

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-165634

(P2017-165634A)

(43) 公開日 平成29年9月21日(2017.9.21)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO1B 33/26 (2006.01)	CO1B 33/26	4G066
BO1J 20/30 (2006.01)	BO1J 20/30	4G073
BO1J 20/16 (2006.01)	BO1J 20/16	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2016-55026 (P2016-55026)	(71) 出願人	000166443 戸田工業株式会社 広島県広島市南区京橋町1番23号
(22) 出願日	平成28年3月18日 (2016.3.18)	(72) 発明者	未益 匠 広島県大竹市明治新開1番4 戸田工業株式会社大竹創造センター内
		(72) 発明者	黒川 晴己 広島県大竹市明治新開1番4 戸田工業株式会社大竹創造センター内
		(72) 発明者	伊藤 洋 東京都港区芝浦1-2-3 シーバンスS館11階 戸田工業株式会社 東京OFFICE内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムを含有する非晶質アルミノケイ酸塩粒子粉末及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、リチウムイオン電池の非水溶媒系電解液や該電池の製造の際に用いられる有機溶媒から水分を選択的に吸着し、除去することができる高純度なりチウムを含有する非晶質アルミノケイ酸塩粒子粉末及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 Si / Alモル比が1.5 ~ 5.0であり、リチウム濃度が1.0 ~ 5.0 wt %であり、不純物のナトリウムと硫黄濃度が各々0.1 wt %以下であるリチウムを含有する非晶質アルミノケイ酸塩粒子粉末。ナトリウム濃度が低い原料を用いたリチウムを含有する非晶質アルミノケイ酸塩粒子粉末の製造方法。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

Si / Al モル比が 1.5 ~ 5.0 であり、リチウム濃度が 1.0 ~ 5.0 wt % であり、不純物のナトリウムと硫黄濃度が各々 0.1 wt % 以下であるリチウムを含有する非晶質アルミノケイ酸塩粒子粉末。

【請求項 2】

Si と Al との合計量に対する Li のモル比 $Li / (Si + Al)$ が 0.15 ~ 0.60 である請求項 1 記載のリチウムを含有する非晶質アルミノケイ酸塩粒子粉末。

【請求項 3】

BET 比表面積が $10 \sim 150 \text{ m}^2 / \text{g}$ である請求項 1 又は 2 記載のリチウムを含有する非晶質アルミノケイ酸塩粒子粉末。 10

【請求項 4】

水可溶性のリチウム濃度が 500 ~ 6000 ppm であり、水可溶性のナトリウムと水可溶性の硫黄濃度が各々 10 ppm 以下である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のリチウムを含有する非晶質アルミノケイ酸塩粒子粉末。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のリチウムを含有する非晶質アルミノケイ酸塩粒子を用いた球状又は円柱状の錠剤成形体。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のリチウムを含有する非晶質アルミノケイ酸塩粒子又は請求項 5 記載の錠剤成形体を用いた水分吸着剤 20

【請求項 7】

ナトリウム濃度が 1 wt % 以下のリチウムを含有する水溶性ケイ素原料と、ナトリウム濃度が 1 wt % 以下の水溶性アルミニウム原料による仕込みの Si / Al モル比が 2.0 ~ 10.0 であり、次いで、反応溶液の pH が 8.0 ~ 13.0 になるようナトリウム濃度が 1 wt % 以下のアルカリ原料を添加した後、20 ~ 105 で熟成反応を行うことを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のリチウムを含有する非晶質アルミノケイ酸塩粒子粉末の製造方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高純度で、水分吸着性能を持つリチウムを含有する非晶質アルミノケイ酸塩粒子粉末及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、エネルギー資源に関する諸問題から、持続可能なエネルギーの利用及び開発に注力されている。中でもリチウムイオン電池は他の電池に比べ、高エネルギー密度を有するため、携帯機器の駆動電源から大型用途電源への展開がなされている。 40

【0003】

従来、化学電池は水系の電解液が主流であったが、リチウムイオン電池は 3V 以上の高電圧を有するため、安定な電位窓を有する有機溶媒系の電解液が利用されている。該電解液にフッ素を含む電解質が利用されているため、製造過程から使用時に至るまで、構成される部材からの水分除去が必須である。電極シートの作製には電極塗料のドクターブレード法が採用されているが、塗料溶媒も有機系が主であり、水分管理が非常に重要である。

【0004】

周知の通り水との親和性の高い有機溶媒は、大気中から微量ではあるが水を系内に取り込みやすい。取り込まれた水は電解液にフッ素を含む電解質と反応してフッ酸を生じ、リチウムイオン電池の構成材料を破壊して、該電池の寿命を低減させる。そのため、リチウ 50

ムイオン電池生産の為に用いられる有機溶媒は極度な水分管理及び脱水処理が必要とされる。

【 0 0 0 5 】

また、リチウムイオン電池は使用の際、電極 / 電解液界面で Li^+ イオンの脱離と挿入の電気化学反応を起こすが、温度や不純物イオンの影響による、電池の寿命に悪影響を及ぼす副反応も起こすことも知られている。そのため、リチウムイオン電池内部の異種元素は極力低減させることが望まれている。

【 0 0 0 6 】

前記脱水処理には、沸点の差を利用した蒸留や水分吸着剤の添加が挙げられ、該水分吸着剤としてゼオライトや非晶質アルミノケイ酸塩粒子粉末が検討されてきた（特許文献 1、2）。

10

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 7 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 0 8 - 1 7 9 5 3 3 号公報

【 特許文献 2 】 特開 2 0 1 1 - 7 1 1 1 1 号公報

【 発明の開示 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 8 】

リチウムイオン電池の製造において、高純度且つ高吸着能の水分吸着剤は、現在最も要求されているが、未だ十分なものは得られていない。

20

【 0 0 0 9 】

即ち、特許文献 1 に記載の技術では、水分吸着剤として非晶質アルミノケイ酸塩粒子が提示されているが、リチウムイオン電池の製造に用いる溶媒の脱水処理に有効かは不明であり、イオン交換に伴うナトリウムイオンの電解液への溶出が問題となる。

【 0 0 1 0 】

また、特許文献 2 に記載の技術では、リチウムイオン電池の長期使用を考えると、イオン交換されておらず、ゼオライトに残存するナトリウムが問題となる。

【 0 0 1 1 】

そこで、本発明は、高い水分吸着性能を持つ高純度なりチウムを含有する非晶質アルミノケイ酸塩粒子粉末及びその製造方法の提供を技術課題とする。

30

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 2 】

前記技術的課題は、次の通りの本発明によって達成できる。

【 0 0 1 3 】

即ち、本発明は、 Si / Al モル比が $1.5 \sim 5.0$ であり、リチウム濃度が $1.0 \sim 5.0 \text{ wt} \%$ であり、不純物のナトリウムと硫黄濃度が各々 $0.1 \text{ wt} \%$ 以下であるリチウムを含有する非晶質アルミノケイ酸塩粒子粉末である。（本発明 1）。

【 0 0 1 4 】

また、本発明は、 Si と Al との合計量に対する Li のモル比 $Li / (Si + Al)$ が $0.15 \sim 0.60$ である本発明 1 記載のリチウムを含有する非晶質アルミノケイ酸塩粒子粉末である。（本発明 2）。

40

【 0 0 1 5 】

また、本発明は、 BET 比表面積が $10 \sim 150 \text{ m}^2 / \text{g}$ である本発明 1 又は 2 記載のリチウムを含有する非晶質アルミノケイ酸塩粒子粉末である。（本発明 3）

【 0 0 1 6 】

また、本発明は、水可溶性のリチウム濃度が $500 \sim 6000 \text{ ppm}$ であり、水可溶性のナトリウムと水可溶性の硫黄濃度が各々 10 ppm 以下である本発明 1 ~ 3 のいずれかに記載のリチウムを含有する非晶質アルミノケイ酸塩粒子粉末である。（本発明 4）

【 0 0 1 7 】

50

また、本発明は、本発明 1 ~ 4 のいずれかに記載のリチウムを含有する非晶質アルミノケイ酸塩粒子を用いた球状又は円柱状の錠剤成形体である。(本発明 5)

【0018】

また、本発明は、本発明 1 ~ 4 のいずれかに記載のリチウムを含有する非晶質アルミノケイ酸塩粒子又は請求項 5 記載の錠剤成形体を用いた水分吸着剤である。(本発明 6)

【0019】

また、本発明は、ナトリウム濃度が 1 wt % 以下のリチウムを含有する水溶性ケイ素原料と、ナトリウム濃度が 1 wt % 以下の水溶性アルミニウム原料による仕込みの Si / Al モル比が 2.0 ~ 10.0 であり、次いで、反応溶液の pH が 8.0 ~ 13.0 になるようナトリウム濃度が 1 wt % 以下のアルカリ原料を添加した後、20 ~ 105 で熟成反応を行うことを特徴とする本発明 1 ~ 4 のいずれかに記載のリチウムを含有する非晶質アルミノケイ酸塩粒子粉末の製造方法である。(本発明 7)

【発明の効果】

【0020】

本発明に係るリチウムを含有する非晶質アルミノケイ酸塩粒子粉末(以下、アルミノケイ酸塩粒子粉末)は高純度であって水分吸着能にすぐれるため、有機溶媒中の水分吸着材として好適である。殊に、リチウムイオン電解液、及びその製造工程に用いられる有機溶媒から水分を吸着し、除去することが可能である。更に、本発明に係るアルミノケイ酸塩粒子粉末は、反応の主成分原料がナトリウムを含まないので、含有するナトリウム量も極微量となり、得られるリチウムイオン電池も長期的に利用が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図 1】実施例 1 で得られた粒子粉末の X 線回折パターンである。

【図 2】実施例 1 で得られた粒子粉末の透過型電子顕微鏡の写真である。

【図 3】比較例 2 で得られた粒子粉末の X 線回折パターンである。

【発明を実施するための形態】

【0022】

本発明の構成をより詳しく説明すれば次の通りである。

【0023】

本発明に係るアルミノケイ酸塩粒子粉末は、リチウムを含有するアルミノケイ酸塩粒子粉末であり、非晶質である。化学構造は一般式 $x \text{Li}_2\text{O} \cdot y \text{SiO}_2 \cdot z \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ で表わされる。Si⁴⁺ と Al³⁺ は互いに O²⁻ を共有する箇所が存在するため、Si⁴⁺ 周辺は電気的に中性であっても、Al³⁺ 周辺はマイナス 1 価として帯電している。そのため、Al³⁺ 周辺は電気的中性になるよう Li⁺ で補われる。該 Li⁺ イオンは雰囲気によりイオン交換され、前記粒子粉末の系外へ出されることもある。

【0024】

本発明に係るアルミノケイ酸塩粒子粉末は、Si / Al のモル比が 1.5 ~ 5.0 である。Si / Al のモル比が 1.5 未満の場合には、得られる粒子粉末の不純物の硫酸イオン等のアニオン濃度が高くなり、実使用時に該不純物がイオンとして有機溶媒中に溶出してしまふため好ましくない。Si / Al のモル比が 5.0 を越える場合、該組成比で粒子粉末を反応させて合成するため、得られる収量が非常に低くなり、工業的な観点から好ましくない。好ましい Si / Al のモル比は 1.8 ~ 4.5 であり、より好ましくは 2.0 ~ 4.0 である。前記アニオンとは原料由来のアニオンであり、NO₃⁻ イオン、Cl⁻ イオン、CO₃²⁻ イオン等である。

【0025】

本発明に係るアルミノケイ酸塩粒子粉末のリチウム濃度は 1.0 ~ 5.0 wt % (重量%) である。リチウム濃度が 1.0 wt % 未満の場合には、水分吸着性能が極端に下がる傾向にある。5.0 wt % を超える場合には水洗が十分できない形態となり、残存するナトリウムや硫黄濃度が高くなる。好ましくは 1.2 ~ 4.8 wt % であり、より好ましくは 1.5 ~ 4.5 wt % である。

10

20

30

40

50

【0026】

本発明に係るアルミノケイ酸塩粒子粉末の硫黄濃度は0.1wt%以下である。0.1wt%を超える場合、吸着剤として使用の際、該粒子粉末からの硫黄の溶出量が無視できなくなる。好ましくは0.09wt%である。硫黄濃度の下限値は通常0.01wt%である。

【0027】

本発明に係るアルミノケイ酸塩粒子粉末のナトリウム濃度は0.1wt%以下である。0.1wt%を超える場合もまた、吸着剤として使用の際、該粒子粉末からのナトリウムの溶出量が無視できなくなる。好ましくは0.09wt%である。ナトリウム濃度の下限値は通常0.01wt%である。

10

【0028】

本発明に係るアルミノケイ酸塩粒子粉末のSiとAlとの合計量に対するリチウム含有量のモル比 $Li / (Si + Al)$ は0.15~0.60が好ましい。0.15未満の場合はリチウムの含有量が少なく、水分吸着能が低下するため好ましくない。0.60以上の場合は水洗が困難となり、不純物硫黄やナトリウムも多量に抱え込むため好ましくない。より好ましくは0.16~0.58モル比であり、さらにより好ましくは0.18~0.55モル比である。

【0029】

本発明に係るアルミノケイ酸塩粒子粉末のBET比表面積は $10 \sim 150 \text{ m}^2 / \text{g}$ が好ましい。 $10 \text{ m}^2 / \text{g}$ 未満の場合は水分吸着能が低下するので好ましくない。 $150 \text{ m}^2 / \text{g}$ を超える場合は合成の際の濾過効率が悪くなり生産性が下がるため好ましくない。より好ましくは $15 \sim 120 \text{ m}^2 / \text{g}$ であり、さらにより好ましくは $20 \sim 100 \text{ m}^2 / \text{g}$ である。

20

【0030】

本発明に係るアルミノケイ酸塩粒子粉末の水可溶性のリチウム濃度は500~6000ppmであることが好ましい。500ppm未満の場合、非晶質アルミノケイ酸塩粒子外に提供できるリチウム量が少ないため好ましくない。6000ppmを超える場合は水洗が不十分な場合であり、不純物ナトリウムや硫黄も同時に高濃度で残存するため好ましくない。より好ましくは600~5800ppmであり、さらにより好ましくは700~5500ppmである。

30

【0031】

本発明に係るアルミノケイ酸塩粒子粉末の水可溶性の硫黄濃度が10ppm以下であり、水可溶性のNa濃度が10ppm以下であることが好ましい。水可溶性の硫黄濃度及び水可溶性のナトリウム濃度の下限値は通常0.01ppmである。

【0032】

本発明におけるアルミノケイ酸塩粒子粉末の形状は粒状又は板状が好ましい。

【0033】

本発明に係るアルミノケイ酸塩粒子粉末は、球状、円柱状などの錠剤成型体とすることもできる。粉末と異なって、成型することにより、取り扱いが簡便となり、陽イオン交換剤やガス分子吸着剤として用途も広がるためである。前記成型体のバインダーとして樹脂を併用することもできる。該樹脂成分は、ポリウレタン樹脂や塩化ビニリデン樹脂、アクリル樹脂などで特に限定するものではなく、ウレタン、塩化ビニリデンなどと、アクリレート、アクリロニトリルなどとを共重合させた共重合体なども本発明の樹脂成分として有効である。さらに、必要に応じて、エポキシ系やメラミン系などの架橋剤や他の添加剤を添加することもできる。なお、造粒の核となるような第3成分を加えて、吸着剤と樹脂成分を前記核の周囲に複合化して形成することで吸着剤成分の使用量を低減することも可能である。

40

【0034】

本発明に係るアルミノケイ酸塩粒子粉末は水分吸着剤として用いることが望ましい。該吸着剤としての利用形態は特に限定しないが、有機溶媒中への添加や水分を除去したいガ

50

スとの接触としても構わない。

【0035】

前記有機溶媒として、N-メチルピロリドン、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルエチルケトン、アセトン、イソプロピルアルコール、メタノール、エタノール、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、n-ヘキサン等が好ましく、有機溶媒に対する添加量は0.1wt%~10wt%であることが好ましい。

【0036】

次に、本発明に係るアルミノケイ酸塩粒子粉末の製造方法について述べる。

【0037】

本発明では、ナトリウム濃度が1wt%以下のリチウムを含有する水溶性ケイ素原料と、ナトリウム濃度が1wt%以下の水溶性アルミニウム原料による仕込みのSi/Alモル比が2.0~10.0であり、次いで、反応溶液のpHが8.0~13.0になるようナトリウム濃度が1wt%以下のアルカリ原料を添加した後、20~105で熟成反応を行うことで、リチウムを含有するアルミノケイ酸塩粒子粉末を得ることができる。

10

【0038】

本発明に係るアルミノケイ酸塩粒子粉末の各原料のナトリウム濃度は1wt%以下であることが好ましい。1wt%を超えると得られるアルミノケイ酸塩粒子粉末中の不純物ナトリウム濃度が顕著になる。溶液反応における原料からナトリウムを1wt%以下と低減した手法で合成することができる。前記原料のナトリウム濃度の下限値は通常0.01wt%である。

20

【0039】

本発明に係るアルミノケイ酸塩粒子粉末の原料はリチウムを含有する水溶性ケイ素原料、水溶性アルミニウム原料、及びアルカリ原料であることが好ましい。水溶性の原料を用いることで、予め、原料を水に溶かし、均一な状態で、各原料を混合することで、均一な粒子粉末の作製が可能となる。水溶性ケイ素原料としては、ケイ酸リチウム、オルトケイ酸リチウム等を使用することができる。水溶性アルミニウム原料としては、硫酸アルミニウム、硝酸アルミニウム、塩化アルミニウム等を使用することができる。アルカリ原料は、炭酸アルカリ水溶液としては炭酸リチウム水溶液、炭酸アンモニウム水溶液、炭酸カリウム水溶液等であり、水酸化アルカリ水溶液として水酸化リチウム水溶液、水酸化カリウム水溶液等を使用することができる。

30

【0040】

本発明に係るアルミノケイ酸塩粒子粉末の製造方法において、Si/Alモル比の混合条件は2.0~10.0であることが好ましい。2.0未満の場合には、不純物として残存する原料由来のアニオン量が増えて好ましくない。10.0を越えると前記粒子粉末として得られる収量が大幅に下がり好ましくない。より好ましいSi/Alのモル比は2.2~8.0であり、さらにより好ましくは2.5~6.0である。

【0041】

本発明に係るアルミノケイ酸塩粒子粉末の製造方法において、アルカリ原料混合直後のpHは8.0~13.0であることが好ましい。pHが8.0未満の場合には、アルミノケイ酸塩粒子中のリチウム含有量が少なくなるため好ましくない。pH13.0を越える場合は、アルミノケイ酸塩粒子粉末が溶解して収量が低下してしまうため好ましくない。さらに好ましい範囲はpH9.0~12.5であり、さらにより好ましい範囲はpH10.0~12.0である。

40

【0042】

本発明に係るアルミノケイ酸塩粒子粉末製造方法において、熟成反応温度は20~105であることが好ましい。20未満の場合には、反応母液の粘度が高くなり、均一混合が困難となるので好ましくない。105を超える場合には、高価な密閉式の反応容器が必要であり、また、得られる粒子粉末の凝集が進み、比表面積が下がり、結果として水分吸着能が下がるため好ましくない。さらに好ましい範囲は30~95であり、さらにより好ましい範囲は50~95である。

50

【0043】

本発明におけるアルミノケイ酸塩粒子粉末は、該粒子粉末を有機物などで乾式表面処理することによって、樹脂との相溶性をコントロールすることができる。表面処理剤としては、ロジン化合物、シランカップリング剤、高級脂肪酸等を挙げることができる。該表面処理剤によるアルミノケイ酸塩粒子粉末に対する被覆量は、炭素量換算で0.1～5重量%が好ましい。乾式表面処理機としては、らいかい機・振動ミル、ローラー型混合機などを使用することができる。

【0044】

<作用>

本発明に係るアルミノケイ酸塩粒子粉末の高い水分吸着能は、アルミノケイ酸塩のSi / Al組成比やリチウム濃度を最適化することによって、前記粒子粉末表面に多くの親水性の-OH基と多くの陽イオン交換性の-OLi基が存在するためと本発明者は推定している。

【実施例】

【0045】

本発明の代表的な実施の形態は次の通りである。

【0046】

本発明に係るアルミノケイ酸塩粒子粉末の結晶相・非晶質相の判定は、「X線回折装置 RINT2500 (理学電機(株)製) (管球: Cu、管電圧: 40kV、管電流: 300mA、ゴニオメーター: 広角ゴニオメーター、サンプリング幅: 0.010°、走査速度: 4.00°/min、発散スリット: 1/2°、散乱スリット: 1/2°、受光スリット: 0.15mm) を使用して行った。また、透過型顕微鏡(100kV) 観察により、一次粒子サイズを推定した。

【0047】

本発明に係るアルミノケイ酸塩粒子粉末のLiなどの軽元素含有量の分析は、該粉末を炭酸ナトリウム: ホウ酸 = 4: 1の溶融剤で溶融し、「プラズマ発光分光分析装置 SPS4000 (セイコー電子工業(株))」で測定して求めた。また本発明に係る吸着剤のNa、Si、Al、Sは蛍光エックス線分析装置 Rigaku RIX2100を用いて含有量を求めた。

【0048】

本発明に係るアルミノケイ酸塩粒子粉末のBET比表面積はBET法により測定した値を示した。

【0049】

溶媒中の水分の測定は「微量水分測定装置 AQ-2200A (平沼産業(株)社製)」を用いて測定した。

【0050】

本発明に係るアルミノケイ酸塩粒子粉末の水可溶性塩の濃度は、非晶質アルミノケイ酸塩粒子5重量部に対して水を100重量部加え、攪拌装置で攪拌しながら15分間煮沸した後、20の恒温槽の中で15分間冷却させたものを0.2μmのメンブレンフィルターで減圧濾過して得られた濾液を溶出液として用いて測定した。該溶出液中のリチウムイオン、ナトリウムイオン及び硫酸イオンの濃度評価は「プラズマ発光分光分析装置 SPS4000 (セイコー電子工業(株))」により測定された。得られたイオンの濃度を20倍し、水可溶性塩濃度とした。前記溶出液の20におけるpHを粉体pHとした。

【0051】

実施例1: 非晶質アルミノケイ酸塩粒子粉末の製造

内容積100lの反応容器中に、Siとして2.0mol/lのケイ酸リチウム溶液20lを投入した後、Al³⁺ 0.5mol/lの硫酸アルミニウム溶液40lを添加・混合し、つぎに3NのLiOH溶液をpH12.0になるまで滴下して、さらに水を加えて、溶液量85l・温度35に調整した。

【0052】

10

20

30

40

50

上記懸濁液を温度35℃で1時間攪拌して熟成反応を行った。得られた白色懸濁液の溶液のpHは11.5であった。次に濾別、水洗、乾燥、粉碎した。

【0053】

得られた白色粒子粉末は、図1に示すX線回折の結果、非晶質であった。尚、他の実施例のX線回折パターンにおいても同様のピークパターンであったため、結晶性のピークがブロードになったのではなく、単に、非晶質由来のハローピークが得られたと推定している。組成分析の結果、Si/Alモル比1.77、Li/(Si+Al)モル比が0.309、Li濃度は2.81wt%、Na濃度は0.085wt%、S濃度は0.077wt%であった。図2に示す透過型電子顕微鏡の写真から10~30nm程度の一次粒子が観察された。

【0054】

得られた白色粉末の水溶性塩のLi濃度は2026ppm、水溶性塩のNa濃度は8ppm、水溶性塩の硫黄濃度は0.01ppm未満であった。

【0055】

実施例2~10、比較例1~4

吸着剤の生成反応におけるアルカリ水溶液・水溶性ケイ素水溶液・水溶性アルミニウムの種類・添加元素原料の種類、濃度、使用量、及び熟成反応温度・時間を種々変化させた以外は、実施例1と同様にして含水アルミノケイ酸塩粒子を生成した。

【0056】

このときの製造条件を表1に得られたアルミノケイ酸塩粒子の諸特性を表2に示す。

【0057】

【表1】

	水溶性ケイ素原料		水溶性アルミニウム原料	アルカリ原料	反応温度	アルカリ原料添加後pH	反応時間	反応終了時pH
	種類	仕込みのSi/Alモル比(-)	種類	種類	(°C)	(-)	(Hr)	(-)
実施例1	ケイ酸リチウム	2.0	硫酸アルミニウム	LiOH	90	12.0	1	11.1
実施例2	ケイ酸リチウム	3.5	硫酸アルミニウム	LiOH	70	10.0	2	8.8
実施例3	ケイ酸リチウム	3.0	塩化アルミニウム	LiOH	20	8.0	1	7.7
実施例4	ケイ酸リチウム	5.0	硝酸アルミニウム	Li ₂ CO ₃	80	9.5	2	8.7
実施例5	ケイ酸リチウム	5.0	硝酸アルミニウム	LiOH	95	12	4	11.1
実施例6	ケイ酸リチウム	4.0	硫酸アルミニウム	LiOH	60	8.5	8	7.9
実施例7	オルトケイ酸リチウム	4.5	硫酸アルミニウム	LiOH	50	10.5	6	10.1
実施例8	オルトケイ酸リチウム	7.0	硫酸アルミニウム	LiOH	100	9.8	5	8.5
実施例9	オルトケイ酸リチウム	9.0	硫酸アルミニウム	LiOH	70	12.8	4	12.2
実施例10	オルトケイ酸リチウム	2.5	硝酸アルミニウム	Li ₂ CO ₃	40	11.2	2	10.9
比較例1	ケイ酸リチウム	0.5	硫酸アルミニウム	LiOH	60	12.5	2	11.7
比較例2	ケイ酸リチウム	3.0	硫酸アルミニウム	LiOH	160	10.0	3	8.1
比較例3	オルトケイ酸ナトリウム	5.0	硫酸アルミニウム	LiOH	95	7.2	8	6.4
比較例4	ケイ酸リチウム	4.0	硫酸アルミニウム	NaOH	35	11.3	2	10.8

【0058】

【表 2】

	BET比表面積 (m ² /g)	Li濃度 (wt%)	Na濃度 (wt%)	S濃度 (wt%)	粉体pH (-)	Si/Al モル比 (-)	Li/(Si+Al) モル比 (-)	水可溶性塩		
								Li濃度 (ppm)	Na濃度 (ppm)	S濃度 (ppm)
実施例 1	45	2.81	0.085	0.077	10.8	1.77	0.309	2026	3	2
実施例 2	250	2.69	0.048	0.081	9.1	2.94	0.269	1932	1	<0.01
実施例 3	147	2.88	0.054	0	7.2	2.69	0.286	1580	0.8	4
実施例 4	85	3.90	0.052	0	8.8	4.27	0.413	3301	2	<0.01
実施例 5	32	4.59	0.052	0	11.1	3.62	0.532	4295	4	<0.01
実施例 6	121	3.19	0.061	0.044	10.5	2.79	0.361	3594	0.5	<0.01
実施例 7	62	3.02	0.074	0.061	9.7	3.21	0.304	945	5	8
実施例 8	24	4.36	0.039	0.066	8.0	4.33	0.487	3163	7	4
実施例 9	51	4.72	0.058	0.059	11.3	4.86	0.577	5422	2	<0.01
実施例 10	130	1.71	0.056	0	10.4	2.09	0.197	2144	5	<0.01
比較例 1	331	0.86	0.059	0.093	11.9	0.31	0.110	285	59	3078
比較例 2	4	1.34	0.033	0.05	8.3	2.55	0.166	2450	0.4	25
比較例 3	385	0.51	4.55	0.75	5.8	4.16	0.087	145	3899	266
比較例 4	268	0.66	1.87	0.14	10.5	4.8	0.092	113	2547	81

【0059】

20

比較例 2 で得られた白色粒子粉末は、図 3 に示す X 線回折の結果、結晶性をもつユークリタイトであった。

【0060】

水を滴下して水分が 2000 ppm になるようにを調整した N - メチルピロリドン 100 ml に対して、実施例 1 と比較例 1 の各粉末を個々に 1 g ずつ添加した後、容器を密閉して 1 時間静置した有機溶媒中の水分測定を行った。

【0061】

初期水分値が 2000 ppm に対して実施例 1 の粉末を添加したものは 260 ppm であり、比較例 1 の粉末を添加したものは 180 ppm であった。

【0062】

30

粉末を添加した N - メチルピロリドン 50 ml を目幅 0.45 μm のフィルタで減圧濾過した後に、N - メチルピロリドン蒸発させた残渣を 50 ml の水に溶かし Na と S 濃度を「プラズマ発光分光分析装置 SPS 4000 (セイコー電子工業(株))」で測定して求めた。実施例 1 の粉末を添加した N - メチルピロリドンの残渣からは Na、S 共に検出されなかった(0.01 ppm 未満)が、比較例 1 の粉末を添加した N - メチルピロリドンの残渣からは Na が 14 ppm、S が 160 ppm 検出された。

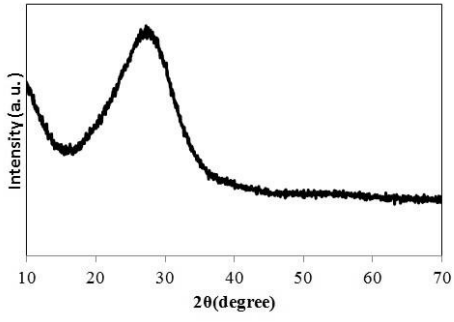
【産業上の利用可能性】

【0063】

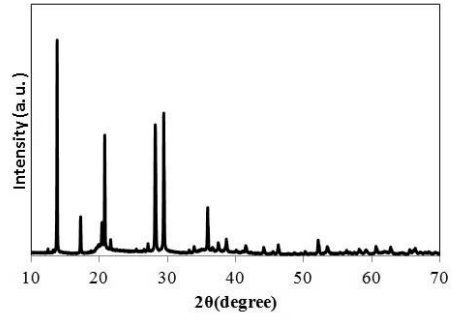
本発明に係る Li を含有する非晶質アルミノケイ酸塩粒子は、溶媒中から水分を吸着でき、かつ不純物ナトリウムが極微量であることから、リチウムイオン電池に用いられる溶媒や電解液からの水分吸着剤として好適である。

40

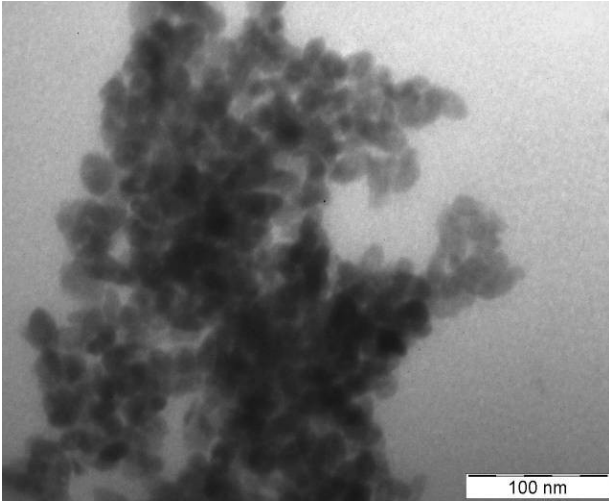
【 1 】



【 3 】



【 2 】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4G066 AA13A AA13B AA30A AA30B AA47A BA09 BA20 BA26 BA33 BA36
CA43 DA10 FA05 FA21 FA34 FA36 FA37
4G073 BA03 BA76 BD03 BD23 BD26 BD30 CE07 FB19 FB25 FB36
FC22 FC25 FC30 FD30 GA01 GA03 GA12 GB02 UA06