摩砕された NiO および ZnO 粉末粒子の表面物性について*

貞 広 嘉 和**

The Effects of Dry Ballmilling on the Surface State of NiO and ZnO Powder

by

Yoshikazu SADAHIRO

(Hakodate Technical College, Hakodate)

The crystallite dimension and the lattice distortion of the ground NiO and ZnO powder were measured by X-ray diffraction method, and the effects of dry ballmilling on the catalytic decomposition of H_2O_2 and apparent density and angle of repose were studied and excess oxygen were measured by iodometry.

The following results have been obtained

(1) In the early stage of grinding process, the catalytic activation energy of the NiO powder increases by removal of the oxygen rich surface layer, and decreases as it forms, but the rate of grinding process, other active center would be increased as lattice distortion increases, and it appears that activation energy increases as excess oxygen increases.

The changing of activation energy of ZnO powder with the change of excess oxygen shows symmetric behavior as that of NiO powder.

(2) The frequency factor of the catalytic reaction with NiO and ZnO powder changed as activation energy changes. It shows compensation effect.

(3) Excess oxygen of the NiO and ZnO powder changed as lattice distortion increases.

(4) It seems that the coagulate force of the NiO powder changes as the excess oxygen changes.

(Received Mar. 2, 1972)

1 緒 言

さきに筆者は^{1)~4)} NiO, ZnO 粉末の乾式ボールミル摩砕による粒状、構造、触媒活性、色相および充てん性などの変化を測定して、これらの諸物性が摩砕過程の初期に著しく変化し、また NiO の格子不整および色相などは加熱により回復すること、触媒活性化エネルギーは摩砕の初期に急激に変動し粒子表面の破壊に関係があることなどを見出した。本報では NiO, ZnO の活性化エネルギーについて検討し、過剰酸素の測定を行ない、摩砕による粒子表面の物性について考察した結果について報告する。

2 実験方法

2・1 試料

原試料は市販（和光純薬試薬 1 級）の NiO, ZnO 粉末で、その製法は、NiO は硝酸ニッケルに重炭酸アンモンを反応させて得た塩基性炭酸ニッケルをよく水洗乾燥した後 800℃で 3 時間加熱して得たものである。また ZnO は高純度の亜鉛を融解して、1000℃の大気圧中に噴出させて得たものである。

2・2 摩砕方法

摩砕には日本化学陶業製（内径 75mm）および三田村理研製ポットミル（内径約 150mm）を用いた。既報に示したとおり、摩砕効果に対する両装置の差異はほとんど認められない。摩砕のふん囲気は常温大気圧中の乾式である。また湿度は 75%±5%であった。

2・3 測定方法

島津ディフラクトメータ、VD-1 型を用い、Hall の式により⁵⁾⁶⁾ 結晶粒径および格子不整を求めた。試料を過酸化水素の分解反応の触媒としたときの速度定数を測定し、これのアレニウスプロットから最少二乗法により活性化エネルギー、頻度係数を求めた。安息角は 100 メッシュのふるいよりロートをを用いガラス板上に落し、底面の写真をとり、カセットメータで高さを読みとる方法で測定した。ふるいの振動数は 7.5 回/sec である。充てん密度の測定法は既報と同じであるが、測定に用いた試料はミルにかえし、数時間ごとに摩砕を続けながら測定を繰り返した。測定に用いたふるいは、150 メッシュ、振動数は 7.5 回/sec である。また試料の過剰酸素 O^* の測定は、 O^* が I_2 分子を遊離するものとして次のように測定した。すなわち NiO につ

* 原稿受理 昭和47年3月2日

** 正 会 員 函館工業高等専門学校 函館市戸倉町

いては水 100 cc と塩酸 50 cc 試料 500 mg を三角フラスコに入れ、密閉して、62℃の恒温槽中にマグネチックスターでかく拌しながら約2昼夜放置し、冷却して 500 mg のヨー化カリを加えて約1時間放置し、でん粉液を指示薬にして 0.005 N チオ硫酸ソーダ溶液で滴定した。測定はすべて暗室中で行なった。ZnO については 2 N の塩酸 150 cc に試料 500 mg を混入すると常温において数10秒で溶解する。それ以外の過程は NiO と同じである。また既報と同じ方法で3時間試料の熱処理を行なった。

3 実験結果および考察

3・1 格子不整、結晶粒径

NiO の格子不整、結晶粒径の摩砕による変化を Fig. 1 に示す。格子不整は 0 から約90時間までは急速に増加し、そののちもゆるやかに増加する。また結晶粒径は 0 から約5時間までは急激に減少し、そののち約50時間まではあまり変化しないが、それをすぎるとふたたび減少の傾向を示す。Fig. 2 に ZnO の格子不整、

Fig. 1. Lattice distortion and crystallite dimension of NiO with the time of grinding.

Fig. 2. Lattice distortion and crystallite dimension of ZnO with the time of grinding.

結晶粒径の変化を示す。格子不整は 0 から約8時間まではあまり変化せず、そののち32時間までは急速に増加し、そののちもゆるやかに増加する。結晶粒径は 0 から約8時間までは急激に減少し、そののち約16時間まではあまり変化しないが、そののちふたたび減少の傾向を示す。

3・2 過剰酸素

Fig. 3 に NiO, ZnO の 過剰酸素の摩砕による変化

を示す。NiO の場合は 0 から約90時間まではかなりすみやかに増加するが、そののちは増加速度が減少する。ZnO の場合は 0 から約30時間まではかなりすみやかに増加するが、そののちもかなりゆるやかに増加する。これらはいずれも格子不整の増加傾向と類似性

Fig. 3. Excess oxygen of NiO and ZnO with the time of grinding.

Fig. 4. Excess oxygen of NiO with the lattice distortion.

Fig. 5. Excess oxygen of ZnO with the lattice distortion.

がみられるので、格子不整を横軸にして過剰酸素をプロットしたものをFig. 4, 5に示す。これにより、NiO, ZnO の過剰酸素は格子不整の増加に対してほぼ正こう配の直線であることがわかる。このことは、NiO, ZnO において、格子不整と過剰酸素は比例する傾向を示すように思われる。鈴木、コットレルは転位、積層欠陥は化学ポテンシャルを有することを示した。格子不整が増加すると、当然、転位、積層欠陥が増加するものと思われることから、このことは説明できる。

3・3 活性化エネルギー

Fig. 6 に NiO の過酸化水素分解反応における活性化エネルギー、頻度係数の常用対数 $\log A$ の摩砕による変化を示す。活性化エネルギーは0から約10時間までは急速に増加し、10時間から約50時間までは急速に減少し、そののちふたたび増加するが、約90時間をすぎるとあまり増加しなくなる。 $\log A$ はだいたい活性化エネルギーと増加傾向は同じであるが、約90時間をすぎてもゆるやかに増加を続ける。Fig. 7 に ZnO の活性化エネルギーの摩砕による変化を示す。ZnO の活性化エネルギーは0から約4時間までは急激に減少し、4時間から16時間までは急速に減少しそののちも約120時間まではわずかに減少するが、その後はわずかに増加の傾向を示す。

Fig. 6. Activation energy and frequency factor of NiO with the time of grinding.

Fig. 7. Activation energy of ZnO with the time of grinding.

Fig. 8. Common logarithmic value of frequency factor of ZnO and NiO with the activation energy.

Fig. 8 は NiO, ZnO の活性化エネルギーを横軸に $\log A$ をプロットしたものである。これによれば NiO, ZnO の $\log A$ は活性化エネルギーに対して正こう配の直線であることがわかる。このかような傾向はコンペンセーション効果¹⁰⁾として知られており、2種の活性中心が関連するといわれている。この場合、過剰負イオンの存在は前記実験の結果から明らかで、他に格子不整と関連する活性中心が考えられるが、その具体的なモデルは目下検討中である。粒子表面における過剰イオン、活性中心⁴⁾濃度と活性化エネルギーとの関連性については既報で検討した。NiO については、摩砕の初期に結晶粒子が急激に破壊し、過剰負イオンの増加もあまり多くないので、粒子内部の過剰負イオンの少ない部分の露出によって活性化エネルギー、 $\log A$ が増加したものである。10から約50時間については結晶粒径はあまり変化せず、過剰酸素が増加しているので、活性化エネルギー、 $\log A$ の減少は同じく粒子表面における過剰酸素濃度の増加によると考えられる。50時間以後については結晶粒径も減少するが、格子不整も過剰酸素もかなり増加することなど原因が複雑であるように思われる。これらについて考察を進めるために、NiO の350時間摩砕した試料の過剰酸素および格子不整の加熱による変化をFig. 9に、おなじく活性化エネルギー

Fig. 9. Activation energy and frequency factor of NiO (ground 350 hr) with the heating temperature.

Fig. 10. Excess oxygen and lattice distortion of NiO (ground 350 hr) with the heating temperature

および $\log A$ の加熱による変化を Fig. 10 に示す。過剰酸素は 300℃の加熱で約50時間摩砕の試料の程度に、500℃までの加熱で原試料の程度にまで回復する。また活性化エネルギー、 $\log A$ は 300℃の加熱でいずれも増加するが 500℃までの加熱で原試料の程度にまで回復する。500℃以上での変化は高温のため活性中心濃度の変化は複雑であると思われるが、300℃までの加熱では格子不整はあまり変化せず、過剰酸素が減少するのに対して活性化エネルギーが増加するので、やはり過剰酸素の増加に対して活性化エネルギーは減少する傾向を有するものと思われる。したがって、50時間以後の摩砕による活性化エネルギー、 $\log A$ の増加については過剰酸素の他に格子不整に関連する活性中心の増加を考える必要があるように思われる。また加熱による過剰酸素の減少と格子不整の回復傾向がことなるのは、過剰イオンも格子不整のなかに当然含まれるものと思われるが、そのきよのしかたは少なく無視できることを示すものと思われる。ZnOについては、活性化エネルギーと結晶粒径、格子不整との対応関係は NiO に比較して対称的であるが、だいたい同様の説明ができるものと思われる。

3・4 安息角、みかけ密度

Fig. 11 に NiO の安息角、みかけ密度の摩砕による変化を示す。みかけ密度は 0 から約10時間までは急速に増加し、そののち約40時間まではゆるやかに増加し、そののち約90時間まではゆるやかに減少し、その後は増加の傾向を示す。また安息角は約 150 時間まではみ

Fig. 11. Apparent density and angle of repose of NiO with the time of grinding.

かけ密度と対称的な傾向を示すが、その後はみかけ密度が増加するにもかかわらず増加する傾向を示す。見掛け密度の変曲点は活性化エネルギー、 $\log A$ の10時間、50時間における変曲点と一致していることは注目すべきであり、安息角、みかけ密度と粒子表面の過剰イオン濃度とは関連するものと思われる。

4 結 語

NiO, ZnO とともに活性化エネルギーと $\log A$ は直線関係を有し、コンペーンション効果を示す。また摩砕による格子不整の増加に比例して過剰酸素が増加する。活性化エネルギー、 $\log A$ は摩砕の初期にはこれに対応して変化するが、摩砕がすすむとこれ以外の活性中心も関連してくるように思われるが、今後検討を要する。また安息角、みかけ密度についてもこれらと関連性があるように思われる。

(昭和46年10月29日 第9回粉体に関する討論会にて講演)

参 考 文 献

- 1) 貞広嘉和, 清水 清, 材料, **17**, 475 (1968).
- 2) 貞広嘉和, 清水 清, 工化, **7**, 1374 (1968).
- 3) 貞広嘉和, 清水 清, 材料, **8**, 471 (1969).
- 4) 貞広嘉和, 材料, **20**, 728 (1971).
- 5) 仁田 勇編, "X線結晶学上", p.375 (1957) 丸善
- 6) Hall, W.H., Proc. Phys. Soc., **A62**, 74 (1941).
- 7) 貞広嘉和, 矢代和祐, 徳永好治, 清水 清, 函館工業高等専門学校紀要, **1**, 75 (1967).
- 8) 鈴木秀次, Sci. Rep. Inst. Tohoku Univ., **A41**, 455 (1952).
- 9) Cotrell, A. H., S. C. Hunter, and F. R. N. Nabaro, Phil. Mag., **44**, 1064 (1953).
- 10) Cremer, E., Adv. in Cata., **7**, 75 (1955).