

## 論文の要旨

題目 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)

氏名 田原 隆志

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。本論文は5章からなり、各章の内容は、以下のとおりである。

第1章では、ナノ材料としてのナノ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、従来からの分散方法（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0.1mm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、銅、銀）を例示した。このウルトラアペックスミルは、ビーズとスラリーを分離するため、ローターピンとセパレーターの周速は8m/s以上に設定する必要があるが、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が要求されるレベルに達しないケースも出てきたため、2008年に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しない、ローターピンは低周速の低エネルギー状態でビーズを攪拌して凝集ナノ粒子の分散を行う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次粒子の結晶性を保持しながらナノ粒子の分散が可能となることを述べた。

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。この研究では、1次粒子が15nmの棒状酸化チタンをモデル粒子として用いて、ビーズ径を0.03mm、0.05mm、0.1mmと変化させ、それぞれのビーズ径に対し、ローターピン周速を3m/s、6m/s、9m/sと変更して実験を行い、動的光散乱による粒子径、X線回折法（XRD）による結晶性評価により、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0.03mmでローターピン周速が6m/sの条件が、結晶性への影響が少なく、また、効率よく分散できる最適条件であることを見出した。また、ビーズ径が0.1mm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3m/s程度の低い設定にすることにより、結晶性への影響が比較的に少ない分散が可能で有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。この研究では、1次粒子が15nm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0.05mmの条件で、ローターピン周速を3m/s、6m/s、9m/sと変更して実験を行い、動的光散乱による粒子径、透過型電子顕微鏡(TEM)による粒子形状観察、 $\zeta$ -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。動的光散乱法による粒子測定より、ローターピン周速が6m/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。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。 $\zeta$ -電位測定より、分散が進むと $\zeta$ -電位の絶対値が大きくなり、凝集すると $\zeta$ -電位の絶対値が小さくなる傾向が確認された。また、TEM観察像により、再凝集せずに分散する粒子の場合、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(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)では、1次粒子が破碎され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、動的光散乱法による粒子径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。この研究では、高透明・高屈折率の光学用途を想定し、ウルトラアペックスミルを使用して、1次粒子が10nmの棒状酸化チタンをモデル粒子として用い、ビーズ径を0.015mm、0.03mm、0.05mm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8m/s、10m/sと変更して実験を行い、粒子径、TEM像観察、XRDによる結晶化度、光学特性(ヘーズメータ、分光光度計)、屈折率、ICPによるジルコニアビーズ磨耗量により分散状態の比較を行った。その結果、ビーズ径が0.03mm以下でローターピン周速が8m/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ていない分散が確認された。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)、再凝集を起し、1次粒子破碎を起し、表面にアモルファス相が形成されて結晶化度および屈折率の低下の原因となることが確認された。ICPにより、ビーズ径が小さいほど、および、ローターピン周速が小さいほど、ジルコニアビーズの磨耗による製品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。

第5章では、本研究で得られた成果を総括した。