特集記事 • 9
材料の明日を拓く表面・界面の制御・評価技術

メカノケミストリーが創る 表面・界面のナノスケール制御

Control of Surface and Boundary of Solids in Nano-scale Created by Mechanochemistry

齋藤文良
Fumio Saito
東北大学　多元物質科学研究所
多元設計研究部門　教授

1 粉砕による表面制御と メカノケミストリーによる界面制御

粉砕はミル（粉砕機）を使って固体を細かくし粉をつくることであり、固体の表面積増加のための操作である。ただし、粉砕時間を長くすると固体の表面積は限りなく増加するとは限らず、最大値をとり、過度の粉砕では表面積は低下する（Fig.1参照）。一旦、大きくなった粉体の表面積が低下するのは、微粒子の凝集が起こることであり、見かけ上大きな粒子になることを意味する。この微粒子凝集は、微粒子が活性になったことが要因であり、活性を抑制する結果として凝集が起こる。これは、過度の粉砕では固体はミルから受けた機械的エネルギーが表面積増加に有効に転換されず、固体内に蓄積されることが原因である。蓄積されたエネルギーは、粒子自身を活性化させ、化学ポテンシャルが増加するが、結果として固体表面が不安定化（活性化）する。この活性化を抑制しようとして、微粒子は周囲の微粒子と凝集し、安定化する。異種材料間での凝集は、時として固相反応を引き起こすこともあり、これをメカノケミカル（MC）反応という。固相反応を起こさなくとも、異種材料微粒子凝集体は活性であり、その凝集体（粉体）を加熱すると容易に焼結あるいは固相反応するし、液相中に分散すると成分が容易に溶解する。粉砕で固体を取り巻く周辺の物質と相互作用を呈し、種々の反応が起こる現象はメカノケミストリーとして知られ、多くの事例が報告されている。この事例では、固体の表面・固相界面の果たす役割は重要である。最近、粉砕で発現するメカノケミカル効果を利用した資源処理やリサイクルへの機運が高まっている。利用例として、粉砕とその後の化学的処理の組み合わせであり、粉砕と化学的/物理的処理を組み合わせて含まれる有価物を選択的に抽出・回収できる。このプロセスの採用の理由は、プロセスの簡素化、室温（非加熱）操作、従来プロセスでの処理コストとの優位性などが挙げられ、そこには当然ながら、処理対象物を選ぶことが大切である。

本稿では、粉砕による固体の表面・界面が、メカノケミカル効果によって活性化する現象を紹介し、それを利用して資源処理とリサイクルが達成できる幾つかの例を示すことにする。

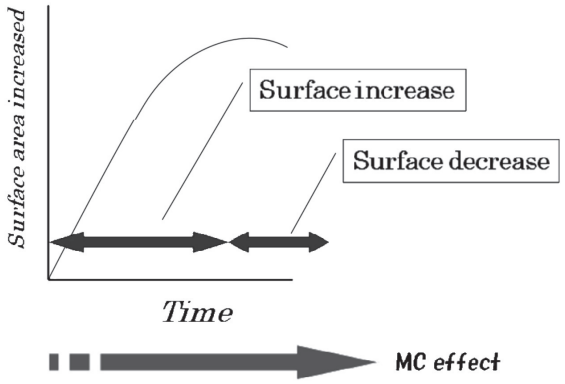

Fig.1　Surface area increased of solid ground as a function of milling time

2 粉砕による固体の活性化と 化学的・物理的処理との組み合わせ

固体の粉砕による表面積とケミカルポテンシャルの変化モデルはFig.1に示したが、異種材料の粉砕では、微粒化と分散が同時に起こり、界面積が広がる。異種材料の界面積増加は、良混合状態を意味し、固相反応収率向上の観点から有利である。Fig.2には、固体の粉砕と微粒子分散モデルを示す。粉砕ではメカノケミカル（MC）活性が進行し、固体の化学ポテンシャルの増大による不安定化（活性化）するが、その緩和・安定化過程でMC効果が発現する。MC効果の発現の形態は粉砕環境によって異なるが、雰囲気の影響を受けやすい。特に、乾式粉砕では顕著な効果を発揮するが、湿式

粉砕では起こりにくい。理由は、液体は固体表面の活性を抑制するからである。化学ポテンシャルの増大とその緩和過程では固体は塑性変形し、また、摩擦による熱が発生し、ミル容器などからの摩耗も避けられない。メカノケミストリーは、基本的には非加熱プロセスであり、そのエネルギーレベルは光化学より低いが、熱化学を上回るといわれる[1)]。このことは、加熱では得られない物質がMC的に合成できる可能性を持ち、固体表面の活性や結晶構造変化という不安定な、いわば“中間状態”を維持ないしは経由することが、特異な物性を有する物質の創製を可能にする。最近では、原子・分子というミクロなスケールでの材料の観察・評価も盛んであり、分析・評価技術の進歩によってこれまでに見出されなかった材料表面・界面状態が明らかになりつつある。メカノケミストリーは万能ではないが、前記した操作における数々の特徴を活かせば、粉砕を前処理とし、その後、溶解法や加熱法と組み合わせると、これまでに無い全く新しい素材処理プロセスができる。そのメリットは、操作の単純化に尽きるし、それはすなわち経済性にも有利で、省エネルギープロセスになる場合が少なくなく、対象物を選べば低品位鉱石や廃棄物も有価資源になる。

3 固体の粉砕による相変化

Table 1[1)]には各種物質の粉砕によるMC相転移（多形転移）の例を示す。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。相転移機構は物質によって異なるが、粉砕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ことが条件になる。表に示すように、相転移においては原子配列が異なるため、その前後で硬度や密度などの物性が変化する。

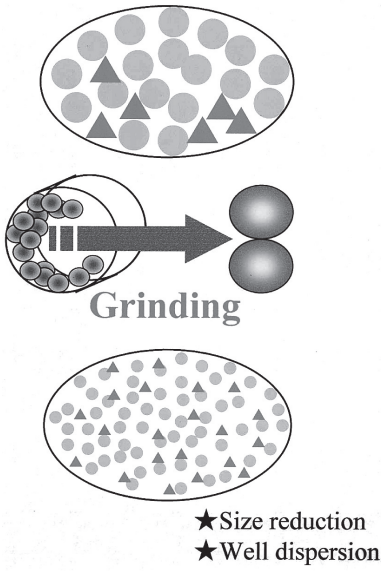

Fig.2 Model of size reduction and dispersion by grinding different kinds of solid

4 メカノケミカル（MC）固相反応モデルと酸化物の固相反応

固体が異種物質（固体）である場合の粉砕では、相互に微粒化しつつ界面積を広げ、その界面においては相互に固相拡散し、反応が進行しやすくなる。固体の活性化も進行し、異種固体において、ΔG＜0、蓄積されたひずみエネルギーが活性化エネルギーを超えるという条件を満足すると、固相反応が進行する。したがって、この場合の反応の条件は、上記の2つの条件が満足することにある。

Table 1 Phase transformation of solid by milling

	Calcite	$\rightleftarrows$ $CaCo_3$	Aragonite
Density	2.72		2.95
Hardness	3.0		3.5 − 4.0
	Rhombohedral		Orthorhombic
	Vaterite	$\rightarrow$ $CaCo_3$	Calcite
Density	2.64		2.72
Hardness	−		3.0
	Hexagonal		Rhombohedral
	Quartz	$\rightarrow$ SiO_2	Silica
Density	2.65		2.20
Hardness	7.0		7.0
	Hexagonal		Amorphous
	α - Lead Dioxide	$\rightleftarrows$ PbO_2	β − Lead Dixide
Density	9.88		9.63
Hardness	−		5.5
	Orthorhombic		Tetragonal
	Zirconia − I	$\rightleftarrows$ ZrO_2	Zirconia - II
Density	5.74		5.86
Hardness	−		−
	Monoclinic		Tetragonal
	Massicot	$\rightleftarrows$ PbO	Litharge
Density	9.64		9.35
Hardness	−		−
	Orthorhombic		Tetragonal
	Wurtzite	$\rightarrow$ ZnS	Sphalerite
Density	3.98		4.0 − 4.1
Hardness	4.0		3.5 − 4.0
	Hexagonal		Cubic
	Silver Iodide	$\rightarrow$ AgI	γ - Silver Iodide
Density	5.68		5.68
Hardness	−		−
	Hexagonal		Cubic
	γ - Ferric Oxide	$\rightarrow$ Fe_2O_3	α − Ferric Oxide
Density	5.07		5.29
Hardness	5		5 − 6
	Tetragonal		Rhombohedral
	Europium Oxide - I	$\rightarrow$ Eu_2O_3	Europium Oxide - II
Density	−		−
Hardness	−		−
	Cubic C - type		Monoclinic B - Type

Density：［Mg/m^3］，Hardness：［−］

固相反応の例として、例えば、式 (1) で表される3価同士の酸化物からのペロブスカイト型複合酸化物の合成について説明する。コランダム構造のM_2O_3 (M＝Al, Fe, Cr) を用いた場合、La_2O_3とは反応しないが、コランダム構造以外の構造を持つM_2O_3 (M＝Al, Fe, Mn, In) や水酸化物 (MOOH) を用いると反応する[2)]。

$$La_2O_3 + M_2O_3 = 2LaMO_3 \quad \cdots\cdots (1)$$

一方、B_2O_5 (B＝P, V, Nb, Sb) に対してA_2O_3/AOOHの反応性は、上記と若干異なる。すなわち、この場合の反応の成否を○×で示すとTable 2となる。

この結果は、加える粉砕エネルギーの大きさで変化するので注意が必要であるが、A、B元素の原子半径が大きいほど、また、複合酸化物としての配位数が多い元素を持つ化合物ほど反応しやすい傾向にあり、水酸化物が必ずしも反応しやすいとは限らない。また、メカノケミカル反応の成否は、系の生成自由エネルギー変化も重要であることは論をまたない。したがって、上記の結晶構造とΔG (＜0) を拠り所に、反応設計することが大切である。

5 メカノケミストリーの資源処理・リサイクルへの応用例

以下には、メカノケミカル法を利用した資源 (廃棄物) 処理・リサイクルの例を紹介する。1つ目は、粉砕により無定形化し、その後酸液で有価物溶出回収した事例、2例目は粉砕で固相反応を起こさせ、その後水洗処理により固体を回収した例、3つ目は粉砕で微粉化と添加物との混合を促進し、その後加熱により含有するH_2を効率よく回収した例である。いずれも、固体の活性化・固相反応を利用したものであり、そこでは、表面・界面制御が重要な役割を果たしている。

(1) 廃蛍光管 (3波長型蛍光材) の粉砕によるレアアース回収

高演色性三波長形蛍光管にはY、Eu、La、Ce、Tb (レアアース、RE) が酸化物やリン酸塩の形態で含まれている。この蛍光管の需要が年々増加し、それに伴い廃棄される量も増加の一途を辿っている。蛍光管に含まれるREは、我が国では産出せず、輸入に依存している。資源の有効利用の観点からREの回収が望まれ、主要な回収法は、高温度・強酸性溶液 (あるいは強アルカリ溶液) 法が提案されている[3)]が、より温和な条件下での処理回収法の確立が望ましい。

筆者ら[4)]は、廃蛍光管を乾式メカノケミカル処理して酸化物などを無定形化し、その後、弱酸による室温での溶媒抽出によってREを高収率で回収する手法を提案した。実験試料は、三波長形蛍光材粉末で4種類の複酸化物の混合試料であり、それらは、青色蛍光体が$BaMgAl_{10}O_{17}$：Eu^{2+}、また、緑色蛍光体が$LaPO_4$：Ce^{3+}、Tb^{3+}、$CeMgAl_{11}O_{19}$：Tb^{3+}の2種類、赤色蛍光体がY_2O_3：Eu^{3+}であり、化学組成 (酸化物換算) をTable 3に示す。蛍光材の乾式メカノケミカル処理は遊星ミル (Fritsch、P-7) で行い、処理時間は2時間までとした。メカノケミカル処理生成物からのRE抽出には室温下での1N塩酸を用いた。Fig.3には、蛍光材粉末の乾式MC処理生成物のX線回折パターンを示す。処理時間の増加とともに回折ピーク強度が徐々に低下していることから、結晶構造が無定形化していることがわかる。特に、Y_2O_3：Eu^{3+} (YOX) のピーク強度の低下が顕著であり、$BaMgAl_{10}O_{17}$：Eu^{2+} (BAT) のピークは2時間処理でも残っている。

無定形化は、含有成分 (RE) の酸抽出を容易にできることを示唆するが、それを確認した処理生成物の塩酸による浸出

Table 3　Chemical composition of the fluorescent powder

Y_2O_3	Eu_2O_3	La_2O_3	CeO_2	Tb_4O_7	MgO	Al_2O_3
42.58	2.72	12.20	5.36	3.14	0.63	15.70

Table 2　Experimental results on the synthesis of ABO$_4$-type oxides (○: formed, ×: unformed)

Elements in A_2O_3 and B_2O_5	B＝P (15)*,[31.0]**	V (23)*,[51.0]**	Nb (41)*,[92.9]**	Sb (51)*,[122]**
A＝Al, (13)*, [27.0]**	×	×	×	○
Fe, (26)*, [55.9]**	×	×	○	○
Cr, (24)*, [52.0]**	×	○	○	○
In, (49)*, [115]**	○	○	○	○
La, (57)*, [139]**	○	○	○	○
Bi, (83)*, [209]**	○	○	○	○

*　Number in a blanket (*) is atomic number, ** Number in a blanket [**] is atomic weight

結果として、RE収率の粉砕時間による変化をFig.4に示す。未処理の場合は、Y、Euで約20％抽出されるが、その他のREではほとんど抽出されない。これに対して、メカノケミカル処理時間の増大とともに、どのREも浸出率が増加することがわかる。特に、Y、Euの収率は3分間の処理で急激に増大し、それぞれ80％、70％に達する。さらに30分間の処理ではYが98％、Euでは85％以上となった。一方、その他のREでは、3分処理で約20％、30分処理すると60％程度となり、処理時間の増加に伴う収率の大幅な上昇はないが、徐々に増加した。

以上の実験結果より、最も浸出しやすいのはYであり、次いでEu、Tb、La、Ceの順で遅くなる。浸出後の酸液中のAl、Mgの収率を求めると2時間処理でも15％以下であり、このことは、青色蛍光体（$BaMgAl_{10}O_{17}$：Eu^{2+}）（BAT）の結晶相がメカノケミカル処理でもある程度維持されているといえる。

なお、溶解液からレアメタルを回収する技術は、既に確立されている.粉砕と酸溶解による有価物回収法は、ITOスクラップ（ITO：インジウム－錫酸化物）についても見出されている[4)]。

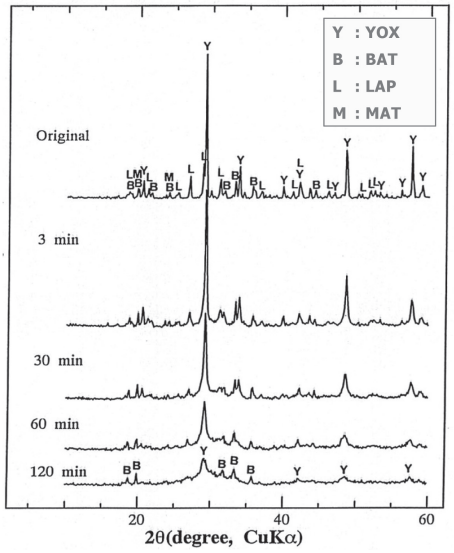

Fig.3 XRD patterns of the fluorescent powder milled for different periods of time

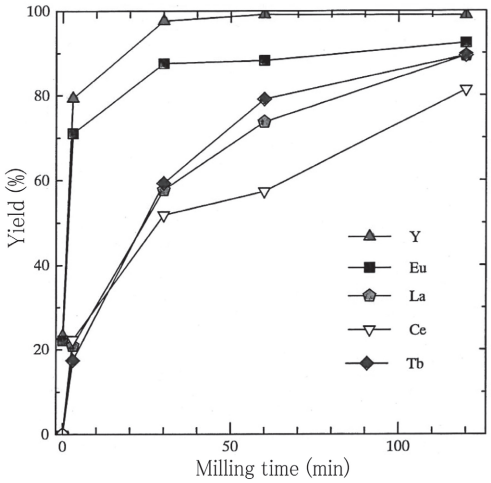

Fig.4 Yield of RE extracted by leaching in 1N-HCl solution at room temperature from the fluorescent powder as a function of milling periods of time

(2) ポリ塩化ビニル（PVC）などのハロゲン含有有機物の脱ハロゲン化

ポリ塩化ビニル（以下、単にPVCと称する）は、耐食性、易加工性、軽量、安価等の特性を有することから医療用、工業用として多用されている重要素材の1つである。年々増大する廃PVCの処理法としては、焼却処分と埋め立て処分である。焼却処分では、塩素ガスなどの発生が危惧されることから、現在では埋め立て処分が主要な処理方法となっている。しかしながら、処分場には限度があることから、上記処分法に代わりうる新しい安全で有効な処理技術の開発が強く望まれている。

張ら[5)]は、PVCの無害化処理とリサイクル技術の開発を目指し、メカノケミカル法を利用してPVCから非加熱で脱塩化水素を達成する新しい処理法の開発を行った。実験に用いたPVC［$(-CH_2CHCl-)_n$：n＝重合度］は平均重合度1100の粉末試薬である。添加剤として、種々の無機物が利用できるが、ここではCaO試薬を用いた場合を示す。混合比（モル比）を、PVC（基本単位＝モノマー単位）：CaO＝1：1とし、混合粉体（3g）に対して遊星ミルでメカノケミカル処理した。

Fig.5には、粉砕時間毎の生成物のX線回折パターンの変

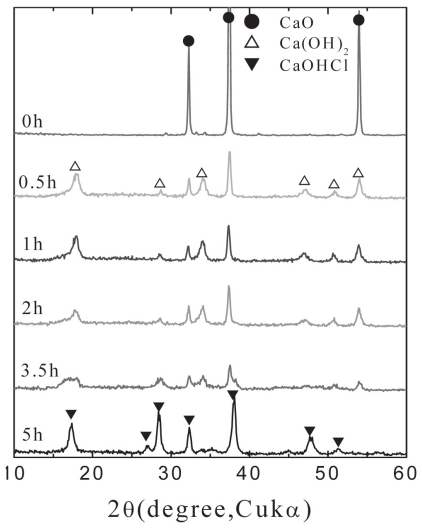

Fig.5 XRD patterns of the mixture of PVC and CaO milled for different periods of time

化を示す。処理時間が長くなるとCaOHClの回折ピークが大きくなり、逆に出発試料であるCaOの回折ピーク強度が低下した。メカノケミカル処理5時間でCaOHClの明確な回折ピークが認められた。この結果は、PVC中の塩素基がCaOとメカノケミカル反応したことを示し、その反応は (2) 式で示される。

$$(\text{-}CH_2CHCl\text{-}) + CaO = (\text{-}CH{=}CH\text{-}) + CaOHCl \quad \cdots\cdots (2)$$

メカノケミカル処理後の生成物中のCaOHClは水に可溶であり、処理物を水洗ろ過すると、残渣の主成分は炭化水素になる。メカノケミカル処理時間を長くすると、脱塩化水素率が高くなり、残渣の平均分子量は減少することが確認された。

同様の処理によってPVDFやHBBなどハロゲン化有機物からの脱ハロゲンも可能である[6-8]し、CaOの代わりにNaOHやZnO、高炉スラグなども脱塩素剤として有効である[9]。

(3) 非食用バイオマスの活性化と加熱処理による水素・合成ガス発生

地球温暖化など住環境が悪化する中で、「持続可能な循環型社会の実現」が人類社会に求められている。その基盤技術として、再生可能な資源からのエネルギーの製造・利用拡大に注目が集まっている。再生可能な資源の中でも、賦存量、経済性、カーボンニュートラルの優位性などの視点で非食用バイオマス（草木類）に注目が集まっており、例えば、非食用バイオマスからのエタノール合成などを含めて多くのエネルギー製造研究と技術開発が世界的に進められている。

筆者ら[10,11]は、バイオマスの1つであるセルロース系物質（木材チップの主成分）に水酸化物を混ぜ、混合粉砕（メカノケミカル処理）と低温加熱を組み合わせて、高純度水素を発生させる新規プロセスを開発した。この手法は、Fig.6に示す通り、セルロースと添加物（$Ca(OH)_2$等の無機物）との混合試料を乾式メカノケミカル処理し、それを加熱する極めて簡単なプロセスである。実験では遊星ミルを用い、添加物としては水酸化カルシウム（$Ca(OH)_2$）、水酸化アルミニウム（$Al(OH)_3$）、水酸化マグネシウム（$Mg(OH)_2$）、水酸化ニッケル（$Ni(OH)_2$）を用いた。各々の水酸化物とセルロースの混合物を2時間メカノケミカル処理後、加熱した。TG-MS分析装置により、H_2、CH_4、CO、CO_2ガスの発生を確認した。$Mg(OH)_2$を用いた場合は、ほとんどのガスが400℃付近で発生しており、また、水素の発生は少量であった。$Al(OH)_3$を用いた場合は$Mg(OH)_2$を用いたときと同様の結果になった。$Ca(OH)_2$の場合は、温度によって水素と、それ以外の気体が発生した。$Ni(OH)_2$を用いた場合は、$Mg(OH)_2$と同様な傾向を示すが、水素濃度が高く、400℃付近で種々のガスが発生した。この添加物による違いは、熱分解時の反応経路にあると考えられる。すなわち、セルロースと$Ca(OH)_2$をメカノケミカル処理し、その後加熱すると、安定な物質である$CaCO_3$が生成して水素が発生する。さらに加熱すると、$CaCO_3$が分解し、酸化カルシウム（CaO）となり、CO_2が発生する。これらの結果を踏まえ、水素回収とCO_2発生抑制を考慮して、$Ca(OH)_2$を添加剤とし、触媒性能が期待される$Ni(OH)_2$を少量添加し、メカノケミカル処理及び加熱を行った。理想的な反応式は (3) 式で表される。

$$C_6(H_2O)_5 + 6Ca(OH)_2 + 0.5Ni(OH)_2 = 11.5H_2 + 0.5Ni + 6CaCO_3 \quad \cdots\cdots (3)$$

400℃付近で大量のガスが発生し、それをマイクロGCにより定量分析した結果、425-525℃での検知される4種類のガスのモル比（%）は、H_2：94%、CH_4：6.4%であり、COとCO_2は0.1%以下と極めて少ない（Table 4参照）。これはCO許容濃度1%以下が要望されるリン酸塩型燃料電池に直接供給できる水素純度である。ガス発生後の固体をXRD分析すると、その組成はCaO、$CaCO_3$、Niと炭化物（チャー）である。チャーの量は極めて少なく、また、セルロース中の水素の水素ガスへの変換率は、$CaCO_3$の生成割合から換算すると80%程度である。種々の条件で発生したガスの分析結果例をTable 4に示す。同様の現象は、樹脂を用いた場合でも認められている[12,13]。

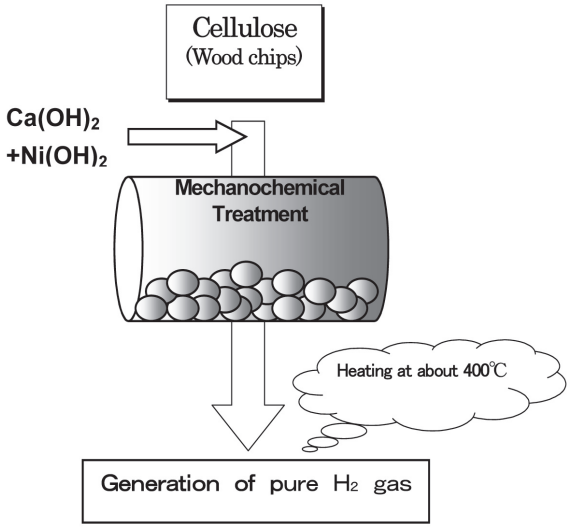

Fig.6 Novel process for generating H_2 from cellulose by heating after mechanochemical treatment

6 むすび

固体の粉砕では、微粒子が生成し、粉体の表面積増加・減少というプロセスがある。そこでは、微粒子表面の活性化など、メカノケミカル効果が発現し、周囲の物質との物理化学的変化をもたらす。それは固体界面が異種固体や液体・気体と接触して、相互作用を引き起こすからである。粉砕では、粒径・分布制御等は困難であるが、メカノケミカル（MC）効果を利用すると、粒径のそろった微粒子が生成するし、産物は容易に液に溶解する等、活性化は功を奏する場合が少なくない。このMC効果利用は、加熱時でも同様であり、従来に比較して焼結温度が低下する等の例は多いし、ここで紹介したバイオマスからの高純度水素発生も、従来にない低温度での水素発生（ガス化）である。MC処理の課題は、反応制御とエネルギー効率アップであるが、実用化するには反応機としての粉砕機のスケールアップである。これらの課題に対しては、DEM（Discrete Element Method）シミュレーションが有効である。今後は、基礎研究の深化とともに、これまでの知見を社会に役立てるため、小規模実験結果を実用化へと結びつける試みも進めていきたいと考えている。

謝辞

寄稿の機会を与えていただいた日本鉄鋼協会の関係各位に深謝申し上げます。また、試料をご提供くださいました（株）東京化学研究所（三波長形蛍光材）に感謝いたします。さらに、本研究の趣旨をご理解いただき研究助成くださいました文部科学省、NEDOならびに（財）ホソカワ粉体工学振興財団、粉体工学情報センターに謝意を表します。最後に、ここに紹介した研究は、熱心に取り組んだ学生・留学生諸君とそれを支援した当研究室関係者の協力によるものであることを付記する。

Table 4 Gas generated from cellulose by the process and its composition

2-hours milling + Heating

$C_6H_{10}O_5$

Temperature (℃)	Total gas	H_2	CH_4	CO	CO_2
450-525	**12.7**	**0.00**	9.02	36.1	54.9
525	**12.3**	**0.00**	20.6	36.3	43.2

・H_2 no emission
・Main gases CO,CO_2

$C_6H_{10}O_5$ + $6Ca(OH)_2$

Temperature (℃)	Total gas	H_2	CH_4	CO	CO_2
450-525	**8.67**	**93.9**	5.18	0.91	0.01
525	**9.10**	**89.1**	9.97	0.89	0.06

・H_2 at high conc.
・Total gas less

$C_6H_{10}O_5$ + $6Ca(OH)_2$ + $Ni(OH)_2$

Temperature (℃)	Total gas	H_2	CH_4	CO	CO_2
450-525	**49.7**	**93.5**	6.39	0.07	0.01
525	**17.2**	**94.1**	5.55	0.25	0.20

H_2 at high conc.
& high yield

参考文献

1）I.J.Lin, S.Nadiv and D.J.M.Grodzian：Minerals Science and Engineering, 7（1975）4, 313-336.
2）Qiwu Zhang, Jinfeng Lu, Jun Wang and Fumio Saito：J.Mater.Sci., 39（2004）5527-5530.
3）高橋徹，富田恵一，昨田庸一，高野明富：北海道立工業試験場報告，（1994）293, 7-13.
4）張其武，齋藤文良：資源と素材，114（1998）, 253-257.
5）張其武，齋藤文良，眞目薫，増田誠一：粉体工学会誌，36（1999）, 468-473.
6）Yasumitsu Tanaka, Qiwu Zhang, Koichi Mizukami and Fumio Saito：Bulletin of the Chemical Society of Japan, 76（2003）, 1919-1925.
7）Yasumitsu Tanaka, Qiwu Zhang and Fumio Saito：Industrial & Engineering Chemistry Research 42（2003）, 5018-5023.
8）Yasumitsu Tanaka, Qiwu Zhang and Fumio Saito：J.Physical Chemistry-B, 107（2003）, 11091-11097.
9）Tsuyoshi Inoue, Miyuki Miyazaki, Masataka Kamitani, Junya Kano and Fumio Saito：Advanced Powder Technology, 16（2005）, 27-34.
10）Qiwu Zhang, In-Cheol Kang, William Tongamp and Fumio Saito：Bioresource Technol., 100（2009）, 3731-3733.
11）特願公開2009－018955「水素ガスの発生方法」
12）William Tongamp, Qiwu Zhang and Fumio Saito：Inter. J.Hydrogen Energy, 33（2008）, 4097-4103.
13）William Tongamp, Qiwu Zhang, Shoko Miyagi and Fumio Saito：J.Hazardous Mater., 167（2009）, 1002-1006.

（2010年9月27日受付）