

## ナノメートルサイズまでのビーズミルを用いた分散技術のご紹介

・アシザワ・ファインテック株式会社  
開発課 針谷 香  
<http://www.ashizawa.com>

### 要旨

一般に微細粉体を調製する場合、その方法には固相反応や液相反応等の方法がある。しかし、ほとんどの場合、一次粒子が多数寄り集まった凝集体として得られるため、分散機を用いて機械的に分散するのが一般的である。しかし、従来の分散機は、いかに粒子に強い衝撃・衝突とせん断作用を与えるかに焦点が当てられており、粒子が緩やかに凝集している場合でも1次粒子を破碎するほどの余分な力で分散を行っていた。一次粒子が破碎されると、破碎面に活性部位が生じて、分散系の異常な粘度増加が生じたり、分散したものが再凝集を起こす「過剰分散」という問題を生じる可能性がある。

そこで、粒子をただ細かくするだけではなく、いかに粉体の特性、機能を引き出すかと処理物の品質安定にもこだわり、過剰分散させずに分散することを目的とした分散機を紹介する。

### 1. はじめに

ナノ粒子を製造するには、大きく分けると粉碎のようなブレイクダウン、気体や液体から化学反応などを利用してつくるビルドアップの2つの方法がある。それぞれに長所、短所があるが、コストの低減を考えた場合、粉碎による微粒子製造方法にメリットが多く、さらに、粉碎法には、湿式、乾式があるが、コストや生産性、ナノスケールの超微粒子を製造するとなると湿式に利点がある。また、ビルドアップで製造されたナノ粒子は凝集力が強く凝集体をつくりやすいため一次粒子まで分散させる必要があり、分散処理としてビーズミルが用いられる。したがって、ブレイクダウンだけではなく、ビルドアップからのナノ粒子製造方法においてもビーズミルは不可欠なものであるといえる。

### 2. ナノメートルサイズへの微粒子化と微小ビーズ

ビーズミルの原理は図1のように、粉碎メディアであるビーズが充填されたベッセル内(粉碎室)に溶媒(水、溶剤など)と微細化を目的とする粒子を混合したスラリーをポンプで送液する。ベッセル内(粉碎室)でアジテーターを高速回転させることによって、ビーズを攪拌し、そのせん断作用でスラリー中の粒子を粉碎・分散する。ビーズミルの分散性能に影響を与える因子として、粉碎室やアジテーターの形状、運転条件等があるが、中でもビーズ径の影響は大きい。ビーズミルで用いられるビーズ径は $\phi 0.03\text{mm}$ ～ $\phi 2.0\text{mm}$  であるが、原料をナノメートルサイズの粒子まで微細化することを目的とする場合には微小ビーズ( $\phi 0.1\text{mm}$  以下)を選択する必要がある。微小ビーズを用いることにより、単位体積当たりのビーズの個数が増えビーズ個数密度を高めることができ、また、ビーズ同士の接触点が多くなることで、スラリー中の粒子がビーズと接触する確率が高くなる。図2に1次粒子径が15nm酸化チタンの分散結果を示す。より小さなビーズを選択したほうが、到達粒子径も小さく、分散効率の良い結果が得られた。

また、大きなビーズを用いると、ビーズの衝撃エネルギーが大きく粒子にダメージを与えてしまう過剰分散という問題も引き起こす。この対策にも微小ビーズは効果的である。図3に1次粒子径が $0.3\mu\text{m}$ の誘電材を $\phi 0.1\text{mm}$ ビーズと $\phi 0.05\text{mm}$ ビーズを用いて分散した結果を示す。どちらのビーズを用いても1次粒子径の $0.3\mu\text{m}$ に到達しているが、粘度を比較すると $\phi 0.05\text{mm}$ ビーズを使用したほうが $\phi 0.1\text{mm}$ ビーズに比べて粘度の上昇を抑えることが出来ている。次に、過剰分散について説明する。

### 3. 安定な分散液をつくる技術『マイルド分散』

従来の運転では、いかに粒子に強い衝撃・衝突とせん断作用を与えるかに焦点が当てられており、粒子が線結合や点結合で緩やかに凝集している場合も1次粒子を破碎するほどの余分な力で運転を行っていた。一次粒子が破碎されると、破碎面に活性部位が生じて、再凝集が起こり、異常な粘度増加を誘発する問題があった。そこで、粒子が線結合や点結合で緩やかに凝集している場合はマイルド

分散を提案している。マイルド分散とは、1 次粒子にダメージを与えず、粒子の特性を保持できる分散方法である。

マイルド分散は、粒子に与えるエネルギーが制御できるため、粒子の表面活性を抑え再凝集を防ぐことが可能である。また、分散剤の添加量も少なく出来る。実績として、光触媒用酸化チタンで結晶構造を壊さず、再凝集を防ぐ運転方法として利用されている。光触媒用酸化チタンにおける従来の運転とマイルド分散の違いを以下に示す。

図 4 にマイルド分散と従来の運転で得た酸化チタンの平均粒子径と投入動力の関係を示す。従来の運転では平均粒子径は原料の二次粒子が分散されて小さくなるものの、過剰分散によって再凝集を生じ、その後所要動力を投入しても小さくならなかったが、マイルド分散では粒子に与えるエネルギーが小さいため、一次粒子のダメージを抑えることで再凝集を防ぎ、わずかな投入動力で従来の運転よりも平均粒子径の小さな分散性の高い状態を得ることができた。その際の粒度分布を図 5 に、図 6 に SEM 写真を示す。これらもマイルド分散の効果が確認できる。

また、図 7 にマイルド分散と従来の運転で得た二酸化チタンの X 線回折図を示す。従来の運転では非晶質化したが、マイルド分散は結晶性の良いアナターゼ型の構造を保っていた。したがって、従来の運転で得た酸化チタンよりもマイルド分散で得た酸化チタンの方が光触媒活性が大きいことが図 8 のマイルド分散と従来の運転で得た二酸化チタンの DMPO-OH アダクト生成量の変化から確認できる。光触媒反応は反応物質が光触媒の表面に接触して初めて反応が起こるため、原料の二酸化チタンの比表面積の効果が大きい、すなわち細かいほど触媒効果が上がるが、この実験結果からは二酸化チタンの比表面積だけでなく、その結晶状態も触媒反応に大きく影響していることもわかった。

#### 4. 新型機種『スターミル ナノ・ゲッター』の紹介

過剰分散させずに分散することを目的とし開発したビーズミル「スターミル ナノ・ゲッター」の微粉碎・分散技術を紹介する。

##### 4.1 開発コンセプト

ナノ・ゲッターの開発コンセプトは『超微細化への追求』そして、『使いやすさの追求』である。まず、『超微細化への追求』であるが、微小ビーズが利用できることが重要であると先ほども述べた。ナノ・ゲッターは微小ビーズが安定して利用できることに加えて、ビーズの動きにも着目し理想的なビーズの動きを目指した。また、粒子をただ細かくするだけではなく、いかに粉体の特性、機能を引き出すかと処理物の品質安定にもこだわり、過剰分散させずに運転することを可能とした。そして、『使いやすさの追求』では安定運転、容易なメンテナンス(特に洗浄)、幅広い利用分野など様々な面での使い易さを追求した。

##### 4.2 特徴

ナノ・ゲッターの特徴について説明する。ナノ・ゲッターの特徴は粉碎室のベッセル長さLと直径Dの比L/Dを小さくした構造である。このことにより、様々なメリットが生まれた。図 9 にナノゲッターの写真を示す。

##### ◆理想的なビーズの動き

ナノ・ゲッターはビーズの動きに着目し理想的なビーズの動きを目指した。図 10 に 理想的なビーズの動きを示す。現在一般的となっているアニュラー型ミルはいかに粒子に強いせん断作用を与えて効率よく粉碎を行うかを目的としている。したがって、粉碎室の構造はエネルギー密度の高い部分を有効に利用した狭い構造をとっており、ビーズが密な状態で強力な粉碎・分散を行う。しかしながら、高付加価値な対象物は、処理物の特性が問われる。強いシェアで処理をしてしまうと粒子にダメージを与えてしまい、特性が失われる過剰分散が起こる。そこで、ナノ・ゲッターはビーズの動きは周方向、半径方向、軸流方向の 3 次元の動きを目指して粉碎室とアジテータを設計した。

さらに、ビーズの動きで重要となるのは粉碎室内でビーズの偏りが無く、均一性を保つことである。従来型は、スラリーがミル内に滞在する時間を重視しており、滞留時間が長く、ショートパスが無いようにベッセル長さLと直径Dの比L/Dを大きくする工夫、努力が行われてきた。この場合、1 パス運転のような簡単な処理であれば効果はあるが、何度もミル内を通す必要があるナノレベルの粉碎・分散には粒子へのダメージが大きく不向きである。

また、L/D が大きいと、メディアの偏析が生じたり、無駄な動きが増加して、エネルギー効率の低下

を招く。特に、ナノレベルの粉碎・分散に用いられる微小ビーズではメディアの偏析は顕著に起る。メディアの偏析による無駄なエネルギーは発熱や製品の凝集、劣化を助長し、摩耗による汚染など不具合を生じる。ナノゲッターは、L/D を小さくすることによってメディアの動きの均一になり、無駄なエネルギーを抑えて、高いエネルギー効率で粉碎・分散ができ、微小ビーズも安定して運転できる。

◆洗浄性の向上 分解・組立が容易

従来機は長い粉碎室に加えて、アジテーターのパーツも多く、メンテナンス時の操作に手間が多くかかっていた。ナノゲッターは長手方向への操作が少なくなる分、取り扱いやすく洗浄しやすい。また、アジテーターの部品点数も少なくメンテナンスが非常に容易である。

◆スクリーンレス

従来機はビーズとスラリーの分離にスクリーンを用いていた。しかし、ビーズの微小化が進むにつれてスラリーとビーズの分離機構にスクリーンを用いることが困難となってきた。微小ビーズ用の目開きの小さいスクリーンを用いると、運転初期の粗粒や継子による目詰まりの問題がある。スクリーンレスにすることで、従来粗粒や継子がある場合に行っていた大きいビーズでの前処理がなくなり、ビーズ替えの手間が省ける。洗浄においてもスクリーンは非常に洗浄性が悪いので、スクリーンレスにすることで格段に洗浄性が向上する。図 11 に酸化イットリウムの実験結果を示す。従来はφ1.0mmビーズで予備粉碎後、φ0.05mmで粉碎を行っていたが、スクリーンレスのナノゲッターで処理をすることにより予備粉碎の工程を省くことが出来た。

5. 最後に

ナノゲッターは上記の通り、多品種・少量生産の高付加価値の粒子に対応した高分散処理ができる。また、幅広い運転条件で様々な分野で活躍が期待できる。