第三世代のメカノケミストリーに向けて —第4回 日本-ロシア メカノケミストリー シンポジウム ハイライト—

仙 名 保*
Mamoru SENNA

Key Words : Mechanochemistry, Mechanochemical Synthesis,
Soft Mechanochemistry, Mechanical Activator

1. はじめに

多くの人々の協力によって数々の障害を乗り越え、第4回日本-ロシア メカノケミストリーシンポジウムは去る3月25日、桜のほころび始めた名古屋で3日間の日程を充実のうちに予定通り終了した。同シンポジウムのサテライトプログラムとして、引き続いて3月26日に名古屋で開かれた粉碎分科会、粉碎グループ会の共催による一般講演会では、予定された3件の講演のほか、ロシア側参加者を代表してV.V. Boldyrev教授の挨拶と短い講演が追加された。本稿は、シンポジウムで、主としてロシア側から発表された論文の抄録と、同シンポジウムで話題になった、メカノケミストリーの研究と材料の新しい観点での議論を中心に、一般講演において時間の関係で話せなかった筆者の講演原稿を加筆・改訂したものである。

2. ロシアのメカノケミストリー研究の最先端

2.1 新しい研究手法

高圧下における溶液中のCo錯体の転移を高圧IRによって解析した例(Boldyreva)は、メカノケミカルプロセスの、最も基礎的なレベルからの研究例であった。また、メカノケミカル合成途上で発生するラジカルをESRによって同定するスピントラベリングに関する研究(Dushkin)は、反応制御の状況を具体的に追究する試みとして新鮮さが感じられた。

酸化物における金属-酸素原子間結合距離の変化を、バックグラウンドの変化を含めた広域なスペクトルの解析から追究しようとする試み(Poluboyarov)は、材料合成時の反応と製品特性制御の基盤に関する研究であった。

2.2 材料合成における新しい観点

多成分から成る凝集粒子は、その中で異成分がどの程度の緊密性を保持して相隣り合っているかによってその意義が全く異なる。したがって、複合凝集粒子は単一成分凝集粒子とは全く区別して扱う必要がある(Karagedov)。このことは、混合粉碎全般にかかわる、基礎的かつ重要な問題である。すなわち、塑性変形を起こしている界面での物質移動が、メカニカルアロイングはもとより、さらに一般のメカノケミカル合成との関連において注目される。また、メカノケミカルな反応機中で生成した非平衡相は、その熱的後処理によって任意の点まで平衡状態に接近させることができる。このことはまさに、メカノケミカルなルートでしか得られない材料の最大の特徴である。ニッケル-アルミニウム合金の溶出処理によるbccニッケル相の調製(Ivanov)は、メカノケミカルなルートとケミカルなルートの併用による、材料合成の広い応用性を示唆する例として注目された。

2.3 新しい有機合成化学のルート

低分子有機合成化学におけるメカノケミカルな手法の導入は、多くのメカノケミストもしくは微粉体材料技術者にとってきわめて新しい分野という印象を与えた。数ある例のうち、苛性カリをジメチルスルフォキシド(DMSO)中に分散させたスーパー塩基サスペンション中でのアセチレンとカルコゲンオクトマー(S_8, Se_8

平成4年5月7日受付

*慶應義塾大学理工学部応用化学科

(〒223横浜市港北区日吉3-14-1) TEL 045-563-1141
内線3423

など)との反応(Trofimov),赤リンとフェニルアセチレンとの反応による有機リン化合物の合成(Gusarova)などが詳細に紹介された。後者の研究ではさらに、メカノケミストリーと密接な類似性も持つ超音波の利用についても具体的な言及がなされた。

3. メカノケミストリーの概念と研究対象の変化

前章で紹介したロシアのメカノケミストの発表内容からも明らかとなおり、メカノケミストリー研究の視点は、粉粒体もしくはバルクソリッドから、原子・分子という化学種へと変化している。このことは、単なる視点の微細化のみならず、現象の捕らえ方が根底から変化していることをも意味する。それと同時に、研究対象物質は、天然鉱物から合金、セラミックス、薬剤のような人工的、合成的材料へとシフトしている。

材料創製の出発点として物質や素材の組合せを考えると、金属やセラミックスではまず状態図が引合いに出される。しかし、実在の「新材料」と呼ばれる物質群を考えると、早い段階で熱力学の限界に突き当たることがわかる。中でも微粉体、とりわけメカノケミストリーの手法を応用して製造された複合微粉体は非平衡材料の代表といってもよく、熱力学的安定性を保持している材料は皆無といっても過言ではない。高温で長時間焼成するような過程にさらされることを考えない限り、非平衡状態であることのデメリットはそれほど深刻ではない。そこに、加熱以外の方法で材料を調製することの有用性が存在する。この点で、2.2節で紹介したKaragedovの見解は至当である。

ナノメートルレベルの材料を粉碎機に投入すれば単に凝集を助長するのみで、粉碎を古典的な定義によって粒度減少の手段と考える限り、無意味である。しかし、ゲルなどにおいてはきわめてマイルドな摩砕によってその微視的な均一性に変化が見られる。そのことは、複合材料の焼成における化学量論組成の保持といったきわめて具体的な問題に直結している。また、摩砕による層状化合物の層間水の存在状態の変化やインターカレーション反応速度の増大なども、新しいミクロな見地からのメカノケミカル効果として注目に値する。

4. 固体の非熱的過程の見直し

固体の広い意味での複合化においては、異なる成分の分布と相互作用とが問題になる。移動速度の小さい固体原子の移動を容易にし、かつ必要な相互作用を起こさせるためには、固体原子の通路を確保し、さらにその電子状態を変化させうるほどに励起する必要がある。したがって、新しい材料の創製に当たっては、新

しい励起の方法の考案が重要である。非熱的励起法としては、まず電磁波の利用が考えられる。これらは波長によっては材料調製中に比較的容易に照射することができる。超音波の利用は、液体を含んだ系に限定されるが、前述の有機合成化学のみでなく、多くの新しい分野への応用が検討されつつある。

電磁波や超音波の照射に比較して、機械的エネルギーの利用は、これまで粉体プロセスに用いられてきた操作や装置の延長線上で考えることができるだけに、一層身近である。その際、機械的エネルギーによる励起の特性をよく理解することと、これまでのように、出来上がった粉体材料への機械的エネルギーによる励起のみでなく、微粉体調製の原点から最終段階にいたるいろいろな時点での利用の可能性に着目すべきである。

メカニカルな励起状態は熱的な励起に比較して深く、しばしば電子の放射やプラズマの発生を伴うことはよく知られている。しかしその寿命は長くない。したがって、その特殊な反応性は素早く利用するほど有効である。「その場合合成」や「その場合改質」は、励起とその後の反応もしくは相互作用の発生を同時に起こさせる手法であり、このような方法は、装置改良や発明と共に、ますます進歩するものと思われる。

粉碎機のなかで、異種粒子間に多くの相互作用が起こり、その結果固相反応が起こることはその場反応の好例である。この際に、固体間に介在する物質、とりわけ水や周囲の反応性気体の役割は小さくない。介在する水またはヒドロキシル基をメカノケミカルな材料合成により積極的に利用する試みが行われている。また、固体とゾルとのより高い相互作用は、反応論の基礎的興味のみからでなく、実際の材料プロセス、たとえば、鋳込み形用スラリーへの応用などが期待されている。

励起後に残される欠陥の種類と反応性の増大との対応に関しては、早くからその重要性が指摘されていたが、現在に至るまで基礎的な知見は乏しい。しかしながら、たとえば、シリコンの単結晶表面に導入されたクラックやミクロ塑性変形および各種の転位などによって、気体による酸化、苛性アルカリ溶液やフッ化水素酸溶液による溶解、シリカゾルの接着などがそれぞれ異なった仕組みで促進されることが判明しつつある。このことは、メカノケミカル固相反応などへの基礎的知見の厚みを増大させるのみならず、研磨やエッチングを中心とした半導体材料の処理においても重要であろう。

5. メカノケミストリーののための専用装置

上述した数々の新しい観点に関連してもうひとつ重要なことは、メカノケミカルな現象を対象にした機械・装置に対する概念が、「粉碎機でこのようなこともできる」という副産物的考え方から、活性化、もしくは固体反応のための専用機械装置へと変遷しつつあることである。したがって、装置の評価も、単なる到達粒度、比表面積増大を基準とした粉碎のエネルギー効率といった従来の概念から著しく変化し、どのような物質、もしくは物質の組合せに、どのような変化を与えることができるか、という評価が求められるようになっていく。すなわち、専用装置の設計・開発に当たっては、粒子微細化の能力よりも、塑性変形を起こさせる能力、反応効率、雰囲気および温度の精密な制御など、従来の粉碎機では度外視されていた要素への配慮が不可欠である。

このための具体的な指標は、物質そのものの変化でしか与えることができない。実用的には、化学変化に伴う色調の変化などから簡便に評価する方法が考案されているが、現在までのところ、広範な要求を十分に満足させるような指標物質は未だ見いだされていない。

メカノケミカルなルートは、固体の最も直接的な変化もしくは相互作用による変化が得られる点に最大の特徴がある。したがって、メカノケミカルなルートでしか得られない物質、組織ないしは微構造が注目されている。この中で、最近とくに注目されつつあるのが、含水系のメカノケミカル反応である。系が結晶水、—OH基などを包含することにより、固体間の相互作用が著しく短時間に、またマイルドな条件下で起こることは、メカノケミカル反応の応用範囲を格段に広げる可能性を示唆している。この場合に、メカノケミカル反応に宿命として付随する、不純物による汚染の問題を大幅に軽減できることも大きなメリットである。こうした「ソフトメカノケミストリー」の概念はこれから急速に普及、開発されるものと考えられる。また、このようなルートは、メカノケミストリーが放射線化学などに一段と接近し、サイエンスとしての様相を整えることにも寄与するものと期待している。そのために、新しい発想に基づくメカノケミカルプロセス専用装置の設計・開発が焦眉の急である。メカニカルアロイングの世界では、雰囲気、温度の制御可能なミルの開発が急速に行われているが、無機材料などへの応用例は数少ない。ちなみに、メカニカル活性化のための装置は、ロシアのノボシビルスク、エストニアのタリン、ハンガリーのブダペスト、オーストラリアのキャンベ

ラなどで開発が活発に進められており、多くのユニークな装置がすでに市販されている。

6. 第三世代のメカノケミストリーへ向けて

以上のように材料創製や改質といった観点からのメカノケミカル反応やメカニカル活性化は多くの根元的な可能性と問題点を包含している。基礎的な研究の蓄積によって問題点のごく一部は原理面からも解明されつつある。他方、現実の材料製造技術の分野では未だに可能性のごく一部しか利用されていないことにあらためて驚かざるを得ない。メカノケミストリー分野の基礎および開発研究が一層多くの人々の理解を得ることが強く望まれる。

日本の景気がおかしい、とだれかが言い出したときは、すでに遅すぎたのだろうか、津波のごとくに不景気が押し寄せ、ほとんどすべての分野のメーカーは一斉に研究費の節約を始め、一連の不景気対策に追われ出しているように見受けられる。すぐに役に立つことの証明が容易でないメカノケミストリーの研究環境は特に厳しく、また冬の時代に戻ってしまうのではないかと深く憂慮している。「また」と書いたのは、1970代の始めに、花開きかけたメカノケミストリーの研究が、多くの国々で壊滅的打撃を受けた大きな原因のひとつが石油ショックであったからである。少なくとも営利を目的としない研究機関における基礎研究の流れがこのような外的な経済事情に振り回されるのは、研究者にとっては耐え難いことである。基礎研究、もしくは、微粉体材料の分野でとくに欠けているように見受けられる、純粋な基礎研究と応用研究との中間に位置する工学的基礎研究の重要性を、研究者はもとより、景気の動向に直接または間接に影響力を有する人々にももっと切実に認識していただきたいものである。この点は、ニュアンスを大切にしておざろシヤ語→英語→日本語という2段通訳を介して、オアシスに水を求める旅人の寓話を引用しながらBoldyrev教授が、穏やかにではあるが力強く指摘したところでもある。

メカノケミストリーは石油ショックを乗り越えて、第二世代として1980年代に息を吹き返し、ハイテク分野への応用を含めた新しい展開が行われた。今回の景気の低迷中に研究のエネルギーが蓄積され、ここまで進んできたメカノケミストリーの研究を、資源のリサイクルや地球環境の長期的な保全などの問題が一段と重要性を増している新しい状況の下で、新しい第三世代に向けてさらに飛躍的に発展させるエネルギーに変換される日の遠くないことを願って止まない。

(記録と引用文献) 本解説ではあえて引用文献を記載

しなかった。表記シンポジウムの全論文を収録した会議録が、本年秋に独立冊子として刊行されるからである。それまでは、同シンポジウム参加者全員に配布さ

れた要旨集と、それに基づいて行われた口頭発表とが唯一の資料である。

ご投稿にあたって

本誌6号の会告(499頁)に掲載されました「編集委員会から」にもありますように、論文(研究報告)投稿の負担が他学会に比して極めて少なくなっており、会員からの投稿がしやすくなっております。下記の投稿申込書を学会宛にお送り下されば、折り返し原稿用紙を無料にてお送りいたします。

なお、投稿規定、投稿の手引きの最近のものは、第29巻2号(129頁)に掲載しておりますのでそれに則って原稿をお書きの上、学会事務局までお送り下さい。

投 稿 申 込 書

著者または

連 絡 者 _____ 会員番号 _____

所 属 _____

連 絡 先 _____

TEL _____

原 稿 種 別 _____

題 名 _____

投稿予定日 _____ 年 _____ 月 _____ 日