

(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2012-507456

(P2012-507456A)

(43) 公表日 平成24年3月29日(2012.3.29)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO 1 G 23/00 (2006.01)	CO 1 G 23/00 B	4 G O 4 7
HO 1 M 4/485 (2010.01)	HO 1 M 4/48 1 O 2	5 H O 5 O

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2011-533779 (P2011-533779)	(71) 出願人	510041821
(86) (22) 出願日	平成20年11月4日 (2008.11.4)		サチトレベン ビグメンツ オーワイ
(85) 翻訳文提出日	平成23年6月29日 (2011.6.29)		フィンランド, F I - 2 8 8 4 O ポリ,
(86) 国際出願番号	PCT/FI2008/050628		ティタニティ
(87) 国際公開番号	W02010/052362	(74) 代理人	100094112
(87) 国際公開日	平成22年5月14日 (2010.5.14)		弁理士 岡部 譲
		(74) 代理人	100064447
			弁理士 岡部 正夫
		(74) 代理人	100096943
			弁理士 臼井 伸一
		(74) 代理人	100102808
			弁理士 高梨 憲通
		(74) 代理人	100128646
			弁理士 小林 恒夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルカリ金属チタン酸塩の製造方法

(57) 【要約】

本発明は、式が $L i_x T i_y O_z$ の形態であり、 y が1である場合、 $x : y$ モル比が $1.1 \sim 1.8$ であると共に、 $z : y$ モル比が $2.0 \sim 4.5$ であるチタン酸リチウム生成物に関する。加えて、 100°C 未満の低温で、チタン含有水性スラリー及びアルカリ金属化合物からチタン酸リチウム等のアルカリ金属チタン酸塩を製造する方法を開示する。

【選択図】 図 1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

$\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ の式を有するチタン酸リチウム生成物であって、 y が 1 である場合、 $x : y$ モル比が $1.1 \sim 1.8$ であり、 $x : y$ モル比が好ましくは $1.3 \sim 1.8$ であり、 $x : y$ モル比が最も好ましくは $1.3 \sim 1.7$ であると共に、 $z : y$ モル比が $2.0 \sim 4.5$ であり、好ましくは $z : y$ モル比が $3.0 \sim 4.0$ である、チタン酸リチウム生成物。

【請求項 2】

結晶径が $15\text{ nm} \sim 40\text{ nm}$ 、好ましくは $20\text{ nm} \sim 30\text{ nm}$ であることを特徴とする、請求項 1 に記載の生成物。

10

【請求項 3】

比表面積 (BET) が $10\text{ m}^2/\text{g} \sim 200\text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $25\text{ m}^2/\text{g} \sim 140\text{ m}^2/\text{g}$ であることを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載の生成物。

【請求項 4】

粒径分布 d_{50} が $15\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする、請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の生成物。

【請求項 5】

粉末 X 線回折における反射が、約 43.7° 、 63.4° 、 80.1° 、 96.1° 及び 112.9° (2θ) の角度におけるものであり、好ましくは図 1 による X 線ディフラクトグラムを有することを特徴とする、請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の生成物。

20

【請求項 6】

アルカリ金属チタン酸塩を製造する方法であって、

(i) チタン含有水性スラリーを調製する工程、

(ii) アルカリ金属化合物、好ましくはアルカリ金属水酸化物、より好ましくは水酸化リチウムを前記チタン含有水性スラリーと混合して混合物を形成する工程、及び、

(iii) 生成された混合物を常圧で最大 20 時間攪拌することによって $20 \sim 100$ の温度でアルカリ金属チタン酸塩へと反応させる工程、及び

(iv) その後、得られたアルカリ金属チタン酸塩生成物を乾燥させる工程、を有することを特徴とする方法。

【請求項 7】

前記混合物を、前記工程 (iii) において最大 75 の温度でアルカリ金属チタン酸塩へと反応させることを特徴とする、請求項 6 に記載の方法。

30

【請求項 8】

前記混合物を、前記工程 (iii) において最小 30 の温度でアルカリ金属チタン酸塩へと反応させることを特徴とする、請求項 6 又は 7 に記載の方法。

【請求項 9】

前記工程 (ii) において、前記アルカリ金属水酸化物を、固体の形態で前記チタン含有水性スラリーに添加することを特徴とする、請求項 6 ～ 8 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 10】

前記混合物を、前記工程 (iii) において最大 3 時間、好ましくは最大 2 時間、より好ましくは最大 1 時間、最も好ましくは最大 30 分間アルカリ金属チタン酸塩へと反応させることを特徴とする、請求項 6 ～ 9 のいずれか一項に記載の方法。

40

【請求項 11】

前記工程 (i) の前記チタン含有水性スラリーがチタン酸ナトリウムを含有することを特徴とする、請求項 6 ～ 10 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 12】

二酸化チタンの製造における硫酸塩プロセスにより得られる二酸化チタン水和物から、この二酸化チタン水和物をアルカリで処理してチタン酸ナトリウムスラリーにすることによって、前記チタン酸ナトリウムを調製することを特徴とする、請求項 11 に記載の方法

50

。

【請求項 13】

イルメナイト濃縮物から、硫酸を用いて二酸化チタン水和物を加水分解し、これを水中で $300\text{ g/l} \sim 400\text{ g/l}$ の密度へと水簾して二酸化チタン水和物スラリーにし、11 を超える pH でアルカリと共に沸騰させてチタン酸ナトリウムスラリーにし、可溶性硫酸塩を洗い出し、濾過することによって、前記チタン酸ナトリウムを調製することを特徴とする、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 14】

前記チタン酸ナトリウムを水中で水簾して $100\text{ g/l} \sim 800\text{ g/l}$ の密度を有するスラリーにすることを特徴とする、請求項 11 ~ 13 のいずれか一項に記載の方法。

10

【請求項 15】

二酸化チタンの製造における硫酸塩プロセスにより、好ましくはアルカリ沈殿又は加水分解により得られる塩化チタニルから、前記工程 (i) の前記チタン含有水性スラリーを調製することを特徴とする、請求項 6 ~ 10 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 16】

二酸化チタンの製造における硫酸塩プロセスにより硫酸を用いてイルメナイト濃縮物から、二酸化チタン水和物へと熱加水分解し、これを水中で水簾して $300\text{ g/l} \sim 400\text{ g/l}$ の密度を有する二酸化チタン水和物スラリーにすることによって得られる塩化チタニルから、前記工程 (i) の前記チタン含有水性スラリーを調製することを特徴とする、請求項 6 ~ 10 及び 15 のいずれか一項に記載の方法。

20

【請求項 17】

前記工程 (iv) で得られる前記アルカリ金属チタン酸塩生成物、好ましくはチタン酸リチウムを、250 未満、好ましくは 200 未満、より好ましくは 155 未満で乾燥させることを特徴とする、請求項 6 ~ 16 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 18】

前記乾燥させたアルカリ金属チタン酸塩生成物、好ましくはチタン酸リチウムをさらに、それを $500 \sim 1050$ の温度で熱処理することによって処理し、結晶構造を正方晶にすることを特徴とする、請求項 6 ~ 17 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 19】

混合される前記アルカリ金属水酸化物及び前記チタン含有水性スラリーの前記アルカリ金属：Ti モル比が、 $1.1 \sim 2.0$ 、好ましくは $1.1 \sim 1.9$ 、より好ましくは $1.3 \sim 1.8$ 、最も好ましくは $1.3 \sim 1.7$ であることを特徴とする、請求項 6 ~ 18 のいずれか一項に記載の方法。

30

【請求項 20】

請求項 6 ~ 19 のいずれか一項に従って製造されることを特徴とする、チタン酸リチウム生成物。

【請求項 21】

請求項 1 ~ 5 又は 20 のいずれか一項に記載の生成物を含有することを特徴とする、リチウム電池。

【発明の詳細な説明】

40

【技術分野】

【0001】

本発明は、アルカリ金属チタン酸塩の製造方法に関する。とりわけ、本発明は、高 Li : Ti モル比を有するチタン酸リチウム生成物、及びそれらの使用に関する。

【背景技術】

【0002】

各種チタン酸リチウム及びそれらの特性は、電池用途における材料の潜在的使用に起因して広く研究されてきた。チタン酸リチウムは、高エネルギー密度を電池にもたらし、電池を充電可能にするため、アノード電極材料として使用されている。典型的に、リチウム電池は、コンピュータ、携帯電話及びカメラ等の家電及びエンターテインメントエレクトロ

50

ニクスにおいて使用されている。

【0003】

チタン酸リチウム中のリチウムイオンは、 TiO_2 結晶格子中に位置し、最も容易に八面体アナターゼ型構造の Li_xTiO_2 形態を形成する。目的は、可能な限り多くのリチウムイオンをこの構造に至るようにすることであるが、それらの数は、構造中のリチウムイオン間の反発的なクーロン相互作用によって制限される。 TiO_2 アナターゼ型結晶中の Li の最大量は、温度及び合成方法に応じて $x = 0.5 \sim 1$ であると示されている。

【0004】

チタン酸リチウムはこれまで、様々な方法で、特に $200 \sim 1000$ の高温で行われる固体状態反応によって製造されてきた。典型的に、このようにして得られる生成物は、チタン酸四リチウム $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ からなる。加えて、 $\text{Li}:\text{Ti}$ 比を有する各種チタン酸塩、例えば、 $x:y$ が $0.5 \sim 2$ の様々な値をとる各種 $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{O}_4$ 構造、及び例えば、 Li_4TiO_4 構造及び $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 構造、また $x = 3 \sim 5$ 及び $y = 4 \sim 6$ である $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{O}_{12}$ 、及び Li_2TiO_3 が製造されている。 Li_2TiO_3 構造のようにチタンに対するリチウムの比率が2に増大すれば、電池用途又は蓄電池用途における材料の有用性は減少することが知られている。これは、電池の最初の放電後に、酸化物が発生し、 Li イオンがもう戻ることができないことに起因する。代わりに、リチウムの移動を可能にする O_3 レベルを有する LiTiO_2 型の構造は機能的であるが、その $\text{Li}:\text{Ti}$ 比は低いままであることが確認されている。他の可能なチタン酸リチウム構造は、例えば非特許文献1の刊行物に開示されている。

【0005】

非特許文献2の論文では、ナノ結晶性 LiTiO_2 が熱水プロセスによって合成されている。このプロセスでは、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ をイオン交換水に溶解し、溶液を TiO_2 粉末 (Degussa P25) と混合させた。この混合物をオートクレーブに入れ、 180 、及び対応する圧力で24時間加熱し、その後、空气中で冷まし、濾過し、水及びアセトンで洗浄した。この方法では、立方晶 LiTiO_2 が得られたため、その格子定数は 4.14 であり、その平均結晶径は約 30 nm であった。このようにして得られる生成物の $\text{Li}:\text{Ti}$ 比は最大で1であるため、 Li 含量は相対的に低いままである。このプロセスは、生成された生成物の結晶径を自在に調節することができない。さらに、高温及び高圧等の生産条件は、産業環境で作動させる場合、安全性に関して最良であるとはいえない。

【0006】

非特許文献3の論文は、 TiO_2 アナターゼ型単結晶中へのリチウムの挿入に対する粒径の影響を記載している。この研究では、 TiO_2 粉末をヘキサン中に分散し、ゆっくりと攪拌しながら n -ブチルリチウムを混合物に添加している。攪拌を3日間続けた後、混合物を濾過し、ヘキサンで洗浄し、乾燥させた。生産工程は全てアルゴンキャビネット内で行った。この方法では、 $x = 0, 0.12, 0.4$ 又は 0.8 である Li_xTiO_2 が得られた。さらに、結晶径の減少と共に、リチウムの量を増大させることが可能であることが観測された。結晶径が最も小さく、 7 nm である場合に、最大量のリチウムが TiO_2 結晶構造に至り、これにより、組成が式 Li_1TiO_2 に相当し、結晶構造が正方晶 $I4_1/amd$ 対称を有した。この記述による生成物では、 Li の量が依然として低いままであり、この生産条件を産業上実施することは容易ではない。

【0007】

特許文献1は、粒径を $5\text{ nm} \sim 2000\text{ nm}$ に調節することができ、かつ、その BET が $1\text{ m}^2/\text{g} \sim 400\text{ m}^2/\text{g}$ であるチタン酸四リチウム ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) の製造を開示している。この製造方法では、チタン化合物とリチウム化合物とを含有する混合物を形成する。この混合物を蒸発させて、チタン化合物とリチウム化合物との混合物を形成する。蒸発は、混合物の溶媒、好ましくは水の沸点よりも高い、即ち 100 を超えるが、リチウム化合物とチタン化合物との反応が本質的に起こる温度よりも低い温度で、混合物を噴霧乾燥することによって行われる。チタン化合物は、オキシ塩化チタン、又は実施

例によれば塩化チタン、又は二酸化チタン等の非晶質酸化チタン化合物であってもよい。リチウム化合物は、塩化リチウム、オキシ塩化リチウム、硝酸リチウム、水酸化リチウム、又はそれらの混合物であってもよい。蒸発によって得られる混合物をか焼すると、リチウムとチタンとの反応が起こり、チタン酸リチウム生成物を形成する。

【 0 0 0 8 】

特許文献 2 の要約書は、50 の温度で、アンモニウム化合物を有する水溶液によるチタン酸及びリチウム化合物から積層構造の細長いチタン酸リチウム粒子を製造することを記載している。アンモニアの存在は、沈殿している化合物の形態に対して所望の効果を有するが、pH が 7 を超えて上昇する際にアンモニアとして直ちに蒸発させる場合、アンモニアはプロセスの技術的問題を容易に引き起こし、使用溶液中に含まれる窒素がさらなる処理において環境問題を構成する。

10

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 9 】

【 特許文献 1 】 欧州特許第 1 4 0 9 4 0 9 号

【 特許文献 2 】 特開平 9 - 3 0 9 7 2 7 号 (W P I N D E X A N : 1 9 9 8 - 0 7 1 7 4 2 [0 7])

【 特許文献 3 】 欧州特許第 4 4 4 7 9 8 号

【 非特許文献 】

【 0 0 1 0 】

20

【 非特許文献 1 】 ICDD 1998, ISSN 1084-3116, Powder Diffraction File, Release 1998 : Datasets 1-48 plus 70-85

【 非特許文献 2 】 Zhang, D. et al., J. Ind. Eng. Chem., vol. 13, No. 1, 2007 p. 92 -96

【 非特許文献 3 】 Wagemaker, M. et al. J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 4323-4327

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 1 】

本発明の目的は、高リチウム含有量を有するチタン酸リチウム生成物を開示することである。

30

【 0 0 1 2 】

本発明の別の目的は、産業規模におけるアルカリ金属チタン酸塩の製造、とりわけ、上記チタン酸リチウム生成物の製造のための低温プロセスを提供することである。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 3 】

本発明の第 1 の態様ではチタン酸リチウム生成物を提供する。本発明の第 2 の態様では、アルカリ金属チタン酸塩を製造する方法を開示する。本発明の第 3 の態様ではリチウム電池を提供する。

【 0 0 1 4 】

本発明の発明者等は驚くべきことに、二酸化チタンの製造において生成されるチタン含有水性スラリーを使用することによって、チタンを有するスラリーを 100 未満の温度で水酸化リチウム等のアルカリ金属化合物と反応させた場合に、リチウム等の多数のアルカリ金属を含有するチタン酸リチウム等のアルカリ金属チタン酸塩生成物が、単純かつ有効な方法で低温において得られることを確認した。

40

【 0 0 1 5 】

本発明は、高リチウム含有量を有する新たな生成物の製造を可能にする。この生成物は、電池等の電気エネルギーの蓄電用途に特に適し、電荷担体として作用するリチウムの高い含有量は、電池が電気エネルギーを充電する性能に正比例する。さらに、本発明による方法は、産業規模に好適であり、かつ、可能な限り安全かつ単純な処理条件及び原材料を使用する。この方法はまた、高温及び / 又は高圧を使用する必要がなく、低生産エネルギー

50

ーでの生成物の製造を可能にする。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】式が $Li_xTi_yO_z$ の形態であり、 y が1である場合、モル比 $x:y$ が $1.1 \sim 1.8$ であり、同時にモル比 $z:y$ が $2.0 \sim 4.5$ である、本発明によるチタン酸リチウム生成物の $10^\circ \sim 135^\circ$ の 2θ 角度範囲における粉末X線ディフラクトグラムを示す図である。

【図2】モル比 $x:y$ が 1.5 である式 $Li_xTi_yO_z$ を有するチタン酸リチウム生成物（Aでは 150° で乾燥、Bでは 200° で乾燥）の粉末X線ディフラクトグラムを示す図である。

【図3】モル比 $x:y$ が 1.42 であり、同時にサンプルにおける $z:y$ モル比が 3.4 である式 $Li_xTi_yO_z$ を有するチタン酸リチウム生成物（Aでは 25° で反応、Bでは 60° で反応）の粉末X線ディフラクトグラムを示す図である。

【図4】室温で調製した、 0.82 の $Li:Ti$ 比を有する生成物の粉末X線ディフラクトグラムを示す図である。

【図5】 60° の温度で調製した、 0.82 の $Li:Ti$ 比を有する生成物の粉末X線ディフラクトグラムを示す図である。

【図6】室温で調製した、 2.0 の $Li:Ti$ 比を有する生成物の粉末X線ディフラクトグラムを示す図である。

【図7】 60° の温度で調製した、 2.0 の $Li:Ti$ 比を有する生成物の粉末X線ディフラクトグラムを示す図である。

【図8】 1.5 の $Li:Ti$ 比を有する生成物（Aは 50° の条件下で40分間調製、Bは 60° の条件下で90分間調製）の粉末X線ディフラクトグラムを示す図である。

【図9】 $Na_xTi_yO_z$ 化合物の粉末X線ディフラクトグラムを示す図である。

【図10】生成物（Aは室温で乾燥、Bは 60° で乾燥）の粉末X線ディフラクトグラムを示す図である。

【図11】生成物の結晶径に対するか焼温度の影響を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0017】

第1の態様によれば、本発明は、式が、 y が1である場合、モル比 $x:y$ が $1.1 \sim 1.8$ であり、同時に $z:y$ モル比が $2.0 \sim 4.5$ である $Li_xTi_yO_z$ で表されるチタン酸リチウム生成物を提供する。 y が1である場合、 $x:y$ モル比は好ましくは $1.3 \sim 1.8$ であり、 $x:y$ モル比は最も好ましくは $1.3 \sim 1.7$ である。それに応じて、酸素-チタン比に関して、 $z:y$ モル比は、好ましくは $3.0 \sim 4.0$ 、より好ましくは $3.1 \sim 3.9$ である。

【0018】

モル比は、例えば、PerkinElmer製のOptima 4300DV等のICP-OES分析機により Li 含有量及び Ti 含有量を測定することによって、その後、秤量に基づき焼鈍したサンプルに関する酸素の量を定量することによって、任意の既知の方法により求めることができる。焼鈍し損失は以下のように求められる。水分は、 $110 \pm 3^\circ$ で恒量まで乾燥させた既知量のサンプルを秤量することによって求める。サンプルの水分は材料の損失から算出する。既知量のサンプルを $1000 \pm 30^\circ$ で焼鈍す。サンプルの焼鈍し損失は、水分部分を確認することによって材料の損失から算出する。生成物のモル比は、生産に使用される試薬同士の相互関係によって調節することができる。

【0019】

好ましい実施形態によれば、上記式によるチタン酸リチウムの結晶径は $15 \text{ nm} \sim 40 \text{ nm}$ 、好ましくは $20 \text{ nm} \sim 30 \text{ nm}$ である。

【0020】

別の好ましい実施形態によれば、得られる生成物の比表面積 (BET) は、 $10 \text{ m}^2/\text{g} \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $25 \text{ m}^2/\text{g} \sim 140 \text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $25 \text{ m}^2/\text{g}$

10

20

30

40

50

$^2 / g \sim 100 m^2 / g$ である。

【0021】

生産条件に応じて、例えば、立方晶又は正方晶の混合結晶構造を得ることができる。純粋な正方晶の結晶構造を実現するためには、得られるチタン酸リチウムを熱処理しなければならない。

【0022】

チタン酸リチウム生成物は、極めて純粋なものであり、不純物を少量しか含有しない。不純物としては、典型的に0.5重量%未満、好ましくは0.2重量%未満、最も好ましくは0.15重量%以下のナトリウム、典型的に0.12重量%未満、好ましくは0.05重量%以下、より好ましくは0.01重量%以下の硫黄、及び典型的に0.01重量%以下の塩素が挙げられる。

10

【0023】

好ましい実施形態によれば、粉末X線回折測定(XRD)を基にすると、原料物質が幾らか依然として残っていることを立証すると考えられる、二酸化チタン等の原料物質に由来する反射ピークは、生成された最終生成物からは観測されないと述べることができる。このため、チタン酸リチウムへの反応は完了したと思われる。アナターゼ型酸化チタン又はルチル型二酸化チタンによって生じる反射がXRD測定結果から観測されないことが好ましいと考えられる。よって、アナターゼ型又はルチル型の二酸化チタンの量は少なくとも5重量%未満、好ましくは1重量%未満であるという結論を出すことができる。

【0024】

粉末X線回折では、本発明によるチタン酸リチウム生成物が好ましくは、約 43.7° 、 63.4° 、 80.1° 、 96.1° 及び 112.9° (2θ)の角度の反射を有し、測定前のサンプルの処理、サンプルの結晶化度及び測定機器の性能に依存する測定精度内の変動は $\pm 0.5^\circ$ である。ピークの相対強度はそれぞれ、好ましくは約100%、40%、15%、5%及び10%である。粉末X線ディフラクトグラムは、 $10^\circ \sim 135^\circ$ の 2θ 角度範囲においてCu管球(Cu K α)、40kV/40mA、計測間隔 0.02° 及び計測1回当たりの時間1.0秒を使用することによって求められる。さらに、図1による粉末X線ディフラクトグラムは好ましくは本発明によるチタン酸リチウム生成物から得られる。

20

【0025】

好ましい実施形態によれば、本発明によるチタン酸リチウム生成物は、 $15 \mu m$ 以下の粒径測定値の体積分布 d_{50} を有し、 d_{50} は、既知のように、体積分布の粒子の50%が当該数値よりも小さい直径を有することを意味する。

30

【0026】

本発明によるチタン酸リチウム生成物は好ましくは、低温合成によって水溶液から、好ましくは100%未満、常圧及び標準大気中で調製される。使用される条件及び化学物質は、産業生産に特に適し、それら进行处理する場合に、不活性保護ガス等の例外的な事前の対策を必要としない。

【0027】

本発明の第2の態様による方法中では、アルカリ金属チタン酸塩は以下の(i)~(iv)の工程を経て調製される：

40

(i) チタン含有水性スラリーを調製する工程、

(ii) アルカリ金属化合物を混合し、これにより混合物を生成する工程、及び、

(iii) このようにして生成された混合物を、それを常圧で最大20時間攪拌することによって20~100の温度でアルカリ金属チタン酸塩へと反応させる工程、及び

(iv) その後、このようにして得られたアルカリ金属チタン酸塩生成物を乾燥させる工程。

【0028】

本発明によるプロセスでは、スラリーとアルカリ金属化合物とを互いに十分に長い時間接触させるうちに、アルカリ金属化合物と反応してアルカリ金属チタン酸塩を形成し、好

50

ましくは水が溶媒として作用する、チタン含有水性スラリー、例えば、チタン化合物のスラリーを調製する。混合は好適には、このようにして生成される分散液が均質なままであり、沈降が起こらないようなものである。混合速度は、例えば、使用されるリアクタサイズ及び混合機に応じて $20\text{rpm} \sim 200\text{rpm}$ であり得る。混合は、反応が可能な限り完結するように十分に良好であることが重要である。他の点では、混合方法は重要でない。

【0029】

反応溶媒は好ましくは水である。水は本質的にチタン化合物のスラリーに由来する。溶媒として、アルコール溶液を使用してもよく、又は例えば出発原料の溶解性を改善させる添加剤を溶媒中に使用してもよい。

10

【0030】

アルカリ金属化合物は単一のアルカリ金属によって形成され得るか、又は数種のアルカリ金属化合物の混合物若しくは混合化合物であってもよい。アルカリ金属化合物は好ましくは、リチウム塩等の可溶性リチウム化合物である。しかしながら、多くの塩は、硫酸塩残渣、窒素残渣又は塩化物残渣等の不純物形態で有害な影響を有する。リチウム化合物はより好ましくは水酸化リチウム又は炭酸リチウムである。リチウム化合物は最も好ましくは $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 等の水酸化リチウムであり、これは適正な価格及び十分な反応性を有する。

【0031】

一実施形態によれば、アルカリ金属化合物は工程 (i i) において、最終構造の意図されるモル比におよそ相当するアルカリ金属 (Me) - チタン (Ti) モル比で添加される。Me : Ti は好ましくは $1.1 \sim 2.0$ 、好ましくは $1.1 \sim 1.9$ 、より好ましくは $1.3 \sim 1.8$ 、最も好ましくは $1.3 \sim 1.7$ であり、故に、最終生成物の意図されるモル比 Me : Ti は約 1.5 である。必要であれば、溶媒、好ましくは水を混合物にさらに添加して、攪拌を容易にする。

20

【0032】

好ましい実施形態によれば、アルカリ金属化合物は水酸化リチウムであるため、混合される水酸化リチウム及びチタン含有水性スラリーの Li : Ti モル比は、 $1.1 \sim 1.9$ 、好ましくは $1.1 \sim 1.8$ 、より好ましくは $1.3 \sim 1.8$ 、最も好ましくは $1.3 \sim 1.7$ であり、これにより、Li は構造において可能な限り効率的に回収することができ、その意図される Li : Ti 比は約 1.5 である。

30

【0033】

反応温度を工程 (i i i) において高く維持することによって、必要とされる反応時間が短縮される。混合物を、 100°C 未満、好ましくは最大 75°C 、より好ましくは最大 65°C 、最も好ましくは最大 55°C の温度でアルカリ金属チタン酸塩へと反応させることができる。温度は室温に近く、好ましくは少なくとも 20°C 、より好ましくは少なくとも 30°C 、最も好ましくは少なくとも 40°C であり得るため、任意の追加的な別個の加熱を何ら必要とせず、消費されるエネルギーがより小さく、生産コストが低減される。結晶径もわずかに、例えば 15% と小さくなる。

【0034】

反応する化合物の量、品質、混合物及び反応温度に応じて、 20 時間より短い反応時間でも十分であり、好ましくは最大 3 時間、より好ましくは最大 2 時間、最も好ましくは最大 1 時間、例えば最大 30 分である。時間及び温度の好適な最適化によって、プロセスにとってエネルギー的に最も有利な作動範囲に達し、生産コストの節減がなされる。

40

【0035】

一実施形態によれば、アルカリ金属化合物、好ましくは水酸化リチウムは固体形態でチタン含有スラリーに添加されるため、スラリーの溶媒、例えば水に溶解する。必要であれば、水酸化リチウム等のアルカリ金属化合物を、チタン含有スラリーと組み合わせる前に初めに水に溶解しておいてもよい。

【0036】

50

好ましい実施形態によれば、工程(i)のチタン含有水性スラリーは、チタン酸ナトリウムを含有する。スラリーはより好ましくはチタン酸ナトリウムから本質的になる。

【0037】

チタン酸ナトリウムは、ハロゲン化チタン、チタンアルコール又はオルガノチタン化合物等の各種の既知のチタン化合物から、アルカリ沈殿によって又は加水分解によって調製することができるが、これらのチタン化合物は一般的に取扱いにくい高価な出発原料であり、場合によってはプロセスに不純物をもたらすことがある。

【0038】

一実施形態によれば、チタン酸ナトリウムは、本発明の条件下で使用するのに好適なものとされる特性を有する任意の既知の安定なチタン酸ナトリウムである。チタン酸ナトリウムは好ましくは式 $\text{Na}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ で表される。x、y及びzは知られているような表1に示されるものに従うことがより好ましい。

【0039】

粉末X線回折測定では、本発明によるチタン酸ナトリウムが、図9に示されるように、約 10° 、約 24° 、約 28° 及び約 48° (2θ)の角度で最も好ましくその特徴的な反射を有することが観測された。

【0040】

好ましい実施形態によれば、チタン酸ナトリウムは $\text{Na}_4\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ 、 $\text{Na}_4\text{Ti}_9\text{O}_{20} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 又は $\text{Na}_{(4-x)}\text{H}_x\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ (式中、xはNaイオン及びOHイオンの溶解量を示す)の形態である。

【0041】

【表1】

表1

	最小	最大	最小	CAS 登録番号	最大	CAS 登録番号
x	0.1	20	$\text{Na}_{0.23}\text{TiO}_2$	33-1295 22-1404	$\text{Na}_{16}\text{Ti}_{10}\text{O}_{28}$	76-0686
y	0.2	20	$\text{Na}_4\text{Ti}_{0.3}\text{O}_{2.6}$	28-1153	$\text{Na}_2\text{Ti}_{12}\text{O}_{25}$	80-0467
z	2.0	30	NaTiO_2	16-0251	$\text{Na}_{16}\text{Ti}_{10}\text{O}_{28}$	76-0686

【0042】

別の好ましい実施形態によれば、二酸化チタンの製造における硫酸塩プロセスにより得られる二酸化チタン水和物から、この二酸化チタン水和物をアルカリと共に処理してチタン酸ナトリウムスラリーにすることによって、チタン酸ナトリウムを調製する。イルメナイト濃縮物から、硫酸を用いて二酸化チタン水和物を加水分解し、これを水中で $300\text{ g/l} \sim 400\text{ g/l}$ の密度へと水簾して二酸化チタン水和物スラリーにし、11を超えるpHでアルカリと共に沸騰させてチタン酸ナトリウムスラリーにし、可溶性硫酸塩を洗い出し、濾過することによって、チタン酸ナトリウムを調製することが好ましい。チタン酸ナトリウムは、本件出願人の特許文献3 (参照により本明細書中に援用される) により詳細に記載されている方法で調製することが最も好ましい。

【0043】

一実施形態によれば、チタン酸ナトリウムを水中で水簾して、示されるチタン酸ナトリウムの粒径及び/又は形状に応じて、 $100\text{ g/l} \sim 800\text{ g/l}$ 、より好ましくは $100\text{ g/l} \sim 600\text{ g/l}$ 、最も好ましくは $150\text{ g/l} \sim 450\text{ g/l}$ 、例えば $150\text{ g/l} \sim 350\text{ g/l}$ の密度を有するスラリーとすることにより、混合が容易になる。

【0044】

別の実施形態によれば、二酸化チタンの製造における硫酸塩プロセスにより、好ましく

はアルカリ沈殿又は加水分解により得られる硫酸チタニルから、工程(i)の前記チタン含有水性スラリーを調製する。二酸化チタンの製造における硫酸塩プロセスにより硫酸を用いてイルメナイト濃縮物から、二酸化チタン水和物へと熱加水分解し、これを水中で水簸して300g/l~400g/lの密度を有する二酸化チタン水和物スラリーにすることによって得られる硫酸チタニルから、工程(i)の前記チタン含有水性スラリーを調製することがより好ましい。工程(i)のチタン含有水性スラリーは、上記の方法で、本件出願人の先の特許文献3(参照により本明細書中に援用される)に記載されている方法で、二酸化チタン水和物スラリーから調製することが最も好ましい。

【0045】

工程(iv)で得られる乾燥させた生成物から、上記のように、X線回折により結晶構造及び結晶径、並びに比表面積、粒径及び粒径分布、並びに、Li及びTi等の最も重要な成分並びにNa、S及びCl等の不純物についての化学分析を測定することができる。大きな粒径は、その場合に粉塵の形成が少ないため、加工性に関して有利である。用途に応じて、材料によるコーティングを行うことが必要であることもあるため、例えば小さな粒径が好ましい。

10

【0046】

好ましい実施形態によれば、昇温で、好ましくは250未満、より好ましくは200未満、最も好ましくは155未満、例えば110以下の温度で、完成したチタン酸塩生成物を乾燥させる。乾燥のために、当該技術分野で既知であり、かつ、個々のスケール及び生産能力に最も適する既知の装置、例えば、リールオープン、噴霧乾燥、真空乾燥、垂直乾燥炉又は回転式乾燥炉を使用する。

20

【0047】

上記のプロセスにより得られる乾燥させたアルカリ金属チタン酸塩生成物は好ましくは、350~1050の温度で、より好ましくは500~1050の温度で、最も好ましくは700~900、例えば700~800の温度で熱処理することによってさらに処理され、その結晶構造を変化させる。熱処理前に得られるチタン酸塩、好ましくはチタン酸リチウムは、本質的に立方晶、又は生産条件に応じて部分的に立方晶、及び部分的に別の結晶形態である。熱処理中、結晶径が本質的に変化して、別の形態、例えば正方晶形態となることがある。チタン酸塩生成物を熱処理する場合、チタン酸塩生成物は、700~800の温度で好ましくはスピネル型チタン酸四リチウム(Li₄Ti₅O₁₂)へと変化し、この処理時間は1時間を超え、好ましくは1.5時間以上である。

30

【0048】

本発明はまた、上記の方法により製造されることを特徴とするチタン酸リチウム生成物を開示する。

【0049】

本発明の第3の態様によれば、上記の説明による生成物のいずれかの生成物を含有するリチウム電池が提供される。このようにして得られる生成物は、LiTiO₂構造のものよりも高い高Li:Ti比の利点を有し、かかる生成物が活性であることが見出された。しかしながら、比率がLi₂TiO₃構造におけるように2未満のままであれば、不活性であることが見出された。

40

【0050】

以下で、本発明を実施例を用いてより詳細に説明する。実施例の目的は本発明を限定することではない。

【実施例】

【0051】

実施例中に示されるLi:Ti比は、テフロン(登録商標)容器内の評価される100gのサンプルを正確に秤量し、かつ10mlの分析用品質の濃フッ化水素酸を添加することによって、従来技術の方法で求めた。サンプルが溶解するまで容器を砂浴内で加熱する。冷却させた溶液を脱イオン水で50mlに希釈する。測定のために、サンプルを10%

50

の分析用品質の塩酸を用いて 1 : 20 に希釈する。

【0052】

このようにして調製したサンプルのリチウム及びチタンの濃度は、PerkinElmer製のOptima 4300DV ICP-OES分析機を用いて、リチウムに関して、670.784 nm、610.362 nm及び460.308 nm、チタンに関して、334.945 nm、336.125 nm及び337.282 nmの発光波長で求める。

【0053】

生成される粒子の粒径は、適用可能な機器、例えばMalvern製のMastersizer 2000装置を用いて求めることができる。比表面積は、当該技術分野で既知の任意の機器、例えば、以下の測定において使用されるQuantachrome Corp.製のNOVA 3200 (version 6.11)装置を用いて求めてもよい。

10

【0054】

[実施例1]

硫酸塩プロセスによる二酸化チタンの生成は、イルメナイト濃縮物を硫酸と反応させることによって開始する。生成される固体反応ケーキを水及び廃酸によって溶解する。不純物を除去し、硫酸鉄を晶出させる。チタン含有溶液を濃縮し、二酸化チタン水和物を加水分解によって沈殿させる。この沈殿材料を数工程で洗浄して、塩を含まないようにする。

【0055】

TiO₂として表される約10トンの洗浄した二酸化チタン水和物沈殿材料を、水中で300 g/l ~ 400 g/lの密度へと水簸する。目標は350 g/lである。このようにして作製されるスラリーは、約15トンのNaOHを60 の700 g/lのNaOH溶液形態で添加することによって、強アルカリ性(pH > 11)とする。スラリーの温度を95 に上昇させ、スラリーをこの温度で2時間攪拌する。処理中、二酸化チタン水和物材料がアルカリ液と反応し、固体チタン酸ナトリウムを形成し、塩化バリウム沈殿による濾液中に硫酸塩が見られなくなるまで長時間スラリーを熱水で洗浄することによって、固体チタン酸ナトリウムから硫酸イオンを除去する。

20

【0056】

硫酸塩を含まないナトリウムを有する濾液ケーキを、二酸化チタン換算でスラリーの濃度が約200 g/lとなるように、水中で水簸して、連続攪拌下において60 で加熱する。その後、濃塩酸(20重量%)を添加することによってスラリーのpHを6の目標値に調節する。スラリーを連続攪拌下において60 で120分間処理する。処理中pHは6で維持する。沈殿物を濾過して温水で洗浄する。

30

【0057】

得られた沈殿物を、二酸化チタン換算でスラリーの濃度が約300 g/lとなるように、水中で再水簸する。固体水酸化リチウム(LiOH・H₂O)を、1.5のLi/Tiモル比に対応して、TiO₂ 50 g当たり38.4 gでスラリーに添加する。必要に応じて混合を容易にするように水を添加する。スラリーを50 に加熱し、この温度で、連続攪拌下において40分間処理する。スラリーを2つの部分に分割し、一方の部分を垂直乾燥炉において150 で120分間乾燥させ、もう一方の部分に対応する環境において200 で乾燥させる。

40

【0058】

乾燥粉末の結晶の形態及び径は、Philips製のXRD装置を用いて10° ~ 70°の2θ角度範囲で求める。X線回折分析によれば、約25 nmの平均結晶径を有する所望の結晶性チタン酸リチウムが両方のサンプルに関して形成され、乾燥温度の影響は見られない。アナターゼ型に特徴的なピークは図2A(150)又は図2B(200)中に存在しない。

【0059】

200 で乾燥させたサンプルをさらに、大量の水で洗浄し、かつ、乾燥するまで105 で乾燥させることによって処理する。粒径及び比表面積を非洗浄のサンプルに関して、Li濃度、Ti濃度、S濃度及びCl濃度、並びに粉末X線ディフラクトグラム並びに

50

比表面積を洗浄したサンプルに関して求める（表 2）。

【 0 0 6 0 】

表 2

【表 2】

分析	200℃洗浄	200℃非洗浄
Li（重量％）	6.6	
Ti（重量％）	3.8	
Li／Ti（mol）	1.5	
Na（％）	0.15	
S（％）	0.01	
Cl（％）	<0.01	
水分含有量（％）	3.0	
比表面積 $[m^2/g]$	67.0	37.8
粒径分布 $d_{50} [\mu m]$		8.4
粒径分布 $d_{90} [\mu m]$		42.0

10

【 0 0 6 1 】

実施例によって示されるように、生成物は、短い反応時間及び出発原料としてチタン酸ナトリウムを用いて約 50 の低温で生成される。

【 0 0 6 2 】

20

[実施例 2]

チタン酸リチウムは、水酸化リチウムの添加後に、サンプルを 2 つの部分に分割し、それぞれ、第 1 の部分を室温で一晩（約 20 時間）撈拌し、第 2 の部分を 60 の水浴内で一晩撈拌する以外は、実施例 1 に説明したように生成する。サンプルは両方とも、回転式乾燥炉において 200 で 120 分間乾燥させる。

【 0 0 6 3 】

実施例 1 におけるように、X 線回折分析は、両方のサンプルにおいて、約 25 nm の平均結晶径を有する結晶性チタン酸リチウムの形成を証明する。アナターゼ型に特徴的なピークはダイアグラム中に存在しない。化学分析によれば、これらの $Li_x Ti_y O_z$ サンプルはそれぞれ、1.42 及び 1.39 の Li：Ti モル比を有し、両方のサンプルにおける z：y モル比は 3.5 である。生成物に関するディフラクトグラムを図 3 A（25）及び図 3 B（60）に示す。

30

【 0 0 6 4 】

60 で反応させたサンプルをさらに、大量の水で洗浄し、かつ、乾燥するまで 105 で乾燥させることによって処理する。粒径及び比表面積を非洗浄のサンプルに関して、Li 濃度、Ti 濃度、S 濃度及び Cl 濃度、並びに粉末 X 線ディフラクトグラム並びに比表面積を洗浄したサンプルに関して求める（表 3）。

【 0 0 6 5 】

表 3

【表 3】

分析	60℃で反応 200℃洗浄	60℃で反応 200℃非洗浄	室温で反応 200℃非洗浄
Li (重量%)	7.5		
Ti (重量%)	37		
Li/Ti (mol)	1.4		
Na (%)	0.45		
S (%)	0.01		
Cl (%)	<0.01		
水分含有量 (%)	2.8		
比表面積 [m ² /g]	49.6	30.8	30.0
粒径分布 d ₅₀ [μm]		6.04	10.63
粒径分布 d ₉₀ [μm]		34.39	47.80

10

【0066】

20

室温で反応させた生成物及び60 で反応させた生成物は、同一の粉末X線ディフラクトグラムを示した。温度の上昇は化合物の形成を向上させなかった。より長い処理時間は、チタン酸リチウム結晶のサイズをわずかに減少させることが観測された。粉末X線ディフラクトグラムは22nmの結晶径を得る。アナターゼ型のピークはダイアグラム中に見られない。本実施例は、チタン酸ナトリウムとの反応が25 と低い温度で達成されることを示す。

【0067】

[実施例 3]

実施例1からの洗浄した二酸化チタン水和物材料を、二酸化チタン換算でスラリーの濃度が約300g/lとなるように、水中で水篩する。スラリーを60 に加熱し、pHを水酸化ナトリウムで6.4に調節する。スラリーを連続攪拌下において60 で120分間処理する。処理中pHは一定(6.4)に維持する。沈殿物を濾過して大量の温水で洗浄する。得られたケーキを少量105 で乾燥させる。分析によれば、乾燥させたケーキは、68mg/kgのナトリウム濃度及び0.11重量%の硫黄濃度を有していた。

30

【0068】

残りのケーキは水中で約300g/lの密度へと再水篩する。スラリーを4つの部分(サンプル1~サンプル4)に分割する。固体水酸化リチウム(LiOH・H₂O)を各部分に添加し、それらを表4にしたがって処理する。

【0069】

表 4

40

【表 4】

サンプル	TiO ₂ 50gあたりに 添加するLiOH・H ₂ O の量	Li/Ti (mol)	処理
1	21.5	0.82	室温で一晩攪拌
2	21.5	0.82	60℃で一晩攪拌
3	52.5	2.0	室温で一晩攪拌
4	52.6	2.0	60℃で一晩攪拌

【0070】

50

サンプルを濾過し、得られたケーキをさらに２つの部分に分割し、一方の部分は大量の水で洗浄して２００ で乾燥させる。もう一方の部分は同じ温度で乾燥させる（非洗浄）。全てのサンプル粉末のＸ線ディフラクトグラムは、 $10^{\circ} \sim 70^{\circ}$ の 2θ 角度範囲で求める。加えて、洗浄及び乾燥させたサンプル粉末の比表面積、粒径、成分Li、成分Ti、成分Naの化学分析、並びにSEM画像及びTEM画像を求める。

【００７１】

比表面積は $123 \text{ m}^2 / \text{g}$ であることが分かる（NOVA 3200 High Speed Gas Sorption Analyzer (Quantachrome Corp.)）。

【００７２】

粒径分布パラメータ： $d_{50} = 1.5 \mu\text{m}$ 、 $d_{10} = 0.8 \mu\text{m}$ 及び $d_{90} = 2.7 \mu\text{m}$ 10

【００７３】

化学分析収量Li 9.1重量%、Ti 43.7重量%及びNa 1.0重量%未満、 $\text{Li} / \text{Ti} = 1.42$

【００７４】

Ｘ線回折分析によれば、結晶形態は表５に示す通りであった。

【００７５】

表５

【表５】

サンプル	結晶形態	図
１ 非洗浄	TiO_2 （アナターゼ型）	４Ａ
１ 洗浄	TiO_2 （アナターゼ型）	４Ｂ
２ 非洗浄	TiO_2 （アナターゼ型）	５Ａ
２ 洗浄	TiO_2 （アナターゼ型）	５Ｂ
３ 非洗浄	TiO_2 （アナターゼ型）＋ $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$	６Ａ
３ 洗浄	TiO_2 （アナターゼ型）＋ $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$	６Ｂ
４ 非洗浄	$\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$	７Ａ
４ 洗浄	$\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$	７Ｂ

20

【００７６】

本実施例は、二酸化チタン水和物材料を用いても反応は達成されるが、これは先の実施例よりもわずかに高い反応温度を必要とすることを示す。

【００７７】

〔実施例４〕

実施例１で説明した、洗浄した二酸化チタン水和物材料を、二酸化チタン換算でスラリーの濃度が約 $300 \text{ g} / \text{l}$ となるように、水中で水飪する。スラリーを 60°C に加熱し、pHを水酸化ナトリウムで 6.4 に調節する。スラリーを 60°C で 120 分間攪拌する。処理中pHは一定（ 6.4 ）に維持する。沈殿物を濾過して大量の温水で洗浄する。濾液ケーキを分析のために少量 105°C で乾燥させる。分析によれば、乾燥させたケーキは、 $91 \text{ mg} / \text{kg}$ のナトリウム濃度及び 0.081 重量%の硫黄濃度を有していた。 40

【００７８】

残りのケーキは水中で $300 \text{ g} / \text{l}$ の密度へと再水飪する。得られたスラリーを２つの部分に分割する。

【００７９】

固体水酸化リチウム（ $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ）を、 TiO_2 50 g 当たり 39.4 g （ Li / Ti モル比 1.5 ）で第１の部分に添加する。このようにして作製されるスラリーを 50°C で 40 分間攪拌する。このスラリーを垂直炉において 200°C で乾燥させる。

【００８０】

固体水酸化リチウム（ $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ）を、 TiO_2 50 g 当たり 52.5 g （ Li / Ti モル比 2.0 ）で第２の部分に添加する。このようにして作製されるスラリーを 50

60 で90分間攪拌する。このスラリーを垂直炉において200 で乾燥させる。

【0081】

粉末X線ディフラクトグラムを $10^{\circ} \sim 70^{\circ}$ の 2θ 角度範囲で乾燥粉末について測定する。X線回折分析によれば、 LiTiO_2 結晶形態のみが両方のサンプルにおいて明らかである(図8A(1.5)及び図8B(2.0))。

【0082】

200 で乾燥したこれらのサンプルを、さらに多量の水で洗浄し、105 で再乾燥させる。洗浄及び乾燥させた粉末のLi含有量、Ti含有量及びNa含有量を分析する。結果を表6に示す。

【0083】

表6

【表6】

	部分1 (重量%)	部分2 (重量%)
Li	8.5	9.3
Ti	38	38
Na	0.020	0.010
Li/Ti (モル)	1.5	1.7
O/Li (モル)	3.6	3.6
比表面積 [m^2/g]	126.8	111.5
粒径分布 d_{50} [μm]	1.49	1.49
粒径分布 d_{90} [μm]	2.43	2.44

【0084】

[実施例5]

チタン酸リチウムは、固体水酸化リチウム($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$)を、中和して洗浄した二酸化チタン水和物材料に1.5のLi/Tiモル比で添加し、得られた混合物を50 で90分間攪拌する以外は、実施例1に従って生成する。

【0085】

生成物の部分は洗浄することなく60 、常圧で乾燥させ、別の部分は25 、真空中で乾燥させる。

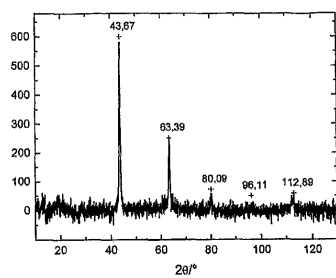
【0086】

XRDを、乾燥後の両方の生成物について測定する(図10A及び図10B)。X線ディフラクトグラムから、室温で乾燥させたサンプル中には依然として幾らかの出発原料が残っており、60 で乾燥させたサンプルは出発原料をほとんど含まないことが分かる。

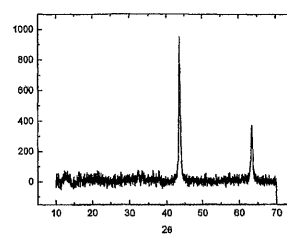
【0087】

60 で乾燥させたサンプルを4つの部分に分割し、その後、200 、300 、400 及び500 で90分間焼する。次に、XRDをか焼したサンプルについて測定する(それぞれ図11A~図11D)。X線ディフラクトグラムから、サンプルが、本発明による立方晶チタン酸リチウムに特徴的な反射を有することが分かる。加えて、結晶構造の初期変化がより高い温度で明らかである。

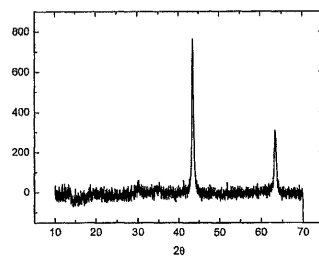
【 図 1 】



【 図 2 】

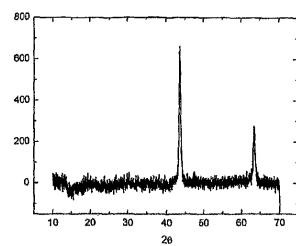


A

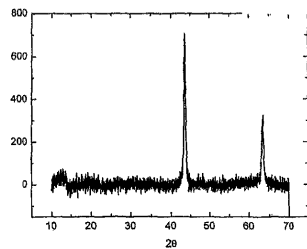


B

【 図 3 】

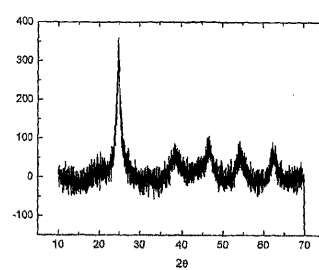


A

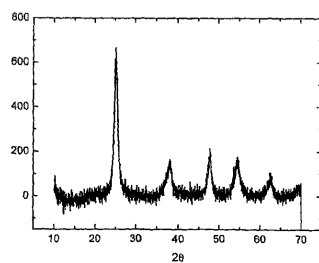


B

【 図 4 】

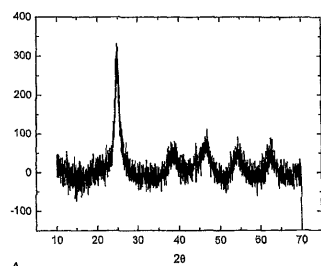


A

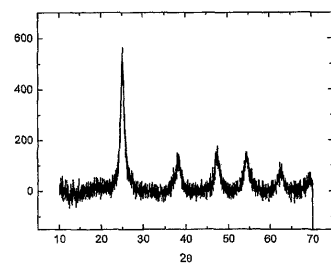


B

【 図 5 】

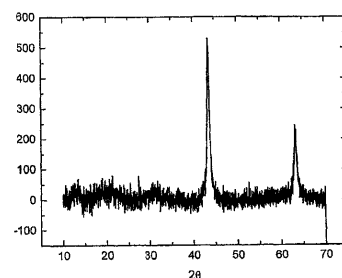


A

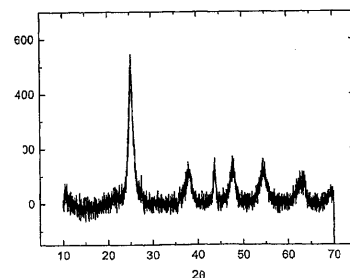


B

【 図 6 】

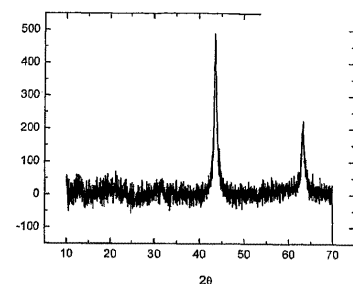


A

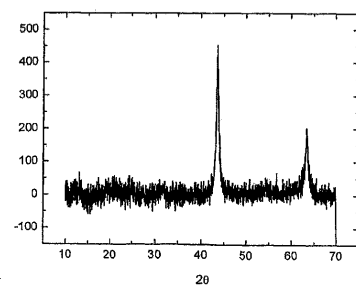


B

【 図 7 】

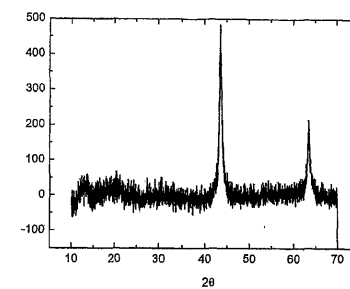


A

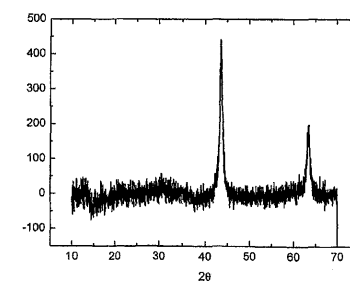


B

【 図 8 】

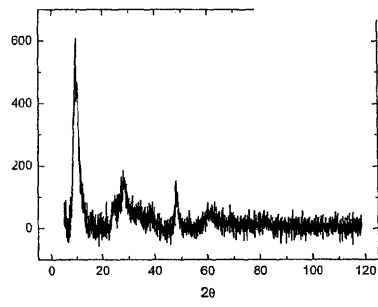


A

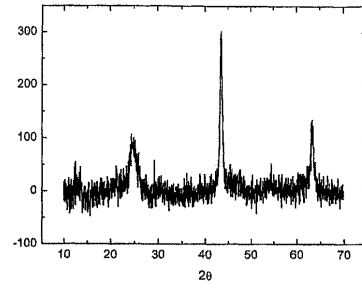


B

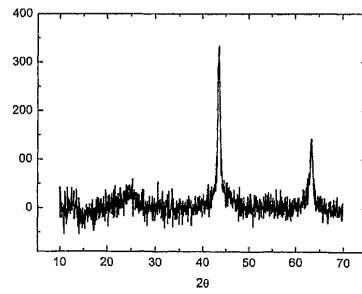
【図 9】



【図 10】

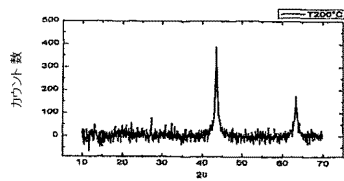


A

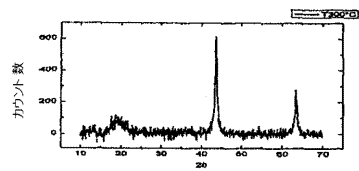


B

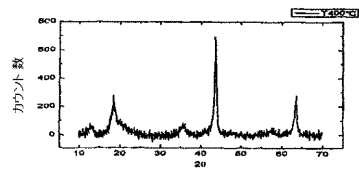
【図 11】



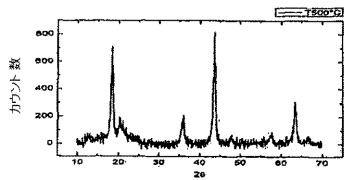
A



B



C



D

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FI2008/050628

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C01G23/00

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)
C01G

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 practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 09 309727 A (ISHIHARA SANGYO KAISHA) 2 December 1997 (1997-12-02) paragraphs [0006], [0008], [0011] - [0013] & DATABASE WPI Week 199807 Thomson Scientific, London, GB; AN 1998-071742 & JP 09 309727 A (ISHIHARA SANGYO KAISHA LTD) 2 December 1997 (1997-12-02) abstract	1,3,4, 6-10, 17-21
X	JP 09 309728 A (ISHIHARA SANGYO KAISHA) 2 December 1997 (1997-12-02) paragraphs [0006] - [0008], [1011], [0012] paragraph [0006] -/--	1,4, 6-10, 17-21

☒ 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 document 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

- *I* 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
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 July 2009

Date of mailing of the international search report

06/08/2009

Name and mailing address of the ISA/
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Gerwann, Jochen

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FI2008/050628

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	& DATABASE WPI Week 199807 Thomson Scientific, London, GB; AN 1998-071743 & JP 09 309728 A (ISHIHARA SANGYO KAISHA LTD) 2 December 1997 (1997-12-02) abstract . -----	
	US 6 827 921 B1 (SINGHAL AMIT [US] ET AL) 7 December 2004 (2004-12-07) the whole document -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/FI2008/050628

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 9309727	A	02-12-1997	JP 3894614 B2 22-03-2007
JP 9309728	A	02-12-1997	JP 3894615 B2 22-03-2007
US 6827921	B1	07-12-2004	NONE

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100134393

弁理士 木村 克彦

(72)発明者 ラミンマキ, ラルフ - ジョアン

フィンランド FI - 2 8 4 5 0 ウルヴィラ, ヴァンハ パジャティエ 5

(72)発明者 ラジャマキ, マーギト

フィンランド FI - 2 8 6 1 0 ポリ, ヤラルキンティエ 7 エーエス . 1

(72)発明者 クルナリ, メージャ

フィンランド FI - 2 8 2 0 0 ポリ, シンプカティエ 5 エーエス . 7

F ターム(参考) 4G047 CA06 CB05 CC03 CD03

5H050 AA02 AA08 BA17 CB03 GA02 GA10 GA11 HA02 HA05 HA07

HA08 HA13 HA14 HA15 HA20