微小ビーズ媒体攪拌ミルを用いた気相合成複合酸化物 ナノ粒子の有機溶媒中での表面修飾と分散

Surface Modification and Dispersion of Gas Phase Synthesized Oxide Composite Nanoparticles in Organic Solvent by Agitation Milling Process with Small Beads

竹林 賢治^a, 笹辺 修司^a, 飯島 志行^b, 神谷 秀博^b

Kenji Takebayashi, Shuji Sasabe, Motoyuki Iijima, Hidehiro Kamiya

Received 15 December 2009; Accepted 12 February 2010

Surface modification and dispersion of aggregated TiO₂-SiO₂ oxide composite nanoparticles (primary size : 23 nm) were carried out by agitation milling process with small beads using silane coupling agent (Phenyl-triethoxysilane) in N-Methylpyrrolidone (NMP). The dispersion behavior was controlled by the addition of a small amount of pH adjusted water in order to increase the reactivity of the coupling agent on nanoparticles surface and characterized by aggregate size distribution and the amount of chemisorbed silane coupling agent. The TiO₂-SiO₂ nanoparticles were dispersed down to primary particles by adjusting the milling time and additive content of silane coupling agent. The NMP suspension of TiO₂-SiO₂ nanoparticles was highly transparent. However, the addition of the small amount of pH adjusted water had little influence on the dispersion behavior of the aggregates.

Keywords: Oxide composite nanoparticle, N-Methylpyrrolidone, Silane coupling agent, Primary particle, Agitation milling

1. 緒 言

シランカップリング剤は、無機・有機複合材料の強度等の機械的特性や電磁氣的・光学的特性の向上に広く用いられている^{1~4)}。その理由は、シランカップリング剤が無機粒子の表面に様々な有機鎖を修飾して有機溶媒や樹脂などとの親和性や反応性が向上するからである。無機粒子、特に微粒子のカップリング剤処理は、水・アルコール混合溶媒などの液相中で一般に行われている。なお、カップリング剤の加水分解・縮合

特性やその修飾構造は、処理溶媒中のカップリング剤濃度や pH など処理条件により著しく変化し、多くの研究がおこなわれている^{5~8)}。

ミクロンサイズ以上の粒子の表面修飾では、乾燥・加熱により粒子表面との縮合反応促進や溶媒除去をおこない粉末化した後、有機材料への混練などにより複合化される。しかし、ナノ粒子は比表面積が大きく、表面エネルギーが高いため、従来の乾燥・熱処理を伴う粒子表面修飾・複合化プロセスでは有機材料中への分散が一般に困難である。

したがって、ナノ粒子の場合、対象有機溶媒中で、シランカップリング剤による粒子表面修飾が行われている^{9,10)}。飯島⁹⁾らは、極性有機溶媒中でシリカナノ粒子のシランカップリング剤を用いた表面修飾プロセスにおいて、粒子表面への反応性を高めるため、pH 調整した水を微少添加する手法を試みた。その結果、粒子表面の化学吸着量は、添加なしと pH=3 調整水の添加条件と比較すると、pH=12 調整水の添加により

^a ホソカワミクロン株式会社
(〒573-1132 大阪府枚方市招提田近1-9) TEL 072-855-2220
Hosokawa Micron Corporation
(1-9 Tajika, Shoudai, Hirakata, Osaka 573-1132, Japan)
^b 東京農工大学大学院 共生科学技術研究院 生物システム応用科学府
(〒184-8588 東京都小金井市中町2-24-16)
TEL 042-388-7411
BASE, Tokyo University of Agriculture and Technology
(2-24-16 Naka-cho, Koganei, Tokyo 184-8588, Japan)

増加し、サスペンションの粘度も著しく減少したことを報告している。しかし、原料に気相法で合成したナノ粒子を用い、強い物理的分散操作を行っていないため、凝集体が残存していた。近年、超音波¹¹⁾、高压湿式ジェットミル¹²⁾ やビーズミル^{13~16)} のような機械的・物理的な分散装置の開発が進められ、院去¹³⁾ らは、微小ビーズを用いた媒体攪拌ミルにより、酸化チタンナノ粒子を1次粒子付近まで分散できることを報告している。

そこで、本報では微小ビーズを用いた高速媒体攪拌ミルによるナノ粒子の分散処理と、シランカップリング剤の表面修飾を有機溶媒中で同時におこなう手法で、飯島らの極性有機溶媒中に pH 調整した微量水添加法が有効であるかの検討を行い、ナノ粒子を1次粒子まで分散することを目的とした。また、対象とするナノ粒子は、既往の研究で検討された単組成の無機ナノ粒子とは異なり、耐熱性樹脂の難燃性付与効果があり、気相法で合成した酸化物複合ナノ粒子^{17,18)} を選択し、有機溶媒中での分散性を高め、樹脂中への粒子高分散コンポジット作製による更なる機能向上を目指している。

2. 実験方法

2.1 原料

16 mol%TiO₂-84 mol%SiO₂ 複合ナノ粒子を気相法の一つである Flash Creation 法 (FC 法)^{19~21)} により合成し、これを分散粒子として用いた。粒子生成装置は、高温熱源に DC プラズマ (出力: 30 V, 300 A, Ar ガス供給量: 50 l/min) を使用した。SiO₂ 源は、オクタメチルシクロテトラシロキサン (和光純薬製、分子量: 296.6)、TiO₂ 源はチタン (IV) テトラキス (2-エチル-1-ヘキサノラート) (和光純薬製、分子量: 564.8) を用いた。調整した各原料は、オクチル酸溶液で元素濃度を 5 wt% に調整し、装置に投入した²²⁾。合成された複合ナノ粒子の比表面積値は、101 m²/g (窒素吸着 1 点式 BET 法)、1 次粒子径は、BET 換算径 (D_{BET}) で 23 nm である。TEM-EDS の微構造解析では、粒子中心部の Ti 含有比が高く、外周部の Si 含有比が高いコア-シェル型粒子も観察されている²²⁾。有機溶媒は、N-メチル-2-ピロリドン (NMP: 関東化学製)、表面修飾剤は、シランカップリング剤であるフェニルトリエトキシシラン (PTES: 信越化学製 KBE-103) を用いた。

2.2 ビーズミル中での表面修飾・分散手法

高速攪拌ミル装置 (日本コークス製 MSC-50) は、

ベッセル (容量: 64 ml)、ミキシングタンク、循環ポンプで構成される。高速攪拌ミルの運転条件は、循環流量を 150 ml/min、スラリーの総量を 300 ml (平均滞留時間は 15 s、1 回の循環時間は 2 min)、NMP 中の複合酸化物濃度を 5 wt% とした。使用したジルコニアビーズの直径は 30, 200 μm とし、ベッセル容量に対して 55% 充填した。ロータ周速は、10, 12, 14 m/s から選択した。表面修飾条件は、カップリング剤の添加量を粒子表面積基準で 6.4, 12.8 もしくは 25.6 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ とした。ナノ粒子表面へのカップリング剤の修飾率は、粒子表面を 1 層均一に被覆する理論量を 12.8 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ とし算出した。微量添加する pH 調整水は、シランカップリング剤のエチル基と等モル量基準で、19.2, 38.4, 76.8 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ とした。pH 調整水は、超純水に酢酸、水酸化ナトリウムを添加した pH=3, 12 水溶液と pH=6 の H₂O を用いた。

2.3 分散性評価法

NMP サスペンション中の複合ナノ粒子の凝集粒度分布は、動的光散乱法 (DSL: 大塚電子製 FPAIR-1000) で測定し、分散処理後の複合ナノ粒子の分散状態は、観察用グリッドに滴下・乾燥した後、透過型電子顕微鏡 (TEM: 日本電子社製 JEM-2010) により観察した。TEM 像から画像解析ソフト (Image J) を用いて粒子面積を求め、円相当径を算出し体積基準での平均粒径を求めた。粒子表面のシランカップリング剤の化学吸着量の測定は、以下の方法で行なった。化学的に反応していない物理吸着・付着しただけのカップリング剤を洗浄・除去するため、複合ナノ粒子/NMP サスペンションを遠心機で固液分離し、上澄み液を除去した。メタノールを添加・再分散させる固液分離洗浄工程を 3 回繰り返した後、真空中で 120°C で乾燥した。シランカップリング剤の化学結合量解析は、有機元素分析装置 (ジェイサイエンスラボ製 JM-10) でカーボン量を測定し、結合シランカップリング剤の量を算出した。粒子表面に化学吸着したシランカップリング剤の結合状態は、拡散反射 FT-IR (日本分光社製: FT/IR-6100) 法により評価した。

3. 結果と考察

3.1 シランカップリング剤添加量、処理時間等による粒子分散特性への影響

処理条件は、PTES 添加量を 25.6 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ 、微量添加水を pH=12、その添加量を 76.8 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ とし、高速攪拌ミルのロータ周速を 12 m/s、使用ビーズ径を 30 μm とした。ミル処理時間による複合ナノ粒子

Fig. 1 Effect of beads milling time on dispersion behavior, a) Photograph of $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ N-Methylpyrrolidone (NMP) suspension, and b) Aggregate size distribution characterized by dynamic scattering method. The additive amount of Phenyltriethoxysilane (PTES) and water with pH=12 were added at $25.6, 76.8 \mu\text{mol}/\text{m}^2$, respectively.

Fig. 2 TEM observation of $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ nanoparticles, a) Raw material, and b) Dispersed $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ nanoparticles after beads milling for 28 h. The additive amount of PTES and water with pH=12 were added at $25.6, 76.8 \mu\text{mol}/\text{m}^2$, respectively.

/NMP サスペンションの目視観察結果と、凝集粒度分布を **Fig. 1** に示す。ミル処理時間の経過に伴い、NMP サスペンションは徐々に白濁が薄くなり、透明性が向上した。28 h 処理のサスペンションは、ほぼ透明となっている。凝集粒度分布も処理時間経過により微粒子側にシフトした。粒度分布の結果と比較すると、100 nm 以上の凝集粒子がほぼ消失すると、透明性の高いサスペンションが得られている。

分散処理前の凝集した複合ナノ粒子、および 28 h 処理した複合ナノ粒子の TEM 観察結果を **Fig. 2** に示す。処理前の原料複合ナノ粒子は、凝集しているが、処理後の複合ナノ粒子は 1 個 1 個分離しており、粒子間に、ある程度の距離が維持されている。これは、修飾したシランカップリング剤が粒子の直接接触を妨げているためと考えられる。また、画像解析より求めた平均粒径は 19 nm となり、原料の BET 換算径とほぼ

Fig. 3 Effect of additive content of PTES and beads milling time on the average aggregate size of $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ in NMP measured by dynamic scattering method. The additive water condition was pH=12.

一致した。凝集した複合ナノ粒子を 20~30 h 処理することにより NMP 中で 1 次粒子程度まで分散することが示された。

次に、PTES 添加量によるミル処理時間と平均凝集粒子径との関係を **Fig. 3** に示す。PTES 添加量によって平均凝集粒子径の変化傾向が、5 h 処理以降で異なった。添加量が 12.8 と $25.6 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ では、ミル処理時間の経過と共に平均凝集粒子径は減少し、20~30 h 処理で平均凝集粒子径は 40 nm 程度で一定となった。一方、 $6.4 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 添加では、平均凝集粒子径は時間経過とともに増加した。添加量による粒子表面への PTES 化学吸着量は、 $6.4 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 添加で $6.1 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 、 $12.8 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 添加で $11.5 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 、 $25.4 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 添加で $19.5 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ であった。PTES 添加量が $12.8 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 以上の場合、複合ナノ粒子はビーズの物理的作用により分散すると共に、PTES が粒子表面の

90% 程度以上を修飾し、その有機鎖により、粒子分散性が向上したと考えられる。一方、 $6.4 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 添加の場合、PTES は分散された複合ナノ粒子の表面を 48% 程度の修飾率となり、未修飾の粒子表面が多く存在し、粒子同士の再凝集が発生したと考えられる。PTES を $12.8 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 以上添加することにより、1 次粒子程度まで分散された NMP サスペンションが得られることを示した。

そこで以下の実験では、カップリング剤の添加量は $12.8 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ に固定し、ミル運転条件、添加水の pH の影響を検討した。

3. 2 高速攪拌ミル運転条件による分散特性への影響

PTES 添加量は $12.8 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ とし、微量添加水なしの条件で、高速攪拌ミルの運転条件による分散特性への影響を検討した。ビーズ径によるミル処理時間と平均凝集粒子径との関係を Fig. 4 に示す。ビーズ径が $30 \mu\text{m}$ の場合、ミル処理時間と共に粒子径は微細化するが、 $200 \mu\text{m}$ ではロータ周速が 10 m/s では 1 h 処理、 12 m/s では 5 h 処理まで平均凝集粒子径は大きく、10 h 処理で共に平均凝集粒子径は最小値を示し、その後ふたたび増加した。

$30 \mu\text{m}$ のビーズは $200 \mu\text{m}$ のビーズより、ビーズ自身の衝撃エネルギーは小さい。しかし、単位体積あたりのビーズの個数は増加し、粒子に対する接点や衝突確率が増加するため、 $200 \mu\text{m}$ のビーズより到達粒子径が小さくできると考えられる。一方、 $200 \mu\text{m}$ のビーズは大きな衝撃エネルギーを粒子に加えるため、解砕効果は大きい。ミル処理時間初期では、複合ナノ粒子中の凝集体はその衝撃エネルギーにより解砕され、表面修飾されていない粒子表面が多く存在したた

Fig. 4 Effect of beads size and milling time on average aggregate size of $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ in NMP. Circumferential velocity of rotor and beads size condition were a) 10 m/s , $200 \mu\text{m}$, b) 12 m/s , $200 \mu\text{m}$, c) 12 m/s , $30 \mu\text{m}$, respectively.

Fig. 5 Effect of circumferential velocity of rotor and beads milling time on the average aggregate size of $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ in NMP. Beads size was $30 \mu\text{m}$ in diameter.

め、粒子間の凝集が発生し、平均凝集粒子径は粗大化した。12 m/s 処理では、解砕効果がさらに高まり、5 h まで平均凝集粒子径の粗大化が続いたと考えられる。また、10 h 処理以降では、ビーズからの大きな衝撃エネルギーで粒子の過粉碎がおき、新たな活性表面があらわれ粒子の再凝集が発生したと考えられる。

ロータ周速によるミル処理時間と平均凝集粒子径との関係を Fig. 5 に示す。ロータ周速が 12 と 14 m/s の場合、5 h 処理以上で、平均凝集粒子径は、ほぼ一致して減少している。20 h 処理で原料の BET 換算径に、ほぼ一致する 30 nm 程度まで微細化した。一方、 10 m/s の場合、ミル処理時間の経過に伴い、平均凝集粒子径は減少する。しかし、20 h 処理で、平均凝集粒子径は 53 nm までしか到達しなかった。

衝撃エネルギーが小さい $30 \mu\text{m}$ のビーズで凝集した複合ナノ粒子を分散する場合、分散速度の観点から一定以上のロータ周速での高速のビーズ運動が必要である。

3. 3 微量添加水の pH の影響

PTES 添加量を $12.8 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ とし、高速攪拌ミルのロータ周速を 12 m/s 、使用ビーズ径を $30 \mu\text{m}$ とした。微量添加水の有無やその pH による複合ナノ粒子の NMP 中での凝集粒度分布とミル処理時間との関係を Fig. 6 に示す。pH=6 添加条件を除く、いずれの条件でも凝集粒度分布は、ミル処理時間の経過とともに微細化している。pH=3, 12 および添加水なしの場合、20 h 処理で凝集粒度分布は同様な分布を示した。平均凝集粒子径も共に $30 \sim 40 \text{ nm}$ であった。分散速度は、pH=12 添加条件で 10 h 処理した場合に平均凝

Fig. 6 Effect of the amount of water addition with different pH on the aggregate size distribution of $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ nanoparticles in NMP. The additive water conditions were a) No H_2O addition, b) $\text{pH}=3$, c) $\text{pH}=6$, d) $\text{pH}=12$, respectively. The amount of PTES was $12.8 \mu\text{mol}/\text{m}^2$.

Fig. 7 Photograph of $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ NMP suspension with different water additive condition after milling. Milling time at 5 h (left side) and 20 h (right side) in each condition. The additive amount of PTES was $12.8 \mu\text{mol}/\text{m}^2$.

Table 1 Experiment condition ; the suspension temperature and the amount of chemisorbed coupling agent

Experiment condition	Suspension temperature in holding tank ($^{\circ}\text{C}$)	Suspension temperature from beads mill ($^{\circ}\text{C}$)	Chemisorbed coupling agents ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$)			
			3 h	5 h	10 h	20 h
$12.8 \mu\text{mol}/\text{m}^2$, without water	29.8	42.9	2.3	3.4	7.8	10.5
$12.8 \mu\text{mol}/\text{m}^2$, $\text{pH}=3$	27.0	42.1	3.4	4.4	9.3	10.9
$12.8 \mu\text{mol}/\text{m}^2$, $\text{pH}=6$	30.9	43.8	2.3	4.3	9.6	11.2
$12.8 \mu\text{mol}/\text{m}^2$, $\text{pH}=12$	29.7	43.6	2.2	3.5	8.0	11.5

集粒子径が最も低い、あまり大きな差異は認められない。一方、 $\text{pH}=6$ 添加条件では、10h 処理以降、粒子径の粗大化が見られた。添加水なし、および 3 種類の pH 調整水を用いた 5, 20h 処理の NMP サスペンションの目視観察結果を **Fig. 7** に示す。添加水なし、 $\text{pH}=3, 12$ 添加条件では、粒度分布測定結果に対応し、ほ

ぼ透明な分散液が得られた。しかし、 $\text{pH}=6$ を添加した場合、20h 処理後の NMP サスペンションは、にごりが見られ粘性も高く、ゲル化した状態となった。また、 $\text{pH}=3, 12$ 調整水を添加した場合、添加水なしと比べ透明度がやや低く、分散促進効果は確認できなかった。

Fig. 8 Effect of the amount of water addition with different pH on surface structure of TiO_2 - SiO_2 nanoparticles after beads milling for 20 h characterized by FT-IR analysis. The additive water conditions were a) No H_2O addition, b) pH=3, c) pH=6, d) pH=12, respectively. The amount of PTES was $12.8 \mu\text{mol}/\text{m}^2$.

この結果を考察する目的で、処理中の NMP サスペンション温度および PTES の粒子表面へのミル処理時間による化学吸着量の結果を **Table 1** に示す。処理中の高速攪拌ミル出口からの NMP サスペンション温度は 43°C 程度であり、pH 調整水の添加条件の影響は、見られなかった。PTES の化学吸着量もミル処理時間と共に増加し、添加条件に依存性は無く共に 20 h 処理で $11 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 程度で、変化はわずかしは見られない。条件による粒子表面に化学吸着した PTES の結合状態を観察するため、拡散反射 FT-IR 法による結果を **Fig. 8** に示す。1450 と 1500 cm^{-1} 付近に PTES のフェニル基の C=C 伸縮振動によるピークが観察され粒子表面が PTES で修飾されていることが示された。しかし、条件による変化は見られなかった。

高速攪拌ミル分散を使用しなかった既往の研究では⁹⁾、pH=12 調整水の添加により粒子表面への化学吸着量は著しく変化している。したがって、処理中にビーズから受ける熱エネルギーが、粒子表面への化学

吸着量に依存している可能性が高い。しかし、pH 調整水の添加条件で分散状態は異なっていることから、粒子表面への PTES の構造形態が異なっていると考えられる。既往の研究例として、溶媒中の pH 変化によるシランカップリング剤縮合体の分子量への影響を検討した結果、pH の上昇により分子量は徐々に増加し、特に pH=4 以上で縮合反応が大きく進行し、pH=6.5 で分子量が最大値となる。pH=8 以上で減少することが報告されている⁵⁾。pH=6 調整水添加の場合、粒子表面に高分子化された PTES が結合し、粒子間の架橋凝集作用により NMP サスペンションがゲル化し、分散性を大きく低下させたと考えられる。pH=3, 12 調整添加水条件においても、粒子表面に結合した PTES はやや高分子化し、NMP サスペンションの透明性がわずかに低下したと考えられる。一方、添加水なしの場合、縮合が抑制された PTES が粒子表面に結合し、透明性の高い NMP サスペンションが得られたと考えられる。

4. 結 言

高速攪拌ミルを用いて、シランカップリング剤による表面修飾と分散処理を同時に実施し、ミル処理時間、PTES 添加量による粒子分散性への影響を検討し、NMP 中で凝集した TiO_2 - SiO_2 複合ナノ粒子を 1 次粒子まで分散できる条件を明らかにした。1 次粒子まで分散した NMP サスペンションの透明性は高い。高速攪拌ミルを用いた本手法の場合、粒子表面とシランカップリング剤の反応性を高める目的で添加した pH 調製水の粒子分散や化学吸着量に及ぼす影響は小さかった。また、凝集した複合ナノ粒子を分散するには、微小ビーズを用い、接点や衝突確率を高めることに加え、分散速度の観点から一定以上のロータ周速での高速のビーズ運動が必要である。

〔謝辞〕 本研究は NEDO ナノテクチャレンジ「ナノテク・先端部材実用化研究開発（ステージⅡ）」の一環として実施した。

References

- 1) Ishida, H. and J. L. Koenig : "The reinforcement mechanism of fiber reinforced plastics under wet condition : A review", *Polym. Eng. Sci.*, **18**, 128-145 (1978)
- 2) Nagata, K., Y. Takahashi, S. Susumi and Y. Nakamura : "Interfacial structure in vulcanized EPDM filled with mercaptosilane-treated $\text{Al}(\text{OH})_3$ and its influence on the mechanical properties", *J. Adhesion Sci. Technol.*, **16**, 1017-1026 (2002)
- 3) Ochi, M., R. Takahashi and A. Terauchi : "Phase structure and mechanical and adhesion properties of epoxy / silica hybrids", *Polymer*, **42**, 5151-5158 (2001)
- 4) Halvorson, R. H., R. L. Erickson and C. L. Davidson : "The Effect of filler and silane content on conversion of resin-based composite", *Dental Materials*, **19**, 327-333 (2003)
- 5) Miller, J. D., K-P. Hoh and H. Ishida : "Studies of the

- simulation of silane coupling agent structure on particulate fillers; the pH effect”, *Polym. Composites*, **5**, 18-28 (1984)
- 6) Culler, S. R., H. Ishida and J. L. Koenig: “The silane interphase of composites: Effect of process condition on γ -aminopropyltriethoxysilane”, *Polym. Composites*, **7**, 231-238 (1986)
 - 7) Daniels, M. W. and L. F. Francis: “Silane adsorption behavior, microstructure, and properties of Glycid-oxypolytrimethoxysilane-modified colloidal silica coatings”, *J. Colloid Interface Sci.*, **205**, 191-200 (1998)
 - 8) Nakamura, Y., N. Yokouchi, Y. Tobita, T. Ikeda and K. Nagata: “Topographical observation of silane-treated inorganic surface using atomic force microscopy”, *Composite Interfaces*, **12**, 669-681 (2005)
 - 9) Iijima, M., M. Tsukada and H. Kamiya: “Effect of surface interaction of silica nanoparticles modified by silane coupling agents on viscosity of methylethylketone suspension”, *J. Colloid Interface Sci.*, **307**, 418-424 (2007)
 - 10) Iijima, M., M. Tsukada and H. Kamiya: “Effect of particle size on surface modification of silica nanoparticles by using silane coupling agents and their dispersion stability in methylethylketone”, *J. Colloid Interface Sci.*, **305**, 315-323 (2007)
 - 11) Sato, K., J. G. Li, H. Kamiya and T. Ishigaki: “Ultrasonic dispersion of TiO_2 nanoparticles in Aqueous suspension”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **91**, 2481-2487 (2008)
 - 12) Seekkuarachchi, I. N., K. Tanaka and H. Kumazawa: “Dispersion mechanism of nano-particulate aggregates using a high pressure wet-type jet mill”, *Chem. Eng. Sci.*, **63**, 2341-2366 (2008)
 - 13) Inkyo, M., T. Tahara, T. Iwaki, F. Iskandar, C. -J. Hogan Jr. and K. Okuyama: “Experimental investigation of nanoparticle dispersion by beads milling with centrifugal bead separation”, *J. Colloid Interface Sci.*, **304**, 535-540 (2006)
 - 14) Yoden, H. and N. Itoh: “Effect of small beads on dispersion of nanometer-sized silica particle by beads mill process”, *J. Soc. Powder Technol, Japan*, **41**, 457-464 (2004)
 - 15) Inkyo, M. and T. Tahara: “Dispersion of agglomerated nanoparticles by fine beads mill”, *J. Soc. Powder Technol, Japan*, **41**, 578-585 (2004)
 - 16) Inkyo, M., Y. Tokunaga, T. Tahara, F. Iskandar, C. J. Hogan and K. Okuyama: “Beads mill-assisted synthesis of poly methyl methacrylate (PMMA) - TiO_2 nanoparticle composite”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**, 2597-2604 (2008)
 - 17) Takebayashi, K., A. Watanabe, M. Fuji, S. Sasabe, Y. Yagura, M. Iijima and H. Kamiya: “Flame Resistance Behavior by Hybridization of Polymer with Titania / Silica Composite Nanoparticles prepared by Flash Creation Method”, The 19th MRS-J Academic Symposium, p. 24, Yokohama (2009)
 - 18) Sasabe, S., K. Takebayashi, Y. Yagura and Y. Ozaki: “Flame retardant for resin material and method for producing the same”, WO 2009/101973
 - 19) Watanabe, A., F. Fuji, M. Kawahara, F. Fukui and K. Nogi: “Fabrication and Particle Size Control of Oxide Nanoparticles by Gas Phase Reaction Assisted with DC Plasma”, *J. Soc. Powder Technol, Japan*, **44**, 447-452 (2007)
 - 20) Watanabe, A., T. Fukui, K. Nogi, Y. Kizaki, Y. Noguchi and M. Miyahara: “High-Quality Lead-Free Ferroelectric Ceramics Prepared from the Flash-Creation-Method-Derived Nanopowder”, *J. Ceram. Soc. Japan*, **114**, 97-101 (2007)
 - 21) Watanabe, A., T. Fukui, Y. Ito, M. Hosoue, S. Shirakura, S. Kawada, K. Toda, K. Uematsu and M. Sato: “Synthesis of Blue Phosphor, $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu}^{2+}$, from the Flash Creation Method Derived Nanopowder”, *J. T. E. Letters*, **8**, 38-40 (2007)
 - 22) Takebayashi, K., A. Watanabe, M. Fuji, S. Sasabe, T. Fukui and H. Kamiya: “Microstructure and surface behavior of oxide and composite nanoparticles prepared by Flash Creation Method”, *J. Soc. Powder Technol, Japan*, **46**, 520-525 (2009)