



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 202017887 A

(43) 公開日：中華民國 109 (2020) 年 05 月 16 日

(21) 申請案號：108132545 (22) 申請日：中華民國 108 (2019) 年 09 月 10 日

(51) Int. Cl. : *C04B35/495 (2006.01)* *C01G33/00 (2006.01)*
H01M4/48 (2010.01) *H01M10/052 (2010.01)*

(30) 優先權：2018/11/06 美國 62/756,154

(71) 申請人：財團法人工業技術研究院 (中華民國) INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE (TW)
 新竹縣竹東鎮中興路 4 段 195 號

(72) 發明人：柯冠宇 KO, KUAN-YU (TW)；洪博揚 HUNG, PO-YANG (TW)；鄭季汝 CHENG, CHI-JU (TW)；廖世傑 LIAO, SHIH-CHIEH (TW)；范詠婷 FAN, YUNG-TING (TW)；陳金銘 CHEN, JIN-MING (TW)

(74) 代理人：洪澄文

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：16 項 圖式數：3 共 28 頁

(54) 名稱

摻雜鈮酸鈦與電池

(57) 摘要

本揭露提供之摻雜鈮酸鈦，其化學結構為 $Ti_{(1-x)}M1_xNb_{(2-y)}M2_yO_{(7-z)}Q_z$ 或 $Ti_{(2-x')}M1_{x'}Nb_{(10-y')}M2_{y'}O_{(29-z')}Q_{z'}$ ，其中 M1 係 Li、Mg、或上述之組合；M2 係 Fe、Mn、V、Ni、Cr、或上述之組合；Q 為 F、Cl、Br、I、S、或上述之組合； $0 < x < 0.15$ ； $0 < y < 0.15$ ； $0.01 < z < 2$ ； $0 < x' < 0.3$ ； $0 < y' < 0.9$ ；以及 $0.01 < z' < 8$ 。

Doped titanium niobate is provided, which has a chemical structure of $Ti_{(1-x)}M1_xNb_{(2-y)}M2_yO_{(7-z)}Q_z$ or $Ti_{(2-x')}M1_{x'}Nb_{(10-y')}M2_{y'}O_{(29-z')}Q_{z'}$, wherein M1 is Li, Mg, or a combination thereof; M2 is Fe, Mn, V, Ni, Cr, or a combination thereof; Q is F, Cl, Br, I, S, or a combination thereof; $0 < x < 0.15$; $0 < y < 0.15$; $0.01 < z < 2$; $0 < x' < 0.3$; $0 < y' < 0.9$; and $0.01 < z' < 8$.

指定代表圖：

符號簡單說明：

無。

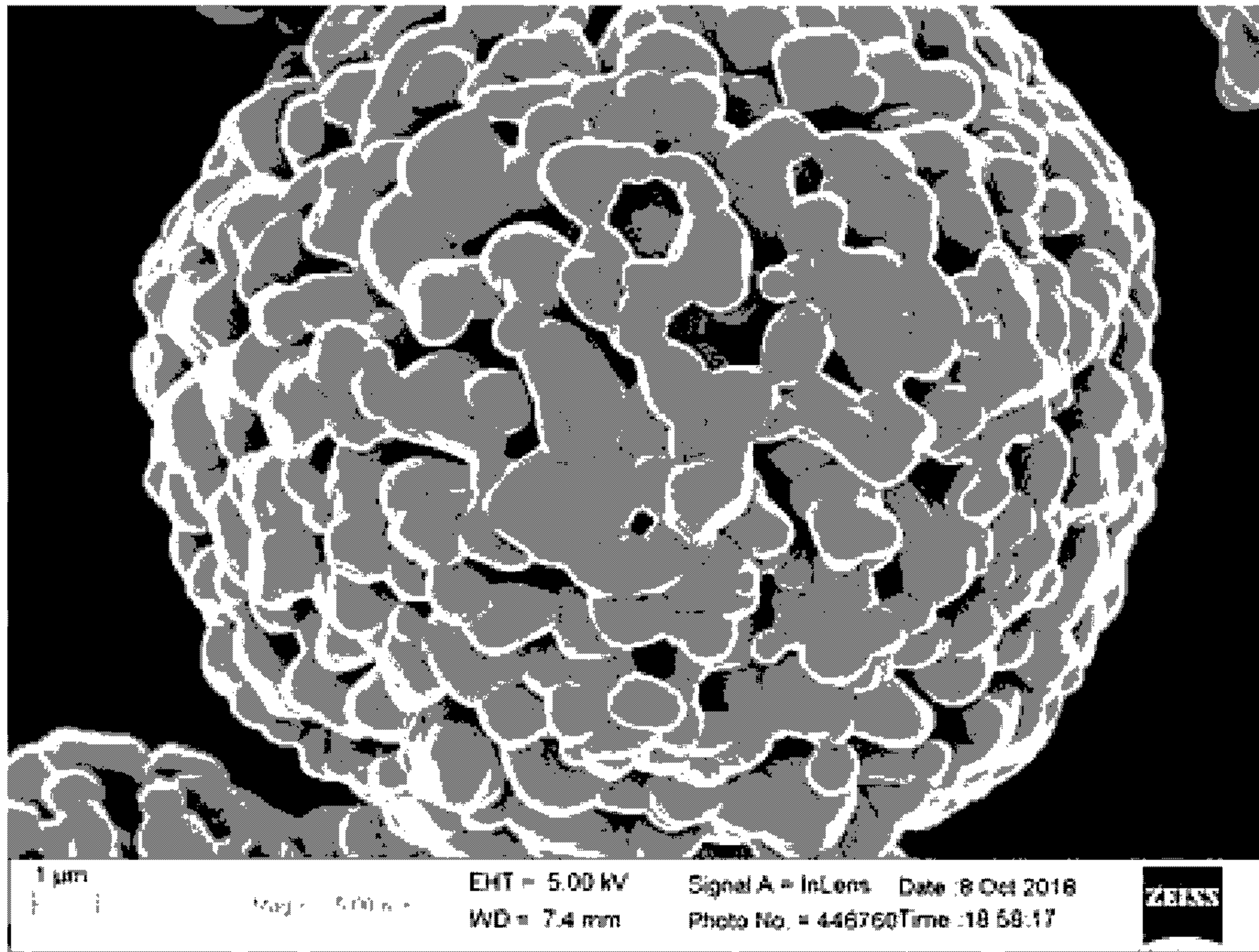
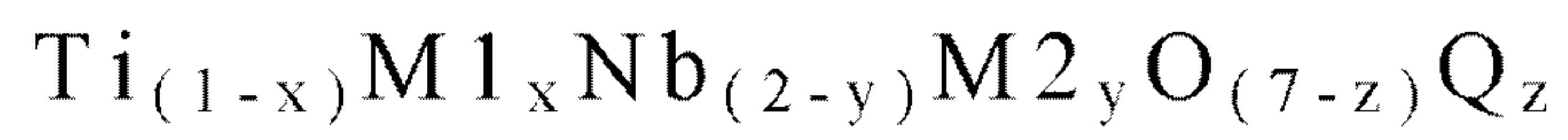


圖 1

特徵化學式：





202017887

【發明摘要】

【中文發明名稱】 摻雜鈮酸鈦與電池

【英文發明名稱】 Doped titanium niobate and battery

【中文】

本揭露提供之摻雜鈮酸鈦，其化學結構為

$Ti_{(1-x)}M1_xNb_{(2-y)}M2_yO_{(7-z)}Q_z$ 或

$Ti_{(2-x')}M1_{x'}Nb_{(10-y')}M2_{y'}O_{(29-z')}Q_{z'}$ ，其中M1係Li、Mg、或上

述之組合；M2係Fe、Mn、V、Ni、Cr、或上述之組合；Q為F、

Cl、Br、I、S、或上述之組合； $0 \leq x \leq 0.15$ ； $0 \leq y \leq 0.15$ ； $0.01 \leq z \leq 2$ ；

$0 \leq x' \leq 0.3$ ； $0 \leq y' \leq 0.9$ ；以及 $0.01 \leq z' \leq 8$ 。

【英文】

Doped titanium niobate is provided, which has a chemical

structure of $Ti_{(1-x)}M1_xNb_{(2-y)}M2_yO_{(7-z)}Q_z$ or

$Ti_{(2-x')}M1_{x'}Nb_{(10-y')}M2_{y'}O_{(29-z')}Q_{z'}$, wherein M1 is Li, Mg, or

a combination thereof; M2 is Fe, Mn, V, Ni, Cr, or a

combination thereof; Q is F, Cl, Br, I, S, or a combination

thereof; $0 \leq x \leq 0.15$; $0 \leq y \leq 0.15$; $0.01 \leq z \leq 2$; $0 \leq x' \leq 0.3$;

$0 \leq y' \leq 0.9$; and $0.01 \leq z' \leq 8$.

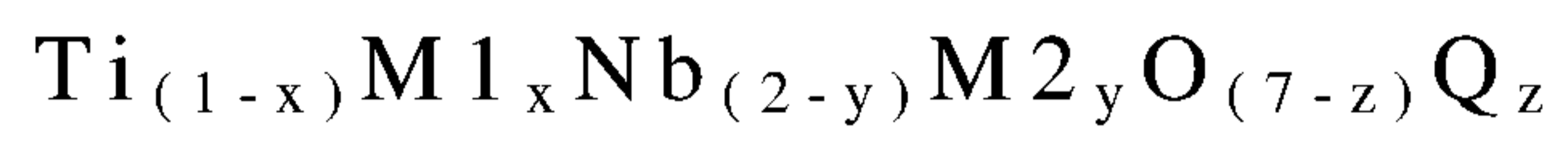
【指定代表圖】 圖1

【代表圖之符號簡單說明】

第1頁，共2頁(發明摘要)

無。

【特徵化學式】



【發明說明書】

【中文發明名稱】 摻雜鈮酸鈦與電池

【英文發明名稱】 Doped titanium niobate and battery

【技術領域】

【0001】 本揭露關於電池，更特別關於電池的負極組成。

【先前技術】

【0002】 現今主流的碳負極材料雖具有不錯的電容量 (~350mAh/g)，但在循環壽命、安全性、可快充等特性仍有瓶頸。而鈦酸鋰($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) 具有長壽命、高安全之快充負極材料，但電容量較低 (~165mAh/g)。鈮酸鈦(TiNb_2O_7 , TNO) 具有更高的理論電容量 (~380mAh/g)，其 1.6V 的工作電位可防止鋰枝晶生成，安全性與循環壽命良好，振實密度也較高，適合作為下一代快充負極。目前鋰電池能量密度高，但充電速率較差 (<5C，充入 50%)。鈦酸鋰電池雖然充電速度快 (>5C，充入 80% 以上)，但能量密度低。由於鈮酸鈦的電容量和密度明顯優於鈦酸鋰，可大幅增加快充鋰電池的能量密度，而擁有更大的應用範圍，比如提升電動車的續航力與充電速度、儲能系統的儲能密度，甚至減少消費型電子產品的充電時間。此外，鈮酸鈦的低溫性能良好，可適應各種惡劣環境。然而鈮酸鈦的導電性質不佳，如需用於動力鋰電池，則需進一步改質材料以得到更好性能。

【發明內容】

【0003】 本揭露一實施例提供之摻雜鈮酸鈦，其化學結構為 $Ti_{(1-x)}M1_xNb_{(2-y)}M2_yO_{(7-z)}Q_z$ 或 $Ti_{(2-x')}M1_{x'}Nb_{(10-y')}M2_{y'}O_{(29-z')}Q_{z'}$ ，其中M1係Li、Mg、或上述之組合；M2係Fe、Mn、V、Ni、Cr、或上述之組合；Q為F、Cl、Br、I、S、或上述之組合； $0 \leq x \leq 0.15$ ； $0 \leq y \leq 0.15$ ； $0.01 \leq z \leq 2$ ； $0 \leq x' \leq 0.3$ ； $0 \leq y' \leq 0.9$ ；以及 $0.01 \leq z' \leq 8$ 。

【0004】 在一些實施例中， $Ti_{(1-x)}M1_xNb_{(2-y)}M2_yO_{(7-z)}Q_z$ 的晶格為單斜晶，而 $Ti_{(2-x')}M1_{x'}Nb_{(10-y')}M2_{y'}O_{(29-z')}Q_{z'}$ 的晶格為 ReO_3 型晶格。

【0005】 在一些實施例中，摻雜鈮酸鈦為多個一次粒子組成的多孔結構。

【0006】 在一些實施例中，多孔結構之粒徑中位數(d_{50})介於0.3微米至60微米之間，一次粒子的粒徑中位數(d_{50})介於0.01微米至5微米之間，且多孔結構的孔徑介於50奈米至1微米之間。

【0007】 在一些實施例中，摻雜鈮酸鈦，其為非多孔結構。

【0008】 在一些實施例中，非多孔結構之粒徑中位數介於0.01微米至10微米之間。

【0009】 在一些實施例中，摻雜鈮酸鈦更與鈦酸鋰混合形成複合材料，其中摻雜鈮酸鈦與鈦酸鋰的重量比例介於90:10至10:90之間。

【0010】 在一些實施例中，鈦酸鋰的表面包覆碳、氧化物、或氟化物，且碳、氧化物、或氟化物與鈦酸鋰的重量比例大於0且

小於或等於5%。

【0011】 在一些實施例中，複合材料的表面包覆碳、氧化物、或氟化物，且碳、氧化物、或氟化物與該複合材料的重量比例大於0且小於或等於5%。

【0012】 在一些實施例中，摻雜鈮酸鈦其表面包覆碳、氧化物、或氟化物，且碳、氧化物、或氟化物與摻雜鈮酸鈦的重量比例大於0且小於或等於5%。

【0013】 本揭露一實施例提供之電池，包括：負極；正極；以及電解質，位於負極與正極之間，其中負極包括摻雜鈮酸鈦，其化學結構為： $\text{Ti}_{(1-x)}\text{M1}_x\text{Nb}_{(2-y)}\text{M2}_y\text{O}_{(7-z)}\text{Q}_z$ 或 $\text{Ti}_{(2-x')}\text{M1}_{x'}\text{Nb}_{(10-y')}\text{M2}_{y'}\text{O}_{(29-z')}\text{Q}_{z'}$ ，其中M1係Li、Mg、或上述之組合；M2係Fe、Mn、V、Ni、Cr、或上述之組合；Q為F、Cl、Br、I、S、或上述之組合； $0 \leq x \leq 0.15$ ； $0 \leq y \leq 0.15$ ； $0.01 \leq z \leq 2$ ； $0 \leq x' \leq 0.3$ ； $0 \leq y' \leq 0.9$ ；以及 $0.01 \leq z' \leq 8$ 。

【0014】 在一些實施例中， $\text{Ti}_{(1-x)}\text{M1}_x\text{Nb}_{(2-y)}\text{M2}_y\text{O}_{(7-z)}\text{Q}_z$ 的晶格為單斜晶，而 $\text{Ti}_{(2-x')}\text{M1}_{x'}\text{Nb}_{(10-y')}\text{M2}_{y'}\text{O}_{(29-z')}\text{Q}_{z'}$ 的晶格為 ReO_3 型晶格。

【0015】 在一些實施例中，負極更包括鈦酸鋰，摻雜鈮酸鈦與鈦酸鋰混合形成複合材料，且摻雜鈮酸鈦與鈦酸鋰的重量比例介於90:10至10:90之間。

【0016】 在一些實施例中，鈦酸鋰的表面包覆碳、氧化物、或氟化物，且碳、氧化物、或氟化物與鈦酸鋰的重量比例大於0且

小於或等於5%。

【0017】 在一些實施例中，複合材料的表面包覆碳、氧化物、或氟化物，且碳、氧化物、或氟化物與該複合材料的重量比例大於0且小於或等於5%。

【0018】 在一些實施例中，摻雜鈮酸鈦的表面包覆碳、氧化物、或氟化物，且碳、氧化物、或氟化物與摻雜鈮酸鈦的重量比例大於0且小於或等於5%。

【圖式簡單說明】

【0019】

圖1係本揭露實施例1中，摻雜氟之鈮酸鈦材料屬一次粒子組成的孔洞結構的掃描電子顯微鏡照片。

圖2係本揭露實施例1中，電池對不同充放電速率的電容量對電壓的曲線圖。

圖3係本揭露比較例1中，電池對不同充放電速率的電容量對電壓的曲線圖。

【實施方式】

【0020】 本揭露一實施例提供之摻雜鈮酸鈦，其化學結構為：
$$\text{Ti}_{(1-x)}\text{M1}_x\text{Nb}_{(2-y)}\text{M2}_y\text{O}_{(7-z)}\text{Q}_z$$
 或
$$\text{Ti}_{(2-x')}\text{M1}_{x'}\text{Nb}_{(10-y')}\text{M2}_{y'}\text{O}_{(29-z')}\text{Q}_{z'}$$
。M1係Li、Mg、或上述之組合；M2係Fe、Mn、V、Ni、Cr、或上述之組合；而Q為F、Cl、Br、I、S、或上述之組合。 $0 \leq x \leq 0.15$ ， $0 \leq y \leq 0.15$ ， $0.01 \leq z \leq 2$ ， $0 \leq x' \leq 0.3$ ， $0 \leq y' \leq 0.9$ ，且 $0.01 \leq z' \leq 8$ 。在一實施例中， $0 \leq x \leq 0.05$ 。

在一實施例中， $0.05 \leq x \leq 0.15$ 。在一實施例中， $0 \leq y \leq 0.03$ 。在一實施例中， $0.03 \leq y \leq 0.1$ 。在一實施例中， $0.1 \leq y \leq 0.15$ 。在一實施例中， $0 \leq y' \leq 0.25$ 。在一實施例中， $0.25 \leq y' \leq 0.9$ 。若 x 、 y 、 x' 或 y' 的比例過高，則可能會生成雜相(非活性相)，導致克電容量及倍率性能下降。在一實施例中， $0.01 \leq z \leq 0.25$ 。在一實施例中， $0.25 \leq z \leq 0.75$ 。在一實施例中， $0.75 \leq z \leq 1$ 。在一實施例中， $1 \leq z \leq 2$ 。在一實施例中， $0.01 \leq z' \leq 4$ 。在一實施例中， $4 \leq z' \leq 8$ 。若 z 或 z' 的比例過低，則與未摻雜 Q 的鈮酸鈦性質類似。若 z 的比例過高，則可能會生成雜相(非活性相)，導致克電容量及倍率性能下降。明顯地，本揭露實施例的鈮酸鈦主體為 $TiNb_2O_7$ 與 $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ ， Ti 可視情況摻雜 $M1$ ， Nb 可視情況摻雜 $M2$ ，而 O 必須摻雜 Q 。不同原子比例的鈮酸鈦可能具有完全不同的晶格結構與對應性質，不應視作可輕易置換。

【0021】 在一實施例中， $Ti_{(1-x)}M1_xNb_{(2-y)}M2_yO_{(7-z)}Q_z$ 的晶格為單斜晶，而 $Ti_{(2-x')}M1_{x'}Nb_{(10-y')}M2_{y'}O_{(29-z')}Q_{z'}$ 的晶格為 ReO_3 型晶格。其他晶格結構或非晶結構的鈮酸鈦可能不適用於作為鋰電池的負極材料。

【0022】 在一些實施例中，上述摻雜鈮酸鈦為多個一次粒子組成的多孔結構。舉例來說，多孔結構之粒徑中位數(d_{50})介於0.3微米至60微米之間，一次粒子的粒徑中位數介於0.01微米至5微米之間，且多孔結構的孔徑介於50奈米至1微米之間。若多孔結構的粒徑過大或過小，則可能造成極板密度降低。若一次粒子的粒徑過

大，將增加電子與鋰離子傳導路徑，增加傳導的時間而降低倍率能力。若一次粒子的粒徑過小，則會提升材料的比表面積，造成混漿製程分散不易，降低極板密度與均勻性。若多孔結構的孔徑過大，則造成極板密度降低。若多孔結構的孔徑過小，則過於緻密使得電解液不易滲入內部而導致電化學反應面積變小。

【0023】 在其他實施例中，摻雜鈮酸鈦為非多孔結構，且非多孔結構之粒徑中位數介於0.01微米至10微米之間。若非多孔結構的粒徑過大，則降低極板密度、增加電子與鋰離子傳導路徑、及增加傳導的時間而降低倍率能力。若非多孔結構的粒徑過小，則會增加材料的比表面積，造成混漿製程分散不易，降低極板密度與均勻性。

【0024】 上述多孔結構或非多孔結構的形貌主要來自於製程差異。舉例來說，可取氧化鈮、氧化鈦、視情況採用的M1源、視情況採用的M2源、與Q源加入已具有分散劑的溶劑中，充分混合8至24小時後得到均勻分散之漿料，再以噴霧乾燥(spray drying)的方式造粒得到前驅物粉體。在一實施例中，合適的分散劑可為聚乙烯醇(PVA)或市售的BYK190。在一實施例中，合適的溶劑可為去離子水。前驅物粉體經900°C至1200°C燒結8小時至15小時後，即可得到多孔結構的摻雜Q之鈦酸鈮(可視情況摻雜M1及/或M2)。

【0025】 另一方面，可取氧化鈮、氧化鈦、視情況採用的M1源、視情況採用的M2源、與Q源加入已具有分散劑的溶劑中，經球磨分散8至24小時後，得到前驅物粉體。前驅物粉體經900°C至1200

°C 燒結 8 小時至 15 小時後，即可得到非多孔結構的摻雜 Q 之鈦酸鋯 (可視情況摻雜 M1 及 / 或 M2)。

【0026】此外，可取氧化鋯、氧化鈦、視情況採用的 M1 源、與視情況採用的 M2 源加入已具有分散劑的溶劑中，充分混合 8 至 24 小時後得到均勻分散之漿料，再以噴霧乾燥的方式造粒得到前驅物粉體。前驅物粉體經 900°C 至 1200°C 燒結 8 小時至 15 小時後，即可得到鈦酸鋯 (可視情況摻雜 M1 及 / 或 M2)。接著將上述鈦酸鋯與 Q 源混合均勻，經 350°C 至 750°C 燒結 2 小時至 5 小時後，即可得多孔結構的摻雜 Q 之鈦酸鋯 (可視情況摻雜 M1 及 / 或 M2)。

【0027】另一方面，可取氧化鋯、氧化鈦、視情況採用的 M1 源、視情況採用的 M2 源、與 Q 源加入已具有分散劑的溶劑中，經球磨分散 8 至 24 小時後，得到前驅物粉體。前驅物粉體經 900°C 至 1200°C 燒結 8 小時至 15 小時後，即可得到鈦酸鋯 (可視情況摻雜 M1 及 / 或 M2)。接著將上述鈦酸鋯與 Q 源混合均勻，經 350°C 至 750°C 燒結 2 小時至 5 小時後，即可得非多孔結構的摻雜 Q 之鈦酸鋯 (可視情況摻雜 M1 及 / 或 M2)。

【0028】在一些實施例中，摻雜鋯酸鈦的表面可進一步包覆碳、氧化物、或氟化物，以抑制產氣反應。在一些實施例中，「碳、氧化物、或氟化物」與「摻雜鋯酸鈦」的重量比例，可大於 0 且小於或等於 5%。若碳、氧化物、或氟化物的比例過高，則形成過厚之包覆層，反而阻礙鋰離子嵌出嵌入。

【0029】在另一實施例中，摻雜鋯酸鈦可與鈦酸鋰 (摻雜或未

摻雜皆可)混合形成複合材料，以提升負極倍率性能及降低成本。在一些實施例中，摻雜鈮酸鈦與鈦酸鋰的重量比例介於90:10至10:90之間。若鈦酸鋰的比例過低，則與無鈦酸鋰的效果類似。若鈦酸鋰的比例過高，則導致此複合材料之克電容量下降過多。舉例來說，未摻雜的鈦酸鋰的化學結構為 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_a$ ，且 $8 \leq a \leq 12$ 。

【0030】 在一些實施例中，鈦酸鋰的表面可進一步包覆碳、氧化物、或氟化物，以抑制產氣反應。在一些實施例中，「碳、氧化物、或氟化物」與「鈦酸鋰」的重量比例大於0且小於或等於5%。若碳、氧化物、或氟化物的比例過高，則形成過厚之包覆層，反而阻礙鋰離子嵌出嵌入。

【0031】 在一些實施例中，複合材料的表面包覆碳、氧化物、或氟化物，以抑制產氣反應。舉例來說，氧化物可為氧化鋁、氧化鎂、或氧化鋅，而氟化物可為氟化鋁。在一些實施例中，「碳、氧化物、或氟化物」與「複合材料」的重量比例大於0且小於或等於5%。若碳、氧化物、或氟化物的比例過高，則形成過厚之包覆層，反而阻礙鋰離子嵌出嵌入。

【0032】 在摻雜鈮酸鈦、鈦酸鋰、或複合材料的表面上包覆碳、氧化物、或氟化物的方法可參考”Journal of Power Sources, Vol. 196, Issue 18, 2011, P.7763-7766”。在複合材料的實施例中，可在摻雜鈮酸鈦、鈦酸鋰、或上述兩者的表面上包覆碳、氧化物、或氟化物，再混合形成複合材料。另一方面，可取摻雜鈮酸鈦與鈦酸鋰混合形成複合材料後，再於複合材料的表面上包覆碳、氧

化物、或氟化物。

【0033】 在一實施例中，上述摻雜鈮酸鈦或複合材料可用於電池的負極。舉例來說，電池可包含負極、正極；以及電解質，位於負極與正極之間，且負極包括上述摻雜鈮酸鈦或複合材料。此外，負極可進一步包含導電碳黑、黏合劑、或其他合適組成。在一些實施例中，正極可包含鈷酸鋰、鎳酸鋰、錳酸鋰、三元正極材料、磷酸鋰鐵、磷酸鋰鐵錳、或上述之組合。在一些實施例中，電解質由其形態可分為液態、膠態、與固態。液態電解質由鋰鹽、溶劑或離子液體所組成，常用的鋰鹽有 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiTFSI 、或 LiCF_3SO_3 等，常用的溶劑有環狀碳酸酯(如碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯)、鏈狀碳酸酯(如碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯)、或醚類化合物(如二甲醚、1,3-二氧環戊烷)等。固態電解質區分為高分子及玻璃陶瓷等。另一方面，在量測含摻雜鈮酸鈦的負極性能時，此負極可與鋰正極及常見電解液組成半電池。

【0034】 為讓本揭露之上述內容和其他目的、特徵、和優點能更明顯易懂，下文特舉出較佳實施例，並配合所附圖式，作詳細說明如下：

[實施例]

【0035】 實施例1

依計量比將氧化鈮、氧化鈦、與氟源(NH_4F)加入含分散劑PVA BP-05的去離子水中，充分混合18小時後得到均勻分散之漿料。接著以噴霧乾燥的方式造粒得到前驅物粉體。將前驅物粉體置入坩

鍋，經 1150 °C 燒結 12 小時後，即得摻雜氟之鈮酸鈦材料 $\text{TiNb}_2\text{O}_{6.75}\text{F}_{0.25}$ 。摻雜氟之鈮酸鈦材料 $\text{TiNb}_2\text{O}_{6.75}\text{F}_{0.25}$ 的晶格為單斜晶(經 XRD 確認)。上述摻雜氟之鈮酸鈦材料屬一次粒子組成的孔洞結構，其掃描電子顯微鏡照片如圖 1 所示。一次粒子的中位數粒徑介於 0.01 至 5 微米之間，孔洞結構的粒徑介於 0.3 至 60 微米之間，且孔洞結構的孔徑介於 50 奈米至 1 微米之間。

【0036】 取 85 重量份的上述摻雜氟的鈮酸鈦、6 重量份的 KS4 (購自 TIMCAL TIMREX)、4 重量份的 Super P (購自 TIMCAL TIMREX)、與 5 重量份的 PVDF (購自 Solef) 均勻混合配置為漿料。接著將漿料塗佈於鋁箔基材上，得到厚度小於 150 微米之塗層。以輾壓機將塗層輾至原厚度之 65%，以得負極板。將負極板裁切為直徑 12 mm 之圓形負極板。取上述圓形負極板、鋰金屬的正極板、以及電解液組成 CR2032 半電池，以測試半電池的電化學性質。上述電解液組成為 1M LiPF_6 ，EC:DMC=1:2(體積比)。此電池對不同充放電速率的電容量對電壓的曲線圖如圖 2 所示。此電池對不同充放電速率的電容量如表 1 所示。

【0037】 實施例 2

依計量比將氧化鈮與氧化鈦加入含分散劑 PVA BP-05 的去離子水中，充分混合 18 小時後得到均勻分散之漿料。接著以噴霧乾燥的方式造粒得到前驅物粉體。將前驅物粉體置入坩鍋，經 1150 °C 燒結 12 小時後，即得到鈮酸鈦。接著依計量比將鈮酸鈦與氟源 (NH_4F) 混合均勻，經 450 °C 燒結 5 小時後，即得到摻雜氟之鈮酸鈦材料

$\text{TiNb}_2\text{O}_{6.75}\text{F}_{0.25}$ 。摻雜氟之鈮酸鈦材料 $\text{TiNb}_2\text{O}_{6.75}\text{F}_{0.25}$ 的晶格為單斜晶(經XRD確認)。上述摻雜氟之鈮酸鈦材料屬一次粒子組成的孔洞結構，一次粒子的中位數粒徑介於0.01至5微米之間，孔洞結構的粒徑介於0.3至60微米之間，且孔洞結構的孔徑介於50奈米至1微米之間。

【0038】 接著依實施例1中組成CR2032半電池的方法製備半電池，差異在於採用實施例2的摻雜氟之鈮酸鈦材料而非實施例1的摻雜氟之鈮酸鈦材料。此電池對不同充放電速率的電容量如表1所示。

【0039】 實施例3

依計量比將氧化鈮、氧化鈦、氧化鐵、與氟源(NH_4F)加入含分散劑PVA BP-05的去離子水中，充分混合18小時後得到均勻分散之漿料。接著以噴霧乾燥的方式造粒得到前驅物粉體。將前驅物粉體置入坩鍋，經 1150°C 燒結12小時後，即得摻雜氟與鐵之鈮酸鈦材料 $\text{TiNb}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{6.25}\text{F}_{0.75}$ 。摻雜氟與鐵之鈮酸鈦材料 $\text{TiNb}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{6.25}\text{F}_{0.75}$ 的晶格為單斜晶(經XRD確認)。上述摻雜氟與鐵之鈮酸鈦材料屬一次粒子組成的孔洞結構，一次粒子的中位數粒徑介於0.01至5微米之間，孔洞結構的粒徑介於0.3至60微米之間，且孔洞結構的孔徑介於50奈米至1微米之間。

【0040】 接著依實施例1中組成CR2032半電池的方法製備半電池，差異在於採用實施例3的摻雜氟與鐵之鈮酸鈦材料而非實施例1的摻雜氟之鈮酸鈦材料。此電池對不同充放電速率的電容量如

表1所示。

【0041】 實施例4

依計量比將氧化鈮、氧化鈦、與氟源(NH_4F)加入乙醇中，球磨分散24小時後過篩，得到前驅物粉體。將前驅物粉體置入坩鍋，經 1000°C 燒結18小時後，即得摻雜氟之鈮酸鈦材料 $\text{TiNb}_2\text{O}_6\text{F}$ 。摻雜氟之鈮酸鈦材料 $\text{TiNb}_2\text{O}_6\text{F}$ 的晶格為單斜晶(經XRD確認)。上述摻雜氟之鈮酸鈦材料屬非孔洞結構，且非孔洞結構的粒徑介於0.01至10微米之間。

【0042】 接著依實施例1中組成CR2032半電池的方法製備半電池，差異在於採用實施例4的摻雜氟之鈮酸鈦材料而非實施例1的摻雜氟之鈮酸鈦材料。此電池對不同充放電速率的電容量如表1所示。

【0043】 實施例5

依計量比將氧化鈮、氧化鈦、與氟源(NH_4F)加入乙醇中，球磨分散24小時後過篩，得到前驅物粉體。將前驅物粉體置入坩鍋，經 1000°C 燒結18小時後，即得摻雜氟之鈮酸鈦材料 $\text{TiNb}_2\text{O}_6\text{F}$ 。摻雜氟之鈮酸鈦材料 $\text{TiNb}_2\text{O}_6\text{F}$ 的晶格為單斜晶(經XRD確認)。上述摻雜氟之鈮酸鈦材料屬非孔洞結構，且非孔洞結構的粒徑介於0.01至10微米之間。取燒結完成之鈮酸鈦材料20克與葡萄糖0.6克加入去離子水50克攪拌24小時，烘乾後再置入坩鍋經 700°C 於氮氣氣氛下燒結6小時後，接著形成碳膜包覆摻雜氟之鈮酸鈦材料 $\text{TiNb}_2\text{O}_6\text{F}$ 的非孔洞結構。

【0044】 接著依實施例1中組成CR2032半電池的方法製備半電池，差異在於採用實施例5的包覆碳膜的摻雜氟之鈮酸鈦材料而非實施例1的摻雜氟之鈮酸鈦材料。此電池對不同充放電速率的電容量如表1所示，本處理可抑制鋰電池的產氣反應。

【0045】 實施例6

依計量比將氧化鈮、氧化鈦、氟化鎂加入乙醇中，球磨分散24小時後過篩，得到前驅物粉體。將前驅物粉體置入坩鍋，經1150℃燒結12小時後，即得摻雜氟與鎂之鈮酸鈦材料 $\text{Ti}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{Nb}_2\text{O}_{6.9}\text{F}_{0.1}$ 。摻雜氟與鎂之鈮酸鈦材料 $\text{Ti}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{Nb}_2\text{O}_{6.9}\text{F}_{0.1}$ 的晶格為單斜晶(經XRD確認)。上述摻雜氟之鈮酸鈦材料屬非孔洞結構，且非孔洞結構的粒徑介於0.01至10微米之間。

【0046】 接著依實施例1中組成CR2032半電池的方法製備半電池，差異在於採用實施例6的摻雜氟與鎂之鈮酸鈦材料而非實施例1的摻雜氟之鈮酸鈦材料。此電池對不同充放電速率的電容量如表1所示。

【0047】 實施例7

依計量比將氧化鈮、氧化鈦、氧化鉻、與氟源(NH_4F)加入含分散劑PVA BP-05的去離子水中，球磨分散24小時後過篩，得到前驅物粉體。將前驅物粉體置入坩鍋，經1150℃燒結12小時後，即得摻雜氟與鉻之鈮酸鈦材料 $\text{TiNb}_{1.97}\text{Cr}_{0.03}\text{O}_{6.9}\text{F}_{0.1}$ 。摻雜氟與鉻之鈮酸鈦材料 $\text{TiNb}_{1.97}\text{Cr}_{0.03}\text{O}_{6.9}\text{F}_{0.1}$ 的晶格為單斜晶(經XRD確

認)。上述摻雜氟之鈮酸鈦材料屬非孔洞結構，且非孔洞結構的粒徑介於0.01至10微米之間。

【0048】 接著依實施例1中組成CR2032半電池的方法製備半電池，差異在於採用實施例7的摻雜氟與鎂之鈮酸鈦材料而非實施例1的摻雜氟之鈮酸鈦材料。此電池對不同充放電速率的電容量如表1所示。

【0049】 比較例1

依計量比將氧化鈮與氧化鈦加入含分散劑PVA BP-05的去離子水中，充分混合18小時後得到均勻分散之漿料。接著以噴霧乾燥的方式造粒得到前驅物粉體。將前驅物粉體置入坩鍋，經1150℃燒結12小時後，即得到鈮酸鈦材料 TiNb_2O_7 。上述鈮酸鈦材料屬一次粒子組成的孔洞結構，一次粒子的中位數粒徑介於0.01至5微米之間，孔洞結構的粒徑介於0.3至60微米之間，且孔洞結構的孔徑介於50奈米至1微米之間。

【0050】 接著依實施例1中組成CR2032半電池的方法製備半電池，差異在於採用比較例1的鈮酸鈦材料而非實施例1的摻雜氟之鈮酸鈦材料。此電池對不同充放電速率的電容量對電壓的曲線圖如圖3所示。此電池對不同充放電速率的電容量如表1所示。

【0051】 比較例2

依計量比將氧化鈮與氧化鈦加入含分散劑PVA BP-05的去離子水中，充分混合18小時後得到均勻分散之漿料。接著以噴霧乾燥的方式造粒得到前驅物粉體。將前驅物粉體置入坩鍋，經1150℃燒

結 12 小時後，再經 450 °C 燒結 5 小時後，即得到鈮酸鈦材料 TiNb_2O_7 。上述鈮酸鈦材料屬一次粒子組成的孔洞結構，一次粒子的中位數粒徑介於 0.01 至 5 微米之間，孔洞結構的粒徑介於 0.3 至 60 微米之間，且孔洞結構的孔徑介於 50 奈米至 1 微米之間。

【0052】 接著依實施例 1 中組成 CR2032 半電池的方法製備半電池，差異在於採用比較例 2 的鈮酸鈦材料而非實施例 1 的摻雜氟之鈮酸鈦材料。此電池對不同充放電速率的電容量如表 1 所示。

【0053】 比較例 3

依計量比將氧化鈮、氧化鈦、與氧化鐵加入含分散劑 PVA BP-05 的去離子水中，充分混合 18 小時後得到均勻分散之漿料。接著以噴霧乾燥的方式造粒得到前驅物粉體。將前驅物粉體置入坩鍋，經 1150 °C 燒結 12 小時後，即得到摻雜鐵之鈮酸鈦材料 $\text{TiNb}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_7$ 。上述摻雜鐵之鈮酸鈦材料屬一次粒子組成的孔洞結構，一次粒子的中位數粒徑介於 0.01 至 5 微米之間，孔洞結構的粒徑介於 0.3 至 60 微米之間，且孔洞結構的孔徑介於 50 奈米至 1 微米之間。

【0054】 接著依實施例 1 中組成 CR2032 半電池的方法製備半電池，差異在於採用比較例 3 的摻雜鐵之鈮酸鈦材料而非實施例 1 的摻雜氟之鈮酸鈦材料。此電池對不同充放電速率的電容量如表 1 所示。

【0055】 比較例 4

依計量比將氧化鈮與氧化鈦加入乙醇中，球磨分散 24 小時後過

篩，得到前驅物粉體。將前驅物粉體置入坩鍋，經1150℃燒結12小時後，即得到鈮酸鈦材料 TiNb_2O_7 。上述鈮酸鈦材料屬非孔洞結構，且非孔洞結構的粒徑介於0.01至10微米之間。

【0056】 接著依實施例1中組成CR2032半電池的方法製備半電池，差異在於採用比較例4的鈮酸鈦材料而非實施例1的摻雜氟之鈮酸鈦材料。此電池對不同充放電速率的電容量如表1所示。

【0057】 表1

	0.2C 電容量 (mAh/g)	1C 電容量 (mAh/g)	6C 電容量 (mAh/g)	12C 電容量 (mAh/g)
實施例 1	280.95	254.79	193.47	127.47
實施例 2	227.85	190.18	138.0	97.0
實施例 3	226.30	194.19	145.58	113.30
實施例 4	255.35	227.28	179.46	141.95
實施例 5	256	215	165	130
實施例 6	256.33	214.88	155.94	106.55
實施例 7	242.13	213.11	148.372	100.30
比較例 1	206.24	158.06	80.17	43.02
比較例 2	235.33	191.18	128.49	77.31
比較例 3	214.07	177.12	116.28	46.40
比較例 4	219.06	183.85	127.21	85.88

【0058】 由上述可知，摻雜氟的鈮酸鈦材料在作為電池負極時，可比鈮酸鈦材料作為電池負極時提供更高的電容量。

【0059】 比較例5

依計量比將氧化鈮與氧化鈦加入乙醇中，球磨分散24小時後過篩，得到前驅物粉體。將前驅物粉體置入坩鍋，經1100℃燒結16小時後，即得到鈮酸鈦材料 $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ 。上述鈮酸鈦材料屬非孔洞

結構，且非孔洞結構的粒徑介於0.1至10微米之間。

【0060】 接著依實施例1中組成CR2032半電池的方法製備半電池，差異在於採用比較例5的鈮酸鈦材料而非實施例1的摻雜氟之鈮酸鈦材料。此電池對不同充放電速率的電容量如表2所示。

【0061】 實施例8

依計量比將氧化鈮、氧化鈦、與氟源(NH_4F)加入含乙醇中，球磨分散24小時後過篩，得到前驅物粉體。將前驅物粉體置入坩鍋，經 1000°C 燒結12小時後，即得到摻雜氟之鈮酸鈦材料 $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{25}\text{F}_4$ 。摻雜氟之鈮酸鈦材料 $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{25}\text{F}_4$ 的晶格為 ReO_3 型晶格(經XRD確認)。上述摻雜氟之鈮酸鈦材料屬非孔洞結構，且非孔洞結構的粒徑介於0.1至10微米之間。

【0062】 接著依實施例1中組成CR2032半電池的方法製備半電池，差異在於採用實施例8的摻雜氟之鈮酸鈦材料而非實施例1的摻雜氟之鈮酸鈦材料。此電池對不同充放電速率的電容量如表2所示。

【0063】 實施例9

依計量比將氧化鉻、氧化鈮、氧化鈦、與氟源(NH_4F)加入乙酸中，球磨分散24小時後過篩，得到前驅物粉體。將前驅物粉體置入坩鍋，經 1200°C 燒結10小時後，即得到摻雜氟與鉻之鈮酸鈦材料 $\text{Ti}_2\text{Nb}_{9.75}\text{Cr}_{0.25}\text{O}_{25}\text{F}_4$ 。摻雜氟與鉻之鈮酸鈦材料 $\text{Ti}_2\text{Nb}_{9.75}\text{Cr}_{0.25}\text{O}_{25}\text{F}_4$ 的晶格為 ReO_3 型晶格(經XRD確認)。上述摻雜氟與鉻之鈮酸鈦材料屬非孔洞結構，且非孔洞結構的粒徑介於0.1

至10微米之間。

【0064】 接著依實施例1中組成CR2032半電池的方法製備半電池，差異在於採用實施例9的摻雜氟與鉻之鈮酸鈦材料而非實施例1的摻雜氟之鈮酸鈦材料。此電池對不同充放電速率的電容量如表2所示。

【0065】 實施例10

依計量比將氧化鐵、氧化鈮、氧化鈦、與氟源(NH₄F)加入乙酸中，球磨分散24小時後過篩，得到前驅物粉體。將前驅物粉體置入坩鍋，經1200℃燒結10小時後，即得到摻雜氟與鐵之鈮酸鈦材料Ti₂Nb_{9.75}Fe_{0.25}O₂₅F₄。摻雜氟與鐵之鈮酸鈦材料Ti₂Nb_{9.75}Fe_{0.25}O₂₅F₄的晶格為ReO₃型晶格(經XRD確認)。上述摻雜氟與鐵之鈮酸鈦材料屬非孔洞結構，且非孔洞結構的粒徑介於0.1至10微米之間。

【0066】 接著依實施例1中組成CR2032半電池的方法製備半電池，差異在於採用實施例10的摻雜氟與鐵之鈮酸鈦材料而非實施例1的摻雜氟之鈮酸鈦材料。此電池對不同充放電速率的電容量如表2所示。

【0067】 表2

	0.2C 電容量 (mAh/g)	1C 電容量 (mAh/g)	6C 電容量 (mAh/g)	12C 電容量 (mAh/g)
比較例 5	225.08	185.63	115.64	52.47
實施例 8	245.61	198.59	133.67	77.25
實施例 9	244.73	206.9	153.69	105.7

實施例 10	253.64	202.79	142.84	106.08
--------	--------	--------	--------	--------

【0068】 由上述可知，摻雜氟的鈮酸鈦材料在作為電池負極時，可比鈮酸鈦材料作為電池負極時提供更高的電容量。

【0069】 雖然本揭露已以數個較佳實施例揭露如上，然其並非用以限定本揭露，任何所屬技術領域中具有通常知識者，在不脫離本揭露之精神和範圍內，當可作任意之更動與潤飾，因此本揭露之保護範圍當視後附之申請專利範圍所界定者為準。

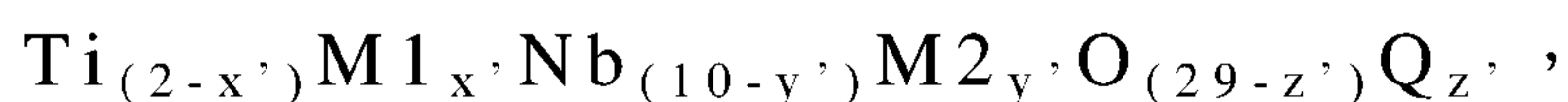
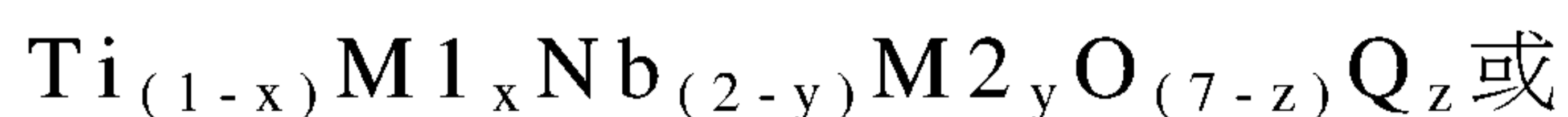
【符號說明】

【0070】

無。

【發明申請專利範圍】

【第1項】一種摻雜鈮酸鈦，其化學結構為：



其中M1係Li、Mg、或上述之組合；

M2係Fe、Mn、V、Ni、Cr、或上述之組合；

Q為F、Cl、Br、I、S、或上述之組合；

$$0 \leq x \leq 0.15 ;$$

$$0 \leq y \leq 0.15 ;$$

$$0.01 \leq z \leq 2 ;$$

$$0 \leq x' \leq 0.3 ;$$

$$0 \leq y' \leq 0.9 ; \text{ 以及}$$

$$0.01 \leq z' \leq 8 .$$

【第2項】如申請專利範圍第1項所述之摻雜鈮酸鈦，其中 $\text{Ti}_{(1-x)}\text{M1}_x\text{Nb}_{(2-y)}\text{M2}_y\text{O}_{(7-z)}\text{Q}_z$ 的晶格為單斜晶，而 $\text{Ti}_{(2-x')} \text{M1}_{x'} \text{Nb}_{(10-y')} \text{M2}_{y'} \text{O}_{(29-z')} \text{Q}_{z'}$ 的晶格為 ReO_3 型晶格。

【第3項】如申請專利範圍第1項所述之摻雜鈮酸鈦，其為多個一次粒子組成的多孔結構。

【第4項】如申請專利範圍第3項所述之摻雜鈮酸鈦，其中該多孔結構之粒徑中位數介於0.3微米至60微米之間，該些一次粒子的粒徑中位數介於0.01微米至5微米之間，且該多孔結構的孔徑介於50奈米至1微米之間。

【第5項】如申請專利範圍第1項所述之摻雜鈮酸鈦，其為非多孔結構。

【第6項】如申請專利範圍第1項所述之摻雜鈮酸鈦，其中該非多孔結構之粒徑中位數介於0.01微米至10微米之間。

【第7項】如申請專利範圍第1項所述之摻雜鈮酸鈦，更與鈦酸鋰混合形成一複合材料，其中該摻雜鈮酸鈦與該鈦酸鋰的重量比例介於90:10至10:90之間。

【第8項】如申請專利範圍第7項所述之摻雜鈮酸鈦，其中該鈦酸鋰的表面包覆碳、氧化物、或氟化物，且碳、氧化物、或氟化物與該鈦酸鋰的重量比例大於0且小於或等於5%。

【第9項】如申請專利範圍第7項所述之摻雜鈮酸鈦，其中該複合材料的表面包覆碳、氧化物、或氟化物，且碳、氧化物、或氟化物與該複合材料的重量比例大於0且小於或等於5%。

【第10項】如申請專利範圍第1項或第7項所述之該摻雜鈮酸鈦，其表面包覆碳、氧化物、或氟化物，且碳、氧化物、或氟化物與該摻雜鈮酸鈦的重量比例大於0且小於或等於5%。

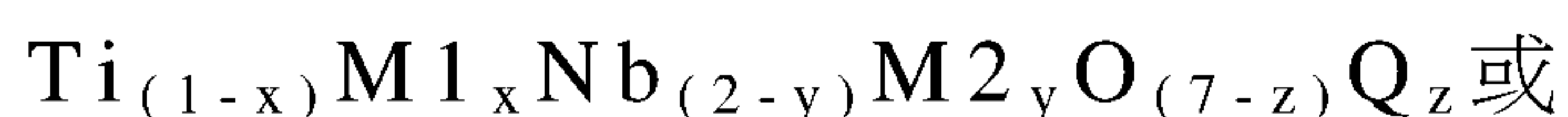
【第11項】一種電池，包括：

一負極；

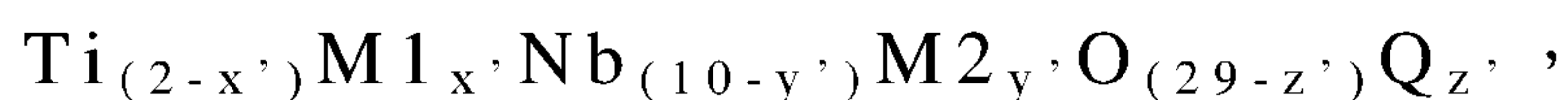
一正極；以及

一電解質，位於該負極與該正極之間，

其中該負極包括摻雜鈮酸鈦，其化學結構為：



第2頁，共4頁(發明申請專利範圍)



其中M1係Li、Mg、或上述之組合；

M2係Fe、Mn、V、Ni、Cr、或上述之組合；

Q為F、Cl、Br、I、S、或上述之組合；

$$0 \leq x \leq 0.15 ;$$

$$0 \leq y \leq 0.15 ;$$

$$0.01 \leq z \leq 2 ;$$

$$0 \leq x' \leq 0.3 ;$$

$$0 \leq y' \leq 0.9 ; \text{ 以及}$$

$$0.01 \leq z' \leq 8 .$$

【第12項】如申請專利範圍第11項所述之電池，其中 $\text{Ti}_{(1-x)} \text{M1}_x \text{Nb}_{(2-y)} \text{M2}_y \text{O}_{(7-z)} \text{Q}_z$ 的晶格為單斜晶，而 $\text{Ti}_{(2-x')} \text{M1}_{x'} \text{Nb}_{(10-y')} \text{M2}_{y'} \text{O}_{(29-z')} \text{Q}_{z'}$ 的晶格為 ReO_3 型晶格。

【第13項】如申請專利範圍第11項所述之電池，其中該負極更包括鈦酸鋰，該摻雜鈮酸鈦與該鈦酸鋰混合形成一複合材料，且該摻雜鈮酸鈦與該鈦酸鋰的重量比例介於90:10至10:90之間。

【第14項】如申請專利範圍第13項所述之電池，其中該鈦酸鋰的表面包覆碳、氧化物、或氟化物，且碳、氧化物、或氟化物與該鈦酸鋰的重量比例大於0且小於或等於5%。

【第15項】如申請專利範圍第13項所述之電池，其中該複合材料的表面包覆碳、氧化物、或氟化物，且碳、氧化物、或氟化物與該複合材料的重量比例大於0且小於或等於5%。

【第16項】如申請專利範圍第11項或第13項所述之電池，其中該摻雜鈮酸鈦的表面包覆碳、氧化物、或氟化物，且碳、氧化物、或氟化物與該摻雜鈮酸鈦的重量比例大於0且小於或等於5%。

【發明圖式】

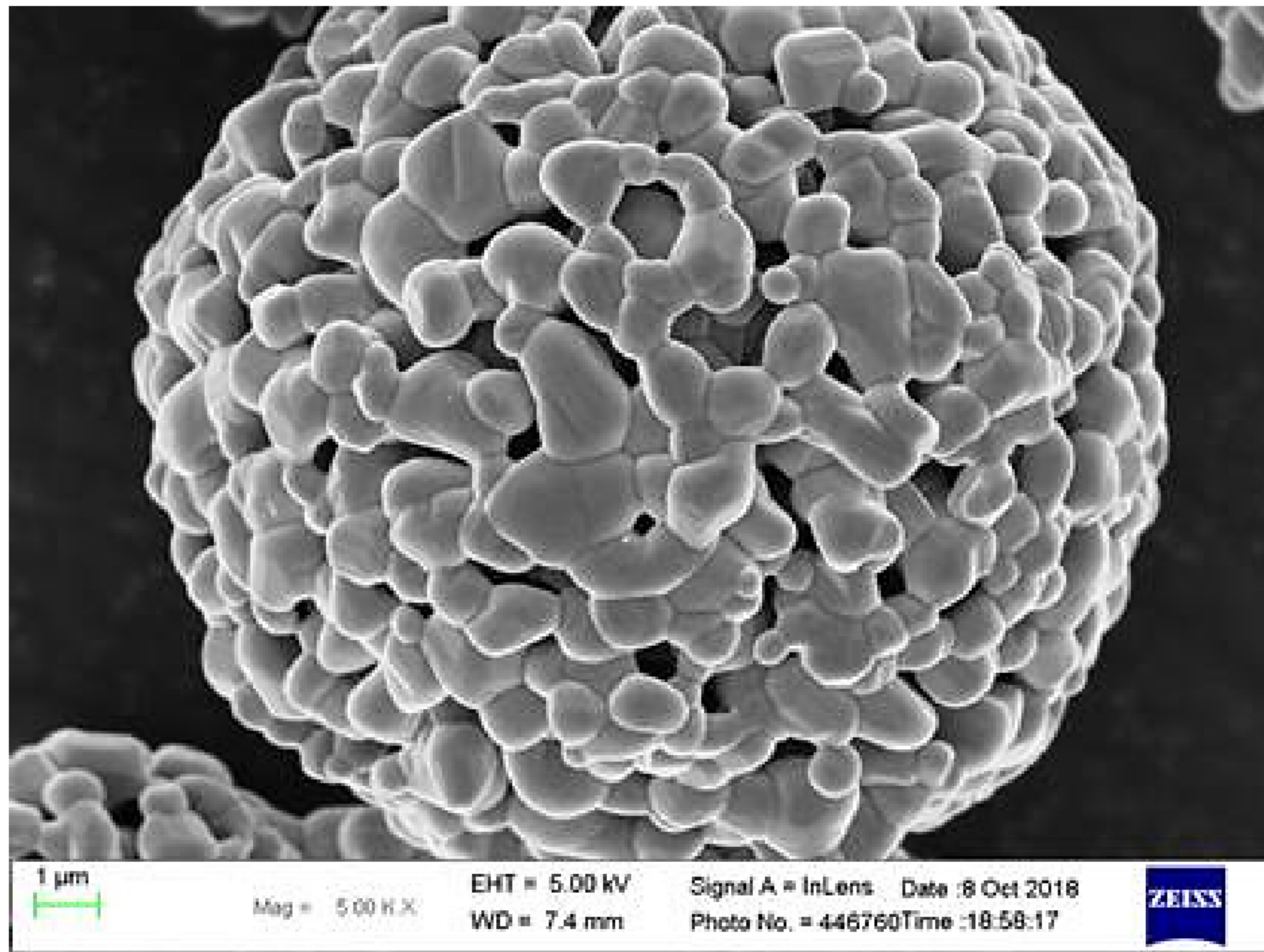


圖 1

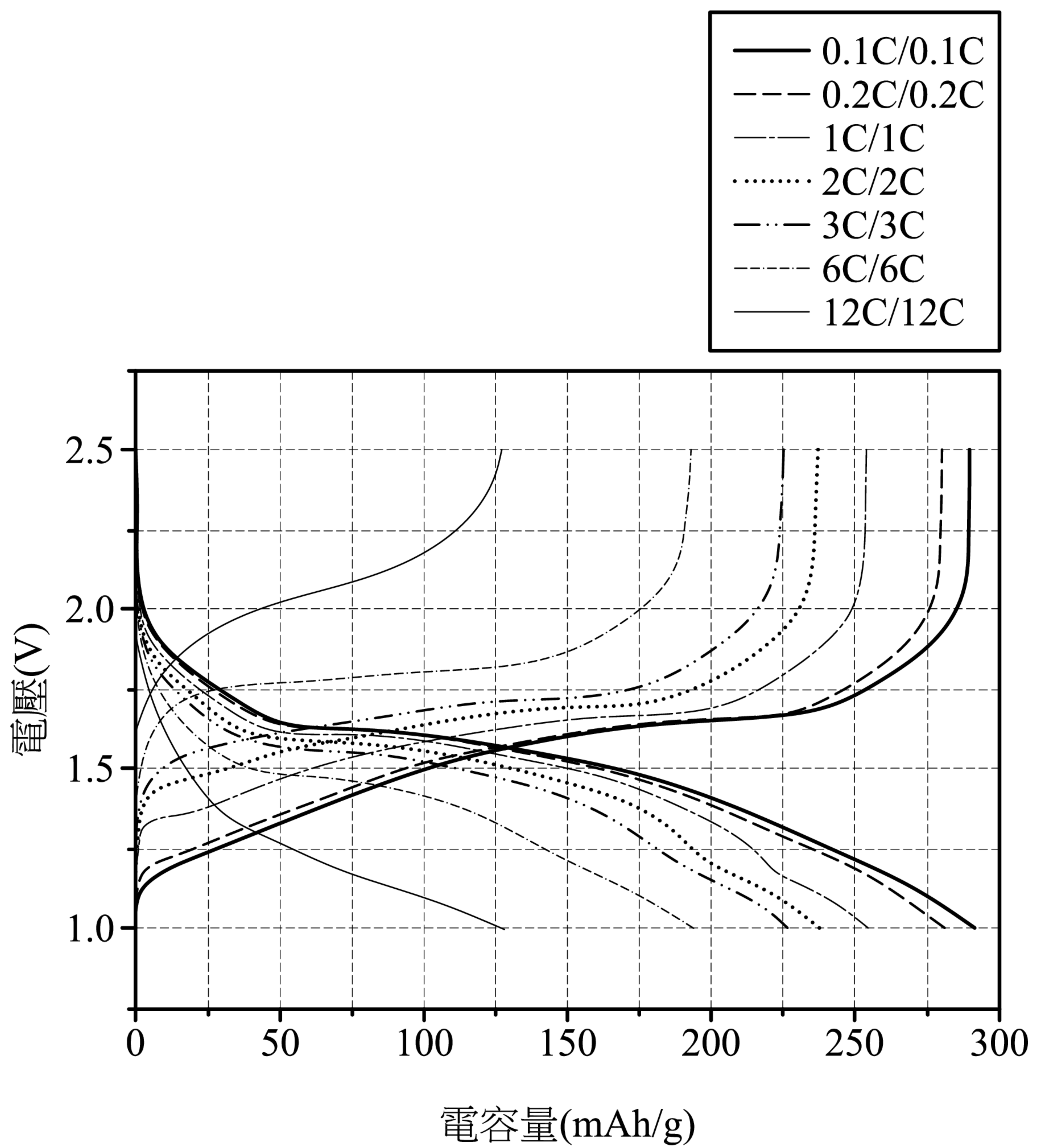


圖2

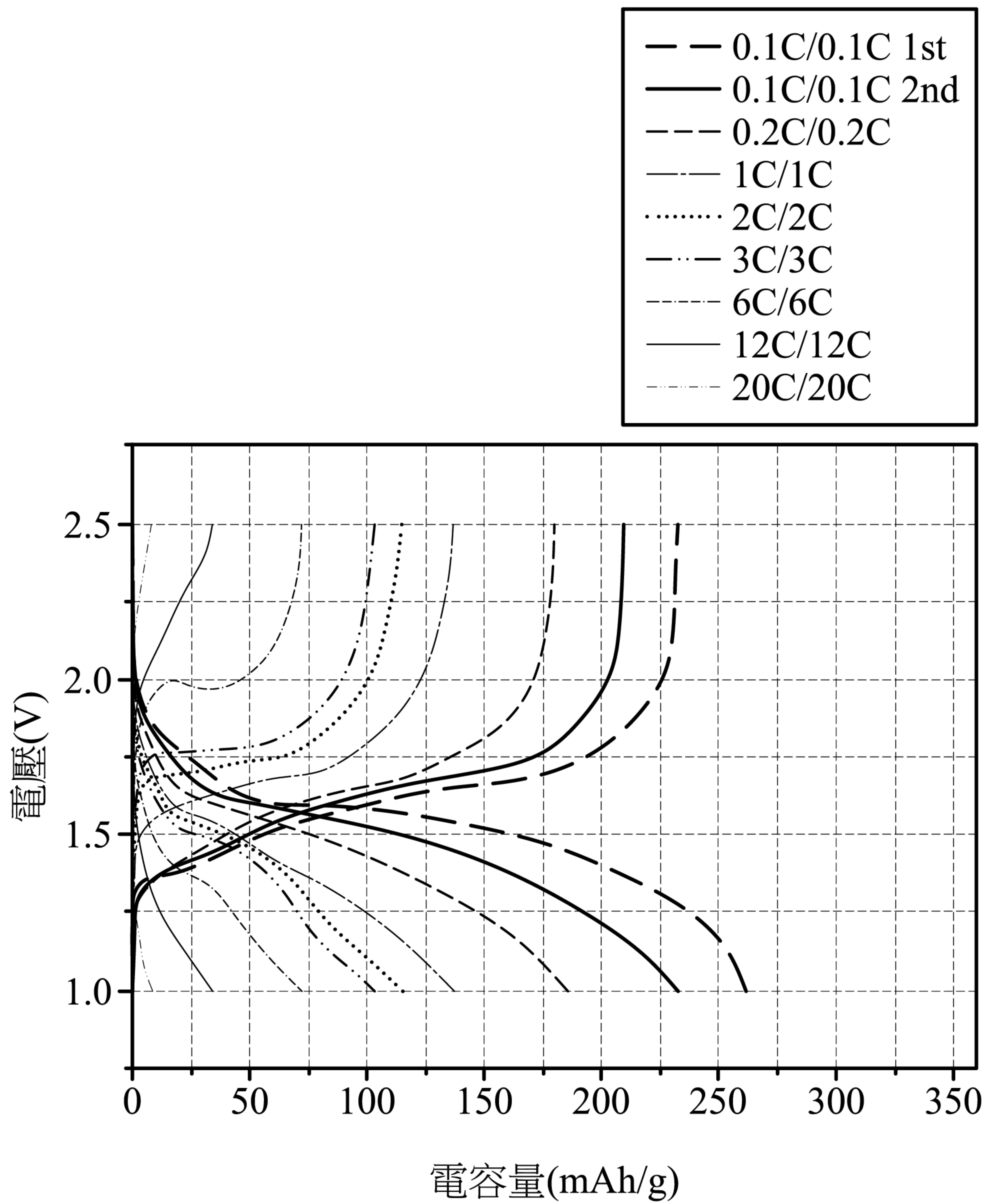


圖3