

学位論文

チタン酸塩/カーボン複合材料の簡易調製法確立と その性能評価に関する研究

2021年 3月

徳島大学大学院 先端技術科学研究部

物質生命システム工学専攻 化学機能創生コース

井内 裕敏

目次

第1章 緒論

1.1 背景	… 1
1.2 セラミックスの機能と用途	… 2
1.2.1 セラミックス材料の合成法	… 3
1.2.1.1 固相法	… 3
1.2.1.2 液相法	… 5
1.2.1.3 気相法	… 7
1.2.2 ナノ粒子セラミックス材料の特徴	… 8
1.2.3 ナノ粒子複合化の効果	… 10
1.3 RF樹脂を反応場とした結晶成長	… 13
1.3.1 カーボン材料	… 13
1.3.2 Resorcinol-formaldehyde カーボンゲル	… 14
1.3.3 ゲル構造を用いた粒子製造	… 16
1.4 二酸化チタンとチタン酸塩の特徴	… 18
1.4.1 二酸化チタン	… 18
1.4.2 チタン酸塩	… 20
1.4.2.1 チタン酸リチウム	… 20
1.4.2.2 チタン酸ナトリウム	… 21
1.4.2.3 チタン酸カリウム	… 22
1.4.2.4 チタン酸バリウム	… 23
1.5 本研究の概要と意義	… 23
1.6 本研究の構成	… 24
参考文献	… 28

第2章 繊維状チタン酸塩調製に及ぼすRF樹脂の形態制御効果

2.1 緒言	… 33
--------	------

2.2	実験方法	… 36
2.2.1	原料	… 36
2.2.2	実験手順	… 36
2.2.3	評価方法	… 37
2.3	実験結果と考察	… 39
2.3.1	RF ゲルのマクロ形態への影響	… 39
2.3.1.1	RF ゲル形成への重合触媒の影響	… 39
2.3.1.2	RF ゲル形成への水添加量の影響	… 41
2.3.1.3	RF ゲルに及ぼすアルカリ種の影響	… 45
2.3.2	チタン酸塩/C 複合材料調製	… 46
2.3.2.1	チタン酸ナトリウムの形態と結晶構造	… 49
2.3.2.2	チタン酸カリウムの形態と結晶構造	… 53
2.3.2.3	均一かつ長い繊維状 KTO 成長メカニズム	… 62
2.4	結言	… 73
	参考文献	… 74

第3章 チタン酸塩ナノ粒子合成における RF 樹脂のナノ粒子形態制御効果

3.1	緒言	… 77
3.2	実験方法	… 79
3.2.1	原料	… 79
3.2.2	実験手順	… 79
3.2.3	評価	… 80
3.2.3.1	X 線回折	… 80
3.2.3.2	形態観察	… 80
3.2.3.3	誘電率測定	… 80
3.3	実験結果と考察	… 81
3.3.1	チタン酸塩/RFC ナノ粒子の調製	… 81
3.3.1.1	LT0/C ナノ粒子の調製	… 81
3.3.1.2	NT0/C ナノ粒子の調製	… 84

3.3.1.3	KT0/C ナノ粒子の調製	… 87
3.3.1.4	BT0/C ナノ粒子の調製	… 90
3.4	結言	… 95
	参考文献	… 96
第4章 チチタン酸リチウム/カーボン複合材料の電池特性評価		
4.1	緒言	… 97
4.2	実験方法	… 100
4.2.1	原料	… 100
4.2.2	実験手順	… 100
4.2.3	評価	… 101
4.2.3.1	X線回折	… 101
4.2.3.2	形態観察	… 101
4.2.3.3	表面積測定	… 101
4.2.3.4	CHN測定	… 102
4.2.3.5	電池特性評価	… 102
4.3	実験結果と考察	… 103
4.3.1	LT0/C ナノ粒子の調製とその電池特性評価	… 103
4.3.2	RF樹脂添加量の影響	… 113
4.4	結言	… 121
	参考文献	… 122
第5章 結論		
5	結論	… 128
	本研究に関連する論文	… 130
	謝辞	… 133

第 1 章

緒 論

第1章 緒論

1.1 背景

近年、車はガソリンから電気自動車へ、また運転も人から自動運転へ技術の大きな転換期であり様々な技術が生まれている。スマートフォンやドローンなども急速に性能が進化し技術革新が起きている。これらの分野において、バッテリーやセンサーなどの部品性能の改善が、製品性能の飛躍的な向上につながっている。背景には、これらの部品を構成する材料についてのこれまでに蓄積された数多くの基礎研究の成果が貢献していることは言うまでもない。それと同時に、コスト低減や軽量化、コンパクト化の社会的ニーズは相変わらず大きく、性能向上と軽量化、コスト低減を両立する材料・技術が期待されている。我々の生活に身近な車やスマートフォンなどにおいても、限らせたスペースに部品を納めなくてはならないため、高性能化と同時にコンパクト化がキーポイントである。高性能かつ小型化を実現するためにナノ制御技術も多用されており、原料に使われるセラミックスなどの材料もナノ粒子化による機能付与と高性能化に関する研究が盛んにおこなわれており、すでに実用化されているものも多い。また、一方で、コスト低減や軽量化のニーズに対して従来の金属部品から樹脂製品への代替が進んでおり、樹脂製品の機械強度や耐熱性、誘電性などのパフォーマンス向上を目的としてセラミックス材料が樹脂に添加して利用されている。セラミックスを中心とする材料開発は、最終的に今までなかった価値を付与し我々の暮らしを快適にできるポテンシャルを秘めており、新規材料開発や材料の高付加価値化が期待され強い関心もたれている。

本研究では、酸化チタンを原料に用いてアルカリ源を含有したレゾルシノールーホルムアルデヒド (RF) ゲルのマトリックスが創る 3 次元微小空間を利用したチタン酸塩の合成に着目し、焼成工程での形態制御を目的として検討を進めている。チタン酸塩合成に関しては古くから研究が行われているが、近年、ナノスケールにおけるチタン酸リチウムやチタン酸バリウムが電子部品用途で強

い関心もたれている。本研究では、研究の対象としてチタン酸リチウム、チタン酸ナトリウム、チタン酸カリウム、チタン酸バリウムを掲げた。いずれも優れた無機材料でありモバイル、自動車など多方面で実用化されている。これらの材料に関して、合成における RF 樹脂が形成する反応場や焼成温度、アルカリ源の種類と濃度が与えるチタン酸塩の結晶構造と形態への影響を明らかにすることで、チタン酸塩/RF カーボン複合材料の調製方法確立を目的とする。また、得られたナノ粒子のチタン酸リチウム/RF カーボン複合材料の電池特性評価を行うことで本研究の実用性の高さを示す。

1.2 セラミックスの機能と用途

セラミックスは、金属材料、有機高分子材料(プラスチック)とともに三大工業材料である。金属材料は、精錬・加工処理によって材料が作られ利用できる。プラスチックは、化学反応により目的機能を有する分子構造の素材が合成され、成形し利用できる。セラミックスは、陶磁器に代表されるように焼結体として利用されることが多い。セラミックスの製造工程は、(1)原料の合成・調整工程、(2)成型工程、(3)焼成・焼結工程、(4)加工・接合工程に大別される。セラミックスの工程において、高温の焼成技術と精密な加工技術は性能を左右するため非常に重要である^[1,1]。セラミックスは金属元素と非金属元素の組み合わせによって構成される化合物でその数は極めて多い。例えば、1920 年代に酸化チタン(TiO_2)コンデンサが発明され、1930 年代にフェライト磁性体材料が開発され、1940 年代の前半にチタン酸バリウム(BaTiO_3)の誘電性が発見・開発され、1950 年代以降から透光性アルミナなどに代表される様々なセラミックスが登場してきた。セラミックスは、優れた熱的機能、機械的機能、化学的機能に対する要求を満足させるだけでなく、誘電(絶縁)性、半導性、導電性、圧電性、磁性、電子放射性などの電気・電子機能、そして、集光性、発光性、透光性、透光偏光性、光反射性、導光性などの光機能を発揮する^[1,1]。これらの特徴を生かし、家電、自動車、電気・電子、情報、航空・宇宙などの科学技術・産業の発展を支える材料として発達し今日に至っている。

1.2.1 セラミックス材料の合成法

少量高付加価値の最先端分野の材料から、大きなスケールで量産化されている工業的に重要な材料まで様々なセラミックスが、コスト、サイズ、形態などの目的に合わせて様々な方法で得られている。大半のセラミックスの製造は、主に固相、液相、気相法に大別される^[1,2]。次にそれら各方法と主な製造方法について簡単に紹介する。

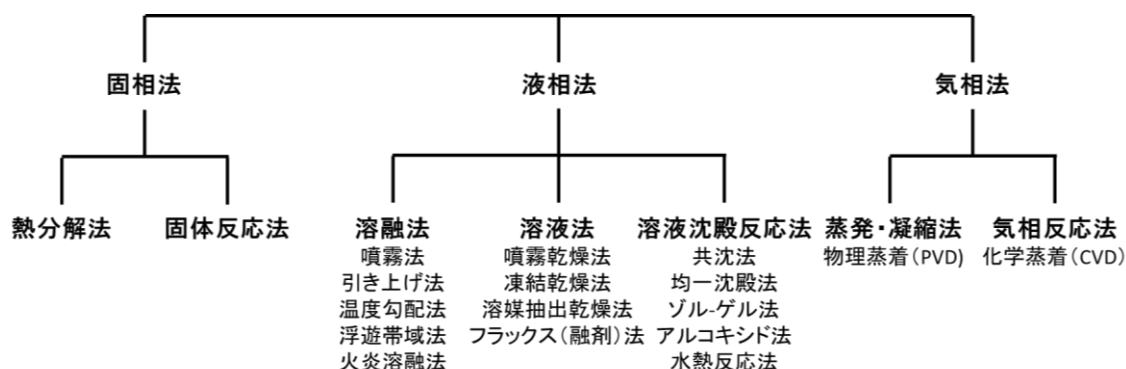


Fig. 1-1 セラミックス材料の合成法

1.2.1.1 固相法

固相反応は、固体内あるいは固体間で起こる化学反応であり、代表的なものに固体-固体、固体-液体、固体-気体間の反応がある。

- ・ 固体-固体 $A(s) + B(s) \rightarrow C(s) + X$
- ・ 固体-液体 $A(s) + B(l) \rightarrow C(s) + Y$
- ・ 固体-気体 $A(s) + B(s) + G(g) \rightarrow C(s) + Z$

例えば、 $A(s) + B(s) \rightarrow C(s)$ 型の固相反応において、反応は固体Aと固体Bの接触点で起きる。また、反応が進むためには、反応物(A, B)が生成物(C)の層を通過して相手の方まで移動しなければならないが、固相内の物質移動速度は小さいため、全体の反応はこのC層内の物質移動速度に支配されることとなり、律

速となる場合が多い。この場合には、C層厚さ(L)と反応時間(t)の間に

$$L \propto t^{1/2} \quad (1-1)$$

の関係があり、この物質移動の駆動力は反応の自由エネルギー変化である。固体における原子、イオン拡散は、常温における拡散係数は $10^{-20} \sim 10^{-30} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ オーダーであり極めて遅い。しかし、温度上昇にしたがい結晶格子の熱振動が激しくなると、拡散係数を決めるイオンの移動度が増加すると同時に、欠陥生成率も増加するため、移動できるイオンの数も増大する。そのため固相反応における温度の影響は非常に大きいといえる^[1,3]。

一般に拡散現象はFickの法則に従う。Fickの式により一定時間の後に一定の濃度変化を与える拡散距離を求めることができる。例えば、半無限大の固体Aの一平面端(拡散距離 $x = 0$)に異種の成分Bを接触させ、これが固体A中($x > 0$)に拡散していく場合、最初($t = 0$)固体A中の成分Bの濃度(c)は0であり、また時間の経過を通じて界面の成分Bの濃度 0 は常に一定(c_0)に保たれるとすると、Fickの第2法則式

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (1-2)$$

の解は

$$c(x, t) = c_0 \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right\} \quad (1-3)$$

となる。例えば $c = c_0/2$ の場所、つまり界面濃度の半分の濃度を示す位置を求めると、 $x \approx \sqrt{Dt}$ となる。すなわち拡散距離は、ほぼ \sqrt{Dt} のオーダーであることがわかる。拡散を速やかにするには、原子価の異なるイオンを固溶させ、空孔の数を増やして拡散係数や拡散種を増大させる方法、出発原料粉の粒形を $1 \mu\text{m}$ 以下に小さくして拡散距離を短くする方法などが用いられている^[1, 2-3]。

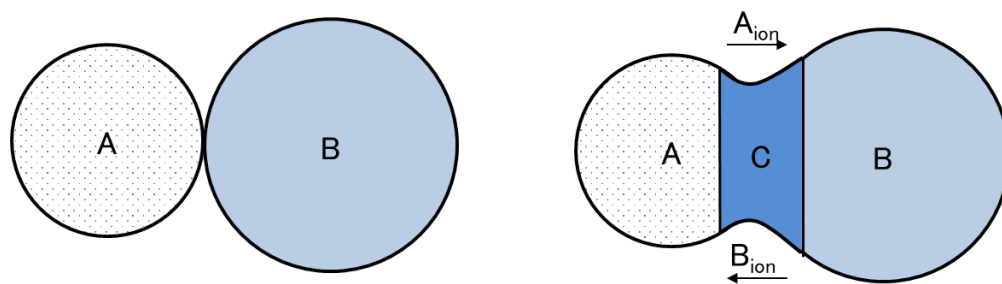


Fig. 1-2 固相反応の概略図

1.2.1.2 液相法

液相から結晶を育成する方法には、溶液法、熔融法、そして液相沈殿反応法がある。溶液法はさらに噴霧乾燥、凍結乾燥、溶媒抽出乾燥法、融剤法に分かれる。熔融法は引き上げ法、噴霧法、温度勾配法、浮遊帯域法、火炎熔融法に分かれる。液相沈殿反応法はアルカリ沈殿法、有機酸塩沈殿法、金属アルコキシド加水分解沈殿法、共沈法、水熱反応法に分かれる。ここでは、材料のナノ粒子化や特殊形状の作製が得意な水熱合成法、ゾル-ゲル法、そして繊維形状の材料調製で多用されるフラックス法について説明する^[1,2]。

<水熱合成法>

水熱合成法は、常温付近では不安定で生成困難な結晶をその結晶の安定領域内の高温高圧下、オートクレーブ中で液相反応によって合成する方法である。高温高圧下であるため通常の液相よりも反応速度が大きく、平衡に達しやすい。このため粒子の形状、大きさ、組成の制御が可能で、かつ結晶化度の高いものが得られる。オートクレーブを用いて水熱合成を行った後、生成物を洗浄し、焼成することで目的物が得られる^[1,2]。

<ゾル-ゲル法>

ゾル-ゲル法は、原子あるいは分子の微細な粒子状集合体が液体中に均一に分

散したゾル状態から、次第に重合が進展するに従ってゲル状態に変化する反応を利用する方法である。ゾルからゲルへ巨視的変化をする際に規則構造を形成することも可能である。おもに金属アルコキシドを原料とし、これを重縮合させて、粉、繊維、膜、バルク体など希望のゲル形状に制御できる。得られたゲルを熱処理することで、非晶質のガラスや多結晶体セラミックスがつくられる。ゾル-ゲル法の特徴としては、低温における材料の結晶成長、組成制御が容易、形態コントロール、生成膜の高い均質性などが挙げられる^[1, 2, 1.4-5]。

<フラックス法>

フラックス法は、高温で融解しているフラックス(融剤、溶媒)に溶質を溶解させ、徐冷などによる過飽和度の増加を利用して結晶を育成する方法である^[1, 4]。フラックス法を用いる利点としては、1つ目は物質の融点よりはるかに低い温度で結晶を育成できるので、高融点の物質(たとえば ThO_2)、分解溶解する物質(たとえば $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$)、多型転移がある物質(たとえば BaTiO_3)、そして蒸気圧が高い物質(たとえば ZnO)の結晶育成に適していること、2つ目は溶液からの成長であるので、結晶構造を反映したフラットな結晶面で囲まれた熱歪みの少ない結晶を育成できることが挙げられる^[1, 4-5]。

フラックス法のメカニズムを化合物 A とフラックス B の 2 成分系の状態図(Fig. 1-3)を用いて説明する。まず、点 P の位置の組成と温度で融液状の物質は、温度を降下させて液相線と点 Q で交ると、温度 T_Q で化合物 A が析出し始める。A の析出に伴い融液の組成は B のモル分率が徐々に増大しながら液相線に沿って R に移動してゆくが、その間に析出する相はつねに A である。共晶温度 T_S に達した時点で、A と B が同時に析出し始める。通常、フラックス成分 B は共晶温度よりも高い温度で坩堝から流れ出てしまう^[1, 2]。フラックスには、アルカリ炭酸塩、アルカリフッ化物、アルカリ塩化物、 PbF_2 、 PbO 、 B_2O_3 、 Bi_2O_3 、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 、アルカリ- MoO_3 系などが用いられる^[1, 5]。フラックス法の欠点として、生成物に付着したフラックスは、水、酸、アルカリなどで溶解し分離するが、微量残存することがあり、それが生成物に対する不純物となることがあげられる。フラックスの選定は融点、揮発性、育成結晶の溶解度、比重、粘性、ルツボ、炉材に対する

腐蝕性、毒性等を用途や設備に合わせて考慮する必要がある。また、フラックスは、温度の変化による溶解度の差が大きいものが望ましいとされる^[1.6-7]。

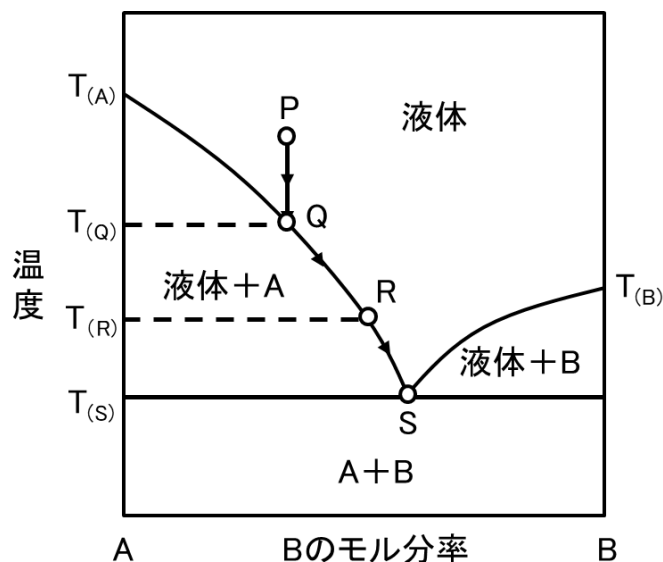


Fig. 1-3 共晶系状態図とフラックス法の原理

1.2.1.3 気相法

気相法には、蒸発・凝縮法と気相反応法がある。蒸発・凝集法は原料を高温に加熱して蒸発させ、次に急冷して微粒子状に凝縮させる方法である。気相反応法は、化合物の気相での化学反応によって微粒子を生成する方法である。気相法の特徴として、生成条件の制御によって、粒径分布が狭く粒径が1 μm以下の粒子からなる超微粉体が容易に得られる。気相での物質濃度が小さいため、生成粒子の凝集が少ないメリットがある。雰囲気制御が容易であり、酸化物のほかに溶液法では直接合成が困難な窒化物、炭化物、ホウ化物などの非酸化物の微粒子が得られる^[1.2]。

気相反応法および蒸発・凝集法では、比較的低温で反応が起こり、雰囲気制御が容易で高純度の粉末を得やすいが、製造方法、温度、時間、反応ガスの組成比などが、生成粉末の粒径、粒径分布、形状、結晶構造および物理化学的特性などに大きな影響を与える。出発物質としては蒸気圧の高い塩化物、臭化物、フッ

化物、ヨウ化物などのハロゲン化物が用いられるが、特別な場合を除いては比較的安価な塩化物がよく用いられる^[1.1]。

気相が固相になる場合は、まず核（均一または不均一）が生成し、それが成長して固相になる。均一核生成の場合は、気相内に固相の核が生成し、それから気固界面に物質と熱の出入りが行われて固相が次第に成長する。固相生成の確率はどの位置でも同じで、得られる固相は微粒子になりやすい。不均一核生成の場合は、容器壁、異物粒子、基板などの特異な場所を選択的に核が生成し、粒子、ウィスカー、薄膜などとなる。均一核を生成させるためには、塩化物などで高い過飽和度の状態を作る必要がある。

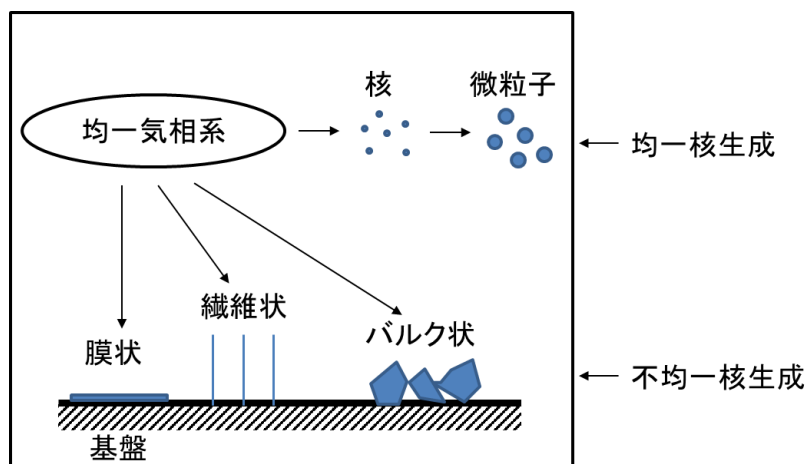


Fig. 1-4 気相から生成する固体の形態

1.2.2 ナノ粒子セラミックス材料の特徴

前述のセラミックス材料の性能向上に大きく貢献しているのがナノ制御技術である。IT、バイオ、材料、環境、エネルギーなど様々な分野で粒子特性の高機能化、低環境負荷・高効率化に大きく貢献し、ブレークスルーを起こす技術としてナノ制御技術は新規材料開発、材料の高付加価値化が期待され強い関心もたれている。ナノ粒子は、さまざまな形で我々の生活に深く係わり合っており、少量高付加価値の最先端分野の材料から、大きなスケールで量産化されている炭素材料、シリカ、トナー、化粧品など多岐にわたっている。ナノは10のマイ

ナス 9 乗 (10 億分の 1) を表し、ナノ粒子は、シングルナノ (1 nm 以上 10 nm 未満) から 100 nm までとされる場合が多い。

粉体を構成する固体微粒子は、同じ物質でありながらもバルク体 (塊状) と特性が大きく異なり、様々なメリットを持っており、粒子が微細化される程その効果は顕著に現われてくる。ナノ粒子は、反応性、溶解性、電磁気特性、光学特性、機械的特性などにおいてバルクと異なる特異な性質を有する。また、フラーレンやカーボンナノチューブのように、ナノレベルで構造を制御することにより新規な特性が発現する。ナノ粒子化で変化する特徴の一つに比表面積に起因する高い反応性が挙げられる。粒子の反応・溶解・結合・融合などは粒子界面で生じるので、比表面積の増大の影響は極めて大きい。シングルナノサイズの粒子では、原子・分子相互間の結合力の弱い表面原子・分子の割合が大きくなるため、通常固体の融点よりも低い温度で原子・分子のすべりが生じやすくなり、融点の降下・焼結温度の低下が起こる。特に高温焼結体においては焼結温度を低下させることは大きなメリットとなる。他にも、ナノ化によって、電磁氣的・光学的特性の変化や、機械的強度の向上と超塑性現象の発現なども報告されている^[1, 10]。

ナノ粒子の製法は、大きな粒子を粉砕により小さく砕いていくブレイクダウン法 (トップダウン方式) と、原子・分子を組み立てて粒子を作っていくビルドアップ法 (ボトムアップ方式) の 2 つに大別される。ブレイクダウン法は、一般的に機械的粉砕法が主流であり、大きく乾式法と湿式法に分けられる。乾式の超微粉砕には衝撃磨砕式の高速回転型粉砕機やジェットミル、ボールミルなどが用いられる。湿式法では、乾式法の課題である付着凝集による粉体層の形成を抑えて、クッション効果の低減を図り、再凝集を抑える分散剤を使用することで一般に乾式法よりもさらに細かい粉砕が可能である。

ビルドアップ法は、気相法、液相法、固相法に分けられ、それぞれ化学的な反応によるものと物理的な手法によるものがある。代表的な手法としては、物理蒸着法 (PVD)、化学蒸着法 (CVD)、蒸発法などの気相法、ゾルーゲル法、アルコキシド法、水熱合成法などの液相法が使われている。ビルドアップ法は、一般にブレイクダウン法よりも純度が高く、微細な粒子が作製されるが、ブレイクダウン法

に比べると生産性が低い場合が多い。いかに簡単にナノ粒子制御ができるかが量産化の決め手となる。

次に、ナノ粒子の機能をさらに高める方法として粒子複合化について述べる。

1.2.3. ナノ粒子複合化の効果

地球上のすべての物質は 100 余りの原子の組み合わせで構成されており、これらの組み合わせによって性質が全く異なり、目的に応じた性能を有するの材料を生み出すことが可能である。しかし、材料ごとに固有の特徴を持っているが、能力には限界があり、また弱点も持っている。そのため異なる材料を組み合わせ、弱点を補いながらそれぞれの材料の特徴を伸ばすことで、総合的に優れた性能と新機能の発現を目指す努力が続けられている。すでに様々な特性を持った材料を組み合わせることで性能が向上した製品が各種工業用途で実用化されている。しかし、単にバルク状態の混合で得られる効果は限定的である。そのため、材料をナノ粒子レベルで複合化することによって、性能を飛躍的に向上し、さらには新たな機能を持った高付加価値を有する新規材料の開発が関心を持たれている。ナノ粒子レベルでの複合化は、1980 年代中頃から注目され、これまでに様々な形態が提案されている。例えば、フラーレンやカーボンナノチューブ内部への機能性物資の包含、多孔体構造への微粒子のインクルージョン、層状構造へのイオンや分子のインターカレーション、CVD などの蒸着あるいはゾル-ゲル法などを用いてナノ粒子表面へのコーティングなどがある^[1,11]。

複合化による性能改善あるいは新機能付与は、セラミックス材料においても数多くの研究が進められている。例えば複合化に関する研究報告が多い電池材料の開発においては、活物質表面に金属酸化物ナノ薄膜でできた人工的な固体限界質界面(Solid Electrolyte Interface)形成や、ナノ粒子とカーボンナノチューブなどの炭素材料との複合化が、電池性能の改善に非常に効果的であるため注目を集めている。前者の金属酸化物との複合化の例として、リチウム電池正極材料のコバルト酸リチウム表面への Al_2O_3 ナノ薄膜コーティングや強誘電体のチタン酸バリウム複合化によるレート性能改善が挙げられる。後者の炭素材料

との複合化は、電極反応における電子移動をスムーズにすることを目的とした研究が多く、導電性に優れたカーボンナノチューブの適用が注目され、それに関連した研究報告が多い^[1.11]。しかし、カーボンナノチューブは、コストの高さが使用を制限する大きな理由である。一方で、安価な糖や高分子を原料に用い、炭化することで電極材料を炭素コーティングして電子伝導性を付与する方法がある。こちらの方法は炭素源として様々な有機物を形状や製法に合わせて選択することが可能である^[1.12]。

上述のように、カーボン材料は、導電性付与を目的としてセラミックス材料と複合化することが多いが、それだけでなくナノ粒子作製や形態制御を目的として利用されることもある。Zhang らは、カーボン源に poly-ferrocene を用いて、poly-ferrocene が重合して形成するケージ内において in-situ による LFP/C 合成を報告している^[1.13]。また、CVD によりロッド状 TiO₂ 表面にカーボンをコーティングし、その後 Li 源を添加し熱処理することでロッド状の Li₄Ti₅O₁₂/C を合成したり^[1.14]、ナノロッド形状の TiO₂-B に Furfuralcohol を用いることでロッド形状を維持したまま Li₄Ti₅O₁₂ とカーボンの複合材料合成をしたり^[1.15]、カーボン源にグルコースを用いた水熱合成によるナノロッド状 Li₄Ti₅O₁₂/C 合成をしたり^[1.12]と様々な報告がある。カーボン源に有機物を用いることにより、複雑な形状の材料表面に有機物の溶液もしくはゾルの状態で全体を均一に被覆することができ、焼成（炭化）工程で有機物からカーボンにすることで、粒子の融着による合一を防ぎ高温焼成に耐えることが可能となる。つまり、通常の粒子を高温で熱処理すると粒子の融着が起きるが、粒子同士の間にはカーボンが存在することで、粒子成長の抑制が可能となり、ナノ粒子や特異な形態の粒子合成が可能となる。

本研究では、カーボン源にレゾルシノールーホルムアルデヒド (RF) ゲルを用いて、種々チタン酸塩の粒径制御と粒子形態制御を試みた。

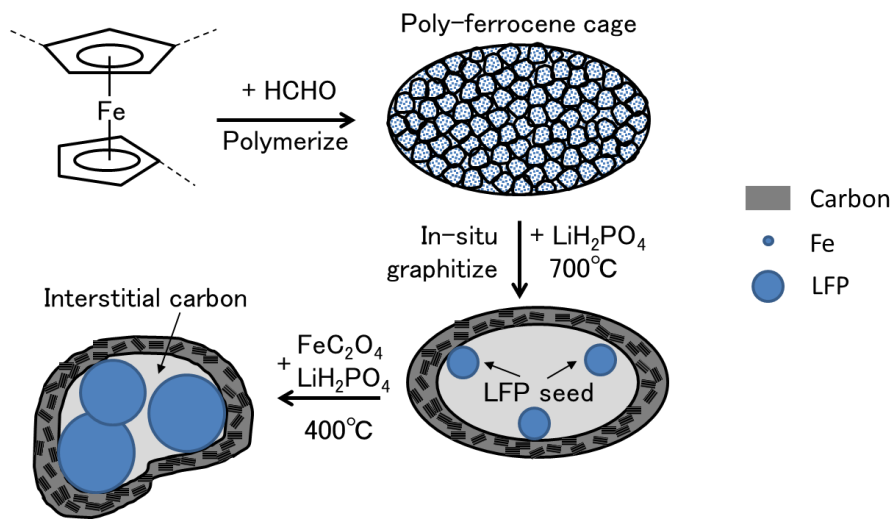


Fig. 1-5 Poly-ferrocene を用いた LFP/C 合成^[1.13]

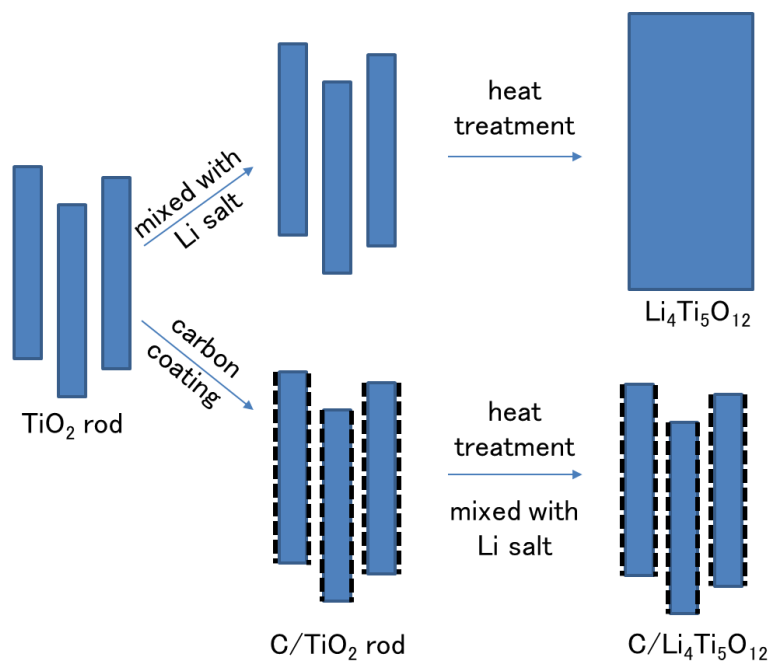


Fig. 1-6 ロッド状 TiO_2 への CVD 法によるカーボンコーティングを利用した
ロッド状 $\text{C}/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の合成^[1.14]

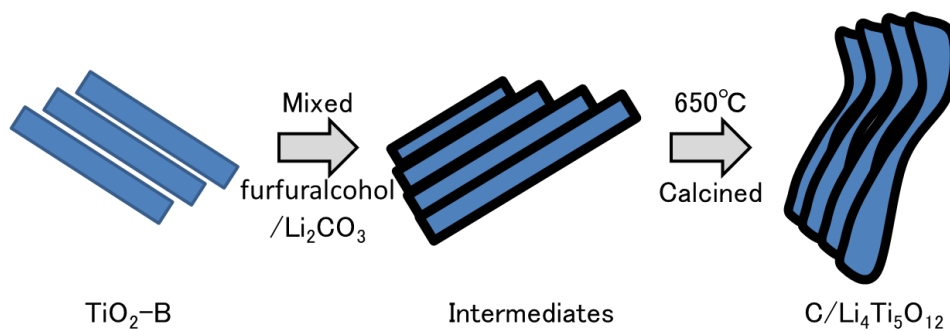


Fig. 1-7 Furfuralcohol を用いたロッド状 $\text{C}/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の合成^[1,15]

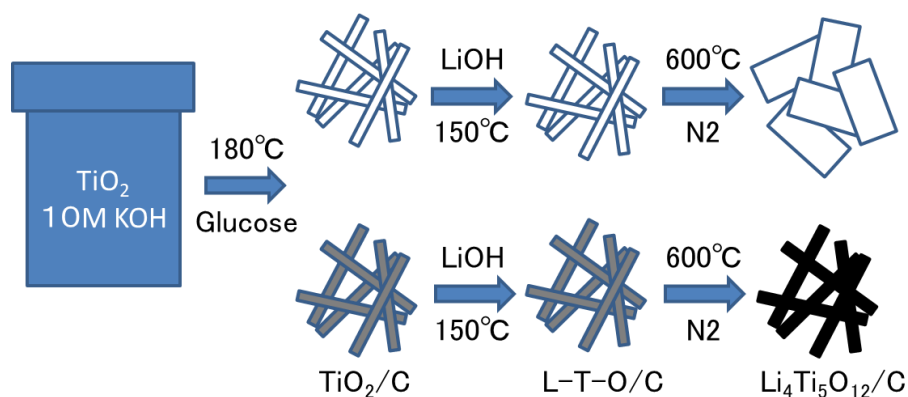


Fig. 1-8 カーボン源にグルコースを用いて水熱反応を利用したロッド状 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ の合成^[1,12]

1.3. RF 樹脂を反応場とした結晶成長

1.3.1 カーボン材料

炭素材料は、昔から我々の生活に身近な材料であり、様々な用途で多く使われている。1985年のバックミンスターフラーレン C60 が発見されるまでは、炭素の同素体は黒鉛とダイヤモンドであり、その違いはそれぞれ sp^2 と sp^3 混成軌道を取ることに由来すると理解されてきた。いまでは、炭素の同素体は、ダイヤモンド、グラファイト、ロンズデーライト、フラーレン、カーボンナノチューブ、グラフェン、カルビンなど無定形炭素が報告されている。

炭素材料の分類は、大きくは原子の位置が規定できるものと非晶質なものに分けられる。フラーレン、カーボンナノチューブ、グラフェン、ダイヤモンド、

グラファイトは原子の位置が規定できるものに該当する。一方、非晶質(微結晶)炭素には、カーボンブラック、活性炭、カーボンファイバー、メソポーラスカーボンが該当する。非晶質炭素は微視的には黒鉛類似の構造を有し、微結晶がランダムにつながることで全体として非晶質となる。また、炭素はソフトカーボンとハードカーボンに分類され、高温で熱処理した際に黒鉛になりやすいものをソフトカーボン、黒鉛化の進行が遅いものをハードカーボンという^[1.16]。

炭素材料で市場規模が大きなもの、活性炭である。活性炭の工業利用の歴史は古く、生産技術が確立されていることによりリーズナブルなコストで大量生産・供給を可能としている。カーボンブラックは、活性炭と並んで市場規模が大きく、石油精製の副産物や天然ガスの燃焼で得られる。用途はインキの原料やゴムなどへの添加剤、2次電池の電極やプラスチックなどへの導電補助剤など多岐にわたる。

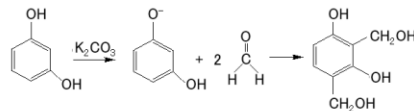
メソポーラスカーボンは、ナノメートルサイズの規則正しい細孔を有するカーボンのことである。規則正しい細孔は、界面活性剤のミセル構造やメソポーラスシリカを鋳型として用いて形成される。鋳型サイズにより細孔構造を操ることができ目的に応じた構造がデザインできる特徴がある^[1.17]。

1.3.2 Resorcinol-formaldehyde カーボンゲル

Pekelaらにより創成されたRFカーボンゲル^[1.18-19]は、重合条件によってメソ細孔構造を制御できる特徴がある。前述したメソポーラスカーボンの調製で適用する鋳型を必要としないのが特徴である。RFカーボンゲルは、大きく3つの工程を経て合成できる。第一工程は、レゾルシノール、ホルムアルデヒド、溶媒、さらに触媒を溶解して重合することでゲル化させる。この反応工程は、レゾルシノールにホルムアルデヒドが反応する付加反応と、モノマーが3次元架橋しゲル化する重合反応から構成される。第二工程は、得られたゲルを乾燥する工程である。溶媒を除去するこの工程では、乾燥方法により得られるゲルの名称が異なる。何も特殊なことをせずに室温もしくは加熱により溶媒が蒸発する通常の乾

燥により得られるゲルを‘キセロゲル’と呼ぶ。キセロゲルは、乾燥時にゲル中に存在する溶媒の揮発に伴う毛管収縮の影響により収縮する体積変化が大きい
 ため密度が高く、比表面積および細孔容積が小さくなる。一方、溶媒をアセトン、
 さらに、超臨界二酸化炭素に置換して超臨界乾燥して得られるゲルを‘エアロゲル’、
 また、融点が室温程度の溶媒、*t*-ブタノールに置換し、溶媒の融点以下に
 冷却した後に減圧して凍結乾燥することで得られるゲルを‘クライオゲル’と呼
 ぶ。エアロゲルとクライオゲルは、気液界面を経ずに溶媒を除去するため、毛管
 現象による収縮の影響が小さいため、ゲルの体積変化が小さく、設計したメソ孔
 サイズを有する細孔容積の大きな材料を得ることができる。第三工程は、乾燥し
 た RF ゲルの炭化工程である。炭化工程は窒素ガスなど不活性雰囲気下において
 加熱する工程で、この工程において、RF ゲルの炭化過程に伴う表面官能基の脱
 水縮合、低分子有機化合物の放出が起こり、ミクロ孔が形成する。また、炭化工
 程では、表面積と細孔容積の拡大のために薬品および炭酸ガスなどを用いる賦
 活処理を行うことがある。RF カーボンゲルは、混合条件(触媒種、触媒量、pH、
 溶媒種及びその量、混合時の温度、粘度、せん断力、自己組織化)、乾燥条件(熱
 風乾燥、凍結乾燥、超臨界乾燥)、炭化条件(炭化温度、雰囲気)により細孔特性、
 粒子形状、サイズを制御できることが多数報告されている^[1, 20-22]。

【付加反応】



【重合反応】

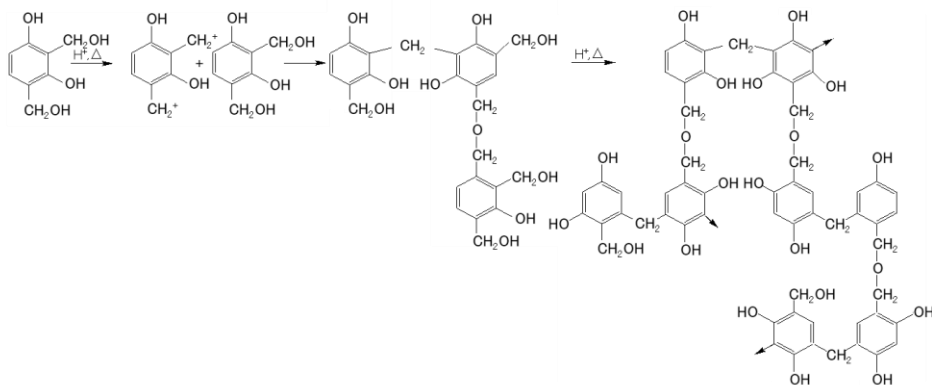


Fig. 1-9 RF ゲル形成における重合反応式

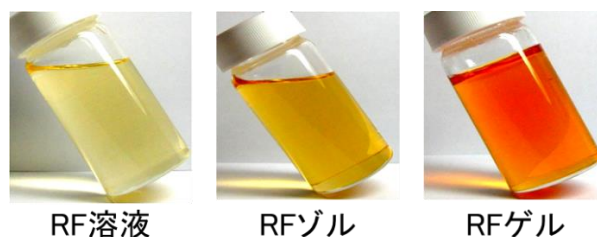


Fig. 1-10 RF ゲル形成の経時変化の様子(触媒添加直後、RF ゾル、RF ゲル)

1.3.3 ゲル構造を用いた粒子製造

ゲルとは溶質の三次元的な網目構造により溶液が流動性を失ったものであると定義される。一般的な有機高分子ゲルでは、高分子鎖の化学的、あるいは物理的な架橋により網目構造が形成されている。網目構造の構成要素は高分子鎖に限らず、界面活性剤などの低分子の集合体や無機微粒子を構成要素としたゲルも存在する。ゼリーやこんにゃく、寒天、紙おむつなど我々の身近にもゲルは存在する。一方で、材料合成分野においては、ゲルを反応場として用いる場合がある。ゲルを反応場とした微粒子の製造、粒径制御について下記の理由から様々な研究が行われている。ゲルの網目構造のスケールは数～数十 nm であり、高分子、架橋剤濃度により可変である。この網目構造の間隙で粒子を作製することで粒子の成長、凝集を抑制し、かつ粒径の制御が可能である^[1.23-29]。ゲルの網目構造によってイオンや分子の拡散が制限される場合、あるいは有機分子の吸着などによって成長が変調を受ける場合には、メソクリスタル構造や高次なマクロ形態が形成され、階層的な構造体が構築される^[1.23, 1.24]。寒天やゼラチンなどの有機ゲル中で炭酸カルシウムの多孔質なメソクリスタル構造体調製^[1.25]、また、感温型ポリマーゲルを用いて白金ナノ粒子の形態制御などの報告がある^[1-26]。他にも、コバルト、ニッケル、銅、ルテニウム、パラジウムなどの金属ナノ粒子や酸化亜鉛、磁性ナノ粒子、チタン酸バリウムナノ粒子を高分子ゲル中で作製した例が報告されている^[1.23, 1.27-30]。

高分子ゲル中におけるナノ粒子の合成は、ゲルネットワーク内部のナノメー

トルサイズの狭小空間において進行するため、その狭小空間が粒子の凝集・成長を妨げることにより、粒子はその狭小空間より大きく成長しにくい。ゲルの狭小空間を利用したナノ粒子を含有する複合体の合成には、先にゲルを合成した後、ゲル中でナノ粒子を合成する方法と、先にナノ粒子を合成して、それらをモノマーおよび架橋剤からなる溶液中に分散させてゲル合成する方法がある。RF 樹脂を適用したナノ粒子の製造に関する研究では、球状 RF 樹脂中に Au 粒子を内包したコア-シェル構造粒子^[1.31]や、Pd ドープ Fe₃O₄/C 複合ナノ粒子^[1.32]、さらに、電池評価の優れた LiFePO₄/C 複合材料^[1.33, 34]などの報告がある。したがって、RF 樹脂が構築する狭小空間はナノ粒子製造の反応場として適しているといえる。

本研究では、RF 樹脂を反応場として用いることでチタン酸塩ナノ粒子の粒径制御、繊維状のチタン酸塩においては繊維成長制御、さらにチタン酸リチウムにおいては、ナノ粒子化および RF カーボンで被覆することによる電子伝導性の改善を期待して、各条件における RF 樹脂を適用したチタン酸塩材料の調製を試みた。

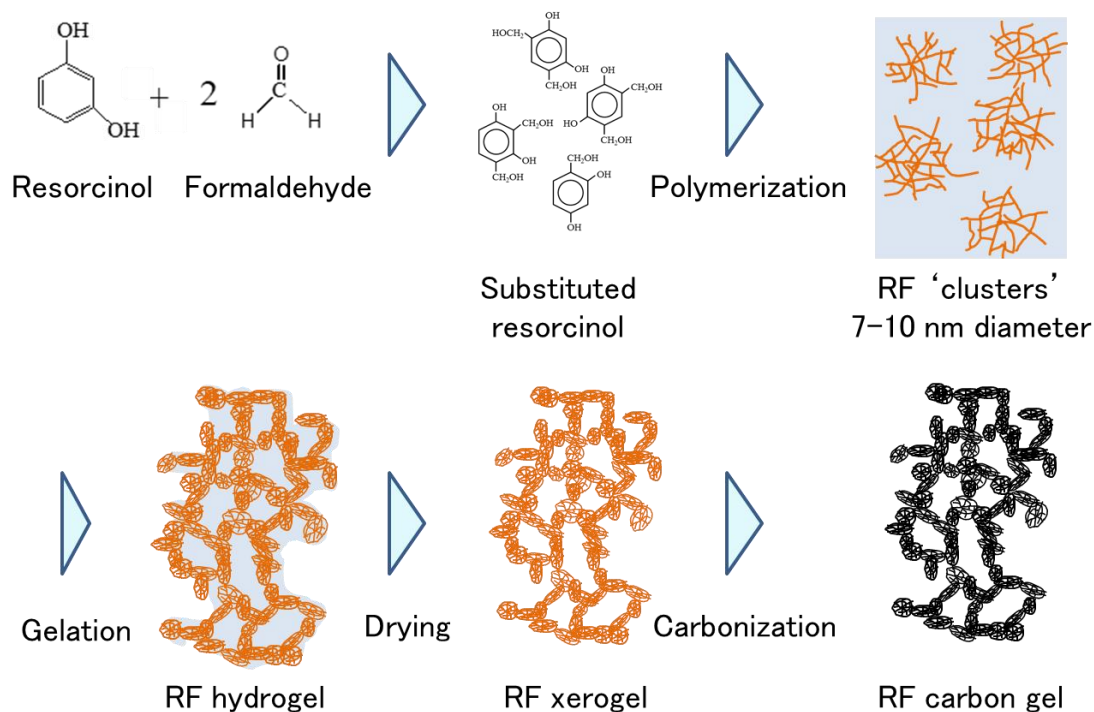


Fig. 1-11 RF ゲルマトリックス形成のイメージ図

1.4 二酸化チタンとチタン酸塩の特徴

1.4.1 二酸化チタン

セラミックスの中でも、酸化チタンと、酸化チタンを原料として作られるチタン酸塩は種類が多く、用途も多岐にわたっており、生産数量が多い重要な工業材料であるため本学位論文ではチタン酸塩を代表的な材料として取り上げた。

近年、自動車、携帯電話、タブレット、PC など電子部品の発展・性能向上に伴い、それらの小型化、軽量化、コストダウンなどを目的として、原材料である金属酸化物のナノサイズ化が求められ、さらにナノサイズ化した金属酸化物の粒子、チューブ、繊維、シートなど、その形態制御に関する研究が数多く報告されている^[1.37-39]。なかでも、酸化チタンおよび酸化チタンをベースにもつチタン酸塩は後述する理由から特に研究報告が多い。酸化チタンは白色の無機化合物であり、無害かつ化学的に安定で、屈折率、誘電率、絶縁抵抗が極めて大きいという特徴がある。酸化チタンの屈折率は、結晶構造により異なるが、ルチル型で 2.72、アナターゼ型で 2.52 と、いずれもダイヤモンドの屈折率 2.42 より大きく、可視光を透過する鉱物の中で最大である。また、チタンは地球上の元素の中でも存在率が 9 番目に大きく、比較的安価なこともあり、屈折率が大きく隠蔽性が高いことを利用して、1910 年代後半から、主に無機白色顔料の工業材料として使われている^[1.35]。1972 年に Nature 誌に掲載された酸化チタン電極を用いる水の光分解「ホンダ-フジシマ効果」の報告^[1.36]以来、酸化チタンのもつ強い酸化力に着目した光触媒としての研究が数多く行われ、外壁などの防汚塗料として実用化されている。酸化チタンは結晶構造の異なるルチル、アナターゼ、ブルッカイトと呼ばれる 3 種の結晶形と、アモルファス(非結晶質)を合わせて 4 つの形態がある。工業材料に使われているものは、その大半がルチルとアナターゼである。また、熱力学的にルチルが最も安定しており、アナターゼおよびブルッカイト結晶の酸化チタンを高温で加熱すると最終的にルチルになる。一般に顔料として利用される酸化チタンはルチル、光触媒として使われているのはアナターゼである。一般的に、アナターゼがルチルより光触媒活性が高いといわれているが、その理由の一つに、電子・正孔の再結合がアナターゼに比べルチルの

方が速いことが提唱されている。価電子帯と伝導帯のバンドギャップエネルギー以上の光を吸収すると、価電子帯の電子が伝導帯に励起され、価電子帯には正孔ができる。これらの電子と正孔が粒子表面に吸着した分子を酸化し、スーパーオキシドラジカル、水酸化ラジカルなどの各種ラジカルを生成することで、有機物や水の分解が進行する。光照射により励起し生成した正孔と電子を、有機物の分解に使う前に再結合させないことが光触媒効率を向上するためには重要であり、酸化チタンを微粒子化し、より多くの分解したいものを表面に吸着させる方法が多数報告されている^[1, 37]。

酸化チタン光触媒の調製方法には、ゾル-ゲル法、CVD法、含浸法、硫酸法、塩素法などがある。工業的なプラントスケールにおいて、酸化チタンは、硫酸法もしくは塩素法で生産されている。硫酸法は、イルメナイト鉱石(FeTiO_3)を原料に用いて、まず、濃硫酸で溶解し、不純物である鉄分と硫酸チタニル(TiOSO_4)に分離する。硫酸チタニルを加水分解すると含水酸化チタン($\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)の沈殿が得られる。この沈殿物を洗浄・乾燥し、焼成することによって最終的に酸化チタンができる。硫酸法における途中工程の加水分解工程は、粒形が決定するため重要な工程である。この加水分解条件を最適化することでナノサイズの酸化チタンを生産することも可能である。塩素法は、原料のルチル鉱石にコークスと塩素を加え塩素化する。ガス状の四塩化チタンを冷却して液状にした後、高温で酸素と反応させ、塩素ガスを分離することによって酸化チタンが得られる。塩素法は、硫酸法に比べて不純物が少なく白色のものが得られやすく、粒子が形成される過程が気相であるため分散性の良い粒子が得られるという利点もある。さらに、ラボスケールでは、制御された細孔構造形成や、ナノ粒子、ナノチューブ、ナノロッド、ナノシートなどの特異な構造を形成するために、ゾル-ゲル法もしくは水熱合成法を用いた研究が数多く報告されている^[1, 37-39]。ゾル-ゲル法は、加水分解速度をコントロールすることにより、ナノ粒子制御、均一組成、テンプレートの使用による微細規則構造付与などが可能である。水熱合成法は、高压雰囲気下のオートクレーブ中で反応させることにより、一般的な固相反応では難しい合成反応を可能にし、独特な形状の粒子形成など形状制御ができる特徴がある。

上記のような顔料および触媒としての機能を有し、製法により形態制御が可

能な酸化チタンの利用価値は大きく、我々の身の回りでも住宅、電気製品、車両、道路、水処理、空気処理、医療関連分野などで広く使われている。この酸化チタンを原料に用い、アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属を反応させて合成されるチタン酸アルカリ塩は、酸化チタンとは異なる結晶構造をとり、形態制御技術と組み合わせることで、さらなる付加価値が発現する。このため、チタン酸アルカリ塩は、電子部品と自動車部品用途で特に利用され性能向上に大きく貢献している。

1.4.2 チタン酸塩

チタン酸塩は、酸化チタンと組み合わせるアルカリ源を変化させることで、それぞれ特徴的な機能を発現する。特に、アルカリ源に、Li、Na、K、Ca、Baを用いたチタン酸塩(チタン酸リチウム、チタン酸ナトリウム、チタン酸カリウム、チタン酸カルシウム、チタン酸バリウム)は、商業生産されており、電子部品、自動車部品などの重要な原料として利用されている。例えば、 $A_2Ti_nO_{2n+1}$ の結晶構造で表されるチタン酸カリウムとチタン酸ナトリウムは、層状もしくは、トンネル状の独特の結晶構造を持ち、これらの結晶構造が異方性を有するため、容易に繊維形状を合成することが可能である。また、陽イオンのイオン交換/インターカレーション性に優れるため、微量元素の除去に用いる濾過フィルター用途での利用ができ、陽イオンを入れ替えることで繊維形状を維持したまま他のチタン酸塩に組成を変化することも可能である。チタン酸リチウムとチタン酸バリウム、チタン酸カルシウムは、主に電子部品分野において電極を構成する重要な材料として電子部品の性能向上、小型化の技術進歩に大きく寄与している。

1.4.2.1 チタン酸リチウム

スピネル構造のチタン酸リチウム $Li_4Ti_5O_{12}$ (LTO) は、リチウムイオン電池 (LiB) の負極材料として一般的に用いられている炭素材料に比べて、より安全な負極

材料として研究されている。LTOは、約 1.55 V (vs. Li/Li⁺) の高い挿入電位で充放電プラトーを示すため、電極表面の電解質の還元を防ぎ、デンドライトの形成を最小限に抑えることができる。さらに、LTO はリチウムの挿入/放出での体積変化がほとんどないため、結晶構造の崩壊が起きにくい材料である^[1.40]。その結果、LTO は、可逆容量 (175 mAh/g) が大きく、LiB の安全性と長寿命を確保しつつ、LiB の性能向上を可能としている。

LiB は、負極にハードカーボン、ソフトカーボン、及び黒鉛などの炭素材料もしくは LTO を用いて、コバルト酸リチウム、マンガン酸リチウム、ニッケル酸リチウムもしくはリン酸鉄リチウムなど正極材料と組み合わせたものである。LiB は、正負極とも充放電において、電極の溶出を伴わずにリチウムイオンの挿入脱離ができる材料を用いるので、サイクル特性の良さと安全性の高さが特徴である^[1.41]。

特に近年、自動車の EV 化に伴い、大容量、優れた急速充電性能、制動時の回生エネルギー利用、そして高い安全性を満たす蓄電デバイスの開発が注目されている。その中でも、急速充電性能と、制動時の運動エネルギーを電気エネルギーに変える回生エネルギーの利用には、電池の入出力特性が重要である。入出力特性の向上には、内部抵抗を下げるのが有効であり、LTO の低い電子伝導性改善と、内部抵抗の改善は避けては通れない課題である。この問題を解決するには、2 つの典型的なアプローチがある。1 つは、LTO 表面に導電性材料(炭素など)で被覆して導電率を改善する方法^[1.42]である。もう 1 つは、LTO ナノ結晶 (ナノ粒子、ナノシート、ナノロッドなど) を合成して、Li イオンの拡散距離を短くする方法^[1.43]が有名である。

1.4.2.2 チタン酸ナトリウム

チタン酸ナトリウム、特に三チタン酸ナトリウムは、層状構造のため、Na⁺イオンの挿入/放出に適しており、ナトリウムイオン電池負極材料としての研究が進められている^[1.44-45]。しかし、現状ではまだ容量が小さく、内部抵抗の低減が

課題である。 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ と $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ は、結晶構造に異方性を有するため繊維形状をとるが、長繊維の合成は難しく、報告例は少ない。そのため、まだ大量生産には至っておらず、ラボレベルでの報告が多い。

1.4.2.3 チタン酸カリウム

チタン酸カリウム繊維は、摩擦材、プラスチック補強材およびイオン吸着材に使用されている。チタン酸カリウムのモース硬度は4であり、摩擦材で使った場合に相手材の鋳鉄製のローターを削ることなく、さまざまなブレーキ条件において摩擦係数を安定化し十分な効きを確保することができる。また、Non-Asbestos-Organic (NAO) 配合摩擦材にはチタン酸カリウム繊維が添加されていることから生産量が多く、工業製品としての重要度が高い^[1.46-48]。プラスチックの補強用途としてのチタン酸カリウム繊維は、ガラス繊維(モース硬度6-7)より柔らかいため、相手材の摩耗を増やすことなくプラスチックの引張り強度や曲げ強度、弾性率などの機械的強度を向上することができる。ガラス繊維で補強したプラスチック補強材は強度が格段に上がるので強度が要求される分野で多用されるが、ガラス繊維による相手材の摩耗が弱点となり、ギヤや軸受けなどの摺動用途での使用において度々その摩耗が問題となる。その点、チタン酸カリウム繊維では摩耗が問題とならないというメリットがある。しかしながら、工業生産されているチタン酸カリウムの繊維長は長いもので200 μm程度であるため、繊維長の長いガラス繊維の方が補強効果は高い。ガラス繊維と同等またはそれ以上の補強効果を得るためには、既存品より長いチタン酸カリウム繊維が必要である。そして、安価に工業生産できれば、摩耗の少ない補強材料としてさらに用途が広がる可能性を秘めている。

長い繊維を得るために、溶融法、徐冷焼成法、フラックス法、気相成長法、Kneading-Drying-Calcination 法、水熱法、イオン交換法、ゾル-ゲル法など様々な合成方法で繊維成長技術が報告されている^[1.49-52]。

1.4.2.4 チタン酸バリウム

チタン酸バリウムは、セラミック誘電体として利用される。セラミック誘電体層と電極層を交互に積層化した積層セラミックコンデンサは、ペーパー、有機フィルム、アルミ電解、タンタル電解など各種あるコンデンサの中で低容量域を分担し高周波数特性に優れている。セラミックコンデンサに使われる誘電材は、酸化チタンまたは、ペロブスカイト型構造のチタン酸塩である MgTiO_3 、 CaTiO_3 、 SrTiO_3 や BaTiO_3 をベースにした複合酸化物が多い。このうち BaTiO_3 は、他の材料に比べて、強誘電性を示すため多用されている。 BaTiO_3 以外の4つは、温度特性がそれぞれ直線性を示すため、これらの材料の組み合わせにより任意の温度特性が得られる^[1,1]。近年では、小型大容量のニーズに対し誘電体層の薄型化が進んでおり、チタン酸塩のナノ粒子化が貢献している。

1.5 本研究の概要と意義

本研究は、上述した背景を基に、チタン酸塩/RF樹脂複合材料の合成検討に関するものである。LIBの負極材料として使用されているチタン酸リチウム、ナトリウムイオン二次電池の負極材料として期待の高まるチタン酸ナトリウム、プラスチックの機能向上・摩擦材料・断熱材として実績のあるチタン酸カリウム、積層セラミックコンデンサ材料として実績のあるチタン酸バリウムを候補材料とした。これらの材料を、RF樹脂が形成するゲル構造を利用して均一に酸化チタンとアルカリ源を分散し近接配置させることで、焼成工程にて組成と形態を制御しつつチタン酸塩とRFカーボンの複合材料の調製を試みた。

チタン酸リチウムやチタン酸ナトリウムなどの電池材料は、それ自身の電子伝導性が低く内部抵抗増加によるロスが発生する。これを改善するため、導電性のカーボン材料で表面をコーティングすることが多用されている。しかし、カーボンコーティングの方法は、電極材料を合成した後に、カーボンコーティングのためにさらに数工程を追加する必要があり工程が長くなることと、場合によっては複数回の高温での焼成工程を必要とするため、コストが高くなることが懸

念される。本研究では、チタン酸塩の合成と同時に RF カーボンで複合化するため、1 工程で密着性が高いカーボン層を表面にコーティングすることが期待できる。また、本手法では、焼成時に低酸素雰囲気が必要とする以外は、特殊な装置を必要としないため、従来の製法よりシンプルな工程で生産ができる可能性がある。また、RF カーボンコーティングによりチタン酸リチウムに導電性を付与することで、レート性能の改善と急速充放電が可能となり従来の電池よりさらなる性能向上が期待できる。車載用途においては急速充電が必要とされており、従来は電池の本数を多めに搭載して急速充電に対応していたが、急速充電に適した本材料を使用することで、性能を確保しつつコンパクト化および軽量化ができることを期待している。

チタン酸カリウムは繊維形状を特徴としており、摩擦材、プラスチック補強材に使用されている。チタン酸カリウムのモース硬度は 4 であり、摩擦材で使った場合に相手材を削ることなく、十分な効きを確保することができる。また、プラスチックの補強用途としてのチタン酸カリウム繊維は、ガラス繊維(モース硬度 6-7)より柔らかいため、相手材を摩耗せずにプラスチックの引張り強度や曲げ強度、弾性率などの機械的強度を向上することができる。上記のようにチタン酸カリウム繊維では摩耗が問題とならないというメリットがあるが、工業生産されているチタン酸カリウムの繊維長は、長いもので 200 μm 程度であり、補強効果は繊維長の長いガラス繊維には及ばない。本研究では、RF カーボン存在下でチタン酸カリウム繊維を成長させることで、均一かつ長い繊維形成を特徴としており、得られる長繊維のチタン酸カリウムは摩耗の少ない補強材料としてさらに用途が広がる可能性を秘めている。また、本手法では、RF 樹脂を使用する以外は、長繊維形成で一般的に使われるフラックスなど他の元素を含む薬品を必要としないため、コンタミを少なくできる可能性がある。

1.6 本研究の構成

本博士論文は、以下 5 つの章で構成されている。各章の内容を下記に示す。

第1章 緒論：本章であるが、基礎、無機材料の各種合成方法、特にチタン酸の特徴と用途、本研究の背景、位置づけ並びに目的について本博士論文全体を俯瞰した緒言を詳細に論述する。

第2章 繊維状チタン酸塩調製に及ぼす RF 樹脂の形態制御効果：チタン酸塩の形態制御を目的として、本章では繊維状のチタン酸塩について述べる。本研究では、RF 樹脂が反応する際に 3 次元ポリマーネットワークを構成し、その 3 次元ポリマーネットワーク空間に原料中の水を満たした透明感のあるゲルを構成する性質を利用した。その 3 次元ネットワークが構成する空間はゲル全体に均一に展開され、かつ、微小空間であることから反応場として非常に適している。RF 樹脂原料と酸化チタン微粒子、さらにチタン酸塩の原料となる金属源を同時に混合することで、その微小空間に酸化チタン粒子と金属源を溶解した水が存在してゲル化する。その原料を熱処理することで、チタン酸塩繊維を調製した。この特殊な装置を使用する必要のないワンステップ調製法により簡便にムラのない長繊維の合成に成功した。条件を制御することにより、調製したチタン酸カリウム繊維においては、長さが 2 mm を超える非常に長い繊維が得られた。この繊維生成には、RF 樹脂の寄与が大きく、RF 樹脂を添加しない場合には、均一繊維は得られなかった。以上のことから RF 樹脂が均一な繊維形成に重要な役割を果たしていることを明らかとした。

第3章 チタン酸塩ナノ粒子合成における RF 樹脂のナノ粒子形態制御効果：第2章に続きチタン酸塩の形態制御を目的として、本章ではチタン酸塩のナノ粒子調製について述べる。前述の RF 樹脂の 3 次元ポリマーネットワークに形成される微小空間を反応場として利用し、RF 樹脂原料と酸化チタンナノ粒子、さらにチタン酸塩の原料となる各種アルカリ源 (Li, Na, K, Ba) を分散させたまま熱処理することで、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{K}_3\text{Ti}_8\text{O}_{17}$, BaTiO_3 などのチタン酸塩と RF カーボンの複合材料を調製した。調製したチタン酸塩/カーボン複合材料は、1 次粒子が 50 nm 以下のチタン酸塩のナノ粒子と、その表面を RF カーボンが被覆している様子が観察できた。チタン酸ナトリウムとチタン酸カリウムは、800°C 以下で $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ と、 $\text{K}_3\text{Ti}_8\text{O}_{17}$ ナノ粒子とカーボンの複合体が得られた。チタン酸リチウムは、900°C でナノ粒子の $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ とカーボンの複合体が得られた。チタン

酸バリウムは、1000℃でナノ粒子の BaTiO₃ とカーボン複合体が得られた。RF 樹脂を添加しない場合には、チタン酸リチウムとチタン酸バリウムは、ともに 100 nm 以上に粒子成長し、ナノ粒子は得られなかった。以上のことから RF 樹脂を用いることで、高温焼成下においても粒子成長を抑制し、純度の高いチタン酸塩ナノ粒子の調製に成功した。

第 4 章 チタン酸リチウム/カーボン複合材料の電池特性評価：第 3 章で調製したチタン酸リチウム (LT0) ナノ粒子のリチウムイオン電池の負極材料としての性能について詳細に述べる。LT0 は、充放電時に負極上に金属リチウムが析出しにくいため安全性が高く、Li⁺イオンの挿入/放出で体積変化がほとんどないため結晶崩壊が起きにくい。そのため、電池寿命が長くなることからリチウムイオン電池の負極材料として注目されている。しかし、LT0 は電子伝導性、Li⁺イオン拡散係数が共に低いため、急速充電における電気化学的性能が制限される。充放電速度を改善する方法として、LT0 粒子サイズのナノサイズ化および、粒子表面の電子導電性向上が挙げられるが、既往の手法では特殊な装置の使用や焼成工程の増加などプロセスが複雑となる。本研究では、LT0/カーボン複合材料を、炭素源に RF 樹脂、リチウム源および重合触媒として酢酸リチウム、Ti 源に市販のナノサイズの酸化チタンを使用して、特別な装置を使用せずにワンステップの焼成工程で合成した。RF ゼル溶液調整工程で各原料が均一に分散したスラリーを調整し、次の乾燥工程で RF ゼルがゲル化する際に二酸化チタンとアルカリ金属源を近接配置することにより次の焼成工程で不純物の少ない LT0/カーボン複合材料が得られた。LT0 は、50 nm 以下の微細粒子であり、その表面は薄いカーボン層で覆われていた。得られた LT0/カーボン複合材料を用いてコインセルを製作し、電池特性を評価した結果、容量は 0.1 C で 161 mAh/g、25 C でも 90 mAh/g の容量を維持しており、市販の LT0 と比較して優れた高速充放電性能を示した。RF 樹脂を添加しない場合は、ナノサイズの LT0 が得られず、電池性能は RF カーボンと複合化したものと比べて高速充放電性能の明確な違いが見られた。RF 樹脂は、適切な反応場を生成し粒子の成長を防ぐ効果が見られ、LT0 の一次粒子サイズを制御する上で重要であることを明らかとし、LT0/カーボン複合ナノ粒子の簡易な調製手法の確立に成功した。

第5章 結論:全章を総括し、まとめた。

以上、全5章で本博士論文を構成する。

参考文献

- [1.1] 中重治, 早川茂, 『電子材料セラミクス』 (株オーム社, 1986, 1-19.
- [1.2] 水田進, 河本邦仁, 『セラミックス材料科学』 財団法人 東京大学出版会, 1996, 181-256.
- [1.3] 藁哲薫, 河本邦仁, 『セラミックス-基礎と応用』 社団法人 日本化学会, 1996, 42-54.
- [1.4] 編集 結晶成長学辞典編集委員会, 『結晶成長学辞典』 共立出版(株), 2001, 148-236.
- [1.5] 佐藤清隆, 『溶液からの結晶成長』 共立出版(株), 2002, 97-127.
- [1.6] 大石修治, 宍戸統悦, 手嶋勝弥, 『フラックス結晶成長のはなし』 日刊工業新聞社, 2010, 3-13.
- [1.7] 長谷川修三, フラックス法による単結晶育成, *鉱物学雑誌* 1968, 397-406.
- [1.8] 水田進, 河本邦仁, 『セラミックス材料科学』 財団法人 東京大学出版会, 1996, 181-256.
- [1.9] 白崎信一, 加藤昭夫, 『ファインセラミクステクノロジーシリーズ 2 セラミクス材料プロセス』 (株オーム社, 1987, 13-39.
- [1.10] 監修 細川益男, 編著者 野城清, 『ナノパーティクル・テクノロジー-ナノテクの玉手箱-』 日刊工業新聞社, 2003, 4-151.
- [1.11] B. Ren, W. Li, A. Wei, X. Bai, L. Zhang, Z. Liu, Boron and nitrogen co-doped CNT/Li₄Ti₅O₁₂ composite for the improved high-rate electrochemical performance of lithium-ion batteries, *J. alloys compd.* **740** (2018) 784-789.
- [1.12] H. Luo, L. Shen, K. Rui, H. Li, X. Zhang, Carbon coated Li₄Ti₅O₁₂ nanorods as superior anode material for high rate lithium ion batteries, *J. alloys compd.* **572** (2013) 37-42.
- [1.13] B. Yao, Z. Ding, J. Zhang, X. Feng, L. Yin, Encapsulation of LiFePO₄ by in-situ graphitized carbon cage towards enhanced low temperature performance as cathode materials for lithium ion batteries, *J. Solid State Chem.* **216** (2014) 9-12.

- [1.14] L. Cheng, J. Yan, G. Zhu, J. Luo, C. Wang, Y. Xia, General synthesis of carbon-coated nanostructure $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as a high rate electrode material for Li-ion intercalation, *J. Mater. Chem.* **20** (2010) 595-602.
- [1.15] X. Wu, W. Zhuang, J. Zhu, L. Mu, L. Lu, Y. Zhu, X. Lu, Carbon coated $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ fibers: Relying on the lithium diffusivity in TiO_2 -B crystal structure for high rate lithium battery, *J. alloys compd.* **721** (2017) 545-553.
- [1.16] 稲垣道夫, 『解説・カーボンファミリー』 (株)アグネ承風社, 2001, 1-30.
- [1.17] 川崎晋司, 固体炭素材料の分類と各々の構造的特徴.
- [1.18] R.W. Pekala, Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde, *J. Mater. Sci.* **24** (1989) 3221-3227.
- [1.19] R.W. Pekala, C.T. Alviso, F.M. Kong, S.S. Hulsey, Aerogels derived from multifunctional organic monomers, *J. Non-Cryst. Solids* **145** (1992) 90-98.
- [1.20] H. Tamon, H. Ishizuka, SAXS study on gelation process in preparation of resorcinol-formaldehyde aerogel, *J. Colloid Interf. Sci.* **206** (1998) 577-582.
- [1.21] T. Horikawa, J. Hayashi, K. Muroyama, Controllability of pore characteristics of resorcinol-formaldehyde carbon aerogel, *Carbon* **42** (2004) 1625-1633.
- [1.22] S.A. Al-Muhtaseb, J.A. Ritter, Preparation and Properties of Resorcinol-Formaldehyde Organic and Carbon Gels, *Adv. Mater.* **15** (2003) 101-114.
- [1.23] 中野義夫, 『ゲルテクノロジーハンドブック』 (株)エヌ・ティー・エス, 2014, 359-466.
- [1.24] 編集 高分子学会, 『自己組織化と機能材料』 共立出版(株), 2012, 43-65.

- [1.25] Y. Oaki, S. Hayashi, H. Imai, A hierarchical self-similar structure of oriented calcite with association of an agar gel matrix: inheritance of crystal habit from nanoscale, *Chem. Commun.* (2007) 2841-2843.
- [1.26] A. Miyazaki, I. Balint, Y. Nakano, Morphology control of platinum nanoparticles and their catalytic properties, *J. Nanoparticle Res.* **5** (2003) 69-80
- [1.27] A. Kondo, H. Kamura, K. Higashitani, Development and application of thermo-sensitive magnetic immunospheres for antibody purification, *Appl. Microbiol., Biotechnol.* **41** (1994) 99-105.
- [1.28] S. Jang, S.A. Hira, D. Annas, S. Song, M. Yusuf, J.C. Park, S. Park, K.H. Park, Recent Novel Hybrid Pd-Fe₃O₄ Nanoparticles as Catalysts for Various C-C Coupling Reactions, *Processes* **7** (2019) 422.
- [1.29] M. Czaun, L. Hevesi, M. Takafuji, H. Ihara, A novel approach to magneto-responsive polymeric gels assisted by iron nanoparticles as nano cross-linkers, *Chem. Commun.* (2008) 1-3.
- [1.30] 竹澤洋子, 『湿式化学合成プロセスによるチタン酸ナノ結晶の合成と電子デバイスへの応用』 博士学位論文, 2013, 9-83
- [1.31] R. Liu, F. Qu, Y. Guo, N. Yao, R.D. Priestley, Au@carbon yolk-shell nanostructures via one-step core-shell-shell template, *Chem. Commun.* **50** (2014) 478-480.
- [1.32] R. Li, P. Zhang, Y. Huang, P. Zhang, H. Zhong, Q. Chen, Pd-Fe₃O₄@C hybrid nanoparticles: preparation, characterization, and their high catalytic activity toward Suzuki coupling reactions, *J. Mater. Chem.* **22** (2012) 22750-22755.
- [1.33] J. Chen, Y. Zou, F. Zhang, Y. Zhang, F. Guo, G. Li, Superior electrode performance of LiFePO₄/C composite prepared by an in situ polymerization restriction method, *J. Alloys and Compounds* **563** (2013) 264-268.

- [1.34] J. Zhou, B.H. Liu, Z.P. Li, Nanostructure optimization of LiFePO₄/carbon aerogel composites for performance enhancement, *Solid State Ionics*, **244** (2013) 23–29.
- [1.35] 野坂芳雄, 野坂篤子, 『入門 光触媒』 東京図書(株), 2004, 2–14.
- [1.36] A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, *Nature* **238** (1972) 37–38.
- [1.37] Y. Wang, Y. He, Q. Lai, M. Fan, Review of the progress in preparing nano TiO₂: An important environmental engineering material, *J. Environ. Sci.* **26** (2014) 2139–2177.
- [1.38] D.P. Opra, S.V. Gnedenkoy, S.L. Sinebryukhov, Recent efforts in design of TiO₂(B) anodes for high-rate lithium-ion batteries: A review, *J. Power Sources*, **442** (2019) 1–26.
- [1.39] N. Liu, X. Chen, J. Zhang, J.W. Schwank, A review on TiO₂-based nanotubes synthesized via hydrothermal method: Formation mechanism, structure modification, and photocatalytic applications, *Catal. Today* **225** (2014) 34–51.
- [1.40] M.M. Thackeray, Spinel anodes for lithium-ion batteries, *J. Electrochem. Soc.* **141** (1994) 147–150.
- [1.41] J.B. Goodenough, Y. Kim, Challenges for rechargeable Li batteries, *Chem. Mater.* **22** (2010) 587–603.
- [1.42] W. Fang, X. Cheng, P. Zuo, Y. Ma, G. Yin, A facile strategy to prepare nanocrystalline Li₄Ti₅O₁₂/C anode material via polyvinyl alcohol as carbon source for high-rate rechargeable Li-ion batteries, *Electrochim. Acta* **93** (2013) 173–178.
- [1.43] H. Hayashi, T. Nakamura, T. Ebina, Hydrothermal synthesis of Li₄Ti₅O₁₂ nanoparticles using a supercritical flow reaction system, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **122** (2014) 78–82.
- [1.44] Y. Ge, J. Zhu, M. Dirican, H. Jia, M. Yanilmaz, Y. Lu, C. Chen, Y. Qiu, X. Zhang, Fabrication and electrochemical behavior study of nano-fibrous sodium titanate composite, *Mater. Lett.* **188**

- (2017) 176–179.
- [1.45] O. Cech, K. Castkova, L. Chladil, P. Dohnal, P. Cudek, J. Libich, P. Vanysek, Synthesis and characterization of $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ and $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}/\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ sodium titanates with nanorod-like structure as negative electrode materials for sodium-ion batteries, *J. Energy Storage* **14** (2017) 391–398.
- [1.46] H.C. Gullledge, Fibrous potassium titanate, *Ind. Eng. Chem.* **52** 2 (1960) 117–118.
- [1.47] D.C. Jara, H. Jang, Synergistic effects of the ingredients of brake friction materials on friction and wear: A case study on phenolic resin and potassium titanate, *Wear* **430–431** (2019) 222–232.
- [1.48] E. Daimon, T. Nomoto, K. Inada, H. Ogawa, K. Kitada, J. O’ Doherty, Chemical effects of titanate compounds on the thermal reactions of phenolic resins in friction materials–part 3, (2013)
- [1.49] H.Y. Choy, A combinative flux evaporation slow cooling route to potassium titanate fibers, *Mater. Lett.* **34** (1998) 111–118.
- [1.50] T. Shimizu, H. Yanagida, K. Hashimoto, Synthesis of potassium titanate fibers by Kneading–Drying–Calcination process, *Yogyo–Kyokai–Shi* **86** (1978) 7–12.
- [1.51] S. Rawat, J. Sharma, S. Sharma, *Indian J. Pure Appl. Phys.* **56** (2018) 703–707.
- [1.52] S. Kang, H. Jang, Y. Kim, K. Kim, M. Jung, Study on the growth of potassium titanate nanostructures prepared by sol-gel calcination process, *Mater. Lett.* **61** (2007) 473–477.

第 2 章

繊維状チタン酸塩調製に及ぼす RF 樹脂の形態制御効果

第2章 繊維状チタン酸塩調製に及ぼすRF樹脂の形態制御効果

2.1 緒言

無機繊維材料にはガラス繊維などの人工の長繊維材料とウォラストナイトなどの天然の短繊維材料があり、様々な用途で使用されている^[2.1-3]。自動車用途を含む様々な分野で、軽量化、コスト削減、機能性付与は長きにわたる課題であり、現在も改良が積み重ねられている。これらの課題の解決策の一つに金属材料の樹脂材料への代替があげられる。金属材料を樹脂に代替することで、軽量化およびコスト削減は可能であるが、機械強度や熱伝導率が低下する。そこで、樹脂材料の機械的強度を向上させるために、ガラス繊維^[2.1, 2]、ウォラストナイト^[2.3]、チタン酸カリウム^[2.4-22]などと複合化する。これらの繊維で強化された複合材料は、ギヤ、自動車部品、家電製品、スポーツ用品などのさまざまな用途で使用されている。また、無機繊維材料は、樹脂を強化するだけでなく、一次元的に長い形状により、熱伝導や電子伝導に優れた効果も発現する。例えば、樹脂材料の熱伝導率を改善する場合、繊維状窒化ケイ素^[2.15]、窒化ホウ素^[2.16]などを使用して、熱伝導パスを効率的に形成することができる。電子機器の発熱部の放熱には、無機繊維材料を添加することで熱伝導率を向上させた樹脂材料が使用される。電池用途では、繊維状のチタン酸塩が電子伝導の効率的な経路を形成し、電池性能を向上することが報告されている^[2.17-20]。

繊維材料の中で、 $A_2Ti_nO_{2n+1}$ (Aはアルカリ金属: Li, Na, K, Ba)の一般式を有するチタン酸塩は数多く研究されている。チタン酸カリウム(KTO)繊維は独特の結晶構造を持っており、イオン交換、フィルター、プラスチック、ブレーキパッドなど、さまざまな産業用途で使用されている^[2.4-7]。KTOのモース硬度は4であり、摩擦材として使用すると、相手材の鋳鉄ローターを削ることなく、摩擦係数を安定させ、様々なブレーキ条件で十分な効果を確保することができる。一般的にガラス繊維で強化した樹脂材料は強度が大幅に向上するため、強度が要求される分野で広く使用されている。しかし、ガラス繊維で強化した樹脂材料の弱点

は、ガラス繊維による相手材料の摩耗であり、ギヤやベアリングなどの摺動用途で使用する場合、摩耗が問題となることがしばしばある。その点で、KTO 繊維は、ガラス繊維よりも柔らかいため、相手材料の摩耗を低減し、樹脂材料の機械的強度を向上させることができる。しかし、工業的に製造された KTO の繊維長はおおよそ 200 μm とガラス繊維よりも短いため、強化効果はガラス繊維適用時より劣る。長い KTO 繊維を工業的に低コストで安定して生産可能となれば、摩耗の少ない補強材として利用可能性である。このような背景から、より長い繊維を成長させるための手法として徐冷焼成法^[2.8]、フラックス法^[2.9]、蒸気成長法^[2.10]、KDC 法^[2.11]、水熱法^[2.12]、イオン交換法^[2.13]、ゾルゲル法^[2.14]など多くの成長技術が提案されている。Table 2-1 に、これらの技術を使用して得られた KTO 繊維の合成条件と特性をまとめた。

Table 2-1 チタン酸カリウム繊維の合成条件と繊維長

Titanium source	Potassium source	Main raw material	Method	Calcination temperature [°C]	Crystal structure	Fiber length [mm]	Reference no.
TiO ₂	K ₂ CO ₃		Slow-cooling	1150	K ₂ Ti ₆ O ₁₃	0.10-0.20	[2.8]
TiO ₂	K ₂ CO ₃	K ₂ MoO ₄	Flux	1150	K ₂ Ti ₄ O ₉	15	[2.9]
TiO ₂	K ₂ TiF ₆	KF	Vapor growth	1000	K ₂ Ti ₆ O ₁₃	20	[2.10]
TiO ₂	K ₂ CO ₃		KDC	1050	Fur-fiber	20	[2.11]
TiO ₂	KOH		Hydrothermal	1000	K ₂ Ti ₆ O ₁₃	0.20	[2.12]
Ti(SO ₄) ₂	KNO ₃	Sodium alginate	Ion exchange	800	K ₂ Ti ₄ O ₉	25	[2.13]
TiO ₂	CH ₃ COOK	RF resin	Calcination	950	K ₃ Ti ₆ O ₁₇	> 1.0	This work

KTO と同様に、他の繊維状のチタン酸塩についても多くの研究が行われている。例えば、チタン酸リチウム (LTO) やチタン酸ナトリウム (NTO) 繊維は、リチウムイオン電池の負極材料として研究されており、繊維状にすることで電子伝達を改善し電池性能が向上することが報告されている^[2.17-19]。チタン酸バリウム (BTO) 繊維は、センサー用途における性能改善、あるいは積層セラミックコンデンサの誘電特性を向上するために数多く研究されている^[2.20, 21]。これらの繊維状チタン酸塩の調製方法については大きく 2 つに分けられる。NTO や KTO のように結晶が 1 方向に成長する異方性を有するものは、繊維を直接合成することが可能である。一方、LTO や BTO のように等方性の結晶構造をとるものは、繊維ができにくいため、イオン交換により他の繊維状チタン酸塩を経て合成する^[2.17, 18, 20, 21]。後者の他の繊維状チタン酸塩を経由する方法では、工程が複雑になること、焼成工程で繊維同士が融合し形状が変化することが課題である。そこで、融着による

粒子成長対策として、カーボンのプレコーティングによって $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ナノロッドを合成する方法が報告されている^[2, 22]。この方法では、ロッド状の酸化チタン前駆体に化学蒸着 (CVD) 法でカーボンをコーティングすることで粒子同士の接触を抑制しつつ、焼成工程でリチウム源と反応させて $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を合成している。その結果、当初の酸化チタン前駆体の形態を維持したままカーボン被覆 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ が得られる。

本研究では、酸化チタンとアルカリ源との反応を RF 樹脂で制御することに焦点を当て、繊維状チタン酸塩の形態制御効果を検証した。RF 樹脂が形成するゲル構造狭小空間に原料を均一に分散し、RF 樹脂存在下でチタン酸塩の繊維成長を制御することで、均一な繊維調製を試みた。

2.2 実験方法

2.2.1 原料

本研究に使用した試薬を下記 Table 2-2 に示す。

Table 2-2 本章の研究で用いた試薬一覧

Material	Chemical formula	Manufacture
titanium(IV) oxide (ST-01)	TiO ₂	Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd
Lithium acetate	CH ₃ COOLi	Wako Pure Chemical Industries, Ltd
Sodium acetate	CH ₃ COONa	Wako Pure Chemical Industries, Ltd
Potassium acetate	CH ₃ COOK	Wako Pure Chemical Industries, Ltd
Barium acetate	(CH ₃ COO) ₂ Ba	Wako Pure Chemical Industries, Ltd
Resorcinol	C ₆ H ₄ (OH) ₂	Wako Pure Chemical Industries, Ltd
37% formaldehyde aqueous solution	HCHO	Wako Pure Chemical Industries, Ltd

2.2.2 実験手順

本章における実験は、RF 樹脂が形成するゲルの狭小空間内を利用した単相の繊維状チタン酸塩/RF カーボン(RFC)複合材の調製と、繊維成長のメカニズム解析に重点を置いている。RF 樹脂の重合触媒の RF ゲル形成への影響、水添加量が RF ゲル形成に及ぼす影響、RF 樹脂の重合触媒種（アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属）の影響、そして、本研究の目的である各アルカリ源を用いたチタン酸塩/C 調製条件、をそれぞれ検討するための実験手順を以下に説明する。

レゾルシノール(R)、37%ホルムアルデヒド水溶液(F)、脱イオン水(W)をそれぞれモル比 R/F = 0.57, R/W = 0.016 - 0.078 にてマグネチックスターラーで5分間攪拌し、そこへ RF 樹脂の重合触媒かつチタン酸塩のアルカリ源として酢酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸バリウム、炭酸リチウム、水酸化リチウム一水和物をそれぞれ R/C = 0.30 - 1.20 にて添加して10分間攪拌した。その後、ナノ粒子の酸化チタン(ST-01)を R/T = 0.30 - 0.60 にて添加し、15分間攪拌した。各チタン酸塩/RF カーボン複合材料調製で使用した原料の添加量は Table 2-3 に示す。その後、混合スラリーは、ステンレス板に滴下し、ブレードを用いて約 1 mm の厚みで塗工した。次に、ステンレス板上に塗工した混

合スラリーは、乾燥機にて 130°C で 30 分間乾燥した。乾燥後に得られたチタン酸塩の前駆体 RF ゲルは収縮し多数のクラックが入り、ステンレス板を傾けると剥がれて簡単に回収できた。またその形状は厚みが数百 μm の薄いフレーク状であった。得られたフレーク状のチタン酸塩前駆体 RF ゲル 4.0 g を焼成ボートに移し、蓋をかぶせて管状型電気炉にセットした。窒素雰囲気下(窒素流量: 500 ml/min)にて 800°C から 1000°C の所定の温度で 2 時間焼成した。得られたサンプルの表記は、1 モルの酸化チタンに対し加えたアルカリ源のモル数を x、焼成温度を y として AT0/C-x-y と表記する(A は、アルカリ金属源を示し: Li は L、Na は N、K は K、Ba は B で表す)。

Table 2-3 2 章におけるチタン酸塩/C 複合材料の原料計量条件

sample	molar ratio A/Ti	Resorcinol (g)	Formaldehyde (g)	TiO ₂ (g)	H ₂ O (g)	Alkali metal acetate (g)			
						Li	Na	K	Ba
LTO/C-0.5	0.5	6.0	7.7	14.5	25.0	6.0	-	-	-
LTO/C-0.8	0.8	6.0	7.7	14.5	25.0	9.6	-	-	-
LTO/C-1.0	1.0	6.0	7.7	14.5	25.0	12.1	-	-	-
LTO/C-2.0	2.0	6.0	7.7	14.5	25.0	24.0	-	-	-
NTO/C-0.5	0.5	6.0	7.7	14.5	25.0	-	7.5	-	-
NTO/C-0.8	0.8	6.0	7.7	14.5	25.0	-	11.9	-	-
NTO/C-1.0	1.0	6.0	7.7	14.5	25.0	-	15.0	-	-
NTO/C-2.0	2.0	6.0	7.7	14.5	25.0	-	29.9	-	-
KTO/C-0.5	0.5	6.0	7.7	14.5	25.0	-	-	9.0	-
KTO/C-0.8	0.8	6.0	7.7	14.5	25.0	-	-	14.3	-
KTO/C-1.0	1.0	6.0	7.7	14.5	25.0	-	-	17.9	-
KTO/C-2.0	2.0	6.0	7.7	14.5	25.0	-	-	35.8	-
BTO/C-0.5	0.5	6.0	7.7	14.5	25.0	-	-	-	23.2
BTO/C-0.8	0.8	6.0	7.7	14.5	40.0	-	-	-	37.0
BTO/C-1.0	1.0	6.0	7.7	14.5	50.0	-	-	-	46.3
BTO/C-2.0	2.0	6.0	7.7	14.5	100.0	-	-	-	92.6

2.2.3 評価方法

RF 樹脂のゲル化過程における RF ゾルの粘度変化を、回転式粘度計(東機産業製 TVB-15)による粘度測定により追跡した。

調製した試料の結晶構造は X 線回折装置 Rigaku Rint-2000(リガク社製)にて測定した。測定条件は、X 線源に CuK α ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$)を用い、電圧: 40 kV、電流: 40 mA、測定角度範囲: $2\theta = 5 - 65^\circ$ 、発散スリット: $1/2^\circ$ 、サンプルリ

ング間隔: 0.02° とした。

調製試料の形状観察は、デジタルマイクロスコープ(キーエンス社製)にてマクロな領域の繊維形状と繊維長を観察した。繊維表面観察および繊維径などミクロな領域は走査型電子顕微鏡 (FE-SEM, HITACHI S4700)を用いて観察した。SEM 観察条件は加速電圧 15 kV とした。また、SEM 観察時にエネルギー分散型 X 線分光法 (EDX) により、材料表面の点分析と線分析から元素の分散状態を測定した。EDX 条件は、加速電圧 15 kV とした。

2.3 実験結果と考察

2.3.1 RF ゲルのマクロ形態への影響

2.3.1.1 RF ゲル形成への重合触媒の影響

RF 樹脂の重合触媒としてアルカリ源に、酢酸リチウム、炭酸リチウム、水酸化リチウム一水和物をそれぞれ用いて RF ゲルを合成し、アルカリ源の種類と pH の影響について検証した。RF ゲルの調製条件は $R/F = 0.57$, $R/W = 0.039$, $R/C = 1.0$ とした。各 RF ゲル調整時の pH は、酢酸リチウムを使用した条件では中性、炭酸リチウムと水酸化リチウムを用いた条件においては塩基性であった。得られたゲルを Fig. 2-1 に示す。

酢酸リチウムを用いた場合、RF 溶液に酢酸リチウムを添加した際の発熱は小さく、ゲル化するまで透明なゾル状態であった。3 時間半が経過したころ乳白色の均一なゲルが形成した。炭酸リチウムを用いた場合、 $R/C = 1$ の条件では添加量が水への溶解度を超えるため、添加した炭酸リチウムの一部が溶解し試料の底に沈殿した。溶液部分は徐々に黄色から褐色に色が変わり 1 時間半後にゲル化した。水酸化リチウムを用いた場合は、添加直後に溶液が発熱し、温度が 49°C に達した。RF ゾルはすぐに褐色に変化し、ゾル状態を 2 時間程度維持した後ゲル化した。

これら試料を 25°C でそれぞれ 10 時間 aging した結果、酢酸リチウムと水酸化リチウムを触媒とした RF ゲルは aging 前と変化はなかったが、炭酸リチウムを用いて調製した RF ゲルはゲル中に保水されていた水分がゲル収縮に伴ってゲル外へ押し出され、水分が浸みだした。

その後、 130°C で 10 時間熱処理すると、酢酸リチウムによる RF ゲルについては、乾燥したキセロゲルにおいても湿潤 RF ゲルの体積を保持していたことから、RF ゲルが形成していた 3 次元網目構造の狭小空間に酢酸リチウムが分散して存在していることが示唆される。一方、炭酸リチウムと水酸化リチウムを触媒とした RF ゲルは顕著に収縮し、それら RF キセロゲル表面には白色の塩が析出した。RF ゲル中に水とともに保持されていた Li 成分が、ゲルの収縮により水分と共に

ゲル外へ押し出され、水分が蒸発したため各塩が析出したと考えられる。

以上の結果から、各触媒投入時の pH がゲル形成過程に影響を及ぼし、pH が中性近傍のときに本研究の目的である均一なゲル形成が行えることが分かった。本研究ではアルカリ金属あるいはアルカリ土類金属として各酢酸塩をアルカリ源として適用し、さまざまな検討を実施した。

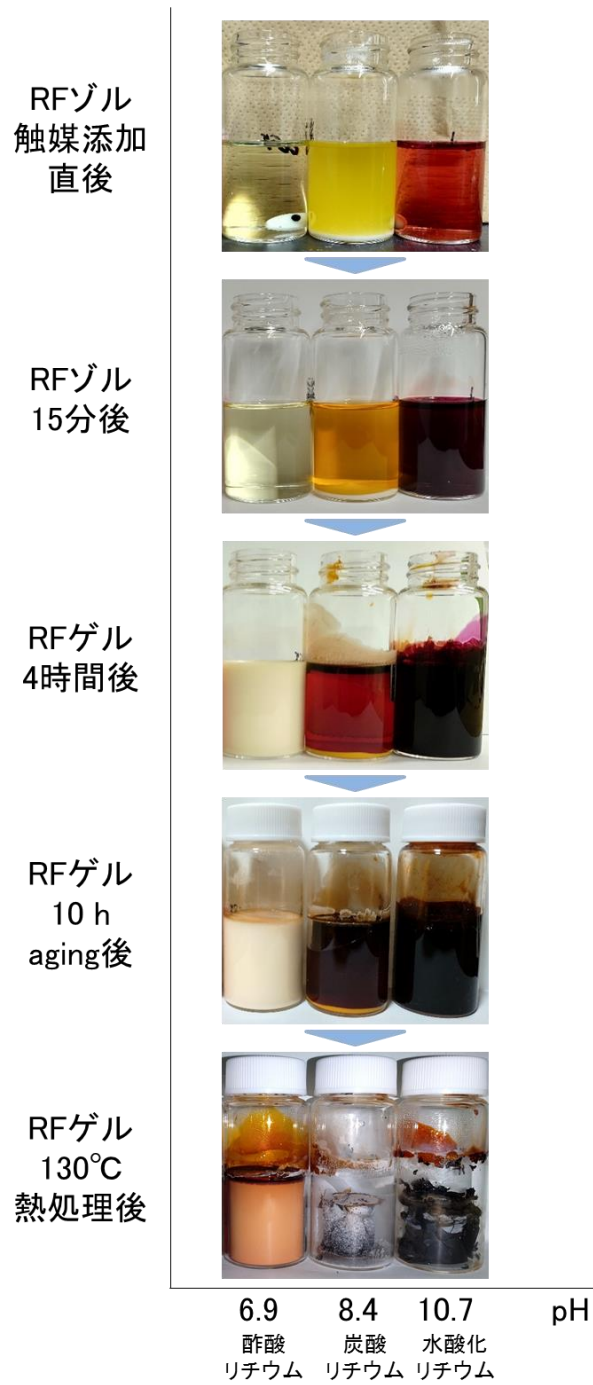


Fig. 2-1 触媒種による RF ゾル調製時の pH と RF ゲル形成

2.3.1.2 RF ゲル形成への水添加量の影響

ゲル調製に及ぼす水の添加量がどのような影響を検討するために、R/W =

0.016 - 0.052 におけるゲル調製を行った。アルカリ源には前述のとおり酢酸リチウムを適用した。ゲル調製条件は $R/F = 0.57$, $R/W = 0.016 - 0.052$, $R/C = 0.30$, $R/T = 0.30$ とした。各水添加量における RF ゲルの酸化チタン添加直後と静置後の溶液の様子を Fig. 2-2 に示す。水の添加量が多い $R/W = 0.016$, 0.031 の条件で調製したとき、ゲル化過程で水相とゲル相が分離していることが確認できた。添加水量が少なくなるにつれて、ゲル化過程でゲル中から押し出される水の量が少なくなり、最も少ない $R/W = 0.052$ ではゲル中に全水分が保持されていることが分かった。

得られた RF キセロゲル(前駆体 RF ゲル) の色の異なる部分をデジタルマイクロスコープと XRD 測定により RF ゲル中の酸化チタンとリチウム源の分散状態を確認した。前駆体 RF ゲルは、Fig. 2-3 に示すように、水相と接触した部分は濃い茶色、ゲル内部は白みがかった薄い茶色であり、ゲルの表面と内部で違いが観られた。水添加量が多いほど、水相と接触した部分(濃い茶色部)のゲル体積が大きく、水添加量が少ないほど、濃い茶色部は界面のみであった。

Fig. 2-3 の a-1, d-1 および d-2 の部分の XRD パターンを Fig. 2-4 にそれぞれ示す。前述したが、添加水量が小さい $R/W = 0.052$ の前駆体 RF ゲルは、全体的に色ムラがなく均一であることが、添加水量の大きい $R/W = 0.016$ の前駆体 RF ゲルは、濃い茶色部分と白みがかった薄い茶色の部分で構成されていることがはっきりと異なる。これらの部位について、XRD 測定を行ったところ、 $R/W = 0.052$ の Fig. 2-3(a-1)、 $R/W = 0.016$ の Fig. 2-3(d-1)における色が薄い箇所 XRD パターンには、添加した酸化チタンのアナターゼに帰属するピークが観られた。一方、 $R/W = 0.016$ の Fig. 2-3(d-2)の色の濃い部分では、酸化チタンに帰属するピークは全く確認できず、 $\text{Li}_2(\text{OOC}(\text{C}_5\text{H}_{10})\text{COO})$ とリチウムの水和物に帰属するピークを検出した。したがって、添加水量が多いほど、ゲル調製時に添加した酸化チタンの下方への沈降が激しく、ゲル上層部と下層部で XRD パターンに違いが観られたと考えられる。さらに、前述した通り、添加水量が多いほどゲルの収縮も激しいことから、添加した酸化チタンの大半がゲルの下方に沈降しているといえる。これはゲルに添加する水量が増加したことで RF ゾルからゲル化までの粘性が低く、粒子の沈降を容易にしたことが要因であると考えら

れる。

ゆえに、RF 前駆体ゲル調製時の水添加量は、前駆体の均一性に大きく影響するため、均一な前駆体ゲルを得るために酢酸塩が水へ十分に溶解する条件で可能な限り少量の水添加量として RF ゲルを調製することが望ましいことが示唆された。

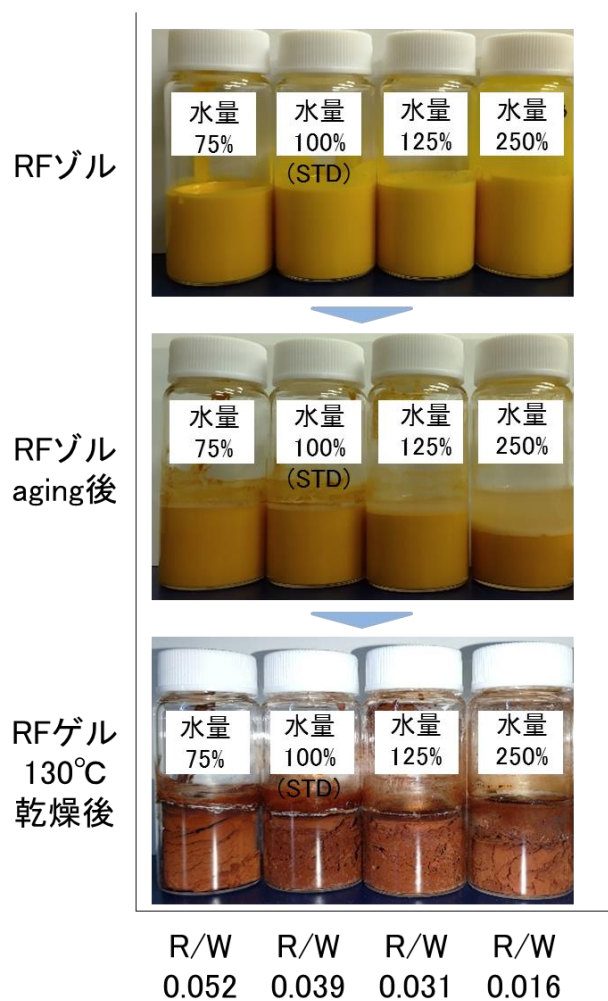


Fig. 2-2 RF ゲル形成に及ぼす水添加量の影響

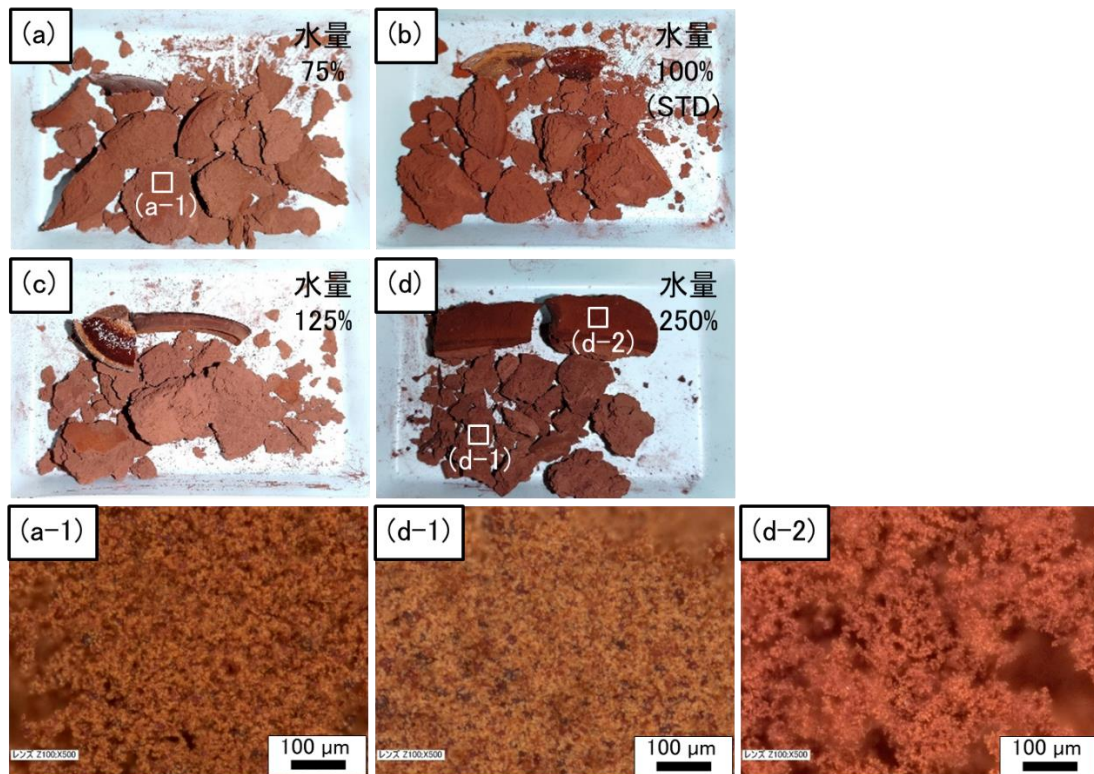


Fig. 2-3 130°C熱処理したRFゲルの構造観察。デジタル写真(a) R/W = 0.052, (b) R/W = 0.039, (c) R/W = 0.031, (d) R/W = 0.016。デジタルマ
 イクروسコープ像 (a-1) 内部構造, (d-1) 内部構造, (d-2) 外表面
 構造

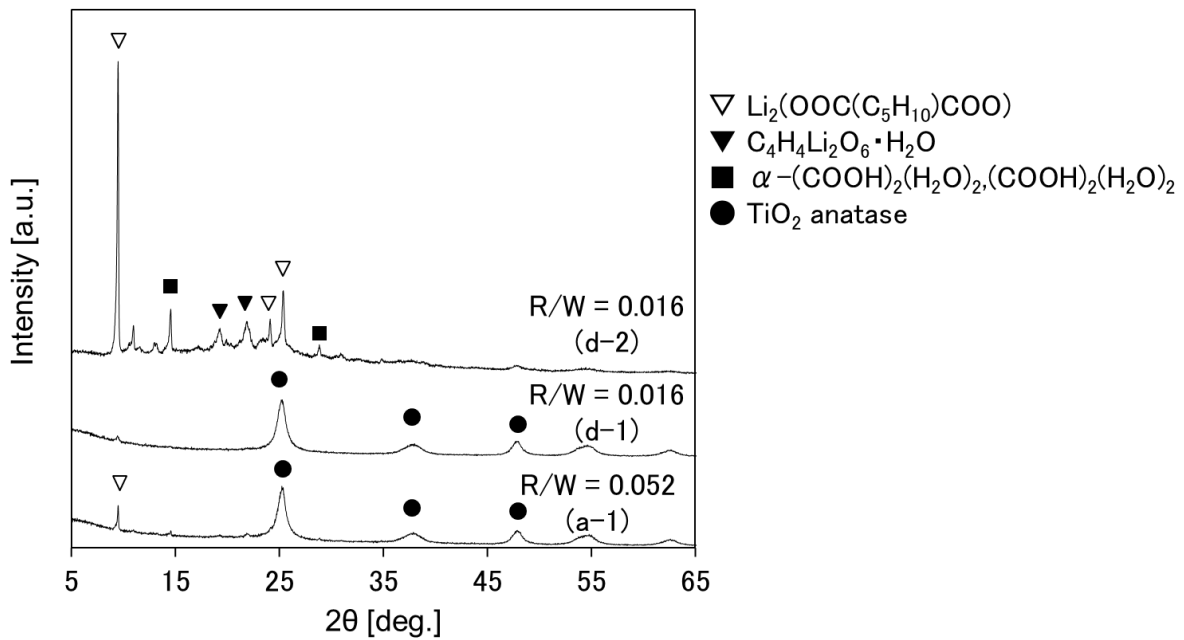


Fig. 2-4 Fig. 2-3(a-1), (d-1), (d-2)点のRFゲルのXRDパターン

2.3.1.3 RFゲルに及ぼすアルカリ種の影響

各種チタン酸塩/Cの前駆体RFゲルの形成におけるアルカリ種の影響を調査した。各アルカリ源を用いて調製したRFゾルのゲル化までの粘度の経時変化をFig. 2-5に示す。各アルカリ源によるRFゾル調製時のpHは、酢酸リチウム6.95、酢酸ナトリウム7.61、酢酸カリウム7.94、酢酸バリウム7.11であった。酢酸バリウムが最も早くゲル化し、酢酸ナトリウムが最もゲル化に時間を要し、ゲル化速度が酢酸バリウムと酢酸ナトリウムで2倍ほど違うが、いずれの場合においても均一なゲル体を得られ、試料の色と外観に大差はなかった。

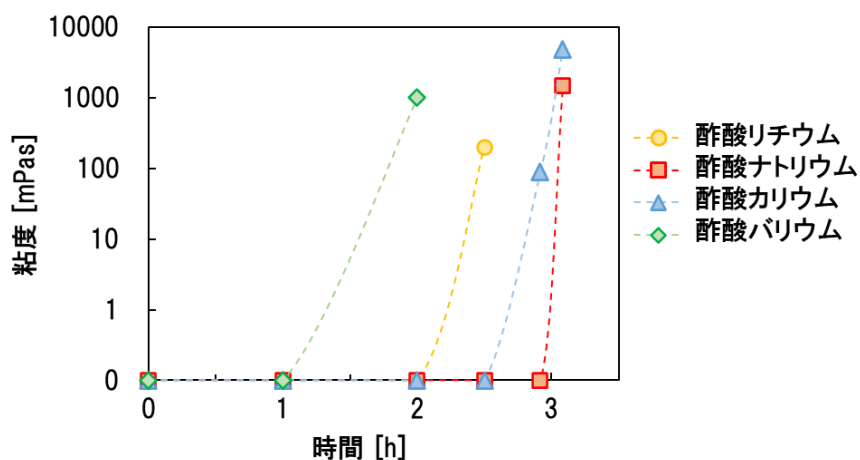


Fig. 2-5 アルカリ種による RF ゼル粘度の継時変化

2.3.2 チタン酸塩/C 複合材料調製

前述した各種アルカリ源により調製した RF ゼル溶液に酸化チタンナノ粒子を添加して、RF 混合スラリーを調製した。そのスラリーをステンレス板に滴下し、薄く塗工し 130°C で 30 分間乾燥することで、Fig. 2-6 に示すような厚さが数百 μm のフレーク状の乾燥体(前駆体)が得られた。乾燥過程で溶媒が蒸発し RF 樹脂がゲル化したと考えられる。前駆体はアルカリ種により色が若干異なり (Fig. 2-6)、酢酸リチウムと酢酸バリウムを使用した前駆体は薄い茶色、酢酸ナトリウムと酢酸カリウムを使用した前駆体は濃い茶色をしていた。用いたアルカリ種により色の差はあるものの、前駆体の色ムラや酸化チタンの沈殿など不均一性は観られなかった。このことから、RF 樹脂の重合度が若干異なる可能性はあるものの、アルカリ源と酸化チタンを RF 樹脂が形成する網目構造の狭小空間内に均一に配置できたと考えられる。

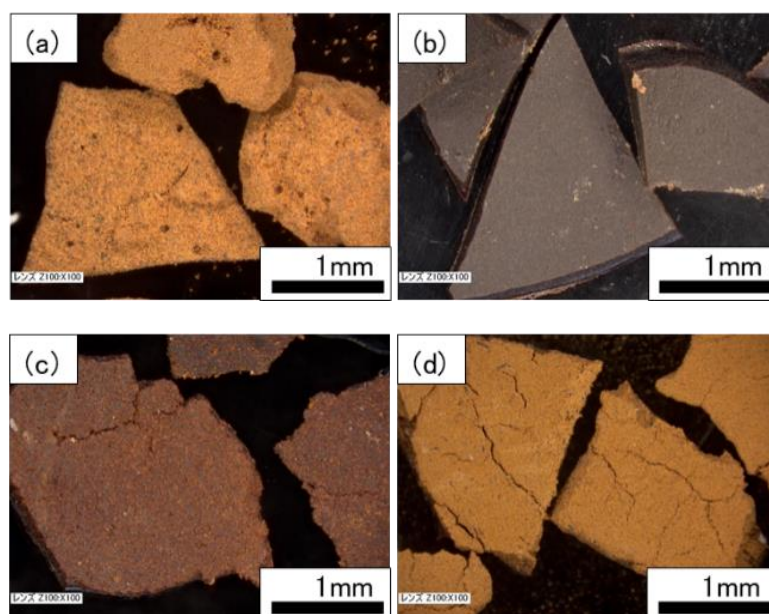


Fig. 2-6 様々なアルカリ種を用いて調製したチタン酸塩の前駆体 RF ゲルのマイクロスコープ像 (130°Cで乾燥後); (a) 酢酸リチウム, (b) 酢酸ナトリウム, (c) 酢酸カリウム, (d) 酢酸バリウム

これらチタン酸塩 RF ゲル前駆体を焼成ボートに乗せ、窒素雰囲気下の電気炉内で焼成することでチタン酸塩/C 複合材料を調製した。前駆体を 800°Cから 1000°Cまで所定の温度で 2 時間焼成したところ、アルカリ種に酢酸ナトリウムあるいは、酢酸カリウムを用いた試料は、焼成ボート内の空間を埋めるほどに繊維が膨らんでいた。一方で、酢酸リチウムと酢酸バリウムを用いた試料は前駆体形状のまま変化が見られなかった。

デジタルマイクロスコープにて 950°C焼成試料の観察を行ったところ、チタン酸ナトリウム (NT0/C-1.0-950) とチタン酸カリウム (KT0/C-1.0-950) は、いずれも繊維状の結晶成長が観られ、NT0/C-1.0-950 は数百 μm 、KT0/C-1.0-950 は 2 mm を超える繊維が観察できた (Fig. 2-7)。チタン酸リチウム (LT0/C-1.0-950) とチタン酸バリウム (BT0/C-1.0-950) は、デジタルマイクロスコープによるマクロ領域と SEM によるミクロ領域における両方の観察で繊維は確認できなかった。LT0/C-1.0-950 と BT0/C-1.0-950 は 1 次粒子が 100 nm 以下の均一なナノ粒子がみられ、粒子成長した巨大粒子はなかった。この詳細は第 3 章のナノ粒子調製にて後述する。一般に、 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ や $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ などの異方性を有する結晶構造は一次元的に成長して繊維を形成するが、 BaTiO_3 や $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ などの等方性結晶構造

をとるものは、繊維をつくることは難しいとされる。これ以降チタン酸ナトリウムとチタン酸カリウムの繊維形成についてより詳細に検討した結果を示す。

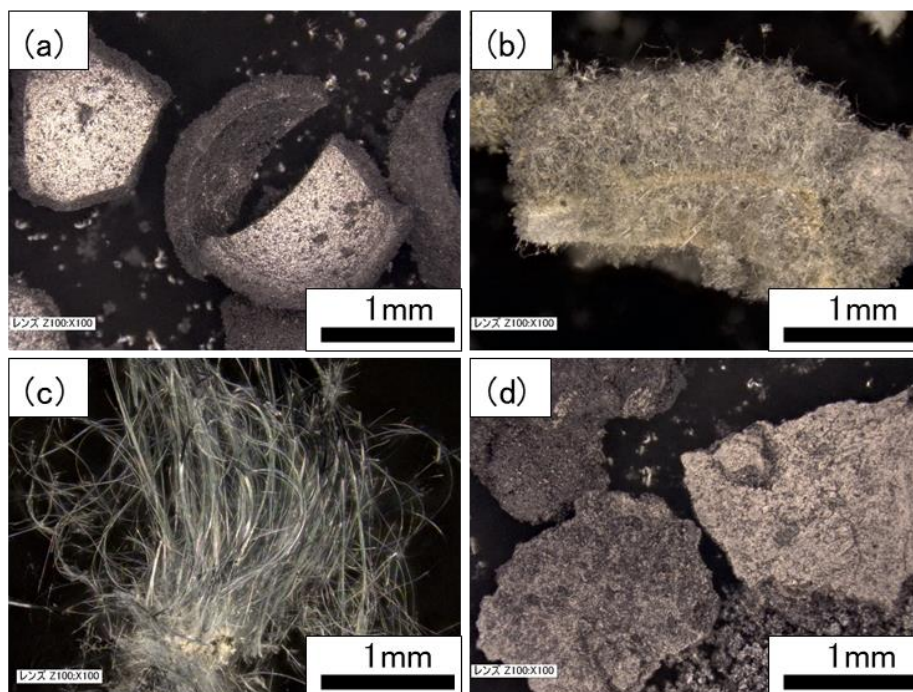


Fig. 2-7 チタン酸塩/Cのマイクロスコープ像 (a) LT0/C-1.0-950, (b) NTO/C-1.0-950, (c) KTO/C-1.0-950, (d) BTO/C-1.0-950

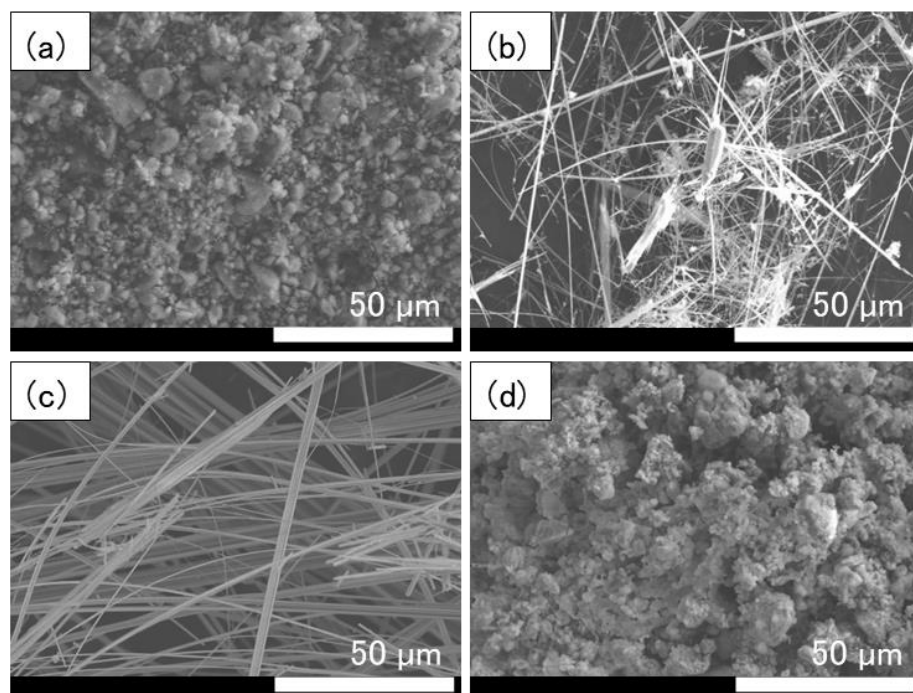


Fig. 2-8 チタン酸塩/Cのマイクロスコープ像 (a) LT0/C-1.0-950, (b) NTO/C-1.0-950, (c) KTO/C-1.0-950, (d) BTO/C-1.0-950

2.3.2.1. チタン酸ナトリウムの形態と結晶構造

NTO/C 複合材料のマイクロSCOPE像を Fig. 2-9 に示す。800°Cで焼成した NTO/C-0.5, -0.8, -1.0 は、いずれも粒子で構成されていたが、NTO/C-2.0-800 は長さが 100 μm 程度で薄く扁平な柱状形状の結晶が得られた。900°Cで焼成すると、NTO/C-0.5, -0.8, -1.0, -2.0 は、いずれも繊維が生成しており、数十 μm の繊維と粒子の両方が観察された。さらに昇温温度を 950°Cに増加すると粒子 (画像では黒く見える) が減少し、繊維長がさらに伸びていた。1000°Cでは、Na/Ti 比によって繊維がさらに成長したものと、繊維が減少したものとに分かれた。NTO/C-0.5-1000 と NTO/C-0.8-1000 は繊維状 NTO と粒子状 NTO の両方の形状が見られたが、950°Cで調製したサンプルより繊維長は短く、またその量も少なかった。一方で、NTO/C-1.0-1000 は、繊維長は NTO/C-1.0-950 と同程度であるが、粒子状 NTO のほとんどは繊維状 NTO に変化した。さらに、NTO/C-2.0-1000 は、他よりも NTO 繊維が長く、画面に入りきらない程に繊維は成長しており、1 mm 以上の繊維が観られた。

マイクロSCOPE観察の結果、繊維は全 Na/Ti 比、900°C以上で、生成が確認できた。NTO/C-2.0-1000 は、1 mmを超える非常に長い繊維が得られた。長繊維を得るには、焼成温度が高いほど良いが、その時の Na/Ti 比が重要であり、Na/Ti 比が高いほど繊維が成長することを示唆している。

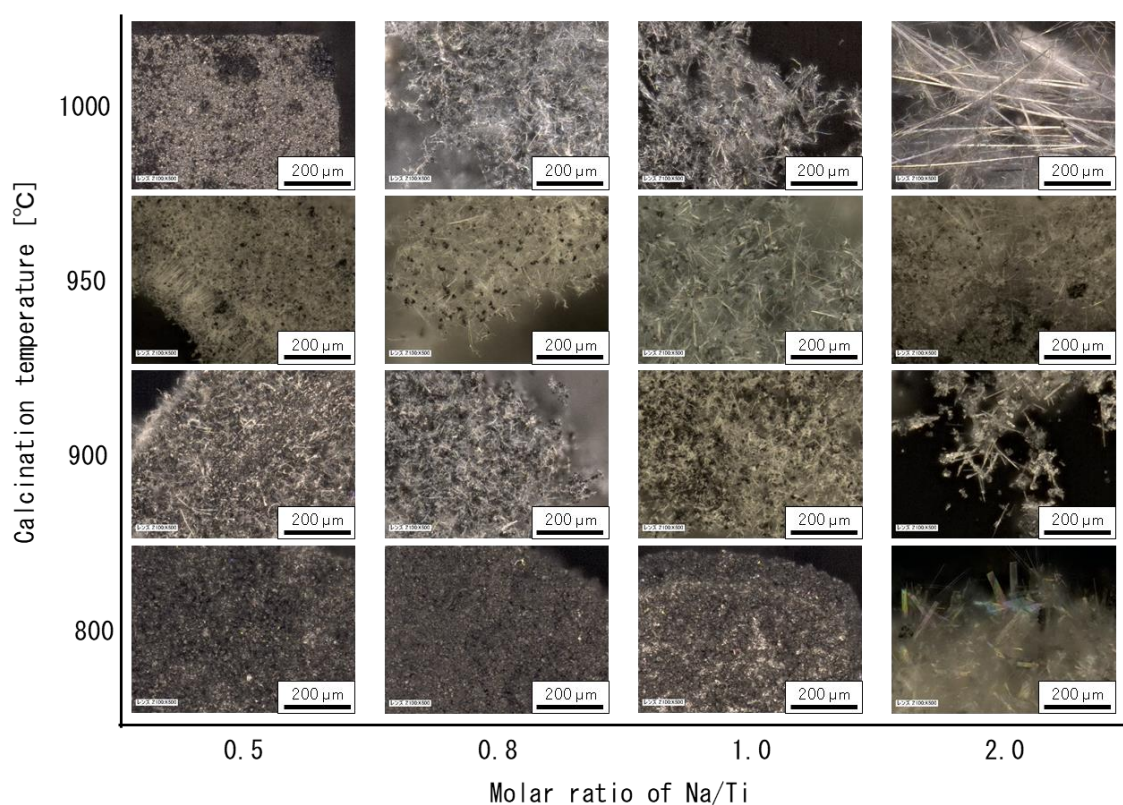


Fig. 2-9 異なる Na/Ti モル比、800 - 1000°C で調製した NT0/C のマイクロ
スコープ像

Fig. 2-10 に Na/Ti = 1.0 および Na/Ti = 2.0 の条件で、900°C から 1000°C の所定の温度で調製した NT0/C の SEM 画像を示す。生成量には差があるが、全試料において繊維状の NT0 が観察できた。NT0/C-1.0-900 はほとんど粒子であるが、繊維径 1 μm 、繊維長 10 μm の繊維が生成していた。NT0/C-1.0-950 は、繊維径 1 μm 、繊維長 100 μm の繊維とともに、繊維長が 10 μm ほどの柱状粒子がみられた。NT0/C-1.0-1000 は、NT0/C-1.0-950 より繊維径が太く、繊維長は短いことが分かる。一方、酢酸ナトリウム量を 2 倍とした NT0/C-2.0-900 は、繊維径が 5 μm とさらに太く、繊維長 50 - 100 μm の繊維と粒子が存在していた。NT0/C-2.0-950 は繊維径 1 μm 、繊維長 100 μm を超える繊維と粒子が観られた。NT0/C-2.0-1000 は、非常に均一で長い繊維が観られ、SEM 像内に収まらない繊維長であった。

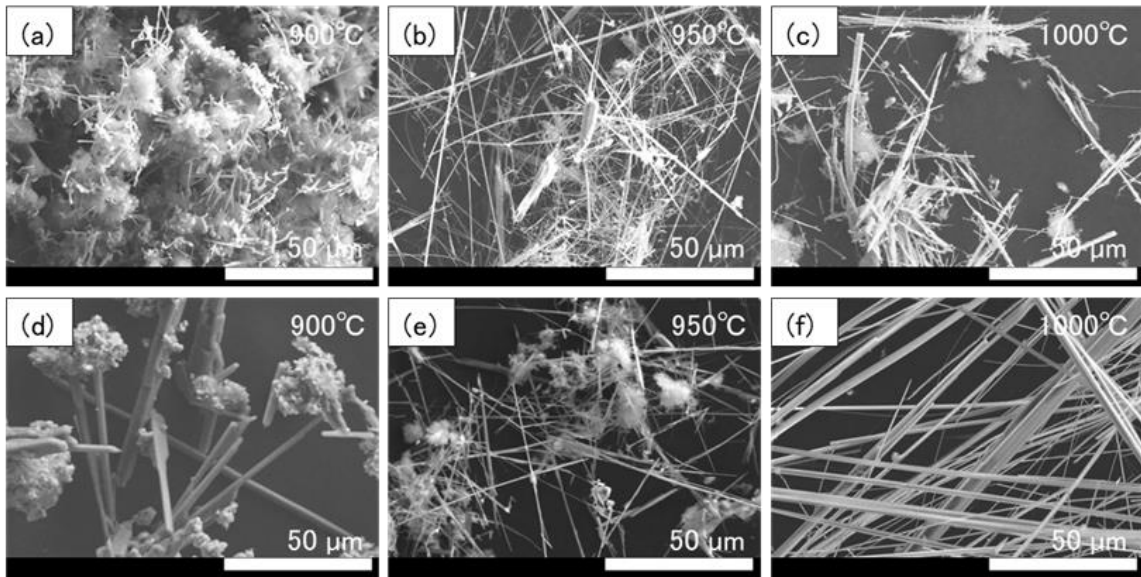


Fig. 2-10 900 - 1000°Cで調製したNTO/CのSEM像 (a) NTO/C-1.0-900, (b) NTO/C-1.0-950, (c) NTO/C-1.0-1000, (d) NTO/C-2.0-900, (e) NTO/C-2.0-950, (f) NTO/C-2.0-1000

SEM像で示したNTO/CのXRDパターンをFig. 2-11に示す。NTO/C-1.0-900は、 $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (ICDD No. 00-037-0273) と $\text{Na}_{2.08}\text{Ti}_4\text{O}_9$ (ICDD No. 01-080-1188) に帰属するピークを検出した。NTO/C-1.0-950は、 $\text{Na}_{2.08}\text{Ti}_4\text{O}_9$ 、 $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、および TiO_2 (ルチル) ピークを検出した。NTO/C-1.0-1000は、 $\text{Na}_{0.75}\text{Ti}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Na}_{0.23}\text{TiO}_2$ (ICDD No. 00-022-1404)、 TiO (ICDD No. 01-072-2741) のピークを検出した。NTO/C-2.0-900のXRDパターンは、 $\text{Na}_{16}\text{Ti}_{10}\text{O}_{28}$ (ICDD No. 01-076-0686)、 $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、および Na_2TiO_3 (ICDD No. 00-037-0345) と一致した。NTO/C-2.0-950は、 $\text{Na}_{2.08}\text{Ti}_4\text{O}_9$ と少量の $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ に帰属するピークを検出した。NTO/C-2.0-1000は、僅かに $\text{Na}_{0.23}\text{TiO}_2$ を含むが、ほぼ単相の $\text{Na}_{2.08}\text{Ti}_4\text{O}_9$ であることが分かった。

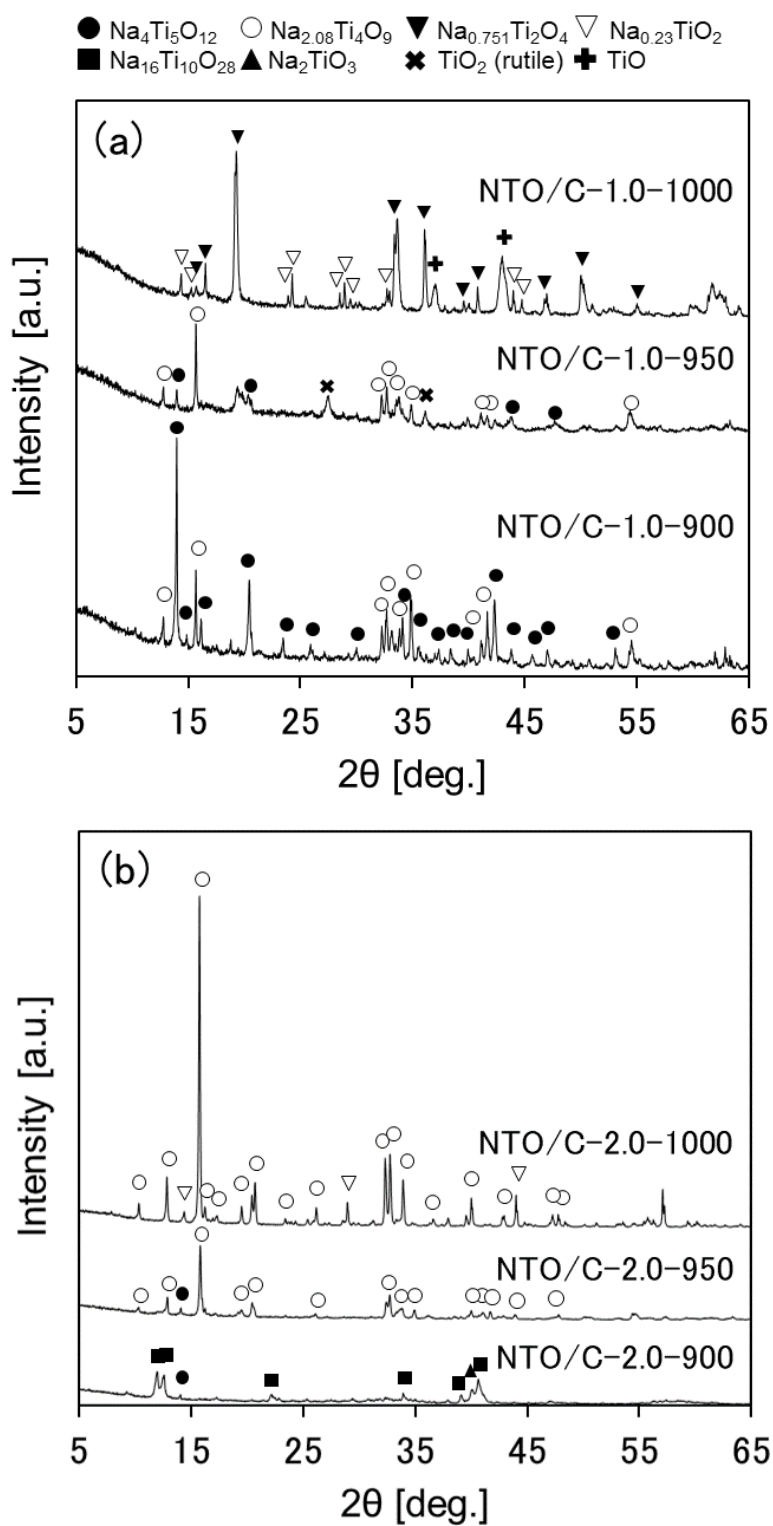


Fig. 2-11 900 - 1000°C調製した NTO/C の XRD パターン (a) NTO/C-1.0, (b) NTO/C-2.0

2.3.2.2. チタン酸カリウムの形態と結晶構造

KTO/C 試料のマイクロスコープ像を Fig. 2-12 に示す。800°C で焼成した KTO/C-0.5, -0.8, -1.0, -2.0 は、いずれも 2 次凝集体の形状はマクロな領域では塗工乾燥によるフレーク形状のままであり、その 2 次凝集体は粒状の粒子で構成されていた。900°C で焼成すると、KTO/C-0.5, -0.8, -1.0, -2.0 は、いずれもフレーク状の 2 次凝集体の表面に繊維が生成していた。繊維の大きさと形状はサンプルにより異なっていたが、KTO/C-0.8-900 と KTO/C-2.0-900 は他に比べて長い繊維が生成していた。さらに昇温温度を 950°C に増加すると繊維がさらに長く成長しており、KTO/C-0.8-950 と KTO/C-1.0-950 はフレーク状の 2 次凝集体の表面から垂直方向に 1 mm 以上の長さに繊維が成長している様子が観られた。KTO/C-1.0-950 の繊維長は 2 mm に達していた。1000°C では、いずれのサンプルも繊維状であり、KTO/C-0.5-1000 と KTO/C-2.0-1000 では繊維の量が増加したが、KTO/C-0.8-1000 と KTO/C-1.0-1000 では繊維長が 950°C で調製したサンプルより短くなった。

マイクロスコープ観察の結果、繊維は全 K/Ti 比、900°C 以上で、生成が確認できた。KTO/C-0.8-950 と KTO/C-1.0-950 は、向きと長さの揃った繊維形成が確認できた。KTO/C-1.0-950 は、2 mm を超える非常に長い繊維が得られた。焼成温度と、その時の K/Ti 比によって繊維の形状と長さには大きな違いがあり、K/Ti 比は 0.8 から 1.0、焼成温度は 950°C が長繊維形成に最も好ましい温度であることがわかった。また、KTO 繊維の調製に RF 樹脂を用いることで、揃った方向への均一な繊維成長に効果があることを示唆している。

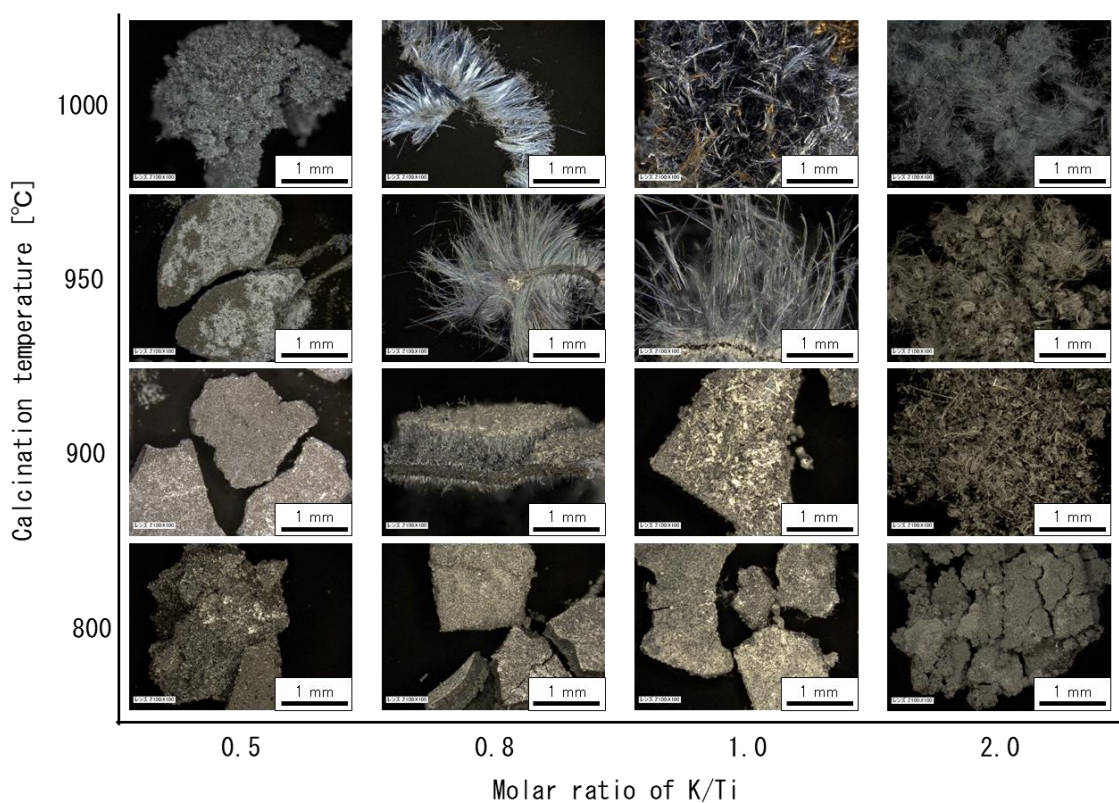


Fig. 2-12 異なる K/Ti モル比、800 - 1000°C で調製した KTO/C のマイクロスコープ像

K/Ti = 0.5 - 2.0 で調製した KTO/C-950 のマイクロスコープ像および SEM 像を Figs. 2-13, 14 にそれぞれ示す。マイクロスコープ像については、上述した内容と重複するため割愛する。SEM 観察から、KTO/C-0.5-950 は、10 μm 程度の粒子と少量の 50 μm 以下の繊維の両方が観られた。KTO/C-0.8-950 と KTO/C-1.0-950 は、ともに繊維径が 1 - 5 μm 、繊維長が 1 mm 以上の長繊維が生成していた。KTO/C-2.0-950 の繊維は、KTO/C-0.8-950 や KTO/C-1.0-950 に比べると短い、繊維径は 5 - 10 μm でありすべてのサンプルの中で最も太かった。KTO/C-2.0-950 による形状の KTO 繊維は他の製法での合成例はなく、従来の RF 樹脂を用いない条件では、K/Ti = 2.0 では、カリウムが過剰のため、KTO が熔融するため KTO/C-2.0-950 でみられたような繊維形成が難しい。このことから、RF 樹脂は KTO 繊維形成に影響していると考えられる。

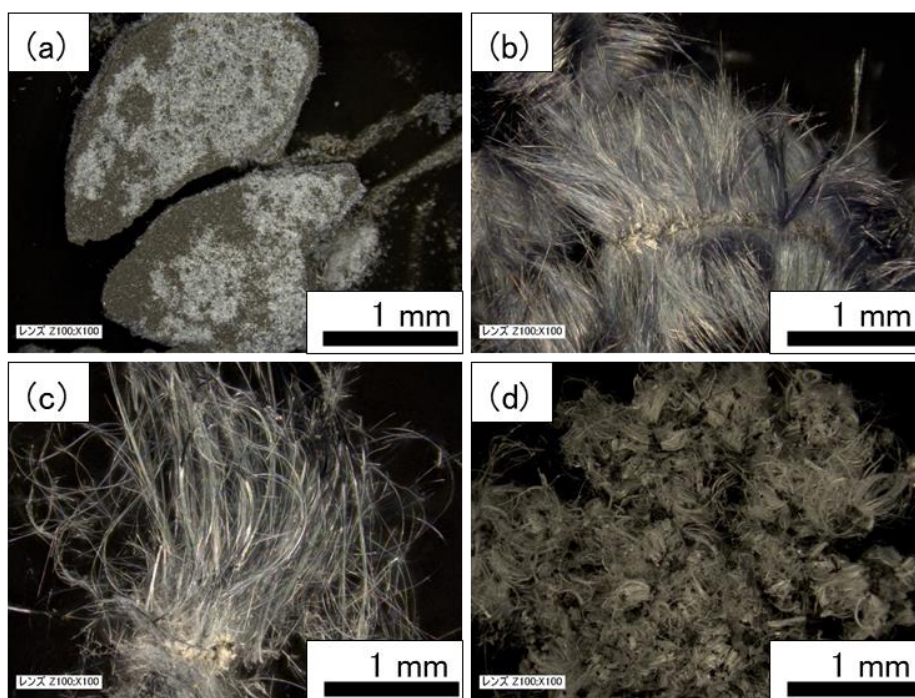


Fig. 2-13 RF 樹脂存在下で異なる K/Ti モル比で調製した KTO/C のマイクロスコープ像 (a) KTO/C-0.5-950, (b) KTO/C-0.8-950, (c) KTO/C-1.0-950, (d) KTO/C-2.0-950

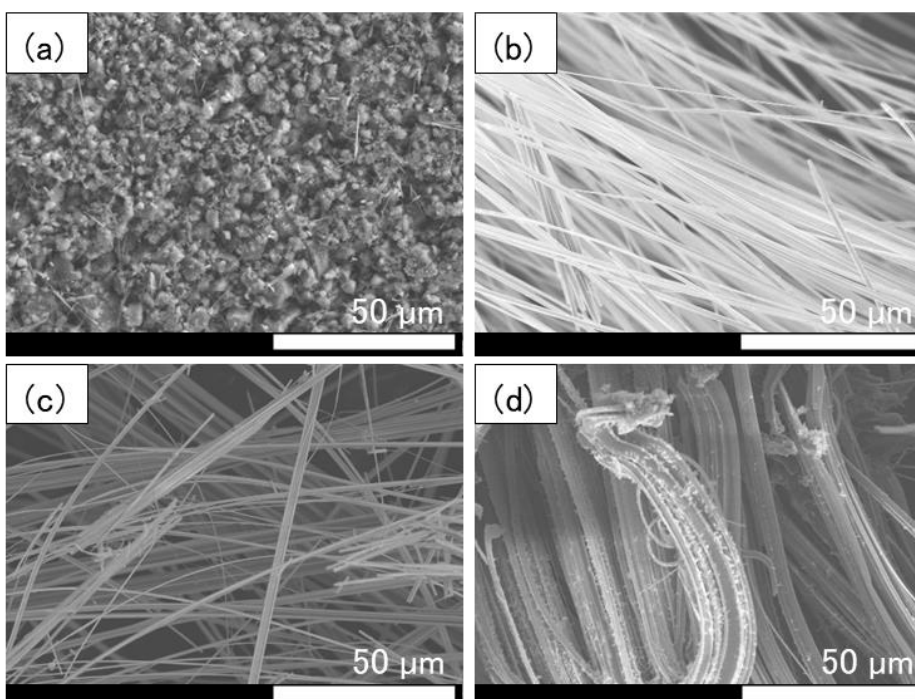


Fig. 2-14 RF 樹脂存在下で異なる K/Ti モル比で調製した KTO/C の SEM 像 (a) KTO/C-0.5-950, (b) KTO/C-0.8-950, (c) KTO/C-1.0-950, (d) KTO/C-2.0-950

次に、RF 樹脂の添加していない $K/Ti = 0.5 - 2.0$ で調製した KTO-950 のマイクロスコープ像と SEM 像を Figs. 2-15, 16 にそれぞれ示す。KTO-0.5-950 はマイクロスコープ観察により、マクロ領域ではフレーク状の 2 次凝集体形状をしており、繊維は確認できなかったが、SEM 観察によりミクロ領域を観察した結果、フレーク状の 2 次凝集体形状全体が $50 \mu\text{m}$ 程度の繊維で構成されていることがわかった。KTO-0.8-950, KTO-1.0-950 は、マイクロスコープ像でたわし状に伸びた繊維が確認できるが、RF 樹脂を添加した場合のような長い繊維は観られず短い繊維の形成に留まっていることが分かった。そして、長い繊維は 2 次凝集体のエッジ部分などの局所的な部分に集中しており、凝集体の中央部分や長い繊維が観られた反対側のエッジ部分には長繊維は観られなかった。さらに SEM 像から、長繊維の根本部分は繊維同士が融着したような束状の部分が存在することが明らかであった。一方、KTO-2.0-950 には繊維が全く観られなかった。また、KTO-2.0-950 は、焼成により溶融し、焼成ボートに付着したため回収が困難で、硬いガラス状の大きな塊となっていた。

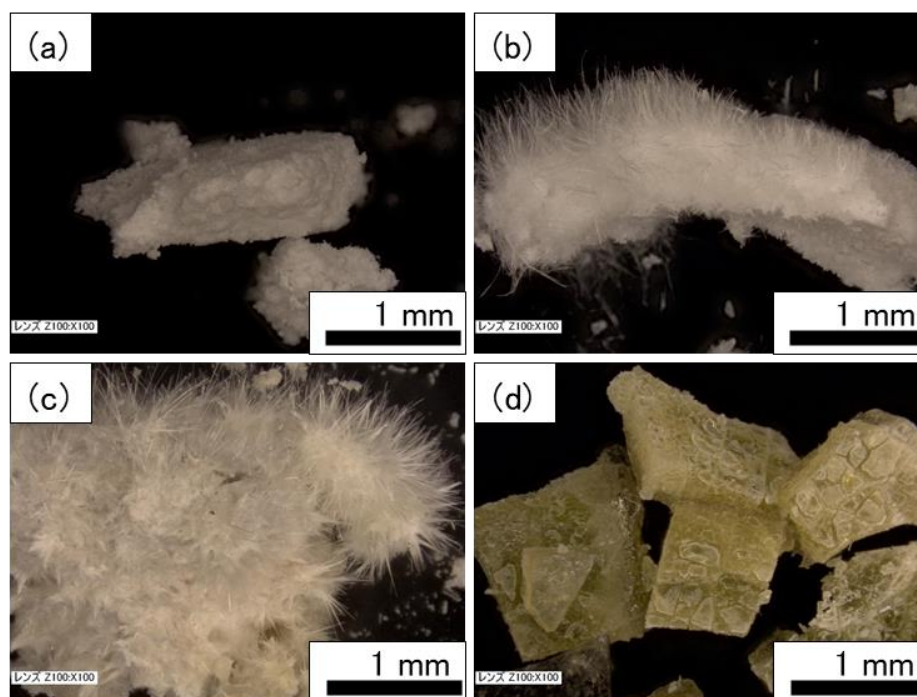


Fig. 2-15 RF 樹脂を使用せずに異なる K/Ti モル比で調製した KTO のマイクロスコープ像 (a) KTO-0.5-950, (b) KTO-0.8-950, (c) KTO-1.0-950, (d) KTO-2.0-950

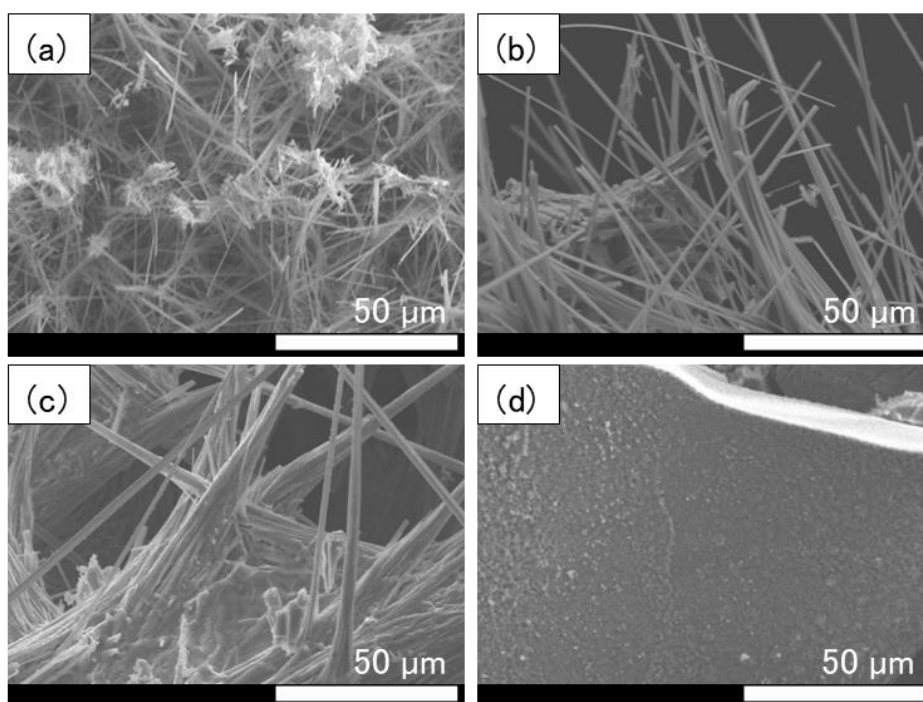


Fig. 2-16 RF樹脂を使用せずに異なるK/Tiモル比で調製したKTOのSEM像
 (a) KTO-0.5-950, (b) KTO-0.8-950, (c) KTO-1.0-950, (d) KTO-2.0-950

さらに、RF樹脂を添加せずに、 $K/Ti = 0.5 - 2.0$ にて、空気雰囲気下で焼成したKTO-950-Aのマイクロスコープ像、SEM像をFigs. 2-17, 20に示す。大気雰囲気焼成した場合でも前述の窒素雰囲気焼成と同様に、均一かつ1 mmを超える長繊維は得られなかった。KTO-0.5-950-Aは繊維状の形成が観られるものの繊維長は最大で200 μm であった。また、KTO-0.8-950-Aは、1 mmを超える長繊維が存在するが、均一に生成しておらずフレック状の2次凝集体のエッジ部分に集中して生成しており、2次凝集体の中央付近には微細繊維が多く存在していた。KTO-1.0-950-AおよびKTO-2.0-950-Aは、焼成時に熔融し一度液化し、焼成ボートの上で固まったため、板状で硬いガラス状の塊となっていた。また、焼成ボート上で釉薬のように固着していたため回収が困難であった。

これらの結果から、焼成時の雰囲気が窒素とAirともに得られる繊維形状は似ており、雰囲気の違いが要因で繊維成長・形成するのではなく、RFゲルの存在がKTO繊維の成長に重要な因子であることが示唆された。

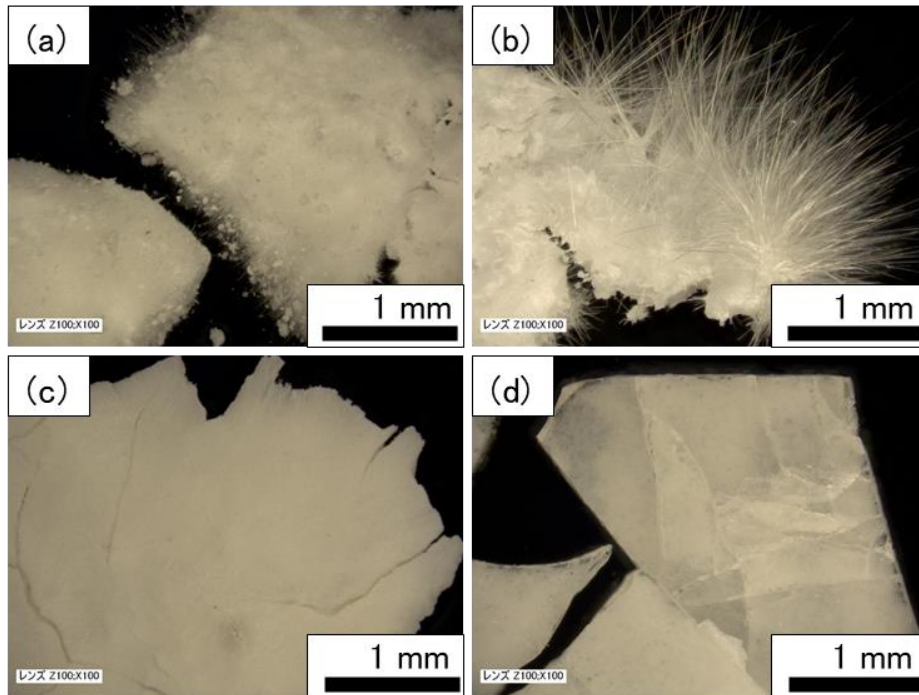


Fig. 2-17 異なる K/Ti モル比にて、RF 樹脂を使用せず空気雰囲気下で焼成し調製した KTO のマイクロスコープ像 (a) KTO-0.5-950-A, (b) KTO-0.8-950-A, (c) KTO-1.0-950-A, (d) KTO-2.0-950-A

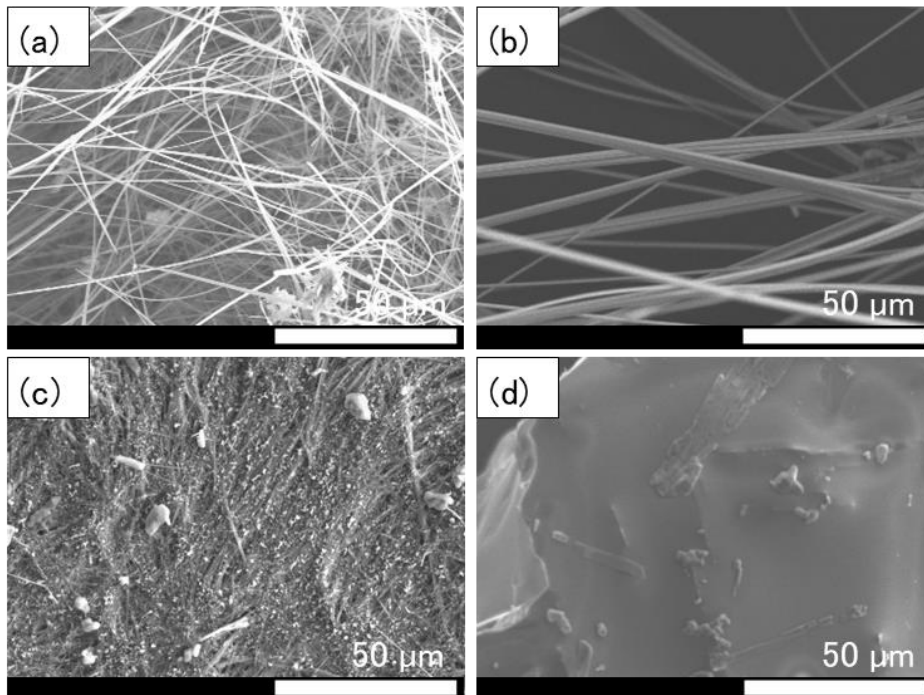


Fig. 2-18 異なる K/Ti モル比にて、RF 樹脂を使用せず空気雰囲気下で焼成して調製した KTO の SEM 画像 (a) KTO-0.5-950-A, (b) KTO-0.8-950-A, (c) KTO-1.0-950-A, (d) KTO-2.0-950-A

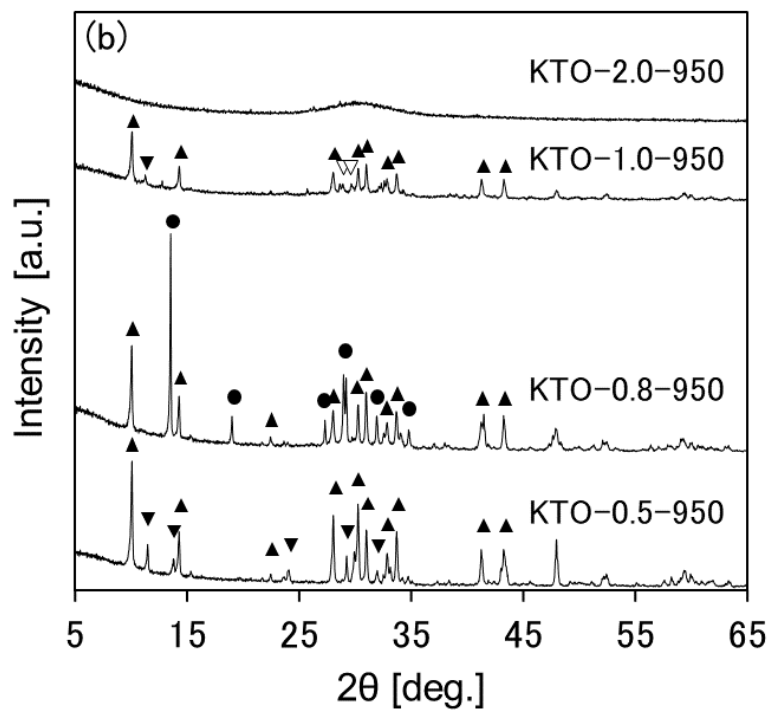
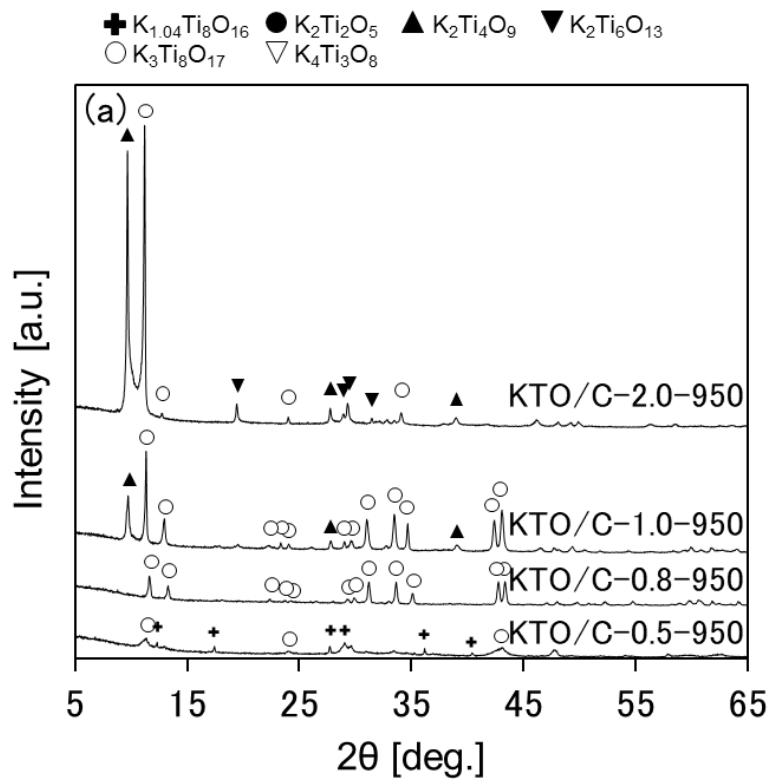
次に、 $K/Ti = 0.5 - 2.0$ で調製した KTO/C および KTO の結晶構造について XRD により調査した。XRD パターンを Fig. 2-19 に示す。

RF ゲルを添加し、窒素雰囲気焼成の条件において、KTO/C-0.8-950 のみが、 $K_3Ti_8O_{17}$ (ICDD No. 01-072-1699) 単相から形成された繊維状であることが分かった。KTO/C-0.5-950 では $K_3Ti_8O_{17}$ だけでなく、 $K_{1.04}Ti_8O_{16}$ (ICDD No. 01-081-2038) の複相からなることが分かった。また、KTO/C-1.0-950 および KTO/C-2.0-950 は、 $K_3Ti_8O_{17}$ 以外に、 $K_2Ti_4O_9$ (ICDD No. 00-032-0861) 、 $K_3Ti_8O_{17}$ の生成が分かった。

一方、RF ゲルの添加なし、窒素雰囲気焼成の条件において、 $K/Ti = 0.5 - 1.0$ の条件にて $K_2Ti_4O_9$ の生成を確認した。KTO-0.5-950 は、 $K_2Ti_4O_9$ 以外に $K_2Ti_6O_{13}$ (ICDD No. 01-074-0275) と一致するピークを検出し、KTO-0.8-950 は、 $K_2Ti_4O_9$ 以外に $K_2Ti_2O_5$ と一致するピークを検出した。KTO-1.0-950 は $K_2Ti_4O_9$ 、 $K_2Ti_6O_{13}$ 、 $K_4Ti_3O_8$ (ICDD No. 00-041-0167) のピークを検出した。KTO-2.0-950 は、結晶構造を示す XRD パターンを示さず、アモルファスであると考えられる。

また、RF ゲルの添加なし、空気雰囲気焼成の条件で合成した試料は、上記の RF を添加せずに窒素雰囲気で焼成した試料と同様に $K/Ti = 0.5 - 1.0$ で $K_2Ti_4O_9$ の生成を確認した。KTO-0.5-950-A は、 $K_2Ti_4O_9$ 以外に $K_2Ti_6O_{13}$ と一致するピークを検出し、KTO-0.8-950-A と KTO-1.0-950-A は、 $K_2Ti_4O_9$ 、 $K_2Ti_6O_{13}$ 、 $K_4Ti_3O_8$ 、 KO_3 に帰属するピークを検出した。KTO-2.0-950-A の XRD パターンにおいては、ムライトのピークを検出した。KTO-2.0-950-A でムライトのピークが検出された原因として、 $K/Ti = 2.0$ の条件は K 濃度が高いために KTO の融点が低下し、熔融して釉薬のようなガラス質となり固着していたことから、焼成ボート成分のコンタミによる汚染が考えられる。

以上から、RF 樹脂を適用することにより長繊維状の $K_3Ti_8O_{17}$ 結晶構造を形成可能となることが分かった。したがって、RF 樹脂により KTO 原料を狭小空間に閉じ込めることが繊維形状結晶の形成に非常に重要であることが示唆された。



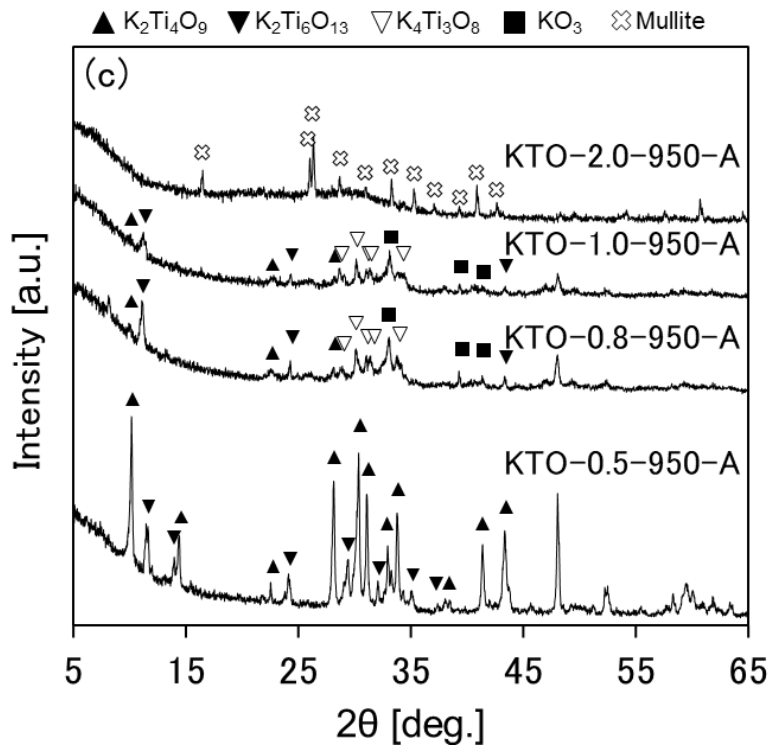


Fig. 2-19 K/Ti = 0.5 - 2.0, 950°Cで調製した(a)KTO/C, (b)KTO, (c)KTO-AのXRDパターン

K/Ti モル比を 0.5 - 2.0 として、1000°Cで焼成し調製した KTO/C-(0.5 - 2.0)-1000 の XRD パターンを Fig. 2-20 に示す。XRD パターンからモル比に関係なくすべての KTO/C に $K_{1.04}Ti_8O_{16}$ と TiO に帰属するピークが観られた。950°Cでは $K_3Ti_8O_{17}$ が主結晶で、モル比によって異なる相が不純物相として形成していたが、1000°Cまで昇温することで、それらすべてが 1000°Cの高温で安定な $K_{1.04}Ti_8O_{16}$ ブロンズ構造の相となり、K が昇華するため TiO が形成したと考えられる。

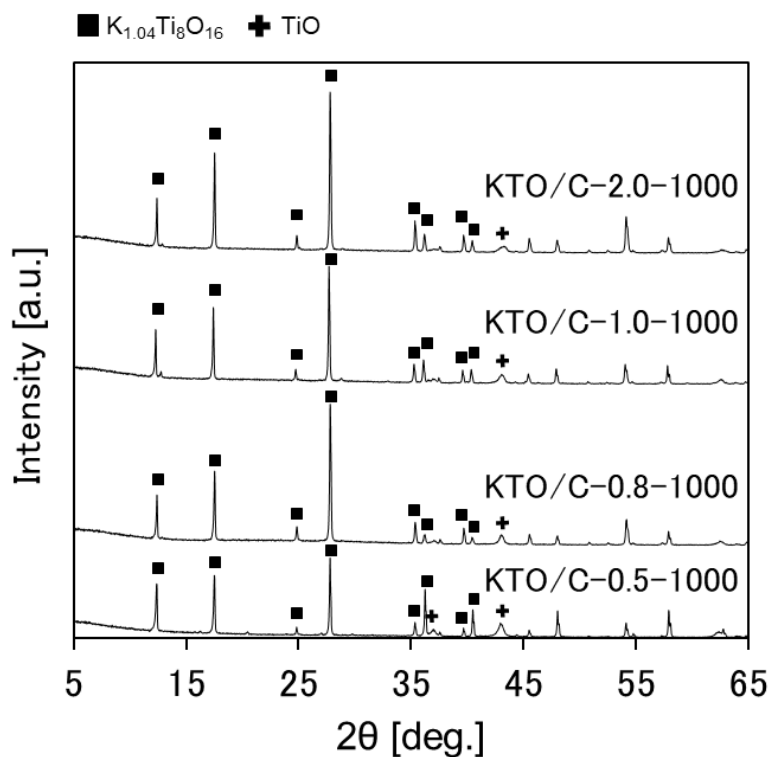


Fig. 2-20 K/Ti = 0.5 - 2.0, 1000°Cで焼成したKTO/CのXRDパターン

2.3.2.3 均一かつ長い繊維状 KTO 成長メカニズム

KTO/C-1.0前駆体の窒素雰囲気下における焼成過程の熱重量減少(TG)結果を Fig. 2-21に示す。TG曲線から、100°Cから300°Cにかけて緩やかな重量減少を示し、400°Cから500°Cで大きな2つの重量減少がみられた。この重量減少は、カリウム源である酢酸カリウムの熱分解、カーボン源であるRF樹脂の炭化に伴う重量減少である。さらに焼成が進行し、700°C付近で再び大きな重量減少がみられ、チタン酸カリウムの結晶構造変化に伴う重量減少であることが示唆される。

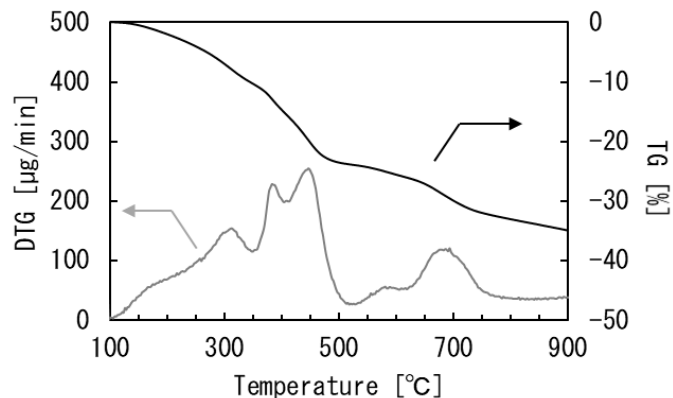


Fig. 2-21 KTO/C-1.0前駆体の窒素雰囲気下における焼成過程の重量減少挙動

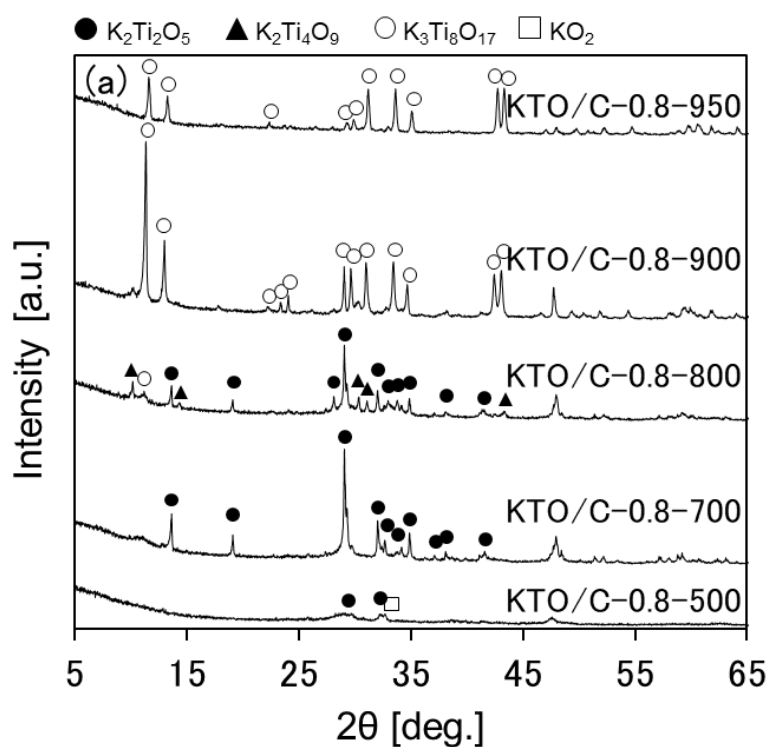
焼成温度を 500 - 950°Cにおける KTO/C, KTO, KTO-A の XRD パターンを Fig. 2-22 に示す。まず、RF 樹脂を添加し、焼成温度 500 - 950°Cで焼成した KTO/C 試料は、500°Cでは結晶ピークがわずかにみられるが結晶成長には温度が低すぎ、700°C以上で結晶が成長していることが分かった(前述の TG 結果でも同様の現象を確認)。500°Cの結晶成長する直前の温度において原料として添加した酸化チタンのアナターゼピークが消失していることから、500°Cでカリウムと反応して非晶質状態にあることが示唆される。700°Cでは KTO/C を構成する結晶構造は $K_2Ti_2O_5$ であった。800°Cで KTO/C を構成する $K_2Ti_2O_5$ の一部が $K_2Ti_4O_9$ へ結晶構造転移がおり、さらに、 $K_2Ti_4O_9$ から結晶構造転移した $K_3Ti_8O_{17}$ がわずかに観られた。900°C以上になると KTO/C を構成する結晶構造は全て $K_3Ti_8O_{17}$ 単相となり目的の結晶を得ることができた。

一方、RF 樹脂を添加していない KTO 試料では、500°Cでブロードな結晶ピークを示し、KTO/C と同様結晶成長には低温過ぎることが示唆された。700°Cで KTO を構成する結晶構造は $K_3Ti_8O_{17}$, $K_2Ti_2O_5$, KO_2 であり、さらに温度を上昇した 800°Cで目的の結晶構造である $K_3Ti_8O_{17}$ の結晶ピークが減少し、 $K_2Ti_2O_5$ の結晶ピークが増加し、新たに $K_2Ti_4O_9$ 結晶が生成した。900°C以上では、目的の結晶構造はなく $K_2Ti_4O_9$ と $K_2Ti_2O_5$ により構成されていた。

次に空気雰囲気下で焼成した KTO-A は、他と同様に 500°Cでは結晶成長はほと

んどなく、700 - 800°Cで $K_3Ti_8O_{17}$ と $K_2Ti_2O_5$ の2相から構成され、900°C以上で再び結晶構造が崩壊していることが示唆された。

これらの結果から、各焼成温度におけるKTOの結晶構造は、RFゲルの有無によって異なり、RF樹脂が存在する条件においては、焼成温度が上昇するにつれて生成物は $K_2Ti_2O_5$ から $K_2Ti_4O_9$ を経て目的の $K_3Ti_8O_{17}$ が得られたが、RF樹脂がない条件では目的の結晶構造は単相で得られないことが分かった。ゆえに、RF樹脂の添加有無で、低温から高温にかけての結晶転移挙動が異なることから、添加したRF樹脂がKTOの結晶構造に大きな影響を与えるといえる。さらに、前述の形状の違いはこの結晶の構造転移挙動が影響したものと示唆される。



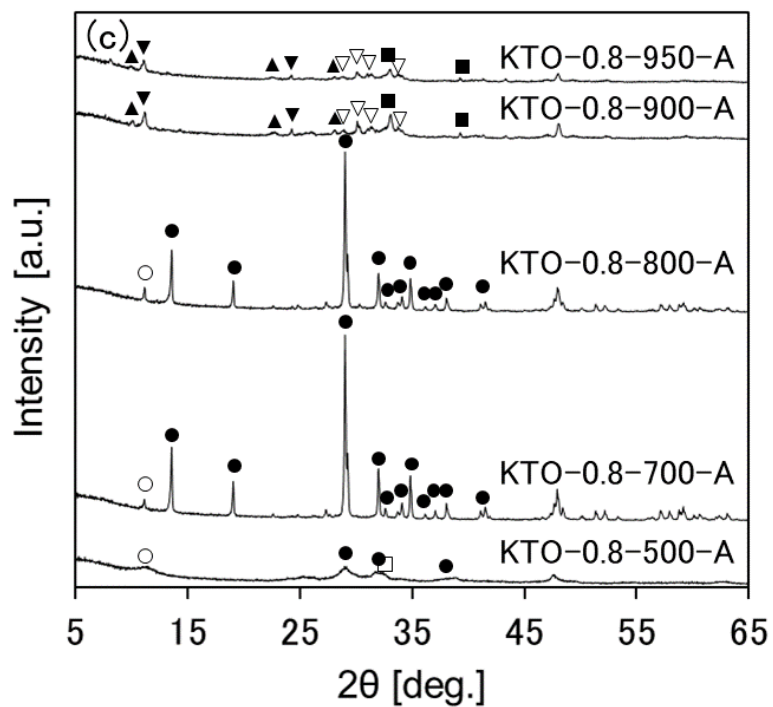
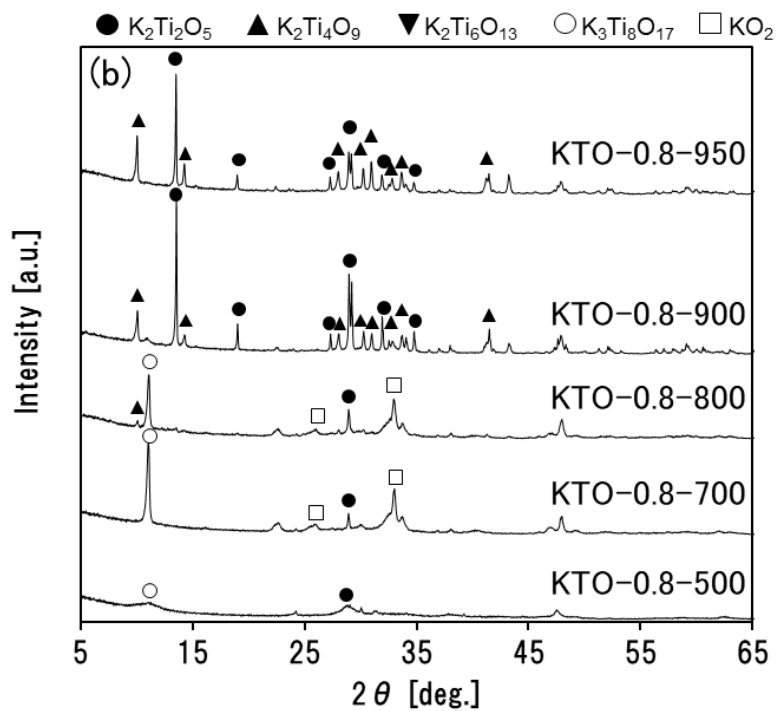


Fig. 2-22 K/Ti = 0.8, 500 - 950°Cで調製した (a) KTO/C, (b) KTO, (c) KTO-A の XRD パターン

そこで、RF 樹脂を添加したときの KTO 繊維の結晶成長メカニズムを明らかにするために、KTO/C-0.8 および KTO-0.8 前駆体、それらを 950°C で焼成した KTO/C-0.8-950, KTO-0.8-950, KTO-0.8-950-A のそれぞれの試料についての SEM 像を Figs. 2-23-26 に示す。まず、KTO/C-0.8 および KTO-0.8 前駆体は、厚さが 500 μm 程度のフレーク形状であり、RF の有無による形状の違いはなかった。

KTO/C-0.8-950 は、繊維状の KTO がフレーク状粒子の表面から垂直方向に均一に伸び、繊維径は約 1 μm と均一で繊維はそれぞれが独立していた。この試料では、形成した繊維の根元部分のフレーク状の凝集体を構成するそれぞれの粒子は、焼成前の粒子形状を維持し、表面部分に観られる立方体粒子から繊維が成長していた。

KTO-0.8-950 は、フレーク形状の凝集体全体でランダムに 10-50 μm の様々な繊維長の繊維が形成しており、フレーク状粒子のエッジ部では 500 μm を超える長繊維が形成した。長繊維の根元は短繊維が多数集まったバンドル（束）構造となり、繊維同士が結合したように観られた。また、空気中で焼成した KTO-0.8-950-A は、KTO-0.8-950 と形状は類似していた。

RF 樹脂の有無により形成した KTO 繊維の成長起点などに差異が観られたことから、長繊維の生成過程が異なっていることが明らかとなった。

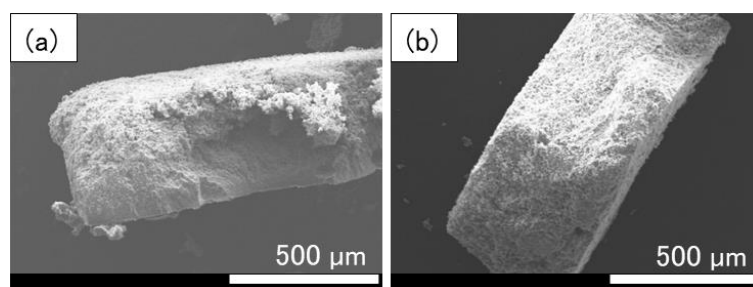


Fig. 2-23 (a) KTO/C-0.8, (b) KTO-0.8 各前駆体の SEM 像

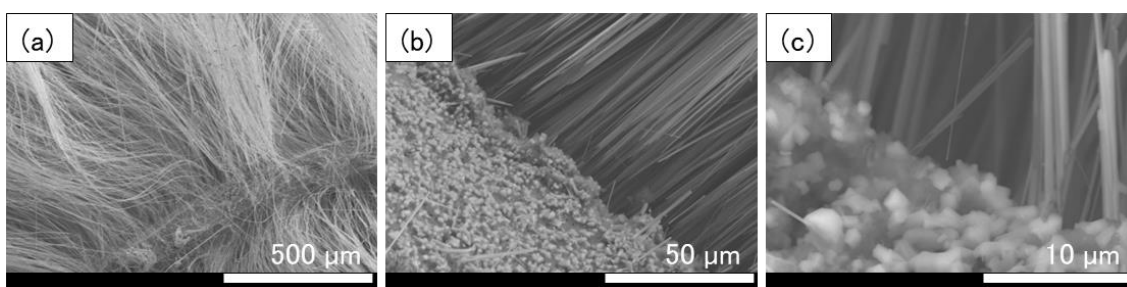


Fig. 2-24 KT0/C-0.8-950 の SEM 像 (a) 低倍率画像, (b) 繊維成長の起点部分, (c) 粒子部分の拡大画像

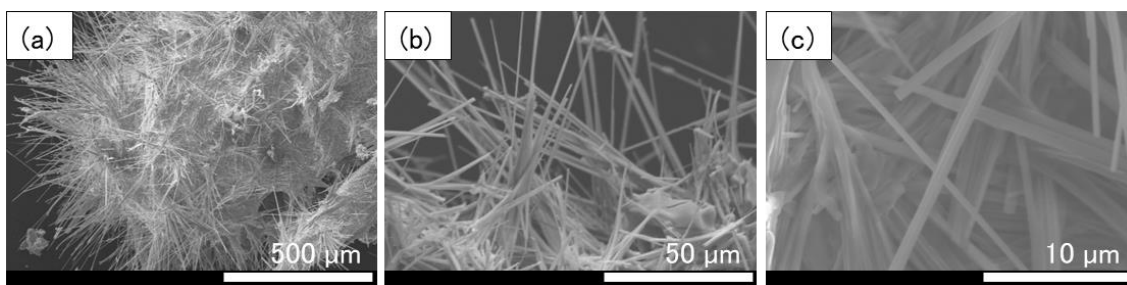


Fig. 2-25 KT0-0.8-950 の SEM 像 (a) 低倍率画像, (b) 繊維成長の起点部分, (c) 粒子中央部分の拡大画像

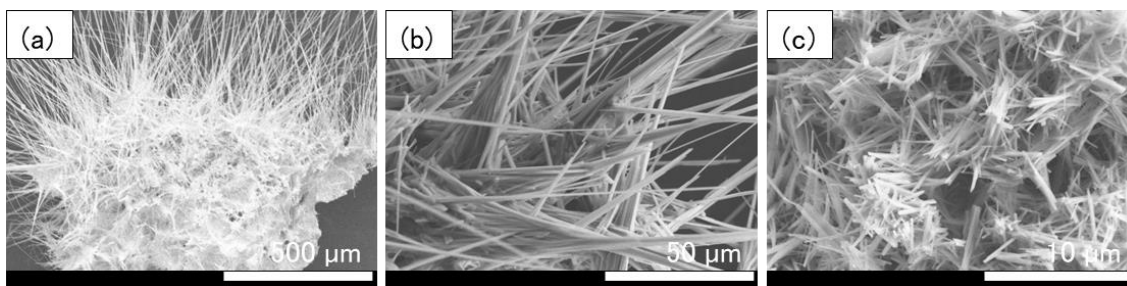


Fig. 2-26 KT0-0.8-950-A の SEM 像 (a) 低倍率画像, (b) 繊維成長の起点部分, (c) 粒子中央部分の拡大画像

そこで、KT0 繊維の成長起点近辺における元素分析を EDX にて実施した。結果を Fig. 2-27 に示す。KT0/C-0.8-950 の構成元素である炭素、酸素、カリウム、チタンの分布を繊維と粒子の部分が含まれるようにライン分析した。A の粒子部分は炭素とカリウム濃度が高く、B の繊維の付け根付近も A と同様の傾向であったが酸素濃度が著しく低下し、C の繊維部分でチタン濃度が最も高いことが分か

った。EDX スポット分析 A の粒子部における K : Ti モル比は 2 : 2 であり $K_2Ti_2O_5$ の存在を、そして C の繊維部の K : Ti モル比は 3 : 8 であることから、目的生成物 $K_3Ti_8O_{17}$ であることをそれぞれ示唆している。B の粒子部と繊維部の境界における K : Ti モル比は 2 : 1 であり、この部分は K の濃度が高いことがわかった。K 濃度が高い原因としては、 K_2O や $K_2Ti_4O_9$ の存在が疑われる。また、A の粒子部で酸素濃度が高い理由は、RF 樹脂由来の酸素官能基の影響であると考えられる。そして、C の繊維部で酸素濃度が低い要因は、繊維付け根部で RF 樹脂由来の炭素の酸化分解に伴う還元反応によるものと推察される。したがって、前駆体の焼成工程にて RF 樹脂由来の炭素が分解する際に、 $K_2Ti_2O_5$ から脱離したカリウムと、チタン酸カリウムの酸素を消費し、その結果チタン酸カリウムが還元したと考える。

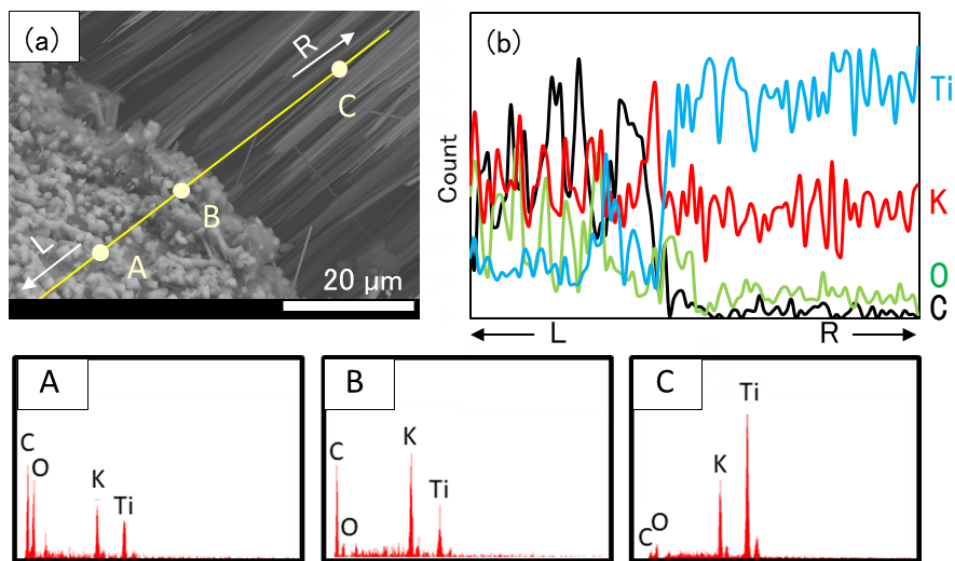


Fig. 2-27 KT0/C-0.8-950 の繊維生成界面の EDX 分析結果 (a) SEM 像、(b) EDX 線分析結果、(A, B, C) EDX 点分析結果 : (A) 粒子部分、(B) 界面部分、(C) 繊維部分 (黒線: carbon, 緑線: oxygen, 赤線: potassium, 青線: titanium)

Table 2-4 KT0/C-0.8-950 の EDX 点分析結果

Position	Element	Atomic [%]	Molar ratio K : Ti : O
A	K	3	2 : 2 : 27
	Ti	4	
	O	39	
	C	54	
B	K	9	2 : 1 : 4
	Ti	5	
	O	17	
	C	70	
C	K	12	3 : 8 : 10
	Ti	33	
	O	41	
	C	14	

Fig. 2-28 に本研究における KT0 繊維の成長メカニズムのイメージ図を示す。まず、500°C までの昇温過程に酸化チタンナノ粒子をコーティングしている RF 樹脂が徐々に炭化し、RF カーボンが生成する。また、同時に 350 - 400°C 付近で酢酸カリウムが熱分解し、 K_2O が生成する。その後、温度が 500°C に上昇すると、酸化チタンは K_2O と反応して中間相を形成し、XRD ではアナターゼのピークが消失し、ブロードな非晶質ピークとなったことから裏付けられる。焼成温度が 700°C に上昇すると、中間相が $K_2Ti_2O_5$ に変化した。この一連の反応は反応式 2-2 で示される。結晶構造は 700°C から 900°C の間で $K_2Ti_4O_9$ を経て $K_2Ti_2O_5$ から $K_3Ti_8O_{17}$ に結晶構造が変化した。EDX の結果から、粒子部 $K_2Ti_2O_5$ と繊維部分 $K_3Ti_8O_{17}$ の界面は K の濃度が高く、このことから K がリッチな化合物が生成していることが示唆された。

$K_2Ti_2O_5$ から $K_3Ti_8O_{17}$ への結晶構造の転移メカニズムには、 $K_2Ti_2O_5$ から $K_2Ti_4O_9$ および K_2O からなる液相への変化が大きく寄与していると考えられる。 $K_2Ti_2O_5$ の相変化については本研究における相変化温度と異なるが、Lee ら^[2, 8]、Yanagida ら^[2, 11]、および Bao ら^[2, 23]によって報告されており、このプロセスは反応式 2-3 で表される。この温度の違いは RF 樹脂の存在によるものと考えられる。Lee らは、液相の K_2O 量が繊維構造の形成に重要な役割を果たしていることを示唆しており、

本研究においても焼成過程で K_2O の液相への相転移が起こったと考えられる。既往の報告では、 $K_2Ti_4O_9$ が高温で分解し $K_2Ti_6O_{13}$ と K_2O が生成すると報告されているが、本研究では RF 樹脂の存在により、同時に RF 樹脂の炭化が進行することで、 $K_2Ti_6O_{13}$ ではなく $K_3Ti_8O_{17}$ 単相となったと推測できる。RF 樹脂が $K_2Ti_2O_5$ 粒子の周囲で炭化され大量の RF 炭素となり存在することで、 $K_2Ti_2O_5$ から生成された過剰な K_2O がその炭素を酸化分解するために消費され、同時に酸素も消費され $K_2Ti_2O_5$ と $K_2Ti_4O_9$ の還元が起こったと考えられる。以上から、 $K_2Ti_6O_{13}$ よりも酸素の少ない $K_3Ti_8O_{17}$ が生成したと推測できる。

RF カーボンの繊維形状形成への寄与としては次のように考察できる。前駆体を焼成する過程で $K_2Ti_2O_5$ 粒子は RF カーボンに囲まれてフレーク状前駆体内部に存在するため、 900°C 以上でも繊維化せずに元の粒子形状を維持する。しかし、前駆体表面近傍では $K_2Ti_2O_5$ 粒子を覆っていた炭素の熱分解などにより外表面に露出され、 $K_2Ti_4O_9$ 相を介して $K_3Ti_8O_{17}$ 相に相転移する。その相転移時に $K_3Ti_8O_{17}$ 相が異方性結晶成長をすることで、1 軸方向の繊維形状へと成長する。その結晶の根本にある前駆体内部には繊維相の原料となる $K_2Ti_2O_5$ 粒子が多く存在するため液相へ相転移した原料が根元部へ連続的に供給されることで、1 mm を超える繊維長となる。さらに、繊維径が均一であったのは、RF カーボンが形成する狭小空間サイズが均一であり、繊維成長に供給される原料がほぼ一定速度で供給されたためであると推測できる。

したがって、RF 樹脂がない場合には、繊維成長を均一に保つことができず、繊維成長に均一性が無く根本部は焼結し、さらに異なる複数の $K_2Ti_6O_{13}$, $K_4Ti_3O_8$, $K_2Ti_4O_9$ などの相から構成されていた前述の実験結果からも明らかのように、RF 樹脂は繊維状 KTO 成長において非常に重要な物質であることが分かる。

以上をまとめると、RF 樹脂を前駆体に添加することで、焼成過程で生成した RF カーボンの分解のため界面に K 濃度が高いリッチ相を形成することで、 $K_2Ti_2O_5$ から $K_3Ti_8O_{17}$ への結晶相転移を容易にする。そして RF カーボンが構成する均一狭小空間により、繊維成長に要する原料供給を安定化し、均一かつ長い繊維へと成長する。

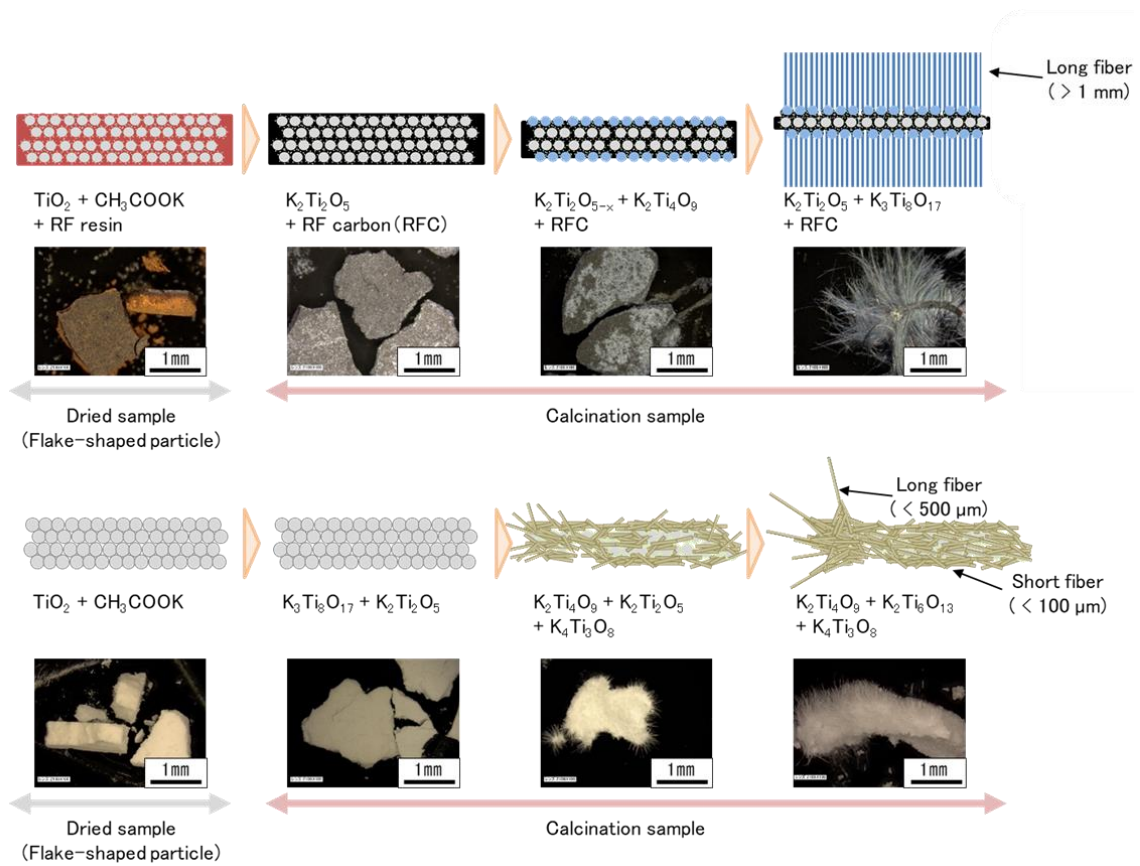
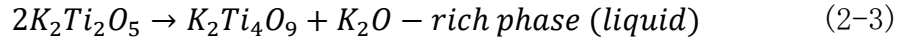
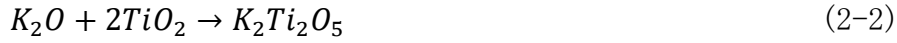
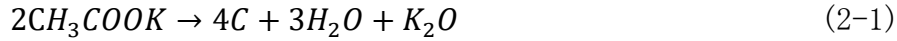


Fig. 2-28 RF ゲルの有無による KTO 繊維の成長メカニズムのイメージ図

最後に KTO/C-0.8-950 の炭素を空気雰囲気下にて 500°C、2 時間焼成することで carbon removed KTO/C-0.8-950 を調製した。RF 樹脂複合により調製した KTO/C-0.8-950 から完全に炭素を燃焼除去しても、繊維長に変化はなく、危惧された繊維同士の焼結などは観られなかった。これにより、炭素が不要な場合は空気雰囲気下における焼成により炭素除去が可能で、KTO 繊維のみを得ることに成功した。

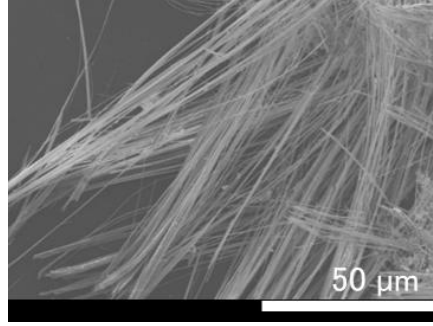


Fig. 2-29 carbon removed KTO/C-0.8-950 の SEM 像

2.4 結言

チタン酸塩の結晶構造と形態に及ぼす RF 樹脂の影響を、焼成温度とアルカリ種/ TiO_2 のモル比を変えることによって検証した。酢酸塩を適用することで均一前駆体が得られ、それらの焼成により酢酸ナトリウム、酢酸カリウムを適用した NTO, KTO では均一な繊維、酢酸リチウム、酢酸バリウムを適用した LTO, BTO ではナノ粒子の製造にそれぞれ成功した。

RF 樹脂が形成する網目構造の狭小空間は、LTO, NTO, KTO, BTO において繊維成長およびナノ粒子形成に重要な役割を果たすことが明らかとなった。特に、NTO と KTO における繊維形成への影響について詳細に検討した結果、NTO では、繊維長が 1 mm を超える $\text{Na}_{2.08}\text{Ti}_4\text{O}_9$ の繊維が得られた。この繊維長は、RF 樹脂を添加せずに調製した NTO よりはるかに長い繊維であった。KTO においては、KTO/C-0.8-950 および KTO/C-1.0-950 は、1 mm を超える均一な長繊維の調製に成功した。RF 樹脂の有無により繊維形成メカニズムは異なり、RF 樹脂の存在下では、フレーク状の前駆体粒子表面から垂直方向へ均一な繊維が成長したが、RF 樹脂がない場合は、繊維が前駆体表面からランダムに成長するため、RF 樹脂添加で観られた均一性は観られなかった。

RF 樹脂を前駆体に添加することにより、焼成過程で生成した RF カーボンが分解する際に、過剰に生成する K_2O を消費し、K リッチ領域を界面に形成することで、 $\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ から $\text{K}_3\text{Ti}_8\text{O}_{17}$ への結晶相転移を容易にする。そして RF カーボンが構成する均一狭小空間により、繊維成長に要する原料供給を安定化できることで、均一かつ長い KTO 繊維の調製を可能とした。

参考文献

- [2.1] J.L. Thomason, Glass fiber sizing: A review, *Compos. A* **127** (2019) 1-24.
- [2.2] T. Wu, Z.X. Huang, D.-Z. Wang, J.P. Qu, Effect of continuous elongational flow on structure and properties of short glass fiber reinforced polyamide 6 composites, *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research* **2** (2019) 93-101.
- [2.3] S. Hayashi, M. Sugai, Z. Nakagawa, T. Takei, K. Kawasaki, T. Katsuyama, A. Yasumori, K. Okada, Preparation of CaSiO₃ whiskers from alkali halide fluxes, *J. Eur. Ceram. Soc.* **20** (2000) 1099-1103.
- [2.4] S.C. Tjong, Y.Z. Meng, Microstructural and mechanical characteristics of compatibilized polypropylene hybrid composites containing potassium titanate whisker and liquid crystalline copolyester, *Polymer* **40** (1999) 7275-7283.
- [2.5] H.C. Gullledge, Fibrous potassium titanate, *Ind. Eng. Chem.* **52** (1960) 117-118.
- [2.6] D.C. Jara, H. Jang, Synergistic effects of the ingredients of brake friction materials on friction and wear: A case study on phenolic resin and potassium titanate, *Wear* **430-431** (2019) 222-232.
- [2.7] E. Daimon, T. Nomoto, K. Inada, H. Ogawa, K. Kitada, J. O' Doherty, Chemical effects of titanate compounds on the thermal reactions of phenolic resins in friction materials-part 3, (2013).
- [2.8] J. Lee, K. Lee, H. Kim, Microstructural evolution of potassium titanate whiskers during the synthesis by the calcination and slow-cooling method, *J. Mater. Sci.* **31** (1996) 5493-5498.
- [2.9] H.Y. Choy, A combinative flux evaporation slow cooling route to potassium titanate fibers, *Mater. Lett.* **34** (1998) 111-118.

- [2.10] M. Yokoyama, Vapor phase growth of fibrous potassium titanates from fluorine containing melts, *J. Crystal Growth* **69** (1984) 108–114.
- [2.11] T. Shimizu, H. Yanagida, K. Hashimoto, Synthesis of potassium titanate fibers by Kneading–Drying–Calcination process, *Yogyo-Kyokai-Shi* **86** (1978) 7–12.
- [2.12] S. Rawat, J. Sharma, S. Sharma, *Indian J. Pure Appl. Phys.* **56** (2018) 703–707.
- [2.13] K.T. Jung, Y.G. Shul, J.K. Moon, S.Y. Jung, W.Z. Park, W.Z. Oh, Synthesis of potassium tetratitanate fiber by use of sodium alginate, *J. Mater. Sci. Lett.* **17** (1998) 1045–1048.
- [2.14] S. Kang, H. Jang, Y. Kim, K. Kim, M. Jung, Study on the growth of potassium titanate nanostructures prepared by sol-gel calcination process, *Mater. Lett.* **61** (2007) 473–477.
- [2.15] J. Guan, Y. Wang, L. Cheng, Y. Xie, L. Zhang, Fabrication and characterization of short silicon nitride fibers from direct nitridation of ferrosilicon in N₂ atmosphere, *Materials* **11** (2018) 1–8.
- [2.16] S. Bernard, P. Miele, Polymer-Derived boron nitride: A review on the chemistry, shaping and ceramic conversion of borazine derivatives, *Materials* **7** (2014) 7436–7459.
- [2.17] W. Yao, W. Zhuang, X. Ji, J. Chen, X. Lu, C. Wang, Solid-state synthesis of Li₄Ti₅O₁₂ whiskers from TiO₂-B, *Materials Research Bulletin* **75** (2016) 204–210.
- [2.18] X. Wu, W. Zhuang, J. Zhu, L. Mu, L. Lu, Y. Zhu, X. Lu, Carbon coated Li₄Ti₅O₁₂ fibers: Relying on the lithium diffusivity in TiO₂-B crystal structure for high rate lithium battery, *J. alloys Compd.* **721** (2017) 545–553.
- [2.19] Y. Ge, J. Zhu, M. Dirican, H. Jia, M. Yanilmaz, Y. Lu, C. Chen, Y. Qiu, X. Zhang, Fabrication and electrochemical behavior study

- of nano-fibrous sodium titanate composite, *Mater. Lett.* **188** (2017) 176-179.
- [2.20] X. Liu, L. Xiao, Y. Zhang, H. Sun, Significantly enhanced piezo-photocatalytic capability in BaTiO₃ nanowires for degrading organic dye, *Journal of Materiomics* **6** (2020) 256-262.
- [2.21] T. Hayashi, N. Shimura, I. Hironaga, Preparation and dielectric properties of anisotropic BaTiO₃ ceramics using doctor blade method, *J. Soc. Mat. Sci. Jap.* **45** (1996) 620-623.
- [2.22] L. Cheng, J. Yan, G. Zhu, J. Luo, C. Wang, Y. Xia, General synthesis of carbon-coated nanostructure Li₄Ti₅O₁₂ as a high rate electrode material for Li-ion intercalation, *J. Mater. Chem.* **20** (2010) 595-602.
- [2.23] N. Bao, X. Feng, X. Lu, et al., Study on the formation and growth of potassium titanate whiskers, *J. Mater. Sci.* **37** (2002) 3035-3043.

第 3 章

チタン酸塩ナノ粒子合成における RF 樹脂の
ナノ粒子形態制御効果

第3章 チタン酸塩ナノ粒子合成におけるRF樹脂の ナノ粒子形態制御効果

3.1 緒言

スマートフォンやタブレットなどの携帯電子機器の発達は、我々の暮らしを快適にしている。例えばスマートフォンは、従来の役割である通話機能だけでなく様々な機能が盛り込まれており、一台でできる機能は飛躍的に向上した。しかし、一方で、一台当たりのカメラ搭載数の増加、各種センサーの搭載、電力消費増加に伴う大容量バッテリーの使用などで部品点数が増加している。それにもかかわらず、スマートフォンの大きさを大幅に変えることはできないため、これまで以上に部品のコンパクト化、軽量化、部品点数の削減に対するニーズは、ますます高くなってきている。コンパクト化や軽量化によるスペースの確保は、スマートフォンに限ったことではなく、様々な電気製品、さらには自動車においても重要な課題である。これらの課題に対して、原材料の微粒子化、表面実装技術、微細加工技術、省エネ設計、発熱対策などが対策として取られている。

原材料の微粒子化技術は、IT、医薬、食品、化粧品、エネルギーなど様々な分野において性能向上に貢献している。粉体を構成する微粒子は、同じ物質でありながらもバルク体と特性が大きく異なり、粒子が微細化される程その効果は顕著に現われる。その粒子サイズがナノメートルサイズにまで微細化すると、その反応性、溶解性、電磁気特性、光学特性、機械的特性などがバルク体とは大きく異なる性質を示す。このようなナノ粒子の特徴を利用し、従来の機能を飛躍的に発展させる研究および新たな機能を持った高付加価値を有する新規材料の研究開発が注目されている^[3.1-3]。

金属酸化物は、水熱法やゾル-ゲル法によりナノサイズ化と形態制御が可能のため、ナノ粒子、ナノチューブ、ナノシート、ナノ繊維などナノスケールでの形態制御に関する研究が数多く報告されている^[3.1-7]。金属酸化物のなかでも、酸化チタンをベースにもつチタン酸塩は電子機器を構成する部品の原材料として利用されており、ナノ粒子化による性能向上のメリットが大きいことから特に研

究報告が多い^[3.2-6]。チタン酸リチウム(LTO)とチタン酸バリウム(BTO)は、主に電子部品分野において電極を構成する重要な材料として電子部品の性能向上、小型化の技術進歩に大きく寄与している。LTOは、作動電位が高いため安全性が高く、リチウムイオン電池の長寿命化と性能向上が期待できるためリチウムイオン電池の負極材料として注目されている。しかし、チタン酸リチウムは Li^+ イオン拡散係数が低いため、急速な充放電は制限される。充放電速度を改善する方法として、粒子のナノサイズ化が研究されている。BTOは、誘電材として積層セラミックコンデンサに実用化されている。小型大容量のニーズのためにBTO誘電体層の薄層化・高積層化が進み、それらにはBTOのナノ粒子化が大きく貢献している。このような背景から、LTO、BTOナノ粒子の安価かつ量産性に適した製法が求められている。チタン酸塩ナノ粒子の調製方法には多数の方法があるが、有名なものの一つとして前述の水熱合成法が挙げられる。水熱合成法は、高圧雰囲気下のオートクレーブ中で反応させることにより、一般的な固相反応では難しい合成反応を可能にし、ナノ粒子合成、独特な形状の粒子製造などに利用される。固相反応では、高温での焼成を必要とするが、水熱合成法では焼成温度を比較的低温で設定できることも粒子成長を抑制するうえで有利である。その一方で、特殊な装置の使用やエネルギー的および経済的にコストがかかり、連続合成に課題がある。

本章における研究は、前述のRF樹脂の3次元ポリマーネットワークに形成される微小空間を反応場として利用し、RF樹脂が形成するゲルの狭小空間内を利用した単相のナノ粒子のチタン酸塩/RFカーボン複合材の調製と、粒子成長抑制のメカニズムを調査した。原料の酸化チタンナノ粒子と各種アルカリ源(Li, Na, K, Ba)を狭小空間内で反応させることで、チタン酸リチウム、チタン酸ナトリウム、チタン酸カリウム、そしてチタン酸バリウムのナノ粒子とRFカーボンの複合ナノ粒子の調製を試みた。

3.2 実験方法

3.2.1 原料

本研究に使用した試薬を下記 Table 3-1 に示す。

Table 3-1 3章の研究で用いた試薬一覧

Material	Chemical formula	Manufacture
titanium(IV) oxide (ST-01)	TiO ₂	Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd
Lithium acetate	CH ₃ COOLi	Wako Pure Chemical Industries, Ltd
Sodium acetate	CH ₃ COONa	Wako Pure Chemical Industries, Ltd
Potassium acetate	CH ₃ COOK	Wako Pure Chemical Industries, Ltd
Barium acetate	(CH ₃ COO) ₂ Ba	Wako Pure Chemical Industries, Ltd
Resorcinol	C ₆ H ₄ (OH) ₂	Wako Pure Chemical Industries, Ltd
37% formaldehyde aqueous solution	HCHO	Wako Pure Chemical Industries, Ltd

3.2.2 実験手順

実験手順を以下に説明する。

レゾルシノール(R), 37%ホルムアルデヒド水溶液(F), 脱イオン水(W)をそれぞれモル比 R/F = 0.57, R/W = 0.02 - 0.04 にてマグネチックスターラーで5分間攪拌した。RF 樹脂の重合触媒かつチタン酸塩のアルカリ源として酢酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、あるいは酢酸バリウム(C)を R/C = 0.3 - 1.8 を混合溶液に加えた。10分間攪拌した後、アナターゼ型酸化チタン(T)を R/T = 0.3 - 0.9 にて添加した。混合スラリーを室温で10分間攪拌し、黄色のスラリーを得た。混合スラリーは、ステンレス板に滴下し、ブレードを用いて約1 mmの厚みで塗工した。次に、ステンレス板上に塗工した混合スラリーを乾燥器にて130°Cで30分間乾燥して前駆体ゲルを調製した。得られた前駆体 RF ゲル 4.0 g を焼成ボートに移し、蓋をかぶせて管状型電気炉にセットした。窒素雰囲気下(窒素流量: 500 ml/min)にて700°Cから1000°Cの所定の温度で2時間焼成した。

得られた試料の試料名表記は、2章と同様に、1モルの酸化チタンに対して加

えたアルカリ源のモル数を x 、焼成温度を y として AT0/C- x - y と表記する (A は、アルカリ金属源を示し : Li は L、Na は N、K は K、Ba は B で表す)。

3.2.3 評価

3.2.3.1 X線回折

調製した試料の結晶構造は X 線回折装置 Rigaku Rint-2000 (リガク社製) にて測定した。測定条件は、X 線源に $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) を用い、電圧: 40 kV, 電流: 40 mA, 測定角度範囲: $2\theta = 5 - 65^\circ$, 発散スリット: $1/2^\circ$, サンプルング間隔: 0.02° とした。

3.2.3.2 形態観察

調製した試料の形状観察として、粒子径および粒子形態は走査型電子顕微鏡 (FE-SEM, HITACHI S-4700) を用いて観察した。SEM 観察条件は加速電圧 15 kV とした。

3.2.3.3 誘電率測定

BT0/C-0.5-1000 と、RF 樹脂を添加せずに合成した BT0-0.5-1000 の 2 種類の誘電率測定を下記の方法により実施した。まず、BT0 と熱可塑性レジンを用いて誘電率測定用の試料を調製した。BT0 とレジンを重量比で 3 : 2 となるように計量しビーカーに入れ、 170°C に加熱した。溶融したレジンと BT0 粉末をガラス棒で約 10 分間攪拌した。ガラス板上に成形用の型枠をセットして、そこへ溶融したレジンと BT0 の混合液を流し込んだ。さらにその上からガラス板を乗せ、5 kg の荷重を加えながら試料が硬化するまで冷却した。試験片の厚みは $1.1 \pm 0.1 \text{ mm}$ であった。誘電率測定はネットワークアナライザーを用いた。測定条件は、室温 23°C 、測定周波数は 30 Hz ~ 3 GHz とした。

3.3 実験結果と考察

3.3.1 チタン酸塩/C ナノ粒子の調製

各チタン酸塩前駆体 RF ゲルを 700°C から 1000°C まで 100°C 間隔で窒素雰囲気にて焼成し、焼成温度および Li/Ti 比が LTO 粒子サイズに及ぼす影響を検証した。

3.3.1.1 LTO/C ナノ粒子の調製

調製した LTO/C の SEM 像を Fig. 3-1 に示す。Li/Ti = 0.5 にて 700°C から 900°C で調製した LTO/C-0.5-700, -800, -900 は一次粒子が 100 nm 以下のナノ粒子で構成されていた。LTO/C-0.5-1000 は、100 nm 以下のナノ粒子以外に 500 nm 程度の大粒子が観察された。LTO-0.8 はすべての焼成温度で、一次粒子が 100 nm 以下のナノ粒子で構成されていた。LTO-1.0 では、700°C から 900°C の焼成温度で一次粒子が 50 nm 程度のナノ粒子、1000°C では、500 nm 以上の大きな粒子が観られた。1000°C 以上では、RF 樹脂の狭小空間に拘束されていた LTO 粒子同士が会合により粒子成長が生じたと考えられる。RF 樹脂の狭小空間を適用して酸化チタンと Li 源を均一配置したことで、焼成温度 900°C 以下で均一なナノサイズの LTO 粒子の調製に成功した。

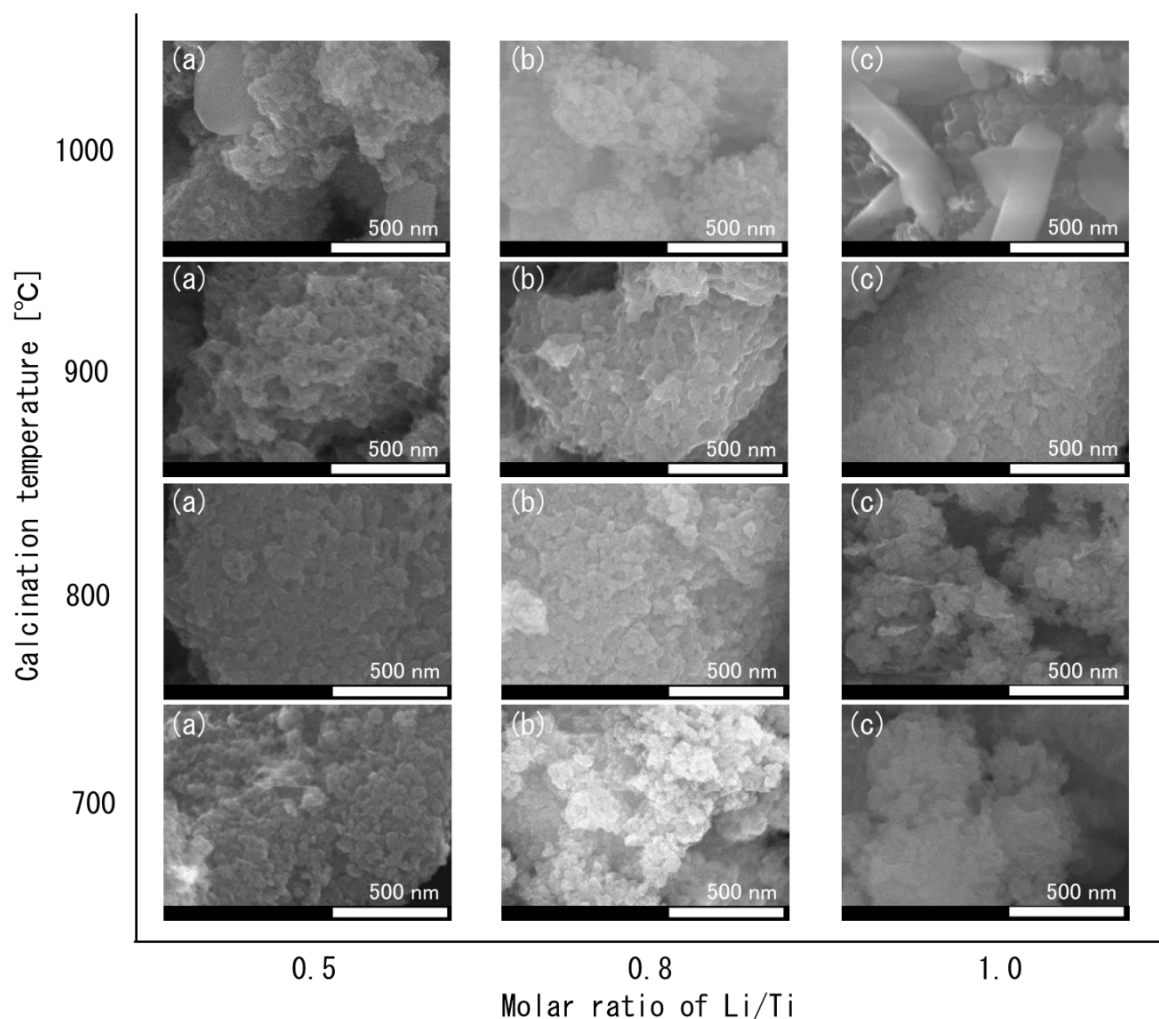


Fig. 3-1 700 - 1000°Cで調製した (a) LTO/C-0.5, (b) LTO/C-0.8, (c) LTO/C-1.0 のSEM像

前述のSEMで示したLTO/CのXRDパターンをFig. 3-2に示す。LTO/C-0.5の700 - 900°Cで焼成した試料はいずれも、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ と未反応の原料酸化チタン（アナターゼ）に帰属するピークがみられた。焼成温度が上昇するにつれ原料酸化チタンのピークは低下し、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ のピーク強度が増加したことから、焼成温度の増加により $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の割合が増加することがわかった。LTO/C-0.5-1000は、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ のピークが観られないことから、900°Cまでに存在した $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ がより安定な Li_2TiO_3 ^[3,6]へ結晶構造転移が起こったことが示唆される。LTO/C-0.8では、700, 800°Cの焼成では $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ と原料アナターゼで構成され、900°Cに昇温する

と $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の単相となった。さらに昇温し 1000°C にすると、 Li_2TiO_3 単相となった。LT0/C-1.0 では、 $700, 800^\circ\text{C}$ 焼成のとき、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{0.14}\text{TiO}_2$, そして原料アナターゼのピークが観られた。 900°C では、原料アナターゼのピークが消失し、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{0.14}\text{TiO}_2$ 、さらに 1000°C では、LT0/C-0.5 と-0.8 と同様に Li_2TiO_3 単相となった。

これらの結果から、LT0 の結晶構造は、焼成温度が上昇するにつれて $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ と原料アナターゼが混合する結晶組成から単相 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を経て、 1000°C で焼成するといずれの Li/Ti 比においても、 Li_2TiO_3 結晶が形成することがわかった。また、XRD 測定結果と前述の SEM 観察結果によって、LT0/C-0.8-900 は、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ のナノ粒子が得られたことが示唆された。

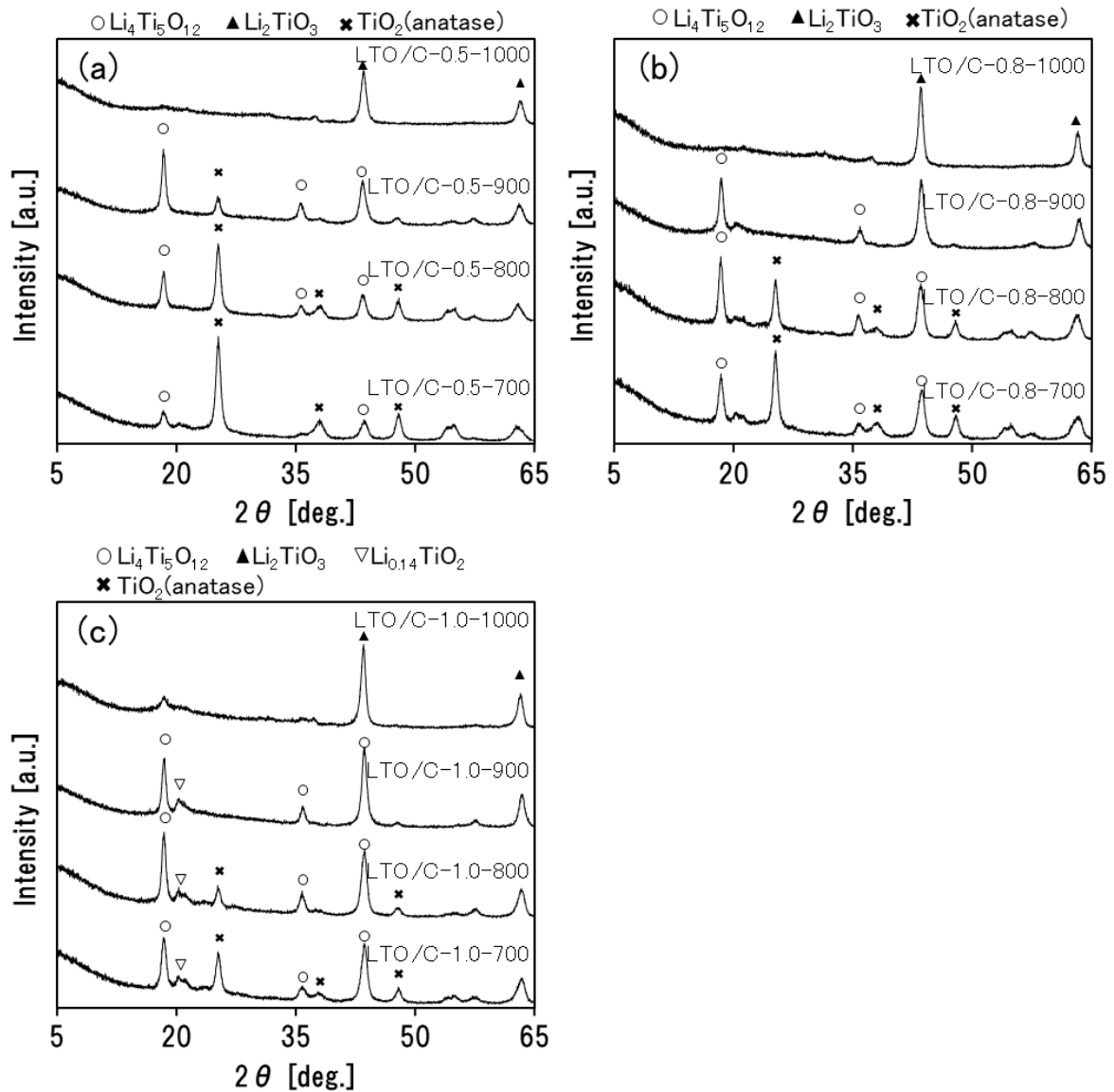


Fig. 3-2 700 - 1000°Cで調製した (a) LTO/C-0.5, (b) LTO/C-0.8, (c) LTO/C-1.0 の XRD パターン

3.3.1.2 NTO/C ナノ粒子の調製

NTO/C の SEM 像を Fig. 3-3 に示す。700°C で焼成した NTO/C-0.5, -0.8, -1.0 はいずれも、一次粒子は 100 nm 以下のナノ粒子で構成されていたが、NTO-1.0-700 は他と比べて粒子サイズがわずかに大きく成長した。800°C で焼成すると、

100 nm 以上の一次粒子が多数観察され、粒子の粗大化が顕著にみられた。さらに昇温温度を 900°C に増加すると粗大化した粒子が減少し、ミクロンサイズの NTO 繊維の形成を確認した。さらに、1000°C で焼成するとより多くの繊維状 NTO を確認した。NTO-0.5-1000, NTO-0.8-1000 には繊維状 NTO と粒子状 NTO の両方の形状が見られたが、NTO-1.0-1000 では他よりも NTO 繊維が長く、その大半が繊維状であった。これら繊維形成については前章で説明済みであるので、詳細は割愛する。

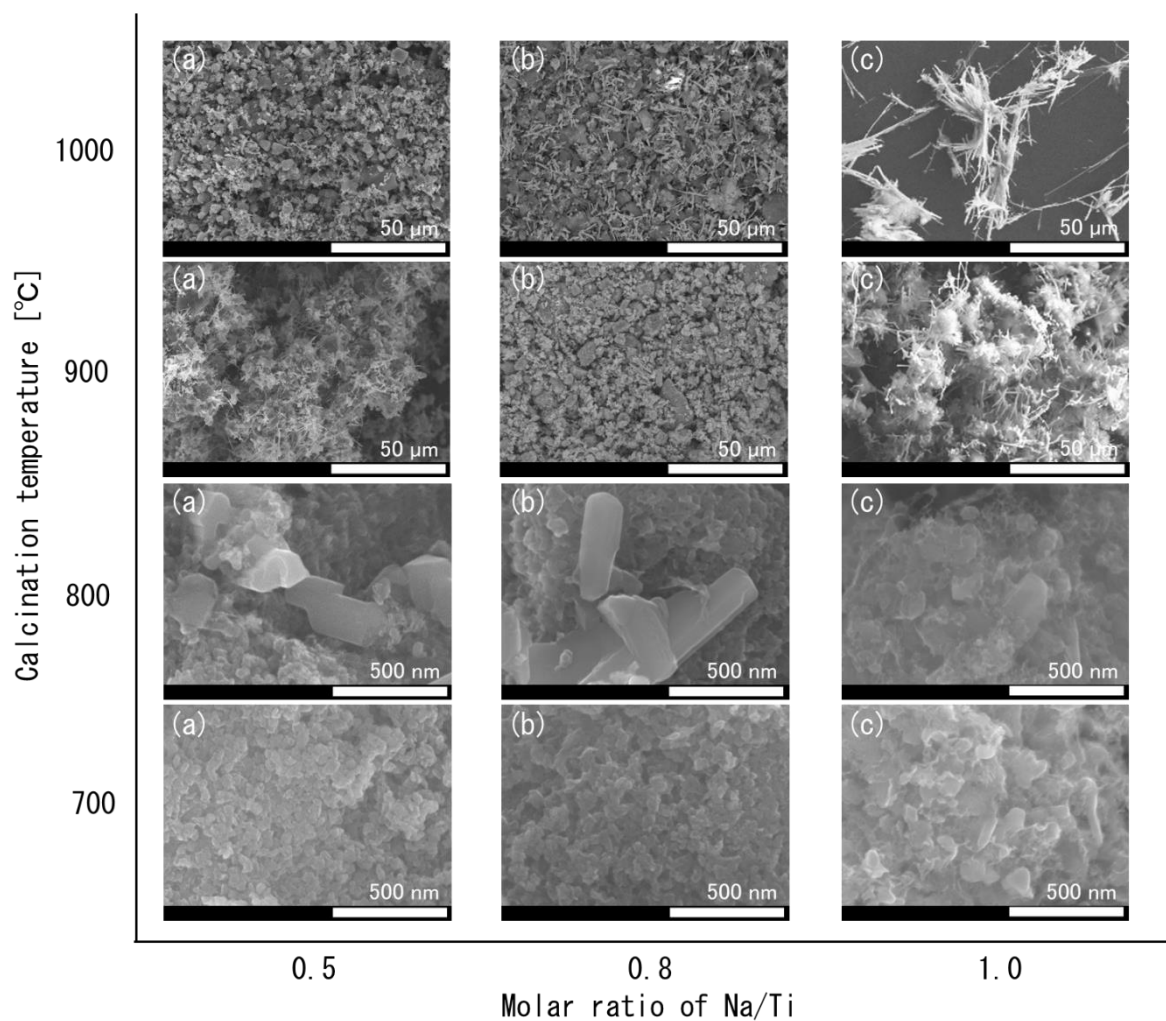


Fig. 3-3 700 - 1000°C で調製した (a) NTO/C-0.5, (b) NTO/C-0.8, (c) NTO/C-1.0 の SEM 像

SEM 像に示した NTO/C 試料の XRD パターンを Fig. 3-4 に示す。NTO/C-0.5-700 と NTO/C-0.5-800 の XRD は、 $\text{Na}_{0.8}\text{Ti}_4\text{O}_8$, $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の結晶ピークを示した。焼成温度が上昇するにつれ $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ のピークが消失し、 $\text{Na}_{2.08}\text{Ti}_4\text{O}_9$ 結晶が生成した。1000°Cでは、 $\text{Na}_{2.08}\text{Ti}_4\text{O}_9$ 以外に、Na が少ない組成である $\text{Na}_{0.611}\text{Ti}_2\text{O}_4$ と Na を含まない TiO が生成したことから、昇温により Na が昇華したことが示唆される。

Na/Ti = 0.8 では、NTO/C-0.8-700 と NTO/C-0.8-800 を構成する結晶構造は、全て $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の単相であった。焼成温度が上昇するにつれて $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ は NTO/C-0.5 と同様に Na の少ない組成の $\text{Na}_{2.08}\text{Ti}_4\text{O}_9$ に結晶構造転移が生じるため NTO/C-0.8-900 では $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ と $\text{Na}_{2.08}\text{Ti}_4\text{O}_9$ の混相、Na/Ti-0.8-1000 はさらに Na の少ない組成の $\text{Na}_{0.8}\text{Ti}_4\text{O}_8$, $\text{Na}_{0.611}\text{Ti}_2\text{O}_4$, TiO となった。

Na/Ti = 1.0 のとき、NTO/C-1.0-700 と NTO/C-1.0-800 は、 $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ と $\text{Na}_{16}\text{Ti}_{10}\text{O}_{28}$ 結晶が観られた。NTO/C-1.0-900 は $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ と $\text{Na}_{2.08}\text{Ti}_4\text{O}_9$ 、NTO/C-1.0-1000 は $\text{Na}_{0.75}\text{Ti}_2\text{O}_4$, $\text{Na}_{0.23}\text{TiO}_2$, TiO となった。

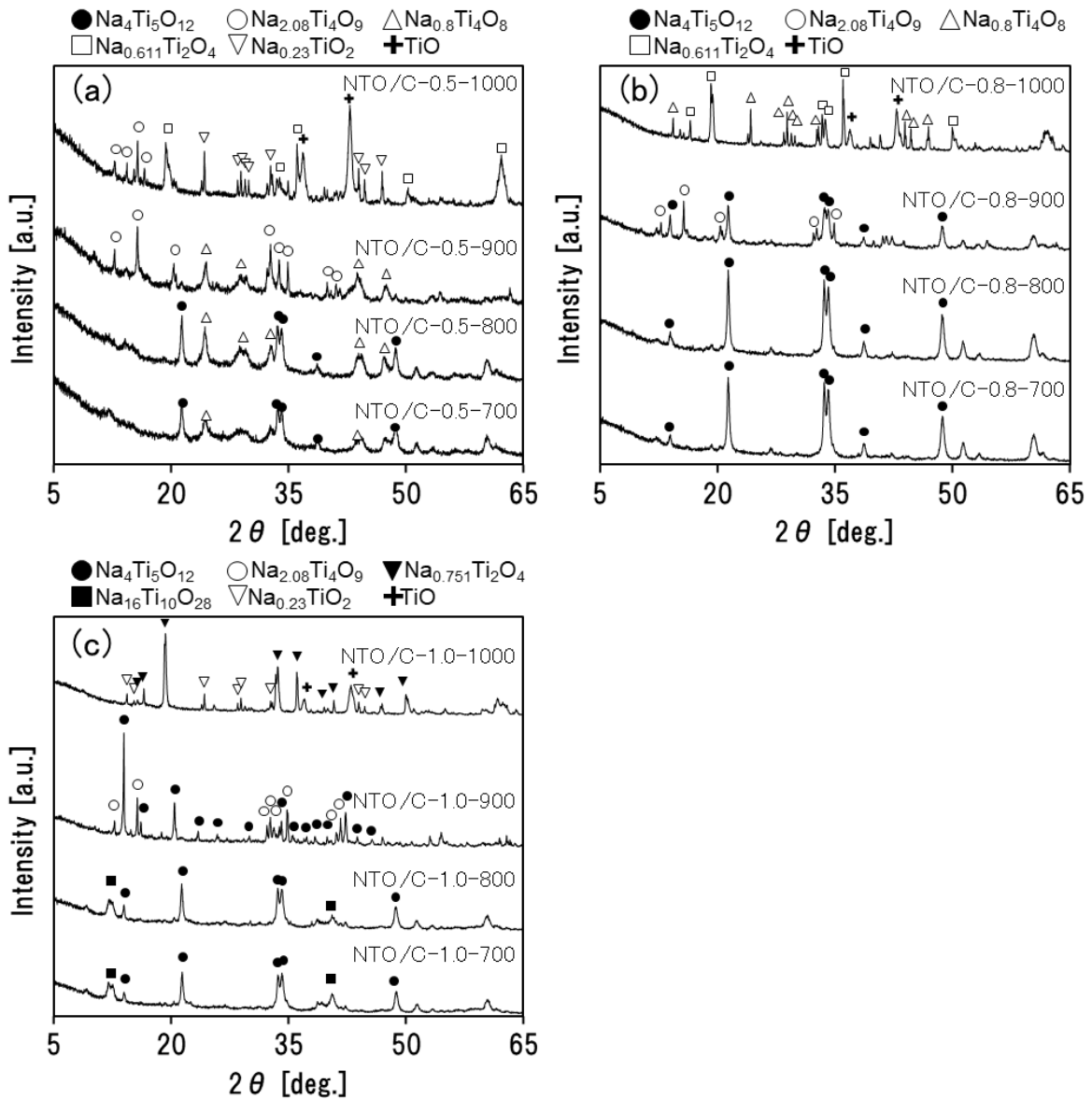


Fig. 3-4 700 - 1000°Cで調製した (a) NTO/C-0.5, (b) NTO/C-0.8, (c) NTO/C-1.0 の XRD パターン

3.3.1.3 KTO/C ナノ粒子の調製

調製した KTO/C の SEM 像を Fig. 3-5 に示す。Fig. 3-5 から、800°C以下で焼成した試料の一次粒子は、100 nm 以下のナノ粒子であった。900°C以上で焼成した試料は前章で示した通り、繊維が形成を觀られた。さらに、1000°Cで焼成した

サンプルは繊維化が進み繊維の割合が増加した。繊維形成については前章に示したので割愛する。

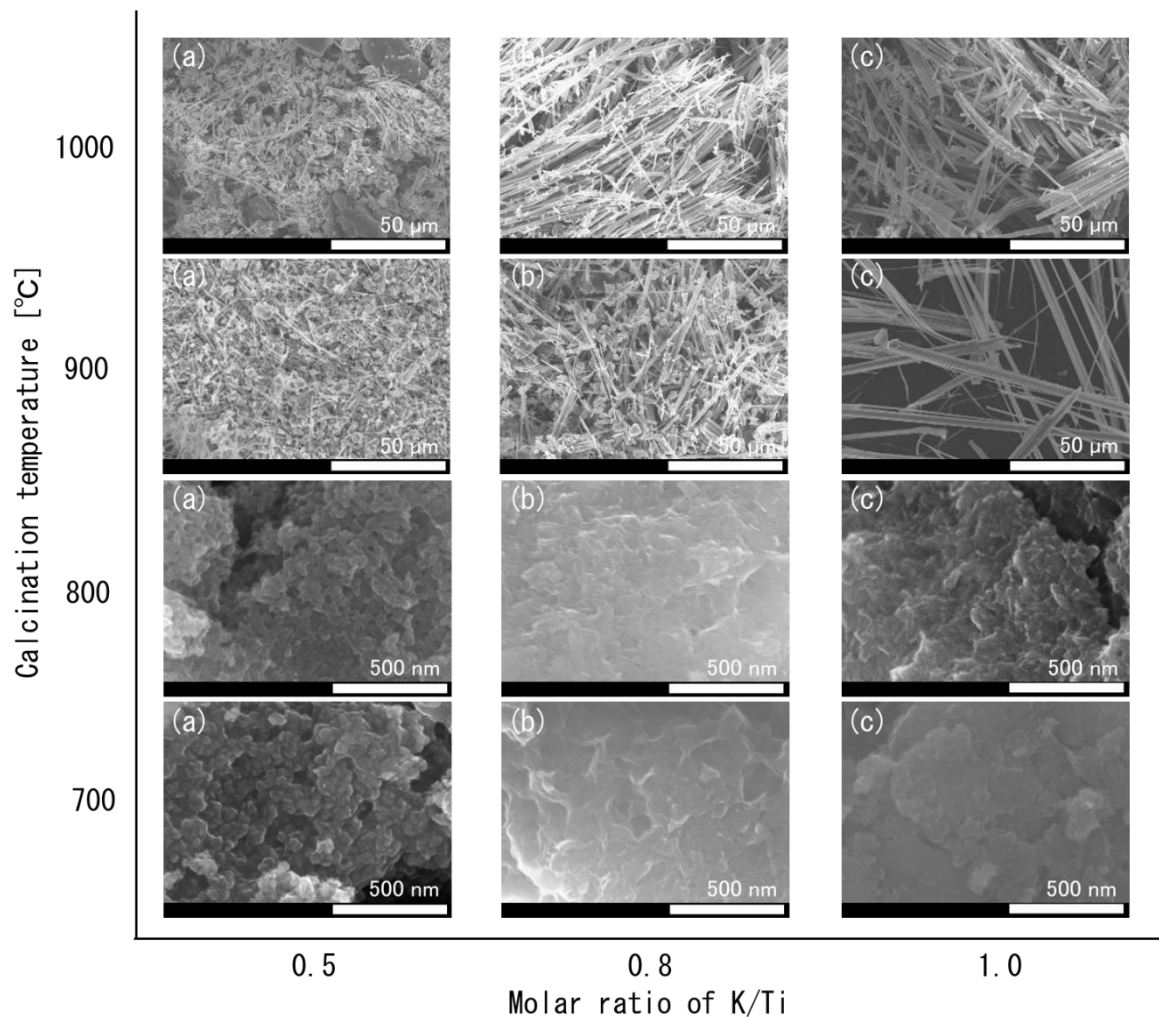


Fig. 3-5 700 - 1000°Cで調製した (a) KTO/C-0.5, (b) KTO/C-0.8, (c) KTO/C-1.0 のSEM像

KTO/C の XRD パターンを Fig. 3-6 に示す。K/Ti = 0.5 では、KTO/C-0.5-700, KTO/C-0.5-800, KTO/C-0.5-900 の結晶構造は、すべて $K_3Ti_8O_{17}$ 単相で構成されていたが、1000°Cまで昇温することで、高温で安定な $K_{1.048}Ti_8O_{16}$ 構造に結晶構造が転移し、一部は K が昇華したため K を含まない TiO に変化した。

K/Ti = 0.8 でにて調製した試料の結果は、2章で説明しているため割愛する。

K/Ti = 1.0 では、KTO/C-1.0-700 は $K_2Ti_2O_5$ 単相が得られた。KTO/C-1.0-800 と KTO/C-1.0-900 は、ともに $K_2Ti_2O_5$ と $K_3Ti_8O_{17}$ のピークを検出したが、KTO/C-1.0-800 に比べて KTO/C-1.0-900 は $K_2Ti_2O_5$ と $K_3Ti_8O_{17}$ のピーク強度が著しく増加しており、800°C から 900°C にかけて結晶成長が大きく進行したことが分かった。KTO/C-1.0-1000 は、他と同様に K が少ない組成である $K_{1.04}Ti_8O_{16}$ と K を含まない TiO のピークを検出した。

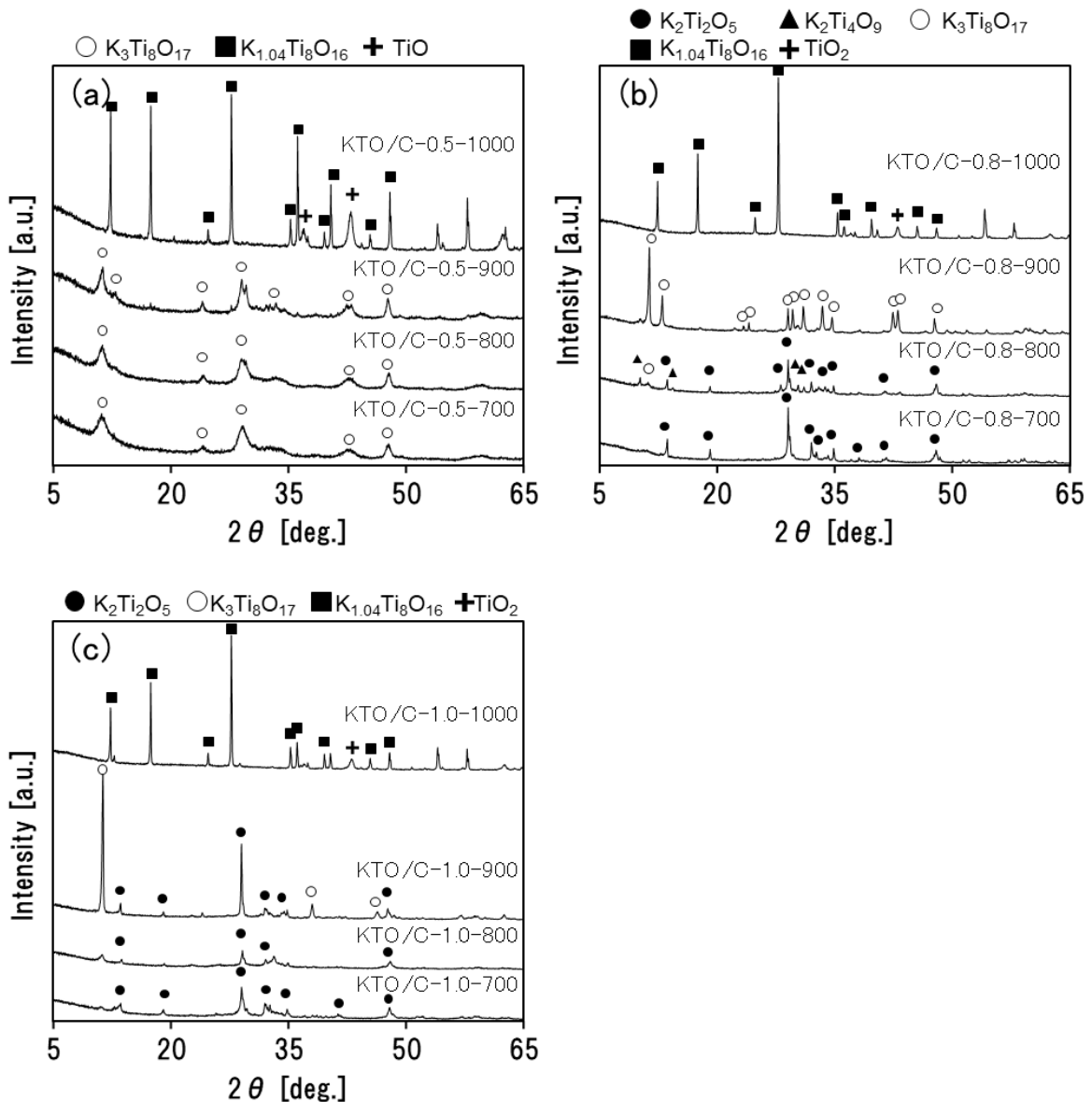


Fig. 3-6 KTO/C の XRD パターン; (a) K/Ti = 0.5, (b) K/Ti = 0.8, (c) K/Ti = 1.0

3.3.1.4 BT0/C ナノ粒子の調製

BT0/C の SEM 像を Fig. 3-7 に示す。Ba/Ti = 0.5 では、BT0/C-0.5-800, -900, -1000 は、すべて一次粒子が 50 nm 以下のナノ粒子で構成されていた。一方、Ba/Ti = 0.8 では、BT0/C-0.8-800, -900, -1000 は、いずれも柱状粒子と粒状粒子の両方が観られた。また、柱状粒子は低温程長く、BT0/C-0.8-800 では柱状粒子は 500 nm 以上の大きさであったが、BT0/C-0.8-1000 は数百 nm 程度であった。

Ba/Ti = 1.0 では、BT0/C-1.0-800 の一次粒子は 50 nm 程度の均一なナノ粒子であったが、BT0/C-1.0-900 は 50 nm 程度の粒と 1 μm 程度の柱状粒子が生成していた。BT0/C-1.0-1000 は 50 nm 程度の粒子と 100 nm 程に粒子成長した粒子が観られた。

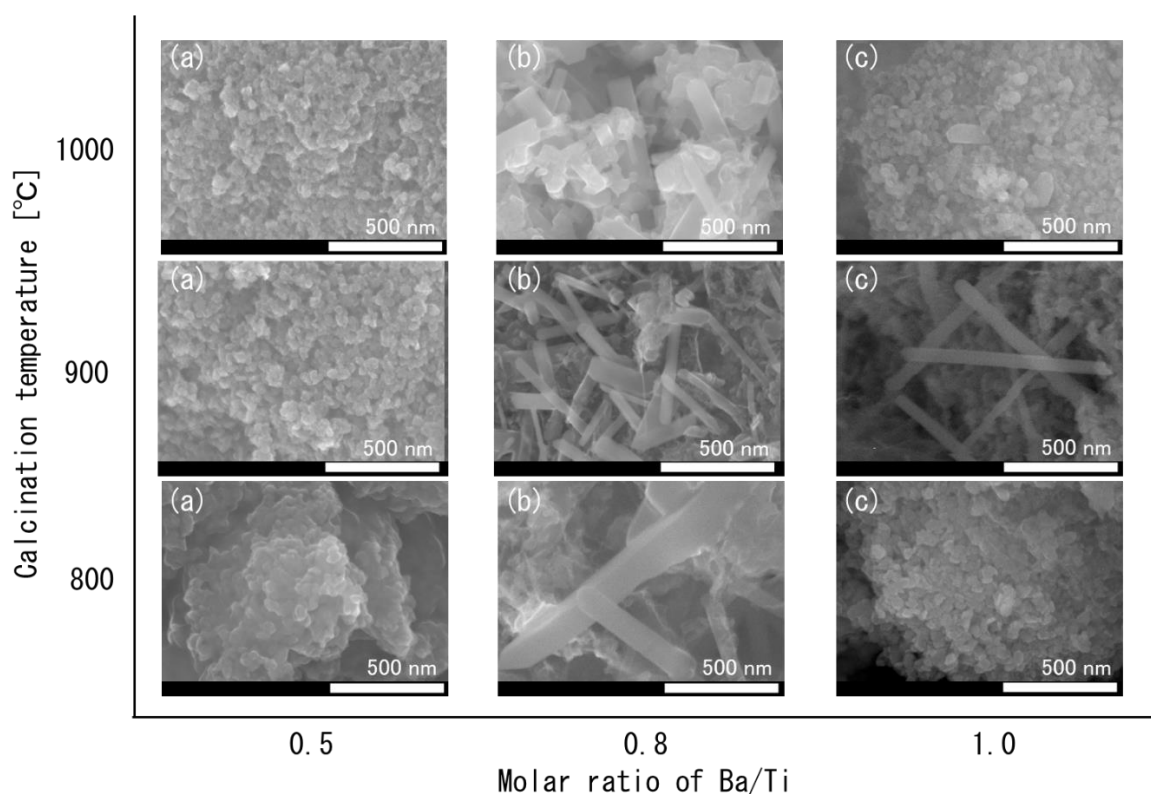


Fig. 3-7 800 - 1000°Cで調製した (a) BT0/C-0.5, (b) BT0/C-0.8, (c) BT0/C-1.0 の SEM 像

BT0/C の XRD パターンを Fig. 3-8 に示す。800°C 焼成では、 BaTiO_3 、 Ba_2TiO_4 、 BaCO_3 、そして $\text{Ba}(\text{HCOO})_2$ に帰属するピークを検出した。Ba/Ti 比が大きいほど、 BaCO_3 に帰属するピークが大きい。

900°C では BT0/C-0.5, -0.8, -1.0 いずれも、 BaTiO_3 、 Ba_2TiO_4 、 $\text{Ba}_{1.31}\text{Ti}_8\text{O}_{16}$ 、 BaCO_3 のピークを検出した。焼成温度が上昇するにつれて BaCO_3 のピークは減少する傾向であるが、それでも Ba/Ti が大きい BT0/C-0.8-900 と 1.0-900 は明確な BaCO_3 のピークを検出した。

1000°C 焼成では、BT0/C-0.5-1000 は、目的とする BaTiO_3 の顕著なピークを検出したが、他に $\text{Ba}_{1.31}\text{Ti}_8\text{O}_{16}$ の不純物相が含まれていた。BT0/C-0.8-1000 は、同程度のピーク強度の BaTiO_3 と $\text{Ba}_{1.31}\text{Ti}_8\text{O}_{16}$ の 2 相に帰属するピークを検出した。BT0/C-1.0-1000 は、 BaTiO_3 、 $\text{Ba}_{1.31}\text{Ti}_8\text{O}_{16}$ 、 BaCO_3 のピークを検出した。

上記の結果から、 $\text{Ba/Ti} = 0.5-1.0$ 、800-1000°C 焼成の条件では単相の BT0 が得られなかった。最も BaTiO_3 単相に近い条件は BT0/C-0.5-1000 であるが、 BaTiO_3 以外に不純物相として Ba が少ない組成の $\text{Ba}_{1.31}\text{Ti}_8\text{O}_{16}$ と Ba が多い組成の Ba_2TiO_4 が生成していた。XRD パターンでの $\text{Ba}_{1.31}\text{Ti}_8\text{O}_{16}$ と Ba_2TiO_4 のピーク強度は同程度であり、Ba/Ti 比は十分であるが均一に反応が起こらなかったため BaTiO_3 以外の組成ができた可能性が考えられる。そこで、KTO にて $\text{K}_3\text{Ti}_8\text{O}_{17}$ 単相の調製に効果があった RF 樹脂を多く添加することで、BT0 単相を得るために RF 樹脂添加量の検討を行った。

BT0/C-0.5-1000 の調製条件に対し、RF 樹脂 1.3 倍 (レゾルシノールと 37%ホルムアルデヒド水溶液ともに添加量が 1.3 倍 : BT0/1.3C-0.5-1000 と表記) と 2 倍 (レゾルシノールと 37%ホルムアルデヒド水溶液ともに添加量が 2 倍 : BT0/2C-0.5-1000 と表記) にて試料を調製した。得られた試料の結晶構造を Fig. 3-8d に示す。BT0/C-0.5-1000 に対し、BT0/1.3C-0.5-1000 は、 BaTiO_3 に帰属するピークが大幅に増加し、 $\text{Ba}_{1.31}\text{Ti}_8\text{O}_{16}$ と Ba_2TiO_4 の不純物のピークは大幅に低下した。さらに、RF 樹脂量を 2 倍に増やし、酢酸バリウム量を調整した BT0/2C-0.5-1000 は、 BaTiO_3 が得られた。

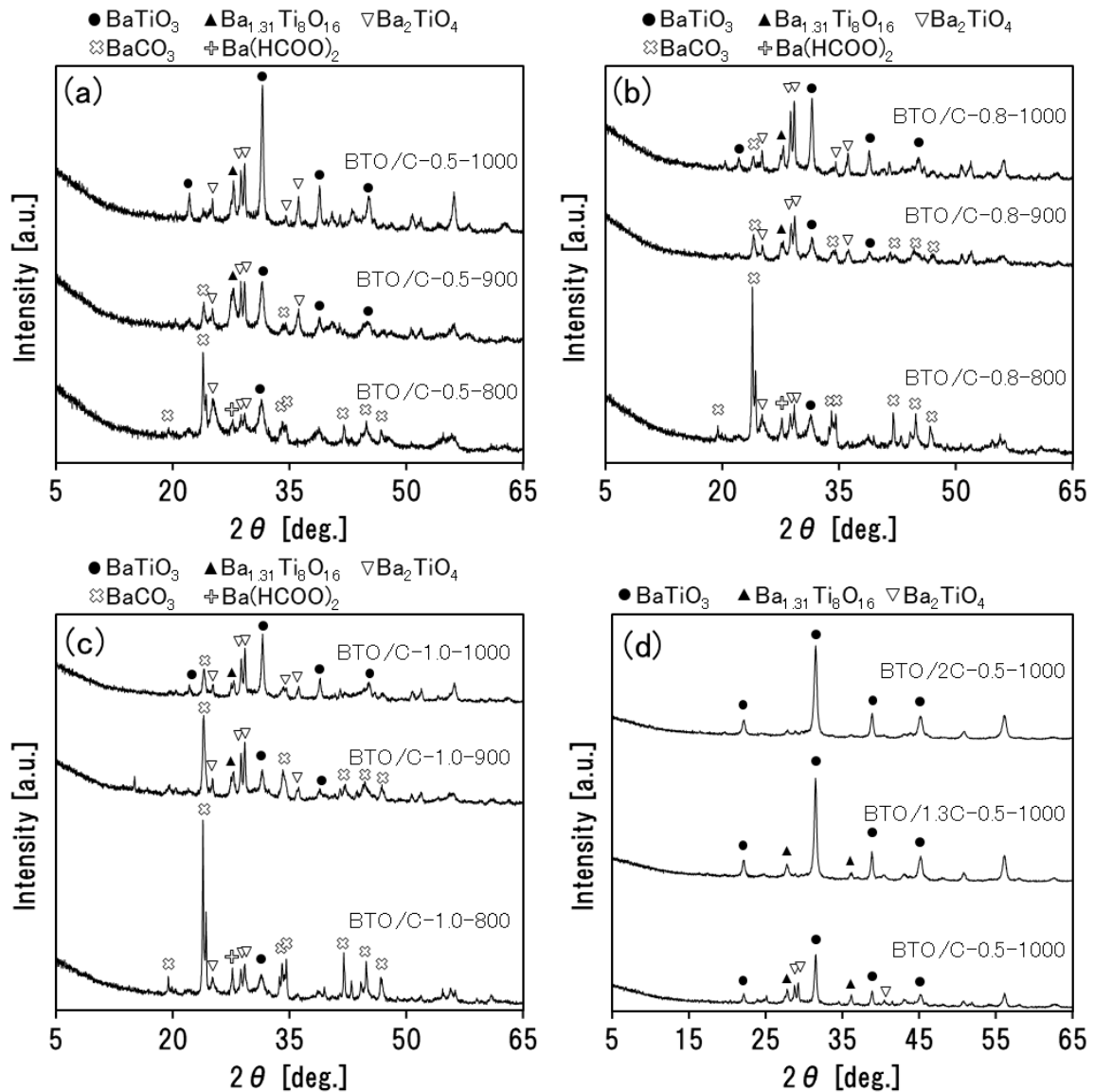


Fig. 3-8 BTO/C の XRD パターン。(a) Ba/Ti = 0.5, (b) Ba/Ti = 0.8, (c) Ba/Ti = 1.0, (d) RF 樹脂量変化試料

Fig. 3-9 に BTO/2C-0.5-1000 と RF 樹脂を添加せずに調製した BTO-0.5-1000 の SEM 像を示す。BTO-0.5-1000 は、1 次粒子は 200 nm 程に成長しており、粒子同士の融着も観られた。

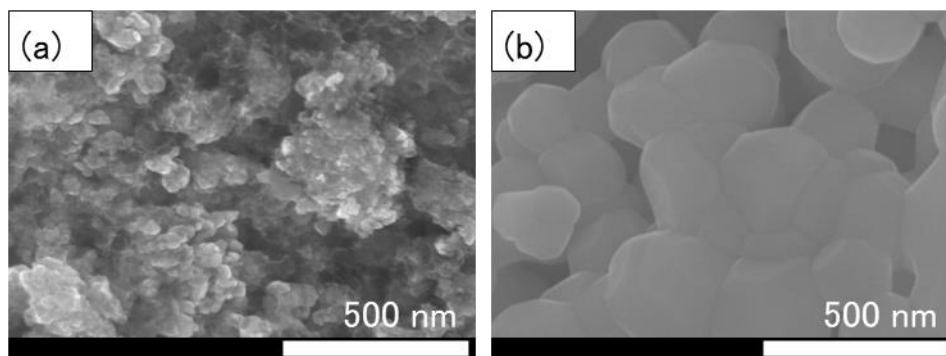


Fig. 3-9 BTO サンプルの SEM 像 (a) BTO/2C-0.5-1000, (b) BTO-0.5-1000

これらの結果から、単相でナノ粒子のチタン酸塩が得られた試料を Table 3-2 にまとめた。ナノ粒子のチタン酸塩/C 複合材料の単相が得られた試料とその結晶構造は、それぞれ LTO/C-0.8-900 ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$), LTO/C-0.8-1000 (Li_2TiO_3), NTO/C-0.8-700 ($\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$), KTO/C-0.5-700, -800 ($\text{K}_3\text{Ti}_8\text{O}_{17}$), KTO/C-0.8-700, KTO/C-1.0-700 ($\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$), BTO/2C-0.5-1000 (BaTiO_3) である。

Table 3-2 調製したナノ粒子チタン酸塩/C とその結晶構造

Sample	Crystal structure
LTO/C-0.8-900	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$
LTO/C-0.8-1000	Li_2TiO_3
NTO/C-0.8-700	$\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$
KTO/C-0.5-700	$\text{K}_3\text{Ti}_8\text{O}_{17}$
KTO/C-0.5-800	$\text{K}_3\text{Ti}_8\text{O}_{17}$
KTO/C-0.8-700	$\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$
KTO/C-1.0-700	$\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$
BTO/2C-0.5-1000	BaTiO_3

LTO/C については、4 章で、ナノ粒子の調製と RF 樹脂の有無によるナノ粒子形成への違いを考察し、得られたナノ粒子 LTO/C のリチウムイオン電池の負極材料としての特性評価について詳細に記述する。

最後に BTO/2C-0.5-1000 と BTO-0.5-1000 の誘電率を Fig. 3-10 に示す。BTO/2C-0.5-1000 と BTO-0.5-1000 とともに熱可塑性レジンへのそれぞれ試料添加

量が増加するにつれて誘電率が上昇した。誘電率の上昇割合は、RF 樹脂添加により調製した BT0/2C-0.5-1000 の方が BT0-0.5-1000 よりも高く、誘電率が大きいことがわかった。誘電率測定に用いた BT0/2C-0.5-1000 は BT0 と炭素の複合体を適用しているが、炭素が不要な場合は第 2 章で示した炭素除去 KTO 繊維のように、500℃程度の空気雰囲気下において炭素を焼却除去することで、BT0 ナノ粒子を調製することが可能である。

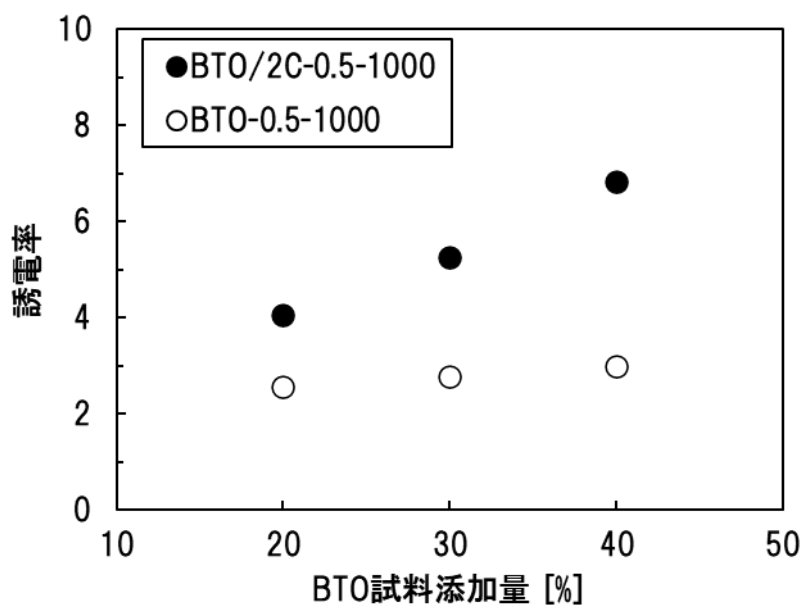


Fig. 3-10 BT0/2C-0.5-1000, BT0-0.5-1000 の誘電特性

3.4 結言

RF 樹脂の 3 次元網目構造の狭小空間の利用による、チタン酸塩のナノ粒子形成効果について、焼成温度とアルカリ種/ TiO_2 のモル比を変えることによって検証した。RF 樹脂を適用して得られたチタン酸塩/カーボン試料は、100 nm 以下の 1 次粒子で存在し、その表面はカーボンが均一に被覆している様子が観察できた。

チタン酸リチウムは $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ と Li_2TiO_3 ナノ粒子が、チタン酸ナトリウムは、 $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ のナノ粒子が、チタン酸カリウムは、 $\text{K}_3\text{Ti}_8\text{O}_{17}$, $\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ がそれぞれ得られた。チタン酸バリウムは、RF 樹脂添加量を多くすることで、不純物量が減少し、最終的に 1000°C でナノ粒子の BaTiO_3 が得られた。一方で、RF 樹脂を添加しない場合には、チタン酸バリウムは、100 nm 以上に粒子成長し、ナノ粒子は得られなかった。

以上のことから、RF 樹脂が形成する網目構造の狭小空間により、高温焼成下における粒子成長が抑制されナノ粒子のチタン酸塩が得られたと考える。また単相のチタン酸塩が得られたことから反応場としても作用していることが分かった。RF 樹脂によるナノ粒子の制御効果は、LTO, NTO, KTO, BTO で確認できたことから、様々なチタン酸塩に適用できることが明らかとなった。本検討では、RF ゲルを用いたナノ粒子合成手法の効果と有効性を明らかとした。本手法を応用することで、他の微粒子のセラミックス材料においても応用が期待される。

参考文献

- [3.1] K.T. Lee, J. Cho, Roles of nanosize in lithium reactive nanomaterials for lithium ion batteries, *Nano Today* **6** (2011) 28-41.
- [3.2] Y. Wang, Y. He, Q. Lai, M. Fan, Review of the progress in preparing nano TiO₂: An important environmental engineering material, *J. ENVIRONMENTAL SCIENCES* **26**, (2014), 2139-2177
- [3.3] Y. Fang, X. Yu, X.W.D. Lou, Nanostructured Electrode Materials for Advanced Sodium-Ion Batteries, *Matter* **1** (2019) 90-114.
- [3.4] O. Cech, K. Castkova, L. Chladil, P. Dohnal, P. Cudek, J. Libich, P. Vanysek, Synthesis and characterization of Na₂Ti₆O₁₃ and Na₂Ti₆O₁₃/Na₂Ti₃O₇ sodium titanates with nanorod-like structure as negative electrode materials for sodium-ion batteries, *J. Energy Storage* **14** (2017) 391-398.
- [3.5] H. Hayashi, T. Nakamura, T. Ebina, Hydrothermal synthesis of Li₄Ti₅O₁₂ nanoparticles using a supercritical flow reaction system, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **122** (2014) 78-82.
- [3.6] B. Zha, R. Ran, M. Liu, Z. Shao, A comprehensive review of Li₄Ti₅O₁₂-based electrodes for lithium-ion batteries: The latest advancements and future perspectives, *Mater. Sci. Eng. R* **98** (2015) 1-71.
- [3.7] D.P. Opra, S.V. Gnedenkov, S.L. Sinebryukhov, Recent efforts in design of TiO₂(B) anodes for high-rate lithium-ion batteries: A review, *J. Power Sources* **442** (2019) 1-26.

第4章

チチタン酸リチウム/カーボン複合材料の電池特性評価

第4章 チタン酸リチウム/カーボン複合材料の電池特性評価

4.1 緒言

リチウムイオン電池 (LIB) は、携帯電話、タブレット、ラップトップ PC などの一般的な電子機器や電気自動車の電源として利用されており、近年、電気自動車 (EV) を中心に使用量が急増している。LiB は、負極にハードカーボン、ソフトカーボン、及び黒鉛などの炭素材料もしくはチタン酸リチウムを用いて、コバルト酸リチウム、マンガン酸リチウム、ニッケル酸リチウムもしくはリン酸鉄リチウムなどで構成される正極材料、セパレータ、そして電解液を組み合わせたものである^[4.1-3]。LiB では、正負極とも充放電において、電極の溶出を伴わずにリチウムイオンの挿入脱離ができる材料を用いるので、サイクル特性の良さと安全性の高さが特徴である。市販の LIB の多くは負極にグラファイトが用いられている。グラファイトは、理論容量が 372 mAh/g と大きく、またリチウムの挿入電位が 0.1 V (vs. Li/Li⁺) と低く、正極材料との電位差を大きくできる特徴がある^[4.2-7]。ただし、炭素材料は安全性に問題を抱えている。例えば、充電中および過充電時の、負極は非常に反応性が高く、さらに充電/放電プロセス中にリチウムデンドライト (樹状結晶) が形成され、内部短絡が発生することがある^[4.5-7]。

それに対して、スピネル構造の Li₄Ti₅O₁₂ (LTO) は、より安全性が高い負極材料として注目されている。LTO は、約 1.55 V (vs. Li/Li⁺) の高い挿入電位で充電/放電プラトーを示し、電極表面の電解質の還元を防ぎ、金属リチウムの形成を最小限に抑えることができる。さらに、LTO はリチウムの挿入/抽出に伴う体積変化が小さいため、長く安定したサイクル寿命と高い可逆容量 (175 mAh/g) により、LIB の安全性と長寿命の向上が期待されている^[4.8-12]。

しかし、LTO の性能は電子伝導性の低さと、LTO 粒子内の Li⁺ イオンの固体拡散抵抗によって、内部抵抗増大による容量低下や、充電に長時間を要するなど、電池性能が大幅に制限される^[4.13-15]。自動車の燃費改善の主要技術の一つである制動時の回生エネルギー利用では、制動時の運動エネルギーを電気エネルギー

に変えた時に発生する電気エネルギーを瞬時に貯める応答性、つまりは電池の入出力特性が重要である。入出力特性の向上には、内部抵抗を下げるのが有効であり、LTO の低い電子伝導性改善と、内部抵抗の改善は避けては通れない課題である。この問題を解決するには、2 つの典型的なアプローチが報告されている。1 つは、導電性材料(炭素など)で表面をコーティングして、導電性を向上させる方法^[4.15-29]。もう 1 つは、ナノ形状(ナノ粒子、ナノシート、ナノチューブなど)を合成して、リチウムイオンの拡散距離を短くする方法である^[4.30-44]。簡易的な LTO の合成法として乾式法があげられるが、乾式法は、酸化チタンなどの Ti 源と炭酸リチウムなどの Li 源をミルで粉碎混合した後に高温で焼成することで LTO を合成する。これらの一般的な方法で作製した LTO は、大量生産が可能であるが、LTO の粒子径は大きく、ナノ粒子の合成には向いていない。コーティング方法については、一般的に有機物(糖やポリビニルアルコールなど)を水に溶かし、LTO と混合し、低酸素雰囲気中で炭化することで導電性炭素により LTO 表面を被覆する。ただし、このプロセスでは LTO を 2 回加熱する必要があり、工程が長く、時間がかかるなど、生産が低いことが課題である。もう一方の、ナノ粒子化は、水熱反応^[4.30-38]およびゾル-ゲル法^[4.39-44]などの湿式法によって合成できる。近年、熱水法やゾルゲル合成法により優れたレート性能を発揮する LTO が報告されている^[4.28, 31, 36, 38, 44]。しかしながら、水熱反応は、オートクレーブなどの特別な装置を必要とし、エネルギー的および経済的に費用がかかり、連続合成が困難である。ゾルゲル法は、前駆体としてチタンアルコキシドを使用するため、急速な加水分解の制御が難しく、所望のナノサイズよりも大きく粒子が成長してしまうため、加水分解反応のコントロールが複雑となり大量生産が難しくなることが懸念される。

本章における実験は、単相のナノ粒子の LTO/RF カーボン複合材の調製とその電池特性評価に重点を置いている。本章では第 2 章で述べた実験手順を基本としており、焼成温度もしくは RF 樹脂添加量が LTO の粒子サイズに与える影響と、得られた LTO の粒子径および RF 樹脂添加量が電池特性に与える影響について詳細に検証した。本章における研究は、前述の RF 樹脂の 3 次元網目構造で形成される微小空間を反応場として利用し、RF 樹脂が形成するゲルの狭小空間を利用

した単相のナノ粒子の LT0/C の調製と、粒子成長抑制のメカニズムを調査した。
調製した LT0/C の LiB 負極材料としての性能評価を行うことで、簡易かつ安価
な調製法の条件確立を目指した。

4.2 実験方法

4.2.1 原料

本研究に使用した試薬を下記に示す。

Table 4-1 4章の研究で用いた試薬一覧

Material	Chemical formula	Manufacture
titanium(IV) oxide (ST-01)	TiO ₂	Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd
Lithium acetate	CH ₃ COOLi	Wako Pure Chemical Industries, Ltd
Resorcinol	C ₆ H ₄ (OH) ₂	Wako Pure Chemical Industries, Ltd
37% formaldehyde aqueous solution	HCHO	Wako Pure Chemical Industries, Ltd

4.2.2 実験手順

LT0/C ナノ粒子の合成プロセスは以下の3つのステップで構成される。まず、レゾルシノール 4.0 g と 37 %ホルムアルデヒド水溶液 5.9 g を、16.0 mL の脱イオン水に加え、スターラーで3分間攪拌した。RF 樹脂の重合触媒かつ LT0 の Li 源として、酢酸リチウム 10.0 g を混合溶液に加えた。5分間攪拌した後、14.5 g のアナターゼ型 TiO₂ (1次粒子径 10 nm 未満) を添加した。混合スラリーを室温で10分間攪拌し、黄色のスラリーを得た。混合スラリーは、ステンレス板に滴下し、ブレードを用いて約 1 mm の厚みで塗工した。次に、ステンレス板上に塗工した混合スラリーを乾燥機にて 140°C で 30 分間乾燥した。最後に、得られたフレック状の LT0 前駆体 RF ゲルは、管状型電気炉にて窒素雰囲気下で 800 - 1000°C の所定温度で 2 時間焼成した。(得られたサンプルは、焼成温度によって、それぞれ LT0/C-800、LT0/C-900、および LT0/C-1000 と表す)。さらに、RF ゲルの影響を検証するために、様々な RF ゲル添加量にて試料を合成した。RF ゲル添加量は、LT0/C-900 の添加量を基本条件として以下のように変更した。RF ゲル添加量、レゾルシノール(R)、ホルムアルデヒド(F)は、0(無添加) (R; 0 g, F; 0 g)、1/5 倍(R; 0.8 g, F; 1.2 g)、1/2 倍(R; 2.0 g, F; 3.0 g)、および 2 倍(R; 8.0 g, F; 12.0 g)。これらのサンプルは、それぞれ LT0-900、LT0/C-(1/5)-900、LT0/C-(1/2)-900、および LT0/C-(2)-900 と表す。

4.2.3 評価

4.2.3.1 X線回折

調製したサンプルの結晶構造はX線回折装置 Rigaku Rint-2000(リガク社製)にて測定した。測定条件は、X線源にCuK α ($\lambda = 1.54\text{\AA}$)を用い、電圧 40 kV、電流 40 mA、測定角度範囲 $2\theta = 10 - 70^\circ$ 、発散スリット $1/2^\circ$ 、ステップ角 0.02° とした。結晶子サイズは、 $2\theta = 18^\circ$ におけるスピネル構造 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ のメインピーク(111)にて Scherrer 式(4-1)を使用して算出した。未反応なアナターゼ不純物量の算出は、原料の酸化チタンと RF ゲルをともに所定の温度で焼成した基準サンプルを調製し、そのサンプルの XRD パターンとのピーク強度の比較により算出した。

$$D = \frac{K\lambda}{B\cos\theta} \quad (4-1)$$

ここで、 D は結晶子径、 K はシェラー定数、 λ はX線の波長、 B は半値幅である。

4.2.3.2 形態観察

調製したサンプルの形状観察として、粒子径および粒子形態は走査型電子顕微鏡(FE-SEM, HITACHI S-4700)と透過型電子顕微鏡(TEM, JEOL Japan JEM-2100F)を用いて観察した。SEM観察条件は加速電圧 15 kV、TEM観察条件は加速電圧 200 kVとした。

4.2.3.3 表面積測定

合成したサンプルの表面積と細孔容積は、77 Kでの N_2 ガスによる吸脱着を測定(Micromeritics TriStar II)した。表面積の算出には Brunauer-Emmett-Teller(BET)法を用い、細孔径分布は吸着等温線に Barrett-Joyner-Halenda(BJH)法を使用し算出した。

4.2.3.4 CHN 測定

LT0/C 複合材に含まれる炭素量は CHN 測定(J-SCIENCE LAB JM10)で測定した。試料を焼成管にて 950°C で加熱分解し、発生した分解ガスに含まれる CO₂ と H₂O をそれぞれカラムで吸着させ濃度を検出した。分解ガス中の NO_x 成分は、還元して N₂ にした後に熱伝導検出器にて濃度を検出した。

4.2.3.5 電池特性評価

LT0/C 複合材料は、CR2032 コイン型のハーフセルを用いて電気化学的特性を評価した。LT0/C 電極は以下のように作製した。LT0/C 複合材料(活物質)とスチレンブタジエンゴム(SBR、バインダー)を 95 : 5 の重量比で混合し、そこへカルボキシメチルセルロース(CMC)水溶液を添加し電極スラリーを調製した。LT0/C 複合材の電極には導電助剤のカーボンは添加しなかった。一方で、RF ゲルを添加していない LT0-900 サンプルと市販の LT0(Sigma Aldrich 製)は LT0(活物質)、カーボンブラック(導電助剤)、および SBR(バインダー)を 80 : 15 : 5 の重量比で混合し、そこへ CMC 水溶液を添加し電極スラリーを調製した。次に、電極スラリーをアルミ箔にキャストし、ブレードにて塗工した。その後、150°C で 15 時間真空乾燥を行い、円形に打ち抜き電極を作製した。活物質の質量は 1.5 mg、面積は 1.54 cm² とした。微孔性ポリオレフィンフィルムのセパレータを介して LT0 電極の対極にリチウム金属を用いて、電解液には 1 M LiBF₄/PC を使用してコインセルを作製した。これら一連のセル作製工程はドライルームで実施した。電池特性評価は、室温にて 1.0 - 2.5 V(vs. Li/Li⁺)の電圧範囲で、0.1 - 25 C の様々な充電/放電レートで実施した(LT0 の理論容量をもとに 1C = 175 mA/g とした)。電気伝導率は、粉末抵抗測定(Advantest DIGITAL MULTIMETER TR6871)にて測定した。電気化学インピーダンス分光法(EIS)測定は、CompactStat(Ivium 製)を使用して 100 kHz - 1 Hz の周波数範囲で実施した。EIS 測定には、1 サイクル充電/放電試験した電池を使用した。

4.3 実験結果と考察

4.3.1 LTO/C ナノ粒子の調製とその電池特性評価

800°Cから 1000°Cの所定の温度で焼成した LTO/C の XRD パターンを Fig. 4-1 に示す。LTO/C-900 の XRD パターンは、スピネル構造の $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の標準パターン (JCPDS カード番号 49-0207) と一致しており、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の生成が確認できた。しかし、LTO/C-800 は、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ のピーク以外に、原料のアナターゼ型 TiO_2 に帰属するピークも確認できた。さらに、LTO/C-1000 は、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ のピークより大きな Li_2TiO_3 に帰属するピークを検出した。焼成温度と結晶構造に関するこれらの結果から、800°C焼成では、反応が完了しておらず多量のアナターゼ型 TiO_2 が存在していた (アナターゼ量 : 18 %。検量線を使用して算出した。結果を Table 4-2 に示す)。900°C焼成にて、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の単相が得られた。一方、1000°C焼成は、温度が高すぎて Li_2TiO_3 に結晶構造が転移した。得られたサンプルの結晶子サイズは、スピネル構造の $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の $2\theta = 18^\circ$ におけるメイン(111)ピークに Scherrer 式を用いて算出した。LTO/C-800, LTO/C-900, および LTO/C-1000 の LTO の結晶子サイズは、それぞれ 17.3, 18.3, および 31.2 nm であった (結果は Table 4-2 に示す)。上述の結果から、LTO の結晶構造と結晶子サイズは、焼成温度に強く依存することを示唆している。

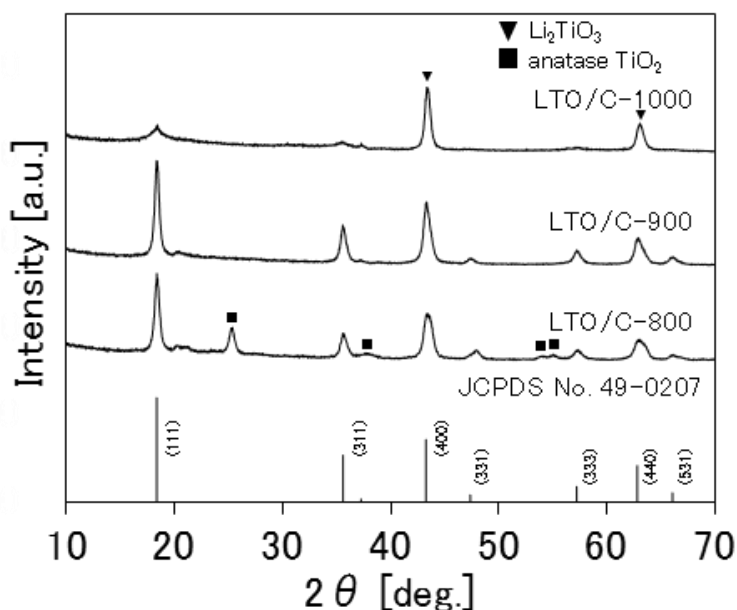


Fig. 4-1 LTO/C-800, LTO/C-900, LTO/C-1000 の XRD パターン

Table 4-2 LTO/C の粉体物性と電気化学特性

sample	Crystallite size (nm)	BET surface area (m ² /g)	Total pore volume (cm ³ /g)	Carbon content by CHN (wt%)	Impurity anatase (%)	Conductivity (S/cm)	Discharge capacity at 0.1C (mAh/g)	500 th Discharge capacity at 25C (mAh/g)
LTO/C-800	17.3	100	0.24	14.5	18.0	7×10^{-2}	163	77
LTO/C-900	18.3	106	0.25	14.8	0.3	4×10^{-1}	161	98
LTO/C-1000	31.2	109	0.25	11.4	0.0	2×10^{-1}	127	37
LTO/C-(2)-900	16.8	116	0.13	25.3	1.2	9×10^{-1}	98	0
LTO/C-(1/2)-900	18.2	91.6	0.28	8.4	0.0	1×10^{-1}	130	51
LTO/C-(1/5)-900	30.3	11.3	0.02	2.9	0.1	3×10^{-5}	135	17
carbon-free LTO-900	49.9	0.3	0.00	0.7	0.1	3×10^{-5}	121	9

800°Cから 1000°Cの所定の温度で焼成した LTO/C の粒子形態を SEM 観察により調査した。SEM 像を Fig. 4-2 に示す。LTO/C-800 および LTO/C-900 は均一な一次粒子で構成されており、一次粒子のサイズは 20 - 50 nm であった。LTO/C-1000 は、大部分が 20 - 50 nm の微細な一次粒子で構成されているが、局所的に 100 nm を超える大きな粒子もいくつかみられた。LTO の表面は炭素で覆われているため、LTO/C 複合材料の表面は滑らかではなく、一次粒子の界面は不鮮明であった。しかし、LTO/C-900 を大気雰囲気下、500°Cで焼成し、RF カーボンを燃焼・除去したサンプル(carbon removed LTO-900, Fig. 4-2d)は、一次粒子の界

面をはっきりと確認でき、かつ粒子成長もせず均一な微粒子であることが確認できた。LT0/C-900におけるLT0を被覆しているRFカーボン量は、CHN測定の結果、18.3%であった(その他サンプルのCHN測定により測定したRFカーボン量も併せてTable 4-2に示した)。SEM観察により、一次粒子が20 - 50 nmのナノ粒子のLT0が、粒子同士の顕著な融着もしていないことが確認できた。ナノ粒子が得られたメカニズムとしては、(1)RFゾルにより TiO_2 とLi源を均一に分散することで、 TiO_2 の凝集を防止、(2)RFゾルが3次元ネットワークを形成しゲル化する際に、 TiO_2 および溶解したLi源を近接配置した状態でポリマーネットワークに取り込むことでLT0前駆体ゲルを形成、(3)焼成工程にて、 TiO_2 の凝集による粒径のバラツキがないため TiO_2 とLi源がスムーズに反応し粒子成長のムラを抑制、(4)LT0の周囲にあるRFゲルによってLT0同士の融着を抑制したことが考えられる。

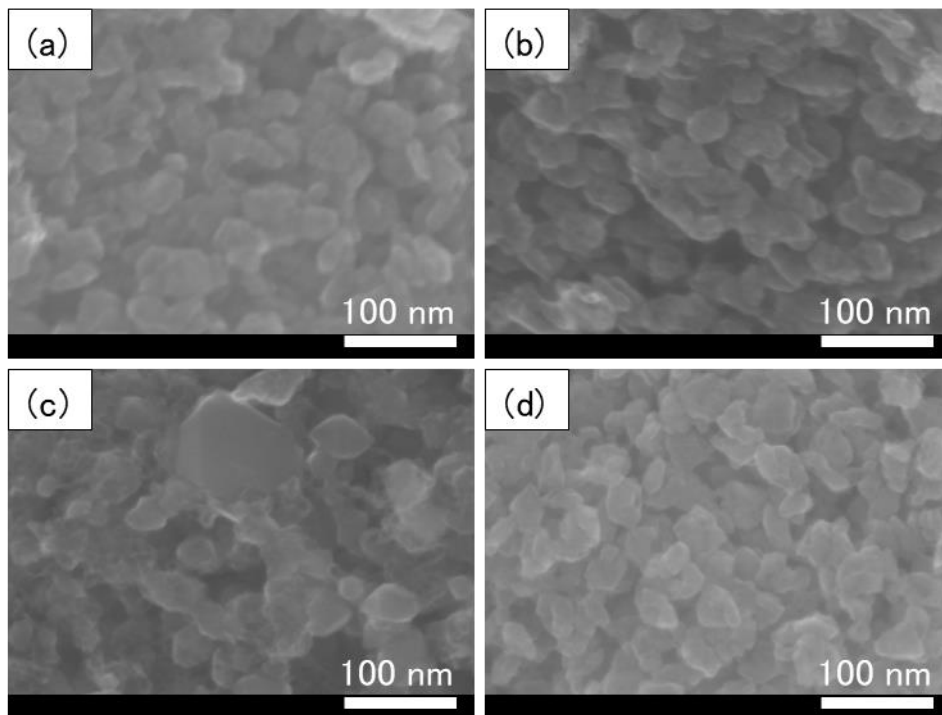


Fig. 4-2 LT0/CのSEM像:(a) LT0/C-800, (b) LT0/C-900, (c) LT0/C-1000, (d) carbon removed LT0-900

続いて、TEM 観察により LTO 表面の RF 炭素層の厚さを観察した。Fig. 4-3 に LTO/C-800, LTO/C-900, LTO/C-1000 の TEM 画像を示す。LTO/C-900 の一次粒子径は 20 - 50 nm であり、これは SEM 観察の結果と一致していた。LTO 表面は、2 nm の厚さの炭素層で覆われていた。TEM 像において、LTO/C-800 と LTO/C-900 は、LTO のスピネル構造に由来する格子間隔が確認できた。しかし、LTO/C-1000 には明確な格子間隔が確認できなかった。これは、LTO/C-1000 の結晶構造が変化したという XRD 測定の結果と一致している。

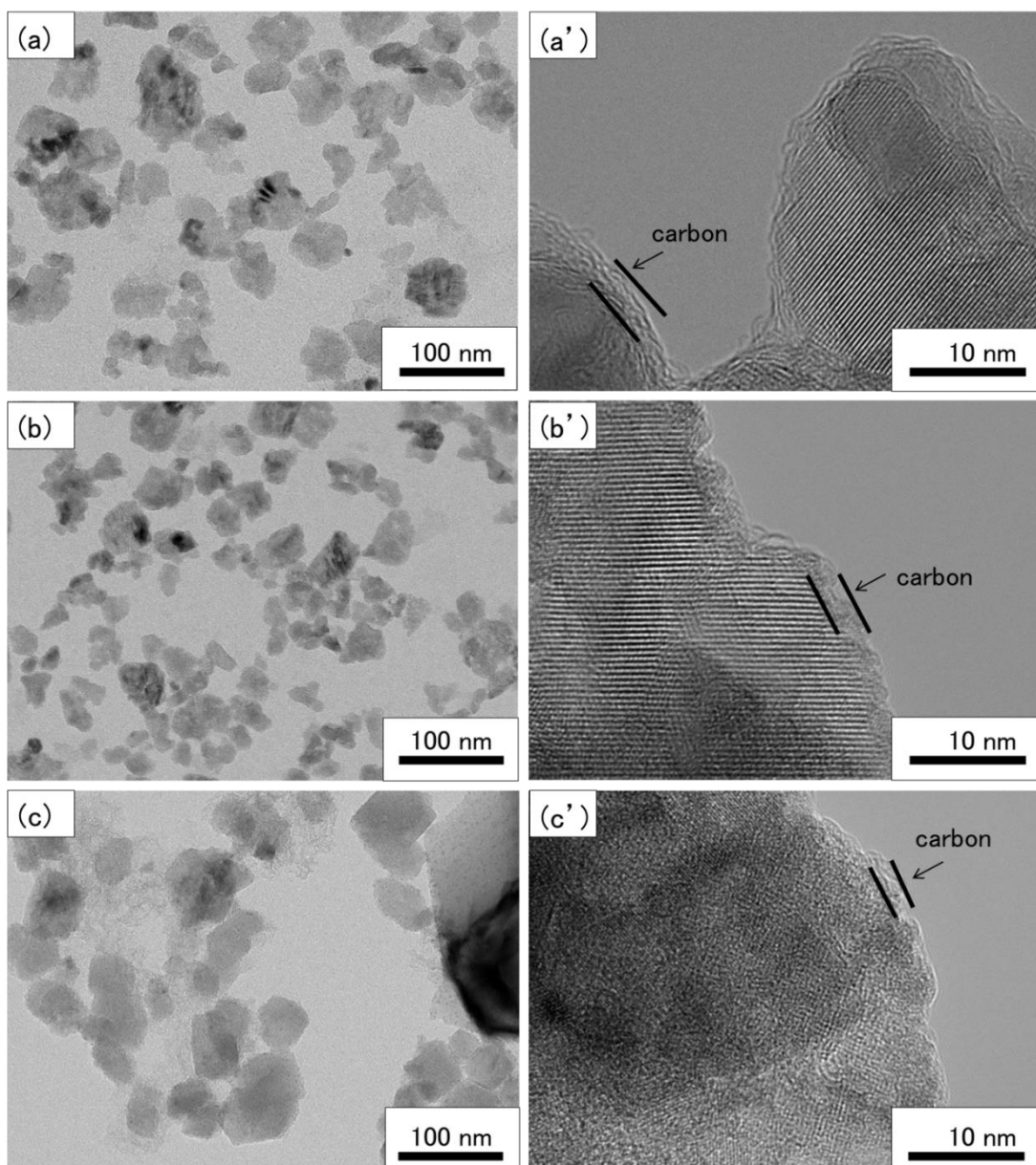


Fig. 4-3 LTO/C 複合材料の TEM 像。(a) (a') LTO/C-800, (b) (b') LTO/C-900, (c) (c') LTO/C-1000

Fig. 4-4 に、LT0/C-800, LT0/C-900, LT0/C-1000 の窒素吸着/脱着等温線と細孔径分布を示す。LT0/C-800, LT0/C-900, LT0/C-1000 の窒素吸着/脱着等温線は、メソポーラス材料の特徴である IUPAC 分類で IV 型を示した。LT0/C-800, LT0/C-900, および LT0/C-1000 は 2 - 100 nm の細孔が存在しており、2 - 20 nm と 20 - 100 nm にサンプルによって違いがみられた。炭化温度が 800°C から 1000°C に上昇するにつれて、2 - 20 nm の大きさの細孔が増加した。一方で、20 - 100 nm の大きさの細孔は、1000°C で減少した。LT0/C-800, LT0/C-900, および LT0/C-1000 の BET 表面積は、それぞれ 100, 106, 109 m^2/g であり、総細孔容積は、それぞれ 0.24, 0.25, および 0.25 cm^3/g であった。

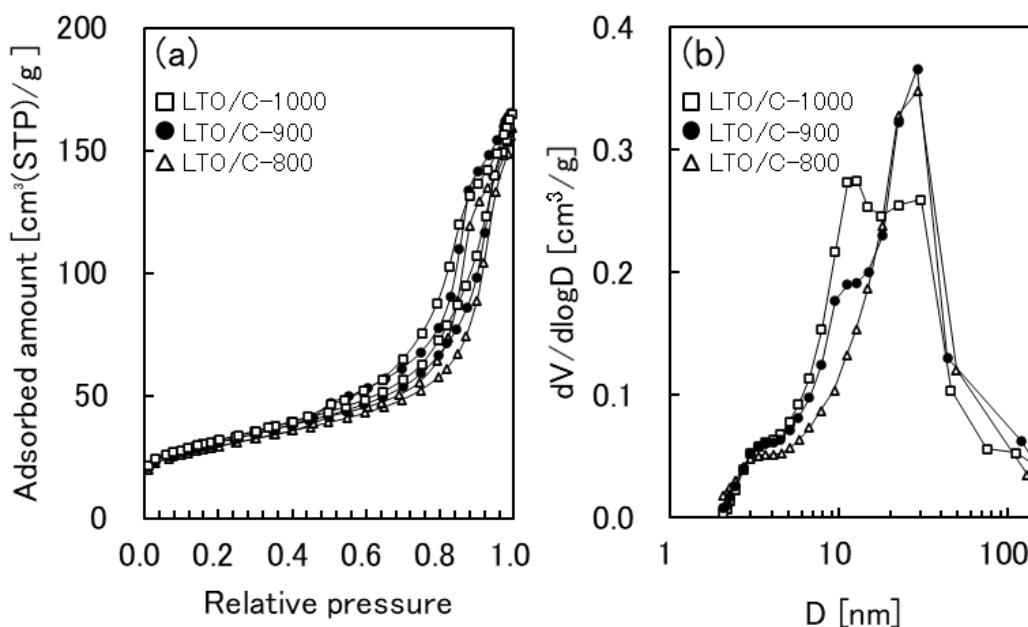


Fig. 4-4 LT0/C-800, LT0/C-900, LT0/C-1000 の窒素の吸脱着測定結果。
(a) 77 Kにおける窒素吸着/脱着等温線、(b) 細孔径分布(吸着等温線から算出)

LT0/C 複合材の電気化学的性能を評価するために、LT0/C 複合材と、比較対象として市販の LT0 を用いて電池特性(充電/放電曲線、レート性能、サイクル性能)を測定した。LT0/C-800, LT0/C-900, LT0/C-1000, および市販の LT0 の、1.0 - 2.5 V (vs. Li/Li⁺)の電圧範囲における 0.1 - 25 C の様々な充電/放電レートでの充電/放電曲線を Fig. 4-5 に示す。LT0/C-800 は、1.55 V および 1.80 V 付近にプラトーがみられた。XRD 測定によると、LT0/C-800 は Li₄Ti₅O₁₂ とアナターゼ型 TiO₂ の 2 つの相が存在しており、1.55 V のプラトーは Li₄Ti₅O₁₂ に対応し、1.80 V のプラトーはアナターゼ型 TiO₂ によるものと考えられる。LT0/C-900 は、約 1.55 V にて充電/放電ともにプラトーがみられた。一方、LT0/C-1000 は、充電/放電ともにプラトーがみられなかった。XRD 測定結果から、LT0/C-1000 は、Li₂TiO₃ であることが示唆されており、LT0/C-1000 の充電/放電曲線の形状が異なるのは、Li₂TiO₃ が原因の可能性はある。LT0/C-800, LT0/C-900, LT0/C-1000 を用いた電極は、導電助剤を添加していないにもかかわらず充放電が可能であった。市販の LT0 は、低レート条件の充放電においてはプラトーが確認できたが、C レートの上昇に伴ってプラトーは短くなり、大きな分極もみられた。一方、LT0/C-900 は、RF カーボンと複合化したことにより電子伝導性が向上したことで、市販の LT0 電極と比較して、高いレートにおいてもプラトーが長く、分極も小さい。

LT0/C-800, LT0/C-900, LT0/C-1000, および市販の LT0 をそれぞれ用いて作製したコインセルのレート特性を Fig. 4-6 に示した。LT0/C-800 と LT0/C-900 は同様の挙動を示し、高レート領域でも高い容量を保持していた。一方、LT0/C-1000 と市販の LT0 は、高レート領域で容量が急激に低下した。市販の LT0 電極の放電容量は、0.1, 0.25, 0.5, 1, 2.5, 5, 10, 25 C において、それぞれ 160, 155, 152, 146, 132, 106, 58, および 20 mAh/g であった。LT0/C 複合電極の場合、LT0/C-900 の放電容量は、0.1, 0.25, 0.5, 1, 2.5, 5, 10, 25 C において、それぞれ 161, 150, 144, 136, 127, 119, 109, および 90 mAh/g であった。LT0/C-900 は、4 つのサンプルの中で最も優れた電池特性を示した。

Fig. 4-7 は、25 C における LT0/C-900 および市販の LT0 の長期サイクル試験結果を示す。LT0/C-900 は、500 サイクル後も高容量(98 mAh/g)を維持しており、

長期間の繰り返し使用においても LTO 結晶構造の崩壊による容量低下などの劣化現象は確認できなかった。

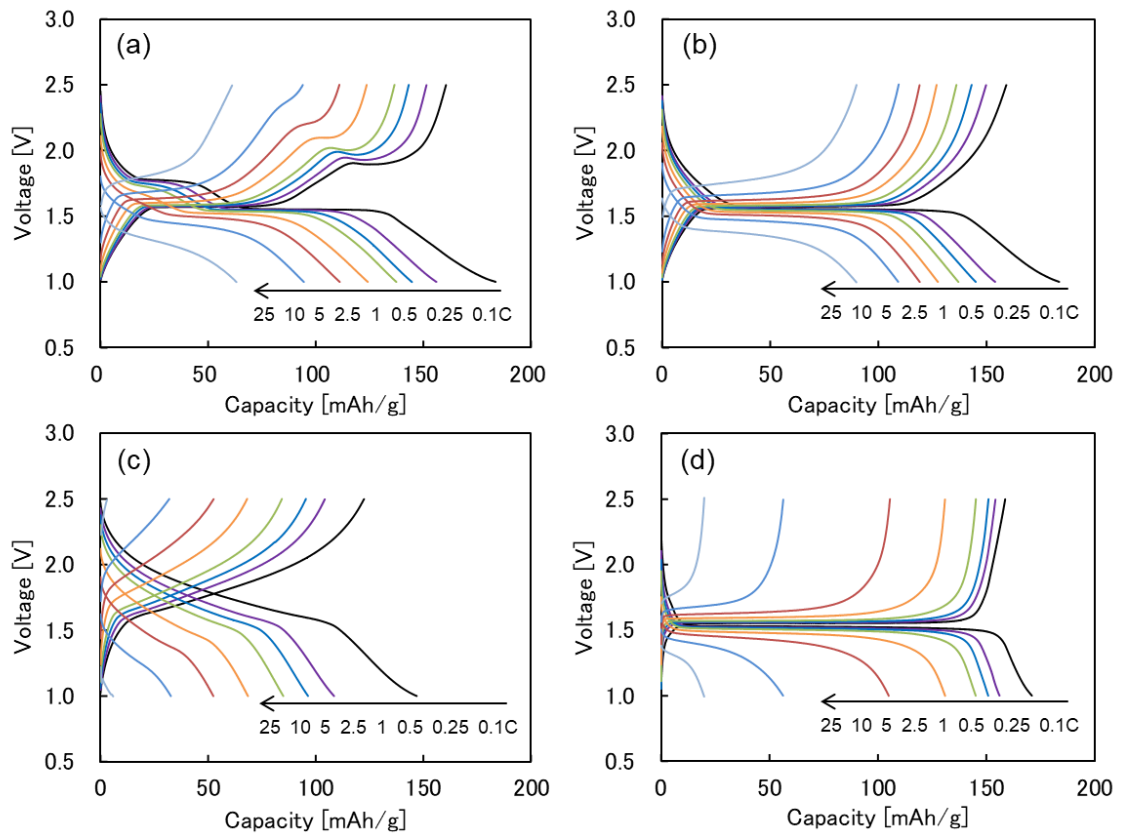


Fig. 4-5 0.1 - 25 C における充放電特性; (a) LTO/C-800, (b) LTO/C-900, (c) LTO/C-1000, (d) 市販 LTO

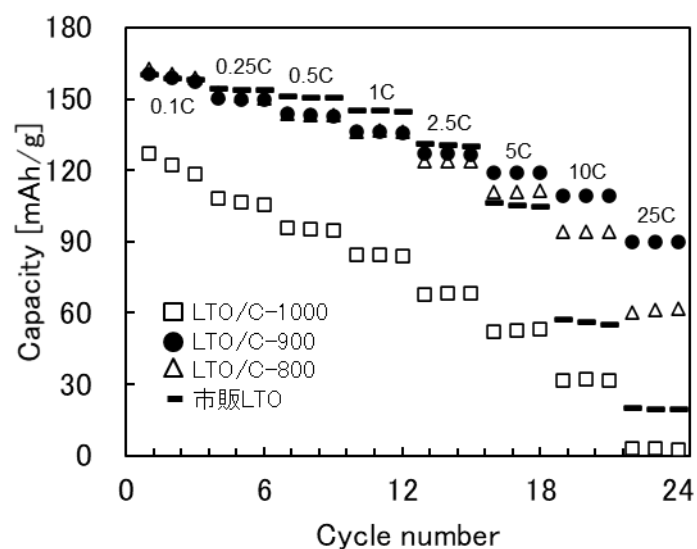


Fig. 4-6 LTO/C-800, LTO/C-900, LTO/C-1000, 市販 LTO の 0.1 - 25 C におけるレート性能評価結果

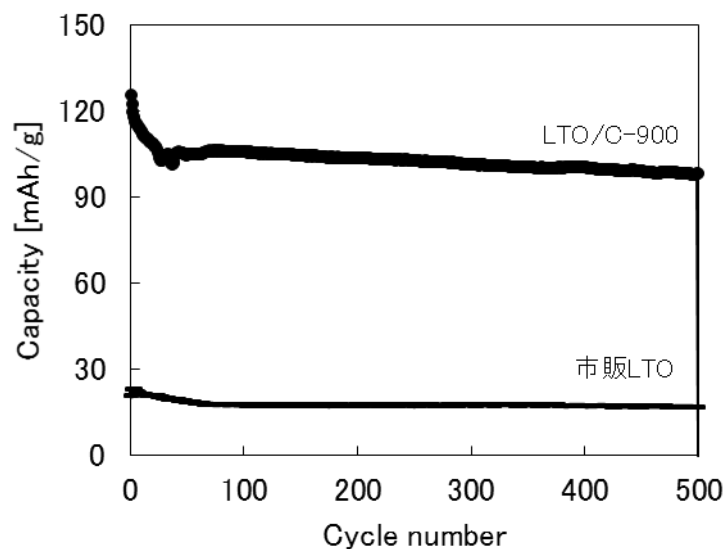


Fig. 4-7 LTO/C-900 と市販 LTO の 25 C におけるのサイクル評価結果

本研究で調製した LTO/C の性能を、既往の他の様々な合成方法(水熱合成、ゾル-ゲル法、および乾式のボールミル混合法)によってつくられた LTO の性能と比較したものを Table 4-3 に示す。本研究で得られた RF ゲルを用いて合成した LTO/C は、より高価で複雑な方法に比べると性能は劣るが、従来の LTO を超える

性能を発揮する可能性を有しており、より簡易に安価に量産できる可能性を秘めている。

Table 4-3 既往の LTO 合成法と本研究における LTO/C 複合材料の原料、合成方法、炭素量、電池特性の比較

Titanium source	Lithium source	Carbon source	Method	Carbon contents [%]	Capacity (C-rate) [mAh/g]	Capacity (C-rate) [mAh/g]	Reference no.
TBT	LiOH	glucose	hydrothermal	4	174 (1C)	132 (50C)	[4.28]
TBT	LiOH	urea	hydrothermal	-	184 (0.2C)	123 (20C)	[4.36]
TBT	LiOH	glucose	hydrothermal	4	157 (0.1C)	80 (10C)	[4.37]
TBT	LiOH	MWCNT	hydrothermal	10	170 (5C)	152 (90C)	[4.38]
TBT	LiOH	CNT	hydrothermal	4	162 (0.5C)	128 (3C)	[4.31]
TiO ₂	LiOH	glucose	hydrothermal	5	168 (0.2C)	93 (30C)	[4.30]
TBT	CH ₃ COOLi	sucrose	sol-gel	2	174 (0.1C)	140 (20C)	[4.44]
TBT	CH ₃ COOLi	PVA	sol-gel	-	169 (1C)	82 (80C)	[4.21]
TiO ₂	Li ₂ CO ₃	N-doped graphene	ball milling	3	164 (0.2C)	80 (20C)	[4.29]
TiO ₂	Li ₂ CO ₃	boric acid glucose	ball milling	3	165 (1C)	59 (30C)	[4.20]
TiO ₂	C ₃ H ₅ O ₃ Li	C ₃ H ₅ O ₃ Li	ball milling	2	168 (1C)	140 (10C)	[4.18]
TiO ₂	CH ₃ COOLi	RF resin	-	15	161 (0.1C)	90 (25C)	This work

Tetrabutyl titanate (TBT)

Fig. 4-8 は、LTO/C-800, LTO/C-900, LTO/C-1000, 市販 LTO それぞれの電極を使用して作製したセルのナイキストプロットを示している。ナイキストプロットはいくつかの部分で構成されており、高周波数から中周波数の範囲の半円は、電荷移動抵抗と、電気二重層容量を表している。低周波数範囲の傾斜線は、活物質でのリチウムイオンの拡散を表している。LTO/C-900 の半円は、市販 LTO よりも小さいことから、LTO/C-900 の電子伝導性とイオン伝導性は市販の LTO よりも優れていることを示唆している。

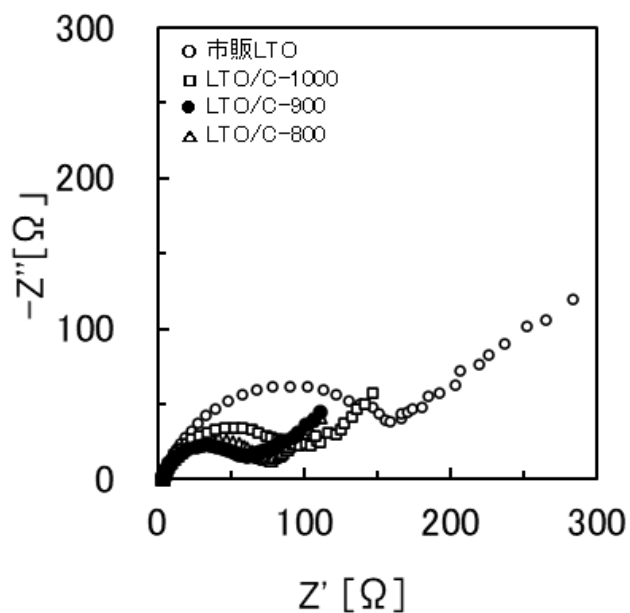


Fig. 4-8 LTO/C-800, LTO/C-900, LTO/C-1000, および市販 LTO のナイキストプロット

上述の形態観察結果、XRD 測定による結晶構造解析、ならびに電気化学特性評価に基づくと、焼成温度は LTO/C 複合材料の特徴を左右する重要な要素であることがわかった。ゆえに以後の検討では、LTO の純度が高く、最も電池特性の良かった 900°C を基準として、LTO の性能を左右するもう一つのキー要因である RF ゲルの影響について、RF ゲルの添加量の検証を行った。

4.3.2 RF 樹脂添加量の影響

様々な RF ゲル添加量にて 900°C で合成した LTO/C 複合材料の XRD パターンを Fig. 4-9 に示す。LTO/C-900 に対して 0 (RF ゲル添加無し)、1/5 倍、1/2 倍、2 倍の量の RF ゲルを含むサンプルは、それぞれ LTO-900, LTO/C-(1/5)-900, LTO/C-(1/2)-900, LTO/C-(2)-900 と表した。得られた LTO/C サンプルの XRD パターンは、すべてのサンプルで $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ に帰属するピークを検出した。RF ゲルの含有量が少ない LTO/C-(1/5)-900 は、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 以外に不純物の $\text{Li}_{0.14}\text{TiO}_2$ のピークが含まれていた。LTO/C-900, LTO/C-(1/2)-900, LTO/C-(2)-900 の XRD パターンは、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ と一致しており、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 単相の生成を示唆していた。RF ゲル添加量が増えるにつれてピーク強度が低下しているが、これは LTO 表面を厚い RF カーボン層が覆っていることに起因していると考えられる。

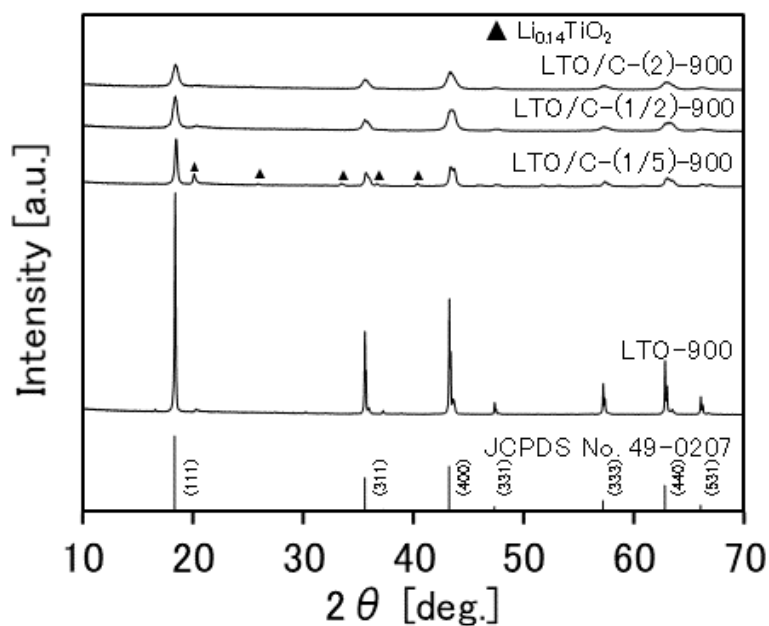


Fig. 4-9 LTO-900, LTO/C-(1/5)-900, LTO/C-(1/2)-900, LTO/C-(2)-900 の XRD パターン

RF ゲル量と LTO の形態と粒子サイズに与える影響を SEM 観察により確認した。さまざまな量の RF ゲルで調製したサンプルの SEM 画像を Fig. 4-10 に示した。

RF ゲルが無添加、もしくは少ないサンプル(LTO-900, LTO/C-(1/5)-900)は、100 nm 以上の大きな粒子がみられた。LTO/C-(1/2)-900 は、LTO/C-900 と同様の形態であり、20~50 nm で揃った大きさの一次粒子が確認できた。また LTO の表面と粒界にはカーボンが存在しているため、エッジ部分は不明瞭であった。一方、LTO/C-(2)-900 は厚い炭素層が LTO を覆っているため、LTO の粒子はみられなかった。

上述の SEM 観察から、LTO/C-(1/5)-900 は、RF ゲル量が少ないため LTO 表面を十分にカーボンコーティングが形成できずに、LTO 同士の会合が起きたため大きな粒子が生成したと考える。LTO/C-(1/2)-900 および LTO/C-900 における RF ゲル添加量は、LTO 表面に均一な RF カーボン層を形成するのに最適な量であり、LTO 粒子の成長を抑制し LTO ナノ粒子の生成とその表面に導電性カーボン被膜の形成を同時に達成した。この結果、均一な LTO 微粒子とカーボンコーティングを施した LTO/C 複合材料は、電池性能の向上が期待できる。しかし、LTO/C-(2)-900 においては、カーボン層が厚く、LTO 粒子が確認できない。これほどまでカーボン層が厚い場合は、リチウムイオンの挿入が妨げられるため、過剰なカーボン層形成は電池性能の低下が懸念される。

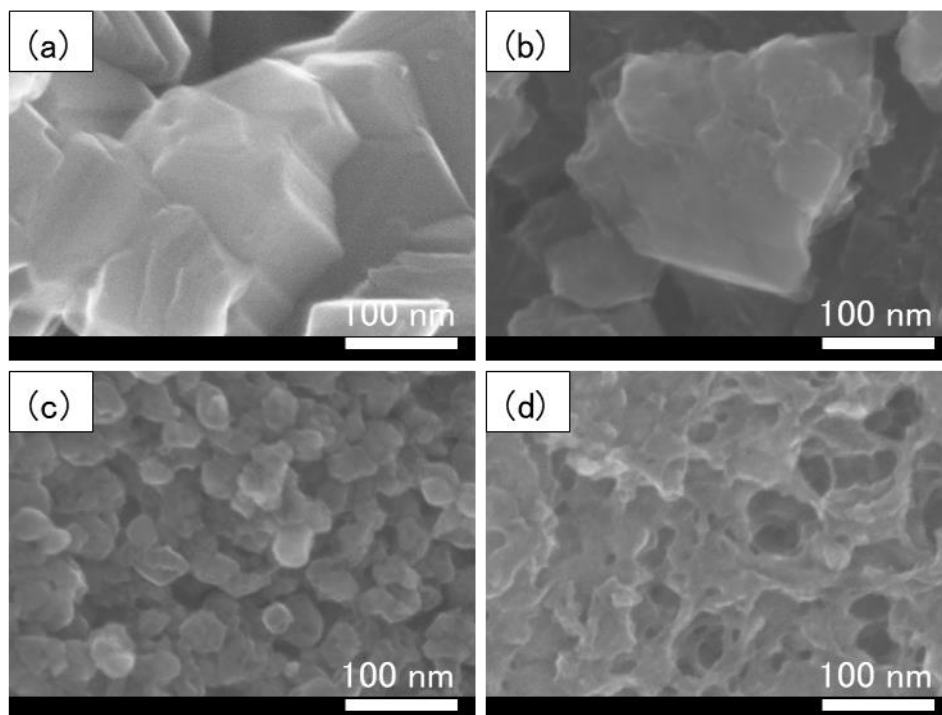


Fig. 4-10 様々なRFゲル添加量にて合成したLTO/C複合材料のSEM画像：
(a) LTO-900, (b) LTO/C-(1/5)-900, (c) LTO/C-(1/2)-900, (d)
LTO/C-(2)-900

RFゲル添加量とLTO表面のRFカーボン層の厚みの影響を調査するためにTEM観察を実施した。Fig. 4-11にLTO/C-(1/2)-900とLTO/C-(2)-900のTEM画像を示す。LTO/C-(1/2)-900は、LTO表面に2 nmの均一なカーボン層の形成が確認できた。一方でLTO/C-(2)-900は、LTOの表面が分厚いカーボン層で覆われており、カーボン層の厚みには若干のムラがあり、厚いところは10 nm以上に達していた。

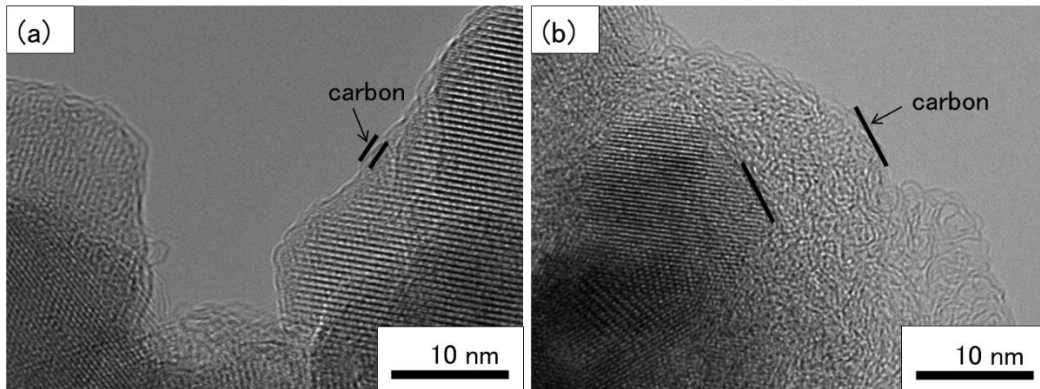


Fig. 4-11 様々なRFゲル添加量にて合成したLTO/C複合材料のTEM画像(a) LTO/C-(1/2)-900, (b) LTO/C-(2)-900

Fig. 4-12は、様々なRFゲル添加量で合成したLTO/Cの空気雰囲気下における熱重量分析結果を示している。LTO/C複合材料は、すべてに共通して350°Cから500°Cで急激な重量減少を示した。この重量減少は、RFカーボンの熱分解に起因しており、サンプルに含まれるカーボン量が多いほど、重量減が大きい。LTO/C-(1/5)-900, LTO/C-(1/2)-900, LTO/C-900, LTO/C-(2)-900の重量減少はそれぞれ3.1%, 9.0%, 17.5%, 29.3%であった。

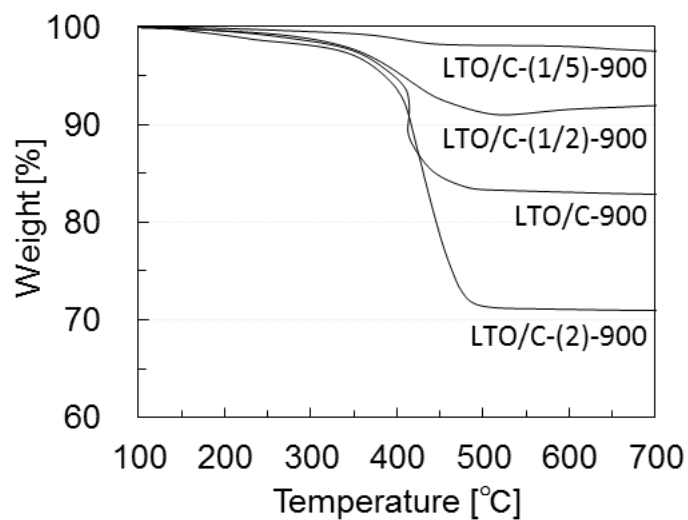


Fig. 4-12 LTO/Cの熱重量分析結果

RF ゲル添加量の LTO の電気化学的性能への影響を評価するために、様々な RF ゲル添加量で合成した LTO/C 複合材料の充放電曲線、レート性能、サイクル性能を測定した。

LTO-900, LTO/C-(1/5)-900, LTO/C-(1/2)-900, LTO/C-(2)-900の1.0 - 2.5 V (vs. Li/Li⁺)の電圧範囲における0.1 - 25 Cの様々な充電/放電レートでの充電/放電曲線をFig. 4-13に示す。LTO-900とLTO/C-(1/5)-900は、Cレートの上昇に伴い分極が大きく、容量は低下した。LTO-900とLTO/C-(1/5)-900にみられる容量低下と分極は、粒径の大きなLTO粒子の存在、不純物相の影響、電子伝導パス形成不良が原因として考えられる。特に、LTOの粒子成長は、LTO粒子内のLiイオン拡散抵抗が大きくなるため、高いレートでの容量発現は不利であると考えられる。一方、LTO/C-(1/2)-900とLTO/C-900は、25 Cにおいても分極の影響は小さく、高い容量を発現した。これは、LTOのナノ粒子化によるLTO粒子内のLi拡散抵抗の減少と、導電性カーボンコーティングによるLTO表面での電子移動抵抗低減の効果であると考えられる。しかし、LTO/C-(2)-900は、充電/放電曲線の形状は他とはまったく異なっており、プラトー部分がみられなかった。これは、TEM観測において、LTO/C-(2)-900は厚い炭素層がLTO表面に存在していたことを考慮すると、過剰なカーボン層により、リチウムイオンの移動が妨げられ、LTOへのリチウムイオンの挿入・脱離が制限されていると考えられる。

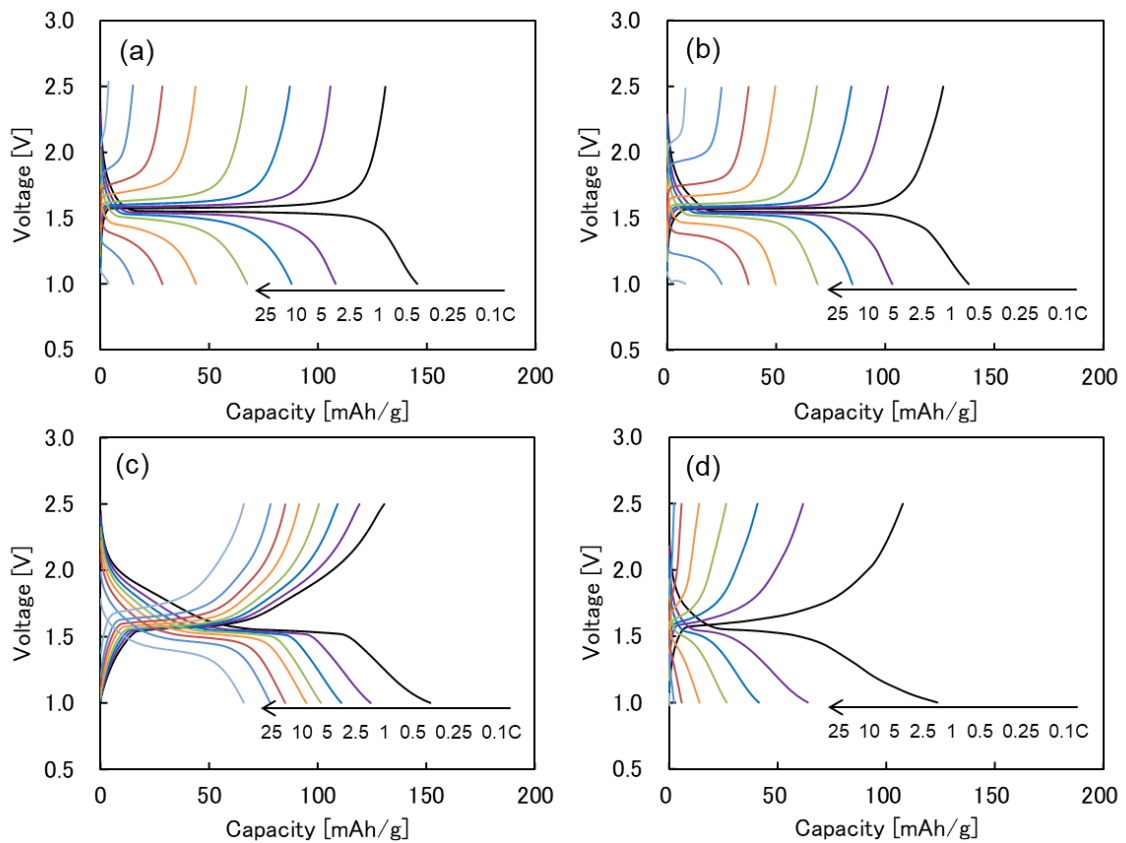


Fig. 4-13 0.1 - 25 Cにおける充放電特性評価; (a) LTO-900, (b) LTO/C-(1/5)-900, (c) LTO/C-(1/2)-900, (d) LTO/C-(2)-900

LTO-900, LTO/C-(1/5)-900, LTO/C-(1/2)-900, LTO/C-(2)-900 をそれぞれ用いて作製したコインセルのレート特性を Fig. 4-14 に示した。LTO/C-(1/2)-900 と LTO/C-900 は同様の挙動を示し、高レート領域でも高い容量を保持していた。一方、LTO-900 と LTO/C-(1/5)-900 は、各レートにおいて容量と挙動がほぼ同じであり、レートの上昇とともに容量が大きく低下した。LTO/C-(2)-900 に関してはレート上昇とともに容量は劇的に減少した。上述の結果より、RF カーボン量には最適量があり、LTO 表面に薄くカーボン層が存在することで性能が向上するが、多すぎると性能が低下することを示唆している。LTO 表面に 2 nm 程の均一な RF カーボン層を形成した LTO/C-900 は、5 つのサンプルの中で最も電池特性が優れていた。

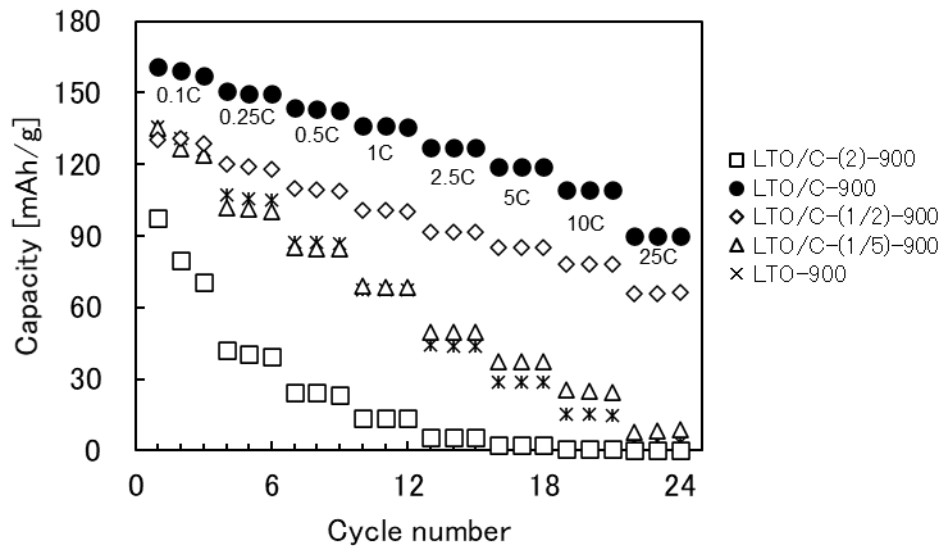


Fig. 4-14 LTO-900, LTO/C-(1/5)-900, LTO/C-(1/2)-900, LTO/C-(2)-900 の 0.1 - 25 C におけるレート性能評価結果

Fig. 4-15 は、25 C における LTO-900, LTO/C-(1/5)-900, LTO/C-(1/2)-900, LTO/C-900, LTO/C-(2)-900 の長期サイクル試験結果を示す。LTO/C-900 は、500 サイクル後も高容量を維持しており、5 つのサンプルの中で最も優れていた。LTO/C-900 は、5 つのサンプルのなかで導電率が最も高く (Table 4-2)、作製した電極のナイキストプロットにおける抵抗の低さが影響していると考えられる (Fig. 4-16)。

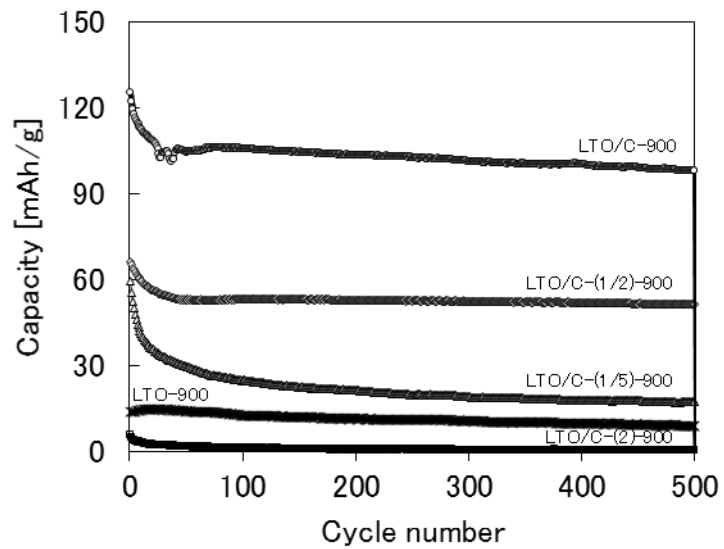


Fig. 4-15 LTO-900, LTO/C-(1/5)-900, LTO/C-(1/2)-900, LTO/C-(2)-900 の 25 C におけるのサイクル評価結果

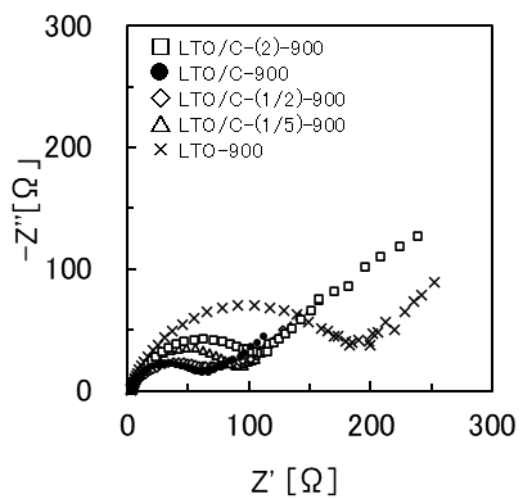


Fig. 4-16 LTO-900, LTO/C-(1/5)-900, LTO/C-(1/2)-900, LTO/C-(2)-900 のナイキストプロット

4.4 結言

LT0/C は、炭素源として RF 樹脂、リチウム源および重合触媒として酢酸リチウム、チタン源として市販のナノサイズ TiO_2 を使用するワンステップの簡便な合成法によって調製した。 TiO_2 ナノ粒子は、スラリー調整工程で RF 樹脂の水溶液に分散させ、その後、RF 樹脂の形成する網目構造の狭小空間に、Li 源とともに均一に分散した。次に、乾燥工程で 130°C に加熱してチタン酸リチウム前駆体 RF ゲルを作製し、続いて、窒素雰囲気下で炭化して、LT0/C 複合材料を調製した。LT0/C は、良好な結晶化度と 20 - 50 nm の粒子サイズを持ち、表面は薄い炭素層で均一に覆われていた。LT0/C 複合材料は、市販の LT0 と比較して優れた電気化学的特性を示した。この研究では、炭化温度は 900°C 、RF 樹脂量は 15% が最適であった。RF 樹脂は、粒子の成長を防ぎ、LT0 の一次粒子サイズを制御する上で重要な役割を果たすことが明らかとなった。このシンプルで効率的な合成方法は、特別な装置を必要とせず、大規模な生産に対応できる可能性を秘めている。

参考文献

- [4.1] A.F. Burke, Batteries and ultracapacitors for electric, hybrid, and fuel cell vehicles, *Proc. IEEE* **95** (2007) 806–820.
- [4.2] M. Broussely, J.P. Planchat, G. Rigobert, D. Virey, G. Sarre, Lithium-ion batteries for electric vehicles: performances of 100 Ah cells, *J. Power Sources* **68** (1997) 8–12.
- [4.3] J.B. Goodenough, Y. Kim, Challenges for rechargeable Li batteries, *Chem. Mater.* **22** (2010) 587–603.
- [4.4] M. Wakihara, Recent developments in lithium ion batteries, *Mater. Sci. Eng. Rep.* **33** (2001) 109–134.
- [4.5] M.S. Whittingham, Lithium batteries and cathode materials, *Chem. Rev.* **104** (2004) 4271–4301.
- [4.6] Y. Nishi, Lithium ion secondary batteries; past 10 years and the future, *J. Power Sources* **100** (2001) 101–106.
- [4.7] A.N. Jansen, A.J. Kahaian, K.D. Kepler, P.A. Nelson, K. Amine, D.W. Dees, D.R. Vissers, M.M. Thackeray, Development of a high-power lithium-ion battery, *J. Power Sources* **81–82** (1999) 902–905.
- [4.8] M.M. Thackeray, Spinel anodes for lithium-ion batteries, *J. Electrochem. Soc.* **141** (1994) L147–L150.
- [4.9] G.X. Wang, D.H. Bradhurst, S.X. Dou, H.K. Liu, Spinel $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ as an anode material for lithium ion batteries, *J. Power Sources* **83** (1999) 156–161.
- [4.10] T. Ohzuku, A. Ueda, N. Yamamoto, Zero-strain insertion material of $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ for rechargeable lithium cells, *J. Electrochem.*

Soc. **142** (1995) 1431-1435.

- [4.11] K.M. Colbow, J.R. Dahn, R.R. Haering, Structure and electrochemistry of the spinel oxides LiTi_2O_4 and $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$, *J. Power Sources* **26** (1989) 397-402.
- [4.12] D.W. Murphy, R.J. Cava, S.M. Zahurak, A. Santoro, Ternary Li_xTiO_2 phases from insertion reactions, *Solid State Ionics* **9-10** (1983) 413-418.
- [4.13] Y.H. Rho, K. Kanamura, Lip ion diffusion in $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ thin film electrode prepared by PVP sol-gel method, *J. Solid State Chem.* **177** (2004) 2094-2100.
- [4.14] B. Yan, M. Li, X. Li, Z. Bai, J. Yang, D. Xiong, D. Li, Novel understanding of carbothermal reduction enhancing electronic and ionic conductivity of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode, *J. Mater. Chem. A* **3** (2015) 11773-11781.
- [4.15] T. Yuan, X. Yu, R. Cai, Y.K. Zhou, Z.P. Shao, Synthesis of pristine and carboncoated $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and their low-temperature electrochemical performance, *J. Power Sources* **195** (2010) 4997-5004.
- [4.16] H.G. Jung, J. Kim, B. Scrosati, Y.K. Sun, Micron-sized, carbon-coated $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as high power anode material for advanced lithium batteries, *J. Power Sources* **196** (2011) 7763-7766.
- [4.17] G.J. Wang, J. Gao, L.J. Fu, N.H. Zhao, Y.P. Wu, T. Takamura, Preparation and characteristic of carbon-coated $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode material, *J. Power Sources* **174** (2007) 1109-1112.
- [4.18] Y. Zhang, X. Hu, Y. Xu, C. Chen, Preparation and electrochemical properties of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ anode material by facile solid-state

- reaction, *Solid State Ionics* **276** (2015) 18–25.
- [4.19] F. Pawlitzek, J. Pampel, M. Schmuck, H. Althues, B. Schumm, S. Kaskel, Highpower lithium ion batteries based on preorganized necklace type $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{VACNT}$ nano-composites, *J. Power Sources* **325** (2016) 1–6.
- [4.20] X. Su, T. Huang, Y. Wang, A. Yu, Synthesis and electrochemical performance of nano-sized $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ coated with boron-doped carbon, *Electrochim. Acta* **196** (2016) 300–308.
- [4.21] W. Fang, X. Cheng, P. Zuo, Y. Ma, G. Yin, A facile strategy to prepare nanocrystalline $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ anode material via polyvinyl alcohol as carbon source for high-rate rechargeable Li-ion batteries, *Electrochim. Acta* **93** (2013) 173–178.
- [4.22] L. Yang, L. Gao, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ composite electrode material synthesized involving conductive carbon precursor for Li-ion battery, *J. Alloys Compd.* **485** (2009) 93–97.
- [4.23] H. Liu, Y. Feng, K. Wang, J. Xie, Synthesis and electrochemical properties of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ composite by the PVB rheological phase method, *J. Phys. Chem. Solids* **69** (2008) 2037–2040.
- [4.24] H. Yu, X. Zhang, A.F. Jalbout, X. Yan, X. Pan, H. Xie, R. Wang, High-rate characteristics of novel anode $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{polyacene}$ materials for Li-ion secondary batteries, *Electrochim. Acta* **53** (2008) 4200–4204.
- [4.25] M.Z. Kong, W.L. Wang, J.Y. Park, H.B. Gu, Synthesis and electrochemical properties of a carbon-coated spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode material using soybean oil for lithium-ion batteries, *Mater. Lett.* **146** (2015) 12–15.

- [4.26] C. Wang, S. Wang, L. Tang, Y.B. He, L. Gan, J. Li, H. Du, B. Li, Z. Lin, F. Kang, A robust strategy for crafting monodisperse $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nanospheres as superior rate anode for lithium ion batteries, *Nano Energy* **21** (2016) 133–144.
- [4.27] N. Cao, Z. Song, Q. Liang, X. Gao, X. Qin, Facile synthesis of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /Graphene nanocomposites for high performance lithium-ion batteries via a thermaldecomposition reduction in air, *Colloids Surf., A* **529** (2017) 677–685.
- [4.28] N. Cao, Z. Song, Q. Liang, X. Gao, X. Qin, Hierarchical $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /C composite for lithium-ion batteries with enhanced rate performance, *Electrochim. Acta* **235** (2017) 200–209.
- [4.29] A. Wei, W. Li, L. Zhang, B. Ren, X. Bai, Z. Liu, Enhanced electrochemical performance of a LTO/N-doped graphene composite as an anode material for Liion batteries, *Solid State Ionics* **311** (2017) 98–104.
- [4.30] H. Luo, L. Shen, K. Rui, H. Li, X. Zhang, Carbon coated $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nanorods as superior anode material for high rate lithium ion batteries, *J. Alloys Compd.* **572** (2013) 37–42.
- [4.31] Y.R. Zhu, P. Wang, T.F. Yi, L. Deng, Y. Xie, Improved high-rate performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /carbon nanotube nanocomposite anode for lithium-ion batteries, *Solid State Ionics* **276** (2015) 84–89.
- [4.32] J. Chen, L. Yang, S. Fang, Y. Tang, Synthesis of sawtooth-like $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nanosheets as anode materials for Li-ion batteries, *Electrochim. Acta* **55** (2010) 6596–6600.
- [4.33] H. Hayashi, T. Nakamura, T. Ebina, Hydrothermal synthesis of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nanoparticles using a supercritical flow reaction system,

J. Ceram. Soc. Jpn. **122** (2014) 78–82.

- [4.34] W. Zhang, J. Li, Y. Guan, Y. Jin, W. Zhu, X. Guo, X. Qiu, Nano- $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ with high rate performance synthesized by a glycerol assisted hydrothermal method, *J. Power Sources* **243** (2013) 661–667.
- [4.35] C. Lai, Y.Y. Dou, X. Li, X.P. Gao, Improvement of the high rate capability of hierarchical structured $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ induced by the pseudocapacitive effect, *J. Power Sources* **195** (2010) 3676–3679.
- [4.36] C. Jiang, S. Liu, Q. Lian, J. Zhao, W. Ding, Z. Yu, R. Huang, Z. Zou, Nitrogen-doped carbon-coated hierarchical $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ - TiO_2 hybrid microspheres as excellent high rate anode of Li-ion battery, *Ceram. Int.* **43** (2017) 11354–11360.
- [4.37] P. Wang, G. Zhang, J. Cheng, Y. You, Y.K. Li, C. Ding, J.J. Gu, X.S. Zheng, C.F. Zhang, F.F. Cao, Facile synthesis of carbon-coated spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /Rutile TiO_2 composites as an improved anode material in full Lithium-Ion batteries with LiFePO_4 @N-doped carbon cathode, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** (2017) 6138–6143.
- [4.38] S. Zhao, M. Zhang, Z. Wang, X. Xian, Enhanced high-rate performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ microspheres/multiwalled carbon nanotubes composites prepared by electrostatic self-assembly, *Electrochim. Acta* **276** (2018) 73–80.
- [4.39] S. Bach, J.P. Pereira-Ramos, N. Baffier, Electrochemical properties of sol-gel $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$, *J. Power Sources* **81–82** (1999) 273–276.
- [4.40] L. Kavan, M. Gratzel, Facile synthesis of nanocrystalline

- $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (spinel) exhibiting fast Li insertion, *Electrochem. Solid State Lett.* **5** (2002) A39–A42.
- [4.41] M. Venkateswarlu, C.H. Chen, J.S. Do, C.W. Lin, T.C. Chou, B.J. Hwang, Electrochemical properties of nano-sized $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ powders synthesized by a sol-gel process and characterized by X-ray absorption spectroscopy, *J. Power Sources* **146** (2005) 204–208.
- [4.42] C. Zhang, Y. Zhang, J. Wang, D. Wang, D. He, Y. Xia, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ prepared by a modified citric acid sol-gel method for lithium-ion battery, *J. Power Sources* **236** (2013) 118–125.
- [4.43] S. Bach, J.P. Pereira-Ramos, N. Baffier, Electrochemical behavior of a lithium titanium spinel compound synthesized via a sol-gel process, *J. Mater. Chem.* **8** (1998) 251–253.
- [4.44] P. Dhaiveegan, H.T. Peng, M. Michalska, Y. Xiao, J.Y. Lin, C.K. Hsieh, Investigation of carbon coating approach on electrochemical performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ composite anodes for high-rate lithium-ion batteries, *J. Solid State Electrochem.* **22** (2018) 1851–1861.

第 5 章

結 論

第5章 結論

5 結論

第1章では、本研究の背景、位置づけ並びに目的について本博士論文全体を俯瞰した緒言を詳細に論述した。

第2章では、RFゲルを用いたチタン酸塩の形態制御を目的として、繊維状のチタン酸塩におけるRFゲルの添加効果について検証した。本研究では、RFゲルが反応する際に3次元ポリマーネットワークを構成し、そのネットワーク空間に原料中の水を満たした透明ゲルを構成する性質を利用した。その3次元ネットワークが構成する空間はゲル全体に均一に展開され、かつ、微小空間であることから反応場として非常に適している。RFゲル原料と酸化チタン微粒子、さらにチタン酸塩の原料となる金属源を同時に混合することで、その微小空間に酸化チタン粒子と金属源を溶解した水が存在してゲル化する。その原料を熱処理することで、チタン酸塩繊維を調製した。この特殊な装置を使用する必要のないワンステップ調製法により簡便にムラのない長繊維の合成に成功した。条件を制御することにより、調製したチタン酸カリウム繊維においては、長さが2 mmを超える非常に長い繊維が得られた。この繊維生成には、RFゲルの寄与が大きく、RFゲルを添加しない場合には、均一繊維は得られなかった。以上のことからRFゲルが均一な繊維形成に重要な役割を果たしていることを明らかとした。

第3章では、第2章に続きチタン酸塩の形態制御を目的として、本章ではRFゲルを用いたチタン酸塩のナノ粒子調製を検討した。前述のRFゲルの3次元ポリマーネットワークに形成される微小空間を反応場として利用し、RFゲル原料と酸化チタンナノ粒子、さらにチタン酸塩の原料となる各種アルカリ源(Li, Na, K, Ba)を分散させたまま熱処理することで、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO), $\text{Na}_{0.8}\text{Ti}_4\text{O}_8$, $\text{K}_3\text{Ti}_8\text{O}_{17}$, BaTiO_3 などのチタン酸塩とRFカーボンの複合材料を調製した。調製したチタン酸塩/カーボン複合材料は、1次粒子が50 nm以下のチタン酸塩のナノ粒子と、その表面をRFカーボンが被覆している様子が観察できた。RFゲルを添加しない場合には、チタン酸リチウムとチタン酸バリウムは、ともに100 nm以上に粒子

成長し、ナノ粒子は得られなかった。以上のことから RF ゲルを用いることで、高温焼成下においても粒子成長を抑制し、純度の高いチタン酸塩ナノ粒子の調製に成功した。

第 4 章では、第 3 章で調製したナノ粒子の LTO/カーボン複合材料のリチウムイオン電池の負極材料としての性能について検討した内容を論述した。電池特性を評価した結果、容量は 0.1 C で 161 mAh/g、25 C でも 90 mAh/g の容量を維持しており、市販の LTO と比較して優れた高速充放電性能を示した。RF ゲルを添加しない場合は、ナノサイズの LTO が得られず、電池性能は RF カーボンと複合化したものと比べて高速充放電性能の明確な違いが見られた。RF ゲルは、適切な反応場を生成し粒子の成長を防ぐ効果が見られ、LTO の一次粒子サイズを制御する上で重要であることを明らかとし、ナノ粒子 LTO/カーボン複合材料の簡易な調製手法の確立に成功した。

本研究に関連する論文

- (1) Hirotoishi Iuchi, Toshihide Horikawa, Ken-Ichiro Sotowa
Synthesis and electrochemical performance of a nanocrystalline $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ composite for lithium-ion batteries prepared using resorcinol-formaldehyde resins
Electrochimica Acta **295**, (2019), 540-549.

国際学会

- (1) Takayuki Taichi, Hirotoishi Iuchi, Yusuke Saito, Toshihide Horikawa, Ken-Ichiro Sotowa, Jesus Rafael Alcantara Avila
Preparation of LiFePO_4/C positive electrode material by RF resin coating
The 30th International Symposium on Chemical Engineering, Daejeon, Dec. 2017

国内学会

- (1) 井内 裕敏, 堀河 俊英, 外輪 健一郎, アルカンタラ アビラ ヘスース ラファエル
RF 樹脂を利用したチタン酸リチウムナノ粒子-カーボン複合材の合成
化学工学会 第 48 回秋季大会, 2016 年 9 月
- (2) 西東 佑輔, 井内 裕敏, 堀河 俊英, 外輪 健一郎, アルカンタラ アビラ ヘスース ラファエル
カーボン複合による LiFePO_4 ナノ粒子/C 複合体の創製
化学工学会 第 48 回秋季大会, 2016 年 9 月

- (3) 西東 佑輔, 井内 裕敏, 堀河 俊英, 外輪 健一郎, アルカンタラ アビラ
ヘスース ラファエル
カーボンコートを利用した LiFePO_4 ナノ粒子/C 複合体の創製
第 10 回中四国若手 CE 合宿, 24, 2016 年 9 月
- (4) 西東 佑輔, 泰地 貴之, 井内 裕敏, 堀河 俊英, 外輪 健一郎, アルカン
タラ アビラ ヘスース ラファエル
RF 樹脂を利用した LiFePO_4 ナノ粒子/C 複合体の創製
第 11 回中四国若手 CE 合宿, 27, 2017 年 8 月
- (5) 泰地 貴之, 西東 佑輔, 井内 裕敏, 堀河 俊英, 外輪 健一郎, アルカン
タラ アビラ ヘスース ラファエル
固体電解質 LATP の創製に関する研究
第 11 回中四国若手 CE 合宿, 36, 2017 年 8 月
- (6) 泰地 貴之, 井内 裕敏, 西東 佑輔, 堀河 俊英, 外輪 健一郎, アルカン
タラ アビラ ヘスース ラファエル
RF 樹脂複合による正極材料 LiFePO_4 ナノ粒子の創製およびその性能
化学工学会 第 49 回秋季大会, 2017 年 9 月
- (7) 泰地 貴之, 井内 裕敏, 堀河 俊英, 外輪 健一郎
カーボンコーティングを用いた正極材料 LiFePO_4 ナノ粒子の創製
第 12 回中四国若手 CE 合宿, 2018 年 9 月
- (8) 高木 稜平, 井内 裕敏, 堀河 俊英, 外輪 健一郎
レゾルシノール-ホルムアルデヒド樹脂を用いた LiMnPO_4 正極材料の調製
第 13 回中四国若手 CE 合宿, 2019 年 9 月
- (9) 高木 稜平, 井内 裕敏, 堀河 俊英, 外輪 健一郎

レゾルシノール-ホルムアルデヒド樹脂を利用した LiMnPO_4 正極材料の調製
2019 年日本化学会中国四国支部大会 徳島大会, 2019 年 11 月

受賞

(1) 2019 年日本化学会中国四国支部大会徳島大会 ポスター賞

高木 稜平, 井内 裕敏, 堀河 俊英, 外輪 健一郎

レゾルシノール-ホルムアルデヒド樹脂を利用した LiMnPO_4 正極材料の調製
2019 年日本化学会中国四国支部大会 徳島大会, 2019 年 11 月

謝辞

本研究を進めるにあたり、非常に長い年月をかけて研究を行うことにご賛同していただき、その間、さまざまなご提案や的確なご指導・ご指摘を賜り、いつも変わらず見守ってくださった堀河 俊英准教授に深く感謝申し上げます。そして、本研究を行うにあたり、ご指導頂きました外輪 健一郎教授(現京都大学)にも深く感謝をいたします。また、実験に協力していただきました化学プロセス工学 C-2 講座の修了生、在校生の皆様にも御礼を申し上げます。

最後になりますが、このような機会を与えてくれた妻、妻の両親、母親、祖母に心から感謝いたします。

2021年3月