



(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 201230476 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 07 月 16 日

(21)申請案號：100130665

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 08 月 26 日

(51)Int. Cl. : *H01M4/583 (2010.01)*
C01G23/00 (2006.01)

H01M4/485 (2010.01)

(30)優先權：2010/08/26 日本

2010-189907

(71)申請人：宇部興產股份有限公司 (日本) UBE INDUSTRIES, LTD. (JP)
日本

(72)發明人：竹本博文 TAKEMOTO, HIROFUMI (JP)；橋本和生 HASHIMOTO, KAZUO (JP)；
日高敦男 HITAKA, ATSUO (JP)

(74)代理人：周良謀；周良吉

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：21 項 圖式數：5 共 41 頁

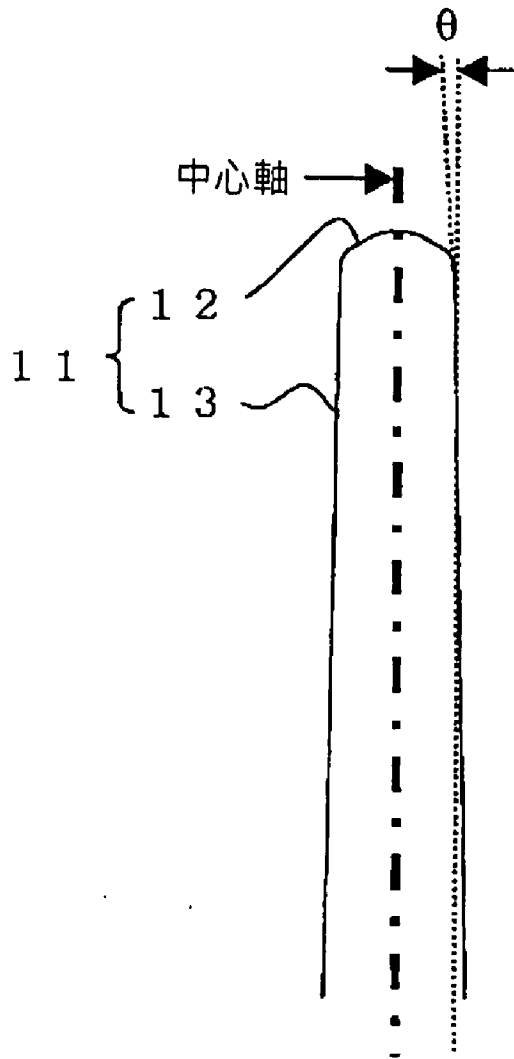
(54)名稱

與細微碳纖維複合化的鋰鈦複合氧化物電極材料

LITHIUM-TITANIUM COMPOSITE OXIDE ELECTRODE MATERIAL COMPLEXED WITH FINE
CARBON FIBERS

(57)摘要

本發明提供一種二次電池用電極材料，其特徵在於：鋰鈦複合氧化物的內部以及表面係以細微碳纖維呈網狀複合化。



(a)

11：構造單元

12：頂蓋部

13：軀幹部

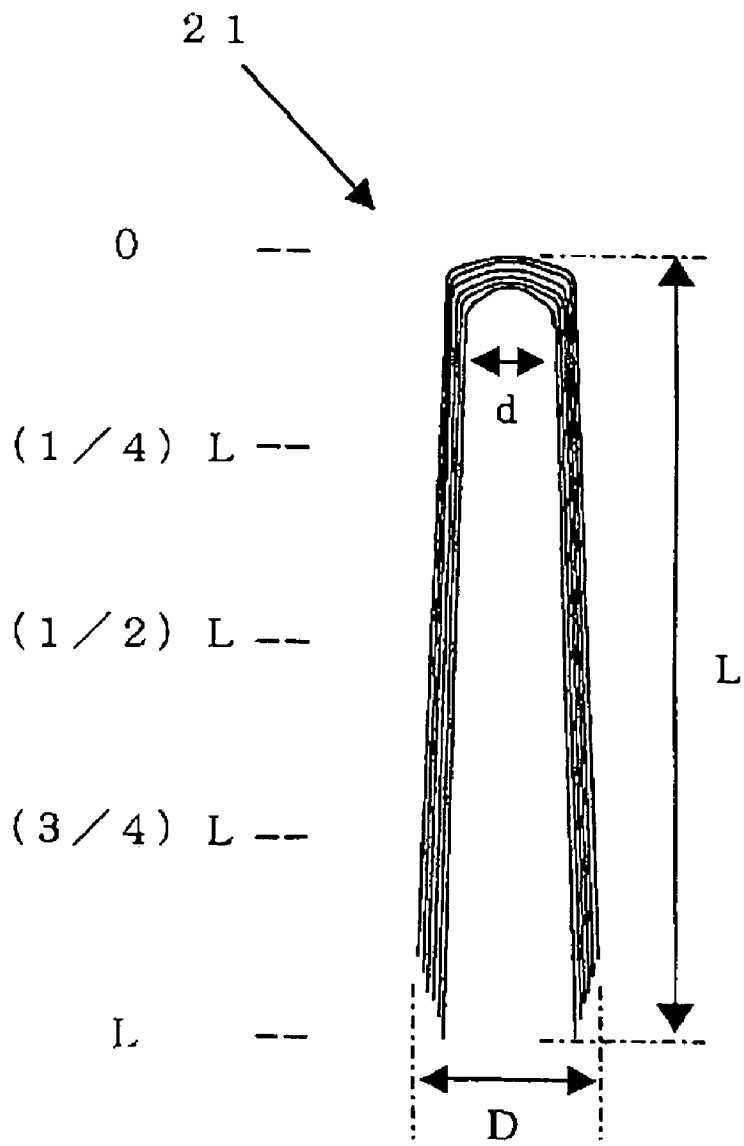
21：集合體

D ：集合體軀幹部的外徑

d ：集合體軀幹部的內徑

L ：集合體的長度

θ ：軀幹部之母線對於中心軸的構成角



(b)



(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 201230476 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 07 月 16 日

(21)申請案號：100130665

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 08 月 26 日

(51)Int. Cl. : *H01M4/583 (2010.01)*
C01G23/00 (2006.01)

H01M4/485 (2010.01)

(30)優先權：2010/08/26 日本

2010-189907

(71)申請人：宇部興產股份有限公司 (日本) UBE INDUSTRIES, LTD. (JP)
日本

(72)發明人：竹本博文 TAKEMOTO, HIROFUMI (JP)；橋本和生 HASHIMOTO, KAZUO (JP)；
日高敦男 HITAKA, ATSUO (JP)

(74)代理人：周良謀；周良吉

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：21 項 圖式數：5 共 41 頁

(54)名稱

與細微碳纖維複合化的鋰鈦複合氧化物電極材料

LITHIUM-TITANIUM COMPOSITE OXIDE ELECTRODE MATERIAL COMPLEXED WITH FINE
CARBON FIBERS

(57)摘要

本發明提供一種二次電池用電極材料，其特徵在於：鋰鈦複合氧化物的內部以及表面係以細微碳纖維呈網狀複合化。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種電極材料，其在利用鋰的儲存、釋放之鋰二次電池中，提升用於正極或負極的鋰鈦複合氧化物電極活性物質之電子傳導性與鋰離子的移動度，從而減少循環特性的降低，以改善在高負載的放電特性。

【先前技術】

近年來，隨著電子設備的小型化、高性能化、可攜帶化，使 Ni-MH 鹼性蓄電池、鋰二次電池等可重複充電的二次電池實用化，而被廣泛使用。特別是，輕量且有高能量密度的鋰離子二次電池，不僅是使用於沿用至今的行動電話、筆記型電腦等小型資訊通訊設備，作為要求高輸出特性以及長期可靠度的汽車等移動體、電動工具等旋轉體之電源、備用電源，亦為人們所討論。

現在，作為鋰離子二次電池的正極活性物質，使用可構成作動電壓 4V 的鋰鈷氧化物(LiCoO_2)、鋰鎳氧化物(LiNiO_2)、尖晶石構造鋰錳氧化物(LiMn_2O_4)等鋰過渡金屬複合氧化物。另一方面，作為負極活性物質，廣泛使用碳材料。然而在今後期待會有廣大需求的備用電源等產業用途、以往汽車用電池的電極材料之適用上，資源的枯竭以及高價格的解決方案、電池性能的提升、安全性的確保成為重要課題。

最近，作為用於此等用途之鋰二次電池用的電極活性物質，鋰鈦複合氧化物為人們所矚目。鋰鈦複合氧化物，顯示充放電電位高於較碳材料之電位(尖晶石型 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 相對於 Li/Li^+ 約為 1.56V)，應用在作為手錶的驅動用電池之正極活性物質。即使在鋰鈦複合氧化物之中具有尖晶石型構造的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ，可電化學性地插入、脫附之鋰離子量較大，隨著插入、脫附之體積變化較小，因此結晶構造維持性優良，充放電循環所致之惡化較少。又，相較於碳材料，因為鋰離子的插入、脫附之電位高，所以抑制了在

低溫的鋰金屬之析出、負極活性物質所致之溶媒的還原分解，而確保安全性與增長電池壽命，此乃吾人所知。然而鋰鈦複合氧化物，電子傳導性極小，鋰離子的插入、脫附之反應電阻較大，若在高負載進行充放電，則電池特性明顯降低，難以應用在要求高輸出特性的電池系統。

作為解決此類問題的方法，有人提出了鋰鈦複合氧化物粒子之均質化、細微化或與電子傳導性物質的複合化。

鋰鈦複合氧化物粒子的細微化，雖可使進行反應的面積增加，縮短在粒子內部的鋰離子以及電子之移動距離，但僅有粒子之細微化，在電極作成中的二次凝聚(分散性)以及與集電體的密接性上產生問題，反而招致電容、輸出等電池特性之下降，無法達成充分改善在高負載中的充放電特性(非專利文獻 1)。

另一方面，揭示了電池用活性物質，其特徵在於：作為將電傳導性賦予鋰鈦複合氧化物之方法，係在鋰鈦複合氧化物的結晶晶格中摻雜異種金屬之方法，例如對於鈦酸鋰，摻雜較 Ti(IV)為高價數元素(V、Nb、Mo、P)(專利文獻 1)，摻雜過渡金屬(V、Zr、Nb、Mo、Mn、Fe、Cu、Co)(專利文獻 2)。又，揭示了電池用活性物質，其特徵在於：作為將碳、金屬、氧化物等電傳導性物質包覆在活性物質表面之方法，係以固定比率將碳包覆在鈦酸鋰粒子的表面(專利文獻 3)。

電極反應，雖在充電或放電的過程中，因鋰離子的釋放、儲存與隨之而來的電子移動而進行電極的氧化、還原，但於活性物質固相內部，鋰離子的擴散速度與電子移動難易度決定電極反應速度亦即輸出特性。在揭示了將電傳導性賦予電傳導性低的鋰鈦複合氧化物之方法中，因為高導電性物質不存在於粒子內部所以無法得到充分的電傳導性，電子移動所致之負載電阻沒有充分降低。又，以碳將粒子表面藉由有機化合物的熱分解來包覆之方法，因為碳的石墨結晶性低、電傳導性不佳，又所包覆的部分其活性物質表面沒有與電解質直接接觸，所以妨礙到鋰離子的擴散移動，在輸出特性以及活性物質利用率等殘留著問題。

[習知技術文獻]

[專利文獻]

專利文獻 1：日本特許第 3625680 號公報

專利文獻 2：日本特表 2009-542562 號公報

專利文獻 3：日本特開 2009-238656 號公報

[非專利文獻]

非專利文獻 1：D. Peramunage, J. Electrochem. Soc. 145(1998)
2609

【發明內容】

[發明所欲解決的問題]

本發明，為了解決上述問題，其目的在於：在二次電池用電極材料中，使電導性優良的物質於鋰鈦複合氧化物的粒子內部以及粒子表面形成網狀導電性電路，從而讓電子與鋰離子的移動變得容易，降低負載特性，改善輸出特性以及電池壽命。

[解決問題之技術手段]

令鋰鈦複合氧化物與電子導電性優良的石墨質之具奈米尺寸外徑之細微碳纖維複合化，從而將網狀的電導性電路賦予在鋰鈦複合氧化物粒子的內部以及表面。呈網狀附著在粒子表面的碳纖維，因為沒有覆蓋粒子表面整體，所以電池電解質與粒子表面直接接觸，電子以及鋰離子的移動變得容易。亦即，本發明係有關於以下事項。

1、一種二次電池用電極材料，其特徵在於：鋰鈦複合氧化物的內部以及表面係以細微碳纖維呈網狀複合化。

2、如上述 1 之二次電池用電極材料，其中，該鋰鈦複合氧化物，以尖晶石型構造 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 為主成分；其平均粒子徑為 50nm 以上，未達 1000nm；其比表面積為 $1\text{m}^2/\text{g}$ 以上， $30\text{m}^2/\text{g}$ 以下。

3、如上述 1 或 2 之二次電池用電極材料，其中，該細微碳纖維的含量為總質量之 0.1 質量%以上，10 質量%以下的量。

4、如上述 1 至 3 中任 1 之二次電池用電極材料，在 $10\text{MPa}/\text{cm}^2$

的壓縮狀態下，其體積電阻率為未達 $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

5、如上述 1 至 4 中任 1 之二次電池用電極材料，其中，該細微碳纖維，係由氣相沉積法所製造，其石墨網面形成具有封閉的頂蓋部與底部開放的軀幹部之構造單元，該構造單元共有中心軸而層狀重疊 2~30 個形成集合體；該集合體以頭對尾形式保持間隔連結而形成纖維。

6、如上述 1 至 5 中任 1 之二次電池用電極材料，其中，在該細微碳纖維中，石墨 AB 面(石墨基底面)以相對於纖維軸方向小於 15° 之角度配置。

7、如上述 1 至 6 中任 1 之二次電池用電極材料，其中，在該細微碳纖維中，該集合體軀幹部的邊緣之外徑 D 為 5~40nm，內徑 d 為 3~30nm，該集合體的長寬比(L/D)為 2~150。

8、如上述 1 至 7 中任 1 之二次電池用電極材料，其中，該細微碳纖維，係使用具有自 Fe、Co、Ni、Al、Mg 以及 Si 組成的群組中選出之元素的觸媒之氣相沉積法加以製造，且該細微碳纖維中的灰成分在 4 重量%以下。

9、如上述 1 至 8 中任 1 之二次電池用電極材料，其中，該細微碳纖維，係於具有經鎂取代固溶的鈷之尖晶石型氧化物的觸媒上，供給具有 CO 及 H₂ 的混合氣體，使其反應以沉積細微碳纖維來製造之。

10、如上述 9 之二次電池用電極材料，其中，該經鎂取代固溶的鈷之尖晶石型氧化物以 $\text{Mg}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_y$ 表記時，表示鎂的固溶範圍之 x 值為 0.5~1.5。

11、一種二次電池用電極材料之製造方法，包含：

(步驟 a-1)對細微碳纖維凝聚體與鈦化合物施加剪力並揉合之，得到開纖過的細微碳纖維與鈦化合物之混合物之步驟；

(步驟 a-2)將在步驟 a-1 所取得的混合物，與鋰化合物混合之步驟；以及

(步驟 a-3)將在步驟 a-2 所取得的混合物，在非活性環境氣體中鍛燒之步驟。

12、一種二次電池用電極材料之製造方法，包含：

(步驟 b-1)對細微碳纖維凝聚體與鈦化合物與鋰化合物施加剪力並揉合之，得到開纖過的細微碳纖維與鈦化合物與鋰化合物之混合物之步驟；以及

(步驟 b-2)將在步驟 b-1 所取得的混合物，在非活性環境氣體中鍛燒之步驟。

13、一種二次電池用電極材料之製造方法，包含：

(步驟 c-1)在分散媒體中，利用分散劑使細微碳纖維凝聚體開纖以及分散之步驟；

(步驟 c-2)將在步驟 c-1 所取得之開纖過的細微碳纖維的分散液，與鈦化合物與鋰化合物混合之步驟；以及

(步驟 c-3) 將在步驟 c-2 所取得的混合物，在非活性環境氣體中鍛燒之步驟。

14、一種二次電池用電極材料之製造方法，包含：

(步驟 d-1)在分散媒體與鈦化合物與鋰化合物之混合物中，利用分散劑使細微碳纖維凝聚體開纖以及分散、混合之步驟；以及

(步驟 d-2) 將在步驟 d-1 所取得的混合物，在非活性環境氣體中鍛燒之步驟。

15、如上述 11 至 14 中任 1 之二次電池用電極材料之製造方法，其中，該鈦化合物，係其大小為 20nm 以上，未達 500nm 之二氧化鈦粒子及/或氫氧化鈦粒子，且該鋰化合物為碳酸鋰及/或氫氧化鋰。

16、如上述 15 之二次電池用電極材料之製造方法，其中，該二氧化鈦，為銳鈦礦型或金紅石型的氧化鈦。

17、如上述 15 之二次電池用電極材料之製造方法，其中，該氫氧化鈦為偏鈦酸或正鈦酸。

18、如上述 11 至 17 中任 1 之二次電池用電極材料之製造方法，其中，該細微碳纖維凝聚體，係由氣相沉積法所製造；構成該凝聚體的細微碳纖維之石墨網面形成具有封閉的頂蓋部與底部開放的軀幹部之構造單元，該構造單元共有中心軸而層狀重疊

2~30 個形成集合體；該集合體以頭對尾形式保持間隔連結而形成纖維。

19、如上述 13~18 中任 1 之二次電池用電極材料之製造方法，其中，該分散劑為羧甲基纖維素或聚乙烯四氫咯酮。

20、如上述 13~19 中任 1 之二次電池用電極材料之製造方法，其中，該分散媒體含有極性有機溶媒。

21、如上述 11 至 20 中任 1 之二次電池用電極材料之製造方法，其中，該鍛燒之溫度為 550°C 以上，未達 950°C。

[對照先前技術之功效]

根據本發明，可提供一種鋰二次電池，其可提升在鋰二次電池中，用於正極或負極的鋰鈦複合氧化物電極材料之電子傳導性與鋰離子的移動度，而減少循環特性的降低，並且在高負載的放電特性優良。

【實施方式】

<與細微碳纖維複合化的鋰鈦複合氧化物>

本發明之特徵在於：鋰鈦複合氧化物的表面以及內部，以細微碳纖維呈網狀複合化。本發明，高導電物質即細微碳纖維存在於鋰鈦複合氧化物的表面以及內部，可得到高電傳導性。又，因為細微碳纖維呈網狀複合化，所以鋰鈦複合氧化物的表面可與電解質直接接觸，鋰離子容易擴散移動，作為電極材料具有高輸出特性。

本發明的與細微碳纖維複合化之鋰鈦複合氧化物的平均粒子徑，較佳為 50nm 以上，未達 1000nm；更佳為 50nm 以上，800nm 以下。比表面積，較佳為 $1\text{m}^2/\text{g}$ 以上， $30\text{m}^2/\text{g}$ 以下；更佳為 $2.5\text{m}^2/\text{g}$ 以上， $30\text{m}^2/\text{g}$ 以下。

至於在本發明中的鋰鈦複合氧化物以及與其複合化的細微碳纖維的構造則於後詳述。複合化的細微碳纖維的量，相對於總質量，宜為 0.1 質量%以上，10 質量%以下；較佳為 0.5 質量%以上，7 質量%以下；更佳為 0.75 質量%以上，5 質量%以下。即使細微

碳纖維的含有量為少量亦沒有問題，但若含有 0.1 質量%以上，則容易發揮導電率的提升效果，這是較佳的。另一方面，若細微碳纖維的含有量過多，則電極材料的電容明顯降低，影響到電池性能。

又，本發明的與細微碳纖維複合化之鋰鈦複合氧化物，例如在 $10\text{MPa}/\text{cm}^2$ 的壓縮狀態下之體積電阻率，宜為未達 $10^5\Omega\cdot\text{cm}$ 。

<與細微碳纖維複合化之鋰鈦複合氧化物的製造方法>

與上述細微碳纖維複合化之鋰鈦複合氧化物的製造方法，例如可舉出下述態樣。

在第 1 態樣中，包含：

(步驟 a-1)對細微碳纖維凝聚體與鈦化合物施加剪力並揉合之，得到開纖過的細微碳纖維與鈦化合物之混合物之步驟；

(步驟 a-2)將在步驟 a-1 所取得的混合物，與鋰化合物混合之步驟；以及

(步驟 a-3)將在步驟 a-2 所取得的混合物，在非活性環境氣體中鍛燒之步驟。

在第 2 態樣中，包含：

(步驟 b-1)對細微碳纖維凝聚體與鈦化合物與鋰化合物施加剪力並揉合之，得到開纖過的細微碳纖維與鈦化合物與鋰化合物之混合物之步驟；以及

(步驟 b-2)將在步驟 b-1 所取得的混合物，在非活性環境氣體中鍛燒之步驟。

在第 3 態樣中，包含：

(步驟 c-1)在分散媒體中，利用分散劑使細微碳纖維凝聚體開纖以及分散之步驟；

(步驟 c-2)將在步驟 c-1 所取得之開纖過的細微碳纖維的分散液，與鈦化合物與鋰化合物混合之步驟；以及

(步驟 c-3) 將在步驟 c-2 所取得的混合物，在非活性環境氣體中鍛燒之步驟。

在第 4 態樣中，包含：

(步驟 d-1)在分散媒體與鈦化合物與鋰化合物之混合物中，利用分散劑使細微碳纖維凝聚體開纖以及分散、混合之步驟；以及

(步驟 d-2) 將在步驟 d-1 所取得的混合物，在非活性環境氣體中鍛燒之步驟。

在此，首先，針對在本發明的與細微碳纖維複合化之鋰鈦複合氧化物的製造中所使用的細微碳纖維、鈦化合物、以及鋰化合物做說明。

<細微碳纖維的構造>

構成用於本發明的細微碳纖維的凝聚體之細微碳纖維，雖無特別限定，但此細微碳纖維宜為具有：在碳電極的電弧放電、使觸媒浮游或固定之狀態下，將氣體狀的含碳化合物在加熱至 500℃ 以上的觸媒上進行熱分解，從而析出並沉積的外徑 100nm 以下、長寬比為 3 以上的單層或多層之石墨層。細微碳纖維，從其形狀、形態、構造來看，主要有以下 4 種奈米構造碳材料。

(i)多層碳奈米管(石墨層為多層同心圓筒狀)(非魚骨狀)

日本特公平 3-64606，同左 3-77288(Hyperion Catalysis International Inc.)

日本特開 2004-299986(三菱 Materials(股))

(ii)杯疊層型碳奈米管(魚骨狀(fishbone))

USP 4,855,091(Method for the preparation of carbon filaments)

M. Endo, Y. A. Kime etc. : Appl. Phys. Lett., vol80(2002)1267~

日本特開 2003-073928(GSi Creos(股))

日本特開 2004-360099(三菱化學(股))

(iii)節型碳奈米纖維(非魚骨構造)

J.P. Pinheiro, P. Gadelle etc. : Carbon, 41(2003)2949~2959

P.E Nolan, M.J. Schabel, D.C. Lynch : Carbon, 33[1] (1995)79~85

(iv)小片型碳奈米纖維(紙牌狀)

H. Murayama、T. maeda,: Nature, vol345[No28](1990) 791~793

日本特開 2004-300631(三菱 Materials(股))

在本發明中，除了具有上述奈米構造的碳纖維外，可使用具有下述特徵構造的細微碳纖維。該細微碳纖維，係具有如圖 1(a) 所示之作為最小構造單元的吊鐘狀構造。吊鐘(temple bell)，常見於日本的寺院，具有較趨近圓筒形軀幹部，形狀不同於趨近圓錐形的聖誕鐘。如圖 1(a)所示，構造單元 11，如同吊鐘，具有：頂蓋部 12 以及設有開口側的軀幹部 13；概而言之，可形成繞著中心軸的周圍旋轉之旋轉體形狀。構造單元 11，由僅以碳原子所構成的石墨網面所形成，軀幹部開口側的圓周狀部分成為石墨網面的開口側。另外，在圖 1(a)中，中心軸以及軀幹部 13，為了方便雖以直線顯示，但並非必為直線，如後述圖 3 所示，亦有為曲線的情形。

軀幹部 13，在開口側側緩緩地擴大，其結果，軀幹部 13 的母線相對於吊鐘狀構造單元的中心軸微微傾斜，兩者所成的角 θ ，小於 15° ；較佳為 $1^\circ < \theta < 15^\circ$ ；更佳為 $2^\circ < \theta < 10^\circ$ 。若 θ 變得過大，則由該構造單元所構成的細微纖維呈現如魚骨狀碳纖維的構造，而纖維軸方向的導電性會變差。另一方面若 θ 過小，則會成為趨近圓筒管狀的構造，因為構成構造單元的軀幹部之石墨網面的開口側露出於纖維外表面的頻率變低，因此鄰接纖維間的導電性會變差。

於細微碳纖維中，雖存在著缺陷、不規則的扭曲，但若排除此類不規則性，以整體的形狀觀之時，則可謂軀幹部 13 具有在開口側緩緩地擴大之吊鐘狀構造。細微碳纖維，並非意指在所有部分中 θ 表示上述範圍，而是意指在排除缺陷部分或不規則的部分，且將構造單元 11 整體觀之時，總合而言之， θ 滿足上述範圍。在此， θ 的測定，宜將軀幹部的粗細有時會不規則變化的頂蓋部 12 附近排除在外。更具體而言，例如如圖 1(b)所示，若令吊鐘狀構造單元集合體 21(參照下述)的長度為 L ，則在從頂蓋側距離 $(1/4)L$ 、 $(1/2)L$ 以及 $(3/4)L$ 之 3 點，測定 θ ，並求出其平均值，亦可將該值作為關於構造單元 11 整體性的 θ 。又，關於 L ，雖以直線測定為理想，但實際上軀幹部 13 大多為曲線，因此亦有沿著軀

幹部 13 的曲線測定者較趨近實際值之情形。

頂蓋部的形狀，在以細微碳纖維來製造之情形，係與軀幹部平滑地的連接，在上側(在圖中)形成凸出的曲面。頂蓋部的長度，一般而言係吊鐘狀構造單元集合體中所說明之 D (圖 1(b))以下左右；有時亦為 d (圖 1(b))以下左右。

再者，如後所述，因為未將活性氮作為原料使用，所以氮等其他原子，不包含在吊鐘狀構造單元的石墨網面中。因此纖維的結晶性良好。

在細微碳纖維中，如圖 1(b)所示，此類吊鐘狀構造單元共用中心軸並重疊 2~30 個，而形成吊鐘狀構造單元集合體 21。疊層數，宜為 2~25 個，較佳為 2~15 個。

吊鐘狀構造單元集合體 21 的軀幹部之外徑 D ，為 5~40nm；較佳為 5~30nm；更佳為 5~20nm。若 D 變大則所形成的細微纖維的直徑變粗，因此為了在與鋰鈦複合氧化物的複合化中賦予導電性能，需要較多的添加量。另一方面，若 D 變小則所形成的細微纖維的直徑變細，纖維彼此的凝聚變強，在複合體的調製中，分散複合變得困難。軀幹部外徑 D 的測定，宜在從集合體的頂蓋側距離 $(1/4)L$ 、 $(1/2)L$ 以及 $(3/4)L$ 之 3 點，進行測定並平均之。另外，雖在圖 1(b)為了方便而顯示軀幹部外徑 D ，但實際的 D 值宜為上述 3 點的平均值。

又，集合體軀幹部的內徑 d ，為 3~30nm；較佳為 3~20nm；更佳為 3~10nm。至於軀幹部內徑 d 的測定，亦宜在從集合體的頂蓋側距離 $(1/4)L$ 、 $(1/2)L$ 以及 $(3/4)L$ 之 3 點，進行測定並平均之。另外，雖在圖 1(b)為了方便而顯示軀幹部內徑 d ，但實際的 d 值宜為上述 3 點的平均值。

從吊鐘狀構造單元集合體 21 的長度 L 與軀幹部外徑 D 所算出的長寬比(L/D)，為 2~150；較佳為 2~50；更佳為 2~20。若長寬比大，則所形成的纖維之構造趨近圓筒管狀，在 1 根纖維中的纖維軸方向之導電性提升，但構成構造單元軀幹部的石墨網面的開口側露出於纖維外表面的頻率變低，因此鄰接纖維間的導電性會變

差。另一方面，若長寬比小，則因為構成構造單元軀幹部的石墨網面的開口側露出於纖維外表面的頻率變高，所以鄰接纖維間的導電性提升，但纖維外表面係由在纖維軸方向連接多數個短石墨網面所構成，因此在 1 根纖維中的纖維軸方向的導電性會變差。

細微碳纖維，如圖 2(a)所示，係由上述集合體更以頭對尾(Head-to-Tail)形式連結而形成。所謂頭對尾形式，係意指在細微碳纖維之構成中，相鄰的上述集合體彼此之接合部位，以一集合體之頂蓋部(Head)與另一集合體之下端部(Tail)之組合所形成。具體的接合部分之形態，係在第一吊鐘狀構造單元集合體 21a 的下端開口部中，在最內層的吊鐘狀構造單元之更內側，插入第二吊鐘狀構造單元集合體 21b 之最外層的吊鐘狀構造單元之頂蓋部，更於第二吊鐘狀構造單元集合體 21b 的下端開口部，插入第三吊鐘狀構造單元集合體 21c 之頂蓋部，更連續為之藉而構成纖維。若對此細微碳纖維施加剪斷應力，則在吊鐘狀構造單元集合體接合部產生石墨基底面間的滑動，使細微碳纖維短纖維化。藉由此類部分性的短纖維化所得到的細微碳纖維，係吊鐘狀構造單元集合體連結數個至數十個左右，較佳為 10 個至 50 個左右之纖維長度。此細微碳纖維 1 根的長寬比為 5 至 200 左右。更佳的長寬比為 10 至 50。即使施加剪力，在吊鐘狀構造單元集合體的碳 SP² 結合所構成之纖維圓柱部分，不會發生纖維的切斷，又其小於吊鐘狀構造單元集合體，而不會被切斷。

形成細微碳纖維的 1 根細微纖維之各個接合部分，不具有構造上的規則性，例如第一吊鐘狀構造單元集合體與第二吊鐘狀構造單元集合體之接合部分的纖維軸方向之長度，並非必定同於第二吊鐘狀構造單元集合體與第三吊鐘狀構造單元集合體之接合部分的纖維軸方向之長度。又，如圖 2(a)所示，雖然有時所接合的兩個吊鐘狀構造單元集合體共有中心軸而呈直線狀連結，但有時如圖 2(b)的吊鐘狀構造單元集合體 21b 與 21c 所示，不共有中心軸而接合，結果在接合部分中產生彎曲構造。上述吊鐘狀構造單元集合體的長度 L 在每個纖維係大致一定的。然而，在氣相沉積

法，原料以及副生的氣體成分與觸媒以及產物的固體成分混雜，因此在實施放熱性碳析出反應中，因為由上述氣體以及固體所構成的不均勻的反應混合物之流動狀態，形成暫時性高溫的局部等，於反應器內產生溫度分布，其結果，有時長度 L 會產生一定程度的差異。

細微碳纖維，在細微碳纖維的 XRD(X 射線衍射法)中，所側定的 002 面的半峰值寬度 W (單位：degree)，為 2~4 的範圍。若 W 超過 4，則石墨結晶性低，導電性也低。另一方面，在 W 未達 2 時，雖然石墨結晶性良好，但同時纖維直徑變粗，為了將導電性賦予鋰鈦複合氧化物而必須有較多的添加量。

由細微碳纖維之 XRD 測定所求出的石墨面間隔 d_{002} ，為 0.350nm 以下；較佳為 0.341~0.348nm。若 d_{002} 超過 0.350nm，則石墨結晶性變低，導電性下降。另一方面，未達 0.341nm 的纖維，在製造時的產率較低。

細微碳纖維所含的灰成分，為 4 重量%以下，在通常的用途，則無須精製。通常，為 0.3 重量%以上 1.5 重量%以下；較佳為 0.3 重量%以上 1 重量%以下。另外，灰成分，係由燃燒纖維 0.1 公克以上所殘留的氧化物之重量來決定。

又，具有上述特徵的細微碳纖維，在藉由後述的氣相沉積法生成後，立即形成數十 μm 至數 mm 的呈塊狀複雜地互相纏繞之凝聚體。

具有上述特徵的細微碳纖維，如 WO2009/110570 所記載，藉由應力可容易地在其接合部分離。即使在本發明中，若如後所述，將細微碳纖維的凝聚體與鈦化合物揉合，或在分散媒體中將分散劑與細微碳纖維的凝聚體攪拌混合，則二氧化鈦粒子進入細微碳纖維的凝聚體中，將揉合的剪力賦予細微碳纖維的凝聚體。藉此，因為上述構造單元集合體之接合部在互相鄰接的石墨基底面接合，所以施加平行於纖維軸的應力而在石墨基底面間容易產生滑動，構造單元集合體如互相拔出般一部分被切斷。此時，因為構造單元集合體係以凡得瓦力接合之構造，所以能以較小的能量將

接合部分離，所得到的細微碳纖維不會受到任何損傷。

因此，特別是在使用具有上述特徵的細微碳纖維之情形，能盡可能地抑制纖維切斷，且有效率地將凝聚體開纖並分散。在細微碳纖維中，若在一部分的吊鐘狀構造單元集合體的接合部發生構造單元間的分離之同部分的石墨網面，露出於纖維外表面，石墨層端面作為更活性的部位而存在。此結果，細微碳纖維附著於鈦粒子表面，得到表面為細微碳纖維所包覆之固體粒子。

揉合產生的剪力施加於細微碳纖維之狀態顯示於圖 4。在此情形，施加於 A 點、B 點、C 點的力，有以 B' 點為支點的垂直於纖維軸方向之壓縮力與平行於纖維軸方向之張力在作用著。此張力作用在本發明之纖維拉伸強度最低，亦即在石墨 AB 面間(石墨基底面間)容易產生滑動的構造單元集合體之接合部，纖維在此部分分離切斷。

<細微碳纖維的製造方法>

作為細微碳纖維，雖有電弧放電法或氣相沉積法、雷射法、鑄模法等為吾人所知，但宜使用觸媒，藉由氣相沉積法來製造。作為觸媒，宜使用含有自 Fe、Co、Ni、Al、Mg 以及 Si 所構成的群組中選出之元素之觸媒；供給氣體，宜使用含有 Co 以及 H_2 之混合氣體。最佳的是，在具有鈷之尖晶石型結晶構造的氧化物中，使用經鎂固溶取代的觸媒，供給具有 CO 及 H_2 的混合氣體於觸媒粒子，藉由氣相沉積法而製造細微碳纖維。以下，以一例說明利用氣相沉積法的具有上述吊鐘狀構造體之細微碳纖維的製造方法。

具有上述吊鐘狀構造體的細微碳纖維，係在具有鈷的尖晶石型結晶構造之氧化物中，使用經鎂固溶取代的觸媒，供給含有 CO 以及 H_2 之混合氣體於觸媒粒子，藉由氣相沉積法，製造之。

經 Mg 取代固溶之鈷的尖晶石型結晶構造，以 $Mg_xCo_{3-x}O_y$ 表示。在此，x 係顯示 Mg 取代 Co 之數字，形式上為 $0 < x < 3$ 。又，y 係俾使此構造式整體電荷呈中性所選之數字，形式上顯示 4 以下的數字。亦即，在鈷的尖晶石型氧化物 Co_3O_4 ，存在有 2 價與 3

價的 Co 離子，在此，若將 2 價以及 3 價的鈷離子分別以 Co^{II} 以及 Co^{III} 顯示，則具有尖晶石型結晶構造鈷氧化物係以 $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}_2\text{O}_4$ 表示。Mg，係取代固溶在 Co^{II} 與 Co^{III} 的位置之雙方。若 Mg 取代固溶 Co^{III} ，則為了保持電荷中性，y 的值變得小於 4。但是，x 及 y 均採用可維持尖晶石型結晶構造之範圍的值。

可作為觸媒使用的較佳範圍，Mg 的固溶範圍，x 的值為 0.5~1.5；較佳為 0.7~1.5。在 x 的值未達 0.5 的固容量時，觸媒的活性低，所產生的細微碳纖維量少。在 x 的值超過 1.5 的範圍，難以調製尖晶石型結晶構造。

觸媒的尖晶石型氧化結晶構造，可藉由 XRD 測定來確認；結晶晶格常數 a(立方晶系)，為 0.811~0.818nm 之範圍，較佳為 0.812~0.818nm。若 a 較小則 Mg 的固溶取代不充分，觸媒活性低。又，具有超過 0.818nm 的晶格常數之上述尖晶石型氧化物結晶係難以調製。

此類觸媒為較佳之理由，經本案發明人推斷：經鎂取代固溶鈷之尖晶石構造氧化物的結果，正是藉由於鎂的基體中鈷被分散配置的結晶構造之形成，可在反應條件下抑制鈷之凝聚。

又，觸媒的粒子尺寸，雖可適當地選擇，但例如作為中間尺寸，為 0.1~100 μm ，較佳為 0.1~10 μm 。

觸媒粒子，一般是在基板或觸媒床等適當的支持體上，藉由散布等方法加以搭載來使用。觸媒粒子對基板或觸媒床之散布，雖可直接散布觸媒粒子，但亦可使觸媒粒子懸浮散布於乙醇等溶媒，並使其乾燥，從而散布所需的量。

觸媒粒子，在與原料氣體反應之前，亦宜使其活性化。活性化通常是藉由在含有 H_2 或 CO 的氣體環境下加熱所進行。此等活性化操作，可根據必要，藉由 He 或 N_2 等非活性氣體稀釋來實施。實施活性的溫度，宜為 400~600 $^{\circ}\text{C}$ ，較佳為 450~550 $^{\circ}\text{C}$ 。

氣相沉積法的反應裝置無特別限制，可藉由所謂固定床反應裝置或流動床反應裝置之反應裝置來實施。

成為氣相沉積的碳源之原料氣體，係利用含有 CO 以及 H_2 的

混合氣體。

H₂ 氣體的添加濃度 {H₂/(H₂+CO)}，宜為 0.1~30vol%，較佳為 2~20vol%。若添加濃度過低，則圓筒狀的石墨質網面會形成平行於纖維軸的碳奈米管般的構造。另一方面，若超過 30vol%，則因為對於吊鐘狀構造體的碳側面之纖維軸之傾斜角變大，而呈現魚骨形狀，所以招致纖維方向的導電性下降。

實施氣相沉積的反應溫度，宜為 400~650℃，較佳為 500~600℃。若反應溫度過低，則纖維不會進行沉積。另一方面，若反應溫度過高，則產量下降。反應時間，雖無特別限定，但例如為 2 小時以上，且 12 小時以下。

實施氣相沉積的反應壓力，雖從反應裝置或操作簡便化之觀點來看，宜在常壓下進行，但只要在 Boudouard 平衡之碳析出所進行的範圍，即便以加壓或減壓的條件實施亦不會有影響。

根據此細微碳纖維的製造方法，顯示了：每觸媒單元重量的細微碳纖維的生成量，相較於習知的製造方法係非常之大。利用此細微碳纖維的製造方法之細微碳纖維的生成量，每觸媒單元重量係 40 倍以上，例如 40~200 倍。其結果，可製造如前述的雜質及灰成分較少之細微碳纖維。

在藉由此細微碳纖維的製造方法所製造的細微碳纖維中，其特有的接合部之形成過程雖不明顯，但吾人認為：由放熱性 Boudouard 平衡和原料氣體的循環而造成除熱兩者之均衡，自該觸媒形成的鈷微粒子附近的溫度會上下波動，所以藉由碳析出以間斷的方式進行而形成該接合部。亦即以下 4 程序：[1]吊鐘狀構造體頂蓋部形成；[2]吊鐘狀構造體的軀幹部沉積；[3]因上述[1]、[2]過程的放熱所致之溫度上升因而使沉積停止；[4]利用循環氣體之冷卻；吾人推斷：藉由在觸媒微粒子上重複上述 4 個過程，從而形成細微碳纖維構造特有的接合部。

<鈦化合物>

在本發明中所使用的鈦化合物，宜為二氧化鈦及/或氫氧化鈦。二氧化鈦，可舉出其構造為銳鈦礦型結晶、金紅石型結晶、

或非晶質狀，較佳為使用銳鈦礦型、非晶質狀。二氧化鈦可藉由將氫氧化鈦脫水及鍛燒所取得。又，若雜質變多，則在作為電極材料使用時，每單元質量的電容降低，因此二氧化鈦的純度宜為 98 質量%以上。

作為氫氧化鈦，可舉出以 $\text{TiO}(\text{OH})_2(\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$ 表示之偏鈦酸、以 $\text{Ti}(\text{OH})_4(\text{TiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ 表示之正鈦酸，亦可使用此等的混合物。氫氧化鈦，可藉由硫酸氧鈦、氯化鈦、鈦烷氧化物等之加熱加水分解或中和加水分解所取得。

鈦化合物的形狀，雖無特別限定，但宜為球狀或擬似球狀(棒狀、紡錘狀、多面體粒子)。鈦化合物的粒徑宜為 20nm 以上，未達 500nm。若粒徑過小，則在上述(步驟 a-1)或(步驟 b-1)中，相對於細微碳纖維凝聚體的大小，鈦化合物的粒子徑較小，因此剪力較弱，難以進行凝聚體的開纖。又，若粒徑過小，則在上述(步驟 c-2)的漿體溶液之調製中，漿體黏度提高，高濃度的漿體調製變得困難。若粒徑過大，則沒有進行細微碳纖維與鋰鈦複合氧化物之複合化，變得容易引起分離。

<鋰鈦化合物>

作為在本發明中所使用的鋰化合物，可舉出例如氫氧化鋰(LiOH 、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$)、碳酸鋰以及硝酸鋰、硫酸鋰等水溶性鋰化合物粒子。

接著，針對與細微碳纖維複合化的鋰鈦複合氧化物之製造方法中的上述各步驟做說明。

在上述第 1 態樣的(步驟 a-1)中，對鈦化合物的粒子與細微碳纖維凝聚體施加剪力並揉合之。藉此，細微碳纖維的凝聚體經過開纖，而得到與細微碳纖維的複合化之鈦化合物的粒子。

在揉合時的鈦化合物與細微碳纖維凝聚體的重量比，宜為 1000:1.15~10:1.15，特佳為 1000:8.6~20:1.15。

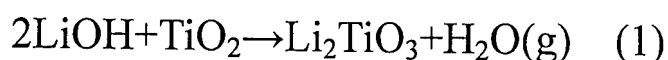
在揉合時，亦可使用溶媒，亦可不使用溶媒。作為溶媒，可舉出例如：水、醇等極性溶媒；二甲苯、甲苯等芳香族化合物；N-甲基吡咯烷酮、二甲亞碸等非質子極性溶媒。作為可施加剪力

的裝置，雖無特別限定，但可使用例如：研鉢、球磨機、離心式球磨機、行星式球磨機、震動式球磨機、研磨機型的高速球磨機、輥磨機等。揉合時間，雖無特別限定，但宜為 15 秒以上。

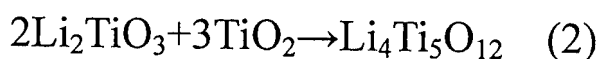
在(步驟 a-2)中，在將上述(步驟 a-1)中所取得的經過開纖的細微碳纖維與鈦化合物之混合物，與鋰化合物混合時，宜以 Li/Ti 莫爾比為 0.75 以上，0.88 以下之方式混合。以此莫爾比為宜之理由則於後詳述。在混合時，可使用離心行星式研磨機、媒體研磨機、輥磨機等。

在(步驟 a-3)中，將上述(步驟 a-2)中所取得的混合物在氮氣、氬氣等非活性環境氣體中進行加熱、乾燥、脫水、鍛燒。

在此，針對在(步驟 a-3)中的反應，以使用二氧化鈦與氫氧化鋰的例做說明。首先，在溶解 LiOH 的約超過 470°C 之溫度下於二氧化鈦粒子表面產生 Li_2TiO_3 (下式(1))，



Li_2TiO_3 更與粒子內部的 TiO_2 產生反應，從而二氧化鈦 TiO_2 轉換為鋰鈦複合氧化物 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (下式(2))。



如上所述。在二氧化鈦粒子轉換為鋰鈦複合氧化物粒子時，細微碳纖維呈網狀進入粒子內部，且覆蓋粒子表面，達成了與細微碳纖維的複合化。

在此，在上述(步驟 a-2)中，以混合物的 Li/Ti 莫爾比為 0.75 以上，0.88 以下之方式混合，從而容易產生以電化學特性優良的尖晶石構造 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 為主成分之鋰鈦複合氧化物。若 Li/Ti 莫爾比過大，則 Li_2TiO_3 的產生變得明顯；若過小，則殘留副產生物 $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 或未反應的 TiO_2 。

在(步驟 a-3)中的鍛燒溫度為 550°C 以上，未達 950°C；較佳為 650°C 以上，900°C 以下。若鍛燒溫度過低，則在於上所例示的反應中，對具有尖晶石構造的鋰鈦複合氧化物 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 之轉換不完全，又若鍛燒溫度過高，則產生直錳礦型構造 $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 等異相，引起充放電電容以及負載特性之下降。

鍛燒時間，宜為 60 分以上，未達 300 分。若鍛燒時間過短，則起始原料的 TiO_2 的轉換變得不充分；若鍛燒時間過長，則進行粒沉積，使粒子粗大化。

關於鍛燒方法，可舉出將(步驟 a-2)中所取得的混合物填充於匣鉢坯，將混合物靜置於加熱裝置，進行乾燥、脫水、鍛燒等反應之方法，或以旋轉式加熱爐等進行之方法。在(步驟 a-1)或(步驟 a-2)中使用溶媒之情形，在進行用以除去溶媒的噴霧乾燥處理後，同樣地填充於匣鉢坯，進行脫水、鍛燒，亦可得到目標物。

在上述第 2 態樣的(步驟 b-1)中，對細微碳纖維凝聚體與鈦化合物與鋰化合物施加剪力並揉合之。藉此，細微碳纖維的凝聚體經過開纖，而得到細微碳纖維與鈦化合物與鋰化合物之混合物。

至於在(步驟 b-1)中，在揉合時的細微碳纖維與鈦化合物的重量比，以及鈦化合物與鋰化合物的莫爾比，係與上述(步驟 a-1)以及(步驟 a-2)相同。又，揉合的方法，與上述(步驟 a-1)中所記載的方法相同。至於(步驟 b-2)，與上述(步驟 a-3)相同。

在上述第 3 態樣的(步驟 c-1)中，在分散媒體中，利用分散劑將細微碳纖維凝聚體開纖以及分散。

作為分散劑，可舉出油酸鈉、聚氧乙烯羧酸酯、單醇酯、二茂鐵衍生物等界面活性劑；芑化合物(芑化銨)、卟啉化合物(ZnPP、Hemin、PPEt)、聚萸、環狀葡聚糖、葉酸、內醯胺化合物(-CONH-)、內酯化合物(-CO-O-)等環式/多環芳香族化合物；聚噻吩、聚苯撐乙烯、聚亞苯基乙烯等直鏈狀共軛聚合體；聚乙烯四氫咯酮(PVP)等環狀醯胺、聚苯乙烯磺酸、高分子微胞、含水溶性芑聚合物、果糖、多糖類(羧甲基纖維素等)、直鏈澱粉等糖類；輪烷等包藏錯合物；膽酸類似體；特別是當分散媒體為水溶液系時，宜使用羧甲基纖維素、聚乙烯四氫咯酮。分散劑，宜相對於細微碳纖維凝聚體，質量比為 1/100 以上，50/100 以下添加之。

作為分散媒體，雖無特別限定，但從取用以及鋰化合物的溶解性之觀點來看，通常係使用水、醇類等極性溶媒。

細微碳纖維凝聚體之開纖及分散，雖係將分散媒體與分散劑

與細微碳纖維的凝聚體等混合，並以均質機、攪拌機等加以攪拌之方式所進行，但為了更達效果，可使用：震動衝擊波的超音波；利用珠、球等的衝擊及震盪之球磨機、塗料震盪機。

又，在(步驟 c-1)中，在使細微碳纖維凝聚體分散前，亦可對細微碳纖維凝聚體施以氧化處理。藉由進行氧化處理，使細微碳纖維容易親近分散媒體。作為氧化處理方法，可舉出例如：利用硝酸/硫酸、臭氧、超臨界水、超臨界碳酸氣體等之液相氧化；或利用大氣鍛燒、氧電漿等之氣相氧化等，來對碳纖維表面施以親水化處理之方法。

在(步驟 c-2)中，將在步驟 c-1 所取得之開纖過的細微碳纖維的分散液，與鈦化合物與鋰化合物混合。在混合時，宜與上述(步驟 a-2)相同，以 Li/Ti 莫爾比為 0.75 以上，0.88 以下之方式，將鈦化合物與鋰化合物混合。

又，在(步驟 c-2)中，宜調製出在鋰化合物溶液中懸浮有鈦化合物的漿體溶液，將該漿體溶液與在(步驟 c-1)所取得的細微碳纖維之分散液混合。該漿體溶液，宜與用於細微碳纖維凝聚體的開纖以及分散者相同，並以對分散媒體重量比為 10~70% 的方式混合調製之。

關於(步驟 c-3)，則與上述(步驟 a-3)相同。

在上述第 4 態樣的(步驟 d-1)中，在分散媒體與鈦化合物與鋰化合物之混合物中，利用分散劑使細微碳纖維凝聚體開纖以及分散、混合。至於在此所使用的分散媒體、分散劑、分散方法等，係與上述(步驟 c-1)相同。在將鈦化合物與鋰化合物混合時，較佳的莫爾比，係與上述(步驟 c-2)相同。又，關於(步驟 d-2)，則與上述(步驟 a-3)相同。

在上述以外的態樣中使用分散劑之情形，則在使細微碳纖維凝聚體開纖時，至少含有分散媒體與分散劑與細微碳纖維凝聚體即可；鈦化合物或鋰化合物等其他化合物，分別可在使細微碳纖維凝聚體開纖時混合之，亦可在開纖後混合之。

<固著>

在本發明的與細微碳纖維複合化之鋰鈦複合氧化物中，細微碳纖維，亦可使用黏合劑來固定並固著之。作為將細微碳纖維固著於鋰鈦複合氧化物的粒子內部或表面之方法，可舉出例如：使用碳、水系黏合劑、非水系黏合劑、或是氟系黏合劑等黏合劑之方法。使用碳作為黏合劑之方法，可舉出使用碳前驅物的方法或CVD法等。

在作為黏合劑使用例如碳前驅物之情形，則在上述(步驟 a-1)、(步驟 b-1)、(步驟 c-1)、(步驟 d-1)中，將碳前驅物保持原狀，或是碳前驅物溶解於溶媒的溶液，與細微碳纖維一起揉合並混合，將細微碳纖維開纖並分散之後，在非活性氣體環境中對混合物進行熱處理。因此，前驅物轉換為碳，而得到細微碳纖維藉著碳而分散黏合於表面之固體粒子。作為碳前驅物，可使用：煤焦油、煤焦油瀝青、石油系重質油、石油系瀝青、蔗糖(sucrose)等糖類、多元醇、(水溶性)酚樹脂、呋喃樹脂等。

在使用有機溶媒(乙醇等醇類、甲苯等芳香族碳氫化合物等)作為碳源之CVD法之情形，可於上述(步驟 a-3)、(步驟 b-2)、(步驟 c-3)或(步驟 d-2)的鍛燒步驟，在非活性環境氣體中，於氟化並挾帶於非活性氣體的有機物氣體流通之狀況下，同時進行鍛燒與熱處理，藉以得到細微碳纖維藉著碳而分散黏合於表面之固體粒子。

又，在藉由上述(步驟 a-3)、(步驟 b-2)、(步驟 c-3)或(步驟 d-2)得到經暫時鍛燒的鋰鈦複合氧化物($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 粒子等)之後，進行上述CVD法，亦可得到細微碳纖維藉著碳而分散黏合於表面之固體粒子。

<鋰鈦複合氧化物的雜質>

另外，雖於鋰鈦複合氧化物會混有雜質，但此主因在於：來自成為起始原料的二氧化鈦/氫氧化鈦以及加熱裝置之混入。二氧化鈦/氫氧化鈦的雜質，係自礦石與製造程序(硫酸法、氟法)而來，雖包含 Nb_2O_5 (0.1~0.5wt%)、 SO_3 (0.1~0.2wt%)、 HCl (0.3wt%以下)、 P_2O_5 (0.1~0.2wt%)、 K_2O (0.01~0.3wt%)、 Na_2O (0.005~0.3wt%)、

Fe(0.01wt%)、SiO₂(0.02~0.2wt%)、Al₂O₃(0.3wt%)、MgO(0.005wt%)、Pb(40ppm 以下)、ZnO(0.1wt%以下)、Cr(0.01wt%以下)、Ni(0.01wt%以下)等，但不會對鋰鈦複合氧化物的電化學反應帶來影響。又，雖不會使作為電極材料的特性降低，但若雜質變多，則每單位質量的電容降低，因此 TiO₂ 純度宜為 98 質量%以上。

<鋰二次電池>

在將本發明的鋰鈦複合氧化物作為鋰二次電池用電極材料使用之情形，其電解質，含有作為發現離子導電性的溶質之鋰化合物；只要溶解並保持溶質之溶媒在電池的充放電時或保存時不會分解，即可使用之。作為具體的溶質，可舉出 LiClO₄、LiPF₆、LiBF₄、LiCF₃SO₃、LiN(CF₃SO₂)₂、LiC(CF₃SO₂)₃ 等；作為溶媒，可舉出碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)、碳酸仲乙烯酯(VC)等環狀碳酸酯；碳酸二甲酯(DMC)、碳酸甲乙酯(MEC)、碳酸二乙酯(DEC)等鎖狀碳酸酯；四氫吡喃(THF)、2-甲基四氫吡喃(2MeTHF)等環狀醚；二甲氧乙烷(DME)等鎖狀醚；γ-丁內酯(BL)、乙腈(AN)、環丁砜(SL)以及 1,3-丙烷磺內酯、1,3-丙烯磺內酯等磺內酯類；此等有機溶媒，能使用在單一或 2 種以上的混合物。再者，作為電解質，可使用聚環氧乙烯、聚丙烯腈等聚合物電解質浸滲了電解液之膠狀聚合物電解質、或 LiI 等無機固體電解質。

在將本發明的具有尖晶石型構造的鋰鈦複合氧化物作為正極電極材料使用之情形，負極活性物質，可使用石墨、焦炭等碳材料；Li 金屬、Li/Al 合金、Li/In 合金、Li/Al/Mn 合金等 Li 合金等。其充電電壓約為 3.0V，放電電壓約為 1.0~1.5V。

另一方面，在作為負極電極材料使用之情形，正極活性物質，可使用 LiCoO₂、LiNiO₂、LiMn₂O₄、LiMnO₂、LiCo_{0.5}Ni_{0.5}O₂、LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O₂、LiNi_{0.7}Co_{0.2}Mn_{0.1}O₂、LiCo_{0.9}Ti_{0.1}O₂、LiCo_{0.5}Ni_{0.4}Zr_{0.1}O₂、LiFePO₄、LiFe_{1-x}Co_xPO₄ 等含鋰過渡金屬複合氧化物，其充電電壓約為 2.5~3.0V，放電電壓約為 2~2.5V。另外，此等正極活性物質，係在要求高負載特性的鋰二次電池中所論及的電極材料，可用以提供鋰二次電池。

[實施例]

以下，雖使用實施例與比較例來說明本發明，但本發明並不限於此。

實施例中所使用的細微碳纖維係如下所述。

<參考例>

(i) 細微碳纖維 A：具有石墨質吊鐘狀構造單元之細微碳纖維將硝酸鈷〔 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ：分子量 291.03〕115g(0.40 莫爾)及硝酸鎂〔 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ：分子量 256.41〕102g(0.40 莫爾)溶解於離子交換水 500mL 中，而調製成原料溶液(1)。並且，將碳酸氫銨〔 $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$ ：分子量 79.06〕粉末 220g(2.78 莫爾)溶解於離子交換水 1100mL，而調製成原料溶液(2)。接著，在反應溫度 40℃ 下將原料溶液(1)與(2)混合，而於此之後加以攪拌混合 4 小時。對所生成的沉澱物進行過濾及清洗，並將其乾燥。

將以上得到的產物鍛燒後，以研鉢加以粉碎，而取得 43g 的觸媒。本觸媒中之尖晶石構造的結晶晶格常數 a (立方晶系)為 0.8162nm，而取代固溶得到的尖晶石構造中之金屬元素的比為 $\text{Mg}:\text{Co}=1.4:1.6$ 。

豎立設置石英製反應管(內徑 75mm ϕ 、高度 650mm)，且在其中中央部設置石英棉製的支持體，並在該支持體上散布觸媒 0.9g。在 He 氣體環境中將爐內溫度加熱至 550℃ 後，將由 CO 及 H_2 組成的混合氣體(容積比： $\text{CO}/\text{H}_2=95.1/4.9$)作為原料氣體，自反應管的下部，以 1.28L/分鐘的流量流放 7 小時，而合成出細微碳纖維。

產量為 53.1g，而測定之灰成分為 1.5 重量%。在產物的 XRD 分析中觀察到的半峰值寬度 $W(\text{degree})$ 為 3.156，而 d_{002} 為 0.3437nm。在本參考例所取得之細微碳纖維 A 的 TEM 圖像示於圖 3。自 TEM 圖像，得到關於構成細微碳纖維之吊鐘狀構造單元以及其集合體之尺寸的參數為： $D=12\text{nm}$ 、 $d=7\text{nm}$ 、 $L=114\text{nm}$ 、 $L/D=9.5$ ，以及 θ 為 0 到 7°，而若將其平均，則約為 3°。又，形成集合體的吊鐘狀構造單元的疊層數為約 10 左右。另外，關於 D 、 d 以及 θ ，係自集合體的塔頂距離 $(1/4)L$ 、 $(1/2)L$ 以及 $(3/4)L$ 之 3 點

測定之。

(ii) 細微碳纖維 B：同心圓狀多層碳奈米管(Aldrich 試藥)

外徑 5~25nm，內徑 3~10nm，層數 3~17，長度 0.5~10 μ m，長寬比 50~400 的細微碳纖維呈毛球狀集合之凝聚體(毛球外徑 5~100 μ m，空洞直徑 500nm)。

<實施例 1>

對於銳鈦礦型二氧化鈦粒子[TiO₂：分子量 79.8658](堺化學工業(股)SA-1，平均初級粒子徑 0.15 μ m，比表面積 9.7m²/g)100 質量份，加入細微碳纖維凝聚體 A2.35 質量份(相對於鈦酸鋰總重量為 2 質量%)、作為溶媒的乙醇適量並加以混合，之後使用本體內徑直徑 5cm 之瑪瑙製球離心行星式研磨機，以轉速 250RPM 混合 30 分鐘。另外，所使用的球為瑪瑙製，其直徑為 10mm。混合結束後，將溶媒在 100℃下乾燥，並對經細微碳纖維 A 分散而包覆之二氧化鈦粒子混合物，添加氫氧化鋰[LiOH·H₂O：分子量 41.96362](本莊化學(股)製 顆粒狀)42.0 質量份(Li/Ti 莫爾比 0.80)，使用離心行星式研磨機混合 10 分鐘，而提供出鍛燒原料。將混合物填充於鋁製匣鉢坯，在氮氣環境中進行 800℃，180 分鐘的鍛燒。以掃描電子顯微鏡(日立高科技股份有限公司製 S-4800)觀察與鍛燒處理後的細微碳纖維 A 複合化之鋰鈦複合氧化物粒子，則可觀察到：如圖 5 所示，細微碳纖維 A 進入粒子界面以及粒內，在視野整體均勻分散之狀態。針對該與細微碳纖維複合化之鋰鈦複合氧化物進行解析，則使用雷射繞射散射型粒度分布計 Microtrac MT3300EXII(日機裝股份有限公司製)來進行定量化之平均粒子徑為 250nm；將試樣在氮氣循環下，在 100℃下乾燥除氣 30 分鐘之後，使用 Macsorb HM-model1208 (MOUNTECH 股份有限公司)藉由 BET 單點連續法所求出之比表面積為 11m²/g；由 X 光繞射的結晶構造解析(XRD)顯示 Li₄Ti₅O₁₂ 之單相。將細微碳纖維 A 呈網狀複合化之鋰鈦複合氧化物粒子加壓至 100kg/cm²G，以直流電阻計進行測定，則體積電阻率為 2×10³Ω·cm。

<實施例 2~7>

使用與實施例 1 相同的二氧化鈦粒子與細微碳纖維 A 與 B，以表 1 的條件改變細微碳纖維的含量以及鍛燒條件來製造以細微碳纖維所複合的鋰鈦複合氧化物粒子，並以與實施例 1 相同的方法測定各個的平均粒子徑、比表面積、結晶構造解析、體積電阻率。其等的調製條件與物性示於表 1。

<比較例 1>

不添加實施例 1 的細微碳纖維，而以同樣的方法調製鋰鈦複合氧化物粒子，並以與實施例 1 相同的方法測定平均粒子徑、比表面積、XRD 結晶構造解析、體積電阻率。其結果示於表 1。

[表 1]

實施例/ 比較例	細微 碳纖維 (質量%)	鍛燒 溫度 (°C)	鍛燒 時間 (分)	平均粒 子徑 (nm)	比表 面積 (m ² /g)	依 XRD 之 結晶構造 Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ /TiO ₂ 以外之峰值比	表面 電阻率 (Ω·cm)
實施例 1	A(2)	800	180	250	11	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ 單相	2×10 ³
實施例 2	A(2)	700	270	200	15	100/3(銳鈦礦， Li ₂ TiO ₃)	5×10 ³
實施例 3	A(2)	900	90	400	7.3	100/2(金紅石)	1×10 ³
實施例 4	B(2)	800	180	250	10	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ 單相	9×10 ³
實施例 5	A(4)	800	180	250	14	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ 單相	2×10 ¹
實施例 6	A(0.5)	800	180	250	9.6	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ 單相	8×10 ⁴
實施例 7	A(8)	800	180	250	22	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ 單相	4×10 ⁰
比較例 1	無	800	180	300	7.8	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ 單相	9×10 ⁶

<實施例 8>

(1)細微碳纖維水分散液之調製

將細微碳纖維 A5 重量份，添加在將羧甲基纖維素(Daicel Finechem Ltd. CMCdaicel1110)1 重量份溶解於離子交換水 94 重量份的水溶液，並混合之後，以超音波產生裝置((股)日本精機製作所 Ultrasonic Homogenizer MODEL US-600T)進行 40 分鐘的開纖及分散處理，調製出含有細微碳纖維 5 質量%之細微碳纖維水分散液。

(2) 鍛燒用原料漿體之調製與鋰鈦複合氧化物粒子之製造

將碳酸鋰[Li_2CO_3 : 分子量 73.8909] (Kennametal Inc 製 60M, 平均初級粒子徑 $5.3\mu\text{m}$, 比表面積 $1.4\text{m}^2/\text{g}$) 38.0 重量份(Li/Ti 莫爾比 0.82), 於離子交換水 160 重量份中攪拌混合, 並溶解之後, 投入二氧化鈦粒子(與實施例 1 中所使用者相同)100 重量份, 並使其懸浮而漿體化。

於其中, 添加在(1)所取得之含有細微碳纖維 5 質量%之細微碳纖維水分散液 46.5 重量份(相對於總質量為 2 質量%), 並攪拌混合, 在 120°C 下將漿體溶液噴霧乾燥。將乾燥混合物填充於鋁製匣鉢坯, 在氮氣環境中進行 850°C , 150 分鐘的鍛燒。與細微碳纖維複合化之鋰鈦複合氧化物, 平均粒子徑為 250nm , 比表面積為 $11\text{m}^2/\text{g}$; 由 X 光繞射的結晶構造解析(XRD)顯示 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 之單相。將細微碳纖維 A 呈網狀複合化之鋰鈦複合氧化物粒子加壓至 $100\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$, 以直流電阻計進行測定, 則體積電阻率為 $2 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

<比較例 2>

除了使用碳質前驅物之蔗糖(sucrose)來取代細微碳纖維以外, 與實施例 8 同樣地製造出與碳質複合化的鋰鈦複合氧化物。將蔗糖 5.59 重量份(碳化率 42 質量%, 相對於總質量為 2 質量%)、碳酸鋰 38.0 重量份(Li/Ti 莫爾比 0.82)溶解於離子交換水 200 重量份, 使二氧化鈦粒子 100 重量份懸浮而漿體化, 並進行噴霧乾燥及鍛燒。所得到的鋰鈦複合氧化物粒子, 平均粒子徑為 250nm , 比表面積為 $12\text{m}^2/\text{g}$; 由 XRD 結晶構造解析顯示 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 之單相。體積電阻率顯示為 $3 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

<實施例 9>

除了使用平均初級粒子徑 21nm 的非晶質微粒子二氧化鈦(Nippon Aerosil Co., Ltd. AEROXIDE $\text{TiO}_2\text{P-25}$ 平均初級粒子徑 30nm , 比表面積 $50\text{m}^2/\text{g}$)來取代實施例 8 的二氧化鈦以外, 以與實施例 8 同樣的方法製造出與細微碳纖維複合化的鋰鈦複合氧化物。將碳酸鋰 38.0 重量份(Li/Ti 莫爾比 0.82) 於離子交換水 300 重

量份中攪拌混合並溶解之後，投入微粒子二氧化鈦 100 重量份，使其懸浮而漿體化。於其中，添加含有 5 質量%之細微碳纖維水分散液 46.5 重量份(相對於總質量為 2 質量%)，並攪拌混合，在 120℃ 下噴霧乾燥之後，在氮氣環境中進行 775℃，90 分鐘的鍛燒。與細微碳纖維複合的鋰鈦複合氧化物粒子，平均粒子徑為 100nm，比表面積為 21m²/g；由 XRD 結晶構造解析顯示 Li₄Ti₅O₁₂ 之單相。體積電阻率顯示為 9×10³Ω·cm。

<實施例 10>

將在實施例以及比較例中所取得之電極材料分別作為活性物質使用，將該電極材料、乙炔黑(電氣化學工業(股)denkablack)以及聚偏二氟乙烯(PVDF)(吳羽(股)KF 聚合物，以 90：5：5 的質量比，並以 N-甲基吡咯烷酮作為溶媒，以揉合機揉合，而製成電極漿體。將電極糊漿塗佈於鋁網格基材之後，在 150℃ 下進行真空乾燥，而製成正極板(15mm□)。利用該正極板與作為對極的 Li 板與分離件，製成鈕扣型電池，來作為評價用非水電解質電池，該分離件浸滲了將 LiPF₆ 以 1mol/L 的濃度溶解於碳酸乙烯酯(EC)與碳酸二甲酯(DMC)之比為 1：2 的溶媒之電解液。

此等的電池充放電試驗，以 1.4V 至 2.0V 改變電壓範圍來進行電位控制，以測定放電電容。結果示於表 2。

[表 2]

所使用的電極材料	放電電容(0.1C) mAh/g	放電電容(4C) mAh/g
實施例 1	167	158
比較例 1	170	135
實施例 4	165	157
實施例 5	163	158
實施例 7	157	155
實施例 8	165	160
比較例 2	165	138
實施例 9	166	158

[產業上利用性]

本發明的與細微碳纖維複合化之鋰鈦複合氧化物粒子，因為具有石墨構造之細微碳纖維在粒子表面以及粒子內部呈網狀複合化，所以可將導電性賦予缺乏電傳導性的鋰鈦複合氧化物粒子，使電子以及鋰離子的移動變得容易。提供了可作為車用、工具用等要求高負載特性以及循環特性之鋰電池使用之電極材料。

【圖式簡單說明】

[圖 1]

(a)構成細微碳纖維的最小構造單元(吊鐘狀構造單元)之示意圖。

(b)由 2~30 個吊鐘狀構造單元重疊而成的集合體之示意圖。

[圖 2]

(a)集合體以保持間隔的方式連結，而構成纖維狀態之示意圖。

(b)集合體以保持間隔的方式連結時，其彎曲連結狀態之示意圖。

[圖 3]

參考例中所製造的細微碳纖維 A 的 TEM 相片圖像。

[圖 4]

從橫方向對細微碳纖維施加剪力時，剪力在中間點轉換為拉伸應力之說明圖。

[圖 5]

與實施例 1 中所製造的細微碳纖維 A 複合化之鋰鈦複合氧化物的 SEM 相片圖像。

【主要元件符號說明】

11：構造單元

12：頂蓋部

13：軀幹部

21、21a、21b、21c：集合體

θ ：軀幹部之母線對於中心軸的構成角

A：A 點

B：B 點

B'：B'點

C：C 點

d：集合體軀幹部的內徑

D：集合體軀幹部的外徑

L：集合體的長度

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：100/30665

※申請日：100.8.26

※IPC 分類：

H01M 4/583 (2006.01)

H01M 4/585 (2006.01)

C01G 23/00 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

與細微碳纖維複合化的鋰鈦複合氧化物電極材料

LITHIUM-TITANIUM COMPOSITE OXIDE ELECTRODE
MATERIAL COMPLEXED WITH FINE CARBON FIBERS

二、中文發明摘要：

本發明提供一種二次電池用電極材料，其特徵在於：鋰鈦複合氧化物的內部以及表面係以細微碳纖維呈網狀複合化。

三、英文發明摘要：

The present invention provides a secondary cell electrode material in which the surface and interior of a lithium-titanium composite oxide are complexed with a mesh of fine carbon fibers.

七、申請專利範圍：

- 1、一種二次電池用電極材料，其特徵在於：鋰鈦複合氧化物的內部以及表面係以細微碳纖維呈網狀複合化。
- 2、如申請專利範圍第 1 項之二次電池用電極材料，其中，該鋰鈦複合氧化物，以尖晶石型構造 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 為主成分；其平均粒子徑為 50nm 以上，未達 1000nm；其比表面積為 $1\text{m}^2/\text{g}$ 以上， $30\text{m}^2/\text{g}$ 以下。
- 3、如申請專利範圍第 1 或 2 項之二次電池用電極材料，其中，該細微碳纖維的含量為總質量之 0.1 質量%以上，10 質量%以下的量。
- 4、如申請專利範圍第 1 至 3 項中任 1 項之二次電池用電極材料，在 $10\text{MPa}/\text{cm}^2$ 的壓縮狀態下，其體積電阻率為未達 $10^5\Omega \cdot \text{cm}$ 。
- 5、如申請專利範圍第 1 至 4 項中任 1 項之二次電池用電極材料，其中，該細微碳纖維，係由氣相沉積法所製造，其石墨網面形成具有封閉的頂蓋部與底部開放的軀幹部之構造單元，該構造單元共有中心軸而層狀重疊 2~30 個形成集合體；該集合體以頭對尾 (Head-to-Tail) 形式保持間隔連結而形成纖維。
- 6、如申請專利範圍第 1 至 5 項中任 1 項之二次電池用電極材料，其中，在該細微碳纖維中，石墨 AB 面(石墨基底面)以相對於纖維軸方向小於 15° 之角度配置。
- 7、如申請專利範圍第 1 至 6 項中任 1 項之二次電池用電極材料，其中，在該細微碳纖維中，該集合體軀幹部的邊緣之外徑 D 為 5~40nm，內徑 d 為 3~30nm，該集合體的長寬比(L/D)為 2~150。
- 8、如申請專利範圍第 1 至 7 項中任 1 項之二次電池用電極材料，其中，該細微碳纖維，係使用具有自 Fe、Co、Ni、Al、Mg 以及 Si 組成的群組中選出之元素的觸媒之氣相沉積法加以製造，且該細微碳纖維中的灰成分在 4 重量%以下。
- 9、如申請專利範圍第 1 至 8 項中任 1 項之二次電池用電極材料，其中，該細微碳纖維，係於具有經鎂取代固溶的鈷之尖晶石型氧化物的觸媒上，供給具有 CO 及 H_2 的混合氣體，使其反應以沉積細微碳纖維來製造之。

10、如申請專利範圍第 9 項之二次電池用電極材料，其中，該經鎂取代固溶的鈦之尖晶石型氧化物以 $\text{Mg}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_y$ 表記時，表示鎂的固溶範圍之 x 值為 0.5~1.5。

11、一種二次電池用電極材料之製造方法，包含：

(步驟 a-1)對細微碳纖維凝聚體與鈦化合物施加剪力並揉合之，得到開纖過的細微碳纖維與鈦化合物之混合物之步驟；

(步驟 a-2)將在步驟 a-1 所取得的混合物，與鋰化合物混合之步驟；以及

(步驟 a-3)將在步驟 a-2 所取得的混合物，在非活性環境氣體中鍛燒之步驟。

12、一種二次電池用電極材料之製造方法，包含：

(步驟 b-1)對細微碳纖維凝聚體與鈦化合物與鋰化合物施加剪力並揉合之，得到開纖過的細微碳纖維與鈦化合物與鋰化合物之混合物之步驟；以及

(步驟 b-2)將在步驟 b-1 所取得的混合物，在非活性環境氣體中鍛燒之步驟。

13、一種二次電池用電極材料之製造方法，包含：

(步驟 c-1)在分散媒體中，利用分散劑使細微碳纖維凝聚體開纖以及分散之步驟；

(步驟 c-2)將在步驟 c-1 所取得之開纖過的細微碳纖維的分散液，與鈦化合物及鋰化合物混合之步驟；以及

(步驟 c-3) 將在步驟 c-2 所取得的混合物，在非活性環境氣體中鍛燒之步驟。

14、一種二次電池用電極材料之製造方法，包含：

(步驟 d-1)在分散媒體與鈦化合物與鋰化合物之混合物中，利用分散劑使細微碳纖維凝聚體開纖以及分散、混合之步驟；以及

(步驟 d-2) 將在步驟 d-1 所取得的混合物，在非活性環境氣體中鍛燒之步驟。

15、如申請專利範圍第 11 至 14 項中任 1 項之二次電池用電極材料之製造方法，其中，該鈦化合物，係其大小為 20nm 以上，未達

500nm 之二氧化鈦粒子及/或氫氧化鈦粒子，且該鋰化合物為碳酸鋰及/或氫氧化鋰。

16、如申請專利範圍第 15 項之二次電池用電極材料之製造方法，其中，該二氧化鈦為銳鈦礦型或金紅石型的氧化鈦。

17、如申請專利範圍第 15 項之二次電池用電極材料之製造方法，其中，該氫氧化鈦為偏鈦酸或正鈦酸。

18、如申請專利範圍第 11 至 17 項中任 1 項之二次電池用電極材料之製造方法，其中，該細微碳纖維凝聚體，係由氣相沉積法所製造；構成該凝聚體的細微碳纖維之石墨網面形成具有封閉的頂蓋部與底部開放的軀幹部之構造單元，該構造單元共有中心軸而層狀重疊 2~30 個形成集合體；該集合體以頭對尾(Head-to-Tail)形式保持間隔連結而形成纖維。

19、如申請專利範圍第 13 至 18 項中任 1 項之二次電池用電極材料之製造方法，其中，該分散劑為羧甲基纖維素或聚乙烯四氫吡喃酮。

20、如申請專利範圍第 13 至 19 項中任 1 項之二次電池用電極材料之製造方法，其中，該分散媒體含有極性有機溶媒。

21、如申請專利範圍第 11 至 20 項中任 1 項之二次電池用電極材料之製造方法，其中，該鍛燒之溫度為 550°C 以上，未達 950°C。

八、圖式：

500nm 之二氧化鈦粒子及/或氫氧化鈦粒子，且該鋰化合物為碳酸鋰及/或氫氧化鋰。

16、如申請專利範圍第 15 項之二次電池用電極材料之製造方法，其中，該二氧化鈦為銳鈦礦型或金紅石型的氧化鈦。

17、如申請專利範圍第 15 項之二次電池用電極材料之製造方法，其中，該氫氧化鈦為偏鈦酸或正鈦酸。

18、如申請專利範圍第 11 至 17 項中任 1 項之二次電池用電極材料之製造方法，其中，該細微碳纖維凝聚體，係由氣相沉積法所製造；構成該凝聚體的細微碳纖維之石墨網面形成具有封閉的頂蓋部與底部開放的軀幹部之構造單元，該構造單元共有中心軸而層狀重疊 2~30 個形成集合體；該集合體以頭對尾(Head-to-Tail)形式保持間隔連結而形成纖維。

19、如申請專利範圍第 13 至 18 項中任 1 項之二次電池用電極材料之製造方法，其中，該分散劑為羧甲基纖維素或聚乙烯四氫吡喃酮。

20、如申請專利範圍第 13 至 19 項中任 1 項之二次電池用電極材料之製造方法，其中，該分散媒體含有極性有機溶媒。

21、如申請專利範圍第 11 至 20 項中任 1 項之二次電池用電極材料之製造方法，其中，該鍛燒之溫度為 550°C 以上，未達 950°C。

八、圖式：

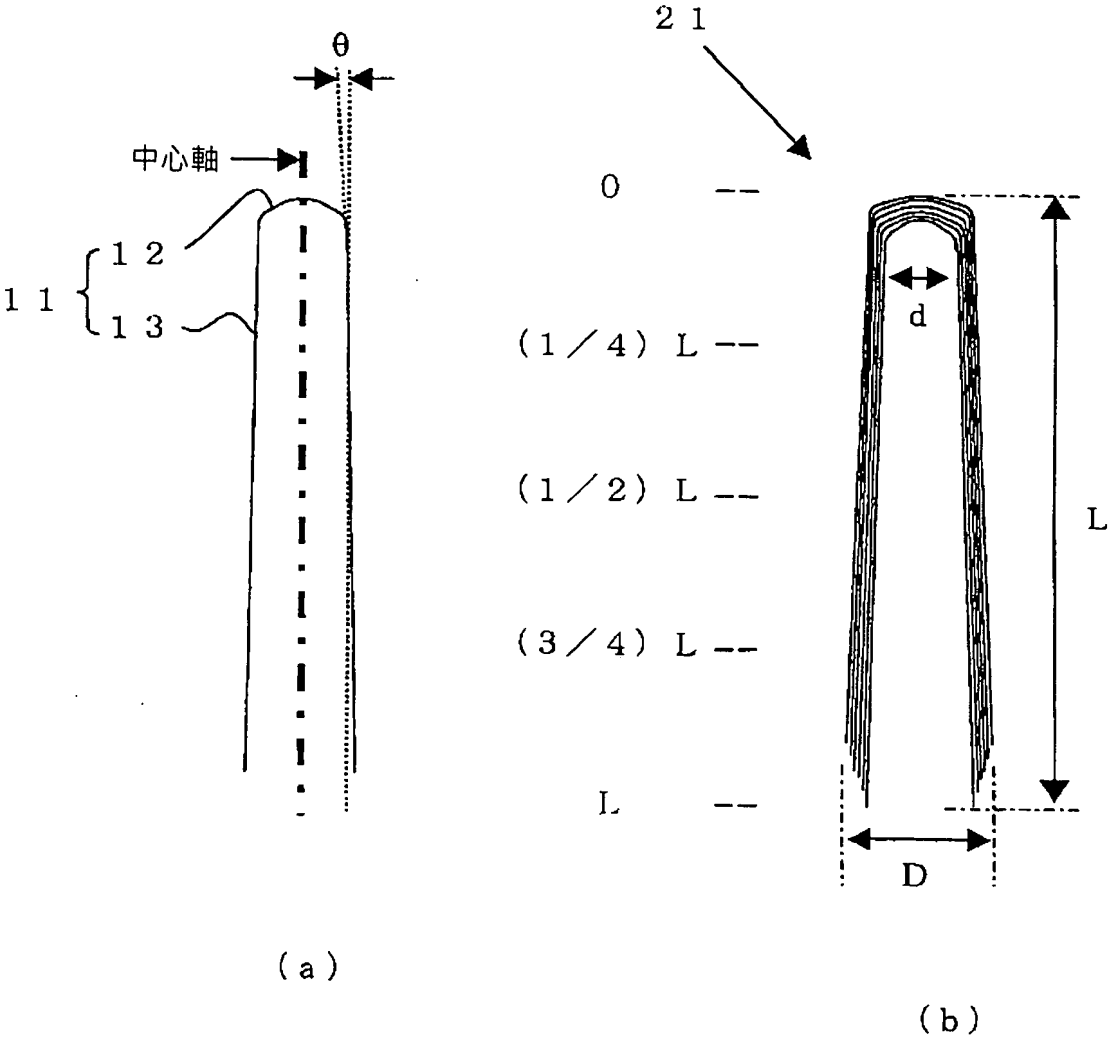
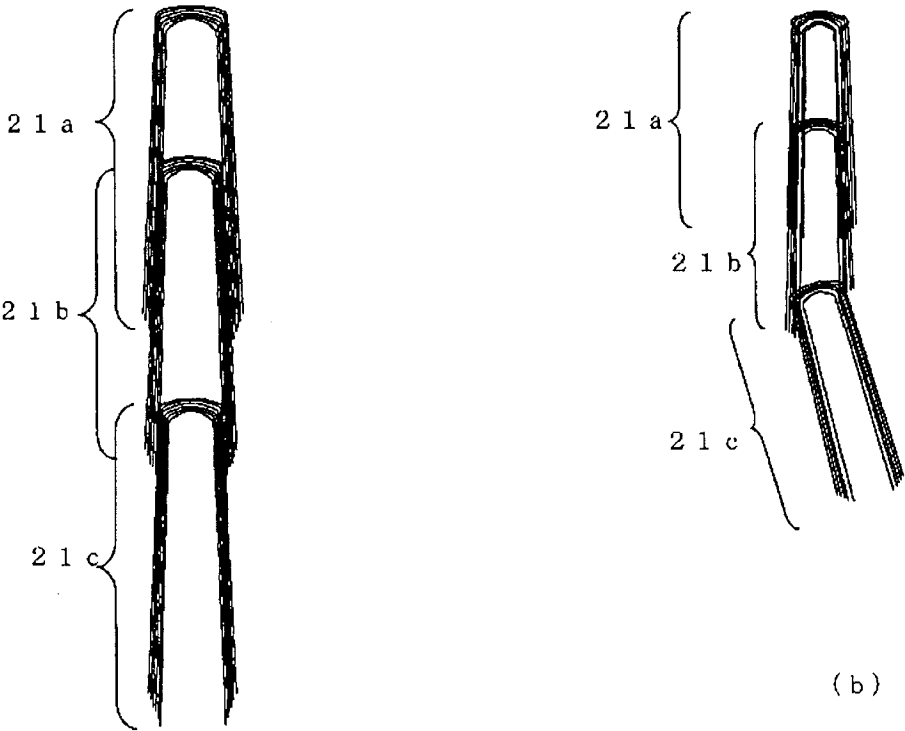


圖 1



(a)

(b)

圖 2

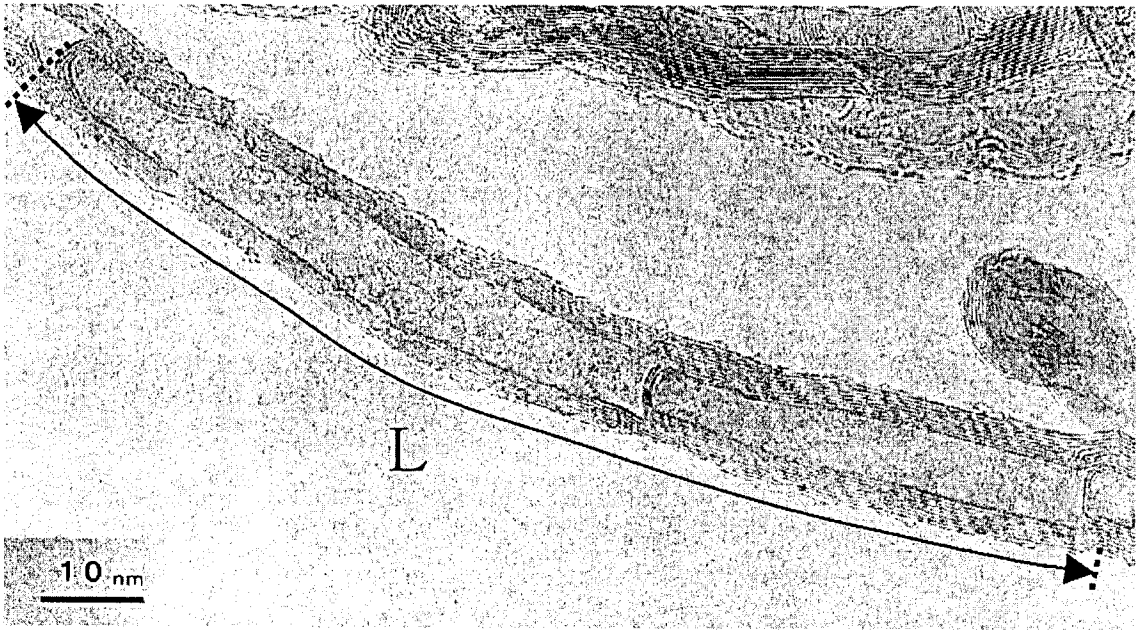


圖 3

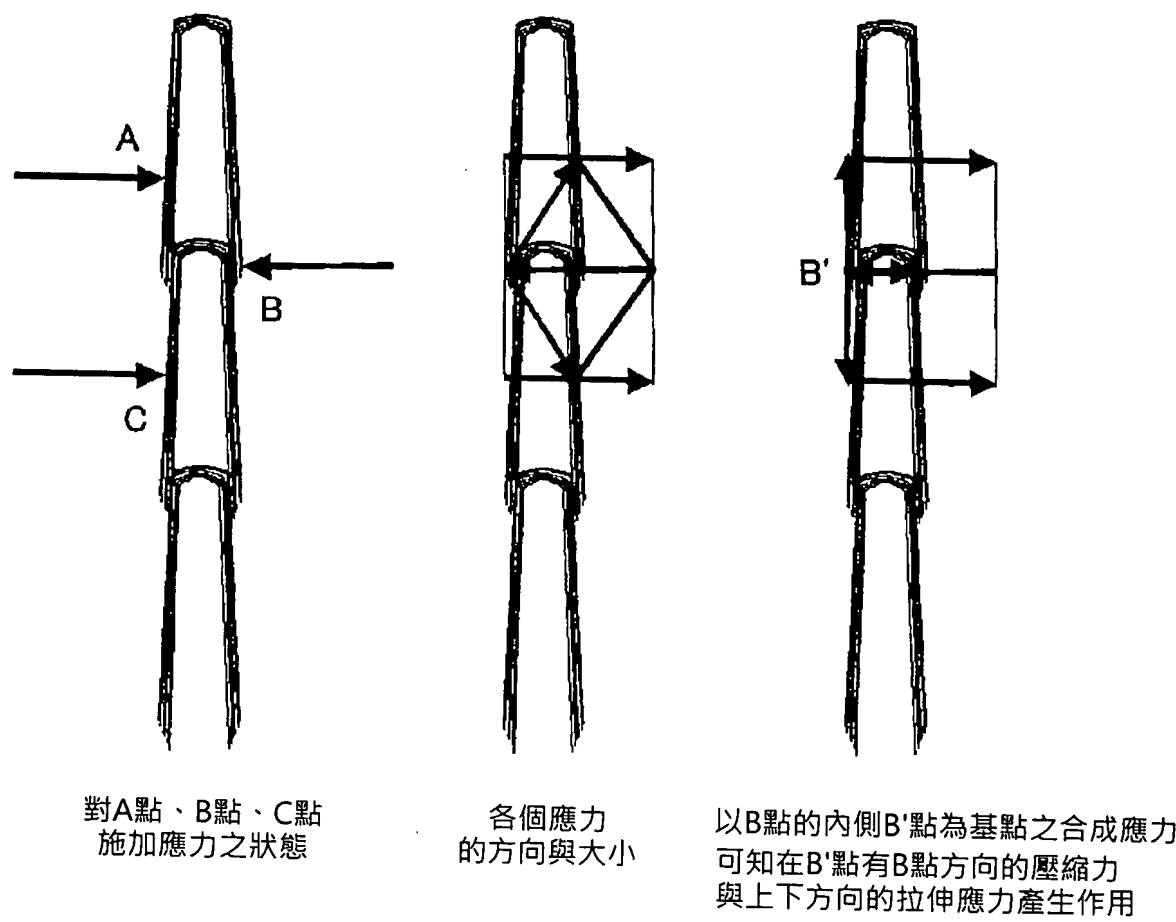


圖 4

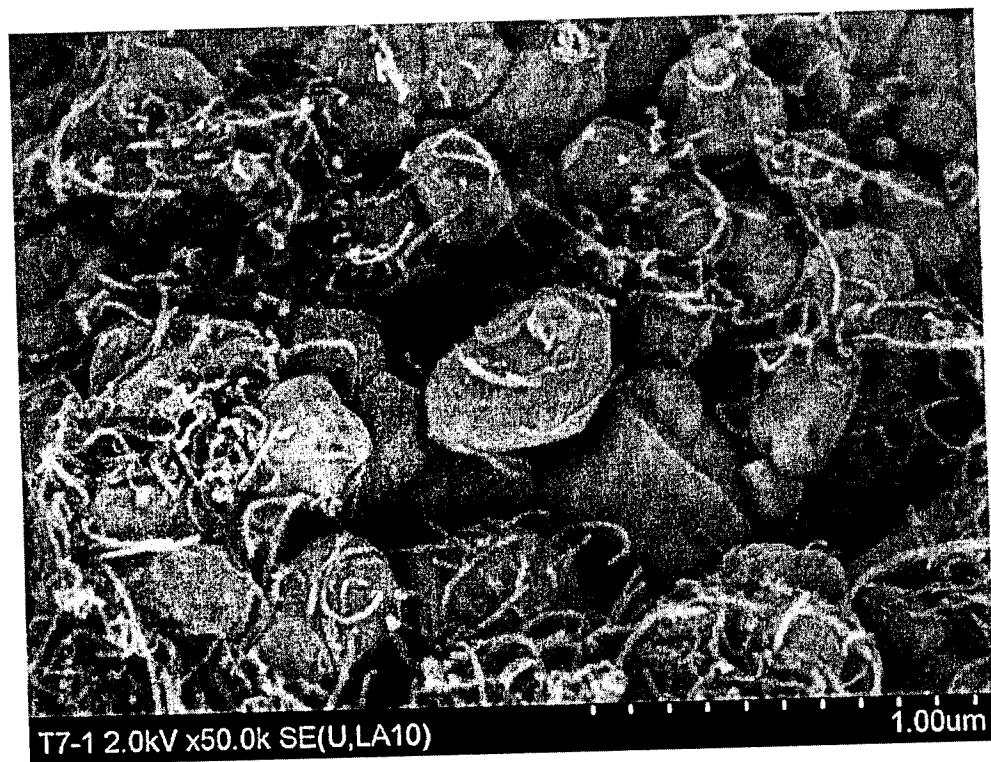


圖 5

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：

11：構造單元

12：頂蓋部

13：軀幹部

21：集合體

θ ：軀幹部之母線對於中心軸的構成角

d：集合體軀幹部的內徑

D：集合體軀幹部的外徑

L：集合體的長度

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。

[習知技術文獻]

[專利文獻]

專利文獻 1：日本特許第 3625680 號公報

專利文獻 2：日本特表 2009-542562 號公報

專利文獻 3：日本特開 2009-238656 號公報

[非專利文獻]

非專利文獻 1：D. Peramunage, J. Electrochem. Soc. 145(1998)
2609

【發明內容】

[發明所欲解決的問題]

本發明，為了解決上述問題，其目的在於：在二次電池用電極材料中，使電傳導性優良的物質於鋰鈦複合氧化物的粒子內部以及粒子表面形成網狀導電性電路，從而讓電子與鋰離子的移動變得容易，降低負載特性，改善輸出特性以及電池壽命。

[解決問題之技術手段]

令鋰鈦複合氧化物與電子導電性優良的石墨質之具奈米尺寸外徑之細微碳纖維複合化，從而將網狀的電傳導性電路賦予在鋰鈦複合氧化物粒子的內部以及表面。呈網狀附著在粒子表面的碳纖維，因為沒有覆蓋粒子表面整體，所以電池電解質與粒子表面直接接觸，電子以及鋰離子的移動變得容易。亦即，本發明係有關於以下事項。

1、一種二次電池用電極材料，其特徵在於：鋰鈦複合氧化物的內部以及表面係以細微碳纖維呈網狀複合化。

2、如上述 1 之二次電池用電極材料，其中，該鋰鈦複合氧化物，以尖晶石型構造 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 為主成分；其平均粒子徑為 50nm 以上，未達 1000nm；其比表面積為 $1\text{m}^2/\text{g}$ 以上， $30\text{m}^2/\text{g}$ 以下。

3、如上述 1 或 2 之二次電池用電極材料，其中，該細微碳纖維的含量為總質量之 0.1 質量%以上，10 質量%以下的量。

4、如上述 1 至 3 中任 1 之二次電池用電極材料，在 $10\text{MPa}/\text{cm}^2$

的壓縮狀態下，其體積電阻率為未達 $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

5、如上述 1 至 4 中任 1 之二次電池用電極材料，其中，該細微碳纖維，係由氣相沉積法所製造，其石墨網面形成具有封閉的頂蓋部與底部開放的軀幹部之構造單元，該構造單元共有中心軸而層狀重疊 2~30 個形成集合體；該集合體以頭對尾形式保持間隔連結而形成纖維。

6、如上述 1 至 5 中任 1 之二次電池用電極材料，其中，在該細微碳纖維中，石墨 AB 面(石墨基底面)以相對於纖維軸方向小於 15° 之角度配置。

7、如上述 1 至 6 中任 1 之二次電池用電極材料，其中，在該細微碳纖維中，該集合體軀幹部的邊緣之外徑 D 為 5~40nm，內徑 d 為 3~30nm，該集合體的長寬比(L/D)為 2~150。

8、如上述 1 至 7 中任 1 之二次電池用電極材料，其中，該細微碳纖維，係使用具有自 Fe、Co、Ni、Al、Mg 以及 Si 組成的群組中選出之元素的觸媒之氣相沉積法加以製造，且該細微碳纖維中的灰成分在 4 重量%以下。

9、如上述 1 至 8 中任 1 之二次電池用電極材料，其中，該細微碳纖維，係於具有經鎂取代固溶的鈷之尖晶石型氧化物的觸媒上，供給具有 CO 及 H₂ 的混合氣體，使其反應以沉積該細微碳纖維來製造之。

10、如上述 9 之二次電池用電極材料，其中，該經鎂取代固溶的鈷之尖晶石型氧化物以 $\text{Mg}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_y$ 表記時，表示鎂的固溶範圍之 x 值為 0.5~1.5。

11、一種二次電池用電極材料之製造方法，包含：

(步驟 a-1)對細微碳纖維凝聚體與鈦化合物施加剪力並揉合之，得到開纖過的細微碳纖維與鈦化合物之混合物之步驟；

(步驟 a-2)將在步驟 a-1 所取得的混合物，與鋰化合物混合之步驟；以及

(步驟 a-3)將在步驟 a-2 所取得的混合物，在非活性環境氣體中鍛燒之步驟。

七、申請專利範圍：

- 1、一種二次電池用電極材料，其特徵在於：鋰鈦複合氧化物的內部以及表面係以細微碳纖維呈網狀複合化。
- 2、如申請專利範圍第 1 項之二次電池用電極材料，其中，該鋰鈦複合氧化物，以尖晶石型構造 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 為主成分；其平均粒子徑為 50nm 以上，未達 1000nm；其比表面積為 $1\text{m}^2/\text{g}$ 以上， $30\text{m}^2/\text{g}$ 以下。
- 3、如申請專利範圍第 1 或 2 項之二次電池用電極材料，其中，該細微碳纖維的含量為總質量之 0.1 質量%以上，10 質量%以下的量。
- 4、如申請專利範圍第 1 或 2 項之二次電池用電極材料，在 $10\text{MPa}/\text{cm}^2$ 的壓縮狀態下，其體積電阻率為未達 $10^5\Omega \cdot \text{cm}$ 。
- 5、如申請專利範圍第 1 或 2 項之二次電池用電極材料，其中，該細微碳纖維，係由氣相沉積法所製造，其石墨網面形成具有封閉的頂蓋部與底部開放的軀幹部之構造單元，該構造單元共有中心軸而層狀重疊 2~30 個形成集合體；該集合體以頭對尾(Head-to-Tail)形式保持間隔連結而形成纖維。
- 6、如申請專利範圍第 1 或 2 項之二次電池用電極材料，其中，在該細微碳纖維中，石墨 AB 面(石墨基底面)以相對於纖維軸方向小於 15° 之角度配置。
- 7、如申請專利範圍第 1 或 2 項之二次電池用電極材料，其中，在該細微碳纖維中，該集合體軀幹部的邊緣之外徑 D 為 5~40nm，內徑 d 為 3~30nm，該集合體的長寬比(L/D)為 2~150。
- 8、如申請專利範圍第 1 或 2 項之二次電池用電極材料，其中，該細微碳纖維，係使用具有自 Fe、Co、Ni、Al、Mg 以及 Si 組成的群組中選出之元素的觸媒之氣相沉積法加以製造，且該細微碳纖維中的灰成分在 4 重量%以下。
- 9、如申請專利範圍第 1 或 2 項之二次電池用電極材料，其中，該細微碳纖維，係於具有經鎂取代固溶的鈷之尖晶石型氧化物的觸媒上，供給具有 CO 及 H_2 的混合氣體，使其反應以沉積該細微碳纖維來製造之。

10、如申請專利範圍第 9 項之二次電池用電極材料，其中，該經鎂取代固溶的鈷之尖晶石型氧化物以 $Mg_xCo_{3-x}O_y$ 表記時，表示鎂的固溶範圍之 x 值為 0.5~1.5。

11、一種二次電池用電極材料之製造方法，包含：

(步驟 a-1)對細微碳纖維凝聚體與鈦化合物施加剪力並揉合之，得到開纖過的細微碳纖維與鈦化合物之混合物之步驟；

(步驟 a-2)將在步驟 a-1 所取得的混合物，與鋰化合物混合之步驟；以及

(步驟 a-3)將在步驟 a-2 所取得的混合物，在非活性環境氣體中鍛燒之步驟。

12、一種二次電池用電極材料之製造方法，包含：

(步驟 b-1)對細微碳纖維凝聚體與鈦化合物與鋰化合物施加剪力並揉合之，得到開纖過的細微碳纖維與鈦化合物與鋰化合物之混合物之步驟；以及

(步驟 b-2)將在步驟 b-1 所取得的混合物，在非活性環境氣體中鍛燒之步驟。

13、一種二次電池用電極材料之製造方法，包含：

(步驟 c-1)在分散媒體中，利用分散劑使細微碳纖維凝聚體開纖以及分散之步驟；

(步驟 c-2)將在步驟 c-1 所取得之開纖過的細微碳纖維的分散液，與鈦化合物及鋰化合物混合之步驟；以及

(步驟 c-3) 將在步驟 c-2 所取得的混合物，在非活性環境氣體中鍛燒之步驟。

14、一種二次電池用電極材料之製造方法，包含：

(步驟 d-1)在分散媒體與鈦化合物與鋰化合物之混合物中，利用分散劑使細微碳纖維凝聚體開纖以及分散、混合之步驟；以及

(步驟 d-2) 將在步驟 d-1 所取得的混合物，在非活性環境氣體中鍛燒之步驟。

15、如申請專利範圍第 11 至 14 項中任 1 項之二次電池用電極材料之製造方法，其中，該鈦化合物，係其大小為 20nm 以上，未達

500nm 之二氧化鈦粒子及/或氫氧化鈦粒子，且該鋰化合物為碳酸鋰及/或氫氧化鋰。

16、如申請專利範圍第 15 項之二次電池用電極材料之製造方法，其中，該二氧化鈦為銳鈦礦型或金紅石型的氧化鈦。

17、如申請專利範圍第 15 項之二次電池用電極材料之製造方法，其中，該氫氧化鈦為偏鈦酸或正鈦酸。

18、如申請專利範圍第 11 至 14 項中任 1 項之二次電池用電極材料之製造方法，其中，該細微碳纖維凝聚體，係由氣相沉積法所製造；構成該凝聚體的細微碳纖維之石墨網面形成具有封閉的頂蓋部與底部開放的軀幹部之構造單元，該構造單元共有中心軸而層狀重疊 2~30 個形成集合體；該集合體以頭對尾(Head-to-Tail)形式保持間隔連結而形成纖維。

19、如申請專利範圍第 13 或 14 項之二次電池用電極材料之製造方法，其中，該分散劑為羧甲基纖維素或聚乙烯四氫咯酮。

20、如申請專利範圍第 13 至或 14 項之二次電池用電極材料之製造方法，其中，該分散媒體含有極性有機溶媒。

21、如申請專利範圍第 11 至 14 項中任 1 項之二次電池用電極材料之製造方法，其中，該鍛燒之溫度為 550℃ 以上，未達 950℃。

八、圖式：

500nm 之二氧化鈦粒子及/或氫氧化鈦粒子，且該鋰化合物為碳酸鋰及/或氫氧化鋰。

16、如申請專利範圍第 15 項之二次電池用電極材料之製造方法，其中，該二氧化鈦為銳鈦礦型或金紅石型的氧化鈦。

17、如申請專利範圍第 15 項之二次電池用電極材料之製造方法，其中，該氫氧化鈦為偏鈦酸或正鈦酸。

18、如申請專利範圍第 11 至 14 項中任 1 項之二次電池用電極材料之製造方法，其中，該細微碳纖維凝聚體，係由氣相沉積法所製造；構成該凝聚體的細微碳纖維之石墨網面形成具有封閉的頂蓋部與底部開放的軀幹部之構造單元，該構造單元共有中心軸而層狀重疊 2~30 個形成集合體；該集合體以頭對尾(Head-to-Tail)形式保持間隔連結而形成纖維。

19、如申請專利範圍第 13 或 14 項之二次電池用電極材料之製造方法，其中，該分散劑為羧甲基纖維素或聚乙烯四氫咯酮。

20、如申請專利範圍第 13 至或 14 項之二次電池用電極材料之製造方法，其中，該分散媒體含有極性有機溶媒。

21、如申請專利範圍第 11 至 14 項中任 1 項之二次電池用電極材料之製造方法，其中，該鍛燒之溫度為 550℃ 以上，未達 950℃。

八、圖式：