湿式ジェットミルによる二次元性ナノフィラーの薄片化における 媒体粘度の影響

今井 祐介*, 堀田 裕司

Effect of Medium Viscosity on Delamination Behavior of Two-dimensional Nanofillers by Wet-type Jet Milling

Yusuke Imai* and Yuji Hotta

Received 31 March 2017; Accepted 1 June 2017

Wet-type jet milling (WJM) process was utilized to delaminate two kinds of two-dimensional (2D) nanofillers: hexagonal boron nitride (hBN) and graphite. Poly(dimethylsiloxane)s (PDMS) with different dynamic viscosities from 1 to 1,000 mm²/s were employed as process media in order to study the effect of medium viscosity on delamination behavior. Change in particle shape was followed by evaluating both particle width and thickness from image analysis of SEM images. Sedimentation behavior of the slurries was also studied. It was found delamination of 2D nanofillers was induced by WJM treatment in the low viscosity PDMS. On the contrary, the treatment in high viscosity PDMS was ineffective in delamination of 2D nanofillers. Significant increase of equilibrium sedimentation height was observed for hBN slurry treated in low viscosity PDMS. It is considered that both change in primary particle size/shape and aggregation structure contributes to the increase. In the case of graphite, increase of equilibrium sedimentation height was observed even in higher viscosity PDMS, suggesting the importance of aggregation structure.

Keywords: Wet-type jet mill, Hexagonal boron nitride, Graphite, Poly(dimethylsiloxane), Dynamic viscosity.

1. 緒 言

粒子分散型ポリマーコンポジットの特性は、組成（構成材料の種類と濃度）だけでなく、フィラーとして分散される微粒子の形状や分散状態にも大きな影響を受ける。フィラー粒子が異方性を有する場合には、その配向によっても特性が変化する[1]。

六方晶窒化ホウ素（hBN）やグラファイト（黒鉛）等の二次元性結晶構造を有する物質は、その結晶構造に由来して、熱伝導特性や導電性に強い異方性を示す（Table 1）[2–4]。これらの物質は、1 原子レベルの厚みをもつ二次元性結晶が積層した構造をもつため、積層が剥がれて薄片化しやすい特徴をもつ。これらの物質がもつ面内方向の高い熱伝導性や導電性を有効に活用するには、微粒子の薄片化を進め、アスペクト比の高いフィラーとして分散させることが望ましい。

我々は、湿式ジェットミル（wet-type jet mill; WJM）法

が二次元性フィラーの剥離（薄片化）に優れた手法であることに着目した研究を進めている[5]。湿式ジェットミル法とは、原料スラリーに高圧を印加して、細い流路で構成される分散ノズルを高速で通過させ、その際に発生する高せん断力/衝撃力等により、フィラーの解砕を行なう手法である（Fig. 1）。本手法では、流路の構造、フィラーの濃度や媒体の種類、処理圧力、処理回数等いくつかのパラメータがフィラーの解砕挙動に影響を及ぼす。

本研究では、特に分散媒体の粘度が、二次元性ナノフィラーの剥離に及ぼす影響について検討した結果について報告する。媒体として、 $\text{CH}_3(\text{OSi}(\text{CH}_3)_2)_n\text{OCH}_3$ の分子式で表されるポリジメチルシロキサン（PDMS）を用いた。繰り返し単位の数 n の異なる PDMS は、単位構造は同じで分子量のみが異なるため、媒体の極性はほぼ同等であると見做すことができ、粘度の違いの影響を検討するのに適していると考えられる。二次元性ナノフィラーとしては、hBN とグラファイトを用い、フィラーの種類による WJM 処理の効果の違いについて検討した。

2. 実験方法

2.1 実験材料

二次元性ナノフィラーとして、hBN（デンカ BN GP）およびグラファイト（日本黒鉛商事 UP-20）を用いた。

国立研究開発法人 産業技術総合研究所
〒463-8560 愛知県名古屋守山区下志段味穴ヶ洞 2266-98
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology
(AIST)
(2266-98 Anagahora, Shimo-shidami, Moriyama-ku, Nagoya, Aichi
463-8560, Japan)

* Corresponding Author y-imai@aist.go.jp

Table 1 Properties of 2D nanofillers

2D nanofiller	hexagonal boron nitride (hBN)	graphite
space group	P6 ₃ /mmc	P6 ₃ /mmc
unit cell [Å]	a = 2.50, c = 6.66	a = 2.461, c = 6.708
true density [g/cm ³]	2.1	2.1
thermal conductivity [W/m·K]	200~300 (// basal plane) ~2 (⊥ basal plane)	1,000~2,000 (// basal plane) 6 (⊥ basal plane)
electrical conductivity [S/m]	insulating	conductive 2~3×10 ⁵ (// basal plane)/ 3×10 ² (⊥ basal plane)

Fig. 1 Schematic representation of key components of wet-type jet milling apparatus

Fig. 2 SEM images of 2D nanofillers (a) hBN (b) graphite

原料フィラー粒子のSEM像を **Fig. 2** に示す。後述の手法により評価したそれぞれのフィラーの平均粒子径 (D_{50} 値) は、hBN が幅 3.44 μm 、厚さ 0.33 μm 、グラファイトが幅 3.37 μm 、厚さ 0.28 μm であった。分散媒として、動粘度の異なる 4 種の PDMS (信越シリコン KF-96L-1cs, KF-96-10cs, KF-96-100cs, KF-96-1,000cs) を用いた。

2.2 試料の調製

フィラー濃度 1 vol% のスラリーを調製し、湿式ジェットミル (アドバンスト・ナノ・テクノロジー社製) により、流路径 0.17 mm の分散ノズルを用いて、処理圧力 200 MPa での処理を行った。WJM 処理では、スラリーが分散ノズルを通過する際にフィラーへの処理が加えられる。回収直後の処理スラリーは昇温しているため、一旦静置して室温まで冷却したのちに、再度 WJM 処理を行うことで、WJM 処理を複数回繰り返した場合の影響についても検討した。

Fig. 3 Measurement method of anisotropic particle shape (a) definition of particle width and thickness (b) procedure to prepare cross section of composites for particle shape observation (c) typical SEM image of iPP composite film containing original hBN (d) typical SEM image of iPP composite film containing hBN processed twice in 1 mm²/s silicone oil

2.3 粒子形状の計測

得られた処理スラリーから、2-ブタノンを洗浄溶媒に用いて、遠心分離法により処理フィラーを分離し、乾燥粒子を取り出した。処理フィラーをポリプロピレンと混練した後、ホットプレスを用いてフィルム試料を作成した。フィルムをエポキシ樹脂に包埋し、切断して垂直断面を得た後、イオンミリング処理を施して平滑面を得た。ホットプレス時のポリマーの流動を活用して板状粒子をフィルムに平行に配向させ、フィルム断面を観察することにより、粒子の断面方向からの観察を可能とした (**Fig. 3**)。SEM 観察画像から、画像解析ソフトウェア WinROOF2013 を用いて、粒子の幅と厚さを計測した。各処理条件の試料について、1,000 個以上の計測を行い、頻度分布を得た。

2.4 スラリーの沈降挙動

処理前後のスラリーを内径 10 mm の試験管中に静置し、沈降高さの経時変化を記録した。

3. 実験結果および考察

3.1 分散媒の流動状態

分散媒のみを同じ運転条件で湿式ジェットミルに流通させ、体積流量と出口最高温度を測定した結果を **Table 2** に示す。最高温度は 90~113°C となり、せん断発熱により、かなりの高温にまで昇温していた。参考文献[6]から、最高温度における分散媒の動粘度を見積もった。およそ、室温の 1/3 程度の値である。これらの値を用いて Eq. (1) に従いレイノルズ数 (Re) を評価したところ、常温動粘度 1 および 10 mm²/s の 2 種の PDMS を用いた場合、流路の最狭部の流動状態は乱流、1,000 mm²/s の場合は層流であり、100 mm²/s の場合は境界領域であると考えられる。

$$Re = (Q \cdot D_H) / (\nu \cdot A) \quad (1)$$

Eq. (1) において、 Q : 体積流量 [m³/s], D_H : 流路径 [m], ν : 動粘度 [m²/s], A : 流路面積 [m²] である。

Table 2 Flow type under 200 MPa operation

PDMS Product Code	Dynamic viscosity (25°C) [mm ² /s]	Volume flow rate (Q) [cm ³ /s]	Maximum outlet temperature [°C]	Reynolds number [-]	Flow type
KF-96L-1cs	1	11.5	90	~ 210,000	Turbulent
KF-96-10cs	10	11.0	101	~ 27,000	Turbulent
KF-96-100cs	100	10.7	113	~ 2,500	Turbulent/ Laminar
KF-96-1,000cs	1,000	7.6	91	~ 190	Laminar

Fig. 4 Particle size distributions of hBN
WJM-processed once in different viscosity PDMS

Fig. 5 Particle size distributions of hBN
(a) WJM-processed in 1 mm²/s PDMS (b) WJM-processed in 10 mm²/s PDMS.

3.2 hBN の薄片化挙動

Fig. 4 に、異なる媒体を用いて WJM 処理を行なった hBN の粒子形状の変化を示す。低粘度媒体（1～100 mm²/s）を用いた場合、フィラー厚さの減少が見られ、薄片化が進行していることが確認された。特に、最も粘度の低い 1 mm²/s 媒体中での変化が大きかった。一方、フィラー幅についても減少が見られた。層状構造の剥離による薄片化だけでなく、粒子の破断も起こっていると考えられる。結果として、幅と厚さの比として定義されるアスペクト比については、ほとんど変化しなかった。高粘度媒体（1,000 mm²/s）中の処理では、厚さ、幅と

もに、顕著な変化は認められなかった。この結果は、hBN の WJM 処理において、乱流状態となる処理条件が有効であることを示唆している。

このように、低粘度媒体中での処理により薄片化が進行することが認められたので、次に、複数回処理を繰り返すことでどのような変化が起こるかについて検討した。**Fig. 5** に、それぞれ 1 および 10 mm²/s の媒体中で処理を繰り返した際の粒子形状の変化を示す。1 mm²/s の媒体中での処理においては、2 回目の処理により、フィラー厚さはさらに減少しており、薄片化が進行していた。一方、フィラー幅はほとんど変化しておらず、結果として

Fig. 6 Sedimentation profiles of hBN/PDMS slurries

アスペクト比の向上が認められた。一方、 $10 \text{ mm}^2/\text{s}$ の媒体での処理においては、2 回目の処理による変化はほとんど認められなかった。

Fig. 6 に、スラリーの沈降高さの時間変化を示す。スラリーの沈降速度および平衡沈降高さは、フィラーの一次粒子の形状や二次凝集状態、媒体の粘度、フィラーと

媒体の相対密度等のパラメータに影響を受けるため、定性的にこれらの変化を検討する指標として用いることができる。

Fig. 6 からいずれの粘度の媒体を用いた場合でも、およそ 1 週間で平衡状態に到達していることが確認できる。 $1 \text{ mm}^2/\text{s}$ の PDMS 中で WJM 処理した試料では、処理回数に応じて平衡沈降高さが次第に増大し、2 回処理後は未処理時の 3 倍以上になった。これは、堆積物中でフィラーがより疎な凝集構造を形成していることを示している。前述したように、WJM 処理によりフィラー幅およびフィラー厚さが減少しているが、これは平均粒子体積の減少と同時に粒子数の増加に対応する。これに加えて、板状粒子が平行に積み重なるのではなく、カードハウス構造と呼ばれるような空隙の多い二次凝集構造を取ることで、大幅な平衡沈降高さの増大が起こったものと推察される。 $10 \text{ mm}^2/\text{s}$ 媒体中では WJM 処理による平衡沈降高さの増大の程度はかなり小さくなり、 $100 \text{ mm}^2/\text{s}$ ではほとんど変化は認められない。これらの挙動は、粒子形状の変化の程度とよく対応しており、一次粒子の形状変化および二次凝集構造の違いがスラリーの平衡沈降高さの変化に

Fig. 7 Particle size distributions of graphite WJM-processed once in different viscosity PDMS

Fig. 8 Particle size distributions of graphite (a) WJM-processed in $1 \text{ mm}^2/\text{s}$ PDMS (b) WJM-processed in $10 \text{ mm}^2/\text{s}$ PDMS

Fig. 9 Sedimentation profiles of graphite/PDMS slurries

反映されているものと考えられる。

3.3 グラファイトの薄片化挙動

Fig. 7 にグラファイトをフィラーとして、異なる動粘度の媒体中での WJM 処理を行なった際の粒子形状の変化を示す。最も動粘度の低い $1 \text{ mm}^2/\text{s}$ の PDMS 中の処理では、フィラー厚さの明らかな減少が認められたが、 $10 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以上の動粘度の媒体中では、厚さの変化はほとんど認められなかった。一方、フィラー幅に関しては、 $1 \text{ mm}^2/\text{s}$ だけでなく $10 \text{ mm}^2/\text{s}$ の場合にも減少が起きている。

Fig. 8 には、 1 および $10 \text{ mm}^2/\text{s}$ の媒体中で処理を繰り返した際の粒子形状の変化を示す。いずれの動粘度の媒体中においても、処理を繰り返すことによって粒子形状の変化が進んだ。hBN の場合と異なり、フィラー幅の減少の程度の方が厚さの減少に比べて大きく、結果として、処理を繰り返すことにより、アスペクト比の減少につながった。

hBN とグラファイトは類似の結晶構造を有し、層間剥離に要するエネルギーに大きな違いはないことが知られている[7]。また、2.1 節で示したように、本実験ではよく似た初期粒子形状をもつものを試料として用いた。それに関わらず、同条件の WJM 処理の結果が異なっていた。また、hBN の場合には小さな変化しか見られなかった $10 \text{ mm}^2/\text{s}$ 媒体中での複数回処理においても、グラファイトでは特にフィラー幅の減少が進行していた。これらの結果は、フィラーの種類によって WJM 処理による効果に違いがあることを示唆している。しかしながら、このような挙動が、hBN とグラファイトの物理特性の違いに本質的に由来するものであるのか、あるいは、今回用いた各原料の結晶性や製造プロセス上の差異に伴う性状の差に由来するものであるのかは、本実験の範囲では明らかではなく、今後の検討課題である。

グラファイト系スラリーの沈降挙動を Fig. 9 に示す。Fig. 6 に示した hBN 系の結果とは大きく異なる挙動が観察された。低動粘度媒体 ($1, 10 \text{ mm}^2/\text{s}$) スラリーでは 1 週間ほどで平衡沈降高さに到達するが、より粘度の高い ($100 \text{ mm}^2/\text{s}$) 媒体を用いた場合、2 週間経過後も平衡に到達しておらず、hBN 系と比較して沈降速度が大幅に遅くなっていた。媒体粘度が同じで、フィラーの真密度も同等であり、一次粒子形状にも大きな違いがないので、PDMS 中での凝集状態に違いがあり、それが沈降速度の違いとなって観察されているものと推察される。

また、低動粘度媒体中での平衡沈降高さについても、hBN 系との違いが認められた。全体的に平衡沈降高さが大きく、特に $10 \text{ mm}^2/\text{s}$ の PDMS 中での挙動において違いが大きい。比較をやすくするため、1 週間経過後の沈降高さをまとめたグラフを Fig. 10 に示す。グラファイトは、WJM 処理を行わない状態では、むしろ hBN よりも沈降高さは小さいが、WJM 処理により大幅に沈降高さが

Fig. 10 Sedimentation height after 1 week
(a) hBN slurries (b) graphite slurries.

大きくなっている。特に、高動粘度の媒体中においても、未処理の場合から比べて大幅に沈降高さが増している。

平衡沈降高さの増大は、フィラーの堆積構造がより疎になっていることを示している。前述のように、WJM 処理によりフィラー幅及びフィラー厚さが減少しており、1 粒子当たりの体積が減少し、それに伴って粒子数は増大している。また、堆積物中では板状粒子が平行に積み重なるのではなく、カードハウス構造といった、より疎な二次凝集構造を形成しているものと考えられる。特にグラファイト系の場合には、hBN 系と異なり、一次粒子形状にはほとんど変化が起こっていない 100 mm²/s の PDMS 中での処理によってもスラリーの平衡沈降高さが大きく変化しており、形成される二次凝集構造に顕著な変化が起こっていることが示唆される。しかしながら、本稿で行った実験の範囲内では凝集構造の詳細は明らかではなく、今後、検討を行う予定である。

4. 結 言

本稿では、WJM を用いた二次元性ナノフィラーの処理

において、媒体の粘度の影響を明らかにすることを試みた。

乱流状態の流動が起こっていると考えられる低粘度媒体を用いた方が、一次粒子形状の変化を生じる効果が大きいことがわかった。hBN の場合、厚さの減少の方が幅の減少より大きく、アスペクト比の向上が見られた。グラファイトの場合は、逆に、幅の減少がより顕著で、アスペクト比の低下が起こった。この違いは、フィラーの性状の違いに由来すると推測される。また、沈降挙動の違いは、媒体中での凝集構造も異なることを示唆していた。

本稿では、湿式ジェットミル処理による二次元性ナノフィラーの薄片化に対して、特に媒体の粘度に着目して検討を行った。今後、流路構造（流路径や構成など）や処理圧力など、他のパラメータについても検討を進め、湿式ジェットミルによる二次元性ナノフィラーの薄片化メカニズムを明らかにし、効率的なフィラー製造技術として確立することを目指していく。

Nomenclature

A	: channel area	[m ²]	Re	: Reynolds number	[-]
D_H	: channel hydraulic diameter	[m]	ν	: dynamic viscosity	[m ² /s]
Q	: volume flow rate	[m ³ /s]			

References

- [1] L. E. Nielsen, R. F. Landel, Mechanical Properties of Polymers and Composites, Marcel Dekker, Inc. (1994).
- [2] S. L. Shindé, J. S. Goela, High Thermal Conductivity Materials, Springer (2006).
- [3] M. I. Katsnelson, Graphene: Carbon in Two Dimensions, Cambridge University Press (2012).
- [4] J. Wang, F. Ma, M. Sun, Graphene, hexagonal boron nitride, and their heterostructures: properties and applications, RSC Advances, 7 (2017) 16801–16822.
- [5] Y. Tominaga, K. Sato, D. Shimamoto, Y. Imai, Y. Hotta, Wet-jet milling-assisted exfoliation of h-BN particles with lamination structure, Ceram. Int., 41 (2015) 10512–10519.
- [6] Shin-Etsu Silicone Technical Data, Silicone Fluid KF-96 Performance Test Results.
- [7] T. Björkman, A. Gulans, A. V. Krashennnikov, R. M. Nieminen, van der Waals bonding in layered compounds from advanced density-functional first-principles calculations, Phys. Rev. Lett. 108 (2012) 235502-1–5.