

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-536320

(P2017-536320A)

(43) 公表日 平成29年12月7日(2017.12.7)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO1G 23/00 (2006.01)	CO1G 23/00	4G047
HO1M 4/48 (2010.01)	HO1M 4/48	5H050

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2017-525838 (P2017-525838)
 (86) (22) 出願日 平成27年11月20日 (2015.11.20)
 (85) 翻訳文提出日 平成29年5月12日 (2017.5.12)
 (86) 国際出願番号 PCT/CA2015/051215
 (87) 国際公開番号 W02016/077933
 (87) 国際公開日 平成28年5月26日 (2016.5.26)
 (31) 優先権主張番号 62/082,345
 (32) 優先日 平成26年11月20日 (2014.11.20)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 513138072
 ハイドローケベック
 カナダ国 エイチ2ゼット 1エー4 ケ
 ベック, モントリオール, ブール,
 ルネーレベスク オー., 75
 (71) 出願人 504317743
 ユニベルシテ ピエール エ マリー キ
 ユリー (パリ シズエム)
 フランス国, エフ75005 パリ, プ
 ラス ジュシュー 4

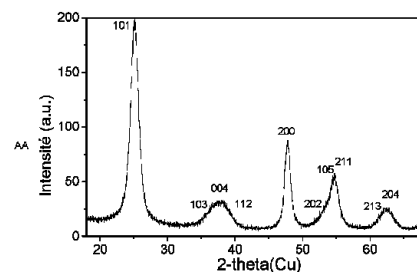
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カチオン空孔によるナノメータアナターゼ格子、その生成方法、およびその使用

(57) 【要約】

本願は、フッ素原子および水酸基による酸素原子の部分的置換から生じるカチオン空孔を有するアナターゼ型構造を有するチタン系化合物を調製するためのプロセスを記載する。リチウムイオン電池電極で使用するためのチタン系化合物を含む電気化学的活物質も記載されている。本発明は、フッ素原子および/または水酸基による酸素の部分的置換を通じた制御可能量のカチオン空孔を含有するナノサイズアナターゼ粒子の調製を可能にする化学プロセス、ならびにリチウム電池電極におけるこれらの使用に関する。

Figure 1



AA Intensity (a.u.)

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

フッ素原子および水酸基による酸素原子の部分的置換から生じるカチオン空孔を有するアナターゼ型構造を有するチタン系化合物を調製する方法。

【請求項 2】

a) チタン前駆体、フッ素化剤、および溶媒を含有する溶液を調製するステップと、
b) 一般化学式 $Ti_{1-x-y}\square_{x+y}F_{4x}(OH)_{4y}O_{2-4(x+y)}$ (式中、 $\square$ は、カチオン空孔を表し、 x および y は、 $0.01 < (x+y) < 0.5$ 、または $0.04 < (x+y) < 0.5$ であるような数である) を有するチタン系化合物を析出させるステップと

10

を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記チタン前駆体が、チタン $C_2 \sim C_{10}$ アルコキシドおよび塩化チタンから選択される、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記フッ素化剤が、フッ化物アニオンをもたらす作用物質、好ましくはフッ化水素 (HF)、フッ化アンモニウム (NH_4F)、または二フッ化水素アンモニウム (NH_4HF_2) である、請求項 2 または 3 に記載の方法。

【請求項 5】

ステップ (a) の前記溶液の前記溶媒が、有機溶媒、または有機溶媒および水の混合物を含む、請求項 2 から 4 のいずれか一項に記載の方法。

20

【請求項 6】

前記有機溶媒が、 $C_1 \sim C_{10}$ アルコール、アセトンなどのジアルキルケトン、エーテル、エステル、またはこれらの組合せから選択される、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

前記有機溶媒が、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、オクタノール、またはこれらの組合せである、請求項 5 または 6 に記載の方法。

【請求項 8】

ステップ (a) または (b) が、熱処理をさらに含む、請求項 2 から 7 のいずれか一項に記載の方法。

30

【請求項 9】

前記熱処理が、約 $50 \sim 220$ または約 $90 \sim 160$ の範囲内の温度でステップ (a) の前記溶液を加熱することを含む、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

カチオン空孔 ($\square$) の程度が、前記熱処理の前記温度を調整することによって制御される、請求項 8 または 9 に記載の方法。

【請求項 11】

一般化学式：



(式中、

40

$\square$ は、カチオン空孔を表し、

x および y は、数であり、式 $0.01 < (x+y) < 0.5$ 、または式 $0.04 < (x+y) < 0.5$ に対応する)

のチタン系化合物。

【請求項 12】

請求項 1 から 10 のいずれか一項に記載のプロセスによって調製されるチタン系化合物であって、前記化合物は、一般化学式：



(式中、

$\square$ は、カチオン空孔を表し、

50

x および y は、数であり、式 $0.01(x+y) < 0.5$ 、または式 $0.04(x+y) < 0.5$ に対応する)

の化合物である、チタン系化合物。

【請求項 13】

$Ti_{0.78}□_{0.22}F_{0.4}(OH)_{0.48}O_{1.12}$ である、請求項 11 または 12 に記載のチタン系化合物。

【請求項 14】

請求項 1 から 10 のいずれか一項に記載のプロセスによって調製されるチタン系化合物、または請求項 11 から 13 のいずれか一項に記載のチタン系化合物を含む電気化学的活物質。

10

【請求項 15】

集電体上に請求項 14 に記載の電気化学的活物質を含む電極。

【請求項 16】

請求項 15 に記載の電極、対電極、および前記電極と前記対電極の間の電解質を備えるリチウムイオン電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

優先権出願

本出願は、2014年11月20日に提出された米国仮出願第62/082,345号から、適用法の下、優先権を主張し、この出願の内容はすべての目的のためにその全体が本明細書において参照として援用される。

20

【0002】

発明の分野

本発明は、フッ素原子および/または水酸基による酸素の部分的置換を通じた制御可能なカチオン空孔を含有するナノサイズアナターゼ粒子の調製を可能にする化学プロセス、ならびにリチウム電池電極におけるこれらの使用に関する。

【背景技術】

【0003】

発明の背景

エネルギー供給は、21世紀の最大の課題の1つである。同時に起こっている気候変動および限られた将来の化石燃料供給は、クリーンエネルギー源の使用へと押し進める。電気化学的エネルギーの貯蔵が、我々のエネルギーの脱炭素化において主要な役割を果たすと予測されている。電池は、電気化学反応によってエネルギーを貯蔵することができる電気化学的デバイスであり、例えば、風源または太陽源のサポートとして使用され得る電気輸送および定置型エネルギー貯蔵システムなどの将来の社会的課題に応える最も有望な技術の1つとして考えられている。

30

【0004】

負極に関して、炭素質電極の使用は、安全性への懸念および芳しくないレート特性に起因して限られている。反対に、チタン系化合物は、リチウム電池における安全な負極の強力な候補と考えられている。実際に、このクラスの材料の動作電圧は、電解質安定性領域内、すなわち0.8V超である。このことは、熱的に不安定な固体-電解質-界面(SEI)層、およびアノード上のリチウムめっきが望み通り存在しないことと共に、電池に改善された安全性特徴を付与する。

40

【0005】

チタン系化合物の別の興味深い特徴は、電気自動車などの高出力用途に要求される高放電/充電速度を持続するその能力である。レート特性の増強を実現するのに一般に使用される一手法は、粒子サイズの低減である。相補的な手法は、イオン置換による構造的配置の改変を含む。

【0006】

50

二酸化チタンファミリーの中で、アナターゼ（正方晶、空間群： $I 4_1/a m d$ ）形態が、その特異な性質に起因して広く調べられている。 Ti^{4+}/Ti^{3+} レドックス対に基づいて、 335 mAh/g の容量を実現することができる。アナターゼ構造は、エッジ共有によって連結された TiO_6 八面体単位から構築される。この3次元構造は、可逆性の一次転移、すなわち、正方晶から斜方晶系への転移を介して進行するリチウムインターカレーションに適した空のサイトを示す。この相転移挙動は、電位-容量曲線におけるプラトー領域によって特徴付けられる。それでもやはり、リチウム組成範囲全体にわたる固溶体性質が、実際の用途にとって好ましい。実際、これにより一般に、高速の核形成プロセスを回避し、一次転移材料と比較して電池の充電状態をより容易に監視することが可能になる。

10

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0007】

発明の要旨

一態様によれば、本発明は、フッ素原子および水酸基による酸素原子の部分的置換から生じるカチオン空孔を有するアナターゼ型構造を有するチタン系化合物を調製する方法に関する。例えば、本方法は、

a) チタン前駆体、フッ素化剤、および溶媒を含有する溶液を調製するステップと；

b) 一般化学式 $Ti_{1-x-y}\square_{x+y}F_{4x}(OH)_{4y}O_{2-4(x+y)}$ （式中、 $\square$ は、カチオン空孔を表し、 x および y は、 $0.01 \leq (x+y) < 0.5$ 、または $0.04 \leq (x+y) < 0.5$ であるような数である）を有するチタン系化合物を析出させるステップとを含む。

20

【0008】

一実施形態では、チタン前駆体は、チタン $C_2 \sim C_{10}$ アルコキシドおよび四塩化チタンから選択される。別の実施形態では、フッ素化剤は、フッ化物アニオンをもたらす作用物質、好ましくはフッ化水素（ HF ）、フッ化アンモニウム（ NH_4F ）、または二フッ化水素アンモニウム（ NH_4HF_2 ）である。さらなる実施形態では、ステップ（a）の溶液中の溶媒は、有機溶媒または有機溶媒および水の混合物、例えば、微量の水を含有する有機溶媒などの有機溶媒が主成分である混合物である。例えば、有機溶媒は、 $C_1 \sim C_{10}$ アルコール（メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、およびオクタノールのような）、ジアルキルケトン（例えば、アセトン）、エーテル、エステル、またはこれらの組合せから選択される。

30

【0009】

一実施形態では、本方法のステップ（b）は、例えば、約 $50 \sim 220$ または約 $90 \sim 160$ の範囲内の温度でステップ（b）の溶液を加熱することを含む熱処理（例えば、密封容器内での）をさらに含む。一実施形態によれば、カチオン空孔（ $\square$ ）の程度は、熱処理の温度を調整することによって制御される。

【0010】

本発明はさらに、一般化学式：

$Ti_{1-x-y}\square_{x+y}F_{4x}(OH)_{4y}O_{2-4(x+y)}$
（式中、

40

$\square$ は、カチオン空孔を表し、

x および y は、数であり、式 $0.01 \leq (x+y) < 0.5$ 、または式 $0.04 \leq (x+y) < 0.5$ に対応する）のチタン系化合物に関する。

【0011】

一実施形態では、チタン系化合物は、本発明のプロセスによって調製される。別の実施形態では、チタン系化合物は、 $Ti_{0.78}\square_{0.22}F_{0.4}(OH)_{0.48}O_{1.12}$ である。

50

【 0 0 1 2 】

本発明はまたさらに、本発明のプロセスによって調製されるチタン系化合物または本明細書で定義されるチタン系化合物を含む電気化学的活物質に、前記電気化学的活物質および集電体を含む電極に、ならびに前記電極を備えるリチウムイオン電池に関する。

【 0 0 1 3 】

本発明の他の特徴および利点は、添付の図面を参照して本明細書の以下の記載を読むとより良好に理解されることになる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 4 】

【図 1】図 1 は、実施例 1 によって調製される相の X 線粉末回折パターンを示す。パターンに、アナターゼネットワークに特徴的な正方晶対称性を使用して指数付けた。

10

【 0 0 1 5 】

【図 2】図 2 は、実施例 1 によって調製される相から得られる高分解能透過型電子顕微鏡写真 (TEM) を示す。

【 0 0 1 6 】

【図 3】図 3 は、実施例 1 によって調製される相から得られる Ti₂p XPS コアスペクトルを示す。

【 0 0 1 7 】

【図 4】図 4 は、実施例 1 によって調製される相の ¹⁹F マジック角回転 NMR スペクトルを示す。

20

【 0 0 1 8 】

【図 5】図 5 は、合成温度と $Ti_{1-x-y}□_{x+y}O_{2-4(x+y)}F_{4x}(OH)_{4y}$ の化学組成との間の相関を示す。Ti (4a) サイト占有率は、回折データの構造解析によって判定した。

【 0 0 1 9 】

【図 6】図 6 は、20 mA / g の下で 1 から 3 V の間でサイクルした $Li / Ti_{0.78}□_{0.22}F_{0.40}(OH)_{0.48}O_{1.12}$ セルの電位対容量を示す。挿入図: Li / TiO_2 セルの電圧プロファイル。

【 0 0 2 0 】

【図 7】図 7 は、定電流間欠滴定技法によって得られる準平衡電圧を示す。 $Li / Ti_{0.78}□_{0.22}F_{0.40}(OH)_{0.48}O_{1.12}$ セルを、C / 10 のクレート (33.5 mA / g) で 20 分間、間欠的に放電し、その後 20 時間緩和した。x 軸は、 $Ti_{0.78}□_{0.22}F_{0.40}(OH)_{0.48}O_{1.12}$ 電極に挿入された Li イオンの数を指す。

30

【 0 0 2 1 】

【図 8】図 8 は、 $Li / Ti_{0.78}□_{0.22}F_{0.40}(OH)_{0.48}O_{1.12}$ セルのレート容量を示す。比較目的で、33.5 mA / g の下で Li / TiO_2 セルについて得られるデータも示されている。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 2 】

40

詳細な説明

本発明は、酸素からフッ素 / 水酸基への置換から生じるカチオン空孔を有するアナターゼ型構造を有するチタン系化合物を調製する方法に関する。カチオン空孔の程度は、アナターゼネットワーク内で酸素を置換するフッ素 / OH 基の量によって制御することができる。調製される化合物の一般化学式は、 $Ti_{1-x-y}□_{x+y}F_{4x}(OH)_{4y}O_{2-4(x+y)}$ であり、式中、□ は、カチオン空孔を表し、x および y は、これらの和が 0.01 から 0.5 の間、または 0.04 から 0.5 の間 (上限値は含まない) であるようなものである。

【 0 0 2 3 】

ネットワーク内にカチオン空孔が存在すると、リチウムイオンを留めるための追加の空

50

のサイトがもたらされ、イオン移動度が増大し、したがって実現されるより高いエネルギー / 電力密度に潜在的に寄与する。

【 0 0 2 4 】

本発明はさらに、得ることができる高出力および高エネルギー密度に寄与するリチウム貯蔵機構を可能にする構造的配置 / 化学式を有する電極として、本明細書で調製されるチタン系化合物を使用する電気化学セルに関する。化学組成の制御による構造的配置の改変は、リチウム電池中で負極として試験されるとき、電気化学的応答のバリエーションを誘導する。実際に、ネットワーク内にカチオン空孔およびフッ素原子が存在すると、化学量論の TiO_2 アナターゼについて観察される可逆性一次転移とは対照的に、リチウムインターカレーション時の可逆性固溶体挙動が誘導される。さらに、純粋な TiO_2 と比較した場合、レート特性の観点からの有意な改善を、高出力用途に適している電極として使用されるとき、本材料で実現することができる。

10

【 0 0 2 5 】

本発明は、フッ素および水酸基による部分的な酸素の置換によって誘導されるカチオン空孔を有するアナターゼ型構造を有するチタン系化合物の調製、ならびにリチウムイオン電池用負極でのその使用を開示する。

【 0 0 2 6 】

一部の実施形態では、本願は、それだけに限らないが、

a) チタン前駆体およびフッ素化剤を含有する溶液を調製するステップと；

b) 一般化学式 $Ti_{1-x-y} \square_{x+y} O_{2-4(x+y)} F_{4x} (OH)_{4y}$ (式中、 $\square$ は、カチオン空孔を表し、 x および y は、 $0.01 < (x+y) < 0.5$ 、または $0.04 < (x+y) < 0.5$ 、例えば $0.1 < (x+y) < 0.3$ であるような数であり、 x は、ゼロとなり得ない) を有するチタン系化合物を析出させるステップとを使用する調製法を記載する。

20

【 0 0 2 7 】

例えば、ステップ (a) のチタン前駆体は、チタン $C_2 \sim C_{10}$ アルコキシドおよび塩化チタンから選択される。例えば、チタン $C_2 \sim C_{10}$ アルコキシドは、チタンエトキシド、チタンプロポキシド、チタンイソプロポキシド、および / またはチタンブトキシドから選択され得る。フッ素化剤は、限定することなく、フッ化水素 (HF)、フッ化アンモニウム (NH_4F)、および二フッ化水素アンモニウム (NH_4HF_2) を含めたフッ化物アニオンの源として作用する作用物質である。フッ素化剤は、溶液、例えば、水溶液、例えば、濃フッ化水素酸溶液の形態であり得る。例えば、ステップ (a) の溶液に使用される溶媒は、有機溶媒または有機溶媒および水の混合物である。有機溶媒は、 $C_1 \sim C_{10}$ アルコール、ジアルキルケトン (例えば、アセトン)、エーテル、およびエステルから選択される。 $C_1 \sim C_{10}$ アルコールの例としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、およびオクタノールが挙げられる。

30

【 0 0 2 8 】

一実施形態では、チタンアルコキシド、アルコール、およびフッ化物イオン源を含有する溶液が使用される。フッ化物とチタンのモル比は、好ましくは、 $0.1 \sim 4$ の範囲であり、好ましくは、モル比は、 2.0 である。典型的には、チタンアルコキシド、フッ化物、および有機溶媒を含有する溶液が調製され、次いで密封容器、例えば、Teflon (登録商標) 裏打ち密封容器に移される。次いで密封容器は、オープン内に配置され、例えば、約 $50 \sim 200$ もしくは約 $90 \sim 160$ の範囲内の温度に付され、または温度は、約 90 に設定される。熱処理の継続時間は、好ましくは $1 \sim 300$ 時間の範囲であり、好ましくは約 12 時間である。濾過した後、次いで析出物は洗浄され、 $50 \sim 400$ の範囲の温度で、好ましくは 150 で一晚脱ガスされる。

40

【 0 0 2 9 】

異なる化学組成を有するいくつかのフッ素化アナターゼ化合物を、本願による調製方法によって、例示的目的で調製した。比較目的で、無フッ素化合物を、空気雰囲気下で 450 にて 4 時間フッ素化化合物を熱処理することによって調製した。

50

【実施例】

【0030】

以下の非限定的な実施例は、本発明を例示するものである。これらの実施例および本発明も、添付の図面を参照してより良好に理解されることになる。

【0031】

(実施例1)

フッ素化アナターゼは、イソプロパノール25 mL中に13.5 mmolのチタンイソプロポキシド(4 mL)および27 mmolのHF水溶液(40%)を含有する溶液を、密封容器内で90℃にて12時間処理することによって得た。図1は、本実施例によって得た試料について記録されたX線粉末回折パターン(CuK α)を提示する。対応するパターンにアナターゼネットワークに特徴的であるI4₁/amd空間群を有する正方晶構造を使用して指数付けた。試料は、よく結晶化されており、著しいX線ラインブロードニングが観察され、小さいコヒーレンスドメインを示した。

10

【0032】

高分解能透過型電子顕微鏡法(図2)により、固体の形態は、サイズが5~8 nmの範囲である粒子の塊からなることが明らかになった。さらに、hk ℓ 依存性X線ラインブロードニングおよびHRTEMは、準安定表面の安定化におけるフッ素原子の役割を強調する最近の論文(H.G. Yangら、2008年、Nature、453巻、638~641頁)と一致して、ファセット結晶、すなわち小板の形成を示した。本実施例によって調製した試料上の窒素吸着から判定した比表面積は、約180 m²/gであった。

20

【0033】

試料内のチタンの酸化状態を、X線光電子分光法を使用して判定した。図3は、四価チタンに特徴的な458.9 eVに位置したTi 2p_{3/2}コアを伴ったTi 2p XPSコアスペクトルを表す。

【0034】

調製した試料中のフッ素原子含有量は、フッ素核(¹⁹F)の固体核磁気共鳴を使用して評価した。F/Tiモル比の推定を、参照(NaF)を使用して実施し、0.5の比に至った。試料の化学組成は、Ti_{0.78}O_{0.22}F_{0.4}(OH)_{0.48}O_{1.1}であった。情報目的で、¹⁹F MAS NMRスペクトルで観察された3つのシグナル(図4)を、アナターゼネットワーク内のフッ素の様々な配位モードに割り当てた。-85 ppmを中心としたピークを、3つのチタンイオンに配位したフッ素に割り当てた。0 ppm付近に位置した最も強いピークは、架橋フッ素に特徴的であり、したがって1つの空孔付近に位置したフッ化物イオンに帰した。最終的に、約90 ppmで検出された広幅シグナルは、2つの空孔付近に位置した、すなわち、一重配位したフッ化物イオンに割り当てた。相対強度から、フッ化物イオンは、二重配位、すなわち、1つの空孔に隣接することを優先的に採用したと結論付けられた。

30

【0035】

シンクロトロン回折をさらに使用して試料の結晶学的データを得た。結果を無フッ素TiO₂化合物のものと比較し、これらを表1に要約する。

【0036】

40

【表 1】

表 1. 回折データの分析によって得た構造パラメータ

	TiO ₂	Ti _{0.78} □ _{0.22} O _{1.12} F _{0.4} (OH) _{0.48}
a (Å)	3.7695(5)	3.784(1)
c (Å)	9.454(2)	9.448(6)
V (Å ³)	134.33(4)	135.28(10)
d _{Ti-O/F} (Å)	2*1.972(3) 4*1.925(1)	2*1.984(6) 4*1.929(1)
Ti(4a)占有率	1.00(1)	0.74(4)

10

【0037】

両化合物は、近い単位格子パラメータおよび原子間距離値を示した。無フッ素TiO₂の占有率 (taux d'occupation) を精密化すると100%の占有率になり、化学量論組成が確認された。他方では、フッ素化合物は、78%のTi(4a)占有率を呈する。したがって、熱分析および元素分析を含めた様々な技法の組合せにより、本実施例で調製した試料の化学組成がTi_{0.78}□_{0.22}F_{0.4}(OH)_{0.48}O_{1.12}であると判定することが可能になる。

20

【0038】

(実施例2)

Ti_{1-x-y}□_{x+y}F_{4x}(OH)_{4y}O_{2-4(x+y)}中のカチオン空孔の含有量は、合成的に制御することができる。実施例1の条件中の反応温度を調節することによって、様々なカチオン濃度を得た。密封容器内に入れたイソプロパノール25mL中に13.5mmolのチタンイソプロボキシド(4mL)および27mmolのHF水溶液(40%)を含有する溶液を、90~160の範囲の異なる温度で12時間処理した。調製した試料についてのカチオン空孔中の含有量を回折データ分析によって判定した。図5に表示した結果は、反応温度の関数としてのカチオン含有量の線形変動を示した。

30

【0039】

(実施例3)

実施例1によって調製したTi_{0.78}□_{0.22}F_{0.4}(OH)_{0.48}O_{1.12}を、Li/Ti_{0.78}□_{0.22}F_{0.4}(OH)_{0.48}O_{1.12}セル中で試験した。電気化学セルは、正極、負極、および非水性電解質から構成されている。正極は、銅箔に被覆された80wt%のTi_{0.78}□_{0.22}F_{0.88}O_{1.12}粉末、10wt%の炭素、および10wt%のPVDFバインダーの混合物からなっていた。負極は、金属リチウムであり、参照として機能した。LP30市販溶液を非水性電解質として使用した。これは、炭酸エチレン(EC)および炭酸ジメチル(DMC)溶媒の混合物中に溶解したLiPF₆を含有する。

40

【0040】

図6は、3つの最初のサイクルについての20mA/gの下でのLi/Ti_{0.78}□_{0.22}F_{0.4}(OH)_{0.48}O_{1.12}セルの電位対容量曲線を示す。電圧ウィンドウは、1~3Vの間に設定した。第1の放電容量は、理論的な容量をはるかに超え、490mAh/gに到達した。大きい非可逆性の容量が、充電すると観察され、充電容量は、230mAh/gに到達した。このような現象は一般に、ナノサイズチタン系材料について観察され、表面種(H₂O、OH基など)と反応するリチウムの結果だとされる。こ

50

ここで最も顕著なポイントは、電位対容量の連続的な変遷を呈する放電（還元）曲線および充電（酸化）曲線の形状であり、それは、フッ素化アナターゼ $\text{Ti}_{0.78}\text{□}_{0.22}\text{F}_{0.4}(\text{OH})_{0.48}\text{O}_{1.12}$ が、1相プロセス、すなわち、固溶体挙動でトポタクティックにリチウムを挿入することを示す。これは、1.78 Vにおける Li プラトーの存在によって特徴付けられる正方晶（ $\text{I}4_1/\text{amd}$ ）から斜方晶系（ Imma ）への相転移による2相プロセス（一次転移）でリチウムを挿入する TiO_2 アナターゼと対照的である（図6中の挿入図）。

【0041】

リチウムとの反応が固溶体挙動を介して進行することを確認するために、準平衡電圧（図7）を定電流間欠滴定技法（GITT）によって得た。GITTグラフは、リチウムが固溶体挙動を介して $\text{Ti}_{0.78}\text{□}_{0.22}\text{F}_{0.4}(\text{OH})_{0.48}\text{O}_{1.12}$ 中に挿入されることを強調する滑らかな曲線を示す。

10

【0042】

図8は、 $\text{Li}/\text{Ti}_{0.78}\text{□}_{0.22}\text{F}_{0.88}\text{O}_{1.12}$ セルについてのサイクル数の関数としての容量の変遷を示す。高電流密度下で、優れた容量保持率が得られた。 $\text{Li}/\text{Ti}_{0.78}\text{□}_{0.22}\text{F}_{0.88}\text{O}_{1.12}$ セルは、3335 mA/gの下で50サイクル後に135 mAh/gの容量を実際に持続することができる。これは、4分で135 mAh/gを放電することに対応し、それは、15 Cレートに等価である。比較目的で、3335 mA/gの下でサイクルした Li/TiO_2 セルは、10サイクル後に165 mAh/gに到達し、無フッ素試料に対するフッ素化アナターゼの優れたレート特性を示した。

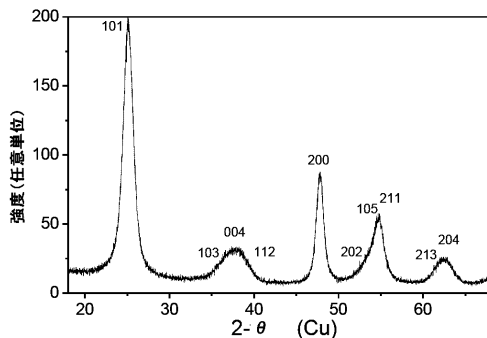
20

【0043】

企図した本発明の範囲から逸脱することなく、上述した実施形態の任意の1つに対して多数の改変をなすことができる。本願で述べた参考文献、特許、または科学文献文書は、すべての目的のためにその全体が本明細書において参照として援用される。

【図1】

Figure 1



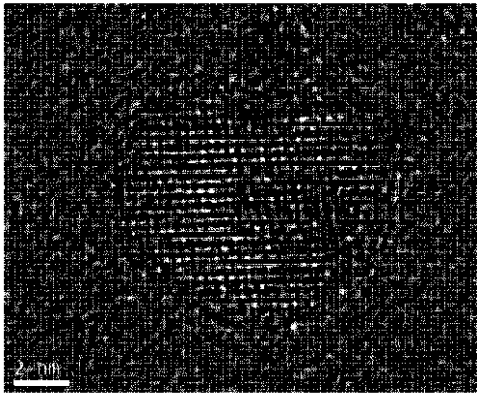
【図2(a)】

(a)



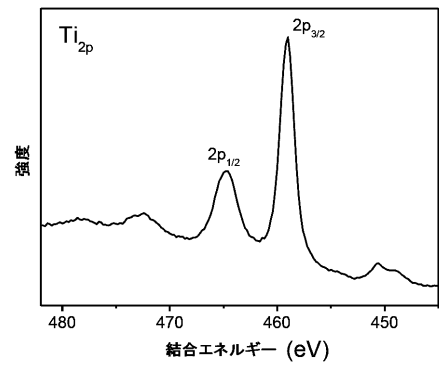
【図 2 (b)】

(b)



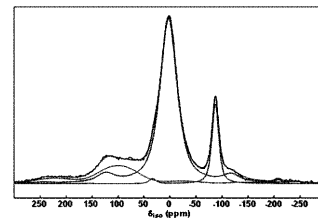
【図 3】

Figure 3



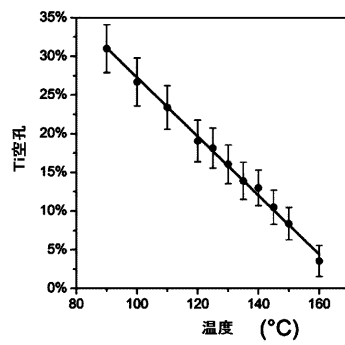
【図 4】

Figure 4



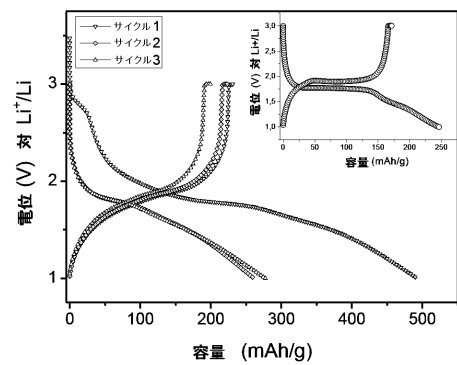
【図 5】

Figure 5



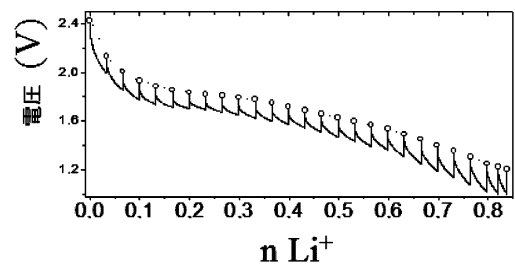
【図 6】

Figure 6



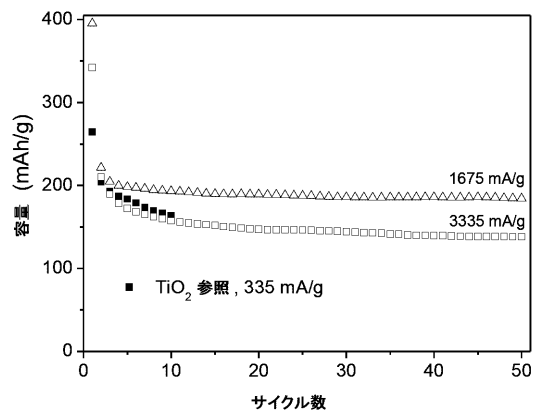
【図 7】

Figure 7



【 図 8 】

Figure 8



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CA2015/051215

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
CIB: <i>H01M 4/1315</i> (2010.01), <i>C01G 23/00</i> (2006.01), <i>C30B 29/32</i> (2006.01), <i>H01M 10/0525</i> (2010.01), <i>H01M 4/13915</i> (2010.01)		
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)		
CIB: <i>H01M 4/1315</i> (2010.01), <i>C01G 23/00</i> (2006.01), <i>C30B 29/32</i> (2006.01), <i>H01M 10/0525</i> (2010.01), <i>H01M 4/13915</i> (2010.01)		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) Base de données : Questel Orbit, Scopus, ACS Publications Mots clés : anatase, vacancy, cation, battery, electrode, lithium, oxygen, fluor, hydroxyl		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<i>Electronic Structure of F-Doped Bulk Rutile, Anatase, and Brookite Polymorphs of TiO₂</i> , TOSONI et al. INAEL Electrical Systems S.A., C/Jarama 5, 45007 Toledo, Spain, J. Phys. Chem. C, 2012, 116 (23), pp 12738–12746, DOI: 10.1021/jp301332a, Publication Date (Web): May 23, 2012, Copyright © 2012 American Chemical Society. *le document entire*	1
X, P	<i>High Substitution Rate in TiO₂ Anatase Nanoparticles with Cationic Vacancies for Fast Lithium Storage</i> , LI et al., Chemistry of Materials, DOI: 0.1021/acs.chemmater.5b01407, Published online 24 June 2015.	1-16
X, P	<i>Corradini, D. et al. Tuning the Electronic Structure of Anatase Through Fluorination</i> . Sci. Rep. 5, 11553; doi: 10.1038/srep11553, Published: 26 June 2015.	1-16
☒ 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 27 January 2016 (27.01.2016)		Date of mailing of the international search report 05 February 2016 (05.02.2016)
Name and mailing address of the ISA/ CA		Authorized officer Patrick Mamputu 819-639-5527
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CA2015/051215

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X, P	<i>Influence of Controlling Titanium Vacancies on Electrochemical Properties of Fluorinated Ti-based Anatase</i> , JIWEI MA et al., Journées Annuelles de la SF2m 2015 JA2015, Matériaux et Conversion d'énergie, 26-28 Octobre 2015, à Chimie ParisTech, PARIS.	10
A	<i>Effects of F- Doping on the Photocatalytic Activity and Microstructures of Nanocrystalline TiO₂ Powders</i> , Chem. Mater., 2002, 14 (9), pp 3808–3816, DOI: 10.1021/cm020027c, Publication Date (Web): August 13, 2002 Copyright © 2002 American Chemical Society.	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CA2015/051215**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/CA2015/051215

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB: <i>H01M 4/1315</i> (2010.01), <i>C01G 23/00</i> (2006.01), <i>C30B 29/32</i> (2006.01), <i>H01M 10/0525</i> (2010.01), <i>H01M 4/13915</i> (2010.01) Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTÉ Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB: <i>H01M 4/1315</i> (2010.01), <i>C01G 23/00</i> (2006.01), <i>C30B 29/32</i> (2006.01), <i>H01M 10/0525</i> (2010.01), <i>H01M 4/13915</i> (2010.01) Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) Base de données : Questel Orbit, Scopus, ACS Publications Mots clés : anatase, vacancy, cation, battery, electrode, lithium, oxygen, fluor, hydroxyl		
C. DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Documents cités avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	n° des revendications visées
X	<i>Electronic Structure of F-Doped Bulk Rutile, Anatase, and Brookite Polymorphs of TiO₂</i> , TOSONI et al. INAEL Electrical Systems S.A., C/Jarama 5, 45007 Toledo, Spain, J. Phys. Chem. C, 2012, 116 (23), pp 12738–12746, DOI: 10.1021/jp301332a, Publication Date (Web): May 23, 2012, Copyright © 2012 American Chemical Society. *le document entire*	1
X, P	<i>High Substitution Rate in TiO₂ Anatase Nanoparticles with Cationic Vacancies for Fast Lithium Storage</i> , LI et al., Chemistry of Materials, DOI: 0.1021/acs.chemmater.5b01407, Published online 24 June 2015.	1-16
X, P	<i>Corradini, D. et al. Tuning the Electronic Structure of Anatase Through Fluorination</i> . Sci. Rep. 5, 11553; doi: 10.1038/srep11553, Published: 26 June 2015.	1-16
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents. ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe.		
* Catégories spéciales de documents cités : "A" document définissant l'état général de la technique, n'étant pas considéré comme particulièrement pertinent "E" demande ou brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais après la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour permettre de comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche a été effectivement achevée 27 Janvier 2016 (28-01-2016)		Date d'expédition du rapport de recherche 05 février 2016 (05-02-2016)
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale/CA Office de la propriété intellectuelle du Canada Place du Portage I, C114 - 1er étage, Boîte PCT 50, rue Victoria Gatineau, Québec K1A 0C9 n° de télécopieur : 819-953-6742		Fonctionnaire autorisé : Patrick Mamputu 819-639-5527

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/CA2015/051215

C (suite). DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Documents cités avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	n° des revendications visées
X, P	<i>Influence of Controlling Titanium Vacancies on Electrochemical Properties of Fluorinated Ti-based Anatase</i> , JIWEI MA et al., Journées Annuelles de la SF2m 2015 JA2015, Matériaux et Conversion d'énergie, 26-28 Octobre 2015, à Chimie ParisTech, PARIS.	10
A	<i>Effects of F- Doping on the Photocatalytic Activity and Microstructures of Nanocrystalline TiO₂ Powders</i> , Chem. Mater., 2002, 14 (9), pp 3808–3816, DOI: 10.1021/cm020027c, Publication Date (Web): August 13, 2002 Copyright © 2002 American Chemical Society.	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/CA2015/051215

Cadre n° II	Observations - lorsqu'il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (suite du point 2 de la première feuille)
Le rapport de recherche internationale n'a pas été établi en ce qui concerne certaines revendications conformément à l'article 17.2 a) pour les raisons suivantes : 1. ☐ Les revendications n°s : se rapportent à un objet à l'égard duquel l'administration chargée de la recherche internationale n'est pas tenue de procéder à la recherche, à savoir : 2. ☐ Les revendications n°s : parce qu'elles se rapportent à des parties de la demande internationale qui ne remplissent pas suffisamment les conditions prescrites pour qu'une recherche significative puisse être effectuée, en particulier : 3. ☐ Les revendications n°s : parce qu'elles sont des revendications dépendantes et ne sont pas rédigées conformément aux dispositions de la deuxième et de la troisième phrases de la règle 6.4.a).	
Cadre n° III	Observations - lorsqu'il y a absence d'unité de l'invention (suite du point 3 de la première feuille)
L'administration chargée de la recherche internationale a trouvé plusieurs inventions dans la demande internationale, à savoir : Groupe 1 : Revendications 1-9 et 11 à 16. Elles décrivent une méthode de préparation d'un composé à base de titane ayant une structure de type anatase avec des lacunes cationiques résultant d'une substitution partielle d'oxygène par des atomes de fluor et des groupes hydroxyles; lequel composé a la formule chimique suivante : $Ti_{1-x-y}F_x(OH)_yO_{2-4(x+y)}$ Groupe 2 : Revendication 2. Elle décrit un procédé de contrôle de degré de lacunes cationiques par ajustement de la température. 1. ☐ Comme toutes les taxes additionnelles exigées ont été payées dans les délais par le déposant, le présent rapport de recherche internationale porte sur toutes les revendications pouvant faire l'objet d'une recherche. 2. ☒ Comme toutes les revendications qui se prêtent à la recherche ont pu faire l'objet de cette recherche sans effort particulier justifiant des taxes additionnelles, l'administration chargée de la recherche internationale n'a pas sollicité de paiement de taxe supplémentaire. 3. ☐ Comme une partie seulement des taxes additionnelles demandées a été payée dans les délais par le déposant, le présent rapport de recherche internationale ne porte que sur les revendications pour lesquelles les taxes ont été payées, à savoir les revendications n°s : 4. ☐ Aucune taxe additionnelle demandée n'a été payée dans les délais par le déposant. En conséquence, le présent rapport de recherche internationale ne porte que sur l'invention mentionnée en premier lieu dans les revendications; elle est couverte par les revendications n°s :	
Remarque quant à la réserve	☐ Les taxes additionnelles étaient accompagnées d'une réserve de la part du déposant et, le cas échéant, du paiement de la taxe de réserve. ☐ Les taxes additionnelles étaient accompagnées d'une réserve de la part du déposant mais la taxe de réserve n'a pas été payée dans le délai prescrit dans l'invitation. ☐ Le paiement des taxes additionnelles n'était assorti d'aucune réserve.

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(71)出願人 508242056

センター ナショナル デ ラ ルシェルシュ サイエнтиフィック

フランス国 エフ - 7 5 7 9 4 パリ セデックス 1 6 , リュ ミシェル - アンジュ , 3

(74)代理人 100078282

弁理士 山本 秀策

(74)代理人 100113413

弁理士 森下 夏樹

(74)代理人 100181674

弁理士 飯田 貴敏

(74)代理人 100181641

弁理士 石川 大輔

(74)代理人 230113332

弁護士 山本 健策

(72)発明者 ダンブルネ , ダミアン

フランス国 エフ - 7 5 0 0 5 パリ , ソルボンヌ ユニベルシテ , ユニベルシテ ピエール
エ マリー キュリー ユニベルシテ パリ シズエム , センター ナショナル デ ラ ル
シェルシュ サイエнтиフィック ペアシュエエヌイクス ウエムエル 8 2 3 4

(72)発明者 リ , ウエイ

フランス国 エフ - 7 5 0 0 5 パリ , ソルボンヌ ユニベルシテ , ユニベルシテ ピエール
エ マリー キュリー ユニベルシテ パリ シズエム , センター ナショナル デ ラ ル
シェルシュ サイエнтиフィック ペアシュエエヌイクス ウエムエル 8 2 3 4

(72)発明者 グルートルト , アンリ

フランス国 エフ - 7 5 0 0 5 パリ , ソルボンヌ ユニベルシテ , ユニベルシテ ピエール
エ マリー キュリー ユニベルシテ パリ シズエム , センター ナショナル デ ラ ル
シェルシュ サイエнтиフィック ペアシュエエヌイクス ウエムエル 8 2 3 4

(72)発明者 ルクレルク , サンドリーヌ

フランス国 エフ - 7 5 0 0 5 パリ , ソルボンヌ ユニベルシテ , ユニベルシテ ピエール
エ マリー キュリー ユニベルシテ パリ シズエム , センター ナショナル デ ラ ル
シェルシュ サイエнтиフィック ペアシュエエヌイクス ウエムエル 8 2 3 4

(72)発明者 ジュリアン , クリスチャン

フランス国 エフ - 7 5 0 0 5 パリ , ソルボンヌ ユニベルシテ , ユニベルシテ ピエール
エ マリー キュリー ユニベルシテ パリ シズエム , センター ナショナル デ ラ ル
シェルシュ サイエнтиフィック ペアシュエエヌイクス ウエムエル 8 2 3 4

(72)発明者 ザジブ , カリム

カナダ国 ジエイ 4 エヌ 1 ティー 8 ケベック , ロンガイユ , マーセル フェロン , 2 0
0 6

F ターム(参考) 4G047 CA01 CB06 CC03 CD04 CD07

5H050 AA02 AA19 BA17 CA02 CB02 CB12 EA08 EA24 FA19 GA02

GA10 HA02