

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012年6月14日(14.06.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/077414 A1

- (51) 国際特許分類:
C01G 23/047 (2006.01) H01M 4/48 (2010.01)
C01G 23/04 (2006.01) H01M 14/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/074025
- (22) 国際出願日: 2011年10月19日(19.10.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2010-275300 2010年12月10日(10.12.2010) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 学校法人同志社(THE DOSHISHA) [JP/JP]; 〒6028580 京都府京都市上京区今出川通烏丸東入玄武町601番地 Kyoto (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 廣田 健 (HIROTA, Ken) [JP/JP]; 〒6100394 京都府京田辺市多々羅都谷1-3 同志社大学内 Kyoto (JP). 加藤 将樹(KATO, Masaki) [JP/JP]; 〒6100394 京都府

京田辺市多々羅都谷1-3 同志社大学内 Kyoto (JP). 谷口 礼承(TANIGUCHI, Noritsugu) [JP/JP]; 〒6100394 京都府京田辺市多々羅都谷1-3 同志社大学内 Kyoto (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人みのり特許事務所(MINORI Patent Profession Corporation); 〒6040835 京都府京都市中京区御池通高倉西入高宮町200番地 千代田生命京都御池ビル8階 Kyoto (JP).

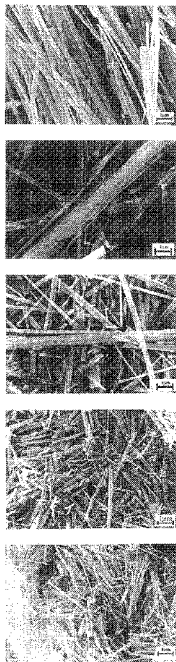
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: SYNTHESIS METHOD FOR ACICULAR TITANIUM OXIDE POWDER

(54) 発明の名称: 針状酸化チタン粉体の合成法

[図1]



AA 実施例 1

BB 実施例 2

CC 実施例 3

DD 比較例

EE 従来例

(57) Abstract: Provided is a synthesis method for acicular titanium oxide powder that has excellent temperature stability in the crystal phase thereof. It is possible to synthesize acicular titanium oxide powder that has excellent temperature stability in the crystal phase thereof by: synthesizing (step 1) an acicular alkali-Ti-oxide as an intermediate, by using a strong alkali aqueous solution and performing hydrothermal synthesis in a range greater than or equal to 375°C and 22.5MPa, which is in the supercritical state of water; and heat-treating (step 2) the acicular alkali-Ti-oxide, the intermediate obtained in the previous step, by exchanging the alkali ions with hydrogen ions in a mildly acidic aqueous solution, and then heat-treating at a temperature of 300-500°C in the atmosphere. It is preferable for the temperature and pressure ranges during the hydrothermal synthesis to be 375-430°C and 22.5-40MPa, and for the concentration in the strong alkali aqueous solution to be 8-13 mol/L.

(57) 要約: 結晶相の温度安定性に優れた針状酸化チタン粉体の合成法を提供する。強アルカリ水溶液を使用し、水の超臨界状態である 375°C-22.5 MPa 以上の範囲で水熱合成した針状アルカリ-Ti-酸化物を中間生成物として合成し(工程1)、前記工程で得られた中間生成物である針状アルカリ-Ti-酸化物を、弱酸性水溶液中でアルカリイオンを水素イオンに置換し、その後 300~500°Cの温度で大気中にて熱処理(工程2)することによって、結晶相の温度安定性に優れた針状酸化チタン粉体が合成でき、上記水熱合成の際の温度及び圧力範囲は、375°C-22.5 MPa から 430°C-40 MPa の範囲が好ましく、強アルカリ水溶液の濃度は 8~13 モル/L が好ましい。

AA EMBODIMENT 1
BB EMBODIMENT 2
CC EMBODIMENT 3
DD COMPARATIVE EXAMPLE
EE PRIOR ART EXAMPLE

WO 2012/077414 A1



(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：針状酸化チタン粉体の合成法

技術分野

[0001] 本発明は、結晶相の温度安定性に優れた針状酸化チタン粉体を合成するための方法に関する。

背景技術

[0002] 酸化チタン TiO_2 の結晶相には、低温相から順に、ブロンズ相の $TiO_2(B)$ 、アナターゼ相 $a-TiO_2$ 、ルチル相 $r-TiO_2$ 、ブルッカイト相 $b-TiO_2$ の4種類が報告されている。そのうち色素増感太陽電池やリチウムイオン電池の電極に使用される酸化チタン粉体には、高電子伝導性や高イオン伝導性が要求されるので、ブロンズ相の $TiO_2(B)$ やアナターゼ相 $a-TiO_2$ が採用される。特に針状の $TiO_2(B)$ や他の元素を添加した $a-TiO_2$ 粉体はその長軸方向に電子やイオンを移動拡散させることで、高発電・高充電効率の電池が作製されると期待されている。しかし、電池の作製や使用に際して、酸化チタンが低電子伝導性や低イオン伝導性の、安定な $r-TiO_2$ に相転移し、期待した特性を得るのが困難である。

[0003] $TiO_2(B)$ を合成する方法には、固相法と水熱合成法があり、針状粉体は主として $200^\circ C$ 以下の温度（例えば $185^\circ C$ ）で強アルカリ溶液を用いた水熱合成法で調製されるが、この条件下で合成した針状 $TiO_2(B)$ 粉は微細であるため、充填率が低く、かつ、結晶相の安定性が低く、容易に $r-TiO_2$ に相転移するという問題があった。

[0004] ところで、最近では、超臨界水熱合成に関して、フロー装置内で超臨界水を直接混合することにより、出発原料溶液を室温から急加熱し、高結晶性の TiO_2 -anataseナノ粒子を1.7秒で合成したという報告がある（非特許文献1）。又、 $Ti(SO_4)_2$ や $TiCl_4$ から超臨界水熱合成により20 nm以下の粒子径の球状 TiO_2 が合成できることも知られている（非特許文献2）。

また、水熱処理後のアルカリチタネートから熱処理を施すまでの間に単位結晶の向きが変わったという報告もある（非特許文献3）。

先行技術文献

非特許文献

[0005] 非特許文献1 : S. Kawasaki, Y. Xiuyi, K. Sue, Y. Hakuta, A. Suzuki, and K. Arai, "Continuous supercritical hydrothermal synthesis of controlled size and highly crystalline anatase TiO₂ nanoparticles", J. Supercritical Fluids, 50, 276-282 (2009).

非特許文献2 : 阿尻雅文、粉体工学会誌、Vol.40, 876-884 (2003).

非特許文献3 : B. Zhao, F. Chen, W. Qu, and J. Zhang, "The evolution of pits and dislocations on TiO₂-B nanowires via oriented attachment growth", J. Solid State Chemistry, 182, 2225-2230 (2009).

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、従来技術における上記の問題点を解決し、結晶相の安定性が高く、巨大な針状酸化チタン粉体を合成可能な方法を提供することを課題とする。尚、この際、「針状」には、柱状、棒状などの形状も含まれる。

課題を解決するための手段

[0007] 上記課題を解決可能な本発明の針状酸化チタン粉体の合成方法は、

工程1 : 酸化チタン粉末に強アルカリ水溶液を添加して混合溶液を調整し、当該混合溶液を使用して、水の超臨界状態である375°C-22.5 MPa以上の範囲で水熱合成することにより針状アルカリ-Ti-酸化物を中間生成物として合成する工程、及び

工程2 : 前記工程1 で得られた針状アルカリ-Ti-酸化物を、弱酸性水溶液中でアルカリイオンを水素イオンに置換し、その後300~500°Cで大気中にて熱処理する工程

を含むことを特徴とする。

[0008] 又、本発明は、上記の特徴を有した針状酸化チタン粉体の合成方法において、上記水熱合成時の温度及び圧力条件が、375°C-22.5 MPaから430°C-40 MP

aの範囲であることを特徴とするものでもある。

[0009] 又、本発明は、上記の特徴を有した針状酸化チタン粉体の合成方法において、上記水熱合成に使用される前記強アルカリ水溶液が、アルカリ濃度8~13モル/Lの溶液であることを特徴とするものでもある。

発明の効果

[0010] 本発明の方法を用いることにより、結晶相の安定性が高い、巨大な針状TiO₂(B)粉体を合成することができ、この針状TiO₂(B)粉体は、従来のルチルやアナターゼTiO₂と比較して、非常に高い電気伝導度（電気伝導率 σ ）を有している。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]実施例1、実施例2、実施例3、比較例、従来例（水熱合成温度が377、378、424、315、185℃）で得られた各TiO₂(B)粉体のSEM像である。

[図2]実施例1、実施例2、実施例3、比較例、従来例（水熱合成温度が377、378、424、315、185℃）で得られた各TiO₂(B)粉体（熱処理400℃-5時間）のXRDパターンである。

[図3]実施例1、実施例2、実施例3、比較例、従来例（水熱合成温度が377、378、424、315、185℃）で得られた各TiO₂(B)粉体（熱処理400℃-5時間）を、600℃で1時間加熱した際のXRDパターンである。

[図4]実施例1、実施例2、実施例3、比較例、従来例（水熱合成温度が377、378、424、315、185℃）で得られた各TiO₂(B)粉体（熱処理400℃-5時間）を、700℃で1時間加熱した際のXRDパターンである。

[図5]実施例1、実施例2、実施例3、比較例、従来例（水熱合成温度が377、378、424、315、185℃）で得られた各TiO₂(B)粉体（熱処理400℃-5時間）を、800℃で1時間加熱した際のXRDパターンである。

[図6]実施例1、実施例2、実施例3（水熱合成温度が377、378、424℃）で得られた各TiO₂(B)粉体（熱処理400℃-5時間）、600℃で1時間加熱後、更に800℃で1時間加熱後のSEM像である。

[図7]比較例、従来例（水熱合成温度が315、185℃）で得られた各TiO₂(B)粉体

(熱処理400°C-5時間)、600°Cで1時間加熱後、更に800°Cで1時間加熱後のSEM像である。

[図8]針状酸化チタン粉体の抵抗を測定する方法を示す図及び、実際の試料の測定状態を示すSEM像である。

[図9]実施例1、実施例2、実施例3（水熱合成温度が377、378、424°C）で得られた各TiO₂(B)粉体を用いて、図8に示される測定方法にて測定を行った際の電流 - 電圧特性を示すグラフである。

[図10]比較例、従来例（水熱合成温度が315、185°C）で得られた各TiO₂(B)粉体を用いて、図8に示される測定方法にて測定を行った際の電流 - 電圧特性を示すグラフである。

[図11]図9に示された電流 - 電圧特性を示す各グラフを拡大したものであり、このグラフにおいては横軸が電流で、縦軸が電圧である。

[図12]図10に示された電流 - 電圧特性を示す各グラフを拡大したものであり、このグラフにおいては横軸が電流で、縦軸が電圧である。

[図13]実施例1、実施例2、実施例3（水熱合成温度が377、378、424°C）で得られた各TiO₂(B)粉体についての抵抗値の比較、並びに、測定試料間の抵抗値のばらつきを示すグラフである。

[図14]実施例1、実施例2、実施例3（水熱合成温度が377、378、424°C）で得られた各TiO₂(B)粉体と、アナターゼ、ルチルTiO₂粉体についての、水熱処理温度と電気伝導度の関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明の方法における各工程について説明する。

まず、本発明における工程1では、出発原料として酸化チタン粉末 (α -TiO₂粉末) を準備し、当該粉末に強アルカリ水溶液を添加して混合溶液を調整し、この混合溶液を使用して、温度・圧力を、水の超臨界条件である375°C-22.5 MPa以上の範囲、好ましくは375°C-22.5 MPaから430°C-40 MPaの範囲で水熱合成し、針状アルカリ-Ti-酸化物を中間生成物として合成する。この際、出発原料としては市販の α -TiO₂粉末が使用でき、添加される強アルカリ水溶液と

しては、NaOH水溶液、KOH水溶液、LiOH水溶液が使用でき、アルカリ濃度としては8~13モル/Lが好ましく、特に10モル/Lが好ましい。8モル/L未満の低濃度では粒状粉が生成し、一方、13モル/Lより高濃度の強アルカリ水溶液の調整は困難であり、本発明の目的にそぐわない。

本発明の方法における水熱合成を行う際、処理時間は1~2時間程度で良く、上記の水熱合成に適した容器としては、白金容器、銀容器、金容器が挙げられ、白金容器が特に好ましい。本発明の合成方法を実施する場合、上記の混合溶液を白金容器内に注ぎ入れ、TIG溶接にて白金容器を密閉し、これを高压容器内に挿入し、白金容器と高压容器の間の隙間に適量の水を入れ、高压容器を加熱し、水の超臨界条件以上の温度及び圧力領域にて水熱合成を行うのが好ましい。なお、試料温度は、白金容器内で測定し、圧力は高压容器内の圧力を測定している。

上記の水熱合成条件に限定される理由は、水の臨界点(375°C-22.5 MPa)未満の領域で水熱処理を実施した場合には、次工程(工程2)を行っても巨大な針状TiO₂(B)粉体を得られないからである。

[0013] 本発明における工程2では、上記工程1で得られた中間生成物の針状アルカリ-Ti-酸化物を、弱酸性水溶液(例えば塩酸水溶液)中でアルカリイオンを水素イオンに交換し、水洗し、乾燥後、300~500°Cで大気中にて熱処理することによって針状TiO₂(B)粉体を得る。上記のイオン交換は、0.1~0.5モル/Lの塩酸水溶液中10~80°Cで実施することが好ましく、0.1モル/Lの塩酸水溶液中50°Cで実施することが特に好ましい。上記熱処理条件としては350~450°Cで、2~6時間が好ましく、400°C-5時間が特に好ましい。

上記の本発明の方法を用いることによって、巨大な針状TiO₂(B)粉体が合成でき、この針状TiO₂(B)粉体は、700~800°Cに加熱しても結晶相の安定性が高い。

そして、このようにして合成された針状TiO₂(B)粉体は、従来のルチルやアナターゼTiO₂と比較して、非常に高い電気伝導度を有する。

以下、本発明の実施例を示して本発明を説明するが、本発明は実施例に記

載したものに限定されるものではない。

実施例

[0014] 以下の実験を実施するに当たり、出発原料として、2種類の酸化チタン（和光純薬製のTiO₂-anatase、堺化学工業製のTiO₂-anatase(SSP-M)）を準備した。和光純薬製のTiO₂-anataseは、BETによる比表面積Sが57.4 m²/gで、Nbを含有せず、0.0281 μmの平均粒径P_sを有し、堺化学工業製のTiO₂-anatase(SSP-M)は、BETによる比表面積Sが98.8 m²/gで、Nb含有量が0.265質量%で、0.0163 μmの平均粒径P_sを有していた。なお、平均粒径P_sの算出にはP_s (μm) = 6/[SD_x(TiO₂-anatase)]、ただしD_x(TiO₂-anatase)=3.72 g/cm³を用いた。

[0015] 実施例1：超臨界水熱合成法を経由した本発明の針状酸化チタン粉体の合成例

出発原料として、上記の和光純薬製のTiO₂-anataseを使用し、この出発原料10 gに対して、10モル/Lに調整したNaOH水溶液を100 mlの割合で攪拌し混合した。この混合溶液を白金容器内に注ぎ、ついでTIG溶接にて白金容器を密閉し、これを高圧容器内に挿入し、白金容器内温度377°C、圧力22.5 MPa、2時間超臨界中で水熱処理を行った。得られた試料は蒸留水を用いて3回水洗した。

次に、水洗した試料を0.1モル/LのHCl水溶液中50°Cで1時間攪拌して、イオン交換を行い、更に試料を水洗し、乾燥後、大気中400°C、5 h熱処理を行い、酸化チタン粉体を得た。

[0016] 実施例2：超臨界水熱合成法を経由した本発明の針状酸化チタン粉体の合成例

出発原料として、上記の堺化学工業製のTiO₂-anatase(SSP-M) 10 gを使用し、装置内温度378°C、圧力22.6 MPa、1時間超臨界中で水熱処理を行った以外は実施例1と同様にして、酸化チタン粉体を得た。

[0017] 実施例3：超臨界水熱合成法を経由した本発明の針状酸化チタン粉体の合成例

出発原料として、上記の堺化学工業製のTiO₂-anatase(SSP-M) 10 gを使用し

、装置内温度424℃、圧力37.0 MPa、1時間超臨界中で水熱処理を行った以外は実施例1と同様にして、酸化チタン粉体を得た。

[0018] 比較例：超臨界でない条件下での水熱処理による酸化チタン粉体の合成例

出発原料として、上記の堺化学工業製のTiO₂-anatase(SSP-M) 10 gを使用し、装置内温度315℃、圧力23.5 MPa、1時間水熱処理を行った以外は実施例1と同様にして、酸化チタン粉体を得た。

[0019] 従来例：従来法（200℃以下の温度での水熱処理）による酸化チタン粉体の合成例

出発原料として、上記の和光純薬製のTiO₂-anatase 10 gを使用し、装置内温度185℃で8時間水熱処理を行った以外は実施例1と同様にして、酸化チタン粉体を得た。

[0020] 上記の実施例1、実施例2、実施例3、比較例、従来例（水熱合成温度がそれぞれ377、378、424、315、185℃）で得られた各TiO₂(B)粉体について、走査型電子顕微鏡(FE-SEM)を用いて粉体の形状を測定した。各TiO₂(B)粉体のSEM像を図1に示す。

この図1のSEM像の比較から、超臨界でない条件下での水熱処理により合成された酸化チタン粉（比較例）と、185℃で8時間水熱処理して得られた酸化チタン粉体（従来例）がいずれも微細な短繊維状であるのに対して、本発明の方法により合成された酸化チタン粉体（実施例1～3）はいずれも短軸径及び長軸径が大きく、長軸方向に伸びた針状形状を有していることが確認された。

[0021] 次に、実施例1、実施例2、実施例3、比較例、従来例（水熱合成温度がそれぞれ377、378、424、315、185℃）で得られた各TiO₂(B)粉体（熱処理400℃-5時間）について、X線回折装置を用いてXRDパターンを測定した。各TiO₂(B)粉体のXRDパターンを図2に示す。

この図2のXRDパターンから、水熱処理温度が高温になるにつれて回折ピークがシャープになることがわかり、本発明の方法により合成された酸化チタン粉体（実施例1～3）の場合には、シャープなTiO₂(B)の回折ピークが観察

された。

[0022] 次に、上記の実施例 1、実施例 2、実施例 3、比較例、従来例（水熱合成温度がそれぞれ377、378、424、315、185℃）で得られた各TiO₂(B)粉体（熱処理大気中400℃-5時間）を、600℃で1時間、700℃で1時間、800℃で1時間加熱し（大気中、昇温速度10℃/min.）、各粉体の結晶相の安定性（温度安定性）を調べた。

図3は、各粉体を600℃で1時間加熱した際のXRDパターンであり、図4は、各粉体を700℃で1時間加熱した際のXRDパターンであり、図5は、各粉体を800℃で1時間加熱した際のXRDパターンである。

図3～5のXRDパターンから、比較例及び従来例のTiO₂(B)粉体は、結晶相の温度安定性が低く、600～800℃で1時間加熱した場合にTiO₂(B)相が消滅して、TiO₂(B)からa-TiO₂へ相転移するが、実施例1～3のTiO₂(B)粉体は、結晶相の温度安定性が高く、600～800℃で1時間加熱した場合であってもTiO₂(B)からa-TiO₂への相転移が起こりにくく、TiO₂(B)相が残存することが確認された。特に実施例3（水熱合成温度が424℃）の酸化チタン粉体は、結晶相の温度安定性が非常に優れていることが確認された。

[0023] 図6は、実施例1、実施例2、実施例3（水熱合成温度がそれぞれ377、378、424℃）で得られた各TiO₂(B)粉体（熱処理400℃-5時間）、600℃で1時間加熱後、800℃で1時間加熱後のSEM像であり、図7は、比較例、従来例（水熱合成温度がそれぞれ315、185℃）で得られた各TiO₂(B)粉体（熱処理400℃-5時間）、600℃で1時間加熱後、800℃で1時間加熱後のSEM像である。

図6のSEM像からも、本発明の合成方法により得られたTiO₂(B)粉体（実施例1～3）は、温度安定性が高く、600～800℃で1時間加熱した場合であっても長軸方向に伸びた針状形状を維持することが確認された。

[0024] 更に、実施例1、実施例2、実施例3、比較例、従来例で得られた各TiO₂(B)粉体を600℃で1時間、700℃で1時間、800℃で1時間加熱した後の粉体について、BET比表面積測定装置を用いてBET比表面積を測定した。その結果を、以下の表1に示す。

[0025] [表1]

加熱温度を変化させた際のTiO₂粉末のBET比表面積の変化

加熱温度	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例	従来例
600℃	8.54	7.92	8.35	19.0	37.4
700℃	7.00	7.58	7.10	13.0	14.8
800℃	6.38	7.09	6.73	10.0	8.59

加熱時間は、いずれも1時間

[0026] 上記の表1の結果から、本発明の合成方法により得られたTiO₂(B)粉体（実施例1～3）は、600～800℃で1時間加熱した場合であってもBET比表面積は大きく変化しないが、比較例及び従来例の場合は、600～800℃の温度範囲においてBET比表面積が大きく変化することが確認された。

[0027] 次に、上記の実施例1、実施例2、実施例3、比較例、従来例で得られた各TiO₂(B)粉体についての電気伝導度を測定した。測定用試料は、Si基板上に樹脂を塗り、その上に各TiO₂(B)粉体をふりかけ、樹脂を乾燥させることにより作製した。

針状TiO₂(B)粉体の電気伝導度の測定には、市販の微小デバイス欠陥解析システム（株式会社日立ハイテクノロジーズ製、型番：ナノ・プローバ（登録商標）N-6000）を使用し、Si基板上に固定された針状粉を直接四端子（Nano-Prober）法にて測定し、この際、図8に示されるようにして、幅が500 nm程度のファイバーを選択して実施した。

前記の実施例1、実施例2、実施例3、比較例、従来例で得られた各TiO₂(B)粉体についての電流 - 電圧特性を、図9～図12に示す。

図9～図12に示されるように、本発明の合成法を用いて得られた針状酸

化チタン粉体（実施例 1～3）の場合、線形性が良好な電流 - 電圧特性が得られることがわかった。

[0028] 又、上記実施例 1～実施例 3 で得られた各 $TiO_2(B)$ 粉体についての電気抵抗値の比較、並びに、測定試料間の抵抗値のばらつきを示す図 13 のグラフから、実施例 2 の $TiO_2(B)$ 粉体が抵抗値最小で、ばらつきも小さく、実施例 1 の $TiO_2(B)$ 粉体が抵抗値最大であることがわかった。これは、出発原料である酸化チタン中に含有されるNbの影響によるものと考えられる。

[0029] 上記実施例 1～実施例 3 で得られた各 $TiO_2(B)$ 粉体と、アナターゼ、ルチル TiO_2 粉体についての、水熱処理温度と電気伝導度の関係を示す図 14 のグラフから、本発明の合成法を用いて得られた針状酸化チタン粉体（実施例 1～3）の電気伝導度は、従来のアナターゼ、ルチル TiO_2 と比較して、電気伝導度が約 10^{10} ～ 10^{11} 倍高いことを確認した。

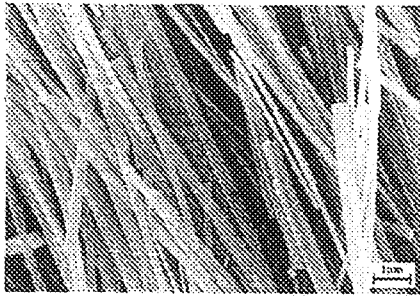
産業上の利用可能性

[0030] 本発明の合成方法を用いることによって、結晶相の温度安定性に優れ、長軸方向に伸びた針状の $TiO_2(B)$ 粉体を合成することができ、このような形状の $TiO_2(B)$ 粉体は、長軸方向への電子伝導性やイオン伝導性を利用して、色素増感型太陽電池やリチウムイオン電池の電極として利用することが可能である。

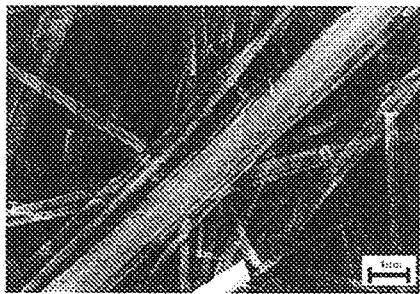
請求の範囲

- [請求項1] 針状酸化チタン粉体の合成法であって、当該方法が、
- 工程1：酸化チタン粉末に強アルカリ水溶液を添加して混合溶液を調整し、当該混合溶液を使用して、水の超臨界状態である375℃-22.5 MPa以上の範囲で水熱合成することにより針状アルカリ-Ti-酸化物を中間生成物として合成する工程、及び
- 工程2：前記工程1で得られた針状アルカリ-Ti-酸化物を、弱酸性水溶液中でアルカリイオンを水素イオンに置換し、その後300～500℃で大気中にて熱処理する工程
- を含むことを特徴とする針状酸化チタン粉体の合成法。
- [請求項2] 上記水熱合成時の温度及び圧力条件が、375℃-22.5 MPaから430℃-40 MPaの範囲であることを特徴とする請求項1に記載の針状酸化チタン粉体の合成法。
- [請求項3] 上記水熱合成に使用される前記強アルカリ水溶液が、アルカリ濃度8～13モル/Lの溶液であることを特徴とする請求項1又は2に記載の針状酸化チタン粉体の合成法。

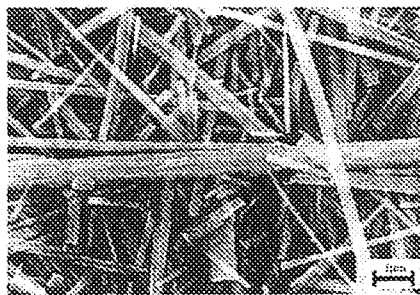
[図1]



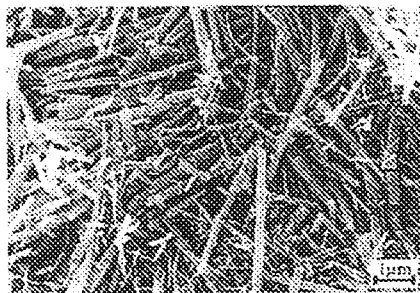
実施例 1



実施例 2



実施例 3

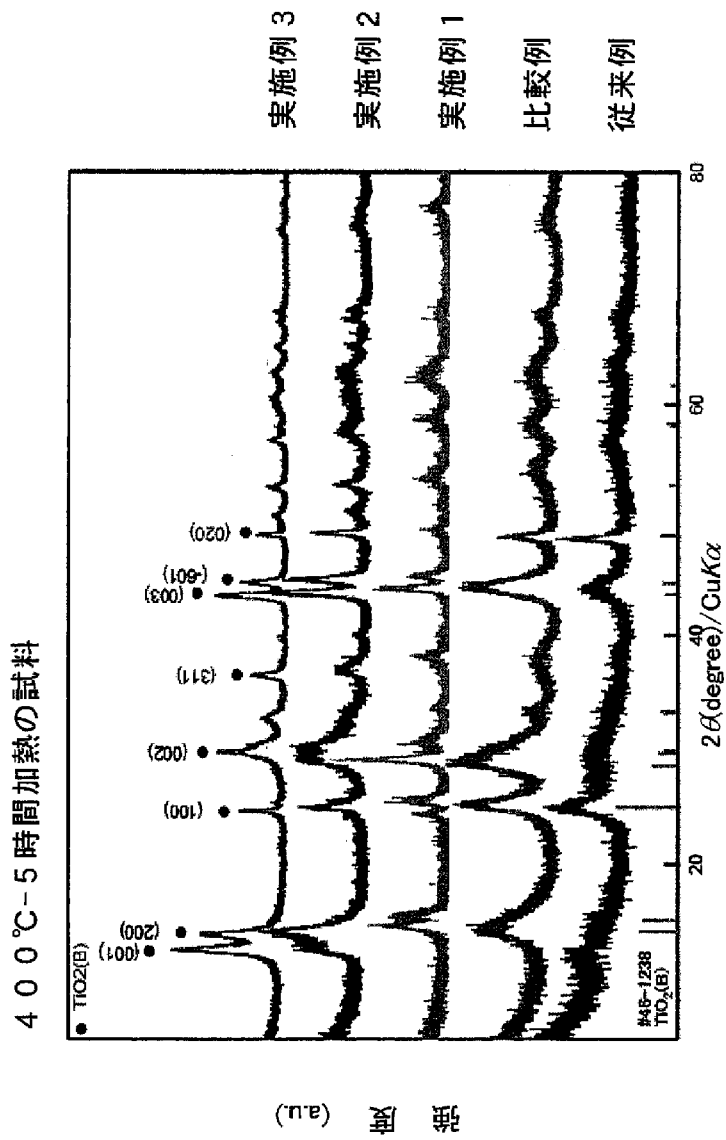


比較例

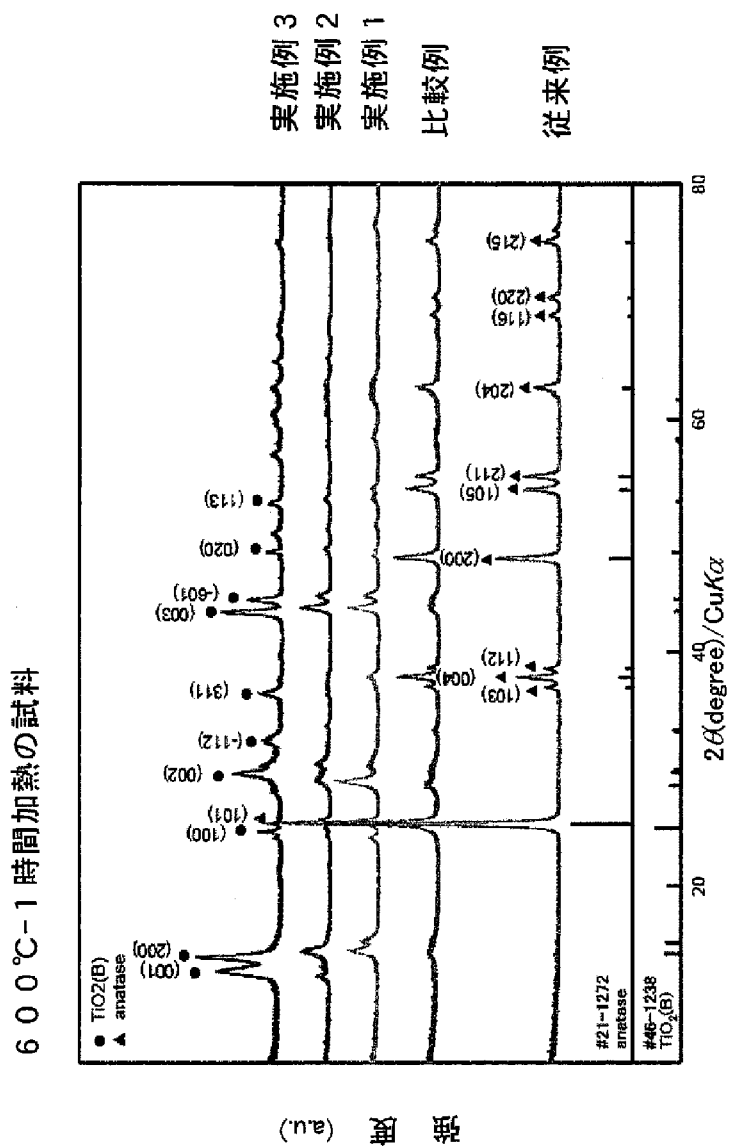


従来例

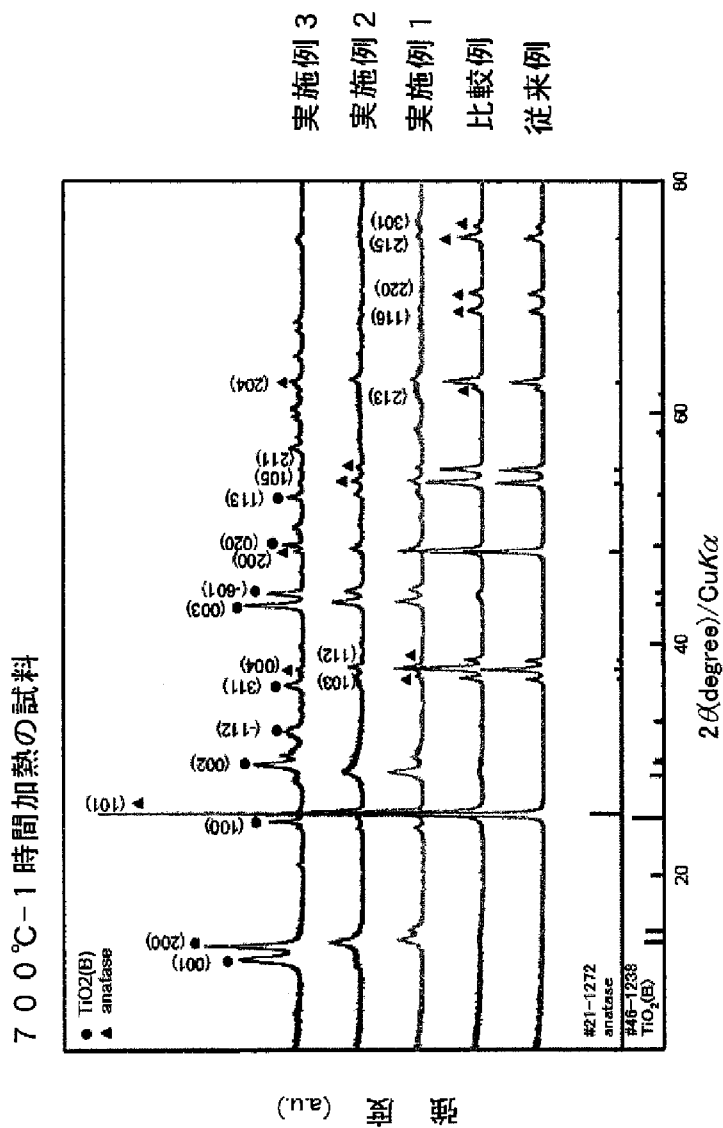
[図2]



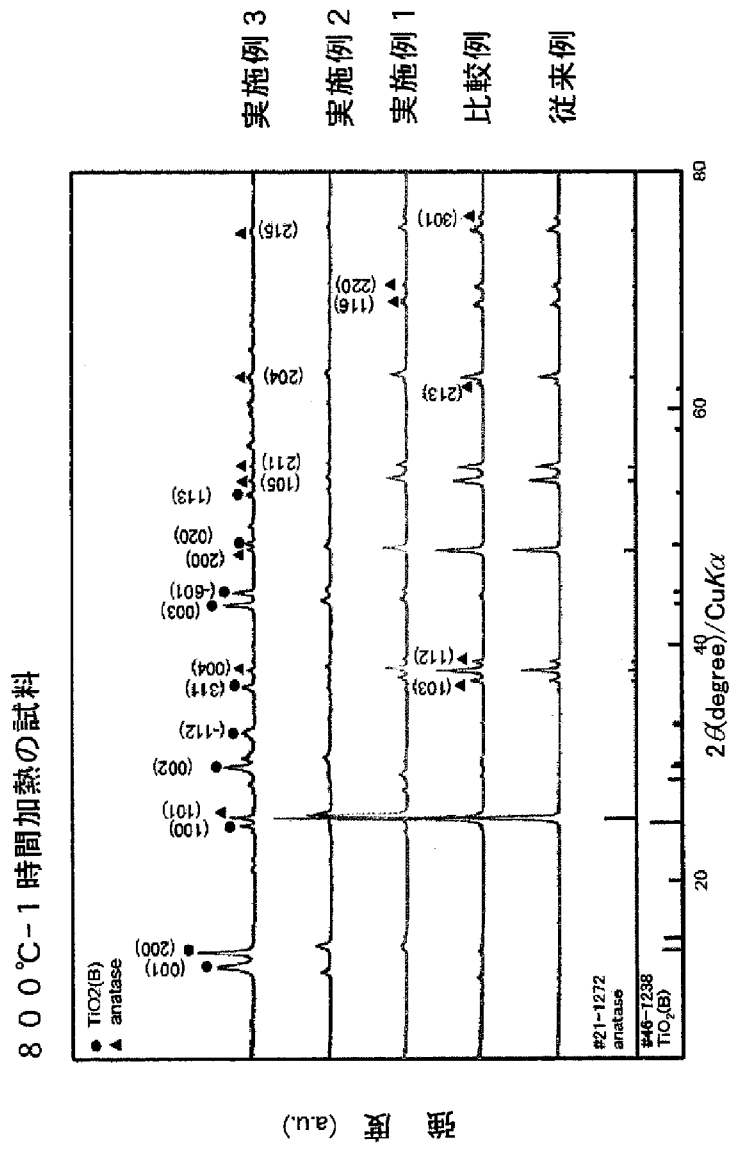
[図3]



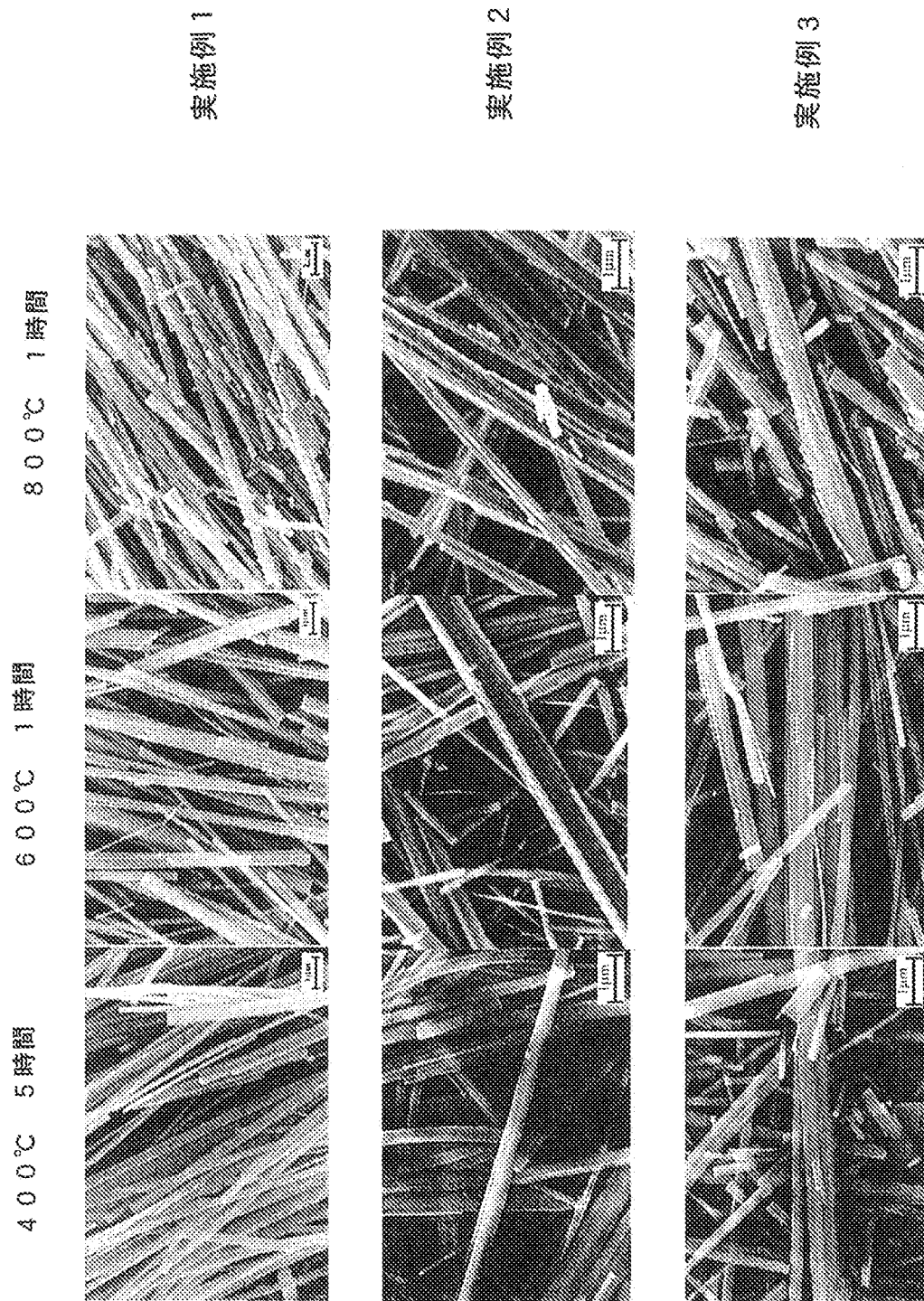
[図4]



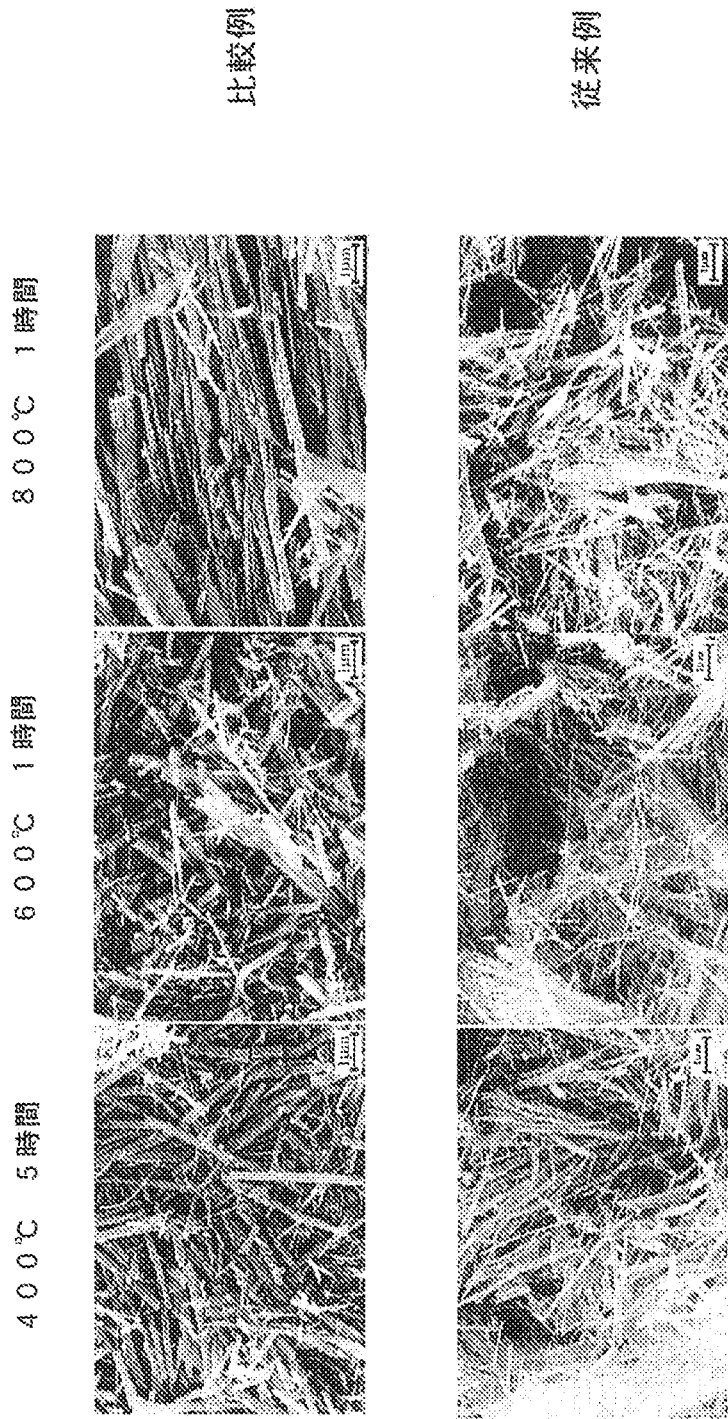
[図5]



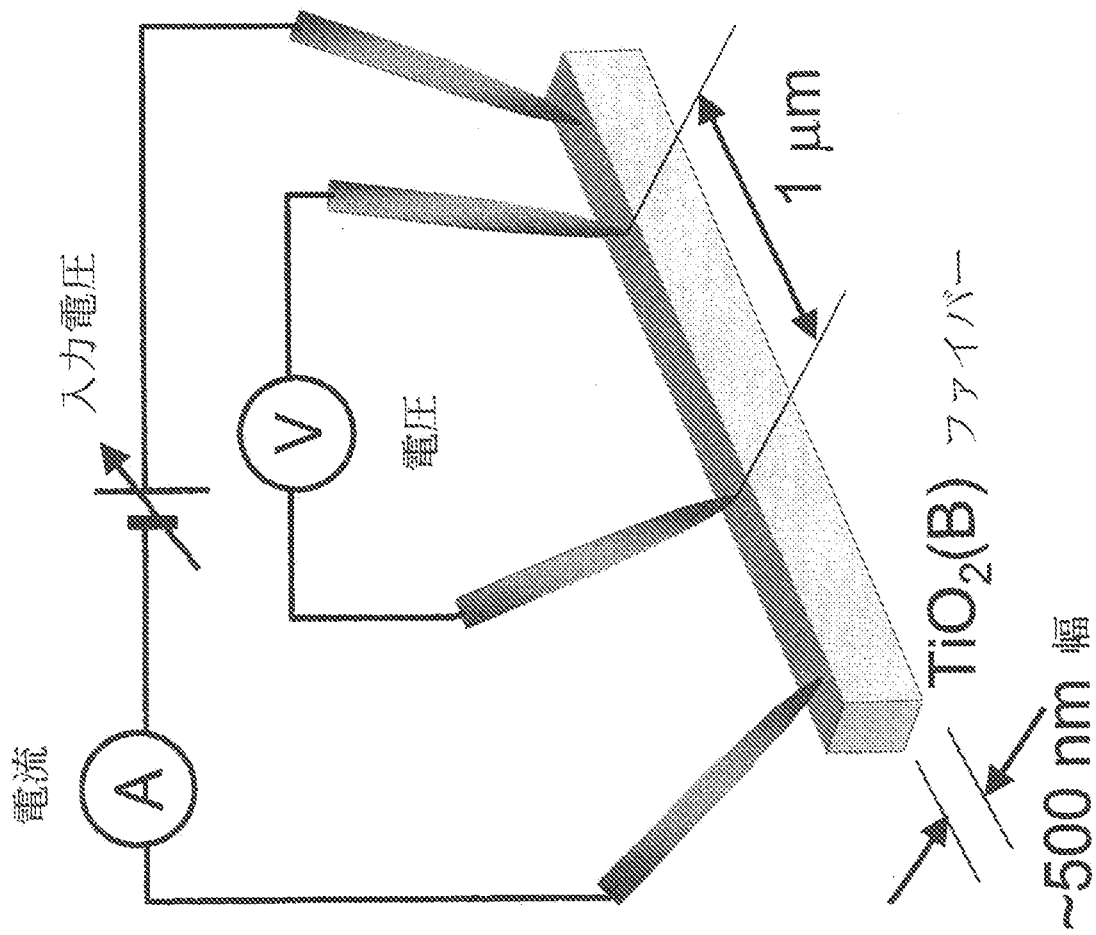
[図6]



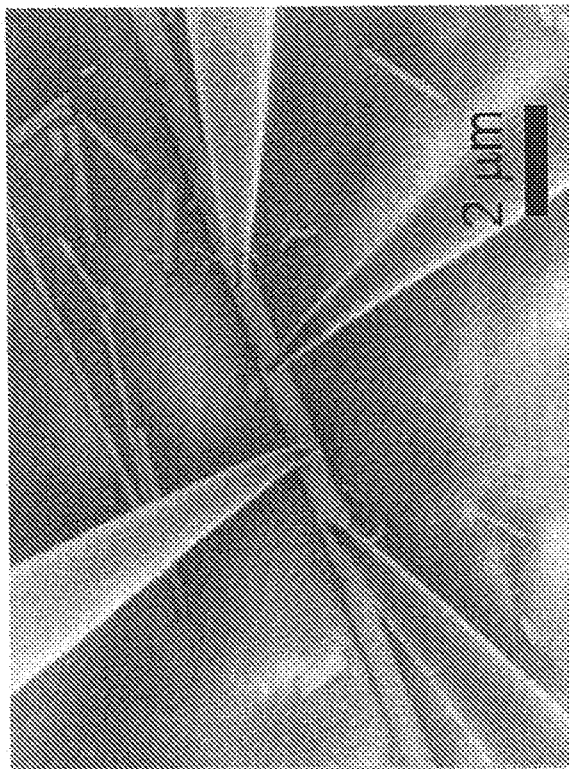
[図7]



[図8]



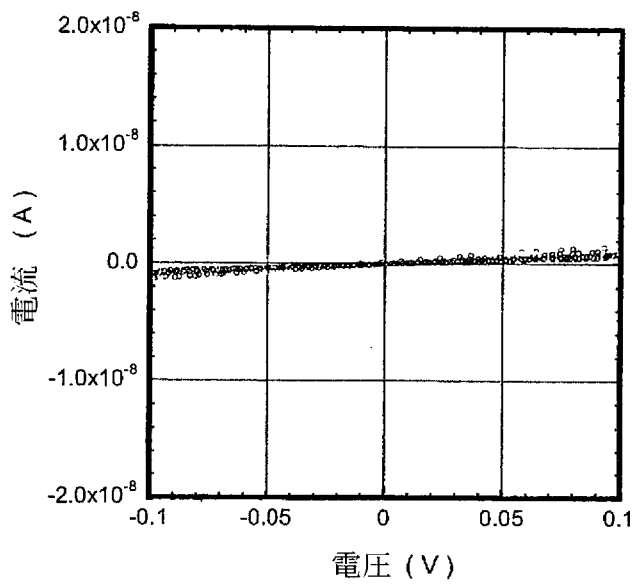
幅が500 nm程度
のファイバを選択
して測定



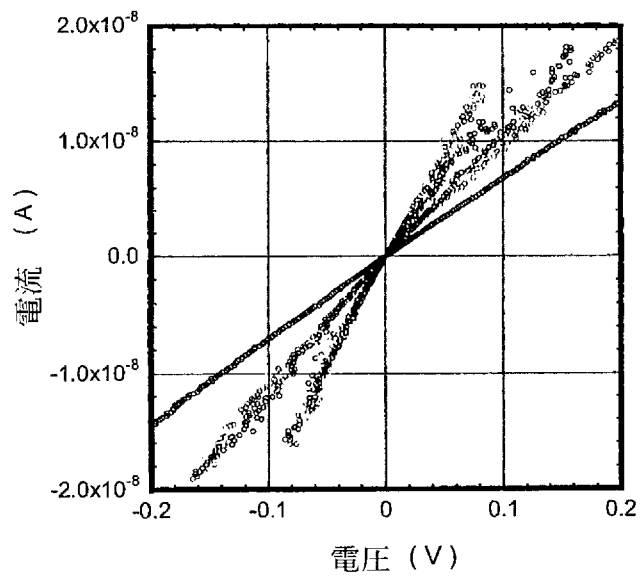
試料のSEM像

測定系

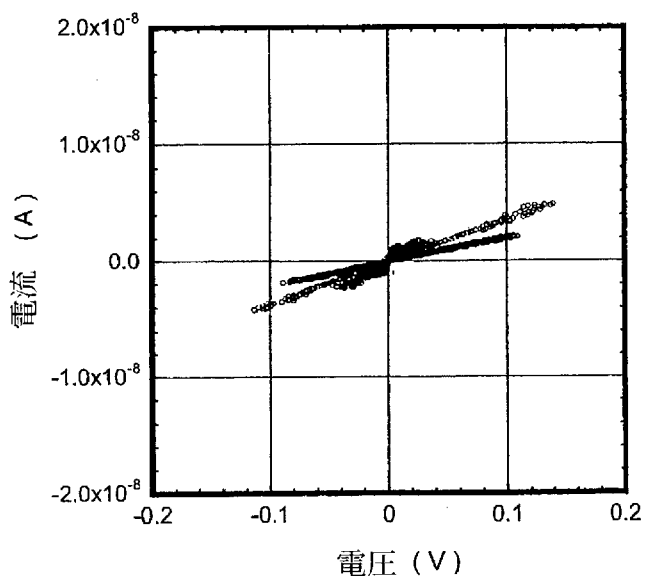
[図9]



実施例 1

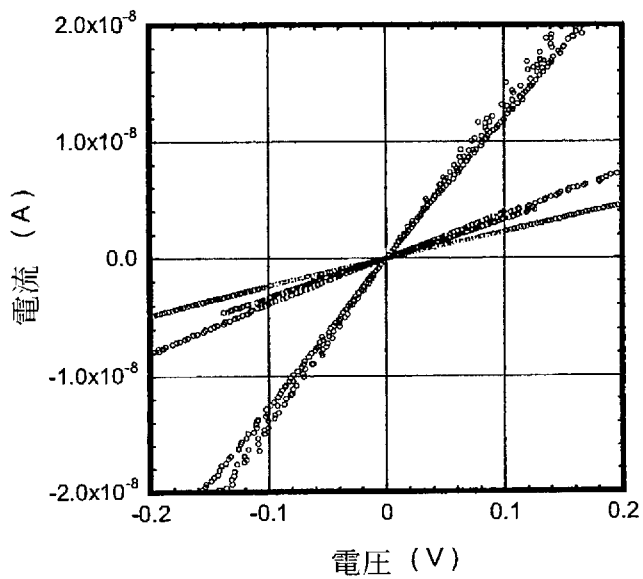


実施例 2

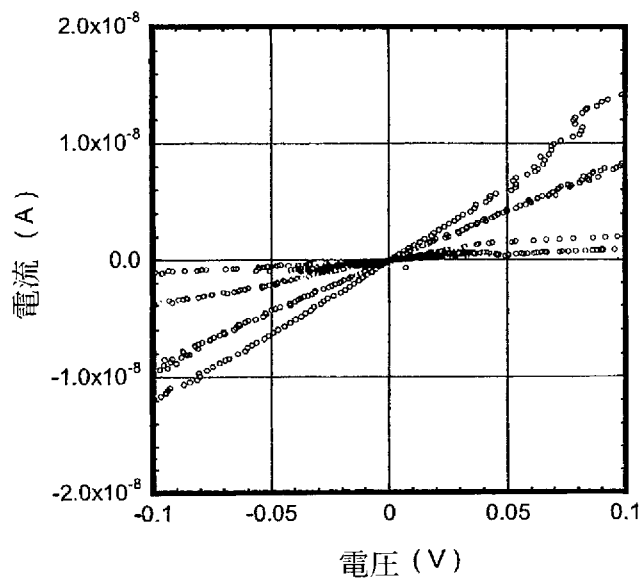


実施例 3

[図10]

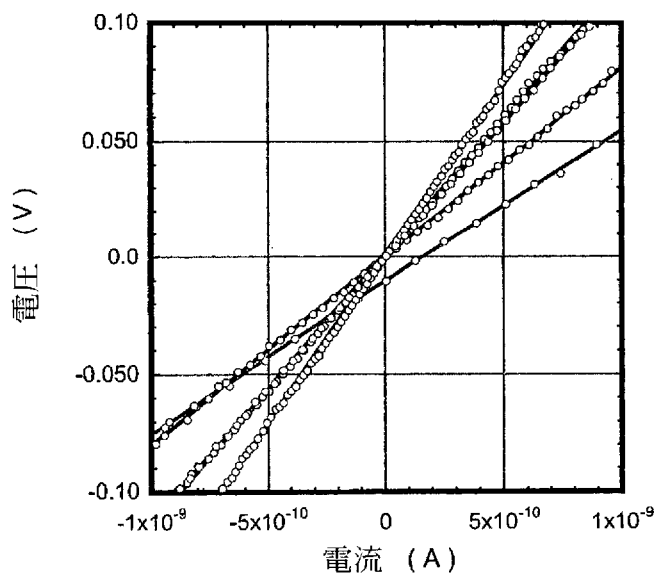


比較例

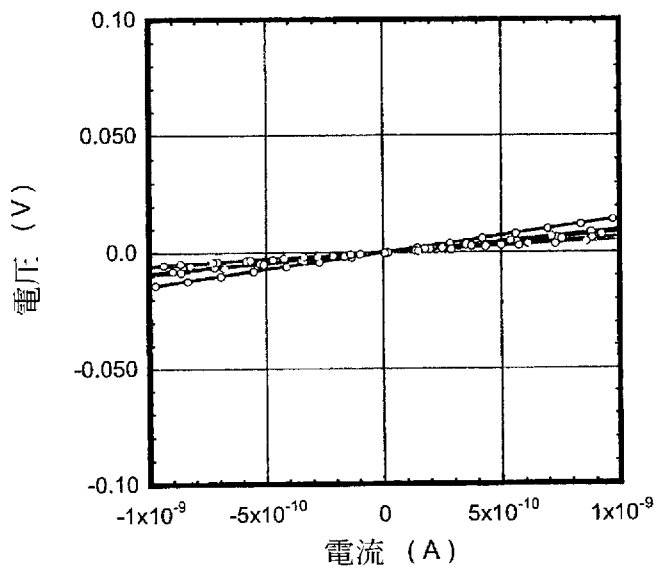


従来例

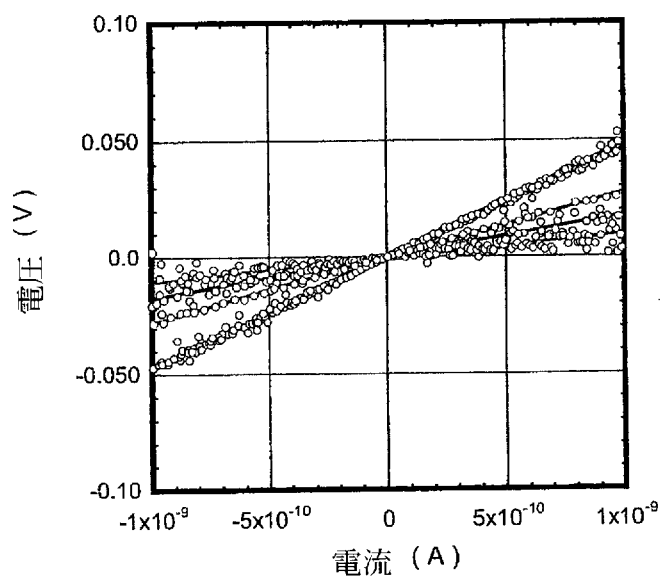
[図11]



実施例 1

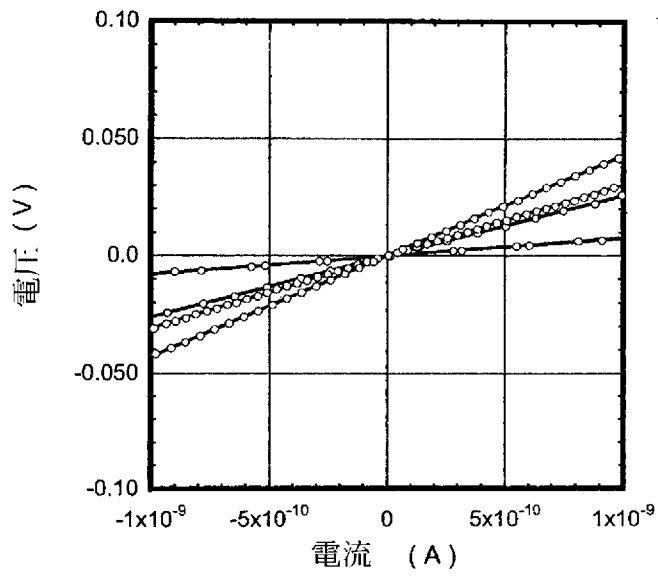


実施例 2

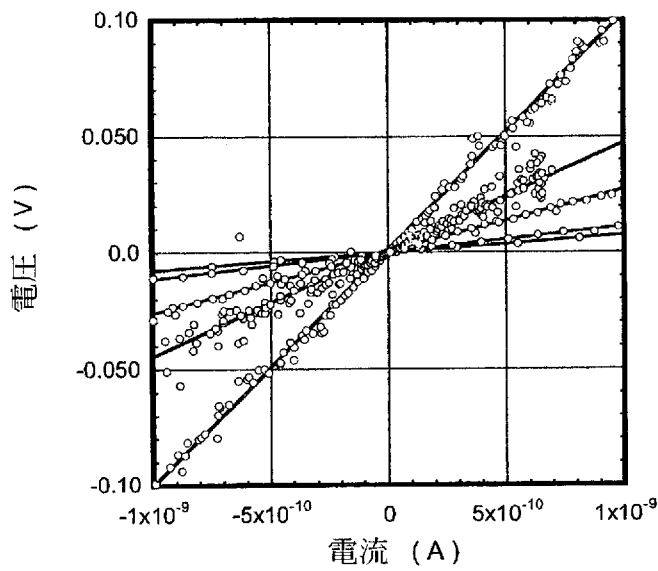


実施例 3

[図12]

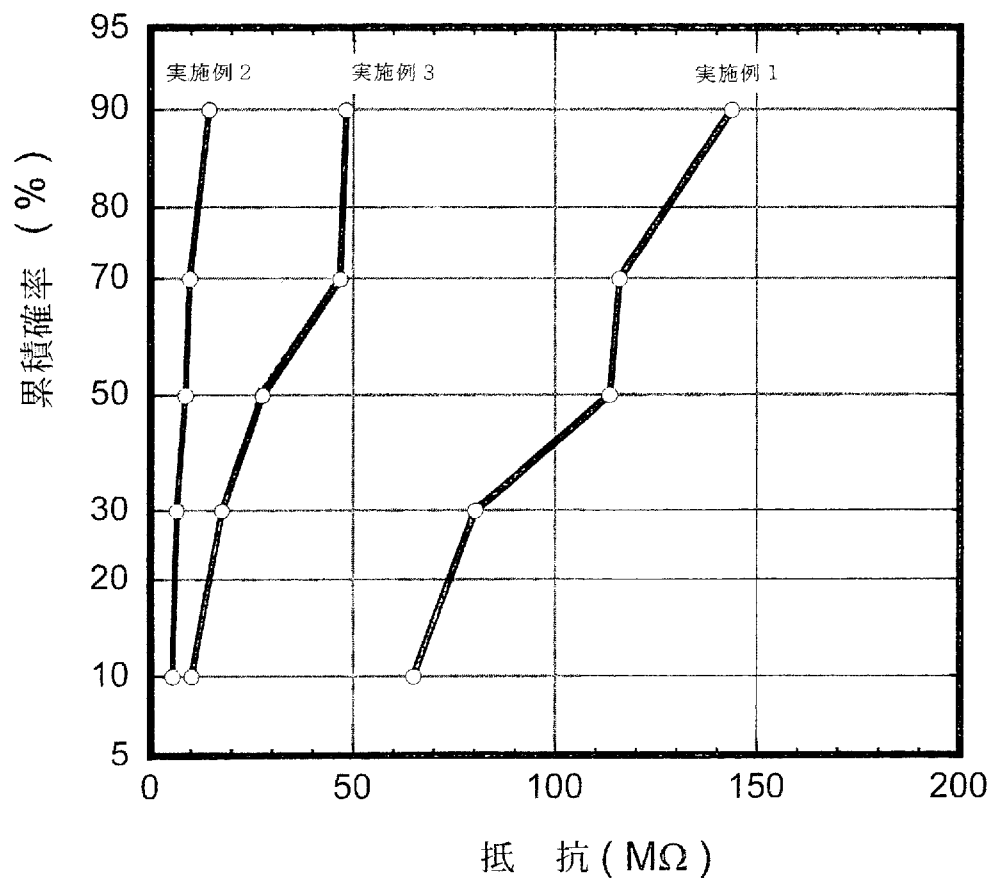


比較例

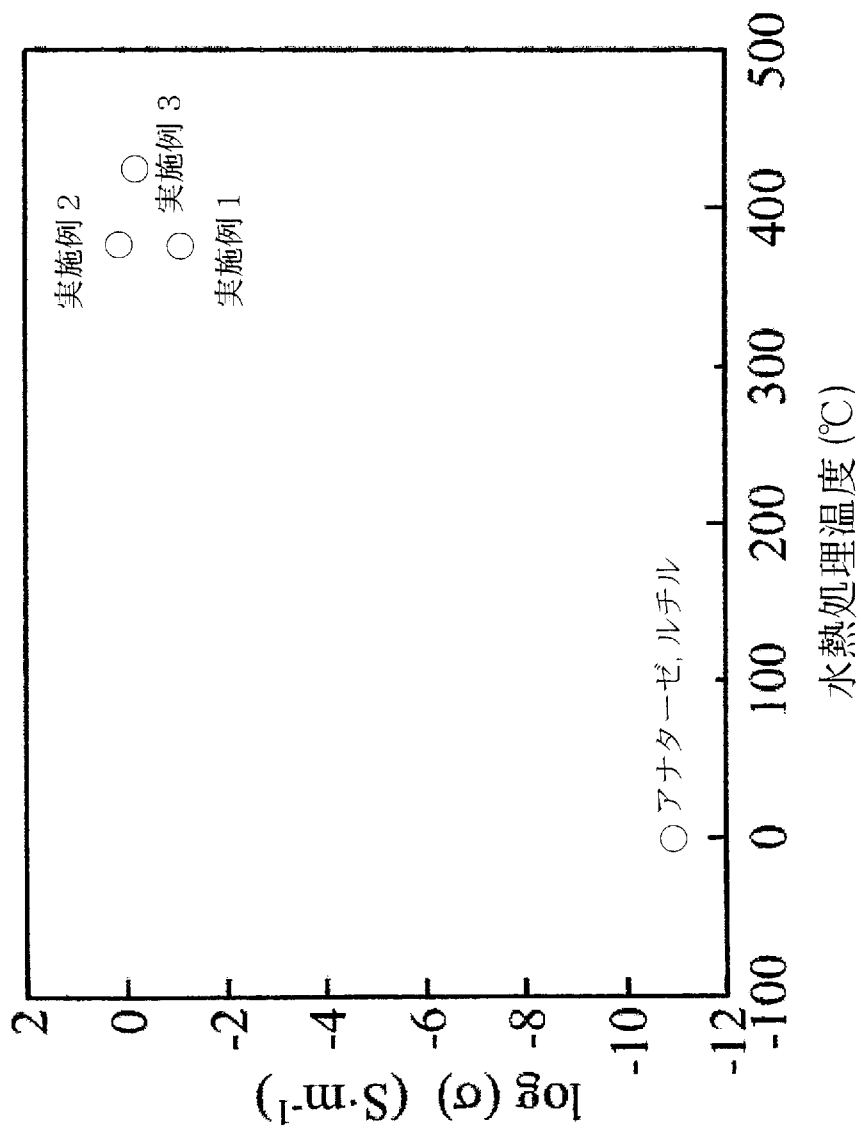


従来例

[図13]



[図14]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/074025

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01G23/047(2006.01)i, C01G23/04(2006.01)i, H01M4/48(2010.01)i, H01M14/00(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01G23/047, C01G23/04, H01M4/48, H01M14/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

CAPLUS/REGISTRY (STN), JSTPLUS/JST7580 (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	RMSTRONG, A.Robert et al., TiO ₂ -B Nanowires, Angewandte Chemie. International Edition, 2004, Vol.43, pp.2286-2288	1-3
A	BERRY, K.L. et al., POTASSIUM TETRA- AND HEXATITANATES, Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 1960, Vol.14, pp.231-239	1-3
A	HAYASHI, Hiromichi et al., Hydrothermal Synthesis of Metal Oxide Nanoparticles in Supercritical Water, Materials, [online], 2010.06.25, Vol.3, Issue 7, pp.3794-3817, [retrieval date 17 January 2012 (17.01.2012)], Internet URL: http://www.mdpi.com/1996-1944/3/7/3794/	1-3

 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
17 January, 2012 (17.01.12)Date of mailing of the international search report
31 January, 2012 (31.01.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/074025

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-117625 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 22 May 2008 (22.05.2008), entire text (Family: none)	1-3

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C01G23/047(2006.01)i, C01G23/04(2006.01)i, H01M4/48(2010.01)i, H01M14/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C01G23/047, C01G23/04, H01M4/48, H01M14/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2012年
 日本国実用新案登録公報 1996-2012年
 日本国登録実用新案公報 1994-2012年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
 CAplus/REGISTRY(STN), JSTPlus/JST7580(JDreamII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	ARMSTRONG, A. Robert et al., TiO ₂ -B Nanowires, Angewandte Chemie, International Edition, 2004, Vol.43, pp.2286-2288	1-3
A	BERRY, K. L. et al., POTASSIUM TETRA- AND HEXATITANATES, Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 1960, Vol.14, pp.231-239	1-3
A	HAYASHI, Hiromichi et al., Hydrothermal Synthesis of Metal Oxide Nanoparticles in Supercritical Water, Materials, [online], 2010.06.25, Vol.3, Issue 7, pp.3794-3817, [検索日 2012.01.17],	1-3

C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 17.01.2012	国際調査報告の発送日 31.01.2012
--------------------------	--------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 武石 卓	4G	3767
	電話番号 03-3581-1101 内線 3416		

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	インターネット URL:http://www.mdpi.com/1996-1944/3/7/3794/ JP 2008-117625 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2008.05.22, 全文 (ファミリーなし)	1-3