



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년05월09일
(11) 등록번호 10-2394216
(24) 등록일자 2022년04월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01G 23/00 (2006.01) C01G 23/04 (2006.01)
H01G 11/46 (2013.01)
(52) CPC특허분류
C01G 23/005 (2013.01)
C01G 23/04 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-7023359
(22) 출원일자(국제) 2015년05월27일
심사청구일자 2020년02월27일
(85) 번역문제출일자 2017년08월22일
(65) 공개번호 10-2017-0133323
(43) 공개일자 2017년12월05일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2015/065204
(87) 국제공개번호 WO 2016/157551
국제공개일자 2016년10월06일
(30) 우선권주장
JP-P-2015-074272 2015년03월31일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
US05173215 A*
US20050208386 A1
W02004001879 A1
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
니폰 케미콘 가부시키가이샤
일본국 도쿄도 시나가와구 오사키 5초메 6반 4고
(72) 발명자
나오이 가즈히코
일본국 도쿄도 후쿠시 하루미초 3-8-1 고쿠리츠다
이가쿠호우징 도쿄노우코우다이가쿠 내
나오이 와코
일본국 도쿄도 구니타치시 히가시 1-3-16 아틀란
티스-구니타치 #901
(74) 대리인
(뒷면에 계속)
문두현

전체 청구항 수 : 총 19 항

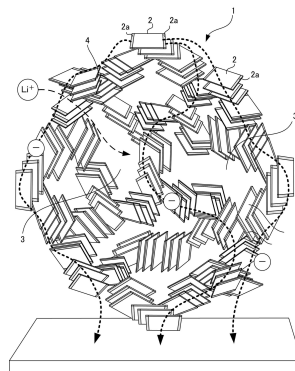
심사관 : 강민구

(54) 발명의 명칭 티타늄 산화물 입자, 티타늄 산화물 입자의 제조 방법, 티타늄 산화물 입자를 포함하는 축전 디바이스용 전극, 티타늄 산화물 입자를 포함하는 전극을 구비한 축전 디바이스

(57) 요약

도전조제(導電助劑)를 필요로 하지 않는, 또는 도전조제를 최소한으로 억제할 수 있는 신규의 티타늄 산화물 입자, 그 제조 방법, 및 용도를 제공하는 것이다. 신규의 티타늄 산화물 입자(1)는, 복수의 결정자(2)가 연속적으로 결합해서 삼차원 네트워크 구조를 이루고, 결정자(2)의 표면에 마그네티리상(Magneli phase)(2a)을 갖는다. 결정자(2)는, 랜덤으로 배향해서 서로 탁면(卓面)이나 단면에서 결합하여, 삼차원 네트워크 구조상으로 적층된다. 티타늄 산화물 입자(1)의 내부에는 나노 사이즈의 공간부(3)를 다수 존재시킬 수 있고, 결정자(2) 간은, 접합 계면의 입계를 없애고, 한편 미소한 세공을 다수 존재시킬 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01B 1/08 (2013.01)

H01G 11/46 (2021.01)

H01M 4/485 (2013.01)

C01P 2002/32 (2013.01)

C01P 2004/80 (2013.01)

(72) 발명자

츠메다 사토루

일본국 도쿄도 시나가와구 오사키 5-6-4 니폰 케미
콘 가부시키키가이샤 내

이시모토 슈이치

일본국 도쿄도 시나가와구 오사키 5-6-4 니폰 케미
콘 가부시키키가이샤 내

다마미츠 겐지

일본국 도쿄도 시나가와구 오사키 5-6-4 니폰 케미
콘 가부시키키가이샤 내

명세서

청구범위

청구항 1

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 로 표시되는 스피넬형의 티타늄 산화물의 결정자가 이어진 삼차원 네트워크 구조를 갖고, 상기 결정자의 표면에 마그넬리상(Magneli phase)이 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 티타늄 산화물 입자.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 마그넬리상은, 일반식 $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ ($3 \leq n \leq 10$)로 표시되는 티타늄 산화물인 것을 특징으로 하는 티타늄 산화물 입자.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 마그넬리상은, Ti_4O_7 인 것을 특징으로 하는 티타늄 산화물 입자.

청구항 6

제1항, 제4항 및 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 결정자의 이어짐에 의해 상기 마그넬리상을 포함하는 전자 패스가 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 티타늄 산화물 입자.

청구항 7

제1항, 제4항 및 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 삼차원 네트워크 구조 내에 복수의 공간부를 갖는 것을 특징으로 하는 티타늄 산화물 입자.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 결정자 간에 상기 삼차원 네트워크 구조 내부에 연결되는 복수의 세공을 갖는 것을 특징으로 하는 티타늄 산화물 입자.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 세공으로부터 상기 공간부에 연결되는 이온 패스가 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 티타늄 산화물 입자.

청구항 10

제1항, 제4항 및 제5항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 결정자는, 서로 입계 없이 결합하고 있는 것을 특징으로 하는 티타늄 산화물 입자.

청구항 11

제1항, 제4항 및 제5항 어느 한 항에 있어서,
입자 전체에 대해서 카본이 제로를 포함하는 5중량% 미만인 것을 특징으로 하는 티타늄 산화물 입자.

청구항 12

제1항, 제4항 및 제5항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 결정자는, 평판 형상을 갖고,
상기 삼차원 네트워크 구조는 카드하우스 구조인 것을 특징으로 하는 티타늄 산화물 입자.

청구항 13

제1항, 제4항 및 제5항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 결정자의 가장자리 표면에 마그네티리상이 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 티타늄 산화물 입자.

청구항 14

제1항, 제4항 및 제5항 중 어느 한 항에 기재된 티타늄 산화물 입자를 포함하여 구성되는 것을 특징으로 하는 축전 디바이스용 전극.

청구항 15

제1항, 제4항 및 제5항 중 어느 한 항에 기재된 티타늄 산화물 입자를 포함하여 구성되는 전극을 구비한 축전 디바이스.

청구항 16

티타늄 산화물의 결정자와 카본과의 복합체를 산소 분위기 하에서 열처리함으로써, 상기 카본을 소실시키며, 또한 상기 티타늄 산화물의 결정자끼리를 이어지게 해서 삼차원 네트워크 구조의 입자를 형성함과 함께, 상기 결정자의 표면에 마그네티리상을 형성하는 것을 특징으로 하는 티타늄 산화물 입자의 제조 방법.

청구항 17

제16항에 있어서,
상기 열처리의 온도는 400~600℃인 것을 특징으로 하는 티타늄 산화물 입자의 제조 방법.

청구항 18

제16항 또는 제17항에 있어서,
상기 열처리의 시간은, 0.5 이상 10시간 이하인 것
을 특징으로 하는 티타늄 산화물 입자의 제조 방법.

청구항 19

제16항 또는 제17항에 있어서,
상기 복합체는,
티타늄 산화물원과 카본원의 혼합 공정과,
상기 혼합 공정을 거친 혼합물을 불활성 분위기 하에서 열처리하는 공정
에 의해 생성되는 것
을 특징으로 하는 티타늄 산화물 입자의 제조 방법.

청구항 20

제19항에 있어서,
상기 불활성 분위기 하에서의 열처리의 온도는, 600~950℃인 것
을 특징으로 하는 티타늄 산화물 입자의 제조 방법.

청구항 21

제19항에 있어서,
상기 혼합 공정은, 용액 중의 상기 티타늄 산화물원과 카본원에 대한 메카노케미컬 처리를 포함하는 것
을 특징으로 하는 티타늄 산화물 입자의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 티타늄 산화물 입자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 일반식 Ti_nO_{2n} 로 표시되는 산화티타늄, 및 일반식 $Li_aTi_bO_y$ 로 표시되는 티탄산리튬과 같은 티타늄 산화물의 소결체 입자는, 티타늄 산화물의 특성때문에 다양한 용도에서의 이용이 기대되고 있다.

[0003] 예를 들면, 산화티타늄(IV)은, 색소 증감 태양 전지의 전극, 광으로 충전할 수 있는 축전지, 수분해에 의한 수소 제조를 위한 광전극, 안료, 착색료, 광촉매, 향균 소재, 수처리 기술, 암치료 등에서의 이용이 기대되고 있다. 티탄산리튬은, 축전지나 커패시터 등의 축전 디바이스의 전극 활물질에의 이용이 기대되고 있다.

[0004] 그러나, 이들 티타늄 산화물은, 예를 들면 전기전도성이 낮거나, 자외선박에 흡수할 수 없는 등과 같이 디메리트도 존재하고 있다. 그 때문에, 티타늄 산화물의 특성과 다른 물질의 특성을 겸비하여, 티타늄 산화물의 디메리트를 보상하는 복합체의 연구도 진행되고 있다.

[0005] 예를 들면, 산화티타늄이나 티탄산리튬에 대해서, 도전조제(導電助劑)로서 전기전도성이 높은 카본을 사용하는 연구는 많이 이루어지고 있다(예를 들면, 특허문헌 1 참조). 이 연구는, 양극 및 음극에 각각 금속 화합물 입자를 사용한 리튬이온 이차전지나, 양극에 활성탄, 음극에 리튬이온을 가역적으로 흡착/탈착 가능한 재료(그래핀이나 금속 화합물 등)를 사용한 리튬이온 커패시터 등의 축전 디바이스에 있어서 특히 활발하다. 이들 축전 디바이스는, 휴대전화나 노트북 PC 등의 정보기기의 전원으로서, 또한, 차재 등에서의 회생 에너지 용도에 이용되기 때문이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 일본 특개2012-169217호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 그러나, 카본 등의 도전조제를 사용함으로써 레이트 특성이 개선되지만, 고레이트에서의 충방전 특성이 아직 만족할 수 있는 것은 아니다. 또한, 카본 등의 도전조제를 사용하면, 에너지 밀도가 저하하는 것과 같은 문제도 발생한다.

[0008] 그래서, 본 발명의 목적은, 레이트 특성을 향상시킬 수 있고, 도전조제를 필요로 하지 않는, 또는 도전조제를 최소한으로 억제할 수 있는 신규의 티타늄 산화물 입자, 그 제조 방법, 및 용도를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기한 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 신규의 티타늄 산화물 입자는, 티타늄 산화물의 결정자가 이어진 삼차원 네트워크 구조를 갖고, 상기 결정자의 표면에 마그넬리상(Magneli phase)이 형성되어 있는 것을 특징으로 한다. 이것에 의해, 티타늄 산화물 입자는, 마그넬리상을 포함하는 전자 패스와, 입자 내부에 에너지 저장 공간과, 에너지 저장 공간에의 이온 패스를 갖는다.

[0010] 상기 티타늄 산화물은, 일반식 $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ 로 표시되는 티탄산리튬이도록 해도 된다. 상기 티타늄 산화물은, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 로 표시되는 스피넬형의 티탄산리튬이도록 해도 된다. 이것에 의해, 티타늄 산화물 입자는, 티탄산리튬과 마그넬리상의 쌍방의 특징을 겸비할 수 있다.

[0011] 상기 마그넬리상은, 일반식 $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ ($3 \leq n \leq 10$)로 표시되는 티타늄 산화물이다. 상기 마그넬리상은, Ti_4O_7 이도록 해도 된다. Ti_4O_7 는, 특히 카본의 2.75배의 전기전도성을 갖는다.

[0012] 상기 삼차원 네트워크 구조 내에 복수의 공간부를 갖도록 해도 된다. 상기 결정자 간에 상기 삼차원 네트워크 구조 내부에 연결되는 복수의 세공을 갖도록 해도 된다. 이것에 의해, 상기 세공으로부터 상기 공간부에 연결되는 이온 패스가 형성된다.

[0013] 상기 결정자는, 서로 입계 없이 결합하고 있도록 해도 된다. 입계 저항이 작아지므로 도전성이 향상한다.

[0014] 입자 전체에 대해서 카본이 제로를 포함하는 5중량% 미만으로 하고, 도전조제를 사용하지 않아도 되고, 또한 도전조제를 최소한으로 억제할 수도 있다.

[0015] 상기 결정자는, 평판 형상을 갖고, 상기 삼차원 네트워크 구조는 카드하우스 구조로 해도 된다. 상기 결정자의 가장자리 표면에 마그넬리상이 형성되어 있으면 보다 바람직하다.

[0016] 이 티타늄 산화물 입자는, 예를 들면 축전 디바이스용 전극, 이 전극을 구비한 축전 디바이스에 최적이다.

[0017] 티타늄 산화물의 결정자와 카본과의 복합체를 산소 분위기 하에서 열처리함으로써, 상기 카본을 소실시키며, 또한 상기 티타늄 산화물의 결정자끼리를 이어지게 해서 삼차원 네트워크 구조의 입자를 형성함과 함께, 상기 결정자의 표면에 마그넬리상을 형성할 수 있다.

[0018] 상기 열처리의 온도는 $400 \sim 600^\circ\text{C}$ 가 바람직하다. 상기 열처리의 시간은, 0.5 이상 10시간 이하가 바람직하다. 이것에 의해, 상기 결정자의 전체를 구성하는 티타늄 산화물의 특성을 손상시키지 않고, 표면의 마그넬리상의 특성을 겸비하는 것이 용이하게 된다.

[0019] 상기 복합체는, 상기 티타늄 산화물원과 카본원의 혼합 공정과, 상기 혼합 공정을 거친 혼합물을 불활성 분위기 하에서 열처리하는 공정에 의해 생성되도록 해도 된다. 상기 불활성 분위기 하에서의 열처리의 온도는, $600 \sim 950^\circ\text{C}$ 이도록 해도 된다. 상기 혼합 공정은, 용액 중의 상기 티타늄 산화물원과 카본원에 대한 메카노케미컬 처리를 포함하도록 해도 된다. 이것에 의해, 결합 정도가 마그넬리상에의 변질에 적당한 복합체를 용이하게 획득할 수 있다.

발명의 효과

[0020] 본 발명의 티타늄 산화물 입자는, 마그네티리상을 포함하는 전자 패스와, 입자 내부에 에너지 저장 공간과, 에너지 저장 공간에의 이온 패스를 갖고, 도전조제가 불필요하고, 또는 도전조제를 최소한으로 억제할 수 있고, 촉진 디바이스의 전극, 색소 증감 태양 전지의 전극, 광으로 충전할 수 있는 축전지, 수분해에 의한 수소 제조를 위한 광전극에 최적이다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 신규의 티타늄 산화물 입자를 나타내는 개념도.
 도 2는 티타늄 산화물 입자의 생성을 나타내는 개념도.
 도 3은 실시예에 따른 티타늄 산화물 입자의 단면을 촬영한 TEM상이고, 배율은 1만배.
 도 4는 실시예에 따른 티타늄 산화물 입자의 결정자 부분에 포커스를 맞춘 HRTEM상이고, 배율은 5만배.
 도 5는 실시예에 따른 티타늄 산화물 입자의 결정자 부분에 포커스를 맞춘 STEM상.
 도 6은 실시예에 따른 티타늄 산화물 입자의 결정자 부분에 포커스를 맞춘 HRTEM상이고, 배율은 10만배.
 도 7은 실시예에 따른 티타늄 산화물 입자의 결정자 부분에 포커스를 맞춘 HRTEM상이고, 배율은 30만배.
 도 8은 실시예에 따른 티타늄 산화물 입자의 결정자 부분에 포커스를 맞춘 HRTEM상이고, 배율은 40만배.
 도 9는 실시예에 따른 티타늄 산화물 입자의 저배율의 제한 시야 ED 도면을 나타내고, 저배율 5천배.
 도 10은 실시예에 따른 티타늄 산화물 입자의 저배율의 제한 시야 ED 도면을 나타내고, 저배율 40만배.
 도 11은 실시예에 따른 티타늄 산화물 입자에 대한 Ti K-edge EXAFS에 의한 투과법의 결과를 나타내는 그래프.
 도 12는 실시예에 따른 티타늄 산화물 입자에 대한 Ti K-edge EXAFS에 의한 전환 전자 수량법의 결과를 나타내는 그래프.
 도 13은 실시예에 따른 티타늄 산화물 입자에 대한 Ti K-edge EXAFS에 의한 전환 전자 수량법의 결과를 나타내는 그래프의 확대도.
 도 14는 Ti K-edge EXAFS에 의한 전환 전자 수량법에 의해 얻어진 각 피크와 Ti_4O_7 가 갖는 Ti와 O의 거리의 비교를 나타내는 표.
 도 15는 실시예와 비교예의 티타늄 산화물 입자에 관한 것이며, 횡축에 세공경을 취하고, 측정 포인트 간의 세공 용적의 증가분을 종축에 취한 차분 세공 용적 분포를 나타냄.
 도 16은 실시예 및 종래에 1의 커패시터에 대하여, 레이트와 용량 유지율과의 관계를 나타낸 도면.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] (티타늄 산화물 입자 구조)

[0023] 도 1에 나타내는 바와 같이, 본 발명에 따른 신규의 티타늄 산화물 입자(1)는, 복수의 결정자(2)가 연속적으로 결합해서 삼차원 네트워크 구조를 이루고, 결정자(2)의 표면의 일부에 마그네티리상(2a)을 갖는 조립체(造粒體)이다. 결정자(2)는, 랜덤으로 배향해서 서로 탁면(卓面)이나 단면 등의 표면에서 결합하고 있다. 결정자(2)가 평판 형상일 경우, 삼차원 네트워크 구조는 카드하우스 구조이다. 티타늄 산화물 입자(1)의 내부에는 나노 사이즈의 공간부(3)를 다수 존재시키고 있다. 결정자(2)의 접합 계면에 입체를 없애고, 한편 결정자(2) 간에는 미소한 세공(4)을 다수 존재시키고 있다.

[0024] 결정자(2)는, 티타늄 산화물의 단결정으로 간주하는 최대의 집합이다. 결정자(2)는, 삼각형, 사각형 또는 그 밖의 다각형 형상의 평판 형상, 두께를 가진 다면체, 혹은 구체, 타원체, 그 밖의 곡면으로 형성되는 형상을 갖는다. 결정자(2)의 표면이란, 결정자(2)가 평판이나 다면체일 경우, 가장자리 표면이고, 패킷면의 변부 또는 단부이다. 결정자(2)의 변부 또는 단부의 하나 또는 복수가 마그네티리상(2a)으로 변질하여 있다. 결정자(2)의 변부 또는 단부의 전장의 일부분 또는 전장이 마그네티리상(2a)으로 되어 있다. 패킷면의 일부 영역에 마그네티리상(2a)이 포함되어 있어도 된다. 또한, 결정자(2)의 표면이란, 결정자(2)가 곡면으로 형성되는 형상일 경우,

표면의 단수 또는 복수의 일부 영역이다.

- [0025] 결정자(2)를 구성하는 티타늄 산화물은, 일반식 Ti_nO_{2n} 로 표시되는 산화티타늄, 일반식 $M_\alpha Ti_\beta O_\gamma$ 로 표시되는 티탄 산 화합물이다. M 은 금속이다. 티탄 산 화합물로서는, 티탄산리튬, 티탄산납, 티탄산바륨, 티탄산지르콘산납, 티탄산칼륨, 티탄산바나듐, 티탄산스트론튬, 티탄산칼슘, 티탄산마그네슘, 티탄산알루미늄을 들 수 있다. 산화티타늄은, 예를 들면 TiO_2 로 표시되는 아나타제형 또는 루틸형의 산화티타늄(IV)이다. 티탄 산 화합물은, 예를 들면 $Li_{4+w}Ti_5O_{12}$ ($0 \leq w \leq 3$)로 표시되는 스피넬형의 티탄산리튬, 또는 $Li_{2+y}Ti_3O_7$ ($0 \leq y \leq 3$)로 표시되는 램스텔라이트형의 티탄산리튬이다.
- [0026] 마그네티리상(2a)은, 일반식 Ti_nO_{2n-1} ($3 \leq n \leq 10$)로 표시되는 티타늄 산화물이다. 이 마그네티리상(2a)은, 예를 들면 Ti_4O_7 , Ti_4O_7 와 Ti_5O_9 의 혼상, 혹은 일반식 Ti_nO_{2n-1} ($3 \leq n \leq 10$)로 표시되는 화합물에서 선택되는 어느 단체(單體) 또는 2 이상의 혼상이다.
- [0027] 이 티타늄 산화물 입자(1)는, 결정자(2)의 모재가 티탄산리튬일 경우, 티탄산리튬의 특성과 마그네티리상(2a)의 특성을 겸비한다. 티탄산리튬은, 리튬이온의 삽입·탈리에 의한 에너지 저장 기능을 갖는다. 그 삽입·탈리의 체적 변화가 약 1%이기 때문에, 용량 열화(劣化)가 적다. 충방전 전위가 약 1.5V(vs Li/Li+)이기 때문에, 전해액의 분해나 급속 충방전에 의한 리튬 금속의 석출 등의 부반응이 발생하기 어려워, 사이클 특성이 우수하다. 결정자(2)가 티탄산리튬일 경우, 이 티타늄 산화물 입자(1)는, 이와 같은 전극의 활물질로서의 이점을 구비하고 있다. 그러나, 티탄산리튬은, 카본과 비교해서 전기전도성이 낮다. 한편, 마그네티리상(2a)은, 전기전도성이 높고, Ti_4O_7 는, 전기전도성이 카본의 2.75배를 갖는다. 즉, 이 티타늄 산화물 입자(1)는, 티탄산리튬으로서 활물질의 성능을 유지하면서, 마그네티리상(2a)에 의해 고(高)전기전도성이 부여된 특성을 갖는다.
- [0028] 또한, 이 티타늄 산화물 입자(1)는, 고전기전도성의 마그네티리상(2a)이 결정자(2)의 표면에 존재하고, 결정자(2)가 탁면이나 단면 등의 표면에서 이어진 삼차원 네트워크 구조를 갖는다. 그 때문에, 각 결정자(2)는 부분적으로는 마그네티리상(2a)을 개재해서 접속되어 있다. 접속 태양으로서는, 마그네티리상(2a)끼리가 접속되는 케이스, 마그네티리상(2a)과 마그네티리상(2a) 이외의 표면이 접속되는 케이스, 또는 이들의 혼재가 있다. 따라서, 카본 등의 도전보조제가 없어도, 티타늄 산화물 입자(1)에 마그네티리상(2a)을 포함하는 전자 패스가 형성되고, 티타늄 산화물 입자(1) 전체로서도 고전기전도성을 갖는다. 카본이 불필요 또는 카본이 적어도 되기 때문에, 에너지 밀도의 저하도 억제할 수 있다.
- [0029] 또한, 티타늄 산화물 입자(1)에는, 나노 사이즈의 공간부(3)를 갖고, 전해액의 저장지로 된다. 나노 사이즈의 공간부(3)에는, 결정자(2) 간에 다수의 세공(4)이 형성되어 있음에 의해, 리튬이온의 이온 패스도 확보되어 있다. 또한, 결정자(2) 간의 접합 계면에 입체가 없어, 입체 저항이 적다. 따라서, 이 티타늄 산화물 입자(1)는, 예를 들면 축전 디바이스의 전극, 색소 증감 태양 전지의 전극, 광으로 충전할 수 있는 축전지, 수분해에 의한 수소 제조를 위한 광전극에 최적이다.
- [0030] 결정자(2)는, 평균 사이즈가 5~100nm인 것이 바람직하고, 평판 형상을 갖는 경우에는 2~5원자층 레벨로 1nm 이하의 두께를 갖고, 이차원면의 일변이 5~100nm로 전개되어 있는 것이 바람직하다. 티타늄 산화물 입자(1)는, 복수의 결정자(2)가 결합해서 바람직하게는 500nm~5 μ m 정도의 크기로 된다. 이 크기이면, 전극 재료로서 취급 용이하다. 결정자(2) 및 티타늄 산화물 입자(1)의 사이즈는, 열처리 공정에 있어서의 온도 및 시간 등에 따라 조절 가능하다.
- [0031] 각 세공은 5~100nm 정도가 바람직하다. 질소 가스 흡착 측정법으로 측정한 세공 분포로부터 환산되는 차분 세공 용적에 있어서는, 10~40nm의 범위의 세공경에 있어서의 차분 세공 용적이 0.01cm³/g 이상의 값을 갖고, 특히, 0.02cm³/g 이상의 값을 가짐으로써, 미세한 리튬이온의 이온 패스로 되고, 전해액과의 접하는 결정자(2)의 면적이 늘어, 전극에 사용했을 때의 레이트 특성이 향상한다.
- [0032] 또, 후술과 같이 티타늄 산화물 입자(1)를 카본의 소실에 의해 생성할 경우, 카본의 잔존량은 제로가 이상적이지만, 티타늄 산화물 입자(1)에 대한 5중량% 미만으로 하는 것이 바람직하다. 이와 같은 범위로 함으로써, 카본의 존재에 기인하는 에너지 밀도의 저하를 억제할 수 있다.
- [0033] (티타늄 산화물 입자(1) 제법)
- [0034] 이 티타늄 산화물 입자(1)는, 티타늄 산화물의 결정자(2)와 카본의 복합체를 산소 분위기 하에서 열처리함으로써 얻어진다. 도 2에 나타내는 바와 같이, 산소 분위기 하에서 복합체를 열처리함에 의해서, 복합체로부터 카

본이 소실하고, 결정자(2)끼리가 소결한다. 또한, 산소 분위기 하에서 복합체를 열처리함에 의해서, 결정자(2)의 표면이 마그네티상(2a)으로 변질하고, 이로써 티타늄 산화물 입자(1)가 생성된다.

[0035] 이 열처리 공정에서는, 카본이 분위기 중의 산소와 결합해서 연소한다. 또한, 당해 메커니즘에 한정되는 것은 아니지만, 카본은, 접합 계면으로부터 티타늄 산화물의 산소 원자를 탈리시킴에 의해서, 일산화탄소 Co나 이산화탄소 CO₂로 됨과 함께, 티타늄이 환원되고, 리튬이 티타늄 산화물의 산소 원자를 뺏아서 Li₂O로 가스화한다고 생각할 수 있다. 이들 반응에 의해서, Ti:O가 n:2n+2에서 n:2n-1로 될 때까지 산소 탈리가 발생하고, 리튬이 가스화하여, 결정자(2)의 표면을 구성하는 티탄산리튬이 마그네티상(2a)으로 변질하는 것으로 생각할 수 있다.

[0036] 따라서, 이 열처리 공정에 있어서, 카본과 결정자의 결합 정도, 산소 농도, 소성 온도 및 소성 시간은, 티타늄 산화물 입자의 크기, 카본 제거의 정도, 상기 반응에 의한 마그네티상(2a)에의 변질, 및 변질 비율을 결정할 수 있다.

[0037] 즉, 이 열처리 공정에서는, 열처리 온도를 400 이상 600℃ 이하의 범위로 하면 된다. 또한, 열처리 시간은 0.5 이상 10시간 이하 유지하는 것이 좋다. 400℃ 미만의 온도, 0.5시간 미만의 열처리 시간은, 카본의 제거가 불충분하게 되어, 에너지 밀도의 저하가 현저하게 된다. 또한, 400℃ 미만의 온도, 0.5시간 미만의 열처리 시간은, 마그네티상(2a)에의 변질도 진행하기 어려울 수도 있어, 만족할 수 있는 고전기전도성을 티타늄 산화물 입자(1)에 부여할 수 없다. 600℃를 초과하는 온도, 10시간을 초과하는 열처리에서는, 티타늄 산화물의 응집이 진행하여, 티타늄 산화물 입자(1)의 공극이 감소해 버린다. 또한, 600℃를 초과하는 온도, 10시간을 초과하는 열처리에서는, 마그네티상(2a)에의 변질이 과도하게 진행하여, 고전기 특성은 부여되지만, 티타늄 산화물의 특성을 손상시킬 수 있다. 또한, 이와 같은 온도 범위 및 시간으로 함으로써 얻어진 결정자(2)는, 평균 사이즈가 5~100nm로 유지되고, 이 열처리 전의 산화티타늄의 평균 사이즈로부터의 입자 성장이 억제된다.

[0038] 또, 산소 분위기 하로서는, 질소 등과의 혼합 분위기여도 되고, 대기 중 등 산소가 15% 이상 존재하는 분위기 하가 바람직하다. 이 산소 분위기 하에서의 열처리에 있어서는, 카본의 소실에 의해서 산소량이 감소하기 때문에, 산소 탈리를 저해하지 않을 정도로 열처리로 내에 적의(適宜) 산소를 공급해도 된다.

[0039] 티타늄 산화물의 결정자(2)와 카본과의 복합체는, 예를 들면, 티타늄 산화물의 재료원과 카본원과의 혼합 공정, 및 혼합물의 불활성 분위기 하에서의 열처리 공정을 거쳐 획득할 수 있다. 이와 같은 복합체의 생성으로부터 출발하면, 대체로, 티타늄 산화물 입자(1)는, 티타늄 산화물의 재료원과 카본원과의 혼합 공정, 혼합물의 불활성 분위기 하에서의 제1 열처리 공정, 및 제1 열처리를 거친 혼합물의 산소 분위기 하에서의 제2 열처리 공정에 의해 얻어진다. 또, 카본과 마찬가지로 소실하고, 아울러서 산소 탈리 또는 이것에 더하여 리튬 탈리를 발생시키는 것이면, 카본 대신에 티타늄 산화물과 복합화시켜도 된다.

[0040] 티탄산리튬으로 결정자(2)를 구성할 경우, 혼합 공정에서는, 메카노케미컬 처리, 스프레이 드라이 처리, 또는 교반 처리 등의 복합화의 방법에 의해, 티탄산리튬의 전구체의 생성과, 티탄산리튬의 전구체와 카본원과의 복합화를 진행시킨다. 티탄산리튬의 전구체는, Ti_βO_γ 혹은 그 구성 화합물이다. Ti_βO_γ 혹은 그 구성 화합물은, 티타늄 산화물의 화학양론비에 따르면 되고, 예를 들면 Li₄Ti₅O₁₂의 티탄산리튬이면, Ti와 O의 원자비가 5:12로 되면 된다. 혼합 공정에서는, 카본원과 함께, 티탄산리튬의 전구체로 될 수 있는 산화티타늄, 티타늄알콕시드 등의 티타늄원을 용매에 투입한다.

[0041] 산화티타늄으로 결정자를 구성할 경우, 혼합 공정에서는, 메카노케미컬 처리, 스프레이 드라이 처리, 또는 교반 처리 등의 복합화의 방법에 의해, 산화티타늄과 카본원과의 복합화를 진행시킨다. 혼합 공정에서는, 카본원과 함께, 산화티타늄 자체를 용매에 투입한다.

[0042] 카본원은, 카본(분체) 자체 또는 열처리에 의해서 카본으로 될 수 있는 재료를 의미한다. 카본(분체)으로서, 도전성을 갖는 탄소 재료이면 특히 한정 없이 사용할 수 있다. 예를 들면, 케첸 블랙, 아세틸렌 블랙, 채널 블랙 등의 카본 블랙, 풀러렌, 카본 나노 튜브, 카본 나노 파이버, 무정형 탄소, 탄소 섬유, 천연 흑연, 인조 흑연, 흑연화 케첸 블랙, 메소포러스 탄소, 기상법 탄소 섬유 등을 들 수 있다. 그 중에서도 입자경이 나노 사이즈인 탄소 재료가 바람직하다.

[0043] 열처리에 의해서 카본으로 될 수 있는 재료로서는, 유기물이며, 결정자(2)의 재료원의 표면에 퇴적하는 것이고, 그 후의 열처리 공정에 있어서 카본으로 전화하는 것이다. 유기물로서는, 다가 알코올(에틸렌글리콜 등), 폴리머(폴리비닐알코올, 폴리에틸렌글리콜, 폴리비닐피롤리돈 등), 당류(글루코오스 등), 아미노산(글루탐산 등) 등이다.

- [0044] 카본의 혼합 비율로서는, 티타늄 산화물 입자(1)와 카본과의 중량비로 95:5~30:70의 범위가 좋다. 이 범위로 하면, 최종적으로 얻어진 티타늄 산화물 입자(1)의 세공이나 공간을 증가시킬 수 있다.
- [0045] 용매는, 반응에 악영향을 끼치지 않는 액체이면 특히 한정 없이 사용할 수 있으며, 물, 메탄올, 에탄올, 이소프로필알코올 등을 호적하게 사용할 수 있다. 2종 이상의 용매를 혼합해서 사용해도 된다.
- [0046] 메카노케미컬 처리에서는, 선회하는 반응기 내에서 용액에 전단 응력과 원심력을 가한다. 반응기로서는, 일본 특개2007-160151호 공보의 도 1에 기재되어 있는, 외통과 내통의 동심원통으로 이루어지고, 선회 가능한 내통의 측면에 관통 구멍이 마련되고, 외통의 개구부에 언판(堰板)이 배치되어 있는 반응기가 호적하게 사용된다. 상기 반응기에 있어서, 내통 외벽면과 외통 내벽면과의 간격은, 5mm 이하인 것이 바람직하고, 2.5mm 이하인 것이 보다 바람직하다. 또, 이 박막상을 생성하기 위하여 필요한 원심력은 $1500N(kgms^{-2})$ 이상, 바람직하게는 $70000N(kgms^{-2})$ 이상이다.
- [0047] 티타늄알콕시드 $Ti(OR)_x$ 를 출발 재료로 해서, 티탄산리튬의 전구체를 가수 분해 반응에 의해 생성하는 경우에는, 용액에 반응억제제를 첨가해도 된다. 반응억제제로서 당해 티타늄알콕시드와 착체를 형성하는 소정의 화합물을 첨가함에 의해, 화학 반응이 너무 촉진하는 것을 억제할 수 있다. 티타늄알콕시드에, 이것과 착체를 형성하는 아세트산 등의 소정의 화합물을 당해 티타늄알콕시드 1몰에 대해서, 1~3몰 첨가해서 착체를 형성함에 의해, 반응을 억제, 제어한다. 티타늄알콕시드와 착체를 형성할 수 있는 물질로서는, 아세트산 외에, 시트르산, 옥살산, 포름산, 젖산, 타르타르산, 푸마르산, 숙신산, 프로피온산, 레블린산 등의 카르복시산, EDTA 등의 아미노폴리카르복시산, 트리에탄올아민 등의 아미노알코올로 대표되는 착화제를 들 수 있다.
- [0048] 스프레이 드라이 처리에서는, 우선은, 용매에 카본 분체를 분산시키면 된다. 분산 방법으로서, 초원심 처리(용액 중에서 분체에 전단 응력과 원심력을 가하는 처리), 비드 밀, 호모지나이저 등에 의해서 카본 분체를 용매 중에 고분산시키면 된다. 이 카본 분체가 분산된 용매에, 티타늄 산화물의 재료원을 용해시켜서 얻은 용액을 기판 상에 스프레이 드라이 처리한다. 스프레이 드라이 처리는, 0.1Mpa 정도의 압력으로 카본 분체가 소실하지 않는 온도에서 처리된다. 티타늄 산화물의 재료원이 티타늄알콕시드일 경우, 티타늄알콕시드가 산화 처리되어 티탄산리튬의 전구체가 생성되고, 이 티탄산리튬의 전구체와 카본 분체가 복합화된다.
- [0049] 교반 처리로서는, 용액을 교반한다. 분체는, 미리 분쇄 등을 행하여 나노 레벨의 미소립자로 하는 것이 바람직하다. 열처리 등에 의해서 카본으로 될 수 있는 재료로서, 폴리머를 사용하는 경우는, 미리 폴리머를 첨가한 용매에 티타늄 산화물의 재료원을 첨가하고, 이 용액을 교반하면 된다. 폴리머는, 티타늄 산화물의 재료원으로 되는 분체의 중량을 1로 했을 경우에, 0.05~5의 범위로 되도록 조정하면 된다.
- [0050] 이상의 혼합 공정에 의해, 티탄산리튬의 전구체 또는 산화티타늄이 카본원에 대해서, 이온 결합, 금속 결합, 수소 결합, 반데르발스 결합 등의 분자 간의 화학 결합에 의해 흡착하는 것으로 추측된다.
- [0051] 혼합 처리 후의 제1 열처리 공정에서는, 카본 상에서 티탄산리튬의 생성 및 티타늄 산화물의 결정 성장을 발생시킨다. 혼합 공정에서, 티타늄원을 투입한 경우에는, 이 열처리 공정 전에 리튬원을 첨가해둔다. 리튬원은, 아세트산리튬, 질산리튬, 산화리튬, 탄산리튬, 수산화리튬 등을 들 수 있다. 리튬원과 티타늄원은, 티탄산리튬의 화학양론비에 따르면 되고, 예를 들면 $Li_4Ti_5O_{12}$ 의 티탄산리튬이면, Li와 Ti의 원자비가 4:5로 되도록 티타늄원과 리튬원을 용매에 첨가하면 된다. 또, 혼합 공정에서 티타늄원뿐만 아니라, 미리 리튬원을 투입해두어도 된다.
- [0052] 이 제1 열처리 공정에서는, 혼합 공정에서 얻은 복합체를 진공 중, 질소 혹은 아르곤 분위기 등의 불활성 분위기 하에서 열처리를 실시한다. 불활성 분위기 하에서의 열처리는, 티탄산리튬의 전구체가 용융해서 리튬이 도입됨으로써 티타늄 산화물이 생성되어 결정 성장하거나, 또는 산화티타늄이 정출(晶出)한다. 카본원은, 탄화되어 카본으로 된다. 카본과 티타늄 산화물은, 카본 상에서의 티타늄 산화물의 성장에 의해 접합 계면이 격자 접합한다. 또한, 이 열처리에서는, 불활성 분위기 하로 함에 의해, 제2 열처리 공정에서 티타늄 산화물로부터 산소 원자를 탈리시키는 카본의 소실을 방지한다.
- [0053] 이 열처리는, 카본원의 소실을 방지하기 위하여, 불활성 분위기 하에서, 그 온도는 $600\sim 950^{\circ}C$ 의 범위에서, 1분~20분간 유지된다. 특히 티타늄 산화물이 티탄산리튬인 경우는, 열처리 온도가 $600^{\circ}C$ 미만이면, 티탄산리튬의 생성이 충분하지 않기 때문에 바람직하지 않고, 열처리 온도가 $950^{\circ}C$ 를 초과하면, 티탄산리튬이 응집하며 또한 티탄산리튬 자체가 분해하기 때문에 바람직하지 않다. 또, 불활성 분위기 하로서는 특히 질소 분위기에서의 열처리가 바람직하고, 티타늄 산화물 입자에 질소가 도포되어 금속 화합물 입자의 도전성이 높아진다.

- [0054] 불활성 분위기 하에서의 열처리 공정을 거쳤을 때, 티타늄 산화물의 결정자(2)는, 5~100nm의 범위를 포함하는 것이 바람직하다. 이와 같은 나노 사이즈의 미소립자로 함으로써 후술하는 티타늄 산화물 입자의 공극률을 증가시킬 수 있음과 함께, 티타늄 산화물 입자(1)에 존재하는 미세한 구멍의 수를 증가시킬 수 있다. 또, 이와 같은 범위로 하기 위해서는, 미리 티타늄 산화물의 재료원과 카본원의 혼합비를 조정해두면 된다.
- [0055] 또, 이 불활성 분위기 하에서의 열처리 공정의 전에, 혼합 공정을 거친 복합체를 200~500℃의 온도 범위에서, 1~300분간 유지하는 예비 열처리를 실시하면 된다. 이 예비 가열 처리에 의해서 얻어지는 복합체에 의해서는, 복합체에 존재하는 불순물을 제거할 수 있고, 또한 티타늄 산화물의 전구체가 카본원에 균일하게 부착된 상태를 얻을 수 있다. 또한, 티타늄 산화물의 전구체의 생성을 촉진시키는 효과도 있다.
- [0056] (실시예)
- [0057] 이하, 본 발명의 실시예 1을 나타내지만, 본 발명은 실시예 1로 한정되는 것은 아니다. 우선, 실시예 1로서, 최초에 혼합 공정을 실행했다. 카본 나노 파이버 20g과 테트라이소프로폭시티타늄 245g을 이소프로필알코올 1300g에 첨가하고, 테트라이소프로폭시티타늄을 이소프로필알코올에 용해시켰다. 티타늄알콕시드와 카본 나노 파이버의 중량비는, 제1 열처리 공정 후의 티탄산리튬과 카본 나노 파이버의 중량비가 약 8:2로 되도록 선택했다. 얻어진 액체를, 외통과 내통의 동심원통으로 이루어지고, 내통의 측면에 관통 구멍이 마련되고, 외통의 개구부에 언판이 배치되어 있는 반응기의 내통 내에 도입하고, 35000kgms⁻²의 원심력이 액체에 인가되도록 내통을 300초간 선회시켜서, 카본 나노 파이버를 액체에 고분산시켰다.
- [0058] 아세트산 165g과 아세트산리튬 50g을, 이소프로필알코올 145g과 물 150g과의 혼합 용매에 용해했다. 얻어진 액체를 상기 반응기의 내통 내에 도입하여, 용액을 조제했다. 이 용액에 35000kgms⁻²의 원심력이 인가되도록 내통을 300초간 선회시켜서, 외통의 내벽에 용액의 박막을 형성시킴과 함께, 용액에 전단 응력과 원심력을 가했다.
- [0059] 다음으로, 제1 열처리 공정을 실행했다. 상기 반응기의 내용물을 회수하고, 대기 중에서 용매를 증발시키고, 추가로 100℃에서 17시간 건조했다. 건조에 의해 얻어진 결과물을, 질소 중, 400℃에서 30분의 예비 열처리를 행하고, 그 후 질소 중, 900℃에서 3분간 열처리를 행했다.
- [0060] 또한, 제2 열처리 공정을 실행했다. 질소 분위기 중의 열처리에 의해 얻어진 결과물 100g을, 500℃에서 6시간의 열처리를 실시하여 최종 결과물을 얻었다.
- [0061] 그리고, 최종 결과물의 구조 해석을 행했다. 첫째로, 주사형 전자현미경에 의해 최종 결과물의 입자 전체상과 결정자를 촬영하고, 입자 구조를 해석했다. 도 3은, 최종 결과물의 단면을 촬영한 TEM상이고, 배율은 1만배이다. 도 4는, 고분해능 투과 전자현미경에 의해 최종 결과물의 결정자 부분에 포커스를 맞춘 HRTEM상이고, 배율은 5만배이다. 도 5는, 투과 전자현미경에 의해 최종 결과물의 결정자 부분에 포커스를 맞춘 STEM상이다.
- [0062] 도 6은, 고분해능 투과 전자현미경에 의해 최종 결과물의 결정자 부분에 포커스를 맞춘 HRTEM상이고, 배율은 10만배이다. 도 7은, 고분해능 투과 전자현미경에 의해 최종 결과물의 결정자 부분에 포커스를 맞춘 HRTEM상이고, 배율은 30만배이다. 도 8은, 고분해능 투과 전자현미경에 의해 최종 결과물의 결정자 부분에 포커스를 맞춘 HRTEM상이고, 배율은 40만배이다.
- [0063] 도 3에 나타내는 바와 같이, 최종 결과물은, 그 크기가 약 1.7 μ m이고, 전체적으로 삼차원 네트워크 구조를 갖고, 많은 공간부(3)가 존재하여 있는 것을 알 수 있다. 도 4에 나타내는 바와 같이, 최종 결과물은, 다수의 일차입자의 소결체인 것을 알 수 있다. 일차입자의 입경은 약 40nm 정도가 최다였다. 또한, 이 일차입자 간에는, 다수의 세공(4)이 형성되어 있는 것을 알 수 있다. 한편, 도 5에 나타내는 바와 같이, 일차입자 간에는, 입계가 거의 보이지 않는 것을 알 수 있다.
- [0064] 도 6에 나타내는 바와 같이, 일차입자는, 박편 형상을 갖고, 일차입자끼리가 탁면이나 단면에서 결합하고 있는 것을 알 수 있다. 도 7에 나타내는 바와 같이, 이 일차입자의 격자가 뚜렷하고, 일차입자는, 결정자인 것을 알 수 있다. 그리고, 도 8에 나타내는 바와 같이, 결정자의 탁면에 대해서 2번의 가장자리(E1, E2)는 전체적으로 거뭇해져 있어, 결정자의 탁면과 가장자리가 서로 다른 물질의 결정인 것을 알 수 있다.
- [0065] 이상으로부터, 이 최종 결과물은, 결정자가 이어진 삼차원 네트워크 구조를 갖고 있고, 결정자의 탁면과 가장자리는 서로 다른 물질에 의해 이루어져 있는 것을 알 수 있다.
- [0066] 다음으로, 결정자의 탁면과 가장자리의 물질을 특정하기 위하여, 최종 결과물을 제한 시야 전자 회절법에 의해 확인했다. 도 9는, 최종 결과물의 저배율의 제한 시야 ED 도면을 나타내고, 저배율 5천배이다. 도 10은, 최종

결과물의 고배율의 제한 시야 ED 도면을 나타내고, 고배율 40만배이다.

- [0067] 도 9에 나타내는 저배율 5000배의 회절 도형에 의거한 실측값과 실측값을 면간격 d값(Å)으로 환산한 결과와, 도 10에 나타내는 고배율 40만배의 회절 도형에 의거한 실측값과 실측값을 면간격 d값(Å)으로 환산한 결과, 결정자의 대부분은, 티탄산리튬으로 구성되어 있지만, 고배율로 관찰하면, Ti_4O_7 를 많이 함유하고 있을 가능성이 높은 것을 알 수 있다.
- [0068] 또한, 셋째로, SPring-8을 이용해서 XAS(X선 흡수 분광법) 측정에 의해, 추가로 결정자의 패킷면과 결정자의 가장자리를 구성하는 물질을 각각 특정했다. XAS 측정에서는, 결정자의 내부의 벌크 정보와 결정자의 표면의 표면 정보로 나눠서 측정했다. 벌크 정보는, Ti K-edge XAS 투과법(SPring-8)을 사용하고, 표면 정보는, Ti K-edge XAS 전환 전자 수량법(SPring-8)을 사용했다. 표준 샘플로서 시판(도호티타니아제)의 $Li_4Ti_5O_{12}$ 도 같은 측정을 행했다.
- [0069] 도 11은, Ti K-edge EXAFS에 의한 투과법의 결과를 나타내는 그래프이다. Ti K-edge EXAFS는, Ti 주위의 국소 구조를 판정한다. 투과법에 의해서는 최종 결과물과 표준 샘플에 차이는 거의 확인되지 않았다. 즉, 결정자 전체로서는, 표준 샘플과 최종 결과물에서 Ti-O 결합과 Ti-Ti 결합이 동일하고, 최종 결과물의 결정자 전체로서는, $Li_4Ti_5O_{12}$ 로 구성되어 있는 것을 알 수 있다.
- [0070] 한편, 도 12는, Ti K-edge EXAFS에 의한 전환 전자 수량법의 결과를 나타내는 그래프이다. 도 12에 나타내는 바와 같이, Ti-Ti 결합에 대해서는, 표준 샘플과 최종 결과물이 동일하지만, 최종 결과물의 결정자에 있어서 Ti-O 결합에 변화가 확인되었다. 즉, 최종 결과물의 결정자의 표면에서 Ti-O 결합의 상태가 변화하여 있는 것을 알 수 있다.
- [0071] 도 13은, 도 12의 확대도이다. 도 13에 나타내는 바와 같이, Ti와 O의 거리(Å)에는, 5개의 피크가 있는 것을 알 수 있다. 피크 A는 Ti와 O의 거리가 1.713, 피크 B는 Ti와 O의 거리가 1.873, 피크 C는 Ti와 O의 거리가 1.991, 피크 D는 Ti와 O의 거리가 2.053, 피크 E는 Ti와 O의 거리가 2.317이었다.
- [0072] Ti K-edge EXAFS에 의한 전환 전자 수량법에 의해 얻어진 각 피크와 Ti_4O_7 가 갖는 Ti와 O의 거리의 비교를 도 14에 나타낸다. 스피넬형의 $Li_4Ti_5O_{12}$ 는, 정팔면체가 겹치는 구조이므로, Ti와 O의 거리는 1.995뿐이다. 루틸이나 아나타제의 TiO_2 는 $Li_4Ti_5O_{12}$ 와 근사하다. 그리고, Ti_4O_7 는, 복잡한 구조를 갖고, Ti와 O와의 거리가 1.854와 1.934와 1.993과 2.024와 2.063과 2.156에 피크를 갖는 것이 알려져 있다. 피크 A~E의 결과와 Ti_4O_7 가 갖는 Ti와 O의 거리를 비교하면, 최종 결과물의 결정자의 표면은, Ti_4O_7 와 피크의 수 및 피크의 값 모두 매우 근사하여 있는 것을 알 수 있다.
- [0073] 이상으로부터, 최종 결과물의 결정자는, 전체로서는 $Li_4Ti_5O_{12}$ 로 구성되어 있지만, 결정자의 표면은 Ti_4O_7 로 변질하여 있는 것을 알 수 있다. 도 3 내지 도 14의 결과를 정리하면, 최종 결과물은, 전체로서 $Li_4Ti_5O_{12}$ 의 결정자(2)가 적층되어 카드하우스 구조를 갖고, $Li_4Ti_5O_{12}$ 의 결정자(2)의 가장자리 표면이 Ti_4O_7 로 변질한 티타늄 산화물 입자(1)인 것이 확인되었다.
- [0074] (실시예의 평가)
- [0075] (종래예 1)
- [0076] 종래예 1로서, 수산화리튬 38g, 물 800g의 수용액에, 나노 사이즈(200nm 정도)로 되도록 분쇄한 산화티타늄(TiO_2) 87g을 첨가하고 교반해서 용액을 얻는다. 이 용액을 스프레이 드라이 장치에 도입하고 분무 건조해서 건조물을 얻었다. 얻어진 건조 조립물을 대기 중에서 700℃의 온도에서 3시간 열처리를 행하여 티탄산리튬의 조립체를 얻었다. 이 조립체는, 카본 미사용이기 때문에, 열처리에 수반하는 카본과 리튬의 결합이 없고, 카본과 리튬의 각각의 가스화에 수반하는 산소 탈리는 없는 것으로 생각되며, 마그네티상(2a)은 형성되어 있지 않다. 또한, 제조 공정 중에 카본이 존재하지 않기 때문에, 카본이 제거된 공간 그 자체가 존재하지 않는다.
- [0077] (세공 분포)
- [0078] 실시예 1의 티타늄 산화물 입자(1) 및 종래예 1의 티탄산리튬의 세공 분포를 측정했다. 측정 방법으로서, 질소 가스 흡착 측정법을 사용한다. 구체적으로는, 입자 표면 및, 입자 표면과 연통(連通)한 내부에 형성된 세공

에 질소 가스를 도입하여, 질소 가스의 흡착량을 구한다. 다음으로, 도입하는 질소 가스의 압력을 서서히 증가시키고, 각 평형압에 대한 질소 가스의 흡착량을 플랫폼하여, 흡착 등은 곡선을 얻는다. 고정도(高精度) 가스/중기 흡착량 측정 장치 BELSORP-max-N(니혼벨가부시키가이샤제)을 사용해서 측정했다. 도 15는, 횡축에 세공경을 취하고, 측정 포인트 간의 세공 용적의 증가분을 종축에 취한 차분 세공 용적 분포를 나타낸다.

[0079] 도 15로부터 알 수 있는 바와 같이, 실시예 1은, 종래예 1에 대해서, 차분 세공 용적이 큰 것을 알 수 있다. 이와 같은 세공경이 작은 범위(100nm)에 있어서 차분 세공 용적이 크기 때문에, 티탄산리튬 입자(1)의 내부에 전해액이 침입하여, 전해액과 접하는 티탄산리튬 입자(1)의 면적이 큰 것을 알 수 있다. 특히 10~40nm의 범위의 세공경에 있어서의 차분 세공 용적이 0.01cm³/g 이상의 값을 갖고, 또한, 0.02cm³/g 이상의 값이 얻어져 있다.

[0080] (카본 잔존량)

[0081] 제2 열처리 공정에 있어서, 실시예 1에서는 500℃에서 6시간의 열처리를 실시한 것에 대하여, 실시예 2에서는 수집물 100g을 350℃에서 3시간의 열처리를 실시하고, 실시예 3에서는 수집물 100g을 300℃에서 1시간의 열처리를 실시했다. 그 이외는, 실시예 1 내지 3은 모두 같다.

[0082] 그리고, 얻어진 실시예 1, 실시예 2 및 실시예 3의 티탄산리튬 입자에 대하여 카본의 잔존량을 측정했다. 측정에는, TG-DTA 측정(시차열-열중량 동시 측정)을 사용했다. 이들 실시예의 60℃ 방치 시험을 행한 결과를 표 1에 나타낸다. 방치 시험은, 각 커패시터를 2.8V로 충전한 상태에서 30분간 유지하고, 그 후 60℃의 분위기에서 1500시간 방치했다. 이 커패시터를 다시 충전했을 때의 방전 용량을, 시험 전의 방전 용량의 비율로서 산출한 값이다.

[0083] 방치 시험에 있어서, 실시예 1, 실시예 2 및 실시예 3의 티타늄 산화물 입자(1)에 대해서 5중량%의 폴리불화비닐리덴과 적량의 N-메틸피롤리돈을 더하고 충분히 혼련(混練)해서 슬러리를 형성하고, 알루미늄박 상에 도포하고, 건조해서, 전극을 얻었다. 또한, 얻어진 전극을 사용해서, 1M의 LiBF₄의 프로필렌카보네이트 용액을 전해액으로 하고, 대극에 활성탄 전극을 사용한 라미네이트 봉지(封止)의 커패시터를 작성했다.

[0084] [표 1]

	카본 잔존량	방치 시험
실시예 1	1% 이하	83%
실시예 2	3%	72%
실시예 3	5%	66%

[0085] 표 1에 나타내는 바와 같이, 카본의 잔존량은 5중량% 미만인 바람직하고, 특히 카본의 잔존량이 1중량% 이하였던 실시예 1이 양호한 결과가 얻어져 있다.

[0087] (커패시터 평가)

[0088] 실시예 1의 티타늄 산화물 입자(1) 및 종래예 1의 티탄산리튬의 조립체에 대해서 5중량%의 폴리불화비닐리덴과 적량의 N-메틸피롤리돈을 더하고 충분히 혼련해서 슬러리를 형성하고, 알루미늄박 상에 도포하고, 건조해서, 전극을 얻었다. 또한, 얻어진 전극을 사용해서, 1M의 LiBF₄의 프로필렌카보네이트 용액을 전해액으로 하고, 대극에 활성탄 전극을 사용한 라미네이트 봉지의 커패시터를 작성했다.

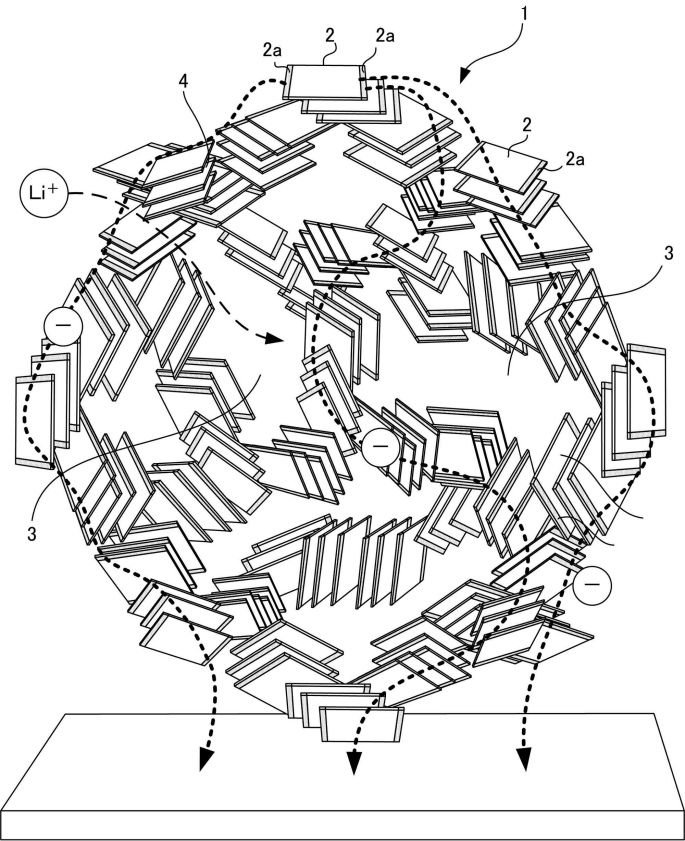
[0089] 도 16은, 얻어진 실시예 1 및 종래예 1의 커패시터에 대하여, 레이트와 용량 유지율과의 관계를 나타낸 도면이다. 도 16으로부터 알 수 있는 바와 같이, 실시예 1의 커패시터는 고레이트에 있어서도 양호한 레이트 특성이 얻어지는 것을 알 수 있다. 특히 실시예 1의 커패시터에서는, 전극에 도전조제로 되는 도전성 카본을 함유하지 않아도 양호한 레이트 특성이 얻어져 있다. 예를 들면, 200C에 있어서, 종래예 1의 커패시터는, 용량 유지율이 10% 미만이었던 것에 대하여, 실시예 1의 커패시터는, 용량 유지율이 약 70%에 달했다.

부호의 설명

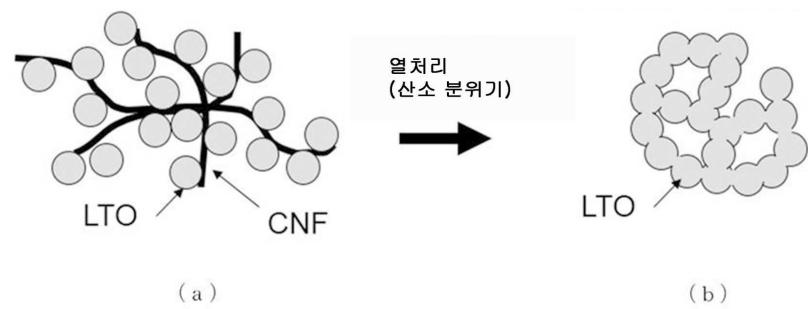
- [0090]
- 1 : 티타늄 산화물 입자
 - 2 : 결정자
 - 2a : 마그네티리상
 - 3 : 공간부
 - 4 : 세공

도면

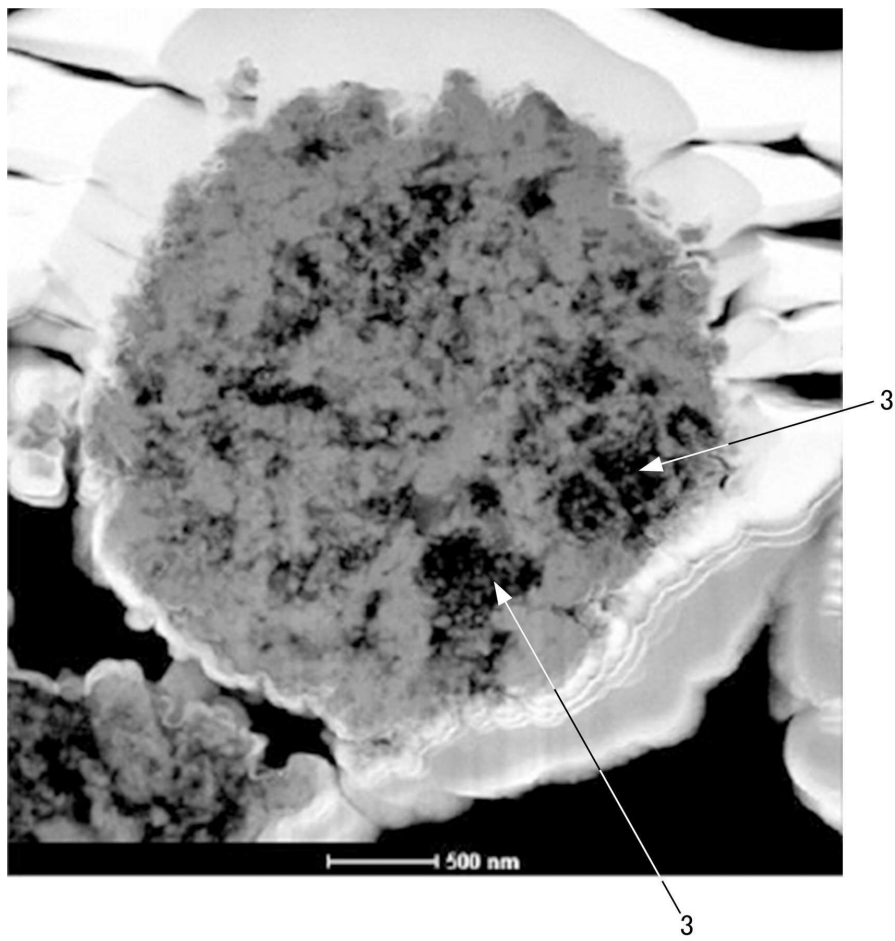
도면1



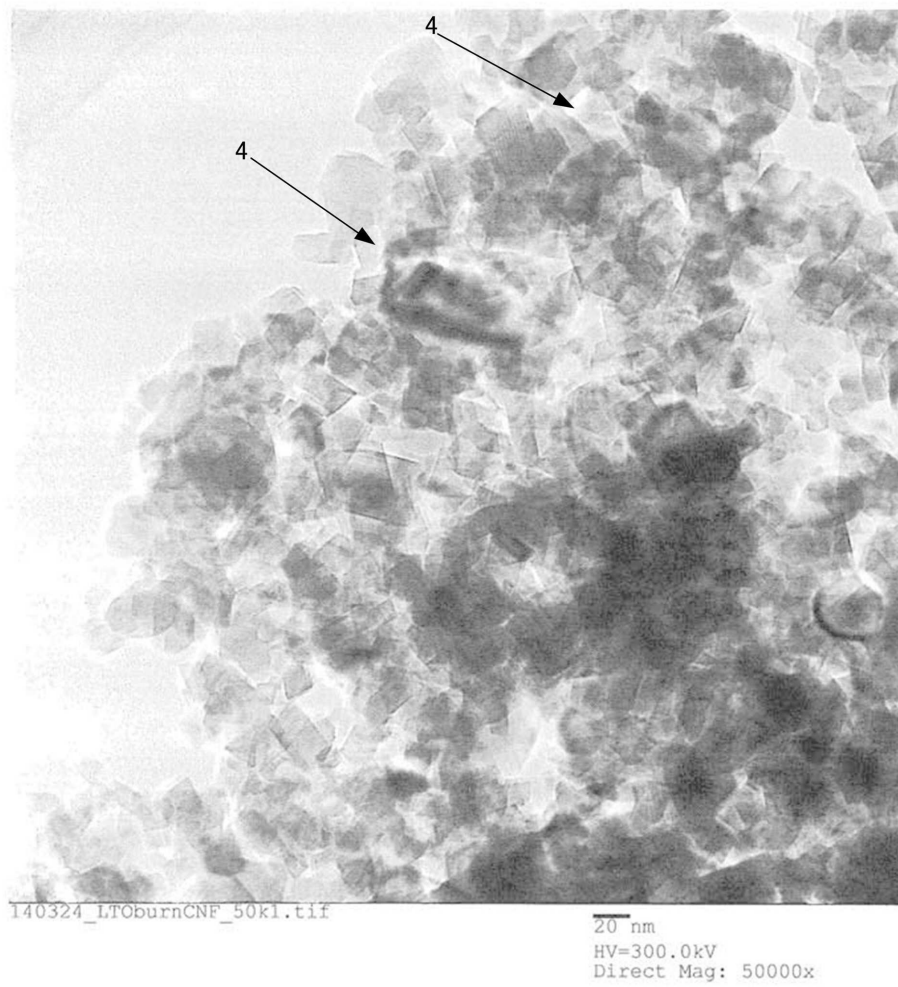
도면2



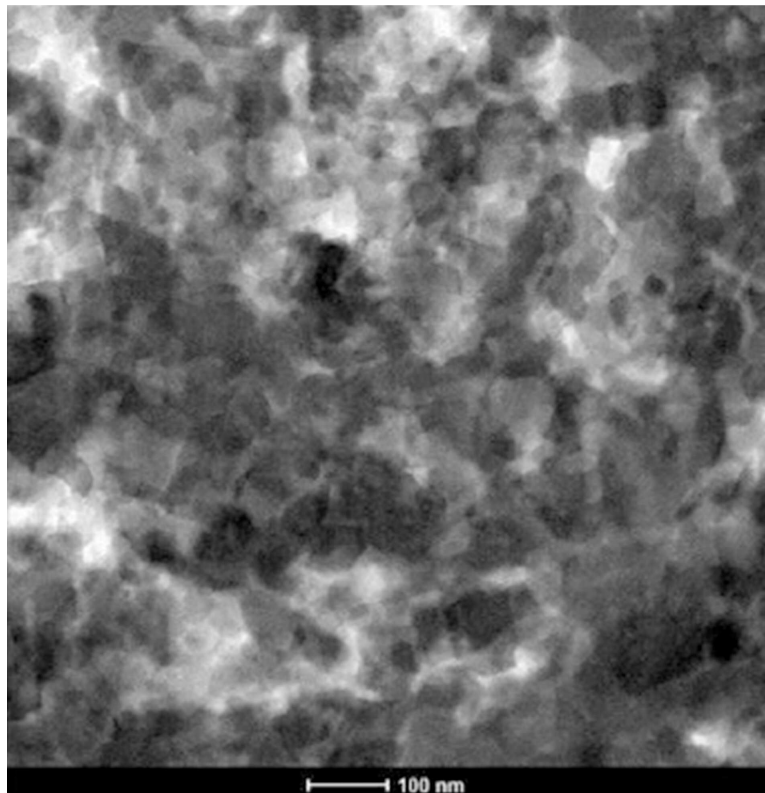
도면3



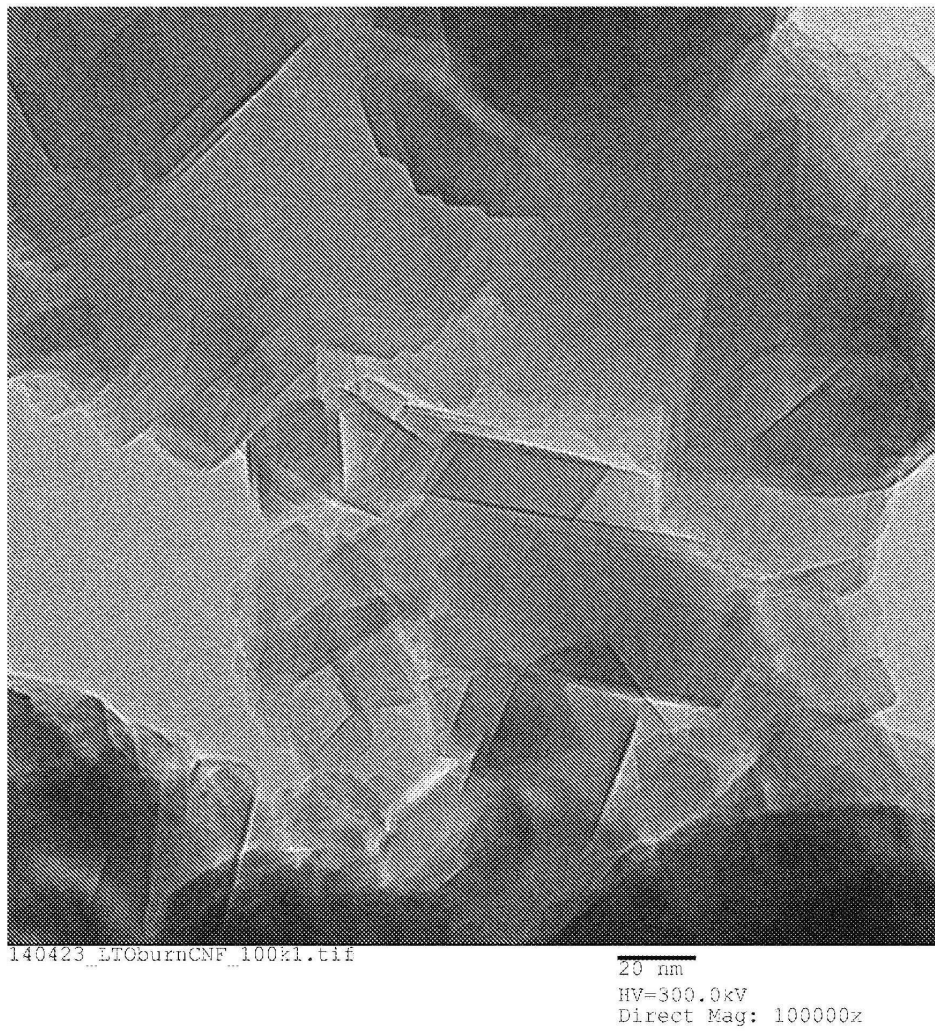
도면4



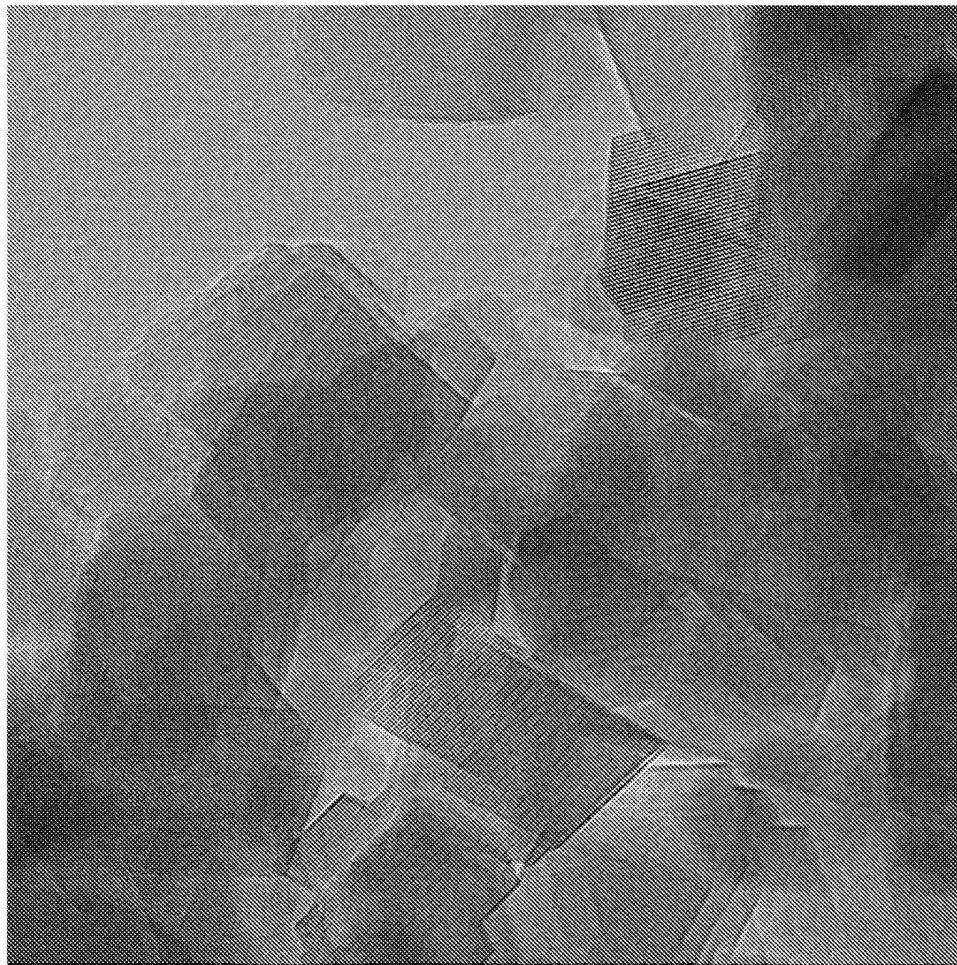
도면5



도면6



도면7



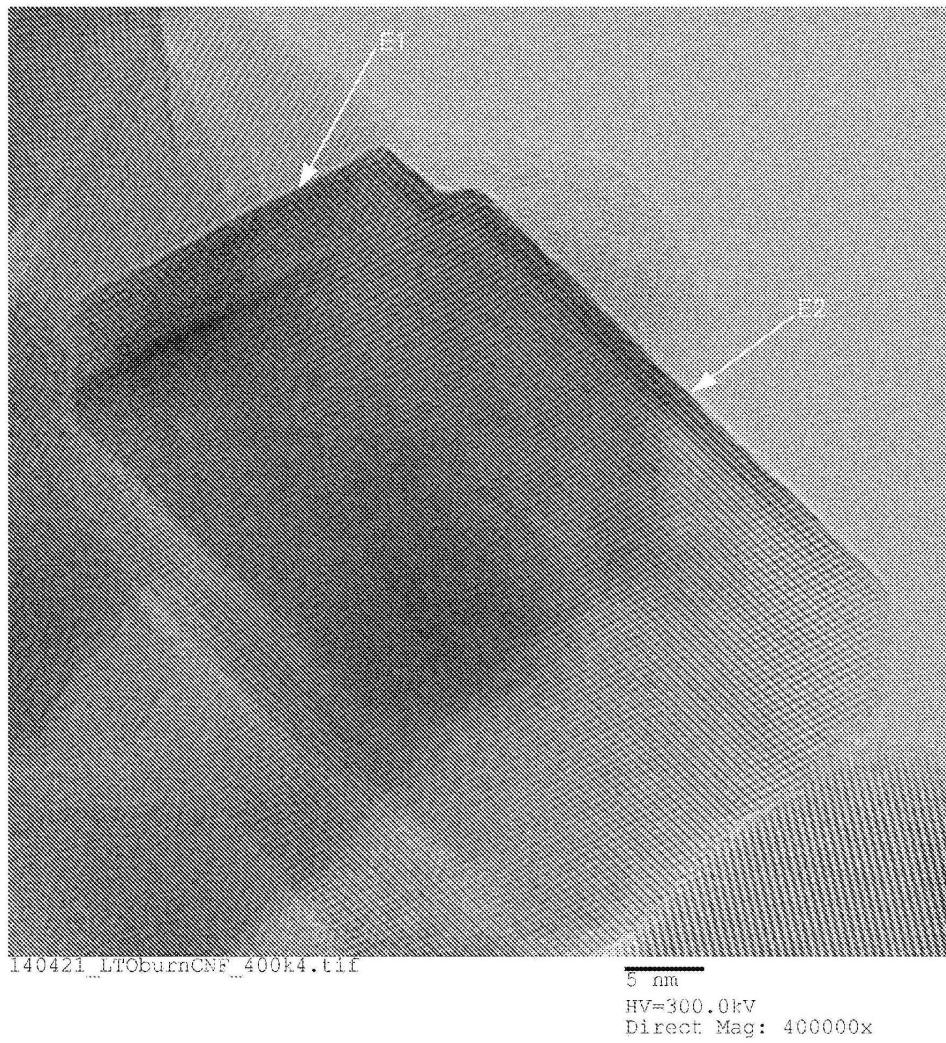
140324_LTOburnCNF_300k1.tif

5 nm

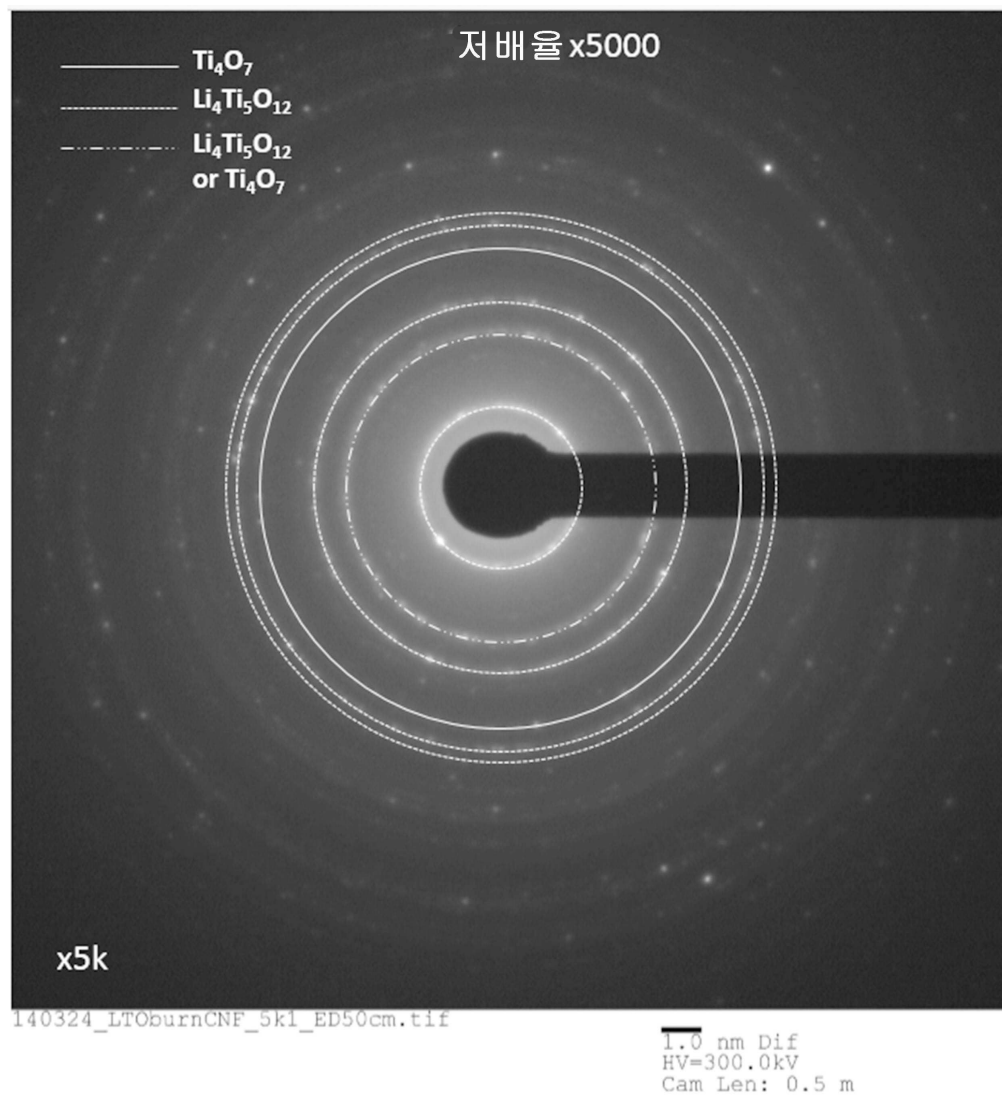
HV=300.0kV

Direct Mag: 300000x

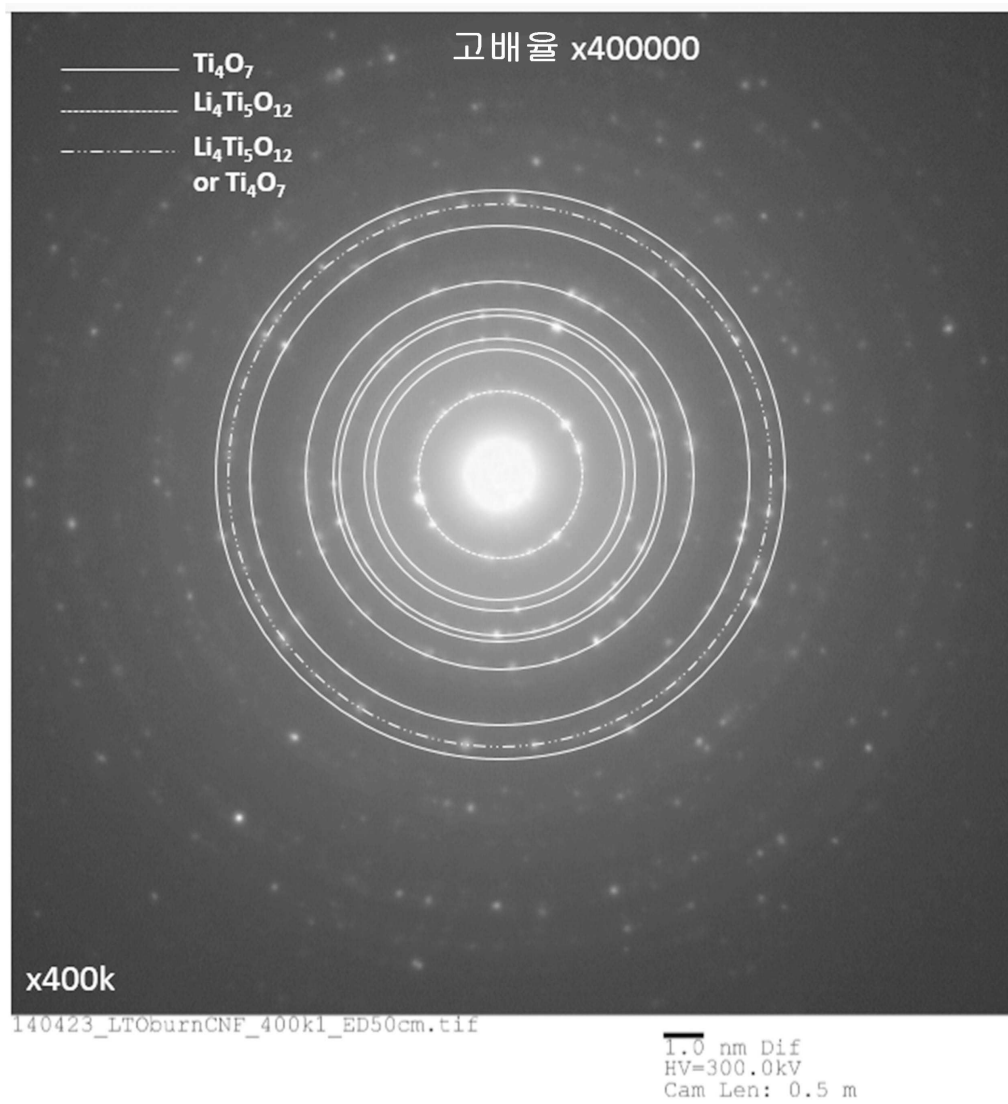
도면8



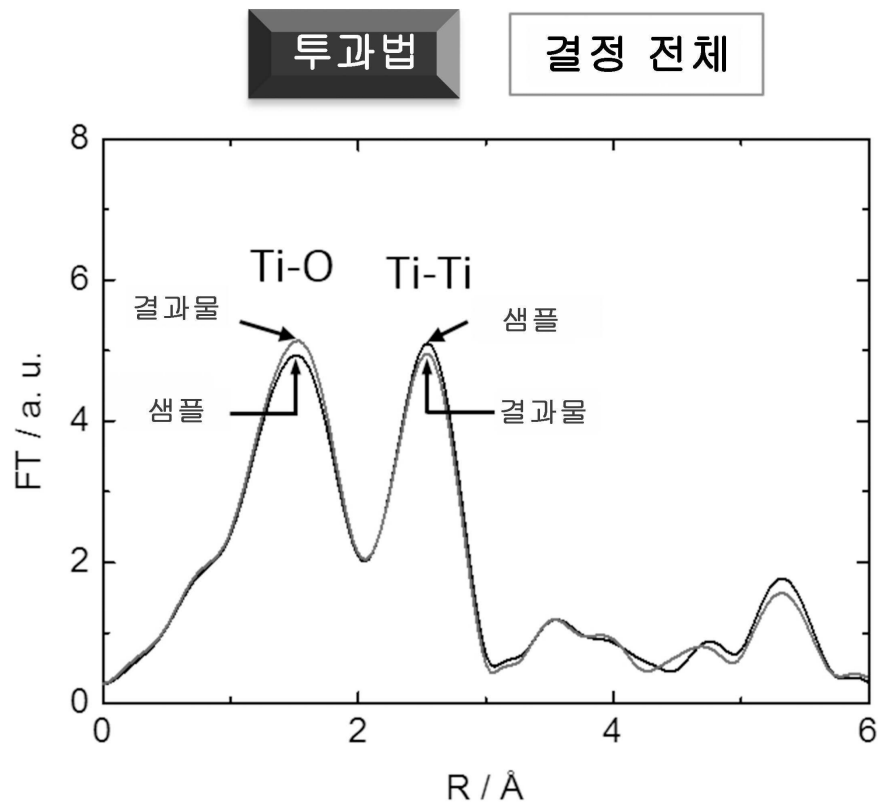
도면9



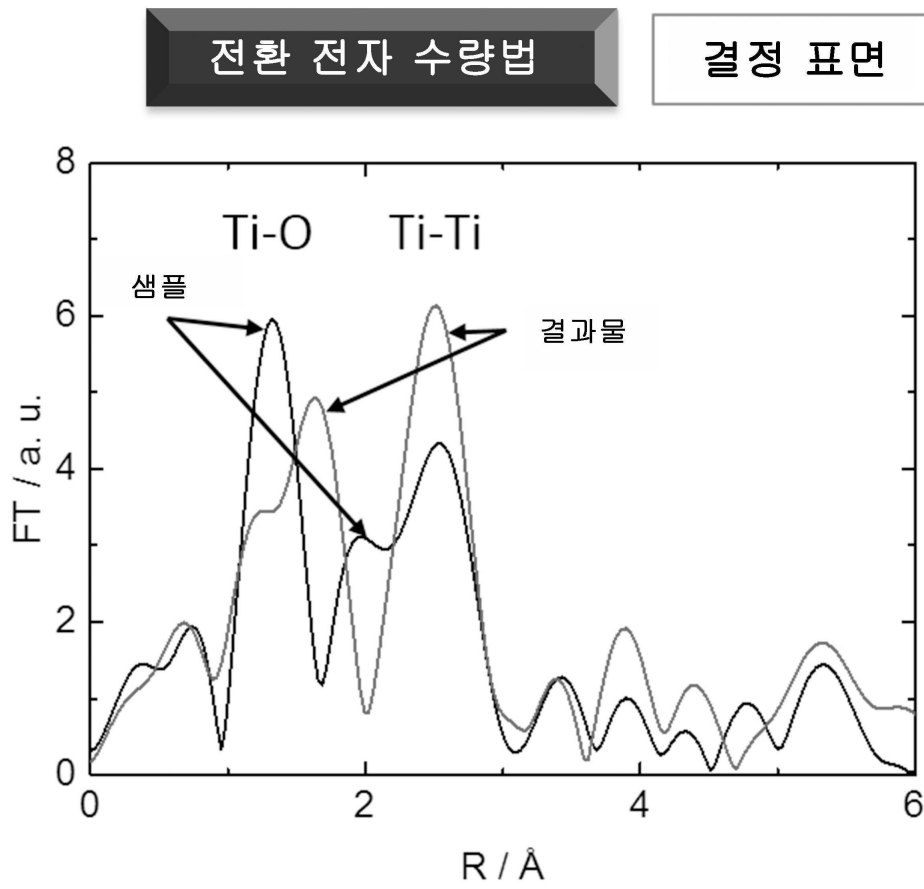
도면10



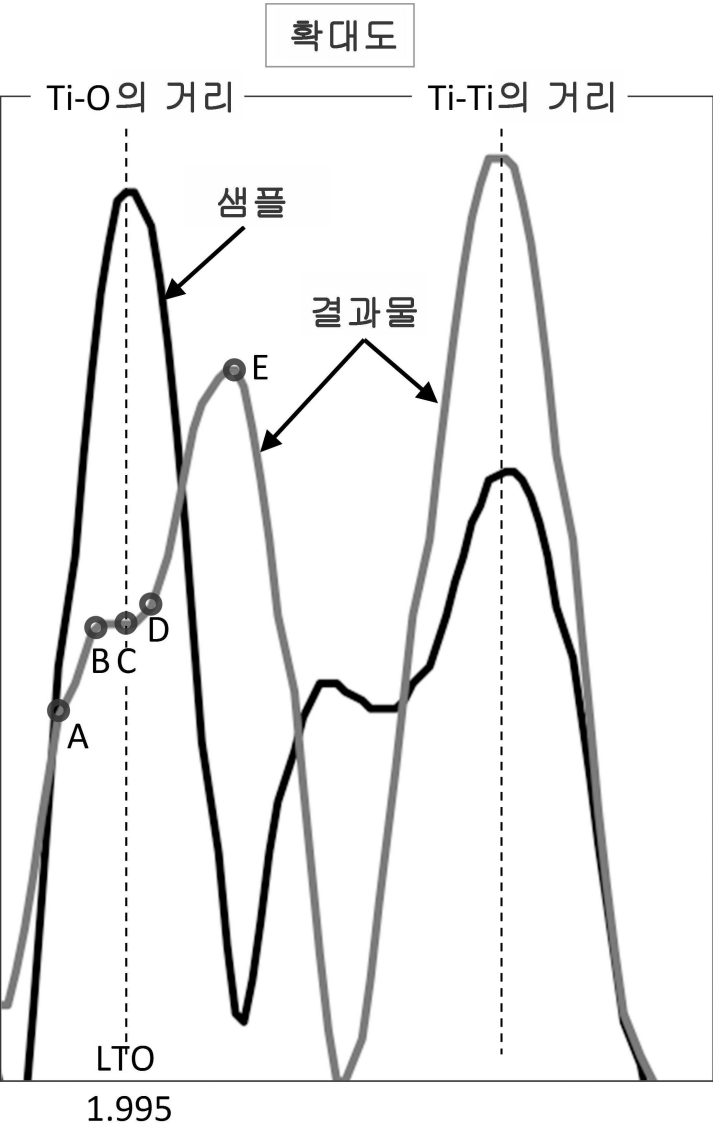
도면11



도면12



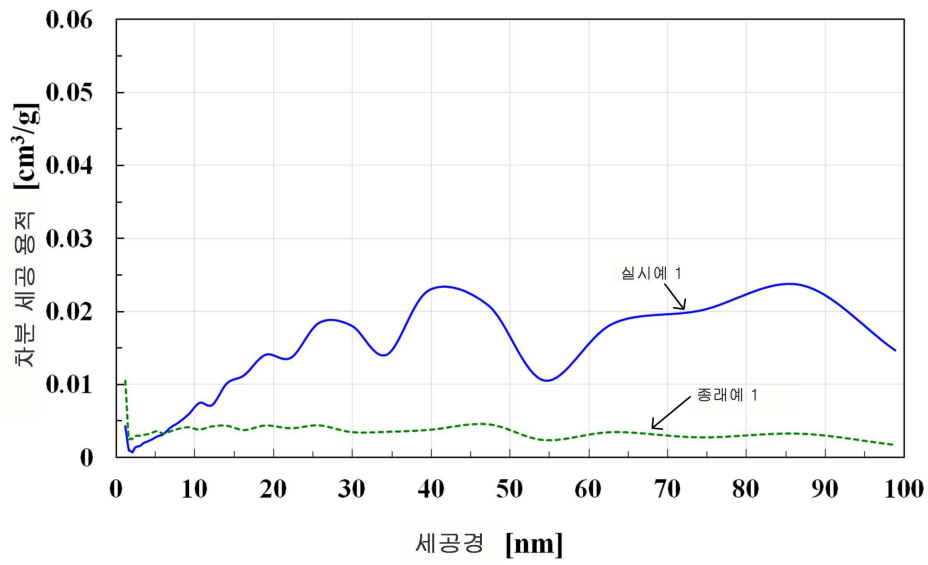
도면13



도면14

Ti4O7의 Ti-O 거리	1. 854	1. 934	1. 993	2. 024	2. 063	2. 156
최종 결과물의 Ti-O 거리	1. 713	1. 873	1. 991		2. 053	2. 317
차	-0. 141	-0. 061	-0. 002	+0. 029	+0. 068	+0. 161

도면15



도면16

