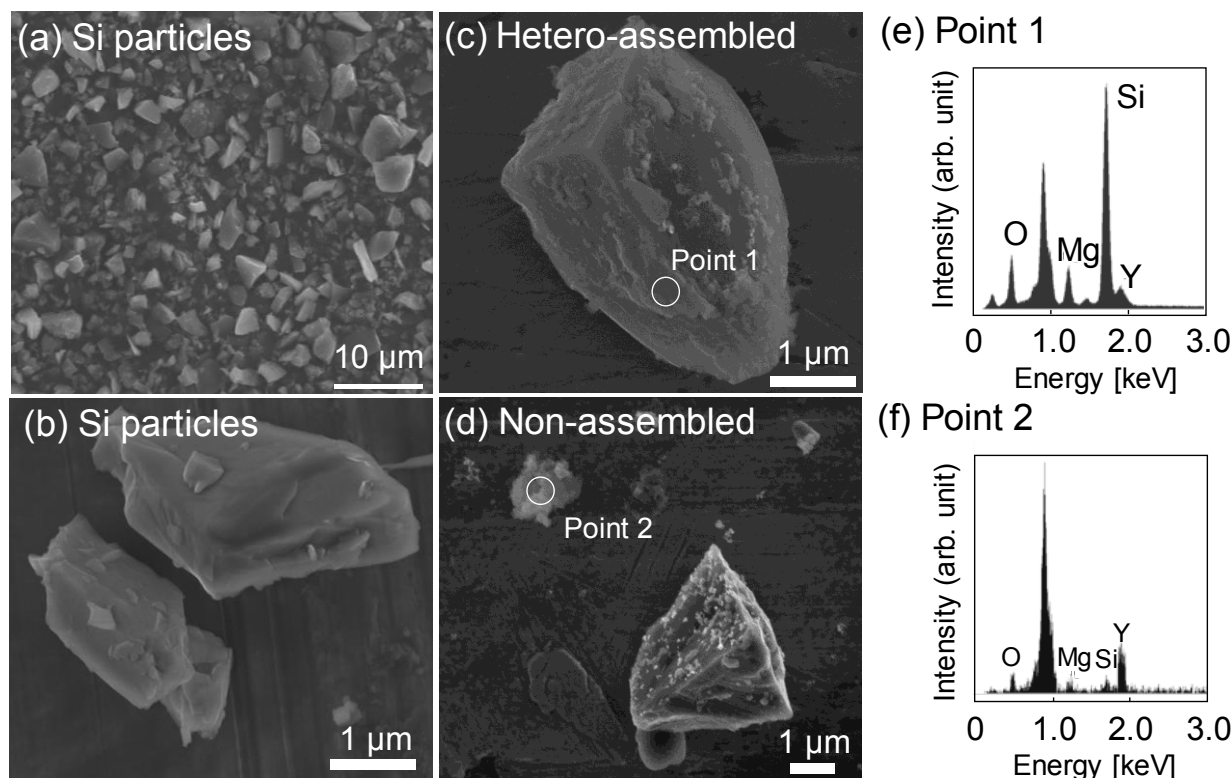


Fig. 4-15 FE-SEM images of (a)(b) Si powder before wet composite formation, $\text{Si-Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ particles fabricated from (c) hetero--assembled slurry and (d) non-assembled slurry. EDS analysis at (e) point 1 of the hetero-assembled particle and at (f) point 2 of non-assembled particles.

4.3.2 成形体の特性

Si/Y₂O₃/MgO 粉体を用いた非水・濃厚・多成分系スラリーの分散と粒子集合構造制御を実現が認められたため、設計した Si/Y₂O₃/MgO 系スラリーから得た Si 成形体の微構造を評価した。集積処理したスラリーおよび非集積処理したスラリーから得た湿式成形体の CIP (200 MPa) 前後の断面 SEM 画像を Fig. 4-16 (反射電子像) と Fig. 4-17 (拡大した二次電子像) に示す。集積処理を経て得た成形体では反射電子像から均質性が高いことが確認され、拡大した二次電子像から窒化時の発熱伝搬の原因とされる Si 微粒子どうしの接触点数が低減されたことが示唆された。一方、非集積処理を経て得られた成形体では、反射電子像から Y₂O₃ 微粒子の凝集・偏析が認められた。このような成形体微構造の違いは、スラリー中での粒子集合構造の違いを反映したものと考えられる。

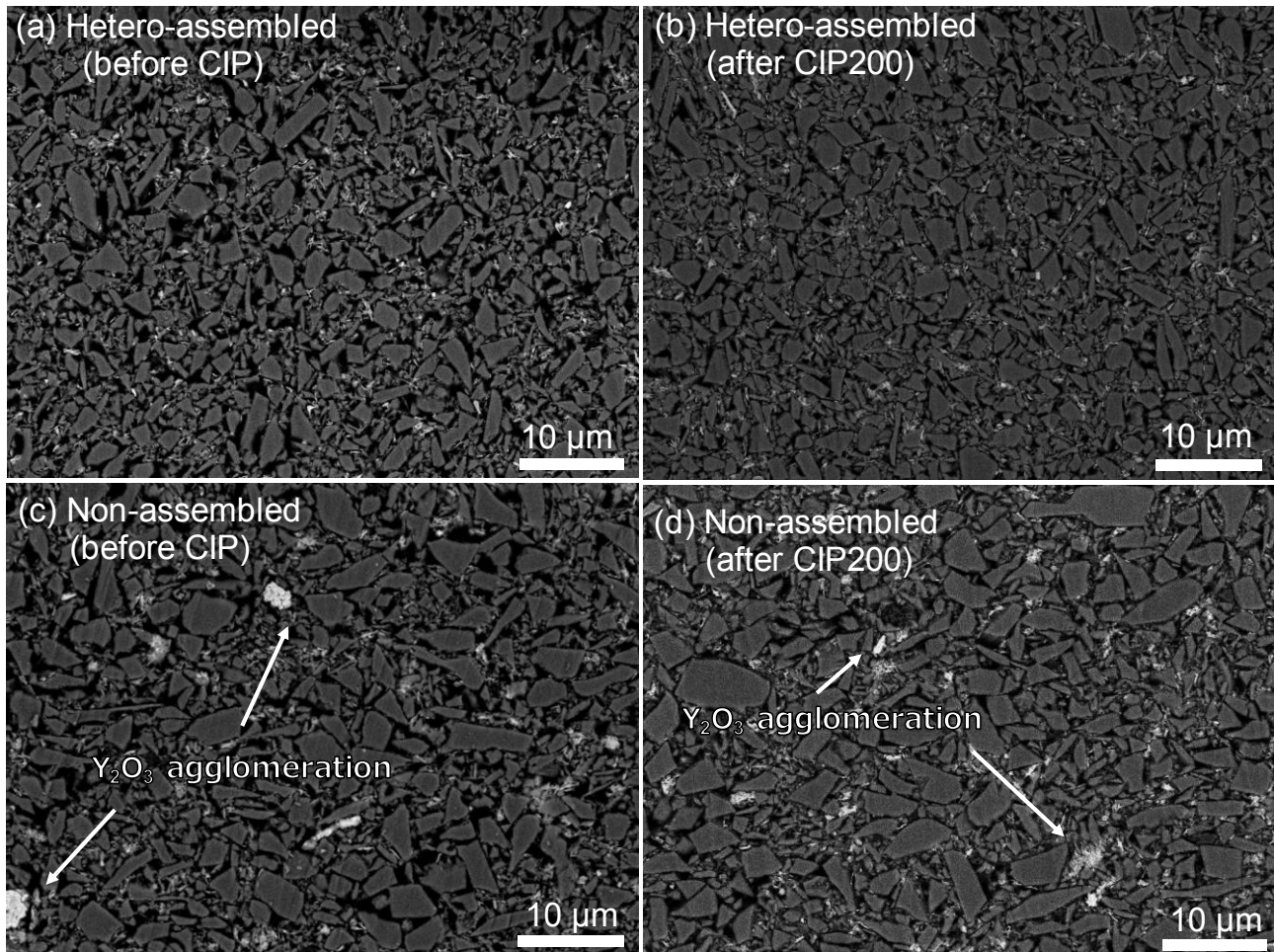


Fig. 4-16 FE-SEM (backscattered electron) images of the Si-based green bodies prepared by wet processing from the (a), (b) hetero-assembled and (c), (d) non-assembled slurries: (a),(c) before and (b), (d) after CIP at 200 MPa (CIP200).

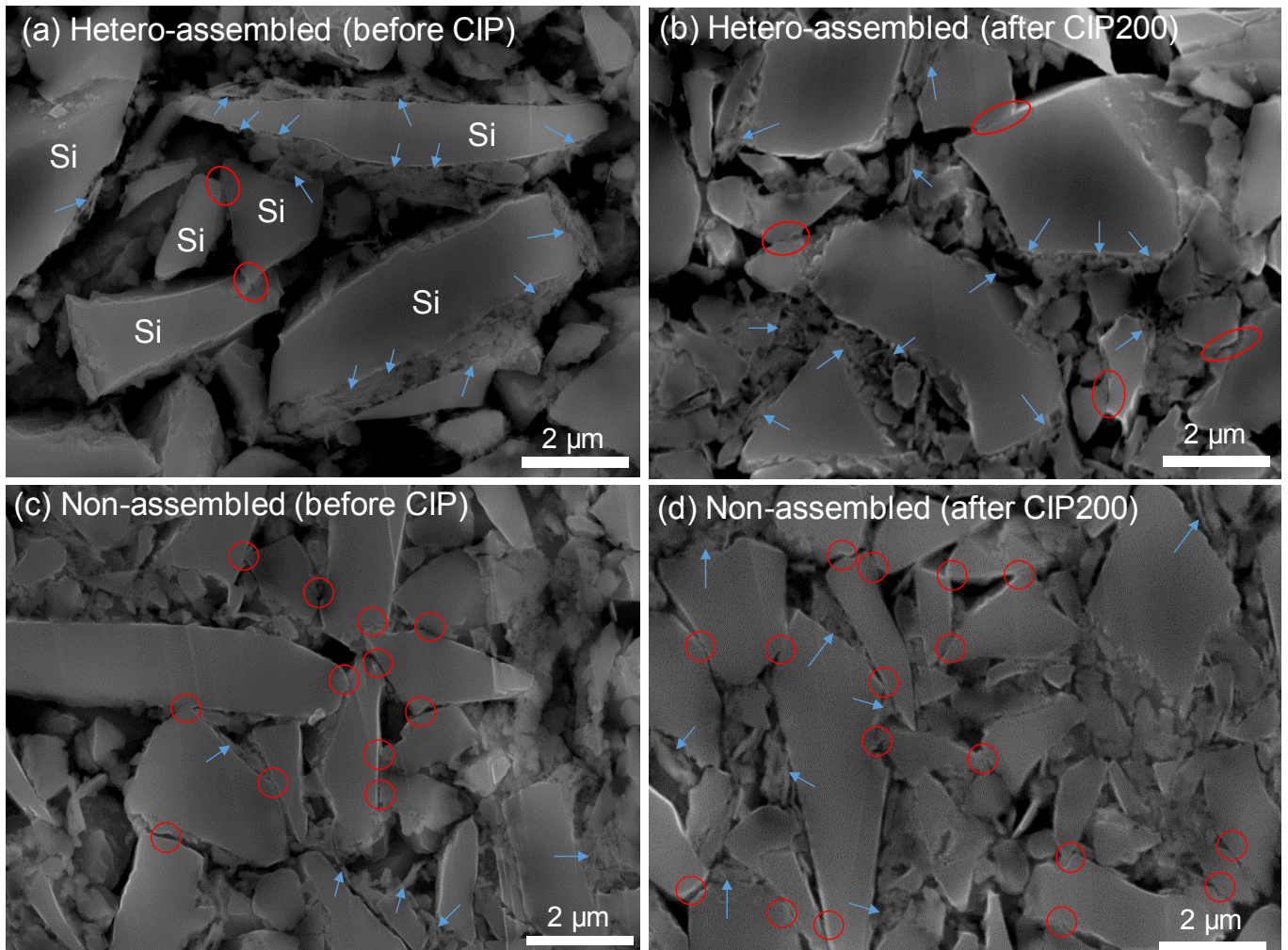


Fig. 4-17 FE-SEM (secondary electron) images of the Si-based green bodies prepared by wet processing from the (a), (b) hetero-assembled and (c), (d) non-assembled slurries: (a), (c) before and (b), (d) after CIP at 200 MPa (CIP200). The encircled areas show the direct contact points between Si particles. Blue arrows and red circles indicate the presence of sintering aid particles and contact points between relatively large Si particles, respectively.

4.3.3 窒化体の特性

得られた窒化体について窒化率、構成相、微構造、密度などの各種特性を評価した。**Fig. 4-18** に Si 成形体を窒化させた後の窒化体の外観を示す。非集積処理を経た窒化体では Si の溶融現象が確認された一方で、集積処理を経た窒化体では Si の溶融現象の抑制が認められた。この Si の溶融現象を定量的に評価するため、成形体中の Si 量に対する漏出した Si 量の割合を漏出率 (D.L.) とし、成形体の密度変化に伴う漏出率の変化を **Fig. 4-19 (a)** に示した。非集積処理を経た成

形体を窒化させた場合には成形体密度の増加に伴って Si 漏出率が増加することが分かった。密度増加に伴い Si 微粒子どうしの接触点が増加し、暴走反応を引き起こしやすいためと考えられる。一方、集積処理を経た成形体では、Si の溶融が抑制された。スラリー中での集積処理によって成形体内部での Si 微粒子どうしの接触が抑制され、窒化時の成形体内部の発熱が抑制されたと考えられる。実際に、集積処理を経た窒化体は、非集積処理を経た窒化体に比べて、窒化率が高いことが確認された (Fig. 4-19 (b))。Si の窒化現象はこれまで多くの報告がなされてきた。Atkinson[28]と Moulson[29]は Si 表面に Si_3N_4 核が生成し、 Si_3N_4 核において Si が表面拡散と蒸発凝縮を繰り返して反応が進行し、それらが次々に成長するモデルを提唱している。Jennings[30]は窒化に伴い Si 粒子の表面・内部および Si 粒子間の空隙に Si_3N_4 核が生成し、元の Si 内部に小さな気孔が多数生じるというモデルを提唱している。これらの知見から Si 成形体の窒化は Fig. 4-20 のようなモデルで進行すると考えられる。非集積処理を経た窒化体で観察された窒化率の減少は、Si 微粒子どうしの接触点に由来にする成形体内の異常発熱により未反応のまま溶融した粒内 Si や溶融した Si の微小塊が残存したものと推察される。一方で、集積処理を経た成形体では、非集積処理によって得られた成形体に比べて Si どうしの接触点が減少し、窒化プロセスにおいて成形体内部の熱伝搬および Si の溶融現象が抑制されたものと考えられる。

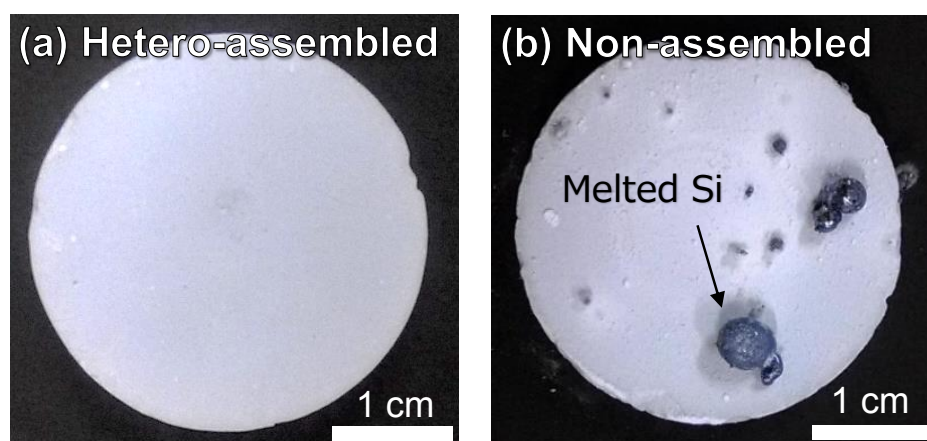


Fig. 4-18 Nitride body obtained by nitriding at 1375°C for 4 h under 0.25 MPa N_2 from Si-based green body prepared by using (a) hetero-assembled and (b) non-assembled slurries.

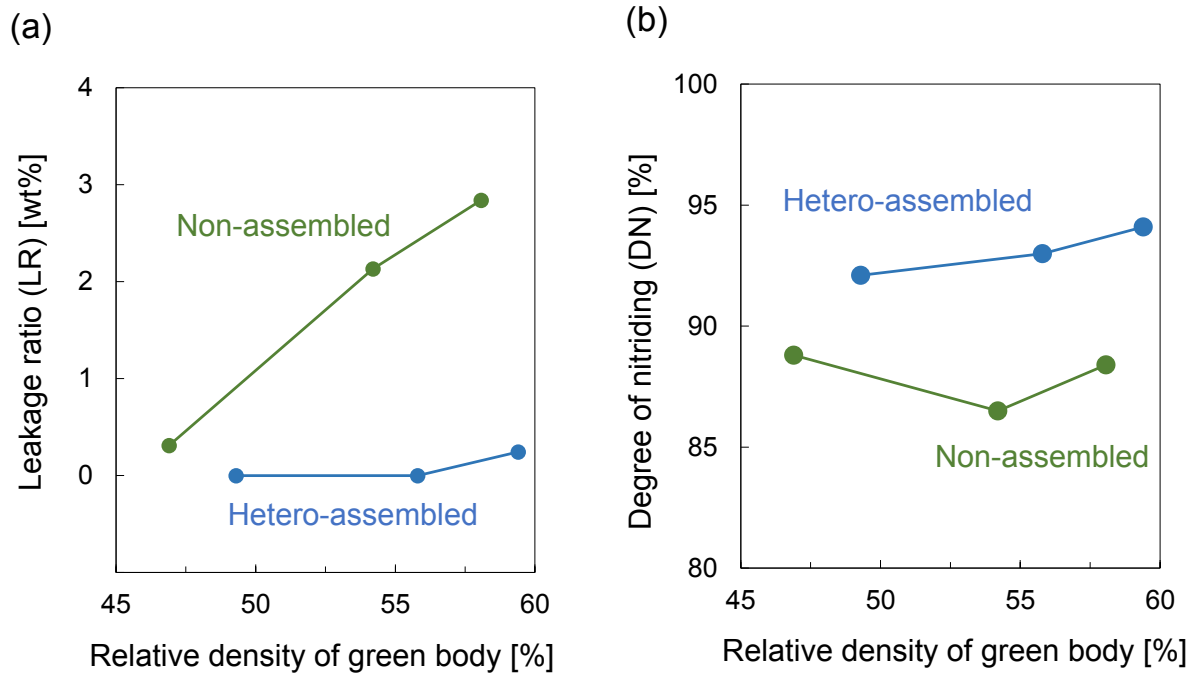


Fig. 4-19 (a) Leakage ratio of melted Si and (b) degree of nitriding of nitride bodies as a function of the relative density of Si-based green body.

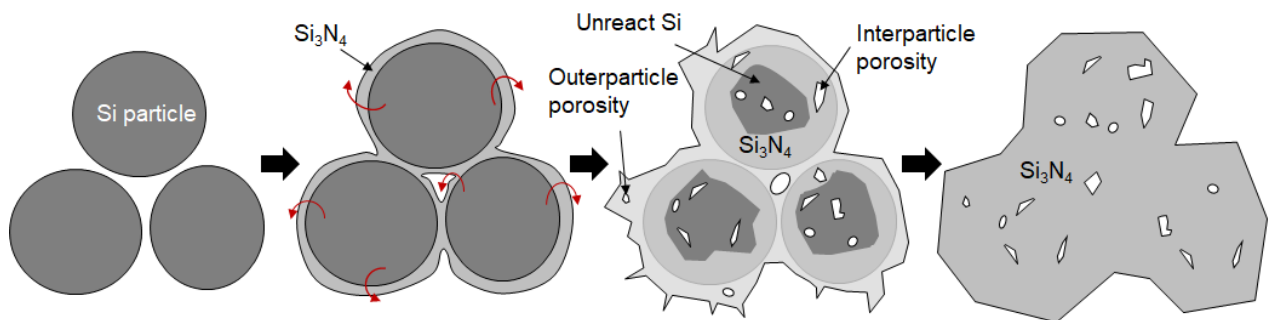


Fig. 4-20 Nitriding mechanism of Si particles.

このようにして生成される Si_3N_4 には低温で安定な $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ と高温で安定な $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ が存在する。 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ と $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の形成傾向に関しては、窒化反応を 1350°C 以下の低温域で行うと α 率が高く、高温域で行うと β 率が高い傾向がある[22,31]。 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ と $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の形成メカニズムについては、N 原子が固相・液相状態の Si と反応した場合に $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ が形成され、気相状態の Si と反応した場合に $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ が形成されると考えられている[30,32–39]。 Si_3N_4 を緻密化させるプロセスでは、高温条件下で焼結助剤から生成する液相によって焼結と緻密化が進行するが、 α -

Si_3N_4 が液相に溶解して $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ として析出して緻密化できるため焼結性が高く、 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ は焼結性が低いという特徴がある。したがって、窒化プロセスでは Si_3N_4 相の α 相率向上が要求される。そこで、XRD プロファイルによる Si_3N_4 の α 相率の定量結果 (**Fig. 4-21**) から、集積処理を経た窒化体では、成形体密度によらず非集積処理を経た窒化体に比べて高い α 相率を示した (**Fig. 4-22**)。集積処理によって成形体の異常発熱を抑制され、成形体内の温度が非集積処理を経た場合よりも相対的に低くなり、 α 相率が高くなったと考えられる。

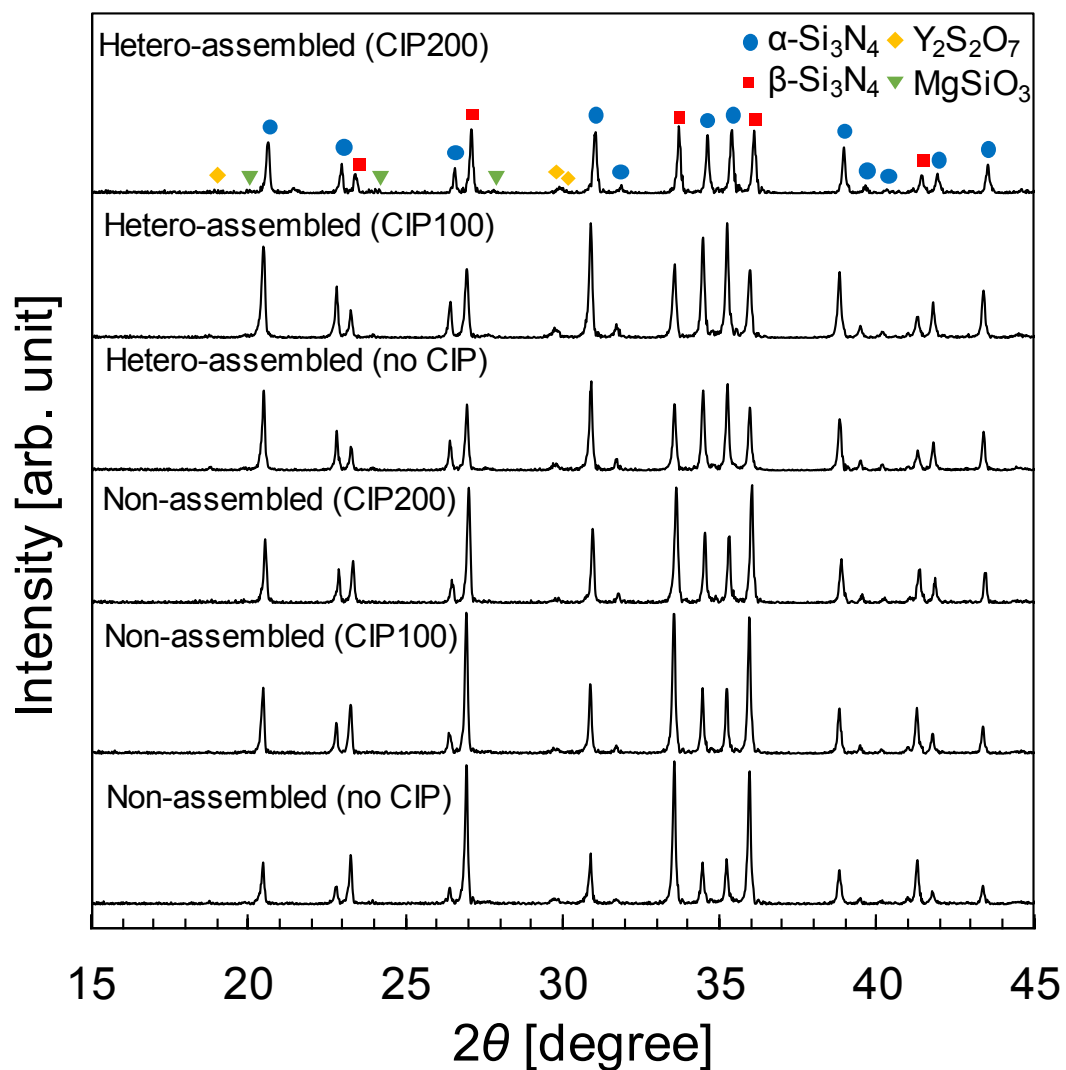


Fig. 4-21 XRD patterns of nitride bodies with various densities.

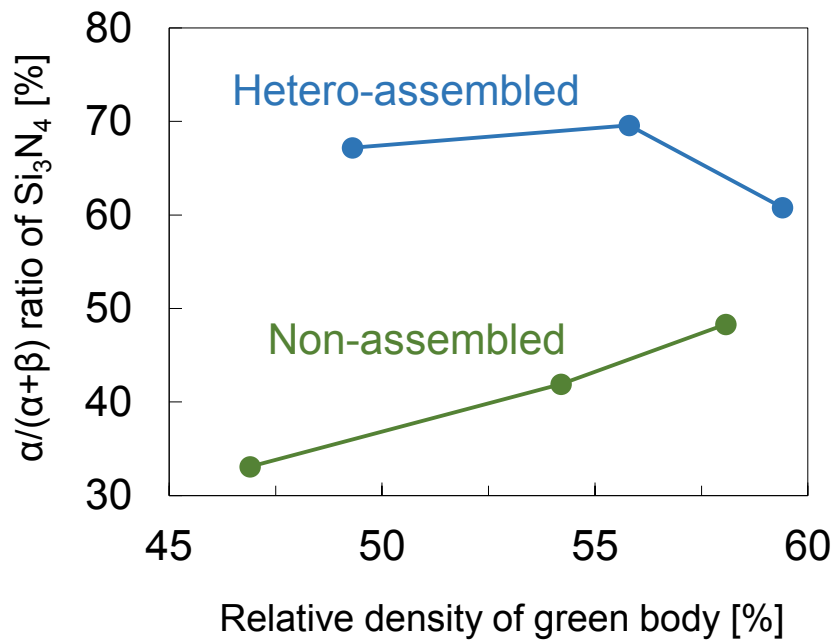


Fig. 4-22 Relation between $\alpha/(\alpha+\beta)$ phase ratio of Si_3N_4 and relative densities of Si-based green body before nitriding.

緻密化プロセスを考慮した場合、窒化体の気孔率・微構造が重要な評価指標として挙げられる。**Fig. 4-23** に成形体密度と窒化体の気孔率の関係を示す。閉気孔には大きな変化はなかったものの、開気孔率に大きな変化が表れた。集積処理を経た窒化体では、非集積処理を経た窒化体に比べて開気孔率が低いことが分かった。非集積処理を経た窒化体では、Si の溶融により Si の溶融経路が形成されたことに起因すると考えられる。また、研磨面・エッチング面の微構造を観察したところ、気孔径はいずれも $2\ \mu\text{m}$ 程度と違いは観察されなかったものの、集積処理を経た窒化体では Si 結晶粒間に効果的に液相を形成していることがわかった (**Fig. 4-24**)。液相は原料 Si 微粒子表面の SiO_2 、焼結助剤の $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$ の 3 成分が反応することで形成される。集積処理を経た場合では、 $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$ 粒子が均質に存在するため、効果的に低粘度な液相を生成し、Si 微粒子をよく濡らしたものと考えられる。

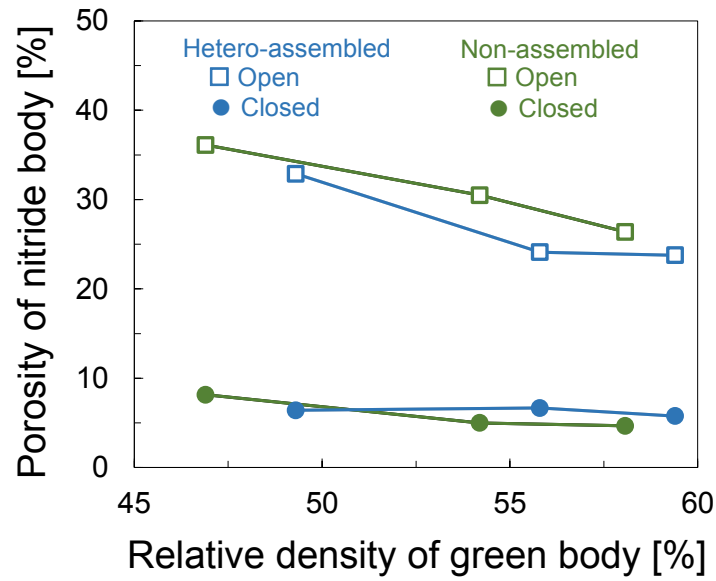


Fig. 4-23 Porosity of nitride bodies as a function of the relative densities of Si-based green bodies.

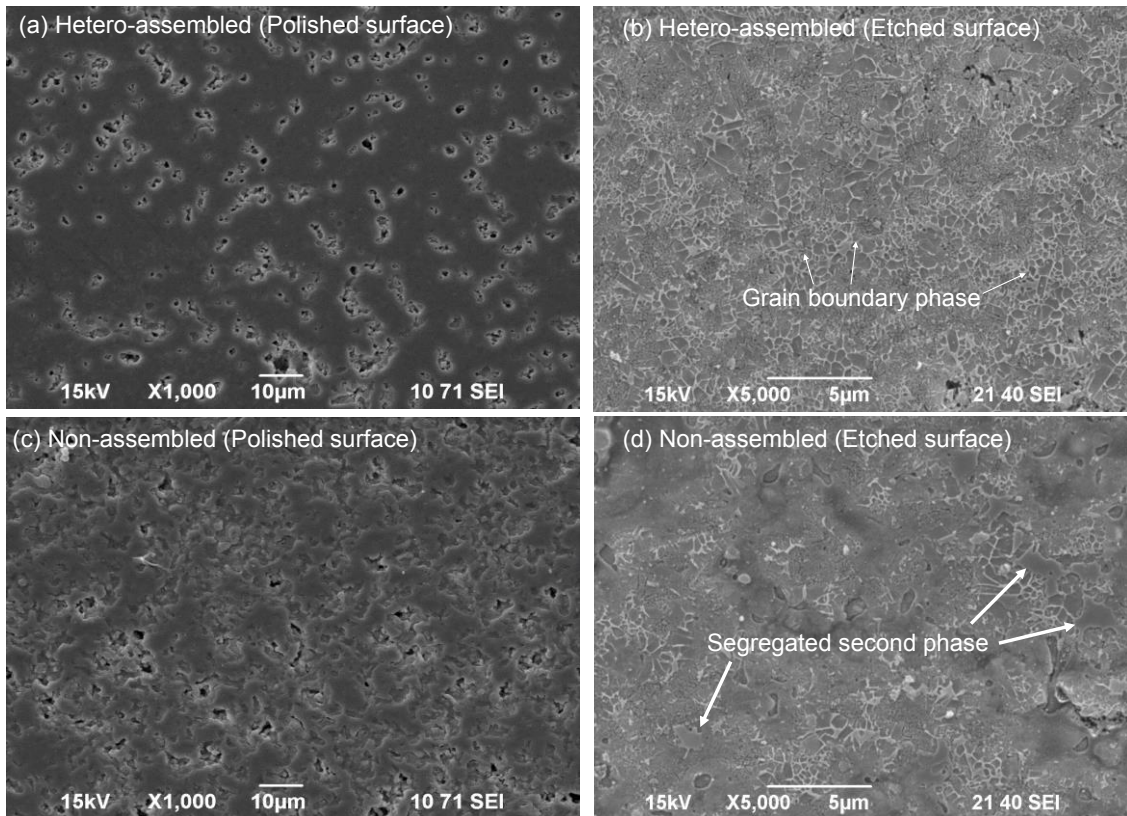


Fig. 4-24 SEM images of the nitride bodies prepared through the (a), (b) hetero-assembled and (c), (d) non-assembled processes. The left-side images contain the polished surfaces, and the right-side images depict the plasma-etched surfaces. The relative densities of the nitride bodies were 71% (for the hetero-assembled process) and 69% (for the non-assembled process).

4.3.4 焼結体の特性

得られた焼結体について構成相、微構造、密度などの各種特性を評価した。**Fig. 4-25** に焼結体の XRD プロファイルを示す。焼結体中にはいずれの条件も β - Si_3N_4 のみが同定され、微量な焼結助剂量であっても α - Si_3N_4 は溶解再析出を経て β - Si_3N_4 に相転移したことが分かった。**Fig. 4-26** には 200 MPa の CIP 処理を経た焼結体の研磨面およびエッチング面の微構造観察の結果を示す。非集積処理を経た窒化体（相対密度 69%）を焼結させた場合には粗大気孔が観察された一方で、集積処理を経た窒化体（相対密度 71%）を焼結させた場合は相対密度 98%まで緻密化できることが確認された。緻密化挙動を考察するために、成形体密度と焼結体密度の関係を **Fig. 4-27** に示す。集積処理を経た焼結体は、非集積処理を経た焼結体に比べて高い密度を示す傾向が認められた。また、**Fig. 4-28** に窒化体と焼結体の気孔率変化の関係を示す。集積処理を経た焼結体の開気孔率とその前身である成形体密度に関わらず非常に低いことが分かった。一方、非集積処理では開気孔率が高い傾向が観察された。Si の溶融経路が開気孔として残存したものと示唆される。以上から、集積処理を経た焼結体では、Si の溶融を防ぎつつ、窒化率・ α 相率の向上と焼結助剤の均質化によって、粗大気孔をつくることなく焼結性が向上するとともに効果的に液相が生成したことで緻密化が促進されたと考えられる。

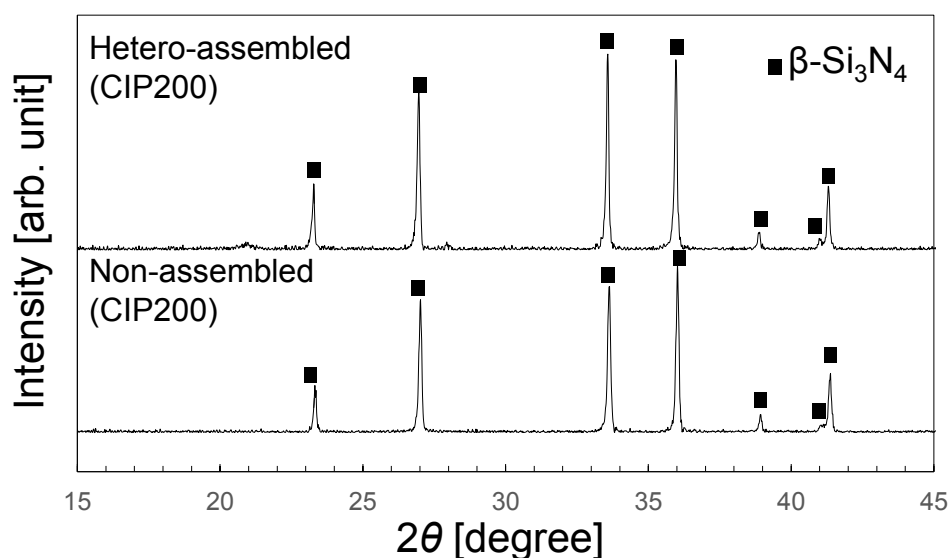


Fig. 4-25 XRD patterns of sintered bodies obtained from green bodies through 200 MPa of cold isostatic pressing.

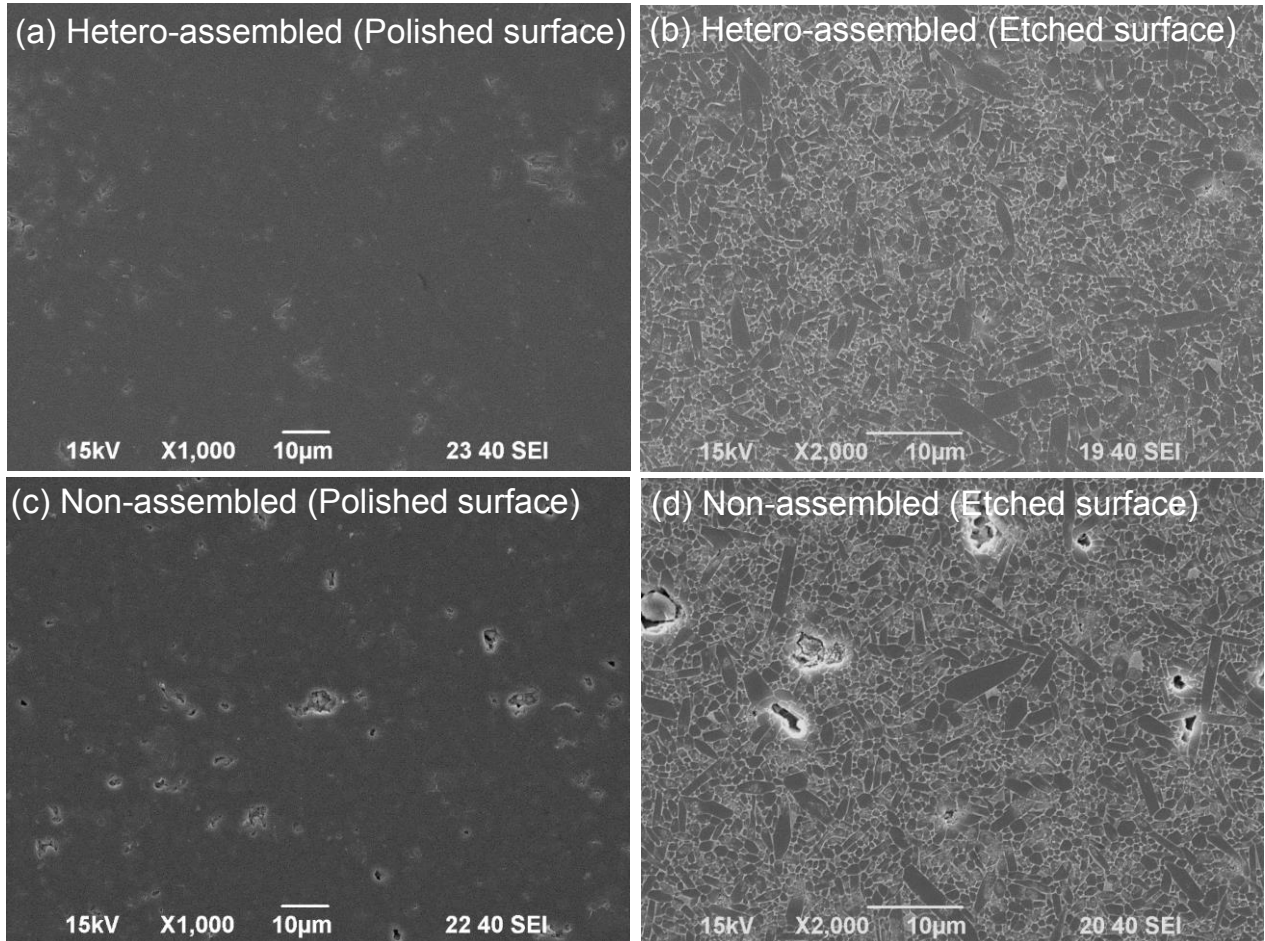


Fig. 4-26 SEM images of the sintered bodies prepared through the (a), (b) hetero-assembled and (c), (d) non-assembled processes. The left-side images contain the polished surfaces, and the right-side images depict the plasma-etched surfaces. The relative densities of the sintered bodies were 98% (for the hetero-assembled process) and 93% (for the non-assembled process).

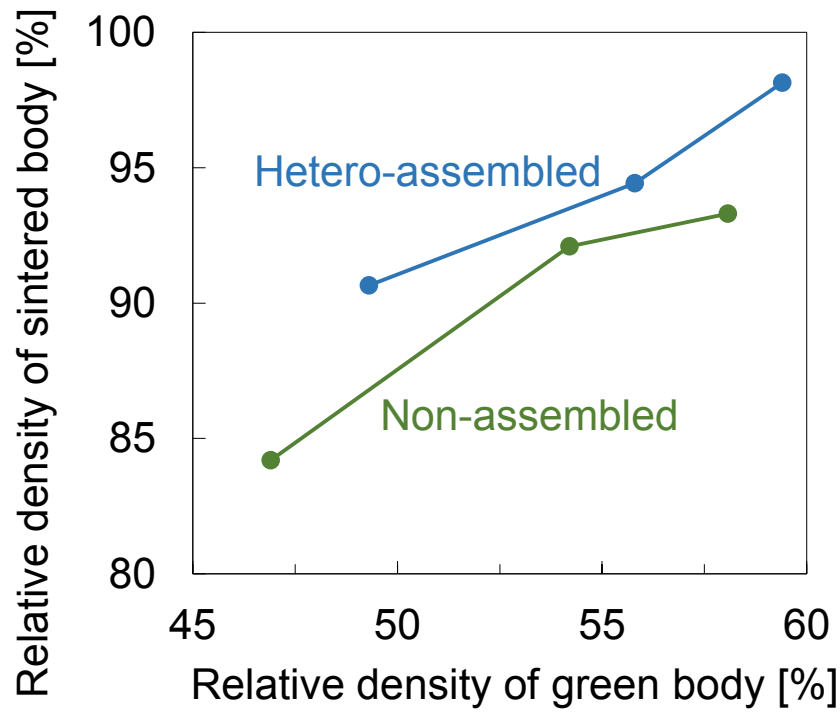


Fig. 4-27 Relation between relative densities of green body and those of sintered body.

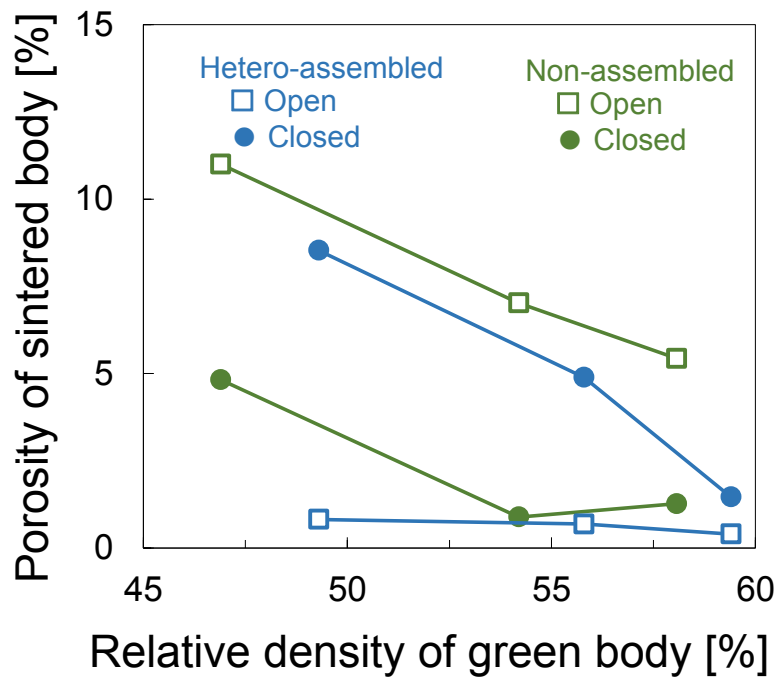


Fig. 4-28 Porosity of sintered- and nitride-bodies fabricated from hetero-assembled slurry and non-assembled slurry as a function of the relative densities of Si-based green bodies.

4.4 結論

本章では、第 2 章、第 3 章で構築した高濃度スラリー中における微粒子集合構造制御と分散安定化技術のセラミックプロセッシングへの応用例として、窒化ケイ素 (Si_3N_4) セラミックスのポスト反応焼結に使用する成形体の微構造設計への活用性を示した。構築した微粒子集合構造制御技術により、Si 粒子の表面上に焼結助剤である Y_2O_3 および MgO 微粒子が集積化した非水系高濃度スラリーの調製に成功した。本スラリーから成形体を作成すると焼結助剤微粒子によって Si 粒子どうしの接触が抑制された構造が得られることを明らかにした。さらに、この成形体微構造設計に基づき、Si の熔融を引き起こすことなく均質に成形体が窒化でき、緻密な Si_3N_4 焼結体を得られることを明らかにした。

文献

- [1] 藪田勝久, セラミックグロープラグ. セラミックス, **42** (2007) 672–674.
- [2] M.A. Janney, O.O. Omatete, C.A. Walls, R.G. Ogle, S.D. Nunn, G. Westmoreland, Development of Low-Toxicity Gelcasting Systems. *J. Am. Ceram. Soc.*, **81** (1998) 581–591.
- [3] S. Hampshire, Silicon Nitride Ceramics – Review of Structure, Processing and Properties. *J. Achiev. Mater. Manuf. Eng.*, **24** (2007) 43–50.
- [4] I. Khader, A. Renz, A. Kailer, D. Haas, Thermal and Corrosion Properties of Silicon Nitride for Copper Die Casting Components. *J. Euro. Ceram. Soc.*, **33** (2013) 593–602.
- [5] 川崎卓, 直接窒化法による窒化ケイ素粉末の経済性について. セラミックス, **36** (2001) 260–261.
- [6] 川崎卓, 窒化ケイ素粉末. セラミックス, **35** (2000) 919–922.
- [7] B. W. Sheldon, J. Szekely, J.S. Haggerty, Formation of Reaction-Bonded Silicon Nitride from Silane-Derived Silicon Powders: Macroscopic Kinetics and Related Transport Phenomena. *J. Am. Ceram. Soc.*, **7** (1992) 677–685.
- [8] J.A. Mangels, G.J. Tennenhouse, Densification of Reaction Bonded Silicon Nitride. *Am. Ceram. Soc. Bull.* **59** (1980) 1216–1222.

- [9] X. Zhu, Y. Zhou, K. Hirao, Post-Densification Behavior of Reaction-Bonded Silicon Nitride (RBSN): Effect of Various Characteristics of RBSN. *J. Mater. Sci.*, **39** (2004) 5785–5797.
- [10] L.K.L. Falk, R. Pompe, G.L. Dunlop, Development of Microstructure During The Fabrication of Si_3N_4 by Nitridation and Pressureless Sintering of Si: Si_3N_4 Compacts. *J. Mater. Sci.*, **20** (1985) 3545–3556.
- [11] H.J. Kleebe, G. Wötting, Influence of RBSN Characteristics on the Microstructural Development of Gas-Pressure Sintered Silicon Nitride. *Sci. Ceram.*, **14** (1988) 407–412.
- [12] H.J. Kleebe, G. Ziegler, Influence of Crystalline Secondary Phases on The Densification Behavior of Reaction-Bonded Silicon Nitride During Polstsintering under Increased Nitrogen Pressure. *J. Am. Ceram. Soc.*, **72** (1989) 2314–2317.
- [13] S.Y. Lee, K. Amoako-Appiagyei, H.D. Kim, Effect of $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ Seed Crystal on the Microstructure and Mechanical Properties of Sintered Reaction-Bonded Silicon Nitride. *J. Mater. Res.* **14** (1999) 178–184.
- [14] B.T. Lee, J.H. Yoo, H.D. Kim, Size Effect of Raw Si Powder on Microstructures and Mechanical Properties of RBSN and Gpsed-RBSN Bodies. *Mater. Sci. Eng. A*, **333** (2002) 306–313.
- [15] J.S. Lee, J.H. Mun, B.D. Han, H.D. Kim, Effect of $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ Seed Particles on The Property of Sintered Reaction-Bonded Silicon Nitride. *Ceram. Int.*, **29** (2003) 897–905.
- [16] J.S. Lee, J.H. Mun, B.D. Han, H.D. Kim, B.C. Shin, I.S. Kim, Effect of Raw-Si Particle Size on the Properties of Sintered Reaction-Bonded Silicon Nitride. *Ceram. Int.*, **30** (2004) 965–976.
- [17] 大角和生, 低級のケイ素を原料とした高強度・高靱性窒化ケイ素セラミックスの開発. *セラミックス*, **35** (2000) 938–941.
- [18] 北英紀, 日向秀樹, 平井岳根, 飯塚建興, 大角和生, 低級ケイ素を原料として二段階焼結法で作製した窒化ケイ素の組織と強度 *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **112** (2004) 214–218.
- [19] T. Wakihara, H. Yabuki, J. Tatami, K. Komeya, T. Meguro, H. Kita, N. Kondo, K. Hirao, Effect of Diluents on Post-Reaction Sintering of Silicon Nitride Ceramics. *Key Eng. Mater.*, **352** (2007) 185–188.

- [20] T. Wakihara, H. Yabuki, J. Tatami, K. Komeya, T. Meguro, H. Hyuga, H. Kita, *In Situ* Measurement of Shrinkage During Postreaction Sintering of Reaction-Bonded Silicon Nitride. *J. Am. Ceram. Soc.* **91** (2008) 3413–3415.
- [21] K. Jeong, J. Tatami, M. Iijima, T. Takahashi, Fabrication of Si_3N_4 Ceramics by Post-Reaction Sintering using $\text{Si}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ Nanocomposite Particles Prepared by Mechanical Treatment. *Ceram. Int.*, **42** (2016) 11554–11561.
- [22] B.-T. Lee, H.-D. Kim, Effect of Sintering Additives on the Nitridation Behavior of Reaction-Bonded Silicon Nitride. *Mater. Sci Eng. A*, **364** (2004) 126–131.
- [23] M. Iijima, N. Okamura, J. Tatami, Polyethyleneimine–Oleic Acid Complex as a Polymeric Dispersant for Si_3N_4 and Si_3N_4 -Based Multicomponent Nonaqueous Slurries. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **54** (2015) 12847–12854.
- [24] M. Iijima, Y. Kawaharada, J. Tatami, Effect of Fatty Acids Complexed with Polyethyleneimine on the Flowcurves of TiO_2 Nanoparticle/Toluene Suspensions. *J. Asian Ceram. Soc.*, **4** (2016) 277–281.
- [25] M. Iijima, N. Okamura, J. Tatami, Effect of Polyethyleneimine-Fatty acid Complex Type Dispersant Structure on the Overall Processing Chain of Si_3N_4 Ceramics using Multicomponent Non-aqueous Slurries. *Adv. Powder Technol.*, **29** (2018) 3440–3447.
- [26] JIS R 1634 : 1998 「ファインセラミックスの焼結体密度・開気孔率の測定方法」
- [27] JIS R 1640 : 2002 「窒化けい素の相組成分析方法」
- [28] A. Atkinson, P. J. Leatt, A. J. Moulson And E. W. Roberts, A Mechanism for The Nitridation Of Silicon Powder Compacts. *J. Mater. Sci.*, **9** (1974) 981–984.
- [29] A. J. Moulson, Reaction-Bonded Silicon Nitride: Its Formation and Properties. *J. Mater. Sci.*, **14** (1979) 1017–1051.
- [30] H.M. Jennings, On Reactions Between Silicon and Nitrogen: Part 1 Mechanisms. *J. Mater. Sci.*, **18** (1983) 951–967.
- [31] D.-V. Tuyen, Y.-J. Park, H.-D. Kim, B.-T. Lee, Formation of Rod-Like Si_3N_4 Grains in Porous SRBSN Bodies using $6\text{Y}_2\text{O}_3-2\text{MgO}$ Sintering Additives. *Ceram. Int.*, **35** (2009) 2305–2310.

- [32] S.M. Boyer, A. J. Moulson, A Mechanism for the Nitridation of Fe-Contaminated Silicon. *J. Mater. Sci.*, **13** (1978) 1637–1646.
- [33] R.E.D. Morgan, The α/β -Si₃N₄ Question. *J. Mater. Sci.*, **15** (1980) 791–793.
- [34] D.R. Messier, F.L. Riley, R.J. Brook, The α/β Silicon Nitride Phase Transformation, *J. Mater. Sci.*, **13** (1978) 1199–1205.
- [35] D. Campos-Loriz, F.L. Riley, Factors Affecting the Formation of the α - and β -Phases of Silicon Nitride. *J. Mater. Sci.*, **13** (1978) 1125–1127.
- [36] L.J. Bowen, R.J. Weston, T.G. Carruthers, R.J. Brook, Hot-Pressing and the α - β Phase Transformation in Silicon Nitride. *J. Mater. Sci.*, **13** (1978) 341–350.
- [37] L. J. Bowen, T. G. Carruthers, R. J. Brook, Hot-Pressing of Si₃N₄ With Y₂O₃ and Li₂O as Additives. *J. Am. Ceram. Soc.*, **61** (1978) 335–340.
- [38] K. Niihara, T. Hirai, Chemical Vapour-Deposited Silicon Nitride. *J. Mater. Sci.*, **12** (1977) 1233–1242.
- [39] D.P. Elias, M.W. Lindley, Reaction Sintered Silicon Nitride: Part 1 The Influence of Oxygen and Water Vapour Contamination on Strength and Composition. *J. Mater. Sci.*, **11** (1976) 1278–1287.

第 5 章

総括

本論文は、非水系高濃度スラリーにおける粒子集積化と分散安定化・流動化を両立するために、高度な高分子合成を伴わない会合体型高分子分散剤を使用した粒子表面の界面構造設計と非水溶媒中における粒子間相互作用の制御によって、非水系高濃度スラリーにおける集積化や流動性向上を実現するプロセス開発およびそのプロセスのセラミックプロセッシングへの活用性に関する研究をまとめたものである。本論文の前半(第2章、第3章)ではモデル粒子を使用して、非水系高濃度スラリーにおいて粒子集積化と流動性向上を実現できる粒子界面構造を設計した上で、分散・凝集メカニズムと最適な界面構造を提唱した。本論文の後半(第4章)では、本論文の前半で構築した高濃度スラリー中における微粒子集合構造制御と分散安定化技術のセラミックプロセッシングへの応用例として、窒化ケイ素(Si_3N_4)セラミックスのポスト反応焼結に使用する成形体の微構造設計への活用性を示した。各章で得られた結論を以下にまとめる。

第1章「序論」では、セラミックスを製造するためのセラミックプロセッシングの現状について整理し、セラミックス材料の高機能化や機能創出にむけた非水系高濃度スラリーの設計と制御に関する学術的・工学的課題を抽出した。解決が求められる主な課題として非水系高濃度スラリーにおける多成分粒子の集積化と流動性の向上が挙げられ、これらをセラミックプロセッシングへ活用できる粒子界面構造の設計と粒子間相互作用の制御が鍵である。これらの課題を受けて本論文では、高度な高分子合成を伴わない会合体型高分子分散剤を使用した粒子の界面構造設計と非水溶媒中における粒子間相互作用の制御に基づいて、非水系高濃度スラリーにおける多成分粒子の集積化と流動性の向上を実現する湿式粉体プロセスの開発を目的とした。さらに、非水系高濃度スラリー中における微粒子集合構造制御技術のセラミックプロセッシングへの活用性を実証することを目指した。

第2章「非水系溶媒中における微粒子の集合構造制御技術の開発」では、PEIをOAで変性した会合体型高分子分散剤(PEI-OA)を利用して非水溶媒中に均一に分散化する SiO_2 ナノ粒子を調製し、母材となる未処理のNi微粒子と非水溶媒中(約2 vol%)で混合することで集積粒子を形成させる手法を提案・実証し

た。はじめに、 SiO_2 ナノ粒子に対して PEI-OA を飽和吸着させることで、 SiO_2 ナノ粒子をトルエン中に分散化できることを明らかにした。次に、表面修飾 SiO_2 ナノ粒子の分散液へ表面未修飾の Ni 微粒子を添加することで、Ni 微粒子上に SiO_2 ナノ粒子が固定化されることを確認した。表面修飾 SiO_2 ナノ粒子の Ni 微粒子に対する吸着性を見積もったところ、試験した SiO_2 添加量の範囲 (Ni 微粒子に対して 0~20wt%) では高い吸着率で SiO_2 ナノ粒子が固定化されることを明らかにした。このように得られた Ni/ SiO_2 複合粒子は磁気回収後、代表的な非水系溶媒であるトルエンやテルピネオールへ高濃度分散 (約 20~31 vol%) が可能であった。集積粒子の最表面に PEI-OA で修飾された SiO_2 ナノ粒子が存在しているため、集積粒子として溶媒との界面親和性が改善され、粗大凝集体の生成が抑制されたものと考えられる。

第3章「高分子分散剤の構造設計に基づいた高濃度スラリーにおける微粒子の集合構造制御技術の開発」では、会合体型高分子分散剤の構造設計に基づき、より高濃度な条件 (50 vol%) で粒子集積化とスラリーの流動性向上を同時に実現する手法を提案・実証した。はじめに、粒子界面構造を簡便に設計するため、PAA を OAm で変性した会合体型高分子分散剤 (PAA-OAm) と OA 会合度を变化させた PEI-OA を設計・調製した。次に、各々の会合体型高分子分散剤を SiO_2 大粒子 (2.2 μm) および SiO_2 小粒子 (220 nm) に飽和吸着させた高濃度スラリーを設計した。これらのスラリーを混合することで、小粒子と大粒子上に固定した会合体型高分子分散剤間の相互作用により粒子を集積化させながら、高濃度スラリーの流動性を向上できることを明らかにした。さらに、PEI-OA の OA 会合度、大粒子上の小粒子被覆率、大粒子表面間距離などの諸因子が高濃度スラリーの安定性と微粒子の集積状態に及ぼす影響を明らかにした。

第4章「高濃度スラリーの微粒子集合構造制御技術を活用した Si-Y₂O₃-MgO 成形体の構造設計とポスト反応焼結」では、第2章、第3章で構築した高濃度スラリー中における微粒子集合構造制御と分散安定化技術のセラミックプロセッシングへの応用例として、窒化ケイ素 (Si_3N_4) セラミックスのポスト反応焼結に使用する成形体の微構造設計への活用性を示した。 Si_3N_4 セラミックスのポスト

反応焼結法は、安価な Si 粉体と焼結助剤粉体を使用して成形体を得た後、窒化と高温焼成を経て緻密な Si_3N_4 セラミックスを製造できる手法である。本手法では Si から Si_3N_4 への窒化に伴う反応熱により Si が溶解して欠陥を形成することがあり、この現象を抑制するために成形体中における Si 粒子同士の接触を抑制した微構造設計が重要であることが、乾式の粉体プロセス技術で明らかにされてきた。この様な成形体の微構造設計を湿式粉体プロセスで実現できれば、複雑形状の Si_3N_4 がポスト反応焼結法で作成できるなどの利点が期待される。構築した微粒子集合構造制御技術により、Si 粒子の表面上に焼結助剤である Y_2O_3 および MgO 微粒子が集積化した非水系高濃度スラリーの調製に成功した。本スラリーから成形体を作成すると焼結助剤微粒子によって Si 粒子どうしの接触が抑制された構造が得られることを明らかにした。さらに、この成形体微構造設計に基づき、Si の熔融を引き起こすことなく均質に成形体が窒化でき、緻密な Si_3N_4 焼結体を得られることを明らかにした。

以上の第2章、第3章、第4章での検討により、非水系高濃度スラリーにおける微粒子の集合構造制御と流動性向上の両立を実現する新しい湿式粉体プロセスを開発し、セラミックプロセスへの活用性も実証した。本論文で提案、実証した湿式粉体プロセス技術は、種々の材料や溶媒に適用できる汎用性の高い会合体型高分子分散剤を利用した手法であり、高分子、脂肪酸、脂肪族アミンなどの試薬選定や配合比調整などの簡便な方法で粒子界面構造の設計と粒子間相互作用の制御を実現できる点に特徴がある。したがって、幅広い材料種の選定や各種湿式粉体プロセスに適したスラリー設計が可能になると期待され、セラミック材料の機能設計に貢献できると考える。例えば、シート成形を介して製造される積層セラミックコンデンサの小型化・大容量に有効と考える。積層セラミックコンデンサの製造では、スラリーの分散性向上による $1\text{ }\mu\text{m}$ 厚以下のシート成形、内部電極層での Ni/BaTiO_3 粒子の集合構造制御による焼結収縮の抑制や焼成後の導電性確保が要求される。本論文の技術を適用することで、 Ni/BaTiO_3 スラリーの分散性を確保しながら、必要最低量の BaTiO_3 ナノ粒子によって Ni 層の焼結収縮抑制と導電性確保を両立できると考える。同様に、主材・添加物の組成・存在位置を制御したスラリーを使用することで、導電性を付与した AlN 基板な

どへの展開も期待できる。加えて、本論文で提案する設計・調製・表面処理が簡便な高分子分散剤は、スラリー設計に使用する粉体・溶媒・バインダーなどの選定自由度を高め、開発の加速や製造コストの削減が期待できる。また、非水系スラリーの設計指針は、光硬化性スラリー、粉体コーティング用・コロイド結晶用の速乾性インク、無機粒子を分散させたポリマーコンポジットなどの設計にも有効であることから、微構造制御により高靱性化させた人工歯冠のセラミック光造形、集積粒子の凹凸を利用した基板への撥水・曇り止め加工や角度依存性の構造色付与、カーボンファイバー／無機粒子集積体を高濃度充填した導電性高強度樹脂材料などへ応用・展開する価値があると考ええる。

本論文を構成する報文

章	筆者	タイトル	論文誌
2 章	Seitaro Morita Motoyuki Iijima Junichi Tatami	SiO ₂ nanoparticles surface modified with polyethyleneimine-oleic acid complex as stabilizers of Ni fine particles in dense nonaqueous suspensions	Advanced Powder Technology 28 (2017) 30–36.
3 章	Seitaro Morita Motoyuki Iijima Junichi Tatami	Hetero-assembly of colloidal particles in concentrated non-aqueous suspensions by polymer dispersant design	Advanced Powder Technology, <i>in press</i> .
4 章	Seitaro Morita Motoyuki Iijima Junichi Tatami	Microstructural control of green bodies prepared from Si-based multi-component non-aqueous slurries and their effects on fabrication of Si ₃ N ₄ ceramics through post-reaction sintering	Advanced Powder Technology 29 (2018) 3199–3209.

学会発表

<国際会議での口頭発表>

- 1) Seitaro Morita, M. Iijima, Junichi Tatami, Si based green body prepared through wet processing route and their microstructure effects on post-reaction sintering properties. 12th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology (PACRIM 12), USA (May 2017).
- 2) Seitaro Morita, M. Iijima, Junichi Tatami, Processing dense Al_2O_3 ceramics from photocurable slurries containing surface designed particles and small amount of multifunctional acrylates. Materials and Components for Energy and Environmental Applications (CMCEE 2018), Singapore (Jul. 2018)
- 3) Seitaro Morita, M. Iijima, Junichi Tatami, Particle assembling and stability improvement of non-aqueous dense suspensions based on surface interaction control using modified polymer dispersants, Euromat2019, Sweden (Sep. 2019)
- 4) Seitaro Morita, M. Iijima, Junichi Tatami, Colloidal hetero-assembly via acid-base interaction in fluid concentrated non-aqueous suspensions. Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering 2019 (APCCHE2019), Japan (Sep. 2019)

<国際会議でのポスター発表>

- 1) Seitaro Morita, M. Iijima, Junichi Tatami, Fabrication of Ni/SiO₂ composite particles through wet processing route in organic solvents and their stability in concentrated slurries”, The 5th Int'l Conf. on the Characterization and Control of Interfaces for High Quality Advanced Materials (ICCCI 2015), Japan (Jul. 2015)
- 2) Seitaro Morita, M. Iijima, Junichi Tatami, Stabilizing non-aqueous dense suspensions of Ni fine particles through forming composites with surface modified SiO₂ nanoparticles. The 15th Conference of the International Association of Colloid and Interface Scientists (IACIS 2015), Germany (May 2015)

＜国内会議での口頭発表＞

- 1) 森田聖太郎、多々見純一、飯島志行、『ポリエチレンイミン-オレイン酸会合体を用いた SiO₂ ナノ粒子の表面修飾と湿式複合化』、化学工学会群馬大会 2015 (2015 年 11 月)
- 2) 森田聖太郎、多々見純一、飯島志行、『多成分原料微粒子の湿式複合化とポスト反応焼結を用いた Si₃N₄ セラミックス作製プロセスへの応用』、化学工学会 第 48 回秋季大会 (2016 年 9 月)
- 3) 森田聖太郎、多々見純一、飯島志行、『湿式プロセスを用いた多成分原料微粒子の集合構造制御によるポスト反応焼結 Si₃N₄ セラミックスの作製』、第 32 回 日本セラミックス協会関東支部研究発表会 (2016 年 9 月)
- 4) 森田聖太郎、多々見純一、飯島志行、『焼結助剤と複合化した Si スラリーから調製した成型体微構造がポスト反応焼結を用いた Si₃N₄ セラミックス作製プロセスに及ぼす影響』、第 22 回 流動化・粒子プロセッシングシンポジウム (2016 年 12 月)
- 5) 森田聖太郎、多々見純一、飯島志行、『樹脂使用量を低減した光硬化性スラリーを用いた Al₂O₃ セラミックスの作製』、日本セラミックス協会 2018 年年会 (2018 年 3 月)
- 6) 森田聖太郎、多々見純一、飯島志行、『非水系スラリーの分散制御を目的としたポリアクリル酸-オレイルアミン会合体の設計』、日本セラミックス協会 第 31 回秋季シンポジウム (2018 年 9 月)
- 7) 森田聖太郎、多々見純一、飯島志行、化学工学会 第 50 回秋季大会『反応性高分子分散剤を用いて設計した低樹脂量型光硬化性 Al₂O₃ スラリーの硬化挙動制御因子』(2018 年 9 月)
- 8) 森田聖太郎、多々見純一、飯島志行、“SiO₂ nanoparticles surface modified with polyethyleneimine-oleic acid complex as stabilizers of Ni fine particles in dense nonaqueous suspensions”、粉体工学会 2018 年度 秋期研究発表会 (2018 年 11 月)【招待／受賞講演】
- 9) 森田聖太郎、多々見純一、飯島志行、『会合型高分子分散剤を用いた分散性非水濃厚スラリー中における微粒子集積化』、日本セラミックス協会 2019 年年会 (2018 年 12 月)

- 10) 森田聖太郎、多々見純一、飯島志行、『非水濃厚系スラリー中における微粒子集積化と分散安定化の両立に向けた界面設計』、粉体工学会 第 55 回夏期シンポジウム、(2019 年 8 月)

<国内会議でのポスター発表>

- 1) 森田聖太郎、多々見純一、飯島志行、『有機溶媒中における Ni 微粒子と SiO₂ ナノ粒子の湿式複合化と濃厚系スラリーの分散安定化』、化学工学会 第 80 年会 (2015 年 3 月)
- 2) 森田聖太郎、多々見純一、飯島志行、『アルミナ微粒子の界面構造設計に基づく濃厚系光硬化スラリーの開発』、粉体工学会 2017 年度 秋期研究発表会 (2017 年 10 月)

謝辞

本研究に関しまして、終始、適切丁寧なご指導をいただき、数々のご配慮をいただきました横浜国立大学大学院 環境情報研究院 飯島志行准教授、多々見純一教授に深く感謝の意を表します。

本研究を遂行するにあたり、適切かつ有用なご助言をいただきました、横浜国立大学大学院 鈴木淳史教授、荒牧賢治准教授、伊藤暁彦准教授、神奈川県立産業技術総合研究所 高橋拓実研究員に心より深く感謝致します。

本研究室の秘書である小池弘子氏には事務手続きなどに際してお世話になり、深く感謝申し上げます。

研究生を送るにあたり、お互いに励まして支え合い、苦楽を共にした同研究室のメンバーに対し、感謝の意を示します。

最後に、長期にわたる学生生活を支えて頂きました家族、友人に対して心から感謝の意を表します。

本論文は、ここには記しきれない多くの皆様のご援助によって遂行することができました。この場を借りて深く感謝を申し上げます。皆様にご指導して頂いたことを財産として、今後の研究に生かしていく所存であります。今後ともご指導、ご鞭撻よろしくお願い致します。

横浜国立大学大学院 環境情報学院
森田 聖太郎