研 究

溶液プロセスによるアルカリ金属を含むTiO₂系複合酸化物微粒子の低温作製

小林めぐみ, 藤本憲次郎, 伊藤 滋

東京理科大学理工学部工業化学科, 〒278-8510 野田市山崎 2641.

Low-Temperature Preparation of Nano-Sized Particles of Some Alkali Titanates by Solution Process

Megumi Kobayashi, Kenjiro Fujimoto and Shigeru Ito

Department of Pure and Applied Chemistry, Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science, Noda 278-8510, Japan.

Received November 10, 2008

SYNOPSIS

Alkali ions were co-precipitated with titanium hydroxide gels. When Ti(SO₄)₂ solution was added to KOH solution with K:Ti=10:1 (in molar ratio), the potassium remains in the precipitated gel, in spite of several times of washing. Excess amount of alkali and pH>9 were the essential conditions for the co-precipitation. Similar results were obtained for the other alkali elements; Li and Na. Nano-sized particles of K₂O-6TiO₂, Li₂O-TiO₂ and Na₂O-3TiO₂ with 20–30 nm in size were respectively obtained by heating the precipitates at 500 or 600 °C.

In addition, the thin films of alkali titanates were obtained on Si substrate by dripping Ti(SO₄)₂ solution and MOH solution for 30–60 min.

KEY WORDS

solution process, nano-sized particles, titanate, alkali metal elements

1 緒 言

一般的に金属酸化物微粒子もしくは薄膜の作製には高温を要することが多く, 多大なエネルギーを必要とする。これに対して, 我々は以前から原料溶液を直接基板上に滴下し, 薄膜を作製する“溶液プロセス”を用いて, 室温または100 °C以下の低温でTiO₂, SnO₂, SiO₂等の単成分系酸化物薄膜の作製を試みてきた。しかしながら, この溶液プロセスでは, チタン酸バリウムやチタン酸アルカリのような2成分系酸化物薄膜を作製することは困難であった。例えば, これまでにTiO₂薄膜が水酸化ナトリウム溶液と硫酸チタン溶液を直接基板上に滴下する方法で作製された。すなわち, この2液を滴下直後に反応させることで, 基板上に微細な粒子が堆積し, アモルファスTiO₂ (OH基または水を含む) 薄膜を作製することが出来た¹⁾。これは, 水酸化アルカリと硫酸チタンまたは塩化チタンを基板上に滴下し, 反応させると(1)式のように反応し, TiO₂薄膜が生成されたためである。この方法により, 一部アナターゼ化したTiO₂を含む非晶質の粉末が得られている。

このように, アルカリは溶液に残る。すなわち, 水酸化アルカリで沈殿させると水酸化物(オキソ酸)が得られるが, チタン酸アルカリのようなアルカリ金属を含んだ沈殿物は生成しない。一般に水溶液からアルカリ金属を含む固体化合物をつくることは困難である。このことから, 溶液プロセスを用いた薄膜作製は単成分系において適用可能であるが, アルカリ金属を含む2成分系薄膜作製には至っていない。したがって, まず水溶液からアルカリ金属を含む共沈物質または複合酸化物を作製することは, 溶液プロセスの適用範囲を2成分系薄膜にまで広げるための重要なデータとなる。複合酸化物の中でも, 含アルカリ化合物はLiCoO₂をはじめとした電池材料²⁾, ホーランドライト³⁾, ベータアルミナ⁴⁾, チタン酸アルカリなど, 有用なものが多い。本研究ではチタン酸アルカリに着目した。M₂Ti_nO_{2n+1} (M=アルカリ金属)で表されるチタン酸アルカリはn=3, 4でインターカレーション能, 触媒活性を持つ層状構造を成し, n=6, 7, 8で, 化学的に安定なトンネル構造を成す^{5-9, 14)}。特に繊維状のK₂Ti₆O₁₃は断熱材, イオン交換体, プラスチックおよびセラミックなどの強化に用いられる¹⁰⁻¹⁴⁾。またチタン酸ナトリウムは電位差測定センサーの酸素電極としての研究がされており^{13, 17)}, チタン酸リチウムは核融合炉

のトリチウム増殖材料のための低放射化セラミック材料の代替品として研究されている^{15,16)}。しかし、その作製プロセスは固相合成や水熱法など高温もしくは高圧を要するものである。これに対して、我々が以前から試みてきた溶液プロセスによる酸化物の作製法を用い、低温でアルカリを含む共沈物質または複合酸化物が作製できれば、先に述べた溶液プロセスによる2成分系薄膜作製のための重要なデータになるばかりでなく、チタン酸アルカリ酸化物の作製プロセスの簡略化、低エネルギー化が期待できる。

本研究では、まずMOHの水溶液と $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 水溶液を反応させ、チタン酸アルカリ沈殿物を作製するためにアルカリ金属がチタンを含む固相に含まれる条件を探った。ついで、チタン酸アルカリ酸化物微粒子の低温作製を行う目的で、固相中のアルカリの組成、低温焼成時の生成物について調べた。また、得られた条件を基にして、Si基板上に原料溶液を滴下する方法により、低温における薄膜化についても検討した。

2 実験方法

室温において、1.0 mol/L 水酸化カリウム (和光純薬工業株式会社, 特級) 水溶液 100 mL 中に 1.0×10^{-1} mol/L 硫酸チタン (関東化学株式会社, 鹿1級) 水溶液 50~100 mL を混合し、沈殿物を生成させた。混合後の溶液の pH を測定した後、遠心分離機 (KOKUSAN 製 H-103N (回転数 1500 rpm)) で 20 分間、沈殿物を分離した。分離後に上澄みを除去し、新たに蒸留水を加えて、この操作を3回繰り返して、沈殿物を洗浄した。得られた沈殿物の一部を自然乾燥した後、乳鉢で粉碎し、アルミナ製のボートにのせ、電気炉を用いて 200~1000°C の所定温度で4時間熱処理した。その後、粉末 X 線回折装置 (理学電気製 MINIFLEX) を用いて、XRD パターンを得た。自然乾燥させた $\text{K}_2\text{O}-\text{TiO}_2$ 系沈殿物を ICP (Inductively Coupled Plasma) 発光分光分析装置 (島津製 ICPS-7500) を用いて分析し、K, Ti の組成を求めた。さらに自然乾燥した後の沈殿物の熱重量測定 (TG-DTA, マック・サイエンス (株) 製 2000S) を昇温速度 5°C/min, 800°C まで行った。また、走査型電子顕微鏡 (SEM, 日本電子 (株) 製 JSM-5500, 日立製作所製 S-5000) により試料の微構造の観察を行った。別に原料に水酸化リチウム (MERCK, 特級), 水酸化ナトリウム (関東化学株式会社, 特級) を用いて同様に実験した。

3 結果および考察

3.1 溶液の混合による含アルカリ沈殿物の作製

まず、 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 溶液に KOH 溶液を加えて混合した場合および混合溶液が酸性を示した場合に、得られた沈殿物を 1000°C で4時間熱処理した後、粉末 X 線回折法により生成物を同定すると、 TiO_2 (アナターゼ) と K_2SO_4 を生じた。すなわち、混合直後の反応として、 K_2SO_4 とチタンの水和物が得られることが明らかになった。そこで、水に可溶性の K_2SO_4 は沈殿物の洗浄を3回繰り返すことで除去した。この洗浄により、K が流れて出てしまうことを考慮し、KOH を過剰に混合する必要

があった。さらに、KOH 溶液に $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 溶液を滴下していく方法で溶液を混合した。Table 1 に $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 溶液と KOH 溶液を混合した後の pH とその際の沈殿物の組成を示す。Table 1 に示すように、混合溶液の pH が酸性の値を示した場合、Ti のみを含む沈殿物を生じた。Ti と K を含む沈殿物を生じたのは、混合溶液が pH 9 以上のアルカリ性を示した場合であった。このとき、 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 溶液の濃度は 0.1 mol/L, KOH 溶液の濃度は 1 mol/L であり、モル比 $\text{Ti}:\text{K}=1:10$ と K が大過剰の場合であった。すなわち、 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 溶液に比べて KOH 溶液が 10 倍 (モル比) とかなり過剰であれば、K と Ti を含む沈殿物を生成することができた。したがって、溶液を常にアルカリ性に保つことが K を含む沈殿物を作製するためには重要である。この沈殿物は、水で3回洗浄した後のものであり、K はこの沈殿物と物理吸着ではなく、なんらかの化学吸着をしているものと思われる。これらのことから以下の実験では溶液のアルカリ性を保持するために、過剰の KOH 溶液に $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 溶液を滴下する方法で溶液の混合を行った。また、 $\text{M}=\text{Li}$ の場合は pH 10.1 のとき $\text{Li}/\text{Ti}=0.91$, pH 11.58 のとき $\text{Li}/\text{Ti}=0.90$ となり、 $\text{M}=\text{Na}$ の場合は pH 10.0 のとき $\text{Na}/\text{Ti}=0.77$ という結果が得られた。いずれの場合も混合溶液が pH 10 以上のアルカリ性を示した場合であった。

3.2 $\text{K}_2\text{O}-\text{TiO}_2$ 系微粒子の作製

沈殿物の加熱による結晶化について調べるため、TG-DTA 測定および粉末 X 線回折法により、沈殿物を熱処理した後に得られる生成物の同定を行った。Fig.1 に pH 10.0 の溶液から得られた沈殿物の TG-DTA 曲線を示す。なお、TG-DTA 測定は昇温速度 5°C/min で 800°C まで行った。まず TG 曲線に着目すると、沈殿物は 100~200°C にかけて大きく重量変化し、800°C に加熱後では、24% 重量減少した。また、DTA 曲線によると、100~200°C に見られる吸熱ピークは明らかに脱水によるものであり、400~500°C にかけて結晶化と思われる発熱ピークが見られた。すなわち、この沈殿物は 100~200°C の加熱で付着水や水和水が取り除かれ、500°C の熱処理でほとんどのアモルファス相が結晶化すると考えられる。Fig.2 に同じく pH 10.0 の溶液から得られた試料の各所定温度における

Table 1 Composition of K/Ti in the precipitates obtained from KOH and $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ solutions.

pH after mixing	K / Ti
2.7	0
5.0	0
9.4	0.88
10.0	1.1
11.2	1.1
12.3	1.8

Fig.1 TG-DTA curves for the K₂O-TiO₂ precipitate obtained at room temperature.

Precipitation parameters;
 Ti(SO₄)₂ solution: 0.1 mol/L, 100 mL
 KOH solution: 1.0 mol/L, 100 mL
 pH after mixing: 10.0
 TG-DTA measurement;
 Sample weight: 48.5 mg
 Heating up to 800°C with 5°C/min.

Fig.2 XRD patterns for the K₂O-TiO₂ precipitate after heating at different temperatures.

Precipitation parameters;
 Ti(SO₄)₂ solution: 0.1 mol/L, 100 mL
 KOH solution: 1.0 mol/L, 100 mL
 pH after mixing: 10.0

熱処理後の粉末X線回折パターンを示す。1000°Cの加熱後、試料の主生成物は、K₂O-6TiO₂ (JCPDS40-403)と特定された。3-1で述べたように、沈殿物の組成はK/Ti=1.1であるが、熱処理の主生成物の組成はK/Ti=1/3となっており、異なっている。このことから、余ったカリウムがなんらかの化合物として沈殿物中に存在している可能性がある。実際に、不純物として200, 400°CのXRD図形で30°付近に見られるピークはK₂CO₃のもので、800°Cで六方晶のK₂SO₄と思われるピークが見られた。本研究では沈殿物を空气中で合成および熱処理したことから、沈殿物が空气中のCO₂と反応しK₂CO₃が生成したと考えられる。なお、3.1で得られたpH9.4以上のTiとKを含む他の沈殿物においても1000°C加熱後にはK₂Ti₆O₁₃が得られた。Bao等の報告によると、固相合成において、モル

Fig.3 SEM images of the K₂O-TiO₂ precipitate after heating at different temperatures for 4 h.

Precipitation parameters;
 Ti(SO₄)₂ solution: 0.1 mol/L, 100 mL
 KOH solution: 1.0 mol/L, 100 mL
 pH after mixing: 10

比TiO₂/K₂O=3の混合比で作製した場合、熱処理温度830°CでK₂Ti₂O₅, 960°CでK₂Ti₄O₉, 1130°CでK₂Ti₆O₁₃と温度によって主生成物は異なっている。これは固相反応では2つ以上の固体反応物微粒子が互いに接触し、その接触点からイオンが拡散して反応物が生成するため、焼成温度や原料の混合比によって生成物が異なる。このため一般的に固相合成において組成的均一性が低いことが知られている。本研究では、K₂O-TiO₂系沈殿物はK₂O-6TiO₂となり得る前駆体粉末以外に生成せず、残りのKはK₂CO₃等の化合物となって存在することが示唆された。Fig.3に同じくpH10.0の溶液から得られた試料の熱処理後のSEM写真を示す。400°Cの熱処理でおよそ30 nmの粒子が観察され、1000°Cの熱処理の結果、六チタン酸カリウムの晶癖である繊維状に成長した。K₂O-6TiO₂は一般的に六チタン酸カリウムと呼ばれる繊維状の複合酸化物であり、先に述べたようにプラスチックの強化、断熱材として研究されてきた。最近ではK₂O-6TiO₂ ナノワイヤーを作製し、太陽電池や光触媒としての可能性を示唆した報告がある¹⁷⁾。作製法としてはTiO₂とK₂CO₃からの固相合成の他に、TiO₂ナノ粉末とKOHを用いた水熱法での作製¹⁰⁾、Na₂Ti₃O₇とKOHを用いた水熱法での作製¹²⁾が報告されている。しかし本研究のような水溶液から比較的低温で作製する例は他にない。

以上、過剰な量のKOH溶液にTi(SO₄)₂溶液を加えることで、Kを含んだ中間生成物が得られた。これを500°Cで加熱することより、K₂O-6TiO₂を主生成物とするナノサイズの粒子を作製することができた。

3.3 Li₂O-TiO₂系微粒子の作製

K₂O-TiO₂系と同様、沈殿物の加熱による結晶化について調べるため、TG-DTA測定および粉末X線回折法により、沈殿物の熱処理後に得られる生成物の同定を行った。Fig.4にpH11.8の混合溶液から得られた沈殿物のTG-DTA曲線を示す。まずTG曲線に着目すると、M=Kと同様に、沈殿物は100~200°Cにかけて大きく重量変化し、800°Cに加熱後では、22%

Fig. 4 TG-DTA curves for the Li_2O - TiO_2 precipitate obtained at room temperature.

Precipitation parameters:
 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ solution: 0.1 mol/L, 100 mL
 LiOH solution: 1.0 mol/L, 100 mL
 pH after mixing: 11.8
 TG-DTA measurement;
 Sample weight: 40.0 mg
 Heating up to 800°C with 5°C/min.

Fig. 5 XRD patterns for the Li_2O - TiO_2 precipitate after heating at different temperatures.

Precipitation parameters:
 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ solution: 0.1 mol/L, 100 mL
 LiOH solution: 1.0 mol/L, 100 mL
 pH after mixing: 11.8

重量減少した。また、DTA 曲線によると、100~200°Cに見られる吸熱ピークは明らかに脱水によるものであり、340°C付近に見られるピークはOH基の脱離によるものと考えられる。400~500°Cにかけて結晶化と思われる発熱ピークが確認できる。すなわち、この沈殿物は100~200°Cの加熱で付着水や水和水、340°C付近でOH基が取り除かれ、500°Cの熱処理でほとんどのアモルファス相が結晶化すると考えられる。Fig.5に同じくpH 11.8の混合溶液から得られた沈殿物を各所定温度で熱処理した後の粉末X線回折パターンを示す。1000°C加熱後の試料の主生成物は Li_2TiO_3 (JCPDS33-831)と同定された。またFig.5の400, 600°Cの25°付近のピークは TiO_2 (アナターゼ)のものであった。ICP分析結果から、熱処理前の沈殿物の組成は $\text{Li}/\text{Ti}=1$ となったのに対し、1000°C加熱後の主生

Fig. 6 SEM images of the Li_2O - TiO_2 precipitate after heating at different temperatures for 4 h.

Precipitation parameters:
 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ solution: 0.1 mol/L, 100 mL
 LiOH solution: 1.0 mol/L, 100 mL
 pH after mixing: 11.8

成物は $\text{Li}/\text{Ti}=2$ の Li_2TiO_3 であったことから、沈殿物にはLiと反応しなかったTiが TiO_2 として存在していたと考えられる。 Li_2TiO_3 は、核融合炉ブランケット用トリチウム増殖材料として注目されている材料である¹⁵⁾。作製法については、 Li_2CO_3 と TiO_2 の混合物を700°Cで20時間熱処理後1000°Cで焼結している例¹⁶⁾があるように高温を要する。本研究では低温、短時間でこれを得ることが出来た。Fig.6にpH 11.8の混合溶液から得られた沈殿物の熱処理後のSEM写真を示す。400°Cの加熱で約30~60 nmの微粒子が観察され、1000°Cまでの加熱の結果、約0.15~3 μmの粒子に成長した。

以上、過剰な LiOH 溶液に $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 溶液を加えることで、Liを含んだ中間生成物が得られた。これを500°Cで加熱することより、 Li_2TiO_3 を主生成物とするナノサイズの粒子を作製することができた。

3.4 Na_2O - TiO_2 系微粒子の作製

同様に $\text{M}=\text{Na}$ についての実験も行った。沈殿物の加熱による結晶化について調べるため、TG-DTA測定および粉末X線回折法により、沈殿物の熱処理後に得られる生成物の同定を行った。Fig.7にpH 11.3の混合溶液から得られた沈殿物のTG-DTA曲線を示す。TG曲線によると100°C付近で大きく重量変化した後、400, 700°C付近でもわずかに重量変化した。800°Cの加熱で13%重量減少した。DTA曲線から100~200°Cにかけて脱水、400°C付近でOH基の脱離が起こったと考えられる。また、500~600°Cにかけて見られる発熱ピークは結晶化によるものであり、この場合600°Cでアモルファスから結晶化すると考えられる。Fig.8に沈殿物を400, 600, 800°Cおよび1000°Cで熱処理した後の粉末X線回折図形を示す。1000°Cの加熱による主生成物は $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{TiO}_2$ (31-1329 (JCPDS))と $\text{Na}_2\text{O} \cdot 6\text{TiO}_2$ (37-951 (JCPDS))の二相と同定された。Sauvet等はゾルゲル法によるチタン酸ナトリウムの作製において、Na源に水酸化ナトリウムを使用した場合、1000°C, 4 hの加熱で $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ の単一相、1100°C, 4 hの加熱で $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{TiO}_2$ と

Fig.7 TG-DTA curves for the Na₂O-TiO₂ precipitate obtained at room temperature.

Precipitation parameters:
 Ti(SO₄)₂ solution: 0.1 mol/L, 100 mL
 NaOH solution: 1.0 mol/L, 100 mL
 pH after mixing: 11.3
 TG-DTA measurement;
 Sample weight: 57.1 mg
 Heating up to 800°C with 5°C/min.

Fig.8 XRD patterns for the Na₂O-TiO₂ precipitate after heating at different temperatures.

Precipitation parameters:
 Ti(SO₄)₂ solution: 0.1 mol/L, 100 mL
 NaOH solution: 1.0 mol/L, 100 mL
 pH after mixing: 11.3

Na₂O-6TiO₂の二相であると報告している⁵⁾。溶液プロセスではM=K, Liの場合においても、沈殿物を1000°C加熱後に得られる生成物の組成は、沈殿物の組成比に関わらず決まっており、M=Naの場合も、得られた沈殿物はNa₂Ti₃O₇やNa₂Ti₆O₁₃になりうる前駆体粉末であると考えられる。Fig.9にpH 10の混合溶液から得られた沈殿物の熱処理後のSEM写真を示す。400°Cで約100 nm二次粒子が観察された。1000°Cまでの加熱で粒子の成長が観察された。

以上、過剰なNaOH溶液にTi(SO₄)₂溶液を加えることで、Naを含んだ中間生成物が得られた。これを600°Cで加熱することより、Na₂Ti₃O₇とNa₂Ti₆O₁₃を主生成物とする粒子を作製することができた。

3.5 M₂O-TiO₂ (M=K, Li) 系薄膜の作製

我々は以前から溶液プロセスを用いて、TiO₂等の単成分系の各種酸化物薄膜の作製を試みてきた。これは原料溶液を直

Fig.9 SEM image of the Na₂O-TiO₂ precipitate after heating at 400°C.

Precipitation parameters:
 Ti(SO₄)₂ solution: 0.1 mol/L, 100 mL
 NaOH solution: 1.0 mol/L, 100 mL
 pH after mixing: 11.3

Fig.10 Schematic illustration of the deposition of M₂O-TiO₂ thin film by solution process

接Si基板上に滴下し、基板表面で反応を起こすことでSi基板上に微細な粒子が堆積し、室温または100°C以下の低温で薄膜を得る方法である。この方法は、成膜の低エネルギー化、非耐熱材料へ成膜可能になることを狙ったものである。さらに我々はこの溶液プロセスを用いた薄膜作製方法の適用範囲を広げるべく、2成分系の薄膜作製を試みた。しかし、緒言でも述べたように、水溶液からアルカリ金属を含む固体化合物をつくることは困難であることから、2成分系薄膜の作製には至っていない。そこで3.1で得られた含アルカリ沈殿物の作製条件を参考にチタンおよびアルカリ金属の2成分を含む薄膜が作製できれば、2成分系薄膜作製のための基礎的なデータになると考えられる。この項では室温近くの低温で、チタンとアルカリ金属の2成分を含む薄膜を作製することを目的として実験した。

まず、Si基板を6N-HClに約6時間浸し、油脂や汚れを洗浄した。Ti(SO₄)₂溶液およびMOH (M=K, Li)をFig.10に示す

装置を用い, それぞれ直接基板上に滴下し, 薄膜作製を試みた. この際, 基板上の温度を $75 \sim 85^{\circ}\text{C}$ に保った. Table 2 に K_2O - TiO_2 系酸化物薄膜の作製条件, Table 3 に Li_2O - TiO_2 系酸化物薄膜の作製条件を示す. $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 溶液に比べ MOH 溶液の濃度を 10 倍程度濃くし, 滴下直後の溶液の pH がアルカリ性を示すように各溶液の流量を調整した. Fig.11 (a) に得られた K_2O - TiO_2 系酸化物薄膜, および Fig.11 (b) に Li_2O - TiO_2 系薄膜の表面写真を示す. 作製した薄膜の表面には干渉膜の生成が観察された. Fig.12 に (a) K_2O - TiO_2 系酸化物薄膜 (b) Li_2O - TiO_2 系薄膜の SEM 写真示す. 薄膜は約 100 nm の粒子から成っていた. クロスカットテープテストによる密着性試験では薄膜

の密着性は良好, モース硬度測定による薄膜の硬度は 3 であった. また ICP 分析により薄膜中の組成は $\text{K}_2\text{O}:\text{TiO}_2=1:10$, $\text{Li}_2\text{O}:\text{TiO}_2=1:1$ (モル比) 程度であり, チタンとアルカリ金属を含む薄膜を作製することができた. しかし, この薄膜には水や OH 基が含まれていると考えられる. ICP による組成分析において, 3.1 で作製した沈殿物よりも薄膜のほうがチタンの量に対して含まれるアルカリ金属は少なかった. これは沈殿物を作製した際は MOH 溶液に $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 溶液を滴下していったのに対し, 薄膜を作製する際は原料溶液をそれぞれ一緒に基板上に滴下したため, 含まれるアルカリ金属の量に差が出たと考えられる. また, この薄膜を沈殿物が結晶化する

Table 2 Deposition parameters for K_2O - TiO_2 thin film.

	KOH concentration	$\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ concentration	pH after mixing
	Flow rate	Flow rate	
1	1.0×10^{-2} mol/L	0.3×10^{-2} mol/L	5.0~7.0
	20 mL/min	20 mL/min	
2	1.0×10^{-2} mol/L	1.0×10^{-2} mol/L	5.0~7.0
	30 mL/min	6 mL/min	
3	1.0×10^{-2} mol/L	0.3×10^{-2} mol/L	8.0~9.0
	30 mL/min	6 mL/min	

Table 3 Deposition parameters for Li_2O - TiO_2 thin film.

	LiOH concentration	$\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ concentration	pH after mixing
	Flow rate	Flow rate	
1	1.0×10^{-2} mol/L	0.1×10^{-2} mol/L	7.0~9.0
	30 mL/min	6 mL/min	
2	1.0×10^{-2} mol/L	0.3×10^{-2} mol/L	8.0~9.0
	30 mL/min	4 mL/min	
3	1.0×10^{-2} mol/L	0.3×10^{-2} mol/L	7.0~9.0
	16 mL/min	2 mL/min

Fig.11 Appearances of the thin film obtained by dripping the mixed solution. (a) K_2O - TiO_2 (b) Li_2O - TiO_2 Fig.12 SEM image of the thin film obtained by dripping the mixed solution. Deposition parameters: Condition 3 listed in Tables 2 or 3. (a) K_2O - TiO_2 (b) Li_2O - TiO_2

500℃で加熱したところ、薄膜を構成する粒子が凝集し、膜中に亀裂が生じ、薄膜形状が破壊されてしまう問題があった。薄膜化においてはさらなる検討が必要であるが、本研究でM₂O-TiO₂系沈殿物を作製し、その生成条件からアルカリ金属を含む薄膜を作製することができた。

4 結 言

本研究では、水溶液からのチタン酸アルカリ酸化物微粒子の作製を目的として、チタン酸アルカリの生成に対する反応条件の検討を行い、以下の結果を得た。

- (1) M (=K, Li, Na):Ti = 10:1 (モル比) と、水酸化アルカリ溶液がかなり過剰である場合、チタンを含む沈殿物中にアルカリを含有させることが出来た。
- (2) 400℃の低温における熱処理により、チタン酸アルカリの20～30 nm 程の粒子からなるナノ粒子を得ることが出来た。生成相としてM=Kの場合、K₂O-6TiO₂、M=Liの場合、Li₂O-TiO₂、M=Naの場合Na₂O-3TiO₂とNa₂O-6TiO₂の2相が得られた。
- (3) Si基板に溶液を滴下する方法で薄膜化について検討した結果、Ti(SO₄)₂溶液に対して、高濃度のMOH (M=K, Li)溶液を流量過剰に供給した場合、Si基板上に、およそ100 nmの粒子が堆積した薄膜を得ることができた。生成膜はそれぞれ、組成比K₂O:TiO₂=1:10, Li₂O:TiO₂=1:1 (モル比)であり、膜中にH₂OまたはOH基を含むものであった。

文 献

- 1) Y. Asada, K. Fujimoto, and S. Ito: "Deposition parameters and micro-structure in the TiO₂ thin film prepared by dripping an aqueous solution", Proc. 114th Conference of the Surface Finishing Society of Japan, (2006) 138.
- 2) J. Barket: "In-situ measurement of the thickness changes associated with cycling of prismatic lithium ion batteries based on LiMn₂O₄ and LiCoO₂", Electrochimica Acta, **45**(1999)235-242.
- 3) K. Fujimoto, S. Ito, and M. Watanabe: "Crystal growth and refinement of K_{1.88}Ga_{1.88}Sn_{8.12}O₁₆ hollandite-type compound", Solid State Ionics, **177**(2006)1901-1904.
- 4) T. Hattori and M. Ishigame: "Electronic band structures of and ionic conduction in β -alumina type superionic conductors", Solid State Ionics, **109**(1998)197-205.
- 5) A-L. Sauvet, S. Baliteau, C. Lopez, and P. Fabry: "Synthesis and characterization of sodium titanates Na₂Ti₃O₇ and Na₂Ti₆O₁₃", J. Solid State Chem., **177**(2004)4508-4515.
- 6) A.D. Wadsley and W.G. Mumme: "The Crystal Structure of Na₂Ti₇O₁₅, an Ordered Intergrowth of Na₂Ti₆O₁₃ and Na₂Ti₈O₁₇", Acta Cryst., **B24**(1968)392.
- 7) M. Dion, Y. Piffard, and M. Tournoux: "The tetratitanates M₂Ti₄O₉ (M=Li, Na, K, Tl, Ag)", J. Inorg. Nucl., **40**(1978)918-919.
- 8) H. Izawa, S. Kikkawa, and M. Koizumi: "Effect of Intercalated Alkylammonium on Cation Exchange Properties of H₂Ti₃O₇", J. Solid State Chem., **69**(1987)336-342.
- 9) M. Holzinger, J. Maier, and W. Sitte: "Potentiometric detection of complex gases: Application to CO₂", Solid State Ionics, **94**(1997)217-225.
- 10) G.H. Du, Q. Chen, P.D. Han, Y. Yu, and L.M. Peng: "Potassium titanate nanowires: Structure, growth, and optical properties", Physical Review B, **67**(2003)035323.
- 11) S.C. Tjong and Y.Z. Meng: "Properties and morphology of polyamide 6 hybriide composites containing potassium titanate whisker and liquid crystalline copolyester", Polymer, **40**(1999)1109-1117.
- 12) B.L. Wang, Q. Chen, R.H. Wang, and L.M. Peng: "Synthesis and characterization of K₂Ti₆O₁₃ nanowires", Chemical Physics Letters, **376**(2003)726-731.
- 13) D. Yu, J. Wu, L. Zhou, D. Xie, and S. Wu: "The dielectric and mechanical properties of a potassium-titanate-whisker-reinforced PP/PA blend", Composites Science and Technology, **60**(2000)499-508.
- 14) N. Bao, X. Feng, X. Lu, and Z. Yang: "Study on the formation and growth potassium titanate whiskers", J. Mater. Sci., **37**(2002)3075-3043.
- 15) J. P. Kopasz, J. M. Miller, and C. E. Jonson: "Tritium release from lithium, a low-activation tritium breeding material", Journal of Nuclear Materials, **212-215**(1994)927-931.
- 16) Th. Fehr and E. Schmidbauer: "Electrical conductivity of Li₂TiO₃ ceramics", Solid State Ionics., **178**(2007)35-41.
- 17) B. Wang, Y. Shi, and D. Xue: "Large aspect ratio titanate nanowire prepared by monodispersed titanate submicron sphere via simple wet-chemical reactions", J. Solid State Chem., **180**(2007)1028-1037.