

(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2016-522137

(P2016-522137A)

(43) 公表日 平成28年7月28日(2016.7.28)

(51) Int.Cl.	F 1		テーマコード (参考)
C01G 23/00 (2006.01)	C01G 23/00	B	4G047
H01M 4/485 (2010.01)	H01M 4/485		5H029
H01M 10/0562 (2010.01)	H01M 10/0562		5H032
H01M 10/052 (2010.01)	H01M 10/052		5H050
H01M 12/08 (2006.01)	H01M 12/08	K	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願2016-508232 (P2016-508232)
(86) (22) 出願日	平成26年4月15日 (2014. 4. 15)
(85) 翻訳文提出日	平成27年12月4日 (2015. 12. 4)
(86) 國際出願番号	PCT/GB2014/051171
(87) 國際公開番号	W02014/170656
(87) 國際公開日	平成26年10月23日 (2014. 10. 23)
(31) 優先権主張番号	1306814.3
(32) 優先日	平成25年4月15日 (2013. 4. 15)
(33) 優先権主張国	英國 (GB)

(71) 出願人	590004718 ジョンソン、マッセイ、パブリック、リミテッド、カンパニー JOHNSON MATTHEY PUBLIC LIMITED COMPANY イギリス国ロンドン、ファリドン、ストリート、25、フィフス、フロア
(74) 代理人	110002077 園田・小林特許業務法人
(72) 発明者	コプリー、マーク パトリック イギリス國 オックスフォード オーエックス4 2ユーダブリュ、カウリー、テンブル、ベネット クレセント 84
	F ターム (参考) 4G047 CA06 CB04 CC03 CD03

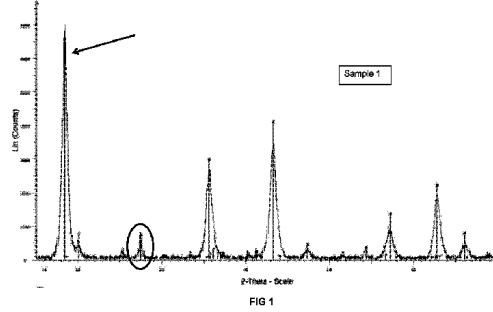
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】チタン酸リチウムの調製方法

(57) 【要約】

本発明は、電気化学的用途における使用に好適なチタン酸リチウム材料及びその製造方法に関する。本発明の材料は、電極（例えばアノード）材料として及びリチウムイオン伝導膜として、特に好適である。したがって、本発明の材料は、例えばリチウムイオン電池及び/又はリチウム空気電池における、電池材料として、特に有用性が見出され得る。特に、本発明は、溶媒、リチウム前駆物質及びチタン前駆物質を含む前駆物質混合物が火炎噴霧熱分解に供されて、チタン酸リチウム粒子が製造されるチタン酸リチウムの調製方法を提供する。本発明者らは、火炎噴霧熱分解方法を制御することによって、ルチル不純物相の形成を著しく減少させることが可能であることを見出した。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

溶媒、リチウム前駆物質及びチタン前駆物質を含む前駆物質混合物が火炎噴霧熱分解に供されて、チタン酸リチウム粒子が製造され、前記前駆物質混合物中のリチウムのチタンに対するモル比が少なくとも 1 : 1 . 3 であるチタン酸リチウムの調製方法。

【請求項 2】

前記リチウム前駆物質が 200 以下の融点を有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

溶媒、リチウム前駆物質及びチタン前駆物質を含む前駆物質混合物が火炎噴霧熱分解に供されて、チタン酸リチウム粒子が製造され、前記リチウム前駆物質が 200 以下の融点を有するチタン酸リチウムの調製方法。 10

【請求項 4】

前記前駆物質混合物中の前記リチウムのチタンに対するモル比が少なくとも 1 : 1 . 3 (Li : Ti) である、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

前記リチウム前駆物質が有機金属リチウム化合物である、請求項 1 から 4 の何れか一項に記載の方法。

【請求項 6】

前記リチウム前駆物質化合物がカルボン酸リチウム又はリチウムアルコキシド、好ましくは酢酸リチウム二水和物である、請求項 5 に記載の方法。 20

【請求項 7】

前記チタン前駆物質が前記リチウム前駆物質化合物の融点よりも 100 以上高くない融点を有する、請求項 1 から 6 の何れか一項に記載の方法。

【請求項 8】

前記チタン前駆物質がアルコキシ配位子及び / 又はカルボキシレート配位子を有するチタン配位化合物、好ましくは 2 - エチルヘキサン酸チタンである、請求項 1 から 7 の何れか一項に記載の方法。

【請求項 9】

前記前駆物質混合物がさらにドーパント前駆物質を含む、請求項 1 から 8 の何れか一項に記載の方法。 30

【請求項 10】

溶媒、リチウム前駆物質及びチタン前駆物質を含む前駆物質混合物が火炎噴霧熱分解に供されて、ドープされたチタン酸リチウム粒子が製造され、前記ドーパント前駆物質が d 若しくは f ブロック遷移金属アセテート化合物又は第 13、14 若しくは 15 族金属アセテート化合物であるドープされたチタン酸リチウムの調製方法。

【請求項 11】

前記ドーパント前駆物質が、金属アセテートのような、金属化合物である、請求項 9 又は請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

前記金属が C_o 又は S_n である、請求項 11 に記載の方法。 40

【請求項 13】

前記溶媒が少なくとも 50 v/v % のアルコールを含む、請求項 1 から 12 の何れか一項に記載の方法。

【請求項 14】

前記リチウム前駆物質、前記チタン前駆物質及び前記ドーパント前駆物質のそれぞれが、存在する場合、アルコールに可溶である、請求項 1 から 13 の何れか一項に記載の方法。

【請求項 15】

チタン酸リチウム粒子を電極又はリチウマイオン伝導膜に形成することをさらに含む、請求項 1 から 14 の何れか一項に記載の方法。 50

【請求項 1 6】

前記電極又は前記リチウムイオン伝導膜を含む電池を組み立てることをさらに含む、請求項 1 5 に記載の方法。

【請求項 1 7】

少なくとも $100 \text{ m}^2 / \text{g}$ の表面積を有し、ドーパントが C_o 及び / 又は S_n である、ドープされたチタン酸リチウム粒子。

【請求項 1 8】

請求項 1 7 に記載のドープされたチタン酸リチウム粒子を含む電極又はリチウムイオン伝導膜。

【請求項 1 9】

10

請求項 1 8 に記載の電極又はリチウムイオン伝導膜を含む電池。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0 0 0 1】**

本発明は、電気化学的用途における使用に好適なチタン酸リチウム材料及びその製造方法に関する。本発明の材料は、電極（例えばアノード）材料として及びリチウムイオン伝導膜として、特に好適である。したがって、本発明の材料は、例えばリチウムイオン電池及び / 又はリチウム空気電池における電池材料として、特に有用性が見出され得る。

【背景技術】**【0 0 0 2】**

20

リチウムイオン電池は、家庭用電化製品でよく使用される充電式電池の一種である。リチウムイオン電池が好評なのは、高いエネルギー及び電力密度の両方を提供するためである。したがって、リチウムイオン電池は、完全電気自動車用の電池として有望な候補でもある。

【0 0 0 3】

通常、リチウムイオン電池は、アノード材料としてグラファイトを用いてきた。グラファイトが好評であったのは、グラファイトが高い比容量を有し、充電及び放電中のリチウムイオンのインタカレーション及びデインターラクションを容易にするためである。しかし、最近の開発研究は、代替アノード材料を提供することに向けられている。

【0 0 0 4】

30

チタン酸リチウム (LTO; Li₄Ti₅O₁₂) は最近、リチウムイオン電池のアノード材料としてのグラファイトにとって代わる有望な材料であると考えられている。LTOは、グラファイトよりも著しく高いリチウム挿入 / 脱挿入電位を有し、このことはデンドライト形成、金属リチウムめっき及び電解質分解などの問題を回避することなどの一定の利点をもたらす (1、2、3)。さらに、リチウムの挿入 / 脱挿入ではごくわずかな体積変化しかないとため、LTOは優れたサイクリング安定性を有する (3)。

【0 0 0 5】

しかし、LTOは通常、グラファイトより高い放電電位を有し、したがってこれにより、LTOをアノード材料として含む電池のエネルギー密度が制限される。加えて、LTOは約 175 mA h g^{-1} の制限された比容量を有するため、LTOは通常、高エネルギー用途にとって好ましい材料ではない。

40

【0 0 0 6】

したがって、高い充電放電速度が重要である高出力用途に LTO を適するようにするために、LTO の開発に向けて研究が行われてきた。充電放電速度を上昇させるための 1 つの手法は、LTO 粒径を小さくすることによる (4、5、6)。これにより電極 / 電解質の接触面積が増大し、電子及びリチウムイオンのより短い拡散経路を可能にする (7、8)。

【0 0 0 7】

参考文献 9 は、火炎噴霧熱分解によるナノ微粒子 LTO の合成について記載し、ナノサイズ LTO が、マイクロサイズ LTO と比べて著しく増大した比容量を有することを示し

50

ている。しかし、本明細書で合成したナノサイズLTOは、ルチル TiO_2 を含む複数の相不純物を有した。参考文献9で説明されているように、ルチル TiO_2 の存在が、第1サイクルでの高い非可逆的容量損失をもたらし、これはリチウム化の初期に発生する非可逆的構造変化から生じると考えられる。したがって、ルチル相の発生を低減することが望ましい。

【0008】

参考文献10は、火炎噴霧熱分解を使用する銀及び銅がドープされたLTOナノ粒子の合成について記載している。使用した前駆物質は、トルエン及び2-エチルヘキサン酸の溶媒混合物中のリチウムアセチルアセトナート及びチタンテトライソプロポキシドである。遷移金属前駆物質は、2-エチルヘキサン酸銀及び2-エチルヘキサン酸銅であった。参考文献10は、2種類の遷移金属ドーパントの挙動が大きく異なることを報告している。銀は、金属銀粒子の別個の相を形成するが、銅ドーパントは、LTOと反応して、ダブルスピネル相を形成する。

10

【0009】

電池分野における最近の開発研究は、例えばリチウム空気電池において、例えばリチウムイオン伝導膜として使用するための、リチウムイオンを伝導する材料にも向けられている。

【発明の概要】

【0010】

電池材料（例えばリチウムイオン電池材料及びリチウム空気電池材料）の改善及びその製造方法の改善が引き続き必要とされている。特に、相純度が改善された並びに／又は比容量、サイクリング安定性及びリチウムイオン伝導性などの性能特性の改善を示す電池材料が引き続き必要とされている。

20

【0011】

ナノ微粒子チタン酸リチウム材料は、火炎噴霧熱分解によって有利に作製され得る。したがって、一般的なレベルにおいて、本発明は、チタン酸リチウムの調製方法であって、溶媒、リチウム前駆物質及びチタン前駆物質を含む前駆物質混合物が火炎噴霧熱分解に供されて、チタン酸リチウム粒子が製造される方法を提供する。本発明者らは、火炎噴霧熱分解方法を制御することによって、ルチル不純物相の形成を著しく減少させることができることを見出した。

30

【0012】

特に、本発明者らは、実施例で示すように、リチウム前駆物質の特性がルチル不純物相の形成の程度に影響する可能性があることを見出した。したがって、第1の好ましい態様において、本発明は、溶媒、リチウム前駆物質及びチタン前駆物質を含む前駆物質混合物が火炎噴霧熱分解に供されて、チタン酸リチウム粒子が製造され、リチウム前駆物質が200以下の融点を有するチタン酸リチウムの調製方法を提供する。

【0013】

実施例で示すように、より高い融点を有するリチウム前駆物質（例えば水酸化リチウム）を使用する場合、得られたチタン酸リチウム粒子は、より高い割合のルチル相を含む。対照的に、200以下の融点を有するリチウム前駆物質、例えば酢酸リチウムを使用する場合、形成されるルチル相は著しく少ない。

40

【0014】

本発明者らは、前駆物質混合物において提供される、リチウムのチタンに対するモル比が、製造されたチタン酸リチウム材料での相の形成に影響し得ることも見出した。本発明者らは、炭酸リチウム相が形成され得て、ルチル形成の増加が観察され得るので、リチウムが過剰に提供されることを望ましくないかもしだれることを認識している。同様に、実施例で示すように、本発明者らは驚くべきことに、リチウムのチタンに対する比が化学量論的であっても、チタンが過剰に提供されたときよりも多くのルチル相が製造されることを見出した。チタン酸リチウム($Li_4Ti_5O_{12}$)を形成するためのリチウムのチタンに対する化学量論比は、1:1.25である。したがって、第2の好ましい態様において

50

て、本発明は、溶媒、リチウム前駆物質及びチタン前駆物質を含む前駆物質混合物が火炎噴霧熱分解に供されて、チタン酸リチウム粒子が製造され、前駆物質混合物中のリチウムのチタンに対するモル比が少なくとも1:1.3であるチタン酸リチウムの調製方法を提供する。

【0015】

本発明者らは、ドーパントを含めることによって、改善した特性を有するチタン酸リチウムを提供できることを見出した。したがって、ドープされたチタン酸リチウム粒子を製造するために、(例えば前駆物質混合物に加えて)1種類以上のドーパント前駆物質が提供されてもよい。したがって、第3の好ましい態様において、本発明は、溶媒、リチウム前駆物質及びチタン前駆物質を含む前駆物質混合物が火炎噴霧熱分解に供されて、チタン酸リチウム粒子が製造され、前駆物質混合物が1種類以上のドーパント前駆物質を含むチタン酸リチウムの調製方法を提供する。好ましくは、ドーパントは金属ドーパント、例えば、d若しくはfブロック遷移金属又は第13、14若しくは15族金属である。したがって、ドーパント前駆物質は有機金属化合物であつてよい。好ましくは、ドーパントは、Co、Sn、Cu、Al、V、Ag、Ta及びZnから選択される1種類以上、最も好ましくはCo又はSnである。又は、ドーパント又はドーパント前駆物質を添加せずにチタン酸リチウム材料を調製してよいことが理解される。

10

【0016】

ドーパント前駆物質を含むことによって、さらに、電気化学上の利点が提供されることがある。理論に拘束されることを望むものではないが、本発明者らは、特にドーパントがLTOと同じ又はLTOに匹敵する電位窓内で動作する場合、ドーパント前駆物質が電池の比容量を改善できると考えている。さらに、LTO及び単純酸化物材料は、電池における比較的少ない回数の充電/放電サイクルの後に、障害を示し得る。理論に拘束されることを望むものではないが、これは粒子の凝集によるものと考えられる。本発明者らは、LTO格子のドーピングによって、泳動移動度を低減させるLTO格子でのドーパントの「凍結」効果のために、泳動及び凝集が低減又は回避されると考えている。したがって、ドープLTO材料では、サイクリング安定性の改善が期待される。

20

【0017】

本発明者らは、本明細書で開示する方法によって、Co及び/又はSnでドープされた高表面積チタン酸リチウムナノ粒子が最初に利用可能になるとを考えている。したがって、さらに好ましい態様において、本発明は、ドーパントがCo及び/又はSnである、少なくとも $90\text{ m}^2/\text{g}$ の表面積を有するドープされたチタン酸リチウム粒子を提供する。当業者がただちに理解するように、表面積はBET技法によって決定されてよい。なおさらに好ましい態様において、本発明は、100nm未満、より好ましくは80nm未満のD50粒径を有し、粒径分布が数によって決定されるチタン酸リチウム粒子を提供する。

30

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】下の実施例1で調製したサンプルに対して行ったX線回折研究の結果を示す。

40

【図2】下の実施例1で調製したサンプルに対して行ったX線回折研究の結果を示す。

【図3】下の実施例1で調製したサンプルに対して行ったX線回折研究の結果を示す。

【図4】下の実施例1で調製したサンプルに対して行ったX線回折研究の結果を示す。

【図5】下の実施例1で調製したサンプルに対して行ったX線回折研究の結果を示す。

【図6】下の実施例1で調製したサンプルに対して行ったX線回折研究の結果を示す。

【図7】下の実施例1で調製したサンプルに対して行ったX線回折研究の結果を示す。

【図8】下の実施例2で調製したサンプルに対して行ったX線回折研究の結果を示す。

【図9】下の実施例2で調製したサンプルに対して行ったX線回折研究の結果を示す。

【図10】下の実施例2で調製したサンプルに対して行ったX線回折研究の結果を示す。

【図11】下の実施例2で調製したサンプルに対して行ったX線回折研究の結果を示す。

【図12】下の実施例2で調製したサンプルに対して行ったX線回折研究の結果を示す。

【図13】下の実施例2で調製したサンプルに対して行ったX線回折研究の結果を示す。

50

【図14】下の実施例2で調製したサンプルに対して行ったX線回折研究の結果を示す。

【図15】下の実施例2で調製したサンプルに対して行ったX線回折研究の結果を示す。

【発明を実施するための形態】

【0019】

本発明のさらに好ましい及び／又は任意の特徴をここで述べる。本発明の何れの態様も、別途文脈上要求されない限り、本発明の他の何れの態様とも組み合わされてもよい。何れの態様の好ましい又は任意の特徴の何れも、別途文脈上要求されない限り、単一で、又は本発明の他の何れの態様とも併用して組み合わせてもよい。

【0020】

本発明の方法において、リチウム前駆物質は好ましくは、200 以下の融点を有する。より好ましくは、リチウム前駆物質は、180 以下、160 以下、150 以下、140 以下、130 以下、120 以下、110 以下、100 以下、90 以下、80 以下、70 以下、又は最も好ましくは60 以下の融点を有する。リチウム前駆物質は、例えば少なくとも10 の融点を有してよい。

【0021】

特に好適なリチウム前駆物質は、酢酸リチウム二水和物であり、およそ50 の融点を有する。

【0022】

当業者は、本発明の方法で使用するための好適なリチウム前駆物質をただちに識別することができる。しかし、通常、リチウム前駆物質は、リチウム有機金属化合物、例えばカルボン酸リチウム又はリチウムアルコキシドとなる。例えば、酢酸リチウム、例えば水和酢酸リチウム（例えば酢酸リチウム二水和物）は特に好適である。当業者はまた、好適なリチウム前駆物質の融点をその結晶性形態及び／又は水和度によって変更してよいことをただちに理解するであろう。

【0023】

好ましくは、リチウム前駆物質はアルコール、例えばメタノール及び／又はエタノールに可溶である。

【0024】

チタン前駆物質の性質は、本発明では特に限定されない。しかし、チタン前駆物質が、リチウム前駆物質の融点よりも100 以上高くない融点を有することが好ましいことがある。例えば、リチウム前駆物質の融点よりも50 以上高くない融点であってよく、又はチタン前駆物質は、リチウム前駆物質の融点とほぼ等しいか、それより低い融点を有してよい。いくつかの好適なチタン前駆物質は、室温及び室圧にて液体であってよい。

【0025】

理論に拘束されることを望むものではないが、本発明者らが、リチウム前駆物質及びチタン前駆物質が幅広く同様の融点を有することが好ましいと考えているのは、このことによって、チタン及びリチウムが火炎噴霧熱分解方法において同様の温度での反応に利用できるようになり、ゆえに不純物相の形成が低減されることがあるためである。実施例で示すように、このことは高表面積材料の製造にも役立つ。

【0026】

チタン前駆物質は、例えばカルボキシレート配位子及び／又はアルコキシ配位子を有するチタン配位化合物であってよい。例えばC₁ - C₁₅カルボキシレート配位子、又はより好ましくはC₆ - C₁₀カルボンキシレート配位子が、特に好適であり得る。特に好適なチタン前駆物質は、2-エチルヘキサン酸チタンであり、これは室温及び室圧にて液体である。チタン前駆物質のチタンは、例えば酸化状態4 であってよい。

【0027】

好ましくは、チタン前駆物質はアルコール、例えばメタノール及び／又はエタノールに可溶である。

【0028】

本発明の方法によって、ドープされたチタン酸リチウム材料を製造することが可能とな

10

20

30

40

50

る。したがって、本発明の方法において、ドープされたチタン酸リチウム粒子を製造するために、1種類以上のドーパント前駆物質が提供されてもよい。例えば1種類以上のドーパント前駆物質を前駆物質混合物に添加してもよい。好ましくは、ドーパントは金属ドーパントである。ドーパント前駆物質は、有機金属化合物、例えば1種類以上のアルコキシ配位子及び／又はカルボキシレート配位子、好ましくはカルボキシレートを有する例えればドーパント配位化合物である。特に好適なのは、金属アセテート化合物である。

【0029】

好ましくは、ドーパント前駆物質はアルコール、例えばメタノール及び／又はエタノールに可溶である。

【0030】

好ましくは、ドーパントは、Co、Sn、Cu、Al、V、Ag、Ta及びZnから選択される1種類以上、最も好ましくはCo又はSnである。

【0031】

提供されるドーパントの量は、特に限定されない。酸化物に基づいて、少なくとも0.1wt%、例えば少なくとも0.5wt%、少なくとも1wt%、少なくとも2wt%、少なくとも3wt%、少なくとも4wt%又は少なくとも5wt%が提供されることが好ましいことがある。ドーパントの量は、酸化物に基づいて25wt%以下、より好ましくは20wt%以下、17wt%以下、15wt%以下、14wt%以下、13wt%以下、12wt%以下、11wt%以下又は10wt%以下であってよい。ドーパントの重量パーセンテージは、収率を100%として提供されるドーパント前駆物質の量に基づいて簡便に計算してもよい。

【0032】

本発明者らは、本発明の方法で用いる前駆物質が、単純溶媒系において非常に簡便に供給され得ることを見出した。対照的に、以前は、溶媒の非常に複雑なブレンドが通常要求されていた。好ましくは、溶媒はアルコールを含み、好ましくは、少なくとも50v/v%の溶媒はアルコールである。より好ましくは、少なくとも60v/v%、少なくとも70v/v%、少なくとも80v/v%、少なくとも90v/v%又は少なくとも95v/v%の溶媒はアルコールである。溶媒は、本質的にアルコールからなってもよい。

【0033】

好適なアルコールには、C₁-C₁₀アルコール又はその混合物、より好ましくはC₁-C₅若しくはC₁-C₃アルコール又はその混合物が含まれる。特に好ましいのは、メタノール、エタノール及びその混合物である。上記のように、好ましくはリチウム前駆物質、チタン前駆物質及び／又はドーパント前駆物質は、アルコールに可溶である。

【0034】

下の実施例項で説明するように、理論に拘束されることを望むものではないが、本発明者らは、火炎噴霧熱分解で使用する溶媒又は溶媒混合物の燃焼エンタルピーが、製造される粒子の粒径及び表面積に影響し得ると考えている。したがって、好ましくは、溶媒は3000kJ/mol未満、2500kJ/mol未満、2000kJ/mol未満、1900kJ/mol未満、1800kJ/mol未満、1700kJ/mol未満、1600kJ/mol未満、1500kJ/mol又はより好ましくは1400kJ/mol未満の燃焼エンタルピーを有する。いくつかの実施態様において、溶媒が1300kJ/mol未満、1200kJ/mol未満、1100kJ/mol未満又は1000kJ/mol未満の燃焼エンタルピーを有することが好適であり得る。

【0035】

下で示すように、前駆物質混合物において提供されるリチウムのチタンに対するモル比が、製造されたチタン酸リチウム材料での相の形成に影響し得る。チタン酸リチウム(Li₄Ti₅O₁₂)を形成するためのリチウムのチタンに対する化学量論比は、1:1.25である。

【0036】

本発明者らは、リチウムの過剰な提供が望ましくないかもしれないこと、炭酸リチウム

10

20

30

40

50

相が形成され得ること、及びルチル形成の増加が観測され得ることを認識している。同様に、本発明者らは驚くべきことに、リチウムのチタンに対する比が化学量論的であっても、チタンが過剰に提供されたときよりも多くのルチル相が製造されることを見出した。

【0037】

したがって、好ましくは、前駆物質混合物におけるリチウムのチタンに対するモル比は、化学量論的であるか、又はチタンが過剰である。例えば前駆物質混合物におけるリチウムのチタンに対するモル比は、少なくとも $1 : 1 . 25$ 、より好ましくは少なくとも $1 : 1 . 3$ 、 $1 : 1 . 35$ 、 $1 : 1 . 4$ 、 $1 : 1 . 45$ 又は $1 : 1 . 5$ である。前駆物質溶液におけるリチウムのチタンに対するモル比は、例えば $1 : 2$ 以下、 $1 : 1 . 9$ 以下、 $1 : 1 . 8$ 以下、 $1 : 1 . 75$ 以下、 $1 : 1 . 7$ 以下、 $1 : 1 . 65$ 以下、 $1 : 1 . 6$ 以下又は $1 : 1 . 55$ 以下である。
10

【0038】

下の実施例で示すように、ドーパントが添加される場合、ルチル相の形成が抑制される。したがって、本発明者らは、ドーパントが提供される場合にチタニアを過剰に提供することはあまり必要ないと考えている。上で挙げた好ましい比は、ドーパントが添加される場合にも同様に当てはまる。しかし、ドーパントが提供される場合（すなわちドーパント前駆物質が提供される場合）、リチウムのチタンに対するモル比は、少なくとも $1 : 1 . 15$ 又は $1 : 1 . 2$ である。

【0039】

本発明の方法によって形成されたチタン酸リチウム粒子が、通常ナノ粒子であることが理解されるであろう。通常、チタン酸リチウム粒子は、少なくとも $90\text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは少なくとも $100\text{ m}^2/\text{g}$ 、少なくとも $105\text{ m}^2/\text{g}$ 、少なくとも $110\text{ m}^2/\text{g}$ 、少なくとも $115\text{ m}^2/\text{g}$ 、又は少なくとも $120\text{ m}^2/\text{g}$ のBET表面積を有する。BET表面積は、測定前に150で脱気をして、 N_2 物理吸着を使用して決定してもよい。
20

【0040】

好ましくは、本発明によって形成されたチタン酸リチウム粒子は、 100 nm 未満、より好ましくは 90 nm 未満、 85 nm 未満、 80 nm 未満、 75 nm 未満、又は 70 nm 未満、 90 nm 未満のD50粒径を有し、粒径分布は数によって決定されてもよい。例えば、D50粒径は、例えばゼータサイザーナノZS装置を使用して、動的光散乱を使用して決定してもよい。
30

【0041】

好ましくは、チタン酸リチウム粒子は、9wt%未満のルチル相を、より好ましくは8wt%未満、7wt%未満、又は6wt%未満のルチル相を含有する。好ましくは、チタン酸リチウム粒子は、少なくとも75wt%のチタン酸リチウムを、より好ましくは少なくとも80wt%、少なくとも82wt%、少なくとも84wt%、少なくとも85wt%、又は少なくとも86wt%のチタン酸リチウムを含む。当業者がただちに認識するように、wt%は、例えばXRDデータにリートベルト法を行うことによって決定してもよい。実施例で後述する条件を用いてもよい。当業者は、この技法によってサンプルの結晶部分のwt%が得られることに気付くであろう。しかし、本発明によって製造されたサンプルの透過型電子顕微鏡画像によって、高度の結晶性が明らかになる。
40

【0042】

本発明の方法は、本発明の方法によって製造されたチタン酸リチウム粒子を、チタン酸リチウムを含む電極に形成することをさらに含んでもよい。チタン酸リチウム電極を形成する好適な方法は、参考文献9に記載され、参考文献9は、参照によりその全体が、チタン酸リチウムを含む電極の形成を記載する目的のために本明細書に組み入れられている。

【0043】

電極は、電池、例えばリチウムイオン電池に組み入れられてもよい。したがって、本発明の方法は、電極を含む電池を組み立てることをさらに含んでもよい。

【0044】

10

20

30

40

50

同様に、本発明の方法は、チタン酸リチウム粒子を膜、例えばリチウムイオン伝導膜に形成することをさらに含んでもよい。膜は、電池、例えばリチウム空気電池に組み入れられてもよい。したがって、本発明の方法は、膜を含む電池を組み立てることをさらに含んでもよい。

【0045】

本発明は、さらなる好ましい態様において、チタン酸リチウム粒子を電極に形成することを含む、電極を製造する方法を提供することが理解されるであろう。同様に、さらなる好ましい態様において、本発明は、チタン酸リチウム粒子を膜、例えばリチウムイオン伝導膜に形成することを含む膜を製造する方法を提供する。チタン酸リチウム粒子は、本発明の方法によって製造してもよく、及び／又は本発明によるドープされたチタン酸リチウム粒子であってもよい。

10

【0046】

本発明は、なおさらなる態様において、上に記載及び定義するような電極及び／又は膜を製造することを含む電池を組み立てること、並びに電極及び／又は膜を含む電池を組み立てることを含む、電池を製造する方法を提供する。

【0047】

(本明細書でチタン酸リチウム及びチタン酸リチウムと言う場合、文脈が許すように、ドープされたチタン酸リチウムに含まれるものとされることが理解されるであろう。)

本発明を以下の実施例を参照してさらに説明するが、以下の実施例は例証目的に過ぎず、本発明の範囲を限定するものではない。

20

【実施例】

【0048】

実施例1 - チタン酸リチウム材料の調製

チタン酸リチウムサンプルを火炎噴霧熱分解によって調製した。各サンプルで、チタン前駆物質は、2-エチルヘキサン酸チタンであった。各場合において、前駆物質供給原料は、予め溶解されたリチウム前駆物質溶液（リチウム濃度0.18M）をチタン前駆物質溶液に添加することによって調製した。前駆物質溶液は、すべて室温にて攪拌して調製した。

【0049】

各サンプルで使用した火炎噴霧熱分解の条件を下の表1に記載する。

30

【0050】

表1

火炎CH ₄	1. 5 L／分
火炎O ₂	3. 2 L／分
シーズO ₂	5 L／分
分散O ₂	5 L／分
圧力降下	1. 5 バール
供給速度	7. 5 m l／分

40

サンプルを製造する際に、リチウム前駆物質、溶媒の混合及びリチウムのチタンに対するモル比を、下の表2に記載するように変化させた。

【0051】

表 2

サンプル番号	リチウム前駆物質	L i : T i 比	溶媒
1	酢酸 L i 二水和物	1 : 1. 5	M e O H
2	酢酸 L i 二水和物	1 : 1. 5	E t O H
3	酢酸 L i 二水和物	1 : 1. 2 5	M e O H
4	酢酸 L i 二水和物	1 : 1. 2 5	E t O H
5	酢酸 L i 二水和物	1 : 1	M e O H
6	水酸化 L i	1 : 1. 2 5	キシレン、アセトニトリル、酢酸、E t O H
7	水酸化 L i	1 : 1. 5	キシレン、アセトニトリル、酢酸、E t O H

製造されたサンプルについて X 線回折を行い、その組成を調べた。結果を図 1 から 7 に示す。サンプル 1 及び 6 のルチル及びチタン酸リチウムの w t % を決定した。サンプル 1 では、ルチル含有率は 5 . 5 5 w t % であり、チタン酸リチウム含有率は 8 6 . 3 3 w t % であった。サンプル 6 では、ルチル含有率は 9 . 6 5 w t % であり、チタン酸リチウム含有率は 8 3 . 3 5 w t % であった。

【 0 0 5 2 】

w t % は、リートベルト法を使用して決定し、各サンプルの観測された散乱は、相 (i) ルチル $T i O_2$ 及び (i i) $L i_4 T i_5 O_{12}$ の完全構造モデルを使用して、F d - 3 m 、 a 8 . 4 にて適合させた。使用したデータベースは、 I C D D P D F ファイル： P D F - 4 、 R e l e a s e 2 0 1 2 及び C O D (R E V 3 0 7 3 8 2 0 1 1 . 1 1 . 2 であった。

【 0 0 5 3 】

測定された各サンプルの表面積を下の表 3 に示す。表面積は、B E T 法を使用して、N₂ 物理吸着を用いて決定した。測定前にサンプルを 1 5 0 にて脱気した。

【 0 0 5 4 】

表 3

サンプル番号	表面積 / m ² / g
1	1 3 1 . 1
2	1 1 2 . 8
3	1 3 3 . 4
5	1 3 0 . 1
6	8 5 . 1
7	8 8 . 2

図 1 から 7 それぞれにおいて、チタン酸リチウム相に関連するピークの 1 つを太矢印によって示し、ルチル相に関連するピークの 1 つを丸で囲んでいる。図 3 、 4 及び 5 において、炭酸リチウム相に相当するピークは、X 軸の下の細矢印で示す。

【 0 0 5 5 】

10

20

30

40

50

図のピーク高さから、酢酸リチウムが前駆物質として使用された場合に、水酸化リチウムよりも著しくより少ないルチルが形成されることが明らかにわかり得る。同様に、形成されたアナターゼのパーセンテージにおける低下が、酢酸リチウムを使用して調製したサンプルで観測された。

【0056】

理論に拘束されることを望むものではないが、本発明者らは、これが水酸化リチウムと比較して著しく低い酢酸リチウムの融点（約500℃に対して約50℃）によって起こり得ると考えている。本発明者らは、リチウム前駆物質がより低い融点を使用して、リチウムを反応のためにより迅速に利用できるようにするため、酸化チタン相、例えばルチル及びアナターゼなどの酸化チタン相の形成に利用できる時間を制限すると考えている。特に、チタン前駆物質の融点と幅広く類似した融点を有するリチウム前駆物質が特に有利であり得る。本実施例で使用した2-エチルヘキサン酸チタンは、室温にて液体である。

10

【0057】

前駆物質供給材料中のLi : Ti比がチタン酸リチウム形成のために化学量論的である場合（サンプル3及び4）、又はリチウムが過剰に提供される場合（サンプル5）、炭酸リチウム相も形成され、リチウムが過剰である場合にはより多くの炭酸塩が形成されることもわかる。しかし、チタンが過剰に提供されるサンプル1及び2では、炭酸リチウムは観測されない。したがって、Li : Ti比が化学量論的である、又はより好ましくはチタンを過剰に有する前駆物質供給材料を提供することが有利である。

20

【0058】

上の表3に与えた結果は、水酸化リチウムよりも酢酸リチウムを使用した場合に、著しく大きい表面積が得られることを示している。これらの材料が電池材料として例えばリチウマイオン電池で用いられる場合にこのことが有利なのは、リチウムインタカレーションのためにより多くの表面が供給され、電気化学的性能が改善されるためである。

【0059】

理論に拘束されることを望むものではないが、本発明者らは、観測された表面積の増大は、溶媒としてのメタノール又はエタノールの使用によるかもしれないと考えている。これらの溶媒はサンプル6及び7で使用した溶媒ブレンドよりも低い燃焼エンタルピーを有し、このことがより低い製品収集温度につながる。このことにより、表面積がより大きい粉末が提供されると考えられる。

30

【0060】

酢酸リチウムがアルコールに可溶で、単純溶媒系が用いられ得るので、酢酸リチウムの使用は、さらなる利点を提供する。対照的に、4種類の異なる溶媒のブレンドは、水酸化リチウム及び2-エチルヘキサン酸チタンと共に溶解させるために必要である。

【0061】

実施例2 - ドープされたチタン酸リチウム材料の調製

ドープされたチタン酸リチウムサンプルを火炎噴霧熱分解によって調製した。各サンプルで、チタン前駆物質は、2-エチルヘキサン酸チタンであった。各場合において、前駆物質供給原料は、予め溶解されたリチウム前駆物質溶液（リチウム濃度0.18M）をチタン溶液に添加することによって調製した。ドーパント前駆物質を固体として、混合したリチウム及びチタン前駆物質溶液に添加して、混合物を室温にて攪拌した。リチウム及びチタン酸塩前駆物質溶液をそれぞれ室温にて攪拌しながら調製した。

40

【0062】

各サンプルにおいて、リチウムのチタンに対する比は1:1.25（すなわち化学量論比）であった。ドーパントの重量パーセントは、前駆物質からの収率を100%とした、酸化物に基づく最終生成物中の重量パーセントである。

【0063】

各サンプルで使用した火炎噴霧熱分解の条件を下の表4に記載する。

【0064】

表 4

火炎 C H ₄	1. 5 L / 分
火炎 O ₂	3. 2 L / 分
シース O ₂	5 L / 分
分散 O ₂	5 L / 分
圧力降下	1. 5 バール
供給速度	7. 5 m l / 分

10

20

30

40

サンプルを製造する際に、リチウム前駆物質、溶媒の混合、ドーパント前駆物質及びドーパントの w t % を下の表 5 に示すように変化させた。Co ドーパント前駆物質及び Sn ドーパント前駆物質は、リチウム前駆物質及びチタン前駆物質に使用した溶媒系中でのそれらの溶解度のために選択された。

【0065】

表 5

サンプル	リチウム前駆物質	ドーパント前駆物質	ドーパント w t %	溶媒
A	酢酸 Li 二水和物	酢酸 Co 四水和物	5	MeOH
B	水酸化 Li	Co (acac) ₂	5	キシレン、アセトニトリル、酢酸、EtOH
C	酢酸 Li 二水和物	酢酸 Co 四水和物	10	MeOH
D	水酸化 Li	Co (acac) ₂	10	キシレン、アセトニトリル、酢酸、EtOH
E	酢酸 Li 二水和物	酢酸 Sn	5	MeOH
F	水酸化 Li	2-エチルヘキサン酸 Sn	5	キシレン、アセトニトリル、酢酸、EtOH
G	酢酸 Li 二水和物	酢酸 Sn	10	MeOH
H	水酸化 Li	2-エチルヘキサン酸 Sn	10	キシレン、アセトニトリル、酢酸、EtOH

製造されたサンプルについて X 線回折を行い、その組成を調べた。結果を図 8 から 15 に示す。例えばサンプル A 及び B を比較すると、低融点リチウム前駆物質（酢酸リチウム）系において、著しくより少ないルチル相が形成されていることがわかる。実際に、結果は、ドーパントの包含によって、ルチル相が発生し得ることを示唆している。例えば、高融点リチウム前駆物質（水酸化リチウム）を使用するサンプル F 及び H を参照のこと。しかし、低融点前駆物質（酢酸リチウム）を使用する場合、ルチルの形成はドープ系でも抑制されている。

【0066】

各サンプルの表面積を下の表 6 に示す。表面積は、 BET 法を使用して、N₂ 物理吸着を用いて決定した。測定前にサンプルを 150 °C にて脱気した。

【0067】

50

表 6

サンプル	表面積／m ² ／g
A	1 2 9 . 9
B	6 9 . 9 5
C	1 2 5 . 7
D	6 3 . 0 7
E	1 2 3 . 4
F	7 0 . 9 8
G	1 1 5 . 4
H	6 5 . 1 0

10

20

30

40

50

下の表 6 に示すように、低融点前駆物質を使用する場合に、著しく大きい表面積が観測される。

【0068】

本発明に至る研究は、助成金契約第 229036 号の下で、欧洲連合第 7 次フレームワークプログラム (European Union Seventh Framework Programme) から資金提供されている。

【0069】

参考文献

1. E. Ferg, R. J. Gummow, A. de Kock, M. M. Thackeray, Journal of the Electrochemical Society 141 (1994) L147 - L150

2. K. M. Colbow, J. R. Dahn, R. R. Haering, Journal of Power Sources 26 (1989) 397 - 402

3. T. Ohzuko, A. Ueda, N. Yamamoto, Journal of the Electrochemical Society 142 (1995) 1431 - 1435

4. N. Zhang, Z. Liu, T. Yang, C. Lioa, Z. Wang, K. Sun, Electrochemistry Communications 12 (2011) 654 - 656

5. A. S. Prakasj, P. Manikandan, K. Ramesha, M. Sathiyai, J. - M. Tarascon, A. K. Shukla, Chemistry of Materials 22 (2010) 2857 - 2863

6. L. Kavan, J. Prochazka, T. M. Spittler, M. Kalbac, M. Zukalova, T. Drezen, M. Gratzel, Journal of the Electrochemical Society 150 (2003) A1000 - A1007

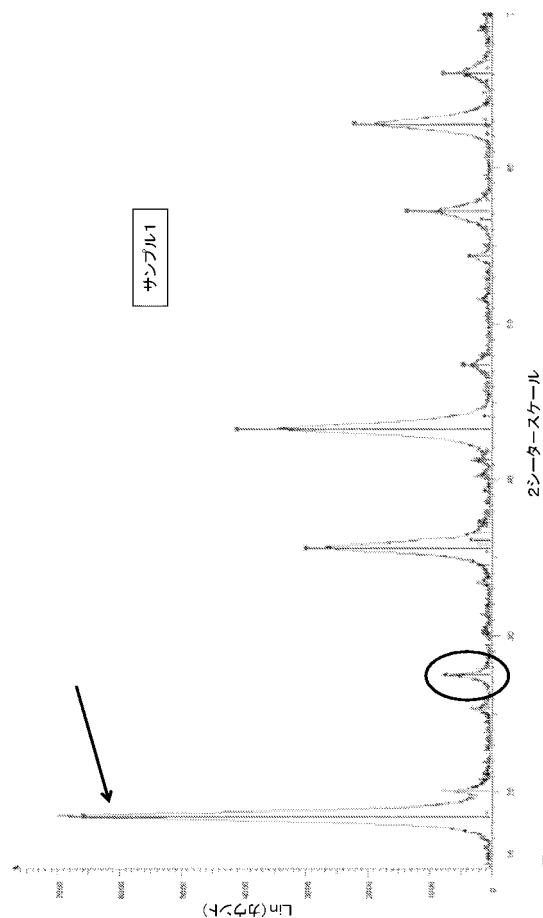
7. A. S. Aricò, P. Bruce, B. Scrossati, J. M. Tarascon, W. van Schalkwijk, Nature Materials 4 (2005) 366 - 377

8. M. Armand, J. - M. Tarascon, Nature 451 (2008) 652 - 657

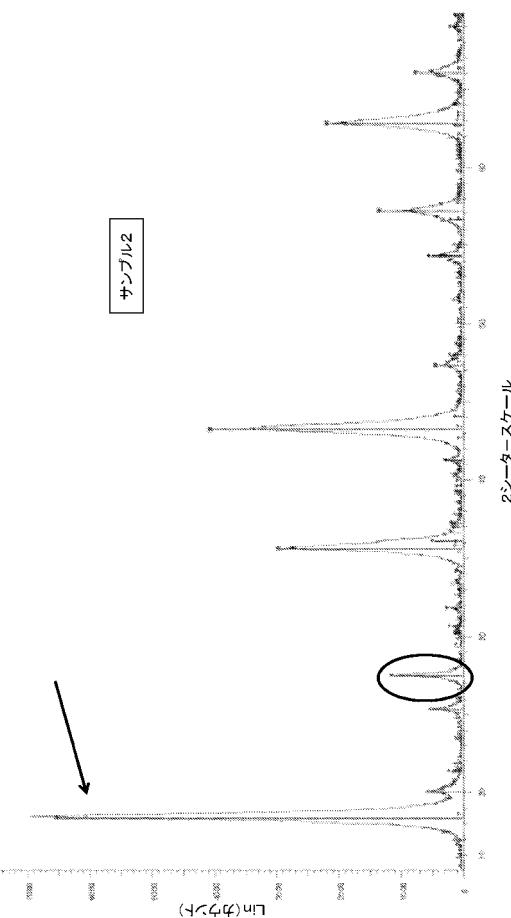
9. D. Bresser, E. Paillard, M. Copley, P. Bishop, M. Winter, S. Passerini, Journal of Power Sources 219 (1012) 217 - 222

10 . T . K a r h u n e n , A . L a h d e , J . L e s k i n e n , R . B u c h
e l , O . W a s e r , U . T a p p e r , J . J o k i n i e m i I S R N N a o
t e c h n o l o g y , V o l u m e 2 0 1 1 , A r t i c l e I D 1 8 0 8 2 1

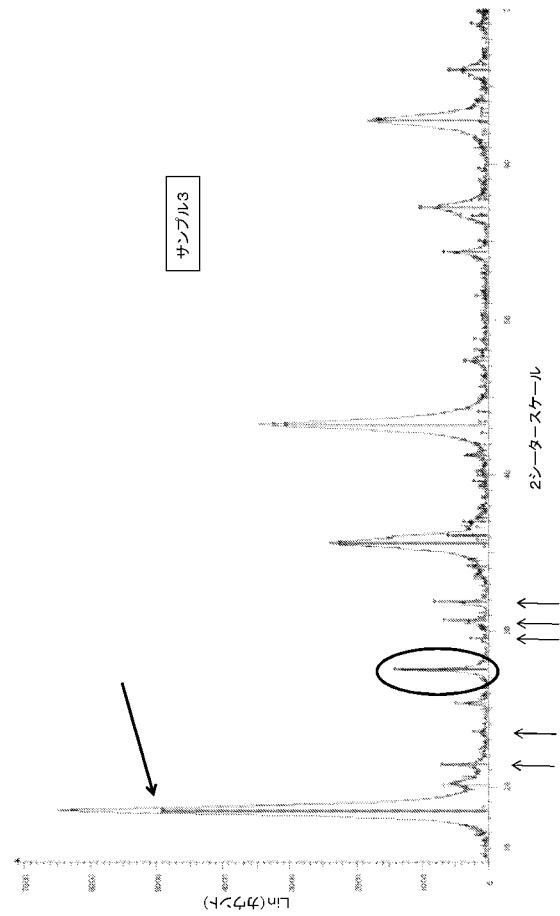
【図1】



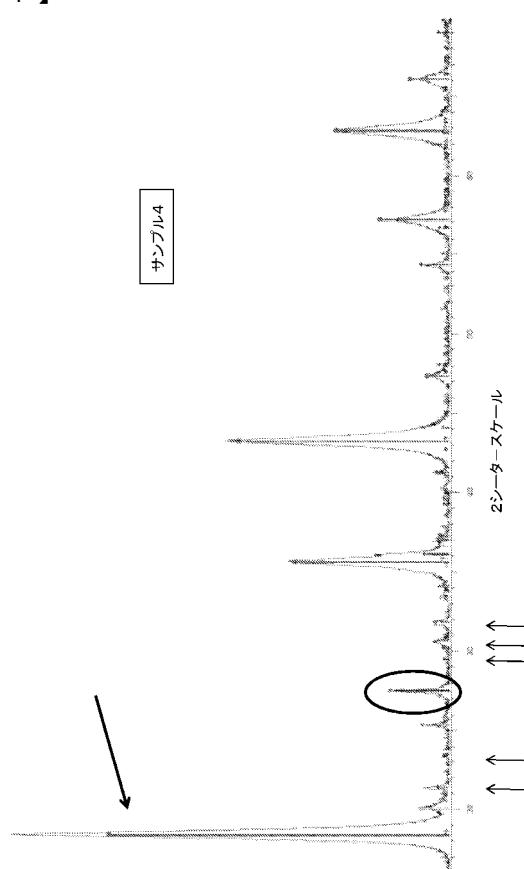
【図2】



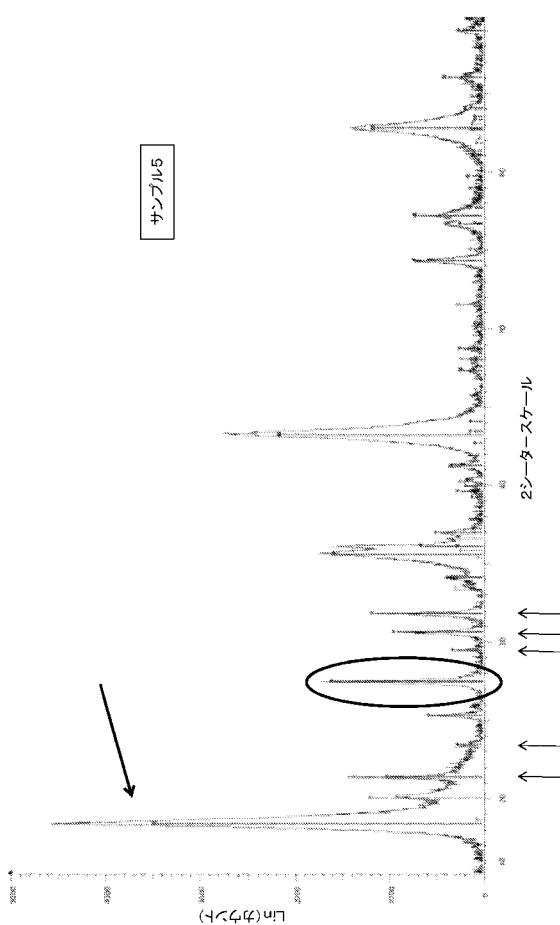
【図3】



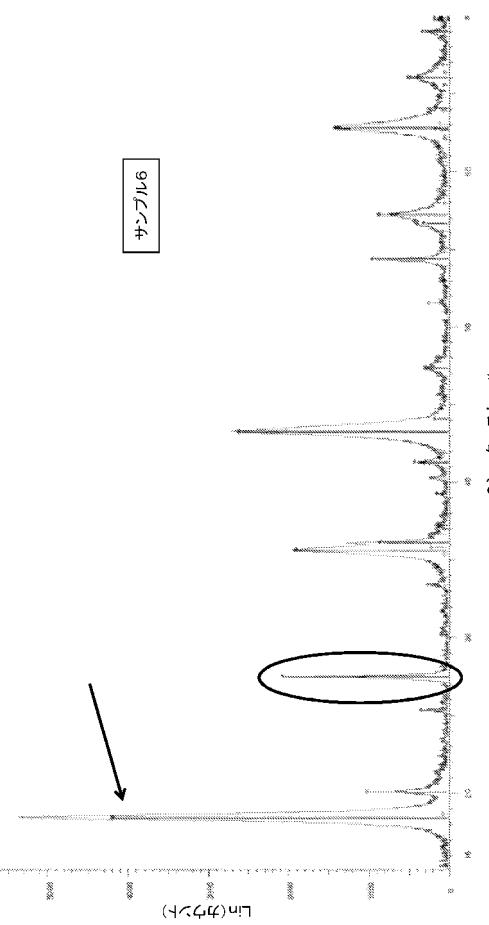
【図4】



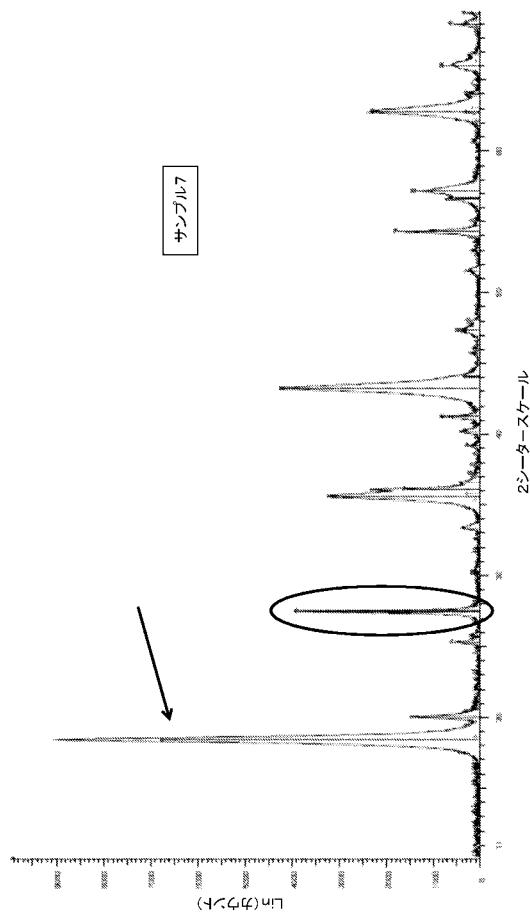
【図5】



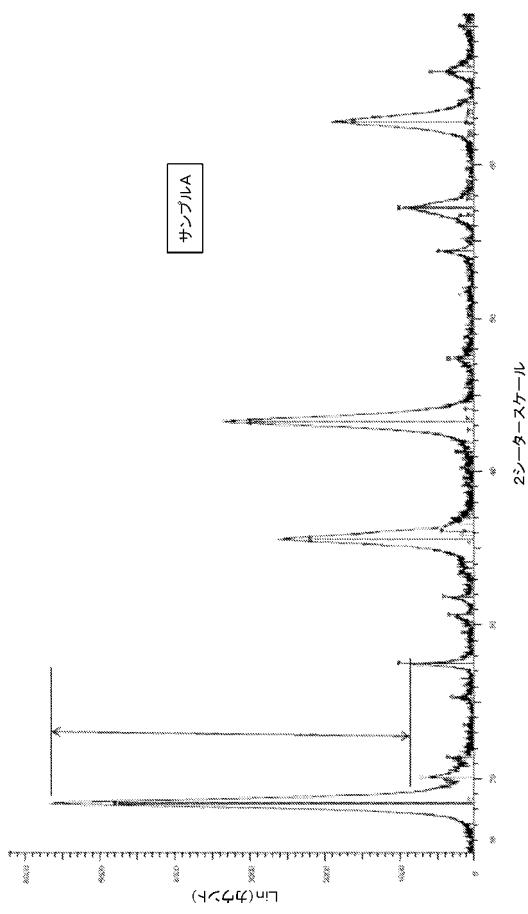
【図6】



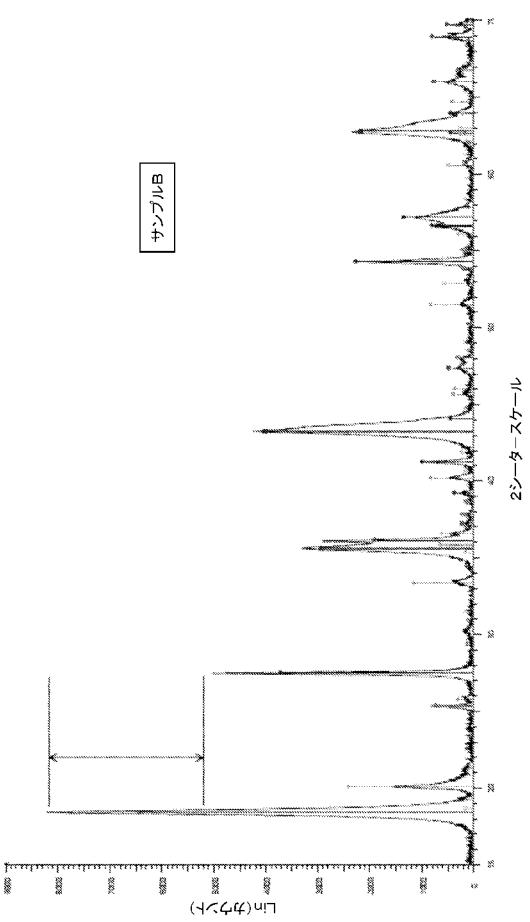
【図7】



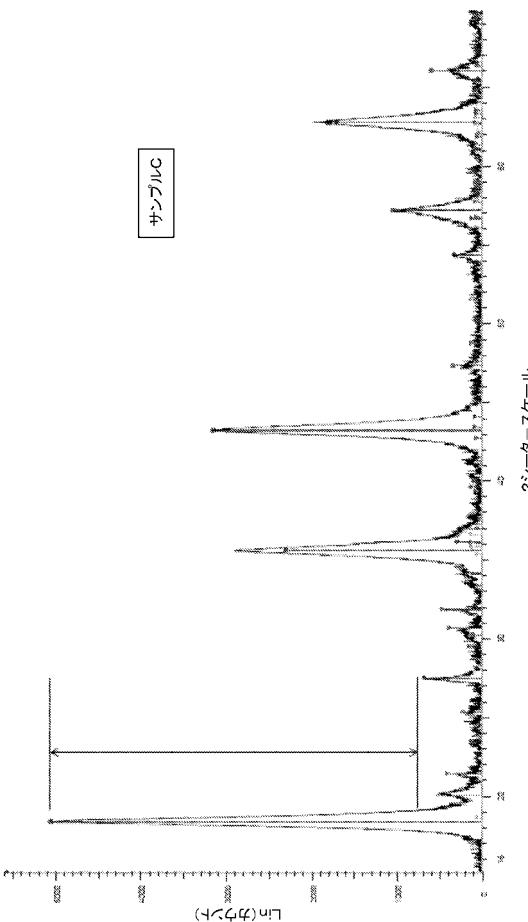
【図8】



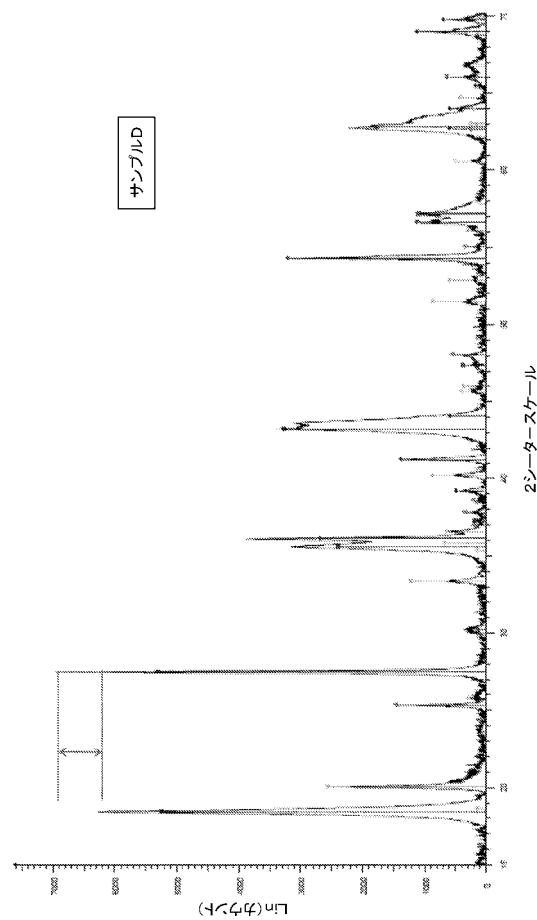
【図9】



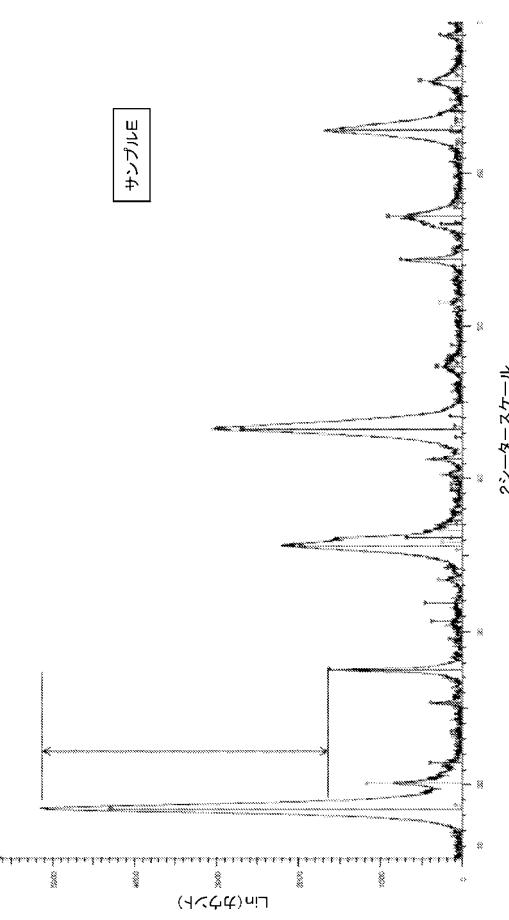
【図10】



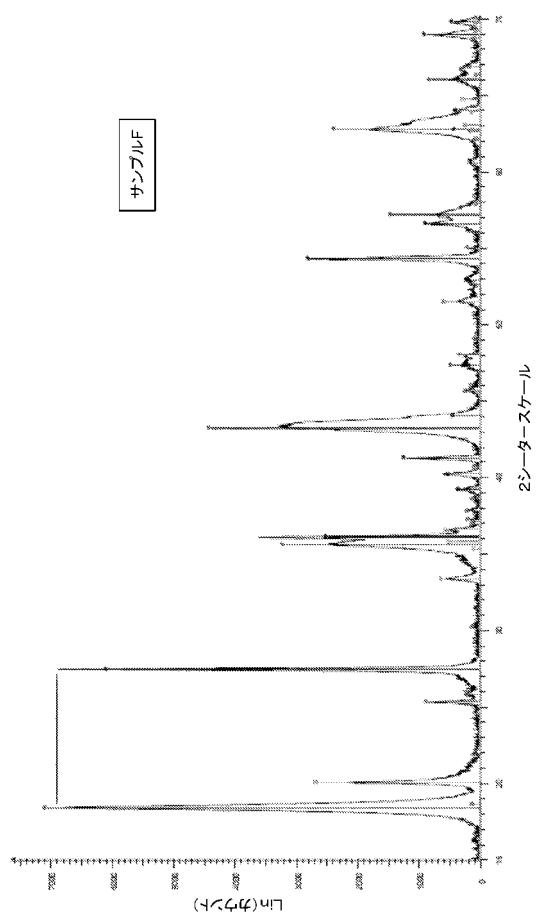
【図 1 1】



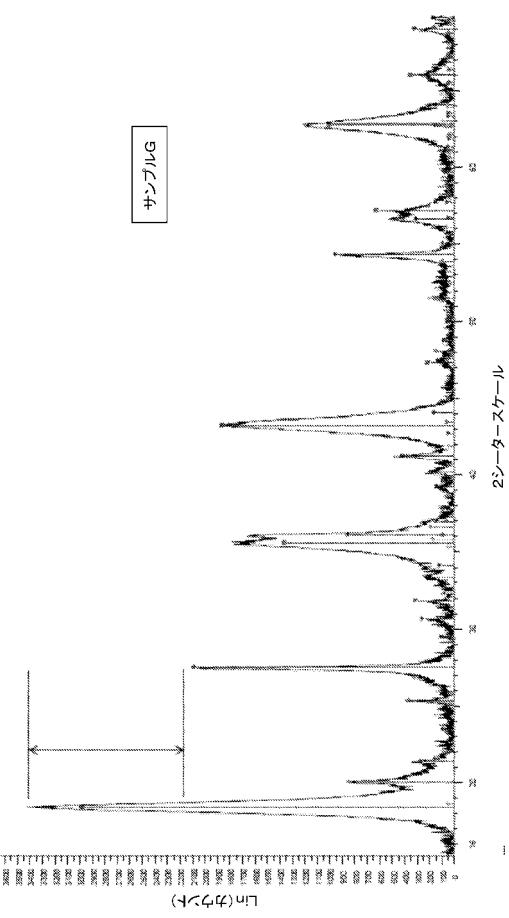
【図 1 2】



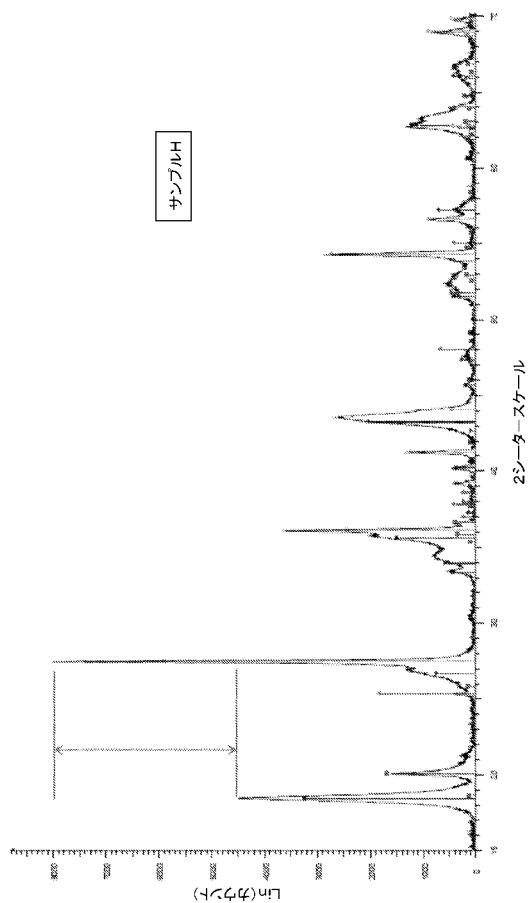
【図 1 3】



【図 1 4】



【図 15】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/GB2014/051171

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C01G23/00 H01M4/131 H01M4/485
ADD.

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 H01M

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 practicable, 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	US 2012/251885 A1 (ELLSWORTH DOUGLAS [CA] ET AL) 4 October 2012 (2012-10-04)	1,5-9, 11-16
A	page 1, paragraph 10 page 2, paragraph 18-30 -----	2-4,10, 17-19
X	T. KARHUNEN ET AL: "Transition Metal-Doped Lithium Titanium Oxide Nanoparticles Made Using Flame Spray Pyrolysis", ISRN NANOTECHNOLOGY, vol. 60, no. 2, 1 January 2011 (2011-01-01), pages 309-6, XP055127714, ISSN: 2090-6064, DOI: 10.1007/BF00654827 cited in the application the whole document -----	1,5-9, 11-16
A	----- -/-	2-4,10, 17-19

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

Date of mailing of the international search report

10 July 2014

17/07/2014

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

Besana, Sonia

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/GB2014/051171

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DOMINIC BRESSER ET AL: "The importance of "going nano" for high power battery materials", JOURNAL OF POWER SOURCES, vol. 219, 1 December 2012 (2012-12-01), pages 217-222, XP055091797, ISSN: 0378-7753, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.07.035 cited in the application the whole document</p> <p>-----</p>	1-19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/GB2014/051171

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of Item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.: because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.: because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of Item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see additional sheet

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

International Application No. PCT/ GB2014/051171

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. claims: 1-19

Methods for the preparation of (doped) lithium titanate and doped lithium titanate.

1.1. claims: 1, 2(completely); 5-9, 11-16(partially)

Method for the preparation of lithium titanate by flame spray pyrolysis wherein the lithium to titanium molar ratio is at least 1:1.3.

1.2. claims: 3, 4(completely); 5-9, 11-16(partially)

Method for the preparation of lithium titanate by flame spray pyrolysis wherein the lithium precursor has a melting point of 200°C or less.

1.3. claims: 10(completely); 11-16(partially)

Method for the preparation of doped lithium titanate by flame spray pyrolysis wherein the dopant precursor is an acetate compound of a d or f block metal or a group 13, 14 or 15 metal.

1.4. claims: 17-19

Doped lithium titanate particles having surface area of at least 100 m²/g, wherein the dopant is Co and/or Sn.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/GB2014/051171

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2012251885 A1	04-10-2012	US 2012251885 A1 WO 2012134594 A1	04-10-2012 04-10-2012

フロントページの続き

(81) 指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(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,R,S,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,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,H,R,HU,ID,IL,IN,IR,IS,JP,KE,KG,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,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US

F ターム(参考) 5H029 AJ03 AJ05 AJ06 AK03 AL03 AM12 CJ02 CJ08 DJ16 HJ02
HJ07 HJ14
5H032 AA01 AS02 AS11 BB02 CC17 EE02 HH01 HH04 HH06
5H050 AA02 AA07 AA08 AA12 BA17 BA20 CA07 CB03 FA17 GA02
GA10 HA02 HA07 HA14