

## 湿式遊星ボールミルにおける溶媒の粉碎と親水性への影響

中島 佑樹\*, 福島 学

### Effect of Solvent on Pulverization and Surface Properties of Powders in Wet Planetary Ball Milling

Yuki Nakashima\* and Manabu Fukushima

Received 27 September 2024; Accepted 5 December 2024

In this study, we investigated how the type of solvent affects powder pulverization and hydrophilicity/hydrophobicity in a wet planetary ball mill. We found that as the viscosity of the solvent increased, the flow of the powder was restricted, improving the pulverization efficiency. The surface properties of the powder were influenced by the ratio of dipole moment to molecular volume. A higher ratio resulted in greater hydrophilicity due to the formation of hydroxyl groups, probably caused by the breaking of surface bonds and the formation of radicals from mechanical energy during grinding. These radicals reacted with water to form hydroxyl groups. However, no increase in hydrophilicity was observed for alcohols with a low ratio, suggesting that hydroxyl groups were not formed and reactions between radicals and alcohols were minimal under these conditions. Further research is needed to investigate this phenomenon.

**Keywords:** Planetary ball milling, Silica, Pulverization, Hydrophilic, Solvent.

#### 1. 緒 言

粉碎は、粉末の微細化を目的として広く利用されている工業プロセスであり、材料の物理的および化学的特性を向上させ、製品の品質を高めるために不可欠なプロセスである。たとえば、医薬品の微粒化により薬効を向上させること[1,2]ができ、セラミックスの微粒化により焼結体の特性を改善することができる[3]。工業的に用いられている代表的な粉体の粉碎プロセスとしては、ボールミル、ビーズミル、ジェットミル、ローラーミルなどが挙げられ、目的とする用途や粒子径に応じて最適な手法が採用される。本研究では、ボールミルの一つである遊星ボールミルに着目した。同手法は、ボールと粉体を含む容器を公転および自転させることで高エネルギーの粉碎が可能であり、微細および均一な粒度分布が得られることが特徴である。さらに、形成される高エネルギー環境により、機械的なエネルギーを化学的な反応に利用するメカノケミカル反応[4,5]を促進することができる。これにより、通常の条件では困難な化学反応を効率的に行うことができ、新材料の合成や特性向上が可能となる。

転動ボールミルにおける溶媒添加では、溶媒の添加量

に依存し、粉体の流動性・流動化性が変化することで、結果として粉碎効率が増加する[6]。その際に添加溶媒が粉碎を促進する効果は分子体積に対する双極子モーメントの比 ( $\mu/V$ ) に依存する。このような溶媒種への依存性は、ほかの論文でも報告されている[7,8]。これは、粉体表面と溶媒との相性に起因しており、ボールミル下で粉体表面に形成された微細なき裂に分子が楔のように吸着することで表面エネルギーが低下し、き裂が進展しやすくなるためである。一方で、本傾向は比較的低エネルギーな転動ボールミルで観測された現象であり、本現象が高エネルギーな遊星ボールミルでも生じるのかを明らかにするのが本研究の目的の一つである。

また、ボールミル環境下では、粉碎・解砕に加え、摩砕が生じることが知られている。摩砕下では、粉体表面の結合が部分的に破断されることでラジカルが発生する。このラジカルは各種反応に利用可能であり、たとえば、大気中で粉体にボールミル処理を施すと大気中の水分と粉体表面との反応により親水基が形成される[9,10]。また、シランカップリング剤とともに粉体を処理することで、改質剤とラジカルまたは水酸基との反応によってボールミル処理のみで表面改質が可能である[11]。ラジカル重合するモノマーと粉体を処理した際には、表面で形成したラジカルを起因としてポリマーの成長が生じ、粉体へのポリマー被覆が可能である[12]。上記は、転動ボールミル下での研究であり、基本的には摩砕によって生じている現象だが、これらの反応は粉碎環境下でも生じる[13,14]。したがって、ボールミルによる発生するラジカ

国立研究開発法人産業技術総合研究所  
(〒463-8560 愛知県名古屋守山区桜坂4-205)  
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology  
(AIST)  
(4-205 Sakurazaka Moriyama-ku, Nagoya, Aichi 463-8560, Japan)  
\* Corresponding Author nakashima-yuki@aist.go.jp

**Table 1** Properties of added solvents

Caption	Solvent	Molecular volume, V [cm <sup>3</sup> /mol]	Dipole moment, $\mu$ [Debye]	Viscosity (20°C) [mPa·s]	$\mu/V$
Water	Water	18.07	1.85	1.00	0.102
EtOH	Ethanol	58.68	1.7	1.17	0.029
BuOH	1-Butanol	91.96	1.8	2.95	0.020
OcOH	1-Octanol	158.37	2.0	8.93	0.013
Hex	Cyclohexane	108.03	0	0.89	0

ルに起因して、表面の化学的な特性が粉碎環境により大きく変化することが想定される。以上より、本研究では湿式粉碎における溶媒種の粉碎と親水性の変化に着目した。

また、本研究では水蒸気吸着を用いて親水性の変化を調査した。水蒸気は極性分子であることから、吸着時には物理吸着以外に、水素結合や静電引力などの化学吸着も作用する。窒素吸着は基本的には物理吸着であることから、窒素吸着と水蒸気吸着との吸着量の差異は粉体の親水性/疎水性に大きく依存する[15]。したがって、両測定結果から BET 比表面積を用いて親水性の変化を評価した。一方で、BET 理論の適用では、表面エネルギーは均一、吸着分子間に相互作用はない、2 層目以上の多層吸着エネルギーは凝縮エネルギーに等しい、という 3 つの仮定がなされている。ここで、シリカ表面への水蒸気吸着は、圧力に対して次のような進行をすると報告されている[16]。低湿度では、水分子が水酸基などに局所的に吸着する。湿度が上昇すると、より多くの水分子が吸着した水分子上に吸着・凝縮する。その後、吸着した水分子が連結することで 2 次元の層が形成される。そのため、水蒸気の吸着は試料表面全体で均一に起こるのではなく、特定の部位から始まり、そこから進行する。したがって、この機構に基づくと、水蒸気吸着においては BET 理論の仮定と異なるため、表面の特性によっては誤差を含むことが想定される。一方で、桑原ら[17]は水蒸気とトルエンの特定相対圧力における吸着量の比からゼオライトの親水性・疎水性を評価している。したがって、本研究では、窒素と水蒸気吸着から計算される BET 比表面積の比に加えて特定相対圧力における水蒸気吸着量に基づいて親水性の変化を評価した。

## 2. 実験方法

### 2.1 水蒸気吸着による親水性・疎水性評価

比表面積が 17.1 m<sup>2</sup>/g の非晶質球状シリカ (SO-C1, アドマテックス株式会社) を使用し実験を行った。原料粉体を所定温度 (600, 700, 800, 900, 1000, 1100°C) で 2 時間焼成し表面の水酸基量を調整した。得られた粉末を 200°C の減圧下で 2 時間乾燥させ、ガス吸着装置 (BELSORP MAX X, MicrotracBEL Corp.) により評価した。窒素吸着は、-196°C の液体窒素中で評価し、水蒸気吸着は、25°C の恒温浴槽内で測定した。

### 2.2 湿式遊星ボールミルの粉碎・粉体表面への影響

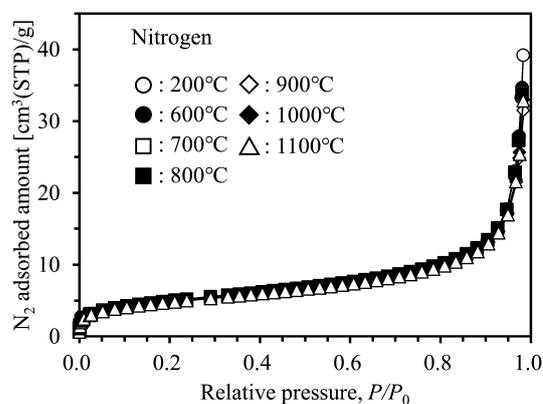
前項では吸着量を増大させ安定した結果を得るために

粒子径の小さなシリカを使用した。本項ではより粉碎されやすい粗大な粒子を選定した。比表面積が 3.49 m<sup>2</sup>/g の非晶質球状シリカ (SO-C5, アドマテックス株式会社) を使用し実験を行った。250 ml の窒化ケイ素容器に 40 g のシリカ粉末と 250 g の φ5mm 窒化ケイ素ボール、そして 50 mL の各種溶媒を添加した。Table 1 に使用した溶媒の分子容積、双極子モーメント、それらの比と粘度を示す。遊星ボールミルは回転速度 250 rpm で実施し、粉碎時間は 15, 30, 60 分行った。混合後、遠心分離により粉体を取り出し、余剰の吸着溶媒の除去および乾燥時の凝集を抑制するためエタノール洗浄を行った。また、比較のため、溶媒を添加せず乾式でも同様の処理にて粉碎を行った。得られた粉末の比表面積は窒素ガスをを用いた BET 法により評価し、親水性は水蒸気を用いて評価した。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 水蒸気吸着による親水性・疎水性評価

得られた粉末の窒素吸着等温線を Fig. 1 に示す。窒素吸着等温線はすべての試料で II 型の吸着等温線を示しており、無孔性の材料であることが示された[18]。また、窒素吸着等温線はいずれの試料でも重なっていることから、本条件においては焼成によるネック成長などの比表面積に影響する大きな構造変化がないと考えられる。Fig. 2 に水蒸気吸着等温線を示す。水蒸気吸着等温線はいずれの試料も吸着質との相互作用が低いことを示す III 型の吸着等温線が得られた。また、吸着等温線は焼成温度に影響を受け、焼成温度の上昇に伴い吸着量が減少している。これは、焼成により表面の親水性が低下してい



**Fig. 1** N<sub>2</sub> adsorption isotherms of the silica particles heated at various temperatures

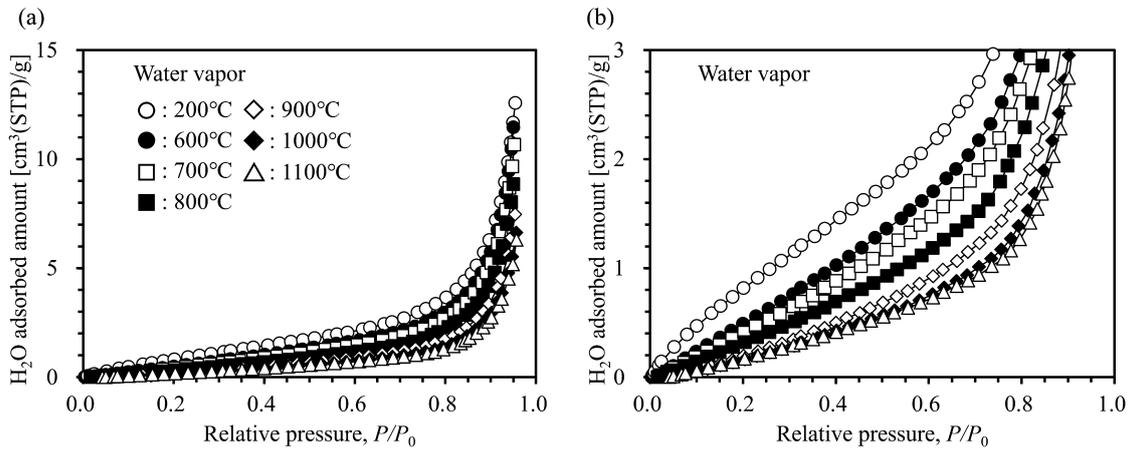


Fig. 2 (a) Water vapor adsorption isotherms of the silica particles heated at various temperatures, and (b) enlarged figure

ることを示しており、次式により親水性である水酸基同士が反応しシロキサン結合を形成しているためだと考えられる[19,20]。

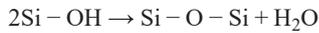


Fig. 3 に各吸着等温線から計算された BET 比表面積とその比を示す。窒素の吸着等温線 (Fig. 1) から得られた比表面積はわずかな変動があるものの、焼成温度に対する明確な変動は得られず、その値は  $17.1 \text{ m}^2/\text{g}$  と  $17.7 \text{ m}^2/\text{g}$  の間で変動した。したがって、検討温度においてはシリカの粒子径は変化していないと考えられる。また、水蒸気の吸着等温線 (Fig. 2) から得られた比表面積は窒素吸着より得られた値より低い値を示し、未焼成の試料が  $3.8 \text{ m}^2/\text{g}$  であったのに対し、 $1100^\circ\text{C}$  の焼成で  $2.7 \text{ m}^2/\text{g}$  へと比表面積が減少した。しかしながら、この傾向に関しては水蒸気吸着の機構と BET 理論の原理から優位な差であるかどうかは不明である。一方で、水蒸気吸着と窒素吸着の比はいずれの試料でも 0.2 程度と低い値を示しており、疎水性の表面であることは明らかである。今回原料として用いた SO-C1 は金属粉末の爆燃現象を利用して作製されたシリカである。そのため、液相法などにより作製されたシリカと比較し、表面に形成される水酸基は少なくなることが想定される。これに基づく、水蒸気吸着と窒素吸着の比が 0.2 と低い値を示すことは妥当である。しかしながら、前述のように本試料の水蒸気吸着においては BET 理論の仮定と異なるため、親水性をより正確に評価するために、単位面積あたりの吸着水分子数を以下の Eq. (1) を用いて算出した。

$$\Gamma = q_{\text{H}_2\text{O}} / V_{\text{H}_2\text{O}} \times N_A / S_{\text{BET}} \times 10^{-18} \quad (1)$$

ここで、 $\Gamma$  は単位面積あたりの吸着水分子数 [ $\text{nm}^{-2}$ ]、 $q_{\text{H}_2\text{O}}$  は特定の圧力 (Fig. 2 の  $P/P_0 = 0.2$ ) で吸着した水の量 [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ]、 $V_{\text{H}_2\text{O}}$  は水蒸気の実体積 ( $22414 \text{ mol}/\text{cm}^3$ )、 $N_A$  はアボガドロ定数 ( $6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ )、 $S_{\text{BET}}$  は窒素吸着から計算した比表面積 (Fig. 3) である。Fig. 4 に Eq. (1) により得られた処理温度に対する水分子の吸着数を示す。水分子の吸着数は焼成温度の向上に伴い  $900^\circ\text{C}$  まで減少

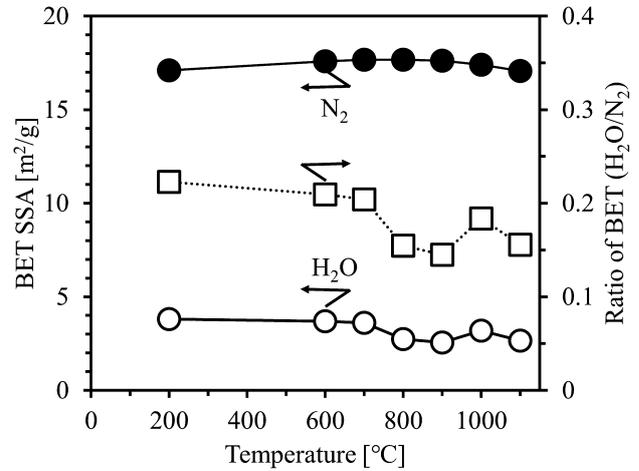


Fig. 3 Specific surface area calculated from  $\text{N}_2$  and water vapor adsorption isotherms of the silica particles heated at various temperatures and their ratio

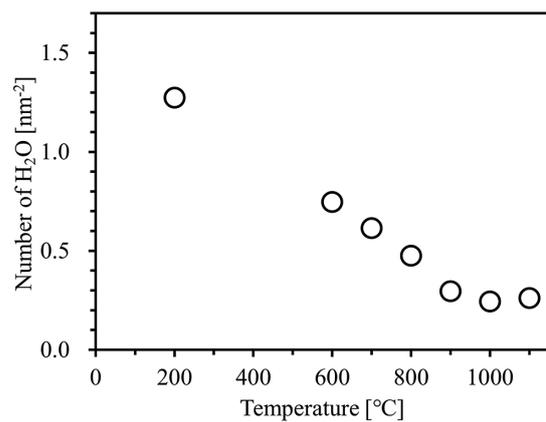


Fig. 4 Number of adsorbed  $\text{H}_2\text{O}$  of the silica particles heated at various temperatures

し、その後、一定の値を示している。これは、前述のようにシラノール基間の反応でシロキサンが形成し、徐々に親水性が低下していることを示している[19,20]。したがって、表面の水酸基が処理温度の増大に伴い減少し、

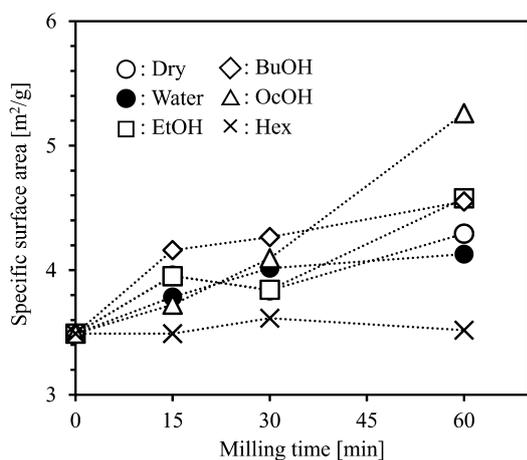


Fig. 5 Specific surface area of the silica particles ball-milled with various solvents

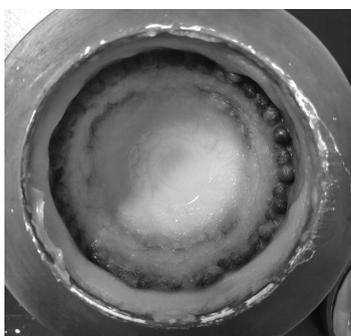


Fig. 6 Outer photo of the ball-milled silica particles with cyclohexane

シラノール基の数が少なくなった段階（900°C）で隣接するシラノール基間の距離が十分に離れ、反応が進行しなくなることで、焼成温度に対して吸着水量が減少しなくなったと考えられる。このように、Eq. (1)により親水性の変化を抽出可能であることが明らかとなったため、以降の研究においては同様の手法にて表面性状の変化を調査した。

### 3.2 湿式遊星ボールミルの粉砕・粉体表面への影響

Fig. 5に各溶媒で遊星ボールミルした試料の窒素吸着から得られた比表面積を示す。原料粉体の比表面積は3.49 m<sup>2</sup>/gであり、溶媒種により処理後の比表面積は変化し、基本的な傾向として処理時間が增大すると比表面積は大きくなった。60分処理後の比表面積で比較すると1-オクタノール中で粉砕がもっとも進行し、その比表面積は5.26 m<sup>2</sup>/gであった。エタノールと1-ブタノールはほぼ同様の粉砕度であり、比表面積は4.58 m<sup>2</sup>/gと4.55 m<sup>2</sup>/gを示した。また、水中では粉砕はほかの溶媒と比較し穏やかであり、比表面積は4.12 m<sup>2</sup>/gとわずかに粉砕が進行した。溶媒を添加しない乾式処理で得られた粉体は4.29 m<sup>2</sup>/gの比表面積を示した。一方で、シクロヘキサンで処理した粉体は処理前後で比表面積の変化はなく、60分の処理後も3.52 m<sup>2</sup>/gであり、粉砕が生じていないことが示された。シクロヘキサンをを用いて湿式処理した後の

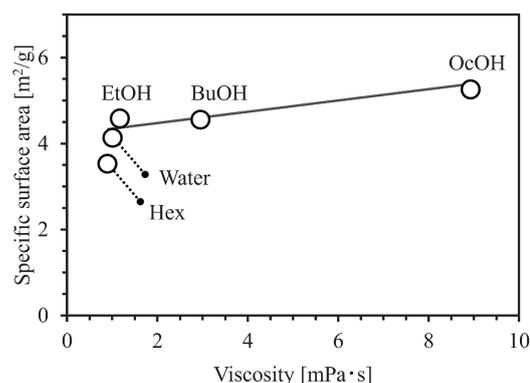


Fig. 7 Relationship between solvent viscosity and specific surface area of the silica particles ball-milled for 60 min

ポット内の外観写真を Fig. 6 に示す。ほかの溶媒では、処理後の試料はスラリーの外観を要していたが、シクロヘキサンでは見かけ上、溶媒が減少し、湿潤したような粉体状態を示していた。これは、Table 1 に示すようにシクロヘキサンは極性を有しないことから、シリカ粉体との相互作用がほぼないことに起因すると推察される。したがって、処理中にシリカ粒子が凝集体を形成し、その内部に液体が保持されることで Fig. 5 に示す湿潤状態を呈したと考えられる。また、窒化ケイ素ボールは内壁に付着していたことから、遊星ボールミル中にもボールの動きが制限されていた可能性がある。したがって、シクロヘキサンではほかの溶媒と異なり、機械的なエネルギーが粉体に印加され辛く、粉砕が進行しなかったと考えられる。Fig. 7 に 60 分処理した粉体と溶媒の粘度との関係を示す。おおまかな傾向として、粘度の上昇に伴い比表面積が増大することが示された。この傾向は転動ボールミル環境下で得られた結果と反する[6]。同論文では、エタノールの添加量を調整することで、スラリーの粘度を変化させており、低粒子濃度スラリーで粉砕効率が高くなることを示した。転動ボールミルにおける主な粉砕機構は、ボールが落下する際に生じる衝撃力であり、その衝撃により体積粉砕が進行する。その際に、低粒子濃度スラリーではスラリー内の粉体濃度が低減するため、衝撃範囲内の粉体量が少なくなり、結果として1粉体あたりに効率的にエネルギーが伝達することで粉砕が効率よく進行した。一方で、遊星ボールミルにおける粉砕は、ポットが自転と公転する二重の回転運動により、ボールの運動が非常に複雑になり、それらが合わさることで非常に大きな衝突エネルギー（コリオリの力）が生じる。その結果、粉体との衝突が複雑な方向から発生し、衝突エネルギーが増加する。したがって、基本的に転動ボールミルと比較すると遊星ボールミルの方がより大きな衝突エネルギーが粉体に印加される。そのため、衝撃範囲内の粉体量に大きく依存せず、粉砕が進行すると考えられる。また、スラリー中の粉体はボールの接近に伴い生じる溶媒の排斥流れによって容易に衝撃範囲内から移動し[21]、衝撃範囲内における粉体が存在する確率が減少することが想定される。一方で、高粘性溶媒中であれば、

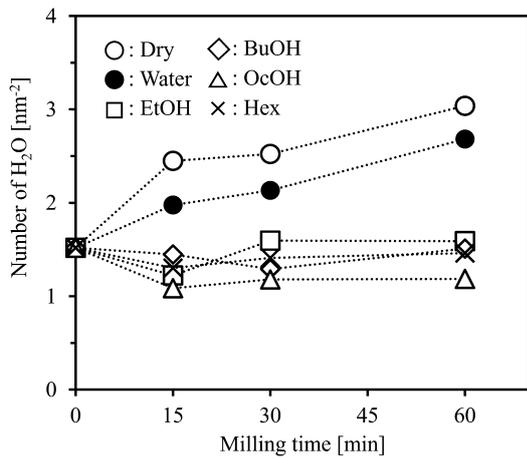


Fig. 8 Number of adsorbed H<sub>2</sub>O of the silica particles ball-milled with various solvents

ボールの衝突速度が減少するとともに粉体の排斥流れへの追従性が低下するため、衝撃範囲内における粉体の存在確率が增大すると考えられる。結果として、Fig. 7に示したように溶媒粘度の増大に伴い、得られる粉体の比表面積が上昇した。一方で、15分や30分など短時間で遊星ボールミル処理では、上記の傾向とは一致していない。これらは、粒子分散に影響する溶媒と粉体との濡れ性や遊星ボールミル中に変動するスラリー粘度に起因すると考えられる。この現象の理解は本論文では限定的であるが、次の研究でその詳細を明らかにすることが課題とされる。

Fig. 8に各溶媒で遊星ボールミルにより処理した試料の相対圧力0.2における水蒸気分子吸着量を示す。水蒸気分子吸着量は溶媒種に大きく影響を受け、乾式と水中では処理時間の増大に伴い吸着量が增大した。一方、そのほかの溶媒中では吸着量はほぼ変化せず、初期粉体と同様の値またはわずかに低い値を示した。乾式ボールミル環境下では、表面摩擦により粉体表面でラジカルが形成する[22]。発生したラジカルは非常に高活性であるため、表面吸着水または大気中の水蒸気と反応し水酸基が形成される[10]。また、粉碎環境下では粉碎により形成される新生面も同様の機構にて水酸基が形成される[14]。水酸基は水蒸気の吸着起点となるため、水蒸気吸着量に大きく影響し、結果として乾式と水中で処理時間の増大に伴い水の吸着量が增大した。しかしながら、アルコールにおいては、シリカの表面が溶媒によって覆われるため、水との反応は乾式や水中と比較すると抑制される。結果として、水の吸着量は増大せず、ほぼ変化がなかったと考えられる。Fig. 9に60分処理した粉体の水蒸気吸着量と溶媒の $\mu/V$ との関係を示す。ここで、 $\mu/V$ は極性と分子容積との比であり、その値が高いほど粉体表面と分子とが近接しやすいことを示している。水蒸気吸着量はシクロヘキサンを除き、 $\mu/V$ が大きいほど増大している。シクロヘキサンに関しては、Fig. 5に示されているように、粉碎が進行しておらず粉体に対して機械的なエネルギーが加わっていないため、水蒸気吸着量は原料粉

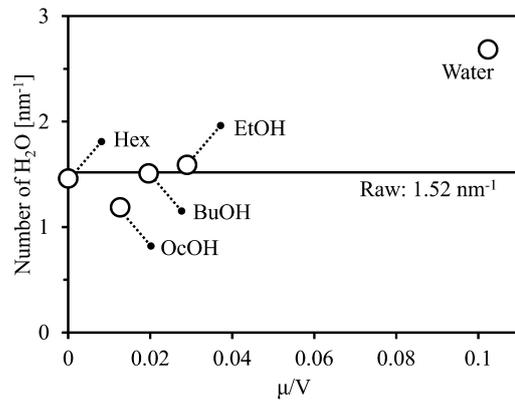


Fig. 9 Relationship between  $\mu/V$  of the solvent and number of adsorbed H<sub>2</sub>O of the silica particles ball-milled for 60 min

体 (1.52 nm<sup>-1</sup>) とほぼ変わらない値 (1.46 nm<sup>-1</sup>) を示していると考えられる。エタノール処理後の粉体の水蒸気吸着量は 1.59 nm<sup>-1</sup> であり、原料粉体よりもわずかに高い値を示した。1-ブタノールは 1.51 nm<sup>-1</sup> でほぼ変わらない値を示し、1-オクタノールは 1.19 nm<sup>-1</sup> を示した。エタノールでわずかに水蒸気吸着が上昇しているのは、エタノール中への水の混和に影響していると考えられる。アルコールと水との混和は、アルコールの炭素鎖の長さや極性のバランスによって決定される。短い炭素鎖 (エタノール) は疎水性が弱く、極性の高いヒドロキシル基が水と強く相互作用できるため、完全に混和する。一方、炭素鎖が長くなる (1-ブタノール、1-オクタノール) と、疎水性の影響が強くなる影響で、水と相互作用する能力が弱まるため、混和性が低下する。そのため、エタノールでは微量に混和した大気中の水分や元々含まれる 0.5% の水によって、シラノール基が形成された可能性がある。しかしながら、乾式や水中と比較すると表面と反応できる水分子は限られるため、親水性は大きくは変化しなかったと考えられる。1-オクタノールでは、原料よりも親水性が低下している。これは、二つの要因が考えられる。一つ目は、粉碎に伴う新生面の形成である。Fig. 6に示すように1-オクタノール中では粉体の粉碎がほかの溶媒よりも進行しており、多くの新生面が形成されている。新生面は非常に大きなエネルギーを有しており、水が存在する場合には多量の水酸基が新生面上に形成される。しかしながら、1-オクタノール中では水がほぼ存在していないことから、形成される水酸基量が限定され、結果として得られる粉体の親水性は初期原料と比較し低くなる。二つ目は、1-オクタノールとシリカ表面との反応に伴う、シリカ表面での炭素鎖の形成であるが、Fig. 8に示すように親水性の変化に時間依存性がほぼなく15分以降はほぼ一定の値である。したがって、本処理条件では少なくとも水中や乾式処理中に観測されたような処理時間に比例するような反応は進行していないと推察される。しかしながら、より粉碎が生じる条件などでは摩擦や新生面形成によって優位に炭素鎖が形成される可能性もあるため、その調査は今後の検討課題である。

#### 4. 結 言

本研究では、湿式遊星ボールミルにおける溶媒種が粉体の粉碎や親水性・疎水性に与える影響に関して調査した。その結果、溶媒の粘度が増大すると、溶媒の流れに伴う粉体の移動が抑制され、衝撃範囲内での粉体の存在確率が増大することで粉碎効率が向上した。また、粉体の表面性状は分子体積に対する双極子モーメントの比に依存し、その比が大きいほど水酸基形成に伴い親水性が増大した。これは、粉碎環境下で生じた機械的エネルギー

による表面結合の破断や新生面形成に伴うラジカル形成に起因しており、ラジカルと水とが反応することにより多量の水酸基が粉体表面に形成したと考えられる。一方で、その比が小さいアルコールなどでは、親水性の向上は観測されずほぼ一定の値を示した。この原因の解明に関しては、更なる研究が不可欠ではあるが、少なくとも水中で生じたような水酸基の形成はなく、アルコールとラジカルとの反応も今回の検討条件では積極的に生じていないと推察される。

#### References

- [1] V. B. Patravale, A. A. Date, R. M. Kulkarni, Nanosuspensions: A promising drug delivery strategy, *J. Pharm. Pharmacol.* 56 (2010) 827–840. <https://doi.org/10.1211/0022357023691>.
- [2] E. Merisko-Liversidge, G. G. Liversidge, Nanosizing for oral and parenteral drug delivery: A perspective on formulating poorly-water soluble compounds using wet media milling technology, *Adv. Drug Deliv. Rev.* 63 (2011) 427–440. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2010.12.007>.
- [3] J. Hojo, Ceramics powder processing: Design of particle structure toward development of sintered texture and functions, *J. Japan Soc. Powder Powder Metall.* 63 (2016) 801–810. <https://doi.org/10.2497/jjspm.63.801>.
- [4] L. Takacs, The historical development of mechanochemistry, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 7649–7659. <https://doi.org/10.1039/c2cs35442j>.
- [5] C. Suryanarayana, Mechanical alloying and milling, *Prog. Mater. Sci.* 46 (2001) 1–184. [https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(99\)00010-9](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(99)00010-9).
- [6] Y. Nakashima, M. Fukushima, Y. Zhou, H. Hyuga, Effects of powder-liquid states on the grinding efficiency of silica particles by rotating ball milling, *J. Ceram. Soc. Japan* 130 (2022) 723–730. <https://doi.org/10.2109/jcersj.2.22038>.
- [7] T. Kubo, T. Miyazaki, Mechanochemistry on inorganic materials, *Kogyo Kagaku Zasshi* 71 (1968) 1301–1309.
- [8] M. Hasegawa, M. Kimata, M. Shimane, T. Shoji, M. Tsuruta, The effect of liquid additives on dry ultrafine grinding of quartz, *Powder Technol.* 114 (2001) 145–151. [https://doi.org/10.1016/S0032-5910\(00\)00290-4](https://doi.org/10.1016/S0032-5910(00)00290-4).
- [9] Y. Nakashima, H. Razavi-Khosroshahi, C. Takai, M. Fuji, Non-firing ceramics: Activation of silica powder surface for achieving high-density solidified bodies, *Adv. Powder Technol.* 29 (2018) 1900–1903. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2018.04.029>.
- [10] Y. Nakashima, H. Razavi-Khosroshahi, C. Takai, M. Fuji, Non-firing ceramics: Effect of adsorbed water on surface activation of silica powder via ball milling treatment, *Adv. Powder Technol.* 30 (2019) 1160–1164. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2019.03.011>.
- [11] Y. Nakashima, M. Fukushima, H. Hyuga, Surface modification of silica powder by mild ball milling, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 652 (2022) 129828. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.129828>.
- [12] Y. Nakashima, Polymer coating technique using surface-forming radicals, *Hosokawa Powder Technology Foundation Annual Report* 31 (2023) 117–121. <https://doi.org/10.14356/hptf.21117>.
- [13] M. Kimata, Hunsai surudake de polymer coating, *Chemistry and Education* 66 (2018) 228–231.
- [14] Y. Nakashima, H. Razavi-Khosroshahi, H. Ishida, C. Takai, M. Fuji, Non-firing ceramics: Activation of silica powder surface by a planetary ball milling, *Adv. Powder Technol.* 30 (2019) 461–465. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2018.11.025>.
- [15] M. Chikazawa, T. Takei, Surface chemistry of powder particles and adhesion phenomenon, *Bull. Soc. Sea Water Sci., Jpn.* 41 (1987) 168–180. [https://www.jstage.jst.go.jp/article/swsj1965/41/4/41\\_168/\\_article/-char/ja](https://www.jstage.jst.go.jp/article/swsj1965/41/4/41_168/_article/-char/ja).
- [16] A. Kawamura, S. Ueno, C. Takai, T. Takei, H. Razavi-Khosroshahi, M. Fuji, Effect of steric hindrance on surface wettability of fine silica powder modified by n- or t-butyl alcohol, *Adv. Powder Technol.* 28 (2017) 2488–2495. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2017.06.009>.
- [17] Y. Kuwahara, J. Aoyama, K. Miyakubo, T. Eguchi, T. Kamegawa, K. Mori, H. Yamashita, TiO<sub>2</sub> photocatalyst for degradation of organic compounds in water and air supported on highly hydrophobic FAU zeolite: Structural, sorptive, and photocatalytic studies, *J. Catal.* 285 (2012) 223–234. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.09.031>.
- [18] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. Haul, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity, *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603–619. <https://doi.org/10.1351/pac198557040603>.
- [19] G. J. Young, Interaction of water vapor with silica surfaces, *J. Colloid Sci.* 13 (1958) 67–85. [https://doi.org/10.1016/0095-8522\(58\)90010-2](https://doi.org/10.1016/0095-8522(58)90010-2).
- [20] M. Fuji, M. Chikazawa, Reactivity to water and alcohol of siloxane formed by heat-treatment on silica powder surface., *J. Soc. Powder Technol., Japan* 37 (2000) 19–25. <https://doi.org/10.4164/sptj.37.19>.
- [21] K. Kushimoto, S. Ishihara, J. Kano, Analysis for behavior of particles to be ground between grinding balls in wet ball milling, *J. Japan Soc. Powder Powder Metall.* 65 (2018) 664–672. <https://doi.org/10.2497/jjspm.65.664>.
- [22] K. Ishii, T. Sato, M. Fuji, Simulation technologies related to the process design of non-firing solidified ceramics, *J. Japan Soc. Powder Powder Metall.* 71 (2024) 361–367. <https://doi.org/10.2497/jjspm.24-00027>.