無機物質のメカノケミストリー

荒 井 康 夫*

1. はじめに

粉碎は化学工業における重要な単位操作であるが、たんに固体物質の細分化という現象だけが観察され、機械的エネルギーにより物質そのものの物理化学的性質が変化していく現象については長い間見のがされていた。このような粉碎にともなう固体物質の異常現象は、すでに1935年、Bradleyらがドロマイトのボールミル粉碎において発見¹⁾、その後しだいに研究者の注目するところとなったが散発的であり体系づけられるにはいたらなかった。

機械的処理にともなう固体物質の物理化学的変化がメカノケミストリー (mechanochemistry) として分科化学の一分野として登場してきたのはごく最近のことで、わが国では1968年に日本化学会が工業化学雑誌71巻9号で“メカノケミストリー”のシンポジウムを企画し、この分野の総説、論文を数多く集録している。久保輝一郎教授はその巻頭において“無機物質のメカノケミストリー”と題し、機械的エネルギーによる無機物質の構造変化や活性化などについて詳細に解説されており²⁾、いまさら同一表題で著者が蛇足を加える必要はないのであるが、その後この分野の研究によって見いだされた多くの知見を加え、著者の専門とする無機工業化学の立場から整理を試みたのが本稿である。

なお、メカノケミストリーは典型的な境界領域の学問であるが、窯業³⁾、ヤ金⁴⁾、化学工学⁵⁾の関連において解説した久保教授の総説、原理面を体系づけた同教授の著書⁶⁾などがある。

2. 結晶の破壊過程とメカノケミカル現象

メカノケミカル現象は固体物質を粉碎や摩砕などの機械的処理により細分化していく過程においておこる。

一般にカルサイトやドロマイトのような天然鉱物、ア

ルミナやチタン酸バリウムのような合成材料は、組織的にみると多結晶体であり数 μ から数百 μ (μ は 10^{-4} cm)の微小結晶粒の集合体よりなる。粒子と粒子とが接する粒界 (grain boundary) は結晶組織の不連続的境界で、ここに不純物の沈積や構造欠陥の集中がおこなわれやすく、組織的にはもっとも破壊されやすい。

図-1は岐阜県赤坂産ドロマイトの粉碎過程を光学顕

(a)

(b)

(c)

図-1 ドロマイトの粉碎過程

昭和 47.9.8 受理

Mechanochemistry of Inorganic Substance
Yasuo ARAI

* 日本大学理工学部工業化学科
東京都千代田区神田駿河台

図-2 ドロマイイトとカルサイトのへき開性

微鏡と電子顕微鏡で観察したもので⁷⁾、ドロマイイト中の遊離のカルサイト粒子は $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ (赤色) の沈着により識別可能としたものである。ドロマイイトはまず粒界にそって破壊され、それぞれ独立したドロマイイト粒子、カルサイト粒子に分かれる (図-1 (b))。

粉碎が進むにつれて、つぎに結晶粒自体の破壊がおこる。この場合、もっとも破壊されやすい面はへき開面 (cleavage plane) で、へき開性の大きい結晶ではこの面がスベリ面となって変形し、双晶形成の原因となる。図-2 にしめすようにドロマイイトのへき開面体は六方格子の面指数で $(02\bar{2}1)$ 双晶の方向をしめし、カルサイトのへき開面体は $(01\bar{1}2)$ 双晶の方向をしめ、両者は大きな相違がある。双晶に平行な菱面体の上部は矢印のスベリ方向に動く。やがて、多数生じたスベリ面は相互に影響をおよぼすようになる。たとえば、図-3 にしめすように (222) と (110) のスベリ面の交わる面は Mg か Ca のどちらかばかりが配列し、これらが中心となってドロマイイト構造中に Mg か Ca に富んだ部分が形成されるようになる⁸⁾。このような複塩構造の破壊ともいべき現象はもはやメカノケミストリーの分野であって、図-1 (c) の段階、すなわち $1/100\mu$ ($100\text{\AA}$) 単位の粒子の段階で明瞭にあらわれてくる。

粒界の切断や粒子の細分化の初期段階ではスタンプ粉碎などによる衝撃応力 (impact stress) が効果的である

図-3 ドロマイイト (222) と (110) の単位スベリ

が、細分化が進むにつれて粉碎面に形成された粉体層が応力を分散させる結果をまねき粉碎能力はしだいに低下していく。したがって μ 単位の微粒子の破壊にはもっぱら摩砕 (grinding) などによるズリ応力 (shear stress) がもちいられる。このズリ応力は粒子表面より内部へつぎつぎに転位やスベリ変形を発生させ、結晶はしだいに無定形化し構造欠陥を多く含む表面の性質が支配的となってくる。これがメカノケミカル効果 (mechanochemical effect) とよばれる現象で、機械的エネルギーによる固体物質の物理化学的变化である。たとえば、 α -石英は結晶学的にも化学的にもきわめて安定な物質であるが、機械的処理により無定形化し、そのメカノケミカル効果は図-4 にしめすような真比重の変化からもあきらかにみとめられる⁹⁾。

このような機械的処理による表面構造の乱れと、これにともなう表面エネルギーの増加はつぎのように考察されている¹⁰⁾。図-5 は石英の構造を2次元的にしめたものである。いま、点線のところで破碎がおこり新しい

図-4 機械的処理による石英の真比重の変化

図-5 破碎による石英の新断面の生成

断面ができると、Si-O 結合は切断され荷電のアンバランスにより破砕面にDおよびEの単位が生成する。D単位は O^{2-} が不足し正荷電が過剰となり、E単位は O^{2-} が余分で負荷電が過剰となる。そこで、このような新断面の表面エネルギーの含量を低下させる工程として、イオンの分極による電子雲の変形、あるいはイオンの変位（陽イオンは内部へ陰イオンは表面へ移動）などが起こる¹¹⁾。また、空気中の水分との相互作用により表面に活性な水酸基¹²⁾を生成して触媒作用などの化学活性に大きな影響をあたえることもある。

以上のべたように、機械的処理により生成した μ 単位の粒子はマクロな固体物質にくらべ大きな比表面積（表面積/重量）を有するだけでなく、メカノケミカルな性質として構造の不整化や表面エネルギーの増大などが強調されるのである。

3. 粉碎機構とメカノケミカル現象

固体物質の粉碎にともない生ずるメカノケミカル効果の原因については機械的な力、とくにズリ応力がその主因となっていることは多くの人々によって主張されている。したがって、粉碎機や粉碎条件によってメカノケミカル効果の大小も変わってくるのは当然である。

図-6 粉碎方法が構造変化におよぼす影響

図-6 はジェット衝撃と乳パチ摩砕による石英の構造破壊の程度を比較したもので、ズリ応力による粉碎は結晶の無定形化に効果的であることをしめしている¹³⁾。

固体物質の粉碎は多くの場合空気中でおこなわれているが、久保ら²⁾は水やエタノール中で摩砕すると摩砕効果がいちじるしく向上するとのべている。すなわち、図-7 は空気、水、エタノール中での合成フッ素アパタイトの摩砕効果を比表面積変化で比較したもので、このよ

図-7 合成フッ素アパタイトの摩砕におよぼすフニイ気の影響

図-8 $Mg(OH)_2$ の摩砕におよぼすフニイ気の影響

うな摩砕効果の相違は媒体の双極子モーメントと密接な関係にあり、表面に吸着した媒体分子は細分化過程における粒子の凝集をさまたげるはたらきがあると考察している。しかし、湿式粉碎では粒子間の潤滑作用を大きくし結晶構造の変化を少なくするという異論^{14), 15)}もある。

つぎに気体分子の表面にたいする影響を消去するため、真空中での摩砕効果を $Mg(OH)_2$ について検討してみた¹⁶⁾。結果は図-8 にしめすとおりで真空中摩砕（脱湿，脱炭酸した空気）と真空中摩砕（ 10^{-2} mmHg）を比較すると、後者における比表面積の増大がいちじるしい。媒体中での摩砕は媒体分子が吸着して粒子の凝集をさまたげるが、真空中では粒子表面の帯電による凝集がおこり摩砕効果は低下するという知見¹⁷⁾もある。図-8 の真空中における比表面積の急増は $Mg(OH)_2 \rightarrow MgO + H_2O$ のメカノケミカル分解に起因しているのでは上の知見の反論とはならない。しかし、少なくとも水酸化物や

炭酸塩のような熱分解性化合物の場合、真空中摩砕は構造不整の大きい表面より H_2O や CO_2 の離脱を容易にし、メカノケミカル分解による新しい結晶核の生成過程において微細化が達せられることだけは事実である。

摩砕効果は一般に図-7、図-8 にしめすような比表面積変化曲線で比較できるが、この場合、当然同一摩砕機、同一摩砕条件でなければ比較はできない。とくに乳パチ摩砕においては試料量の多少は摩砕効果に大きく影響してくる。試料量が多すぎると粉体層は厚くなり力が分散されて効果は下がり、少なすぎると粉体層が摩砕面に均一にゆきわたらず同じように効果は下がる。

$\text{Al}(\text{OH})_3$ の機械的処理に関してはすでにいくつかの報告があるが、処理方法がことなるため結果に大きな相違がみとめられている^{18), 19), 20)}。著者らは試料量を変えてジブサイト $\text{Al}(\text{OH})_3$ をメノウ乳パチで摩砕してみたところ、細分化の限界、メカノケミカル効果ともに大きく相違することを見いだした²¹⁾。すなわち、図-9 はいずれも 24 時間摩砕物であるが、(a) 試料量 2g では平均粒径は 0.08μ (比表面積の最大値 $30\text{m}^2/\text{g}$)、(b) 0.5g では 0.018μ ($90\text{m}^2/\text{g}$) と大きく相違し、しかも前者

では無定形のジブサイトゲルに変化しているのに対し、後者ではメカノケミカル脱水によって無水物 α -アルミナに転移している。試料量 2.0g では 24 時間以上²²⁾ いくら摩砕をつづけてもメカノケミカル脱水はおこなない。

さいごに粉砕過程で摩擦熱や反応熱によって生ずる局部的な温度上昇についてふれたい。固体物質の粉砕にあたって機械的な力によって細分化、不整化が達成されるにせよ、一部の機械的エネルギーは熱エネルギーに転換することは間違いないことであり、そのメカノケミカル効果にたいする影響は無視できない要因であると思われるが、いまだ定量的な解明はおこなわれていない。しかし、熱エネルギーは水和物のメカノケミカル脱水などにたいしては活性化エネルギーの一部を直接付与し、たしかにプラスの効果があると考えられるが、機械的エネルギーによる結晶の無定形化現象などにたいしてはむしろマイナスにはたらき、無定形化物の再結晶化、結晶成長の大きな要因になるものと思われる。

4. 粉砕による結晶構造の変化

固体物質にたいするメカノケミカル効果は機械的にあたえられたヒズミが正規の格子位置からのズレをおこして構造を不整化していく。不整化が粒子ぜんたいにおよべば無定形化するし、また格子のズレが大きければ新しい結晶核をつくり、これがぜんたいに成長していく場合もある。そこで、無機塩類の結晶粒子においてズリ応力がはたらくような機械的処理をほどこすことによっておこる構造変化、たとえば無定形化、転移、分解、反応などの具体例をしめしながら解説しよう。

4.1 結晶の無定形化

ドロマイト、シリカのようにかなり安定と思われる結晶でも機械的処理により構造が破壊され無定形化する現象がおこることはすでにのべたが、このような結晶の細分化にともなう無定形化現象はもっとも一般的なメカノケミカル現象としてひろく知られている。この無定形化の程度は通常はX線回折図形上の回折ピークのブロード化によって観察され、表面よりはじまった不整化が粒子ぜんたいにおよんだとき全回折ピークは完全に消滅する。すなわち、X線的に無定形相となったわけである。

$\text{Mg}(\text{OH})_2$ を空气中で WC-Co 系超硬合金製乳パチをもちいて摩砕をおこなうと、しだいに無定形化するが、 H_2O や CO_2 を吸収し塩基性炭酸マグネシウム $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2$ に変化してしまう。そこで脱湿、脱炭酸をおこなった空气中で摩砕をおこなうと、同じように無定形化するが、この場合は $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ゲルとなる¹⁶⁾。摩砕に

(a)

(b)

図-9 ジブサイト 24 時間摩砕物の電子顕微鏡観察

図-10 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 摩砕物の X 線回折図形

ともなう X 線回折図形の変化を図-10 にしめす。すなわち、摩砕 58 時間後には X 線的に完全に無定形化するが、電子顕微鏡によると平均粒径 0.15μ 程度の球状粒子の集合体よりなることがわかった。図-8 には同じ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 摩砕物の比表面積変化をしめしてある。

$\text{Mg}(\text{OH})_2$ の機械的破壊については Gregg ら²²⁾はボールミル粉砕を 700 時間以上おこなっているが、構造内で (001) 面の分離と再結合が無秩序におこなわれるとの

図-11 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 粉砕物の加熱重量変化率曲線

1: 0 hr, 2: 211 hr, 3: 350 hr,
4: 503 hr, 5: 650 hr, 6: 733 hr

べ、格子不整や層間吸着水の増大を報告している。しかし、完全に無定形化するにはいならず、平均粒径は 1μ 程度と比較的大きい。そして無定形化にともなうメカノケミカル効果として図-11 にしめすような OH 基の分解温度の低温度側への移動を指摘している。

4.2 結晶転移

同質多形を有する固体物質を粉砕すると結晶転移をおこす例はかなり多く知られているが、ここではもっとも典型的なメカノケミカル転移の例として CaCO_3 の転移について紹介しよう。

CaCO_3 の相平衡については Boettcher ら²³⁾によって報告されている状態図を図-12 にしめす。カルサイト II はカルサイト I の陰イオン不規則形であるといわれてい

図-12 CaCO_3 の状態図

C: カルサイト, A: アラゴナイト

図-13 カルサイト摩砕物の X 線回折図形

C: カルサイト, A: アラゴナイト

図-14 摩砕によるカルサイト $\rightleftharpoons$ アラゴナイト転移

る。カルサイトは低压安定型であるのにたいしアラゴナイトは高压安定型であり、したがって後の方が比重は大きい。Burns ら²⁴⁾は常温、常圧でカルサイトを乳パチ摩砕すると、しだいにアラゴナイトに転移することを見いだした。X線回折図形の変化を図-13 にしめす。Schrader ら²⁵⁾は摩砕によるカルサイト $\rightleftharpoons$ アラゴナイト相互転移を図-14 のようにしめし、カルサイトを摩砕すると 70% がアラゴナイトに転移し逆にアラゴナイトを摩砕すると 30% がカルサイトに転移することをあきらかにした。そして両者とも 100 時間以上の摩砕によってその組成比が一定化することから、このような現象を“メカノケミカル平衡”と表現している。

このように摩砕によって低压安定型のカルサイトが高压安定型のアラゴナイトに転移することは、摩砕のさい生じた圧力が熱力学的転移に必要な圧力を付与したこと、格子内エネルギー含量の増大が転移に必要な活性化エネルギーに使用されたことなどが理由としてあげられよう。

4.3 水和物の脱水

水和物結晶のメカノケミカル脱水については、すでに著者の総説²⁶⁾がある。

水和物の構造内に存在する結晶水 (crystallization water) には H_2O 分子、OH 基、 $-\text{O}-\text{H}-\text{O}-$ 結合の 3 種の形態があり、それぞれの熱的安定性にはかなりの相違がある。これらの結晶水を含む面は構造内で結合がもっとも弱く、いわゆるヘキ開面となる。水和物結晶の破壊はまずこの面よりはじまる結果、結晶水は内部より表面におしだされ、不整化相に含蓄されたエネルギーを使用して、ついには遊離、揮散するという現象がおこる。これがメカノケミカル脱水であって、結晶構造、結晶水の結合様式、細分化の過程によってその効果は大きくことなってくる。

まず、 H_2O 分子のメカノケミカル脱水の例を二水セッコウ $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の摩砕変化²⁷⁾でのべよう。図-15 は $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ が摩砕により $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ をへて II CaSO_4 に脱水転移していく過程を X 線回折図形の変化からあきらかにしたものである。

図-15 二水セッコウ摩砕物の X 線回折図形

(a)

(b)

図-16 二水セッコウ摩砕物の電子顕微鏡観察

二水セッコウの構造は b 軸にたいし直角の方向に、 CaSO_4 層と H_2O 層が (010) 面に平行に配列し、一種の

層状格子を形成しており、これがいちじるしいへき開の原因となっている。表面にでてきた H_2O 分子は内部の Ca^{2+} にたいし弱い双極子引力によってつながっているだけであるから比較的小さなエネルギーにより結合が切れて脱水する。 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ の脱水により一応準安定性の $\beta-CaSO_4 \cdot 1/2 H_2O$ の結晶配列ができるものの、この H_2O 分子も同一結晶面に配列し c 軸方向にたいして出入しやすいことからゼオライト水 (zeolite water) とよばれているほど不安定な形態であるから、容易にメカノケミカル脱水をおこす。最終脱水物は、II $CaSO_4$ の微結晶で図-16(b) の摩砕 10 時間にみられるとおりの $0.01 \sim 0.1 \mu$ 程度の球状粒子の凝集物よりなるが、きわめて安定でメカノケミカル現象として多くの無機結晶物質にみられるような無定形化はおこらない。また、図-16(a) の摩砕 4 時間にみられる $\beta-CaSO_4 \cdot 1/2 H_2O$ は摩砕物の一般形状である球状粒子をしめさず、c 軸上に発達した柱状結晶でへき開性があきらかに残っているところに大きな特徴がある。

図-17 ジブサイト摩砕物の X 線回折図形

図-18 摩砕により生成した α -アルミナの格子定数変化

つぎに OH 基のメカノケミカル脱水についてジブサイト $Al(OH)_3$ の摩砕変化²¹⁾の例でのべる。図-17 の X 線回折図形の変化により中間アルミナをへて最終的には α -アルミナに転移する過程があきらかである。この α -アルミナにはかなりの格子の膨張や不整がみとめられるが、24 時間以上摩砕をつづけてもこれ以上の変化はおこらず、逆に図-18 にみられるような正規格子への回復がみられることも注目すべき現象である。

さきに図-8 において説明したように $Mg(OH)_2$ は真空中摩砕により不整化するとともにメカノケミカル脱水をおこし MgO に再結晶する¹⁶⁾。この場合の MgO も摩砕の継続により結晶成長がみられ最終的に無定形化しない。

このように無機結晶物質を粉碎すると、ドロマイトや石英などのように無定形化するもの、メカノケミカル脱水によって生じた不整化の大きい II $CaSO_4$ 、 $\alpha-Al_2O_3$ 、 MgO のように逆にいくらかの結晶成長がみられるものとに大別できるが、後者はいずれも構造充テン性の高いイオン結晶で熱力学的に安定であることに起因していると考え。しかし、摩砕の継続による結晶成長については機械的エネルギーの一部の転換により生じた熱エネルギーの影響も無視できないのではないかと推定する。

さいごに $-O-H \cdots O-$ 結合、いわゆる水素結合のメカノケミカル脱水であるが、これは H_2O 分子として離脱するためには酸素原子の収奪をともなうもので、結果としては縮合反応となる。メカノケミカル縮合の例としては、すでに $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ ²⁸⁾、 $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ ²⁹⁾、 $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ ³⁰⁾ に関する著者らの報告がある。

これらの水素リン酸塩水和物の摩砕においては、まず H_2O 分子のメカノケミカル脱水により一度無水物となり、ひきつづき無水物構造内の水素結合の破壊にうつる。水素リン酸塩の構造内において水素原子は PO_4 原子団相互の架橋を形成しているのであるが、結晶の無定形化、不整化にしたがい 2 対の水素結合は PO_4 原子団より 1 個の酸素原子をうばい H_2O 分子として気散する。残った不完全 PO_4 原子団は相互に酸素をおぎないあって結合し、ピロリン酸基を形成する。その過程はつぎのようである。

摩砕物のペーパークロマトグラフィよりメカノケミカル反応生成物としてのピロリン酸基の検出は、全リン酸分にたいして $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ で約 10%, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ で約 30%, $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ で約 40% に達した。水素リン酸塩中の水素結合は熱的には比較的安定で、それぞれの分解温度は $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ で $220 \sim 400^\circ\text{C}$ ³¹⁾, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ で $400 \sim 420^\circ\text{C}$ ²⁹⁾, $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ で $350 \sim 700^\circ\text{C}$ ³²⁾ であるが、摩砕にさいして分解に必要な活性化エネルギーはすべて機械的エネルギーの形であたえられたことになる。

4.4 加水分解

オルトリン酸塩の脱水縮合の逆の現象であって、長鎖長のメタリン酸カルシウム $\beta\text{-Ca}(\text{PO}_3)_2$ ²⁸⁾ や環状のテトラメタリン酸ナトリウム $\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$ ³³⁾ を摩砕すると、大気中の湿分を吸収しながら加水分解しオルト、ピロ、トリポリリン酸基を主体とする短鎖長の縮合リン酸塩に変化することも報告されている。

これらのメタリン酸基は比較的安定な結晶であるにもかかわらず、摩砕にともない無定形化、不整化すると、いちじるしく吸湿性を増し $\cdots\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{O}\cdots$ のチェーンやリングは切断されて最終的にはオルトリン酸塩として安定化する傾向をしめす。

4.5 複塩と固溶体の生成と分解

機械的処理によって多くの固体物質は無定形化、不整化するとともに、エネルギーの一部は格子内に含蓄され熱力学的に不安定な状態となる。すなわち、活性にとんだ状態となる。いま、2種の固体物質を混合摩砕すると両者はそれぞれ単独に活性物質に変化するとどうじに、その新鮮断面 (clean surface) 相互にイオンの移動、交換がおこなわれ、熱力学的に安定な新しい結晶配列を形成しようとする力がはたらく。これがメカノケミカル固体反応であり、すでにこれに関する報告も多いが、ここではドロマイトに関する研究を例に紹介しよう。

橋詰ら³⁴⁾は CaCO_3 と MgCO_3 (塩基性) との混合物をメノウ乳バチで摩砕すると、いずれも X 線的に無定形化するが、混合摩砕物の示差熱分析曲線 (図-19) にみられるように摩砕にしがたい MgCO_3 の脱炭酸ピークが高温側に移動することから、両者がメカノケミカル固体反応によって固溶化することを指摘している。

一方、著者ら³⁵⁾は CaCO_3 と MgCO_3 との 1:1 モル比組成の複塩であるドロマイトを同じようにメノウ乳バチで摩砕してみたが、えられた無定形化物の示差熱分析曲

図-19 CaCO_3 と $5\text{MgO} \cdot 4\text{CO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (重量比 1:1) の混合摩砕物の示差熱分析曲線

図-20 ドロマイト摩砕物の示差熱分析曲線

線 (図-20) にみられるように、摩砕にともない MgCO_3 の脱炭酸ピークは低温側に移動し、ドロマイト複塩のメカノケミカル分解が推定された。

以上のように同じ $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3$ 系のメカノケミカル現象でありながら、ドロマイトの生成とドロマイトの分解という一見まったく逆の二つの結果がえられていることはむじゅんする現象としてうけとめられる。しかし、これらの二つの反応は摩砕処理だけではいずれも完結せず、反応物と未反応物あるいは分解物と未分解物との間には一種のメカノケミカル平衡がみつめられる。反応や分解は不整化された表面で反復しておこるのであって、表面積の増大が限界に達したとき平衡に達するのであるが、混合物、化合物、いずれから出発しても機械的エネルギーによってえられる平衡状態は同じであるように考えられる。

無機物質全般にわたりメカノケミカル現象に関する報告は近年しだいに増加しつつあるが、本稿では紙面の都合上、おのおのの結晶化学的挙動について典型的なものを1例ずつあげるにとどめたことを付記する。

5. メカノケミカル現象の応用

粉砕による固体物質の細分化はあらゆる工業分野で重要であり、これに付随して粉体のメカノケミカル現象が大なり小なりみとめられるのであるが、この現象を利用して特殊な工業製品を開発しようとする具体的なプロセスはいまだ見あたらない。機械的処理によって μ 単位の超微粒子をえるさいのエネルギー効率の低さやメカノケミカル効果に消費されるエネルギー収支の定量的解析のむずかしさなどが、この方面のプロセス開発の実現をはばんでいるように思われる。

メカノケミカル処理物の物性としてもっとも期待されるのは表面活性であろう。メカノケミカルな表面活性を触媒に応用しようとする試みはすでに多くおこなわれている。表面活性の発生は表面構造の不整にもとづく電荷の不均一分布が主因と考えられており、その大きさの程度は指示薬吸着法による表面の酸性度や塩基性度の測定によって定量的にしめされる。

摩砕による $\text{Al}(\text{OH})_3$ のメカノケミカル脱水物（主成分 κ -アルミナ）と市販アルミナ触媒（ γ -アルミナとペーマイト AlOOH との混合物）について加熱にともなう酸性度の変化を比較したのが図-21 である²¹⁾。摩砕物はその表面が吸着水により部分的に水和されているため市販触媒より酸性度がややおとるが、加熱脱水にともない酸性度は急増し、200~800°C の範囲で市販触媒より高い活性をしめす。一方、代表的な固体酸触媒としてはシリカ-アルミナ触媒が知られているが、白崎ら³⁶⁾は力焼したシリカ-アルミナのキセロゲルを摩砕し、両者の固体反応によって化合状態のシリカ-アルミナに変化させると酸性度をいちじるしく増すことから、新しいシリカ-アルミナ触媒の製法を提案している。

図-21 ジブサイト摩砕物と市販アルミナ触媒との酸性度の比較

図-22 摩砕によるリン鉱石の可溶性リン酸分の増加
C-P₂O₅: 2% クエン酸可溶性リン酸
T-P₂O₅: 全リン酸

図-23 BaCO_3 と TiO_2 の混合摩砕の BaTiO_3 生成におよぼす影響

超微粒子よりなり比表面積は大きく、しかもその表面は構造がみだれ不安定状態となっているメカノケミカル処理粉体は処理前にくらべて溶解性は急増してくるのは当然である。図-22 はフロリダ産リン鉱石の摩砕にともなう可溶性リン酸分（2% クエン酸液にたいする可溶率 $\text{C-P}_2\text{O}_5/\text{T-P}_2\text{O}_5$ ）の増加を求めたもので、過リン酸石灰や溶成苦土リン肥などを製造するさいのように酸処理や融解処理によらなくとも、メカノケミカル処理だけによりリン鉱石のアパタイト構造を破壊しリン酸分を可溶態に変えることができる³⁷⁾。

一方、 BaTiO_3 のようなエレクトロセラミックスは高密度の焼結体よりなり、できるだけ低温度で反応させ、しかも粒成長をおさえるためにも高純度、超微粉体の原料をもちいることが必要である。メカノケミカル処理粉体はこの条件によく適合するだけでなく、表面活性にとむためイオンの拡散が促進され反応速度はすみやかになる。図-23 は BaCO_3 と TiO_2 の固体反応速度を高温 X 線回折により連続的に追跡し、 BaTiO_3 の生成量から反応率を求めたものである³⁸⁾。 BaCO_3 と TiO_2 （アナターゼ）との混合物についてあらかじめ摩砕処理をほどこしておくと、 BaTiO_3 の生成開始温度および 100% 生成

温度がいちじるしく低下することをしめしている。これは混合摩砕物がたんに BaCO_3 と TiO_2 との物理的混合物ではなく、原子尺度に均質な化学的混合状態になったためである。このように高密度セラミックスを製造するにあたりメカノケミカル処理をほどこした原料粉体をもちいると、きわめて有利となることはあきらかである。

その他、吸着を利用して顔料の色調や着色力のコントロール、顔料粉体と油との界面の性質の制御などの色材工学との関連、あるいは活性表面と有機化合物との相互作用を利用して新しい複合材料の開発など、メカノケミカル現象の工業的応用の可能性ははてしなくひろがるのであるが、一方、機械的処理によるエネルギー効率の低さ、反応速度のおそいこと、機械材質よりの汚染、製品性状のコントロールのむずかしさなど、当面解決しなければならない問題点も多いことも事実である。メカノケミカル処理によってえられる粉体の物性上の利点がさらに認識されるとともに、上の問題点解決のためにも能率のよい専用粉碎機の開発がのぞまれてならない。

文 献

- 1) J. C. Jamieson, J. R. Goldsmith : *Am. Mineralogist*, **45**, 817 (1960)
- 2) 久保輝一郎, 宮崎高嶺 : 工業化学雑誌, **71**, 1301 (1968)
- 3) 久保輝一郎 : 窯業協会誌, **72**, C 829 (1964)
- 4) 久保輝一郎 : 日本金属学会, **16**, 139 (1967)
- 5) 久保輝一郎 : 化学工学, **30**, 292 (1966)
- 6) 久保輝一郎 : “メカノケミストリー概論” 東京化学同人 (1971)
- 7) 荒井康夫, 安江 任 : 工業化学雑誌, **73**, 1769 (1970)
- 8) 荒井康夫, 安江 任 : 石膏と石灰, No. 104, 17 (1970)
- 9) 高橋 浩, 堤 和男 : “粉体の物性と工学”, 化学同人 (1967) p. 61
- 10) 久保輝一郎 : “粉体” : 丸善 (1962) p. 318
- 11) 田代 仁 : 窯業協会誌, **66**, C 187 (1958)
- 12) R. Soda : *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **34**, 1491 (1961)
- 13) 神保元二 : 工業化学雑誌, **71**, 1309 (1968)
- 14) G. Heimke : *Ber. Deut. Keram. Ges.*, **39**, 326 (1962)
- 15) T. Nemetchek, S. Pollmann : *Ber. Deut. Keram. Ges.*, **39**, 447 (1962)
- 16) 荒井康夫, 安江 任, 三宅久利 : 日本化学会誌, **1972**, 547
- 17) 井伊谷鋼一 : “粉体の物性と工学”, 化学同人 (1967) p. 270
- 18) G. Yamaguchi, K. Sakamoto : *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **32**, 1364 (1959)
- 19) 高橋 浩 : “粘土科学の進歩(4)”, 技報堂(1963) p. 26
- 20) 本岡 達, 橋詰源蔵 : 日本化学雑誌, **86**, 1336 (1965)
- 21) 荒井康夫, 安江 任, 山口 勇 : 日本化学会誌, **1972**, 1359
- 22) S. J. Gregg, J. P. Saens : *J. appl. Chem.*, **16**, 300 (1966)
- 23) A. L. Boettcher, P. J. Wyllie : *Nature*, **213**, 792 (1967)
- 24) J. H. Burns, M. A. Bredig : *J. Chem. Phys.*, **25**, 1281 (1956)
- 25) R. Schrader, B. Hoffmann : *Z. Chem.*, **6**, 388 (1966)
- 26) 荒井康夫 : 石膏と石灰, No. 112, 39 (1971)
- 27) 荒井康夫, 安江 任 : 工業化学雑誌, **73**, 2603 (1970)
- 28) 荒井康夫, 青木繁樹 : 工業化学雑誌, **71**, 1407 (1968)
- 29) 荒井康夫, 安江 任 : 工業化学雑誌, **74**, 1343 (1971)
- 30) 荒井康夫, 安江 任 : 日本化学会誌, **1972**, 198
- 31) 荒井康夫, 永井彰一郎 : 工業化学雑誌, **70**, 1299 (1967)
- 32) 金沢孝文 : 化学の領域, **24**, 222 (1969)
- 33) 本岡 達, 橋詰源蔵, 小林正光 : 工業化学雑誌, **71**, 1412 (1968)
- 34) 橋詰源蔵, 網田佳代子 : 工業化学雑誌, **71**, 1379 (1968)
- 35) 荒井康夫, 安江 任 : 工業化学雑誌, **72**, 1980 (1969)
- 36) 白崎高保, 岡田正秀, 菅沼藤夫, 森川 清 : 工業化学雑誌, **71**, 953 (1968)
- 37) 荒井康夫, 安江 任 : 未発表
- 38) 荒井康夫, 安江 任 : 未発表