

## 溶媒添加による粉砕物の高比表面積化

著者	山中 真也, 漆戸 勇貴, 神田 康晴
雑誌名	粉体工学会技術討論会テキスト
巻	54
発行年	2019
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10258/00010094">http://hdl.handle.net/10258/00010094</a>

### 1. はじめに

粉砕は粉体を大量に製造する機械的単位操作であり、その主たる目的は比表面積の増大にある。しかしながら、粉砕を利用して比表面積の大きなサブミクロンからナノサイズ領域の粉体を得るには、分散剤を含む水などの溶媒中で粉砕を行う湿式粉砕や、粉砕助剤を添加した助剤添加粉砕など限られた方法しかない。

これまでに我々は、乾式粉砕した炭酸カルシウムに水を添加して乾燥すると、比表面積が粉砕物よりも 10 倍以上増大することを報告した [1]。水以外の溶媒 (エタノールやトルエン) で調べたところ、比表面積は変わらなかったことから、粉砕によりアモルファス化した部分の水への溶解性が、比表面積増大のポイントと考えている (Fig. 1; なお, Fig. 1a は原料結晶のイメージ図で、結晶子の集合体であることを意図している)。

本研究では、各種無機炭酸塩や金属酸化物を対象に、粉砕物への水の添加効果を確認して、本法で高比表面積微粒子が得られるメカニズムを検討した [2, 3]。

### 2. 実験方法

原料には、 $\text{CaCO}_3$  (calcite),  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\alpha$  型),  $\text{TiO}_2$  (anatase),  $\text{SiO}_2$  を用いた。原料と粉砕媒体のジルコニアボールは、予め  $60^\circ\text{C}$  に設定した乾燥器で一晩以上乾燥させた。乾燥原料 10.00 g とジルコニアボール 100 g をステンレススチール製のミルポット (80 cc) に充填し、遊星ボールミル装置 (FRITSCH, Premium line P-7) を用いて粉砕した。回転数は 900 rpm で 15-240 分間粉砕処理した。

粉砕後は常温になるまで自然冷却して、次の 2 通りの方法で粉砕物を回収した。1 つ目は、葉匙を用いてミル壁に固着した粉砕生成物を削り取り、乾燥状態のまま回収する方法である (以下, Dry 回収と表記する)。2 つ目は, Dry 回収した粉砕物 5.0 g を入れた遠沈管に蒸留水 40.0 mL を添加して, これを  $25^\circ\text{C}$  に温調した恒温水槽中で 1 時間放置し, その後 3500 rpm で 10 分間遠心分離した後, 上澄み液を取り出し沈殿物を  $60^\circ\text{C}$  で 12 時間以上乾燥する方法である (以下, 水回収と表記する)。回収した試料は乳鉢で軽度で解砕して測定に供した。

試料の比表面積は、窒素吸着量測定装置 (Nikkiso, Adsotrac-DN-400) を用いて測定した。なお、試料は  $200^\circ\text{C}$  で 2 時間真空処理して測定に供した。

### 3. 結果および考察

比表面積の測定結果を、炭酸塩と金属酸化物について、それぞれ Tables 1, 2 に示す。 $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  では、水回収の方が Dry 回収よりも比表面積は大きい。

各粉砕時間において、Dry 回収した試料の比表面積を 1 とした場合に、水回収した試料の比表面積との比、すなわち、水を添加することで何倍比表面積が増大したかを Table 3 に示す。例えば、240 分間粉砕した各試料について、Dry 回収試料の比表面積を 1 とした場合、水回収の比表面積は、 $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  でそれぞれ、3.9, 1.8, 1.7, 64.8 倍となった。一方、 $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  では、同 1.0, 1.0 倍となり、回収方法で比表面積は変わらなかった。

このように、水添加効果が見られた試料においても、その効果の大きさは異なる。この

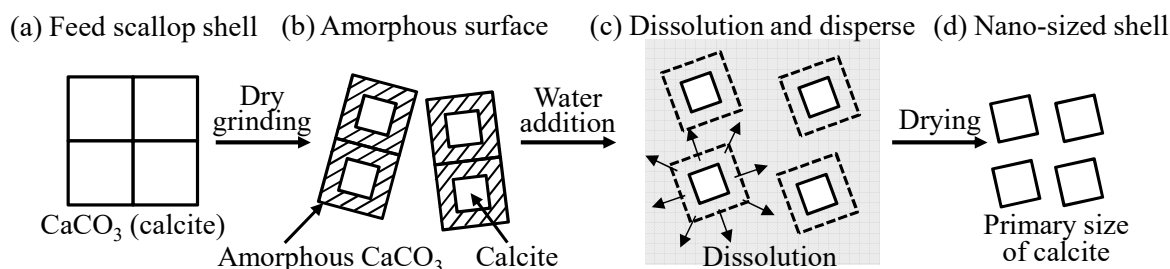


Fig. 1 Schematic illustration of the effect of water addition after mechanical grinding. This figure is from Ref [1] with permission

**Table 1** Specific surface area of several carbonate particles

Grinding time [min]	Specific surface area [m <sup>2</sup> /g]					
	CaCO <sub>3</sub>		SrCO <sub>3</sub>		MgCO <sub>3</sub>	
	Dry	Water	Dry	Water	Dry	Water
0	0.6	0.5	5.4	5.0	1.0	1.0
15	5.4	17.7	7.0	8.7	16.3	35.0
30	5.2	15.9	7.8	11.0	17.0	34.6
60	5.2	17.5	7.1	11.7	29.4	42.6
120	5.7	16.8	7.1	12.6	29.4	55.3
240	4.5	17.5	6.4	11.3	29.9	51.6

**Table 2** Specific surface area of several metal oxide particles

Grinding time [min]	Specific surface area [m <sup>2</sup> /g]					
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		SiO <sub>2</sub>		TiO <sub>2</sub>	
	Dry	Water	Dry	Water	Dry	Water
0	0.7	0.7	0.8	0.5	10.2	10.3
15	1.2	14.6	13.5	13.2	16.0	15.7
30	1.1	28.7	18.2	18.3	16.6	17.9
60	1.1	42.6	19.3	17.5	16.1	17.0
120	1.0	59.0	17.7	19.4	15.6	16.4
240	0.9	57.6	16.5	17.0	14.1	13.5

**Table 3** Increase rate of specific surface area

Grinding time [min]	Increase rate [-]					
	CaCO <sub>3</sub>	SrCO <sub>3</sub>	MgCO <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>
0	0.9	0.9	1.0	1.1	0.7	1.0
15	3.3	1.2	2.1	12.5	1.0	1.0
30	3.1	1.4	2.0	26.9	1.0	1.1
60	3.3	1.7	1.5	40.3	0.9	1.1
120	2.9	1.8	1.9	57.8	1.1	1.1
240	3.9	1.8	1.7	64.8	1.0	1.0

原因を検討するため、比表面積の増加率と溶解度の関係を調べたが、両者に明確な関係は見られていない。

水の添加効果が見られた原料、および粉砕物の溶解度は  $10^{-3}$ ~ $10^{-5}$  mol/L の範囲にあり、わずかな溶解性の向上が比表面積増大に寄与していると考えられる (Fig. 1 参照)。それに対して、添加効果の見られなかった TiO<sub>2</sub> の溶解度は、 $10^{-7}$ ~ $10^{-8}$  mol/L と 2 桁以上小さかった。

Fig. 1 で示したように、水添加により非晶質部分が優先的に溶解して、その結果、一次粒子サイズにまで分散、あるいは溶出部分が孔となり比表面積が増加したとすると、水を添加しても比表面積が増加しなかった TiO<sub>2</sub> と SiO<sub>2</sub> は、水への溶解がほとんど起こらないため、こうした現象が生じなかったと考えられる。

#### 4. 結言

粉砕した炭酸塩や酸化物に、水を添加して乾燥すると、TiO<sub>2</sub> と SiO<sub>2</sub> 以外の試料で比表面積が

増大した。砕料によって水添加効果は異なったが、比表面積は粉砕物に比べて最大 65 倍程度増加した。提案方法においては、粉砕物のわずかな溶解が比表面積増大に寄与していると考えられた。

#### 謝辞

本研究の一部は、JSPS 科研費 19K05117、および公益財団法人日揮・実吉奨学会研究助成金の助成を受けた。ここに記して謝意を表す。また、本研究は、Ref. 2, 3 で発表済みの内容を含む。

#### 5. 参考文献

- [1] S. Yamanaka, A. Suzuma, T. Fujimoto, Y. Kuga, *J. Nanoparticle Res.*, 15, 1573.1-8 (2013).
- [2] 山中真也, 漆戸勇貴, 神田康晴, 第56回粉体に関する討論会 (2018)
- [3] 山中真也, 漆戸勇貴, 神田康晴, 粉体工学会誌, in press