

(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2017-105644
(P2017-105644A)

(43) 公開日 平成29年6月15日(2017.6.15)

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)			
CO1G	23/00	(2006.01)	CO1G	23/00	B	4G047
CO1G	1/00	(2006.01)	CO1G	1/00	B	5G301
HO1B	13/00	(2006.01)	HO1B	13/00	Z	
HO1B	1/18	(2006.01)	HO1B	1/18		

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2015-238138 (P2015-238138)
(22) 出願日 平成27年12月7日 (2015.12.7)

(71) 出願人 504157024
国立大学法人東北大学
宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号
(74) 代理人 100095359
弁理士 須田 篤
(74) 代理人 100143834
弁理士 楠 修二
(72) 発明者 林 大和
宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号
国立大学法人東北大学内
(72) 発明者 滝澤 博胤
宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号
国立大学法人東北大学内

最終頁に続く

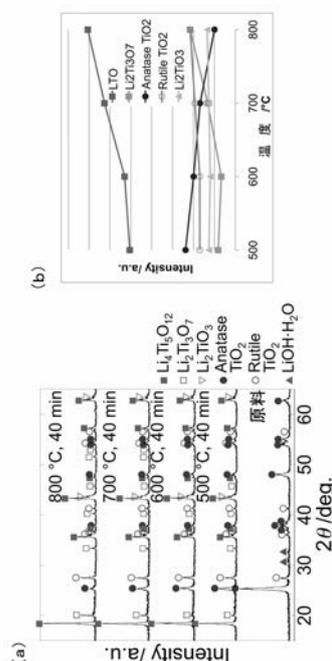
(54) 【発明の名称】 酸化物系セラミックス-カーボン複合体の製造方法および酸化物系セラミックス-カーボン複合体

(57) 【要約】

【課題】製造コストを低減可能で、酸化物系セラミックスのナノ粒子を含む複合体を製造することができる酸化物系セラミックス-カーボン複合体の製造方法および酸化物系セラミックス-カーボン複合体を提供する。

【解決手段】酸化物系セラミックスの原料を液体の溶媒中に溶解または分散させた後、カーボンを加えて混合し、その混合物を、マイクロ波を用いて500 ~ 800 で20分~80分間焼成する。得られる酸化物系セラミックス-カーボン複合体は、250nm以下の粒径を有する酸化物系セラミックスの結晶粒子と、カーボンとの複合体から成っている。また、酸化物系セラミックスの結晶粒子の結晶面にカーボンが結合している。酸化物系セラミックスの原料は、 $Li_4Ti_5O_{12}$ の原料である Li_2O_2 と TiO_2 とから成り、得られる酸化物系セラミックスの結晶粒子は、 $Li_4Ti_5O_{12}$ の結晶粒子から成ることが好ましい。

【選択図】 図2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

酸化物系セラミックスの原料にカーボンを加えて混合した後、その混合物を、マイクロ波を用いて焼成することを特徴とする酸化物系セラミックス - カーボン複合体の製造方法。

【請求項 2】

前記原料を液体の溶媒中に溶解または分散させた後、前記カーボンを加えて混合することを特徴とする請求項 1 記載の酸化物系セラミックス - カーボン複合体の製造方法。

【請求項 3】

前記溶媒は水であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の酸化物系セラミックス - カーボン複合体の製造方法。

10

【請求項 4】

前記混合物を乾燥した後、焼成することを特徴とする請求項 2 または 3 記載の酸化物系セラミックス - カーボン複合体の製造方法。

【請求項 5】

前記混合物を不活性ガス雰囲気中で焼成することを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載の酸化物系セラミックス - カーボン複合体の製造方法。

【請求項 6】

前記原料は、固相または液相の複数の物質から成ることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載の酸化物系セラミックス - カーボン複合体の製造方法。

20

【請求項 7】

前記原料は、 $Li_4Ti_5O_{12}$ の原料である LiO_2 と TiO_2 とから成ることを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項に記載の酸化物系セラミックス - カーボン複合体の製造方法。

【請求項 8】

前記マイクロ波により、500 ~ 800 で 20 分 ~ 80 分間焼成することを特徴とする請求項 7 記載の酸化物系セラミックス - カーボン複合体の製造方法。

【請求項 9】

250 nm 以下の粒径を有する酸化物系セラミックスの結晶粒子と、カーボンとの複合体から成ることを特徴とする酸化物系セラミックス - カーボン複合体。

30

【請求項 10】

前記結晶粒子は、 $Li_4Ti_5O_{12}$ の結晶粒子から成ることを特徴とする請求項 9 記載の酸化物系セラミックス - カーボン複合体。

【請求項 11】

前記結晶粒子の結晶面に前記カーボンが結合していることを特徴とする請求項 9 または 10 記載の酸化物系セラミックス - カーボン複合体。

【発明の詳細な説明】

40

【技術分野】

【0001】

本発明は、酸化物系セラミックス - カーボン複合体の製造方法および酸化物系セラミックス - カーボン複合体に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、セラミックス単体の材料とは異なる用途に使用する目的で、セラミックスとカーボンを組み合わせて複合化することにより、電気伝導性や耐熱性、耐食性、熱伝導性、耐熱衝撃性などを高めた、高機能かつ多機能のセラミックス - カーボン複合体が開発されている。例えば、充放電時の構造安定性に優れた $Li_4Ti_5O_{12}$ (LTO) を利用し

50

た電極材料として、導電性が低い $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ に、導電助剤としてアセチレンブラックなどのカーボンを加えて複合化したものが開発されている。

【0003】

このような $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を利用した電極材料は、例えば、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ や Li_2CO_3 を TiO_2 と混合し、電気炉で $700 \sim 1000$ で加熱する電気炉合成（例えば、非特許文献1参照）や、 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ といった溶媒に分散可能な原料を用いたソルボサーマル法（例えば、非特許文献2、3参照）などにより $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を製造し、その $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ とカーボンとを混練することにより製造されている。なお、ソルボサーマル法により $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ナノ粒子を合成することができるが、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ナノ粒子は比表面積が大きいいため、 Li^+ 伝達インピーダンスが低下し、高出力化が可能となることが知られている（例えば、非特許文献4、5参照）。

10

【0004】

また、複合体を利用した電極材料の製造方法として、例えば、酸化チタンの材料源が溶解した水溶液にカーボン素材を混合し、その水溶液中から酸化チタンを析出させてカーボン素材の表面に担持させ、そのカーボン素材とリチウム源の混合物とを焼成してチタン酸リチウム ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) とカーボン素材との複合物を得る方法（例えば、特許文献1参照）や、Fe源とTi源とを含む溶液をアルカリ性溶液で中和し、水洗し、乾燥させてFe-Ti共沈物を得た後、その共沈物をLi源と混合し、その混合物を焼成して、その焼成物と炭素質材料とをメカノケミカル処理によって複合化させる方法（例えば、特許文献2参照）が提案されている。

20

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0005】

【非特許文献1】Kiyoshi Nakahara, et al., "Preparation of particulate $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ having excellent characteristics as an electrode active material for power storage cells", Journal of Power Sources, 2003, vol.117, p.131-136

【非特許文献2】Jizhang Chen, et al., "Synthesis of sawtooth-like $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nanosheets as anode materials for Li-ion batteries", Electrochimica Acta, 2010, Vol.55, Issue 22, p.6596-6600

【非特許文献3】Yue Li, et al., "Solvothermal synthesis and electrochemical characterization of amorphous lithium titanate materials", Journal of Alloys and Compounds, 2008, vol.455, p.471-474

30

【非特許文献4】Philippe Poizot, et al., "Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries", Nature, 2000, 407, p.496-499

【非特許文献5】Wei Wang, et al., "A nanoparticle Mg-doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ for high rate lithium-ion batteries", Electrochimica Acta, 2013, vol.114, p.198-204

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2015-76211号公報

40

【特許文献2】特許第5686459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、非特許文献1に記載の電気炉合成では、高温または長時間の加熱を行う必要があるため、粒子同士が焼結してしまい、高出力化が可能な $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ナノ粒子を得ることができないという課題があった。また、非特許文献2および3に記載のソルボサーマル法では、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ナノ粒子を合成することはできるが、合成方法が複雑であり、高価な原料を使用するため、製造コストが嵩んでしまうという課題があった。また、非特許文献1乃至3の方法では、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を製造後に、その Li_4

50

Ti_5O_{12} と導電助剤のカーボンとを混練する工程が必要となり、その工程分の製造コストが嵩んでしまうという課題があった。

【0008】

また、特許文献1に記載の製造方法では、酸化チタンが析出したカーボン素材とリチウム源の混合物とを焼成する際に、 $Li_4Ti_5O_{12}$ の粒子同士が焼結してしまい、 $Li_4Ti_5O_{12}$ ナノ粒子を得ることができないという課題があった。また、特許文献2に記載の製造方法では、製造工程が多く複雑であり、製造コストが嵩んでしまうという課題があった。

【0009】

本発明は、このような課題に着目してなされたもので、製造コストを低減可能で、酸化物系セラミックスのナノ粒子を含む複合体を製造することができる酸化物系セラミックス-カーボン複合体の製造方法および酸化物系セラミックス-カーボン複合体を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

上記目的を達成するために、本発明に係る酸化物系セラミックス-カーボン複合体の製造方法は、酸化物系セラミックスの原料にカーボンを加えて混合した後、その混合物を、マイクロ波を用いて焼成することを特徴とする。

【0011】

本発明に係る酸化物系セラミックス-カーボン複合体の製造方法は、酸化物系セラミックスの原料を焼成して固相反応させることにより、ソルボサーマル法などの液相合成を行う場合と比べて簡便に、酸化物系セラミックスのナノ粒子を合成することができ、製造コストを低減可能である。また、マイクロ波を用いて焼成することにより、急速昇温加熱で加熱時間を短縮することができ、合成された酸化物系セラミックスのナノ粒子同士が焼結するのを防ぐことができる。

【0012】

本発明に係る酸化物系セラミックス-カーボン複合体の製造方法は、酸化物系セラミックスの原料とカーボンとを混合することにより、酸化物系セラミックスの原料が拡散して凝集するのを防ぎ、マイクロ波による焼成時に、酸化物系セラミックスのナノ粒子同士が焼結するのを効果的に防止することができる。また、マイクロ波による急速昇温加熱により、酸化物系セラミックスのナノ粒子とカーボンとの間に接合界面を形成することができる。また、カーボンのマイクロ波吸収率が高いため、カーボンを均一に混合することにより、焼成時に混合物を均一に加熱することができ、酸化物系セラミックスのナノ粒子を均一に合成することができる。

【0013】

このように、本発明に係る酸化物系セラミックス-カーボン複合体の製造方法は、酸化物系セラミックスのナノ粒子とカーボンとの複合体を製造することができる。酸化物系セラミックス合成後にカーボンを混練する工程が不要であり、さらに製造コストを低減することができる。なお、酸化物系セラミックスの原料とカーボンとを均一に混合するために、ボールミル等を用いて混合することが好ましい。

【0014】

本発明に係る酸化物系セラミックス-カーボン複合体の製造方法で、酸化物系セラミックスは、いかなるものであってもよく、例えば、 CeO_2-ZrO_2 などの固溶体酸化物系セラミックスや、 $BaTiO_3$ 、 $SrTiO_3$ 、 $LaMnO_3$ などのペロブスカイト型複合酸化物系セラミックス、 $LiCoO_2$ 、 $Li_2MnO_3-Li(Ni,Co,Mn)O_2$ (Li 過剰層状マンガン系酸化物)などの層状複合酸化物系セラミックス、 $Li_4Ti_5O_{12}$ 、 $LiMn_2O_4$ などのスピネル型複合酸化物系セラミックス、 $LiFePO_4$ などのオリビン型複合酸化物系セラミックスから成っていてもよい。また、他の複合酸化物系セラミックスであってもよく、固溶体酸化物系セラミックスと複合酸化物系セラミックスとの混合物や、複数種類の複合酸化物系セラミックスの混合物であってもよい。ま

10

20

30

40

50

た、酸化物系セラミックス以外の他の物質との混合物であってもよい。

【0015】

本発明に係る酸化物系セラミックス-カーボン複合体の製造方法は、前記原料を液体の溶媒中に溶解または分散させた後、前記カーボンを加えて混合することが好ましい。この場合、酸化物系セラミックスの原料が凝集するのを防ぐことができ、酸化物系セラミックスのナノ粒子を得ることができる。溶媒は、水やエタノール等、使用する酸化物系セラミックスの原料やカーボンを均一に溶解または分散できるものであれば、いかなるものであってもよい。例えば、親水性の酸化物系セラミックスの原料を用いる場合、溶媒として水を用いることにより、水中に酸化物系セラミックスの原料を均一に分散させることができる。水は昇華しやすいため、ソルボサーマル法では必要となる廃液処理やか焼過程が不要となり、製造コストを低減することができる。

10

【0016】

本発明に係る酸化物系セラミックス-カーボン複合体の製造方法は、前記混合物を乾燥した後、焼成してもよい。この場合、乾燥させることにより、酸化物系セラミックスの原料を分散した状態に保つことができる。このため、酸化物系セラミックスの原料が凝集するのを防ぎ、酸化物系セラミックスのナノ粒子を得ることができる。乾燥させる方法は、例えばフリーズドライである。

【0017】

本発明に係る酸化物系セラミックス-カーボン複合体の製造方法は、前記混合物を不活性ガス雰囲気中で焼成することが好ましい。この場合、不純物が混入しない酸化物系セラミックスを合成することができ、高機能の複合体を製造することができる。

20

【0018】

本発明に係る酸化物系セラミックス-カーボン複合体の製造方法で、前記原料は、固相または液相の複数の物質から成ることが好ましい。特に、前記原料は、 $Li_4Ti_5O_{12}$ の原料である Li_2O と TiO_2 とから成っていてもよい。この場合、 $Li_4Ti_5O_{12}$ -カーボン複合体を製造することができる。また、 Li_2O および TiO_2 は親水性であるため、溶媒としての水に溶解または分散させることにより、凝集するのを防ぐことができ、均一に分散された $Li_4Ti_5O_{12}$ のナノ粒子を得ることができる。こうして得られた $Li_4Ti_5O_{12}$ -カーボン複合体を電極材料として使用することにより、高品質で高性能の優れた電極を得ることができる。

30

【0019】

また、この場合、前記マイクロ波により、500 ~ 800 で10分~80分間焼成することが好ましく、500~700 で、50分~70分間焼成することが特に好ましい。これらの場合、副生成物が少なく、 $Li_4Ti_5O_{12}$ のナノ粒子を効率良く得ることができる。

【0020】

本発明に係る酸化物系セラミックス-カーボン複合体は、250nm以下の粒径を有する酸化物系セラミックスの結晶粒子と、カーボンとの複合体から成ることを特徴とする。

【0021】

本発明に係る酸化物系セラミックス-カーボン複合体は、本発明に係る酸化物系セラミックス-カーボン複合体の製造方法により好適に製造することができる。これにより、本発明に係る酸化物系セラミックス-カーボン複合体は、前記結晶粒子の結晶面に前記カーボンが結合した複合体となる。

40

【0022】

本発明に係る酸化物系セラミックス-カーボン複合体で、酸化物系セラミックスは、いかなるものであってもよく、例えば、 CeO_2 - ZrO_2 などの固溶体酸化物系セラミックスや、 $BaTiO_3$ 、 $SrTiO_3$ 、 $LaMnO_3$ などのペロブスカイト型複合酸化物系セラミックス、 $LiCoO_2$ 、 Li_2MnO_3 - $Li(Ni, Co, Mn)O_2$ (Li 過剰層状マンガン系酸化物)などの層状複合酸化物系セラミックス、 $Li_4Ti_5O_{12}$ 、 $LiMn_2O_4$ などのスピネル型複合酸化物系セラミックス、 $LiFePO_4$ などのオ

50

リピン型複合酸化物系セラミックスから成っていてもよい。また、他の複合酸化物系セラミックスであってもよく、固溶体酸化物系セラミックスと複合酸化物系セラミックスとの混合物や、複数種類の複合酸化物系セラミックスの混合物であってもよい。また、酸化物系セラミックス以外の他の物質との混合物であってもよい。

【0023】

本発明に係る酸化物系セラミックス-カーボン複合体は、特に、酸化物系セラミックスの結晶粒子が、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の結晶粒子から成り、本発明に係る酸化物系セラミックス-カーボン複合体が、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -カーボン複合体から成っていてもよい。この場合、特に、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ のナノ粒子が均一に分散された複合体となり、電極材料として使用することにより、高品質で高性能の優れた電極を得ることができる。

10

【発明の効果】

【0024】

本発明によれば、製造コストを低減可能で、酸化物系セラミックスのナノ粒子を含む複合体を製造することができる酸化物系セラミックス-カーボン複合体の製造方法および酸化物系セラミックス-カーボン複合体を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0025】

【図1】本発明の実施の形態の酸化物系セラミックス-カーボン複合体の製造方法の、マイクロ波焼成炉を用いて焼成する状態を示す断面図である。

【図2】本発明の実施の形態の酸化物系セラミックス-カーボン複合体の、焼成時間が40分、焼成温度が500、600、700、800のときの(a)X線回折結果を示すXRDパターン、(b)そのXRDパターンの各成分の第1ピークの強度変化を示すグラフである。

20

【図3】本発明の実施の形態の酸化物系セラミックス-カーボン複合体の、焼成温度が600、焼成時間が20分、40分、60分、80分のときの(a)X線回折結果を示すXRDパターン、(b)そのXRDパターンの各成分の第1ピークの強度変化を示すグラフである。

【図4】本発明の実施の形態の酸化物系セラミックス-カーボン複合体の、焼成温度および焼成時間が(a)800、40分、(b)600、40分、(c)600、60分のときの電界放射形走査電子顕微鏡(FE-SEM)写真である。

【図5】本発明の実施の形態の酸化物系セラミックス-カーボン複合体の、焼成温度が600、焼成時間40分のときの、(a)走査型電子顕微鏡(SEM)写真、(b)エネルギー分散型X線分析(EDX)によるチタン(Ti)、(c)酸素(O)、(d)炭素(C)のマッピングである。

30

【図6】本発明の実施の形態の酸化物系セラミックス-カーボン複合体の、焼成温度が600、焼成時間60分のときの(a)走査型電子顕微鏡(SEM)写真、(b)エネルギー分散型X線分析(EDX)によるチタン(Ti)、(c)酸素(O)、(d)炭素(C)のマッピングである。

【図7】本発明の実施の形態の酸化物系セラミックス-カーボン複合体の、焼成温度および焼成時間が(a)600、40分、(b)600、60分のときの粒度分布を示すグラフである。

40

【図8】本発明の実施の形態の酸化物系セラミックス-カーボン複合体の、焼成温度が600、焼成時間60分のときの(a)透過型電子顕微鏡(TEM)写真、(b)(a)をさらに拡大したTEM写真、(c)(b)の矢印部分の電子回折像である。

【図9】本発明の実施の形態の酸化物系セラミックス-カーボン複合体の、焼成時間が60分、焼成温度が600のとき、および、電気炉を用いて焼成した比較例の複合体の、焼成時間が60分、焼成温度が600、800のときのX線回折結果を示すXRDパターンである。

【図10】(a)本発明の実施の形態の酸化物系セラミックス-カーボン複合体の原料のSEM写真、(b)TEM写真、(c)本発明の実施の形態の酸化物系セラミックス-カーボン複合体の、焼成温度が600、焼成時間が60分のときのFE-SEM写真、(d)TEM写真、(e

50

）電気炉を用いて焼成した比較例の複合体の、焼成温度が600、焼成時間が60分のときのFE-SEM写真である。

【図11】電気炉を用いて焼成した比較例の複合体の、焼成温度が800、焼成時間が60分のときのSEM写真である。

【発明を実施するための形態】

【0026】

以下、図面および実施例に基づいて、本発明の実施の形態について説明する。

図1乃至図11は、本発明の実施の形態の酸化物系セラミックス-カーボン複合体の製造方法および酸化物系セラミックス-カーボン複合体を示している。

【0027】

本発明の実施の形態の酸化物系セラミックス-カーボン複合体の製造方法では、酸化物系セラミックスの原料として、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO)の原料である Li_2O と TiO_2 を用いた。まず、これらを均一に分散させるため、 Li と Ti のモル比が4:5になるよう、0.04molの Li_2O と0.1molの TiO_2 とを、150mLの超純水に溶解させた。このときの反応式は、



となる。

【0028】

次に、その液体の中に、カーボン材料として3.1gのケッチェンブラックを添加し、酸化物系セラミックスの原料とカーボン材料とを均一に混合するために、ジルコニアボールを用いて一軸ボールミルにより24時間混合した。混合後、酸化物系セラミックスの原料が凝集しないよう、その混合物を、液体窒素を用いて凍結させ、フリーズドライを行って乾燥させた。

【0029】

フリーズドライで乾燥した後、電磁界集中型マイクロ波焼成炉（四国計測工業株式会社製「SMW-105」）を用いて、2.45GHzのマイクロ波で焼成を行った。図1に示すように、焼成は、乾燥後の試料0.25gをアルミるつぼの中に入れ、そのるつぼを断熱材で覆い、窒素雰囲気下で行った。また、焼成は、PID制御により999 /minで所定温度まで昇温し、所定温度に所定時間保持した後、放冷した。このときの反応式は、



となる。

【0030】

こうして、酸化物系セラミックスの結晶粒子が $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の結晶粒子から成る酸化物系セラミックス-カーボン複合体を製造することができる。本発明の実施の形態の酸化物系セラミックス-カーボン複合体の製造方法は、酸化物系セラミックスの原料を焼成して固相反応させることにより、ソルボサーマル法などの液相合成を行う場合と比べて簡便に、酸化物系セラミックスのナノ粒子を合成することができ、製造コストを低減可能である。また、マイクロ波を用いて焼成することにより、急速昇温加熱で加熱時間を短縮することができ、合成された酸化物系セラミックスのナノ粒子同士が焼結するのを防ぐことができる。

【0031】

本発明の実施の形態の酸化物系セラミックス-カーボン複合体の製造方法は、酸化物系セラミックスの原料とカーボンとを混合することにより、酸化物系セラミックスの原料が拡散して凝集するのを防ぎ、マイクロ波による焼成時に、酸化物系セラミックスのナノ粒子同士が焼結するのを効果的に防止することができる。また、マイクロ波による急速昇温加熱により、酸化物系セラミックスのナノ粒子とカーボンとの間に接合界面を形成することができる。また、カーボンのマイクロ波吸収率が高いため、カーボンを均一に混合することにより、焼成時に混合物を均一に加熱することができ、酸化物系セラミックスのナノ粒子を均一に合成することができる。

【0032】

10

20

30

40

50

このように、本発明の実施の形態の酸化物系セラミックス - カーボン複合体の製造方法は、酸化物系セラミックスのナノ粒子とカーボンとの複合体を製造することができる。酸化物系セラミックス合成後にカーボンを混練する工程が不要であり、さらに製造コストを低減することができる。

【0033】

また、本発明の実施の形態の酸化物系セラミックス - カーボン複合体の製造方法は、酸化物系セラミックスの原料を、溶媒の超純水に溶解または分散させた後、カーボンを加えて混合するため、酸化物系セラミックスの原料が凝集するのを防ぐことができ、酸化物系セラミックスのナノ粒子を効率的に得ることができる。特に、酸化物系セラミックスの原料として、親水性の Li_2O および TiO_2 を用いるため、超純水中にそれらの原料を均一に分散させることができる。また、超純水は昇華しやすいため、ソルボサーマル法では必要となる廃液処理やか焼過程が不要となり、製造コストを低減することができる。

10

【0034】

また、本発明の実施の形態の酸化物系セラミックス - カーボン複合体の製造方法は、酸化物系セラミックスの原料とカーボンとを混合後、フリーズドライして乾燥させることにより、酸化物系セラミックスの原料が分散した状態で乾燥させることができる。このため、酸化物系セラミックスの原料が凝集するのを防ぎ、酸化物系セラミックスのナノ粒子をより効率的に得ることができる。

【0035】

また、本発明の実施の形態の酸化物系セラミックス - カーボン複合体の製造方法は、不活性ガス雰囲気中で焼成するため、不純物が混入しない酸化物系セラミックスを合成することができる。高機能の複合体を製造することができる。

20

このように、本発明の実施の形態の酸化物系セラミックス - カーボン複合体の製造方法によれば、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ のナノ粒子が均一に分散された複合体を得ることができる。得られた $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ - カーボン複合体を電極材料として使用することにより、高品質で高性能の優れた電極を得ることができる。

以下、実施例として、焼成温度および焼成時間を変化させて、酸化物系セラミックス - カーボン複合体の製造を行った。また、電気炉を用いて焼成を行った複合体との比較を行った。

【実施例1】

30

【0036】

焼成時間を40分、焼成温度をそれぞれ500、600、700、800として、酸化物系セラミックス - カーボン複合体の製造を行った。それぞれの条件で製造された複合体についてX線回折を行い、そのXRDパターンを図2(a)に示す。また、図2(a)のXRDパターンに現れた各成分の第1ピークの強度変化を、図2(b)に示す。図2(a)および(b)に示すように、焼成温度が500以上で、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ が生成していることが確認された。また、焼成温度が上昇するに従って、生成する $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の量が増加することも確認された。なお、このときの $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の結晶子の大きさは、28~35nmであった。

【0037】

40

次に、焼成温度を600、焼成時間をそれぞれ20分、40分、60分、80分として、酸化物系セラミックス - カーボン複合体の製造を行った。それぞれの条件で製造された複合体についてX線回折を行い、そのXRDパターンを図3(a)に示す。また、図3(a)のXRDパターンに現れた各成分の第1ピークの強度変化を、図3(b)に示す。図3(a)および(b)に示すように、焼成時間が20分以上で、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ が生成していることが確認された。また、焼成時間が60分のとき、生成する $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の量が最大になることが確認された。なお、このときの $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の結晶子の大きさは、27~38nmであった。

【0038】

焼成温度および焼成時間がそれぞれ、[800、40分]、[600、40分]、[600、6

50

0分]のときの、酸化物系セラミックス-カーボン複合体の電界放射形走査電子顕微鏡(FE-SEM)写真を、図4に示す。図4に示すように、いずれの条件でもナノ粒子が生成されていることが確認された。また、[600、40分]の場合に比べて、[800、40分]および[600、60分]の場合の方が、粒子が大きくなっていることが確認された。このことから、焼成温度が高くなったり、焼成時間が長くなったりすると、粒子が成長して大きくなるのがわかる。

【0039】

焼成温度および焼成時間が[600、40分]、[600、60分]のときの酸化物系セラミックス-カーボン複合体の、エネルギー分散型X線分析(EDX)による元素マッピングの結果を、それぞれ図5および図6に示す。また、粒度分布を、それぞれ図7(a)および(b)に示す。図5および図6に示すように、TiとOとCがそれぞれ一様に分布していることが確認された。特に、[600、60分]のときに、より均一に分布していることが確認された。また、図7(a)および(b)に示すように、半分以上の粒子が粒径100nm以下であり、ほとんどの粒子が粒径250nm以下であることが確認された。このことから、酸化物系セラミックス-カーボン複合体のナノ粒子が得られたことがわかる。なお、図7(a)では、粒径25nm以下のものが多くなっているが、これは原料が残っているためであると考えられる。

【0040】

焼成温度および焼成時間が[600、60分]のときの酸化物系セラミックス-カーボン複合体の、透過型電子顕微鏡(TEM)写真を、図8に示す。図8に示すように、酸化物系セラミックス結晶粒子の(111)および(200)結晶面に、カーボン粒子(C)が結合しており、酸化物系セラミックス粒子とカーボン粒子との間に接合界面が形成されていることが確認された。このことから、 $Li_4Ti_5O_{12}$ のナノ粒子が均一に分散しており、この複合体を電極材料として使用することにより、高品質で高性能の優れた電極が得られることがわかる。

【0041】

[比較例]

比較のため、電気炉(丸祥電器株式会社製、マルチ雰囲気炉「SPM65-17V」)を用いて、窒素雰囲気下で焼成を行い、複合体の製造を行った。焼成以外の条件は、マイクロ波を用いた場合と同じである。マイクロ波を用いて、焼成時間を60分、焼成温度を600として製造された酸化物系セラミックス-カーボン複合体のXRDパターン、および、電気炉を用いて、焼成時間を60分、焼成温度をそれぞれ600、800として製造された複合体のXRDパターンを、図9に示す。また、それぞれの電界放射形走査電子顕微鏡(FE-SEM)写真および透過型電子顕微鏡(TEM)写真を、図10および図11に示す。

【0042】

図9乃至図11に示すように、電気炉では、焼成温度が600のときには、 $Li_4Ti_5O_{12}$ は生成しないことが確認された。また、図9に示すように、電気炉では、焼成温度を800まで上げれば、 $Li_4Ti_5O_{12}$ は生成されるが、図11に示すように、その粒子が凝集し、10 μ m以上になり、ナノ粒子は得られないことが確認された。また、このときの $Li_4Ti_5O_{12}$ の結晶子の大きさも、約50nmと大きくなっていた。

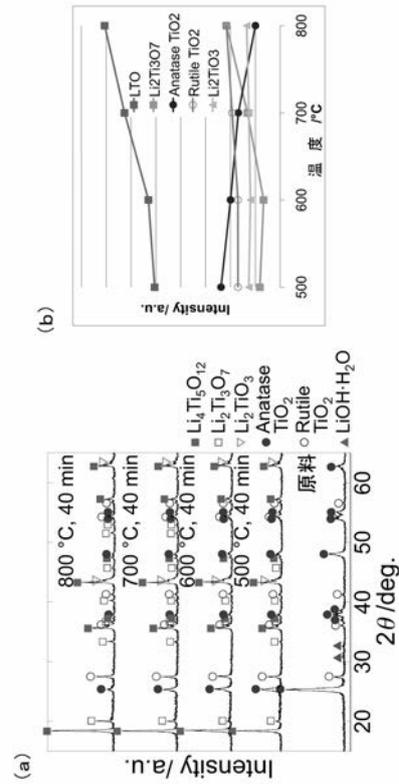
【0043】

このように、本発明の実施の形態の酸化物系セラミックス-カーボン複合体の製造方法によれば、電気炉を使用する場合よりも低い温度で、酸化物系セラミックス-カーボン複合体を製造することができる。また、電気炉では、酸化物系セラミックスのナノ粒子を含む複合体を製造することはできないが、本発明の実施の形態の酸化物系セラミックス-カーボン複合体の製造方法によれば、酸化物系セラミックスのナノ粒子を含む複合体を製造することができる。

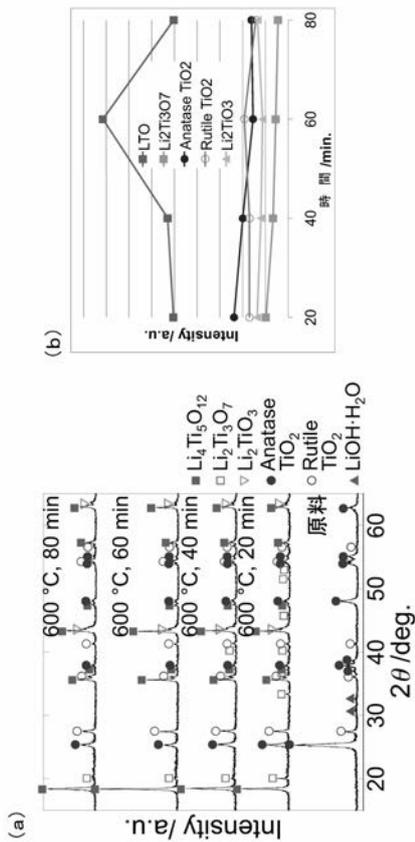
【 図 1 】



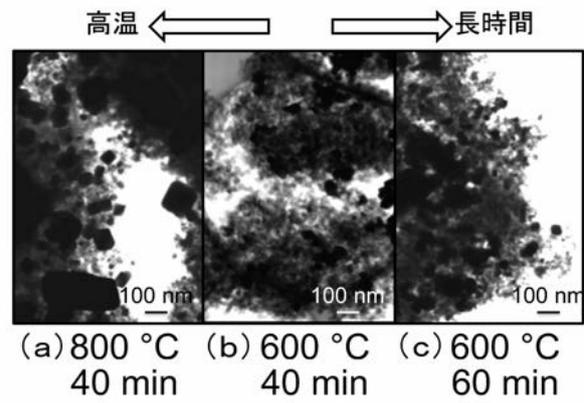
【 図 2 】



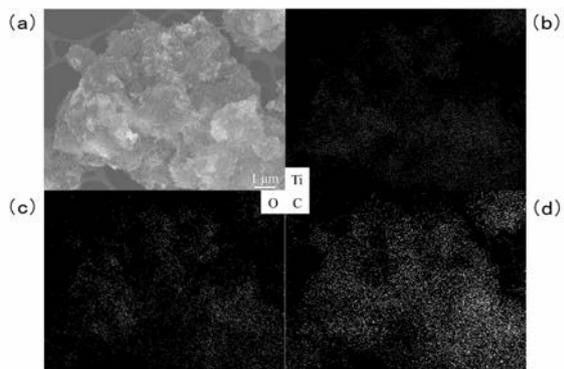
【 図 3 】



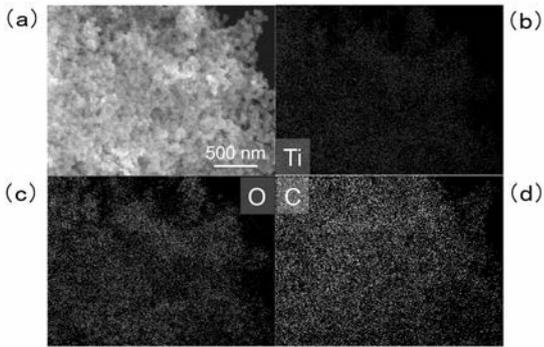
【 図 4 】



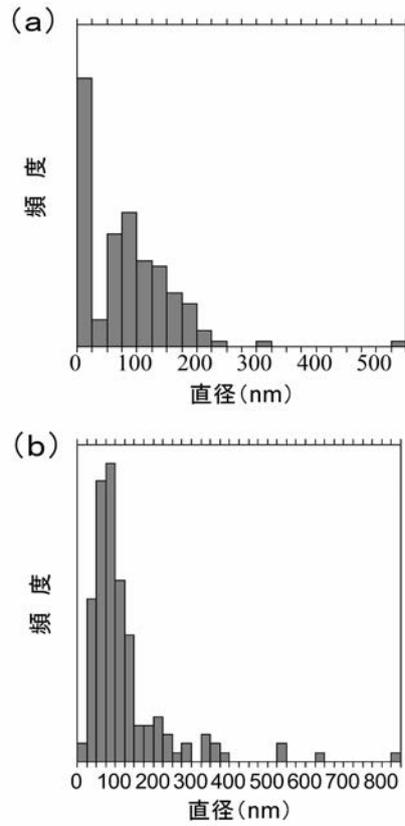
【 図 5 】



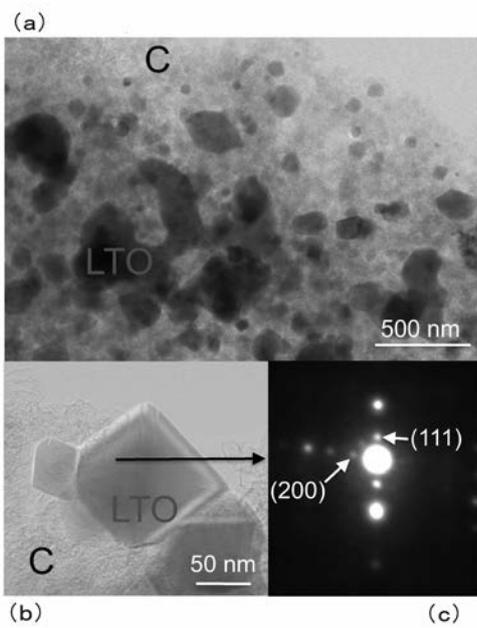
【 図 6 】



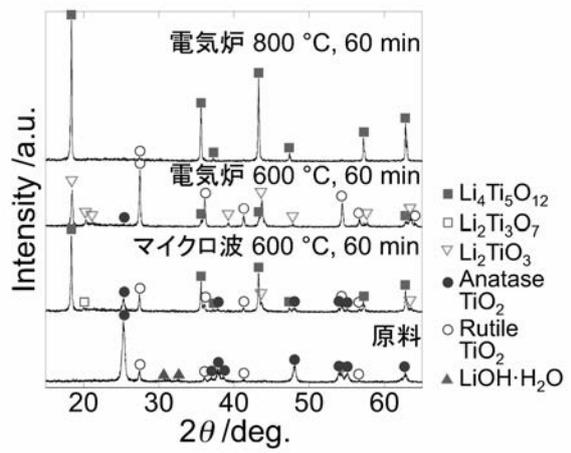
【 図 7 】



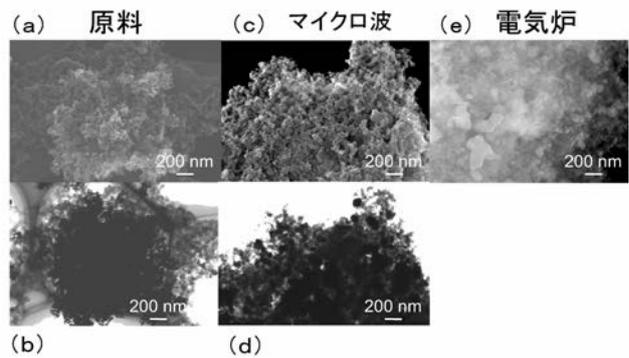
【 図 8 】



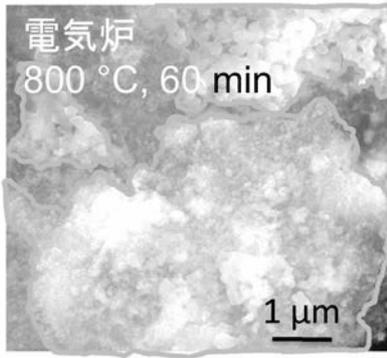
【 図 9 】



【 図 1 0 】



【図 1 1】



フロントページの続き

(72)発明者 鈴木 広海

宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内

(72)発明者 キム ドヒョン

宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内

Fターム(参考) 4G047 CA01 CA06 CB05 CC03 CD04

5G301 DA18 DA23 DD10 DE01