

メカノケミストリーを利用した分子設計と材料創製プロセス

Molecular Design and Materials Processing by Means of Mechanochemistry

東北大学 多元物質科学研究所 教授 齋藤文良 Fumio Saito

同上 助手 加納純也 Junya Kano

同上 助手 張 其武 Qiwu Zhang

1 はじめに

メカノケミストリーは、粉碎など機械的応力を物質に作用すると、その結合状態が変化し、それによって発現する物理化学的性質の変化や、そこで起こる反応を取り扱う学問分野である。メカノケミストリーでは、操作自体は基本的に非加熱であり、そのエネルギーレベルは、熱化学を上回るといわれ¹⁾、これまでも多くのユニークな現象が報告されている²⁾。メカニカルアロイングもメカノケミストリーを金属に適用したものであり、異種金属の変形・折りたたみの繰り返しによる混合拡散から不安定（活性）な中間物質の生成を経て固相反応が進行し合金化されるが、この変化は、加熱・溶融法における経路とは異なる³⁾。機械的応力作用によって物質の結晶構造の規則性が乱れ、活性になることを機械的活性といい、その過程で周囲の物質との反応をメカノケミカル反応と称する。これらを総称してメカノケミカル効果というが、それらは分子レベルのミクロなスケールでの変化であり、その過程では通常の化学反応と同じ分子設計が達成される。粉碎という単純な操作で分子設計という高度な化学種の組み合わせは、従来の物質処理プロセスないしは合成プロセスの変革を意味する。そのメリットは、非加熱、操作の単純性、処理設備の簡素化、安全性、汎用性、低コストなどであるが、最大の長所は、生成物特性の特異性であろう。それは構造のランダム性に由来するものであり、従来に無い特性が生まれる可能性を秘めている。メカノケミストリーは万能ではないが、処理物が溶液中で容易に溶解したり、加熱した場合に低温度で再結晶化や熱分解が促進するなど、利用価値はある。メカノケミストリー研究の歴史は古く、当初は粉碎という手法で天然鉱石などが主対象物であり、評価手法もX線回折、熱分析などが主であった。第3世代を迎えたメカノケミストリー研究の最近の傾向は、対象物が人工物、都市資源（廃棄物）等、無機から有機、固体から液体までの広い範囲となってい

る。手法も粉碎のみならず超音波、電磁波照射も駆使し、更に反応専用装置の利用へと変わりつつあり、評価法もよりミクロな現象把握が可能となってきた。

以下には、乾式粉碎を基本として発現するメカノケミカル現象を概説し、機械的活性、メカノケミカル反応を利用した分子設計、材料合成、資源処理、資源リサイクル、環境保全に関する筆者らの取り組みの一部を紹介する。

2 粉碎過程とメカノケミカル現象

粉碎による固体の表面積の経時変化を図1に示す。図より粉碎の初期では表面積は時間と共に増加するが、次第にその増加傾向は低下し、やがて限界値に達した後低下する。この粉碎過程での表面積変化は、新生表面での結合子の切断と継ぎ手を失った表面原子・分子数の増大を意味し、それらの結合状態の乱れは表面層からバルクに及び、粉末固体は活性（機械的活性）となる。上記した長時間粉碎による表面積低下は、微粒子が相互に凝集することを表しているが、それはこの機械的活性が原因であり、それが高じると凝集が支配的になり、また、周囲の物質と相互作用（空気中の水分やガス

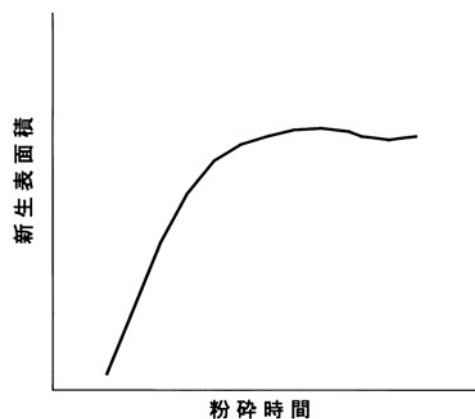


図1 新生表面積の粉碎時間による変化

の吸着等)を呈し、それによって微粒子表面の化学ポテンシャルが減少し安定化する。この安定化の形態の一つに、固体物質の無定形化と同質異形相転移があり(いずれもメカノケミカル(MC)相転移という)、代表例を表1に示す⁴⁾。MC相転移については、その途中で結晶格子のひずみ、無定形相や中間結晶相などの生成が認められるが、粉碎過程で発生する圧力、熱などによって結晶格子中に機械的エネルギーが蓄積され、それが結晶化や転移の活性化エネルギーを越える程度になると転移が促進される。このMC相転移には雰囲気の影響がかなり寄与する場合が少なくなく、例えば、乾式粉碎によるcalciteからaragoniteへの相転移では、雰囲気中の僅かの水分も無視できない⁵⁾。

3 非加熱固相合成と分子設計

複数種類の物質を乾式あるいは湿式で同時に粉碎するとメカノケミカル反応によって複合化合物が直接合成でき、分子設計が可能となる。乾式粉碎の場合は、複数種類の粉体の均一混合と機械的活性化が同時進行し、蓄積許容レベル以上の機械的エネルギーが自己解放して反応が起こる。塑性変形し

やすい金属の場合は、メカニカルアロイングにより相互拡散が起こり合金化が進行するが、脆性材料の場合でも類似の現象が起こる。例えば、 $\text{CaO} + \text{TiO}_2$ (rutile, anatase) $\rightarrow$ CaTiO_3 となって、短時間で粉碎すると結晶性は十分でないが CaTiO_3 の微小な結晶が生成する⁶⁾。処理時間を延長するとその結晶核が成長し、結晶性も良好となる。結晶核がある程度成長した5時間粉碎産物の高分解能透過電子顕微鏡を図2に示すが、図より、結晶粒子は数十nmとなり、また、粒界や格子面間隔も識別できるまでに明瞭となる。粘土鉱物など含水鉱物の粉碎では無定形化し、水分子が離脱しやすくなる⁷⁾。これを利用すると、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{カオリナイト} \rightarrow \text{CaSO}_4 (1/2) \text{H}_2\text{O} + \text{無定形カオリナイト} + \text{H}_2\text{O}$ となり、2水石膏の水分子を室温下にもかかわらず強制的に移動でき、半水石膏とすることができる。生成物の一部はプラスターとなっており、水を添加すると硬化する。類似の粉碎による水移動はその他の物質の組み合わせでも起こることが確認されている。

湿式粉碎においても条件が整えば分子設計が進行する。例えば、シリカと消石灰から幾つかのカルシウムシリケート水和物を直接合成することが可能である^{8, 9)}。反応機構については推定の域を脱してはいないが、媒体間に挟まれた高固体濃度スラリーの局所的高圧状態が凝結状態あるいは水熱状態と類似になっているためと説明されている¹⁰⁾。

4 天然資源処理と分子設計

メカノケミカル反応を利用して鉱物中の有価物を抽出しやすい形態に変化させ、それを回収することが出来る。例えば、セlestait (主成分: SrSO_4) から SrCO_3 を製造・精製するには、① $\text{SrSO}_4 + 2\text{NaOH}$ (固体) $\rightarrow \text{Sr}(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ 、②反応生成物の空气中放置により $\text{Sr}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{SrCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ 、③反応生成物からの可溶性物質(Na_2SO_4)の

表1 MC相転移の例

密度 硬さ	Calcite 2.72 3.0 Rhombohedral	$\xrightarrow{\text{CaCO}_3}$	Aragonite 2.95 3.5~4.0 Orthorhombic
密度 硬さ	Vaterite 2.64 — Hexagonal	$\xrightarrow{\text{CaCO}_3}$	Calcite 2.72 3.0 Rhombohedral
密度 硬さ	Quartz 2.65 7.0 Hexagonal	$\xrightarrow{\text{SiO}_2}$	Silica 2.20 7.0 Amorphous
密度 硬さ	α -Lead Dioxide 9.88 — Orthorhombic	$\xrightarrow{\text{PbO}_2}$	β -Lead Dioxide 9.63 5.5 Tetragonal
密度 硬さ	Zirconia-I 5.74 — Monoclinic	$\xrightarrow{\text{ZrO}_2}$	Zirconia-II 5.86 — Tetragonal
密度 硬さ	Massicot 9.64 — Orthorhombic	$\xrightarrow{\text{PbO}}$	Litharge 9.35 — Tetragonal
密度 硬さ	Wurtzite 3.98 4.0 Hexagonal	$\xrightarrow{\text{ZnS}}$	Sphalerite 4.0~4.1 3.5~4.0 Cubic
密度 硬さ	Silver Iodide 5.68 — Hexagonal	$\xrightarrow{\text{AgI}}$	γ -Silver Iodide 5.68 — Cubic
密度 硬さ	γ -Ferric Oxide 5.07 5 Tetragonal	$\xrightarrow{\text{Fe}_2\text{O}_3}$	α -Ferric Oxide 5.29 5~6 Rhomboidal
密度 硬さ	Europium Oxide-I — — Cubic C-type	$\xrightarrow{\text{Eu}_2\text{O}_3}$	Europium Oxide-II — — Monoclinic B-type

密度: Mg/m^3 , 硬さ: —

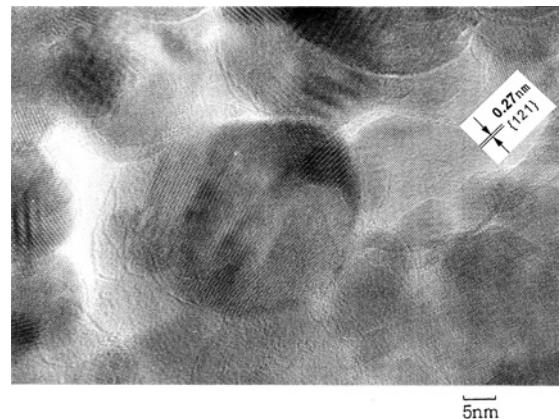


図2 (CaO + TiO₂) 混合物5時間粉碎後の高分解能TEM写真

水洗除去（精製）によって SrCO_3 を回収することが出来る¹¹⁾。このプロセスでは、図3に示すように乾式メカノケミカル処理と炭酸化が最終的な SrCO_3 の収率に大きく影響する。同様なプロセスは、バライト（主成分： BaSO_4 ）からの BaCO_3 製造・精製にも適用できるが、その場合には、抽出工程で溶媒の選択に注意を要し、溶解度積の概念を念頭におく必要がある¹²⁾。また、マグネサイト（ MgCO_3 ）やドロマイト（ $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ）等の炭酸塩鉱石から水酸化物を製造する場合や、シーライト（ CaWO_4 ）等のタングステン酸塩鉱石から可溶性タングステンを得てこれを分離する場合には、前記の②ステップは不要であり、プロセス全体は簡略化できる^{13,14)}。これらの天然資源処理では、まず、交換反応を利用して分子設計を達成し、その後室温下での可溶性物質の溶解とろ過分離から構成される。これをソフトソリューションプロセスと称することもあり、後述する廃棄物処理など新しく設置する必要のある処理プロセスに対しては特に注目されている。なお、本プロセスは、特に液相では起こり得ない反応系に対して有効である。

5 都市資源のリサイクル・有価物回収への利用

5.1 結晶構造の無定形化を利用する例

(a) 廃蛍光管からのレアアース回収¹⁵⁾：三波長型蛍光管にはレアアース（Y、Eu、La、Ce、Tb）が含まれている。大量に排出される蛍光管からこれらレアアースを回収する手法開発が求められている。筆者らは乾式メカノケミカル（MC）処理と弱酸による抽出操作を組み合わせ、廃蛍光材からレア

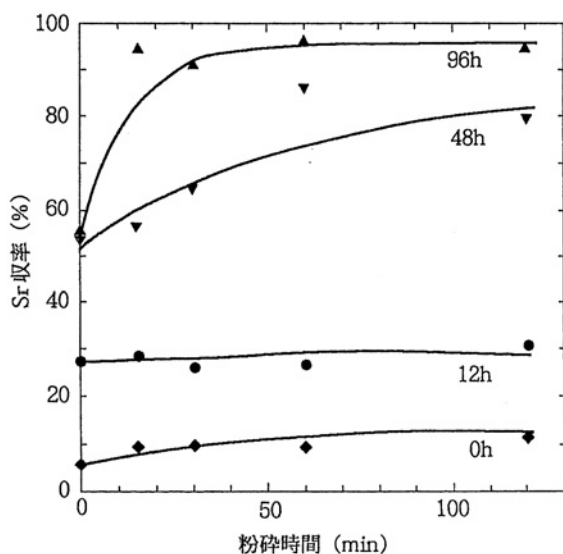


図3 セレスタイトからのSr (SrCO_3) 酸浸出率の粉碎時間による変化
パラメータ：空气中放置時間

アース（Y、Eu、La、Ce、Tb）を非加熱で浸出させる手法を開発した。図4には蛍光材（三波長型）を遊星ミル（Fritsch、Pulverisette-7）により乾式粉碎したときの産物のX線回折（XRD）パターンを示す。蛍光材は、青色蛍光体が $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ （略称：BAT）、緑色蛍光体が $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ （略称：LAP）、 $\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19}:\text{Tb}^{3+}$ （略称：MAT）の2種類、赤色蛍光体が $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ （略称：YOX）から構成される。図より、全体として回折ピーク強度は粉碎時間の増加と共に低下するが、特に、YOX（ $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ ）のピークが顕著に低下している。図5には各粉碎産物を1N塩酸で浸出した時の各レアアースの浸出率と粉碎処理時間との関係を示す。図より、各レアアースの浸出

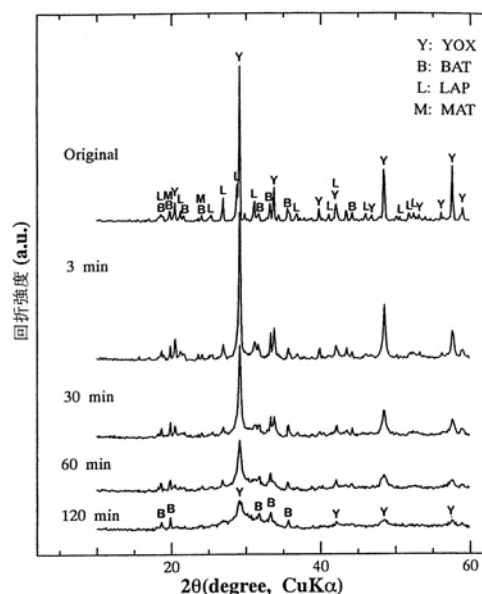


図4 三波長形蛍光材とその粉碎産物のXRDパターン

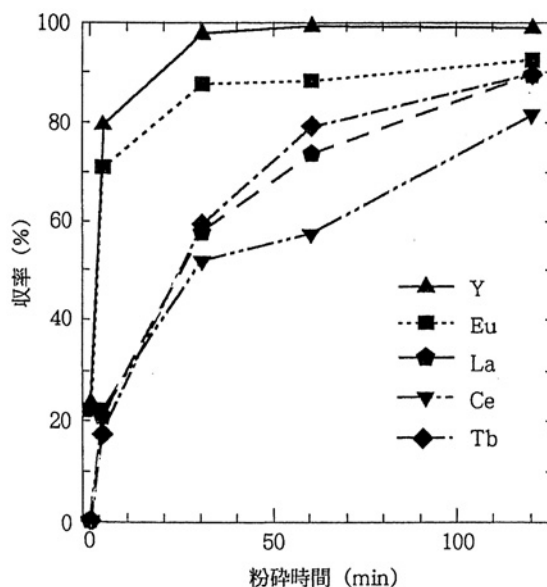


図5 三波長形蛍光材とその粉碎産物からのレアアース酸浸出率の粉碎時間による変化

速度に差があるが、長時間粉碎で収率は80%以上に達することがわかる。従来の研究では120℃、数十規定の強酸あるいは強アルカリでしか蛍光材から抽出できなかったレアアースが、粉碎という前処理操作をすることによって簡単に抽出できるが、これは、蛍光材を粉碎するとレアアース化合物の結晶構造が無定形 (disordered system) になるためである。レアアースの浸出速度は粒子要素法に基づくボールミルシミュレーションから得られる媒体 (ボール) の比衝突運動エネルギー (= 衝突運動エネルギー/試料重量) (ここでは垂直方向成分のみ) (E_N) から推算可能であり、任意のミルの操作条件から E_N を求めることによってそのときのレアアース浸出率が予測でき、ミリングの最適操作条件やミルのスケールアップが達成可能である¹⁶⁾。なお、溶存する酸液からのレア金属回収法は確立されている。

(b) その他の例：結晶構造変化を利用する都市資源からの有価物回収の例は、これ以外にも幾つかある。例えば、リチウムイオン2次電池正極材スクラップからのCo、Li回収¹⁷⁾、ITO (Indium Tin Oxide) スクラップからのIn回収¹⁸⁾などであり、これらの詳細については紙面の関係で省略させていただき、文献を参照されたい。

5.2 メカノケミカル反応を利用する例

(a) EPダストからのバナジウム回収¹⁹⁾：重油を燃料源とする火力発電所から大量に硫酸アンモニウムを含む重油燃焼煤 (EPダスト、主要化学成分：硫酸アンモニウム約62%、炭素約28%、その他バナジウム (V)、約1.5%等が微量含まれる) が排出される。EPダストにはVが含まれ、それを効率良く回収する手法が求められていた。そこで、筆者らは乾式

MC処理によってEPダストからVを水で抽出可能とする手法を開発した。図6にはEPダストを遊星ボールミル、振動ボールミル、転動ボールミルで乾式粉碎後、可溶性となったV化合物を蒸留水で浸出した時の、Vの収率と粉碎時間との関係を示す。図より、遊星ミルを用いた場合は約45分粉碎でV収率が90%を越え、それ以上の粉碎処理では逆に減少する。また、振動ミル、転動ミルでも同一の浸出率を示すまでの時間に差異はあるが、同様な傾向を示す。可溶性V化合物の生成は、EPダスト中の V_2O_5 と硫酸アンモニウムとのMC反応によるものであるが、湿式処理では、Vの収率向上は望めない。その理由は、湿式粉碎では十分な機械的エネルギーがEPダストに付与され難く、また、固体表面の機械的活性が液相中ですぐに緩和されるためではないかと考えられる。ところで、図6の横軸の粉碎時間を粒子要素法シミュレーションによって求めたボールの比衝突エネルギー (垂直とせん断の両成分の合力から計算) で整理した結果を図7に示すが、図6で3種類のミル毎に大きく離れていた3本の曲線が、近似的に一つに集約される²⁰⁾。この結果は、MC反応が媒体ボールの運動エネルギーによって支配されていることを示唆し、更に、シミュレーションによる情報がMC反応の収率予測、最適操作条件の設定あるいはスケールアップ機の操作条件設定などに有効であることを示している。

(b) ポリ塩化ビニル (PVC) の脱塩素²¹⁾：PVCは優れた化学的特性と安価な製造コストなど故、大量に生産され、産業、農業、医薬品工業製品などから日用品まで広い分野で利用されている。廃棄された後のPVCの処理は、焼却や地中埋設があるが、前者ではダイオキシン類発生が危惧され、また、後者では用地確保が困難である等、課題が多い。筆者らは

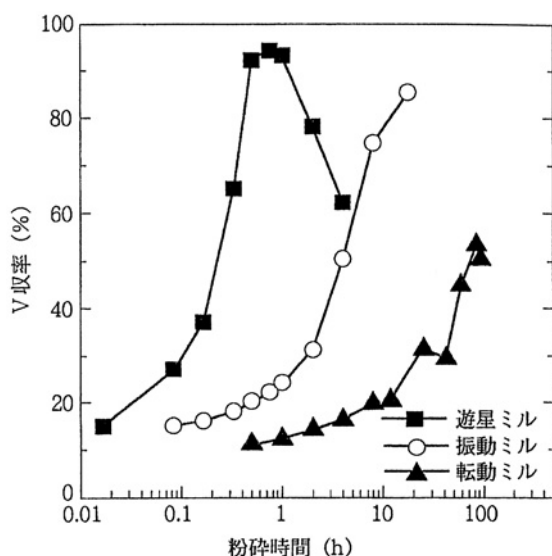


図6 3種類のミルを用いて粉碎したEPダストからの水溶性化したV化合物の収率と粉碎時間の関係

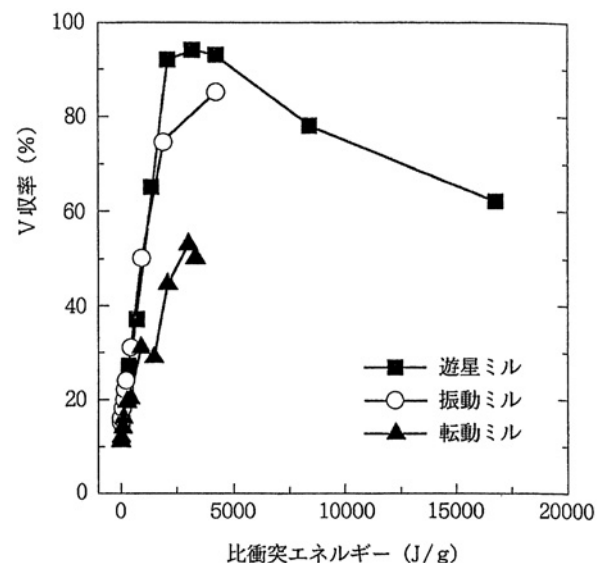


図7 図6におけるV化合物収率とミル媒体 (ボール) の比衝突エネルギーの関係

MC法と水洗ろ過法を組み合わせるPVCから非加熱で脱塩素するプロセスを開発した。MC処理工程ではCaO等の脱塩素剤を添加するが、その選定は、PVCとの反応性、経済性、取扱性、粉碎品からの分離性などを考慮して決められる。図8には脱塩素剤としてCaOを用い、PVCに対して等モル混合してMC処理した場合のXRDパターンを示す。図より、MC処理時間の増大と共にCaOHClが生成していることがわかる。なお、この反応はラジカル反応である。図9にはPVCにCaOを当モル混合した場合の他に、CaOを2倍過剰、4倍過剰としてMC処理し、その後水洗ろ過によって生成した塩化物を分離した場合のPVCからの脱塩素化率のMC処理時

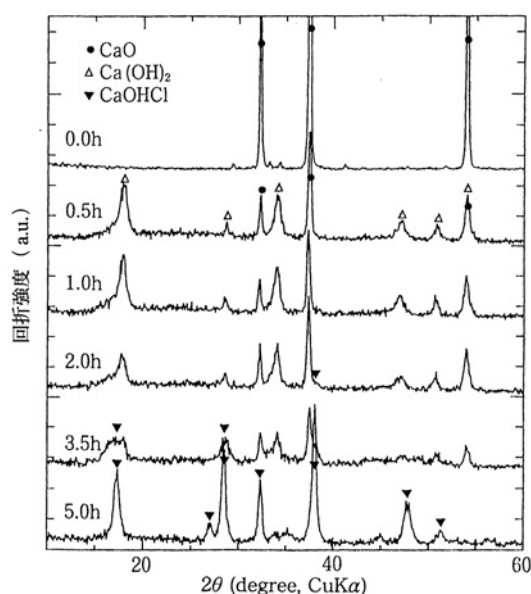


図8 (PVC+CaO) 混合物とその乾式粉碎産物のXRDパターン

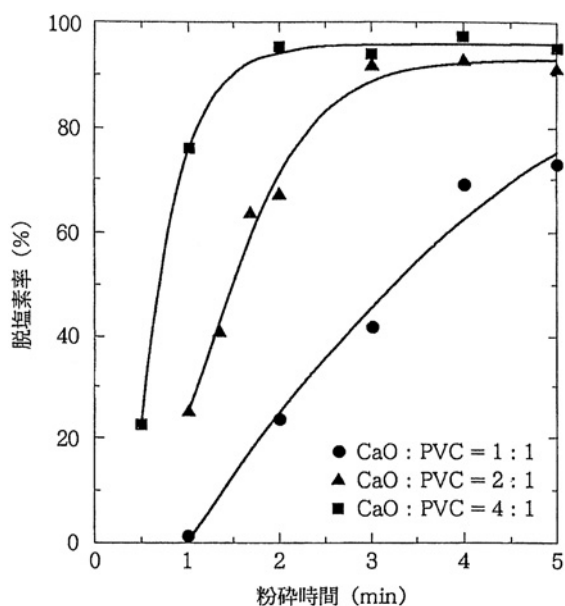


図9 CaO/PVCの比を変化させて粉碎したときのPVCの脱塩素率と粉碎時間の関係

間による変化を示す。図より、CaOの添加量が大なるほど脱塩素化率ならびに反応速度は大(良好)となる。反応の結果生成した塩化物は水洗によって除去でき、固体残渣は部分脱塩素されたポリマーと未反応物質の混合物となる。上記の脱塩素化率を100%とするには脱塩素剤を過剰に添加し、適宜MC処理することが肝要であり、また、脱塩素剤としてはCaOの他種々の無機化合物、鉄鋼スラグ等も利用できる。脱塩素化速度もボールミルシミュレーションから得られるボールの衝突運動エネルギーを知ることによって予測でき、任意のミルでの操作条件から脱塩素率やミルのスケールアップ基準などの有用な情報が得られる²²⁾。

5.3 環境保全への貢献

(a) PCB (液体) の非加熱無害化²³⁾: PCB (ポリ塩化ビフェニール) は優れた電気絶縁性と難燃性、化学的安定性などの特性があるが、一方では体内への蓄積により強い毒性を示し、現在では使用禁止となっているが、依然として有効な処理法が無く、汚染油を含めて大量にかつ厳重な保管状態となっている。PCBの処理法としては加熱法や化学的処理法などが提案されているが、コスト、安全性などから必ずしも十分でない。これに対しメカノケミカル法は非加熱で操作性に優れ、安全であるなど、期待されている。図10にはPCBとCaOを混合し、これを粉碎したときのPCB分解(脱塩素)の経時変化を示す。ESR分析よりラジカルが生成していることが判明しており、かつその生存時間は数ヶ月とかなり長い。

(b) ダイオキシン類汚染土壌の無害化²⁴⁾: ダイオキシン類は、焼却灰などに含まれる有害物であり、土壌などへの拡散による社会不安が急速に高まっている。ダイオキシン類汚染土壌の無害化法はジェオメルト法、化学的触媒法などがあるが、PCBの場合と同様安全性、経済性に難があり、実用化には至っていない。その中でメカノケミカル法への期待が高

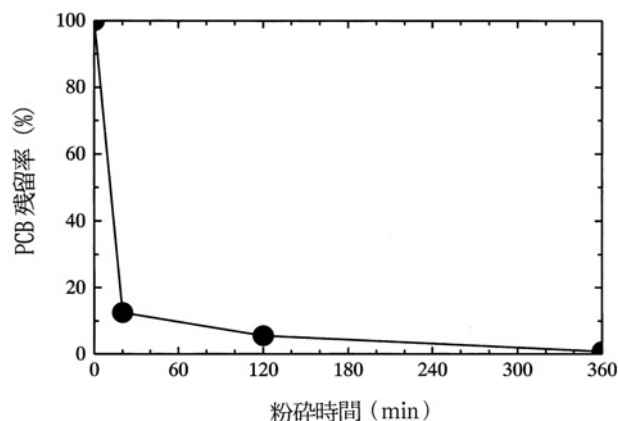


図10 (PCB+CaO) 混合物とその粉碎産物中に残留するPCB百分率と粉碎時間の関係

まっている。筆者らのグループでは汚染土壌の無害化試験を行っているが、その結果の一部を図11に示す。図よりメカノケミカル法によってダイオキシン類の毒性が0 (N.D.) に達することが可能である。なお、ダイオキシン類で汚染された土壌の無害化もメカノケミカル法によって可能であることから、その実証試験が進められている。

6 むすび

本稿では主として乾式粉碎により発現する機械的活性、メカノケミカル反応を利用した材料合成・分子設計と、材料創製プロセスへの適用として、天然資源処理、資源リサイクル、環境保全への新しい活用例を紹介した。MC処理段階では活性化や反応の駆動力は非定常であり、その過程での詳細な変化・反応機構を完全に把握できているとは云い難く、また、この処理過程では雰囲気、操作条件などの影響も受ける。材料合成・分子設計では粉碎機からの磨耗粉混入が問題となり、これを回避する必要があるが、廃棄物・汚染物処理ではミルからの磨耗粉混入も気にならないし、積極的に添加した物質(脱塩素剤など)が粉碎助剤としてMC処理を効果的に進める働きをする場合がある。これまで困難とされてきた大量粉碎処理もある程度可能になっているし、実用に供されているものもある。MC処理プロセスを導入した材料あるいはプロセス開発を具現化させる上で、化学的処理(加熱、溶解、浸出など)操作との組み合わせは有力な武器となる。いろいろな物質に対する有効性の確認と共に処理プロセスの経済性などを考慮することは当然である。近い将来、メカノケミストリーによる分子設計が、材料合成、資源リサイクル、環境保全に寄与することを心待ちにしつつ、将来の技術につながる萌芽的、先導的な基礎と応用の研究を積極的に進めていきたいと考えている。

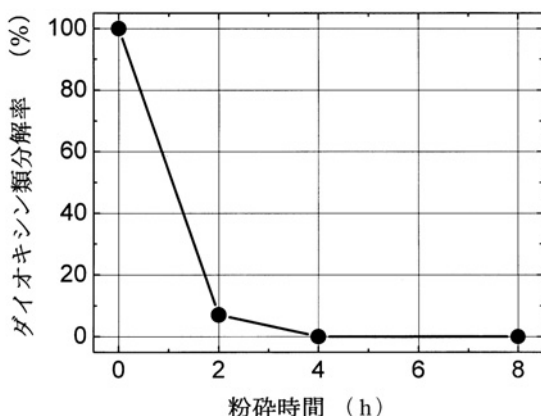


図11 (ダイオキシン汚染土壌+CaO) とその粉碎産物中のダイオキシン類の分解百分率と粉碎時間の関係

参考文献

- 1) K. Tkacova : Proc. 1st INCOME, 1, (1993), 9.
- 2) 仙名 保 : 化学工学の進歩19, 化学工学協会編, 横書店, (1985), 160.
- 3) 渡邊龍三他 : 日本金属学会報, 27, (1988), 799.
- 4) I. J. Lin : Minerals Science and Engineering, 7(1975), 313.
- 5) A. H. Shinohara, K. Sugiyama, E. Kasai, F. Saito and Y. Waseda : Advanced Powder Technology, 4 (1993), 311.
- 6) G. Mi, D. Shindo and F. Saito : Powder Technology, 97 (1998), 178.
- 7) Q. Zhang and F. Saito : Powder Technology, 87(1996), 67.
- 8) G. Mi, F. Saito and M. Hanada : Powder Technology, 93 (1997), 77.
- 9) G. Mi, F. Saito and M. Hanada : Inorg. Materials, 4 (1997), 591.
- 10) V. V. Bolderev : Proc. 4th Japan-Russian Sympo. on Mechanochemistry, Nagoya, (1992)
- 11) Q. Zhang and F. Saito : Chem. Eng. Journal, 66(1997), 79.
- 12) Q. Zhang and F. Saito : J. Chem. Eng. Japan, 30(1997), 724.
- 13) Q. Zhang and F. Saito : Shigen-to-Sozai, 113(1997), 175.
- 14) Q. Zhang and F. Saito : Inorg. Materials, 4 (1997), 586.
- 15) 張 其武, 齋藤文良 : 資源と素材, 114 (1998), 253.
- 16) J. Kano, H. Mio, S. Saieki and F. Saito : J. Chem. Eng. Japan, to be submitted.
- 17) J. Lee, Q. Zhang and F. Saito : Shigen-to-Sozai, 116 (2000), 919.
- 18) 張 其武, 齋藤文良 : 資源と素材, 115 (1999), 185.
- 19) J. M. Filio, H. S. Chung, Y. Umetsu and F. Saito : J. Chem. Eng. Japan, 27 (1994), 492.
- 20) J. Kano and F. Saito : J. Chem. Eng. Japan, 31 (1998), 1014.
- 21) 張 其武, 米国民, 齋藤文良, 眞目薫, 増田誠一 : 粉体工学会誌, 36 (1999), 468.
- 22) J. Kano, Q. Zhang and F. Saito : Proc. of ISFR'99, Sendai, (1999)
- 23) Q. Zhang, K. Hatakeda, T. Ikoma, S. Tero and F. Saito : Environmental Science and Eng., to be submitted.
- 24) J. Kano, H. Mio, Q. Zhang, F. Saito and K. Shimme : J. Chem. Eng., submitted.

(2001年1月31日受付)