

ビーズミルによるナノ粒子分散技術

アシザワ・ファインテック(株)
微粒子技術研究所
石井 利博

1. はじめに

機能性材料には、金属材料やセラミックス、高分子材料などがあり、その種類は多い。機能性材料にナノ粒子を使用することで新たな機能が期待できる。例えば、金属酸化物のような高屈折率材料を薄膜化する場合、透明性に粒子径が大きく影響する。材料の機能性は、原材料の粒子径や粒子径分布、凝集状態に依存すると考えることができる。

最近、材料機能の高度化を目的に、原材料のサブミクロン以下の微細化とその分散に関する研究が盛んになっている。微粒子の生成方法は原材料に機械的（物理的）エネルギーを加えて微細化するブレイクダウンと、原子、イオンあるいは分子を化学反応により、その組み立て、成長を制御することにより微粒子とするビルトアップとに大別できる。現在、工業的に最も利用されている方法はブレイクダウンに属する粉砕法である。さらに、粉砕法は乾式法と湿式法に分類できる。乾式法は伝統的方法であるが、粉砕できる粒子限界径が大きいなどの問題により、ナノメートルサイズの微粒子の生成には向かないと考えられている。それに対して、湿式法が期待を集め、その中でもビーズミルが注目されている。また、ビーズミルの粉砕機能だけでなく、溶媒に対する原材料の高分散化機能にも注目

が集まっている。これは、ビルドアップにより合成されたナノ粒子は凝集力が非常に強く凝集体を形成しやすいため、ナノ粒子として使用するためには1次粒子まで解砕し、分散状態を維持する必要があるからである。ここでは、ナノ粒子を生成する装置であるビーズミルの特徴やビーズミルを用いた分散技術について説明する。

2. ビーズミルの分散原理

ビーズミルは、媒体であるビーズが充填されたベッセルと呼ばれる円筒容器内で、攪拌部材であるアジテータを回転させ、ビーズを攪拌し、その衝撃力や剪断力により、スラリー中の凝集体を分散する装置である。粉体と溶媒を混合したスラリーは、ポンプにより連続的にベッセル内に送液される。そして、ベッセル内で分散されたスラリーは、ベッセルの出口でセパレータによりビーズと分離され

吐出する。ビーズミルの原理のイメージ図を図1に示す。このビーズミルを分散工程で使用することで、ナノ粒子を効率良く生成することができる。

3. ビーズミルの運転方法

ビーズミルの運転方法には、バッチ方式とスラリーを連続的にベッセルに送液し、目的の粒子径にするためにパスを繰り返すパス方式、ホールディングタンクを設けて、ポンプ、ビーズミルおよびホールディングタンクで循環系を形成させる循環方式がある。

バッチ方式はパス方式では不可能な粒子径まで微細化しなければならないときに用いられることが多い²⁾。ポンプや配管などの付帯設備が不要であるが、生産能力はタンクまたはベッセルの大きさに依存するため、変量生産に向かない。多品種少量生産向けである。

パス方式は大量生産向けで、易分散性

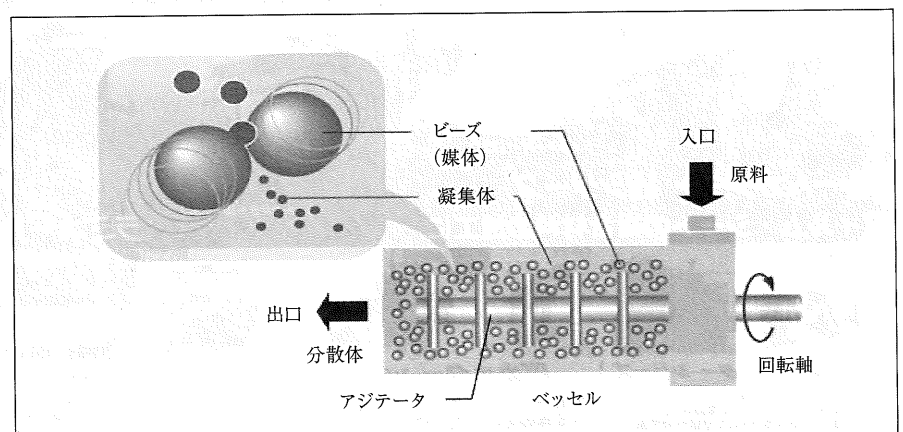


図1 ビーズミルの原理（イメージ図）

お問い合わせ

ishii@ashizawa.com

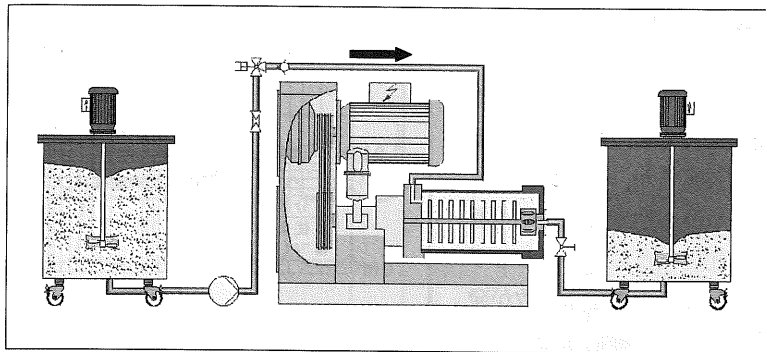


図2 パス方式 (イメージ図)

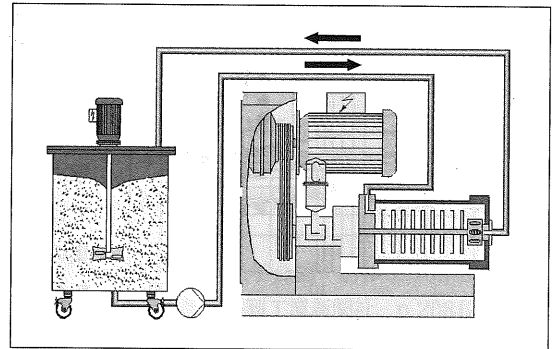


図3 循環方式 (イメージ図)

のスラリーで用いられている。パス方式のイメージ図を図2に示す。供給量を少なくし、1パス当たりの処理時間（滞留時間）を長くしても到達粒子径には限界があるので、1パスで目標粒子径に到達しないスラリーには、パス回数を重ねる多重パス処理を行う。多重パス処理は、1パスごとにスラリーを受けるタンクとスラリーをビーズミルに供給するタンクを交換し、目標粒子径までパスを行う。この多重パス処理では、1パスごとにタンクを切り替えるので作業性が悪い。また、ビーズミルを複数台直列に設置し、パスを行う多連パスもあるが、この方式は2～3台程度まで連続処理が可能であり、さらには、使用するビーズ径をビーズミルごとに順次小さくすることで分散の効率化が可能となるメリットがあるが、パス回数が増えるとビーズミルの台数も増えるので、設備費用が大きくなるデメリットもある。

循環方式は作業性が良く、処理時間の長い難分散性のスラリーに適する。循環方式のイメージ図を図3に示す。ビーズミルにおいて、粒子をより細かく、粒子径分布をよりシャープにするためには、同じ滞留時間であれば1パスよりパス回数を増したほうがよい。同じ滞留時間でパス回数を増やすためには、大流量での運転が必要になる。このため、ベッセルやアジテータの形状、スラリーとビーズを分離するセパレータなどを改良・開発

したことで、大流量での循環運転が可能になった。大流量循環運転では、パス回数を増やすことができ、スラリー中のすべての粒子がミル内を多重パスするので、分散効率が向上し、微細でシャープな粒子径分布が得られる。また、分散は時間とともに進行するため、粒子径コントロールや自動化運転を可能にし、運転中に分散の進行状況の確認や添加剤などの添加も任意に行える。さらに循環方式では、1パス当たりの滞留時間が短いため、ビーズミル内でのスラリーの温度上昇が少ない。ホールディングタンクやクーラーなどで外部冷却を行うことで、スラリーの温度制御や低温処理が可能となる。

4. ビーズミルの分散効率に影響を与える因子

ビーズミルの分散効率に影響を与える因子として、ベッセルやアジテータの形状、運転条件、スラリーの固形分濃度や粘度などがある。ここでは、ベッセルやアジテータの形状を同一とし、スラリーの固形分濃度や粘度を一定にした場合で、ビーズミルの運転条件を変化させたときの分散効率について説明する。ビーズミルの運転条件の因子には、ビーズ径やビーズ充填率、アジテータ周速がある。

(1) ビーズ径
分散効率に影響を与える運転条件の因子として、ビーズ径の影響は大きい。

ビーズの因子には、ビーズ径、ビーズの比重および材質などがあり、原料粒子径、目標粒子径、凝集体の硬さ、スラリー粘度、比重などにより使用するビーズを選択しなくてはならない。

ビーズミルで用いられるビーズ径は0.03～2.0 mmであるが、ナノメートルサイズへの分散を目的とする場合には、微小ビーズを選択する必要がある。原料粒子径の大きさや凝集体の凝集状態にもよるが、使用するビーズ径は小さい方が分散体粒子径は小さくなり、エネルギー効率も向上する。一般に、ナノメートルサイズまでの分散には0.1 mm以下の微小ビーズが使用される。これは、単位体積当たりのビーズの個数はビーズ径の3乗に反比例するため、微小ビーズを使用することによりビーズの個数が増え、ビーズ同士の接触点が多くなるので、スラリー中の粒子がビーズと接触する確率が高くなるからである。ナノメートルサイズへの分散には、粒子とビーズの単位時間当たりの衝突回数を増加させることが重要である。

ビーズ径の選択の目安としては、原料最大粒子径の10～20倍のビーズ径を使用する必要がある。また、ビーズ径の約1/1,000が分散体のメディアン径の目安となる。メディアン径 ($X_{0.5}$) とは、粒子径分布を積算分布で表現した場合、50%を与える粒子径である³⁾。

ここで、二酸化チタンをビーズ径を変

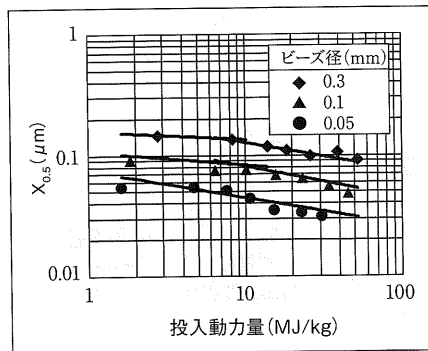


図4 ビーズ径の違いによる投入動力量と $X_{0.5}$ の関係

えて分散した場合の分散効率を調べた。ビーズ径の違いによる投入動力量と $X_{0.5}$ の関係を図4に示す。図4から、ビーズ径が小さいほど低投入動力量で微細化が可能になることが分かる。原料粒子径や凝集状態により、ビーズ径の選定は必要であるが、基本的に微細化を目的とする場合は微小ビーズを選択することで分散効率が向上する。

(2) ビーズ充填率およびアジテータ周速

一般的に、ベッセルへのビーズ充填率は70~90 vol%、アジテータ周速は6~15 m/sに設定される。ビーズ充填率やアジテータ周速は、ベッセルやアジテータの形状、運転方法に適した値があるが、ビーズ充填率が高く、アジテータ周速が速い方が分散速度は速くなる。これは、ビーズ充填率が高くなることで、ビーズの個数が増え、ビーズ同士の接触頻度が高くなることとアジテータ周速を速くすることで、ビーズに伝達される運動エネルギーが大きくなり、さらには、アジテータの回転数が多くなることから、ビーズ同士の接触頻度が増えるためである。しかし、ビーズ充填率を高くし、アジテータ周速を速くすることで、スラリーの発熱、ビーズおよびミル内部の部材の摩耗が大きくなることが予想されるため、発熱や摩耗を考慮した運転条件を決定する必要がある^{4), 5)}。

5. 過分散とマイルド分散

(1) 過分散

従来のビーズミルでは、微細化させるために滞留時間を長くし、粒子に強い衝撃力や剪断力を与えるが、対象物によっては、異常なスラリー粘度の増加や再凝集の発生、微細化されたにもかかわらず粉体の特性や機能が低下する過分散が発生する。これは、粒子が線結合や点結合で緩やかに凝集している場合でも1次粒子を粉砕するほどの過剰なエネルギーを投入していたためである。過剰なエネルギーが投入されると1次粒子は粉砕され、新生表面に活性部位が生じるからである。すなわち、1次粒子の粉砕が過分散の主要な原因となる。

(2) マイルド分散

過分散を防止するためには、ビーズの運動エネルギーを制御する必要がある。その制御方法としては、ビーズ径を小さくする、ビーズの比重を低くする、アジテータ周速を遅くするなどがある。このように、エネルギーを制御しながら分散することで過分散を起ささない分散方法をマイルド分散と呼ぶ。マイルド分散は、粒子にダメージを与えず、粒子の特性や機能を向上させる分散方法である。この方法では、粒子に与えるエネルギーが低いので、粒子表面の活性が抑えられ、粒子が再凝集することなく安定して分散するため、分散剤などの使用量を少なくすることができる。さらには、粒子形状の変化やメカノケミカル効果による結晶構造の変化を防止できる。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が適している。

ここで、平均1次粒子径 $0.006 \mu\text{m}$ (カタログ値)の光触媒用のアナターゼ型二酸化チタンを従来の分散とマイルド分散とで分散した時の投入動力量と $X_{0.5}$ の比較を図5に示す。この二酸化チタンは凝集していて、スラリー化した時の $X_{0.5}$ は0.80

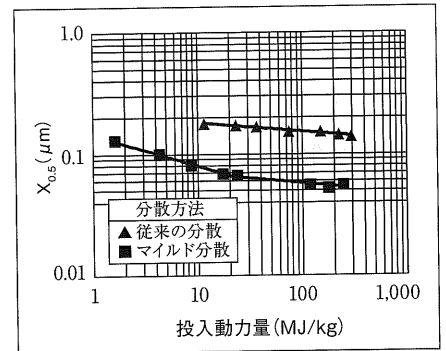


図5 従来の分散とマイルド分散の投入動力量と $X_{0.5}$ の比較

μm (実測値)であった。すなわち、この場合には1次粒子が小さく、凝集体の凝集構造は比較的大きな凝集性を持った小さな凝集粒子になっている。図5から、従来の分散では $X_{0.5}$ は約150 nmで飽和に達しているが、マイルド分散では低投入動力量で微細化が進むことが分かる。 $X_{0.5}$ は、従来の分散では原料の凝集体が解砕されて小さくなるものの、過分散によって再凝集を生じ、その後、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低いため、1次粒子のダメージを抑えることで再凝集を防ぎ、わずかな投入動力量でも、従来の分散より $X_{0.5}$ が小さく、分散性の高い状態を得ることができた。また、従来の分散とマイルド分散で処理して得た二酸化チタンのX線回折図を図6に示す。図6では、従来の分散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。従来の分散では、二酸化チタンに与えたエネルギーが高いため、結晶構造がアモルファス化しているのに対し、マイルド分散を行ったものは、二酸化チタンに与えたエネルギーが低いため、結晶構造が変わらないことが分かる。ここで、従来の分散で生成したコンタミネーションはジルコニアであり、ビーズの摩耗によって生じたものと考えられた。このジルコニウム成分は蛍光X線分析によっても検出されている。こ

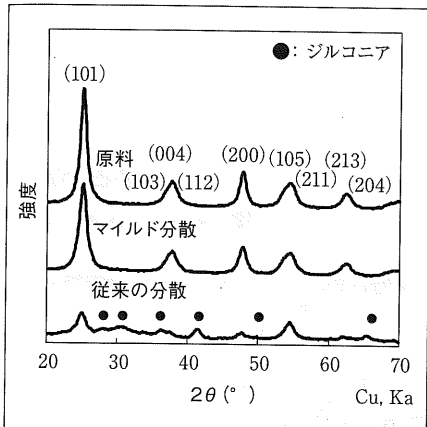


図6 従来の分散とマイルド分散で処理して得た酸化チタンのX線回折図

のようにビーズミルには、装置からのコンタミネーションの生成という課題もあるが、マイルド分散を行うことで、無駄なエネルギーを抑え、高いエネルギー効率で分散ができるので、摩耗やコンタミネーションの防止・低減になる⁶⁾。

6. ナノ粒子分散大量生産用ビーズミル

粉碎は主にビーズと粒子間に働く摩擦と剪断力の複合的な作用によって行われ、分散はビーズが流れの中で移動する際に生じる速度差による剪断力と自転しているビーズの角速度差から発生する回転剪断力によって行われると考えている。従来のビーズミルは、アジテータの高周速で発生する遠心力によりビーズがベッセル内壁へ押し付けられる力とアジテータとベッセル内壁間に生じる速度差による剪断力を利用しているため、ベッセル内壁近傍とアジテータ部分とは力の不均一が生じ、力の強い部分で粒子はダメージを受けやすく、再凝集の原因となり、ナノメートルサイズへの分散は不可能だった。

写真1に示すナノ粒子分散大量生産用ビーズミルは、アジテータにより発生する遠心力をベッセル内壁への押し付け力でなく、ビーズをコントロールした流れ

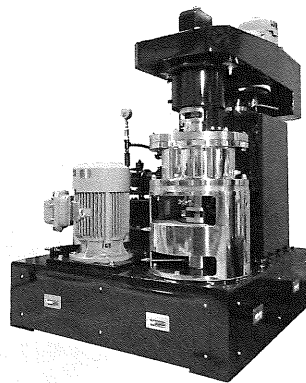


写真1 ナノ粒子分散大量生産用ビーズミル

により、均一な力の分布にすることで、粒子に適切な剪断力を付加できる技術を確認し、高度なナノ粒子生成を可能とした。また、別駆動速心分離機構を付与することによりビーズ分離と分散力を独立できるため、幅広い運転条件設定ができる⁷⁾。ナノ粒子分散大量生産用ビーズミルは、高分散が可能なビーズミルである。

7. おわりに

一般に、ビーズミルの分散効率は機械的条件（運転条件、形状条件）で変化し、特に微小ビーズを使用することで分散効率は飛躍的に向上する。しかし、分散効率は原料粒子径の大きさや凝集体の凝集状態によっても強く影響されるので、運転条件の設定には注意が必要である。

過分散させないために粒子に与えるエネルギーを制御するマイルド分散は、粒子に与えるエネルギーが小さいため、結晶のひずみや粒子表面の活性が抑制されるので、粒子が再凝集することなく安定して分散させることができ、メカノケミカル効果による分散粒子の結晶構造の変化が防止・抑制できるというメリットがある。

最適な分散処理を行うためには、製造プロセスや対象物の特性に合わせた装置の選定が重要になるが、分散処理にビーズミルを使用することで、微粒子を効率良

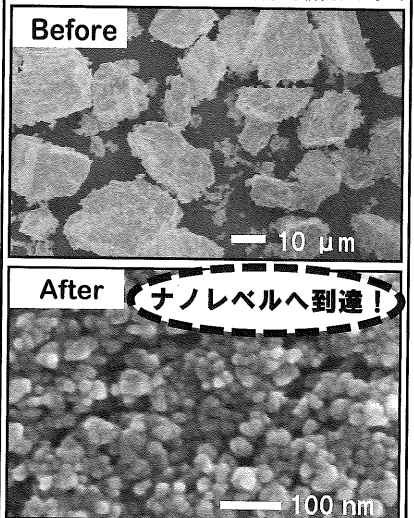
く生成することが可能になる。

<引用文献>

- 1) 先端高機能材料, エヌジーティー, p.13 (2001)
- 2) 粉体工学会編: 粉碎・分級と表面改質, エヌジーティー, p.65 (2001)
- 3) 粉体工学会編: 粉体工学用語辞典第2版, 日刊工業新聞社, p.208(2000)
- 4) 石井利博、橋本和明: *J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, **85**, 4, p.144 (2012)
- 5) 石井利博、橋本和明: *J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, **85**, 9, p.357 (2012)
- 6) 針谷 香、橋本和明: *J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, **79**, p.136 (2006)
- 7) 田村崇弘: 新概念のビーズミルによるナノ粒子分散技術の革新, *コンバーテック*, **40**(12), 90-93(2012)

湿式も、乾式も。
微粉碎・分散なら、
アシザワ・ファインテック

粉碎例: 炭酸カルシウム



微粒子技術で“新しい可能性の共創”

アシザワ・ファインテック株式会社

本社・実験室

〒274-8572 千葉県習志野市茜浜1-4-2

TEL 047-453-8111

http://www.ashizawa.com