

## 摩砕による五酸化バナジウム粉末の物性変化と 過安の熱分解におよぼす影響について

永石 俊幸, 松本 勝, 金田 武臣, 吉永 俊一

五酸化バナジウムをボールミルによって摩砕し、摩砕による五酸化バナジウムの物理化学的性質への影響を X 線回折、BET 吸着や分光反射率などを測定することにより調べた。また摩砕した五酸化バナジウムを触媒として、過塩素酸アンモニウムに添加し、その熱分解に与える影響も検討した。

次のような結果が得られた。

1. 摩砕によって、表面積や結晶の歪みは増加するが分光反射率は摩砕前と摩砕後の相異しか認められなかった。また単位面積あたりの湿润熱は摩砕初期は増加するが、それ以後はゆるやかに減少した。

これらは摩砕のエネルギーが粒子の形や大きさなどの変化、すなわち表面積の増加に使用されるばかりではなく、その一部は五酸化バナジウムの物理化学的性質の変化にも使われていることを示すものである。

2. 摩砕した五酸化バナジウムを触媒として過安に添加し、分解の速度定数を求めた結果、摩砕した触媒の方がより多く分解を促進した。この促進効果は触媒の表面積の増大のみならず、触媒の表面エネルギーの大きさにも原因している。

### 1. 緒言

摩砕処理は粒度を細かくするときや均一な混合をおこなうために良くおこなわれるが、このとき機械的エネルギーが摩砕される粉体に加えられ、これにより細粉化される。しかしこの機械的エネルギーの一部は粉体の物理化学的性質の変化のために消費される可能性もあり、これに関連した研究も多数ある<sup>1)2)</sup>。ここでは摩砕する粉体として五酸化バナジウム（以下  $V_2O_5$  と略記）を選んだ。 $V_2O_5$  は硫酸の製造など主に酸化反応の触媒として使用されているが、摩砕による物性の変化についてまだ十分に知られていない。 $V_2O_5$  粉末をボールミル摩砕により摩砕し、X線回折による粒子径や結晶の歪み、分光反射率、表面積、湿润熱などを測定し、また摩砕された  $V_2O_5$  の過塩素酸アンモニウム（以下過安と略記）の熱分解におよぼす影響について得られた結果を報告する。

### 2. 実験

#### 2.1. 試料

$V_2O_5$  は市販のものを利用した。常法により純度分析をしたところ、99%であった。

過安は市販一級で 180 メッシュ以下のものを使用した。なお純度は常法により 98%であった。

#### 2.2. 摩砕方法

摩砕はボールミル（旭製作所製の内容積 2 l のポットミル）でおこなった。装入量は 20 g と一定にし、ポットをモータにより往復運動をさせるが、モータの回転数はいつも一定に保ち、摩砕雰囲気は常温大気中である。

#### 2.3. X線回折

X線回折は島津製作所製のデフラクトメータ VD-1 によった。摩砕した試料の X 線分析をおこない、回折線の半価幅から Hall の式<sup>3)</sup>を使って、粒子の大きさ、および結晶の歪み（(100)面）を求めた。

#### 2.4. 表面積の測定

摩砕時間と表面積の関係をもとめるために、窒素吸着による BET 表面積を島津製作所製のガスクロマトグラフ GC-3AH とソーブトグラフ ADS-8 を用いて測定した。

## 2.5. 湿潤熱の測定

湿潤熱の大小は固体の表面自由エネルギーの大小の目安となる。粉体が摩砕されることによりそれを構成している多結晶体（あるいは大きな結晶）はより小さな結晶体へとつついていくが、このとき新しい表面が生成される。この新しくできた表面が摩砕前の表面とエネルギー的に同じかどうかを明らかにするためにおこなった。測定は摩砕された試料 0.5 g を応用電気研究所製の微量熱量計 CM-2045 につめ、一定温度（25℃）下で水の中に没し、そのとき発生する熱量を求めることによりおこなった。

## 2.6. 分光反射率の測定

摩砕した試料としないものとの色の差がでてくる。摩砕による色の変化は固体の物性変化と関連があると考えられる。そこで日立製作所製の 139 形分光光度計と 139-0640 反射付属装置を用いて分光反射率を測定した。試料は粉末のまま、一定容量の容器につめておこなう。

## 2.7. 摩砕された $V_2O_5$ の過安の熱分解におよぼす影響について

摩砕した  $V_2O_5$  を過安に 10% 添加して、一定の温度（320℃）で島津製作所製 DT-10 型示差分析装置に付属した熱天秤を使用して、試料の重量減少を時間的に

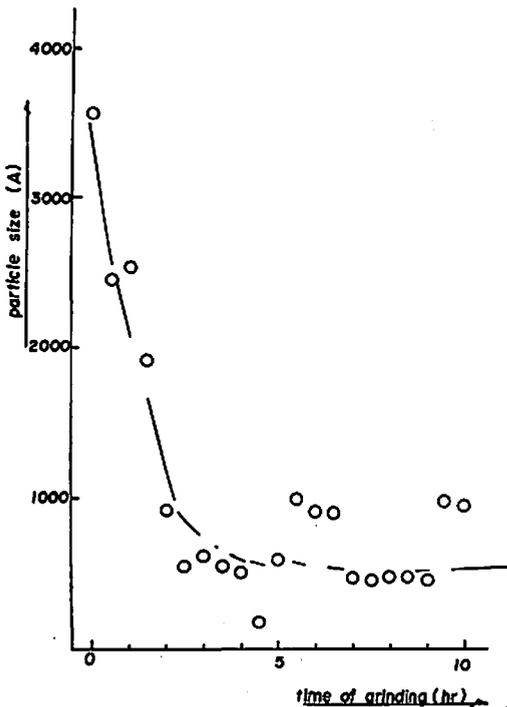


Fig. 1 Relation between particle size and grinding time

追跡し、これから速度定数を求め、摩砕の効果を定量的に検討した。

## 3. 結果

### 3.1. 粒子径および結晶の歪みと摩砕時間の関係

Fig. 1 と 2 に摩砕時間と粒径や結晶の歪（001）面の関係を示す。粒子径は摩砕の進行とともに減少しており、特に摩砕 3 時間までが急激である。それ以後は多少の変動はあるが一定となっている。また歪みの摩砕時間に対する関係も粒径と同様に最初の 3~4 時間まで急増しているが、それ以後はあまり増加の傾向はみられない。

### 3.2. 表面積の摩砕時間に対する変化

Fig. 3 に  $V_2O_5$  の摩砕時間と比表面積の関係を示す。傾向としては摩砕しはじめてから 5 時間ぐらいまでは増加しているが、それ以後はあまり増加の傾向はみられず、むしろ、減少するようである。

摩砕過程において、比表面積を変える要因としては粒子の大きさや形の変化などのいわゆる一次粒子の変化と摩砕された粒子の凝集集合などによる二次粒子の変化にわけられるが本実験では最初の 5 時間ぐらいまでは一次粒子の変化が支配的で、それ以後は二次粒子の成長も同時におこるために、かかる傾向を示すと考えられる。

### 3.3. 湿潤熱と摩砕時間の関係

実験で求まるのは単位重量あたりの湿潤熱であるが、これは表面積と同様の傾向を示す。前にものべたように、湿潤熱は粒子の表面状態に対応するものであるから、単位重量あたりよりも単位面積当りの量を考

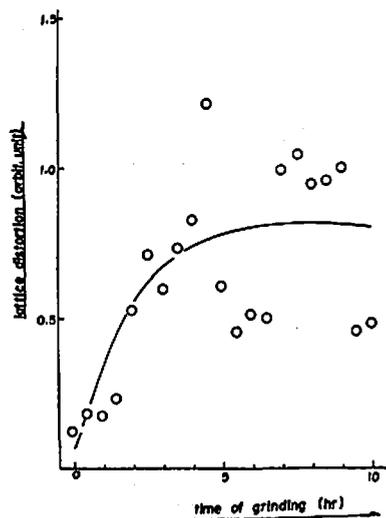


Fig. 2 Relation between lattice distortion and grinding time

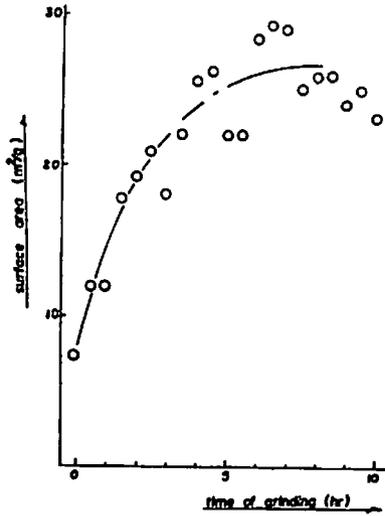


Fig. 3 Relation between specific surface area and grinding time

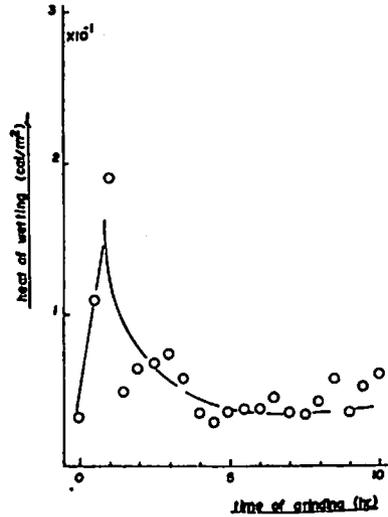


Fig. 4 Relation between heat of wetting per unit area and grinding time

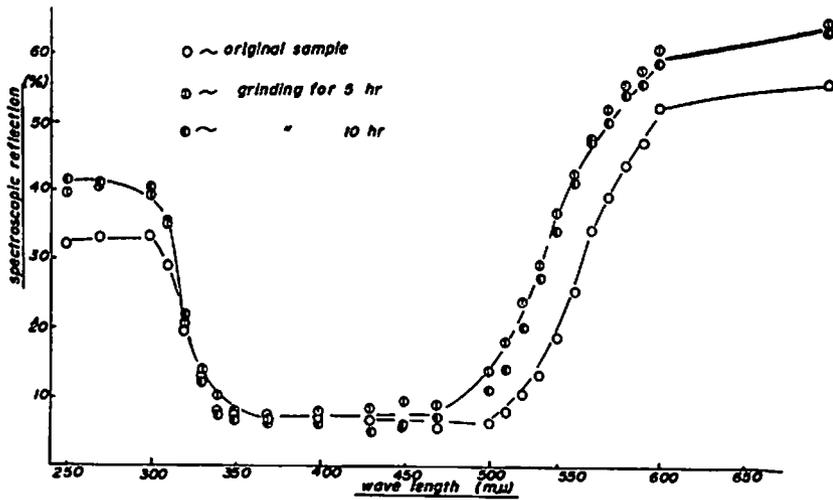


Fig. 5 Relation between spectroscopic reflection and wave length at various grinding times

えるのが適当である。

Fig. 4は単位面積あたりの湿潤熱と摩砕時間の関係を示す。摩砕し始めてから1時間ぐらいまでに急な増加があり、それ以後は摩砕時間とともにゆっくり減少している。傾向として摩砕前の値に近づいていくようである。湿潤熱は表面の自由エネルギーの目安であり、摩砕によって新しく生じた粒子の表面がエネルギー的に高いかどうかを、摩砕前の値と比較して明らかにすることができるが、結果をみると、摩砕しはじめて1時間までは新しく生じた表面はかなり活性のようであるが、更に摩砕が進むと、その表面は摩砕前の表

面状態に戻る傾向がある。

#### 3.4. 分光反射率の測定

Fig. 5にその結果を示す。分光反射率は摩砕時間がことなってもあまり大きな違いが認められなかったのでここでは代表的な例のみを示した。しかし、図から明らかなように、摩砕前の試料と摩砕後の試料については300 mμ以下と500 mμ以上の波長域に反射率の差が認められる。これは摩砕前の試料が橙色がかかった黄色を呈するが摩砕した試料は橙色が少しつつ薄れて、黄色調になることに対応している。色に違いが生じることは酸化亜鉛についても認められており、その

考えを参考にすれば、 $V_2O_5$  の構造欠陥、たとえば格子点のバナジウム原子の不在や格子間の酸素原子の増加など、いわゆる  $V_2O_5$  の構造欠陥と関連していると推測される。

### 3.5. 過安の熱分解におよぼす影響

Fig. 6 に速度定数と摩砕時間の関係を示す。分解曲線は一次反応速度式に良く適合した。図から明らかのように摩砕効果は確かに認められ、摩砕1時間ぐらいで急激な増加があり、それ以後はゆるやかに増加している。また熱天秤を測定した後の  $V_2O_5$  中の5価と4価のバナジウムの化学分析をおこなった所、4価のバナジウムがモル比で5~6%認められた。しかし、摩砕前のものにも同様の結果が得られた。これは、過安の熱分解過程において5価のバナジウムが4価のバナジウムに還元されており、触媒効果と何らかの関連があるようである。

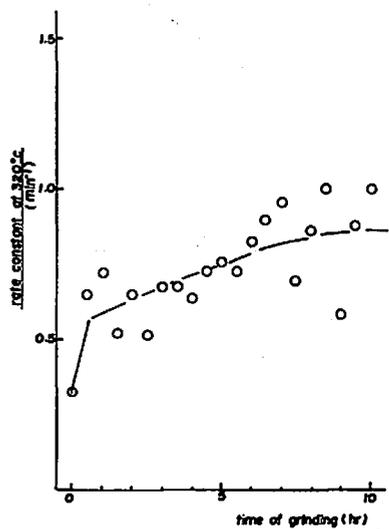


Fig. 6 Relation between rate constant of ammonium perchlorate decomposition at 320°C and grinding time

### 4. 考察

結果のところでは摩砕時間に対する粒子径や比表面積などの相互関係を調べ、摩砕によって  $V_2O_5$  の物理化学的性質に変化が生じることを述べた。

次に  $V_2O_5$  の物理化学的性質相互の関係を考察する。これによって摩砕のエネルギーが粒子の形や大きさの変化に使われる以外に湿潤熱に代表される表面的な性質や結晶の歪みに代表される体積的な性質にどれくらいの影響をもたらしているかを明らかにできる。

Fig. 7 に単位面積当たりの湿潤熱と比表面積の関係を

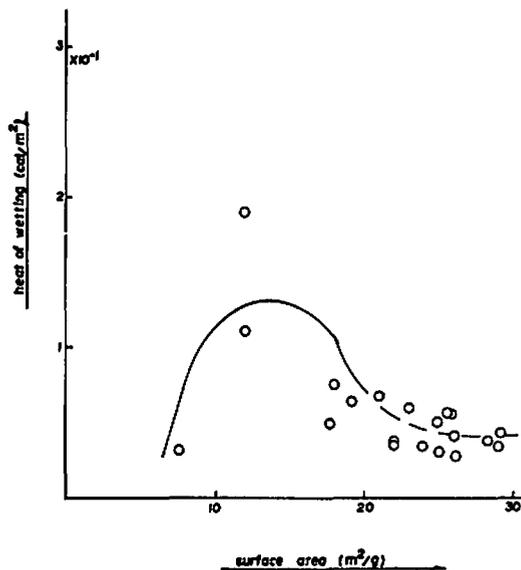


Fig. 7 Relation between specific surface area and heat of wetting per unit area

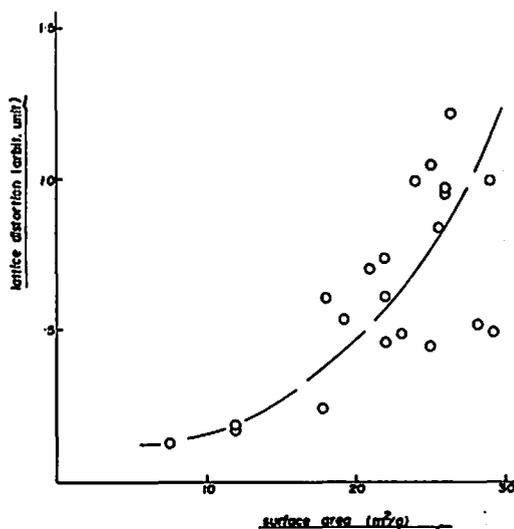


Fig. 8 Relation between specific surface area and lattice distortion

示す。Fig. 4 に対応して摩砕初期に相当する  $15 \text{ m}^2/\text{g}$  の表面積までは急激な増加があり、それ以後は表面積が増加しても湿潤熱は減少の傾向がみられる。

次に Fig. 8 に表面積と結晶の歪みの関係を示す。これによれば表面積の増加とともに結晶の歪みも増加しており、摩砕のエネルギーが一次粒子の形や大きさの変化すなわち表面積の増加に使われるとともに、その一部は結晶の歪みとして貯えられることを示すものと

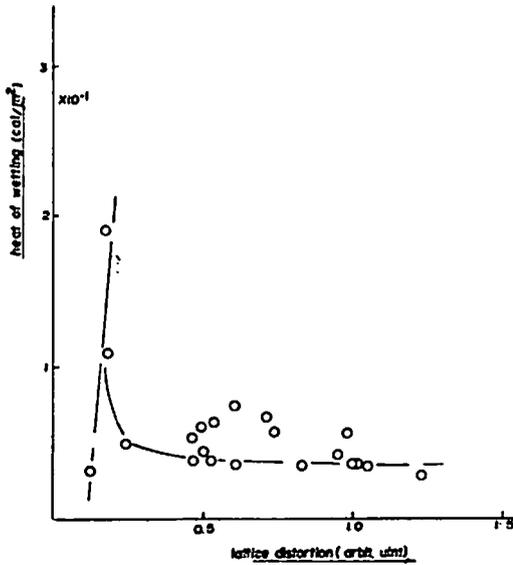


Fig. 9 Relation between heat of wetting per unit area and lattice distortion

考えられる。

Fig. 9は、湿潤熱（単位面積あたり）と結晶の歪みとの関係である。Fig. 7の説明でも述べたように、湿潤熱は摩砕初期に急激に増加し、ここでは結晶の歪みとは比例関係があるが、摩砕が進むと結晶の歪みが増加すると逆に湿潤熱はゆるやかに減少する傾向にある。すなわち摩砕初期においては摩砕のエネルギーは表面積を大きくすることにばかりでなく、結晶の歪みや単位面積当りの湿潤熱の形で貯えられている。摩砕が進むとともに、結晶の歪みには同様の傾向があるが、湿潤熱は減少しており、湿潤熱、いわゆる表面エネルギーは熱などの形で放出されているといえる。

以上をまとめると、摩砕によって粒子の形や大きさの変化もたらされ、いわゆる表面積が大きくなる。

更にそればかりではなく、摩砕される試料の物理化学的な性能にも影響をおよぼし、 $V_2O_5$ の場合、摩砕初期には表面的な性質や体積的な性質の両者に影響を与え摩砕が進むと、表面的な性質はもとに戻る傾向であるが、体積的な性質は更に影響を受けるということが明らかとなった。

次に過安の熱分解におよぼす影響であるが、Fig. 10の(a)に示すように速度定数は表面積に比例して増加している。結晶の歪みは表面積と同様に、摩砕とともに増加するので、結晶の歪みと速度定数の関係は(a)と同様の傾向を示す。速度定数の増加が結晶の歪みによるかどうかをみるために、単位面積あたりの速度定数と結晶の歪みとの関係を図示したのが(b)図であ

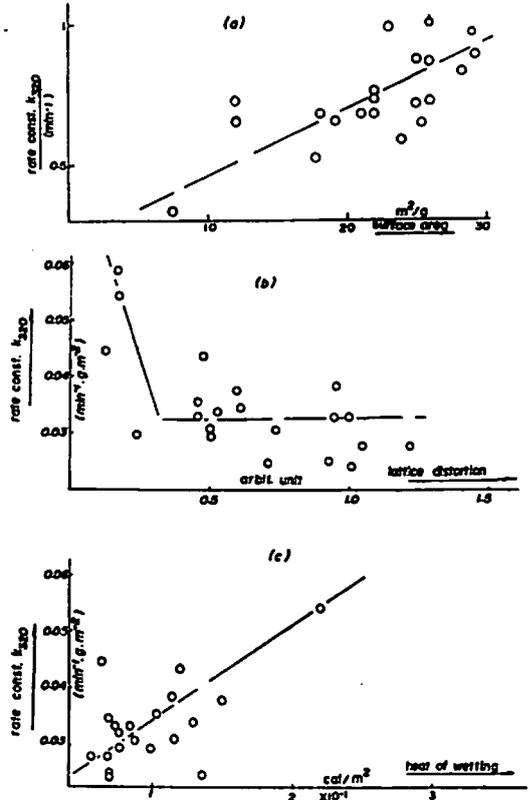


Fig. 10 a) Relation between rate constant and specific surface area  
b) Relation between rate constant per unit surface area and lattice distortion  
c) Relation between rate constant per unit area and heat of wetting per unit area

る。摩砕初期とそれ以後とは極端に異なるが、傾向としては結晶の歪みが大きくなると減少するようである。

一方湿潤熱（単位面積あたり）と単位面積当りの速度定数の関係を(c)図に示す。これによると、速度は湿潤熱の増加とともに増加しており、過安の熱分解は $V_2O_5$ 触媒の表面状態に大きく依存しているようである。

すなわち、 $V_2O_5$ 触媒の過安の熱分解に対する触媒作用は湿潤熱に代表される表面的な性質に依存し、結晶の歪みに代表される体積的な性質にはあまり関係がないようである。

## 5. 結論

$V_2O_5$ を摩砕していけば表面積は増大し、単位面積

あたりの湿潤熱は摩砕初期に急激な増加を示し、摩砕が進むと減少しながら、摩砕前の値に近づく傾向がみられた。また結晶の歪みは摩砕の進行とともに増加している。従って、摩砕のエネルギーは表面積を増大させるばかりではなく、 $V_2O_5$ の物理化学的性質を変化させるためにも使われている。すなわち、摩砕初期にはこのエネルギーは湿潤熱や結晶の歪みや分光反射率などの変化にも使われるが、摩砕が進むと、結晶の歪みの増大に使われるのが支配的となる。

また過安の熱分解に対する触媒効果は速度定数をもとにして考えた場合、摩砕により分解への触媒効果は

明らかに認められ、この促進効果は単に触媒の表面積の増加ばかりでなく、触媒の表面状態(湿潤熱)に帰せられることが判明した。

最後に有益な助言や数々の実験指針を与えて下さった九州工大の長田教授、原助教授に厚く感謝致します。

#### 文 献

- 1) 高橋浩, 梶和男:「粉体の物性と工学」化学同人, 55, (1967)
- 2) 貞広嘉和, 清水清: 材料, 177, 475 (1968)
- 3) W. H. Hall; Proc. Phys. Soc. A62, 741 (1949)

### Effects of grinding on the physico-chemical properties of vanadium pentoxide powder and the thermal decomposition of ammonium perchlorate

by T. Nagaiishi, T. Kaneda, M. Matsumoto and S. Yoshinaga

The effects of grinding process on physico-chemical properties of  $V_2O_5$  powder were studied by means of X-ray diffraction, BET adsorption, spectroscopic reflection and other methods. The catalytic decomposition of ammonium perchlorate containing  $V_2O_5$  as a catalyst was also studied.

The following results were obtained;

1) Specific surface area and lattice distortion of ground  $V_2O_5$  increased with grinding time. Spectroscopic reflection of ground  $V_2O_5$  was slightly different from original one, but not related to grinding time.

The heat of wetting per unit area which is considered to be a measure of surface energy, increased sharply in the early stage of grinding, but gradually decreased with increasing grinding time.

These results show that mechanical energy of grinding worked not only to increase surface area of  $V_2O_5$ , but also to effect physico-chemical properties of  $V_2O_5$ .

2) Thermal decomposition of ammonium perchlorate was observed to be more catalyzed by ground  $V_2O_5$  than by original one.

It was revealed that the catalytic activity of  $V_2O_5$  was ascribed both to increase in surface area of catalyst and to increase in heat of wetting of catalyst.

(Department of Industrial Chemistry of Kyushu Sangyo University, Matsugadai, Higashi-ku, Fukuoka, Japan)