(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3955620号
(P3955620)

(45)発行日　平成19年8月8日(2007.8.8)　(24)登録日　平成19年5月11日(2007.5.11)

(51)Int.Cl.		F I		
C01G 23/04	(2006.01)	C01G	23/04	Z
C04B 35/46	(2006.01)	C04B	35/46	Z
C25B 11/04	(2006.01)	C25B	11/04	Z
H01M 4/02	(2006.01)	H01M	4/02	Z
H01M 4/62	(2006.01)	H01M	4/62	Z

請求項の数 10　(全 12 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平4-507548
(86)(22)出願日　平成4年2月19日(1992.2.19)
(65)公表番号　特表平6-505469
(43)公表日　平成6年6月23日(1994.6.23)
(86)国際出願番号　PCT/US1992/001323
(87)国際公開番号　WO1992/014683
(87)国際公開日　平成4年9月3日(1992.9.3)
審査請求日　平成11年2月16日(1999.2.16)
審判番号　不服2002-19581(P2002-19581/J1)
審判請求日　平成14年10月7日(2002.10.7)
(31)優先権主張番号　659,002
(32)優先日　平成3年2月21日(1991.2.21)
(33)優先権主張国　米国(US)

(73)特許権者　502365737
アトラバーダ・リミテッド
英国、エムケイ４５・２キューダブリュー　ベッドフォードシャー、アンプトヒル、ステーション・ロード、アンプトヒル・ビジネス・パーク　４
(74)代理人　100071010
弁理士　山崎　行造
(72)発明者　クラーク、ロジャー・ルイス
アメリカ合衆国、カリフォルニア州　９４５６３、オーリンダ、マース・ドライブ　７４

最終頁に続く

(54)【発明の名称】導電性亜酸化チタン粒状物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

電極としての使用に適する、式Ti_nO_{2n-1}（式中、ｎは４以上の整数である）の亜酸化チタンから本質的に成る組成物であって、該亜酸化チタンは、結晶質の、マグネリ相の粒子の形態であり、該粒子は、Ti_4O_7よりも少ない酸素しか含まない酸化チタン種を本質的に含まないことにより、該組成物が腐食性の電解質中で安定であり、該粒子は１以上のアスペクト比、および少なくとも１ミクロンの直径を有する、組成物。

【請求項２】

ｎが４～２０である、請求項１の組成物。

【請求項３】

前記粒子が１より大きいアスペクト比を有する、請求項１又は２の組成物。

【請求項４】

前記粒子の直径が５０ミクロンより大きい、請求項１の組成物。

【請求項５】

マグネリ相物質から本質的に成る亜酸化チタンからなる粒子形態の組成物の製造方法であって

（ａ）還元剤の存在下、１０００℃より高い温度で、マグネリ相物質を形成させるのに十分であるが、Ti_4O_7よりも少ない酸素しか含まない酸化チタン種の形成を最小にする時間TiO_2を加熱する工程、及び

（ｂ）工程（ａ）の還元された組成物を、１～５％の水素の存在下、不活性雰囲気中１１

００～１３００℃の温度に２～４時間さらすことによって、前記組成物をアニーリングする工程であって、該雰囲気が窒素又は酸素を含まないことにより、Ti_4O_7よりも少ない酸素しか含まない任意の種が取り除かれ、本質的にマグネリ相亜酸化物のみが形成される、工程
を含む、方法。

【請求項６】
加熱工程を１２００から１３００℃で行い、還元剤を炭素、一酸化炭素、水素、及び水素含有気体から成る群から選択し、アニーリング工程中の不活性雰囲気がアルゴンを含む、請求項５の方法。

【請求項７】
液体電解質及び前記電解質中に配置された電極を含む電気化学的電池であって、前記電極は、Ti_nO_{2n-1}（式中、ｎは４以上の整数である）のマグネリ相亜酸化チタンから本質的になる粒状組成物を含み、該粒子は、Ti_4O_7よりも少ない酸素しか含まない酸化チタン種を本質的に含まない、電気化学的電池。

【請求項８】
電極が、非伝導性のマトリックス材料中に分散された粒状亜酸化チタンを含む、請求項７の電気化学的電池。

【請求項９】
電解質及び前記電解質中に配置された電極を含む電気化学的電池であって、前記電極は、亜理論量的酸化チタン相の粒子からなり、該粒子は、本質的にTi_nO_{2n-1}（式中、ｎは４以上の整数である）のマグネリ相から成り、該粒子は、Ti_4O_7よりも少ない酸素しか含まない酸化チタン種を本質的に含まない、電気化学的電池。

【請求項１０】
請求項７乃至９のいずれか１項の電気化学的電池であって、前記電極は、請求項２乃至４のいずれか1項で定義された組成物である、電気化学的電池。

【発明の詳細な説明】

発明の分野
本発明は、特定の結晶形態の粒状亜酸化チタン組成物、及びその組成物の製造方法に関する。この粒状組成物は電解質中で特に安定であり、従って、電気化学的用途において有用である。

発明の背景
本発明は、いわゆるマグネリ相（Magneli phase)のチタンの亜酸化物の粒子の製造、及びそれらの電極並びに腐食環境における導電助剤を含む電極用の支持体としての用途に関する。本発明の限定の範囲内で製造されたとき、そのような粒子は、蓄電池及び燃料電池、腐食防止フィルム、及び大型産業用金属採取用（winning）電極において有用であることが判明した。

一般式TiO_xを有し、ｘが1.55乃至1.95の範囲内の数である亜酸化チタンは、米国特許第4,422,917号において、種々の電気化学的セッティング中の電極物質として教示されている。この特許は、ｘが1.55乃至1.95の範囲内であるTiO_xの粉末が接地床（ground bed）電極用の導電埋戻し材（backfill）として使用できること、又は、被覆された場合、流動床型電極において使用できることを開示している。ｘが1.75であるTiO_xが、ＴｉＯとTiO_2との間で最も導電性の組成物としてみなされている。

日本特許61-106414は、ｘが1.5乃至1.9であるTiO_x粉末の製造を記載しており、このような物質を、静電防止剤のような記録材料に対する支持体用の「導電性付与剤」として、又はプラスチック、塗料、インク、及び化粧品用の顔料として使用できることを開示している。腐食防止性及び化学的安定性に依存する電気化学的用途に対する言及は全く成されていない。

米国特許第4,422,917号に記載されている亜酸化物から製造されたTiO_x粒状物質は、空気中において塊状のセラミックよりもずっと高い電気抵抗を有する。例えば、米国特許第4,422,917号の教示によって製造した粉末は、同一条件下の塊状セラミックの抵抗の10^6倍

の抵抗を有する。一方、この非常に高い抵抗は、より微細な粒度においてさえもずっと導電性の大きい日本特許61-106414に開示されている物質と全く対照的である。
これらの明らかに類似の物質は大きく異なる導電特性を有するが、米国特許第4,422,917号及び日本特許61-106414に記載されている材料から製造された亜酸化チタン粒状物質はいずれも代表的電解質のような腐食環境において化学的に不安定であり、そのような溶液中に可溶性チタンイオンを放出する。
電気化学的プロセスにおける使用に関連して塊状セラミック及び粒状のチタンの亜酸化物から可溶性チタン塩を形成する酸化物の存在によって、少なくとも２つの問題が生じる。第１は、塊状セラミックの表面及び粒体間境界からのいかなる物質の損失も構造を弱め、それらの表面にしばしば塗布される触媒を除去する可能性がある。可溶性チタンイオンは加水分解又は酸化してその表面に非導電性のチタニアを形成して、そのベース物質を電気化学的に孤立させる可能性がある。
第２の問題は、電解質溶液中に、アノード及び／又はカソードにおいて生じる電気化学的反応を妨害する可能性のある可溶性チタンイオンが存在することである。チタンイオンは、電気化学的電池中においてレドックス試薬として作用することができ、アノード及びカソードにおいてそれぞれ酸化及び還元される。例えば、バッテリー中におけるそれらの存在はバッテリーの活性に対して有害である。従って、導電性亜酸化チタンを使用できる多くの電気化学的用途がある。可溶性又は不溶性腐食生成物の存在はそのような物質の長所を無効にする可能性がある。
特定の亜酸化物に関連したアンアモラス（anamolous）抵抗特性及び溶解性の問題は、これまでは比較的重要性が小さかった。なぜなら、亜酸化チタンは一般的に塊状、一体性（coherent）、セラミック形態で電極として使用されてきたからである。粒状形態に対する潜在的使用は認められるが、これらの問題は首尾一貫した性能に対するかなりの障害となることが証明された。
電気化学的セッティングにおける導電性亜酸化チタン粒状物の多くの潜在的な有利な用途から見て、本発明の目的の１つは、粒状物質として、導電性を満足するばかりではなく、電気化学的プロセスにおいて通常使用される電解質中での劣化に対して長期間抵抗性を示す亜酸化チタンを同定し、製造することである。

発明の要約

これらの目的を達成するために、本発明は、本質的にTi_nO_{2n-1}から成る亜酸化チタン粒状物に関し、ここで、ｎは４以上であり、この亜酸化物は液体電解質中の電極材料としてルチル様（rutile-like）結晶形態である。
その最も好ましい形態において、本発明は、電解質とその電解質中に配置された電極を含む電気化学的電池を含み、この電極は亜理論量的酸化チタン粒状物を含み、この粒状物は本質的にTi_nO_{2n-1}から成り、ここで、ｎは４以上であり、この亜酸化物はルチル様結晶形態である。
本発明の組成物の結晶性に関する詳細な説明に照らして、本発明において必要な特定のルチル様構造は、本明細書中において「マグネリ相」と記載される。
さらに別の実施態様において、本発明のマグネリ相亜酸化チタンは、約１のアスペクト比を有する粒子、即ち、球の形態でよく、或いは１より大きいアスペクト比を有する繊維の形態でもよい。
本発明は、さらに、全ての実用的目的に対して、非マグネリ相の物質を含まない形態のマグネリ相亜酸化チタンを製造する方法であって、TiO_2をマグネリ相物質まで還元するのに十分な温度で十分な時間TiO_2を加熱する工程、その後、過還元（overreduced）亜酸化物をマグネリ相形態に再酸化するアニーリング工程を含む方法を包含する。

発明の詳細な説明

亜酸化チタンの有用な特性に関して多くの研究が行われてきたが、特定の組成物中の酸素の量だけでなく、その材料中の結晶性構造物の混合物（及び、従って、導電性のモード）も詳細に考慮しなければ、組成物の適切な比較を可能にする術語において一般にあまり正確さは存在しない。

マグネリ相亜酸化チタン

本発明の基本的部分は、重要な電気化学的用途において通常使用される電解質中で「マグネリ相」亜酸化チタンがその他の酸化チタンよりも化学的に安定であることに対する理解である。いわゆる「マグネリ相」亜酸化チタン材料、即ち、式Ti_nO_{2n-1}（式中、ｎは４以上である）を有するものは、マグネリのA.Acta.Chem.Scand.、1959 13、989に記載されている。マグネリ相は三斜晶系二酸化チタンのルチル構造に基づくが、それとは区別可能な、個々に認識できるＸ線回折スペクトルを有する。

マグネリ相の結晶は、TiO_2八面体の組み立て体であり、このTiO_2八面体は端と角を分け合って平板を形成し、２次元方向に無限に繰り返される。マグネリ相酸化物は亜理論量的（substoichiometric）である。即ち、このような酸化物は、ルチル構造の古典的二酸化チタン理論量の価数の要件を満足するには酸素が不足している。

特定の「ｎ」層の八面体において、酸素原子は剪断欠陥面（shear defect face）に沿って強制的に分配されて、第３次元において非理論量的酸化物Ti_nO_{2n-1}における酸素のこの不足を補う。

この剪断平面（shear plane）は、八面体の層中においてｎ間隔ごとに生じる。ｎは特定のマグネリ相におけるｎと同じ値であり、例えば、Ti_4O_7は３層のTiO_2八面体を有し（$3TiO_2+TiO=Ti_4O_7$）、第４番めの層においてはＴｉＯのみが残り、これは剪断平面を作る。より高級なマグネリ相の場合、ｎの値はより大きくなり、剪断平面はより大きな間隔で生じる。間隔が大きくなると導電性バンドセット（bands set）の数が小さくなるので導電性は低くなる。

耐火性ルチル二酸化チタンの層はこの物質を電気化学的セッティングにおいてより有用にするのに必要な化学的安定性を提供し、局在化した剪断平面は電子の移動のための導電性の道を提供すると考えられる。

導電コア（conductive core）中において、有効な剪断平面は完全に酸化された原子の層によって保護され、従って、ルチル構造に関連せずマグネリ構造の定義に含まれない酸化物よりも、熱力学的に安定である。最も高度に還元されたマグネリ相であるTi_4O_7は、これらの個々の剪断平面の最も短い間隔で生じる最も多くの剪断平面を有する。

この相の理論量がｎが３以下の状態、即ち、マグネリ構造の定義の外側に近付くと、八面体の剪断面の適合が崩壊し、結晶学的構造が三斜晶系（ルチル）から単斜晶系になる。この物質は色をマグネリ相の濃い藍色から赤に変える。

マグネリ相の酸化チタンは従来技術の物質の成分として確認されてきたが、塊状の一体性材料とは対称的に、粒状物の安定性に対して極わずかな量であっても非マグネリ相物質の存在がどれだけ有害であるかということは以前は認識されていなかった。米国特許第4,422,917号は、ｘが1.55以上である（即ち、最も少ない酸素しか含まないマグネリ相、Ti_4O_7、よりも少ない酸素含有率から出発している）TiO_xの範囲内において酸素含有率を有する亜酸化物を導電性セラミック材料として使用することの価値を教示している。これらの教示は、すでに発見されているような、必要な組成物のずっと厳密な定義が非常に重要になる粒状物に対して最も有用な範囲の組成物を目的とするものではない。

類似の酸素含有率を有すると報告されている物質（例えば、米国特許第4,422,917号及び日本特許61-106414）におけるかなりの導電性の相違は明らかに亜酸化物の結晶構造の相違によるものである。本発明者は、従来技術の粒状亜酸化チタンが変化する導電性のものであっても、それらの粒子が完全にマグネリ相、即ち、ルチル様結晶形態の範囲内に保たれる場合、必要な安定性が達成されることを発見した。マグネリ相以外の物質を含む組成物は、それが非常に少量であっても、不安定である。ＴｉＯと比較すると比較的低い導電性を有するが、本発明の組成物は電解質溶液中の電極材料として極めて満足のいくように機能する。

構造

本発明のマグネリ相酸化チタンは、

１．粒状形態において、チタニア、アナターゼ（Anatase）、又はブルッカイト（Brookite）のより低温の結晶学的形態よりもむしろルチル様結晶学的構造、

２．第１シリーズにおけるｎが４～10の整数であり、第２シリーズにおけるｎが20までの整数であるTi_nO_{2n-1}で定義される理論量、及び
３．理論量の不足による構造中の歪みの、その他の元素のドーピングではなく、結晶剪断による適合から生じる導電性、
を有するものとして定義される。
一般に、導電性を改善するためには、ｎを高い値よりもむしろ低い値に維持するのが好ましい。しかしながら、製造中には、チタニア出発材料の少なくともいくらかをマグネリ相の範囲の外まで還元することなく、低いｎの物質を製造するのは困難である。従って、比較的導電性が重要でない場合、より高いｎの物質が好ましい。
「粒状物（particulate）」という用語は、体積に対する表面積の高い比率を有するあらゆる大きさの粒子を意味し、特に、粉砕及び類似の方法によって達成されるような一般に低いアスペクト比の形態（例えば、球）を有する粒子を意味する。しかしながら、本明細書中で使用される「粒状物」という用語は、短い繊維のような高いアスペクト比の粒子も包含する。従って、そのような粒状物は、約１（球）又は１より大（例えば、ホイスカー又は繊維）のアスペクト比を有することができ、ここで、アスペクト比とは粒子の直径に対する長さの比率として定義される。
本明細書中で使用される「腐食性（corrosive）」という用語は、電気化学的反応における酸性及び塩基性の両方の電解質に関連する。本発明の粒状組成物が、例えば、H_2SO_4、ＨＣｌ、ＮａＣｌ、HNO_3、HBF_4、ＨＦ及びＮａＯＨを含む鉱酸又はアルカリ性媒体のような、通常使用される腐食性産業用電解質中において安定であることが重要である。腐食性環境のこの定義は、多くの金属を腐食させる湿分や空気の環境条件よりもずっと攻撃的な条件を意味する。米国特許第4,422,917号は塊状一体性の亜酸化チタンの腐食抵抗は、亜酸化物の組成が一酸化チタンから二酸化チタンに近付くにつれて、硫酸中で連続的に増加することを教示し、この範囲内のTi_4O_7の比較的高い導電性に焦点を合わせている。しかしながら、この特許の亜酸化物が粒子の形態で製造されたとき、それらは実際に通常の腐食性電解質中では非常に不安定であることが判明した。
安定な粒状物を製造するためには、ｘが1.75未満である亜酸化チタンTiO_xの存在を防がなければならないことが判明した。
マグネリ相構造の崩壊は、二酸化チタン八面体層の消失をもたらし、その結果化学的安定性が劇的に低下し、また、剪断平面の消失をもたらし、その結果導電性が劇的に低下する。
伝導の新規な方法は、高度に配向した剪断平面の損失を補うには不十分な値によって作られる。従って、この転移が生じたとき、導電性は劇的に低下し、また、電気化学的用途においてはより重要であるが、化学的及び電気化学的安定性も劇的に低下する。
方法
必要な安定な結晶形態を達成するためには、チタンのマグネリ相酸化物が1000℃を越える温度においていずれかの形態の二酸化チタンから形成されなければならない。この温度において、チタニアのブルッカイト又はアナターゼ形態はルチル、即ち、この温度で熱力学的に好ましい形態に戻る。マグネリ相は、還元工程中に、ルチル構造化チタニアから製造される。適切な還元剤は、米国特許第4,422,917号に教示されているようなものである。水素が選択された還元剤である場合、反応は水の形成によって妨害されるが、これは水とマグネリ相製造水素及びチタニアとの逆反応の可能性によって平衡定数に支配される伝統的不均質反応に典型的なものである。
$4TiO_2+H_2<---->Ti_4O_7+H_2O$
この反応中、水素はこの物質の細孔中に拡散し、チタニアの酸素と反応し、水として拡散して出ていく。還元の速度は、水分子に対する還元雰囲気中の水素の濃度によって支配される。
実際には、炉中の水素還元雰囲気からの水蒸気の除去がチタニアの与えられた投入量に対する還元の程度と速度を支配する。
特定の大きさと透過性の粒子に対して、細孔内部の拡散の速度はグラハムの法則（Graham

's Law）によって支配され、ここで２つの気体の濃度は気体の分子量の平方根に比例する。水分の存在下に水素を使用する還元に対して、グラハムの法則を使用する速度比は（式中、Ｃは濃度である）、

$$\frac{C_1}{C_2} = \frac{\sqrt{18}}{\sqrt{2}} = 3$$

水は３倍ゆっくりなので、粒子の内部細孔中の水素の濃度は表面でよりも低い。内部に水が存在すると水素の分圧を低下させるので、内部での還元の程度は常に粒子の表面での還元の程度よりも低いことが判明した。この問題はその他の気体状還元剤についても当てはまる。チタン金属又は炭素のような固体還元剤については、問題は分子レベルでの理論量の物質の不完全な混合による混合相の生成である。

米国特許第4,668,501号には、ＴｉＯ及びTiO_2の混合相を含む粉末のような、そのような還元による生成物を記載している。製造温度は、たとえできたとしても、十分な量のマグネリ相酸化物を形成するには低すぎる800℃という温度である。粗粒の成長及び粉末の焼成を防ぐために温度は低く保たれる。サブミクロン粒子がこの特許の主要な目的であり、マグネリ相物質を製造するのに必要な高温形成はその主要な意図を妨害する。

本発明の方法の必須の要素は、マグネリ相酸化物のみが形成するように設定される。ＴｉＯ、Ti_2O_3、又はTi_3O_5のような過還元種は最終生成物中に存在しない。従って、条件は粒子を意図的に還元不足気味に還元するように設定される。そのような条件下では、微結晶中により還元されたTi_4O_7の代わりにTi_6O_{11}のようなより高度に酸化されたマグネリ相酸化物が存在する。これは、還元炉中の時間、投入量、温度、及び水分バランスを制御することによって達成される。

非マグネリ相亜酸化物が形成されないことを確実にするために、後還元処理を使用して粒子全体にわたる還元の階調を消去する。この場合、粒状物質を１～５％の水素とともに不活性雰囲気（好ましくは、酸素及び窒素の存在しないアルゴン）中1100℃に保持する。これによって、過剰に還元された物質は全てより酸素に富んだマグネリ相からの酸素イオンの移行によって酸化される。これは1000℃より高い温度で観察されていた固体状態反応である。

実験

導電性を最大にするために、選択のセラミック材料が本質的にTi_4O_7及びTi_5O_9から成るだろうことは米国特許第4,422,917号から常に仮定されてきたが、導電性は、粒状物の場合、用途を限定するパラメーターであった。そのような物質の粒状物について行った測定は、導電性が同一条件下で同じ先駆体から製造された対応する塊状一体性セラミック物質よりもずっと低ことを示した。さらに、サンプルを炉から取り出した瞬間から時間が経過するにつれて導電性はさらに低下したことが認められた。粒状物の表面は二酸化チタンの被膜を帯びたと結論付けられ、これは粉末の導電性を減少させる。

この抵抗は非常に高いので、粉末物質の多くの実用的用途が割り引かれた。例えば、このような粉末は、炭素と比較して、プラスチック又は導電性塗料用の導電性充填剤としては不十分である。炭素は塊状のセラミックと同じ導電性を有するが、このマグネリ相粉末の導電性は６桁低い。マグネリ相粉末の導電性は粒度が減少するにつれて低下することが判明した。粒状マグネリ相物質の高い抵抗が粒子の表面における抵抗性被膜の形成によるものであると仮定すると、粒子が小さくなるにつれてその効果は大きくなるだろう。

塊状粒状物の低い導電性にもかかわらず、電解質中に浸漬されたとき、これらの粒子が電気化学的に活性であることが観察された。これら粒状物は、酸化物被膜を除去するための予備処理を行うことなく、金属でめっきされ、このことは二酸化チタンの被膜が取るに足らないか（導電性）、存在しないか、又は電子の通り抜けが生じ得るほど薄いことを示唆している。そのような被膜が存在している場合、それは導電性を妨害しないか、又は電子の通り抜け、即ち、電気溶着に必要な要件、を防ぐには薄すぎる。弱い導電性の粉末についての別の実験は、電気化学的活性は妨害されず、粉末がイオン性キャリア、即ち、電解質で囲まれている限りは、非常に有用であることを示した。

実施例１（チタン溶解－比較）
５～50ミクロンの範囲内の粒度分布を有するセラミック級の二酸化チタン粉末を３～４％の「モビルサー（Mobilcer）」（モービル・コーポレーション製）結合剤と混合した。この混合物をボールミル中に十分に混合し、１平方インチ当たり５トンの圧力で圧縮して、「生地（green body）」、即ち、未焼成圧縮物を形成した。この圧縮物を空気中250～300℃で加熱して、有機結合剤を除去した。この圧縮物を空気中炉内で1300℃まで２時間焼成して、チタニアセラミックタイルを形成した。
このセラミックタイルを水素雰囲気中1230℃まで６時間加熱し、冷却し、室温で炉から亜酸化物セラミックタイルとして取り出した。このタイルをＸ線粉末回折によりグロス分析（gross analysis）し、亜酸化チタンの標準的回折パターンを参照すると、この物質はおよそ70％のTi_4O_7及び30％のTi_5O_9であることが判明した。構造物中の酸素の損失に関連する重量の損失は4.4％であり、これは平均実験式$TiO_{1.77}$の酸化物に対応する。Ti_4O_7は$TiO_{1.75}$の実験式を有し、Ti_5O_9は$TiO_{1.8}$の実験式を有する。このことはＸ線データがほぼ正しいことを確認するものである。
しかしながら、重要なことは、これらの技術が、５％未満のTi_3O_5、Ti_2O_3、又はTiO_2のような不純物を検出しないということである。化学分析は、材料を酸で処理したとき可溶性チタンイオンが存在したことを示し、これはいくらかの非マグネリ物質が存在していたことを示している。
この固体セラミックタイルを実験用微粉砕機中で５ミクロンの平均粒度まで破砕し粉砕することによって粉末にした。１ｇのこの粉末のサンプルを0.01％の過酸化水素を含む10％の硫酸の100ミリリットル中で攪拌した。この溶液を室温で24時間放置した。ガラスビーカーの底の粉末の上に黄色の溶液が形成した。
この黄色は、不安定な種からの可溶性チタンイオンと過酸化水素との反応による過酸化チタンの形成に起因する。サンプルから溶解した量は、分光分析機中で410ナノメーターの波長の光線にサンプルをさらすことによって推定した。既知量の過酸化チタンから予め較正した曲線から、サンプルがサンプル１ｇ当たり40ppmのチタンイオンに相当する吸収を有したことが判明した。
同じ分析方法で処理された未粉砕のサンプル１ｇは５ppmの読みを与えた。
この結果は、ごく少量であっても非マグネリ相の存在は、物質の高表面積形態（即ち、微粉砕粉末）の化学的安定性に対して、物質の低表面積形態（即ち、未粉砕）として存在する場合よりずっと深刻な影響を与えることを立証している。微粉砕形態は、バッテリー又は燃料電池中で使用された場合、電解質中に汚染を生じるので、電気化学的価値は限られている。未粉砕形態は、電気メッキから電気的塩素化まで様々な多くの電気化学的プロセス用の電極として使用される。これらのプロセス中のチタンイオンの損失は問題にならないほど低い。
この結果は、セラミックを粉砕することがより多くの不純物、即ち、非マグネリ相物質を露出させること、即ち、マグネリ相の破壊がＴｉＯ剪断平面を露出させ、これが浸出されてチタンイオンの源を提供することも示している。ＴｉＯは過酸化物と非常に反応しやすい。ルチル以外の水和物又は結晶学的形態が形成される低温で製造された場合、実際に二酸化チタンはそうである。
実施例２　－　粒度の効果
亜酸化チタンセラミックの２つのサンプルＡ及びＢを上述の物質と同じ方法で製造した。Ｘ線回折と重量損失計算によって確認して、理論量的にTi_4O_7、Ti_5O_9、及びTi_6O_{11}のマグネリ相の混合物に近かった。２つのサンプルの物理的特性を以下に示す。

特性	サンプル A	B
１ｇ当たりの表面積（㎡）	0.1	0.2～1.0
細孔サイズ（ミクロン）	20～30	5
粒子サイズ（ミクロン）	10～20	1～2

これら２つの物質（タイル形態）を上述したように硫酸過酸化水素混合物で処理し、得られた溶液を410ナノメーターの波長で分光分析機で測定し、予め較正した曲線と比較して、溶解したチタンイオンの濃度を決定した。
この実験をこれらのサンプルから磨砕と分級によって製造した粒子について繰り返した。この粒子に硫酸過酸化水素試験を施し、得られた溶液を実施例１に記載したように分光学的に試験した。結果を以下に示す。

粒度範囲	410nmでの吸収		濃度(ppm)	
	A	B	A	B
一体性タイルサンプル	0.096	0.702	7	40
粒状物				
0.1－１ミクロン	>2.0	>2.0	>150	>150
１－ 45ミクロン	0.192	0.496	9	29
１－100ミクロン	0.189	0.279	9	16
45－ 63ミクロン	0.070	0.348	6	20
63－100ミクロン	0.045	0.121	5	

２のサンプルのうちより多孔性のものから製造されたサンプルＢの粒子が一体性のタイルよりも低い読みを与えたことは非常に興味深い。このことは、セラミックの「内部」表面、即ち、破壊前のタイルの細孔中の表面及び表面はより多くの過剰に還元された（従って）可溶性酸化チタン種を含んでいたことを示している。タイルが粉々にされサンプリングされたとき、露出されたマグネリ相物質は、外側及び細孔のライニングよりも少ない可溶性種しか含んでおらず、サンプリング中にいくらかの希釈が起こった。
還元プロセス中に、水素と二酸化チタンとの反応は露出した固体表面において及び大きな細孔内部において禁止されない。ミクロンサイズの細孔は水素分子と比較すると巨大なトンネルである。より小さい細孔中においては、水蒸気の存在は前述したように還元速度を遅くする。焼成セラミックの非常に小さい粒子に対しては、水素と水の拡散は還元プロセスをさらに遅くするだろう。最後に、内部コアの還元は酸素イオンの表面への移行の関数であり、反応は表面での不均一気体反応よりも桁違いに遅いだろう。
これらの現象は上述の表の結果を説明するのに使用できる。多孔性サンプルＢは表面及び細孔中において過剰に還元されている。「還元不足の」物質を粉砕することによってこの構造を粉々にすると、より酸素に富んだマグネリ相が露出し、及び／又は過剰に還元されている種が酸化され、硫酸浸出と過酸化物との反応により溶解される量を制限する。
これらのデータは、反応性チタンイオンは亜酸化物の表面と強く結び付いていることを示している。ずっと表面積の小さいサンプルＡは、様々な粉末粒度範囲において、サンプルＢと比較して、過酸化物混合物中での反応性が小さい。非常に微細な粉末をミクロンサイ

ズまで小さくすると、可溶性チタンイオンが非常に急激に増加する。この微粉砕は、粉末が溶媒（この場合はエチルアルコール）で覆われるコロイドミル中で行った。サンプルＡ及びＢのいずれの場合も露出した剪断平面の酸化還元は溶媒によって禁止されただろう。従って、本発明の粒状組成物は、直径（又は繊維に対しては幅）が１ミクロン以上、好ましくは約50ミクロンより大の粒度を包含しなければならない。この粒状物の表面積は１m^2／ｇ以上でもよいが、0.2m^2／ｇ未満のような比較的表面積の小さい粒状物が形成するのが好ましく、0.1m^2／ｇ未満がより好ましい。

本発明に不利益にならずに、反応性チタン種の源は、露出した剪断平面、マグネリ相の表面におけるＴｉＯ、又はその他の非マグネリ酸化物のいずれかであった。マグネリ相セラミックのいくつかのサンプルは検出可能な水準では過酸化物と反応せず、即ち、反応は非常にわずかであった。これらの物質は非常に純粋なマグネリ相酸化物であり、これらは還元され、その後表面が過剰に還元された酸化物を含まないようにアニーリングされた。アニーリングプロセスは、還元後、酸化物が１～５％の水素を含むアルゴン中1100～1300℃で約２～４時間保持されるプロセスを含む。この期間中、種々の相の間の固体状態反応、即ち、格子中の酸素イオンの移行はより均一なセラミックを製造し、マグネリ相の数を最小限にする。このことは処理の前後の酸化物に関するＸ線回折によって確認した。マグネリ相中の酸素の移動速度は測定しなかったが、アルゴン中のマグネリ相酸化物についてのアニーリング実験は、900℃より高い温度でセラミックの粒子の中心の酸素に富んだ酸化物が表面のTi_4O_7及びTi_5O_9を例えばTi_6O_{11}まで酸化することを示した。全ての表面に露出した剪断平面が酸化され、チタニア八面体の外側表面をともなう安定なマグネリ相酸化物を残すことも考えられる。

このアニーリング技術はこれまでのところその他の方法と比較して最も反応性の少ないマグネリ相粒状物を製造した。従って、本発明の最も好ましい方法である。

この研究の重要な発見は、予め焼成された二酸化チタンから製造された還元一体セラミックにおける内核から外殻までの生成物の階調（gradation）の観察である。最も一致性の高いマグネリ相セラミックは還元された粉末から製造され、その後焼成され、このようにして、不均一気体反応中に起こる拡散プロセスによって生じるマグネリ相の玉葱の皮のような層の形成を防ぐ。

これらの技術の教示を採用すると、生成物がほとんど純粋なマグネリ相物質を含むから、非常に少量の可溶性種しか含まない粒状物が形成されることが判明した。

このマグネリ相物質の腐食抵抗の例は以下の実験から理解できるだろう。

実施例３　－　弗化物中のチタン金属に対する安定性

実施例２に記載したサンプルＡ及び同じ大きさのチタン金属電極（４cm×２cm）を1000ppmの弗化物イオンを含む10%硫酸に浸漬し、150時間後と3500時間後に試験片の重量損失を測定した。この実験を4000ppmの弗化物と硝酸弗化物混合物中で繰り返した。

サンプル	電解質	150時間後の重量損失	3500時間後の重量損失
チタン	1000ppmF	22%	100%
マグネリ酸化物A		0.017%	0.29%
チタン	4000ppmF	52%	100%
マグネリ酸化物		0.66%	2.4%
チタン	$HF/HNO_2/H_2O$ 160,000単位	100%	
マグネリ酸化物		0.56%	12.7%

これらのデータから、マグネリ相酸化物が、チタン金属よりも、弗化水素酸及び硝酸からの攻撃に対してずっと抵抗性があることが分かる。一般に、チタン金属は、表面に形成する二酸化チタン被膜によって鉱酸による腐食及び攻撃から保護される。この被膜は約50オングストロームの厚さであると考えられ、これは電子の酸化物層の通り抜けを可能にして導電させるの十分であり、酸化物被膜が厚くなり酸化物被膜の高い抵抗によってチタン電極が不動化する前はアノードとして幾分限られた利用性を有する。この二酸化チタン被膜は非常に稀薄な弗化水素酸中で可溶性である。金属を被覆する二酸化チタンの結晶形態はアナターゼのようであり、水和されている。

二酸化チタンがセラミック及びセラミック粉末の表面に存在すると仮定することができるが、マグネリ相物質はある程度まで攻撃されない。本発明に不利益とならずに、マグネリ相物質そのものが弗化物に対して抵抗性があるか、又は二酸化チタン保護被膜の性質がチタン金属の場合と異なるという説明が可能である。マグネリ相物質における外側層としての二酸化チタンの格子の歪みは、剪断平面とルチル構造の保持によって適合される。このセラミック製造プロセスは、二酸化チタン被膜が水和されず、従って、下にあるマグネリ相と非常にしっかりと結び付くことも保証する。さらに、存在する二酸化チタンが耐火性形態、従って、耐酸性形態であり、ルチル型二酸化チタンであることはほぼ確実である。酸化物と金属表面との間にはそのようなメカニズムは存在しない。結晶構造及び金属と酸化物に対する原子結合長が非常に異なっている。被膜は張力によってばらばらになるだろう。マグネリ相酸化物の優れた性能は、八面体の層の相互作用と非常に強い腐食抵抗性構造を作るこれらの歪みの適合に関係する。溶解が生じるのは局所的な結晶の混乱に関係するが、これは本発明の教示を採用することによって最小化できる。

従って、マグネリ相範囲の外側の酸化物、特に、Ti_4O_7、即ち、$TiO_{1.75}$よりも酸素の少ない酸化物は、粒状物中において特に有害である。

本発明の製造プロセスは、制御された大気炉又は流動床反応器中において、カーボンブラック、一酸化炭素、水素、及び水素含有気体のような種々の還元剤を使用する、1200～1300℃の比較的高温の還元プロセスを使用する。還元の程度は、マグネリ相の形成を最適化するために、約４％の重量損失を与えるように、温度、還元剤濃度、粒度、及び時間の組み合わせを選択することによって調整される。第２の後還元プロセスは、冷却とセラミックへの酸素の導入の前に、反応器中の雰囲気を１～５％の水素を伴うアルゴンに変え、約1200℃で２～４時間保持する。窒素は表面を窒化チタンで覆うので許容できず、450℃より高い温度での酸素の存在はマグネリ相をチタニアまで酸化する。

マグネリ相酸化物の粒状物及び固体セラミック形態でさえこのような後還元プロセスによってアニーリングでき、このプロセスは酸素を格子内部で移行させ、塊中の結晶種の数を

均一化又は減少させる。このプロセスは表面で露出した剪断平面の存在を減少させるかもしれない。

実施例４　－　粒状物の電極としての使用

Ｘ線回折により本質的にTi_6O_{11}である導電性粒状物の２ｇのサンプルを水と混合し、約２㎜の厚さのポリエステルフェルトの上に注ぐことによって、フェルト中にこの粉末を含浸させたが、このフェルトは実験用ブフナーフィルター中でフィルター媒体として使用されていた。このフェルトを粉末で含浸させた。５cmのフェルトの円盤に約0.3ｇが付着した。

このフェルトをワッツ（watts）ニッケルメッキ溶液を含む電気化学的電池に移した。このフェルトはニッケル製のアノードとステンレス鋼のカソードとの間に取り付けた。２アンペアの電流を２時間通した。このフェルトを電解質から取り出して、アノードに面している側にニッケルがメッキされていることを発見したが、これは粒状物が電解質の存在下に双極子として電気化学的に活性であったことを示している。

従って、マグネリ相の構造及び内部の剪断平面を通る導電モードによって粉末は乾燥状態では導電性が低くても、電解質に浸漬されたとき電子は剪断平面に達するのにわずか４～５のチタニアの八面体を通り抜けることしか要求されず、これは上述のチタン金属の薄い酸化物層の50オングストロームの距離よりも短い。

これまで本発明の特定の実施態様のみを本明細書中で詳細に説明してきたが、これらの基本的態様の多くの変種も有用であることを当業者は理解するだろう。具体的に開示したこれらの実施態様に加えて、本発明の基本的要素を含む変種も添付の請求の範囲によって保護されるものである。

粒状マグネリ相物質は、バッテリー及びその他の電気化学的装置のプラスチック電極用の導電性助剤として使用できる。そのような電極は、弗化物イオンに対する抵抗性、低酸素過電圧を有し、及びプラスチック充填剤によって、丈夫であり、大型の電解採取（electrowinning）電極に容易に加工できる。

マグネリ相充填物に基づく腐食抵抗導電性プラスチックは、カソード保護、金属の回収及び流出処理、燃料電池及びエネルギー貯蔵装置、並びに水の消毒のような電気化学エンジニアリングにおいて多くの用途を有する。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		FI		
H01M 4/86	***(2006.01)***	H01M	4/86	
		H01M	4/86	B

合議体
審判長　板橋　一隆
審判官　増田　亮子
審判官　宮澤　尚之

(56)参考文献　特開平５－１９３９４３（ＪＰ，Ａ）
特開平２－５０１９２０（ＪＰ，Ａ）
特開昭５７－０７９１８９（ＪＰ，Ａ）
特開平２－１９７５９０（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C04B35/46
C01G23/00-23/08