

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成30年6月8日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K18283

研究課題名(和文) 気相反応制御によるTiO₂/Cナノ複合材料の効率的製造手法の確立研究課題名(英文) Development of efficient techniques to produce TiO₂/C nanocomposites by controlling vapor phase reactions

研究代表者

岩村 振一郎 (Iwamura, Shinichiroh)

北海道大学・工学研究院・助教

研究者番号：10706873

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、TiO₂の担持量の大きいTiO₂/Cナノ粒子を製造するプロセスと粒子径の小さなTiO₂と多孔質炭素中に担持するプロセスの二種類の効率的なプロセスを開発した。前者は、窒素を流通した高温の反応管(800℃)にTi源と炭素源の混合溶液をパルス状に導入することで実施され、TiO₂系負極材料として高いLi貯蔵容量が得られ、高安全性のリチウムイオン電池の負極材料への利用が期待できる。後者は、多孔質炭素を設置した脱気状態の反応管(200℃)にTi源を液パルス状に導入することで実施され、極めて優れた高速充放電特性とサイクル特性を有しているため、Li+キャパシタの電極材料としての利用が期待できる。

研究成果の概要(英文)：In this study, efficient production processes to prepare TiO₂/C nanoparticles with a high TiO₂ content and porous-carbon/TiO₂ nanocomposites with a very small diameter of TiO₂ nanoparticles were developed. The process to prepare the TiO₂/C nanoparticles was performed by injecting a mixture of a Ti source and carbon source as liquid pulses into a heated reactor (ca. 800°C) under a N₂ flow. The obtained TiO₂/C nanoparticles showed a high charge/discharge capacity as a TiO₂ anode for high safe lithium-ion batteries. The process to prepare the porous-carbon/TiO₂ nanocomposites were performed by injecting a Ti source as liquid pulses into a vacuuming heated reactor (200°C) in which a porous-carbon was placed. The obtained porous-carbon/TiO₂ nanocomposites showed a high rate-performance and cyclability, which are suitable for anodes in lithium-ion capacitors.

研究分野：化学工学

キーワード：反応プロセス ナノ材料 エネルギーデバイス 炭素材料 化学気相成長法 多孔質材料 ナノ粒子担持

1. 研究開始当初の背景

TiO₂ は一般的なリチウムイオン電池の負極材料に用いられている黒鉛と比べ、電解液が安定な条件で Li⁺ と反応するため、高い安全性や高速充放電特性が求められる用途への利用が期待されている。しかし、TiO₂ は導電性をほとんど持たないため、電極材料として利用するためには炭素などの導電性物質とナノレベルで複合化する必要がある。これまでに様々な TiO₂ と炭素のナノ複合材料が報告されているが、既報の材料製造手法では高価な原料や複雑な製造プロセスが必要なことがほとんどであり、工業的に生産することは困難である。このため、TiO₂/C ナノ複合体を簡便に生産するプロセスの開発が求められている。

2. 研究の目的

本研究では Ti 源を加熱した反応器に導入し、気相反応により TiO₂/C ナノ複合体を製造する手法の開発を目的とした。既報の TiO₂/C ナノ複合材料の製造方法として主に用いられている液相と比べて、気相は原料の拡散性が高く、製造容器の大型化が容易であることが期待できる。しかし、ガス化可能な Ti 源は一般的に蒸気圧が低いことに加え、反応性が高いため、一般的な流通式の化学気相成長(CVD)法では十分な TiO₂ 量が得られる条件で反応を制御することが困難である。そこで、反応管内の原料ガスの濃度や圧力を制御した 2 種類の新規 CVD プロセスを開発し、高安全性リチウムイオン電池の負極材料に向けた TiO₂ 含有量の大きい TiO₂/C ナノ粒子、およびリチウムイオンキャパシタ電極に向けた多孔質炭素/TiO₂ ナノ複合体の効率的な製造を目指した。

3. 研究の方法

(1) TiO₂/C ナノ粒子の製造

TiO₂/C ナノ粒子は液パルスインジェクション(LPI)法を活用した製造を行った。LPI 法はカーボンナノファイバーを高効率に製造するために開発されたプロセスであるが、原料を変更することで様々なナノ材料の製造に用いることができる。本研究では熱分解して TiO₂ が得られるチタニウムテトライソプロポキシド(TTIP)を用いて、これをキャリアガスに N₂ を流通させている 600°C ~ 1000°C に加熱した縦型管状炉に液体のままパルス状に導入した。導入した原料は反応管に接触することで瞬時に蒸発し、熱分解してナノ粒子を形成する。冷却後の反応管の下部から試料粉末を回収し、種々の構造解析、及び電気化学測定を行った。

(2) 多孔質炭素/TiO₂ ナノ複合体の製造

多孔質炭素/TiO₂ ナノ複合体の製造に向けて、市販の多孔質炭素の内部に TiO₂ ナノ粒子を担持させる新規プロセスを開発した。実験装置には内部に石英フィルターを設置した

縦型の管状炉を使用した。この石英フィルター上に多孔質炭素を設置し、真空ポンプで脱気して、200°C 程度まで昇温した。ここに TTIP を液パルス状に導入することで、発生した高濃度の TTIP 蒸気が多孔質炭素細孔内まで拡散し、熱分解して TiO₂ として析出する。その後、700°C の熱処理を行うことで、未反応物を完全に反応・結晶化させ、多孔質炭素/TiO₂ ナノ複合体を得た。この複合体についての構造解析及び電気化学測定を行った。

4. 研究成果

(1) TiO₂/C ナノ粒子の構造制御

本研究では高安全性リチウムイオン電池の負極材料への利用に向けて、LPI 法により TiO₂ 含有量の高い TiO₂/C ナノ粒子の効率的な製造プロセスの開発を行った。液パルス状に高温の反応管に導入された TTIP はただちに気化して高濃度の蒸気が発生し、TTIP の熱分解反応が生じる。蒸気中でまず TiO₂ が析出し、合一することで TiO₂ ナノ粒子が形成する。その後、キャリアガスに流されて反応管のさらに高温部に移動すると TTIP が分解して生じた有機基も熱分解し、TiO₂ ナノ粒子表面に炭素として析出する。

反応管の温度を 600°C、800°C、1000°C として作製した試料の SEM 像と外観写真を図 1 に示す。600°C で得られた試料は白色であることから試料中にはほとんど炭素は含まれていないといえる。これに対して 800°C と 1000°C で作製した試料は黒色であることから、炭素が含まれていることが示唆される。熱重量測定により炭素の担持量を求めたところ 800°C と 1000°C で作製した試料中の炭素担持量はそれぞれ 14 wt%、48 wt% であることが判明した。このことから炭素析出反応は 600°C よりも高温で発生し、温度の上昇に伴い析出反応が促進されることが判明した。

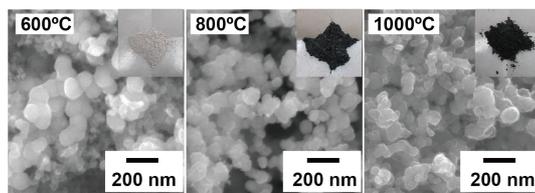


図 1 LPI 法における温度条件を変更して作製した試料の SEM 像と外観写真(N₂ 流速: 100 mL/min)

これらの試料の X 線回折(XRD)パターンを図 2 に示す。600°C ではアナターゼ相のみ、800°C ではここにわずかにルチル相が混じり、1000°C ではかなりの量のルチル相が存在していることが判明した。電極用途にはルチル相よりアナターゼ相の方が適していることに加えて、試料中には導電パス確保のために必要最低限の炭素が含まれていることが求められる。このため、本手法では、反応温度が 800°C で得られる試料が最も電極材料として有望であるといえる。

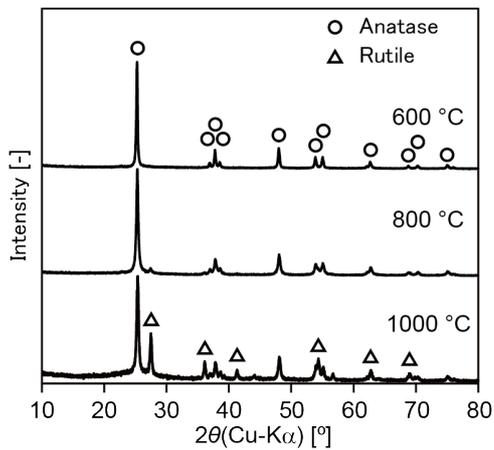


図2 LPI法における温度条件を変更して作製した試料のXRDパターン(N₂流速: 100 mL/min)

続いて、キャリアガス流量が得られる試料構造に与える影響を調査した。この結果、キャリアガス流量を100 mL/minから200 mL/minに大きくすることにより、粒子成長時間が短縮し、平均粒子径が48 nmから40 nmまで小さくなった。しかし、キャリアガス流量を大きくするにつれて炭素担持量が減少し、TiO₂ ナノ粒子同士が凝集しやすくなり、平均粒子径が大きくなった。このことから、本手法ではキャリアガス流量を200 mL/minとした場合が最も電極用途に適した粒子径の小さい試料が得られることが判明した。

以上の検討から、TiO₂/C ナノ粒子の製造条件は600°CでN₂を200 mL/min流通させる場合がアナターゼ相かつ粒子径が小さいことが判明したが、この試料中に炭素はわずか7 wt%しか含まれていない。そこで試料中の炭素担持量を増加させるために、Ti源であるTTIPに炭素源であるヘキサンを追加した混合溶液を原料とした試料作製を検討した。

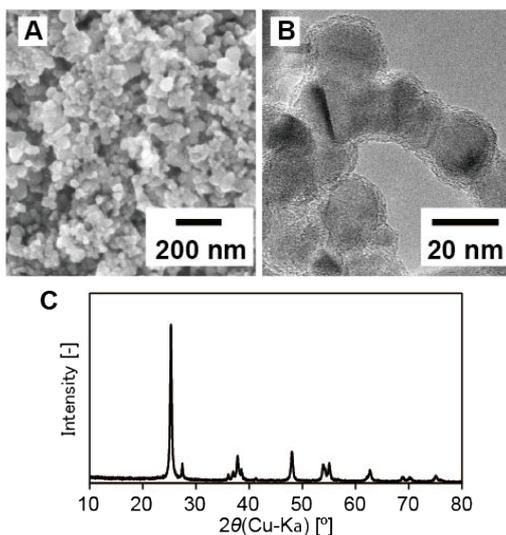


図3 TTIPとヘキサンの混合溶液を原料として作製したTiO₂/Cナノ粒子の(A)SEM像、(B)TEM像および(C)XRDパターン(反応温度: 800°C、N₂流速: 200 mL/min)

図3にこの混合溶液を原料として作製した試料のSEM像、TEM像およびXRDパターンを示す。ここから試料の外観はTTIPのみを原料とした場合とほとんど変化しておらず、結晶相もほぼアナターゼ相であることが確認できる。また、この試料の炭素担持量は12 wt%であり、ヘキサンを原料に追加することにより試料中の炭素量を増加させることに成功した。さらに、TEM像より析出した炭素はTiO₂ナノ粒子の外表面に均一に析出しており、電極内部まで導電パスが行き渡っていることが期待できる。

(2) TiO₂/C ナノ粒子の電極特性

(1)の検討から電極用途に適した構造と予想されたTiO₂/Cナノ粒子について充放電測定を行った(図4)。アナターゼ型のTiO₂は一般的に150 mAh/g程度の容量が利用可能であるといわれているが、TTIPだけを原料とした試料の場合110 mAh/g程度の放電容量しか得られていない。これは試料全体に導電パスが行き渡っていないことが原因と考えられる。一方、原料にヘキサンを加えて炭素量を増加させた試料の場合、約180 mAh/gと一般的なアナターゼ型TiO₂よりも大きな容量が得られており、試料全体に十分な導電パスがいきわたっている効果と考えられる。いずれの試料についても100サイクルの充放電測定の間の容量低下はほとんど見られないことから、充放電を繰り返しても劣化しにくい安定した複合構造をしていることが確認できる。高安全性負極材料として実用化されているリチウムチタン酸化物の容量は160 mAh/g程度であり、今回作製した試料はこれよりも高い容量が安定して得られている。しかも、今回用いた製造方法は簡便な装置・操作で実施できることから工業的な生産へのスケールアップも可能であるため、今後高い安全性が求められるリチウムイオン電池の負極材料として活用されていくことが期待できる。

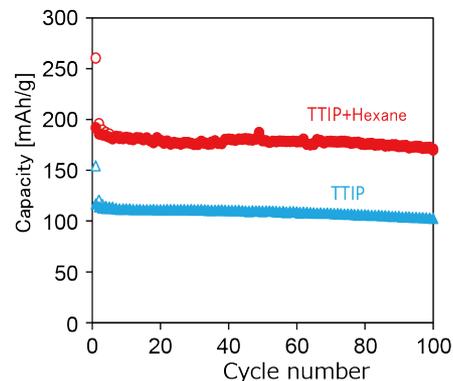


図4 異なる原料から製造したTiO₂/Cナノ粒子の充放電容量のサイクル変化(白抜き: 充電、塗潰し: 放電、製造温度: 800°C、N₂流速: 100 mL/min)

(3) 多孔質炭素/TiO₂ ナノ複合体の構造解析

(1)(2)の結果より安全性に特化した TiO₂ 系の負極材料の製造プロセスの開発に成功したが、この方法で得られる複合体中の TiO₂ の担持料は多いが、粒子径の微小化には限界があり、高速充放電に向けた用途には適していない。そこで、3.(2)に記した手法を用いて多孔質炭素材料の表面に粒子径の小さな TiO₂ ナノ粒子を高分散に担持するプロセスの開発を行った。

本プロセスでは、加熱した減圧状態の反応管に Ti 源である TTIP を導入すると瞬時に蒸発し、発生した TTIP 蒸気が反応管全体に拡散する。この時に減圧状態の多孔質炭素内部にも TTIP 蒸気は侵入し、炭素表面で熱分解して TiO₂ が析出する。その後、真空ポンプによる脱気を続けているため、余剰ガスは円滑に排気されるため多孔質炭素外表面への TiO₂ の析出は最低限に抑えることができる。この結果、多孔質炭素の内部に粒子径の小さな TiO₂ ナノ粒子を高分散に担持することが可能である。

本検討では、複数種類の多孔質炭素材料を原料として検討を行ったが、細孔径の小さいミクロポーラスな多孔質炭素よりも、比較的細孔径の大きいメソ・マクロポーラスな炭素材料の方が均一に TiO₂ を担持することができた。この一例として、図5に細孔径が150 nmのマクロポーラスな多孔質炭素に本プロセスで TiO₂ 担持を行う前後の SEM 像と TEM 像を示す。熱重量測定で試料中の TiO₂ 担持量は 38 wt% であることが確認された。図5の SEM 像から観察できる試料の外観は TiO₂ 担持前後で変化は見られず、多孔質炭素の外表面へはほとんど TiO₂ は担持していないことが確認された。一方、TEM 像より試料内部には TiO₂ ナノ粒子が担持していることが観察され、粒子径約 4 nm の小さな TiO₂ ナノ粒子が試料全体に均一に担持している。このように粒子径の小さな TiO₂ ナノ粒子が炭素の表面に接触しているため、TiO₂ ナノ粒子が良好な導電パスに接続していることが予想され、優れた高速充放電特性が期待できる。

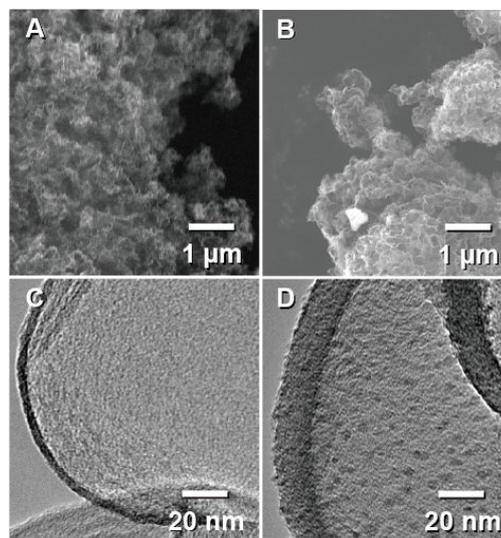


図5 本研究で開発したプロセスで TiO₂ を担持する前後の多孔質炭素(細孔径:150 nm)の(A,B)SEM 像と(C,D)TEM 像(AC:担持前、BD:担持後)

(4) 多孔質炭素/TiO₂ ナノ複合体の電極特性

細孔径 150 nm の多孔質炭素を用いて作製した多孔質炭素/TiO₂ ナノ複合体の充放電特性を評価した。図 5A に結果を示した充放電測定は 10 サイクルごとに充放電速度を大きくして、高速充放電特性を評価している。本試料は TiO₂ を 38 wt% しか担持していないため、充放電速度が小さい場合でも 80 mAh/g 程度の容量しか得られていない。しかし、充放電速度を大きくした場合の容量の低下は小さく 15000 mA/g という極めて高い電流密度で充放電を行った場合でも半分程度の容量が得られている。このように本試料は極めて高速充放電特性が高いため、リチウムキャパシタの負極材料に適している。この用途の場合、今回得られた充放電容量でも電気二重層キャパシタと比べ十分高い値であり、TiO₂ 重量あたりの容量に変換すると 200 mAh/g を超える容量が利用できていることになり、担持した TiO₂ は効率的に Li⁺ と反応しているといえる。さらに図 5B に示した長期充放電測定の結果から、本試料は 10000 サイクルの充放電を繰り返しても約 80% の容量を保持できていることから、サイクル特性も非常に優れていることが確認できた。

以上の結果より、本研究で開発したプロセスを用いることでリチウムイオンキャパシタの負極材料に最適な非常に高いレート特性とサイクル特性が得られる多孔質炭素/TiO₂ ナノ複合体を製造可能であることが明らかになった。本プロセスは安価な材料と簡便な装置で実施可能であるため、高性能なリチウムイオンキャパシタの負極材料に向けて工業的な製造に活用されることが期待できる。

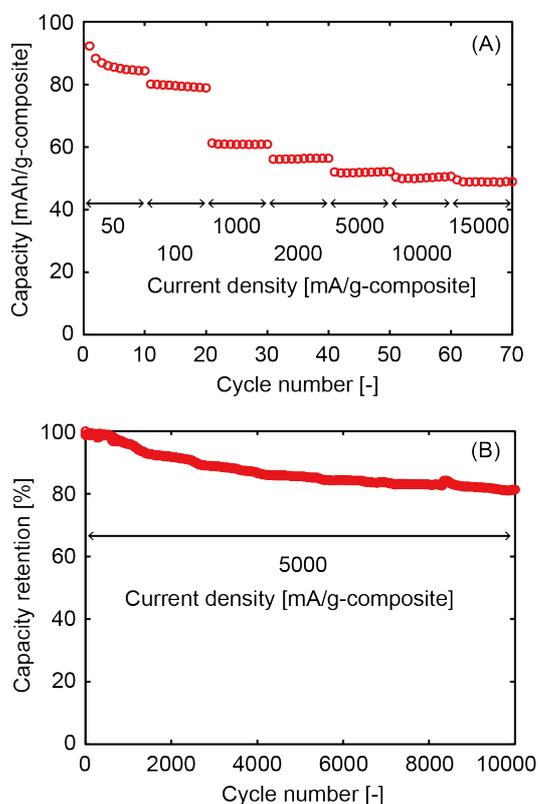


図 6 本研究で開発したプロセス作製した多孔質炭素/TiO₂ ナノ粒子複合体の充放電測定結果 (A:レート特性評価、B:サイクル特性評価、多孔質炭素の細孔径:150 nm)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 5 件)

Shinichiroh Iwamura, Kazuki Fujita, Ryo Iwashiro, Shin R. Mukai, Efficient preparation of TiO₂/C nanocomposite for electrode material through the liquid pulse injection technique, *Mater. Today Comm.*, 査読あり, **14**, 2018, 15-21
DOI: 10.1016/j.mtcomm.2017.12.002

Takeshi Mori, Shinichiroh Iwamura, Isao Ogino, Shin R. Mukai, Cost-effective synthesis of activated carbons with high surface areas for electrodes of nonaqueous electric double layer capacitors, *Sep. Purif. Technol.*, 査読あり, 2018, 印刷中
DOI: 10.1016/j.seppur.2018.04.022

Takeshi Mori, Shinichiroh Iwamura, Isao Ogino, Shin R. Mukai, PMMA-Templated Carbon Gel Monoliths with Independently Tunable Micro-, Meso-, and Macropores, *J. Chem. Eng. Jpn.*, 査読あり, **50**, 2017, 315-323
DOI: 10.1252/jcej.16we313

Takeshi Mori, Shinichiroh Iwamura, Isao Ogino, Shin R. Mukai, Optimization of practical activation depth for effective CO₂ activation using PMMA-templated carbons with a tailorable

pore system of meso- and macropores, *J. Porous Mater.*, 査読あり, **24**, 2017, 1497-1506
DOI: 10.1007/s10934-017-0389-y

Kazuki Sakai, Shinichiroh Iwamura, Shin R. Mukai, Influence of the Porous Structure of the Cathode on the Discharge Capacity of Lithium-Air Batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 査読あり, **164**, 2017, A3075-A3080
DOI: 10.1149/2.0791713jes

〔学会発表〕(計 14 件)

岩村 振一郎, 炭素ナノ複合材料の効率的製造プロセスの開発, 化学工学会第 83 年会, 2018

岩村 振一郎, 本橋 翔太, 向井 紳, 多孔質炭素内部への TiO₂ ナノ粒子の均一担持に向けた新規 CVD 手法の開発, 化学工学会第 83 年会, 2018

岩村 振一郎, 本橋 翔太, 向井 紳, 減圧液パルス CVD 法による炭素細孔内への TiO₂ ナノ粒子の均一担持とリチウムイオンキャパタへの応用, 第 44 回炭素材料学会年会, 2017

Shinichiroh Iwamura, Kazuki Fujita, Isao Ogino, Shin R. Mukai, Efficient Production of TiO₂/C Nanoparticles through the Liquid Pulse Injection Technique, 13th National Meeting on New Carbon Materials, 2017

岩村 振一郎, 本橋 翔太, 向井 紳, 減圧液パルス CVD 法による多孔質炭素内部への TiO₂ ナノ粒子の均一担持, 化学工学会 第 49 回秋季大会, 2017

Takeshi Mori, Shinichiroh Iwamura, Isao Ogino and Shin R. Mukai, Activated Carbons with Ultra-High Surface Areas from Phenolic Resins Using Conventional Physical Activation, APCChE2017, 2017

藤田 和樹, 岩村 振一郎, 荻野 勲, 向井 紳, 液パルスインジェクション法による TiO₂/C ナノ粒子の高効率製造と電極材料への応用, 第 25 回化学工学・粉体研究発表会, 2017

岩村 振一郎, 本橋 翔太, 向井 紳, 減圧液パルス CVD 法による多孔質炭素内部への TiO₂ ナノ粒子の均一担持, 化学工学会 第 49 回秋季大会, 2017

岩村 振一郎, 梅津 遼太郎, 大西 健太, 荻野 勲, 向井 紳, 細孔構造制御により作製した MnO₂/C ナノ複合体のキャパシタ電極への応用, 第 43 回炭素材料学会年会, 2016

大西 健太、岩村 振一郎、荻野 勲、向井 紳、賦活カーボングルへのホウ素ドーブと EDLC への応用、第 43 回炭素材料学会年会、2016

住田 稜、坂井 一樹、岩村 振一郎、荻野 勲、向井 紳、液パルスインジェクション法により製造したカーボンナノファイバーのリチウム空気電池空気極への利用、第 43 回炭素材料学会年会、2016

Kazuki Sakai, Takeshi Mori, Takanori Tsuchiya, Shinichiroh Iwamura, Isao Ogino, Shin R. Mukai、Introduction of additional micropores and tunable macropores into carbon gels、The 10th International Conference on Multi-functional Materials and Applications、2016

岩村 振一郎、住田 稜、坂井 一樹、荻野 勲、向井 紳、液パルスインジェクション法により製造したカーボンナノファイバーのリチウム空気電池空気極への利用、第 57 回電池討論会、2016

岩村 振一郎、藤田 和樹、岩城 凌、荻野 勲、向井 紳、液パルスインジェクション法による電極材料用 TiO₂/C ナノ複合体の高効率製造、化学工学会 第 48 回秋季大会、2016

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 1 件)

名称：金属酸化物-多孔体複合体の製造方法及び多孔質炭素材料とチタン酸化物との複合体

発明者：向井紳、岩村振一郎、本橋翔大

権利者：同上

種類：特許

番号：特許第 1 7 0 6 6 9 号

出願年月日：平成 2 9 年 9 月 5 日

国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://mde-cp.eng.hokudai.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

岩村 振一郎 (IWAMURA, Shinichiroh)

北海道大学・大学院工学研究院・助教

研究者番号： 1 0 7 0 6 8 7 3