

令和元年6月24日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2018

課題番号：16K14458

研究課題名(和文)高活性アモルファス酸化チタンを出発源とする高機能チタン酸物質群の合成

研究課題名(英文)Synthesis of nano-sized titanates using active amorphous TiO<sub>2</sub>

研究代表者

西山 憲和(Nishiyama, Norikazu)

大阪大学・基礎工学研究科・教授

研究者番号：10283730

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：高表面積アモルファス酸化チタンナノ粒子を原料として用いることで、これまで高温高圧下でしか合成できなかったチタン酸化合物の低温合成とナノサイズ化に成功した。得られたチタン酸ナノチューブにアミンを修飾したものはCO<sub>2</sub>吸着剤として高い吸着能を示した。また、チタン酸ナノチューブは、グルコースからヒドロキシメチルフルフラールを得るバイオマス変換反応に対し、高い触媒活性を示した。チタン酸リチウムナノ粒子はリチウムイオン電池負極材料として高いサイクル特性・レート特性を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

チタン酸化合物とはチタンともう一種の元素を含む酸化物の総称であり、触媒や電池材料、吸着剤としてチタン酸化合物は魅力ある材料の一つである。本研究では、チタン酸(H<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>)やチタン酸リチウム(Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>)の機能向上のために、粒子やチューブをナノサイズ化し、高表面積化する手法を開発した。ナノサイズ化の影響は大きく、これまでにない触媒性能、吸着分離性能、電特性を示した。

研究成果の概要(英文)：Nano-sized titanates were successfully synthesized at low temperature using amorphous titanium dioxide nanoparticles with a high surface area. The conventional synthesis methods of titanates require high temperature and high pressure. The amine-modified hydrogen titanate nanotubes showed high CO<sub>2</sub> adsorption capacity. The hydrogen titanate nanotubes exhibited high solid acid catalytic activity for biomass conversion reaction from glucose into hydroxymethylfurfural. The lithium titanate nanoparticles showed high cyclic stability and rate performance as an anode for lithium ion battery.

研究分野：化学工学

キーワード：酸化チタン チタン酸 チタン酸リチウム バイオマス変換 Liイオン電池

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

チタン酸化合物とはチタンともう一種の元素を含む酸化物の総称である。チタン酸( $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ )やチタン酸リチウム( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ )などが挙げられ、吸着剤や触媒、電極材料など様々な分野に応用されている。これらの機能向上のためには粒子をナノサイズ化し、高表面積化することが重要である。

チタン酸化合物は一般に酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )を原料とし、もう一種の元素の元となるようなものと反応させて合成される。しかし、酸化チタンは一般に化学的に安定で反応性が低いため、この反応には高温あるいは高圧の厳しい条件が必要である。さらに、高温・高圧条件下では粒子が成長してしまうため、ナノサイズ化にも適さない。そのため、ナノサイズのチタン酸化合物をより温和な条件下で合成することが必要である。

方針として、原料である酸化チタンに着目し、原料がナノサイズであればナノサイズのチタン酸化合物を、さらに、原料に高い反応性があればそれをより温和な条件下で合成できると考えられる。

本研究室ではこれまでに、そのような高い反応性(高活性)を有する酸化チタンナノ粒子の合成に成功している。酸化チタンは一般にチタンアルコキシドを加水分解・重縮合反応させることで合成されることが多い。本研究室ではこれまでに、この反応時に用いる溶媒の量、水の量、チタンアルコキシドのアルキル基の種類などに着目し、様々な条件で酸化チタンを合成した。その結果、溶媒としてテトラヒドロフラン(THF)を用い、チタンテトライソプロポキシド(TTIP)を加水分解・重縮合することで、得られる酸化チタンがアモルファス構造であり、高表面積化(比表面積 $S_{\text{BET}} = 624 \text{ m}^2/\text{g}$ )、ナノサイズ化(粒子径 3 nm)されることを見出した。

この高表面積アモルファス酸化チタンには従来の酸化チタンより多くのOH結合や $\text{CH}_3$ 結合、 $\text{CH}_2$ 結合が存在していることがわかっており、TTIP由来の未反応基が残っていると考えられる。これらの未反応基の部分は不安定なため、高い反応性を示すと考えられる。よって、チタン酸化合物合成において、この高表面積アモルファス酸化チタンナノ粒子が高活性チタン原料として利用でき、より温和な合成条件でもチタン酸化合物を合成できると期待される。

### 2. 研究の目的

本研究では、高表面積アモルファス酸化チタンを原料として用いて、チタン酸( $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ )ナノチューブとチタン酸リチウム( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ )ナノ粒子の低温合成法と構造制御法を開発することを目的とした。さらに、合成したそれらのチタン酸化合物の $\text{CO}_2$ 吸着能、固体酸触媒能、リチウムイオン電池負極材料としての機能について評価することも目的とした。

### 3. 研究の方法

#### (1) チタン酸ナノチューブとチタン酸リチウムの低温合成

チタン酸ナノチューブの合成には従来法では $120^\circ\text{C}$ 、水熱条件下の高温高圧処理を必要とするが、本研究では、高表面積アモルファス酸化チタンナノ粒子を原料として用いることで、チタン酸ナノチューブの常温常圧合成に初めて成功した。具体的な合成方法としては、まず、高表面積アモルファス酸化チタンナノ粒子を $\text{NaOH}$ 水溶液と攪拌し、チタン酸ナトリウム( $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ )を合成する。次に $\text{HCl}$ で洗浄し、 $\text{Na}^+$ と $\text{H}^+$ をイオン交換することで $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ を得るというものである。なお、全ての工程を常温常圧で行った。

また、チタン酸リチウムの合成には従来法では $800^\circ\text{C}$ 以上の高温処理が必要であるが、原料として高活性アモルファス酸化チタンナノ粒子を用いることで、熱処理温度を $400^\circ\text{C}$ まで下げること成功した。具体的な合成法としては、 $\text{LiOH}$ 水溶液とアモルファス酸化チタンナノ粒子を攪拌し、遠心分離、洗浄の後、 $400^\circ\text{C}$ で焼成するという簡便なものである。

#### (2) アミン修飾チタン酸ナノチューブの $\text{CO}_2$ 吸着能の評価

(1)で常温常圧合成したチタン酸ナノチューブ表面にエチレンジアミンを修飾し、 $\text{CO}_2$ 吸着等温線を測定することで、 $\text{CO}_2$ 吸着能の評価を行った。比較試料には、アミンを修飾するための固体材料としてよく用いられているメソポーラスシリカ(MCM-41)を用いた。

#### (3) チタン酸ナノチューブの固体酸触媒能の評価

チタン酸ナノチューブは表面がプロトンで覆われた構造をしているため、固体酸性を示すと考えられるが、チタン酸ナノチューブを固体酸触媒として用いた報告例は数少ない。そこで、本研究では、(1)で常温常圧合成したチタン酸ナノチューブの固体酸触媒能を、グルコースからフルクトースを経てヒドロキシメチルフルフラール(HMF)を得るバイオマス変換反応を用いて評価した。また、ピリジンをプローブ分子に用いたFTIR測定を行い、酸量を測定した。

#### (4) チタン酸リチウムナノ粒子のリチウムイオン電池としての特性評価

(1)で低温合成したチタン酸リチウムナノ粒子を作用極に、対極に金属リチウムを用い、コインセルを作製して電気化学測定を行った。さまざまなレートで10サイクルずつ充放電を行う

ことで、レート特性とサイクル特性を評価した。

#### 4. 研究成果

##### (1) チタン酸ナノチューブとチタン酸リチウムの低温合成

常温常圧合成法で合成したチタン酸、従来法（120°C，高圧）で合成したチタン酸、いずれもナノチューブ構造をとっていた。画像解析の結果、常温常圧合成法のもは内径約 0.7 nm，外径約 2.5 nm であり、従来法のもは内径約 3.5 nm，外径約 8.0 nm であった。これまで、チタン酸ナノチューブのサイズを大幅に変えることは困難とされてきたが、本研究の常温常圧合成法では上記の通り、初めてチタン酸ナノチューブの大幅なナノサイズ化に成功した。従来法では、水熱合成時にナノシート構造が形成し、それが *b* 軸方向を軸として巻きつくことによってナノチューブ構造が形成されると考えられている。アモルファス酸化チタンを原料とした今回の常温常圧下での合成法でも、同様の構造変化が起きており、原料である酸化チタンナノ粒子の大きさを反映して、より小さいナノチューブが得られたと考えられる。また、その比表面積はそれぞれ、408 m<sup>2</sup>/g（従来法）、735 m<sup>2</sup>/g（常温常圧合成法）であり、高表面積化にも同時に成功したことが分かる。

一方、チタン酸リチウムについては、従来法（800°C）で合成したものは粒子径 200-500 nm であるのに対し、低温合成法（400°C）で合成したものは粒子径約 10 nm であり、ナノサイズ化に成功したといえる。

##### (2) アミン修飾チタン酸ナノチューブの CO<sub>2</sub> 吸着能の評価

現在実用化されている CO<sub>2</sub> 回収法であるアミン溶液を用いた化学吸収法には、アミン溶液による装置の腐食や回収した CO<sub>2</sub> の再生に大きなエネルギーが必要であることなど、課題が残されている。一方で、高い比表面積をもつ多孔質固体材料を用いた物理吸着法はそれらの課題がないため、次の CO<sub>2</sub> 貯蔵回収技術として実用化が進みつつある。これまでに、CO<sub>2</sub> に対する選択性を向上させるため、これらの固体材料にアミン分子を表面修飾する方法が広く研究されている。本研究では、(1) で常温常圧合成したチタン酸ナノチューブが従来法で合成したものより高い表面積を有している点に着目し、それに加えて、アミン分子を表面修飾することで、より高い CO<sub>2</sub> 吸着能を示すのではないかと考えた。

アミン修飾前の試料では、最も比表面積の大きい MCM-41 ( $S_{\text{BET}} = 978 \text{ m}^2/\text{g}$ ) が最も高い CO<sub>2</sub> 吸着能を示したが、アミン修飾後の試料では MCM-41 よりも比表面積の低い常温常圧合成したチタン酸ナノチューブ ( $S_{\text{BET}} = 735 \text{ m}^2/\text{g}$ ) が最も高い吸着能を示した。アミンを表面修飾したチタン酸ナノチューブは、ナノチューブ表面への物理吸着、修飾したアミン分子への化学吸着に加え、アミン分子とチタン酸ナノチューブ表面の OH 基と CO<sub>2</sub> の三者間の比較的弱い吸着によって、高い CO<sub>2</sub> 吸着能を示すことが報告されている。常温常圧合成したチタン酸ナノチューブはその高い比表面積に加え、そのような三者間の弱い結合の効果によって、高い CO<sub>2</sub> 吸着能を示したと考えられる。

##### (3) チタン酸ナノチューブの固体酸触媒能の評価

バイオマスは石油に代わる新たな資源として注目されている。木材などに由来するセルロースを分解して得られるグルコースは様々な化合物に変換可能なバイオマス資源の一つである。中でもグルコースからフルクトースを経て、ヒドロキシメチルフルフラール (HMF) を得る反応は、薬やプラスチックの原料となるフラン化合物を得ることができるため、注目されている反応である。一方で、チタン酸ナノチューブは表面がプロトンで覆われた構造をしているため、固体酸性を示すと考えられるが、チタン酸ナノチューブを固体酸触媒として用いた報告例は数少ない。そこで、本研究では、グルコースから HMF を得るバイオマス変換反応を用いて、チタン酸ナノチューブの固体酸性を評価した。

まず、ピリジンをプローブ分子とした FTIR 測定の結果から、チタン酸ナノチューブには Lewis 酸点と Brønsted 酸点の 2 種類の酸点が存在していることが分かった。また、ピーク面積から酸量を算出すると、常温常圧合成したチタン酸ナノチューブの酸量は従来法で合成したものより Lewis 酸と Brønsted 酸ともに多い結果となった。これは常温常圧合成したチタン酸ナノチューブの高い比表面積に由来すると考えられる。

次に、チタン酸ナノチューブを触媒として用い、120°C，水中で、グルコースから HMF への触媒反応試験を行った。常温常圧合成した試料は従来法で合成した試料よりも高いグルコース転化率・HMF 収率を示した。これは高表面積により酸量が多かったためと考えられる。グルコースからフルクトースへの異性化反応には Lewis 酸触媒が、フルクトースから HMF への脱水反応には Brønsted 酸触媒が有効であるとされている。チタン酸ナノチューブを触媒として用いた場合に HMF が得られたことから、チタン酸ナノチューブには Lewis 酸点と Brønsted 酸点の 2 種類の酸点が存在していることが分かる。

##### (4) チタン酸リチウムナノ粒子のリチウムイオン電池としての特性評価

現在、リチウムイオン電池の負極材料に用いられているグラファイトと比較し、高い安全性・サイクル特性を示す新たな負極材料として注目されているのがチタン酸リチウムである。チタ

ン酸リチウムは表面に金属リチウムが析出しにくい物質とされているため、ショートの危険性がなく、安全性が高い。また、リチウムイオンの挿入によりスピネル型の  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  から岩塩型の  $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  に相転移するが、この2つの相の格子定数がほぼ等しいため、充放電による体積変化が小さく、優れたサイクル特性を示す。しかし、チタン酸リチウムは電気伝導度が低いため、レート特性（高速充放電性能）が低いという課題がある。この解決のためには粒子をナノサイズ化することが重要である。そこで、本研究では、(1)で合成したチタン酸リチウムナノ粒子のリチウムイオン電池負極材料としての性能を評価した。

チタン酸リチウムをリチウムイオン電池に用いた場合の容量には理論値が存在し、その値は  $175 \text{ mAh/g}$  である。従来法で合成した試料、低温合成した試料いずれも70サイクルの充放電後でも初期の容量（約  $175 \text{ mAh/g}$ ）を維持し、高いサイクル特性を示すことが確認できた。さらに、低温合成したチタン酸リチウムナノ粒子は  $10 \text{ C}$  という高速で充放電を行っても従来法で合成した試料より容量の低下が少ない高レート特性を示すことが明らかとなった。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 3件)

(1) Misaki Ota, Yuichiro Hirota, Yoshiaki Uchida, Yasuhiro Sakamoto, Norikazu Nishiyama, "Low Temperature Synthesized  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  Nanotubes with a High  $\text{CO}_2$  Adsorption Property by Amine Modification," *Langmuir*, 34, 6814-6819 (2018). (査読あり)

(2) Misaki Ota, Yuichiro Hirota, Yoshiaki Uchida, Norikazu Nishiyama, " $\text{CO}_2$  Adsorption Property of Amine-Modified Amorphous  $\text{TiO}_2$  Nanoparticles with a High Surface Area," *Colloids and Interfaces*, 2, 25 (2018). (査読あり)

(3) Misaki Ota, Bram Dwijaya, Yuichiro Hirota, Yoshiaki Uchida, Shunsuke Tanaka, Norikazu Nishiyama, "Synthesis of Amorphous  $\text{TiO}_2$  Nanoparticles with a High Surface Area and Their Transformation to  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  Nanoparticles", *Chem. Lett.*, 45, 1285-1287 (2016). (査読あり)

〔学会発表〕(計 9件)

・太田岬, 廣田雄一郎, 内田幸明, 西山憲和, "アミン修飾高表面積アモルファス  $\text{TiO}_2$  の  $\text{CO}_2$  吸着特性", 分離技術会年会 2016.

・Misaki Ota, Yuichiro Hirota, Yoshiaki Uchida, and Norikazu Nishiyama, "Low Temperature Synthesis of Hydrogen Titanate Nanotubes as a Solid Acid Catalyst for 5-(hydroxymethyl)furfural Formation from Glucose", Bandung, Indonesia, STKSR2016 (2016).

・太田岬, 廣田雄一郎, 内田幸明, 西山憲和, "低温合成チタン酸ナノチューブを触媒として用いたグルコースからの HMF 転換反応", 化学工学会第 48 回秋季大会, 徳島 (2016).

・太田岬, 廣田雄一郎, 内田幸明, 西山憲和, "高表面積アモルファス酸化チタンを触媒として用いたグルコースからの HMF 転換反応", 石油学会第 46 回石油・石油化学討論会, 京都 (2016).

・太田岬, 廣田雄一郎, 内田幸明, 西山憲和, "低温合成チタン酸ナノチューブを触媒として用いたグルコースからの HMF 転換反応", 石油学会関西支部第 25 回研究発表会, 京都 (2016).

・太田岬, 廣田雄一郎, 内田幸明, 西山憲和, "高表面積アモルファス酸化チタンを触媒として用いたグルコースからの HMF 転換反応", 化学工学会第 82 年会, 東京 (2017).

・Misaki Ota, Yuichiro Hirota, Yoshiaki Uchida and Norikazu Nishiyama, "Synthesis and Electrochemical Properties of Lithium Titanate Nanoparticles Synthesized from Amorphous Titanium Dioxide Nanoparticles", International Symposium on Novel Energy Nanomaterials, Catalysts and Surfaces for Future Earth, Tokyo, Japan (2017).

・Misaki Ota, Yuichiro Hirota, Yoshiaki Uchida, Norikazu Nishiyama, "Low Temperature Synthesis of Lithium Titanate Nanoparticles for Lithium Ion Batteries", 3rd MRS-id Meeting, Aston Denpasar Hotel and Convention Center, Bali, Indonesia (2018).

・Misaki Ota, Yuichiro Hirota, Yoshiaki Uchida, Norikazu Nishiyama, "Low Temperature Synthesis of Hydrogen Titanate Nanotubes and Their Solid Acidity for Conversion of Glucose into 5-(hydroxymethyl)furfural", The 8th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology, Pacifico Yokohama, Yokohama, Japan, (2018).

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年：  
国内外の別：

取得状況(計 0件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年：  
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1)研究分担者

研究分担者氏名：

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号(8桁)：

### (2)研究協力者

研究協力者氏名：太田 岬

ローマ字氏名：Ota Misaki

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。