

2軸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

Low Energy Dispersion of Titania Nanoparticles by Dual Axes Beads Mill

田原 隆志^a, 院去 貢^a, 今城 祐二^a, 奥山 喜久夫^b

Takashi Tahara, Mitsugi Inkyo, Yuji Imajyo, Kikuo Okuyama

Received 24 January 2011; Accepted 11 March 2011

We have developed new type of beads mill for the low energy dispersion of nanoparticles in liquids. This new beads mill has dual rotating axes in the vessel where the separator and rotor pin can works independently. In this machine the separator works the steadily stable separation of the dispersed nanoparticles from the beads at a high centrifugal force and the rotor pin agitates the nanoparticles by small beads under such a low rotating speed as 3m/s. In this study the dispersion performance for agglomerated titania nanoparticles have been investigated by the dual axes beads mill and small beads under various dispersing conditions. As a result, it is found that the titania nanoparticles are easily dispersed around primary particles size and their crystallinity obtained by XRD is kept well original one in comparison with the crystallinity by the conventional beads mill dispersion. This dual axes beads mill will be useful for other nanoparticle dispersions.

Keywords: Dual axes beads mill, Low energy dispersion, Nanoparticle, Crystallinity, Titania

1. 緒 言

ナノテクノロジーの進展に伴い、ナノ粒子の中で特に直径が 50nm 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 1 個 1 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ゲストナノ粒子では、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)製ウルトラアベックスミル)^{2,3)}が筆者らにより開発されると、ビーズ径 0.1mm の微小ビーズを用いることにより、ビーズ径 0.3mm 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

^a 寿工業株式会社
(〒737-0144 広島県呉市広白岳 1 丁目 2 番 43 号)
TEL 0823-73-1135
Kotobuki Industries Co., Ltd.
(1-2-43 Hiro-Shiratake, Kure, Hiroshima 737-0144, Japan)
^b 広島大学大学院 工学研究院
(〒739-8572 広島県東広島市鏡山 1 丁目 4 番 1 号)
TEL 082-424-7716
Graduate School of Engineering, Hiroshima University
(1-4-1 Kagamiyama, Higashihiroshima, Hiroshima 739-8527, Japan)

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通常のマイルドな分散は、ビーズとスラリーを分離するセパレーターの周速は 8m/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。このように、更にマイルドな分散操作に対応するため、我々は新しいビーズミルの開発を試みた。ウルトラアベ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ナノ粒子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。本研究では、このことを確認するために、2軸ビーズミル（寿工業㈱製デュアルアベックスミル）を試作し、酸化チタンナノ粒子を用いて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及ぼす最適な周速およびビーズ径に関する知見が得られた。

2. 実験

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（テイカ製 MT-100AQ, 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

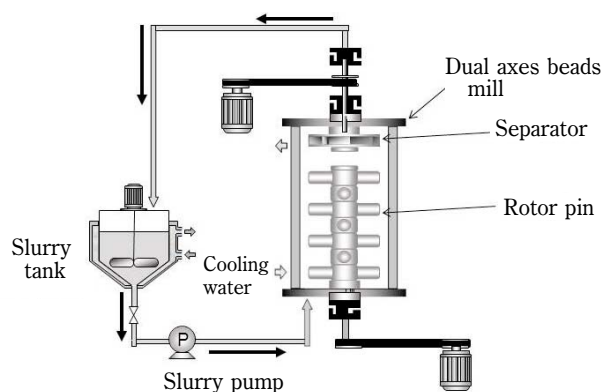


Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

ル分散により1次粒子径に近づくことができる。

2.2 実験装置

開発した2軸ビーズミル（寿工業㈱製デュアルアベックスミル, DAM-1）と周辺機器の概略図を Fig. 1 に示す。2軸ビーズミル（ミル容積 600 ml）、スラリートank、スラリーポンプから構成される。この2軸ビーズミルにおける分散の原理は、次のとおりである。スラリートank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、スラリートank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。

2.3 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。

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⁾。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ないで運転したときの動力を差し引いた値を分散動力 (P)、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 1 に表わす。

Table 1 Test condition

Run No.	Beads diameter (mm)	Separator peripheral speed (m/s)	Rotor pin peripheral speed (m/s)	Dispersing power (kW)	Beads number (-)	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	1.83×10^{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	3.95×10^9	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	4.93×10^8	1	0.446	48
8			6	0.25			0.507	54
9			9	0.47			0.953	102

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（日機装機）マイクロトラック UPA 150)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 RINT 2550 VHF）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。半価幅は、ピークトップの半分となる区間の角度幅である。ビーズミル分散による1次粒子の破壊や表面損傷により結晶子径が減少し、半価幅は増加する^{2,3)}。

3. 実験結果と考察

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

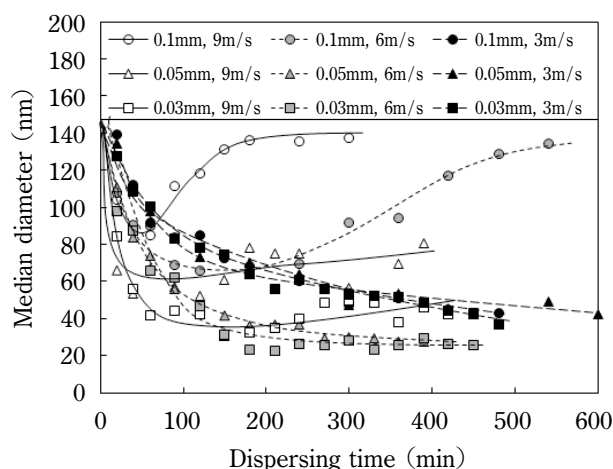
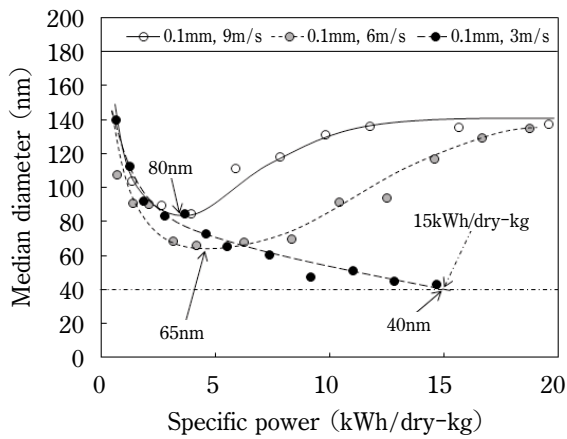


Fig. 2 Relation between dispersing time and median diameter of each beads size and peripheral speed

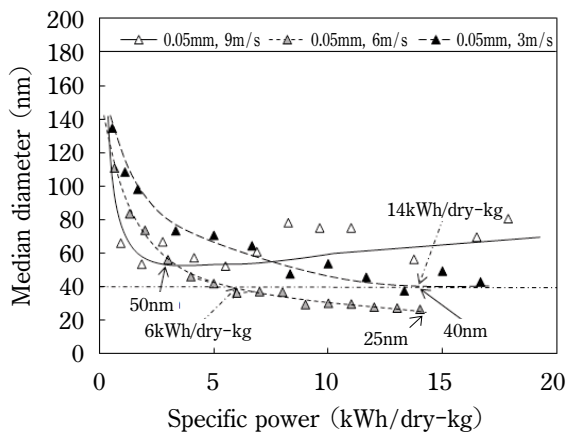
に表した。また、分散エネルギー効率を見るために、各ビーズ径および各ローターピン周速による動力原単位とメジアン径の関係を Fig. 3 に表した。

Fig. 3 a) では、ビーズ径（以後、 D_b と記述する）0.1mm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、 V_r と記述する）が9m/sでは、メジアン径80nm程度まで分散し、それ以上分散させると、再凝集により粒子径が増加した。 $V_r=6$ m/sに低下させると、メジアン径65nm程度まで分散し、それ以降は、同様に再凝集により粒子径が増加した。一方、 $V_r=3$ m/sでは、メジアン径40nm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、 $V_r=6$ m/s以上では、周速が大きいほど1次粒子が破壊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、 $V_r=3$ m/sでは、ビーズ同士の剪断エネルギーが1次粒子破壊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。

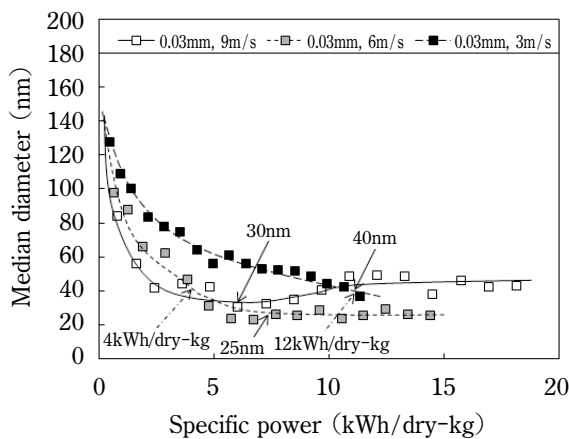
Fig. 3 b) では、 $D_b=0.05$ mmにおける各 V_r による動力原単位とメジアン径の関係を表した。 $V_r=9$ m/sでは、メジアン径50nm程度まで分散し、それ以降、再凝集による粒子径増加傾向となった。 $V_r=6$ m/sでは、メジアン径25nm程度まで分散し、更に低下する傾向となった。 $V_r=3$ m/sでは、メジアン径40nm程度まで分散し、それ以降、ほぼ変化がなくなった。再凝集を起こさずに分散された $V_r=6$ m/sと $V_r=3$ m/sのエネルギー効率を比較すると、例えば、メジアン径40nmに分散させるまでの動力原単位は、 $V_r=6$ m/sでは6kWh/dry-kg、 $V_r=3$ m/sでは14kWh/dry-kgであり、 $V_r=6$ 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、 $V_r=$



a) $D_b=0.1\text{mm}$



b) $D_b=0.05\text{mm}$



c) $D_b=0.03\text{mm}$

Fig. 3 Relation between specific power and median diameter of each beads size and peripheral speed

6 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 $V_r=3\text{m/s}$ より 2 倍以上も多いことを示し、エネルギー効率の良い結果になったと考えられる。

Fig. 3 c) では、 $D_b=0.03\text{mm}$ における各 V_r による

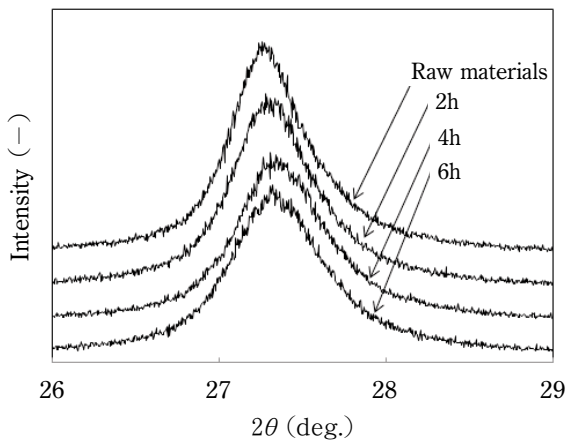
Table 2 Specific power (kWh/dry-kg) of median diameter=40nm

	$D_b=0.1\text{mm}$	$D_b=0.05\text{mm}$	$D_b=0.03\text{mm}$
$V_r=9\text{m/s}$	re-agglomeration	re-agglomeration	re-agglomeration
$V_r=6\text{m/s}$	re-agglomeration	6	4
$V_r=3\text{m/s}$	15	14	12

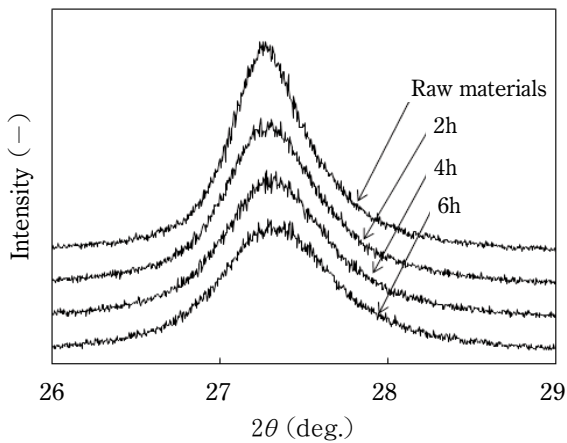
動力原単位とメジアン径の関係を表した。 $V_r=9\text{m/s}$ では、メジアン径 30 nm 程度まで分散し、それ以降は、わずかに再凝集による粒子径増加傾向にある。 $V_r=6\text{m/s}$ では、メジアン径 25 nm まで分散し、それ以降、ほぼ変化は無くなった。 $V_r=3\text{m/s}$ では、メジアン径 40 nm まで分散し、更に低下する傾向にある。再凝集を起こさないで分散が進行した $V_r=6\text{m/s}$ と $V_r=3\text{m/s}$ のエネルギー効率を比較すると、例えば、メジアン径 40 nm の動力原単位は、 $V_r=6\text{m/s}$ では 4 kWh/dry-kg となり、 $V_r=3\text{m/s}$ では 12 kWh/dry-kg となった。 $V_r=6\text{m/s}$ 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 に表わした。各 D_b および各 V_r 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。 $D_b=0.1\text{mm}$ で $V_r=9\text{m/s}$ 、 $D_b=0.1\text{mm}$ で $V_r=6\text{m/s}$ 、 $D_b=0.05\text{mm}$ で $V_r=9\text{m/s}$ 、 $D_b=0.03\text{mm}$ で $V_r=9\text{m/s}$ 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、 D_b が大きいほど大きく、また、 V_r が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、 $D_b=0.1\text{mm}$ で $V_r=3\text{m/s}$ では 15 kWh/dry-kg、 $D_b=0.05\text{mm}$ で $V_r=6\text{m/s}$ では 6 kWh/dry-kg、 $D_b=0.05\text{mm}$ で $V_r=3\text{m/s}$ では 14 kWh/dry-kg、 $D_b=0.03\text{mm}$ で $V_r=6\text{m/s}$ では 4 kWh/dry-kg、 $D_b=0.03\text{mm}$ で $V_r=3\text{m/s}$ 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、 $D_b=0.03\text{mm}$ で $V_r=6\text{m/s}$ 、次いで、 $D_b=0.05\text{mm}$ で $V_r=6\text{m/s}$ であった。 $V_r=3\text{m/s}$ 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 $D_b=0.03\text{mm}$ で $V_r=6\text{m/s}$ 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。

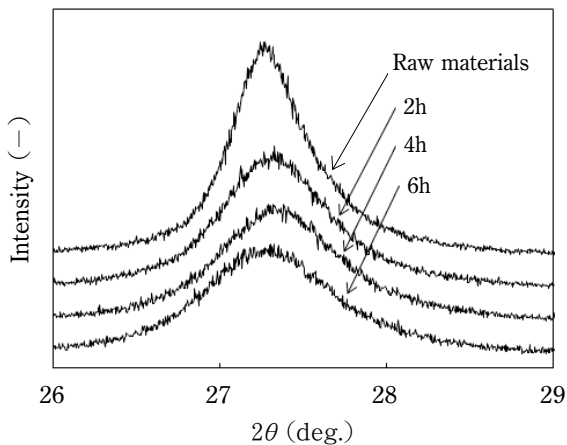
再凝集を起こさずにエネルギー効率良く分散するためには、 V_r および D_b によるビーズ同士の剪断エネルギーの最適化と、ビーズの微小化によりビーズとナノ粒子との衝突回数を増やすことが重要なポイントとなる。ビーズ同士の剪断エネルギーの上限は 1 次粒子を



a) $D_b=0.03\text{mm}$, $V_r=3\text{m/s}$



b) $D_b=0.03\text{mm}$, $V_r=6\text{m/s}$



c) $D_b=0.03\text{mm}$, $V_r=9\text{m/s}$

Fig. 4 XRD patterns of each peripheral speed by $D_b=0.03\text{mm}$

破壊しないエネルギーであること、下限は2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られる。

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及ぼす影響をX線回折パターン半価幅の変化から評価した。

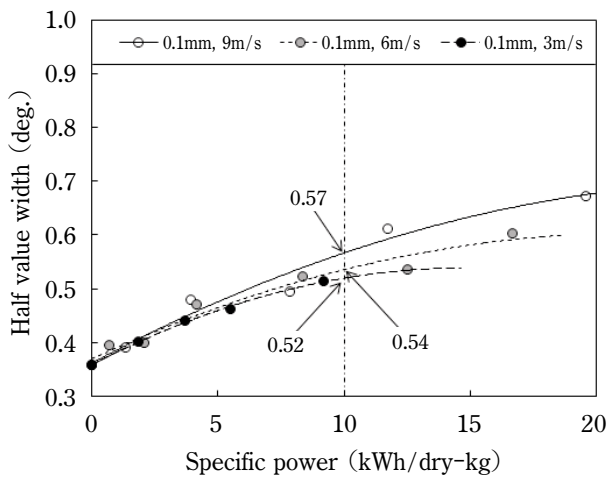
X線回折パターン一例として、 $D_b=0.03\text{mm}$ における各 V_r の時間経過によるX線回折パターンの変化をFig. 4に表した。 V_r が大きくなるほど粒子に対するダメージが大きくなり、経時的な半価幅増加の程度は大きくなっている。

これらのX線回折パターンから半価幅を読み取り、各 D_b と各 V_r による動力原単位と半価幅の関係をFig. 5に表した。

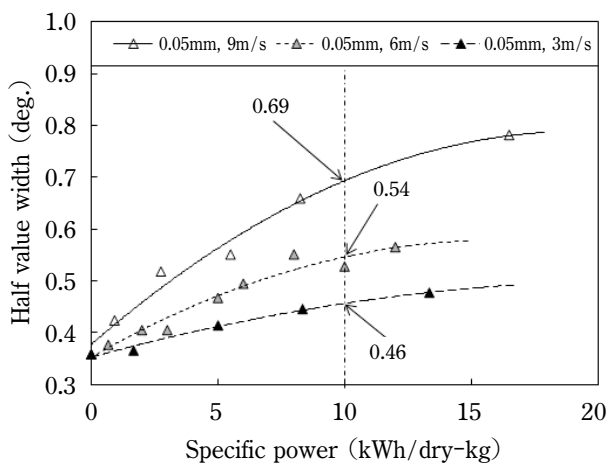
Fig. 5 a) は、 $D_b=0.1\text{mm}$ における各 V_r による動力原単位と半価幅の関係を表す。この中で、例えば、動力原単位 10kWh/dry-kg の半価幅は、 $V_r=9\text{m/s}$ では 0.57deg. 、 $V_r=6\text{m/s}$ では 0.54deg. 、 $V_r=3\text{m/s}$ では 0.52deg. と、動力原単位に対する半価幅の増加率は、 V_r が大きいくれいながら増加率は大きいものの、各 V_r による大きな差異は見られなかった。この理由として、 $D_b=0.1\text{mm}$ の場合では、 $V_r=3\text{m/s}\sim V_r=9\text{m/s}$ の範囲では、 V_r にかかわらず、1次粒子破壊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、 V_r 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. 5 b) に、 $D_b=0.05\text{mm}$ における各 V_r 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 10kWh/dry-kg の半価幅は、 $V_r=9\text{m/s}$ では 0.69deg. 、 $V_r=6\text{m/s}$ では 0.54deg. 、 $V_r=3\text{m/s}$ では 0.46deg. となった。上に述べた $D_b=0.1\text{mm}$ 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、 V_r によって著しく変化することが見られた。この原因は、 $D_b=0.05\text{mm}$ で $V_r=9\text{m/s}$ では、1次粒子破壊する剪断エネルギーを持ったビーズの個数は、 $D_b=0.1\text{mm}$ で $V_r=9\text{m/s}$ の場合よりも多く存在することにより、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、 $D_b=0.05\text{mm}$ で $V_r=6\text{m/s}$ 以下では1次粒子破壊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 V_r の低下とともに少なくなったため、 $D_b=0.1\text{mm}$ の場合と比較し、 V_r 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。

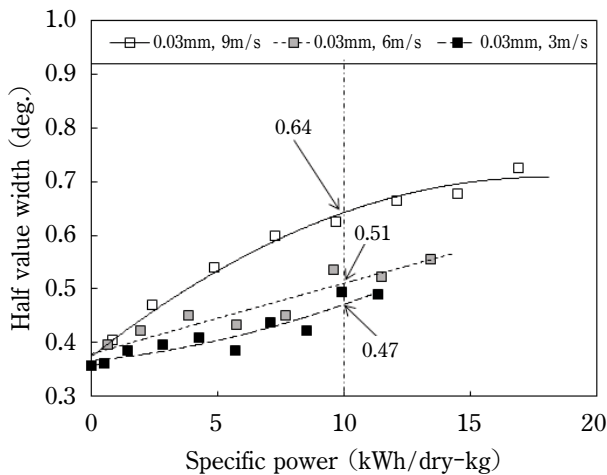
Fig. 5 c) に、 $D_b=0.03\text{mm}$ における各 V_r による動力原単位と半価幅の関係を表す。例えば、動力原単位 10kWh/dry-kg の半価幅は、 $V_r=9\text{m/s}$ では 0.64deg. 、 $V_r=6\text{m/s}$ では 0.51deg. 、 $V_r=3\text{m/s}$ では 0.47deg. と、



a) $D_b=0.1\text{mm}$



b) $D_b=0.05\text{mm}$



c) $D_b=0.03\text{mm}$

Fig. 5 Relation between specific power and half value width of each beads size and peripheral speed

$D_b=0.05\text{mm}$ 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 V_r に応じて、変化する傾向となった。

以上の結果を、**Table 3** に表わした。各 D_b および

Table 3 Half value width (deg.) of specific power =10kWh/dry-kg

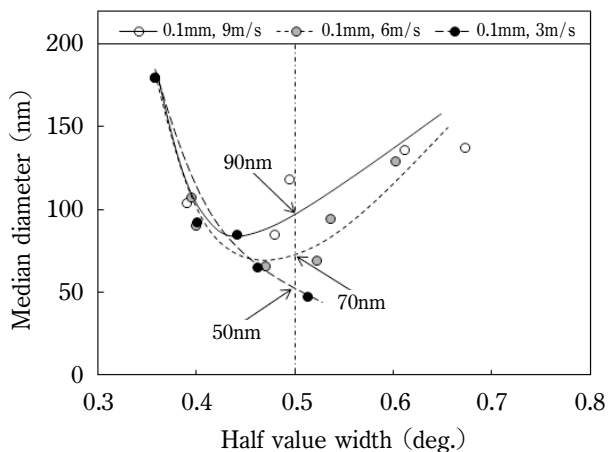
	$D_b=0.1\text{mm}$	$D_b=0.05\text{mm}$	$D_b=0.03\text{mm}$
$V_r=9\text{m/s}$	0.57	0.69	0.64
$V_r=6\text{m/s}$	0.54	0.54	0.51
$V_r=3\text{m/s}$	0.52	0.46	0.47

各 V_r 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。 $D_b=0.1\text{mm}$ の場合は、 $V_r=3\text{m/s} \sim V_r=9\text{m/s}$ の範囲では、 V_r にかかわらず、1次粒子破壊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、 V_r による動力原単位当たりの半価幅の増加率は大差がないと考えられる。一方、 $D_b=0.05\text{mm}$ は、 $D_b=0.1\text{mm}$ と異なり、 $D_b=0.05\text{mm}$ で $V_r=9\text{m/s}$ では、1次粒子破壊する剪断エネルギーを持ったビーズの個数は、 $D_b=0.1\text{mm}$ で $V_r=9\text{m/s}$ より多く存在しているために、 $D_b=0.1\text{mm}$ で $V_r=9\text{m/s}$ 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。 $V_r=6\text{m/s}$ 以下では1次粒子破壊する剪断エネルギーを持ったビーズの割合が V_r に応じて少なくなるため、 V_r に応じた動力原単位当たりの半価幅の増加率の差が大きくなったと考えられる。 $D_b=0.03\text{mm}$ は、 $D_b=0.05\text{mm}$ 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、 $D_b=0.05\text{mm}$ とほぼ同様の傾向となった。

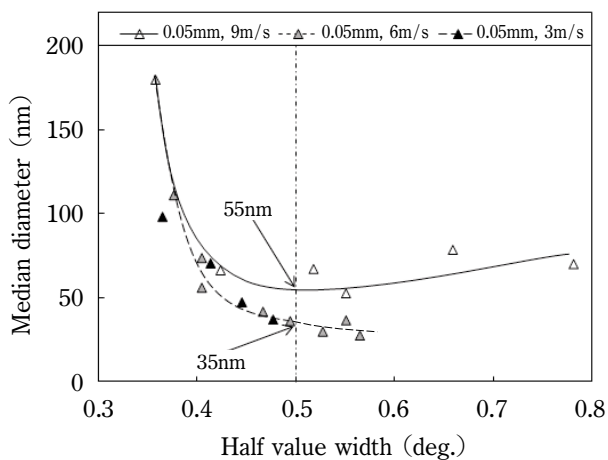
3. 3 粒子結晶性と粒子径の関係による評価

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 D_b ごとに、各 V_r による半価幅とメジアン径の関係を **Fig. 6** に表わした。

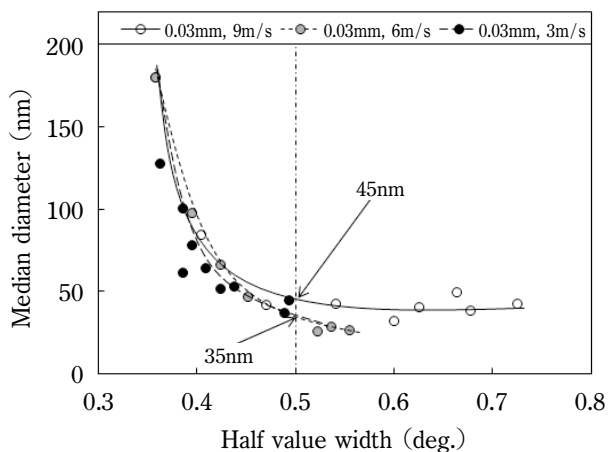
Fig. 6 a) に、 $D_b=0.1\text{mm}$ における各 V_r による半価幅とメジアン径の関係を表す。ここで半価幅 0.5 deg. に注目すると、 $V_r=9\text{m/s}$ ではメジアン径 90 nm 程度、 $V_r=6\text{m/s}$ ではメジアン径 70 nm 程度、 $V_r=3\text{m/s}$ ではメジアン径 50 nm 程度となった。同じ半価幅でも、メジアン径が異なることから、 V_r によって異なる分散形態になっていると考えられる。 V_r の大きな場合は、1次粒子破壊により表面修飾されていない粒子表面がより多く現れ、再凝集の程度がより多くなっていると推測される。一方、 V_r が小さい場合は、大きな V_r に比較し、粒子破壊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。 $D_b=0.1\text{mm}$ における V_r 変化によるナノ粒子の粒子破壊による表面状態および形状の変化については、今後更



a) $D_b=0.1\text{mm}$



b) $D_b=0.05\text{mm}$



c) $D_b=0.03\text{mm}$

Fig. 6 Relation between half value width and median diameter of each beads size and peripheral speed

に調べていく予定である。

Fig. 6 b) に、 $D_b=0.05\text{mm}$ における各 V_r 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、 $V_r=9\text{m/s}$ ではメジアン径 55 nm 程度、 $V_r=6\text{m/s}$ および $V_r=3\text{m/s}$ ではメジアン径

Table 4 Median diameter (nm) of half value width = 0.5deg.

	$D_b=0.1\text{mm}$	$D_b=0.05\text{mm}$	$D_b=0.03\text{mm}$
$V_r=9\text{m/s}$	90	55	45
$V_r=6\text{m/s}$	70	35	35
$V_r=3\text{m/s}$	50	35	35

35 nm となった。 $D_b=0.1\text{mm}$ の場合と状況は異なり、 $V_r=9\text{m/s}$ では、少し再凝集による粒子径増加傾向は見られるが、 $V_r=6\text{m/s}$ と $V_r=3\text{m/s}$ とではほとん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、 $D_b=0.05\text{mm}$ では同等の分散挙動を示すことが分かった。

Fig. 6 c) に、 $D_b=0.03\text{mm}$ における各 V_r 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、 $V_r=9\text{m/s}$ ではメジアン径は 45 nm、 $V_r=6\text{m/s}$ および $V_r=3\text{m/s}$ ではメジアン径は 35 nm となった。 $V_r=9\text{m/s}$ では $D_b=0.05\text{mm}$ よりも再凝集の程度は、更に少なくなった。また、 $V_r=6\text{m/s}$ および $V_r=3\text{m/s}$ ではメジアン径は 35 nm となり、 $D_b=0.05\text{mm}$ と同様の分散挙動を示した。

以上の結果を、Table 4 に表わした。各 D_b および各 V_r 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。 $D_b=0.1\text{mm}$ では、 V_r 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、 V_r の低い方が再凝集の少ない状態となった。一方、 $D_b=0.05\text{mm}$ では、 $V_r=9\text{m/s}$ では少し再凝集傾向が見られ、 $V_r=6\text{m/s}$ と $V_r=3\text{m/s}$ 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。 $D_b=0.03\text{mm}$ も $D_b=0.05\text{mm}$ と同様の傾向で、 $V_r=9\text{m/s}$ では、 $D_b=0.05\text{mm}$ より再凝集の程度は少なくなり、 $V_r=6\text{m/s}$ と $V_r=3\text{m/s}$ では再凝集はなく、 $D_b=0.05\text{mm}$ 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、 V_r および D_b 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剪断エネルギーの最適化が必要となる。

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、ウルトラアベックスミルでは出来なかった $V_r=6\text{ m/s}$ 以下の設定での V_r および D_b 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、 $D_b=0.03\text{ mm}$ で $V_r=6\text{ m/s}$ 、次いで、 $D_b=0.05\text{ mm}$ で $V_r=6\text{ m/s}$ 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、 V_r および D_b によるビーズ同士の剪断エネルギーとビーズの個数による粒子との衝突回数最適化が重要なポイントとなる。また、 $D_b=0.1$

mmの比較的大きなビーズを使用しても、 $V_r=3\text{ m/s}$ 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。これより、今回開発した2軸ビーズミルは、超微粒子酸化チタン以外の結晶への影響を与えない分散を目的にした多くのナノ粒子分散に対して有効な装置であると考えられる。

[謝辞] 本研究は、科研費基盤研究A (No.22246099)の助成を受けたものである。

References

- 1) Purwanto, A, 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) Inkyo, M. and T. Tahara : "Dispersion of Agglomerated Nanoparticles by Fine Beads Mill", *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **41**, 578-585 (2004)
- 3) Inkyo, M., 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) Yoden, H. 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) Takeda, M., 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) Joni, I. M., A. Purwanto, F. Iskandar and K. Okuyama : "Dispersion Stability Enhancement of Titania Nanoparticles in Organic Solvent Using a Bead Mill Process", *Ind. & Eng. Chem. Research*, **48**, 6916-6922 (2009)
- 7) Takebayashi, K., 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)