



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0028002  
(43) 공개일자 2014년03월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C01G 23/00 (2006.01) H01M 4/485 (2010.01)  
(21) 출원번호 10-2013-7030364  
(22) 출원일자(국제) 2012년04월26일  
심사청구일자 없음  
(85) 번역문제출일자 2013년11월15일  
(86) 국제출원번호 PCT/JP2012/061213  
(87) 국제공개번호 WO 2012/147854  
국제공개일자 2012년11월01일  
(30) 우선권주장  
JP-P-2011-100660 2011년04월28일 일본(JP)

(71) 출원인  
이시하라 산교 가부시끼가이샤  
일본 오오사카시 니시꾸에 도보리1쵸메3방15고  
(72) 발명자  
다케시마 가즈요시  
일본 미에켄 옷카이치시 이시하라쵸 1만치 이시하  
라 산교 가부시끼가이샤 옷카이치고쵸 나이  
다케우치 츠네히사  
일본 미에켄 옷카이치시 이시하라쵸 1만치 이시하  
라 산교 가부시끼가이샤 옷카이치고쵸 나이  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
특허법인코리아나

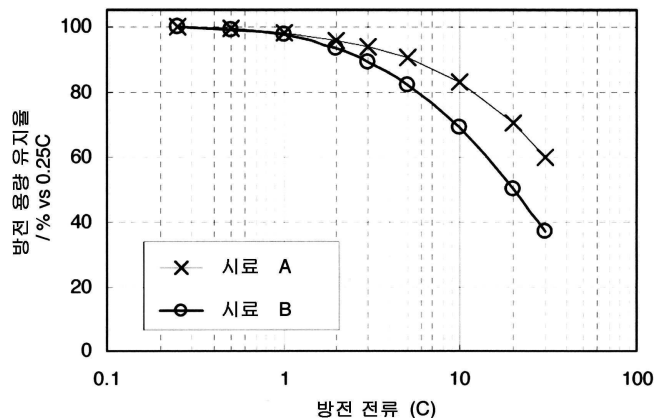
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 티탄산리튬의 제조 방법

(57) 요약

저비용으로 효율적으로, 축전 디바이스에 사용했을 때에 유용한 티탄산리튬을 제조하는 방법을 제공한다. 적어도 (1) 티탄 화합물과, (2) 체적 평균 입경이 5  $\mu\text{m}$  이하인 리튬 화합물을 가열함으로써, 원하는 티탄산리튬을 얻는다. 상기 리튬 화합물은, 분쇄에 의해 체적 평균 입경 5  $\mu\text{m}$  이하가 된 것이 바람직하다. 상기 티탄 화합물과 리튬 화합물을, (3) 목적으로 하는 티탄산리튬과 동일한 결정 구조를 갖는 티탄산리튬 화합물과 함께 가열하는 것이 바람직하다. 상기 가열 전에, 이들을 건식 혼합해 두는 것이 바람직하다.

대표도 - 도2



(72) 발명자

**혼마 마사토시**

일본 미에켄 옷카이치시 이시하라쵸 1반치 이시하  
라 산교 가부시끼가이샤 옷카이치고쵸 나이

**오쿠다 유스케**

일본 미에켄 옷카이치시 이시하라쵸 1반치 이시하  
라 산교 가부시끼가이샤 옷카이치고쵸 나이

---

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

적어도 이하의 2 종의 화합물을 가열하는 티탄산리튬의 제조 방법:

- (1) 티탄 화합물;
- (2) 레이저 회절법으로 측정된 체적 평균 입경이 5  $\mu\text{m}$  이하인 리튬 화합물.

**청구항 2**

제 1 항에 있어서,

상기 리튬 화합물은, 분쇄에 의해 체적 평균 입경 5  $\mu\text{m}$  이하가 된 것인 티탄산리튬의 제조 방법.

**청구항 3**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

티탄 화합물이, 레이저 회절법으로 측정된 체적 평균 입경이 0.5 ~ 5  $\mu\text{m}$  의 티탄 화합물인 티탄산리튬의 제조 방법.

**청구항 4**

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

티탄 화합물의 체적 평균 입경 (A  $\mu\text{m}$ ) 과, 리튬 화합물의 체적 평균 입경 (B  $\mu\text{m}$ ) 의 비 (B/A) 가 0.1 ~ 8 인 티탄산리튬의 제조 방법.

**청구항 5**

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

하기 식 1 로 나타내는 단상률이 95 % 이상인 티탄산리튬의 제조 방법:

$$(식 1) \text{ 단상률 } (\%) = 100 \times (1 - \sum (Y_i/X))$$

여기서, X, Y<sub>i</sub> 는 각각 Cuk  $\alpha$  선을 사용한 분말 X 선 회절 측정에 있어서의, 목적으로 하는 티탄산리튬의 메인 피크 강도, 각 부상의 메인 피크 강도이다.

**청구항 6**

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 가열 온도가 700  $^{\circ}\text{C}$  ~ 800  $^{\circ}\text{C}$  인 티탄산리튬의 제조 방법.

**청구항 7**

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

적어도 이하의 3 종의 화합물을 가열하는 티탄산리튬의 제조 방법:

- (1) 티탄 화합물;
- (2) 체적 평균 입경이 5  $\mu\text{m}$  이하인 리튬 화합물;
- (3) 목적으로 하는 티탄산리튬과 동일한 결정 구조를 갖는 티탄산리튬 화합물.

**청구항 8**

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 가열 전에, 적어도 (1) 티탄 화합물과, (2) 체적 평균 입경이 5  $\mu\text{m}$  이하인 리튬 화합물을 건식 혼합하는 티탄산리튬의 제조 방법.

**청구항 9**

제 7 항에 있어서,

상기 가열 전에, 적어도 (1) 티탄 화합물과, (2) 체적 평균 입경이 5  $\mu\text{m}$  이하인 리튬 화합물과, (3) 목적으로 하는 티탄산리튬과 동일한 결정 구조를 갖는 티탄산리튬 화합물을 건식 혼합하는 티탄산리튬의 제조 방법.

**청구항 10**

제 8 항 또는 제 9 항에 있어서,

상기 건식 혼합을 건식 분쇄기로 실시하는 티탄산리튬의 제조 방법.

**청구항 11**

제 10 항에 있어서,

상기 건식 분쇄기가 기류식 분쇄기인 티탄산리튬의 제조 방법.

**청구항 12**

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 리튬 화합물이 탄산리튬인 티탄산리튬의 제조 방법.

**청구항 13**

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 기재된 제조 방법으로 얻어진 티탄산리튬.

**청구항 14**

제 13 항에 기재된 티탄산리튬을 포함하는 전극 활물질.

**청구항 15**

제 13 항에 기재된 티탄산리튬을 사용한 축전 디바이스.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은, 티탄산리튬의 제조 방법에 관한 것이다. 상세하게는, 저비용으로 효율적인 제조가 가능한 티탄산리튬의 제조 방법에 관한 것이다. 또한, 본 발명은, 상기 방법으로 제조된 티탄산리튬, 그것을 포함하는 전극 활물질 및 축전 디바이스에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 티탄산리튬은, 축전 디바이스의 재료로서 개발이 진행되고 있고, 안전성과 수명 특성이 우수한 전극 활물질 재료로서, 축전 디바이스, 특히 리튬 2 차 전지의 부극(負極) 활물질로서 사용되고 있다. 리튬 2 차 전지는, 휴대 기기 전원 등의 소형 전지용으로 급속히 보급되고 있고, 또한 전력 산업용이나 자동차용 등의 대형 리튬 2 차 전지에도 전개가 도모되고 있다. 이들 대형 리튬 2 차 전지의 전극 활물질에는, 장기 신뢰성이나 고입출력 특성이 요구되고 있고, 특히 부극 활물질에는, 안전성과 수명 특성이 우수한 티탄산리튬이 유망시되고 있다.

[0003] 상기 티탄산리튬으로는, 예를 들어 특허문헌 1 에 기재되어 있는 바와 같이, 몇 개의 화합물이 존재한다. 특허문헌 1 은, 일반식  $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{O}_4$  로 나타내는 티탄산리튬에 있어서,  $0.8 \leq x \leq 1.4$ ,  $1.6 \leq y \leq 2.2$  인 화합물을 기재하고 있고, 대표적인 것으로서,  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.66}\text{O}_4$  또는  $\text{Li}_{0.8}\text{Ti}_{2.2}\text{O}_4$  등을 예시하고 있다. 이러한 티탄산리튬의 제조 방법으로서, 소정량의 리튬 화합물과 티탄 화합물을 매액 중에서 혼합하고, 건조 후, 소성하는 습식법(특허문헌 2) 이나, 상기 습식법 중에서도, 상기 건조를 분무 건조에 의해 실시하는 분무 건조법

(특허문헌 3), 소정량의 리튬 화합물과 티탄 화합물을 건식으로 혼합하고, 소성하는 건식법 (특허문헌 1, 4) 등이 알려져 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0004] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 평6-275263호
- (특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2001-213622호
- (특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 2001-192208호
- (특허문헌 0004) 일본 공개특허공보 2000-302547호

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0005] 티탄산리튬은, 상기 건식법, 습식법 중 어느 것에 있어서도, 리튬 화합물과 티탄 화합물을 소성하여 제조되지만, 고상 확산 반응 때문에, 그들 원료끼리의 반응성이 낮고, 목적으로 하는 티탄산리튬 이외에, 조성이 상이한 부생성물이나 미반응 원료가 잔존하기 쉽다. 이 때문에, 전지에 사용했을 때에 충분한 전기 용량이 얻어지지 않는다. 한편, 소성 온도를 높게 하면 반응성 면에서는 유리하지만, 리튬의 휘발 손실이 일어나기 쉬워지거나, 티탄산리튬 입자의 수축 및 소결, 입자 성장이 진행되므로, 티탄산리튬 입자의 비표면적이 감소하여 전지에 사용했을 때에 레이트 특성이 저하되기 쉽다.

**과제의 해결 수단**

- [0006] 본 발명자들은, 리튬 화합물과 티탄 화합물의 반응성을 개선한다는 관점에서, 목적으로 하는 티탄산리튬을 효율적으로 제조하는 방법에 관해서 예의 연구를 거듭한 결과, 적어도 티탄 화합물과 후술하는 체적 평균 입경이 5 μm 이하인 리튬 화합물을 가열함으로써, 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 알아내어, 본 발명을 완성하였다.

**발명의 효과**

- [0007] 본 발명의 티탄산리튬의 제조 방법에서는, 체적 평균 입경이 5 μm 이하인 리튬 화합물을 사용함으로써, 티탄 화합물과 리튬 화합물의 반응성이 개선되고, 목적으로 하는 티탄산리튬을 효율적으로 제조할 수 있다. 즉, 본 발명의 방법에 의하면, 조성이 상이한 부상(副相)의 생성이나 미반응 원료의 잔존이 적고, 소결의 진행이나 비표면적의 저하가 적다. 또, 목적으로 하는 티탄산리튬을, 종래의 제조 방법보다 낮은 가열 온도에서도 확실하게 안정적으로 제조할 수 있다.
- [0008] 또, 상기 방법으로 제조한 티탄산리튬을 전극 활물질로서 사용하면, 전지 특성, 특히 레이트 특성이 우수한 충전 디바이스를 제조할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

- [0009] 도 1 은 시료 1, 4, 6 의 분말 X 선 회절 패턴이다.
- 도 2 는 시료 A 및 B 의 충전 디바이스의 레이트 특성을 나타내는 그래프이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0010] 본 명세서에서 사용하는 측정 방법에 관해서 설명한다.
- [0011] 비표면적
- [0012] 본원 명세서에 있어서, 비표면적은, 질소 흡착에 의한 BET 일점법으로 측정된 것이다. 장치는 유아사 아이오닉스사 제조 모노소브 또는 Quantachrome Instruments 사 제조 Monosorb 형변 MS-22 를 사용하였다.
- [0013] 입자경 (리튬 화합물)

- [0014] 본원 명세서에 있어서, 리튬 화합물의 평균 입경이란, 레이저 회절법으로 측정된 체적 평균 입경을 말한다. 체적 평균 입경은, 레이저 회절/산란식 입도 분포 측정 장치를 사용하고, 분산매에 에탄올을 사용하고, 굴절률을 에탄올에 대해서는 1.360 으로 하고, 리튬 화합물에 관해서는 화합물종에 따라 적절히 설정하여 측정하는 것이다. 예를 들어, 리튬 화합물이 탄산리튬인 경우, 굴절률은 1.500 을 사용한다. 레이저 회절/산란식 입도 분포 측정 장치로는, 호리바 제작소사 제조 LA-950 을 사용하였다.
- [0015] 입자경 (티탄 화합물)
- [0016] 본원 명세서에 있어서, 티탄 화합물의 1 차 입자의 평균 입경은, 투과형 전자 현미경을 사용하고, 화상 중의 1 차 입자 100 개의 입자경을 측정하고, 그 평균값을 취한 것이다 (전자 현미경법).
- [0017] 또한, 본원 명세서에 있어서, 티탄 화합물의 2 차 입자의 평균 2 차 입자경이란, 레이저 회절법으로 측정된 체적 평균 입경을 말한다. 체적 평균 입경은, 레이저 회절/산란식 입도 분포 측정 장치를 사용하고, 분산매에 순수를 사용하고, 굴절률을, 순수에 관해서는 1.333 으로 하고, 티탄 화합물에 관해서는 화합물종에 따라 적절히 설정하여 측정하는 것이다. 예를 들어, 티탄 화합물이 아나타아제형 산화티탄인 경우, 굴절률은 2.520 을 사용한다. 레이저 회절/산란식 입도 분포 측정 장치는, 호리바 제작소사 제조 LA-950 을 사용하였다.
- [0018] 입자경 (전구체 혼합물)
- [0019] 본원 명세서에 있어서, 티탄산리튬 전구체 혼합물의 평균 입경이란, 레이저 회절법으로 측정된 체적 평균 입경을 말한다. 체적 평균 입경은, 레이저 회절/산란식 입도 분포 측정 장치를 사용하고, 분산매에 에탄올을 사용하고, 굴절률을, 에탄올에 관해서는 1.360 으로 하고, 측정 입자에 관해서는 배합한 리튬 화합물종의 수치를 사용하여 측정하는 것이다. 예를 들어, 리튬 화합물이 탄산리튬인 경우에는, 굴절률은 1.567 을 사용한다. 레이저 회절/산란식 입도 분포 측정 장치는, 호리바 제작소사 제조 LA-950 을 사용하였다.
- [0020] 입자경 (티탄산리튬)
- [0021] 본원 명세서에 있어서, 티탄산리튬의 1 차 입자의 평균 입경은, 투과형 전자 현미경을 사용하고, 화상 중의 1 차 입자 100 개의 입자경을 측정하고, 그 평균값을 취한 것이다 (전자 현미경법).
- [0022] 또한, 본원 명세서에 있어서, 티탄산리튬의 2 차 입자의 평균 2 차 입자경이란, 레이저 회절법으로 측정된 체적 평균 입경을 말한다. 체적 평균 입경은, 레이저 회절/산란식 입도 분포 측정 장치를 사용하고, 분산매에 순수를 사용하고, 굴절률을, 물에 관해서는 1.333 으로 하고, 티탄산리튬에 관해서는 화합물종에 따라 적절히 설정하여 측정한다. 티탄산리튬이  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  인 경우, 굴절률은 2.700 을 사용한다. 또한, 본 발명에 있어서는 레이저 회절/산란식 입도 분포 측정 장치는, 호리바 제작소사 제조 LA-950 을 사용하였다.
- [0023] 부피 밀도
- [0024] 본원 명세서에 있어서, 부피 밀도는, 실린더식 (메스실린더에 시료를 넣고, 체적과 질량으로부터 산출) 에 의해 구한다.
- [0025] 불순물
- [0026] 본원 명세서에 있어서, 불순물인, 나트륨, 칼륨은 원자 흡광법에 의해 측정하고,  $\text{SO}_4$ , 염소는 이온 크로마토그래피법 또는 형광 X 선 측정 장치에 의해 측정하고, 규소, 칼슘, 철, 크롬, 니켈, 망간, 구리, 아연, 알루미늄, 마그네슘, 니오브, 지르코늄 등의 그 밖의 원소는 ICP 법에 의해 측정한다.  $\text{SO}_4$  에 대해서는, 형광 X 선 측정 장치 (RIGAKU RIX-2200) 를 사용하였다.
- [0027] 다음으로 본 발명에 관해서 설명한다.
- [0028] 본 발명은, 티탄산리튬의 제조 방법으로서, 적어도 이하의 2 종의 화합물을 가열하는 티탄산리튬의 제조 방법이다.
- [0029] (1) 티탄 화합물
- [0030] (2) 체적 평균 입경이  $5 \mu\text{m}$  이하인 리튬 화합물.
- [0031] (1) 티탄 화합물
- [0032] 티탄 화합물로는, 무기 티탄 화합물 또는 티탄알루미늄과 같은 유기 티탄 화합물을 사용할 수 있다. 무기

티탄 화합물로는,  $TiO(OH)_2$  또는  $TiO_2 \cdot H_2O$  로 나타내는 메타티탄산,  $Ti(OH)_4$  또는  $TiO_2 \cdot 2H_2O$  로 나타내는 오르토 티탄산 등의 티탄산 화합물, 산화티탄 (루틸형, 아나타아제형, 브루카이트형, 브론즈형 등의 결정성 산화티탄이나 아모르퍼스 산화티탄), 또는 그것들의 혼합물 등을 사용할 수 있다. 산화티탄은, X 선 회절 패턴이, 단일의 결정 구조로부터의 회절 피크만을 갖는 산화티탄 외에, 예를 들어 아나타아제형의 회절 피크와 루틸형의 회절 피크를 갖는 것 등, 복수의 결정 구조로부터의 회절 피크를 갖는 것이어도 된다. 그 중에서도, 결정성 산화티탄이 바람직하다.

[0033] 티탄 화합물은, 리튬 화합물과의 반응성 면에서 미세한 것이 바람직하고, 평균 1 차 입자경 (전자 현미경법) 이  $0.001 \mu m \sim 0.3 \mu m$  의 범위가 바람직하고,  $0.005 \sim 0.3 \mu m$  가 보다 바람직하고,  $0.01 \mu m \sim 0.3 \mu m$  의 범위가 보다 바람직하고,  $0.04 \sim 0.28 \mu m$  가 더욱 바람직하다. 또, 티탄 화합물의 비표면적은, 리튬 화합물과의 반응성 면에서 값이 큰 것이 바람직하고,  $20 \sim 300 m^2/g$  이 바람직하고,  $50 \sim 300 m^2/g$  이 보다 바람직하고,  $60 \sim 300 m^2/g$  이 더욱 바람직하고,  $60 \sim 100 m^2/g$  이 더욱 바람직하다. 이러한 티탄 화합물을 조립 (造粒) 하여 2 차 입자로서 사용하는 경우에는, 그 평균 2 차 입자경 (레이저 회절법) 은  $0.05 \sim 5 \mu m$  로 하면 바람직하고,  $0.1 \sim 3.0 \mu m$  가 보다 바람직하고,  $0.5 \sim 2.0 \mu m$  가 더욱 바람직하다.

[0034] 티탄 화합물은 고순도의 것이 바람직하고, 통상 순도 90 중량% 이상이 좋고, 99 중량% 이상이 보다 바람직하다. 불순물의 Cl 또는  $SO_4$  가 0.5 중량% 이하가 바람직하다. 또, 그 밖의 원소로서 구체적으로는 다음 범위가 보다 바람직하다. 규소 (1000 ppm 이하), 칼슘 (1000 ppm 이하), 철 (1000 ppm 이하), 니오브 (0.3 중량% 이하), 지르코늄 (0.2 중량% 이하).

[0035] (2) 리튬 화합물

[0036] 본 발명에서 사용하는 리튬 화합물은, 티탄 화합물과의 반응성 면에서, 체적 평균 입경이  $5 \mu m$  이하인 것이 중요하고, 하한은 적절히 설정할 수 있다. 바람직한 체적 평균 입경으로는,  $0.5 \sim 5 \mu m$  의 범위이고, 보다 바람직하게는  $1 \sim 5 \mu m$  의 범위이다. 또한, 체적 평균 입경을  $4 \mu m$  이하, 바람직하게는  $0.5 \sim 4 \mu m$  의 범위, 보다 바람직하게는  $1 \sim 4 \mu m$  의 범위로 해도 된다. 체적 평균 입경이  $5 \mu m$  이하인 리튬 화합물을 사용하여 티탄산리튬을 제조하면, 티탄 화합물과의 반응성이 좋고, 목적으로 하는 티탄산리튬의 단상률이 높아진다. 그러나, 체적 평균 입경이  $5 \mu m$  보다 큰 리튬 화합물을 사용하면, 티탄 화합물과의 반응성이 나빠지고, 목적으로 하는 티탄산리튬의 단상률이 낮아진다.

[0037] 상기 티탄산리튬의 단상률이란, 하기 식 1 로 나타내고, 목적으로 하는 티탄산리튬의 함유율을 나타내는 지표이고, 95 % 이상이 바람직하고, 96 % 이상이 보다 바람직하고, 97 % 이상이 보다 바람직하다.

[0038] (식 1) 단상률 (%) =  $100 \times (1 - \sum(Y_i/X))$

[0039] 여기서, X 는,  $CuK\alpha$  선을 사용한 분말 X 선 회절 측정에 있어서의, 목적으로 하는 티탄산리튬의 메인 피크 강도,  $Y_i$  는 각 부상의 메인 피크 강도이다.  $Li_4Ti_5O_{12}$  의 경우, X 는  $2\theta=18^\circ$  부근의 피크 강도이고, 아나타아제형 또는 루틸형  $TiO_2$  나  $Li_2TiO_3$  이 부상으로서 존재하기 쉽기 때문에  $Y_i$  에는  $2\theta=25^\circ$  부근의 피크 강도 (아나타아제형  $TiO_2$ ),  $2\theta=27^\circ$  부근의 피크 강도 (루틸형  $TiO_2$ ) 와  $2\theta=44^\circ$  부근의 피크 강도 ( $Li_2TiO_3$ ) 를 사용한다.

[0040] 이러한 리튬 화합물은, 제조 조건을 적절히 설정하여 체적 평균 입경이  $5 \mu m$  이하인 것을 제조하여 사용해도 된다. 또, 체적 평균 입경이  $5 \mu m$  보다 큰 것을 제조하거나, 또는 구입하여, 그 리튬 화합물을 미세화하여  $5 \mu m$  이하로 해도 된다. 미세화 처리는 공지된 방법을 사용할 수 있고, 그 중에서도, 분쇄에 의해 리튬 화합물의 체적 평균 입경을  $5 \mu m$  이하로 하는 것이 바람직하고,  $4 \mu m$  이하로 하면 보다 바람직하다.

[0041] 리튬 화합물 입자는 일반적으로 다면체 형상을 하고 있지만, 분쇄를 실시함으로써, 입자경이 작아짐과 함께 그 형상도 다면체의 모서리가 둥그스름해진다. 이 때문에, 분쇄로서의 유동성이 높아진다고 추측되고, 티탄 화합물과의 혼합성이 높아져 티탄산리튬 전구체의 반응성이 보다 높아진다.

[0042] 리튬 화합물의 분쇄에는 공지된 분쇄기를 사용할 수 있고, 예를 들어 플레이크 크러셔, 해머밀, 핀밀, 반탐밀, 제트밀, 프렛밀, 팬밀, 에지러너, 롤러밀, 믹스밀러, 진동밀 등의 건식 분쇄기가 바람직하다. 이 때, 조립 (粗粒) 이 적어지도록 분쇄하는 것이 바람직하고, 구체적으로는, 상기 방법으로 측정된 입도 분포에 있어서, D90 (누적 빈도 90 % 직경) 을  $10 \mu m$  이하, 바람직하게는  $9 \mu m$  이하, 보다 바람직하게는  $7 \mu m$  이하로 함으로써 본 발명의 효과가 얻어지기 쉬워 바람직하다.

- [0043] 리튬 화합물로는, 수산화물, 염, 산화물 등을 특별히 제한 없이 사용할 수 있고, 예를 들어 수산화리튬, 탄산리튬, 질산리튬, 황산리튬, 산화리튬 등을 들 수 있다. 이들의 1 종을 사용할 수 있고, 2 종 이상을 병용해도 된다. 상기 리튬 화합물 중에서도, 티탄산리튬에 대한 산성근(酸性根)의 잔존을 피하기 위해, 수산화리튬, 탄산리튬, 산화리튬을 사용하는 것이 바람직하고, 분쇄의 용이성에서, 수산화리튬, 탄산리튬을 사용하는 것이 보다 바람직하고, 탄산리튬이 더욱 바람직하다.
- [0044] 본 발명에 있어서 산성근이란, 황산근(SO<sub>4</sub>) 및 염소근(Cl)을 의미한다.
- [0045] 리튬 화합물은 고순도인 것이 바람직하고, 통상 순도 98.0 중량% 이상이 좋다. 예를 들어, 탄산리튬을 리튬 화합물로서 사용하는 경우에는, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>이 98.0 중량% 이상, 바람직하게는 99.0 중량% 이상이고, Na, Ca, K, Mg 등의 불순물 금속 원소가 1000 ppm 이하이고, Cl, SO<sub>4</sub>가 1000 ppm 이하, 바람직하게는 500 ppm 이하가 좋다. 또한, 수분에 관해서는 충분히 제거한 것이 바람직하고, 그 함유량은 0.3 중량% 이하로 하는 것이 바람직하다. 리튬 화합물은 반응성 면에서 고비표면적의 것이 바람직하고, 예를 들어 탄산리튬에서는 0.8 m<sup>2</sup>/g 이상이 바람직하고, 1.0 ~ 3.0 m<sup>2</sup>/g의 범위가 보다 바람직하다.
- [0046] (3) 목적으로 하는 티탄산리튬과 동일한 결정 구조를 갖는 티탄산리튬 화합물
- [0047] 이 티탄산리튬 화합물은, 필요에 따라 사용하는 것이고, 생성되는 티탄산리튬의 소결을 억제하거나, 또는 종결정으로서 작용한다고 생각되고, 이 티탄산리튬 화합물을 사용하면, 후술하는 가열 공정을 비교적 저온에서 실시할 수 있음과 함께, 가열 공정에서의 티탄산리튬의 입자 성장이 적절히 제어되고, 목적으로 하는 티탄산리튬을 제조하기 쉬워진다. 이 때문에, 목적으로 하는 티탄산리튬과 동일한 결정 구조를 가질 필요가 있다. 티탄산리튬 화합물의 입자경(전자 현미경법)에는 특별히 제한은 없고, 목적으로 하는 티탄산리튬의 입자경(전자 현미경법)과 동일 정도의 입경, 예를 들어 0.5 ~ 2.0 μm 정도의 평균 입경인 것을 사용하면 된다. 티탄산리튬 화합물은 본 발명의 방법으로 제조할 수 있다. 그 배합량은, Ti 량 환산으로, 원료인 티탄 화합물 100 중량부에 대하여, 1 ~ 30 중량부가 바람직하고, 5 ~ 20 중량부가 보다 바람직하다. 또, 상기 (1), (2), (3) 이외에, 혼합 보조제 등을 사용해도 된다.
- [0048] 이상과 같이, 본 발명에서는, 적어도 상기 (1) 티탄 화합물과 (2) 체적 평균 입경이 5 μm 이하인 리튬 화합물을, 필요에 따라 (3) 목적으로 하는 티탄산리튬과 동일한 결정 구조를 갖는 티탄산리튬 화합물 등을 가열하여, 티탄산리튬을 제조한다.
- [0049] 티탄 화합물의 2 차 입자의 체적 평균 입경(A μm)과, 리튬 화합물의 체적 평균 입경(B μm)의 비(B/A)는, 0.1 ~ 80 으로 하는 것이 바람직하고, 0.1 ~ 20 으로 하는 것이 보다 바람직하고, 0.1 ~ 8 로 하는 것이 더욱 바람직하다. B/A를 이러한 범위로 함으로써, 리튬 화합물과 티탄 화합물의 입자경이 비교적 정렬되고, 입도 분포가 좁은 티탄산리튬 전구체 혼합물이 얻어지기 쉬우므로, 리튬 화합물과 티탄 화합물의 반응성이 보다 높은 티탄산리튬 전구체 혼합물이 얻어지기 쉽다. B/A의 범위는, 1.0 ~ 5.0 으로 하면 보다 바람직하고, 1.0 ~ 4.0 으로 하면 더욱 바람직하다.
- [0050] 이 가열에 앞서, 상기 원료를 혼합하여 혼합물(이후, 「전구체 혼합물」이라고 하는 경우도 있다)을 미리 조제하는 것이 바람직하다. 상기 혼합은, 적어도, (1) 티탄 화합물과, (2) 체적 평균 입경이 5 μm 이하인 리튬 화합물을 건조 혼합하는 것이 바람직하고, (3) 목적으로 하는 티탄산리튬과 동일한 결정 구조를 갖는 티탄산리튬 화합물을 조제에 사용하는 경우에는, 이 티탄산리튬 화합물을, 상기 2 종류와 함께 건조 혼합하는 것이 바람직하다.
- [0051] 전구체 혼합물을 조제하기 위해서는 공지된 혼합기를 사용할 수 있고, 예를 들어 헨셀 믹서, V 형 혼합기, 파우더 믹서, 더블 콘 블렌더, 텀블러 믹서 등의 건조 혼합기가 바람직하게 사용된다. 혼합을 실시하는 분위기에는 특별히 제한은 없다.
- [0052] 또, 전구체 혼합물의 조제에 있어서, 리튬 화합물의 분쇄와 티탄 화합물의 분쇄를 동시에 실시하여 전구체 혼합물을 조제해도 된다(이후, 이 방법을 「분쇄 혼합」이라고 기재하는 경우도 있다.). 이 경우, 공지된 분쇄기를 사용하면 되고, 예를 들어 플레이크 크러셔, 해머밀, 핀밀, 반담밀, 제트밀, 사이클론밀, 프렛밀, 팬밀, 예지러너, 롤러밀, 믹스멀러, 진동밀 등의 건조 분쇄기가 바람직하고, 제트밀, 사이클론밀 등의 기류식 분쇄기가 더욱 바람직하다.
- [0053] 분쇄 혼합은, 티탄 화합물과 리튬 화합물의 양자를 분쇄기에 투입하면 된다. 먼저 일방의 분쇄를 개시하고 나서 나중에 타방을 투입해도 되고, 양자를 투입하고 나서 분쇄를 개시해도 되고, 사전에 양자를 헨셀 믹서 등



의 공지된 혼합기로 혼합하고 나서 분쇄기에 투입하고, 분쇄해도 된다. 이와 같이 티탄 화합물과 리튬 화합물이 공존한 상태로 분쇄를 실시함으로써, 티탄 화합물과 리튬 화합물이 충분히 혼합된 티탄산리튬 전구체 혼합물이 얻어진다. 티탄 화합물과 리튬 화합물은 분쇄 후에 원하는 사이즈를 가지면 된다.

- [0054] 적어도 리튬 화합물 및 티탄 화합물이 공존한 상태에서 분쇄를 실시하면, 일반적으로 미립자끼리의 혼합만을 실시한 경우보다, 티탄 화합물과 리튬 화합물의 혼합 정도가 높아지기 쉽고, 또한, 입자경이 정렬된 입도 분포가 좁은 리튬 화합물과 티탄 화합물을 포함하는 티탄산리튬 전구체 혼합물이 얻어지기 쉬우므로 바람직하다. 이것에 의해, 리튬 화합물과 티탄 화합물의 반응성이 보다 높은 티탄산리튬 전구체 혼합물이 얻어지기 쉬워 바람직하다.
- [0055] 분쇄 혼합에 기류 분쇄기를 사용하는 경우, 티탄 화합물에는 부피 밀도가 낮은, 구체적으로는 부피 밀도가 0.2 ~ 0.7 g/cm<sup>3</sup> 의 범위인 것을 사용하면, 반응성이 높은 티탄산리튬 전구체 혼합물이 얻어지기 때문에 바람직하다. 이러한 부피 밀도가 낮은 티탄 화합물은, 분쇄기 내의 기류를 타고 용이하게 분산되고, 리튬 화합물과 균일하게 혼합되기 쉽게 되어 있는 것으로 생각된다. 부피 밀도의 범위는, 0.2 ~ 0.6 g/cm<sup>3</sup> 가 보다 바람직하고, 0.2 ~ 0.5 g/cm<sup>3</sup> 가 더욱 바람직하다.
- [0056] 분쇄 혼합과 동시에 및/또는 분쇄 혼합 후에, 그것들에 압력을 가하는 것이 바람직하다. 일반적으로, 분쇄 혼합물은 부피가 크고 (부피 밀도가 낮다), 질량당의 점유 체적이 크기 때문에, 생산성, 예를 들어 단위 시간·설비당의 처리량 (재료 투입량) 이 저하된다. 그래서, 분쇄 혼합물에 압력을 가하고, 부피가 커지는 것을 억제하고, 적절한 부피 밀도로 하는 것이 바람직하다. 또한, 압력을 가함으로써, 티탄 화합물과 리튬 화합물이 접촉하기 쉬워지고, 리튬 화합물과 티탄 화합물의 반응성이 높은 티탄산리튬 전구체 혼합물이 얻어지기 쉬워지므로 바람직하다. 압력을 가하는 수단으로는, 가압 (압축) 하여 성형하는 수단, 가압 (압축) 하여 분쇄하는 수단 등을 사용할 수 있다.
- [0057] 분쇄 혼합 후의 혼합 분쇄 분말의 가압 (압축) 성형에는, 공지된 가압 성형기, 압축 성형기를 사용할 수 있고, 예를 들어 롤러컴팩터, 롤러 크러셔, 펠릿 성형기 등을 들 수 있다.
- [0058] 분쇄와 동시에 압력을 가하는 수단으로는, 가압 분쇄기, 압축 분쇄기를 사용할 수 있다. 압력, 압축의 힘에 의해 분쇄되는 것이면 적절히 사용할 수 있고, 예를 들어 프렛밀, 팬밀, 예지러너, 롤러밀, 믹스머러에서 선택되는 적어도 1 종의 분쇄기를 사용할 수 있다. 이들 분쇄기의 분쇄 원리는, 시료에 압력을 가하고, 그 높은 압력에 의해 시료를 분쇄한다는 것이다.
- [0059] 프렛밀을 예로, 그 작동 상태를 설명하면, 자중이 무거운 롤러가 회전함으로써 롤러의 아래에 있는 시료가 마쇄된다. 복수의 화합물이 일정 시간 롤러 아래에서 마쇄됨으로써, 그것들의 혼합도 동시에 실시된다. 이들 분쇄기를 사용하면, 분쇄와 동시에 상기 혼합 분말에 압력을 가할 수 있고, 별도 압축 공정을 형성할 필요가 없어, 공정의 간략화를 도모할 수도 있다.
- [0060] 티탄산리튬 전구체 혼합물의 부피 밀도로는, 0.2 ~ 0.7 g/cm<sup>3</sup> 가 바람직하고, 0.4 ~ 0.6 g/cm<sup>3</sup> 가 보다 바람직하다. 부피 밀도가 상기 범위보다 낮으면, 티탄 화합물과 리튬 화합물의 접촉이 적고, 반응성이 저하되고, 상기 범위보다 높으면, 가열 공정에서 반응 중에 발생하는 가스가 빠지기 어려워지거나, 열전도가 저해되는 등 해서, 이 경우도 반응성이 저하된다. 그 결과, 어느 경우도 얻어지는 티탄산리튬의 단상률이 저하된다. 분말에 대한 부가 압력을 0.6 t/cm<sup>2</sup> 이하로 하면, 부피 밀도가 상기 범위인 티탄산리튬 전구체 혼합물이 얻어지기 쉽고, 0.5 t/cm<sup>2</sup> 미만으로 하면 보다 바람직하고, 0.15 ~ 0.45 t/cm<sup>2</sup> 로 하면 더욱 바람직하다.
- [0061] 또, 티탄산리튬 전구체 혼합물은, 에탄올 중에 분산된 상태로 입도 분포를 측정했을 때, 그 빈도 곡선에 있어서 피크가 하나인 것이 바람직하다. 또한, 체적 평균 입경이 0.5 μm 이하이고, D90 (누적 빈도 90 % 직경) 을 10 μm 이하로 하는 것이 바람직하고, 체적 평균 입경이 0.45 μm 이하이고, D90 (누적 빈도 90 % 직경) 을 6 μm 이하로 하는 것이 보다 바람직하다.
- [0062] 입도 분포를 상기 범위로 함으로써, 조성이 상이한 부상의 생성이나 미반응 원료의 잔존을 더욱 적게 할 수 있고, 소결의 진행이나 비표면적의 저하가 적은, 목적으로 하는 티탄산리튬을, 종래의 제조 방법보다 낮은 가열 온도에서도 확실히 안정적으로 제조할 수 있다.
- [0063] 리튬 화합물과 티탄 화합물의 배합비는, 목적으로 하는 티탄산리튬의 조성에 맞추면 된다. 예를 들어, 티탄산리튬으로서 Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 를 제조하는 경우에는, Li/Ti 비가 0.79 ~ 0.85 가 되도록 배합한다. 또한, 모든 리튬 화합물 및/또는 티탄 화합물을 상기 분쇄에 제공할 필요는 반드시 없고, 일부를 상기 분쇄에 제공하고, 분

쇄 후, 나머지를 첨가하여 티탄산리튬 전구체 혼합물로 해도 된다.

[0064] 적어도 상기 (1) 티탄 화합물과 (2) 체적 평균 입경이 5  $\mu\text{m}$  이하인 리튬 화합물과, 필요에 따라 (3) 목적으로 하는 티탄산리튬과 동일한 결정 구조를 갖는 티탄산리튬 화합물 등을 가열하여 반응시키기 위해서는, 원료를 가열로에 넣고, 소정 온도로 승온시키고, 일정 시간 유지하여 반응시킨다. 가열로로는, 예를 들어 유동로, 정지로, 로터리 킬른, 터널 킬른 등을 사용하여 실시할 수 있다. 가열 온도는, 700  $^{\circ}\text{C}$  이상의 온도가 바람직하고, 950  $^{\circ}\text{C}$  이하가 바람직하다. 예를 들어  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 경우, 700  $^{\circ}\text{C}$  보다 낮으면, 목적으로 하는 티탄산리튬의 단상률이 낮아지고, 미반응 티탄 화합물이 많아지므로 바람직하지 않고, 한편, 950  $^{\circ}\text{C}$  보다 높게 하면, 불순물상 ( $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  이나  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ) 이 생성되기 때문에 바람직하지 않다. 바람직한 가열 온도는 700  $^{\circ}\text{C}$  ~ 800  $^{\circ}\text{C}$  이고, 이 범위이면, 후술하는 단상률 95 % 이상, 특히 97 % 이상이고, 또한 소결이나 입자 성장이 억제된 티탄산리튬을, 안정적으로 제조할 수 있다. 가열 시간은 적절히 설정할 수 있고, 3 ~ 6 시간 정도가 적당하다. 가열 분위기로는, 제한이 없지만, 대기, 산소 가스 등의 산화성 분위기, 질소 가스, 아르곤 가스 등의 비산화성 분위기, 수소 가스, 일산화 탄소 가스 등의 환원성 분위기가 좋고, 산화성 분위기가 바람직하다.

[0065] 이렇게 하여 얻어진 티탄산리튬은, 냉각 후, 필요에 따라 해쇄 또는 분쇄해도 된다. 분쇄에는, 전술한 공지된 분쇄기를 사용할 수 있다. 본 발명의 티탄산리튬은, 소결이나 입자 성장이 적기 때문에, 해쇄, 분쇄를 실시하면 티탄산리튬 입자가 풀리기 쉽고, 축전 디바이스의 전극을 제조할 때에 페이스트에 분산되기 쉬우므로 바람직하다.

[0066] 이렇게 하여 얻어진 티탄산리튬은, 큰 비표면적을 갖고, 구체적으로는 1.0  $\text{m}^2/\text{g}$  이상이 바람직하고, 2.0 ~ 50.0  $\text{m}^2/\text{g}$  이 보다 바람직하고, 2.0 ~ 40.0  $\text{m}^2/\text{g}$  이 보다 바람직하다. 또한, 티탄산리튬의 부피 밀도, 체적 평균 입경은, 적절히 설정할 수 있고, 부피 밀도는 0.1 ~ 0.8  $\text{g}/\text{cm}^3$  가 바람직하고, 0.2 ~ 0.7  $\text{g}/\text{cm}^3$  가 보다 바람직하다. 체적 평균 입경은 1 ~ 10  $\mu\text{m}$  가 바람직하다. 또한, 불순물은 적은 것이 바람직하고, 구체적으로는 다음 범위가 보다 바람직하다. 나트륨 (1000 ppm 이하), 칼륨 (500 ppm 이하), 규소 (1000 ppm 이하), 칼슘 (1000 ppm 이하), 철 (500 ppm 이하), 크롬 (500 ppm 이하), 니켈 (500 ppm 이하), 망간 (500 ppm 이하), 구리 (500 ppm 이하), 아연 (500 ppm 이하), 알루미늄 (500 ppm 이하), 니오브 (0.3 중량% 이하), 지르코늄 (0.2 중량% 이하),  $\text{SO}_4$  (1.0 중량% 이하), 염소 (1.0 중량% 이하).

[0067] 다음으로, 본 발명은 전극 활물질로서, 상기 서술한 본 발명의 티탄산리튬을 포함하는 것을 특징으로 한다. 또한, 본 발명은 축전 디바이스로서, 상기 서술한 본 발명의 제조 방법으로 얻어진 티탄산리튬을 사용하는 것을 특징으로 한다. 이 축전 디바이스는, 전극, 대극 (對極) 및 세퍼레이터와 전해액으로 이루어지고, 전극은, 상기 전극 활물질에 도전재와 바인더를 추가하고, 적절히 성형 또는 도포하여 얻어진다. 도전재로는, 예를 들어 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙 등의 도전 보조제가, 바인더로는, 예를 들어 폴리 4 불화에틸렌, 폴리불화비닐리덴, 불소 고무 등의 불소 수지나, 스티렌부타디엔 고무, 카르복시메틸셀룰로오스, 폴리아크릴산 등의 수용성 수지를 들 수 있다. 리튬 전지의 경우, 상기 전극 활물질을 정극 (正極) 에 사용하고, 대극으로서 금속 리튬, 리튬 합금 등, 또는 흑연 등의 탄소 함유 물질을 사용할 수 있다. 또는, 상기 전극 활물질을 부극으로서 사용하고, 정극에 리튬·망간 복합 산화물, 리튬·코발트 복합 산화물, 리튬·니켈 복합 산화물, 리튬·코발트·망간·니켈 복합 산화물, 리튬·바나딘 복합 산화물 등의 리튬·천이 금속 복합 산화물, 리튬·철·복합 인산 화합물 등의 올리빈형 화합물 등을 사용할 수 있다. 세퍼레이터에는, 어느 것에도 다 공성 폴리프로필렌 필름 등이 사용되고, 전해액에는, 프로필렌카보네이트, 에틸렌카보네이트, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 에틸메틸카보네이트,  $\gamma$ -부틸락톤, 1,2-디메톡시에탄 등의 용매에  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{LiBF}_4$  등의 리튬염을 용해시킨 것 등 상용의 재료를 사용할 수 있다. 본 발명의 티탄산리튬은, 리튬 2 차 전지의 활물질로서 뿐만 아니라, 다른 종류의 활물질의 표면에 부착시키거나, 전극에 배합하거나, 세퍼레이터에 함유시키거나, 리튬 이온 전도체로서 사용하거나 해도 된다. 또, 나트륨 이온 전지의 활물질로서 사용해도 된다.

[0068] 실시예

[0069] 이하에 본 발명의 실시예를 나타내는데, 이들은 본 발명을 한정하는 것은 아니다.

[0070] 티탄산리튬의 분쇄

[0071] 리튬 화합물로서 티탄산리튬 분말 (순도 99.2 %) 을 시료 a 로 하고, 이 시료 a 를 제트밀 (세이신 기업사 제조 STJ-200) 을 사용하여 체적 평균 입경이 4  $\mu\text{m}$  이하가 될 때까지 분쇄하고, 시료 b 를 얻었다. 또한, 시료 b

제조시보다, 피드량을 낮춤으로써 분쇄를 강화하고, 시료 c 를 얻었다. 또, 시료 b 제조시보다, 피드량을 높임으로써 분쇄를 경감시키고, 각각 입경이 상이한 시료 d, 시료 e 를 얻었다.

[0072] (평가 1)

[0073] 원료인 시료 a ~ e 의 입도 분포를, 레이저 회절/산란식 입자경 분포 측정 장치 (호리바 제작소사 제조 LA-950) 로 측정하였다. 측정은, 분산매에 에탄올을 사용하고, 탄산리튬 및 에탄올의 굴절률을, 각각 1.500, 1.360 으로 설정하여 실시하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다. 시료 a ~ e 의 체적 평균 입경은, 각각 8.1  $\mu\text{m}$ , 3.7  $\mu\text{m}$ , 2.1  $\mu\text{m}$ , 5.0  $\mu\text{m}$ , 7.7  $\mu\text{m}$  였다. 또한, D90 (누적 빈도 90 % 직경) 은 각각 13.0  $\mu\text{m}$ , 6.2  $\mu\text{m}$ , 3.1  $\mu\text{m}$ , 8.1  $\mu\text{m}$ , 12.0  $\mu\text{m}$  였다.

표 1

	체적 평균 입경	D 5	D 1 0	D 2 0	D 5 0	D 8 0	D 9 0	D 9 5
시료 a	8.1	3.5	4.1	5.1	7.4	10.8	13.0	15.1
시료 b	3.7	1.4	1.8	2.3	3.3	4.9	6.2	7.5
시료 c	2.1	1.1	1.3	1.5	2.0	2.7	3.1	3.6
시료 d	5.0	2.1	2.4	3.0	4.5	6.6	8.1	9.6
시료 e	7.7	3.5	4.1	5.1	7.2	10.1	12.0	13.8

[0074] (단위는 모두  $\mu\text{m}$ )

[0075] 티탄산리튬  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  의 합성

[0076] 실시예 1

[0077] 티탄 화합물로서 산화티탄 분말 (이시하라 산업 주식회사 제조, 순도 97.3 %, 체적 평균 입경 1.3  $\mu\text{m}$ , 비표면적 93  $\text{m}^2/\text{g}$ ) 과, 리튬 화합물로서 시료 b 를, Li/Ti 몰비로 0.81 이 되도록 원료를 채취하고, 헨셀 혼합기로 10 분간, 1800 rpm 으로 혼합하고, 전구체 혼합물을 조제하였다. 이어서, 전구체 혼합물을, 전기로를 사용하여 대기 중 750  $^{\circ}\text{C}$  에서 3 시간 가열을 실시하고, 티탄산리튬을 합성하였다. 얻어진 티탄산리튬을 제트밀로 해쇄하고, 시료 1 을 얻었다.

[0078] 실시예 2

[0079] 실시예 1 에 있어서, 리튬 화합물로서, 시료 c 를 사용한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여, 시료 2 를 얻었다.

[0080] 실시예 3

[0081] 실시예 1 에 있어서, 리튬 화합물로서, 시료 d 를 사용한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여, 시료 3 을 얻었다.

[0082] 비교예 1

[0083] 실시예 1 에 있어서, 리튬 화합물로서, 시료 a 를 사용한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여, 시료 4 를 얻었다.

[0084] 비교예 2

[0085] 실시예 1 에 있어서, 리튬 화합물로서, 시료 e 를 사용한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여, 시료 5 를 얻었다.

[0086] 비교예 3

[0087] 비교예 1 에 있어서, 대기 중 800  $^{\circ}\text{C}$  에서 3 시간의 가열을 실시한 것 이외에는 비교예 1 과 동일하게 하여, 시료 6 을 얻었다.

[0088] (평가 2)

[0089] 얻어진 시료 1 ~ 6 에 관해서, 분말 X 선 회절 장치 (리가쿠사 제조 UltimaIV  $\text{CuK}\alpha$  선 사용) 를 사용하여 분말 X 선 회절 패턴을 측정하였다. 시료 1, 4, 6 의 분말 X 선 회절 측정 결과를 도 1 에 나타낸다. 측

정된 피크 강도 중, X 로서,  $2\theta=18^\circ$  부근의  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  의 피크 강도를, Y 로서  $2\theta=27^\circ$  부근의 루틸형  $\text{TiO}_2$  의 피크 강도,  $2\theta=25^\circ$  부근의 아나타자제형  $\text{TiO}_2$  의 피크 강도 및  $2\theta=44^\circ$  부근의  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  의 피크 강도를 사용하여 전술한 단상물을 산출하였다. 결과를 표 2 에 나타낸다. 분쇄를 실시하여 체적 평균 입경이  $5\ \mu\text{m}$  이하인 탄산리튬을 사용한 시료 1 ~ 3 에서는,  $750\ \text{^\circ C}$  의 가열에서도 단상물 95 % 이상의 티탄산리튬  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  가 얻어진 것에 대해, 체적 평균 입경이  $5\ \mu\text{m}$  를 초과하는 탄산리튬을 사용한 경우,  $750\ \text{^\circ C}$  에서의 가열 (시료 4, 5) 에서는 단상물이 95 % 이상인 티탄산리튬  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  는 얻어지지 않고,  $800\ \text{^\circ C}$  에서 가열 (시료 6) 함으로써 겨우 단상물이 95 % 이상인 티탄산리튬  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  가 얻어졌다. 이것으로부터, 본 발명의 제조 방법에 의해, 티탄산리튬 합성시의 가열 온도가 낮아도, 구체적으로는  $800\ \text{^\circ C}$  미만에서도, 단상물이 95 % 이상인 티탄산리튬을 합성할 수 있는 것을 알 수 있다.

표 2

	리튬 화합물	소성 온도	티탄산리튬	단상물
실시예 1	시료 b	$750\ \text{^\circ C}$	시료 1	98%
실시예 2	시료 c	$750\ \text{^\circ C}$	시료 2	98%
실시예 3	시료 d	$750\ \text{^\circ C}$	시료 3	98%
비교예 1	시료 a	$750\ \text{^\circ C}$	시료 4	93%
비교예 2	시료 e	$750\ \text{^\circ C}$	시료 5	92%
비교예 3	시료 a	$800\ \text{^\circ C}$	시료 6	99%

[0090]

(평가 3)

[0091]

단상물이 95 % 이상이었던 시료 1 및 시료 6 에 관해서, BET 일점법 (질소 흡착, 유아사 아이오닉스사 제조 모노소브) 으로 비표면적을 측정하였다. 그 결과, 비표면적은 각각  $4.9\ \text{m}^2/\text{g}$ ,  $3.0\ \text{m}^2/\text{g}$  이었다. 이것으로부터, 본 발명의 제조 방법에 의해, 단상물이 95 % 이상인 티탄산리튬을 합성해도, 티탄산리튬 입자끼리의 소결을 억제하고, 분쇄가 용이하고 비표면적의 저하가 억제된 티탄산리튬을 합성할 수 있는 것을 알 수 있다.

[0093]

(평가 4)

[0094]

전지 특성의 평가

[0095]

(1) 축전 디바이스의 제조

[0096]

시료 1 의 티탄산리튬과, 도전제로서의 아세틸렌블랙 분말, 및 결합제로서의 폴리불화비닐리덴 수지를 중량비로 100 : 5 : 7 로 혼합하고, 막자사발로 반죽하고, 페이스트를 조제하였다. 이 페이스트를 알루미늄박 상에 도포하고,  $120\ \text{^\circ C}$  의 온도에서 10 분 건조시킨 후, 직경 12 mm 의 원형으로 타발하고, 17 MPa 로 프레스하여 작용극으로 하였다. 전극 중에 포함되는 활물질량은, 3 mg 이었다.

[0097]

이 작용극을  $120\ \text{^\circ C}$  의 온도에서 4 시간 진공 건조시킨 후, 노점  $-70\ \text{^\circ C}$  이하의 글로브 박스 중에서, 밀폐 가능한 코인형 셀에 정극으로서 장착하였다. 코인형 셀에는 재질이 스테인리스제 (SUS316) 이며 외경 20 mm, 높이가 3.2 mm 인 것을 사용하였다. 부극에는 두께 0.5 mm 의 금속 리튬을 직경 12 mm 의 원형으로 성형한 것을 사용하였다. 비수전해액으로서 1 몰/리터가 되는 농도로  $\text{LiPF}_6$  을 용해한 에틸렌카보네이트와 디메틸카보네이트의 혼합 용액 (체적비로 1 : 2 로 혼합) 을 사용하였다.

[0098]

작용극은 코인형 셀의 하부캔에 놓고, 그 위에 세퍼레이터로서 다공성 폴리프로필렌 필름을 놓고, 그 위에서 비수전해액을 적하하였다. 또한 그 위에 부극과, 두께 조정용 0.5 mm 두께 스페이서 및 스프링 (모두 SUS316 제) 을 놓고, 폴리프로필렌제 개스킷이 부착된 상부캔을 덮고 외주연부를 코킹하여 밀봉하고, 본 발명의 축전 디바이스 (시료 A) 를 얻었다.

[0099]

티탄산리튬으로서 시료 6 을 사용한 것 이외에는, 시료 A 의 축전 디바이스와 동일한 방법으로 비교예의 축전 디바이스 (시료 B) 를 얻었다.

[0100]

(2) 레이트 특성의 평가

[0101]

상기에서 제조한 축전 디바이스 (시료 A, B) 에 관해서, 여러 가지 전류량으로 방전 용량을 측정하여 용량 유지율 (%) 을 산출하였다. 측정은, 전압 범위를 1 ~ 3 V 로, 충전 전류는 0.25 C 로, 방전 전류는 0.25 C ~

30 C 의 범위로 설정하여 실시하였다. 환경 온도는 25 ℃ 로 하였다. 용량 유지율은, 0.25 C 에서의 방전 용량의 측정값을  $X_{0.25}$ , 0.5 C ~ 30 C 의 범위에서의 측정값을  $X_n$  으로 하면,  $(X_n/X_{0.25}) \times 100$  의 식으로 산출하였다. 또, 여기서 1 C 란, 1 시간에 만충전(滿充電) 할 수 있는 전류값을 말하고, 본 평가에서는, 0.48 mA 가 1 C 에 상당한다. 용량 유지율이 높은 쪽이, 레이트 특성이 우수하다. 결과를 도 2 에 나타낸다.

본 발명의 충전 디바이스 (시료 A) 는, 비교예의 충전 디바이스 (시료 B) 보다 레이트 특성이 우수한 것을 알 수 있다.

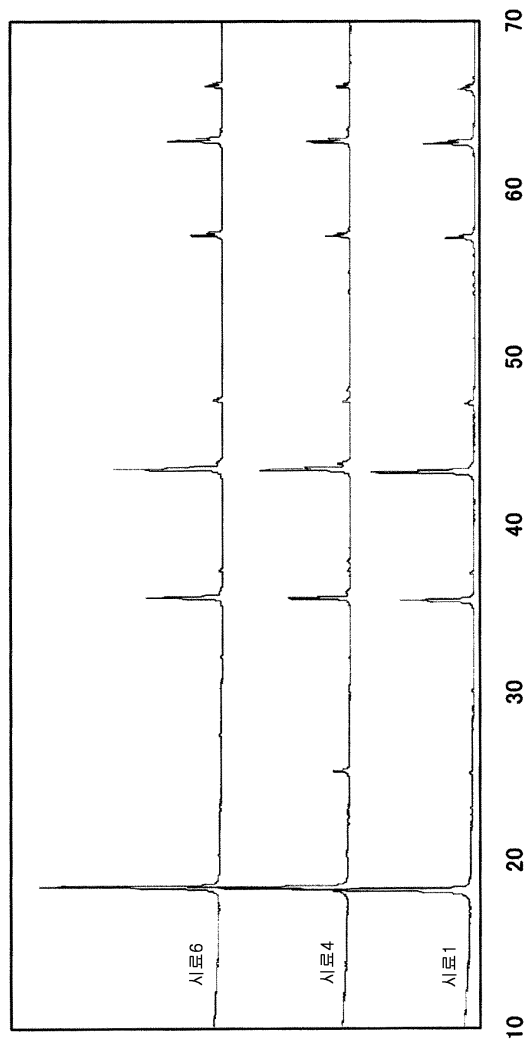
[0102] 산업상 이용가능성

[0103] 본 발명의 티탄산리튬의 제조 방법에 의해, 목적으로 하는 티탄산리튬을, 저비용으로, 종래의 제조 방법보다 낮은 가열 온도에서도 확실히 안정적으로 제조할 수 있다.

[0104] 또한, 상기 방법으로 제조한 티탄산리튬을 전극 활물질로서 사용하면, 전지 특성, 특히 레이트 특성이 우수한 충전 디바이스를 제조할 수 있다.

도면

도면1



도면2

