

第 1 章

スラリーにおける分散・凝集状態とその分類

はじめに

スラリーを調製する際、微粒子・ナノ粒子は、一般に1次粒子が凝集した状態で供給される。これ以上識別できない明確な境界を持った固体を1次粒子と呼ぶが、これは必ずしも単結晶(結晶子ともいう)とは限らない。多くの場合、いくつかの結晶子が集まって1次粒子を形成している。1次粒子が単結晶か多結晶かということは、電子顕微鏡による観察だけではわからないことが多い。図1に示すように、1次粒子が多結晶の場合には、結晶子の大きさや配向、集合状態によって様々な状態が考えられる。大別すると、結晶が緊密に集合しているものと、緩く集合しているものに分けられる。前者はいわゆる「おむすび型」で隙間が少なく、結晶子が固く結合している。後者は、「粟おこし型」で結晶子はほとんど点接触で、隙間が多い。また、1次粒子が完全にバラバラではなく、いくつか集まって大きい粒子の単位を形成していることがある。これが凝集粒子で、1次粒子が小さい粒子になればなるほど粒子間の凝集力が増して形成しやすくなる。凝集粒子もその集合状態により分類でき、図1右側に示すように、強凝集体(aggregate)と弱凝集体(agglomerate)に大別できる。前者は、微粒子・ナノ粒子の1次粒子同士が主に結晶面でお互いに接した集合体で、強く結合した構造を持ち分散しにくいといわれ

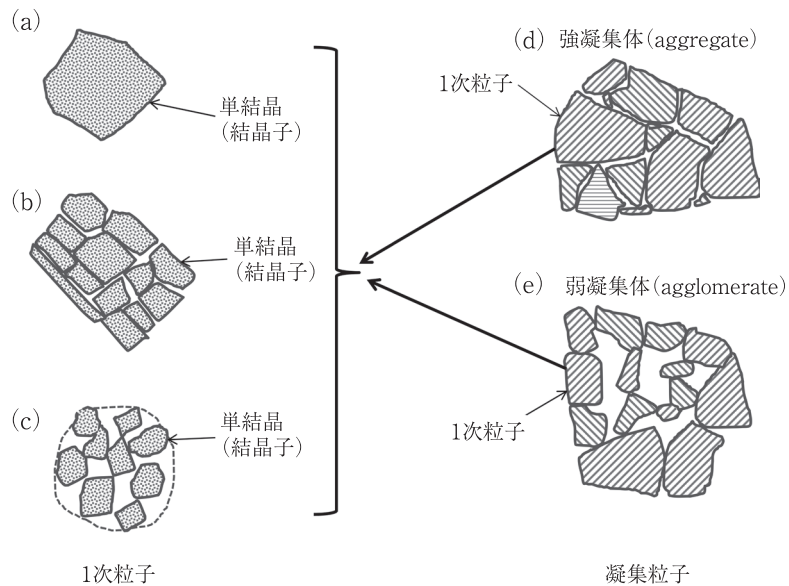


図1 粉体粒子の構造
(a) 氷砂糖型, (b) おむすび型, (c) 粟おこし型

第 2 章

分散・凝集状態および分散安定性の評価手法

3.5.2 ヒストグラム法

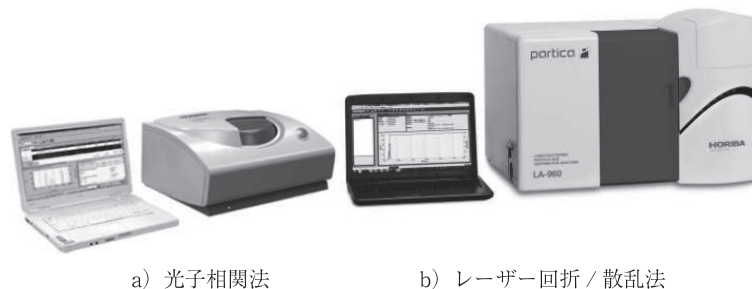
実際の粒子径分布は単一分散ではなく、分布を持つ多分散系であることが多い。ヒストグラム法は多分散系の解析手法の一つで、自己相関関数の解析範囲によって決まる分割区間を指数関数の組み合わせによって表す手法である。ヒストグラム法では、 Γ の分布関数 $G(\Gamma)$ を $\Delta\Gamma$ で分割し、 $g_1(\tau)$ を次式のように表し、有限個数の Γ_j で分布を代表させて、測定値とモデル関数の差が小さくなるように、非線形最小自乗法などを用いて近似する。

$$g_1(\tau) = \sum G(\Gamma_j) \int_{\Gamma_j - \Delta\Gamma/2}^{\Gamma_j + \Delta\Gamma/2} \exp(-\Gamma\tau) d\Gamma \quad (19)$$

各減衰定数を式(12)、式(14)を用いて粒子径に換算し、粒子径を横軸にとり、得られた頻度を縦軸としてヒストグラム表示することで、粒子径分布が得られる。

4. 測定の実際

レーザー回折/散乱法、光子相関法による粒子径分布測定装置の一例を図7に示す。レーザー回折/散乱法では、分散溶液試料や少量の乾燥粉体粒子を、分散媒を介して導入する湿式フローセル測定や、分散媒を介さずに直接導入する乾式セル測定が可能である。いずれの場合も純粋な散乱光強度(NET強度)を得るために、ブランク測定が必要である。比重の大きい粒子の場合には循環力も重要になるが、乾式セル測定も有効である。一方、光子相関法は、市販キュベットセルを利用した測定であることが多いが、散乱光強度の変化率を観測するので、ブランク測定は不要である。また、一般的な粒子径分布測定装置は、一定の暖気時間が必要である。外気温などの装置環境によっても安定しない場合があるので、メーカー推奨の暖気時間をチェックしておくが良い。特に古い装置では、ガスレーザーを用いていることが多く、レーザーの安定性含め、暖気は非常に重要である。



a) 光子相関法

b) レーザー回折/散乱法

図7 レーザー回折/散乱法および光子相関法の装置例
a) SZ-100 (HORIBA), b) LA-960 (HORIBA)

布の解析を行っている¹⁻⁵⁾。また、種々の相対重力加速度条件で沈降実験を行い、得られた沈降速度から1 Gに外挿することにより自然沈降条件での上澄み液形成速度を推測することも可能である。また、1 G下で測定するLUMiReader PSAを用いると加速試験のときの結果と対比することも可能である。上澄み液の形成速度は品質の優劣を決める評価項目に採用されている商品もあるので、実際の製品の品質評価にも適用されている。

1.3 遠心沈降分析法のスラリーへの応用例

1.3.1 濃厚混合分散系への応用

近年、TiO₂のナノ粒子が化粧品分野でも多用されるようになってきた。Degussa社製TiO₂(P25)とWacker Chemie社製SiO₂(HDK V15)を99:1の比で混合した粒子を5 mass%含む濃厚混合分散系スラリーを調製した。溶媒は水系で支持電解質として0.01 mol/l KBrを含み、種々のpHに調整した条件でゼータ電位とそれぞれのスラリーの沈降特性を調べた。図4、図5に、種々のpHに対するゼータ電位と沈降挙動を示すが、この系では両者の間に明らかな相関が認められる。まず、ゼータ電位-pH関係の結果(図4)よりこのTiO₂(P25)の等電点はpH6.8付近に見られ、通常報告されている値とほぼ近い値であることからSiO₂添加の顕著な影響は認められない。次に、それぞれのpHでの沈降特性の結果(図5)について見てみよう。図中複数の緑色と赤色のプロファイルが見られるが、これは沈降セルの各位置に対する透過率を示しており、図の左側がセル上部、右側がセル底部に対応する。そして、縦軸の値が高いほど透過率が良い、すなわち粒子がなくなり液が澄んでいることを示している。また赤色と緑色の色の変化は遠心沈降開始からの時間変化で、赤色は遠心沈降直後、鮮やかな緑色は遠心沈降の最終段階に対応する。図5(a)を例に取っ

てプロファイルの見方を説明すると、遠心沈降開始直後は垂直方向に伸びた赤色プロファイルがセル上部から底部(図中右側)に向かって進行している。これは徐々に上澄みが形成されていることを示しており、赤色で示される各プロファイルの間隔が狭いように見えるのは、緩やかに沈降が進んでいることを示唆している。その後、ある程度時間が経過してから斜め

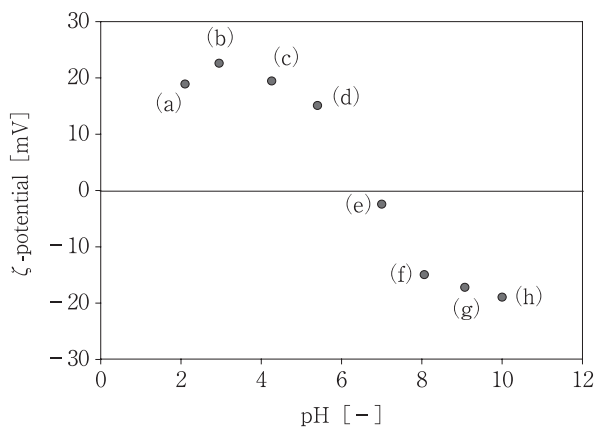


図4 Degussa社製TiO₂(P25)とWacker Chemie社製SiO₂(HDK V15)を99:1の比で混合したスラリーに対するゼータ電位-pH関係

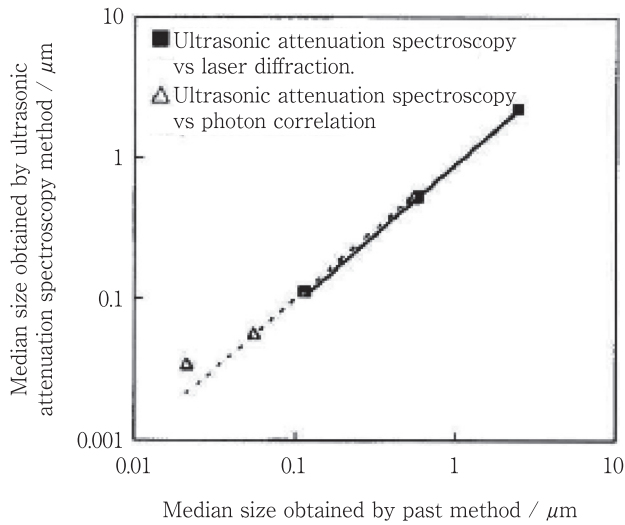


図5 粒子径の異なる数種のサンプルを用いたときの超音波減衰分光法と従来法によるメジアン径の相関

3. 超音波減衰分光法による評価例II—実用系サンプルの実験結果—

図6は粒子径が約30 nmのITOナノ粒子インク(15 wt%)に対して超音波減衰分光法で測定したときの粒子径分布である。この結果より、メジアン径はTEMで観察して求めた粒子径とほぼ同じで、濃厚系のまま評価できていることが確認できた。また、TEM写真では粗大粒子(agglomerate)の存在が確認できたが(図7)、測定で得られた粒子径分布にも粗大粒子に対応するショルダー部分が分布に見られるので、粗大粒子を検出するという分散性評価の重要な機能も有することが確認できた。この実験では100 Wの超音波ホモジナイザーで1分間分散しただけなので、粒子濃度が15 wt%のままの状態では一部凝集粒子が解砕できなかつたか、あるいは元々含まれている粗大粒子の可能性が考えられる。

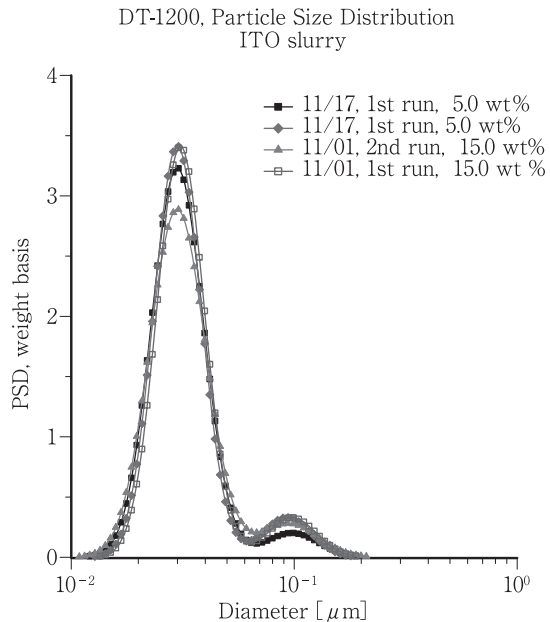


図6 ITOナノ粒子インク(15 mass%)に対して超音波法にて測定したときの粒子径分布

セル断面の比(a/b : $2a$ と $2b$ は電気泳動セル断面の横と縦の長さ、ただし $a > b$) が5以上では、分布は二次式で近似できる。

また、セルの表面電位は、試料の吸着や粒子の沈降などにより変化し、浸透流の分布が非対称な形を示す場合がある。このような場合も含め、電気浸透流にのった粒子の見掛けの移動度は森・岡本による式(4)で近似される。

$$U_{\text{obs}}(Z) = AU_0(Z/b)^2 + \Delta U_0(Z/b) + (1 - A)U_0 + U_p \quad (4)$$

$U_{\text{obs}}(Z)$: 位置 y において測定される見掛けの移動度

Z : セル中心からの距離

$A = 1/[(2/3) - (0.420166/k)]$

$k = a/b$: セル断面の辺の長さ a, b の比 ($a > b$)

U_0 : セル上下面での電気浸透流速度の平均

ΔU_0 : セル上下面での電気浸透流速度の差

U_p : 粒子の真の移動度

ここで、 $U_{\text{obs}} = U_p$ となる位置を静止層(静止レベル)と呼び、観測される移動度は粒子の真の移動度となる。よって、セル深さがセル幅より小さな場合、測定位置を上下に変化させ、各セル位置での移動度を測定し、そのデータをもとに最小自乗法で近似し、係数比較して、真の移動度 U_p を求める。このような方法を用いなくても、セルの形状と大きさから静止層を計算し、その位置のみで測定している装置もある。電気浸透流がセル中心に対して対称になる場合は、静止層の位置は同じになるが、非対称になる場合、測定結果が異なるので注意を要する。

また、この式からは、 U_0 および ΔU_0 が求められるので、セルの片面を平板(板状)試料に置き換えれば、平板試料の表面ゼータ電位が算出されることになり、専用セルも販売されている。

4. ゼータ電位測定技術

4.1 試料調製時の注意点

レーザー・ドップラー式電気泳動法では光散乱現象を利用するので、試料に比して巨大な粒子が混在すると、測定が困難になる。そこで、試料を希釈、分散あるいは溶解させる溶媒は、あらかじめフィルターでろ過して、混在する大粒子、いわゆるゴミを除去することが重要である。ポアサイズ $0.1 \mu\text{m}$ あるいは $0.2 \mu\text{m}$ のフィルターでろ過を行う。

エマルジョン、ラテックスや無機粉体などのように、固い粒子が分散している試料(分散コロイドと呼ばれている)では、散乱強度が強く、ゴミなどの影響は少ないが、タンパク質・高

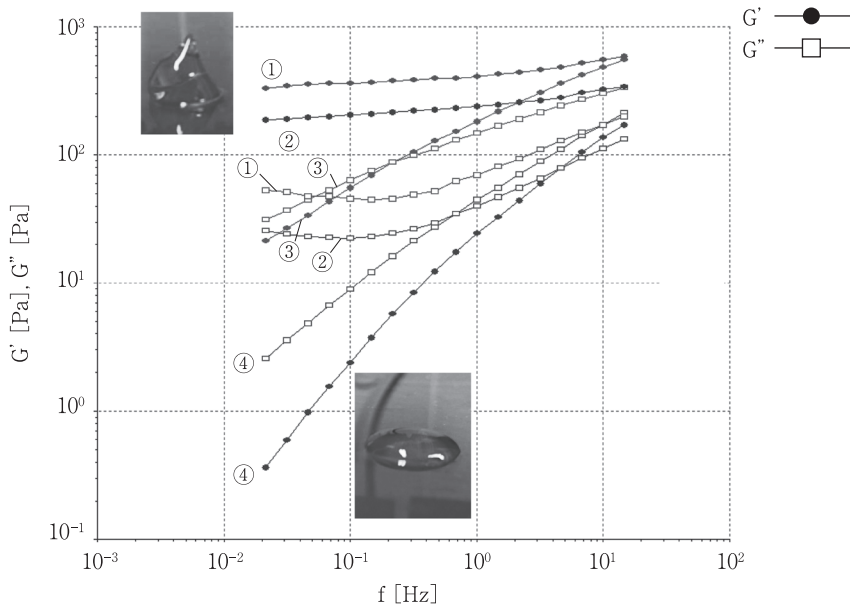


図13 ゲルの粘弾性

4.5 電子材料ペーストの塗布工程の評価例

レオロジーを用いた工程の問題解決の事例として、電子材料ペーストの塗布工程の評価事例について以下に説明する。特に、微細構造の回復については、エマルション、サスペンション、ポリマー溶液いずれについても起こる現象であり、流動状態から解放された後に発生する問題について、工業製品の製造プロセスだけでなく、例えばソースのたれ性などの評価にも応用できる。

4.5.1 ペーストの分散構造の評価

ペーストの分散工程において、分散構造の制御や分散後の状態変化をとらえることは重要となる。特に、固体粒子が液体内に分散したペーストは、分散直後から粒子の凝集が始まる。電子材料用銀ペーストやはんだペーストでは、高粘度であり比較的安定であることから長期間保存が可能であると考えられているが、その分散状態は長期にわたって変化し続けている。

図14に銀ペーストの保管期間による構造変化をとらえた結果を示す。この期間において、一般にペーストの管理値として使用される粘度には変化が見られなかったが、保管時間が長期間になるにつれ、凝集が進行し弾性値(G')が増加していることがわかる(a)→(b)。このように、動的粘弾性を測定することにより、ペーストの微細な構造の違いや変化をとらえることができ、ペーストを使用する前にその後の工程で発生する問題を回避することができる。

第 3 章

微粒子の分散・凝集性を支配する界面特性と
その評価法

第1節 微粒子界面特性評価の重要性と評価手法の分類

武田コロイドテクノ・コンサルティング(株) 武田 真一

はじめに

物質は、固体、液体、気体のいずれかの相を取っているが、界面とは、異なる二つの相の境界面のことをいう。したがって微粒子の界面としては、微粒子と液体、微粒子と気体、微粒子と固体の三種の界面が考えられる。また、微粒子を構成する物質も固体だけでなく、液体や気体もあるが、本節では、微粒子が固体で、接する相が液体である場合に限定して説明させて頂く。一般に、微粒子固体が気体や液体と接しているとき、接触相が液体の場合を「界面」、気体の場合を「表面」という。この界面や表面を研究する学問が界面科学である。

今、直径10 mmの球状粒子を考えよう。この粒子をバラバラにして半径1 μm の微粒子の集団を作るとする。何個の微粒子ができるのかという計算は、微粒子集団全体の総体積が元の粒子の体積($[4/3] \pi \times 5 \text{ mm}^3 = 523.6 \text{ mm}^3$)と変わらないということから簡単に計算でき、1012個できることがわかる。次に比表面積について考えると、体積や質量は同じであるので単位質量あたりの(例えば1 gあたりの)比表面積は非常に大きくなる。直径10 mmの球状粒子のときは、 $4 \pi \times 5 \text{ mm}^2 = 314.2 \text{ mm}^2$ でおおよそ18 mm四方の大きさであるが、1 μm のバラバラの微粒子になると総表面積が3.14 m^2 、すなわち1.8 m四方の大きさになり、実に1万倍に増大する。このように、微粒子の集団は信じられないくらい大きな総表面積を持っている。これだけ総表面積が大きいと、微粒子(コロイド粒子やナノ粒子)の集団の性質や挙動は、その表面積の性質に強く依存するといっても過言ではない。

1. 微粒子/溶媒界面特性の分類

前項でも述べたように、本節では微粒子が固体で、接する相が液体である場合の界面について解説する。まず、界面特性にはどのようなものがあるだろうか。筆者の独断で分類してみると、1) 電気的特性、2) 化学的特性、3) 形状学的特性、4) エネルギー的特性、の四つに大別される。さらに、1)の電気的特性には表面電荷密度、表面電位(あるいはゼータ電位)¹⁾、表面伝導度(あるいはDukhin number²⁾: デューヒンナンバー)等の特性があり、2)の化学的特性には酸・塩基的特性、濡れ性、吸着特性等が挙げられる。濡れ性には化学的要素とフラクタル等に関係した形状学的要素とがあるが、ここでは化学的特性として扱う。また、3)形状学的特性

このように、ぬれ性、すなわち接触角を決めている因子はあくまでも液体と固体それぞれの表面張力である。液体と固体の表面の性質が決まれば、液体と固体それぞれの表面張力(表面自由エネルギー)が決まる。その結果として、液体/固体界面の界面張力(界面自由エネルギー)が決まり、最終的にぬれ性が決まるということになる。

4. 分散性とぬれ性との関係

冒頭で述べたように、微粒子が液体中に分散するためには、まず、1次粒子どうしの中に液体が浸入しなければならない。このためには、液体と微粒子表面との接触角が小さくならない。式(2)に基づいて考えれば、 γ_L を小さくするか、 γ_S を大きくするということになる。

もう1つの条件として、1次粒子がばらばらのままで存在しなければならない。この意味でも液体とのぬれをよくして、 γ_L を小さくするか、 γ_S を大きくするということになるが、 γ_S が大きすぎると1次粒子どうしが再凝集してしまう。したがって全体としては、 γ_S を大きくするよりも、 γ_L を小さくするほうが有利である。界面活性剤を添加すれば、 γ_L を小さくできる。

ところで、水と油を混ぜるとどうなるだろうか？ 一般的な物質の中で、水の表面張力は特異的に大きい、これは水分子間の水素結合に由来している。これに対し、油系物質には水素結合のような強い分子間力はないため、表面張力は小さい。したがって、油/水界面では、界面両側にはたらく分子間力の差が大きい。結果的に、界面張力は比較的大きくなる。界面張力が大きいということは、界面自由エネルギーが大きいということであるから、できるだけ界面の面積が小さい状態に移行しようとする。水と油をかき混ぜると、一時的に水と油が分散して、界面の面積が増える。しかしこれは、界面全体の自由エネルギーが増加した状態になるので、水どうし、油どうしで凝集して、油/水界面の面積を最小にしようとする。結局、水と油は分散(液体どうしの場合は特に乳化という)しにくい。

ここに界面活性剤を添加すると、界面活性剤が界面の水分子の間に割って入り、水の表面張力を弱める。そうすると、界面の両側の分子間力の差が小さくなるため、界面張力が小さくなる。水と油が分散して油/水界面の面積が増えても、界面全体の自由エネルギー増加は比較的抑えられることになり、分散状態を長時間保持しやすくなる。

固体微粒子を液体中に分散させる場合も考え方は同様である。界面活性剤を添加すれば、式(2)で γ_L が小さくなると同時に、自動的に γ_{LS} も小さくなり、分散状態を安定化できるようになる。

分散剤などを添加した際に、吸着物の競合が起こるような場合も、どのような吸着が界面のエネルギーを下げ安定化しうるのかという観点から議論することができる。このように、分散性を議論するためには、接触角や表面張力・界面張力に着目してみる必要がある。

4.2 表面官能基の違いの評価

シリカゲルは研磨剤や吸湿剤だけでなく、電子部品や食品添加物をはじめ幅広い分野で利用されている。しかし、シリカゲルをそのまま破碎して粒子径を整えて使用するよりも、表面修飾を施して材料として用いることが多い。シリカゲルの表面修飾を行う際は、主にシラノール(SiOH基)の水素部分を置換して修飾基を導入することが多い。そのため、未反応のSiOH基が残っていると様々な問題が起きる可能性があるが、すべてのSiOHに修飾基を導入することは修飾基の立体障害もあって完全な修飾は困難である。そのため、嵩の低いトリメチルシランで修飾基の足元に残るSiOH基を潰しておくような処理(エンドキャップ)を施すことがある。そうすることで、例えば表面疎水性を向上させるようなことも可能になる。

ここでは、疎水処理を施したシリカゲル粒子に対し、トリメチルシランでのエンドキャップ処理の有無を体積磁化率で評価した。なお、疎水処理は炭素含有率で18%(シリカゲル粒子1gあたり18%が炭素)まで処理を行い、その後のトリメチルシラン処理は炭素含有率で1%分の寄与である(表1)。その結果、トリメチルシランによるエンドキャップ処理をしていない粒子は体積磁化率の分布が狭く、エンドキャップ処理を施した疎水性の高い粒子は分布が広く、磁化率が小さいことがわかった(図8)。これは、溶媒に用いたメタノールの影響が大きく、エ

表1 測定に使用したシリカゲル粒子の性質

	疎水処理	シラノール処理	炭素含有率
エンドキャップあり	オクタデシル基	トリメチルシラン	19%
エンドキャップなし	オクタデシル基	なし	18%

* コアのシリカゲルは同一

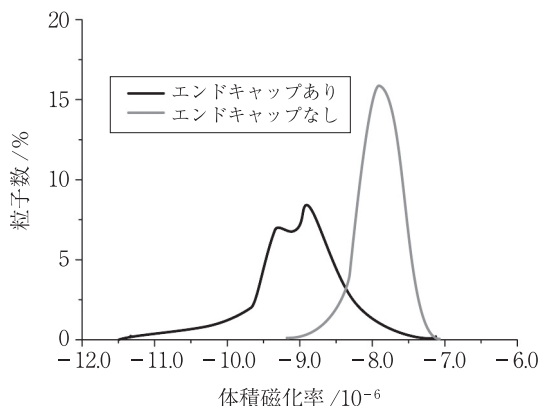


図8 シリカゲル粒子表面のシラノール残量の違いによる体積磁化率の差