Li₂Ti₃O₇ の相変化坪根大輔・岩本政明[†]・清水紀夫

千葉工業大学工業化学科, 275 千葉県習志野市津田沼 2-17-1

Phase Changes in Li₂Ti₃O₇Daisuke TSUBONE, Masaaki IWAMOTO[†] and Tadao SHIMIZU

Department of Industrial Chemistry, Chiba Institute of Technology, 2-17-1, Tsudanuma, Narashino-shi, Chiba 275

[Received October 11, 1991; Accepted February 18, 1992]

The ramsdellite phase (R), Li₂Ti₃O₇, was synthesized by the melt-quenching method and its phase changes were investigated by thermal analyses (TG-DTA, TMA), powder X-ray diffractometry, and scanning electron microscopy. In the heating process, the R phase transformed into a hexagonal phase (H) followed by decomposition into Li₄Ti₅O₁₂ (spinel phase=S) and TiO₂ (rutile phase=r), and finally, the R phase was reproduced. This reaction path agreed well with that reported by Mikkelsen, but each reaction temperature differed from that, and the single phase region for the H phase was not detected. The rate-determining step for the R→H transformation was the nucleation of the H phase. An abnormal change of the order of 10⁻³ K⁻¹ in the thermal expansion coefficient was observed at ~630°C, which is attributed mainly to the formation of cracks accompanied by the transformation from R to H phase. In the cooling process, the R phase transformed into an H phase followed by the successive decomposition into the S and r phases, taking the same phase change path as in the heating process.

Key-words: Lithium titanate, Phase change, Ramsdellite structure, Thermal expansion, X-ray diffraction

1. 緒 言

Li₂O-TiO₂ 系化合物は, Li イオン導電体や超電導体として注目されている物質群である. 現在までに報告されている代表的化合物としては, Li₂TiO₃^{1),2)}, LiTi₂O₄^{3),4)}, Li₄TiO₄⁵⁾, Li₂Ti₃O₇^{6)~9)}などがあるが, 合成方法や物性面などで不明な点も多い.

Li₂Ti₃O₇ は, 最初 Jonker¹⁰⁾ によって報告され, 1979年 Morosin ら¹¹⁾ は詳細な結晶構造決定を行い, 斜方晶系でラムスデライト (γ-MnO₂) 構造^{12),13)} として報告した. Mikkelsen は, 図 1 に示した 50~100 mol% TiO₂ 領域での Li₂O-TiO₂ 擬二元系状態図¹⁴⁾ の中で, 単独相と考えられる新しい準安定相としての六方晶系 Li₂Ti₃O₇ (H 相) の存在領域を示した. この報告では, 斜方晶系 Li₂Ti₃O₇ (R 相) は 73~76 mol% TiO₂ に最大生成領域を持ち, 940°C 以下で立方晶系でスピネル構造の Li₄Ti₅O₁₂ (S 相) と

TiO₂ (ルチル) に分解するとした. 多結晶体の場合, H 相は急冷 R 相を 500~600°C に再加熱することにより生成し, 800°C 以上では不可逆的に S 相とルチルに分解し, R 相からのみ生成するとした. 更には, R 相は H 相から直接的には生成せず, 940°C 以上で S 相とルチルの再反応から合成されると報告している. なお, この報告¹⁵⁾ 以外に Li₂O-TiO₂ 系化合物の相関係について詳しく論じた文献は見当たらない.

そのため, 本研究では Li₂Ti₃O₇ の R 相を溶融法により合成し, 加熱及び冷却による相変化の関係を調べるとともに, Mikkelsen の実験の検証を行った. その結果, 興味ある知見を得たので報告する.

2. 実験方法

2.1 R 相の溶融合成

出発原料である Li₂CO₃ (キシダ化学, 特級試薬) と TiO₂ (キシダ化学, 特級試薬; ルチル 89%, アナターゼ 11%) を, 予備実験により R 相の単独生成が確認された Li₂O/TiO₂=1/2.8 の mol 比に秤量した後, ポリエチレン製の袋の中で十分乾式混合を行った. この混合物を白金皿

Fig. 1. Li₂O-TiO₂ pseudobinary phase diagram for 50-100 mol% TiO₂ (J. C. Mikkelsen, Jr., *J. Cryst. Growth*, 47, 659-65 (1979)).

[†] 現在: (株)白山製作所, 357 埼玉県飯能市新光 1
Now with Hakusan Mfg. Co., Ltd., 1, Shinko, Hanno-shi,
Saitama 357

に押し固め、1350°Cで1時間加熱し、完全に熔融させた後、電気炉から取り出し、大気中にて室温まで急冷し試料とした。得られた試料は、表面光沢のある塊で淡黄色を呈した。なお、粉末X線回折により、この物質が目的のR相であることを確認した。

2.2 試料の作製

得られたR相塊をアルミナ乳鉢を用いて粉碎し、100 mesh under 粉を得た。この粉末をKBr錠剤成形器を用いて、200 kgf/cm²の圧力にて、直径13 mmφ、厚さ約2 mmの錠剤に成形した。この成形体を白金るつぽに入れ、所定温度に制御された縦型電気炉中に投入し、所定時間保持した後、電気炉下端から氷水中に落下させ急冷を行い、試料とした。

2.3 分析・評価

2.3.1 熱分析

(1) 熱重量-示差熱分析 (TG-DTA): R相の相変化を調べるため、セイコー電子工業製 SSC-580熱分析装置を用いて、試料重量約35 mg、昇・降温速度20°C/minでTG-DTA測定を行った。標準物質としては、 α -Al₂O₃粉末を用いた。

(2) 熱膨張測定 (TMA): リガク製 Thermoflex 熱分析装置を用いて、昇・降温速度0.1~10°C/min、負荷荷重2 gで熱膨張測定を行った。標準物質としては、Al₂O₃焼結体を用いた。試料は、前述の試料作製法と同様な方法で作った圧粉体を、1150°Cで5時間焼成後、急冷して得られたR相焼結体より切り出して用いた。

2.3.2 粉末X線回折

結晶相の同定は、リガク製 Rad-2C 粉末X線回折装置 (40 kV, 30 mA) を用いた。測定は、Cu K α 線を用いて、走査角 $2\theta = 10^\circ \sim 70^\circ$ 、走査速度 $4^\circ/\text{min}$ で行った。

2.3.3 化学分析

試料中の Li₂O/TiO₂ 組成比を調べるため、試料約1 gをホウ砂/炭酸ナトリウム=1/10 (重量比) の合剤2 gと混合後熔融し、(1+5) H₂SO₄ 溶液40 ml と (1+1) HCl 溶液40 ml の混酸中で溶解後、純水を加えて250 ml とした後、Li は炎光光度法、Ti は過酸化水素水吸光光度法を用いて定量を行った。

3. 結果及び考察

3.1 出発R相の成分組成

出発物質のR相は、Li₂O/TiO₂=1/2.8 (73.7 mol% TiO₂) の mol 比に調製したが、これは粉末X線回折的に見て、最も結晶性が優れていたためである。そこで、R相の化学分析を行った。その分析結果から、成分組成は Li₂O/TiO₂=1/2.97 (74.8 mol% TiO₂) の mol 比となり、調合組成に比べ Li₂O 量が1.1%減少していた。このことから、本研究で合成したR相は Mikkelsen の示した R 相単独生成領域内にあることが確認できた。

3.2 R相の示差熱 (DTA) 分析

R相の TG-DTA 測定結果を図2に示す。約660°Cに緩やかで小さな発熱ピークが観察され、更に950°Cと1300°C

Fig. 2. TG-DTA curves of the quenched ramsdellite specimen obtained in air under the heating rate of 20°C/min.

に鋭い吸熱ピークが認められた。

Mikkelsen は、R相の相変化を、

r: TiO₂ (ルチル)

のように報告¹⁵⁾している。この内容と粉末X線回折の結果を含めた本実験結果との対比から、660°Cの緩やかな発熱ピークは急冷 R→H の相転移反応を、950°Cの吸熱ピークは S+r→R の再生成反応を示していると考えられる。また、1300°Cの吸熱ピークはR相の融解によるものと考えられる。しかし、H→S+r の分解反応を示すピークは観察されなかった。

また、降温過程での測定では、1280°Cに融液からのR相の再結晶ピークである発熱ピークが観察されるのみで、そのほかのピークは認められなかった。

3.3 R相の熱膨張特性

TMAを用いたR相の昇降温測定結果を、図3に示す。この結果から、R相の熱膨張挙動は、特異な履歴を示すことが分かった。そして、測定終了後の試料の出発時の試料に対する膨張率は、製造条件によっても異なるが、およそ4~7%の値をとり、この値は630~670°Cの間で生じ

Fig. 3. Thermal expansion of the ramsdellite specimen measured in air at the heating and cooling rate of 2°C/min.

る異常膨張の値にはほぼ等しかった。

ところで、DTA 測定で観察された660°C付近の発熱ピークは、TMA 測定による630°C付近から発現する異常膨張と、そしてDTAの950°Cの吸熱ピークは、TMAの約970°Cから発現する比較的大きな膨張と、それぞれよい一致を見た。

更に、熱膨張挙動と相変化の関係を明らかにするため、粉末X線回折を用いて所定温度毎に相の同定を行い、その結果を図3上に記した。ただし、実際上はTMA試料は微量で粉末X線回折には使えないため、試料を同一昇降温速度で電気炉中で処理し、所定温度に達した後、直ちに急冷して粉末X線回折による測定を行った。

この結果より、加熱過程において630°C付近から発現する極めて異常な膨張は、R相からH相への相転移によるものと考えられる。この膨張がほぼ停止する670°Cでは、H相を中心に4相の共存が確認され、S相とルチルはH相とほぼ同時に生成していることが分かった。

異常膨張領域にある4相共存試料の表面部及び断面を、鏡面研磨後軽く酸処理を施し、観察した走査型電子顕微鏡(SEM)写真を図4に示す。R相試料はほとんど均一であるが、4相共存試料には多数の微小クラックの生成が観察された。このことから、異常膨張はR相からH相への転移による粒子の微細化のためのクラックが主原因と考えられる。

800°Cでは、H, S, ルチルの3相が確認された。したがっ

て、緩やかな膨張を示す700°~850°Cにかけての温度範囲は、3相共存領域と考えられる。850°~900°Cでは、膨張曲線が直線的でないことから、H相の分解反応が更に進んでいると考えられる。このことは、930°CではS相がほとんどであることから理解できる。

960°C付近に存在する膨張の極大値は、0.1°C/minの低昇温速度での測定結果(図中の破線内)では、912°Cから970°Cにかけての緩やかな収縮領域として観察され、粉末X線回折からS相とルチルの2相共存であることが確認された。このことより、H相の分解反応が終了することにより、膨張が極大値をとると考えられる。

990°CではR相がほぼ再生成していることから、970°Cからの急激な収縮はR相の再生成反応によると考えられる。また、1100°~1150°CにかけてはR相が単相で確認された。そして、この間でわずかながら収縮が認められた。このことより、これはR相の焼結が進行しているためと考えられる。

冷却過程に入ると、1150°~1050°C付近までは焼結の継続と考えられる収縮が認められた。また、1050°~約800°Cまでは、冷却に伴う収縮が観察された。

800°Cでは、昇温過程においてはS相とルチルが存在する温度領域であるにもかかわらず、R相単独であることが分かった。これは過冷却によるためと考えられる。

800°Cを過ぎる付近から、冷却過程でも大きな膨張がはじまり、約700°Cで停止した。740°Cでは残存R相とともにS, H, ルチルの3相が確認された。このことから、この膨張現象も加熱過程同様、R相からH相への転移反応によるものと考えられる。また、S相とルチルはH相の生成とほぼ同時に存在することも、加熱過程と同じであることが分かった。

ほぼ冷却の終わった100°Cでは、R相の残存量は740°Cより減少しているが、やはり4相の共存が認められ、試料の膨張が確認できた。

昇降温速度がR相の相変化に及ぼす影響を、TMAを用いて検討した結果を表1に示す。この結果から、相変化温度は昇温速度が速いほど高くなることが認められた。また、急冷R相からH相への転移反応温度は、分解反応($H \rightarrow S+r$)や再生成反応($S+r \rightarrow R$)温度に比べ、昇温速度に極めて影響を受けやすいことが分かった。更に、試料の加熱前と加熱後の膨張は、降温速度の低下とともに増加した。冷却を終えた試料の相は、降温速度が比較的速度い場合には、未反応のR相の残存が認められたが、非常に遅い0.1°C/minの降温速度では、S相とルチルの2相共存状態であることが分かった。すなわち、冷却速度が遅いほどR相の残存量が減少することが分かった。

3.4 R相の長時間加熱処理

DTAやTMAにより求められた各相への転移温度が、昇降温速度に影響されることが分かったので、十分長い時間と考えられる100時間で加熱処理した結果を表2に示す。この結果から、370°CではわずかながらH相とS相の生成が確認された。430°CではR相は完全に消滅し、

Fig. 4. Scanning electron micrographs of the polished and chemically etched surfaces of the as-quenched ramssdellite specimen (1) and the heat-treated (440°C, 20 h) specimen (2) containing four phases; (a) surfaces, (b) fracture surfaces.

Table 1. Effects of the heating and cooling rate on the phase changes in ramsdellite.

H. & C. rate (°C/min)	Heating process			Cooling process		Final state	
	R→H (°C)	H→S+r (°C)	S+r→R (°C)	R→(H)→S+r (°C)		Expansion 100ΔL/L (%)	Formed phases
10	687	—	978	728		4.1	4 phases (R>H>S>r)
5	679	—	977	756		4.2	4 phases (S>R>H>r)
2	630	—	972	794		4.6	4 phases (S>H>r>R)
0.5	576	—	971	845		4.9	3 phases (S>r>H)
0.1	528	829	970	935		6.6	2 phases (S>r)

R:ramsdellite
S:spinel
H:hexagonal phase
r:rutile

Table 2. Qualitative X-ray diffraction analyses of the phases formed during heat-treating the ramsdellite at various temperatures for 100 h in air.

Temp. (°C)	Formed phase			
	(R)	(H)	(S)	(r)
360	VS	—	—	—
370	VS	VW	VW	—
430	—	VS	VS	M
650	—	VS	VS	M
780	—	S	VS	M
790	—	—	VS	S
940	—	—	VS	S
950	VS	—	S	W
960	VS	—	—	—

R:ramsdellite
H:hexagonal phase
S:spinel
r:rutile

XRD Intensity
VS:very strong
S:strong
M:middle
W:weak
VW:very weak
—:no peak

780°Cまで H, S, ルチルの 3 相が共存していることが分かった. 790°Cでは H 相は消滅し, S 相とルチルの 2 相は 950°Cまで存在した. また, 950°Cでは R 相の再生成が確認され, 960°Cでは R 相が単独で存在することが分かった.

以上の結果より, 100時間という十分長い加熱処理時間を取ると, 急冷 R→H への転移反応温度は370°Cで, このとき H→S+r の分解反応も開始する. また, R 相は430°Cで消滅する. H 相は790°Cで消滅する. そして, S+r→R の再生成反応温度は950°Cであることが分かった. これをまとめて図示すると, それぞれの相の存在域は図 5 のようになる.

ところで, 長時間加熱処理による急冷 R 相から H 相への転移反応温度は, DTA や TMA 測定結果より著しく低温であることから, 核生成反応律速の可能性が考えられた. このため, 試料を400°C, 450°Cでそれぞれ 5 時間加

Fig. 5. Phase relations obtained by heat-treating the quenched ramsdellite at various temperatures for 100 h (refer Table 2).

Fig. 6. X-ray diffraction profiles obtained after heat-treating the ramsdellite specimens under the indicated conditions.

熱処理したものと, 450°C, 5 時間で加熱処理後, 400°C, 5 時間で再加熱処理を行ったものの, H 相の変化量を調べた. その結果を図 6 に示す. 再加熱処理により H 相の生成しない温度でも生成量が増加することが分かった. このことから, この転移反応は核生成反応律速であると考えられる.

冷却過程の相変化は, TMA 測定結果から R→H→S+r

Fig. 7. X-ray diffraction profile obtained after heat-treating the ramssdellite specimen at 850°C for 1 h in the cooling process.

と考えられるが、更に確認するために、S+r 相の存在領域である850°Cで加熱処理を行った。すなわち、試料を一度 R 相の存在領域である1150°Cで3時間保持した後、850°Cまで2°C/minで降温し、850°Cで1時間保持した後急冷した。その粉末 X 線回折結果を図7に示す。この結果から、わずかながら H 相の存在が確認できた。このことから、冷却過程においても H 相が初生物であることが確認され、R→H→S+rの相変化過程をとることが分かった。

3.5 R 相の相変化

DTA 及び TMA 測定結果より、急冷 R 相の相変化は下記のように説明される。

この加熱過程の相変化は、基本的には Mikkelsen の報告と一致した。しかし、各相変化温度は昇温速度により変化し、Mikkelsen の報告とは異なった。特に、急冷 R 相から H 相への転移温度の昇温速度による差は大きかった。そして、これらの情報は DTA による反応過程観察よりも、TMA による熱膨張変化の観察から、より明瞭に得られることが分かった。

TMA 結果より、急冷 R 相が H 相に変化するとき、前者の膨張係数が $1.39 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ なのに対し、H 相への転移がはじまると膨張係数 $1.18 \times 10^{-3}/^{\circ}\text{C}$ という約2けた大きい異常膨張を示すことが分かった。この転移に伴い発生した応力は、粒界や粒内クラックの発生を生み、膨張をさらに助長すると考えられる。実際、試料はクラック発生のため、多量の空隙の増加に伴い、著しい強度の低下を招き、加熱・冷却の温度サイクルを繰り返すことで、粉化による自己崩壊を起こす。

これらの相変化温度を、十分長い加熱時間と考えられる100時間で処理後、急冷した試料で確認したところ、図5のようになった。この中で、急冷 R 相から H 相への転移温度は370°Cであることが確認され、DTA, TMA 結果や

Mikkelsen の結果より、100°C~300°C低い温度であることが分かった。また、H 相から S+r 相への変化終了は790°Cであった。S+r 相が再び R 相になる反応は950°Cであった。この二つの温度は、DTA, TMA 結果や Mikkelsen の結果と、それほど大きな違いを示さなかった。そして、急冷 R 相から H 相への転移温度が昇温速度に大きく影響されるのは、この反応が H 相の核生成律速反応のためであることが分かった。

なお、H 相は370°Cから780°Cの間で存在する。しかし、H 相の一部は逐次的に分解して S+r 相を生成するため、S+r 相は370°Cから950°Cの間に存在する。この逐次反応の理由については、今後の研究に待たねばならないが、いずれにせよ両者の存在領域が重なるため、H 相は単独で存在することはなく、Mikkelsen の単独相が存在するかのような表現は、誤りであることが分かった。

高温で存在する R 相の冷却過程での相変化は、DTA では確認できないが、TMA では確認することができた。すなわち、R 相から H 相への転移は約800°Cから開始し、加熱過程と同様に異常膨張を伴う。そして、生成した H 相は加熱過程と同様に、逐次的に S+r に分解し、約700°Cで停止する。このように、R 相の冷却過程でも、R→H→S+rの反応が確認できた。この結果は、Mikkelsen の報告した、冷却過程では、R→S+rとする反応過程と異なることが明らかとなった。

4. 総 括

$\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ の R 相を溶融法を用いて合成し、加熱、冷却両過程における相変化を検討し、次のような知見を得た。

(1) 加熱過程における相変化は、急冷 R→H→S+r→R の過程をとり、急冷 R→H への転移温度は370°C、H→S+r への分解終了温度は790°C、S+r→R への再生成温度は950°Cである。

(2) 急冷 R 相から H 相への転移温度は、昇温速度によって著しい影響を受ける。この原因は、H 相の核生成律速反応のためである。そして、この反応は膨張係数にして $10^{-3}/^{\circ}\text{C}$ 台の、極めて異常な膨張を伴うことが明らかとなった。

(3) 加熱過程において、H 相の一部は逐次的に S+r に分解し、両者の存在領域は重なるため、H 相は単独では存在しない。

(4) 冷却過程における相変化は、H 相が R 相からの初生物であり、逐次的に S+r 相に分解する加熱過程と同様な、R→H→S+rの反応過程をとる。

(5) R 相の熱膨張挙動は、特異な履歴を示す。昇降温サイクル下では、クラックの発生に伴い素体の微粉化が進行し、最終的には自己崩壊を起こす。

(6) R 相の相変化の解明には、TMA 測定手法が非常に有効である。

(本研究の一部は、第36回人工結晶討論会において発表した(講演番号 B28))

謝 辞 大学での研究活動に深い御理解を頂いた(株)白山製作所社長・濱崎一郎氏を始め、同社関係各位の皆様、実験に協力してくれた4年生の三浦義之君、ならびに御教示を賜りました東京大学工学部の河本邦仁助教授(現在:名古屋大学工学部)に厚く感謝の意を表します。

文 献

- 1) A. R. West, *J. Mater. Sci.*, **16**, 2023-25 (1981).
- 2) M. Castellanos and A. R. West, *J. Mater. Sci.*, **14**, 450-54 (1979).
- 3) M. R. Harrison, P. P. Edwards and J. B. Goodenough, *J. Solid State Chem.*, **54**, 136-55 (1984).
- 4) D. C. Johnston, H. Prakash, W. H. Zachariasen and R. Viswanathan, *Mater. Res. Bull.*, **8**, 777-84 (1973).
- 5) B. L. Dubey and A. R. West, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **35**, 3713-17 (1973).
- 6) M. Lundberg and S. Andersson, *Acta Chem. Scand.*, **18**, 817 (1964).
- 7) J. B. Boyce and J. C. Mikkelsen, Jr., *Solid State Commun.*, **31**, 741-45 (1979).
- 8) R. G. Buckley, B. P. Clayman and J. C. Mikkelsen, Jr., *Phys. Rev. B*, **26**, 6509-15 (1982).
- 9) C. J. Chen and M. Greenblatt, *Mater. Res. Bull.*, **20**, 1347-52 (1985).
- 10) G. H. Jonker, *Trab. Reun. Int. React. Solidos*, **4**, 413-21 (1957).
- 11) B. Morosin and J. C. Mikkelsen, Jr., *Acta Cryst.*, **B35**, 798-800 (1979).
- 12) J. Choisnet, M. Hervieu, B. Raveau and P. Tarte, *J. Solid State Chem.*, **40**, 344-51 (1981).
- 13) P. Strobel, J. C. Joubert and M. J. Rodriguez, *J. Mater. Sci.*, **21**, 583-90 (1986).
- 14) J. C. Mikkelsen, Jr., *J. Cryst. Growth*, **47**, 659-65 (1979).
- 15) J. C. Mikkelsen, Jr., *J. Am. Ceram. Soc.*, **63**, 331-35 (1980).