粉砕された酸化亜鉛の格子ひずみについて*

岩崎 弘 通** 松田 二郎***

The Lattice Distortion of Ballmilled Zinc Oxide

by

Hiromichi IWASAKI and Jiro MATSUDA

(Faculty of Science and Engineering, Ritsumeikan University, Kyoto)

There have been hitherto many studies on the crystallite size and the lattice distortion of the ground zinc oxide powder by X-ray diffraction method. However, it seems that the thermal analysis is as effective for the study on the lattice distortion of the ground powder as the X-ray diffraction method.

For this reason, the zinc oxide ground by a ball mill was studied by the thermal analysis, and the results were compared with the results obtained by the X-ray diffraction method. Moreover, the effects of heat-treatment of the ground zinc oxide on the disappearance of lattice distortion and on the growth of crystallite were also studied. As a result, an exothermal peak was found between 220° and 260°C in the heating process of the differential thermal analysis, but no change of the weight could be found at those temperatures. As the grinding time became longer, this exothermal peak shifted to a higher temperature and became larger. This exothermal peak in the heating process may be attributed to the discharge of lattice distortion energy.

The lattice distortion increased with grinding time up to 200 hours, but after 200 hours it increased little. Such lattice distortion diminished or disappeared easily by heating at 200°C, and gradually diminished even at room temperature after a long time.

On the other hand, the crystallite size increased gradually by heating above 200°C and rapidly above 700°C.

(Received Nov. 10, 1972)

1 緒 言

粉砕, 加圧などの機械的エネルギーを固体物質に加えた場合, それらの固体物質が, 結晶質, あるいは非結晶質のいかににかかわらず, それら物質の物理化学的性質の変化, たとえば粒度変化, 格子ひずみ, 欠陥の発生, 結晶質の無定形化, 非結晶質の結晶化などを生じ, あるいは吸着, 反応性, 溶解熱などの諸現象にも変化を生じる。

これらのいわゆるメカノケミカルな効果を生じる主要な原因としては, 新鮮面の生成以外に欠陥, 格子ひずみなどの格子不整が考えられ, したがって不定比化合物を作りやすい遷移金属酸化物ではとくにメカノケミカルな効果が大きいことが予測され, 事実これら酸化物に対するこの方面の研究例は多い。^{1)~5)}

酸化亜鉛の結晶構造に及ぼす粉砕効果についても従来まで多くの研究例があるが, それらはX線回折による格子ひずみ, あるいは粒度の測定を中心としたものが多い。^{1)~8)} 一方欠陥や格子ひずみの生成に伴う副次的効果がX線回折法以外に, 反応性, 熱的性質, 吸着能の変化などによって研究されている。^{4)~7,9)~13)}

著者らも先に酸化亜鉛の加熱, 粉砕, 加圧処理などによる格子不整の生成と吸着構造の変化との関連性を調べ, 粉砕, あるいは加圧処理と酸化亜鉛の表面に生成する欠陥構造との相関性について検討した。^{14)~17)}

他方粉砕で生じる格子ひずみ発生の状態の研究についても従来から多く使われているX線回折法以外にひずみエネルギーの放出に伴う熱的性質の変化の測定が有効であると考えられるが, このような観点からの研究例はきわめて少ない。以上のような理由から本研究では酸化亜鉛の粉砕後の格子ひずみの発生, および格子ひずみに及ぼす加熱効果などを示差熱分析, 熱てんび

* 原稿受理 昭和47年11月10日

** 正会員 立命館大学理工学部 京都市北区等持院北町

*** 立命館大学理工学部 京都市北区等持院北町

ん、溶解熱測定などを用いて調べ、X線回折法による結果との相関性について検討した。

2 実験方法

2・1 試料

酸化亜鉛は他の遷移金属酸化物と同様にその構造、物性などは試料の生成歴、前処理などにより重要な影響をうけることが予測される。

本実験の目的は一定の試料について粉碎時間に伴う相対的な格子ひずみの増加の状態についてX線回折法と熱的測定法との結果を比較することにあり、したがって試料としては一定の酸化亜鉛（関東化学製特級試薬）をあらかじめ110℃、10時間空气中で加熱処理したものを用いた。

上述のように一定の前処理をした試料30gを日本化学陶業製ボールミルSSA-A型（内径75mm、内容積400ml）中で、室温、空气中で40r.p.m.の一定回転数で50～400時間粉碎した。

格子ひずみ除去のため粉碎後の試料を空气中で200～700℃まで、各100℃間隔でそれぞれ3時間加熱処理を行なった。

2・2 測定法

示差熱分析は島津製DTA-20B（Ptセル、Pt-Pt-Rh熱電対）を使用し、標準物質として $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を用い、昇温速度20℃/minで試料50mgについて空气中で測定した。

熱てんびんは島津製TGA-20Bにより示差熱分析と同一条件で測定した。

溶解熱は30℃（ $\pm 1/200^\circ\text{C}$ ）の恒温槽中でガラス製カロリメータを用い、試料0.15gを2Nの塩酸100ml中に溶解する条件で測定した。

3 結果と考察

3・1 X線回折法による粒度と格子ひずみの測定

従来他の研究例と比較するために粉碎時間によるX線回折の変化、およびHall法により求めた、格子ひずみ、粒度の変化をFig.1およびFig.2に示す。

粉碎条件の相違から他の研究例と若干の差はあるが変化の傾向はほぼ同様である。すなわち50時間粉碎により粒度は急激に減少するがその後の変化は小さい。この傾向は電子顕微鏡観察の結果とも一致した。一方格子ひずみは粉碎時間とともに徐々に増大し300時間粉碎でほぼ飽和に達する。さらに粉碎後の試料の加熱処理による粒度の成長と格子ひずみの除去の状態を調べるために一例として200時間粉碎試料について加熱後の測定結果をFig.3に示す。粒度の成長に対する加熱効果は700℃までは小さいが、700℃以上では急激に増大する。一方格子ひずみに対する加熱効果は大きく、200℃の低温処理でほぼ完全に格子ひずみの消失が認められる。

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of zinc oxide after grinding.

Fig. 2. Change of the crystallite dimension and the lattice distortion of zinc oxide as a function of the grinding time.

Fig. 3. Change of the crystallite dimension and the lattice distortion of zinc oxide heated for 3hr after grinding for 200hr.

3・2 粉碎試料の示差熱分析

緒言でも述べたように格子ひずみの除去はひずみエネルギーの放出を伴い、その際の熱的測定が期待できる。以上の観点から粉碎試料について粉碎時間の相違による示差熱分析の結果を検討した。

Fig. 4に未粉碎試料の示差熱分析と同条件下での熱

Fig. 4. DTA and TGA traces of original zinc oxide at heating rate of 20°C/min.

てんびんによる加熱時の重量変化との関係を示す。

250°C, 565°Cに吸熱ピークを示し、同時にそれぞれの温度で0.2および0.04%の重量減を示す。したがってこれらの温度で明らかに吸着物質の脱離現象を生じていることを示している。この脱離現象は80°C, 6時間, 0.2 mmHgの減圧下の乾燥試料にも現われ, 安定な化学吸着物質の脱離であることを示している。一方粉碎試料では250°C, 565°Cの吸熱ピーク以外に220°C以上に発熱ピークを生じる。この発熱ピークは200時間以上の粉碎で顕著であり, 長時間粉碎とともに高温側に移動し, かつピークの大きさも増大する。その状態をFig. 5に示す。しかもこれら発熱ピークに相当する温度での重量変化はなく, 吸着には無関係なピークであることを示している。さらにこの発熱ピークの原因となるものはきわめて不安定で長時間粉碎試料を200°C, 1時間, 加熱処理した試料では現われず, また室温で長時間(1か月以上)放置した粉碎試料でも現われない。以上の結果, およびFig. 2, 3に示したX線回折による格子ひずみの成長および消失の状態と

Fig. 5. DTA traces of ground zinc oxide.

を比較して, これらの発熱ピークは格子ひずみ除去の際の放出エネルギーによるものと考えられる。事実粉碎試料を長時間室温放置することにより格子ひずみの減少がX線回折によっても認められ上述の発熱ピークと同様の挙動を示すことが認められた。

3.3 粉碎試料の溶解熱

酸化亜鉛の酸に対する溶解熱については古く Pranschke¹⁸⁾, 近藤¹⁹⁾, Peppler²⁰⁾らの測定がある。しかし酸化亜鉛の溶解熱を決定する因子としては格子ひずみ, 欠陥などの格子不整, 粒度, 表面状態が重要であり, したがって試料の生成履歴, 測定前の試料の処理条件などの相違が溶解熱の測定に影響を与えるため, 試料によってその値は必ずしも一致しない。このことは溶解熱の測定が試料の構造, とくに格子不整を知る上に有用な手掛りとなりうることを示している。

高橋^{11), 12)}らは酸化亜鉛の硫酸中への溶解熱を測定して, 400時間までの粉碎試料では200時間の粉碎で溶解熱が最大値を示すことを認めた。このことは溶解熱の決定因子として, ひずみエネルギーの放出が重要であることを示している。本実験で得られた粉碎後の酸化亜鉛の塩酸中への溶解熱の変化をFig. 6に示す。

Fig. 6. Heat of dissolution of zinc oxide (0.15 g) in 2N HCl 100 ml as a function of the grinding time.

これらの結果は試料および測定条件の相違により, 高橋^{11), 12)}らの得た硫酸中への溶解熱と比較して, その絶対値は異なるが粉碎時間による溶解熱の増減傾向は相似であることを示している。すなわち未粉碎試料に比べて粉碎後の酸化亜鉛の溶解熱は50時間で減少し, その後200時間まで増大するが, その後の粉碎で再び減少する。溶解熱決定への寄与が主として粒度, 格子不整によるものであり, 粒度の減少が溶解熱の減少を伴い, 格子ひずみが溶解熱の増大を伴うことを考慮するならば, 最初の50時間までの減少は粉碎による粒度の急減によるものと考えられ, この傾向はFig. 2のX線回折の結果とも一致する。さらに200時間粉碎までの溶解熱の増大は格子ひずみの増大による効果を示すものと考えられる。さらに200時間以上での溶解熱の減少は

Fig. 2 で示されるように 300 時間で格子ひずみがほぼ飽和値に達した後の粒度の減少, それに伴う表面構造の変化, 吸着物の増大, 長時間粉砕に伴う不純物の影響などが考えられるであろう. Fig. 5 で示した示差熱分析の結果から, 本実験の条件下では長時間粉砕により, ひずみエネルギーの再放出が生じているとは考えがたい.

4 結 語

ボールミルによる粉砕時間の相違によって生じる酸化亜鉛の格子ひずみの状態を X 線回折法, 示差熱分析, 塩酸中への溶解熱の測定などによって調べ, それらの結果を比較検討した.

示差熱分析の結果, 220~260℃ の温度範囲にひずみエネルギー放出に伴うと考えられる発熱ピークを認め, この発熱ピークの粉砕, 加熱による成長および減少の傾向は X 線回折法によって求めた格子ひずみ量の変化と同一挙動を示した. また格子ひずみの減少は 200℃ の加熱処理で顕著であり, 室温でも粉砕後長時間放置により, ある程度の減少を示した.

参 考 文 献

- 1) 久保輝一郎, 化学と工業, **16**, 901 (1963).
- 2) 久保輝一郎, 宮崎高嶺, 工化, **71**, 1301 (1968).
- 3) 神保元二, 工化, **71**, 1309 (1968).
- 4) 宇田昭知, 小野武彦, 荻野義定, 工化, **71**, 1352 (1968).
- 5) 貞広嘉和, 清水 清, 工化, **71**, 1374 (1968).
- 6) Takahashi, H., and K. Tsutsumi, Bull. Chem. Soc. Japan, **40**, 7 (1967).
- 7) Takahashi, H., and K. Tsutsumi, Bull. Chem. Soc. Japan, **40**, 542 (1967).
- 8) 貞広嘉和, 清水 清, 材料, **18**, 471 (1969).
- 9) 高橋 浩, 堤 和男, セラミックス, **2**, 99 (1967).
- 10) 高橋 浩, 堤 和男, 工化, **71**, 1345 (1968).
- 11) 高橋 浩, 堤 和男, 工化, **71**, 1349 (1968).
- 12) 高橋 浩, 堤 和男, 東大生研報告, **20**, No. 1 (1970).
- 13) 貞広嘉和, 材料, **21**, 520 (1972).
- 14) 岩崎弘通, 松田二郎, 第 9 回粉体に関する討論会講演要旨集, p. 133 (1971).
- 15) 岩崎弘通, 松田二郎, 材料, **21**, 610 (1972).
- 16) 岩崎弘通, 松田二郎, 昭和 47 年 窯協年会講演要旨集, p. 114 (1972).
- 17) 岩崎弘通, 松田二郎, 第 10 回粉体に関する討論会講演要旨集, p. 124 (1972).
- 18) Pranschke, A., and H. E. Schwietze, Z. anorg. allgem. Chem., **223**, 225 (1935).
- 19) 近藤禮一, 水渡英二, 物理化学の進歩, **15**, 145 (1941).
- 20) Peppler, R. B., and E. S. Newman, J. Research Nat. Bur. Standards, **46**, 121 (1951).