

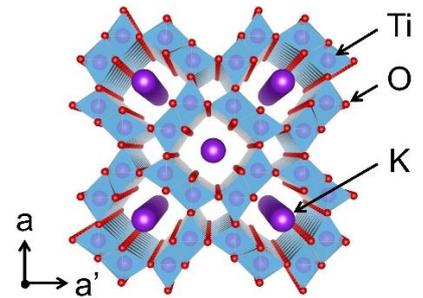
〔経常研究 A〕

ホランダイト型 TiO_2 の微粒子合成

坂尾光正

1 目的

これまでの取組において、次世代型二次電池負極を対象としたホランダイト型 TiO_2 の合成を行ってきた¹⁾。粉末の TiO_2 と K_2CO_3 の混合物を焼成する固相反応法を用いてホランダイト型チタン酸化物 ($\text{K}_{0.2}\text{TiO}_2$) を作製、王水や過酸化水素による K 脱離処理して得られた試料の組成は $\text{K}_{0.04}\text{TiO}_2$ であった。 TiO_2 の電極容量を最大限に活かすためには残存する K の除去が必要だが、一次元トンネル構造を有するホランダイトの場合、粒子サイズが大きくなるとトンネル長も大きくなり、トンネルの中心部に存在する K の脱離が難しいと考えられる (図 1)。そこで本研究では、微粒子合成を目的とした。

図 1. ホランダイト型 K_xTiO_2 .

2 実験方法

KOH 溶液と TiO_2 粉末を所定量に秤量し、自転・公転式ミキサー (Thinky : ARE-400TWIN) にて 6 時間混合・解砕処理した。その後凍結乾燥したものを Ar/H_2 気流中で 1100°C 、4 時間焼成した。得られた試料は XRD (RIGAKU : Smartlab)、SEM-EDX (JEOL : JSM-7610F)、レーザー回折式粒度分布測定装置 (島津 : SALD-2300) にて評価した。

3 結果と考察

凍結乾燥後の試料の電子顕微鏡写真から、鱗片状の粒子とそれらが集合して形成された凝集体が確認できた (図 2a)。鱗片状の粒子はナノサイズであり、焼成前の試料はナノからマイクロオーダーの大きさであることがわかった。焼成後の試料の XRD パターンを図 3 に示す。ホランダイト型チタン酸化物

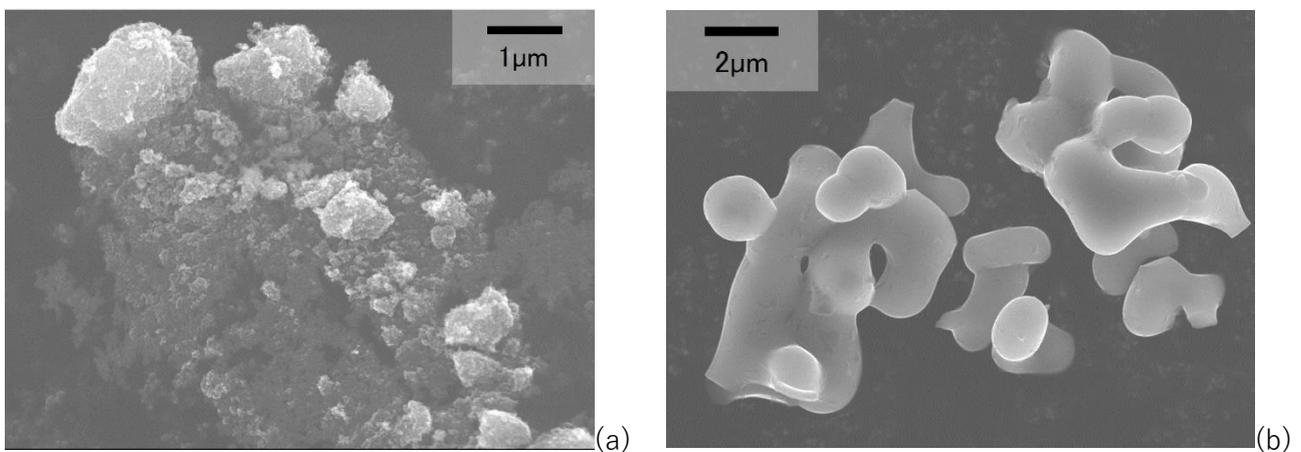


図 2. 電子顕微鏡写真 (a)凍結乾燥後, (b)焼成後.

による指数付けが可能であり、自転・公転式ミキサーにて試薬を混合、解砕したものを還元雰囲気中で焼成することでホランダイトが合成できることがわかった。これまで8時間処理していた焼成時間を今回4時間に短縮できたのは、試薬混合の際の解砕処理と凍結乾燥が優位に寄与していると考えられる。焼成後の試料は2 μm 程度の粒子が凝集し、より大きな粒子として存在している(図2b)。焼成前に存在していたナノサイズの鱗片状粒子は消失し、それぞれの粒子の表面組織が丸みを帯びていることから焼結が進んでいることがわかった。図4に今回の4時間焼成で作製した試料と、従来の固相反応法にて8時間焼成で作製した試料それぞれの粒度分布測定結果を示す。4時間焼成で得られた今回の試料は正

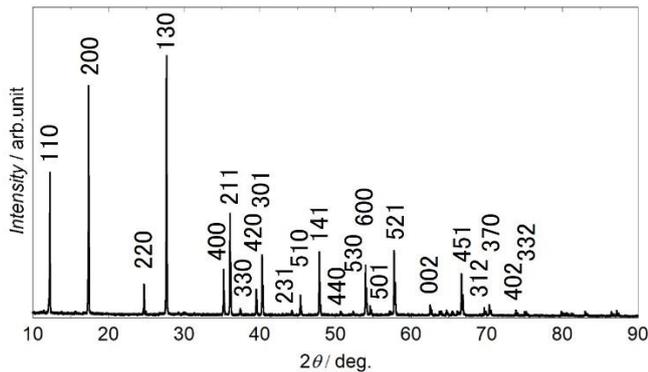


図3. 得られた試料のX線回折パターン.

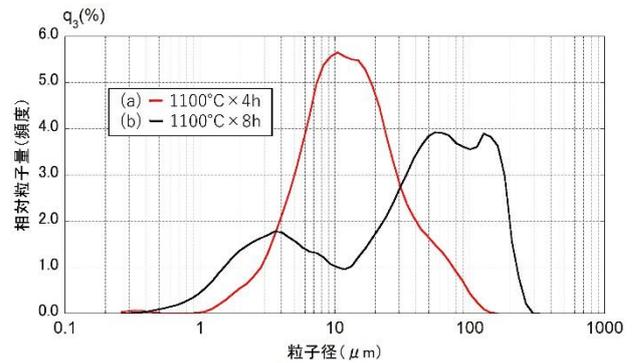


図4. 粒度分布図 (a) 4時間焼成, (b) 8時間焼成.

規分布に近い形で分布範囲は1 μm から100 μm であり、平均径は12 μm であった(図4a)。一方、8時間焼成試料は0.5 μm から250 μm の範囲に渡って分布形状が2分されるような内容で、平均径は26 μm であった(図4b)。これらの分布結果について、4時間試料は解砕処理した原料を短時間焼成することで比較的粒子サイズが揃えられ正規分布に近くなり、8時間試料は凝集した原料の長時間焼成により焼結が著しく進行したため、粉碎による分布の偏りが生じていると考えられる。今回作製した試料の方が平均径の小さい結果となり、これは焼成時間の半減により粒子サイズの肥大化が抑制され、また解砕処理と凍結乾燥が粒子サイズの平準化に寄与したことが示唆された。

4 結論

試薬を自転・公転式ミキサーにて混合・解砕し凍結乾燥することで、これまでの半分の焼成時間でホランダイト型チタン酸化物が合成できることがわかった。また、得られた試料粒子サイズの低減も達成できた。

参考文献

1) 坂尾光正, 石田直哉, 窪田啓吾, マセセタイトス, 日本セラミックス協会 2023 年年会, 2023 年 3 月 8 日, 1P118-1

(問合せ先 坂尾光正)