



(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 202404902 A

(43)公開日：中華民國 113 (2024) 年 02 月 01 日

(21)申請案號：111128172

(22)申請日：中華民國 111 (2022) 年 07 月 27 日

(51)Int. Cl.：

C01G33/00 (2006.01)

H01M4/485 (2010.01)

H01M10/052(2010.01)

(71)申請人：格斯科技股份有限公司 (中華民國) GUS TECHNOLOGY CO., LTD. (TW)

新北市汐止區新台五路 1 段 99 號 26 樓之 2、之 3、之 5、之 6

(72)發明人：張忠傑 CHANG, CHUNG CHIEH (TW)；葉國偉 YEH, KUO WEI (TW)；許文嘉 HSU, WEN CHIA (TW)；王家惠 WANG, JIA HUI (TW)；鍾佳歡 CHUNG, CHIA HUAN (TW)；吳東哲 WU, DONG ZE (TW)；臣旦 DEVANGA, PREM CHANDAN (IN)

(74)代理人：潘柏均

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：24 項 圖式數：13 共 46 頁

(54)名稱

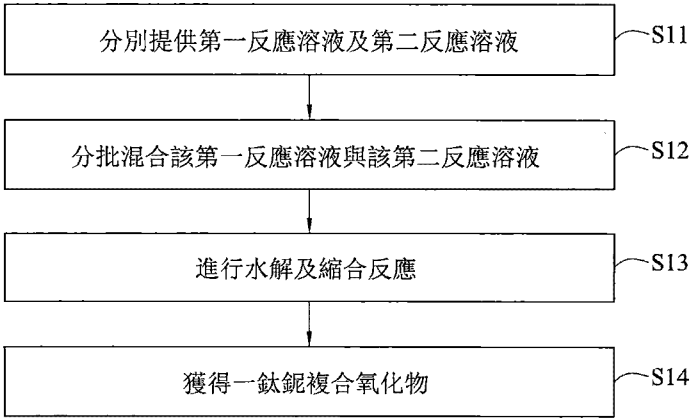
鈦鈮複合氧化物、其製備方法、應用其之活性物質及鋰離子二次電池

(57)摘要

一種鈦鈮複合氧化物，係包括鈦元素、鈮元素、摻雜劑 M 及氧元素，且該鈦元素、鈮元素及摻雜劑 M 之莫耳比例為 1：(2-x)：x，且 x 為 0.01 至 0.2，其中，該摻雜劑 M 摻於由該鈦元素、鈮元素及氧元素形成之具單斜晶型之晶體結構，且該摻雜劑 M 係選自由 Sn、Al 及 Zr 所組成群組中至少一種的金屬元素。本發明復提供該鈦鈮複合氧化物之製備方法，以及應用其之活性物質及鋰離子二次電池。透過本發明所製之鈦鈮複合氧化物，因較現有之負極材料具備更優異的電性表現，能使應用其之鋰離子二次電池展現更長的循環壽命、較大的電容量及更快的充放電性能，實具有應用前景。

The present invention provides a titanium-niobium composite oxide, which comprises titanium, niobium, dopant M and oxygen, and the molar ratio of the titanium, niobium and dopant M is 1:(2-x) : x, and x is 0.01 to 0.2; wherein, the dopant M is doped in a crystal structure with a monoclinic crystal structure formed from the titanium, niobium and oxygen, and the dopant M is at least one metal element selected from the group consisting of Sn, Al and Zr. The present invention further provides a preparation method of the titanium-niobium composite oxide, an active material and a lithium ion secondary battery using the same. The titanium-niobium composite oxide produced by the present invention has better electrical performance than the existing negative electrode materials, so that the lithium ion secondary battery using it can exhibit longer cycle life, larger electric capacity and faster charging and discharging performance, thereby having a bright prospect of the application.

指定代表圖：



【圖 2】

【發明摘要】

【中文發明名稱】 鈦鈮複合氧化物、其製備方法、應用其之活性物質及鋰離子二次電池

【英文發明名稱】 TITANIUM-NIOBIUM COMPOSITE OXIDE, ITS PREPARATION METHOD, ACTIVE SUBSTANCE AND LITHIUM ION SECONDARY BATTERY USING THE SAME

【中文】

一種鈦鈮複合氧化物，係包括鈦元素、鈮元素、摻雜劑M及氧元素，且該鈦元素、鈮元素及摻雜劑M之莫耳比例為 $1:(2-x):x$ ，且 x 為0.01至0.2，其中，該摻雜劑M摻於由該鈦元素、鈮元素及氧元素形成之具單斜晶型之晶體結構，且該摻雜劑M係選自由Sn、Al及Zr所組成群組中至少一種的金屬元素。本發明復提供該鈦鈮複合氧化物之製備方法，以及應用其之活性物質及鋰離子二次電池。透過本發明所製之鈦鈮複合氧化物，因較現有之負極材料具備更優異的電性表現，能使應用其之鋰離子二次電池展現更長的循環壽命、較大的電容量及更快的充放電性能，實具有應用前景。

【英文】

The present invention provides a titanium-niobium composite oxide, which comprises titanium, niobium, dopant M and oxygen, and the molar ratio of the titanium, niobium and dopant M is $1:(2-x) : x$, and x is 0.01 to 0.2; wherein, the dopant M is doped in a crystal structure with a monoclinic crystal structure formed from the titanium, niobium and oxygen, and the dopant M is at least one metal element selected from the group consisting of Sn, Al and Zr. The present invention further provides a preparation method of the titanium-niobium composite oxide, an active material and a lithium ion secondary battery using the same. The titanium-niobium composite oxide produced by the present invention has better electrical performance than the existing negative electrode materials, so that the lithium ion secondary battery using it can exhibit longer cycle life, larger electric capacity and faster charging and discharging performance, thereby having a bright prospect of the application.

【指定代表圖】 圖2。

【代表圖之符號簡單說明】 無。

【特徵化學式】 無。

【發明說明書】

【中文發明名稱】 鈦鈮複合氧化物、其製備方法、應用其之活性物質及鋰離子二次電池

【英文發明名稱】 TITANIUM-NIOBIUM COMPOSITE OXIDE, ITS PREPARATION METHOD, ACTIVE SUBSTANCE AND LITHIUM ION SECONDARY BATTERY USING THE SAME

【技術領域】

【0001】 本發明係關於電池電極材料之技術領域，尤係關於一種鈦鈮複合氧化物、其製備方法、與應用其之活性物質及鋰離子二次電池。

【先前技術】

【0002】 近年來，儲能式的電子產品為現代生活帶來便利性，使得具有重複充放電功能的二次電池成為不可或缺的必需品，其中，又尤以鋰離子二次電池的使用最為廣泛；但如今，現有的鋰離子二次電池的電容量及充放電速率卻漸漸難以滿足需求。

【0003】 目前，雖有研究以鈦酸鋰替代傳統負極材料，提供良好的循環壽命及倍率放電性能表現，但其理論比容量偏低(170mAh/g)，且在提升鋰離子二次電池的能量密度方面也非常有限。

【0004】 另外，鈦鈮氧化物($TiNb_2O_7$)因具備良好的循環壽命，以及與鈦酸鋰相似的工作電壓，而成為近來備受關注的負極材料；雖該鈦鈮氧化物的理論比

容量高(270mAh/g)，但其帶隙過大，遂造成導電性不良，且在高倍率性能測試中也未有顯著的表現。

【0005】有鑑於此，有必要提出一種具良好的循環壽命、高電容量及充放電速率快之負極材料，以符合產業的實際需求。

【發明內容】

【0006】為解決上述之問題，本發明係提供一種鈦鋁複合氧化物係包括鈦元素、鋁元素、摻雜劑M及氧元素，且該鈦元素、鋁元素及摻雜劑M之莫耳比例為 $1:(2-x):x$ ，且 x 為0.01至0.2，其中，該摻雜劑M摻於由該鈦元素、鋁元素及氧元素形成具單斜晶型之晶體結構，且該摻雜劑M係選自由Sn、Al及Zr所組成群組中至少一種的金屬元素。

【0007】於本發明之鈦鋁複合氧化物的一具體實施態樣中，該晶體結構中的a軸晶格常數為 $20.375\text{\AA}$ 至 $20.415\text{\AA}$ ，b軸晶格常數為 $3.798\text{\AA}$ 至 $3.806\text{\AA}$ ，以及c軸晶格常數為 $11.897\text{\AA}$ 至 $11.920\text{\AA}$ 。

【0008】於本發明之鈦鋁複合氧化物的一具體實施態樣中，該鈦鋁複合氧化物係包含複數數量平均粒徑係為1.5至1.9微米的粒子。

【0009】本發明復提供一種如上所述之鈦鋁複合氧化物的製備方法，係包括：分別提供第一反應溶液及第二反應溶液，其中，該第一反應溶液係包括溶劑、二種以上的酸劑及界面活性劑；該第二反應溶液係包括溶劑及溶解在該溶劑中的前驅鹽，且該前驅鹽係包括含鈦金屬鹽、含鋁金屬鹽及含M金屬鹽，且該M係為選自由Sn、Al及Zr所組成群組中至少一種的金屬元素；分批混合該第一反應溶

液與該第二反應溶液以形成混合溶液；以及使該混合溶液進行水解及縮合反應，以製得該鈦鋁複合氧化物。

【0010】於本發明之製備方法的一具體實施態樣中，該溶劑係選自由去離子水、乙醇、異丙醇及四氫呋喃所組成群組中至少一種。

【0011】於本發明之製備方法的一具體實施態樣中，該含鈦金屬鹽係選自由異丙醇鈦、檸檬酸鈦、硫酸氧鈦、丁醇鈦及四氯化鈦所組成群組中的至少一者。

【0012】於本發明之製備方法的一具體實施態樣中，該含鋁金屬鹽係選自由異丙醇鋁、五氯化鋁、乙醇鋁及氫氧化鋁所組成群組中的至少一者。

【0013】於本發明之製備方法的一具體實施態樣中，該含M金屬鹽係選自由氯化錫、異丙醇鋁、三氯化鋁、硫酸鋁、醋酸鋁、乙醯丙酮鋁、乙醯丙酮鋅、異丙醇鋅及醋酸鋅所組成群組中至少一種。

【0014】於本發明之製備方法的一具體實施態樣中，該界面活性劑係選自由聚氧乙烯-聚氧丙烯嵌段共聚物、聚乙二醇辛基苯基醚及溴化十六烷基三甲銨所組成群組中的至少一者。

【0015】於本發明之製備方法的一具體實施態樣中，該第二反應溶液係以滴加方式分批混合至第一反應溶液，且該第二反應溶液中的含鈦金屬鹽之滴加速率係為0.06至0.10莫耳/分鐘。

【0016】於本發明之製備方法的一具體實施態樣中，該混合溶液中的前驅鹽所占的體積莫耳濃度係為20至25 M，以及該混合溶液中的界面活性劑與該含鈦金屬鹽之莫耳比例係為0.02:1至0.04:1。

【0017】於本發明之製備方法的一具體實施態樣中，該酸劑復包括選自由硫酸、鹽酸、硝酸及醋酸所組成群組中之至少二者的酸劑。

【0018】於本發明之製備方法的一具體實施態樣中，該酸劑為鹽酸及醋酸，且該第一反應溶液中的鹽酸及醋酸之體積比例為0.1:1至1:1。

【0019】於本發明之製備方法的一具體實施態樣中，該混合溶液的pH值為1至6。

【0020】於本發明之製備方法的一具體實施態樣中，該水解及縮合反應的溫度為80至100℃，且該水解及縮合反應時間為1至6小時。

【0021】於本發明之製備方法的一具體實施態樣中，該鈦鋁複合氧化物的製備方法復包括在水解及縮合反應之後，使該鈦鋁複合氧化物依序進行乾燥、燒結及研磨之處理。

【0022】於本發明之製備方法的一具體實施態樣中，該乾燥處理係為在溫度為50至150℃之條件下，持續進行6至48小時。

【0023】於本發明之製備方法的一具體實施態樣中，該燒結處理係為在溫度為800至1400℃之條件下，持續進行3至20小時。

【0024】於本發明之製備方法的另一具體實施態樣中，復包括在該研磨處理前，以4.5至8℃/分鐘的降溫速率令經燒結之該鈦鋁複合氧化物降溫。

【0025】於本發明之製備方法的一具體實施態樣中，該研磨處理係以球磨方式進行2至20小時。

【0026】本發明復提供一種用於鋰離子二次電池負極之活性物質，係包括如上所述之鈦鋁複合氧化物。

【0027】本發明復提供一種鋰離子二次電池，係包括：正極；負極，其包含如上所述之活性物質；以及電解質，係位於該正極及該負極之間。

【0028】 依據本發明，藉由摻雜劑M之導入，使費米能級的雜質帶形成，縮減其導帶與價帶間的帶隙，以利於導電性質提升；又，該摻雜劑M之嵌入係延伸該晶體結構空間，故於鋰離子二次電池應用時，能使其鋰離子嵌入的內阻降低，而有高鋰化率之表現。

【0029】 另一方面，本發明復提供優化上述鈦鋱複合氧化物之製備方法：

(1) 以滴加方式進行混合反應溶液之程序，控制生成鈦鋱複合氧化物之反應速率，使該鈦鋱複合氧化物形成最佳的排列型態；(2) 透過特定燒結溫度範圍的選擇，令所製之鈦鋱複合氧化物的粒徑尺寸更細緻、分布均勻性高且其晶體結構愈趨一致；以及(3)於特定速率範圍下執行燒結後之降溫程序，控制該鈦鋱複合氧化物中晶體的成核及生長速率，而優化其晶體結構，使所製之鈦鋱複合氧化物應用於鋰離子二次電池能有效降低鋰離子嵌入的內阻，進而提升其電性表現；藉上述技術手段，提供具良好電性表現之鈦鋱複合氧化物，而能展現更長的循環壽命、較大的電容量及更快的充放電性能，實具有應用前景。

【圖式簡單說明】

【0030】 透過例示性之參考附圖說明本發明之實施方式：

圖1係經X射線繞射分析儀鑑定的晶體結構，其中，(A)為未添加摻雜劑之鈦鋱氧化物；(B)為具摻雜劑A1且導入量 x 為0.07的鈦鋱複合氧化物；

圖2係本發明鈦鋱複合氧化物之製備方法流程圖；

圖3係以掃描式電子顯微鏡觀測的表面形貌圖，其中，(A)為未添加摻雜劑之鈦鋱氧化物；(B)為具摻雜劑A1且導入量 x 為0.03的鈦鋱複合氧化物；(C)為具摻雜

劑A1且導入量x為0.05的鈦鋱複合氧化物；(D)為具摻雜劑A1且導入量x為0.07的鈦鋱複合氧化物；

圖4係以X射線繞射分析儀所測得之X射線繞射光譜圖，其中，(A)為試驗例1之鈦鋱氧化物；(B)為實施例1之鈦鋱複合氧化物；(C)為實施例2之鈦鋱複合氧化物；(D)為實施例3之鈦鋱複合氧化物；(E)為資料庫(JCPDS: 77-1374)提供的參考資訊；

圖5係試驗例1至4之鋰離子二次電池的電循環穩定性圖；

圖6係以X射線繞射分析儀所測得之X射線繞射光譜圖，其中，(A)為試驗例1之鈦鋱氧化物；(B)為試驗例3之鈦鋱氧化物；(C)為資料庫(JCPDS :77-1374)提供的參考資訊；

圖7係試驗例1及試驗4之鈦鋱氧化物的X射線繞射光譜局部放大圖；

圖8(A)至圖8(D)係鋰離子二次電池的掃描伏安圖，其中，圖8 (A)為比較例之鈦鋱氧化物；圖8(B)為實施例1之鈦鋱複合氧化物；圖8 (C)為實施例2之鈦鋱複合氧化物；圖8 (D)為實施例3之鈦鋱複合氧化物；

圖9係本發明實施例及比較例之鋰離子二次電池的阻抗圖；

圖10係本發明實施例及比較例之鋰離子二次電池的倍率放電性能圖；

圖11係本發明實施例及比較例之鋰離子二次電池的長期充放電循環穩定性圖；以及

圖12係本發明實施例4之鋰離子二次電池的倍率充放電性能(局部放大圖)，以及於0.1C之速率條件下的長期充放電循環穩定性圖；以及

圖13係本發明實施例4之鋰離子二次電池先於0.1C速率條件下循環10圈後，再以0.2C之速率條件下的長期充放電循環穩定性圖。

【實施方式】

【0031】 以下係藉由特定的具體實施例說明本發明之實施方式，熟習此技藝之人士可由本說明書所揭示之內容輕易地瞭解本發明之優點及功效。本發明亦可藉由其它不同之實施方式加以施行或應用，本說明書中的各項細節亦可基於不同觀點與應用，在不悖離本發明所揭示之精神下賦予不同之修飾與變更。此外，本文所有範圍和值都係包含及可合併的。落在本文中所述的範圍內之任何數值或點，例如任何整數都可以作為最小值或最大值以導出下位範圍等。

【0032】 依據本發明，一種鈦鈮複合氧化物係包括鈦元素、鈮元素、摻雜劑M及氧元素，且該鈦元素、鈮元素及摻雜劑M之莫耳比例為 $1:(2-x):x$ ，且 x 為0.01至0.2，其中，該 x 為摻雜劑M的導入量，且該摻雜劑M係選自由Sn、Al及Zr所組成群組中至少一種的金屬元素。於本發明中，所述之摻雜劑M係以微量比例改變其能帶結構，縮減其中導帶與價帶間的距離，而能提升其電性方面之表現。

【0033】 於一具體實施態樣中，該鈦鈮複合氧化物中之摻雜劑M為Al或Zr，且鈦元素、鈮元素及摻雜劑M之莫耳比例為 $1:(2-x):x$ ，且 x 之範圍係為0.01至0.1；於其他實施態樣中，該 x 可為0.03、0.05、或0.07，且不以此為限。

【0034】 於本發明中，所述之鈦鈮複合氧化物具結晶晶體；文中，所述之「晶體結構」係由複數個單元晶胞連續延伸排列而成，且其單元晶胞的骨架部分係由該鈦元素、鈮元素及氧元素所構成，但不限於對稱結構，也包括不對稱的畸變結構。

【0035】 於一具體實施態樣中，本發明之鈦鈮複合氧化物係具單斜晶型之晶體結構，且該單斜晶型結構係由 TiO_6 八面體及 NbO_6 八面體共享邊和角所形成的 ReO_3 構型，其中，該晶體結構係為具空間群 $C2/m$ 的 AB_2O_7 結構，且該A係為鈦元素，該B係為鈮元素，且不限其中之離子價態變化。

【0036】 經X射線繞射分析儀鑑定，所述摻雜劑M係摻於上述由鈦元素、鈮元素及氧元素形成之單斜晶型晶體結構。於一實施例中，圖1(B)係提供一具摻雜TC100066TW

劑Al之鈦鋁複合氧化物實施例的結構鑑定結果，與未添加摻雜劑者(A)相比較，顯示在該摻雜劑Al之導入量 x 為0.07時，並未對該晶體結構骨架上之鈦元素、鋁元素及氧元素產生比例變化，具體來說，該摻雜劑M係嵌於上述晶體結構中的空孔位點，而非取代骨架部分的任何元素。

【0037】 在上述晶體結構特徵之情況下，進一步解析其晶胞的各軸尺寸及體積，與未添加摻雜劑者相比較，顯示該摻雜劑之使用及選擇復提供有「延伸該晶體結構空間」的效果。於一具體實施態樣中，本發明鈦鋁複合氧化物之晶體結構的 a 軸晶格常數為20.375 Å至20.415 Å； b 軸晶格常數為3.798 Å至3.806 Å；以及 c 軸晶格常數為11.897 Å至11.920 Å；於另一具體實施態樣中，本發明鈦鋁複合氧化物之晶體結構的體積係795.716 Å³至800.181Å³；上述數值已確保其準確性，但仍需考慮實驗之誤差及偏差。

【0038】 於一實施例中，在未導入任何摻雜劑時，該晶體結構之 a 軸晶格常數係為20.3766Å； b 軸晶格常數係為3.79981Å；以及 c 軸晶格常數係為11.89960Å，整體晶體結構之體積為795.9297Å³；當摻雜劑為Al時，該鈦鋁複合氧化物之晶體結構的 a 軸晶格常數為20.3820 Å至20.415 Å； b 軸晶格常數為3.799 Å至3.806 Å；以及 c 軸晶格常數為11.904 Å至11.920 Å；其中，該鈦鋁複合氧化物之晶體結構的體積係796.00 Å³至796.45Å³。於另一實施例中，當摻雜劑為Zr時，該鈦鋁複合氧化物之晶體結構的 a 軸晶格常數為20.400 Å至20.415 Å； b 軸晶格常數為3.802 Å至3.806 Å；以及 c 軸晶格常數為11.911 Å至11.920 Å；其中，該鈦鋁複合氧化物之晶體結構的體積係798.400 Å³至800.181Å³。

【0039】 藉由該摻雜劑M之嵌入，延伸該晶體結構空間，於鋰離子二次電池應用時，使其鋰離子嵌入的內阻降低，並進而提升其鋰化率表現。

【0040】 關於導入摻雜劑所致之鋰化率變化係具體說明如下：在未導入任何摻雜劑時，鋰化率為4.69e-9；於一實施例中，當導入摻雜劑Al且其導入量為0.03

至0.07時，其鋰化率可達到 $5.1\text{e-}9$ 至 $6.6\text{e-}9$ ，顯示摻雜劑M之使用係有明顯提升鋰化率之效果。

【0041】 另一方面，相較於未具摻雜劑之鈦鋱氧化物，在該摻雜劑Al之導入量x為0.03至0.07時，整體材料僅具單斜晶型之晶體結構，並未有其他晶相存在，亦即，本發明鈦鋱複合氧化物係屬純單一相態的單斜晶型之晶體結構，顯示其晶體排列具一致性的特色，故能避免因晶相不完整所致之缺陷而影響材料之導電能力。

【0042】 此外，於一具體實施態樣中，藉本發明之製備方法，使本發明之鈦鋱複合氧化物於(110)晶面與(003)晶面的繞射強度比介於1至1.2範圍內，而能於鋰離子二次電池應用上提供優異且穩定的電性表現。

【0043】 關於該鈦鋱複合氧化物之表面形態及粒徑，係可透過掃描式電子顯微鏡(SEM)進行觀測。

【0044】 本發明鈦鋱複合氧化物係包含複數粒子，其中，該複數粒子之形狀並無特別限定，可為球狀、塊狀、柱狀等任何形狀。本發明對於該鈦鋱複合氧化物之粒徑量測係於放大倍率10000倍的視野範圍內統計之結果；如粒子形狀不為球狀時，則以粒子的最長徑向距離部分進行量測；於本發明中，該鈦鋱複合氧化物之複數粒子的數量平均粒徑係為1.5至1.9微米。

【0045】 於其他實施態樣中，該鈦鋱複合氧化物之複數粒子的數量平均粒徑可為1.55、1.60、1.65、1.70、1.75、1.8或1.85微米，且不以此為限。又，所述的數值可為數量平均粒徑的上限或下限值，例如，該鈦鋱複合氧化物係數量平均粒徑為1.5至1.85微米之粒子。

【0046】 關於粒徑分布的均勻性，係以距離平均值的標準差數值大小進行評估，且該標準差數值係自粒徑統計中計算而得。於又一具體實施態樣中，本發

明鈦鈮複合氧化物之粒徑分布中的標準差值係為0.32至0.34微米，顯示本發明鈦鈮複合氧化物具極高的均勻度。

【0047】藉由摻雜劑M之導入，使本發明之鈦鈮複合氧化物的晶體結構延伸及其導帶與價帶間的帶隙縮減，同時透過晶體排列、結晶度及成形粒徑尺寸之優化，有效解決習知鈦鈮氧化物(TiNb_2O_7)既有的導電性問題，並提供良好的充放電循環能力。

【0048】對於上述之鈦鈮複合氧化物，本發明復提供一種如上所述之鈦鈮複合氧化物的製備方法，請參閱圖2，係說明本發明之鈦鈮複合氧化物的製備方法流程。首先，分別提供第一反應溶液及第二反應溶液(步驟S11)；接著，分批混合該第一反應溶液與該第二反應溶液以形成混合溶液(步驟S12)；以及使該混合溶液進行水解及縮合反應(步驟S13)，以製得一鈦鈮複合氧化物(步驟S14)。

【0049】所述之第一反應溶液係包括溶劑、二種以上的酸劑及界面活性劑。所述之第二反應溶液係包括溶劑及溶解在該溶劑中的前驅鹽，且該前驅鹽係包括含鈦金屬鹽、含鈮金屬鹽及含M金屬鹽，且該M係為選自由Sn、Al及Zr所組成群組中至少一種的金屬元素。於一實施例中，該金屬鹽係選自金屬醇鹽、金屬檸檬酸鹽、金屬醋酸鹽、金屬硫酸鹽、金屬硫酸氧化物、金屬鹵化物、金屬乙醯丙酮化物及金屬氫氧化物所組成群組中任一種。於另一實施例中，該金屬鹵化物係為金屬氟化物。

【0050】關於該第一反應溶液與該第二反應溶液之配製，於一具體實施態樣中，該第一反應溶液與該第二反應溶液之配製係採用攪拌方式，以使溶液中的固態物質完全溶解為一均勻相。

【0051】所述之溶劑係選自去離子水、乙醇、異丙醇及四氫呋喃所組成群組中之至少一種；其中，該第一反應溶液與該第二反應溶液的溶劑可為相同或不

同；於一具體實施態樣中，該第一反應溶液的溶劑係與該第二反應溶液的溶劑相同，且該溶劑係為乙醇。

【0052】於一具體實施態樣中，所述含鈦金屬鹽係選自由鈦金屬醇鹽、鈦金屬檸檬酸鹽、鈦金屬硫酸氧化物及鈦金屬鹵化物所組成群組中的至少一者；於另一具體實施態樣中，該含鈦金屬鹽係選自由異丙醇鈦、檸檬酸鈦、硫酸氧鈦、丁醇鈦及四氯化鈦所組成群組中的至少一者；於又一具體實施態樣中，該含鈦金屬鹽為異丙醇鈦。

【0053】於一具體實施態樣中，所述含鋁金屬鹽係選自由鋁金屬醇鹽、鋁金屬氫氧化物及鋁金屬鹵化物所組成群組中的至少一者；於另一具體實施態樣中，該含鋁金屬鹽係選自由異丙醇鋁、五氯化鋁、乙醇鋁及氫氧化鋁所組成群組中的至少一者；於又一具體實施態樣中，該含鋁金屬鹽為乙醇鋁。

【0054】於一具體實施態樣中，所述含M金屬鹽係選自由M金屬醇鹽、M金屬硫酸鹽、M金屬醋酸鹽、M金屬鹵化物及M金屬乙醯丙酮化物所組成群組中的至少一者；於另一具體實施態樣中，該含M金屬鹽係選自由氯化錫、異丙醇鋁、三氯化鋁、硫酸鋁、醋酸鋁、乙醯丙酮鋁、乙醯丙酮鋅、異丙醇鋅及醋酸鋅所組成群組中至少一種；於又一具體實施態樣中，該含M金屬鹽為乙醯丙酮鋁或乙醯丙酮鋅。

【0055】所述之酸劑係選自由硫酸、鹽酸、硝酸及醋酸所組成群組中之至少二者。於一具體實施態樣中，該酸劑為鹽酸及醋酸，且該第一反應溶液中的鹽酸及醋酸之體積比例為0.1:1至1:1。

【0056】文中，所述之「界面活性劑」係於特定酸鹼值範圍內形成微胞，作為成型模板，以引導鈦元素、鋁元素、及摻雜劑M，依比例形成嵌有摻雜劑M的單斜晶型晶體結構之鈦鋁複合氧化物；於一具體實施態樣中，該界面活性劑係可為嵌段共聚物或具C₁₂₋₁₈直鏈烷基鏈段之季胺鹽；於另一具體實施態樣中，該

界面活性劑係選自由聚氧乙烯-聚氧丙烯嵌段共聚物、聚乙二醇辛基苯基醚及溴化十六烷基三甲銨所組成群組中的至少一者，其中，該聚氧乙烯-聚氧丙烯嵌段共聚物之重均分子量範圍係為150至200 g/mol；該聚乙二醇辛基苯基醚之重均分子量範圍係為600至700 g/mol；該溴化十六烷基三甲銨之分子量為364.45 g/mol。

【0057】關於分批混合第一反應溶液及第二反應溶液的方式，於一具體實施態樣中，本發明係採用「滴加」的方式來進行混合，以控制反應之速率，減少晶體結構的缺陷或雜質之產生，使所製之鈦鋁複合氧化物形成最佳的排列型態，於鋰離子二次電池應用上展現優異的循環穩定性。

【0058】於一具體實施態樣中，所述分批混合程序係將該第二反應溶液滴加至該第一反應溶液中；其中，該第二反應溶液中的含鈦金屬鹽之滴加速率係為0.06至0.10莫耳/分鐘，且滴加時的溫度條件係為20至40度。於其他實施態樣中，該第二反應溶液中的含鈦金屬鹽之滴加速率可為0.065、0.07、0.075、0.08、0.085、0.09或0.095莫耳/分鐘，且不以此為限。於另一具體實施態樣中，所述分批混合程序亦可將該第一反應溶液滴加至該第二反應溶液中的方式進行。

【0059】於另一具體實施態樣中，經完成混合程序後，該混合溶液中的前驅鹽所占的體積莫耳濃度係為20至25 M，以及該混合溶液中的界面活性劑與該含鈦金屬鹽之莫耳比例係為0.02:1至0.04:1。

【0060】於又一具體實施態樣中，經完成混合程序後，該混合溶液的pH值為1至6。於其他實施態樣中，該混合溶液的pH值可為2、3、4或5，且不以此為限。

【0061】文中，所述之「水解及縮合反應」係同時發生的反應過程，具體的反應步驟係前驅反應物經由水解產生中間產物，先初步縮合形成膠體粒子，再縮合形成三度空間的網狀結構。於一具體實施態樣中，該水解及縮合反應的溫度為80至100°C，且其時間為1至6小時。於其他實施態樣中，該水解及縮合反應的

溫度可為85、90或95℃；該處理時間可為1.5、2、2.5、3、3.5、4、4.5、5或5.5小時，且不以此為限。

【0062】於一具體實施態樣中，本發明之製備方法復在前述製備方法流程之後，使該鈦鋁複合氧化物依序進行乾燥處理及燒結處理，以形成具最佳晶體結構排列之鈦鋁複合氧化物。

【0063】於一實施例中，所述之乾燥處理係為在溫度為50至150℃之條件下，持續進行6至48小時。於其他實施態樣中，該乾燥處理溫度可為60、70、80、90、100、110、120、130或140℃；該處理時間可為12、18、24、30、36或42小時，且不以此為限。

【0064】於一實施例中，所述之燒結處理係為在溫度為800至1400℃之條件下，持續進行3至20小時。於一實施例中，該燒結處理溫度係大於等於1000至小於1400℃，透過特定燒結溫度範圍的選擇，令所製之鈦鋁複合氧化物的粒徑尺寸更細緻、分布均勻性高且其晶體結構愈趨一致。於另一實施例中，該燒結處理溫度係為1100℃至1300℃，以優化本發明之鈦鋁複合氧化物形成之晶體結構。於其他實施態樣中，該燒結處理溫度可為1150、1200、1230、1250或1270℃；該燒結處理時間可為5、7、10、12、15或17小時，且不以此為限。

【0065】在完成燒結處理後，本發明復於特定速率下執行降溫程序，以控制該鈦鋁複合氧化物中晶體的成核及生長速率，而優化其晶體結構，使所製之鈦鋁複合氧化物應用於鋰離子二次電池能有效降低鋰離子嵌入的內阻。於一實施例中，該燒結後的降溫速率為4.5至8℃/分鐘。於其他實施態樣中，該燒結後的降溫速率可為5、5.5、6、6.5、7或7.5℃/分鐘，且不以此為限。

【0066】於另一具體實施態樣中，本發明之製備方法復在乾燥處理及燒結處理之後，使該鈦鋁複合氧化物採用研磨之處理，以控制該鈦鋁複合氧化物之粒

徑分布。於一實施例中，所述之研磨處理係以球磨方式進行2至20小時。於其他實施態樣中，該處理時間可為5、7、10、12、15或17小時，且不以此為限。

【0067】另一方面，本發明復提供一種用於鋰離子二次電池負極之活性物質，係包括如上所述之鈦鋁複合氧化物。又，本發明復提供一種鋰離子二次電池，係包括：正極；負極；以及位於該正極及該負極之間的電解質；其中該負極係包含如上所述之活性物質，使本發明之鋰離子二次電池的鋰化率為 $5.1\text{e-}9$ 至 $6.6\text{e-}9$ 。

【0068】於一具體實施態樣中，該鈦鋁複合氧化物在該負極中所占的重量百分比係為60至90重量%。

【0069】於另一具體實施態樣中，該負極復包括導電材料及黏著劑，且該導電材料及黏著劑亦可選擇習用材料。於一實施例中，該導電材料係選自由乙炔碳、導電碳及奈米碳管所組成群組中的一者；該黏著劑係為丁苯橡膠、羧甲基纖維素、聚丙烯酸、聚偏二氟乙烯、海藻酸鈉及果膠所組成群組中的一者。

【0070】由於本發明提供之鈦鋁複合氧化物具有良好的導電性及優異的晶體結構等特質，能使應用其之活性物質及鋰離子二次電池展現更長的循環壽命、較大的電容量及更快的充放電性能，而具有應用前景。

【0071】以下透過具體實施例對本發明之特點與功效做進一步詳細說明，但不因實施例說明限制本發明之範疇。

【0072】關於實施例及比較例所得製品之特徵，係按以下方法進行分析。

(1) 表面觀測及粒徑分析：以掃描式電子顯微鏡(Thermo Fisher, FEI Inspect-F)觀測該製品的形貌，並於放大倍率10000倍的視野範圍內統計其粒徑尺寸，並自粒徑統計中計得其標準差值，以評估其粒徑分布均勻性。

(2) 結晶性質分析：以X射線繞射分析儀(Malvern Panalytical, Empyrean)分析製品之結晶結構，並與標準資料庫(JCPDS :77-1374)相比對；經Highscore與

Fullprof軟體解析後，進一步獲得晶面繞射強度比、晶胞的各軸尺寸及體積等資訊。

【0073】另外，關於實施例及比較例製得之鋰離子二次電池，係按以下方法進行測定。

(1) 掃描伏安測試：使用電化學阻抗分析儀(PARSTA，PMC-1000)，在電位掃描速率為 0.1 mV/S之設定條件下，且其電壓掃描範圍為0至3伏特間進行多次循環掃描，取得循環伏安曲線圖

(2) 鋰化率：使用電化學阻抗分析儀(PARSTA，PMC-1000)，在電壓掃描範圍為0至3伏特間分別以0.05 mV/S、0.1 mV/S、0.2mV/S、0.3 mV/S、0.4 mV/S、0.5 mV/S之電位掃描速率條件下進行循環掃描，並計算其鋰化率，以評估電池之鋰嵌入、脫出、及其他電化學特性。

(3) 阻抗性：以電化學阻抗分析儀(PARSTA，PMC-1000)進行分析，取得奈奎斯特圖(Nyquist Plot)，其中，圖中之半圓弧為高頻率量測值，代表電解液傳導的電阻值，半圓弧越大電荷轉移電阻越大；斜直線為低頻率量測值，代表鋰離子在電極材料內的擴散電阻，斜直線的斜率越小代表鋰離子的擴散電阻越大。

(4) 倍率充放電性能分析：使用充放電測試儀(Think Power，TPT-B1HC010A)，分別於0.1C、0.2C、0.5C、1C、3C、5C、10C之充放電速率條件下，測定各充放電速率條件下的電容量值。

(5) 電循環穩定性：以充放電測試儀(Think Power，TPT-B1HC010A)，在25℃之溫度下及工作電壓1至3V範圍內重複充放電多次，並量測每次循環該鋰離子電池的電容量。

〈製法參數試驗〉

【0074】 試驗例1：

【0075】 第一反應溶液之配製：取溴化十六烷基三甲銨(10 g)作為界面活性劑，取鹽酸(15 ml)及醋酸(15 ml)作為酸劑，使該界面活性劑及酸劑均勻溶解於乙醇溶劑中，形成第一反應溶液。

【0076】 第二反應溶液之配製：以含鈦金屬鹽異丙醇鈦(8.52 g)及含鋁金屬鹽乙醇鋁(19.08g)作為前驅鹽，使該前驅鹽均勻溶解於乙醇溶劑中，形成第二反應溶液。

【0077】 混合及反應程序：將上述第二反應溶液滴加至該第一反應溶液中，並使該第二反應溶液控制於在其異丙醇鈦為0.08莫耳/分鐘的速率條件下進行滴加混合，以形成混合溶液。在上述混合溶液中，前驅鹽所占的體積莫耳濃度為23.07M，該鈦元素及鋁元素之莫耳比為1:2；該界面活性劑及該異丙醇鈦之莫耳比例係為0.0274:1；以及該鹽酸及醋酸之體積比例係為1:1。

【0078】 接著，將該混合溶液移置於反應釜中持續攪拌，升至80℃並持溫，進行3小時的水解及縮合反應。

【0079】 反應後之處理：待反應完成後，使該反應釜冷卻至室溫，收得鈦鋁複合氧化物的粗製品；接著，將製得之鈦鋁複合氧化物粗製品置於真空烘箱中，在80℃溫度下進行乾燥處理12小時後，再移置於1200℃溫度下的馬弗爐中進行燒結處理10小時；待燒結處理結束後，於6℃/分鐘之速率條件下降至室溫，獲得一鈦鋁氧化物。

【0080】 依據前述分析方法，將上述製得之鈦鋁氧化物進行表面觀測、粒徑及結晶性質分析，並記錄其表面觀測及結晶性質結果於圖1、圖3、圖4及圖6，

其中，所測得之數量平均粒徑為2.3微米，其分布的標準差值為0.32微米；於結晶性質方面，(110)晶面與(003)晶面之繞射強度比為 1.04 ± 0.01 。

【0081】負極材料之製備：首先，以上述製得之鈦鋁氧化物為活性物質，並對該鈦鋁氧化物進行前處理，其步驟如下：將鈦鋁氧化物(7 克)與導電碳(SuperP、KS6，各 1 克)混合，並置於球磨機以 750 r.p.m. 之速率條件進行研磨 2 小時，形成一混合物。

【0082】接著，將該研磨後的混合物與黏著劑聚偏二氟乙烯(PVDF)、溶劑 N-甲基吡咯烷酮混合，製成塗佈用將料；其中，以重量百分比表示該塗佈漿料各組分比例分別為鈦鋁氧化物為 70 重量%、導電碳 SuperP 為 10 重量%、導電碳 KS6 為 10 重量%、黏著劑 PVDF 10 重量%，且該漿料溶劑約為 13.3 至 14.3 ml，總固含量 57.7 至 55.8 %。

【0083】透過攪拌裝置，將該漿料以轉速 2000 r.p.m. 攪拌 30 分鐘，使材料分布均勻；藉具 200 微米間隙之刮刀，使該漿料塗佈於鋁箔上；接著，將塗佈後的半成品置於 120°C 恆溫烘箱中進行乾燥處理並放置隔夜。

【0084】經乾燥處理後，製得具厚度為 80 至 85 微米之負極；又，將該負極以滾壓方式調整厚度為 60 至 65 微米，並透過打片機裁切，使該負極製成具直徑 13 毫米之圓形負極片材，並於組裝前，置於 120°C 溫度下進行真空乾燥 8 小時。

【0085】鋰離子二次電池之組裝：組裝前，將上述製成的負極片材進行秤重並以組成包含 1M 的 LiPF_6 及體積比 1:1 之碳酸乙烯酯(EC)碳酸二乙酯(DEC)的電解液先行浸潤，以清潔該負極片材的表面；接著，將電池下蓋、鋰片、隔離膜、

含本實施例製得之鈦鋁氧化物的負極片材、不鏽鋼墊片、不鏽鋼彈片與電池上蓋等組件由下而上依序結合，於組裝過程加入47.7微升的電解液，以使電池正極及負極浸於其中，並以1噸重力密封，形成一鈕扣型電池。

【0086】最後，依據前述測定方法進行循環穩定性分析，並將結果記錄於圖5，其中，該電循環穩定性分析之充放電速率條件係為0.1C。

【0087】試驗例2：混合程序之方式差異

【0088】其鈦鋁氧化物以及包含其之負極材料、鋰離子二次電池之製備方法皆同試驗例1，惟在水解及縮合反應前，其混合程序係使該第二反應溶液直接倒入該第一反應溶液中進行混合；接著，依據前述測定方法，於相同試驗例1之充放電速率條件下，進行鋰離子二次電池之電循環穩定性分析，並將結果紀錄於圖5。

【0089】由上可知，相較於試驗例2之「直接」混合，試驗例1之「滴加」方式係能有效控制反應之速率，減少晶體結構的缺陷或雜質之產生，故於鋰離子二次電池應用上，試驗例1所製之鈦鋁複合氧化物展現良好的循環穩定性。

【0090】試驗例3：燒結處理之溫度變化

【0091】其鈦鋁氧化物之製備方法同試驗例1，惟將燒結溫度調整為900℃；又，依據前述粒徑及結晶性質之分析方法進行分析製得之鈦鋁氧化物；經分析，測得其數量平均粒徑為2.5微米，其分布的標準差值為0.49微米，並記錄其結晶性質結果於圖6。

【0092】接著，其負極材料之製備及鋰離子二次電池之組裝方法皆同試驗例1，並依據前述測定方法，於相同試驗例1之充放電速率條件下，進行鋰離子二次電池之電循環穩定性分析，並將結果紀錄於圖5。

【0093】 由上可知，試驗例 3 之低溫燒結下所製之鈦鋱氧化物的分佈均勻性差，且其晶體結構復包含 $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ 之晶相；相對地，試驗例 1 的高燒結溫度下所製之鈦鋱氧化物的粒徑尺寸更細緻、分布均勻性高且其晶體結構愈趨一致，且於鋰離子二次電池應用上，亦展現良好的循環穩定性，顯示燒結溫度條件於製品及應用之影響甚鉅。

【0094】 試驗例 4：燒結處理後之降溫速率變化

【0095】 其鈦鋱氧化物之製備方法同試驗例 1，惟異動燒結後的降溫速率為 $3^\circ\text{C}/\text{分鐘}$ ；又，依據前述結晶性質之分析方法進行分析製得之鈦鋱氧化物，並將其結晶性質結果記錄於圖 7。

【0096】 接著，其負極材料之製備及鋰離子二次電池之組裝方法皆同試驗例 1，並依據前述測定方法，於相同試驗例 1 之充放電速率條件下，進行鋰離子二次電池之電循環穩定性分析，並將結果紀錄於圖 5。

【0097】 由上可知，相較於試驗例 4 之低降溫速率，圖 7 之 X 射線繞射光譜圖係顯示試驗例 4 的繞射峰係有往高角度偏移之傾向，顯示低降溫速率下形成之晶體結構的空間較為壓縮，可見試驗例 1 因控制該鈦鋱氧化物中晶體的成核及生長速率，使製得之鈦鋱氧化物較試驗例 4 具備更大的晶體結構空間，而能於鋰離子二次電池應用時，降低其鋰離子嵌入的內阻，故具備優異的循環穩定性表現。

【0098】 〈鈦鋱複合氧化物製備〉

【0099】 比較例：鈦鋱氧化物

【0100】 使用試驗例 1 所製之鈦鋁氧化物、負極材料及鋰離子二次電池，並參考前述特徵分析之方法及結果；關於結晶結構的晶胞各軸尺寸部分，係分析紀錄於表 1。

【0101】 接著，依據前述測定方法，對所製之鋰離子二次電池進行掃描伏安測試、鋰化率、阻抗性、倍率放電性能及循環穩定性分析，並將結果記錄於表 2 及圖 8 至圖 11，其中，該電循環穩定性分析之充放電速率條件係為 1C。

【0102】 實施例 1：具摻雜劑 Al 之鈦鋁複合氧化物

【0103】 其鈦鋁複合氧化物之製備方法同試驗例 1，惟異動該前驅鹽組成為含鈦金屬鹽異丙醇鈦(8.52 g)、含鋁金屬鹽乙醇鋁(18.8 g)及含鋁金屬鹽乙醯丙酮鋁(0.291g)，使其混合溶液中的該鈦元素、鋁元素及鋁元素之莫耳比為 1:1.97:0.03，製得該鈦鋁複合氧化物。

【0104】 接著，依據前述表面型態、粒徑及結晶性質之分析方法進行分析製得之鈦鋁複合氧化物，並記錄其表面觀測及結晶性質結果於表 1、圖 3 及圖 4；其中，所測得其數量平均粒徑為 1.6 微米，其分布的標準差值為 0.32 微米；於結晶性質方面，(110)晶面與(003)晶面之繞射強度比為 1.07 ± 0.01 。

【0105】 又，其負極材料之製備及鋰離子二次電池之組裝方法皆同試驗例 1，且依據前述測定方法進行掃描伏安測試、鋰化率、阻抗性、倍率放電性能及循環穩定性分析，並將結果記錄於表 2 及圖 8 至圖 11，其中，該電循環穩定性分析之充放電速率條件係為 1C。

【0106】 實施例 2：摻雜劑 Al 組成比例之變化

【0107】其鈦鋁複合氧化物之製備方法同實施例 1，惟異動該前驅鹽組成中的乙醯丙酮鋁之用量為 0.486 克，使其混合溶液中的該鈦元素、鋁元素及鋁元素之莫耳比為 1:1.95:0.05，製得該鈦鋁複合氧化物。

【0108】接著，依據前述表面型態、粒徑及結晶性質之分析方法進行分析製得之鈦鋁複合氧化物；經分析，測得其數量平均粒徑為 1.8 微米，其分布的標準差值為 0.34 微米，並記錄其表面觀測及結晶性質結果於表 1、圖 3 及圖 4。

【0109】又，其負極材料之製備及鋰離子二次電池之組裝方法皆同實施例 1，且依據前述測定方法進行掃描伏安測試、鋰化率、阻抗性、倍率放電性能及循環穩定性分析，並將結果記錄於表 2 及圖 8 至圖 11。

【0110】實施例 3：摻雜劑 Al 組成比例之變化

【0111】其鈦鋁複合氧化物之製備方法同實施例 1，惟異動該前驅鹽組成中的乙醯丙酮鋁之用量為 0.681 克，使其混合溶液中的該鈦元素、鋁元素及鋁元素之莫耳比為 1:1.93:0.07，製得該鈦鋁複合氧化物。

【0112】接著，依據前述表面型態、粒徑及結晶性質之分析方法進行分析製得之鈦鋁複合氧化物；經分析，測得其數量平均粒徑為 1.6 微米，其分布的標準差值為 0.33 微米，並記錄其表面觀測及結晶性質結果於表 1 及圖 1、圖 3 及圖 4。

【0113】又，其負極材料之製備及鋰離子二次電池之組裝方法皆同實施例 1，且依據前述測定方法進行掃描伏安測試、鋰化率、阻抗性及循環穩定性分析，並將結果記錄於表 2 及圖 8 至圖 9、圖 11。

【0114】實施例 4：具摻雜劑 Zr 之鈦鋁複合氧化物

【0115】其鈦鋱複合氧化物之製備方法同實施例 1，進行其鈦鋱複合氧化物之製備，惟將該前驅鹽組成中的含鋁金屬鹽異動為含鋇金屬鹽乙醯丙酮鋇(0.438 克)，使其混合溶液中的該鈦元素、鋱元素及鋇元素之莫耳比分別為 1:1.97:0.03，以製得該鈦鋱複合氧化物。

【0116】接著，依據前述分析方法進行結晶性質分析製得之鈦鋱複合氧化物，並將其結晶結構的晶胞各軸尺寸結果記錄於表 1。

【0117】又，其負極材料之製備及鋰離子二次電池之組裝方法皆同實施例 1，且依據前述測定方法進行倍率充放電性能分析及循環穩定性分析，並將結果分別記錄於圖 12 及圖 13，其中，圖 12 之倍率放電性能分析之速率條件係分別調整為 0.1C、0.2C、0.3C、0.5C、1C、3C、5C 及 10C，並於 0.1C 之速率條件下進行電循環穩定性分析；圖 13 係表示先於 0.1C 速率條件下循環 10 圈後，再於 0.2C 之速率條件下的長期充放電循環穩定性分析。

【0118】 實施例 5 至 6：摻雜劑 Zr 組成比例之變化

【0119】其鈦鋱複合氧化物之製備方法同實施例 1，惟分別異動該前驅鹽組成中的含鋇金屬鹽乙醯丙酮鋇之用量為 0.729 克及 1.023 克，使其混合溶液中的該鈦元素、鋱元素及鋇元素之莫耳比分別為 1:1.95:0.05 及 1:1.93:0.07，製得該鈦鋱複合氧化物。

【0120】接著，依據前述分析方法進行結晶性質分析製得之鈦鋱複合氧化物，並將其結晶結構的晶胞各軸尺寸結果記錄於表 1。

【0121】 表 1

	摻雜劑		晶格常數 (Å)			整體體積 (Å³)
	種類	導入量	a 軸	b 軸	c 軸	
比較例	無	0	20.3766	3.79981	11.89960	795.9297

實施例 1	Al	0.03	20.3753	3.79894	11.89760	795.7167
實施例 2		0.05	20.3820	3.79919	11.90420	796.2941
實施例 3		0.07	20.3819	3.800	11.90330	796.437
實施例 4	Zr	0.03	20.4009	3.80255	11.9115	798.4945
實施例 5		0.05	20.4055	3.80335	11.915	799.126
實施例 6		0.07	20.4148	3.80502	11.9197	800.1813

【0122】表 2

	摻雜劑		鋰化率
	種類	導入量	
比較例	無	0	4.69e-9
實施例 1	Al	0.03	5.13e-9
實施例 2		0.05	7.90e-9
實施例 3		0.07	6.53e-9

【0123】觀察上述結果並與比較例相比較，低摻雜劑 Al 導入量雖未對晶體結構空間有顯著影響，然在摻雜劑 Al 導入量達 0.05 至 0.07，或改以摻雜劑 Zr 導入時，其晶體結構空間有顯著增加之趨勢。

【0124】上述特徵差異亦反應於電池應用之表現上：

【0125】比較圖 8(A)至圖 8(D)，經多圈循環後，在反應電壓處(1.6V)的電流峰值顯示比較例之電流峰值係有顯著下降之情況，而本發明實施例係能維持相當的電流峰值，係與圖 11 之循環壽命結果互相呼應。

【0126】其次，參閱圖 9 之阻抗圖，係自半圓弧及斜率比較結果證實本發明實施例係有顯著降低電池內阻之效果，亦與表 2 之鋰化率結果互相呼應。

【0127】又，參閱圖 10 及圖 12 之分析，本發明實施例在高倍率充放電下係具較高的電容量，當自高倍率充放電後再回到低倍率時，本發明實施例亦可回復原電容值，且復於長時間的循環分析中維持其電容量(圖 12)，顯示本發明實施例材料之結構係具較佳的穩定性，不因快速充電而有所改變。

【0128】由上可知，本發明實施例之鈦鋁複合氧化物於鋰離子二次電池之應用上，係較未添加摻雜劑者具備高電容量、高鋰化率、低內阻、充放電速率快及循環壽命長等特點。

【0129】綜上所述，本發明係藉摻雜劑 M 之導入及製備條件之優化，使所製之鈦鋁複合氧化物較現有之負極材料具備更優異的電性表現，能使應用其之鋰離子二次電池展現更長的循環壽命、較大的電容量及更快的充放電性能，實具有應用前景。

【0130】上述實施例僅為例示性說明，而非用於限制本發明。任何熟習此項技藝之人士均可在不違背本發明之精神及範疇下，對上述實施例進行修飾與改變。因此，本發明之權利保護範圍係由本發明所附之申請專利範圍所定義，只要不影響本發明之效果及實施目的，應涵蓋於此公開技術內容中。

【符號說明】無。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種鈦鋁複合氧化物，係包括鈦元素、鋁元素、摻雜劑M及氧元素，且該鈦元素、鋁元素及摻雜劑M之莫耳比例為 $1:(2-x):x$ ，且 x 為0.01至0.2，

其中，該摻雜劑M摻於由該鈦元素、鋁元素及氧元素形成之具單斜晶型之晶體結構，且該摻雜劑M係選自由Sn、Al及Zr所組成群組中至少一種的金屬元素。

【請求項2】 如請求項1所述之鈦鋁複合氧化物，其中，該晶體結構的a軸晶格常數為 $20.375\text{\AA}$ 至 $20.415\text{\AA}$ ，b軸晶格常數為 $3.798\text{\AA}$ 至 $3.806\text{\AA}$ ，以及c軸晶格常數為 $11.897\text{\AA}$ 至 $11.920\text{\AA}$ 。

【請求項3】 如請求項1所述之鈦鋁複合氧化物，係包含複數數量平均粒徑係為1.5至1.9微米的粒子。

【請求項4】 一種如請求項1所述之鈦鋁複合氧化物的製備方法，係包括：

分別提供第一反應溶液及第二反應溶液，其中，該第一反應溶液係包括第一溶劑、二種以上的酸劑及界面活性劑；該第二反應溶液係包括第二溶劑及溶解在該溶劑中的前驅鹽，且該前驅鹽係包括含鈦金屬鹽、含鋁金屬鹽及含M金屬鹽，且該M係為選自由Sn、Al及Zr所組成群組中至少一種的金屬元素；

分批混合該第一反應溶液與該第二反應溶液，形成混合溶液；以及
使該混合溶液進行水解及縮合反應，以製得該鈦鋁複合氧化物。

【請求項5】 如請求項4所述之製備方法，其中，該第一溶劑及第二溶劑係分別選自由去離子水、乙醇、異丙醇及四氫呋喃所組成群組中至少一種。

【請求項6】 如請求項4所述之製備方法，其中，該含鈦金屬鹽係選自由異丙醇鈦、檸檬酸鈦、硫酸氧鈦、丁醇鈦及四氯化鈦所組成群組中的至少一者。

【請求項7】 如請求項4所述之製備方法，其中，該含鋁金屬鹽係選自由異丙醇鋁、五氯化鋁、乙醇鋁及氫氧化鋁所組成群組中的至少一者。

【請求項8】 如請求項4所述之製備方法，其中，該含M金屬鹽係選自由氯化錫、異丙醇鋁、三氯化鋁、硫酸鋁、醋酸鋁、乙醯丙酮鋁、乙醯丙酮鋅、異丙醇鋅及醋酸鋅所組成群組中至少一種。

【請求項9】 如請求項4所述之製備方法，其中，該界面活性劑係選自由聚氧乙烯-聚氧丙烯嵌段共聚物、聚乙二醇辛基苯基醚及溴化十六烷基三甲銨所組成群組中的至少一者。

【請求項10】 如請求項4所述之製備方法，其中，該第二反應溶液係以滴加方式分批混合至第一反應溶液，且該第二反應溶液中的含鈦金屬鹽之滴加速率係為0.06至0.10莫耳/分鐘。

【請求項11】 如請求項4所述之製備方法，其中，該混合溶液中的前驅鹽所占的體積莫耳濃度係為20至25 M，以及該混合溶液中的界面活性劑與該含鈦金屬鹽之莫耳比例係為0.02:1至0.04:1。

【請求項12】 如請求項4所述之製備方法，其中，該酸劑係選自由硫酸、鹽酸、硝酸及醋酸所組成群組中至少二者。

【請求項13】 如請求項12所述之製備方法，其中，該酸劑為鹽酸及醋酸，且該第一反應溶液中的鹽酸及醋酸之體積比例為0.1:1至1:1。

【請求項14】 如請求項4所述之製備方法，其中，該混合溶液的pH值為1至6。

【請求項15】 如請求項4所述之製備方法，其中，該水解及縮合反應的溫度為80至100°C，且該水解及縮合反應時間為1至6小時。

【請求項16】 如請求項4所述之製備方法，復包括在水解及縮合反應之後，使該鈦鋁複合氧化物依序進行乾燥、燒結及研磨之處理。

【請求項17】 如請求項16所述之製備方法，其中，該乾燥處理係為在溫度為50至150°C之條件下，持續進行6至48小時。

【請求項18】 如請求項16所述之製備方法，其中，該燒結處理係為在溫度為800至1400°C之條件下，持續進行3至20小時。

【請求項19】 如請求項16所述之製備方法，復包括在該研磨處理前，以4.5至8°C/分鐘的降溫速率令經燒結之該鈦鋁複合氧化物降溫。

【請求項20】 如請求項16所述之製備方法，其中，該研磨處理係以球磨方式進行2至20小時。

【請求項21】 一種用於鋰離子二次電池負極之活性物質，係包括如請求項1中所述之鈦鋁複合氧化物。

【請求項22】 一種鋰離子二次電池，係包括：

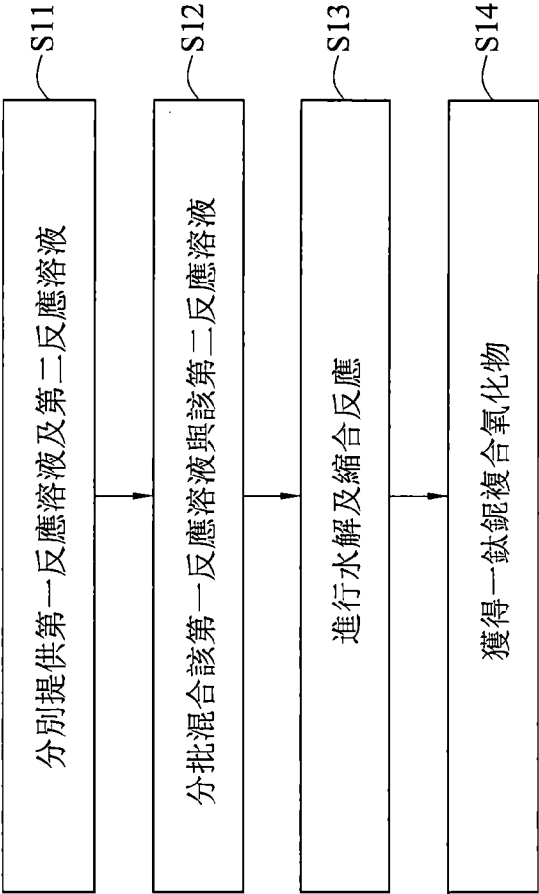
正極；

負極，其包含如請求項21所述之活性物質；以及

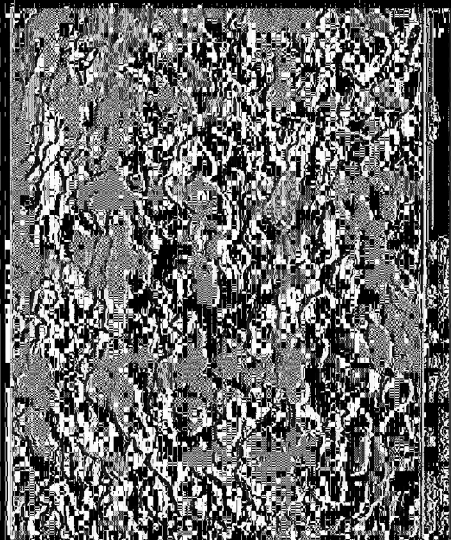
電解質，係位於該正極及該負極之間。

【請求項23】 如請求項22所述之鋰離子二次電池，其中，該活性物質包括如請求項1中所述之鈦鋁複合氧化物，且該鈦鋁複合氧化物在該負極中所占的重量百分比係為60至80重量%。

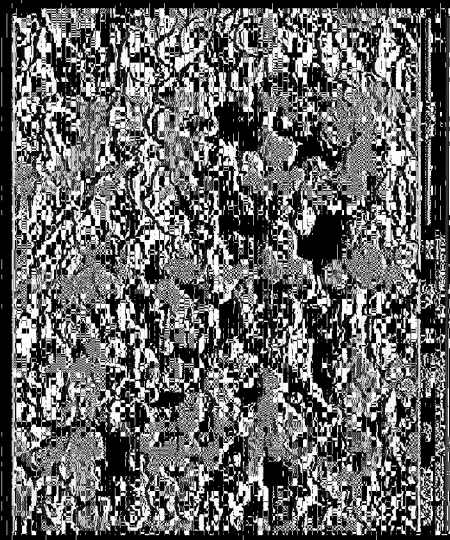
【請求項24】 如請求項22所述之鋰離子二次電池，其鋰化率為 $5.1\text{e-}9$ 至 $6.6\text{e-}9$ 。



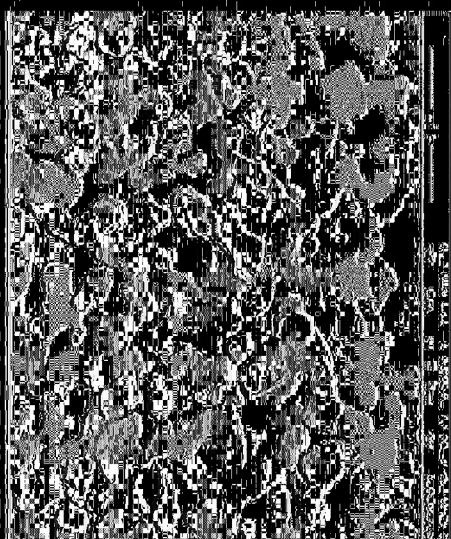
【圖 2】



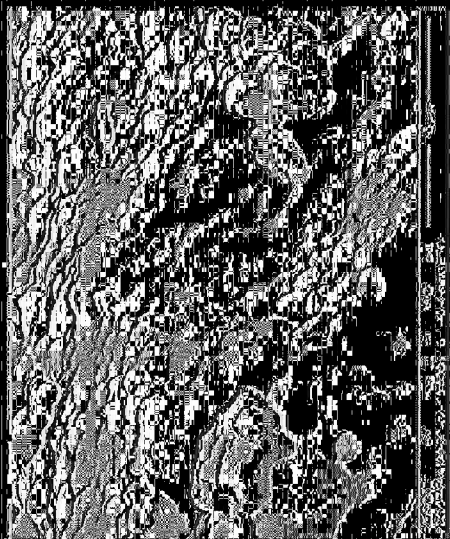
(A)



(B)

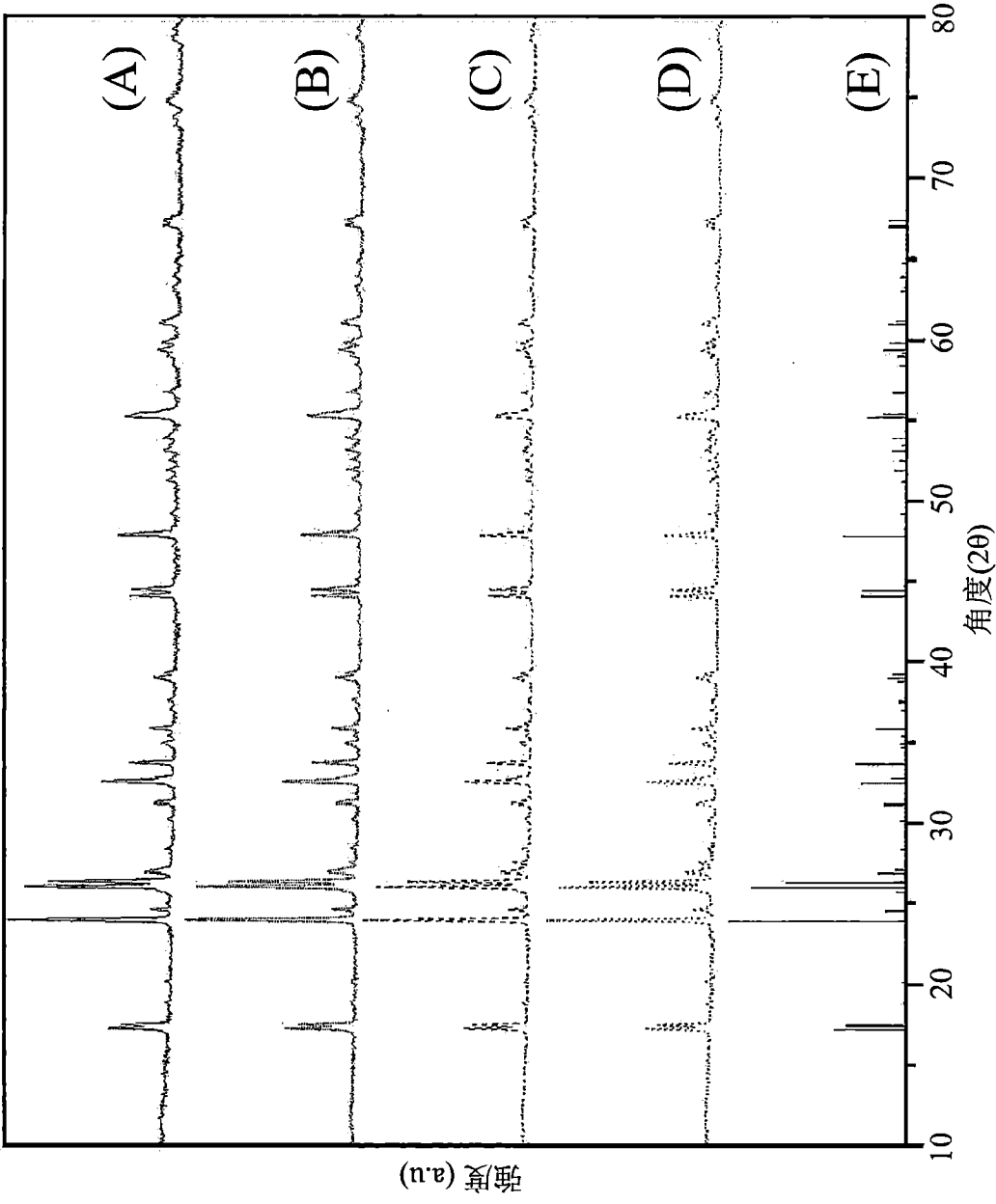


(C)

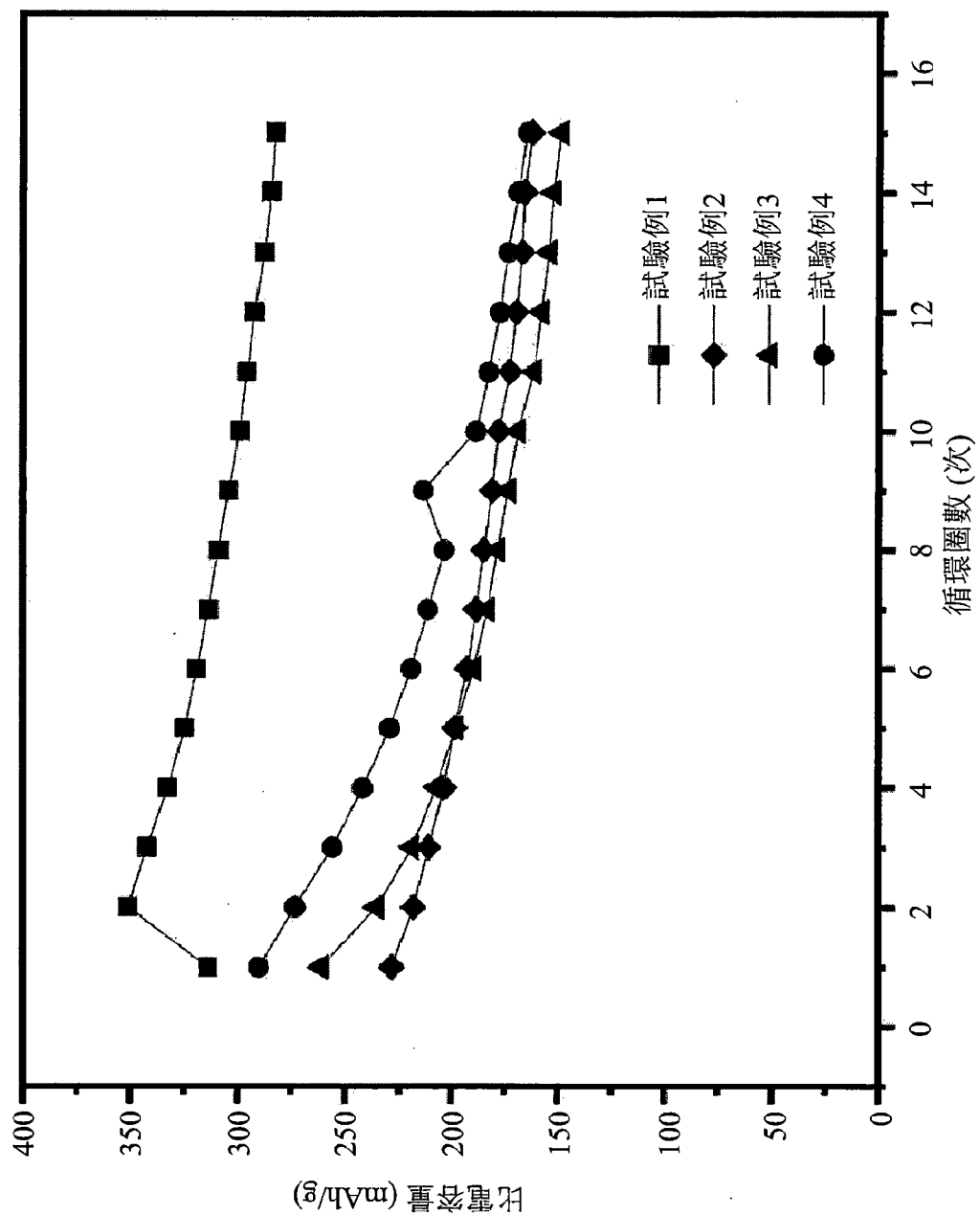


(D)

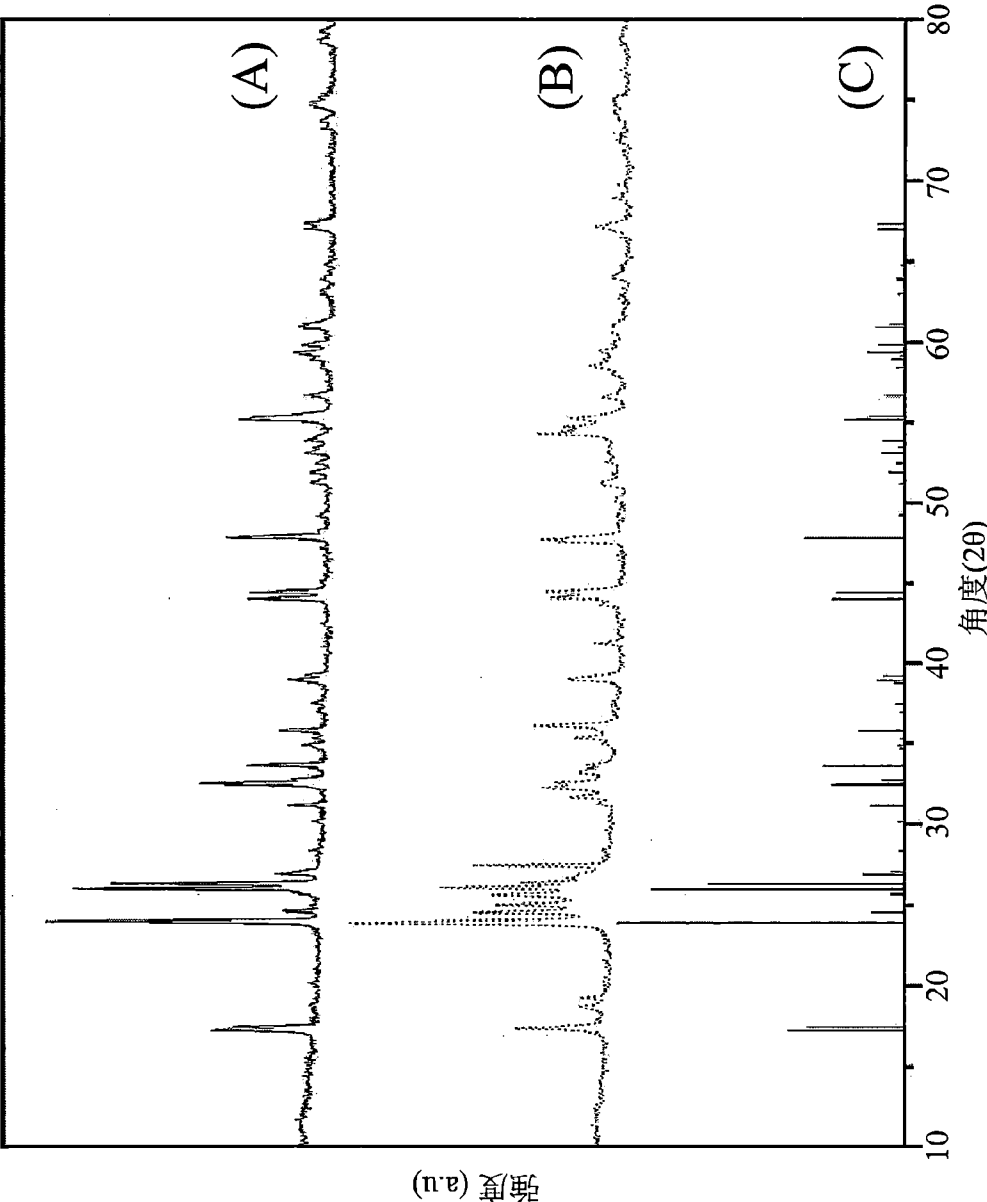
Figure 3



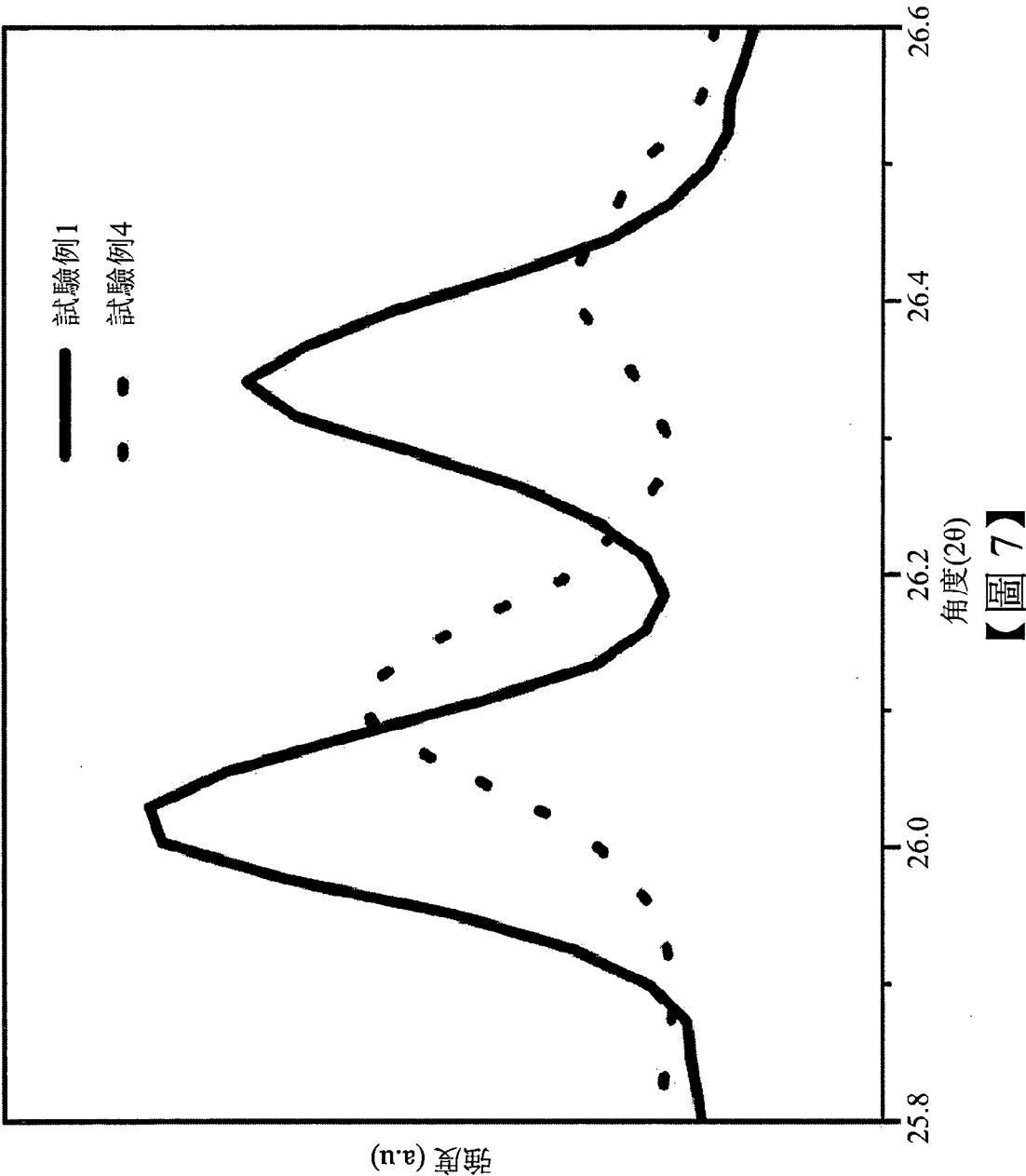
【圖 4】



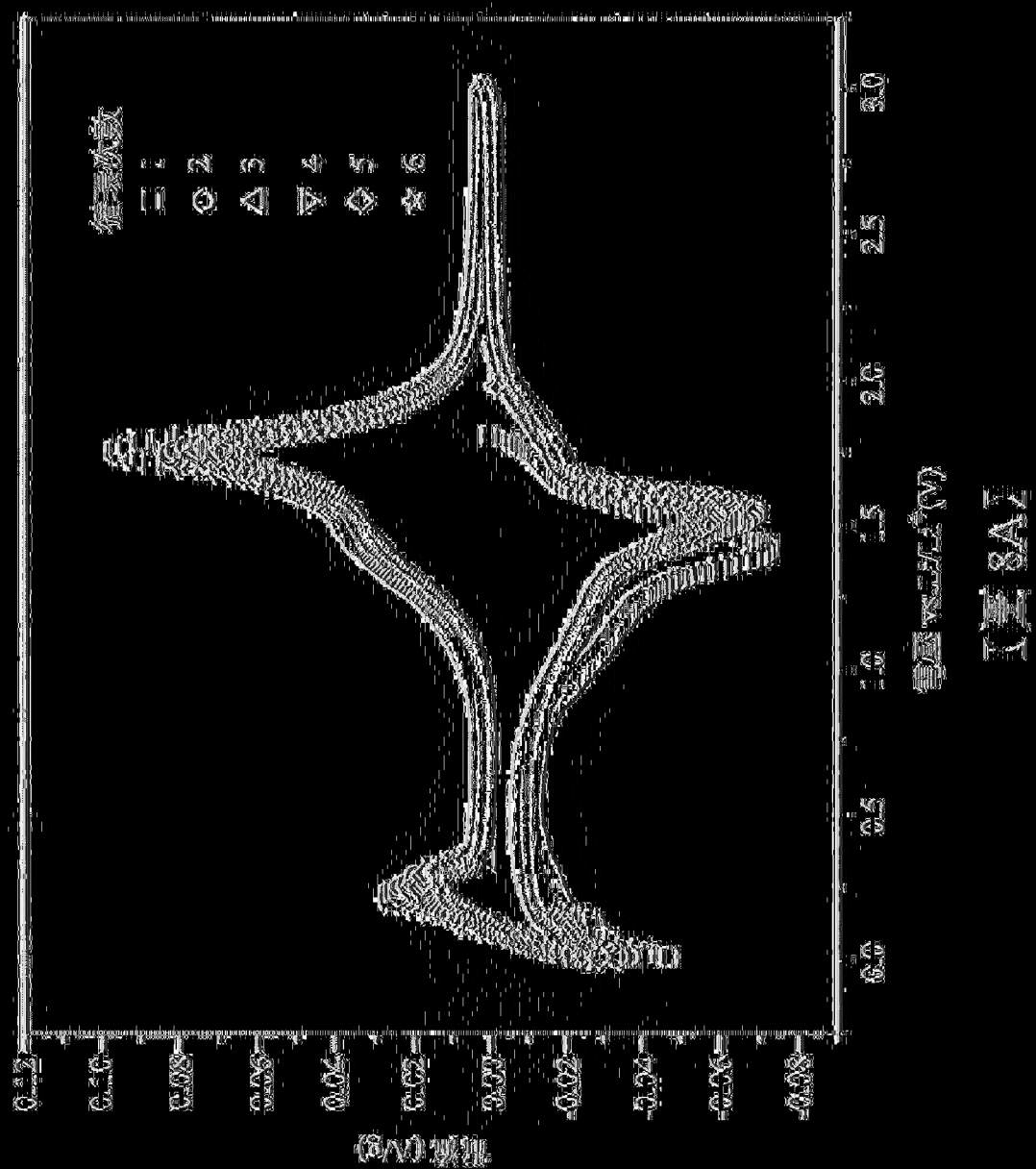
【圖 5】



【圖 6】



【圖 7】



TEST REPORT

TEST REPORT

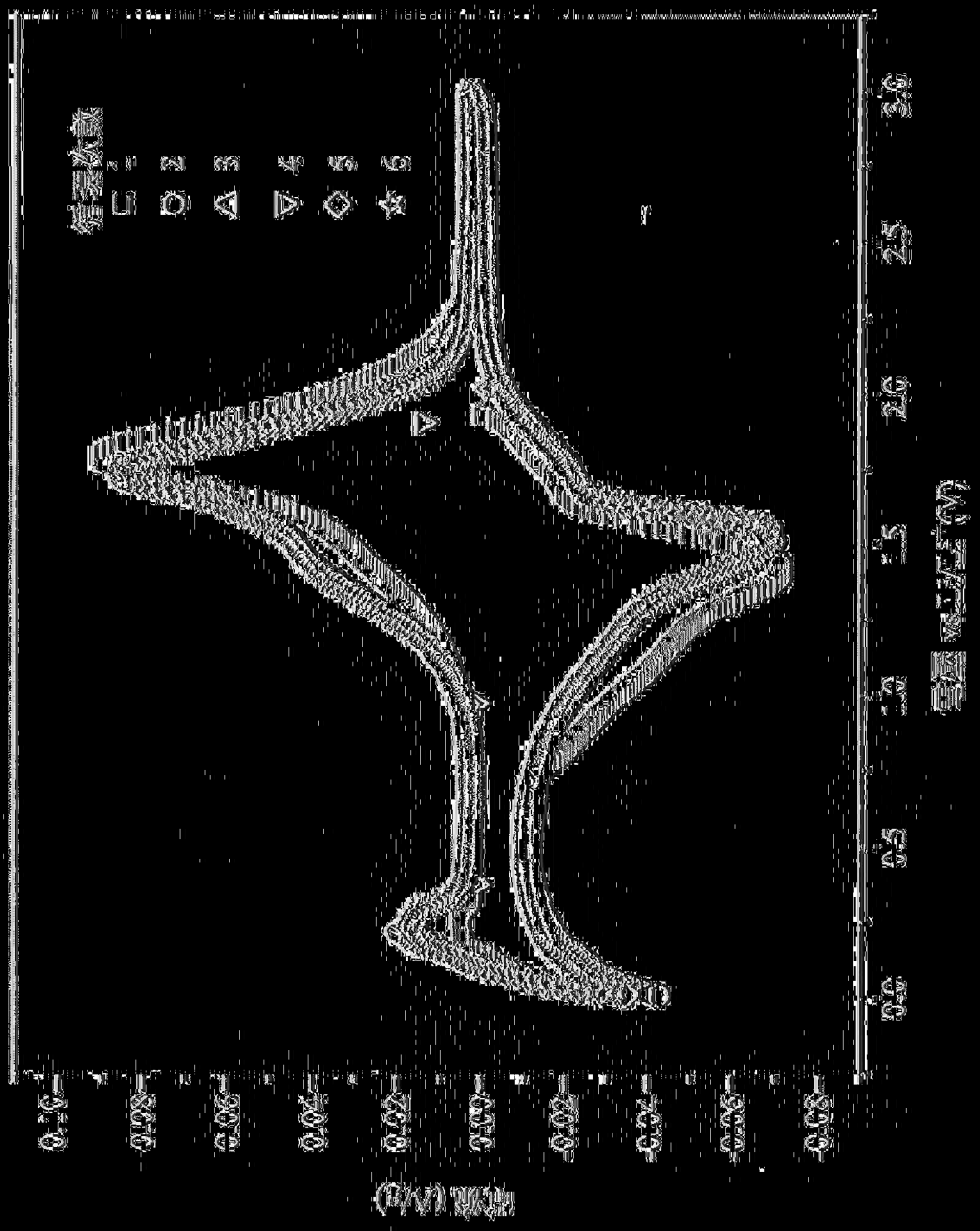


Figure 831

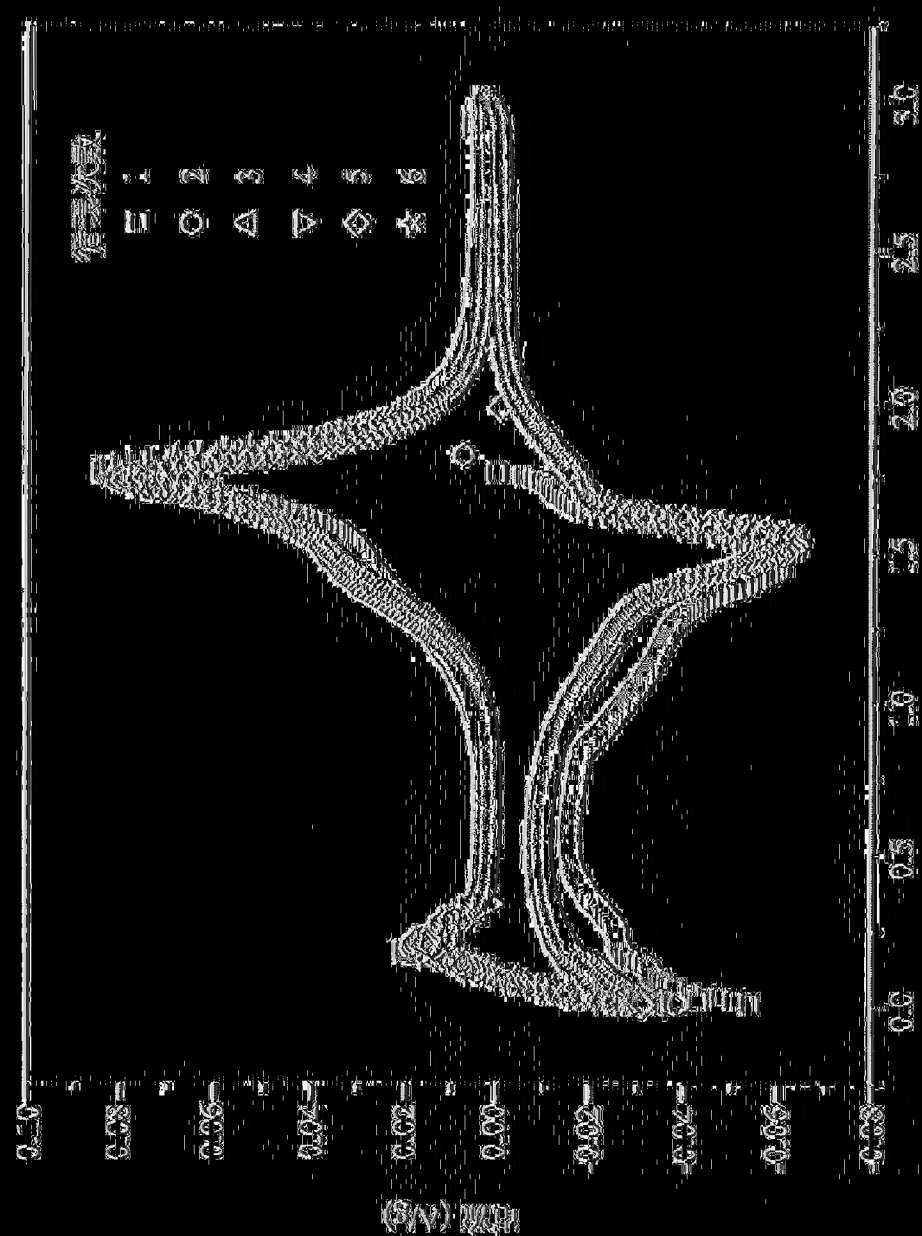


Figure 1

Figure 1

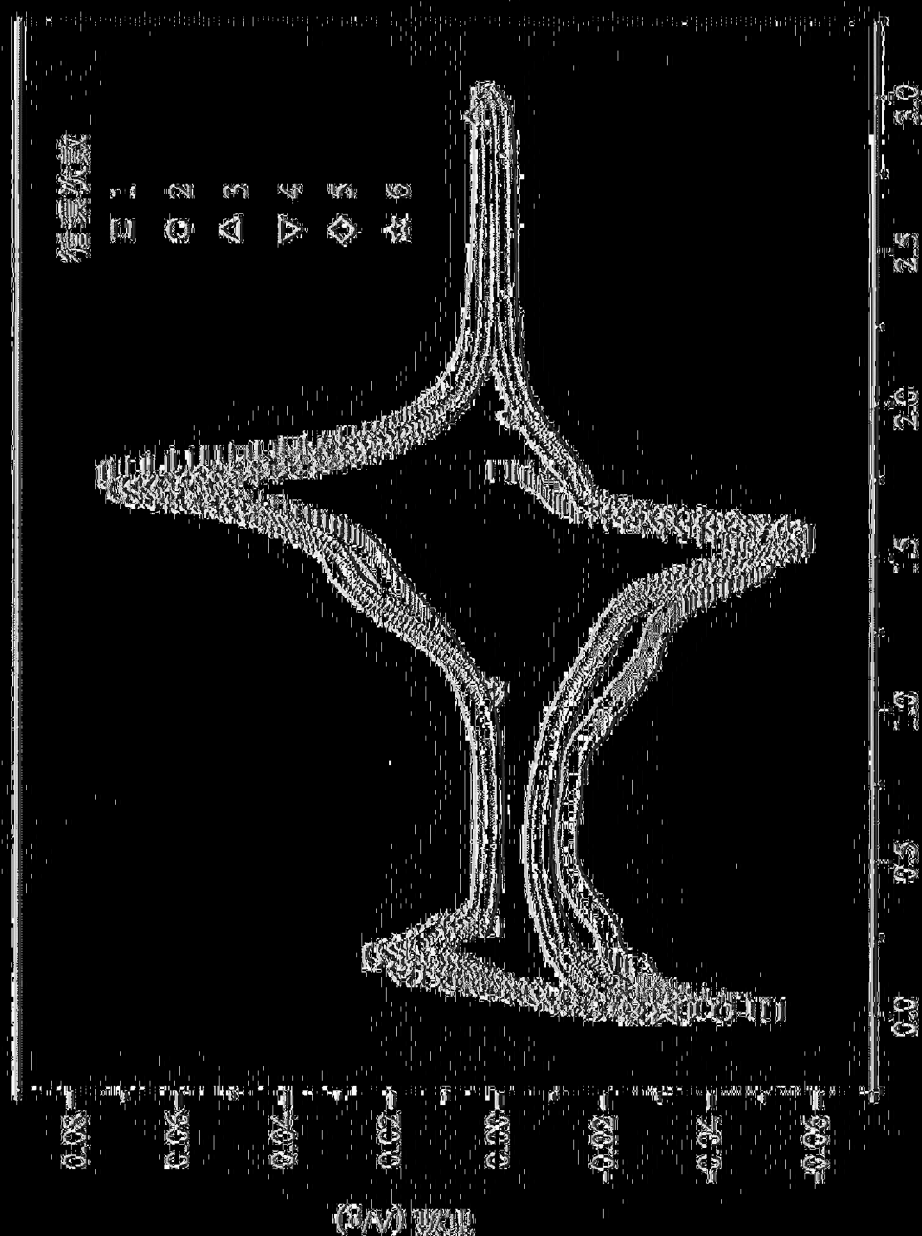
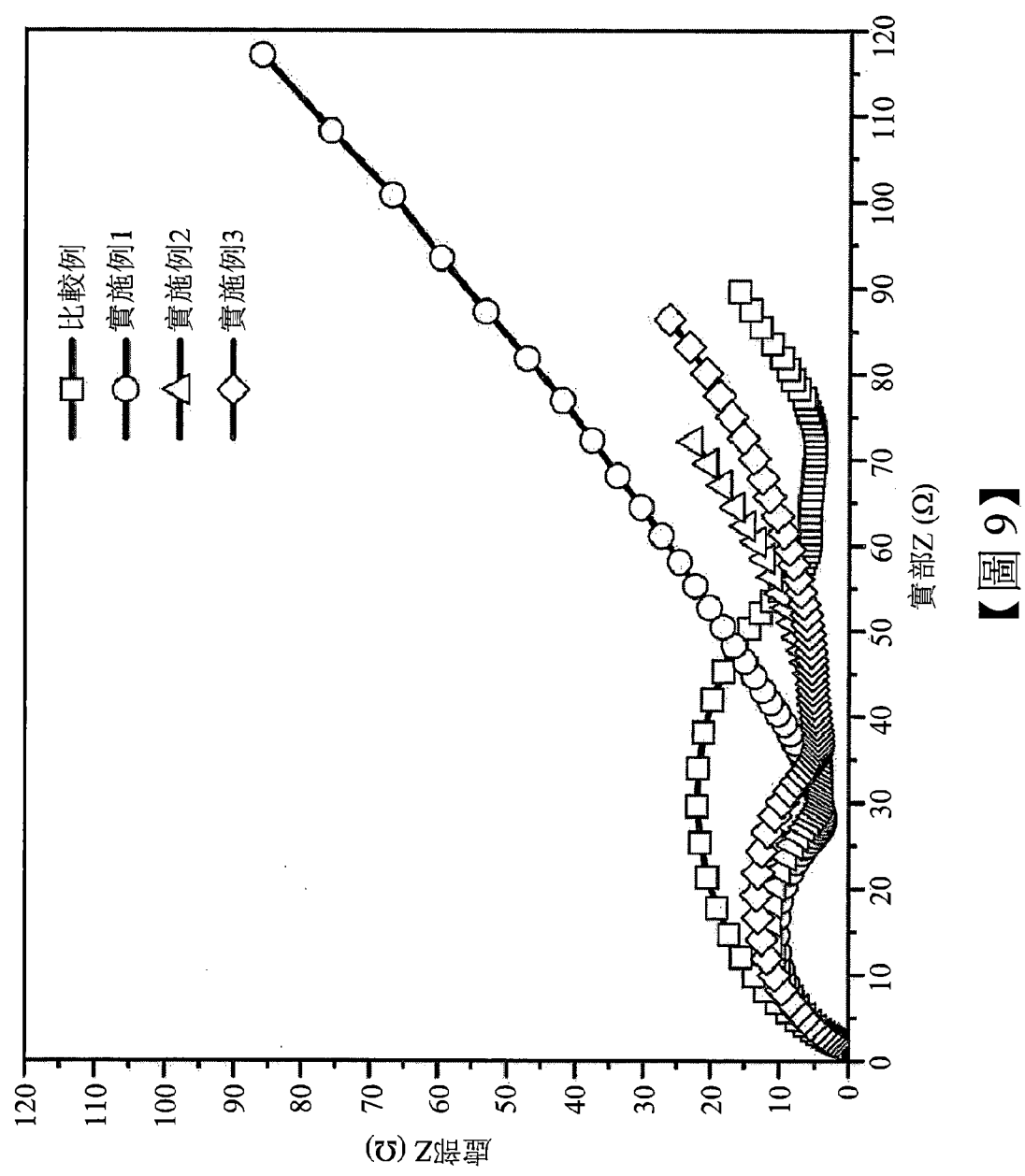
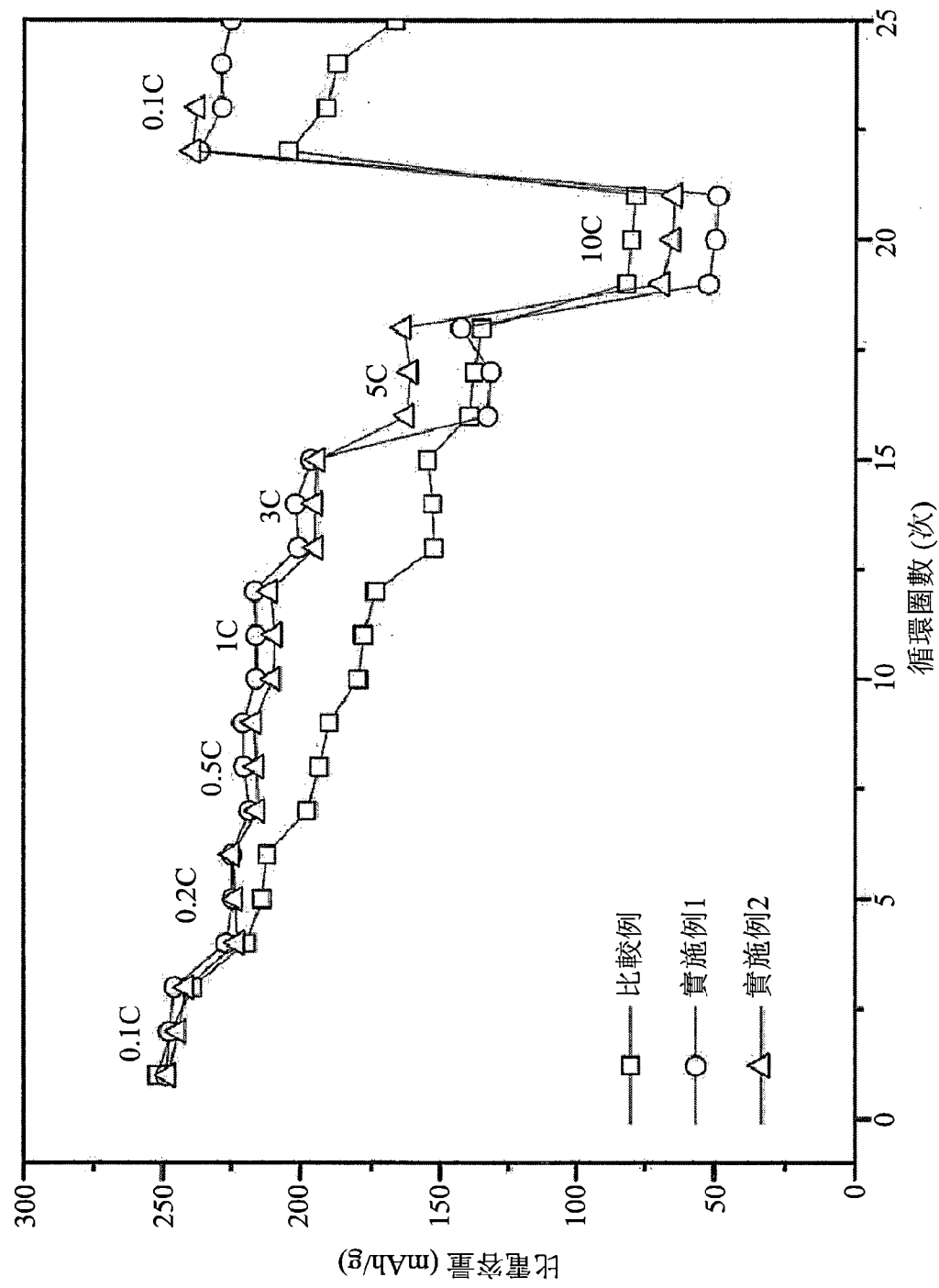


Figure 10-10-10

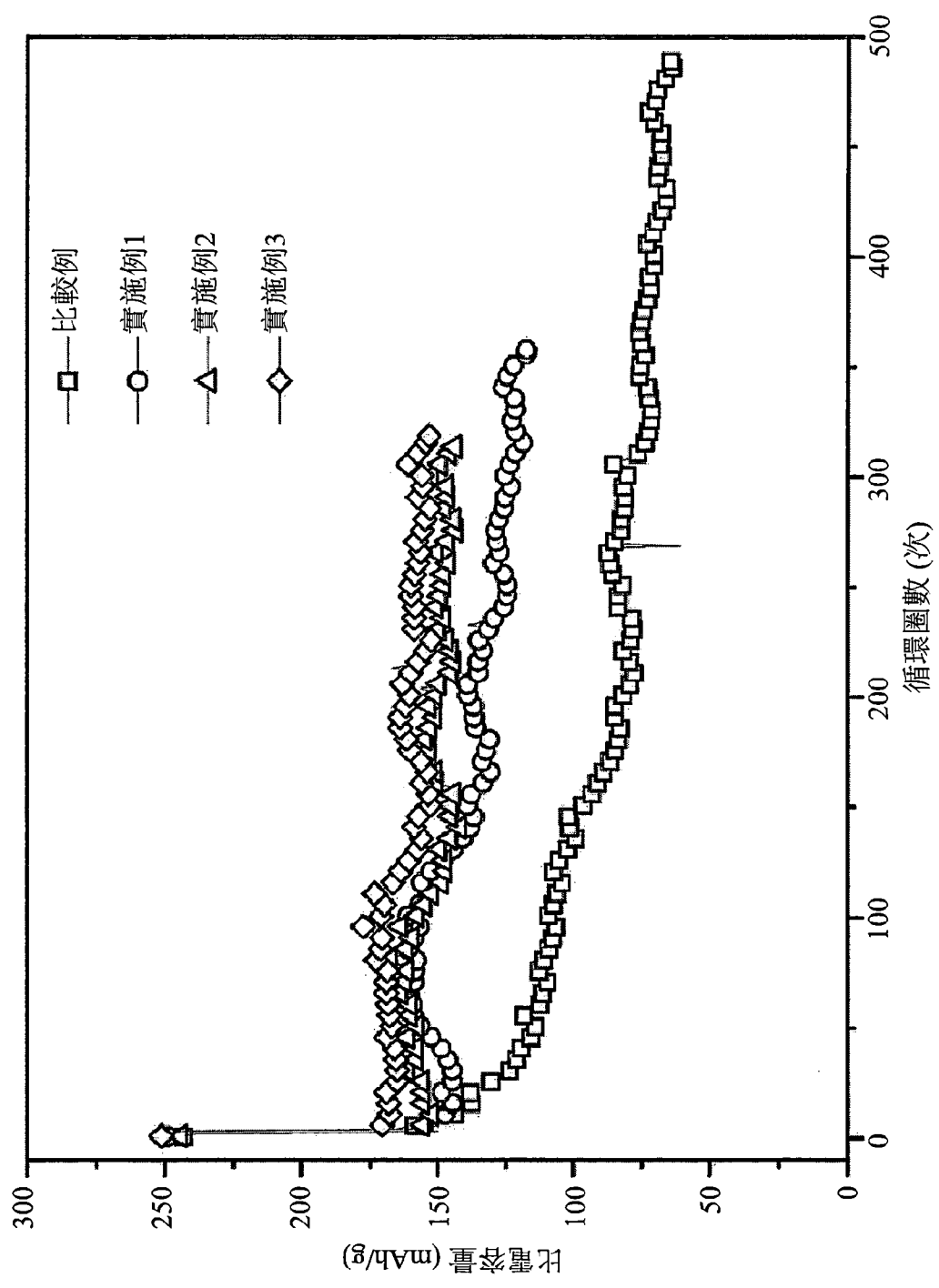
Figure 10-10-10



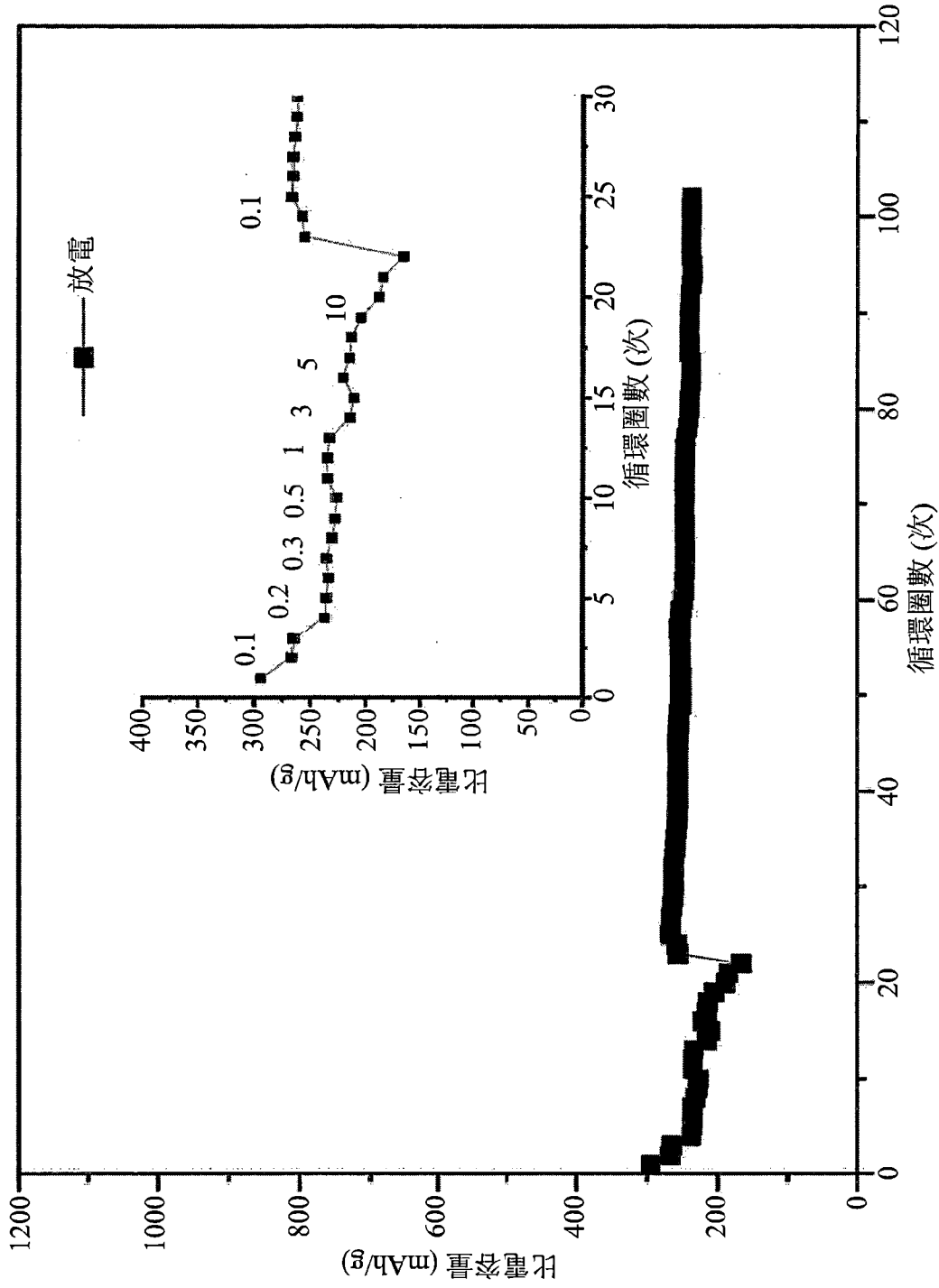
【圖 9】



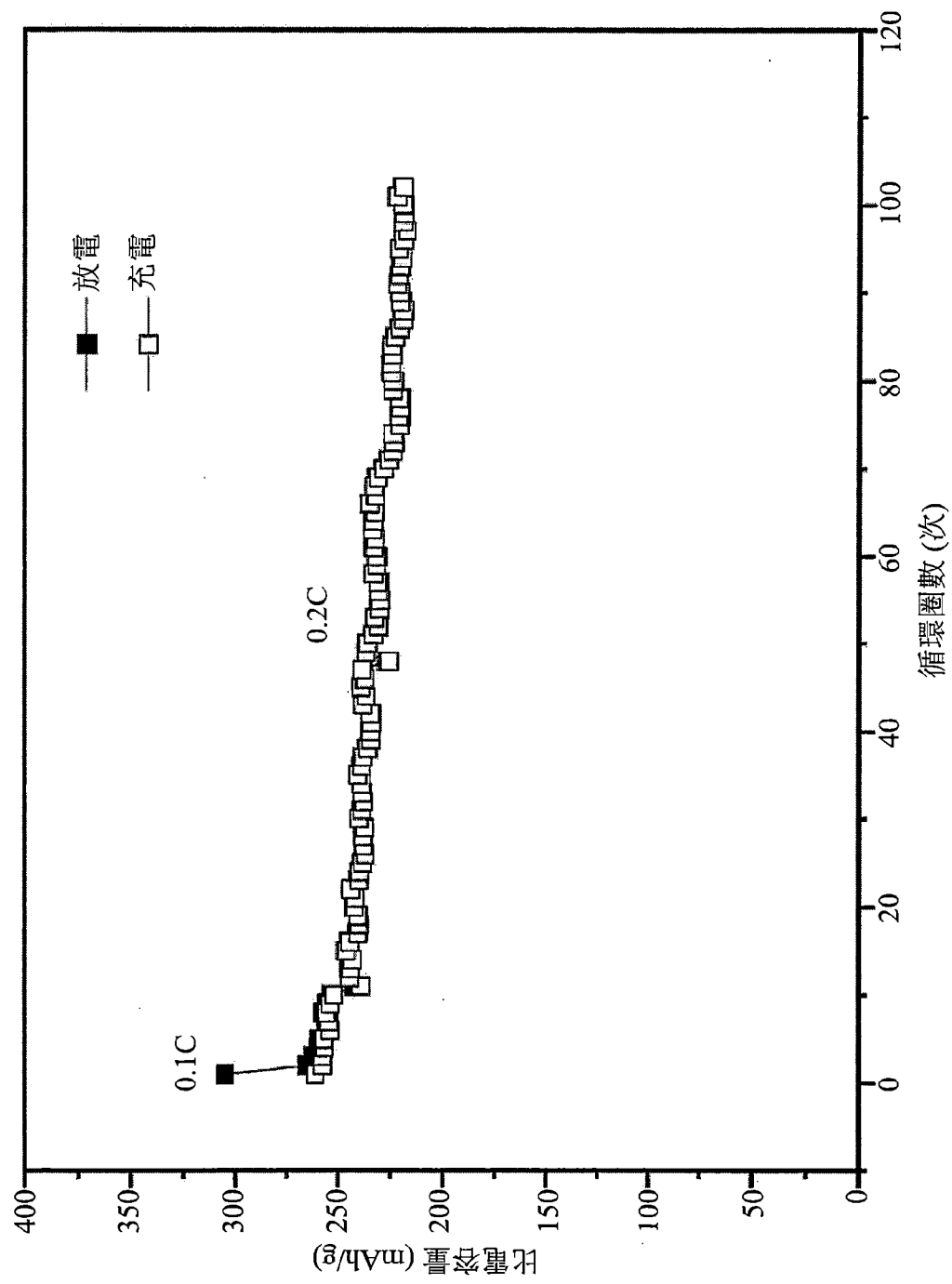
【圖 10】



【圖 11】



【圖 12】



【圖 13】