

令和 6 年 6 月 10 日現在

機関番号：56101

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2023

課題番号：20K05108

研究課題名（和文）蒸気重合法によるナノポーラスカーボン被覆チタン酸化物ナノ粒子の創製

研究課題名（英文）Creation of Nanoporous Carbon-Coated Titanium Oxide Nanoparticles by Vapor Polymerization

研究代表者

鄭 涛 (zheng, tao)

阿南工業高等専門学校・創造技術工学科・准教授

研究者番号：50737228

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）：リチウムイオン電池の負極材料であるTiO₂およびLi₄Ti₅O₁₂の電気伝導性を向上させるため、材料のナノ構造化、およびカーボン材料との複合化について検討を行った。フルフルリルアルコールを用いた蒸気重合法を用い、ナノ粒子の周りにポーラスカーボン層を被覆した。重合触媒と重合時間によるカーボン被覆量の制御ができた。カーボン被覆により、材料の電気伝導性の向上が確認できた。また、カーボン被覆により、TiO₂の高温においての相転移が抑制され、結晶構造の安定化が確認された。カーボン被覆TiO₂はカーボンによる吸着とTiO₂による光触媒の効果を両方確認でき、吸着と触媒作用のハイブリット化が成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の創造性は、材料の結晶性、粒子径、カーボン被覆層の厚み、細孔径、開孔率が、電池性能にどのようにそれぞれが影響するかを総合して評価し、支配因子と相互作用を明らかにし、構造を最適化にすることである。本研究の成果は様々なカーボン複合材料の合成と構造制御に応用することができ、擬似容量キャパシタ電極用のRuO₂やMnO₂とカーボンの複合材料、金属ナノ粒子担持カーボン複合体の触媒など、新たな機能性カーボン複合材料の開発への波及効果も期待できる。この材料開発が高エネルギー密度・高出力をもつ全固体リチウムイオン電池や次世代キャパシタの発展に大いに貢献できると考えられる。

研究成果の概要（英文）：In order to improve the electrical conductivity of TiO₂ and Li₄Ti₅O₁₂, the anode materials for lithium-ion batteries, nanostructuring of the materials and their compositing with carbon materials were investigated. A vapor polymerization method using furfuryl alcohol was used to coat a porous carbon layer around the nanoparticles. The amount of carbon coating was controlled by the polymerization catalyst and polymerization time. The carbon coating was found to improve the electrical conductivity of the material. The carbon coating also suppressed the phase transition of TiO₂ at high temperatures and stabilized the crystal structure. The carbon-coated TiO₂ showed both adsorption by carbon and photocatalytic effect by TiO₂, and the hybridization of adsorption and catalytic activity was successfully achieved.

研究分野：機能性無機材料

キーワード：カーボン被覆 チタン酸リチウム 酸化チタン リチウムイオン電池 色素増感太陽電池 光触媒

1. 研究開始当初の背景

第一世代の電気二重層キャパシタはエネルギー密度が小さく、小・中型用途に限られているため、高エネルギー密度・高出力をもつ次世代キャパシタの開発が注目されている。理論容量の高いチタン酸化物の TiO_2 , $\text{H}_2\text{Ti}_{12}\text{O}_{25}$ (HTO), $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) などはリチウムイオン電池や次世代キャパシタの負極材料として期待されるが、乏しい電子伝導性が共通の欠点である。この問題を解決するには、チタン酸化物のナノ構造化による量子サイズ効果の増加、カーボン被覆による電子伝導性の向上が有効である。最近の研究により、チタン酸化物とカーボンナノチューブ、グラフェン等の複合により、電気的性能が向上したことが分かった。しかし、こうした研究はグラフェンなどによる界面電荷移動の促進に注目し、カーボンの複合化によるチタン酸化物粒子の表面・内部の構造変化およびイオン拡散の変化について議論されてこなかった。また、チタン酸化物粒子の構造およびカーボンの構造についてそれぞれ議論する研究が行われているが、最適な複合体の粒子径・粒子構造および最適なカーボン担持量が存在するのか、は不明であった。

2. 研究の目的

本研究では、カーボン被覆チタン酸化物の粒子径およびカーボン層の厚み・細孔構造を精密に制御する手法を確立することと、チタン酸化物の粒子径・結晶構造およびカーボン被覆量の最適化を行うことを目的とした。高活性・高表面積をもつアモルファス酸化チタンを出発物質とし、電極材料用ナノポーラスカーボン被覆チタン酸化物ナノ粒子 C@TiO_2 , C@LTO を作製し、独自の蒸気重合法によるナノポーラスカーボン被覆膜の構造制御および TiO_2 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ のナノ粒子化が本研究の核となった。また、得られたナノポーラスカーボン/ナノチタン酸化物複合体電極の電気化学的性能を検討することで、複合体の合成手法・合成条件の確立と電極材料の粒子径、カーボン被覆量などの最適化を目指した。

3. 研究の方法

(1) 蒸気重合法によるカーボン被覆層の構造制御

テトラヒドロフラン(THF)とチタン(IV)テトライソプロポキシド(TTIP)を水と反応させ、高表面積のアモルファス TiO_2 ナノ粒子を合成した。このアモルファス TiO_2 を原料に TiO_2 結晶と $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 結晶を合成した。得られたチタン酸化物を界面活性剤と重合触媒の含む前駆溶液に浸し、蒸気合成法を用い、フルフリルアルコール (FA) 蒸気と接触させながら重合反応を進め、さらに炭化を行い、複合体の C@TiO_2 , C@LTO を作製した。FAまたは重合触媒の量、反応温度、反応時間を変えることで、カーボン層の厚みを精密に制御した。

(2) C@TiO_2 , C@LTO の構造と電気化学的性能との相関の解明

質量分析および窒素吸着測定によって、カーボンの被覆量・細孔構造を確認した。材料の結晶性の同定はX線回折測定を用いた。SEM、TEM観察より、粒子のサイズおよびカーボンの被覆状態を評価した。また、 C@TiO_2 を電極材料に用い、色素増感太陽電池の電池セルを作製し、変換効率などの電池特性を評価した。材料の粒子径・結晶構造・細孔構造および被覆カーボン層の厚み・比表面積などの構造と電極性能との相関について検討を行った。

4. 研究成果

(1) 蒸気重合法によるカーボン被覆酸化チタン C@TiO₂ の作製および性能評価

カーボン被覆する場合、800℃での炭化が必要であるため、高温炭化による粒子の凝集が予想されたが、作製した TiO₂ および C@TiO₂ の FE-SEM 像より、粒子径が両方とも 30~50 nm であり、粒子の凝集および粒径の増大が見られなかった。被覆されたカーボンが粒子の凝集を抑制したと考えられる。

図1に示すカーボン被覆試料の TG-DTA 測定結果より、1 h 重合 (C@TiO₂-600-1h) および 2 h 重合 (C@TiO₂-600-2h) の場合、TiO₂ に被覆しているカーボン量はそれぞれ 7 wt%、14 wt% であることが分かった。蒸気重合の時間を変化させることで、カーボン被覆量を制御することに成功した。

また、高温炭化による TiO₂ のアナターゼからルチルまでの相転移が予測されたが、XRD 測定結果より、高温炭化による相転移が発生しなかったことが分かった。高温炭化による結晶構造のルチル相への相転移は抑制され、カーボン被覆により結晶構造の安定化を図ることができたと考える。

試料の触媒性能を評価するため、メチレンブルー水溶液を用い、ハロゲンランプによる照射実験を行った。カーボン被覆前後の TiO₂ の光触媒性能を評価した結果、触媒性能に変化がなかったが、吸着性能がカーボン被覆後と被覆なしと比較すると、30 倍ほど向上したことが分かった。これは被覆されたカーボンが多孔質であるため、メチレンブルーへの吸着性が向上したと考えられる。

この吸着性及び触媒性能を活かすため、C@TiO₂ を電極に用いた色素増感太陽電池 (DSSC) を組み立て、電池性能を評価した。蒸気重合の時間を 40, 50, 60 min に変化した C@TiO₂ 試料を電極に用いた DSSC セルの I-V 特性を測定した結果を図2に示す。50 min 重合の試料に最も高い短絡電流 I_{sc} (3.92 mA/cm²) および変換効率 η (6.88 %) が得られた。短絡電流 I_{sc} の向上は、一般的に結晶構造および粒子の高分散性・高表面積に起因し、変換効率 η の向上は電極の表面積の向上およびそれに伴う色素吸着量の増加によるものであると考えられる。本研究で作製したカーボン被覆 TiO₂ の粒子径が小さいため、比表面積が高くなる。また、カーボンによる色素溶液への吸着性も高いため、高い電池性能が得られたと考えられる。また、図2より、電池性能を向上させるため、適切なカーボン被覆量が重要だと考えられる。被覆量が少ないと、TiO₂ がルチル相に相転移し、触媒性能が低下する。一方、被覆量が多いと、光が TiO₂ 粒子に届きにくくなり変換効率が低下する。

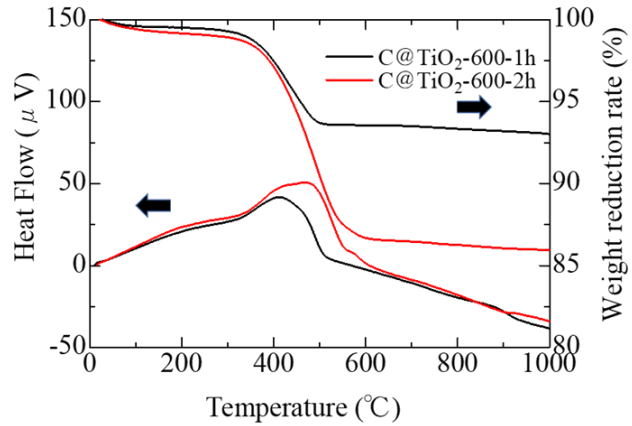


図1. 各試料の TG-DTA 測定結果

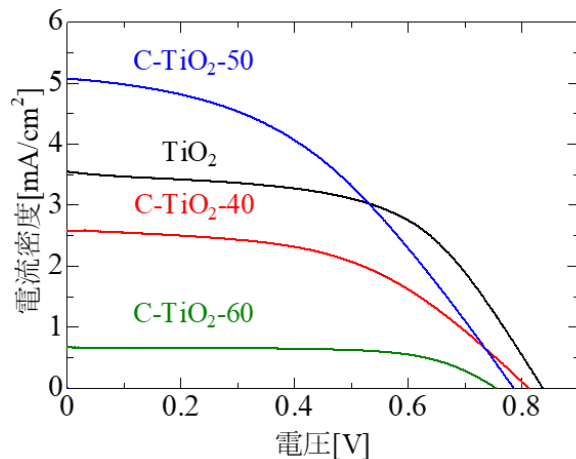


図2. 各 DSSC セルの I-V 曲線

(2) カーボン被覆チタン酸リチウム C@LTO の作製

アモルファス TiO_2 と LiOH を 2:1 の質量比でアモルファス $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_1$ (a-LTO) を作製した。この a-LTO を 600°C で焼成を行い、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 結晶 600-LTO を作製した。本研究では、LTO の結晶化およびカーボン被覆を 1 step で作製する C@a-LTO と、a-LTO を結晶化させ、その後カーボン被覆する 2 step で作製する C@600-LTO を比較し、試料の結晶性およびカーボン被覆量について検討を行った。図 3 に示す XRD 測定結果より、カーボン被覆の 2 つの試料とも、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の回折ピークが見られ、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の結晶構造が確認できた。カーボン被覆前の a-LTO と 600-LTO と比べ、結晶性が向上したことが分かった。また、C@a-LTO と C@600-LTO を比較すると、2step で作製した C@600-LTO の回折ピークの強度が強く、1step で作製した C@a-LTO より結晶性が良いことが分かった。

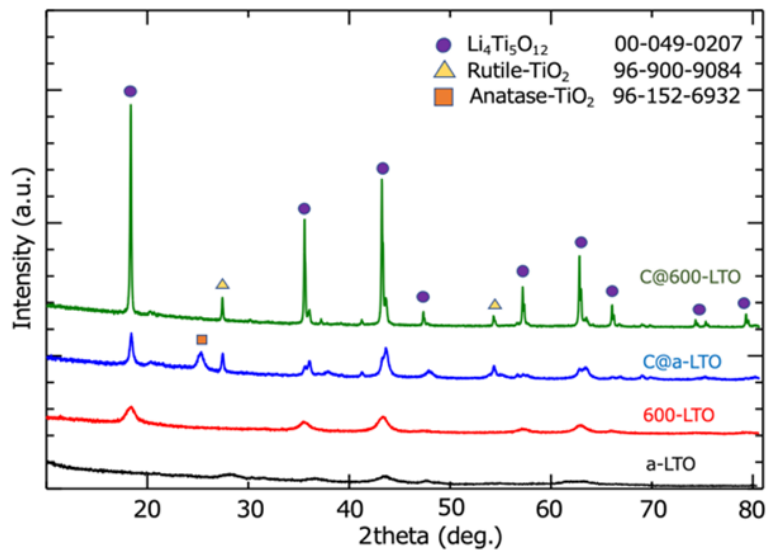


図 3. 各試料の X 線回折パターン

C@a-LTO と C@600-LTO の TG-DTA 測定結果より、1 step 合成で得られた C@a-LTO はカーボン被覆量が約 30 wt%、2 step 合成で得られた C@600-LTO はカーボン被覆量が約 8 wt%であったことが分かった。カーボン被覆量が多すぎると、電極材料に用いた際の Li^+ の移動が阻害される可能性があるため、2 step 合成法で作製したカーボン被覆試料がより高い性能が得られると考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Tao Zheng, Haixia Zhao, Kouji Nishimoto, Tomoya Konishi, Masaru Kamano, Yoshihiro Okumoto, Norikazu Nishiyama, Tian Xie	4. 巻 221120
2. 論文標題 Synthesis and Evaluation of Bamboo-Based Activated Carbon as an Electrode Material for Electric Double Layer Capacitor	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 International Journal of Electrochemical Science	6. 最初と最後の頁 1~10
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.20964/2022.11.13	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する
1. 著者名 Kamano Masaru, Hironaka Kosuke, Kawakami Yuji, Kozai Takanori, Fujihara Takeshi, Zheng Tao, Konishi Tomoya	4. 巻 142
2. 論文標題 Parasteatoda tepidariorum Phototaxis to LED Illumination	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 IEEJ Transactions on Fundamentals and Materials	6. 最初と最後の頁 426~430
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1541/ieejfms.142.426	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Zhu Y., Miyake K., Shu Y., Moroto K., Hirota Y., Uchida Y., Tanaka S., Zheng T., Katayama M., Inada Y., Morall?n E., Cazoria-Amor?s D., Kong C.Y., Nishiyama N.	4. 巻 20
2. 論文標題 Single atomic Co coordinated with N in microporous carbon for oxygen reduction reaction obtained from Co/2-methylimidazole anchored to Y zeolite as a template	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Materials Today Chemistry	6. 最初と最後の頁 100410~100410
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.mtchem.2020.100410	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 大原 空, 鄭 涛, 香西 貴典, 釜野 勝, 小西 智也	4. 巻 1
2. 論文標題 色素増感太陽電池電極用TiO2ナノ粒子の作製および性能評価	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 LED 総合フォーラム2022 in 徳島論文集	6. 最初と最後の頁 223~224
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Y. Toyama, K. Miyake, Y. Shu, K. Moroto, J. Ma, T. Zheng, S. Tanaka, N. Nishiyama, C. Fukuhara, C.Y. Kong	4. 巻 17
2. 論文標題 Solvent-free synthesis of Fe/N doped hierarchal porous carbon as an ideal electrocatalyst for oxygen reduction reaction	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Materials Today Energy	6. 最初と最後の頁 100444
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.mtener	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 近藤 涉, 廣中 厚祐, 香西 貴典, 藤原 健志, 小西 智也, 釜野 勝, 鄭 涛	4. 巻 1
2. 論文標題 気重合法によるナノポーラスカーボン被覆TiO ₂ の作製と評価	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 LED総合フォーラム2021 in 徳島論文集	6. 最初と最後の頁 221-222
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 橋本 渉太郎, 小西 智也, 釜野 勝, 香西 貴典, 藤原 健志, 鄭 涛	4. 巻 1
2. 論文標題 色素増感太陽電池用カーボン被覆TiO ₂ ナノ粒子の作製及び性能評価	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 次世代光フォーラム2024	6. 最初と最後の頁 137-140
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 岡田鈴菜, 香西貴典, 釜野勝, 小西智也, 藤原健志, 鄭涛
2. 発表標題 色素増感太陽電池電極用のTiO ₂ ナノ粒子の作製および性能評価
3. 学会等名 第25回化学工学会学生発表会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 田中陽菜子, 香西貴典, 釜野勝, 小西智也, 鄭涛
2. 発表標題 ナノポーラスカーボン被覆TiO ₂ の作製および触媒性能評価
3. 学会等名 第25回化学工学会学生発表会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 桑村 琉以, 香西 貴典, 小西 智也, 釜野 勝, 鄭 涛
2. 発表標題 カーボン被覆チタン酸リチウムナノ粒子の作製
3. 学会等名 第24回化学工学会学生発表会予稿
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 大原 空, 鄭 涛, 香西 貴典, 釜野 勝, 小西 智也
2. 発表標題 色素増感太陽電池電極用TiO ₂ ナノ粒子の作製および性能評価
3. 学会等名 LED 総合フォーラム2022 in 徳島
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 森吉英里子, 廣中 厚祐, 香西 貴典, 藤原 健志, 小西 智也, 鄭 涛, 釜野 勝,
2. 発表標題 リチウムイオン電池用Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ 負極の作製
3. 学会等名 第23回化学工学会学生発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 近藤 涉, 廣中 厚祐, 香西 貴典, 藤原 健志, 小西 智也, 釜野 勝, 鄭 涛
2. 発表標題 気重合法によるナノポーラスカーボン被覆TiO ₂ の作製と評価
3. 学会等名 第23回化学工学会学生発表
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 鶴羽美咲, 小西智也, 鄭涛
2. 発表標題 Na ₄ Ti ₅ O ₁₂ ナノ粒子の作製
3. 学会等名 第26回化学工学会学生発表
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 橋本 渉太郎, 釜野 勝, 小西 智也, 鄭涛
2. 発表標題 色素増感太陽電池用カーボン被覆TiO ₂ ナノ粒子の作製及び性
3. 学会等名 第26回化学工学会学生発表
4. 発表年 2024年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	西山 憲和 (nishiyama norikazu) (10283730)	大阪大学・大学院基礎工学研究科・教授 (14401)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------