

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2010年5月27日(27.05.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/058729 A1

- (51) 国際特許分類:
C01G 23/04 (2006.01) H01M 4/48 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/069247
- (22) 国際出願日: 2009年11月12日(12.11.2009)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2008-296628 2008年11月20日(20.11.2008) JP
特願 2009-242253 2009年10月21日(21.10.2009) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 独立行政法人産業技術総合研究所(NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 秋本 順二(AKIMOTO Junji) [JP/JP]; 〒3058565 茨城県つくば市東1-1-1 中央第5 独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 片岡 邦光(KATAOKA kunimitsu) [JP/JP]; 〒3058565 茨城県つくば市東1-1-1 中央第5 独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 河島 明美(KAWASHIMA Akemi) [JP/JP]; 〒3058565 茨城県

つくば市東1-1-1 中央第5 独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 早川 博(HAYAKAWA Hiroshi) [JP/JP]; 〒3058565 茨城県つくば市東1-1-1 中央第5 独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP).

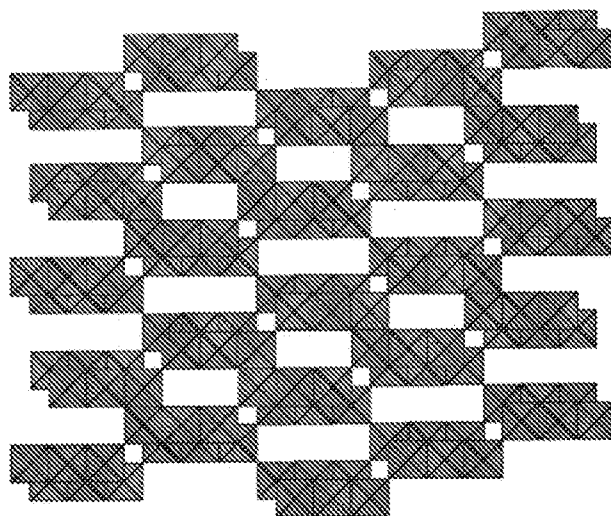
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: TITANIUM OXIDE AND PROCESS FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: チタン酸化物及びその製造方法

[図1]



(57) Abstract: A titanium oxide is important as a material for a lithium secondary battery that can exhibit excellent electrical charge-discharge cycle properties for a long period and is expected to have a high capacity. Disclosed is a process for producing a high-quality single phase of a titanium oxide in a simple manner. Also disclosed is a titanium oxide. Specifically disclosed is a process for producing a titanium oxide, which is characterized by utilizing $H_2Ti_6O_{13}$ as a starting raw material and comprising a step of heating $H_2Ti_6O_{13}$, wherein $H_2Ti_6O_{13}$ is produced by synthesizing $Li_2Ti_6O_{13}$ through a process of carrying out the ion exchange of a sodium titanium oxide $NaTi_6O_{13}$ and subsequently subjecting $Li_2Ti_6O_{13}$ to a proton exchange treatment to thereby produce $H_2Ti_6O_{13}$.

(57) 要約: 長期にわたる充放電サイクルに優れ、高容量が期待できるリチウム二次電池電極材料として重要なチタン酸化物に

ついて、良質な単一相の製造が容易な製造方法及びチタン酸化物を提供する。ナトリウムチタン酸化物 $NaTi_6O_{13}$ をイオン交換する工程によって合成された $Li_2Ti_6O_{13}$ を、さらにプロトン交換することによって作製された $H_2Ti_6O_{13}$ を出発原料として、熱処理する工程を含むことを特徴とする、チタン酸化物の製造方法により解決される。

WO 2010/058729 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：チタン酸化物及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、チタン酸化物及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 現在我が国においては、携帯電話、ノートパソコンなどの携帯型電子機器に搭載されている二次電池のほとんどは、リチウム二次電池である。また、リチウム二次電池は、今後ハイブリッドカー、電力負荷平準化システムなどの大型電池としても実用化されるものと予測されており、その重要性はますます高まっている。

[0003] このリチウム二次電池は、いずれもリチウムを可逆的に吸蔵・放出することが可能な材料を含有する正極及び負極、さらに非水系電解液を含むセパレータ又は固体電解質を主要構成要素とする。

[0004] これらの構成要素のうち、電極用の活物質として検討されているのは、リチウムコバルト酸化物 (LiCoO_2)、リチウムマンガン酸化物 (LiMn_2O_4)、リチウムチタン酸化物 ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) などの酸化物系、金属リチウム、リチウム合金、スズ合金などの金属系、及び黒鉛、MCMB (メソカーボンマイクロビーズ) などの炭素系材料が挙げられる。

[0005] これらの材料について、それぞれの活物質中のリチウム含有量における、化学ポテンシャルの差によって、電池の電圧が決定されるが、特に組み合わせによって、大きな電位差を形成できることが、エネルギー密度に優れるリチウム二次電池の特徴である。

[0006] 特に、リチウムコバルト酸化物 LiCoO_2 活物質と炭素材料を電極とした組み合わせにおいて、4 V 近い電圧が可能となり、また充放電容量 (電極から脱離・挿入可能なリチウム量) も大きく、さらに安全性も高いことから、この電極材料の組み合わせが、現行のリチウム二次電池において広く採用されている。

- [0007] 一方、スピネル型のリチウムマンガン酸化物 (LiMn_2O_4) 活物質とスピネル型のリチウムチタン酸化物 ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) 活物質を含む電極の組み合わせにより、リチウムの吸蔵・脱離反応がスムーズに行われやすく、また反応に伴う結晶格子体積の変化がより少ないことから、長期にわたる充放電サイクルに優れたリチウム二次電池が可能となることが明らかとなっており、実用されている。
- [0008] 今後、リチウム二次電池やキャパシタ等の化学電池は、自動車用電源や大容量のバックアップ電源、緊急用電源など、大型で長寿命のものが必要となることが予測されることから、前項のような酸化物活物質の組み合わせで、さらに高性能（高容量）な電極活物質が必要とされていた。
- [0009] このうち、チタン酸化物系活物質は、対極にリチウム金属を使用した場合、約 1～2 V 程度の電圧であることから、負極用の材料として、様々な結晶構造を有する材料が、電極活物質としての可能性について検討されている。
- [0010] 中でも、スピネル型リチウムチタン酸化物と同等のスムーズなリチウムの吸蔵・脱離反応が可能で、スピネル型より高容量が可能であるナトリウムブロンズ型の結晶構造を有する二酸化チタン（本明細書では、「ナトリウムブロンズ型の結晶構造を有する二酸化チタン」を「 $\text{TiO}_2(\text{B})$ 」と略称する）活物質が、電極材料として注目されている。（非特許文献 1 参照）
- [0011] このうち、 $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ を出発原料とする $\text{TiO}_2(\text{B})$ の製造方法が明らかにされ、空气中 400°C 以上の加熱によって、 $\text{TiO}_2(\text{B})$ が主成分として合成可能なことが明らかとなっている。（特許文献 1 参照）
- [0012] しかしながら、 $\text{TiO}_2(\text{B})$ を電極として用いた場合には、初期サイクルの不可逆容量が大きく、高容量系のリチウム二次電池における負極材料としての使用には、問題があった。
- [0013] 一方、 $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ を出発原料とする製造工程で、より低温側の 150°C から 280°C の熱処理で $\text{H}_2\text{Ti}_{12}\text{O}_{25}$ が存在することが明らかとなっている。（特許文献 2）
- [0014] この $\text{H}_2\text{Ti}_{12}\text{O}_{25}$ を電極として用いた場合には、初期サイクルにおける不

可逆容量も小さく、また、 200mAh/g を超える高容量が可能であることから、高容量系の酸化物負極材料として期待されている。

[0015] しかしながら、上記 $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ を出発原料とする製造方法では、 150°C から 500°C までの熱処理によって複数の準安定相が存在することから、 $\text{H}_2\text{Ti}_{12}\text{O}_{25}$ 、 $\text{TiO}_2(\text{B})$ の製造のためには精密な温度制御が必要となり、工業的な製造工程とするためには問題であった。（特許文献2、非特許文献2参照）

[0016] これらのチタン酸化物の結晶構造は、類似したトンネル構造を有することが知られており、このうち、 $\text{H}_2\text{Ti}_{12}\text{O}_{25}$ は、 $\text{Na}_2\text{Ti}_{12}\text{O}_{25}$ 型トンネル構造を有し、図1に示すように、 TiO_6 八面体が連結することにより構築された骨格構造によって、サイズの異なる2種類のトンネル空間を有する結晶構造であることを特徴とする。（特許文献2参照）

[0017] また、 $\text{TiO}_2(\text{B})$ は、図2に示すように、 TiO_6 八面体が連結することにより構築された骨格構造によって、1種類の小さなトンネル空間を有する結晶構造であることを特徴としている。（非特許文献1参照）

[0018] 両者の結晶構造は、非常に類似しており、 $\text{H}_2\text{Ti}_{12}\text{O}_{25}$ の部分構造は、 $\text{TiO}_2(\text{B})$ の結晶構造と一致していることから、両者の中間的な結晶構造を有する図3に示すようなインターグロース相の存在が、結晶学的な観点から予測された。

[0019] ここでいう、インターグロース相とは、X線回折図形において、 $\text{H}_2\text{Ti}_{12}\text{O}_{25}$ 及び $\text{TiO}_2(\text{B})$ のどちらとも類似したパターンを与えるものの、回折ピーク位置がどちらとも合致せず、両者の中間的な結晶構造を平均構造として有する場合をいい、単純な混合物ではない。インターグロース相の実例として、例えば、二酸化チタンにおいて報告されている。（非特許文献3参照）

[0020] しかしながら、上記、 $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ を出発原料とする公知の製造方法では、インターグロース相の存在は確認できず、また、インターグロース相の存在を示す根拠となるようなX線回折図形は公知ではなかった。

先行技術文献

特許文献

[0021] 特許文献1：特開2008-117625号公報

特許文献2：特開2008-255000号公報

非特許文献

[0022] 非特許文献1：L. Brohan, R. Marchand, Solid State Ionics, 9-10, 419-424 (1983)

非特許文献2：T. P. Feist, P. K. Davies, Journal of Solid State Chemistry, 101, 275-295 (1992)

非特許文献3：Y. Takahashi, N. Kijima, J. Akimoto, Chemistry of Materials, 18, 748-752 (2006)

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0023] 本発明は、上記のような現状の課題を解決し、長期にわたる充放電サイクルに優れ、高容量が期待できるリチウム二次電池電極材料として重要なチタン酸化物について、良質な単一相の製造が容易な製造方法及びチタン酸化物を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0024] 本発明者は鋭意検討した結果、 $\text{H}_2\text{Ti}_{12}\text{O}_{25}$ 、 TiO_2 (B)、及び両者のインターグロース相の製造方法として、 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ を出発原料として、はじめにナトリウムをリチウムに交換したリチウム交換体 $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ を作製し、更にそのリチウムをプロトンと交換するプロトン交換体 $\text{H}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ を出発原料として、250℃から600℃までの温度条件で熱処理する工程によって、それぞれの単一相が作製可能であることが確認できたことで、本発明は完成するに至った。

[0025] すなわち、本発明は、下記に示すチタン酸化物 $\text{H}_2\text{Ti}_{12}\text{O}_{25}$ 、 TiO_2 （B）、及び両者のインターグロース相及びその製造方法を提供する。

（１）ナトリウムチタン酸化物 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ をイオン交換する工程によって合成された $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ を、さらにプロトン交換することによって作製された $\text{H}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ を出発原料として、熱処理する工程を含むことを特徴とする、チタン酸化物の製造方法。

（２）上記ナトリウムチタン酸化物 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ をイオン交換する工程は、リチウム溶融塩を用いるリチウムイオン交換反応を適用することを特徴とする（１）に記載のチタン酸化物の製造方法。

（３）上記リチウム溶融塩を用いるリチウムイオン交換における熱処理温度は、 30°C から 500°C の範囲内にある（２）に記載のチタン酸化物の製造方法。

（４）上記プロトン交換する工程は、酸性水溶液を用いるプロトン交換反応を適用することを特徴とする（１）に記載のチタン酸化物の製造方法。

（５）上記酸性水溶液を用いるプロトン交換反応における熱処理温度は、 20°C から 100°C の範囲内にある（４）に記載のチタン酸化物の製造方法。

（６）上記 $\text{H}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ の熱処理温度は、 250°C ～ 600°C の範囲であることを特徴とする（１）に記載のチタン酸化物の製造方法。

（７）結晶構造が $\text{Na}_2\text{Ti}_{12}\text{O}_{25}$ 型トンネル構造であることを特徴とする、（１）に記載の製造方法により製造されたチタン酸化物。

（８）結晶構造がナトリウムブロンズ型構造であることを特徴とする、（１）に記載の製造方法により製造されたチタン酸化物。

（９）結晶構造が $\text{Na}_2\text{Ti}_{12}\text{O}_{25}$ 型トンネル構造とナトリウムブロンズ型構造のインターグロース構造であることを特徴とする、（１）に記載の製造方法により製造されたチタン酸化物。

発明の効果

[0026] 本発明によれば、新規チタン酸化物 $\text{H}_2\text{Ti}_{12}\text{O}_{25}$ 、 TiO_2 （B）、及び両者のインターグロース相が製造可能であり、これらの化合物を電極材料の

活物質として使用することによって、優れた特性を有するリチウム二次電池が可能となる。

図面の簡単な説明

[0027] [図1]本発明の製造方法によって作製されるチタン酸化物 $\text{H}_2\text{Ti}_{12}\text{O}_{25}$ が有する結晶構造を示す模式図である。

[図2]本発明の製造方法によって作製されるチタン酸化物 TiO_2 (B) が有する結晶構造を示す模式図である。

[図3]本発明の製造方法によって作製されるインターグロース構造を有するチタン酸化物の結晶構造を示す模式図である。

[図4]実施例1で得られた本発明の製造方法による $\text{H}_2\text{Ti}_{12}\text{O}_{25}$ (試料A) のX線粉末回折図形である。

[図5]実施例1で得られた本発明の製造方法による $\text{H}_2\text{Ti}_{12}\text{O}_{25}$ (試料B) のX線粉末回折図形である。

[図6]リチウム二次電池の1例を示す模式図である。

[図7]実施例1で得られた本発明の製造方法による $\text{H}_2\text{Ti}_{12}\text{O}_{25}$ (試料A) を活物質として作製した電極を用いた電池のリチウム挿入・脱離反応に伴う電圧変化を示す図である。

[図8]実施例2で得られた本発明の製造方法によるインターグロース相 (試料C) のX線粉末回折図形である。

[図9]実施例2で得られた本発明の製造方法によるインターグロース相 (試料D) のX線粉末回折図形である。

[図10]実施例1、2、及び3で得られた本発明の製造方法により作製されたチタン酸化物のX線粉末回折パターンの違いを示す図である。

[図11]実施例2で得られた本発明の製造方法によるインターグロース相 (試料C) を活物質として作製した電極を用いた電池のリチウム挿入・脱離反応に伴う電圧変化を示す図である。

[図12]実施例3で得られた本発明の製造方法による TiO_2 (B) (試料E) のX線粉末回折図形である。

[図13]実施例1で合成された $\text{H}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 多結晶体の粉碎物について、 30°C から 650°C までの温度範囲についての、X線回折データである。

[図14]比較例1で得られた $\text{H}_2\text{Ti}_{12}\text{O}_{25}$ （試料F）のX線粉末回折図形である。

[図15]比較例1で得られた $\text{H}_2\text{Ti}_{12}\text{O}_{25}$ （試料F）を活物質として作製した電極を用いた電池のリチウム挿入・脱離反応に伴う電圧変化を示す図である。

[図16]比較例1で得られた $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 多結晶体の粉碎物について、 30°C から 440°C までの温度範囲についての、X線回折データである。

発明を実施するための形態

[0028] 本発明の製造方法は、リチウム電池電極活物質として使用できるチタン酸化物 $\text{H}_2\text{Ti}_{12}\text{O}_{25}$ 、 TiO_2 （B）、及び両者のインターグロース相のいずれも単一相が作製可能な製造工程であり、ナトリウムチタン酸化物 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ をイオン交換する工程によって合成された $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ を、さらにプロトン交換した $\text{H}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ を出発原料として、熱処理する工程によることを特徴とする方法である。

また、本発明の製造工程のうち、イオン交換の方法として、リチウム熔融塩を用いるリチウムイオン交換反応を適用することを特徴とする方法である。

さらに、本発明の製造工程のうち、プロトン交換の方法として、酸性水溶液を用いるプロトン交換反応を適用することを特徴とする方法である。

さらに、本発明の製造工程のうち、 $\text{H}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ の熱処理温度が、 250°C から 600°C の範囲であることを特徴とする方法である。

[0029] 本発明に係わる製造方法をさらに詳しく説明する。

[0030] ($\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ の製造方法)

本発明のうち、出発原料である $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 多結晶体は、原料として、ナトリウム化合物の少なくとも1種、及びチタン化合物の少なくとも1種を、 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ の化学組成となるように秤量・混合し、空气中などの酸素が

スが存在する雰囲気中で加熱することによって、製造することができる。

[0031] ナトリウム原料としては、ナトリウム（金属ナトリウム）及びナトリウム化合物の少なくとも１種を用いる。ナトリウム化合物としては、ナトリウムを含有するものであれば特に制限されず、例えば Na_2O 、 Na_2O_2 等の酸化物、 Na_2CO_3 、 NaNO_3 等の塩類、 NaOH などの水酸化物等が挙げられる。これらの中でも、特に Na_2CO_3 等が好ましい。

[0032] チタン原料としては、チタン（金属チタン）及びチタン化合物の少なくとも１種を用いる。チタン化合物としては、チタンを含有するものであれば特に制限されず、例えば TiO 、 Ti_2O_3 、 TiO_2 等の酸化物、 TiCl_4 等の塩類等が挙げられる。これらの中でも、特に TiO_2 等が好ましい。

[0033] はじめに、これらを含む混合物を調整する。ナトリウム原料とチタン原料の混合割合は、 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ の化学組成となるように混合することが好ましい。また、加熱時にナトリウムは揮発しやすいので、ナトリウム量は上記化学式における２よりも若干過剰な仕込み量とした方がよく、好ましくは、 $2.0 \sim 2.1$ の範囲とすればよい。また、混合方法は、これらを均一に混合できる限り特に限定されず、例えばミキサー等の公知の混合機を用いて、湿式又は乾式で混合すればよい。

[0034] 次に、混合物を焼成する。焼成温度は、原料によって適宜設定することができるが、通常は、 $600^\circ\text{C} \sim 1200^\circ\text{C}$ 程度、好ましくは 700°C から 1050°C とすればよい。また、焼成雰囲気も特に限定されず、通常は酸化性雰囲気又は大気中で実施すればよい。焼成時間は、焼成温度等に応じて適宜変更することができる。冷却方法も特に限定されないが、通常は自然放冷（炉内放冷）又は徐冷とすればよい。

[0035] 焼成後は、必要に応じて焼成物を公知の方法で粉砕し、さらに上記の焼成工程を実施してもよい。すなわち、本発明方法では、上記混合物の焼成、冷却及び粉砕を２回以上繰り返して実施することが好ましい。なお、粉砕の程度は、焼成温度などに応じて適宜調節すればよい。

[0036] （リチウム交換体 $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ の製造方法）

次いで、上記により得られた $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ を出発原料として、リチウム化合物を含む溶融塩中でリチウムイオン交換反応を適用することにより、出発原料化合物中のナトリウムのほぼすべてがリチウムと交換したリチウムイオン交換体活物質 $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ が得られる。

[0037] この場合、リチウム化合物を含む溶融塩中において、粉碎された $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ を分散させながら、イオン交換処理を施すことが好適である。溶融塩としては、硝酸リチウム、塩化リチウム、臭化リチウム、ヨウ化リチウム等の比較的低温で溶融する塩類のうちで、いずれか1種以上を含む溶融塩を用いることができる。好ましい方法としては、あらかじめリチウム塩を溶融させ、そこに $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 粉末を投入するとよい。混合比は、通常、 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ の重量に対するリチウム塩全体の重量の割合として、3～100、好ましくは10～30である。

[0038] イオン交換処理の温度は、30℃～500℃、好ましくは200℃～400℃の範囲である。処理時間は、通常2～72時間、好ましくは5～50時間である。

[0039] さらに、リチウムイオン交換処理の方法として、リチウム化合物を融解した有機溶剤又は水溶液中で処理する方法も適する。この場合、リチウム化合物を一定濃度溶解させた有機溶剤又は水中に、粉碎された $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 原料を投入し、その有機溶剤又は水の沸点以下の温度で処理する。溶媒の蒸発を避けるために、溶媒を還流させながら、イオン交換することが好ましい。処理温度は通常30℃～300℃、好ましくは50℃～180℃で処理する。また、処理時間は特に制限されないが、通常は5～50時間、好ましくは10～20時間である。

[0040] 本発明に用いられるリチウム化合物としては、水酸化物、炭酸塩、酢酸塩、硝酸塩、シュウ酸塩、ハロゲン化物、ブチルリチウム等が好ましく、これらを単独又は必要に応じて2種類以上を組み合わせ用いる。また、本発明に用いられる有機溶剤としては、ヘキサノール、エトキシエタノール等の高級アルコール類、ジエチルグルコールモノエチルエーテル等のエーテル類、

もしくは沸点が 140°C 以上の有機溶剤が、作業性が良好である点で好ましい。これらを単独又は必要に応じて2種類以上組み合わせて用いる。

[0041] 有機溶剤又は水溶液中におけるリチウム化合物の濃度は、通常3～10モル%、好ましくは5～8モル%である。また、有機溶剤又は水溶液中での $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 原料の分散濃度は、特に制限されないが、操作性及び経済性の観点から1～20重量%程度が好ましい。

[0042] イオン交換処理の後、得られた生成物をエタノール等で洗浄後、乾燥させることによって、目的とする化学式 $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ で表されるリチウムイオン交換体を得られる。洗浄方法、乾燥方法については、特に限定されず、通常の方法が用いられる他、デシケータ内等における自然乾燥でもよい。

[0043] このようにして得られた $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ は、その交換処理の条件を変化させることによって、出発原料に由来して残存するナトリウム量を、有意な量を残す化学組成から、湿式法による化学分析の検出限界以下の化学組成にまで制御することが可能である。

[0044] (プロトン交換体 $\text{H}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ の製造方法)

次いで、上記により得られた $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ を出発原料として、酸性水溶液中でプロトン交換反応を適用することにより、出発原料化合物中のリチウムのほぼすべてが水素と交換したプロトン交換体 $\text{H}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ が得られる。

[0045] この場合、粉碎された $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ を、酸性溶液中に分散させ、一定時間保持した後、乾燥することが好適である。使用する酸としては、任意の濃度の塩酸、硫酸、硝酸等のうちで、いずれか1種以上を含む水溶液が適する。このうち、濃度0.1～1.0Nの希塩酸の使用が好ましい。処理時間としては、10時間～10日間、好ましくは、1日～7日間である。また、処理時間を短縮するために、適宜溶液を新しいものと交換することが好ましい。さらに、交換反応を進行しやすくするために、処理温度を室温よりも高く、 30°C から 100°C とすることが好ましい。乾燥は、公知の乾燥方法が適用可能であるが、真空乾燥などがより好ましい。

[0046] このようにして得られた $\text{H}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ は、その交換処理の条件を最適化す

ることにより、出発原料に由来して残存するナトリウム量及びリチウム量を、湿式法による化学分析の検出限界以下にまで低減することが可能である。

[0047] (チタン酸化物 $\text{H}_2\text{Ti}_{12}\text{O}_{25}$ の製造方法)

上記により得られた $\text{H}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 多結晶体を出発原料として、空气中で熱処理することによって、 H_2O の熱分解を伴って、目的とするチタン酸化物 $\text{H}_2\text{Ti}_{12}\text{O}_{25}$ が得られる。

[0048] この場合、熱処理の温度は、 $250^\circ\text{C}\sim 360^\circ\text{C}$ 、好ましくは $260^\circ\text{C}\sim 330^\circ\text{C}$ の範囲である。処理時間は、通常 $0.5\sim 100$ 時間、好ましくは $1\sim 30$ 時間であり、処理温度が高い程、処理時間を短くすることができる。

[0049] ($\text{H}_2\text{Ti}_{12}\text{O}_{25}$ と TiO_2 (B) のインターグロース相の製造方法)

上記により得られた $\text{H}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 多結晶体を出発原料として、空气中で熱処理することによって、 H_2O の熱分解を伴って、目的とするインターグロース相が得られる。

[0050] この場合、熱処理の温度は、 $280^\circ\text{C}\sim 500^\circ\text{C}$ 、好ましくは $290^\circ\text{C}\sim 460^\circ\text{C}$ の範囲である。処理時間は、通常 $0.5\sim 100$ 時間、好ましくは $1\sim 30$ 時間であり、処理温度が高い程、処理時間を短くすることができる。

[0051] (チタン酸化物 TiO_2 (B) の製造方法)

上記により得られた $\text{H}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 多結晶体を出発原料として、空气中で熱処理することによって、 H_2O の熱分解を伴って、目的とする TiO_2 (B) が得られる。

[0052] この場合、熱処理の温度は、 $400^\circ\text{C}\sim 600^\circ\text{C}$ 、好ましくは $450^\circ\text{C}\sim 550^\circ\text{C}$ の範囲である。処理時間は、通常 $0.1\sim 100$ 時間、好ましくは $0.3\sim 30$ 時間であり、処理温度が高い程、処理時間を短くすることができる。

実施例

[0053] 以下に、実施例を示し、本発明の特徴とするところをより一層明確にする

。本発明は、これら実施例に限定されるものではない。

[0054] [実施例 1]

($\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ の製造方法)

純度 99% 以上の炭酸ナトリウム (Na_2CO_3) 粉末と純度 99.99% 以上の二酸化チタン (TiO_2) 粉末をモル比で $\text{Na} : \text{Ti} = 2.02 : 6$ となるように秤量した。これらを乳鉢中で混合したのち、JIS 規格白金製るつぼに充填し、電気炉を用いて、空气中、高温条件下で加熱した。焼成温度は、 800°C で、焼成時間は 20 時間とした。その後、電気炉中で自然放冷した後、再度、乳鉢中で粉碎・混合を行い、 800°C で 20 時間再焼成を行い、出発原料である $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 多結晶を得た。

[0055] 得られた試料について、ICP 発光分析法により、化学組成を分析したところ、 $\text{Na} : \text{Ti} = 2.0 : 6$ (各元素の分析誤差: 0.04 以内) となり、 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ の化学式で妥当であった。さらに、X 線粉末回折装置により、良好な結晶性を有する、単斜晶系、空間群 $C2/m$ の結晶構造の単一相であることが明らかとなった。また、各指数とその面間隔を用いて、最小二乗法により格子定数を求めたところ、以下の値となり、公知の $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ の値と良く一致していた。

$a = 1.5072 \text{ nm}$ (誤差: 0.0005 nm 以内)

$b = 0.3738 \text{ nm}$ (誤差: 0.0001 nm 以内)

$c = 0.9154 \text{ nm}$ (誤差: 0.0003 nm 以内)

$\beta = 99.00^\circ$ (誤差: 0.02° 以内)

[0056] このようにして得られた $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 多結晶の粒子形状を走査型電子顕微鏡 (SEM) により調べたところ、多結晶は、約 1 ミクロン角の等方的な形状を有する一次粒子から構成されていることが明らかとなった。

[0057] (イオン交換体 $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ の製造方法)

上記で合成された $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 多結晶の粉碎物を出発原料として、純度 99% 以上の無水硝酸リチウム (LiNO_3) 粉末と、重量比で $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13} : \text{LiNO}_3 = 1 : 20$ となるように秤量した。これらを乳鉢中で混合し

たのち、アルミナ製るつぼに充填し、電気炉を用いて、空气中、 380°C で10時間保持することによって、リチウムイオン交換処理を行った。その後、純水、及びエタノールでよく洗浄し、自然乾燥することによって、 $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ を得た。

[0058] 得られた試料について、ICP発光分析法により、化学組成を分析したところ、 $\text{Na}:\text{Li}:\text{Ti}=0.03:1.97:6$ （各元素の分析誤差：0.04以内）であり、残留するナトリウム量は、分析誤差以下であり、ほぼナトリウムが含有しない組成を有することが明らかとなった。さらに、X線粉末回折装置により、良好な結晶性を有する、単斜晶系、空間群 $\text{C}2/m$ の $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 型のトンネル構造を有する $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ の単一相であることが明らかとなった。また、各指数とその面間隔を用いて、最小二乗法により格子定数を求めたところ、以下の値となり、公知の $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ の値と良く一致していた。

$a=1.5334\text{ nm}$ （誤差：0.0003 nm以内）

$b=0.3751\text{ nm}$ （誤差：0.0001 nm以内）

$c=0.9148\text{ nm}$ （誤差：0.0002 nm以内）

$\beta=99.44^{\circ}$ （誤差： 0.01° 以内）

[0059] このようにして得られた $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ の粒子形状を走査型電子顕微鏡（SEM）により調べたところ、多結晶体は、出発原料である $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ の形状が保持され、約1ミクロン角の等方的な形状を有する一次粒子から構成されていることが明らかとなった。

[0060] （プロトン交換体 $\text{H}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ の製造方法）

上記で合成された $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ の粉碎物を出発原料として、0.5Nの塩酸溶液に浸漬し、 70°C 条件下で5日間保持して、プロトン交換処理を行った。交換処理速度を速めるために、12時間毎に溶液を交換して行った。その後、水洗し、空气中 70°C で24時間乾燥を行い、目的物であるプロトン交換体 $\text{H}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ を得た。

[0061] 得られた試料について、ICP発光分析法により、化学組成を分析したと

ころ、 $\text{Na} : \text{Li} : \text{Ti} = 0.03 : 0.08 : 6$ （各元素の分析誤差：0.04以内）であり、有意の量の残留するリチウムが確認されたものの、ナトリウムとリチウムの残分をプロトンと仮定すると、 $\text{H}_{1.89}\text{Li}_{0.08}\text{Na}_{0.03}\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ なる化学組成であり、ほぼ $\text{H}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ に近い組成で合成することが明らかとなった。さらに、X線粉末回折装置により、良好な結晶性を有する、単斜晶系、空間群 $\text{C}2/m$ の $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 型のトンネル構造を有する $\text{H}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ の単一相であることが明らかとなった。また、各指数とその面間隔を用いて、最小二乗法により格子定数を求めたところ、以下の値となり、公知の $\text{H}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ の値と良く一致していた。

$a = 1.4680 \text{ nm}$ （誤差：0.0003 nm以内）

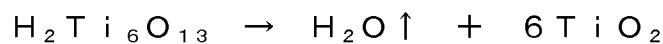
$b = 0.3746 \text{ nm}$ （誤差：0.0001 nm以内）

$c = 0.9261 \text{ nm}$ （誤差：0.0001 nm以内）

$\beta = 96.97^\circ$ （誤差：0.02°以内）

[0062] このようにして得られた $\text{H}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 多結晶体の粒子形状を走査型電子顕微鏡（SEM）により調べたところ、多結晶体は、出発原料である $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ やそのリチウムイオン交換体 $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ の形状が保持され、約1ミクロン角の等方的な形状を有する一次粒子から構成されていることが明らかとなった。

[0063] また、化学組成の妥当性について、熱分析（TGA）の結果、600℃までの加熱により、3.7 wt %の重量減少が確認された。このことは、以下の分解反応（計算値3.6 wt %）で説明され、 $\text{H}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ の化学組成で妥当であることが確認された。

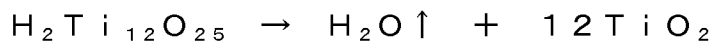


[0064] （チタン酸化物 $\text{H}_2\text{Ti}_{12}\text{O}_{25}$ の製造）

次に、得られた出発原料である $\text{H}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 多結晶体を、アルミナるつぼに充填したのち、空气中260℃32時間（試料A）、または空气中300℃7時間（試料B）にて熱処理することによって、目的とする $\text{H}_2\text{Ti}_{12}\text{O}_{25}$ を得た。

[0065] 得られた試料について、X線粉末回折装置により、X線回折データを測定したところ、過去の報告になるような $\text{H}_2\text{Ti}_{12}\text{O}_{25}$ に特徴的な回折図形を示すことが明らかとなった。各合成条件の粉末X線回折図形を図4及び図5に示す。

[0066] また、化学組成の妥当性について、熱分析(TGA)の結果、600℃までの加熱により、各試料ともに1.7wt%の重量減少が確認された。このことは、以下の分解反応(計算値1.8wt%)で説明され、 $\text{H}_2\text{Ti}_{12}\text{O}_{25}$ の化学組成で妥当であることが確認された。



[0067] このようにして得られた $\text{H}_2\text{Ti}_{12}\text{O}_{25}$ の粒子形状を走査型電子顕微鏡(SEM)により調べたところ、出発原料である $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 、前駆体である $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 、及び $\text{H}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ の形状が保持され、約1ミクロン角の等方的な形状を有する一次粒子から構成されていることが明らかとなった。

[0068] (リチウム二次電池)

このようにして得られた $\text{H}_2\text{Ti}_{12}\text{O}_{25}$ (試料A)を活物質とし、導電剤としてアセチレンブラック、結着剤としてテトラフルオロエチレンを、重量比で10:5:1となるように配合し電極を作製し、対極にリチウム金属を用いて、6フッ化リン酸リチウムをエチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)との混合溶媒(体積比1:1)に溶解させた1M溶液を電解液とする、図6に示す構造のリチウム二次電池(コイン型セル)を作製し、その電気化学的リチウム挿入・脱離挙動を測定した。電池の作製は、公知のセルの構成・組み立て方法に従って行った。

[0069] 作製されたリチウム二次電池について、25℃の温度条件下で、電流密度10mA/g、3.0V-1.0Vのカットオフ電位で電気化学的リチウム挿入・脱離試験を行ったところ、1.6V付近に電圧平坦部を有し、可逆的なリチウム挿入・脱離が可能であることが判明した。リチウム挿入・脱離反応に伴う2サイクル目の電圧変化を図7に示す。活物質重量当たりの挿入・脱離容量は、それぞれ230mAh/g、224mAh/gであった。これ

らの初期特性は、過去の報告と比較すると、より高容量が得られており、より良質な単一相試料が合成できる、という本発明の製造方法の特徴が明確となった。

[0070] [実施例 2]

($\text{H}_2\text{Ti}_{12}\text{O}_{25}$ と TiO_2 (B) のインターグロース相の製造方法)

実施例 1 で合成された $\text{H}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 多結晶体の粉碎物を出発原料として、アルミナるつぼに充填したのち、空气中 300°C 20 時間 (試料名 C)、または空气中 450°C 1 時間 (試料名 D) にて熱処理することによって、目的とする $\text{H}_2\text{Ti}_{12}\text{O}_{25}$ と TiO_2 (B) のインターグロース相を得た。

[0071] 得られた試料について、X 線粉末回折装置により、X 線回折データを測定したところ、過去の報告されている $\text{H}_2\text{Ti}_{12}\text{O}_{25}$ 及び TiO_2 (B) の両者の X 線回折図形或いはその混合物では説明できず、明確な回折ピーク位置のシフトを観測した。このことから、本試料が混合物ではなく、両構造の中間的な結晶構造を有する、インターグロース構造を有していることが明らかとなった。インターグロース相の粉末 X 線回折図形を図 8 及び図 9 に示すと共に、その特徴的な回折ピークについて、 $\text{H}_2\text{Ti}_{12}\text{O}_{25}$ 、及び TiO_2 (B) の図形との比較を図 10 に示す。図中で、ピーク位置のシフトを矢印で示す。

[0072] (リチウム二次電池)

このようにして得られたインターグロース相 (試料 C) を活物質とし、実施例 1 と同様にして電極を作製し、実施例 1 と同様のリチウム二次電池を作製した。このリチウム二次電池について、実施例 1 と同条件で電気化学的リチウム挿入・脱離試験を行ったところ、 1.6 V 付近に電圧平坦部を有し、可逆的なリチウム挿入・脱離が可能であることが判明した。リチウム挿入・脱離反応に伴う 2 サイクル目の電圧変化を、図 11 に示す。活物質重量当たりの挿入・脱離容量は、 224 mAh/g 、 220 mAh/g であった。一方、放電曲線を詳しく見ると、図 11 中に矢印で示すように、挿入曲線、脱離曲線ともに約 1.7 V 付近にステップが存在することがわかる。このよう

な明瞭なステップは、実施例 1 における $\text{H}_2\text{Ti}_{12}\text{O}_{25}$ の放電曲線では見られないものであり、両相のリチウム挿入席の違い、すなわち、結晶構造の違いを示していることがわかる。また、インターグロース相の電池特性は、実施例 1 の $\text{H}_2\text{Ti}_{12}\text{O}_{25}$ の場合と比較すると、やや放電容量は小さいものの、不可逆性が小さく、高容量の電池材料としての特性を有しており、このような化合物の良質な試料が製造可能であることから、本発明の製造方法の特徴が明確となった。

[0073] [実施例 3]

(TiO_2 (B) の製造方法)

実施例 1 で合成された $\text{H}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 多結晶体の粉碎物を出発原料として、アルミナるつぼに充填したのち、空气中 500°C 、5 時間 (試料名 E) にて熱処理することによって、目的とする TiO_2 (B) を得た。

[0074] 得られた試料について、X 線粉末回折装置により、X 線回折データを測定したところ、過去の報告になるような TiO_2 (B) に特徴的な回折図形を示すことが明らかとなった。その粉末 X 線回折図形を図 12 に示す。

[0075] [実施例 4]

実施例 1 で合成された $\text{H}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 多結晶体の粉碎物について、高温粉末 X 線回折装置により、 30°C から 650°C までの温度範囲について、X 線回折データを測定した。その結果、 30°C から 260°C 付近までは、出発物質である $\text{H}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 相の単相であったものが、 300°C から 330°C 付近における $\text{H}_2\text{Ti}_{12}\text{O}_{25}$ 相の出現、および最終的に 650°C 付近で TiO_2 (B) 相に変化するまでの 330°C から 650°C までの構造変化がピークシフトを伴って連続的であることが明らかとなった。

特に、 2θ が 15° 付近、および 23° 付近のピークシフトが顕著であり、このことは、高温粉末 X 線回折測定の昇温条件 (毎分 5°C) においては、この温度範囲でインターグロース構造が形成されていることを、直接確認できた (図 13)。

[0076] [比較例 1]

($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ の製造方法)

純度99%以上の炭酸ナトリウム(Na_2CO_3)粉末と純度99.99%以上の二酸化チタン(TiO_2)粉末をモル比で $\text{Na}:\text{Ti}=2:3$ となるように秤量した。これらを乳鉢中で混合したのち、JIS規格白金製るつばに充填し、電気炉を用いて、空气中、高温条件下で加熱した。焼成温度は、800℃で、焼成時間は20時間とした。その後、電気炉中で自然放冷した後、再度、乳鉢中で粉砕・混合を行い、800℃で20時間再焼成を行い、出発原料である $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ を得た。

[0077] 得られた試料について、ICP発光分析法により、化学組成を分析したところ、 $\text{Na}:\text{Ti}=2.01:3.00$ （各元素の分析誤差：0.04以内）となり、 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ の化学式で妥当であった。さらに、X線粉末回折装置により、良好な結晶性を有する、単斜晶系、空間群 $P2_1/m$ の結晶構造の単一相であることが明らかとなった。また、各指数とその面間隔を用いて、最小二乗法により格子定数を求めたところ、以下の値となり、公知の $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ の値と良く一致していた。

$a=0.9131\text{ nm}$ （誤差：0.0001 nm以内）

$b=0.3804\text{ nm}$ （誤差：0.0001 nm以内）

$c=0.8569\text{ nm}$ （誤差：0.0001 nm以内）

$\beta=101.60^\circ$ （誤差：0.01°以内）

[0078] ($\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ の製造方法)

上記で合成された $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 多結晶体の粉砕物を出発原料として、0.5 Nの塩酸溶液に浸漬し、70℃の条件下で5日間保持して、プロトン交換処理を行った。交換処理速度を速めるために、12時間毎に溶液を交換して行った。その後、水洗し、空气中70℃で24時間乾燥を行い、プロトン交換体 $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ を得た。

[0079] 得られた試料について、ICP発光分析法により、化学組成を分析したところ、ナトリウムは検出されず、ほぼ完全にプロトン交換された $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ の化学式で妥当であった。さらに、X線粉末回折装置により、良好な結晶性

を有する、単斜晶系、空間群 $C2/m$ の結晶構造の $H_2Ti_3O_7$ の単一相であることが明らかとなった。また、各指数とその面間隔を用いて、最小二乗法により格子定数を求めたところ、以下の値となり、公知の $H_2Ti_3O_7$ の値と良く一致していた。

$a = 1.6510 \text{ nm}$ (誤差: 0.0001 nm 以内)

$b = 0.3861 \text{ nm}$ (誤差: 0.0001 nm 以内)

$c = 0.9466 \text{ nm}$ (誤差: 0.0001 nm 以内)

$\beta = 101.45^\circ$ (誤差: 0.01° 以内)

[0080] このようにして得られた $H_2Ti_3O_7$ の粒子形状を走査型電子顕微鏡 (SEM) により調べたところ、多結晶体は、出発原料である $Na_2Ti_3O_7$ の形状が保持され、約 1 ミクロン角の等方的な形状を有する一次粒子から構成されていることが明らかとなった。

[0081] 得られた $H_2Ti_3O_7$ を、空气中 260°C で 3.75 時間熱処理することによって、 $H_2Ti_{12}O_{25}$ (試料 F) を得た。

得られた試料について、X線粉末回折装置により、X線回折データを測定したところ、過去の報告になるような $H_2Ti_{12}O_{25}$ に特徴的な回折図形を示すことが明らかとなった。その粉末 X線回折図形を図 14 に示す。

[0082] (リチウム二次電池)

このようにして得られた $H_2Ti_{12}O_{25}$ (試料 F) を活物質とし、実施例 1 と同様にして電極を作製し、実施例 1 と同様のリチウム二次電池を作製した。このリチウム二次電池について、実施例 1 と同条件で電気化学的リチウム挿入・脱離試験を行ったところ、 1.6 V 付近に電圧平坦部を有し、可逆的なリチウム挿入・脱離が可能であることが判明した。リチウム挿入・脱離反応に伴う 2 サイクル目の電圧変化を、図 15 に示す。活物質重量当たりの挿入・脱離容量は、 212 mAh/g 、 206 mAh/g であり、実施例 1 と比べた場合、それぞれ 18 mAh/g 程度容量が小さいことが判明した。以上から、本発明の $H_2Ti_6O_{13}$ を出発原料とする製造方法の方が、高容量が得られることが明らかとなり、本発明の製造方法の利点が明確となった。

[0083] [比較例 2]

比較例 1 で得られた $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 多結晶体の粉碎物について、高温粉末 X 線回折装置により、 30°C から 440°C までの温度範囲について、X 線回折データを測定した。その結果、 30°C から 220°C 付近までは、出発物質である $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 相の単相であったものが、 220°C から 260°C 付近では、 $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 相と $\text{H}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 相が共存し、更に、 340°C 付近まで、 $\text{H}_2\text{Ti}_{12}\text{O}_{25}$ 相も合わせた 3 相が共存していることが明らかとなった（図 16）。したがって、実施例 4 と比べると、 $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ を出発原料とした $\text{H}_2\text{Ti}_{12}\text{O}_{25}$ の合成では、合成条件を非常に精密に制御する必要があり、合成しやすさ、と言う観点からも本発明の優位性が明らかである。

一方、温粉末 X 線回折測定の昇温条件（毎分 5°C ）においては、 440°C までの温度範囲では、インターグロース相の出現は、実施例 4 と比べて明確でなく、 $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ を出発原料とした製造方法では、インターグロース相の合成は困難であることが明らかである。

産業上の利用可能性

[0084] 本発明の $\text{H}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ を出発原料とするチタン酸化物の製造方法は、良質な単一相試料を得ることができる製造工程であり、チタン酸化物を活物質として含有する電極を用いたリチウム電池が、 $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ を出発原料とする製造方法により作製されたチタン酸化物よりも高容量が得られることから、リチウム二次電池負極材料酸化物の製造方法として実用的価値の高いものである。

[0085] また、その製造方法も、特別な装置を必要とせず、また、使用する原料も低価格であることから、低コストで高付加価値の材料を製造可能である。

符号の説明

[0086] 1 コイン型リチウム二次電池

2 負極端子

3 負極

4 セパレータ + 電解液

5 絶縁パッキング

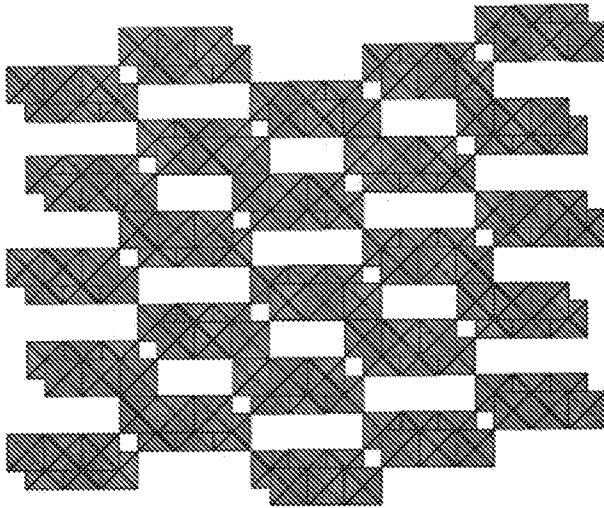
6 正極

7 正極缶

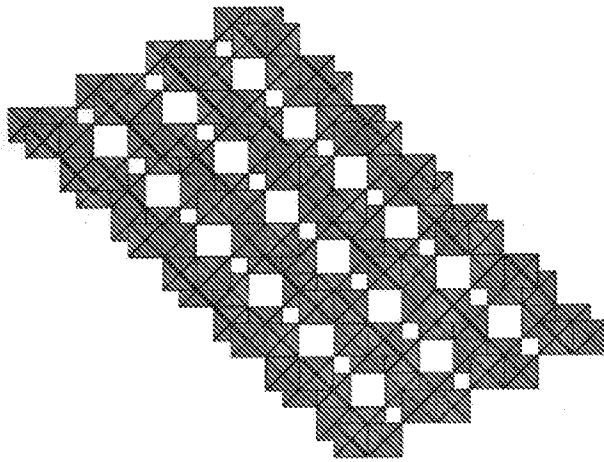
請求の範囲

- [請求項1] ナトリウムチタン酸化物 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ をイオン交換する工程によって合成された $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ を、さらにプロトン交換することによって作製された $\text{H}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ を出発原料として、熱処理する工程を含むことを特徴とする、チタン酸化物の製造方法。
- [請求項2] 上記ナトリウムチタン酸化物 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ をイオン交換する工程は、リチウム溶融塩を用いるリチウムイオン交換反応を適用することを特徴とする請求項1に記載のチタン酸化物の製造方法。
- [請求項3] 上記リチウム溶融塩を用いるリチウムイオン交換における熱処理温度は、 30°C から 500°C の範囲内にある請求項2に記載のチタン酸化物の製造方法。
- [請求項4] 上記プロトン交換する工程は、酸性水溶液を用いるプロトン交換反応を適用することを特徴とする請求項1に記載のチタン酸化物の製造方法。
- [請求項5] 上記酸性水溶液を用いるプロトン交換反応における熱処理温度は、 20°C から 100°C の範囲内にある請求項4に記載のチタン酸化物の製造方法。
- [請求項6] 上記 $\text{H}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ の熱処理温度は、 250°C ～ 600°C の範囲であることを特徴とする請求項1に記載のチタン酸化物の製造方法。
- [請求項7] 結晶構造が $\text{Na}_2\text{Ti}_{12}\text{O}_{25}$ 型トンネル構造であることを特徴とする、請求項1に記載の製造方法により製造されたチタン酸化物。
- [請求項8] 結晶構造がナトリウムブロンズ型構造であることを特徴とする、請求項1に記載の製造方法により製造されたチタン酸化物。
- [請求項9] 結晶構造が $\text{Na}_2\text{Ti}_{12}\text{O}_{25}$ 型トンネル構造とナトリウムブロンズ型構造のインターグロース構造であることを特徴とする、請求項1に記載の製造方法により製造されたチタン酸化物。

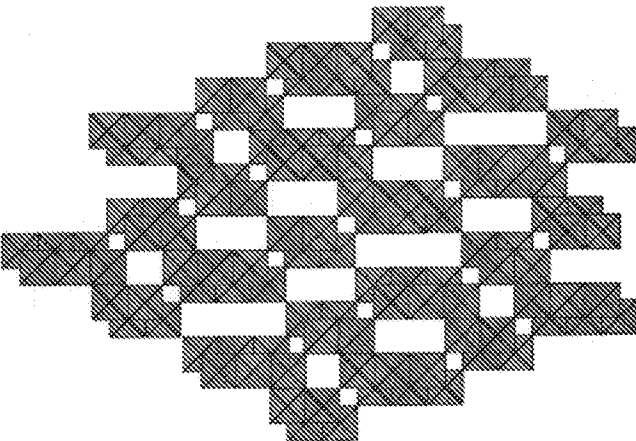
[図1]



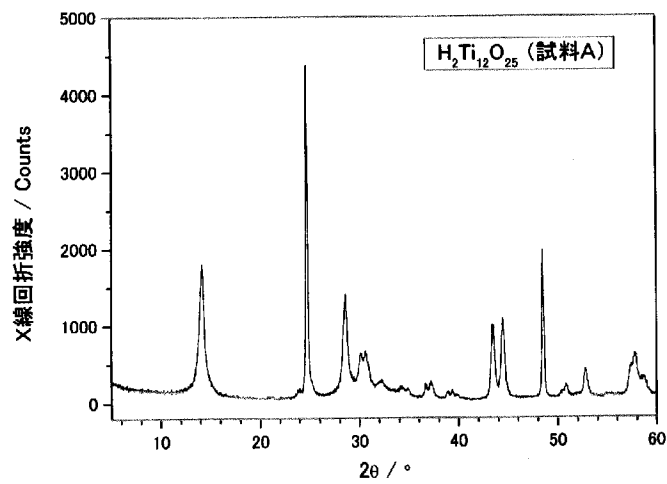
[図2]



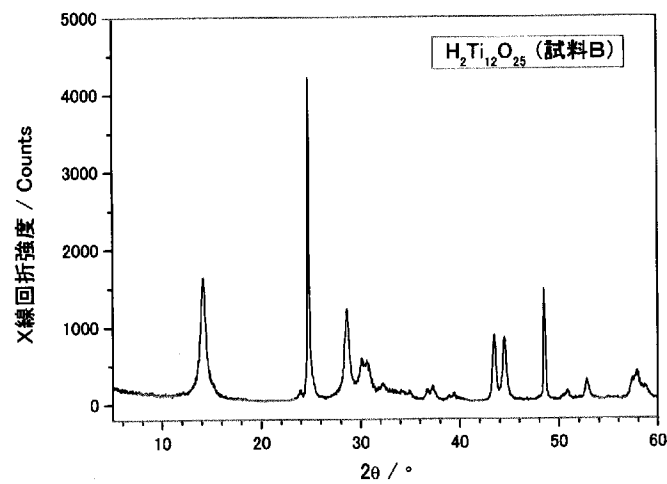
[図3]



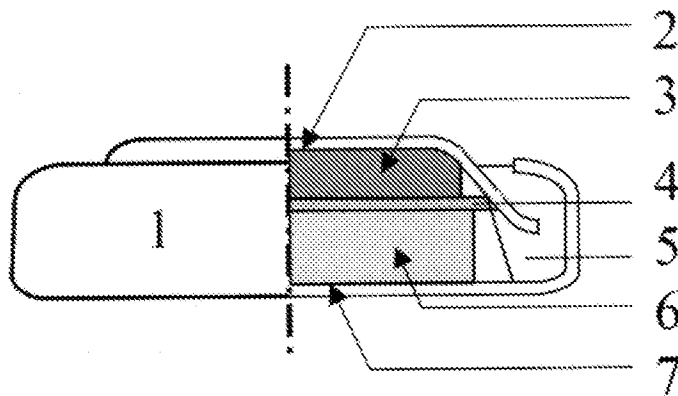
[図4]



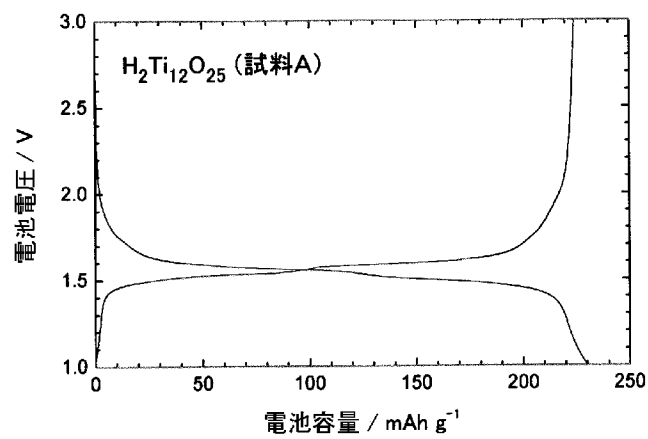
[図5]



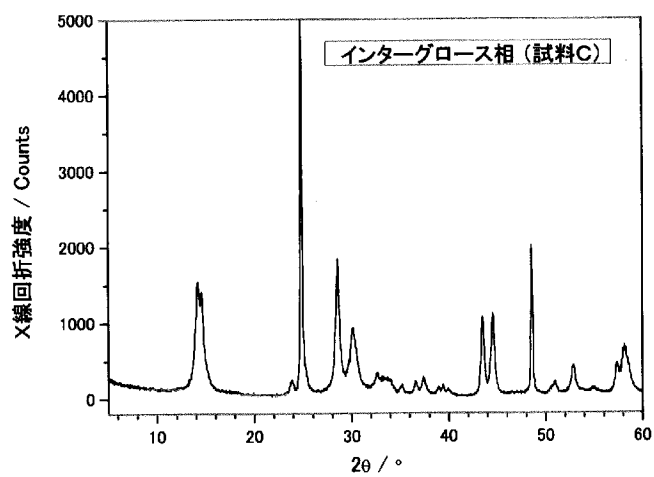
[図6]



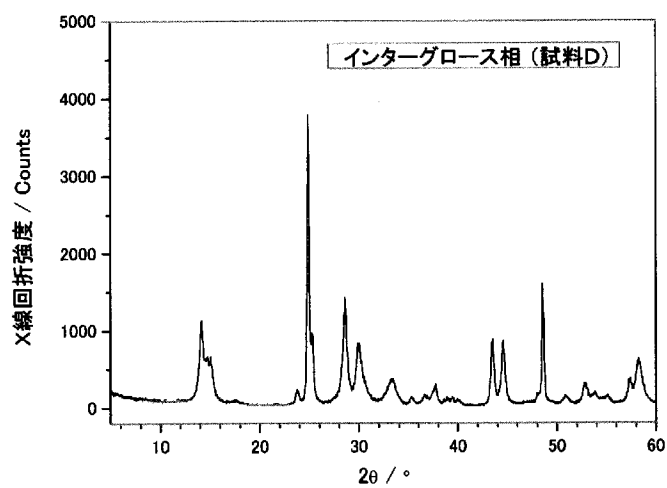
[図7]



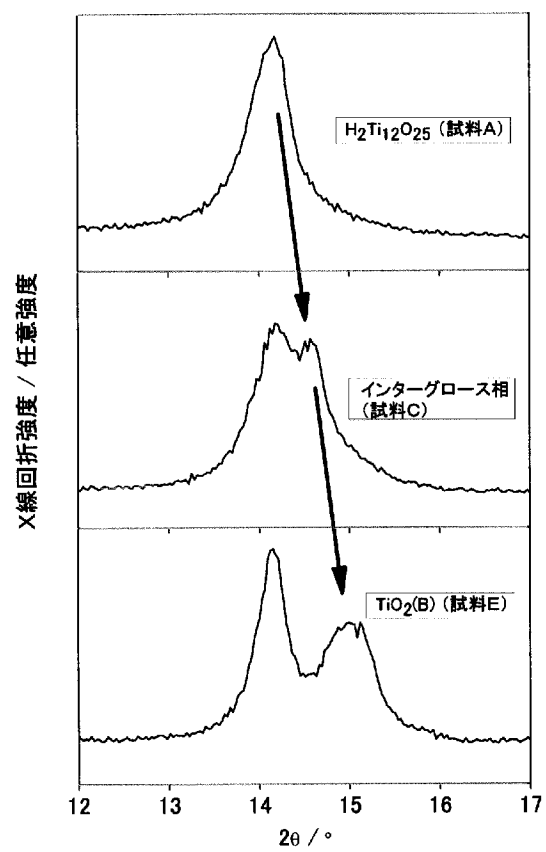
[図8]



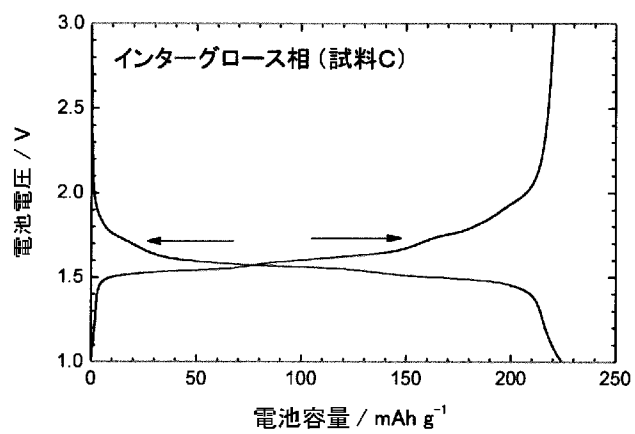
[図9]



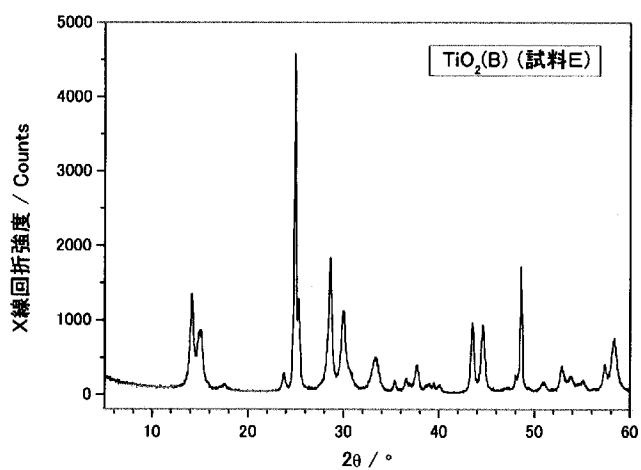
[図10]



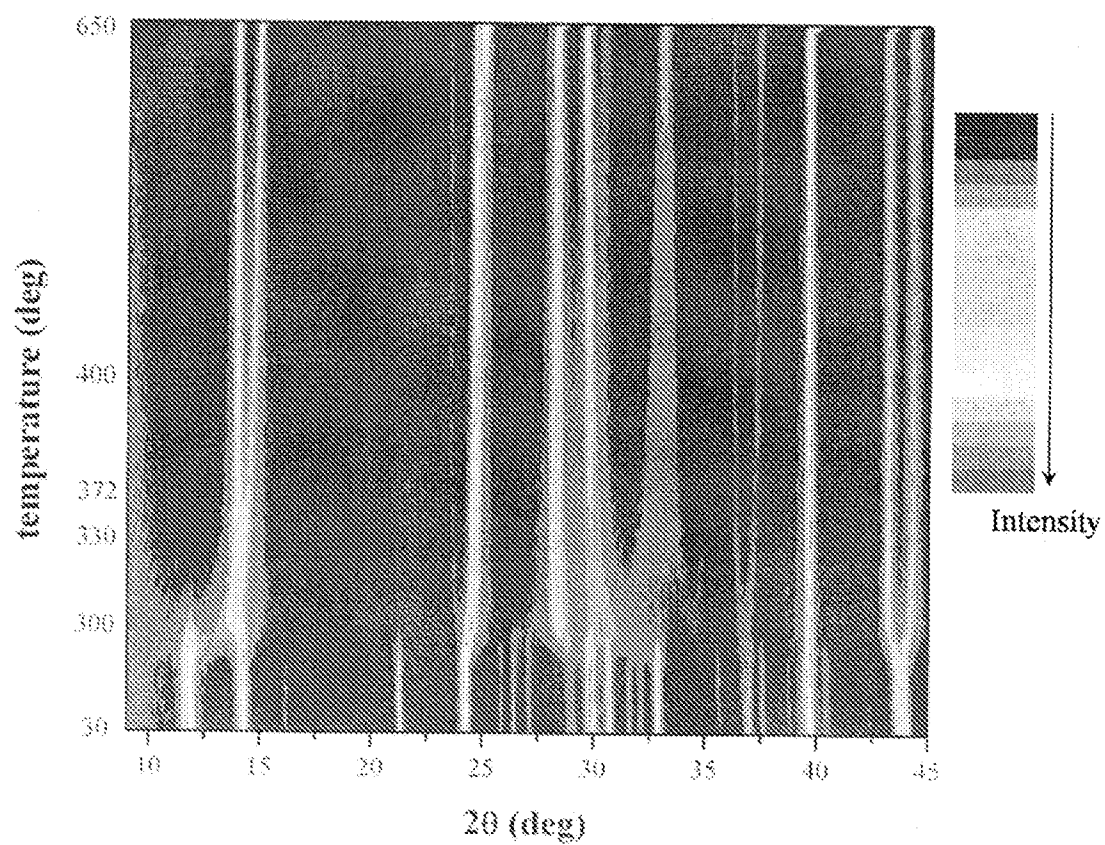
[図11]



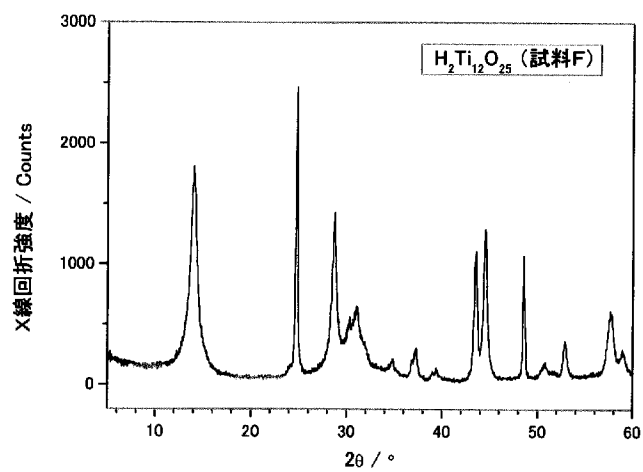
[図12]



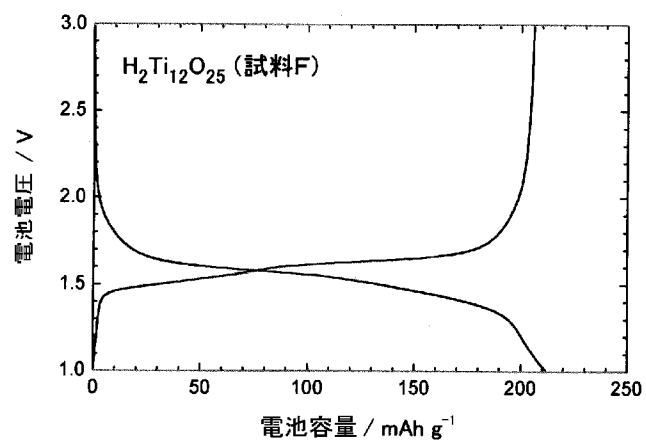
[図13]



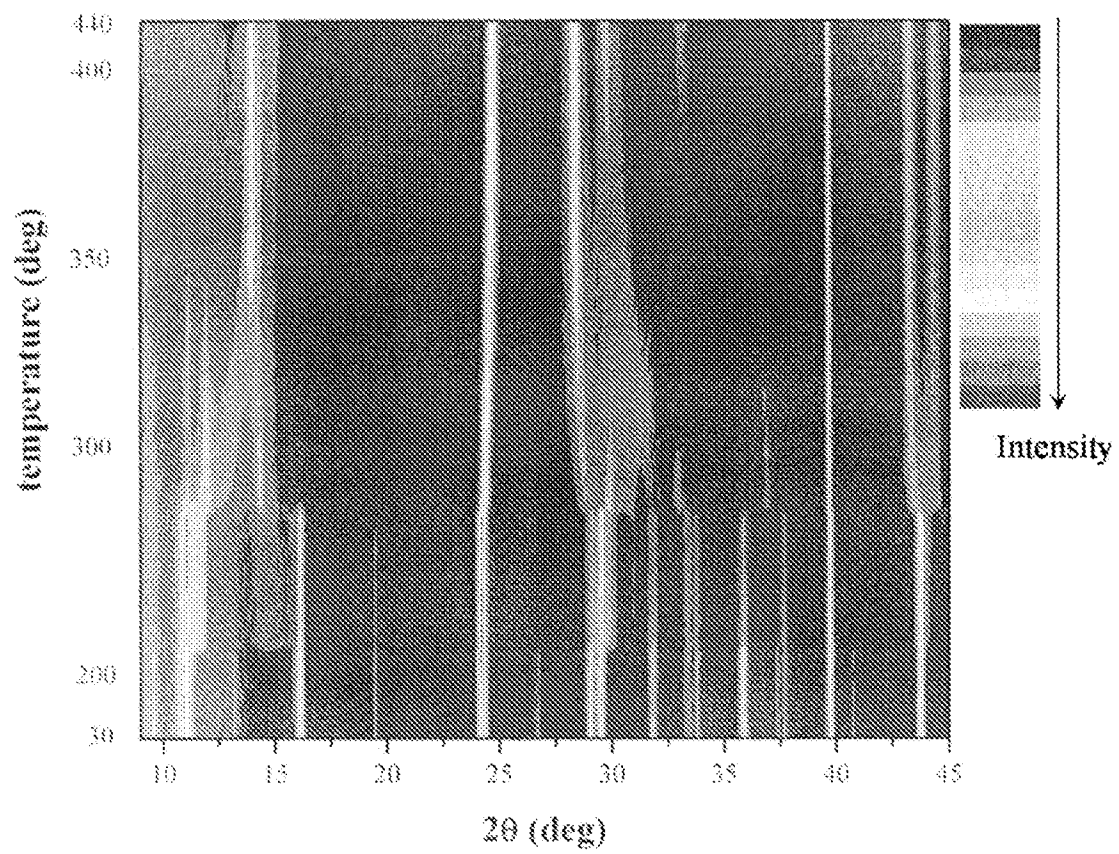
[図14]



[図15]



[図16]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/069247

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01G23/04(2006.01) i, H01M4/48(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01G23/00-23/08, H01M4/00-4/98

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2009

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2009 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2009

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus (JDreamII), JST7580 (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2008-255000 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 23 October 2008 (23.10.2008), claims; paragraphs [0018], [0021], [0024], [0035], [0036]; examples; fig. 1, 3 & WO 2008/111465 A1	7 1-6, 8, 9
X A	JP 2008-117625 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 22 May 2008 (22.05.2008), claims; paragraphs [0019], [0022], [0023], [0034], [0035]; examples; fig. 1, 7, 10 (Family: none)	8 1-7, 9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
08 December, 2009 (08.12.09)Date of mailing of the international search report
22 December, 2009 (22.12.09)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/069247

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-137686 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 07 June 2007 (07.06.2007), (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C01G23/04(2006.01)i, H01M4/48(2006.01)i					
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C01G23/00-23/08, H01M4/00-4/98					
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1 9 2 2－1 9 9 6 年 日本国公開実用新案公報 1 9 7 1－2 0 0 9 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6－2 0 0 9 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4－2 0 0 9 年					
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） JSTPlus(JDreamII), JST7580(JDreamII)					
C. 関連すると認められる文献					
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号			
X A	JP 2008-255000 A（独立行政法人産業技術総合研究所）2008.10.23, 特許請求の範囲, 段落【0018】, 【0021】, 【0024】, 【0035】, 【0036】, 実施例, 図 1, 3 & WO 2008/111465 A1	7 1-6, 8, 9			
X A	JP 2008-117625 A（独立行政法人産業技術総合研究所）2008.05.22, 特許請求の範囲, 段落【0019】, 【0022】, 【0023】, 【0034】, 【0035】, 実施例, 図 1, 7, 10 (ファミリーなし)	8 1-7, 9			
☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。					
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top; border: none;"> * 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top; border: none;"> の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献 </td> </tr> </table>				* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献				
国際調査を完了した日 0 8 . 1 2 . 2 0 0 9		国際調査報告の発送日 2 2 . 1 2 . 2 0 0 9			
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号 1 0 0－8 9 1 5 東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号		特許庁審査官（権限のある職員） 廣野 知子 電話番号 0 3－3 5 8 1－1 1 0 1 内線	4 G 3 8 3 6		
電話番号 0 3－3 5 8 1－1 1 0 1 内線		3 4 1 6			

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2007-137686 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2007.06.07, (ファミリーなし)	1-9