

機関番号：15401

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2009 ~ 2010

課題番号：21760610

研究課題名 (和文) 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

研究課題名 (英文) Development of Classification Apparatus for Nanoparticles Dispersed by Bead Milling with Electrophoresis

研究代表者

山本 徹也 (YAMAMOTO TETSUYA)

広島大学・大学院工学研究院・助教

研究者番号：10432684

研究成果の概要 (和文)：

ビーズミル分散装置により分散したシリカナノ粒子は、粒子径が小さくなるにつれて、そのゼータ電位の絶対値は高まるのが AFM (原子間力顕微鏡) を利用した研究により明らかになっている。この特性と Electrical Field Flow Fractionation の原理を利用した電気泳動型ナノ粒子分級装置の開発を行った。その結果、わずか 5 V の電圧を印可するだけで 50 ~ 200 nm のシリカ粒子の分級に成功した。

研究成果の概要 (英文)：

The purpose of the present study is to develop a new nanoparticle-classification technique to replace centrifugal separation method. The zeta potential of the particles in the slurry dispersed by bead milling exhibited clear size dependence, which was investigated in detail by AFM. That is, the zeta potential of the smaller silica particles was more negative than that of larger silica particles. Hence, the particles were classified using an EFFF system. Using a low applied potential of 5 V, the silica particles with the size from 50 to 200 nm were able to be classified. This method prevented deposition of negatively charged silica particles in the apparatus and allowed continuous operation.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2010年度	1,400,000	420,000	1,820,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,400,000	720,000	3,120,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・化工物性・移動操作・単位操作

キーワード：電気泳動, ナノ粒子, ビーズミル, 分級, ゼータ電位, CFD シミュレーション, AFM, EFFF

## 1. 研究開始当初の背景

近年の化石燃料枯渇化, 原油価格高騰にともない, エネルギー価格及び原材料費が急騰している。これらが製造業・産業界に与える影響は極めて大きく, 地球温暖化対策も含めた省エネルギー対策は急務である。本研究は,

原材料製造工程に必要な不可欠な分級操作を如何に装置負荷が小さく, 低エネルギーで行うかに焦点を当てた。分級の対象は, 昨今, 電子・電気製品の小型化・高性能化で活躍しているナノ粒子である。ナノ粒子の分級には, 超遠心場を利用した分級が試みられている

が、超遠心場の形成時に要する動力、高速回転による装置負荷、分離機内に粗粉が堆積するので連続運転が不可能といった問題点がある。

## 2. 研究の目的

本研究では研究背景で述べた問題点を解消するために、遠心力に替わりナノ粒子の電気泳動に着目し、電気泳動によるナノ粒子分級装置の開発を目的とする。

## 3. 研究の方法

ナノ粒子に対するニーズが高まるにつれて、乾式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、ナノ粒子の分散操作が必要であり、最近では湿式粉碎機ビーズミルがナノ粒子分散に大きな成果をあげている。よって、この分散方法を利用した粒子分級プロセスの開発を検討することが妥当である。本研究では、ビーズミルと遠心分離機を併用し、ナノ粒子固有の物性を明らかにし、明らかにしたナノ粒子の物性に基づいて新規ナノ粒子分級装置を開発することを目指した。

## 4. 研究成果

### ・ビーズミル分散した粒子の物性

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ている。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。図-1は、そのスラリーの中位径とゼータ電位の関係について示している。ここでビーズミル処理時間  $t_m = 0$  min は、ビーズミルを使用しないで分散させた場合とする。 $t_m = 0, 90$  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。

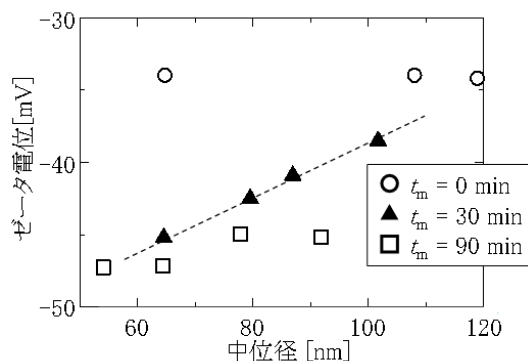


図-1 ビーズミル分散処理した粒子の中位径とゼータ電位の関係

また、中位径 64 nm のスラリーのゼータ電位とビーズミル処理時間との関係を図-2 に

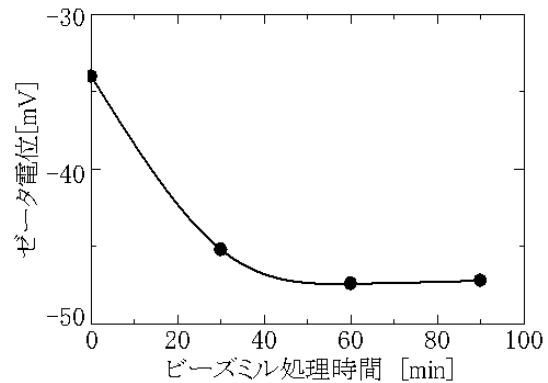


図-2 ビーズミル処理時間とビーズミル分散処理した中位径 64 nm 粒子のゼータ電位の関係

示した。ビーズミル処理時間の上昇に伴い、ゼータ電位の絶対値も上昇していることが分かる。

これらの現象のメカニズムを明らかにするために、原子間力顕微鏡 (AFM) を用いることとした。AFM は走査プローブ顕微鏡の一種であり、非常に鋭利な探針を先端に有するカンチレバーで観察対象物の表面を走査することにより分子レベルの解像度を有する像を得るための装置である。また、カンチレバーの先端に粒子を接着することで粒子表面間の相互作用を直接測定することができる。ここでは、直径  $1.7 \mu\text{m}$  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た。ビーズミルで用いる粒子径  $100 \mu\text{m}$  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シリカ粒子の相互作用を測定した。この一連の実験操作の模式図を図-3 に示す。この操作を摩擦サイクルと称し、繰り返し行った。測定によって得られた表面間の相互作用曲線は、水中で電荷を持つ粒子の周りに形成される電気二重層相互作用と普遍的な引力を考慮した DLVO 理論で説明される。この理論に従い、摩擦サイクルを経たシリカ粒子のゼータ電位を算出した。摩擦サイクル回数とシリカ粒子のゼータ電位の関

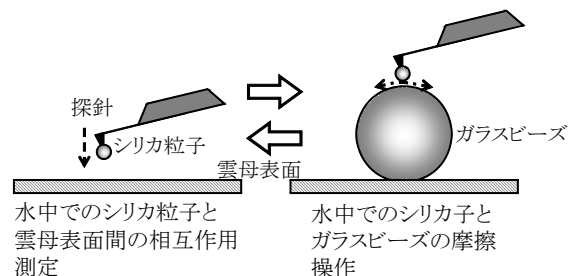


図-3 AFMによるシリカ粒子と雲母表面の相互作用測定とシリカ粒子とガラスビーズの摩擦操作

係を図-4 に示す。

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いることが分かる。このグラフの横軸が示す摩擦の繰り返し回数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ので、図-4 と図-2 は同じ傾向を示していると言える。つまり、粒子とビーズとの摩擦により表面電位が上昇する現象がビーズミル内で起こってい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推察される。ここまで、ビーズミル処理時間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考察してきた。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、その表面積が小さいので、ビーズミル分散によって表面電位がより短時間で上昇することが期待される。一方、粒子径の大きい粒子については、表面積が大きいので表面電位上昇効果が粒子全体に行き渡るまで時間を要し、 $t_m = 30$  min では完全に上昇しきれていない状態にあると推定される。それ故、粒子径間に表面電位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、次にこの物性を利用した新規分級装置の開発を試みた。

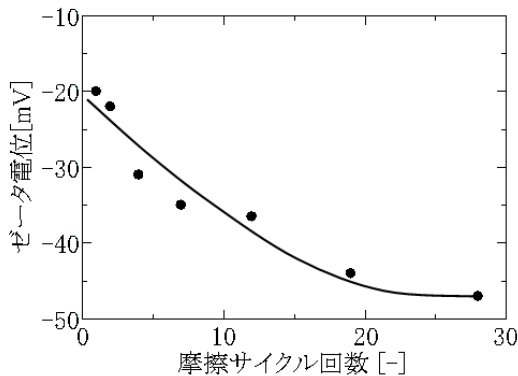


図-4 摩擦サイクル回数とシリカ粒子ゼータ電位の関係

## ・電気泳動型ナノ粒子分級装置の開発

### (a) 垂直電気泳動ナノ粒子分級装置

ビーズミル分散処理によって粒子のゼータ電位が粒子径依存性を示すスラリーに対して、電気泳動を利用した分級装置を試作した。垂直方向に電気泳動させるために装置上下に電圧を印加した。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。例えば図-1 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。装置の詳細については、発表論文 4 を参照されたい。7.5 ~ 15V の電圧を印加した時、部分分離効率  $\Delta \eta$  を算出し、 $\Delta \eta$  を縦軸に粒子径  $D_p$  を横軸に取った曲線（部分分離効率曲線）を図-5 に示す。およそ粒子径が  $0.2 \mu\text{m}$  より小さい領域に対して、分級できていることが分かる。低電圧ほどより小さな粒子を分級することができるのは、小さい粒子ほど電気泳動度が大きいので、僅かな電圧で微粉出口へ到達することができるからである。本分級実験に要した電圧が低いことから、本手法は省エネルギー対策としても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。

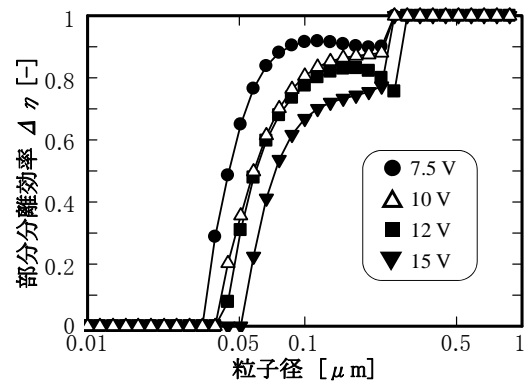


図-5 垂直電気泳動ナノ粒子分級装置の分級性能

一般に、部分分離効率曲線の傾きが鋭いほど、微粉と粗粉の分布の重なりが少なくなるので、分級精度が良いことになる。しかしながら、図-5 中の曲線では、 $\Delta \eta = 1$  付近で水平にプロットされている領域が存在し、分級精度の向上に改良の余地があると言える。本実験装置では、スラリーを装置下部の電極に接触するように供給した。最近の研究でスラリーと電極が接触すると、スラリー中の粒子のゼータ電位が変化することが分かかってきており、スラリーと電極との接触を回避することで、分級精度の向上が期待される。

### (b) 水平電気泳動ナノ粒子分級装置

図-6 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水平方向に印加するタイプである。粒子が装置両サイドの電極と接触することを防ぐために水による流

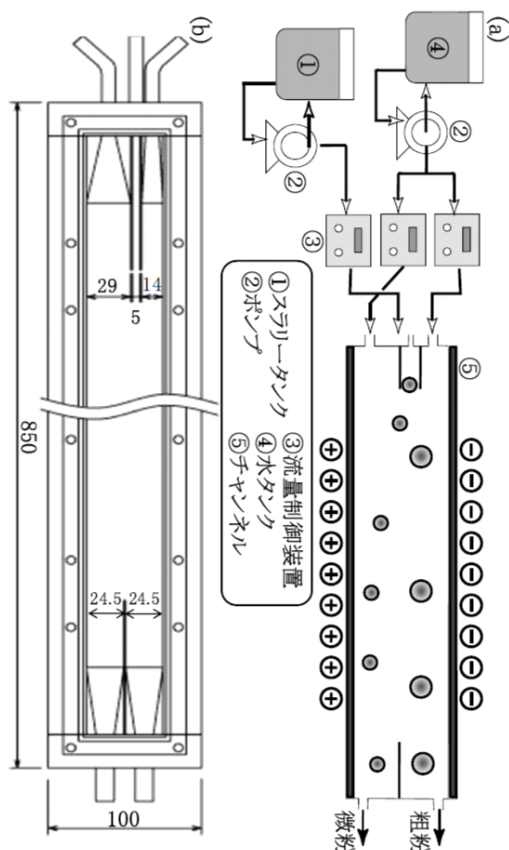


図-6 摩擦サイクル回数とシリカ粒子ゼータ電  
水平電気泳動による分級システム:(a)  
電気泳動分級装置概略図, (b)チャンネルの寸法図

体壁を利用した。入り口部を三分割し、中央入口部よりスラリーを供給し、両側の入口部から水を供給した。サイズの小さい粒子ほど、水平方向の電気泳動移動度が大きいので、正電極に近い出口部で回収され、出口仕切り板を境に分級される仕組みになっている。スラリー濃度  $C = 0.2 \text{ wt\%}$ 、総流量  $Q = 192 \text{ mL/min}$  で各入口部の線速が等しくなるように流量を設定した時の実験結果を図-7に示す。水平電場の装置の場合、電圧を印加しないと分級

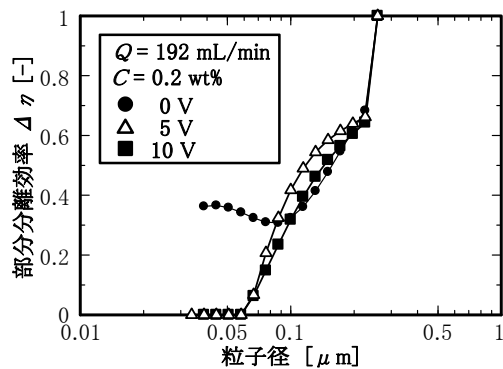


図-7 供給速度が等速の場合の水平電気泳動  
ナノ粒子分級装置の分級性能

が不可能であるが、電圧を与えることにより  $0.06 \mu\text{m}$  から  $0.2 \mu\text{m}$  の粒子が分級できることが分かった。また  $0.05 \mu\text{m}$  未満の粒子の分級について、垂直電場の場合は、この領域の粒子を微粉側で回収することができなかった。これは、粒子が重力沈降し装置下部に設置した電極に接触してしまい、粒子の表面電位が変化してしまったことが影響していると考えられる。しかし、水平電場の場合、粒子の重力沈降方向に電極がないので、粒子と電極との接触を回避させることができ、 $10 \text{ V}$  の電圧を印加するだけで、 $0.05 \mu\text{m}$  未満の粒子が微粉側で完全に回収できることが分かった。

水平電気泳動型ナノ粒子分級装置にスラリーと水が等速なるように供給したが、水とスラリーとの間に濃度勾配による拡散が起こる。スラリーと水を非等速で供給することにより、スラリーに流体力学的作用を与えることで濃度勾配による拡散を抑制し、更なる分級精度の向上を図った。濃度勾配による拡散が最も抑制される供給条件をナビエ・ストークス式、連続の式と拡散の式に基づいた装置内の流れ場に関する数値シミュレーションにより割り出した。図-8は、この時の供給条件で実験を行った時の部分分離効率曲線を示している。図-7と比較すると、 $0.05 \mu\text{m}$  から  $0.2 \mu\text{m}$  の粒子について部分分離効率曲線の傾きがより急になっていることが分かる。スラリーと水の供給速度を調整し、スラリーの拡散を抑制することで分級精度の向上が可能であることを明らかにした。

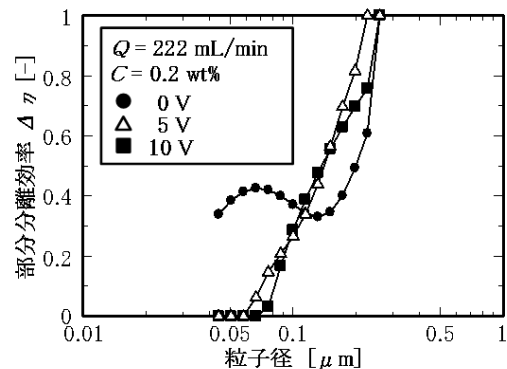


図-8 供給速度が非等速の場合の水平電気泳動  
ナノ粒子分級装置の分級性能

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計4件)

1. Yamamoto, T., T. Tatekawa, K. Fukui and H. Yoshida : "Enhancement of the Classification Performance of Electrical Field-Flow Fractionation Using Horizontal Electrophoresis", Journal of

Chemical Engineering of Japan, in press (2011) 査読有り

2. **Yamamoto, T.**, T. Shinya, K. Fukui, and H. Yoshida: "Classification of Particles by Centrifugal Separator and Analysis of the Fluid Behavior", Advanced Powder Technology, 22, 294-299 (2011) 査読無し
3. **Yamamoto, T.**, Y. Harada, K. Fukui, and H. Yoshida: "AFM investigation of the surface properties of silica particles dispersed by bead milling", Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 362, 97-101 (2010) 査読有り
4. **Yamamoto, T.**, Y. Harada, K. Fukui and H. Yoshida: "Classification of Particles Dispersed by Bead Milling using Electrical Field-Flow Fractionation", Journal of Chemical Engineering of Japan, 42, 720-727 (2009) 査読有り

[学会発表] (計 14 件)

1. **山本徹也**, 立川貴久, 福井国博, 吉田英人, "流れ場を制御した電気泳動型分級装置の分級性能", 化学工学会第 76 年会, 2011 年 3 月 22 日 東京農工大
2. **山本徹也**, "電気泳動を利用したナノ粒子分級装置の開発", 国際粉体工業展東京 2010, 2010 年 12 月 2 日, 東京ビッグサイト
3. **山本徹也**, "AFM によるナノ粒子物性評価とナノ粒子分級技術の開発", 粉体工学会 2010 年度秋期研究発表会(招待講演), 2010 年 12 月 1 日, 東京ビッグサイト
4. **Tetsuya Yamamoto**, Takahisa Tatekawa, Kunihiro Fukui, Hideto Yoshida, "Classification of Nanoparticles using Electrical Field-Flow Fractionation", Core-to-Core 2010 World Network Seminar on Advanced Particle Science and Technology, 2010 年 11 月 24 日, 京都みやこめっせ
5. 立川貴久, **山本徹也**, 福井国博, 吉田英人, "ビーズミル分散と電気泳動を利用したナノ粒子分級装置の開発", 第 3 回化学工学 3 支部合同徳島大会, 2010 年 10 月 23 日, 徳島大学
6. **山本徹也**, 立川貴久, 福井国博, 吉田英人, "水平電場を与えたときの電気泳動型分級装置の性能", 化学工学会第 42 回秋季大会, 2010 年 9 月 7 日, 同志社大学
7. **Tetsuya Yamamoto**, Yoshitaka Harada, Kunihiro Fukui, Hideto Yoshida, "Classification of Particles Dispersed by Bead Milling using Electrical Field-Flow Fractionation", 第 40 回 JSPS(先端研究拠点事業)先進微粒子ハンドリング科学: JSPS-ETH 若手研究者合同セミナー, 2010 年

- 8 月 15 日, スイス連邦工科大学, スイス
8. **山本徹也**, "遠心場・電場を利用したナノ粒子分級装置の開発", 平成 22 年度第 1 回分級ふるい分け、粉碎分科会 合同分科会(依頼講演), 2010 年 6 月 18 日, 日清製粉(株)東灘工場
9. **山本徹也**, "粒子径制御のための湿式粉体プロセスの開発に関する研究", 粉体工学会 2010 年度春期研究発表会(招待講演), 2010 年 5 月 26 日, 京大会館
10. **山本徹也**, 原田吉隆, 福井国博, 吉田英人, "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, 2010 年 3 月 20 日, 鹿児島大学
11. **山本徹也**, "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(依頼講演), 2010 年 3 月 18 日, 鹿児島大学
12. **山本徹也**, 原田吉隆, 福井国博, 吉田英人, "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, 2009 年 10 月 22 日, ホテルコスモスクエア国際交流センター, 大阪
13. **山本徹也**, "ビーズミル及び電気泳動を利用したナノ粒子の分級", 第 14 回九州地区ミキシングサロン(依頼講演), 2009 年 10 月 8 日, 九州大学
14. **山本徹也**, "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(依頼講演), 2009 年 7 月 31 日, 憩いの里湖西, 滋賀

[その他]

ホームページ等

<http://home.hiroshima-u.ac.jp/powder/fields.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

山本 徹也 (YAMAMOTO TETSUYA)

広島大学・大学院工学研究院・助教

研究者番号: 10432684

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号:

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号: