

「スズ・チタン酸塩」に関する研究
Study on Stannates and Titanates

2003

独立行政法人物質・材料研究機構

物質研究所研究報告書第10号

AML/NIMS Reports No. 10

目次

1. 研究概要及び構成	1
1.2 研究概要	1
1.3 研究構成員	2
1.4 執筆分担	3
2. ソフト化学合成	4
2.1 はじめに	4
2.2 酸化マンガンナノシートの創製	4
2.2.1 層状マンガン酸化物の合成	4
2.2.2 剥離反応プロセスの解析	5
2.2.3 ナノシートのキャラクタリゼーション	6
2.3 再凝集反応を利用した材料合成	6
2.3.1 剥離・再凝集と層間架橋	6
2.3.2 層状リチウムマンガン酸化物の合成	7
2.4 ナノシートの自己組織化累積	8
2.4.1 酸化チタンナノシートの人工積層	8
2.4.2 無機膜への変換	10
2.4.3 ナノシートを用いたヘテロ積層	10
2.4.4 コア・シェル粒子、中空シェルの合成	11
2.5 おわりに	13
2.6 文献	13
3. 光触媒	15
3.1 はじめに	15
3.2 層状ペロブスカイトの高機能化と水分解光触媒	15
3.2.1 白金担持ナノシートの調整	15
3.2.2 白金担持ナノシートの再積層	17
3.2.3 再積層体の光触媒特性	18
3.2.4 剥離-再積層法による水の全分解光触媒の調整	19
3.3 ホーランダイト光触媒	21
3.3.1 ホーランダイト光触媒の特徴	21
3.3.2 光照射による超親水性	22
3.4 文献	23
4. 固体イオニクスと電池	24
4.1 はじめに	24

4. 2	一次元イオン導電体のイオン間相互作用とダイナミクス	24
4. 2. 1	計算方法	24
4. 2. 2	Kイオンの平均分布	25
4. 2. 3	静的構造因子	25
4. 2. 4	誘電関数	26
4. 2. 5	まとめ	27
4. 3	リチウム二次電池	28
4. 3. 1	全固体型リチウム二次電池	28
4. 3. 2	リチウムイオン伝導性硫化物ガラスと炭素電極との適合性	28
4. 3. 3	炭素負極全固体型リチウム二次電池	30
4. 4	固体電解質と新電極活物質	30
4. 4. 1	塩化物スピネルとリチウム脱離	30
4. 4. 2	電極活性を有する鉄微粒子	31
4. 5	文献	32
5.	関連研究	34
5. 1	水素結合性分子結晶の圧力誘起構造変化に関する研究	34
5. 1. 1	水素化ホウ素の高圧挙動	34
5. 1. 2	水素化ベリリウムの高圧挙動	34
5. 1. 3	まとめ	34
5. 2	新規な層状複合結晶の構造	35
5. 2. 1	超空間群解析	35
5. 2. 2	まとめ	37
5. 3	リチウムハフニウム硫化物の合成と電気化学	37
5. 3. 1	合成と結晶構造	37
5. 3. 2	電気化学的リチウム挿入	38
5. 4	文献	38
6.	今後の展望	40
7.	研究成果一覧	41
7. 1	オリジナル	41
7. 2	プロシーディング	44
7. 2	レビュー	44
7. 3	特許	45
7. 4	受賞・表彰等	47
7. 5	プレス発表等	47

Research on Stannates and Titanates

Outline of the Research

It is expected that photocatalysts can realize a production of hydrogen as a clean energy source and a removal of hazardous chemicals in an environmentally low-loading manner. In this research, we have done basic research on the development of a soft chemical method to put cocatalyst onto photocatalyst and to produce a new layered structure in order to enhance a hydrogen emission rate. As for the photocatalytic cleaning of hazardous materials, we have tried to know it better basic photocatalytic properties of hollandite-type photocatalyst which is expected to have an excellent ability of "selectivity".

It is a very important issue to make a solar cell as a clean energy source much higher in quality and much cheaper in price. A key point to low price is to invest it with a storage function of electric energy in some way. One of possible choices is to combine it with a lithium secondary battery with high capacity which has not been realized yet. The development of new materials should be done to enhance an energy capacity of lithium secondary batteries, and in addition we have to make an issue of safety sure. We believed that an all solid state lithium battery gave a drastic solution to us. In this research, therefore, our focus has been placed on analysis of basic problems for its realization.

Soft chemical reaction techniques are not so

mature yet that they can be easily applied to any general objects. In this research, therefore, we have tried expanding a field of those reactions and applying them to preparation of materials, while we have promoted a better understanding about various soft chemical phenomena.

The research results are described in Chapters 2 to 5 and outlined in the following.

Chapter 2 is spent to describe things about soft chemistry; the synthesis and characterization of MnO_2 nanosheets, the designed preparation and characterization of flocculated materials in an inorganic/inorganic or inorganic/organic manner, and the synthesis of some useful materials by soft chemical processing.

In Chapter 3, we describe the designing, synthesis and characterization of photocatalysts using nanosheets of layered perovskite. In addition, brief descriptions are given about photo-hydrophilicity and some photocatalytic properties of hollandite-type photocatalyst.

In Chapter 4, we describe ion interaction and ion dynamics in one-dimensional system of the hollandite-type. The latter half of this chapter is spent to outline the results about basic research on all solid state lithium secondary batteries.

Chapter 5 is spent to describe miscellaneous findings derived in connection with this group research.

第1章 研究概要及び構成

1.1 はじめに

環境問題の解決には様々な局面での努力が必要である。環境浄化や環境保全システムを構成する素材の研究もその一つである。また、環境汚染は多様であるとともに、次々と新たな問題が生じている。これらに適切に対処するためには、浄化や保全に関わる手法やシステムの絶え間ない進歩が不可欠であり、必然的に新たな素材の開発も重要な課題となる。

本グループ研究はセラミックスの多様な機能や特性を環境浄化や保全に活用するため、新たな素材の探索・創製、基礎属性の評価・解析及び環境浄化等に関わる諸機能・諸特性の評価、解析等に関する研究を、応用への基盤的努力の一環として行った。

具体的には、スズ・チタン酸塩系の物質を中心に、微量有害化学物質の分解・浄化に関わる新規な光触媒材料の開発や高容量小型リチウム二次電池の実現に関わる素材開発や諸々の基盤的電気化学特性の解明に関する研究を行うとともに、これら諸材料の探索・創製及び高機能化のためにソフト化学反応手法の活用とその高度化に向けた研究を行ってきた。本報告書では、その成果を概説する。

なお、この基礎研究に連動して、より応用に近い分野を研究するため、幾つかのプロジェクトを並列して実施した。それらはまだ継続中であるが、参考のためにそれらの名称を紹介しておく。平成12年4月より「有害化学物質除去用光触媒の探索・創製に関する研究」を開始した。平成11年4月には、「コンビナトリアル材料創製」の一環として「コンビナトリアル湿式・乾式合成手法：新機能電極活物質の開発」を、また平成13年4月には、「ナノスケール環境・エネルギー物質の創製」に関するプロジェクトの一翼を担い、ソフト

化学反応手法による光充電型太陽電池の開発に関する研究を開始した。

1.2 研究概要

光触媒は、太陽光等を利用して環境低負荷にクリーンエネルギー源としての水素の創製や有害化学物質の浄化を実現できる材料として期待されている。本研究では、水素発生効率の高性能化等を目指し、ソフト化学的手法による光触媒助剤担持法の開発や新規層状構造の構築に関する基礎研究を行った。また後者については、汚染の多様な実情を踏まえ、光触媒材料の多様化を図る視点から選択性光触媒機能に焦点を当て一部のホーランドライト型化合物の光触媒特性の解明に努めてきた。

クリーンエネルギー源として太陽電池の高性能化・低廉化は重要な課題である。低廉化の有効な決め手は蓄電機能の付与である。そのための選択肢の一つは高容量リチウム二次電池との組み合わせである。リチウム二次電池の高容量化には、新たな素材の開発や安全性の確保が克服すべき課題である。本研究では、その抜本的解決策として全固体化リチウム二次電池の実現に向けた基礎的問題の解明に焦点をあてた。

ソフト化学反応は、現状ではまだ一般的な対象に平易に利用できるものではない。そこで本研究では、反応技術の多様化や高度化を図り、基盤となる多様な事象に対する理解を深めつつ、それらの手法を材料設計的視点から具体的な物質・材料合成に活用する研究を展開した。

以上、本研究ではセラミックス材料の環境浄化や保全に関わる機能についての基礎研究を、ソフト化学手法の応用とその高度化の研

究を含め、多面的に扱ってきたが、紙面の制約もあるので本報告書では斬新な成果を中心に概説する。詳細については各章の末尾に掲載した文献を参照していただきたい。以下に各章の概要を紹介する。

第2章では、ソフト化学反応手法に関わる易剥離性ホスト材料の探索と剥離コロイドの多様化、剥離微粒子特性の精査、剥離コロイドを原料とした無機・有機あるいは無機・有機再凝集物質の設計的合成や評価などとともに、当該反応手法を用いた幾つかの具体的機能材料の合成について記述する。

第3章では、ソフト化学反応による光触媒材料の設計的合成とその特性評価について記述するとともに、光照射による超親水性の発現などホーランド型光触媒材料の基礎属性について記述する。

第4章では、一次元構造中におけるイオン間相互作用やイオンダイナミクス、及び固体電解質を用いた場合の黒鉛負極の安定化に関する要素研究、新規高容量負極活物質や高電圧系正極活物質等の探索と特性評価などについて概説する。

第5章では、関連研究として水素結合性分子結晶における圧力誘起相転移、超空間群を活用した複雑結晶構造の解析、及びリチウムハフニウム硫化物の合成と電気化学特性について概説する。なお第6章には今後の展望を、第7章には成果リストを記した。

1.3 研究構成員

研究構成員は以下の通りである。

平成11年4月グループ発足

総合研究官

渡辺 遵 (平成11年4月～同13年3月)

主任研究官

佐々木高義 (平成11年4月～同13年3月)

道上勇一 (平成11年4月～同13年3月)

中野智志 (平成11年4月～同13年3月)
研究員

海老名保男 (平成11年4月～同13年3月)
平成13年4月に独立行政法人物質・材料研究機構発足、本改組後スズ・チタン酸塩グループは当該研究機構物質研究所の下に引き継がれた。独立行政法人化後、さらに平成13年10月及び同14年4月に機構の内部組織改革が行われ、これらに伴い所属研究員の役職も以下の通り変更があった。

渡辺：物質研究所長及び主幹研究員併任平成13年4月～同14年3月、同14年4月～同15年3月当該研究所長及びディレクター併任

佐々木：平成13年4月～同14年3月主任研究員、同14年4月～同15年3月主席研究員

道上：平成13年4月～同14年3月主任研究員、同14年4月～同15年3月主幹研究員

中野：平成13年4月～同15年3月主任研究員

海老名：平成13年4月～同15年3月研究員

なお、平成14年4月に、新たなグループ構成員として高田和典主幹研究員、及び和田弘昭主席研究員が加わった。

客員研究官

堂免一成 (平成11年4月～同15年3月)

宮本 明 (平成11年4月～同15年3月)

芳賀正明 (平成11年4月～同15年3月)

客員研究官は独法化に伴い、平成13年4月より客員研究員に名称変更となった。

重点支援研究協力員

鈴木 潤 (株) 化研

(平成11年4月～同13年3月)

小林英壽郎（（株）化研）
（平成14年4月～同14年12月）
田中智博（（株）大塚化学）
（平成13年1月～同15年3月）

外来研究員等

①連携大学院生（東京理科大学大学院）

藤本憲次郎¹⁾

（平成11年4月～同13年3月）

手束英樹¹⁾（平成11年4月～同12年3月）

大桃義智¹⁾（平成11年4月～同13年3月）

在原慶太¹⁾（平成13年4月～同15年3月）

福田勝利²⁾（平成13年4月～同15年3月）

1) 理工学研究科工業化学専攻

2) 理学部理学研究科化学専攻

②特別研究員

近藤繁雄（平成11年4月～同15年3月）

高田和典（平成11年7月～同14年3月）

梶山亮尚（平成11年7月～同14年3月）

稲田太郎（平成11年7月～同14年3月）

高口 勝（平成11年8月～同13年3月）

佐々木秀樹（平成13年4月～同14年3月）

柳瀬郁夫（平成11年4月～同12年12月）

藤本憲次郎（平成12年2月～同15年3月）

原田 賢（平成12年4月～同15年3月）

中島啓光（平成14年4月～同15年3月）

粟津賢二（平成13年5月～同15年3月）

王 連洲（平成13年7月～同15年3月）

王 忠勝（平成13年9月～同15年3月）

太田鳴海（平成14年4月～同15年3月）

坂井伸行（平成14年4月～同15年3月）

1.4 執筆分担

本報告書の内容は、研究構成員の項に記した内外の研究協力者の寄与からなるが、執筆は以下の通りグループ研究者が分担した。

第1章渡辺、第2章佐々木、第3章海老名、渡辺、第4章渡辺、道上、高田、第5章中野、道上、和田、第6章、7章渡辺。

第2章 ソフト化学合成

2.1 はじめに

層状ホスト化合物を単層剥離して得られる2次元結晶である「ナノシート」は厚さが1 nm前後であるのに対して横サイズは通常 μm レンジであり非常に高い異方性を有する。さらにシート内で構成原子が秩序配列した単結晶であること、液媒体中に分散したコロイドにできること、ナノサイズ効果に由来する特異な物性を示すことなど多くの特徴を具備しており、ナノチューブ、ナノ粒子などと並ぶナノスケール物質の一つとして高い注目を集めている。一方このようなナノシートはソフト化学合成の観点からも非常に魅力的であり、低温化学反応プロセッシングを駆使してナノシートを様々な凝集もしくは集積化することにより、ナノシートを構築ブロックとした新しいナノ構造材料の創製が行われている¹⁻³⁾。

我々はこれまでに層状チタン酸化物や層状ペロブスカイトを単層剥離して酸化チタンおよび酸化ニオブ系ナノシートの合成を行うとともに、これを出発原料として活用した機能性材料のソフト化学合成を報告してきた。本研究では新たな機能性酸化物ナノシートの創製を目指して層状マンガン酸化物の単層剥離を検討するとともに、得られた酸化マンガンナノシートと上述の酸化物ナノシートを用いて様々なナノ組織体の創製を試みた。

2.2 酸化マンガンナノシートの創製

2.2.1 層状マンガン酸化物の合成⁴⁾

本研究で剥離ナノシート化の対象としたのは図 2.1 に示した層状構造を有する $\alpha\text{-NaMnO}_2$ 、 $\text{K}_{0.45}\text{MnO}_2$ である。中心位置をMnが占有する八面体が2次元方向に稜共有で連鎖してホスト層を形成し、その間にアルカリ金属イオンが挟まれた結晶構造を有する。 $\alpha\text{-NaMnO}_2$ は Na_2CO_3 と

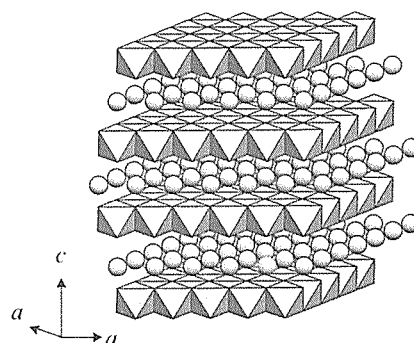


Fig.2.1 Crystal Structure of a layered manganese oxide

Mn_2O_3 を原料とし化学量論比に混合し、Ar気流中で 1000°C で20時間焼成することにより、一方 $\text{K}_{0.45}\text{MnO}_2$ は K_2CO_3 と Mn_2O_3 を O_2 気流中、 800°C で焼成して合成した。得られた試料の粉末X線回折データは既報⁵⁾のデータとよく一致して目的相が得られたことが確認された(図 2.2)。

これらの化合物の剥離は①酸処理によるアルカリ金属イオンの抽出、②得られた水素型物質への嵩高いゲストの導入という2段階プロセ

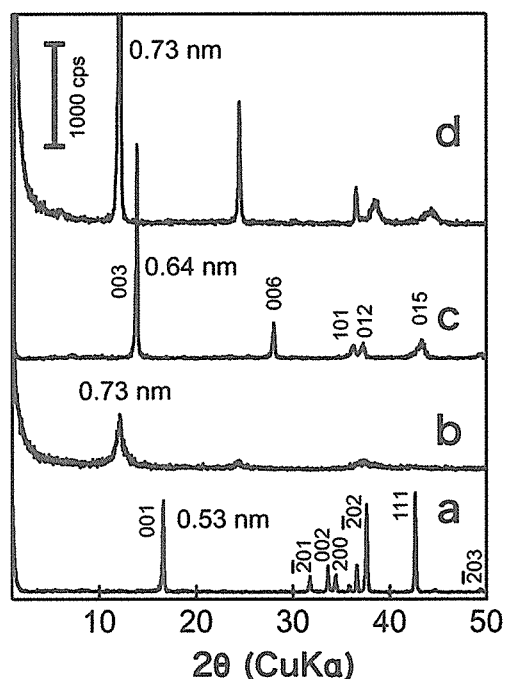


Fig. 2.2 XRD patterns for layered manganese oxide. (a) $\alpha\text{-NaMnO}_2$, (b) its acid-exchanged sample, (c) $\text{K}_{0.55}\text{MnO}_2$, (d) its acid-exchanged material

スにより試みた。酸処理は 0.01 ~ 1 規定の塩酸を用い、100 cm³ g⁻¹ の固液比で接触させ、24 時間毎に酸水溶液を入れ換えた。化学分析の結果、 α -NaMnO₂ は 3~5 回、K_{0.45}MnO₂ では 10 回処理を繰り返すことでアルカリ金属イオンのほとんど全てを抽出できた。また図 2 に示すように結晶性の低下が特に α -NaMnO₂ では認められるが、層状構造は基本的に保持され、いずれも層間距離は 0.72 ~ 0.73 nm を示した。さらに酸処理生成物の Mn 価数をシュウ酸滴定法により調べ、+3.73 ~ 3.86 の値が得られ、酸処理前に比べて酸化が進むことが明らかになった。

以上のデータを総合するとアルカリ金属イオン抽出反応はイオン交換（下記 1 式）と Mn の不均化溶解を伴うレドックス反応（2 式）により進行すると考えられる。

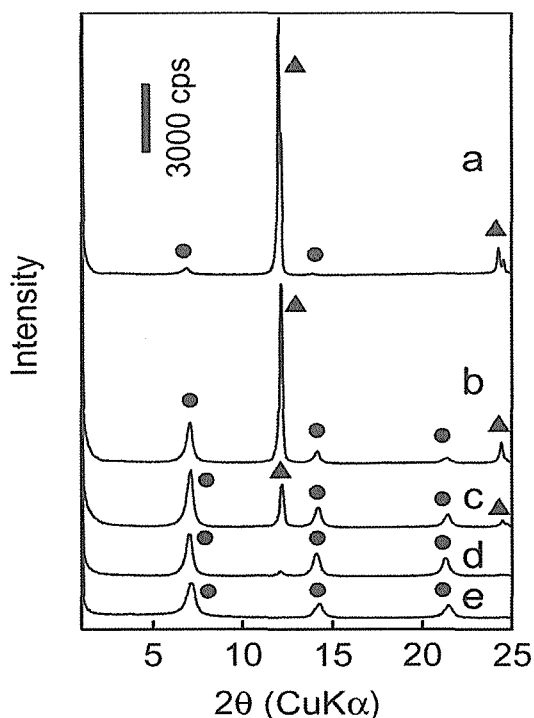
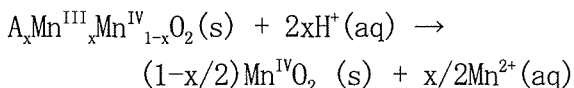
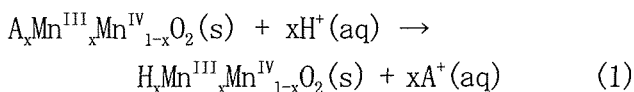
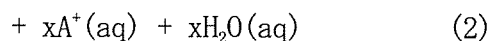


Fig. 2.3 XRD data for a solid centrifuged from an aqueous mixture of $H_{0.13}MnO_2 \cdot 0.7H_2O$ and TBAOH. The molar ratio of TBA^+/H^+ is (a) 0.1, (b) 0.3, (c) 0.5, (d) 1, and (e) 2. Triangles and circles denote the basal reflections from $H_{0.13}MnO_2 \cdot 0.7H_2O$ (0.73 nm) and the TBA intercalated phase (1.25 nm).



このような競争的反応はスピネル相に代表されるマンガン酸化物で広く起こることが報告されている⁶⁾。本系では酸濃度が高くなるほどレドックスによるアルカリ金属イオンの脱離が優先的に起こる傾向が見られた。

2.2.2 剥離反応プロセスの解析⁷⁾

剥離反応の検討は K_{0.45}MnO₂ から誘導された水素型物質 $H_{0.13}MnO_2 \cdot 0.7H_2O$ を用い、その 1 g を様々な濃度のテトラブチルアンモニウム（以下 TBA）ヒドリド水溶液 250 cm³ 中で 10 日間振盪することにより行った。振盪の結果、溶液はコロイド状に変化し剥離の兆候が見られた。この際の変化を詳しく追跡するために、溶液を遠心分離し得られる沈降物を X 線回折法により調べた（図 2.3, 2.4）。TBA イオン濃度が低い領域では未反応相の面間隔 0.72 nm を示す底辺反射系列に加えて、1.25 nm を与える相の生成が見られる。これは TBA が層間に取り込まれて生

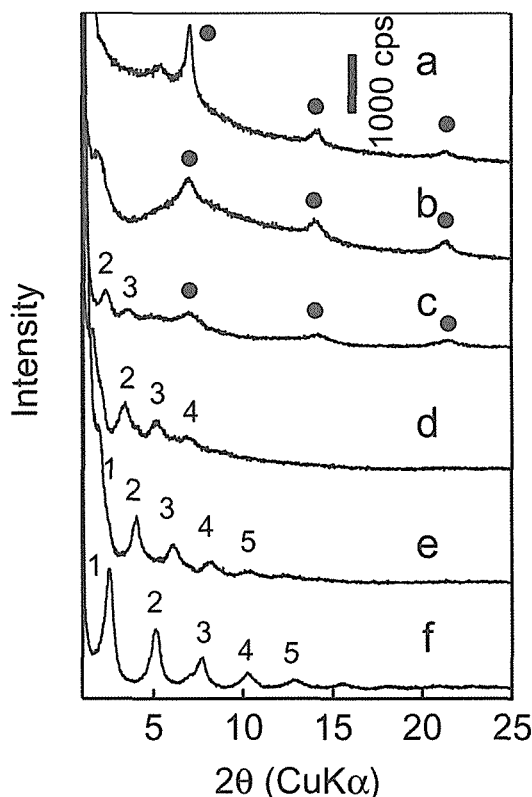


Fig. 2.4 XRD data for a colloidal aggregate centrifuged from an aqueous mixture of $H_{0.13}MnO_2 \cdot 0.7H_2O$ and TBAOH. The molar ratio of TBA^+/H^+ is (a) 5, (b) 10, (c) 25, (d) 50, (e) 70, and (f) 100. Numerals next to the peaks represent the order of basal reflections due to osmotic swelling.

成した相である。一方大過剰域では 3.5 nm 以上に広がったことを示す反射系列が出現し、濃度の低下とともに層間距離がさらに大きく拡大した。これはスメクタイト粘土鉱物、層状チタン酸化物について知られているオスモティック膨潤と呼ばれる一種のコロイド状態であり^{8,9)}、電解質溶液が層間に侵入して電荷的中性を保った状態であると理解される。中濃度域では上記の両方の回折プロファイルに加えて、ベースラインの特徴的な高まりが見られる。この広幅な回折現象を与える成分は遠心分離速度の調整により、層間化合物相もしくはオスモティック膨潤相から単離することができる。この特徴的なパターンは元のマンガン酸化物を構成するホスト層 1 枚が X 線を反射すると仮定した場合の計算プロファイル (詳細は原報⁷⁾を参照) とよく一致し、この状態では規則的な積層状態が失われ、層 1 枚への剥離を示している。以上のデータを総合して $H_{0.13}MnO_2 \cdot 0.7H_2O$ と TBAOH の反応プロセスを図 2.5 のようにまとめることができる。

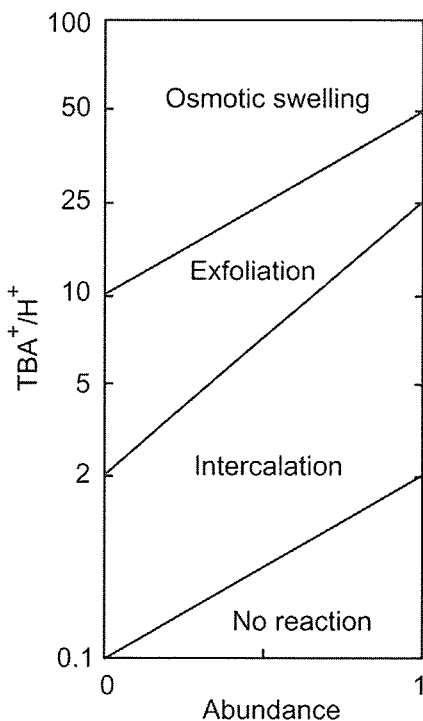


Fig. 2.5 Reaction diagram for a system of $H_{0.13}MnO_2 \cdot 0.7H_2O$ and TBAOH.

2.2.3 ナノシートのキャラクターゼーション

得られた単層剥離コロイド溶液を基板上で乾燥させ、原子間力顕微鏡で観察すると、横サイズ数百 nm の薄板状の物体が見られ、高さプロファイルから平均厚さ 0.77 nm と求められ単層が生成していることが確認できた。

また酸化マンガンナノシートは 380 nm 付近に極大 (モル吸光係数 $1.13 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$) を持つブロードな光吸収を示した。剥離前の粉体試料の拡散反射スペクトルとは測定法の違いから定量的な比較は困難であるが、大きな違いが見られ剥離ナノシート化の影響と考えられる。

2.3 再凝集反応を利用した材料合成

2.3.1 剥離・再凝集と層間架橋

層状物質の単層剥離により層状化合物の基本構成単位である 2 次元結晶子 (ナノシート) が分散した一種のゾル溶液が得られる。このコロイド状態は完全に安定なものではなく、電解質の添加、pH の変化によりナノシートは再凝集して層状構造を回復し沈殿物に変化する。この反応を利用することにより、通常の方法では導入できないゲスト種を無機層の間に取り込ませたナノコンポジットが合成できたり、高比表面積の多孔質材料が合成できる。最も典型的な例としては粘土鉱物等の無機層状物質を剥離させた後、ポリマー水溶液と反応させることによるナノコンポジット材料の合成である¹⁰⁾。ポリマーのように分子量の大きなゲストを層状構造を保持したまま層間にインターカレーションさせるのは速度論的に極めて困難であるが、剥離-再凝集プロセスを経由すれば目的物を容易に得ることができる¹⁰⁾。また我々は酸化チタンナノシートゾル溶液にアルミニウムケギンイオンを添加することで、層間にケギンイオンが二重層で取り込まれた特異な架橋構造が生成することを明らかにした。これを加熱することで通常のピラーが一重に並んだ架橋体とは異なり、大きな比表面積、メソポアを持つ

多孔体が得られる。このように剥離・再凝集プロセスは通常の方法では得られない特異な材料を誘導できる。本研究でもこの範疇に入る合成として紫外光照射下で水を水素と酸素ガスに分解する光触媒ニオブ酸化物の合成¹²⁾、大きな容量と比較的安定なサイクル特性を示す層状リチウムマンガン酸化物の合成などが行われた。前者については本報告書の別の章で記述する。ここでは後者の例を報告する。

2.3.2 層状リチウムマンガン酸化物の合成

2.2 に記述した手順にて合成された酸化マンガンナノシートゾル溶液 200 cm³ に 1 規定の LiOH 水溶液 200 cm³ を 1 cm³ min⁻¹ の速度で滴下した。添加終了後、生成した沈殿物を口過、風乾して回収した。このようにして得られた再凝集体は化学分析により Li_{0.36}MnO₂ · 1.1H₂O の組成を持つこと、XRD 測定により底面間隔 0.70 nm の層状構造を有することが判明した。

XRD パターン (図 2.6) には底面反射系列の他にナノシート内の 2 次元原子配列に由来する回折バンド 10, 11 が現れた。この両バンドが高角側にすそをひく非対称的な線形を示すことと一般的な指数を有する hkl 線は見られないことから、再凝集体はナノシートの間隔はほぼ一定であるが、その積層モードは無秩序な、いわゆる turbostratic 構造であることが示唆される。SEM 像からも鱗片状の細かな結晶子が乱雑に集合している様子が観察され(図 2.7)、

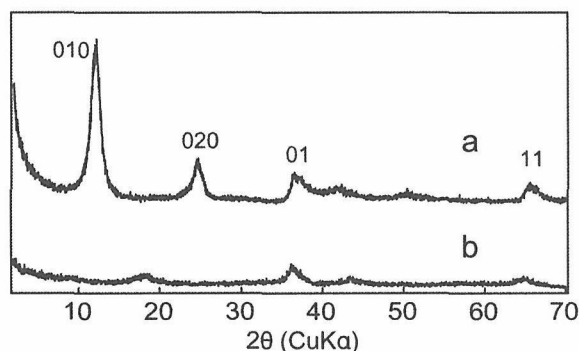


Fig.2.6 XRD patterns for restacked Li-Mn-oxide. (a) as-synthesized, (b) dried under vacuum at 150°C.

窒素ガス吸着等温線からも比表面積は 62 m² g⁻¹ と剥離前の層状マンガン酸化物と比較して数十倍大きいことが明らかとなった。

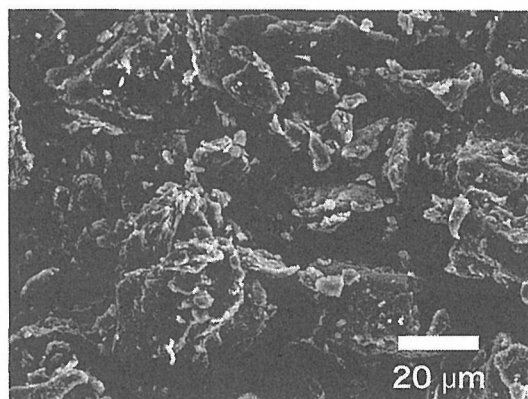


Fig. 2.7 SEM image for a restacked Li-Mn-oxide.

この再凝集体を 150°C で真空乾燥すると完全に脱水し、層間距離が 0.50 nm に変化する。これを導電材である炭素粉と結着材 PTDE と混ぜ合わせて成形したものを正極とし、Li 金属を負極としてボタン電池を構築しその電気化学特性を測定した。その際電解液には LiClO₄ をポリエチレンカーボネートとジメチルエチレン混合溶媒中に溶解した溶液を用いた。図 2.8 は得られたデータである。1 回目の充電、すなわち Li の挿入プロセスでは容量は 266 mA h g⁻¹ に達し、定量組成である LiMnO₂ までほぼ完全に Li が挿入できることが判明した。これに続く 1 回目の放電では容量に 50 mA h g⁻¹ 程度のロスが認められたが、それ以降の放電、充電サイクルでは多少の容量の低下は認められるもの

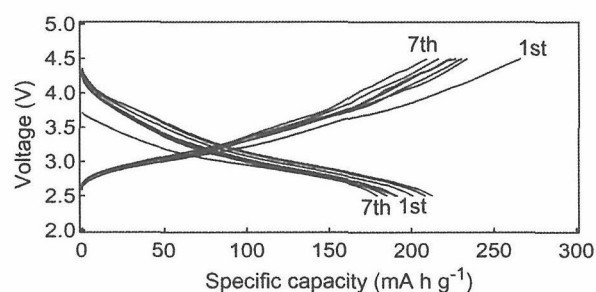


Fig.2.8 Discharge-charge curves of Li-Mn-oxide with a turbostratic structure.

の7回サイクル後においても 170 mA h g^{-1} 以上の大きな値を保っていた。また電圧は $3 \sim 4 \text{ V}$ の範囲でなだらかに変化した。

携帯電話、ノート型パソコン等の電源としてのリチウム2次電池の最近の普及ぶりには目を見張るものがある。現在商品化されている電池の正極材料としてはその安定したサイクル特性、高い作動電圧のために LiCoO_2 が採用されている¹³⁾。ただコバルトが資源的に希少で効果であること、毒性を有することなどから代替材料としてマンガン酸化物が注目されている^{14,15)}。しかし LiCoO_2 と等価な層状構造を有する LiMnO_2 は Li の挿入・脱離を繰り返すとスピネル相に転移する傾向があり、これによって電位の変化、容量の低下を引き起こすという問題があった。これは層状 LiMnO_2 とスピネル相において酸素原子のパッキングが同じであるため、 Li イオンの挿入・脱離により陽イオン位置に変位をきたし、より安定なスピネルに相転移すると考えられる。本研究の剥離-再凝集反応により得られるリチウムマンガン酸化物は上述のように turbostratic 構造を取っているため酸素原子パッキングがスピネル相のそれと比べて乱れており容易に相転移できないため図 2.8 に示す安定で高容量の電気化学サイクル特性を示すものと考えられる。本材料をリチウム電池の正極材料として実用化を目指すには解決すべき多くの課題はあるが、 LiCoO_2 をマンガン系酸化物で代替する一つの可能性を示すものと考えられる。

2.4 ナノシートの自己組織化累積

複数のナノスケール物質を人工的に配列制御してナノ組織体を構築する技術を確立し、複雑で高度な機能を持つナノデバイスの開発を行おうとする流れが盛んになってきている。このような考え方を実現するのに有効な手法として自己組織化反応、すなわちナノ物質その他をそれら自身の持つ化学性を上手に利用して自発的に配列させる手法が注目されている。

Decher は 1991 年に反対電荷を持つ有機ポリマーの溶液に基板を交互に浸漬すると、それぞれの成分が自己組織化的に基板表面を単層で被覆し、これを繰り返すことで多層ナノ薄膜が得られることを報告した^{16,17)}。この「交互吸着法」はその操作原理の普遍性から有機化合物以外の系への適用が急速に進んだ。例えば生体蛋白を基板上に積み上げてナノ生体リアクターを設計したり¹⁸⁾、無機ナノ粒子をポリマーと組み合わせてナノコンポジット超薄膜の合成などが行われた¹⁸⁾。

ナノシートの大多数は負電荷を持った一種のコロイドであり、カチオン性ポリマーと交互に基板上に累積して多層膜が得られることが 1994 年に粘土鉱物およびリン酸ジルコニウム由来のナノシートに関して報告された^{20,21)}。本研究では機能性酸化物である酸化チタンおよび酸化マンガンナノシートを用いて基板上に多様なナノ構造多層超薄膜の構築を試みた。

2.4.1 酸化チタンナノシートの人工積層^{22,23)}

酸化チタンナノシートは負電荷を帯びており基板上への累積・組織化はカチオン性ポリマー、例えばポリジアリルジメチルアンモニウムクロリド (PDDA)、ポリエチレンイミン (PEI) と組み合わせて行った。基板表面での自己組織化的モノレイヤー吸着が進行するようにナノシートコロイド溶液、ポリマー溶液の濃度、pH を適切な値に最適化した後、基板をそれぞれの溶液に 20 分間ずつ浸漬する操作を繰り返した。

図 2.9 は石英ガラス基板上に累積した過程を紫外・可視吸収スペクトルにより追跡した結果を示したものである。測定波長範囲に PDDA は意味ある吸収を持たず、265 nm にピークを持つ吸収はナノシートに由来するものである。その吸光度がほぼリニアに増大することは一定量のナノシートが基板表面に累積操作ごとに吸着され、多層膜が形成されていることを示している。この吸着量は用いるナノシートコロイド溶液の濃度および吸着時間に依存する。

図 2.10 は吸着時間を一定 (20 分間) にして

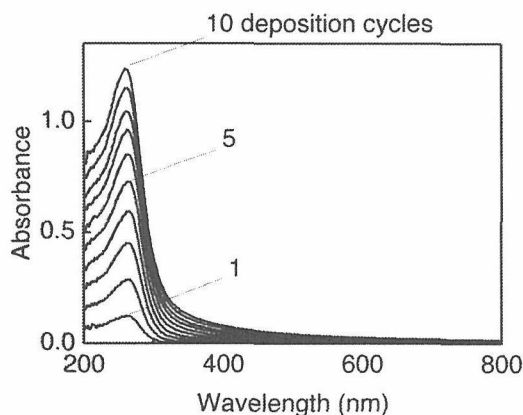


Fig. 2.9 UV-vis absorption spectra in the multilayer buildup process.

濃度依存性について検討した結果である。0.08 g dm^{-3} のコロイド濃度まではナノシート吸着量は増加するが、0.08 g dm^{-3} 以上では濃度を高くしても吸着量の増大は見られず飽和する傾向が見られる。この飽和最大吸光度は低濃度のコロイド溶液を用いた場合でも吸着時間を長くすることにより達成される。このような吸着反応の飽和現象は、ナノシートにより基板表面が完全に覆われることによる反応の自己停止、すなわち上述した交互吸着法の動作原理が働いていることを裏付けるものである。

ナノシートの基板表面への累積状態を直接的に知るために、1層吸着後のサンプルをAFMにより観察すると薄片結晶子、すなわちナノシートが多く見いだされる (図 2.11; ここでは

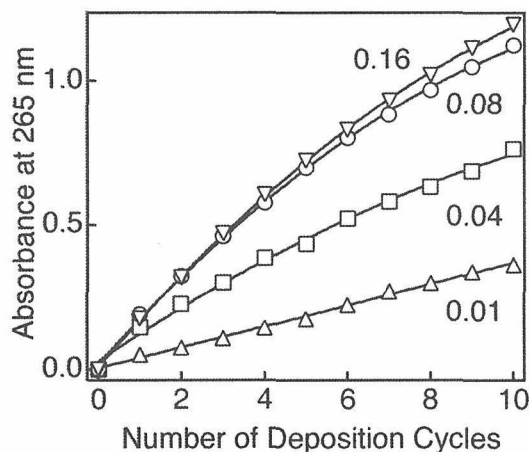


Fig. 2.10 Peak-top absorbance as a function of deposition cycles at various nanosheet concentrations in g dm^{-3} .

ナノシートの外形が見やすい未飽和吸着サンプルの像を示した。) 。現実には飽和吸着条件で製膜してもタイルを敷き詰めたような完全な単層が得られるわけではなく、得られたイメージの高さデータをヒストグラム化すると、1.0 ~ 1.2 nm 間隔で3つのピークが現れる。これはそれぞれナノシートで被覆されていない基板表面、ナノシートが1層吸着した部分、2枚のナノシートが重なった部分に対応すると考えられ、ピークを分離することにより、それらの割合を知ることができる。ここでナノシート層の厚みはその結晶学的厚みである 0.7 nm と一致しないのは、ナノシートに水分子が吸着しているためである²⁴⁾。飽和吸着状態では基板表面の約 90 %がナノシートで覆われる一方、ナノシート同士の重なり合いも 40 %前後と顕著になる。ナノシートは正に帯電した基板表面に吸着し安定化するが、その一部分がすでに吸着しているナノシートと重なり合う結果となっても基板表面との静電相互作用による安定化エネルギーが大きければナノシートは表面に保持されるためと考えられる。飽和吸着状態では重なりあい部分を加えると基板表面をナノシートがすき間なく、完全に1層で覆った場合の 1.3 倍分のナノシートが吸着したことに相当する。

ナノシートの基板上へのレイヤーバイレイヤー

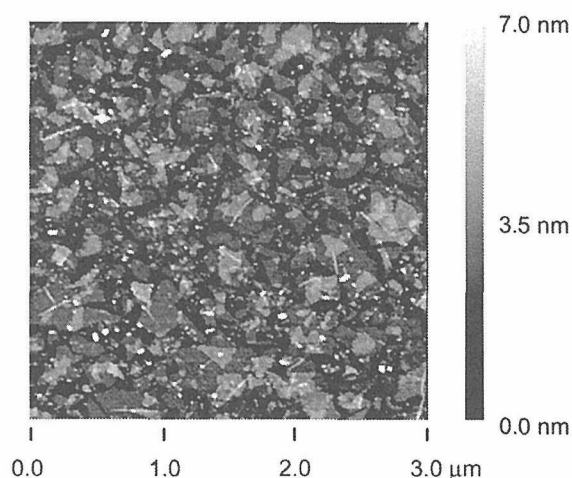


Fig. 2.11 Tapping mode AFM image of the first $\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$ nanosheet layer on a PEI-coated Si wafer.

一累積による多層膜の形成は様々な手法で確認できる。Si ウエハー上に様々な層数を積層した試料のX線回折データを測定すると、2回目の積層後から面間距離 1.4 ~ 1.7 nm のブラッグ反射が出現する。この回折ピークはナノシートと PDDA の繰り返し周期構造に起因するものである。N枚のナノシートが平行に積層した系からのブラッグ反射強度はNに比例することが理論的に予想されるが、実験的にこの事実が示されたことは、本手法によりナノ構造を有する多層薄膜が規則的に成長できることを裏付ける証拠の一つとなる²²⁾。

さらにより直接的なデータとしてエリプソメトリーによる膜厚測定結果があげられる。ナノシートと PDDA の吸着操作毎にそれぞれ 1.17 nm, 0.79 nm の増加が再現性よく認められる²⁴⁾。

以上酸化チタンナノシートを例にとって説明したように液相からの自己組織化吸着を利用すると単純な操作でナノシートと有機ポリマーをレイヤーバイレイヤーで累積でき、ナノメートル精度で膜厚を制御した多層超薄膜を構築できる。

2.4.2 無機膜への変換²⁵⁾

ここまで記述してきたようにナノシートの交互吸着法による累積においては、反対電荷を有するポリマーに「接着剤」の役割を持たせ製膜を行うため、必然的に有機・無機ナノ複合体薄膜が得られることとなる。この多層ナノ複合体薄膜を熱処理や光照射などの2次処理により組成、構造を変化させ、無機膜化することもできる。酸化チタンナノシート/PDDA 多層膜を400°Cで熱処理するかキセノンランプ光を照射すると、多層面間隔が縮小し最終的に0.94 nmとなる。これはPDPAが熱分解もしくは酸化チタンナノシートの光触媒作用により分解されたためである。PDPA分解後はNH₄⁺もしくはH₃O⁺がナノシート間に存在し電荷的中性を保持する役割を果たす。紫外光照射前後のFT-IRスペクトル(図2.12)にはPDPAに由来する吸収バ

ンドの消失とNH₄⁺の生成が明瞭にとらえられる。アミンの光触媒分解では最終生成物としてNH₄⁺とNO₃⁻がもっともよく見られるが^{26,27)}、この系でNH₄⁺のみが優先的に生成するのは負電荷を帯びた酸化チタンナノシートの電荷を補償する役割を果たすためと解釈することができる。このような無機多層構造は500°C以上に加熱することにより破壊されアナターゼに結晶化する。

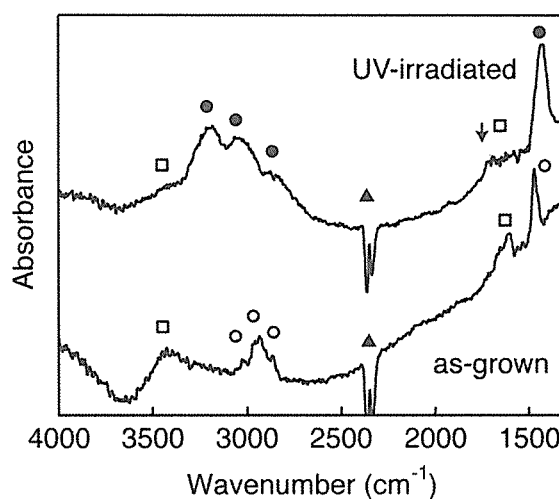


Fig. 2.12 FT-IR spectra for the films. Open circles, closed circles, and open squares represent absorption bands attributable to PDPA, NH₄⁺, and H₂O (H₃O⁺), respectively. Triangles denote a peak from gaseous CO₂.

以上のような2次処理によってもたらされる組成、構造の変化に対応して、薄膜の光学的、光化学的特性も様々な変化する。400°Cまでの熱処理や紫外線照射後においてはナノシート構造が基本的に保持されており、薄膜の光吸収性はナノシートに由来した鋭いピークを265 nmに与えるものとなる。これに対して500°C以上の加熱によりナノシート構造が失われると、光吸収スペクトルも広幅化するとともに、吸収端もレッドシフトし、アナターゼナノ粒子に特有なプロファイルに変化する。

2.4.3 ナノシートを用いたヘテロ積層

静電相互作用を介した自己組織化反応は普遍的で強力であり、異種のナノスケール物質を任意の順番、組み合わせで累積し、一種の超格子

を構築することも可能である。我々はレイヤーバイレイヤー累積の利点を活かした高次ナノ構造構築の第一の例として酸化チタンおよび酸化マンガンナノシートを交互に積層することを試みた。2.4.2で記述した通り酸化チタンナノシートはPDDAと組み合わせて多層超薄膜を構築でき、酸化マンガンナノシートも同様の積層条件で多層膜化できる。そのため $Ti_{0.91}O_2/PDDA$ と $MnO_2/PDDA$ を単位として任意の順番で積層を行った。図2.13は交互に累積したプロセスでの紫外・可視吸収スペクトルの変化である。それぞれのペアの累積に応じてそれらの単層吸着分に相当する特徴的な吸収プロファイルの増大が明瞭に見られる。すなわち意図した通りの $MnO_2/PDDA/Ti_{0.91}O_2/PDDA$ が繰り返した超格子が得られていることが示唆される。第2の例として異なる形状を持つナノスケー

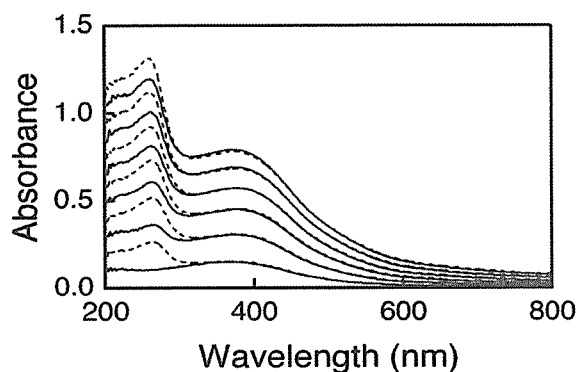


Fig. 2.13 UV-visible spectra in the layer-by-layer assembly process of a $Ti_{0.91}O_2/MnO_2$ multilayer system. Solid and dashed traces represent a spectral profile after deposition of MnO_2 and $Ti_{0.91}O_2$ nanosheets, respectively.

ル物質のヘテロ累積、すなわち酸化チタンナノ粒子とナノシートの累積を検討した。酸化チタンナノ粒子としてはアナターゼ単結晶粒子(サイズ: 6.2 ± 0.8 nm)が単分散したコロイド溶液(石原産業株式会社製STS-100)を用いた。酸化チタンは典型的な両性酸化物であり、酸性溶液中では表面が正に帯電するためアニオン性ポリマーであるポリスチレンスルフォネート(PSS)と組み合わせることにより多層膜製

膜が可能となる²⁸⁾。これは累積過程の紫外・可視吸収スペクトルの変化、エリプソメトリーによる膜厚測定などにより確かめられるが、詳細については割愛する(原報²⁸⁾参照)。ここではナノシートとナノ粒子のヘテロ累積に絞って記述する。実際の手順としてはPSS/ TiO_2 ナノ粒子/PSSとPDDA/ $Ti_{0.91}O_2$ ナノシート/PDDAを単位として様々な順番での累積を試みた(図2.14)。その結果ナノ粒子とナノシートを交互に積層したり、一方を連続で累積した後、他方を積層するなど、自由に膜のナノ構造を制御してヘテロな組織体を構築できた。

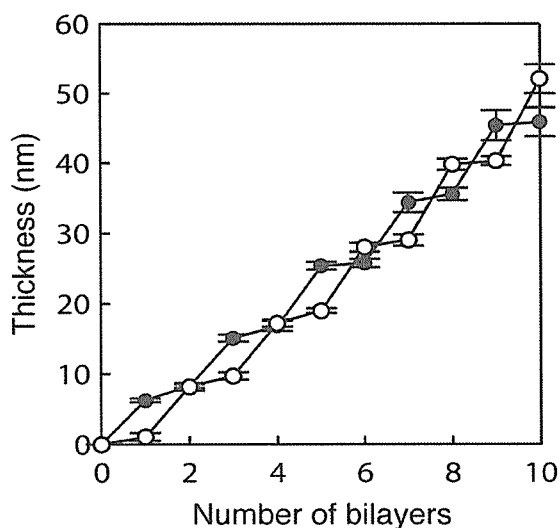


Fig.2.14 Ellipsometric thickness in the layer-by-layer assembly process of a $Ti_{0.91}O_2$ nanosheet/ TiO_2 nanoparticle system.

酸化チタンナノ粒子はpH 2以下でのみ安定であるのに対して、ナノシートはpHが8以下では再凝集して沈殿してしまうことから直接反応させて接合することは困難であるが、交互吸着法においては、ナノシートとナノ粒子を別々のコロイド溶液から独立した操作で累積すること、さらにそれまでに吸着された成分はポリマー層で覆われ保護されているために、安定な膜成長が可能になるわけである。

2.4.4 コア・シェル粒子、中空シェルの合成²⁹⁾

自己組織化累積による超薄膜は様々な形状の物体の上に作製することができる。最近シリ

カナノ粒子などをミクロンサイズのポリマー球の上にレイヤーバイレイヤーで累積してコア・シェル構造体が合成できること、さらにそれからポリマーを除去して中空シェルが誘導できることが報告されており^{30,31)}、その特異な形態から触媒、光学コーティング、医薬品カプセルなど幅広い分野への応用が期待されている。ナノシートは2次元異方性、約1 nmの厚みなどシェル構築素材として効果的と考えられる構造的特徴を具備しており、本研究において酸化チタンナノシートを用いたコア・シェル粒子および中空シェルの合成を検討した。

鋳型となるポリマー球には直径 1.3 μm のポリスチレン（以下PS）球および0.4 μm のポリメチルメタクリレート（PMMA）球（日本綜研化学製）を用いた。代表的な合成手順としては0.6 gのPS球を150 cm^3 のPEI溶液に加え、超音波をかけながら10分間分散させた後、遠心分離によりPS球を回収した。これを純水150 cm^3 中で10分間超音波洗浄した後、PS球を遠心分離回収する洗浄操作を2、3回繰り返した。次に酸化チタンナノシートゾル150 cm^3 中に加えて10分間攪拌し、ナノシートのコーティングを行った後、純水中での洗浄を2、3回繰り返した。以上の操作を必要回数反復することで目的の累積膜の構築を行った。

図 2.15 にコーティング過程のX線回折デー

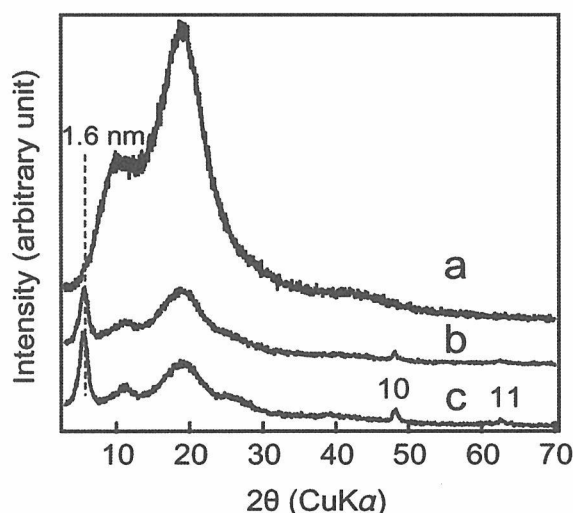


Fig. 2.15 XRD data for the core/shell formation. (a) PS beads without a shell, (b) $(\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2/\text{PEI})_{10}$ on PS, (c) $(\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2/\text{PEI})_{20}$ on PS

タを示す。コーティングを行うとPSに由来する $2\theta = 15 \sim 35^\circ$ のアモルファスハロが大きく低減され、無機ナノシートでポリマー球表面が被覆されたことが示唆される。さらに累積回数が増大すると面間隔1.6 nmのブラッグピークが出現するとともにその強度が徐々に増大し、ナノシート/PEIの多層構造が生成しコア・シェル粒子が得られたことが確認できた。走査型電子顕微鏡で試料を観察したところ、わずかな乱れを除いて非常に平滑な表面が保たれており柔軟なナノシートが理想的なコーティング材であることを示している。

得られたコア・シェル粒子を500 $^\circ\text{C}$ に加熱したところ、ほぼ有機ポリマー分に相当する大きな重量減が見られ、コアおよび多層膜中のPEIの分解除去が確認された。SEMおよびTEM像(図2.16)ではほぼ原形を保持して中空化が達成されており、加熱による球形シェルの破壊は少ないことが判明した。またTEM像からは20回累積操作を繰り返して合成したシェルの厚みが

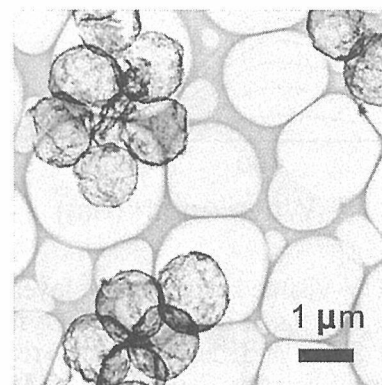


Fig. 2.16 TEM image of anatase hollow shells obtained by heating core/shell particles $(\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2/\text{PEI})_{20}$ on PMMA beads) at 500 $^\circ\text{C}$.

15 ~ 20 nmであり、ほぼナノシート20枚分の厚みと一致し、1 nm単位で厚みを制御できることがわかった。さらにX線回折および電子回折データより生成した中空シェルは良好な結晶性のアナターゼ相に結晶化していることが判明した。

一方酸化チタンナノシートの光触媒効果を利

用してポリマーの除去を行うことも可能であった。PMMA 球に $Ti_{0.91}O_2/PEI$ を 5 回累積して合成したコア・シェル粒子にキセノン灯からの紫外線照射を行ったところ、5 nm と極めて薄い厚さの中空シェルが得られた。加熱処理によるコアの除去と比べて穏やかでクリーンな方法であり、数 nm と非常に薄いシェルが安定に生じる。また加熱処理を伴わないためシェルはアタパーゼ構造ではなくナノシートの積層構造が保持される。

2.5 おわりに

以上、本研究において新しいナノシートとして酸化マンガンナノシートが得られた。この新しいナノシートは活性なレドックス特性を示し、これまでに合成が報告されている酸化チタンや酸化ニオブ系の半導体的ナノシートや粘土鉱物などの絶縁性のナノシートと大きく異なる。すなわちナノシートの機能性の幅が広がったと捉えることができる。

本章の後半部分ではこれらのナノシートを様々な集合、集積化できることを示した。この方法論をさらに発展させ、様々な機能性を持つナノシートをいろいろな機能性分子、クラスター、ナノ粒子などと制御性高くナノレベルで複合化することにより高度な機能性を発揮するナノ構造材料、ナノデバイスの設計的構築も可能となると予測される。

2.6 文献

- 1) A. J. Jacobson, *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Ed. by G. Alberti, T. Bein, Elsevier Science, Oxford, UK, Vol. 7, 315-335 (1996).
- 2) T. Sasaki, "Novel Nanosheet Crystallites and Their Layer-by-Layer Assembly" In *Handbook of Polyelectrolytes and Their Applications*, Ed. by S. Tripathy, J. Kumar, H. S. Nalwa, American Scientific Publishers, (2002) p. 241-263.
- 3) R. E. Schaak, T. E. Mallouk, *Chem. Mater.*, 14, 1455 (2002).
- 4) Y. Omomo, T. Sasaki, M. Watanabe, *Solid State Ionics*, 151, 243 (2002).
- 5) P. C. Delmas, C. Foussier, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 420, 184 (1976).
- 6) Q. Feng, H. Kanoh, K. Ooi, *J. Mater. Chem.* 9, 319 (1999).
- 7) Y. Omomo, T. Sasaki, L. Z. Wang, M. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.* 125, ASAP (2003).
- 8) D. M. C. MacEwan, M. J. Wilson, in *Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-Ray Identification*; Ed. by G. W. Brindley, G. Brown, Mineralogical Society, London, 1980.
- 9) T. Sasaki, M. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 4682 (1998).
- 10) M. M. Lerner, C. O. Oriakhi, "Polymers in Ordered Nanocomposites" in *Handbook of Nanophase Materials*, Ed. by A. N. Goldstein, Marcel Dekker, Inc., New York, 1997.
- 11) F. Kooli, T. Sasaki, M. Watanabe, *Chem. Commun.* 211 (1999).
- 12) Y. Ebina, T. Sasaki, M. Harada, M. Watanabe, *Chem. Mater.* 14, 4390 (2002).
- 13) J.-M. Tarascon, M. Armand, *Nature*, 414, 359 (2001).
- 14) A. R. Armstrong, P. G. Bruce, *Nature*, 381, 499 (1996).
- 15) B. Ammundsen, J. Paulsen, *Adv. Mater.* 13, 943 (2001).
- 16) G. Decher, Layered Nanoarchitectures via Directed Assembly of Anionic and Cationic Molecules. In *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, "Templating, Self-Assembly and Self-Organization"; Ed. by J. P. Sauvage and M. W. Hosseini, Pergamon Press, Oxford, 1996, Vol. 9; p. 507-528.
- 17) G. Decher, *Science*, 277, 1232 (1997).
- 18) Y. Lvov, K. Ariga, I. Ichinose, T. Kunitake, *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 6117 (1995).
- 19) J. H. Fendler, *Chem. Mater.*, 8, 1616 (1996).
- 20) E. R. Kleinfeld, G. S. Ferguson, *Science*, 265,

- 370 (1994).
- 21) S. W. Keller, H.-N. Kim, T. E. Mallouk, *J. Am. Chem. Soc.*, 116, 8817 (1994).
- 22) T. Sasaki, Y. Ebina, M. Watanabe, G. Decher, *Chem. Commun.*, 2163 (2000).
- 23) T. Sasaki, Y. Ebina, T. Tanaka, M. Harada, M. Watanabe, G. Decher, *Chem. Mater.*, 13, 4661 (2001).
- 24) T. Sasaki, Y. Ebina, Y. Kitami, M. Watanabe, T. Oikawa, *J. Phys. Chem. B*, 105, 6116 (2001).
- 25) T. Sasaki, Y. Ebina, K. Fukuda, T. Tanaka, M. Harada, M. Watanabe, *Chem. Mater.* 14, 3524 (2002).
- 26) M. Klare, J. Scheen, K. Vogelsang, H. Jacobs, J. A. Broekaert, *Chemosphere*, 41, 353 (2000).
- 27) S. Hirokoshi, N. Watanabe, M. Mukae, J. Hidaka,
- 28) Z.-S. Wang, T. Sasaki, M. Muramatsu, Y. Ebina, T. Tanaka, L. Z. Wang, M. Watanabe, *Chem. Mater.* 15, 807 (2003).
- 29) L. Z. Wang, T. Sasaki, Y. Ebina, K. Kurashima, M. Watanabe, *Chem. Mater.* 14, 4827 (2002).
- 30) F. Caruso, R. A. Caruso, H. Möhwald, *Science* 282, 1111 (1998).
- 31) F. Caruso, *Adv. Mater.* 13, 11 (2001).

第3章 光触媒

3.1 はじめに

ソフト化学反応手法による層状ペロブスカイトの光触媒機能の高性能化と新規な光触媒材料ホーランダイト型化合物の光照射表面特性についてトピクスを概説する。

Dion-Jacobson 型ニオブ系層状ペロブスカイトは、光照射下で犠牲剤を用いれば光触媒作用により水素の発生を示すことが知られていたが、光触媒作用による水の完全分解の証は見出されてこなかった。本研究では、光触媒助剤の担持方法の工夫により水素発生的大幅な向上を図れること、さらには光触媒助剤にルテニウム酸化物を用いることにより水の完全分解を実現できることを紹介する。

ホーランダイト型化合物が光触媒作用を呈することを過去に示した。本研究では当該光触媒が、著名な光触媒の酸化チタンと同様に、光照射のオン・オフにより超親水性を繰り返し呈することなどを紹介する。

3.2 層状ペロブスカイトの高性能化と水分解光触媒

Dion-Jacobson 型ニオブ系層状ペロブスカイトは図 3.1 に示すように Nb, A(Ca, Sr, Pb…), O がペロブスカイト構造の層をなし、層間にペロブスカイト層の負電荷を打ち消すためにアルカリ金属イオンが配された層状構造をしている。この層間のアルカリ金属イオンは様々な陽イオンと交換可能であり、特に水素イオンと交換した場合は 4 級アルキルアンモニウムイオンによってペロブスカイト層が単層剥離可能である¹⁻³⁾。この Dion-Jacobson 型層状ペロブスカイトは機能としては光触媒能⁴⁾、超伝導⁵⁾など見出されており単層剥離化によるペロブスカイトナノシートは機能性材料を設計するうえで有効なビルディングブロックとして期

待される。このような観点から層状ペロブスカイトナノシートの高機能化と、その高機能化ナノシートを用いた光触媒能の高性能化につい

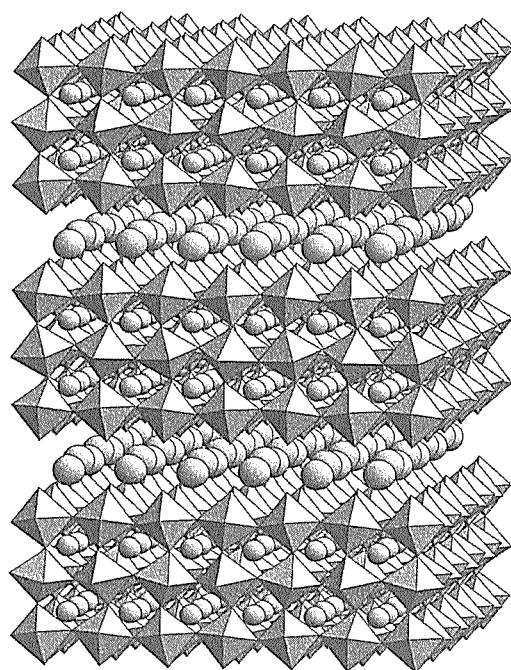


Fig. 3.1 Structure model of $\text{CsCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$

て検討した。

3.2.1 白金担持ナノシートの調製⁶⁾

前述のように機能性層状化合物を単層剥離することによって得られるナノシートは新規機能性物質のビルディングブロックとして非常に有用な物質である。その上、ナノシートそのものに付加価値をつけることによってさらなる有用なビルディングブロックとしての利用も期待できる。ここではナノシート上に白金微粒子を直接担持させることを試み、ナノシートの機能性向上化を行った。

ペロブスカイトナノシートは既報⁷⁻⁸⁾に従って合成した $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (0.6 g) を水酸化テトラブチルアンモニウム (以下 TBAOH と略す) 水溶液 (150 cm^3) に懸濁させて 1 週間激しく

振盪することにより、ゾル溶液として得られた。このゾル溶液をパイレックス製の光照射反応管に移しイオン交換水 150 cm³ とメタノール 30 cm³ を加え、そこに白金として 0.1-3 wt% の担持量になるように H₂PtCl₆ を加えてた後、アルゴン雰囲気下 (13 kPa) で Xe ランプ (500 W) で 30 分間照射してナノシート上に白金を光電着した。このゾル溶液を 20-30 倍に希釈し透過型電子顕微鏡 (TEM) 用グリットに 1 滴落として乾燥

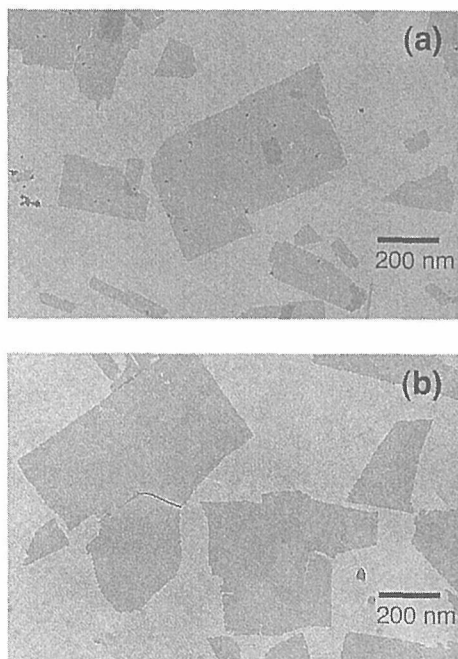


Fig.3.2 TEM images of Ca₂Nb₃O₁₀ nano-sheets with Pt loading of (a) 3 wt% and (b) 0.1 wt%.

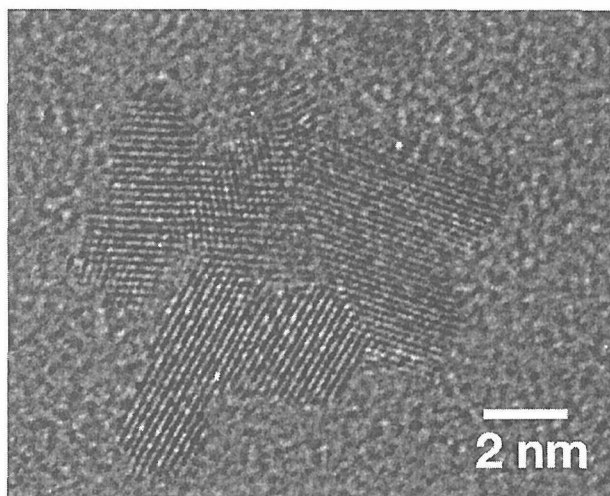


Fig. 3.3 High-resolution TEM images of Pt particles deposited with 3 wt% of Pt applied.

させた試料の TEM 像を図 3.2 に示す。3 wt% と 0.1 wt% の白金を光電着したペロブスカイトナノシートを比較すると白金担持量が多い 3 wt% の試料ではナノシート上にコントラストの異なる微粒子が見て取れるが、白金担持量が少ない 0.1 wt% の試料では低分解能の TEM では微粒子の存在は確認できなかった。白金量 3 wt% のナノシート上の微粒子を EDX で分析すると Pt であることが確認できた。

このナノシート上の白金微粒子の高分解能 TEM 像 (図 3.3) は、それらが nm サイズの格子縞を呈する約 10 nm の微粒子であることを示した。その格子間距離は 0.2 nm であり、白金の 200 格子面に相当した。その結果、この手法により H₂PtCl₆ を還元して、ナノシートに直接白金微粒子を担持できることが確認できた。一方、0.1 wt% の白金を光電着したナノシートを 10 nm ほどのビーム径で EDX 測定するとナノシート上のごく一部で白金の存在を示すピークを観測した。この白金のピークが出てきた領域の高分解能 TEM 観察により、直径約 1-2 nm の

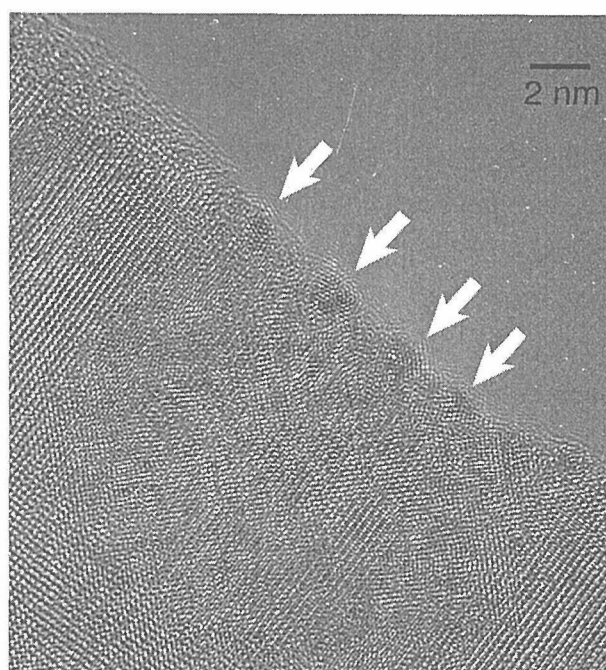


Fig. 3.4 High-resolution TEM image of a Pt-loaded nanosheet (0.1 wt%). Arrows indicate possible locations of Pt nanoparticles that show slightly higher contrasts.

コントラストが異なる部分が存在することが確認された(図 3. 4)。

白金の光電着は光励起された半導体光触媒内の電子によって引き起こされる。はじめに白金を還元するサイトは光励起された電子が集まりやすいところであり、白金が担持されると今度は白金に電子が集まりやすくなるので白金上で H_2PtCl_6 を還元しやすくなり、半導体光触媒上に白金微粒子が成長してくる。この 0.1 wt%担持体では H_2PtCl_6 が少ないために白金の光電着した直後の白金の分散状態を見ており、3 wt%の時には白金微粒子がナノシート上に高分散に広がるのではなくナノシート上でできた超微粒子の白金上でさらに H_2PtCl_6 が還元されて白金粒子が大きくなる様を観測したのと思われる。

3. 2. 2 白金担持ナノシートの再積層

ナノシートゾル溶液を電解質溶液に滴下していくと凝集を起こす。このときに滴下速度により凝集形態がことなり、ゆっくり滴下することで再積層化が可能となる。ここではナノシートゾル溶液および前節で調製した白金担持ナノシートゾル溶液(300 cm³)を 2M の KOH または NaOH 水溶液(300 cm³)に 1 cm³min⁻¹の速度で滴下した。滴下後生成した凝集物を吸引ろ過により回収し水洗、風乾した。ナノシートゾル溶液によって凝集させた凝集物とナノシート化前の出発材料である層状ペロブスカイト $KCa_2Nb_3O_{10}$ の XRD 測定結果を図 3. 5 に示す。凝集体はペロブスカイト層の回折である $hk0$ と底面反射の $00l$ が観測された。このことから凝集体になってもペロブスカイト層は変化せずに積層し、また hkl の回折が見られないことから積層したナノシートとナノシートの間には明確な秩序がないものと思われる。また、再積層後の層間距離約 1.7 nm は出発物質の $KCa_2Nb_3O_{10}$ に比べ 0.2 nm 広がっているのがわかる。この結果は層間内にアルカリ金属以外に水和水が存在するために広がっているものと思われる。

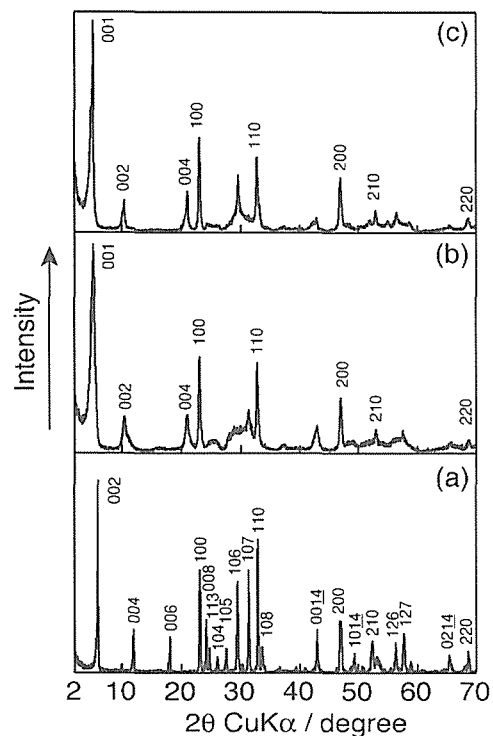


Fig. 3.5 XRD patterns of (a) the starting material of $KCa_2Nb_3O_{10}$ and flocculated products with (b) K^+ and (c) Na^+

元素分析を行った結果を表 3. 1 に示す。この表から層内のアルカリ金属イオンは全電荷の約 9 割であり、残りはオキソニウムイオンが賄うものと思われる。この結果は XRD の結果とも矛盾しない。また XRD の回折線の半値幅から結晶子サイズをシェラーの式で見積もると 100 方向では出発物質と再積層体ではほぼ同じであるが、積層方向 001 では出発物質が 200 nm 以上なのに対し、再積層体はカリウム体、ナトリウム体ともに 10 nm 前後であり積層枚数が大幅に減じた。

Table 3.1 Elemental analysis results and BET surface areas of aggregates and starting material.

	ratio of element			BET surface area (m ² g ⁻¹)
	K or Na	Ca	Nb	
$ex-Ca_2Nb_3O_{10}/K^+$ ^a	0.95	2.0	3.0	27
$ex-Ca_2Nb_3O_{10}/Na^+$	0.87	2.0	3.0	29
$KCa_2Nb_3O_{10}$	1.0	2.0	3.0	3

^a K^+ in $ex-Ca_2Nb_3O_{10}/K^+$ means that the nanosheet was flocculated with K^+

白金担持ナノシートの再積層でも無担持のナノシート同じ結果が得られた。ただし、白金担持量を 0.1-3 wt%と変化させても再積層体の層間距離に変化は見られなかった(図 3.6)。TEM 像(図 3.3)より 3 wt%担持体では白金粒子が数ナノメートルあるが、ひとつのナノシート上には少数の白金粒子しかない(図 3.2)。

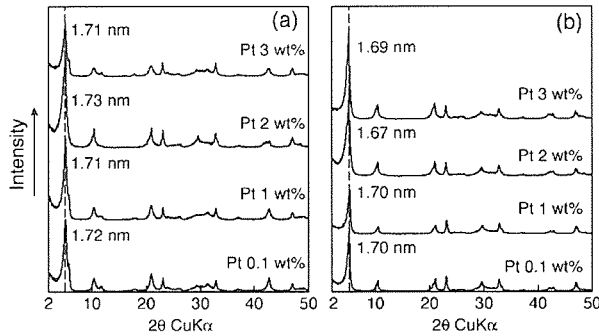


Fig.3.6 XRD patterns of restacked Pt-loaded nanosheets with (a) K^+ and (b) Na^+ .

積層したときに白金粒子の近辺では粒子分の大きさで層間距離が広がっているかもしれないが、その他の大多数のナノシートの部分では静電力によってナノシートとアルカリ金属イオンが引き合い白金粒子が無い再積層体と同じ層間距離になったものと推測される。

3.2.3 再積層体の光触媒特性

Dion-Jacobson 型ニオブ系層状ペロブスカイトは光照射によりメタノール水溶液から水を分解して水素を生成、あるいは硝酸銀水溶液から酸素を生成と、水を光分解するポテンシャルを有している。メタノール水溶液からの水素生成反応は光触媒表面への白金担持により白金が助触媒となって活性が向上することが知られている。そこでナノシート再積層体を用いた場合の光触媒能の変化を検討した。また白金を再積層以前あるいは以後に担持させるかで水素生成光触媒能の変化があるかどうかについても検討した。

はじめに、出発物質およびナノシートを K^+ で再積層したもの、そしてこれらを系中で H_2PtCl_6

により光電着を行って白金担持(0.1 wt%)したものメタノール水溶液からの水素生成の光触媒反応の経時変化を図 3.7 に示す。白金が無

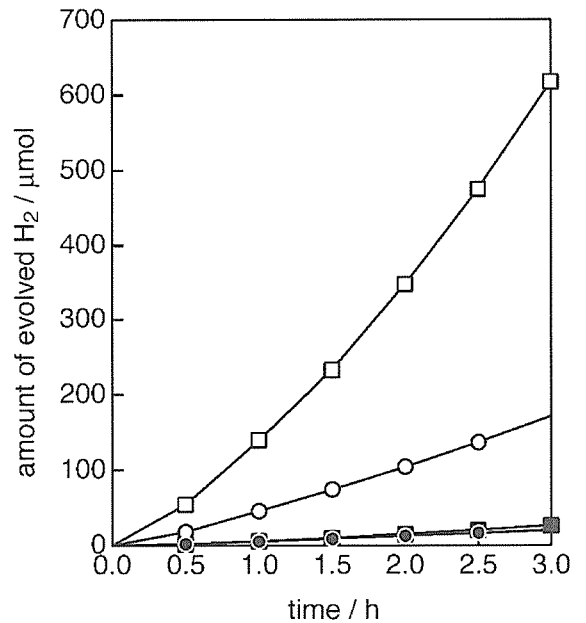


Fig. 3.7 H_2 gas generation from aqueous methanol solution: (□) restacked $ex-Ca_2Nb_3O_{10}/K^+$; (○) $ex-Ca_2Nb_3O_{10}/K^+$ with Pt loading of 0.1 wt%; (△) starting compound of $KCa_2Nb_3O_{10}$; (◇) $KCa_2Nb_3O_{10}$ with Pt loading of 0.1 wt%.

担持の $KCa_2Nb_3O_{10}$ および $ex-Ca_2Nb_3O_{10}/K^+$ では $7.7 \mu mol \cdot h^{-1}$, $11 \mu mol \cdot h^{-1}$ とほとんど変化が無かった。しかし、白金担持によりともに活性が向上し、特に再積層体の生成速度はかなり増大した。白金担持量依存性の結果を図 3.8 に示す。

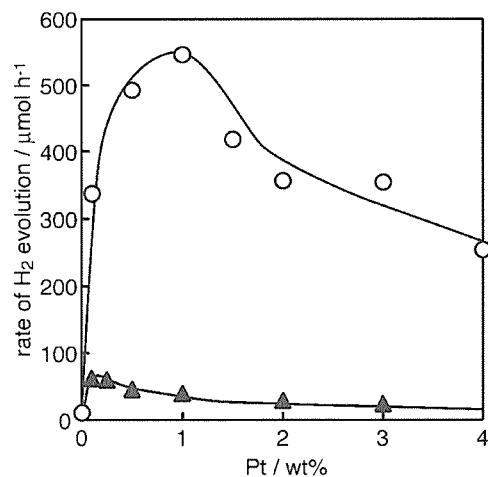


Fig.3.8 Photocatalytic activities of H_2 gas generation as a function of Pt loading. (△) $KCa_2Nb_3O_{10}$; (○) $ex-Ca_2Nb_3O_{10}/K^+$.

KCa₂Nb₃O₁₀ では 0.1 wt% で最大活性 (63 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$) を示し、それ以上の白金担持は活性の低下を示した。一方、*ex*-Ca₂Nb₃O₁₀/K⁺ については、最大活性は白金を 1 wt% 担持した時 (550 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$) であり、生成速度も出発物質に比べ 10 倍近く向上した。この活性向上および最大活性時の白金担持量の違いは、表 1 に示すように剥離-再積層によって表面積が 10 倍になったことによる効果であるものと推測される。

図 3.9 に白金担持ナノシートを用いて再積層した層状化合物の白金担持量とメタノール水溶液からの水素生成量の関係を示す。再積層後に白金を担持した試料に比べ高い活性 (*ex*-Ca₂Nb₃O₁₀/K⁺ : 620 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$, *ex*-Ca₂Nb₃O₁₀/Na⁺ : 900 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$) を示した。ただし白金の担持量依存性は再凝集後に白金担持した場合と大きく異なり 0.1 wt% が最大であり、それ以上に白金担持量を増やすと活性が急激に減衰し、0.5 wt% 以上ではほぼ一定の活性になった。

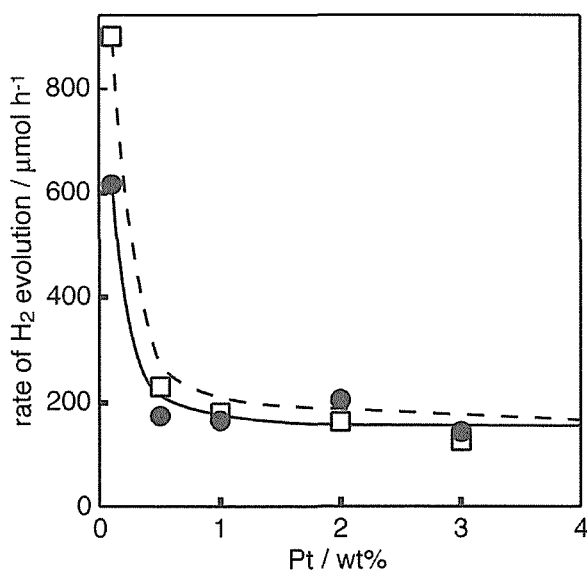


Fig. 3.9 H₂ gas generation rate for restacked Pt-loaded nanosheets. (—) *ex*-Ca₂Nb₃O₁₀/K⁺; (---) *ex*-Ca₂Nb₃O₁₀/Na⁺.

光によって励起された電子は白金粒子へと移動してそこで水を還元する。再積層後に白金を担持したサンプルでは、2次粒子の表面にしか白金が存在していないと考えられる。従って、

表面近傍以外の内部粒子で励起された電子は近くに白金が存在しないため水の還元効率が低下し、正孔と再結合する確率が大きくなる。

一方、白金微粒子を担持したナノシートの再積層体はナノシート表面に白金微粒子が分散するため、再積層後においてもその層間には白金が存在し、2次粒子の全体に渡って白金が分布していると考えられる。しかしながら、粒子内部で励起された電子は粒子内部の白金へと移動するが、粒子内部、つまり層間内に存在する白金粒子の周りにはアルカリ金属イオンが多数存在し、還元される水素イオンはほとんど存在しない。そのため還元反応は起こりにくく、やがて未反応の励起電子は正孔と再結合する。よって、この場合も2次粒子の表面に存在する白金粒子が水素生成反応に有効であり、その結果表面の白金粒子が少なくなる。ゆえに白金担持量を0.5 wt%以上の場合は再積層後に白金担持したサンプルに比較して同程度もしくは低い活性になったものと考えられる。一方、0.1 wt%担持体の非常に高い活性はこの水素生成活性点である白金微粒子の分散度の違いだけでは説明できない。0.1 wt%では大きさ1 nm前後の極めて小さな白金粒子がほぼ単結晶状態で担持されており、この状態がメタノール水溶液からの水素生成反応において有効に働いているのかもしれない。

3.2.4 剥離-再積層法による水の全分解光触媒の調製

Dion-Jacobson 型層状ペロブスカイトは前述のように光照射下でメタノール水溶液でメタノールを酸化剤として利用し、水を還元して水素を生成する。また、硝酸銀水溶液中では銀イオンを還元剤として利用して水を酸化して酸素を発生できる。このようにメタノール、銀イオンのような犠牲試薬を用いて水素あるいは酸素の生成を確かめるのは水の光分解のポテンシャルがその半導体光触媒にあるかどうかを検討するには役立つが、実際に光エネルギーを化学エネルギーに変換する目的で用いるに

は水から水素と酸素を 2:1 で光分解しなくてはならない。

通常、犠牲試薬で水素または酸素を生成できる光触媒でもほとんどの場合そのままでは水を直接分解する反応は進行しない。いくつか原因があるが、ひとつの理由として光触媒表面で水素あるいは酸素が生成しやすい触媒作用が乏しいことがあげられる。これを解決するために光触媒上に水素あるいは酸素が発生しやすい別の物質を担持する、いわゆる助触媒を用いる手法がある。

前節で述べたように白金を担持することによって水素生成は増大する。しかし、白金は水素と酸素から水を生成する反応、すなわち水の分解の逆反応に関して非常に高い活性を示す触媒として働くので、水の全分解光触媒の助触媒として使うのは不向きである。水の分解に有効な助触媒の報告例の中でよく使われるのは NiO_x と RuO_2 である。以下では、これらの助触媒を用いて、Dion-Jacobson 型層状ペロブスカイトのナノシートを用いた水の全分解光触媒反応を検討した。この型の層状ペロブスカイトは、従来光触媒作用に関して可能性を秘めるとされていながら、水の全分解が達成されてこなかった物質系である。

カリウムイオンが含まれる溶液に所定量のルテニウムレッドあるいは塩化ルテニウムを溶解し、その溶液に当該層状ペロブスカイトのナノシートコロイドを滴下して再積層を行った。この操作によりルテニウムは積層体中に取り込まれる。この積層体を空气中 773 K で 1 時間焼成し、ルテニウムを酸化ルテニウムとした。この焼成により、再積層体の層間距離は 1.71 nm から 1.48 nm に短縮された。焼成後に得られた層間距離は、出発物質カリウム体のそれと同じであり、焼成により層間水が脱離したことが確かめられた(図 3.10)。また、ペロブスカイト層からの回折線にも変化が観測されないため、ナノシートの構造は維持されていると考えられる。

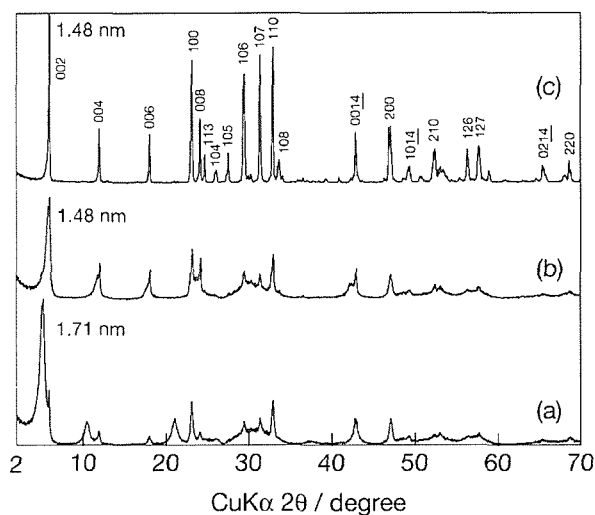


Fig. 3.10 XRD patterns of (a) $ex\text{-Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}/\text{K}^+$ with Ruthenium red and (b) after calcined at 773 K for 1h in air and (c) starting material, $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$.

ルテニウムレッドを用いた再積層体とその焼成後の物質について、水銀ランプ照射下におけるそれらの水全分解反応の経時変化を、図 3.11 に示した。光触媒反応実験は、石英製の

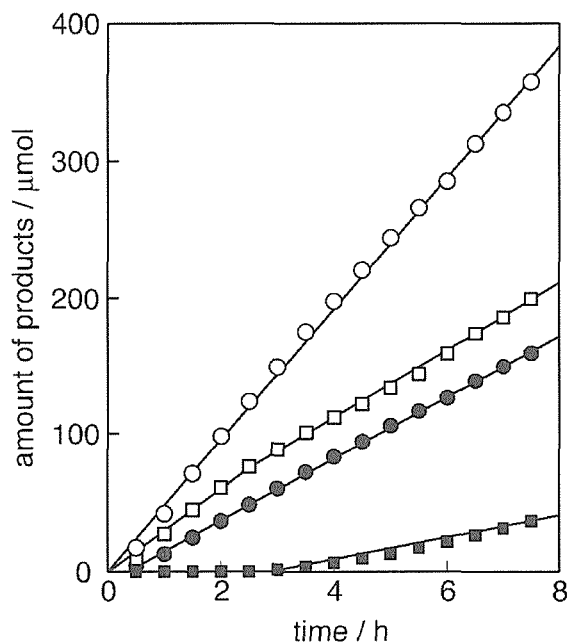


Fig. 3.11 Time course of gas evolution from water by $ex\text{-Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}/\text{K}^+$ with Ruthenium red (H_2 ; - O_2 ; -) and after calcinations at 773 K for 1h in air (H_2 ; - O_2 ; -).

反応管に水 330 cm^3 と触媒 0.3 g を加え、アル

ゴン雰囲気下(13 kPa)において450 W水銀ランプによる光照射下で行った。ルテニウムの担持量は0.5 wt%である。再積層後の触媒では水素は光照射直後から生成したが、酸素は3時間まで生成せず、その後わずかに生成するのを捕らえたが、水素と酸素の生成比は2:1にはならなかった。酸素生成が初期段階で起きなかったのは水を酸化する代わりに再積層で取り込まれたルテニウムレッドが光照射下で酸化される反応が進行したためと思われる。しかし、このときルテニウムレッドが酸化され、水の分解に有効な酸化ルテニウムが生成されることになる。その結果、酸素が生成されたものと考えられる。実際、取り込まれたルテニウムレッドが酸化ルテニウムになっている773 Kで焼成した触媒では図に示すように光照射直後から水素($48 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$)と酸素($23 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$)が2:1で生成し、水の全分解反応が進行した。

最積層する際のルテニウムの種類、担持量、焼成温度等を最適化した結果、塩化ルテニウムを用いて、ルテニウム担持量が0.2 wt%、773 Kで1時間焼成したものについて、水素と酸素が、それぞれ $124 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ と $61 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ の割合で生成することを観測した。また、再積層したものにルテニウムを含浸法など他の手法で担持したものでは酸素の生成は認められず水の全分解光触媒反応は進行しなかった。

以上、剥離-再積層は水の分解の光触媒能を向上する手段として有効であることを示せた。今回はペロブスカイトナノシートに白金、ルテニウムのみを担持した例だけであるが、他のナノシートにさらに異なる金属も光電着、さらに再積層が可能であるので水の分解だけでなく他の触媒担体としての利用や、機能性材料の構築などまだまだ発展が期待される。

3.3 ホーランダイト型光触媒

スズ系ホーランダイト型化合物が光触媒作用を呈することは、以前の我々の研究で明らかになっていた^{9,10}。本研究ではホーランダイト

型光触媒の基本的な課題として、当該光触媒作用の特徴やその基本となる表面特性などの解明に努めた。紙面の都合もあるので、ここでは、前半部については要点を紹介するに留め、後者について光照射による超親水性の発現を見出したので、その概要を紹介する。

3.3.1 ホーランダイト型光触媒の特徴

ホーランダイト型化合物による光触媒作用は、酸化チタンとの比較等に基づくフェノールやTCEに関しての研究を通じてかなりのことが分かってきた。以下にその要点をまとめる。

フェノールに対しては、酸素の介在によりその80%が蟻酸に、10%が炭酸ガスに分解され、残りはヒドロキノンなどの中間生成物になった。この光触媒分解は照射光量依存を示し、28 から $77\text{mW}/\text{cm}^2$ に光量を増すと、フェノールの転化速度は酸化チタンと同程度になった。酸化チタンでは50%が炭酸ガスに、残りがヒドロキノンなどの中間生成物であった。また、TCEの場合には¹¹、共存する酸素を酸化剤にしてC-Cl結合の優先的切断により CO_2 へ分解され、塩素成分は触媒表面に留まる傾向が強く、紫外光照射後約60分でTCEは消失し、P25酸化チタン触媒と互角の分解速度を示した。 CO_2 発生は光量依存が、またTCE消失には波長依存があることなどが見出された。

この他、ダイオキシン等の有機塩素化合物を念頭に置いた展開としてトリクロロベンゼンに取り組み、酸化チタンはそれを一部の塩素が取れた芳香族中間体にする一方、ホーランダイト型触媒は芳香環を鎖状カルボニルにする傾向が強いことなどが分かった。また、メタノールを還元剤に用いた硝酸イオンの分解について検討した¹²。この場合には、硝酸は、1対1の割合で窒素と亜硝酸に還元分解され、同時にメタノールの蟻酸への酸化が共役し、水素イオン濃度が重要な役割を果たし、赤外分光によれば、メタノールはニトロソ化された鎖状物質やアルデヒドを経て蟻酸に至ることなどを見出した。

構に密接に関係していると考えられる。

3.3.2 光照射による親水性

ホーランダイト型化合物の表面特性のトピクスとして、当該材料が光照射により水やオルトクロロフェノール（以下、o-CP）に対して濡れ性の顕著な増加を呈すること、及びそれが酸化チタンに匹敵することを紹介する。¹³⁾

実験には、ホーランダイト型 $K_2Ga_2Sn_6O_{16}$ （以下、KGSO）の薄膜を用いた。出発原料は、各金属元素のアルコキッドである。薄膜作製の原液は、それらアルコキッドを所定の割合でメトキシエタノール中で均質に混合した溶液である。この混合溶液をスピナー中に乗せたイットリア安定化ジルコニア製の基板の上に塗布し、空気中の湿気により穏やかに加水分解して、乾燥しゲル化させた。この操作を数回繰り返して得たゲル膜を大気中 700°C で加熱して、ホーランダイト相の膜を得た。膜厚は約 300nm である。当該薄膜上における水、o-CP、及びトルエンの接触角の変化を、接触角計（CA-XP、協和界面科学社製）により紫外線照射下と非照射下における時間依存として計測した。光源にはキセノンランプ（400mW/cm²）を用いた。なお、KGSO の吸収端は約 340nm である。

ここでは、KGSO 薄膜上の o-CP の場合について、光照射下及び非照射下における接触角変化の時間依存を図 3.12 に示す。その接触角は光照射の開始とともに速やかに 0 度に減少する。水についてもほぼ同じような傾向で接触角の減少が観測された。光照射を止めると、接触角はほぼ光照射前の値に急速に回復した。光照射のオン・オフの繰り返し操作に対して接触角減少・回復の現象も同様に繰り返すことが確認された。水の場合についても全く同様の現象が確認された。KGSO 薄膜表面が両物質の接触角に対して呈した挙動は、酸化チタンのそれと同程度である。なお、KGSO 薄膜上のトルエンについて、同種の実験を行ったが、光照射下における接触角の減少は有意なものではなかった。以上の結果、恐らく o-CP の OH 基がその反応機

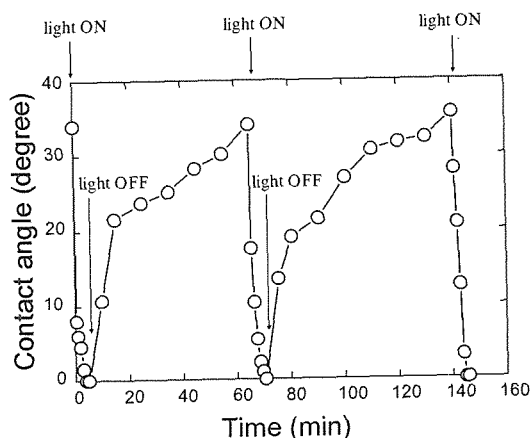


Fig.3.12 The time-dependency variation of contact angles of o-CP on KGSO under UV on and off conditions.

宮内等¹⁴⁾は酸化チタン、酸化スズあるいは酸化亜鉛が光触媒作用による酸化性と光誘起親水性の両者を呈することを示唆し、それら光触媒の光誘起親水性は光照射で生成されたホールや酸素欠陥サイトが活性点となるという考え方を示した。

KGSO の骨格構造はルチル型酸化チタンに類似した構造を有し、かつその主成分が酸化スズであるので、光照射により酸化チタンや酸化スズと類似した挙動を取ることが期待される。さらに KGSO では光照射によって生じたホールや酸素欠陥が表面に留まり易い特徴があると考えられる。その根拠はホーランダイトの結晶構造にある。ホーランダイト型結晶構造は、ほぼ 0.5nm の間隔で正方格子で配列し、内部に K イオンを収容した大きな一次元トンネルを含んでおり、それらの K イオンはトンネル内部で非常に可動性の高い状態にある。光照射により生成したホールや酸素欠陥は正電荷を帯びているので、その近傍あるトンネル内の正電荷を帯びた K イオンがトンネル内部で移動することにより正電荷の局部的濃縮は和らげられ、結果としてホールや酸素欠陥は表面部で安定化さ

れやすいことになる。すなわち、KGSO 光触媒
ているものと考えられる。

KGSO 光触媒の光照射親水性は有害有機塩素
化合物の光触媒浄化に極めて都合のよい特性
である。KGSO 光触媒が光照射酸素共存下で
有機塩素化合物中の C-Cl 結合を選択的に切断す
る傾向があり、我々はこの脱塩素化を有害有機
塩素化合物の無害化に活用できる。この場合、
ホーランドナイトに吸着した有害有機塩素化合
物の塩素は、酸素共存下で光照射を受けると光
触媒作用によって酸素や水酸基に置換され、そ
の酸素や水酸基のおかげで益々接触角を減じ、
光触媒表面に吸着、拡散し、光触媒作用を受け
やすい状況が創出されるものと推定される。特
に、ダイクシンなどのように水に対する溶解度の
小さい有害有機塩素化合物では、そのような特
徴が効果的に機能するものと考えられる。現在、
この点を実用的に活かすため、運営費交付金に
よるプロジェクト「有害化学物質除去触媒の探
索・創製」において光触媒を用いたダイクシン浄
化デバイスの研究を進めている。

3.4 文献

- 1) M. M. Treacy, S. B. Rice, A. J. Jacobson, J. T. Lewandowski, *Chem. Mater.*, **2**, 279 (1990).
- 2) M. Fang, C. H. Kim, G. B. Saupe, H.-N. Kim, C. C. Waraksa, T. Miwa, A. Fujishima, T. E. Mallouk, *Chem. Mater.*, **11**, 1526 (1999)

では、この特徴が光照射による親水性を促進し

- 3) Y. Ebina, T. Sasaki, M. Watanabe, *Solid State Ionics*, **151**, 177 (2002)
- 4) K. Domen, J. Yoshimura, T. Sekine, A. Tanaka, T. Onishi, *Catal. Lett.*, **4**, 339 (1990).
- 5) H. Fukuoka, T. Isami, S. Yamanaka, *Chem. Lett.*, 703 (1997)
- 6) Y. Ebina, T. Sasaki, M. Harada, M. Watanabe, *Chem. Mater.*, **14**, 4390 (2002).
- 7) M. Dion, M. Ganne, M. Tournoux, *Mater. Res. Bull.*, **16**, 1429 (1981).
- 8) A. J. Jacobson, J. W. Johnson, J. T. Lewandowski, *Inorg. Chem.*, **24**, 3727 (1985).
- 9) 無機材質研究所研究報告書第108号「 MX_2 ホスト化合物誘導体 (R_xMX_2)」
- 10) 渡辺遵, 「環境ホルモンに挑む・・・光触媒材料の開発」, マテリアルインテグレーション: 21世紀の材料革命, No.8, 11(2000).
- 11) 鈴木潤、藤本憲次郎、原田賢、森利之、渡辺遵、日本化学会第79春季年会予稿及び第39回セラミックス基礎科学討論会予稿
- 12) T. Mori, J. Suzuki, K. Fujimoto, M. Watanabe, Y. Hasegawa, *Appld. Catalysis B: Environmental*, **23** 283(1999).
- 13) T. Mori, M. Watanabe, H. Nakajima, M. Harada, K. Fujimoto, S. Awatsu, and Y. Hasegawa, *J. Mater. Res.*, in press.
- 14) M. Miyouchi, A. Nakajima, T. Watanabe, K. Hashimoto, *Chem. Mater.*, **14**, 2812(2002).

第4章 固体イオニクスと電池

4.1 はじめに

一部の固体では、電場の印加により非常に優れたイオン伝導を呈する物質がある。我々はそのような特徴を示す物質を固体電解質として用い電池などのデバイスを作製できる。

本章では、固体中でのイオン伝導の理解の基本となるイオン間相互作用とダイナミクスについて、ホーランド型一次元構造を用い、理論と実験の両面から精査した結果を紹介する。また、今日、急速に高容量化が求められているリチウム二次電池について、抜本的解決策として全固体化が不可欠な課題となっているが、その実現に向けた基礎的要素研究の成果を概説する。

4.2 一次元イオン導電体のイオン間相互作用とダイナミクス

イオン導電体を構造的な観点からみた場合、固定した構造を持ついわゆる骨格構造部分と、時間的、空間的な乱れをともなう可動イオンとの組み合わせから成るという共通点がある¹⁾。前者は固体としての構造を保つ役割をするのに対し、後者は電荷の輸送を担う働きをもち、こうした二面性が固体状態でありながら熔融塩なみの電導度を可能にしている。従って、構造上の乱れはイオン伝導性の発現には不可避なものであるが、材料としての解析を行なううえでは大きな障害となることが多い。特に局所的な構造や可動イオン間の相互作用およびダイナミクス等、イオン伝導の仕組みを解明するうえで重要な情報についてはこれを明らかにする効果的な実験手段に乏しい。こうした規則系と不規則系の混在した系に対しては分子動力学法をはじめとする計算機シミュレーションを活用し、さらにX線回折等各種実験データとあわせて検討を行なうことが有効な研究手

段の一つと考えられる。

ホーランド型一次元トンネル構造を有するK-プリドライト ($K_{1.55}Mg_{0.77}Ti_{7.23}O_{16}$ 等) においては可動イオン間の反発相互作用が骨格構造に起因するポテンシャル障壁と拮抗する程度にまで顕著であることが知られている²⁾。そのため、可動イオンは互いの反発力を低減させるために等間隔 c/n (c : 格子定数, n : Kイオン濃度) に配列しようとする一方で骨格構造の周期 c で変調を受けた状態にあるとみなされる。その結果、骨格構造による周期ポテンシャルの最安定位置である空隙の中心から著しくずれた位置にもKイオンが存在する³⁾と同時に、多くの場合骨格構造の周期とは不整合な位置にピークを持つ散漫散乱が観測される²⁾。こうした現象は一見複雑であるが、我々は単純な古典的二体ポテンシャルを用いた分子動力学シミュレーションにより上述の実験結果が比較的容易に再現できることを既に示した⁴⁾。ここでは上記の実験データが可動イオン濃度の変化によって敏感に影響される点に着目し分子動力学計算によりさらに詳しい検討を試みた⁵⁾。

4.2.1 計算方法

分子動力学計算には既報⁴⁾と同じ二体ポテンシャルを使用し、単位格子を a 軸および b 軸方向に1倍、 c 軸方向 (トンネル方向) に40倍したセルをとり周期境界条件とした。体心格子のため2本のトンネルがあり、トンネル一本あたり40個の空隙を含む。そのうち無作為に20から40個にKイオンを入れ、残りの20から0個を空孔とした。骨格の金属は320個、酸素は640個となる。こうして作られたセルの組成はKイオン濃度 $n=0.5$ から1.0に対応する (Table 4.1)。温度、圧力一定の条件で、1fsごとに

粒子を動かし、はじめに 10000 step の エージング で系を安定化させた後の 10000 step のデータを解析に使用した。計算はプログラム *MXDTRICE*⁹⁾により行なった。

Table 4.1 MD cells with various K ion concentrations.

K	vac.	n	composition
40	0	1.0	$K_{80}M_{320}O_{640}$ (= $K_{2.0}M_8O_{16}$)
36	4	0.9	$K_{72}M_{320}O_{640}$ (= $K_{1.8}M_8O_{16}$)
32	8	0.8	$K_{64}M_{320}O_{640}$ (= $K_{1.6}M_8O_{16}$)
28	12	0.7	$K_{56}M_{320}O_{640}$ (= $K_{1.4}M_8O_{16}$)
24	16	0.6	$K_{48}M_{320}O_{640}$ (= $K_{1.2}M_8O_{16}$)
20	20	0.5	$K_{40}M_{320}O_{640}$ (= $K_{1.0}M_8O_{16}$)

4.2.2 Kイオンの平均分布

Kイオンの平均分布の変化を図 4.1 に示す。 z がトンネル軸方向である。 $n=1$ では K イオンは空隙の中心すなわち $z=0.5$ に集中しているが、空隙の導入に伴って $z=0.5$ からずれた位置にも分布がみられるようになる。 n が 0.9 から 0.6 の間ではわずかではあるがボトルネックの位置 ($z=0$ および $z=1$) にも K の存在が認められる。さらに n が 0.5 になると再び分布は $z=0.5$ 付近のみとなるが、分布の形は $n=1$ の場合に比べるとはるかになだらかである。一方、単結晶 X線回折実験からは K 濃度が 0.9 以上ではいずれも K イオンは空隙の中心にのみ置かれている^{7,8)}が、K 濃度が低くなると $z=0.5$ からずれた位置も加わり複数のサイトに分散する^{3,9,10)}。さらに K が減って $n=0.5$ になると再び $z=0.5$ の一ヶ所のみとなる¹¹⁾が、こうした傾向はシミュレーションの結果とよく一致する。

濃度の変化に伴うこうした K イオン分布の変化は次のように説明できる。 $n=1$ のときは全ての空隙が詰まっているため K イオンは空隙の中心に位置してほとんど動くことができない。このとき、K イオン分布は当然 $z=1/2$ 付近に集中する。しかし、空隙が導入されるとそ

の隣の K イオンは反対側の K イオンからの反発を軽減するために空孔の方へシフトする。あるいは熱振動にともなってボトルネックを越えて隣のサイトへ移動することも可能であると考えられる。そのため $z=1/2$ からずれた位置にも K イオンの存在がみとめられるようになる。さらに K イオン濃度が低下して $n=0.5$ になると、基本的には K イオンと空孔が交互に並ぶ規則的な配置をとりやすくなるため安定な K イオンのサイトとしては再び $z=1/2$ のみとなる。しかし、配列の乱れや熱振動による多少の変位は生じているものと思われる。

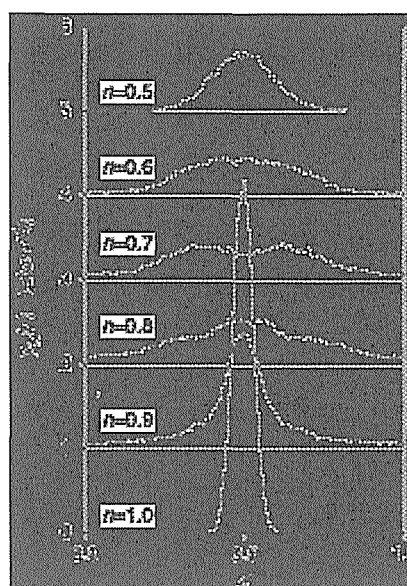


Fig. 4.1 K ion distribution along the tunnel in the hollandite structure $K_{2n}M_8O_{16}$.

4.2.3 静的構造因子

既報⁴⁾と同様に密度相関関数に基づいて静的構造因子をもとめた (図 4.2)。一方、実験からは X線などの散漫散乱を測定することにより静的構造因子をもとめることができる。 $n=0.775$ の K-プリダイト ($K_{1.55}Mg_{0.77}Ti_{7.23}O_{16}$) の場合は通常のブラッグ反射の他に c^* 軸に垂直なディスク状の散漫散乱がみられている。 c^* 軸方向に沿ってその散乱強度をプロットし適切な補正を施して静的構造因子に変換したものが Beyeler²⁾により示されているが、その特徴としては $k=0.775c^*$ や $1.775c^*$ といった K イ

オンの濃度と関係したような位置にピークがあらわれるという点である。ホーランダイト型化合物の散漫散乱の報告は他にも二三の例^{12, 13)}があるが、いずれもKイオンの濃度に関係した位置にピークがあらわれている。従ってKイオン濃度とピーク位置の間には何らかの関連性があるものと予想される。今回のシミュレーションの結果をみると、やはり $n=0.6$ から $n=0.8$ の間にあらわれるピーク位置はそれぞれ濃度の関数としてあらわすことができる。すなわち、図中のピーク A は nc^* 、B は $2nc^*$ 、C は $(1+n)c^*$ である。

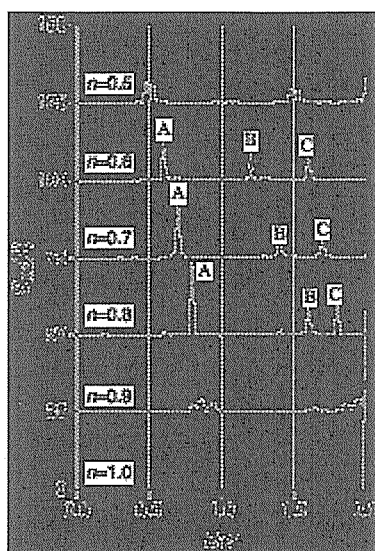


Fig. 4.2 Partial static structure factor of $K_{2n}MgO_{16}$.

この原因について考えるためには、Kイオンのおかれた状態を簡単なモデルに置き換えることが有効である¹⁴⁾。Kイオンには骨格構造からのポテンシャルと同時にKイオン間の相互作用という二つの力が作用している。もし骨格構造からのポテンシャルがイオン間の相互作用に比べて極端に強ければKイオンは骨格構造が作るポテンシャルの底に位置して、组成的に不足する分に応じて所々に空孔が生じる。通常のイオン結晶で格子欠陥が生じた場合はこのような状況であると考えられる。一方、逆に骨格からのポテンシャルがイオン間の相互作用に比べて無視できる程度であればKイオン

は骨格構造が作るポテンシャルとは無関係に互いの原子間距離が均等になるような配置をとることで全体としてのエネルギーを低下させることができる。この二つの極限的条件の中間的な状態として両者の効果が拮抗するような場合が考えられるが、このとき各イオン間の距離は骨格ポテンシャルの周期からはずれるし、かといって等間隔に並ぶわけでもないという、一見乱れた配置となる。しかし、全く無秩序に乱れるわけではなく、等間隔(c/n)に並んだ配列が骨格構造の周期(c)で変調を受けた状態として近似できると考えられる。このとき、 c^* ($=1/c$)と nc^* ($=n/c$)を組み合わせたとような位置に散乱ピークがあらわれることがフーリエ変換の性質により導かれる。すなわち、 c^* や nc^* に加えて c^*+nc^* あるいは c^*-nc^* といった位置にもピークが出現する可能性が出てくる。実験およびシミュレーションで $(1+n)c^*$ の位置にピークがみられたということから、このトンネル内におけるKイオンの状態は上述のようなイメージで近似できるものと解釈できる。

4.2.4 誘電関数

$K_{1.55}Mg_{0.77}Ti_{7.23}O_{16}$ ($n=0.775$) の場合には 15cm^{-1} 付近にカリウムの動きに関連した外部モードが誘電関数にあらわれることを報告した⁴⁾。これが濃度の変化によってどのように変化するかを既報と同様の計算により調べた(図 4.3)。まず、 15cm^{-1} 付近のピークは $n=0.9$ までは残っているが $n=1$ になると完全に消える。従って、このモードは空孔の存在と密接に関連していることが示唆される。しかし、逆にKイオン濃度が低く ($n=0.5$) ながらも消える。またこれとは別に、 $n=0.5$ 、およびそれに近い濃度では 65cm^{-1} 付近に新たなピークがあらわれている。これらの周波数領域については比較できる赤外スペクトル等の実験データがないため明確な議論はできないが、図 4.4 に示すKイオンの軌跡をもとにこれらの振動モードの起源についての推測を行なうことは可能である。

65cm^{-1} は時間にして0.5psの周期に相当するが、 $n=0.5$ の場合の軌跡をみると個々のKイオンの空隙内での振動の周期がほぼこれに対応して

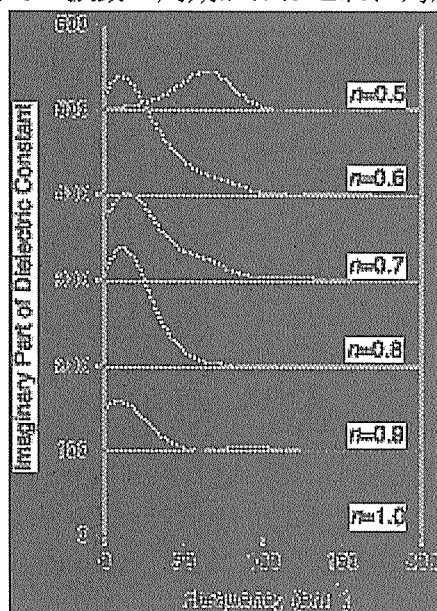


Fig. 4.3 Imaginary part of the dielectric constant of $\text{K}_{2n}\text{M}_8\text{O}_{16}$. Contribution of internal vibrations of the framework structure is excluded.

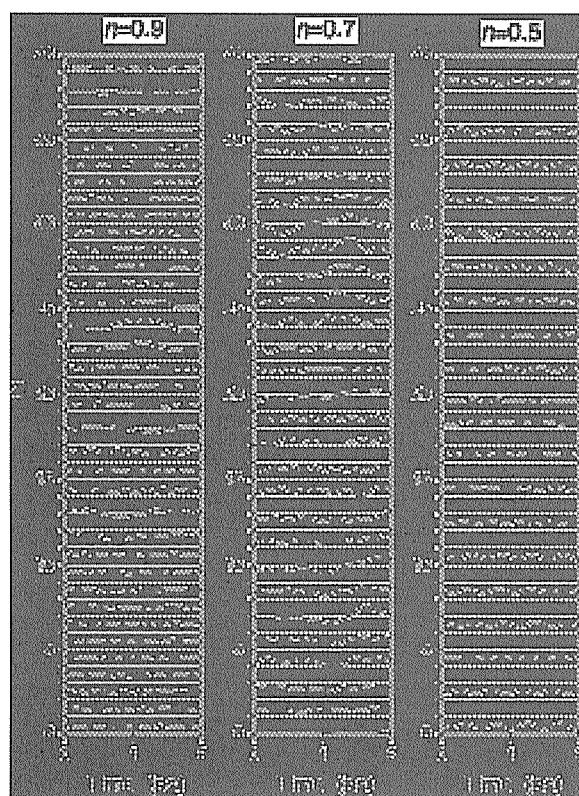


Fig. 4.4 Fluctuation of K ion positions along the

tunnel axis. Ions in one of the two tunnels of the MD cell are selected.

いる。これは両隣が空孔のときにみられる振動なので、濃度が低い領域でのみみられるという事実とも一致する。また、 15cm^{-1} はほぼ2ps程度の周期に相当するので、おそらく $n=0.9$ の図にみられるような空孔に隣接したKイオンのゆるやかな運動に対応するのではないかと推測される。すなわち、ボトルネック付近にあって、ときにはボトルネックを越えて行き来しているようなKイオンの動きである。 $n=0.7$ ではこれら二つのモードが混在している。

4.2.5 まとめ

ホーランド型一次元トンネル構造中におけるKイオンの静的、動的性質のK濃度依存性を分子動力学計算により調べた結果、以下のことが明らかとなった。(1) Kの平均分布: Kイオンは $n=1$ では空隙の中心($z=0.5$)付近にのみ存在するが、空孔の導入にともない中心から離れた位置にも分布がみられるようになる。これはKイオン間の相互作用(イオン間反発)が顕著にあらわれた結果と解釈でき、X線回折による実験結果とも一致する。(2) 静的構造因子: n が 0.6 から 0.8 の範囲においてピーク位置に濃度依存性を示す三本のピークがみられた。これらは二種類の基本ベクトル c^* と nc^* を用いて指数付けされ、実際のホーランド型化合物で報告されている散漫散乱の測定結果ともよく一致した。これはこのK濃度範囲においてはトンネル内で等間隔 ($= c/n$) に並ぼうとするKイオンが骨格構造の周期 ($= c$) によって変調を受けた状態としてこれらの系を近似できることを示唆している。(3) 誘電関数: $\text{K}_{1.55}\text{Mg}_{0.77}\text{Ti}_{7.23}\text{O}_{16}$ ($n=0.775$) の計算でみられた 15cm^{-1} 付近の振動モードは n が 0.9 から 0.6 の範囲にわたってみられることがわかった。さらに、 $n=0.5$ の近傍においては 65cm^{-1} 付近に新たなピークがあらわれた。前者はボトルネッ

ク付近にあってときにはボトルネックを越えて行き来しているようなKイオンの動きに、後者は空隙内での局所的なKイオンの振動に起因すると考えられる。

また、Na を可動イオンとするホーランドタイプ化合物 $\text{Na}_x\text{Cr}_x\text{Ti}_{8-x}\text{O}_{16}$ ($x=1.71$) についても、これまでに行なってきた低温から高温領域にわたるX線回折実験の結果¹⁴⁾をふまえ、分子動力学計算の手法を用いてトンネル内における可動イオンの配列や局所構造、および動的挙動等に関して温度依存性を明らかにした。その内容については文献¹⁵⁾を参照していただきたい。

4.3 リチウム二次電池

現在の情報化社会を支える携帯電話、ノート型パソコンなどの携帯電子機器のほとんどには、リチウムイオン電池¹⁶⁾が電源として用いられている。ニッケル-水素蓄電池などの水溶液電解質を用いた電池では水の分解電圧 (1.2V) を超える電池を作製することが困難であるが、リチウムイオン電池では、電解質の溶媒として有機溶媒を用いるためその制約がなく、高電圧の電池となり、さらにリチウムが軽い元素であるため高容量の電池を構成することが可能である。しかしながら一方、有機溶媒が可燃性のものであるため、安全性の確保がリチウム電池の大きな課題となっている。そのため不燃性の無機固体電解質を用いることによる全固体化は、可燃性の電解液に起因するリチウム電池の安全性の問題を解決する抜本的な方策として期待されている。

また、無機固体電解質中では、リチウムイオンのみが拡散する。そのため、通常の液体電解質のように対イオン、溶媒分子が電極表面へ拡散し、電極反応に関与することがない。この特徴は、無機固体電解質を用いた電池中では電池性能の低下を引き起こす副反応が起こりにくく、超寿命・高信頼性の電池を構成することができることを意味するのみならず、イオン交換・イオンの挿入脱離を用いるソフト化学プロ

セスにおいて固体電解質を反応場として用いると、固体電解質中で可動なイオンの挿入脱離のみを行うという、独特な反応を起こさせることが可能である。

本節では、これらリチウムイオン伝導性固体電解質の特徴に基づいた

- (1) 高い安全性を有する全固体型リチウム二次電池の開発、
- (2) ソフト化学反応場として固体電解質を用いた新物質の創生について述べる。

4.3.1 全固体型リチウム二次電池

リチウム二次電池に用いられる固体電解質には、(1) $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 台の高いイオン伝導性を示すこと、(2) 電気化学的に還元されやすい遷移金属元素を含有しないことが求められる。これまでの研究の結果数多くの固体電解質が見出されてきたが、これらの要件に適合する固体電解質としては、1980年代に精力的に研究されたリチウムイオン伝導性硫化物ガラスが有望視されている。これまでに、 GeS_2 ,¹⁷⁾ P_2S_5 ,¹⁸⁾ B_2S_3 ,¹⁹⁾ SiS_2 ²⁰⁾などをガラス骨格形成材として用いたものが報告されているが、これら研究はイオン伝導性に主眼を置いたものであり、固体電解質間における電池への応用性についての差異は明らかにされていなかった。

硫化物ガラスを用いたいくつかの全固体リチウム電池も報告²¹⁻²³⁾されてきたが、黒鉛材料を負極に用いたものは報告されていなかった。全固体リチウム二次電池の高エネルギー密度化を達成するためには、低い電極電位 (0.1V vs. Li/Li^+) と高い理論容量密度 ($372\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$) を有する黒鉛材料の利用が不可欠であり、そのための方策を見出す必要があった。

この課題に対して、電極活物質と固体電解質の相互作用の観点からガラス骨格形成硫化物の違いによる黒鉛材料との適合性の差異を明らかにした。²⁴⁾ その知見を基に2種類の固体電解質を用いた独特な構成により、全固体型電池を実現した。²⁵⁾

4.3.2 リチウムイオン伝導性硫化物ガラスと炭素電極との適合性

固体電解質として SiS_2 をガラス骨格形成硫化物とする $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$ ²⁶⁾ を用いた場合の黒鉛電極の電極挙動を図 4.5 (a) に、 P_2S_5 をガラス骨格形成硫化物とする $\text{LiI-Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ ²⁷⁾ を用いた場合の電極挙動を図 4.5 (b) に示す。固体電解質として SiS_2 系のものを用いた場合、黒鉛の理論容量に相当する $372\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ の電気量で還元した場合も黒鉛電極の電位は 0V には達せず、また還元後の再酸化時において観測された容量は $125\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ と小さなものであった。それに対して、 P_2S_5 系の固体電解質を用いた場合には、 $344\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ の還元容量と再酸化において $292\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ の容量が確認された。還元後の黒鉛電極についての粉末 X 線回折の結果、 P_2S_5 系ガラスを用いた場合には黒鉛層間への Li^+ イオンの挿入反応が起きたが、 SiS_2 系ガラスの場合にはイオン挿入に伴う黒鉛層間の広がり観測されず、還元電流が Li^+ イオンの挿入反応以外の副反応、すなわち SiS_2 系ガラスの還元反応に消費されたものと考えられた。この還元過程を明らかとするため、電極反応（還元反応）後の電極体中の SiS_2 系ガラス粒子のラマン分光を行った。

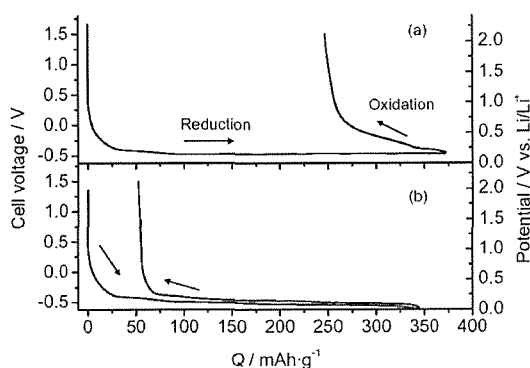


Fig. 4.5 Discharge-charge curves of the cell, In-Li/graphite with $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$ glass (a) and $\text{LiI-Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ (b) as electrolyte. The right vertical axis is the potential of working electrode vs. Li/Li^+ calculated by adding the potential of the counter

electrode (0.62V vs. Li/Li^+) to the cell voltage.

図 4.6 に Si 系ガラスの還元前後のラマンスペクトルを示した。還元前に見られた $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$ ガラスに特徴的な 3 本のピークは電気化学的還元により高波数シフトしており、さらに 365cm^{-1} に新たなピークが出現した。このような高波数シフトは $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$ ガラスにおいて $[\text{Li}_2\text{S}]/[\text{SiS}_2]$ 組成比が増大した場合に観測される現象²⁸⁾ と同一のものであり、また新たなピークは Li_2S の T_{2g} ラマンモード²⁹⁾ に対応するものと考えられる。還元される元素はケイ素と考えられるが、単体ケイ素に対応するピークは

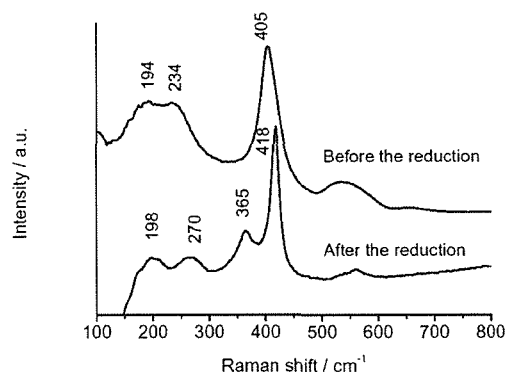
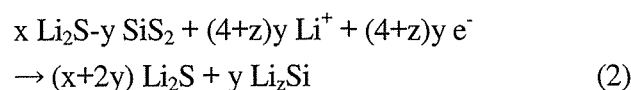
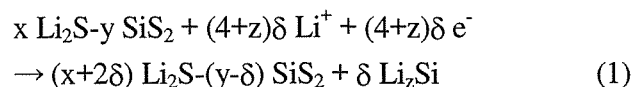


Fig. 4.6 Raman spectra of $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$ particle in the electrode before and after electrochemical reduction.

観測されなかった。還元時に電極電位が Si-Li 合金の電位³⁰⁾ よりも卑な電位に達していると、リチウムと合金化するとケイ素のラマンピークが消失すること³¹⁾ を考え合わせると、 $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$ の還元過程は (1) ならびに (2) で示される反応と考えられる。



一方、黒鉛電極が高い可逆性を示した P_2S_5 系ガラスでは、 SiS_2 系ガラスで見られたこのような変化は観測されず、 P_2S_5 系ガラスが黒鉛電

極との適合性に優れたものであることが明らかとなった。

4.3.3 炭素負極全固体型リチウム二次電池

P_2S_5 をガラス骨格形成硫化物として用いた場合には黒鉛材料は優れた電極特性を示したが、 $LiI-Li_2S-P_2S_5$ の分解電圧はガラス骨格中の I^- イオンが酸化される 2.9V であり³²⁾、固体電解質にこのガラスのみを用いると、 $LiCoO_2$ などの 4V 級の正極活物質を使用することはできない。この問題を解決し、高電圧のリチウム二次電池を構成するため、図 4.7 に示す構成の全固体型リチウム二次電池を開発した。

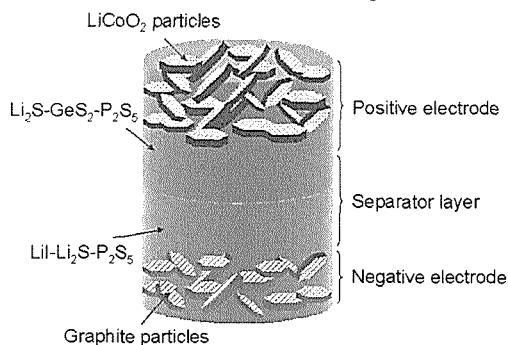


Fig. 4.7 Schematic view of the new-type solid-state lithium battery

この電池では、負極活物質の黒鉛粒子には $LiI-Li_2S-P_2S_5$ ガラスを、また正極活物質の $LiCoO_2$ 粒子には $Li_2S-GeS_2-P_2S_5$ ³³⁾ を固体電解質として接触させている。 $Li_2S-GeS_2-P_2S_5$ は結晶質硫化物で、室温で $2.2 \times 10^{-3} S \cdot cm^{-1}$ と硫化物ガラスに比べても高いイオン伝導性を示す。しかしながら、この硫化物は負極活物質の黒鉛と接触すると、その含有元素である Ge が還元される。しかし本研究で開発した電池構成を採用すると、 $Li_2S-GeS_2-P_2S_5$ は黒鉛粒子と接触しないため Ge の還元反応は起きない。また、 $LiI-Li_2S-P_2S_5$ は $LiCoO_2$ 粒子と接触しないため I^- イオンの酸化反応も生じない。実際にこの電池を動作させると約 3.8V (図 4.8) で放電でき、この放電曲線から計算された正負極合計体積ならびに合計体積あたりのエネルギー密度は各々 $390 Wh \cdot l^{-1}$ and $160 Wh \cdot kg^{-1}$ となり、市販

のリチウムイオン電池に比べてほぼ遜色のないエネルギー密度を有する。

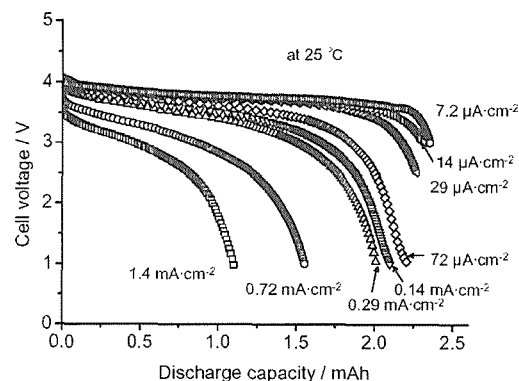


Fig. 4.8 Discharge curves of the solid-state lithium battery at various current densities.

4.4 固体電解質と新電極活物質

有機電解質の中では溶解やその他の原因により電極活物質として機能しなかった物質が、固体電解質中では電極活物質として機能することが明らかになった。ここでは、典型的な例として、スピネル型構造を有する鉄系塩化物³⁴⁾、と硫化鉄からの電気化学的還元によって生成された金属鉄微粒子³⁵⁾について紹介する。

4.4.1 塩化物スピネルとリチウム脱離

Li_2MeCl_4 (Me: Fe,³⁶⁾ Mn,³⁶⁾ Ni,³⁷⁾ Cr³⁸⁾ 等の遷移金属元素)は、高いリチウムイオン伝導性を有し、さらに酸化還元対として作用する遷移金属を含有することから Li^+ イオンの挿入脱離が可能で、リチウム電池の電極活物質として作用すると考えられる。しかしながら、塩化物は一般的にイオン結合性が強く、通常の液体電解質中には溶解するためこのような反応を観測することは不可能であった。そこで、電解質として塩化物の溶解がないリチウムイオン伝導性硫化物ガラスを用い、 $Li_{1.9}Fe_{1.05}Cl_4$ からの Li^+ イオンの脱離を試みた。

その結果、図 4.9 に示したように 3.6V vs. Li/Li^+ の電位で Li^+ イオンの挿入脱離を繰り返せたと同時に Li^+ イオンの脱離にともなう高価数の鉄イオンの存在が認められた (図 4.10)。このように固体電解質を用いることにより、イオン結合性の高い物質からのイオン脱離が可

能であることを初めて示すことができた。

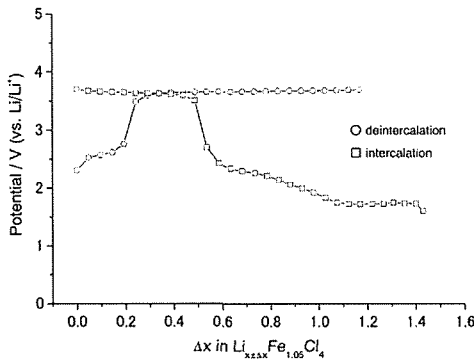


Fig. 4.9 Coulometric titration curves of $\text{Li}_{1.9}\text{Fe}_{1.05}\text{Cl}_4$.

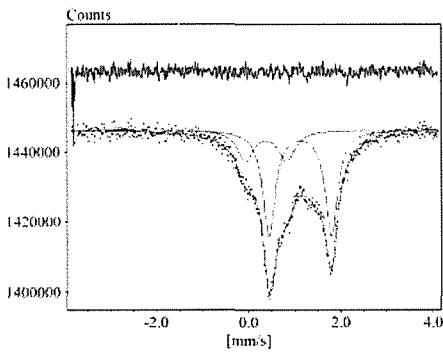


Fig. 4.10 ^{57}Fe Mössbauer spectra of $\text{Li}_{1.9}\text{Fe}_{1.05}\text{Cl}_4$ after the extraction of Li^+ ions.

原子あたり 0, 1, 2 電子で還元した試料)。電気化学的還元反応の進行にともない、通常の金

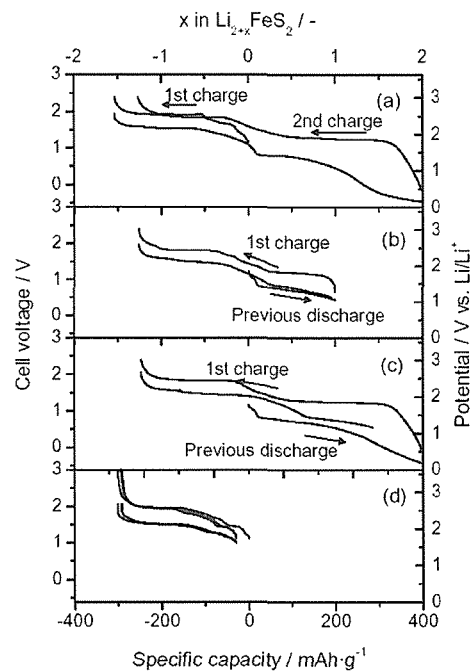
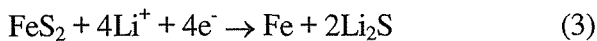


Fig. 4.11 Discharge-charge curves of the cell, In-Li / Li_2FeS_2 using $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$ glass electrolyte. The right vertical axis shows the potential of the working electrode vs. Li/Li^+ calculated by adding the potential of the counter electrode (0.62 V vs. Li/Li^+) to the cell voltage.

4. 4. 2 電極活性を有する鉄微粒子

硫化鉄 (FeS_2) は、熱電池の正極活物質として利用されており、その理論容量は(3)で示される 4 電子反応に相当する $894\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ にも及ぶ。しかし還元生成物の金属鉄が電気化学的に不活性であるため、充放電を繰り返すことができないため、一次電池の活物質にしかなりえない。



電解質としてリチウムイオン伝導性固体電解質を用いた場合、図 4. 11 に示すように(3)式の電気化学還元反応 (previous discharge) を経た後も再酸化が可能であり、電気化学的活性を失っていないことが明らかとなった。

この電気化学的活性の起源を調べるため、還元反応途中の電極を取り出した試料について行ったメスバウア分光の結果を図 4. 12 に示す (図中の Li_2FeS_2 , Li_3FeS_2 , Li_4FeS_2 は、各々 Fe

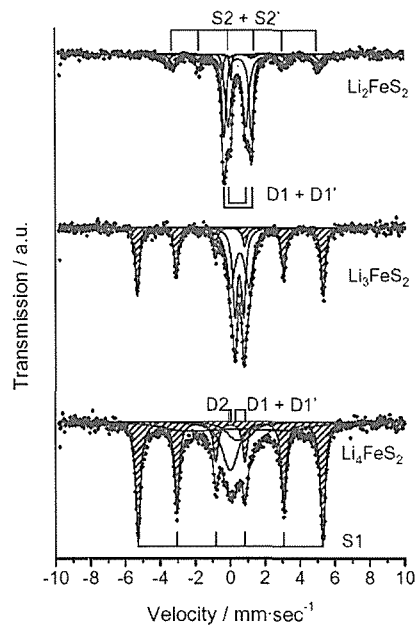


Fig. 4.12 ^{57}Fe Mössbauer spectra of $\text{Li}_{2+x}\text{FeS}_2$.

属鉄で観測される 6 重項の吸収は現れず、D2

で示したアイソマーシフト $\delta = 0 \text{ mm} \cdot \text{sec}^{-1}$ に現れるピーク強度が増大した。このようなメスバウア吸収は、超常磁性を示すナノスケールの金属鉄粒子で観測されており¹⁾、この結果は電気化学的還元反応により生成した金属鉄がナノサイズの微粒子を形成していることを示唆している。実験的にもこの鉄微粒子は粉末 X 線回折法では回折ピークを与えず、また、 210°C でアニールし、メスバウアスペクトルに 6 重項の吸収を示し、回折ピークを示すまで粒子を成長させた後でさえも、図 4.13 に示したように

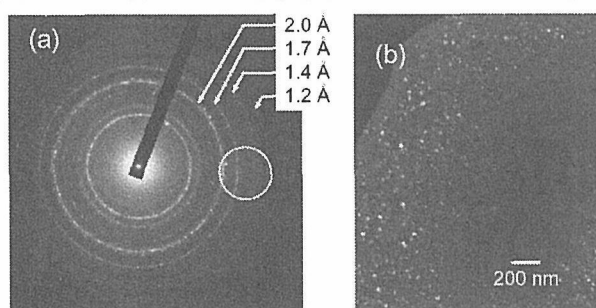


Fig. 4.13 TEM photographs for annealed Li_4FeS_2 . An electron diffraction pattern (a) and a dark field image (b) taken using diffractions in a dotted circle indicated in (a).

TEM 像（暗視野像）において観測される鉄粒子の粒子径は 10nm 程度であった。このことから、アニール前の試料では数 nm のオーダーであると考えられた。

このように、通常、電気化学的に不活性である金属鉄がナノサイズ化することにより再充電可能な電極活物質として働くことを見出したことはきわめて重要であり、新たなコンセプトに基づく新規電極活物質の創出につながる。

4.5 文献

- 1) 小林迪助, 固体物理, 25, 53 (1990).
- 2) H. U. Beyeler, Phys. Rev. Lett. **37**, 1557 (1976).
- 3) H. P. Weber and H. Schulz, J. Chem. Phys. **85**, 475 (1986).
- 4) Y. Michiue and M. Watanabe, Phys. Rev. B **59**, 11298 (1999).
- 5) Y. Michiue and M. Watanabe, J. Phys. Soc. Jpn. **70**, 1986 (2001).
- 6) K. Kawamura, program code *MXDTRICL*, JCPE (Japan Chemical Program Exchange).
- 7) T. Endo, S. Kume, N. Kinomura, and M. Koizumi, Mater. Res. Bull. **11**, 609 (1976).
- 8) W. Abriel, F. Rau, and K.-J. Range, Mater. Res. Bull. **14**, 1463 (1979).
- 9) M. Watanabe, Y. Fujiki, Y. Kanazawa, and K. Tsukimura, J. Solid State Chem. **66**, 56 (1987).
- 10) T. Vogt, E. Schweda, C. Wustefeld, J. Strahle, and A. K. Cheetham, J. Solid State Chem. **83**, 61 (1989).
- 11) T. Sasaki, M. Watanabe, and Y. Fujiki, Acta Crystallogr. B **49**, 838 (1993).
- 12) H. Terauchi, T. Futamura, T. Ishii, and Y. Fujiki, J. Phys. Soc. Jpn. **53**, 2311 (1984).
- 13) J. Vicat, E. Fanchon, P. Strobel and D. T. Qui, Acta Crystallogr. B **42**, 162 (1986).
- 14) 無機材質研究所研究報告書第 108 号 (1999).
- 15) Y. Michiue and M. Watanabe, J. Mater. Chem. **11**, 3103 (2001).
- 16) T. Nagaura and K. Tozawa, Prog Batteries Solar Cells, **9**, 209 (1990).
- 17) M. Ribes, B. Barrau, and J.L. Souquet, J. Non-Cryst. Solids, **38&39**, 271 (1980).
- 18) R. Mercier, J-P. Malugani, B. Fahys, and G. Robert, Solid State Ionics, **5**, 663 (1981).
- 19) H. Wada, M. Menetrier, A. Levasseur, and P. Hagenmuller, Mat. Res. Bull., **18**, 189 (1983).
- 20) J.H. Kennedy and Y. Yang, J. Electrochem. Soc., **133**, 2437 (1986).
- 21) A. Hayashi, H. Yamashita, M. Tatsumisago, and T. Minami, Solid State Ionics, **148**, 381 (2002).
- 22) K. Takada, N. Aotani, K. Iwamoto, and S. Kondo, Solid State Ionics, **86-88**, 877 (1996).
- 23) K. Takada, K. Iwamoto, and S. Kondo, Solid State Ionics, **117**, 273 (1999).

- 24) K. Takada, S. Nakano, T. Inada, A. Kajiyama, *Electrochem. Soc.*, in print.
- 25) K. Takada, T. Inada, A. Kajiyama, H. Sasaki, S. Kondo, M. Watanabe, M. Murayama, and R. Kanno, *Solid State Ionics*, in print.
- 26) S. Kondo, K. Takada, Y. Yamamura, *Solid State Ionics*, **53-56** (1992) 1183.
- 27) R. Mercier, J-P. Malugani, B. Fahys, G. Robert, *Solid State Ionics* **5** (1981) 663.
- 28) A. Pradel and M. Ribes, *Mater. Chem. Phys.*, **23**, 121 (1989).
- 29) B. Bertheville, H. Bill, and H. Hagemann, *J. Phys. Condes. Matter*, **10**, 2155 (1988).
- 30) R.A. Sharma and R.N. Seefurth, *J. Electrochem. Soc.*, **123**, 1763 (1976).
- 31) H. Li, X. Huang, L. Chen, G. Zhou, Z. Zhang, D. Yu, Y.J. Mo, and N. Pei, *Solid State Ionics*, **135**, 181 (2000).
- 32) R. Mercier, J-P. Malugani, B. Fahys, G. Robert, *Solid State Ionics* **5** (1981) 663.
- 33) R. Kanno, M. Murayama, *J. Electrochem. Soc.* H. Sasaki, S. Kondo, and M. Watanabe, *J.* **148** (2001) A742.
- 34) A. Kajiyama, K. Takada, T. Inada, M. Kouguchi, S. Kondo, M. watanabe, and M. Tabuchi, *Solid State Ionics*, **152-153**, 295 (2002).
- 35) K. Takada, Y. Kitami, T. Inada, A. Kajiyama, M. Kouguchi, S. Kondo, M. Watanabe, and M. Tabuchi, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A1085 (2001).
- 36) H.D. Lutz, W. Schmit, and P. Hagenmuller, *J. Phys. Chem. Solids*, **42**, 287 (1981).
- 37) R. Kanno, Y. Takeda, A. Takahashi, O. Yamamoto, R. Suyama, and S. Kume, *J. Solid State Chem.*, **71**, 196 (1987).
- 38) R. Kanno, Y. Takeda, A. Matsumoto, O. Yamamoto, R. Suyama, and S. Kume, *J. Solid State Chem.*, **75**, 41 (1988).
- 39) C.H.W. Jones, P.E. Kovacs, R.D. Sharma, and R.S. McMillan, *J. Phys. Chem.*, **94**, 832 (1991).

第5章 関連研究

5.1 水素結合性分子結晶の圧力誘起構造変化に関する研究

水素結合により層間にオキソニウムイオンやアンモニウムイオンを有する層状チタン酸化物複合体は、圧力誘起インターカレーション、相分離、相転移など、高圧力下で様々な層間反応を示す¹⁾。このことから、高圧力はソフト化学プロセスとしても常圧とは異なる材料合成を実現し得る可能性を秘めている。しかし、これらの圧力誘起層間反応は複雑で、メカニズムはほとんど明らかになっていない。圧力誘起層間反応は、ホスト化合物とゲスト分子のそれぞれの圧力誘起挙動、そしてそれらの高圧下ホスト・ゲスト反応という複数の要素の重畳として解析されなければならない。本研究では、分子単味の高圧挙動、とりわけ水素結合性分子の高圧挙動を明らかにし、その理解の一助とした。ダイヤモンド・アンビル・セルを用いて約 150GPa までの高圧その場 X線回折や分光測定を行うとともに、さらに CO₂ レーザー加熱を用いた高温高圧処理（〜 35GPa, 2500 K）により、構造変化を調べた。

5.1.1 水素化ホウ素の高圧挙動

水素化ホウ素（ボラン）は、ホウ素 12 面体の一部が欠損したクラスターに、終端水素（B-H）と架橋水素（B-H-B）が結合した特異な分子構造を持つ。本研究では、ボランの中では最も低分子の固体分子結晶で取り扱いが容易なデカボラン B₁₀H₁₄ を用いた。

デカボランは、131GPa までの常温高圧下において、無色透明から赤色、さらに黒色への色変化が見られた。X線、ラマン散乱および赤外吸収スペクトルの解析から、50 GPa を越えると、分子結晶を維持しながらも分子構造や水素結合の状態が大きく変化する相転移を

起こし、100 GPa を越えると、分子解離を起こしてアモルファス状態へ構造変化したことが示唆された²⁻⁴⁾。なお、光吸収端測定の解析から、100GPa 以上の黒色アモルファス相は、光学バンドギャップ約 1.0 eV の半導体であることが分かった。

約 35GPa で高温高圧処理を行ったところ、デカボランは約 600-1000K と約 2000K で 2 種類の高温高圧相転移を起こし、約 2500K ではホウ素と水素への分解が起きた。また、同様の処理をしたデカボラン-水素混合試料からは、H₂ の伸縮振動（vibron）が複数に分離したスペクトルが得られ、水素分子がデカボラン分子とファンデル・ワールス結合した新規分子化合物 B₁₀H₁₄(H₂)_x の生成が示唆された^{5,6)}。

5.1.2 水素化ベリリウムの高圧挙動

水素化ベリリウム BeH₂ に同様の高圧実験を行ったところ、Be-H-Be 結合に対応する新たなラマンピークが 50GPa 以上で観察され、相転移が示唆された。X線回折ピークは約 100GPa まで圧力とともに連続的に変化したことから、基本的な分子結晶の構造を保ちながら、約 50GPa で一部の水素結合に変化が起こったものと考えられる。また、100GPa 以上では X線回折ピークの強度が急速に減少し、分子解離・アモルファス化が示唆された。

5.1.3 まとめ

水素化ホウ素と水素化ベリリウムの高圧その場観察と高温高圧処理を行い、水素結合性分子結晶の圧力誘起反応を明らかにした。いずれも約 50GPa で分子性を保ったままの相転移が起こること、100GPa 以上では分子解離によるアモルファス構造への変化が起こることなどが示された。これらは軽元素水素化物分子の水素結合に共通な圧力誘起現象であると

考えられる。また、加熱の重畳によりファンデルワールス化合物を合成し、高圧力が新規ホスト・ゲスト化合物を合成できる可能性を広げた。

5.2 新規な層状複合結晶の構造

近年、擬二元系 $\text{InAO}_3\text{-In}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (A :Fe, Ga, Al, Cr, Mn) において $\text{In}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3+x/2}$ の組成式で表わされる2種類の新しい構造をもつ化合物が見い出された⁷⁻⁹⁾。 $\text{In}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 側に現われるものは単斜晶系、 InAO_3 側に現われるものは斜方晶系の対称性を有している。その後の研究により、これらはいずれも a および c 軸は共通で b 軸方向の周期が異なる二つの部分構造から成る複合結晶であることが明らかとなった。 b 軸の比は組成によって異なり $b_1^*:b_2^*=3:4$ の整合相となる場合もあるが一般には不整合な関係にあり、通常の結晶のように3本の基本ベクトルで回折点の指数を付けることはできない。複合結晶は結晶学的に特異な例であるばかりでなく、最近では超電導や熱電変換特性など材料として興味深い性質を示すものも知られるようになってきている。以下では A Fe の斜方晶型結晶の超空間群解析の結果について述べる。

5.2.1 超空間群解析

斜方晶系に属する $\text{InFe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3+x/2}$ ($x\sim 0.61$) の構造を、四次元超空間群解析の手法を用いて明らかにした¹⁰⁾。 a および c 軸が共通で b 軸方向に不整合な二つの斜方晶格子 ($a=5.835(3)$, $b_1=3.349(1)$, $c=12.082(7)$, $b_2=2.568(6)$ Å) を用いて反射強度の指数付けを行なった。超空間群は $Ccmm(1, 1.305, 0) s00$ 、変調ベクトルは $q=a^*+b_2^*=a^*+1.305b_1^*$ である。 $q=\sigma_1a^*+\sigma_2b_2^*+\sigma_3c^*$ により定義されるシグマベクトルは $\sigma=(\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3)=(1, 1.305, 0)$ となる。対称操作は基本ベクトルセットを $(a^*, b_1^*, c^*, q^i=\sigma_2b_1^*=b_2^*)$ として、 $x_1, x_2, x_3,$

$x_4; x_1, x_2, 1/2-x_3, x_4; x_1, -x_2, x_3, 1/2-x_4; x_1, -x_2, 1/2-x_3, 1/2-x_4; -x_1, -x_2, -x_3, -x_4; -x_1, -x_2, 1/2+x_3, -x_4; -x_1, x_2, -x_3, 1/2+x_4; -x_1, x_2, 1/2+x_3, 1/2+x_4$ 、およびこれらに並進操作 $(1/2, 1/2, 0, 1/2)$ を加えたものである。 $ha^*+kb_1^*+lc^*+mb_2^*$ により指数付けを行ったとき、 $hklm$ で $h+k+m=2n$ および $0klm$ で $l+m=2n$ (n : 整数) の反射のみがそれぞれ観測される。前者は並進操作 $x_1+1/2, x_2+1/2, x_3, x_4+1/2$ 、後者は $-x_1, x_2, 1/2+x_3, 1/2+x_4$ によるものである。なお、この超空間群は $a^*=c^*, b_1^*=a^*, c^*=b_1^*, q^i=q^i-b_1^*$ とすることにより、 *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. C に記載されている超空間群 $Amam(0, 0, 0.305)0s0$, (No. 63.8) に変換することができる。解析に用いたプログラムは *REMOS9d*¹¹⁾ 他である。

全体の基本構造 (変調を考慮する前の構造) を図 5.1 に示す。第一部分構造は金属イオン In, Ti, Fe および酸素 O1 から成り、第二

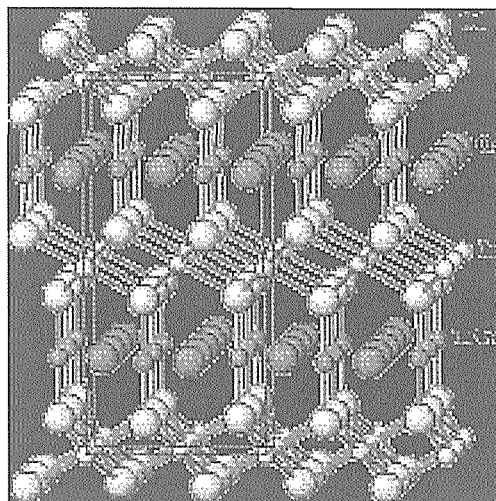


Fig. 5.1 Fundamental structure of orthorhombic $\text{InFe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3+x/2}$ ($x\sim 0.61$).

部分構造は別の酸素 O2 により構成される。二つの部分構造は基本構造として共に $Ccmm$ の対称性をもつ。第一部分構造は、それだけでいわゆるデラフォサイト構造を形成している。

すなわち、稜共有した InO_6 八面体シートと三角格子状に配列した金属 M の面が c 軸に沿って交互に積層した構造となっており、 InO_6 シートの O1 は三角格子上の M に対してほぼ c 軸に沿って直線状 ($\text{O1}-M\text{O1}$) に配位している。第二部分構造は酸素 (O2) のみから成り、三角格子状に配列したシートを b 軸方向にやや圧縮したものとなっている。この O2 のシートは第一部分構造の M の面と同じ z 座標にあり、合わせていわゆる $M\text{O}$ 面を構成している。こうして、全体としては InO_6 八面体シートと $M\text{O2}$ の面が c 軸に沿って交互に積層した構造とみなすことができる。

占有率および座標の変調関数を図 5.2 に示す。ただし、 z 方向の変調は In と O1 では微小であり、 M と O2 については対称性による制

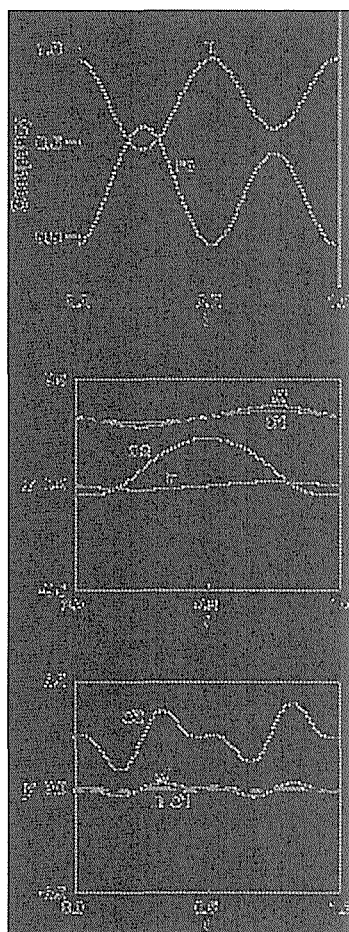


Fig. 5.2 Occupational and displacive modulation functions.

約条件のため 0 に固定されているので省略する。第二部分構造の O2 の変調関数の振幅が他の原子に比べて際立って大きいのは、これはこの酸素が M との反発を緩和するようなかたちで基本構造から著しく変位しているためである。この $M\text{O}$ 面の様子を図 5.3 に示す。 M と

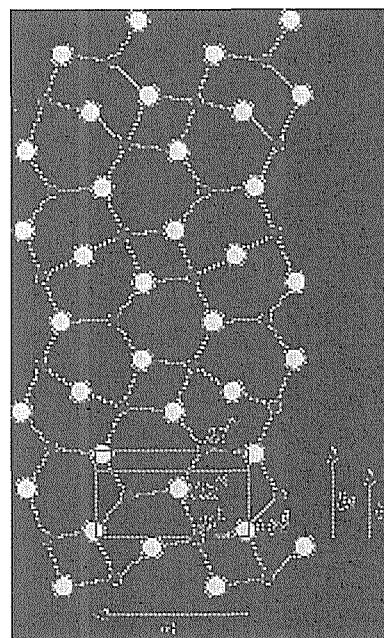


Fig. 5.3 Coordination between metal (Fe/Ti) and oxygen atoms on the plane $z=1/4$.

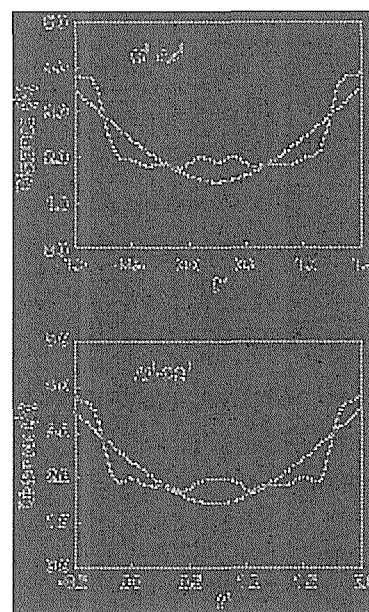


Fig. 5.4 M-O2 distances as function of $t' (= -\sigma_2 x_2 + x_4)$.

02の距離を変調パラメータ $t' (= -\sigma_2 x_2 + x_4)$ に対してプロットしたものが図 5.4 である。参考までに変調がないとしたときの原子間距離を破線で示している。 $M02$ 間の距離は基本構造のままでは 1.5 \AA 以下にまで近づく部分が現われてしまうが、実際には変調によって緩和されることにより常に 1.74 \AA 以上に保たれている。また、02-02 間距離 (図 5.5) は最短で 2.31 \AA であった。これは酸素間距離としてはかなり短いが、類似の例は他の酸化物でもみられており、非現実的な値ではないと考えられる。

一連の $\text{In}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3+x/2}$ 化合物のうちでこれまでに超空間群解析により変調構造の詳細が明らかとなっているのはこの斜方晶 $\text{InFe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3+x/2}$ のみであるが、類似性から判断して単斜晶型の場合も斜方晶型と同様に $M0$ 面の酸素イオンのみが他の部分と異なる周期をもつ複合結晶であることは疑う余地がなく、 $M0$ 面に関してほぼ類似の状況であろうと推測される。(ただし、両者の構造は積層の仕方自体が根本的に異なっており、単に斜方晶が歪んで単斜晶となったという関係ではない。) このことは $b_1^*: b_2^* = 3:4$ の整合相の単斜晶 $\text{InFe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3+x/2}$ の粉末 X 線回折の解析¹²⁾からも支持されている。

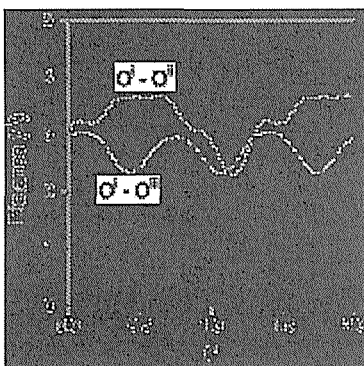


Fig. 5.5 O2-O2 distances as function of $t' (= -\sigma_2 x_2 + x_4)$.

5.2.2 まとめ

ここに述べた複合結晶は In, Ti に加える第 3 の成分として 3 価の金属のみならず、種々の 2 価の金属 (Mg, Mn, Co, Ni, Cu, Zn) を用いることも可能である。^{8,13)} さらに、最近の研究では In_2O_3 を $R_2\text{O}_3$ (R : 希土類元素) で置き換えた $R_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-A}_2\text{O}_3$ (A : Fe, Ga, Al) 系にも類縁構造をもつ化合物が存在することがわかってきた。このようにこれら一連の化合物は物質系として大きな広がりを見せており、その全容を解明するには今後さらなる研究の遂行が必要である。

5.3 リチウムハフニウム硫化物の合成と電気化学

遷移金属ダイカルコゲナイドへのリチウム挿入は電池への応用をも目論んで 1970 年代の半ばに精力的な研究が展開された。TiS₂ を中心とした第 IV 族元素カルコゲナイドへのリチウムインターカレーションの研究は Whittingham らの報告¹⁾に詳しい。リチウム化による構造の変化は、TiS₂ では 1T→1T、ZrS₂ 及び HfS₂ では 1T→3R とされた。しかしながら報告された後者の粉末 X 線図はジルコニウムとハフニウムでは明らかに異なり 3R 型とはいえ、同型ではない。特に LiHfS₂ における異構造パターンの出現は、酸化による共存相混在の疑いが強いものと思われる。この点に留意して LiZrS₂、LiHfS₂ がどのような構造を採用するか合成実験により再検討した。

5.3.1 合成と結晶構造

試料の合成は石英封管法による。高純度の硫化リチウム (Li₂S)、ハフニウム金属、ジルコニウム金属、イオウ粉末を定比組成に混合、直径 7mm の錠剤とし反応容器との接触を避けるため黒鉛または金製の坩堝に入れ 800°C 3 時間で作製した。粉末 XRD 図を図 5.6 に結晶学データを Table 5.3.1 に示す。

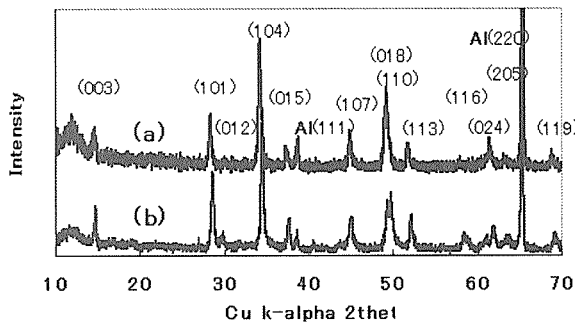


Fig.5.6 XRD profiles of (a) LiZrS₂ and (b) LiHfS₂. Powder was covered with Al film to avoid oxidation.

Table 5.3.1 Lattice constants and c/a ratio of products

Products	a(Å)	c(Å)	c/a
ZrS ₂	3.6575(4)	5.820(2)	1.591
HfS ₂	3.629(1)	5.918(11)	1.631
LiZrS ₂	3.695(1)	18.075(10)	1.631
LiHfS ₂	3.662(3)	18.126(33)	1.65

LiZrS₂ と LiHfS₂ は明らかに同型で指数付けにより c 軸が基本周期の 3 倍の 3R 構造となった。格子定数は a, c とともに層間へのリチウム挿入により僅かに増加する。結晶構造は、三方晶系空間群 R3m (No. 160)、原子座標 Hf (0 0 0)、S1 (0 0 1/4)、S2 (0 0 3/4)、Li (0 0 1/2) のモデルで説明できる (図 5.7)。

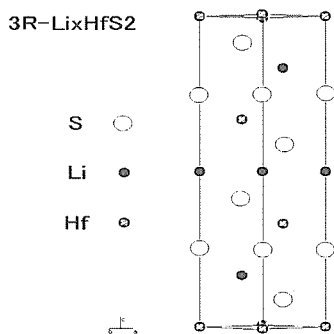
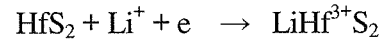


Fig.5.7 (110) projection of 3R-structure

5.3.2 電気化学的リチウム挿入

電極材としての応用を期待して HfS₂ を正極材とした電池系の実験を HJR-110mSM6 で試み

た。電池の構成は 硫化物 LiHfS₂ と導電性黒鉛を 4:1 で混合、直径 7mm の錠剤に白金メッシュと共に成型し正極とし、電解液は非水有機溶媒系の 1M LiPF₆ + PC を、また負極には金属リチウムを使用した。2.88V まで充電後の第一次放電曲線の模様を図 5.8 に示す。リチウムの挿入過程は、次式による。



定電流 130μA/cm² での放電では、初期段階で電位は 2.45V まで急激に降下する。2 相共存のフラットな領域が x=0-0.2 まで続き、その後 x=0.2-1 まで連続的に電位が降下終了した。最終的な OCV 値は 2.44V となった。放電挙動では三元系硫化物 Ag₄Hf₃S₈ への電気化学的なリチウム挿入²⁾と類似した結果が得られたものと考えられる。

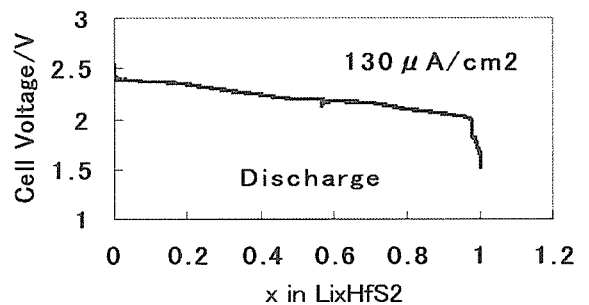


Fig.5.8 First discharge curve for Li/1M LiPF₆ in PC/ HfS₂ cell at the current density of 130μA/cm².

5.4 文献

- 1) 無機材質研究所研究報告書 108 号「MX₂ ホスト化合物誘導体 (R_xMX₂)」、1999 年
- 2) 中野智志他、第 42 回高圧討論会、2001 年 11 月
- 3) S. Nakano et al., J. Phys. Cond. Matt., 14, 10453 (2002).
- 4) SPring-8 User Experiment Report No.9 (2002A), 2002A0631-ND2-np, 2002 年
- 5) 中野智志他、第 41 回高圧討論会、2000 年 11 月
- 6) S. Nakano et al. Proc. 8th NIRIM Int. Symp.

- Adv. Mater. 2001, 49 (2001).
- 7) F. Brown, M. J. R. Flores, N. Kimizuka, Y. Michiue, M. Onoda, T. Mohri, M. Nakamura and N. Ishizawa, *J. Solid State Chem.* **144**, 91 (1999).
- 8) F. Brown, N. Kimizuka, Y. Michiue, T. Mohri, M. Nakamura, M. Orita and K. Morita, *J. Solid State Chem.* **147**, 438 (1999).
- 9) F. Brown, N. Kimizuka and Y. Michiue, *J. Solid State Chem* **157**, 13 (2001).
- 10) Y. Michiue, M. Onoda, M. Watanabe, F. Brown and N. Kimizuka, *Acta Crystallogr.* **B57**, 458 (2001).
- 11) A. Yamamoto, *Acta Cryst.* **A48**, 476 (1992).
- 12) Y. Michiue, M. Onoda, A. Watanabe, M. Watanabe, F. Brown and N. Kimizuka, *J. Solid State Chem* **163**, 455 (2002).
- 13) N. Kimizuka, F. Brown, M. J. R. Flores, M. Nakamura, Y. Michiue and T. Mohri, *J. Solid State Chem.* **150**, 276 (2000).

第6章 今後の展望

我々はセラミックスの多様な機能や特性を環境浄化や保全に活かす視点から、主要な課題として、選択的光触媒反応性を期待されるホーランドイト型化合物の基礎的特性の解明や全固体型リチウム二次電池の実現に不可欠な基礎的課題の解明に取り組んできた。

本研究は平成11年4月に立ち上げ、5ヶ年の予定で開始されたが、平成13年4月に独立行政法人化や研究機関の統合など諸般の事情のため、予定期間を1年早め平成15年3月に解散した。この間、当初目標としたホーランドイト型光触媒の基礎属性の解明や全固体型リチウム二次電池に関わる基盤的課題の解明について大きな進捗を得た。さらには、上記に関わる材料の設計的創製のための基盤的手法ともいえるソフト化学反応手法の高度化及びその具体的活用に関する研究も顕著に進捗しており、近い将来、これらの手法が実用レベルに成長しうる予感を得ている。以下では、ホーランドイト型光触媒、全固体型リチウム二次電池、ソフト化学反応手法について個別に今後の展望を要約する。

ホーランドイト型光触媒については、フェノール、TCE、芳香族塩素化合物等を用いて各種の測定方法により物質収支や反応機構の解析を行い、酸化チタンとの比較等に基づき、当該材料の光触媒作用の特徴を明らかにできた。現状では、酸化チタンが環境浄化用光触媒の唯一の有力な材料といえるが、それといえども様々な問題点をもっており、汚染の多様な実情を考えれば、光触媒材料の多様化も必須といえる。今後の展開としては、目的とする浄化対象のみを環境低負荷に浄化、または有用物質に変換するかが課題であり、選択的反応性に優れた光触媒材料の開発が重要な

課題になるはずである。

高容量リチウム二次電池の実現に対する社会的要請は極めて強いが、現状のリチウム二次電池の高容量化は、安全性や部材性能の点で無理がある。本研究では、その抜本的解決策の一つとして全固体型リチウム二次電池に着目し、その基礎的な課題の解明に取り組み、固体電解質と電極活物質との接合など幾つかの課題で大きく進捗させた。エネルギー容量的にはすでに現状の小型リチウム二次電池に匹敵する全固体型リチウム電池の作製に成功した。今後の重要課題は、電気化学的に滑らかな接合を固体電解質と電極活物質との界面で実現することである。それができれば、薄膜単電池の積層による高容量化や高電圧充電も可能となり、さらには有機電解質の爆発的燃焼による危険性も大きく抑制され、太陽電池用蓄電池や自動車搭載用動力源等としての活用も開けるものと考えられる。14年度中途には、本成果をもとに経産省より資金を獲得し、発展的に当該界面接合の問題の克服に向けた新たな取り組みを開始した。

ソフト化学反応については、特に剥離・再凝集反応に焦点を当てて研究してきた。剥離コロイドを原料とした無機・有機あるいは無機・有機再凝集物質の合成プロセスの構築、及び光触媒など機能材料の設計的合成などで当該手法の将来性がかなり高いことを示せたと思う。一方今後、当該手法をより普遍的なレベルに高めるためには、セラミックスの基本構造を有する易剥離性ホスト材料をいかに開発するかが最も重要な課題である。その有力な解決策は、多様な有用物質に関して、物質の粒径や形態をナノレベルで制御して合成する技術を確立することである。

第7章 研究成果一覽

7.1 オリジナル論文

1. F. Kooli, T. Sasaki, M. Watanabe, C. Martin, V. Rives, "Microporosity and Acidity Properties of Alumina Pillared Titanates", *Langmuir* **15**, 1090 (1999).
2. F. Kooli, T. Sasaki, M. Watanabe, "A New Pillared Structure with Double-Layers of Alumina", *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 211 (1999).
3. D. Golberg, Y. Bando, K. Kurashima, T. Sasaki, "Fullerene and Onion Formation under Electron Irradiation of Boron-Doped Graphite", *Carbon* **37**, 293 (1999).
4. F. Kooli, T. Sasaki, M. Watanabe, "Pillaring of a Lepidocrocite-like Titanate with Aluminium Oxide and Characterization", *Microporous Mesoporous Mater.* **28**, 495 (1999).
5. K. Tamura, T. Sasaki, H. Yamada, H. Nakazawa, "Laue Function Analysis of Colloidal Taeniolite", *Langmuir* **15**, 5509 (1999).
6. D. Golberg, Y. Bando, O. Stéphan, L. Bourgeois, K. Kurashima, T. Sasaki, T. Sato, C. Goringe, "New Fullerenes in the B-C-N system: synthesis and analysis by an electron beam", *J. Electron Microscopy* **48**, 701 (1999).
7. Y. Chen, J. C. Barnard, R. E. Palmer, M. O. Watanabe, T. Sasaki, "Indirect Band Gap of Light Emitting BC_2N ", *Phys. Rev. Lett.* **83**, 2406 (1999).
8. Y. Michiue, M. Watanabe, "Atomistic simulation study of K-hollandite: Ionic correlation and dynamics of the linearly disordered solid", *Phys. Rev.* **B59**, 11298 (1999).
9. Y. Michiue, A. Sato, M. Watanabe, "Low-Temp. Phase of Na-Priderite, $Na_xCr_xTi_{8-x}O_{16}$, with the Monoclinic Hollandite Structure", *J. Solid State Chem.* **145**, 182 (1999).
10. Y. Michiue, F. Brown, N. Kimizuka, M. Watanabe, M. Orita, H. Ohta, "Orthorhombic $InFe_{0.33}Ti_{0.67}O_{3.33}$ ", *Acta Crystallogr.* **C55**, 1755 (1999).
11. F. Brown, M. J. R. Flores, N. Kimizuka, Y. Michiue, M. Onoda, T. Mohri, M. Nakamura, N. Ishizawa, "Phase Relations in the System $In_2O_3-TiO_2-Fe_2O_3$ at 1100 °C", *J. Solid State Chem.* **144**, 91 (1999).
12. F. Brown, N. Kimizuka, Y. Michiue, T. Mohri, M. Nakamura, M. Orita, K. Morita, "New Compounds $In_3Ti_2AO_{10}$, $In_6Ti_6BO_{22}$, and Their Solid Solutions (A: Al, Cr, Mn, Fe, or Ga; B: Mg, Mn, Co, Ni, Cu, or Zn): Synthesis and Crystal Structures", *J. Solid State Chem.* **147**, 438 (1999).
13. T. Mori, J. Suzuki, K. Fujimoto, M. Watanabe, Y. Hasegawa, "Reductive decomposition of nitrate ion to nitrogen in water on a unique hollandite photocatalyst", *Appl. Catal. B: Environmental*, **23**, 283 (1999).
14. F. Kooli, T. Sasaki, M. Watanabe, "Synthesis of a New Mesoporous Alumina-Pillared Titanate with Double-Layer Arrangement Structure and Its Characterization", *J. Mater. Chem.* **10**, 497 (2000).
15. F. Izumi, T. Ikeda, T. Sasaki, S. Kumazawa, "Disordered Distribution of K^+ Ions Interlayered in $K_xTi_{2-x/3}Li_{x/3}O_4$ ($x = 0.8$)", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **341**, 252 (2000).
16. T. Sasaki, Y. Ebina, M. Watanabe, G. Decher, "Multilayer Ultrathin Films of Molecular Titania Nanosheets Showing Highly Efficient UV-ray Absorption", *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 2163 (2000).
17. Y. Michiue, F. Brown, N. Kimizuka, M. Onoda, M. Nakamura, M. Watanabe, M. Orita, H. Ohta, "Crystal Structure of $InTi_{0.75}Fe_{0.25}O_{3.375}$ and Phase Relations in the Pseudobinary System $InFeO_3-In_2Ti_2O_7$ at 1300 °C", *Chem. Mater.* **2**, 2244 (2000).
18. Y. Michiue, M. Watanabe, S. Yoshikado, "High-Temperature X-ray Study for a Single Crystal of the Hollandite-like 1-D Ionic Conductor, $Na_xCr_xTi_{8-x}O_{16}$ ($x \leq 1.7$)", *Solid State Ionics*, **136-137**, 939 (2000).
19. N. Kimizuka, F. Brown, M. J. R. Flores, M. Nakamura, Y. Michiue, T. Mohri, "The Phase Relations in the System $In_2O_3-TiO_2-MgO$ at 1100 and 1350 °C", *J. Solid State Chem.* **150**,

- 276 (2000).
20. S. Okada, T. Tanaka, A. Leithe-Jasper, Y. Michiue, V. N. Gurin, "Crystal Growth and Structure Analysis of a New Scandium Aluminum Boride Sc_2AlB_6 " *J. Solid State Chem.*, **154**, 49 (2000).
 21. Leith-Jasper, L. Bourgeois, Y. Michiue, Y. Shi, and T. Tanaka, "A Single Crystal XRD and TEM Study of " $\text{ScB}_{17}\text{C}_{0.25}$ "", *J. Solid State Chem.*, **154**, 130 (2000).
 22. S. Yoshikado, Y. Michiue, Y. Onoda, and M. Watanabe, "Ion Conduction in Single Crystals of Hollandite-type 1-D Superionic Conductor $\text{Na}_x\text{Cr}_x\text{Ti}_{8-x}\text{O}_{16}$ ($x=1.7$)" *Solid State Ionics*, **136-137**, 371 (2000).
 23. K. Fujimoto, J. Suzuki, T. Mori, M. Watanabe, "Adsorption behavior of nitrogen monoxide on $\text{K}_x\text{Ga}_x\text{Sn}_{8-x}\text{O}_{16}$ hollandite", *J. Sol-Gel Sci. & Tech.*, **19**, 377 (2000).
 24. T. Mori, J. Suzuki, K. Fujimoto, M. Watanabe, Y. Hasegawa, "Photocatalytic reduction of NO_3 in water on meso-porous hollandite catalyst: A new pathway on removal of nitrate in water", *J. Sol-Gel Sci. & Tech.*, **19**, 505 (2000).
 25. J. Suzuki, K. Fujimoto, T. Mori, M. Watanabe, Y. Hasegawa, "Photocatalytic reduction of NO with C_2H_6 on a hollandite-type catalyst", *J. Sol-Gel Sci. & Tech.*, **19**, 775 (2000).
 26. F. Kooli, T. Sasaki, F. Mizukami, M. Watanabe, C. Martin, V. Rives, "Characterization and Acidic Properties of Silica Pillared Titanates", *J. Mater. Chem.* **11**, 841 (2001).
 27. T. Sasaki, Y. Ebina, Y. Kitami, M. Watanabe, T. Oikawa, "Two-Dimensional Diffraction of Molecular Nanosheet Crystallites of Titanium Oxide", *J. Phys. Chem. B* **105**, 6116 (2001).
 28. T. Sasaki, Y. Ebina, T. Tanaka, M. Harada, M. Watanabe, G. Decher, "Layer-by-Layer Assembly of Titania Nanosheet/Polycation Composite Films", *Chem. Mater.* **13**, 4661 (2001).
 29. K. Takada, Y. Kitami, T. Inada, A. Kajiyama, M. Kouguchi, S. Kondo, M. Watanabe, M. Tabuchi, "Electrochemical reduction of Li_2FeS_2 in solid electrolyte", *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A1085 (2001).
 30. K. Takada, T. Inada, A. Kajiyama, M. Kouguchi, S. Kondo, M. Watanabe, "Research on highly reliable solid-state Li batteries in NIRIM", *J. Power Sources*, **97-98**, 762(2001).
 31. K. Takada, M. Tansho, I. Yanase, T. Inada, A. Kajiyama, M. Kouguchi, S. Kondo, M. Watanabe, "Li ion conduction in $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ ", *Solid State Ionics*, **139**, 241 (2001).
 32. A. Kajiyama, T. Inada, M. Kouguchi, K. Takada, S. Kondo, M. Watanabe, "Layered Li-Co-Mn Oxide as a High Voltage Cathode Material for Lithium Batteries", *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A981 (2001).
 33. Y. Michiue, M. Onoda, M. Watanabe, F. Brown, N. Kimizuka, "Modulated Structure of the Pseudo-hexagonal $\text{InFe}_{1-x/4}\text{Ti}_{x+3}\text{O}_{3+x/2}$ ($x=0.61$) Composite Crystal" *Acta Crystallogr.*, **B57**, 458 (2001).
 34. Y. Michiue, M. Watanabe, "Effects of Cation Concentration on Ionic Correlations and Dynamics of a Linearly Disordered System with the Hollandite Structure" *J. Phys. Soc. Jpn.*, **70**, 1986 (2001).
 35. Y. Michiue, M. Watanabe, "Molecular Dynamics Studies for the Temperature Dependence of the Local Arrangements and Dynamical Properties of Sodium Ions in a One-Dimensional Tunnel-like Space of Hollandite", *J. Mater. Chem.*, **11**, 3103 (2001).
 36. F. Brown, N. Kimizuka, Y. Michiue, "Orthorhombic $\text{In}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ ($0.50 \leq x \leq 0.69$) and Monoclinic $\text{In}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ ($0.73 \leq x \leq 0.75$) in the System $\text{InFeO}_3\text{-In}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ at 1300 °C in Air: II. Synthesis and Crystal Structure", *J. Solid State Chem.*, **157**, 13 (2001).
 37. S. Nakano, M. Akaishi, T. Sasaki, "Influence of Water Agent on High Pressure/High Temperature Transformation of Graphitic BC_2N ", *Chem. Mater.*, **13**, 350 (2001).
 38. W. Utsumi, S. Nakano, K. Kimoto, T. Okada, M. Isshiki, T. Taniguchi, K. Funakoshi, M. Akaishi, O. Shimomura, "In situ X-ray and TEM Observations on the Phase Transitions of BC_2N under Static High Pressures", *Rev. High Press. Sci. & Tech.*, **9** (Proc. AIRAPT-18), (2001).
 39. M. Anpo, S. Higashimoto, Y. Shioya, K. Ikeue, M. Harada, M. Watanabe, "Characteristics in the Photocatalytic Reactivity of the Tetrahedrally Coordinated Ti-Oxide Species Designed within various Types of Zeolites and on Support Surfaces", *Stud. Surf. Sci.*

- Catal. 140, 27 (2001).
40. T. Sasaki, Y. Ebina, K. Fukuda, T. Tanaka, M. Harada, M. Watanabe, "Titania Nanostructured Films Derived from a Titania Nanosheet/Polycation Multilayer Assembly via Heat Treatment and UV Irradiation", *Chem. Mater.* **14**, 3524 (2002).
 41. M. Harada, T. Sasaki, Y. Ebina, M. Watanabe, "Preparation and Characterizations of Fe or Ni Substituted Titania Nanosheets as Photocatalysts", *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **148**, 273 (2002).
 42. Y. Ebina, T. Sasaki, M. Harada, M. Watanabe, "Restacked Perovskite Nanosheets and Their Pt Loaded Materials as Photocatalysts", *Chem. Mater.* **14**, 4390 (2002).
 43. F. F. Xu, Y. Bando, Y. Ebina, T. Sasaki, "Modification of Crystal Structures in Perovskite-type Niobate Nanosheets", *Phil. Mag. B* **82**, 2655 (2002).
 44. L. Z. Wang, T. Sasaki, Y. Ebina, K. Kurashima, M. Watanabe, "Controllable Ultrathin Titania Hollow Shells by Layer-by-Layer Assembly of Exfoliated Titania Nanosheets on Polymer Templates", *Chem. Mater.* **14**, 4827 (2002).
 45. Y. Omomo, T. Sasaki, M. Watanabe, "Preparation of Protonic Layered Manganates and Their Intercalation Behavior", *Solid State Ionics*, **151**, 243(2002).
 46. Y. Ebina, T. Sasaki, M. Watanabe, "Study on Exfoliation of Layered Perovskite Type Niobates", *Solid State Ionics*, **151**, 177(2002).
 47. H. Wada, M. Onoda, S. Adams, M. Tansho, M. Ishii, "Phase transition and crystal structure of Ag-ion conductor of $\text{Ag}_{12-n}\text{M}^n\text{S}_6$ (M=Ti, Nb, Ta)", *Solid State Ionics*, **154-155**, 723 (2002).
 48. K. Sakamaki, H. Wada, H. Nozaki, Y. Oonuki, M. Kawai, "Topochemical formation of van der Waals type niobium carbosulfide $1\text{T-Nb}_2\text{S}_2\text{C}$ ", *J. Alloys Comp.*, **339**, 283(2002).
 49. K. Takada, K. Fujimoto, T. Inada, A. Kajiyama, M. Kouguchi, S. Kondo, M. Watanabe, "Sol-gel preparation of Li^+ ion conductive thin film", *Appl. Surf. Sci.*, **189**, 300 (2002).
 50. K. Takada, T. Inada, A. Kajiyama, H. Sasaki, S. Kondo, M. Watanabe, M. Kanda, "Li ion conduction in lithium magnesium thiophosphate", *Solid State Ionics*, **147**, 23 (2002).
 51. A. Kajiyama, K. Takada, T. Inada, M. Kouguchi, S. Kondo, M. Watanabe, "Synthesis and electrochemical properties of $\text{Li}_x\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ ", *Solid State Ionics*, **149**, 39(2002).
 52. A. Kajiyama, K. Takada, T. Inada, M. Kouguchi, S. Kondo, M. Watanabe, M. Tabuchi, "Electrochemical deintercalation of lithium ions from iron chloride spinel", *Solid State Ionics*, **152-153**, 295 (2002).
 53. Y. Michiue, M. Onoda, A. Watanabe, M. Watanabe, F. Brown, N. Kimizuka, "Crystal Structure of Psuedorhomboidal $\text{InFe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3+x/2}$ ($x=2/3$)", *J. Solid State Chem.*, **163**, 455 (2002).
 54. S. Nakano, R. J. Hemley, E. A. Gregoryanz, A. F. Goncharov, H.-K. Mao, "Pressure-Induced Transformations of Molecular Boron Hydride", *J. Phys. Cond. Matt.*, **14**, 44, 10453 (2002).
 55. T. Konishi, K. Soga, H. Inoue, A. Makishima, S. Inoue, S. Nakano, "Synthesis and Properties of Glassy Microcavities for Morphology Dependent Resonances through Liquid-Liquid Phase Separation", *J. Am. Ceram. Soc.*, **85**, 1151 (2002)
 56. K. Fujimoto, J. Suzuki, T. Mori, M. Watanabe, "Preparation and characterization of hollandite thin film", *Solid State Ionics* **151**, 141 (2002).
 57. K. Fujimoto, J. Suzuki, M. Harada, S. Awatsu, T. Mori, M. Watanabe, "Preparation of hollandite-type $\text{K}_x\text{Ga}_x\text{Sn}_{8-x}\text{O}_{16}$ thin film and NO adsorption behavior", *Solid State Ionics* **152-153**, 769 (2002).
 58. K. Fujimoto, J. Suzuki, M. Harada, S. Awatsu, T. Mori, M. Watanabe, "Oxygen dependence of NO adsorption on hollandite-type $\text{K}_x\text{Ga}_x\text{Sn}_{8-x}\text{O}_{16}$ ", *Res. Chem. Intermediate* **28** [5], 493 (2002).
 59. Z.-S. Wang, T. Sasaki, M. Muramatsu, Y. Ebina, T. Tanaka, L. Z. Wang, M. Watanabe, "Self-Assembled Multilayers of Titania Nanoparticles and Nanosheets", *Chem. Mater.* **15**, 807 (2003).
 60. Y. Omomo, T. Sasaki, L. Z. Wang, M. Watanabe, "Redoxable Nanosheet Crystallites of MnO_2 Derived via Delamination of a Layered Manganate", *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 3568 (2003).
 61. K. Takada, H. Sakurai, E. Takayama-

- Muromachi, F. Izumi, R. A. Dilanian, T. Sasaki, "Superconductivity in 2-D CoO₂ layers", *Nature*, **422**, 53 (2003).
62. K. Takada, S. Nakano, T. Inada, A. Kajiyama, H. Sasaki, S. Kondo, M. Watanabe, "Compatibility of lithium ion-conductive sulfide glass with carbon-lithium electrode", *J. Electro-chem. Soc.*, **150** (3), A274 (2003).
 63. K. Takada, T. Inada, A. Kajiyama, H. Sasaki, S. Kondo, M. Watanabe, M. Murayama, R. Kanno, "Solid-state Li battery with graphite anode", *Solid State Ionics*, **158**, 269 (2003).
 64. T. Inada, K. Takada, A. Kajiyama, M. Kouguchi, H. Sasaki, S. Kondo, M. Watanabe, "Fabrications and properties of composite solid-state electrolytes", *Solid State Ionics*, **158**, 275 (2003).
 65. A. Kajiyama, K. Takada, K. Arihara, T. Inada, H. Sasaki, S. Kondo, M. Watanabe, "Synthesis and Electrochemical Properties of Lithium Chromium Titanium Oxide with Ramsdellite Structure", *J. Electrochem. Soc.* **150**, A157 (2003).
 66. K. Takada, Y. Michiue, T. Inada, A. Kajiyama, M. Kouguchi, S. Kondo, M. Watanabe, M. Tabuchi, "Lithium Iron Thio-Phosphate: A New 3 V Sulfide Cathode", *Solid State Ionics*, in print.
 67. T. Mori, M. Watanabe, H. Nakajima, M. Harada, K. Fujimoto, S. Awatsu, Y. Hasegawa, "Photoreduced hydrophilicity and photocatalytic decomposition of endocrine disrupting chemical pentachlorophenol on hollandite", *J. Mater. Res.*, in print.
- ### 7.2 プロシーディング
1. S. Nakano, M. Akaishi, T. Sasaki, "Crystallization of cubic B-C-N under static high pressure and high temperature", *Proc. 6th NIRIM Internatl. Symp. Adv. Mater.* 1999, 19(1999).
 2. T. Mori, J. Suzuki, M. Watanabe, K. Fujimoto, M. Watanabe, "Decomposition of nitrate and phenol on hollandite type photocatalyst", *Proc. 4th Internatl. Conf. on Ecomater.*, 531 (1999).
 3. T. Mori, J. Suzuki, K. Fujimoto, M. Watanabe, Y. Hasegawa, "Photocatalytic reductions of nitric oxide in gas phase and nitrate ion water with reducing agents on hollandite catalyst", *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **549**, 125 (1999).
 4. T. Inada, K. Takada, A. Kajiyama, M. Kouguchi, H. Sasaki, S. Kondo, M. Watanabe, "Fabrication and properties of composite solid-state electrolyte", *Proc. 18th Internatl. Jpn-Kor Seminer on Ceramics*, 76 (2001).
 5. S. Nakano, Russell J. Hemley, Oliver Tschauner, Ho-kwang Mao, "High-Pressure/High-Temperature Transformations of Boron Hydride", *Proc. 8th NIRIM Internatl. Symp. Adv. Mater.* 2001, 49 (2001).
 6. K. Fujimoto, J. Suzuki, M. Harada, S. Awatsu, T. Mori, M. Watanabe, "Oxygen dependence of NO adsorption on hollandite K_xGa_xSn_{8-x}O₁₆", *Proc. 8th Jpn-Kor Symp. Catalysis*, 131(2001).
 7. M. Harada, T. Sasaki, Y. Ebina, M. Watanabe, "Preparation of Fe or Ni Substituted Titania Nanosheets as Photocatalysts", *Proc. 1st. Internatl. Conf. Semicond. Photochem.*, 207(2001).
 8. M. Harada, T. Sasaki, Y. Ebina, M. Watanabe, "Preparation and Characterization of Titania Nanosheets with Various Transition Metals", *Proc. 8th Jpn.-Kor. Symp. Catalysis*, 131 (2001).
 9. I. Yanase, K. Fujimoto, K. Takada, T. Ohtaki, M. Watanabe, "Development of robot system and x-ray powder diffraction for combinatorial materials research", *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **700**, 159 (2002).
 10. K. Takemura, S. Nakano, K. Sato, "High-pressure x-ray diffraction experiments with improved anvil techniques", *Proc. 10th NIRIM Internatl. Symp. Adv. Mater.* 2003, 2 (2003).
- ### 7.3 レビュー
1. 渡辺 遵、柳瀬郁夫、高田和典、「セラミック合成プロセスのコンビナトリアル化」、*化学工業*、51、54 (2000).
 2. 高田和典、近藤繁雄、渡辺 遵、「無機固体電解質」、第3版電池便覧(丸善)(2000).
 3. 高田和典、近藤繁雄、渡辺 遵、「リチウムセラミック二次電池」、金村聖志編

- 21世紀のリチウム二次電池技術（シーエムシー）（2001）.
4. 高田和典、近藤繁雄、渡辺 遵、「充電できる太陽電池の開発」、川合知二監修 図解テクノロジーのすべて（工業調査会）（2001）.
 5. 高田和典、近藤繁雄、渡辺 遵、「特集-イオン伝導性固体とその応用-固体電池への応用」、マテリアルインテグレーション、65（2001）.
 6. 佐々木 高義、「層状チタン酸化物の水和膨潤-剥離反応-セラミックス材料合成技術としての活用-」SMECTITE 12, 23（2002）.
 7. T. Sasaki, "Novel Nanosheet Crystallites and Their Layer-by-Layer Assembly", in Handbook of Polyelectrolytes and Their Applications, Vol.1, Polyelectrolyte-Based Multilayers, Self-Assemblies & Nanostructures, edited by S. Tripathy, J. Kumar and H. S. Nalwa, 241（2002）.
 8. 佐々木 高義、「ナノスケール物質の自己組織化累積」、無機マテリアル 9、477（2002）.
 9. 佐々木 高義、「酸化チタンナノシートとその材料合成への応用」、ナノ粒子の製造・評価・応用・機器の最新技術、223（2002）.
 10. 高田和典、近藤繁雄、渡辺 遵、「無機固体電解質」、吉野彰監修 二次電池材料この10年と今後（シーエムシー）（2003）.
- 7.4 特許
1. T. Sasaki, Y. Ebina, M. Watanabe, "Titania Ultrathin Film and Method for Producing It", 米国特許出願 09/770, 400（出願日 平成13年1月29日）
 2. 佐々木 高義、海老名 保男、渡辺 遵、「チタニア超薄膜およびその製造方法」、特願 2000-083654号（出願日 平成12年3月24日）
 3. 佐々木 高義、海老名 保男、原田 賢、鈴木 潤、渡辺 遵、「チタニア超薄膜およびその製造方法」、特願 2001-068076号（出願日 平成13年3月12日）
 4. 海老名 保男、佐々木 高義、渡辺 遵、「層状化合物ナノシートの層状再構築凝集体およびその製造方法」、特願 2002-62474号（出願日 平成14年3月11日）
 5. 田中 智博、佐々木 高義、海老名 保男、渡辺 遵、「層状スズ酸化物およびその製造方法」、特願 2002-65948号（出願日 平成14年3月11日）
 6. 佐々木 高義、渡辺 遵、「マンガン酸ナノシートおよびその製造方法」、特願 2002-142283号（出願日 平成14年5月17日）
 7. 佐々木 高義、王 連洲、梶山 亮尚、高田和典、渡辺 遵、「リチウムイオン/マンガン酸ナノシート凝集体およびその製造方法」、特願 2002-142284号（出願日 平成14年5月17日）
 8. 佐々木 高義、王 連洲、海老名 保男、渡辺 遵、「マンガン酸ナノシート超薄膜およびその製造方法」、特願 2002-142285号（出願日 平成14年5月17日）
 9. 佐々木 高義、王 連洲、海老名 保男、渡辺 遵、「コア・シェル構造体および中空酸化物シェルの製造方法」、特願 2002-296859号（出願日 平成14年10月10日）
 10. 佐々木 高義、福田 勝利、渡辺 遵、中井 泉、「アナターゼナノ結晶とその薄膜、及びこれらの製造方法」、特願 2003-26910号（出願日 平成15年2月4日）
 11. 田中 智博、佐々木 高義、海老名 保男、渡辺 遵、「高品位チタニアナノシート超薄膜とその製造方法」、特願 2003-48420号（出願日 平成15年2月26日）
 12. 近藤繁雄、渡辺 遵、高田和典、梶山 亮尚、稲田 太郎、高口 勝、「層状ナトリウムコバルトマンガン酸化物の製造方法」、特願 2000-359060号
 13. 近藤繁雄、渡辺 遵、高田和典、須崎 純一、稲田 太郎、梶山 亮尚、高口 勝、「リチウムイオン伝導性固体電解質成型体とそれを用いたリチウム電池」、特願

2000-297801

14. 高田和典、近藤繁雄、渡辺遵、藤本憲次郎、稲田太郎、梶山亮尚、高口勝、「リチウムイオン伝導性固体電解質薄膜の製造方法」、特願 2000-297800
15. 梶山亮尚、高田和典、近藤繁雄、渡辺遵、稲田太郎、高口勝、「立方晶リチウム鉄塩化物、およびその製造方法、ならびにこれを用いたリチウム 二次電池」、特願 2000-147633
16. 高田和典、柳瀬郁男、渡辺遵、大滝卓午、「電極反応評価装置」、特願 2000-342604
17. 高田和典、近藤繁雄、渡辺遵、藤本憲次郎、稲田太郎、梶山亮尚、高口勝、「リチウムイオン伝導性固体電解質薄膜の製造方法」、特願 2000-297800
18. 高田和典、近藤繁雄、渡辺遵、稲田太郎、梶山亮尚、高口勝、「リチウム電池」、特願 2000-157358
19. 高田和典、近藤繁雄、渡辺遵、稲田太郎、梶山亮尚、高口勝、「リチウムイオン伝導性固体電解質」、特願 2000-134106
20. 稲田太郎、梶山亮尚、佐々木秀樹、高田和典、近藤繁雄、渡辺遵、佐々木高義、「全固体リチウム二次電池」、特願 2001-253194
21. 高田和典、近藤繁雄、渡辺遵、菅野了次、稲田太郎、梶山亮尚、佐々木秀樹、「非水電解質電池用電極およびその製造方法およびこれを用いた非水電解 質電池」、特願 2001-238408
22. 高田和典、近藤繁雄、渡辺遵、佐々木秀樹、梶山亮尚、稲田太郎、「ラムスデライト型結晶構造を有するリチウムニッケルチタン酸化物、その製造方法、及び該酸化物を用いたリチウム二次電池」、特願 2001-224048
23. 稲田太郎、梶山亮尚、佐々木秀樹、高田和典、渡辺遵、菅野了次、「多層構造体とこれを用いたリチウム電池」、特願 2001-206457
24. 稲田太郎、梶山亮尚、佐々木秀樹、高田和典、近藤繁雄、渡辺遵、菅野了次、「リチウムイオン伝導性固体電解質成型体の製造法」、特願 2001-206458
25. 高田和典、「リチウムイオン伝導性固体電解質成型体とこれを用いたリチウム電池」、特願 2001-238408
26. 梶山亮尚、高田和典、近藤繁雄、渡辺遵、稲田太郎、高口勝、「層状リチウムコバルトマンガン酸化物粒子粉末、およびその製造方法」、特開 2001-328818
27. 稲田太郎、梶山亮尚、佐々木秀樹、高田和典、近藤繁雄、佐々木高義、渡辺遵、「チオリン酸リチウム化合物ならびにリン酸チオリン酸リチウム化合物」、特願 2002-000237
28. 稲田太郎、梶山亮尚、佐々木秀樹、高田和典、近藤繁雄、渡辺遵、「チオリン酸リチウムマグネシウム化合物」、特願 2002-000236
29. 稲田太郎、高田和典、近藤繁雄、渡辺遵、佐々木高義、藤波達雄、菅野了次、梶山亮尚、佐々木秀樹、「リチウム伝導性固体電解質複合体及びリチウム電池」、特願 2002-135173
30. 高田和典、近藤繁雄、佐々木高義、渡辺遵、稲田太郎、梶山亮尚、佐々木秀樹、「非水電解質電池」、特願 2002-007577
31. 高田和典、櫻井裕也、室町英治、佐々木高義、「水和ナトリウムコバルト酸化物」、特願 2003-017070
32. 藤本 憲次郎、鈴木 潤、森 利之、渡辺 遵、「窒素酸化物吸着材及びその処理方法」、特願 2000-277137
33. K. Fujimoto, J. Suzuki, T. Mori, M. Watanabe, "Adsorbent for nitrogen oxides and its treatment method", U. S. Patent Serial No. 09/797, 562
34. T. Mori, M. Watanabe, J. Suzuki, K. Fujimoto, "Method of quickly decomposing and removing an organic chlorine compound by hollandite-type photocatalyst", U. S. Patent Serial No. 09/799014
35. 高田 和典、近藤 繁雄、渡辺 遵、藤本 憲次郎、稲田 太郎、梶山 亮尚、高口 勝、「リチウムイオン伝導性固体電解質薄膜

- の製造方法」、特願 2000-297800
36. 森 利之、栗津 賢史、鈴木 潤、藤本 憲次郎、渡辺 遵、「芳香族有機塩素系環境ホルモン分解・浄化用ホーランダイト型光触媒と該環境ホルモン分解・浄化方法」、特願 2001-357180
 37. 栗津 賢史、森 利之、藤本 憲次郎、渡辺 遵、鈴木 潤、「低温結晶化・高比表面積を有するホーランダイト型化合物粉末の製造法」、特願 2001-357178
 38. 藤本 憲次郎、高田 和典、佐々木 高義、渡辺 遵、「ラムスデライト型結晶構造を有するリチウムクロムチタン複合酸化物およびその製造方法」、特願 2002-181096
 39. 栗津賢史、森利之、渡辺 遵、「ホーランダイト化合物繊維とその製造法」、特願 2002-275927
 40. 佐々木 高義、海老名 保男、原田 賢、鈴木 潤、渡辺 遵、「チタニア超薄膜およびその製造方法」、特願 2001-068076 号 (出願日 平成 13 年 3 月 12 日)
 41. 中島啓光、森利之、渡辺 遵、「溶存酸素濃度の制御方法」、特願 2003-22849 号 (出願日 平成 15 年 1 月 30 日)

7.5 受賞・表彰等

1. 佐々木 高義、文部科学大臣賞 (研究功績者表彰)、「酸化チタンの薄片化とその特性評価に関する研究」、平成 13 年 4 月 18 日

2. 藤本憲次郎、社団法人 表面技術協会 第 102 回講演大会 優秀講演賞、平成 13 年 3 月 15 日
3. 森 利之、渡辺 遵、藤本憲次郎、鈴木 潤、第 60 回注目発明 (文部科学大臣表彰) 「水中の硝酸イオン分解用光触媒および硝酸イオン分解除去方法」、平成 13 年 4 月 16 日

7.6 プレス発表など

1. 「リチウムイオン電池用高電圧電極材料の開発に成功」、平成 12 年 6 月 14 日：日刊工業新聞、化学工業日報、日経産業新聞、日本工業新聞
2. 「高い安全性を有する全固体型リチウムイオン電池の原型開発に成功」、平成 14 年 3 月 28 日：日本工業新聞、化学工業日報 平成 14 年 3 月 29 日：日刊工業新聞、日経産業新聞、日本経済新聞
3. 「超伝導を示すコバルト酸化物の合成に世界で初めて成功」—新超伝導物質探索につながる三角格子コバルト系における超伝導—、平成 15 年 3 月 6 日：毎日新聞、産経新聞、化学工業日報、日経産業新聞、日刊工業新聞、平成 15 年 3 月 12 日：朝日新聞

発行日 平成15年3月31日
独立行政法人物質・材料研究機構

物質研究所研究報告書第10号

「スズ・チタン酸塩」に関する研究

編集・発行 独立行政法人物質・材料研究機構物質研究所
〒305-0044 茨城県つくば市並木1-1

電話 029-859-2000

FAX 029-852-7449
