

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7090083号

(P7090083)

(45)発行日 令和4年6月23日(2022.6.23)

(24)登録日 令和4年6月15日(2022.6.15)

(51)国際特許分類

F I

C 0 1 D 15/02 (2006.01)

C 0 1 D 15/02

H 0 1 M 4/485(2010.01)

H 0 1 M 4/485

H 0 1 M 4/505(2010.01)

H 0 1 M 4/505

H 0 1 M 4/525(2010.01)

H 0 1 M 4/525

請求項の数 15 (全8頁)

(21)出願番号 特願2019-531388(P2019-531388)
 (86)(22)出願日 平成29年12月18日(2017.12.18)
 (65)公表番号 特表2020-502025(P2020-502025 A)
 (43)公表日 令和2年1月23日(2020.1.23)
 (86)国際出願番号 PCT/EP2017/083246
 (87)国際公開番号 WO2018/114760
 (87)国際公開日 平成30年6月28日(2018.6.28)
 審査請求日 令和2年11月24日(2020.11.24)
 (31)優先権主張番号 102016225882.6
 (32)優先日 平成28年12月21日(2016.12.21)
 (33)優先権主張国・地域又は機関
 ドイツ(DE)

(73)特許権者 517346602
 アルベマール・ジャーマニー・ゲゼルシ
 ャフト・ミット・ベシュレンクテル・ハ
 フツング
 ドイツ65926フランクフルト アム
 マイン・ゲボイデ ゲー879・インド
 ュストリーバルク ヘキスト
 (74)代理人 110000741
 特許業務法人小田島特許事務所
 (72)発明者 ディーツ, ライナー
 ドイツ・63225ランゲン・オベラー
 シュタインベルク84
 (72)発明者 ウイレム, ヨハネス
 スイス・8050チューリヒ・シュバメ
 ンディングゲンシュトラッセ24
 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 酸化リチウムの製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

720 ~ 1200 の温度を含む反応条件下での炭酸リチウム及び炭素元素または炭素元素を形成する炭素源からの粉末状酸化リチウムの製造方法であって、
 前記反応が、技術的真空または不活性ガス雰囲気下で行われ、前記反応が、ガラス状炭素、アルミン酸リチウム、炭素コーティングセラミック、炭素コーティング石英ガラス及びタンタルからなる群から選択される生成物接触表面を有する容器において実施され、かつ、前記炭酸リチウムが熔融炭酸リチウムであることを特徴とする、前記方法。

【請求項2】

720 ~ 1200 の温度を含む反応条件下での炭酸リチウム及び炭素元素または炭素元素を形成する炭素源からの粉末状酸化リチウムの製造方法であって、
 前記反応が技術的真空または不活性ガス雰囲気下で行われ、前記反応がガラス状炭素、アルミン酸リチウム、炭素コーティングセラミック、炭素コーティング石英ガラス及びタンタルからなる群から選択される生成物接触表面を有する移動床反応器において実施され、かつ、前記炭酸リチウムが熔融炭酸リチウムであることを特徴とする、前記方法。

【請求項3】

前記炭素元素は、前記炭酸リチウム対前記炭素の化学量論比が1 : 0.5 ~ 1 : 1.5の炭酸リチウムと反応されることを特徴とする、請求項1または2に記載の方法。

【請求項4】

前記炭素元素が、最大で1重量%までの硫黄分及び最大で2重量%までのケイ素分を有す

るカーボンブラックまたは活性炭の形態で使用されることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 5】

前記炭素元素を形成する炭素源は、糖、メタン、デンプン、セルロース、パラフィンろう及び石油からなる群から選択される有機材料または有機材料混合物であることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 6】

前記反応温度が、800 及び 950 の間の範囲であることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 7】

前記反応が、0.5 bar ~ 2 bar の圧力範囲の不活性ガス雰囲気下で実施され、かつ、不活性ガス雰囲気下は窒素、希ガス、及び前記の 2 種以上から選択される、ことを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 8】

前記反応が、移動床反応器において実施されることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

前記反応が、回転反応器において、または循環流動床反応器において実施されることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 10】

請求項 1 または 2 により得られる酸化リチウムの、酸化リチウムを水に溶解することによる純粋な水酸化リチウム溶液を製造するための使用であって、水の量が、水酸化リチウム (LiOH) が少なくとも 8 重量%の濃度を有しかつ不溶性の構成成分が濾過または遠心分離によって除去されるように選択される、前記使用。

【請求項 11】

請求項 1 または 2 によって得られる酸化リチウムの、リチウム電池用カソード材料の製造のため使用であって、酸化リチウムが破砕または粉末化による事前の改変を伴っていない、使用。

【請求項 12】

請求項 1 または 2 によって得られる酸化リチウムの、ガラス、ガラスセラミックスまたは結晶性セラミックスの製造のための使用であって、酸化リチウムが破砕または粉末化による事前の改変を伴っていない、使用。

【請求項 13】

請求項 12 による酸化リチウムの使用であって、前記ガラス、ガラスセラミックスまたはセラミックスが、室温で少なくとも 10^{-5} S/cm のリチウム導電率を有することを特徴とする、使用。

【請求項 14】

請求項 1 または 2 に記載の方法であって、前記反応が 0.1 mbar から 50 mbar までの範囲内の圧力における技術的真空下で行われる、方法。

【請求項 15】

請求項 1 または 2 に記載の方法であって、前記粉末状酸化リチウムが流動性であり、かつ炭素元素として測定すると 0.1 重量%の炭素含有量を有することを特徴とする、前記方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、粉末状酸化リチウムの経済的な製造方法及びその使用に関する。

【背景技術】

【0002】

酸化リチウムは、ガラス、ガラス - セラミックス、セラミックス、及びリチウム電池の正極の製造の原料として現在使用されている。さらに、酸化リチウムは、水酸化リチウムの

10

20

30

40

50

製造にも使用され得る。

【 0 0 0 3 】

酸化リチウムは、酸素含有雰囲気におけるリチウム金属の消費によって製造され得る。このプロセスは、エネルギーを消費する熔融塩電解を介して製造される金属リチウムから出発するため、非経済的である。

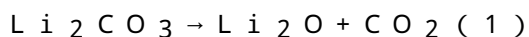
【 0 0 0 4 】

Li_2O は、さらに、300～400 における過酸化リチウム Li_2O_2 の熱分解によって製造され得る。また、このプロセスは、2工程プロセスでありかつ出発化合物として水酸化リチウム及び有害な酸化剤である過酸化水素を必要とするため、経済的に不利である。

10

【 0 0 0 5 】

最終的には、リチウムベースの化学薬品である炭酸リチウムから出発するプロセスが知られている。すなわち熔融炭酸リチウムの最大2000 μmHg の圧力での白金るつぼにおける約1000 での熱分解により、上記酸化物が



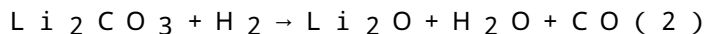
に従って、塊の多い形態で生じ、これは、さらなる使用の前に粉碎されなければならない

(D. S. Appleton, R. B. Poeppelein: *Advances in Ceramics*, Vol. 25, "Fabrication and properties of lithium ceramics", ed. I. J. Hastings and G. W. Hollenberg, 1989, 111-116)。<10⁻⁵ Torrの非常に低い圧力では、上記熱分解が、 Li_2CO_3 の720 の融点未満でも起こり得る(T. Takahashi, H. Watanabe, *Fusion Eng. Design* 8 (1989) 399-405)。しかし、かかる低圧は、産業装置において経済的に達成され得ない。

20

【 0 0 0 6 】

さらに

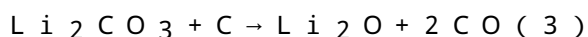


に従って水素ガスの利用により400～725 の温度範囲で炭酸リチウムを還元することが知られている(JP2014047117A)。この方法は、高温での爆発性の水素ガスの使用に起因して、安全に関して不利である。

30

【 0 0 0 7 】

最終的には、カーボンブラックが、炭酸リチウムのための還元剤として使用され得る(J. - W. Kim, H. - G. Lee, *Metallurgical Mat. Trans. B*, 32B (2001) 17-24)。炭素熱分解は、真空を必要としないが、アルゴンガストリーム下で起こり、アルミナるつぼにおいて以下の反応に従って約720 超の温度において迅速である：



【 0 0 0 8 】

ここでの不利点は、本発明者ら自身の実験において見出されているように(比較例を参照されたい)、容器材料として使用されるアルミナ上での炭酸塩熔融物の強い腐食効果である。るつぼの塊は、 LiAlO_2 の形成によって除去される。るつぼ壁の不動態化は存在しない。酸化リチウムは、 LiAlO_2 によって反復的に汚染されることとなる。この理由で、アルミナるつぼは、高純度酸化リチウムの製造には使用され得ない。コークス、炭、活性炭、糖、合成グラファイトなどを使用した炭素熱分解もまた、500 超であるが720 未満の温度で、すなわち、炭酸リチウムの熔融を回避しながら起こる可能性がある(JP2012121780A)。この場合、比較的長い反応時間が想定されるべきである。同様に、ポリマー樹脂に埋め込まれた炭酸リチウムは、600 および700 の間の温度範囲で粒状酸化リチウム還元され得る(JP11209122A)。不利点は、少なくとも6時間という長い反応時間、および酸化物が粒状形態で得られるという事実である。さらなる使用のために、例えば、リチウム電池の電極材料の製造のために、生成

40

50

物が予め粉碎されなければならない。

【発明の概要】

【0009】

本発明の目的は、基本的な原料である炭酸リチウムを使用する簡潔かつ一段階の方法であって、これにより、粉末状酸化リチウムが経済的で簡潔な反応条件下に高純度で製造され得る、上記方法を提供することである。

【0010】

本発明によると、上記目的は、炭酸リチウムを720～1200の温度範囲の反応条件下で炭素元素または炭素元素を形成する炭素源と反応させる方法であって、当該反応が実質的な酸素排除条件下で起こり、また、当該反応が、生成物含有表面が反応体及び生成物に耐食性である容器において実施される、上記方法によって達成される。上記反応は、減圧、例えば「技術的真空」（すなわち、0.1～50mbarの圧力範囲）下、または約0.5～2barの圧力において炭素に不活性もしくは実質的に不活性なガスの雰囲気下のいずれかで実施される。好ましくは窒素もしくは希ガス（好ましくはアルゴン）または不活性ガスの混合物が不活性ガス雰囲気として使用され得る。本発明の主たる態様は次のとおりである。

態様1：720～1200の温度範囲の反応条件下での炭酸リチウム及び炭素元素または炭素元素を形成する炭素源からの粉末状酸化リチウムの製造方法であって、前記反応が、実質的な酸素排除下で行われ、また、前記反応が、生成物含有表面が反応体及び生成物に耐食性である容器において実施されることを特徴とする、前記方法。

態様2：前記炭素元素は、前記炭酸リチウム対前記炭素の化学量論比が1：0.5～1：1.5で反応することを特徴とする、態様1に記載の方法。

態様3：前記炭素元素が、最大で1重量%の硫黄分及び最大で2重量%のケイ素分を有するカーボンブラックまたは活性炭の形態で使用されることを特徴とする、態様1～2のいずれか1に記載の方法。

態様4：糖、メタン、デンプン、セルロース、パラフィンろうまたは石油からなる群から選択される有機材料または有機材料混合物が、炭素元素源として使用されることを特徴とする、態様1～3のいずれか1に記載の方法。

態様5：前記反応が、生成物接触表面がガラス状炭素、アルミン酸リチウム、炭素コーティングセラミックスまたはCコーティング石英からなる反応ベッセルにおいて実施されることを特徴とする、態様1～4のいずれか1に記載の方法。

態様6：前記反応が、生成物接触反応ベッセル壁が固体化溶融塩からなる反応ベッセルにおいて実施されることを特徴とする、態様5に記載の方法。

態様7：前記反応温度が、800及び950の間の範囲であることを特徴とする、態様1～6のいずれか1に記載の方法。

態様8：前記反応が、0.01～2barの圧力範囲で実施されることを特徴とする、態様1～7のいずれか1に記載の方法。

態様9：前記反応が、移動床反応器において実施されることを特徴とする、態様1～8のいずれか1に記載の方法。

態様10：前記反応が、回転反応器において、または循環流動床反応器において実施されることを特徴とする、態様9に記載の方法。

態様11：前記反応生成物を水に溶解することによる純粋な水酸化リチウム溶液の製造のための、態様1～10のいずれか1によって得られる酸化リチウムの使用であって、水の量が、前記反応生成物である水酸化リチウムLiOHが少なくとも8重量%の濃度を有しかつ不溶性の構成成分が濃過または遠心分離によって除去されるように選択される、前記使用。

態様12：リチウム電池用カソード材料の製造のための、態様1～10のいずれか1によって得られる酸化リチウムの使用。

態様13：ガラス、ガラスセラミックスまたは結晶性セラミックスの製造のための、態様1～10のいずれか1によって得られる酸化リチウムの使用。

10

20

30

40

50

態様 14：前記ガラス、ガラスセラミックスまたはセラミックスが、室温で少なくとも 10^{-5} S / cm のリチウム導電率を有することを特徴とする、態様 13 に記載の酸化リチウムの使用。

【発明を実施するための形態】

【0011】

商業的観点からも満足できる反応速度を得るために、上記反応は、約 $720 \sim 730$ 超である炭酸リチウムの融点を超えて起こる。好ましくは、反応温度は、 800 および 950 の間の範囲である。これらの条件下、典型的には、5 時間未満、好ましくは 3 時間未満の反応時間が観察される。 900 では、反応時間は、熱重量分析により約 30 分である。炭素元素は、粉末状形態で使用される。市販のカーボンブラックまたは活性炭、例えばファーネスカーボンブラック（車のタイヤ用のカーボンブラック）、例えば Carbon Black N220 及び N110、Timcal C45 のようなガスカーボンブラック、導電性カーボンブラック、または N990 Thermal Carbon Black のようなサーマルカーボンブラックが好ましくは使用される。これらのカーボンは、最大で 1 重量 % の硫黄及び最大で 2 重量 % のケイ素を含有し得る。車のタイヤ用の石油から製造される市販の安価なカーボンブラックもまた、以下の不純物プロファイル： 2300 ppm の Na、 1900 ppm の S、 200 ppm の Ca、 100 ppm の Fe、約 1 重量 % の Si；で特に好適である。言及されている汚染物質が、例えば濾過または遠心分離による簡単な固液分離方法によって、水酸化リチウム水溶液の本発明調製において大部分が分離され得ることが驚くべきことに見出された。

【0012】

炭素元素の代わりに、有機炭素含有材料が還元剤として使用され得る。有機材料は、上記の非酸化性（酸素の排除）の高温条件下で完全にコークスになって炭素元素及び揮発性副生成物となる。炭素元素は、そのまま使用されるか、または有機材料の熱分解（コークキング）により反応条件下で形成されるかに関わらず、 $1:0.5 \sim 1:1.5$ の炭酸リチウム対炭素の化学量論的モル比で使用される。

【0013】

反応生成物である酸化リチウムは、熔融炭酸リチウムから形成されるが、流動可能な粉末として得られることが驚くべきことに見出された。そのため、さらなる使用のために、反応生成物を管理可能な形態で破砕または粉砕することにより移動させる必要がない。

【0014】

生成物において汚染物質を回避するために、また、コストの視点から、反応は、生成物接触表面が反応体ならびに反応生成物に大部分が不活性で有るかつ長期耐食性である反応ベッセルにおいて実施される必要がある。例えば、ガラス状炭素、アルミン酸リチウムまたは炭素コーティングセラミックス、例えば、C@quartz は、かかる耐性の構成材料として使用され得る。さらに、タンタルは、中程度の安定性を有する。ガラス状炭素をつぼが、炭酸リチウム熔融物及び形成される酸化リチウムに対して腐食安定性であることがまた驚くべきことに観察された。このことは、炭素が高温において酸化リチウム形成により炭酸リチウムを還元し、これにより、式 3 に従って消費されるということが知られているため、想定されなかったことであった。本発明者らの実験において、金属材料が概して非有用であることが見出された。例えば、チタンをつぼは、単回使用後には既に碎けている。一方で、タンタルは安定性が限定されている。

【0015】

最も簡単な場合において、反応は、静止状態、すなわち、攪拌及び移動することなく実施され得る。好ましくは、反応は、移動床反応器において実施される。この目的で、反応混合物は、回転チューブにおいてまたは循環流動床反応器において、所要の温度とされ、これにより反応して生成物である酸化リチウムとなる。均一化条件では、反応速度をさらに増大することが可能である。

【0016】

炭素及び炭酸リチウムの混合物を、外部から冷却された反応スペースにおいて誘導加温に

10

20

30

40

50

よって液体化すること、ならびにこれにより２つの反応体を反応させることも可能である。この外部冷却に起因して、凍結した溶融物の層は、連続的にポンピングされて反応ベッセルを通過する溶融反応混合物が容器材料（例えば、銅）と接触しないように形成される。この手順は、「スカル技術」という用語で知られている。

【００１７】

本発明による酸化リチウム含有反応混合物は、例えば、反応生成物を水に溶解することによる純粋な水酸化リチウム溶液の製造のために使用され得る。水の量は、反応生成物である水酸化リチウム（ LiOH ）が少なくとも８重量％の濃度を有するように選択されるべきである。好ましくは、 LiOH 濃度が少なくとも９重量％である。いずれの過剰な炭素も水に不溶性であり、そのため、濾過または遠心分離によって容易に除去され得る。炭素源または硫黄を介して導入されるケイ素などのさらなる汚染物質が、水不溶性生成物に変換され、その結果、これらもまた簡単な固液分離方法によって分離され得ることが驚くべきことに観察された。このようにして、純粋な水酸化リチウム溶液が得られ、これから、純粋な、固体の水酸化リチウムまたは水酸化リチウム－水和物が、公知の方法によって製造され得る。本発明による方法によって製造される１０％ LiOH 溶液の純度は、好ましくは少なくとも９９．８％である。炭素源を介して主に導入された汚染物質であるケイ素及び硫黄の濃度は、含有される LiOH を基準にして、好ましくは、それぞれ、０．０５重量％及び０．１重量％以下である。汚染物質は、 $\text{LiOH} \times \text{H}_2\text{O}$ のその後の結晶化においてさらに枯渇され得る。本発明による酸化リチウムは、リチウム電池用のカソード材料（正極材料）の製造のため、また、ガラス、ガラスセラミックスまたは結晶性セラミックスの製造のために使用され得る。リチウム導電性ガラス、ガラスセラミックスまたはセラミックスのための使用が非常に特に好ましい。かかる材料、例えば LLZO （ガーネット構造を有するリチウムランタンジルコニウム酸化物）は、室温で（ RT ）少なくとも 10^{-5} S/cm のリチウム導電率を有する。

【実施例】

【００１８】

実施例１：ガラス状炭素るつぼ中での炭酸リチウムの炭素熱分解による酸化リチウムの製造
 ８．６ｇの Li_2CO_3 （１１６ｍｍｏｌ）を１．４ｇの C （Carbon Black N220、１１６ｍｍｏｌの C ）と一緒に ISO スレッドによるボトルに充填し、ドリー上で混合し、ガラス状炭素からなるるつぼ内に充填した。床の高さは０．７５ｃｍであつた。

【００１９】

るつぼを石英ガラスチューブにおいて５０ｌの N_2/h で連続的にフラッシングし、チューブ炉において９００ に加熱した。４時間後、冷却を開始した。

【００２０】

得られた生成物は：３．４ｇ（理論の１００％）の弱灰色粉末であつた。全塩基（酸滴定）により以下の結果を与えた：９８．８％の Li_2O に相当する６６．１ｍｍｏｌの OH^-/g 。以下の汚染物質を ICP （誘導結合プラズマ）によって求めた：０．５０重量％の Si ；０．３５重量％の S ；０．０３重量％の Na ；０．０３重量％の Ca ；０．００５重量％の Al

合計有機炭素（ TOC ）：０．１重量％の C

XRD ： Li_2O についてのみ反射。

粒度分布（Malvern InstrumentsからのMastersizer 3000による測定）：

$D_{10} = 30 \mu\text{m}$

$D_{50} = 69 \mu\text{m}$

$D_{90} = 163 \mu\text{m}$

【００２１】

るつぼの測定可能な質量変化は観察されず、重量差は＜０．０１ｇであつた。同じるつぼを、いずれの微細構造破壊または重量変化も観察されることなく、さらなる１０の実験に

10

20

30

40

50

使用した。

【0022】

実施例2：酸化リチウムからの純粋な水酸化リチウム水溶液の製造

2.1 gの、実施例1からの生成物を、31.0 gの水に溶解し、不溶性残渣を濾去した。透明で無色の濾液を分析した：

全塩基（酸滴定）。10.2重量%のLiOH（理論の97%）に相当する4.25 mmol / g

炭酸塩滴定：0.15重量%のLi₂CO₃。

【0023】

以下の汚染物質が溶液のICP分析によって見られた：

8 ppmのFe；Na、K < 10 ppm；60 ppmのS；14 ppmのSi

【0024】

形成された水酸化リチウムの純度は約99.9%（含有されるLiOH固体基準）である。

【0025】

使用した酸化リチウムで外挿することにより、主な汚染物質が以下のように枯渇した：

Si：96%

S：73%

【0026】

比較例1：Alを含むるつぼ中での炭酸リチウムの炭素熱分解による酸化リチウムの製造

実施例1におけるように、8.6 gの炭酸リチウム粉末及び1.6 gのカーボンブラック、タイプN220の混合物を900℃で反応させて、Al₂O₃からなるるつぼにおいて酸化リチウムを形成した。

【0027】

反応生成物は0.34重量%のAlを含有した。比較すると、当該生成物では、ガラス状炭素るつぼにおいてたった0.005重量%のAlが生じた。0.05重量%のるつぼ塊が腐食によって除去された。その後の実験において、同様の除去率が観察された。そのため、表面の不動態化は存在しない。

【0028】

比較例2：Tiライニングるつぼ中での炭酸リチウムの炭素熱分解による酸化リチウムの製造

チタン箔をガラス状炭素るつぼの底部に置き、8.6 gの炭酸リチウム及び1.6 gのカーボンブラック、タイプN220からなる均一化された反応混合物を頂部で添加した。反応混合物を実施例1に記載されている条件と同じ条件下で反応させて酸化リチウムを形成した。

【0029】

上記箔は反応の過程で白色及び脆性になった。上記箔は、僅かな機械的応力で既に破壊されており、形成されたLi₂Oから完全に分離できなかった。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(72)発明者 ハウク, ディーター

ドイツ・6 1 1 6 9 フリードベルク・バツサーガッセ 1 4

(72)発明者 ビーテルマン, ウルリヒ

ドイツ・6 1 3 8 1 フリードリヒスドルフ・ロドハイマーシュトラッセ 1 9

審査官 印出 亮太

(56)参考文献 特開 2 0 1 2 - 1 2 1 7 8 0 (J P , A)

特開平 0 5 - 3 0 6 1 1 8 (J P , A)

特開 2 0 1 4 - 0 4 7 1 1 7 (J P , A)

特開 2 0 1 1 - 1 5 0 8 1 7 (J P , A)

特開昭 6 2 - 2 4 1 8 1 9 (J P , A)

特開平 1 1 - 2 0 9 1 2 2 (J P , A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)

C 0 1 D 1 5 / 0 0

H 0 1 M 4 / 0 0