

食塩からの次世代クリーンエネルギーデバイス用材料創成

我田 元¹, 手嶋 勝弥²

¹信州大学工学部, ²信州大学環境・エネルギー材料科学研究所

概要 本研究では、持続可能な社会構築に必須であるクリーンエネルギーデバイス用材料の開発を念頭に、それらデバイスを構成する新規材料開発をおこなった。特に酸化コバルトウイスカーを塩化物フラックスから育成し、その成長メカニズムを調査した。酸化コバルトは、コバルト酸リチウムなど蓄電材料の原料となる物質であり、高品質な結晶あるいは特異な形状を持つ酸化コバルトが育成できれば、その性能を最大限に発揮できる可能性がある。

実験方法として、はじめに、気相成長炭素繊維(VGCF)を添加剤として用い、LiCl-KCl フラックス冷却法により、保持温度 700°C および冷却速度 200°C・h⁻¹ の条件で一次元 CoO 結晶を育成した。生成したウイスカー状の酸化コバルト結晶の平均直径および平均長さはそれぞれ約 1.2 μm と約 1.2 mm であり、アスペクト比は約 1,000 に達した。この一次元成長メカニズムを解明するため、特に塩化物フラックスへの CoO の溶解度測定、カーボン材料の影響調査、および冷却速度の影響調査に注力した。本実験で用いた 1 mol % という Co 濃度は、溶解度測定の結果から考えると比較的高い溶質濃度となっている。そのため、フラックス中に一部溶解した Co が反応し、CoO ウイスカーを形成していると考えられる。使用した各種原料の TG-DTA および保持温度の調査から、VGCF の燃焼が一次元結晶の生成を促進している可能性が示唆された。一方で、VGCF を添加せずに保持温度 900°C で育成すると、一次元結晶が生成した。したがって、還元雰囲気となることで、二価のコバルト酸化物が生成しやすくなり、それが一次元結晶の形成に影響していると考えられる。また、200°C・h⁻¹ より遅い冷却速度の場合、スピネル形状を持つ結晶が観察され、より速くすると一次元結晶が得られた。したがって、系内の酸素以外にも高速冷却し、過飽和を急激に変化させることが、重要であると考えられる。

これらの結果より、一次元成長には系内の酸素の制御や過飽和を急速に変化させることが重要であるとわかった。

1. 研究目的

我々人類は産業活動により、化石エネルギーを大量に消費しながら、有用な化学物質や材料を開発し、物質的に豊かな社会構造を作り上げてきた。これらの化学物質や材料は我々の生活を便利・快適にした。しかし一方で、有限の自然からのエネルギー利用により、我々は資源の枯渇という大きな問題に直面しており、さらに有害物質や廃棄物質の排出により自然環境・生態系に悪影響を及ぼしている。これらの問題を根本的に解決するためには省資源、省エネルギーの社会システム構築と、マテリアル・エネルギーハーベスティングといった、我々人類の手による資源・エネルギー生産システムが必須であると考えられる。これらのシステムの根幹をなすのが、効率的なエネル

ギー貯蔵デバイス(例:蓄電池など)開発や自然エネルギーの利用(例:太陽光発電,水素製造用光触媒など)である。現在、これらの高機能性材料には、高コスト・高環境負荷の製造プロセスで作製されている。ものづくり研究者の視点から言えば、これらのクリーンエネルギーデバイス材料を環境に調和したプロセスによって作り出すことがほんとうの意味でのエコテクノロジーであろう。そのため、本研究では食塩という自然に豊富に存在する物質を原料に、高品質の無機結晶を合成し、クリーンエネルギーデバイス用材料として応用することに関する基礎研究を以下に記述する目標にしたがって遂行する。

1) 本研究では食塩を原料としてクリーンエネルギーデバイス用材料の合成とその特性評価をする。特にエネル

ギー貯蔵デバイスとして期待されるリチウムイオン二次電池の電極活物質をターゲットとする。

- 2) 上記の無機結晶の結晶相、結晶構造、結晶形状、サイズなどを、合成条件を変化させることで制御する。また、結晶成長様式についての基礎的知見を収集し、成長メカニズム解明の一助とする。
- 3) 上記の無機結晶のクリーンエネルギーデバイス用材料としての特性評価をする。例えば、二次電池の充放電・サイクル特性など。

2. 研究方法

事前研究において我々の研究グループは、食塩(塩化ナトリウム)やその他塩化物(塩化カリウム, 塩化リチウム)とその混合物から、チタン酸ナトリウム、塩素アパタイト、モリブデン酸カルシウムなどの高品質な機能性酸化物結晶の合成に成功している。特にチタン酸ナトリウム(Fig. 1)においては、ナトリウム/チタン比の異なる様々な化合物結晶を合成し環境浄化用光触媒や色素増感太陽電池としての特性評価に至った。これらの知見を活かし、食塩からその他の様々な機能性酸化物結晶も合成できると考えた。今回は新しいクリーンエネルギーデバイス用結晶としてエネルギー貯蔵に有用なリチウムイオン二次電池用の電極活物質の合成を目標とする。とくに食塩から高品質なリチウムイオン二次電池用材料を合成できれば、環境調和型のプロセスとしても期待ができる上に、得られた結晶はクリーンエネルギー用途に使用できる。そのため、環境にやさしいプロセスで環境にやさしい材料をつくるというエコテクノロジーの観点からも矛盾はない。

そのため、本申請研究では「食塩から材料をつくる」という環境調和型プロセスにより機能性無機結晶を合成し、それらをリチウムイオン二次電池用電極活物質として応用する基礎研究を行う。食塩を加熱融解させた溶媒に、目的結晶(またはその原料)を溶解させ、冷却や溶媒の蒸発を利用して過飽和度を変化させることで高品質な結晶を育成する。熔融塩からの結晶育成手法は一般的には「フラックス法」と呼ばれており、申請者のグループはこのプロセスによる無機結晶合成において先導的な役割を果たしている。^[1]例えば、仮にフラックス(食塩, 溶媒)が目的結晶と Fig. 2 にあるような2成分系共晶型状態図で記述されたとする。この時、フラックスと結晶の混合物は、結晶それ

自身の融点よりも低い温度で液相を形成する(点 a)。この液相をゆっくり冷却すると液相線にぶつかる温度(点 b)よりも少し低い温度で結晶が生成し始める。また、一方で、温度を変えなくても結晶-フラックスの組成を変化させることでも結晶が生成する(点 c)。このように、熔融塩中の溶解度を制御して結晶を生成させるのがフラックス法である。

具体的には、食塩(塩化ナトリウム)を利用した「塩化物フラックス法」によりクリーンエネルギーデバイス用結晶を合成する。目的とする結晶は酸化コバルトとした。これは酸化コバルトがLiイオン二次電池等に使用されるコバルト酸リチウムなどの原料となるためである。作製方法としては、まず、食塩と結晶原料(原料の金属元素を含む酸化物, 硝酸塩, 炭酸塩, 塩化物塩など)を1時間混合したのち、ろつば(白金またはアルミナ製)に入れ、電気炉中で加熱

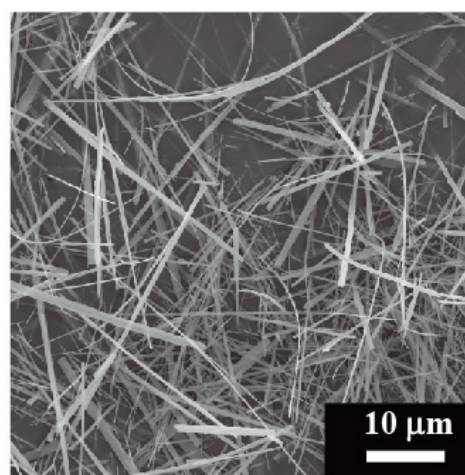


Fig. 1. 食塩から作製したチタン酸ナトリウム結晶

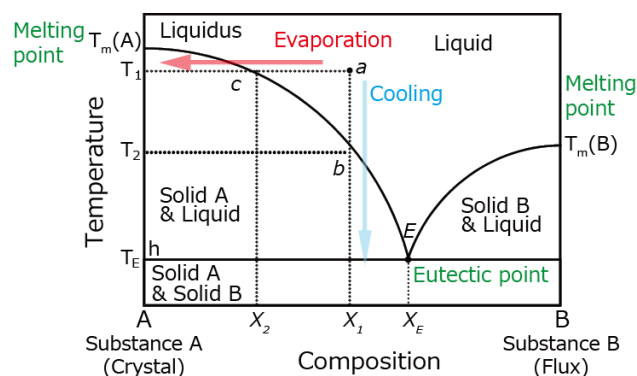


Fig. 2. 結晶-フラックス二成分系共晶型状態図

し、熔融食塩に結晶原料を溶解させる。この溶液を徐冷、もしくは溶媒であるフラックスを蒸発させて過飽和度を増加させ、目的結晶を生成・成長させる。

これまでの研究により、食塩を使用することでウィスカー形状や特徴的な結晶面を持つ無機結晶の合成に成功している。リチウムイオン電池用材料への応用の観点から考えるならば、リチウムイオン拡散の容易な結晶面を持つ結晶を作製することができれば、材料としての特性を向上または引き出すことが可能となると考えられる。例えば、リチウムイオン二次電池の正極材料であるコバルト酸リチウムでは、*c* 軸方向に酸化コバルト層とリチウムイオン層が交互に積層した結晶構造を持っている。したがって、*c* 軸に平行な方位にリチウムイオン拡散が容易であり、*c* 軸に平行な結晶面をもつ結晶を作製することで特性の向上が期待できる。そのため、特異的な微細構造を持つ材料作製方法として、2 段階プロセスの使用を検討している。具体的には、まず、食塩によって構造制御した酸化コバルトを合成し、その後目的物質に変換する。事前研究によって、食塩を使用して *c* 軸方向に伸びた酸化コバルト(II) ウィスカーの作製に成功している。このウィスカー形状を維持したままコバルト酸リチウムに変換することができれば、高特性のリチウムイオン電池用電極活物質とできる可能性がある。しかしながら、その育成メカニズムなどは未解明であり、この部分における基礎的データの収集が必要であった。そのため、酸化コバルトウィスカーの研究を深耕させ、その結晶成長メカニズムを解析した。将来的にはこのウィスカーと水酸化リチウム処理を組み合わせ、一次元酸化コバルトウィスカーの作製を目指す。

育成した結晶については、X 線回折や透過型電子顕微鏡による結晶構造解析や、走査型電子顕微鏡による微細構造観察、誘導結合プラズマ発光による化学組成分析などにより解析する。また、加熱温度による溶解度計測や熱分析を組み合わせ、その結晶成長メカニズムを解明する。

3. 研究結果

3.1 はじめに

CoO は、一次元形状にすることで磁性材料およびリチウムイオン二次電池の負極材料としての特性を向上できる。一次元 CoO は、主にゾルゲル法およびエレクトロスピニン

グ法により作製されている。いずれの方法においても、高品質な結晶を育成することは難しい。そのため、高品質な結晶を育成できるフラックス法により一次元 CoO 結晶の育成をおこなった。特に一次元材料である気相成長炭素繊維(Vaper-phase-Grown Carbon Fiber, VGCF)をテンプレートとして添加して結晶を育成することとした。そして、そのカーボン材料の燃焼を抑制するために、塩化物である LiCl-KCl の混合物をフラックスに選択した。

また、フラックス法により育成した CoO 結晶が一次元形状に成長するメカニズムを解明することで他の酸化物結晶もウィスカー形状に制御できる可能性がある。CoO ウィスカーの成長メカニズムの解明のために、塩化物フラックスへの CoO の溶解度測定、VGCF の働きの考察および育成条件変更を実施した。

3.2 実験方法

3.2.1 塩化物フラックス法による CoO ウィスカーの育成

塩化物フラックス法による CoO ウィスカーの育成には、フラックスに LiCl(試薬特級, 和光純薬工業)4.5515 g および KCl(試薬特級, 和光純薬工業)5.4485 g の混合物(LiCl : KCl = 59.5 : 40.5, モル比)を用い、Co 源には金属 Co 粉末(99.9%, Aldrich)を用いた。添加するカーボン材料には VGCF(昭和電工)を用いた。

はじめに、Co 濃度 1 mol%となるように Co およびフラックスを秤量し、さらに VGCF 0.01 g を加え、乳鉢で乾式混合した。次に、その調合物をアルミナるつぼに充填し、ふたをして電気炉内に設置した。約 $15^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ の速度で 700°C まで加熱し、その温度で 10 h 保持した。その後、 $200^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ の速度で 350°C まで冷却し、以後室温まで放冷した。冷却後、るつぼを電気炉から取り出し、温水に浸けて固化したフラックスを溶解除去し、生成結晶を分離した。

育成した結晶の形態を走査型電子顕微鏡(SEM, JCM-5700, JEOL)および透過型電子顕微鏡(HRTEM, JEM-2010, JEOL あるいは JEM-200EX II, JEOL)により観察した。また、粉末 X 線回折装置(XRD, MiniFlex II, Rigaku)を用いて生成結晶を同定した。

3.2.2 CoO ウィスカー成長メカニズムの調査

CoO ウィスカーの成長メカニズムを調査するため、(1)塩化物フラックスへの CoO の溶解度測定、(2)カーボン材

料の影響調査、および(3)冷却速度の影響調査を実施した。

(1) 塩化物フラックスへの CoO の溶解度測定

はじめに、CoO ペレットを作製した。CoO 粉末(99.9%, Aldrich) 1 g を圧縮機(NT-100H-V09, 三庄インダストリー)に入れ、60 MPa の圧力をかけて CoO ペレットを成形した。その後、ペレットをアルミナボートに入れ、管状炉内に設置し、窒素気流中で、900°C で 10 h 加熱した。次に、LiCl (試薬特級, 和光純薬工業)4.5515 g および KCl(試薬特級, 和光純薬工業)5.4485 g の混合物(LiCl : KCl = 59.5 : 40.5, モル比)を白金るつぼに充填し、500~900°C で 1 h 保持後、水冷して固形物を作製した。その固形物上に CoO ペレットをのせ、白金るつぼに入れて、昇降炉に設置した。500~900°C で 10 h 保持後、白金るつぼを取り出し水冷した。固化したフラックスを溶解除去後、溶け残ったペレットの重量を測定し、その重量減少から溶解度を算出した。

(2) カーボン材料の影響調査

VGCF の働きを調査するために VGCF を熱重量測定および示差熱重量同時測定(TG-DTA, Thermo plus EVOII TG8120, Rigaku)により熱分析した。さらに、VGCF を添加せずに実験した。カーボン材料種の影響を調査するために、MWCNT(ILJIN Nanotech)、カーボンブラック(カーボン ECP, ライオン株式会社)およびヤシガラ活性炭(GW48/100, クラレケミカル)のいずれかを添加して実験

した。Co 濃度 1 mol%となるように金属 Co 粉末およびフラックスを秤量し、乳鉢で乾式混合した。カーボン材料を添加する場合は、添加後に乾式混合した。次に、その調合物をアルミナるつぼに充填し、ふたをして電気炉内に設置した。約 15°C・min⁻¹ の速度で所定の温度まで加熱し、その温度で 10 h 保持した。その後、200°C・h⁻¹ の速度で 350°C まで冷却し、以後室温まで放冷した。冷却後、るつぼを電気炉から取り出し、温水に浸けて固化したフラックスを溶解除去し、生成結晶を分離した。

(3) 冷却速度の影響調査

出発原料は 3. 2. 1 と同じ条件とした。温度条件は、昇温および保持を 3. 2. 1 と同じ条件とし、冷却速度を 5°C・h⁻¹、100°C・h⁻¹あるいは 300°C・h⁻¹に変更した。さらに、より高速冷却のために空冷法により実現した。冷却後、るつぼを電気炉から取り出し、温水に浸けて固化したフラックスを溶解除去し、生成結晶を分離した。

育成した結晶の形態を SEM(JCM-5700, JEOL)により観察した。また、XRD(MiniFlex II, Rigaku)を用いて生成結晶を同定した。

3. 3 実験結果

3. 3. 1 塩化物フラックス法による CoO ウィスカーの育成

育成した結晶のデジタル顕微鏡像および SEM 像を Fig. 3 に示す。生成した結晶は平均直径が 1.2 μm であり、平均長さが 1.2 mm に達するきわめてアスペクト比の大きな

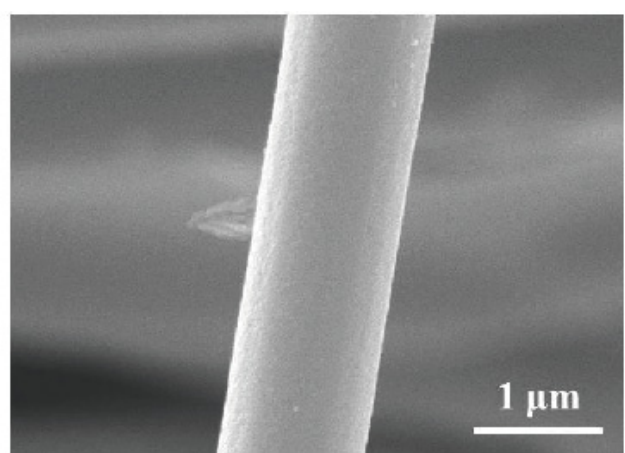
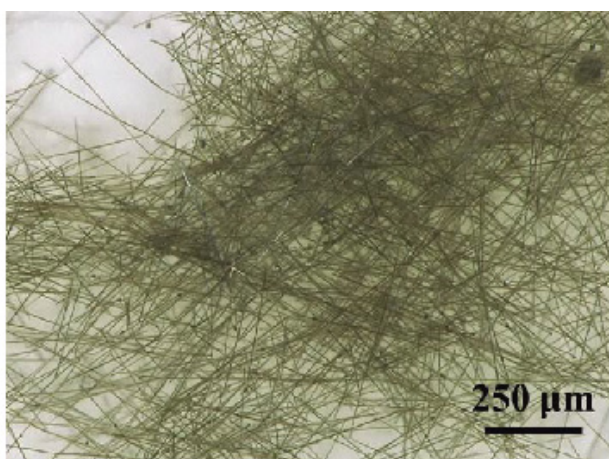


Fig. 3. 塩化物フラックス育成した CoO ウィスカー

一次元結晶であった。また、その結晶表面はなめらかであった。生成したウィスカーの XRD パターンを Fig. 4 に示す。XRD パターンは CoO の ICDD-PDF7 と一致したため、ウィスカーが CoO であると同定した。CoO ウィスカーの TEM 像を Fig. 5 に示す。明視野像では滑らかな表面を、電子回折像ではシャープなスポットを観察した。これらの結果から、CoO ウィスカーは高品質であるといえる。また電子回折像において、中心点から長軸方向のスポットとの距離が (111) 面の 2.46 nm と一致した。さらに長軸方向に対して垂直方向から得られた電子回折からも (111) 面と一致した。これらの結果から CoO ウィスカーは $\langle 111 \rangle$ に成長していることがわかる。

以上のことから、フラックス法により CoO ウィスカーの育成に成功し、また、その一次元結晶が高品質であることを

裏付けることができた。TEM 観察から CoO ウィスカーの成長方向が $\langle 111 \rangle$ であることがわかった。

3. 3. 2 一次元 CoO 結晶の成長メカニズムの調査

KCl-LiCl に対する CoO の溶解度曲線を Fig. 6 に示す。溶解度は 500°C のとき 0.08 mol% であった。温度の上昇とともに溶解度も増加し、本実験で最適温度である 700°C のとき 0.36 mol% であった。一次元結晶が成長したのは Co 濃度が 1 mol% であったため、700°C での過飽和度は 1.78 であると計算できる。温度が低下するほど過飽和度は増大し、600°C のとき 4.65 となり、500°C では 11.5 であった。よって、冷却過程で非常に大きな過飽和度の増加が起こったことがわかる。また保持温度 800°C および 900°C において溶解度が低下したのは、塩化物フラックスの蒸発により結晶がペレット表面で生成したためと考えられる。

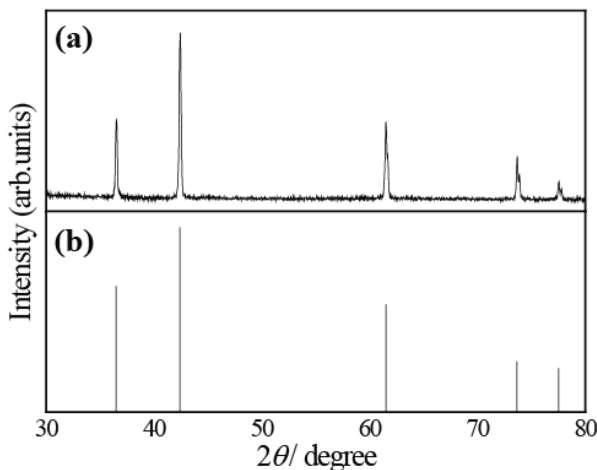


Fig. 4. (a) 塩化物フラックス育成した CoO ウィスカーの XRD パターンおよび (b) CoO ICDD PDF 48-1719

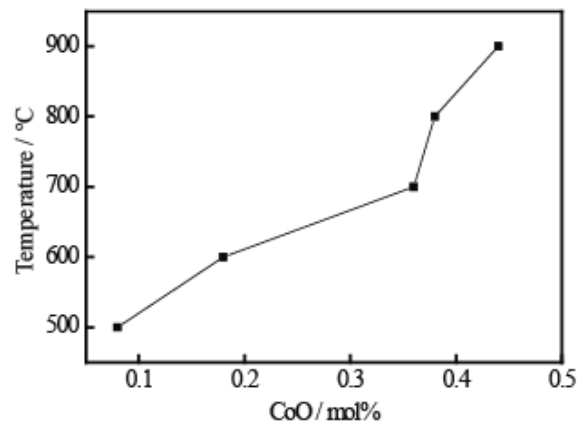


Fig. 6. CoO ウィスカーの溶解度

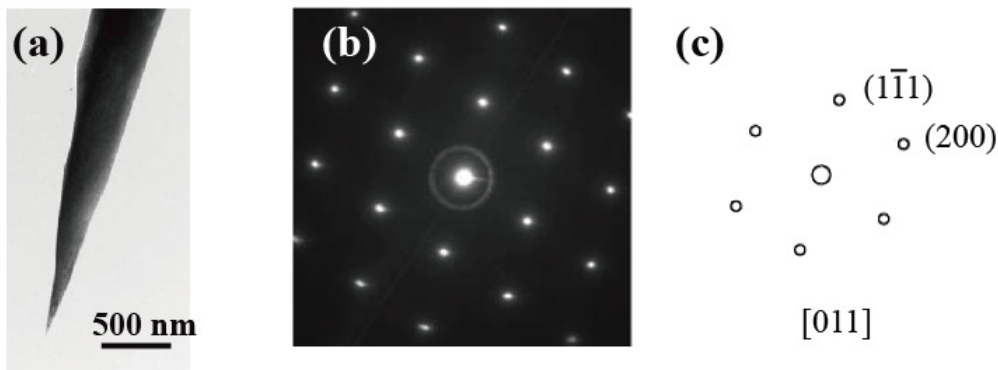


Fig. 5. 塩化物フラックス育成した CoO ウィスカーの TEM 画像; (a) 低倍率画像, (b, c) 制限視野解析像と結晶面

次に、一次元 CoO 結晶生成への VGCF の影響を調査するために、まず VGCF を添加せずに実験した。生成した結晶の SEM 像を Fig. 7 に示す。VGCF を添加しない場合、一次元結晶は生成せず、結晶面の発達した八面体結晶の凝集体が生成した。この結果から、VGCF の何らかの働きによって結晶を一次元形状に成長させていることが考えられる。より詳細に VGCF のはたらきを調査するために VGCF を TG-DTA 測定した。VGCF 単独の TG-DTA 曲線を Fig. 8a に、金属 Co および KCl-LiCl 混合物に VGCF を添加した場合の TG-DTA 曲線を Fig. 8b に、金属 Co および KCl-LiCl 混合物のみの TG-DTA 曲線を Fig. 8c に示す。VGCF のみの場合、650°C 付近から発熱および重量減少が始まっているため、VGCF が燃焼し始めていることがわかる。また、金属 Co および KCl-LiCl 混合物の場合では、VGCF の有無に関係なく 350°C 付近にフラックスの融解に起因する吸熱ピークが生じている。金属 Co および KCl-LiCl 混合物に VGCF を添加した場合でのみ、約 630°C に小さな発熱ピークを得た。このピークはフラックス中での VGCF の燃焼に起因していると考えられる。すなわち VGCF を添加すると、昇温および保持過程で VGCF が燃焼するとわかった。

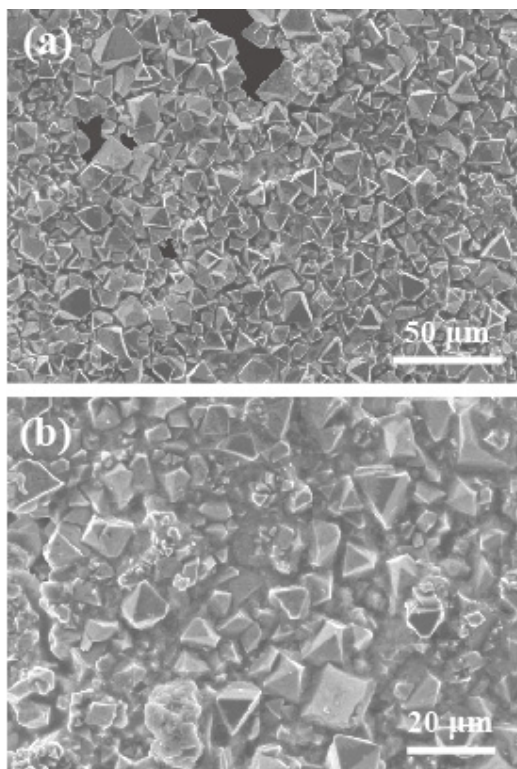


Fig. 7. VGCF 未添加で作製したコバルト酸化物

VGCF の燃焼が一次元結晶の成長に影響していることが示唆された。そこで、その働き裏付けるために VGCF が燃焼しない保持温度 600°C で実験した。さらに、VGCF を添加せずに保持温度を 800°C あるいは 900°C に変更した。生成結晶の SEM 像を Fig. 9 に示す。保持温度 600°C で育成した場合、一次元結晶は生成しなかった。また、VGCF を添加せずに保持温度 800°C で育成した場合も、

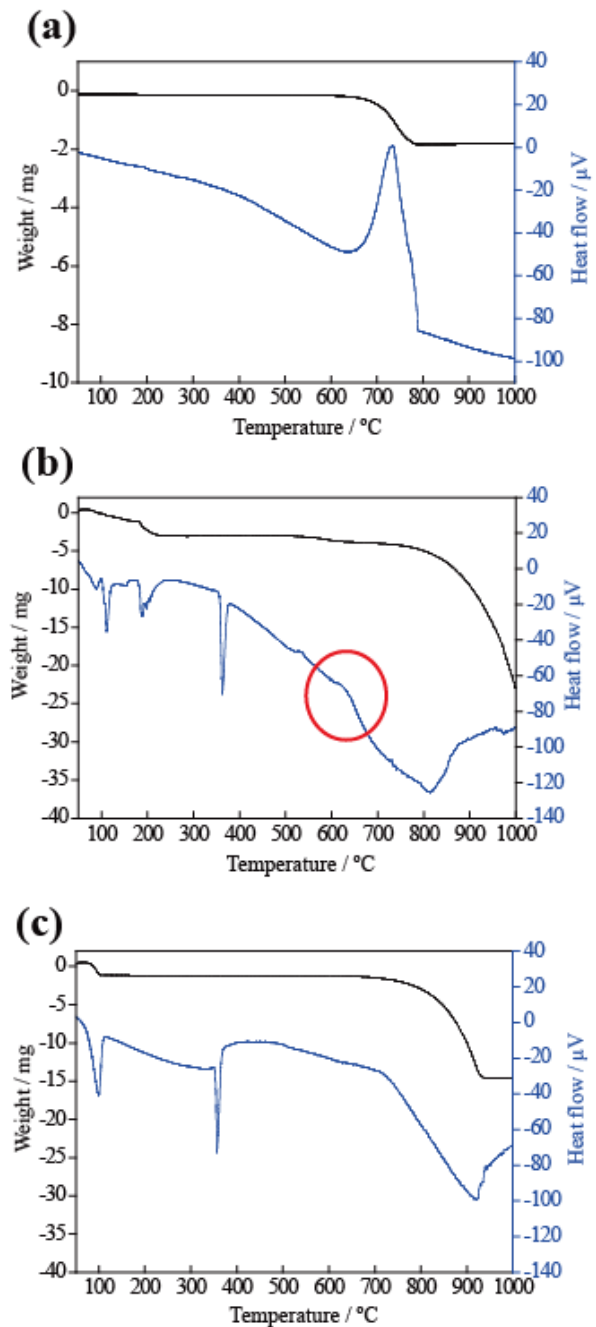


Fig. 8. 原料の TG-DTA; (a) VGCF、(b) VGCF, フラックス, 溶質源の混合物、(c) フラックスと溶質源の混合物

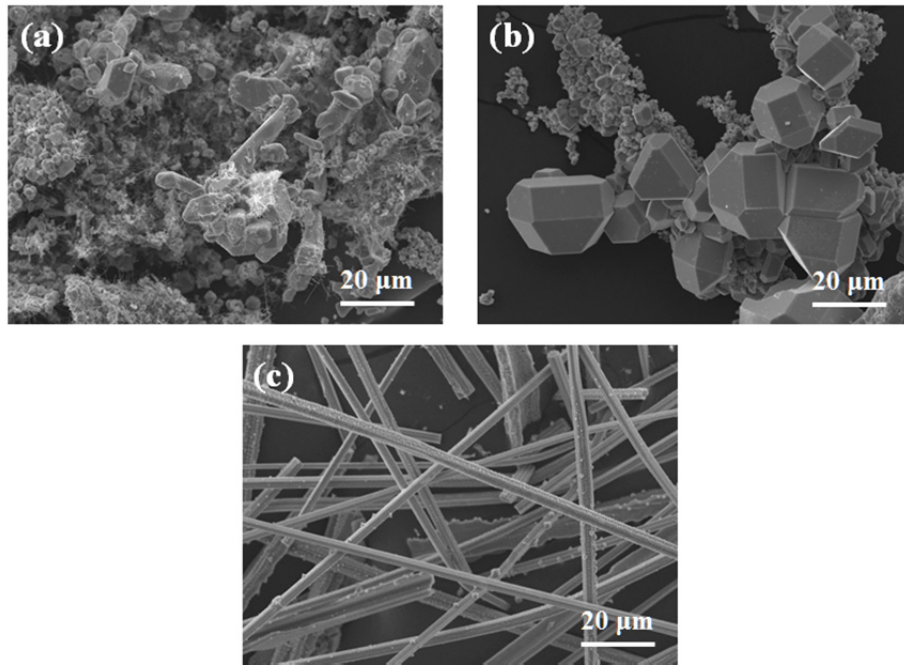


Fig. 9. 種々の温度で塩化物フラックス育成したコバルト酸化物;(a)600、(b)800、(c)900°C

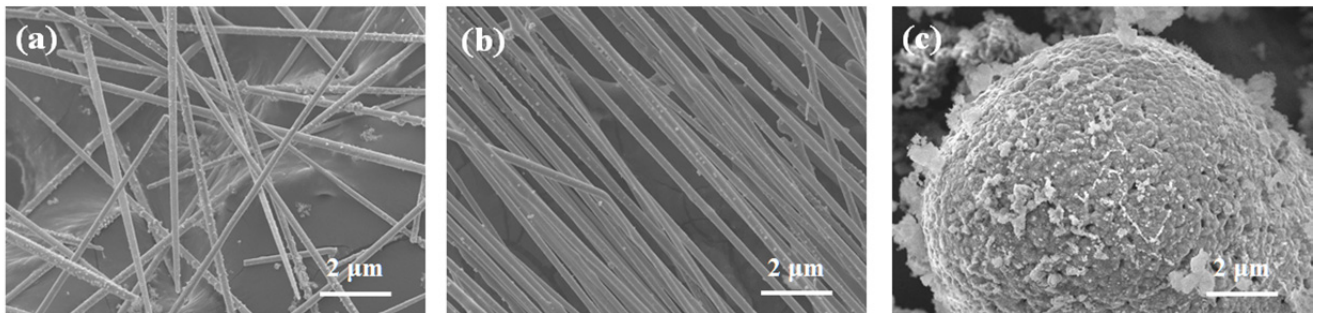


Fig. 10. 種々のカーボン材料添加で作製した酸化コバルト;(a)MWCNT、(b)カーボンブラック、(c)ヤシガラ活性炭

生成した結晶は一次元形状に成長せず、結晶面が発達した多面体結晶が生成していた。一方、保持温度 900°C で育成した場合、一次元結晶が生成した。生成結晶の平均直径が 3.5 μm で、平均長さが 1.4 mm であり、アスペクト比は 428 に達した。VGCF 添加で 700°C で育成した一次元結晶よりも直径および長さが大きい一次元結晶であった。したがって、比較的低温では一次元成長に VGCF が必要なのに対し、比較的高温では VGCF なしでも一次元結晶が成長した。

また、カーボン材料種による結晶形状への影響を調査するため、MWCNT、カーボンブラックおよびヤシガラ活性炭に変更し、CoO ウィスカーの育成を試みた。添加したカーボン材料および生成結晶の SEM 像を Fig. 10 に示す。VGCF と比較してサイズが小さい一次元形状の MWCNT

を添加した場合も、一次元 CoO 結晶が生成した。また、VGCF と比較してサイズが小さい粒状形状のカーボンブラックを添加した場合も、一次元 CoO 結晶が生成した。一方、VGCF と比較してサイズが大きい粒状形状のヤシガラ活性炭を添加した場合、一次元結晶は生成せず、金属コバルト表面のみが溶解析出した。これらの結果から、ナノカーボン材料を用いることで一次元結晶が生成することがわかる。

一次元 CoO 結晶の育成ではフラックスの蒸発量は 5 wt% 以下ときわめて少ないことから、過飽和は冷却速度によって変化していると考えられる。そこで、冷却速度 5°C \cdot h⁻¹、100°C \cdot h⁻¹、300°C \cdot h⁻¹ あるいは空冷に変更し、実験した。生成結晶の SEM 像を Fig. 11 に示す。冷却速度 5°C \cdot h⁻¹ の場合一次元結晶は生成せず、結晶面の発達し

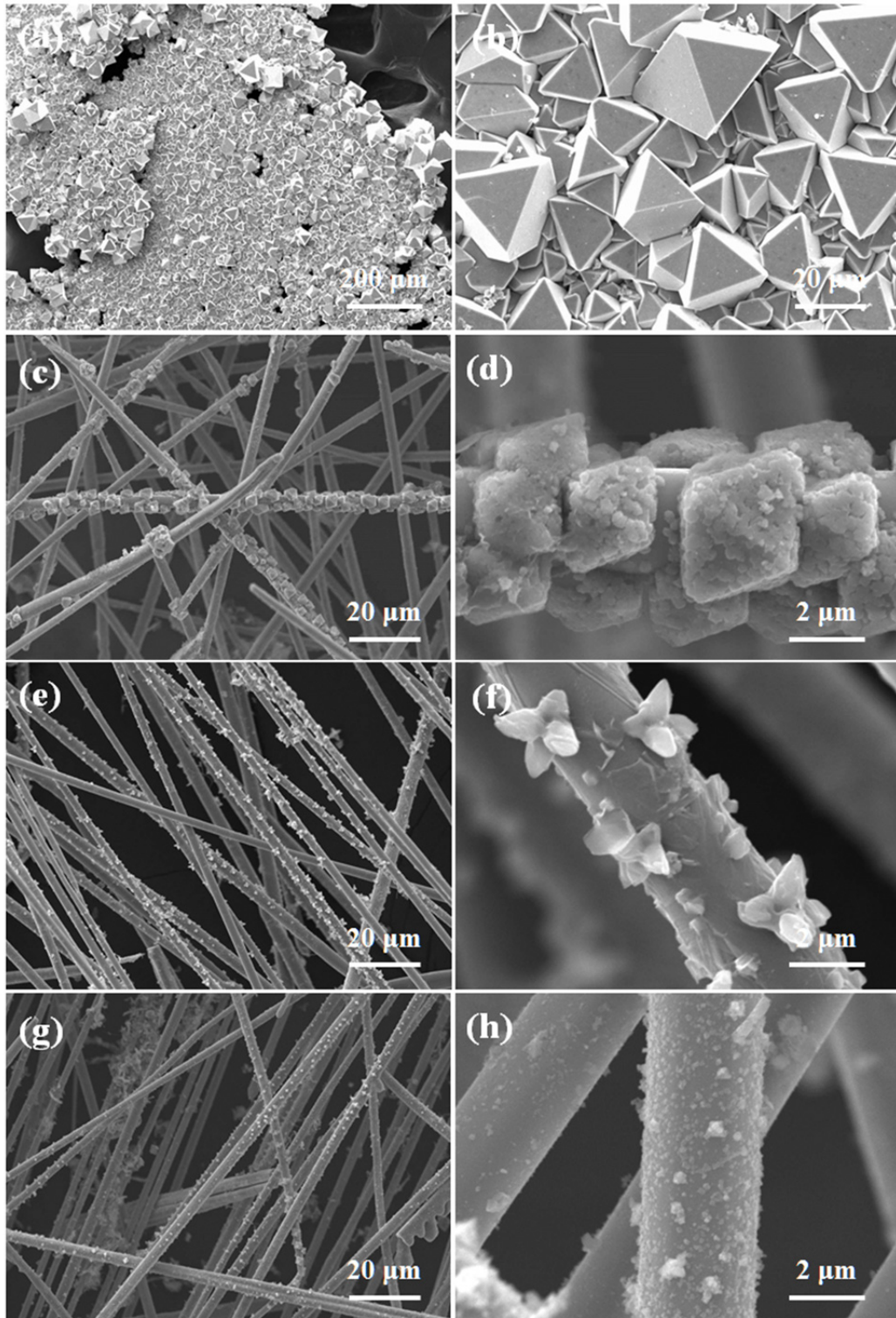


Fig. 11. 種々の冷却側で育成したコバルト酸化物結晶 ; (a,b) $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ 、(c,d) $100^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ 、(e,f) $300^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ 、(g,h) 空冷

た大きな八面体結晶が生成した。これは冷却速度が遅いため立方晶系に起因する結晶面が発達したためである。冷却速度 $100^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ の場合一次元結晶が生成し、その表面に八面体結晶が成長していた。冷却速度を遅くしたい

ずれの条件においても、形状の均一な一次元結晶は生成しなかった。よって、結晶が一次元方向に成長する駆動力が冷却速度であることがわかった。一方、冷却速度を $300^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ あるいは空冷に変更して育成した場合、いずれ

の条件においても一次元結晶が生成した。冷却速度 $200^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ で育成した一次元結晶と比較して、 $300^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ では一次元結晶表面に自形の発達していない結晶が成長する様子を確認した。さらに、空冷では一次元結晶表面に微細な結晶が付着する様子を確認した。冷却速度の影響を調査した結果、一次元結晶の成長の駆動力が冷却速度であり、冷却速度が $200^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ より速いことで一次元結晶に成長することがわかった。

4. 考察

実験結果に示したように、食塩をベースとするフラックスを使用することで、酸化コバルトウイスカーを育成することができた。TEM 分析結果より、 $\langle 111 \rangle$ 方向に CoO は成長していると分かっている。CoO は立方晶系の NaCl 型構造をもつため(111)面は(100)面や(110)面などと比較してキンクの数が多く、表面エネルギーが高い。すなわち、表面エネルギーが高い(111)面に原子が吸着していくことで、一次元形状に成長したと考えられる。この際、ウイスカーの側面は円形となっている。これは冷却速度が速く、過飽和の変化も大きいことから、急速に結晶が成長し、明確な結晶面が側面に現れなかったものと考えられる。実際、Fig. 11 にあるように冷却速度が遅いとスピネル型の結晶が生成している。

また、VGCF 未添加で 600°C では Co_3O_4 が生成してい

ることから、カーボンの燃焼により、酸素が消費され CoO ウイスカーの成長を促していると考えられる。ウイスカーの結晶相は CoO であり、コバルトの価数は二価である。 Co_3O_4 では二価、三価の混合であるため、酸素供給を抑えることが CoO ウイスカーの成長に重要であると考えられる。ヤシガラ活性炭で他のナノカーボンと異なる効果が得られたのは、燃焼のしにくさが原因であると推察される。

5. 今後の課題

今回の研究により、種々の条件において CoO ウイスカーを育成し、その成長メカニズムを解明することができた。しかし、CoO 単体では蓄電材料等への応用がむずかしい。現在、水酸化リチウムなどと混合することによって、これらをコバルト酸リチウムなどに変換する研究を進めている。これによって、特異な形状をもつコバルト酸リチウムの育成にも成功し始めている。これらのコバルト酸リチウムについては特性評価中である。また、今後はコバルトをベースとするさまざまな環境エネルギー材料への応用を進めていく予定である。

6. 文献など

[1] フラックス結晶成長のはなし, 大石修治, 宍戸統悦, 手嶋勝弥(共著), 日刊工業新聞社(2011)など。

Fabrication of Materials for Next-Generation Clean Energy Devices from Salts

Hajime Wagata¹, Katsuya Teshima²

¹Shinshu University, Faculty of Engineering

²Center for Energy and Environmental Science, Shinshu University

Summary

Cobalt oxide (CoO) whiskers were significant owing to their potential applications based on electric, magnetic, catalytic, and gas-sensing properties. In addition, it used to be applied to the raw materials of lithium cobalt oxide for lithium ion secondary batteries. There are various techniques to make CoO whiskers, including anodization, sol-gel method, hydrothermal growth and flux growth. Among these techniques, flux growth is an environmentally friendly process and can produce high-quality crystals at temperatures below the melting points of the solutes. In this study, we report the growth of superlong CoO whiskers via chloride flux method and the observation of their growth manner.

Reagent-grade cobalt powders were used as a solute, and a mixture of KCl and LiCl powders was chosen as the flux. Furthermore, vapor-grown carbon fibers (VGCF) were also used as an additive. Each mixture (solute, flux and additive) was put into a platinum crucible. The Pt crucibles were heated to 600-900 °C and held at each temperature for several hours. Subsequently, they were cooled to room temperature at various cooling rate. The crystal products were separated from the remaining flux in warm water. The obtained crystals were studied using X-ray diffraction, scanning electron microscopy, and transmission electron microscopy.

High quality, superlong CoO whiskers were successfully grown by the cooling of chloride fluxes. The obtained whiskers had average size of up to 1200 $\mu\text{m} \times 1.2 \mu\text{m}$ and aspect ratios of up to 1000. The shape and crystal phase of cobalt oxides strongly depended on the temperature, kinds of carbon species, and cooling rate. CoO whiskers were obtained even without addition of carbon species at relatively higher temperature. In case of activated carbon, CoO whiskers could not be obtained. These results indicated that mild oxidative atmosphere in flux is key factor to grow one-dimensional shape. For growth of whiskers, cooling rate over $100^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ were required.