



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I461366 B

(45)公告日：中華民國 103 (2014) 年 11 月 21 日

(21)申請案號：098132663

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 09 月 28 日

(51)Int. Cl. : C01G23/04 (2006.01) H01M4/48 (2010.01)

(30)優先權：2008/10/07 德國 10 2008 050 692.3

(71)申請人：南方化學 I P 公司 (德國) SUED-CHEMIE IP GMBH & CO. KG (DE)  
德國(72)發明人：都林格 賈斯敏 DOLLINGER, JASMIN (DE)；波尼爾 安琪亞斯 POLLNER,  
ANDREAS (DE)；歐爾薩菲 麥克 HOLZAPFEL, MICHAEL (DE)；特朗 尼可拉  
斯 TRAN, NICOLAS (FR)；夏爾 諾伯特 SCHALL, NORBERT (DE)；艾斯古魯  
伯 馬克思 EISGRUBER, MAX (DE)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

(56)參考文獻：

US 2004/0202934A1

G.J. Wang, J. Gao, L.J. Fu, N.H. Zhao, Y.P. Wu, T. Takamura,  
Preparation and characteristic of carbon-coated  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  anode  
material, Journal of Power Sources, Volume 174, Pages 1109~1112, 26  
June 2007

審查人員：李嘉修

申請專利範圍項數：18 項 圖式數：6 共 17 頁

(54)名稱

經碳塗覆之鋰鈦尖晶石

CARBON-COATED LITHIUM TITANIUM SPINEL

(57)摘要

本發明係關於含碳的鋰鈦氧化物，其含有直徑 1-80 $\mu\text{m}$  的球體粒子聚集體，其係由以碳塗覆之鋰鈦氧化物初級粒子所組成。本發明進一步關於製備此含碳之鋰鈦氧化物的方法，及含有此含碳之鋰鈦氧化物做為活性材料的電極，以及含有上述電極之鋰離子二次電池。

The present invention relates to a carbon-containing lithium titanium oxide containing spherical particle aggregates with a diameter of 1-80 $\mu\text{m}$ , consisting of lithium titanium oxide primary particles coated with carbon. The present invention further relates to a process for the preparation of such a carbon-containing lithium titanium oxide plus an electrode containing such a carbon-containing lithium titanium oxide as active material plus a lithium-ion secondary battery containing an above-described electrode.

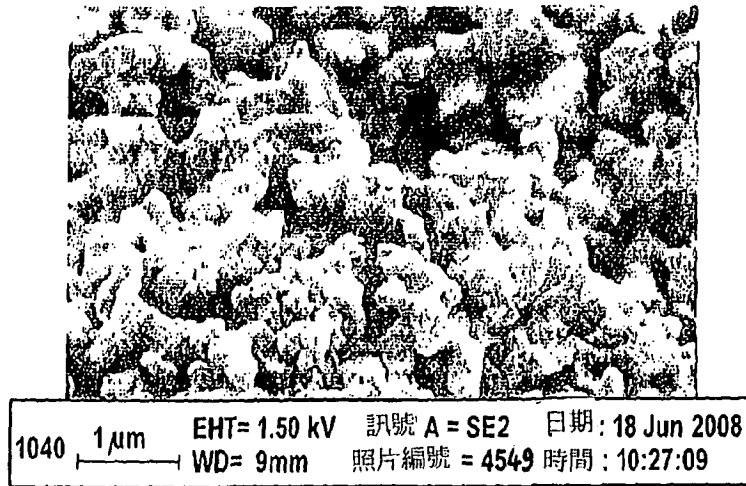


圖 1

## 六、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於經碳塗覆之鈦酸鋰  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ，以及其製備方法。

### 【先前技術】

不久前，提出了使用鈦酸鋰  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  或簡稱為鋰鈦尖晶石、特別是作為在可充電鋰離子電池中當做陽極材料之石墨的替代品。

在該電池中作為陽極材料的近期概述可在例如 Bruce et al., Angew.Chem.Int.Ed. 2008, 47, 2930-2946 中找到。

和石墨相比， $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的優點特別是其較佳的循環穩定度、其較佳的熱功率、和較高的操作可靠度。和鋰相比， $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  具有相對固定的 1.55V 勢能差，且達到數千次電容損失 < 20% 的充電/放電循環。

因此，和之前在可充電鋰離子電池中常被用作為陽極之石墨比起來，鈦酸鋰明顯具有更好的正電位。

然而，較高的正電位也會產生較低的電位差。和石墨的電容 372 mAh/g (理論值) 相比，會導致 175 mAh/g 的電容減少，和以石墨陽極之鋰離子電池相比，此造成明顯較低的能量密度。

然而， $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  具有長的壽命和非毒性，且因此也不會被歸類成對環境造成威脅。

近來， $\text{LiFePO}_4$  已在鋰離子電池中被用作陰極材料，且

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  與  $\text{LiFePO}_4$  結合可達到 2V 的電位差。

各方面的鈦酸鋰  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的製備已被詳細敘述。通常， $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  係藉由在鈦化合物，典型為  $\text{TiO}_2$ ，與鋰化合物，典型為  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ，之間、於超過  $750^\circ\text{C}$  之高溫的固態反應方法獲得，如 US 5,545,468 或 EP 1 057 783 A1 中所描述。

也有描述製備  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的溶膠-凝膠方法 (DE 103 19 464 A1)。此外，藉由火燄噴鋸裂解方式的製備方法係於 (Ernst, F.O. et al. Materials Chemistry and Physics 2007, 101(2-3, pp. 372-378) 中提出，且在無水媒介中所謂的 "水熱法" 係在 (Kalbac, M. et al., Journal of Solid State Electrochemistry 2003, 8(1) pp. 2-6) 中提出。

因為作為電極的鈦酸鋰典型地被壓縮至有碳的電極，特別是石墨或碳黑的電極，所以 EP 1 796 189 A2 建議以移 (ex situ) 提供複合鋰過渡金屬氧化物，亦即在其與含碳塗層完全合成之後。然而，此方法的一個缺點是獲得產物的大顆粒尺寸，特別是次級粒子的尺寸。再者，在此方法中的碳塗層係位於次級粒子而非初級粒子上，其導致不佳的電化學性質，特別是關於其電容行為。

因此，需要提供另外的鋰鈦氧化物，特別是鈦酸鋰  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ，其具有特別小的粒子和改良的電化學性質。

### 【發明內容】

根據本發明，此目標係藉由含碳的鋰鈦氧化物達到，該氧化物含有直徑  $1-80\mu\text{m}$  的球體(次級)粒子聚集體，其係

由以碳塗覆之鋰鈦氧化物初級粒子所組成。

此處德國術語 "Partikel" 和 "Teilchen" 係同義地用來表示平均粒徑。

在下文中，鋰鈦氧化物係指鈦酸鋰，其根據本發明包含  $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$  類型的所有鋰鈦尖晶石，其有  $0 \leq x \leq 1/3$  的空間群  $\text{Fd}3\text{m}$ ，且一般也含有任何通式  $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{O}$  ( $0 < x, y < 1$ ) 的混合鋰鈦氧化物。

如所提到者，根據本發明經碳塗覆的鋰鈦氧化物係由次級粒子所組成，該次級粒子係由塗覆碳的初級粒子所形成。次級粒子係為球體形狀。

根據本發明之次級粒子顆粒尺寸產生的結果為在含有根據本發明經碳塗覆的鋰鈦氧化物材料之電極中的電流密度係特別高的，且和先前技藝的材料、特別是 EP 1796 189 A2 相比，其具有高的循環穩定度。

令人驚訝地，也發現根據本發明含碳的鋰鈦氧化物具有  $1\text{-}10\text{m}^2/\text{g}$ ，較佳係  $<10\text{m}^2/\text{g}$ 、又更佳係  $<8\text{m}^2/\text{g}$ ，且特佳係  $<5\text{m}^2/\text{g}$  的 BET 表面積（根據 DIN 66134 測量）。在一特別較佳的具體實例中，典型的值係落在  $3\text{-}5\text{m}^2/\text{g}$  的範圍。

典型地，以碳塗覆之初級粒子具有  $<1\mu\text{m}$  的尺寸。根據本發明，重要的是初級粒子係小的，且至少部份以碳塗覆，結果是和未經碳塗覆之材料或未均質塗覆之材料相比，或和只有次級粒子有塗覆的材料相比，含有根據本發明鋰鈦氧化物之電極的攜帶電流能力和循環穩定度係特別高的。

在本發明較佳的具體實例中，根據本發明的鋰鈦氧化

物的碳含量係 0.05 到 2wt.%，在相當特別的較佳具體實例中為 0.05 到 0.5wt.%。

令人驚訝地，發現相對低的碳含量，即在初級粒子上相對薄的碳塗覆，係足以在含有根據本發明之材料的電極上帶來關於上述的有利效果。

在鋰鈦氧化物中， $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  係較佳的，因為其特別適合用作電極材料。

本發明的目標係進一步藉由製備含碳鋰鈦氧化物的方法來達到，其包括下列步驟：

- (a) 使鋰鹽、氧化鈦和含碳化合物在溶劑中混合；
- (b) 使來自步驟 a) 的混合物乾燥；
- (c) 鍛燒該乾燥的混合物。

視鋰鹽對氧化鈦的比例而定，可獲得如已描述於上之空間群  $\text{Fd}3\text{m}$  的鋰鈦尖晶石  $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$  或通式  $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{O}$  的混合鋰鈦氧化物。

根據本發明之鋰鈦氧化物的最終碳含量也可在混合時設定。

此處術語"溶劑"係定義為能使起始物質的至少一種成分的至少部分可溶於該溶劑，即，具有至少 0.5 的溶度積  $L$ 。溶劑較佳為水。在特別較佳的具體實例中，起始物質的一成分係輕易溶於水的，即，其具有至少 10 的溶度積  $L$ 。

特佳地，Li 對 Ti 的原子比為 4:5，其結果是特別會得到具有碳塗層的純相  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 。此處純相係指在正常量測準確度的限制內，在金紅石相中藉由 XRD 量測不會偵測到

TiO<sub>2</sub>。

較佳地，用於進行根據本發明方法的鋰鹽係選自由下列所組成群組：LiOH、LiNO<sub>3</sub>、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Li<sub>2</sub>O、LiHCO<sub>3</sub>、和醋酸鋰，這是因為可讓其他起始化合物加入的水溶液可特別容易地從這些起始化合物製備。

較佳地，TiO<sub>2</sub> 係以銳鈦礦形式或非結晶形式使用，其有利地不會因為根據本發明方法變成金紅石。

適合用來進行根據本發明方法的含碳化合物係選自例如：烴類，像是多環芳香族物和它們的化合物；茈及其化合物、聚合物和共聚物，像是聚烯烴、粉末形式的聚丙烯共聚物、苯乙烯-聚丁二烯嵌段共聚物、醣類和其衍生物。特佳的聚合物係聚烯烴、聚丁二烯、聚乙烯醇、來自酚的縮合產物、衍生自呋喃甲基的聚合物、苯乙烯衍生物、二乙烯苯衍生物、萘酚茈、丙烯腈和醋酸乙烯酯、明膠、纖維素、澱粉以及其酯類和醚類與其混合物。

已證明醣類為進行根據本發明的方法特佳的選擇，因為其溶於水的狀況特別好。在醣類中，乳糖、蔗糖(sucrose)和蔗糖(saccharose)係特佳的，乳糖為最佳的。

乾燥步驟 b)典型地係以所謂的噴霧乾燥形式進行，其中獲得的混合物係細微地透過噴嘴噴灑且以預產物的形式沉澱。然而，也可使用任何其他方法，其中起始化合物為均質混合且然後導入至氣體流中進行乾燥。除了噴霧乾燥外，這些方法例如為流體化床乾燥、轉動造粒、單獨乾燥或冷凍-乾燥、或其組合。噴霧乾燥係特佳的，且典型地在

溫度梯度為  $90 - 300^{\circ}\text{C}$  下進行。

在獲得來自步驟 a) 之水性混合物的乾燥產物後，其也有利地避免其他先前技術方法的溶劑問題，獲得之噴霧乾燥的預產物係在  $700$  到  $1000^{\circ}\text{C}$  的溫度鍛燒，較佳在保護的氛圍下以避免在鍛燒期間可能的次級反應，其可能導致不欲的結果，像是例如，碳塗層的氧化。適當的保護氣體例如，氮、氫等或其混合物。

本發明也關於藉由根據本發明之方法獲得的鋰鈦氧化物，其特徵在於如上已描述之特別小的 BET 表面積和小的初級粒子和從初級粒子形成之次級粒子的顆粒尺寸。

本發明的問題係進一步藉由電極解決，該電極含有根據本發明之經碳塗覆的鋰鈦氧化物。較佳地，該電極係陽極。特別地，發現到這樣的電極具有介於  $1\text{C}$  和  $4\text{C}$  之  $>85\%$  的電容率，且在鋰離子二次電池中於  $\text{C}/10$  至少  $165\text{mAh/g}$  的放電能力。

本發明係藉由參考具體實施例和圖式更詳細地描述於下，然而，其並不視為限制。

## 【實施方式】

具體實施例：

### 1. 概論

$\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  和銳鈦礦形式的  $\text{TiO}_2$  係在下面用作起始產物。至於在商業可得之  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (來自 Merck) 中，水含量係每批都不同，且係在合成前決定。



LiOH/TiO<sub>2</sub>/乳糖的懸浮液係在 30 - 35°C 製備，其係首先將 LiOH·H<sub>2</sub>O 溶於水中，且然後在攪拌下將銳鈦礦形式的 TiO<sub>2</sub> 和乳糖加入：

實施例 1:

根據本發明之鈦酸鋰(Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>)的製備

將 9.2kg 的 LiOH·H<sub>2</sub>O 溶於 45 升的水中且然後將 20.8kg 的 TiO<sub>2</sub> 加入。然後加入不同量的乳糖。進一步改變乳糖的量，使用有 30g 乳糖/kg LiOH+TiO<sub>2</sub> 的批料、有 60g 乳糖/kg LiOH+TiO<sub>2</sub> 的批料、有 90 g 乳糖/kg LiOH+TiO<sub>2</sub> 的批料以改變在根據本發明之鈦酸鋰中的碳量。

令人驚訝地發現乳糖具有減少原始懸浮液黏度的效果，結果為相較於在沒有加入乳糖的狀況製備對應懸浮液少用 25% 的水。然後將混合物在 Nubilosa 噴霧乾燥器中於大約 300°C 的起始溫度和 100°C 的終止溫度下噴霧乾燥。

首先，形成數微米等級的多孔球體聚集體。

然後，將以此方式獲得的產物在 800°C 於氮氛圍下鍛燒一小時。獲得經聚集之初級粒子(<1μm 的初級粒子顆粒尺寸)的大(1 - 80-μm)聚集體。

圖 1 顯示有 0.2wt.% 總碳含量(60g 乳糖/kg LiOH+TiO<sub>2</sub>)之根據本發明經碳塗覆的鈦酸鋰，而圖 5 顯示也藉由噴霧乾燥方法獲得之未經塗覆的鈦酸鋰。在根據本發明方法之起始產物中的含碳化合物係作為燒結保溫室且導致有明顯較小的粒子。

比較實施例：

根據實施例 1 的方法製備未經塗覆的鈦酸鋰，即，沒有添加乳糖。

然後使因此獲得且經鍛燒的鈦酸鋰浸入乳糖溶液 3h 且在 750°C 加熱 3h(參考 EP 1 796 198 A2)。該產物的 SEM 顯微照係呈現於圖 4，且和根據圖 1 之根據本發明的產物比較，有明顯較粗糙的粒子且同樣由較大的初級粒子燒結在一起，而不是尺寸  $<1\mu\text{m}$  的初級粒子。此外，比較實施例的次級粒子具有"沾污的"塗層。碳含量同樣大約 0.2wt.%。

然後以根據本發明的材料和比較實施例的材料進行充電/放電循環，該材料即，以相同方法獲得之隨後經塗覆的鈦酸鋰(根據 EP 1 796 198 A2)和未經塗覆的鈦酸鋰。

在每個情況中，陽極由 85% 活性材料、10% Super P 碳黑和 5% PVDF 21256 黏結劑組成。以根據本發明的材料或比較的材料作為半電池中的陽極來進行測量，且和金屬鋰做比較。電極的有效質量含量為  $2.2\text{mg}/\text{cm}^2$ 。在循環中涵蓋的範圍為 1.0 - 2.0 伏。圖 2 顯示根據本發明經碳塗覆的鈦酸鋰之充電/放電圖，其中介於 1C 和 4C 的電容率為 87.5%；在充電和放電期間的電流係相同的。

和未經塗覆的鈦酸鋰做比較，觀察到明顯的穩定度，根據圖 6，具有 82% 的對應電容率。

同樣地，和移地塗覆之鈦酸鋰(圖 3)比較，根據本發明的材料係較佳的，其在 4C 測量到只有 75% 電容。在充電和放電期間的電流係相同的。

因此，結果顯示經塗覆的原地根據本發明經碳塗覆的

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：98132663

C01G 23/04 (2006.01)

※申請日：98. 9. 28

※IPC 分類：H01M 4/48 (2010.01)

## 一、發明名稱：(中文/英文)

經碳塗覆之鋰鈦尖晶石

Carbon-coated lithium titanium spinel

## 二、中文發明摘要：

本發明係關於含碳的鋰鈦氧化物，其含有直徑 1-80 $\mu$ m 的球體粒子聚集體，其係由以碳塗覆之鋰鈦氧化物初級粒子所組成。本發明進一步關於製備此含碳之鋰鈦氧化物的方法，及含有此含碳之鋰鈦氧化物做為活性材料的電極，以及含有上述電極之鋰離子二次電池。

## 三、英文發明摘要：

The present invention relates to a carbon-containing lithium titanium oxide containing spherical particle aggregates with a diameter of 1-80 $\mu$ m, consisting of lithium titanium oxide primary particles coated with carbon. The present invention further relates to a process for the preparation of such a carbon-containing lithium titanium oxide plus an electrode containing such a carbon-containing lithium titanium oxide as active material plus a lithium-ion secondary battery containing an above-described electrode.

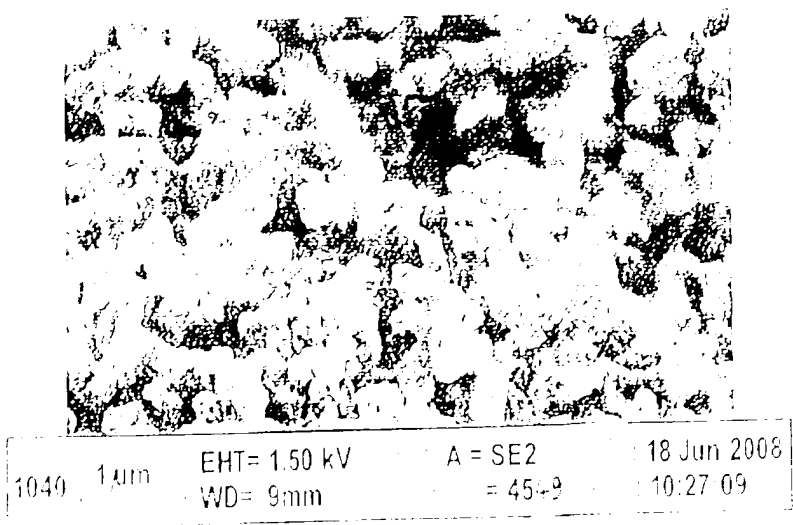


圖 1

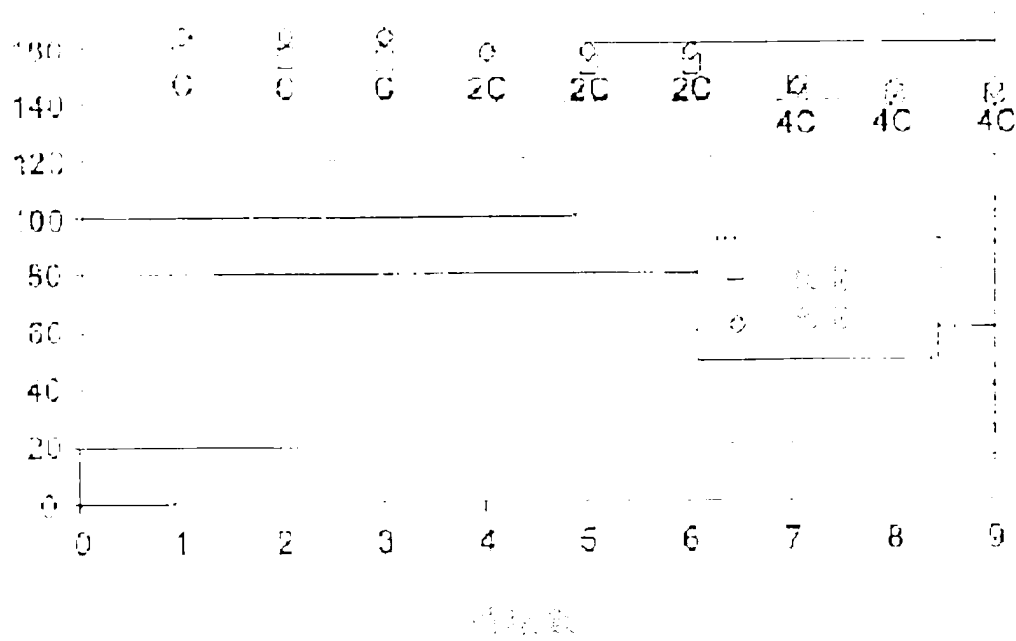


圖 2

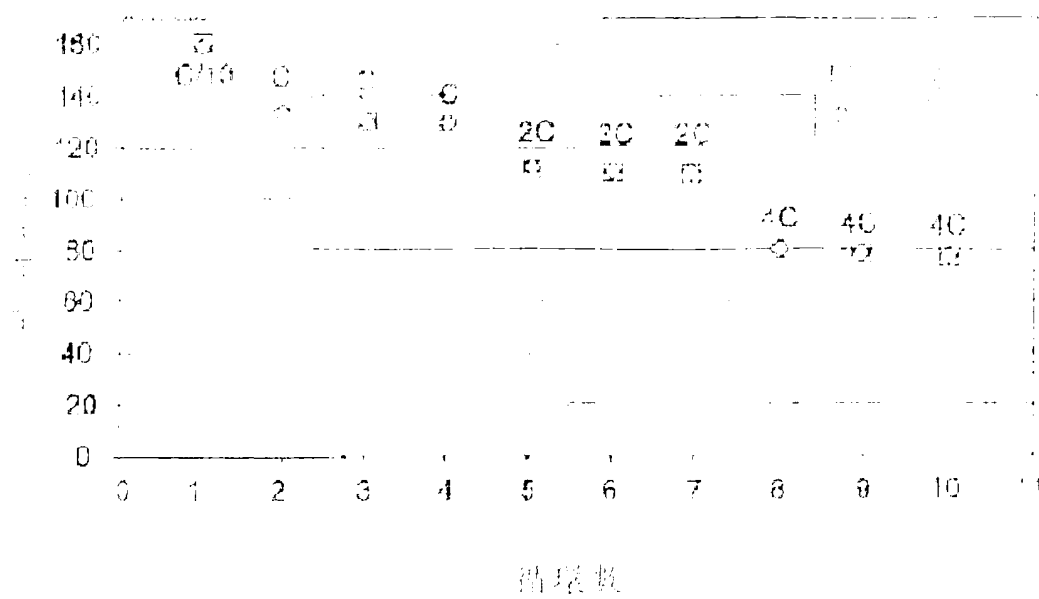


圖 3

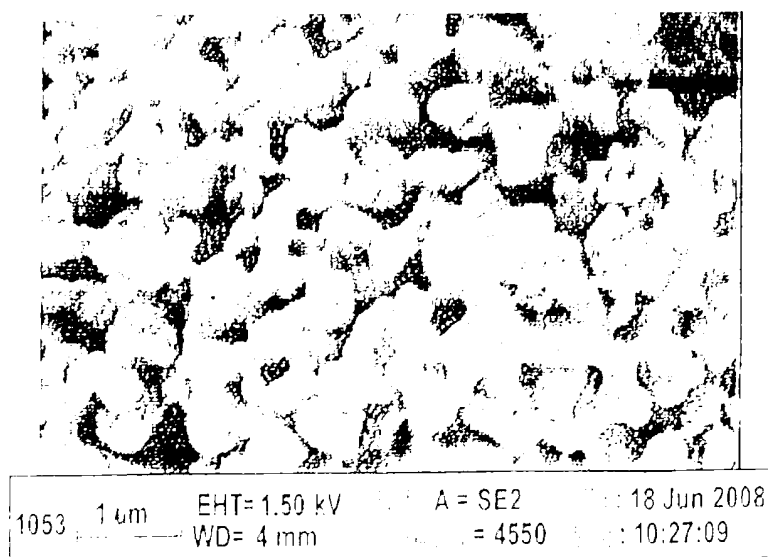


圖 4

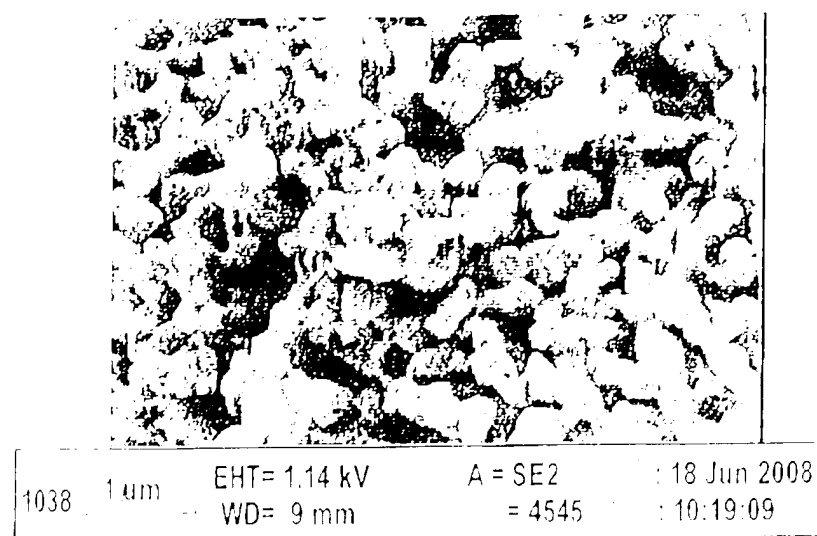
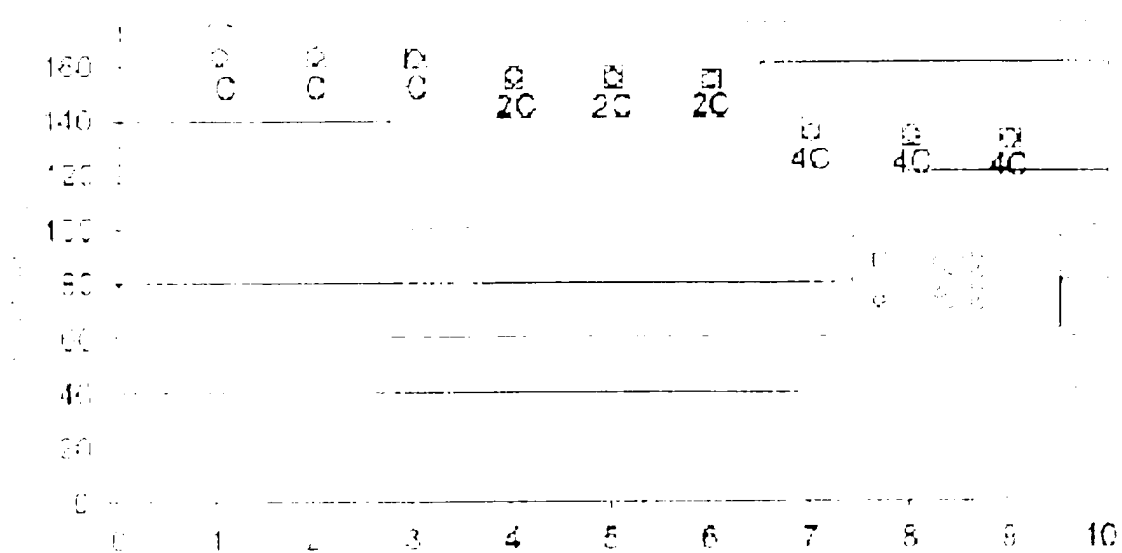


圖 5



特種炭

圖 6

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 ( 1 ) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

鈦酸鋰，和隨後做碳塗覆或未塗覆之鈦酸鋰比較，具有主要優勢為其電容率。

【圖式簡單說明】

圖 12 顯示本發明經碳塗覆之  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的 SEM 顯微照片；

圖 2 顯示含有根據本發明(原地)經碳塗覆之鈦酸鋰的電極之充電和放電能力的圖表；

圖 3 顯示比較用的移地塗覆之鈦酸鋰的充電和放電能力；

圖 4 顯示隨後(移地)經碳塗覆之  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的 SEM 顯微照片；

圖 5 顯示未經塗覆之  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的 SEM 顯微照片；

圖 6 顯示未經塗覆之  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的充電和放電能力；在充電和放電期間的電流相同。

【主要元件符號說明】

無



## 七、申請專利範圍：

1.一種包含含碳的鋰鈦氧化物之經煅燒球體粒子聚集體，其具有  $1-80\mu\text{m}$  的直徑及在  $1-10\text{m}^2/\text{g}$  範圍的 BET 表面積，其係由以碳塗覆之鋰鈦氧化物初級粒子所組成。

2.根據申請專利範圍第 1 項之聚集體，其初級粒子尺寸  $<1\mu\text{m}$ 。

3.根據申請專利範圍第 2 項之聚集體，其碳含量為 0.05 到 2wt.%。

4.根據申請專利範圍第 3 項之聚集體，其碳含量為 0.05 到 0.5wt.%。

5.根據申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之聚集體，其中該鋰鈦氧化物係  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 。

6.一種製備根據申請專利範圍第 1 到 5 項中任一項之包含含碳鋰鈦氧化物之經煅燒球體粒子聚集體之方法，其含有下列步驟：

(a) 使鋰鹽、氧化鈦和含碳化合物在溶劑中混合；

(b) 使來自步驟 a) 的混合物乾燥；

(c) 鍛燒該乾燥的混合物。

7.根據申請專利範圍第 6 項之方法，其中該溶劑為水。

8.根據申請專利範圍第 7 項之方法，其中 Li/Ti 原子比設定為 4:5。

9.根據申請專利範圍第 7 或 8 項之方法，其中該鋰鹽係選自由  $\text{LiOH}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{LiNO}_3$ 、 $\text{LiHCO}_3$ 、 $\text{LiCH}_3\text{COO}$  所組成

的群組。

10.根據申請專利範圍第 8 項之方法，其中該  $\text{TiO}_2$  係以銳鈦礦形式或非結晶形式使用。

11.根據申請專利範圍第 10 項之方法，其中該含碳化合物係選自下列組成群組：烴和其衍生物、碳水化合物和其衍生物與聚合物。

12.根據申請專利範圍第 11 項之方法，其中該含碳化合物係選自由下列組成群組的醣類：乳糖、蔗糖(sucrose)、和蔗糖(saccharose)。

13.根據申請專利範圍第 12 項之方法，其中該乾燥係以噴霧乾燥進行。

14.根據申請專利範圍第 13 項之方法，其中該噴霧乾燥係在  $90 - 350^\circ\text{C}$  的溫度梯度下進行。

15.根據申請專利範圍第 6 至 8 項中任一項之方法，其中該煅燒係在  $700$  到  $1000^\circ\text{C}$  的溫度、在保護氛圍下進行。

16.一種含有根據申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之包含含碳的鋰鈦氧化物之經煅燒球體粒子聚集體的電極。

17.一種含有根據申請專利範圍第 16 項之電極的鋰離子二次電池。

18.根據申請專利範圍第 17 項之鋰離子二次電池，其在 C/10 具有  $>165\text{mAh/g}$  的充電/放電能力。

八、圖式：

( 如 次 頁 )

