

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6375331号
(P6375331)

(45) 発行日 平成30年8月15日(2018.8.15)

(24) 登録日 平成30年7月27日(2018.7.27)

(51) Int.Cl.

F 1

C O 1 G 23/00 (2006.01)

H O 1 M 4/485 (2010.01)

H O 1 G 11/06 (2013.01)

H O 1 G 11/50 (2013.01)

C O 1 G 23/00

H O 1 M 4/485

H O 1 G 11/06

H O 1 G 11/50

B

請求項の数 17 (全 19 頁)

(21) 出願番号

特願2016-73302(P2016-73302)

(22) 出願日

平成28年3月31日(2016.3.31)

(65) 公開番号

特開2016-193816(P2016-193816A)

(43) 公開日

平成28年11月17日(2016.11.17)

審査請求日 平成30年4月19日(2018.4.19)

(31) 優先権主張番号 特願2015-74272(P2015-74272)

(32) 優先日 平成27年3月31日(2015.3.31)

(33) 優先権主張国 日本国(JP)

(出願人による申告) 平成25年度 独立行政法人科学技術振興機構産学共同実用化開発事業産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願

早期審査対象出願

(73) 特許権者 000228578

日本ケミコン株式会社
東京都品川区大崎五丁目6番4号

(73) 特許権者 504132881

国立大学法人東京農工大学
東京都府中市晴見町3-8-1

(73) 特許権者 504358517

有限会社ケー・アンド・ダブル
東京都国立市東1-3-16 アトランティス国立901号室

(74) 代理人 100081961

弁理士 木内 光春

(72) 発明者 直井 勝彦

東京都府中市晴見町3-8-1 国立大学
法人東京農工大学内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】チタン酸化物粒子、チタン酸化物粒子の製造方法、チタン酸化物粒子を含む蓄電デバイス用電極、チタン酸化物粒子を含む電極を備えた蓄電デバイス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

L i₄T i₅O₁₂で表されるスピネル型のチタン酸リチウムの結晶子が連なった三次元ネットワーク構造を有し、

前記結晶子の表面にマグネリ相としてT i₄O₇が形成されていること、
を特徴とするチタン酸化物粒子。

【請求項2】

前記結晶子の連なりにより前記マグネリ相を含む電子バスが形成されていること、
を特徴とする請求項1記載のチタン酸化物粒子。

【請求項3】

前記三次元ネットワーク構造内に複数の空間部を有すること、
を特徴とする請求項1又は2記載のチタン酸化物粒子。

【請求項4】

前記結晶子間に前記三次元ネットワーク構造内部に繋がる複数の細孔を有すること、
を特徴とする請求項3記載のチタン酸化物粒子。

【請求項5】

前記細孔から前記空間部に繋がるイオンバスが形成されていること、
を特徴とする請求項4記載のチタン酸化物粒子。

【請求項6】

前記結晶子は、互いに粒界なく結合していること、

10

20

を特徴とする請求項 1 乃至 5 の何れかに記載のチタン酸化物粒子。

【請求項 7】

粒子全体に対してカーボンがゼロを含む 5 重量 % 未満であること、
を特徴とする請求項 1 乃至 6 の何れかに記載のチタン酸化物粒子。

【請求項 8】

前記結晶子は、平板形状を有し、
前記三次元ネットワーク構造はカードハウス構造であること、
を特徴とする請求項 1 乃至 7 の何れかに記載のチタン酸化物粒子。

【請求項 9】

前記結晶子の縁表面にマグネリ相が形成されていること、
を特徴とする請求項 1 乃至 8 の何れかに記載のチタン酸化物粒子。

【請求項 10】

請求項 1 乃至 9 の何れかに記載のチタン酸化物粒子を含み構成されること、
を特徴とする蓄電デバイス用電極。

【請求項 11】

請求項 1 乃至 9 の何れかに記載のチタン酸化物粒子を含み構成される電極を備えた蓄電
デバイス。

【請求項 12】

Li₄Ti₅O₁₂ で表されるスピネル型のチタン酸リチウムの結晶子とカーボンとの複合体を酸素雰囲気下で熱処理することで、前記カーボンを焼失させ、且つ前記チタン酸化物の結晶子同士を連ならせて三次元ネットワーク構造の粒子を形成するとともに、前記結晶子の表面にマグネリ相として Ti₄O₇ を形成すること、
を特徴とするチタン酸化物粒子の製造方法。

【請求項 13】

前記熱処理の温度は 400 ~ 600 であること、
を特徴とする請求項 1 2 記載のチタン酸化物粒子の製造方法。

【請求項 14】

前記熱処理の時間は、0.5 以上 10 時間以下であること、
を特徴とする請求項 1 2 又は 1 3 記載のチタン酸化物粒子の製造方法。

【請求項 15】

前記複合体は、
前記チタン酸化物源とカーボン源の混合工程と、
前記混合工程を経た混合物を不活性雰囲気下で熱処理する工程と、
により生成されること、
を特徴とする請求項 1 2 乃至 1 4 の何れかに記載のチタン酸化物粒子の製造方法。

【請求項 16】

前記不活性雰囲気下での熱処理の温度は、600 ~ 950 であること、
を特徴とする請求項 1 5 記載のチタン酸化物粒子の製造方法。

【請求項 17】

前記混合工程は、溶液中の前記チタン酸化物源とカーボン源に対するメカノケミカル処理を含むこと、
を特徴とする請求項 1 5 又は 1 6 記載のチタン酸化物粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、チタン酸化物粒子に関する。

【背景技術】

【0002】

一般式 Ti_nO_{2n} で表される酸化チタン、及び一般式 Li_xTi_yO_z で表されるチタン酸リチウムといったチタン酸化物の焼結体粒子は、チタン酸化物の特性故に様々な用

10

20

30

40

50

途での利用が期待されている。

【0003】

例えは、酸化チタン(IV)は、色素増感太陽電池の電極、光で充電できる蓄電池、水分解による水素製造のための光電極、顔料、着色料、光触媒、抗菌素材、水処理技術、がん治療等への利用が期待されている。チタン酸リチウムは、蓄電池やキャパシタ等の蓄電デバイスの電極活物質への利用が期待されている。

【0004】

しかしながら、これらチタン酸化物は、例えは電気伝導性が低かったり、紫外線しか吸収できなかったり等のようにデメリットも存在している。そのため、チタン酸化物の特性と他物質の特性を兼ね備えて、チタン酸化物のデメリットを補償する複合体の研究も進んでいる。

10

【0005】

例えは、酸化チタンやチタン酸リチウムに対して、導電助剤として電気伝導性の高いカーボンを使用する研究は多くなされている(例えは、特許文献1参照)。この研究は、正極及び負極にそれぞれ金属化合物粒子を用いたリチウムイオン二次電池や、正極に活性炭、負極にリチウムイオンを可逆的に吸着/脱着可能な材料(グラフェンや金属化合物など)を用いたリチウムイオンキャパシタなどの蓄電デバイスにおいて特に活発である。これらの蓄電デバイスは、携帯電話やノート型パソコンなどの情報機器の電源として、また、車載等での回生エネルギー用途に利用されるためである。

【先行技術文献】

20

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2012-169217号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、カーボン等の導電助剤を用いることでレート特性が改善されるものの、高レートでの充放電特性が未だに満足できるものではない。また、カーボン等の導電助剤を用いると、エネルギー密度が低下するといった問題も生じる。

【0008】

30

そこで、本発明の目的は、レート特性を向上させることができ、導電助剤を必要としない、または導電助剤を最小限に抑えることのできる新規のチタン酸化物粒子、その製造方法、及び用途を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

前記の目的を達成するため、本発明の新規なチタン酸化物粒子は、チタン酸化物の結晶子が連なった三次元ネットワーク構造を有し、前記結晶子の表面にマグネリ相が形成されていること、を特徴とする。これにより、チタン酸化物粒子は、マグネリ相を含む電子パスと、粒子内部にエネルギー貯蔵空間と、エネルギー貯蔵空間へのイオンパスを有する。

【0010】

40

前記チタン酸化物は、一般式 $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ で表されるチタン酸リチウムであるようにしてもよい。前記チタン酸化物は、 $\text{Li}_{4-x}\text{Ti}_x\text{O}_{12}$ で表されるスピネル型のチタン酸リチウムであるようにしてもよい。これにより、チタン酸化物粒子は、チタン酸リチウムとマグネリ相の双方の特徴を併せ持つことができる。

【0011】

前記マグネリ相は、一般式 $\text{Ti}_{n+1}\text{O}_{2n-1}$ ($3 \leq n \leq 10$)で表されるチタン酸化物である。前記マグネリ相は、 Ti_4O_7 であるようにしてもよい。 Ti_4O_7 は、特にカーボンの2.75倍の電気伝導性を有する。

【0012】

前記三次元ネットワーク構造内に複数の空間部を有するようにしてもよい。前記結晶子

50

間に前記三次元ネットワーク構造内部に繋がる複数の細孔を有するようにしてもよい。これにより、前記細孔から前記空間部に繋がるイオンパスが形成される。

【0013】

前記結晶子は、互いに粒界なく結合しているようにしてもよい。粒界抵抗が少なくなるので導電性が向上する。

【0014】

粒子全体に対してカーボンがゼロを含む5重量%未満とし、導電助剤を用いなくともよく、また導電助剤を最小限に抑えることもできる。

【0015】

前記結晶子は、平板形状を有し、前記三次元ネットワーク構造はカードハウス構造としてもよい。前記結晶子の縁表面にマグネリ相が形成されているとより望ましい。10

【0016】

このチタン酸化物粒子は、例えば蓄電デバイス用電極、この電極を備えた蓄電デバイスに最適である。

【0017】

チタン酸化物の結晶子とカーボンとの複合体を酸素雰囲気下で熱処理することで、前記カーボンを焼失させ、且つ前記チタン酸化物の結晶子同士を連なさせて三次元ネットワーク構造の粒子を形成するとともに、前記結晶子の表面にマグネリ相を形成することができる。

【0018】

前記熱処理の温度は400～600が好ましい。前記熱処理の時間は、0.5以上10時間以下が好ましい。これにより、前記結晶子の全体を構成するチタン酸化物の特性を損なうことなく、表面のマグネリ相の特性を併せ持つことが容易となる。20

【0019】

前記複合体は、前記チタン酸化物源とカーボン源の混合工程と、前記混合工程を経た混合物を不活性雰囲気下で熱処理する工程と、により生成されるようにしてもよい。前記不活性雰囲気下での熱処理の温度は、600～950であるようにしてもよい。前記混合工程は、溶液中の前記チタン酸化物源とカーボン源に対するメカノケミカル処理を含むようにしてよい。これにより、結合度合いがマグネリ相への変質に適当な複合体を容易に獲得できる。30

【発明の効果】

【0020】

本発明のチタン酸化物粒子は、マグネリ相を含む電子パスと、粒子内部にエネルギー貯蔵空間と、エネルギー貯蔵空間へのイオンパスを有し、導電助剤が不要であり、または導電助剤を最小限に抑えることができ、蓄電デバイスの電極、色素増感太陽電池の電極、光で充電できる蓄電池、水分解による水素製造のための光電極に最適である。

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1】新規なチタン酸化物粒子を示す概念図である。

【図2】チタン酸化物粒子の生成を示す概念図である。40

【図3】実施例に係るチタン酸化物粒子の断面を撮影したTEM像であり、倍率は一万倍である。

【図4】実施例に係るチタン酸化物粒子の結晶子部分にフォーカスを当てたHRTEM像であり、倍率は五万倍である。

【図5】実施例に係るチタン酸化物粒子の結晶子部分にフォーカスを当てたSTEM像である。

【図6】実施例に係るチタン酸化物粒子の結晶子部分にフォーカスを当てたHRTEM像であり、倍率は10万倍である。

【図7】実施例に係るチタン酸化物粒子の結晶子部分にフォーカスを当てたHRTEM像であり、倍率は30万倍である。50

【図8】実施例に係るチタン酸化物粒子の結晶子部分にフォーカスを当てたH R T E M像であり、倍率は40万倍である。

【図9】実施例に係るチタン酸化物粒子の低倍率の制限視野E D図を示し、低倍率5千倍である。

【図10】実施例に係るチタン酸化物粒子の低倍率の制限視野E D図を示し、低倍率40万倍である。

【図11】実施例に係るチタン酸化物粒子に対するTi K-edge EXAFSによる透過法の結果を示すグラフである。

【図12】実施例に係るチタン酸化物粒子に対するTi K-edge EXAFSによる転換電子収量法の結果を示すグラフである。
10

【図13】実施例に係るチタン酸化物粒子に対するTi K-edge EXAFSによる転換電子収量法の結果を示すグラフの拡大図である。

【図14】Ti K-edge EXAFSによる転換電子収量法により得られた各ピークと Ti_4O_7 が有するTiとOの距離の比較を示す表である。

【図15】実施例と比較例のチタン酸化物粒子に係り、横軸に細孔径を取り、測定ポイント間の細孔容積の增加分を縦軸に取った差分細孔容積分布を示す。

【図16】実施例及び従来例1のキャパシタについて、レートと容量維持率との関係を示した図である。

【図17】実施例に係るチタン酸化物粒子の導電性試験におけるプローブ接触位置を示す模式図である。
20

【図18】(a)はマグネリ相で成る結晶子の端部部分にプローブを接触させた状態を示す写真、(b)はチタン酸リチウムにより成る同一の結晶子の中央部分にプローブを接触させた状態を示す写真である。

【図19】実施例に係るチタン酸化物粒子の導電性試験の結果を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0022】

(チタン酸化物粒子構造)

図1に示すように、本発明に係る新規のチタン酸化物粒子1は、複数の結晶子2が連続的に結合して三次元ネットワーク構造を成し、結晶子2の表面の一部にマグネリ相2aを有する造粒体である。結晶子2は、ランダムに配向して互いに卓面や端面などの表面で結合している。結晶子2が平板形状の場合、三次元ネットワーク構造はカードハウス構造である。チタン酸化物粒子1の内部にはナノサイズの空間部3を多数存在させている。結晶子2の接合界面に粒界を無くし、一方で結晶子2間には微小の細孔4を多数存在させていく。

【0023】

結晶子2は、チタン酸化物の単結晶とみなせる最大の集まりである。結晶子2は、三角形、四角形又はその他の多角形形状の平板形状、厚みを持った多面体、若しくは球体、橢円体、その他の曲面で形成される形状を有する。結晶子2の表面とは、結晶子2が平板や多面体の場合、縁表面であり、ファセット面の辺部又は端部である。結晶子2の辺部又は端部の1つ又は複数がマグネリ相2aに変質している。結晶子2の辺部又は端部の全長の一部分又は全長がマグネリ相2aとなっている。ファセット面の一部領域にマグネリ相2aが含まれていてもよい。また、結晶子2の表面とは、結晶子2が曲面で形成される形状の場合、表面の単数又は複数の一部領域である。
40

【0024】

結晶子2を構成するチタン酸化物は、一般式 Ti_nO_{2n} で表される酸化チタン、一般式 $M-Ti-O$ で表されるチタン酸化合物である。Mは金属である。チタン酸化合物としては、チタン酸リチウム、チタン酸鉛、チタン酸バリウム、チタン酸ジルコン酸鉛、チタン酸カリウム、チタン酸バナジウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸カルシウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸アルミニウムを挙げることができる。酸化チタンは、例えば TiO_2 で表されるアナターゼ型又はルチル型の酸化チタン(IV)である。チタン
50

酸化物は、例えば $\text{Li}_{4+w}\text{Ti}_5\text{O}_{12}(0 \leq w \leq 3)$ で表されるスピネル型のチタン酸リチウム、又は $\text{Li}_{2+y}\text{Ti}_3\text{O}_7(0 \leq y \leq 3)$ で表されるラムスデライト型のチタン酸リチウムである。

【0025】

マグネリ相2aは、一般式 $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}(3 \leq n \leq 10)$ で表されるチタン酸化物である。このマグネリ相2aは、例えば Ti_4O_7 、 Ti_4O_7 と Ti_5O_9 の混相、若しくは一般式 $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}(3 \leq n \leq 10)$ で表される化合物から選ばれる何れか単体又は2以上の混相である。

【0026】

このチタン酸化物粒子1は、結晶子2の母材がチタン酸リチウムの場合、チタン酸リチウムの特性とマグネリ相2aの特性とを併せ持つ。チタン酸リチウムは、リチウムイオンの挿入・脱離によるエネルギー貯蔵機能を有する。その挿入・脱離の体積変化が約1%であるため、容量劣化が少ない。充放電電位が約1.5V(v.s. Li/Li+)であるため、電解液の分解や急速充放電によるリチウム金属の析出などの副反応が生じにくく、サイクル特性に優れる。結晶子2がチタン酸リチウムの場合、このチタン酸化物粒子1は、このような電極の活物質としての利点を備えている。しかしながら、チタン酸リチウムは、カーボンと比べて電気伝導性が低い。一方、マグネリ相2aは、電気伝導性が高く、 Ti_4O_7 は、電気伝導性がカーボンの2.75倍を有する。すなわち、このチタン酸化物粒子1は、チタン酸リチウムとして活物質の性能を維持しながら、マグネリ相2aにより高電気伝導性が付与された特性を有する。

【0027】

また、このチタン酸化物粒子1は、高電気伝導性のマグネリ相2aが結晶子2の表面に存在し、結晶子2が卓面や端面などの表面で連なって三次元ネットワーク構造を有する。そのため、各結晶子2は部分的にはマグネリ相2aを介して接続されている。接続態様としては、マグネリ相2a同士が接続されるケース、マグネリ相2aとマグネリ相2a以外の表面とが接続されるケース、又はこれらの混在とがある。従って、カーボン等の導電補助剤無しでも、チタン酸化物粒子1にマグネリ相2aを含む電子パスが形成され、チタン酸化物粒子1全体としても高電気伝導性を有する。カーボンが不要又はカーボンが少なくて済むため、エネルギー密度の低下も抑制できる。

【0028】

しかも、チタン酸化物粒子1には、ナノサイズの空間部3を有し、電解液の貯蔵池となる。ナノサイズの空間部3へは、結晶子2間に多数の細孔4が形成されていることにより、リチウムイオンのイオンパスも確保されている。更に、結晶子2間の接合界面に粒界がなく、粒界抵抗が少ない。従って、このチタン酸化物粒子1は、例えば蓄電デバイスの電極、色素増感太陽電池の電極、光で充電できる蓄電池、水分解による水素製造のための光電極に最適である。

【0029】

結晶子2は、平均サイズが5~100nmであることが望ましく、平板形状を有する場合には2~5原子層レベルで1nm以下の厚みを有し、二次元面の一辺が5~100nmに展開されていることが望ましい。チタン酸化物粒子1は、複数の結晶子2が結合して好みしくは500nm~5μm程度の大きさとなる。この大きさであると、電極材料として取り扱い容易である。結晶子2及びチタン酸化物粒子1のサイズは、熱処理工程における温度及び時間により調節可能である。

【0030】

各細孔は5~100nm程度が好ましい。窒素ガス吸着測定法にて測定した細孔分布から換算される差分細孔容積においては、10~40nmの範囲の細孔径における差分細孔容積が0.01cm³/g以上の値を有し、特には、0.02cm³/g以上の値を有することで、微細なりチウムイオンのイオンパスとなり、電解液との接する結晶子2の面積が増え、電極に用いた際のレート特性が向上する。

【0031】

10

20

30

40

50

尚、後述のようにチタン酸化物粒子1をカーボンの焼失により生成する場合、カーボンの残存量はゼロが理想であるが、チタン酸化物粒子1に対する5重量%未満とすることが好ましい。このような範囲とすることで、カーボンの存在に起因するエネルギー密度の低下を抑制できる。

【0032】

(チタン酸化物粒子1製法)

このチタン酸化物粒子1は、チタン酸化物の結晶子2とカーボンの複合体を酸素雰囲気下で熱処理することで得られる。図2に示すように、酸素雰囲気下で複合体を熱処理することによって、複合体からカーボンが焼失し、結晶子2同士が焼結する。更に、酸素雰囲気下で複合体を熱処理することによって、結晶子2の表面がマグネリ相2aへ変質し、以てチタン酸化物粒子1が生成される。

【0033】

この熱処理工程では、カーボンが雰囲気中の酸素と結びついて燃焼する。更に、当メカニズムに限定されるものではないが、カーボンは、接合界面からチタン酸化物の酸素原子を脱離させることによって、一酸化炭素COや二酸化炭素CO₂となるとともに、チタンが還元され、リチウムがチタン酸化物の酸素原子を奪ってLi₂Oにガス化すると考えられる。これら反応によって、Ti:Oがn:2n+2からn:2n-1になるまで酸素脱離が生じ、リチウムがガス化し、結晶子2の表面を構成するチタン酸リチウムがマグネリ相2aに変質するものと考えられる。

【0034】

従って、この熱処理工程において、カーボンと結晶子の結合度合い、酸素濃度、焼成温度及び焼成時間は、チタン酸化物粒子の大きさ、カーボン除去の程度、上記反応によるマグネリ相2aへの変質、及び変質割合を決定し得る。

【0035】

すなわち、この熱処理工程では、熱処理温度を400以上600以下の範囲とするとい。また、熱処理時間は0.5以上10時間以下保持するのがよい。400未満の温度、0.5時間未満の熱処理時間は、カーボンの除去が不十分となり、エネルギー密度の低下が顕著となる。また、400未満の温度、0.5時間未満の熱処理時間は、マグネリ相2aへの変質も進行し難いかもしれない、満足できる高電気伝導性をチタン酸化物粒子1に付与できない。600を超える温度、10時間を超える熱処理では、チタン酸化物の凝集が進み、チタン酸化物粒子1の空隙が減少してしまう。また、600を超える温度、10時間を超える熱処理では、マグネリ相2aへの変質が過度に進行し、高電気特性は付与されるものの、チタン酸化物の特性を損ないかねない。更に、このような温度範囲及び時間とすることで得られた結晶子2は、平均サイズが5~100nmに維持され、この熱処理前の酸化チタンの平均サイズからの粒子成長が抑制される。

【0036】

なお、酸素雰囲気下としては、窒素などとの混合雰囲気でもよく、大気中など酸素が15%以上存在する雰囲気下が好ましい。この酸素雰囲気下での熱処理においては、カーボンの焼失によって酸素量が減少するため、酸素脱離を阻害しない程度に熱処理炉内に適宜酸素を供給してもよい。

【0037】

チタン酸化物の結晶子2とカーボンとの複合体は、例えば、チタン酸化物の材料源とカーボン源との混合工程、及び混合物の不活性雰囲気下での熱処理工程を経て獲得できる。このような複合体の生成から出発すると、総じて、チタン酸化物粒子は、チタン酸化物の材料源とカーボン源との混合工程、混合物の不活性雰囲気下での第1熱処理工程、及び第1熱処理を経た混合物の酸素雰囲気下での第2熱処理工程により得られる。尚、カーボンと同様に焼失し、伴って酸素脱離又はこれに加えてリチウム脱離を生じさせるものであれば、カーボンに代えてチタン酸化物と複合化させてもよい。

【0038】

チタン酸リチウムで結晶子2を構成する場合、混合工程では、メカノケミカル処理、ス

10

20

30

40

50

プレードライ処理、又は攪拌処理等の複合化の手法により、チタン酸リチウムの前駆体の生成と、チタン酸リチウムの前駆体とカーボン源との複合化を進行させる。チタン酸リチウムの前駆体は、 Ti_2O_3 もしくはその構成化合物である。 Ti_2O_3 もしくはその構成化合物は、チタン酸化物の化学量論比に従えばよく、例えば $Li_4Ti_5O_{12}$ のチタン酸リチウムであれば、 Ti と O の原子比が5:12となればよい。混合工程では、カーボン源とともに、チタン酸リチウムの前駆体となり得る酸化チタン、チタンアルコキシド等のチタン源を溶媒に投入する。

【0039】

酸化チタンで結晶子を構成する場合、混合工程では、メカノケミカル処理、スプレードライ処理、又は攪拌処理等の複合化の手法により、酸化チタンとカーボン源との複合化を進行させる。混合工程では、カーボン源とともに、酸化チタン自体を溶媒に投入する。

10

【0040】

カーボン源は、カーボン(粉体)自体又は熱処理によってカーボンとなりうる材料を意味する。カーボン(粉体)としては、導電性を有する炭素材料であれば特に限定なく使用することができる。例えば、ケッテンブラック、アセチレンブラック、チャネルブラック等のカーボンブラック、フラーレン、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバ、無定形炭素、炭素繊維、天然黒鉛、人造黒鉛、黒鉛化ケッテンブラック、メソポーラス炭素、気相法炭素繊維等を挙げることができる。なかでも粒子径がナノサイズの炭素材料が好ましい。

【0041】

20

熱処理によってカーボンとなり得る材料としては、有機物で、結晶子の材料源の表面に堆積するものであり、後の熱処理工程においてカーボンに転化するものである。有機物としては、多価アルコール(エチレングリコールなど)、ポリマー(ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、ポリビニルピロリドンなど)、糖類(グルコースなど)、アミノ酸(グルタミン酸など)などである。

【0042】

カーボンの混合比率としては、チタン酸化物粒子1とカーボンとの重量比で95:5~30:70の範囲がよい。この範囲とすると、最終的に得られたチタン酸化物粒子1の細孔や空間を増加させることができる。

【0043】

30

溶媒は、反応に悪影響を及ぼさない液であれば特に限定なく使用することができ、水、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコールなどを好適に使用することができる。2種以上の溶媒を混合して使用しても良い。

【0044】

メカノケミカル処理では、旋回する反応器内で溶液にすり応力と遠心力を加える。反応器としては、特開2007-160151号公報の図1に記載されている、外筒と内筒の同心円筒からなり、旋回可能な内筒の側面に貫通孔が設けられ、外筒の開口部にせき板が配置されている反応器が好適に使用される。上記反応器において、内筒外壁面と外筒内壁面との間隔は、5mm以下であるのが好ましく、2.5mm以下であるのがより好ましい。なお、この薄膜上を生成するために必要な遠心力は1500N($kg\text{m s}^{-2}$)以上、好ましくは70000N($kg\text{m s}^{-2}$)以上である。

40

【0045】

チタンアルコキシド $Ti(O\text{R})_x$ を出発材料として、チタン酸リチウムの前駆体を加水分解反応により生成する場合には、溶液に反応抑制剤を添加してもよい。反応抑制剤として該チタンアルコキシドと錯体を形成する所定の化合物を添加することにより、化学反応が促進しすぎることを抑制することができる。チタンアルコキシドに、これと錯体を形成する酢酸等の所定の化合物を該チタンアルコキシド1モルに対して、1~3モル添加して錯体を形成することにより、反応を抑制、制御する。チタンアルコキシドと錯体を形成することができる物質としては、酢酸の他、クエン酸、亜酸、ギ酸、乳酸、酒石酸、フマル酸、コハク酸、プロピオン酸、レブリン酸等のカルボン酸、EDTA等のアミノポリカル

50

ポン酸、トリエタノールアミン等のアミノアルコールに代表される錯化剤が挙げられる。

【0046】

スプレードライ処理では、まずは、溶媒にカーボン粉体を分散させるとよい。分散手法としては、超遠心処理（溶液中で粉体にすり応力と遠心力を加える処理）、ビーズミル、ホモジナイザーなどによってカーボン粉体を溶媒中に高分散させるとよい。このカーボン粉体が分散された溶媒に、チタン酸化物の材料源を溶解させて得た溶液を基板上にスプレードライ処理する。スプレードライ処理は、0.1 MPa程度の圧力でカーボン粉体が焼失しない温度で処理される。チタン酸化物の材料源がチタンアルコキシドの場合、チタンアルコキシドが酸化処理されてチタン酸リチウムの前駆体が生成され、このチタン酸リチウムの前駆体とカーボン粉体とが複合化される。

10

【0047】

攪拌処理としては、溶液を攪拌する。粉体は、予め粉碎等を行いナノレベルの微小粒子とすることが好ましい。熱処理によってカーボンになりうる材料として、ポリマーを用いる場合は、予めポリマーを添加した溶媒にチタン酸化物の材料源を添加し、この溶液を攪拌するとよい。ポリマーは、チタン酸化物の材料源となる粉体の重量を1とした場合に、0.05～5の範囲となるように調整するとよい。

【0048】

以上の混合工程により、チタン酸リチウムの前駆体又は酸化チタンがカーボン源に対して、イオン結合、金属結合、水素結合、ファンデルワールス結合等の分子間の化学結合により吸着するものと推測される。

20

【0049】

混合処理後の第1熱処理工程では、カーボン上でチタン酸リチウムの生成及びチタン酸化物の結晶成長を生じさせる。混合工程で、チタン源を投入した場合には、この熱処理工程前にリチウム源を添加しておく。リチウム源は、酢酸リチウム、硝酸リチウム、酸化リチウム、炭酸リチウム、水酸化リチウム等が挙げられる。リチウム源とチタン源は、チタン酸リチウムの化学量論比に従えばよく、例えばLi₄Ti₅O₁₂のチタン酸リチウムであれば、LiとTiの原子比が4：5となるようにチタン源とリチウム源とを溶媒に添加すればよい。尚、混合工程でチタン源のみならず、予めリチウム源を投入しておいてよい。

【0050】

30

この第1熱処理工程では、混合工程で得た複合体を真空中、窒素もしくはアルゴン雰囲気などの不活性雰囲気下で熱処理を施す。不活性雰囲気下での熱処理は、チタン酸リチウムの前駆体が溶融してリチウムが取り込まれることでチタン酸化物が生成されて結晶成長し、または酸化チタンが晶出する。カーボン源は、炭化されてカーボンとなる。カーボンとチタン酸化物は、カーボン上のチタン酸化物の成長により接合界面が格子接合する。また、この熱処理では、不活性雰囲気下とすることにより、第二熱処理工程でチタン酸化物から酸素原子を脱離させるカーボンの焼失を防止する。

【0051】

この熱処理は、カーボン源の焼失を防止するために、不活性雰囲気下で、その温度は600～950の範囲で、1分～20分間保持される。特にチタン酸化物がチタン酸リチウムである場合は、熱処理温度が600未満であると、チタン酸リチウムの生成が十分でないため好ましくなく、熱処理温度が950を超えると、チタン酸リチウムが凝集し且つチタン酸リチウム自体が分解するため好ましくない。なお、不活性雰囲気下としては特に窒素雰囲気での熱処理が好ましく、チタン酸化物粒子に窒素がドープされて金属化合物粒子の導電性が高まる。

40

【0052】

不活性雰囲気下での熱処理工程を経た際、チタン酸化物の結晶子2は、5～100nmの範囲を含むことが好ましい。このようなナノサイズの微小粒子とすることで後述するチタン酸化物粒子の空隙率を増加させることができると共に、チタン酸化物粒子1に存在する微細な孔の数を増やすことができる。なお、このような範囲にするには、予めチタン酸

50

化物の材料源とカーボン源の混合比を調整しておけばよい。

【0053】

なお、この不活性雰囲気下での熱処理工程の前に、混合工程を経た複合体を200～500の温度範囲で、1～300分間保持する予備熱処理を施すとよい。この予備加熱処理によって得られる複合体によっては、複合体に存在する不純物を除去することができ、またチタン酸化物の前駆体がカーボン源に均一に付着された状態を得ることができる。また、チタン酸化物の前駆体の生成を促進させる効果もある。

【0054】

(実施例)

以下、本発明の実施例1を示すが、本発明は実施例1に限定されるものではない。まず10、実施例1として、最初に混合工程を実行した。カーボンナノファイバ20gとテトライソプロポキシチタン245gとをイソプロピルアルコール1300gに添加して、テトライソプロポキシチタンをイソプロピルアルコールに溶解させた。チタンアルコキシドとカーボンナノファイバの重量比は、第1熱処理工程後のチタン酸リチウムとカーボンナノファイバの重量比が約8：2となるように選択した。得られた液を、外筒と内筒の同心円筒からなり、内筒の側面に貫通孔が設けられ、外筒の開口部にせき板が配置されている反応器の内筒内に導入し、35000kgms⁻²の遠心力が液に印加されるように内筒を300秒間旋回させて、カーボンナノファイバを液に高分散させた。

【0055】

酢酸165gと酢酸リチウム50gとを、イソプロピルアルコール145gと水150gとの混合溶媒に溶解した。得られた液を上記反応器の内筒内に導入し、溶液を調製した。この溶液に35000kgms⁻²の遠心力が印加されるように内筒を300秒間旋回させて、外筒の内壁に溶液の薄膜を形成させると共に、溶液にすり応力と遠心力を加えた。

【0056】

次いで、第1熱処理工程を実行した。上記反応器の内容物を回収し、大気中で溶媒を蒸発させ、さらに100で17時間乾燥した。乾燥により得られた結果物を、窒素中、400で30分の予備熱処理を行い、その後窒素中、900で3分間熱処理を行った。

【0057】

更に、第2熱処理工程を実行した。窒素雰囲気中の熱処理により得られた結果物100gを、500で6時間の熱処理を施し最終結果物を得た。

【0058】

そして、最終結果物の構造解析を行った。第1に、走査型電子顕微鏡により最終結果物の粒子全体像と結晶子を撮影し、粒子構造を解析した。図3は、最終結果物の断面を撮影したTEM像であり、倍率は一万倍である。図4は、高分解能透過電子顕微鏡により最終結果物の結晶子部分にフォーカスを当てたHRTEM像であり、倍率は五万倍である。図5は、透過電子顕微鏡により最終結果物の結晶子部分にフォーカスを当てたSTEM像である。

【0059】

図6は、高分解能透過電子顕微鏡により最終結果物の結晶子部分にフォーカスを当てたHRTEM像であり、倍率は10万倍である。図7は、高分解能透過電子顕微鏡により最終結果物の結晶子部分にフォーカスを当てたHRTEM像であり、倍率は30万倍である。図8は、高分解能透過電子顕微鏡により最終結果物の結晶子部分にフォーカスを当てたHRTEM像であり、倍率は40万倍である。

【0060】

図3に示すように、最終結果物は、その大きさが約1.7μmであり、全体として三次元ネットワーク構造を有し、多くの空間部3が存在していることがわかる。図4に示すように、最終結果物は、多数の一次粒子の焼結体であることがわかる。一次粒子の粒径は約40nm程度が最多であった。また、この一次粒子間には、多数の細孔4が形成されていることがわかる。一方、図5に示すように、一次粒子間には、粒界がほとんど見えないこ

10

20

30

40

50

とが分かる。

【0061】

図6に示すように、一次粒子は、薄片形状を有し、一次粒子同士が卓面や端面で結合していることが分かる。図7に示すように、この一次粒子の格子がはっきりとしており、一次粒子は、結晶子であることがわかる。そして、図8に示すように、結晶子の卓面に対し2辺の縁E1、E2は全体的に黒ずんでおり、結晶子の卓面と縁とが異なる物質の結晶であることがわかる。

【0062】

以上より、この最終結果物は、結晶子が連なって三次元ネットワーク構造を有しており、結晶子の卓面と縁とは異なる物質により成っていることがわかる。

10

【0063】

次に、結晶子の卓面と縁の物質を特定すべく、最終結果物を制限視野電子回折法により確認した。図9は、最終結果物の低倍率の制限視野ED図を示し、低倍率5千倍である。図10は、最終結果物の高倍率の制限視野ED図を示し、高倍率40万倍である。

【0064】

図9に示す低倍率5000倍の回折図形に基づく実測値と実測値を面間隔d値()に換算した結果と、図10に示す高倍率40万倍の回折図形に基づく実測値と実測値を面間隔d値()に換算した結果、結晶子の多くは、チタン酸リチウムで構成されているものの、高倍率で観察すると、 Ti_4O_7 が多く含有している可能性が高いことがわかる。

20

【0065】

更に、第3に、Spring-8を利用してXAS(X線吸収分光法)測定により、更に結晶子のファセット面と結晶子の縁を構成する物質を各々特定した。XAS測定では、結晶子の内部のバルク情報と結晶子の表面の表面情報に分けて測定した。バルク情報は、 $Ti\text{-K-edge}$ XAS透過法(Spring-8)を用い、表面情報は、 $Ti\text{-K-edge}$ XAS転換電子収量法(Spring-8)を用いた。標準サンプルとして市販(東邦チタニア製)の $Li_4Ti_5O_{12}$ も同じ測定を行った。

【0066】

図11は、 $Ti\text{-edge}$ EXAFSによる透過法の結果を示すグラフである。 $Ti\text{-edge}$ EXAFSは、 Ti 周りの局所構造を判定する。透過法によっては最終結果物と標準サンプルとに違いはほとんど見られなかった。すなわち、結晶子全体としては、標準サンプルと最終結果物とで $Ti\text{-O}$ 結合と $Ti\text{-Ti}$ 結合が同一であり、最終結果物の結晶子全体としては、 $Li_4Ti_5O_{12}$ で構成されていることがわかる。

30

【0067】

一方、図12は、 $Ti\text{-edge}$ EXAFSによる転換電子収量法の結果を示すグラフである。図12に示すように、 $Ti\text{-Ti}$ 結合については、標準サンプルと最終結果物とが同一であるが、最終結果物の結晶子において $Ti\text{-O}$ 結合に変化が見られた。すなわち、最終結果物の結晶子の表面で $Ti\text{-O}$ 結合の状態が変化していることがわかる。

【0068】

図13は、図12の拡大図である。図13に示すように、 Ti と O の距離()には、5つのピークがあることがわかる。ピークAは Ti と O の距離が1.713、ピークBは Ti と O の距離が1.873、ピークCは Ti と O の距離が1.991、ピークDは Ti と O の距離が2.053、ピークEは Ti と O の距離が2.317であった。

40

【0069】

$Ti\text{-edge}$ EXAFSによる転換電子収量法により得られた各ピークと Ti_4O_7 が有する Ti と O の距離の比較を図14に示す。スピネル型の $Li_4Ti_5O_{12}$ は、正八面体が重なる構造であるので、 Ti と O の距離は1.995のみである。ルチルやアナターゼの TiO_2 は $Li_4Ti_5O_{12}$ と近似する。そして、 Ti_4O_7 は、複雑な構造を有し、 Ti と O との距離が1.854と1.934と1.993と2.024と2.063と2.156にピークを有することが知られている。ピークA～Eの結果と Ti_4O_7 が有する Ti と O の距離とを比較すると、最終結果物の結晶子の表面は、 Ti_4

50

O_7 とピークの数及びピークの値共に非常によく近似していることがわかる。

【0070】

以上より、最終結果物の結晶子は、全体としては $Li_4Ti_5O_{12}$ で構成されているが、結晶子の表面は Ti_4O_7 に変質していることがわかる。図3から図14の結果を纏めると、最終結果物は、全体として $Li_4Ti_5O_{12}$ の結晶子2が積層されてカードハウス構造を有し、 $Li_4Ti_5O_{12}$ の結晶子2の縁表面が Ti_4O_7 に変質したチタン酸化物粒子1であることが確認された。

【0071】

(実施例の評価)

(従来例1)

10

従来例1として、水酸化リチウム38g、水800gの水溶液に、ナノサイズ(200nm程度)となるように粉碎した酸化チタン(TiO_2)87gを添加して攪拌して溶液を得る。この溶液をスプレードライ装置に導入し噴霧乾燥して乾燥物を得た。得られた乾燥造粒物を大気中で700の温度で3時間熱処理を行いチタン酸リチウムの造粒体を得た。この造粒体は、カーボン未使用であるため、熱処理に伴うカーボンとリチウムの結びつきがなく、カーボンとリチウムのそれぞれのガス化に伴う酸素脱離はないものと思われ、マグネリ相2aは形成されていない。また、製造工程中にカーボンが存在しないために、カーボンが除去された空間そのものが存在しない。

【0072】

(細孔分布)

20

実施例1のチタン酸化物粒子1及び従来例1のチタン酸リチウムの細孔分布を測定した。測定方法としては、窒素ガス吸着測定法を用いる。具体的には、粒子表面及び、粒子表面と連通した内部に形成された細孔に窒素ガスを導入し、窒素ガスの吸着量を求める。次いで、導入する窒素ガスの圧力を徐々に増加させ、各平衡圧に対する窒素ガスの吸着量をプロットし、吸着等温曲線を得る。高精度ガス/蒸気吸着量測定装置BELSORP-max-N(日本ベル株式会社製)を用いて測定した。図15は、横軸に細孔径を取り、測定ポイント間の細孔容積の增加分を縦軸に取った差分細孔容積分布を示す。

【0073】

図15から分かるように、実施例1は、従来例1に対して、差分細孔容積が大きいことが分かる。このような細孔径の小さい範囲(100nm)において差分細孔容積が大きいため、チタン酸リチウム粒子1の内部に電解液が侵入し、電解液と接するチタン酸リチウム粒子1の面積が大きいことが分かる。特に10~40nmの範囲の細孔径における差分細孔容積が $0.01\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上の値を有し、さらには、 $0.02\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上の値が得られている。

30

【0074】

(カーボン残存量)

第2熱処理工程において、実施例1では500で6時間の熱処理を施したのに対し、実施例2では収集物100gを350で3時間の熱処理を施し、実施例3では収集物100gを300で1時間の熱処理を施した。それ以外は、実施例1乃至3は全て同じである。

40

【0075】

そして、得られた実施例1、実施例2及び実施例3のチタン酸リチウム粒子についてカーボンの残存量を測定した。測定には、TG-DTA測定(示差熱 熱重量同時測定)を用いた。これら実施例の60放置試験を行った結果を表1に示す。放置試験は、各キャパシタを2.8Vで充電した状態で30分間保持し、その後60の雰囲気で1500時間放置した。このキャパシタを再度充放電した際の放電容量を、試験前の放電容量の割合として算出した値である。

【0076】

放置試験に際し、実施例1、実施例2及び実施例3のチタン酸化物粒子1に対して5重量%のポリフッ化ビニリデンと適量のN-メチルピロリドンを加えて十分に混練してスラ

50

リーを形成し、アルミニウム箔上に塗布し、乾燥して、電極を得た。さらに、得られた電極を用いて、1MのLiBF₄のプロピレンカーボネート溶液を電解液とし、対極に活性炭電極を用いたラミネート封止のキャパシタを作成した。

【0077】

(表1)

	カーボン残存量	放置試験
実施例1	1%以下	83%
実施例2	3%	72%
実施例3	5%	66%

【0078】

表1に示すように、カーボンの残存量は5重量%未満が好ましく、特にカーボンの残存量が1重量%以下であった実施例1が良好な結果が得られている。

【0079】

(キャパシタ評価)

実施例1のチタン酸化物粒子1及び従来例1のチタン酸リチウムの造粒体に対して5重量%のポリフッ化ビニリデンと適量のN-メチルピロリドンを加えて十分に混練してスラリーを形成し、アルミニウム箔上に塗布し、乾燥して、電極を得た。さらに、得られた電極を用いて、1MのLiBF₄のプロピレンカーボネート溶液を電解液とし、対極に活性炭電極を用いたラミネート封止のキャパシタを作成した。

【0080】

図16は、得られた実施例1及び従来例1のキャパシタについて、レートと容量維持率との関係を示した図である。図16から分かるように、実施例1のキャパシタは高レートにおいても良好なレート特性が得られることが分かる。特に実施例1のキャパシタでは、電極に導電助剤となる導電性カーボンが含有せずとも良好なレート特性が得られている。例えば、200°Cにおいて、従来例1のキャパシタは、容量維持率が10%未満であったのに対し、実施例1のキャパシタは、容量維持率が70%弱に達した。

【0081】

(導電性評価)

実施例1のチタン酸化物粒子1の導電性を評価した。図17に示すように、三次元ネットワーク構造を有するチタン酸化物粒子1の2箇所にプローブ10, 11を接触させて電圧を印加した。すなわち、プローブ10とプローブ11とを接触させたチタン酸結晶体1は異なり、離間している。電圧の印加には、微小デバイス特性評価装置(日立ハイテクノロジーズ社製、N-6000SS)を用いた。

【0082】

プローブ10の接触箇所は固定とした。一方、図18の(a)(b)に示すように、プローブ11の接触箇所を、結晶子2の端部に存在し、Ti₄O₇により成るマグネリ相2aに接触させて導電性評価試験を行い、また同一の結晶子2の中央部に存在するLi₄Ti₅O₁₂により成るチタン酸リチウム部分に変えて導電性試験を行った。

【0083】

図19は、導電性試験の結果を示し、横軸は電圧、縦軸は電流のグラフである。図19から分かるように、プローブ11をマグネリ相2aに接触させると、高い電流値が測定された。この結果から、チタン酸化物粒子1上の離れた2箇所に、マグネリ相2aが連なった電子パスが形成されていることが確認された。すなわち、チタン酸化物粒子1をカーボン

10

20

30

40

50

ン等の高電導物質と複合したコンポジット材料としなくとも、チタン酸化物粒子1全体として高電導性が付与されたことがわかる。

【0084】

しかも、カーボンを導電助剤として混合したチタン酸化物紺体には、カーボンと結晶体との間に境界抵抗が存在する。一方、この結果からは、結晶体1は、その一つ一つがマグネリ相1aにより成る電極端子と一体化されたように振舞うことがわかる。

【符号の説明】

【0085】

1 チタン酸化物粒子

2 結晶子

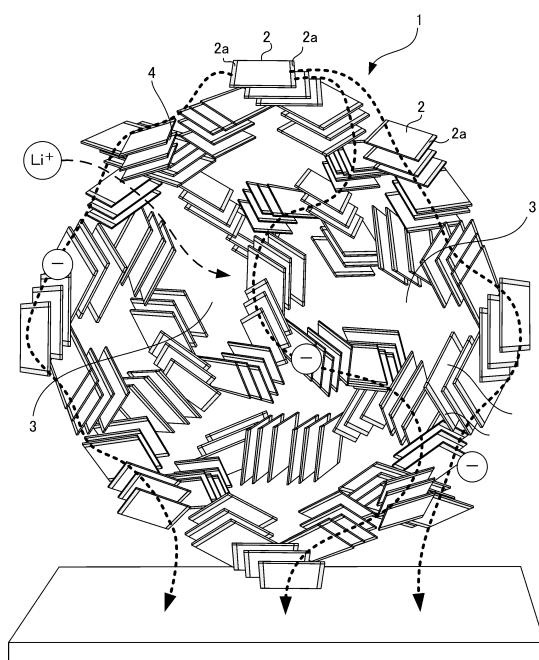
2a マグネリ相

3 空間部

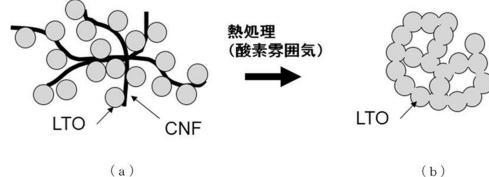
4 細孔

10

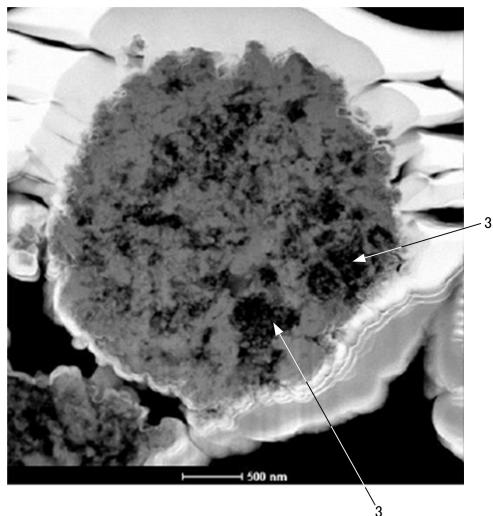
【図1】



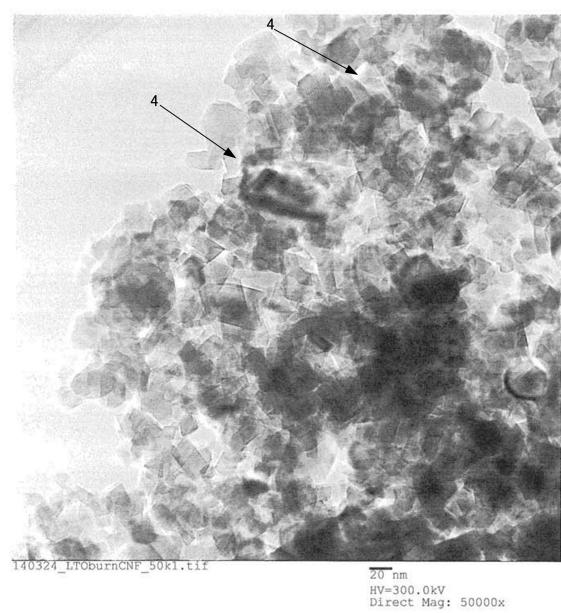
【図2】



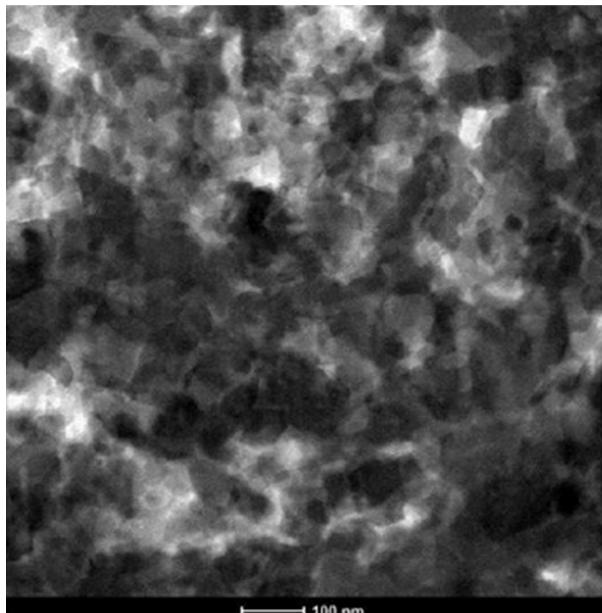
【図3】



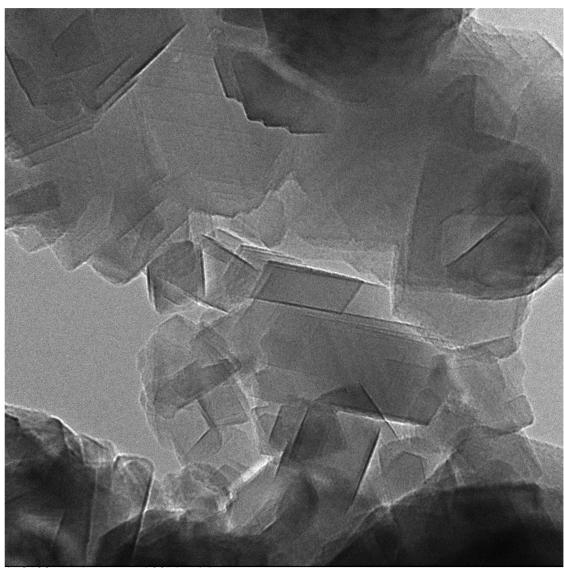
【図4】



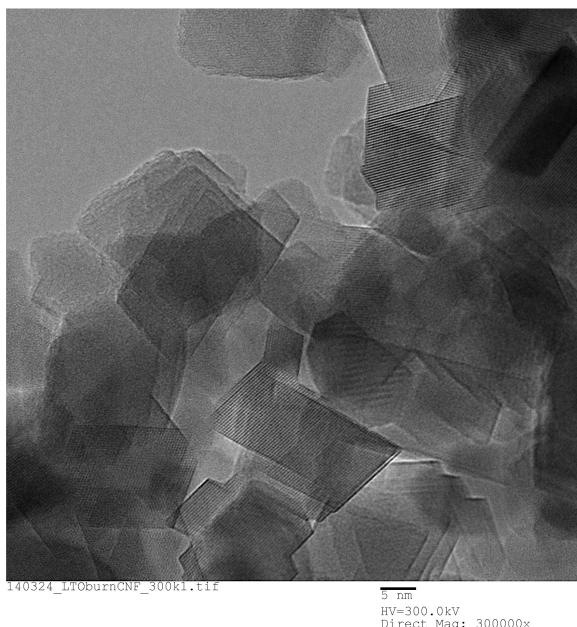
【図5】



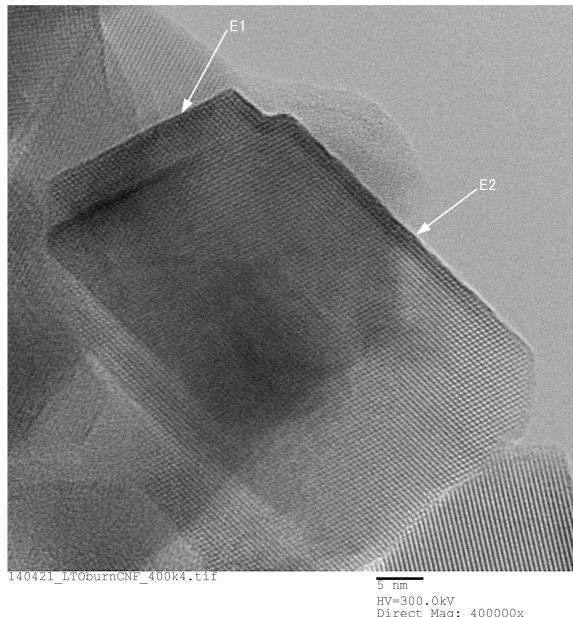
【図6】



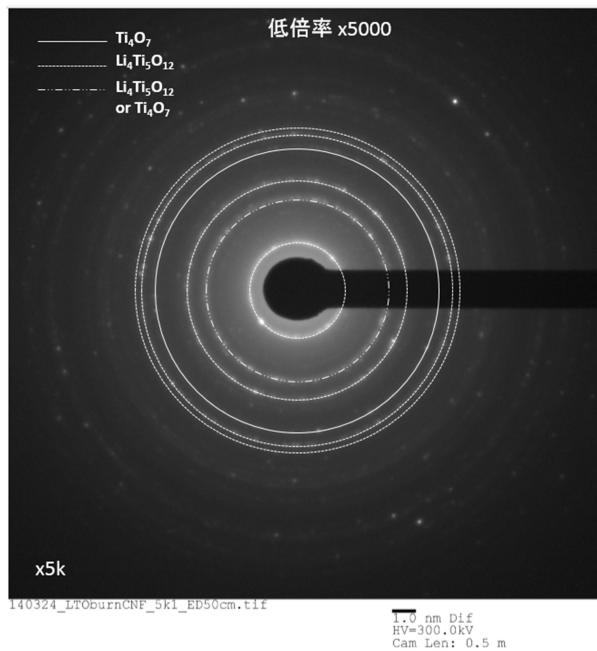
【図7】



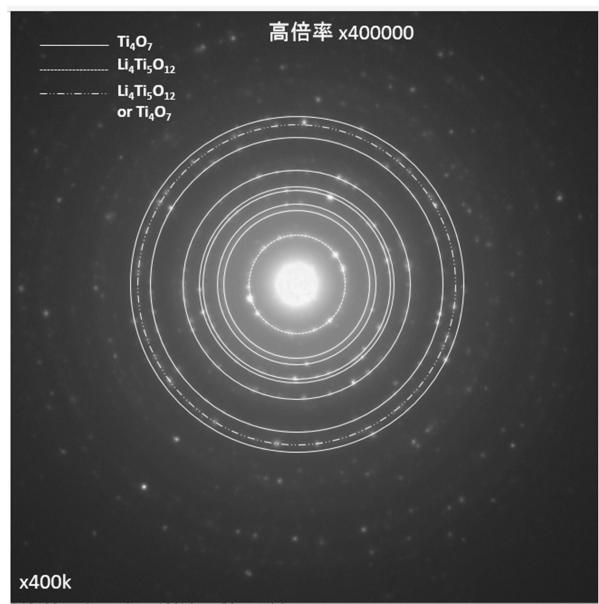
【図8】



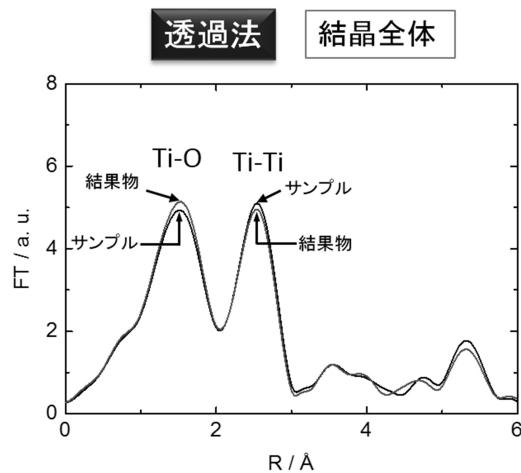
【図9】



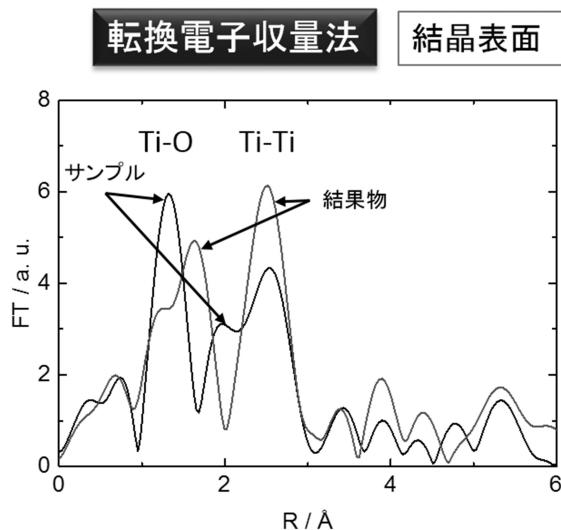
【図10】



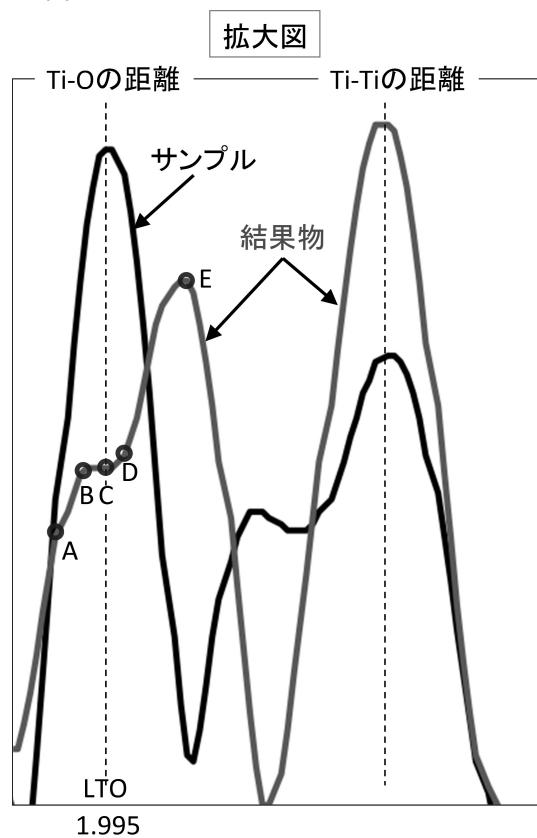
【図11】



【図12】



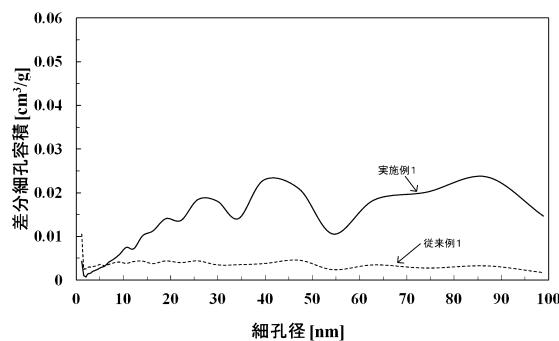
【図13】



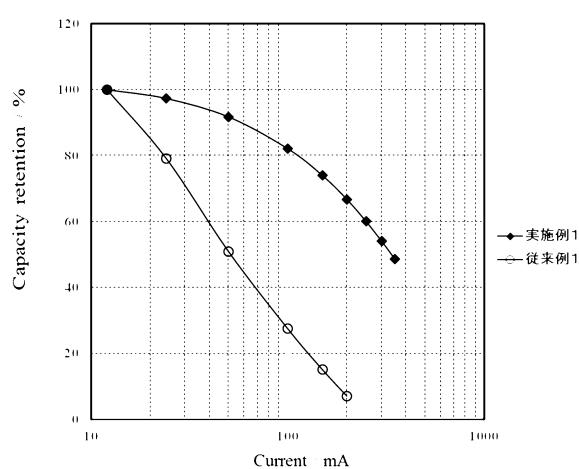
【図14】

Ti4O7 のTi-O距離	1. 854	1. 934	1. 993	2. 024	2. 063	2. 156
最終結果物の Ti-O距離	1. 713	1. 873	1. 991	2. 053	2. 317	
差	-0. 141	-0. 061	-0. 002	+0. 029	+0. 068	+0. 161

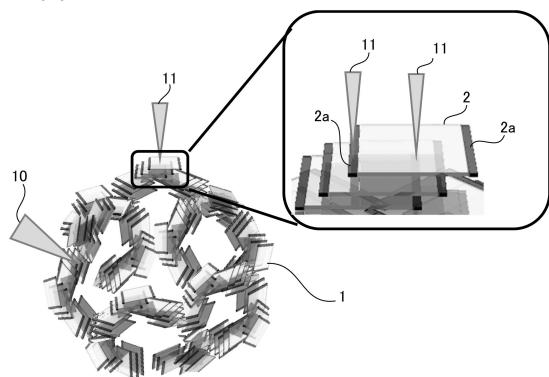
【図15】



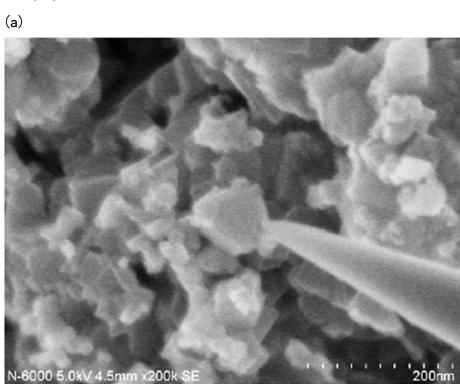
【図16】



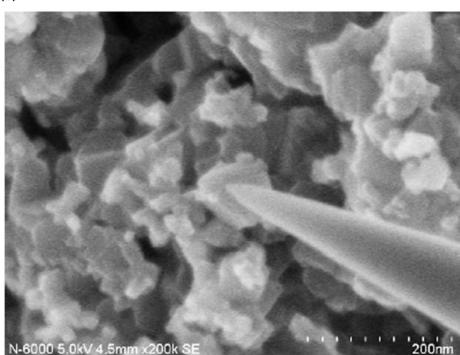
【図17】



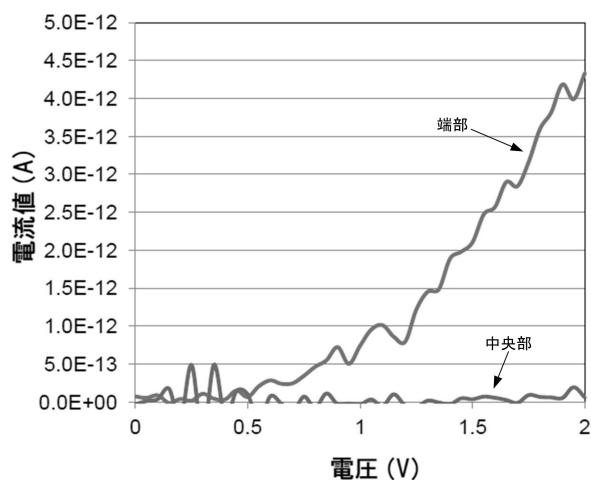
【図18】



(b)



【図19】



フロントページの続き

(72)発明者 直井 和子
東京都国立市東1-3-16 アトランティス国立901号室

(72)発明者 爪田 覚
東京都品川区大崎五丁目6番4号 日本ケミコン株式会社内

(72)発明者 石本 修一
東京都品川区大崎五丁目6番4号 日本ケミコン株式会社内

(72)発明者 玉光 賢次
東京都品川区大崎五丁目6番4号 日本ケミコン株式会社内

審査官 壱内 信吾

(56)参考文献 中国特許第102496704(CN, B)
特開2009-043679(JP, A)
特開2005-332684(JP, A)
特開2011-236061(JP, A)
国際公開第2014/034933(WO, A1)
直井勝彦ほか, 次世代大容量キャパシタの展望, 炭素, 日本, 炭素材料学会, 2013年 1月
15日, No.256, p.22-32

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C01G1/00-23/08
Caplus/REGISTRY(STN)
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)