

# [研究論文] 酸化マグネシウムとアナターゼ型二酸化チタンの 混合粉のボールミルによる粉碎処理

—— 分析電子顕微鏡システム利用研究成果、その XXI (2) ——

竹本稔<sup>1</sup>・根岸祐樹<sup>2</sup>

1 工学部応用化学科

2 工学部応用化学科 4 年生

## Ball-Milling of Mixed Powder of Magnesium Oxide and Anatase-type Titanium Dioxide

——Research works accomplished by using Electron Microscope System : XXI(2)——

Minoru TAKEMOTO<sup>1</sup>, Yuki NEGISHI<sup>2</sup>

### Abstract

Mixed powder of MgO and anatase-type TiO<sub>2</sub> was ground using ball mill to obtain MgTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Slight amount of MgTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, however, was formed. Anatase-type TiO<sub>2</sub> was predominantly decreased and α-PbO<sub>2</sub>-type TiO<sub>2</sub> was formed and increased through ball-milling, which was confirmed by Raman scattering and X-ray diffraction. The α-PbO<sub>2</sub>-type TiO<sub>2</sub> is stable under pressure above 5 GPa. We report here the attractive result of the formation of the high pressure phase of TiO<sub>2</sub> by ball-milling.

Keywords : Ball-Milling, Phase Transition, Anatase-type TiO<sub>2</sub>, α-PbO<sub>2</sub>-type TiO<sub>2</sub>

### 1. はじめに

マグネシウムとチタンの複合酸化物の一つ、MgTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> のナノ粒子が Li イオン電池の電極材料として利用できる可能性が最近報告された[1]。MgTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> は擬ブルッカイト型構造をもつ。ところで、アナターゼ型 TiO<sub>2</sub> がボールミル粉碎によりブルッカイト型 TiO<sub>2</sub> に変化することが知られている[2]。また、MgO と Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の混合物をボールミル粉碎し、メカノケミカル的に MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> を合成した例が報告されている[3]。

そこで本研究では MgO とアナターゼ型 TiO<sub>2</sub> の混合粉末に対してボールミルを用いた粉碎処理を行い、MgTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を作製することを試みた。その結果、目的の MgTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の生成はわずかであった。しかし、同時に高压安定相である α-PbO<sub>2</sub> 型 TiO<sub>2</sub> が生成するという大変興味深い結果が得られたのでここに報告する。

### 2. 実験方法

出発原料として MgO (高純度化学、純度 99.9 %)、アナターゼ型 TiO<sub>2</sub> (高純度化学、純度 99.9%) を用いた。目的物

質 MgTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> が 10 g 得られるように、灼熱減量を考慮して、Mg と Ti がモル比で 1 : 2 になるように MgO と TiO<sub>2</sub> を秤量した。各原料を瑪瑙乳鉢に移し、特級アルコール中で約 1 時間湿式混合し、その後、エタノールが完全に蒸発するまで混合を続けた。混合粉をボールミルに移し、回転数 250 rpm、1 h、乾式粉碎処理した。直径 10 mm の粉碎ボールを 20 個使用した。処理後の試料を回収し、瑪瑙乳鉢中で乾式粉碎した。ジルコニア製と窒化ケイ素製の 2 種類のボールミルを用いて粉碎処理を行った。前者では粉碎処理を 15 回、後者では 10 回繰り返した。

得られた試料について、顕微ラマン分光光度計 (Holo Lab 5000, Kaiser) を用い、ラマン分光測定を行った。励起光源として YAG2 倍高調波レーザー光(波長 : 532 nm) を用い、露光時間を 0.4 s、積算回数を 10 回に設定した。試料を粉末 X 線回折測定用ガラス製試料ホルダー(試料充填部 10 mm x 10 mm x 0.5 mm)に充填し、顕微鏡ステージを移動することによって無作為に測定箇所を 10 点選んで測定を行い、散乱光強度の平均を算出することによって散乱スペクトルを得た。また、粉末 X 線回折測定 (RINT2500VHF, Rigaku) を行い、生成相の同定を行った。

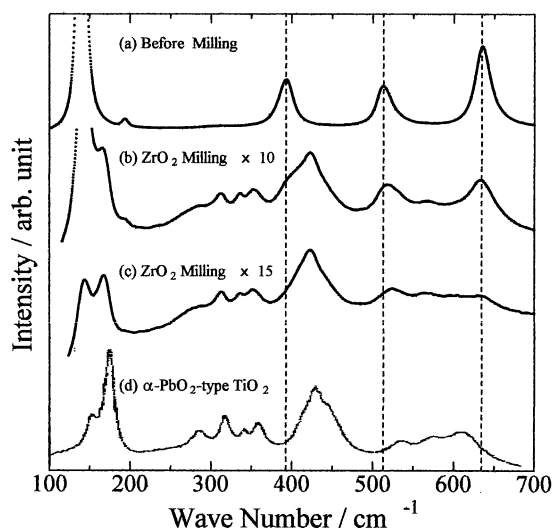


図1 ラマン分光測定結果。図中破線はアナターゼ型  $\text{TiO}_2$  のバンド出現位置を表す。(d)は参考文献[4]より。

### 3. 実験結果

紙面の関係で、ここでは主にジルコニア製ボールミルを用いた結果を示す。

#### 3.1 ラマン分光測定結果

図1にラマン分光測定結果を示す。粉砕前ではアナターゼ型  $\text{TiO}_2$  のバンドのみが観測された。粉砕処理を行うと、アナターゼ型  $\text{TiO}_2$  ではないバンドが幾つか検出され、これらのバンドの強度はボールミル粉砕処理の回数の増加とともに相対的に増加した。粉砕処理によって新たに出現したこれらのバンドはルチル型  $\text{TiO}_2$  のバンド、あるいはブルッカイト型  $\text{TiO}_2$  のバンドとは一致しない。 $\alpha\text{-PbO}_2$  型  $\text{TiO}_2$  の生成を仮定するとよく一致することが分かる。

#### 3.2 粉末X線回折測定結果

ボールミル粉砕処理試料の粉末X線回折図形を図2に示す。粉砕処理により、 $\alpha\text{-PbO}_2$  型  $\text{TiO}_2$  に相当する回折ピーク、 $\text{MgTi}_2\text{O}_5$  に相当する回折ピークの出現と強度の増加が見られる。後者のピーク強度から  $\text{MgTi}_2\text{O}_5$  相の生成量は期待したほど多くはない。また、処理回数が増えるるとルチル型  $\text{TiO}_2$  のピークが見られる。ただし、強度は弱く生成量は少ないため、ラマン散乱測定では確認できていない。

原料の  $\text{MgO}$  およびアナターゼ型  $\text{TiO}_2$  については処理回数の増加とともに回折ピークがブロードニングを起こしている。これは粉砕処理による歪の導入の影響であろう。アナターゼ型  $\text{TiO}_2$  の回折ピーク強度は  $\text{MgO}$  に対して処理回数の増加に伴い、相対的に減少している。 $\text{MgO}$  の

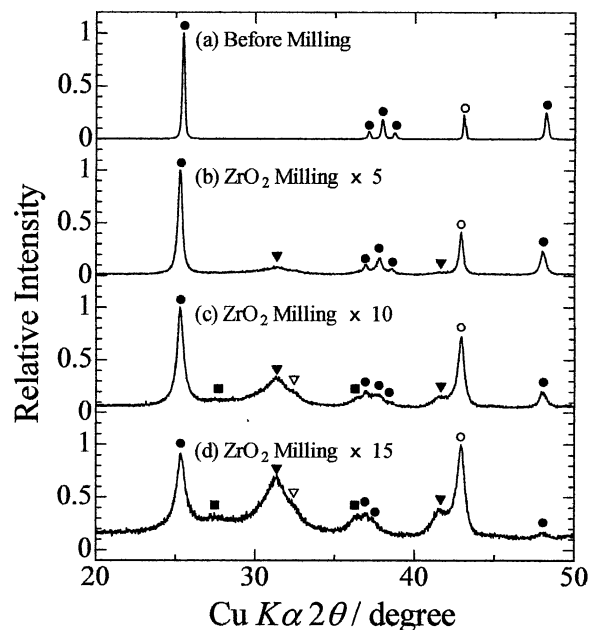


図2 粉末X線回折測定結果。

● : アナターゼ型  $\text{TiO}_2$ 、○ :  $\text{MgO}$ 、■ : ルチル型  $\text{TiO}_2$ 、▼ :  $\alpha\text{-PbO}_2$  型  $\text{TiO}_2$ 、▽ :  $\text{MgTi}_2\text{O}_5$

200 ピーク ( $2\theta = 43^\circ$  付近)、およびアナターゼ型  $\text{TiO}_2$  の 101 ピーク ( $2\theta = 25^\circ$  付近)に注目し、これらの積分強度を算出した。粉砕処理前の強度で積分強度を規格化し、処理回数に対してプロットした図が図3である。粉砕処理回数の増加によりアナターゼ型  $\text{TiO}_2$  の強度は減少しており、 $\text{MgO}$  は処理回数 12 回あたりまでほぼ変化がない。アナターゼ型  $\text{TiO}_2$  のみ強度が減少するというこの結果は粉砕処理に伴い、 $\text{MgTi}_2\text{O}_5$  相の生成よりもアナターゼ型  $\text{TiO}_2$  から  $\alpha\text{-PbO}_2$  型  $\text{TiO}_2$  への相変化が優先的に生じることを示す

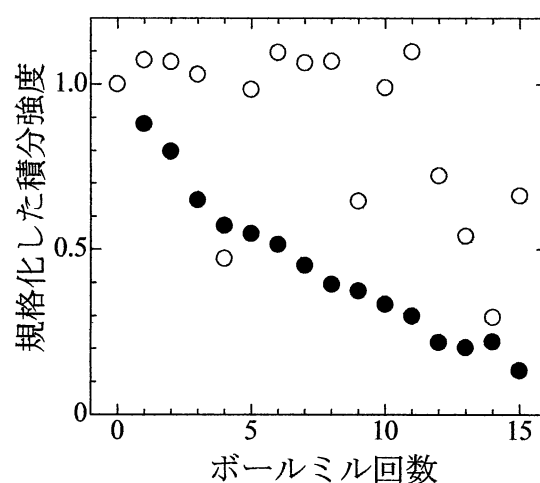


図3 粉末X線回折ピークの積分強度のボールミル処理回数依存性(ジルコニア製ボールミル使用)。●はアナターゼ型  $\text{TiO}_2$  の 101 ピーク、○は  $\text{MgO}$  の 200 ピーク。

ものであり、ラマン散乱の測定結果とも整合する。

窒化ケイ素製ボールミルを用いた場合でも同様の結果が得られており、以上の変化はボールミルの材質によらないといえる。ジルコニア製ボールミルを用いた場合と比較すると上記の変化は遅いという結果を得ている。これはジルコニアと比較して窒化ケイ素の方が低密度で、粉砕エネルギーが小さいためと考えられる。

#### 4. まとめ

MgO とアナターゼ型  $\text{TiO}_2$  の混合粉を粉砕処理すると、目的の  $\text{MgTi}_2\text{O}_5$  は生成するものの生成量は極めて少なく、アナターゼ型  $\text{TiO}_2$  は  $\alpha\text{-PbO}_2$  型  $\text{TiO}_2$  へ相転移することが分かった。アナターゼ型  $\text{TiO}_2$  に 5 万気圧以上の圧力を印加すると  $\alpha\text{-PbO}_2$  型  $\text{TiO}_2$  へ相転移することが知られている[5]。目的は達成できなかったが、通常超高压が必要とされる物質がボールミルによる粉砕によって生成したことは大変興味深い。

#### 参考文献

[1] M.A.Reddy, V.V. Varadaraju, M.S. Kishore, V. Pralong, V.Caignaert and B. Raveau, "Synthesis and

Lithium Insertion into Nanophase  $\text{MgTi}_2\text{O}_5$  with Pseudo-Brookite Structure", Chem. Mater. 20(6), pp.2192-2197, 2008.

- [2] T.Wakamatsu, T.Fujikawa, Keiichi N. Ishihara, and P.Hideo Shingu, "Formation of Brookite-type  $\text{TiO}_2$  Titania by Mechanical Alloying," J.Jpn.Soc.Pow.Pow.Metal.48(10), pp 950-954, 2001.
- [3] M.Parlovic, C.Jovalekic, A.S. Nikolic, D. Manojlovic and N. Sojic, "Mechanochemical synthesis of stoichiometric  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  spinel", J.Mater. Sci. Mater. Election. 20, pp 782-787, 2009.
- [4] D.Morgan, M.Fett, E.Waclawik, Z.Ding and R.L.Frost, "RAMAN SPECTROSCOPIC STUDY OF TITANIA PHASES-APPLICATION IN TITANIA NANOTUBES", Proceedings of the XIX International Conference on Raman Spectroscopy (ICORS2004, Gold Coast, Queensland, Australia; 8-13 August 2004), pp. 518-519, 2004.
- [5] V.Swamy, A.Kuznetsov, L.S.Dubrovinsky, P.F.McMillan, V.B.Prakapenka, G.Shen, and B.C.Muddle, "Size-Dependent Pressure-Induced Amorphization in Nanoscale  $\text{TiO}_2$ ", Phys. Rev. Lett. 96, 135702, 2006.