

(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2012-505137

(P2012-505137A)

(43) 公表日 平成24年3月1日(2012. 3. 1)

(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
	CO 1 G 23/00 Z	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2011-530412 (P2011-530412) (86) (22) 出願日 平成21年10月7日 (2009. 10. 7) (85) 翻訳文提出日 平成23年5月19日 (2011. 5. 19) (86) 国際出願番号 PCT/EP2009/007196 (87) 国際公開番号 W02010/040516 (87) 国際公開日 平成22年4月15日 (2010. 4. 15) (31) 優先権主張番号 102008050692.3 (32) 優先日 平成20年10月7日 (2008. 10. 7) (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)	(71) 出願人 591056237 ジュートーヒェミー アクチェンゲゼルシ ャフト Sued-Chemie AG ドイツ連邦共和国、デー-80333 ミ ュンヘン、レンバッハプラッツ 6番 Lenbachplatz 6, D-8 0333 Muenchen, Germa ny (74) 代理人 100105050 弁理士 鷲田 公一 (72) 発明者 ドリンガー ジャスミン ドイツ国 85356 フライジング キ ービツウェグ 24 最終頁に続く
---	--

(54) 【発明の名称】 炭素被覆スピネル型チタン酸リチウム

(57) 【要約】

本発明は、炭素で被覆されたリチウムチタン酸化物の一次粒子からなる直径1～80 μm の球形粒子凝集体を含む炭素含有リチウムチタン酸化物に関する。本発明はまた、上記炭素含有リチウムチタン酸化物の製造方法、上記炭素含有リチウムチタン酸化物を活物質として含む電極、及び、該電極を含むリチウムイオン二次電池に関する。

【選択図】 図1

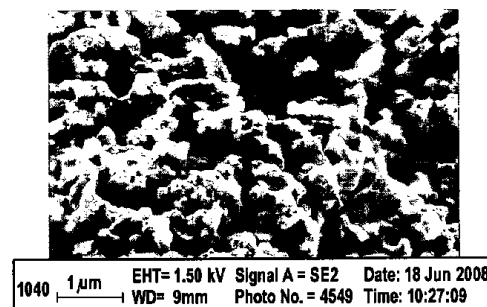


Fig. 1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

炭素で被覆されたりチウムチタン酸化物の一次粒子からなる直径 $1 \sim 80 \mu\text{m}$ の球形粒子凝集体を含む、炭素含有リチウムチタン酸化物。

【請求項 2】

BET 表面積は $1 \sim 10 \text{ m}^2 / \text{g}$ である、請求項 1 に記載のリチウムチタン酸化物。

【請求項 3】

一次粒子径は $1 \mu\text{m}$ 未満である、請求項 2 に記載のリチウムチタン酸化物。

【請求項 4】

炭素含有量は $0.05 \sim 2 \text{ wt} \%$ である、請求項 3 に記載のリチウムチタン酸化物。

10

【請求項 5】

前記炭素含有量は $0.05 \sim 0.5 \text{ wt} \%$ である、請求項 4 に記載のリチウムチタン酸化物。

【請求項 6】

前記リチウムチタン酸化物は $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ である、請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載のリチウムチタン酸化物。

【請求項 7】

- (a) リチウム塩、酸化チタン、及び炭素含有化合物を溶媒中で混合するステップと、
 - (b) 前記ステップ (a) で得られた混合物を乾燥するステップと、
 - (c) 乾燥した前記混合物を焼成するステップとを含む、
- 請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載の炭素含有リチウムチタン酸化物の製造方法。

20

【請求項 8】

前記溶媒は水である、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

原子比 Li / Ti は $4 : 5$ である、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

前記リチウム塩は、 LiOH 、 Li_2O 、 LiNO_3 、 LiHCO_3 、及び、 LiCH_3COO からなる群から選ばれる、請求項 8 または 9 に記載の方法。

【請求項 11】

前記酸化チタンはアナターゼ型又は非晶質である、請求項 9 に記載の方法。

30

【請求項 12】

前記炭素含有化合物は、炭化水素及びその誘導体、炭水化物及びその誘導体、及び、ポリマーからなる群から選ばれる、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】

前記炭素含有化合物は、ラクトース、スクロース、及び、サッカロースからなる群の糖類から選ばれる、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 14】

前記乾燥は噴霧乾燥により行われる、請求項 13 に記載の方法。

【請求項 15】

前記噴霧乾燥は $90 \sim 350^\circ\text{C}$ の温度勾配で行われる、請求項 14 に記載の方法。

40

【請求項 16】

前記焼成は保護雰囲気下で $700 \sim 1000^\circ\text{C}$ で行われる、請求項 7 ～ 15 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 17】

請求項 7 ～ 16 のいずれか一項に記載の方法により得られるリチウムチタン酸化物。

【請求項 18】

請求項 1 ～ 6 及び 17 のいずれか一項に記載のリチウムチタン酸化物を含む電極。

【請求項 19】

請求項 18 に記載の電極を含むリチウムイオン二次電池。

【請求項 20】

50

C / 10における充電／放電容量は165mAh/g超である、請求項19に記載のリチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、炭素被覆チタン酸リチウム $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

チタン酸リチウム $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、略してスピネル型チタン酸リチウム (lithium titanium spinel) を、特にリチウムイオン二次電池における負極材料としてグラファイトの代わりに使用することは従前より提案されている。 10

【0003】

本電池に使用される負極材料の現状は、例えば、非特許文献1で説明されている。

【0004】

グラファイトと比較した $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の利点としては、特に、優れたサイクル安定性、優れた熱負荷容量、高動作信頼性が挙げられる。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ はリチウムより1.55V高い電位を比較的安定して示し、容量ロス20%未満で数1000回の充放電サイクルを達成する。

【0005】

したがって、チタン酸リチウムの正電位は、リチウムイオン二次電池の負極として従前より慣習的に使用されているグラファイトと比較して、明らかに高い。しかしながら、電位が高いと電位差も小さくなってしまう。また、容量がグラファイト(372mAh/g(理論値))と比較して175mAh/gと低いため、グラファイトを負極に用いたリチウムイオン二次電池よりもエネルギー密度が明らかに低くなってしまう。 20

【0006】

しかし、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ は長寿命であり、また無毒であるため、環境の脅威となるとは考えられていない。

【0007】

近年、 LiFePO_4 がリチウムイオン二次電池の正極材料として使用され、 LiFePO_4 と $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ とを組み合わせることにより2Vの電位差が得られている。 30

【0008】

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の様々な製造態様が詳細に説明されている。特許文献1又は2に記載されているように、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ は、通常、チタン化合物(一般的に TiO_2)とリチウム化合物(一般的に Li_2CO_3)とを750℃超の高温で固相反応させることにより得られる。

【0009】

また、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を製造するためのゾルゲル法が特許文献3に記載されている。さらに、火炎噴霧熱分解法(flame spray pyrolysis)や(非特許文献1)、無水媒体中でのいわゆる「熱水法」による製造方法(非特許文献2)が提案されている。

【0010】

電極として使用される前記チタン酸リチウムは、通常、炭素、特にグラファイト又はカーボンブラックと圧縮して電極とする。そのため、特許文献4はリチウム遷移金属複合酸化物をex situで、すなわち完全に合成した後で、炭素含有被膜で被覆して提供することを提案している。しかしながら、本方法は、含有物の粒子サイズ、特に二次粒子サイズが大きくなるという欠点がある。さらに、本方法における炭素被膜は一次粒子ではなく二次粒子を被覆しているため、電気化学的特性、特に容量挙動の悪化につながる。 40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

【特許文献1】米国特許第5,545,468号明細書

【特許文献2】欧州特許出願公開第1057783A1号明細書

【特許文献3】独国特許出願公開第10319464A1号明細書

【特許文献4】欧州特許出願公開第1796189A2号明細書

【非特許文献】

【0012】

【非特許文献1】Bruce et al., Angew.Chem.Int.Ed.2008, 47, 2930-2946

【非特許文献2】Ernst, F.O. et al., Materials Chemistry and Physics 2007, 101(2-3, pp. 372-378)

【非特許文献3】Kalbac, M. et al., Journal of Solid State Electrochemistry 2003, 8(1) pp. 2-6

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

したがって、粒子が特に小さくかつ電気化学的特性が改良されたりチウムチタン酸化物、特にチタン酸リチウム $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を提供する必要があった。

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明によれば、かかる目的は、炭素被覆されたりチウムチタン酸化物一次粒子からなる粒径 $1 \sim 80 \mu\text{m}$ の球形（二次）粒子凝集体を含む、炭素含有リチウムチタン酸化物により達成される。ドイツ語の用語 "Partikel" 及び "Teilchen" は、「粒子」の同義語として使用される。

20

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】本発明の炭素被覆 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ のSEM顕微鏡写真

【図2】本発明の (in situ) 炭素被覆チタン酸リチウムを含む電極の充電／放電容量を示す図

【図3】比較として、ex situで炭素被覆したチタン酸リチウムの充電／放電容量を示す図

【図4】合成後 (ex situで) 炭素被覆した $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ のSEM顕微鏡写真

【図5】炭素未被覆 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ のSEM顕微鏡写真

30

【図6】充電時と放電時とで電流を同一とした場合の、未炭素被覆 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の充電／放電容量を示す図

【発明を実施するための形態】

【0016】

以下、「リチウムチタン酸化物」とは、空間群 $\text{Fd}3\text{m}$ の $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1/3$) で表される全てのスピネル型チタン酸リチウム、及び、一般式 $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{O}$ ($0 < x, y < 1$) で表される全てのリチウムチタン酸化物の混合物を含む、チタン酸リチウムを意味する。

【0017】

前述のとおり、本発明の炭素被覆リチウムチタン酸化物は、炭素被覆一次粒子で形成された二次粒子からなる。二次粒子の形状は球状である。

40

【0018】

二次粒子を本発明の粒径サイズとすることにより、本発明の炭素被覆リチウムチタン酸化物材料を含む電極の電流密度は特に高くなり、また、従来技術、特に特許文献4の材料と比較して高いサイクル安定性を示す。

【0019】

また驚くべきことに、本発明の炭素含有リチウムチタン酸化物は、DIN 66134 に準じて測定したBET表面積が $1 \sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満、更に好ましくは $8 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満、特に好ましくは $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満であることがわかった。特に好適な実施形態において、BET表面積は通常 $3 \sim 5 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲である。

50

【0020】

炭素被覆一次粒子のサイズは、通常 $1\ \mu\text{m}$ 未満である。本発明では、一次粒子が小さく、かつ、少なくとも部分的に炭素被覆されていることが重要である。その結果、本発明のリチウムチタン酸化物を含有する電極の電流輸送能及びサイクル安定性が、炭素未被覆材料及び均一に炭素被覆されていない材料や、二次粒子のみを炭素被覆した材料と比較して、特に高くなる。

【0021】

本発明の好適な実施形態において、本発明のリチウムチタン酸化物の炭素含有量は $0.05 \sim 2\ \text{wt}\%$ であり、特に好適な実施形態では $0.05 \sim 0.5\ \text{wt}\%$ である。

【0022】

驚くべきことに、本発明の材料を含む電極において上述の有利な効果を奏するには、比較的低い炭素含有量、すなわち、一次粒子の炭素被膜が比較的薄くても十分であることがわかった。

【0023】

上記リチウムチタン酸化物のうち、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ が好ましい。電極材料として特に好適だからである。

【0024】

本発明の目的はまた、(a) リチウム塩、酸化チタン、及び炭素含有化合物を溶媒中で混合するステップと、(b) ステップ(a) で得られた混合物を乾燥するステップと、(c) 乾燥した混合物を焼成するステップとを含む、炭素含有リチウムチタン酸化物の製造方法によって達成される。

【0025】

酸化チタンに対するリチウム塩の比に応じて、空間群が $\text{Fd}3\text{m}$ である上述のスピンル型チタン酸リチウム $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ 、または、一般式 $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{O}$ で表されるリチウムチタン酸化物の混合物が得られる。

【0026】

また、本発明のリチウムチタン酸化物の最終炭素含有量は、上記混合処理中でも設定可能である。

【0027】

本明細書において、「溶媒」とは、出発物質のうち少なくとも一成分が少なくとも部分的に溶解するもの、すなわち、溶解度積 L が少なくとも 0.5 であるものとして定義される。溶媒は好ましくは水である。特に好適な実施形態において、出発物質の一成分は水に容易に溶解する、すなわち、溶解度積 L が少なくとも 10 である。

【0028】

特に好ましくは、 Ti に対する Li の原子比は $4:5$ である。これにより、特に相純粋 (phase-pure) な炭素被覆 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ が得られる。本明細書において、「相純粋」とは、通常の測定精度限界において、ルチル相に X 線回折により TiO_2 が検出されないことを意味する。

【0029】

本発明の製造方法を実施するためのリチウム塩は、 LiOH 、 LiNO_3 、 Li_2CO_3 、 Li_2O 、 LiHCO_3 、及び、酢酸リチウムからなる群から選ばれることが好ましい。これら以外の他の出発物質が添加可能な水溶液が特に容易に得られるからである。

【0030】

アナターゼ型又は非晶質型の TiO_2 を使用することが好ましい。本発明の製造方法に与した際、ルチル型に変化しないため有利である。

【0031】

本発明の製造方法を実施するために好適な炭素含有化合物は、例えば、多環式芳香族及びその化合物；ペリレン及びその化合物；ポリオレフィン、パウダー状ポリプロピレンコポリマー、スチレンーポリブタジエンブロックコポリマー等のポリマー及びコポリマー；糖類及びその誘導体、等の炭化水素から選ばれる。

10

20

30

40

50

【0032】

特に好ましいポリマーは、ポリオレフィン；ポリブタジエン；ポリビニルアルコール；フェノールの縮合物；フルフルル、スチレン誘導体、ジビニルベンゼン誘導体、ナフトールペリレン、アクリロニトリル、及び酢酸ビニル由来のポリマー；ゼラチン；セルロース；スターチ；それらのエステル及びエーテル；及びそれらの混合物である。

【0033】

糖類は、本発明の製造方法を実施する上で特に好適であることがわかった。糖類は水に特によく溶解するからである。糖類のうち、ラクトース、スクロース、サッカロースが好ましく、ラクトースが特に好ましい。

【0034】

乾燥ステップ（b）は、通常、得られた混合物をノズルから微細に噴霧してプレ生成物として沈着させる、いわゆる噴霧乾燥にて行う。また、出発物質を均質に混合した後ガス気流中に導入して乾燥させる他の任意の方法を使用してもよい。噴霧乾燥の他に、例えば、流動床乾燥法（fluid-bed drying）、攪拌造粒法（rolling granulation）、及び乾燥又はフリーズドライ法を単独または組み合わせて行う。噴霧乾燥が特に好ましく；90～300℃の温度勾配で通常行う。

【0035】

ステップ（a）の水性混合物の乾燥生成物を得た後（これはまた、他の従来方法における溶媒の問題を有利に回避する）、当該噴霧乾燥プレ生成物を700～1000℃で焼成する。かかる焼成は、炭素被膜の酸化等の好ましくない結果をもたらしうる焼成中の二次反応を抑制するために、好ましくは保護雰囲気下で行う。好適な保護ガスは、例えば、窒素ガス、アルゴンガス又はその混合ガスである。

【0036】

本発明はまた、上述したように、本発明の製造方法によって得られるリチウムチタン酸化物であって、一次粒子及び該一次粒子からなる二次粒子が特に小さいBET表面積及び小さい粒子サイズを有することを特徴とするリチウムチタン酸化物に関する。

【0037】

本発明の課題はまた、本発明の炭素被覆リチウムチタン酸化物を含む電極により解決される。好ましくは、電極は負極である。特に、このような電極をリチウムイオン二次電池に使用すると、1C～4Cで85%超の容量比を有し、C/10で少なくとも165mAh/gの放電容量を有することがわかった。

【0038】

以下、本発明を実施例及び図面を参照して詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されない。

【実施例】

【0039】

1. 総論

LiOH・H₂O及びアナターゼ型TiO₂を出発材料とした。市販のLiOH・H₂O（メルク社製）の場合、含水量はバッチ毎に異なるため、合成前に測定した。まず、LiOH・H₂Oを水に溶解し、次いでアナターゼ型TiO₂及びラクトースを攪拌しながら添加して、LiOH/TiO₂/ラクトースの懸濁液を30～35℃で調製した。

【0040】

（実施例1）

本発明のチタン酸リチウム（Li₄Ti₅O₁₂）の製造

9.2kgのLiOH・H₂Oを水45Lに溶解し、次いで20.8kgのTiO₂を添加した。ラクトースを様々な量で添加した。ラクトース量を更に変化させた。すなわち、30gラクトース/kg（LiOH+TiO₂）のバッチ、60gラクトース/kg（LiOH+TiO₂）のバッチ、及び90gラクトース/kg（LiOH+TiO₂）のバッチを使用して、本発明のチタン酸リチウム中の炭素量を変化させた。

【0041】

驚くべきことに、ラクトースは元の懸濁液の粘度を低下させる効果があり、その結果、ラクトース未添加の場合と比較して懸濁液の調製に水の使用を25%減らせることがわかった。混合液を、開始温度約300℃、終了温度100℃の条件でスプレードライヤー（Nubilos社製）を用いて噴霧乾燥したところ、初めに、数μmサイズの多孔性球状凝集体が形成した。

【0042】

次いで、窒素雰囲気下、800℃で1時間焼成したところ、一次粒子（粒径：1μm未満）の凝集体からなる大型（粒径：1～80μm）の凝集体が得られた。

【0043】

全炭素含有量が0.2wt%（60gラクトース/kg（LiOH+TiO₂））である本発明の炭素被覆チタン酸リチウムを図1に示す。また、噴霧乾燥により得られた炭素未被覆チタン酸リチウムを図5に示す。本発明の製造方法の出発材料における炭素含有化合物は、焼結インキュベーターとして作用し、明らかに小さい粒子が生じる。

【0044】

（比較例）

実施例1の製造方法により、ラクトース未添加で炭素未被覆のチタン酸リチウムを製造した。

【0045】

焼成したチタン酸リチウムに対して、ラクトース溶液を3時間含浸させた後750℃で3時間加熱した（欧州特許出願公開第1796198A2を参照）。生成物のSEM顕微鏡写真を図4に示す。図1に示す本発明の生成物と比較して、本発明のような粒径1μm未満の一次粒子ではなく焼結により結合した大型の一次粒子からなる、明らかに粗い粒子が示されている。さらに、比較例の二次粒子はスミア（smeared）な被膜を有している。炭素含有量は、同様に、約0.2wt%であった。

【0046】

本発明の材料、並びに、同じ方法で得た比較例の材料（すなわち、欧州特許出願公開第1796198A2に準じて合成後に炭素被膜を行ったチタン酸リチウム）及び炭素未被覆チタン酸リチウムについて、充電／放電サイクルを行った。

【0047】

各アノードの組成は、活物質85%、Super Pカーボンブラック10%、及びPVDF21256バインダ5%とした。測定は、本発明の材料又は比較例の材料を半セルのアノードとして、金属リチウムと比較して行った。電極の活物質量は2.2mg/cm²であった。充放電サイクルにおける電位差範囲は1.0～2.0Vであった。図2は、本発明の炭素被覆チタン酸リチウムの充放電カーブを示し、1C～4C間の容量比は87.5%である。充電中と放電中とで電流は同じである。

【0048】

容量挙動が82%である未被覆チタン酸リチウム（図6）と比較して明確な安定性が観察される。

【0049】

同様に、4Cにおいて75%の容量しか測定されない、ex-situで炭素被覆したチタン酸リチウム（図3）と比較して、本発明の材料は優れている。充電中と放電中とで電流は同じである。

【0050】

この結果は、本発明のin-situ炭素被覆リチウムチタン酸化物は、容量比に関して、合成後に炭素被覆したチタン酸リチウム又は炭素未被覆チタン酸リチウムと比較して、利点が多いことを示している。

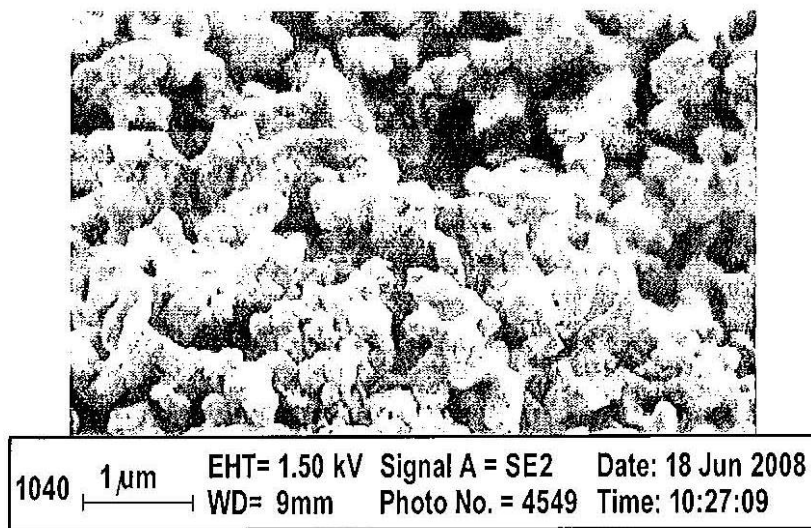
10

20

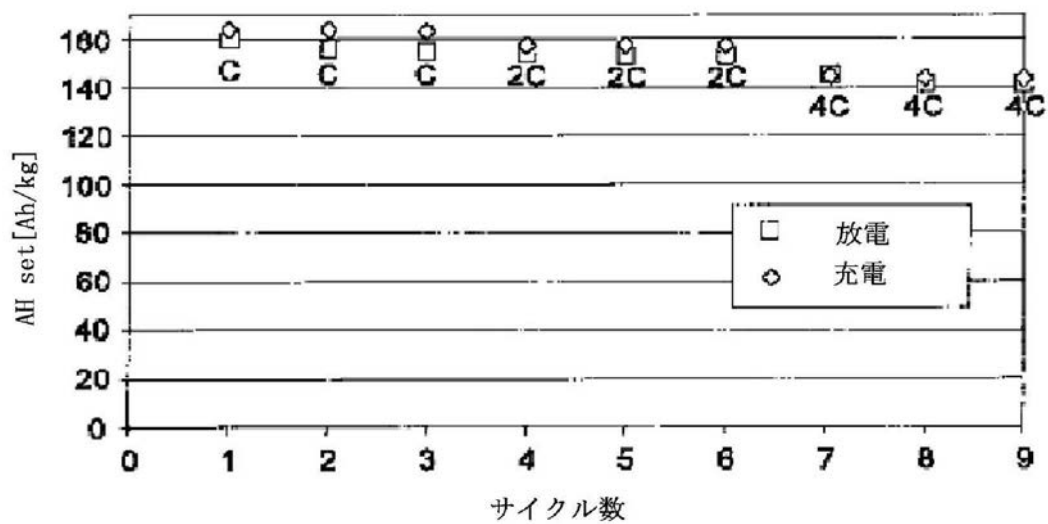
30

40

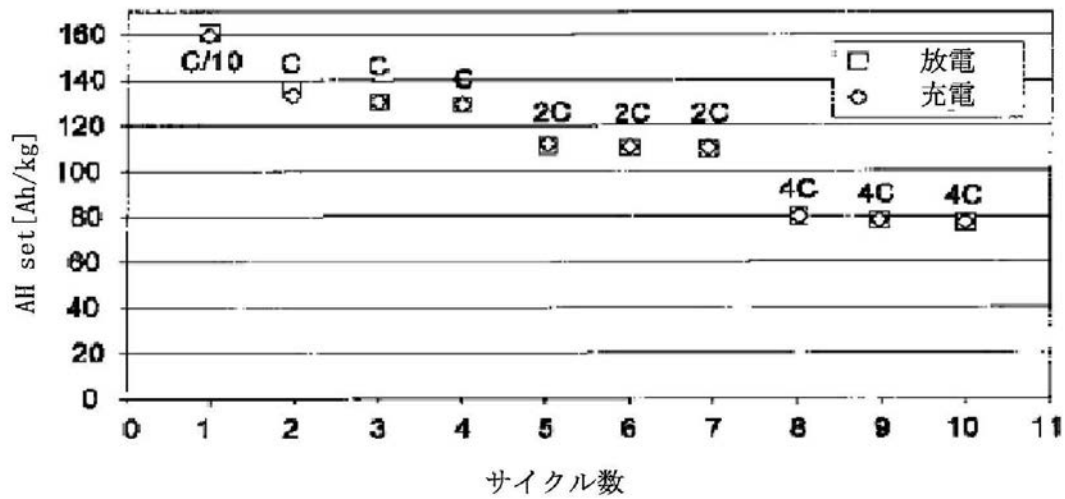
【図 1】



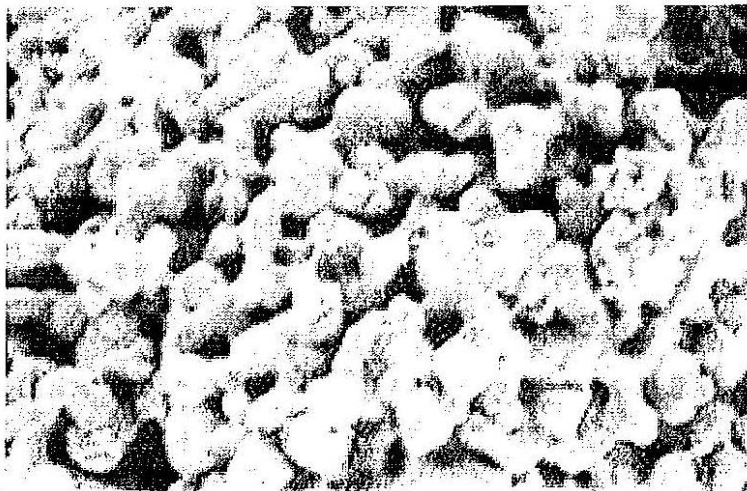
【図 2】



【図 3】

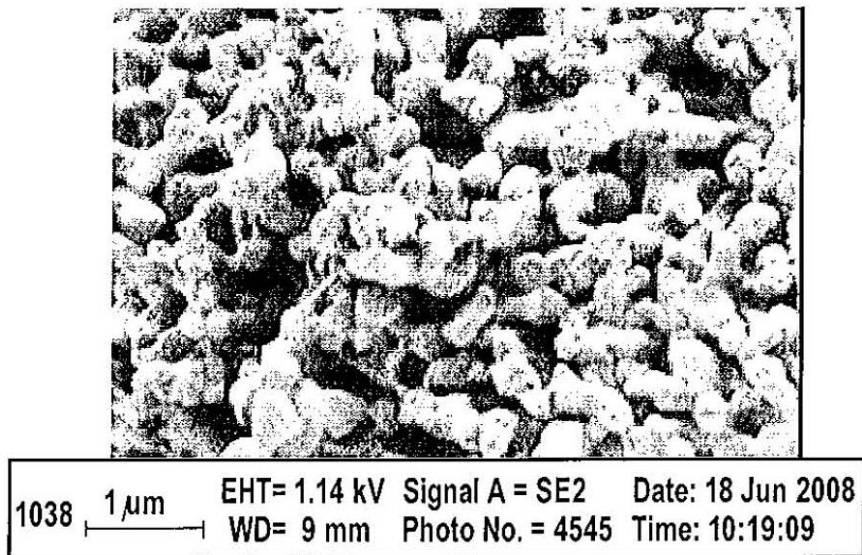


【図 4】

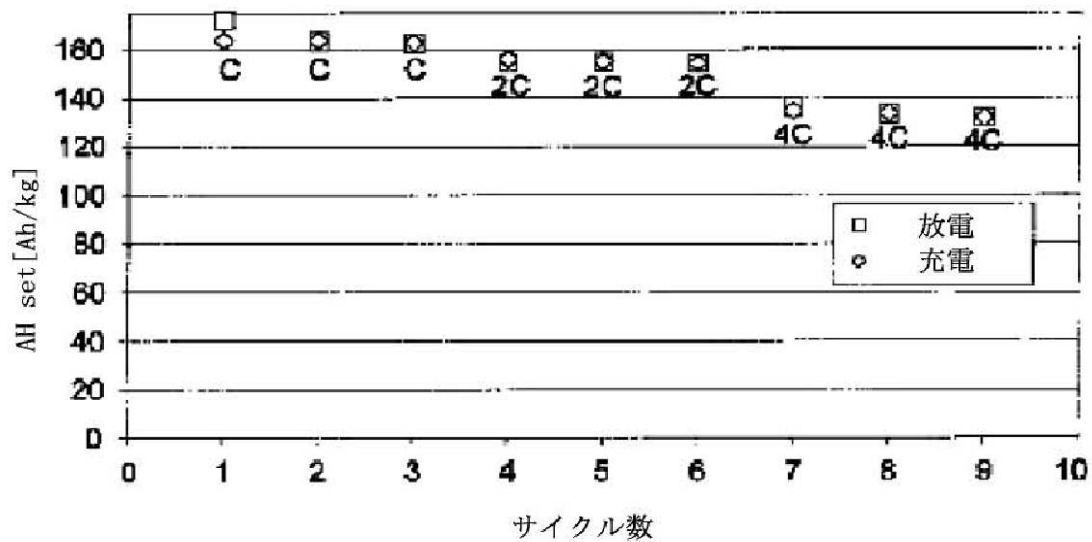


1053 1 μm EHT= 1.50 kV Signal A = SE2 Date: 18 Jun 2008
WD= 4 mm Photo No. = 4550 Time: 10:27:09

【図 5】



【図 6】



【手続補正書】

【提出日】平成23年7月26日(2011.7.26)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

炭素で被覆されたりチウムチタン酸化物の一次粒子からなる直径1～80 μmの球形粒子凝集体を含む、炭素含有リチウムチタン酸化物。

【請求項 2】

BET 表面積は $1 \sim 10 \text{ m}^2 / \text{g}$ である、請求項 1 に記載のリチウムチタン酸化物。

【請求項 3】

一次粒子径は $1 \mu\text{m}$ 未満である、請求項 2 に記載のリチウムチタン酸化物。

【請求項 4】

炭素含有量は $0.05 \sim 2 \text{ wt} \%$ である、請求項 3 に記載のリチウムチタン酸化物。

【請求項 5】

前記炭素含有量は $0.05 \sim 0.5 \text{ wt} \%$ である、請求項 4 に記載のリチウムチタン酸化物。

【請求項 6】

前記リチウムチタン酸化物は $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ である、請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載のリチウムチタン酸化物。

【請求項 7】

(a) リチウム塩、酸化チタン、及び炭素含有化合物を溶媒中で混合するステップと、
(b) 前記ステップ (a) で得られた混合物を乾燥するステップと、
(c) 乾燥した前記混合物を焼成するステップとを含む、
請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載の炭素含有リチウムチタン酸化物の製造方法。

【請求項 8】

前記溶媒は水である、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

ステップ (a) において、前記リチウム塩及び前記酸化チタンは、得られるリチウムチタン酸化物における原子比 Li / Ti が $4 : 5$ となるように混合される、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

前記リチウム塩は、 LiOH 、 Li_2O 、 LiNO_3 、 LiHCO_3 、及び、 LiCH_3COO からなる群から選ばれる、請求項 8 または 9 に記載の方法。

【請求項 11】

前記酸化チタンはアナターゼ型又は非晶質である、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 12】

前記炭素含有化合物は、炭化水素及びその誘導体、炭水化物及びその誘導体、及び、ポリマーからなる群から選ばれる、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】

前記炭素含有化合物は、ラクトース、スクロース、及び、サッカロースからなる群の糖類から選ばれる、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 14】

前記乾燥は噴霧乾燥により行われる、請求項 13 に記載の方法。

【請求項 15】

前記噴霧乾燥は $90 \sim 350^\circ\text{C}$ の温度勾配で行われる、請求項 14 に記載の方法。

【請求項 16】

前記焼成は保護雰囲気下で $700 \sim 1000^\circ\text{C}$ で行われる、請求項 7 ～ 15 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 17】

請求項 7 ～ 16 のいずれか一項に記載の方法により得られるリチウムチタン酸化物。

【請求項 18】

請求項 1 ～ 6 及び 17 のいずれか一項に記載のリチウムチタン酸化物を含む電極。

【請求項 19】

請求項 18 に記載の電極を含むリチウムイオン二次電池。

【請求項 20】

$\text{C} / 10$ における充電／放電容量は $165 \text{ mAh} / \text{g}$ 超である、請求項 19 に記載のリチウムイオン二次電池。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/007196

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, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 02/46101 A2 (HYDRO QUEBEC [CA]; GAUTHIER MICHEL [CA]; BROCHU FERNAND [CA]; GUERFI A) 13 June 2002 (2002-06-13)	1,3-4, 6-8, 10-12, 16-20
Y	page 9, line 5 - line 13; claim 1; example 10 page 11, line 30 - page 12, line 3 page 12, line 26 - page 13, line 30 page 14, lines 5-14, 23-25, 31-32 page 15, line 1 - line 12 page 19, lines 9-17; claims 27-32 ----- -/--	2,5, 14-15
☒ 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 "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. "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
17 February 2010		22/03/2010
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 Siebel, Eric

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/007196

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	G.J. WANG, J. GAO, L.J. FU, N.H. ZHAO, Y.P. WU, T. TAKAMURA: "Preparation and characteristic of carbon-coated Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ anode material" JOURNAL OF POWER SOURCES, vol. 174, no. 2, 26 June 2007 (2007-06-26) Y , pages 1109-1112, XP002569131 the whole document	1,4, 6-13, 17-20
	-----	2,5, 14-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2009/007196

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0246101	A2	13-06-2002	AT 449035 T 15-12-2009
			AU 2141002 A 18-06-2002
			CA 2327370 A1 05-06-2002
			CA 2428090 A1 13-06-2002
			EP 1339642 A2 03-09-2003
			JP 2005504693 T 17-02-2005
			US 2008285211 A1 20-11-2008
			US 2007243467 A1 18-10-2007
			US 2004202934 A1 14-10-2004

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/007196

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C01G23/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C01G

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 02/46101 A2 (HYDRO QUEBEC [CA]; GAUTHIER MICHEL [CA]; BROCHU FERNAND [CA]; GUERFI A) 13. Juni 2002 (2002-06-13)	1,3-4, 6-8, 10-12, 16-20
Y	Seite 9, Zeile 5 - Zeile 13; Anspruch 1; Beispiel 10 Seite 11, Zeile 30 - Seite 12, Zeile 3 Seite 12, Zeile 26 - Seite 13, Zeile 30 Seite 14, Zeilen 5-14, 23-25, 31-32 Seite 15, Zeile 1 - Zeile 12 Seite 19, Zeilen 9-17; Ansprüche 27-32 ----- -/--	2,5, 14-15

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen
 ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

17. Februar 2010

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

22/03/2010

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Siebel, Eric

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2009/007196

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	G.J. WANG, J. GAO, L.J. FU, N.H. ZHAO, Y.P. WU, T. TAKAMURA: "Preparation and characteristic of carbon-coated Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ anode material" JOURNAL OF POWER SOURCES, Bd. 174, Nr. 2, 26. Juni 2007 (2007-06-26) , Seiten 1109-1112, XP002569131	1, 4, 6-13, 17-20
Y	das ganze Dokument -----	2, 5, 14-15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/007196

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0246101	A2	13-06-2002	AT 449035 T 15-12-2009
		AU 2141002 A 18-06-2002	
		CA 2327370 A1 05-06-2002	
		CA 2428090 A1 13-06-2002	
		EP 1339642 A2 03-09-2003	
		JP 2005504693 T 17-02-2005	
		US 2008285211 A1 20-11-2008	
		US 2007243467 A1 18-10-2007	
		US 2004202934 A1 14-10-2004	

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, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, 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, 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, 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

(72)発明者 ポルナー アンドレアス

ドイツ国 8 5 3 6 8 モースブルク ビルクハーンシュトラッセ 7

(72)発明者 ホルツアプフェル ミハエル

ドイツ国 8 5 3 5 4 フライジング フリュールングシュトラッセ 1

(72)発明者 トラン ニコラス

ドイツ国 8 5 4 0 5 ナンドルシュタット ヨーゼフマリアールツツシュトラッセ 7

(72)発明者 シャール ノルベルト

ドイツ国 8 5 6 5 9 フォルスターン アム アルテン ブルテン 1 2 エフ

(72)発明者 アイスグリューパー マックス

ドイツ国 8 4 0 7 9 ブルックベルク クヴェアシュトラッセ 8

Fターム(参考) 4G047 CA06 CB05 CC03 CD03 CD04