

新素材・機能材料開発を支える 「媒体攪拌型乾式粉碎」

石川 貴之^{*)}

1. はじめに

2030 年の温暖化効果ガス削減目標、2050 年のカーボンニュートラルの達成等に向けて、さまざまな分野で新素材や機能材料の開発が進められている。その中でも粉碎工程は特に重要なプロセスとして電池、電子、塗料、食品、医療、化粧品、ファインセラミックスなど幅広く検討がなされている。

粉碎工程は大きく分けると湿式処理と乾式処理に分けられる。湿式処理はより微粒化を目指す手法として粒子のナノサイズ化やビルドアップ法により生成した凝集物の解砕・分散などに多く用いられている。一方で湿式処理は溶媒の除去が大きな課題であり、特に有機溶剤利用による環境負荷への高さ、乾燥工程が入ることによる必要エネルギー量の増大、乾燥時の凝集・固着などのデメリットがあげられる。特に 2050 年カーボンニュートラルを目指す日本では今後製造工程における CO₂ 排出量削減も重要な要素であることから、更なる省エネルギー化が求められている。

乾式粉碎は、溶媒を用いず直接原料を粉碎・微粒化する手法である。乾式粉碎による微粒化は一般的に数 μm が限界であり、その要因として微粒化につれ付着・凝集が発生してしまうことがあげられる。しかし、乾燥工程を経ずに処理が可能である点から湿式処理と比べ工程のトータルエネルギーは削減でき、CO₂ 排出量削減や環境負荷低減に寄与できることから近年盛んに検討が進められている。

また、粉碎エネルギーを物質に与え粉碎すると、同一の物質であっても物理的・化学的特性が変わっ

てくることが古くから知られている。メカノケミストリーと呼ばれるこの分野は、固体物質に加えられた機械的エネルギーが固体の形態や結晶構造などの変化を促し、それに伴う物理化学的な変化により他物質との反応や構造変化が発現する現象を扱う。当社もこのメカノケミストリーに注目し検討を進めており、新素材・機能材料開発に追従すべく日々研究開発を進めている。そこで、本稿では当社媒体攪拌型乾式粉碎機の紹介とともに、新素材・機能材料の開発に関し特にメカノケミストリーに関連する最新技術の一部を紹介する。

2. 当社媒体攪拌型乾式粉碎機「アトライタ」ご紹介

2-1. アトライタ概要

当社の媒体攪拌型粉碎機の原点として、古くからさまざまな粉碎工程に利用されている「アトライタ」を先ず紹介する。

アトライタは、アメリカの Union Process 社の Dr. Szegvar によって 1940 年代に開発され、日本では当社（当時の三井三池製作所）が 1960 年に技術導入し販売を開始した。さらに 1978 年に同じく Union Process 社から乾式アトライタを技術導入。ブラッシュアップを図りながらも基本構造は変えず、現在に至るまで半世紀以上の処理実績があり、新素材開発には欠かせない粉碎機となっている。

アトライタの構造を図 1 に示す。アトライタは直径 ϕ 3 ～ 10mm の粉碎メディアを粉碎室に充てんし、粉碎室中央に設けたシャフト・アームを回転させることで粉碎メディアを強制攪拌し、碎料へ衝撃やずりせん断などを与えることにより粉碎する。

アトライタはその構造と機能から、従来のボールミルやロールミルの操作性と安全性の問題を改善したとされており、さらにメディアを強制的に攪拌する機構による遠心力の効果によってボールミルや振動ミルと比べて高エネルギーを印加できることから

^{*)} ISHIKAWA Takayuki：日本コークス工業株式会社
粉体技術センター 開発グループ
〒328-8503 栃木県栃本市国府町 1
TEL：0282-28-1161 FAX：0282-28-1150
E-mail：takayuki-ishikawa@n-coke.com>

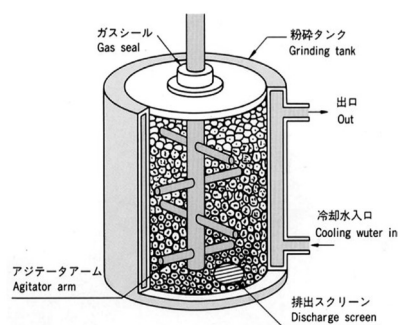


図1 アトライタの外観（左）と内部構造（右）

粉碎速度が非常に速く、ボールミルの約10倍程度の粉碎能力がある。タンクは水冷ジャケット付きで粉碎時に発生する熱を下げるができるほか、密閉構造にも対応できるため、不活性ガス雰囲気下や真空・減圧下で粉碎処理を行うことができる。材料は万遍なくボール間に噛み込まれ、均一に粉碎するためにタンク内に滞留する箇所がないように攪拌アームの形状、寸法および配置に工夫がなされている。

また、乾式アトライタはメカニカルアロイング処理で大きく前進した機械である。メカニカルアロイング（以下MA）とは、各種の金属粉、合金粉や酸化物を混合分散し粉碎と圧着を繰り返して、粒子を均一に分布させるとともに金属を合金化する方法である。MAでは粉碎によって碎料に生じた新生表面同士が接触し結合され、接合と碎断が繰り返さるなかで異種金属同士が緻密に分散され合金が生成される。MA中は粉碎室内の気体とも反応しやすい環境となるため、粉碎室内が密閉構造かつ不活性ガスを用いることが可能な乾式アトライタは、素材の酸化や気体との反応を抑制しながら合金化が可能となっている（図2）。

2-2. アトライタを用いた元素ドーピング二酸化チタンの処理事例

アトライタを用いた検討事例として、光触媒の素材開発を紹介する。

光触媒の素材として代表的な二酸化チタンや酸化亜鉛は、主に紫外線を照射することで光触媒としての機能を発揮する。太陽光に含まれる可視光は約52%であるところ、紫外線はわずか5～6%程度と少なく、太陽光の届かない室内ではその触媒効果が発揮されない。これに対し、二酸化チタンや酸化亜鉛の酸素サイトを窒素(N)や硫黄(S)に置換（元素ドーピング）することで可視光応答性が発現するこ

とが研究で分かっている¹⁾。可視光応答型光触媒であれば、蛍光灯やLED灯の明かりでも触媒効果が発揮されるだけでなく、太陽光の照射下における触媒効果の増大が見込めることとなる。

S元素やN元素のドーピング手法は、硫化水素などの危険性の高いガスの利用や、プラズマ、スパッタリング、X線などの特殊な装置、高温や真空・減圧、不活性ガス雰囲気かで処理する必要がある、製造時のコストアップにつながる。そこで、当社では粉碎機

を活用したメカノケミカル法による元素ドーピング技術に注目した。

メカノケミカル法（以下MC）は、粉碎などの機械的応力を作用させた際の材料の結晶構造の変化によって生じる化学的性質の変化を用いて反応や構造変化を促す手法である。粉碎メディアの衝撃やずりせん断などの粉碎エネルギーにより、常温常圧下でも反応を促すことができることから、従来の処理方法よりも簡便に元素ドーピングが可能となっている。

乾式アトライタに所定量の二酸化チタン（アナターゼ型）と元素ドーピングする硫黄(S)粉末を投入し、180分粉碎処理を実施、経時変化を比較した。比較対象に、硫黄粉末を入れずに粉碎したサンプルを用意した。光触媒効果の評価は、メチレンブルー（以下MB）溶液に作製した触媒を添加し、太陽光を8時間照射後のMBの分解（脱色）量を比較した。

結果を図3に示す。硫黄を添加し粉碎したサンプルは硫黄を添加せず粉碎したサンプルと比較して

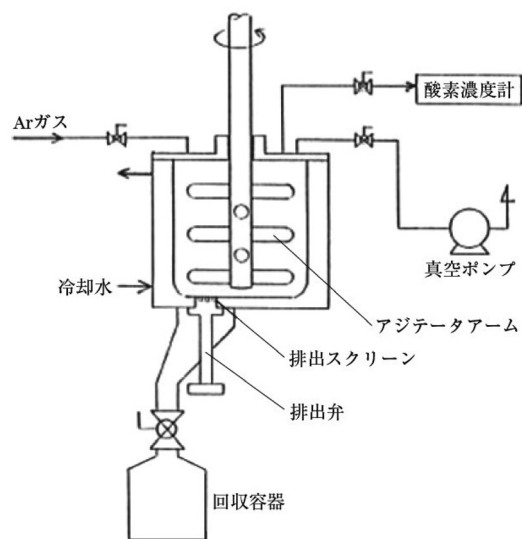


図2 メカニカルアロイング運転時の乾式アトライタの概略図

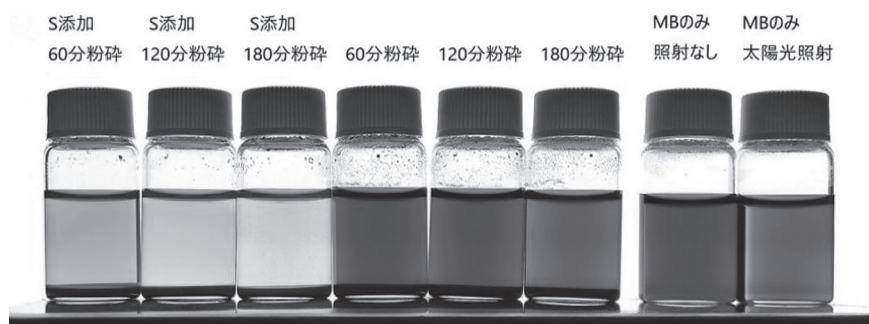


図3 アトライタで作製したSドーブ酸化チタンのメチレンブルー分解比較

MBの色が明らかに薄くなっていることが分かり、光触媒効果が増加していることが確認できる。

同様に、酸化亜鉛に窒素(N)を元素ドーブしたサンプルも作製し評価を行った。窒素源は尿素粉末を用い、酸化亜鉛とともにアトライタに投入し合計120分粉碎、経時毎のサンプルを得た。Nドーブ型酸化亜鉛の評価はラマンスペクトルと反射スペクトルの測定を行った。ラマンスペクトルと反射スペクトルの原料粉末及びアトライタでMC処理を行ったサンプルの経時変化を図4に示す。ラマンスペクトルにおいて、原料波形では観測されなかったピークが粉碎処理を施したサンプルでは 273cm^{-1} および 580cm^{-1} にそれぞれ確認できる。また、そのピーク強度も処理時間とともに増加していることが分かる。このことから、MCにより酸化亜鉛に窒素がドーブされていることを示し、処理時間に応じてNドーブ量も増加しているものと考えられる。

続いて、拡散反射で測定した波形をKubelka-Munk変換した吸収スペクトル結果を図5に示す。酸化亜鉛原料では 430nm 付近にあった吸収端が $650\sim 700\text{nm}$ の可視光領域までシフトしていることが分かる。このことから、Nドーブされた酸化亜鉛のバンドギャップが狭くなり、可視光領域の光を吸収することができていることが確認された。

このように、アトライタを用いたMA処理やMC処理が新素材の製造に新たな可能性をもたらすものと考ええる。

3. 連続型横型ボールミル「ダイナミックミル」

3-1. ダイナミックミルの概要

アトライタはバッチ式の粉碎機であることから品質安定性が高い一方、さらなる生産性を求められ開発されたのが横型

連続式ボールミル「ダイナミックミル」である。

ダイナミックミルの構造を図6に示す。ダイナミックミルは、アトライタと同じく直径 $\phi 3\sim 10\text{mm}$ の粉碎メディアを粉碎タンク内に充填し、強制攪拌することで、数mm程度の原料を数十 μm から $3\mu\text{m}$ 程度へ微粉碎することができる。粉碎タンク内にボールを攪拌するアームを設置し、片端に原料投入口、他端にスクリーンを取り付けた吐出口がある構造で、処理物を連続的に粉碎する。このシステムに必要なのは供給装置のみで、気流式粉碎機や

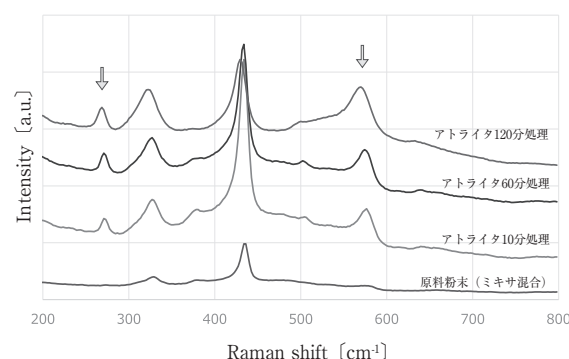


図4 アトライタによるNドーブ酸化亜鉛サンプルのラマンスペクトル

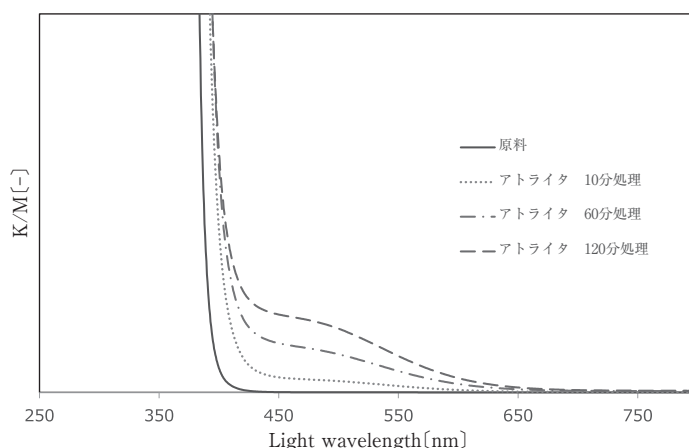


図5 アトライタによるNドーブ酸化亜鉛の光吸収スペクトル

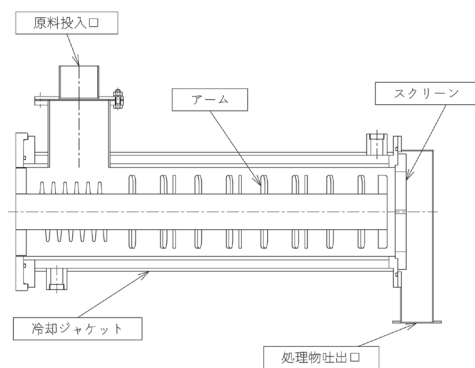
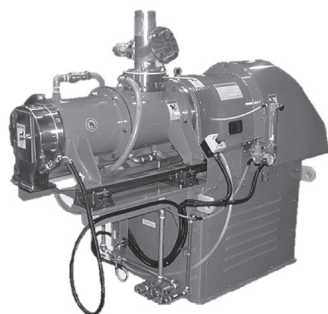


図6 ダイナミックミルの外観(左)と内部構造(右)

ジェットミルに比べ付帯設備が大幅に少ないのが特徴である。標準仕様は粉碎室内部がステンレス仕様であり最大 300 型（タンク容量：380L）まで納入実績がある。また、金属コンタミネーションを防止するため粉碎室のセラミックス化にも対応しており、最大 100 型（タンク容量：98L）の納入実績がある。

電池材料の処理事例として、リチウムイオン電池の正極材料がある。仮焼成前に適正な微粒子径に揃えることで、材料の接触面積が増え、焼成時間の短縮や未反応物の減少により製品歩留まりの改善につながることから、粉碎を効率的に行うことができる本機の検討・導入実績は国内外問わず増えてきている。

3-2. ダイナミックミルを用いた元素ドーピングの連続処理化

ボールミルは粉碎だけではなくメカノケミカル効果を用いた材料作製が可能であり、最近ではリチウムイオン電池の正極材料や固体電解質の作製においてメカノケミカル処理を用いた手法が受けられる。先述したアトライタによる処理事例のとおり、バッチ式のボールミルにおいてもメカノケミカル効果を用いた処理は可能であるが、量産化を視野に入れた場合、ダイナミックミルのようなスケールアップが可能な連続式の粉碎機が望まれる。

そこで、ダイナミックミルを用いて、粉碎室内を不活性雰囲気調整し、酸化亜鉛に窒素を機械的にメカニカルドーピングし光触媒を作製した事例を紹介する。

酸化亜鉛と尿素粉末を混合し、供給

機でダイナミックミルに投入し連続粉碎を実施。N ドープ酸化亜鉛サンプルを作製した。投入エネルギーの差異を確認するため、標準のアーム回転速度で処理したサンプルと、より高速にアームを回転させ粉碎処理を行ったサンプルを用意した。得られたサンプルはラマンスペクトルと反射スペクトルの評価を行い、構造変化、光波長吸収への影響を調査した。

原料およびダイナミックミルにて、アーム回転速

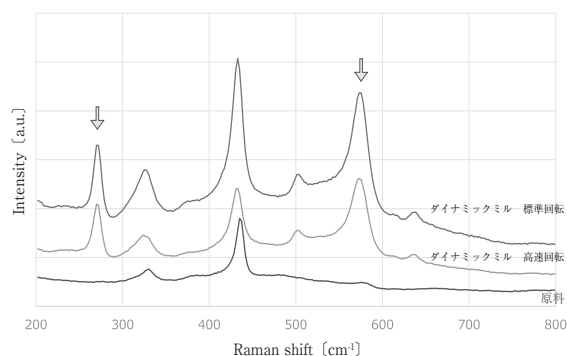


図7 ダイナミックミルによる N ドープ酸化亜鉛のラマンスペクトル

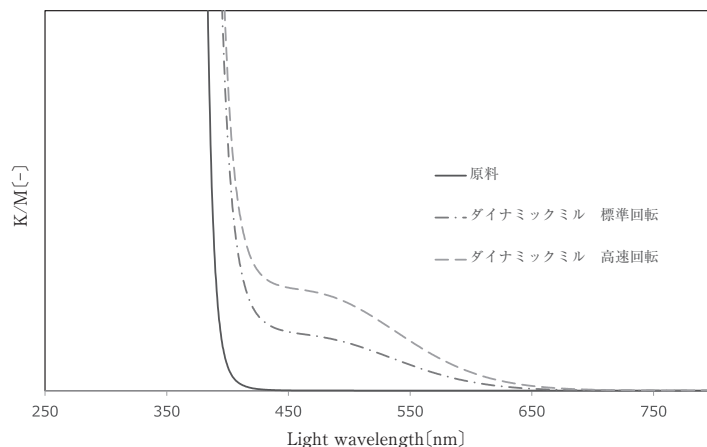


図8 ダイナミックミルによる N ドープ酸化亜鉛の光吸収スペクトル

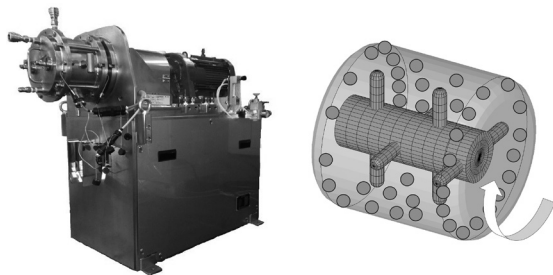


図9 アルケミの外観と内部構造

度を変え作製したサンプル2種のラマンスペクトルを図7に示す。アトライタでの評価結果と同様に、 273cm^{-1} および 580cm^{-1} 付近に、原料には観測されないピークが確認できたことから、ダイナミックミルによる連続処理でもNドーパ酸化亜鉛が得られていることが分かる。また、光波長の吸収スペクトルを比較すると(図8)、ダイナミックミルで連続処理したサンプルではより長波長側も吸収できることが分かり、また高速回転で処理することにより光触媒効果を増大させられることも確認した。このように、アトライタによる新素材の調査検討からダイナミックミルによる量産体制の構築まで当社機器で検討を進めることが可能である。

4. 横型媒体攪拌型粉砕機「アルケミ」

4-1. アルケミの概要

アトライタは、鉛直にシャフトを設け攪拌させる縦型構造から、比重の重い処理物を粉砕すると粉砕室の槽底に処理物が偏りやすく不均一な粉砕になることがあった。さらに、粉砕メディアの自重も影響し粉砕室内のエネルギー分布に偏りが生じるため、大型化への課題があった。そこで、開発されたのが、水平にシャフトを設けた横型媒体攪拌型粉砕機である「アルケミ」である(図9)。

アルケミは、先述した乾式アトライタの課題である碎料の偏在やエネルギー分布の偏りを解決すべく当社で開発した機械である。構造をアトライタのような縦型から横型にすることで、粉砕メディアおよび碎料の動きを改善させている。この縦横の優位性については離散要素法(Discrete Element Method, : DEM)によるシミュレーションで検証を行っている。シミュレーションによると、縦型のアトライタで発生していた粉砕室下部の粉砕メディアの動きの抑制や偏りが発生していたが、横型のアルケミでは粉砕メディアの動きや速度に偏りは見られず、粉砕メディアが均一に運動することが分かった。

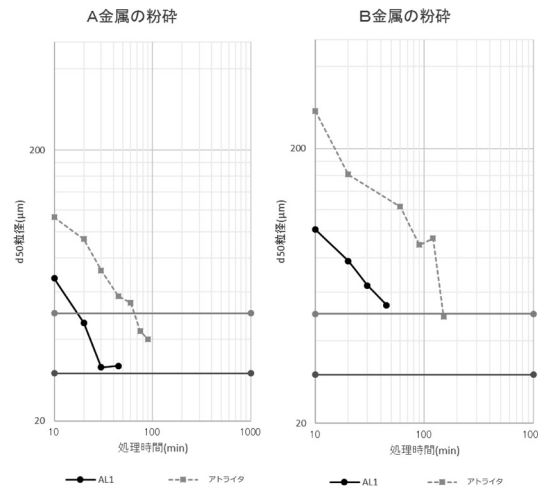


図10 金属粉の粉砕におけるD50粒径比較

さらに、アルケミは粉砕室下部と上部双方で活発に粉砕メディアが動くことからより均一にエネルギー伝達ができ、粉砕能力はアトライタ比で約3倍に向上した(図10)。

4-2. アルケミを用いたシリコン系電池材の検討事例

電池の負極材でシリコンを用いた検討事例が盛んに行われているが、充放電による膨張が課題にあり、対策として材料粒子を構成する結晶子サイズの微細化があげられている。材料粒子の結晶子を微細化することによりサイクル特性の改善や電子伝導性の向上、結晶子の割れ抑制につながり電池性能の向上に寄与できるためである²⁾。その手法としてアルケミによるメカカルグライディング(以下MG)処理が注目されている。

MGとは1種の金属または合金粉末を機械的に混ぜ合わせる操作であり、粉砕エネルギーを与えることで結晶構造に変化を与えるものである。アルケミによるMG処理がシリコン系金属材料の結晶子に及ぼす影響を調査した事例を以下に示す。

シリコン系金属原料をアルケミの粉砕室に入れ、Arパージ下でMG処理を行い、結晶子径の経時変化を調査した。併せてアーム回転速度による差異がないか、2種の回転速度(300min^{-1} , 400min^{-1})でサンプルを作製した。評価はX線回折測定(XRD)を行い、X線回折のピークから半値全幅を割り出すことで結晶子径の推定を行った。XRDを用いた結晶子径の推定はシェラー式(1)をもとに行われることが多い。

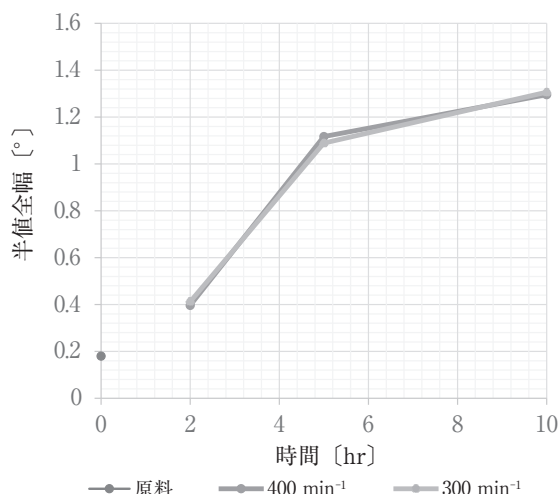


図 11 シリコン系金属材料の MG 処理の半値全幅推移

$$D = \frac{K \lambda}{B \cos \theta} \quad \dots \dots \dots (1)$$

ここで、 D :結晶子径 [nm], K :シェラー定数 [-], λ : X 線波長 [nm], B : 回折線幅の広がり [rad], θ : ブラッグ角 [rad] をそれぞれ示す。回折線幅の広がり (B) は一般的に XRD により得られたピークの半値全幅を用いることが多く、半値全幅が結晶子径と反比例の関係にあることから、半値全幅の経時変化を確認することとした。

各サンプルの半値全幅の経時変化を図 11 に示す。原料と比較してアルケミで MG 処理したサンプルは半値全幅の増加が確認され、結晶子径が小さくなっている可能性が示唆された。一方、アーム回転速度による差異はなく同等であったうえ、粉碎室内への材料の付着がより強く確認されたこともあり、

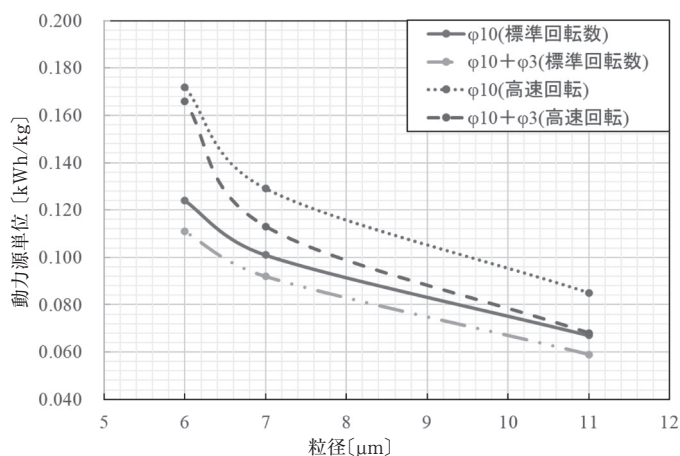


図 12 異径メディア混合による粉碎能力比較

付着対策など運転条件の最適化が必要であることが分かった。投入原料の変更やアーム回転方向の影響などを調査したところ、特にアーム回転方向を最適化することで付着低減や動力原単位の低下に効果があることが分かった。

4-3. アルケミによる異径混合メディアを用いた処理能力向上検討事例

最近では、異径サイズの混合メディアを用いて粉碎能力向上に関する研究を進めており、メディア混合比率や径の最適化を進めている³⁾。図 12 は、アルケミによる同径メディアのみと異径メディアを混合した際の珪砂の粉碎能力比較である。異径混合メディアを用いた粉碎は、同径メディアのみと比較して動力原単位が低く、高効率で省エネルギー化の粉碎処理を可能にする。

異径混合メディアを用いた粉碎は、連続式のダイナミックミルへの適用も可能で、特に粗粉碎領域での高効率化が確認されている。前述のメカノケミカル処理においても、異径混合メディアを用いることで反応の効率アップが期待できる。引き続き検討を重ね、さらに効率よく粉碎、反応が促せるよう改良・改善に努めていく。

5. おわりに

2050 年カーボンニュートラルの達成に向け、新素材・機能材料は日進月歩で開発が進んでいる。蓄電池のみならず様々な分野において、製造プロセスの効率化・省エネルギー化・品質向上を前提とした粉体技術が求められる。今回は媒体攪拌型乾式粉碎機を中心に紹介したが、他粉碎機のほか混合機、混練機も取り扱う当社の特色を生かし、持続可能な社会構築の一助となるよう日々改善を進めていきたい。

<引用文献>

- 1) R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, and Y. Taga, Science, 293, 269 (2001)
- 2) 長谷川正樹, 山本輝明, 美藤靖彦, 松下テクニカルジャーナル, 52 (4), (2006)
- 3) 宮澤諒ら, 粉体工学会春期研究発表会講演要旨集, p32-33(2023)