法政大学学術機関リポジトリ
HOSEI UNIVERSITY REPOSITORY

PDF issue: 2025-07-01

# 混練操作条件がスラリー中の粒子分散･凝集状態に及ぼす影響の解明と材料プロセスへの応用に関する研究

関澤, 孝太 / SEKIZAWA, Kouta

(出版者 / Publisher)
法政大学大学院理工学研究科
(雑誌名 / Journal or Publication Title)
法政大学大学院紀要. 理工学研究科編
(巻 / Volume)
64
(開始ページ / Start Page)
1
(終了ページ / End Page)
2
(発行年 / Year)
2023-03-24
(URL)
https://doi.org/10.15002/00026317

# 混練操作条件がスラリー中の粒子分散･凝集状態に及ぼす影響の解明と材料プロセスへの応用に関する研究

ELUCIDATION OF KNEADING PROCESS CONDITIONS EFFECT ON THE PARTICLES DISPERSION IN SLURRIES AND ITS APPLICATION TO A MATERIAL FABRICATION PROCESS

関澤 孝太
Kouta SEKIZAWA
指導教員　森隆昌

法政大学大学院理工学研究科応用化学専攻修士課程

Kneading process is used to prepare high-viscosity slurries, however, the optimal kneading conditions are still unclear. In this study, we discussed the effect of the kneading process parameters, such as the gap and the rotation speed of the rolls, and the pass number, on the particles dispersion in the slurry for the conductive adhesive. The flow behavior of the conductive adhesive slurry and the volume resistivity of its dried film were investigated.

It was found that as the yield stress of the slurry increased, the volume resistivity of the dried film also decreased due to forming an effective conductive network of carbon particles sufficiently. When the shear stress applied to the slurry increased by decreasing the rolls gap, the standard deviations of the slurry apparent viscosity and the volume resistivity of the film decreased while the volume resistivity itself increased. Thus, it can be concluded that the gap and the rotation speed of rolls must be controlled properly in order to adjust the shear stress applied to the slurry for both low electric resistance and small standard deviation.

***Key Words*** *: Conductive adhesive, Kneading, Yield stress, Volume resistivity*

## １．緒言

高粘度のスラリーを調製する方法に混練がある．混練は電池など様々な分野で活用されている．これまでにも混練条件や混練方法に関する研究がなされてきたが，混練によって得られたスラリーの分散状態を評価しているものは少ない．分散評価が行われている場合も，スラリーの画像観察による評価[1]がほとんどで，スラリーの狭い領域の状態を観察したに過ぎず，スラリー全体の分散状態が評価できているとは言いがたい．したがって，混練条件とスラリーの分散状態及び製品特性との関係は未だに未解明な部分が多い．そこで本研究では，スラリーの流動曲線の測定から，スラリー全体の粒子の分散状態を評価することで，混練条件とスラリーの分散状態及び製品特性との関係を明らかにすることを試みた．本研究では樹脂中に導電性粒子を練り込んで作製される導電性ペーストを例に，混練条件を変化させてスラリーを調製し，スラリーの流動曲線を測定するとともに，スラリーを塗布，硬化したフィルムの体積抵抗率を測定することで，混練条件とスラリーの分散状態及び製品特性（体積抵抗率）との関係を議論した．導電性ペーストは導電性粒子と樹脂を混合したもので，鉛フリーで，低温で接着することができるため，はんだの代替品として注目されているが，どのような条件で混練すれば，導電性が向上するのか，その指針は明確になっていない．そこで，混練条件とスラリーの分散状態及び体積抵抗率の関係から導電性ペーストの場合に最適な混練条件についても考察する．

## ２．実験方法

### （１）スラリー調製

試料は導電性粒子にアセチレンブラック(AcB, 平均粒子径 40 nm，密度 1.95 g･cm$^{-3}$)，樹脂にビスフェノール a 型液状エポキシ樹脂，硬化剤に 3 or 4-メチル 1, 2, 3, 6-テトラヒドロ無水フタル酸，硬化促進剤に 1-メチルイミダゾールを使用した．粒子濃度は 2.30, 3.87 vol%とした．混練には 3 本ロールミル(BR-100VⅢ，アイメックス)を使用し，ロールのギャップを 10, 50, 100, 200 μm，パス回数を 1, 3, 6, 9, 15 とした．

### （２）スラリー特性評価

調製したスラリーの流動曲線を回転粘度計(Rheometer, Anton Paar)で測定し，見かけ粘度及び降伏値を算出した．

### （３）電極特性評価

調製したスラリーをスライドガラス上に塗布し，120℃で硬化させ，導電性フィルムを得た．電磁膜厚計(LE-370, ケツト化学研究所)を用いて導電性フィルムの膜厚を測定

した．また，抵抗率計(ロレスタ-GX MCP-T700,日東精工アナリテック)を用いて導電性フィルムの抵抗率を測定し，体積抵抗率を算出した．

## ３． 結果と考察

図 1 に AcB3.87 vol%のスラリーについて，ギャップを変えた場合の流動曲線の変化を示す．ギャップを小さくすると見かけ粘度，降伏値がともに減少することが分かった．

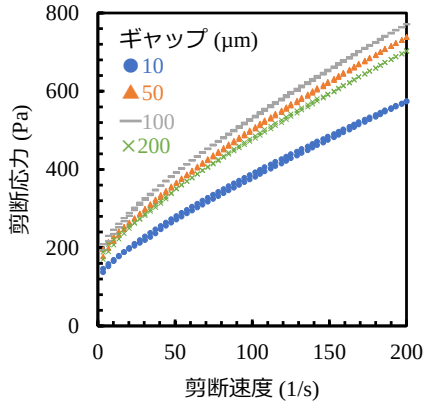


図 1　AcB 3.87 vol%のギャップ条件による流動曲線

図 2 に各混練条件で調製した粒子濃度 2.30, 3.87 vol%のスラリーの降伏値と，硬化後の導電性フィルムの体積抵抗率の関係を示す．粒子濃度 2.30, 3.87 vol%いずれのスラリーでも降伏値の増加に伴い，体積抵抗率が減少することが分かった．ここでスラリーの降伏値は粒子構造体の強度を示しており，粒子間力もしくは粒子接触点数の増加とともに大きくなる．今回のスラリーではスラリーの組成が一定であるため，混練条件によりスラリー中及びフィルム中の粒子構造が変化したことで降伏値が変化したと考えられる．すなわち，スラリー中の降伏値の増加は粒子接触点数が増加したことによるものであり，その結果，フィルムの体積抵抗率が減少したものと考えられる．

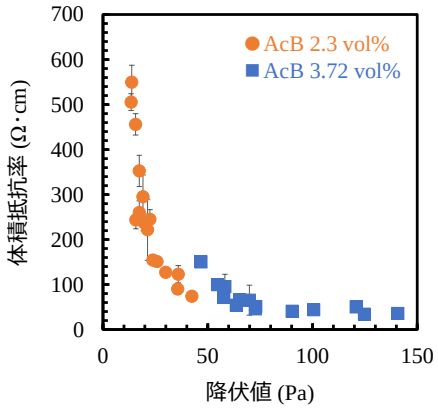


図 2　降伏値と体積抵抗率

図 3 に粒子濃度 2.30，3.87 vol%のスラリーについて，ロールミルのギャップがスラリーの見かけ粘度とフィルムの体積抵抗率のばらつき（標準偏差）に及ぼす影響を示す．いずれの粒子濃度においても，ギャップを狭めてせん断力が大きくなる条件で混練すると，見かけ粘度，体積抵抗率ともにばらつきが小さくなることが分かった．

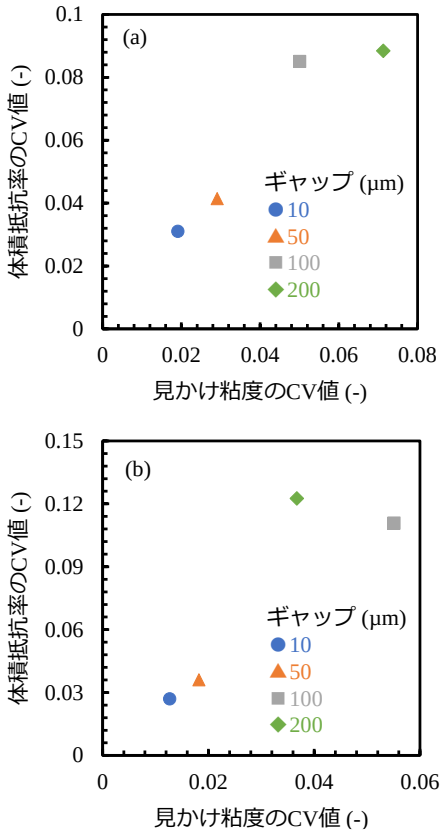


図 3　見かけ粘度と体積抵抗率の CV 値の関係
(a)AcB 2.30 vol%，(b)AcB 3.87 vol%

## ４． 結言

混練条件を変え，粒子集合状態の異なる導電性ペーストを調製し，スラリー評価と硬化後のフィルム特性評価を行った．その結果，同じスラリー組成でも混練条件を変えることでスラリーの降伏値が変わることが分かった．また，降伏値が大きくなると，スラリー中及び硬化後のフィルム中で導電粒子のネットワークを十分に形成することができるため，体積抵抗率が小さくなることが分かった．しかし，降伏値が大きいスラリーでは見かけ粘度と体積抵抗率のばらつきが大きくなった．そのため，ばらつきを減らしつつ，体積抵抗率が低くなる混練条件でスラリー調製をする必要がある．

### 参考文献


1) Ganiu Olowojoba, Shyam Sathyanarayana, Burak Caglar, Bernadeth Kiss-Pataki, Irma Mikonsaari, Christof Hubner, Peter Elsner: “Influence of process parameters on the morphology, rheological and dielectric properties of three-roll-mill multiwalled carbon nanotube/epoxy suspensions”, *Polymer*, **54**, 1, 188-198，(2013).