

メカノケミカル法の可能性 ～ナノ粒子設計と資源の高付加価値化～

Potential and Possibility in Mechanochemical Method and Process ～Up-grading and functionalization of materials and resources～

齋藤 文良

Fumio SAITO, Dr.

東北大学多元物質科学研究所 教授

Professor, Institute of Multidisciplinary Research for
Advanced Material (IMRAM), Tohoku University

筆者らは、メカノケミカル (MC) 法の工学的利用を目指した研究を推進している。この MC 法は、固体の粉碎や物質への超音波照射などにより起こる固体などの物質の構造・結合状態変化や周囲の物質との相互作用を利用した物質処理法として利用可能である。この方法で固体を処理すると、微粉体が生成するが、その過程では物質内で数十 nm オーダーの粒子設計が出来るし、相互作用の利用では、低温加熱操作と併用して容易に焼結体ができ、また、常温ないしは低温加熱下での水洗あるいは酸処理で目的成分を簡単に選択抽出できる。したがって、これらの操作は、天然あるいは人工資源の高付加価値化法としても活用できる場合が少なくない。いずれにしても、対象物とそれに添加する物質の適切な選択が重要である。

本講演では、MC 法の基本原理より引き出される物質の原子・分子レベルの変化と、その固相を取り巻く雰囲気との相互作用から、湿式あるいは加熱法と組み合わせることにより資源からの有価物回収を可能にした例を紹介し、資源の高付加価値化のための前処理操作としての重要性を示す。MC 法は黒子的側面をもち、そこに大きな特徴があるが、マイナス面もあることを忘れてはならない。

1. はじめに

メカノケミストリーは、物質を粉碎し、あるいは物質に超音波を照射してその表面の結合状態を変化させて発現する物理化学的性質の変化や反応を取り扱う学問分野として知られている。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きた²⁾。異種物質の粉碎では、不安定 (活性) な中間物質の生成を経て固相反応が達成されるが、この変化は、加熱・溶融法における経路とは異なる³⁾。メカノケミストリーは万能ではないが、メカノケミカル (MC) 法の基本原理より引き出される物質の原子・分子レベルの固相を取り巻く雰囲気との相互作用から、湿式あるいは加熱法と組み合わせることにより資源からの有価物回収が可能になる場合が多い。

以下には、その数例を紹介し、資源の高付加価値化のための前処理操作としての重要性を示す。

2. メカノケミカル効果としての無定形化と相転移

結晶質物質に対し粉碎操作を継続すると、新生表面積の増大と共に継ぎ手を失った表面原子・分子数が増大する。それらの結合状態の乱れは表面層近傍に及び、粉末固体は活性となり、乾式粉碎では微粒子の凝集が起こり、見かけの表面積が減少する。また、この活性表面では空気中の水分やガスが吸着する。これら微粒子凝集やガスの表面吸着は、活性化した微粒子表面の化学ポテンシャルが低下して安定になる。この安定化した結果として、単一種類の固体物質では、種々の相転移が起こる。例えば、calcite (CaCO₃, 六方晶) から aragonite (斜方晶), TiO₂(anatase, 正方晶) から rutile (斜方晶) への変化は良く知られている。表 1 には、粉碎 (MC 処理) による酸化物の相転移例を示す。

表 1 MC 処理による相転移の例

	C-Y ₂ O ₃	→	B-Y ₂ O ₃
crystal structure	cubic		monoclinic
density	5.03		—
	β-Ga ₂ O ₃	→	α-Ga ₂ O ₃
crystal structure	monoclinic		hexagonal
density	5.9		6.44
	γ-Fe ₂ O ₃	→	α-Fe ₂ O ₃
crystal structure	cubic		hexagonal
density	5.07		5.29

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発生が認められる。その機構は物質によって異なるが、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と説明されている。この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、雰囲気中の僅かな水分も無視できない。

3. メカノケミカル (MC) ドーピング

～ TiO_{2-x}N_x あるいは TiO_{2-x}S_x の合成

半導体が光のエネルギーを吸収することによって電子を励起する「光電効果」を利用し、その励起電子を汚染物質の分解やクリーンエネルギー源である水素の創製に利用することが注目されている。光のエネルギーを利用して化学反応を引き起こすことのできる半導体素材は「光触媒」と呼ばれ、その典型的な物質として、TiO₂、ZnO のような金属酸化物が挙げられる。特に、TiO₂、ZnO などではバンドギャップは3.0～3.2eV 程度の比較的大きな値を持つため、生活環境中に存在する紫外線によって強力な酸化・還元作用を得ることができる。これらの反応には、酸素や水の介在によって生成する活性酸素種やラジカル種が関与するといわれており、この酸化・還元反応により各種の分解反応が達成できる。金属酸化物光触媒はバンドギャップが大きく、したがって紫外光にしか応答しない。太陽光のより広い波長域での光、すなわち可視光も利用可能にするには、バンドギャップを低下させるための材料開発が考えられ、TiO₂への元素ドーピングが

最も注目されている。Cr や Ru を TiO₂ にドーピングすると、吸収波長端が400–500nm の可視光領域に広がり、可視光応答性はであるが、紫外光領域の反応率が低下するので実用化されることはなかった。最近になって、TiO₂の酸素サイトを N、S で置換すると黄色を呈する TiO₂ が得られ、N、S が TiO₂ の O と置き換わることによりバンドギャップが小さくなって可視光照射により光触媒活性を示し反応率も低下しないことが判明している。TiO₂ への N ドーピングには、熱窒化法があるが、そこで生成する N ドープ TiO₂ は500℃ 以上で N が離脱し、結果として可視光応答性が低下する。また、TiO₂ への S ドーピングは、困難ながらも、硫化チタンを空气中で熱処理することにより達成できる。但し、原料となる TiS₂ 自体の合成が難しく、熱処理条件等も容易でない。

筆者らは MC 法による TiO₂ への N あるいは S ドーピングの手法を提案し、合成可能であることを実証している⁴⁻⁶⁾。例として、TiO₂ への S ドーピングについて概略説明する。TiO₂ に対し、S を0.5%、1%、5%、10% の4段階に変化させた場合の混合物 2 g に対し粉碎 (MC) 処理時間を20min から240min まで変化して産物を得、その後400℃まで加熱した。ここに示していないが、産物の XRD による評価では、MC 処理時間の延長と共に、TiO₂(Anatase) が Rutile へと転移し、4時間で完全に rutile になり、S 共存下でも、単独試料の粉碎で見られる相転移が起こる。

図1には、10%S 添加 TiO₂ の MC 処理試料の XPS スペクトルを示す。図より、S の結合については、2つのピークで表される。まず、20分処理試料では、

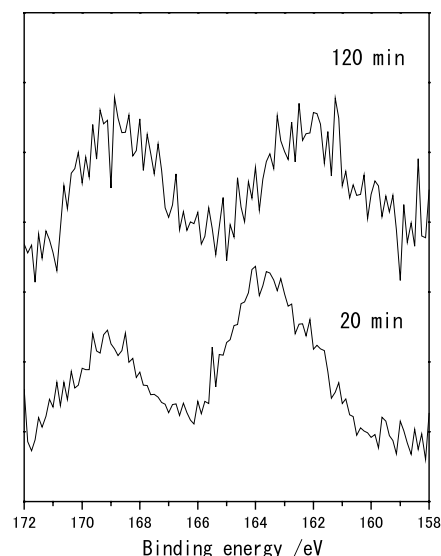
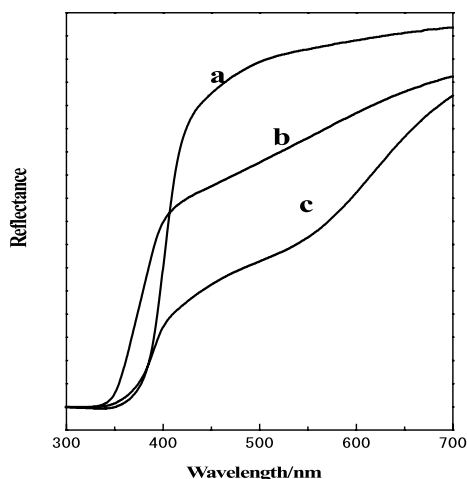


図1 MC 処理産物の XPS スペクトル



a) 2 時間粉碎 TiO_2
 b) 20分 MC 処理試料 (S- TiO_2)
 c) 2 時間 MC 処理試料 (S- TiO_2)

図2 TiO_2 調製試料の反射スペクトル

164eV で主に S 自身の結合に由来するピークが現れるのに対し、120分処理試料では162eV で主に S と Ti との結合に起因するピークが観察される。これより、長時間の MC 処理により、S が TiO_2 にドーピングされることが確認できた。

図2には、3種類の調製試料の光反射スペクトルを示す。 TiO_2 単独の MC 処理試料のスペクトル (a) に比べ、S と一緒に処理した試料では波長400nm から700nm まで新たな光吸収が確認され、処理時間が長いほど、吸収の度合いも大きくなることがわかる。これは調整試料のバンドギャップが狭くなり、より長波長の光を吸収できるからであり、S ドーピングが達成されていることを意味する。図2より、S 調整した TiO_2 試料による NO ガス分解試験結果が予想でき、実験の結果によると (図には示さない)、510nm の波長の可視光照射では、 TiO_2 単独 MC 処理試料に比べ S ドーピング TiO_2 試料では顕著な NO ガス分解現象が認められた。

なお、 TiO_2 への N ドーピングも同様の手法で合成できるし、ZnO への N あるいは S ドーピングも可能である。

4. メカノケミカル (MC) 固相反応

複数種類の物質を乾式あるいは湿式で同時に粉碎 (MC 処理) すると複合化合物が直接合成できる場合が多い。MC 処理では、均一混合と活性化粉体生成が

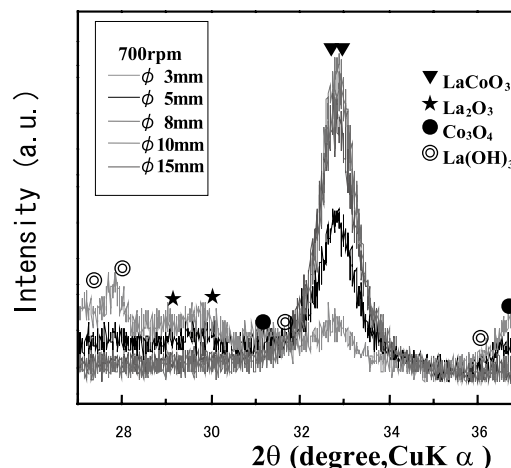


図3 La_2O_3 と Co_2O_3 混合処理産物の XRD パターン

同時進行し、蓄積許容レベル以上に達した機械的エネルギーの自己解放によって反応が起こる。例として、触媒として注目されている La-Co 系ペロブスカイト (P) 型酸化物を MC 法によって合成した結果を示す。出発原料は La_2O_3 と Co_2O_3 試薬であり、その混合試料 4 g を遊星ミル (P-7, 45cm^3 ポット (ZrO₂製) に直径15mm ボール (ZrO₂製) を7個充填、回転速度は700rpm) により乾式粉碎した。産物は X 線回折 (XRD) などによる評価しつつ、La-Co 系 P 型酸化物の直接合成を試みると共に、合成条件を実験的に把握した。

一方、粒子要素法に基づき、ミル内ボール運動を DEM モデルによりシミュレーションし、次式で示されるボール比衝突エネルギー E_N を求め、その分布について MC 処理条件との関連性を検討した。

$$E_N = (1/(2W)) \sum (mv_i^2) \quad (1)$$

ここに W = ミルに挿入した混合粉体重量

m = ボール質量

v_i = 衝突するボール間あるいはボールとミル壁間の相対速度

である。

結果と考察であるが、まず、遊星ミル (P-7) による MC 処理では3時間処理すると、 LaCoO_3 が MC 合成できるが、この時の条件を基準とし、シミュレーションによって E_N を求めると、2.54 (J/(s·g)) となり、 E_{t0} で表示すると 2.74×10^3 (J/g) となる。

図3には種々のボール径を用いて MC 処理し、その E_{t0} が 2.74×10^3 (J/g) なるように時間を調節して得

られる産物の XRD を示す。図より E_{i0} が同一であるにもかかわらず、産物の XRD パターンはボール径が小さくなると目的物質が合成され難いことがわかる。

図 4 には、ボール径を変化させた条件下での E_N の分布を示す。図より、ボール径によりその衝突運動エネルギー分布が異なり、ボール径が小さくなると、その運動エネルギー分布は低エネルギー側に移行する。同じような固相合成は、種々の系で確認されており、例として、CaO と TiO₂ (rutile,anatase) とから、CaTiO₃の直接合成⁷⁾、湿式 MC 処理では、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の直接合成などがある⁸⁾。湿式での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水熱条件と類似の状態となっていることによるものと説明されている。

5. 資源処理プロセスの開発

(1) 鉱物処理への応用

粉碎を利用してセlestait (主成分: SrSO₄) から SrCO₃を製造・精製するには、1) セlestait と固体 NaOH との乾式 MC 処理、2) 反応生成物の空气中放置 (自然反応による炭酸化)、3) 放置後の反応生成物からの可溶性物質の水洗除去 (精製) の 3 ステップが必要である⁹⁾。

図 5 には、乾式 MC 処理時間と SrCO₃の収率の関係を示すが、空气中での炭酸化時間が最終的な SrCO₃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: BaSO₄) からの BaCO₃製造・精製にも適用できるが、その場合には、溶媒抽出工程で、溶媒の選択に注意を要し、溶

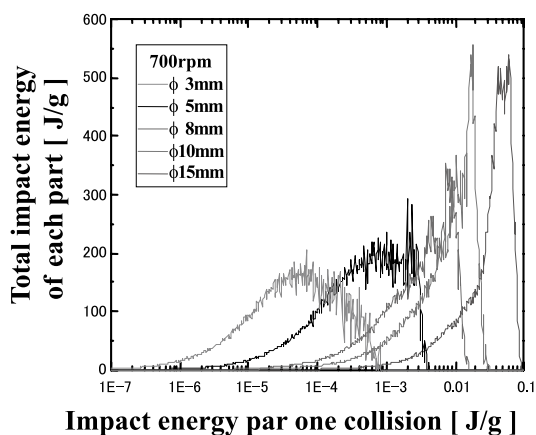


図 4 ボール径を変化させた条件下での E_N の分布

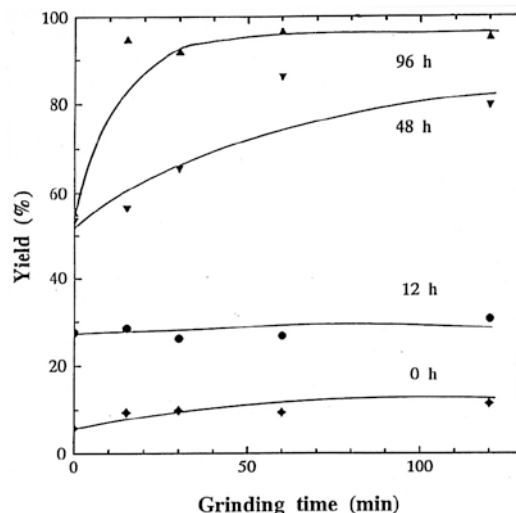


図 5 SrCO₃収率と MC 処理時間の関係

解度積の概念を念頭におく必要がある¹⁰⁾。また、炭酸塩鉱石から水酸化物を製造・分離する場合や、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、上記の第 2 ステップは不要であり、プロセス全体は簡略化できる。なお、本プロセスは、特に液相では起こり得ない反応物質系に対して有効である。

(2) 蛍光材からのレアメタル回収

乾式 MC 処理と弱酸による抽出操作を組み合わせると蛍光材からのレアメタルが非加熱で可溶化し、回収が容易となる¹¹⁻¹²⁾。

図 6 には蛍光材 (三波長型) を乾式 MC 処理 (粉碎) し、その後 1N 塩酸で浸出実験を行った時の各レアメタルの浸出率と MC 処理時間との関係を示す¹¹⁾。同図より、いずれのレアメタルも処理時間に差はある

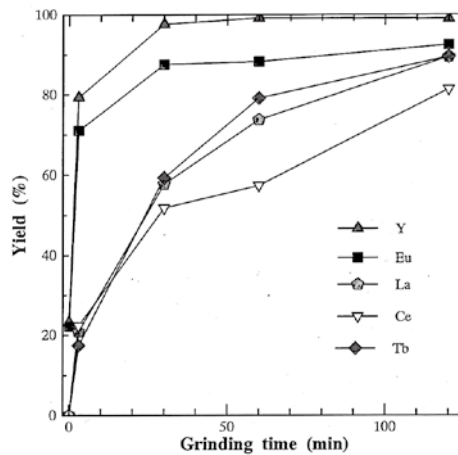


図 6 レアメタル収率と MC 処理時間の関係

が、80%以上の収率で抽出できることがわかる。従来の研究では120℃、数十規定の強酸でしか蛍光材から抽出できなかったレアメタルが、粉碎（MC 処理）を経ることによって簡単に抽出できることを意味する。蛍光材の MC 処理では含有するレアメタル化合物の結晶構造が無定形化されたための結果であるが、MC 処理条件を制御することによって酸抽出段階でレアメタル相互の逐次溶解も可能である。

なお、溶存する酸液からのレアメタル回収法は確立されている。

(3) 重油燃焼煤からのバナジウム回収

乾式 MC 法を利用すると重油燃焼煤（EP ダスト、主要化学成分：硫酸アンモニウム約62%、炭素約

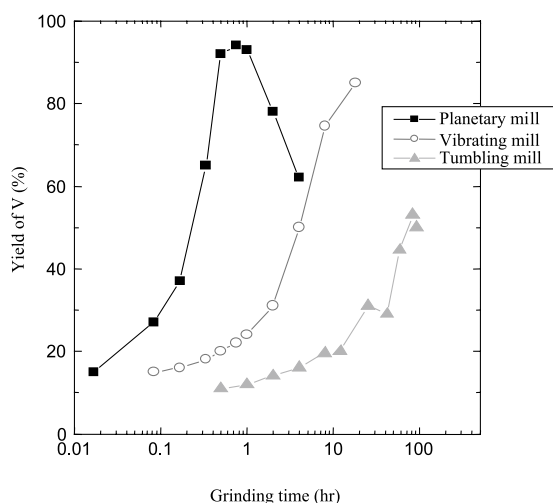


図7 V 収率と MC 処理時間の関係

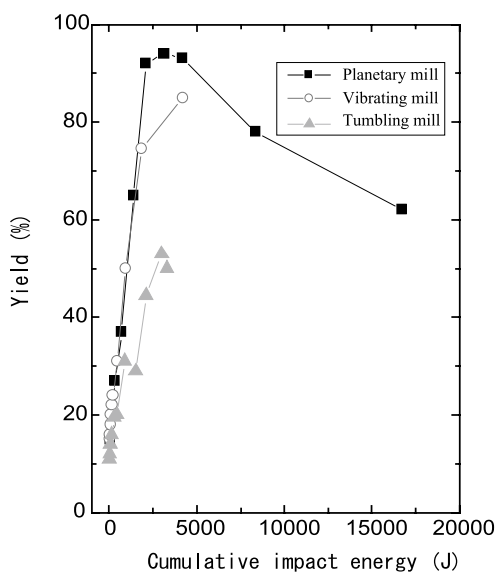


図8 V 収率とボール運動エネルギーとの関係

28%, その他バナジウム (V) 約1.5% 等が微量含まれる) から V を水で抽出可能となる。

図7には EP ダストを遊星ボールミル、振動ボールミル、転動ボールミルでそれぞれ乾式粉碎した後、蒸留水で可溶性Vを浸出し、Vの収率とMC処理（粉碎）時間との関係を示す¹³⁾。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、転動ミルでも時間の違いはあるが同様な傾向を示す。可溶性Vの生成は、EPダスト中のV₂O₅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。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7の横軸のMC処理時間を粒子要素法シミュレーション¹⁴⁾によって求めたボールの比衝突エネルギー（衝突運動エネルギー/試料重量）に代えた結果を図8に示す¹⁵⁾が、図7で3種類のミル毎に大きく離れていた曲線群が、近似的に一つに集約される。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する。

(4) ポリ塩化ビニル(PVC)の脱塩素

MC法と水洗る過法を組み合わせることでPVCから非加熱で脱塩素することができる¹⁶⁻¹⁷⁾。図9にはその処理プロセスを示す。MC処理工程では脱塩素剤を添加す

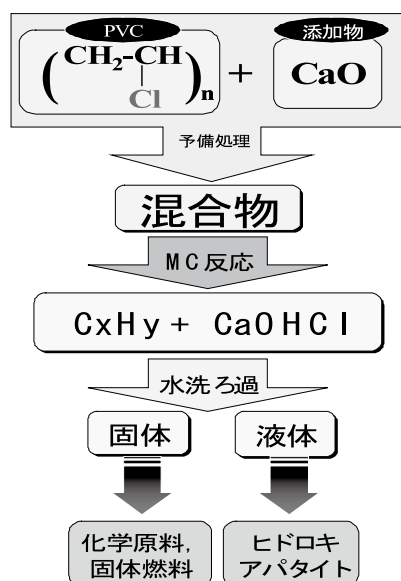


図9 MC 処理と水洗処理による PVC の脱塩素と処理産物の利用例

るが、その選定は、PVCとの反応性、経済性、取り扱い性、粉碎品からの分離性を考慮して決める必要がある。CaOをPVCに対して等モル、2倍等量、4倍等量添加してMC処理した場合のPVCからの脱塩素化率を測定した結果、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良好となった。MC反応の結果生成した塩化物は水洗によって除去でき、固体残渣はポリエチレンと未反応物質の混合物となる。上記の脱塩素化率を100%とする必要があるか否かは、処理後の物質の利用形態による。CaO代替品として種々の無機化合物の他、鉄鋼スラグも利用できる¹⁶⁾。

6. むすび

MC反応機構については不明な点が多く、そこで起こる変化や反応への雰囲気、操作条件などの影響は十分解明されているとは言いがたい。また、大量処理についてはようやく緒についた感がある。今後更なる検討が進み、未解明事項が徐々に明らかになってくるであろうが、工学として利用可能とする事例（材料あるいはプロセス）を見出すことも重要である。その一つとして、MC処理とその後の化学的処理（加熱、溶解、浸出など）操作の組み合わせは有力な手法となるし、既にMC処理利用の資源処理パイロットプラント建設という例もある。いろいろな物質に対する新しい材料合成・処理プロセスの可能性はあるが、実施においては経済性を考慮することは当然である。今は、まだまだ基礎研究と工学としての手法の開発、その原理・原則を確実なものにしていく段階であろう。もうひとつ忘れてはならないことは、コンタミネーションである。特に機能性重視の材料合成では注意が必要である。

今後ますます、メカノケミストリーを利用した工業製品、処理プロセスの更なる出現を心待ちにしつつ、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。

参考文献

- 1) K.Tkacova, Proc., 1st INCOME, 1, 9-17(1993).
- 2) 仙名 保, 化学工学の進歩19, 160-172, 化学工学協会編（槇書店）1985.
- 3) 渡邊龍三他, 日本金属学会報, 27, 799-828 (1988).
- 4) Q. Zhang et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, 87, 1161-63 (2004).
- 5) S.Yin et al., *Chem. Lett.*, 32, 358-9 (2003).
- 6) J. Lu et al., *Powder Technol.*, 162, 33-37 (2006).
- 7) G.Mi et al. *Powder Technol.*, 97, 178-82,(1998).
- 8) G.Mi et al. *Powder Technol.*, 93, 77-81 (1997).
- 9) Q.Zhang et al., *Chem. Eng. J.*, 66, 79-82 (1997).
- 10) Q.Zhang et al., *J. Chem. Eng. Japan*, 30, 724-727 (1997).
- 11) Q.Zhang et al., *Shigen-to-Sozai(MMIJ)*, 114, 253-57 (1998).
- 12) Q.Zhang et al., *Shigen-to-Sozai(MMIJ)*, 115, 185-88 (1999).
- 13) J.M.Filio et al., *J. Chem. Eng. Japan*, 27, 492-497 (1994).
- 14) J.Kano et al., *Adv. Powder Technol.*, 8, 39-51 (1997).
- 15) J.Kano et al., *J. Chem. Eng. Japan*, 31, 1014-1015 (1998).
- 16) 張其武他, 粉体工学会誌, 36, 468-473,(1999).
- 17) W. Tongamp et al., *J. Hazard. Mater.* 137, 1226-30, (2006).

Captions

- Fig. 1 XPS spectra of S-doped TiO₂ products
 Fig. 2 Reflectance spectra of S-doped TiO₂ products
 Fig. 3 XRD patterns of the products obtained from a mixture of La₂O₃ and Co₂O₃
 Fig. 4 Distribution in impact energy of balls (E_N) under milling using different ball sizes
 Fig. 5 Yield of SrCO₃ from SrSO₄ as a function of MC treatment time
 Fig. 6 Yield of rare-metals extracted from fluorescent powder as a function of MC treatment time
 Fig. 7 Yield of V extracted from EP-dust as a function of MC treatment time for three kinds of mill
 Fig. 8 Yield of V extracted from EP-dust as a function of impact energy of balls for three kinds of mill
 Fig. 9 Dechlorination of PVC by MC treatment and washing with water, and utilization of the products
 Table 1 Phase transformation of materials by mechanochemical (MC) treatment