

(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 1 日(01.11.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/147856 A1

- (51) 国際特許分類:
C01G 23/00 (2006.01) H01M 4/485 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/061216
- (22) 国際出願日: 2012 年 4 月 26 日(26.04.2012)
- (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 2011-100660 2011 年 4 月 28 日(28.04.2011) JP
特願 2011-100669 2011 年 4 月 28 日(28.04.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 石原産業株式会社 (ISHIHARA SANGYO KAISHA, LTD.) [JP/JP]; 〒5500002 大阪府大阪市西区江戸堀 1 丁目 3 番 15 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 本間 昌利 (HONMA Masatoshi) [JP/JP]; 〒5100842 三重県四日市市石原町 1 番地 石原産業株式会社 四日市工場内 Mie (JP). 竹島 和良 (TAKESHIMA Kazuyoshi) [JP/JP]; 〒5100842 三重県四日市市石原町 1 番地 石原産業株式会社 四日市工場内 Mie (JP). 竹内 亘久 (TAKEUCHI Tsunehisa) [JP/JP]; 〒5100842 三重県四日市市石原町 1 番地 石原産

業株式会社 四日市工場内 Mie (JP). 石澤 篤 (ISHIZAWA Atsushi) [JP/JP]; 〒5100842 三重県四日市市石原町 1 番地 石原産業株式会社 四日市工場内 Mie (JP). 奥田 悠介 (OKUDA Yusuke) [JP/JP]; 〒5100842 三重県四日市市石原町 1 番地 石原産業株式会社 四日市工場内 Mie (JP).

- (74) 代理人: 浅村 皓, 外(ASAMURA Kiyoshi et al.); 〒1408776 東京都品川区東品川 2 丁目 2 番 2 4 号 天王洲セントラルタワー 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, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,

[続葉有]

(54) Title: TITANIUM RAW MATERIAL FOR LITHIUM TITANATE PRODUCTION AND METHOD FOR PRODUCING LITHIUM TITANATE USING SAME

(54) 発明の名称: チタン酸リチウム製造用チタン原料及びかかる原料を用いたチタン酸リチウムの製造方法

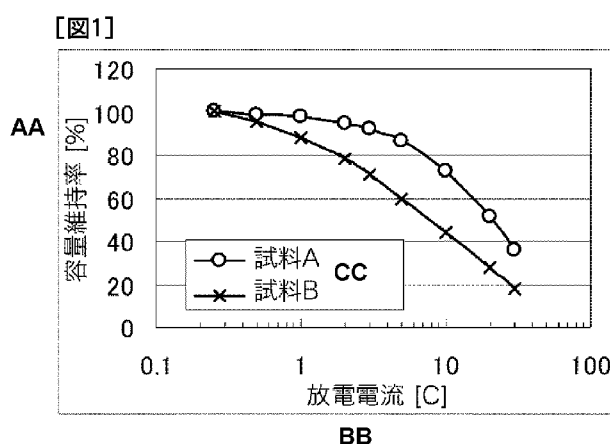


FIG. 1:
AA Capacity retention [%]
BB Discharge current [C]
CC Test sample

(57) Abstract: The invention provides a low-cost, efficient method for producing lithium titanate that is useful for applications in electric storage devices. The desired lithium titanate can be obtained by heating at least (1) titanium oxide having a BET single point specific surface area of 50 to 450 m²/g based on nitrogen adsorption and (2) a lithium compound. Preferably the titanium oxide and lithium compound are heated together with (3) a lithium titanate compound having the same crystal structure as the desired lithium titanate. Preferably these ingredients are dry-mixed before heating.

(57) 要約: 低コストで効率的に、蓄電デバイスに用いたときに有用であるチタン酸リチウムを製造する方法を提供する。少なくとも、(1)窒素吸着によるBET一点法で測定した比表面積が50~450m²/gのチタン酸化物と、(2)リチウム化合物とを加熱することにより、所望のチタン酸リチウムを得る。また、上記のチタン酸化物とリチウム化合物を、(3)目的とするチタン酸リチウムと同じ結晶構造を有するチタン酸リチウム化合物と共に加熱することが好ましい。前記加熱の前に、これらを乾式混合しておくのが、好ましい。



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：

チタン酸リチウム製造用チタン原料及びかかる原料を用いたチタン酸リチウムの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、チタン酸リチウム製造用チタン原料及びかかる原料を用いたチタン酸リチウムの製造方法に関する。詳細には、低コストで効率的な製造が可能なチタン酸リチウムの製造方法及びかかる方法に好適なチタン原料に関する。また、本発明は、前記方法で製造されたチタン酸リチウム、それを含む電極活物質及び蓄電デバイスに関する。

背景技術

[0002] チタン酸リチウムは、蓄電デバイスの材料として開発が進められており、安全性と寿命特性に優れる電極活物質材料として、蓄電デバイス、特にリチウム二次電池の負極活物質として用いられている。リチウム二次電池は、携帯機器電源等の小型電池用に急速に普及しており、更に、電力産業用や自動車用等の大型リチウム二次電池にも展開が図られている。これら大型リチウム二次電池の電極活物質には、長期信頼性や高入出力特性が求められており、特に負極活物質には、安全性と寿命特性に優れたチタン酸リチウムが有望視されている。

[0003] 上記チタン酸リチウムとしては、例えば特許文献1に記載されているように、いくつかの化合物が存在する。特許文献1は、一般式 $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{O}_4$ で表されるチタン酸リチウムにおいて、 $0.8 \leq x \leq 1.4$ 、 $1.6 \leq y \leq 2.2$ である化合物を記載しており、代表的なものとして、 LiTi_2O_4 、 $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.66}\text{O}_4$ あるいは $\text{Li}_{0.8}\text{Ti}_{2.2}\text{O}_4$ などを例示している。このようなチタン酸リチウムの製造方法として、所定量のリチウム化合物とチタン化合物を媒液中で混合し、乾燥後、焼成する湿式法（特許文献2）や、前記湿式法の中でも、前記乾燥を噴霧乾燥により行う噴霧乾燥法（特許文献3）、

所定量のリチウム化合物とチタン化合物を乾式で混合し、焼成する乾式法（特許文献１，４）などが知られている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献１：特開平６－２７５２６３号公報

特許文献２：特開２００１－２１３６２２号公報

特許文献３：特開２００１－１９２２０８号公報

特許文献４：特開２０００－３０２５４７号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] チタン酸リチウムは、前記の乾式法、湿式法のいずれにおいても、リチウム化合物とチタン化合物とを焼成して製造されるが、固相拡散反応のため、それらの原料同士の反応性が低く、目的とするチタン酸リチウム以外に、組成の異なる副生成物や未反応の原料が残存しやすい。このため、電池に用いた際に十分な電気容量が得られない。一方、焼成温度を高くすると反応性の面では有利であるが、リチウムの揮発損失が起こりやすくなったり、チタン酸リチウム粒子の収縮及び焼結、粒成長が進むため、チタン酸リチウム粒子の比表面積が減少して電池に用いた際にレート特性が低下し易い。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、リチウム化合物とチタン化合物との反応性を改善するためには、チタン原料とリチウム原料をできるだけ均一な混合状態にさせて反応させることが重要と考え、目的とするチタン酸リチウムを効率的に製造する方法について鋭意研究を重ねた結果、少なくともチタン酸リチウム製造用チタン原料として、特定範囲の比表面積を有するチタン酸化物を含むチタン原料を用いることで、上記の課題を解決できることを見出し、本発明を完成した。

発明の効果

[0007] 本発明のチタン酸リチウムの製造方法では、チタン酸リチウム製造用チタン原料として、窒素吸着によるBET一点法で測定した比表面積が $50 \sim 450 \text{ m}^2/\text{g}$ のチタン酸化物を含むチタン原料を用いる。これにより、チタン原料とリチウム原料が均一に混合されやすくなる結果、チタン原料とリチウム化合物の反応性が改善され、目的とするチタン酸リチウムを効率よく製造することができる。

すなわち、本発明の方法によれば、組成の異なる副相の生成や未反応の原料の残存が少なく、焼結の進行や比表面積の低下が少ない。また、目的とするチタン酸リチウムを、従来のチタン原料を用いた場合の製造方法よりも低い加熱温度でも確実に安定して製造することができる。

また、上記の方法で製造したチタン酸リチウムを電極活物質として用いると、電池特性、特にレート特性に優れた蓄電デバイスを製造することができる。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]試料A及びBの蓄電デバイスのレート特性を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0009] 本明細書で用いる測定方法について説明する。

比表面積

本願明細書において、比表面積は、窒素吸着によるBET一点法にて測定したものである。装置はユアサアイオニクス社製モノソープ又はQuantachrome Instruments社製Monosorb型番MS-22を用いた。

[0010] 粒子径（リチウム化合物）

本願明細書において、リチウム化合物の平均粒径とは、レーザー回折法で測定した体積平均粒径をいう。体積平均粒径は、レーザー回折／散乱式粒度分布測定装置を用い、分散媒にエタノールを使用し、屈折率をエタノールについては1.360とし、リチウム化合物については化合物種に応じて適宜設定して測定したものである。例えば、リチウム化合物が炭酸リチウムであ

る場合、屈折率は1.500を使用する。レーザー回折／散乱式粒度分布測定装置としては、堀場製作所社製 LA-950を用いた。

[0011] 粒子径（チタン原料）

本願明細書において、チタン原料の一次粒子の平均粒径は、透過型電子顕微鏡を用い、画像中の一次粒子100個の粒子径を測定し、その平均値を取ったものである（電子顕微鏡法）。

また、本願明細書において、チタン原料の二次粒子の平均二次粒子径とは、レーザー回折法で測定した体積平均粒径をいう。体積平均粒径は、レーザー回折／散乱式粒度分布測定装置を用い、分散媒に純水を使用し、屈折率を、純水については1.333とし、チタン原料については化合物種に応じて適宜設定して測定したものである。例えば、チタン原料がアナターゼ型酸化チタンの場合、屈折率は2.520を使用する。レーザー回折／散乱式粒度分布測定装置は、堀場製作所社製 LA-950を用いた。

[0012] 粒子径（前駆体混合物）

本願明細書において、チタン酸リチウム前駆体混合物の平均粒径とは、レーザー回折法で測定した体積平均粒径をいう。体積平均粒径は、レーザー回折／散乱式粒度分布測定装置を用い、分散媒にエタノールを使用し、屈折率を、エタノールについては1.360とし、測定粒子については配合したリチウム化合物種の数値を用いて測定したものである。例えば、リチウム化合物が炭酸リチウムである場合は、屈折率は1.567を使用する。レーザー回折／散乱式粒度分布測定装置は、堀場製作所社製 LA-950を用いた。

[0013] 粒子径（チタン酸リチウム）

本願明細書において、チタン酸リチウムの一次粒子の平均粒径は、透過型電子顕微鏡を用い、画像中の一次粒子100個の粒子径を測定し、その平均値を取ったものである（電子顕微鏡法）。

また、本願明細書において、チタン酸リチウムの二次粒子の平均二次粒子径とは、レーザー回折法で測定した体積平均粒径をいう。体積平均粒径は、

レーザー回折／散乱式粒度分布測定装置を用い、分散媒に純水を使用し、屈折率を、水については1.333とし、チタン酸リチウムについては化合物種に応じて適宜設定して測定する。チタン酸リチウムが $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ である場合、屈折率は2.700を使用する。また、本発明においてはレーザー回折／散乱式粒度分布測定装置は、堀場製作所社製 LA-950を用いた。

[0014] 嵩密度

本願明細書において、嵩密度は、シリンダー式（メスシリンダに試料を入れ、体積と質量から算出）により求める。

[0015] 不純物

本願明細書において、不純物である、ナトリウム、カリウムは原子吸光法により測定し、 SO_4 、塩素はイオンクロマトグラフィー法又は蛍光X線測定装置により測定し、ケイ素、カルシウム、鉄、クロム、ニッケル、マンガン、銅、亜鉛、アルミニウム、マグネシウム、ニオブ、ジルコニウムなどのその他の元素はICP法により測定する。 SO_4 については、蛍光X線測定装置（RIGAKU RIX-2200）を用いた。

[0016] 次に本発明について説明する。

本発明は、チタン酸リチウム製造用チタン原料であって、比表面積が $50 \sim 450 \text{ m}^2/\text{g}$ のチタン酸化物を含む、チタン酸リチウム製造用チタン原料である。

[0017] チタン酸リチウム製造用チタン原料（以降、単に「チタン原料」と記載することもある）とは、少なくともリチウム化合物と当該原料とを混合し、その後、当該混合物を加熱することによりチタン酸リチウムを製造するときに用いられる原料のことを言う。

[0018] チタン原料はチタン酸化物を含み、チタン酸化物には、 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 又は $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ で表されるメタチタン酸、 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ または $\text{TiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ で表されるオルトチタン酸などのチタン酸化合物（含水酸化チタンともいう）、酸化チタン（ルチル型、アナターゼ型、ブルッカイト型、ブロン

ズ型などの結晶性酸化チタンやアモルファス酸化チタン)、あるいはそれらの混合物などが含まれる。酸化チタンは、X線回折パターンが、単一の結晶構造からの回折ピークのみを有する酸化チタンのほか、例えば、アナターゼ型の回折ピークとルチル型の回折ピークを有するもの等、複数の結晶構造からの回折ピークを有するものであってもよい。中でも、結晶性の酸化チタンが好ましい。

[0019] なお、チタン原料は、前記のチタン酸化物以外の物質を含んでいてもよく、例えば、無機チタン化合物やチタンアルコキシドのような有機チタン化合物を含んでいてもよい。ただし、前記チタン原料中のチタン酸化物は、50モル%以上であることが好ましく、70%以上がより好ましく、90%以上が更に好ましい。

[0020] 本発明で用いるチタン原料に含まれるチタン酸化物は、比表面積が50～450 m²/gの範囲にあることが重要である。

比表面積が前記範囲のチタン酸化物を含むチタン原料を用いると、チタン原料とリチウム化合物とが均一に混合され易くなり、その後の加熱の際、チタン原料とリチウム化合物との反応が進み易くなるため、目的とするチタン酸リチウムを効率よく製造することができる。すなわち、組成の異なる副相の生成や未反応の原料の残存が少なく、焼結の進行や比表面積の低下が少ない。また、目的とするチタン酸リチウムを、従来よりも低い加熱温度でも確実に安定して製造することができる。

チタン酸化物の比表面積が50 m²/gより小さいとリチウム化合物との混合が不均一になり易く、十分な反応性が得られないため好ましくなく、チタン酸化物の比表面積を450 m²/gより大きくしてもそれに見合う反応性は得られにくい。比表面積は、50～300 m²/gの範囲が好ましく、60～300 m²/gの範囲がより好ましく、60～100 m²/gの範囲がさらに好ましい。

[0021] 前記範囲の比表面積を有するチタン酸化物は、硫酸チタン、硫酸チタニル、塩化チタン、塩化チタニル、チタンアルコキシドなどのチタン化合物を加

水分解したり、あるいは中和してチタン酸化合物（含水酸化チタン）や酸化チタンなどのチタン酸化物を製造する際に、反応温度や反応時間を適宜設定し、比表面積を調整することによって製造できる。このようにして得られたチタン酸化合物（含水酸化チタン）や酸化チタンを200～700℃の温度で焼成してもよく、焼成によっても比表面積を調整したり結晶性をよくしたりすることができる。

[0022] チタン原料に含まれるチタン酸化物は、リチウム化合物との反応性の点から微細なものが好ましく、平均一次粒子径（電子顕微鏡法）は0.001 μm ～0.3 μm の範囲が好ましく、0.005～0.3 μm がより好ましく、0.01 μm ～0.3 μm の範囲がより好ましく、0.04～0.28 μm がさらに好ましい。このようなチタン酸化物を造粒して二次粒子として用いる場合は、その平均二次粒子径（レーザー回折法）は0.05～5 μm とすると好ましく、0.1～3.0 μm がより好ましく、0.5～2.0 μm がさらに好ましい。

[0023] チタン原料に含まれるチタン酸化物は、高純度のものが好ましく、通常純度90重量%以上が良く、99重量%以上がより好ましい。不純物のC又は SO_4 は1.0重量%以下が好ましく、0.5重量%以下がより好ましい。また、その他の元素として具体的には次の範囲がより好ましい。ケイ素（1000 ppm以下）、カルシウム（1000 ppm以下）、鉄（1000 ppm以下）、ニオブ（0.3重量%以下）、ジルコニウム（0.2重量%以下）。

[0024] 更に、チタン原料に含まれるチタン酸化物は、嵩密度が低い、具体的には嵩密度が0.2～0.7 g/cm^3 の範囲のものをを用いると、チタン原料とリチウム化合物とが均一に混合され易くなり、その後の加熱の際、チタン原料とリチウム化合物との反応が進み易くなるため好ましい。嵩密度の範囲は、0.2～0.6 g/cm^3 がより好ましく、0.2～0.5 g/cm^3 がさらに好ましい。

[0025] 次に、本発明は、チタン酸リチウムの製造方法であって、少なくとも以下

の2種の化合物を加熱するチタン酸リチウムの製造方法である。

(1) 前記チタン酸リチウム製造用チタン原料

(2) リチウム化合物

[0026] (1) のチタン酸リチウム製造用チタン原料としては、前記のチタン酸化物を用いることができる。また、(2) のリチウム化合物としては、水酸化物、塩、酸化物等を特に制限無く用いることができ、例えば、水酸化リチウム、炭酸リチウム、硝酸リチウム、硫酸リチウム、酸化リチウム等が挙げられる。これらの1種を用いることができ、2種以上を併用してもよい。前記リチウム化合物の中でも、チタン酸リチウムへの酸性根の残存を避けるため、水酸化リチウム、炭酸リチウム、酸化リチウムを用いるのが好ましく、水酸化リチウム、炭酸リチウムを用いるのがより好ましく、炭酸リチウムが一層好ましい。

本発明において酸性根とは、硫酸根 (SO_4) 及び塩素根 (Cl) を意味する。

[0027] リチウム化合物は高純度のものが好ましく、通常、純度98.0重量%以上が良い。たとえば、炭酸リチウムをリチウム化合物として用いる場合には、 Li_2CO_3 が98.0重量%以上、好ましくは99.0重量%以上であって、Na、Ca、K、Mg等の不純物金属元素が1000ppm以下、好ましくは500ppm以下で、Cl、 SO_4 が1000ppm以下、好ましくは500ppm以下が良い。また、水分については十分除去したものが望ましく、その含有量は0.3重量%以下にすることが望ましい。

[0028] リチウム化合物の体積平均粒径には、特に制限はなく、一般的に入手可能なものを用いることができる。炭酸リチウムの場合は、体積平均粒径が10～100 μm の範囲のものが一般的である。

[0029] なお、リチウム化合物を事前に単独で微細化処理してもよい。微細化は、体積平均粒径が5 μm 以下となるようにするとチタン原料とリチウム化合物の反応性が高まるため好ましく、4 μm 以下がより好ましい。微細化処理には公知の方法を用いることができ、中でも、粉砕によってリチウム化合物の

体積平均粒径を $5\ \mu\text{m}$ 以下とすると好ましく、 $0.5\sim 5\ \mu\text{m}$ とするとより好ましく、 $1\sim 5\ \mu\text{m}$ とするとさらに好ましい。また、粉碎によって体積平均粒径を $4\ \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.5\sim 4\ \mu\text{m}$ の範囲、より好ましくは $1\sim 4\ \mu\text{m}$ の範囲としてもよい。

[0030] 微細化処理には公知の粉碎機を用いることができ、例えば、フレーククラッシャ、ハンマーミル、ピンミル、バンタムミル、ジェットミル、サイクロンミル、フレットミル、パンミル、エッジランナー、ローラーミル、ミックスマラー、振動ミルなどが挙げられる。このとき、粗粒が少なくなるように粉碎するのが好ましく、具体的には、上記方法で測定した粒度分布において、 D_{90} （累積頻度 90% 径）を $10\ \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $9\ \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $7\ \mu\text{m}$ 以下とすると好適である。

[0031] また、リチウム化合物の比表面積は高いほどチタン原料とリチウム化合物の反応性が高まるため好ましく、例えば炭酸リチウムであれば $0.8\ \text{m}^2/\text{g}$ 以上が好ましく、 $1.0\sim 3.0\ \text{m}^2/\text{g}$ がより好ましい。

[0032] リチウム化合物とチタン原料の配合比は、目的とするチタン酸リチウムの組成に合わせればよい。例えば、チタン酸リチウムとして $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を製造する場合には、 Li/Ti 比が $0.79\sim 0.85$ となるように配合する。

[0033] また、本発明においては、チタン酸リチウムの製造方法は、少なくとも以下の 3 種の化合物を加熱するチタン酸リチウムの製造方法としてもよい。

(1) 前記チタン酸リチウム製造用チタン原料

(2) リチウム化合物

(3) 目的とするチタン酸リチウムと同じ結晶構造を有するチタン酸リチウム化合物

[0034] (3) 目的とするチタン酸リチウムと同じ結晶構造を有するチタン酸リチウム化合物

このチタン酸リチウム化合物は、必要に応じて使用するものであり、生成するチタン酸リチウムの焼結を抑制したり、あるいは、種結晶として作用す

と考えられる。このチタン酸リチウム化合物を使用すると、後述の加熱工程を比較的低温で行うことができるとともに、加熱工程におけるチタン酸リチウムの粒子成長が適切に制御され、目的とするチタン酸リチウムを製造しやすくなる。このため、目的とするチタン酸リチウムと同じ結晶構造を有する必要がある。チタン酸リチウム化合物の粒子径（電子顕微鏡法）には特に制限は無く、目的とするチタン酸リチウムの粒子径（電子顕微鏡法）と同程度の粒径、例えば、 $0.5 \sim 2.0 \mu\text{m}$ 程度の粒子径のものをを用いればよい。チタン酸リチウム化合物は本発明の方法で作製することができる。その配合量は、Ti量換算で、チタン原料100重量部に対し、1～30重量部が好ましく、5～20重量部がより好ましい。なお、前記の（１）、（２）、（３）のほかに、混合助剤などを用いてもよい。

[0035] 以上のとおり、本発明では、少なくとも前記の（１）チタン酸リチウム製造用チタン原料と（２）リチウム化合物とを、必要に応じて（３）目的とするチタン酸リチウムと同じ結晶構造を有するチタン酸リチウム化合物などとを加熱して、チタン酸リチウムを製造する。

[0036] チタン原料の二次粒子の体積平均粒径（ $A \mu\text{m}$ ）と、リチウム化合物の体積平均粒径（ $B \mu\text{m}$ ）の比（ B/A ）は、 $0.1 \sim 80$ とするのが好ましく、 $0.1 \sim 20$ とするのがより好ましく、 $0.1 \sim 8$ とするのがさらに好ましい。 B/A をこのような範囲とすることで、リチウム化合物とチタン原料の粒子径が比較的揃い、粒度分布の狭い混合物が得られ易い。このため、リチウム化合物とチタン原料との反応性をより高めることができる。 B/A の範囲は、 $1.0 \sim 5.0$ とするとより好ましく、 $1.0 \sim 4.0$ とするとさらに好ましい。

[0037] この加熱に先立ち、前記の原料を混合し混合物（以降、「前駆体混合物」と言うこともある）を予め調製するのが好ましい。前記混合は、少なくとも、（１）前記チタン酸リチウム製造用チタン原料と、（２）リチウム化合物とを乾燥混合するのが好ましく、（３）目的とするチタン酸リチウムと同じ結晶構造を有するチタン酸リチウム化合物を製造に用いる場合は、このチタ

ン酸リチウム化合物を、上記２種類と共に乾式混合するのが好ましい。前記（１）～（３）の各材料は、混合に先立ち個別に解砕又は粉碎に供していてもよい。

[0038] 混合

本発明のチタン酸リチウム製造用チタン原料を用い、リチウム化合物と乾式混合を行うと、本発明のチタン原料はその比表面積が高いため、乾式混合装置内で容易に分散され、リチウム化合物と均一に混合され易くなっているものと考えられる。また、要因は不明であるが、本発明のチタン原料は、混合中に、混合装置内部（内壁、配管内等）への付着が著しく抑制されるため、前駆体混合物中の成分比率の変動が抑制される。また、収率の向上や設備清掃頻度の低減が図れ、生産性も向上する。

[0039] 前駆体混合物を調製するには公知の混合機を用いることができ、例えば、ヘンシェルミキサー、Ｖ型混合機、パウダーミキサー、ダブルコーンブレンダー、タンブラーミキサーなどの乾式混合機が好ましく用いられる。混合を行う雰囲気には特に制限は無い。

[0040] 混合後の粉碎／加圧

前記混合後に前駆体混合物を粉碎し、前記混合後に前駆体混合物に圧力をかけ、または前記混合後に前駆体混合物を粉碎しかつ圧力をかけてもよい。一般に、比表面積の大きい材料は嵩が高く（嵩密度が低い）、質量当たりの占有体積が大きいため、生産性、例えば、単位時間や設備当たりの処理量（材料投入量）が低下する。そこで、前駆体混合物を粉碎したり、圧力をかけたりして、適度な嵩密度とすることが好ましい。粉碎したり、圧力をかけたりすることによって、チタン原料とリチウム化合物が接触し易くなり、リチウム化合物とチタン原料の反応性の高い前駆体混合物が得られ易くなるため好ましい。

[0041] 粉碎する手段としては、前記した公知の粉碎機、例えばジェットミル、サイクロンミルなどを用いることができる。

圧力をかける手段としては、加圧（圧縮）する手段、加圧（圧縮）して粉

砕する手段等を用いることができ、公知の加圧成形機、圧縮成形機を用いることができ、例えば、ローラーコンパクター、ローラークラッシャー、ペレット成型機などが挙げられる。

- [0042] 前駆体混合物の嵩密度としては、 $0.2 \sim 0.7 \text{ g/cm}^3$ が好ましく、 $0.4 \sim 0.6 \text{ g/cm}^3$ がより好ましい。嵩密度が前記範囲より低いと、チタン原料とリチウム化合物の接触が少なく、反応性が低下し、前記範囲より高いと、加熱工程において反応中に発生するガスが抜けづらくなったり、熱伝導が阻害されるなどして、この場合も反応性が低下する。その結果、いずれの場合も得られるチタン酸リチウムの単相率が低下する。前駆体混合物に圧力をかける場合、粉末への付加圧力を 0.6 t/cm^2 以下とすると、嵩密度が前記範囲の前駆体混合物が得られやすく、 0.5 t/cm^2 未満とするとより好ましく、 $0.15 \sim 0.45 \text{ t/cm}^2$ とすると更に好ましい。

[0043] 粉碎混合

なお、前駆体混合物の調製において、粉碎混合機を用いても良い（以降、この方法を「粉碎混合」と記載することもある。）。この場合、公知の粉碎機を用いてよく、サイクロンミル例えば、フレーククラッシャ、ハンマーミル、ピンミル、バンタムミル、ジェットミル、サイクロンミル、フレットミル、パンミル、エッジランナー、ローラーミル、ミックスマーラー、振動ミルなどの乾式粉碎機が好ましく、フレットミル、パンミル、エッジランナー、ローラーミル、ミックスマーラーがさらに好ましい。

- [0044] 粉碎混合は、チタン原料とリチウム化合物の両者を粉碎機に投入すればよい。先に一方の粉碎を開始してから後で他方を投入してもよく、両者を投入してから粉碎を開始してもよく、事前に両者をヘンシェルミキサーなどの公知の混合機で混合してから粉碎機に投入し、粉碎してもよい。このようにチタン原料とリチウム化合物とが共存した状態で粉碎を行うことにより、チタン原料とリチウム化合物とが十分に混合された前駆体混合物が得られ易くなる。

- [0045] 少なくともリチウム化合物及びチタン原料が共存した状態で粉碎を行うと

、一般に微粒子同士の混合のみを行った場合よりも、チタン原料とリチウム化合物の混合度合いが高くなり易く、加えて、粒子径の揃った粒度分布の狭いリチウム化合物とチタン原料を含む前駆体混合物が得られ易いため好ましい。これにより、リチウム化合物とチタン原料との反応性のより高い前駆体混合物が得られ易く好ましい。

[0046] 粉碎混合にジェットミル、サイクロンミルなどの気流粉碎機を用いる場合、チタン原料には嵩密度が低い、具体的には嵩密度が $0.2 \sim 0.7 \text{ g/cm}^3$ の範囲のものを用いると、反応性の高いチタン酸リチウム前駆体混合物が得られるため好ましい。このような嵩密度が低めのチタン原料は、粉碎機内の気流にのって容易に分散し、リチウム化合物と均一に混合され易くなっているものと考えられる。嵩密度の範囲は、 $0.2 \sim 0.6 \text{ g/cm}^3$ がより好ましく、 $0.2 \sim 0.5 \text{ g/cm}^3$ がさらに好ましい。

[0047] 粉碎混合と加圧

粉碎混合と同時に及び／又は粉碎混合後に、それらに圧力をかけてもよい。一般に、粉碎混合物は嵩が高く（嵩密度が低い）、質量当たりの占有体積が大きいため、生産性、例えば、単位時間や設備当たりの処理量（材料投入量）が低下する。そこで、粉碎混合物に圧力をかけ、嵩高くなることを抑制し、適度な嵩密度とすることが好ましい。更に、圧力をかけることにより、チタン原料とリチウム化合物が接触し易くなり、リチウム化合物とチタン原料の反応性の高い前駆体混合物が得られ易くなるため好ましい。圧力をかける手段としては、加圧（圧縮）する手段、加圧（圧縮）して粉碎する手段等を用いることができる。

[0048] まず、粉碎混合後に、当該粉碎混合物に圧力をかける手段としては、加圧（圧縮）成形が好ましく、前述の公知の加圧成形機、圧縮成形機を用いることができる。粉碎混合物に更に下記の圧力（圧縮）粉碎を行ってもよい。

[0049] 次に、粉碎混合と同時に圧力をかける手段（圧力（圧縮））粉碎）としては、加圧粉碎機、圧縮粉碎機を用いることができる。圧力、圧縮の力によって粉碎するものであれば適宜用いることができ、例えばフレットミル、パン

ミル、エッジランナー、ローラーミル、ミックスマラーから選ばれる少なくとも1種の粉砕機を用いることができる。これらの粉砕機の粉砕原理は、試料に圧力をかけ、その高い圧力により試料を粉砕するというものである。フレットミルを例に、その作動状態を説明すると、自重の重いローラーが回転する事によりローラーの下にある試料が磨砕される。複数の化合物が一定の時間ローラーの下で磨砕される事により、それらの混合も同時に行われる。これらの粉砕機を用いると、粉砕と同時に前記混合粉末に圧力をかけることができ、別途圧縮工程を設ける必要がなく、工程の簡略化を図ることもできる。

[0050] 粉砕混合し、必要に応じて、粉砕混合と同時に及び／又は粉砕混合後に、それらに圧力をかけたチタン酸リチウム前駆体混合物の嵩密度は、前述の範囲が好ましい。また、圧力をかける場合、付加圧力は前述の範囲とすると好ましい。

[0051] また、粉砕混合工程を経由した前駆体混合物にあっては、エタノール中に分散した状態で粒度分布を測定したときに、その頻度曲線においてピークが一つであることが好ましい。また、体積平均粒径が $0.5\mu\text{m}$ 以下であり、 D_{90} （累積頻度90％径）が $10\mu\text{m}$ 以下とするのが好ましく、体積平均粒径が $0.45\mu\text{m}$ 以下であり、 D_{90} （累積頻度90％径）が $6\mu\text{m}$ 以下とするのがより好ましい。

粒度分布を前記の範囲とすることで、組成の異なる副相の生成や未反応の原料の残存を更に少なくすることができ、焼結の進行や比表面積の低下の少ない、目的とするチタン酸リチウムを、従来の製造方法よりも低い加熱温度でも確実に安定して製造することができる。

[0052] 少なくとも前記の（1）前記チタン酸リチウム製造用チタン原料と（2）リチウム化合物と、必要に応じて（3）目的とするチタン酸リチウムと同じ結晶構造を有するチタン酸リチウム化合物などとを加熱し反応させるには、原料を加熱炉に入れ、所定の温度に昇温し、一定時間保持して反応させる。加熱炉としては、例えば、流動炉、静置炉、ロータリーキルン、トンネルキ

ルン等を用いて行うことができる。加熱温度は、 700°C 以上の温度が好ましく、 950°C 以下が好ましい。例えば $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の場合、 700°C より低いと、目的とするチタン酸リチウムの単相率が低くなり、未反応のチタン原料が多くなるため好ましくなく、一方、 950°C より高くすると、不純物相(Li_2TiO_3 や $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$)が生成するため好ましくない。好ましい加熱温度は $700^{\circ}\text{C}\sim 900^{\circ}\text{C}$ であり、この範囲であれば、後述する単相率を好ましい範囲とすることができ、且つ焼結や粒成長の抑制されたチタン酸リチウムを、安定して製造できる。加熱時間は適宜設定することができ、 $3\sim 6$ 時間程度が適当である。加熱雰囲気としては、制限が無いが、大気、酸素ガスなどの酸化性雰囲気、窒素ガス、アルゴンガスなどの非酸化性雰囲気、水素ガス、一酸化炭素ガスなどの還元性雰囲気がよく、酸化性雰囲気が好ましい。仮焼は行ってもよいが、特に必要はない。

[0053] このようにして得られたチタン酸リチウムは、冷却後、必要に応じて解砕又は粉砕してもよい。粉砕には、前述の公知の粉砕機を用いることができる。本発明のチタン酸リチウムは、焼結や粒成長が少ないため、解砕、粉砕を行うとチタン酸リチウム粒子が解れ易く、蓄電デバイスの電極を作製する際にペーストに分散し易いため好ましい。

[0054] 前記のチタン酸リチウムの単相率とは、下記式1で表され、目的とするチタン酸リチウムの含有率を示す指標であり、 90% 以上が好ましく、 93% 以上がより好ましく、 95% 以上がより好ましく、 96% 以上がより好ましく、 97% 以上がさらに好ましい。

$$(\text{式1}) \text{ 単相率}(\%) = 100 \times (1 - \sum (Y_i / X))$$

ここで、 X は、 $\text{Cu K}\alpha$ 線を用いた粉末X線回折測定における、目的とするチタン酸リチウムのメインピーク強度、 Y_i は各副相のメインピーク強度である。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の場合、 X は $2\theta = 18^{\circ}$ 付近のピーク強度であり、アナターゼ型又はルチル型 TiO_2 や Li_2TiO_3 が副相として存在しやすいので Y_i には $2\theta = 25^{\circ}$ 付近のピーク強度(アナターゼ型 TiO_2)、 $2\theta = 27^{\circ}$ 付近のピーク強度(ルチル型 TiO_2)と $2\theta = 44^{\circ}$ 付近のピーク

強度 (Li_2TiO_3) を用いる。

[0055] このようにして得られたチタン酸リチウムは、大きな比表面積を有し、具体的には $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上が好ましく、 $2.0 \sim 50.0 \text{ m}^2/\text{g}$ がより好ましく、 $2.0 \sim 40.0 \text{ m}^2/\text{g}$ がより好ましい。また、チタン酸リチウムの嵩密度、体積平均粒径は、適宜設定することができ、嵩密度は $0.1 \sim 0.8 \text{ g}/\text{cm}^3$ が好ましく、 $0.2 \sim 0.7 \text{ g}/\text{cm}^3$ がより好ましい。体積平均粒径は $1 \sim 10 \mu\text{m}$ が好ましい。また、不純物は少ないことが好ましく、具体的には次の範囲がより好ましい。ナトリウム (1000 ppm 以下)、カリウム (500 ppm 以下)、ケイ素 (1000 ppm 以下)、カルシウム (1000 ppm 以下)、鉄 (500 ppm 以下)、クロム (500 ppm 以下)、ニッケル (500 ppm 以下)、マンガン (500 ppm 以下)、銅 (500 ppm 以下)、亜鉛 (500 ppm 以下)、アルミニウム (500 ppm 以下)、マグネシウム (500 ppm 以下)、ニオブ (0.3 重量%以下)、ジルコニウム (0.2 重量%以下)、 SO_4 (1.0 重量%以下)、塩素 (1.0 重量%以下)。

[0056] 次に、本発明は電極活物質であって、上述した本発明のチタン酸リチウムを含むことを特徴とする。また、本発明は蓄電デバイスであって、上述した本発明の製造方法で得られたチタン酸リチウムを用いることを特徴とする。この蓄電デバイスは、電極、対極及びセパレータと電解液とからなり、電極は、前記電極活物質に導電材とバインダーを加え、適宜成形または塗布して得られる。導電材としては、例えば、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック等の導電助剤が、バインダーとしては、例えば、ポリ四フッ化エチレン、ポリフッ化ビニリデン、フッ素ゴム等のフッ素樹脂や、スチレンブタジエンゴム、カルボキシメチルセルロース、ポリアクリル酸等の水溶性樹脂が挙げられる。リチウム電池の場合、前記電極活物質を正極に用い、対極として金属リチウム、リチウム合金など、または黒鉛等の炭素含有物質を用いることができる。あるいは、前記電極活物質を負極として用い、正極にリチウム・マンガン複合酸化物、リチウム・コバルト複合酸化物

、リチウム・ニッケル複合酸化物、リチウム・コバルト・マンガン・ニッケル複合酸化物、リチウム・バナジウム複合酸化物等のリチウム・遷移金属複合酸化物、リチウム・鉄・複合リン酸化合物等のオリビン型化合物等を用いることができる。セパレータには、いずれにも、多孔性ポリプロピレンフィルムなどが用いられ、電解液には、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、γ-ブチラクトン、1, 2-ジメトキシエタンなどの溶媒に LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiBF_4 等のリチウム塩を溶解させたものなど常用の材料を用いることができる。本発明のチタン酸リチウムは、リチウム二次電池の活物質としてだけでなく、他の種類の活物質の表面に付着させたり、電極に配合したり、セパレータに含有させたり、リチウムイオン伝導体として使用したりなどしてもよい。また、ナトリウムイオン電池の活物質として使用してもよい。

実施例

[0057] 以下に本発明の実施例を示すが、これらは本発明を限定するものではない。

[0058] 実施例

チタン原料として、表1に示す粉末を準備した。いずれもアナターゼ型の二酸化チタンからなることを確認した。

[0059] [表1]

チタン原料	比表面積 (m^2/g)	嵩密度 (g/cm^3)	SO_4 (重量%)
a	270	0.30	0.55
b	160	未測定	0.56
c	100	0.24	0.29
d	97	0.24	0.47
e	93	0.30	0.46
f	62	0.35	0.46
g	27	未測定	0.11
h	12	0.39	0.02

[0060] (実施例 1)

チタン原料 a と、リチウム化合物として炭酸リチウム粉末（純度 99.2%、体積平均粒径 $7.5 \mu\text{m}$ 、比表面積 $1.25 \text{m}^2/\text{g}$ ）とを、Li/Ti モル比で 0.81 となるように原料を採取し、ヘンシェル混合器で 20 分間、1800 rpm で混合し、前駆体混合物を調製した。次いで、前駆体混合物を、電気炉を用い大気中 750°C で 3 時間加熱を行い、チタン酸リチウムを合成した。得られたチタン酸リチウムをサンプルミルで解砕し、試料 1 を得た。

[0061] (実施例 2)

実施例 1 において、チタン原料 a に代えてチタン原料 b を用いた以外は試料 1 の製造と同様にして、試料 2 のチタン酸リチウムを得た。

[0062] (実施例 3)

実施例 1 において、チタン原料 a に代えてチタン原料 c を用いた以外は試料 1 の製造と同様にして、試料 3 のチタン酸リチウムを得た。

[0063] (実施例 4)

実施例 1 において、チタン原料 a に代えてチタン原料 d を用いたこと、加熱温度を 800°C としたこと以外は試料 1 の製造と同様にして、試料 4 のチタン酸リチウムを得た。

[0064] (実施例 5)

炭酸リチウム粉末（純度 99.2%、体積平均粒径 $7.5 \mu\text{m}$ 、比表面積 $1.25 \text{m}^2/\text{g}$ ）をジェットミル（セイシン企業社製 STJ-200）を用いて体積平均粒径 $3.7 \mu\text{m}$ の炭酸リチウム粉末とした。次いで、チタン原料 e と、リチウム化合物として前記粉砕した炭酸リチウム粉末とを、Li/Ti モル比で 0.81 となるように原料を採取し、ヘンシェル混合器で 10 分間、1800 rpm で混合し、前駆体混合物を調製した。次いで、前駆体混合物を、電気炉を用い大気中 750°C で 3 時間加熱を行い、チタン酸リチウムを合成した。得られたチタン酸リチウムをジェットミルで解砕し、試料 5 を得た。

[0065] (実施例 6)

リチウム化合物として、前記炭酸リチウムの粉碎を行わずに用いた以外は、実施例 5 と同様して、試料 6 を得た。

[0066] (実施例 7)

実施例 6 において、大気中 800℃で 3 時間の加熱を行った以外は実施例 6 と同様にして、試料 7 を得た。

[0067] (実施例 8)

リチウム化合物として、前記炭酸リチウムを体積平均粒径 2.1 μm まで粉碎したものを用いたこと以外は、実施例 5 と同様して、試料 8 を得た。

[0068] (実施例 9)

リチウム化合物として、前記炭酸リチウムを体積平均粒径 5.0 μm、まで粉碎したものを用いたこと以外は、実施例 5 と同様して、試料 9 を得た。

[0069] (実施例 10)

チタン原料 e と、炭酸リチウム粉末（純度 99.2%、体積平均粒径 7.5 μm、比表面積 1.25 m²/g）を Li/Ti モル比で 0.81 となるように原料を採取し、更に、目的とするチタン酸リチウムと同じ結晶構造を有するチタン酸リチウム化合物としてチタン酸リチウム（Li₄Ti₅O₁₂、純度 99%、一次粒子の平均粒径 1 μm）を原料 100 重量部に対して 5 重量部添加し、フレッツミル（粉碎ローラー 40 kg、ローラー回転数 50 rpm）にて混合／粉碎／圧縮処理を 15 分を行い、チタン酸リチウム前駆体を作製した。この前駆体の嵩密度は 0.6 g/cm³ であり、体積平均粒径は 0.4 μm、D₉₀ は 6.2 μm、粒度分布の頻度曲線のピークは一つであった。次いで、チタン酸リチウム前駆体を、電気炉を用い大気中 750℃で 3 時間加熱し、チタン酸リチウムを合成した。得られたチタン酸リチウムをジェットミルで解砕し、試料 10 を得た。得られた試料 10 の嵩密度は 0.6 g/cm³ であった。比表面積は 5 m²/g であった。

[0070] (実施例 11)

実施例 10 において、チタン原料、炭酸リチウム粉末、目的とするチタン

酸リチウムと同じ結晶構造を有するチタン酸リチウム化合物としてチタン酸リチウムをヘンシェル混合器で5分間、1020rpmで混合した後、ジェットミル（セイシン企業社製 STJ-200）にて粉碎処理を行い、次いで、ローラーコンパクター（フロイントターボ社製 WP160×60）にて圧力（圧縮圧0.4ton/cm²）をかけてチタン酸リチウム前駆体を作製したこと以外、実施例10と同様にして試料11を得た。

チタン酸リチウム前駆体の嵩密度は0.7g/cm²であり、体積平均粒径は0.4μm、D90は2.2μm、粒度分布の頻度曲線のピークは一つであった。また、試料11の嵩密度は0.6g/cm³であった。

[0071]（実施例12）

実施例10において、チタン原料、炭酸リチウム粉末、目的とするチタン酸リチウムと同じ結晶構造を有するチタン酸リチウム化合物としてチタン酸リチウムをヘンシェル混合器で5分間、1020rpmで混合した後、ジェットミル（セイシン企業社製 STJ-200）にて粉碎処理を行って、チタン酸リチウム前駆体を作製したこと以外、実施例10と同様にして試料12を得た。

チタン酸リチウム前駆体の嵩密度は0.3g/cm²であり、体積平均粒径は0.4μm、D90は2.2μm、粒度分布の頻度曲線のピークは一つであった。また、試料12の嵩密度は0.3g/cm³であった。

[0072]（実施例13）

実施例10において、チタン原料、炭酸リチウム粉末、目的とするチタン酸リチウムと同じ結晶構造を有するチタン酸リチウム化合物としてチタン酸リチウムをヘンシェル混合器で10分間、1800rpmで混合して、チタン酸リチウム前駆体を作製したこと以外、実施例10と同様にして試料13を得た。

チタン酸リチウム前駆体の嵩密度は0.3g/cm²であり、体積平均粒径は0.9μm、D90は15.2μmで、粒度分布の頻度曲線には二つのピークが認められた。また、試料13の嵩密度は0.3g/cm³であった。

[0073] (実施例 1 4)

実施例 1 3 において、チタン酸リチウム前駆体に、更にローラーコンパクターにて圧力（圧縮圧 $0.4 \text{ t o n} / \text{c m}^2$ ）をかけてチタン酸リチウム前駆体を作製すること、さらに、加熱温度を 750°C としたこと以外は、実施例 1 3 と同様にしてチタン酸リチウム（試料 1 4）を合成した。この前駆体の嵩密度は $0.6 \text{ g} / \text{c m}^3$ であり、試料 1 4 の嵩密度は $0.6 \text{ g} / \text{c m}^3$ であった。

[0074] (実施例 1 5)

実施例 4 において、チタン原料 d に代えてチタン原料 f を用いたこと以外は実施例 4 と同様にして、試料 1 5 のチタン酸リチウムを得た。

[0075] (比較例 1)

実施例 4 において、チタン原料 d に代えてチタン原料 g を用いたこと以外は実施例 4 と同様にして、試料 1 6 のチタン酸リチウムを得た。

[0076] (比較例 2)

実施例 1 において、チタン原料 a に代えてチタン原料 h を用いたこと、加熱温度を 900°C としたこと以外は実施例 1 と同様にして、試料 1 7 のチタン酸リチウムを得た。

[0077] (評価 1)

得られた試料 1 ～ 1 7 について、粉末 X 線回折装置（リガク社製 U l t i m a I V C u k α 線使用）を用いて粉末 X 線回折パターンを測定した。その結果、いずれの試料も $\text{L i}_4\text{T i}_5\text{O}_{12}$ を主成分とすることを確認した。また、測定されたピーク強度のうち、X として、 $2\theta = 18^\circ$ 付近の $\text{L i}_4\text{T i}_5\text{O}_{12}$ のピーク強度を、Y として $2\theta = 27^\circ$ 付近のルチル型 T i O_2 のピーク強度、 $2\theta = 25^\circ$ 付近のアナターゼ型 T i O_2 のピーク強度及び $2\theta = 44^\circ$ 付近の $\text{L i}_2\text{T i O}_3$ のピーク強度を用いて前述の単相率を算出した。結果を表 2 に示す。

[0078]

[表2]

	チタン原料	比表面積 (m^2/g)	加熱温度 ($^{\circ}\text{C}$)	チタン酸 リチウム	単相率 (%)
実施例 1	a	270	750	試料 1	99
実施例 2	b	160	750	試料 2	98
実施例 3	c	100	750	試料 3	97
実施例 4	d	97	800	試料 4	98
実施例 5	e	93	750	試料 5	98
実施例 6	e	93	750	試料 6	93
実施例 7	e	93	800	試料 7	99
実施例 8	e	93	750	試料 8	98
実施例 9	e	93	750	試料 9	98
実施例 10	e	93	750	試料 10	96
実施例 11	e	93	750	試料 11	98
実施例 12	e	93	750	試料 12	96
実施例 13	e	93	750	試料 13	93
実施例 14	e	93	750	試料 14	90
実施例 15	f	62	800	試料 15	98
比較例 1	g	27	800	試料 16	95
比較例 2	h	12	900	試料 17	94

[0079] 比表面積が $50 \sim 450 \text{ m}^2/\text{g}$ であるチタン酸化物を含むチタン原料を用いると、 750°C あるいは 800°C という加熱温度が低い条件でも高い単相率のチタン酸リチウムが得られることがわかった。一方、比表面積が $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満であるチタン原料を用いた場合、単相率を高めるには加熱温度を高くする必要があることがわかった。具体的には比表面積が $12 \text{ m}^2/\text{g}$ であるチタン原料を用いた場合、加熱温度を 900°C という非常に高い温度としても単相率が 94% と低く（試料 17）、チタン酸リチウム粒子同士の焼結が進んでおり、解砕も困難であった。また、比表面積が $27 \text{ m}^2/\text{g}$ であるチタン原料を用いた場合、加熱温度を 800°C としても単相率が 95% と低いことがわかった（試料 16）。

[0080] （評価 3）

試料 5 及び試料 6 について、BET 一点法（窒素吸着、ユアサアイオニクス社製モノソープ）にて比表面積を測定した。その結果、比表面積はそれぞれ $4.9 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $3.0 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。このことから、本発明の製造方

法により、チタン酸リチウム粒子同士の焼結を抑制し、粉碎が容易で比表面積の低下が抑制されたチタン酸リチウムを合成できることがわかる。

[0081] (評価4)

電池特性の評価

(1) 蓄電デバイスの作成

試料5のチタン酸リチウムと、導電剤としてのアセチレンブラック粉末、及び結着剤としてのポリフッ化ビニリデン樹脂を重量比で100:5:7で混合し、乳鉢で練り合わせ、ペーストを調製した。このペーストをアルミ箔上に塗布し、120℃の温度で10分乾燥した後、直径12mmの円形に打ち抜き、17MPaでプレスして作用極とした。電極中に含まれる活物質質量は、3mgであった。

この作用極を120℃の温度で4時間真空乾燥した後、露点-70℃以下のグローブボックス中で、密閉可能なコイン型セルに正極として組み込んだ。コイン型セルには材質がステンレス製(SUS316)で外径20mm、高さ3.2mmのものを用いた。負極には厚み0.5mmの金属リチウムを直径12mmの円形に成形したものを用いた。非水電解液として1モル/リットルとなる濃度でLiPF₆を溶解したエチレンカーボネートとジメチルカーボネートの混合溶液(体積比で1:2に混合)を用いた。

作用極はコイン型セルの下部缶に置き、その上にセパレータとして多孔性ポリプロピレンフィルムを置き、その上から非水電解液を滴下した。さらにその上に負極と、厚み調整用の0.5mm厚スペーサー及びスプリング(いずれもSUS316製)をのせ、ポリプロピレン製ガスケットのついた上部缶を被せて外周縁部をかしめて密封し、本発明の蓄電デバイス(試料A)を得た。

[0082] チタン酸リチウムとして試料6を用いたこと以外は、試料Aの蓄電デバイスと同様の方法で蓄電デバイス(試料B)を得た。

[0083] (2) レート特性の評価

上記で作製した蓄電デバイス(試料A, B)について、種々の電流量で放

電容量を測定して容量維持率（％）を算出した。測定は、電圧範囲を1～3 Vに、充電電流は0.25 Cに、放電電流は0.25 C～3.0 Cの範囲に設定して行った。環境温度は25℃とした。容量維持率は、0.25 Cでの放電容量の測定値を $X_{0.25}$ 、0.5 C～3.0 Cの範囲での測定値を X_n とすると、 $(X_n / X_{0.25}) \times 100$ の式で算出した。尚、ここで1 Cとは、1時間で満充電できる電流値を言い、本評価では、0.48 mAが1 Cに相当する。容量維持率が高いほうが、レート特性が優れている。結果を、図1に示す。蓄電デバイス（試料A、B）は、いずれもレート特性に優れているが、試料Aのほうが優れていることがわかった。

産業上の利用可能性

[0084] 本発明のチタン酸リチウムの製造方法により、目的とするチタン酸リチウムを、低コストで、従来の製造方法よりも低い加熱温度でも確実に安定して製造することができる。

また、上記の方法で製造したチタン酸リチウムを電極活物質として用いると、電池特性、特にレート特性に優れた蓄電デバイスを製造することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 窒素吸着によるBET一点法で測定した比表面積が $50 \sim 450 \text{ m}^2/\text{g}$ のチタン酸化物を含む、チタン酸リチウム製造用チタン原料。
- [請求項2] 前記のチタン酸化物の比表面積が $50 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ である請求項1に記載のチタン酸リチウム製造用チタン原料。
- [請求項3] 前記のチタン酸化物の比表面積が $60 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ である請求項1に記載のチタン酸リチウム製造用チタン原料。
- [請求項4] 前記のチタン酸化物の比表面積が $60 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ である請求項1に記載のチタン酸リチウム製造用チタン原料。
- [請求項5] 前記のチタン酸化物に含まれる硫黄含有量が、 SO_4 換算で1.0重量%以下である請求項1に記載のチタン酸リチウム製造用チタン原料。
- [請求項6] 前記のチタン酸化物のレーザー回折法で測定した体積平均粒径が $0.05 \sim 5 \mu\text{m}$ である、請求項1に記載のチタン酸リチウム製造用チタン原料。
- [請求項7] 前記のチタン酸化物の嵩密度が $0.2 \sim 0.7 \text{ g}/\text{cm}^3$ である請求項1に記載のチタン酸リチウム製造用チタン原料。
- [請求項8] 少なくとも以下の2種の材料を加熱するチタン酸リチウムの製造方法
- (1) 請求項1～7のいずれかに記載のチタン酸リチウム製造用チタン原料、
- (2) リチウム化合物。
- [請求項9] 加熱の前に、少なくとも前記(1)のチタン原料と、(2)のリチウム化合物とを乾式混合する、請求項8に記載のチタン酸リチウムの製造方法。
- [請求項10] 少なくとも以下の3種の材料を加熱するチタン酸リチウムの製造方法
- (1) 請求項1～7のいずれかに記載のチタン酸リチウム製造用チタ

ン原料

(2) リチウム化合物

(3) 目的とするチタン酸リチウムと同じ結晶構造を有するチタン酸リチウム化合物。

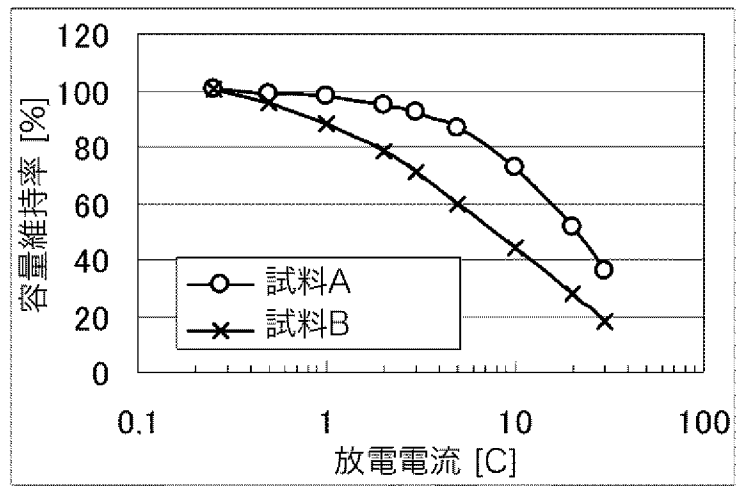
[請求項11] 加熱の前に、少なくとも、前記(1)のチタン原料と、(2)のリチウム化合物と、(3)目的とするチタン酸リチウムと同じ結晶構造を有するチタン酸リチウム化合物とを乾式混合する、請求項10に記載のチタン酸リチウムの製造方法。

[請求項12] 請求項9～11のいずれかに記載の製造方法で得られたチタン酸リチウム。

[請求項13] 請求項12に記載のチタン酸リチウムを含む電極活物質。

[請求項14] 請求項12に記載のチタン酸リチウムを用いた蓄電デバイス。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/061216

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01G23/00 (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)

C01G23/00, H01M4/485

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)

WPI, JMEDPlus (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP 2011-111361 A (The Nippon Chemical Industrial Co., Ltd.),	1, 2, 5, 6, 8, 9,
P, A	09 June 2011 (09.06.2011), paragraphs [0041], [0043], [0053], [0057], [0059]; tables 1 to 3	12-14 3, 4, 7, 10, 11
X	WO 2008/114667 A1 (Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd.),	1-7
A	25 September 2008 (25.09.2008), paragraphs [0009], [0018] to [0027], [0030], [0032], [0033]; table 1	8-14
X	JP 2011-63496 A (Sakai Chemical Industry Co., Ltd.),	1-5
A	31 March 2011 (31.03.2011), paragraph [0089]; table 1	6-14

☒ 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
24 July, 2012 (24.07.12)Date of mailing of the international search report
07 August, 2012 (07.08.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/061216

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2002-289194 A (Toho Titanium Co., Ltd.), 04 October 2002 (04.10.2002), claim 6; paragraph [0001]; table 2	12-14 1-11
A	JP 2003-146658 A (Nippon Wisuka Kabushiki Kaisha), 21 May 2003 (21.05.2003), paragraph [0035]	1-14
A	JP 2005-504693 A (HYDRO-QUEBEC), 17 February 2005 (17.02.2005), paragraph [0087]	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2012/061216

JP 2011-111361 A	2011.06.09	US 2011/0121226 A1 EP 2328212 A1
WO 2008/114667 A1	2008.09.25	(Family: none)
JP 2011-63496 A	2011.03.31	(Family: none)
JP 2002-289194 A	2002.10.04	(Family: none)
JP 2003-146658 A	2003.05.21	(Family: none)
JP 2005-504693 A	2005.02.17	US 2004/0202934 A1 US 2007/0243467 A1 US 2008/0285211 A1 EP 1339642 A WO 2002/046101 A2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/061216

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:

The invention of claim 1 does not have novelty and a special technical feature since the invention is disclosed in the following document, and consequently, the invention of claim 1 does not comply with the requirement of unity.

The inventions of claims indicated below are relevant to a main invention group.

Claims 1-4

Document: WO 2008/114667 A1

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 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.

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, 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. C01G23/00, H01M4/485

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)

WPI, JMEDPlus(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
P, X	JP 2011-111361 A (日本化学工業株式会社) 2011.06.09, 段落 【0041】, 【0043】, 【0053】, 【0057】, 【0059】, 表 1-3	1, 2, 5, 6, 8, 9, 12-14
P, A		3, 4, 7, 10, 11
X	WO 2008/114667 A1 (石原産業株式会社) 2008.09.25, 段落 [0009], [0018] - [0027], [0030], [0032], [0033], 表 1	1-7
A		8-14

☒ 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 4 . 0 7 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

0 7 . 0 8 . 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)

相田 悟

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

4 G

3 9 4 8

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	JP 2011-63496 A (堺化学工業株式会社) 2011. 03. 31, 段落【0089】, 表 1	1-5
A		6-14
X	JP 2002-289194 A (東邦チタニウム株式会社) 2002. 10. 04, 請求項 6, 段落【0001】, 表 2	12-14
A		1-11
A	JP 2003-146658 A (日本ウヰスカー株式会社) 2003. 05. 21, 段落【0035】	1-14
A	JP 2005-504693 A (ハイドローケベック) 2005. 02. 17, 段落【0087】	1-14

JP 2011-111361 A	2011. 06. 09	US 2011/0121226 A1 EP 2328212 A1
WO 2008/114667 A1	2008. 09. 25	ファミリーなし
JP 2011-63496 A	2011. 03. 31	ファミリーなし
JP 2002-289194 A	2002. 10. 04	ファミリーなし
JP 2003-146658 A	2003. 05. 21	ファミリーなし
JP 2005-504693 A	2005. 02. 17	US 2004/0202934 A1 US 2007/0243467 A1 US 2008/0285211 A1 EP 1339642 A WO 2002/046101 A2

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求項1に係る発明は、下記の文献に記載されているから、新規性が無く、特別な技術的特徴を有さず、事後的に単一性の要件を満たさない。

以下に示す請求項に係る発明が主発明である。

請求項1-4

文献：WO 2008/114667 A1

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。