

微粒子の液中凝集・分散特性の評価と制御

The Characterization of Aggregation and Dispersion Behavior of Fine Particles and Their Dispersion Stability Control in Liquid Suspension

神谷 秀博^{*1}
Hidehiro KAMIYA

飯島 志行^{*2}
Motoyuki IIJIMA

Abstract

Controlling the aggregation / dispersion behavior of fine particles in liquid media and their characterization is important science and technology in various engineering fields. In this review, firstly, the surface treatment method of prepared fine particles, for examples, polymer dispersant adsorption, silane coupling agent and polymer graft condensation, are introduced. For such kinds of processes, colloid probe atomic force microscope method is very useful to characterize the surface interaction between particles and to analyze the changes of aggregation and dispersion behavior of fine particles in suspension by the surface modifications. Secondly, the peculiar difficulties in dispersing nanoparticle which are less than 100 nm in diameter are discussed. Furthermore, new dispersion techniques including dispersion behavior control during the nanoparticle preparation process by using complex of metal ion and surfactants are discussed.

1. はじめに

微粒子の付着・凝集特性の評価とその制御技術は、耐火物、セラミックスなどの無機材料や無機系微粒子を複合化した金属、高分子材料など微粒子を原料とする各種素材の機能や信頼性の向上に深く関与している。近年、粒子径100nm以下の所謂ナノ粒子は、低コスト大量合成技術などの技術革新は進み、化粧品、医薬品、触媒、顔料、トナー、インクなど比較的低濃度のコロイド分散系や粉の状態で使用する分野では製品化も進んでいる。微粒子を原料とした材料製造プロセスの第一段階となるナノ粒子の凝集・分散挙動の制御は、粒子径が細くなるほど極端に困難となる。付着・凝集現象を制御するには粒子表面の改質や構造設計により付着・凝集力の低減や付着力に打ち勝つ反発作用を様々な手法で発生させる必要がある。

1. Introduction

The characterization and the control of aggregation and adhesion behavior of fine powders is one of the important science and technologies for the application of fine particles in the field of ceramics, refractory and polymer based composite materials. Recently, technological innovations in the low-cost-large-scale synthesis process of nanoparticles below 100nm in diameter made it possible to apply various kinds of nanoparticles to raw materials in different fields, for examples, cosmetic, medical supplies, catalysts, pigments, toner, ink, etc. In such fields, nanoparticles are used as colloidal dispersion in low concentration or dry powder conditions. However, controlling the aggregation and dispersion behavior

^{*1} 東京農工大学 大学院共生科学技術研究院 教授 Professor, Graduate School of BioApplication and Systems Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology

^{*2} 東京農工大学 大学院共生科学技術研究院 日本学術振興会特別研究員 Post Doctoral Fellow, Graduate School of BioApplication and Systems Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology

本小文では、主に液中での微粒子分散・凝集現象を対象に、その基礎的事項を簡単に概観した上で、ある程度実用化が進んでいるものの、凝集などによるトラブルが起きているサブミクロンまでの微粒子と、合成・分散同時操作など従来にない新しい特殊手法を用いないと一般に凝集制御が困難な100nm以下のナノ粒子に分けて、その付着・凝集・分散挙動の制御手法の基礎的理論とその応用例を紹介する。

2. 液中凝集・分散挙動を支配する粒子間相互作用と分散設計の基礎

Table 1 に粒子の凝集・分散現象を支配する粒子間相互作用をまとめた。この表の最初のvan der Waals引力と界面電気二重層の重なりによる静電相互作用は有名なDLVO理論¹⁾で体系化されている。微粒子の液中分散性が粒子の表面電位と対イオン濃度で決定される静電相互作用のみで制御できれば理論解析や凝集・分散状態の設計は容易である。しかし、微粒子の液中分散は、静電反発作用だけでは一般に困難で立体障害効果より下段にある非DLVO的作用が重要となる。液中での微粒子の分散・凝集状態制御法について、DLVO理論に基づいた界面電気化学的手法と非DLVO的方法の両面から基礎的事項を最初に概観する。

2. 1 DLVO理論に基づく凝集状態の解析・評価とその制御

DLVO理論により、コロイド分散系での様々な粒子挙動が解析可能であるが、重要な結論のひとつにこの理

of fine particles, which will be the key step in processing materials related to fine particles, becomes quite difficult as their size becomes smaller. Thus, it will be necessary to reduce the adhesive force and/or produce large repulsive force between particles by various surface modification techniques to control the adhesion and aggregation behavior of particles. This review is an introduction of the dispersion and aggregation phenomena of fine particles in liquid media. Firstly, the fundamentals of particle interactions in liquid media have been overviewed. Next, examples of techniques to control the aggregation, adhesion and dispersion behavior of particles are reviewed in terms of sub-micron sized particles and nanoparticles below 100 nm.

2. Fundamentals of Particle Interactions in Liquid Media and Particle Dispersions

The particle interactions which control the dispersion behavior of particles in liquid media are presented in Table 1. The electro-static interaction presented in the top row in Table 1, which appears due to the combination of van der Waals attractive force and the overlap of electric double layer, is well systematized as DLVO theory¹⁾. As introduced in this theory, if the dispersion behavior of fine particles in liquid media is able to be controlled only by the electro-static interactions, which fixes by the surface potential and counter ion concentration, the theoretical calculations and dispersion control of particles will be rather simple. However, complete dispersion of fine particles into liquid media is quite difficult with only the DLVO interactions. Thus, non-DLVO interactions (below steric repulsive force in Table 1) play important roles. Firstly, the fundamental techniques to control the dispersion stability of fine particles in liquid media are overviewed from terms of DLVO interactions and non-DLVO interactions.

Table 1 Examples of surface interaction between particles in liquid phase

Surface interaction	Generation mechanism
van der Waals interaction	Short-ranged electromagnetic force between molecule and/or atoms, which is neutral charge without negative and positive charge.
Overlap of electric double layer	Electrical interaction by the overlap of electric double layer around particles in solution.
Steric interaction of adsorbed polymer	Short-ranged interaction by the overlap of adsorbed polymer layer on particles.
Bridge force	Formation of the bridge of polymer binder and/or surfactant between particles.
Hydration force	Overlap of hydrogen-bonded water molecule on hydrophilic surface on particles.
Depletion	Negative adsorption of solute and polymer by having less affinity for the surface than the solvent.

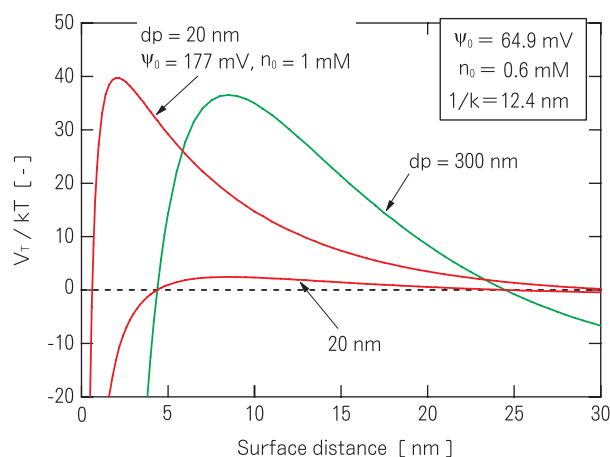


Fig. 1 Example of estimated potential curve by using of DLVO theory, effect of particle diameter and surface charge.

論で計算される van der Waals 力と界面電気二重層により生じる静電ポテンシャル曲線から粒子が凝集するか分散安定化できるか判定できる点がある。このポテンシャル曲線は粒子表面電位や粒子径、対イオン濃度などの因子により変化する。

一例として、粒子表面電位を一定として粒子径と対イオン濃度を変化させた場合の計算結果を Fig. 1 に示した。このポテンシャル曲線から得られるひとつの結論は、粒子の分散に必要なポテンシャル障壁のピーク値 (VT_{max}) が、Boltzmann 定数 (k) と絶対温度 (T) の積、 kT の 10~20 倍以上あれば粒子はこの障壁を超えて接近できず分散が維持される。逆に、この障壁が $10kT$ より低いと粒子は凝集する。サブミクロン以上の粒子では、表面電位は 64.9 mV、対イオン濃度は 0.6 mM の条件で十分分散可能であるが、粒子径 20 nm のナノ粒子ではポテンシャル障壁が極めて低く凝集を起す。一般に、ナノ粒子の分散には百数十 mV 以上の高い表面電位が必要であるが、通常のアニオンあるいはカチオン系界面活性剤の吸着など方法では吸着量に限度があり、高い表面電位を得るのは難しい。代表的な高分散性ナノ粒子であるコロイダルシリカでは、微量の Al を Si と置換し、Al の価数不足から生じる電子空孔により高い表面電位を達成し分散安定化を得ている²⁾。

また、この図では、対イオン濃度が高くなると、電気二重層が圧縮され、サブミクロン粒子でも凝集することを示している。したがって、分散には洗浄やイオン交換等により溶媒中の対イオン濃度の低下が分散設計に有効

2. 1 Characterization of dispersion stability of fine particles by DLVO theory

By using DLVO theory, various behaviors of colloids were calculated. One of the important results is the electro-potential curve calculated by van der Waals interaction force and electric double layers using DLVO theory. This electro-potential curve is dependant on surface potential, particle size and counters ion concentrations, and can be used to judge whether the colloid system will be aggregated or stabilized.

For an example, potential curves calculated by changing particle size and counter ion concentrations under fixed surface potential are shown in Fig.1. If the value maximum of potential (VT_{max}) is 10~20 times larger than the product of absolute temperature (T) and Boltzmann constant (k), the particles could not overcome the potential wall and will remain dispersed. Contrary, particles will aggregate when VT_{max} is less than $10kT$. While the sub-micron sized particles can be stabilized under the condition of 64.9 mV of surface potential and 0.6 mM of counter ion concentrations, 20 nm particles will aggregate due to their low potential values. Generally, several hundred mV of surface potential is required to stabilize nanoparticles. However, it is difficult of obtain such high surface potential even by adsorbing general ionic surfactants. A unique surface treatment are occurred to increase the surface potential in the case of commercial highly dispersed colloidal silica nanoparticles; that is, a slight amount of Si atoms are changed to Al atoms to produce electric holes and to obtain high surface potential²⁾.

From Fig.1, we can also observe that the electric double layer is compressed under high counter ion concentration. Thus, lowering the counter ion concentration by washing or ion exchange is effective for stabilizing fine particles in liquid media. Fig.2 shows an example of washing effects on the particle dispersion stability during sol-gel silica coating

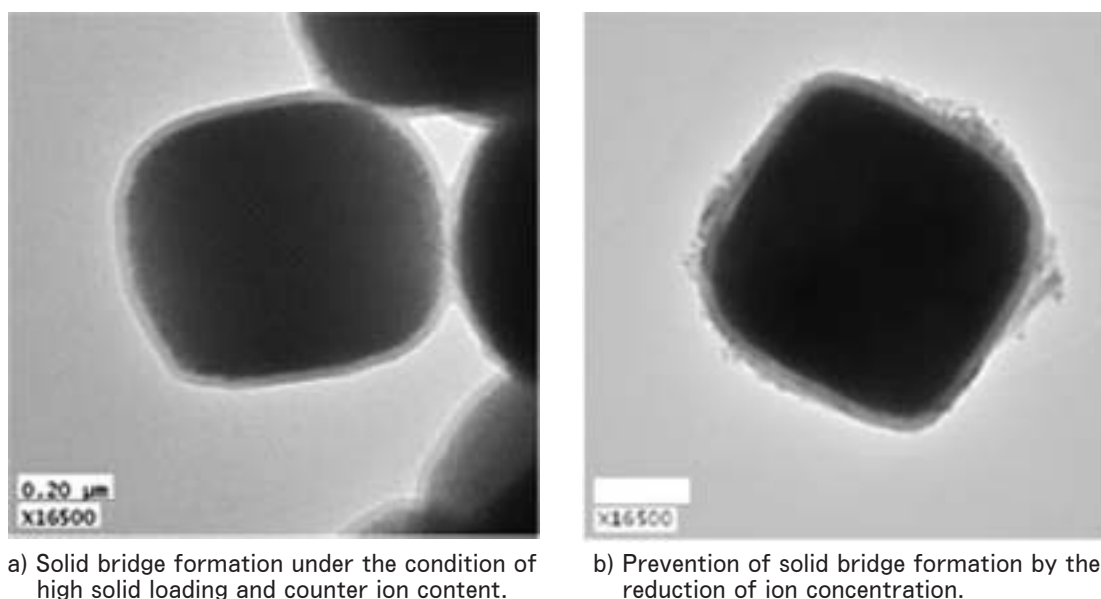


Fig. 2 Effect of silica coating condition on the surface structure of coated silica layer on iron oxide.³⁾

である。洗浄効果の一例として、立方体状の酸化鉄粒子の表面にゾルゲル法によりシリカを被覆するプロセスで、粒子の合成時に生成する塩素イオンを十分に洗浄しないと、酸化鉄の分散不十分によりFig. 2 (a)³⁾ に示したようにシリカ被膜が固体架橋となる。合成後の酸化鉄粒子サスペンションを粒子分離と純水による洗浄を繰り返し、イオン濃度を十分低下させると、固体架橋の形成が防止でき、Fig. 2 (b) に示したような一次粒子まで分散したシリカ被覆酸化鉄ナノ粒子が得られた³⁾。

粒子径がナノ粒子領域になりかつサスペンション中の粒子濃度が高くなると、静電反発効果だけでは本質的に分散の維持が困難になり、スラリー粘度が著しく増加する。溶媒中にイオンが存在しない無極性溶媒中なども含め、こうした場合の粒子分散には立体障害などの非DLVO的な効果が重要になる。

2. 2 非DLVO作用による粒子の凝集分散制御

粒子凝集・分散状態の制御を目的とした粒子/溶媒界面の設計は、高分子系分散剤などの立体障害効果を促進する界面活性効果の高い分子の吸着や、表面へのカップリング剤やチオールなどの反応による表面修飾など様々な方法が用いられている。しかし、DLVO理論に該当するような理論体系はできていない。これは、使用する分散剤等の構造が多岐にわたり、溶媒の種類、粒子材質

process on pseudo-cubic iron oxide particles. While iron oxide particles aggregated and silica solid bridge was formed when silica was coated under high ion concentrations (Fig.2(a)), agglomeration-free silica coated iron oxide particles were obtained when the ion concentration was lowered by repeatedly washing (Fig.2(b))³⁾.

Keeping the dispersion stability only by using electro-static interactions becomes quite difficult when the particle size is reduced to the nano region and when the solid fraction of suspension is increased. Non-DLVO interactions such as steric repulsive force will play an important role in such cases and also particle dispersion in non-aqueous systems (where no electrolyte exists.)

2. 2 Controlling dispersion stability of fine particles by non-DLVO interactions

Various surface modification techniques, such as adsorption of polymeric dispersants which can form effective steric repulsive forces, reaction of silane coupling agents and the use of thiols have been developed to improve the dispersion stability of fine particles in solvents. However, since there are

により複雑に変化することから体系的整理が、極めて困難であるためと考えられる。従来はこうした高分子分散剤の設計や作用については経験的、かつ概念的な予測にとどまることが多かった。しかし、近年、様々な表面解析法^{4),5)}や原子間力顕微鏡の市販探針の先端に粒子を接着したコロイドプローブ法^{6),7)}より粒子表面の分子～ナノメートルレベルでの構造や粒子間相互作用の直接評価技術が発展し、これまで概念的にしか表現できなかった高分子分散剤等の作用機構が、科学的な証拠に基づいて示されている。以下では、その事例を紹介する。

(1) 高分子分散剤の吸着による分散状態の制御

高分子分散剤による粒子の分散では、前述したように粒子の材質、粒子径、粒子の表面状態、溶媒との組み合わせにより様々な構造の分散剤が使用される。例えば、水系で無機系粒子を分散するためにはポリアクリル酸系の分散剤^{8),9)}が、非水系ではイミド系¹⁰⁾分子分散剤が使用される場合が多い。アルミナ微粒子の高濃度サスペンションの粘度特性におよぼす分散剤構造の影響を検討した一例をFig. 3示した⁸⁾。この図は、分子量を約10,000に固定し、Fig. 3の構造式で示したように親水基（アク

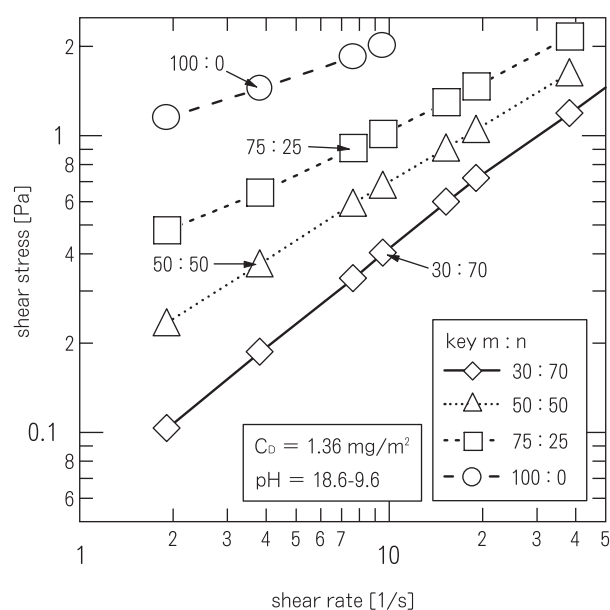


Fig. 3 Flow curve of dense alumina suspension (35 vol%, $0.1 \mu\text{m}$) by the addition of polymer dispersant with different molecular structure.⁸⁾

various types of polymeric dispersants with various structures and since their relationships with the species of solvents and particle are rather complicated, non-DLVO interactions are not as systematized as DLVO interactions. Thus the molecular design of polymeric dispersants and their effect on the dispersion stability of fine particles are discussed with conceptual ideas and carried out by trial and errors. Recently, by various new surface characterization techniques^{4),5)} and by colloid probe AFM^{6),7)}, which a particle attached to a commercial AFM tip, the surface structure of particles and inter-particle forces were characterizable in a molecular to nanometer scale, respectively. By using these new analysis tools, the effect of polymeric dispersants began to be discussable with scientific evidence. Some examples are shown in the following section.

(1) Dispersion stability control of fine particles by adsorption of polymeric dispersants

In terms of improving the dispersion stability of fine particles by using polymeric dispersants, various types of dispersants were selected according to the combination of species of particles, particle size, particle surface activity and species of solvents. For example, polyacrylic dispersants^{8),9)} and polyimide dispersants¹⁰⁾ were selected for dispersing inorganic particles in aqueous solution and non-aqueous solution, respectively. Fig.3 represents the effect of dispersant structures on the changes of viscosity of dense alumina suspension⁸⁾. In this figure, the molecular weight of dispersants was fixed to 10,000 g/mol and the relationships between the ratio of hydrophilic groups (m; acrylic ammonium salt) and hydrophobic groups (n; acrylic methyl) in surfactant and viscosity of alumina suspension are discussed. When a surfactant with 10% hydrophilic group ratio was used, the suspension viscosity increased compared to suspension without dispersants and was not able to flow. Compared among the flowable suspensions, the suspension

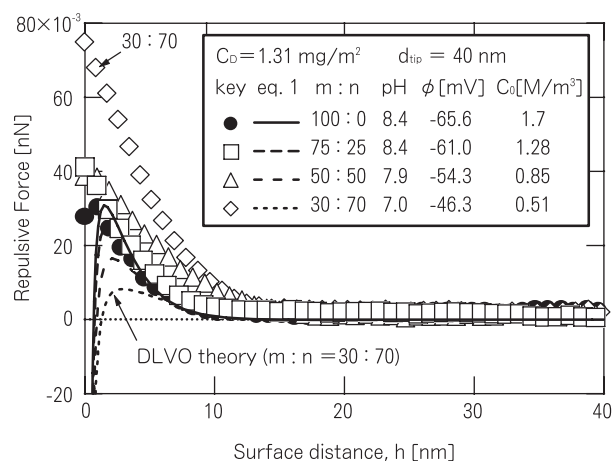


Fig. 4 Force curve between alumina surface with adsorption of different polymer dispersant and tip of AFM in aqueous solution.⁸⁾

リル酸アンモニウム塩)と疎水基(アクリル酸メチル)の比(m:n)を変化させ、高濃度アルミナスラリー粘度特性の評価結果を示している。親水基が10%の分散剤では、添加すると粘度が未添加に比べ増大し、粘度測定が不可能であった。流動化した中では親水基100%の分散剤が最も粘度が高く、親水基30%で極小となった。

この結果を微視的に解析するため、この分散剤をアルミナ焼結体鏡面研磨面に吸着させ、AFMにより表面間距離と斥力の関係を測定した結果をFig. 4⁸⁾に示した。縦軸+が斥力、-が引力である。図中には実測した ζ -電位とイオン濃度を用いDLVO理論により求めた理論線も示した。数nm以上の表面間距離では理論と実測値は一致しているが、理論線で示される数nm以下の距離で観察されるvan der Waals引力は観察されず単調に斥力が増加している。これが分散剤吸着による立体障害効果と考えられ、親水基が30%の時最も大きい。この効果は親水基が増えるほど減少し、親水基100%の分散剤では、DLVO理論線と実測値が全距離でほぼ一致し立体障害効果はほとんど作用していないと考えられる。疎水基が適量存在すると分散剤がループ・トレイン型の構造に吸着するため、立体障害効果が現れるが、100%親水基の場合には分散剤が粒子表面にフラットに吸着し、静電反発効果しか現れず、結果的に凝集による粘度上昇が観察されたと思われる。同様の解析は水系では、窒化珪素⁹⁾炭化珪素系¹⁰⁾でも検討されている。

with 100% hydrophilic groups and 30% hydrophilic groups showed the highest and the lowest viscosity, respectively.

In order to discuss the changes of suspension viscosity from a microscopic point of view, the interaction force between alumina particle and polished alumina plate with adsorption of dispersants were measured by AFM colloid probe method⁸⁾. The results are shown in Fig.4 with the theoretical interaction forces calculated by using DLVO theory with measured zeta-potential and counter ion concentration. When the surface distance was larger than several nm, the measured interaction forces coincided with theoretical interaction. Contrary to when the surface distance was smaller than several nm, no van der Waals interaction was measured and a repulsive force began to appear. This repulsive force is recognized as a steric repulsive force by the adsorption of polymeric dispersants. The measured steric repulsive force was largest when the ratio of hydrophilic group was 30% and that reduced as the ratio of hydrophilic group increased. Finally, when the hydrophilic group ratio was 100%, the measured interaction force curve was the same as the potential curve calculation based on DLVO theory; no steric repulsive force was detected. While a steric repulsive force appeared and suspension viscosity effectively reduced due to the adsorption of the polymeric dispersant in a loop-train structure when the dispersant contains an adequate amount of hydrophobic groups, no steric repulsive force was detected and particles were agglomerated when the hydrophilic group ratio was 100% because the dispersant adsorbed in a flat structure on particle surface. Similar studies were reported in the silicon nitride/-water and silicon carbide/water systems.

(2) Dispersion stability control of fine particles by surface modifications using silane coupling agents and graft polymerizations

In terms of dispersing inorganic fine particles

(2) カップリング剤、表面グラフト重合などの表面修飾による分散状態の制御

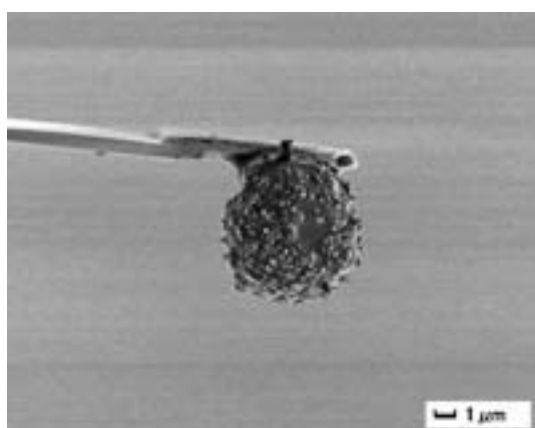
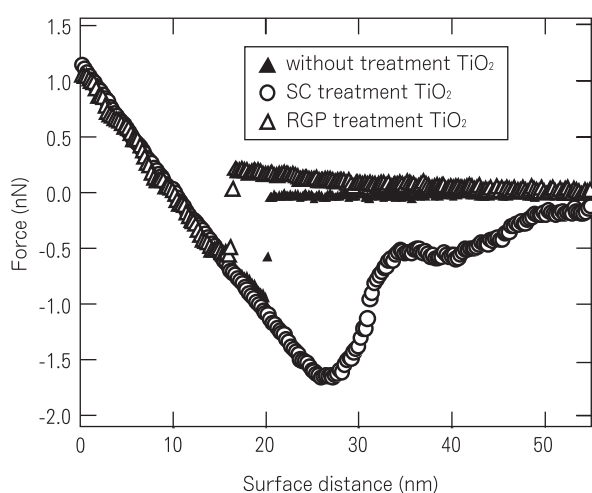
無機系微粒子を有機溶媒や高分子に分散させる場合、粒子と溶媒・マトリックスの濡れ性が悪いと、粒子表面を炭化水素鎖で表面修飾し疎水化処理により有機溶媒との濡れ性の向上が試みられる。酸化物など表面にOH基を有する場合は、シランカップリング剤、OH基を有さない貴金属粒子の場合は、硫黄原子を介したチオールなどが用いられる。ただし、こうした表面改質は経験的要素が多く、表面処理条件の設計を行わないと、カップリング剤等が表面で反応せず、カップリング剤同士が反応して新たな二次粒子を生成する場合もある。また、一段での表面処理だけでは特に無極性溶媒や油中では疎水化が不十分で、分散性が得られない場合には、カップリング剤の炭化水素鎖の二重結合部分を利用して有機鎖をグラフト重合により修飾する¹²⁾。

こうした表面処理により油中などでの分散安定性が向上するが、その機構の解析として前述のコロイドプローブAFM法の活用が有効である。粒子表面間に立体障害的な斥力とともにFig. 5に示したように粒子接触時の付着力も減少するため、凝集を阻害することが確認されている¹³⁾。Fig. 5は、図中に示した一次粒子径15nmのTiO₂粒子を噴霧乾燥して作製したナノ粒子のコロイドプローブを用い、同じ表面処理をした薄片状に成形したTiO₂のSubstrateとの間のイソパラフィン中での表面分離時のForce curveに及ぼす表面処理の影響を示したものである。未処理の場合 (no treatment) は、van der Waals引力が観察され、引力とAFMのたわみ力が釣りあった所で表面が分離し、力がゼロになる。この引力を低減するためにカップリング処理を行った (SC treat) が、引力は増加し、最大ピークを示した後も数十nm程度の引力が観察される。これは、粒子表面にカップリング剤が多層反応しカップリング剤中の疎水基間に疎水性引力が働いたと考えられ、この遠距離引力が粒子の凝集を促進し分散安定性を低下させている。表面グラフト重合すると引力が減少し、表面接近時の斥力も増加するため粒子の液中分散が促進されている。

同様の手法は、液中だけでなく気中での付着・流動性の評価にも有効であり、薬剤¹⁴⁾、トナー¹⁵⁾、化粧品¹⁶⁾などの表面状態による付着性や流動性への影響の解析にも応用されている。

into organic solvents or polymers, the particle surfaces were modified by hydro-carbon chains to improve the compatibility between particle surface and organic media. Silane coupling agents and thiols are used to modify the particle surface in the case of metal oxides which contain OH groups and metals which does not contain OH groups on the surface of particles, respectively. However these surface modification techniques are still not well systematized, and if we do not have adequate surface modification conditions, for example, the coupling agents will not react at the particle surface and forms nanoparticles by secondary nucleation. Furthermore, if the hydrophobication of nanoparticles by coupling agent is not enough to disperse them in to non-polar solvents and oils with good dispersion stabilities, grafting polymers from the double bonded structure in the organic chain of chemisorbed coupling agent will be an effective modification process¹²⁾.

AFM colloid probe method is an effective tool to analyze the action mechanism of surface modification on the improvement of dispersion stability in non-aqueous solvents. A prevention of aggregation was reported since the steric repulsive force was formed and the adhesive force reduced (Fig.5) by the surface modification¹³⁾. Fig.5 shows the effect of surface modification condition on the force curve during the separation process between TiO₂ granules (primary diameter = 15nm) and TiO₂ substrate in isoparaffin. The same surface modification was produced to TiO₂ granules and TiO₂ substrate. In the case of TiO₂ surface without modification (no treatment), van der Waals attractive force was detected, and the surfaces separated when such attractive force and AFM spring force became balanced. Surface modification using silane coupling agent increased the amount of attractive force and was long ranged (~several 10nm). This long-range attractive force was due to the hydrophobic interaction of multi-layered coupling agent reacted on

(a) TiO₂ colloid probe

(b) Force curve during separation process

Fig. 5 Force curve between TiO₂ nanoparticles with different surface treatment.¹³⁾

3. ナノ粒子の分散制御

Fig. 1 に示したDLVO的な静電反発作用からナノ粒子になると分散設計が困難になることは述べた。ナノ粒子化により表面の分子構造も変化する。例えば、シリカ粒子では、ナノ粒子になるほど表面が水素結合したシラノール基からFreeのシラノール基の割合が増加する。その結果、溶媒中の水分子が水素結合することで発生する水和斥力が弱まり、凝集促進の一因となること¹⁷⁾、シランカップリング剤による疎水化処理において単位表面積あたりの反応量が低下する現象が観察されている¹⁸⁾。

分散剤添加による分散性設計でも、サブミクロン以上の粒子とは様々な点で留意が必要である。サブミクロン

TiO₂ surfaces, and promoted the aggregation of TiO₂ particles in isoparaffin. When the surfaces were furthermore modified by graft polymerization, the dispersion stability of TiO₂ particles improved due to the reduction of attractive force during separation process and the generation of steric repulsive force during the approaching process.

The above-mentioned analysis is effective not only in liquid media but also for characterizations of dry particle interactions, and can be applied for pharmaceutical¹⁴⁾, toner¹⁵⁾ and cosmetic¹⁶⁾ industries.

3. Dispersion Stability Control of Nanoparticles

As shown in Fig.1, controlling the dispersion stability of nanoparticles only by electrostatic interactions is quite difficult. Furthermore, the molecular structure of particles surface is changed by decreasing the particle sizes. For example, in the case of SiO₂ particles, the surface silanol structure will change to hydrogen-bonded type to isolated type by reducing the particle size to the nano region. As a result, the aggregation of particles due to the reduction of hydration force¹⁷⁾ and the reduction of chemisorbed amount of silane coupling agent per unit area¹⁸⁾ has been reported by reducing the particle to nanosize.

Attention also needs to be paid when controlling the dispersion stability of nanoparticles by using polymeric dispersants. While dispersants with 10,000g/mol are used in the case of sub-micron sized particles, dispersants with relatively low molecular weights are used in case of nanoparticles because a large size dispersant sometimes forms bridges between nanoparticles and accelerate aggregations⁸⁾.

In terms of dispersing nanoparticles, not only the colloid chemical process such as designing the molecular structure and reactivity of dispersants and surface modifier but also the mechanical process is important. Generally, a mill with high crush strength such as a planetary mill and ball mill are

粒子では、高分子分散剤を使用する場合、一般に分子量は10,000程度に設計される。しかし、ナノ粒子分散系では、高分子が粒子間で架橋を形成する凝集を促進するケースもあるため、比較的低分子量の分散剤を使用する必要がある⁸⁾。

ナノ粒子の分散には分散剤の分子量や分子構造、表面修飾剤の構造設計や反応条件などコロイド化学的な側面だけでなく、分散装置など機械的な装置条件も極めて重要となる。ナノ粒子の凝集構造の破壊、分散には、従来から遊星ミルや媒体攪拌ミルなど粉碎力の高い装置を用い、サブミリ以下の小媒体が利用されてきたが、近年では10 μ mオーダーの媒体が特にナノ粒子の分散に有効であることが報告されている¹⁹⁾。実際に、高速遊星ミルなどナノ粒子の分散効果が高い物理的操作をカップリング剤による表面改質の際に加えることで、カップリング剤の反応量が増加するとともに、10nm程度のナノ粒子が溶媒中で一次粒子までほぼ分散することも確認されている²⁰⁾。

合成された市販ナノ粒子を分散する方法は、低コストであるが、上記の分散方法を用いても完全に分散させるには困難である。そこで、ナノ粒子を界面活性剤などで作った微小反応場（ナノプール）中で合成することで、合成段階で同時に粒子表面修飾を行う合成・分散同時操作も新たな手法として着目されている。逆ミセル法²¹⁾やホットソープ法などがその代表的手法で、半導体ナノ粒子、所謂量子ドット等の合成法として利用されている。しかし、ミセル生成濃度に限度があり、合成粒子濃度を上げられないため、前述の量子ドットなど少量で高付加価値である製品でないと実用化に限界がある。近年、界面活性物質とナノ粒子の原料となる金属イオンと錯体を水相あるいは油相中で生成させ、この錯体を核にして粒子を合成することで界面活性剤が核生成・成長段階で粒子表面に合成と同時に存在し分散性を維持する手法が報告されている^{22, 23)}。この方法では、比較的高濃度で分散性の高い粒子が得られるため、今後発展する可能性が高い。

4. おわりに

微粒子の分散・凝集制御法を主に液相を中心に概観した。この分野の技術的発展は著しく、従来は経験的な方法で議論されていた粒子の分散法が、実測に基づいた科学的解析から設計的に行われるようになった。また、ナ

used in order to destruct and re-disperse aggregated nanoparticles. One recent study reports that using a 10 μ m-sized ball, as a media, is effective for re-dispersing nanoparticles¹⁹⁾. Furthermore, another study reports that by combining the surface modification using silane coupling agents and mechanical planetary milling, the chemisorbed amount of coupling agent increased and nanoparticles completely re-dispersed into liquid media in primary particle size (~ 10 nm)²⁰⁾.

Though dispersing commercial nanoparticles is low cost, there still is a large problem with dispersing them completely into solvents. Therefore, a new particle synthesis process, which is a simultaneous process of particle synthesis and surface modification have attracted a wide attentions. The first example is particle synthesis in the nano pool structure made by surfactants such as reverse micelle method²¹⁾ and hot soap methods. Various semiconductor nanoparticles, and quantum dots can be prepared by these processes. However, since it is not possible to increase particle concentration, the yield is relatively low. Thus the prepared particles can only be applied to expensive products. Recently, new processes for nanoparticle synthesis using a metal-surfactant complex as a reagent, have been reported^{22), 23)}. Since these methods can be operated under relatively high reagent concentrations, further development in this research area is expected.

4. Conclusion

In this review, we have introduced the techniques to control the dispersion stability of fine particles in liquid media. The technologies in this field have greatly advanced, and the dispersion stability has become controllable on the basis of scientific evidences. Furthermore, nanoparticles are now dispersable into liquid media to primary particles sizes, and widely used in the area of medical sciences and cosmetics. However, there is a limit in the particle concentration to retain the dispersion

ノ粒子でも近年は一次粒子まで分散したサスペンションが得られ、医療、化粧品などの分野では応用が進んでいる。しかし、分散可能な粒子濃度に制限があり、材料など幅広い分野に応用するには、分散した粒子の配列設計、固定化などプロセス工学的課題も多く、今後の発展が望まれる。

stability of nanoparticles. Thus, in order to apply these nanoparticles to various fields like material sciences, further more development in this research filed are expected to overcome the engineering tasks which concerns particle assemblies, drying, fixing, etc.

References

- 1) E. Verwey and J. Th. G. Overbeek : "Theory of the Stability of Lyophobic Colloids", Elsevier, Amsterdam, Netherlands, (1948)
- 2) G. Alekthander "Silica to Watashi", Tokyo Kagaku Doujin, translated by K. Inoue (1971)
- 3) M. Iijima, Y. Yonemochi, M. Kimata, M. Hasegawa, M. Tsukada, H. Kamiya, J. Colloid and Interface Science, 87, 2, 526-533 (2005)
- 4) P. Somasundaran and X. Yu, Advances in Colloid and Interface Sci., 53, 33-49 (1994) K.Esumi, Langmuir, 10, 45 (1994)
- 5) H. Otsuka and K. Esumi, Langmuir, 10, 45 (1994)
- 6) W. A. Ducker and T. J. Senden, Langmuir, 8, 1831-36 (1992) H. Kamiya, J. Jpn. Soc. Colour Mater., 78, 304-309 (2005)
- 7) H. Kamiya, J. Jpn. Soc. Colour Mater., 78, 304-309 (2005)
- 8) H. Kamiya, Y. Fukuda, Y. Suzuki, M. Tsukada, T. Kakui and M. Naito, J.Am.Ceram.Soc., 82 (12), 3407-3412 (1999)
- 9) H. Kamiya, S. Matsui and T. Kakui, Ceramic Trans. 152, 83-92 (2004)
- 10) T. Kakui, T. Miyauchi and H. Kamiya, J. European Ceramic Society, 25, 5, 655-661 (2005)
- 11) K. Sato, M. Hasegawa, M. Tsukada and K. Kamiya, Ceramic Transactions, 146, 51-57 (2005)
- 12) C. H. Honeyman, E. A. Moran, L. Zhang, A. E. Pullen, E. J. Pratt, K.L. Houde, M. A. King, C. A. Herb, R. J. Paolini Jr., US Patent 2002/0185378 A1
- 13) M. Suzuki, M. Tsukada, H. Kamiya, The Society of Powder Technology 2005 Fall Meeting, p.53-4 (2005)
- 14) M. Tsukada, R. Irie, Y. Yonemochi, R. Noda, H. Kamiya, W. Watanabe and E. I. Kauppinen, Powder Technology, 142, 262-269 (2004)
- 15) M. Tanaka, M. Komagata, M. Tsukada and H.Kamiya, Proceeding of WCPT-5, 204b (2006)
- 16) T. Kani, M. Tamonoki, M. Tsukada and H. Kamiya, Ceramic Transaction, accepted.
- 17) H. Kamiya, M. Mitsui, S. Miyazawa, H. Takano, J. Am. Ceram. Soc. 83 (2), 287-293 (2000)
- 18) M. Iijima, M. Tsukada and H. Kamiya, J. Colloid Inter. Sci., in press.
- 19) H. Yoda, N. Itoh, J. Soc. Powder Tecnol. Jpn., 41 (6), 457-464 (2004)
- 20) M. Kobayakawa, M. Iijima, M. Tsukada, H. Kamiya, The Society of Chemical Engineers Japan 38th Fall meeting, A121 (2006)
- 21) T. Li, J. Moon, et al., Langmuir, 15, 4328- (1999)
- 22) H. Kamiya et al., J. Am. Ceram. Soc., 86 (12), 2011-18 (2003)
- 23) J. Park et al., Nature Material, 3, 891-895 (2005)