

スラリーの分散状態制御によるバインダーレスシート成形技術の開発

佐藤根 大士*, 馬場 康輔, 飯村 健次, 田口 翔悟, 山本 拓司

Development of Binder-less Sheet Forming Technology by Controlling the Dispersion State of Slurry

Hiroshi Satone*, Kousuke Baba, Kenji Iimura, Shougo Taguchi and Takuji Yamamoto

Received 27 December 2024; Accepted 17 February 2025

The effects of additive types and amounts on the slurry properties were investigated with the aim of preparing soft-flocculated slurries of barium titanate and developing a binder-less forming technique for flexible sheets using the prepared slurries. In addition, sheet forming was carried out using the prepared soft-flocculated slurry and the packing fraction and flexibility of the formed sheets were evaluated. As a result, the soft-flocculated slurry was prepared by preparing a well-dispersed slurry using polyelectrolyte and then adding molecules with opposite charges to the polyelectrolyte. The amount of addition at which the slurry had yield stress was attributed to the geometrical structure of the particles and was not affected by the type of additive. On the other hand, the magnitude of the yield stress was influenced by the valence and side chains of the added molecules. Using the prepared soft-flocculated slurry as a precursor, binder-less and highly packed sheets were successfully formed. It was found that there is an optimum value for the additive amount to form flexible sheets.

Keywords: Binder-less sheet forming, Slurry, Soft-flocculation, Ionic crosslinking, Reversible dispersion control.

1. 緒 言

セラミックス湿式成形プロセスは、鋳込み成形、シート成形、ゲルキャストリング、電気泳動堆積法など、さまざまな手法が存在する。これらのプロセスでは従来、バインダーや可塑剤などの各種添加剤との相溶性が高い、蒸発潜熱および表面張力が低いことによる成形後の乾燥が容易であるなどの利点から、各種有機溶媒が使用されてきた[1,2]。しかし近年では、環境面や健康面への配慮および、排水処理や設備コスト増加への対応から、水系プロセスによる製造が行われている[3–5]。

積層セラミックスコンデンサー、無機エレクトロルミネッセンスシートなど、電子部品に使用されるセラミックス製品はシート状のものが多く[6–8]、これらは一般的に求める性能の製品が得られる状態に調製したスラリーを用いて基板フィルム上に塗布・乾燥して製造される。大量生産プロセスでは、乾燥後に大型ロールで巻き取るというプロセスも存在する[9]。これらの製品には高い粒子の充填率が求められるため、一般的に緻密な成形体を得ることができる良分散状態に調製したスラリーが用い

られる。しかし、良分散スラリーは粘性が低くシート成形が困難であることに加え、仮にシートを成形できたとしても柔軟性が乏しく、その後の巻き取り工程で破損するという問題がある。このため、現状はスラリーに適度な粘性を付与して成形性を高め、得られるシートに柔軟性を付与するために大量の可塑剤やバインダーを添加している。Kristofferson ら[5]はバインダーの性能がシートの性能におよぼす影響について調査するため、水系アルミナスラリーを対象として、セルロースエーテル、ポリビニルアルコール、ラテックスの添加がスラリーの分散状態、レオロジー特性および充填性におよぼす影響を調査した。その結果、ラテックスを用いることで高充填率のグリーンシートが成形可能であると報告している。Isaka ら[10]は水系チタン酸バリウムスラリーを対象として、分散剤やバインダーの添加が、スラリー中の粒子の分散状態、 Ba^{2+} 溶出挙動およびシート焼成後の収縮率や湾曲におよぼす影響について調査した。その結果、バインダー添加量の増加に伴い、粒子の充填はより疎になることからシートは焼成時により収縮して湾曲すると報告している。Tanimoto ら[11]は水系リン酸三カルシウムスラリーを対象として、ポリアクリル酸をベースとしたバインダーの添加量がシートの特性におよぼす影響を調査した。その結果、バインダー含有量 5 mass%では焼結前の柔軟性が不十分、バインダー含有量 30 mass%ではスラリーの粘度制御に問題があり、バインダー含有量は 10 か

兵庫県立大学大学院工学研究科
(〒 671-2280 兵庫県姫路市書写 2167 番地)
Graduate School of Engineering, University of Hyogo
(2167 Shosha, Himeji, Hyogo 671-2280, Japan)
* Corresponding Author satone@eng.u-hyogo.ac.jp

ら 20 mass%が適していると報告している。

このようにバインダーや可塑剤についてさまざまな研究が行われているものの、大量のバインダーや可塑剤の存在はその後の熱処理プロセスで多量の二酸化炭素を排出することになり好ましくない。また、脱脂工程に長時間を要することからシート成形プロセス全体の長期化を招くことになる。さらに、バインダーや可塑剤の大量添加は、成形体充填率の低下など製品性能を低下させるという問題が発生する。環境に配慮したバインダーに関する報告[12-14]はあるものの、バインダーや可塑剤使用量の大幅な削減に関する報告は少ないのが現状である。

一方われわれは、大量生産プロセスのように良分散スラリーを大量に調製して長時間静置保管する場合、保管中に粒子が沈降堆積して緻密で固い堆積層が形成され、粒子の再分散が非常に困難になるという問題について解析し[15,16]その解決に取り組んできた。その中で、スラリーを良分散状態ではなく軟凝集状態とすることで、静置時は粒子間を緩く凝集させ網目構造が形成して疎で含水率が高い堆積層が形成される一方で、軽い振盪でネットワーク構造が崩れ一時的に良分散状態となる、簡易的な可逆的分散凝集状態制御を提案した。この考えのもと、金属氧化物粒子表面にポリカルボン酸アンモニウムを吸着させて良分散状態に調製したスラリーに Mg^{2+} をごく少量添加することで、イオン架橋による軟凝集性スラリーの調製に成功した[17]。また、静置したスラリーの降伏応力は添加する多価イオンのイオン半径によって異なることを明らかにし[18]、顔料系インクの長期保管技術への応用に成功している[19]。さらに、イオン架橋ではなく水素結合を利用することにより、非水系スラリーでも同様の分散状態制御が可能なることも明らかにした[20]。この分散状態制御技術をシート成形用スラリーに適用できれば、従来法よりもきわめて少ない添加剤量でフレキシブルなシートを成形できるのではないかと考えた。具体的には、水系で粒子間架橋に使用した多価イオンに替えて、両末端が電荷を持つ直鎖状の分子を使用することで、粒子間架橋点に柔軟性が生じ、シートにも柔軟性が得られると推測される。

以上のことから本報では、各種電子材料に用いられるチタン酸バリウムについて、水系での軟凝集スラリーの調製およびフレキシブルシートのバインダーレス成形を目的とし、軟凝集化添加剤の種類および添加量がスラリー特性におよぼす影響について調査した。加えて、調製した軟凝集性スラリーを用いてドクターブレード法でシート成形を行い、得られたシートの充填性および柔軟性を評価した。

2. 実験方法

2.1 試料

試料粉体として積層セラミックスコンデンサーの原材料であるチタン酸バリウム (HPBT-1: 公称粒子径 $0.8\ \mu\text{m}$, 粒子密度 $6020\ \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$, 富士チタン工業株式会社製) を、媒液としてイオン交換水を、分散剤としてポリ

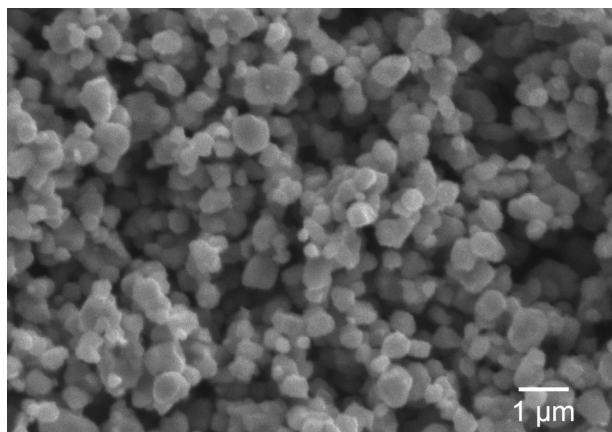


Fig. 1 SEM image of barium titanate powder

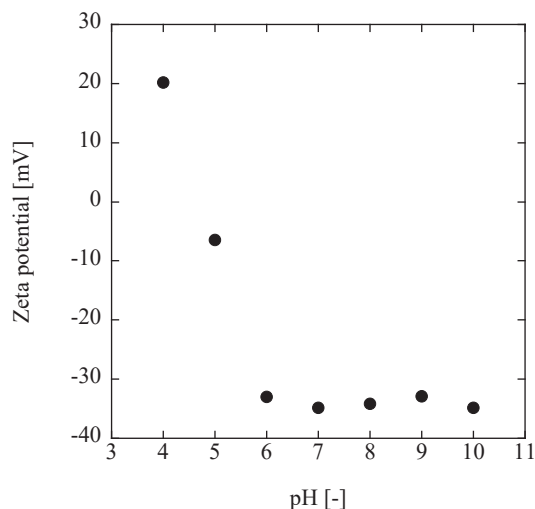


Fig. 2 Zeta potential of barium titanate powder as a function of pH

エチレンイミン (PEI, 平均分子量 10000, 富士フィルム和光純薬株式会社製) をそれぞれ用いた。試料粉体の電子顕微鏡写真およびレーザードップラー式ゼータ電位測定装置 (ZetaSizer Nano ZS, Malvern Panalytical 製) を用いて測定した試料粉体のゼータ電位と pH の関係を Fig. 1 および Fig. 2 にそれぞれ示す。試料粉体は球体に近い形状であり、pH 6 よりもアルカリ性域で負に帯電することがわかる。また、PEI は pH 8 よりも酸性域であれば NH 基にプロトンが十分に付加されて正に強く帯電するという報告がある[21]。これらのことから、分散剤を粒子表面に静電的に強く吸着させるため、試料混合時に塩酸および水酸化ナトリウム水溶液でスラリーの pH を 7 に調整することとした。

軟凝集剤は、粒子表面に吸着した PEI 間を架橋する必要があるため、水に溶解すると末端が負に帯電する 2 価以上の試料である必要がある。そこで、2 価のコハク酸二ナトリウム (富士フィルム和光純薬株式会社製)、グルタル酸二ナトリウム (TGI 製)、リンゴ酸二ナトリウム (富士フィルム和光純薬株式会社製) および、3 価のリン

酸三ナトリウム（キシダ化学株式会社製）を軟凝集剤として用いることとした。

2.2 スラリー調製および評価

本研究では前報と同様、まず試料粉体、媒液および分散剤を用いて良分散スラリーを調製した後、分散剤間を架橋する軟凝集剤を添加することによりスラリー全体を緩く凝集させる必要がある。そこで、良分散スラリーの調製条件を決定するため、PEIの吸着量および調製したスラリーの見かけ粘度測定を行った。吸着量は、各添加量の条件で調製したスラリーを遠心分離し、得られた上澄み液に含まれる有機炭素量を全有機炭素計（TOC-650, 東レエンジニアリング株式会社製）を用いて測定し、検量線から算出した未吸着のPEI量から物質収支をもとに算出した。見かけ粘度は、コーンプレート式回転粘度計（RST-CPS, Brookfield 社製）を用い、 1000 s^{-1} におけるせん断応力から算出した。

ベースとなる軟凝集剤添加前の良分散スラリーの調製は以下の手順で行った。良分散状態かつ、未吸着分散剤量をもっとも少ない条件で分散剤溶液と媒液を混合し、超音波バス中で5 min 攪拌して溶解させて分散剤水溶液を調製した。次に、試料粒子濃度が20 vol% (60.08 mass%)となるように粉体を分散剤水溶液に加え、5 min 超音波バス中で攪拌した。この際、塩酸または水酸化ナトリウム水溶液によりスラリーのpHを7に調整し、超音波照射の前後でpHに変化がないことを確認して、良分散スラリーとした。

次に、調製した良分散スラリーに軟凝集剤を添加し、スラリー状態におよぼす影響について調査した。実験では、あらかじめ飽和溶解度付近の水溶液を調製しておき、これを添加量が 0.001 から $0.1\text{ mol}\cdot(\text{g-dispersant})^{-1}$ （スラリーの質量基準で約 1.2×10^{-4} から $0.012\text{ mass\%}$ ）の範囲となるように添加し、超音波バス中で5 min 攪拌してサンプルスラリーとした。

サンプルスラリーは、見かけ粘度測定および動的粘弾性測定により評価を行った。見かけ粘度は前述と同様の条件で測定した。動的粘弾性測定は、コーンプレート式レオメーター（MCR 302e, Anton Paar 社製）を用いてひずみ分散モードで動的粘弾性測定を行った。スラリー内の粒子が構造体を形成している場合、ひずみが小さい範囲では固体的な状態となり貯蔵弾性率 G' が損失弾性率 G'' よりも大きく、ひずみが大きくなると構造が破壊されて液体的な状態となり G'' が G' よりも大きくなる。そこで、 G' と G'' が一致する点におけるせん断応力を降伏応力と考え、この値を用いてスラリーの状態を評価した。

2.3 軟凝集性スラリーを用いたシート成形および評価

調製した軟凝集性スラリーを用いてドクターブレード法によりシート成形を行った。卓上コーター（TC-3, 三井電気精機株式会社）に固定したポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム上に、ギャップ幅 $500\text{ }\mu\text{m}$ に設定したドクターブレードを用いてキャリア速度 $10\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ でスラリーを塗布後、室温環境下（約 20°C , 相対湿度約 30%）で72 h 以上乾燥させてシートを得た。得られた

シートを直径 15 cm の円柱にPETフィルムごと巻きつけ、24 h 経過後にひび割れや破損の有無を目視で確認し柔軟性を評価した。さらに、シートを約 30 mm 四方に切り出して 110°C で24 h 乾燥させたのちに 1000°C で仮焼し、アルキメデス法を用いて充填率を算出した。また比較対象として、軟凝集性スラリーの調製に用いたものと同一条件の良分散スラリーに平均重合度 500 のポリビニルアルコール（PVA, キシダ化学株式会社製）を、スラリーの質量基準で10 から20 mass% (0.007 から $0.016\text{ mol}\cdot(\text{g-dispersant})^{-1}$) 添加したスラリーを調製し、上記と同様の方法でシート成形および評価を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 軟凝集性スラリーの評価

pH 7におけるPEIのチタン酸バリウム表面への吸着等温線および各添加量のスラリーの見かけ粘度を Fig. 3 に示す。分散剤吸着量が飽和状態となり、未吸着分散剤量をもっとも少ない $1.2\text{ mg}\cdot(\text{g-particle})^{-1}$ の条件が、見かけ粘度も低く良分散状態であると考えられることから、この添加量をベースとなる良分散スラリーの調製条件とした。

Fig. 4 に軟凝集剤添加量がスラリーの見かけ粘度におよぼす影響を示す。2 価および3 価のいずれの添加剤でも添加量 $0.003\text{ mol}\cdot(\text{g-dispersant})^{-1}$ 付近で見かけ粘度が上昇し、 0.02 から $0.04\text{ mol}\cdot(\text{g-dispersant})^{-1}$ で最大となりそれ以上の添加量ではほぼ一定となった。次に Fig. 5 に軟凝集剤添加量が降伏応力におよぼす影響を示す。添加量が低い範囲では $G' < G''$ であったためプロットがないが、いずれの軟凝集剤でも添加量 $0.004\text{ mol}\cdot(\text{g-dispersant})^{-1}$ では降伏応力が発現する。その後、見かけ粘度と同様に添加量とともに降伏応力は増加し、添加量 0.02 から $0.03\text{ mol}\cdot(\text{g-dispersant})^{-1}$ 付近で一定となった。見かけ粘度、降伏応力ともに、値の大小は異なるが軟凝集剤の種類によらず傾向が変化する添加量は同一であることから、幾何学的な要因でこの現象が発生しているのではないかと

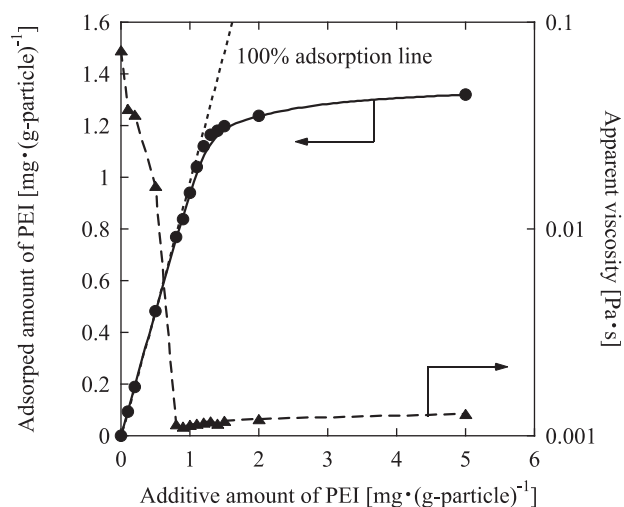


Fig. 3 Adsorption isotherm of dispersant and apparent viscosity of slurry as a function of the additive amount of dispersant

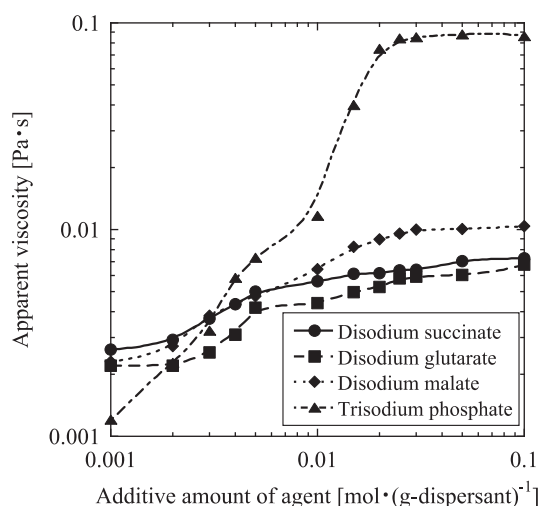


Fig. 4 Effect of the additive amount of agent on the apparent viscosity of slurry

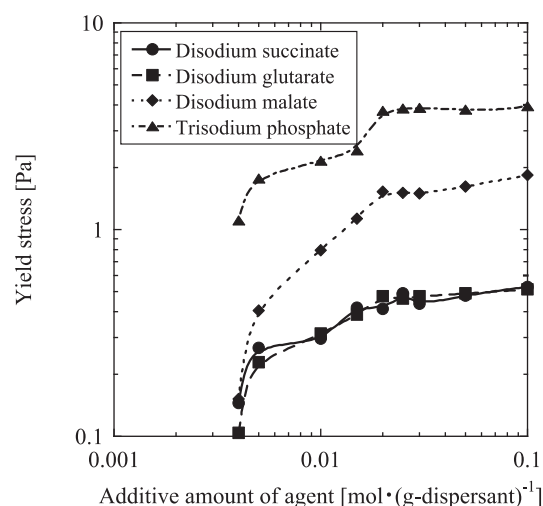


Fig. 5 Effect of the additive amount of agent on the yield stress of slurry

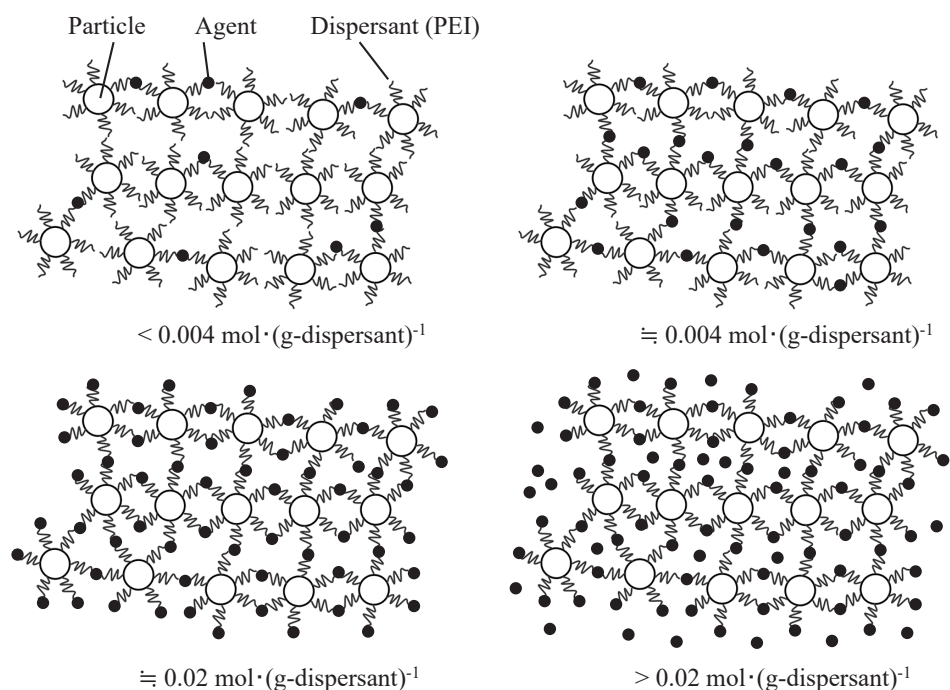


Fig. 6 Schematic illustration of the relationship between particle structure and additive amount of agent

と考えられる。Fig. 6 に模式図を示す。添加量の少ない範囲では、粒子の架橋点が少なくネットワーク構造を形成できないため、降伏応力は発現せず見かけ粘度も低い。添加量 $0.004 \text{ mol} \cdot (\text{g-dispersant})^{-1}$ 付近で架橋点数がネットワーク構造を形成できる数に達し、ここで $G' = G''$ となる点が発現し見かけ粘度も急激に増加する。さらに添加量が増えると、添加剤はネットワーク粒子未架橋部分を架橋するため、添加量の増加とともにネットワーク構造は強くなり、降伏応力および見かけ粘度は添加量とともに増加する。添加量 $0.020 \text{ mol} \cdot (\text{g-dispersant})^{-1}$ 付近で未架橋点がほぼなくなり、それ以上添加しても溶媒中に存在するのみでネットワークの強さには影響しなくなるため、降伏応力および見かけ粘度は変化しなくなると思

えられる。Fig. 7 にリンゴ酸ナトリウムを用いた軟凝集性スラリーから採取した上澄み液中に含まれる TOC 濃度を示す。添加量 $0.020 \text{ mol} \cdot (\text{g-dispersant})^{-1}$ 付近で TOC 濃度が急激に増加しており、この添加量付近から未吸着の軟凝集剤が増加するという Fig. 6 のイメージが正しいことを示唆している。なお、ランダム配列において、粒子がほかの粒子と必ず接触する粒子濃度はおよそ 10 vol% 以上という計算結果となり、実験的にも同様の濃度でネットワーク構造が形成されたとの報告があることから[22]、本手法も同様に 10 vol% 以上のスラリーに適用可能と考えられる。

軟凝集剤の種類がおよぼす影響について、まず添加剤の価数に着目すると、2 価と 3 価では価数の大きい 3 価

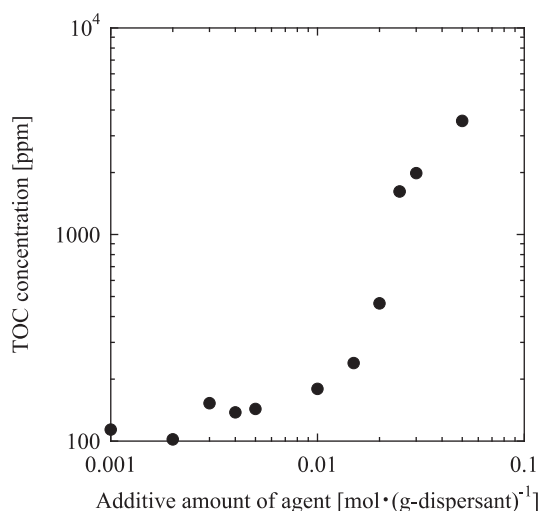


Fig. 7 TOC concentration in supernatant liquid from the slurry with disodium malate added as a function of additive amount of agent

のリン酸ナトリウムの見かけ粘度および降伏応力が大きくなっており、価数が大きいことでより強く粒子間を架橋し、より強固なネットワークを形成したためと考えられる。一方で2価の軟凝集剤間を比較すると、リンゴ酸ナトリウムはほかの2価の添加剤と比較して降伏応力が高い。リンゴ酸ナトリウムは主鎖に極性を有するOH基が存在しており、この影響でほかの2価の添加剤よりも強く架橋したと考えられる。

以上の結果から、軟凝集剤の種類および添加量を変えることで高精度なスラリー制御が可能といえる。

3.2 軟凝集性スラリーを用いて成形したシートの評価

スラリー評価結果から、2価のリンゴ酸ナトリウムと3価のリン酸ナトリウムをシート成形の添加剤として選択した。加えて、比較対象としてPVA添加によって調製したスラリーを用いてシート成形を行った。軟凝集剤添加量は、 $G' > G''$ となり始める $0.005 \text{ mol} \cdot (\text{g-dispersant})^{-1}$ 、値が一定となる $0.025 \text{ mol} \cdot (\text{g-dispersant})^{-1}$ および過剰に添加した $0.100 \text{ mol} \cdot (\text{g-dispersant})^{-1}$ の3種類とした。成形したシートの評価結果を **Tables 1~3** にそれぞれ示す。リンゴ酸ナトリウムを用いたスラリーでは添加量 $0.1 \text{ mol} \cdot (\text{g-dispersant})^{-1}$ で、リン酸ナトリウムを用いたスラリーでは 0.025 および $0.1 \text{ mol} \cdot (\text{g-dispersant})^{-1}$ 以上の条件で柔軟性のあるシートが成形できた。PVA添加スラリーは、スラリー質量基準で20 mass% ($0.016 \text{ mol} \cdot (\text{g-dispersant})^{-1}$) 添加の条件でシート成形可能であり、得られたシートは柔軟性を有していた。

シート充填率に着目すると、軟凝集スラリーから成形したシートの充填率は、すべてPVA添加スラリーから成形したものよりも高い充填率となり、本手法の有用性が示された。これは塗布乾燥後のシートに残存した添加剤の影響と考えられる。PVA添加スラリーと軟凝集スラリーの添加剤添加量を比較すると、物質質量基準では約20倍の添加量であり、この大量のPVAが粒子間隙を埋めることでシートに柔軟性が付

Table 1 Results of evaluation of sheets formed from slurry with disodium malate added

Additive amount [mol·(g-dispersant) ⁻¹]	0.005	0.025	0.1
[mass%]	6.4×10^{-4}	0.0032	0.013
Flexibility	NG	NG	OK
Sheet			
Packing fraction [%]	62.157	60.932	59.053

Table 2 Results of evaluation of sheets formed from slurry with trisodium phosphate added

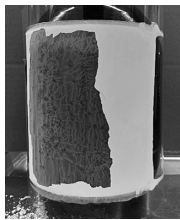
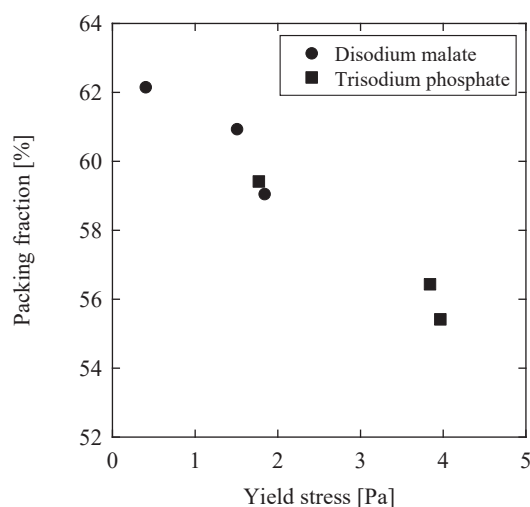
Additive amount [mol·(g-dispersant) ⁻¹]	0.005	0.025	0.1
[mass%]	5.9×10^{-4}	0.0030	0.012
Flexibility	NG	OK	OK
Sheet			
Packing fraction [%]	59.408	56.435	55.418

Table 3 Results of evaluation of sheets formed from slurry with PVA added

Additive amount [mol·(g-dispersant) ⁻¹]	0.007	0.011	0.016
[mass%]	10	15	20
Flexibility	-	-	OK
Sheet	Not formable	Not formable	
Packing fraction [%]	-	-	47.548

与される。しかしながら、乾燥後も大量の PVA が粒子間隙に存在し、充填率測定前の熱処理でも乾燥時の構造を維持するため、測定されたシート充填率は低くなったと考えられる。軟凝集スラリーから成形したシートに着目すると、リンゴ酸ナトリウムでは軟凝集剤添加量の増加とともに充填率は低下するもののその減少量は小さく、実験したすべての添加量で充填率が 55% 以上という高充填率であった。一方で、リン酸ナトリウムはリンゴ酸ナトリウムと比較して充填率の低下が大きかった。**Fig. 8** に、降伏応力がシート充填率におよぼす影響を示す。降伏応力とシート充填率の間には負の相関関係があることがわかる。ただし、このプロットのうち柔軟性のあるシートを成形できたのは降伏応力がおよそ 1.8 Pa 以上の条件であった。本手法で調製した軟凝集性スラリーは、過去の結果[17,18]と同様にスラリー状態では粒子間の緩いネットワーク構造が形成されて粒子はほとんど沈降しない。このことから、PET フィルム上にスラリーを塗布した直後は、薄く塗布されたスラリー内で粒子間の緩いネットワーク構造が形成されると考えられる。このネットワーク構造を保ったままスラリーが乾燥した場合、得られるシートの充填率は調製したスラリーの体積濃度と近い値になるはずであるが、得られたシートの充填率はこれよりも高い値であったことから、乾燥過程で構造体が崩れて再配列することでシートが緻密化し、粒子間には表面の分散剤と添加剤の架橋が存在することで柔軟性が付与されたと考えられる。この際、降伏応力があまりにも小さい条件では再配列後の粒子間架橋が不十分となり十分な柔軟性が付与できないと考えられる。一方で、粒子間を強く架橋して強固なネットワークを形成するような条件では、乾燥過程での再配列が不十分となりが大きくなると充填率が低下しており、リン酸ナトリウムのように粒子間を強く架橋させてしまうものを使用すると、成形過程での粒子の再配列が阻害されてしまうため、充填率が低下するという結果になったと考えられる。本手法で得られたシートの柔軟性には、室温乾燥では除去されない吸着水が影響する可能性があるため、乾燥条件の影響については今後の検討項目としたい。

以上の結果から、軟凝集性スラリーを用いて高充填率

**Fig. 8** Effect of the yield stress of slurry on the packing fraction of formed sheet

かつ柔軟性のあるシートのバインダーレス成形を行うには、柔軟性のあるシートを成形できる範囲でより低い降伏応力となる条件を選択することが重要であるといえる。

4. 結 言

各種電子材料に用いられるチタン酸バリウムについて、水系での軟凝集スラリーの調製およびフレキシブルシートのバインダーレス成形を目的とし、軟凝集化添加剤の種類および添加量がスラリー特性におよぼす影響について調査した。また、調製した軟凝集性スラリーを用いてドクターブレード法でシート成形を行い、得られたシートの充填性および柔軟性を評価した。

その結果、高分子電解質分散剤の一つである PEI を粒子表面に吸着させて良分散スラリーを調製したのち、PEI とは逆電荷を持つ 2 価以上の分子を添加することで、軟凝集性スラリーを調製できることがわかった。また、スラリー中の粒子がネットワーク構造を形成することにより降伏応力が発現するため、降伏応力が発現する添加量は幾何学的要因で決まり、添加剤の種類にはよらないことが明らかになった。一方で、発現する降伏応力の大き

さは添加剤の価数および側鎖の種類の影響を受けることが明らかになった。

調製した軟凝集性スラリーを用いてドクターブレード法によりシート成形を行ったところ、いずれのスラリーでも従来法に比べてきわめて少ない添加剤量でシートの成形が可能であり、すべての条件でバインダー添加スラリーよりも高充填率のシートを成形できた。その中で、降伏応力がおよそ 1.8 Pa 以上のスラリーから成形した

シートには柔軟性があり、バインダーレスで高充填かつ柔軟性のあるシート成形に成功した。今後は、本技術のより幅広い系への適用が期待される。

〔謝辞〕本研究の一部は、粉体工学情報センターおよび JSPS 科研費 22H00575, 23K04478 の助成により行われた。ここに記して謝意を表する。

References

- [1] J. Gurauskis, C. Baudin, A. J. Sanchez-Herencia, Tape casting of Y-TZP with low binder content, *Ceram. Int.* 33 (2007) 1099–1103.
- [2] C. Zhou, B. Jiang, J. Fan, X. Mao, L. Pan, Y. Jiang, L. Zhang, Y. Fang, Translucent Al_2O_3 ceramics produced by an aqueous tape casting method, *Ceram. Int.* 42 (2016) 1648–1652.
- [3] M. Trunec, P. Stastny, J. Kelar, M. Pazderka, Effect of plasma treatment of polymeric tape carriers on wetting behaviour of aqueous ceramic tape casting slurry, *Ceram. Int.* 45 (2019) 9381–9385.
- [4] B. Zhang, J. Ging, K. Wei, S. Yue, C. Jiang, J. Ma, The instructive role of mechanical properties of polyvinyl alcohol film in the process of YSZ tape calendaring, *Ceram. Int.* 46 (2020) 17010–17017.
- [5] A. Kristoffersson, E. Roncari, C. Galassi, Comparison of different binders for water-based tape casting of alumina, *J. Eur. Ceram. Soc.* 18 (1998) 2123–2131.
- [6] A. Roosen, New lamination technique to join ceramic green tapes for the manufacturing of multilayer devices, *J. Eur. Ceram. Soc.* 21 (2001) 1993–1996.
- [7] E. Mercadelli, A. Gondolini, D. Montaleone, P. Pinasco, A. Sanson, Innovative strategy for designing proton conducting ceramic tapes and multilayers for energy applications, *J. Eur. Ceram. Soc.* 41 (2021) 488–496.
- [8] M. Jabbari, R. Bulatov, A. I. K. Tok, C. R. H. Bahl, E. Mitsoulis, J. H. Hattel, Ceramic tape casting: A review of current methods and trends with emphasis on rheological behaviour and flow analysis, *Mater. Sci. Eng. B* 212 (2016) 39–61.
- [9] J. Huei-Feng, F. Dogan, Aqueous processing and mechanical properties of PLZT green tapes, *Mater. Sci. Eng.* 283 (2000) 56–64.
- [10] Y. Isaka, H. Shiomi, K. Inaoka, Effects of the amount of dispersant and binder on slurry and sheet properties in aqueous tape casting of barium titanate, *J. Soc. Mater. Sci., Jpn.* 60 (2011) 500–503.
- [11] Y. Tanimoto, T. Hayakawa, K. Nemoto, Characterization of sintered TCP sheets with various contents of binder prepared by tape-casting technique, *Dent. Mater.* 23 (2007) 549–555.
- [12] J. Marie, J. Bourret, P. Geffroy, T. Chartier, M. Bienia, V. Chaleix, L. Picton, A. Smith, Impact of bio-based binders on rheological properties of aqueous alumina slurries for tape casting, *J. Eur. Ceram. Soc.* 41 (2021) 5593–5601.
- [13] R. Krishnan P. P., S. Vijayan, P. Wilson, P. Arun Kumer, Aqueous tape casting of alumina using natural rubber latex binder, *Ceram. Int.* 45 (2019) 18543–18550.
- [14] F. Snijkers, A. de Wilde, S. Mullens, J. Luyten, Characterization of sintered TCP sheets with various contents of binder prepared by tape-casting technique, *J. Eur. Ceram. Soc.* 24 (2004) 1107–1110.
- [15] H. Satone, T. Mamiya, A. Harunari, T. Mori, J. Tsubaki, Solidification mechanism of the sediment formed by particle settling—Analysis of the final state of the sediment, *Adv. Powder Technol.* 19 (2008) 293–306.
- [16] H. Satone, T. Mamiya, A. Harunari, T. Mori, J. Tsubaki, Solidification mechanism of the sediment formed by particle settling—Analysis of the formation of the solidified layer, *Adv. Powder Technol.* 20 (2008) 41–47.
- [17] H. Satone, K. Iimura, M. Suzuki, A. Nasu, Reversible control method for particle dispersion and flocculation using ionic crosslinking of polyelectrolytes, *J. Jpn. Soc. Colour Mater.* 91 (2018) 357–361.
- [18] H. Satone, K. Iimura, N. Minami, A. Nasu, Effect of multivalent ions on ionic crosslinking of polyelectrolytes adsorbed on particle, *J. Soc. Powder Technol., Japan* 56 (2019) 496–500.
- [19] A. Nasu, R. Fukuhara, T. Katsuyama, N. Okamoto, H. Satone, Development of titanium dioxide suspension utilizing reversible dispersion flocculation control and its application to inkjet, *J. Jpn. Soc. Colour Mater.* 93 (2020) 236–241.
- [20] H. Satone, N. Imaida, N. Mouri, K. Iimura, A. Yasu, Reversible control method for particle dispersion and flocculation in nonaqueous solvent, *J. Soc. Powder Technol., Japan* 59 (2022) 291–296.
- [21] T. Uchikoshi, T. Hisashige, Stabilization of yttria aqueous suspension with polyethylenimine and electrophoretic deposition, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 110 (2002) 840–843.
- [22] J. Tsubaki, Geometrical analysis of particle system dispersed in liquid, *J. Chin. Inst. Chem. Eng.* 35 (2004) 47–54.