

◆特集 ナノテクノロジーが化学技術を支援する

ビーズミルを用いた 低ダメージ・均質ナノ分散技術

北川 章次^{*1)}，千田 浩司^{*2)}，竹林 賢^{*3)}，田原 隆志^{*4)}，山口 郁^{*5)}，茨城 哲治^{*6)}

1. 緒言

ビーズミルは、社会の要求に合わせてさまざまな変化を遂げることで、化粧品、電子材料、顔料、医薬品、食品といった多くの製造環境に適応してきた。近年では、微小ビーズ（100 μm 以下ビーズ）に対応した遠心分離式ビーズミルを用いることで、粒子をナノ化し新たな機能を付加することができるようになった。ここで、粒子のナノ化の目的は、異種類粉体の混合性、光学特性および比表面積増加による反応性の向上などである¹⁾。製品例として、紫外線遮蔽用化粧品、積層セラミックコンデンサー（MLCC）、インクジェット顔料およびカラーフィルター顔料などがある。

昨今では、これらの製品のさらなる性能向上を目的に、粒子径はさらに微小化する傾向がある。これにより、従来よりも粒子が壊れやすくなり、均質な分散が難しくなっている。これらの要求に応えるには、衝撃力を抑えて粒子破壊を抑制し、さらに均質な衝撃力をかける技術が必要である。そのため、微小ビーズを使用できるのみでなく、低ダメージで均質な分散ができるビーズミルが必要である。

2. 当社のビーズミル開発への取り組み²⁾

電子業界などでの電子機器の小型化、高性能化に伴い、要求される材料粉も微細な粒子が求められるようになってきた。当社は、このような産業界のニーズに合わせて、さまざまなビーズミルを開発してきた。（図1参照）まず、1985年に当時最小サイズの0.3mmビーズに対応したスリット分離式ビーズミルのアベックスミル（AM）を開発した³⁾。AMは、サブミクロン粒子までの粉碎機として、セラミックス、有機顔料、ペースト状食品などの粉碎に適していた。

しかし、電子材料や顔料分野のナノ分散ニーズが高まってきたため、さらに微小なビーズが使用できる新しいビーズミルの開発に着手し、1995年に世界で初めて、遠心力でビーズ分離を行うウルトラアベックスミル（UAM）を開発した⁴⁾。UAMは世界最小サイズの15 μm ビーズを使用することができ、当時のナノ分散ニーズに対応することができた。UAMを使用することで、従来のビーズミルでは、サブミ

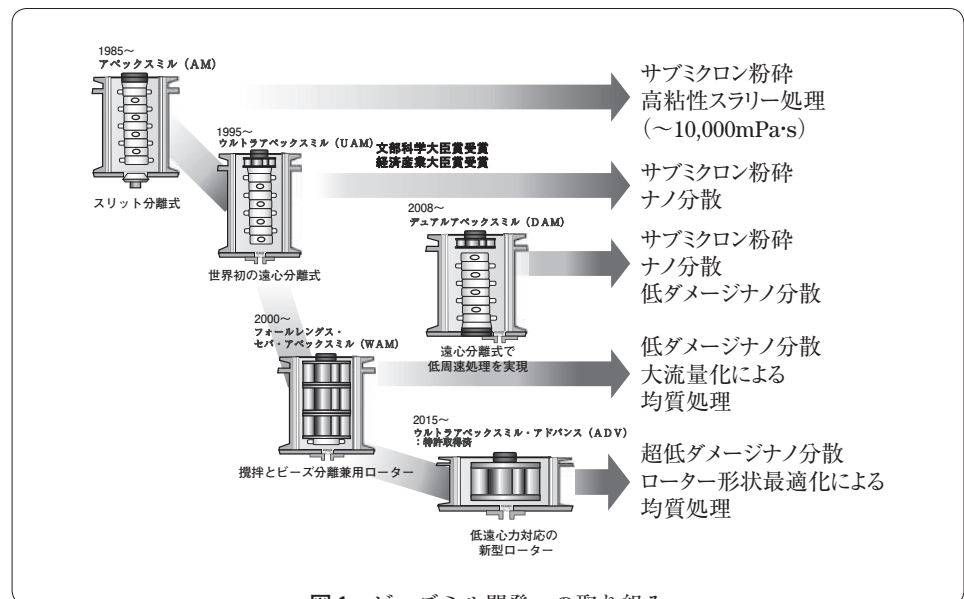


図1 ビーズミル開発への取り組み

*1) Akitsugu KITAGAWA
*1-6) (株)広島メタル&マシナリー (旧寿工業(株))
ケムテックカンパニー
〒737-0144 広島県
呉市広白岳 1-2-43
TEL：0823-73-1135
FAX：0823-73-1182
*1) E-mail：a.kitagawa@hiroshimamm.com
URL：http://www.hiroshimamm.com

クロン程度までの微細化が限界であった粒子を100nm以下までナノ化できるようになり、さまざまな製品の品質改善に貢献した。例として、インクジェット顔料の高精細化、液晶カラーフィルター顔料のコントラスト向上、紫外線遮蔽用酸化チタンの適用範囲拡大などがある。

しかし、近年では、粒子を単にナノ化するだけでなく、粒子特性の維持、粒子ダメージによる再凝集・ゲル化などの問題を解決できる新しいビーズミルが求められていた。さらに、有機顔料のコントラスト向上などのニーズでは、粒度分布の均質化も同時に求められていた。そこで、ビーズ攪拌機能を付加した大型セパレーターを採用したフォルレンジス・セパ・アベックスミル(WAM)を2000年に開発した。WAMは、大型セパレーターの効果による大流量運転ができ、ビーズミルへの時間当たりの循環回数を増やすことで、短時間で均質な分散ができる装置である。つぎに、微小ビーズで低ダメージ分散ができるデュアル・アベックスミル(DAM)を2008年に開発した。DAMは、高いビーズ分離能力を維持しつつ、低周速でビーズを攪拌できるため、低ダメージ分散ができる。

さらに、今後に予想されるさらなる低ダメージニーズに対応するため、ウルトラアベックスミル・アドバンス(ADV)を2015年に開発した。ADVは、ビーズが粒子に与える衝撃力を低下させることで、低ダメージ分散ができ、スラリー流れを均質化させることで、均質な分散もできる。

3. 低ダメージ分散対応ビーズミルへの取り組み

3-1. 二軸独立駆動式ビーズミル DAM の開発

低ダメージ分散には、遠心分離式ビーズミルを用いて、50 μ m以下の微小ビーズを使用する必要がある⁵⁾。ただし、微小ビーズの使用にはビーズ分離部の高遠心力維持のため、遠心分離ローターを高周速で運転する必要がある。遠心分離ローターと攪拌ローターが同軸である従来のビーズミルでは、攪拌ローター周速を低減できず、粒子への衝撃力が低減できないため、低ダメージ分散ができなかった。そこで、二軸独立駆動式ビーズミルであるDAMを開発した。DAMは、遠心分離ローターと攪拌ローターの駆動軸を分離することで、遠心分離ローター周速を維持したまま、攪拌ローター周速を低減できるため、弱攪拌ができる装置である。従来の遠心分離式ビーズミルでは、最低周速が6m/sであったのに対して、2m/sまで低下させることができる。これに

より、ビーズが粒子に与えるダメージを低減でき、ダメージを嫌うナノ分散の新しい処理技術を実現できた。例えば、DAMを使用することで、MLCC材料として使用される250nm程度のチタン酸バリウムを粒子破壊なく、分散することができる。さらに、従来の高周速にも対応しているため、一台でさまざまな処理目的に対応できる。そのため、強粉砕から低ダメージ分散まで幅広い用途に使われることもあり、また、開発用実験機としてのニーズも多い。

3-2. ナノ分散の将来ニーズに対応するビーズミル ADV の開発

これからは、次世代MLCCの100nm以下のチタン酸バリウムの結晶性維持やNiなどの金属の粒子形状維持を目的とした低ダメージ分散、インクジェット顔料の高精細化のための狭い粒度分布を目的とした均質分散の必要性が認識されている。これらのニーズに対応するため、低ダメージ化と均質化を両立したADVの開発を行った。

ADVの開発方針の一つである低ダメージ化のために、ビーズ分離と攪拌機能を両立したローターを採用した。ローター径を拡大し、遠心力を低下させ、高周速でもビーズが粒子に与える衝撃力を低減させることで、低ダメージ分散ができる。ADVは、高周速でも低ダメージ分散ができるため、高周速化によりビーズと粒子の接触頻度を維持でき、分散速度の低下を防止する効果がある。さらに、局部的に過大な衝撃力の発生を防ぐため、ローター形状をプレート状のシンプルな形状にし、衝撃力の分布を小さくした。また、ローター高を低くし、スラリー流速を上下方向に均一化させることで、粒子の滞留時間を均一にし、より均質な分散ができるようにした。

本技術にとって、最も重要な技術要素はビーズ分離性能である。低ダメージ分散を行うには、微小ビーズを低遠心力で分離することが必要であるため、遠心分離部の構造を改善し、従来の半分の遠心力でビーズ分離をできるようにした。

4. 実験

本実験では、粒子へのダメージを嫌う材料の代表例として、紫外線遮蔽材向けの酸化チタンと次世代MLCC向けのチタン酸バリウムの処理例を示す。DAMでは、酸化チタンを、また、ADVでは、チタン酸バリウムの処理実験を行った。ADV試験では、標準的な微小ビーズミルであるUAMとの比較も実施した。

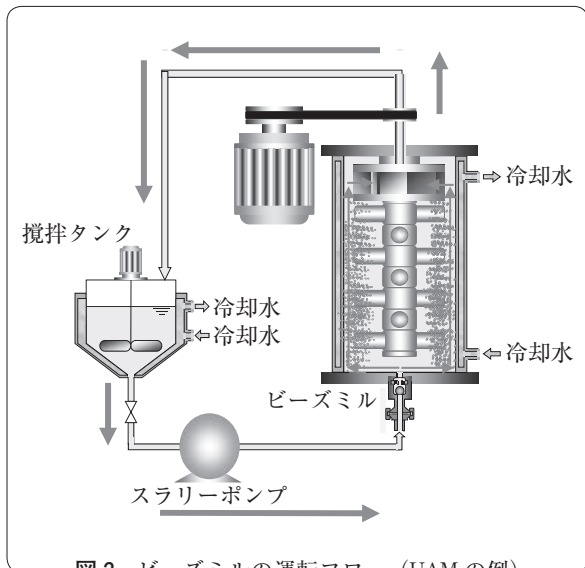


図2 ビーズミルの運転フロー (UAMの例)

実験室サイズの装置を用いた実験であり、装置容積は、DAMでは600mlであり、UAMでは170ml、ADVでは160mlを使用した。評価用試料は、低ダメージ分散例として、一次粒子径15nmの酸化チタンおよび一次粒子径200および300nmのチタン酸バリウムを用いた。本実験では、微小ビーズとして代表的な30~50 μ mのものを用いて実験を行った。

図2に実験での周辺機器を含めた装置構成を示す。まず、装置内に原料スラリーとビーズを充填し、攪拌ローターによりビーズを攪拌し流動化させる。その後、装置下部より原料スラリーを供給する。原料スラリー中粒子がビーズと接触することにより、粉碎・分散が行われる。微粒化されたスラリーは、遠心分離ローターによりビーズと分離され、スラリーのみが装置外に排出される。

粒度分布の分析には、サブミクロン領域の測定に(株)堀場製作所製のLA-950、ナノ領域の測定に日機装(株)製のMICROTRAC UPA-150を用いた。

4-1. DAMを用いた低周速化による低ダメージ分散 (紫外線遮蔽用酸化チタン)

近年、紫外線の有害性の認識が高まってきたため、

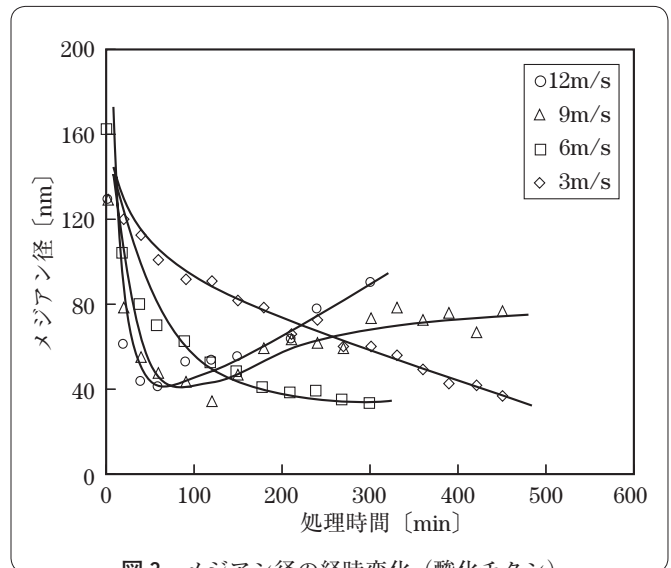


図3 メジアン径の経時変化 (酸化チタン)

紫外線遮蔽化粧品の需要が高まってきている。紫外線遮蔽化粧品は、透明化による、紫外線遮蔽効果の向上と化粧品としての適用範囲拡大が求められている。したがって、粒子は可視光波長よりも微細化させることで、透明化することから、100nm以下の酸化チタンスラリーの分散が求められている⁶⁾。ただし、酸化チタンのナノ粒子は強い衝撃力を与えると、粒子破壊により再凝集が発生し、透明性が低下するという問題があった。紫外線遮蔽を効果的に行うには、粒子破壊を抑えた低ダメージ分散を行うことで、透明性の高い酸化チタンスラリーを用いる必要がある。

本実験においては、DAMで酸化チタン (一次粒子径: 15nm) を3m/s, 6m/s, 9m/s, 12m/sの4種類の周速における比較実験を行った。

酸化チタンの分散状況を確認するために、粒度の経時変化を確認した。各周速において、メジアン径の経時変化を図3に示す。9m/sと12m/sの処理では、約40nmまでメジアン径が低下した。しかし、それ以降は、メジアン径が上昇し、最終的に約80nmまで上昇した。一方、3m/sと6m/sの処理では、メジアン径が徐々に低下を続け、最終的に約

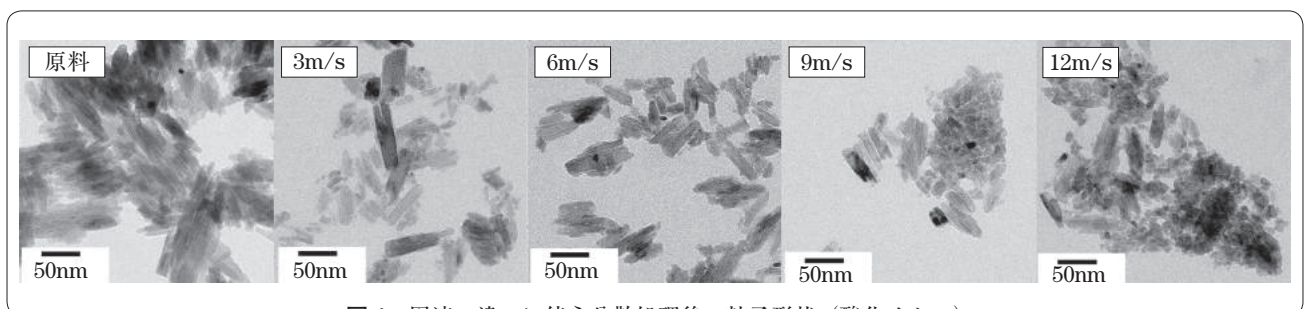


図4 周速の違いに伴う分散処理後の粒子形状 (酸化チタン)

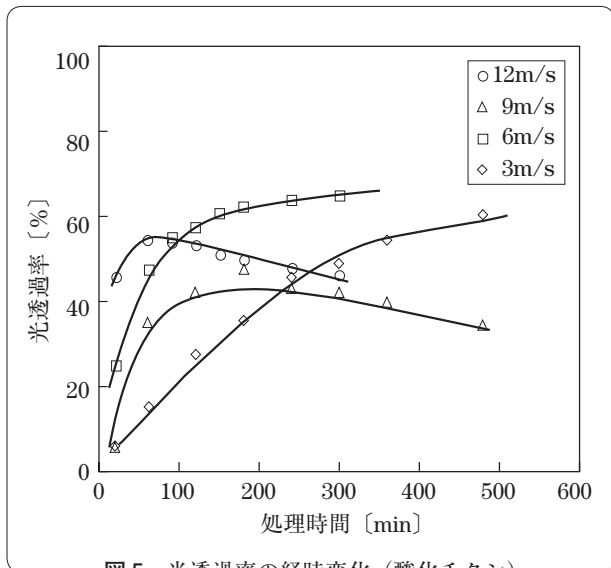


図5 光透過率の経時変化 (酸化チタン)

40nm まで低下した。この結果において、高周速では、低周速と異なり、凝集体の再形成による粒度上昇が観測された。これらの粒度の推移から考えると、粒子破壊が発生したことで、再凝集が発生し、粒度が大きくなったと推定される。

TEM 写真を撮影し、粒子破壊および分散状況を観察した。図4のTEM写真に示されるように、3m/s と6m/s の処理では、粒子破壊がほとんど確認されないのに対して、9m/s と12m/s の処理においては、破壊された微細粒子が原因で凝集体を形成していることが確認された。したがって、3m/s と6m/s の処理においては、粒子破壊なく分散が進んでいるのに対して、9m/s と12m/s の処理では、粒子破壊が顕著であることがわかった。TEM観察では、粒度の推移で想定された通りの粒子破壊に伴う再凝集が観察された。

スラリー中粒子の分散状況が、製品特性に与える影響を調査するため、スラリーの光透過率を測定し

た。光透過率の経時変化を図5に示す。9m/s と12m/s の処理では、凝集体の生成に伴い、光透過率が低下することが確認された。一方、3m/s と6m/s の処理では、光透過率は徐々に増加を続けた。紫外線遮蔽用の酸化チタンには、粒子破壊が起こらない低周速で分散処理することにより、光透過率を維持した分散処理が必要だとわかった。この結果から、6m/s 以下の低周速で、衝撃力を抑制することが、粒子破壊を嫌うナノ粒子の分散処理に効果的であることがわかった。

4-2. ADV を用いた分散速度を維持した低ダメージ分散 (MLCC 用チタン酸バリウム)

チタン酸バリウムは、強誘電体であることから、誘電体デバイスを支える主要な材料である。近年の急速な電子デバイスの小型化・高性能化の進展により、誘電体材料も微細化する傾向がある⁷⁾。チタン酸バリウムは、強い衝撃力を与えると粒子表面が損傷することで、焼結安定性が低下するため、微小ビーズによる低ダメージ分散技術が重要である⁸⁾。

本実験においては、従来のチタン酸バリウム (一次粒子径: 300nm, チタン酸バリウム A) と、近年用いられている微細なチタン酸バリウム (一次粒子径: 200nm, チタン酸バリウム B) をUAM とADV を用いて分散実験を行った。

チタン酸バリウム A の処理においては、50 μ m ビーズを使用し、UAM で周速 8m/s, ADV で周速 12m/s の2条件で比較実験を行った。

チタン酸バリウム A の分散状況を確認するために、粒度の経時変化を確認した。UAM とADV の処理におけるメジアン径の経時変化を図6に示す。UAM では、周速 8m/s で処理を行ったが、ADV の周速 12m/s と同様の分散速度となった。これは、UAM (ピン)

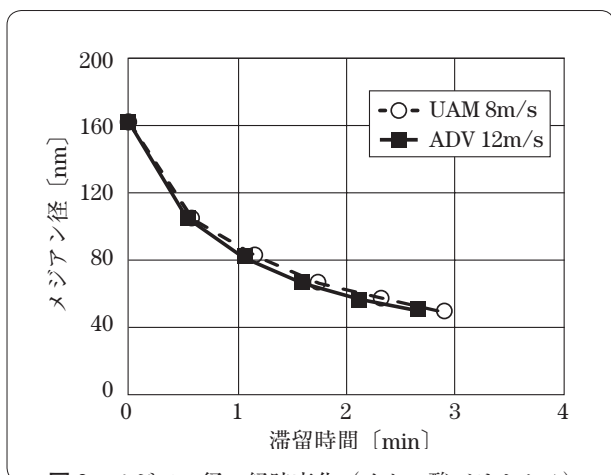


図6 メジアン径の経時変化 (チタン酸バリウム A)

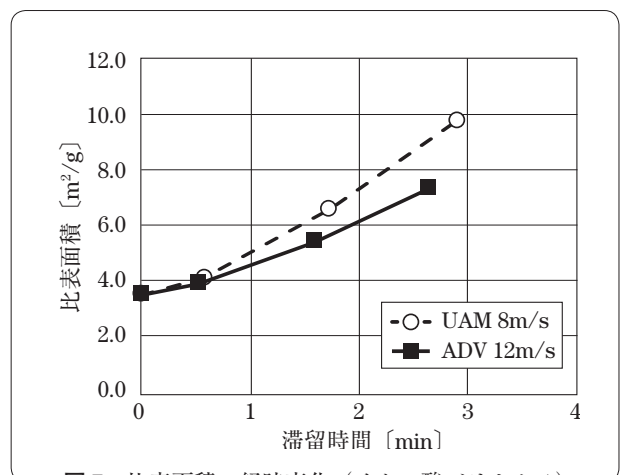


図7 比表面積の経時変化 (チタン酸バリウム A)

と ADV (プレート) のビーズ攪拌ローター構造の差による影響と考えられ、ADV のビーズ攪拌ローターの方が高周速でも衝撃力が抑制できていると推定される。

一次粒子から発生する微細破片の発生状況を確認するために、比表面積を測定し、粒子破壊状況を確認した。比表面積の経時変化を図 7 に示す。

UAM の方が低周速であるにも関わらず、ADV の方が比表面積の増加が緩やかな結果となった。この結果は、ADV が UAM よりも微細破片の発生が少ないことを示しており、ADV を用いることで、一次粒子破壊を伴わない分散処理ができることがわかった。

次に、ADV による処理が粒子破壊の少ないことを確認するため、さらに微細なチタン酸バリウム B を用いて、UAM と ADV の比較実験を行った。

TEM 写真を撮影し、粒子破壊状況を観察した。図 8 の TEM 写真に示されるように、UAM で処理したものは、粒子破壊により生じたと思われるチタン酸バリウムの破片が多数確認されたが、ADV 処理では破片はほとんど確認されなかった。より微細な粒子では、ADV の粒子破壊の抑制効果がより明確に観察された。これらの結果より、ビーズ攪拌ローター径を拡大し、高周速で低遠心力の分散を行うことが、分散速度を維持した低ダメージ分散に有効であることがわかった。

5. 結論

当社は、湿式分散において、さらなる微細粒子化が進行すると予見し、微小ビーズを活用できるビーズミルの開発を進め、世界で初めて 100 μm 以下の微小ビーズ対応のビーズミル (ウルトラアベックスミル (UAM)) を発売した。UAM は、さまざまな業界で活用され、2000 年以降のナノ分散の技術発展に大きく貢献してきた。それ以降も、当社はナノ分散の発展に伴うさらなる粒子の微細化および用途の多様化に対応する新しい装置と処理方法の開発を進めてきた。

最近では、従来よりも微細な数十 nm クラスの材料の処理ニーズが増加しており、微粒子の低ダメージ分散および均質分散をターゲットとして装置開発を行ってきた。その中で、処理の均質性を高めたフォールレンジス・セパ・アベックスミル (WAM) を

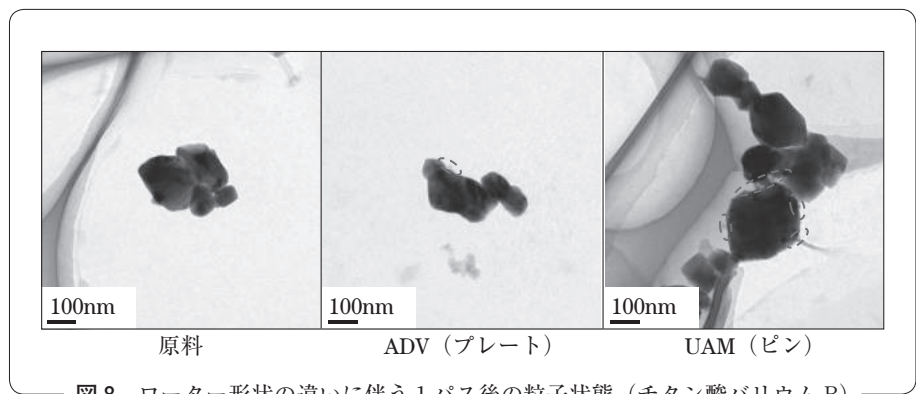


図 8 ローター形状の違いに伴う 1 パス後の粒子状態 (チタン酸バリウム B)

商品化し、また、従来装置には達成できなかった低ダメージ分散に対応するデュアル・アベックスミル (DAM) を商品化した。これらの開発により、従来のビーズミルでは対応できない熱線遮蔽材、チタン酸バリウム、電池材料の分散への対応が可能となった。

さらに、今後に予想されるさらなる粒子の微細化に対応するため、超低ダメージ均質分散に対応するウルトラアベックスミル・アドバンス (ADV) を開発した。ADV は、100nm 以下のチタン酸バリウムや高コントラスト顔料および金属ペーストの分散を販売ターゲットとしている。

当社は、今後ともナノ分散の分野で、多様化するニーズに応えるべく、さらなる製品粒子の微粒化および低ダメージ分散に対応できるビーズミルの装置および処理技術の開発を行っていく所存である。

〈参考文献〉

- 1) 先端粉碎技術と応用, (社)日本粉体工業技術協会編, 1
- 2) 北川章次, 田中進也, 千田浩司, 田原隆志, 北風 俊哉, 茨城哲治: “新素材製造に対応するビーズミルを用いたナノ分散処理技術紹介”, 化学装置, 3, 39-44 (2017)
- 3) 水沼誠一郎, 田原隆志: “超微粉碎機「アベックスミル」の開発”, 化学装置, 2, 78-81 (1993)
- 4) Mitsugi Inkyo, Takashi Tahara, Toru Iwaki, Ferry Iskandar, Christopher J. Hogan Jr., Kikuo Okuyama: “Experimental investigation of nanoparticle dispersion by beads milling with centrifugal bead separation”, Journal of Colloid and Interface Science, 304 (2006), 535-540
- 5) 院去貢, 田原隆志: “微小ビーズを用いたビーズミルにおける凝集ナノ粒子の分散”, J. Soc. Powder Technol, Japan, 41, 578-585 (2004)
- 6) 本間茂継: “化粧品開発に用いられる紫外線防御素材”, J. Soc. Cosmet. Chem. Jpn. 特集総説 48 (1) 2-10 (2014)
- 7) 保科拓也, “チタン酸バリウムナノ粒子の構造と巨大誘電特性の発現機構” 日本結晶学会誌, 51. 300-305 (2009)
- 8) 中尾修也, “積層セラミックコンデンサー (MLCC) の動向とその原料技術の現状” Vol.8 No.10 952-956 (2016)