

平成21年度研究助成報告（兼、終了報告）

研究題名	AFMによるナノ粒子物性評価とナノ粒子分級技術の開発
研究期間	平成20年4月1日～平成22年3月31日
研究機関・所属 研究者名	広島大学大学院工学研究院 物質化学工学部門 助教 山本 徹也

1. 平成21年度研究成果の概要

平成21年度は、ビーズミル分散した粒子について、粒子径が小さいほどゼータ電位の絶対値が大きくなるゼータ電位の粒子径依存性発現機構について AFM を用いて調べた。直径 1.7 μm のシリカ粒子を先端に接着し、コロイドプローブとした。AFM コンタクトモードを用い、ビーズミルで使用する粒子径 100 μm のガラスビーズを雲母表面に固定させ、これにプローブ先端のシリカ粒子を水中で摩擦させることにより、ビーズミル内で起こっているビーズと粒子の摩擦現象を再現する操作を行った。その後表面電位が既知である雲母表面と粒子の相互作用を測定した。この一連の実験手順を繰り返し行った。得られたフォースカーブは、DLVO 理論から導かれるフォースカーブに粒子表面電位をパラメータとしてフィッティングさせ、摩擦前後でのシリカ粒子表面電位の変化を計測した。その結果、摩擦の回数を増加させると、ゼータ電位の絶対値が上昇することが分かった。すなわち粒子とビーズとの摩擦により表面電位が上昇することが明らかになった。摩擦により、粒子表面が帯電したり、クリーニングされたりするが表面電位上昇の原因であると考えられる。また粒子径の小さいもの程、ビーズミル分散によって表面電位が短時間で上昇することが期待される。逆に粒子径の大きい粒子については、表面積が大きいので全表面が上昇されるまで時間を要する。それ故、上昇時間に差が生じ、粒子径依存性が現れたと想定される。

2. 助成期間内での研究成果の概要

1. はじめに

製品の品質の向上を図る上で、材料の均質化は重要である。微粒子は材料として用途が広く、幾多もの製造プロセスに関わっており、その粒子径分布をシャープにすることが直接最終製品の品質を向上させることに繋がる。これまで工場では、乾式サイクロンを用いて不要物を除去していた。しかし、近年のナノ粒子に対するニーズが高まるにつれて、サイクロンでは扱えないナノ粒子の分離・分級技術の開発が望まれている。ナノ粒子の分級には、ナノ粒子の分散が必要であり、ビーズミルがナノ粒子分散に大きな成果をあげており、この分散方法を利用した粒子分級プロセスの開発が妥当である。本研究では、ビーズミル分散したナノ粒子固有の物性を AFM により明らかにし、それを活用したナノ粒子分級技術の開発を目的とした。

2. 遠心分離機を利用したナノ粒子分級システム

一般的に湿式法で調製した微粒子の精製には遠心分離機が用いられており、遠心分離機による微粒子の分級を試みた。本研究では、最も一般的な粉体であるシリカ粒子を分級の対象としたため、分散操作も必要となってくる。ナノ粒子の分散には、ビーズミルのような湿式分散装置が有効であるため、このビーズミルと遠心分離機を組み合わせたシステムで(Fig.1)シリカ粒子の分級を行った。Fig.2は、遠心分離機部の寸法図及び、その内部へ供給されるスラリーに剛体回転を与えるための羽根を示している。従来の方法では、Fig.2(b)に示す四枚羽根が使われていたが、高速回転場では遠心分離機部の内部に空隙が発生しやすく、分級性能の低下を引き起こしていた。これを改善するために羽根中心部に円筒を取り付けて空隙を抑制し、その内径を変化させた。内径を大きくすることでスラリーの滞留時間は短くなりマイナスの要素ではあるが、沈降距離が短くなる効果の方が大きいため分離径が小さくなった(Fig.3)。本実験では 20000 rpm という高速回転によって形成された遠心場により、200 nm 粒子の分級が可能であることが分かった。しかしながら、遠心分離機は、装置内に粗粉が堆積するため連続運転が不可能であり、また超高速回転場を形成するための多大なエネルギーと危険性を伴う。そこで新規分級装置を開発するために、ビーズミル分散した粒子固有の物性に着目した。

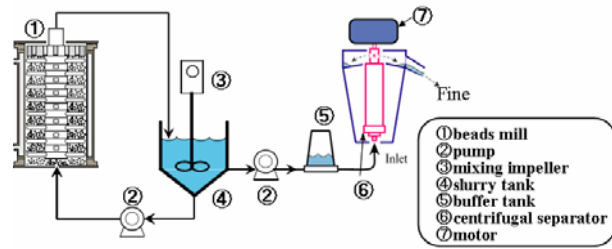


Fig.1 Classification system using bead mill and centrifugal separator.

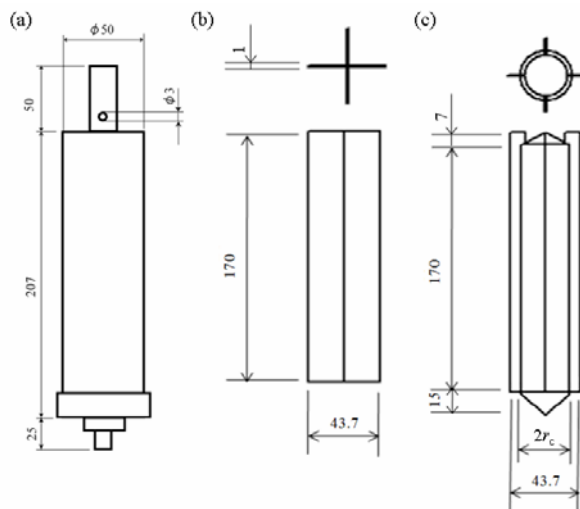


Fig.2 Details of: (a) the centrifugal separator; (b) the conventional blade; (c) the cylindrical blade.

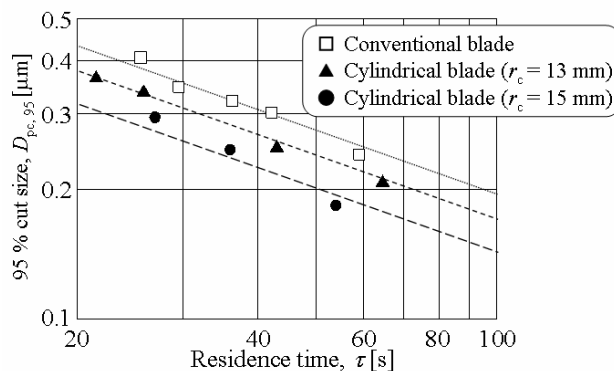


Fig.3 Relationships between residence time and 95% cut size for the three blades.

3. AFMによるビーズミル分散した粒子の物性調査

前節でビーズミル分散処理を行ったシリカナノ粒子を遠心分離機により分級し、200 nm粒子の

分級が可能であることが分かった。この時、回転数、スラリー供給流量などの操作条件を変化させることで、得られる微粉の中位径をコントロールすることができる。このようにして調製した中位径の異なる微粉スラリーのゼータ電位を測定した。Fig.4 は、そのスラリーの中位径とゼータ電位の関係について調べた結果である。 $t_m = 0$ min は、ビーズミルを使用しないで分散させた場合を意味する。 $t_m = 0, 90$ min の場合は、ゼータ電位は、粒子径依存性を強く示していないことが分かる。しかし、 $t_m = 30$ min では、中位径が小さいほどゼータ電位の絶対値が大きくなる傾向にある。この原因について、直径 1.7 μm のシリカ粒子を先端に接着したコロイドプローブとAFMコンタクトモードを用いて調べた。ビーズミルで用いる粒子径 100 μm のガラスビーズを雲母表面に固定させ、これにプローブ先端のシリカ粒子を水中で摩擦させることにより、ビーズミル内で起こっているビーズと粒子の摩擦現象を再現する操作を行い、その後表面電位が既知である雲母表面と粒子の相互作用を測定した。この一連の実験手順を繰り返し行った(Fig.5 (a))。得られたフォースカーブは、DLVO理論から導かれるフォースカーブに粒子表面電位をパラメータとしてフィッティングさせ、摩擦前後でのシリカ粒子表面電位の変化を計測した。結果をFig.5(b)に示す。

グラフの横軸には、摩擦の繰り返し回数をとっており、これはビーズミル処理に要する時間に相当すると考えられる。摩擦の回数が増加すると、ゼータ電位の絶対値が上昇しており、粒子とビ

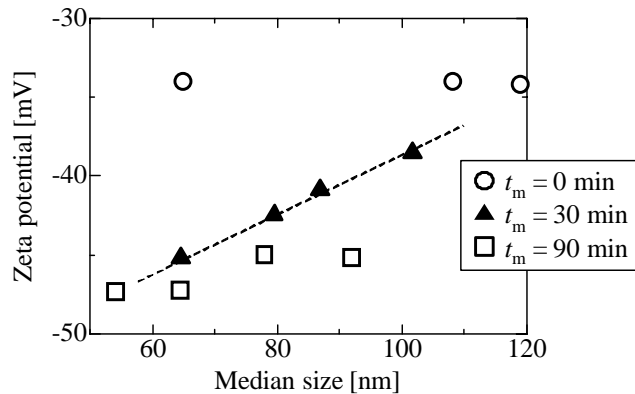


Fig.4 The relationship between medium size and zeta potential of the particles subjected to bead milling for $t_m = 0, 30,$ or 90 min.

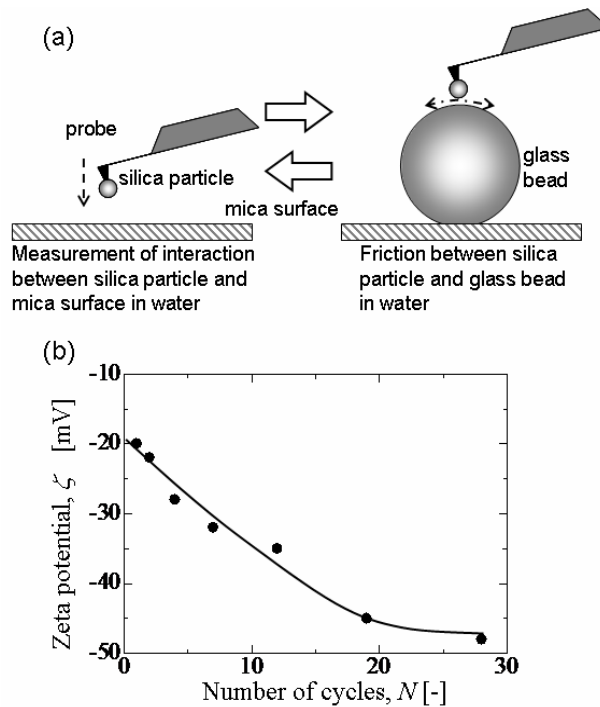


Fig.5 Friction between silica particle and glass bead: (a) schematic representation of the experimental procedure used for measurement of the force curves by AFM; (b) influence of the number of friction cycles on the zeta potential estimated by application of DLVO theory.

ーズとの摩擦により表面電位が上昇することを明らかにした。摩擦により、粒子表面が帯電したり、クリーニングされたりするが表面電位上昇の原因であると考えられる。 t_m の増加に伴いゼータ電位の絶対値が上昇する理由について明らかにした。また $t_m = 30$ minのスラリーのゼータ電位が粒子径依存性を示すことに関しては、粒子径の小さいもの程、ビーズミル分散によって表面電位が短時間で上昇することが期待される。逆に粒子径の大きい粒子については、表面積が大きいので全表面が上昇するまで時間を要し、 $t_m = 30$ minでは完全に上昇しきれていない状態にあると想定される。それ故、上昇時間に差が生じ、粒子径依存性が現れたと想定される。このようにビーズミル分散の処理時間によって、粒子径間で粒子表面電位に差が生じることが分かり、この物性を利用した新規分級装置の開発を試みた。

4. 電気泳動を利用したナノ粒子分級システム

Fig.6(a)は、粒子の電気泳動を利用した分級装置の概略図である。装置上下に電圧が印加できる構造になっており、天板側が正極である。入り口部には、シリカ粒子を水中に分散したスラリーと水の供給口を設け、三層構造にし、一番下の層からスラリーを装置内へポンプを使って送る。残りの二層の入り口からは水を送り、総流量 300 mL/minにした。なお、三つの入り口の流速は、おのおの線速が等しくなるように送液ポンプにより調節した。出口部については仕切りを設け、電気泳動度の大きい粒子は仕切りの上側へ、小さい粒子は下側で回収される。例え

ばFig.4 に示した $t_m = 30$ minのスラリーを原料とした場合、装置上側出口からは微粉、下側出口からは粗粉を含むスラリーが回収されることになる。7.5 Vの電圧を印加した時の部分分離効率曲線をFig.7(b)に示す。Fig.4 に示した特性を有する $t_m = 0, 90$ minのスラリーは部分分離効率が粒子径に対して変化が見られず、分級できていないことが分かる。一方、 $t_m = 30$ minのスラリーは、他のスラリーと比べてゼータ電位が粒子径依存性を示すことから、およそ粒子径が 200 nmより小さい領域に対して、分級できていることが分かる。本分級実験に要した電圧が 7.5 Vであることから、本手法は省エネルギー対策として有効であると言える。また装置内部での粒子の堆積はなく、連続運転が可能であることが分かった。これらの結果は、ナノ粒子の分級について遠

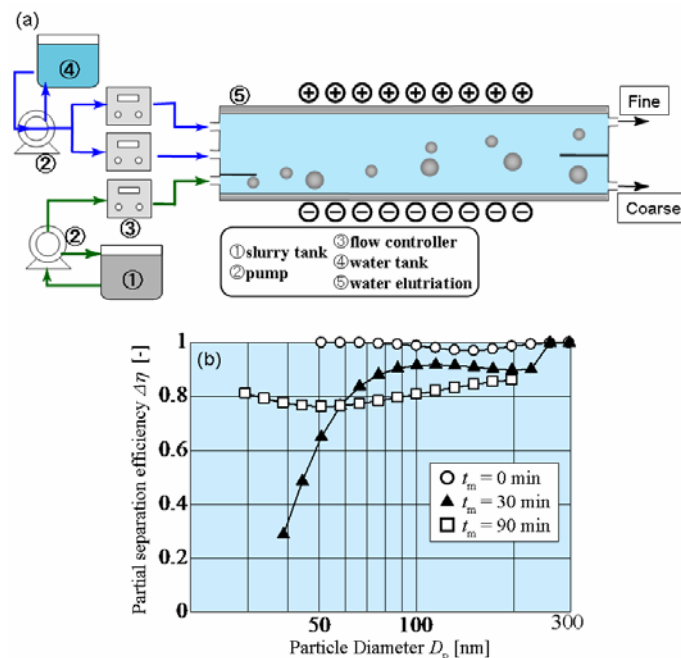


Fig.6 Classification of silica particles with electrophoresis (a) experimental system of classification apparatus with electrophoresis (b) influence of milling time on partial separation efficiency.

心分離機が抱える問題点を解決したことを意味している。

5. おわりに

特にナノ粒子の分級に関しては、ビーズミルにより分散したシリカナノ粒子の固有の物性と電場を利用することにより遠心場を利用しない分級が可能となった。Fig.6(a)に示した電気泳動型分級装置は、流れ方向に直交した直流電場を鉛直方向に印加するタイプであり、この方法には、粒子が重力の影響を受けて沈降する、沈降した粒子が装置底部の電極に接触し表面電位が変化するという問題点(Fig.7(a))がある。これらが分級精度の低下を引き起こしているものと想定される。今後は、これらの問題点を解消するために、Fig.7(b)に示すような流れ方向に直交した直流電場を水平方向に印加する装置の設計を行い、分級性能の更なる向上を図り、分離径について100 nmを切ることを目標にする。更にこの装置の完成度を高めることにより、ナノ領域の標準粒子作製に適用したいと考えている。

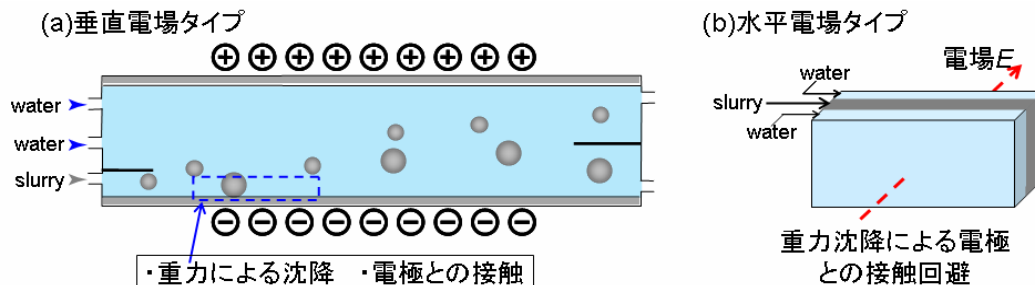


Fig.7 Comparison between classification apparatuses with vertical and horizontal electrical fields.

また、これまで行ってきた分級の機構は、粒子径間の沈降速度、電気泳動移動度の差に基づくものであり、粒子の物性を詳細に調べることは新規分級技術の開発には欠かせない基礎研究であると言える。このため、AFMを用いた粒子の表面形態観察、表面間力測定に関する詳細な基礎研究についても継続して進めていきたい。

最後に、本助成によりナノ粒子分級技術の開発に向けて、力強い一歩を踏み出すことができ、また粒子物性に関する基礎研究を行うことができた。この場を借りて、粉体工学情報センターに厚く御礼申し上げます。

3. 研究発表

学術論文

1. “Effect of inner structure of centrifugal separator on particle classification performance”

掲載紙・巻・頁: Powder Technology, **192**, pp 268–272 (2008)

著者: 山本 徹也, 渡部 奈津子, 福井 国博, 吉田 英人

2. “Classification of Particles Dispersed by Bead Milling using Electrical Field-Flow Fractionation”

掲載紙・巻・頁: Journal of Chemical Engineering of Japan, **42**, pp 720–727 (2009)

著者: 山本 徹也, 原田 吉隆, 福井 国博, 吉田 英人

3. “AFM investigation of the surface properties of silica particles dispersed by bead milling”
掲載紙・巻・頁: Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects,
accepted (2010)

著者: 山本 徹也, 原田 吉隆, 福井 国博, 吉田 英人

口頭発表

1. 遠心分離機内部構造が分級性能に及ぼす影響
化学工学会第 40 回秋季大会, 東北大学, 2008 年 9 月
山本 徹也, 渡部 奈津子, 福井 国博, 吉田 英人
2. 遠心分離機内部構造が分級性能に及ぼす影響
粉体工学会 2008 年度秋期研究発表会, 幕張, 2008 年 10 月
山本 徹也, 渡部 奈津子, 福井 国博, 吉田 英人
3. (優秀発表賞受賞) ビーズミル分散を利用した電気泳動型ナノ粒子分級装置の開発
第 11 回化学工学会 学生発表会, 岡山大学, 2009 年 3 月
原田 吉隆, 山本 徹也, 福井 国博, 吉田 英人
4. ビーズミル分散を利用したナノ粒子分級装置の開発
化学工学会 第 74 年会, 横浜国立大学, 2009 年 3 月
山本 徹也, 原田 吉隆, 福井 国博, 吉田 英人
5. (依頼講演) ビーズミル分散を利用した電気泳動型ナノ粒子分級装置の開発
2009 年度 第 1 回 粉体操作に伴う諸現象に関する勉強会, 滋賀, 2009 年 7 月
山本 徹也
6. 低電圧電気泳動法によるナノ粒子の分級
粉体工学会 2009 年度秋期研究発表会, 大阪, 2009 年 10 月
山本 徹也, 原田 吉隆, 福井 国博, 吉田 英人
7. ビーズミル分散を利用した粒子表面電位の制御
化学工学会 第 75 年会, 鹿児島大学, 2010 年 3 月
山本 徹也, 原田 吉隆, 福井 国博, 吉田 英人
8. (依頼講演) AFM による微粒子生成・分散機構の解明と微粒子分級への応用
第 2 回気液固分散工学サロン, 鹿児島大学, 2010 年 3 月
山本 徹也