

原著論文

二段階溶液プロセスを用いた $H_2Ti_{12}O_{25}$ ウィスカーの作製

水野祐介, 是津信行, 小島大輝, 我田 元, 手嶋勝弥*, 大石修治

信州大学工学部環境機能工学科, 380-8553 長野県長野市若里 4-17-1

Fabrication of $H_2Ti_{12}O_{25}$ Whiskers via Two-Step Solution Processes

Yusuke MIZUNO, Nobuyuki ZETTSU, Hiroki KOJIMA, Hajime WAGATA, Katsuya TESHIMA*, Shuji OISHI

Department of Environmental Science and Technology, Faculty of Engineering, Shinshu University, 4-17-1 Wakasato, Nagano 380-8553

Received February 26, 2013; E-mail: teshima@shinshu-u.ac.jp

$H_2Ti_{12}O_{25}$ whiskers were successfully fabricated via two-step solution processes. First, $Na_2Ti_3O_7$ whiskers were grown by a cooling of NaCl flux at a solute concentration of 1 mol% at a holding temperature of 800 °C. Subsequently, $H_2Ti_3O_7$ whiskers were fabricated by proton exchange process using the $Na_2Ti_3O_7$ whiskers and hydrochloric acid. Finally, $H_2Ti_{12}O_{25}$ whiskers were fabricated by heating treatment at 280 °C using the $H_2Ti_3O_7$ whiskers. The starting $Na_2Ti_3O_7$ whiskers had high aspect ratio of 155 (34.6 μm in length and 0.3 μm in wide), and the morphology persisted after the conversion into $H_2Ti_3O_7$ and $H_2Ti_{12}O_{25}$ whiskers.

Key Words: $Na_2Ti_3O_7$, $H_2Ti_3O_7$, $H_2Ti_{12}O_{25}$, Whisker, Flux Growth

1. 緒言

層状チタン酸塩の一種である $Na_2Ti_3O_7$ は単斜晶系(空間群: $P2_1/m$)に属し, その格子定数は $a = 9.1279$, $b = 3.8032$ および $c = 8.5621 \text{ \AA}$ であり, 軸角 $\beta = 101.6^\circ$ である[1]。 $Na_2Ti_3O_7$ の結晶構造を Fig.1 に示す。 $Na_2Ti_3O_7$ では, TiO_6 八面体が頂点や稜を共有する層状の結晶構造となり, その層間に Na^+ が存在する。このような結晶構造のため, 比較的容易に層間の Na^+ を脱離・置換することができる[2]。この特性を活かし, ナトリウムイオン二次電池の負極活物質[3,4]や有害金属イオンの吸着材料[5,6]などとしての応用が期待されている。 $Na_2Ti_3O_7$ を酸処理すると, 層間の Na^+ がプロトン交換され, $H_2Ti_3O_7$ になることが知られている[7]。近年, この $H_2Ti_3O_7$ を加熱処理することで, リチウムイオン二次電池(LIB)用負極活物質の一種である $H_2Ti_{12}O_{25}$ が得られることが報告された[8]。 $H_2Ti_{12}O_{25}$ の結晶構造は現在のところ明らかでないが, LIB 用負極活物質として優れた特性を示すことがわかっている。

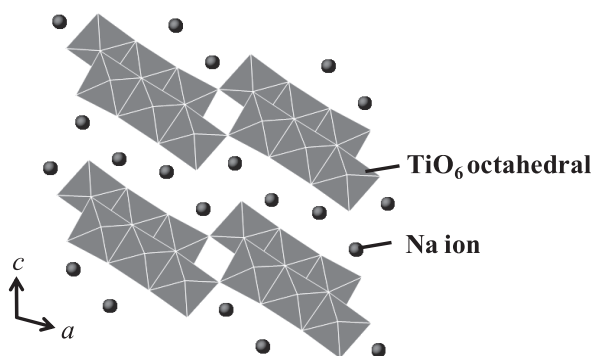


Fig.1 Crystal structure of $Na_2Ti_3O_7$.

高アスペクト比の一次元構造をもつ単結晶(ウィスカー)は, さまざまな応用で優れた特性を示すことが報告され, 幅広い分野で注目を集めている[9-11]。一般に, 一次元材料は, 高強度, 高弾性率などの優れた機械的特性を示すことが知られている。また, 単結晶は物質本来の性能を最大限発揮することができる。たとえば, イオン伝導(あるいはイオンの脱離・挿入)を利用する二次電池材料において, 高品質な結晶材料はスムーズなイオンパスをもつことが期待できるため, 優れたイオン伝導度や出力特性などを発現する可能性を秘める[12]。溶液法の一つであるフラックス法は, 溶質とフラックス(溶媒)を加熱して高温溶液を作り, 過飽和度の増大による核形成・結晶成長を利用して結晶を育成する方法である[13]。結晶構造を反映(自形の発達)した高品質な結晶が得られることを特長とする。これまでに当研究室では, フラックス法によるさまざまな結晶育成を報告してきた[14-17]。本研究では, $Na_2Ti_3O_7$ ウィスカーをフラックス育成すること, さらにそれを後処理することで自形の発達した $H_2Ti_{12}O_{25}$ ウィスカーに変換することを目的とした。

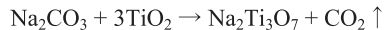
2. 実験方法

本研究では 3 つのステップを経て, 目的とした $H_2Ti_{12}O_{25}$ ウィスカーを作製した。はじめに, NaCl フラックス冷却法により $Na_2Ti_3O_7$ ウィスカーを育成した。つぎに, 育成した $Na_2Ti_3O_7$ ウィスカーを塩酸処理することで, $H_2Ti_3O_7$ ウィスカーを作製した。最後に, $H_2Ti_3O_7$ ウィスカーを加熱することで, $H_2Ti_{12}O_{25}$ ウィスカーを作製した。以下に, それぞれのウィスカーの作製方法を述べる。

2.1 NaCl フラックス冷却法による $Na_2Ti_3O_7$ 結晶の育成

結晶育成条件を Table 1 にまとめる。 $Na_2Ti_3O_7$ 結晶の育成には, 溶質として Na_2CO_3 (和光純薬工業, 試薬特級)および TiO_2 (アナターゼ, 和光純薬工業, 化学用)を, フラックスと

して NaCl(和光純薬工業, 試薬特級)を用いた。溶質濃度が 1, 20 あるいは 50 mol%となるように出発原料組成を調整した。溶質量は以下の反応式をもとに決定した。



比較として、固相反応法(フラックスなし)による合成も実施した。所定の割合の出発原料約 20 g を 15 分間乾式混合した後、容積 30 cc のアルミナるつぼに充填してふたをのせた。このるつぼを電気炉内に設置し、大気雰囲気にて $45\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ の速度で $800\text{ }^\circ\text{C}$ まで加熱し、その温度で 10 h 保持した。保持後、 $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ の速度で $500\text{ }^\circ\text{C}$ まで冷却し、以降電気炉内で室温まで放冷した。その後、電気炉からるつぼを取り出し、温水中で残存するフラックスを溶解除去し、結晶を分離・回収した。最終的に回収した結晶を $100\text{ }^\circ\text{C}$ で乾燥した。

Table 1 Growth conditions of $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ crystals.

run	solute		flux	solute concentration (mol%)
	Na_2CO_3 /g	TiO_2 /g	NaCl /g	
1	0.355	0.802	18.990	1
2	3.959	8.925	8.733	20
3	5.907	13.353	3.193	50
4	7.028	15.890		(100)

2.2 プロトン交換による $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ウィスカーの作製

$\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ウィスカーの作製には、溶質濃度 1 mol% で育成した $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ウィスカーおよび塩酸(和光純薬工業, 容量分析用)を使用した。濃度 0.5 M に調整した塩酸 200 mL に $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ウィスカー 0.75 g を加え、 $60\text{ }^\circ\text{C}$ で静置した。塩酸を 24 h 毎に交換し、計 120 h 処理した。塩酸処理後、pH = 7 になるまで結晶を蒸留水で洗浄し、 $100\text{ }^\circ\text{C}$ で乾燥した。

2.3 加熱処理による $\text{H}_2\text{Ti}_{12}\text{O}_{25}$ ウィスカーの作製

前節 2.2 のプロトン交換により得られた $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ウィスカー 0.25 g を容積 30 cc のアルミナるつぼに充填してふたをのせた。このるつぼを電気炉内に設置し、大気雰囲気にて $1000\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ の速度で $280\text{ }^\circ\text{C}$ まで加熱し、その温度で 5 h 保持した。保持後、 $200\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ の速度で $100\text{ }^\circ\text{C}$ まで冷却し、以降電気炉内で室温まで放冷した。その後、電気炉からるつぼを取り出し、結晶を回収した。

2.4 生成結晶の評価

生成結晶を走査型電子顕微鏡(SEM, 日本電子, JCM-5700)にて観察した。また、得られた SEM 像から生成結晶の平均サイズを求めた[任意抽出した結晶 200 個(長さ×幅 μm)を測定して平均値を算出した]。生成結晶の結晶相を粉末 X 線回折装置(XRD, X 線源: $\text{Cu K}\alpha$ 線, リガク, MiniFlexII)にて同定した。さらに、結晶に存在する元素をエネルギー分散型 X 線検出器(EDS, サーモフィッシャーサイエンティフィック, Ultra Dry)にて分析・定量した。

3. 結果と考察

はじめに、NaCl フラックス冷却法により $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 結晶を育成した。いずれの溶質濃度においても、フラックスの蒸発率は 8 mass% 以下であった。各溶質濃度で育成した $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 結晶の SEM 像を Fig.2 に示す。溶質濃度 1 mol% (run 1) のとき、比較的均質な形のウィスカーが生成した [Fig.2(a)]。このウィスカーの結晶面はフラットであった [Fig.2(b)]。また、溶質濃度を 20 mol% (run 2) としたとき、ウィスカーおよび板状結晶が生成した [Fig.2(c) および (d)]。さらに、溶質濃度を

50 mol% (run 3) まで増大すると、板状結晶が主に生成し、その凝集体も多く観察された [Fig.2(e) および (f)]。一方、固相反応法 (run 4) にて合成すると、小型な粒子の凝集体のみが得られた [Fig.2(g) および (h)]。各溶質濃度で得られた結晶の平均サイズを Fig.3 に示す。溶質濃度 1 mol% のとき、生成結晶の平均サイズは $34.6 \times 0.3\ \mu\text{m}$ であり、アスペクト比は約 115 であった。溶質濃度 20 および 50 mol% で育成した結晶の平均サイズはそれぞれ 10.6×0.6 および $7.8 \times 1.5\ \mu\text{m}$ 、アスペクト比はそれぞれ 18 および 5 であった。また、固相反応法の場合、平均サイズ(一次粒子径)は $0.9 \times 0.8\ \mu\text{m}$ であり、アスペクト比は 1 であった。各溶質濃度で育成した結晶の XRD パターンを Fig.4 に示す。いずれの溶質濃度においても、 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ がほぼ単一相として得られることを確認した。また、1 mol% 育成したウィスカーを末粉碎で測定した場合、001 および 101 の回折ピークのみが得られたため、優位な結晶面が {001} および {101} であるとわかった。フラックス育成した結晶の回折パターンには、 $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ に起因するピークや $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ のピークシフトがわずかに確認された。これは層間距離の減少を示しており(フラックス育成結晶: $8.11\sim 8.17\ \text{\AA}$ および文献値[18]: $8.40\ \text{\AA}$)、温水中でのフラックス溶解除去の際に、層間の Na^+ が H^+ (あるいは H_3O^+) に交換されたためと考えられる。以上の結果から、NaCl フラックス冷却法により、 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 結晶の育成に成功したことを確認した。特に、溶質濃度 1 mol% で育成したとき、高いアスペクト比の

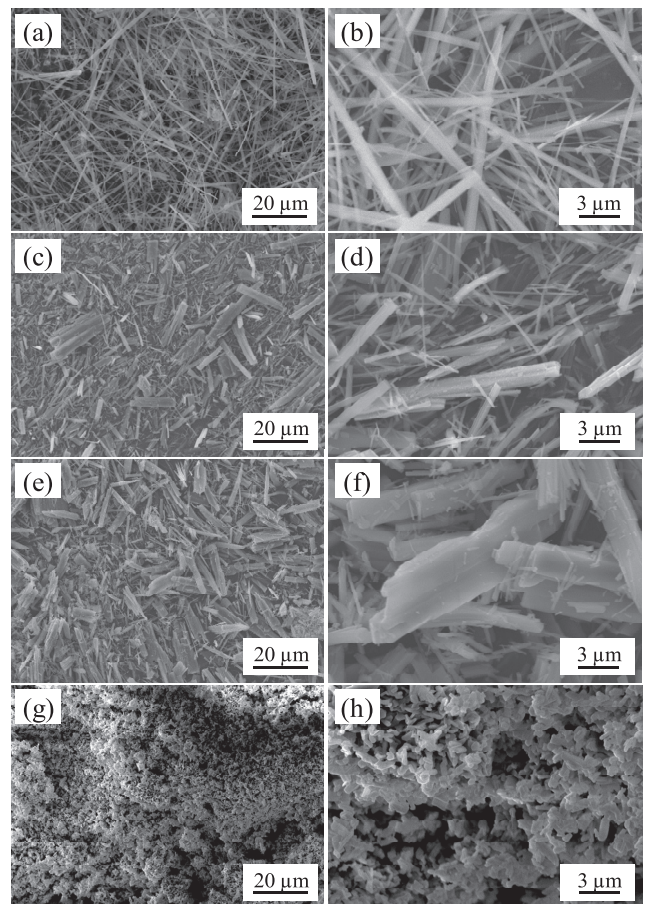


Fig.2 SEM images of $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ crystals grown at solute concentrations of (a, b) 1, (c, d) 20, (e, f) 50 mol% and (g, h) solid-state reaction (flux-free). (b), (d), (f) and (h) are high-magnification images of (a), (c), (e) and (g), respectively.

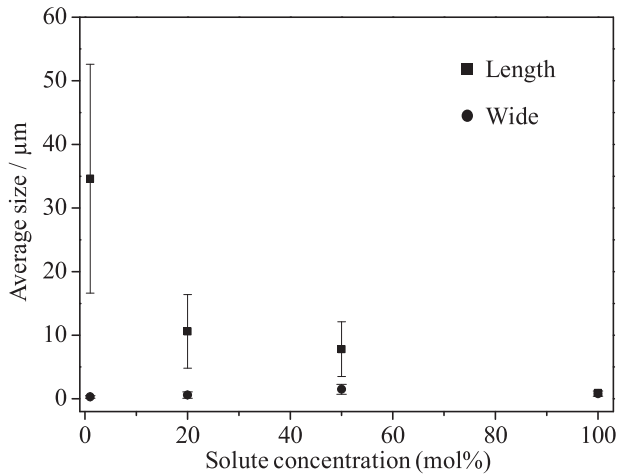


Fig.3 Average sizes of Na₂Ti₃O₇ crystals grown at several solute concentrations.

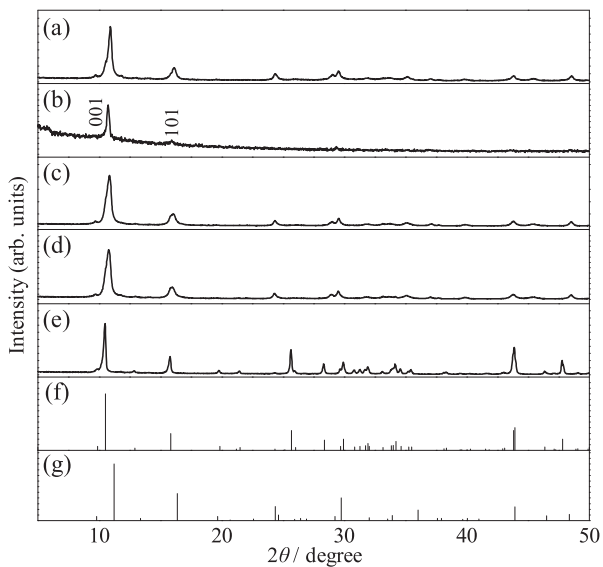


Fig.4 XRD profiles of pulverized Na₂Ti₃O₇ crystals grown at solute concentrations of (a) 1, (b) non-pulverized of (a), (c) 20, (d) 50 mol% and (e) solid-state reaction (flux-free). ICDD PDF data of (f) Na₂Ti₃O₇ [18] and (g) H₂Ti₃O₇ [19].

Na₂Ti₃O₇ ウィスカーが得られた。また、溶質濃度の増加とともに、自形の発達の乏しい結晶が生成することがわかった。これは、フラックスに溶解できない溶質(主に TiO₂)が高温溶液中に多く存在し、結晶が十分に成長できなかったためと考えられる。特に、溶質濃度 50 mol%での育成では、ろつぼ内はほぼ溶質で満たされているため、加熱中に各結晶がシンタリングして凝集体が生成したと考えられる。一方、フラックスを用いない固相反応法で合成すると、自形をもたない小型粒子の凝集体が生成したことから、NaCl フラックスが高品質な Na₂Ti₃O₇ 結晶の育成にきわめて有効に働くことを確認した。

次に、溶質濃度 1 mol%でフラックス育成した Na₂Ti₃O₇ ウィスカーを塩酸処理し、H₂Ti₃O₇ ウィスカーを作製した。塩酸処理後の結晶の SEM 像を Fig.5(a)および(b)に示す。塩酸処理後の結晶は Na₂Ti₃O₇ ウィスカーの形状を保つことを確認した。ウィスカーの平均サイズおよびアスペクト比はそれぞれ

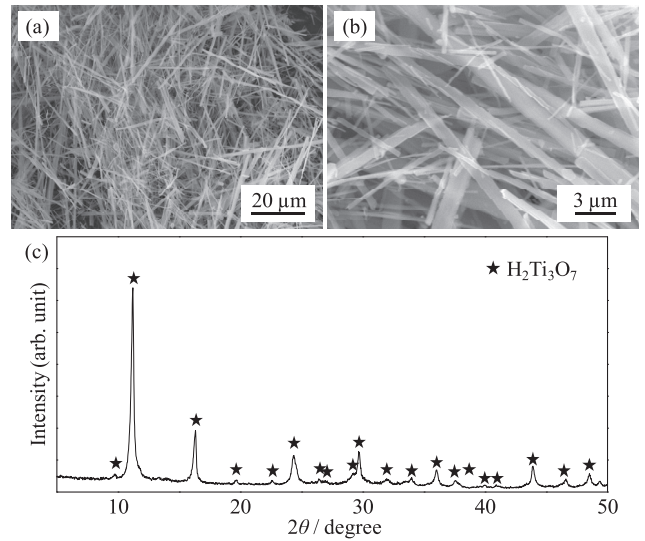


Fig.5 (a) Low- and (b) high-magnification SEM images, and (c) XRD profile of pulverized H₂Ti₃O₇ whiskers.

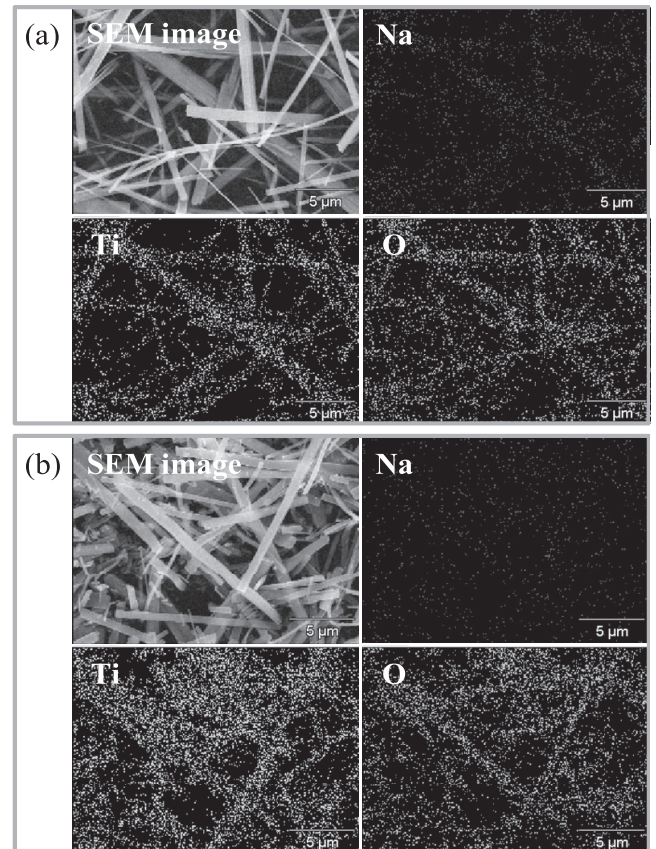


Fig.6 EDS mapping analyses of (a) Na₂Ti₃O₇ whiskers and (b) H₂Ti₃O₇ whiskers.

れ 30.7 × 0.3 μm および 102 であり、プロトン交換前の Na₂Ti₃O₇ ウィスカーとほぼ同じ値となった。塩酸処理後のウィスカーの XRD パターンを Fig.5(c)に示す。結晶相は H₂Ti₃O₇ 単一であり、Na₂Ti₃O₇ が H₂Ti₃O₇ にプロトン交換されたことを確認した。塩酸処理前後のウィスカーの EDS マッピング分析を Fig.6 に示す。塩酸処理前の Na₂Ti₃O₇ ウィスカ

一では、結晶内にて Na, Ti および O の均質な分布を確認できた[Fig.6(a)]。一方、塩酸処理後の $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ウィスカーからは、Na はほとんど検出されなかった[Fig.6(b)]。また、結晶に含まれる Na/Ti 比を定量したところ、塩酸処理前後での値はそれぞれ 1.73/3 および 0.07/3 であり、ほぼすべての Na^+ がプロトン交換されたことを確認した。以上の結果から、塩酸処理によるプロトン交換により、高品質な $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ウィスカーを作製できたことを確認した。

最後に、 $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ウィスカーに加熱処理を施すことで、 $\text{H}_2\text{Ti}_{12}\text{O}_{25}$ ウィスカーを作製した。加熱処理後のウィスカーの SEM 像を Fig.7(a)および(b)に示す。加熱処理後も、もとのウィスカーと同様の形状を保っていた。得られたウィスカーの平均サイズおよびアスペクト比はそれぞれ $30.7 \times 0.3 \mu\text{m}$ および 102 であり、加熱処理前の $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ウィスカーのサイズとほぼ同じであった。加熱処理後のウィスカーの XRD パターンを Fig.7(c)に示す。得られたウィスカーの回折パターンは、 $\text{H}_2\text{Ti}_{12}\text{O}_{25}$ の回折パターン[8]とよく一致した。以上の結果から、 $\text{H}_2\text{Ti}_{12}\text{O}_{25}$ ウィスカーの作製に成功したことを確認した。

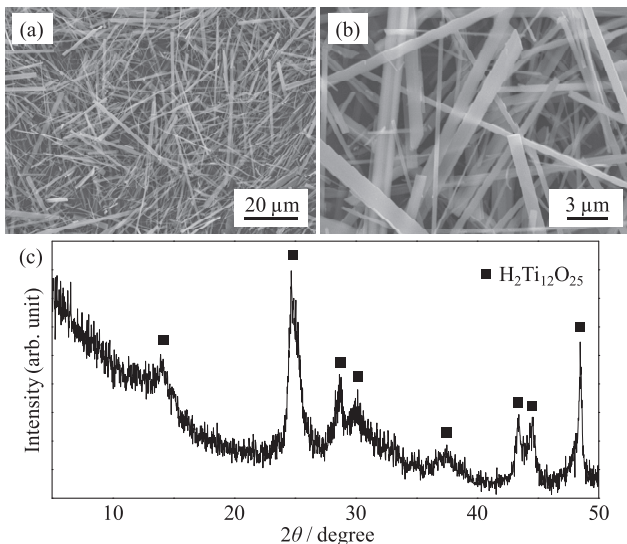


Fig.7 (a) Low- and (b) high-magnification SEM images, and (c) XRD profile of pulverized $\text{H}_2\text{Ti}_{12}\text{O}_{25}$ whiskers.

4. まとめ

NaCl フラックス冷却法により、 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ウィスカーを育成した。溶質濃度 1 mol%にて育成したとき、平均サイズ $34.6 \times 0.3 \mu\text{m}$ およびアスペクト比 155 の $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ウィスカーが得られた。溶質濃度の増加とともに、アスペクト比が減少した板状結晶が生成することがわかった。一方、フラックスを使用しない場合、微細な $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 粒子の凝集体が生成した。NaCl フラックスが自形の発達したウィスカーの育成にきわめて有効であることがわかった。溶質濃度 1 mol%にて育成

した $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ウィスカーを塩酸処理にてプロトン交換することで $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ウィスカーを作製でき、 $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ウィスカーを加熱処理することで $\text{H}_2\text{Ti}_{12}\text{O}_{25}$ ウィスカーを作製できた。いずれの処理を施しても、生成結晶はもとの $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ウィスカーの形やサイズを保つことを確認した。フラックス法により育成した $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ウィスカーや、それを用いて作製した H-Ti-O 系ウィスカーは、結晶の特長を活かした二次電池材料や吸着材料への展開が期待される。

謝辞

本研究の一部は、平成 22 年度より採択されている JST 先端的低炭素化技術開発事業(ALCA)および平成 23 年度より採択されている NEDO 省エネルギー革新技术開発事業(23-0712004)の援助のもとに遂行された。記して、謝意を表す。

References

- 1) S. Suzuki, K. Teshima, M. Kiyohara, H. Kamikawa, S. Oishi, *J. Flux Growth*, **2011**, 6, 8 [In Japanese].
- 2) K. Ikenaga, H. Kurokawa, M. Ohshima, K. Sugiyama, H. Miura, *J. Ion Exchange*, **2005**, 16, 10 [In Japanese].
- 3) P. Senguttuvan, G. Rousse, V. Seznec, J-M. Tarascon, M. R. Palacin, *Chem. Mater.*, **2011**, 23, 4109.
- 4) W. Wang, C. Yu, Z. Lin, J. Hou, H. Zhu, S. Jiao, *Nanoscale*, **2013**, 5, 594.
- 5) D. Yang, Z. Zheng, H. Liu, H. Zhu, X. Ke, Y. Xu, D. Wu, Y. Sun, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, 112, 16275.
- 6) H. Liu, D. Yang, E. R. Waclawik, X. Ke, Z. Zheng, H. Zhu, R. L. Frost, *J. Raman Spectrosc.*, **2010**, 41, 1792.
- 7) H. Irawa, S. Kikkawa, M. Koirunji, *J. Phys. Chem.*, **1982**, 86, 5023.
- 8) J. Akimoto, K. Chiba, N. Kijima, H. Hayakawa, S. Hayashi, Y. Gotoh, Y. Idemoto, *J. Electrochem. Soc.*, **2011**, 158, 546.
- 9) E. Hosono, T. Kudo, I. Honma, H. Matsuda, H. Zhou, *Nano Lett.*, **2009**, 9, 1045.
- 10) H. Wua, M. Gao, D. Zhu, S. Zhang, Y. Pan, H. Pan, Y. Liu, F. J. Oliveira, J. M. Vieira, *Ceram. Int.*, **2012**, 38, 3519.
- 11) R. B. Saunders, S. Garry, D. Byrne, M. O. Henry, E. McGlynn, *Cryst. Growth Des.*, **2012**, 12, 5972.
- 12) K. Teshima, S. H. Lee, Y. Mizuno, H. Inagaki, M. Hozumi, K. Kohama, K. Yubuta, T. Shishido, S. Oishi, *Cryst. Growth Des.*, **2010**, 10, 4471.
- 13) S. Oishi, K. Teshima, *J. Flux Growth*, **2007**, 1, 2 [In Japanese].
- 14) S. Oishi, K. Teshima, H. Kondo, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 4768.
- 15) K. Teshima, K. Horita, T. Suzuki, N. Ishizawa, O. Shuji, *Chem. Mater.*, **2006**, 18, 3693.
- 16) S. H. Lee, K. Teshima, Y. Mizuno, K. Yubuta, T. Shishido, M. Endo, S. Oishi, *CrystEngComm*, **2010**, 12, 2871.
- 17) S. Suzuki, K. Teshima, T. Wakabayashi, H. Nishikiori, T. Ishizaki, S. Oishi, *J. Mater. Chem.*, **2011**, 21, 13847.
- 18) ICDD PDF 31-1329.
- 19) ICDD PDF 47-0561.