

(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
2015 年 8 月 6 日(06.08.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/114840 A1

- (51) 国際特許分類:
C01F 7/04 (2006.01) H01M 8/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/052650
- (22) 国際出願日: 2014 年 2 月 5 日(05.02.2014)
- (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 2014-013268 2014 年 1 月 28 日(28.01.2014) JP
- (71) 出願人: 日本化学工業株式会社(NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1368515 東京都江東区亀戸 9 丁目 1 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 深沢 純也(FUKAZAWA Junya); 〒1368515 東京都江東区亀戸 9 丁目 1 1 番 1 号 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, 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, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, 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, 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, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

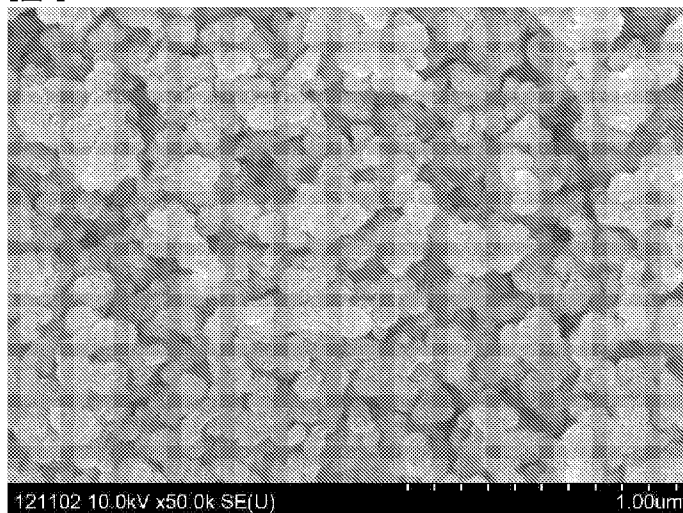
添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING α -LITHIUM ALUMINATE

(54) 発明の名称: α -アルミン酸リチウムの製造方法

[図4]



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide an industrially advantageous method for producing α -lithium aluminate which has physical properties that are suitable for use as an electrolyte holding plate of a MCFC having excellent thermal stability, even if the α -lithium aluminate is a fine material having a BET specific surface area of 10 m²/g or higher in particular. Provided is a method for producing α -lithium aluminate characterized by subjecting a mixture (a), which is obtained by mixing transitional alumina and lithium carbonate at an Al/Li molar ratio of 0.95-1.01, to a first firing reaction so as to obtain a fired product, and subjecting a mixture (b), which is obtained by adding an aluminum compound to the obtained fired product at quantities whereby the molar ratio of aluminum atoms in the aluminum compound relative to lithium atoms in the fired product (Al/Li) is 0.001-0.05, to a second firing reaction.

(57) 要約: 本発明は、特に BET 比表面積が 10 m²/g 以上の微細なものであっても、熱安定性の優れた

MCFCの電解質保持板として好適な諸物性を有する α -アルミン酸リチウムを工業的に有利な方法で提供すること。遷移アルミナと、炭酸リチウムとをAl/Liのモル比で0.95~1.01の量比で混合し、得られる混合物(a)を第1焼成反応に付し焼成品を得、次に得られた焼成品に、アルミニウム化合物を、前記焼成品中のLi原子に対するアルミニウム化合物中のAl原子のモル比(Al/Li)で0.001~0.05で加えた混合物(b)を第2焼成反応に付すことを特徴とする α -アルミン酸リチウムの製造方法。

明 細 書

発明の名称： α -アルミン酸リチウムの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、特に熔融炭酸塩型燃料電池（MFC）の電解質保持板用として有用な α -アルミン酸リチウム（ LiAlO_2 ）およびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] MFCの電解質保持板は、650℃付近の高温域において炭酸リチウム（ Li_2CO_3 ）および炭酸カリウム（ K_2CO_3 ）、炭酸ナトリウム（ Na_2CO_3 ）などの混合熔融炭酸塩を保持する目的で使用される。そのため、熔融炭酸塩に対する高い保持性や、粒子形状の安定性、耐アルカリ性、耐熱性などの特性が要求される。このような要求特性を満たす材料として、電解質保持板の構成材料にはアルミン酸リチウムが使用されており、とくに電解質保持力の優れる比較的比表面積の大きい微細な γ -アルミン酸リチウムが好適に用いられていた。

[0003] また、微細な α -アルミン酸リチウムもMFCの電解質保持板として有用であることが分かっている。下記特許文献1には、高結晶性 α -アルミン酸リチウムの製造法が開示されている。また、下記特許文献2には、比表面積100 m^2/g 以上のアルミナ粉末と炭酸リチウムとを含む炭酸塩の混合物とを700～800℃の熔融炭酸塩中で熱処理する方法が開示されている。さらに、下記特許文献3には、比表面積100 m^2/g 以上の水酸化アルミニウム粉末と炭酸リチウムを含む炭酸塩の混合物とを700～800℃の熔融炭酸塩中で熱処理する方法が開示されている。

上記の方法は、何れにおいても原料となるアルミナ又はアルミン酸リチウムを熔融炭酸塩中で熱処理するものである。かかる方法は50時間から100時間と長い反応時間を要するばかりでなく、さらに製法の特性上、炭酸塩を除去するために製品を洗浄し乾燥する工程を必ず含まねばならず、工程の

複雑化と高コスト化が避けられない。

[0004] また、下記特許文献4には多孔質 γ -アルミナとリチウム化合物をLi/AIモル比で化学量論比近傍で乾式混合して焼成することにより α -アルミン酸リチウムを製造することを提案している。しかし、この製法によってBET比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の微細な α -アルミン酸リチウムを製造した場合には、MCCFの電解質保持板に必要な熱安定性を有するものが得られがたい。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特開平2-80319号公報
特許文献2：特開平2-243511号公報
特許文献3：特開平10-112329号公報
特許文献4：特開2000-195531号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] このような技術背景のもと、特にBET比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上で、MCCFの長寿命化を向上させるという目的にかなう高度の保持性及び耐熱性に優れた α -アルミン酸リチウムの開発が要望されていた。
- [0007] 本発明者らは、上記の問題点の解消を図るために鋭意研究を重ねた結果、遷移アルミナを用い、該遷移アルミナと炭酸リチウムとをAI/Liのモル比で1近傍の量比で混合し、得られる混合物(a)を第1焼成反応に付し、次に得られた焼成品に、アルミニウム化合物を、前記焼成品中のLi原子に対するアルミニウム化合物中のAl原子のモル比(AI/Li)で特定範囲で加えた混合物(b)を第2焼成反応に付して生成する α -アルミン酸リチウムは、BET比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の微細なものであっても、熱安定性に優れ、MCCFの電解質保持板として好適な諸物性を有したものになることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0008] 本発明は前記の知見に基づいて完成されたもので、その目的とする解決課題は、特にBET比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の微細なものであっても、MFCの熔融炭酸塩中において、熱安定性の優れたMFCの電解質保持板として好適な諸物性を有する α -アルミン酸リチウムを工業的に有利な方法で提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] すなわち、本発明は、遷移アルミナと、炭酸リチウムとを Al/Li のモル比で $0.95 \sim 1.01$ の量比で混合し、得られる混合物(a)を第1焼成反応に付し焼成品を得、次に得られた焼成品に、アルミニウム化合物を、前記焼成品中の Li 原子に対するアルミニウム化合物中の Al 原子のモル比(Al/Li)で $0.001 \sim 0.05$ で加えた混合物(b)を第2焼成反応に付すことを特徴とする α -アルミン酸リチウムの製造方法を提供するものである。

[0010] また、本発明は、前記第1焼成反応において、焼成温度が $650 \sim 850^\circ\text{C}$ である α -アルミン酸リチウムの製造方法を提供するものである。

[0011] また、本発明は、前記第2焼成反応において、焼成温度が $750 \sim 900^\circ\text{C}$ である α -アルミン酸リチウムの製造方法を提供するものである。

[0012] また、本発明は、前記遷移アルミナが、 θ 相を含む遷移アルミナ又は γ -アルミナである α -アルミン酸リチウムの製造方法を提供するものである。

[0013] また、本発明は、前記遷移アルミナが、 θ -アルミナである α -アルミン酸リチウムの製造方法を提供するものである。

[0014] また、本発明は、前記遷移アルミナのBET比表面積が、 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である α -アルミン酸リチウムの製造方法を提供するものである。

[0015] また、本発明は、前記アルミニウム化合物が、遷移アルミナである α -アルミン酸リチウムの製造方法を提供するものである。

[0016] また、本発明は、熔融炭酸塩型燃料電池の電解質保持板として用いられる α -アルミン酸リチウムの製造方法を提供するものである。

発明の効果

[0017] 本発明は上記のように構成したので、とくにBET比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の微細なものであっても、熱安定性の優れたMFCの電解質保持板として好適な諸物性を有する α -アルミン酸リチウムを工業的に有利な方法で提供することができる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]実施例1で使用した θ -アルミナのX線回折図。

[図2]実施例1の第1焼成反応後に得られた焼成品（ α -アルミン酸リチウム（1））のX線回折図。

[図3]実施例1の第2焼成反応後に得られた α -アルミン酸リチウム（2）のX線回折図。

[図4]実施例1の第2焼成反応後に得られた α -アルミン酸リチウム（2）のSEM写真。

[図5]実施例1で得られた α -アルミン酸リチウム（2）の熱安定性試験後のX線回折図。

[図6]比較例2で得られた α -アルミン酸リチウムの熱安定性試験後のX線回折図。

発明を実施するための形態

[0019] 以下、本発明をその好ましい実施形態に基づいて説明する。

本製法で得られる α -アルミン酸リチウム（以下、「 α -アルミン酸リチウム（2）」と呼ぶことがある）は、 γ -アルミン酸リチウムを実質的に含まないX線回折分析において、単相の α -アルミン酸リチウム（2）である。

[0020] また、本製法で得られる α -アルミン酸リチウム（2）は、該 α -アルミン酸リチウム（2）試料を大気雰囲気にて、 750°C で200時間加熱した後においても、X線回折分析において γ -アルミン酸リチウムを実質的に含まない熱安定性に優れた α -アルミン酸リチウム（2）である。

[0021] また、本製法で得られる α -アルミン酸リチウム（2）のBET比表面積は、特に制限されるものではないが、本製法で得られる α -アルミン酸リチウム（2）の有利な効果を考慮して、BET比表面積は $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、好

ましくは $10 \sim 40 \text{ m}^2/\text{g}$ である。

[0022] 本発明に係る α -アルミン酸リチウム (2) の製造方法は、遷移アルミナと、炭酸リチウムとを Al/Li のモル比で 1 近傍の量比で混合し、得られる混合物 (a) を第 1 焼成反応に付し焼成品 (以下、「 α -アルミン酸リチウム (1)」と呼ぶことがある) を得、次に得られた焼成品に、アルミニウム化合物を、前記焼成品中の Li 原子に対するアルミニウム化合物中の Al 原子のモル比 (Al/Li) で $0.001 \sim 0.05$ で混合した混合物 (b) を第 2 焼成反応に付すことを特徴とするものであり、本製造方法は、基本的には下記 (イ) ～ (二) の工程を含むものである。

(イ) : 混合物 (a) 調製工程

(ロ) : 第 1 焼成反応工程

(ハ) : 混合物 (b) 調製工程

(二) : 第 2 焼成反応工程

[0023] (イ) : 混合物 (a) 調製工程 ;

混合物 (a) 調製工程は、遷移アルミナと、炭酸リチウムとを Al/Li のモル比で $0.95 \sim 1.01$ の 1 近傍の量比で混合した均一混合物 (a) を調製する工程である。

[0024] アルミナには、 γ 、 δ 、 θ 、 α などの種々の結晶型があり、 α 以外の γ 、 δ 、 θ の結晶型のアルミナは、 α -アルミナの低温相であり遷移アルミナと呼ばれ、例えば、構造式 ; $4 [\text{AlO}(\text{OH})]$ で表わされるペーマイトを加熱すると、その温度上昇に伴いペーマイト相 $\rightarrow \gamma$ 相 $\rightarrow \delta$ 相 $\rightarrow \theta$ 相 $\rightarrow \alpha$ 相の相変化を生じ、また、例えば δ 相と θ 相、 θ 相と α 相等の混相の遷移アルミナも知られている。

本製造方法で使用する遷移アルミナは γ 、 δ 、 θ の何れの結晶型のもであってもよく、また、 γ 、 δ 、 θ の単相のもので、これらの結晶型の混相のものであってもよいが、本発明では、 γ 或いは θ 相を含む遷移アルミナが好ましく、特に θ 相を含む遷移アルミナを用いると、更に化学的安定性を向上させた α -アルミン酸リチウムが得られる観点から好ましい。

[0025] θ 相を含む遷移アルミナは、 θ 相、 δ 相と θ 相の混相、 γ 相と δ 相と θ の混相のものが用いられ、これらの中、 θ 相の θ -アルミナが、特に熱安定性に優れ、化学的安定性も一層向上したものが得られ、また、BET比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $10\sim40\text{ m}^2/\text{g}$ である α -アルミン酸リチウムを得るという観点からも好ましく用いられる。なお、前記混相の遷移アルミナは、X線回折分析で混相であるか確認することができる（例えば、特開平07-96186号公報参照）。

[0026] 混合物（a）調製工程に係る遷移アルミナの好ましい物性は、 α -アルミン酸リチウム（2）として、BET比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $10\sim40\text{ m}^2/\text{g}$ のものを生成される観点から、BET比表面積は $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $60\sim200\text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。

かかる遷移アルミナの製法自体は、公知であり、例えば θ 相を含む遷移アルミナは、 γ -アルミナを $800\sim1100^\circ\text{C}$ 、好ましくは $900\sim1050^\circ\text{C}$ で加熱処理することにより得ることができる。また、本発明で使用する遷移アルミナは市販品も好適に用いることが出来る。

[0027] 混合物（a）調製工程に係る炭酸リチウムは、工業的に入手可能のものであれば、特にその物性等は制限はないが、遷移アルミナとの反応性を良くする観点からレーザー法により求められる平均粒径が $15\text{ }\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下のものが好ましく用いられる。

[0028] 混合物（a）調製工程において、遷移アルミナと炭酸リチウムは、 α -アルミン酸リチウム（1）を得るためAl/Liのモル比で $0.95\sim1.01$ 、好ましくは $0.97\sim1.00$ の量比で混合する。

この理由はAl/Liのモル比が上記範囲を外れると、目的の組成でX線回折的に単相の α -アルミン酸リチウム（1）が得られにくく、また、その後の工程を施して得られる α -アルミン酸リチウム（2）においても熱安定性の優れたものが得られがたくなるからである。

[0029] 混合物（a）調製工程に係る遷移アルミナと炭酸リチウムの混合方法は乾式、湿式のいずれであってもよく、特に制限はない。

乾式混合の場合、粉末間の相互分散が不十分であると（ロ）の第1焼成反応工程において α -アルミン酸リチウム（1）粒子が部分的に凝集し、粗粒化する。このため、原料の均一な混合分散状態を得るためには、例えばヘンシェルミキサー、スーパーミキサーのような高速分散混合機を用いて処理することが好ましい。

[0030] 湿式混合の場合、スラリーを濾過する際に、水に溶出した炭酸リチウムが濾液側にあるため、目的の組成の α -アルミン酸リチウム（1）が得られにくくなる。このため、化学量論に近い当量比で配合した原料を含むスラリーをスプレードライヤーによって全量乾燥することが好ましい。

[0031] （ロ）：第1焼成反応工程；

前記（イ）の混合物（a）調製工程で得られる混合物（a）は、（ロ）の第1焼成反応工程に付して、焼成品を得る。

第1焼成反応により得られる焼成品自体は、 α -アルミン酸リチウム（1）であるが、この第1焼成反応を行って得られる α -アルミン酸リチウム（1）自体では、特に、BET比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $10\sim 40\text{ m}^2/\text{g}$ になると熱安定性の点で、後述する第2焼成反応を付した α -アルミン酸リチウム（2）と比べて劣るものである。しかしながら、本製造方法では、この第1焼成反応により得られる焼成品（ α -アルミン酸リチウム（1））を、後述する（ハ）の混合物（b）調製工程及び（二）の第2焼成反応工程を施すことにより、 α -アルミン酸リチウム（1）を熱安定性の優れた α -アルミン酸リチウム（2）に転換することが出来る。

[0032] この第1焼成反応工程において、特に焼成品としてX線回折分析において、単相の α -アルミン酸リチウム（1）を得ることが、熱安定性の優れたものを得る観点から重要である。

[0033] 第1焼成反応工程に係る焼成温度は、 $650\sim 850^\circ\text{C}$ 、好ましくは $700\sim 800^\circ\text{C}$ である。この理由は、第1焼成反応の焼成温度が 650°C 未満では単相のアルミン酸リチウム（1）が得られ難くなり、一方、第1焼成反応の焼成温度が 800°C を超えると α 相と γ 相が混在したものになる傾向が

あり好ましくない。

[0034] なお、焼成温度と焼成時間との関係で、同じ原料混合物を同じ焼成温度で反応を行っても、焼成時間によって得られるアルミン酸リチウム（１）の結晶形が異なるものが生成されることがある。一般的には長時間焼成することにより α 型の他に一部 γ 型が生成されやくなる。また、この傾向は高い温度で行うほど短時間で γ 型が生成されやすい傾向がある。このため、適宜、X線回折分析を行い単相の α -アルミン酸リチウム（１）が得られているかどうか確認しながら焼成を行うことが好ましい。通常は、上記した焼成温度で0.5～40時間焼成を行えば、焼成品として単相の α -アルミン酸リチウム（１）を生成させることができる。

[0035] 焼成雰囲気は、特に制限されず、不活性ガス雰囲気下、真空雰囲気下、酸化性ガス雰囲気下、大気中の何れであってもよい。

[0036] 第１焼成反応は所望により何度行ってもよい。また、第１焼成反応終了後、得られる焼成品を必要により粉碎及び／又は解砕を行うことができる。

[0037] （ハ）：混合物（ｂ）調製工程；

前記（ロ）の第１焼成反応工程で得られる焼成品は、（ハ）の混合物（ｂ）調製工程に付して、焼成品とアルミニウム化合物とが均一に混合された混合物（ｂ）を得る。

[0038] 混合物（ｂ）調製工程に係るアルミニウム化合物としては、例えば γ -アルミナ、 δ -アルミナ、 θ -アルミナの遷移アルミナ、或いは、 γ 相、 δ 相、 θ 相、 α 相を２以上含む混相の遷移アルミナ、水酸化アルミニウム、アンモニウムドーソナイト、ミョウバン等が挙げられ、これらの中、前述した（イ）の混合物（ａ）調製工程で例示した遷移アルミナを好ましく用いることが出来る。なお、遷移アルミナを用いる場合は、遷移アルミナの種類は特に制限されるものではなく、前述した混合物（ａ）調製工程で使用したものと同一のものであってもよく、異なるものであってもよい。

また、混合物（ａ）調製工程に係るアルミニウム化合物は、 θ -アルミナがBET比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $10\sim40\text{ m}^2/\text{g}$ で、且

つ熱安定性及び化学的安定性に優れた α -アルミン酸リチウムを得るという観点から特に好ましい。

[0039] また、アルミニウム化合物の焼成品への添加形態は、粉体、溶液或いは水媒体に分散させたスラリーとして、焼成品へ添加することができる。

[0040] 混合物（b）調製工程において、アルミニウム化合物の添加量が焼成品中のLi原子に対するアルミニウム化合物中のAl原子のモル比（Al/Li）で0.001～0.05、好ましくは0.002～0.02であることが熱安定性の優れた α -アルミン酸リチウム（2）を得る上で重要である。この理由は、アルミニウム化合物の添加量が焼成品中のLi原子に対するアルミニウム化合物中のAl原子のモル比（Al/Li）で0.001未満では熱安定性に欠けたものとなり、一方、添加量がAl/Liのモル比で0.05を超えると未反応物を含有したものになり好ましくないからである。

[0041] 焼成品とアルミニウム化合物の混合手段は、各原料が均一に分散した混合物（b）が得られる方法であれば、特に制限なく用いることができ、例えば、前述した（イ）の混合物（a）調製工程と同じ方法を用いることができる。具体的には、例えばヘンシェルミキサー、スーパーミキサーのような高速分散混合機を用いて乾式で処理する方法や湿式で混合する場合はスラリーをスプレードライヤーによって全量乾燥する方法を用いることができる。

[0042] （二）第2焼成反応工程；

前記（ハ）の混合物（b）調製工程で得られた混合物（b）は、第2焼成反応工程に付して、本発明の目的とする α -アルミン酸リチウム（2）を得る。

[0043] 本製造方法では、均一混合された混合物（b）に対して第2焼成反応を行うことにより、第1焼成反応で得られる焼成品（ α -アルミン酸リチウム（1））に比べて、熱安定性が顕著に向上した α -アルミン酸リチウム（2）を得ることができる。

[0044] この（二）の第2焼成反応工程において、特に単相の α -アルミン酸リチウム（2）を得ることが、熱安定性の優れたものを得る観点から重要である

- 。
- [0045] 第2焼成反応工程に係る焼成温度は、750～900℃、好ましくは770～830℃である。この理由は、第2焼成反応の焼成温度が750℃未満ではX線回折的に単相のアルミン酸リチウム(2)が得られ難くなり、一方、第2焼成反応の焼成温度が830℃を超えると γ 相を含有したものになる傾向があり好ましくない。
- [0046] なお、前述したように焼成温度と焼成時間との関係で、同じ原料混合物を同じ焼成温度で反応を行っても、焼成時間によって得られるアルミン酸リチウム(2)の結晶形が異なるものが生成されることがある。一般的には長時間焼成することにより α 型の他に一部 γ 型が生成されやくなる。また、この傾向は高い温度で行うほど短時間で γ 型が生成されやすい傾向がある。このため、適宜、X線回折分析を行い単相の α -アルミン酸リチウム(2)が得られているかどうか確認しながら焼成を行うことが好ましい。通常は、上記した焼成温度で0.5～40時間焼成を行えば、満足の行く性能で、且つ単相の α -アルミン酸リチウムを生成させることができる。
- [0047] 焼成雰囲気は、特に制限されず、不活性ガス雰囲気下、真空雰囲気下、酸化性ガス雰囲気下、大気中の何れであってもよい。
- [0048] 第2焼成反応は所望により何度行ってもよい。また、第2焼成反応終了後、得られる焼成品を必要により粉碎及び／又は解砕して製品とする。
- [0049] 本発明の製造方法で得られる α -アルミン酸リチウム(2)は、実質的に γ -アルミン酸リチウムを含まないX線的に単相の α -アルミン酸リチウム(2)であり、BET比表面積が10m²/g以上のものであっても熱安定性に優れる。このため本発明の製造方法で得られる α -アルミン酸リチウム(2)は、BET比表面積が10m²/g以上のものであってもMCCFの電解質保持板として好適に用いることができる。

実施例

- [0050] 以下、本発明の実施例を比較例と対比して具体的に説明する。しかし、本発明の範囲はこれら実施例に限定されるものではない。

[0051] (実施例 1)

(イ) : 混合物 (a) 調製工程 ;

BET比表面積 $92 \text{ m}^2/\text{g}$ 、レーザー法による平均粒径が $30 \mu\text{m}$ の市販の θ -アルミナ (XRD ; 図 1) とレーザー法による平均粒径が $5 \mu\text{m}$ の炭酸リチウムとを用い、モル比 (Al/Li) が 1.00 となる分量で計量し、ヘンシェルミキサーで十分混合し、均一混合物 (a) を調製した。

(ロ) : 第 1 焼成反応工程 ;

均一混合物 (a) をアルミナるつぼ中に充填し、 700°C で 25 時間、大気雰囲気中で第 1 焼成反応を行い焼成品を得た。得られた焼成品について X 線回折分析を行ったところ、焼成品は単相の α -アルミン酸リチウム (1) であった (図 2 参照)。

(ハ) : 混合物 (b) 調製工程 ;

焼成品に混合物 (a) 調製工程で使用したのと同じ θ -アルミナを α -アルミン酸リチウム (1) 中の Li に対するモル比 (Al/Li) で 0.015 となるように添加した後、ヘンシェルミキサーで十分混合し、均一混合物 (b) を調製した。

(ニ) : 第 2 焼成反応工程 ;

均一混合物 (b) をアルミナるつぼ中に充填し、 800°C で 7 時間、大気雰囲気中で第 2 焼成反応を行い α -アルミン酸リチウム (2) 試料を得た。得られた α -アルミン酸リチウム (2) 試料を X 線回折分析を行ったところ α -アルミン酸リチウム単相 (図 3 参照) で、また、BET比表面積は $21.5 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。また、 α -アルミン酸リチウム (2) 試料の SEM 写真を図 4 に示した。

[0052] (実施例 2)

(イ) : 混合物 (a) 調製工程 ;

BET比表面積 $147 \text{ m}^2/\text{g}$ 、レーザー法による平均粒径が $30 \mu\text{m}$ の市販の γ -アルミナとレーザー法による平均粒径が $5 \mu\text{m}$ の炭酸リチウムとを用い、モル比 (Al/Li) が 1.00 となる分量で計量し、ヘンシェルミ

キサーで十分混合し、均一混合物（a）を調製した。

（ロ）：第1焼成反応工程；

均一混合物（a）をアルミナるつぼ中に充填し、700℃で25時間、大気雰囲気中で第1焼成反応を行い焼成品を得た。得られた焼成品についてX線回折分析を行ったところ、焼成品は単相の α -アルミン酸リチウム（1）であった。

（ハ）：混合物（b）調製工程；

焼成品に混合物（a）調製工程で使用したのと同じ γ -アルミナを α -アルミン酸リチウム（1）中のLiに対するモル比（Al/Li）で0.015となるように添加した後、ヘンシェルミキサーで十分混合し、均一混合物（b）を調製した。

（二）：第2焼成反応工程；

均一混合物（b）をアルミナるつぼ中に充填し、800℃で7時間、大気雰囲気中で第2焼成反応を行い α -アルミン酸リチウム（2）試料を得た。得られた α -アルミン酸リチウム（2）試料をX線回折分析を行ったところ α -アルミン酸リチウム単相で、また、BET比表面積は31.2 m²/gであった。

[0053]（比較例1）

BET比表面積70 m²/g、レーザー法による平均粒径が30 μ mの θ -アルミナとレーザー法による平均粒径が5 μ mの炭酸リチウムを実施例1と同様の方法で計量および混合し、均一混合物（a）を得た。

次いで、均一混合物（a）をアルミナるつぼ中に充填し、700℃で25時間、大気雰囲気中で焼成し、これを α -アルミン酸リチウム試料とした。得られた α -アルミン酸リチウム試料をX線回折分析したところ α -アルミン酸リチウム単相で、また、BET比表面積は18.7 m²/gであった。

[0054]（比較例2）

BET比表面積70 m²/g、レーザー法による平均粒径が30 μ mの θ -アルミナとレーザー法による平均粒径が5 μ mの炭酸リチウムとを用い、モ

ル比（ Al/Li ）が 1.00 となる分量で計量し、これをビーズミル装置に投入し湿式混合粉碎を行った。次いで得たスラリーを、スプレードライヤーで全量乾燥し、均一混合物を調製した。

この均一混合物をアルミナるつぼ中に充填し、 $740^{\circ}C$ で 7 時間、さらに $800^{\circ}C$ で 7 時間、大気雰囲気下に焼成反応を行い焼成品を得た。得られた焼成品について X 線回折分析を行ったところ、焼成品は α -アルミン酸リチウム単相で、また、BET 比表面積は $20.1\text{ m}^2/\text{g}$ であった。

[0055] [表1]

	(イ)；混合物 (a) 調製工程			(ハ)；
	アルミナ原料			混合物 (b) 調製工程
	結晶型	BET 比表面積 (m^2/g)	平均粒径 (μm)	*アルミニウム化合物の添加量； (Al/Li) のモル比
実施例 1	θ	92	30	0.015
実施例 2	γ	147	30	0.015
比較例 1	θ	70	30	なし
比較例 2	θ	70	30	なし

注) アルミニウム化合物の添加量は、焼成品 (α -アルミン酸リチウム (1)) 中の Li に対する添加したアルミニウム化合物中の Al のモル比 (Al/Li) で表わした。

[0056] <安定性の評価>

実施例及び比較例で得られた各 α -アルミン酸リチウム試料について、熱安定性の評価及び化学的安定性を評価した。

[0057] <熱安定性試験>

実施例及び比較例で得られた各 α -アルミン酸リチウム試料 10 g を大気雰囲気にて電気炉に入れ、 $750^{\circ}C$ で 200 時間加熱し、X 線回折分析を行って γ -アルミン酸リチウムの存在の有無を確認した。実施例 1 と比較例 2 の α -アルミン酸リチウム試料の加熱処理後の X 線回折図を図 5 及び図 6 に

それぞれ示す。

[0058] <化学的安定性試験>

実施例及び比較例で得られた α -アルミン酸リチウム試料と電解質（成分組成 $\text{Li}_2\text{CO}_3:\text{K}_2\text{CO}_3=53:47\text{mol}\%$ ）を重量比 1 : 2 で混合し、体積比で空気／窒素／ $\text{CO}_2=50/40/10$ に混合された雰囲気中に保持された電気炉中で 670°C の温度に 200 時間加熱し、X線回折分析を行って γ -アルミン酸リチウムの存在の有無を確認した。

[0059] [表2]

	熱安定性試験	化学的安定性試験
	γ 相の有無	γ 相の有無
実施例 1	なし	なし
実施例 2	なし	あり
比較例 1	あり	あり
比較例 2	あり	あり

[0060] 表 2 より、本製造方法で得られる α -アルミン酸リチウムは熱安定性に優れていることが分かる。また、原料の遷移アルミナとして θ 相を含む遷移アルミナを用いることにより化学的安定性が向上したものが得られることが分かる。

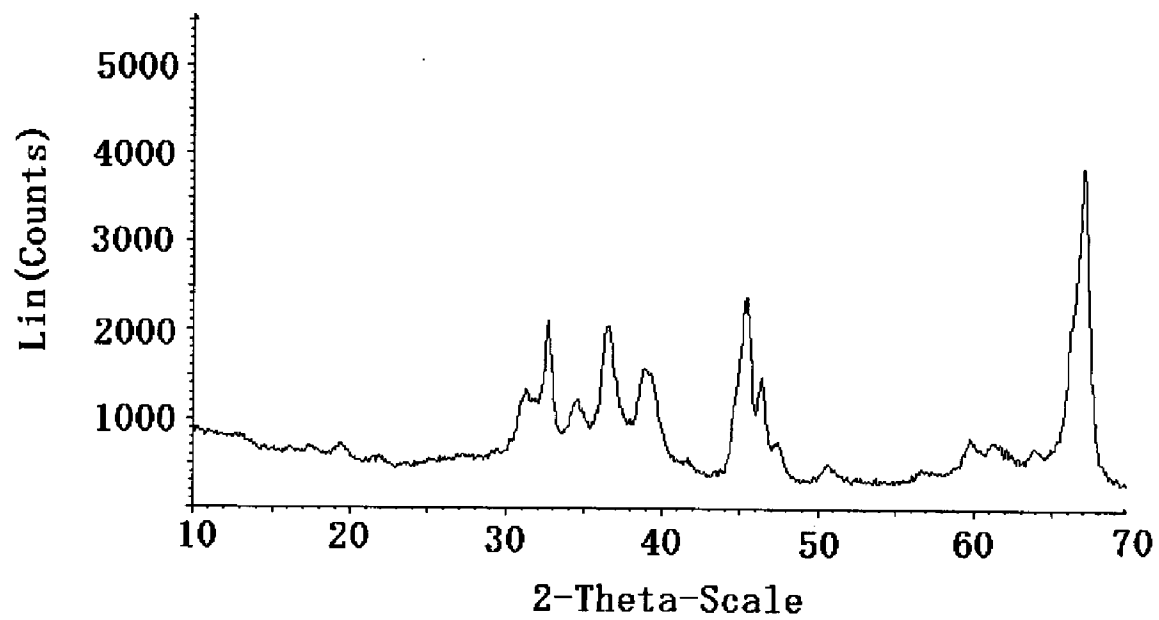
産業上の利用可能性

[0061] 本発明によれば、BET比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の微細なものであっても、熱安定性の優れたMFCの電解質保持板として好適な諸物性を有する α -アルミン酸リチウムを工業的に有利な方法で提供することができる。

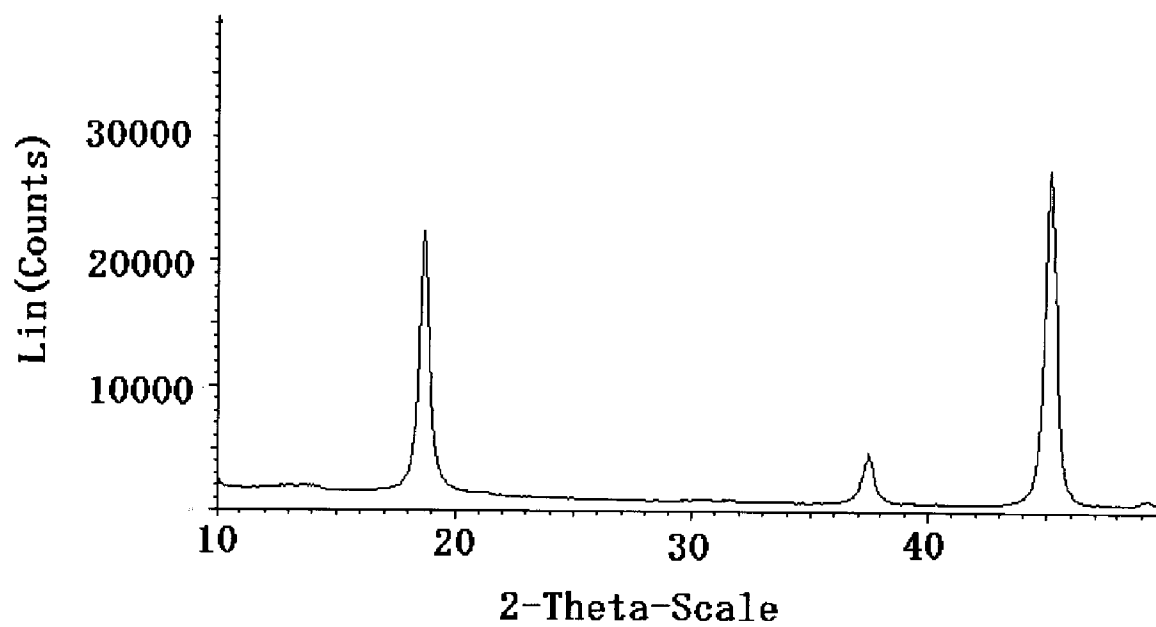
請求の範囲

- [請求項1] 遷移アルミナと、炭酸リチウムとを Al/Li のモル比で $0.95 \sim 1.01$ の量比で混合し、得られる混合物 (a) を第1焼成反応に付し焼成品を得、次に得られた焼成品に、アルミニウム化合物を、前記焼成品中の Li 原子に対するアルミニウム化合物中の Al 原子のモル比 (Al/Li) で $0.001 \sim 0.05$ で加えた混合物 (b) を第2焼成反応に付すことを特徴とする α -アルミン酸リチウムの製造方法。
- [請求項2] 前記第1焼成反応の焼成温度が $650 \sim 850^{\circ}C$ であることを特徴とする請求項1記載の α -アルミン酸リチウムの製造方法。
- [請求項3] 前記第2焼成反応の焼成温度が $750 \sim 900^{\circ}C$ であることを特徴とする請求項1記載の α -アルミン酸リチウムの製造方法。
- [請求項4] 前記遷移アルミナが、 θ 相を含む遷移アルミナ又は γ -アルミナであることを特徴とする請求項1記載の α -アルミン酸リチウムの製造方法。
- [請求項5] 前記遷移アルミナが、 θ -アルミナであることを特徴とする請求項1記載の α -アルミン酸リチウムの製造方法。
- [請求項6] 前記遷移アルミナの BET 比表面積が $50 m^2/g$ 以上であることを特徴とする請求項1記載の α -アルミン酸リチウムの製造方法。
- [請求項7] 前記アルミニウム化合物が、遷移アルミナであることを特徴とする請求項1記載の α -アルミン酸リチウムの製造方法。
- [請求項8] 溶融溶融炭酸塩型燃料電池の電解質保持板として用いられることを特徴とする請求項1乃至7の何れか1項に記載の α -アルミン酸リチウムの製造方法。

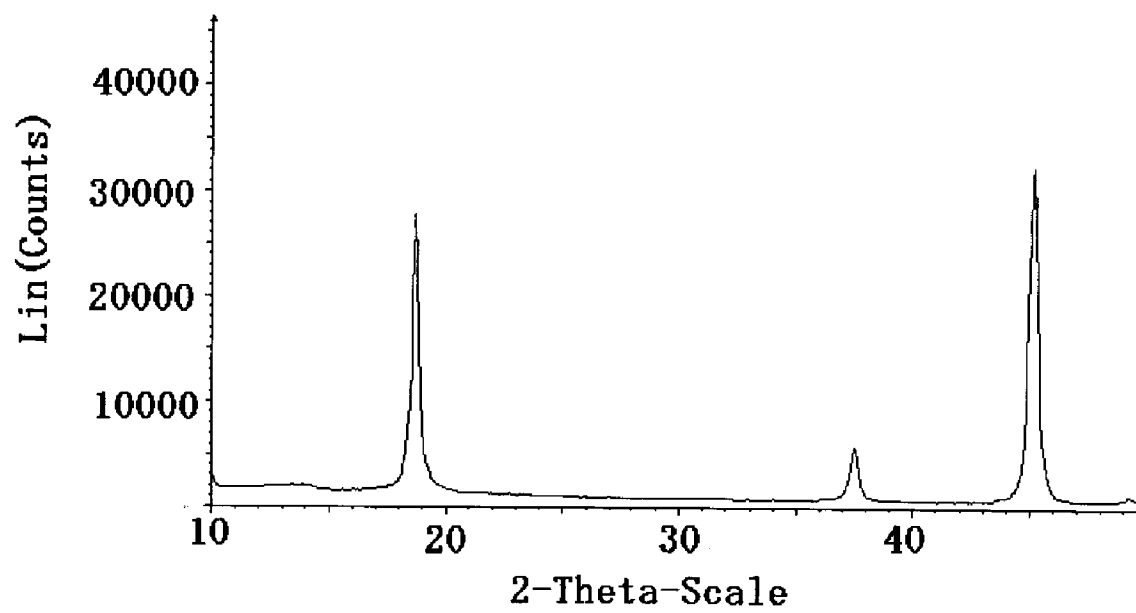
[図1]



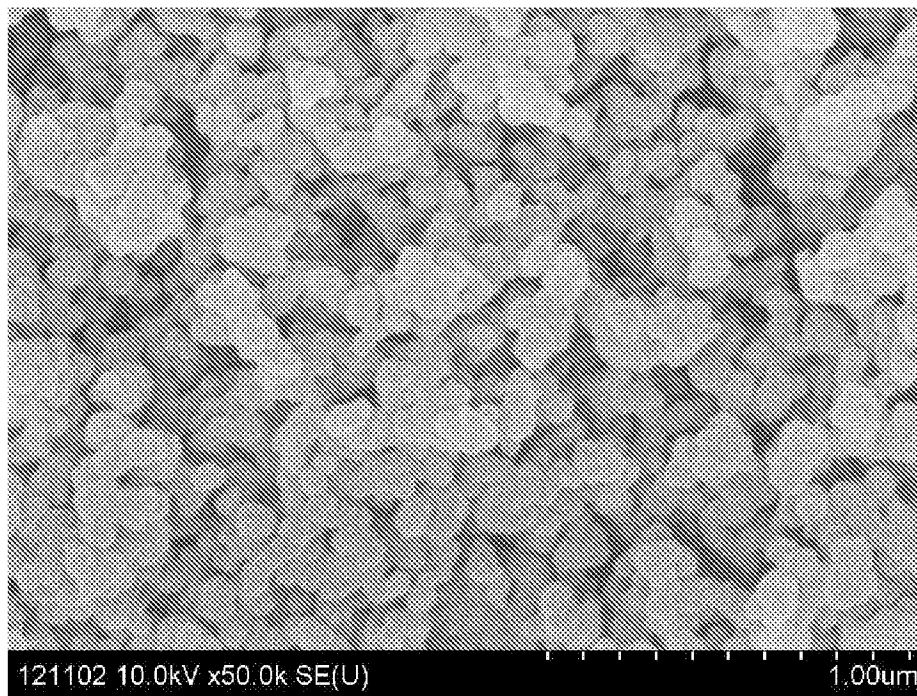
[図2]



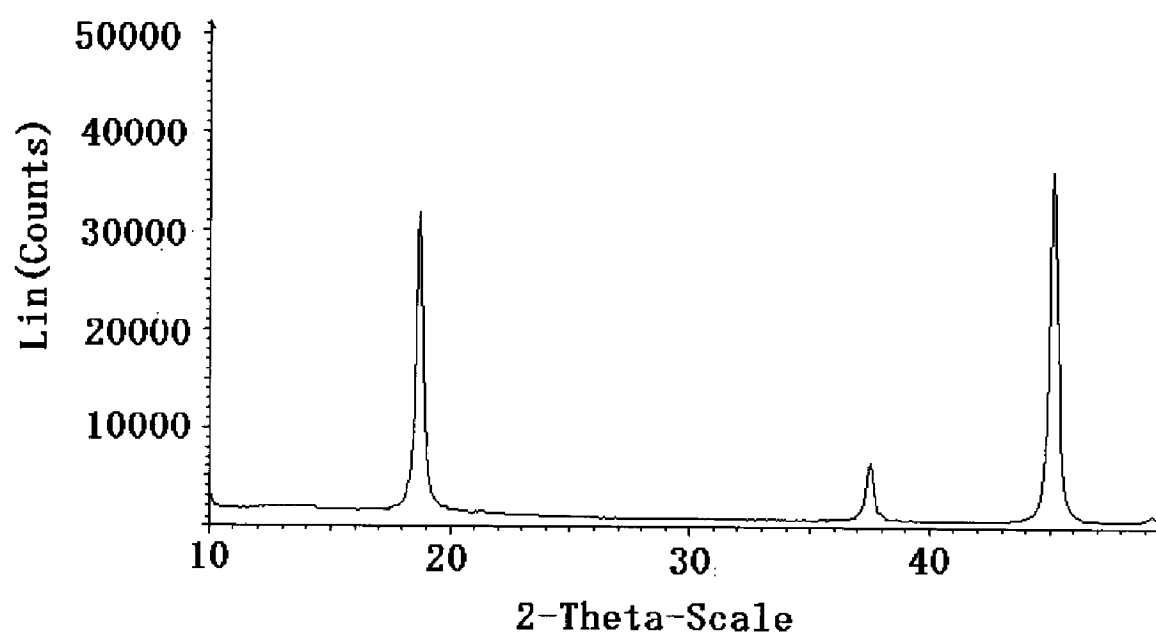
[図3]



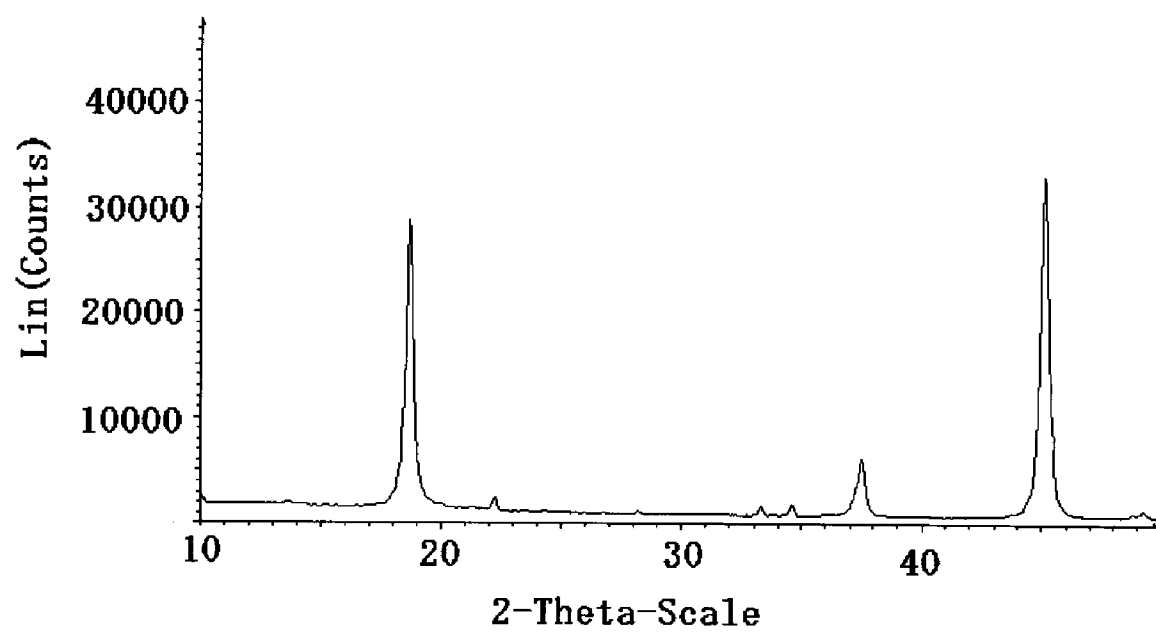
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/052650

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01F7/04(2006.01)i, H01M8/02(2006.01)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)

C01F7/04, H01M8/02

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-320837 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 13 December 2007 (13.12.2007), entire text (Family: none)	1-8
A	JP 2004-149360 A (Independent Administrative Institution National Institute for Materials Science), 27 May 2004 (27.05.2004), entire text (Family: none)	1-8

☒ 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
21 February, 2014 (21.02.14)

Date of mailing of the international search report
04 March, 2014 (04.03.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/052650

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-195531 A (The Nippon Chemical Industrial Co., Ltd.), 14 July 2000 (14.07.2000), entire text & US 6340454 B1	1-8
A	JP 9-110422 A (The Nippon Chemical Industrial Co., Ltd.), 28 April 1997 (28.04.1997), entire text (Family: none)	1-8
A	JP 9-110421 A (The Nippon Chemical Industrial Co., Ltd.), 28 April 1997 (28.04.1997), entire text (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C01F7/04(2006.01)i, H01M8/02(2006.01)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. C01F7/04, H01M8/02

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 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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）

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
A	JP 2007-320837 A（電気化学工業株式会社）2007. 12. 13, 全文（ファミリーなし）	1 - 8
A	JP 2004-149360 A（独立行政法人物質・材料研究機構）2004. 05. 27, 全文（ファミリーなし）	1 - 8
A	JP 2000-195531 A（日本化学工業株式会社）2000. 07. 14, 全文 & US 6340454 B1	1 - 8

☒ 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 1 . 0 2 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 4 . 0 3 . 2 0 1 4

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）

廣野 知子

4 G

9 2 6 6

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

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 9-110422 A (日本化学工業株式会社) 1997. 04. 28, 全文 (ファミリーなし)	1 - 8
A	JP 9-110421 A (日本化学工業株式会社) 1997. 04. 28, 全文 (ファミリーなし)	1 - 8