

博士学位論文

ビーズミルによるナノ粒子の低エネルギー分散と
分散特性の評価

[Low Energy Dispersion of Nanoparticles via
Beads Mill and Their Characterization]

2014年9月（平成26年）
広島大学大学院工学研究科
化学工学専攻 博士課程後期

田原 隆志

第1章 緒論

1. 1	ナノ粒子の特徴および分散性の重要性	1
1. 2	従来の粉碎および分散装置の現状	2
1. 2. 1	3本ロールミル	2
1. 2. 2	ボールミル	2
1. 2. 3	衝突式ミル	3
1. 2. 4	超音波ホモジナイザー	3
1. 2. 5	従来のビーズミル	5
1. 3	ビーズミルの開発履歴	5
1. 4	ウルトラアペックスミルによるナノ粒子分散の現状	7
1. 4. 1	顔料	10
1. 4. 2	酸化チタン	10
1. 4. 3	光触媒用酸化チタン	12
1. 4. 4	チタン酸バリウム	15
1. 4. 5	ジルコニア	15
1. 4. 6	ITO	17
1. 4. 7	酸化亜鉛	19
1. 4. 8	ニッケル	19
1. 4. 9	銅	22
1. 4. 10	銀	25
1. 5	2軸式ビーズミル（デュアルアペックスミル）について	25
1. 6	本論文の目的	30
1. 7	本論文の構成	31
	[第1章参考文献]	33

第2章 2軸式ビーズミルによるチタニアナノ粒子の低エネルギー分散特性

2.1	緒言	34
2.2	実験	35
2.2.1	原料	35
2.2.2	実験装置	36
2.2.3	実験条件	36
2.2.4	粒子の評価方法	38
2.3	実験結果と考察	38
2.3.1	ビーズ径およびローターピン周速による粒子径への影響	38
2.3.2	ビーズ径およびローターピン周速による結晶性への影響	47
2.3.3	粒子結晶性と粒子径の関係による評価	56
2.4	結論	60
	[第2章参考文献]	63

第3章 2軸式ビーズミルによるチタニアナノ粒子の分散，凝集および再分散過程における粒子特性の変化

3.1	緒言	65
3.2	実験装置および方法	66
3.2.1	原料	66
3.2.2	ビーズミル実験装置	66
3.2.3	ビーズミル実験条件	69
3.2.4	評価方法	69
3.3	実験結果	70
3.3.1	分散によるチタニアナノ粒子のTEM像観察	70
3.3.2	動的光散乱法による粒子径の周速による変化	72

3. 3. 3	チタニア分散スラリーの ζ -電位の周速による変化	74
3. 3. 4	チタニア分散スラリーの光透過度の周速による変化	74
3. 3. 5	各種の方法で求めた粒子径の周速による変化	77
3. 3. 6	凝集粒子の再分散現象および考察	84
3. 4	結論	87
	[第3章参考文献]	92
第4章	棒状チタニアナノ粒子のビーズミルによる低エネルギー分散およびその光学特性	
4. 1	緒言	93
4. 2	ビーズミルにおける凝集ナノ粒子の分散特性	94
4. 3	実験方法	96
4. 3. 1	原料	96
4. 3. 2	ビーズミル実験装置	96
4. 3. 3	評価方法	98
4. 4	実験結果	98
4. 4. 1	粒度による評価	98
4. 4. 2	ビーズミル分散プロセスにおける粒子特性	103
4. 4. 3	低エネルギー分散プロセスの工業用途の見通し	110
4. 5	考察	115
4. 6	結論	116
	[第4章参考文献]	119
第5章	結 言	123

謝 辭 ····· 126

第1章 緒 論

1. 1 ナノ粒子の特徴および分散性の重要性

大きさが 100 nm 以下のナノ粒子材料は、各種の電子情報素子、光機能素子、化粧品、医薬品などの材料として応用開発が進んでいる。ナノ粒子材料は、従来のミクロンオーダーの微粒子に比較し、依然として不安定でハンドリングが容易でなく、ナノ粒子の合成技術とともにハンドリング技術の開発の重要性が認識されている。特に製造されたナノ粒子の分散、薄膜および機能性微粒子への構造化を可能とするプロセス技術の開発が重要となる。

ナノ粒子材料は、量子サイズ効果などにより、さまざまな機能を発現し、今後のナノテクノロジー発展の中でキーとなる材料である。このナノ粒子を有効に機能材料として使用するには、大きさの揃った高機能のナノ粒子材料を大量に合成し、凝集を抑制して、分散状態を確保し、コンポジット化および複合化・構造化して機能を発現させることが重要である。

ナノ粒子材料の合成方法は、ナノ粒子が生成、成長する雰囲気により大きく気相合成法、液相合成法、固相合成法に分類される。しかしながら、固相合成法では約100 nmまでが限界であり、ナノ粒子材料の合成には、気相合成法および液相合成法がより有効である。粒子のサイズがナノメートルオーダーになると、粒子表面での分子・原子の影響が無視できなくなり、融点の低下あるいは焼結温度の低下などにより、ミクロンオーダーの微粒子とは異なる物性を呈する。更に、粒子の付着性が増大することから、ナノ粒子同士が熱運動によって衝突した場合、粒子は容易に付着し、凝集粒子を形成する。このため、気相合成法、液相合成法のどちらの製法においてもナノ粒子の凝集を抑制し、分散状態を維持することが重要となる¹⁾。

ナノ粒子を利用した製品事例として、液晶テレビやスマートフォンに使用される液晶カラーフィルターの場合、高い透明性と鮮やかさを実現するためには、顔

料を50 nm以下まで分散する必要がある。また、液晶ディスプレイ表面のハードコート層や反射防止膜に利用されるジルコニア粒子の分散においても、高い透明性を実現するためには、50 nm以下に分散する必要がある。他の事例として、光触媒用途の酸化チタン粒子の場合、1次粒子を破碎することなく数十nmレベルまで分散することが触媒活性向上のポイントとなる。このように、ナノ粒子としての特性を發揮するためには、気相合成法および液相合成法などによって作成され凝集したナノ粒子を、1次粒子を破碎することなく1次粒子まで分散することが重要となる。

1. 2 従来の粉碎および分散装置の現状

粉体をスラリー化して利用する方法は、顔料業界、セラミック業界などにおいては、100年以上前から行われている。主なプロセスは、①粉体と液体の配合工程、②粉碎および分散工程、③異物除去工程、④充填・出荷工程となる。ナノ粒子の分散プロセスも同様に行われる。以下に、従来から粉碎および分散工程で使用されている装置について以下に説明する。

1. 2. 1 3本ロールミル

3本ロールミルは、周速度の異なるロール間の隙間をミルベースが通過することにより強力なせん断力によって分散する装置である。長所は、高粘度分散が出来る、脱泡作用がある、小ロット生産に有利などがある。短所は、密閉式ではないため、揮発性の高い溶剤では扱いが困難、金属ペーストにおいては、金属粉末が扁平化しやすいなどがある。分散可能な粒子径は、ミクロンレベルで、サブミクロン以下までの粒子の分散は困難である。(Table 1-1)

1. 2. 2 ボールミル

ボールミルは、セラミックなどの硬質のボールと材料の粉体および各種溶媒を円筒形の容器に入れて回転させることによって、粉体を溶媒中に分散する装置である。長所として、密閉式であるため、揮発性溶剤が使用出来る、構造がシンプルでスケールアップがしやすいなどがある。短所として、分散性は劣る、分散に時間がかかるなどがある。使用するボール径は、ミリオーダーのため、凝集したナノ粒子の分散に適用すると、1次粒子の破碎により再凝集が起り、100 nm 以下までの粒子の分散は困難である。(Table 1-1)

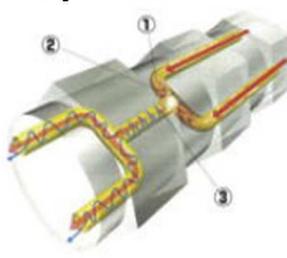
1. 2. 3 衝突式ミル

衝突式ミルは、高圧（400～600 気圧、中には 1000 気圧を超えるものもある）で、処理物を壁または処理物同士を衝突させ、大気開放されたときに発生するキャビテーションにより分散させる装置である。長所として、粉末の特性を維持したまま分散可能、連続生産可能、密閉式であるため揮発性溶剤が使用出来るなどがある。短所として、強力な分散には限界がある。凝集したナノ粒子の分散に適用すると、衝撃力が弱いため、サブミクロンまでの分散は可能であるが、100 nm 以下までの粒子の分散は困難である。(Table 1-1)

1. 2. 4 超音波ホモジナイザー

超音波ホモジナイザーは、超音波によって発生するキャビテーションの衝撃的、瞬間的な高圧を利用して分散する装置である。長所として、粉末の特性を維持したまま分散可能、シンプルな構造などがある。短所として、強力な分散には限界がある、高粘度で弾性を持つインキは、エネルギーが熱に変わってしまい分散しないなどがある。凝集したナノ粒子の分散に適用すると、衝撃力が弱いため、サブミクロンまでの分散は可能であるが、100 nm 以下までの粒子の分散は困難である。(Table 1-1)

Table 1-1 Various dispersing apparatus

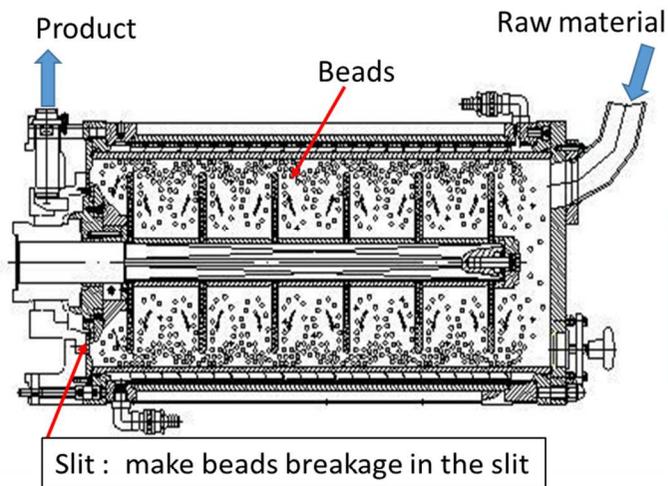
Dispersion Machine	Principle	Advantage	Disadvantage
 <p style="text-align: center;">3-roll mill</p>	<p>Materials are dispersed by feeding into rotating rolls. Due to the narrowing space between the rolls, materials are pressed and dispersed</p>	<ul style="list-style-type: none"> - The process is possible for high viscosity slurry - The defoaming process is possible - The advantage to small lot production 	<ul style="list-style-type: none"> - The process is not a closed system, making handling highly volatile solvent difficult - In the case of metal paste, powder metal is flattened
 <p style="text-align: center;">Ball mill</p>	<p>The process works based on a bead mill collision and shear stress. Size reduction depends on the impact of collision of the ball by gravitation</p>	<ul style="list-style-type: none"> - The use of volatile solvents is possible because the process is a close system - Due to the simple design and process, the scale up process is possible 	<ul style="list-style-type: none"> - Dispersibility is still low - The dispersion needs long time dispersion process
<p>①Generation of jet stream ②Straight jet stream ③Vortex jet stream</p>  <p style="text-align: center;">Wet jet mill</p>	<p>The process is conducted by adding high pressure process to collide and disperse materials</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Properties of the dispersed materials can be maintained - The process can be adopted for a continuous process - The use of volatile solvents is possible because the process is a close system 	<p>The process can not be applied for strong dispersion process</p>
 <p style="text-align: center;">Ultrasonic homogenizer</p>	<p>Dispersion process utilizes ultrasonic homogenizer</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Properties of the dispersed materials can be maintained - Design of the process is simple 	<ul style="list-style-type: none"> - The process can not be applied for strong dispersion process - The process releases heat, making dispersion of high viscosity slurry difficult

1. 2. 5 従来のビーズミル

ビーズミルは、細長いベッセルに分散媒体（砂、ガラス、スチール、セラミックなど）を充填し、ディスクを複数取り付けた回転軸を挿入し、高速でスラリーとともに回転攪拌し分散する装置である。ビーズとスラリーの分離にスクリーンまたはスリットを使用するため、使用可能なビーズ径は 0.3 mm 以上である。長所として、密閉式のため揮発性溶剤を使用出来る、連続生産可能などがある。短所として、ビーズのコンタミネーション、1 次粒子の破碎、金属ペーストにおいて金属粉末が扁平化しやすいなどがある。使用するボール径は、0.3 mm 以上のため、凝集したナノ粒子の分散に適用すると、1 次粒子の破碎により再凝集が起こり、100 nm 以下までの粒子の分散は困難である。(Fig. 1-1)

1. 3 ビーズミルの開発履歴

筆者が開発に携わったビーズミルの開発過程を述べる。1982年にスイスのマター社のビーズミル粉碎機（商品名：マターミル）の導入を行い、ビーズミルの研究開発に取り組んだ。マターミルは、ミル容積が最大 1500 L のビーズミルで、大量生産が要求される製紙向けコート紙用の炭酸カルシウムの粉碎やアルミナの粉碎などの用途で使用された。しかしながら、ビーズ循環方式の複雑なシステムで価格が高いことやトラブルの多いこと、また、大量生産の要求される市場が少ないことから、市場展開が困難であった。そこで、1986年に、ビーズ循環方式を改め、ビーズとスラリーの分離に可変スリット方式を採用することで、目詰まりのないシンプルなビーズミルを開発した²⁾（商品名：アペックスミル[AM]）。このビーズミルで使用出来るビーズ径は最小 0.5 mm であった。ビーズ径を変更した実験を行うと、ビーズ径が細かいほど粉碎効率が上昇する傾向が分かり、更に、微小ビーズが使用可能な装置を目指し、1995年にビーズとスラリーの分離に遠心力のみを利用することで、ビーズ径 0.1 mm（その当時、ビーズメーカー開発中

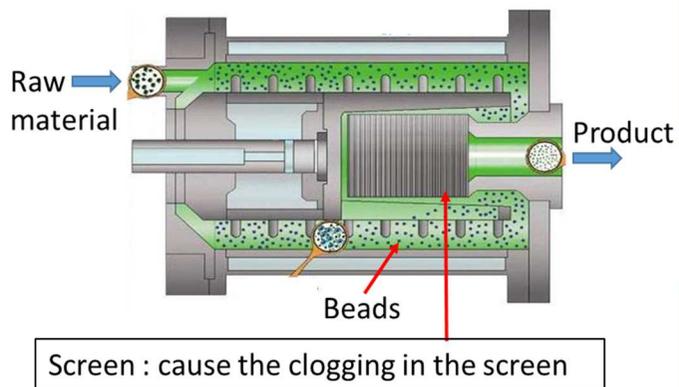


Dispersion principle

The dispersion process is conducted by adding beads into the vessel containing slurry and stirring the suspension with high speed disk. The dispersed nano particles are then separated using screen or slit that are equipped in the beads mill apparatus

Advantage

The use of volatile solvents is possible due to the closed system of beads mill process
Continuous process is also possible



Disadvantage

The separating process must be conducted under bead sizes of larger than 0.3 mm, which destroy nanomaterials and metal materials shape flat.

Fig. 1-1 Conventional beads mill

の最小ビーズ径) を使用出来る世界初のビーズミルを開発した^{3)~5)} (商品名: ウルトリアペックスミル[UAM])。ビーズ径 0.1 mm は、当初期待していた粉碎効率上昇の効果は現れなかった。その理由は、ビーズ径が小さすぎるため、ビーズ同士の影響力が弱く、粉碎には不向きであることからであった。しかしながら、光触媒や化粧品に使用される酸化チタンナノ粒子の分散目的で使用すると、0.3 mm 以上のビーズ径と比較し、格段に微粒まで分散できることを見出した。2000 年頃からこの実績を微粒子素材業界に広め、ナノ分散においては、無くてはならない画期的な装置として社会的に認知されるようになった。このウルトリアペックスミルの特徴は、0.3 mm 以上のビーズを使用する従来のビーズミルと比較し、0.1 mm 以下の微小ビーズをすることにより、1 次粒子にダメージを与えない分散が可能になることである。更に、微小ビーズを使用することで、ビーズからのコンタミ量が減少し、製品の品質向上にもなる。

このウルトリアペックスミルは、型式 UAM015(ミル容積 0.15 L)の卓上機から、UAM30(ミル容積 30 L)まで、7 機種(ミル容積で、0.15, 0.5 ,1 ,2 ,5 , 10, 30 L)のラインアップがある。ビーズの攪拌によりミル内の温度が上昇するためジャケットで冷却しているが、スケールアップにおいては、ジャケットの冷却性能を考慮したスケールアップ比としている。すなわち、ミルジャケット冷却面積は、体積比の 2/3 乗となるため、スケールアップ比は、体積比の 2/3 乗×安全係数としている。

この開発したウルトリアペックスミルは、発売から 2013 年までで約 500 台を顧客に納入しており、現在のハイテク技術を支えている。以下に、このウルトリアペックスミルによる応用展開について説明する。(Fig. 1-2 (a), Fig.1-2 (b))

1. 4 ウルトリアペックスミルによるナノ粒子分散の現状

ナノ粒子の応用展開において、顔料、酸化チタン、チタン酸バリウム、ジル

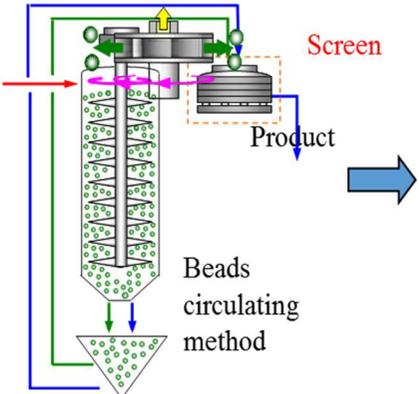
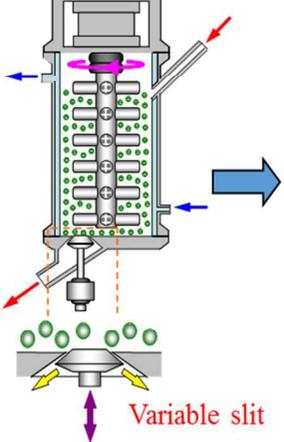
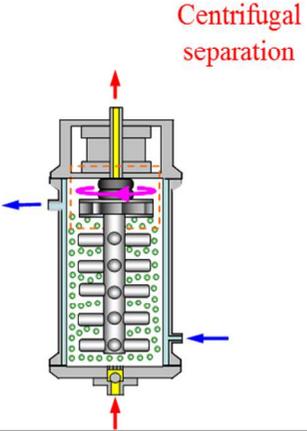
Year	1983~	1986~	1995~
Purpose (Brand name)	Grinding machine (Kotobuki-Matter mill)	Fine grinding machine (Apex mill)	Nanoparticle dispersion (Ultra Apex mill)
Structure	 <p>A large-sized facility</p>		
Beads separation method	Screen	Variable slit	Centrifugal separation
Beads diameter	1 mm~3mm	0.5 mm~3mm	0.015mm ~ 0.5 mm
Application (Product size)	CaCO ₃ etc. Grinding (1~100μm)	CarbonMetal oxide Pigment etc. Grinding (0.1~10μm)	Electronic materials, pigment, Ceramic etc. Nano dispersing (1~100nm)

Fig. 1-2 (a) Development of beads mill

ULTRA APEX MILL 1995

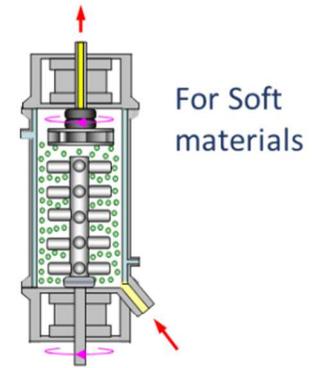
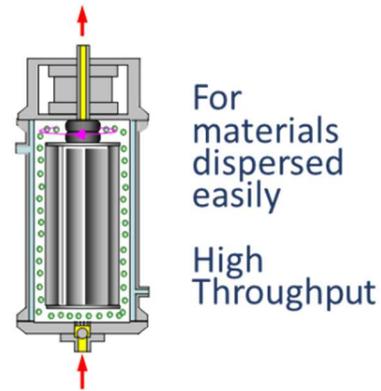
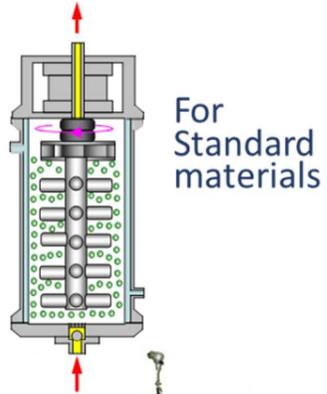
ALL-Sepa APEX MILL 2000

Dual APEX MILL 2008

Separator and rotor-pin
on the same shaft

Rotor : All separator
On the same shaft

Each Rotor and Separator
independent two shaft



UAM30



ASAM5



DAM10

Fig. 1-2 (b) Development of beads mill

コニア、ITO、酸化亜鉛、各種金属(ニッケル、銅、銀)について、用途、市場の動向、主な参入企業を調べた⁶⁾。また、筆者らが行ったウルトラアペックスミルで分散するときの条件なども記述した。

1. 4. 1 顔料

ミクロン～サブミクロン領域の顔料は、塗料やインキなどに古くから利用されている。10 数年前から、分散した粒子径が 100 nm 程度の顔料が製造されるようになり、高画質のインクジェット用インクや、精密な表示が要求される液晶テレビ、スマートフォンなどの液晶カラーフィルターに利用されている。最近では、更に細かな 50 nm 以下の粒子径まで分散された顔料が製造されるようになってきている。

主な参入企業は、東洋インキ(株)、大日精化工業(株)、(株)DNP ファインケミカル、御国色素(株)、サカタインクス(株)、山陽色素(株)などがある。

凝集した顔料ナノ粒子の分散のポイントは、1 次粒子を破砕せずに分散することが重要となる。1 次粒子を破砕すると、分散剤不足で再凝集を起こし、所定の粒度に達しない場合も有る。また、色調の変化や、経時的なスラリーの安定性も悪くなる。使用するビーズは 50～100 μm 程度の微小ビーズが使用され、濃度は 10～30 wt% 程度、粘度は 10～100 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 程度、溶媒は用途に応じて、水、アルコール、その他各種溶媒が使用される。分散スラリーの平均粒子径は 20～100 nm 程度である。(Table 1-2, Fig. 1-3～5)

1. 4. 2 酸化チタン

1 次粒子が 50 nm 以下の酸化チタンナノ粒子は、粒子径が光の波長に比べ数十分の 1 以下と小さいため、ほとんど着色せずに紫外線遮蔽機能を持つため、UV カット化粧品や紫外線遮蔽フィルムに幅広く使われている。また、新しい

Table 1-2 Dispersion of the pigment nanoparticles

Dispersion of the pigment nanoparticle	
<p>Dispersion conditions</p> <p>Particle size : 20 nm ~ 100 nm <i>No primary particle destruction</i></p> <p>Bead diameter: 50 ~ 100 μm Concentration : 10 ~ 30 wt% Viscosity: 10 ~ 100 mPa · s Solvent: ROH etc. Additive : Dispersant</p>	<p>Application</p> <p>Ink for inkjet printer LCD color filter</p> <p>Pigment manufacturing companies</p> <p>Toyo Ink Co., Ltd Dainichiseika Color & Chemicals Mfg. Co., Ltd DNP Fine Chemicals Co., Ltd Mikuni Color Ltd Sakata Inx Corporation</p>

用途として、色素増感太陽電池の電極材料、コピー機の感光体などが挙げられる。更に、酸化チタン固有の高い屈折率と超微粒子特有の高透明性を利用した反射防止膜用途への展開も始まるなど、新規需要の拡大も期待される。

主な参入企業は、テイカ㈱[MT シリーズ/MT100V 他]、石原産業㈱[TTO シリーズ]、昭和電工㈱[マックスライト TS/F-TS 他]、堺化学工業㈱[STR シリーズ]、チタン工業㈱[ST シリーズ]、富士チタン工業㈱、日本アエロジル㈱などがある。

いずれの用途でも、凝集した酸化チタンナノ粒子の分散のポイントは、1次粒子を破碎せずに分散することが重要である。使用するビーズは30~50 μm 程度の微小ビーズが使用される。濃度は10~30 wt%程度、粘度は10 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 程度、溶媒は、用途に応じて、水、アルコール、その他各種溶媒が使用される。分散スラリーの平均粒子径は10~50 nm 程度である。(Table 1-3, Fig. 1-3~5)

1. 4. 3 光触媒用酸化チタン

光触媒技術は、日本で発見(藤島昭氏)・開発された技術であり、日本は世界トップレベルの技術を持っている。紫外光応答型光触媒の応用展開が進み、外装建材、浄化用フィルター等に使用され、市場は好調に拡大している。最近では、可視光応答型光触媒の開発も進み、市場展開が本格化してきている。

主な参入企業は、石原産業㈱[フォトペーク ST シリーズ、MPT-623 他]、テイカ[AMT-100/600、TITANX JA-1、TKP-101/102 他]、堺化学工業㈱[SSP シリーズ、CSB シリーズ他]、富士チタン㈱、住友化学㈱などがある。

光触媒の高活性化のポイントは、凝集した酸化チタンナノ粒子の分散において、1次粒子を破碎せずに分散することが重要となる。使用するビーズは30~50 μm 程度の微小ビーズが使用される。濃度は10~30 wt%程度、粘度は1~10 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 程度、溶媒は、用途に応じて、水、アルコール、その他各種溶媒が使用される。分散スラリーの平均粒子径は20~60 nm 程度である。(Table 1-4, Fig. 1-3~5)

Table 1-3 Dispersion of the TiO₂ nanoparticles

Dispersion of the TiO ₂ nanoparticle	
Dispersion conditions	<p>Application</p> <div style="background-color: #ffff00; border: 1px solid black; border-radius: 10px; padding: 5px; margin-bottom: 10px;"> Cosmetics, UV cut film, Electrode of a dye-sensitized solar cells, etc. </div> <p>TiO₂ manufacturing companies</p> <div style="background-color: #add8e6; border: 1px solid black; border-radius: 10px; padding: 5px;"> TAYCA Corporation[MT Series / MT100V etc.] Ishihara Sangyo Kaisha [TTO series etc.] Showa Denko Co., Ltd. [Max Light TS/F-TS, etc.] Sakai Chemical Industry Co., Ltd. [STR series] Titanium Industry Co., Ltd. [ST series] </div>
<p>Particle size : 10 nm ~ 50 nm</p> <p style="color: #800000;">No primary particle destruction</p> <p>Bead diameter: 30 ~ 50 μm</p> <p>Concentration : 10 ~ 30 wt%</p> <p>Viscosity : 10 mPa · s</p> <p>Solvent : ROH etc.</p> <p>Additive : Dispersant</p>	

Table 1-4 Dispersion of the photocatalyst TiO₂ nanoparticles

Dispersion of the photocatalyst TiO ₂ nanoparticles	
<div style="background-color: #008000; color: white; padding: 5px; text-align: center; font-weight: bold;">Dispersion conditions</div> <div style="background-color: #e0ffe0; border-radius: 15px; padding: 10px; margin-top: 10px;"> <p>Particle size : 20 nm ~ 60 nm</p> <p style="color: red;">No primary particle destruction</p> <p>Bead diameter: 30 ~ 50 μm</p> <p>Concentration : 10 ~ 30 wt%</p> <p>Viscosity: 1 ~ 10 mPa·s</p> <p>Solvent: ROH etc.</p> <p>Additive : Dispersant</p> </div>	<div style="text-align: center; font-weight: bold;">Application</div> <div style="background-color: #ffffe0; border-radius: 10px; padding: 10px; margin-top: 10px; text-align: center;"> <p>UV-light-responsive photocatalyst</p> <p>Visible-light-responsive photocatalyst</p> </div> <div style="text-align: center; font-weight: bold; margin-top: 10px;">TiO₂ manufacturing companies</div> <div style="background-color: #e0ffff; border-radius: 15px; padding: 10px; margin-top: 10px;"> <p>Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd.[ST series, etc.]</p> <p>Tayca Corporation [AMT-100/600, etc.]</p> <p>Sakai Chemical Industry [SSP series, etc.]</p> <p>Fuji Titanium Industry Co., Ltd.</p> <p>Sumitomo Chemical Co., Ltd.</p> </div>

1. 4. 4 チタン酸バリウム

チタン酸バリウムは、ペロブスカイト構造をもつ人工鉱物で、比誘電率が極めて高いため、積層セラミックコンデンサー（以下 MLCC と記す）などの誘電体材料として広く使用されている。MLCC に使用されるチタン酸バリウムの平均粒子径は 0.3~0.4 μm サイズが最も多く、全体の半分以上を占めるものとみられる。粒子径の微細化は、0.2 μm サイズがここ数年で徐々に採用が進み、現在は量産化に向かっている状況にある。0.1~0.15 μm サイズが開発レベルとなってきている。

主な参入企業は、共立マテリアル㈱[固相法(メイン)/BT-HP9DX、蓼酸塩法など]、富士チタン工業㈱[蓼酸塩法(メイン)/HPBT、固相法/HBT、BT-100 など]、堺化学工業㈱[BT シリーズ]、日本化学工業㈱[硝酸塩法、ゾルゲル法など]、戸田工業㈱[湿式合成]などがある。また、㈱村田製作所、TDK㈱、太陽誘電㈱、京セラ㈱などコンデンサーメーカーでもチタン酸バリウムを製造、自家消費している。

近年、韓国、台湾、中国などの MLCC メーカーが低価格攻勢を進め、シェアを延ばしつつある。

高い誘電特性を出すためのポイントは、凝集したチタン酸バリウムナノ粒子の分散において、1 次粒子を破砕せずに分散することが重要となる。分散に使用するビーズミルのビーズサイズは 50~100 μm の微小ビーズが使用される。濃度は 10~50 wt%程度、粘度は 5~50 mPa·s 程度、溶媒は、用途に応じて、水、アルコール、その他各種溶媒が使用される。分散スラリーの平均粒子径は 100~300 nm 程度である。(Table 1-5, Fig. 1-3~5)

1. 4. 5 ジルコニア

ジルコニアの用途は、圧電素子・MLCC 等の電子材料、酸素センサー、ファインセラミックス、光学ガラス、触媒（排ガス浄化用、工業用）などである。また、

Table 1-5 Dispersion of the BaTiO₃ nanoparticles

Dispersion of the BaTiO ₃ nanoparticles	
Dispersion conditions	Application
Particle size : 100 nm ~ 300 nm No primary particle destruction Bead diameter: 50 ~ 100 μm Concentration : 10 ~ 50 wt% Viscosity : 5 ~ 50 mPa·s Solvent: H ₂ O, ROH etc. Additive : Dispersant	Multilayer ceramic capacitors (MLCC)
	BaTiO ₃ manufacturing companies
	KCM Corporation [Solid-phase method / BT-HP9DX] Fuji Titanium Industry Co., Ltd. [oxalate method/HPBT] Sakai Chemical Industry [BT series] Nippon Chemical Industrial Co., Ltd. [nitrate process] Toda Kogyo Corp. [wet synthesis]

新たな用途として、ディスプレイのハードコート、ジルコニア固有の高い屈折率と超微粒子特有の高透明性を利用した反射防止膜用途への展開も始まるなど、新規需要の拡大も期待される。更に、半導体、ガラスなどの研磨剤用途として、酸化セリウム代替材料としても期待されている。

主な参入企業は、第一稀元素化学工業(株)、太陽鋳工(株)、DOWA ハイテック(株)、東ソー(株)、阿南化成(株)、共立マテリアル(株)、日本電工(株)などがある。

凝集したジルコニアナノ粒子の分散においては、1次粒子を破砕せずに分散することが重要となる。1次粒子を破砕すると、再凝集を防ぐために必要な分散剤が多く必要となる。また、高屈折率材料用途では、分散剤増加の影響で所定の屈折率に達しない場合も有る。使用するビーズは30～50 μm 程度の微小ビーズが使用される。濃度は20～40 wt%程度、粘度は5～10 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 程度、溶媒は、用途に応じて、水、アルコール、その他各種溶媒が使用される。分散スラリーの平均粒子径は20～40 nm 程度である。(Table 1-6, Fig. 1-3～5)

1. 4. 6 ITO

ITO は、酸化インジウムに10 wt%前後の酸化錫をドーブしたものである。ITO は透明電極として、LCD や透明導電フィルムなどで必要不可欠な材料として採用されている。ITO ナノ粒子のインク・ペーストを用いることで、インクジェットなどの印刷技術（塗布法）が可能であり、スパッタリングに比較し、生産コストの削減やフレキシブルデバイスへの適用などが可能となる。また、熱線遮蔽塗料として、自動車ガラスの中間膜やウインドフィルム用に市場が拡大傾向である。主な参入企業は、日揮触媒化成(株)、DOWA エレクトロニクス(株)、住友金属鋳山(株)、アルバックマテリアル(株)、三菱マテリアル電子化成(株)などがある。

凝集した ITO ナノ粒子の分散においては、1次粒子を破砕せずに分散すること

Table 1-6 Dispersion of the ZrO₂ nanoparticles

Dispersion of the ZrO ₂ nanoparticles	
Dispersion conditions Particle size : 20 nm~ 40 nm Bead diameter: 30~50 μm Concentration : 20~40 wt% Viscosity : 1~10 mPa·s Solvent: H ₂ O, ROH etc. Additive : Dispersant	Application Hard coat of display Antireflection film
	ZrO₂ manufacturing companies Daiichi Kigenso Kagaku kougyou Co.,Ltd. Taiyo Koko Co.,Ltd Dowa Hightech Co.,Ltd. Tosoh Corporation

が重要となる。1次粒子を破碎すると、再凝集により、透明性が低下する。使用するビーズは30～50 μm 程度の微小ビーズが使用される。濃度は10～50 wt%程度、粘度は5～50 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 程度、溶媒は、用途に応じて、水、アルコール、その他各種溶媒が使用される。分散スラリーの平均粒子径は10～50 nm 程度である。

(Table 1-7, Fig. 1-3～5)

1. 4. 7 酸化亜鉛

酸化亜鉛ナノ粒子の特徴は、紫外線遮蔽を有し、またその粒子径が可視光線の波長の数10分の1のサイズであることから、無色で優れた透明性を有する。このため、紫外線遮蔽化粧品用に大半が採用されている。紫外線遮蔽以外の用途として、色素増感太陽電池の電極材料、抗菌用途なども注目されている。

主な参入企業は、テイカ(株)[MZシリーズ]、昭和電工(株)[マックスライト ZS]、堺化学工業(株)[FINEXシリーズ]、住友大阪セメント(株)[ZnO-310,ZnO-350]、石原産業(株)[FZO]、ハクスイテック(株)[Zincox Super Fシリーズ]、BASF社[Z-Cote]、本荘ケミカル(株)[ナノジンク]、日本アエロジル(株)[アドナド]などがある。

凝集した酸化亜鉛ナノ粒子の分散において、1次粒子を破碎せずに分散することが重要となる。使用するビーズは30～50 μm 程度の微小ビーズが使用される。濃度は10～50 wt%程度、粘度は5～20 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 程度、溶媒は、用途に応じて、水、アルコール、その他各種溶媒が使用される。分散スラリーの平均粒子径は20～50 nm 程度である。(Table 1-8, Fig. 1-3～5)

1. 4. 8 ニッケル

ニッケルナノ粒子は、主にMLCCの内部電極に使用されている。電極材料は、かつて銀-パラジウム系ペーストが主に使用されていたが、パラジウム価格の高

Table 1-7 Dispersion of the ITO nanoparticles

Dispersion of the ITO nanoparticles	
<p>Dispersion conditions</p> <p>Particle size : 10 nm ~ 50 nm Bead diameter: 30 ~ 50 μm Concentration : 10 ~ 50 wt% Viscosity: 5 ~ 50 mPa·s Solvent: H₂O, ROH etc. Additive : Dispersant</p>	<p>Application</p> <p>Transparent electrodes in a display, Antistatic coating, Heat ray shielding</p> <p>ITO manufacturing companies</p> <p>JGC Catalysts and Chemicals Ltd. Dowa electronics materials Co.,Ltd Sumitomo metal mining Co.,Ltd ULVAC, Inc. Mitsubishi Materials Electronic Chemicals Co.,Ltd</p>

Table 1-8 Dispersion of the ZnO nanoparticles

Dispersion of the ZnO nanoparticles	
Dispersion conditions	<p>Application</p> <div style="background-color: #ffff00; border: 1px solid black; border-radius: 10px; padding: 5px; margin-bottom: 10px;"> Cosmetics, UV cut film, Electrode of a dye-sensitized solar cells </div> <p>ZnO manufacturing companies</p> <div style="background-color: #add8e6; border: 1px solid black; border-radius: 10px; padding: 5px;"> TAYCA Corporation [MZ series] Showa Denko [Max Light ZS] Sakai Chemical Industry [FINEX series] Sumitomo Osaka Cement [ZnO-310, ZnO-350] Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd.[FZO] </div>
<p>Particle size : 20 nm~ 50 nm</p> <p>Bead diameter: 30~50 μm</p> <p>Concentration : 10~50 wt%</p> <p>Viscosity: 5~20 mPa·s</p> <p>Solvent: H₂O, ROH etc.</p> <p>Additive : Dispersant</p>	

騰により卑金属化が進み、ニッケルナノ粒子が使用されるようになった。粒子径は、2003年以前は0.4 μm が主流であったが、現在は0.2 μm が主流であり、0.1 μm 以下は各社開発が進められている。

主な参入企業は、JFE ミネラル㈱[**CVD 法**]、昭栄化学工業㈱[**湿式法**、**気相還元法**]、住友金属鉱山㈱[**湿式法**、**乾式法**]、東邦チタニウム㈱[**気相還元法**]などがある。その他に、㈱村田製作所[**内製**]、三井金属鉱業㈱、大崎工業㈱などがある。

凝集したニッケルナノ粒子の分散において、1次粒子を扁平化することなく分散することが重要となる。使用するビーズは50~100 μm 程度の微小ビーズが使用される。濃度は10~30 wt%程度、粘度は10~500 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 程度、溶媒は、用途に応じて、水、アルコール、その他各種溶媒が使用される。分散スラリーの平均粒子径は30~300 nm 程度である。(Table 1-9, Fig. 1-3~5)

1. 4. 9 銅

銅ナノ粒子は、主に MLCC の外部電極や、プリント基板の配線材料などに使用されている。

主な参入企業は、三井金属鉱業㈱[**湿式法**、**アトマイズ法**、**電解法**]、DOWA エレクトロニクス㈱[**湿式法**]、日本アトマイズ加工㈱[**アトマイズ法**]、福田金属箔工業㈱[**アトマイズ法**、**電解法**]、日本金属[㈱][**電解法**]などがある。

凝集した銅ナノ粒子の分散においては、1次粒子を扁平化することなく分散することが重要となる。使用するビーズは50~100 μm 程度の微小ビーズが使用される。濃度は20~40 wt%程度、粘度は10~50 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 程度、溶媒は、用途に応じて、アルコール、その他各種溶媒が使用され、酸化防止のため、脂肪酸、還元剤などを添加して分散を行う。分散スラリーの平均粒子径は、数十 nm~数百 nm 程度である。(Table 1-10, Fig. 1-3~5)

Table 1-9 Dispersion of the Ni nanoparticles

Dispersion of the Ni nanoparticles	
<div style="background-color: #008000; color: white; padding: 5px; text-align: center; margin-bottom: 10px;">Dispersion conditions</div> <div style="border: 1px solid #008000; border-radius: 15px; background-color: #e0ffe0; padding: 10px;"> <p>Particle size : 30 nm ~ 300 nm</p> <p>✘ Prevent the flattening</p> <p>Bead diameter: 50 ~ 100 μm</p> <p>Concentration : 10 ~ 30 wt%</p> <p>Viscosity : 10 ~ 500 mPa · s</p> <p>Solvent : ROH etc.</p> <p>Additive : Dispersant</p> </div>	<div style="margin-bottom: 10px;"> <p>Application</p> <div style="border: 1px solid #000; border-radius: 10px; background-color: #ffff00; padding: 5px; margin-top: 5px;"> <p>Internal electrode: Multilayer ceramic capacitors (MLCC)</p> </div> </div> <div> <p>Ni manufacturing companies</p> <div style="border: 1px solid #000; border-radius: 15px; background-color: #e0ffff; padding: 10px; margin-top: 5px;"> <p>JFE MINERAL COMPANY,LTD[CVD method] Shoei Chemical Industry [Wet method, the gas-phase reduction method] Sumitomo Metal Mining [Wet method, dry method] Toho Titanium [vapor-phase reduction method] MITSUI MINING & SMELTING CO.,LTD.</p> </div> </div>

Table 1-10 Dispersion of the Cu nanoparticles

Dispersion of the Cu nanoparticles	
<div style="background-color: #008000; color: white; padding: 5px; text-align: center; font-weight: bold;">Dispersion conditions</div> <div style="border: 1px solid black; border-radius: 15px; background-color: #90EE90; padding: 10px; margin-top: 10px;"> <p>Particle size : 30 nm ~ 300 nm</p> <p>❌ Prevent the flattening</p> <p>Bead diameter: 50 ~ 100 μm</p> <p>Concentration : 20 ~ 40 wt%</p> <p>Viscosity : 10 ~ 100 mPa·s</p> <p>Solvent : ROH etc.</p> <p>Additive : Dispersant</p> </div>	<div style="text-align: center; font-weight: bold;">Application</div> <div style="border: 1px solid black; border-radius: 10px; background-color: #FFFF00; padding: 10px; margin-top: 10px; text-align: center;"> <p>External electrode: Multilayer ceramic capacitors (MLCC)</p> </div> <hr/> <div style="text-align: center; font-weight: bold;">Cu manufacturing companies</div> <div style="border: 1px solid black; border-radius: 15px; background-color: #ADD8E6; padding: 10px; margin-top: 10px;"> <p>MITSUI MINING & SMELTING CO.,LTD. Dowa electronics materials Co.,Ltd Nioppon atomized metal powders corporation FUKUDA METAL FOIL & POWDER Co., LTD. Nippon kinzoku co.,Ltd.</p> </div>

1. 4. 10 銀

銀ナノ粒子は、銀ペーストとして電極の接合などに用いられている。シリコン太陽電池の電極（受光面、裏面）用は、市場拡大している。サブミクロンサイズではスクリーン印刷、グラビア印刷に応用した電極形成技術、ナノサイズではインクジェット印刷が可能となる。インクジェットのメリットは、①オンデマンド生産、②低環境負荷、③3次元化可能、④大型化が容易、⑤ファインピッチ化、⑥材料選択の幅が広いなどがあげられる。

主な参入企業は、アルバックマテリアル(株)、住友電気工業(株)、大研化学工業(株)、日本ペイント(株)、ハリマ化成(株)、バンドー化学(株)、藤倉化成(株)、三ツ星ベルト(株)、戸田工業(株)、三井金属鉱山(株)、DOWA エレクトロニクス(株)などがある。

凝集した銀ナノ粒子の分散において、MLCC の内部電極用には、積層間の絶縁不良を防止するため 1 次粒子を扁平化することなく分散することが必要である。また、耐折り曲げ性、耐伸縮性の向上のために、扁平化をした形状が必要な場合も有る。扁平化することで、導体の変形に伴って導電フィラーの密度が部分的に変化しても、良好な導電性を維持できるようになる。使用するビーズは 50~100 μm 程度の微小ビーズが使用される。濃度は 20~50 wt%程度、粘度は 10~100 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 程度、溶媒は、用途に応じて、水、アルコール、その他各種溶媒が使用される。分散スラリーの平均粒子径は 10~100 nm 程度である。

(Table 1-11, Fig. 1-3~5)

1. 5 2 軸式ビーズミル（デュアルアペックスミル）について

最近のナノ粒子分散は、更に結晶性を保持しながら分散する要求が増えつつある。ウルトラアペックスミルでは、ビーズとスラリーを分離するためのローターピンおよびセパレーターの周速は 8 m/s 以上に設定する必要があるが有り、この周速ではローターピンでのビーズ攪拌力が強過ぎるため、結晶性を保持しながらの分散

Table 1-11 Dispersion of the Ag nanoparticles

Dispersion of the Ag nanoparticles	
conditions	<p>Application</p> <div style="background-color: #ffffcc; border: 1px solid black; border-radius: 10px; padding: 5px; margin-bottom: 10px;"> External electrode: Multilayer ceramic capacitors (MLCC) </div> <p>Ag manufacturing companies</p> <div style="background-color: #e0ffff; border: 1px solid black; border-radius: 10px; padding: 5px;"> ULVAC, Inc. Sumitomo Electric Industries, Ltd. DAIKEN CHEMICAL Co., Ltd. NIPPONPAINT Co., Ltd Harima Chemicals Group, Inc. </div>
<p>Particle size : 10 nm ~ 100 nm</p> <p>✘ Prevent the flattening</p> <p>Bead diameter: 50 ~ 100 μm</p> <p>Concentration : 20 ~ 50 wt%</p> <p>Viscosity : 10 ~ 100 mPa·s</p> <p>Solvent : ROH etc.</p> <p>Additive : Dispersant</p>	

Average particle size of various dispersed nanoparticles

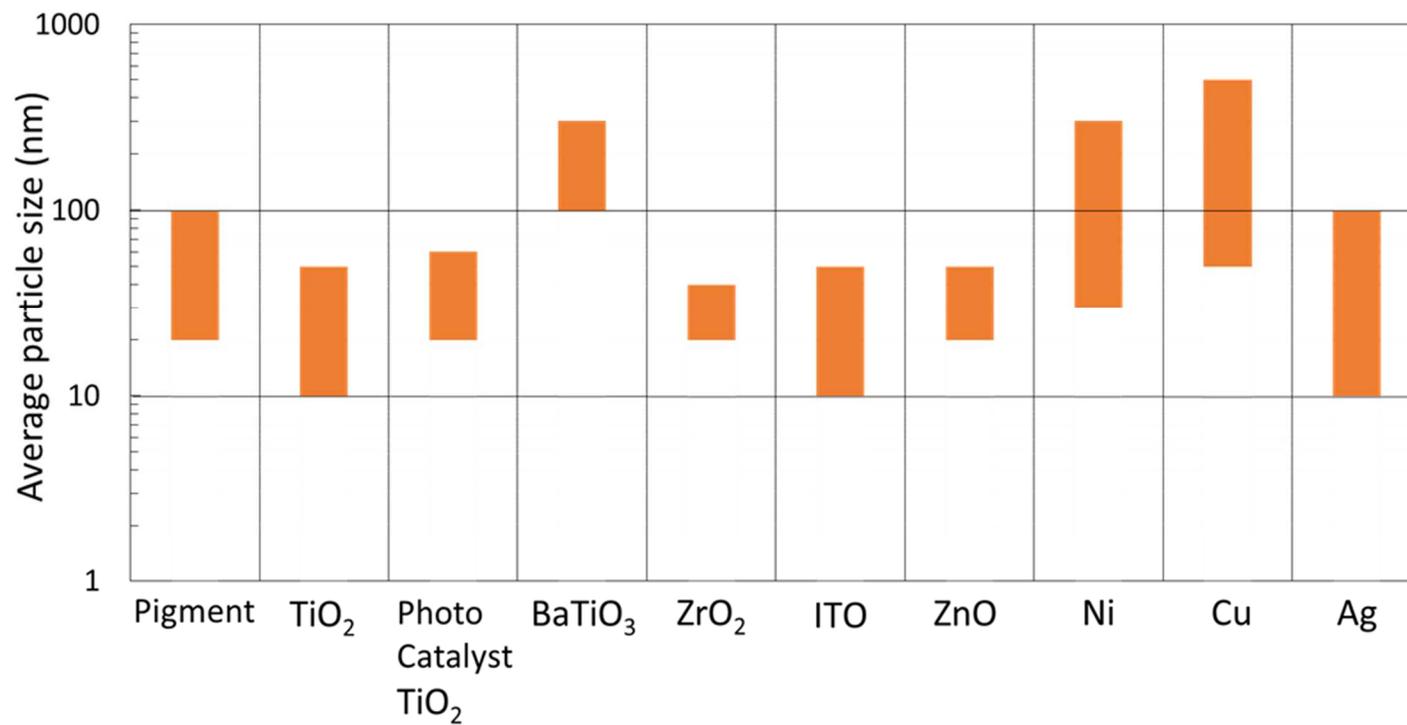


Fig. 1-3 Average particle size of various dispersed nanoparticles

Viscosity of various dispersed nanoparticles

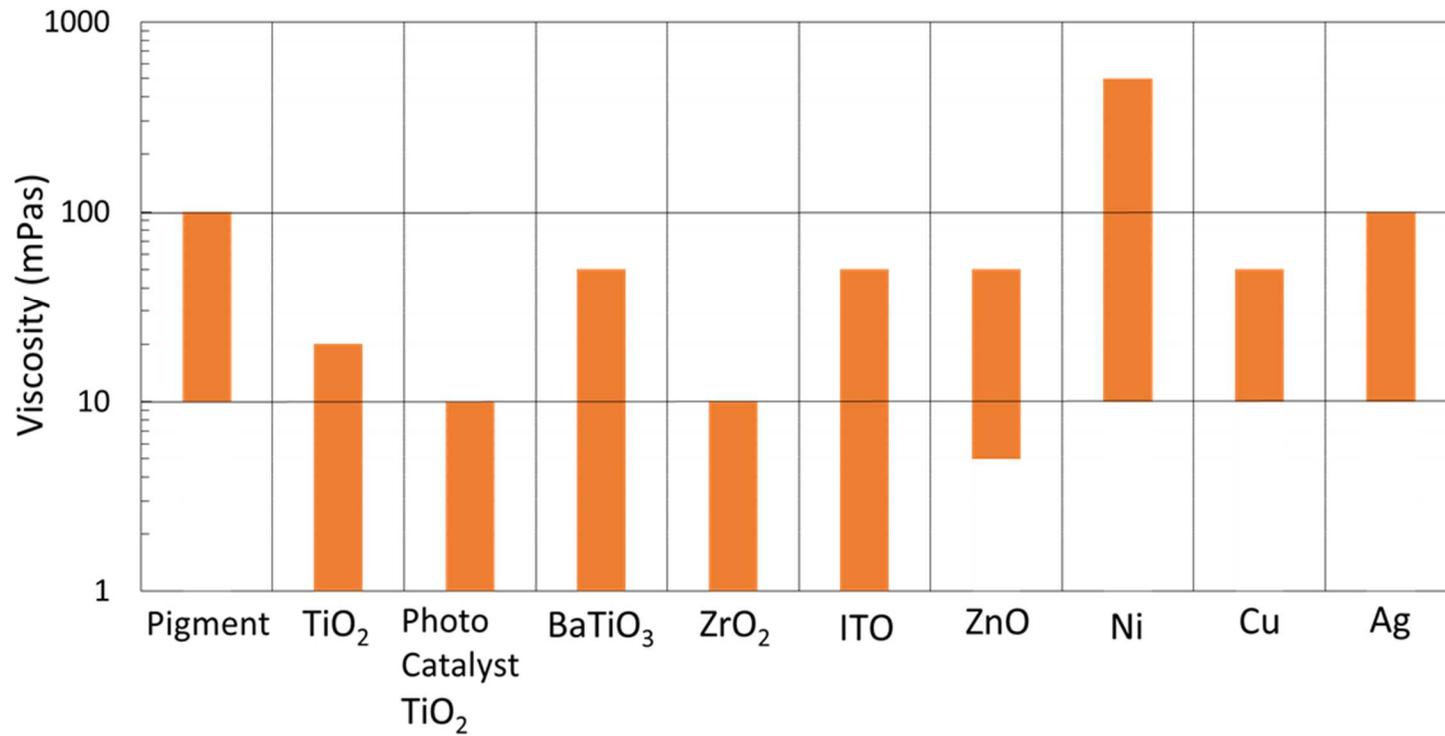


Fig. 1-4 Viscosity of various dispersed nanoparticles

Concentration of various dispersed nanoparticles

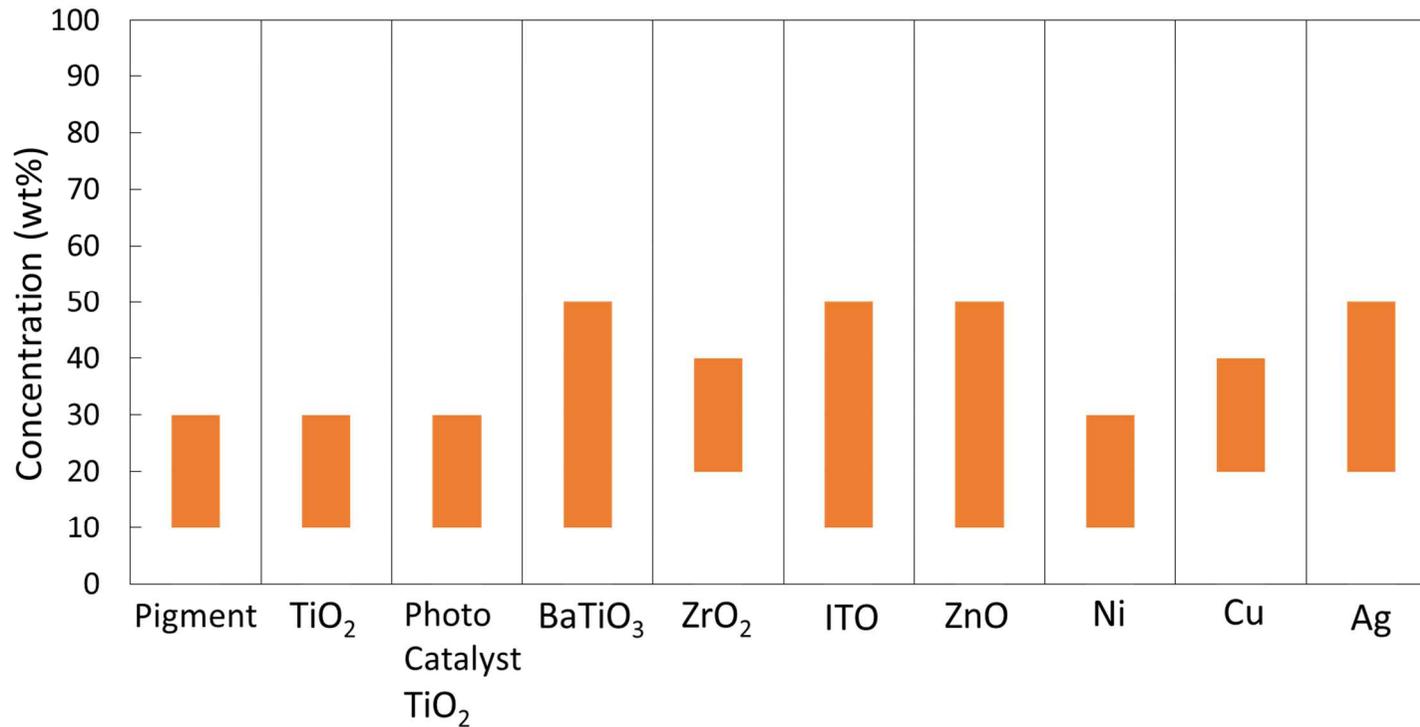


Fig. 1-5 Concentration of various dispersed nanoparticles

が要求されるレベルに達しないケースも出てきた。このようなケースに対応するため、2008年、セパレーターとローターピンの駆動を独立し、セパレーターでの周速は大きく設定することでスラリーとビーズの分離を確実に行ない、ローターピンは低周速の低衝撃力状態でビーズを攪拌して凝集ナノ粒子を分散可能な2軸式ビーズミル（商品名：デュアルアペックスミル）を開発した。これにより、更に低エネルギーでの運転が可能となり、より1次粒子にダメージを与えない分散が可能となった。

1. 6 本論文の目的

最近、ナノ粒子の利用は、電子材料を中心に進んできているが、ナノ粒子の分散についての研究は、まだあまり進んでいない。筆者らの開発した0.1 mm以下のビーズが使用可能なウルトラアペックスミルが上市されて、10数年経過したが、ナノ粒子分散はノウハウ的なところもあり、研究発表されるケースはそう多くはない。本論文では、2008年に開発したセパレーターとローターピンの駆動を独立し、セパレーターでの周速は大きく設定することでスラリーとビーズの分離を確実に行ない、ローターピンは低周速で分散するデュアルアペックスミルを用いて、棒状酸化チタンナノ粒子をモデル粒子として、微小ビーズを使用し、低エネルギー分散の挙動を明らかにする。また、1995年に開発したウルトラアペックスミルを用いて、棒状酸化チタンナノ粒子をモデル粒子として、高屈折率透明材料の用途を想定し、ローターピン周速とビーズ径を変更して、光学特性（屈折率、透明性）と結晶性、分散性などの関係を明らかにする。

今後、このナノ粒子分散技術を用いて、機能性ナノ粒子の新素材開発に貢献することを目的とする。

1. 7 本論文の構成

第1章では、ナノ粒子の特徴および分散性の重要性について説明し、従来からの分散方法では、ナノ粒子分散では困難であることを述べた。次に、1995年に筆者らにより世界で初めて開発された0.1 mm以下の微小ビーズが使用可能なビーズミル（ウルトラアペックスミル）によりナノ粒子の分散が出来るようになったことを述べ、その実施例を例示した。更なる1次粒子の結晶性を保持しながらの分散をするための2軸式ビーズミル（デュアルアペックスミル）の開発経緯を述べた。

第2章では、デュアルアペックスミルによるチタニアナノ粒子の低エネルギー分散特性についての研究をまとめた。この研究では、1次粒子が15 nmの棒状酸化チタンナノ粒子をモデル粒子として用いて、ビーズ径を0.03 mm、0.05 mm、0.1 mmの条件で、それぞれのビーズ径に対し、ローターピン周速を3 m/s、6 m/s、9 m/sと変更して実験を行い、粒子径、XRDによる結晶性により分散状態の比較を行った。

第3章では、デュアルアペックスミルによるチタニアナノ粒子の分散、凝集および再分散過程における粒子特性の変化についての研究をまとめた。この研究では、1次粒子が15 nmの棒状酸化チタンナノ粒子をモデル粒子として用いて、ビーズ径を0.05 mmの条件で、ローターピン周速を3 m/s、6 m/s、9 m/s、12 m/sと変更して実験を行い、粒子径、TEM像観察、 ζ -電位、分光特性、Scherrer径、BET径、X線小角度散乱法によるメジアン径を測定し、分散状態の詳細な挙動を解明した。

第4章では、棒状チタニアナノ粒子のビーズミルによる低エネルギー分散およびその光学特性についての研究をまとめた。この研究では、ウルトラアペックスミルを使用して、1次粒子が10 nmの棒状酸化チタンナノ粒子をモデル粒子として用い、ビーズ径を0.015 mm、0.03 mm、0.05 mmの条件で、それぞれのビー

ズ径に対し、ローターピン周速を 8 m/s、10 m/s と変更して実験を行い、粒子径、TEM 像、XRD による結晶化度、光学特性（分光光度計、ヘイズメータ）、プリズムカプラによる屈折率、ICP によるビーズ磨耗量をそれぞれ測定し、分散状態の挙動を解明した。

第 5 章では、本論文で得られた成果を総括した。

[第1章参考文献]

1. 奥山喜久夫：“ナノ粒子材料の合成・分散・構造化” セラミックス, 48
(2013) No. 4, 278-279
2. 水沼 誠一郎, 田原 隆志：“超微粉碎機:アペックスミルの開発” 化学装置,
1993年2月号, 78-81
3. 院去 貢, 北風俊哉, 田原隆志：“湿式攪拌ボールミルと方法” 日本国特許,
3703148号 (登録日2005.7.25)
4. 田原 隆志：“微小メディア対応型超微粉碎機「スーパーアペックスミル」”
配管と装置, 1995年12月号, 2-6
5. 田原 隆志：“ビーズミルによる凝集ナノ粒子の分散” ケミカルエンジニア
リング, 2006年3月号, 1-5
6. 2009年微粉体市場の現状と将来展望, (株)富士キメラ総研, 112-169

第2章 2軸式ビーズミルによるチタニアナノ粒子の低エネルギー分散特性

2.1 緒言

ナノテクノロジーの進展に伴い、直径が 50 nm 以下のナノ粒子が、電子材料、光学材料、構造体材料、化粧品などの素材として多くの製品に実用的に適用され始めている。ナノ粒子の合成は、気相法、液相法などにより行われるが、通常は粉末状態で取り扱われるため、ナノ粒子は凝集状態を取っている。このため、ナノ粒子の特性を発揮させるためには一個一個のナノ粒子を分離させる分散操作が必要となる。この凝集ナノ粒子の分散のポイントは、分散させる外力によりナノ粒子表面に生じる活性点を抑えて再凝集を防ぐことと、また、ナノ粒子の特性を低下させないよう、ナノ粒子の結晶性の保持にある。例えば、光触媒に使用される Pt を担持した酸化タングステンナノ粒子では、1次粒子の粒子径と結晶構造が触媒活性に重要と考えられている¹⁾。ナノ粒子の分散技術では、ナノ粒子の機能を保持するために、1次粒子の結晶構造を保存したまま分散させることがポイントである。

凝集ナノ粒子を分散する装置として、超音波、高圧湿式ジェットミル、ホモジナイザー、ビーズミル等の開発が進められてきたが、近年、ビーズミルでは、微小ビーズの適用により、凝集ナノ粒子を十 nm オーダーまでの粒子径に分散出来るに至った^{2)~7)}。

1995年、ビーズ分離に遠心分離方式をもつ連続式ビーズミル(寿工業(株)製ウルトラアペックスミル)^{2,3)}が筆者らにより開発されると、ビーズ径 0.1 mm の微小ビーズを用いることにより、ビーズ径 0.3 mm 以上を使用する従来のビーズミルと比較して格段に結晶性に影響の少ないナノ粒子分散が可能となり、1次粒子径までの分散が可能となった。この理由は、分散媒体であるビーズと分散したナノ

粒子の分離に従来のスクリーンやスリット方式に代わり遠心力方式を採用することにより、0.1 mm 以下の微小ビーズが適用可能となり、低エネルギーでナノ粒子を連続分散できたことにある。このビーズミルの構造の特徴は、ナノ粒子を分離する遠心分離式セパレーターをベッセルの上部に、その下部にビーズを攪拌するためのローターピンを同一軸上に配置したシンプルな構造にしたことである。現在ではビーズ径 0.015 mm まで使用可能となっている。

最近のナノ粒子はシングルナノ領域の粒子径が合成され、その分散には、更に結晶性を保持させた精密分散の要求が増えつつある。微小ビーズを用いるウルトラアペックスミルでの分散では、ビーズとスラリーを分離するセパレーターの周速は 8 m/s 以上に設定するが、この周速でもローターピンによるビーズ攪拌力が強過ぎるため、分散したナノ粒子の結晶性が基準値以下に低下し、要求レベルに達しないケースも出てきている。このような要求に対応するため、我々は新しいビーズミルの開発を試みた。ウルトラアペックスミルのセパレーターとローターピンの駆動を独立させることにより、セパレーターの周速を大きくし分散したスラリーとビーズの分離を確実にこなうこと、また、ローターピンを 3m/s まで低周速にすることにより、低エネルギー状態でナノ粒子を分散し、結晶性を保持しながら精密に分散出来ると考えた。本章では、このことを確認するために、2 軸式ビーズミル（寿工業㈱製デュアルアペックスミル）を試作し、酸化チタンナノ粒子を用いてローターピン周速およびビーズ径の変化によるナノ粒子の分散性と結晶性を調べた。この結果、酸化チタンナノ粒子の分散性と結晶性におよぼす最適なローターピン周速およびビーズ径に関する知見が得られた。

2. 2 実験

2. 2. 1 原料

原料スラリーは、イオン交換水 ($<1 \mu\text{S}/\text{cm}$) 中に超微粒子酸化チタン (ティカ製、MT100AQ、ルチル型、1次粒子径 15 nm[カタログ値]) を、濃度 10 wt% になるように混合して得た。スラリー仕込量は 1.2 kg、スラリー循環流量は 20 kg/h とした。なお、このチタニアナノ粒子は水に対して親和性をもつ表面処理が施されていて、分散剤を用いなくてもビーズミル分散により 1次粒子径に近づることができる。

2. 2. 2 実験装置

開発した 2 軸式ビーズミル (寿工業(株)製デュアルアペックスミル、DAM-1) と周辺機器の概略図を Fig. 2-1 に示す。ビーズミル(ミル容積 600 ml)、スラリータンク、スラリーポンプから構成される。この 2 軸式ビーズミルにおける分散の原理は、次のとおりである。スラリータンクで予備混合されたチタニアスラリーは、スラリーポンプによりビーズミル下部よりミル内に供給される。供給されたスラリーは、ミル内に充填した微小ビーズがローターピンにより攪拌された状態の中で分散され、ミル上部に移動する。ミル上部では、ローターピンとは別駆動の遠心力を利用したセパレーターにより、ビーズとスラリーは分離され、スラリーのみが機外に排出される。排出されたスラリーは、スラリータンクに戻り、再度、スラリーポンプによりビーズミルに供給され分散を繰り返す。

2. 2. 3 実験条件

ビーズは、ジルコニア材質で、ビーズ径 0.03 mm、0.05 mm、0.1 mm を使用し、ミル内のビーズ充填率は 70 % 充填とした。ビーズとチタニアスラリーを遠心力により分離するセパレーター周速は、いずれの条件でもスラリーとビーズが確実に分離できる周速 12 m/s に固定し、ビーズを攪拌するための、ローターピン周速は、3 m/s、6 m/s、9 m/s とした。

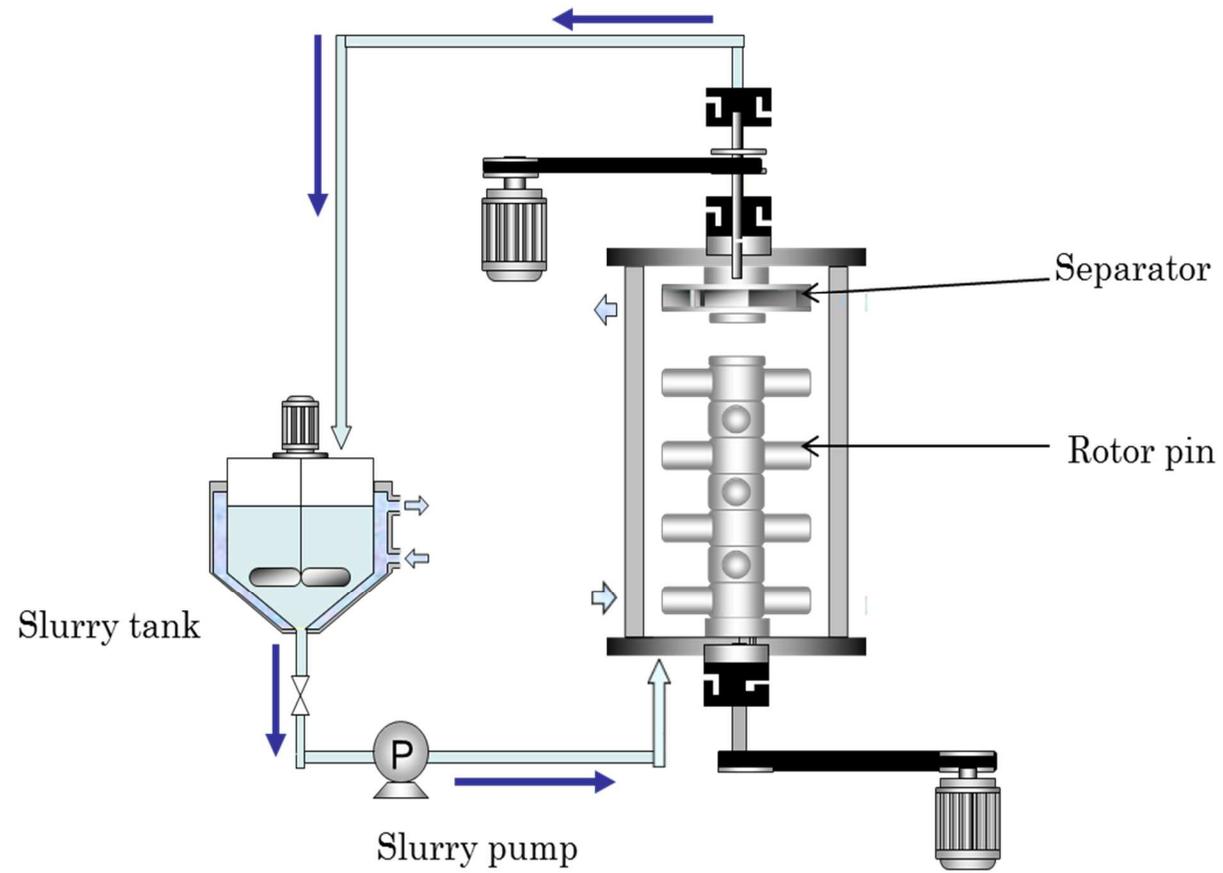


Fig. 2-1 Schematic diagram of experimental apparatus

ビーズ径およびローターピン周速によって分散動力は異なるため、動力原単位を以下の計算により求め、各分散条件での分散エネルギー効率を比較した²⁾。すなわち、ミル内にビーズを入れたときの運転動力からビーズを入れずに運転したときの動力を差し引いた値を分散動力(P)、酸化チタンの仕込み固形物量(K)、分散時間(t)から、動力原単位(S)は、 $S = Pt/K$ により算出した。これらのテスト条件を Table 2-1 に表わす。

2. 2. 4 粒子の評価方法

チタニアナノ粒子の分散前後の粒度測定は、動的光散乱法による粒度測定器(日機装(株) マイクロトラック UPA150)を用い、メジアン径を得た。チタニアナノ粒子の結晶性への影響は、X線回折装置(RIGAKU RINT2550VHF)により求められたX線回折パターンから、ルチル結晶(110)ピークの半価幅を調べた。ビーズミル分散による1次粒子の破碎または表面領域の構造変化により半価幅が変化すると考えられる^{2, 3)}。

2. 3 実験結果と考察

2. 3. 1 ビーズ径およびローターピン周速による粒子径への影響

各ビーズ径および各ローターピン周速によるチタニアナノ粒子の分散時間とメジアン径の関係を Fig. 2-2 に表した。また、分散エネルギー効率を見るために、各ビーズ径および各ローターピン周速による動力原単位とメジアン径の関係を Fig. 2-3 に表した。

Fig. 2-3 (a) に、ビーズ径 0.1 mm における各ローターピン周速による動力原単位とメジアン径の関係を表した。ローターピン周速(以降、周速 と記述する)が 9 m/s では、メジアン径 80 nm 程度まで分散し、それ以上分散させると、再凝集

Table 2-1 Test condition

Run No.	Bead diameter (mm)	Separator peripheral speed (m/s)	Rotor pin peripheral speed (m/s)	Dispersing power (kW)	Number of beads (-)	Ratio of number of beads (-)	Dispersing power for a single bead (μ W)	Ratio of dispersing power for a single bead (-)
1	0.03	12	3	0.17	1.83E+10	37	0.009	1.0
2			6	0.23			0.013	1.4
3			9	0.29			0.016	1.7
4	0.05	12	3	0.20	3.95E+09	8	0.051	5.4
5			6	0.24			0.061	6.5
6			9	0.33			0.084	9.0
7	0.1	12	3	0.22	4.93E+08	1	0.446	48
8			6	0.25			0.507	54
9			9	0.47			0.953	102

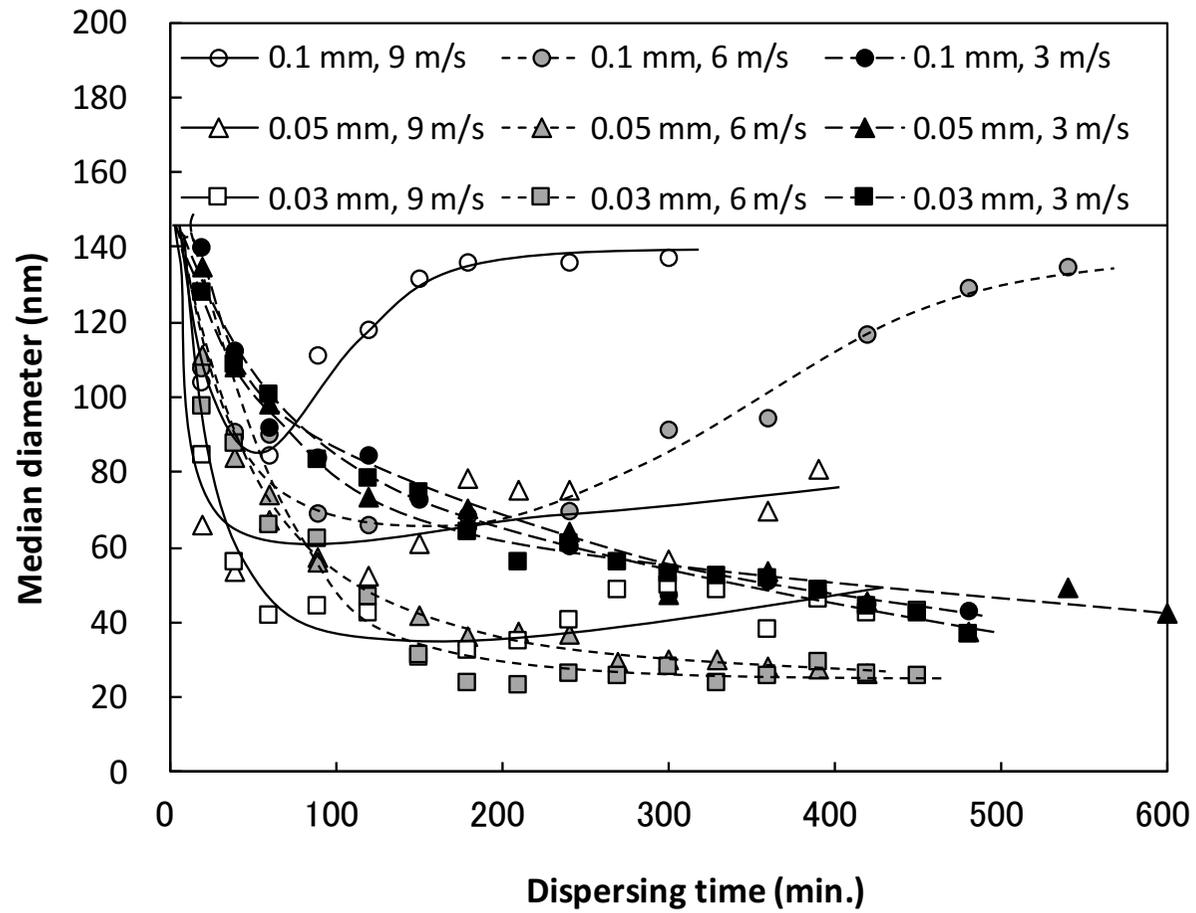
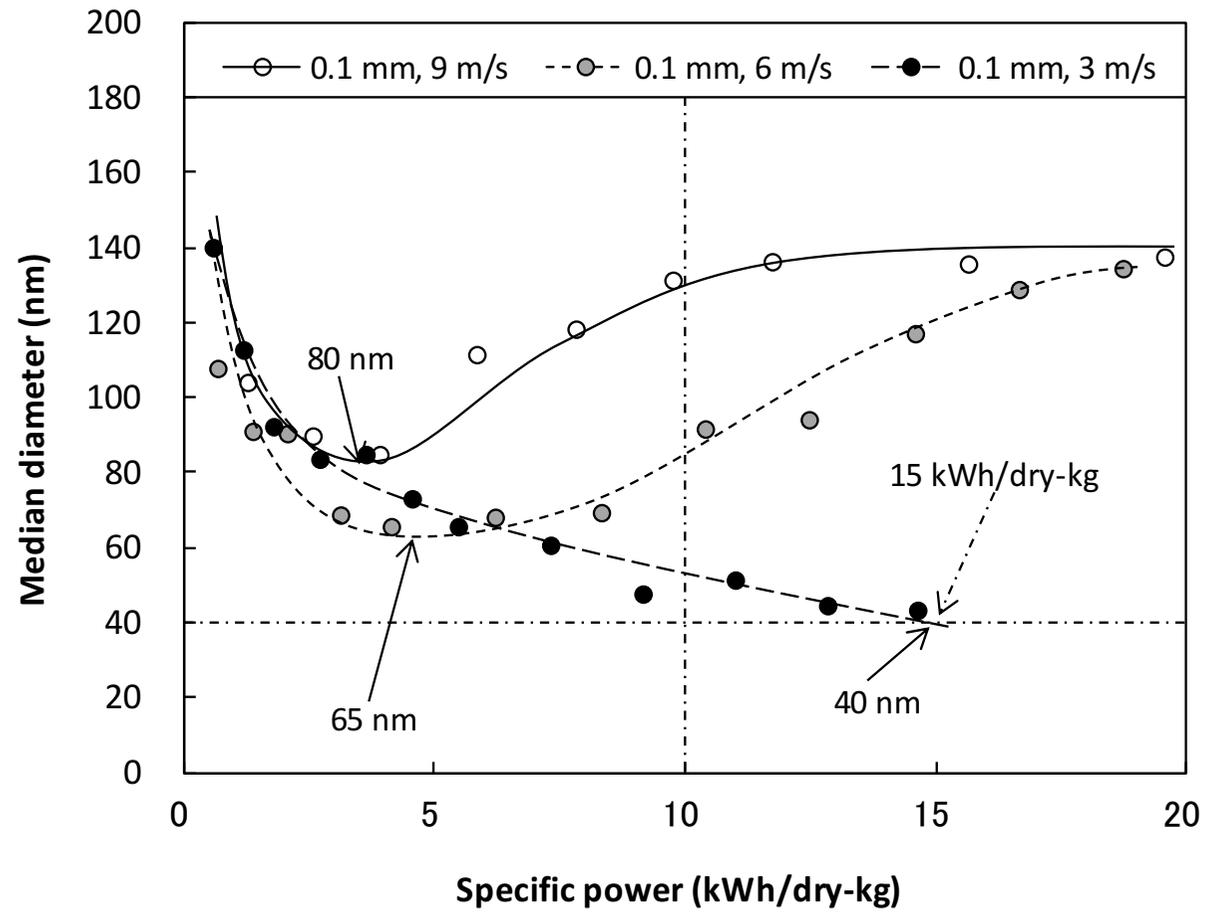


Fig. 2-2 Relationship between dispersing time and median diameter of each beads size and peripheral speed



(a) bead size of 0.1 mm

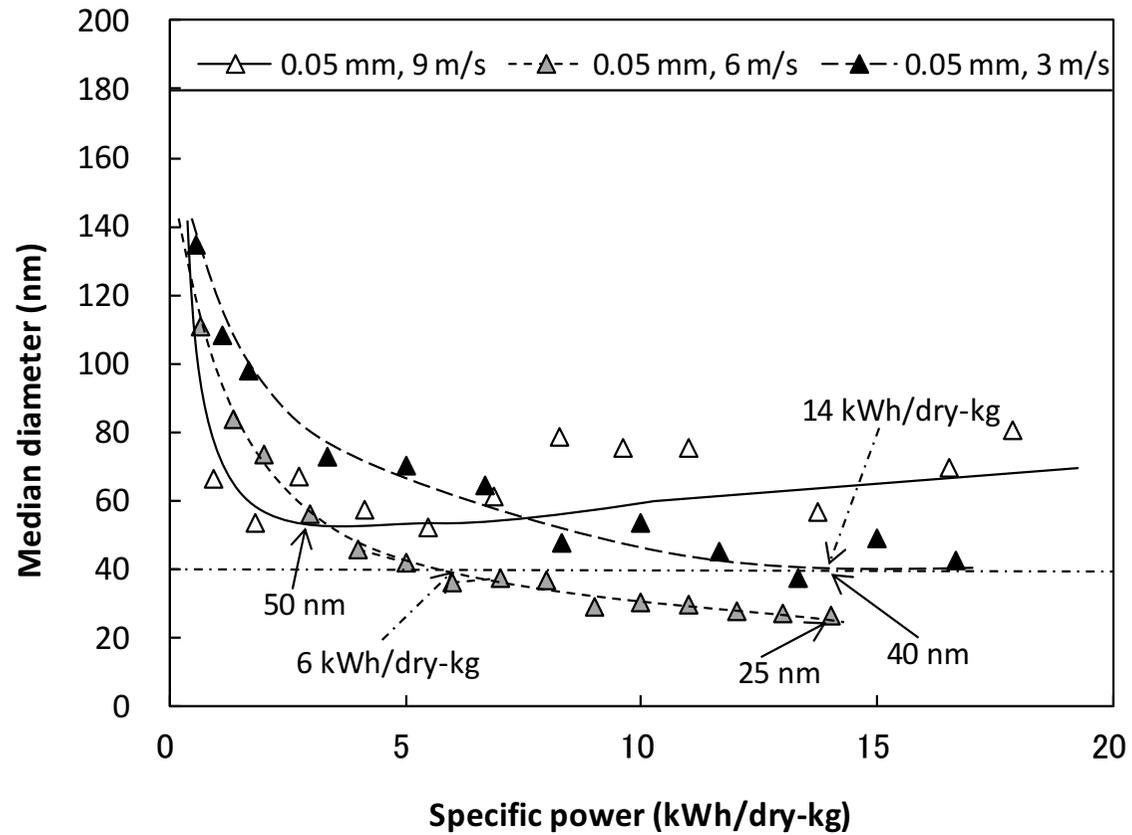
Fig. 2-3 Relationship between specific power and median diameter of each peripheral speed

Figure (a) was obtained for bead size of 0.1 mm

により粒子径が増加した。周速 6 m/s に低下させると、メジアン径 65 nm 程度まで分散したが、それ以降は、同様に再凝集により粒子径が増加した。一方、周速 3 m/s では、メジアン径 40 nm 程度まで分散し、分散時間とともに更に低下する傾向となった。これらの理由は、周速 6 m/s 以上では、周速が大きいほど 1 次粒子が破碎される粒子の割合が多くなり再凝集の程度が大きくなると考えられる。一方、周速 3 m/s では、ビーズ同士の剪断エネルギーが 1 次粒子破碎するためのエネルギーより低いため、再凝集することなく分散したと考えられる。

Fig. 2-3 (b) に、ビーズ径 0.05 mm における各周速による動力原単位とメジアン径の関係を表した。周速 9 m/s では、メジアン径 50 nm 程度まで分散し、それ以降、再凝集による粒子径増加傾向となった。周速 6 m/s では、メジアン径 25 nm 程度まで分散し、更に低下する傾向となった。周速 3 m/s では、メジアン径 40 nm 程度まで分散し、それ以降、ほぼ変化が無くなった。再凝集を起こさずに分散された周速 6 m/s と周速 3 m/s のエネルギー効率を比較すると、例えば、メジアン径 40 nm に分散させるまでの動力原単位は、周速 6 m/s では 6 kWh/dry-kg、周速 3 m/s では 14 kWh/dry-kg であり、周速 6 m/s の方が 2 倍以上エネルギー効率良く分散された結果となった。この理由は、周速 3 m/s では、2 次凝集状態をもつナノ粒子を分散するためにビーズ攪拌されるミル内で、分散に必要な剪断エネルギーをもつビーズの割合が周速 6 m/s より 2 倍以上も少ないことを示し、エネルギー効率の悪い結果になったと考えられる。

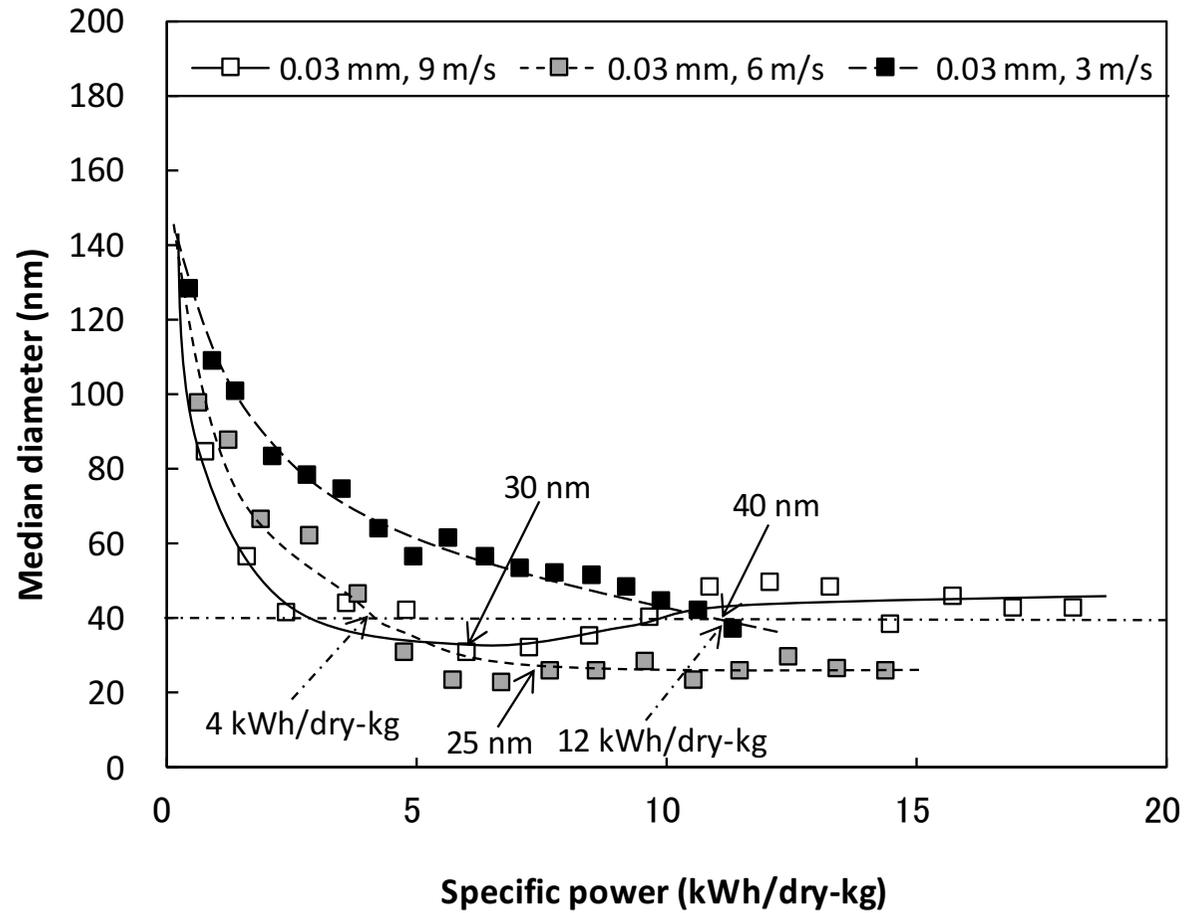
Fig. 2-3 (c) に、ビーズ径 0.03 mm における各周速による動力原単位とメジアン径の関係を表した。周速 9 m/s では、メジアン径 30 nm 程度まで分散し、それ以降は、僅かに再凝集による粒子径増加傾向にある。周速 6 m/s では、メジアン径 25 nm まで分散し、それ以降、ほぼ変化は無くなった。周速 3 m/s では、メジアン径 40 nm まで分散し、更に低下する傾向にある。再凝集を起こさないで分散が進行した周速 6 m/s と周速 3 m/s のエネルギー効率を比較すると、例えば、



(b) bead size of 0.05 mm

Fig. 2-3 Relationship between specific power and median diameter of each peripheral speed

Figure (b) was obtained for bead size of 0.05 mm



(c) bead size of 0.03 mm

Fig. 2-3 Relationship between specific power and median diameter of each peripheral speed

Figure (c) was obtained for bead size of 0.03 mm

メジアン径 40 nm の動力原単位は、周速 6 m/s では 4 kWh/dry-kg となり、周速 3 m/s では 12 kWh/dry-kg となった。周速 6 m/s の方が 3 倍程度エネルギー効率良く分散された結果となった。

以上の結果を Table 2-2 に表した。各ビーズ径および各周速による動力原単位とメジアン径の関係をまとめると、次のようになる。ビーズ径 0.1 mm で周速 9 m/s、ビーズ径 0.1 mm で周速 6 m/s、ビーズ径 0.05 mm で周速 9 m/s、ビーズ径 0.03 mm で周速が 9 m/s の条件では、再凝集による粒子径増加傾向が見られた。再凝集による粒子径増加傾向の程度は、ビーズ径が大きいほど大きく、また、周速大きいほど大きい傾向が得られた。また、再凝集を起こさない分散条件下で到達するメジアン径 40 nm について、これらの分散の動力原単位をそれぞれ比較すると、ビーズ径 0.1 mm で周速 3 m/s では 15 kWh/dry-kg、ビーズ径 0.05 mm で周速 6 m/s では 6 kWh/dry-kg、ビーズ径 0.05 mm で周速 3 m/s では 14 kWh/dry-kg、ビーズ径 0.03 mm で周速 6 m/s では 4 kWh/dry-kg、ビーズ径 0.03 mm で周速 3 m/s では 12 kWh/dry-kg となった。これらの中で一番エネルギー効率良く分散された条件は、ビーズ径 0.03 mm で周速 6 m/s、次いで、ビーズ径 0.05 mm で周速 6 m/s であった。周速 3 m/s での分散実験が出来たことで、本チタニアナノ粒子の分散ではビーズ径 0.03 mm で周速 6 m/s が効率良く 1 次粒子近くまで分散出来る最適条件として確認出来た。

再凝集を起こさずにエネルギー効率良く分散するためには、周速およびビーズ径によるビーズ同士の剪断エネルギーの最適化とビーズの微小化によりビーズとナノ粒子との衝突回数を増やすことが重要なポイントとなる。ビーズ同士の剪断エネルギーの上限は 1 次粒子を破碎しないエネルギーであること、下限は二次凝集体を分散するエネルギーであることが必要である。ビーズの微小化については、2 次凝集体を分散する剪断エネルギーが必要となるため、限りなく小さくすれば良いのではなく、ナノ粒子の凝集状態に従って最適なビーズ径が存在すると考え

Table 2-2 Specific power(kWh/dry-kg) of median diameter=40 nm

	Db = 0.1 mm	Db = 0.05 mm	Db = 0.03 mm
Vr = 9 m/s	re-agglomeration	re-agglomeration	re-agglomeration
Vr = 6 m/s	re-agglomeration	6	4
Vr = 3 m/s	15	14	12

られる。

2. 3. 2 ビーズ径およびローターピン周速による結晶性への影響

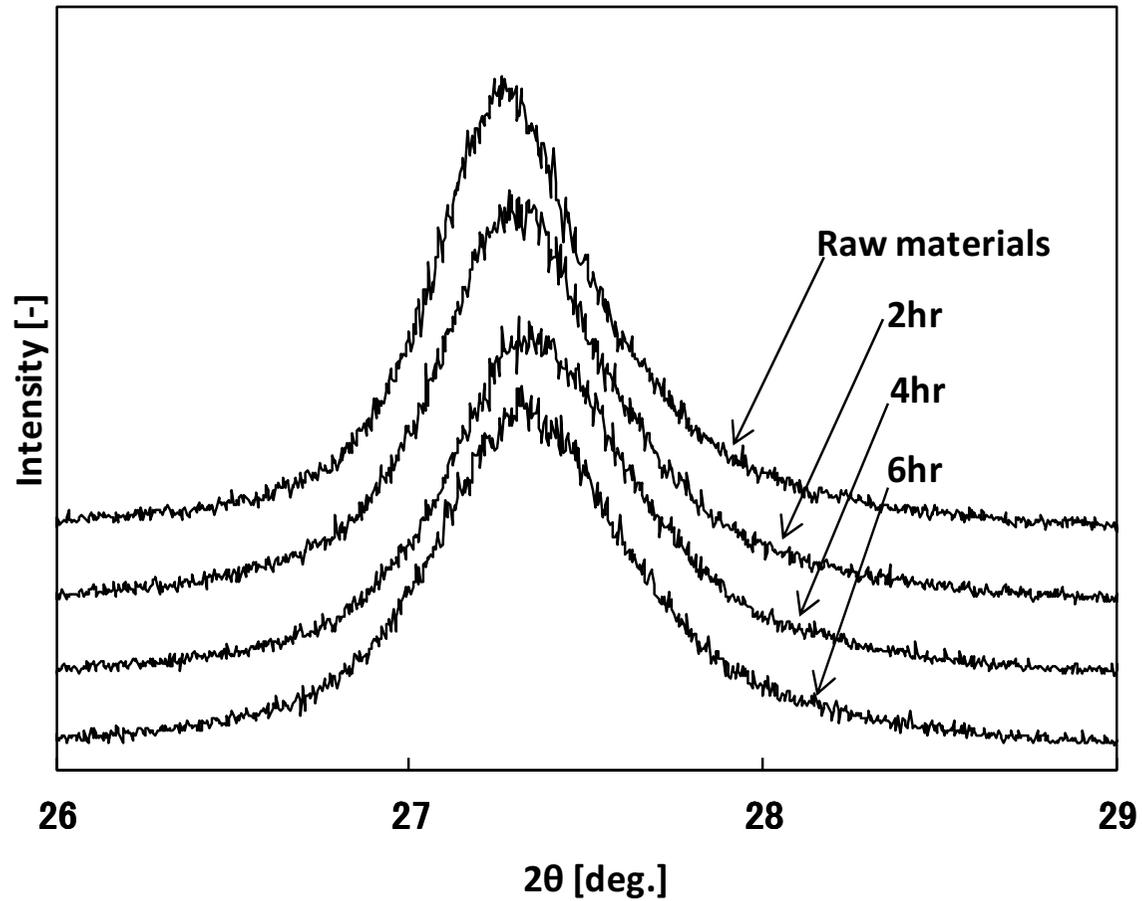
ビーズミル分散による粒子の結晶性におよぼす影響を X 線回折パターンの半価幅の変化から評価した。

X 線回折パターンの一例として、ビーズ径 0.03 mm における各周速の時間経過による X 線回折パターンの変化を Fig. 2-4 に表した。周速が大きくなるほど粒子に対するダメージが大きくなり、経時的な半価幅増加の程度は大きくなっている。

これらの X 線回折パターンから半価幅を読み取り、各ビーズ径と各周速 による動力原単位と半価幅の関係を Fig. 2-5 に表した。

Fig. 2-5 (a) に、ビーズ径 0.1 mm における各周速 による動力原単位と半価幅の関係を表す。この中で、例えば、動力原単位 10 kWh/dry-kg の半価幅は、周速 9 m/s では 0.57 deg.、周速 6 m/s では 0.54 deg.、周速 3 m/s では 0.52 deg.と、動力原単位に対する半価幅の増加率は、周速が大きい程僅かながら増加率は大きいものの、各周速による大きな差異は見られなかった。この理由として、ビーズ径 0.1 mm の場合では、周速 3~9 m/s の範囲では、周速にかかわらず、1 次粒子破砕する剪断エネルギーを持ったビーズの割合は同程度に存在するため、周速による動力原単位当たりの半価幅の増加率に大きな変化がないと考えられる。

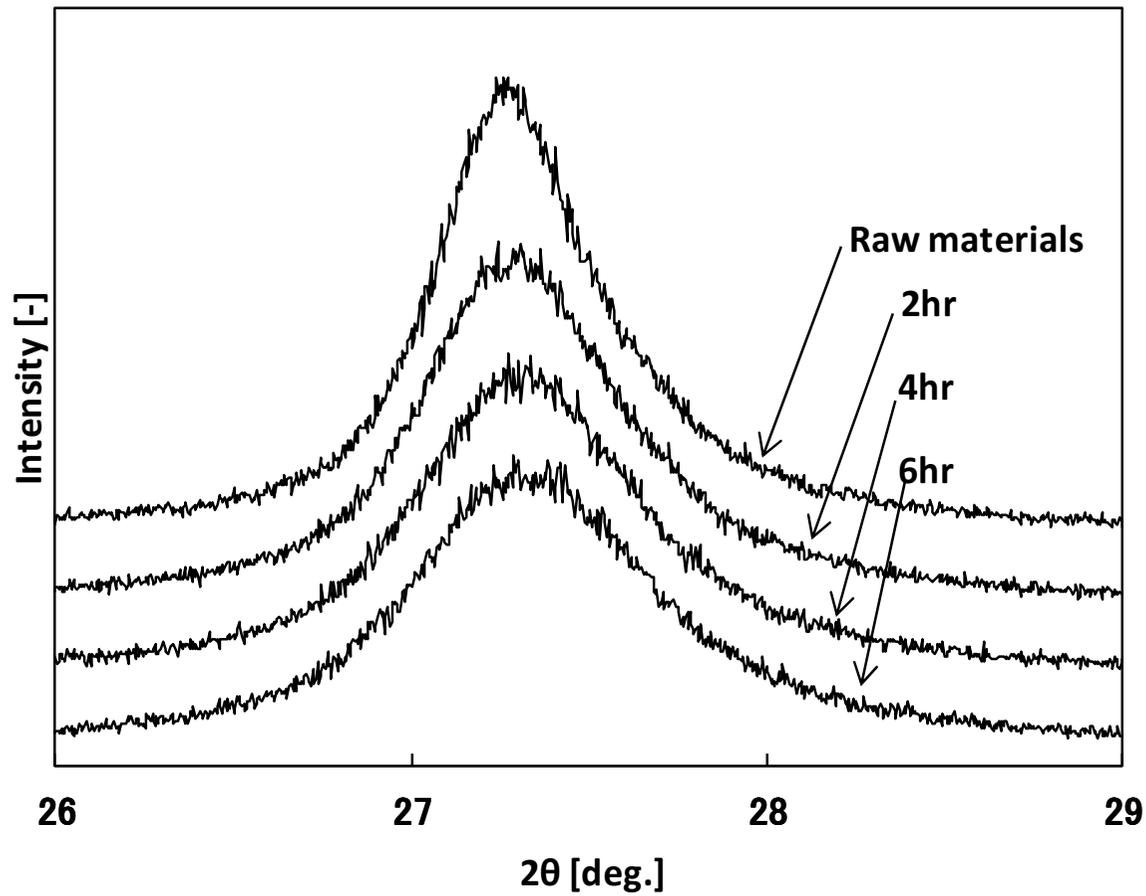
Fig. 2-5 (b) に、ビーズ径 0.05 mm における各周速 による動力原単位と半価幅の関係を表す。例えば、動力原単位 10 kWh/dry-kg の半価幅は、周速 9 m/s では 0.69 deg.、周速 6 m/s では 0.54 deg.、周速 3m/s では 0.46 deg.となった。上に述べたビーズ径が 0.1 mm の場合と比べて、状況は異なり、動力原単位に対する半価幅の増加率は、周速によって著しく変化することが見られた。この原因は、ビーズ径 0.05 mm で周速 9 m/s では、1 次粒子破砕する剪断エネルギーを持ったビーズの個数は、ビーズ径 0.1 mm で周速 9 m/s の場合よりも多く存在すること



(a) bead size of 0.03 mm and peripheral speed of 3 m/s

Fig. 2-4 XRD patterns obtained after different processing time

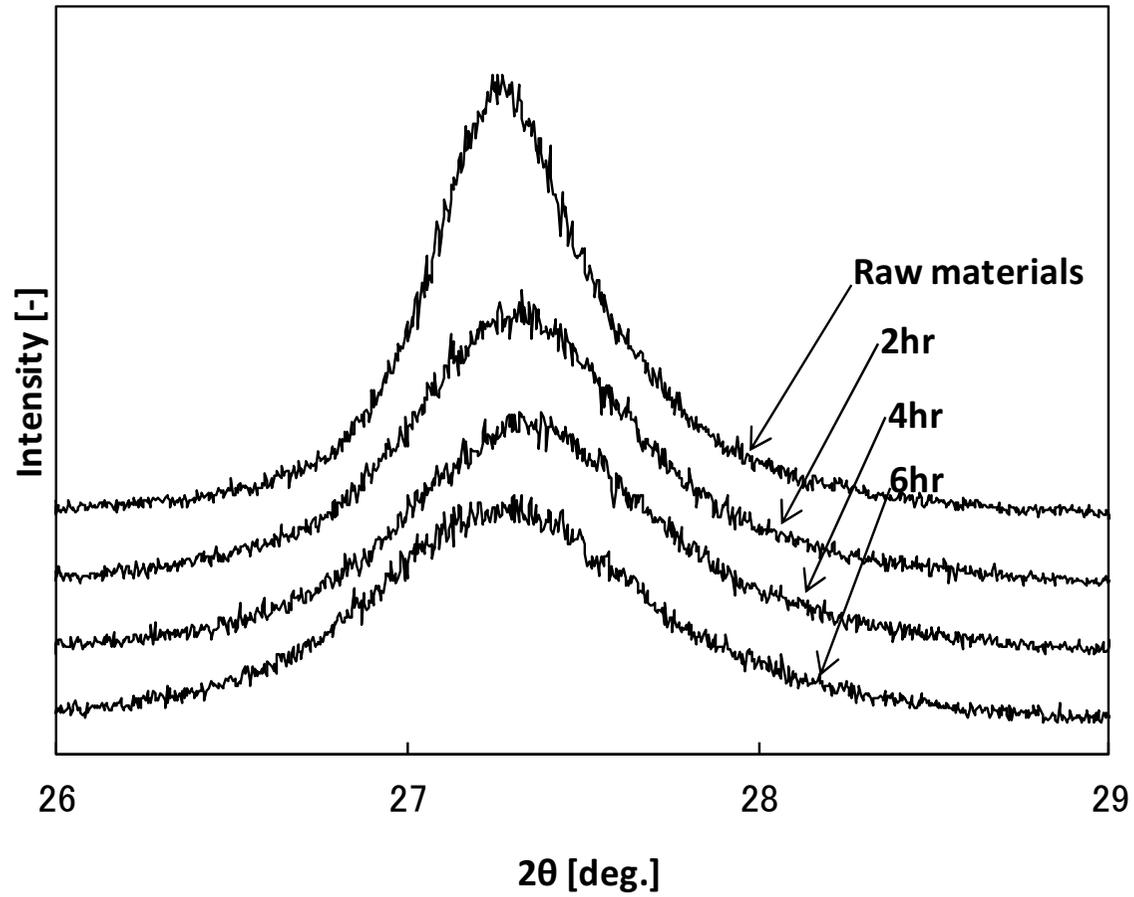
Figure (a) was obtained for bead size of 0.03 mm and peripheral speed of 3 m/s



(b) bead size of 0.03 mm and peripheral speed of 6 m/s

Fig. 2-4 XRD patterns obtained after different processing time

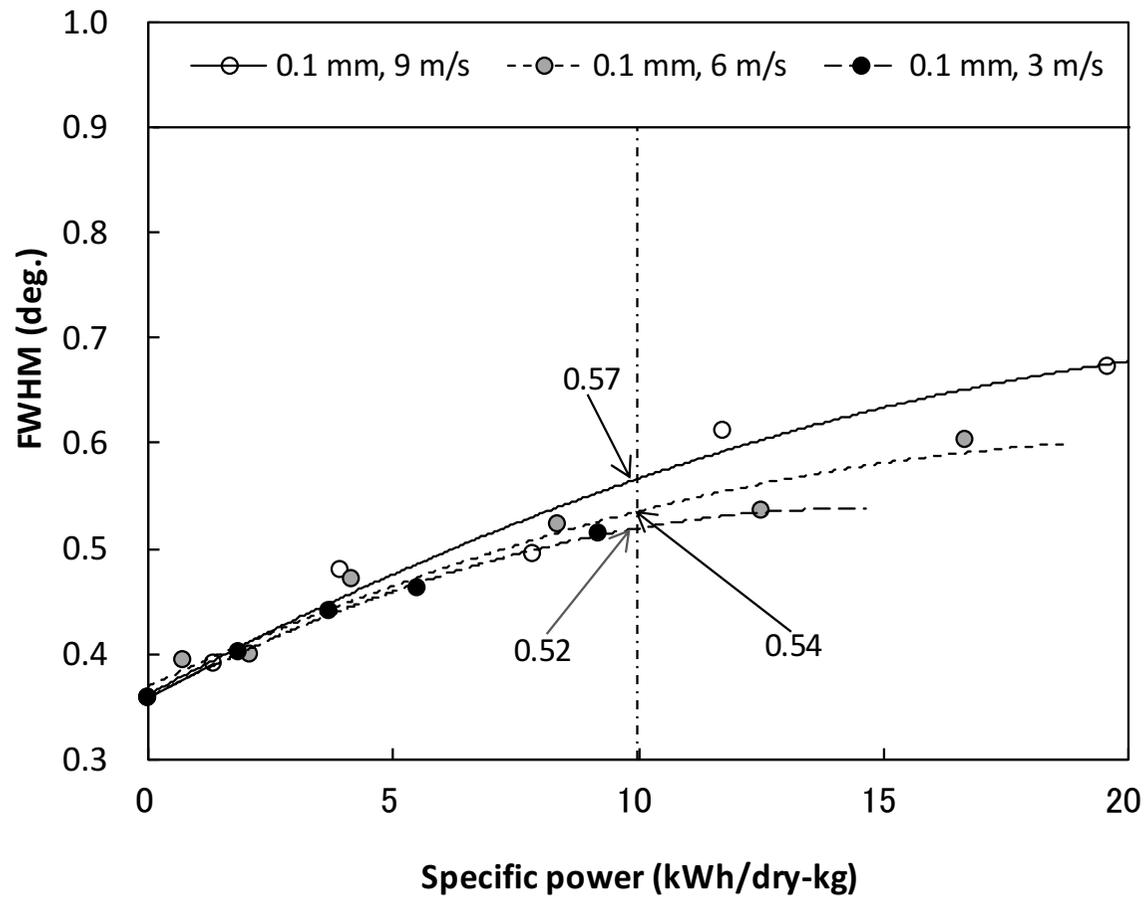
Figure (b) was obtained for bead size of 0.03 mm and peripheral speed of 6 m/s



(c) bead size of 0.03 mm and peripheral speed of 9 m/s

Fig. 2-4 XRD patterns obtained after different processing time

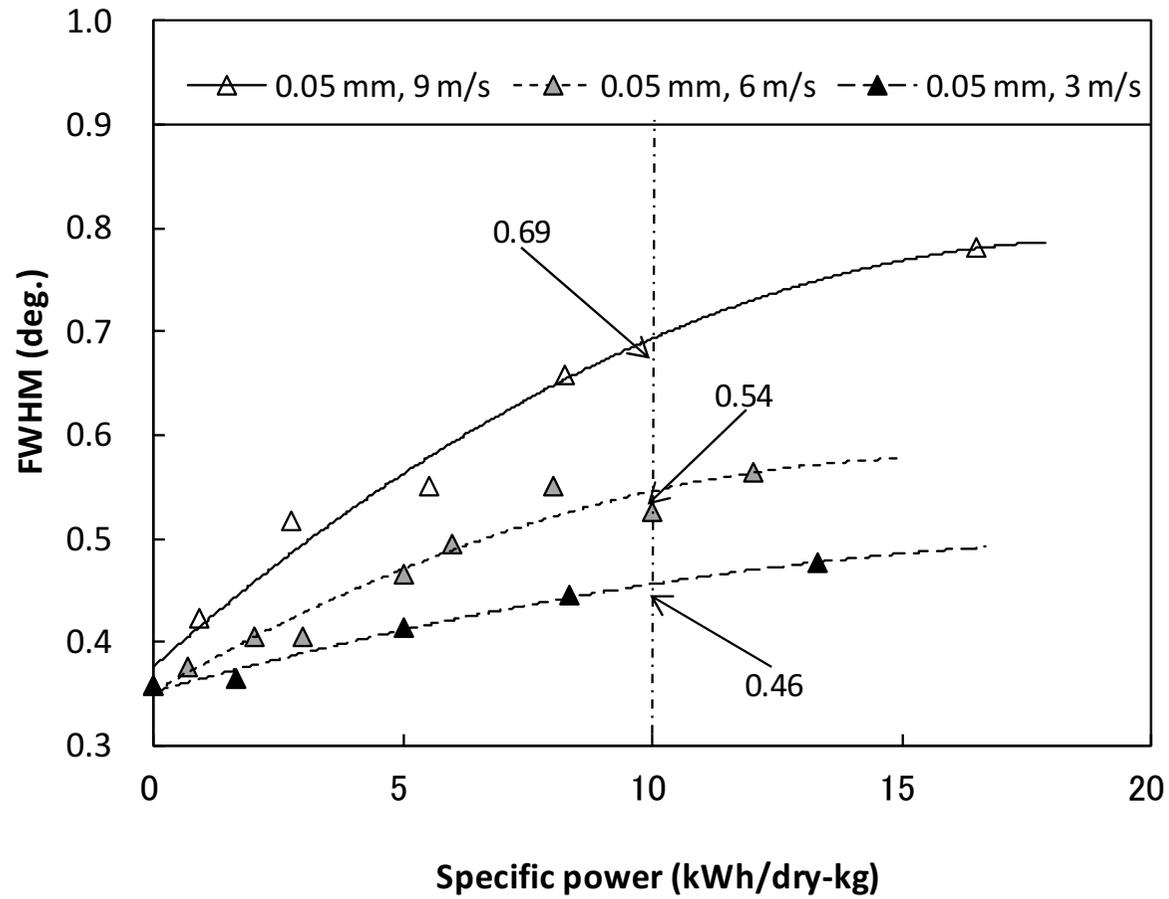
Figure (c) was obtained for bead size of 0.03 mm and peripheral speed of 9 m/s



(a) bead size of 0.1 mm

Fig. 2-5 Relationship between specific power and FWHM of each peripheral speed

Figure (a) was obtained for bead size of 0.1 mm



(b) bead size of 0.05 mm

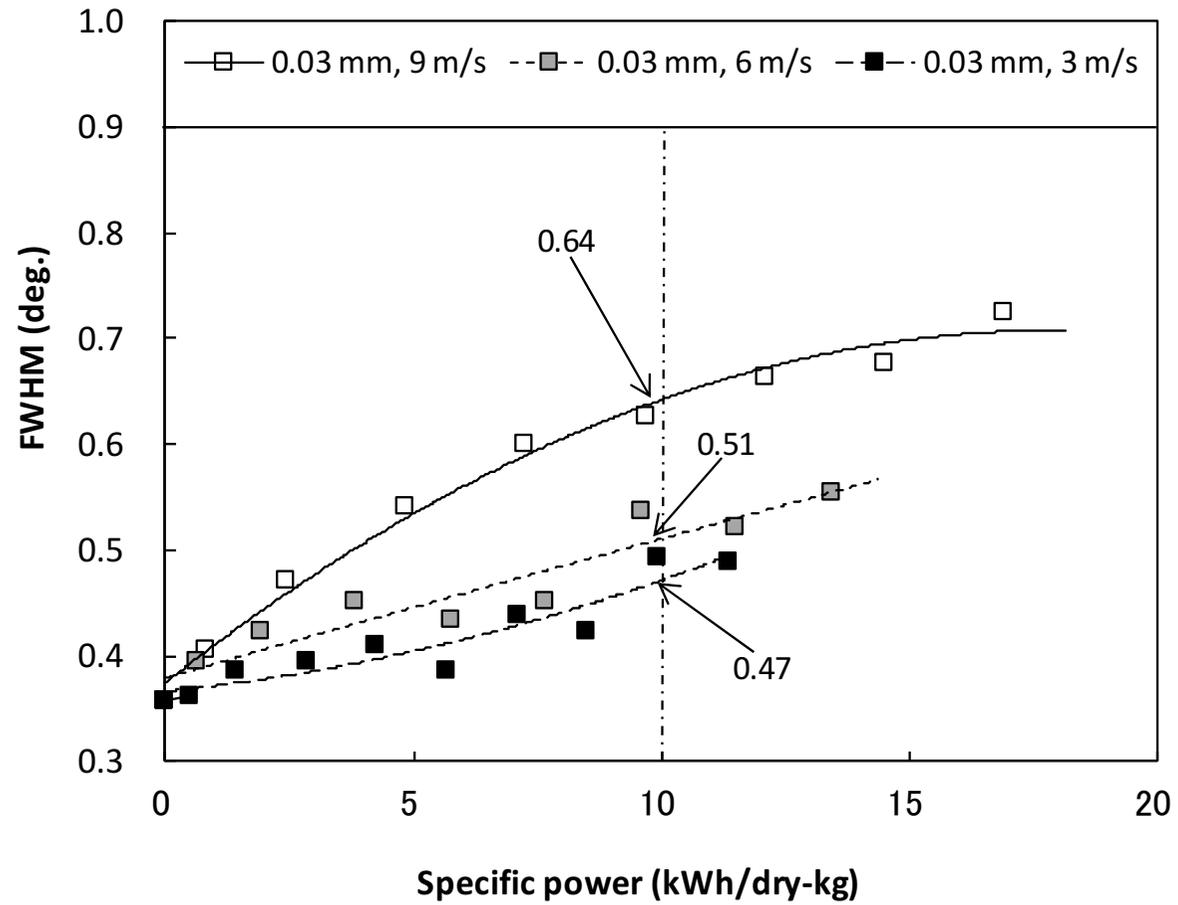
Fig. 2-5 Relationship between specific power and FWHM of each peripheral speed

Figure (b) was obtained for bead size of 0.05 mm

にあり、そのために動力原単位当たりの半価幅の増加率は大きくなると考えられる。一方、ビーズ径 0.05 mm で周速 6 m/s 以下では 1 次粒子破砕を起こすような大きな剪断エネルギーを持つビーズの割合が周速の低下とともに少なくなったため、ビーズ径 0.1 mm の場合と比較し、周速 に応じて、動力原単位に対する半価幅の増加率の差が大きくなったと考えられる。

Fig. 2-5 (c) に、ビーズ径 0.03 mm における各周速 による動力原単位と半価幅の関係を表す。例えば、動力原単位 10 kWh/dry-kg の半価幅は、周速 9 m/s では 0.64 deg.、周速 6 m/s では 0.51 deg.、周速 3 m/s では 0.47 deg.と、ビーズ径 0.05 mm の場合よりは動力原単位当たりの半価幅の増加率はやや少ないものの、同様に周速に応じて、変化する傾向となった。

以上の結果を、Table 2-3 に表した。各ビーズ径および各周速による動力原単位と半価幅の関係をまとめると、次のようになる。ビーズ径 0.1 mm の場合は、周速 3~9 m/s の範囲では、周速に関わらず、1 次粒子破砕するせん断エネルギーを持ったビーズの割合は同程度に存在するため、周速による動力原単位当たりの半価幅の増加率は大きくないと考えられる。一方、ビーズ径 0.05 mm は、ビーズ径 0.1 mm と異なり、ビーズ径 0.05 mm で周速 9 m/s では、1 次粒子破砕するせん断エネルギーを持ったビーズの個数は、ビーズ径 0.1 mm で周速 9 m/s より多く存在しているために、ビーズ径 0.1 mm で周速 9 m/s より、動力原単位当たりの半価幅の増加率が大きいと考えられる。周速 6 m/s 以下では、1 次粒子破砕するせん断エネルギーを持ったビーズの割合が周速に応じて少なくなるため、周速に応じた動力原単位当たりの半価幅の差が大きくなったと考えられる。ビーズ径 0.03 mm は、ビーズ径 0.05 mm より動力原単位に対する半価幅の増加率はやや少ないものの、ビーズ径 0.05 mm とほぼ同様の傾向となった。



(c) bead size of 0.03 mm

Fig. 2-5 Relationship between specific power and FWHM of each peripheral speed

Figure (c) was obtained for bead size of 0.03 mm

Table 2-3 FWHM(deg.) of specific power=10 kWh/dry-kg

	Db = 0.1 mm	Db = 0.05 mm	Db = 0.03 mm
V _r = 9 m/s	0.57	0.69	0.64
V _r = 6 m/s	0.54	0.54	0.51
V _r = 3 m/s	0.52	0.46	0.47

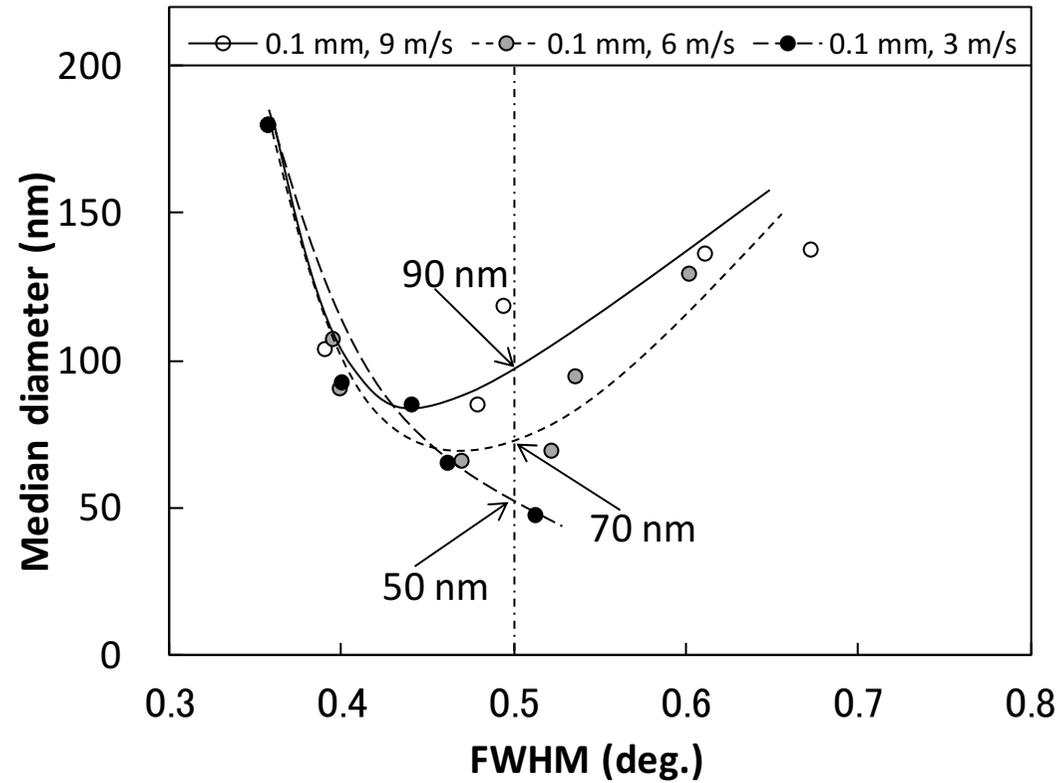
2. 3. 3 粒子結晶性と粒子径の関係による評価

ビーズミル分散による粒子結晶性と粒子径との関係をさらに詳しく調べるために、各ビーズ径毎に、各周速による半価幅とメジアン径の関係を Fig. 2-6 に表わした。

Fig. 2-6 (a) に、ビーズ径 0.1 mm における各周速による半価幅とメジアン径の関係を表す。ここで半価幅 0.5 deg. に注目すると、周速 9 m/s ではメジアン径 90 nm 程度、周速 6 m/s ではメジアン径 70 nm 程度、周速 3 m/s ではメジアン径 50 nm 程度となった。同じ半価幅でも、メジアン径が異なることから、周速によって異なる分散形態になっていると考えられる。周速の大きな場合は、1 次粒子破碎により表面修飾されていない粒子表面がより多く現れ、再凝集の程度がより多くなっていると推測される。一方、周速が小さい場合は、大きな周速に比較し、結晶破碎を起こさないで分散され、そのため、表面修飾されていない粒子表面の現れる度合いが少ない状態となっていると考えられる。

Fig. 2-6 (b) に、ビーズ径 0.05 mm における各周速による半価幅とメジアン径の関係を表す。ここで半価幅 0.5 deg. に注目すると、周速 9 m/s ではメジアン径 55 nm 程度、周速 6 m/s および 3 m/s ではメジアン径 35 nm となった。周速 9 m/s では、ビーズ径 0.1 mm の場合と状況は異なり、少し再凝集による粒子径増加傾向は見られるが、周速 6 m/s と周速 3 m/s とでは殆ど再凝集することなく半価幅に対するメジアン径の値は同等となり、ビーズ径 0.05 mm では同等の分散挙動を示すことが分かった。

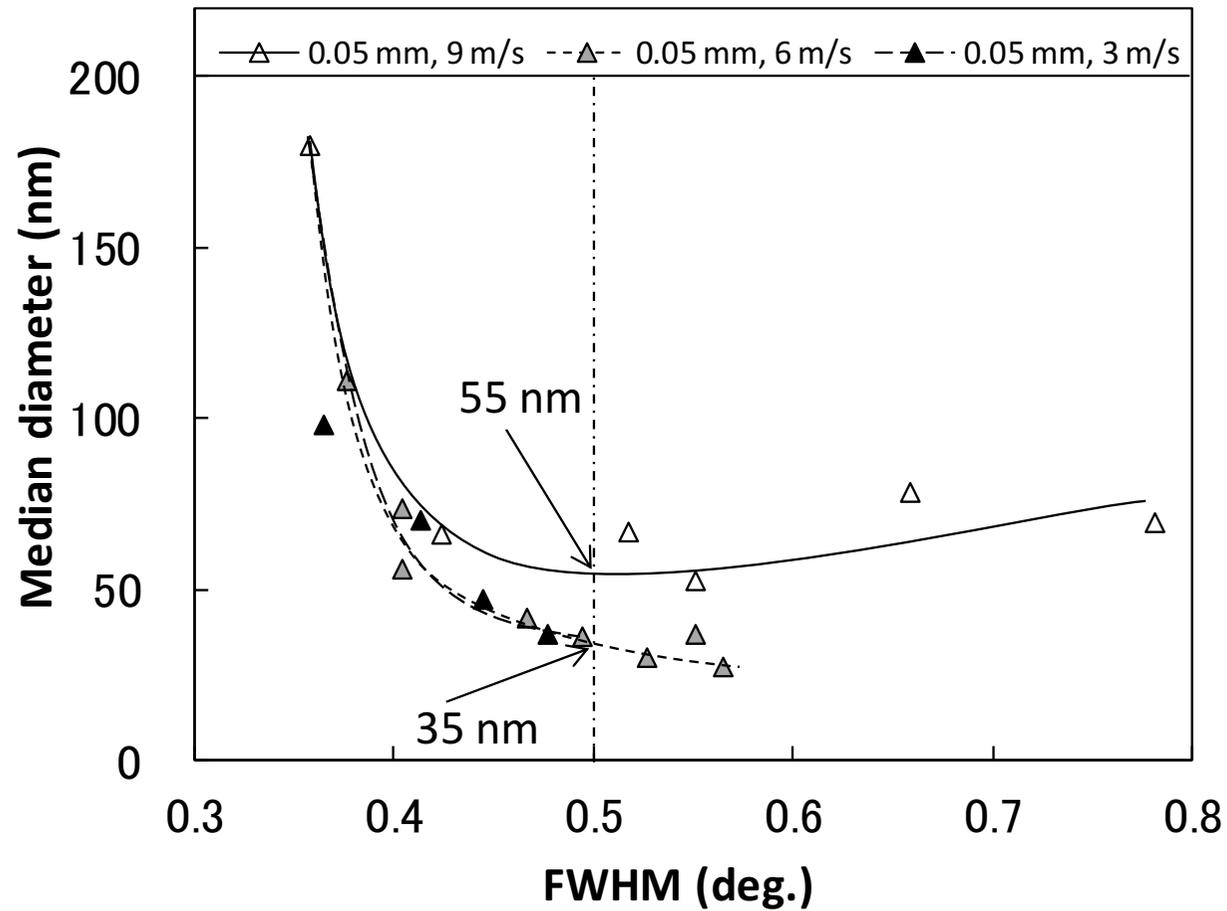
Fig. 2-6 (c) に、ビーズ径 0.03 mm における各周速による半価幅とメジアン径の関係を表す。ここで半価幅 0.5 deg. に注目すると、周速 9 m/s ではメジアン径は 45 nm、周速 6 m/s および 3 m/s ではメジアン径は 35 nm となった。周速 9 m/s ではビーズ径 0.05 mm よりも再凝集の程度は、更に少なくなった。また、周速 6 m/s および 3 m/s ではメジアン径は 35 nm となり、ビーズ径 0.05 mm と



(a) bead size of 0.1 mm

Fig. 2-6 Relationship between FWHM and median diameter of each peripheral speed

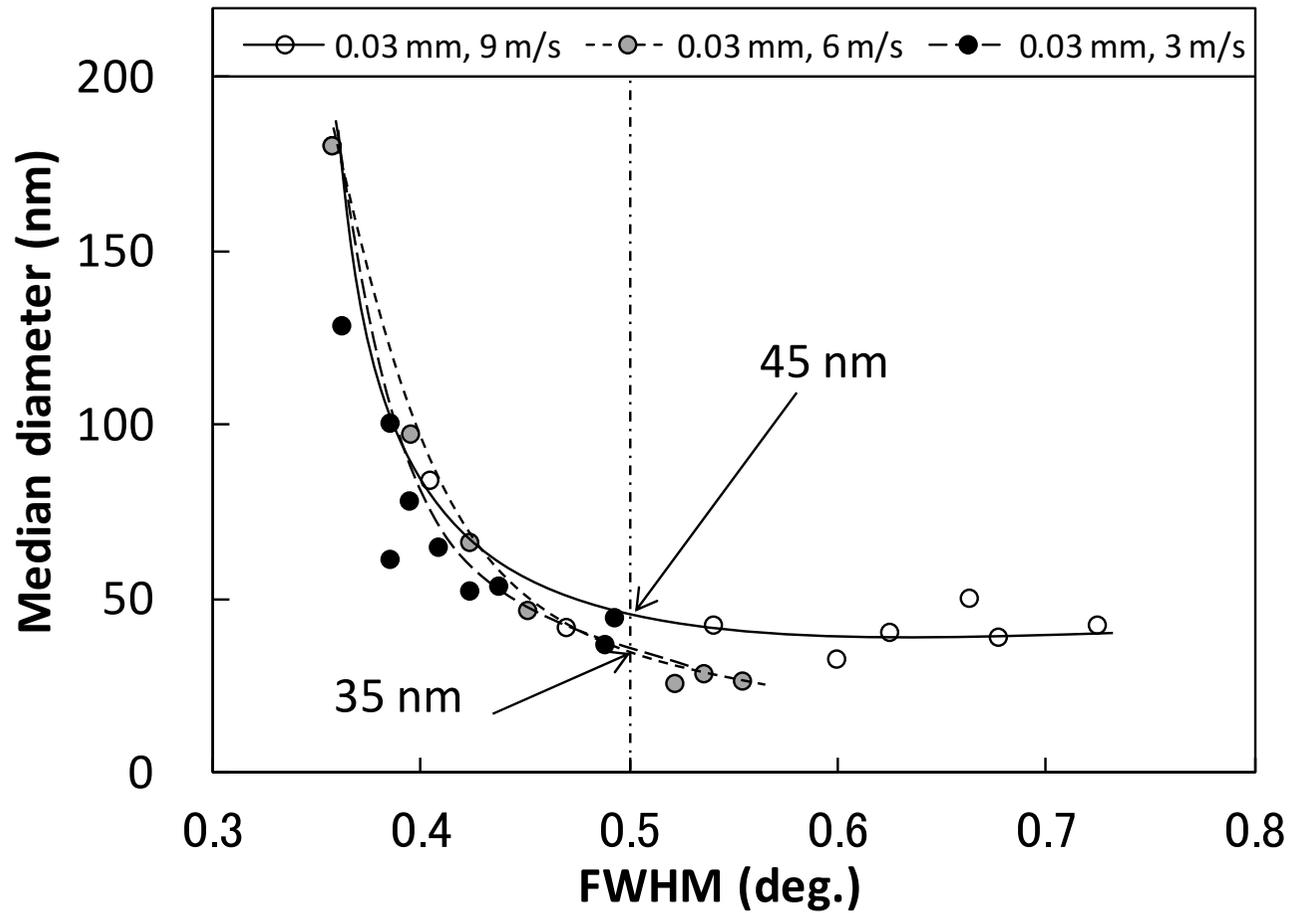
Figure (a) was obtained for bead size of 0.1 mm



(b) bead size of 0.05 mm

Fig. 2-6 Relationship between FWHM and median diameter of each peripheral speed

Figure (b) was obtained for bead size of 0.05 mm



(c) bead size of 0.03 mm

Fig. 2-6 Relationship between FWHM and median diameter of each peripheral speed

Figure (c) was obtained for bead size of 0.03 mm

同様の分散挙動を示した。以上の結果を、Table 2-4 に表した。各ビーズ径および各周速による半価幅とメジアン径の関係をまとめると、次のようになる。ビーズ径 0.1 mm では、周速により、大きく分散形態の異なる分散となった。すなわち、同じ半価幅でも、周速の低い方が再凝集の少ない状態となった。一方、ビーズ径 0.05 mm では、周速 9m/s では少し再凝集傾向が見られ、周速 6m/s と 3 m/s では再凝集はなく、半価幅に対するメジアン径の値は同等の分散となった。ビーズ径 0.03 mm もビーズ径 0.05 mm と同様の傾向で、周速 9 m/s では、ビーズ径 0.05 mm より再凝集の程度は少なくなり、周速 6 m/s と 3 m/s では再凝集はなく、ビーズ径 0.05 mm と同等の半価幅に対するメジアン径の値となった。

半価幅については、理想的には原料のナノ粒子の半価幅から変化することなく分散するのが望ましいが、ビーズを用いる分散プロセスでは、ある程度の粒子への影響は避けられない。その影響を最小限にするためには、周速およびビーズ径の両者のメカニカルな分散因子によって支配されるビーズ切断エネルギーの最適化が必要となる。

2. 4 結論

ビーズとスラリーを遠心力により分離するためのセパレーターと、ビーズを攪拌するためのローターピンをそれぞれ別駆動にすることで低エネルギーによる分散を可能とした 2 軸式ビーズミルを開発し、超微粒子酸化チタンの分散実験を行った。その結果、ウルトラアペックスミルでは出来なかった周速 6 m/s 以下の設定での周速およびビーズ径による分散の安定性と粒子結晶への影響の関係が得られた。この中で粒子に対するダメージが少ない状態で、一番エネルギー効率良く分散された条件は、ビーズ径 0.03 mm で周速 6 m/s、次いで、ビーズ径 0.05 mm で周速 6 m/s であった。ナノ粒子に対する結晶への影響が少ない状態でエネルギー効率良く分散するためには、周速およびビーズ径によるビーズ同士の切断エネ

Table 2-4 Median diameter (nm) of FWHM=0.5 deg.

	Db = 0.1 mm	Db = 0.05 mm	Db = 0.03 mm
Vr = 9 m/s	90	55	45
Vr = 6 m/s	70	35	35
Vr = 3 m/s	50	35	35

ルギーとビーズの個数による粒子との衝突回数の最適化が重要なポイントとなる。また、ビーズ径 0.1 mm の比較的大きなビーズを使用しても、周速 3 m/s 程度の低い設定にすることにより、分散の安定性と結晶への影響が比較的少ない分散が出来ることも確認された。以上のように、低エネルギーによる分散を可能とした 2 軸式ビーズミルは、超微粒子酸化チタンの 1 次粒子になるべくダメージを与えない分散に、効果的であることが明らかになった。

[第2章参考文献]

1. A.Purwanto, H. Widiyandari, T. Ogi and K. Okuyama: "Role of particle size for platinum-loaded tungsten oxide nanoparticles during dye photodegradation under solar-simulated irradiation" *Catal. Commun.*, 12, 525-529 (2011)
2. M.Inkyo. and T. Tahara: "Dispersion of Agglomerated Nanoparticles by Fine Beads Mill" *J. Soc. Powder Technol., Japan*, 41, 578-585 (2004)
3. M.Inkyo, T. Tahara, T. Iwaki, F. Iskandar, C. J. Hogan Jr. and K. Okuyama: "Experimental Investigation of Nanoparticle Dispersion by Beads Milling with Centrifugal Beads Separation" *J. Colloid Interface Sci.*, 304, 535-540(2006)
4. H.Yoden and N. Itoh: "Effect of Small Beads on Dispersion of Nanometer-Sized Silica Particle by Wet Beads Mill Process" *J. Soc. Powder Technol., Japan*, 41, 457-464 (2004)
5. M.Takeda, E.Tanabe, T.Iwaki, A. Yabuki, and K. Okuyama: "Preparation of Transparent Nanocomposite Microspheres via Dispersion of High-concentration TiO_2 and BaTiO_3 Nanoparticles in Acrylic Monomer" *J. Soc. Powder Technol., Japan*, 45, 23-29 (2008)
6. I M Joni, A. Purwanto, F. Iskandar and K. Okuyama: "Dispersion Stability Enhancement of Titania Nanoparticles in Organic Solvent Using a Bead Mill Process" *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48, 6916-6922 (2009)
7. K.Takebayashi, S.Sasabe, M.Iijima, and H.Kamiya: "Surface Modification and Dispersion of Gas Phase Synthesized Oxide Composite Nanoparticles in Organic Solvent by Agitation Milling Process with

Small Beads” J. Soc. Powder Technol., Japan, 47, 310-316 (2010)

第3章 2軸式ビーズミルによるチタニアナノ粒子の分散、凝集および再分散過程における粒子特性の変化

3.1 緒言

光学材料や光触媒などとしてチタニアのナノ粒子を応用する際、チタニアを1次粒子まで分散化することが重要であり、この分散化には0.1 mm以下の微小ビーズを用いる湿式ビーズミル分散手法が有効であることが報告されている¹⁻³⁾。しかしながら、過剰にエネルギーを付加する分散操作では、再凝集現象が生じるが、チタニアナノ粒子についての分散および再凝集特性に関しては明確な検討がされていない。

第2章では、低エネルギーでナノ粒子凝集体を分散出来る新しいタイプの2軸式ビーズミルを用いて、1次粒子径が15 nmの針状チタニアナノ粒子について、ビーズ径を0.03、0.05、0.1 mmおよびビーズミルのローターピンの周速を3、6、9 m/sと変化させて、動的光散乱法による粒子径およびX線回折パターンによる結晶性の評価により、分散特性を検討した⁴⁾。その結果、ローターピンの周速およびビーズの大きさによるビーズの衝撃・せん断エネルギーにより、チタニアナノ粒子への影響が異なることを明らかにした。高い分散エネルギーでは、1次粒子がダメージを受けて破砕されたナノ粒子は再凝集体となるが、逆に、低い分散エネルギーでは、分散が1次粒子径まで進まず、最適な分散エネルギーを用いた場合のみ、チタニアナノ粒子の結晶性にダメージを与えることなく、1次粒子径まで分散することがわかった。本章では、ビーズ径を0.05 mmと固定し、ローターピンの周速を3、6、9、12 m/sと変えた分散実験を行い、各条件下でのチタニアナノ粒子の凝集体の分散特性を調べ、(i)分散および凝集過程における粒子の ζ -電位と動的光乱法による粒子径の相関、(ii)粒子のTEM像観察により、粒子

の破碎と結晶構造の関連性、(iii)最適分散過程における粒子の特性の評価、(iv)凝集したナノ粒子への分散剤の添加による再分散現象の確認と結晶性の変化、などを実験的に検討した。

また、1次粒子を破碎することにより、活性化した表面が現れて再凝集したチタニアナノ粒子に、分散剤を入れて再分散を試みた。その結果、再凝集しても、適切な分散剤を加え、適切な条件により再分散すれば、原料の1次粒子より微細な粒子の分散した、より透明な分散スラリーが得られることが確認された。

3. 2 実験装置および方法

3. 2. 1 原料

原料スラリーは、イオン交換水(電気伝導度 $1 \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下)中にチタニアナノ粒子(テイカ製、MT-100AQ、ルチル型、1次粒子径 15 nm [カタログ値])を混合した。チタニア濃度は $10 \text{ wt}\%$ に調整した。スラリー仕込み量は 1.2 kg 、スラリー循環流量は 20 kg/h とした。なお、このチタニアナノ粒子は水に対して親和性をもつように表面処理が施されていて、分散剤を用いなくてもビーズミル分散により1次粒子径に近づくことができる。

3. 2. 2 ビーズミル実験装置

2軸式ビーズミル(寿工業製、DAM-1)と周辺機器の概略図を Fig. 3-1 に示す。2軸式ビーズミル(ミル容積 600 ml)、スラリータンク、スラリーポンプから構成される。また、外観写真を Fig. 3-2 に示す。スラリータンクで予備混合されたチタニアのスラリーを、スラリーポンプによりビーズミル下部よりミル内に供給する。供給されたスラリーは、ミル内に充填した微小ビーズがローターピンにより攪拌された状態の中で分散され、ミル上部に移動する。ミル上部では、ローター

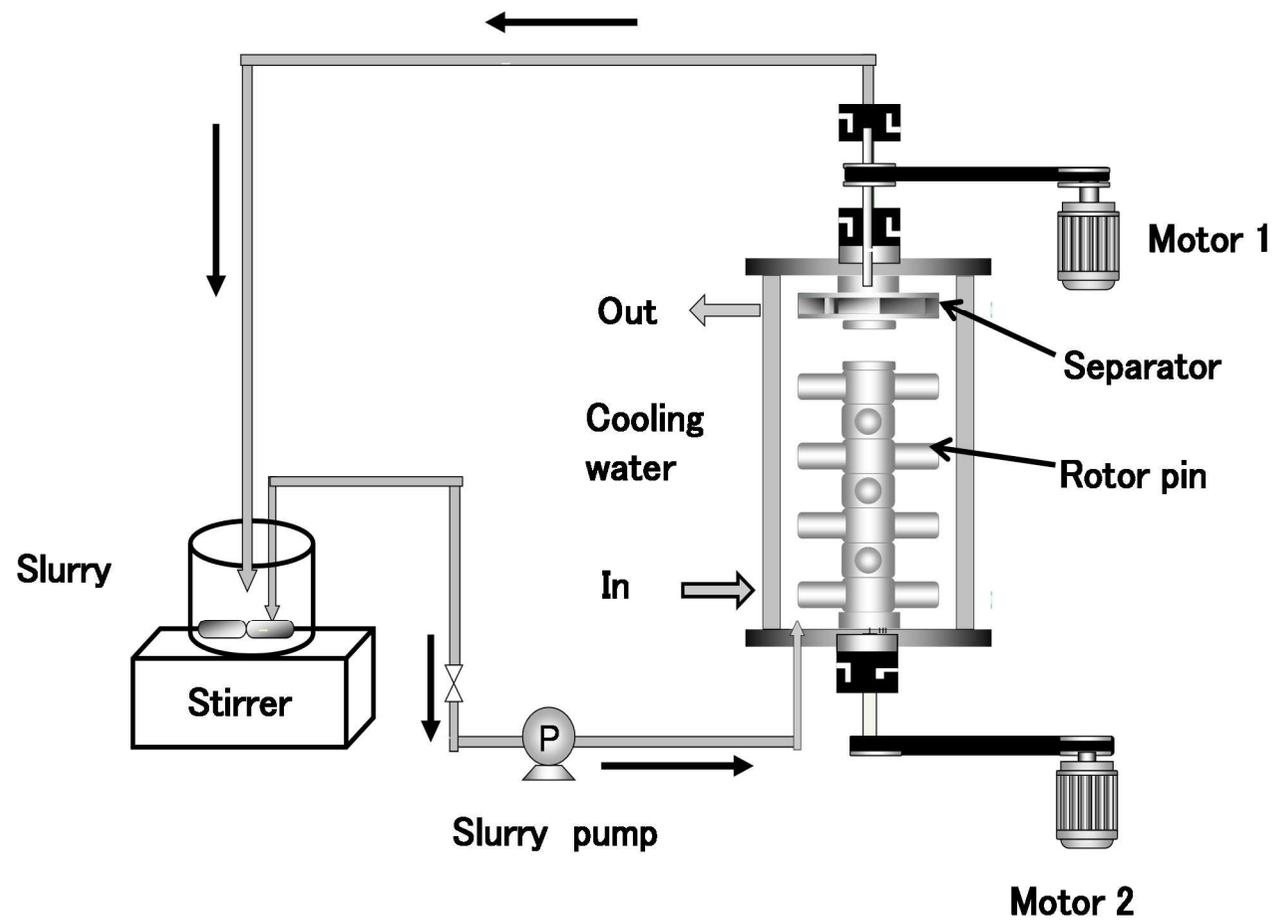


Fig. 3-1 Schematic diagram of circulating dispersion process with dual axis beads mill



Fig. 3-2 Photograph of dual axis beads mill

ピンとは別駆動の遠心力を利用したセパレーターにより、ビーズとスラリーは分離され、スラリーのみが機外に排出される。排出されたスラリーは、スラリータンクに戻る。再度、分散されたスラリーはスラリーポンプによりビーズミルに供給され分散を繰り返すことにより分散する。ここで、粒子のサンプリングは、ビーズミル出口で行った。

3. 2. 3 ビーズミル実験条件

第2章では、ビーズ径およびローターピン周速によるチタニアナノ粒子の分散・凝集性への影響を調べるために、ビーズ径を 0.03、0.05、0.1 mm とし、また、ローターピン周速を 3、6、9 m/s とそれぞれ変化させてビーズミル分散実験を行い、これらの分散条件下で得られたチタニアナノ粒子について、動的光散乱法(日機装製、マイクロトラック UPA150)による粒度分布測定から分散・凝集性の評価を行い、また、X線回折パターンによる結晶性の評価により、1次粒子に影響を与えない分散条件が明らかにされた。

そこで、本章では、ビーズ径を 0.05mm と固定し、ミル内のビーズ充填率は 70% とし、ローターピン周速を 3、6、9、12 m/s と変化させて分散実験を行い、それぞれの分散状態について詳細な評価を行った。どの実験もセパレーター周速は、12 m/s と固定した。なお、これ以降、周速とは、ローターピンの周速を表すことにする。

3. 2. 4 評価方法

分散実験により得られたチタニアナノ粒子について、透過型電子顕微鏡(日本電子製、JEM-3000F)による粒子形状の観察、 ζ -電位計(Malvern 製、Zetasizer Nano)による界面電気化学的な分散効果と分光光度計(日立ハイテクノロジーズ製、U-2810)による光学的評価から分散特性の評価を行った。また、同様に各分

散条件下でのチタニアナノ粒子の粒子径は、X線回折装置(RIGAKU製、RINT2550VHF)によるルチル結晶(110)ピークの半価幅から得られる Scherrer 径、小角 X線散乱によるメジアン径、比表面積計(Micrometrics 製、flowsorb II 2300)による BET 径をそれぞれ算出して評価した。また、X線回折装置による XRD パターンから結晶化度の評価も行った。

3. 3 実験結果

上記のビーズミル分散実験条件下で得られたチタニアナノ粒子の分散特性について、次に示すようにそれぞれ各項目に分けて述べる。

3. 3. 1 分散によるチタニアナノ粒子の TEM 像観察

原料およびビーズミルの周速変化により分散されたチタニアナノ粒子で、動的光散乱法によるメジアン径 40 nm 付近の粒子の TEM 像を Fig. 3-3 に示す。具体的には、周速が 3 m/s では分散時間 480 min、周速が 6 m/s では分散時間 180 min、周速が 9 m/s では分散時間 60 min、周速が 12 m/s では分散時間 40 min での粒子の TEM 像を観察した。原料は、短径は 10 nm 程度、長径は 30 nm から 50 nm 程度の針状の 1 次粒子が凝集しているナノ粒子の凝集体であることが確認された。周速が 3 m/s では 1 次粒子の形状はほぼ維持された状態であった。周速が 6 m/s では僅かに 10 nm 程度まで粒子が破碎されていることが確認されるが、殆どの粒子においては 1 次粒子の形状は維持された状態となっていた。周速が 9 m/s では、10 nm 程度まで粒子が破碎されている割合が少し増加した。周速が 12 m/s では、10 nm 程度まで粒子が破碎されている割合は更に増加した。1 次粒子に対するダメージは、周速により大きく異なり、1 次粒子が破碎しない分散をする為には、周速が 6 m/s 以下にする必要があることが確認された。

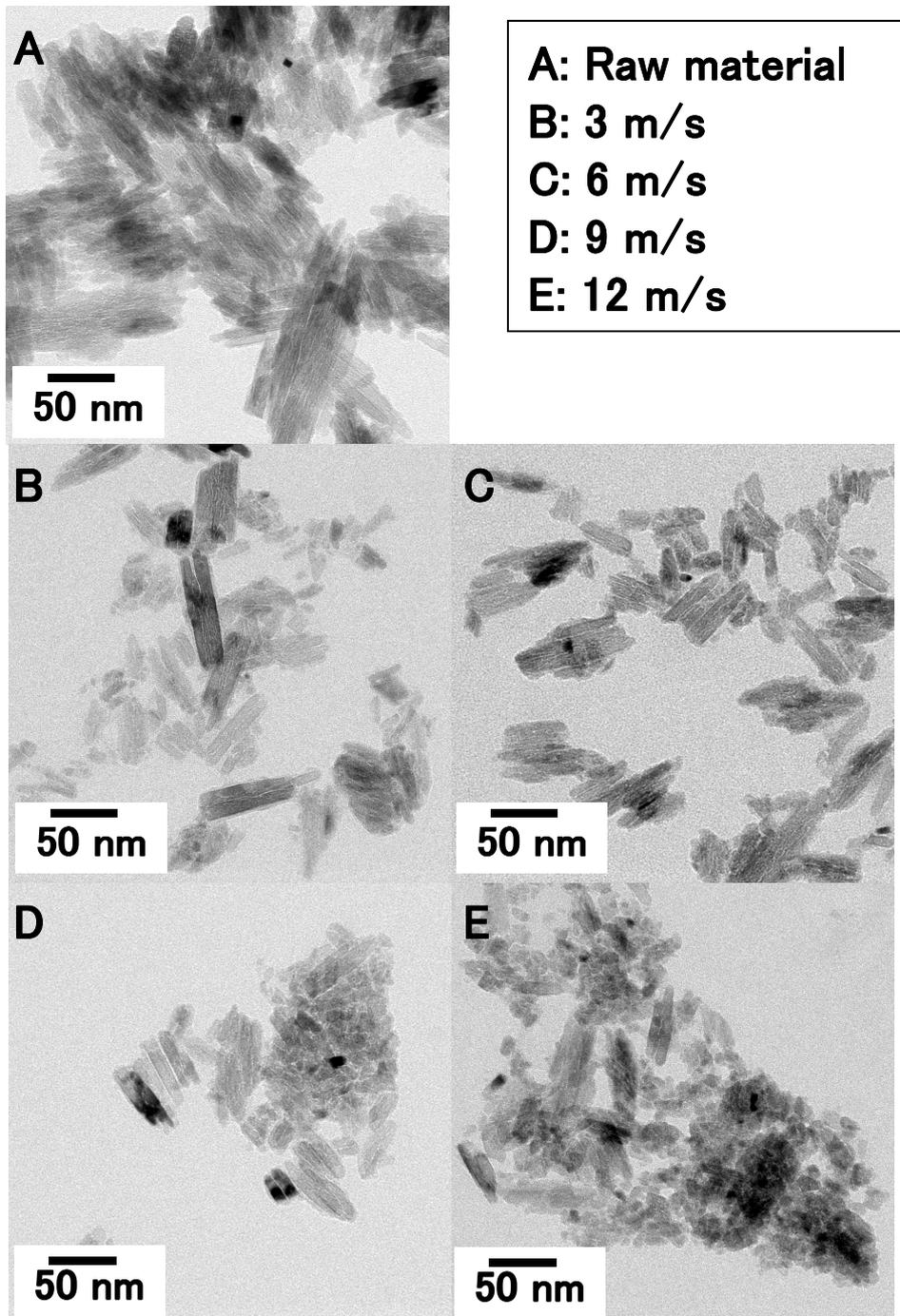


Fig. 3-3 TEM images of TiO₂ nanoparticles dispersed at various rotor speeds

3. 3. 2 動的光散乱法による粒子径の周速による変化

周速を変えた場合のチタニアナノ粒子凝集体の動的光散乱法によるメジアン径と分散時間との関係を Fig. 3-4 に示す。周速が 12 m/s では、分散直後からメジアン径は急速に減少し 60 min 程度でメジアン径 40 nm 程度までとなるが、それ以後は粒子径が増加し、チタニアナノ粒子の再凝集が生じることが分かる。周速が 9 m/s では、90 min 程度でメジアン径は 40 nm 程度まで減少し、それ以後は再凝集により粒子径が増加する傾向となった。この粒子径の増加する傾向は周速が 9 m/s の方が周速が 12 m/s より緩やかであった。周速が 6 m/s では、300 min 程度でメジアン径 35 nm 程度まで減少し、更に粒子径は減少する傾向となった。周速が 3 m/s では、周速が 6 m/s より時間はかかるが、450 min 程度でメジアン径は 40 nm 程度まで減少し、更に粒子径は減少する傾向となった。以上の結果より、周速が 9 m/s より大きい場合は、周速に応じてビーズ同士のせん断エネルギーは 1 次粒子が破碎または表面損傷を引き起こすエネルギー以上となり、粒子表面が活性化し再凝集に至ると考えられる。一方、周速が 6 m/s 以下では、粒子径の増加が見られないことから、粒子表面が活性化することなく分散出来たと考えられる。周速が 6 m/s と周速が 3 m/s を比較すると、メジアン径が 40 nm までの分散時間は、周速が 6 m/s では 180 min 程度、周速が 3 m/s では 450 min 程度と 2.5 倍程度の時間となっている。ビーズ同士のせん断エネルギーが高すぎると、1 次粒子の破碎または表面の損傷により粒子表面が活性化して再凝集に至り、ビーズ同士のせん断エネルギーが低すぎると、凝集した粒子の分散が出来ない為、ビーズ同士のせん断エネルギーの最適化が必要となる。以上の考察より、周速が 6 m/s のとき、再凝集せずに、分散出来るに十分なせん断エネルギーをビーズがナノ粒子凝集体に与えることがわかった。

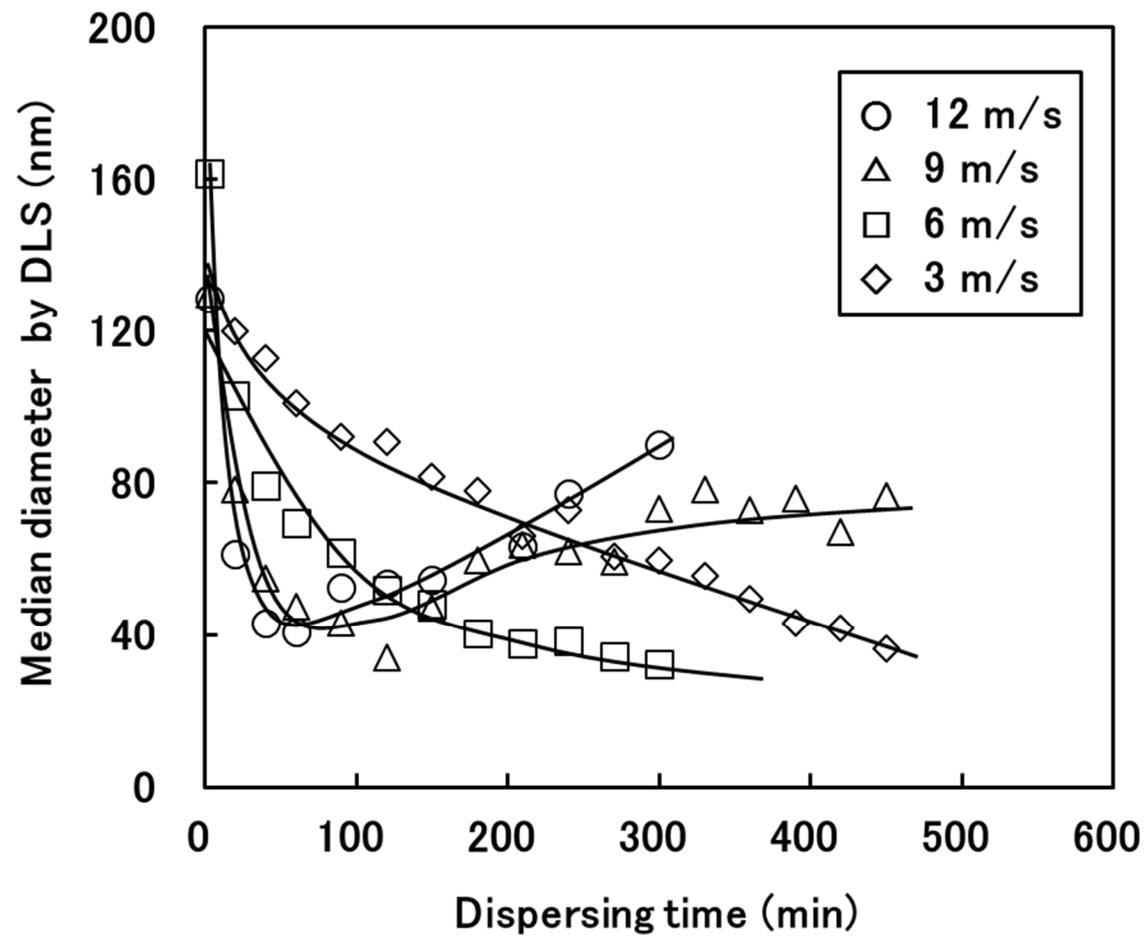


Fig. 3-4 Median diameter based on DLS method of dispersed TiO₂ slurry as a function of dispersing time

3. 3. 3 チタニア分散スラリーの ζ -電位の周速による変化

各周速による分散時間と ζ -電位の関係を Fig. 3-5 に示す。チタニアナノ粒子の分散したスラリーのチタニア濃度を 0.1 wt% に調整し ζ -電位を測定した。周速が 3 m/s では、120 min 程度まで低下する傾向となり、120 min 以後、 -48 mV 程度で一定となった。周速が 6 m/s では、300 min で -46 mV まで徐々に低下し、更に低下する傾向となった。周速が 9 m/s では、20~40 min 程度で -46 mV 程度まで低下し、それ以後、上昇し、420 min では -43 mV となり、更に、上昇する傾向となった。周速が 12 m/s では、60 min で、 -43 mV 以下まで低下し、それ以後、上昇し、300 min では -39 mV となり、更に上昇する傾向となった。 ζ -電位の絶対値が大きい順番は、分散時間 120 min 以後は、周速が 3 m/s、周速が 6 m/s、周速が 9 m/s、周速が 12 m/s となり、周速が小さい程、 ζ -電位の絶対値が大きく、安定な分散状態となった。 ζ -電位が途中から上昇する傾向となった周速が 9 m/s と周速が 12 m/s では、動的光散乱法による粒子径も途中から増加する傾向となった。このチタニアナノ粒子は、Si、Al の酸化物、水酸化物およびアルギン酸ナトリウムにより表面処理されており、水に対する親和性が良好であるが、周速が大きくなると、1 次粒子の破碎もしくは表面の損傷により、チタニアの新しい面が露出して、 ζ -電位の絶対値が小さくなり、再凝集する傾向となったと考えられる。

3. 3. 4 チタニア分散スラリーの光透過度の周速による変化

分光光度計によるチタニア分散スラリーの UV-Vis スペクトルを、チタニア濃度を 0.1 wt% に調整し、光路長 10 mm のセルを使用して測定した。チタニアの吸光スペクトルは 400 nm 以下では、ほぼ 100 % 吸光するが、可視光領域では、分散条件により透過度は異なった。周速が 3 m/s の時間毎の UV-Vis 吸収スペクトルの変化とスラリー写真を Fig. 3-6 に示す。時間とともに可視光領域の透過度が

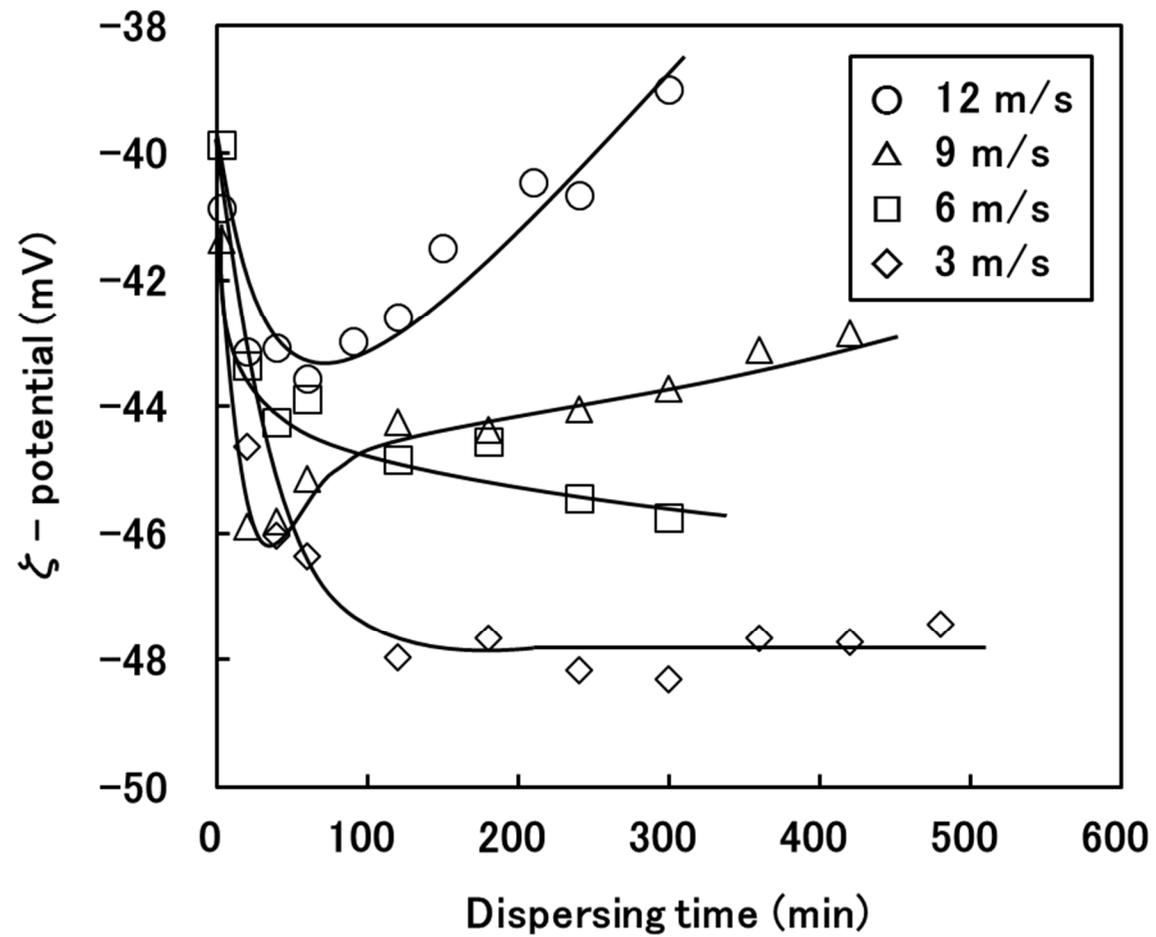


Fig. 3-5 ζ -potential of dispersed TiO_2 slurry as a function of dispersing time

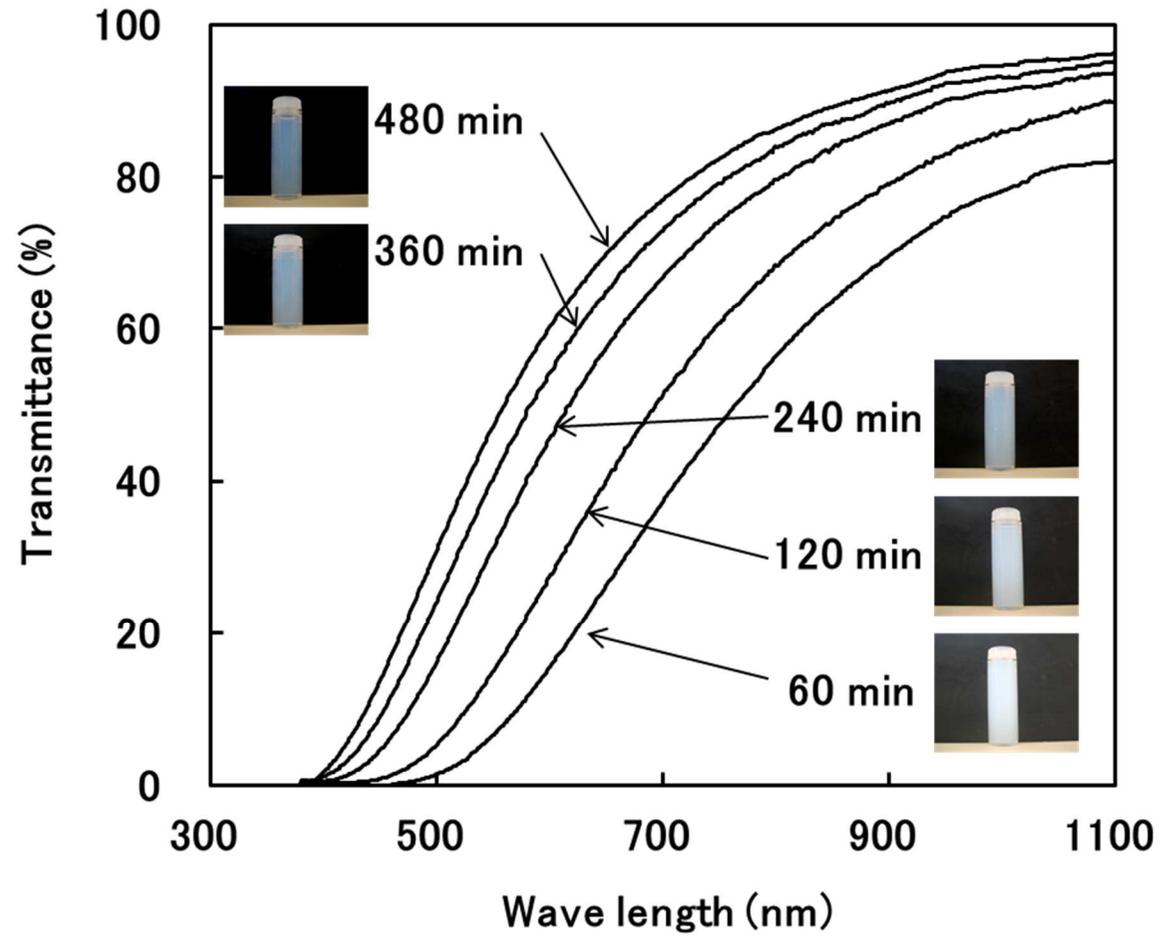


Fig. 3-6 Change of optical spectrum of TiO_2 slurry dispersed at 3 m/s of rotor speed

増加することが確認された。

各周速による分散時間と波長 600 nm での透過度の関係を Fig. 3-7 に示す。周速が 3 m/s のときは、透過度は時間とともに徐々に増加し、480 min 以後も増加する傾向となった。周速が 6 m/s のときは、周速が 3 m/s のときより透過度の増加速度は速く、300 min 以後も透過度は増加する傾向となった。一方、周速が 9 m/s のときは、初期に透過度は増加するが、180 min 以後は低下する傾向となった。周速が 12 m/s も同様に、初期には透過度が増加するが、60 min 以後は低下する傾向となった。周速が 6 m/s 以下のときは、再凝集せずに粒子が細かくなったため、光の散乱強度が低下して透過度は増加する傾向となった。一方、周速が 9 m/s 以上のときは、再凝集が始まる付近から、光の散乱強度が増加して透過度は低下することが確認された。

3. 3. 5 各種の方法で求めた粒子径の周速による変化

破碎された粒子の粒子径を評価するため、異なる 3 種類の方法（X 線回折パターンからの Scherrer 径、BET 比表面積からの BET 径、X 線小角散乱法からのメジアン径）を比較した。

最初に、分散時間と Scherrer 径の関係を Fig. 3-8 (a) に示す。Scherrer 径の減少は、1 次粒子の破碎や粒子表面の損傷が原因として考えられ、周速が上昇するにつれ、1 次粒子の破碎や粒子表面損傷が増加しているものと考えられる。Scherrer 径は、X 線回折パターンから、ルチル結晶(110)ピークの半価幅を調べ、以下の Scherrer 式により求めた。

$$D = k \lambda / (B \cos \theta) \quad (1)$$

ここで、D:Scherrer 径、k:定数(=0.9)、B:ルチル結晶(110)ピークの半価幅、 λ : X 線波長である。周速が大きい程、TEM 像と同様に、Scherrer 径からも 1 次粒子以下に破碎されて小さくなる傾向があることが確認された。

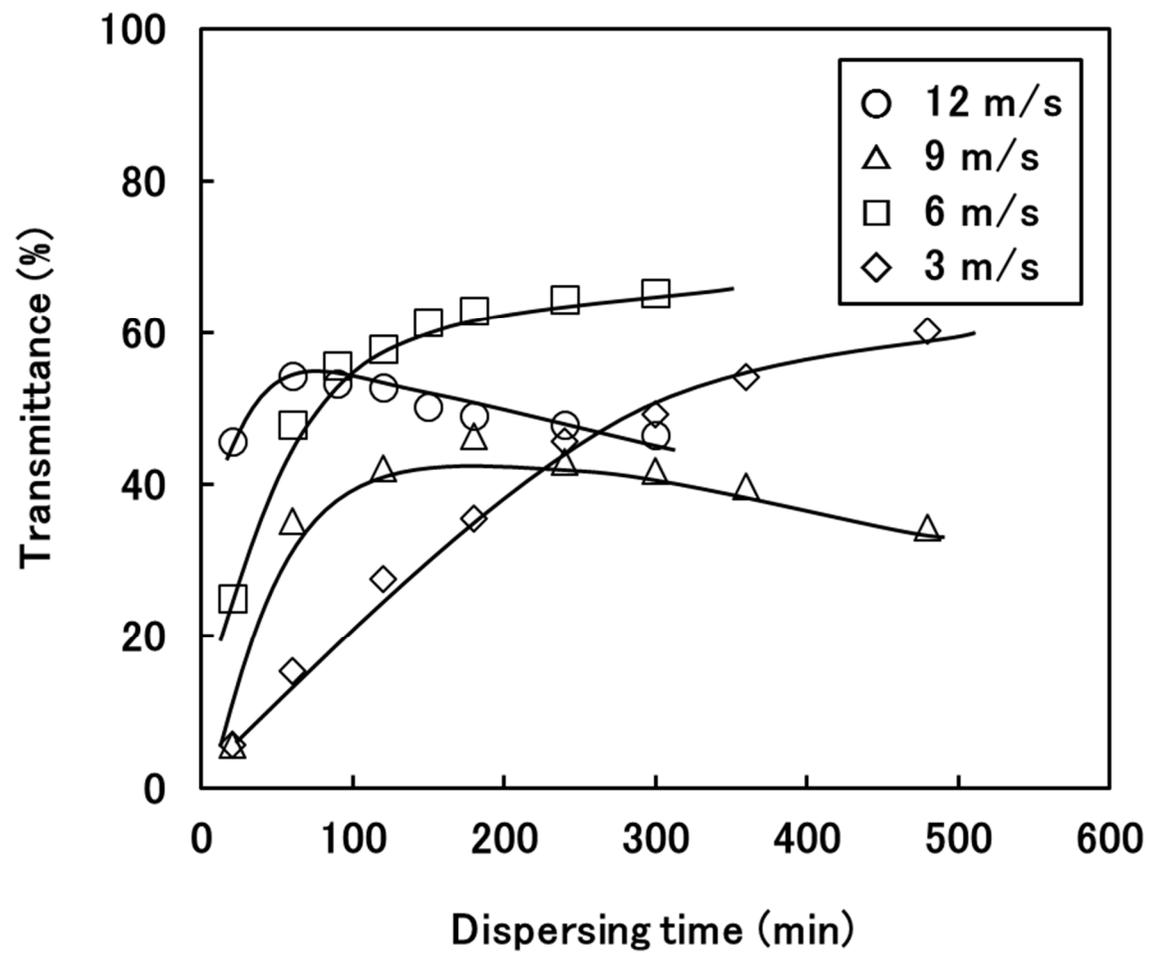


Fig. 3-7 Transmittance of TiO_2 slurry at 600 nm in wavelength as a function of dispersing time

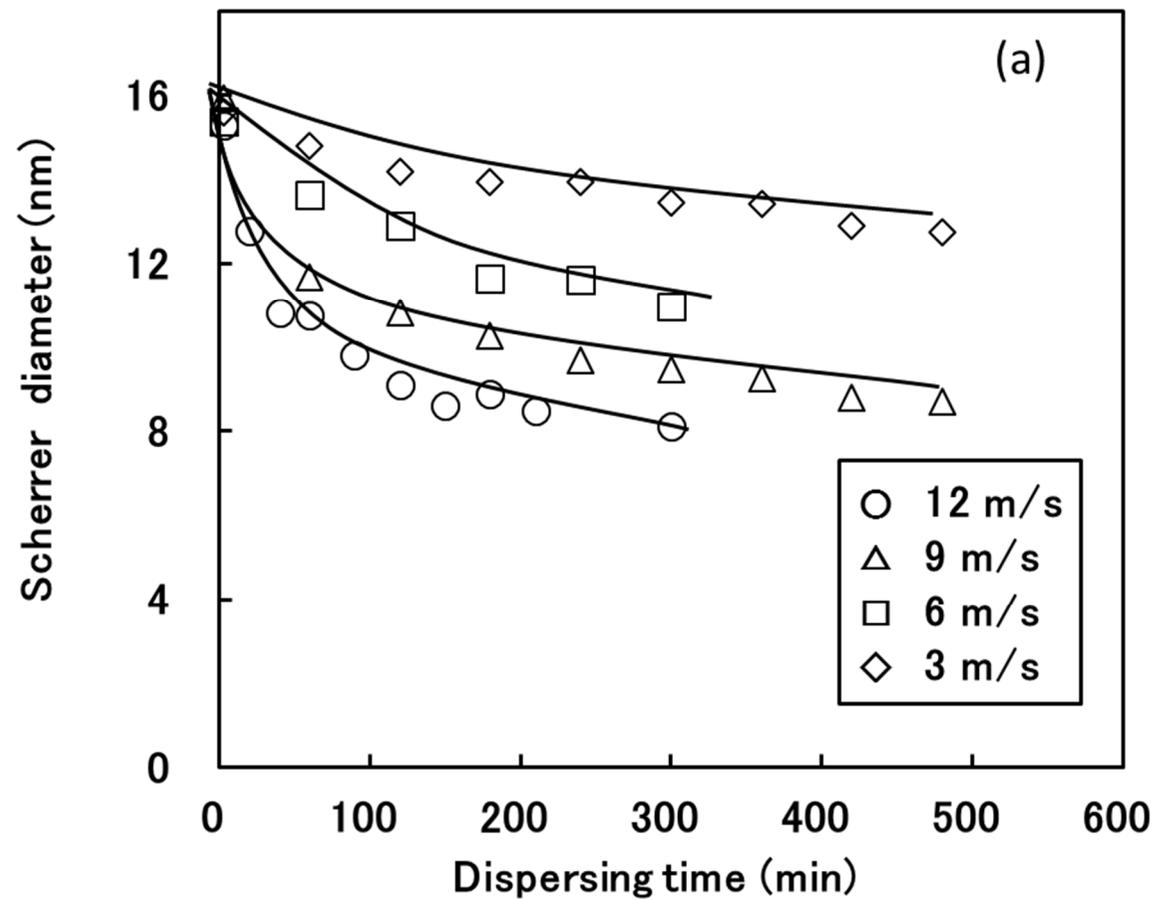


Fig. 3-8 (a) Scherrer diameter of TiO_2 nanoparticles as a function of dispersing time

次に、分散時間と BET 径の関係を Fig. 3-8 (b)に示す。BET 径の減少は、分散による粒子表面積の増加および 1 次粒子の破碎による粒子の表面積の増加が原因と考えられる。BET 径は、BET 比表面積を測定し、球と仮定した次式により求めた。

$$d = 6 / (\rho S) \quad (2)$$

ここで、 d : BET 径、 ρ : 粒子密度、 S : BET 比表面積である。

周速が大きい程、BET 径は、小さくなる傾向となった。また、分散時間と X 線小角散乱法からのメジアン径の関係を Fig. 3-8 (c)に示す。周速が大きい程、X 線小角散乱法からのメジアン径は、小さくなる傾向となった。

これら異なる 3 種類の方法で得られる粒子径は Fig. 3-4 で示された DLS から求まる粒子径と著しく異なり、回転速度および分散時間とともに次第に小さくなるが、これらの BET 径と X 線小角散乱法からのメジアン径および Scherrer 径の相関性を Fig. 3-9 に示す。点線は BET 径を示し、凝集粒子に対しても球形として求めた粒子径のため、大きめの粒子径を表すことが予測され、図に示されるように、Scherrer 径および X 線小角散乱法によるメジアン径より大きくなるのが分かる。凝集粒子についての X 線小角散乱法によるメジアン径は、凝集度合いが大きいと BET 径に近くなり、1 次粒子が強固に接触した凝集径を示すものと考えられる。結晶子の大きさを表す Scherrer 径は、最も小さい粒子径を示し、分散による粒子径の変化も小さい。しかし、1 次粒子が 10 nm 以下に粉碎されてくると、X 線小角散乱法によるメジアン径に等しくなってくる。また、X 線小角散乱法からのメジアン径および Scherrer 径は、周速に関係なく、ほぼ同一線上に乗ることが確認された。

これらの方法は測定原理が異なるため、相対的な数値は違うものの、1 次粒子の粒子径が低下傾向であることが確認された。

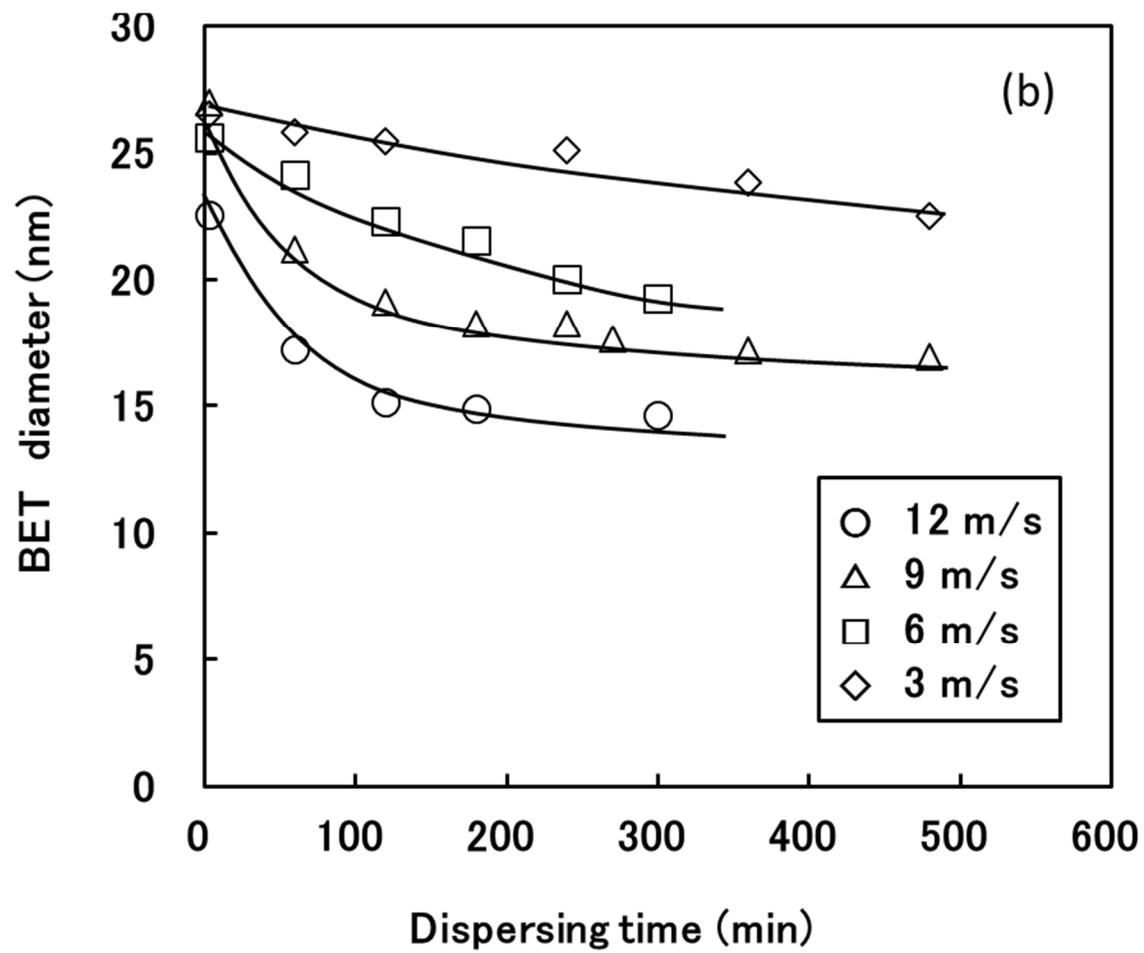


Fig. 3-8 (b) BET diameter of TiO_2 nanoparticles as a function of dispersing time

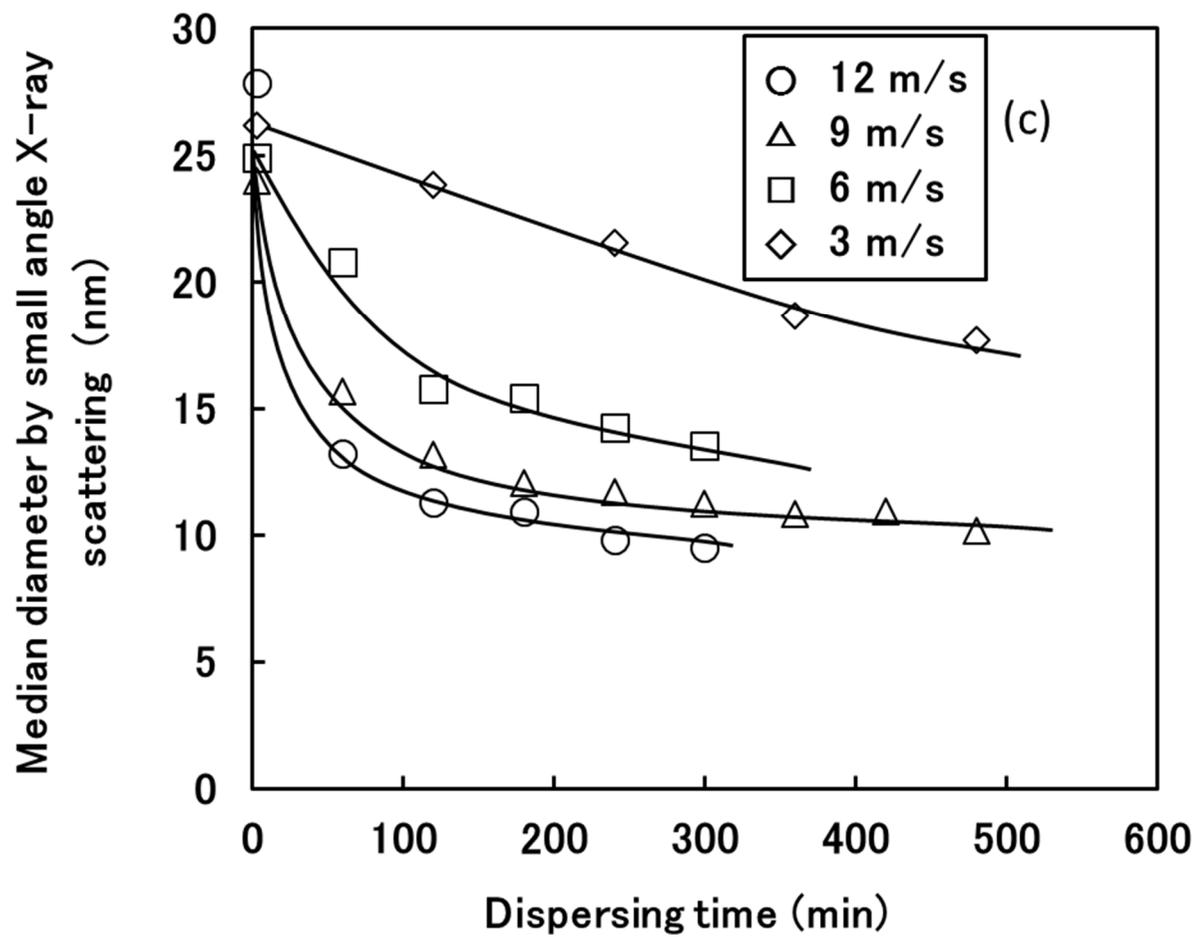


Fig. 3-8 (c) Median diameter (based on small angle X-ray scattering method) of TiO_2 nanoparticles as a function of dispersing time

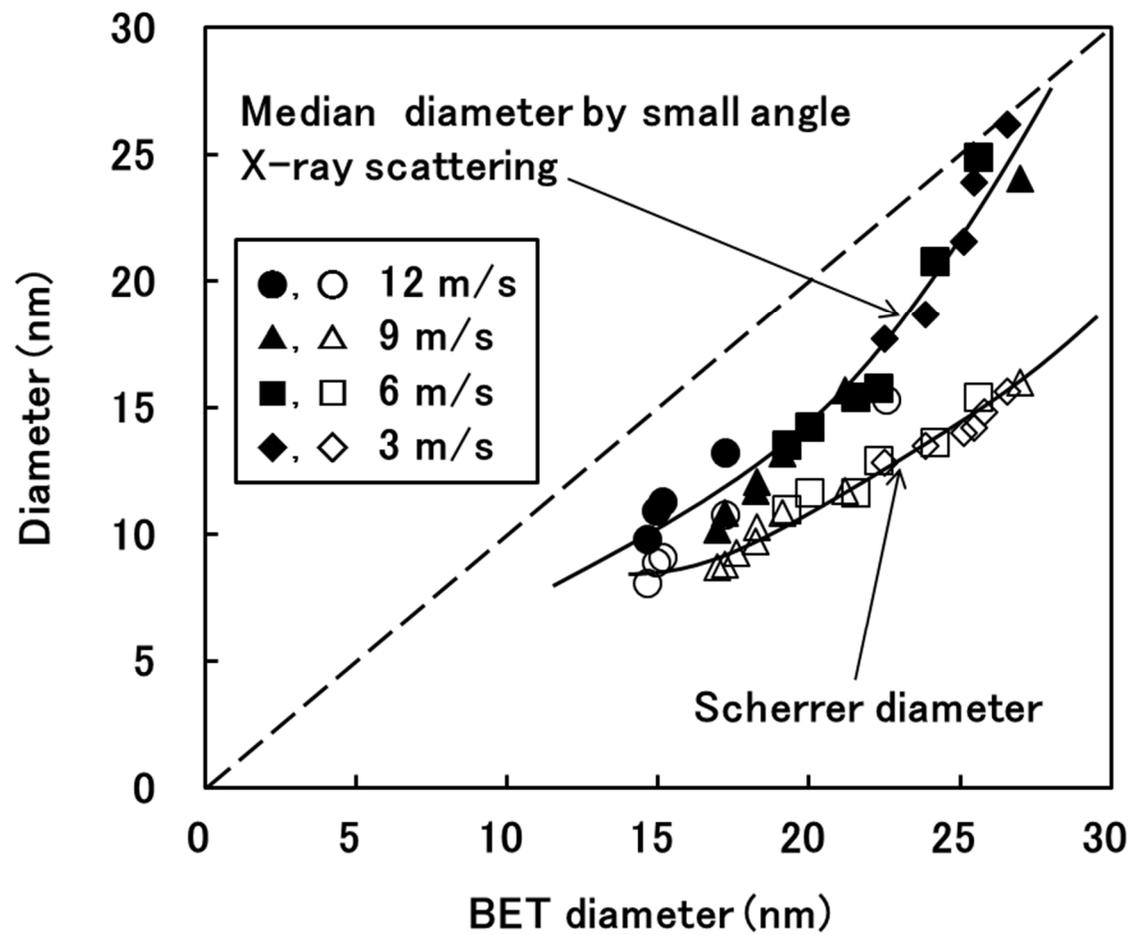


Fig. 3-9 Correlation of dispersed TiO_2 nanoparticles size obtained By BET, small angle X-ray scattering and Scherrer method

3. 3. 6 凝集粒子の再分散現象および考察

高透明な紫外線遮蔽の用途開発として、さらに微細な粒子を得るため破碎された再凝集体の再分散を試みた。具体的には、周速が 12 m/s で 320 min 運転を行い再凝集したチタニアナノ粒子に、分散剤(東亜合成製、アロン T-40)を粉体と同量加え、周速を 12 m/s に設定して、920 min まで再分散を行った。用いた分散剤の主成分はポリアクリル酸ナトリウムで、粒子表面に吸着層を形成し、粒子の表面電荷の増加および立体障害による粒子間の反発を高めることでチタニアナノ粒子を分散状態にする。比較のために、最初から分散剤を加え、周速を 12 m/s に設定して分散した実験も行った。分散時間と動的光散乱法によるメジアン径の関係を Fig. 3-10 に示す。

分散剤を途中から加えた条件では、分散剤を加えない状態までは、120 min で 40 nm 程度まで小さくなり、それ以後、再凝集により粒子径は増加する傾向となり、320 min で分散剤を加えると、急激に粒度は小さくなり、400 min で 30 nm 程度、700 min で 20 nm 程度まで小さくなり、それ以後、粒子径は変化しなくなった。

原料、再凝集、再分散した様子の模式図を Fig. 3-10 の中に添付した。原料は 1 次粒子が凝集している様子を表し、分散剤を加える直前は、1 次粒子が破碎された粒子が再凝集して、粗大化している様子を表し、分散剤を加えて分散状態となった 920 min のところでは、1 次粒子の破碎された粒子が分散した様子を表した。一方、分散剤を最初から加えた条件では、再凝集することなく粒子径は小さくなり、700 min 以後は途中から分散剤を加えたときと同様の 20 nm 程度の粒子径となった。この 20 nm 程度の粒子径は、TEM 像では 10 nm 程度となっているが、動的散乱法では弱い凝集により、20 nm 程度になっていると考えられる。参考までに、各周速によるチタニアナノ粒子の分散時間と動的散乱法によるメジアン径の関係および模式図を Fig. 3-11 に示す。

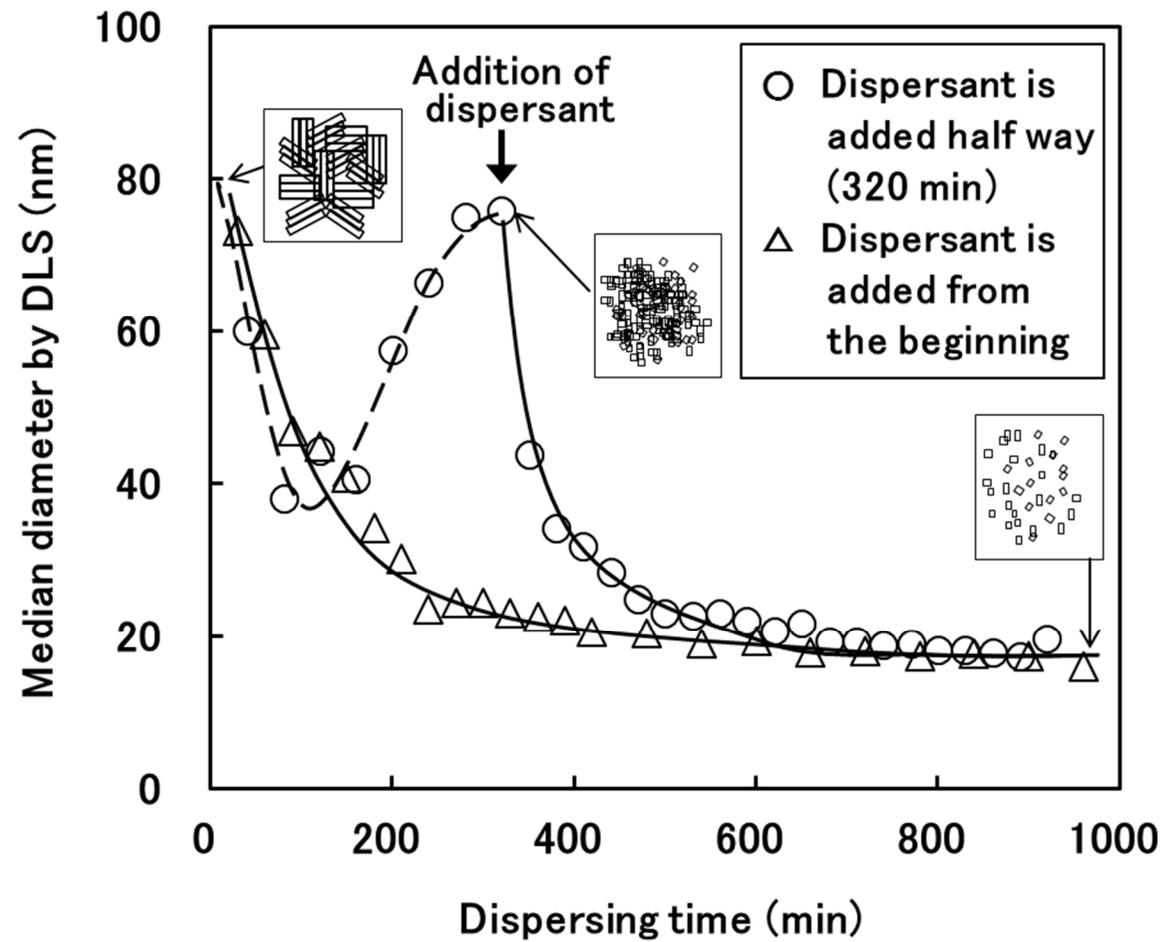


Fig. 3-10 The change of the median diameter (based on DLS method) of TiO_2 slurry dispersed at 12 m/s with and without dispersant and by addition of dispersant halfway

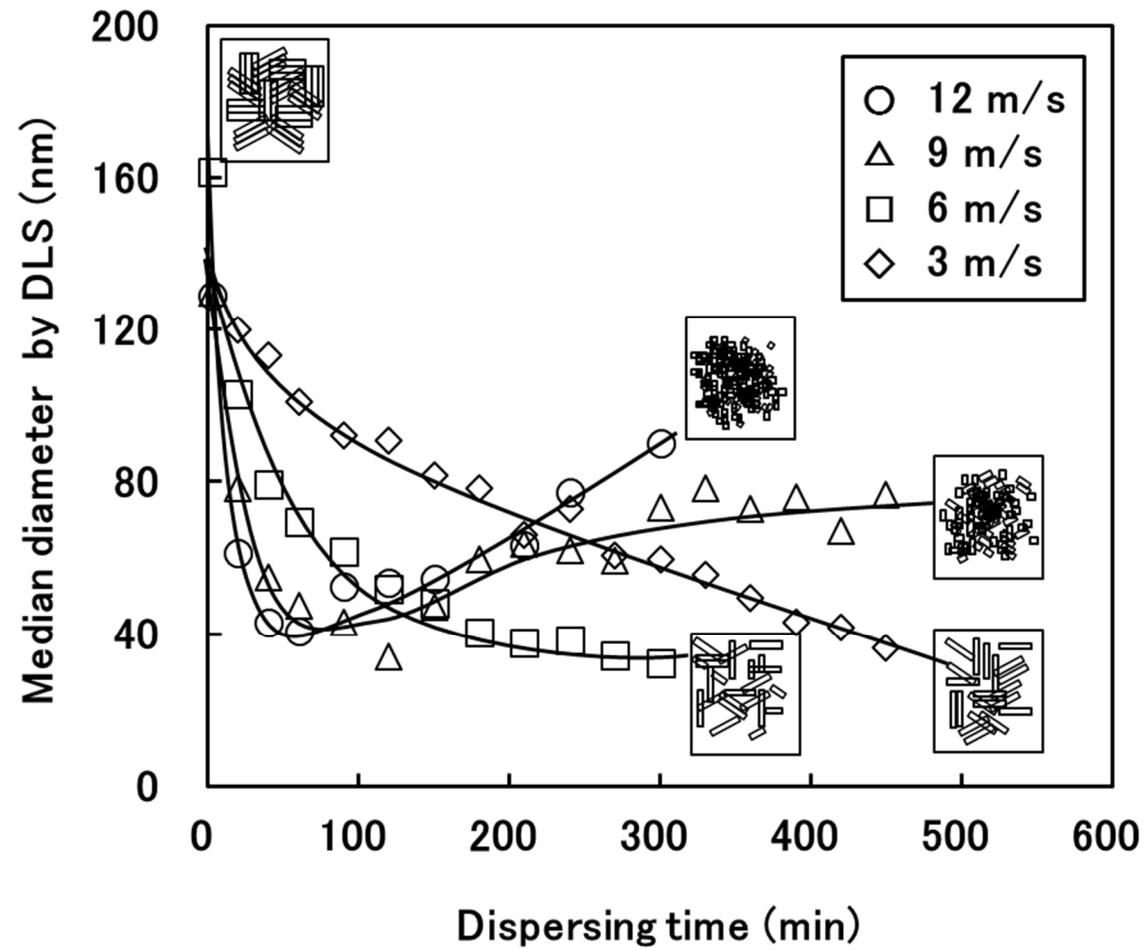


Fig. 3-11 Median diameter (based on DLS method) of dispersed TiO_2 slurry as a function of dispersing time

分光光度計によるチタニア分散スラリーの UV-Vis スペクトルを、チタニア濃度を 1 wt% に調整し、光路長 10 mm のセルを使用して測定をした。分散剤を途中から加えた条件と分散剤を最初から加えた条件での、分散時間と波長 600 nm における透過度の関係を Fig. 3-12 に示す。

分散剤を途中から加えた条件では、分散剤を加える前までは、透過度は数%で推移し、分散剤を加えた以後、透過度は急激に増加する傾向となった。700 min 以後は、分散剤を最初から加えた条件での透過度と同等の透過度となった。分散剤を途中から加えた条件での UV-Vis スペクトルの経時変化を Fig. 3-13 に示す。時間とともに透過度が増加している様子が確認できた。1 次粒子が破碎され 10 nm 程度以下になった粒子の TEM 像を Fig. 3-14 に示す。格子縞が確認される粒子も存在することから、1 次粒子の破碎により 10 nm 程度以下になった粒子でもある程度の割合で結晶性が維持していることが確認された。

分散剤を途中から加えた条件で、結晶化度の変化を調べた。結晶化度は、XRD パターンより、結晶質によるピーク部分と非晶質によるハロー部分から、結晶質によるピーク部分の割合を調べることにより求めた。その結果、原料の結晶化度は 78 % であり、結晶化度は分散時間とともに徐々に低下し、320 min で 46 % となった。分散剤を加えた場合も、結晶化度に大きな変化は見られなかった。再凝集しても、適切な分散剤を加え、適切な条件により再分散すれば、原料の 1 次粒子より微細な粒子の分散した、より透明な分散スラリーが得られることが確認された。

3. 4 結論

ビーズとスラリーを遠心力により分離するためのセパレーターと、ビーズを攪拌するためのローターピンをそれぞれ別駆動するようにした 2 軸式ビーズミルを

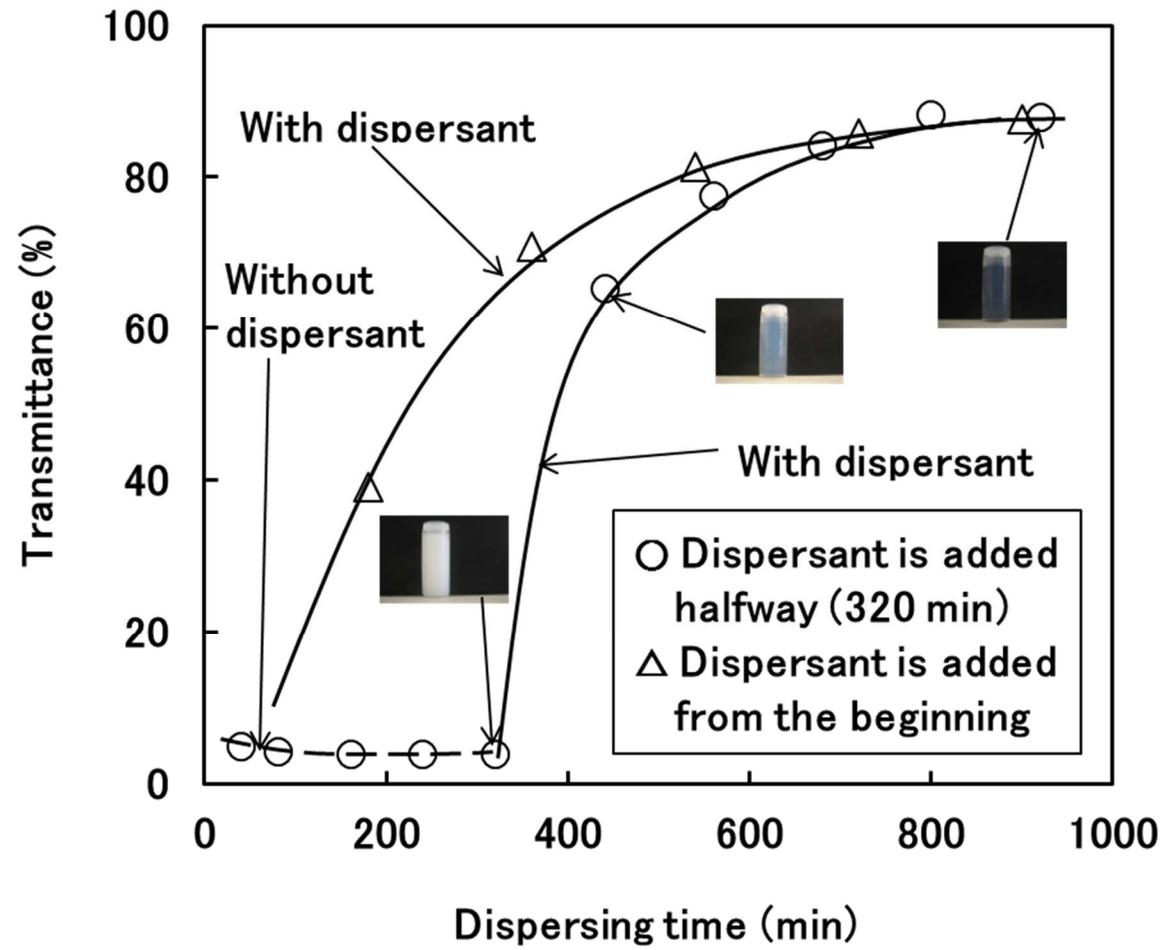


Fig. 3-12 Transmittance of TiO_2 slurry at 600nm in wave length as function of dispersing time

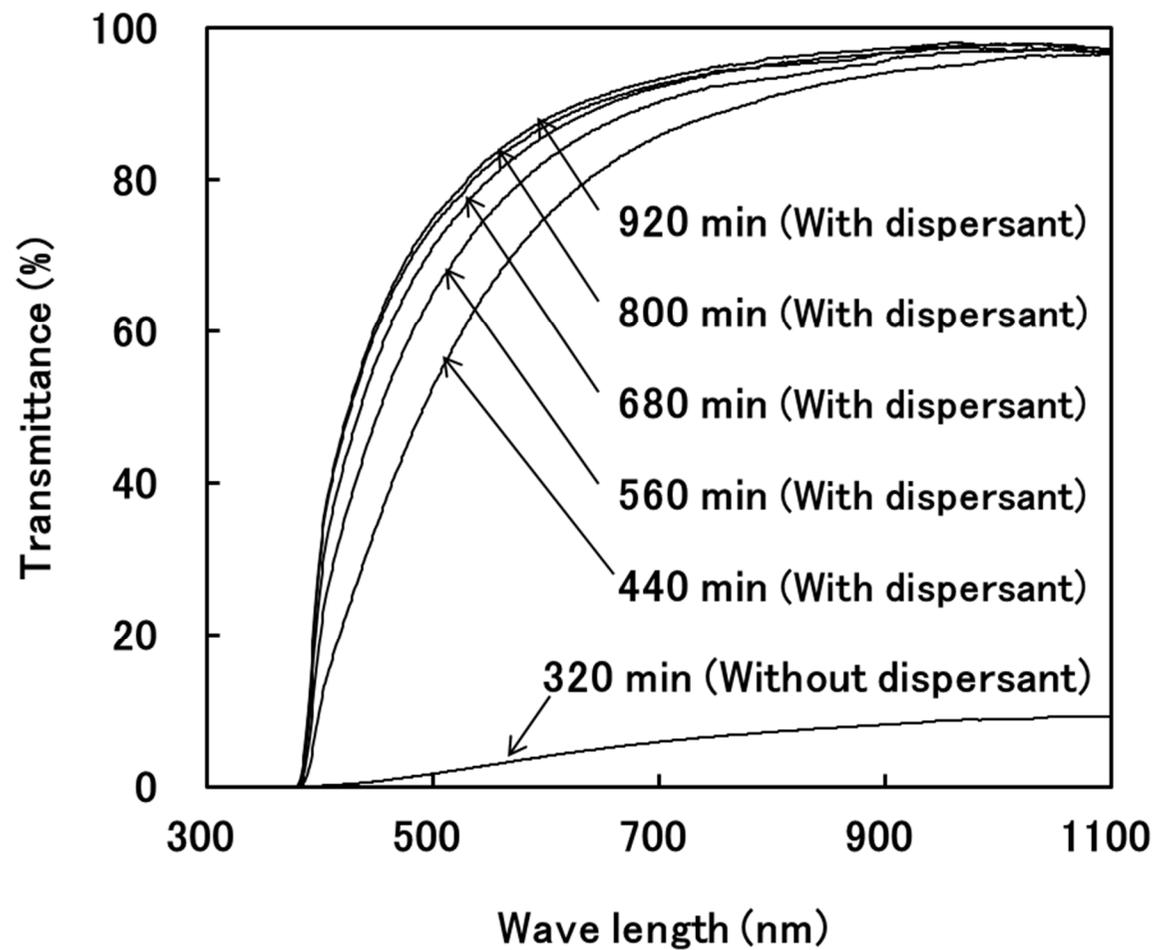


Fig. 3-13 Change of optical spectrum of dispersed TiO_2 slurry after addition of dispersant

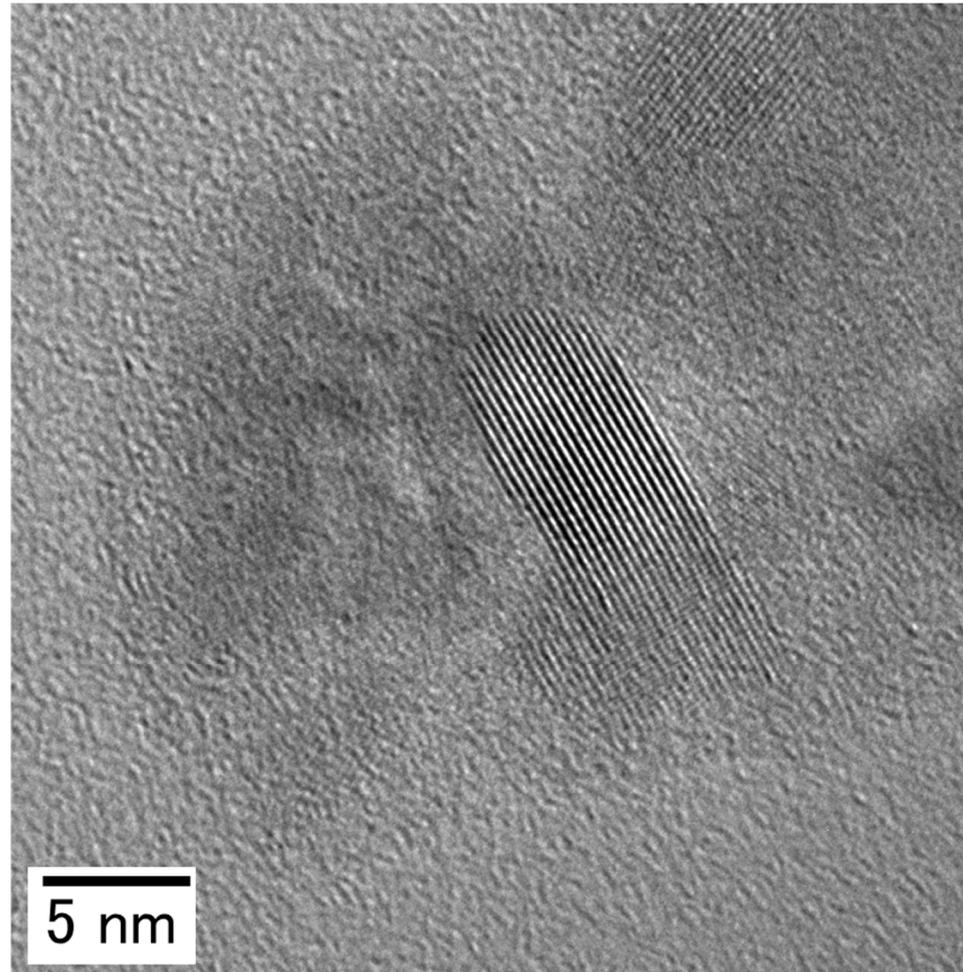


Fig. 3-14 TEM image of TiO₂ nanoparticles broken after dispersion and the lattice stripe

用いて、チタニアナノ粒子をモデル粒子として、ビーズ径を 0.05 mm、周速を 3、6、9、12 m/s と変化させて、分散実験を行った。動的光散乱法による粒度では、周速が 6 m/s 以下で再凝集しないことが確認された。再凝集しないサンプルでは透明性の高い分散スラリーが得られた。ζ-電位測定では、分散が進むとζ-電位の絶対値が大きくなり、凝集するとζ-電位の絶対値が小さくなる傾向が確認された。また、TEM 像による観察では、凝集せずに分散する粒子は、殆ど 1 次粒子は破砕されずに分散しており、逆に凝集傾向の条件では 1 次粒子は破砕され、表面処理されていないチタニアの表面が現れることにより凝集傾向となることが確認された。BET 径、Scherrer 径、X 線小角散乱法によるメジアン径は、測定原理は異なるため相対的な数値は違うものの、粒子径は時間とともに減少傾向にあるため、動的光散乱法のような凝集状態の粒子径ではなく、ほぼ個々の粒子径が測定されることが確認された。また、1 次粒子を破砕して再凝集したチタニアナノ粒子でも、適切な分散剤を加え、適切な分散条件で再分散を行えば、原料の 1 次粒子より微細な粒子の分散した、より透明な分散スラリーが得られることが確認された。

[第3章参考文献]

- 1 . M. Inkyo, T. Tahara, T. Iwaki, F. Iskandar, C. J. Hogan Jr. and K. Okuyama: “Experimental investigation of nanoparticle dispersion by beads milling with centrifugal beads separation” *J. Colloid Interface Sci.*, 304, 535-540(2006)
- 2 . M. Takeda, E. Tanabe, T. Iwaki, A. Yabuki, and K. Okuyama: “Preparation of Transparent Nanocomposite Microspheres via Dispersion of High-Concentration TiO₂ and BaTiO₃ Nanoparticles in Acrylic Monomer” *J. Soc. Powder Technol. Japan*, 45, 23-29 (2008)
- 3 . I.M. Joni, A. Purwanto, F. Iskandar and K. Okuyama: “Dispersion Stability Enhancement of Titania Nanoparticles in Organic Solvent Using a Bead Mill Process” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48, 6916-6922 (2009)
- 4 . T. Tahara, M. Inkyo, Y. Imajyo, and K. Okuyama: “Low energy dispersion of titania nanoparticles by dual axes beads mill” *J. Soc. Powder Technol. Japan*, 48, 198-205 (2011)

第4章 棒状チタニアナノ粒子のビーズミルによる低エネルギー分散およびその光学特性

4.1 緒言

近年、1次粒子にダメージを与えないで十分に分散されたナノ粒子が、電子材料、化学材料、機械材料、バイオ材料などの応用において注目されている^{1,2)}。十分に分散されたナノ粒子を利用して、例えば、より大きな粒子にナノ粒子を添加し、粒子の配列を変更して構造を変えることや³⁻⁶⁾、ナノ粒子を添加した機能性フィルム^{5,7,8)}の作成などが可能となる。現在、金属、金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物、ポリマー⁹⁾など多くの種類の分散されたスラリーが販売されている。

ナノ粒子を分散する方法として、超音波分散、ジェットミル、ボールミル、ビーズミル、ロールミル、ホモジナイザーなどが使用されている。しかしながら、運転条件、分散媒体、表面処理剤、衝撃の方法、分散エネルギーなどについては、ノウハウ的なこともあり、限定的な開示があるのみである。

筆者らは、これまで、チタニア、アルミナ、酸化亜鉛、窒化ホウ素、窒化チタン、酸化鉄、カーボンブラック、ニッケルなど、さまざまなナノ粒子を使用し、ビーズミルによる分散の研究してきた^{1,10-14)}。ビーズミルによるナノ粒子の分散は、化学反応や物性変化を伴うことなくナノ粒子を分散する有効な手段である。しかしながら、これまで、ビーズミルの運転条件による分散されたナノ粒子の光学特性や結晶性への影響は詳細には行われていない。

本実験では、ビーズミルの分散パラメータとして、ビーズ径、ローターピン周速、分散時間を変更して分散実験を行い、ナノ粒子の分散性、形状、光学特性、結晶性への影響を調べた。また、分散時の衝撃エネルギーを少なくするため、ビーズ径は数十マイクロンの微小ビーズを使用した。それに対し、従来のビーズミル

は、数百マイクロン以上のビーズを使用している¹⁵⁻²²⁾。微小ビーズを使用することで、ナノ粒子の1次粒子を破砕することなく、また、物性（例えば結晶性）を維持しながら分散が可能となる。本実験では、棒状の酸化チタン（TiO₂）を分散ナノ粒子のモデル粒子として使用した。TiO₂を選んだ理由は、産業界で広く使用され、有害性が無く、安価のためである。しかしながら、殆どの市販のTiO₂は、凝集状態となっている³⁾。棒状の物質は1次粒子が壊れやすいため、ビーズミルによる分散性を調べるために選択した。また、工業用途での有用性を示すために、ビーズミルで分散した製品のビーズから混入する不純物を調べた。これまでの分散に関する論文では、不純物に関してはあまり調べられていない。

4. 2 ビーズミルにおける凝集ナノ粒子の分散特性

Fig. 4-1 にビーズミルによる高エネルギーおよび低エネルギーのエネルギータイプに応じた分散プロセスを示す。このエネルギータイプによる分類で、低エネルギー分散プロセスとは、ビーズミル分散において、凝集粒子の凝集している部分のみを解砕する条件と定義する。

高エネルギー分散プロセスでは、分散した物質の物性は変化する場合がある。この高エネルギー分散プロセスでは、凝集している部分の解砕と1次粒子の破砕が起こり、分散したスラリーは、複数の粒子サイズとなる。更に、分散時間を長くし過ぎると、分散剤不足により再凝集するようになる。

物性低下の少ない分散品を得るためには、低エネルギー分散プロセスが適した方法となる。つまり、通常ナノ粒子は緩やかに凝集しているため、凝集している部分のみを解砕する最適な低エネルギー分散プロセスが重要となる。実際に、低エネルギー分散プロセスで分散されたナノ粒子は、単一の粒子径となり、分散品の物性は原料の物性と殆ど変わらない。

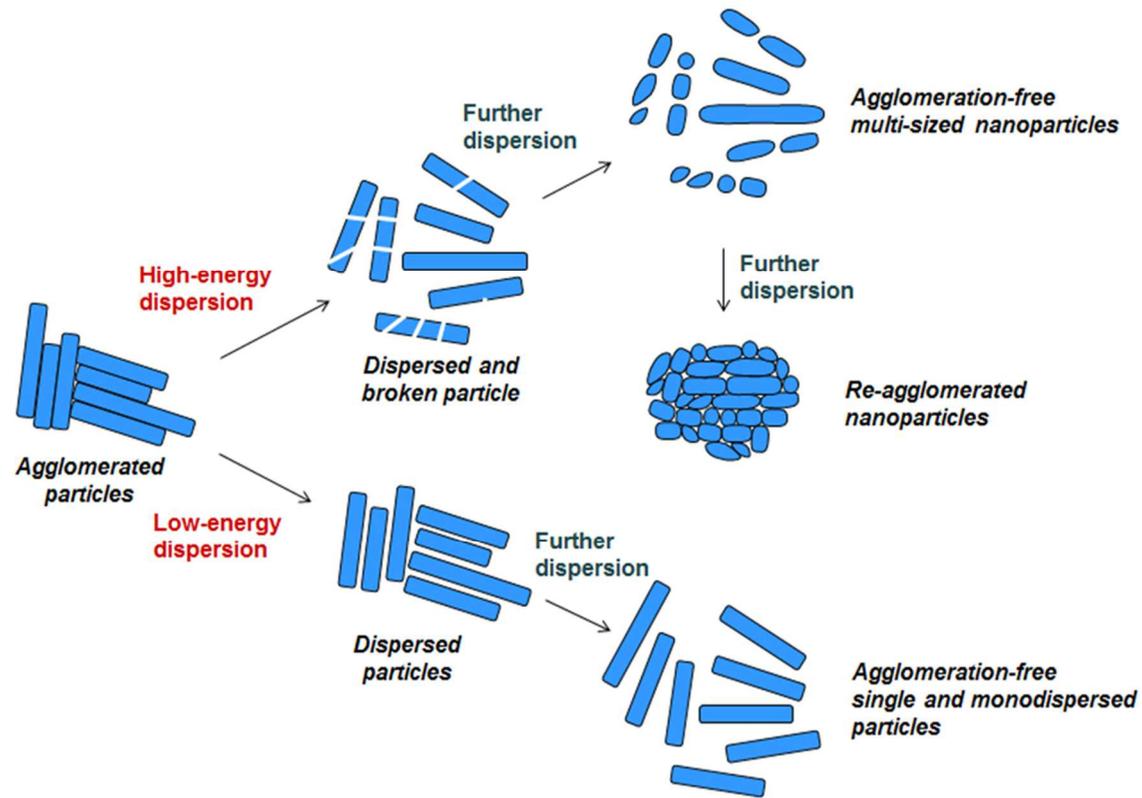


Fig. 4-1 Schematic illustration of the particle dispersion process considering the effect of dispersion energy

ビーズミルによる低エネルギー分散プロセスを実現するためには、分散時間、温度、ビーズ径、原料サイズ、ローターピン周速、物理化学特性、分散溶媒の組成など、さまざまな操作パラメータを考慮する必要がある。以前の研究^{13,14)}で、TiO₂の分散において、ローターピン周速 10 m/s でビーズ径 30 μm のときに低エネルギー分散プロセスが得られた。この条件から外れた高エネルギー分散プロセスでは、1次粒子破碎が起り、再凝集が発生して、結晶性などの物理化学的性質が低下した。このため、本章では、短時間、低ローターピン周速、微小ビーズ径の条件で実験を行った。

4. 3 実験方法

4. 3. 1 原料

原料スラリーは、トルエン中に市販の棒状 TiO₂ ナノ粒子（テイカ製、MT-01、ルチル型、Al₂O₃+ステアリン酸にて表面処理、1次粒子径 10 nm[カタログ値]）、および、分散剤 CRODAFOS HCE（クローダジャパン製、成分：OLETH-5 PHOSPHATE + DIOLEYL PHOSPHATE）を使用し、TiO₂ ナノ粒子と分散剤の量は、それぞれ、スラリーに対して 5 wt%となるように調整した。スラリー仕込量は 0.5 kg、スラリー循環流量は 10 kg/h とした。

4. 3. 2 ビーズミル実験装置

ビーズミル(寿工業製、UAM-015)と周辺機器の概略図を Fig. 4-2 に示す。詳細なビーズミル装置の情報は、以前の論文に発表している^{1,10-12)}。簡単に説明すると、遠心分離機構を備えたミル容積 0.15 L のビーズミル、スラリータンク、スラリーポンプから構成される。ビーズミルの内径および高さは 50 mm および 150 mm、ローターピンの径は 44 mm、ローターピンの本数は 11 本である。ビーズ

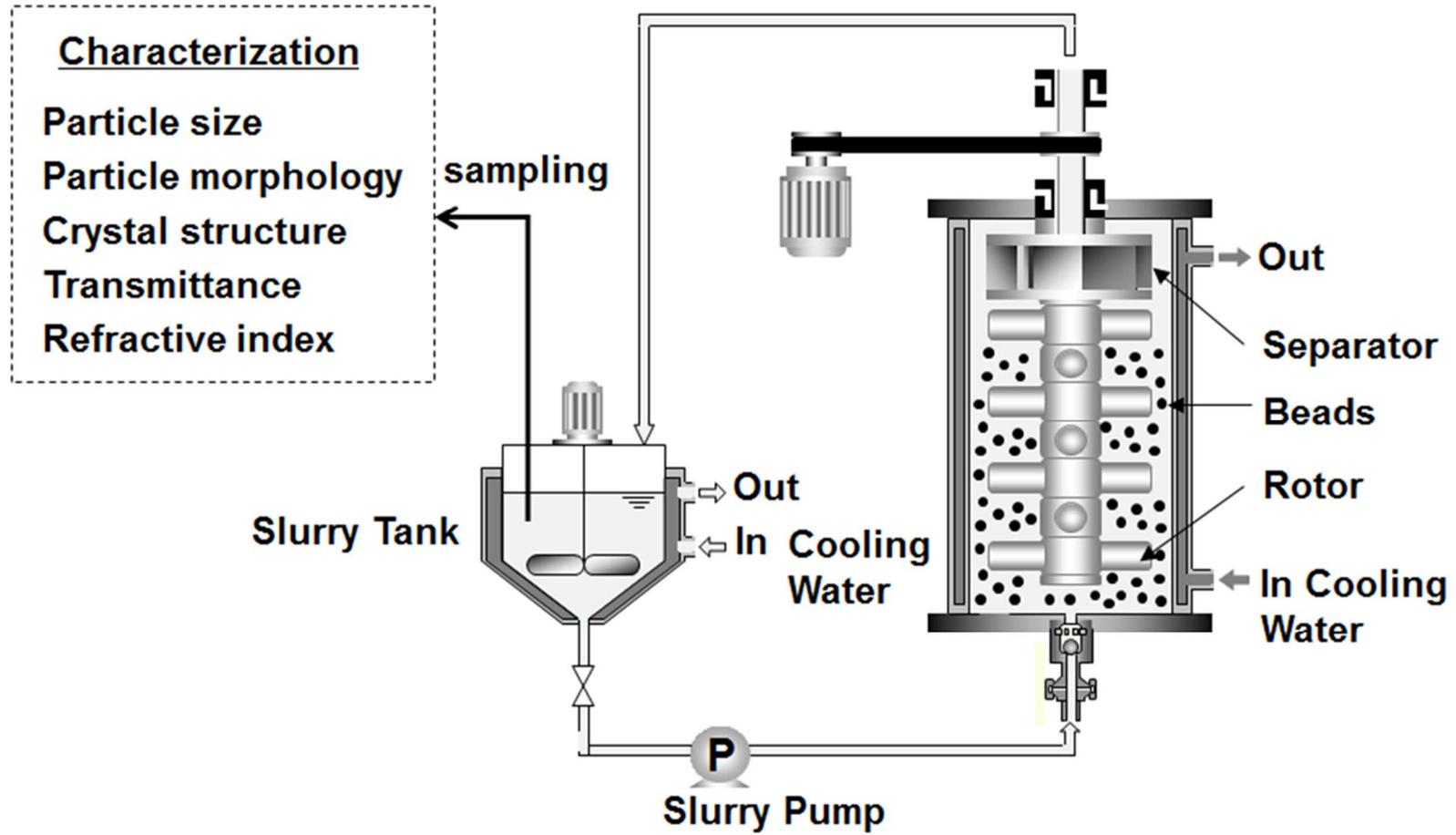


Fig. 4-2 Schematic illustration of the beads mill apparatus

充填率は 65 %とした。TiO₂ スラリーを投入するまえに、ビーズ（ジルコニアビーズ、(株)ニッカトー製）をビーズミルに投入した。本章では、分散時間、ビーズ径、ローターピン周速を変更して実験を行った。経時的にサンプリングを行い TiO₂ の物性を調べた。

4. 3. 3 評価方法

分散実験により得られた TiO₂ ナノ粒子について、動的光散乱法 (DLS) による粒度測定器（大塚電子製、FPAR1000）による粒度、透過型電子顕微鏡（日本電子製、JEM-3000F）による粒子形状の観察、X 線回折 (XRD) による結晶化度（リガク製、RINT2500VHF、X 線源 Cu-K α 、測定角度 3 から 120 度）を調べた。また、スラリーの光学特性をヘイズメータ（日本電飾製、NDH4000）と分光光度計（日立ハイテクノロジー製、U-2810）により調べた。また、屈折率測定は、スラリーをスピネコートによりガラス上に塗布し、60 °C で 6 時間乾燥し、プリズムカプラ（METRICON 製、モデル 2010）により調べた。また、ジルコニアビーズからの磨耗量は ICP（セイコーインスツル(株)製、SPS-4000）により調べた。結晶化度については、XRD 装置附属のソフトウェアにより解析を行って求めた。結晶化度の定義は、XRD パターンの結晶領域と非結晶領域を加えた面積に対する結晶領域の面積の割合である。例として、Fig. 4-3 に、参考文献³⁾からアナターゼ結晶の XRD パターンからの計算方法を示す。

4. 4 実験結果

4. 4. 1 粒度による評価

ローターピン周速、ビーズ径および分散時間による TiO₂ の粒度分布を Fig. 4-4~Fig.4-6 に示す。これらの中で、ローターピン周速 10 m/s でビーズ径 50

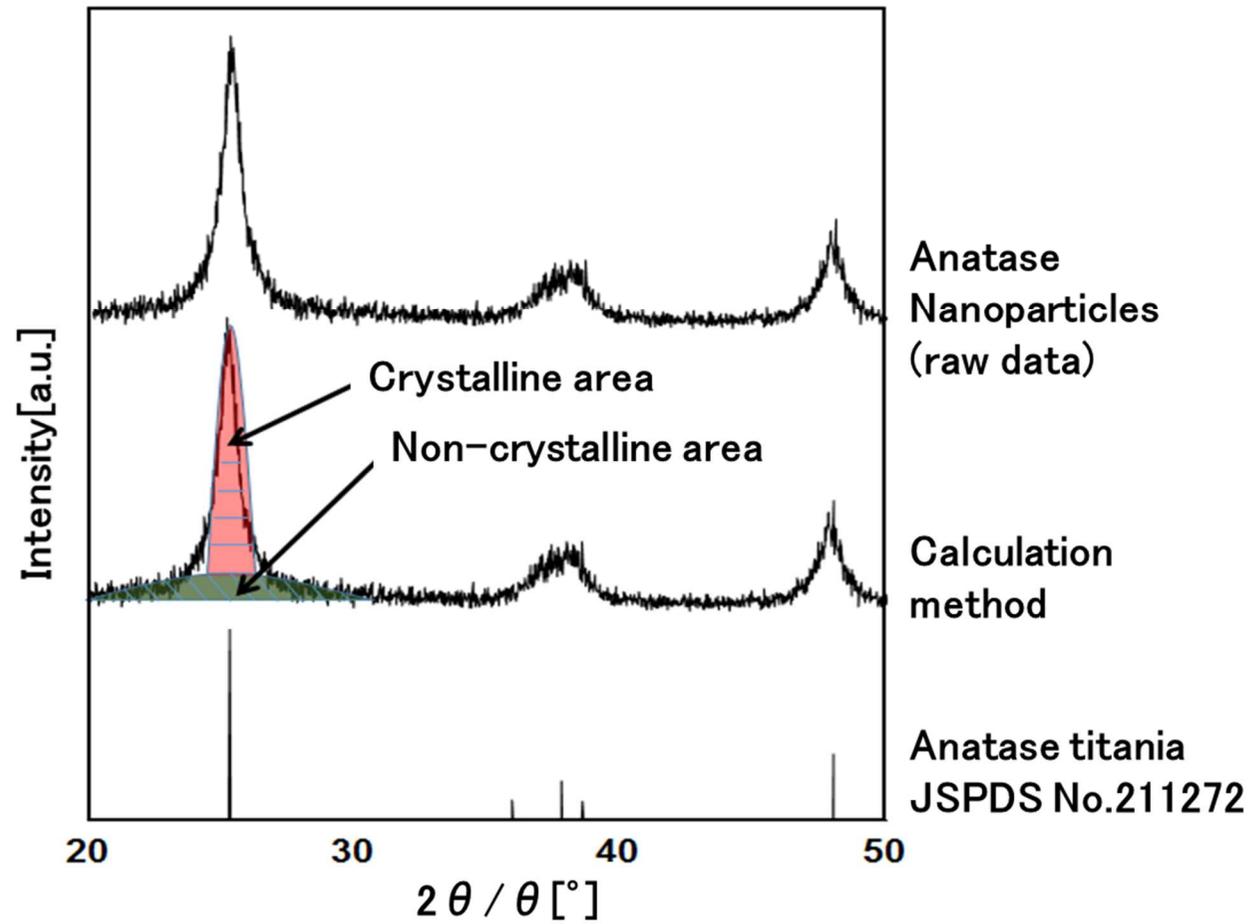


Fig. 4-3 Definition of crystallinity measurement in the XRD analysis. XRD pattern of anatase shown in this figure is adopted from reference [3]

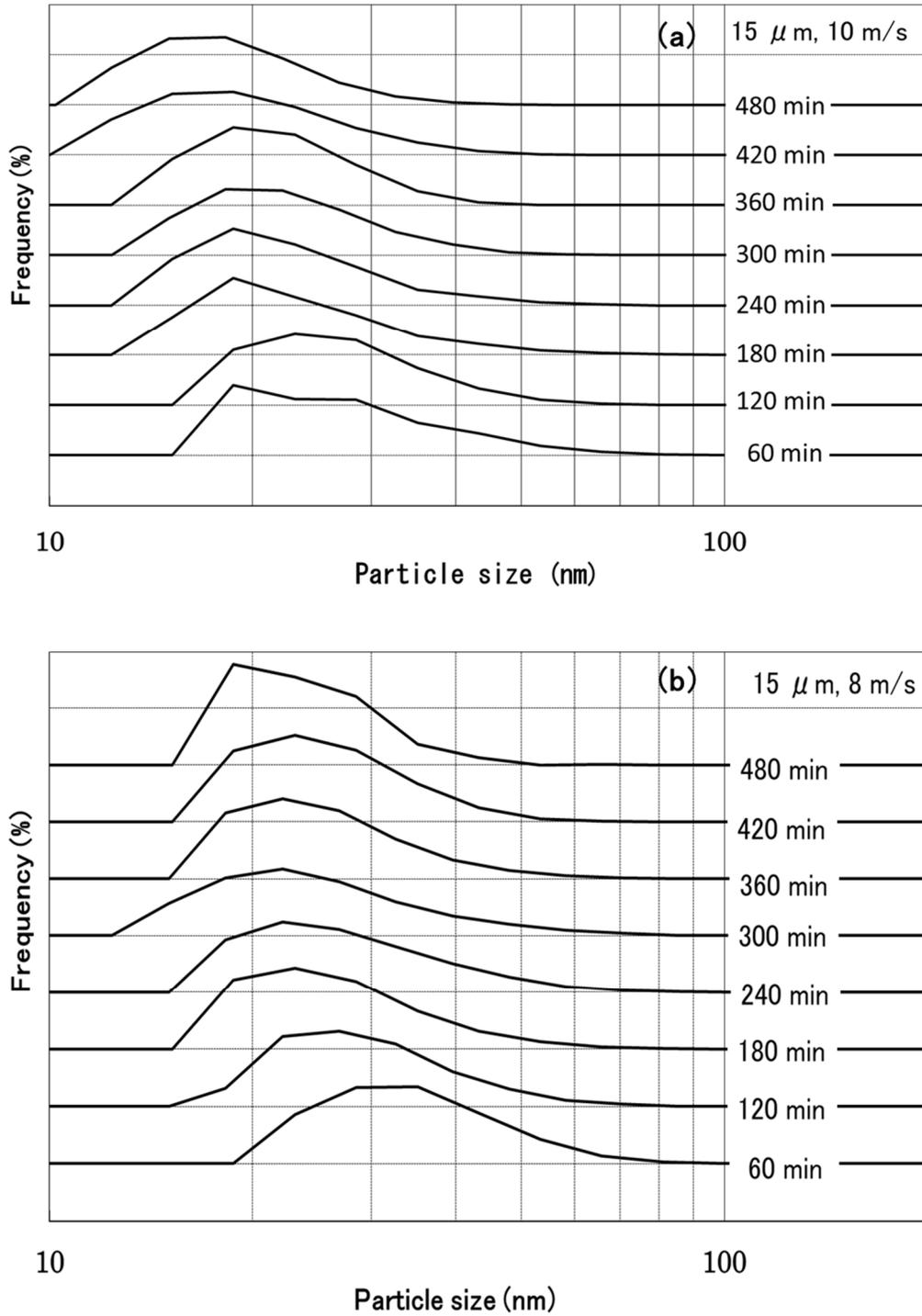


Fig. 4-4 Particle size distribution obtained after different processing times. Figure (a) and (b) are samples prepared using a bead size (μm) / rotation speed (m/s) of 15/10 and 15/8, respectively

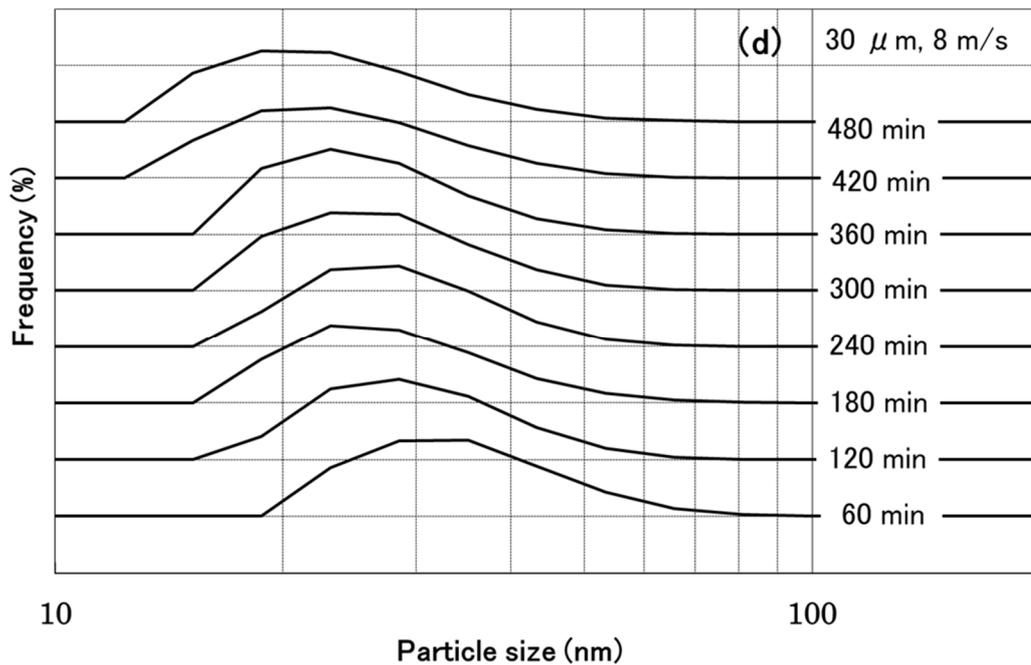
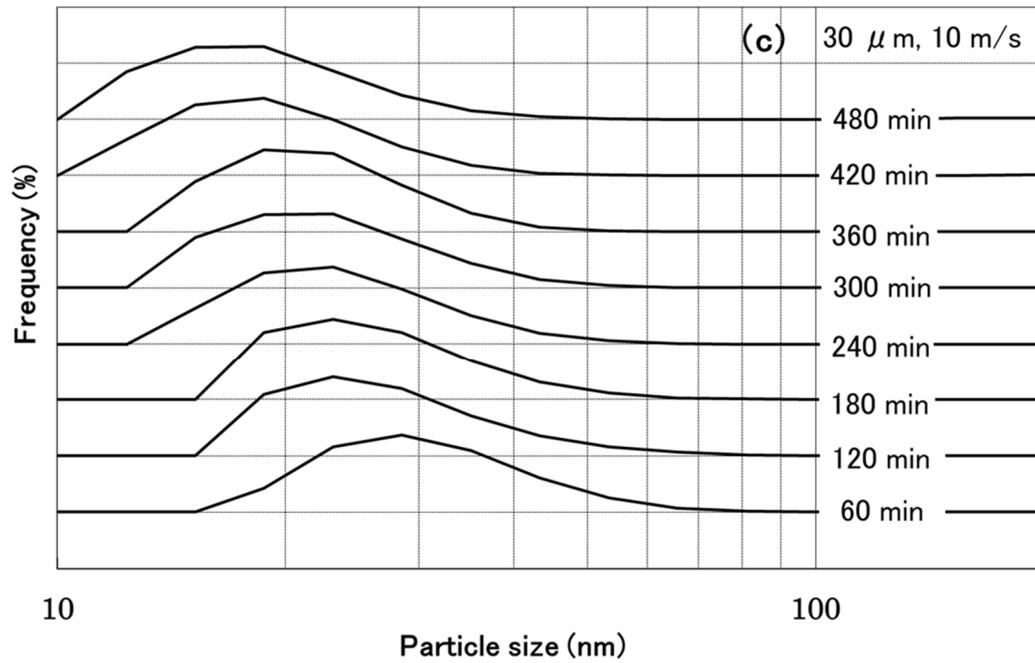


Fig. 4-5 Particle size distribution obtained after different processing times. Figure (c) and (d) are samples prepared using a bead size (μ m) / rotation speed (m/s) of 30/10 and 30/8, respectively

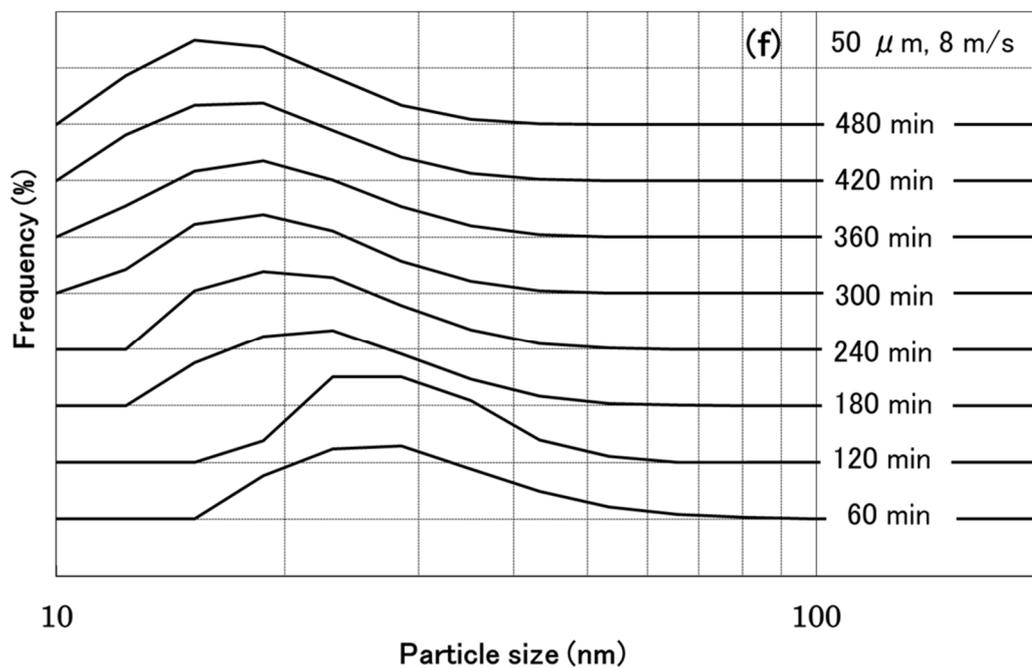
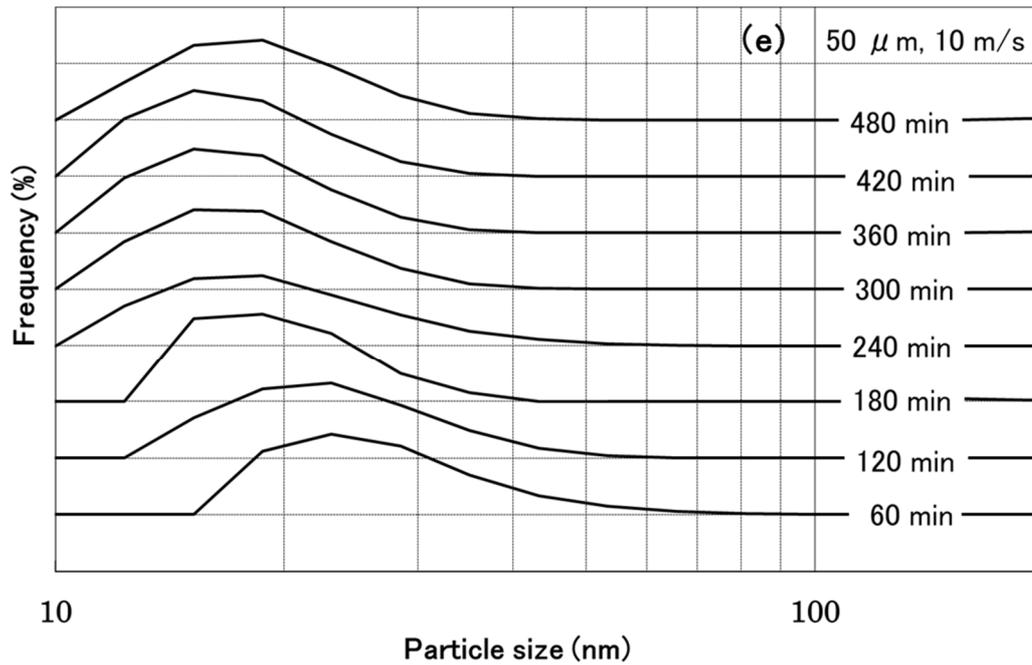


Fig. 4-6 Particle size distribution obtained after different processing times. Figure (e) and (f) are samples prepared using a bead size (μ m) / rotation speed (m/s) of 50/10 and 50/8, respectively

μm は途中から再凝集により粒子径は増大傾向となったが、それ以外の条件では経時的に粒子径が細くなることがわかる。

ビーズ径およびローターピン周速を変更した DLS による TiO_2 のメジアン径と分散時間との関係を Fig. 4-7 に示す。ここで、Fig. 4-7(a) と (b) は、それぞれ、ローターピン周速が 10 と 8 m/s の結果を示す。経時的にメジアン径は減少傾向を示している。メジアン径は、初めの 30 min は急激に減少し、その後、緩やかに減少した。分散時間は、長くしすぎると工業的には不利になるため、480 min に設定した。これらの中で、ビーズ径およびローターピン周速に応じてメジアン径の減少に特徴があることを見出した。つまり、どちらのローターピン周速においても、メジアン径の減少は二つのグループに分けることができる。一つは 50 μm のビーズ径（点線で示す）で、もう一つは、30 μm 以下のビーズ径（実線で示す）である。これらの結果より、より大きなビーズ径では、より細かいメジアン径になることが確認された。更に、ローターピン周速 10 m/s でビーズ径 50 μm のときは（Fig. 4-7(a) 参照）、メジアン径は、330 min まで減少し、それ以降、増加傾向となった。再凝集したと考えられる。

4. 4. 2 ビーズミル分散プロセスにおける粒子特性

分散した TiO_2 の結晶化度を XRD による測定により確認した。その結果を Fig. 4-8 に示す。結晶化度は、ビーズ径およびローターピン周速に依存することが確認された。すなわち、ローターピン周速が高いほど、また、ビーズ径が大きいほど、結晶化度は低下傾向であることが確認された。

更に、原料($t=0$)の TiO_2 の結晶化度は、62 %と比較的に低い、その理由は、ナノ粒子の表面がアモルファス相となっているためと考えられる。

ローターピン周速およびビーズ径を変更した分散前と分散後の TiO_2 の TEM 像を Fig. 4-9(a) と (b)-(g) に示す。ビーズミル分散前の原料は、凝集した TiO_2 ナ

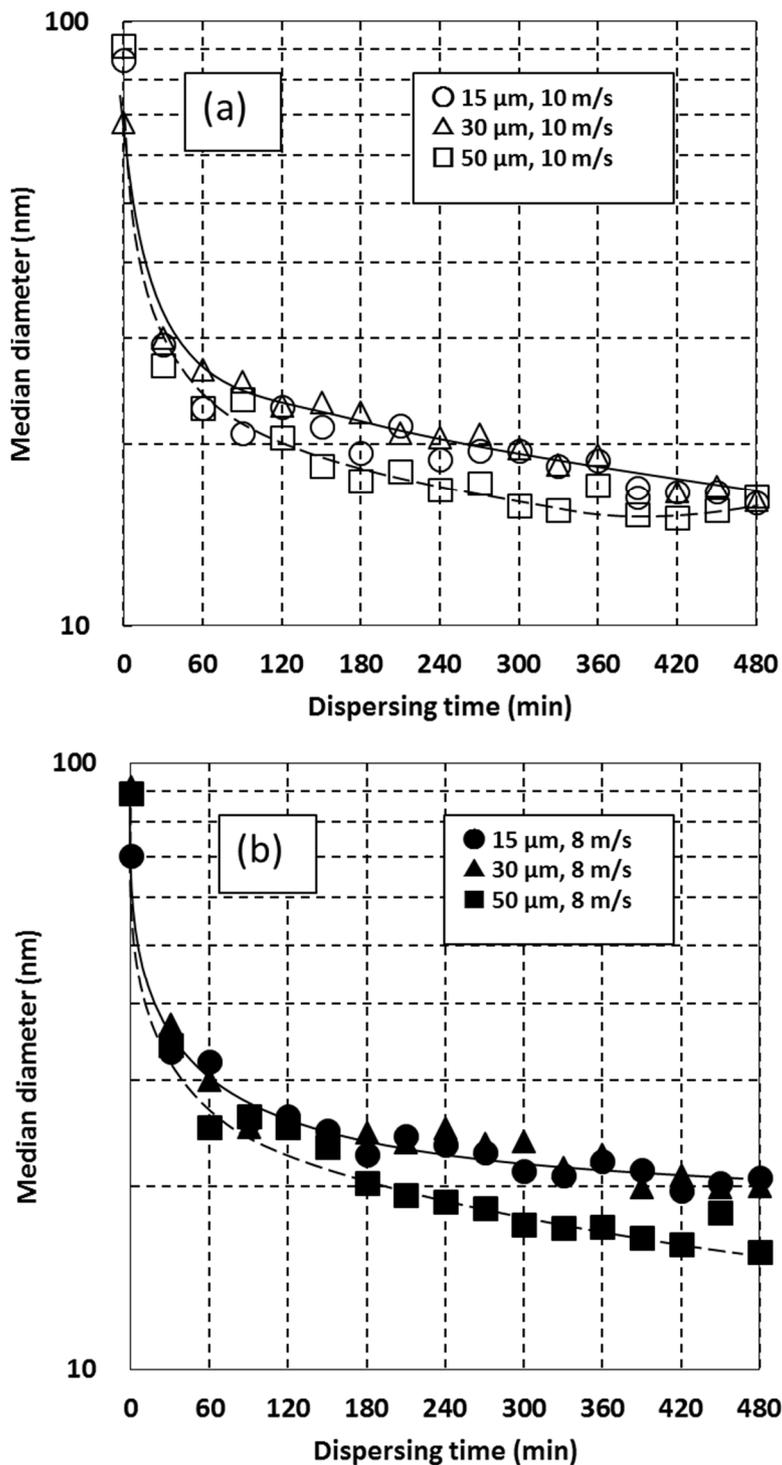


Fig. 4-7 Median size of particles obtained using different bead sizes, rotation speeds, and processing times. Figures (a) and (b) are results for samples prepared using rotation speeds of 10 and 8 m/s, respectively

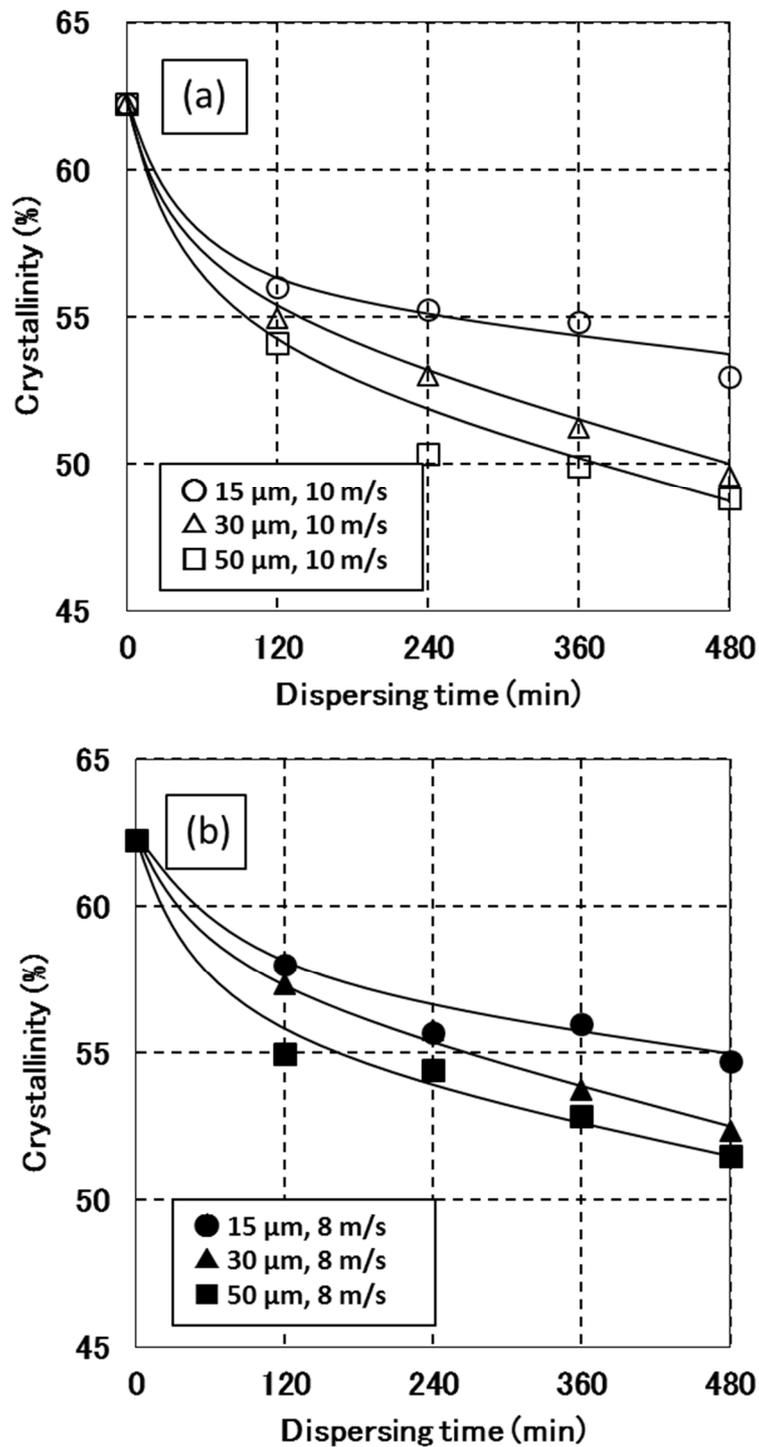


Fig. 4-8 Crystallinity of TiO₂ dispersed with various milling times, rotation speeds, and bead sizes. Figures (a) and (b) are samples prepared using rotation speeds of 10 and 8 m/s, respectively

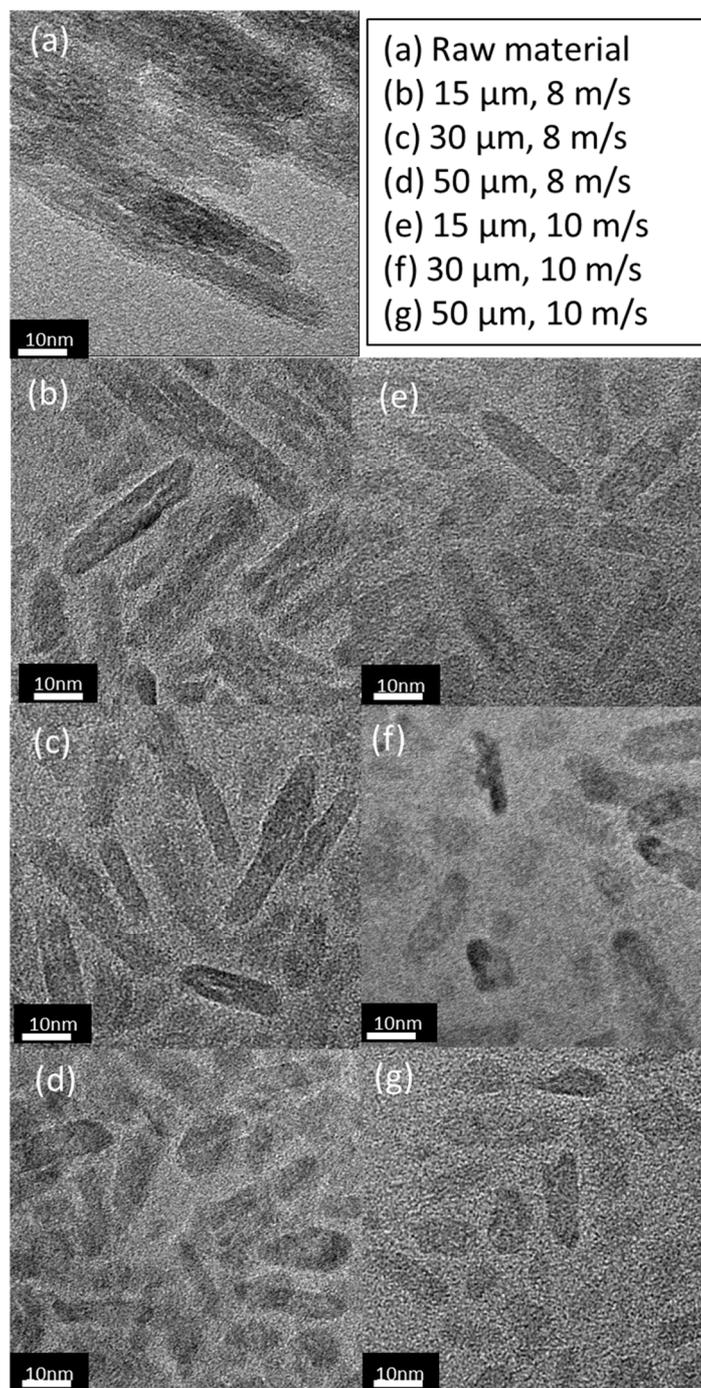


Fig. 4-9 TEM images of particles (a) before and (b-g) after dispersion. Figures (b), (c), (d), (e), (f), and (g) show samples prepared by bead milling with a rotation speed (m/s)/bead size (μm) of 8/15, 8/30, 8/50, 10/15, 10/30, and 10/50, respectively

ノ粒子が観察された。TiO₂の1次粒子径は、短径8 nm および長径50 nm 程度の棒状をしていた。ビーズミルによる分散後のTiO₂粒子は、殆ど凝集していない粒子が得られた (Fig. 4-9(b)-(g))。また、ビーズ径およびローターピン周速に応じ、異なる粒子形状が観察された。ローターピン周速8 m/s でビーズ径15 μm とローターピン周速8 m/s でビーズ径30 μm のときは、原料と同様、棒状の粒子形状であった (Fig. 4-9(b)-(c))。しかしながら、その他の条件では、TiO₂粒子の大きさは、原料より細かい、楕円形状となった (Fig. 4-9(d)-(g))。

また、アモルファス相は電子ビームにより破碎されやすいため、粒子のTEM像観察により、結晶状態はある程度判断できる。つまり、粒子表面がはっきりとしたTEM像は、高い結晶性であることを示し、ぼやけたTEM像はアモルファス相であることを示す。Fig. 4-9(a)-(c)は、はっきりとしたTEM像が観察され、反対にFig. 4-9(d)-(g)の粒子表面はぼやけたTEM像であった。

Fig. 4-10に、ローターピン周速10 m/s でビーズ径15 μmのビーズミル分散の経時的な透過率を示す。Fig. 4-10(a)に、経時的な、TiO₂の紫外-可視光(UV-Vis)スペクトルを示す。経時的に透過率が増加傾向となっている。Fig. 4-10(b)に、この条件での経時的なスラリー写真を示す。経時的に透明化していることが分かる。ナノ粒子になるとレイリー散乱が少なくなることにより、光が透過するようになるため、良好な分散状態となっているかどうかの判断は、分散スラリーの透明性の観察により可能である。

粒子の分散性を確認するために、ローターピン周速およびビーズ径を変更した経時的な波長600 nmにおける透過率をFig. 4-11に示す。Fig. 4-11(a)と(b)は、それぞれ、ローターピン周速10 m/s と8 m/sを示す。透過率は、経時的に増加傾向となった。しかしながら、ビーズ径50 μmの場合では、ある時間までは透過率は増加し、その後減少となった。ローターピン周速10 m/sでは240 minから、また、ローターピン周速8 m/sでは420 minから透過率は減少するように

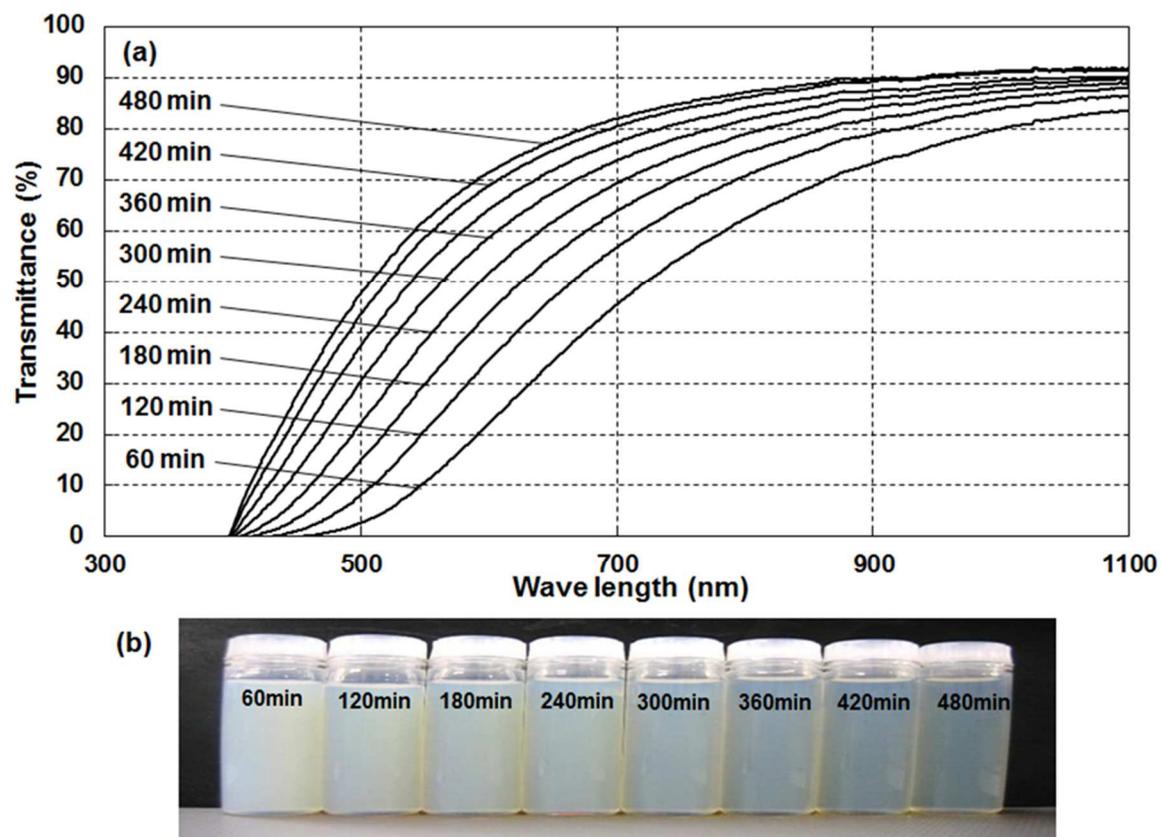


Fig. 4-10 Effect of milling time on light absorbance. Figure (a) shows the absorbance spectra of particles during the dispersion process, whereas Figure (b) is a photograph of samples after dispersion. Samples were prepared using a rotation speed of 10 m/s and bead size of 15 μ m

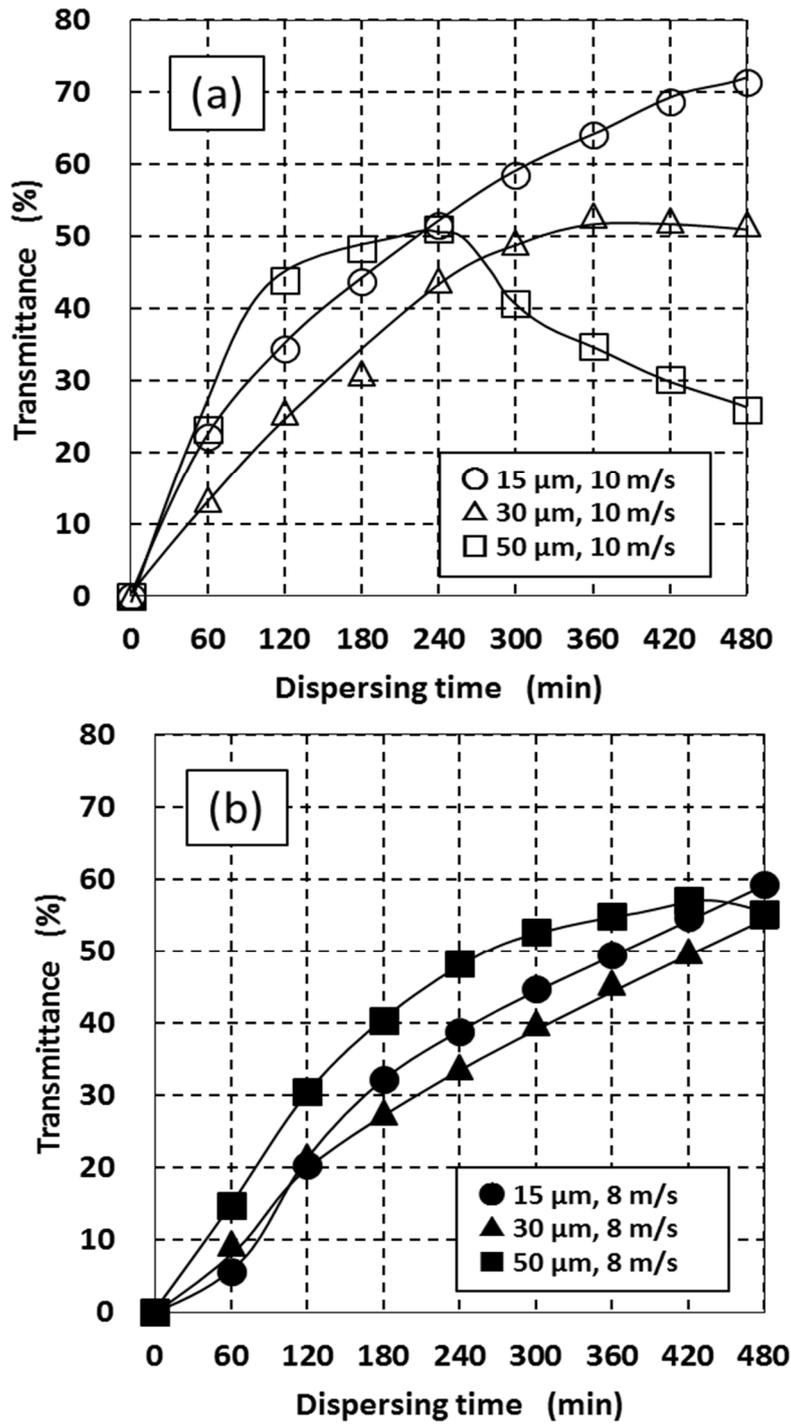


Fig. 4-11 Transmittance of TiO_2 slurry at 600 nm in wave length during the dispersion process. Figures (a) and (b) show samples prepared using rotation speeds of 10 and 8 m/s, respectively

なった。レイリー散乱の影響により、溶液中の粒子径に応じて光の透過率は変化する。Fig. 4-10 と Fig. 4-11 の透過率の増加は、ビーズミルプロセスで溶液中の TiO_2 粒子径の減少により、また、Fig. 4-11 のビーズ径 $50 \mu\text{m}$ の場合の透過率の減少は、ビーズミル分散中に、ある時間から再凝集したことによる。

Fig. 4-12 に、ビーズ径およびローターピン周速による経時的な屈折率を示す。ローターピン周速 10 m/s (Fig. 4-12(a)) の場合、屈折率は 1.73 から 1.64 まで低下した。一方、ローターピン周速が 8 m/s (Fig. 4-12(b)) では、殆ど経時的な変化は見られなかった。

Fig. 4-13(a)-(b) と Fig. 4-13(c)-(d) に、ビーズ径およびローターピン周速による経時的な全光線透過率(T.T)とヘイズ値を示す。ビーズ径 $50 \mu\text{m}$ の場合を除いて、全光線透過率は増加傾向で、ヘイズ値は低下傾向となった。これらの結果は、経時的に、溶液の中で粒子径は減少傾向となることによる。

Fig. 4-13(a) に示すローターピン周速 10 m/s でビーズ径 $50 \mu\text{m}$ の場合、T.T は、 200 min まで増加し、 200 から 330 min までほぼ一定で、 330 min 以降低下傾向となった。これらの結果は、Fig. 4-13(c) のヘイズ値の変化とも対応する。

4. 4. 3 低エネルギー分散プロセスの工業用途の見通し

従来のビーズミルプロセスでは大きなビーズ径を使用するため、ビーズ表面(磨耗)は脱落して製品の不純物となる。こうしたことから、工業用途での有用性を考えるうえにおいて、ナノ粒子中のビーズ磨耗による不純物がどの程度あるか確認が必要である。

Fig. 4-14 にビーズ径およびローターピン周速による製品中の経時的なジルコニアコンタミ量を示す。Fig. 4-14(a) と (b) は、それぞれ、ローターピン周速 8 m/s とローターピン周速 10 m/s の結果である。最終製品のジルコニアコンタミ量は、最大でも分散したスラリー中に 0.04% 程度でしかない。コンタミ量が少ない理由

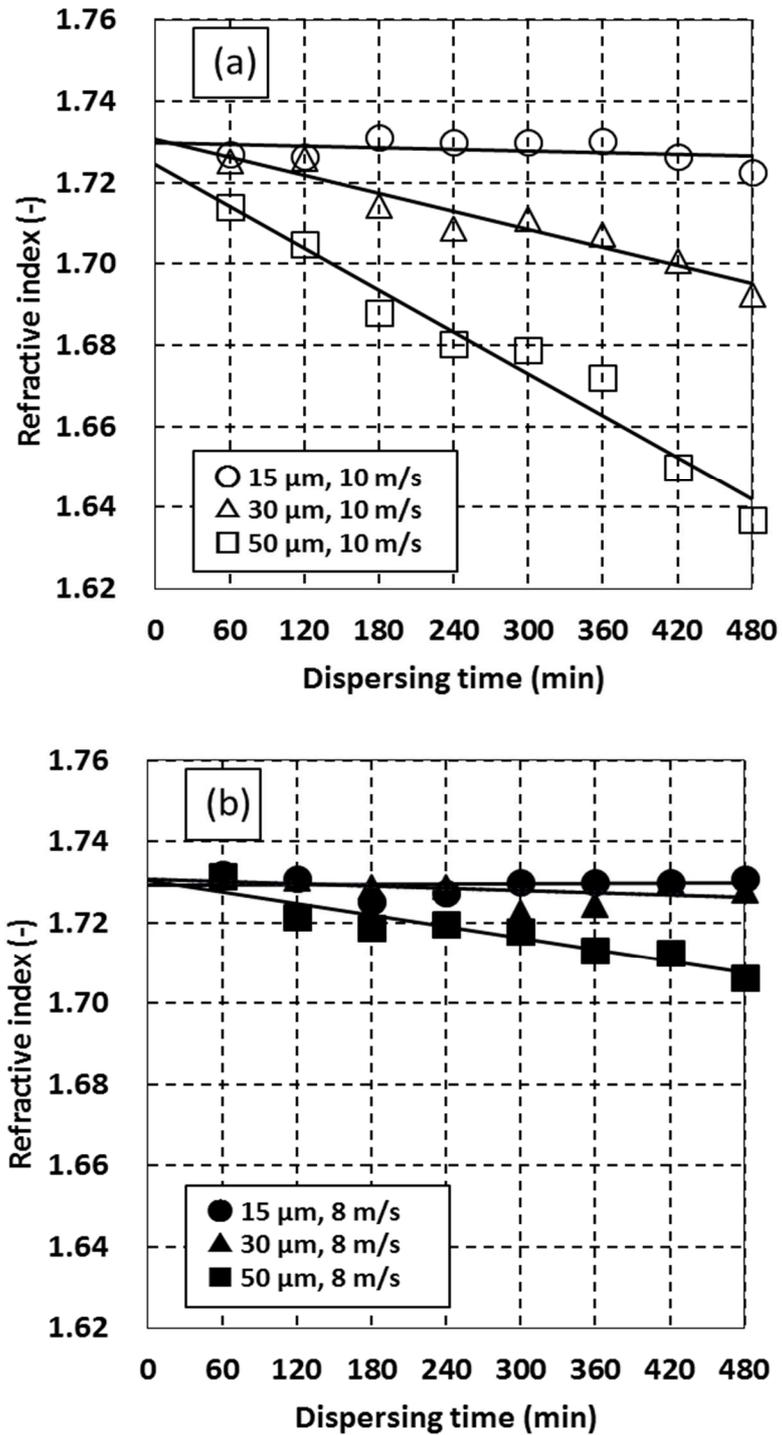


Fig. 4-12 Refractive indices of samples prepared with different rotation speeds and bead sizes.

Figures (a) and (b) show samples prepared using rotation speeds of 10 and 8 m/s, respectively

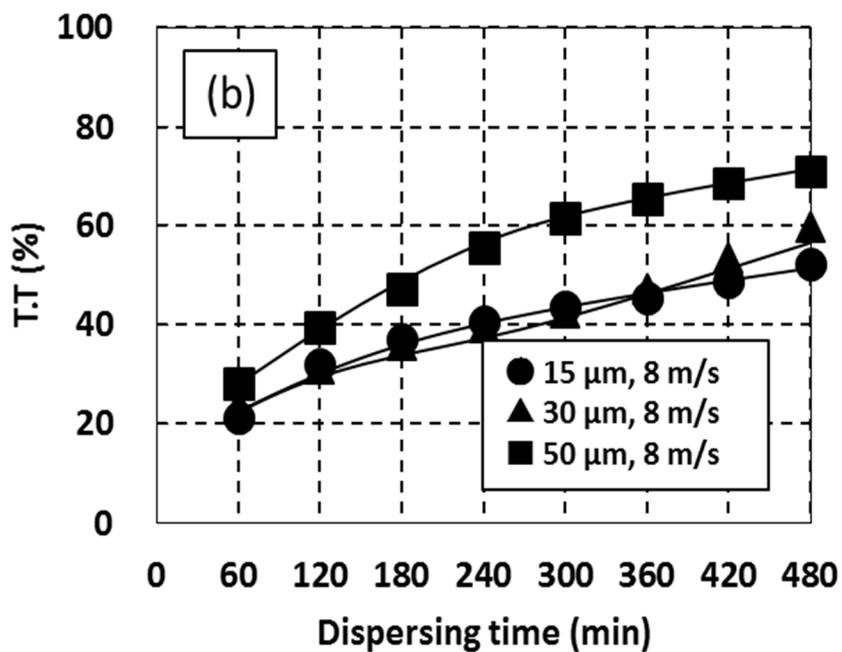
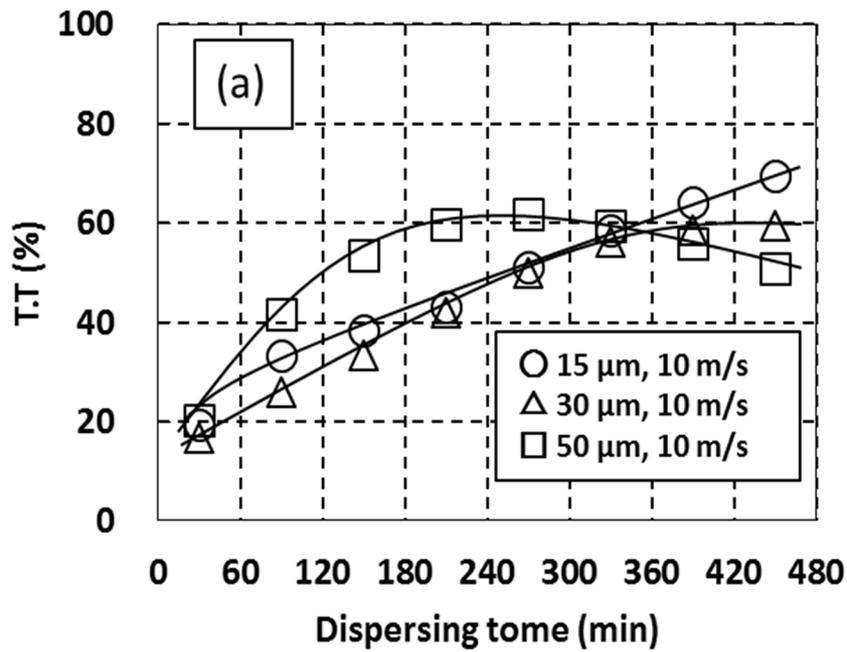


Fig. 4-13 Total transmittance (T.T.) of samples during the dispersion process. Figures (a) and (b) show samples prepared using rotation speeds of 10 and 8 m/s, respectively

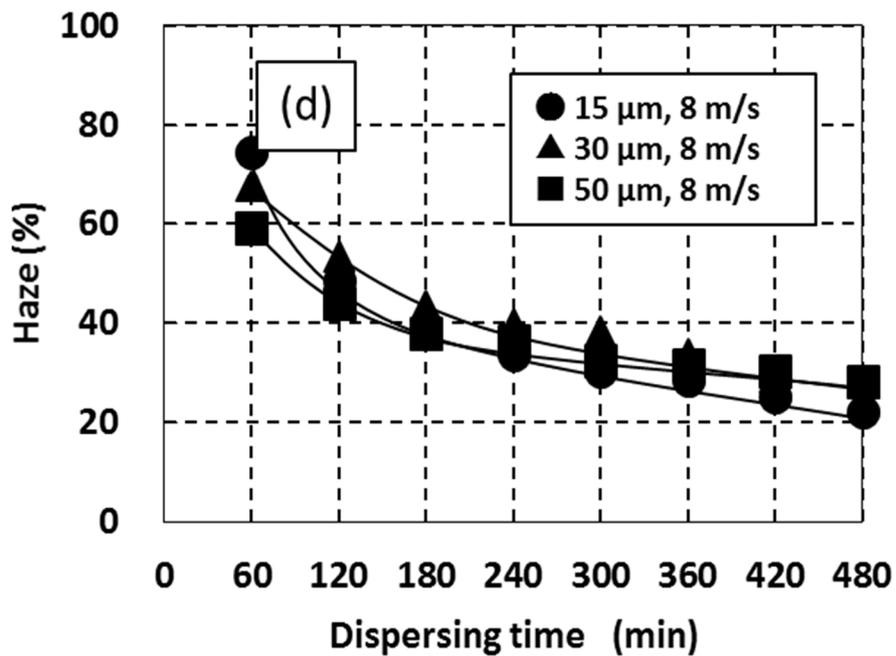
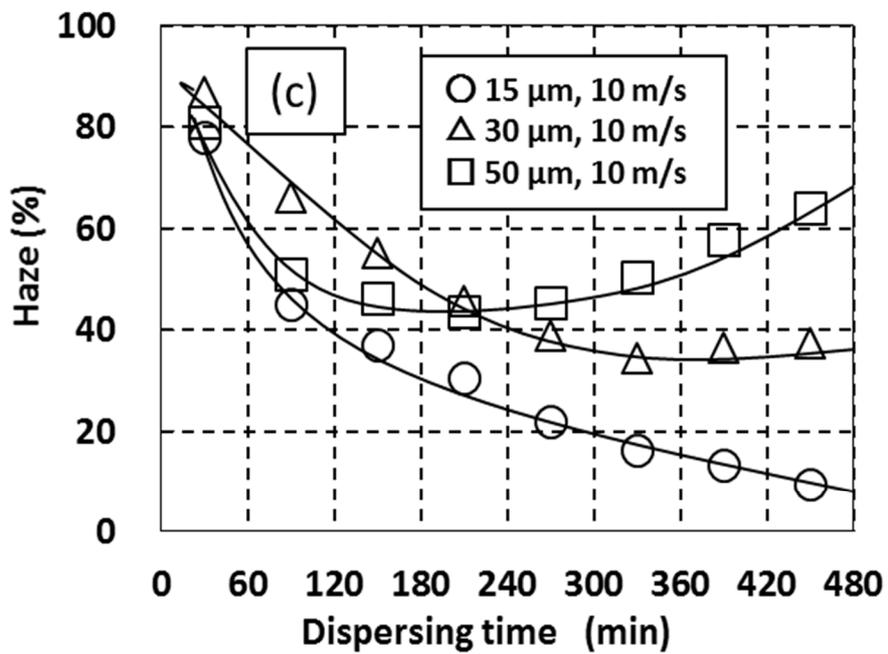


Fig. 4-13 Haze of samples during the dispersion process. Figures (c) and (d) show samples prepared using rotation speeds of 8 and 10 m/s, respectively

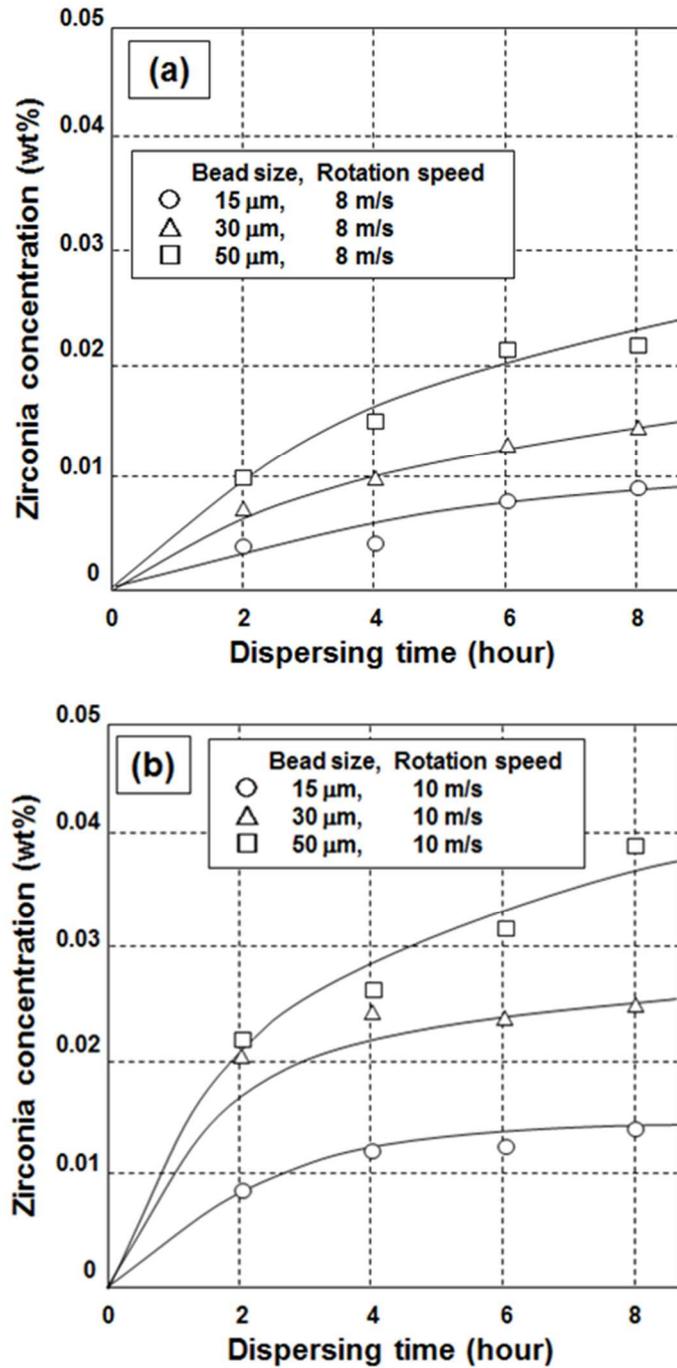


Fig. 4-14 Effect of milling time under various bead sizes and rotation speeds on the existence of zirconia concentration in the product. Figure (a) and (b) are samples prepared with rotation speeds of 8 and 10 m/s, respectively

は、従来の大きなビーズ径を使用するビーズミルでは不可能なマイクロメートルオーダーの微小ビーズを使用しているためである。すなわち、マイクロメートルオーダーの微小ビーズを使用する低エネルギー分散プロセスは、ビーズから最終製品に混入する不純物の非常に少ない分散に有効である。

4. 5 考察

ビーズミル分散プロセスにおける凝集したナノ粒子の溶媒中での分散を実験的に検討した。ビーズミル分散プロセスでは、高エネルギーと低エネルギー分散のメカニズムが考えられる。高エネルギー分散プロセスは、1次粒子を破砕し再凝集となる傾向がある。また、分散したスラリー中には、1次粒子の破砕による小さな粒子が含まれる。さらに、過剰に1次粒子を破砕すると、分散剤不足により再凝集となる。一方、低エネルギー分散プロセスでは、凝集した部分のみを解砕する分散である。そのため、分散した最終スラリーは、同じサイズのナノ粒子となる。低エネルギー分散プロセスの最適な運転条件を決めるためには、分散時間、ローターピン周速、ビーズ径などパラメータを考慮する必要がある。

分散時間は、粒子を分散するためのエネルギー量に関係するため重要である。また、分散時間が長すぎると再凝集するようになる。このことは、以前の論文¹⁴⁾で調べた。更に、工業用途においても生産効率向上のため短時間が望ましい。

ローターピン周速とビーズ径もエネルギー量に影響を与える。高いローターピン周速および大きなビーズ径の場合、大きな衝撃エネルギーとなり、凝集した粒子を砕解するが、ビーズとTiO₂粒子の衝撃が大きすぎると高エネルギー分散プロセスとなり、その結果、TiO₂の凝集した部分だけではなく、1次粒子破砕となる (Fig. 4-9(d)-(g)参照)。一般的により小さいビーズ径で低いローターピン周速は、殆ど粒子の形状に影響を与えないため、分散したナノ粒子の特性を維持す

ることが可能となる (Fig. 4-9(b)-(c)参照)。

工業用途においても、分散した粒子が元の特性と同じであることは有用である。しかしながら、物理化学特性(結晶化度(Fig. 4-8)や屈折率(Fig. 4-12)は、運転条件により変化するため、ビーズミル分散プロセスの最適化が必要である。

ビーズミル分散プロセスにおける結晶化度減少の主な理由は、物理化学的特性変化である(Fig. 4-15)。ビーズミル分散プロセスにおいて、ビーズと凝集したTiO₂の衝突で1次粒子が破碎されると、小さな粒子が出来、その表面にアモルファス相が生じ、結晶化度が変化し(Fig. 4-8)、TEM像の粒子表面が不鮮明となる(Fig. 4-9(d)-(g))。

ビーズミル分散プロセスにおけるアモルファス相の影響を確認するために、分散した粒子の屈折率(Fig. 4-12)、透過率(Fig. 4-13(a)-(b))、ヘイズ値(Fig. 4-13(c)-(d))を評価した。粒子にアモルファス相が出来ると、屈折率低下となった(Fig. 4-12)。

さらに、粒子径と表面積は相関関係が有り、分散剤分子がTiO₂の表面に付着することも考慮する必要がある。粒子径が小さくなると、分散剤の吸着量は多くなる。そのため、粒子径は屈折率にも影響を与える。そのため、期待通りの、屈折率にならないことも有る。

4. 6 結論

本研究では、1次粒子が壊れやすい棒状TiO₂ナノ粒子を使用して、ローターピン周速、ビーズ径を変更して、分散したTiO₂の形状、光学特性、結晶化度の特性を調べた。その結果、最適な分散条件では、1次粒子破碎のない分散スラリーが得られた。しかしながら、最適な分散条件から外れると(すなわち、高いローターピン周速や大きなビーズ径の場合)、1次粒子破碎により、より小さい楕円形の粒

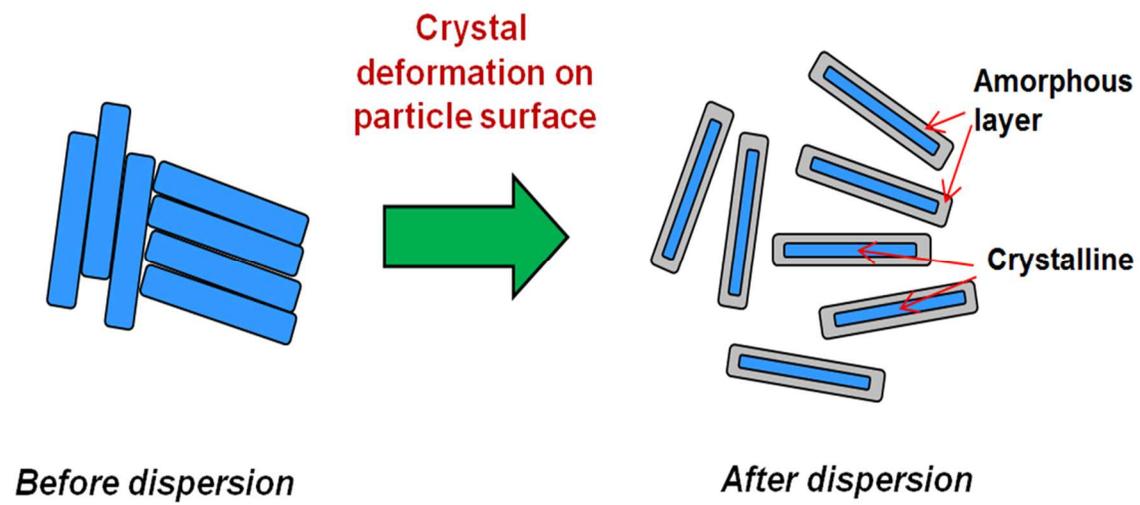


Fig. 4-15 Proposal physicochemical transformation during the bead-milling dispersion process

子が出来て再凝集を起こし、また、破碎された粒子表面は、アモルファス相が形成されて結晶化度低下や屈折率低下となった。

[第4章参考文献]

1. M. Inkyo, T. Tahara, T. Iwaki, F. Iskandar, C.J. Hogan Jr, K. Okuyama: “Experimental investigation of nanoparticle dispersion by beads milling with centrifugal bead separation” *Journal of Colloid and Interface Science* 304 (2006) 535-540.
2. N. Mandzy, E. Grulke, T. Druffel: “Breakage of TiO₂ agglomerates in Electrostatically stabilized aqueous dispersions” *Powder Technology* 160 (2005) 121-126.
3. A.B.D. Nandiyanto, F. Iskandar, K. Okuyama: “Macroporous anatase titania particle: Aerosol self-assembly fabrication with photocatalytic performance” *Chemical Engineering Journal* 152 (2009) 293-296.
4. A.B.D. Nandiyanto, K. Okuyama: “Progress in developing spray-drying methods for the production of controlled morphology particles: From the nanometer to submicrometer size ranges” *Advanced Powder Technology* 22 (2011) 1-19.
5. A.B.D. Nandiyanto, A. Suhendi, O. Arutanti, T. Ogi, K. Okuyama: “Influences of surface charge, size, and concentration of colloidal nanoparticles on fabrication of self-organized porous silica in film and particle forms” *Langmuir* 29 (2013) 6262-6270.
6. A. Suhendi, A.B.D. Nandiyanto, M.M. Munir, T. Ogi, L. Gradon, K. Okuyama: “Self-assembly of colloidal nanoparticles inside charged droplets during spray-drying in the fabrication of nanostructured particles” *Langmuir* 29 (2013) 13152-13161.
7. A.B.D. Nandiyanto, N. Hagura, F. Iskandar, K. Okuyama: “Design of a highly ordered and uniform porous structure with multisized pores in

- film and particle forms using a template-driven self-assembly technique” *Acta Materialia* 58 (2010) 282-289.
8. A.B.D. Nandiyanto, T. Ogi, F. Iskandar, K. Okuyama: “Highly ordered porous monolayer generation by dual-speed spin-coating with colloidal templates” *Chemical Engineering Journal* 167 (2011) 409-415.
9. T. Ogi, A.B.D. Nandiyanto, K. Okuyama: “Nanostructuring strategies in functional fine-particle synthesis towards resource and energy saving applications” *Advanced Powder Technology* 25 (2014) 3-17.
10. M. Inkyo, Y. Tokunaga, T. Tahara, T. Iwaki, F. Iskandar, C.J. Hogan, K. Okuyama: “Bead mill-assisted synthesis of poly methyl methacrylate (PMMA)-TiO₂ nanoparticle composites” *Industrial and Engineering Chemistry Research* 47 (2008) 2597-2604.
11. I.M. Joni, A. Purwanto, F. Iskandar, K. Okuyama: “Dispersion stability enhancement of titania nanoparticles in organic solvent using a bead mill process” *Industrial and Engineering Chemistry Research* 48 (2009) 6916-6922.
12. I.M. Joni, T. Nishiwaki, K. Okuyama, S. Isoi, R. Kuribayashi: “Enhancement of the thermal stability and mechanical properties of a PMMA/aluminum trihydroxide composite synthesized via bead milling” *Powder Technology* 204 (2010) 145-153.
13. T. Tahara, M. Inkyo, Y. Imajyo, K. Okuyama: “Low energy dispersion of titania nanoparticles by dual axes beads mill” *Journal of Society Powder Technology Japan* 48 (2011) 198-205.
14. T. Tahara, M. Inkyo, Y. Imajou, T. Ogi, K. Okuyama: “Change in characteristics of titania nanoparticles during the process of

- dispersion, agglomeration and re-dispersion with a dual-axis beads-mill” *Kagaku Kogaku Ronbunshu* 39 (2013) 426-432.
- 1 5 . J. Kano, F. Saito: “Correlation of powder characteristics of talc during planetary ball milling with the impact energy of the balls simulated by the particle element method” *Powder Technology* 98 (1998) 166-170.
- 1 6 . F. Ambrozio Filho, R.M.L. Neto, C.J. da Rocha, V.S. Gonçalves, L. Carvalho: “An investigation of the use of stearic acid as a process control agent in high energy ball milling of Nb-Al and Ni-Al powder mixtures” *Materials Science Forum* 416 (2003) 144-149.
- 1 7 . L. Damonte, L. Mendoza Zélis, B. Mari Soucase, M. Hernández Fenollosa: “Nanoparticles of ZnO obtained by mechanical milling” *Powder Technology* 148 (2004) 15-19.
- 1 8 . J. Qiu, H. Shen, M. Gu: “Microwave absorption of nanosized barium ferrite particles prepared using high-energy ball milling” *Powder Technology* 154 (2005) 116-119.
- 1 9 . T. Alex, R. Kumar, S. Roy, S. Mehrotra: “Stirred bead mill grinding of gibbsite surface and morphological changes” *Advanced Powder Technology* 19 (2008) 483-491.
- 2 0 . L. Liu, A. Rashid, I. Marziano, E. White, T. Howes, J. Litster: “Flowability of binary mixtures of commercial and reprocessed ibuprofen through high shear wet milling (HSWM) with lactose” *Advanced Powder Technology* 23 (2012) 454-458.
- 2 1 . G. Khayati, K. Janghorban: “The nanostructure evolution of Ag powder synthesized by high energy ball milling” *Advanced Powder*

Technology 23 (2012) 393-397.

2 2 . E. Zelaya, M. Esquivel, D. Schryvers: “Evolution of the phase stability of Ni-Al under low energy ball milling” Advanced Powder Technology 24 (2013) 1063-1069.

2 3 . A.B.D. Nandiyanto, T. Ogi, K. Okuyama: “Doughnut magnesium fluoride nanoparticles prepared by an electron-beam irradiation method” Journal of Nanoparticle Research 14 (2012) 1-10.

第5章 結言

本論文は、微小なジルコニアのビーズを用いた新規ビーズミルの開発とナノ粒子の凝集体の低エネルギー分散特性について研究した成果をまとめた。前章までに得られた成果を総括すると、以下のようになる。

第1章では、ナノ材料としての粒子の特徴および液相中への分散性の重要性について説明し、従来での分散方法（3本ロールミル、ボールミル、衝突式ミル、超音波ホモジナイザー、従来のビーズミル）では、ナノ粒子からなる凝集体の分散は大変困難であることを述べた。次に、1995年に筆者らにより世界で初めて開発された0.1 mm以下の微小ビーズの使用が可能なビーズミル（商品名：ウルトラアペックスミル）によりナノ粒子凝集体の分散が出来るようになったことを述べ、その実施例（顔料、酸化チタン、チタン酸バリウム、ジルコニア、ITO、酸化亜鉛、ニッケル粉、銅粉、銀粉）を例示した。更に、1次粒子の結晶性を保持しながらナノ粒子の分散を可能とするための低エネルギー分散型の新規2軸式ビーズミル（商品名：デュアルアペックスミル）の開発経緯を述べた。

第2章では、開発されたデュアルアペックスミルによるチタニアナノ粒子の低エネルギー分散特性についての研究をまとめた。ここでは、1次粒子が15 nmの棒状酸化チタンナノ粒子をモデル粒子として用いて、ビーズ径を0.03 mm、0.05 mm、0.1 mmの条件で、それぞれのビーズ径に対し、ローターピンの周速を3 m/s、6 m/s、9 m/sと変更して実験を行い、粒子径、XRDによる結晶性により分散状態の比較を行った。これらの条件の中で、ビーズ径が0.03 mmでローターピン周速が6 m/sの条件が、結晶性への影響が少なく、また、効率よく分散出来る最適条件であることを見出した。また、ビーズ径が0.1 mmの比較的大きなビーズを使用しても、ローターピン周速を3 m/s程度の低い条件に設定にすることにより、

結晶性への影響が比較的少ない粒子分散が可能であることも確認された。

第3章では、デュアルアペックスミルによるチタニアナノ粒子の分散、凝集および再分散過程における粒子特性の変化についての研究をまとめた。ここでは、1次粒子が15 nmの棒状酸化チタンナノ粒子をモデル粒子として用いて、ビーズ径を0.05 mmの条件で、ローターピン周速を3 m/s、6 m/s、9 m/s、12 m/sと変更して実験を行い、粒子径、TEM像、 ζ -電位、分光特性、Scherrer径、BET径、X線小角度散乱法によるメジアン径をそれぞれ測定し、分散状態の詳細な挙動を解明した。動的散乱法による粒子径測定より、ローターピン周速が6 m/s以下の低エネルギー下で再凝集しないことが確認された。 ζ -電位測定により、再凝集せずに分散が進むと ζ -電位の絶対値が大きくなり、再凝集が生じる条件では ζ -電位の絶対値が小さくなる傾向が確認された。また、TEM像観察により、再凝集せずに分散する場合、1次粒子はほとんど破碎されずに分散しており、逆に再凝集が生じる条件では、1次粒子が破碎されることが確認された。また、1次粒子を破碎して再凝集したチタニアナノ粒子でも、適切な分散剤を加えて再分散を行えば、原料の1次粒子より微細な粒子が分散し、その結果、透明な分散スラリーが得られることが確認された。

第4章では、棒状チタニアナノ粒子のビーズミルによる低エネルギー分散およびその光学特性についての研究をまとめた。ここでは、ウルトラアペックスミルを使用して、1次粒子が10 nmの棒状酸化チタンナノ粒子をモデル粒子として用いて、ビーズ径を0.015 mm、0.03 mm、0.05 mmの条件で、それぞれのビーズ径に対し、ローターピン周速を8 m/s、10 m/sと変更して実験を行い、粒子径、TEM像、XRDによる結晶化度、光学特性（分光光度計、ヘイズメータ）、プリズムカップラによる屈折率、ICPによるビーズ磨耗量をそれぞれ測定し、分散状態の挙動を解明した。その結果、ビーズ径が0.03 mmおよび0.015 mmでローターピン周速が8 m/sの低エネルギー分散のときに、1次粒子がほとんど破碎しないで分

散が出来る最適条件であることを見出した。これらの条件では、高屈折で高透明な分散スラリーが出来ることが確認された。最適な分散条件から外れると(すなわち、高いローターピン周速や大きなビーズ径を用いる場合)、1次粒子破碎を起こし、再凝集が生じて粒子径が大きくなり、スラリーの透明性は低下し、表面にアモルファス相が形成されて屈折率の低下の原因となることが確認された。また、ビーズ径が小さくローターピン周速が低いほど、ジルコニアビーズの磨耗によるスラリー中へのコンタミネーションが低下することが確認された。

謝 辞

本研究論文の発表の機会を与えて頂き、長年にわたり終始懇切丁寧なご指導ご支援をいただきました広島大学大学院工学研究科奥山喜久夫特任教授に心から厚く感謝申し上げます。また、実験と本論文をまとめるにあたり多大なご支援を頂きました熱流体材料工学研究室の岩木貫研究員、荻崇助教、Asep Bayu Dani Nandiyanto 特任助教ならびに同研究室の皆様に深く感謝いたします。

また、研究を進めるにあたって TEM による観察データの提供などにおいて、多大の協力をいただいた広島県立総合研究所西部工業技術センター生産技術アカデミー田辺栄司副主任研究員に深く感謝いたします。

さらに、本研究に多大なご支援とご配慮をいただきました寿工業(株)院去貢前技師長、今城祐二係長、萬谷雄高様を初め、寿工業(株)の皆様には深く感謝いたします。

本研究は、以上の方々の暖かいご支援によりなしえたことであることをここに記し、今一度、心から厚くお礼申し上げます。