研 究

新しいエネルギー集中型媒体ミルによる ZnO-TiO₂ 系化合物粉末のメカノケミカル合成佐藤 友章^{☆1}, 丹野 浩一^{☆2}, 浅田 格^{☆1}, 武田 光博^{☆1}^{☆1} 宮城工業高等専門学校 材料工学科, 〒981-1239 名取市愛島塩手字野田山 48.^{☆2} 一関工業高等専門学校, 〒021-8511 一関市萩荘字高梨.Mechano-chemical Synthesis of Compound Powders in ZnO-TiO₂ System
by a New High Intensive Ball MillTomoaki Satoh^{☆1}, Koichi Tanno^{☆2}, Kaku Asada^{☆1} and Mitsuhiro Takeda^{☆1}^{☆1} Miyagi National College of Technology, Department of Material and Engineering Science,
48 Nodayama, Shiode, Medhishima, Natori 981-1239.^{☆2} Ichinoseki National College of technology, Hagisho Aza Takanashi, Ichinoseki 021-8511.

Received September 2, 2005

SYNOPSIS

Mechano-chemical (MC) synthesis of photocatalyst compound powders in ZnO-TiO₂ system was carried out by a new high energy ball mill with functions of the powder layer formation onto inner wall of revolving vessel and the intensive impact of medium ball on the layer. Crystal grown of compound zinc titanate in MC treatment, shown in XRD patterns, was different with inner diameter of revolving vessel and inclined angle of "guide vane". Higher diffraction peaks and narrower half width of compound ZnTiO₃ powders synthesized in MC treatment were obtained over 20 h of treatment time, compared to that by a planetary ball mill. Furthermore, the high intensive mill is capable to obtain higher yield of MC treated powders.

KEY WORDS

high intensive mill, milling, mechano-chemical synthesis, photocatalyst, guide vane

1 緒 言

近年、急速に微粉体製造ならびに粒子加工技術に対する関心が高まってきており、固相法についてもミクロンサイズからナノサイズへの微粉碎や粒子内組織のナノサイズ化が可能な装置の開発が行われている。さらに新材料創製のキープロセスとして注目されているメカニカルアロイング(MA)やメカノケミストリー(MC)を用いた合成研究も盛んに行なわれている。環境材料を対象としたメカノケミカル合成の研究としては、光触媒の代表例である二酸化チタン(TiO₂)を系とした報告¹⁻¹⁴⁾があり、低温合成や焼結性、ガスセンシング、光触媒などの諸特性の向上を目的として様々な試みがなされている。

微粉碎やメカニカルアロイング、ならびにメカノケミカル反応などの粉体処理装置にはコストパフォーマンスにつながる高速化、量産化、構造単純化、それに材料特性の大きな支配要因となる高純度化、粒子径の均一化などが求められるが、これら諸条件を満足する粉末処理装置は見当たらず、処理粉末の実用例はほとんど見られないのが現状である。これらの背景をもとに、我々は高速媒体ミルである遊星ボールミルなどに比べて、高速かつ高純度に微粉碎し、Ni-Al系のメカニカ

ルアロイング処理においても不純物の混入や粉末回収量などすべての点で上回る新しいエネルギー集中型媒体ミルを開発してきた¹⁵⁾。

本報告では、この開発ミルを用いて環境触媒材料である酸化亜鉛-二酸化チタン系化合物粉末のメカノケミカル処理を試み、装置条件と結晶化挙動の関係および本装置によるメカノケミカル合成の可能性について検討する。

2 エネルギー集中型ミルの基本原理¹⁵⁾

開発装置の粉末処理機構の概念図をFig.1に示す。装置主要部は、回転する円筒容器とその内部に固定(または回転)するガイドベーンを設けた単純な構造になっている。この容器は縦型(回転軸が垂直の場合に縦型)、横型(回転軸が水平の場合に横型)いずれにも配置でき、状況に応じて乾式・湿式処理できることも特徴のひとつである。この処理容器の中に媒体ボールと試料粉末を投入し容器を回転させる。媒体ボールと粉体は、容器底部や側壁との摩擦により回転による遠心力を受け、容器内壁部に移動し壁面に押しつけられ回転に伴い移動する。同伴移動する粉体と媒体ボールはガイドベーン(図

Fig.1 Schematic illustration of high intensive ball mill.

中 A 点) によってその運動方向を変えられ、媒体ボールは図中 B 点に向かい打ち出される。粉体は媒体ボールと同じ方向に飛散するが、一部はガイドベーンと容器内壁とのクリアランスを通過し、容器内壁には粉体層が形成される。変向方向はガイドベーンの角度によって自由に変わることができる。

本装置の特徴は、媒体ボールを 1 点に集中させ媒体の運動エネルギーを効率的に粉体粒子に付与して粉碎効率を高めることと、回転容器内壁に粉体層を形成させることによって容器と媒体あるいは粉体粒子との接触を軽減し、容器からの不純物介入を防止する点にある。

3 実験方法

メカノケミカル合成の対象粉末としては、半導体光触媒である酸化亜鉛 (ZnO) と二酸化チタン (TiO₂) の化合物である、ZnTiO₃, Zn₂TiO₄, Zn₂Ti₃O₈ 系とした。二酸化チタンは光半導体触媒材料の代表とする素材で、一方、酸化亜鉛は同じ光半導体触媒の一種であるが、自己劣化 (光溶解) するという欠点を有している素材である。それぞれ化合物にすることで、自己劣化現象が生じることなくバンドギャップのワイド化を初めとしてさまざまな特性が期待され、NO, CO, アルコールなどのガスセンサーや誘電材料としてのマイクロウェーブ共振器、インク顔料、などへの応用が検討されている素材である¹¹⁾。

原料粉末として、平均粒子径 1 μm 以下の酸化亜鉛粉末とア

ナターゼ型二酸化チタン (共に、純度 99% 以上、高純度化学研究所製) を用いた。Zn と Ti を所定の化合物組成となる比率で合計 100 g 準備し、乳鉢で混合したものを原料粉とした。その原料粉と φ 8 mm のジルコニアボール 200 g を反応槽に投入し、13.3 Hz (800 rpm), 1.44 × 10⁵ s (40 h) まで大気中で処理を行った。使用した反応処理装置は、処理機構は同じであるが、容器内径とガイドベーンのすくい角がそれぞれ異なった 3 台を使用した。なお、開発装置のガイドベーンのすくい角度の影響については、45°で粒子径が最小になることが実験的に確認されており¹⁵⁾、また、シミュレーションの結果からもその角度付近で媒体ボールの衝突エネルギーが最大となる結果が得られている。開発ミルの装置条件をまとめたものを Table 1 に示す。また、比較のため遊星型ボールミル (P-6, Fritsch 製、容器容量 0.4 dm³) による処理実験も行った。

処理終了後の粉末を種々の温度で大気中の熱処理を行い X 線回折 (XRD) による結晶相の同定を行った。また、処理中 1.08, 3.6, 7.2, 10.8 × 10⁴ s (3 h, 10 h, 20 h, 30 h) で粉末回収も行い、未加熱試料についても XRD 測定を行なった。

4 実験結果および考察

回転容器内径が 150 mm、ガイドベーンのすくい角が 45°を有する開発試験機 E1 を用いて、化合物組成で ZnTiO₃, Zn₂TiO₄, Zn₂Ti₃O₈ となるよう 50 mol% ZnO-TiO₂, 66.6 mol% ZnO-TiO₂ ならびに 40 mol% ZnO-TiO₂ の各組成において処理したときの XRD パターンの変化を Fig.2 に示す。いずれの組成においても、3 h の処理時間では原料粉末の ZnO および TiO₂ の鋭い回折ピークが見られ、時間とともにピーク強度が次第に弱くなり、原料粉末の結晶性が低下してくる結果が得られた。40 h の処理時間において、(b), (c) の各組成については化合物の合成は確認されなかったが、(a) の 50 mol% ZnO-TiO₂ 系については、回折角 2θ = 35°付近でペロブスカイト型化合物である ZnTiO₃ の非常に小さなピークが観測された。

各組成において、40 h 処理した粉末を各温度で熱処理したときの XRD パターンの変化を Fig.3 に示す。50 mol% ZnO-TiO₂ 系の Fig.3 (a) では、熱処理温度とともに化合物 ZnTiO₃ のピークが強くなり、700°C の熱処理において ZnTiO₃ のほぼ単相状態となった。一方、(b) の 66.6 mol% ZnO-TiO₂ 系では、500°C の熱処理で中間相である ZnTiO₃ が出現し、700°C において一

Table 1 Apparatus conditions of high intensive ball mills prepared for MC treatment.

Apparatus No.	Inner diameter of revolving vessel [mm]	Effective depth of revolving vessel [mm]	Effective volume [dm ³]	Inclined angle of guide vane [deg]
E1	150	50	0.885	45
E2	200	50	1.57	35
M3	170	25	0.567	45

Fig.2 Changes in XRD patterns on treatment time for (a) 50mol% ZnO-TiO₂, (b) 66.6mol% ZnO-TiO₂, and (c) 40mol% ZnO-TiO₂ powders. Mechano-chemical treatment was implemented by apparatus E1, which had 150 mm of inner diameter of revolving vessel and 45° of inclined angle of guide vane.

Fig.3 Changes in XRD patterns of zinc titanate powders treated for 40 hours and subsequent heating; (a) 5mol% ZnO-TiO₂, (b) 66.6mol% ZnO-TiO₂, and (c) 40mol% ZnO-TiO₂ powders. The apparatus conditions were the same as in Fig. 2.

部 Zn_2TiO_4 のピークが見られ、800°Cの熱処理で結晶性の良い Zn_2TiO_4 化合物のピークが見られた。(c) の 40mol% ZnO-TiO₂ 系も、(b) と同様な様相を示し、500°Cの熱処理において中間相の ZnTiO_3 が出現し、その後 700°Cにおいて Zn_2TiO_4 化合物の結晶性の良いピークが観察された。

これらの結果から、ZnO-TiO₂ 系で生成する化合物の中で、 ZnTiO_3 が比較的短い処理時間および低い熱処理温度で合成され得ることが推測される。そこで、50mol% ZnO-TiO₂ 系について、回転容器内径がE1に比べて大きい開発試験機E2 (回転容器内径 200 mm) を用いてメカノケミカル処理を行なった。処理装置E2によるXRDパターンの結果および比較のためE1試験機、3h処理における結果を併せて Fig.4 に示す。

3hの処理において、E1試験機の場合と比べると、原料粉末であるZnOおよびTiO₂のピーク強度が減少するとともに半価幅が大きくなり、微結晶化が進行している様相が観察された。処理時間20hにおいて化合物 ZnTiO_3 の回折ピークが出現し、40hにおいては新たな ZnTiO_3 の回折ピーク ($2\theta = 33^\circ$ 付近) が確認された。このように、同じ機構による粉体処理でも、回転容器の内径とカイドバンのすくい角によって化合物 ZnTiO_3 の出現する処理時間が40hから20hへと大きく異なる結果が得られた。メカノケミカル処理を促進するためには、容器径を大きくするなど粉末に対して効率的に大きなエネルギーを付加する装置条件とすることが望ましいことが示唆される。

Fig.4 Changes in XRD pattern on treatment time for 50mol% ZnO-TiO₂ powders treated by apparatus E2, which had 200 mm of inner diameter of vessel and 35° of inclined angle of guide vane. Bottom pattern was the same as in Fig. 2 (a), which was obtained by apparatus E1.

本処理装置との比較のため遊星ボールミルによるメカノケミカル処理を行った。処理条件としては、本処理装置と同様、粉末と媒体ボール質量比が1:2となるように混合した粉末70gに対しφ8mmのジルコニアボールを140gとし、回転数は設定上限である9.83 Hz (590 rpm)とした。遊星ボールミル処理によるXRDパターンの変化をFig.5に示す。図には、比較のため、ET2試験機による20 h処理の結果も示している。

3 hの遊星ボールミル処理において、Fig.4の結果と比較すると、原料粉末であるZnOとTiO₂のピーク強度が極端に小さくなり、それと同程度の非常に弱い化合物ZnTiO₃ピーク(2θ=35°付近)が観測された。数時間程度の処理では遊星ボールミルの方が、微結晶化が促進されている結果となった。処理時間20 hでは結晶成長が進行し、ZnTiO₃の半価幅の広い回折ピークが観測されるが、処理時間40 hでもほぼ同程度のピーク強度となっている。一方、ET2試験機の処理粉末は、数時間での化合物の生成は確認できなかったものの、20 h以上においては遊星ボールミル処理粉に比べて半価幅が小さく強度もわずかに大きくなり、より結晶成長したZnTiO₃化合物粉末を合成できる結果が得られた。

本処理装置の特徴として、粉碎やメカニカルアロイング処理における発熱量の低減が挙げられる¹⁵⁾。この装置特性から遊星ボールミル処理の方がメカノケミカル合成の際に有利

Fig.5 Changes in XRD pattern on treatment time for 50mol% ZnO-TiO₂ powders treated by planetary ball mill. Bottom pattern was the same as in Fig. 4, which was obtained by apparatus E2.

に働くことが予測されるが、20 h以上の処理においてはエネルギー集中型ミルの処理粉末に比べそれほど結晶成長が進行していなかった。このことから、本装置におけるメカノケミカル反応は、処理によって発生する熱エネルギーの付加以外の要因により進行することが推測される。

ET2試験機と比べて容器内径が小さく、ガイドベーンの角度が45°であるM3試験機を用いてメカノケミカル処理したときのXRDパターンをFig.6に示す。ET2試験機では20 hおよび40 h処理において化合物ZnTiO₃を生成することができたが、M3試験機では40 h処理においても原料粉末の回折ピークしか確認することはできなかった。反応容器の内径がE1試験機に比べて大きい、すなわち粉体層とボールの衝突点における周速度が大きいにもかかわらず、結晶成長の様相が異なっていることから、本処理装置で最も重要な部分であるガイドベーンの幾何的な配置、特にガイドベーンのすくい角度、がメカノケミカル反応に大きな影響を与えていることが推察される。

各処理装置により40 h処理した50mol% ZnO-TiO₂系粉末のSEM画像をFig.7示す。各装置でMC処理した粉末とも1次粒子径は原料粉の大きさとほぼ同じで、サブミクロンから数μmの範囲であり、化合物のメカノケミカル合成ができなかったM3試験機においては大きな凝集塊は見られず、比較的大きさの揃った状態となっている。しかしながら、E1, E2試験機ならびに遊星ボールミルの場合、1次粒子の凝集体である大きさが10 μmから数10 μmの凝集塊も観測されている。特に、本実験で最もメカノケミカル処理が進行していると思われるE2

Fig.6 Changes in XRD pattern on treatment time for 50mol% ZnO-TiO₂ powders treated by apparatus M3, which had 170 mm of inner diameter of vessel and 45° of inclined angle of guide vane. Bottom pattern was the same as in Fig. 2 (a), which was obtained by apparatus E2.

試験機処理粉末では数10 μmの凝集塊が多く見られ(逆粉碎過程), 大きな衝突エネルギーが付加されたことが予測される。

本実験で得られた装置の粉末回収率の結果をまとめてTable 2に示す。各試験機による粉末回収率は、いずれの処理装置と

Table 2 Experimental results of yield for MC-treated powders.

Apparatus (ϕ_{inner} , inclined angle)	Yield [%]
E1 (150 mm, 45°)	62-65
E2 (200 mm, 35°)	61-67
M3 (170 mm, 45°)	60-64
Planetary ball mill	30-33

も遊星ボールミルの30%台に比べて60~67%と約2倍以上となった。本エネルギー集中型媒体ミルでの結果¹⁹⁾ではガイドベーンのすくい角度が45°で効率よく粉碎されることが確認されているが、メカノケミカル反応を促進させるようガイドベーンの幾何的な配置を設定することで高い生産性を示すメカノケミカル処理装置となる可能性がある。

5 結 論

回転容器径やガイドベーンのすくい角が異なるエネルギー集中型媒体ミルを用いて環境材料であるZnO-TiO₂系粉末のメカノケミカル処理を試みた結果、以下の知見を得た。

- (1) 遊星ボールミルで3 h処理した粉末は原料粉の他に化合物ZnTiO₃のわずかな回折ピークが観測され、エネルギー集中型媒体ミルよりも早い処理時間で化合物の合成が可能であった。
- (2) 最もメカノケミカル反応(化合物の生成および結晶成長)が促進された装置は、回転容器径が大きくガイドベーンのすくい角度が35°であるE2試験機であった。20 h以上の

Fig.7 SEM images of 50mol% ZnO-TiO₂ powders treated for 40 h; (a) apparatus E1, (b) E2, (c) M3, and (d) planetary ball mill.

処理時間において、遊星ボールミルで処理した場合よりも、強度が高く、半価幅の狭い化合物 ZnTiO₃ の回折ピークが観察された。

- (3) メカノケミカル処理が促進されていない M3 試験機による処理粉末の形態は、サブミクロンから数 μm 程度の比較的粒径の揃った球形粒子となっていた。一方、化合物 ZnTiO₃ が生成された粒子はサブミクロンから数ミクロンメートル程度の粒子の他に、それらの凝集体である 10 μm から数 10 μm 程度の大きな粒子塊も観察された。特に、メカノケミカル処理が促進された E2 試験機の処理粉末は、数 10 μm 程度の大きな粒子塊が多く観察された。
- (4) 粉末回収率は、遊星ボールミルの 30% 台に比べ、各試験機は 60 ~ 67% と 2 倍程度となり、エネルギー集中型媒体ミルは極めて高い粉末回収率を有することがわかった。

謝 辞

本研究は平成 14 年度補正大学発事業創出実用化研究開発事業 (NEDO) および平成 16・17 年度経済産業省地域新生コンソーシアム事業開発の助成を得て行われたものである。また、本装置の処理機構については、東北大学多元物質科学研究所・斉藤文良教授に解析していただきご助言をいただいた。ここに記して関係各位に謝意を表する。

文 献

- 1) I.Stamenkovi: "Aluminium titanate-titania ceramics synthesized by sintering and hot pressing", *Ceramics International*, 15(1989) 155-160.
- 2) T.Isobe and M.Senna: "Effects of mechanical activation of inorganic gels on their thermal behavior. 1. Crystallization process of titania gels", *Journal of Solid State Chemistry*, 93 (1991)358-367.
- 3) J.Liao and M.Senna: "Crystallization of titania and magnesium titanate from mechanically activated Mg(OH)₂ and TiO₂ gel mixture", *Materials Research Bulletin*, 30(1995)385-392.
- 4) F.C.Jentoft, H.Schmelz and H.Knözinger: "Preparation of selective catalytic reduction catalysts via milling and thermal spreading", *Applied Catalysis A: General*, 161(1997)167-182.
- 5) G.Mi, F.Saito, S.Suzuki and Y.Waseda: "Formation of CaTiO₃ by grinding from mixtures of CaO or Ca(OH)₂ with anatase or rutile at room temperature", *Powder Technology*, 97(1998)178-182.
- 6) N.J.Welham: "Mechanically induced reduction of ilmenite (FeTiO₃) and rutile (TiO₂) by magnesium", *Journal of Alloys and Compounds*, 274(1998)260-265.
- 7) G.Mi, Y.Murakami, D.Shindo and F.Saito: "Mechanochemical synthesis of CaTiO₃ from a CaO-TiO₂ mixture and its HR-TEM observation", *Powder Technology*, 105(1999)162-166.
- 8) B.D.Stojanovic, C.R.Foschini, V.B.Pavlovic, V.M.Pavlovic, V.Pejovic and J.A.Varela: "Barium titanate screen-printed thick films", *Ceramics International*, 28(2002)293-298.
- 9) I.Radosavljevic, E.Judith, A.K.Howard, T.Sreckovic and M.M.Ristic: "Variable temperature in situ X-ray diffraction study of mechanically activated synthesis of calcium titanate, CaTiO₃", *Materials Research Bulletin*, 38(2003)1203-1213.
- 10) J.Wang, S.Yin, M.Komatsu, Q.Zhang, F.Saito and T.Sato: "Preparation and characterization of nitrogen doped SrTiO₃ photocatalyst", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 165(2004)149-156.
- 11) Y-S.Chang, Y-H.Chang, I-G.Chen, G-J.Chen, Y-L.Chai, T-H.Fang and S.Wu: "Synthesis, formation and characterization of ZnTiO₃ ceramics", *Ceramics International*, 30(2004)2183-2189.
- 12) J.Wang, S.Yin, M.Komatsu, Q.Zhang, F.Saito and T.Sato: "Photo-oxidation properties of nitrogen doped SrTiO₃ made by mechanical activation", *Applied Catalysis B: Environmental*, 52(2004)11-21.
- 13) B.D.Stojanovic, A.Z.Simoes, C.O.Paiva-Santos, C.Jovalekic, V.V.Mitic and J.A.Varela: "Mechanochemical synthesis of barium titanate", *Journal of the European Ceramic Society*, 25 (2005)1985-1989.
- 14) G.Garcia-Martinez, L.G.Martinez-Gonzalez, J.I.Escalante-García and A.F.Fuentes: "Phase evolution induced by mechanical milling in Ln₂O₃: TiO₂ mixtures (Ln = Gd and Dy)", *Powder Technology*, 152(2005)72-78.
- 15) K.Tanno, T.Satoh, *et. al.*: "Basic Performance of high speed, high purity and high intensive ball mill", to be published in *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*.