

令和 5 年 5 月 31 日現在

機関番号：34310

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2022

課題番号：19K05131

研究課題名(和文)スラリーの粘度低減効果に及ぼす微小粒子添加時の液体条件および添加条件の影響

研究課題名(英文) Effects of liquid and particle conditions on a slurry viscosity reduction in a smaller particle admixing system

研究代表者

吉田 幹生 (Yoshida, Mikio)

同志社大学・理工学部・教授

研究者番号：60444650

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：微小粒子添加によるスラリー粘度低減メカニズムの詳細を検討しやすくするため、球形かつ粒子径のばら揃った試料を用いて主粒子と添加微小粒子の体積濃度、添加微小粒子径、液体種などを変化させたスラリーの粘度測定を行い、各条件がスラリーの粘度低減効果に及ぼす影響を検討した。その結果、本方法では主粒子の体積濃度が50%以上の場合に粘度低減効果が大きくなることが明らかとなり、体積濃度の値から主粒子間に微小粒子が位置することで主粒子間の摩擦力が減少し、本効果が生じることが示唆された。また、微小粒子径は主粒子に対して25%の大きさで、一部がやや凝集する分布を持つ場合に粘度低減効果が大きくなることが示された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ほとんどの工業プロセスには「粒子プロセス」が存在するため、「粒子を高度にハンドリングする技術」は極めて重要である。しかし、スラリー(液体の中に固体粒子が全面的に浮遊している固液混合物)を高濃度で扱う場合は一般に粘度が高く、ハンドリングでトラブルが生じる。したがって、高濃度スラリーの粘度を低減する方法の確立が重要となる。スラリーの粘度低減方法の1つに本微小粒子添加方法があり、本研究によりその粘度低下メカニズム解明に繋がる重要な知見が得られたと考えられる。

研究成果の概要(英文)：We investigated effects of liquid and particle conditions on a slurry viscosity reduction in a smaller particle admixing system. We used particles with spherical and almost uniform diameter as main and admixed smaller particles for slurries to investigate easily the reduction mechanism in this system. We prepared various slurries by changing the type of liquid, main and admixed particle volume concentration, admixed particle diameter, and measured viscosity of the slurries. As a result, the viscosity reduction was largely obtained at the main particle volume concentration of more than 50%. This result suggested that the viscosity reduction mechanism can be explained by decreasing a frictional force between the main particles because the main particles sandwiched the admixed particles. Furthermore, the reduction increased when the admixed particle diameter was 0.25 times as large as the main particle one, and when a part of the admixed particle formed relatively small agglomerations.

研究分野：粉体工学，化学工学

キーワード：スラリー粘度 粘度低減効果 微小粒子添加条件 スラリー液体条件 粒子構造

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

固体粒子群集合体である粉体は、風を当てれば気体中に舞い上がって気体と共に運動し、液体に入れるとほぼ液体状態として扱え、それを型等に入れて固化すれば思い通りの形状に成形できる。したがって、粉体は気体、液体、固体という物質の三態の間を自在に変化できる形態である。しかし、粒子径が数  $\mu\text{m}$  程度の比較的小さい粒子のハンドリングにおいては、乾燥状態で扱うことは難しく、スラリー状態(液体の中に固体粒子が全面的に浮遊している固液混合物)を経由する機会が多いことが知られており、そのスラリーのハンドリング技術の良し悪しが最終的な製品の性能を左右する。ただ、スラリーを用いるプロセスでは最終的に乾燥操作により液体を除去する場合も多く、この際に必要なエネルギーが比較的大きい。このためスラリーはできるだけ高濃度で利用したいという要求が高いが、高濃度ではハンドリング時の外力に対して変形できる液体量が減ることにより、粘度が増加し、ハンドリングでトラブルが生じる。したがって、スラリーの濃度を高く保ったままスラリー粘度を低減する方法の確立が重要となる。

### 2. 研究の目的

スラリーの濃度を高く保ったままスラリー粘度を低減する方法の 1 つに微小粒子を添加する方法がある。これは、一般にスラリーは粒子濃度の増加に伴い粘度が増加するが、微小粒子添加により濃度が増加してもスラリーの粘度が減少するという方法である。また、元のオリジナル粒子(主粒子)と同材質の微小粒子を添加しても効果を発現できる場合があることから、製品のスラリーにすでに含まれている材質の微小粒子を添加することで最終的な製品性能に影響を与えにくくできるというメリットもある。しかし、これまで本方法の報告は比較的少ない。また、粘度が最も低減する条件(添加粒子径、添加割合、粒子と液体の組み合わせなど)が明確でないだけでなく、粘度が増加する添加条件も多くあり、本低減メカニズムの詳細は不明な部分が多い。この理由の 1 つとして、スラリー粘度に大きく影響を及ぼすと考えられる液体中での粒子間の接触状態の観察あるいはその予測が難しいことが挙げられる。そこで、本研究では、球形かつ粒子径のほぼ揃った粒子でスラリー作製し、それを用いることにより、粒子間の接触状態をイメージしやすくし、粘度低減効果の結果から粘度低減メカニズムを検討した。

### 3. 研究の方法

主粒子(MP: Main particle)と添加微小粒子(AP: Admixed smaller particle)は共にシリカ( $\text{SiO}_2$ , 真密度  $2.2 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ )を用い、主粒子径は  $2.5 \mu\text{m}$  のみ、微小粒子径は  $0.1, 0.3, 0.5 \mu\text{m}$  の 3 種類を用いた(いずれも公称径)。図 1 に  $2.5, 0.3 \mu\text{m}$  シリカ粒子の電子顕微鏡(SEM)画像を示す。画像より、粒子形状はほぼ真球であり、粒子径がほぼ均一であることがわかる。このような粒子を用いたのは、上述したように、微小粒子添加時の粘度変化のメカニズムが議論しやすくなると思ったためである。なお、スラリーの液体には蒸留水、エタノール、ブタノール、アセトニトリルの 4 種類を用いた。

主粒子のスラリー体積濃度が  $20 \sim 50 \text{ vol}\%$ 、微小粒子の体積濃度が  $0 \sim 5\%$  になるように液体とシリカ粒子をビーカーに投入した。また、その際に、超音波照射なし、超音波照射(主粒子のみ)、超音波照射(微小粒子のみ)の 3 条件を用いた。なお、超音波照射にはホーン型のホモジナイザー(最大  $130\text{W}$ )を用い、出力強度  $45\%$ 、1 秒間隔のパルス波条件でトータル 2 分間照射した。その後、スラリー状態を安定させるため、密閉状態で  $900 \text{ rpm}$  で 6 時間以上攪拌した。これを安定化方法 1 とする。しかし、エタノール、ブタノールなどの揮発性の高い液体を利用した場合、仮に密閉容器を使用して攪拌しても、攪拌時間の増加に伴い容器内で液体が蒸発することにより攪拌中のスラリーの体積濃度が増加し、体積濃度が制御できない状態となった。そこで、液体を変化させて比較する場合は、統一した方法で作製したスラリーを用いて比較するため、次に示す方法でスラリーを安定化させた。所定量の主粒子、微小粒子の順に粒子を入れた際、どちらも上記の超音波照射を行った後、容器を密閉し、100 回程度手で振動を加えた後、 $900 \text{ rpm}$  で 5 分間攪拌した。これを安定化方法 2 とする。

スラリーの粘度測定については、せん断速度割合は  $50 \sim 700 \text{ s}^{-1}$  の範囲でコーンプレート型粘度計を用い、せん断速度割合が高い条件から徐々に下げて測定した。また、測定時の温度は  $25^\circ\text{C}$  とした。また、液体中でのシリカ粒子の分散・凝集状態を確認するため、レーザー回折法により液体中での主粒子と微小粒子の粒子径分布を測定した。本測定法において主粒子と微小粒子の混合系で測定すると、主粒子の表面に微小粒子が被覆した存在状態の場合には、その被覆凝集粒子が主粒子の一部となって測定される可能性が高い。そこで、主粒子と微小粒子は混合せず、それぞれ主粒子は  $50 \text{ vol}\%$ 、微小粒子は  $1 \text{ vol}\%$  の体積濃度になるように各粒子を液体に投入後、上記の超音波照射を行い、スラリーを作製した。また、本測定法では、スラリーが極めて低濃度の状態でしか測定できないため、作製したスラリーの希釈を繰り返すことにより測定可能な濃度まで下げて測定した。

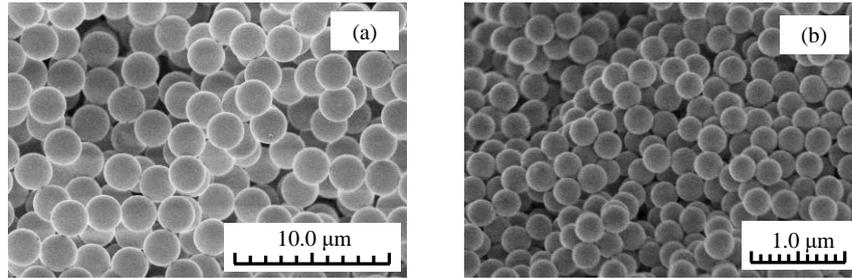


図1 使用粒子のSEM写真の一例  
 (a) 主粒子(MP) 2.5 μm, (b) 添加微小粒子(AP) 0.3 μm

#### 4. 研究成果

図2に液体が水、超音波処理なし、安定化方法1の条件において体積濃度を20~50 vol%に変化させた際の主粒子のみのスラリーの粘度測定結果を示す。結果より、20, 30 vol%においてはせん断速度割合に関わらず粘度はほぼ一定であるが、40, 50 vol%ではせん断速度割合の増加に伴い、粘度が減少する傾向が見られ、50 vol%の方がその傾向が顕著になることがわかる。また、せん断速度割合によらず、濃度増加に伴って粘度が大きくなり、40 vol%から50 vol%の粘度変化量は、20 vol%から30 vol%、ならびに、30 vol%から40 vol%の場合と比べて大幅に増加することが確認できる。

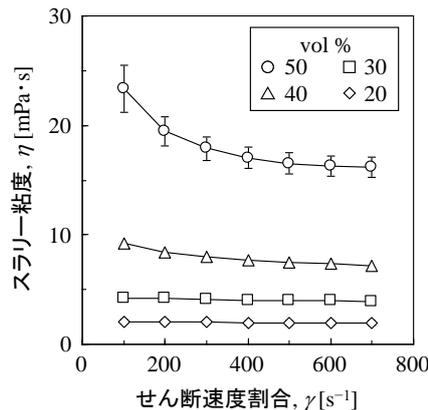


図2 主粒子のみのスラリーでのせん断速度割合に対する粘度  
 (超音波処理なし, 水, 安定化方法1, 主粒子(MP)のみ)

図2の主粒子スラリーに対し、0.3 μmの微小粒子の体積割合が1 vol%となるように微小粒子を加えた際の粘度測定結果については、主粒子が20 vol%の条件では微小粒子の添加の有無によらずほぼ同じ粘度を示した。一方、30 vol%以上の条件では、微小粒子の添加に伴い、粘度が低減し、その低減量は、せん断速度割合によらずほぼ一定であるものの、主粒子の体積濃度が増えるほど大きくなり、50 vol%の際にその低減量が大幅に増加した。この理由を検討するため、接触状態の均一球形粒子の立方配列構造(体積割合52.4 vol%)を考える。50 vol%スラリーは、粘度測定時に立方配列構造のような規則的な粒子配列をしていないものの、体積割合がほぼ等しいことから50 vol%スラリーの主粒子同士はほぼ接触状態であると考えられる。上述したように、50 vol%の際にその低減量が大幅に増加したことから、その接触している主粒子同士の間微小粒子が位置することなどにより、主粒子同士の摩擦力などが減少し、粘度低減効果を引き起こしたと推察される。

図2の50 vol%の主粒子スラリーに対し、0.3 μmの微小粒子の体積割合が3, 5 vol%となるように0.3 μmの微小粒子を加えた際の粘度測定結果については、どちらの条件でも粘度が主粒子のみの条件よりも増加し、粘度低減効果が生じないどころか逆に悪化することが示された。これは図2で示したように、原則、スラリーの粘度は粒子体積濃度に伴い増加するため、微小粒子添加量が3 vol%以上の条件では、体積増加による粘度増加効果が、微小粒子添加による粘度低減効果を上回ったためだと考えられる。次に図2の50 vol%の主粒子スラリーに対して、0.1, 0.3, 0.5 μmの微小粒子の体積割合が1, 3 vol%となるように加えた際の粘度測定結果についてであるが、

1 vol%添加の条件では、添加粒子径によらず粘度低減効果が生じたが、その低減量は0.3, 0.5  $\mu\text{m}$ 添加の場合はほぼ同等であり、0.1  $\mu\text{m}$ 添加の場合はやや小さくなった。一方、3 vol%添加の条件では、0.5  $\mu\text{m}$ 添加の場合は粘度が主粒子のみの場合と同じであり、微小粒子添加による粘度変化がほとんど生じなかった。また0.1, 0.3  $\mu\text{m}$ 添加の場合は粘度が増加し、その傾向は0.1  $\mu\text{m}$ の方が顕著になった。よって、今回使用した微小粒子径の範囲では、微小粒子の粒子径が大きいほど、粘度低減効果に有用であることが示された。

図2の主粒子スラリーに対し、0.5  $\mu\text{m}$ の微小粒子の体積割合が1 vol%となるように微小粒子を加えた際の超音波処理の違いによる粘度測定結果については、超音波処理した場合はややバラつきがあったものの、処理を施した粒子径によらず処理なしの場合とほぼ同じ粘度を示した。これはシリカの表面に親水基であるヒドロキシ基が多く存在するため、水との親和性が高く、粒子が分散しやすかったためではないかと考えられる。

図3に主粒子50 vol%、0.5  $\mu\text{m}$ 微小粒子1 vol%、安定化方法2の条件において液体種を変化させた際のスラリーの粘度測定結果を示す。各液体のせん断速度割合の範囲が異なるが、これは今回使用した測定装置における測定可能条件との関係により決定した。なお、図3(a)の水の主粒子のみの粘度結果が図2の50 vol%の結果と異なるのは安定化方法が異なるためだと考えられる。この理由の詳細は不明であるが、シリカの表面に親水基であるヒドロキシ基が多く存在するものの、ヒドロキシ基が水と充分になじむためにはある程度の浸漬時間が必要な可能性が考えられる。まず、各液体での主粒子のみのスラリーに対し、せん断速度割合に対する粘度変化を比較すると、水とアセトニトリルはせん断速度割合の増加に伴い粘度減少の傾向であるのに対し、エタノールとブタノールは逆の傾向を示すことがわかる。この原因の1つとして、各液体の粘度も関与していると考えられる。本スラリー測定時の温度である25°Cでの各液体の粘度を比較すると「アセトニトリル(0.34 mPa·s) < 水(0.89 mPa·s) < エタノール(1.10 mPa·s) < ブタノール(2.54 mPa·s)」の順であり、水とエタノールの中間の1.00 mPa·s付近でせん断速度割合に対する粘度傾向が切り替わっていると言える。しかし、スラリー粘度は液体の粘度だけでなく、粒子と液体の親和性や、その他の物性値も複雑に関与しているため、この結果に一般性があるかどうかについては他の液体での結果なども含めて慎重に議論する必要があると考えられる。次に、微小粒子を添加した場合の結果を確認すると、いずれの液体においても粘度低減効果が生じていることが確認できる。しかし、その低減量は大きく異なり、ブタノールやアセトニトリルの場合に大きいことがわかる。その具体的な比較のため、各液体のせん断速度割合が100, 200  $\text{s}^{-1}$ の結果を比較すると、低減量、低減率(=低減量÷同条件での主粒子のみの粘度×100%)のどちらで考えても「水(低減量 & 低減率:小) < エタノール < ブタノール < アセトニトリル(低減量 & 低減率:大)」の順となった。よって、液体種による低減効果の差は液体の粘度と相関が無いと言える。また、この低減効果の差は、粒子と液体の親和性の違いにより、各液体中での粒子の凝集状態が異なり、粒子層全体の構造が異なったことにより生じた可能性が考えられる。そこで、その凝集状態を議論するため、図4に各液体での主粒子と0.5  $\mu\text{m}$ 微小粒子の粒子径分布(個数基準積算分布)を示す。結果より、主粒子の場合は、ややバラつきがあるものの、ほぼ同じ粒子径分布を示しており、液体中での分散・凝集具合には大きな変化が無いと考えられる。また、粒子中位径 $D_{50}$ 値(縦軸50%(図中の破線)における粒子径(横軸)の値)は2.5  $\mu\text{m}$ (水)、1.9  $\mu\text{m}$ (エタノール、ブタノール、アセトニトリル)であり、公称径に2.5  $\mu\text{m}$ 対してややバラつきがあるものの、ほぼ等しいことがわかる。また微小粒子の粒子中位径 $D_{50}$ 値はそれぞれ0.34  $\mu\text{m}$ (水)、0.35  $\mu\text{m}$ (エタノール、ブタノール)、0.37  $\mu\text{m}$ (アセトニトリル)であり、公称値の0.5  $\mu\text{m}$ よりやや小さいものの、こちらも液体間での差がほとんど無いことがわかる。しかし、微小粒子の粒子径分布については縦軸が約70%以上の領域で液体により大きな差が生じ、 $D_{90}$ 値(縦軸90%(図中の一点鎖線)における粒子径(横軸)の値)は、小さい順に0.67  $\mu\text{m}$ (水) < 0.78  $\mu\text{m}$ (エタノール) < 3.75  $\mu\text{m}$ (アセトニトリル) < 31.0  $\mu\text{m}$ (ブタノール)であり、液体により大きく異なることがわかる。これは、液体種により粒子との親和性がわずかに異なることで、部分的ではあるが粒子の凝集に影響を与えたためだと考えられる。また、主粒子では大きな差がなかったにも関わらず、微小粒子において差が生じたのは、微小粒子の方が単位体積当たりの表面積が大きいため、粒子と液体の親和性の影響を受けやすかったためだと考えられる。また、この凝集具合を定量的に評価するため、各液体の微小粒子の $D_{90}$ と $D_{50}$ の差 $\Delta D_p$ (= $D_{90}-D_{50}$ )を算出するとそれぞれ小さい順に0.34  $\mu\text{m}$ (水) < 0.35  $\mu\text{m}$ (エタノール) < 3.4  $\mu\text{m}$ (アセトニトリル) < 31.0  $\mu\text{m}$ (ブタノール)となった。上述したように微小粒子が主粒子間に位置した際に粘度低減効果が生じる可能性が高い点を考慮すると、 $\Delta D_p$ が中間の値で粘度低減効果が最大となった理由は次のように考えられる。まず、今回の場合の微小粒子の $D_{50}$ 値は液体種によらずほぼ公称値であるため、 $\Delta D_p$ が大きい場合は、未凝集と凝集の微小粒子が混在し、かつ、凝集粒子の凝集径が大きいことを意味する。仮に、未凝集の微小粒子のみが存在し、主粒子間に位置した場合は、全ての主粒子間でほぼ類似の接触状態となることから粒子層の強度が均一化されると考えられる。一方、 $\Delta D_p$ が大きい場合は、主粒子間に微小粒子の大きな凝集体が位置する場合もあるため、粒子層の強度が局所的に異なると考えられる。この状況でスラリー粒子層にせん断速度が与えられると、強度が弱い部分から優先的に層が崩壊しやすくなることにより、スラリー粘度が低減しやすくなると考えられる。しかし、凝集径が大きくなりすぎると、図2で示したように主粒子の体積濃度が増加する効果と同様の効果が生じることにより、粘度低減効果が抑制され、 $\Delta D_p$ が中間の値の際に粘度低減効果が最大となったのではないかと考えられる。

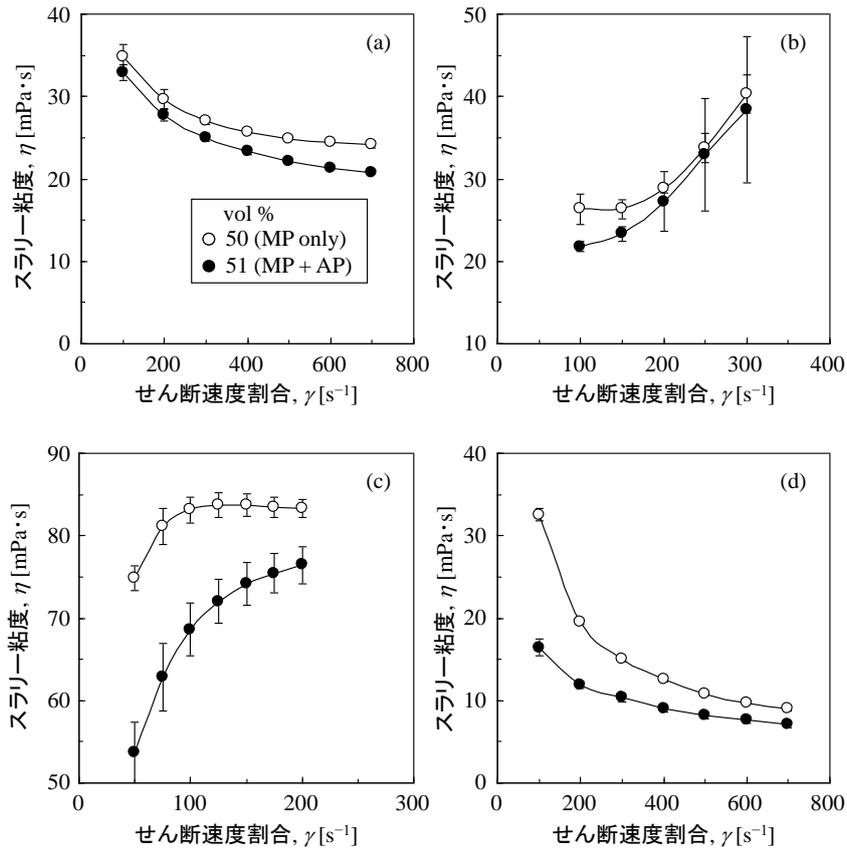


図3 液体種による粘度低減効果の比較  
 (安定化方法2, 添加微小粒子(AP)  $0.5 \mu\text{m}$ , (a) 水, (b) エタノール,  
 (c) ブタノール, (d) アセトニトリル)

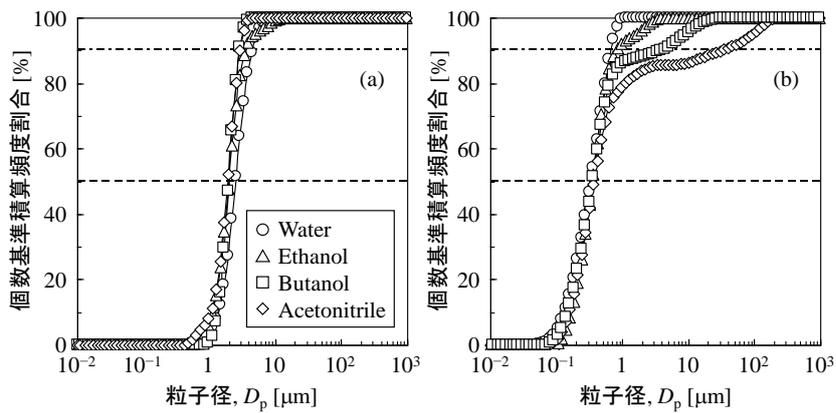


図4 各液体での個数基準の粒子径積算分布  
 ((a) 主粒子(MP)  $2.5 \mu\text{m}$ , (b) 添加微小粒子(AP)  $0.5 \mu\text{m}$ )

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>岡本雄貴, 吉田幹生, 白川善幸                   |
| 2. 発表標題<br>添加微小粒子の粒子径とその存在状態がスラリー粘度低減効果に及ぼす影響 |
| 3. 学会等名<br>粉体工学会 2021年度 春期研究発表会               |
| 4. 発表年<br>2021年                               |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>恩田美紀, 下坂厚子, 吉田幹生, 白川善幸        |
| 2. 発表標題<br>微小粒子添加スラリーの濃度とpHが粘度低減効果に及ぼす影響 |
| 3. 学会等名<br>粉体工学会 2019年度 春期研究発表会          |
| 4. 発表年<br>2019年                          |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

| 氏名<br>(ローマ字氏名)<br>(研究者番号) | 所属研究機関・部局・職<br>(機関番号) | 備考 |
|---------------------------|-----------------------|----|
|---------------------------|-----------------------|----|

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 |
|---------|---------|
|---------|---------|