

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2020-142973

(P2020-142973A)

(43) 公開日 令和2年9月10日(2020.9.10)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO1B 25/16 (2006.01)	CO1B 25/16	
HO1B 13/00 (2006.01)	HO1B 13/00	Z

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2019-42448 (P2019-42448)	(71) 出願人	506334182 DOWAエレクトロニクス株式会社 東京都千代田区外神田四丁目14番1号
(22) 出願日	平成31年3月8日(2019.3.8)	(74) 代理人	100091362 弁理士 阿仁屋 節雄
		(74) 代理人	100161034 弁理士 奥山 知洋
		(72) 発明者	阿部 大介 東京都千代田区外神田四丁目14番1号 DOWAエレクトロニクス株式会社内

(54) 【発明の名称】ピロリン酸チタンの製造方法、ピロリン酸チタンおよび固体電解質の製造方法

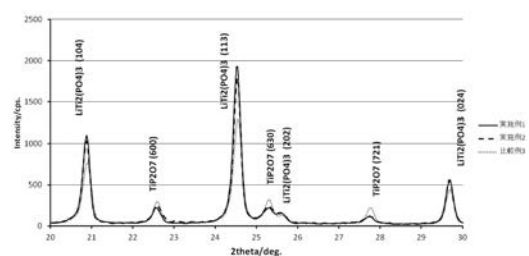
(57) 【要約】

【課題】リチウムイオン二次電池の固体電解質を作製した時に、固体電解質中に異相が生じるのを抑制することが可能なピロリン酸チタンおよびその関連技術を提供する。

【解決手段】チタン化合物およびリン酸アンモニウム塩を溶解させた水溶液を得る工程と、水溶液を乾燥させることによりピロリン酸チタンの前駆体を得る乾燥工程と、前駆体を焼成してピロリン酸チタンを得る焼成工程と、を有する、ピロリン酸チタンの製造方法を提供する。また、結晶面(721)における結晶子サイズが50nm以下であるピロリン酸チタンを提供する。また、得られたピロリン酸チタンから $Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ (ただし $0 < x < 0.5$) を製造する、固体電解質の製造方法を提供する。

【選択図】図3

実施例1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

チタン化合物およびリン酸アンモニウム塩を溶解させた水溶液を得る工程と、前記水溶液を乾燥させることによりピロリン酸チタンの前駆体を得る乾燥工程と、前記前駆体を焼成してピロリン酸チタンを得る焼成工程と、を有する、ピロリン酸チタンの製造方法。

【請求項 2】

過酸化水素とアンモニウムとを用いて前記チタン化合物を溶解させ、チタン水溶液を得る工程を有する、請求項 1 に記載のピロリン酸チタンの製造方法。

【請求項 3】

前記リン酸アンモニウム塩はリン酸水素二アンモニウムである、請求項 1 または 2 に記載のピロリン酸チタンの製造方法。

【請求項 4】

前記チタン化合物はメタチタン酸である、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のピロリン酸チタンの製造方法。

【請求項 5】

前記乾燥工程では噴霧乾燥法を用いる、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のピロリン酸チタンの製造方法。

【請求項 6】

結晶面 (7 2 1) における結晶子サイズ D_x が 50 nm 以下である、ピロリン酸チタン

【請求項 7】

請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の方法により製造されたピロリン酸チタンまたは請求項 6 に記載のピロリン酸チタンから $Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ (ただし $0 < x < 0.5$) を製造する、固体電解質の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ピロリン酸チタンの製造方法、ピロリン酸チタンおよび固体電解質の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

燃料電池の電解質材料として用いられる固体酸の一例としてピロリン酸チタン (TiP_2O_7) が挙げられる (特許文献 1 の [0004])。

【0003】

ピロリン酸チタンの合成方法としては、特許文献 1 の [0044] に以下のように記載されている。アナターゼ型 TiO_2 (酸化チタン) と $NH_4H_2PO_4$ (リン酸二水素アンモニウム) とを、 Ti と P との比率が $0.5 \sim 0.525$ となるように配合する。イソプロピルアルコール (IPA) を溶媒としてスラリー化し、 ZrO_2 ボールを用いて、ボールミルにて 20 時間混合する (いわゆる湿式混合)。混合後のスラリーを乾燥した後、大気中で $700 \sim 1150$ の範囲で加熱処理を行い、 TiP_2O_7 を第 1 の結晶相として有する活物質を製造する。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開 2014 - 89836 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

20

30

40

50

【0005】

特許文献1記載の製造方法にて得られるピロリン酸チタンを基にリチウムイオン二次電池の固体電解質(例： $Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ ただし $0 < x < 0.5$ 、以降、LTPと称する。)を作製すると、LTPの異相が生じることが本発明者の調べにより明らかとなった。

【0006】

LTPの異相は、例えばリチウムイオン伝導率に影響を与え、放電容量などの電池性能に影響を及ぼす(例えば特開2013-112599号公報の[0033])。

【0007】

本発明の課題は、リチウムイオン二次電池の固体電解質を作製にした時に、固体電解質中に異相が生じるのを抑制することが可能なピロリン酸チタンおよびその関連技術を提供することである。

10

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者の鋭意研究により、固体電解質における異相の発生と、固体電解質の原料粉を構成するピロリン酸チタンの結晶面(721)の結晶子サイズDxには相関があることが見出された。

【0009】

具体的には、ピロリン酸チタンの結晶面(721)の結晶子サイズDxを所定の数値範囲に抑えることにより、固体電解質中に異相が生じるのを抑制可能となることを知見した。

20

【0010】

更に、この知見を実現すべく、このようなピロリン酸チタンの製造の際に、チタン化合物およびリン酸アンモニウム塩を溶解させたうえで、乾燥工程および焼成工程を行うという知見を得た。なお、特許文献1の[0044]に記載の手法だと溶解ではなくスラリー化を行っている。

【0011】

本発明の第1の発明は、
チタン化合物およびリン酸アンモニウム塩を溶解させた水溶液を得る工程と、
前記水溶液を乾燥させることによりピロリン酸チタンの前駆体を得る乾燥工程と、
前記前駆体を焼成してピロリン酸チタンを得る焼成工程と、
を有する、ピロリン酸チタンの製造方法である。

30

【0012】

本発明の第2の発明は、第1の発明に記載の発明であって、
過酸化水素とアンモニウムとを用いて前記チタン化合物を溶解させ、チタン水溶液を得る工程を有する。

【0013】

本発明の第3の発明は、第1または第2のいずれかの発明に記載の発明であって、
前記リン酸アンモニウム塩はリン酸水素二アンモニウムである。

【0014】

本発明の第4の発明は、第1～第3のいずれかの発明に記載の発明であって、
前記チタン化合物はメタチタン酸である。

40

【0015】

本発明の第5の発明は、第1～第4のいずれかの発明に記載の発明であって、
前記乾燥工程では噴霧乾燥法を用いる。

【0016】

本発明の第6の発明は、
結晶面(721)における結晶子サイズDxが50nm以下である、ピロリン酸チタンである。

【0017】

50

本発明の第7の発明は、

第1～第5のいずれかの態様に記載の方法により製造されたピロリン酸チタンまたは第6の態様に記載のピロリン酸チタンから $Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ (ただし $0 < x < 0.5$) を製造する、固体電解質の製造方法である。

【発明の効果】

【0018】

本発明によれば、リチウムイオン二次電池の固体電解質を作製にした時に、固体電解質中に異相が生じるのを抑制することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】図1は、実施例1にて得られたピロリン酸チタン粒子に対してXRD測定を実施した結果、得られたプロットである。

【図2】図2は、実施例1にて得られたピロリン酸チタン粒子の前駆体に対してDTA測定を実施した結果、得られたプロットである。

【図3】図3は、実施例1にて得られたピロリン酸チタン粒子から作製されたLTPに対してXRD測定を実施した結果、得られたプロットである。

【図4】図4は、実施例2にて得られたピロリン酸チタン粒子に対してXRD測定を実施した結果、得られたプロットである。

【図5】図5は、実施例3にて得られたピロリン酸チタン粒子に対してXRD測定を実施した結果、得られたプロットである。

【図6】図6は、比較例1にて得られた焼成体に対してXRD測定を実施した結果、得られたプロットである。

【図7】図7は、比較例2にて得られた焼成体に対してXRD測定を実施した結果、得られたプロットである。

【図8】図8は、比較例3にて得られた焼成体に対してXRD測定を実施した結果、得られたプロットである。

【発明を実施するための形態】

【0020】

以下、本実施形態について説明を行う。本明細書において「～」は所定の値以上かつ所定の値以下のことを指す。

【0021】

なお、本明細書における「ピロリン酸チタン」とは、本実施形態で例示するピロリン酸チタン粒子のみならず、該粒子を作製する前のものであって粒子でない状態（例えば凝集体、他には造粒体）のピロリン酸チタンも含まれる。

【0022】

< 1. チタン化合物の溶解工程 >

本工程においては、チタン化合物が溶解したチタン水溶液（水溶液A）を得る。

【0023】

水溶液Aにおいて、Ti源となるチタン化合物は、水に溶解できるものであれば特に限定は無い。チタン化合物は、四塩化チタン、硫酸チタン等の液体でもよいが、取り扱いのしやすい固体のメタチタン酸が好ましい。

【0024】

メタチタン酸を採用する場合、メタチタン酸を水に可溶とすべく、過酸化水素と、アンモニア水とを混合することにより混合溶媒を採用するのが好ましい。もちろん、水に対し、過酸化水素とアンモニア（アンモニウム塩、まとめてアンモニウムとも称する。）とを混合して混合溶媒を作製しても構わない。この混合溶媒を採用することにより、メタチタン酸は水に可溶となる。

【0025】

前記混合溶媒にメタチタン酸を溶解させたものをチタン水溶液（水溶液A）とする場合、メタチタン酸（更に言えばTi塩）の水溶液への溶解は、発熱反応である。そのため、

10

20

30

40

50

予め混合溶媒の液温を下げておくのが好ましい。例えばチラーにより反応槽内の混合溶媒の液温を20以下としておくのが好ましい。その際のpHは例えば7~12であってもよい。

【0026】

水溶液Aにおけるチタンの濃度（以降、特記無い限りチタンイオンの濃度のことを指す）は0.1~5質量%であるのが好ましく、0.5~3質量%であるのがより好ましい。チタンの濃度が下限値以上ならば、乾燥工程での水分蒸発量が適切量となり、生産性を維持できる。チタンの濃度が上限値以下ならば、チタンに対する過酸化水素の量が足りなくなる可能性を減らせるため、チタンの溶解に時間がかからなくなり、生産性を維持できる。

10

【0027】

なお、水溶液A中でのチタンは、推測であるが、ペルオキシアンモニウムチタン錯体を形成している。該錯体は、チタンに対してペルオキシ基（-O-O-）を有しているもの（ことを指すが、チタンに対して結合しているものが全てペルオキシ基でなくとも構わず、例えばチタンに対して結合しているもののほとんどがペルオキシ基である一方で、一部が酸素（オキシ基）のみであっても構わない。

【0028】

このペルオキシアンモニウムチタン錯体はその化学構造中に炭素を含有しない。そのため、燃料電池の電解質材料として用いたときに、電池特性悪化の原因となる炭素の残留が生じないので好ましい。

20

【0029】

<2.リン酸アンモニウム塩の溶解工程>

本工程においては、チタン化合物が溶解したチタン水溶液（水溶液A）にリン酸アンモニウム塩を溶解させた水溶液（水溶液B）を得る。これにより、後に得られるピロリン酸チタン粒子の結晶面（721）の結晶子サイズDxを50nm以下（好ましくは30nm以下）とすることができる。

【0030】

推測ではあるが、特許文献1の[0055]に記載のようにリン源であるリン酸二水素アンモニウムが溶解しないスラリー状態の場合、大気中での加熱処理におけるリン酸二水素アンモニウムの融解により、元素拡散が促進される。その結果、特許文献1に記載のピロリン酸チタンだと、結晶面（721）の結晶子サイズDxが大きくなる。

30

【0031】

結晶子サイズDxが大きいということは、ピロリン酸チタンの結晶性が良いことを意味し、結晶としての安定性が高いことを意味する。

【0032】

結晶としての安定性が高いことは一見良いことのように見える。しかしながら、後述の実施例の項目にて記載するように、結晶面（721）の結晶子サイズDxが大きい場合、ピロリン酸チタンを基にLTPを作製すると、LTPの異相が生じやすくなる。これは、結晶としての安定性が高い故に、ピロリン酸チタンのまま残存し（つまり元素の拡散が起きず）、それがひいてはLTPの異相となってしまうことを意味する。

40

【0033】

そこで本実施形態では、意図的に、結晶面（721）の結晶子サイズDxが小さいピロリン酸チタンを作製する。この作製を実現する手法が、チタン化合物が溶解したチタン水溶液（水溶液A）に対し、リン酸アンモニウム塩を溶解させて水溶液Bを得るという手法である。

【0034】

本明細書における結晶子サイズDxとは所定の結晶面（ここでは結晶面（721））における結晶子径のことである。詳しくは実施例の項目に掲載するが、XRD測定にて得られたプロットのブラッグピークからDxを算出する。なお、本明細書においては、ピロリン酸チタン TiP_2O_7 に特徴的な（600）（630）（721）のピークのうちメイ

50

ンピークである結晶面(600)のピーク(更には別のメインピークである結晶面(630)のピーク)が確認されている一方で、ピロリン酸チタン粒子の結晶面(721)におけるピークが検出できない場合、結晶面(721)の結晶子は存在はするが微結晶であるとみなす(更に具体的な認定手法例は実施例1参照)。つまり、この場合の結晶面(721)の結晶子サイズDxは50nm以下とみなす。

【0035】

リン酸アンモニウム塩の組成としては特に限定は無いが、例えばリン酸アンモニウム、リン酸水素二アンモニウムを使用してもよい。その理由は以下の通りである。

【0036】

リン酸アンモニウム塩を使用する理由としては、焼成後に不純物が残存しないためである。一応、リン酸アンモニウム塩以外のリン源としてはリン酸が存在するものの、リン酸自体は酸性であり、リン酸を使用する場合は水溶液BのpHが酸性側へと移動する。そうなると、チタンが溶解状態を維持しづらくなる。また、仮に、リン酸を使用すると、チタンを溶解状態にすべく、水溶液BのpHを増加させなければならない。そのためには、NH₃等のアルカリが多量に必要なことになる。そのため、本実施形態においてはリン源としてリン酸アンモニウム塩を使用する。

10

【0037】

リン酸アンモニウム塩の中でもリン酸水素二アンモニウムは別名燐安とも言われる物質であり、化学肥料原料として広く知られている。また、リン酸二水素アンモニウムも消火剤として広く使用されている物質である。これらのことから分かるようにこれらの物質の入手は容易であり、大量生産時に供給の不安がないので適当である。またその組成からも明らかとなっており、分解時に発生する物質が水もしくはアンモニアであり、余分な元素を残存させる危険性が少ないので、少量の不純物であっても安定性に大きな影響が生じうる電池の生産には好適な物質である。

20

【0038】

水溶液BのpHは特に限定は無い。例えばpHを7~12(好適には7~8)とするのがよい。pHが7以上ならば、ペルオキソアンモニウムチタン錯体とリン酸アンモニウム塩とを溶解状態にできる。pHが12以下ならば、特別な製造設備ではなく汎用性のある製造設備を使用可能であり、コスト面で有利である。

【0039】

水溶液Bにおけるリン(以降、特記無い限りリン含有物(イオン)におけるリンイオンの濃度のことを指す)とチタンのモル比(P/Ti)は1.9~2.1にするのが好ましい。

30

【0040】

<3. 乾燥工程>

本工程においては、先に二つの工程にて用意した、ピロリン酸チタン粒子の基となる水溶液Bにおける水を除去する。そして、ピロリン酸チタンの前駆体を得る。

【0041】

本工程の具体的態様には特に限定は無いが、噴霧乾燥法、例えばスプレードライヤーやフリーズドライ等の手法を用いるのが好ましい。これらの手法を採用することにより、前駆体粒子間の空隙が生じやすくなり、焼成時にもその形態は維持されるので、粉碎時により弱い力で粉碎できるようになるので適当である。なお、汎用性の観点からスプレードライヤーを用いるのがより好ましい。

40

【0042】

<4. 焼成工程>

本工程においては、乾燥工程にて得られた前駆体を400~1000 で焼成してピロリン酸チタン粒子を得る。好ましくは600 以上で焼成する。

【0043】

本工程の具体的態様には特に限定は無い。例えば焼成雰囲気は大気雰囲気でもよいし、それ以外(例えば酸素含有雰囲気)の雰囲気でもよい。

50

【0044】

なお、リン酸アンモニウム塩として、熱による融解性を示すリン酸水素二アンモニウムを選択したとしても、本実施形態を適用する場合、乾燥工程後の前駆体ではリン酸水素二アンモニウムのFT-IRピークが確認されない状況となっている。例えばThermo Fisher製NICOLET 6700を用いてFT-IRピークを得るため、ゲルマニウムプリズムを使用したATR法にて測定したところ、乾燥工程後の前駆体ではリン酸水素二アンモニウムのFT-IRピークは確認されない。つまり、乾燥工程後には未反応のリン酸アンモニウム塩が全くないし殆ど存在しない。

【0045】

以上の各工程を経ることにより得られるピロリン酸チタンからリチウムイオン二次電池の固体電解質（例えば前記LTP）を作製にした時に、固体電解質中に異相が生じるのを抑制することが可能となる。具体的な作製手法としては後掲の実施例の項目に記載のものが挙げられるが、公知の技術を採用すればよい。

10

【0046】

以上、本発明の実施の形態について説明してきたが、本発明は、上述の実施の形態に何等限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲内において種々に改変することができる。

【0047】

例えば、得られたピロリン酸チタン粒子を粉砕し、ピロリン酸チタン粒子の粒度を適宜調整してもよい。

20

【0048】

また、上述の実施の形態ではチタン化合物を溶解させた水溶液に対してリン酸アンモニウム塩を溶解させる場合を例示した。その一方、逆に、リン酸アンモニウム塩を溶解させた水溶液に対してチタン化合物を溶解させても構わない。更に、両者を同時に溶解させることにより水溶液を得ても構わない。

【実施例】

【0049】

以下、本発明に係る実施例および比較例について説明する。本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。

【0050】

30

<実施例1>

（チタン化合物の溶解工程）

5 Lビーカーに、30 wt % 過酸化水素（和光純薬製）を1631 gと28 wt % アンモニア水（ナカライテスク製）を137 g 秤量した。前記溶液にメタチタン酸を699 g 添加し、攪拌した。水溶液中においてこれらの原料が完全に溶解したことを目視で確認し、ペルオキソアンモニウムチタン錯体と推測される化合物が溶解した黄色の水溶液（チタン水溶液すなわち水溶液A）を得た。

【0051】

（リン酸アンモニウム塩の溶解工程）

前記ペルオキソアンモニウムチタン錯体水溶液にリン酸水素二アンモニウム（和光純薬製）を208 g 添加し、リン酸水素二アンモニウムが完全に溶解したことを目視で確認し、原料水溶液（水溶液B）を作製した。このときの原料水溶液（水溶液B）のpHは7.8であった。この時点での原料液中のP/Tiモル比は、添加した原料量より計算すると2.03であった。

40

【0052】

なお、本明細書に記載のpHの値は、JIS Z 8802に基き、ガラス電極を用い、pH標準液として、酸性域ではフタル酸塩緩衝液（pH = 4.01）を、中性域では中性リン酸塩緩衝液（pH = 6.86）を、アルカリ性域ではホウ酸塩標準液（pH = 9.18）を用いて、3点校正したpH計により測定した値をいう。

【0053】

50

(乾燥工程)

スプレードライヤーである噴霧乾燥機 (E Y E L A 製 S D - 1 0 0 0) を使用し、前記原料水溶液中の水分を蒸発させ、粉状のリン酸チタンの前駆体を得た。

【0054】

噴霧乾燥の条件としては、入口温度 1 8 0 、 出口温度 9 0 、 原料水溶液の添加速度 1 0 g / m i n とした。

【0055】

(焼成工程)

アルミナ製の容器に、前記リン酸チタンの前駆体を入れ、室温から昇温速度 1 0 / m i n にて 4 0 0 まで昇温し、大気雰囲気にて 1 2 0 分間焼成した。その結果、ピロリン酸チタン粒子が得られた。

【0056】

(ピロリン酸チタン粒子に対する分析)

得られたピロリン酸チタン粒子に対して X R D 測定を実施した。測定条件は以下の通りである。

装置名 : X R D - 6 1 0 0 (島津製作所製)
管球 : C u
管電圧 : 4 0 k V
管電流 : 3 0 m A
発散スリット : 1 . 0 °
散乱スリット : 1 . 0 °
受光スリット : 0 . 3 m m
ステップ幅 : 0 . 0 2 ° / s t e p
計測時間 : 0 . 2 5 s e c

前記測定条件にて X R D 測定を実施した結果、図 1 に示すプロット (横軸 : 回折角 2 θ 、 縦軸 : 強度 (a . u .)) が得られた。図 1 に対し、J C P S D の N o 0 0 - 0 3 8 - 1 4 6 8 にて組成物の同定を行った。図 1 に示すように、2 2 . 5 ° / 2 5 . 3 ° / 2 7 . 7 ° にそれぞれ結晶面 (6 0 0) (6 3 0) (7 2 1) のピークが確認された。その結果、ピロリン酸チタン $T i P_2 O_7$ が主相であることを確認した。つまり、前記各工程にて得られたものはピロリン酸チタン粒子であることがわかった。

【0057】

本発明に係るピロリン酸チタンは、結晶面 (7 2 1) における結晶子サイズが 5 0 n m 以下であることを一つの大きな特徴としている。そのため、実施例 1 では、図 1 に示すように、結晶面 (7 2 1) に表出するピークは明瞭且つシャープというわけではない。その一方、ブロードでありながらもピークは表出していることに変わりはない。

【0058】

実施例 1 にしても、結晶面 (7 2 1) のピークが表出しない後掲の実施例 3 にしても、ピロリン酸チタン $T i P_2 O_7$ に特徴的な (6 0 0) (6 3 0) (7 2 1) のピークのうちメインピークである結晶面 (6 0 0) のピーク (更には別のメインピークである結晶面 (6 3 0) のピーク) が確認されていることに変わりはない。本明細書では、(7 2 1) のピークが表出せずとも、上記装置 X R D - 6 1 0 0 付属のソフトウェアによるバックグラウンド処理後のピーク強度 (c p s 、 ピーク最大強度、以降同様。) が 1 5 c p s 以上である結晶面 (6 0 0) 、 結晶面 (6 3 0) のピークが確認され、且つ (6 3 0) ピークに対する (6 0 0) のピーク強度比が 1 ~ 5 である化合物をピロリン酸チタンとみなす。

【0059】

また、特許文献 1 (特開 2 0 1 4 - 8 9 8 3 6 号公報) の [0 0 2 2] [0 0 2 3] の記載からも、T i 、 P が含まれる前駆体を、大気中にて 3 0 0 ~ 1 1 5 0 の範囲の温度で、1 時間以上加熱処理することで、ピロリン酸チタン $T i P_2 O_7$ が得られることは明らかである。

10

20

30

40

50

【0060】

そのため、実施例1およびその他の実施例だと、ピロリン酸チタンが得られているとみなしている。

【0061】

結晶子サイズを求めるために、以下の条件にて、XRD測定を実施した。

装置名 : Ultima IV (株式会社リガク)

管球 : Cu

管電圧 : 40 kV

管電流 : 40 mA

発散スリット : 1 / 2 °

散乱スリット : 8 mm

受光スリット : 解放

ステップ幅 : 0.02° / step

スキャンスピード : 0.666667

結晶子サイズDxの計算はリガク製粉末X線解析ソフトPDXL2を使用した。バックグラウンドとピークのしきい値となるカット値は3.0とした。

【0062】

結晶子サイズDxの計算には結晶面(721)のピークデータを使用した。その結果、結晶子サイズDxが算出できない微結晶であり、結晶子サイズDxを50nm以下であることがわかった。繰り返しになるが、本明細書では、(721)のピークが表出せずとも、上記装置XRD-6100付属のソフトウェアによるバックグラウンド処理後のピーク強度(cps、ピーク最大強度、以降同様。)が15cps以上である結晶面(600)、結晶面(630)のピークが確認され、且つ(630)ピークに対する(600)のピーク強度比が1~5である化合物をピロリン酸チタンとみなす。

【0063】

焼成後P/Ti(モル比)および前駆体P/Ti(モル比)は、ICP測定により得られる値である。以下、この値を得る方法について説明する。

【0064】

前駆体P/Tiについてであるが、乾燥工程により得られた前駆体を、酒石酸ナトリウムカリウムと硝酸とを用いて溶解した。その後、この溶解液に対し、ICP測定を行い、Ti(wt%)およびP(wt%)を得、これらから前駆体P/Ti(モル比)を得た。装置はAgilent製ICP-720を用いた(以降のICP測定において同様)。測定波長としては、Tiは336.112nm、Pは213.618nmを用いた(以降のICP測定において同様)。実施例1での前駆体P/Tiは、原料液中のP/Ti(モル比)と同じ2.03であった。

【0065】

焼成後P/Tiについてであるが、焼成工程により得られたピロリン酸チタン粒子を、溶融剤として炭酸ナトリウムおよび過酸化ナトリウムを使用してアルカリ溶融させた。そして、このアルカリ溶融体を、硝酸にて溶解した。その後、この溶解液に対してICP測定を行い、Ti(wt%)およびP(wt%)を得、これらから焼成後P/Ti(モル比)を得た。実施例1での焼成後P/Tiは2.08であった。

【0066】

以上の内容をまとめたものを以下の表1に示す。表1には各実施例および各比較例の結果も記載した。なお、表1に記載のピーク強度は、いずれもバックグラウンド処理を行って得られたものである。

10

20

30

40

【表 1】

	混合方法	乾燥方法	焼成温度 /°C	焼成後のピロリン酸チタンの分析結果									LTP試験結果			
				Dx(721)/nm	Ti/wt%	P/wt%	P/Ti モル比	(600) ピーク 強度	(630) ピーク 強度	(721) ピーク 強度	I(600) /I(630)	I(721) /I(600)	I(721) /I(630)	LTP(104) ピーク強度	TP(721) ピーク強度	ピーク 強度比
実施例1	溶解	噴霧乾燥	400	微結晶	19.4	26.1	2.08	61	50	33	1.22	0.54	0.66	1100	118	0.11
実施例2	溶解	噴霧乾燥	500	16.3	20.3	27	2.06	356	117	53	3.04	0.15	0.45	1030	116	0.11
実施例3	溶解	蒸発乾固	600	微結晶	19.1	26	2.10	69	16	検出限界 以下	4.31	0	0	1062	160	0.15
比較例1	乾式混合	-	400	71	19.9	26.7	2.07	835	625	510	1.34	0.61	0.82	802	226	0.28
比較例2	乾式混合	-	500	77.9	20.8	27	2.01	1011	770	649	1.31	0.64	0.84	765	232	0.30
比較例3	乾式混合	-	600	85.6	21	27.3	2.01	1808	1412	1224	1.28	0.68	0.87	768	221	0.29

10

【0067】

ちなみに、表1では、結晶面(600)(630)(721)のピーク強度I(600)、I(630)、I(721)を記載した。更に、各ピーク強度の比I(600)/I(630)、I(721)/I(600)、I(721)/I(630)を調べた。

【0068】

I(600)/I(630)については、上述の通り、化合物がピロリン酸チタンであることを示す指標(1以上5以下だとピロリン酸チタンとみなす)として使用している。

【0069】

I(721)/I(600)、I(721)/I(630)については、結晶面(721)の、他のメインとなる結晶面(600)または(630)との関係を調べたものである。表1を見ると、各実施例の値は、各比較例の値に比べ、比較的小さい値となっている。そのため、上記比は以下のように規定することができる。

$$0 < I(721)/I(600) < 0.60 \text{ (好適には } 0.54 \text{)}$$

$$0 < I(721)/I(630) < 0.80 \text{ (好適には } 0.66 \text{)}$$

なお、I(721)が検出限界以下(例えば後掲の実施例3)の場合はゼロとみなし、I(721)/I(600)もI(721)/I(630)もゼロとして取り扱う。

【0070】

また、実施例1での乾燥工程後の前駆体にリン酸水素ニアンモニウムが含まれているかを調べるべく、前駆体に対し、DTA(示差熱分析)測定を行った。装置はリガク製TG-DTA装置(Thermoplus TG8120)を用いた。その結果を示すのが図2である。

20

30

【0071】

図2は、DTA測定で得られたプロット(横軸:温度、縦軸:μA)である。図2には、後掲の比較例1におけるプロットも掲載している。図2に示すように、比較例1のプロットには200付近に吸熱ピークが確認される。これはリン酸水素ニアンモニウムの融解ピークである。

【0072】

その一方、実施例1のプロットにはそのようなピークは確認できない。つまり、実施例1での乾燥工程後の前駆体にリン酸水素ニアンモニウムが含まれていない。本実施形態でも述べたように、リン酸水素ニアンモニウムの存在により結晶子サイズDxが大きくなると推測される。実施例1では、そのようなリン酸水素ニアンモニウムの残存を抑制しており、その結果、結晶子サイズDxを50nm以下に抑えている。

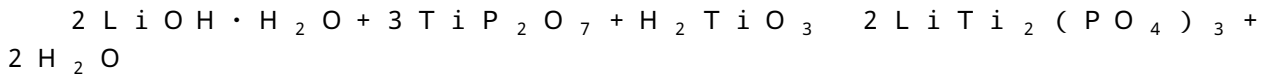
40

【0073】

(LTP試験)

本発明の効果は、リチウムイオン二次電池の固体電解質を作製にした時に、固体電解質中に異相が生じるのを抑制することにある。この効果を確認すべく、得られたピロリン酸チタンに対し、下記式のモル比になるようにLi源とTi源を混合後、焼成を実施し、ナシコン型LiTi₂(PO₄)₃(いわゆるLTP)が生成されるか否かを確認した。この結果も前記表1に記載している。

50



【0074】

そのうえで、ナシコン型 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ にとっての異相となる、残存したピロリン酸チタン TiP_2O_7 に由来する結晶面のピーク強度が、ナシコン型 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 由来のピーク強度に対しどの程度の大きさなのかを確認した。なお、算出に使用する各ピークは、バックグラウンドを差し引く処理を行った後のものである。

【0075】

ピロリン酸チタン TiP_2O_7 に特徴的な結晶面は (600) (630) (721) であるが、実施例1においては、ピロリン酸チタンのメインピークである結晶面 (600) を使用した。

10

【0076】

ナシコン型 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ に特徴的な結晶面は (104) (113) (202) (024) であるが、実施例1においては結晶面 (104) を使用した。

【0077】

つまり、実施例1では、以下の比 (残存したピロリン酸チタン TiP_2O_7 に由来する結晶面 (600) のピーク強度) / (ナシコン型 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 由来の結晶面 (104) のピーク強度) を算出した。

【0078】

具体的な試験の内容は以下の通りである。

20

実施例1にて得られたピロリン酸チタン粒子 (TiP_2O_7) 1.00 g、水酸化リチウム一水和物 ($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$) 0.13 g、メタチタン酸 (H_2TiO_3) 0.15 g を秤量し、乳鉢で混合した。その後、得られた混合粉を 700 にて焼成した。

【0079】

得られた焼成体に対し、先に述べた手法 (XRD-6100 (島津製作所製) を用いた手法) にて XRD 測定を行った。その結果を示すのが図3である (横軸: 回折角 2θ 、縦軸: 強度 (cps))。

そして、ナシコン型 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 由来の結晶面 (104) のピーク強度すなわち LTP (104) と、残存したピロリン酸チタン TiP_2O_7 に由来する結晶面 (600) のピーク強度すなわち TP (600) とを算出した。また、これらの比も算出した。その結果、ピーク強度比は 0.11 であった。これは、後述する各比較例よりも非常に低い値である。つまり、実施例1にて作製したナシコン型 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ すなわち LTP では、LTP にとっては異相であるピロリン酸チタン TiP_2O_7 の含有量は少ない。つまり、実施例1のピロリン酸チタンを使用した方が、リチウムイオン二次電池の固体電解質としたときに、高いリチウムイオン導電率が期待される。

30

【0080】

<実施例2>

実施例2においては焼成温度を 500 にした以外は実施例1と同様の手法で試験を行った。

【0081】

40

焼成後 P/Ti は 2.06 であり非常に近い値であり、原料液中の P/Ti および前駆体 P/Ti の 2.03 と非常に近い値であった。

【0082】

ピロリン酸チタン粒子に対して XRD 測定を実施した。その結果を示すのが図4である。図4に示すように、 $22.5^\circ / 25.3^\circ / 27.7^\circ$ にそれぞれ (600) (630) (721) のピークが確認された。その結果、ピロリン酸チタン TiP_2O_7 が主相であることを確認した。つまり、前記各工程にて得られたものはピロリン酸チタン粒子であることがわかった。結晶子サイズ D_x は 16 nm であった。

【0083】

実施例1と同様の手法で前記 (LTP 試験) を行った。その結果、ピーク強度比は 0.

50

11であった。これは、後述する各比較例よりも非常に低い値である。つまり、実施例2のピロリン酸チタンにおいても、リチウムイオン二次電池の固体電解質としたときに、高いリチウムイオン導電率が期待される。

【0084】

<実施例3>

実施例3においては、(乾燥工程)において、スプレードライヤーを使用する代わりに蒸発乾固法を採用した。具体的に言うと、本例の乾燥工程は、110のホットプレートにて重量減少が無くなるまで加熱した。また、焼成温度を600にした。それら以外は実施例1と同様の手法で試験を行った。

【0085】

焼成後P/Tiは2.10であり非常に近い値であり、原料液中のP/Tiおよび前駆体P/Tiの2.03と近い値であった。

【0086】

ピロリン酸チタン粒子に対してXRD測定を実施した。その結果を示すのが図5である。図5に示すように、 $22.5^\circ / 25.3^\circ$ にそれぞれ(600)(630)のピークが確認された。

【0087】

なお、 27.7° に(721)のピークは確認されなかった(すなわち検出限界以下であった)が、ピロリン酸チタンのメインピークである結晶面(600)(更には結晶面(630))にピークが表出したため、ピロリン酸チタン TiP_2O_7 が主相であることを確認した。

また、結晶子サイズDxは、実施例1と同様、あまりにも小さすぎて測定できなかったが、実施例1にて述べた通り、バックグランド処理後のピーク強度が15cps以上である結晶面(600)、結晶面(630)のピークが確認され、そのピーク強度比が1~5であることより、本明細書においては、実施例3で得られた化合物がピロリン酸チタンであるとみなす。

【0088】

実施例1と同様の手法で前記(LTP試験)を行った。その結果、ピーク強度比は0.15であった。これは、後述する各比較例よりも非常に低い値である。つまり、実施例3のピロリン酸チタンにおいても、リチウムイオン二次電池の固体電解質としたときに、高いリチウムイオン導電率が期待される。

【0089】

<比較例1>

(乾式混合工程)

比較例1においては、メタチタン酸(稀産金属製)27.04gとリン酸水素二アンモニウム(和光純薬製)72.96gを秤量し、乳鉢にて混合した。

【0090】

(焼成工程)

実施例1と同様の方法で、先の乾式混合工程にて得られた混合物に対する焼成を実施し、焼成体(リン酸チタン)を得た。

【0091】

(焼成体に対する分析)

焼成後P/Tiは2.07であった。また、実施例1と同様の手法にて焼成体に対してXRD測定を実施した。その結果を示すのが図6である。比較例1では、図6に示すように、 $22.5^\circ / 25.3^\circ / 27.7^\circ$ にそれぞれ(600)(630)(721)のピークが確認された。その結果、ピロリン酸チタン TiP_2O_7 が主相であることを確認した。つまり、前記各工程にて得られたものはピロリン酸チタン粒子であることがわかった。但し、結晶子サイズDxは71nmであり、実施例1に比べて相当大きかった。

【0092】

ちなみに、比較例1での乾燥工程後の前駆体にリン酸水素二アンモニウムが含まれてい

10

20

30

40

50

るか否かを調べるべく、前駆体に対し、DTA（示差熱分析）測定を行った。その結果を示すのが先に挙げた図2である。図2に示すように、比較例1のプロットには200 付近に吸熱ピークが確認される。リン酸水素ニアンモニウムの存在により結晶子サイズDxが大きくなったと推測される。

【0093】

（LTP試験）

比較例1においても、前記（LTP試験）を行った。具体的には、ピロリン酸チタン粒子（ TiP_2O_7 ）の代わりに比較例1にて得られた焼成体1.00gを秤量した。それ以外は実施例1と同様とした。

【0094】

得られた焼成体に対し、先に述べた手法にてXRD測定を行った。そして、ナシコン型 $LiTi_2(PO_4)_3$ 由来の結晶面（104）のピーク強度すなわちLTP（104）と、残存したピロリン酸チタン TiP_2O_7 に由来する結晶面（600）のピーク強度すなわちTP（600）とを算出した。また、これらの比も算出した。その結果、ピーク強度比は0.28であった。これは、前記各実施例よりも非常に高い値であった。

【0095】

<比較例2>

比較例2においては焼成温度を500 にした以外は比較例1と同様の手法で試験を行った。焼成後P/Tiは2.01であった。

【0096】

実施例1と同様の手法にて焼成体に対してXRD測定を実施した。その結果を示すのが図7である。比較例2では、図7に示すように、 $22.5^\circ / 25.3^\circ / 27.7^\circ$ にそれぞれ（600）（630）（721）のピークが確認された。その結果、ピロリン酸チタン TiP_2O_7 が主相であることを確認した。つまり、前記各工程にて得られたものはピロリン酸チタン粒子であることがわかった。但し、結晶子サイズDxは78nmであり、実施例1に比べて相当大きかった。

【0097】

実施例1と同様の手法で前記（LTP試験）を行った。その結果、ピーク強度比は0.30であった。これは、前記各実施例よりも非常に高い値であった。

【0098】

<比較例3>

比較例3においては焼成温度を600 にした以外は比較例1と同様の手法で試験を行った。焼成後P/Tiは2.01であった。

【0099】

実施例1と同様の手法にて焼成体に対してXRD測定を実施した。その結果を示すのが図8である。比較例3では、図8に示すように、 $22.5^\circ / 25.3^\circ / 27.7^\circ$ にそれぞれ（600）（630）（721）のピークが確認された。その結果、ピロリン酸チタン TiP_2O_7 が主相であることを確認した。つまり、前記各工程にて得られたものはピロリン酸チタン粒子であることがわかった。但し、結晶子サイズDxは86nmであり、実施例1に比べて相当大きかった。

【0100】

実施例1と同様の手法で前記（LTP試験）を行った。その結果、ピーク強度比は0.29であった。これは、前記各実施例よりも非常に高い値であった。

【0101】

（まとめ）

以上の結果、本実施例によれば、リチウムイオン二次電池の固体電解質を作製にした時に、固体電解質中に異相が生じるのを抑制することが可能となることがわかった。

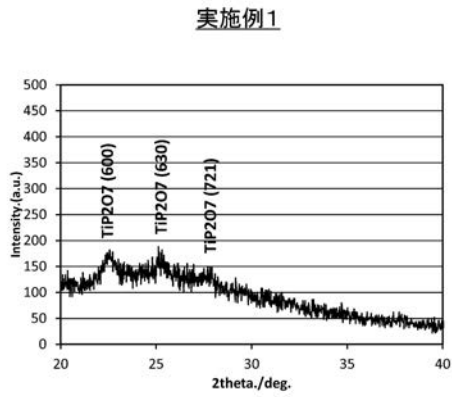
10

20

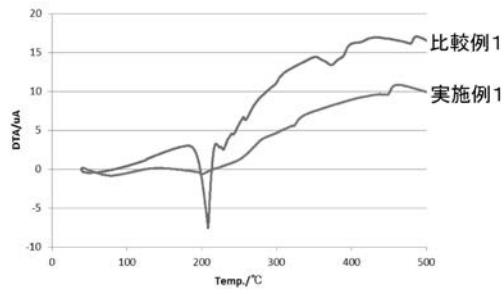
30

40

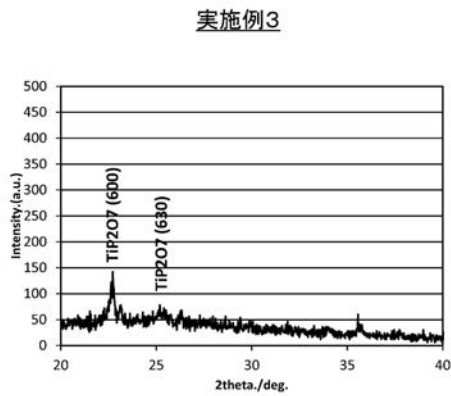
【 図 1 】



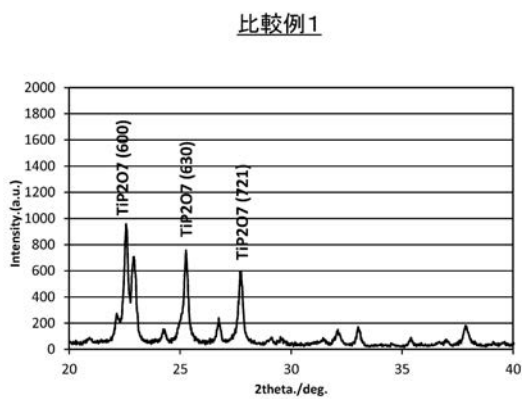
【 図 2 】



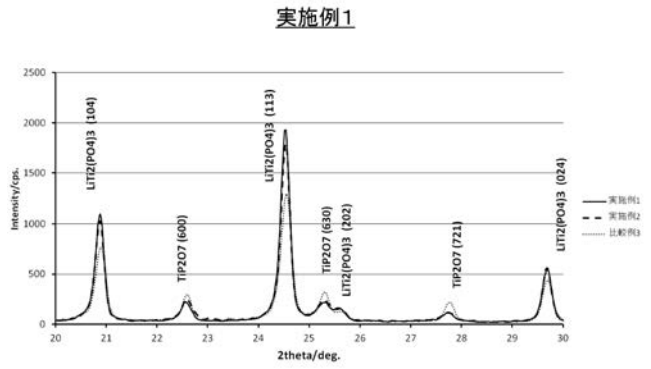
【 図 5 】



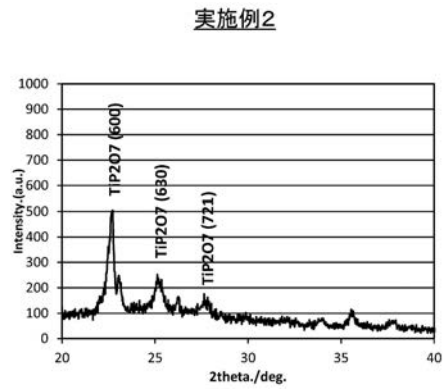
【 図 6 】



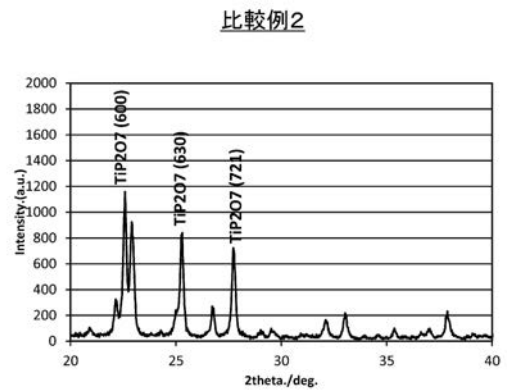
【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 7 】



【 図 8 】

