

(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 11 月 15 日(15.11.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/153561 A1

- (51) 国際特許分類:
C01G 23/00 (2006.01) H01M 4/485 (2010.01)
C01G 53/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/054798
- (22) 国際出願日: 2012 年 2 月 27 日(27.02.2012)
- (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 2011-107170 2011 年 5 月 12 日(12.05.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 宇部興産株式会社(UBE INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒7558633 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 9 6 Yamaguchi (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 橋本 和生 (HASHIMOTO, Kazuo) [JP/JP]; 〒7558633 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 9 6 宇部興産株式会社内 Yamaguchi (JP). 竹本 博文 (TAKE-MOTO, Hirofumi) [JP/JP]; 〒7558633 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 9 6 宇部興産株式会社内 Yamaguchi (JP). 藤野 寛之 (FUJINO, Hiroshi) [JP/JP]; 〒7558633 山口県宇部市大字小串 1 9 7

8 番地の 9 6 宇部興産株式会社内 Yamaguchi (JP). 田中 吉積 (TANAKA, Yoshizumi) [JP/JP]; 〒7558633 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 9 6 宇部興産株式会社内 Yamaguchi (JP). 吉武 秀哉 (YOSHITAKE, Hideya) [JP/JP]; 〒9928510 山形県米沢市城南四丁目 3-16 山形大学工学部内 Yamagata (JP).

(74) 代理人: 片岡 誠, 外 (KATAOKA, Makoto et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目 2 5 番 2 号 ブリヂストン虎ノ門ビル 6 階 特許業務法人大谷特許事務所 Tokyo (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.

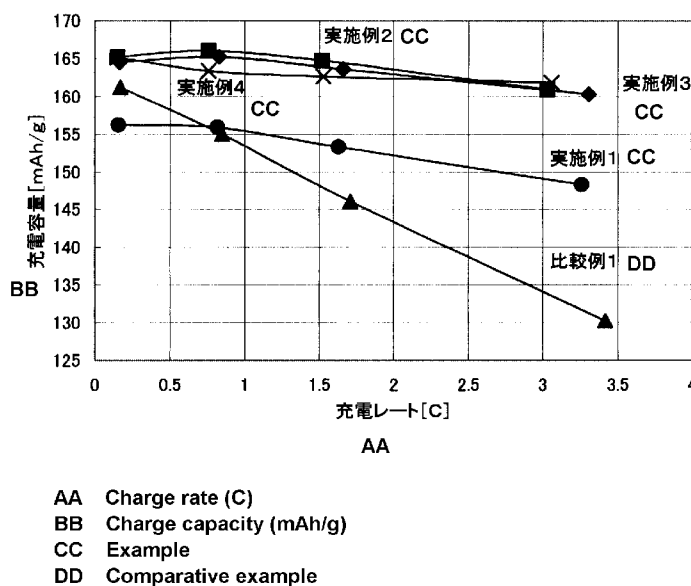
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,

[続葉有]

(54) Title: LITHIUM TITANATE PARTICLES, ACTIVE MATERIAL, AND METHOD FOR PRODUCING LITHIUM TITANATE PARTICLES

(54) 発明の名称: チタン酸リチウム粒子、活物質材料、及びチタン酸リチウム粒子の製造方法

[図1]



(57) Abstract: Provided are: lithium titanate particles having high rate characteristics; an active material; and a method for producing lithium titanate particles. The lithium titanate particles contain a metal-substituted lithium titanate which is doped with Cr, Fe and Ni. The lithium titanate particles has a main peak intensity of anatase titanium dioxide of 5 or less, a main peak intensity of rutile titanium dioxide of 5 or less and a peak intensity corresponding to the main peak of Li_2TiO_3 of 3 or less when the peak intensity corresponding to the main peak of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ is taken as 100 among the peaks as determined by an x-ray diffraction method. The lithium titanate particles has a volume-based median diameter (D50) of 0.1-1 μm .

(57) 要約: レート特性の高いチタン酸リチウム粒子、活物質材料、及びチタン酸リチウム粒子の製造方法を提供する。Cr、Fe、及びNiがドーブされた金属置換チタン酸リチウムを含むチタン酸リチウム粒子。このチタン酸リチウム粒子は、X線回折法によって測定されるピークのうち $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ のメインピークに相当するピーク強度を100としたときに、アナターゼ型二酸化チタンのメインピーク強度が5以下であり、ルチル型二酸化チタンのメインピーク強度が5以下であり、 Li_2TiO_3 のメインピークに相当するピーク強度が3以下であり、体積中位粒径 (D50) が0.1~1 μm である。

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ のメインピークに相当するピーク強度を100としたときに、アナターゼ型二酸化チタンのメインピーク強度が5以下であり、ルチル型二酸化チタンのメインピーク強度が5以下であり、 Li_2TiO_3 のメインピークに相当するピーク強度が3以下であり、体積中位粒径 (D50) が0.1~1 μm である。

WO 2012/153561 A1



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：

チタン酸リチウム粒子、活物質材料、及びチタン酸リチウム粒子の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、蓄電デバイスの電極材料等として好適なチタン酸リチウム粒子及びその製造方法と、このチタン酸リチウム粒子を用いた活物質材料とに関するものである。

背景技術

[0002] 近年、リチウム二次電池の電極材料として種々の材料が研究されている。その中でもチタン酸リチウムは、容量の理論量が大きい等の点から注目されている。チタン酸リチウムとしては、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 LiTi_2O_4 、 Li_2TiO_3 等が知られている。これらの中で $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ は、特に容量（理論値： 175mAh/g ）が大きいことから注目されている。

特許文献1には、 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ （ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ）を主成分とし、X線回折法による $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ のメインピーク強度を100としたとき、アナターゼ型二酸化チタン、ルチル型二酸化チタン、及び Li_2TiO_3 のメインピーク強度がいずれも5以下であるチタン酸リチウムであって、かつ、その結晶子径が $700\text{\AA}$ ～ $800\text{\AA}$ である高結晶性チタン酸リチウムが開示されている。特許文献1によると、このチタン酸リチウムは、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 以外の成分が微量であるため、初期充・放電容量を 165mAh/g 以上とすることができるとされている。

特許文献2には、 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ （ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ）のTiのサイトにMg、Nb、Al、Zr、NiおよびCoよりなる群から選ばれる少なくとも1種を含むチタン酸リチウムが開示されている。特許文献2によると、高率充放電において高容量が得られるとされている。

特許文献3には、 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ （ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ）のTiのサイトに、B

e、B、C、Mg、Al、Si、P、Ca、Sc、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、As、Se、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Pd、Ag、Cd、In、Sn、Sb、Te、Ba、La、Ta、W、Au、Hg、Pb等を置換したチタン酸リチウムが開示されている。チタンの一部を異種元素で置換することにより、この嵩高さを抑えることができ、粒子間のイオンや電子の授受をスムーズにする働きがあり、それにより電極性能が向上するとされている。

特許文献4には、一般式 $Li_x M_y Ti_z O_4$ で表されるチタン酸リチウムのLiのサイトを、2以上の原子価を有するコバルト、ニッケル、マンガン、バナジウム、鉄、ホウ素、アルミニウム、珪素、ジルコニウム、ストロンチウム、マグネシウム及び錫からなる群より選ばれる少なくとも1種の金属で置換されたチタン酸リチウムが開示されている。Liの一部を置換することにより、リチウムイオンのドーピング、脱ドーピングが容易となり、リチウム電池用電極として用いた場合に電池容量等の特性を改善することができるとされている。しかしながら、Liサイトを他の元素で置換すると容量の低下が起これと考えられる。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2001-240498号公報

特許文献2：特開2010-135237号公報

特許文献3：特開2001-196061号公報

特許文献4：特開平10-251020号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 特許文献1～4のような $Li_4Ti_5O_{12}$ を主成分とするチタン酸リチウムは、容量の理論値が高いと共にレート特性も優れているが、レート特性の更なる向上が望まれる。

ここで、レート特性とは、充・放電電流と動的容量との関係をいう。大きな電流で充・放電しても容量の低下が少ないとレート特性が高いとされる。レート特性が高いと、出力密度（電池から取り出すことのできるパワー（電流×電圧）を電池の総重量あるいは総体積で除したもの。）が大きくなり、電極用材料として優れている。

本発明者らは、レート特性の高いチタン酸リチウム粒子、活物質材料、及びチタン酸リチウム粒子の製造方法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

[0005] 本発明者は、上記の目的を達成すべく種々検討した結果、C r、F e、及びN iを含有させた金属置換チタン酸リチウムとすることにより、レート特性が向上することを見出して本発明を完成した。

すなわち、本発明は以下の（１）～（３）を提供するものである。

[0006] （１） C r、F e、及びN iがドーブされた金属置換チタン酸リチウムを含有するチタン酸リチウム粒子。

（２） 上記チタン酸リチウム粒子を含む活物質材料。

（３） C r、F e、及びN iと、チタン化合物と、リチウム化合物とを含む混合物を、焼成温度600～1000℃、焼成時間10～120分間にて加熱する焼成工程を含む上記チタン酸リチウム粒子の製造方法。

発明の効果

[0007] 本発明によると、レート特性が高く、蓄電デバイスの電極材料として好適なチタン酸リチウム粒子及びその製造方法並びに活物質材料を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]実施例及び比較例の充電レート特性を示すグラフである。

[図2]実施例及び比較例の充電容量維持率を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0009] [チタン酸リチウム粒子]

本発明のチタン酸リチウム粒子は、C r、F e、及びN iがドーピングされた金属置換チタン酸リチウムを含有するものである。このようにC r、F e、及びN iがドーピングされた金属置換チタン酸リチウムは、レート特性が高くなる。

[0010] <金属置換チタン酸リチウム>

本発明の金属置換チタン酸リチウムは、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ にC r、F e、及びN iがドーピングされたものである。この金属置換チタン酸リチウムは、以下の一般式（１）で表されるものが好ましい。



ただし、Mは、少なくともC r、F e、及びN iを必須とし、更に任意成分としてZ r及びA lの１種又は２種を含んでいてもよい。

この一般式（１）で表される金属置換チタン酸リチウムは、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ と同様にスピネル構造を有しており、充電容量及び放電容量が大きい。また、一般式（１）で表される金属置換チタン酸リチウムは、後述するとおり、金属置換されていない $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ と比べてレート特性に優れている。

[0011] 上記一般式（１）中において、x及びyの値は、好ましくは $-0.05 \leq x \leq 0.25$ かつ $0 < y \leq 0.2$ である。この範囲内であると、レート特性、充電容量及び放電容量が良好なものとなる。これらの観点から、xの範囲は、より好ましくは $0 \leq x \leq 0.25$ 、更に好ましくは $0 \leq x \leq 0.2$ であり、またyの範囲は、より好ましくは $0.01 \leq y \leq 0.2$ 、更に好ましくは $0.05 \leq y \leq 0.2$ であり、より更に好ましくは $0.08 \sim 0.15$ である。

[0012] <その他の相>

チタン酸リチウム粒子には、上記金属置換チタン酸リチウムの他に、アナターゼ型二酸化チタン、ルチル型二酸化チタン、及び Li_2TiO_3 が存在してもよい。ただし、これらの相が存在すると相対的に金属置換チタン酸リチウムの含有量が低下してレート特性、充電容量及び放電容量が低下するため、これらの相は少ないことが好ましい。

この観点から、X線回折法によって測定されるピークのうち $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ のメインピークに相当するピーク強度を100としたときに、アナターゼ型二酸化チタンのメインピーク強度は、好ましくは5以下であり、より好ましくは3以下であり、更に好ましくは1未満であり、より更に好ましくは0である。

ここで、「 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ のメインピークに相当するピーク強度」とは、上記金属置換チタン酸リチウムのうち、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ のメインピークに近似する位置に存在するメインピークのピーク強度を意味する。

[0013] また、X線回折法によって測定されるピークのうち $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ のメインピークに相当するピーク強度を100としたときに、ルチル型二酸化チタンのメインピーク強度は、好ましくは5以下であり、より好ましくは3以下であり、より更に好ましくは2以下であり、より更に好ましくは1以下であり、より更に好ましくは0である。

X線回折法によって測定されるピークのうち $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ のメインピークに相当するピーク強度を100としたときに、 Li_2TiO_3 に相当するピークのメインピーク強度は、好ましくは3以下であり、より好ましくは2以下であり、更に好ましくは1以下であり、より更に好ましくは0である。

ここで、「 Li_2TiO_3 のメインピークに相当するピーク強度」とは、 Li_2TiO_3 に対して上記金属Mをドーピングしてなる化合物のピークのうち、 Li_2TiO_3 のメインピークと近似する位置に存在するメインピークのピーク強度を意味する。また、ピーク強度とは、ベースラインからピークトップまでの高さのことをいう。

[0014] <Cr、Fe、及びNi>

チタン酸リチウム粒子全体に対するFeの含有量は、5～300質量ppmであることが好ましい。5質量ppm以上であると、レート特性が良好になる。300質量ppm以下であると、充電容量及び放電容量の低下が抑制される。これらの観点から、Feの含有量は、より好ましくは10～250質量ppmであり、更に好ましくは50～200質量ppmであり、より更

に好ましくは100～200質量ppmである。

チタン酸リチウム粒子全体に対するCrの含有量は、5～200質量ppmであることが好ましい。5質量ppm以上であると、レート特性が良好になる。200質量ppm以下であると、充電容量及び放電容量の低下が抑制される。これらの観点から、Crの含有量は、より好ましくは10～150質量ppmであり、更に好ましくは10～120質量ppmであり、より更に好ましくは10～100質量ppmである。

チタン酸リチウム粒子全体に対するNiの含有量は、5～200質量ppmであることが好ましい。5質量ppm以上であると、レート特性が良好になる。200質量ppm以下であると、充電容量及び放電容量の低下が抑制される。これらの観点から、Niの含有量は、より好ましくは5～150質量ppmであり、更に好ましくは5～120質量ppmであり、より更に好ましくは5～100質量ppmである。

[0015] <Li及びTi>

チタン酸リチウム粒子において、Tiに対するLiの原子比 Li/Ti は、0.79～0.87であることが好ましい。この範囲内であると、チタン酸リチウム粒子中におけるスピネル構造の金属置換チタン酸リチウム $Li_4Ti_5O_{12}$ の割合が多くなり、充電容量及び放電容量が大きくなる。この観点から、原子比 Li/Ti は、より好ましくは0.79～0.85であり、更に好ましくは0.80～0.85であり、より更に好ましくは0.81～0.85であり、より更に好ましくは0.82～0.85である。

[0016] <Zr>

チタン酸リチウム粒子には、更にZrが含まれていてもよい。チタン酸リチウム粒子全体に対するZrの含有量は、5～1000質量ppmであることが好ましい。5質量ppm以上であると、レート特性が良好になる。1000質量ppm以下であると、充電容量及び放電容量の低下が抑制される。これらの観点から、Zrの含有量は、より好ましくは5～800質量ppmであり、更に好ましくは5～600質量ppmであり、より更に好ましくは

50～150質量ppmであり、より更に好ましくは80～120ppmである。

[0017] <Al>

チタン酸リチウム粒子には、更にAlが含まれていてもよい。チタン酸リチウム粒子全体に対するAlの含有量は、0.03～5質量%であることが好ましい。0.03質量%以上であると、レート特性が良好になる。5質量%以下であると、充電容量及び放電容量の低下が抑制される。これらの観点から、Alの含有量は、より好ましくは0.1～5質量%であり、更に好ましくは1～5質量%であり、より更に好ましくは1～3質量%であり、より更に好ましくは1～2質量%である。

[0018] <粒径>

チタン酸リチウム粒子の体積中位粒径(D50)は、好ましくは0.1～1 μ mである。0.1 μ m以上であると、このチタン酸リチウム粒子を用いて電極を作成する際に凝集すること等が抑制され、取扱性に優れる。1 μ m以下であると、充・放電特性が良好になる。これらの観点から、D50は、より好ましくは0.2～0.9 μ mであり、更に好ましくは0.4～0.8 μ mであり、より更に好ましくは0.5～0.7 μ mであり、より更に好ましくは0.6～0.7 μ mである。

ここで「体積中位粒径(D50)」とは、体積分率で計算した累積体積頻度が粒径の小さい方から計算して50%になる粒径を意味する。その測定方法は後述のとおりである。

[0019] <BE T比表面積>

チタン酸リチウム粒子の窒素吸着法によるBE T比表面積(以下、単に「比表面積」ともいう)は、レート特性を良くする観点から、好ましくは3m²/g以上であり、より好ましくは5m²/g以上であり、更に好ましくは7m²/g以上である。また、電極を製造する過程でチタン酸リチウム粒子を溶媒に分散させてスラリーとするときの溶媒量を少なくする観点から、好ましくは100m²/g以下であり、より好ましくは20m²/g以下であり、更に好

ましくは $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。したがって、BRT比表面積の数値範囲は、好ましくは $3 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、より好ましくは $5 \sim 20 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、更に好ましくは $7 \sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$ である。

[0020] <嵩密度及びタップ密度>

容量を大きくする観点から、チタン酸リチウム粒子の嵩密度及びタップ密度は大きいことが好ましい。

嵩密度は、好ましくは 0.1 g/ml 以上であり、より好ましくは 0.2 g/ml 以上であり、更に好ましくは 0.3 g/ml 以上であり、より更に好ましくは 0.4 g/ml 以上である。

タップ密度は、好ましくは 0.5 g/ml 以上であり、より好ましくは 0.6 g/ml 以上であり、より更に好ましくは 0.7 g/ml 以上であり、より更に好ましくは 0.8 g/ml 以上であり、より更に好ましくは 1 g/ml 以上である。

[0021] <pH>

上記チタン酸リチウム粒子のpHは、好ましくは $10 \sim 12$ である。 10 以上であると分散性が良いという利点があり、 12 以下であると電極スラリーを作製する際にスラリーがゲル化を起こしスラリー化できないという問題が発生しないという利点がある。この観点から、より好ましくは $10.5 \sim 12$ であり、更に好ましくは $10.5 \sim 11.8$ であり、より更に好ましくは $11 \sim 11.8$ である。

ここで、チタン酸リチウム粒子のpHとは、チタン酸リチウム粒子 10 g を 90 g の水に分散した時の分散液のpHを意味する。

[0022] [チタン酸リチウム粒子の製造方法]

上記チタン酸リチウム粒子は、原料を混合・微細化し、焼成した後、解砕等の後処理を行うことにより得ることができる。

<原料>

Ti成分としては、アナターゼ型二酸化チタン、ルチル型二酸化チタン等のチタン化合物の1種又は2種以上が用いられる。このTi成分の体積中位

粒径 (D_{50}) は、好ましくは $0.2 \sim 5 \mu\text{m}$ である。 $0.2 \mu\text{m}$ 以上であると、凝集することが抑制され、焼成後のチタン酸リチウム粒子の粒径が小さいものとなる。 $5 \mu\text{m}$ 以下であると、Ti 成分の粒径が小さいため、焼成後のチタン酸リチウム粒子の粒径も小さいものとなる。

Li 成分としては、水酸化リチウム一水和物、酸化リチウム、炭酸水素リチウム、炭酸リチウム等のリチウム化合物が用いられる。この Li 成分は、焼成時に融解する。

Al、Cr、Fe、Ni、及び Zr としては、これらの金属や合金の他、酸化物、水酸化物、炭酸塩等の金属塩が用いられる。

[0023] <混合・微細化>

混合・微細化は常法により行うことができ、湿式及び乾式のいずれを行ってもよい。混合を効率よく得る為の装置としては、特に限定されないが、例えば、攪拌羽を有する攪拌装置、超音波分散装置、ホモミキサー、乳鉢、ボールミル、遠心式ボールミル、遊星ボールミル、振動ボールミル、アトライター式の高速ボールミル、ビーズミル、ロールミル等のせん断力、衝撃力を発生させる装置を用いることが出来る。例えば、上記原料の所定量を水と混合させたスラリーを混合層内で攪拌混合した後、ボールミルやビーズミルで混合・微細化することができる。ミルに充填するボールの材質に特に制限はなく、例えば、鉄、ステンレス、ジルコニア、チタニア、炭化ケイ素等が挙げられる。

また、得られる混合物は、その固形分濃度が 10 質量%以上であることが好ましい。固形分濃度が 10 質量%以上であると、乾燥する際の負荷が小さくなり、チタン酸リチウムの生産効率が向上する。

このようにして混合・微細化した後、必要に応じて乾燥してから、次の焼成を実施する。

[0024] <焼成>

次いで、上記混合物を焼成する。焼成により得られる粒子の粒径を小さくする観点からは、低温かつ短時間で焼成することが好ましい。一方、上記一

般式（１）で表される化合物をより多く生成する観点からは、高温かつ長時間で焼成することが好ましい。これらの観点から、焼成温度は、好ましくは 600～1000℃であり、より好ましくは 650～900℃であり、更に好ましくは 700～900℃である。同様に上記観点から、焼成時間は、好ましくは 10～120分であり、より好ましくは 15～120分であり、更に好ましくは 20～120分であり、より更に好ましくは 30～120分である。

上記のような条件で焼成できれば、焼成法は特に限定されるものではない。利用できる焼成方法としては、固定床式焼成炉、ローラーハース式焼成炉、メッシュベルト式焼成炉、流動床式、ロータリーキルン式焼成炉が考えられる。ただし、短時間で効率的な焼成をする場合は、ロータリーキルン式焼成炉、ローラーハース式焼成炉、メッシュベルト式焼成炉が好ましい。特に、ロータリーキルン式焼成炉は、原料を入れる容器が不要で、連続的に原料を投入することで焼成が出来、加えて、焼成物への熱履歴が均一であるので、均質の製品を得ることが出来る。その中でも、回転円筒内に攪拌翼を供えたタイプのロータリーキルンは、回転円筒体が回転することにより攪拌翼が回転し、原料を掻き上げ、流動、浮遊させることを特徴としているので、本発明のチタン酸リチウムを合成するには特に好ましい。また、原料として、乾式で混合した原料も利用できるが、原料粉末を所定量の水と混合し、ビーズミルなどのメディアを用いて微細化しながら混合する湿式法で調製されたスラリーをそのまま投入することも可能であることから考えると、ロータリーキルン式焼成法は、本発明のチタン酸リチウムを製造するのに特に好ましい。

焼成時の雰囲気は、脱離した水分や炭酸ガスが排除できれば、特に限定するものではない。通常は、圧縮空気を用いることで本発明のチタン酸リチウム粒子は合成できるが、酸素、窒素、水素などを用いても構わない。

次に、回転円筒体を用いた焼成について、より詳細に説明する。

[0025]（回転円筒体を用いた焼成）

〔回転円筒体の詳細〕

上記の回転円筒体内に攪拌翼を供えたタイプのロータリーキルンを用いる場合、攪拌翼は、複数個の翼片を放射状に等間隔に有し、当該翼片のうち少なくとも1個の先端が円筒体内面に接触しており、円筒体の回転によって攪拌翼も回転することが好ましい。攪拌翼が回転することにより、円筒体内の混合物は上記攪拌翼の翼片により攪拌及び掻き揚げられ、混合物の円筒体内面への付着成長が抑制され、混合物と回転円筒体内のガスとの接触及び加熱伝達が良好に保たれる。

[0026] 回転円筒体は、水平面に対して傾斜していることが好ましい。これにより、円筒体内の混合物は、原料供給側から回収側へ順次送られ、その間に乾燥及び焼成が行われる。ここで、「原料供給側」及び「回収側」とは、それぞれ、傾斜した回転円筒体の軸方向における上位側及び下位側をいう。

水平面に対する傾斜角度は、1～10度であることが好ましい。傾斜角度が下限値以上であると、生成物の排出が容易となり、定常的な回収ができる。傾斜角度が上限値以下であると、回転円筒体内における原料等の滞留時間が短くなり過ぎることが防止され、混合物の乾燥、焼成が十分に行われる。この観点から、傾斜角度は、より好ましくは1～5度である。

回転円筒体の回転速度は、5～40rpmが好ましい。下限値以上であると、混合物の滞留時間が短くなり過ぎることが防止され、乾燥が十分となると共に、回転円筒体内面への混合物の付着が防止又は抑制される。上限値以下であると、回転速度が速くなり過ぎて攪拌効果が低減することが防止され、攪拌効果が十分なものとなる。この観点から、回転速度は、より好ましくは5～20rpmであり、更に好ましくは5～15rpmである。

[0027] 攪拌翼の翼片及び回転円筒体の材質は、特に限定されないが、オーステナイト系耐熱鋼を用いることが好ましい。

この回転円筒体は、内部の温度を所定の温度に制御できるものであることが好ましい。加熱方法は、回転円筒体の外部の加熱源及び内部の加熱源いずれを用いてもよいが、焼成雰囲気を制御する観点から、外部の加熱源が好ま

しい。

[0028] 〔焼成〕

この回転円筒体を用いて上記混合物を焼成する場合、先ず、当該混合物を回転円筒体の原料供給側に供給する。混合物は、スラリー状態及び乾燥状態のいずれの状態でも供給してもよいが、スラリー状態で直接供給することが好ましい。供給に際して、混合物を回転円筒体に定量的に供給する原料供給手段を用いてもよい。混合物の流動性が低い場合、スクリーンを用いて供給してもよい。

供給された混合物がスラリー状態である場合、この混合物は加熱された回転円筒体内の攪拌翼によって液滴状に掻き揚げられ、流動、浮遊しながら、回転円筒体表面及びガス中で急速に乾燥固化及び脱水分解される。

[0029] この乾燥固化された混合物は、回転円筒内で加熱され、攪拌され、掻き揚げられながら、焼成される。同様に、乾燥状態で回転円筒内に供給された混合物も、回転円筒内で加熱され、攪拌され、掻き揚げられながら、焼成される。このようにして得られた焼成物は、回転円筒の回収側から回収される。

この混合物を乾燥及び焼成する工程において、攪拌翼を用いることにより、回転円筒体内面への混合物の付着が防止又は抑制され、混合物が均一に複合化され、加熱時間が短縮化される等の効果が奏される。

[0030] 回転円筒体内の加熱温度は、回転円筒体以外の炉を用いた場合と同様である。

一方、回転円筒体を用いた場合の焼成時間は、回転円筒体以外の炉を用いた場合よりも短縮することができ、好ましくは10～90分である。下限値以上であると、混合物の焼成を十分に行うことができ、上限値以下であると運転コストを低減することができる。この観点から、焼成時間は、より好ましくは15～60分であり、更に好ましくは20～40分であり、より更に好ましくは20～30分である。

[0031] <後処理>

焼成後の粒子の塊状物に対して、常法により解砕、分級、磁選等の処理を

施すことにより、上記のチタン酸リチウム粒子を得ることができる。

[0032] [活物質材料]

本発明の活物質材料は、上記チタン酸リチウム粒子を含むものである。上記チタン酸リチウム粒子以外の物質を1種又は2種以上含んでもよい。他の物質としては、例えば、炭素材料〔熱分解炭素類、コークス類、グラファイト類（人造黒鉛、天然黒鉛等）、有機高分子化合物燃焼体、炭素繊維〕、スズやスズ化合物、ケイ素やケイ素化合物が使用される。

[0033] [蓄電デバイス]

リチウム二次電池等の蓄電デバイスは、正極、負極、電解質等により構成されている。上記活物質材料は、これら正極や負極の活物質材料として好適に用いることができる。

次に、これら蓄電デバイスの構成要素について、電解質、上記活物質材料を正極活物質材料として用いた場合の負極活物質材料、及び、上記活物質材料を負極活物質材料として用いた場合の正極活物質材料、の順に説明する。

[0034] <電解質>

上記電解質の形態としては、電解質溶液の形態の他に、ゲル状電解質及び固体電解質の形態がある。これらについて順に説明する。

(電解質溶液)

電解質溶液は、イオン導電性を発現する溶質を溶媒に溶解してなるものである。

[溶質]

溶質は、イオン導電性を発現させるものであれば特に制限はなく、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 等が挙げられる。

[溶媒]

溶媒は、溶質を溶解、保持し、かつ電池の充放電時又は保存時において分解しないものであれば特に制限はなく、有機溶媒が好適に用いられる。有機溶媒としては、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC

）、ビニレンカーボネート(V C)等の環状カーボネート；ジメチルカーボネート(D M C)、メチルエチルカーボネート(M E C)、ジエチルカーボネート(D E C)等の鎖状カーボネート；テトラヒドロフラン (T H F)、2メチルテトラヒドロフラン (2 M e T H F) 等の環状エーテル；ジメトキシエタン (D M E) 等の鎖状エーテル； γ -ブチロラクトン (B L) ；アセトニトリル (A N) ；スルホラン (S L) ；1, 3-プロパンスルトン、1, 3-プロペンスルトン等のスルトン類が挙げられる。これらの有機溶媒は、単独で又は2種以上の混合物で用いることができる。

(ゲル状電解質及び固体電解質)

ゲル状電解質としては、ポリエチレンオキシド、ポリアクリロニトリル等のポリマー電解質に電解液を含浸したゲル状ポリマー電解質を好適に用いることができる。

固体電解質としては、L i l 等の無機固体電解質を好適に用いることができる。

[0035] <上記活物質材料を正極活物質材料として用いた場合の負極活物質材料>

本発明の活物質材料を正極活物質材料として用いる場合、負極活物質材料としては、L i 金属、L i / A l 合金、L i / I n 合金、L i / A l / M n 合金等のL i 合金などを好適に用いることができる。

[0036] <上記活物質材料を負極活物質材料として用いた場合の正極活物質材料>

一方、本発明の活物質材料を負極活物質材料として用いる場合、正極活物質材料としては、L i C o O₂、L i N i O₂、L i M n₂O₄、L i M n O₂、L i C o_{0.5}N i_{0.5}O₂、L i C o_{1/3}N i_{1/3}M n_{1/3}O₂、L i N i_{0.7}C o_{0.2}M n_{0.1}O₂、L i C o_{0.9}T i_{0.1}O₂、L i C o_{0.5}N i_{0.4}Z r_{0.1}O₂、L i F e P O₄、L i F e_{1-x}C o_xP O₄、L i M n P O₄、L i V P O₄等のリチウム含有遷移金属複合酸化物；黒鉛、コークス、活性炭等の炭素材料を用いることができる。尚、正極活物質材料としてリチウム含有遷移金属複合酸化物を用いた場合は、高負荷特性が要求されるリチウムイオン二次電池に、炭素材料を用いた場合は高負荷特性が要求される電気化学キャパシタに好適に用いることができる。

[0037] <蓄電デバイスの構造>

蓄電デバイスの構造は特に限定されるものではなく、正極、負極および単層又は複層のセパレータを有するコイン型電池、さらに、正極、負極およびロール状のセパレータを有する円筒型電池や角型電池等が一例として挙げられる。なお、セパレータとしては公知のポリオレフィンの微多孔膜、織布、不織布、グラスフィルター、紙（セルロース）等が使用される。

[0038] また、セパレータは単層多孔質フィルム及び積層多孔質フィルムのいずれの構成であってもよい。セパレータは、製造条件によっても異なるが、透気度が50～1000秒/100ccが好ましく、100～800秒/100ccがより好ましく、300～500秒/100ccがより更に好ましい。透気度が上限値以下であると、イオン伝導性が高いためにセパレータとしての機能が十分に発揮され、下限値以上であると機械的強度が向上する。

また、セパレータの空孔率は30～60%が好ましく、35～55%がより好ましく、40～50%がより更に好ましい。特に空孔率をこの範囲とすると、電池の容量特性が向上するので好ましい。

さらに、セパレータの厚みはできるだけ薄い方がエネルギー密度を高くできるため好ましいが、機械的強度、性能等の両面から5～50 μ mが好ましく、10～40 μ mがより好ましく、15～25 μ mがより更に好ましい。

実施例

[0039] 次に、実施例および比較例を挙げてより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではなく、発明の趣旨から容易に類推可能な様々な組み合わせを包含する。特に、実施例の溶媒の組み合わせに限定されるものではない。

[各種測定方法]

[0040] (1) XRD

CuK α 線を用いたX線回折法により、一般式(1)で表される金属置換チタン酸リチウムのメインピーク強度（回折角 $2\theta = 18.1 \sim 18.5^\circ$ の範囲内のピーク強度）、ルチル型二酸化チタンのメインピーク強度（回折

角 $2\theta = 27.2 \sim 27.6^\circ$ の範囲内のピーク強度)、アナターゼ型二酸化チタンのメインピーク強度(回折角 $2\theta = 24.7 \sim 25.7^\circ$ の範囲内のピーク強度)、及び金属置換 Li_2TiO_3 (Ti サイトに他の金属 M が置換) のメインピーク強度(回折角 $2\theta = 18.2 \sim 18.7^\circ$ の範囲内のピーク強度) を測定した。

そして、一般式 (1) で表される金属置換チタン酸リチウムのメインピーク強度を 100 としたときの、上記のルチル型二酸化チタン、アナターゼ型二酸化チタン、及び金属置換 Li_2TiO_3 のメインピーク強度の相対値を算出した。

(2) 体積中位粒径 (D50)

測定装置としてレーザ回折・散乱型粒度分布測定機(日機装株式会社、マイクロトラック MT3300EXII) を用いた。50 ml のイオン交換水に、約 50 mg の試料を入れ、更に界面活性剤である 0.2% ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液をスポイドで 3 滴入れ、これを超音波分散機で処理した。得られた溶液を測定セルに入れ、蒸留水を加え、装置の透過率が適正範囲になったところで体積中位粒径 (D50) を測定した。

(3) BET 比表面積 (m^2/g)

株式会社マウンテック製、全自動 BET 比表面積測定装置、商品名「Mac sorb HM model-1208」を使用し、液体窒素を用いて一点法で BET 比表面積を測定した。

[0041] (4) 嵩密度 (g/ml)

10 ml のメスシリンダーに、10 ml のメモリまで試料を入れ、その時の試料重量を測定し、メスシリンダーの容積で除した値を嵩密度とした。

(5) タップ密度 (g/ml)

嵩密度測定を行った 10 ml のメスシリンダーを、粉体密度測定器(ホソカワミクロン株式会社製パウダーテスター PT-E) を用いて 300 回タッピングして、その時の体積と試料の重量から密度を算出した。

(6) pH

チタン酸リチウム粒子 10 g を 90 g の水に分散した時の分散液の pH を測定した。

[0042] (7) 充電レート特性

室温 (25℃) において、コイン電池に対して、1.0 V、及び所定の C レート (充電レート) Y にて所定時間の定電流充電を行い、充電容量 B_Y を測定した。

(8) 充電容量維持率

各 C レート Y における充電容量維持率 C_Y を、以下の計算式により算出した。

$$\text{充電容量維持率 } C_Y = B_Y / B_{0.1}$$

[0043] [原料]

チタン酸リチウム粒子の原料として、以下を用いた。

(二酸化チタン)

T i - 1 : アナターゼ型二酸化チタン (株式会社高純度化学研究所製 2 N、D 50 = 0.5 μ m)

T i - 2 : ルチル型二酸化チタン (株式会社高純度化学研究所製 4 N、D 50 = 0.5 μ m、Al₂O₃含有量 1.7 wt %)

T i - 3 : アナターゼ型二酸化チタン (堺化学株式会社製 グレード名 : S A - 1、D 50 = 0.46 μ m)

(炭酸リチウム)

L i - 1 : 株式会社高純度化学研究所製「商品名 : 無水炭酸リチウム 4 N」

(A l)

A l - 1 : 株式会社高純度化学研究所製「商品名 : α -アルミナ 4 N」

(C r)

C r - 1 : 株式会社高純度化学研究所製「商品名 : 酸化クロム (III) 3 N」

(F e)

F e - 1 : 株式会社高純度化学研究所製「商品名：酸化第二鉄 4 N」
(N i)

N i - 1 : 株式会社高純度化学研究所製「商品名：一酸化ニッケル 3 N」
(Z r)

Z r - 1 : 株式会社高純度化学研究所製「商品名：酸化ジルコニウム 9
8 %」

[0044] [実施例 1]

<チタン酸リチウム粒子の製造・測定>

第 1 表に示す配合量の原料及び水を乳鉢に入れ、乳棒にて混合・微細化してスラリーとした。このスラリーをロータリーエバポレーターで脱水し、その後乾燥器で 105℃ - 12 時間乾燥した。この乾燥粉末を電気炉に入れ、焼成温度 900℃、焼成時間 120 分にて焼成した。その後、焼成物を回収し、乳鉢及び乳棒で解砕した後、篩（目の粗さ：25 μm）分けし、篩を通過したものを収集してチタン酸リチウム粒子を得た。このチタン酸リチウム粒子について、XRD、D50（μm）、BET 比表面積（m²/g）、嵩密度（g/ml）、タップ密度（g/ml）及び pH を測定した。その結果を第 1 表に示す。

また、原料の総てが一般式（1）で表される金属置換チタン酸リチウムになるものとして、原料の含有量から一般式（1）中の x 及び y の値を算出した。その結果も第 1 表に示す。

[0045] <電池の製造・測定>

得られたチタン酸リチウム粒子を正極活物質材料として用いて、正極板を作製した。すなわち、この正極活物質材料、アセチレンブラック（電気化学工業株式会社製「商品名：デンカブラック」）及びポリフッ化ビニリデン（PVDF）（クレハ株式会社製「商品名：KF ポリマー」）を 90 : 5 : 5 の質量比となるように秤量し、これらを N-メチルピロリドン（NMP）を溶媒としてニーダーで混練し、電極スラリーを作製した。アルミ基材にこの電極スラリ

一を塗布乾燥後、14 mm中に打ち抜き、さらにプレス処理した後120℃で真空乾燥を行って、正極板を作製した。

エチレンカーボネート（EC）とジメチルカーボネート（DMC）の比が1：2の溶媒に、 LiPF_6 を1 mol/Lの濃度で溶解して、電解液を調製した。

グラスフィルター（ワットマン製 GA-100とGF/Cの2枚重ね）からなるセパレーターを介して、上記正極板とLi金属からなる負極板とを積層し、この積層体に上記電解液を含浸させた後、ステンレス製の外装材で封止することによって、コイン型電池（直径20 mm、厚さ3.2 mm）を作製した。

[0046] 測定

この電池を用いて、電池特性（充電レート特性、充電容量維持率）を測定した。その結果を第2表、第3表、及び図1～図2に示す。

[0047] [比較例1]

原料及びその配合割合を第1表に示すとおりとすること以外は実施例1と同様の操作を行った。その結果を第1表、第2表、第3表、及び図1～図2に示す。

[0048] [実施例2～3]

原料及びその配合割合を第1表に示すとおりとすること以外は実施例1と同様の操作を行った。その結果を第1表、第2表、第3表、及び図1～図2に示す。

[0049] [実施例4]

第1表に示す配合量の原料及び水を、ビーズミルを用いて粉砕、混合して、原料となる混合物を調製した。該混合物について、傾斜角度2度、回転速度10 rpmの回転円筒（炉芯管長さ：4 m、炉芯管直径：30 cm、攪拌翼：中心から14 cm、10枚、外部加熱式）を用いて窒素20 L/分を回収側から流しながら、乾燥、焼成処理を行った。円筒回転体の加熱温度は、原料供給側700℃、中央部：900℃、回収側：900℃であり、加熱部

分の滞留時間は、26分であった。その後、焼成物を回収し、乳鉢及び乳棒で解砕した後、篩（目の粗さ：25 μ m）分けし、篩を通過したものを収集してチタン酸リチウム粒子を得た。得られた粉末の分析は、実施例1と同様の分析を行った。結果を第1表、第2表、第3表、及び図1～図2に示す。

[0050] [表1]

第1表

			実施例				比較例
			1	2	3	4※2	1
原料	二酸化チタン	種類	Ti-1	Ti-2	Ti-1	Ti-3	Ti-1
		含有量(g) (質量%)	143.5 72.0	140.3 70.1	140.3 71.0	8.8kg 70.1	144.2 72.0
	Li-1	含有量(g) (質量%)	56.0 28.0	55.8 27.9	53.1 26.9	3.5kg 27.9	56.0 27.0
		含有量(g) (質量%)	0 0	4.05 2.0	4.05 2.0	252 2.0	0 0
	Cr-1	含有量(g) (質量%)	0.02 0.01	0.02 0.01	0.02 0.01	1.32 0.01	0 0
		含有量(g) (質量%)	0.02 0.01	0.02 0.01	0.02 0.01	1.26 0.01	0 0
	Ni-1	含有量(g) (質量%)	0.02 0.01	0.02 0.01	0.02 0.01	1.17 0.01	0 0
		含有量(g) (質量%)	0.02 0.01	0.02 0.01	0.02 0.01	1.03 0.01	0 0
	合計	含有量(g) (質量%)※1	199.6 20	200.2 20	197.5 20	12.6kg 20	200.2 20
		含有量(g)	798.3	800.9	790.1	50.2kg	800.8
チタン酸リチウム粒子	XRD	一般式(1)	100	100	100	100	100
		アナターゼ	0	0	0	0	0
		ルチル	2	1	0	0	2
		金属置換 Li_2TiO_3	2	1	0	0	0
	一般式(1)中のxの値		0.2	0.2	0	0.2	0.2
	一般式(1)中のyの値		0.0035	0.11	0.11	0.11	0
	D50(μ m)		0.73	0.65	0.70	0.66	1.26
	BET(m^3/g)		7.9	6.3	7.5	6.8	2.8
	嵩密度(g/ml)		0.45	0.40	0.43	0.45	0.47
	タッパ密度(g/ml)		1.05	0.71	0.85	0.98	1.01
	pH		11.8	11.7	11.8	11.9	11.8

※1:原料及び水の総量中における原料の含有量

※2:Ti-3において、二酸化チタンの含有量、Li-1の含有量、原料の合計含有量及び水含有量の単位は「kg」であり、その他の原料の含有量の単位は「g」である。

[0051]

[表2]

第2表

充電 レート [C]	充電容量[mAh/g]				
	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1
0.16	156.2				
0.82	155.9				
1.63	153.3				
3.26	148.3				
0.15		165.2			
0.76		166			
1.52		164.7			
3.03		160.9			
0.166			164.5		
0.83			165.2		
1.66			163.6		
3.31			160.3		
0.15				165.1	
0.76				163.4	
1.53				162.6	
3.06				161.8	
0.17					161.2
0.85					155
1.71					146.1
3.42					130.2

[0052]

[表3]

第3表

充電 レート [C]	充電容量維持率				
	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1
0.16	1				
0.82	0.998				
1.63	0.982				
3.26	0.95				
0.15		1			
0.76		1.005			
1.52		0.997			
3.03		0.974			
0.166			1		
0.83			1.005		
1.66			0.995		
3.31			0.975		
0.15				1	
0.76				0.99	
1.53				0.985	
3.06				0.98	
0.17					1
0.85					0.992
1.71					0.935
3.42					0.834

[0053] [結果]

図1～図2、第1表、第2表、及び第3表に示すとおり、C r、F e、及びN i がドーピングされた金属置換チタン酸リチウムを含有するチタン酸リチウム粒子（実施例1～4）は、これら金属を含まないチタン酸リチウム粒子（比較例1）と比べて、レート特性に優れていた。

また、原料中に α -アルミナを含有する実施例2、3は、 α -アルミナを含有しない実施例1と比べて、得られたチタン酸リチウム粒子の体積中位粒径（D50）が小さく、レート特性が更に優れていた。

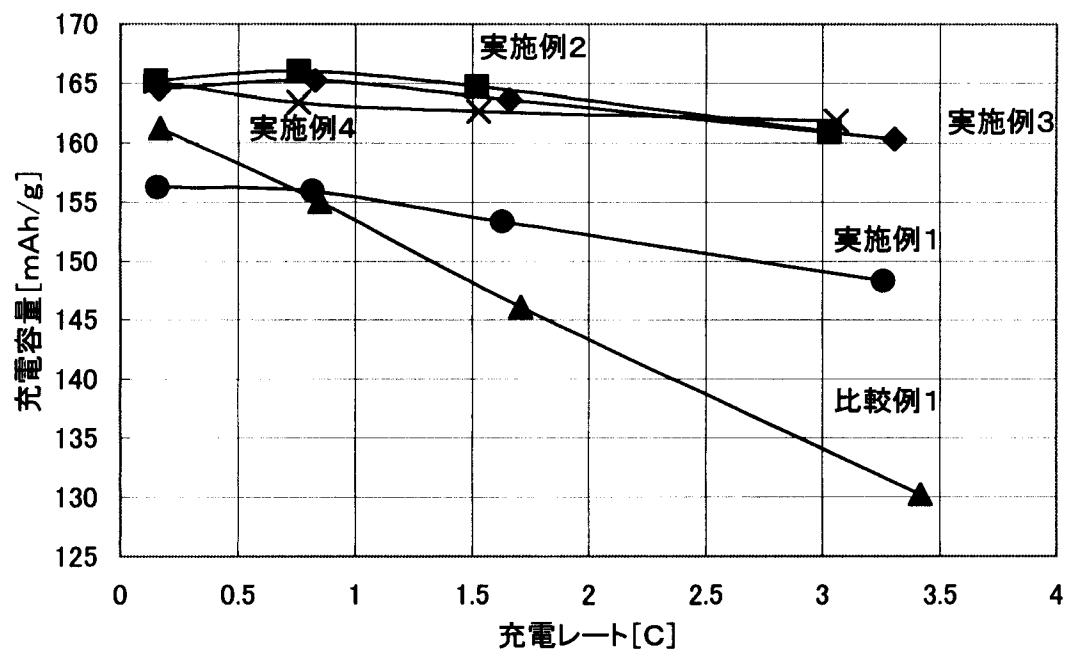
請求の範囲

- [請求項1] Cr 、 Fe 、及び Ni がドーブされた金属置換チタン酸リチウムを含有するチタン酸リチウム粒子。
- [請求項2] X 線回折法によって測定されるピークのうち $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ のメインピークに相当するピーク強度を100としたときに、アナターゼ型二酸化チタンのメインピーク強度が5以下であり、ルチル型二酸化チタンのメインピーク強度が5以下であり、 Li_2TiO_3 のメインピークに相当するピーク強度が3以下であり、
体積中位粒径(D_{50})が $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ である請求項1に記載のチタン酸リチウム粒子。
- [請求項3] Ti に対する Li の原子比 Li/Ti が $0.79 \sim 0.87$ 、前記 Fe の含有量が $5 \sim 300$ 質量ppm、前記 Cr の含有量が $5 \sim 200$ 質量ppm、前記 Ni の含有量が $5 \sim 200$ 質量ppmである請求項1又は2に記載のチタン酸リチウム粒子。
- [請求項4] 更に Zr を含有する請求項1～3のいずれか1項に記載のチタン酸リチウム粒子。
- [請求項5] 更に Al を含有する請求項1～4のいずれか1項に記載のチタン酸リチウム粒子。
- [請求項6] 前記金属置換チタン酸リチウムが、一般式 $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_{5-y}\text{M}_y\text{O}_{12}$ （ただし、 M は、 Al 、 Cr 、 Fe 、 Ni 、及び Zr よりなる群から選択される3種又は4種以上の金属でありかつ少なくとも Cr 、 Fe 、及び Ni を必須とする金属であり、 $-0.05 \leq x \leq 0.25$ 、 $0 < y \leq 0.2$ である。）で表されるものである請求項1～5のいずれか1項に記載のチタン酸リチウム粒子。
- [請求項7] 原料としてアナターゼ型二酸化チタン及び／又はルチル型二酸化チタンを用いて製造された請求項1～6のいずれか1項に記載のチタン酸リチウム粒子。
- [請求項8] 請求項1～7のいずれか1項に記載のチタン酸リチウム粒子を含む

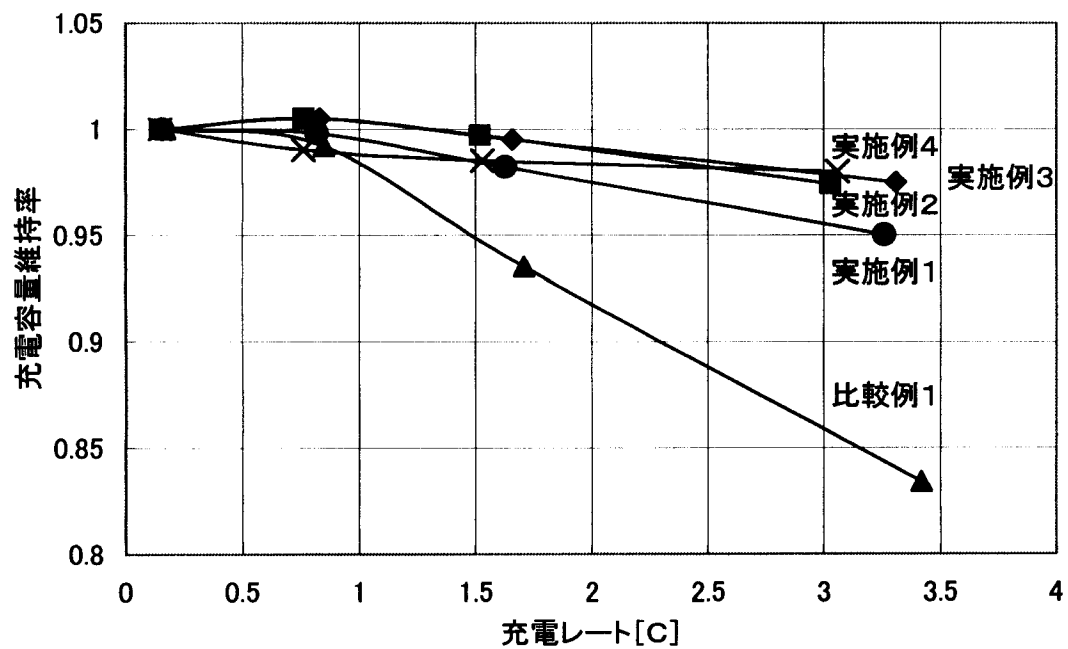
活物質材料。

[請求項9] C r、F e、及びN iと、チタン化合物と、リチウム化合物とを含む混合物を、焼成温度600～1000℃、焼成時間10～120分間にて加熱する焼成工程を含む請求項1～7のいずれか1項に記載のチタン酸リチウム粒子の製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/054798

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01G23/00(2006.01)i, C01G53/00(2006.01)i, H01M4/485(2010.01)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)

C01G1/00-99/00, H01M4/00-4/98

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.
X	JP 2001-196061 A (Yuasa Corp.), 19 July 2001 (19.07.2001), claims; paragraphs [0012], [0013]; example 1 (Family: none)	1-9
X	WO 2009/146904 A1 (SÜD-CHEMIE AG.), 10 December 2009 (10.12.2009), claims 1 to 5, 17 to 21; page 1, lines 8 to 15; page 5, line 6 to page 6, line 25; page 10, line 1 to page 11, line 2; page 11, lines 19 to 28; page 12, lines 7 to 14; page 15, line 17 to page 16, line 33; fig. 1, 5 & US 2011/0189545 A1 & JP 2011-521881 A & CA 2726435 A1 & CN 102046536 A	1-3, 5-9

☒ 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
26 March, 2012 (26.03.12)

Date of mailing of the international search report
03 April, 2012 (03.04.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/054798

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2008-243674 A (Toshiba Corp.), 09 October 2008 (09.10.2008), claims 1, 5, 10; paragraphs [0008] to [0011], [0014], [0015] & US 2008/0236909 A1 & CN 101276912 A	1, 4, 5, 8
A	JP 2001-240498 A (Titan Kogyo, Ltd.), 04 September 2001 (04.09.2001), entire text (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C01G23/00(2006.01)i, C01G53/00(2006.01)i, H01M4/485(2010.01)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 (I P C))

Int.Cl. C01G1/00-99/00, H01M4/00-4/98

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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
X	JP 2001-196061 A (株式会社ユアサコーポレーション) 2001.07.19, 特許請求の範囲, 段落【0012】, 【0013】, 実施例 1 (ファミリーなし)	1-9

☒ 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

の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

2 6 . 0 3 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

0 3 . 0 4 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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)

田澤 俊樹

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

4 G

3 8 3 6

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
X	WO 2009/146904 A1 (SÜD-CHEMIE AG) 2009.12.10, 請求項 1-5, 17-21, 第 1 頁第 8-15 行, 第 5 頁第 6 行-第 6 頁第 25 行, 第 10 頁第 1 行-第 11 頁第 2 行, 第 11 頁第 19-28 行, 第 12 頁第 7-14 行, 第 15 頁第 17 行-第 16 頁第 33 行, 図 1, 5 & US 2011/0189545 A1 & JP 2011-521881 A & CA 2726435 A1 & CN 102046536 A	1-3, 5-9
X	JP 2008-243674 A (株式会社東芝) 2008.10.09, 請求項 1, 5, 10, 段落【0008】 - 【0011】, 【0014】, 【0015】 & US 2008/0236909 A1 & CN 101276912 A	1, 4, 5, 8
A	JP 2001-240498 A (チタン工業株式会社) 2001.09.04, 全文 (ファミリーなし)	1-9