

(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2022-1544

(P2022-1544A)

(43) 公開日 令和4年1月6日(2022.1.6)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 1 B 17/96 (2006.01)	C O 1 B 17/96	5 H 0 5 0
H O 1 M 4/58 (2010.01)	H O 1 M 4/58	

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2020-106807 (P2020-106807)	(71) 出願人	000003159
(22) 出願日	令和2年6月22日 (2020.6.22)		東レ株式会社
			東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
		(72) 発明者	川村 博昭
			滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株
			式会社 滋賀事業場内
		(72) 発明者	小野塚 智也
			滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株
			式会社 滋賀事業場内
		Fターム(参考)	5H050 AA08 BA17 CA11 GA02 GA10 HA05

(54) 【発明の名称】 Li_2SO_4 粒子の製造方法および Li_2S 粒子の製造方法

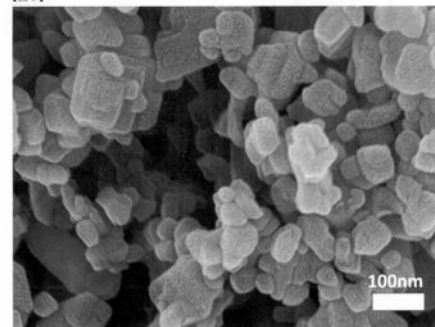
(57) 【要約】

【課題】微粒化した硫酸リチウム粒子および硫化リチウム粒子を得られる製造方法を提供すること。

【解決手段】 Li_2SO_4 を含む水溶液及びアミン系有機溶剤を含む溶媒をそれぞれ異なる原料供給用流路に0.3MPa以上300MPa以下の加圧下で流し、該原料供給用流路の合流点で2つの原料溶液を混合する工程を有する Li_2SO_4 粒子の製造方法。

【選択図】 図1

【図1】



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

Li_2SO_4 を含む水溶液及びアミン系有機溶剤を含む溶媒を、それぞれ異なる原料供給用流路に 0.3 MPa 以上 300 MPa 以下の加圧下で流し、該原料供給用流路の合流点において 2 つの原料溶液を混合する工程を有する、 Li_2SO_4 粒子の製造方法。

【請求項 2】

前記 Li_2SO_4 粒子の粒径が 500 nm 以下である、請求項 1 記載の Li_2SO_4 粒子の製造方法。

【請求項 3】

前記アミン系有機溶剤が水と相溶する、請求項 1 または 2 記載の Li_2SO_4 粒子の製造方法。

10

【請求項 4】

前記アミン系有機溶剤が 1 級アミンである、請求項 1 ~ 3 のいずれか記載の Li_2SO_4 粒子の製造方法。

【請求項 5】

前記アミン系有機溶剤がエトキシ基および / またはメトキシ基を有する、請求項 1 ~ 4 のいずれか記載の Li_2SO_4 粒子の製造方法。

【請求項 6】

前記アミン系有機溶剤が 3 - メトキシプロピルアミンを含む、請求項 1 ~ 5 のいずれか記載の Li_2SO_4 粒子の製造方法。

20

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれか記載の製造方法により Li_2SO_4 粒子を得る工程、および、得られた Li_2SO_4 粒子を、炭素を含む化合物とともに焼成する工程を有する、 Li_2S 粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、 Li_2SO_4 粒子の製造方法およびそれを用いた Li_2S 粒子の製造方法に関する。

【背景技術】

30

【0002】

リチウムイオン二次電池は、スマートフォンやパーソナルコンピュータ、電気自動車、定置用蓄電池など様々な用途に用いられている。その中でも、電気自動車は、走行中に二酸化炭素を排出しないクリーンな移動手段としてさらなる普及が望まれている。しかしながら、高価で、充電に時間がかかること、1 充電あたりの走行距離が限定されることなど、電気自動車の普及には課題がある。

【0003】

電気自動車の課題の 1 つである 1 充電あたりの走行距離を長くするためには、より多くのエネルギーを電気自動車に搭載する必要がある。しかしながら、搭載するエネルギーを増やすためにより多くの電池を積み込むことは、重量及び容積の面から限界がある。そのため、電池のエネルギー密度のさらなる向上が強く求められている。

40

【0004】

リチウムイオン電池を構成する部材の中でも、正極活物質は、電池のエネルギー密度に大きく影響する材料である。現在実用化されている正極活物質のエネルギー密度は、せいぜい 800 Wh/kg であるが、次世代正極活物質として期待されている硫黄正極は、理論上 2000 Wh/kg 以上のエネルギー密度を有し、実用化に向けた研究が盛んになされている。

【0005】

硫黄をリチウムイオン電池の正極活物質として用いた場合の課題は、負極活物質として金属リチウムが必要であることである。金属リチウムを用いると、電池のエネルギー密度

50

は高めやすいものの、充放電を繰り返すことにより、負極からデンドライト状にリチウムが成長して電池が短絡することが知られており、安全性の維持に課題がある。

【0006】

そこで、硫黄ではなく、負極に金属リチウムを必要としない硫化リチウムを正極活物質として用いることが検討されている。硫化リチウムは絶縁体であるため、電子電導性とリチウムイオン伝導性が低く、硫化リチウムにリチウムイオンや電子を出し入れするためには、微粒化により、充放電反応時の硫化リチウム1次粒子内における電子とリチウムイオンの固体内拡散距離を減少させることが必要である。微粒化の手段としては、一般的に、物理的な破碎が考えられるが、硫化リチウムは水分と極めて反応しやすいため、物理的破碎に際して徹底した水分管理が必要であり、工業的に実施することが困難である。

10

【0007】

そこで、工業的生産に優れた硫化リチウムの微粒子の製造方法として、例えば、硫酸リチウムを還元することによって硫化リチウムを製造する硫化リチウムの製造方法であって、前記硫酸リチウムを含む粉末を、レーザー回折散乱式粒度分布測定法による重量基準度分布における、粒子径 d_{90} が $50.0\mu\text{m}$ 以下の微粒子に調整する微粒子化工程と、得られた前記硫酸リチウムを含む前記微粒子を還元することにより、前記硫化リチウムを得る還元工程とを含む、硫化リチウムの製造方法（例えば、特許文献1参照）や、炭素粒子が硫酸リチウム溶液に分散している第1の分散液を作製する工程と、硫酸リチウムが溶解しない溶媒を、前記第1の分散液に加える工程と、前記溶媒を加えた前記第1の分散液から前駆体粒子を分離する工程と、前記前駆体粒子を、不活性雰囲気下で加熱し、カソード活物質粒子とする工程と、を順に具備することを特徴とするリチウム硫黄電池のカソード材料の製造方法（例えば、特許文献2参照）などが提案されている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開2013-227180号公報

【特許文献2】国際公開第2016/068843号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

30

これらの文献に記載されるように、微粒化された硫化リチウムを得る方法としては、硫化リチウムの前駆体である硫酸リチウムを微粒化し、還元することが有効である。硫酸リチウムを微粒化するために、硫酸リチウムを水に溶解させ、硫酸リチウムの貧溶媒であるエタノールと混合することにより、析出物として硫化リチウム粒子を得ることは容易なプロセスである一方で、特許文献1～2に開示される技術によっても、得られる硫酸リチウム粒子の粒径は数 μm であり、さらなる微粒化が求められている。そして、かかる硫酸リチウム粒子の還元によって得られる硫化リチウムもまた、さらなる微粒化が求められている。

【0010】

かかる課題に鑑み、本発明の目的は、微粒化した硫酸リチウム粒子および硫化リチウム粒子を得られる製造方法を提供することである。

40

【課題を解決するための手段】

【0011】

上記の課題を解決するため、本発明は、主として以下の構成を有する。

Li_2SO_4 を含む水溶液及びアミン系有機溶剤を含む溶媒を、それぞれ異なる原料供給用流路に 0.3MPa 以上 300MPa 以下の加圧下で流し、該原料供給用流路の合流点において2つの原料溶液を混合する工程を有する、 Li_2SO_4 粒子の製造方法。

【発明の効果】

【0012】

本発明の Li_2SO_4 粒子の製造方法を用いることにより、微粒化された Li_2SO_4

50

粒子を得ることができる。さらに得られた Li_2SO_4 粒子を還元することにより、微粒化された Li_2S 粒子を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】実施例1により得られた硫酸リチウム一水和物の電子顕微鏡写真。

【発明を実施するための形態】

【0014】

本発明の Li_2SO_4 粒子の製造方法は、 Li_2SO_4 を含む水溶液及びアミン系有機溶剤を含む溶媒を、それぞれ異なる原料供給用流路に 0.3MPa 以上 300MPa 以下の加圧下で流し、該原料供給用流路の合流点において2つの原料溶液を混合する工程を有する。ここで、本明細書における Li_2SO_4 とは、 Li_2SO_4 、 $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の総称であり、これらを両方含んでもよい。以下、 Li_2SO_4 、 $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、これらの混合物をあわせて単に「 Li_2SO_4 」と記載する場合がある。また、本明細書における Li_2SO_4 は、水溶液中においてその少なくとも一部が Li^+ 及び SO_4^{2-} に解離していてもよい。

10

【0015】

Li_2SO_4 を含む水溶液と Li_2SO_4 の貧溶媒（以下、単に「貧溶媒」という場合がある）を混合すると、粒径数 μm の Li_2SO_4 粒子が析出するが、本発明者らの検討により、貧溶媒としてアミン系有機溶剤を選択し、さらに Li_2SO_4 を含む水溶液と貧溶媒を、それぞれ異なる原料供給用流路に 0.3MPa 以上 300MPa 以下の加圧下で流し、該原料供給用流路の合流点において2つの原料溶液を混合することにより、微粒化された Li_2SO_4 粒子が得られることを見出した。

20

【0016】

Li_2SO_4 を含む水溶液は、解離していてもよい Li_2SO_4 と、水を含み、さらに他のイオンや他の溶媒を含んでもよい。 Li_2SO_4 を含む水溶液は、例えば、水に Li_2SO_4 および/または $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を溶解させる方法や、水に硫酸と炭酸リチウムを溶解させる方法などによって得ることができる。

【0017】

Li_2SO_4 を含む水溶液における Li_2SO_4 の濃度は、貧溶媒との混合時における Li_2SO_4 の析出量を多くする観点から、飽和に近い方が好ましい。このため、 Li_2SO_4 を含む水溶液における Li_2SO_4 の含有量は、水 100g あたり 0.25 モル以上が好ましい。ここで、 Li_2SO_4 の含有量とは、 Li_2SO_4 または $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ のいずれかを含有する場合はそのいずれかに由来する Li_2SO_4 の含有量を、 Li_2SO_4 および $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を両方含有する場合はそれらに由来する Li_2SO_4 の合計含有量を意味し、 $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ に由来する H_2O は、溶媒である水の量に含めるものとする。

30

【0018】

本発明におけるアミン系有機溶剤とは、アミノ基を含む、大気圧下 50°C において液体の溶剤を意味する。本発明者らの検討により、 Li_2SO_4 の貧溶媒の中から、アミン系有機溶剤を選択することにより、 Li_2SO_4 を析出させるだけでなく、 Li_2SO_4 粒子に配位することにより、 Li_2SO_4 粒子の析出過程における粒子成長を抑制し、 Li_2SO_4 の微粒化を促すことを見いだした。

40

【0019】

アミン系有機溶剤としては、例えば、N-ブチルジエタノールアミン、テトラエチレンペンタミン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、ジグリコールアミン、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、2-アミノブタン、イソブチルアミン、1,3-ジアミノペンタン、チオグリコール酸エタノールアミン、3-アミノ-1-プロパノール、3-メトキシ

50

プロピルアミン、3-エトキシプロピルアミン、3-イソプロポキシプロピルアミンなどが挙げられる。これらを2種以上用いてもよい。

【0020】

これらの中でも、水と相溶するものが好ましく、後述する製造方法において、水和している Li_2SO_4 を2原料液の合流地点において同時多発的に粒子として速やかに析出させることができ、得られる Li_2SO_4 粒子の粒径をより小さくすることができる。ここで、本発明において、水と相溶するとは、本発明の製造方法によって Li_2SO_4 粒子を製造する際に得られる、 Li_2SO_4 を含む水溶液とアミン系有機溶剤を含む溶媒の混合液から固形分である Li_2SO_4 粒子を除いた溶液を、常温において24時間静置したときに2層に分離しない状態をいう。

10

【0021】

水と相溶するアミン系溶剤としては、例えば、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、ジグリコールアミン、2-アミノブタン、イソブチルアミン、1,3-ジアミノペンタン、チオグリコール酸エタノールアミン、3-アミノ-1-プロパノール、3-メトキシプロピルアミン、3-エトキシプロピルアミン、3-イソプロポキシプロピルアミンなどが好ましい。

【0022】

また、これらの中でも、1級アミンが好ましく、 Li_2SO_4 への配位性により優れることから、得られる Li_2SO_4 粒子の粒径をより小さくすることができる。1級アミンとしては、例えば、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、モノエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジグリコールアミン、2-アミノブタン、イソブチルアミン、1,3-ジアミノペンタン、チオグリコール酸エタノールアミン、3-アミノ-1-プロパノール、3-メトキシプロピルアミン、3-エトキシプロピルアミン、3-イソプロポキシプロピルアミンなどが好ましい。

20

【0023】

また、これらの中でも、エトキシ基および/またはメトキシ基を有するものが好ましく、水への相溶性を維持しつつ、溶剤の分子サイズを大きくすることができるため、 Li_2SO_4 へ配位した時の排除体積効果がより高く、得られる Li_2SO_4 粒子の粒径をさらに小さくすることができる。排除体積の効果がより高いことから、3-メトキシプロピルアミンがより好ましい。

30

【0024】

アミン系有機溶剤を含む溶媒は、前述のアミン系有機溶剤とともに、アミン系以外の有機溶剤などのその他の成分を含有してもよい。

【0025】

本発明における Li_2SO_4 粒子の製造方法は、 Li_2SO_4 を含む水溶液及びアミン系有機溶剤を含む溶媒を、それぞれ異なる原料供給用流路に0.3MPa以上300MPa以下の加圧下で流し、該原料供給用流路の合流地点において2つの原料溶液を混合する。加圧下で短時間に2液を混合することにより、 Li_2SO_4 粒子を短時間に析出させ、 Li_2SO_4 粒子の成長を抑制し、微粒化した Li_2SO_4 粒子を得ることができる。加圧が0.3MPa未満であると、合流地点における混合が不十分となり、得られる Li_2SO_4 粒子の粒径が大きくなる。圧力は5MPa以上が好ましい。一方、加圧が300MPaよりも大きいと、合流地点における発熱が大きくなり、 Li_2SO_4 粒子同士が融着して Li_2SO_4 粒子の粒径が大きくなる。圧力は100MPa以下が好ましい。加圧の測定は原料が加圧されて原料供給用流路から合流地点に至る間までに行う。

40

【0026】

原料溶液の混合手段としては、原料溶液をそれぞれブランジャーポンプにより流路に送り、合流させることが好ましい。ブランジャーポンプと流路の数は2本あればよいが、その場合、ブランジャーポンプの性質上、合流地点には断続的に原料が供給されることにな

50

り、合流地点において原料が滞留する時間が生じる。そのため、より安定した製造を行う観点からは、各原料溶液をそれぞれ2本の原料供給用流路に流すよう構成し、原料溶液が途切れなく供給される無脈動動作とすることがより好ましい。

【0027】

Li_2SO_4 を含む水溶液とアミン系有機溶剤を含む溶媒の合流地点への供給量は、貧溶媒であるアミン系有機溶剤を含む溶媒が多い方が、得られる Li_2SO_4 粒子の粒径をより小さくすることができるため好ましく、 Li_2SO_4 を含む水溶液に対する、アミン系有機溶剤を含む溶媒の体積比は、5倍以上が好ましく、7倍以上がより好ましい。一方、かかる体積比は、時間あたりに得られる Li_2SO_4 粒子の収率の観点から、10倍以下が好ましい。

10

【0028】

Li_2SO_4 を含む水溶液とアミン系有機溶剤を含む溶媒を合流地点に供給するときのそれぞれの温度は、液体の粘度を下げ、混合を均一に進行できる点において20以上が好ましい。一方、硫酸リチウムの溶解度を下げ、硫酸リチウムの析出量を増すことができる点において40以下が好ましい。

【0029】

本発明の製造方法により得られる Li_2SO_4 粒子の粒径は、500nm以下が好ましく、100nm以下がさらに好ましい。 Li_2SO_4 粒子の粒径が500nm以下であると、還元して得られる Li_2S が500nm以下まで微粒化され、リチウムイオン電池の正極活物質として用いた場合に、エネルギー密度を向上させることができる。 Li_2SO_4 粒子の粒径を上記範囲にする手段としては、例えば、貧溶媒として前述の好ましいアミン系有機溶剤を用いることや、 Li_2SO_4 を含む水溶液に対する、アミン系有機溶剤を含む溶媒の体積比を前述の好ましい範囲にすることなどが挙げられる。

20

【0030】

ここで、本発明における Li_2SO_4 粒子の粒径とは、1次粒子の平均粒径を意味し、走査型電子顕微鏡を用いて測定することができる。具体的には、走査型電子顕微鏡を用いて、 Li_2SO_4 粒子を倍率100,000倍にて拡大観察し、無作為に選択した200個の1次粒子について粒径を測定し、数平均値を算出することにより粒径を求めることができる。1次粒子が球形でない場合は、2次元像において測定できる長軸と短軸の平均値をその粒径とする。また、粒径が500nmを超える場合は、倍率を10,000倍まで下げることをとする。

30

【0031】

本発明の Li_2S 粒子の製造方法は、本発明の製造方法により Li_2SO_4 粒子を得る工程と、得られた Li_2SO_4 粒子を、炭素を含む化合物とともに焼成する工程を有する。 Li_2SO_4 粒子と炭素を含む化合物とを混合してから焼成することが好ましい。

【0032】

炭素を含む化合物は、炭素単体であってもよいし、焼成時により炭化する炭素化合物であってもよい。炭素単体としては、例えば、カーボンブラック、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、活性炭などが挙げられ、不純物を少なくできる点において好ましい。また、炭素化合物としては、例えば、グルコース、スクロース、マルトース、ラクトース、フルクトース、ガラクトース、マンノース、デキストリン、シクロデキストリンなどが挙げられ、焼成後の灰分が少なく、不純物を少なくできる点において好ましい。これらを2種以上用いてもよい。

40

【0033】

Li_2SO_4 粒子と炭素を含む化合物の混合装置としては、例えば、乳鉢、ピーズミル、遊星ボールミル、乾式ジェットミル、湿式ジェットミルなどを用いることができる。

【0034】

Li_2SO_4 粒子と炭素を含む化合物の焼成は、酸化を防ぐために不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。焼成温度は、 Li_2SO_4 の還元温度である700以上が好ましく、確実に還元するために750以上が好ましい。一方、焼成温度は、 Li_2S の分

50

解・副反応を防ぐために900以下が好ましい。

【0035】

本発明の製造方法により得られる Li_2S 粒子の粒径は、電子抵抗の影響を小さくするために200nm以下が好ましく、100nm以下がより好ましい。

【0036】

ここで、本発明における Li_2S 粒子の粒径とは、1次粒子の平均粒径を意味し、走査型電子顕微鏡を用いて測定することができる。具体的には、走査型電子顕微鏡を用いて Li_2S 粒子を倍率100,000倍にて拡大観察し、無作為に選択した200個の1次粒子について粒径を測定し、数平均値を算出することにより粒径を求めることができる。1次粒子が球形でない場合は、2次元像において測定できる長軸と短軸の平均値をその粒径とする。

10

【0037】

本発明の製造方法により得られる Li_2S 粒子は、粒径が小さいため、リチウムイオン二次電池の正極活物質として好適に用いることができ、リチウムイオン二次電池のエネルギー密度を向上させることができる。

【実施例】

【0038】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに制限されるものではない。まず、実施例における評価方法について説明する。

【0039】

20

[測定A] 硫酸リチウム一水和物及び硫化リチウムの粒径

各実施例および比較例で得られた硫酸リチウム一水和物及び硫化リチウムを、走査型電子顕微鏡S-5500(株式会社日立ハイテクノロジーズ社製)を用いて倍率100,000倍にて拡大観察し、無作為に選択した200個の1次粒子について粒径を測定し、数平均値を算出することにより、硫酸リチウム一水和物及び硫化リチウムの粒径を算出した。ただし、粒子が球形でない場合は、2次元像において測定できる長軸と短軸の平均値をその粒径とした。また、粒径が500nmを超える場合は倍率を10,000倍まで下げることとした。

【0040】

[測定B] 貧溶媒の水との相溶性

30

各実施例および比較例において得られた Li_2SO_4 を含む水溶液及びアミン系有機溶剤を含む混合液の上澄み液を24時間静置した後に目視観察し、溶液が上下2層に分離していない場合に相溶しているとした。

【0041】

[実施例1]

硫酸リチウム一水和物100gを純水267gに溶解させて硫酸リチウム水溶液を得た。得られた硫酸リチウム水溶液と、貧溶媒として大気圧下50において液体である3-メトキシプロピルアミンを、表1に記載の体積比・圧力の条件で、マイクロリアクタ(吉田機械興業株式会社製 ナノヴェイタNVL-ED015)により混合し、微粒化した硫酸リチウム一水和物を固形分として含む分散液を得た。

40

【0042】

得られた分散液を遠心分離して硫酸リチウム一水和物を採取し、エタノールを加えてすすいだ後に遠心分離によって上澄み部分の液体を除く、という作業を3回繰り返して洗浄した後、ホットプレートを用いて60まで加熱し、硫酸リチウム一水和物粒子を乾燥した粉末として得た。

【0043】

得られた硫酸リチウム一水和物と活性炭を乳鉢で混合し、窒素雰囲気下、800で2時間焼成し、硫化リチウム粒子を得た。

【0044】

[実施例2]

50

硫酸リチウム水溶液と 3 - メトキシプロピルアミンの混合体積比を表 1 に記載のとおりに変えたこと以外は実施例 1 と同様にして、硫酸リチウム一水和物粒子および硫化リチウム粒子を得た。このときの圧力は表 1 に記載のとおりであった。

【 0 0 4 5 】

[実施例 3]

貧溶媒に大気圧下 5 0 において液体である 3 - エトキシプロピルアミンを用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、硫酸リチウム一水和物粒子および硫化リチウム粒子を得た。このときの圧力は表 1 に記載のとおりであった。

【 0 0 4 6 】

[実施例 4]

貧溶媒に大気圧下 5 0 において液体である 3 - アミノ - 1 - プロパノールを用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、硫酸リチウム一水和物粒子および硫化リチウム粒子を得た。このときの圧力は表 1 に記載のとおりであった。

【 0 0 4 7 】

[実施例 5]

貧溶媒に大気圧下 5 0 において液体である 1 , 3 - ジアミノペンタンを用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、硫酸リチウム一水和物粒子および硫化リチウム粒子を得た。このときの圧力は表 1 に記載のとおりであった。

【 0 0 4 8 】

[実施例 6]

貧溶媒に大気圧下 5 0 において液体である N - メチルエタノールアミンを用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、硫酸リチウム一水和物粒子および硫化リチウム粒子を得た。このときの圧力は表 1 に記載のとおりであった。

【 0 0 4 9 】

[実施例 7]

貧溶媒に大気圧下 5 0 において液体である N - メチルジエタノールアミンを用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、硫酸リチウム一水和物粒子および硫化リチウム粒子を得た。このときの圧力は表 1 に記載のとおりであった。

【 0 0 5 0 】

[実施例 8]

貧溶媒に大気圧下 5 0 において液体であるジエタノールアミンを用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、硫酸リチウム一水和物粒子および硫化リチウム粒子を得た。このときの圧力は表 1 に記載のとおりであった。

【 0 0 5 1 】

[比較例 1]

貧溶媒に大気圧下 5 0 において液体であるエタノールを用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、硫酸リチウム一水和物粒子および硫化リチウム粒子を得た。このときの圧力は表 1 に記載のとおりであった。

【 0 0 5 2 】

[比較例 2]

貧溶媒に大気圧下 5 0 において液体であるジメチルスルホキシドを用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、硫酸リチウム一水和物粒子および硫化リチウム粒子を得た。このときの圧力は表 1 に記載のとおりであった。

【 0 0 5 3 】

[比較例 3]

貧溶媒に大気圧下 5 0 において液体であるジエチレングリコールを用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、硫酸リチウム一水和物粒子および硫化リチウム粒子を得たこのときの圧力は表 1 に記載のとおりであった。

【 0 0 5 4 】

[比較例 4]

10

20

30

40

50

メカニカルスターラー（新東科学株式会社製 汎用攪拌機 B L 6 0 0 ）を用いて硫化リチウム水溶液を 5 0 0 r p m で攪拌しつつ、3 - メトキシプロピルアミンを滴下し、硫化リチウム－水和物を得たこと以外は実施例 1 と同様にして、硫酸リチウム－水和物粒子および硫化リチウム粒子を得た。このときの圧力は表 1 に記載のとおりであった。

【 0 0 5 5 】

各実施例および比較例における硫酸リチウム水溶液と貧溶媒の混合条件、及び得られた硫酸リチウム－水和物粒子と硫化リチウム粒子の評価結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 6 】

また、実施例 1 にて得られた硫酸リチウム－水和物の電子顕微鏡写真を図 1 に示す。

【 0 0 5 7 】

【表 1】

	貧溶媒	貧溶媒の水との相溶性	Li ₂ SO ₄ 水溶液:貧溶媒 (体積比)	圧力 (MPa)		Li ₂ SO ₄ 粒子 の粒径 (nm)	Li ₂ S粒子 の粒径 (nm)
				Li ₂ SO ₄ 水溶液側	貧溶媒側		
実施例 1	3-メトキシプロピルアミン	相溶する	7:1	15	40	59	88
実施例 2	3-メトキシプロピルアミン	相溶する	5:1	15	41	108	135
実施例 3	3-エトキシプロピルアミン	相溶する	7:1	14	41	82	98
実施例 4	3-アミノ-1-プロパノール	相溶する	7:1	12	42	81	94
実施例 5	1,3-ジアミノペンタン	相溶する	7:1	15	40	90	125
実施例 6	N-メチルエタノールアミン	相溶する	7:1	14	42	166	202
実施例 7	N-メチルジエタノールアミン	相溶する	7:1	12	43	189	245
実施例 8	ジエタノールアミン	相溶する	7:1	13	40	776	805
比較例 1	エタノール	相溶する	7:1	16	41	3,122	2,812
比較例 2	ジメチルスルホキシド	相溶する	7:1	14	39	1,010	1,520
比較例 3	ジエチレングリコール	相溶する	7:1	14	40	2,511	3,812
比較例 4	3-メトキシプロピルアミン	相溶する	7:1	滴下混合のため、圧力無し		1,881	2,051

10

20

30

40

【図 1】

【図 1】

