

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4073868号
(P4073868)

(45) 発行日 平成20年4月9日(2008.4.9)

(24) 登録日 平成20年2月1日(2008.2.1)

(51) Int.Cl.

C O 1 G 23/00 (2006.01)

F I

C O 1 G 23/00

B

請求項の数 22 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2003-513898 (P2003-513898)	(73) 特許権者	501495330
(86) (22) 出願日	平成14年7月19日 (2002.7.19)		アルテアナノ インコーポレイテッド
(65) 公表番号	特表2004-535352 (P2004-535352A)		アメリカ合衆国 ネバダ州 89502
(43) 公表日	平成16年11月25日 (2004.11.25)		リーノ エディソン ウェイ 204
(86) 国際出願番号	PCT/US2002/023037	(74) 代理人	100082005
(87) 国際公開番号	W02003/008334		弁理士 熊倉 禎男
(87) 国際公開日	平成15年1月30日 (2003.1.30)	(74) 代理人	100084009
審査請求日	平成17年6月6日 (2005.6.6)		弁理士 小川 信夫
(31) 優先権主張番号	60/306,683	(74) 代理人	100084663
(32) 優先日	平成13年7月20日 (2001.7.20)		弁理士 箱田 篤
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100093300
早期審査対象出願			弁理士 浅井 賢治
		(74) 代理人	100114007
			弁理士 平山 孝二

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 チタン酸リチウムの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

チタン酸リチウムの製造方法であって、

- a . チタンとリチウムを含む水溶液を調製するステップ、
b . 該水溶液を蒸発させてリチウム化合物とチタン化合物の混合物を形成するステップであって、該蒸発が該溶液の液体の沸点より高いが該リチウム化合物と該チタン化合物の有意な反応が起こる温度より低い温度で行われるステップ、及び
c . 該混合物を焼成して 5 ~ 2 0 0 0 nm の粒子径を有し及び 2 7 ~ 4 0 0 m²/g の表面積を有するチタン酸リチウムを形成するステップを含む前記方法。

【請求項 2】

該チタン酸リチウムを破碎するステップを更に含む、請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

破碎する前に該チタン酸リチウムが洗浄される、請求項 2 記載の方法。

【請求項 4】

該チタン酸リチウムを噴霧乾燥するステップを更に含む、請求項 3 記載の方法。

【請求項 5】

その噴霧乾燥した生成物を再燃焼させるステップを更に含む、請求項 4 記載の方法。

【請求項 6】

該再燃焼が 4 5 0 ~ 7 5 0 の温度で行われる、請求項 5 記載の方法。

10

20

【請求項 7】

該リチウムが塩化リチウム、オキシ塩化リチウム、硝酸リチウム、水酸化リチウム、及びその混合物からなる群より選ばれる供給源から供給される、請求項 1 記載の方法。

【請求項 8】

該溶液がオキシ塩化チタンと塩化リチウムの混合物を含んでいる、請求項 1 記載の方法。

【請求項 9】

該蒸発工程が噴霧乾燥機で行われる、請求項 1 記載の方法。

【請求項 10】

該蒸発工程が 120 ～ 350 の温度で行われる、請求項 1 記載の方法。

10

【請求項 11】

該焼成工程が 700 ～ 900 の温度で行われる、請求項 1 記載の方法。

【請求項 12】

該チタン酸リチウムがチタン酸リチウム最終生成物の大きさより小さいか又は同じ大きさに破碎される、請求項 2 記載の方法。

【請求項 13】

該混合物が無定形の酸化チタン化合物とリチウム塩の膜を含んでいる、請求項 1 記載の方法。

【請求項 14】

該無定形の酸化チタン化合物が二酸化チタンであり、該リチウム塩が水酸化リチウムである、請求項 13 記載の方法。

20

【請求項 15】

該リチウム塩が塩化リチウムである、請求項 13 記載の方法。

【請求項 16】

該混合物が、直径が 1 ～ 100 μm の中空球を含んでいる、請求項 1 記載の方法。

【請求項 17】

該中空球の膜厚が 30 ナノメートル ～ 1000 ナノメートルである、請求項 16 記載の方法。

【請求項 18】

該水溶液中のリチウムの量とチタンの量の比(Li/Ti)が 0.116 ～ 0.128 である、請求項 1 記載の方法。

30

【請求項 19】

チタン酸リチウムの相純度が $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ スピネル重量で少なくとも 98% である、請求項 18 記載の方法。

【請求項 20】

所望の粒子径が 5 ～ 2000 nm で表面積が 27 ～ 400 m^2/g のチタン酸リチウムの製造方法であって、チタン酸リチウムを該所望の粒子径より小さい粒子径に粉碎し、及び該チタン酸リチウムを焼成することを含み、該焼成が 250 ～ 900 の温度で行われる、前記方法。

【請求項 21】

その焼成した生成物を分散させて微結晶を遊離させる、請求項 20 記載の方法。

40

【請求項 22】

請求項 1 ～ 21 のいずれか 1 項記載の方法によって形成された $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

本出願は、米国特許出願第 60/306,683 号の優先権を主張する。その明細書の全内容は本願明細書に含まれるものとする。

本発明は、チタン酸リチウムの製造方法、その方法の一部、及びその方法の生成物に関する。特に、本発明は、5 ～ 2000 nm の範囲に十分に制御された粒子径を有し且つ化学量

50

論式 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ に対応するチタン酸四リチウムスピネル粒子の製造方法に関する。チタン酸リチウムは、適切ないかなる供給源からも得ることができる。本発明の一態様は、チタン酸リチウムの調製方法に関する。

【0002】

発明の背景

チタン酸リチウムは、リチウムイオン電池の電極用に開発中の材料である。結晶形の $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (スピネル)は、特に、有利なインターカレーション特性があることから二次(充電式)電池の好ましい形である。

チタン酸リチウム、特に $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ スピネルの製造方法はいくつかが既知である。例えば、米国特許第5,545,468号には、アナターズ形又はルチル形の二酸化チタンと炭酸リチウム又は水酸化リチウムとを $700^\circ \sim 1000^\circ$ の範囲で反応させることによりチタン酸リチウムを調製する方法が教示されている。

10

最近、電極材料の粒子径が小さくなると、一般的に、リチウムイオン電池の充填速度が速くなるとともに充電サイクル数を多くすることが劣化することなく可能であることが明らかになった。日本特許出願公開番号特開09-309727には、最長径が $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ で比表面積が $1 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ の多くの空隙を含む長い粒子のチタン酸リチウム構造を製造する方法が教示されている。それらの粒子は、チタンとリチウムの化合物を溶液中で反応させ、アンモニアで沈殿させ、乾燥し、焼成することにより製造されている。

日本特許出願公開番号特開2000-302547には、チタンとリチウムの化合物の混合物を焼成し、続いて加熱と冷却の多段階プログラムを行うことによるチタン酸リチウムの製造方法が教示されている。提唱された方法は、米国特許第5,545,468号と比較して相制御の向上とリチウム損失の減少が述べられている。また、日本特許出願公開番号特開09-309727と関連がある廃水処理問題を含まず処理が安価であるとされている。しかしながら、結晶の大きさ又は比表面積の課題は言及されていない。

20

【0003】

発明の要約

本発明は、経済的に且つ工業的な量でチタン酸リチウム微結晶を製造する方法を提供する。本方法によって、良好な相と $5 \sim 2000 \text{ nm}$ ($10 \sim 2000 \text{ nm}$ を含む)の範囲の大きさの制御と、 $1 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲のBET表面積が得られる。一般に、本方法にはチタン酸リチウム源を準備するステップと、チタン酸リチウムを所望の粒子径より小さい粒子径に破碎するステップと、狭い粒度分布で所望の粒子径を有し且つ表面積が制御された最終チタン酸リチウムを製造する条件下でチタン酸リチウムを再燃焼させるステップとが含まれる。

30

本方法の一態様においては、チタンとリチウムを含むブレンドを形成するステップが含まれる方法からチタン酸リチウムが形成される。そのブレンドを蒸発させてリチウム化合物とチタン化合物の混合物を形成する。蒸発は、ブレンドの液体の沸点より高いがリチウム化合物とチタン化合物の有意な反応が起こる温度より低い温度で行われる。その混合物を焼成してチタン酸リチウムを形成する。焼成した生成物は、微量の可溶性塩を除去するために洗浄されてもよい。

チタン酸リチウムは、最終生成物の所望の大きさより小さいか又は同じ大きさに摩砕又は破碎される。摩砕又は破碎されたチタン酸リチウムは噴霧乾燥される。場合によっては、破碎されたチタン酸リチウムは所望の表面積と粒度分布を有するチタン酸リチウムを製造する条件下で再燃焼させることができる。

40

【0004】

チタンとリチウムのブレンドは、様々な適切な供給源から供給することができる。従って、本発明の一態様においては、チタンとリチウムのブレンドはチタンとリチウムの塩化物水溶液として供給される。本発明の第二態様においては、チタンとリチウムのブレンドはリチウム溶液中の無定形の酸化チタン化合物の懸濁液として供給される。この場合、リチウム溶液は、水酸化リチウム、塩化リチウム、硝酸リチウム、硫酸リチウム、フッ化リチウム、臭化リチウム、酸化リチウム、及びその混合物からなる群より選ばれたリチウム源から形成され得る。

50

本発明の第三態様においては、結晶が所望の大きさに成長する再燃焼ステップのためのリチウムとチタンの供給源として、既知の手段で製造され、所望の最終生成物の粒子径より小さい粒子径に破砕されたチタン酸リチウムが用いられる。

次の説明と特許請求の範囲に用いられる％はすべて特にことわらない限り重量による。

【0005】

発明の説明

本発明は、チタン酸リチウムを良好な相とサイズコントロールを有するチタン酸リチウムを経済的に且つ工業的な量で製造する方法である。チタン酸リチウムは、次に記載される方法から又は適切なチタン酸リチウム源から得ることができる。

本発明の一態様においては、チタン酸リチウムは次の方法に従って製造される。チタンとリチウムを含むブレンドが準備される。そのブレンドを蒸発させてリチウム化合物とチタン化合物の混合物を含む粒子を形成する。蒸発は、ブレンドでの液体の沸点より高いがリチウム化合物とチタン化合物の有意な反応、又はチタン酸リチウムの結晶化が起こる温度より低い温度で行われる。その粒子を焼成してチタン酸リチウムを形成する。

チタン酸リチウムは、最終生成物の所望の大きさより小さいか又は同じ大きさに摩砕又は破砕される。その後、その材料を噴霧乾燥し、その噴霧乾燥した生成物、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ はそのまま用いることができ、微粉化した $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 最終生成物を形成するために微粉化することもでき、再燃焼させることもできる。典型的には、摩砕したチタン酸リチウムは、所望の表面積と粒度分布を有するチタン酸リチウムを製造する条件下で再燃焼させる。

【0006】

ここで図1を参照すると、一般的方法のフローシートが示されている。本方法によれば、チタン源とリチウム源とを合わせてブレンド10を形成する。チタン源は、次に更に説明されるように適切ないかなる前駆物質からも得ることができる。同様に、リチウム源も次に更に説明される適切ないかなる前駆物質からも得ることができる。

ブレンドは装置20で蒸発させて全部又はほぼ全部の蒸発が得られる。言い換えれば、溶液を蒸発させて粒子を形成し、結果として約5%未満から20%までの水が残る。その粒子を焼成30してチタン酸リチウム粒子を形成する。所望により、チタン酸リチウム粒子は薄膜に組織化される。

焼成後、粒子を水洗35して焼成ステップの生成物から微量の可溶性塩すべてを除去する。

【0007】

粒子を所望のメジアンサイズと粒度分布に破砕40する。摩砕後、粒子を噴霧乾燥機で約120°～約350°、好ましくは約200°～約250°の温度で噴霧乾燥する。噴霧乾燥後、チタン酸リチウムを、典型的には、温度制御炉で再燃焼50して所望の表面積と粒度分布を有する粒子を製造する。再燃焼ステップの生成物は、熱処理した集合体又は凝集体からなる。また、噴霧乾燥粒子は、それだけで用いてもよく、粒子径を5～2000 nm(10～2000 nmを含む)の所望の粒子径に減少させる微粉化47に供してもよい。

チタン酸リチウムを再燃焼させる場合、その後、再燃焼から生成した凝集体はウェットミル60に分散させることができ、微粉化90させることもできる。粒子を分散させる場合には、更に処理してもよく、そのまま、即ち、スラリーのままであってもよい。他の処理には、噴霧乾燥80が含まれてもよく、一次粒子からなる噴霧乾燥した粉末集合体を生じる。噴霧乾燥した粉末集合体は、販売されているものでもよく、十分に分散した粉末を生成するために微粉化90により更に処理されてもよい。

本方法の個々のステップを次に詳細に説明する。

【0008】

リチウム-チタンブレンド

上で指摘したように、チタンとリチウムのブレンドは、リチウム源とチタン源を供給することにより得られる。このブレンドは、本明細書ではリチウム-チタンブレンド又はチタン-リチウムブレンドと呼ばれてもよい。

例えば、図2に示される本発明の一実施態様においては、チタンとリチウムのブレンド

10

20

30

40

50

はチタン水溶液とリチウム源水溶液とを合わせることにより調製することができるリチウム-チタン溶液 110 を含んでいる。特に、塩化チタン水溶液と塩化リチウム水溶液とが合わせられる。塩化チタン水溶液は、無水塩化チタンを水又は塩酸溶液に注入することにより調製することができる。

塩化チタン水溶液は、また、チタンを含む鉱石を塩酸で処理することから得ることができる。例えば、米国特許第6,375,923号に従ってチタン鉱石を処理することから得ることができる。この明細書の記載は本願明細書に含まれるものとする。

塩化リチウム水溶液は、塩化リチウム又はオキシ塩化リチウムを水に溶解することにより又は炭酸リチウム又は水酸化リチウムのようなリチウム化合物を塩酸溶液に溶解することにより得ることができる。このリチウム化合物は、例えば、第一ステップとして形成された塩化チタン酸溶液に溶解することができる。

10

【0009】

図3に示される本発明の他の実施態様においては、チタンとリチウムのブレンド210は無定形の酸化チタン化合物をリチウム溶液に懸濁したものである。チタン化合物は、チタン塩溶液から水酸化物を添加することにより沈殿させることを含むいかなる手段によっても調製することができる。米国特許出願第09/503,365号又は同第09/503,636号に記載される方法の中間生成物を用いることにより調製することもでき、これらの明細書の全体の内容は本願明細書に含まれているものとする。本方法に用いるべき中間生成物は、上記引用出願に記載されている焼成ステップ前の加水分解産物である。

【0010】

20

これらの出願では、水溶液中のチタン塩を、場合によっては少量の化学制御剤のいずれかと共に、溶液の制御された全体の蒸発と無定形チタン化合物の形成を必要とする方法で酸化したチタン固体に変換することにより中間生成物が形成されている。この蒸発工程は、溶液の沸点より高く、有意な結晶成長がある温度より低い温度で行われている。

本発明のこの実施態様のリチウムは、硝酸リチウム、塩化リチウム、炭酸リチウム、水酸化リチウム、硫酸リチウム、酸化リチウム、フッ化リチウム、臭化リチウム又は他の可溶性リチウム化合物又はその混合物として供給されてもよい。

【0011】

図4に示される本発明の他の実施態様においては、リチウムとチタンはチタン酸リチウムとして供給される。チタン酸リチウムは、適切な方法から得ることができる。この実施態様においては、チタン酸リチウム供給材料は、所望の生成物の粒子径より小さな粒子径に破碎され、更に燃焼、分散される。

30

ブレンド中のチタンとリチウムの比は、所望のリチウムチタン化合物のTiとLi比と同じかわずかに小さく調整される。好ましいチタン酸リチウムスピネル、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を製造するために、化学量論に対応するLi量とTi量の比(Li/Ti)は0.116である。処理中のLi塩の揮発性を考慮するために化学量論量より少し過剰な量、例えば、化学量論量より10%まで多く、即ち、重量比のLi/Ti比が0.128までを添加することができる。98%以上の $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 相純度を達成することが可能である。

良好な相純度を達成する一方法は、Li/Ti比が0.116のリチウム化合物とチタン化合物のブレンドを作り、少量の試料を取り、乾燥と焼成し、この試料の相純度をX線回折で測定し、その結果を用いて必要とされるLi/Ti比を調整することにより始められる。

40

図2に示される実施態様について、溶液中のチタンの濃度は広範囲に変えることができるが、一般的には30~150 g/l Tiの範囲にある。一般的には、チタン濃度が大きいほど経済的である。図3に示される実施態様について、懸濁液中のチタン化合物の量は、一般的には重量で20%~60%の範囲にある。

【0012】

蒸発工程

リチウムとチタンのブレンドが生成した後、ブレンドを蒸発させる(20、120、220)。蒸発工程は、ブレンドの液体の沸点より高く、リチウム化合物とチタン化合物の有意な反応が起こる温度より低いか又はチタン酸リチウムの有意な結晶化がある温度より

50

低い温度で行われる。蒸発の結果として、水と酸(例えば、塩酸、硝酸、亜硝酸)が蒸発し、既知の方法によって回収することができる。

蒸発工程は、生成物の物理的形態を制御する方法で行われる。好ましくは、蒸発工程はブレンドを噴霧することにより行われ、約120 ~ 約350 の範囲、最も好ましくは約200 ~ 約250 の範囲の温度で加熱される。この方法は噴霧乾燥機で行うことができる。

【0013】

図2に示される方法について、蒸発工程はリチウム化合物と無定形の酸化チタン化合物の混合物の膜を形成するような方法で行われる。図3に示される方法について、蒸発工程は無定形の酸化チタン化合物の既存の粒子上にリチウム塩の薄膜を形成するような方法で行われる。

10

いずれの場合においても、温度やチタンとリチウムの濃度を含む操作パラメータの制御によって、固体中間生成物の特徴がかなり狭い範囲内に確実に制御することができる。例えば、図2に示される実施態様に従って噴霧乾燥機での注入から得られる生成物は、一般的には、中空球又は球の部分から構成される。球の直径は0.1 μ m未満から100 μ m以上に、シェル厚さは約30ナノメートルから約1000ナノメートル以上の範囲に変えることができる。シェルの構造は、チタン化合物とリチウム化合物の密接な混合物からなる。

本発明の条件下で噴霧することによる蒸発は、均一な中間生成物が形成されるように、また、水と酸の蒸発が同時に行われるように溶液を直接処理することが有利である。好ましくは約90% ~ 約99%の水性材料が蒸発する。

【0014】

20

焼成

蒸発ステップから得られた生成物は、チタン化合物とリチウム化合物の混合物を所望の構造と粒子径を有するチタン酸リチウムに変換するのに十分な温度と時間焼成する(30、130、230)。焼成温度は約600 ~ 950 の範囲にあり得る。好ましくは、焼成は約700 ~ 約900 の範囲にある温度で行われる。焼成時間は、約1時間から36時間程度の広範囲にわたって異なる。好ましくは、焼成時間は約6時間 ~ 約12時間の範囲にある。温度が低いほど長い焼成時間が必要である。焼成生成物によって所望のメジアンサイズと粒度分布を有する粒子へ摩砕することにより分解し得る個々の単位の構造が示される。

焼成中、リチウム塩が酸素と水と炉雰囲気中で反応して、例えば、HClガス又は亜酸化窒素や一酸化窒素又は元の溶液に存在する塩の分解によって生じる他のガスを放出する。これらのガスは回収することができる。焼成条件は、酸素との接触が塩化リチウム塩と二酸化チタンの混合物をチタン酸リチウムに低純度レベルで実質的に変換するのに十分であるように選ばれる。

30

リチウムとチタンの存在する量の比率によって、 Li_4TiO_4 、 Li_2TiO_3 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ のような異なるチタン酸塩を形成することができる。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ スピネルはLiインターカレーション電極に好ましい形であり、LiとTiの比(Li/Ti)が0.116の場合に得られる。上記のように、揮発によるLiClの少量の損失を補償するように出発溶液中のLiのわずかな過剰量を選ぶことができる。

【0015】

洗浄

40

焼成生成物は、原材料として用いられる元のリチウム塩の微量を含んでいることがある。微量の塩を除去するために、粒子は1回又は数回の洗浄サイクルを受けることができる。各サイクルにおいては、粒子と水とを混合し、沈降又はろ過によって分離する。洗浄ステップは、用いられるリチウム塩が塩化リチウムである場合に特に有効である。

【0016】

摩砕又は破砕

焼成と任意の洗浄後又はチタン酸リチウムが図2又は図3に示された工程から得られる場合には、チタン酸リチウムを水に懸濁する。懸濁液を循環させ、水平又は垂直圧メディアミルで摩砕してチタン酸塩結晶を最終生成物に所望される大きさより小さいか又は同じ大きさに破砕する。

50

【 0 0 1 7 】

噴霧乾燥と微粉化

湿式破碎工程からの生成物は、噴霧乾燥機 4 5 で約120～約350 、好ましくは約200～約250 の温度において乾燥する。噴霧乾燥した生成物は、最終生成物として用いることができる。また、噴霧乾燥した生成物は微粉化 4 7 され、微粉化した生成物は最終生成物であってもよい。また、噴霧乾燥した生成物は、水又は他の溶媒に分散させて分散スラリーを得ることもできる。

【 0 0 1 8 】

再燃焼

任意により、破碎と噴霧乾燥した後、チタン酸リチウムは温度が制御された炉で再燃焼して粒度分布の狭い等軸晶形の結晶からなる十分に制御された比表面積を有する生成物を調製する。再燃焼温度は、生成物の所望の粒子径と表面積を達成するように選ばれる。一般に、再燃焼温度は約250°～900 であり、再燃焼生成物のBET表面積は1～400 m²/gの範囲にあり、再燃焼温度が高いほど比表面積が小さくなる。好ましくは、再燃焼温度は約500 である。

本発明の図 4 に示される実施態様によれば、既知の手段によって調製されたチタン酸リチウムは、最終生成物に所望される大きさより小さな大きさに破碎され、その粒子径を必要とするレベルに調整するために再燃焼し、1 以上の次のステップに供することができる。

【 0 0 1 9 】

分散又は湿式摩砕

再燃焼ステップ後、生成物の水スラリーを形成することにより再燃焼中に形成された集合体を不連続のナノサイズの粒子に分離する(即ち、微結晶に遊離させる)ように分散させることができる。分散には、湿式摩砕が含まれてもよい。

また、再燃焼ステップの生成物は、例えば、乾式摩砕、好ましくはジェットミルで微粉化 9 0 することができる。

【 0 0 2 0 】

他の処理

最終生成物の目標によっては、分散ステップからの生成物は、図 1 に示されるように、スラリーとして保持することができ、噴霧乾燥 8 0 することもでき、噴霧乾燥 8 0 し微粉化 9 0 (例えば、ジェットミル)することもできる。

本方法によれば、粒子径が5～2000 nmで且つBET表面積が1～200 m²/gのチタン酸リチウムを製造することができる。

次の実施例は、本発明を具体的に説明するものであり、制限するものではない。

【 0 0 2 1 】

実施例

実施例 I

5200 kgの液体の無水四塩化チタンを3 m³の3 M HCl溶液を含む攪拌したガラス内張水ジャケット反応器へ注入した。注入工程中の最高温度は45 であった。チタン含有溶液が35 より低い温度に冷却した後、反応器を開け、922 kgの塩化リチウムを添加してチタン-リチウム溶液を生成した。

チタン-リチウム溶液の一部を、更に噴霧乾燥機へ12リットル/hの速度で注入した。噴霧乾燥機を天然ガスの燃焼によって生じたガスで加熱し、空気で希釈して入口ガスの温度を600 に保った。出口ガスの温度は250 であった。固体中間生成物を出口に置かれたサイクロンに回収した。

焼成ステップの場合、サイクロンに回収した生成物を酸化雰囲気中800 の温度で12時間焼成した。焼成後の生成物は、大きさが約400～約1000 nmのLi₄Ti₅O₁₂の結晶からなるものであった。図 5 は、焼成後の生成物の走査型電子顕微鏡写真である。

焼成ステップの生成物を、更に水に懸濁し、ジルコニア粉碎媒体で8時間摩砕した。この生成物のBET表面積は135 m²/gであった。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 2 】

実施例 II

実施例 I の生成物を更に噴霧乾燥し、その後、セラミックストレイに入れ、マッフル炉内で450 において4時間燃焼させた。この生成物のBET表面積は60 m²/gであった。

【 0 0 2 3 】

実施例 III

実施例 I の生成物を更に噴霧乾燥し、その後、セラミックストレイに入れ、マッフル炉内で700 において3時間燃焼させた。この生成物のBET表面積は27 m²/gであった。図6は、この生成物の走査型電子顕微鏡写真である。

【 0 0 2 4 】

実施例 IV

108 kgのTiを含有する200 kgの無定形チタン化合物を、米国特許出願第09/503,365号の方法に従ってオキシ酸化チタン溶液を噴霧乾燥機に注入することにより調製した。材料は、噴霧乾燥後で焼成ステップ前に得られた無定形中間生成物を用いた。無定形Ti化合物を二軸ポリウレタン内張ディスパーザ内の水酸化リチウム溶液へ分散させた。77.2 kgのLiOH・H₂O全量を用いた。

その懸濁液を、更に実施例 I の噴霧乾燥機と同じ条件で動作する噴霧乾燥機に供給した。

噴霧乾燥機の生成物を、更に焼成し、摩砕し、乾燥し、500 で15時間再燃焼させた。その生成物のBET表面積は60 m²/gであった。

本発明の好適実施態様であると現在思われるものを記載してきたが、本発明の真意から逸脱することなく変更や修正を行うことができることを当業者は認識するであろう。本発明の真の範囲内に包含するそのような変更や修正すべてを特許請求の範囲とするものである。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 2 5 】

【図1】本発明の一実施態様の方法の一般態様のフローシートである。

【図2】チタン源がオキシ塩化チタン溶液であり、リチウム源が塩化リチウムである、本発明の他の実施態様の方法のフローシートである。

【図3】チタン源が無定形の酸化チタン化合物であり、リチウム源が水酸化リチウム又はリチウム塩である、本発明の他の実施態様の方法のフローシートである。

【図4】既知の手段で製造されたチタン酸リチウムを必要とされる大きさより小さな大きさに破碎し、再燃焼ステップに供し、次に分散させる、本発明の方法のフローシートである。

【図5】焼成ステップ30後の工程の生成物の走査型電子顕微鏡写真である。

【図6】破碎、乾燥、700 での再燃焼、即ち、ステップ50後の工程の生成物の走査型電子顕微鏡写真である。

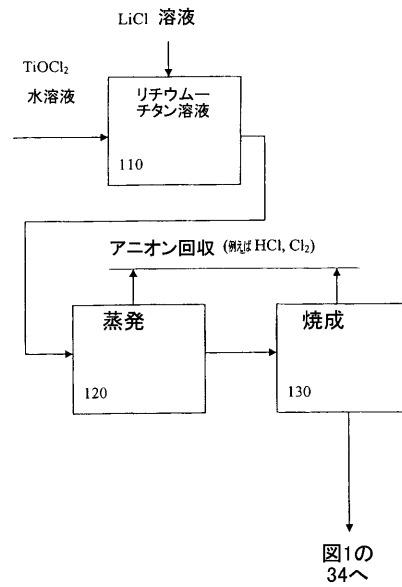
10

20

30

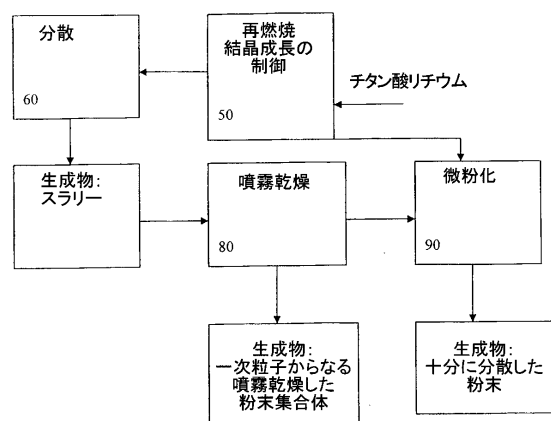
【 図 2 】

FIG. 2



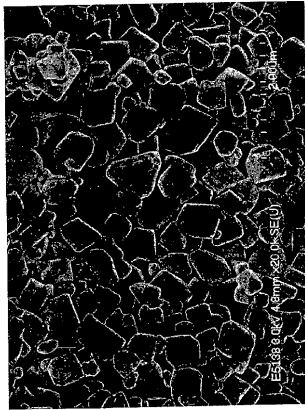
【 図 4 】

FIG. 4



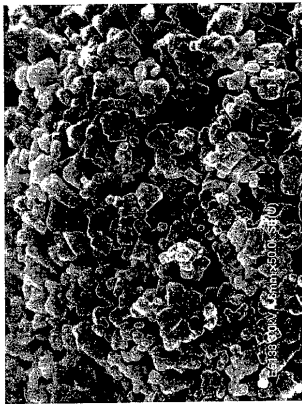
【図 5】

FIG. 5



【図 6】

FIG. 6



フロントページの続き

(72)発明者 スピットラー ティモシー エム

アメリカ合衆国 ネバダ州 89408 ファーンリー レイチェル ストリート 102

(72)発明者 プロチャズカ ジャン

アメリカ合衆国 ネバダ州 89503 リーノ ベル ストリート 91 アpartment #
4

審査官 横山 敏志

(56)参考文献 特開2002-324551(JP, A)

国際公開第99/011574(WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01G23/00