

Synthesis and Characterization of Inorganic Particulate Materials: Titanium Oxide, Hard Carbon and Transition Metal Sulfide

松川, 祐子

<https://hdl.handle.net/2324/4475082>

出版情報：九州大学, 2020, 博士（工学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：やむを得ない事由により本文ファイル非公開（3）

氏 名 : 松川 祐子

論 文 名 : Synthesis and Characterization of Inorganic Particulate Materials: Titanium Oxide, Hard Carbon and Transition Metal Sulfide
(無機粒子材料の合成と評価：酸化チタン，ハードカーボン，遷移金属硫化物)

区 分 : 甲

論 文 内 容 の 要 旨

無機ナノ材料は、耐久性を併せ持つ優れた機能性により、触媒や電気化学材料として、化学工業、環境浄化、エネルギーの貯蔵や転換の分野に広く応用されている。本論文では、このような分野に関わる材料の中で、異なる合成手法と化学結合形態を持つ無機粒子状材料である、二酸化チタン (TiO_2)、ハードカーボン、遷移金属硫化物の三つの系を取り上げる。代表的な光触媒である TiO_2 や、電池電極などとして広く用いられる炭素材料は、すでに工業的な生産手法が確立され、広く利用されている。しかし、表面積、粒子形態、細孔構造などの形状特性と、光触媒や電極材料としての材料特性の関係性は未解明な点が残されている。また金属硫化物においては、そのナノ構造を制御する手法自体が発展途上である。近年ではチオラート錯体を前駆体とする作製法が活発に研究され、錯体を加熱することで硫化物ナノ材料に転換する手法が注目されている。

本論文では、上記の3つの系の無機材料において、形状特性と応用に即した材料特性の関係性を明らかにすることで、材料性能の向上に資することを目指した。硫化物においては、錯体前駆体からの熱分解法についても調査し、前駆体の形状などが生成物に与える影響を明らかにした。

第2章では、 TiO_2 の結晶性や比表面積、結晶構造が、光照射された TiO_2 上でのアセトアルデヒドの吸着および光分解特性に与える影響を調査した。光触媒による有機物を調査した従来の研究の多くは、吸着した有機物が速やかに分解すると仮定した擬一次速度式によって解析されるが、本研究では TiO_2 表面で分解されずに滞留したアセトアルデヒドの存在を想定し、アセトアルデヒドは直接光分解、吸着と脱着、吸着状態からの光分解の3つの過程で変化すると仮定した速度式を用いた。これにより、種々の TiO_2 の吸着能と光分解能を分離して定量化することが可能となった。 TiO_2 の代表的な三種類の結晶相を有する粉末試料を比較したところ、アセトアルデヒドの除去能はアナターゼ > ブルッカイト > ルチル試料の順であり、これはアナターゼが吸着能と光分解能のいずれも高いことに起因することを明らかにした。

第3章では、ハードカーボンの形状特性をクリプトン、窒素、二酸化炭素および水蒸気吸着で調査し、リチウムおよびナトリウムイオン電池電極としての特性と比較することで、特性に影響する材料表面構造の因子を調査した。これにより、二酸化炭素ガスによって調査可能な 0.7 nm 未満の細孔容積と不可逆ナリチウムイオン電池容量に相関がみられた。したがって、ハードカーボンの評価にあたっては、二酸化炭素ガス吸着技術が有用であることを示した。

第4章では、ニッケルフェニルメタンチオラート $\text{Ni}(\text{SMePh})_2$ 結晶を新たに作製し、熱処理を行うことで $\beta\text{-NiS}$ ナノ粒子を作製する手法を開発した。単結晶構造解析からチオラートは六員環のクラ

スター[Ni(SMePh)₂]₆からなることがわかった。チオラートの作製条件の検討により、チオレートに対して貧溶媒を用いることで、常温常圧下の攪拌された液相中での反応により、マイクロサイズの結晶粉末が回収できた。この粉末を窒素流通下 200 °C で熱処理を行うと、純度の高いβ-NiS に転換した。今回開発した手法は、チオレート結晶とβ-NiS を高純度で簡便に作製可能な点において有用である。得られた硫化物は粒径 100 nm 程度の微粒子であり、触媒や電極材料としての応用が期待される。

第 5 章では、ファイバー状または粒状のコバルトチオレートナノ粒子を作製し、その熱処理によって、前駆体に類似した形状にナノ粒子が集積した形態を持つ硫化コバルト CoS を得て、リチウムイオン電池向け電極材料として評価した。ファイバー状の前駆体から作製した硫化物は、棒状の形態が集積することで数 100 nm 程度の網目が形成されていた。一方、粒状のチオレートを前駆体にした場合ではナノ粒子の密な集積体を得られ、窒素吸脱着測定より 19 nm にピークを持つメソ孔分布が示された。これら二つの CoS 試料を活物質として用いた電極を作製し、サイクリックボルタメトリーと充放電測定を行ったところ、より大きな細孔を有する網目試料が、より良好なサイクル特性を示した。この結果は、充放電に伴う硫化物の体積変化が効果的に緩和される事によるものと考えられる。今回開発した金属硫化物の作製手法は、得られる硫化物の細孔構造を制御でき、材料特性向上に寄与し得ることを示した。

本研究では、無機粒子材料について、反応速度論やガス吸着法について既存手法を拡張する事で、形状特性と材料特性をより深く結びつけて理解できる事を示した。また新しい硫化物系錯体の合成と金属硫化物への転換手法を示し、形状特性を制御して、電極材料としての特性向上につなげた。