



(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 201504151 A

(43)公開日：中華民國 104 (2015) 年 02 月 01 日

(21)申請案號：103119358

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 06 月 04 日

(51)Int. Cl.：

C01D15/02 (2006.01)

C01G23/04 (2006.01)

C01G23/053 (2006.01)

C04B35/462 (2006.01)

C04B35/622 (2006.01)

C04B35/64 (2006.01)

H01M4/485 (2010.01)

H01M4/131 (2010.01)

H01M4/1391 (2010.01)

H01M10/052 (2010.01)

(30)優先權：2013/06/04 日本

2013-117992

(71)申請人：石原產業股份有限公司 (日本) ISHIHARA SANGYO KAISHA, LTD. (JP)

日本

(72)發明人：堀江洋臣 HORIE, HIROOMI (JP)；永橋直也 NAGAHASHI, NAOYA (JP)；竹內亘
久 TAKEUCHI, TSUNEHISA (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：17 項 圖式數：0 共 37 頁

(54)名稱

鈦酸鋰及其製造方法，以及使用其之蓄電裝置

LITHIUM TITANATE, PROCESS FOR PREPARING THE SAME, AND ELECTRICITY STORAGE
DEVICE USING THE SAME

(57)摘要

本發明係提供一種容易微粉化，且容易分散於黏結劑之鈦酸鋰。

鈦酸鋰，其特徵在於以粉碎前與粉碎後之累積 50%粒徑的比當作粉碎度 Z_d 時，該值為 2 以上。該鈦酸鋰係藉由下列(1)~(3)的步驟所製造。(1)將硫酸氧鈦或硫酸鈦加熱水解而製造偏鈦酸之步驟，(2)調製出包含前述偏鈦酸之漿液，將前述漿液的 pH 中和至 6.0~9.0 後進行固液分離，而製造包含 BET 比表面積為 100~400m²/g，且硫酸份(SO₄)的含量相對於偏鈦酸的 TiO₂ 換算量為 0.01~2.0 質量%之偏鈦酸之鈦原料之步驟，以及(3)混合前述鈦原料與鋰化合物後進行燒結之步驟。

201504151

發明摘要

C01D15/02(2006.01)
C01G23/04(2006.01)
C01G23/053(2006.01)
C04B35/462(2006.01)
C04B35/622(2006.01)
C04B35/64(2006.01)
H01M4/485(2010.01)
H01M4/131(2010.01)
H01M4/1391(2010.01)
H01M10/052(2010.01)

※申請案號：103119358

※申請日：103 年 06 月 04 日

※IPC 分類：

【發明名稱】(中文/英文)

鈦酸鋰及其製造方法，以及使用其之蓄電裝置

Lithium titanate, process for preparing the same, and electricity storage device using the same

【中文】

本發明係提供一種容易微粉化，且容易分散於黏結劑之鈦酸鋰。

鈦酸鋰，其特徵在於以粉碎前與粉碎後之累積 50%粒徑的比當作粉碎度 Z_d 時，該值為 2 以上。該鈦酸鋰係藉由下列(1)~(3)的步驟所製造。(1)將硫酸氧鈦或硫酸鈦加熱水解而製造偏鈦酸之步驟，(2)調製出包含前述偏鈦酸之漿液，將前述漿液的 pH 中和至 6.0~9.0 後進行固液分離，而製造包含 BET 比表面積為 $100\sim400\text{m}^2/\text{g}$ ，且硫酸份(SO_4)的含量相對於偏鈦酸的 TiO_2 換算量為 0.01~2.0 質量%之偏鈦酸之鈦原料之步驟，以及(3)混合前述鈦原料與鋰化合物後進行燒結之步驟。

【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

鈦酸鋰及其製造方法，以及使用其之蓄電裝置

Lithium titanate, process for preparing the same, and electricity storage device using the same

【技術領域】

[0001] 本發明係關於鈦酸鋰及其製造方法，詳細而言，係關於鈦酸鋰粒化體、鈦酸鋰粉體及此等之製造方法。此外，係關於用以製造該鈦酸鋰之鈦原料。再者，本發明係關於使用該鈦酸鋰之電極、使用其之蓄電裝置及此等之製造方法。

【先前技術】

[0002] 蓄電裝置，尤其是鋰蓄電池，於可攜式機器電源等之小型電池用途中急速地普及，此外，於電力產業用途或汽車用途等之大型鋰蓄電池中，亦逐漸開始發展。對於如此的蓄電裝置，尤其是鋰蓄電池中所使用之電極活性物質，係要求長期可靠度和高輸出入特性，尤其對於負極活性物質，係要求安全性與壽命特性。因此，此等特性優異之鈦酸鋰被視為極具發展潛力。

[0003] 作為上述鈦酸鋰，例如專利文獻 1 所記載般，係存在有數種化合物。專利文獻 1，在以一般式

$\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{O}_4$ 所示之鈦酸鋰中，記載一種 $0.8 \leq x \leq 1.4$ 、 $1.6 \leq y \leq 2.2$ 之化合物，作為具代表性者，係例示出 LiTi_2O_4 、 $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.66}\text{O}_4$ 或 $\text{Li}_{0.8}\text{Ti}_{2.2}\text{O}_4$ 等。作為如此之鈦酸鋰之製造方法，為人所知者有在介質液中混合既定量的鋰化合物及鈦化合物，並於乾燥後進行燒結之濕式法（專利文獻 2），或是在前述濕式法中，亦藉由噴霧乾燥來進行乾燥之方法（專利文獻 3）。此外，為人所知者有將由依據氮吸附之 BET 單點法所測得之比表面積為 $50 \sim 450 \text{ m}^2/\text{g}$ 的鈦氧化物當作原料用，然後與既定量的鋰化合物混合，並進行燒結之乾式法（專利文獻 4）。

〔先前技術文獻〕

〔專利文獻〕

[0004]

〔專利文獻 1〕 日本特開平 6-275263 號公報

〔專利文獻 2〕 日本特開 2001-213622 號公報

〔專利文獻 3〕 日本特開 2001-192208 號公報

〔專利文獻 4〕 日本 WO2012/147856

【發明內容】

〔發明所欲解決之課題〕

[0005] 鈦酸鋰，於前述乾式法、濕式法中的任一者，均是燒結鋰化合物及鈦化合物而製造，但由於為固相擴散反應，所以此等原料彼此的反應性低，當燒結溫度低時，除了目的之鈦酸鋰之外，容易殘存組成不同的副產物

或未反應的原料，使用在電池時，會有無法得到充分的電容量之問題。另一方面，當提高燒結溫度時，反應性之方面雖較有利，但容易引起鋰的揮發損耗，或使鈦酸鋰粒子的收縮及燒結、晶粒成長進行，於製作電極時，即使與黏結劑混合，亦難以微粉化，而有無法充分分散之問題。此外，鈦酸鋰粒子的比表面積減少，使用在電池時，亦有低溫特性、速率特性等之電池特性容易降低之問題。

〔用以解決課題之手段〕

[0006] 本發明者們，係為了製造在為了製作電極而與黏結劑混合時容易微粉化，且容易分散之鈦酸鋰而進行種種研究，因而發現本發明。本發明為以下列式 1 所示之粉碎度 Z_d 為 2 以上之鈦酸鋰粒化體。

$$(式 1) \quad Z_d = D_{50,1} / D_{50,2}$$

在此， $D_{50,1}$ 為粉碎前之鈦酸鋰的累積 50% 粒徑 (μm)， $D_{50,2}$ 為將試樣 1g 放置在面積 $2cm^2$ 的圓形內，並於該上方施加使壓力成為 35MPa 之荷重 1 分鐘使其粉碎後之鈦酸鋰的累積 50% 粒徑 (μm)。

[0007] 此外，本發明之鈦酸鋰之製造方法係具備下列 (1) ~ (3) 的步驟。本發明者們係發現到：藉由調整將硫酸氧鈦等加熱水解所製造之偏鈦酸之漿液的 pH 並予以中和，而製造具有特定的比表面積與特定的硫酸份含量之偏鈦酸，接著混合該偏鈦酸與鋰化合物後進行燒結，藉此可製造容易微粉化，且容易分散之鈦酸鋰，因而完成本

發明。

(1) 將硫酸氧鈦或硫酸鈦加熱水解來製造偏鈦酸之步驟，

(2) 調製出包含前述偏鈦酸之漿液，將前述漿液的 pH 中和至 6.0~9.0 後進行固液分離，製造包含 BET 比表面積為 $100\sim 400\text{m}^2/\text{g}$ ，且硫酸份 (SO_4) 的含量相對於偏鈦酸的 TiO_2 換算量為 0.01~2.0 質量%之偏鈦酸之鈦原料之步驟，以及

(3) 混合前述鈦原料與鋰化合物後進行燒結之步驟。

此外，本發明中，在前述 (2) 的步驟中，亦可將偏鈦酸固液分離後乾燥，並進行乾式粉碎而製造包含偏鈦酸之鈦原料。前述 (3) 的步驟，亦可為調製出包含偏鈦酸之鈦原料與鋰化合物之混合漿液後進行燒結之步驟。此外，該步驟亦可為調製出包含偏鈦酸之鈦原料與鋰化合物之混合漿液後進行濕式粉碎，較佳將鈦原料的累積 50% 粒徑濕式粉碎至 $0.5\sim 3.0\mu\text{m}$ 的範圍，然後進行燒結之步驟。再者，於燒結前可包含使混合漿液乾燥並粒化之步驟。燒結溫度較佳為 $600\sim 950^\circ\text{C}$ 。可將所製造之鈦酸鋰進行乾式粉碎。

〔發明之效果〕

[0008] 本發明之鈦酸鋰，係在為了製作電極而與黏結劑混合時容易微粉化，且容易分散之鈦酸鋰，可降低與

黏結劑混合前之粉碎或與黏結劑混合時之粉碎的程度，或是可不進行此等之粉碎。當將如此得到之鈦酸鋰與黏結劑混合時，可充分地分散，而能夠製作出使混合物堅固地固著於集電體而具有期望特性之電極，以及使用該電極而製作出期望的蓄電裝置。

此外，本發明之鈦酸鋰之製造方法，為藉由調整包含將硫酸氧鈦等加熱水解所製造之偏鈦酸之漿液的 pH 並予以中和，而製造包含具有特定的比表面積與特定的硫酸份含量之偏鈦酸之鈦原料，接著混合該包含偏鈦酸之鈦原料與鋰化合物後進行燒結之方法。根據該方法，可製造容易微粉化且柔軟之期望的鈦酸鋰。

【實施方式】

[0009] 本發明為以下列式 1 所示之粉碎度 Z_d 為 2 以上之鈦酸鋰粒化體。

$$(式 1) \quad Z_d = D_{50,1} / D_{50,2}$$

粉碎度 Z_d ，為顯示微粉化的難易度之指標，該值為 2 以上時，容易微粉化。該範圍之鈦酸鋰粒化體，可降低完工粉碎程度，或是即使不進行完工粉碎，在與黏結劑混合時可充分地分散。粉碎度 Z_d 較佳為 2~20，尤佳為 3~19 的範圍，更佳為 4~18 的範圍。當粉碎度 Z_d 小於 2 時，需進行強力粉碎，而無法與黏結劑充分地混合分散。

粉碎度 Z_d ，係測定粉碎前後的累積 50% 粒徑，並以此等之比 $D_{50,1} / D_{50,2}$ 表示。 $D_{50,1}$ 為粉碎前之鈦酸鋰粒

化體的累積 50%粒徑 (μm)，D50,2 為將試樣 1g 放置在面積 2cm^2 的圓形內，並於該上方施加使壓力成為 35MPa 之荷重 1 分鐘使其粉碎後之鈦酸鋰的累積 50%粒徑 (μm)。

粉碎所使用之裝置並無特別限定，可使用一般所知的乾式粉碎機，例如可使用薄片壓碎機、錘式粉碎機、柱式粉碎機、微粉碎機、噴射粉碎機、渦旋粉碎機、雙軸式輪碾機、盤式粉碎機、雙輥式碾碎機、輥粉碎機、混合碾壓機、振動式粉碎機、小型粉碎機、搗碎機等。

此外，粒化體的用語是為了與粉碎後的粉體區分而使用，並不意味著經過任何粒化步驟，但較佳係經過粒化步驟。

[0010] 鈦酸鋰粒化體的累積 50%粒徑（在此以 D50 表示，與 D50,1 相同，為粉碎前），佳為 $0.5\sim 50\mu\text{m}$ 的範圍，尤佳為 $0.5\sim 30\mu\text{m}$ 的範圍，更佳為 $0.5\sim 10\mu\text{m}$ 的範圍。當鈦酸鋰粒化體的累積 50%粒徑位於前述範圍時，其處理性佳，即使直接使用，由於粒度較大的二次粒子少，所以可堅固地固著於電極的集電體而難以剝離，故佳。此外，鈦酸鋰粒化體的粒度分布，較佳係更窄者，例如，當以顯示出藉由式 2 從累積 10%粒徑 (D10)、累積 90%粒徑 (D90) 所求取之粒度分布之參數 SD 值表示時，佳為 $2.0\sim 8.0\mu\text{m}$ ，尤佳為 $3.0\sim 6.0\mu\text{m}$ ，更佳為 $3.5\sim 4.5\mu\text{m}$ 。

$$\text{(式 2)} \quad \text{SD}(\mu\text{m}) = (\text{D90} - \text{D10}) / 2$$

此外，鈦酸鋰粒化體，由於容易微粉化，所以在測定

330 網目篩殘餘份時亦被微粉化，330 網目篩殘餘份容易成為 0.1 質量%以下，位於 0.1 質量%以下時，二次粒子於燒結時所凝聚之粗粒較少，所以可堅固地固著於電極的集電體而難以剝離，故佳。330 網目篩殘餘份尤佳為 0.05 質量%以下，更佳為 0.02 質量%以下。

[0011] 此外，本發明係關於將鈦酸鋰粒化體粉碎之鈦酸鋰粉體。本發明之鈦酸鋰粉體的累積 50% 粒徑 (D50)，較佳為 $0.1\sim 5\mu\text{m}$ ，尤佳為 $0.5\sim 5\mu\text{m}$ 。當鈦酸鋰粉體的累積 50% 粒徑位於 $0.1\sim 5\mu\text{m}$ 的範圍時，其處理性佳且粗粒少，所以可堅固地固著於電極的集電體而難以剝離，故較佳。累積 50% 粒徑，尤佳為 $0.5\sim 3\mu\text{m}$ ，更佳為 $0.5\sim 2\mu\text{m}$ 。

此外，鈦酸鋰粉體的粒度分布，較佳係更窄者，例如，當以顯示出藉由上述式 2 從累積 10% 粒徑 (D10)、累積 90% 粒徑 (D90) 所求取之粒度分布之參數 SD 值表示時，較佳為 $0.2\sim 3.0\mu\text{m}$ ，尤佳為 $0.3\sim 2.5\mu\text{m}$ ，更佳為 $0.5\sim 2.0\mu\text{m}$ 。

此外，當鈦酸鋰粉體的 330 網目篩殘餘份為 0.1 質量%以下時，二次粒子於燒結時所凝聚之粗粒少，所以可堅固地固著於電極的集電體而難以剝離，故佳。330 網目篩殘餘份尤佳為 0.05 質量%以下，更佳為 0.02 質量%以下。

[0012] 此外，本發明之鈦酸鋰（粒化體、粉體），任一者均具有下列（1）～（3）所記載之下列物性為佳。

(1) 組成

本發明之鈦酸鋰，係有種種組成的化合物，具體而言，在以一般式 $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{O}_4$ 所示之鈦酸鋰中，係有 $0.8 \leq x \leq 1.4$ 、 $1.6 \leq y \leq 2.2$ 之化合物，作為具代表性者，可任意地調製出 LiTi_2O_4 、 $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.66}\text{O}_4(\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12})$ 或 $\text{Li}_{0.8}\text{Ti}_{2.2}\text{O}_4$ 等。

[0013]

(2) 單相率

所謂單相率，係以式 3 所示，其係顯示作為目的之鈦酸鋰的含有率之指標，佳為 90%以上，尤佳為 93%以上，尤佳為 95%以上，尤佳為 96%以上，更佳為 97%以上，更佳為 98%以上。

$$\text{(式 3)} \quad \text{單相率}(\%) = 100 \times (1 - \Sigma(Y_i/X))$$

在此，X 為使用 $\text{CuK}\alpha$ 射線之粉末 X 射線繞射測定中之目的之鈦酸鋰的主峰值強度， Y_i 為各副相的主峰值強度。為 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 時，X 為 $2\theta=18^\circ$ 附近的峰值強度，由於銳鈦礦型或紅寶石型 TiO_2 或 Li_2TiO_3 容易作為副相存在，所以 Y_i 係採用 $2\theta=25^\circ$ 附近的峰值強度（銳鈦礦型 TiO_2 ）、 $2\theta=27^\circ$ 附近的峰值強度（紅寶石型 TiO_2 ）以及 $2\theta=44^\circ$ 附近的峰值強度（ Li_2TiO_3 ）。

[0014] (3) BET 比表面積、總體密度、吸油量等

鈦酸鋰，在具有較大比表面積時，電池特性良好，故較佳，具體而言，佳為 $5 \sim 50 \text{m}^2/\text{g}$ ，尤佳為 $5 \sim 20 \text{m}^2/\text{g}$ ，更佳為 $5 \sim 10 \text{m}^2/\text{g}$ 。

此外，鈦酸鋰的總體密度可適當地設定，總體密度佳為 $0.1\sim 0.8\text{g/cm}^3$ ，尤佳為 $0.2\sim 0.7\text{g/cm}^3$ ，尤佳為 $0.4\sim 0.6\text{g/cm}^3$ ，更佳為 $0.4\sim 0.5\text{g/cm}^3$ 。敲實密度亦可適當地設定，敲實密度佳為 $0.4\sim 1.2\text{g/cm}^3$ ，尤佳為 $0.5\sim 1.0\text{g/cm}^3$ ，更佳為 $0.6\sim 0.8\text{g/cm}^3$ 。

鈦酸鋰的吸油量，較佳為 $10\sim 50\text{g}/100\text{g}$ ，尤佳為 $10\sim 40\text{g}/100\text{g}$ ，尤佳為 $15\sim 40\text{g}/100\text{g}$ ，更佳為 $20\sim 40\text{g}/100\text{g}$ ，更佳為 $20\sim 35\text{g}/100\text{g}$ 。吸油量為混練鈦酸鋰所需之油的量，其可預想到製作電極時所需之黏結劑的量或電極的剝離強度。若吸油量為 $10\sim 50\text{g}/100\text{g}$ ，尤其是 $10\sim 40\text{g}/100\text{g}$ 的範圍時，則黏結劑的量亦為適量，可藉由該黏結劑將鈦酸鋰堅固地固著於集電體上，例如在採用橫切法 JIS K5600-5-6 (ISO2409) 之剝離強度的評估中，為 3 以下之較佳數值。

此外，較佳為雜質少，具體而言，尤佳為下列範圍。鈉（1000ppm 以下）、鉀（500ppm 以下）、矽（1000ppm 以下）、鈣（1000ppm 以下）、鐵（500ppm 以下）、鉻（500ppm 以下）、鎳（500ppm 以下）、錳（500ppm 以下）、銅（500ppm 以下）、鋅（500ppm 以下）、鋁（500ppm 以下）、鎂（500ppm 以下）、鈮（0.3 質量% 以下）、鈳（0.2 質量% 以下）、 SO_4 （1.0 質量% 以下）、氯（1.0 質量% 以下）。

[0015] 接著，用以製造鈦酸鋰之鈦原料，係包含：BET 比表面積為 $100\sim 400\text{m}^2/\text{g}$ ，且硫酸份（ SO_4 ）的含量

相對於偏鈦酸的 TiO_2 換算量為 0.01~2.0 質量%之偏鈦酸。硫酸份 (SO_4) 的含量相對於偏鈦酸的 TiO_2 換算量佳為 0.2~2.0 質量%。偏鈦酸，係包含以 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 或 $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 所示之化合物，或是具有與此相同的組成之 $\text{TiO}_{2-n}(\text{OH})_{2n}$ 或 $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($0 < n < 1$) 所示之不定比的化合物，其與將四氯化鈦中和所得之以 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 或 $\text{TiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 所示之正鈦酸為不同，且亦與以於 500~1000℃ 的溫度燒結偏鈦酸、正鈦酸所得之 TiO_2 所示二氧化鈦不同。鈦原料，佳以偏鈦酸為主成分，較佳係包含 70 質量%以上，尤佳為 90 質量%以上，更佳為 95 質量%以上，作為副成分，可包含後述水解時所添加之晶種（晶核），或是正鈦酸或該鹽類、鈦酸或該鹽類、二氧化鈦、氧化鈦等。

偏鈦酸的 BET 比表面積，從與鋰化合物之反應性良好來看，佳為 150~400 m^2/g ，尤佳為 250~400 m^2/g ，更佳為 300~350 m^2/g 。當偏鈦酸的 BET 比表面積小於 100 m^2/g 時，與鋰化合物之反應性變差，故不佳。另一方面，大於 400 m^2/g 時，由於較細微，所以難以進行固液分離，故不佳。

偏鈦酸的硫酸份 (SO_4) 的含量，由於會與鋰化合物反應而衍生硫酸鋰，故較少者較佳，考量到工業生產性，相對於偏鈦酸的 TiO_2 換算量，較佳為 0.2~2.0 質量%，尤佳為 0.2~1.5 質量%，更佳為 0.2~0.7 質量%。

此外，偏鈦酸之鹼金屬、鹼土類金屬、氨、胺類等之

氮的含量，以合計量表示，相對於偏鈦酸，佳為 2 質量%以下，尤佳為 1 質量%以下，更佳為 0.5 質量%以下。尤其，鹼金屬、鹼土類金屬分別為 0.2 質量%以下，氮的含量佳為 1 質量%以下，尤佳為 0.8 質量%以下，更佳為 0.5 質量%。偏鈦酸佳為高純度者，通常，純度為 90 質量%以上即可，尤佳為 99 質量%以上。此外，其他元素的含量，具體而言，相對於偏鈦酸，尤佳為下列範圍。矽（1000ppm 以下）、鈣（1000ppm 以下）、鐵（1000ppm 以下）、鋁（0.3 質量%以下）、鎢（0.2 質量%以下）。

[0016] 此外，偏鈦酸，從與鋰化合物之反應性之觀點來看，較佳為細微者，平均一次粒徑（電子顯微鏡法）較佳為 $0.001\mu\text{m}\sim 0.3\mu\text{m}$ 的範圍，尤佳為 $0.005\mu\text{m}\sim 0.05\mu\text{m}$ 的範圍，更佳為 $0.005\mu\text{m}\sim 0.03\mu\text{m}$ 的範圍。

[0017] 以下說明鈦酸鋰（粒化體、粉體）、偏鈦酸、鈦原料、鋰化合物、混合物之各項特性的測定方法。

（1）BET 比表面積

比表面積，係依據氮吸附之 BET 單點法測定。裝置係使用 Yuasa Ionics 公司製的 Monosorb 或 Quantachrome Instruments 公司製的 Monosorb 型號 MS-22。

[0018]

（2）粒徑（偏鈦酸）

偏鈦酸之一次粒子的平均粒徑，係使用穿透型電子顯微鏡，測定影像中之 100 個一次粒子的粒徑，並取其平均

值（電子顯微鏡法）。

此外，偏鈦酸的累積 50%粒徑，係藉由雷射繞射法測定。具體而言，使用雷射繞射/散射式粒度分布測定裝置，使用純水當作分散介質，純水的折射率為 1.33，偏鈦酸的折射率使用 2.52 之值。雷射繞射/散射式粒度分布測定裝置係使用堀場製作所公司製的 LA-950。

[0019]

（3）粒徑（鈦酸鋰）

鈦酸鋰的累積 10%粒徑（D10）、累積 50%粒徑（D50）、累積 90%粒徑（D90），係藉由雷射繞射法測定。具體而言，使用雷射繞射/散射式粒度分布測定裝置，使用純水當作分散介質，水的折射率為 1.33，鈦酸鋰則因應化合物種類來適當地設定並測定。當鈦酸鋰為 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 時，折射率使用 2.70 之值。此外，本發明中，雷射繞射/散射式粒度分布測定裝置係使用堀場製作所公司製的 LA-950。

[0020]

（4）粒徑（鋰化合物）

鋰化合物的累積 50%粒徑，係藉由雷射繞射法測定。具體而言，使用雷射繞射/散射式粒度分布測定裝置，使用乙醇當作分散介質，乙醇的折射率為 1.36，鋰化合物則因應化合物種類來適當地設定並測定。當鋰化合物為碳酸鋰時，折射率使用 1.50 之值。雷射繞射/散射式粒度分布測定裝置係使用堀場製作所公司製的 LA-950。

[0021]

(5) 粒徑 (混合物 (乾燥物及粒化物))

當鈦原料與鋰化合物之混合物為乾燥物及粒化物時，該累積 50%粒徑係藉由雷射繞射法測定。具體而言，使用雷射繞射/散射式粒度分布測定裝置，使用水當作分散介質，水的折射率為 1.33，當鋰化合物為碳酸鋰時，混合物的折射率係使用較碳酸鋰更高之偏鈦酸的 2.52 之值。雷射繞射/散射式粒度分布測定裝置係使用堀場製作所公司製的 LA-950。

[0022]

(6) 總體密度、吸油量

總體密度係藉由壓缸式 (將試樣裝入於壓缸並從體積及質量中算出) 求取。此外，敲實密度，係從 5cm 的高度將放入試樣之壓缸敲實 200 次而算出。

吸油量，係依據 JIS K-5101-13-2。將試樣與熟亞麻仁油一次混合些許，並以使用刮板可捲繞成螺旋狀之狀態時之試樣每 100g 之熟亞麻仁油的用量 (式 4) 表示。

(式 4) 吸油量 (g/100g)=熟亞麻仁油的量 (g)/試樣質量 (g)×100

[0023]

(7) 330 網目篩殘餘份

依據 JIS Z 8901「試驗用粉體及試驗用粒子」，使用 330 網目的標準篩，以篩上料 (殘留於 330 網目篩之粒化體，相對於粉體的全粉體量之質量百分率) 表示。

(8) 剝離強度

使用橫切法 JIS K 5600-5-6 (ISO2409)，並以 0~5 的 6 階段來評估。數值愈小，顯示出剝離強度愈強。

(9) 單相率

$$(式 3) \quad \text{單相率}(\%) = 100 \times (1 - \sum(Y_i/X))$$

在此，X 為使用 $\text{CuK}\alpha$ 射線之粉末 X 射線繞射測定中之作為目的之鈦酸鋰的主峰值強度， Y_i 為各副相的主峰值強度。粉末 X 射線繞射裝置係使用 Rigaku 公司製的 Ultima IV。

[0024]

(10) 雜質

雜質之鈉、鉀，係藉由原子吸光法測定， SO_4 、氯則藉由離子層析法或螢光 X 射線測定裝置測定，矽、鈣、鐵、鉻、鎳、錳、銅、鋅、鋁、鎂、鈮、鋇等之其他元素，係藉由 ICP 法測定。關於 SO_4 ，係使用螢光 X 射線測定裝置 (RIGAKU RIX-2200)。氮係在藉由強鹼進行游離後，藉由中和滴定法測定。

[0025] 接著，本發明之鈦酸鋰之製造方法，係包含下列步驟。

(1) 將硫酸氧鈦或硫酸鈦加熱水解來製造偏鈦酸之步驟，

(2) 調製出包含前述偏鈦酸之漿液，將前述漿液的

pH 中和至 6.0~9.0 後進行固液分離，製造包含 BET 比表面積為 $100\sim400\text{m}^2/\text{g}$ ，且硫酸份 (SO_4) 的含量相對於偏鈦酸的 TiO_2 換算量為 0.01~2.0 質量%，佳為 0.2~2.0 質量%之偏鈦酸之鈦原料之步驟，以及

(3) 混合前述鈦原料與鋰化合物後進行燒結之步驟。

[0026] 首先，(1) 的步驟為製造偏鈦酸之步驟，係將溶解於水等的溶劑之硫酸氧鈦或硫酸鈦加熱水解。水解的溫度較佳為 $80\sim95^\circ\text{C}$ ，尤佳為 $87\sim93^\circ\text{C}$ 。水解時若添加 0.1~1.0 質量%的晶種（晶核），則容易水解，故較佳。製造出之偏鈦酸為漿液狀態，可因應必要進行固液分離或是洗淨，此時，可再次懸浮於例如水、乙醇、己烷、甲苯、二氯甲烷、聚矽氧等之溶劑而回復成漿液。

[0027] 接著，(2) 的步驟為除去偏鈦酸所含有之硫酸份 (SO_4) 而製造包含偏鈦酸之鈦原料之步驟，在將包含偏鈦酸之漿液的 pH 中和至 6.0~9.0 後，與水溶性的硫酸鹽進行固液分離。將漿液 pH 調整至 6.0~9.0 的範圍時，可使硫酸份 (SO_4) 的含量達到期望的量，此外，亦可減少中和劑的殘存量。佳的 pH 為 6.5~8.0，尤佳為 7.0~7.5，更佳為 7.0~7.4。所添加之中和劑，係使用鹼化合物，較佳為不殘存於鈦酸鋰者，例如，尤佳為氨、氫氧化銨等之銨化合物、烷醇胺等之胺化合物等的化合物。

包含偏鈦酸之漿液的固體成分濃度並未特別限制，例如，較佳可調整為固體成分濃度 10~30 質量%。漿液溫度

並無特別限制，通常為 10~30℃ 的範圍。固液分離可使用一般的裝置，過濾器過濾機、真空過濾機等。固液分離後，可因應必要進行洗淨或乾燥，乾燥溫度較佳為 50~500℃，尤佳為 50~300℃，更佳為 50~250℃。在高於 500℃ 的溫度中乾燥時，偏鈦酸的 BET 比表面積降低或是完全變化為二氧化鈦結晶，故不佳。如此可製造 BET 比表面積為 100~400m²/g，且硫酸份（SO₄）的含量相對於偏鈦酸的 TiO₂ 換算量為 0.01~2.0 質量%，佳為 0.2~2.0 質量%之偏鈦酸。此外，如此製造之偏鈦酸中，可減少鹼金屬、鹼土類金屬、氮、胺類等之氮的含量，以合計量表示，相對於偏鈦酸，較佳為 2 質量%以下，尤佳為 1 質量%以下，更佳為 0.5 質量%以下。特佳者，鹼金屬、鹼土類金屬分別為 0.2 質量%以下，氮的含量佳為 1 質量%以下，尤佳為 0.8 質量%以下，更佳為 0.5 質量%以下。

進而，當乾燥後因應必要進行乾式粉碎時，可減少（3）的步驟中之濕式粉碎的負擔，故較佳。乾式粉碎機可使用一般所用者，例如可例舉薄片壓碎機、錘式粉碎機、柱式粉碎機、微粉碎機、噴射粉碎機、渦旋粉碎機、雙軸式輪碾機、盤式粉碎機、雙輥式碾碎機、輥粉碎機、混合碾壓機、振動式粉碎機等。可將如此製造之偏鈦酸構成為鈦原料，或是混合正鈦酸或該鹽類、鈦酸或該鹽類、二氧化鈦、氧化鈦等而構成為鈦原料。

[0028] 接著，於（3）的步驟中，係混合鈦原料與鋰化合物後進行燒結。前述步驟（2）所製造之鈦原料，可

為濾餅般的濕潤狀態、漿液狀態或是乾燥狀態，但使用可與鋰化合物混合之濕潤狀態、漿液狀態的鈦原料時，可容易與鋰化合物接觸，而容易得到鈦原料與鋰化合物之反應性高的混合物，故較佳。將以如此的濕潤狀態、漿液狀態來進行混合之方法，稱為濕式法，其與混合任一者均為乾燥狀態的鈦原料與鋰化合物之乾式法相比尤佳。

用以混合濕潤狀態或乾燥狀態的鈦原料與鋰化合物之混合機並無特別限制，可使用一般的攪拌機、混合機、摻合機、混練機、乾式粉碎機等。

鋰化合物可使用氫氧化物、鹽、氧化物等，並無特別限制，例如可列舉出氫氧化鋰、碳酸鋰、硝酸鋰、硫酸鋰、氧化鋰等，此等可使用 1 種或併用 2 種以上。前述鋰化合物中，為了避免酸性根殘存於鈦酸鋰，較佳係使用氫氧化鋰、碳酸鋰、氧化鋰，尤佳為氫氧化鋰、碳酸鋰，更佳為氫氧化鋰。鋰化合物較佳為高純度者，通常為純度 98.0 質量%以上。例如當使用氫氧化鋰一水合物作為鋰化合物時， LiOH 為 56.0 質量%以上，較佳為 57.0 質量%以上， Na 、 Ca 、 K 、 Mg 等之雜質金屬元素為 1000ppm 以下，較佳為 500ppm 以下。 Cl 、 SO_4 為 1000ppm 以下，較佳為 500ppm 以下。本發明中，所謂酸性根，係意味著硫酸根（ SO_4 ）及氯根（ Cl ）。

鋰化合物與鈦原料之調配比，可配合目的之鈦酸鋰的組成。例如，當製造 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 作為鈦酸鋰時， Li/Ti 比可調配為 0.79~0.85。

[0029] 此外，較佳係調製出前述步驟（2）所製造之鈦原料與鋰化合物之混合漿液。混合漿液，可使鈦原料與前述鋰化合物懸浮或溶解於例如水、乙醇、己烷、甲苯、二氯甲烷、聚矽氧等之溶劑而形成漿液。鋰化合物可為可溶於溶媒者，或是不溶性。較佳係混合溶解有鋰化合物之溶液、與濕潤狀態或乾燥狀態的鈦原料或是漿液狀態的鈦原料。製作混合漿液之裝置並無特別限制，可使用一般的攪拌機、混合機、摻合機、濕式粉碎機等。漿液的固體成分濃度並無特別限制，例如可調整為固體成分濃度 10~30 質量%。漿液溫度並無特別限制，通常調整為 10~30℃ 的範圍。

接著，尤佳係將包含該鈦原料與前述鋰化合物之混合漿液進行濕式粉碎。濕式粉碎，是指使用可施加強力剪應力之粉碎機或分散機，進行一邊防止漿液成分的黏聚（塊狀化）一邊分散或粉碎之操作。作為濕式粉碎所使用之裝置，只要可達到本發明之目的者即可，並無特別限定，例如可例示出籃式粉碎機等之分批式珠磨機、橫型/縱型/環型的連續式珠磨機、砂磨粉碎機、球磨機等之濕式介質攪拌粉碎機（濕式粉碎機）。作為濕式介質攪拌粉碎機所使用之珠粒，可使用以玻璃、氧化鋁、鋯石、不鏽鋼、燧石等為原料之珠粒。

本發明中，藉由濕式粉碎所混合之漿液中之鈦原料的累積 50% 粒徑，佳設為 0.5~3.0 μm 的範圍，尤佳設為 0.5~2.0 μm 的範圍。大於 3.0 μm 時，與鋰化合物之反應性

惡化，故不佳。

鋰化合物可為可溶解於溶媒者或是不溶者，鋰化合物，較佳亦藉由濕式粉碎形成更細微者，鋰化合物粒子的累積 50%粒徑，較佳設為 $0.3\sim 3.0\mu\text{m}$ 的範圍，尤佳設為 $2.0\sim 3.0\mu\text{m}$ 的範圍。

[0030] 當前述混合物為濕潤狀態的濾餅時，可因應必要進行乾燥，混合物為漿液狀態時，可因應必要進行固液分離或乾燥或粒化，為了進行燒結，較佳係進行乾燥。乾燥並無特別限制，可使用一般的乾燥機，例如加熱乾燥機、熱風乾燥機、減壓或真空乾燥機等。用於進行乾燥之試樣，可使用濕潤狀態的濾餅或黏稠性的漿液等。濕潤狀態的濾餅，可為直接混合濕潤狀態的鈦原料與鋰化合物者，或是將兩者的混合漿液進行固液分離者。具體而言，佳如旋轉驟沸乾燥器般，於高溫、高速氣流中使濾餅、漿液狀的含水粉體瞬間地分散並乾燥之方法。

此外，佳係進行能夠以一項方法來進行固液分離、乾燥、粒化之噴霧乾燥。混合漿液的噴霧乾燥，可採用旋轉碟盤法、加壓噴嘴法、雙流體噴嘴法、四流體噴嘴法等之以往所知的方法。尤其是四流體噴嘴法，可得到粒度分布均一的球狀微粒集合體，且容易控制平均粒徑，故較佳。此時的乾燥溫度，因混合漿液的濃度、處理速度而有不同，當使用噴霧乾燥機時，例如較佳係設為噴霧乾燥機的入口溫度 $100\sim 300^{\circ}\text{C}$ ，出口溫度 $40\sim 200^{\circ}\text{C}$ 等條件。噴霧速度並無特別限制，通常在噴霧速度 $0.5\sim 3\text{L/分}$ 的範圍中進

行。當使用原子化式噴霧乾燥機時，例如在 10000~40000rpm（轉數/分）來處理，但並不限定於該範圍。如此，當藉由噴霧乾燥等使混合漿液粒化而作為二次粒子時，該累積 50% 粒徑（雷射繞射法）較佳為 3~15 μm ，尤佳為 5~12 μm ，更佳為 7~8 μm 。

乾燥物或粒化物的總體密度佳為 0.1~0.8g/cm³，尤佳為 0.2~0.7g/cm³，尤佳為 0.4~0.6g/cm³，更佳為 0.4~0.5g/cm³。當總體密度低於前述範圍時，因燒結爐的不同而使每裝置的投入量減少，使生產能力降低。於加熱步驟中，反應中所產生之氣體不易排除，或是阻礙熱傳導等，此時亦使反應性降低，故不佳。其結果為，於任一情形時所得到之鈦酸鋰的單相率均容易降低。

[0031] 此外，混合了鈦原料與鋰化合物之濕潤狀態或乾燥狀態的混合物、乾燥物或粒化物，亦可因應必要進行乾燥或粉碎或施加壓力。一般而言，比表面積愈大係其容積高（總體密度低），每質量的佔有體積大，所以生產性，例如每單位時間或設備之處理量（材料投入量）降低。因此，佳係將混合物粉碎或施加壓力設為適度的總體密度。將混合物粉碎或施加壓力，藉此使鈦原料與鋰化合物變得容易接觸，而容易得到鈦原料與鋰化合物之反應性高的混合物，故較佳。作為粉碎手段可使用前述一般所知的粉碎機，例如噴射粉碎機、渦旋粉碎機等。施加壓力之手段，可使用加壓（壓縮）手段、加壓（壓縮）並粉碎之手段等，可使用一般所知的加壓成形機、壓縮成形機，例

如輥輥壓機、輥壓碎機、粒化成型機等。於施加壓力時，當將施加於粉末之施加壓力設為 58.8MPa 以下時，容易得到總體密度位於前述範圍之前驅物混合物，尤佳係未達 49.0MPa，更佳設為 14.7~44.1MPa。

[0032] 接著將混合了前述鈦原料與鋰化合物之混合物等裝入於加熱爐，升溫至既定溫度並保持一定時間而進行燒結。混合物可為混合漿液的狀態或濕潤狀態，並且可進行乾燥、粒化、或粉碎或施加壓力。若為混合漿液的狀態，則將此噴霧至加熱爐等，或是裝入於加熱爐，若為其他狀態，則藉由空氣等之氣體輸送或輸送帶、斗式升降機等之機械輸送裝入於加熱爐。作為加熱爐例如可使用流動爐、靜置爐、旋轉窯爐、隧道式窯爐等。

燒結溫度較佳為 600℃ 以上 950℃ 以下。例如為 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 時，當低於 600℃ 時，目的之鈦酸鋰的單相率降低，未反應的鈦原料增多，故不佳，另一方面，高於 950℃ 時，會生成雜質相（ Li_2TiO_3 或 $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ），故不佳。佳的燒結溫度為 650℃~800℃，尤佳為 680~780℃，更佳為 700~750℃。位於此範圍時，可使前述單相率位於較佳範圍，且可穩定地製造燒結或晶粒成長受到抑制之鈦酸鋰。

燒結時間可適當地設定，3~6 小時者為適當。燒結氛圍並無特別限制，可為大氣、氧氣等之氧化性氛圍、氮氣、氬氣等之非氧化性氛圍、氫氣、一氧化碳氣體等之還原性氛圍，較佳為氧化性氛圍。亦可進行預燒結，但並無

特別必要。

[0033] 如此得到之鈦酸鋰，由於燒結或晶粒成長少而容易微粉化，所以於冷卻後，可不需進行粉碎而使用在製作電極之步驟。惟可因應必要，進行將前述步驟（3）所製造之鈦酸鋰進一步進行乾式粉碎之步驟（4）。本發明所得之鈦酸鋰，如上述般容易微粉化，但若進行乾式粉碎，則可進一步微粉化，於製作蓄電裝置的電極時容易分散為膏狀物。粉碎可使用一般所知的乾式粉碎機，例如可使用薄片壓碎機、錘式粉碎機、柱式粉碎機、微粉碎機、噴射粉碎機、渦旋粉碎機、雙軸式輪碾機、盤式粉碎機、雙輥式碾碎機、輥粉碎機、混合碾壓機、振動式粉碎機等。此外，可使燒結所得之鈦酸鋰、進行乾式粉碎後之鈦酸鋰通過篩來進行分級以減少粗粒並除去粗大的雜質等，或是整形為一定的大小以減少微粒。

[0034] 接著，本發明係一種蓄電裝置用電極，其特徵係包含上述未進行乾式粉碎之鈦酸鋰或進行乾式粉碎後之鈦酸鋰，以及進一步通過篩來進行分級後之鈦酸鋰作為電極活性物質。

此外，本發明係一種蓄電裝置，其特徵係使用上述本發明之鈦酸鋰。該蓄電裝置係由前述電極、該對極以及電解質所構成，且可因應必要具備分隔器。電極，係將本發明之鈦酸鋰當作電極活性物質，將黏結劑（黏合劑）加入於此，並可因應必要進一步加入導電材料，適當地成形或塗佈而固著於集電體所得。作為黏結劑（黏合劑），例

如可列舉出聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯、氟橡膠等之氟樹脂，或是苯乙烯丁二烯橡膠、羧甲基纖維素、聚丙烯酸等之水溶性樹脂。導電材料，例如可列舉出碳黑、乙炔黑、科琴黑（Ketjen Black）等之導電輔助劑。為鋰電池時，可使用前述電極活性物質作為正極，使用金屬鋰、鋰合金等、或是石墨等之含碳物質作為對極。或者是使用前述電極活性物質作為負極，使用鋰-錳複合氧化物、鋰-鈷複合氧化物、鋰-鎳複合氧化物、鋰-鈷-錳-鎳複合氧化物、鋰-鈮複合氧化物等之鋰-過渡金屬複合氧化物、鋰-鐵-複合磷酸氧化物等之橄欖石晶體型化合物等作為正極。分隔器均可使用任一者的多孔性聚乙烯薄膜等，電解質可使用下列常用的材料，亦即將 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiBF_4 等之鋰鹽，溶解於碳酸丙烯酯、碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸乙基甲酯、 γ -丁內酯、1,2-二甲氧乙烷等之溶劑而成者等。本發明之鈦酸鋰，不僅可當作鋰蓄電池的活性物質，亦可附著於其他種類的活性物質的表面，或是調配於電極、含有於分隔器、或是使用作為鋰離子傳導體等。此外，亦可使用作為鈉離子電池的活性物質。

〔實施例〕

[0035] 以下係顯示本發明之實施例，但本發明並不限定於此等。

[0036]

實施例 1

(1) 偏鈦酸的製作

將以 TiO_2 換算為 0.5 質量%的偏鈦酸晶種（晶核），加入於以 TiO_2 換算為 220g/L 之硫酸氧鈦的硫酸水溶液，於 90℃ 加熱 4 小時而得到偏鈦酸沉澱物與硫酸之混合物。接著藉由吸引過濾機將沉澱物過濾洗淨後，進行再製漿而得到 TiO_2 濃度為 220g/L 之水性漿液。

[0037]

(2) 鈦原料的製作

接著，一邊攪拌前述偏鈦酸漿液（濃度 220g/L）10L，一邊於 25 分鐘內添加氨水（16.5%）直到漿液的 pH 成為 7.3，於 2 小時的熟化後，藉由吸引過濾機進行過濾洗淨，於 150℃ 乾燥 15 小時，藉由錘式粉碎機將所得之乾燥物粉碎，而製作出鈦原料（試樣 a）。

[0038]

(3) 鈦酸鋰的製作

將氫氧化鋰一水合物 1.9kg 溶解於純水 13L，加入以上述方法所得之鈦原料，攪拌 30 分鐘而調製出鈦原料的濃度以 TiO_2 換算為 23 質量%之混合漿液。然後藉由珠磨機進行濕式粉碎，使鈦原料的累積 50%粒徑成為 1.1 μm 。粉碎後之漿液的黏度為 1200mPa·s。

接著將噴霧乾燥機（大河原化工機公司製的 L-8i 型）的入口溫度調整為 190℃，將出口溫度調整為 90℃，將前述混合漿液噴霧乾燥。將藉由噴霧乾燥所得之粒化體

裝入於加熱爐，於大氣中，以 700℃ 的溫度加熱燒結 3 小時，而得到本發明之鈦酸鋰粒化體（試樣 A）。

[0039]

實施例 2

於實施例 1 的（2）中，將中和 pH 設為 6.9 來取代 7.3，除此之外，其他與實施例 1 相同而得到偏鈦酸（試樣 b）、鈦酸鋰粒化體（試樣 B）。

[0040]

實施例 3

於實施例 1 的（2）中，將中和 pH 設為 7.8 來取代 7.3，除此之外，其他與實施例 1 相同而得到偏鈦酸（試樣 c）、鈦酸鋰粒化體（試樣 C）。

[0041]

實施例 4

於實施例 1 的（2）中，將乾燥溫度設為 300℃ 來取代 150℃，除此之外，其他與實施例 1 相同而得到偏鈦酸（試樣 d）、鈦酸鋰粒化體（試樣 D）。

[0042]

實施例 5

於實施例 1 的（3）中，將燒結溫度設為 740℃ 來取代 700℃，除此之外，其他與實施例 1 相同而得到本發明之鈦酸鋰粒化體（試樣 E）。

[0043]

實施例 6

藉由雙軸式輪碾機（粉碎輥 40kg、輥轉數 50rpm）將實施例 1 所得之試樣 A 粉碎，並一邊將粉碎物進行粗粉碎一邊以網目 0.5mm 的篩進行分級，而得到本發明之鈦酸鋰粉體（試樣 F）。

[0044]

實施例 7

藉由錘式粉碎機將實施例 1 所得之試樣 A 粉碎，而得到本發明之鈦酸鋰粉體（試樣 G）。

[0045]

實施例 8

藉由噴射粉碎機將實施例 1 所得之試樣 A 粉碎，而得到本發明之鈦酸鋰粉體（試樣 H）。

[0046]

比較例 1

於實施例 1 的（2）中，將乾燥溫度設為 550℃來取代 150℃，除此之外，其他與實施例 1 相同而得到二氧化鈦（試樣 i）、鈦酸鋰粒化體（試樣 I）。

[0047]

比較例 2

使用結晶性的二氧化鈦以及正鈦酸來取代偏鈦酸作為鈦原料，並藉由下列方法來製造鈦酸鋰。

將 9.14 莫耳/L 的氨水溶液 3L 與純水 1.5L 裝入於反應容器，一邊攪拌一邊加熱至溶液的溫度成為 50~60℃，於 2 小時內加入 1.25 莫耳/L 的四氯化鈦水溶液 4.5L，然

後進行 1 小時的熟化，過濾所生成之沉澱物，以 2L 的純水洗淨而得到鈦酸化合物（正鈦酸）。接著使所得之正鈦酸分散於純水，得到以 TiO_2 換算為 150g/L 之漿液。

接著將結晶性氧化鈦（具有銳鈦礦型與紅寶石型的繞射峰值）371g 添加分散於 3.5 莫耳/L 的氫氧化鋰水溶液 1.6L。一邊攪拌該漿液一邊將液溫保持在 80℃，添加前述正鈦酸漿液（150g/L）1.2L，而得到包含二氧化鈦與正鈦酸與鋰化合物之混合漿液。

接著，將噴霧乾燥機（大河原化工機公司製的 L-8i 型）的入口溫度調整為 190℃，將出口溫度調整為 90℃，將前述混合漿液噴霧乾燥。將所得之乾燥粒化物於大氣中，於 700℃ 的溫度加熱燒結 3 小時，而得到鈦酸鋰粒化體（試樣 J）。

[0048]

評估 1 鈦原料的評估

係調查實施例及比較例所得之試樣 a~d、i 的 BET 比表面積、 SO_4 相對於偏鈦酸的 TiO_2 換算量之含量、以及氮含量，結果如第 1 表所示。可得知若偏鈦酸的乾燥溫度為 550℃ 以下，則可得到適度的 BET 比表面積。此外，可得知當中和 pH 位於 6~9 的範圍時， SO_4 含量、以及來自氮之氮含量之任一者均為適量。

[0049]

【表 1】

	試樣	中和 p H	乾燥溫度 (℃)	比表面積 (m ² /g)	S O ₄ (質量%)	N H ₃ (質量%)
實施例 1	a	7.3	150	335	0.6	0.01
實施例 2	b	6.9	150	339	1.1	0.06
實施例 3	c	7.8	150	326	0.5	0.21
實施例 4	d	7.3	300	145	0.6	0.01
比較例 1	i	7.3	550	86	0.6	0.02

[0050]

評估 2 鈦酸鋰粒化體的評估

測定實施例及比較例所得之試樣的 D10、D50,1、D90，此外，測定 D50,2 並求取 Zd、SD，結果如第 2 表所示。此外，測定 BET 比表面積、未反應率、吸油量、總體密度、敲實密度，結果如第 3 表所示。實施例之試樣，其 Zd 為 2 以上，為容易粉碎者。此外，可得知比表面積亦相對較大，未反應率低，吸油量、總體密度亦為適度。

另外，所得之試樣的未反應率，係以下列方式測定。使用粉末 X 射線繞射裝置測定粉末 X 射線繞射模式。其結果可確認到所有試樣之任一者均以 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 為主成分。此外，所測定之峰值強度中，使用 $2\theta=18^\circ$ 附近之 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的峰值強度作為 X，使用 $2\theta=27^\circ$ 附近之紅寶石型 TiO_2 的峰值強度、 $2\theta=25^\circ$ 附近之銳鈦礦型 TiO_2 的峰值強度及 $2\theta=44^\circ$ 附近之 Li_2TiO_3 的峰值強度作為 Y，算出前述單相率，並將未反應率設為未反應率=100－單相率。

[0051]

【表 2】

	試樣	燒結溫度 (℃)	D10 (μ m)	D50,1 (μ m)	D90 (μ m)	D50,2 (μ m)	Zd	SD (μ m)
實施例 1	A	700	1.8	5.1	9.9	0.9	5.7	4.1
實施例 4	D	700	4.6	7.9	13.0	0.9	8.8	4.2
實施例 5	E	740	3.8	6.8	11.2	0.8	8.5	3.7
比較例 1	I	700	4.7	8.0	12.9	—	—	4.1
比較例 2	J	700	3.4	6.6	10.8	5.6	1.2	3.7

[0052]

【表 3】

	試樣	比表面積 (m ² /g)	未反應率 (%)	吸油量 (g/100g)	總體密度 (g/cm ³)	敲實密度 (g/cm ³)
實施例 1	A	8.1	0	38	0.45	0.65
實施例 4	D	6.4	0	38	0.49	0.73
實施例 5	E	6.5	0	38	0.45	0.72
比較例 1	I	5.7	2.3	37	0.56	0.84
比較例 2	J	9.6	0	42	0.37	0.76

[0053]

評估 3 鈦酸鋰粉體的評估

實施例所得之試樣的 D10、D50、D90、SD，比表面積、未反應率、吸油量、以及剝離強度的結果如第 4 表所示。可得知實施例之試樣具有作為電極活性物質的良好粉體特性，且剝離強度強，可堅固地固著於集電體。

另外，剝離強度，係使用橫切法 JIS K5600-5-6（ISO2409），並以 0~5 的 6 階段評估。使用切割刀將下列評估試樣製作出 25 個棋盤目，並將 Cellotape（註冊商標）堅固地壓合於棋盤目部分，以 60°的角度一口氣剝離膠帶的端部，然後將剝離後之棋盤目的狀態與標準圖比較並進行評估。0~5 的數值愈小，顯示出剝離強度愈強。評

估試樣，係以質量比計 100：5：8 混合實施例所得之試樣，與作為導電劑之乙炔黑的粉末，以及作為黏結劑之聚偏二氟乙烯樹脂，並進行混練而調製出膏狀物，將該膏狀物塗佈於鋁箔上，於 120℃ 的溫度乾燥 10 分鐘後，以 17MPa 進行模壓而製作出。

[0054]

【表 4】

	試樣	D10 (μm)	D50 (μm)	D90 (μm)	SD (μm)	比表面積 (m^2/g)	未反應率 (%)	吸油量 ($\text{g}/100\text{g}$)	剝離強度
實施例 6	F	0.44	0.79	1.8	0.7	8.1	0	27	2
實施例 7	G	0.49	1.2	3.9	1.7	8.2	0	28	2
實施例 8	H	0.40	0.79	2.7	1.2	8.3	0	26	2

[0055]

評估 4 蓄電裝置的製作

以質量比計 100：5：7 混合實施例及比較例所得之試樣、作為導電劑之乙炔黑的粉末、及作為黏結劑之聚偏二氟乙烯樹脂，並進行混練而調製出膏狀物。將該膏狀物塗佈於鋁箔上，於 120℃ 的溫度乾燥 10 分鐘後，鑿穿成直徑 12mm 的圓形，並以 17MPa 進行模壓而構成作用極。電極中所包含之活性物質為 3mg。

[0056] 於 120℃ 的溫度將該作用極進行真空乾燥 4 小時後，於露點 -70℃ 以下的手套箱中，當作正極而組裝於可密閉之鈕扣型電池。鈕扣型電池，係採用材質為不鏽鋼製（SUS316）且外徑 20mm、高 3.2mm 者。負極，係使用將厚度 0.5mm 的金屬鋰成形為直徑 12mm 的圓形者。非水

電解液，係採用以成為 1 莫耳/L 的濃度溶解有 LiPF_6 之碳酸乙烯酯與碳酸二甲酯之混合溶液（以體積比 1：2 混合）。

[0057] 作用極被設置在鈕扣型電池的下部罐，於該上方設置多孔性聚丙烯薄膜作為分隔器，並從上方滴入非水電解液。進而於該上方載置負極、以及厚度調整用之 0.5mm 厚的間隔材與簧片（任一者均為 SUS316 製），然後蓋上附有聚丙烯製的墊片之上部罐，壓接外周緣部並密封，而得到蓄電裝置。

[0058]

（1）速率特性的評估

對於上述製作出之蓄電裝置，在種種電流量下測定放電電容量並算出電容量維持率（%）。放電電流係設定在 1C~30C 的範圍進行。環境溫度設為 25℃。電容量維持率，在以 1C 時之放電電容量的測定值當作 X_1 ，以 10C 時之測定值當作 X_{10} 時，可藉由 $(X_{10}/X_1) \times 100$ 的式子算出。在此所謂 1C，是指可在 1 小時充滿電之電流值，本評估中，0.48mA 相當於 1C。結果如第 5 表所示。使用實施例之試樣之蓄電裝置，可得知其電容量維持率高，且速率特性佳。

[0059]

（2）低溫特性的評估

對於上述製作出之蓄電裝置，於低溫環境（-40℃）中，將電壓範圍設為 1~3V，將電流範圍設為 0.25C~

1.0C，並進行與上述相同之充放電。在以低溫環境下之放電時的電容量相對於 25℃ 之放電時的電容量 X_n 之 $X_{0.25}(-40^{\circ}\text{C})/X_{0.25}(25^{\circ}\text{C})\times 100$ 當作低溫特性時，該值愈大，低溫特性愈優異。結果如第 5 表所示。使用實施例之試樣之蓄電裝置，可得知其低溫特性佳。

[0060]

【表 5】

	試樣	速率特性 10C/1C (%)	低溫特性 $X_{0.25}(-40^{\circ}\text{C})/X_{0.25}(25^{\circ}\text{C})$ (%)
實施例 1	A	95	49
實施例 7	G	95	47
比較例 1	I	80	38
比較例 2	J	92	47

〔產業上之可應用性〕

[0061] 本發明之鈦酸鋰，係容易微粉化且容易分散於黏結劑，當將此用作為電極活性物質時，可製作具有優異電池特性之蓄電裝置。

此外，本發明之鈦酸鋰之製造方法，其為低成本，且即使在較以往的製造方法更低之燒結溫度，亦可確實且穩定地製造。

申請專利範圍

1. 一種鈦酸鋰粒化體，其以下列式 1 所示之粉碎度 Zd 為 2 以上，

$$(式 1) \quad Zd = D50,1 / D50,2$$

(在此， $D50,1$ 為粉碎前之鈦酸鋰的累積 50% 粒徑 (μm)， $D50,2$ 為將試樣 1g 放置在面積 $2cm^2$ 的圓形內，並於該上方施加使壓力成為 35MPa 之荷重 1 分鐘使其粉碎後之鈦酸鋰的累積 50% 粒徑 (μm))。

2. 如申請專利範圍第 1 項之鈦酸鋰粒化體，其中累積 50% 粒徑 ($D50,1$) 為 $0.5 \sim 50 \mu m$ ，並且 330 網目篩殘餘份為 0.1 質量%以下。

3. 一種鈦酸鋰粉體，其係累積 50% 粒徑為 $0.1 \sim 5 \mu m$ ，並且 330 網目篩殘餘份為 0.1 質量%以下。

4. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之鈦酸鋰粒化體或鈦酸鋰粉體，其中 BET 比表面積為 $5 \sim 50 m^2/g$ 。

5. 一種用以製造如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之鈦酸鋰之鈦原料，其係包含：BET 比表面積為 $100 \sim 400 m^2/g$ ，且硫酸份 (SO_4) 的含量相對於偏鈦酸的 TiO_2 換算量為 0.01~2.0 質量%之偏鈦酸。

6. 一種鈦酸鋰之製造方法，其係包含：

(1) 將硫酸氧鈦或硫酸鈦加熱水解來製造偏鈦酸之步驟，

(2) 調製出包含前述偏鈦酸之漿液，將前述漿液的 pH 中和至 6.0~9.0 後進行固液分離，製造包含 BET 比表

面積為 $100\sim 400\text{m}^2/\text{g}$ ，且硫酸份 (SO_4) 的含量相對於偏鈦酸的 TiO_2 換算量為 $0.01\sim 2.0$ 質量%之偏鈦酸之鈦原料之步驟，以及

(3) 混合前述鈦原料與鋰化合物後進行燒結之步驟。

7. 如申請專利範圍第 6 項之鈦酸鋰之製造方法，其中在前述 (2) 的步驟中，將偏鈦酸固液分離後乾燥，並進行乾式粉碎而製造出包含偏鈦酸之鈦原料。

8. 如申請專利範圍第 6 項之鈦酸鋰之製造方法，其中前述 (3) 的步驟，為調製出包含偏鈦酸之鈦原料與鋰化合物之混合漿液後進行燒結之步驟。

9. 如申請專利範圍第 6 項之鈦酸鋰之製造方法，其中前述 (3) 的步驟，為調製出包含偏鈦酸之鈦原料與鋰化合物之混合漿液後進行濕式粉碎，然後進行燒結之步驟。

10. 如申請專利範圍第 9 項之鈦酸鋰之製造方法，其中在前述 (3) 的步驟中，將鈦原料的累積 50% 粒徑濕式粉碎至 $0.5\sim 3.0\mu\text{m}$ 的範圍。

11. 如申請專利範圍第 8 至 10 項中任一項之鈦酸鋰之製造方法，其中在前述 (3) 的步驟中，於燒結前使混合漿液乾燥並粒化。

12. 如申請專利範圍第 6 至 11 項中任一項之鈦酸鋰之製造方法，其中在前述 (3) 的步驟中，以 $600\sim 950^\circ\text{C}$ 的溫度燒結。

13. 一種鈦酸鋰之製造方法，其係包含：（4）將藉由前述如申請專利範圍第 6 至 12 項中任一項之方法所製造之鈦酸鋰，進一步進行乾式粉碎之步驟。

14. 一種蓄電裝置用電極，其係至少將如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之鈦酸鋰粒化體或鈦酸鋰粉體與黏結劑混合，並固著於集電體所構成。

15. 一種蓄電裝置，其係至少包含：如申請專利範圍第 14 項之電極、該對極以及電解質。

16. 一種蓄電裝置用電極之製造方法，其係包含：至少將前述如申請專利範圍第 6 至 13 項中任一項之方法所製造之鈦酸鋰與黏結劑混合，並固著於集電體之步驟。

17. 一種蓄電裝置，其係至少包含：藉由如申請專利範圍第 16 項之方法所製造之電極、該對極以及電解質。