解説

様々な圧力測定を利用したスラリー中の粒子分散・凝集状態評価

森 隆昌*

法政大学生命科学部環境応用化学科, 〒184-8584 東京都小金井市梶野町 3-7-2.

Evaluation of Particles Dispersion and Flocculation State in Slurries
by Using Various Pressure Measurement

Takamasa MORI*

Dept. Chemical Science and Technology, Hosei University, 3-7-2 Kajino-cho, Koganei, Tokyo 184-8584, Japan.

Received June 6, 2018; Revised July 17, 2018; Accepted July 21, 2018

ABSTRACT

In this paper, we introduce novel slurry characterization techniques, the hydrostatic pressure measurement and the osmotic pressure measurement. In the hydrostatic pressure measurement, the particles dispersion and flocculation state in the slurry containing the micron or sub-micron particles be determined from the decreasing rate of its hydrostatic pressure (the time change of the hydrostatic pressure). The hydrostatic pressures of single and multi component slurries are introduced and their particles dispersion and flocculation states are discussed.

On the other hand, the osmotic pressure measurement can evaluate the particles dispersion and flocculation state in slurries containing the nano particles. It was demonstrated that the osmotic pressure of the nano particles slurry increased as the particles in the slurry well dispersed, corresponding to the particles concentration of the sampled slurry after ultracentrifugation.

KEY WORDS

slurry, particle dispersion, hydrostatic pressure measurement, osmotic pressure measurement

1 はじめに

鋳込み成形やシート成形などのセラミックス湿式成形プロセスでは、プロセスの出発となるスラリー（粒子懸濁液）の特性を制御することが重要である¹⁾。湿式成形によって製造される製品の特性が、スラリーの特性、特にスラリー中の粒子分散・凝集状態に強く依存することは既に広く認知されており、研究開発段階のみならず、プロセス管理の一貫としても、様々な方法でスラリー中の粒子分散・凝集状態の評価・制御が行われてきている²⁾。

各プロセスによって望まれるスラリー中の粒子分散・凝集状態は異なるため、スラリー最適化のためには、まず現状のスラリーにおいて、粒子分散・凝集状態がどうなっているのかを的確に評価することが必要不可欠である。このスラリー中の粒子分散・凝集状態の評価は、長年にわたり様々な方法で取り組まれてきたことではあるが、「的確に」評価できているのかどうか問題であると我々は考えている³⁻⁶⁾。それは、

今なお多くの産業現場で、スラリー評価結果のみからでは製品特性を完全に予測・制御できないという話を聞くからである。

そこで、本稿では、スラリー評価の現状を概観するとともに、上記の様なスラリー評価に関する産業界の要望に応えられるようにと開発してきた新しいスラリー評価法である沈降静水圧測定法及び浸透圧測定法について紹介する。

2 スラリー評価の現状

スラリー中の粒子分散・凝集状態を評価する方法としては様々なものが提案され、また商品化されている。現状のセラミックス成形では主にサブミクロン程度以上の粒子からなるスラリーが使われていることが多いため、このようなスラリーを対象とした粒子分散・凝集状態の評価法をあげると、重力・遠心沈降挙動の観察を利用した評価法（沈降法）⁷⁾、レーザー回折・散乱法による粒子径分布測定を利用した評価法⁸⁾、回転粘度計による見かけ粘度の測定を利用した評価法⁹⁾、超音波減衰法¹⁰⁾、あるいは篩い分けによる評価法などがある。中でも比較的よく使われている沈降法、レーザー回折・

* Corresponding author, E-mail: tmori@hosei.ac.jp

散乱法による粒子径分布測定を利用する方法、回転粘度計による見かけ粘度の測定を利用する方法についてごく簡単に現状を述べる。

沈降法は、スラリー中の粒子が溶媒との密度差で沈降することを利用した評価方法であり、原理的には古くから知られている方法である。近年では光の透過を利用して沈降途中のスラリー中の粒子濃度分布まで計測できる評価装置も市販されている。沈降法はセラミックス成形プロセス用のスラリー評価でも使用されており、噴霧乾燥顆粒の形状や密度との関係を報告した例¹¹⁾、鋳込み成形体の密度と沈降後の堆積物の充填率の関係を報告した例¹²⁾がある。一方で、近年の多様化したスラリーの中には、電池材料スラリー（黒色）のように、沈降挙動の観察が極めて困難なスラリーもある。

次にレーザー回折・散乱法による粒子径分布測定について述べる。この方法は、スラリーにレーザー光を照射したときに、レーザー光が粒子に当たり散乱することを利用し、散乱パターンから粒子径（粒子径分布）を求める方法である。スラリー中の粒子が凝集している場合の方が、分散している場合よりも粒子径が大きくなることから、粒子の分散・凝集状態を定量評価できるとするものである。粒子径分布測定装置は多くのセラミックス関連企業で使用されているため、これを利用したスラリー評価も広く実施されているようであるが、前述の通り、製品特性を予測できないという話は多い。その原因であるが、我々は「粒子濃度」にあると考えている。Fig. 1はWoodcockの式¹³⁾により計算したスラリーの濃度（体積濃度）と粒子間距離の関係を表している。計算はセラミックス成形でよく用いられると言うことで、サブミクロン（0.5 μm ）粒子を想定した。セラミックス成形で用いられるスラリーは一般的に高粒子濃度であり、体積濃度で40～50%にもなるスラリーもある。このような高粒子濃度のスラリーは直接レーザー回折・散乱法で測定することはできず、ほとんどの場合、希釈してから粒子径分布を測定し、スラリー評価している。場合によっては何万倍、あるいはそれ以上希釈することも珍しくない。この時、粒子間距離は2～3桁も広がることになる。したがって、粒子間距離が全く異なる状況で評価した結果で製品特性が完全に予測できないの

はある意味では当然と考えられるかもしれない。希釈操作によって、凝集体がほぐれてしまう可能性があること、また、粒子間距離が桁違いに広がり粒子衝突頻度が少なくなるために、ほぐれた凝集体が再び形成されにくい状況になることに留意することが重要であると考えられる。

回転粘度計による見かけ粘度測定も広く行われている。「見かけ粘度が低い＝スラリー中の粒子が良く分散している＝緻密な成形体ができる」とされ、見かけ粘度の値でスラリーを最適化、管理しようとされてきた。確かにこのような考え方はかなりのスラリーではまることが知られているが、その一方で、見かけ粘度が最も低いスラリーから最も密度の高い成形体を得られなかったという、見かけ粘度と充填性のミスマッチが報告された例も複数存在している¹⁴⁻²⁰⁾。例えばFig. 2¹⁴⁾に示すアルミナスラリーの例（アルミナ：AES-11E、住友化学、0.48 μm 、分散剤：ポリカルボン酸アンモニウム、粒子濃度35 vol%の水系スラリー）では、見かけ粘度（B型粘度計で測定、相当剪断速度12.4 s^{-1} ）が最も低くなる分散剤添加量よりもわずかに多く分散剤を加えて見かけ粘度が少し高くなったスラリーから、最も密度の高い成形体（この図はスラリーを重力沈降させた時の堆積層の充填率を示しているが、堆積層充填率の大小と成形体密度の大小とはよく一致することがわかっている）が得られることを示している。他にもGreenwoodら¹⁶⁾は、バインダ添加量を変化させた水系アルミナスラリーのシート成形において、焼結体密度の大小がスラリーの見かけ粘度の大小と完全には一致しないことを、Davies¹⁸⁾らはポリアクリル酸アンモニウム（分散剤）の添加量を変えたアルミナスラリーで見かけ粘度の大小と成形体密度の大小が完全には一致しないことを報告している。

あるいは、高橋ら²⁰⁾は見かけ粘度測定結果とスラリーの直接観察結果を比較し、見かけ粘度には差がないスラリーであっても、直接観察した粒子分散状態には明確な違いがある場合があると報告しており、これも見かけ粘度とスラリー中の粒子分散・凝集状態とのミスマッチの例と言える。

このように見かけ粘度測定は広く実施されており、分散状態を的確に評価できたという報告例^{21,22)}もあり、有力なスラリー評価手法の1つではあるが、上記の様なケースもあるこ

Fig. 1 Relationship between particle concentration and surface distance.

Fig. 2 Apparent viscosity and final packing fraction of sediment for alumina slurries¹⁰⁾.

とは考慮してスラリー条件の最適化に利用することが望ましいと考えられる。

3 沈降静水圧測定法によるスラリー評価

3.1 沈降静水圧測定法の原理

以上のようなこれまでのスラリー評価法に対する考察から、セラミックス成形プロセスを制御し、スラリー評価から製品特性を予測するためには、スラリーの濃縮過程（粒子濃度がスラリー調製時の濃度から成形体に近い濃度（密度）まで増加していく過程）における粒子分散・凝集状態（の変化）を捉えることが重要であるという考えに至った。これは粒子濃度が増加すると平均粒子間距離が縮まり、粒子衝突頻度が増加するため、粒子が凝集する可能性が高くなることから、調製直後には粒子が分散していたスラリーでも粒子濃度が増加すると凝集する場合があるからである²³⁾。本稿ではセラミックス製品の重要な特性の1つである密度を予測・制御するという観点から、我々が開発した新しいスラリー評価法の概要を紹介する。

まず、セラミックス製品（焼結体）の密度は、焼結前の成形体の密度に強く依存している。成形体の密度がある程度高くなければ、焼結工程をいかに工夫しても、それだけで密度の高い製品を得ることは困難である。したがって、スラリー評価によって製品の密度を予測・制御するということは、成形体の密度を予測・制御することに他ならない。この成形体の密度制御が重要であるという考え方は広く認知されていることである。そこで、以下ではアルミナスラリーを例に、スラリー評価結果と成形体密度がどのように関係するのか、それを踏まえて、どのようなスラリー評価法で何を評価するの

が成形体密度を予測する上で有効であるのかを述べることにする。

今回は、スラリー評価として広く行われている見かけ粘度の測定と、前述の「スラリーの濃縮過程における粒子分散・凝集状態（の変化）を捉えることが重要」という考えに基づき我々が提案している沈降静水圧測定法^{6,23-27)}について比較した結果を示す。見かけ粘度測定についてはすでに多くのテキストもあるためここでは省略するが、回転粘度計、レオメーターによって測定される特性値である。Fig. 3には沈降静水圧測定法の概要を示す。評価したいスラリーを沈降管に入れ静置する（重力場で沈降させる）というところは、従来の回分沈降試験と同様である。このとき、スラリーの液面から深さ h_0 の位置で静水圧を測定するというところが新規な点である。Fig. 3に示したように、スラリー中の全粒子が浮遊している場合には、媒液が粒子を支えるため、スラリーを入れた容器底部の静水圧は全粒子の質量と媒液の質量の和に相当する。このときの圧力が $P_{\max}$ [Pa]である。 $P_{\max}$ は、スラリーの密度 ρ_s [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]を使って以下のように求めることができる。

$$P_{\max} = \rho_s g h_0 \quad (1)$$

$$\rho_s = \phi \rho_p + (1 - \phi) \rho_l \quad (2)$$

ここで h_0 [m]は液面から圧力測定部までの深さ、 ϕ [-]はスラリー中の粒子体積分率、 ρ_p , ρ_l [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]はそれぞれ粒子及び溶媒の密度である。一方、粒子がすべて沈降し、堆積層を形成した場合、粒子の質量は沈降管の底で支えられるために、底部の静水圧は媒液のみの静水圧となる。このときの圧力が $P_{\min}$ ($=\rho_l g h_0$)である。いずれのスラリーにおいても静水圧は沈降に伴って $P_{\max}$ から $P_{\min}$ まで変化するが、粒子が凝集し

Fig. 3 Schematic illustration of hydrostatic pressure measurement.

Fig. 4 Relationship between apparent viscosity and final packing fraction of sediment.

Fig. 5 Relationship between the time at $P = P_{min}$ and final packing fraction of sediment.

ているスラリーでは、粒子が良く分散しているスラリーに比べ、底部への粒子の堆積速度が速くなるため、静水圧の減少速度が大きくなる。したがって、この静水圧の減少速度の違いから粒子集合状態を評価することができる。また、この評価法では沈降に伴ってスラリー層の粒子濃度は増加していくため前述の「スラリーの濃縮過程における粒子分散・凝集状態（の変化）」を捉えることができる。Fig. 4²⁴⁾には従来法であるスラリーの見かけ粘度測定結果と、成形体密度（ここでは成形体密度の大きさと相関がある沈降試験後の堆積層の最終充填率を示してある）の関係を示す。この図は一次粒子径が3 μm の研磨材を粒子濃度が30 vol%となるように水と混合したスラリーの結果で、スラリーのpHを変化させることで分散・凝集状態を制御している。図から分かるように、pH 4.3, 5.1, 5.5のスラリーを比較すると、これらの見かけ粘度の差はごくわずか（2 mPa·s）であるにも関わらず、成形体密度に相当する堆積層の最終充填率は0.1以上異なっている。すなわち、見かけ粘度の評価のみから成形体密度を精度良く予測・制御することが難しいことを示している。一方で、沈降静水圧測定結果から求めた「スラリーの濃縮過程における粒子分散・凝集状態（の変化）」を表す指標と堆積層の最終充填率との関係をFig. 5²⁴⁾に示す。沈降静水圧測定結果から「スラリーの濃縮過程における粒子分散・凝集状態（の変化）」を表す指標として、静水圧が P_{min} に達するまでの時間をとっている。静水圧が P_{min} に達するまでの時間が長くなるほど、粒子が完全に堆積するまでに時間がかかることを意味し、濃縮過程全体を通して粒子が分散して堆積したことを表している。図から分かるように、静水圧が P_{min} に達するまでの時間が長くなるほど、成形体密度に相当する堆積層充填率が高くなっており、緻密な成形体、製品が得られることが期待される。静水圧が P_{min} に達するまでの時間の違いは、濃縮過程全体を通した粒子分散状態の違いを表していることから考えると、この関係は妥当であり、従来の見かけ粘度測定よりも精度良く成形体、焼結体密度を予測・制御できる可能性があると期待される。

Fig. 6 Hydrostatic pressure curves of LiCoO_2 slurries²³⁾.

3.2 沈降静水圧測定法の多成分スラリーへの応用

前節のような単成分の粒子のスラリーを沈降静水圧測定法で評価した例以外に、多成分の粒子のスラリー評価に応用した例²⁵⁾についても紹介する。ここではリチウムイオン電池正極スラリーについて述べる。リチウムイオン電池正極スラリーは活物質と導電剤と呼ばれる2成分の粒子に分散剤、バインダーが添加されたスラリーである。ここでは、リチウムイオン電池正極スラリー中の大部分の重量を占める活物質粒子単独のスラリーと活物質・導電剤の混合スラリー（実際の電極スラリー）の2つを評価し、その結果を比較することで、スラリー設計指針の決定に役立てた。Fig. 6²⁵⁾に活物質粒子単独のスラリーの、Fig. 7²⁵⁾に活物質・導電剤の混合スラリーの沈降静水圧測定結果を示す。使用した活物質、導電剤はそれぞれコバルト酸リチウム（平均粒子径10 μm 、密度4.3 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ）、アセチレンブラック（平均粒子径50 nm、密度2.0 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ）である。これらを活物質粒子単独のスラリーでは粒子濃度が48 vol%となるように、活物質・導電剤の混合スラリーでは粒子濃度が50 vol%となるように n -メチル-2-ピロリドンと混合した。この時添加する高分子添加剤の種類を変化させて異

Fig. 7 Hydrostatic pressure curves of $\text{LiCoO}_2 / \text{AcB}$ slurries²³⁾.

なる特性を持つ5種類のスラリーを調製した。高分子添加剤の詳細は非開示のため、No. 1～No. 5とのみ表記するが、ここでは多成分粒子の分散状態が違う場合に、沈降静水圧測定ではどのような違いがでるのかに注目する。まず活物質単独のスラリーでは、No. 5の添加剤の場合が最も沈降静水圧の減少速度が遅く、活物質の分散状態が最も良いことが分かる。興味深いのは活物質・導電剤の混合スラリーになると、活物質単独ではそれほど分散がよくなかった（沈降静水圧の減少速度が大きかった）No. 2, 3の添加剤の場合も、No. 5の場合と同様に沈降静水圧の減少速度が遅くなるという点である。これはNo. 2, 3の添加剤は導電剤をネットワーク状に凝集させるためであると考えられる（導電剤単独のスラリーの沈降試験、流動曲線の測定から、ネットワーク状に凝集していることを確認している²⁵⁾）。すなわち、導電剤のネットワークが活物質の沈降を抑制し、活物質があたかも高粘性流体中を沈降するように振る舞うため、沈降速度が極めて遅くなったということである。活物質の沈降速度が速いと活物質と導電剤の沈降速度差から偏析が起こる可能性があるため、活物質の沈降抑制は重要な課題であり、その課題に対して、活物質の分散をよくすることで沈降速度を遅くするだけでなく、もう一方の成分、導電剤をネットワーク状に凝集させ沈降を抑制するという方法もあり得るということを示すことができた。活物質・導電剤の混合スラリーのみの評価で全てを判断するのではなく、今回の例であれば活物質単独のスラリー、導電剤単独のスラリーの評価とうまく組み合わせることで、混合スラリー中の粒子分散状態がある程度推定できたとと言える。

4 ナノ粒子スラリーの評価

沈降静水圧測定法は沈降法の一つであり、粒子が沈降することが評価には必要不可欠である。しかしながら、粒子径が100 nm以下のいわゆるナノ粒子スラリーでは、粒子の沈降速度は極めて遅いため、沈降静水圧測定法で評価するのは困難になる。このようなナノ粒子スラリーにおいてはスラリーの別の圧力、すなわち、スラリーの浸透圧に注目することが有効ではないかと考えている。ナノ粒子スラリーでは測定可能

Fig. 8 Schematic illustration of the measurement device of the osmotic pressure³²⁾.

な浸透圧が発生し²⁸⁾、Carnahan-Starlingの式から予想されているように、粒子の個数濃度が大きいほどエントロピー効果で浸透圧は大きくなる²⁹⁾。また、水系スラリーであれば粒子は帯電し電気二重層が形成されているが、Straussらのモデル計算にあるように、粒子の帯電が大きいほど電気二重層の重なりによってイオン濃度が増加し、浸透圧が大きくなる³⁰⁾。したがって、粒子が分散しているスラリーほど粒子の見かけ個数濃度（凝集している場合は凝集体を1個と考える）が大きくなり浸透圧は大きくなると考えられる。また、粒子が強くと帯電しているときは静電反発力により粒子は分散していると考えられるので、この場合も、粒子が分散しているほど浸透圧が大きくなるということになる。したがって、ナノ粒子スラリーの浸透圧から粒子の分散状態を評価できると考えられるが、ナノ粒子スラリーの浸透圧については実測した例はほとんどなかった。そこで、これまでに我々が測定した異なる分散状態のナノ粒子スラリーの浸透圧について紹介する。

ナノ粒子スラリーの浸透圧測定方法の詳細は文献^{31,32)}を参照頂きたいが、Fig. 8³²⁾に示す装置でナノ粒子スラリーの浸透圧を測定する。Fig. 9³²⁾にはジルコニアナノ粒子スラリーの浸透圧測定結果を示す。ここではスラリーのpHを変えることで異なる分散状態に調整している。図の横軸の粒子濃度は、スラリーを遠心分離し、上部に残った粒子の濃度を測定したもので、粒子が分散しているほど粒子濃度は大きくなる。この結果から、上部に残った粒子濃度が大きくなるほど、すなわち、粒子が分散しているほどスラリーの浸透圧は大きくなっており、浸透圧測定からナノ粒子スラリーの分散状態が評価できることが示された。同様の結果が、アルミナ及びシリカのナノ粒子スラリーで得られており、水系のナノ粒子スラリーについては浸透圧測定結果が分散状態とよく一致している。今後は更に多様なナノ粒子スラリーの評価を行うことで浸透圧測定の適用範囲を検証していく予定である。

5 おわりに

以上のように、沈降静水圧測定法は、これまでの見掛け粘度よりも成形体、焼結体の密度を的確に予測・制御できる可能性がある。沈降静水圧測定装置はすでに市販されており、様々なスラリーでの利用が始まっている。本稿では論文投稿との兼ね合いでスラリー評価から湿式成形・成形体評価までを実施した具体的なデータを紹介することはできなかった

Fig. 9 Relationship between the equilibrium osmotic pressure and the particle concentration in the sampled suspension after centrifuge for zirconia suspensions³²⁾.

が、近日中に我々が開発した沈降静水圧測定法と、これまで実施されてきたザー回折・散乱法による粒子径分布測定を利用する方法、回転粘度計による見かけ粘度の測定を利用する方法とを同一サンプルで比較した結果を発表する予定である。沈降静水圧測定法は濃厚系スラリーの評価に特に有効で、原理的にはあらゆるスラリーに適用可能な、極めて汎用性の高い評価法である。今後、さらに多くのスラリーで沈降静水圧測定が実施され、これまでの勘と経験による制御から脱却する一助となることを期待している。

またナノ粒子スラリーの浸透圧測定についても、実際に複合材料を作製したときにどのような違いが出るのかを検討中で、こちらも近いうちに結果を発表したいと考えている。ナノ粒子スラリーはまだ実用化研究段階にあり公開が難しいものが多いと思われるが、浸透圧測定による分散評価の実例を増やしていくようにしたいと考えている。

謝 辞

本研究の一部はJST平成29年度研究成果最適展開支援プログラム（A-STEP）産業ニーズ対応タイプ「セラミックスの高機能化と製造プロセス革新」の支援のもとで実施しました。ここに記して謝意を表します。また本稿には、著者が名古屋大学大学院工学研究科に所属していた頃に取り組んだ研究成果も含まれております。椿淳一郎名古屋大学名誉教授、並びに椿研究室の卒業生各位に感謝申し上げます。

文 献

- 1) J. S. Reed: Principles of Ceramics Processing 2nd edition, (1995) 492-542.
- 2) J. S. Reed: Principles of Ceramics Processing 2nd edition, (1995) 277-304.
- 3) J. Tsubaki, T. Mori: PHARMSTAGE, **5** (2005) 65-77.

- 4) T. Mori, J. Tsubaki: J. Soc. Powder Technol., Japan, **45** (2008) 27-35.
- 5) T. Mori: J. Soc. Powder Technol., Japan, **46** (2009) 269-274.
- 6) T. Mori: Tosou Kougaku, **48** (2013) 248-254.
- 7) M. Rhodes: Introduction to Particle Technology 2nd edition, (2008) 132-134
- 8) R. J. Hunter: Foundations of Colloid Science 2nd edition, (2000) 141-144.
- 9) F. A. Morrison: Understanding Rheology, (2001) 458-459.
- 10) S. Takeda, P. J. Goetz: Colloids Surfaces A, **143** (1998) 35-39.
- 11) H. Mahdjoub, P. Roy, C. Filiatre, G. Bertrand, C. Coddet: J. Euro. Ceram. Soc., **23** (2003) 1637-1648.
- 12) R. R. Rao, H. N. Roopa, T. S. Kannan: Ceram. Inter., **25** (1999) 223-230
- 13) L. V. Woodcock: Lect. Notes Phys. **277** (1987) 113-124.
- 14) J. Tsubaki, M. Kato, M. Miyazawa, T. Kuma, H. Mori: Chem. Eng. Sci., **56** (2001) 3021-3026.
- 15) J. Tsubaki, H. Mori, M. Kato, K. Okuda, Y. Yoshida, T. Yokoyama: J. Ceram. Soc. Japan, **106** (1998) 616-620.
- 16) R. Greenwood, E. Roncari, C. Galassi: J. Euro. Ceram. Soc., **17** (1997) 1393-1401.
- 17) J. J. Guo, J. A. Lewis: J. Am. Ceram. Soc., **83** (2000) 266-272.
- 18) J. Davies, G. P. Binner: J. Euro. Ceram. Soc., **20** (2000) 1539-1553.
- 19) B. Singh, R. Menchvez, C. Takai, M. Fuji, M. Takahashi: J. Colloid Inter. Sci., **291** (2005) 181-186.
- 20) M. Takahashi, M. Oya, M. Fuji: J. Soc. Powder Technol., Japan, **40** (2003) 410-417.
- 21) K. S. Chou, L. J. Lee: J. Am. Ceram. Soc., **72** (1989) 1622-1627.
- 22) D. Hotza, P. Greil: Materials Science and Engineering A, **202** (1995) 206-217.
- 23) T. Mori, R. Kitagawa: Ceram. Inter., **43** (2017) 13422-13429.
- 24) T. Mori, K. Kuno, M. Ito, J. Tsubaki, T. Sakurai: Adv. Powder Technol., **17** (2006) 319-332.
- 25) T. Tanaka, K. Asai, T. Mori, J. Tsubaki: J. Soc. Powder Technol., Japan, **48** (2011) 761-767.
- 26) H. Ohtsuka, H. Mizutani, S. Iio, K. Asai, T. Kiguchi, H. Satone, T. Mori, J. Tsubaki: J. Euro. Ceram. Soc., **31** (2011) 517-522.
- 27) T. Mori, J. Tsubaki, J-P O'shea, G.V. Franks: Chem. Eng. Sci., **85** (2013) 38-45.
- 28) C. A. Quant, K. T. Marla, J. C. Meredith: Colloids Surf. A, **317** (2008) 129-135.
- 29) N. Carnahan, K. E. Starling: J. Chem. Phys., **51** (1969) 635-636.
- 30) M. Strauss, T. A. Ring, H. K. Bowen: J. Colloid Inter. Sci., **118** (1987) 326-334.
- 31) T. Mori: Bunri Gijyutsu, **46** (2016) 203-207.
- 32) T. Mori, T. Muramatsu, T. Mori: J. Jpn. Soc. Colour Mater., **90** (2017) 305-314.