

奈米粉體分散研磨及界面改質技術之探討

Fine Particle Processing in Agitator Bead Mills

作者：陳仁英 Jackie Chen

現職：廣融貿易有限公司(Jackie & Vivian Corp.) 德國 Buhler PARTEC 公司台灣總理
專案經理

摘要

奈米科技是本世紀科技發展的重要技術領域，藉由奈米科技之發展，將創造另一波技術創新及產業革命。其應用領域非常廣，遍及電子產業、光電產業、醫藥生化產業、化纖產業、建材產業、金屬產業、基礎產業、...等。不論其應用之領域為何，所需要用的材料均為次微米或奈米級尺度之材料。如何得到奈米級之粉體及如何將奈米級之材料於適當的界面改質後成功地應用到其最終之產品，已成為目前產、經及學術界共同之研究課題。本文將介紹如何將量身打造之界面改質劑，利用高速攪拌珠磨機為工具，將其包覆在奈米粉體表面上做一適當之改質，以期得到穩定且奈米化的最終產品。

ABSTRACT

The utilization of nanoparticles is of high interest for science and industry. However, the exploitation in industrial applications is still on a very low level. This is directly related to the lack of available industrial processing technologies for such fine particles.

Agitator bead mills provide a number of advantages in the processing of nanoparticles, e.g. processing in the wet phase, an established and scalable technique, easily controllable energy delivery, a large scope of geometries of the milling chamber as well as of available materials for the milling chamber and the agitator.

Above all, the milling chamber can be understood as a reaction vessel where complex chemical reactions can be conducted under well-defined mechanical conditions. This chemomechanical process allows for a chemical control of the nanoparticles' surface if suitable reagents are employed. Consideration of dimensions and reaction kinetics leads to the conclusion that the molecular weight of the reagents is of major importance and is limited. By combination of mechanical engineering and nanochemical approaches it is possible to synthesize nanoparticle formulations, which are designed to fit a specific application.

關鍵詞：轉化技術(Converting technology)、奈米微粒之分散(nanoparticle dispersing)、界面改質(surface modification)、高速攪拌珠磨機(high speed agitated beads mill)、量身打造之製程(tailored processing)、化學機械製程(chemomechanical processing)

引言

筆者代理瑞士 Buhler 及先前德國 DRAIS 公司研磨機之業務已十餘年，曾受邀在國內大專院校、工研院、中科院及私人企業針對“新一代高效率微粒研磨及界面改質技術之現況及發展”為主題演講超過五百場，已規劃過六百多個案子，並在台灣已有銷售數百廠之實績。主要之應用領域可以 1998 年為區分點，1998 年以前，企業界所面臨的問題為如何提高分散研磨效率以降低勞力成本，如染料、塗料、油墨、...等產業；而 1998 年以後，產業之技術瓶頸則為如何得到微細化（奈米化）之材料及如何將奈米化之材料分散到最終產品裡，如光電業之 TFT-LCD、Jet ink、電子、醫藥、食品、紡織...等行業。

在傳統產業奈米化的過程中，最常遇到的共同問題為所添加的奈米粉體因未經改質而易再次凝聚，不易被分散開來，導致預期的奈米現象並沒有產生。所以如何量身打造地設計適當的界面改質劑、如何將其分散到最終的產品中，已成為新一代分散研磨及界面改質技術最重要之課題。

本文將針對奈米粉體於市場上應用之現況與發展、界面改質技術及結論等三大主題加以探討。

1. 奈米粉體於市場上應用之現況與發展

奈米微粒粒子應用範圍之廣及其潛在市場之大是大家不可否認的事實，依據 US-NSF(National Science Foundation) 之預測，在 2010-2015 前，奈米粉體之潛在市場規模將達 3,400 億美金。多年來，世界各地的奈米專家不斷地在開發奈米粉體的新應用，例如有人希望能將傳統工業奈米化，以便提昇產品之價值及性能，其應用之領域諸如塗料、油墨、塑膠、樹脂、功能性色膏、陶瓷粉，...等傳統產業之奈米化；又有人想利用奈米材料之特性開發出消費性新產品，如光學膜、光觸媒、醫藥，.....等產品，奈米科技可說是產業的另一次大革命！

然而，儘管 US-NSF 大膽地預測奈米市場之潛在規模如此大，同時美、日、德等國家亦已投入相當大之人力物力來開發奈米粉體之應用（如德國 Degussa 公司開發奈米級之 SiO₂,....等），然而在 2003 年一年中，全世界之奈米陶瓷粉之產值僅為 1.5 億美金，與預測值相距甚遠！其原因不外乎如下：

1.1 價值鏈之落差：

奈米粉體仍無法成功地被應用於量產階段，其主要原因為生產者尚未將傳統工業於奈米化時，掌握住所有製程之轉化條件，其中包括製程之設計，奈米粉體之前處理，奈米粉體之轉化條件等，尤其是奈米粉體因凡得瓦爾力之作用易產生團聚之現象，若只靠傳統之分散技術，並無法將奈米粉體分散開來，因此若要成功地將傳統工業奈米化，首先要瞭解的關鍵技術，即是如何先將奈米粉體適當地轉化，使其於添加到下一個界面後仍為奈米粒子，沒有團聚之現象產生。說到這裡，吾人不難瞭解為何至今仍有那麼多奈米粉體無法成

功地被應用！其主要原因為市面上大部分的奈米粉體皆尚未被適當地改質，因此無法直接使其成功地應用到奈米產品之開發與製造。

到今日為止，市面上至少有 200 種奈米產品已被開發出來，可惜的是大部分的粉體例如 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 及 ITO ,...等粉體皆尚未被依需求而量身打造地改質，所以無法成功地應用。同時，至少有成千上萬之企業想從事奈米產品之開發，但大部份的人找不到適合他們用的改質過的粉體，所以如何先將奈米粉體做一適當地改質，並使其可以成功地應用到產品端，將是從事奈米科技的人不可不學的課程！

1.2 奈米粉體需要因不同之應用而加以改質：

目前市面上已有多家的化學品公司及新成立的奈米分散液公司，宣稱可提供一些標準的奈米分散液，但因市面上大部分的奈米分散液尚未被量身打造地改質，因此仍無法直接使其被應用到最終奈米產品之開發與應用。其原因為當尚未被適當改質之奈米分散液於添加到最終之產品時，往往因界面不相容而產生團聚之現象產生，所亦奈米之效果並無法被展現出來。例如有些應用將奈米之 ZnO 塗佈到光學膜上，由於該 ZnO 粉體並未先做適當之界面改質，所以光學膜於塗佈該 ZnO 粉體後抗 UV 之效果非但沒有增加，穿透率卻反而大幅降低！

瑞士 Buhler 公司為了幫客戶解決上述問題，自 2003 年起，已與德國新材料開發中心 (INM, Institute of New Material) 從事奈米研究的專家合作，負責幫客戶開發並量身打造所需之界面改質劑，並於 2003 年 6 月併下世界知名分散研磨設備之提供者 - 德國 Drais 公司，如此 Buhler 公司不但可以經由 INM 幫客戶開發配方 (設計所需之界面改質劑)，同時又可借 Drais 設備之經驗，提供幫客戶完整之服務，使欲從事奈米材料應用之客戶可以心想事成！

2. 界面改質技術之概念

2.1 化學機械製程：

在導入界面改質技術概念前，先前吾人可利用三滾筒分散機、珠磨機，...等分散研磨設備將材料分散研磨到微米或次微米級，但卻很難達到奈米的尺度！其主要原因為一旦材料之顆粒大小被機械力分散研磨奈米化後，此時粉體之比表面積急遽增加，凡得瓦爾力效應及布朗運動轉為明顯，粉體因而容易再度凝聚在一起，所以不管再怎麼分散研磨，粒徑總是降不下來！為了解決此問題，我們在此介紹一個非常有效的方法 - 化學機械製程法 (chemomechanical processing)。

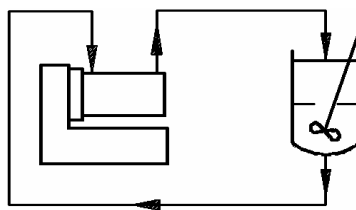
此製程的主要概念如下圖一所示，將量身打造好之界面改質劑，利用高速攪拌珠磨機 (high speed agitated beads mill) 為工具，將奈米粉體做適當之界面改質，以避免奈米粉體之再凝聚，一直分散研磨到粒徑達到要求為止。



圖一：化學機械製程法 (Chemomechanical processing)

2.2 以攪拌珠磨機當反應器 (Agitator bead mill reactor)

在使用化學機械製程法時，攪拌珠磨機於奈米粉體之分散研磨及界面改質的過程中，提供了很多的優點，並扮演著重要的角色。本系統採用濕式分散研磨方法 (wet grinding)，因為是濕式，所以漿料溫度之變化較不易因研磨而急速上升，也因此可以選用較小之磨球，如 0.05 -0.1 mm 磨球為研磨介質，再搭配研磨機之高攪拌速度 (約 10 ~ 16 m/s)，以縮短分散研磨及反應所需之時間。本製程之另一個好處為所有的研磨參數，如攪拌器之轉速、磨球之充填率、流量，...皆可以因需要而調整到最佳化之研磨條件，並可以等比例放大 (scale up)以供日後正式量產時使用。在使用化學機械製程法時(請參閱下圖圖二所示)，吾人只需先行將界面改質劑加入欲改質粉體漿料內，再依最終之粒徑要求來設定研磨機所需之消耗電力及比能量值 (specific energy)，利用循環操作模式 (circulation operation mode)來做分散、研磨及界面改質之工作，研磨機於運轉過程中將自動累積所消耗之電力，直到所設定之比能量達到時將自動停機，如此可以確保研磨品質之均一性。



圖二. 攪拌珠磨機當反應器之示意圖

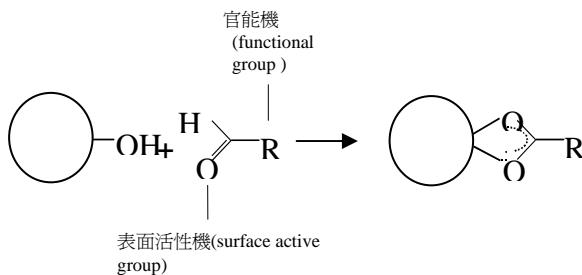
由過去之經驗得知，在分散或研磨奈米粉體之漿料時，若未添加適當之界面改質劑，單靠研磨機之機械力量來做分散研磨，一般只能分散研磨到 100 ~ 200 nm 就無法再將粒徑往下降，其理由為當粒徑小於 300 nm 時，粉體之比表面積急速上升且凡得瓦爾力 (Van der Waals forces) 效應加劇，此時粉體處於非常不穩定且容易再凝聚之狀態，即使聚集之粉體被磨球打開來了，也非常容易再凝聚回來，除非添加了適當之界面改質劑，才可能繼續降粒徑往下降到一次粒徑之大小。

2.3 化學界面改質劑之設計(Chemical surface modification) :

一般處理漿料界面的方法，有藉由複雜交互作用力，如靜電排斥力、立體排斥力及體積排除作用力（**Electrostatic, steric and excluded volume interaction**）等力形成固體或液體界面的穩定狀態，其目的不外乎是避免粉體再凝聚之產生，其中最簡單的方法為藉由 PH 值的調整，來讓奈米粉體表面帶電荷，使粉體與粉體間產生電斥力（**electric repulsion**），然而，奈米粉體因受限於其最終產品應用及配方之限制，適用此方法之應用並不多；第二種常用的方法為藉由立體排斥作用力來形成固體與固體，固體與液體間的穩定狀態，此方法最常選用具高分子量之高分子或單體來當分散劑，當漿料之粒徑要求為微米或次微米時，此方法效果相當好；但當所欲分散或研磨之漿料的粒徑要求小於 100 nm 時，若仍選用具高分子量之高分子或單體來當分散劑，當粉體被奈米化時，漿料內之大部分體積已被高分子量之高分子或單體所形成之障礙物所佔據，此時漿料容易遇到下列之問題：

1. 固成分大幅降低，一般為 35 % wt 以下
2. 漿料之黏滯性因而提高,不利研磨機內小磨球之運動，導致最後之粒徑降不下來
3. 粉體容易產生再凝聚之現象，導致奈米現象無法產生

爲了避免上述問題之產生，本文所介紹之化學機械製程法，將選用較低分子量之官能機來當界面改質劑。根據溶液化學 (**solution chemistry**) 的概念，較小分子量之化學鍵所形成之官能機，將較易被接到奈米粉體的表面上, 如下圖三之範例所示, 所選用之界面改質劑爲低分子量之有機酸之官能機。



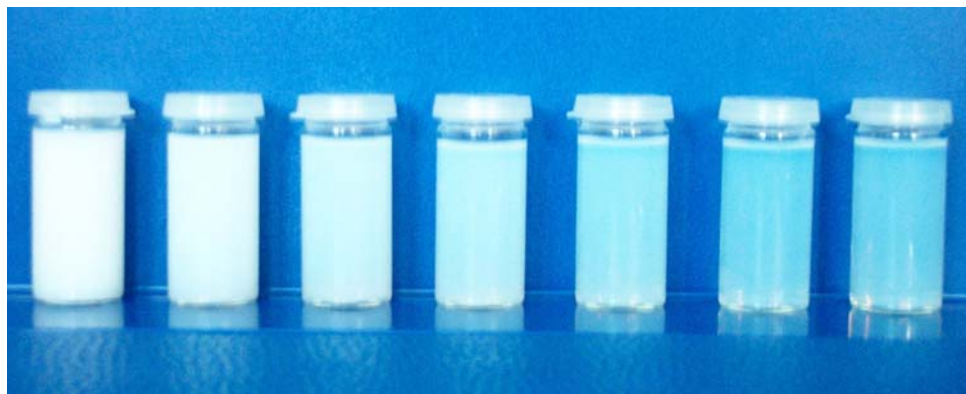
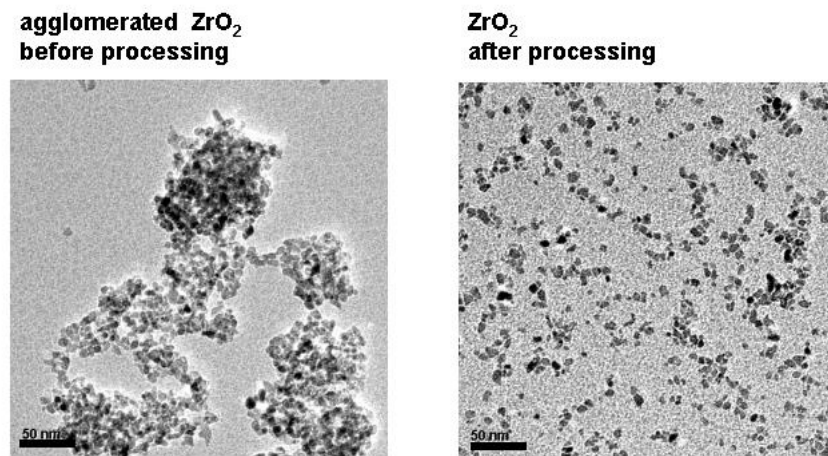
圖三. 界面改質劑選用之法則與範例

原則上，所選用之界面改質劑同時具有下列兩個官能機：一個官能機被設計來接到奈米粉體表面，使奈米粉體表面產生一個穩定相，以避免粉體之再凝聚產生；另一個官能機之設計，乃根據日後該奈米粉體所計畫被添加之界面(Matrix) 而定，以避免不相容之現象發生。因爲本界面改質製程所採用之工具爲濕式分散研磨設備，所以所選用的界面改質劑需能與所使用之溶劑相容。儘管所選用之界面改質劑之分子量很小，但仍可在奈米粒子表面產生 2 ~ 5 nm 厚度之薄膜，足夠產生一個立體障礙並支撐奈米粒子之穩定性，相信根據上述原理所量身打造之界面改質劑，可以滿足下列之要求：

1. 固成分可以大大提高到 35 ~ 45 % 以上
2. 粒徑可以降到粉體一次粒徑之大小 (例如 10 nm 左右)
3. 漿料之黏滯性不再受粒子粒徑下降之影響而急速上升
4. 粉體將不易產生再凝聚之現象，即使添加到後段之製程仍為奈米粒子

2.4 應用實例：

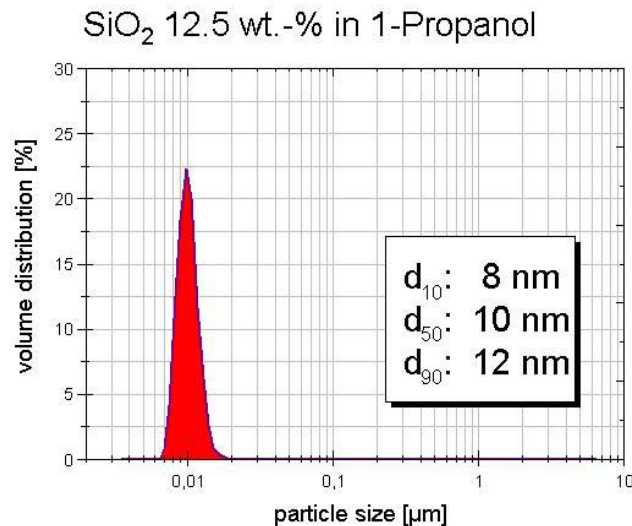
如下圖四所示，奈米之氧化鋯粉體，一次粒徑小於 10 nm (primary particle size < 10 nm)，左圖為尚未經過改質前之奈米氧化鋯，粉體因產生凝聚之現象，所以仍無法被應用於後段之加工，右圖為該粉體經由本文所介紹的化學機械法改質後，90% 的粉體粒已小於 30 nm (d_{90} , volume distribution)。此改質後的奈米氧化鋯粉體，可以容易地被添加到一些塗料以增加其表面硬度(hardness)及折射率(refractive index)。



- I. 電子顯微鏡(TEM)下之氧化鋯(ZrO_2)，左邊之照片為未經改質前
- II. 電子顯微鏡(TEM)下之氧化鋯(ZrO_2)，右邊之照片為改質後
- III. 下方之樣品為 40 %之氧化鋯，於研磨分散 1、2、3、4、5、6 及 7 小時之情形。

圖四. 於電子顯微鏡(TEM)下之氧化鋯(ZrO_2)，左邊之照片為未經改質前，右邊之照為改質後
比例尺長度: 50 nm.

另一個應用實例為奈米級二氧化矽之應用，奈米級二氧化矽已大量地被添加到傳統之塗料上，以便增加薄膜表面之強度且不影響到原先光之穿透率。其理由除了二氧化矽之價格低廉外、又容易與大多數之有機高分子相容。由下圖五可得知之二氧化矽膠體之粒徑分佈為 $D_{90} < 12\text{ nm}$ ，儘管如此，於添加到塗料前仍先對其做適當之界面改質，以避免添加到塗料後產生再凝聚之情形，因而產生而影響到穿透率。由下圖六可以瞭解到當使用不同界面改質劑及不同粒徑大小之二氧化矽膠體時與穿透率之關係，其中從傳動係數 (transmission coefficient) γ 值的大小可以得到其與穿透率之關係，原則上，傳動係數 (transmission coefficient) γ 值愈小，穿透率將愈大，當 γ 值 > 100 時表示完全不透光。由該圖可以得知，只要選擇好適當之界面改質劑，並對二氧化矽做適當之改質，將其添加到塗料後，不僅可以提高塗料之硬度，且不會影響到其穿透率；但對同一之界面改質劑，若添加入不相容的溶劑到塗料時，則可能產生反效果，例如圖六之 theory, 當 100 nm 之二氧化矽溶膠被添加到以乙酸丁酯(butylacetate)為溶劑的塗料後,塗料之穿透率反而變差了！



圖五 矽溶膠 (colloidal silica) 之粒徑分佈, 90% $< 12\text{ nm}$.

Transparency (Transmission-coefficient) of SiO₂- formulation	D₉₀ /nm	γ Epoxy resin	γ Polyol resin	γ Butylacetate
n_D^{20} of organic component		~1,50	~1,48	~1,39
Modification A	<20	0,5	0,8	2,0
Modification B	<20	0,2	0,6	3,1
<i>Theory</i>	20	0,01	0,1	2,3
<i>Theory</i>	100	1,5	14	290

圖六 塗料於添加奈米二氧化矽後與光穿透率之關係,原則上, γ 值越大,表示光之穿透率越低

3. 結論

由上述報告可以得知，若想將傳統工業成功地奈米化，或想得到一個奈米級的分散液，量身打造的界面改質技術是不可或缺的！所有的粉體均需要先被量身打造地來設計所需之界面改質劑，再利用本文所介紹之化學機械製程法，來進行奈米粉體表面界面改質之工程，如此想得到一個穩定的奈米級產品將不再是一個夢想

參考文獻

- [1] 陳仁英先生 奈米級粉體之研磨及其分散技術之探討，工業材料雜誌第 205 期
P.160-167, 2004
- [2] Dr. N. Stehr 超微細研磨技術在奈米科技上之應用，工業材料雜誌第 185 期
陳仁英先生 P.171-182, 2002
- [3] Dr. S. Pilotek Tailoring Nanoparticled for Coating Applications, 2005
Dr. F. Tabellion
- [4] Mr. S. Schaer Converting of Nanoparticles in Industrial Product Formulation :
Dr. F. Tabellion Unfolding the Innovation Potential, Tecchnical Proceedings of the
2005 NSTI Nanotechnology Conference and Trade show, Volume 2,
P 743-746
- [5] Dr. D. Bertram Zerkleinerung und Materialtransport in einer Rührwerkskugelmühle.
Mr. H. Weller 1982. Ph. D.-Thesis, TU-Braunschweig
- [5] Dr. H. Weit Phys, Journal. 1 , 2002, Nr 2, P 47-52
- [6] Dr. H. Schmidt Nanoparticle Technology for Ceramics and Composites, 105th Annual
Dr. F. Tabellion Meeting of The American Ceramic Society, Nashville, Tennessee,
USA (2003)
- [7] Dr. N. Stehr Residence. Time Distribution in a Stirred Ball Mill and their Effect on
Comminution. Chem.Eng.Process.,18 (1984) 73-83

