

(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
2014 年 12 月 11 日(11.12.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/196462 A1

- (51) 国際特許分類:
C01G 23/00 (2006.01) *H01M 4/485* (2010.01)
C01G 23/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/064398
- (22) 国際出願日: 2014 年 5 月 30 日(30.05.2014)
- (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 2013-117992 2013 年 6 月 4 日(04.06.2013) JP
- (71) 出願人: 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 1 5 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 堀江 洋臣 (HORIE Hiroomi); 〒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). 永橋 直也 (NAGAHASHI Naoya); 〒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); 〒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: 特許業務法人浅村特許事務所 (ASAMURA PATENT OFFICE, P.C.); 〒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, 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, 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, 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: LITHIUM TITANATE, PRODUCTION METHOD FOR SAME, AND ELECTRICAL STORAGE DEVICE EMPLOYING SAME

(54) 発明の名称: チタン酸リチウム及びその製造方法並びにそれを用いた蓄電デバイス

(57) Abstract: Provided is lithium titanate that is readily pulverized, and readily dispersed in a binding agent. The lithium titanate is characterized in that the value of a degree of pulverization Zb representing the ratio of the 50% cumulative diameter pre- and post-pulverization is 2 or greater. The lithium titanate is produced by the following steps (1)-(3). (1) a step in which titanyl sulfate or titanium sulfate is thermally hydrolyzed to produce metatitanic acid; (2) a step in which a slurry containing the metatitanic acid is prepared, and the slurry, subsequent to neutralization to bring the pH to 6.0-9.0, undergoes solid-liquid separation, to produce a metatitanic acid-containing titanium starting material having a BET specific surface area of 100-400 m²/g, and in which the sulfuric acid (SO₄) content is 0.01-2.0 mass% with respect to the amount of metatitanic acid, on a TiO₂-converted basis; and (3) a step in which the titanium starting material and a lithium compound are mixed and baked.

(57) 要約: 微粉化し易く、結着剤への分散が容易なチタン酸リチウムを提供する。チタン酸リチウムは、粉碎前と後の累積 50% 粒径の比を粉碎度 Zb とすると、その値が 2 以上であることを特徴とする。そのチタン酸リチウムは次の (1) ~ (3) の工程により製造する。(1) 硫酸チタニル又は硫酸チタンを加熱加水分解してメタチタン酸を製造する工程、(2) 前記のメタチタン酸を含むスラリーを調製し、前記のスラリーの pH を 6.0 ~ 9.0 に中和した後、固液分離して、BET 比表面積が 100 ~ 400 m²/g であり、硫酸分 (SO₄) の含有量がメタチタン酸の TiO₂ 換算量に対し、0.01 ~ 2.0 質量% であるメタチタン酸を含むチタン原料を製造する工程、(3) 前記のチタン原料とリチウム化合物を混合した後、焼成する工程。



WO 2014/196462 A1

明 細 書

発明の名称：

チタン酸リチウム及びその製造方法並びにそれを用いた蓄電デバイス 技術分野

[0001] 本発明は、チタン酸リチウム及びその製造方法に関し、更に詳細には、チタン酸リチウム造粒体、チタン酸リチウム粉体及びそれらの製造方法に関する。また、そのチタン酸リチウムを製造するためのチタン原料に関する。更に、本発明は、そのチタン酸リチウムを用いた電極、それを用いた蓄電デバイス及びそれらの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 蓄電デバイス、特に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。このような蓄電デバイス、特にリチウム二次電池に用いられる電極活物質には、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、安全性と寿命特性が求められている。そこで、それらの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、乾燥を噴霧乾燥により行う方法（特許文献3）が知られている。また、窒素吸着によるBET一点法で測定した比表面積が $50 \sim 450 \text{ m}^2/\text{g}$ のチタン酸化物を原料として用い、所定量のリチウム化合物と混合し、焼成する乾式法（特許文献4）なども知られている。

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：WO2012／147856

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、焼成温度が低いと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易く、電池に用いた際に十分な電気容量が得られないという問題がある。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易くなったり、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、電極を作製する際に結着剤と混合しても微粉化し難く、十分分散できないという問題がある。また、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低温特性、レート特性等の電池特性が低下し易いという問題もある。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、電極を作製するために結着剤と混合する際に微粉化し易く、分散が容易なチタン酸リチウムを製造するために種々研究した結果、本発明を見出した。本発明は次の式1で表される粉砕度 Z_d が2以上であるチタン酸リチウム造粒体である。

$$(式1) \quad Z_d = D_{50,1} / D_{50,2}$$

ここで、 $D_{50,1}$ は、粉砕する前のチタン酸リチウムの累積50%粒径(μm)であり、 $D_{50,2}$ は、試料1gを面積 $2cm^2$ の円形内に置き、そ

の上に圧力35MPaとなる荷重を1分間加えて粉碎した後のチタン酸リチウムの累積50%粒径(μm)である。

[0007] また、本発明のチタン酸リチウムの製造方法は、次の(1)～(3)の工程を備える。本発明者らは、硫酸チタニル等を加熱加水分解して製造したメタチタン酸のスラリーのpHを調整し中和することにより、特定の比表面積と特定の硫酸分含有量を有するメタチタン酸を製造し、次いで、そのメタチタン酸とリチウム化合物とを混合した後、焼成することにより、微粉化し易く、分散が容易な所望のチタン酸リチウムを製造できることを見出し、本発明を完成した。

(1) 硫酸チタニル又は硫酸チタンを加熱加水分解してメタチタン酸を製造する工程、

(2) 前記のメタチタン酸を含むスラリーを調製し、前記のスラリーのpHを6.0～9.0に中和した後、固液分離して、BET比表面積が100～400 m^2/g であり、硫酸分(SO_4)の含有量がメタチタン酸の TiO_2 換算量に対して0.01～2.0質量%であるメタチタン酸を含むチタン原料を製造する工程、

(3) 前記のチタン原料とリチウム化合物を混合した後、焼成する工程。

また、本発明では、前記(2)の工程において、メタチタン酸を固液分離した後、乾燥し、乾式粉碎してメタチタン酸を含むチタン原料を製造してもよい。前記(3)の工程は、メタチタン酸を含むチタン原料とリチウム化合物の混合スラリーを調製した後、焼成する工程であってよい。また、この工程は、チタン原料とリチウム化合物の混合スラリーを調製した後、湿式粉碎し、好ましくはチタン原料の累積50%粒径を0.5～3.0 μm の範囲に湿式粉碎し、次いで焼成する工程であってよい。さらに焼成前に混合スラリーを乾燥して造粒する工程を含んでよい。焼成温度は好ましくは600～950℃である。製造したチタン酸リチウムを乾式粉碎してもよい。

発明の効果

[0008] 本発明のチタン酸リチウムは、電極を作製するために結着剤と混合する際

に微粉化し易く、分散が容易なチタン酸リチウムであって、結着剤と混合する前の粉砕あるいは混合する際の粉砕の程度を低くすることができ、あるいは、これらの粉砕を行わなくてもよい。このようにして得られたチタン酸リチウムを結着剤と混合するとよく分散し、混合物を集電体に強固に固着して所望の特性を有する電極、その電極を用いて所望の蓄電デバイスを作製することができる。

また、本発明のチタン酸リチウムの製造方法は、硫酸チタニル等を加熱加水分解して製造したメタチタン酸を含むスラリーのpHを調整し中和することにより、特定の比表面積と特定の硫酸分含有量を有するメタチタン酸を含むチタン原料を製造し、次いで、そのメタチタン酸を含むチタン原料とリチウム化合物とを混合した後、焼成する方法である。かかる方法によれば、微粉化し易く、柔らかい所望のチタン酸リチウムを製造できる。

発明を実施するための形態

[0009] 本発明は、次の式1で表される粉砕度 Z_d が2以上であるチタン酸リチウム造粒体である。

$$(式1) \quad Z_d = D_{50, 1} / D_{50, 2}$$

粉砕度 Z_d は、微粉化の難易度を示す指標であり、それが2以上であると微粉化し易いものである。この範囲のチタン酸リチウム造粒体は、仕上げ粉砕の程度を低くすることができ、あるいは、仕上げ粉砕を行わなくてもよく、結着剤と混合する際によく分散する。粉砕度 Z_d は2～20が好ましく、3～19の範囲がより好ましく、4～18の範囲が更に好ましい。粉砕度 Z_d が2より小さいと、強い粉砕が必要となり、結着剤と十分に混合分散しない。

粉砕度 Z_d は、粉砕前後の累積50%粒径を測定し、それらの比 $D_{50, 1} / D_{50, 2}$ で表す。 $D_{50, 1}$ は、粉砕する前のチタン酸リチウム造粒体の累積50%粒径(μm)であり、 $D_{50, 2}$ は、試料1gを面積 2cm^2 の円形内に置き、その上に圧力35MPaとなる荷重を1分間加えて粉砕した後のチタン酸リチウムの累積50%粒径(μm)である。

粉碎に用いる装置は特に限定されず、公知の乾式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、サンプルミル、ライカイキなどが使用できる。

また造粒体の用語は粉碎後の粉体との区別のために用いたものであり、必ずしも何らかの造粒工程を経たことを意味しないが、造粒工程を経たものであることが好ましい。

[0010] チタン酸リチウム造粒体の累積50%粒径（ここではD50で表し、D50、1と同じ粉碎前のものである。）は、0.5～50 μ mの範囲が好ましく、0.5～30 μ mがより好ましく、0.5～10 μ mが更に好ましい。チタン酸リチウム造粒体の累積50%粒径が前記の範囲であると、取扱い性がよく、そのままで使用しても、大きな粒度の二次粒子が少ないため電極の集電体に強固に固着して剥離し難いため好ましい。また、チタン酸リチウム造粒体の粒度分布はより狭いのが好ましく、例えば累積10%粒径（D10）、累積90%粒径（D90）から式2で求められる粒度分布を示すパラメーターSD値で表すと2.0～8.0 μ mが好ましく、3.0～6.0 μ mがより好ましく、3.5～4.5 μ mが更に好ましい。

$$(\text{式}2) \quad SD(\mu m) = (D90 - D10) / 2$$

また、チタン酸リチウム造粒体は微粉化され易いため、330メッシュ篩残分を測定する際にも微粉化され、330メッシュ篩残分は0.1質量%以下になり易く、0.1質量%以下であると二次粒子が焼成の際に凝集した粗大粒が少ないため電極の集電体に強固に固着して剥離し難いため好ましい。330メッシュ篩残分は0.05質量%以下がより好ましく、0.02質量%以下が更に好ましい。

[0011] また、本発明はチタン酸リチウム造粒体を粉碎したチタン酸リチウム粉体に関する。本発明のチタン酸リチウム粉体の累積50%粒径（D50）は、0.1～5 μ mが好ましく、0.5～5 μ mがより好ましい。チタン酸リチ

ウム粉体の累積50%粒径が、0.1～5 μmの範囲であると取扱い性がよく、粗粒が少ないため電極の集電体に強固に固着して剥離し難いため好ましい。累積50%粒径は、0.5～3 μmがより好ましく、0.5～2 μmが更に好ましい。

また、チタン酸リチウム粉体の粒度分布はより狭いのが好ましく、例えば累積10%粒径(D10)、累積90%粒径(D90)から上記式2で求められる粒度分布を示すパラメーターSD値で表すと0.2～3.0 μmが好ましく、0.3～2.5 μmがより好ましく、0.5～2.0 μmが更に好ましい。

また、チタン酸リチウム粉体の330メッシュ篩残分が0.1質量%以下であると、二次粒子が焼成の際に凝集した粗大粒が少ないため電極の集電体に強固に固着して剥離し難いため好ましい。330メッシュ篩残分は0.05質量%以下がより好ましく、0.02質量%以下が更に好ましい。

[0012] また、本発明のチタン酸リチウム（造粒体、粉体）は、いずれも（1）～（3）に記載の次のような物性を有するのが好ましい。

（1）組成

本発明のチタン酸リチウムは、種々の組成の化合物があり、具体的には一般式 $Li_xTi_yO_4$ で表されるチタン酸リチウムにおいて、 $0.8 \leq x \leq 1.4$ 、 $1.6 \leq y \leq 2.2$ である化合物であり、代表的なものとして、 $LiTi_2O_4$ 、 $Li_{1.33}Ti_{1.66}O_4$ （ $Li_4Ti_5O_{12}$ ）あるいは $Li_{0.8}Ti_{2.2}O_4$ など任意に調製することができる。

[0013] （2）単相率

単相率とは、下記式3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%以上が更に好ましく、98%以上が更に好ましい。

$$(\text{式3}) \quad \text{単相率}(\%) = 100 \times (1 - \sum (Y_i / X))$$

ここで、Xは、Cu Kα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。 $Li_4Ti_5O_{12}$ の場合、 X は $2\theta = 18^\circ$ 付近のピーク強度であり、アナタース型又はルチル型 TiO_2 や Li_2TiO_3 が副相として存在し易いので Y_i には $2\theta = 25^\circ$ 付近のピーク強度（アナタース型 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。

[0014] (3) BET比表面積、嵩密度、吸油量等

チタン酸リチウムは、大きな比表面積を有すると電池特性がよいため好ましく、具体的には $5 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ が好ましく、 $5 \sim 20 \text{ m}^2/\text{g}$ がより好ましく、 $5 \sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$ が更に好ましい。

また、チタン酸リチウムの嵩密度は、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、 $0.2 \sim 0.7 \text{ g}/\text{cm}^3$ がより好ましく、 $0.4 \sim 0.6 \text{ g}/\text{cm}^3$ がより好ましく、 $0.4 \sim 0.5 \text{ g}/\text{cm}^3$ がさらに好ましい。タップ密度も適宜設定することができ、タップ密度は、 $0.4 \sim 1.2 \text{ g}/\text{cm}^3$ が望ましく、 $0.5 \sim 1.0 \text{ g}/\text{cm}^3$ がより好ましく、 $0.6 \sim 0.8 \text{ g}/\text{cm}^3$ がさらに好ましい。

チタン酸リチウムの吸油量は、 $10 \sim 50 \text{ g}/100 \text{ g}$ が好ましく、 $10 \sim 40 \text{ g}/100 \text{ g}$ がより好ましく、 $15 \sim 40 \text{ g}/100 \text{ g}$ がより好ましく、 $20 \sim 40 \text{ g}/100 \text{ g}$ が更に好ましく、 $20 \sim 35 \text{ g}/100 \text{ g}$ が更に好ましい。吸油量はチタン酸リチウムを練るのに必要な油の量であり、電極を作製する際に必要とする結着剤の量や電極の剥離強度を予想できる。吸油量が $10 \sim 50 \text{ g}/100 \text{ g}$ 、特に $10 \sim 40 \text{ g}/100 \text{ g}$ の範囲であれば、結着剤の量も適量であり、その結着剤によってチタン酸リチウムを集電体上に強固に固着することができ、例えばクロスカット法 JIS K5600-5-6 (ISO2409) を用いた剥離強度の評価で3以下の好ましい数値を示す。

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（1000ppm以下）、カルシウム（1000ppm以下）、鉄（500ppm以下）、クロム（500ppm以下）、ニッケル（500ppm以下）、マンガン（500ppm以下）、銅（500ppm以下）、亜鉛（500ppm以下）、アルミニウム（500ppm以下）、マグネシウム（500ppm以下）、ニオブ（0.3質量%以下）、ジルコニウム（0.2質量%以下）、 SO_4 （1.0質量%以下）、塩素（1.0質量%以下）。

[0015] 次に、チタン酸リチウムを製造するためのチタン原料は、BET比表面積が $100 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、硫酸分（ SO_4 ）の含有量がメタチタン酸の TiO_2 換算量に対して0.01～2.0質量%であるメタチタン酸を含む。硫酸分（ SO_4 ）の含有量がメタチタン酸の TiO_2 換算量に対して0.2～2.0質量%であるのが好ましい。メタチタン酸は、 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 又は $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ で表される化合物や、それと同じような組成を有する $\text{TiO}_2 - n(\text{OH})_{2n}$ 又は $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ （ $0 < n < 1$ ）で表される不定比の化合物を含み、四塩化チタンを中和して得られる $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 又は $\text{TiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ で表されるオルトチタン酸とは異なるものであり、メタチタン酸、オルトチタン酸を $500 \sim 1000^\circ\text{C}$ の温度で焼成して得られる TiO_2 で表される二酸化チタンとも異なるものである。チタン原料は、メタチタン酸を主成分として好ましくは70質量%以上、より好ましくは90質量%以上、更に好ましくは95質量%以上含むものであればよく、副成分として、後述する加水分解する際に添加したシード（核晶）や、オルトチタン酸又はその塩、チタン酸又はその塩、二酸化チタン、酸化チタン等を含んでいてもよい。

メタチタン酸のBET比表面積は、リチウム化合物との反応性が良いことから $150 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ が好ましく、 $250 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ がより好ましく、 $300 \sim 350 \text{ m}^2/\text{g}$ が更に好ましい。メタチタン酸のBET比表面積が $100 \text{ m}^2/\text{g}$ より小さいと、リチウム化合物との反応性が悪くなるため好ましくない。一方、 $400 \text{ m}^2/\text{g}$ より大きいと、微細なため固液分離が難しくなり好ましくない。

メタチタン酸の硫酸分（ SO_4 ）の含有量は、リチウム化合物と反応して硫

酸リチウムを副成するため少ないのが好ましく、工業的な生産性を考慮すると、メタチタン酸の TiO_2 換算量に対して0.2～2.0質量%が好ましく、0.2～1.5質量%がより好ましく、0.2～0.7質量%がより好ましい。

また、メタチタン酸のアルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニア、アミン類等の窒素の含有量は合計量で表してメタチタン酸に対して2質量%以下が好ましく、1質量%以下がより好ましく、0.5質量%が更に好ましい。特に、アルカリ金属、アルカリ土類金属がそれぞれ0.2質量%以下であり、窒素の含有量は、1質量%以下が好ましく、0.8質量%以下がより好ましく、0.5質量%が更に好ましい。メタチタン酸は、高純度のものが好ましく、通常純度90質量%以上が良く、99質量%以上がより好ましい。また、その他の元素の含有量は具体的にはメタチタン酸に対して次の範囲がより好ましい。ケイ素（1000ppm以下）、カルシウム（1000ppm以下）、鉄（1000ppm以下）、ニオブ（0.3質量%以下）、ジルコニウム（0.2質量%以下）。

[0016] また、メタチタン酸は、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、0.005～0.05 μm がより好ましく、0.005 μm ～0.03 μm の範囲がより好ましい。

[0017] チタン酸リチウム（造粒体、粉体）、メタチタン酸、チタン原料、リチウム化合物、混合物のそれぞれの特性の測定方法について説明する。

（1）BET比表面積

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。

[0018] （2）粒子径（メタチタン酸）

メタチタン酸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、メタチタン酸の累積50%粒径は、レーザー回折法で測定する。具体的には、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1.33とし、メタチタン酸の屈折率は2.52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。

[0019] (3) 粒子径 (チタン酸リチウム)

チタン酸リチウムの累積10%粒径(D10)、累積50%粒径(D50)、累積90%粒径(D90)は、レーザー回折法で測定する。具体的には、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1.33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2.70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。

[0020] (4) 粒子径 (リチウム化合物)

リチウム化合物の累積50%粒径は、レーザー回折法で測定する。具体的には、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1.36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1.50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。

[0021] (5) 粒子径 (混合物 (乾燥物及び造粒物))

チタン原料とリチウム化合物との混合物が、乾燥物及び造粒物である場合、その累積50%粒径は、レーザー回折法で測定する。具体的には、レーザー回折/散乱式粒度分布測定装置を用い、分散媒に水を使用し、屈折率を、水については1.33とし、リチウム化合物が炭酸リチウムである場合は、混合物の屈折率は、炭酸リチウムよりも高いメタチタン酸の2.52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。

[0022] (6) 嵩密度、吸油量

嵩密度は、シリンダー式（シリンダーに試料を入れ、体積と質量から算出）により求める。また、タップ密度は、試料を入れたシリンダーを200回5cmの高さからタップして算出する。

吸油量は、JIS K-5101-13-2に準ずる。試料と煮アマニ油を少しずつ混ぜ、ヘラを用いてらせん状に巻くことができる状態になったときの試料100gあたりの煮アマニ油の使用量（式4）で表す。

$$\text{(式4)} \quad \text{吸油量 (g/100g)} = \text{煮アマニ油の量 (g)} / \text{試料質量 (g)} \times 100$$

[0023] (7) 330メッシュ篩残分

JIS Z 8901「試験用粉体及び試験用粒子」に基づいて、330メッシュの標準篩を用いてオーバサイズ（330メッシュ篩に残る造粒体、粉体の全粉体量に対する質量百分率）で表す。

(8) 剥離強度

クロスカット法 JIS K 5600-5-6 (ISO 2409) を用いて0～5の6段階で評価する。数値が小さいほど、剥離強度が強いことを示す。

(9) 単相率

$$\text{(式3)} \quad \text{単相率 (\%)} = 100 \times (1 - \sum (Y_i / X)) \text{ で示す。}$$

ここで、Xは、CuK α 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。粉末X線回折装置は、リガク社製、Ultima IVを用いた。

[0024] (10) 不純物

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。アンモニアは、強アルカリで遊離した後、中和滴定法により測定した。

[0025] 次に、本発明のチタン酸リチウムの製造方法は、次の工程を含む。

（１）硫酸チタニル又は硫酸チタンを加熱加水分解してメタチタン酸を製造する工程、

（２）前記のメタチタン酸を含むスラリーを調製し、前記のスラリーのpHを6.0～9.0に中和した後、固液分離して、BET比表面積が $100 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、硫酸分（ SO_4 ）の含有量がメタチタン酸の TiO_2 換算量に対して0.01～2.0質量%、好ましくは0.2～2.0質量%であるメタチタン酸を含むチタン原料を製造する工程、

（３）前記のチタン原料とリチウム化合物を混合した後、焼成する工程。

[0026] まず、（１）の工程は、メタチタン酸を製造する工程であり、水等の溶媒に溶解した硫酸チタニル又は硫酸チタンを加熱加水分解する。加水分解の温度は $80 \sim 95^\circ\text{C}$ が好ましく、 $87 \sim 93^\circ\text{C}$ がより好ましい。加水分解の際にシード（核晶）を0.1～1.0質量%添加すると加水分解が進み易いため好ましい。製造したメタチタン酸はスラリー状態であるが、必要に応じて固液分離したり、洗浄したりしてもよく、この場合は、例えば、水、アルコール、ヘキサン、トルエン、塩化メチレン、シリコーン等の溶媒に再度懸濁してスラリーに戻す。

[0027] 次に、（２）の工程は、メタチタン酸に含有する硫酸分（ SO_4 ）を除いてメタチタン酸を含むチタン原料を製造する工程であり、メタチタン酸を含むスラリーのpHを6.0～9.0に中和した後、水溶性の硫酸塩と固液分離する。スラリーpHを6.0～9.0の範囲に調整すると、硫酸分（ SO_4 ）の含有量を所望の量とすることができ、また、中和剤の残存量も少なくできる。好ましいpHは6.5～8.0であり、より好ましくは7.0～7.5であり、更に好ましくは7.0～7.4である。添加する中和剤はアルカリ

化合物を用いるが、チタン酸リチウムに残存しないものが好ましく、例えば、アンモニア、水酸化アンモニウム等のアンモニウム化合物、アルコールアミン等のアミン化合物等の化合物がより好ましい。

メタチタン酸を含むスラリーの固形分濃度は、特に制限されるものではないが、例えば、好ましくは固形分濃度 10～30 質量%となるように調整する。スラリー温度は、特に制限されるものではないが、通常は 10～30℃の範囲である。固液分離には通常の装置、フィルターろ過機、真空ろ過機等を用いることができる。固液分離した後、必要に応じて洗浄したり乾燥してもよく、乾燥温度は 50～500℃が好ましく、50～300℃がより好ましく、50～250℃が更に好ましい。500℃より高い温度で乾燥すると、メタチタン酸の BET 比表面積が低下したり、完全に二酸化チタン結晶に変化するため好ましくない。このようにして、BET 比表面積が 100～400 m²/g であり、硫酸分 (SO₄) の含有量がメタチタン酸の TiO₂ 換算量に対して 0.01～2.0 質量%、好ましくは 0.2～2.0 質量%であるメタチタン酸を製造することができる。また、このように製造したメタチタン酸には、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニア、アミン類等の窒素の含有量を少なくすることができ、合計量で表してメタチタン酸に対して 2 質量%以下が好ましく、1 質量%以下がより好ましく、0.5 質量%が更に好ましい。特に、アルカリ金属、アルカリ土類金属がそれぞれ 0.2 質量%以下であり、窒素の含有量は、1 質量%以下が好ましく、0.8 質量%以下がより好ましく、0.5 質量%が更に好ましい。

更に、乾燥した後、必要に応じて、乾式粉砕すると (3) の工程での湿式粉砕の負担が少なくすむため好ましい。乾式粉砕機は通常のものを用いることができ、例えば、フレイククラッシャ、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。このようにして製造したメタチタン酸をチタン原料とすることができ、必要に応じてオルトチタン酸又はその塩、チタン酸又はその塩、二酸化チタン

、酸化チタン等を混合してチタン原料としてもよい。

[0028] 次に、(3)の工程では、チタン原料とリチウム化合物を混合した後、焼成する。前工程(2)で製造したチタン原料はケーキのような湿潤状態、スラリー状態あるいは乾燥状態であるが、それとリチウム化合物とを混合することができ、湿潤状態、スラリー状態のチタン原料を用いるとリチウム化合物と接触し易くなり、チタン原料とリチウム化合物の反応性の高い混合物が得られ易くなるため好ましい。このような湿潤状態、スラリー状態で混合を行う方法を湿式法といい、いずれも乾燥状態のチタン原料とリチウム化合物とを混合する乾式法に比べてより好ましい。

湿潤状態あるいは乾燥状態のチタン原料とリチウム化合物とを混合するための混合機は特に制限はなく、通常の攪拌機、混合機、ミキサー、混練機、乾式粉碎機等を用いることができる。

リチウム化合物は、水酸化物、塩、酸化物等を特に制限な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、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、水酸化リチウムが更に好ましい。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質量%以上がよい。例えば、水酸化リチウム一水和物をリチウム化合物として用いる場合には、 LiOH が56.0質量%以上、好ましくは57.0質量%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以下がよい。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。

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0.79~0.85となるように配合す

る。

[0029] また、前工程（２）で製造したチタン原料とリチウム化合物の混合スラリーを調製するのが好ましい。混合スラリーは、例えば、水、アルコール、ヘキサン、トルエン、塩化メチレン、シリコン等の溶媒にチタン原料と前記のリチウム化合物とを懸濁又は溶解してスラリーにする。リチウム化合物は溶媒に溶解するものでもよく、不溶性のものでもよい。リチウム化合物を溶解した溶液と、湿潤状態あるいは乾燥状態のチタン原料又はスラリー状態のチタン原料を混合するのが好ましい。混合スラリーを作製する装置には特に制限はなく、通常の攪拌機、混合機、ミキサー、湿式粉砕機等を用いることができる。スラリーの固形分濃度は、特に制限されるものではないが、例えば、固形分濃度１０～３０質量％となるように調整する。スラリー温度は、特に制限されるものではないが、通常は１０～３０℃の範囲に調整する。

次に、このチタン原料と前記のリチウム化合物を含む混合スラリーを湿式粉砕するのがより好ましい。湿式粉砕とは、強力剪断力を加えることができる粉砕機又は分散機を用い、スラリー成分のアグロメレーション（塊状化）を防ぎながら分散又は粉砕させる操作を意味する。湿式粉砕に使用する装置としては、本発明の目的を達成できるものであれば格別に限定されるものではないが、例えば、バスケットミル等のバッチ式ビーズミル、横型・縦型・アニュラー型の連続式のビーズミル、サンドグライNDERミル、ボールミル等の湿式媒体攪拌ミル（湿式粉砕機）が例示される。湿式媒体攪拌ミルに用いるビーズとしては、ガラス、アルミナ、ジルコニア、スチール、フリント石等を原料としたビーズが使用可能である。

本発明においては、湿式粉砕により混合スラリー中のチタン原料の累積５０％粒径を０．５～３．０μmの範囲にすることが好ましく、０．５～２．０μmの範囲にするのがより好ましい。３．０μmより大きいと、リチウム化合物との反応性が悪くなるため好ましくない。

リチウム化合物が溶媒に溶解するものであればよいが、溶解しないものであれば、リチウム化合物も湿式粉砕により微細にするのが好ましく、リチウ

ム化合物粒子の累積50%粒径を0.3～3.0 μm の範囲にすることが好ましく、2.0～3.0 μm の範囲にすることがより好ましい。

[0030] 前記の混合物が湿潤状態のケーキの場合は必要に応じて、乾燥してもよく、混合物がスラリーの状態の場合は必要に応じて、固液分離したり、乾燥したり、造粒したりしてもよく、焼成するために乾燥するのが好ましい。乾燥は、特に制限はなく通常の乾燥機を用いることができ、例えば加熱乾燥機、熱風乾燥機、減圧又は真空乾燥機等を用いることができる。乾燥するための試料は、湿潤状態のケーキや粘稠性のスラリー等を用いることができる。湿潤状態のケーキは、湿潤状態のチタン原料とリチウム化合物を直接混合したものでもよく、両者の混合スラリーを固液分離したものでもよい。具体的には、スピンプラッシュドライヤのように高温・高速の気流中でケーキ・スラリー状の含水粉体を瞬間的に分散・乾燥を行う方法が好ましい。

また、固液分離、乾燥、造粒を一つの方法で行える噴霧乾燥を行うのがより好ましい。混合スラリーの噴霧乾燥は、回転ディスク法、加圧ノズル法、2流体ノズル法、4流体ノズル法など従来公知の方法を採用することができる。特に、4流体ノズル法は、粒度分布の均一な球状微粒子集合体を得ることができ、また平均粒子径をコントロールすることが容易であるので好ましい。このときの乾燥温度は、混合スラリー濃度、処理速度等によっても異なるが、スプレードライヤーを使用する場合、例えば、スプレードライヤーの入口温度としては100～300℃、出口温度40～200℃などの条件が好ましい。噴霧速度については、格別に制限されるものではないが、通常は噴霧速度0.5～3 L/分の範囲で行われる。尚、アトマイザー式噴霧乾燥機を使用する場合は、例えば、10000～40000 rpm（回転数/分）で処理されるが、この範囲に限定されるものではない。

このように混合スラリーを噴霧乾燥等により造粒して二次粒子として用いる場合は、その累積50%粒径（レーザー回折法）は3～15 μm とすると好ましく、5～12 μm がより好ましく、7～8 μm が更に好ましい。

乾燥物又は造粒物の嵩密度は0.1～0.8 g/cm³が好ましく、0.2

～0.7 g/cm³がより好ましく、0.4～0.6 g/cm³がより好ましく、0.4～0.5 g/cm³がより好ましい。嵩密度が前記範囲より低いと、焼成炉によっては、装置当たりの仕込み量が減少し、生産能力が低下する。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ため好ましくない。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し易い。

[0031] また、チタン原料とリチウム化合物とを混合した湿潤状態あるいは乾燥状態の混合物、乾燥物又は造粒物を必要に応じて乾燥したり、粉砕したり、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ので、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、混合物を粉砕したり、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。粉砕したり、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、チタン原料とリチウム化合物の反応性の高い混合物が得られ易くなるため好ましい。

粉砕する手段としては、前記した公知の粉砕機、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。圧力をかける場合、粉末への付加圧力を58.8 MPa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、49.0 MPa未満とするとより好ましく、14.7～44.1 MPaとすると更に好ましい。

[0032] 次に、前記のチタン原料とリチウム化合物とを混合した混合物等を加熱炉に入れ、所定の温度に昇温し、一定時間保持して焼成する。混合物は、混合スラリーの状態でもよく、湿潤状態であってもよく、乾燥したり、造粒したり、あるいは粉砕したり圧力をかけたものでもよい。混合スラリーの状態であれば、それを加熱炉に噴霧するなどして加熱炉に入れてもよく、その他の

状態であれば、空気等のガス輸送やコンベアベルト、バケットエレベーター等の機械輸送で加熱炉に入れることができる。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ることができる。

焼成温度は、 600°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、 600°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。好ましい焼成温度は $650^{\circ}\text{C}\sim 800^{\circ}\text{C}$ であり、より好ましくは $680\sim 780^{\circ}\text{C}$ であり、更に好ましくは $700\sim 750^{\circ}\text{C}$ である。この範囲であれば、前述の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。

焼成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。焼成雰囲気としては、制限がないが、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。

[0033] このようにして得られたチタン酸リチウムは、焼結や粒成長が少なく微粉化が容易なため、冷却後、粉砕することなく電極を作製する工程に用いることができる。ただ、必要に応じて前記の(3)の工程において製造したチタン酸リチウムを更に乾式粉砕する工程(4)を行ってもよい。本発明で得られたチタン酸リチウムは、上記の通り微粉化が容易であるが、乾式粉砕を行うとより一層微粉化され易く、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。粉砕には、公知の乾式粉砕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。また、焼成して得ら

れたチタン酸リチウム、乾式粉碎を行ったチタン酸リチウムを、篩に通し分級して粗粒を少なくし粗大な不純物等を除去してもよく、あるいは、一定の大きさに整形して微粒を少なくしてもよい。

[0034] 次に、本発明は蓄電デバイス用電極であって、上述した乾式粉碎を行わないチタン酸リチウム又は乾式粉碎を行ったチタン酸リチウム、さらには、篩に通し分級したチタン酸リチウムを電極活物質として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、前記の電極、その対極及び電解質とからなり、必要に応じてセパレータを備える。電極は、本発明のチタン酸リチウムを電極活物質に用い、それに結着剤（バインダー）を加え、必要に応じて導電材を更に加え、適宜成形又は塗布し集電体に固着して得られる。結着剤（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。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、又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・バナジン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、電解質には、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 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3)_2$ などのリチウム塩を溶解させた電解質を用いることができる。

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

[0035] 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。

[0036] 実施例 1

(1) メタチタン酸の作製

TiO_2 換算で220 g/Lの硫酸チタニルの硫酸水溶液に TiO_2 換算で0.5質量%のメタチタン酸シード（核晶）を加え、90℃で4時間加熱を行い、メタチタン酸沈殿物と硫酸の混合物を得た。次いで、沈殿物を吸引濾過機によりろ過洗浄後、リパルプし、 TiO_2 濃度が220 g/Lの水性スラリーを得た。

[0037] (2) チタン原料の作製

次に、前記のメタチタン酸スラリー（濃度220 g/L）10 Lを攪拌しながら、スラリーのpHが7.3になるまでアンモニア水（16.5%）を25分かけ添加し、2時間の熟成後、吸引濾過機によりろ過洗浄し、150℃にて15時間乾燥し、得られた乾燥物をハンマーミルにより粉碎して、チタン原料（試料a）を作製した。

[0038] (3) チタン酸リチウムの作製

純水13 Lに水酸化リチウム一水和物1.9 kgを溶解し、上記の方法で得たチタン原料を加え、30分攪拌し、チタン原料の濃度が TiO_2 換算で23質量%の混合スラリーを調製した。その後、ビーズミルにて湿式粉碎を行い、チタン原料の累積50%粒径を1.1 μmとした。粉碎後のスラリーの粘度は1200 mPa・sであった。

次いで、スプレードライヤー（大河原化工機製Ｌ－８ｉ型）の入り口温度を１９０℃、出口温度を９０℃に調整し、前記混合スラリーを噴霧乾燥した。噴霧乾燥により得られた造粒体を加熱炉に入れ、大気中で７００℃の温度で３時間加熱焼成を行い、本発明のチタン酸リチウム造粒体（試料Ａ）を得た。

[0039] 実施例 2

実施例１の（２）において中和ｐＨを７．３に代えて６．９にすること以外は、実施例１と同様にして、メタチタン酸（試料ｂ）、チタン酸リチウム造粒体（試料Ｂ）を得た。

[0040] 実施例 3

実施例１の（２）において中和ｐＨを７．３に代えて７．８にすること以外は、実施例１と同様にして、メタチタン酸（試料ｃ）、チタン酸リチウム造粒体（試料Ｃ）を得た。

[0041] 実施例 4

実施例１の（２）において乾燥温度を１５０℃に代えて３００℃にすること以外は、実施例１と同様にして、メタチタン酸（試料ｄ）、チタン酸リチウム造粒体（試料Ｄ）を得た。

[0042] 実施例 5

実施例１の（３）において焼成温度を７００℃に代えて７４０℃にすること以外は、実施例１と同様にして、本発明のチタン酸リチウム造粒体（試料Ｅ）を得た。

[0043] 実施例 6

実施例１で得られた試料Ａをフレッツミル（粉砕ローラー４０ｋｇ、ローラー回転数５０ｒｐｍ）にて粉砕し、粉砕物を目開き０．５ｍｍのメッシュにて、粗砕しながら分級して、本発明のチタン酸リチウム粉体（試料Ｆ）を得た。

[0044] 実施例 7

実施例１で得られた試料Ａをハンマーミルにて粉砕して、本発明のチタン

酸リチウム粉体（試料G）を得た。

[0045] 実施例 8

実施例 1 で得られた試料 A をジェットミルにて粉碎して、本発明のチタン酸リチウム粉体（試料 H）を得た。

[0046] 比較例 1

実施例 1 の（2）において、乾燥温度を 150℃に代えて 550℃にすること以外は実施例 1 と同様にして、二酸化チタン（試料 i）、チタン酸リチウム造粒体（試料 l）を製造した。

[0047] 比較例 2

チタン原料にメタチタン酸に代えて結晶性の二酸化チタンとオルトチタン酸を用いて以下の方法でチタン酸リチウムを製造した。

9. 14 モル/L のアンモニア水溶液 3 L と、純水 1.5 L とを反応容器に入れ、攪拌しながら溶液の温度が 50～60℃になるように加熱して、1.25 モル/L の四塩化チタン水溶液 4.5 L を 2 時間かけて加え、その後 1 時間熟成し、生成した沈殿物を濾過し、2 L の純水で洗浄してチタン酸化合物（オルトチタン酸）を得た。次いで、得られたオルトチタン酸を純水に分散させ、TiO₂換算で 150 g/L のスラリーを得た。

次に、3.5 モル/L の水酸化リチウム水溶液 1.6 L に結晶性酸化チタン（アナターズ型とルチル型の回折ピークを有する）371 g を添加し分散させた。このスラリーを攪拌しながら液温を 80℃に保ち、前記のオルトチタン酸スラリー（150 g/L）1.2 L を添加して二酸化チタンとオルトチタン酸とリチウム化合物を含む混合スラリーを得た。

次に、スプレードライヤー（大河原化工機製 L-8 i 型）の入リ口温度を 190℃、出口温度を 90℃に調整し、前記混合スラリーを噴霧乾燥した。得られた乾燥造粒物を大気中 700℃の温度で 3 時間加熱焼成を行い、チタン酸リチウム造粒体（試料 J）を得た。

[0048] 評価 1 チタン原料の評価

実施例及び比較例で得られた試料 a～d、i の BET 比表面積、メタチタ

ン酸の TiO_2 換算量に対する SO_4 含有量、アンモニア含有量を調べた結果を表1に示す。メタチタン酸の乾燥温度を 500°C 以下であれば、BET比表面積が適度なものとなることがわかった。また、中和pHは6～9の範囲であると、 SO_4 含有量、アンモニア由来の窒素含有量がいずれも適量であることがわかった。

[0049] [表1]

	試料	中和 pH	乾燥温度 ($^\circ\text{C}$)	比表面積 (m^2/g)	SO_4 (質量%)	NH_3 (質量%)
実施例 1	a	7.3	150	335	0.6	0.01
実施例 2	b	6.9	150	339	1.1	0.06
実施例 3	c	7.8	150	326	0.5	0.21
実施例 4	d	7.3	300	145	0.6	0.01
比較例 1	i	7.3	550	86	0.6	0.02

[0050] 評価2 チタン酸リチウム造粒体の評価

実施例及び比較例で得られた試料のD10、D50、1、D90を測定し、また、D50、2を測定してZd、SDを求め、表2に示した。また、BET比表面積、未反応率、吸油量、嵩密度、タップ密度を測定し、その結果を表3に示した。実施例の試料はZdが2以上であり、粉碎し易いものであった。また、比表面積も比較的大きく、未反応率は低く、吸油量、嵩密度も適度であることがわかった。

尚、得られた試料の未反応率は次のようにして測定した。粉末X線回折装置を用いて粉末X線回折パターンを測定した。その結果、いずれの試料も $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 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 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ のピーク強度を、Yとして $2\theta = 27^\circ$ 付近のルチル型 TiO_2 のピーク強度、 $2\theta = 25^\circ$ 付近のアナタース型 TiO_2 のピーク強度及び $2\theta = 44^\circ$ 付近の Li_2TiO_3 のピーク強度を用いて前述の単相率を算出し、未反応率 $=100 - \text{単相率}$ とした。

[0051]

[表2]

	試料	焼成温度 (°C)	D10 (μm)	D50,1 (μm)	D90 (μm)	D50,2 (μm)	Zd	SD (μm)
実施例 1	A	700	1.8	5.1	9.9	0.9	5.7	4.1
実施例 4	D	700	4.6	7.9	13.0	0.9	8.8	4.2
実施例 5	E	740	3.8	6.8	11.2	0.8	8.5	3.7
比較例 1	I	700	4.7	8.0	12.9	—	—	4.1
比較例 2	J	700	3.4	6.6	10.8	5.6	1.2	3.7

[0052] [表3]

	試料	比表面積 (m^2/g)	未反応率 (%)	吸油量 ($\text{g}/100\text{g}$)	嵩密度 (g/cm^3)	タップ密度 (g/cm^3)
実施例 1	A	8.1	0	38	0.45	0.65
実施例 4	D	6.4	0	38	0.49	0.73
実施例 5	E	6.5	0	38	0.45	0.72
比較例 1	I	5.7	2.3	37	0.56	0.84
比較例 2	J	9.6	0	42	0.37	0.76

[0053] 評価3 チタン酸リチウム粉体の評価

実施例で得られた粉砕した試料のD10、D50、D90、SD、比表面積、未反応率、吸油量と、剥離強度の結果を表4に示す。実施例の試料は、電極活物質として良好な粉体特性を有しており、しかも、剥離強度が強く、集電体に強固に固着することがわかった。

尚、剥離強度は、クロスカット法JIS K5600-5-6 (ISO 2409) を用いて0～5の6段階で評価した。下記の評価試料をカッターナイフを用いて、25個の碁盤目を作り、碁盤目部分にセロテープ（登録商標）を強く圧着させ、テープの端を60°の角度で一気に引き剥がした後の碁盤目の状態を標準図と比較して評価する。0～5の数値が小さいほど剥離強度が強いことを示す。評価試料は、実施例で得られた試料と、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質量比で100:5:8で混合し、練り合わせ、ペーストを調製し、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、17MPaでプレスして作製した。

[0054]

[表4]

	試料	D10 (μm)	D50 (μm)	D90 (μm)	SD (μm)	比表面積 (m^2/g)	未反応率 (%)	吸油量 ($\text{g}/100\text{g}$)	剥離強度
実施例6	F	0.44	0.79	1.8	0.7	8.1	0	27	2
実施例7	G	0.49	1.2	3.9	1.7	8.2	0	28	2
実施例8	H	0.40	0.79	2.7	1.2	8.3	0	26	2

[0055] 評価4 蓄電デバイスの作製

実施例及び比較例で得られた試料と、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質量比で100:5:7で混合し、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量は、3mgであった。

[0056] 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/L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。

[0057] 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、蓄電デバイスを得た。

[0058] (1) レート特性の評価

上記で作製した蓄電デバイスについて、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。放電電流は1C~30C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、1Cでの放電容量の測定

値を X_1 、 10°C での測定値を X_{10} とすると、 $(X_{10}/X_1) \times 100$ の式で算出した。尚、ここで 1C とは、1時間で満充電できる電流値を言い、本評価では、 0.48mA が 1C に相当する。結果を表5に示す。実施例の試料を用いた蓄電デバイスは容量維持率が高く、レート特性がよいことがわかった。

[0059] (2) 低温特性の評価

上記で作製した蓄電デバイスについて、低温環境(-40°C)で電圧範囲を $1\sim 3\text{V}$ に、電流範囲を $0.25\text{C}\sim 1.0\text{C}$ として上記と同様な充放電を行なった。 25°C での放電時の容量 X_n に対して低温環境下での放電時容量を比較した $X_{0.25}(-40^\circ\text{C})/X_{0.25}(25^\circ\text{C}) \times 100$ を低温特性とすると、この値が大きければ低温特性が優れている。結果を表5に示す。実施例の試料を用いた蓄電デバイスは低温特性がよいことがわかった。

[0060] [表5]

	試料	レート特性 $10\text{C}/1\text{C}$ (%)	低温特性 $X_{0.25}(-40^\circ\text{C})/X_{0.25}(25^\circ\text{C})$ (%)
実施例1	A	95	49
実施例7	G	95	47
比較例1	I	80	38
比較例2	J	92	47

産業上の利用可能性

[0061] 本発明のチタン酸リチウムは、微粉化し易く、結着剤への分散が容易であり、それを電極活物質として用いると、優れた電池特性を有する蓄電デバイスを作製することができる。

また、本発明のチタン酸リチウムの製造方法は、低コストで、従来の製造方法よりも低い焼成温度でも確実に安定して製造することができる。

請求の範囲

[請求項1] 次の式1で表される粉碎度 Z_d が2以上であるチタン酸リチウム造粒体。

$$(式1) \quad Z_d = D_{50,1} / D_{50,2}$$

(ここで、 $D_{50,1}$ は、粉碎する前のチタン酸リチウムの累積50%粒径(μm)であり、 $D_{50,2}$ は、試料1gを面積 2 cm^2 の円形内に置き、その上に圧力 35 MPa となる荷重を1分間加えて粉碎した後のチタン酸リチウムの累積50%粒径(μm)である。)

[請求項2] 累積50%粒径($D_{50,1}$)が $0.5 \sim 50\text{ }\mu m$ であり、しかも、 330 メッシュ篩残分が 0.1 質量%以下である、請求項1に記載のチタン酸リチウム造粒体。

[請求項3] 累積50%粒径が $0.1 \sim 5\text{ }\mu m$ であり、しかも、 330 メッシュ篩残分が 0.1 質量%以下である、チタン酸リチウム粉体。

[請求項4] BET比表面積が $5 \sim 50\text{ m}^2/\text{g}$ である、請求項1～3のいずれか一項に記載のチタン酸リチウム造粒体又はチタン酸リチウム粉体。

[請求項5] BET比表面積が $100 \sim 400\text{ m}^2/\text{g}$ であり、硫酸分(SO_4)の含有量がメタチタン酸の TiO_2 換算量に対して $0.01 \sim 2.0$ 質量%であるメタチタン酸を含む、請求項1～4のいずれか一項に記載のチタン酸リチウムを製造するためのチタン原料。

[請求項6] (1) 硫酸チタニル又は硫酸チタンを加熱加水分解してメタチタン酸を製造する工程、

(2) 前記のメタチタン酸を含むスラリーを調製し、前記のスラリーのpHを $6.0 \sim 9.0$ に中和した後、固液分離して、BET比表面積が $100 \sim 400\text{ m}^2/\text{g}$ であり、硫酸分(SO_4)の含有量がメタチタン酸の TiO_2 換算量に対して $0.01 \sim 2.0$ 質量%であるメタチタン酸を含むチタン原料を製造する工程、

(3) 前記のチタン原料とリチウム化合物を混合した後、焼成する工程、

を含むチタン酸リチウムの製造方法。

- [請求項7] 前記の（２）の工程においてメタチタン酸を固液分離した後、乾燥し、乾式粉碎してメタチタン酸を含むチタン原料を製造する、請求項６に記載のチタン酸リチウムの製造方法。
- [請求項8] 前記の（３）の工程が、メタチタン酸を含むチタン原料とリチウム化合物の混合スラリーを調製した後、焼成する工程、である請求項６に記載のチタン酸リチウムの製造方法。
- [請求項9] 前記の（３）の工程が、メタチタン酸を含むチタン原料とリチウム化合物の混合スラリーを調製した後、湿式粉碎し、次いで、焼成する工程、である請求項６に記載のチタン酸リチウムの製造方法。
- [請求項10] 前記の（３）の工程においてチタン原料の累積５０％粒径を０．５～３．０μmの範囲に湿式粉碎する、請求項９に記載のチタン酸リチウムの製造方法。
- [請求項11] 前記の（３）の工程において焼成前に混合スラリーを乾燥して造粒する、請求項８～１０のいずれか一項に記載のチタン酸リチウムの製造方法。
- [請求項12] 前記の（３）の工程において６００～９５０℃の温度で焼成する、請求項６～１１のいずれか一項に記載のチタン酸リチウムの製造方法。
- [請求項13] （４）前記の請求項６～１２のいずれか一項に記載の方法で製造したチタン酸リチウムを更に乾式粉碎する工程、を含むチタン酸リチウムの製造方法。
- [請求項14] 少なくとも、請求項１～４のいずれか一項に記載のチタン酸リチウム造粒体又はチタン酸リチウム粉体と結着剤とを混合し、集電体に固着してなる、蓄電デバイス用電極。
- [請求項15] 少なくとも、請求項１４に記載の電極、その対極及び電解質を含む、蓄電デバイス。
- [請求項16] 少なくとも、前記の請求項６～１３のいずれか一項に記載の方法で

製造したチタン酸リチウムを結着剤と混合し、集電体に固着する工程、を含む蓄電デバイス用電極の製造方法。

[請求項17] 少なくとも、請求項16に記載の方法で製造した電極と、その対極及び電解質を含む、蓄電デバイス。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/064398

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01G23/00(2006.01)i, C01G23/04(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, C01G23/04, 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	1996-2014
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.
X A	JP 4153192 B2 (Titan Kogyo, Ltd.), 11 July 2008 (11.07.2008), claims; examples (Family: none)	1-4, 14-17 5-13
X A	JP 2008-150232 A (Titan Kogyo, Ltd.), 03 July 2008 (03.07.2008), claims; examples (Family: none)	5 1-4, 6-17
X A	JP 2013-95647 A (Taiyo Yuden Co., Ltd.), 20 May 2013 (20.05.2013), claims; paragraphs [0015], [0017] to [0019], [0034] to [0039]; examples & US 2013/0108928 A1 & CN 103094548 A	1-4, 14-17 5-13

☒ 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
11 August, 2014 (11.08.14)

Date of mailing of the international search report
19 August, 2014 (19.08.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/064398

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 2011-113795 A (The Nippon Chemical Industrial Co., Ltd.), 09 June 2011 (09.06.2011), claims; examples; table 4; fig. 2 & US 2011/0133117 A1 & EP 2328213 A1	1-4, 14-17 5-13
A	JP 2010-140863 A (Titan Kogyo, Ltd.), 24 June 2010 (24.06.2010), claims; paragraphs [0019] to [0027]; examples; table 1 & US 2010/0151327 A1 & EP 2200117 A1 & KR 10-2010-0069578 A & CN 101752559 A	1-17

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, C01G23/04(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, C01G23/04, 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 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
X A	JP 4153192 B2（チタン工業株式会社）2008.07.11, 特許請求の範囲、 実施例（ファミリーなし）	1-4, 14-17 5-13
X A	JP 2008-150232 A（チタン工業株式会社）2008.07.03, 特許請求の 範囲、実施例（ファミリーなし）	5 1-4, 6-17
X A	JP 2013-95647 A（太陽誘電株式会社）2013.05.20, 特許請求の範囲、 【0015】、【0017】－【0019】、【0034】－【0039】、実施例 & US 2013/0108928 A1 & CN 103094548 A	1-4, 14-17 5-13

☒ 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

1 1 . 0 8 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 9 . 0 8 . 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）

延平 修一

4 G

4 0 3 4

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
X A	JP 2011-113795 A (日本化学工業株式会社) 2011. 06. 09, 特許請求の範囲、実施例、表 4、図 2 & US 2011/0133117 A1 & EP 2328213 A1	1-4, 14-17 5-13
A	JP 2010-140863 A (チタン工業株式会社) 2010. 06. 24, 特許請求の範囲、【0019】－【0027】、実施例、表 1 & US 2010/0151327 A1 & EP 2200117 A1 & KR 10-2010-0069578 A & CN 101752559 A	1-17