

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-504693

(P2005-504693A)

(43) 公表日 平成17年2月17日(2005.2.17)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
CO 1 G 23/00	CO 1 G 23/00 B	4 G 0 4 7
HO 1 G 9/025	HO 1 M 4/02 C	5 HO 2 9
HO 1 G 9/038	HO 1 M 4/58	5 HO 5 0
HO 1 G 9/058	HO 1 M 10/40 Z	
HO 1 M 4/02	HO 1 G 9/00 3 O 1 A	
	審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 98 頁) 最終頁に続く	

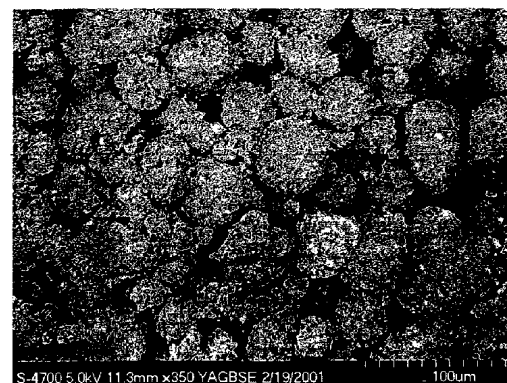
(21) 出願番号	特願2002-547845 (P2002-547845)	(71) 出願人	591117930
(86) (22) 出願日	平成13年12月3日 (2001.12.3)		ハイドローケベック
(85) 翻訳文提出日	平成15年5月26日 (2003.5.26)		カナダ エイチ2ゼット 1エイ4 ケベック モントリオール プールパール ルネーレベスク ウエスト 75
(86) 国際出願番号	PCT/CA2001/001714	(71) 出願人	304055308
(87) 国際公開番号	W02002/046101		ゴーティエ、ミシェル
(87) 国際公開日	平成14年6月13日 (2002.6.13)		カナダ国 J 5 R 1 E 6 ケベック州 ラ・プレーリー、セント・イグナス通り 237
(31) 優先権主張番号	2,327,370	(71) 出願人	304055319
(32) 優先日	平成12年12月5日 (2000.12.5)		ブロシュ、フェルナンド
(33) 優先権主張国	カナダ (CA)		カナダ国 J 4 L 3 B 1 ケベック州 ロングイユ ダゲール 3143
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{(4-\alpha)}\text{Z}_\alpha\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, 又は $\text{Li}_4\text{Z}_\beta\text{Ti}_{(5-\beta)}\text{O}_{12}$ を主成分とする粒子群、それらの粒子群の獲得方法、及び、電気化学装置に於けるそれらの粒子

(57) 【要約】

本発明は、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{Li}_4\text{Z}_\beta\text{Ti}_{(5-\beta)}\text{O}_{12}$, 又は $\text{Li}_{(4-\alpha)}\text{Z}_\alpha\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を主成分とし、好ましくはスピネル構造を有する粒子群の合成方法に関する。ここで、 β は0より大きくて0.5以下の数とし（好ましくはスピネル構造を有し）、 α は0より大きくて0.33以下の数を表わし、Zは、Mg, Nb, Al, Zr, Ni, Coよりなる金属群から選ばれた少なくとも一つの金属をあらわしているものとする。前記粒子群は炭素で被覆され、特に、電気化学式発電機のアノード及び／又はカソードとしての興味深い電気化学的特徴を表す。

【選択図】 図15



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

炭素でくるまれ、好ましくはスピネル構造を有する $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の粒子群で、炭素を重量パーセントにして 0.01～10%，好ましくは 1～6%，さらにより好ましくは約 2% 含み、ただし、この炭素量は $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の粒子群の総量に対する割合を表しているものとする粒子群を合成する方法であって、この方法は次の a)、b) の段階より成り、a)、b) の段階とは即ち：

- a) は $\text{TiO}_x - \text{Li}_z\text{Y}$ - 炭素という三要素より成る混合物、好ましくは、三要素より成る緊密な混合物の分散系を作成する段階で、ただし、上の化学式に於いて
 - x は 1 と 2 の間の数を表し、
 - z は 1 又は 2 を表わし、
 - Y は、 CO_3 、OH、O 及び TiO_3 或いはこれらの混合物から選ばれた基をあらわすものとし；そして
 - b) は、前の段階で得られた分散系を過熱する段階とし、
- 作業条件、より詳しくいえば、分散せしめられる三要素混合物の成分要素の濃度の条件は始まりとなる反応物を $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ に変えるか、好ましくは完全に變えることができるように選ばれるものとした合成方法。

【請求項 2】

炭素でくるまれ、好ましくはスピネル構造を有し、化学式が $\text{Li}_{(4-\alpha)}\text{Z}_\alpha\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の粒子群で、該化学式に於いて、 α は 0 より大きくて 0.33 以下の数を表わし、Z は、好ましくは Mg, Nb, Al, Zr, Ni, Co よりなる金属群から選ばれた少なくとも一つの金属をあらわしているものとし；該粒子群は、炭素を重量パーセントにして 0.01～10%，好ましくは 1～6%，さらにより好ましくは約 2% 含み、ただし、この炭素量は $\text{Li}_{(4-\alpha)}\text{Z}_\alpha\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の粒子群の総量に対する割合を表わしているものとする粒子群を合成する方法であって、この方法は次の a)、b) の段階より成り、a)、b) の段階とは即ち：

- a) は $\text{TiO}_x - \text{Li}_z\text{Y}$ - 炭素という三要素より成る緊密な混合物の分散系を作成する段階で、ただし、これらの化学式に於いて
 - x は 1 と 2 の間の数を表わし、
 - z は 1 又は 2 を表わし、そして
 - Y は、 CO_3 、OH、O 及び TiO_3 或いはこれらの混合物から選ばれた基を表わすものとし；そして
 - b) は、前の段階で得られた分散系を、好ましくは 400～1000℃ の温度で、加熱する段階とし、
- 作業条件、より特定のにいえば、分散せしめられる三要素混合物の成分要素の濃度は、始まりとなる反応物を $\text{Li}_{(4-\alpha)}\text{Z}_\alpha\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ に変えるか、好ましくは完全に變えることができるように選ばれるものとし、そして、好ましくは該段階 a) に於いて反応性の混合物に対して少なくとも一つの金属源 Z を、三要素混合物の総量に対する重量パーセントにして好ましくは 0.1～2% の割合で加えるものとした合成方法。

【請求項 3】

炭素でくるまれ、好ましくはスピネル構造を有し、化学式が $\text{Li}_4\text{Z}_\beta\text{Ti}_{(5-\beta)}\text{O}_{12}$ の粒子群で、該化学式に於いて、 β は 0 より大きくて 0.5 以下の数とし、Z は、好ましくは Mg, Nb, Al, Zr, Ni, Co よりなる金属群から選ばれた少なくとも一つの金属源を表わしているものとし、該粒子群は、炭素を重量パーセントにして 0.01～10%，好ましくは 1～6%，さらにより好ましくは約 2% 含み、ただし、この炭素量は $\text{Li}_4\text{Z}_\beta\text{Ti}_{(5-\beta)}\text{O}_{12}$ の粒子群の総量に対する割合を表わしているものとする粒子群の合成方法であって、この方法は次の a)、b) の段階より成り、a)、b) の段階とは即ち：

- a) は $\text{TiO}_x - \text{Li}_z\text{Y}$ - 炭素という三要素より成る緊密な混合物の分散系を作成する段階で、ただし、これらの化学式に於いて

- x は 1 と 2 の間の数を表わし、
- z は 1 又は 2 を表わし、そして
- Y は、 CO_3 、OH、O 及び TiO_3 或いはこれらの混合物から選ばれた基を表わすものとし、そして
- b) は、前の段階で得られた分散系を、好ましくは $400 \sim 1000^\circ\text{C}$ の温度で、加熱する段階とし、

作業条件、より特定のにいえば、分散せしめられる三要素混合物の成分要素濃度は、始まりとなる反応物を $\text{Li}_4\text{Z}_\beta\text{Ti}_{(5-\beta)}\text{O}_{12}$ に変えるか、好ましくは完全に變えることができるように選ばれるものとし、そして、好ましくは該段階 a) に於いて反応性の混合物に対して少なくとも一つの金属源 Z を、三要素混合物の総量に対する重量パーセントにして好ましくは 0.1～2% の割合で加えるものとした合成方法。 10

【請求項 4】

請求項 1～3 のいずれかによる方法に於いて、三要素より成る混合物の分散系を、約 600°C に迄過熱するようにした方法。

【請求項 5】

請求項 4 による方法に於いて、該分散系を 2 段階に分けて加熱するものとし、第一の段階では、分散系が約 400°C に達する迄加熱し、第二段階では約 600°C に迄加熱するようにした方法。

【請求項 6】

請求項 5 による方法に於いて、第一の段階では、約 400°C 迄、急速な加熱が行われるものとし、好ましくは 1～4 時間で行われるものとした方法。 20

【請求項 7】

請求項 5 又は請求項 6 による方法に於いて、第二の段階では、好ましくは少なくとも 4 時間かけて、ゆるやかな加熱が行われるものとした方法。

【請求項 8】

請求項 5～7 のいずれかによる方法に於いて、少なくとも一つの段階、好ましくは段階 a) は、空気中で行われるようにした方法。

【請求項 9】

請求項 5～8 のいずれかによる方法に於いて、少なくとも一つの段階、好ましくは段階 b) は、少なくとも部分的には、不活性な大気下に於いて行われるようにした方法。 30

【請求項 10】

請求項 1～9 のいずれかによる方法に於いて、三要素からなる混合物の分散系は、水及び／又は少なくとも一つの溶剤を用いて作成されるものとし、この少なくとも一つの溶剤は、好ましくは有機溶剤とし、この有機溶剤は、ケトン、飽和炭化水素、不飽和炭化水素、アルコール及びこれらの混合物より成る物質群から都合のよいように選ばれるものとし、さらに好ましくは、三要素から成る混合物の分散系は、水、アセトン、ヘプタン、トルエンを用いるか、或いはこれらの混合物を用いて作成されるものとした方法。

【請求項 11】

請求項 1～9 のいずれかによる方法であって、該分散系が、溶剤を用いず、乾燥した状態に於いて作成されるという特徴を有する方法。 40

【請求項 12】

請求項 1～11 のいずれかによる方法であって、化合物 Li_zY には、 Li_2O 、 Li_2CO_3 及び LiOH より成る化合物群から選ばれた化合物が少なくとも一つ含まれているという特徴を有する方法。

【請求項 13】

請求項 12 による方法であって、化合物 Li_zY は専ら Li_2CO_3 から成り、この Li_2CO_3 が、好ましくは、三要素から成る混合物の総量に対して重量パーセントにして 25～30% の割合で存在しているという特徴を有する方法。

【請求項 14】

請求項 1～13 のいずれかによる方法に於いて、該分散系は、機械的な粉碎によって得ら 50

れるものとし、好ましくは、高エネルギーに於ける機械的粉碎によって、好ましくは乾燥した状態に於いて、そして好ましくは溶剤を用いた Jar milling によって得られるものとした方法。

【請求項 15】

請求項 1～13 のいずれかによる方法であって、 TiO_x は、鋭錐石（アナターゼ型）もしくは金紅石（ルチル型）構造の TiO_2 タイプのもの（好ましくは鋭錐石（アナターゼ型）構造の TiO_2 タイプ）か、或いはこれら二つの混合物とし、この TiO_2 が、該三要素から成る混合物中に、好ましくは、重量パーセントにして 58～71% の濃度で存在しているという特徴を有する方法。

【請求項 16】

請求項 1 による方法であって、化合物 $Li_z Y$ は、 $Li_2 TiO_3$ から成るものとし、この $Li_2 TiO_3$ が、三要素から成る混合物の総量に対して、重量パーセントにして好ましくは 43～48% の割合で存在しているという特徴を有する方法。

【請求項 17】

請求項 1～15 のいずれかによる方法に於いて、炭素は：

- 天然もしくは人造のグラファイト、カーボン・ブラック（好ましくはアセチレン・ブラック）、Shawinigan Black（シャウィニガンブラック）、Ketjen Black（ケッチェンブラック）、及びコークス（好ましくは、オイルコークス）より成る物質群から選ばれるものとし、選ばれた炭素は、三要素から成る混合物の分散系を作成する過程の好ましくは最初に、反応環境に加えられるものとし；

- 該方法の過程に於いて、好ましくは、反応環境中に存在しているポリマーのような、自由な有機物質少なくとも一つから、炭素が生成されるものとし；或いは、

- 該方法の過程に於いて、 $Li_4 Ti_5 O_{12}$ の粒子群の表面に、及び／又は、 $Li_4 Ti_5 O_{12}$ を主成分とする粒子群の表面に、及び／又は該三要素から成る混合物の分散系を作成するために用いられる反応体少なくとも一つ（好ましくは TiO_2 ）の表面に沈着している有機及び／又は無機の物質の焼成によって、炭素が粒子群の表面に生成せしめられるものとした方法。

【請求項 18】

請求項 1～17 のいずれかによる方法に於いて、炭素は、 $2 m^2 / g$ 以上の特定の表面積を有する粒子群の形をとっているものとし、好ましくは、 $50 m^2 / g$ 以上の特定の表面積を有する粒子群の形をとっているものとする方法。

【請求項 19】

請求項 1～8 及び 10～18 のいずれかによる方法であって、酸素を含む大気の下に於いて実施され、反応環境中に存在している炭素の一部が、この方法の実施過程で消費されるようにした方法。

【請求項 20】

請求項 1～6 及び 9～16 のいずれかによる方法であって、炭素による被覆は、反応環境中に存在する Shawinigan（シャウィニガン）の炭素の粉末；及び／又は、好ましくは多価アルコールか、ポリエチレンとエチレンのポリ酸化物とのポリマーかであるポリマー少なくとも一つから得られるという特徴を有する方法。

【請求項 21】

請求項 15 による方法に於いて、始まりとなる反応物として使用される TiO_2 は、少なくとも一つの無機物質によってくるまれ、好ましくは、アルミニウムの酸化物及び／又はジルコニウムの酸化物を含む無機物質、さらに好ましくは、 $Al_2 O_3$ 及び／又は ZrO_2 を含む無機物質でくるまれるようにしてある方法。

【請求項 22】

請求項 15 による方法に於いて、使用される TiO_2 は、無機と有機のハイブリッド式の物質でくるまれているようにした方法。

【請求項 23】

請求項 1～22 のいずれかによる方法に於いて、三要素から成る混合物の粒子の大きさは

10

20

30

40

50

、100ナノメートル～10マイクロメートルの範囲とし、好ましくは1マイクロメートル未満、さらに好ましくは200～300micrometresの範囲とした方法。

【請求項24】

請求項1～23のいずれかにおいて規定された方法の一つを実施することによって得ることのできる粒子群。

【請求項25】

炭素でくるまれた核を含む粒子群であって、これらの粒子群の核は：

- $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を主成分としている；及び／又は
 - $\text{Li}_{(4-\alpha)}\text{Z}_\alpha\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を主成分としているが、この化学式に於いて、 α は0より大きくて、0.33以下の数とし、Zは、Mg, Nb, Al, Zr, Ni, Coより成る金属群から好ましくは選ばれた少なくとも一つの金属源を表しているものとし；及び／又は

- 化学式が $\text{Li}_4\text{Z}_\beta\text{Ti}_{(5-\beta)}\text{O}_{12}$ の化合物少なくとも一つを主成分としているが、この化学式に於いて β は0より大きく、及び／又は、0.5以下の数とし、Zは、Mg, Nb, Al, Zr, Ni, Coより成る金属群から好ましくは選ばれた少なくとも一つの金属源を表しているものとした粒子群。

【請求項26】

請求項25による粒子群に於いて該核の過半、好ましくは少なくとも65%は、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{(4-\alpha)}\text{Z}_\alpha\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{Li}_4\text{Z}_\beta\text{Ti}_{(5-\beta)}\text{O}_{12}$ 又はこれらの混合物から成っているようにした粒子群。

【請求項27】

請求項26による粒子群に於いて該核は、専ら、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{(4-\alpha)}\text{Z}_\alpha\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{Li}_4\text{Z}_\beta\text{Ti}_{(5-\beta)}\text{O}_{12}$, 又はこれらの混合物から成っているようにした粒子群。

【請求項28】

請求項23～27のいずれかによる粒子群であって、説明中に規定されている方法に従って計測すると、155～170mAh/gの範囲の可逆容量を有する粒子群。

【請求項29】

請求項23～28のいずれかによる粒子群であって、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の核を、炭素の層でくるんでなる粒子群。

【請求項30】

請求項23～29のいずれかによる粒子群であって、電子走査顕微鏡で計測した大きさが、10～950ナノメートルの範囲である粒子群。

【請求項31】

請求項23～30のいずれかによる粒子群であって、電子走査顕微鏡で計測すると、核の大きさが、10～500ナノメートルの範囲であるという特徴を有する粒子群。

【請求項32】

請求項23～31のいずれかによる粒子群に於いて、被覆の厚みは、電子走査顕微鏡で計測すると、10～450ナノメートルの範囲であり、好ましくは、20～300ナノメートルの範囲であるようにした粒子群。

【請求項33】

電気化学式発電機、好ましくはリサイクルできるタイプの電気化学式発電機のカソードであって、請求項23～32のいずれかに規定されているような粒子群を含むカソード。

【請求項34】

電気化学式発電機、好ましくはリサイクルできる電気化学式発電機のアノードであって、請求項23～32のいずれかに規定されているような粒子群を含むアノード。

【請求項35】

好ましくは充電のきくタイプでリチウム型の電気化学式発電機であって、金属リチウム型のアノードと、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ タイプ及び／又は $\text{Li}_{(4-\alpha)}\text{Z}_\alpha\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ タイプ及び／又は $\text{Li}_4\text{Z}_\beta\text{Ti}_{(5-\beta)}\text{O}_{12}$ タイプのカソードとを含み、このバッテ

10

20

30

40

50

リのカソードは、請求項 33 に規定されているようなカソードとした電気化学式発電機。

【請求項 36】

好ましくは充電のきくタイプでリチウム・イオン型の電気化学式発電機であって、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ タイプ及び／又は $\text{Li}_{(4-\alpha)}\text{Z}_\alpha\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ タイプ及び／又は $\text{Li}_4\text{Z}_\beta\text{Ti}_{(5-\beta)}\text{O}_{12}$ タイプのアノードと、 LiFePO_4 、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 及び／又は LiNiO_2 タイプのカソードとを含み、該アノードは、請求項 34 に規定されているようなアノードとした電気化学式発電機。

【請求項 37】

請求項 35 又は 36 による電気化学式発電機であって、そのアノード及び／又はカソードに、純アルミニウム製か Exmet （膨脹金属）タイプの電流コレクターが備わっている電気化学式発電機。 10

【請求項 38】

請求項 34～37 のいずれかによる電気化学式発電機であって、前以てバッテリーを形成しておく必要のない電気化学式発電機。

【請求項 39】

ハイブリッド型の超コンデンサーであって、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ タイプ及び／又は $\text{Li}_{(4-\alpha)}\text{Z}_\alpha\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ タイプ及び／又は $\text{Li}_4\text{Z}_\beta\text{Ti}_{(5-\beta)}\text{O}_{12}$ のアノードと、特定の大きな表面積を有するグラファイトもしくは炭素タイプのカソードとを含み、該アノードは、請求項 34 に規定されているようなアノードとし、前以て超コンデンサーを形成しておかなくてよい超コンデンサー。 20

【請求項 40】

請求項 38 又は 39 による超コンデンサーに於いて、該アノード及び／又はカソードには、純アルミニウム製か Exmet （膨脹金属）タイプの電流コレクターが備わっているようにした超コンデンサー。

【請求項 41】

請求項 35～38 のいずれかによる発電機に於いて、電解質は、乾燥しているか、ゲル状か、液状か、或いはセラミックのポリマー類とした発電機。

【請求項 42】

請求項 39 又は 40 による超コンデンサーに於いて、電解質は、乾燥しているか、ゲル状か、液状か、或いはセラミックのポリマー類とした超コンデンサー。 30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{(4-\alpha)}\text{Z}_\alpha\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、或いは $\text{Li}_4\text{Z}_\beta\text{Ti}_{(5-\beta)}\text{O}_{12}$ を主成分とする新規の粒子群に関するものである。

本発明は又、このような粒子群を作成することのできる方法、及び、このような粒子群を、とりわけ、電気化学式発電機のような電気化学装置の領域に於いて使用するその使用方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

リチウム・イオン・バッテリーは、1990 年に Sony によって商品化されたが、この商品化については、Prog. Batt. Solar Cells 誌 9 号（1990）、209 ページに Nagaura と Tozawa が報告している。商品化されたおかげで、バッテリーは、ポータブル（電話、コンピューター）の領域に於いて、普及し、大きく躍進できることになった。リチウム・イオン・バッテリーの技術は、リチウムを添加する電極に基づいている。電極といっても、特に、黒鉛から出来ているアノードのことである。最初の充電の時に、炭素の表面には不動態化した薄膜が形成されるが、この薄膜の化学的な組成は複雑なもので、薄膜形成のプロトコールは、産業上の秘密となっている。さらに、リチウムを炭素中に添加する時には、単位体積当たり 10 % の変動があるため、粒子と粒子との間に不連続性が出来ることとなり、そのため、電極と電解質との間、及び電極と集電極 40 50

との間の界面が離されることになる。

ひとたびリチウムが添加されてしまえば (LiC_6)、炭素のポテンシャルは、リチウムの沈積物のポテンシャルに近付き、このため、電極の反応性が増す。小型のバッテリーを、ハイブリッド式電気自動車使用のためにより大きくしようとする、大量の電解質が必要であり、ということは安全面がそれだけ重要なものとなる。

【0003】

スピネル (尖晶石) のチタン酸化物 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ は、リチウム・イオン・バッテリーのアノード用の素材として有望である。それは何故かという、このチタン酸化物には、添加ポテンシャルがあること (K. Zaghib 他, 第190回電気化学学会大会, San Antonio Abs 第93号, 1996), 循環性があること, それに強い電流に於いて迅速に充電・放電を行えること (このことについては、K. Zaghib 他が、1996年の電気化学学会会報シリーズ中のリチウム・ポリマー・バッテリー会報, PV96-17, 223ページや、1998年の J. Electrochem. Soc. 145, 3135や、1999年の J. Power Sources, 81~82, 300~305に於いて説明している) とによって有望なのである。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 中へのリチウムの拡散率は、炭素中へのリチウムの拡散率よりマグニチュードは大体大きくなっている (このことについては、K. Zaghib 他 J. Power Sources, 81~82 (1999) 300~305 参照)。こういう特徴があるため、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ は、PNGV 及びパルス GSM として電力を利用するための他の素材候補から抜きん出ているのである。リチウムが添加されている間、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の構造は、体積面では変わらないので、この電極は非常に安定していて、それ故安全なものとなっている。この研究は、Ozuku によって行われ、J. Electrochem. Soc. 140, 2490 (1993) に於いて報告されており、Zaghib 他によっては、自然な環境の下で、X線回折や走査顕微鏡で研究が行われ、1996年の電気化学学会会報シリーズ中のリチウム・ポリマー・バッテリー会報, PV96-17, 223ページや、1998年の J. Electrochem. Soc. 145, 3135 に於いて報告されている。

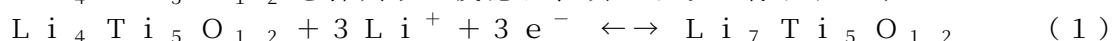
【0004】

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ という素材は、単位体積あたりの膨脹がないので (これは単位体積あたりゼロ膨脹 ZEV とも呼ばれている), ポリマー, セラミック 或いは ガラスの電解質のバッテリー中に簡単に使用することができ、循環性に於ける安定性が確かなものとなる。さらに、このアノードは、1.5V に於いて良好に機能を果たすので、たとえば、エチレンのカーボネート (EC) とか プロピレンのカーボネート (PC) とか、これらの混合物とかのような、あらゆるタイプの液体の電解質を使用しやすくなる。このレベルのポテンシャルでは、電極には、不動態化した薄膜は形成されない、一方では、電解質の減少に起因する気体の放出が妨げられ、他方では、容量の減損が妨げられるようになっている。このポテンシャルの機能によって、バッテリーの寿命はのびるが、不動態化した薄膜のない電極としての特徴の故に、特に スタンド・バイ (非常時用) タイプの用途のためのバッテリーの寿命がのびる。アノードとして $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を使用する場合、バッテリーを前以て形成しておく必要は全くない。

【0005】

さらに、金属・プラスチック型のバッテリーの形状に於いては、アノードとして炭素が使用された場合に電解質の分解に起因して生ずる気体のために、付随的なたまり場所 (ポケット) が用意されている。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を用いたバッテリーでは、(バッテリーを) 形成しておく必要もなければ、ガス抜き用のポケットを用意しておく必要もないので、バッテリーの製造費が節減されることになる。

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を挿入する反応は、次のように行われる;



文献 (1993年の T. Ohzuku 他 J. Electrochem. Soc., 140, 2490 及び 2000年10月の J. Schoonman 他電気化学学会 Phenox の第198回大会, Extend Abstract No 91, 92と98) では

、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ は、 LiOH と TiO_2 の混合物という二元混合物によって、 600°C を超える合成温度で得ることができると言及されている。混合物中の TiO_2 、 Li_2TiO_3 及び／又は他の残留物タイプの不純物によって電極の容量は制限を受け、粒子群の大きさも制限を受ける。

【0006】

1998年のJ. Electrochem. Soc. 第145巻, 3135 所載の“陰極として炭素又は酸化物を使用する固体リチウム・イオン・バッテリー”と題された資料では、K. Zaghib, M. ArmandとM. Gauthierが、充電のきくバッテリー又はスーパーコンデンサーに於いてアノードもしくはカソードとして $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を用いる場合の可能なあらゆる用途について説明している。

10

1998年9月のJ. Electrochem. Soc., 第145巻No. 9 所載の“固体リチウム・イオン・ポリマー・バッテリーに於けるアノードの電気化学”という資料では、固体リチウム・イオン・バッテリーの電気化学的な性能について説明しているが、固体リチウム・イオン・バッテリーは溶剤のない固体ポリマーを主成分とする電解質を用いて作られたものである。アノードとしてのリチウムと向かい合ってカソードとして $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ が、C/1の割合で、主成分となっている電池は、 150mAh/g の電気量を通すが、この電気量は公称の容量の効率の97%に相当している。負の電極として炭素を使用した場合には、不可逆の容量は増大していた。しかしながら、スピネル（尖晶石）材を、炭素の代わりに用いた場合には、犠牲となる容量はごく僅かですんでいた。

【0007】

20

“リチウム・イオン・ポリマーの充電できるバッテリー用の $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の負極の電気化学的研究”という資料に於いて、K. Zaghib他は、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を含むリチウム・イオン用の負極の電気化学的安定性を明らかにしている。この負極は、スピネル型の $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 構造に対する化学的拡散率に関しては、先の例で説明した電極と同じスタイルのもので、このスピネル型の構造だと拡散率の数値は、 $-2 \cdot 10^{-8} \text{cm}^2 \cdot \text{S}^{-1}$ であり、強度は、炭素の負極の場合を上廻る値となる。このように $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の電極を用いると、電気化学的電池の場合、安全性、寿命の長さ及び信頼度という利点が得られる。

米国特許US-A-6, 221, 531では、一般的な化学式が、 $\text{Li}[\text{Ti}_{1.67}\text{Li}_{0.33-y}\text{M}_y]\text{O}_4$ のスピネル型の構造について説明されている。ただし、上の化学式に於いて、 $Y < 0 < 0.33$ であり、Mはマグネシウム及び／又はアルミニウムを表しているものとする。この構造は、水を含まない電気化学式電池の負極を作るために役に立つものとして紹介しており、さらに、複数の電池から成る無水バッテリーであって、これらの電池は電氣的に接続されており、各電池が、負の電極と電解質と正の電極から成るバッテリーに於いて、該負の電極がこのスピネル型の構造から出来ているようにこの構造を使用すると役に立つことが紹介されている。

30

【0008】

それ故、新しいタイプの粒子群に対する需要はずっと存在していたわけである。新しいタイプの粒子群というのは、これまでに言及してきた先行技術による粒子群に一般的に付きものだった制約及び／又は難点がない粒子群であり、高性能で、循環状態に於いて安定している電気化学装置の製作を特に可能とすることができ、電極のような支持体状に用意に撒布でき、これらの粒子群を用いて作ろうとしている電極の厚みに関しても柔軟性を十分に備えている、そういう粒子群のことである。

40

【特許文献1】

米国特許US-A-6, 221, 531

【非特許文献1】

Prog. Batt. Solar Cells誌9号(1990), 209ページ

【非特許文献2】

K. Zaghib他、第190回電気化学学会大会、San Antonio Abs第93号, 1996

50

【非特許文献 3】

K. Z a g h i b 他、1996 年 電気化学学会会報シリーズ リチウム・ポリマー・バッテリー会報、P V 9 6 - 1 7 , 2 2 3 ページ

【非特許文献 4】

J. E l e c t r o c h e m . S o c . 1 4 5 , 3 1 3 5 (1 9 9 8) “ 陰極として炭素又は酸化物を使用する固体リチウム - イオン・バッテリー ”

【非特許文献 5】

J. P o w e r S o u r c e s , 8 1 ~ 8 2 , 3 0 0 ~ 3 0 5 (1 9 9 9)

【非特許文献 6】

J. E l e c t r o c h e m . S o c . 1 4 0 , 2 4 9 0 (1 9 9 3)

10

【非特許文献 7】

2000 年 10 月 J. S c h o o n m a n 他 電気化学学会 P h e n o i x 第 198 回大会, E x t e n d A b s t r a t N o 9 1 , 9 2 及び 9 8

【非特許文献 8】

1998 年 9 月 J. E l e c t r o c h e m . S o c . , 第 145 巻 N o . 9 “ 固体リチウム - イオン・ポリマー・バッテリーに於けるアノードの電気化学 ”

【非特許文献 9】

“ リチウム・イオン・ポリマーの充電できるバッテリー用の $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の負極の電気化学的研究 ”、K. Z a g h i b 他

【発明の開示】

20

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、化学式が、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ か $\text{Li}_{(4-\alpha)}\text{Z}_\alpha\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ か、或いは $\text{Li}_4\text{Z}_\beta\text{Ti}_{(5-\beta)}\text{O}_{12}$ の新規の粒子群の合成法を扱っている。上の化学式に於いて、 α は 0 より大きく 0.33 以下の数を表わしており、 β は 0 より大きく 0.5 以下の数を表わし、Z は、Mg (マグネシウム), Nb (ニオブ), Al (アルミニウム), Zr (ジルコニウム), Ni (ニッケル), Co (コバルト) より成るグループから好ましくは選ばれた少なくとも一つの金属を表わしている。これらの粒子は、炭素の層でくるまれている。これらの粒子を電気化学システムに使用することも、本発明の目的となっている。

30

【課題を解決するための手段】

【0010】

請求項 1 に記載の本発明は、炭素でくるまれ、好ましくはスピネル構造を有する $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の粒子群で、炭素を重量パーセントにして 0.01~10%, 好ましくは 1~6%, さらに好ましくは約 2% 含み、ただし、この炭素量は $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の粒子群の総量に対する割合を表しているものとする粒子群を合成する方法であって、この方法は次の a), b) の段階より成り、a), b) の段階とは即ち：

- a) は $\text{TiO}_x - \text{Li}_z\text{Y}$ - 炭素という三要素より成る混合物、好ましくは、三要素より成る緊密な混合物の分散系を作成する段階で、ただし、上の化学式に於いて
 - x は 1 と 2 の間の数を表し、
 - z は 1 又は 2 を表わし、
 - Y は、 CO_3 , OH, O 及び TiO_3 或いはこれらの混合物から選ばれた基をあらわすものとし；そして
 - b) は、前の段階で得られた分散系を過熱する段階とし、
- 作業条件、より詳しくいえば、分散せしめられる三要素混合物の成分要素の濃度の条件は始まりとなる反応物を $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ に変えるか、好ましくは完全に变えることができるように選ばれるものとした合成方法である。

40

【0011】

請求項 2 に記載の本発明は、炭素でくるまれ、好ましくはスピネル構造を有し、化学式が $\text{Li}_{(4-\alpha)}\text{Z}_\alpha\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の粒子群で、該化学式に於いて、 α は 0 より大きくて 0

50

． 3 3 以下の数を表わし、Z は、好ましくはMg, Nb, Al, Zr, Ni, Coよりなる金属群から選ばれた少なくとも一つの金属をあらわしているものとし；該粒子群は、炭素を重量パーセントにして0.01～10%, 好ましくは1～6%, さらにより好ましくは約2%含み、ただし、この炭素量は $Li_{(4-\alpha)}Z_{\alpha}Ti_5O_{12}$ の粒子群の総量に対する割合を表わしているものとする粒子群を合成する方法であって、この方法は次のa), b)の段階より成り、a), b)の段階とは即ち：

- a) は $TiO_x - Li_z Y$ - 炭素という三要素より成る緊密な混合物の分散系を作成する段階で、ただし、これらの化学式に於いて

- x は1と2の間の数を表わし、

- z は1又は2を表わし、そして

- Y は、 CO_3 , OH, O及び TiO_3 或いはこれらの混合物から選ばれた基を表わすものとし；そして

- b) は、前の段階で得られた分散系を、好ましくは400～1000℃の温度で、加熱する段階とし、

作業条件、より特定のにいえば、分散せしめられる三要素混合物の成分要素の濃度は、始まりとなる反応物を $Li_{(4-\alpha)}Z_{\alpha}Ti_5O_{12}$ に変えるか、好ましくは完全に變えることができるように選ばれるものとし、そして、好ましくは該段階a)に於いて反応性の混合物に対して少なくとも一つの金属源Zを、三要素混合物の総量に対する重量パーセントにして好ましくは0.1～2%の割合で加えるものとした合成方法である。

【0012】

請求項3に記載の本発明は、炭素でくるまれ、好ましくはスピネル構造を有し、化学式が $Li_4Z_{\beta}Ti_{(5-\beta)}O_{12}$ の粒子群で、該化学式に於いて、 β は0より大きくて0.5以下の数とし、Zは、好ましくはMg, Nb, Al, Zr, Ni, Coより成る金属群から選ばれた少なくとも一つの金属源を表わしているものとし、該粒子群は、炭素を重量パーセントにして0.01～10%, 好ましくは1～6%, さらにより好ましくは約2%含み、ただし、この炭素量は $Li_4Z_{\beta}Ti_{(5-\beta)}O_{12}$ の粒子群の総量に対する割合を表わしているものとする粒子群の合成方法であって、この方法は次のa), b)の段階より成り、a), b)の段階とは即ち：

- a) は $TiO_x - Li_z Y$ - 炭素という三要素より成る緊密な混合物の分散系を作成する段階で、ただし、これらの化学式に於いて

- x は1と2の間の数を表わし、

- z は1又は2を表わし、そして

- Y は、 CO_3 , OH, O及び TiO_3 或いはこれらの混合物から選ばれた基を表わすものとし；そして

- b) は、前の段階で得られた分散系を、好ましくは400～1000℃の温度で、加熱する段階とし、

作業条件、より特定のにいえば、分散せしめられる三要素混合物の成分要素濃度は、始まりとなる反応物を $Li_4Z_{\beta}Ti_{(5-\beta)}O_{12}$ に変えるか、好ましくは完全に變えることができるように選ばれるものとし、そして、好ましくは該段階a)に於いて反応性の混合物に対して少なくとも一つの金属源Zを、三要素混合物の総量に対する重量パーセントにして好ましくは0.1～2%の割合で加えるものとした合成方法である。

【0013】

請求項4に記載の本発明は、請求項1～3のいずれかによる方法に於いて、三要素より成る混合物の分散系を、約600℃に迄過熱するようにした方法である。

【0014】

請求項5に記載の本発明は、請求項4による方法に於いて、該分散系を2段階に分けて加熱するものとし、第一の段階では、分散系が約400℃に達する迄加熱し、第二段階では約600℃に迄加熱するようにした方法である。

【0015】

請求項6に記載の本発明は、請求項5による方法に於いて、第一の段階では、約400℃

10

20

30

40

50

迄、急速な加熱が行われるものとし、好ましくは1～4時間で行われるものとした方法である。

【0016】

請求項7に記載の本発明は、請求項5又は請求項6による方法に於いて、第二の段階では、好ましくは少なくとも4時間かけて、ゆるやかな加熱が行われるものとした方法である。

【0017】

請求項8に記載の本発明は、請求項5～7のいずれかによる方法に於いて、少なくとも一つの段階、好ましくは段階a)は、空気中で行われるようにした方法である。

【0018】

請求項9に記載の本発明は、請求項5～8のいずれかによる方法に於いて、少なくとも一つの段階、好ましくは段階b)は、少なくとも部分的には、不活性な大気下に於いて行われるようにした方法である。

【0019】

請求項10に記載の本発明は、請求項1～9のいずれかによる方法に於いて、三要素からなる混合物の分散系は、水及び／又は少なくとも一つの溶剤を用いて作成されるものとし、この少なくとも一つの溶剤は、好ましくは有機溶剤とし、この有機溶剤は、ケトン、飽和炭化水素、不飽和炭化水素、アルコール及びこれらの混合物より成る物質群から都合のよいように選ばれるものとし、さらに好ましくは、三要素から成る混合物の分散系は、水、アセトン、ヘプタン、トルエンを用いるか、或いはこれらの混合物を用いて作成されるものとした方法である。

【0020】

請求項11に記載の本発明は、請求項1～9のいずれかによる方法であって、該分散系が、溶剤を用いず、乾燥した状態に於いて作成されるという特徴を有する方法である。

【0021】

請求項12に記載の本発明は、請求項1～11いずれかによる方法であって、化合物 $Li_z Y$ には、 $Li_2 O$ 、 $Li_2 CO_3$ 及び $LiOH$ より成る化合物群から選ばれた化合物が少なくとも一つ含まれているという特徴を有する方法である。

【0022】

請求項13に記載の本発明は、請求項12による方法であって、化合物 $Li_z Y$ は専ら $Li_2 CO_3$ から成り、この $Li_2 CO_3$ が、好ましくは、三要素から成る混合物の総量に対して重量パーセントにして25～30%の割合で存在しているという特徴を有する方法である。

【0023】

請求項14に記載の本発明は、請求項1～13のいずれかによる方法に於いて、該分散系は、機械的な粉碎によって得られるものとし、好ましくは、高エネルギーに於ける機械的粉碎によって、好ましくは乾燥した状態に於いて、そして好ましくは溶剤を用いたJar mill ingによって得られるものとした方法である。

【0024】

請求項15に記載の本発明は、請求項1～13のいずれかによる方法であって、 TiO_x は、鋭錐石（アナターゼ型）もしくは金紅石（ルチル型）構造の TiO_2 タイプのもの（好ましくは鋭錐石（アナターゼ型）構造の TiO_2 タイプ）か、或いはこれら二つの混合物とし、この TiO_2 が、該三要素から成る混合物中に、好ましくは、重量パーセントにして58～71%の濃度で存在しているという特徴を有する方法である。

【0025】

請求項16に記載の本発明は、請求項1による方法であって、化合物 $Li_z Y$ は、 $Li_2 TiO_3$ から成るものとし、この $Li_2 TiO_3$ が、三要素から成る混合物の総量に対して、重量パーセントにして好ましくは43～48%の割合で存在しているという特徴を有する方法である。

【0026】

10

20

30

40

50

請求項 17 に記載の本発明は、請求項 1 ～ 15 のいずれかによる方法に於いて、炭素は：
 - 天然もしくは人造のグラファイト、カーボン・ブラック（好ましくはアセチレン・ブラック）、Shawinigan Black（シャウィニガンブラック）、Ketjen Black（ケッチェンブラック）、及びコークス（好ましくは、オイルコークス）より成る物質群から選ばれるものとし、選ばれた炭素は、三要素から成る混合物の分散系を作成する過程の好ましくは最初に、反応環境に加えられるものとし；

- 該方法の過程に於いて、好ましくは、反応環境中に存在しているポリマーのような、自由な有機物質少なくとも一つから、炭素が生成されるものとし；或いは、
 - 該方法の過程に於いて、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の粒子群の表面に、及び／又は、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を主成分とする粒子群の表面に、及び／又は該三要素から成る混合物の分散系を作成するために用いられる反応体少なくとも一つ（好ましくは TiO_2 ）の表面に沈着している有機及び／又は無機の物質の焼成によって、炭素が粒子群の表面に生成せしめられるものとした方法である。

10

【0027】

請求項 18 に記載の本発明は、請求項 1 ～ 17 のいずれかによる方法に於いて、炭素は、 $2\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の特定の表面積を有する粒子群の形をとっているものとし、好ましくは、 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の特定の表面積を有する粒子群の形をとっているものとする方法である。

【0028】

請求項 19 に記載の本発明は、請求項 1 ～ 8 及び 10 ～ 18 のいずれかによる方法であって、酸素を含む大気の下に於いて実施され、反応環境中に存在している炭素の一部が、この方法の実施過程で消費されるようにした方法である。

20

【0029】

請求項 20 に記載の本発明は、請求項 1 ～ 6 及び 9 ～ 16 のいずれかによる方法であって、炭素による被覆は、反応環境中に存在する Shawinigan（シャウィニガン）の炭素の粉末；及び／又は、好ましくは多価アルコールか、ポリエチレンとエチレンのポリ酸化物とのポリマーかであるポリマー少なくとも一つから得られるという特徴を有する方法である。

【0030】

請求項 21 に記載の本発明は、請求項 15 による方法に於いて、始まりとなる反応物として使用される TiO_2 は、少なくとも一つの無機物質によってくるまれ、好ましくは、アルミニウムの酸化物及び／又はジルコニウムの酸化物を含む無機物質、さらに好ましくは、 Al_2O_3 及び／又は ZrO_2 を含む無機物質でくるまれるようにしてある方法である。

30

【0031】

請求項 22 に記載の本発明は、請求項 15 による方法に於いて、使用される TiO_2 は、無機と有機のハイブリッド式の物質でくるまれているようにした方法である。

【0032】

請求項 23 に記載の本発明は、請求項 1 ～ 22 のいずれかによる方法に於いて、三要素から成る混合物の粒子の大きさは、100 ナノメートル～10 マイクロメートルの範囲とし、好ましくは 1 マイクロメートル未満、さらに好ましくは 200 ～ 300 micrometres の範囲とした方法である。

40

【0033】

請求項 24 に記載の本発明は、請求項 1 ～ 23 のいずれかにおいて規定された方法の一つを実施することによって得ることのできる粒子群である。

【0034】

請求項 25 に記載の本発明は、炭素でくるまれた核を含む粒子群であって、これらの粒子群の核は：

- $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を主成分としている；及び／又は
 - $\text{Li}_{(4-a)}\text{Z}_a\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を主成分としているが、この化学式に於いて、 a は 0 より大きくて、0.33 以下の数とし、 Z は、 Mg 、 Nb 、 Al 、 Zr 、 Ni 、 Co より

50

成る金属群から好ましくは選ばれた少なくとも一つの金属源を表しているものとし；及び／又は

- 化学式が $\text{Li}_4 \text{Z}_\beta \text{Ti}_{(5-\beta)} \text{O}_{12}$ の化合物少なくとも一つを主成分としているが、この化学式に於いて β は 0 より大きく、及び／又は、0.5 以下の数とし、Z は、Mg, Nb, Al, Zr, Ni, Co より成る金属群から好ましくは選ばれた少なくとも一つの金属源を表しているものとした粒子群である。

【0035】

請求項 26 に記載の本発明は、請求項 25 による粒子群に於いて該核の過半、好ましくは少なくとも 65% は、 $\text{Li}_4 \text{Ti}_5 \text{O}_{12}$, $\text{Li}_{(4-\alpha)} \text{Z}_\alpha \text{Ti}_5 \text{O}_{12}$, $\text{Li}_4 \text{Z}_\beta \text{Ti}_{(5-\beta)} \text{O}_{12}$ 又はこれらの混合物から成っているようにした粒子群である。 10

【0036】

請求項 27 に記載の本発明は、請求項 26 による粒子群に於いて該核は、専ら、 $\text{Li}_4 \text{Ti}_5 \text{O}_{12}$, $\text{Li}_{(4-\alpha)} \text{Z}_\alpha \text{Ti}_5 \text{O}_{12}$, $\text{Li}_4 \text{Z}_\beta \text{Ti}_{(5-\beta)} \text{O}_{12}$, 又はこれらの混合物から成っているようにした粒子群である。

【0037】

請求項 28 に記載の本発明は、請求項 23～27 のいずれかによる粒子群であって、説明中に規定されている方法に従って計測すると、155～170 mAh/g の範囲の可逆容量を有する粒子群である。

【0038】

請求項 29 に記載の本発明は、請求項 23～28 のいずれかによる粒子群であって、 $\text{Li}_4 \text{Ti}_5 \text{O}_{12}$ の核を、炭素の層でくるんでなる粒子群である。 20

【0039】

請求項 30 に記載の本発明は、請求項 23～29 のいずれかによる粒子群であって、電子走査顕微鏡で計測した大きさが、10～950 ナノメートルの範囲である粒子群である。

【0040】

請求項 31 に記載の本発明は、請求項 23～30 のいずれかによる粒子群であって、電子走査顕微鏡で計測すると、核の大きさが、10～500 ナノメートルの範囲であるという特徴を有する粒子群である。

【0041】

請求項 32 に記載の本発明は、請求項 23～31 のいずれかによる粒子群に於いて、被覆の厚みは、電子走査顕微鏡で計測すると、10～450 ナノメートルの範囲であり、好ましくは、20～300 ナノメートルの範囲であるようにした粒子群である。 30

【0042】

請求項 33 に記載の本発明は、電気化学式発電機、好ましくはリサイクルできるタイプの電気化学式発電機のカソードであって、請求項 23～32 のいずれかに規定されているような粒子群を含むカソードである。

【0043】

請求項 34 に記載の本発明は、電気化学式発電機、好ましくはリサイクルできる電気化学式発電機のアノードであって、請求項 23～32 のいずれかに規定されているような粒子群を含むアノードである。 40

【0044】

請求項 35 に記載の本発明は、好ましくは充電のきくタイプでリチウム型の電気化学式発電機であって、金属リチウム型のアノードと、 $\text{Li}_4 \text{Ti}_5 \text{O}_{12}$ タイプ及び／又は $\text{Li}_{(4-\alpha)} \text{Z}_\alpha \text{Ti}_5 \text{O}_{12}$ タイプ及び／又は $\text{Li}_4 \text{Z}_\beta \text{Ti}_{(5-\beta)} \text{O}_{12}$ タイプのカソードとを含み、このバッテリーのカソードは、請求項 33 に規定されているようなカソードとした電気化学式発電機である。

【0045】

請求項 36 に記載の本発明は、好ましくは充電のきくタイプでリチウム・イオン型の電気化学式発電機であって、 $\text{Li}_4 \text{Ti}_5 \text{O}_{12}$ タイプ及び／又は $\text{Li}_{(4-\alpha)} \text{Z}_\alpha \text{Ti}_5 \text{O}_{12}$ タイプ及び／又は $\text{Li}_4 \text{Z}_\beta \text{Ti}_{(5-\beta)} \text{O}_{12}$ タイプのアノードと、LiFe 50

PO_4 , LiCoO_2 , LiMn_2O_4 及び／又は LiNiO_2 タイプのカソードとを含み、該アノードは、請求項 34 に規定されているようなアノードとした電気化学式発電機である。

【0046】

請求項 37 に記載の本発明は、請求項 35 又は 36 による電気化学式発電機であって、そのアノード及び／又はカソードに、純アルミニウム製か Exmet (膨脹金属) タイプの電流コレクターが備わっている電気化学式発電機である。

【0047】

請求項 38 に記載の本発明は、請求項 34～37 のいずれかによる電気化学式発電機であって、前以てバッテリーを形成しておく必要のない電気化学式発電機である。

10

【0048】

請求項 39 に記載の本発明は、ハイブリッド型の超コンデンサーであって、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ タイプ及び／又は $\text{Li}_{(4-\alpha)}\text{Z}_\alpha\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ タイプ及び／又は $\text{Li}_4\text{Z}_\beta\text{Ti}_{(5-\beta)}\text{O}_{12}$ のアノードと、特定の大きな表面積を有するグラファイトもしくは炭素タイプのカソードとを含み、該アノードは、請求項 34 に規定されているようなアノードとし、前以て超コンデンサーを形成しておかなくてよい超コンデンサーである。

【0049】

請求項 40 に記載の本発明は、請求項 38 又は 39 による超コンデンサーに於いて、該アノード及び／又はカソードには、純アルミニウム製か Exmet (膨脹金属) タイプの電流コレクターが備わっているようにした超コンデンサーである。

20

【0050】

請求項 41 に記載の本発明は、請求項 35～38 のいずれかによる発電機に於いて、電解質は、乾燥しているか、ゲル状か、液状か、或いはセラミックのポリマー類とした発電機である。

【0051】

請求項 42 に記載の本発明は、請求項 39 又は 40 による超コンデンサーに於いて、電解質は、乾燥しているか、ゲル状か、液状か、或いはセラミックのポリマー類とした超コンデンサーである。

【発明の効果】

【0052】

30

本発明によれば、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{Li}_4\text{Z}_\beta\text{Ti}_{(5-\beta)}\text{O}_{12}$, 又は $\text{Li}_{(4-\alpha)}\text{Z}_\alpha\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を主成分とし、好ましくはスピネル構造を有する粒子群の合成方法を提供できる。ここで、 β は 0 より大きくて 0.5 以下の数とし (好ましくはスピネル構造を有し)、 α は 0 より大きくて 0.33 以下の数を表わし、Z は、Mg, Nb, Al, Zr, Ni, Co よりなる金属群から選ばれた少なくとも一つの金属をあらわしているものとする。また、前記粒子群は炭素で被覆され、興味深い電気化学的特徴を有する電気化学式発電機のアノード及び／又はカソードとした電気化学式発電機を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0053】

本発明の第一の目的は、次のような粒子群の作成を可能とする方法によって構成されている。次のような粒子群というのは、即ち：

40

- $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の核、或いは $\text{Li}_{(4-\alpha)}\text{Z}_\alpha\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の核、或いは $\text{Li}_4\text{Z}_\beta\text{Ti}_{(5-\beta)}\text{O}_{12}$ の核を有し、ただし、 α は 0 より大きくて 0.33 以下の数を表わし、 β は 0 より大きくて 0.5 以下の数を表わしているものとし、Z は、Mg, Nb, Al, Zr, Ni, Co より成るグループから好ましくは選ばれた少なくとも一つの金属を表わしているものとし；そして

- 炭素の被覆を有する粒子群のことである。

【0054】

好ましい実施態様によれば、この合成方法で、炭素でくるまれた $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の粒子 (好ましくはスピネル構造の粒子) を作成することができ、これらの粒子は、炭素を、

50

重量パーセントにして0.01～10%，好ましくは1～6%，さらに好ましくはおよそ2%含んでおり、この重量パーセントは、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の粒子群の総質量に対する炭素の量を表わしているものとし；

該方法は、次のa)及びb)の段階から成っていて、a) b)の段階とは即ち：

- a) $\text{TiO}_x - \text{Li}_z\text{Y}$ - 炭素という三要素から成る混合物（好ましくは三要素から成る緊密な混合物）の分散系を作成する段階、ただし、
- xは1と2の間の数を表わし、
- zは1又は2を表わし、そして
- Yは、 CO_3 ，OH，O及び TiO_3 の中から選ばれた基又はこれらの混合物を表わしているものとし；そして
- b) 前の段階で得られた分散系を加熱する段階である。

10

又、操作条件、より詳しくいえば、分散せしめられる三要素混合物の要素の濃度の条件は、始まりとなる反応物を $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ に変える、好ましくは完全に变えるように定められる。

【0055】

本発明による方法の今ひとつの好ましい実施態様によれば、炭素でくるまれた $\text{Li}_{(4-\alpha)}\text{Z}_\alpha\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の粒子群（好ましくはスピネル構造）を合成することができるが、上の化学式に於いて、 α は0より大きくて0.33以下の数を表わし、Zは、Mg，Nb，Al，Zr，Ni，Coより成るグループから好ましくは選ばれた少なくとも一つの金属を表わしている；尚、該粒子群は、炭素を重量にして0.01～10%，好ましくは1

20

～6%，さらに好ましくは約2%含んでおり、この炭素の量は、 $\text{Li}_{(4-\alpha)}\text{Z}_\alpha\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の粒子群の全質量に対して表わされたものとし；該方法は次のa) b)の段階から成るものとするが、a) b)の段階とは即ち：

- a) $\text{TiO}_x - \text{Li}_z\text{Y}$ - 炭素の三要素から成る緊密な混合物の分散系を形成する段階、ただし
- xは1と2の間の数を表わし、
- zは1又は2を表わし、そして
- Yは、 CO_3 ，OH，O及び TiO_3 から選んだ基又はこれらの混合物を表わすものとし；そして
- b) 前の段階で得られた分散系を加熱し、好ましくは、400～1000℃の範囲の温度に迄加熱する段階である。

30

【0056】

又、操作条件、より特定のにいえば、分散せしめられる三要素混合物の要素の濃度は、始まりとなる反応物を $\text{Li}_{(4-\alpha)}\text{Z}_\alpha\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ に変えるか、好ましくは完全に变えることができるように定められるものとし、そして、

少なくとも一つの金属Zは、反応性の混合物に対して、好ましくは、該方法の段階a)に於いて、加えられるものとし、その濃度は、好ましくは、重量パーセントにして0.1～2%となるようにし、ただし、この重量パーセントは、三要素混合物の質量に対するパーセンテージを表わしているものとし、

化学式が $\text{Li}_{(4-\alpha)}\text{Z}_\alpha\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の粒子群を特定して作成することのできる作業条件は、より詳しくいえば、分散せしめられる三要素混合物中に存在する各要素の最初の量の制御である。

40

【0057】

本発明の方法の今一つの実施態様によれば、化学式が $\text{Li}_4\text{Z}_\beta\text{Ti}_{(5-\beta)}\text{O}_{12}$ で、炭素でくるまれた粒子群（好ましくは、スピネル構造の）を合成することができる。ただし、上の化学式に於いて、 β は0より大きくて0.5以下の数を表わし、Zは、Mg，Nb，Al，Zr，Ni，Coより成るグループ中から好ましくは選んだ少なくとも一つの金属を表わしているものとし、該粒子群には炭素が重量パーセントにして0.01～10%，好ましくは1～6%，さらに好ましくはおよそ2%，含まれているものとし、炭素の量は、化学式が $\text{Li}_4\text{Z}_\beta\text{Ti}_{(5-\beta)}\text{O}_{12}$ の粒子群の総質量に対して表わされた

50

ものとするが、この方法は、次の a) b) の段階から成っており、a) b) の段階とは即ち：

- a) $TiO_x - Li_z Y$ - 炭素という三要素から成る緊密な混合物の分散系を作成する段階、ただし、
- x は 1 と 2 の間の数を表わし、
- z は 1 又は 2 を表わし、そして
- Y は、 CO_3 、 OH 、 O 及び TiO_3 の中から選ばれた基又はこれらの混合物を表わすものとし；そして、
- b) 前の段階で得られた分散系を加熱し、好ましくは、 $400 \sim 1000^\circ C$ の範囲の温度に迄加熱する段階である。

10

【0058】

又、操作条件、より特定のにいえば、分散せしめられる三要素混合物の要素の濃度は、始まりとなる反応物を $Li_4 Z_\beta Ti_{(5-\beta)} O_{12}$ に変えるか、好ましくは完全に變えることができるように定められるものとし、そして、

少なくとも一つの金属 Z は、反応性の混合物に対して、好ましくは、該方法の段階 a) に於いて、加えられるものとし、その濃度は、好ましくは、重量パーセントにして 0.1 ～ 2% となるようにし、ただし、この重量パーセントは、三要素混合物の質量に対するパーセンテージを表わしているものとし、

化学式が $Li_4 Z_\beta Ti_{(5-\beta)} O_{12}$ という特定の粒子群を作成することのできる作業条件は、より詳しくいえば、分散せしめられる三要素混合物中に存在する各構成要素の最初の量の制御である。

20

【0059】

この方法の好ましい実施態様によれば、三要素混合物の分散系は、約 $600^\circ C$ に迄加熱される。

さらに好ましくは、分散系は二段階に分けて加熱される。即ち、第一段階では、分散系が約 $400^\circ C$ に達する迄加熱され、第二段階で約 $600^\circ C$ に迄過熱されるようにする。

第一段階は、好ましくは、迅速な加熱によって約 $400^\circ C$ に迄、好ましくは、1 ～ 4 時間で温度を上げるようにし、第二段階は、ゆっくりとした加熱によって、好ましくは、少なくとも 4 時間はかけて温度を上げるようにする。

【0060】

30

この方法の今一つの好ましい実施態様によれば、少なくとも一つの段階、好ましくは段階 a) は、空気中で行われる。

この方法の今一つの好ましい実施態様によれば、少なくとも一つの段階、好ましくは段階 b) は、少なくとも部分的には不活性の大気下で行われる。

三要素混合物の分散系は、水及び／又は少なくとも一つの溶剤を用いて作成すると好都合であり、該少なくとも一つの溶剤は、有機溶剤とするのが好ましい。この有機溶剤は、ケトン、飽和炭化水素、不飽和炭化水素、アルコール、及びこれらの混合物により成る物質群から都合のよいように選ばれるものとし、さらになお好ましくは、三要素混合物の分散系を作成するには、水、アセトン、ヘプタン、トルエン、又はこれらの混合物を用いるようにする。

40

該分散系は又、溶剤を用いず乾いた状態でも作成される。

【0061】

今一つの好ましい態様によれば、 $Li_z Y$ という化合物が選ばれるが、この化合物には、 $Li_2 O$ 、 $Li_2 CO_3$ 及び $LiOH$ よりなる物質群から選ばれた化合物が少なくとも一つ含まれている。さらに好ましくは、化合物 $Li_z Y$ は、専ら、 $Li_2 CO_3$ から成っており、この $Li_2 CO_3$ は、好ましくは、三要素混合物の総質量に対して、25 ～ 30% の重量パーセントの割合で存在しているものとする。

分散系は、機械的な粉碎によって作られるのが好都合であるが、好ましくは、高エネルギーに於いて、さらに好ましくは乾燥状態に於いて機械的な粉碎を行い、及び／又は、好ましくは溶剤を用いて *Jar milling* によって作られるものとする。

50

【0062】

今一つの好ましい実施態様によれば、化合物 TiO_x としては、鋭錐石（アナターゼ型）もしくは金紅石（ルチル型）タイプの TiO_2 （好ましくは鋭錐石（アナターゼ型） TiO_2 のタイプ）か、これら二つのタイプの TiO_2 の混合物が採用されており、この TiO_2 が、該三要素混合物中に、58～71%の重量%の濃度で存在しているのが好ましい。

化合物 Li_zY は、好ましくは、 Li_2TiO_3 から成るものとし、この Li_2TiO_3 が、三要素混合物の総質量に対して43～48%の重量パーセントの割合で存在しているのが好ましい。

本発明による方法を実施するために使用される炭素は、あらゆる資源から得ることができる。炭素は、天然もしくは人造のグラファイト、カーボンブラック（好ましくはアセチレン・ブラック）、Shawinigan Black（シャウィニガンブラック）、Ketjen Black（ケッチェンブラック）、及びコークス（好ましくはオイルコークス）より成るグループから選ぶのが好ましく、こうして選んだ炭素を、好ましくは、三要素混合物の分散系を作る始めの段階で、反応環境に加えるものとする。

【0063】

炭素は又、この方法の途中の過程で作りに出すこともできる。即ち、該反応環境中に存在している、ポリマーのような、拘束を受けていない有機物質少なくとも一つから、好ましくは作り出すことができる。

炭素は又、有機及び／又は無機の物質を焼成することによって粒子群の表面に於いて作り出すこともできる。該有機及び／又は無機の物質というのは、該方法の途中過程において、 $Li_4Ti_5O_{12}$ の粒子群の表面上に、及び／又は $Li_4Ti_5O_{12}$ を主成分とする粒子群の表面上に、及び／又は、該三要素混合物の分散系を作ために使用される反応体少なくとも一つ（好ましくは TiO_2 ）の表面上に沈澱せしめられるものである。

好ましいやり方では、使用される炭素は、 $2m^2/g$ 以上の特定の表面積を持つ粒子群の形をしており、好ましくは、 $50m^2/g$ の特定の表面積を持つ粒子群の形をしている。好ましい実施態様によれば、本発明の方法は、酸素を含む大気のあるところで実施され、反応環境中に存在している炭素の一部がこの方法が実施されている間に消費される。

【0064】

今一つの好ましい実施態様によれば、炭素の被覆は、反応環境中に、Shawinigan（シャウィニガン）の炭素の粉末及び／又は少なくとも一つのポリマーを存在させることから得られる。該少なくとも一つのポリマーは、好ましくは、多価アルコールか、或いは、ポリエチレンとエチレンのポリ酸化物とコポリマーである。

【0065】

本発明の今一つの好ましい実施態様によれば、始まりとなる反応物として、少なくとも一つの無機物質でくるまれた TiO_2 を使用しているが、好ましくは、アルミニウムの酸化物及び／又はジルコニウムの酸化物を含む無機物質でくるまれた TiO_2 ，さらに好ましくは、 Al_2O_3 及び／又は ZrO_2 を含む有機物質少なくとも一つでくるまれた TiO_2 を使用している。今一つの変形例では、無機 - 有機ハイブリッド物質でくるまれた TiO_2 を使用している。

【0066】

本発明の第二の目的は、本発明の第一の目的として先に規定した方法の一つを実施することによって得ることのできる粒子群である。

これらの粒子は、炭素でくるまれた核を備えており、これらの粒子の核は：

- $Li_4Ti_5O_{12}$ を主成分としているか；又は、
- $Li_{(4-\alpha)}Z_\alpha Ti_5O_{12}$ を主成分とし、ただし、 α は0より大きく0.33以下の数とし、Zは、Mg, Nb, Al, Zr, Ni, Coより成るグループから好ましくは選んだ少なくとも一つの金属を表わすものとするか；又は、
- 化学式が $Li_4Z_\beta Ti_{(5-\beta)}O_{12}$ の化合物少なくとも一つを主成分とし、ただし、 β は0より大きく、及び／又は0.5以下の数とし、Zは、Mg, Nb, Al, Zr

10

20

30

40

50

、Ni、Coより成るグループから好ましくは選んだ少なくとも一つの金属を表わしているものとする。

【0067】

次の粒子群によって好ましい小グループが形作られる。即ち、核の過半、好ましくは少なくとも65%が、 $Li_4Ti_5O_{12}$ 、 $Li_{(4-\alpha)}Zr_{\alpha}Ti_5O_{12}$ 、 $Li_4Zr_{\beta}Ti_{(5-\beta)}O_{12}$ 又はこれらの混合物から成っている粒子群である。

その残りは、主として TiO_2 、 Li_2TiO_3 又は溶剤の残りから成っている。

さらに好ましくは、本発明による粒子群の核は、専ら、 $Li_4Ti_5O_{12}$ 、 $Li_{(4-\alpha)}Zr_{\alpha}Ti_5O_{12}$ 、 $Li_4Zr_{\beta}Ti_{(5-\beta)}O_{12}$ 又はこれらの混合物から成っている。

10

本発明の粒子群の好ましい小グループは、次の粒子群から成っている。即ち、説明中に定められている方法に従って計測すると、155～170mAh/gの範囲の可逆容量を示す粒子群である。

【0068】

好ましい実施態様によれば、これらの粒子は、 $Li_4Ti_5O_{12}$ の核を炭素の層でくるんで出来ている。

本発明による粒子群は、極微小構造のものが好ましい。これらの粒子の大きさは、電子走査顕微鏡で計測した場合で、好ましくは、10～950ナノメートルの範囲である。

本発明による粒子群は、かつ又、それらの核の大きさが、電子走査顕微鏡で計測すると、好ましくは、10～500ナノメートルの範囲であるという特色を有している。

20

これらの粒子を蔽っている炭素の外被は、その厚みが、やはり電子走査顕微鏡で計測すると、10～450ナノメートルの範囲であり、さらに好ましくは、外被の厚みが20～300ナノメートルの範囲であるという特色を有している。

【0069】

本発明の第三の目的は、電気化学式発電機（好ましくは再利用可能なタイプの電気化学式発電機）のカソードであって、本発明の第二の目的で先に規定したような粒子、及び／又は、本発明の第一の目的に従った方法のいずれか一つを実施して得ることのできるような粒子から成るカソードである。

【0070】

本発明の第四の目的は、電気化学式発電機（好ましくは再利用可能な電気化学式発電機）のアノードであって、本発明の第二の目的で先に規定したような粒子、及び／又は、本発明の第一の目的に従った方法のいずれか一つを実施して得ることのできるような粒子から成るアノードである。

30

【0071】

本発明の第五の目的は、リチウム・タイプの電気化学式発電機（好ましくは充電のきくタイプ）であって、金属リチウム・タイプのアノードと、 $Li_4Ti_5O_{12}$ タイプ及び／又は、 $Li_{(4-\alpha)}Zr_{\alpha}Ti_5O_{12}$ タイプ及び／又は $Li_4Zr_{\beta}Ti_{(5-\beta)}O_{12}$ タイプ、又はそれらの混合物のカソードとから成り、このバッテリーのカソードは、本発明の第三の目的に於いて先に規定したようなものとした電気化学式発電機である。

【0072】

40

本発明の第六の目的は、リチウム・イオンタイプの電気化学式発電機（好ましくは充電のきくタイプ）であって、 $Li_4Ti_5O_{12}$ タイプ及び／又は $Li_{(4-\alpha)}Zr_{\alpha}Ti_5O_{12}$ タイプ及び／又は $Li_4Zr_{\beta}Ti_{(5-\beta)}O_{12}$ タイプ又はそれらの混合物のアノードと、 $LiFePO_4$ 、 $LiCoO_2$ 、 $LiCoPO_4$ 、 $LiMn_2O_4$ 及び／又は $LiNiO_2$ 又はそれらの混合物のカソードとから成り、アノードは、本発明の第三の目的に於いて規定したようなものとした電気化学式発電機である。

このような発電機では、好ましくは、アノード中、及び／又はカソード中に電流コレクターを使用しており、コレクターは、そっくりアルミニウムか、或いはExmet（膨脹金属）タイプのものである。

本発明による電気化学式発電機の好ましい小グループは、あらかじめバッテリーを形成して

50

おく必要が全くない発電機から成っている。

【0073】

本発明の第七の目的は、ハイブリッド式の超コンデンサーであって、 $Li_4Ti_5O_{12}$ タイプ及び／又は $Li_{(4-\alpha)}Zr_\alpha Ti_5O_{12}$ タイプ及び／又は $Li_4Zr_\beta Ti_{(5-\beta)}O_{12}$ のアノードと、特定の大きな表面積のグラファイトもしくは炭素タイプのカソードとから成り、このアノードは、先に規定されたようなもので、前以て超コンデンサーを形成しておく必要のないものとした超コンデンサーである。

好ましい実施態様によれば、このような超コンデンサーのアノード及び／又はカソードには、そっくりアルミニウムか又は $Exmet$ （膨脹金属）タイプの電流コレクターが備わっている。

好ましい実施態様によれば、電気化学式発電機又は超コンデンサーに使用されている電解質は、乾燥しているか、ゲル状か、液状か又はセラミック状のポリマー類である。

【0074】

本発明は、さらに詳しくいえば、次に述べる操作のやり方の一つに従って実施される：

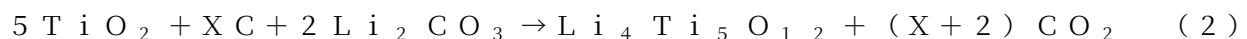
【0075】

1 - 炭素の粉末の存在するところで

本発明は、簡単で、迅速で、費用がかからない $Li_4Ti_5O_{12}$ の新しい合成方法を用いるものである。この合成は、鋭錐石（アナターゼ型）構造か金紅石（ルチル型）構造の TiO_2 と、 Li_2CO_3 と炭素との三要素混合物に基づいている。この混合物は、よく分散せしめられてから、加熱過程に移されるが、この加熱過程は二つの段階から成っている。最初の段階では、空气中で、 $400^\circ C$ に迄、急速に加熱される。この温度状態にすると、溶剤としてヘプタンが使用される場合、ヘプタンの痕跡を除去するのに役立つ一方、 CO_2 の排出を促進する。 $600^\circ C$ に加熱する第二の段階は、第一の段階よりも長く、最短4時間は必要である。以上の過程によって、三要素混合物からスピネル構造の $Li_4Ti_5O_{12}$ への変形が完成する。第二段階での加熱時間が長くなっているおかげで、細かい粒度が得られる（第2図に示した例を参照）。

【0076】

この合成に於いては、炭素がきわめて重要な役割を演じている（この件については第3図を参照）。最初に、炭素は、空气中の酸素と酸化し、 TiO_2 からの酸素と酸化して CO_2 を出す。第二の段階では、チタンがリチウムと反応してリチエ・チタンを形成し、これが空気と反応して酸化する。合成の反応は、次のように概略化して表わされる：



【0077】

間違いなく完全な変形が行われるように、炭素は多めの量が用いられる。何故なら、空気存在するところで炭素が燃え、それから余った炭素が TiO_2 と Li_2CO_3 を変化させるからである。本発明で使用する炭素は、表面に酸素原子団を含む炭素で、これらが、リチウムの酸化物と反応する。 TiO_2 - 炭素 - Li_2CO_3 の混合物は、二つの方法によって手に入れることができる：即ち、溶剤中でこしらえるか、或いは、乾いた状態に於いて機械的に分散せしめられた混合物中でこしらえるかである。ひとたび均質で緊密な粉末が得られると、炭素は、(2)の反応に従って重要な役割を演じることになって、不純物を含まない生成物 $Li_4Ti_5O_{12}$ が得られる。

Li_2CO_3 の代わりに Li_2O を用いてもうまくは行くが、僅かでも湿気が残っていると、 $LiOH$ が形成されるので $Li_4Ti_5O_{12}$ の生成収率が減少し合成を $800^\circ C$ に保って行わなければならない。

【0078】

合成は又、 TiO_2 と Li_2CO_3 と炭素とを分散させた混合物を用い、高エネルギーに於ける機械的粉碎（BMHE）によっても実施される。このBMHEに移る前の主要な作業段階は、三要素混合物をよく分散させて均質な混合物を得ることである（第10図）。このためには、まず、2時間で15分間、（三要素を）共に粉碎するようにし、このようにすると、合成の温度を下げるのにも役立つ。この方法によれば、従来式の方法による場

10

20

30

40

50

合とくらべて、極微小構造の $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (第6, 7及び8図) の粒子群が作り出される。従来式の方法によれば、肉眼で見ることのできる大きさの粒子群の形成を実現することができる(第4及び5図)。極微小構造の粒子群を使用すると、薄手の電極を広げやすくなり、電力適用のためのスピネル構造中のリチウムの拡散が増す。第1図には、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の適用例が示されている。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ がカソードの場合には、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ は充電がきくおかげで、バッテリーは1.5Vである。このシステムは、充電可能なバッテリーの市場用として極めて興味深いものとなっており、1.5Vのアルカリ1次バッテリーの大きな市場に取って代わり得るものとなっている。

【0079】

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ は絶縁体の白い粉末であるが、その電気伝導率を増すために、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を炭素とともに粉砕するようにしている。すると、炭素が $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の粒子をくるみこむので、リチウムを付加したりとり除いたりする時に、電極の伝導率がよくなり、高電流(mA/g)に於いても容量(mAh/g)が安定することになる。実際、炭素は、本発明に於いては二重の役割を演じている。即ち、一方では、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ タイプの純粋な最終生成物を合成して、合成温度を下げるのに役立っており、他方では、電気化学式発電機用の電極を製造するために、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ とともに粉砕することによって、電気伝導率を増しているのである。

【0080】

2- TiO_2 の粒子の表面に有機コーティングが存在するところで

有機物質でくるまれた TiO_2 (Kronos社の製品)と Li_2CO_3 との混合物の合成。これら二つの成分は、水の中に溶かされる。緊密な混合物は、24時間のJar millingによって得られる。こうして得られたペースト状のものは、120℃に於いて12時間、乾燥せしめられ、この混合物は、《Kronos社の蒸気jet milling》によって分散せしめられる。不活性の大気下に於いて400℃と850℃という二つの高さで温度処理を施すことによって、炭素でくるまれた極微小の $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の粒子群が得られる(第16図)。

【0081】

3-混合物中に自由な有機物質が存在するところで

標準型の TiO_2 及び有機物質(多価アルコール, PEPOなど)と Li_2CO_3 又は LiOH (あるいはこれらの混合物)との混合物の合成。三つの成分は水の中に溶かされる。緊密な混合物は24時間のJar millingによって得られる。こうして得られたペースト状のものは、120℃に於いて12時間乾かされ、この混合物は、《Kronos社の蒸気jet milling》によって分散せしめられる。不活性の大気下に於いて400℃と850℃という二つの高さでの温度処理を施すことによって、炭素でくるまれた $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の極微小粒子が得られる。

【0082】

4- TiO_2 の粒子の表面に無機コーティングが存在するところで

Al_2O_3 , ZrO_2 などのタイプの無機物でくるまれた TiO_2 (Kronos社の製品)と、 Li_2CO_3 又は LiOH (又はそれらの混合物)との混合物の合成。これら二つの成分を有機物質と混ぜ合わせたものを水の中に溶かす。緊密な混合物は24時間のJar millingによって得られる。こうして得られたペースト状のものを120℃に於いて12時間乾かす。この混合物は《Kronos社の蒸気jet milling》によって分散せしめられる。不活性の大気下に於いて400℃と850℃という二つの高さでの温度処理を施すことによって、炭素でくるまれた $\text{Li}_{(4-\alpha)}\text{Zr}_\alpha\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 又は、 $\text{Li}_4\text{Zr}_\beta\text{Ti}_{(5-\beta)}\text{O}_{12}$ の極微小粒子が得られる(第17図)。

【0083】

5- TiO_2 の粒子の表面に有機-無機ハイブリッド式コーティングが存在するところで

多価アルコール・タイプ、好ましくは、高純度の多価アルコール、さらに好ましくは、トリメチルプロパン、又はポリエチレンとエチレンのポリ酸化物との共重合体、 Al_2O_3 , ZrO_2 などの有機-無機ハイブリッド物質でくるまれた TiO_2 (Kronos社の

製品)と、 Li_2CO_3 又は LiOH (もしくはそれらの混合物)との混合物の合成。二つの成分は水の中に溶かされる。緊密な混合物は、24時間のJar millingによって得られる。こうして得られたペースト状のものは、 120°C に於いて12時間乾かされる。この混合物は、Kronos社の蒸気jet millingによって分散せしめられる。不活性の大気下に於いて、 400°C と 850°C という二つの高さでの温度処理を施すことによって、炭素でくるまれた $\text{Li}_{(4-\alpha)}\text{Z}_\alpha\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 又は $\text{Li}_4\text{Z}_\beta\text{Ti}_{(5-\beta)}\text{O}_{12}$ の極微小粒子が得られる (第18図)。

【0084】

6-ハイブリッド式コンデンサー (SCH) のテクノロジーに於いて、炭素でくるんだ極微小の $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ をアノードとして使用すること

10

このテクノロジーでは (第12図)、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ タイプの挿入式アノードを、表面積が特定の大きさのグラファイトもしくは炭素タイプのカソード (二重層) と向かい合うように配し、ゲル状、液状もしくはセラミックのポリマーの電解質と共に用いている。炭素でくるまれた極微小 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の利点のおかげで (第11図)、スピネル構造内部へのリチウムの拡散が、特に12C (5分間の充電・放電) のような高電流に於いては、容易になっている。こういう状態では、SCHは公称容量の90%を示す。炭素が存在すると、粒子のレベルでも電極の大きさでも伝導率がよくなるので、電極に炭素を大きな割合で加えなくてよくなり、SCHのエネルギー密度を増すことができる。

【0085】

SCHのテクノロジーでは、アルミニウム製のExmet (膨脹金属) タイプのコレクター2つを、電解質と共に使用しているが、電解質には、塩 $\text{LiTFSI} + \text{LiBF}_4$ 又は $\text{LiTFSI} + \text{LiPF}_6$ 又は $\text{LiTFSI} + \text{BETI} + \text{LiBF}_4$ の混合物が含まれている。この混合物のおかげで、イオン伝導率がよくなるので、高電圧に於ける充電の際にコレクターの腐食が減少する。SCHのエネルギー密度は、およそ 60Wh/kg であり、得られた容量は、12Cの充電率に於いて90%である。SCHのテクノロジーによれば、Pb-酸もしくはNi-Cdのテクノロジーに匹敵するエネルギー密度がもたらされる；その上、このテクノロジーは長期にわたって循環可能である。

20

Li -イオン (グラファイト/ LiCoO_2) のテクノロジーの場合には、電流は2Cより小さいもの (30分) に限定されており、サイクル数も1200に限定されていることを思い出しておこう。

30

【0086】

実施例

以下の諸例は、純粹に説明のために掲げたものであって、本発明に何らかの限定を加えるものと解釈されることはできない。

【実施例1】

【0087】

ヘプタンの存在下に於いて、炭素でくるまれた $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の粒子群を作成する

鋭錐石 (アナターゼ型) 構造の TiO_2 (カナダ、Varennes 所在のKronos社によって市販されている) の23gを、 Li_2CO_3 (カナダ、Aldrich) 10g及びShawinigan Black (シャウィニガンブラック) 20グラムと混合する。カーボンブラックが余分に使用されるのは、 CO_2 が間違いなく完全に變形されるようにし、そして合成温度を低くするためである。

40

この三要素の混合物は、鋼鉄製の容器の中に入れられ、粉末と液体との比が約 $35\text{g}/150\text{ml}$ となるようにヘプタンが加えられる。ヘプタンは、熱及び、粉末と球体との間の摩擦を減らすのに役立ち、製品を不活性のままにしておく。ステンレス鋼製の球体は、三要素混合物を均質化するために加えられる。これらを共に緊密に2時間粉碎すると、粒径の細かい粉末が得られる。共に粉碎する作業がうまくいくかどうかは、合成温度を下げることにかかっている。共に粉碎された粉末を加熱する作業は二段階に分けて行われる。第一の段階では、空気中に於いて、 400°C に迄急速に加熱される。この温度に保っておくと、ヘプタンの痕跡を除去しやすくなり、 CO_2 の排出開始が促される。以上のことは、

50

TGA (Perkinサーマル分析) によって重量損をはっきりと示して証明されており、TGAの結果は第13図に報告されている。第二の段階では、600℃に迄ゆっくりと加熱していく。この段階で、生成物はスピネル構造の $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ へと完全に變形される。X線のスペクトルを見れば、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 構造の特徴を示すピークが存在することがわかる。

【実施例2】

【0088】

炭素でくるまれた $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の粒子群を乾いた状態に於いて作成する

鋭錐石 (アナターゼ型) 構造の TiO_2 (Varennes 所在のKronoss社のXP-406) の23gを、 Li_2CO_3 (カナダ、Aldrich) の10g及びShawinigan Black (シャウィニガンブラック) の20gと混合する。やはり、カーボンブラックは余分に使用されるが、これは CO_2 の變形が間違いなく完全に行われるようにし、且つ合成温度を下げるためである。三要素から成るこの混合物をステンレス鋼製の球と一緒に、乾いた状態で容器の中に入れる。

2時間、緊密な粉碎を行うと、粒径の細かい粉末が得られる。このように共に粉碎した粉末は、二段階に分けて、まず400℃に迄、ついで600℃に迄加熱される。X線のスペクトルを見れば、以上のようにして合成された $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の粒子に対応するスピネル構造の存在することがわかる。

【実施例3】

【0089】

炭素でくるまれた $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の極微小粒子群の乾いた状態に於ける作成とその特徴づけ

鋭錐石 (アナターゼ型) 構造の TiO_2 (Varennes 所在Kronoss社のXP-406) の23gを、10gの Li_2CO_3 (カナダ、Aldrich) 及び2gのShawinigan Black (シャウィニガンブラック) と混合する。 CO_2 の變形が間違いなく完全に行われるように、そして合成温度を下げるために、やはり、6グラムの余分なカーボンブラックが用いられる。この三要素から成る混合物は、ステンレス鋼製の鋼球が、粉末1に対して10の割合で存在するところで、高エネルギーに於いて機械を用いて (SPEX 8000タイプのShakerミル機を用いる) 粉碎される。粉碎時間は3分間~3時間と色々であるが、本実施例の場合は2時間である。こうして共に粉碎されたものの加熱は二段階に分けて行われる。第一の段階では、空気中に於いて400℃に迄、急速に加熱される。第二の段階では600℃に迄ゆっくりと加熱される。このようにして、生成物が、スピネル構造の $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ へと完全に變形される。X線スペクトルを見ると、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ のスピネル構造の特徴を示すピークが存在することが確認される。

第15図は、電子走査顕微鏡を用いて撮影した写真であるが、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の粒子の大きさが極微小であることを示している。一方、第14図は、第15図と同様の方法で撮影した写真に関するものであるが、炭素を加えずに作成した粒子群を対象とした写真で、これらの粒子の大きさは肉眼で見えるものであることを明らかにしている。

【実施例4】

【0090】

炭素でくるまれた $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の粒子を含む電極の作成とその数的表現

実施例1で使用されている合成方法に従って、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の粒子群と、ポリ (フッ化ビニリデン) (PVDF) と、Ketjen Black (ケッチェンブラック) とを、質量比87/10/3の割合で混合する。この混合物はアルミニウム製のExmet (膨脹金属) タイプの電極上に塗り付けられ、それから、窒素の吹きつけるところで12時間加熱される。次いで、この電極は、真空下で2時間加熱される。

それから、この電極は、約 4cm^2 の電気化学式電池に組み込まれるが、この電気化学式電池は、金属リチウムに向かい合った電池ガード式隔離板を供えているものである。溶剤はTESA (テトラ・エチル・スルホン・アミン) タイプのエチレンの炭酸塩と、 LiTFSI (リチウムのトリフルオロメタンスルホンイミド) とから成っている。周囲温

度に於いて、1.2～2.5 Vで循環が行われ、可逆容量は、平均電圧1.55 Vで155 mAh/gとなる。

【実施例5】

【0091】

三要素混合物を十分に均質化することの重要性を明らかにする

前期の実施例1に於いて記した合成過程に従って、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ とKetjen Black（ケッチェンブラック）とを、体積比40/3の割合にして、酸化しにくい鋼製の球体群が存在するところで、ヘプタン中に於いて共に粉碎する。この混合物を乾かしてから、ポリマー溶液と体積比43/57の割合で混ぜ合わせるが、このポリマー溶液は、U. S. AのBaker Hughes社からUNITHOX750という商品名で市販されているポリエーテルを主成分とするものである。それから、この混合物はアルミニウム製のコレクター上に塗りつけられ、次いで、窒素の吹きつけるところで、12時間加熱される。このように処理した上で、このコレクターは、真空中に於いて2時間加熱される。

電極は、表面積が約 4 cm^2 の電気化学式電池に組み込まれるが、この電池は、研究所で作られた塩分を含んだポリエーテルを主成分とするポリマー・タイプの隔離板を供えたもので、 LiTFSI （リチウムのテトラ・フルオロ・硫化・イミド）の塩が、アノードとしての金属リチウムと向かい合って配されている。80℃に於いて、1.2～2.5 Vで循環が行われ、可逆容量は、C/24に於いて155 mAh/gであり、C/1に於ける急速度で得られる公称容量の96%である。このようにして作成された電池は、循環に於いて良好な安定性を示し、C/1に於いて1500サイクルである。

【0092】

要素を共に粉碎するという手法を用いており、酸化物 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ とカーボンブラックとの間に緊密な分散が行われるようにしているので、間違いなく同じ結果を再生することができる。

これに反して、もし、酸化物 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ が、カーボンブラック及びポリマーと、体積比40/3/57で、共に粉碎するという作業を省いて混ぜ合わせられ、そして、もし、この混合物がアルミニウム製のコレクター上に塗り付けられ、次いで窒素の吹きつけるところで12時間加熱されそれから真空中で2時間加熱されたとして、その場合、80℃に於いてポリマー（ポリエーテル）を含み溶剤のない（すべて固体の）電池中にこの電極を導入することによって得られる電気化学的な結果は、C/24に於いて150 mAh/gであり、C/1に於ける高速度での公称値の75%にしかすぎない。事実、これは、酸化物とカーボンブラックとの間で分散がよく行われていないことに起因する。その上、結果の再生可能性も不確かである。

【実施例6】

【0093】

LiOH と TiO_2 との二元混合物から $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を作成する

この実施例では、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の粒子群は、 LiOH 10.5 gと TiO_2 （鋭錐石（アナターゼ型）構造）16 gとの二元混合物から作成されており、この混合物は空气中で18時間加熱される。これらの粒子群のX線スペクトルを見ると、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ のスピネル構造の特徴を示すピークの存在と、 TiO_2 （金紅石（ルチル型）構造）と Li_2TiO_3 の痕跡の存在とが明らかである。

以上のようにして得られた $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の粉末は、P V D F及びShawinigan Black（シャウィニガンブラック）と、質量比87/10/3で混ぜ合わせられる。この混合物は電極を構成するものであるが、アルミニウム製のExmet（膨脹金属）式の支持体上に塗り付けられてから、窒素の吹きつけるところで12時間加熱される。このようにして得られた電極は、真空中に於いて2時間加熱される。該電極は、約 4 cm^2 の電気化学式電池に組み込まれるが、この電池では、Celgardタイプの隔離版がアノードとしての金属リチウムと向かい合うように配されている。使用される溶剤は、TESA（テトラ・エチルスルファミド）タイプのもので、エチレンの炭酸塩に（1：1の体積比で）1モルの LiTFSI （ビス・トリフルオロメタン・スルホンイミド）を加えたものである

。

この場合に得られる可逆容量は、 140 mAh/g である。二元式の合成によって得られる容量は、炭素の存在するところでの三要素合成によって得られる容量より、従って、ハッキリと劣っているわけである。

【実施例 7】

【0094】

炭素でくるまれた $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の粒子群と、P V D F 及び Shawinigan Black (シャウィニガンブラック) との混合物の作成

実施例 1 の合成に従って、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の粒子群が、P V D F 及び Shawinigan Black (シャウィニガンブラック) と、質量比 $87/10/3$ で混ぜ合わせられる。この混合物は、アルミニウム製の Exmet (膨脹金属) 式の電極に塗り付けられ、そこから、窒素の吹きつけるところで 12 時間加熱される。次いで、全体が、真空下に於いて 2 時間加熱される。

コバルトの酸化物 LiCoO_2 を、P V D F 及び Shawinigan Black (シャウィニガンブラック) と、質量比 $87/10/3$ で混ぜ合わせる。次いで、こうして得られた混合物を、アルミニウム製の Exmet 式の電極に塗り付け、それから全体を、窒素の吹きつけるところで 12 時間加熱し、次いで第二段階では真空下で 2 時間加熱する。

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の電極がリチウム・イオン・バッテリー中に組み込まれるが、このバッテリーでは Celgard 式の隔離版が備わっていてカソードとしての LiCoO_2 の電極と向かい合っている。使用される溶剤は、エチレンの炭酸塩タイプのもので、即ち、エチレン・メチル炭酸塩に (1:1 の体積比で) 1 モルのリチウムのビス (トリフルオロメタン・スルホン・イミド) を加えたものである。

【0095】

バッテリーの電圧は 0 ボルト (33 mV) へと向かうが、バッテリーは $1.2 \text{ V} \sim 2.8 \text{ V}$ の範囲で循環する。平均電圧は、およそ 2.5 V である。最初のサイクルの不可逆容量は、約 2 % であるが、この不可逆性は、従来からの炭素/ LiCoO_2 システムにくらべると最小限の値である。

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiCoO}_2$ のシステムの二つの電極には、不動態化のフィルムがないので、バッテリーの可逆容量は、500 サイクル以上の間、安定している。炭素/ LiCoO_2 タイプのリチウム・イオン・システムの平均電圧の 70 % が 2.5 V であるということは、30 % の不足分をとり戻さなければならないことになる。炭素/ LiCoO_2 システムの獲得すべきエネルギー不足は、以下のようにして埋め合わせることができる。

即ち：

- アノードに於いてアルミニウムを主成分とする Exmet (膨脹金属) タイプのコレクターを使用すると、バッテリーの重量を減らすことができる (従来からの炭素/ LiCoO_2 システムでは、アノードの電流コレクターとしては銅を使用している)；

- 従来からのシステムでは、炭素タイプのアノードは、不動態化のフィルムを形成するため約 20 % の不可逆容量を消費するのであるが、 LiCoO_2 の量を減らす (不可逆性の欠如)；

- カソード中に、高電圧で LiCoPO_4 タイプの橄欖石のリン酸塩を用いるか、又は、高電圧でリチウム・マンガンを用いることによって、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ システムのエネルギーを増大する；

- $10 \sim 15$ ミクロンの薄い隔離板を使用する；そして、

- 金属プラスチック・タイプの薄手で簡単な包装にすることによって埋め合わせることができる。

【実施例 8】

【0096】

T E S A タイプの溶剤を使用した電気化学式の電池の作成

実施例 1 に於いて使用された作業態様に従って、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ が、P V D F 及び Shawinigan Black (シャウィニガンブラック) と、質量比 $87/10/3$ で混ぜ合わせられ

る。この混合物は、アルミニウム製でExmet（膨脹金属）タイプの電極上に塗り付けられる。こうして得られた全体を、窒素の吹きつけるところで12時間加熱し、次いで2時間加熱する。

天然のグラファイトNG7（Kansai Coke，日本）を、PVDと、質量比90/10で混ぜ合わせる。この混合物を、アルミニウム製のExmet（膨脹金属）タイプの電極上に塗り付けたものの全体を、窒素の吹きつけるところで、12時間加熱し、次いで真空下に於いて2時間加熱する。

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の電極が、グラファイトの電極と向かい合わせに、且つCelgardによって隔てられるように取り付けられる。使用される溶剤は、PC+EC+TESA（体積比1:1:1）で、1モルの LiPF_6 + LiTFSI を含んでいる。

この実施例では、グラファイトの電極はカソードとして使用されており、挿入添加反応は、二重の層の電解反応で、二重の層のアニオン PF_6 がグラファイトの表面に吸収される。循環過程の電圧の限界は、平均ポテンシャルが2.25Vの場合で、1.5V~3.0Vの範囲である。この平均電圧値によって、エネルギー密度は、従来式の炭素-炭素システムの場合に得られる数値に比較して50%増大する。

最初のサイクルの効率、96%である。200サイクルの後、容量損は一切観察されなかった。

【実施例9】

【0097】

炭素源として多価アルコールを使用して、炭素でくるまれた $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の粒子群を作成すること

多価アルコールを用いてくるんだ鋭錐石（アナターゼ型）構造の TiO_2 の粒子群（VarennnesのKronos社のXP-413タイプ）の87gを、 Li_2CO_3 （カナダ、Limetech）の35.4gと混ぜ合わせる。これら二つの化合物の混合は、Jar millingに於いて、水の存在するところで行われる。これらの混合物と、ジルコン製で中空の球体群との割合は、1/3 - 1/3 - 1/3である。粉碎時間は24時間である。こうしてできたペースト状のものを12時間120℃にして乾かす。こうして得られた粉末の焼成は、二つの高さの温度に於いて、回転炉（密閉された作り方の）中で行われる。第一の高さは400℃で、400℃に於いて1時間、そして第二の高さは850℃で、850℃に於いて3時間、窒素の制御された大気下で、焼成が行われる。合成された粉末をX線の回折によって分析すると、スピネル構造の $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の微粒少粒子が出てくる（MEBによって明らかにされる）よくわかる。炭素・硫黄探知機（U.S.A., LecoのCS444型）法によって炭素の割合の分析を行うと、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の構造中に重量で2%の量が残っていることがよくわかる。

【実施例10】

【0098】

炭素源としてポリエチレン・グリコールを使用した $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の粒子群の作成

鋭錐石（アナターゼ型）構造の TiO_2 （Varennnes所在のKronos社のXP-406）の87グラムを、35.4gの Li_2CO_3 （カナダ、Limetech）及び8gのPE-POと混合する。これら三つの化合物は、Jar millingに於いて水の存在するところで混ぜ合わせられる。この混合物と、ジルコン製で体積は自由な球体群との割合は1/3 - 1/3 - 1/3である。粉碎時間は24時間で、この結果得られるペースト状のものを12時間、120℃に於いて乾かす。こうして得られた粉末を、二つの高さの温度に於いて、回転炉（密閉された作り方の）の中で焼成する。最初の温度の高さは400℃で、400℃1時間、次いで第二段階として850℃に於いて3時間、窒素の制御された大気下で、焼成が行われる。合成された粉末をX線回折によって分析すると、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の極微小粒子がスピネル構造となっていることがよくわかる。粒子の大きさはMEBによって明らかにされる。得られた炭素の割合の分析は、炭素・硫黄探知機（U.S.A., Leco, CS444型）法によって実施される。この分析の結果、重量で2%の炭素が、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の構造中に存在したままとなっていることが

10

20

30

40

50

よくわかる。

【実施例 11】

【0099】

焼成によって、そして、被覆された TiO_2 の粒子群から、炭素でくるまれた $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の粒子群を作成する

Al_2O_3 でくるまれた、鋭錐石（アナターゼ型）構造の TiO_2 の粒子群（Varennes 所在の Kronos 社の XP-414 タイプ）の 87 g を、35.4 g の Li_2CO_3 （カナダ、Lime Tech）及び 7 g の Shawinigan Black（シャウィニガンブラック）と混ぜ合わせる。これら三つの化合物は、Jar milling に於いて、水の存在するところで、混ぜ合わせられる。混合物と、ジルコン製で中空の球体との割合は、1/3 - 1/3 - 1/3 である。粉碎時間は 24 時間である。こうして得られたペースト状のものを、12 時間、120℃ に於いて乾かす。こうして得られた粉末を、二段階に分けて回転炉（密閉された作り方の）の中で焼成する。最初の段階では、400℃ に於いて 1 時間、そして第二の段階では、850℃ に於いて 3 時間、窒素の制御された大気下に於いて焼成が行われる。合成された粉末を、X 線回折によって分析すると、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の極微小粒子についてスピネル構造が出来ていることがよくわかり、粒子の大きさは、MEB によって計測される。炭素・硫黄探知機（U. S. A. , Leco, CS444 型）法によって、炭素の割合を分析すると、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の構造中に、重量にして 1.95% の炭素が存在していることがよくわかる。

【実施例 12】

【0100】

Al_2O_3 と多価アルコールとの混合物でくるまれた TiO_2 の粒子群から、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の粒子群を作成する

Al_2O_3 と多価アルコールとの混合物でくるまれた、鋭錐石（アナターゼ型）構造の TiO_2 粒子（Varennes 所在の Kronos 社の XP-415 タイプ）の 87 g を、35.4 g の Li_2CO_3 （カナダ、Lime Tech）及び 7 g の Shawinigan Black（シャウィニガンブラック）と混ぜ合わせる。これら三つの化合物は、Jar milling に於いて、水の存在するところで、混ぜ合わせられる。混合物と、ジルコン製で体積が自由な球体群との割合は、1/3 - 1/3 - 1/3 である。粉碎時間は 24 時間である。このようにして得られたペースト状のものを、12 時間、120℃ に於いて乾かす。こうして出来た粉末を、温度の高さを二段階にして、回転炉（密閉した作り方の）の中で焼成する。第一の段階では、400℃ に於いて 1 時間、そして第二の段階では、850℃ に於いて 3 時間、窒素の制御された大気下で、焼成が行われる。合成された粉末を X 線回折によって分析すると、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の極微小粒子についてスピネル構造が出来ていることがよくわかる。粒子の大きさは、MEB によって計測される。炭素・硫黄探知機（U. S. A. , Leco, CS444 型）法によって、炭素の割合を分析すると、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の粉末中には重量にして 1.95% が残っていることがよくわかる。

【実施例 13】

【0101】

炭素でくるまれた $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の粒子群を用い、そして、溶剤として EC + PC + DM C を用いてバッテリーを作成する

実施例 1 の作業態様に従って、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を、P V D F 及び Shawinigan Black（シャウィニガンブラック）と、質量比 87/10/3 で混ぜ合わせる。この混合物を、アルミニウム製で Exmet（膨脹金属）式の電極上に塗り付けてから、全体を、窒素の吹きつけるところで 12 時間加熱し、次いで真空下に於いて 2 時間加熱する。

表面積の大きな炭素（フランス、PICA）を、P V D F と、質量比 20/80 で混ぜ合わせる。この混合物を、アルミニウム製で Exmet（膨脹金属）式の電極上に塗り付け、その全体を、窒素の吹きつけるところで 12 時間加熱し、次いで真空下に於いて 2 時間加熱する。

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の電極は、Celgard によって隔てられている、カソードとして

の炭素電極と向かい合わせにとり付けられる。使用される溶剤は、 $\text{EC} + \text{PC} + \text{DMC}$ （体積比1：1：1）で1モルの $\text{LiTFSI} + \text{LiBF}_4$ を含んでいるものである。

この実施例の場合、炭素の電極は、カソードとして使用されている。この場合、挿入不可の反応は、二重の層の電解反応で、二重の層のアニオン PF_6 と TFSI が、炭素の表面に吸収される。循環電圧の限界は、2.25Vの平均ポテンシャルで、1.5V～3.0Vである。平均電圧がこの数値であるため、従来式の炭素-炭素システムと比較すると、エネルギー密度が50%増している。

最初のサイクルの効率は96%である。200サイクル後でも、容量損は全く観察されなかった。

【実施例14】

10

【0102】

炭素でくるまれた $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の粒子群からバッテリーを作成する

実施例1の作業態様に従って、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を、 PVDF 及びShawinigan Black（シャウィニガンブラック）と、質量比87/10/3で混ぜ合わせる。この混合物を、アルミニウム製でExmet（膨脹金属）タイプの電極上に塗り付け、その全体を、窒素の吹きつけるところで12時間、120℃に於いて加熱し、次いで、真空下に於いて2時間、120℃に於いて加熱する。

ポリアニリン・タイプのポリマー導体を、 PVDF 及びShawinigan Black（シャウィニガンブラック）と、質量比87/10/3で混ぜ合わせる。このようにして得られた混合物を、アルミニウム製のExmet（膨脹金属）電極上に塗り付け、窒素の吹きつけるところで12時間、120℃に於いて加熱し、次いで、真空下で2時間、120℃に於いて加熱する。

20

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の電極が、Celgardによって隔てられているカソードとしての炭素電極と向かい合わせにとり付けられる。使用される溶剤は、普通、 $\text{EC} + \text{PC} + \text{DMC}$ （体積比1：1：1）と呼ばれているもので、1モルの $\text{LiTFSI} + \text{LiBF}_4$ を含んでいる。

【0103】

この実施例の場合、ポリマー導体の電極は、カソードとして使用される。挿入不可反応はポリマー導体の鎖状部を横切るアニオン PF_6 及び TFSI の活性化反応である。循環過程に於ける電圧の限界は、平均ポテンシャルは2.25Vで、1.5V～3.0Vの範囲

30

である。観測された性能は、先の実施例で得られた性能に匹敵するものである。結局、本発明による粒子群は、これらを主に電極に関して組み込んでいる電気化学式装置の驚くべき高電流に於いて、驚くべき拡散能力、すぐれた公称容量、循環過程に於けるすぐれた安定性と電力を思いがけないやり方でもたらすものであり、これらの粒子群から作成することのできる電極の厚みについても柔軟性をもたらすものである。

こういう次第で、12C（5分間）に於いて、極微小な大きさの粒子は、公称容量の90%を与えるが、大ぶりの粒子は、容量の50%にしかない。大ぶりの粒子は、その他にも、5Cを下廻る電流に制限されるが、極微小粒子の場合、制限はない。

【0104】

かつ又、最初の混合物の前処理が最適のやり方で行われていないとすると、たとえば、もし粉碎時間が15分未満だったりすると、炭素の存在下に於ける混合物の合成の結果、肉眼で見ることのできる大ぶりの粒子が出来てしまう。

40

その上、リチウムの拡散も、極微小粒子の場合の方がより迅速に行われる。

本発明は、以上、特定の実施例を用いて説明してきた次第であるが、もちろん、これらの実施例に多くの変形や修正を加えることは可能である。そして、本発明の原則に概して従っており且つ本説明のあらゆる変形を含んでいるような本発明の修正、用途、改作をも、本発明は網羅しようとするものである。なお、本説明は本発明の属する活動分野に於いては、周知且つ従来からあるもので、以下の特許請求の範囲にあっては、先にも言及した様々な必須要素にも適用できるものである。

【図面の簡単な説明】

50

【0105】

【図1】 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の粒子群を（炭素でくるまれているものにしろ、いないにしろ）バッテリーや超コンデンサー用のアノードもしくはカソードとして用いる、その様々な用途を示している。

【図2】本発明による方法の成績を、従来からの方法、即ち、Prog. Batt. Solar Cells, 9 (1990), 209に述べられているような方法の成績と比較対照して示したものである。

【図3】新規の粒子群作成過程、及びこれらの粒子をくるむ炭素の層構成に於ける炭素の二重の役割を示している。

【図4】炭素が存在しないところで、肉眼でも見える $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の粒子を形成する従来からの方法を示している；この方法によれば TiO_2 などのタイプの不純物の存在するところで、スピネル構造を得ることができる。この構造が、電気化学的性能を果たす場合、電流は2Cを下廻る電流に限られる。

【図5】第4図に示したのと同じ方法を示しているが、反応体 LiOH が Li_2CO_3 に代えられている点だけが違っている；このタイプの方法によれば、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ タイプの寄せ集めが形成される。

【図6】 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の極微小粒子を、 $\text{LiOH}-\text{C}-\text{TiO}_2$ という三要素より成る混合物から形成する本発明の方法を示しているが、該混合物は、高エネルギーでしっかりと混ぜられ、400℃に熱せられ、次いで600℃に迄熱せられる。このタイプの方法によれば、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の極微小な寄せ集めが形成されることになる。

【図7】第6図に示した方法と同様の方法を示しているが、 LiOH が Li_2CO_3 に代えられている点が違っている；このタイプの方法によれば、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の極微小な寄せ集めが形成されることになる。

【図8】第7図に示されている方法と同様の方法を示しているが、最初に加えられる Li_2CO_3 の量が違っている；このタイプの方法によれば、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の極微小な寄せ集めを得ることができる。

【図9】第6図及び第7図に示された方法と同様の方法を示しているが、第9図の場合、不活性の大気下に於いて高熱処理が行われる点が違っている；このタイプの方法によれば、炭素でくるまれた $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の極微小な寄せ集めを得ることができる。この構造だと、高電流密度（12C）に於いて、例外的な電気化学的性能が示される。

【図10】粉碎された混合物を高エネルギーで前以て処理しておくことと利点のあることを示している。乾燥状態に於ける処置法。均質な前駆体。均質な独特の表面。炭素による粒子の被覆。炭素による粒子の直接接触。炭素経由での反応性粒子との直接接触。炭素は、熱の超良導体である。汚染は僅かであり、分散は均質である。反応の促進もしくは迅速な合成。温度処理後、超微小構造の混合物が得られる。

【図11】炭素被覆のメカニズムと役割を示している。被覆によって、リチウムを $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 中に大いに拡散させることができ、12Cに於いて公称容量の90%を得ることができる。

【図12】ナノ（極微小）タイプの $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ のアノードを使用しているハイブリッド式超コンデンサーのメカニズムと技術を示している。

【図13】空气中及びアルゴンの下で、2時間の間、高エネルギーに於いて粉碎を行った後の、 $\text{TiO}_2 + \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{炭素}$ という混合物のTGA曲線である；反応は、400℃に於いて始まる（アルゴンの下、及び空气中で）。

【図14】 $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{TiO}_2$ という混合物から得られる $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の微小粒子のMEB写真である。

【図15】 $\text{TiO}_2 + \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{炭素}$ という混合物から得られる $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の極微小粒子のMEB写真である。

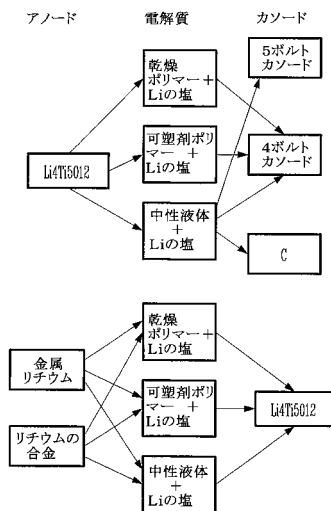
【図16】多価アルコール・タイプ及び／又はPE-POタイプの有機組成物によって、 TiO_2 の粒子を被覆して得られる、炭素でくるまれた $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の極微小粒子の製法を示している；不活性の大気下に於いて行われる熱処理によって、有機部分が炭素

に変えられる。この方法は、溶剤によるか、或いは乾いた状態に於いて、混成 J a r m i l l i n g の段階で実施される。

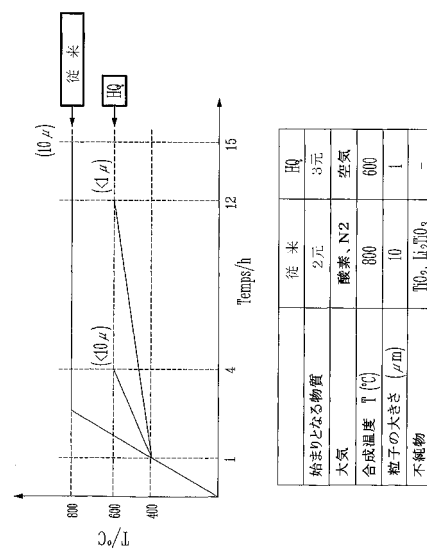
【図 17】 Al_2O_3 、 ZrO_2 タイプの無機組成物によって、 TiO_2 の粒子を被覆して得られる、炭素でくるまれた $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の極微小粒子の製法を示しており、不活性の大気下に於いて熱処理が行われると、有機部分が炭素に変えられる。この方法は、溶剤によるか、或いは乾いた状態に於いて、混成 J a r m i l l i n g の段階で実施される。

【図 18】 無機 - 有機ハイブリッド組成物を用いて TiO_2 の粒子を被覆して得られる、炭素でくるまれた極微小な $\text{Li}_4\text{Ti}_{(5-)}\text{AlO}_{12}$ の製法を示している。

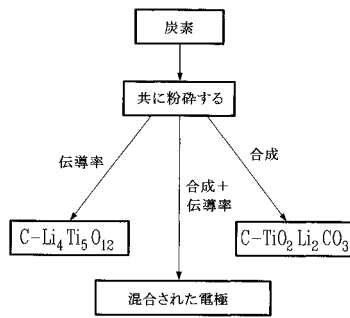
【図 1】



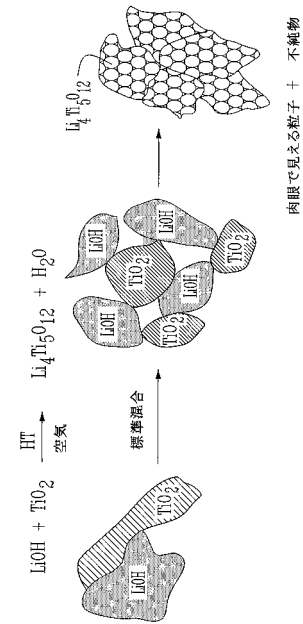
【図 2】



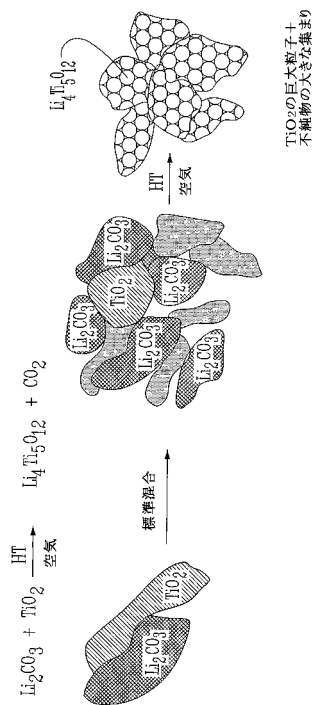
【図 3】



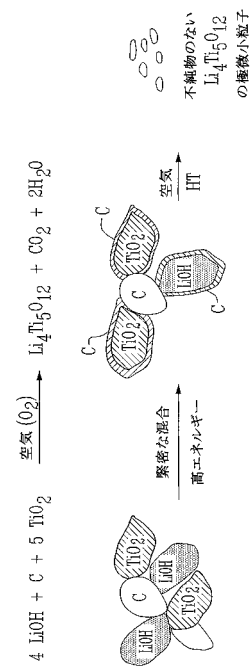
【図 4】



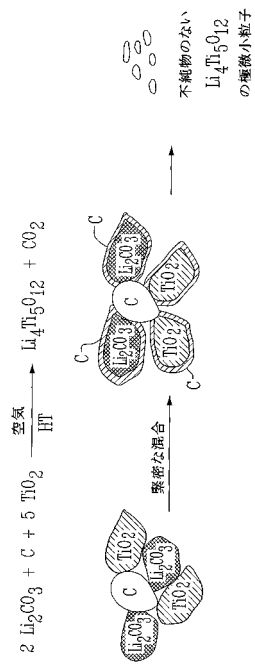
【図 5】



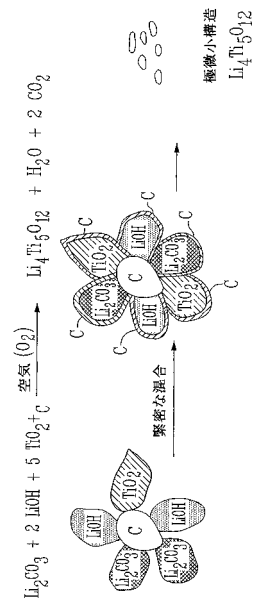
【図 6】



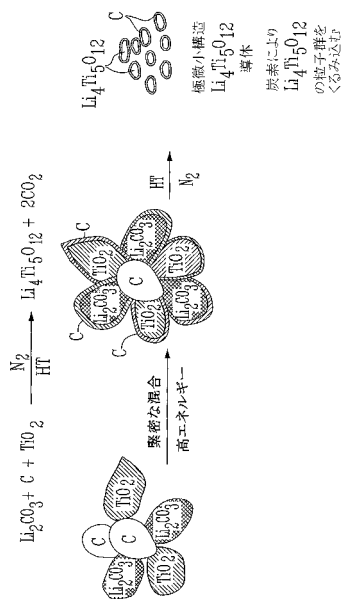
【図 7】



【図 8】

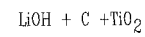


【図 9】

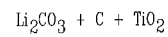


【図 10】

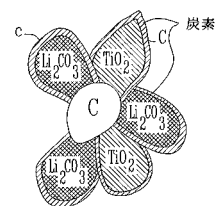
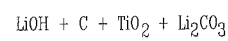
混合物を高エネルギーで
前処理しておくことの利点



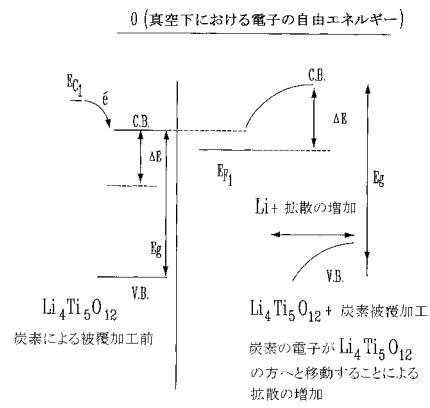
又は



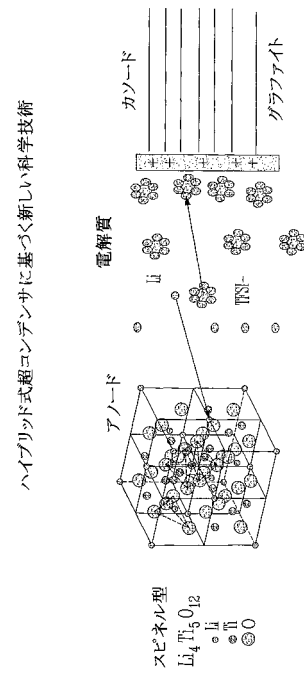
又は



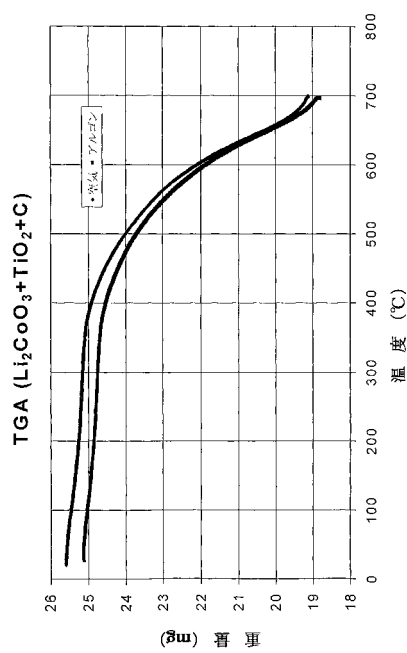
【図 1 1】



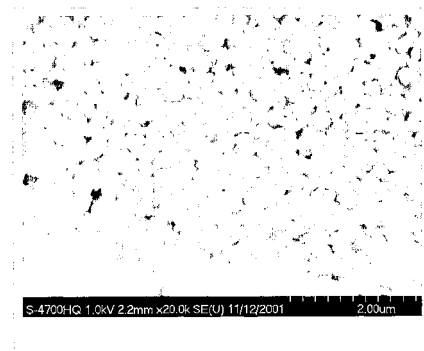
【図 1 2】



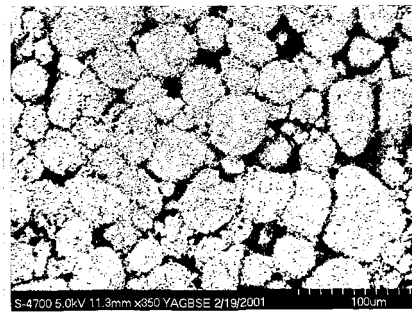
【図 1 3】



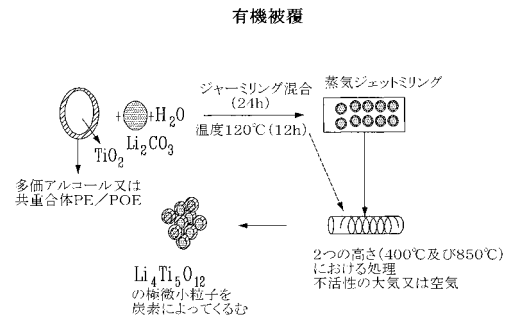
【図 1 4】



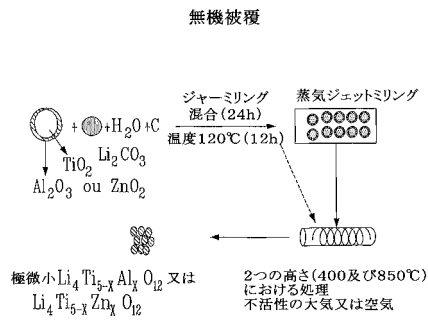
【図 15】



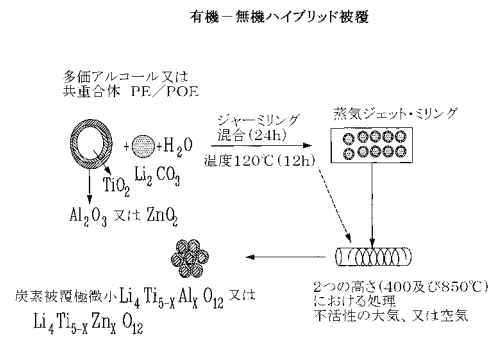
【図 16】



【図 17】



【図 18】



【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
13 June 2002 (13.06.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/46101 A2(51) International Patent Classification⁷: C01G 23/00,
H01M 4/48Québec J4X 1W2 (CA). MASSÉ, Monique [CA/CA];
3299 Maite, Longueuil, Québec J4L 4T9 (CA). AR-
MAND, Michel [FR/CA]; 2965 rue Fendall, Montréal,
Québec H3T 1N2 (CA).

(21) International Application Number: PCT/CA01/01714

(22) International Filing Date: 3 December 2001 (03.12.2001)

(72) Inventor; and
(75) Inventor/Applicant (for US only): ZAGHIB, Karim
[CA/CA]; 3672 Belcourt, Longueuil, Québec J4M 2M7
(CA).

(25) Filing Language: English

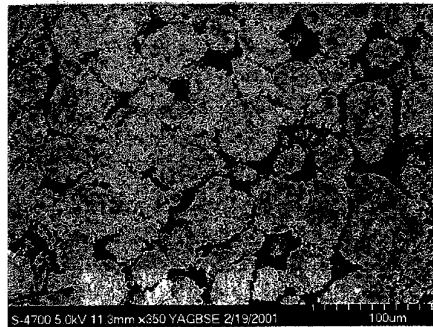
(26) Publication Language: English

(74) Agents: OGILVY RENAULT et al.; Suite 1600, 1981
McGill College Avenue, Montreal, Québec H3A 2Y3
(CA).

(30) Priority Data: 2,327,370 5 December 2000 (05.12.2000) CA

(71) Applicants (for all designated States except US): HY-
DRO-QUÉBEC [CA/CA]; 75 Boulevard René-Lévesque
Ouest, Montréal, Québec H2Z 1Z2 (CA). GAUTHIER,
Michel [CA/CA]; 237 rue St-Ignace, La Prairie, Québec
J5R 1E6 (CA). BROCHU, Fernand [CA/CA]; 3143
Daguerre, Longueuil, Québec J4L 3B1 (CA). GUERFI,
Abdelbast [CA/CA]; 8655 Boulevard Rivard, Brossard,(81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU,
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU,
CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH,
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,
MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG,
SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN,
YU, ZA, ZM, ZW.

[Continued on next page]

(54) Title: $\text{Li}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{1-(4-\alpha)}\text{Zr}_\alpha\text{Ti}_{5-\beta}\text{O}_{12}$, OR $\text{Li}_{1-(4-\alpha)}\text{Zr}_\alpha\text{Ti}_{5-\beta}\text{O}_{12}$ PARTICLES, METHODS FOR OBTAINING SAME AND USE AS ELECTROCHEMICAL GENERATORS(57) Abstract: The invention concerns a method for synthesising $\text{Li}_x\text{Ti}_x\text{O}_{12}$, $\text{Li}_x\text{Zr}_\alpha\text{Ti}_{5-\beta}\text{O}_{12}$, OR $\text{Li}_{1-(4-\alpha)}\text{Zr}_\alpha\text{Ti}_{5-\beta}\text{O}_{12}$ particles preferably having spinel structure, wherein: β is greater than 0 and not more than 0.5 (preferably having spinel structure), α represents a number greater than zero and not more than 0.33, Z representing a source of at least a metal selected among the group consisting of Mg, Nb, Al, Zr, Ni, Co. Said particles coated with carbon exhibit particularly interesting electrochemical properties as anode and/or cathode component of electrochemical generators.

WO 02/46101 A2

WO 02/46101 A2



(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:
— without international search report and to be republished upon receipt of that report

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

WO 02/46101

PCT/CA01/01714

PARTICULES À BASE DE $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, DE $\text{Li}_{(4-x)}\text{Zr}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, OU
 $\text{Li}_4\text{Zr}_y\text{Ti}_{(5-y)}\text{O}_{12}$, LEURS PROCÉDÉS D'OBTENTION ET LEUR UTILISATION
DANS DES DISPOSITIFS ÉLECTROCHIMIQUES

5

DOMAINE DE L'INVENTION

La présente invention est relative à de nouvelles particules à base de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, à base de $\text{Li}_{(4-x)}\text{Zr}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, ou à base de $\text{Li}_4\text{Zr}_y\text{Ti}_{(5-y)}\text{O}_{12}$.

10

La présente invention est également relative à des procédés permettant la préparation de ces particules et à leur utilisation notamment dans le domaine des dispositifs électrochimiques tels que des générateurs électrochimiques.

15

ÉTAT DE L'ART

La commercialisation de la batterie lithium-ion par Sony, en 1990, a été rapportée par Nagaura and Tozawa, Prog. Batt. Solar Cells, 9 (1990), 209. Elle a permis une expansion et une percée importante des batteries dans le domaine des portables (téléphone, ordinateur). La technologie des batteries Li-ion est basée sur des électrodes à intercalation de lithium en particulier l'anode qui est constituée de graphite. Lors de la première charge, un film de passivation se forme à la surface du carbone. La chimie et la composition de ce film de passivation est complexe. Le protocole électrochimique de formation de ce film reste un secret industriel. De plus, lors de l'insertion du lithium dans le carbone il y a une variation volumique de 10 % qui induit une discontinuité entre les particules qui fait décoller les interfaces entre l'électrode et l'électrolyte et entre l'électrode et le collecteur de courant.

30

Une fois intercalé (LiC_6), le potentiel du carbone se rapproche de celui de la déposition du lithium, ce qui rend l'électrode plus réactive. La projection de la petite batterie à une échelle plus grande pour les applications des véhicules

WO 02/46101

PCT/CA01/01714

- 2 -

hybrides et électriques nécessite une grande quantité d'électrolytes ce qui rend l'aspect sécurité d'autant plus important.

5 L'oxyde de titane spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ est un matériau pour anode prometteur pour les batteries lithium-ion grâce à son potentiel d'intercalation (K. Zaghib et al., 190 th Electrochemical Society meeting, San Antonio Abs No 93, 1996), cyclabilité, charge-décharge rapide à haut courant telle que décrite par K. Zaghib et al. dans Proceeding on lithium Polymer Batteries, PV96-17, p. 223, dans The Electrochemical Society Proceeding Series (1996), (K. Zaghib et al, J. Electrochem. Soc. 145, 3135, (1998) et dans J. Power Sources, 81-82 (1999) 300-305).
10 Le coefficient de diffusion du lithium dans $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ est de l'ordre d'une magnitude plus grand que le coefficient de diffusion du lithium dans les carbones (voir à ce sujet K. Zaghib et al, J. Power Sources, 81-82 (1999) 300-305). Cette caractéristique distingue $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ des autres candidats potentiels pour les
15 applications de puissance comme le PNGV et les pulses GSM. Durant l'intercalation du lithium, la structure du $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ne varie pas en volume, ce qui rend cette électrode très stable et donc sécuritaire. Cette étude a été réalisée par Ozhuku et rapportée dans J. Electrochem. Soc., 140, 2490 (1993), par diffraction X et par microscope à balayage in situ par Zaghib et al (et rapportée dans
20 Proceeding on lithium Polymer Batteries, PV96-17, p. 223, dans The Electrochemical Society Proceeding Series (1996) et dans J. Electrochem. Soc. 145, 3135, (1998).

Le matériau $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ en raison de son absence d'expansion volumique (aussi
25 qualifié de zéro expansion volumique (ZEV)) a pu être facilement utilisé dans les batteries à électrolyte polymère, céramique ou verre, ce qui assure une bonne stabilité en cyclage. De plus, le bon fonctionnement de cette anode à 1,5 V favorise l'utilisation de tout type d'électrolyte liquide tel que carbonate d'éthylène (EC) carbonate de propylène (PC) ou mélange des deux. À ce niveau de
30 potentiel, il n'y a pas de formation de film de passivation à l'électrode ce qui empêche d'une part le dégagement gazeux dû à la réduction de l'électrolyte et d'autre part empêche la perte de capacité. Ce potentiel de fonctionnement augmente la durée de vie de la batterie en particulier pour les applications de

WO 02/46101

PCT/CA01/01714

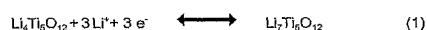
- 3 -

type stand-by à cause de son caractère comme électrode sans film de passivation. L'utilisation du $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ comme anode ne demande aucune formation préalable de la batterie.

- 5 De plus, dans la configuration de batterie de type métal plastique, une poche secondaire est réservée pour le gaz dû à la décomposition de l'électrolyte lors de l'utilisation du carbone comme anode. Le fait que la batterie avec $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ n'a pas besoin ni de formation ni de poche de réserve pour dégazage réduira le coût de fabrication de la batterie.

10

La réaction de l'insertion de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ se fait comme suit;



- 15 Dans la littérature (T. Ohzuku, et al, J. Electrochem. Soc., 140, 2490 (1993)) et (J. Schoonman et al, The 198th Meeting of the Electrochemical Society Phenox, Extend Abstrat No 91, 92 and 98, October 2000) le $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ est mentionné comme pouvant être obtenu par un mélange binaire d'un mélange de LiOH et TiO_2 où la température de synthèse est supérieure à 600 °C. Des impuretés de type TiO_2 , Li_2TiO_3 et/ou autres résiduelles dans le mélange, limitent la capacité de l'électrode et limitent la taille des particules.
- 20

Dans le document intitulé Solid state lithium ion batteries using carbon or an oxide as negative electrode, J. Electrochem. Soc., Vol. 145, 3135, (1998)

- 25 K. Zaghib, M. Armand et M. Gauthier décrivent toutes les différentes applications possibles de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ comme anode ou cathode dans les batteries rechargeables ou supercondensateurs.

- 30 Dans le document "Electrochemistry of anodes in solid-state Li-ion polymer batteries" J. Electrochem. Soc., Vol. 145, No. 9, September 1998 on décrit les performances électrochimiques de batteries lithium ion à l'état solide qui ont été préparées à l'aide d'une électrolyte à base de polymères solides exempts de

WO 02/46101

PCT/CA01/01714

- 4 -

solvant. Une cellule à base de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ comme cathode face à un lithium comme anode, à un taux de C/1 délivre 150 mAh/g ce qui correspond à 97% de l'efficacité de la capacité nominale. La capacité irréversible était élevée lorsqu'on utilisait du carbone comme électrode négative. Cependant, la capacité sacrificielle était très faible lorsqu'on remplaçait le carbone avec le matériau spinelle.

Dans le document "*Electrochemical study of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ a negative electrode for lithium polymer rechargeable batteries*" K. Zaghib et al. mettent en évidence la stabilité électrochimique d'une électrode négative pour des ions lithium contenant $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ du même style que celle décrite dans l'exemple précédent au regard de son coefficient de diffusion chimique pour une structure $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ de type spinelle ce qui donne un coefficient de diffusion d'une valeur de $-2 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ce qui donne une valeur supérieure en intensité à celle des électrodes négatives de carbone. Ainsi l'électrode de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ offre des avantages pour les cellules électrochimiques qui sont la sécurité et la longue durée de vie et la fiabilité.

Le brevet US-A-6.221.531 décrit une structure de type spinelle de formule générale $\text{Li}[\text{Ti}_{1,67}\text{Li}_{0,33}\text{M}_2]\text{O}_4$, avec $Y < 0 \leq 0,33$, avec M représentant le magnésium et/ou l'aluminium. Cette structure est présentée comme utile pour constituer une électrode négative pour une cellule électrochimique non aqueuse et dans une batterie non aqueuse comprenant une pluralité de cellules, connectées électriquement, chaque cellule comprenant une électrode négative, une électrolyte et une électrode positive, l'électrode négative étant constituée de cette structure spinelle.

Il existait donc un besoin pour de nouveaux type de particules dépourvues des limitations et/ou inconvénients communément associés aux particules de l'art antérieur précédemment mentionnées et permettant notamment la réalisation de dispositifs électrochimiques performants, stables au cyclage, d'un épandage facile sur un support tel qu'une électrode, d'une bonne flexibilité quant à l'épaisseur de l'électrode que l'on souhaite préparer à l'aide ces particules.

DANS LES DESSINS

- 5 **La Figure 1:** illustre les différentes applications des particules de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (enrobées ou non de carbone) comme anode ou comme cathode pour des batteries et pour des supercondensateurs.
- 10 **La Figure 2:** illustre les performances comparatives d'un procédé selon l'invention avec celles d'un procédé classique tel que décrit dans Prog. Batt. Solar Cells, 9 (1990), 209.
- 15 **La Figure 3:** illustre le double rôle du carbone dans le processus de préparation de nouvelles particules et dans la constitution de la couche de carbone qui les enrobe.
- 20 **La Figure 4:** illustre un procédé de formation classique de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (particule macroscopique), en l'absence de carbone ; ce procédé permet d'obtenir une structure spinelle en présence d'impureté de type TiO_2 ou autre. Cette structure se limite, lors des performances électrochimiques, à des courants inférieurs à 2C.
- 25 **La Figure 5:** illustre le même procédé illustré dans la Figure 4, à l'exception du réactif LiOH qui est substitué par le Li_2CO_3 ; ce type de procédé donne une formation d'agglomérats de type $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.
- 30 **La Figure 6:** illustre un procédé selon l'invention de formation de nano particules de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ à partir d'un mélange ternaire LiOH-C-TiO_2 , intimement mélangé à haute énergie, ce mélange est chauffé à 400 °C puis à 600°C. Ce type de procédé donne lieu à une formation de nano agglomérats de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.
- 30 **La Figure 7:** illustre un procédé similaire à celui représenté dans la Figure 6, à l'exception de le LiOH qui est substitué par du Li_2CO_3 ; ce type de procédé conduit à la formation de nano agglomérats de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

WO 02/46101

PCT/CA01/01714

- 6 -

La Figure 8: illustre un procédé similaire à celui illustré dans la Figure 7, en ajoutant au produit du départ du Li_2CO_3 ; ce type de procédé permet d'obtenir des nano agglomérats de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

- 5 **La Figure 9:** illustre un procédé similaire à ceux représentés dans les Figures 6 et 7, à l'exception du fait que la calcination est réalisée sous atmosphère inerte; ce type de procédé permet d'obtenir des nano agglomérats de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ enrobés du carbone. Cette structure donne des performances électrochimiques exceptionnelles à haut densité de courant (12C).

- 10 **La Figure 10:** illustre les avantages d'un pré-traitement du mélange broyé à haute énergie. Procédé à sec. Précurseur homogène. Surface spécifique homogène. Enrobage de particule par le carbone. Contact direct de particule par le carbone. Contact direct via le carbone avec les particules réactives. Le
- 15 carbone est un très bon conducteur thermique. Contamination faible. Dispersion homogène. Accélération ou synthèse rapide. Obtention d'un mélange de nanostructures après le traitement de température.

- La Figure 11:** illustre le mécanisme et le rôle de l'enrobage de carbone, enrobage qui permet d'obtenir une grande diffusion du lithium dans le $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ et l'obtention de 90% de la capacité nominale à 12C.
- 20

- La Figure 12:** illustre le mécanisme de la technologie des supercondensateurs hybrides utilisant une anode de type nano- $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.
- 25

La Figure 13: est la courbe de TGA d'un mélange $\text{TiO}_2 + \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{carbone}$, après un broyage à haute énergie, pendant 2 heures, sous air et sous argon; la réaction se déclenche à 400°C (sous argon et sous air).

- 30 **La Figure 14:** est une photo MEB de particules microscopiques de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ obtenues à partir d'un mélange $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{TiO}_2$.

WO 02/46101

PCT/CA01/01714

- 7 -

La Figure 15: est une photo MEB de particules nanoscopiques de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ obtenues à partir d'un mélange $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{TiO}_2 + \text{carbone}$.

La Figure 16: illustre un procédé de fabrication de nano particules de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ enrobées de carbone et obtenues par couchage de particules de TiO_2 par des formulations organiques de type polyol, et /ou de type PE-PO; le traitement thermique réalisé sous atmosphère inerte transforme la partie organique en carbone. Ce procédé se fait dans l'étape de mixte Jar milling par voie solvant ou à sec.

La Figure 17: illustre un procédé de fabrication de nano particules de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ enrobées de carbone et obtenues par couchage des particules de TiO_2 par des formulations inorganique de type Al_2O_3 , ZrO_2 , le traitement thermique réalisé sous atmosphère inerte transformant la partie organique en carbone. Ce procédé se fait dans l'étape de mixte Jar milling par voie solvant ou à sec.

La Figure 18: illustre un procédé de fabrication de nano- $\text{Li}_4\text{Ti}_{(5-\gamma)}\text{AlO}_{12}$ enrobées de carbone obtenues par couchage des particules de TiO_2 à l'aide d'une formulation hybride inorganique-organique.

RÉSUMÉ DE L'INVENTION

La présente invention a trait à un procédé de synthèse de nouvelles particules de formule $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, de formule $\text{Li}_{(4-\alpha)}\text{Z}_\alpha\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ou de formule $\text{Li}_4\text{Z}_\beta\text{Ti}_{(5-\beta)}\text{O}_{12}$ dans lesquelles α représente un nombre supérieur à zéro et inférieur ou égal à 0,33, β représente un nombre supérieur à 0 et inférieur ou égal à 0,5, Z représente une source d'au moins un métal choisi de préférence dans le groupe constitué par Mg, Nb, Al, Zr, Ni, Co. Ces particules sont enrobées d'une couche de carbone. L'utilisation de ces particules dans des systèmes électrochimiques constitue également un objet de la présente invention.

WO 02/46101

PCT/CA01/01714

- 8 -

DESCRIPTION DE L'INVENTION

Un premier objet de la présente invention est constitué par un procédé permettant la préparation de particules comportant:

- 5 - un noyau de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ou un noyau de $\text{Li}_{(4-\sigma)}\text{Z}_\sigma\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ou un noyau de $\text{Li}_4\text{Z}_\beta\text{Ti}_{(5-\beta)}\text{O}_{12}$, σ représentant un nombre supérieur à zéro et inférieur ou égal à 0,33, β étant un nombre supérieur à 0 et inférieur ou égal à 0,5, Z représentant une source d'au moins un métal choisi de préférence dans le groupe constitué par Mg, Nb, Al, Zr, Ni, Co; et
- 10 - un enrobage de carbone.

Selon un mode avantageux de réalisation, ce procédé de synthèse permet la préparation de particules de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (de préférence de structure spinelle) enrobées de carbone, lesdites particules comprenant de 0,01 à 10 %, de

15 préférence de 1 à 6 %, plus préférentiellement encore d'environ 2 % en poids de carbone, la quantité de carbone étant exprimée par rapport à la masse totale des particules de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$;

ledit procédé comprenant les étapes de:

- 20 - a) préparation d'une dispersion d'un mélange ternaire (de préférence d'un mélange ternaire intime) TiO_x - Li_2Y -carbone, dans lequel
 - 25 - x représentant un nombre se situant entre 1 et 2,
 - z représentant 1 ou 2, et
 - Y représentant un radical choisi parmi CO_3 , OH, O, et TiO_3 , ou un mélange de ces derniers; et
- 30 - b) chauffage de la dispersion obtenue dans l'étape précédente,

les conditions opérationnelles, plus particulièrement les conditions de concentration en composants du mélange ternaire soumis à dispersion,

WO 02/46101

PCT/CA01/01714

- 9 -

étant choisies de façon à donner une conversion, de préférence une conversion complète, des produits de départ en $\text{Li}_{(4-x)}\text{Z}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

- 5 Selon un autre mode avantageux de réalisation, le procédé selon l'invention permet la synthèse de particules de $\text{Li}_{(4-x)}\text{Z}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (de préférence de structure spinelle) enrobées de carbone, α représentant un nombre supérieur à zéro et inférieur ou égal à 0,33, Z représentant une source d'au moins un métal choisi de préférence dans le groupe constitué par Mg, Nb, Al, Zr, Ni, Co; lesdites particules
- 10 contenant de 0,01 à 10 %, de préférence de 1 à 6 %, plus préférentiellement encore d'environ 2 % en poids de carbone, la quantité de carbone étant exprimée par rapport à la masse totale des particules de $\text{Li}_{(4-x)}\text{Z}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$; ledit procédé comprenant les étapes de:
- 15 - a) préparation d'une dispersion d'un mélange ternaire intime TiO_x - LiY - carbone dans lequel
- x représentant un nombre se situant entre 1 et 2,
 - z représentant 1 ou 2, et
 - Y représentant un radical choisi parmi CO_3 , OH, O, et
- 20 TiO_3 , ou un mélange de ces derniers; et
- b) chauffage de la dispersion obtenue dans l'étape précédente, de préférence à une température comprise entre 400 et 1.000 °C,
- 25 les conditions opérationnelles, plus spécifiquement les concentrations en composants du mélange ternaire soumis à dispersion, étant choisies de façon à permettre une conversion, de préférence une conversion complète, des produits de départ en $\text{Li}_{(4-x)}\text{Z}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, et
- 30 la source d'au moins un métal Z étant ajoutée au mélange réactionnel de préférence dans l'étape a) dudit procédé à une teneur qui est de préférence de 0,1 à 2 % en poids, exprimée par rapport à la masse du dit mélange ternaire.

WO 02/46101

PCT/CA01/01714

- 10 -

Les conditions opératoires qui permettent la préparation spécifique des particules de formule $\text{Li}_{(4-\alpha)}\text{Z}_{-\alpha}\text{Ti}_{\beta}\text{O}_{12}$ sont plus particulièrement un contrôle des quantités initiales de chacun des composants présents dans le mélange ternaire servant à la préparation de la dispersion.

Selon un autre mode de réalisation, le procédé de l'invention permet la synthèse de particules de formule $\text{Li}_2\text{Z}_{\beta}\text{Ti}_{(5-\beta)}\text{O}_{12}$, (de préférence de structure spinelle), dans laquelle β est supérieur à 0 et inférieur ou égal à 0,5, enrobées de carbone, Z représentant une source d'au moins un métal choisi de préférence dans le groupe constitué par Mg, Nb, Al, Zr, Ni, Co, lesdites particules contenant de 0,01 à 10 %, de préférence de 1 à 6 %, plus préférentiellement encore d'environ 2 % en poids de carbone, la quantité de carbone étant exprimée par rapport à la masse totale des particules de formule $\text{Li}_2\text{Z}_{\beta}\text{Ti}_{(5-\beta)}\text{O}_{12}$.

ledit procédé comprenant les étapes de:

- a) préparation d'une dispersion d'un mélange ternaire intime TiO_x -LiY-carbone dans lequel
 - x représentant un nombre se situant entre 1 et 2,
 - z représentant 1 ou 2, et
 - Y représentant un radical choisi parmi CO_3 , OH, O, et TiO_3 , ou un mélange de ces derniers; et
- b) chauffage de la dispersion obtenue dans l'étape précédente, de préférence à une température comprise entre 400 et 1.000 °C,

les conditions opérationnelles, plus spécifiquement les concentrations en composant du mélange ternaire soumis à dispersion, étant choisies de façon à obtenir une conversion, de préférence une conversion complète, des produits de départ en $\text{Li}_2\text{Z}_{\beta}\text{Ti}_{(5-\beta)}\text{O}_{12}$, et

WO 02/46101

PCT/CA01/01714

- 11 -

- la source d'au moins un métal Z étant ajoutée au mélange réactionnel de préférence dans l'étape a) dudit procédé à une teneur qui est de préférence de 0,1 à 2 % en poids exprimé par rapport à la masse du dit mélange ternaire,
- 5 les conditions opératoires qui permettent la préparation des particules de formule spécifique $\text{Li}_x\text{Z}_y\text{Ti}_{(5-y)}\text{O}_{12}$ sont plus particulièrement un contrôle des quantités initiales de chacun des constituants présents dans le mélange ternaire utilisé pour la préparation de la dispersion
- 10 Selon un mode avantageux de mise en œuvre du procédé, on chauffe la dispersion du mélange ternaire jusqu'à une température d'environ 600°C.
- Plus avantageusement encore, on chauffe la dispersion en deux étapes, la première étape s'effectuant jusqu'à ce que la dispersion atteigne une température
- 15 d'environ 400°C, la seconde étape s'effectuant jusqu'à environ 600°C.
- La première étape s'effectue de préférence par chauffage rapide jusqu'à environ 400°C, de préférence pendant une période de 1 à 4 heures.
- 20 La seconde étape s'effectue par chauffage lent, d'une durée qui est de préférence d'au moins quatre heures.
- Selon un autre mode avantageux de réalisation du procédé, au moins une étape, qui est de préférence l'étape a), s'effectue sous air.
- 25 Selon un autre mode avantageux de réalisation du procédé, au moins une étape, qui est de préférence l'étape b), s'effectue au moins en partie sous atmosphère inerte.
- 30 La dispersion du mélange ternaire est avantageusement préparée à l'aide d'eau et/ou d'au moins un solvant qui est préférentiellement un solvant organique. Ce solvant organique est choisi de façon avantageuse dans le groupe constitué par les cétones, les hydrocarbures saturés, les hydrocarbures insaturés, les alcools

WO 02/46101

PCT/CA01/01714

- 12 -

et les mélanges de ces derniers, plus préférentiellement encore la dispersion du mélange ternaire est préparée à l'aide d'eau, d'acétone, d'heptane, de toluène ou à l'aide d'un mélange de ces derniers.

5 La dite dispersion est également préparée à sec sans solvant.

Selon un autre mode préférentiel on choisit un composé Li_2Y qui comprend au moins un composé choisi dans le groupe constitué par Li_2O , Li_2CO_3 et LiOH . Plus préférentiellement encore le composé Li_2Y comprend exclusivement du Li_2CO_3 ,
10 ledit Li_2CO_3 étant de préférence présent à raison de 25 à 30 % en poids par rapport à la masse totale du mélange ternaire.

Avantageusement, la dispersion est réalisée par broyage mécanique, de préférence par broyage mécanique à haute énergie, de préférence à sec et/ou
15 par Jar milling de préférence avec un solvant.

Selon un autre mode préférentiel on choisit un composé TiO_x de type TiO_2 anatase ou rutile (de préférence de type TiO_2 anatase) ou un mélange des deux et le TiO_2 est de préférence présent dans ledit mélange ternaire à des
20 concentrations de 58 à 71 % en poids.

Le composé Li_2Y comprend de préférence du Li_2TiO_3 , ce Li_2TiO_3 étant préférentiellement présent à raison de 43 à 48 % en poids de Li_2TiO_3 , par rapport à la masse totale du mélange ternaire.

25 Le carbone utilisé pour la réalisation du procédé selon l'invention peut provenir de toute source. Avantageusement le carbone est choisi dans le groupe constitué par les graphites naturels ou artificiels, les noirs de carbone (de préférence les noirs d'acétylène), les noirs de Shawinigan, les noirs de Ketjen, et les cokes (de
30 préférence les cokes de pétrole) est ajouté au milieu réactionnel, de préférence au début de la préparation de la dispersion du mélange ternaire.

WO 02/46101

PCT/CA01/01714

- 13 -

Le carbone peut aussi être produit au cours dudit procédé, de préférence à partir d'au moins une matière organique libre, telle qu'un polymère, présent dans le milieu réactionnel.

- 5 Le carbone peut également être produit à la surface des particules par calcination d'une matière organique et/ou inorganique déposée, au cours dudit procédé, sur la surface des particules de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ et/ou sur la surface des particules à base de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ et/ou sur la surface d'au moins un des réactifs utilisés (de préférence le TiO_2) pour la préparation de la dispersion dudit mélange ternaire.
- 10

De façon préférentielle, le carbone utilisé est sous forme de particules ayant une surface spécifique supérieure ou égale à $2 \text{ m}^2/\text{g}$, de préférence sous forme de particules ayant une surface spécifique supérieure ou égale à $50 \text{ m}^2/\text{g}$.

- 15 Selon un mode avantageux de réalisation, le procédé de l'invention est conduit en présence d'une atmosphère contenant de l'oxygène, une partie du carbone présent dans le milieu réactionnel étant alors consommée durant ledit procédé.

- 20 Selon un autre mode avantageux de réalisation, l'enrobage de carbone est obtenu à partir de la présence, dans le milieu réactionnel, d'une poudre de carbone de Shawinigan et /ou d'au moins un polymère qui est de préférence un polyol ou un copolymère polyéthylène-polyoxyde d'éthylène.

- 25 Selon un autre mode avantageux de réalisation de l'invention, on utilise comme produit de départ du TiO_2 enrobé d'au moins une matière inorganique, d'une matière inorganique qui comprend de préférence un oxyde d'aluminium et/ou un oxyde de zirconium, plus préférentiellement encore d'au moins une matière organique qui comprend du Al_2O_3 et /ou du ZrO_2 . Selon une autre variante, on
- 30 utilise du TiO_2 enrobé de matière hybride inorganique-organique.

WO 02/46101

PCT/CA01/01714

- 14 -

Un deuxième objet de la présente invention est constitué par les particules susceptibles d'être obtenues par mise en œuvre d'un des procédés précédemment défini pour le premier objet de l'invention.

- 5 Ces particules comportant un noyau enrobé de carbone, le noyau desdites particules étant:

- à base de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$; ou
- à base de $\text{Li}_{(4-\alpha)}\text{Z}_\alpha\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ avec α supérieur à 0 et inférieur ou égal à 0,33, Z représentant une source d'au moins un métal choisi de
- 10 préférence dans le groupe constitué par Mg, Nb, Al, Zr, Ni, Co; ou
- à base d'au moins un composé de formule $\text{Li}_4\text{Z}_\beta\text{Ti}_{(5-\beta)}\text{O}_{12}$ avec β supérieur à 0 et/ou inférieur ou égal à 0,5, Z représentant une
- source d'au moins un métal choisi de préférence dans le groupe
- constitué par Mg, Nb, Al, Zr, Ni, Co.

- 15 Une sous-famille préférentielle est composée par les particules dans lesquelles le noyau comporte majoritairement, de préférence au moins 65 % de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, de $\text{Li}_{(4-\alpha)}\text{Z}_\alpha\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, de $\text{Li}_4\text{Z}_\beta\text{Ti}_{(5-\beta)}\text{O}_{12}$ ou d'un mélange de ces derniers.

- 20 Le complément étant notamment constitué par TO_2 , Li_2TO_3 , ou des restes de solvants.

- Plus avantageusement encore, le noyau des particules selon l'invention est exclusivement constitué de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, de $\text{Li}_{(4-\alpha)}\text{Z}_\alpha\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, de $\text{Li}_4\text{Z}_\beta\text{Ti}_{(5-\beta)}\text{O}_{12}$ ou d'un
- 25 mélange de ces derniers.

- Une sous-famille préférentielle des particules de la présente invention est constitué par les particules qui présentent une capacité réversible, mesurée selon la méthode définie dans la description, qui est comprise entre 155 et 170 mAh/g.

- 30 Selon un mode avantageux, ces particules sont constituées d'un noyau de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ enrobé d'une couche de carbone.

WO 02/46101

PCT/CA01/01714

- 15 -

Les particules selon l'invention ont de préférence des nanostructures. Leur taille, mesurée au microscope électronique à balayage, est de préférence comprise entre 10 et 950 nanomètres.

- 5 Les particules selon la présente invention sont par ailleurs caractérisées par leur noyau qui a une taille, mesurée au microscope électronique à balayage, qui est de préférence comprise entre 10 et 500 nanomètres.

- 10 L'enrobage de carbone qui recouvre ces particules est caractérisé par une épaisseur qui est, mesurée elle aussi au microscope électronique à balayage, comprise entre 10 et 450 nanomètres, plus préférentiellement encore l'épaisseur de l'enrobage varie entre 20 et 300 nanomètres.

- 15 Un troisième objet de la présente invention est constitué par une cathode de générateur électrochimique (de préférence de générateur électrochimique de type recyclable) comprenant des particules telles que précédemment définies dans le deuxième objet de la présente invention et/ou telles que susceptibles d'être obtenues par mise en œuvre de l'un quelconque des procédés selon le premier objet de la présente invention.

- 20 Un quatrième objet de la présente invention est constitué par une anode de générateur électrochimique (de préférence de générateur électrochimique recyclable) comprenant des particules telles que précédemment définies dans le deuxième objet de la présente invention et/ou telles que susceptibles d'être
25 obtenues par mise en œuvre de l'un quelconque des procédés selon le premier objet de la présente invention.

- Un cinquième objet de la présente invention est constitué par un générateur électrochimique (de préférence de type rechargeable) de type lithium comportant
30 une anode de type lithium métallique et une cathode de type $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ et/ou de type $\text{Li}_{(4-x)}\text{Zr}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ et/ou de type $\text{Li}_4\text{Zr}_y\text{Ti}_{(5-y)}\text{O}_{12}$ ou de leurs mélanges, la cathode dans cette batterie étant telle que précédemment définie dans le troisième objet de la présente invention.

WO 02/46101

PCT/CA01/01714

- 16 -

Un sixième objet de la présente invention étant constitué par un générateur électrochimique (de préférence de type rechargeable) de type Lithium ion comprenant une anode de type $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ et/ou de type $\text{Li}_{(4-\delta)}\text{Zr}_\delta\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ et/ou de type $\text{Li}_4\text{ZrTi}_{(5-\delta)}\text{O}_{12}$ ou de leurs mélanges, et une cathode de type LiFePO_4 , LiCoO_2 , LiCoPO_4 , LiMn_2O_4 et/ou LiNiO_2 ou de leurs mélanges, dans laquelle l'anode est telle que définie dans le troisième objet de la présente invention.

De préférence, un tel générateur utilise dans l'anode et/ou dans la cathode un collecteur de courant d'aluminium plein ou de type Exmet (expanded metal).

Une sous-famille préférentielle de générateurs électrochimiques selon la présente invention est constituée par les générateurs ne nécessitant aucune formation préalable de la batterie.

Un septième objet de la présente invention est constitué par un supercapaciteur de type hybride comprenant une anode de type $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ et/ou de type $\text{Li}_{(4-\delta)}\text{Zr}_\delta\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ et/ou $\text{Li}_4\text{ZrTi}_{(5-\delta)}\text{O}_{12}$ et une cathode de type graphite ou carbone à grande surface spécifique dans laquelle l'anode est telle que définie précédemment, ne demandant aucune formation préalable du supercapaciteur.

Selon un mode avantageux, l'anode et/ou la cathode d'un tel supercapaciteur est (sont) équipées d'un collecteur de courant d'aluminium plein ou de type Exmet (expanded metal).

Selon un mode préférentiel, l'électrolyte utilisée dans le générateur électrochimique ou dans le supercapaciteur est de nature polymère sec, gel, liquide ou céramique.

L'invention est plus particulièrement réalisée selon un des modes opératoires ci-après explicités:

1- En présence de la poudre de carbone

WO 02/46101

PCT/CA01/01714

- 17 -

- La présente invention met à disposition une nouvelle méthode de synthèse de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ simple, rapide et moins coûteuse. La synthèse est basée sur un mélange ternaire de TiO_2 de structure anatase ou rutile, de Li_2CO_3 et de carbone.
- 5 Le mélange est bien dispersé puis soumis à une phase de chauffage qui comporte deux étapes. La première étape est le chauffage rapide à 400°C sous air. Ce palier de température aide d'une part à éliminer les traces d'heptane lorsque ce solvant est utilisé et d'autre part stimule le dégagement de CO_2 . La seconde étape à 600°C est plus longue et requiert un minimum de 4 heures.
- 10 Ceci complète la transformation du mélange ternaire en $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ de structure spinelle. La finesse de la granulométrie est obtenue grâce à un temps de chauffage plus long lors de la seconde étape (voir l'illustration donnée dans la Figure 2).
- 15 Le carbone joue un rôle primordial dans la synthèse (voir à ce sujet la Figure 3). En premier lieu, le carbone s'oxyde avec l'oxygène de l'air, avec l'oxygène provenant du TiO_2 en dégageant du CO_2 . En second lieu, le titane réagit avec le lithium en formant du titane lithié. Ce dernier s'oxyde avec l'air. La réaction de synthèse se schématise comme suit:

20



- Un excès de carbone est utilisé afin d'assurer la transformation complète. En effet, le carbone brûle en présence d'air, puis son excès réduit le TiO_2 et le
- 25 Li_2CO_3 . On utilise dans cette invention des carbones qui contiennent des groupements oxygène à la surface. Ces derniers réagissent avec l'oxyde de lithium. Le mélange TiO_2 -carbone- Li_2CO_3 peut se faire par deux méthodes: dans un solvant ou dans un mélange à sec dispersé mécaniquement. Une fois que la poudre homogène et intime est obtenue, le carbone va jouer le rôle essentiel
- 30 établi suivant la réaction (2) en obtenant un produit de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ sans impuretés.

WO 02/46101

PCT/CA01/01714

- 18 -

L'utilisation du Li_2O au lieu du Li_2CO_3 fonctionne bien, cependant à la moindre trace d'humidité il y a formation de LiOH ce qui réduit le rendement de production de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ et qui exige de maintenir la synthèse à 800°C .

- 5 La synthèse a aussi été réalisée avec le mélange TiO_2 - Li_2CO_3 -carbone dispersé par broyage mécanique à haute énergie (BMHE). L'étape principale avant le passage au BMHE est de bien disperser le mélange ternaire afin d'obtenir un mélange homogène (Figure 10). Pour cela, on utilise d'abord un cobroyage d'une durée de 15 minutes à 2 heures, de plus ce cobroyage aide aussi à baisser
- 10 la température de la synthèse. Cette méthode produit des particules à l'échelle nanostructure du $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (Figures 6,7 et 8), comparée au procédé classique qui permet de réaliser la formation de particules macroscopiques (Figures 4 et 5) L'utilisation de ces particules nanostructurées facilite l'épandage des électrodes minces et augmente la diffusion du lithium dans la structure spinelle pour les
- 15 applications de puissance. Les applications de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ sont présentées dans la Figure 1. Dans le cas où $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ est une cathode, la batterie développe 1,5 Volts, grâce à la rechargeabilité de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, ce système devient très intéressant pour le marché des batteries rechargeables, ainsi remplacer le grand marché des batteries primaires alcalines de 1,5 Volts.

- 20 Le $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ est une poudre blanche isolante, afin d'augmenter sa conductivité électronique, on le cobroie avec du carbone. Ce dernier enrobe les particules du $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ et donne une bonne conductivité à l'électrode lors de l'intercalation et la désintercalation du lithium et garde sa capacité (mAh/g) stable à des courants
- 25 élevés (mA/g). En effet, le carbone joue un double rôle dans cette invention, d'une part il aide à synthétiser un produit final pur de type $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ en baissant la température de synthèse, et d'autre part, il augmente la conductivité électronique par cobroyage avec le $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ pour la fabrication des électrodes pour
- 30 générateur électrochimique.

2 – En présence de coating organique à la surface des particules de TiO_2

WO 02/46101

PCT/CA01/01714

- 19 -

La synthèse du mélange du TiO_2 enrobé de matière organique (produit par la compagnie Kronos) avec Li_2CO_3 . Les deux composantes sont diluées dans l'eau. Le mélange intime est obtenu par Jar milling pendant 24 heures. La pâte obtenue est séchée à 120°C pendant 12 heures. Le mélange est dispersé par «vapor jet milling de la compagnie Kronos ». Un traitement de température à deux plateaux 400°C et 850°C sous atmosphère inerte, donne des particules nano- $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ enrobées de carbone (Figure 16).

3. En présence de matière organique libre dans le mélange

La synthèse du mélange du TiO_2 standard et de matière organique (polyol, PE-PO ou autre) avec Li_2CO_3 ou LiOH (ou leur mélange). Les trois composantes sont diluées dans l'eau. Le mélange intime est obtenu par Jar milling pendant 24 heures. La pâte obtenue est séchée à 120°C pendant 12 heures. Le mélange est dispersé par « vapor jet milling de la compagnie Kronos ». Un traitement de température à deux plateaux 400°C et 850°C sous atmosphère inerte, donne des nano-particules de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ enrobées de carbone.

4. En présence de coating inorganique à la surface des particules de TiO_2

La synthèse du mélange du TiO_2 enrobé de matière inorganique de type Al_2O_3 , ZrO_2 et autre (produit par la compagnie Kronos) avec Li_2CO_3 ou LiOH (ou leur mélange). Les deux composantes mélangées avec la matière organique sont diluées dans l'eau. Le mélange intime est obtenu par Jar milling pendant 24 heures. La pâte obtenue est séchée à 120°C pendant 12 heures. Le mélange est dispersé par « vapor jet milling de la compagnie Kronos ». Un traitement de température à deux plateaux 400°C et 850°C sous atmosphère inerte, donne des nano-particules de $\text{Li}_{(4-x)}\text{Zr}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ou de $\text{Li}_4\text{Z}_y\text{Ti}_{(5-p)}\text{O}_{12}$ enrobées de carbone (Figure 17).

5. En présence de coating hybride organique-inorganique à la surface des particules de TiO_2

WO 02/46101

PCT/CA01/01714

- 20 -

La synthèse du mélange de TiO_2 enrobé de matière hybride organique-inorganique de type polyol, de préférence un polyol de haute pureté, plus préférentiellement encore le triméthylpropane ou un copolymère de polyéthylène-polyoxyde d'éthylène, Al_2O_3 , ZrO_2 et autre (produit par la compagnie Kronos) avec Li_2CO_3 ou LiOH (ou leur mélange). Les deux composantes sont diluées dans l'eau. Le mélange intime est obtenu par Jar milling pendant 24 heures. La pâte obtenue est séchée à 120°C pendant 12 heures. Le mélange est dispersé par vapor jet milling de la compagnie Kronos. Un traitement de température à deux paliers de 400°C et de 850°C sous atmosphère inerte, donne des nano particules $\text{Li}_{(4-x)}\text{Zr}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ou de $\text{Li}_4\text{Zr}_y\text{Ti}_{(5-y)}\text{O}_{12}$, enrobées de carbone (Figure 18).

6 - Utilisation du nano- $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ enrobé de carbone dans la technologie de supercapaciteur hybride (SCH) comme anode.

Cette technologie (Figure 12), utilise une anode à insertion de type $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ placée face à face avec une cathode de type graphite ou carbone à grande surface spécifique (double couche) avec un électrolyte polymère, gel, liquide ou céramique. L'avantage nano- $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ enrobé de carbone (Figure 11) facilite la diffusion du lithium à l'intérieur de la structure spinelle et en particulier à des courants élevés comme 12C (charge-décharge en 5 minutes). À ces régimes, la SCH développe 90 % de la capacité nominale. La présence du carbone donne une bonne conductivité au niveau du grain et à l'échelle de l'électrode, ce qui limite l'addition de grandes proportions de carbone à l'électrode. Ceci permet d'augmenter la densité d'énergie du SCH.

La technologie SCH utilise deux collecteurs de type Exmet (expanded metal) en aluminium avec un électrolyte ayant un mélange de sel LITFSI + LiBF_4 ou LITFSI + LiPF_6 ou LITFSI + BETI + LiBF_4 . Ce mélange permet d'avoir une bonne conductivité ionique et réduit la corrosion de collecteur lors de la charge à haut voltage. La densité d'énergie de SCH est d'environ 60 Wh/kg et la capacité obtenue est de 90% à des taux de charge de 12C. La technologie SCH présente une densité d'énergie comparable aux technologies Pb-acide ou Ni-Cd; de plus cette technologie a une longue cyclabilité.

WO 02/46101

PCT/CA01/01714

- 21 -

Rappelons que la technologie Li-Ion (graphite/LiCoO₂) est limitée à des courants inférieurs à 2C (30 minutes) et par le nombre de cycles qui est de 1200.

5 EXEMPLES

Les exemples suivants sont donnés à titre purement illustratif et ne sauraient être interprétés comme constituant une quelconque limitation de l'invention.

10 **Exemple 1- Préparation en présence d'heptane de particules de Li₄Ti₅O₁₂ enrobées de carbone**

23 g de TiO₂ de structure anatase (commercialisé par la compagnie Kronoss, Varennes, Canada, sous l'appellation XP-406) sont mélangés avec 10 grammes
15 de Li₂CO₃ (Aldrich, Canada) et avec 20 grammes de noir de Shawinigan. Un excès de noir de carbone est utilisé dans le but d'assurer la transformation complète du CO₂ et de diminuer la température de la synthèse.

Ce mélange ternaire est mis dans un contenant en acier et de l'heptane est ajouté dans un rapport poudre/liquide d'environ 35g/150ml. L'heptane sert à
20 réduire la chaleur et la friction entre les particules de la poudre et les billes et laisse le produit inerte. Des billes en acier inox sont ajoutées pour homogénéiser le mélange ternaire. Après 2 heures de cobroyage intime une poudre à granulométrie fine est obtenue. Le succès du cobroyage dépend de l'abaissement de la température de la synthèse. Le chauffage de ce cobroyé se
25 fait en deux étapes. La première étape est un chauffage rapide à 400 °C sous air. Ce palier de température facilite l'élimination des traces d'heptane et stimule le début de dégagement de CO₂. Cela a été prouvé par la perte de poids mise en évidence par TGA (Perkin thermal analysis) qui est rapportée dans la Figure 13. La seconde étape consiste à chauffer lentement jusqu'à 600 °C. Ceci
30 complète la transformation du produit en Li₄Ti₅O₁₂ à structure spinelle. Le spectre des rayons-X démontre la présence des pics caractéristiques de la structure Li₄Ti₅O₁₂.

- 22 -

Exemple 2 - Préparation à sec de particules de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ enrobées de carbone

23g de TiO_2 de structure anatase (XP-406 de Kronoss, Varennes) sont mélangés avec 10 grammes de Li_2CO_3 (Aldrich, Canada) et avec 20g de noir de Shawinigan. À nouveau un excès de noir de carbone est utilisé afin d'assurer la transformation complète du CO_2 et pour diminuer la température de synthèse. Ce mélange ternaire est mis dans un contenant à sec avec des billes en acier inox.

Après un broyage intime pendant 2 heures, une poudre à fine granulométrie est obtenue. Le chauffage de ce cobroyage se fait en deux étapes à 400°C puis à 600°C . Le spectre des rayons-X démontre la présence d'une structure spinelle pour les particules de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ainsi synthétisées.

Exemple 3 - Préparation à sec et caractérisation de nano particules de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ enrobées de carbone

23g de TiO_2 de structure anatase (XP-406 de la compagnie Kronoss, Varennes) sont mélangées avec 10 grammes de Li_2CO_3 (Aldrich, Canada) et avec 2 grammes de noir de Shawinigan. Un excès de noir de carbone de 6 grammes est à nouveau utilisé dans le but d'assurer une transformation complète du CO_2 et afin de diminuer la température de la synthèse. Ce mélange ternaire a subi un broyage mécanique à haute énergie (à l'aide d'une machine de type SPEX 8000, Shaker mill machine) en présence des billes en acier inox, dans un rapport bille:poudre de 10:1. La période du broyage qui peut varier entre 3 minutes et 3 heures et qui dans le cas du présent exemple de 2 heures. Le chauffage du cobroyé est fait en deux étapes. La première étape consiste en un chauffage rapide jusqu'à 400°C sous air. La seconde étape consiste en un chauffage lentement jusqu'à 600°C . Ceci complète la transformation du produit en $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ de structure spinelle. Le spectre des rayons-X confirme la présence de pics caractéristiques de la structure spinelle du $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

WO 02/46101

PCT/CA01/01714

- 23 -

La Figure 15 qui est une photo obtenue à l'aide du microscope à balayage électronique démontre que les particules de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ sont de taille nanoscopique. Alors que la Figure 14 relative à une photo obtenue de la même façon mais pour des particules préparées sans ajout de carbone établit que les particules correspondantes sont de taille macroscopique.

5

Exemple 4 - Préparation et évaluation d'une électrode contenant des particules $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ enrobées de carbone

- 10 Selon le procédé de synthèse utilisé dans l'exemple 1, des particules de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, du poly(vinylidène fluoride) (PVDF) et du noir de Ketjen, présents dans la proportion massique 87/10/3, sont mélangés. Ce mélange est appliqué sur une électrode exmet en aluminium, puis chauffé pendant 12 heures sous balayage d'azote. Ensuite, l'électrode ainsi préparée est chauffée pendant 2 heures sous
- 15 vide.
- L'électrode est alors assemblée dans une cellule électrochimique d'environ 4 cm^2 avec un séparateur de type cell-gard face au lithium métal. Le solvant est de type TESA (tétra éthyl sulfone amine)-carbonate d'éthylène avec sel de LITFSI (trifluoromethanesulfonimide de lithium). Le cyclage est réalisé, à température
- 20 ambiante, entre 1,2 et 2,5V. La capacité réversible obtenue est de 155 mAh/g avec un voltage moyen de 1,55 V.

Exemple 5 - mise en évidence de l'importance d'une bonne homogénéisation du mélange ternaire

- 25 Selon le processus de synthèse décrit dans l'exemple 1 ci-dessus, le $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ et du noir de ketjen, dans la proportion volumique 40/3, sont cobroyés dans l'heptane en présence de billes en acier inoxydable. Le mélange est séché puis mélangé avec une solution polymère à base d'un polyéther commercialisé par la
- 30 société Baker Hughes, U.S.A. sous le nom commercial UNITHOX 750, dans un rapport volumique 43/57. Ce mélange est alors appliqué sur collecteur en aluminium, puis chauffé pendant 12 heures sous balayage d'azote. Le collecteur ainsi traité est alors chauffé pendant 2 heures sous vide.

WO 02/46101

PCT/CA01/01714

- 24 -

L'électrode est assemblée dans une cellule électrochimique d'environ 4 cm² de surface avec un séparateur de type polymère à base d'un polyéther salé, préparé au laboratoire, avec le sel de LITFSI (tétra fluoro sulfure imide de lithium) placé face à face avec le lithium métal comme anode. Le cyclage est réalisé à 80°C, entre 1,2 et 2,5V. La capacité réversible obtenue est de 155 mAh/g en C/24 et elle est de 96% de la capacité nominale obtenue à un régime rapide en C/1. La pile ainsi préparée démontre une bonne stabilité en cyclage, plus de 1500 cycles en C/1.

L'utilisation du cobroyage et la réalisation d'une bonne dispersion intime entre l'oxyde $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ et le noir de carbone assurent la reproductibilité des résultats.

En revanche, si l'oxyde $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ est mélangé sans cobroyage avec le noir de carbone et le polymère, dans la proportion volumique 40/3/57 et si ce mélange est appliqué sur collecteur en aluminium, puis chauffé pendant 12 heures sous balayage d'azote, et ensuite, chauffé pendant 2 heures sous vide, alors le résultat électrochimique obtenu par introduction de cette électrode dans une pile sans solvant (tout solide) comprenant un polymère (polyéther) à 80°C est de 150 mAh/g en C/24, alors qu'on ne trouve que 75% de la valeur nominale avec un régime rapide en C/1. En fait, ceci est dû à la mauvaise dispersion entre l'oxyde et le noir de carbone. De plus, la reproductibilité des résultats est incertaine.

Exemple 6 – Préparation de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ à partir d'un mélange binaire LiOH-TiO_2

Dans cet exemple, des particules de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ont été préparées à partir d'un mélange binaire de LiOH-TiO_2 (anatase) de 10,5g et 16g respectivement, chauffé pendant 18 heures sous air. Le spectre des rayons-X obtenu pour ces particules établit la présence de pics caractéristiques de la structure spinelle du $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ainsi que la présence de traces de TiO_2 (rutile) et Li_2TiO_3 .

WO 02/46101

PCT/CA01/01714

- 25 -

La poudre de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ obtenue est mélangée avec PVDF et avec du noir de Shawinigan dans la proportion massique 87/10/3. Ce mélange qui constitue l'électrode est appliqué sur un support Exmet en aluminium, puis chauffée pendant 12 heures sous balayage d'azote. L'électrode ainsi obtenue étant alors

5 chauffée pendant 2 heures sous vide. La dite électrode est assemblée dans une cellule électrochimique d'environ 4 cm^2 avec un séparateur de type Celgard placé face à face avec le lithium métal comme anode. Le solvant utilisé est de type TESA (tétra-éthylsulfamid) - carbonate d'éthylène (1:1 en volume) avec 1 molaire de LiTFSI (bis (trifluorométhane sulfonimide)).

10

La capacité réversible obtenue dans ce cas est de 140 mAh/g. La capacité obtenue par la synthèse de type binaire est donc sensiblement inférieure à celle obtenue par la synthèse ternaire en présence du carbone.

15 **Exemple 7 - Préparation de particules $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ enrobées de carbone avec du PVDF et du noir de Shawinigan**

Selon la synthèse de l'exemple 1, des particules de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ sont mélangées avec du PVDF et du noir de Shawinigan dans la proportion massique 87/10/3.

20 Ce mélange est appliqué sur une électrode de type Exmet d'aluminium, puis chauffé pendant 12 heures sous balayage d'azote. Le tout est ensuite chauffé pendant 2 heures sous vide.

De l'oxyde de cobalt LiCoO_2 est mélangé avec PVDF et du noir de Shawinigan

25 dans la proportion massique 87/10/3. Puis le mélange ainsi obtenu est appliqué sur une électrode de type Exmet en aluminium, l'ensemble ainsi obtenu est alors chauffé pendant 12 heures sous balayage d'azote, puis dans une deuxième étape chauffé pendant 2 heures sous vide.

30 L'électrode de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ est assemblée dans une batterie lithium-ion face à face à l'électrode de LiCoO_2 comme cathode avec un séparateur de type Celgard. Le solvant utilisé est de type carbonate d'éthylène - carbonate de méthyle d'éthylène (1 : 1 en volume) avec 1 molaire de bis (trifluorométhane sulfonimide) de lithium.

WO 02/46101

PCT/CA01/01714

- 26 -

Le voltage de la batterie tend vers zéro volt (33 mV). La batterie est cyclée entre 1,2 V et 2,8 V. Le voltage moyen est autour de 2,5 V. La capacité irréversible du premier cycle est d'environ 2%. Cette irréversibilité est minimum comparée au système conventionnel carbone/LiCoO₂. Du fait que les deux électrodes du système Li₄Ti₅O₁₂/LiCoO₂ sont sans film de passivation, la capacité réversible de la batterie est stable pendant plus de 500 cycles. Sachant que 2,5 V donne 70% du voltage moyen du système lithium-ion de type carbone/LiCoO₂, un déficit de 30 % reste à rattraper. Le manque énergétique à gagner du système carbone/LiCoO₂ peut être comblé par:

- un collecteur de type Exmet à base d'aluminium à l'anode qui permet de réduire le poids de la batterie (système conventionnel carbone/LiCoO₂ utilisant le cuivre comme collecteur de courant de l'anode);
- la diminution de la quantité de LiCoO₂ (absence d'irréversibilité) alors que dans le système classique, l'anode de type carbone consomme une capacité irréversible d'environ 20%, pour former le film de passivation;
- l'augmentation de l'énergie du système Li₄Ti₅O₁₂ en utilisant du phosphate olivine de type LiCoPO₄ à haut voltage ou lithium manganèse à haut voltage dans la cathode;
- l'utilisation d'un séparateur mince de 10 à 15 microns; et
- l'emballage simplifié mince de type métal plastique.

Exemple 8 - Préparation d'une cellule électrochimique utilisant un solvant de type TESA

Selon le mode opératoire utilisé dans l'exemple 1, le Li₄Ti₅O₁₂ est mélangé avec du PVDF et avec du noir de Shawinigan dans la proportion massique 87/10/3. Ce mélange est appliqué sur une électrode de type Exmet en aluminium.

WO 02/46101

PCT/CA01/01714

- 27 -

L'ensemble ainsi obtenu est chauffé pendant 12 heures sous balayage d'azote, puis pendant 2 heures.

5 Le graphite naturel NG7 (Kansai Coke, Japon) est mélangé avec du PVDF dans la proportion massique de 90/10. Ce mélange est appliqué sur une électrode de type Exmet en aluminium. L'ensemble ainsi obtenu est chauffé pendant 12 heures sous balayage d'azote puis chauffé pendant 2 heures sous vide.

10 L'électrode de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ est montée face à face avec l'électrode de graphite séparée par un Celgard. Le solvant utilisé est le PC + EC + TESA (1 : 1 : 1 en volume) contenant 1 molaire de LiPF_6 + LiTFSI .

15 Dans cet exemple l'électrode de graphite est utilisée comme cathode et la réaction d'intercalation est une réaction électrolytique de la double couche dont l'anion PF_6^- est absorbé à la surface du graphite. Les limites de voltage de cyclage sont comprises entre 1,5 V et 3,0 V, pour un potentiel moyen de 2,25 V. Cette valeur de voltage moyen augmente la densité d'énergie de 50% comparativement aux valeurs obtenues pour un système conventionnel carbone-carbone.

20 L'efficacité du premier cycle est de 96%. Après 200 cycles, aucune perte de capacité n'a été observée.

Exemple 9 – Préparation de particules de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ enrobées de carbone utilisant un polyol comme source de carbone

25 87g de particules de TiO_2 de structure anatase enrobées avec le polyol (de type XP-413 de la compagnie Kronos de Varennes) sont mélangés avec 35,4g de Li_2CO_3 (Limetech, Canada). Le mélange des deux composés se fait en présence d'eau dans un Jar milling. Les proportions mélange-billes en zircon-vide sont de 1/3-1/3-1/3. Le temps de broyage est de 24h. La pâte obtenue est séchée à 120°C pendant 12 heures. La calcination de la poudre obtenue est effectuée dans un four rotatif (de fabrication interne) sur deux paliers de températures. Le

WO 02/46101

PCT/CA01/01714

- 28 -

- premier palier est à 400°C pendant une heure et le second palier à 850°C pendant 3 heures sous une atmosphère contrôlée d'azote. L'analyse par diffraction des rayons X de la poudre synthétisée montre bien l'obtention de nano (mise en évidence par MEB) particules de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ de structure spinelle.
- 5 L'analyse du taux de carbone réalisée par la méthode carbon sulfur Detector (modèle CS444, Leco, USA), montre bien qu'il en reste une quantité de 2% en poids dans la structure de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

10 **Exemple 10 - Préparation de particules de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ utilisant du polyéthylène glycol comme source de carbone**

- 87 grammes de TiO_2 de structure anatase (XP-406 de la compagnie Kronos, Varennes) sont mélangés avec 35,4g de Li_2CO_3 (Limetech, Canada) et avec 8 grammes de PE-PO. Les trois composés sont mélangés en présence d'eau dans un Jar milling. Les proportions mélange-billes en zircon-volume libre sont de 1/3-1/3-1/3. Le temps de broyage est de 24 heures. La pâte obtenue est séchée à 120°C pendant 12 heures. La calcination de la poudre obtenue est effectuée dans un four rotatif (de fabrication interne) sur deux plateaux de températures. Le premier est à 400°C pendant une heure et le second à 850°C pendant 3 heures
- 15 sous une atmosphère contrôlée d'azote. L'analyse par diffraction des rayons X de la poudre synthétisée montre bien l'obtention d'une structure spinelle avec des nano particules de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, la taille des particules est mise en évidence par MEB. L'analyse du taux de carbone obtenu est réalisée par la méthode carbon sulfur Detector (modèle CS444, Leco, USA). Elle montre bien que 2% en poids
- 20 de carbone restent présents dans la structure de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.
- 25

Exemple 11 – préparation de particules de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ enrobées de carbone par calcination et à partir de particules de TiO_2 enrobées

- 30 87 grammes de particules de TiO_2 de structure anatase enrobées de Al_2O_3 (de type XP-414 de la compagnie Kronos, Varennes) sont mélangées avec 35,4 grammes de Li_2CO_3 (Limetech, Canada) et avec 7 grammes de noir de Shawinigan. Les trois composés sont mélangés en présence d'eau dans un Jar

WO 02/46101

PCT/CA01/01714

- 29 -

milling. Les proportions mélange-billes en zircon-vidé sont de 1/3-1/3-1/3. Le temps de broyage est de 24 heures. La pâte obtenue est séchée à 120°C pendant 12 heures. La calcination de la poudre obtenue est réalisée dans un four rotatif (de fabrication interne) en deux paliers. Le premier palier est de 400°C pendant une heure et le second palier est à 850°C pendant 3 heures sous une atmosphère contrôlée d'azote. L'analyse par diffraction des rayons X de la poudre synthétisée montre bien l'obtention de la structure spinelle avec des nano particules de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, la taille des particules étant mesurée par MEB. L'analyse du taux de carbone, réalisée par la méthode carbon sulfur Detector (modèle CS444, Leco, USA), montre bien que 1,95% en poids de carbone est présent dans la structure de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

Exemple 12 – Préparation de particules de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ à partir de particules de TiO_2 enrobées mélange Al_2O_3 -polyols

87 grammes de particules de TiO_2 de structure anatase enrobées d'un mélange Al_2O_3 -Polyols (de type XP-415 de la compagnie Kronos, Varennes) sont mélangés avec 35,4 grammes de Li_2CO_3 (Limetech, Canada) et avec 7 grammes de noir de Shawinigan. Les trois composés sont mélangés en présence d'eau dans un Jar milling. Les proportions mélange-billes en zircon volume libre sont de 1/3-1/3-1/3. Le temps de broyage est de 24 heures. La pâte obtenue est séchée à 120°C pendant 12 heures. La calcination de la poudre obtenue est effectuée dans un four rotatif (de fabrication interne) par deux paliers de températures. Le premier palier est à 400°C pendant une heure et le second palier est à 850°C pendant 3 heures sous une atmosphère contrôlée d'azote. L'analyse par diffraction des rayons X de la poudre synthétisée montre bien l'obtention d'une structure spinelle avec des nano particules de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, la taille des particules est mesurée par MEB. L'analyse du taux de carbone, réalisée par la méthode carbon sulfur Detector (modèle CS444, Leco, USA), montre bien qu'il en reste 1,95% en poids dans la poudre de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

Exemple 13 – Préparation d'une batterie avec des particules de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ enrobées de carbone et avec EC + PC + DMC comme solvant

WO 02/46101

PCT/CA01/01714

- 30 -

Selon le mode opératoire de l'exemple 1, du $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ est mélangé avec du PVDF et avec du noir de Shawinigan dans la proportion massique 87/10/3. Ce mélange est appliqué sur une électrode Exmet en aluminium. Le tout chauffé pendant 12 heures sous balayage d'azote, puis pendant 2 heures sous vide.

Le carbone à grande surface (PICA, FRANCE) est mélangé avec du PVDF dans une proportion massique de 20/80. Ce mélange est appliqué sur une électrode de type Exmet en aluminium. Le tout chauffé pendant 12 heures sous balayage d'azote puis chauffé pendant 2 heures sous vide.

L'électrode de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ est montée face à face avec une électrode du carbone comme cathode séparée par un Celgard. Le solvant utilisé est le EC + PC + DMC (1:1:1 en volume) contenant 1 molaire de $\text{LiTFSI}+\text{LiBF}_4$.

Dans cet exemple, l'électrode du carbone est utilisée comme cathode. La réaction d'intercalation dans ce cas est une réaction électrolytique de double couche dont les anions PF_6 et TFSI sont absorbés à la surface du carbone. Les limites de voltage de cyclage sont entre 1,5 V et 3,0 V, avec un potentiel moyen de 2,25 V. Cette valeur de voltage moyen augmente la densité d'énergie de 50% comparativement au système conventionnel carbone-carbone.

L'efficacité du premier cycle est de 96%. Après 200 cycles aucune perte de capacité n'a été observée.

Exemple 14 – Préparation d'une batterie à partir de particules de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ enrobées de carbone

Selon le mode opératoire de l'exemple 1, du $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ est mélangé avec du PVDF et avec du noir de Shawinigan dans la proportion massique 87/10/3. Ce mélange est appliqué sur une électrode de type Exmet en aluminium. Le tout chauffé pendant 12 heures sous balayage d'azote à une température de 120°C, puis 2 heures sous vide, à une température de 120°C.

WO 02/46101

PCT/CA01/01714

- 31 -

Un polymère conducteur de type polyaniline est mélangé avec du PVDF et avec du noir de Shawinigan dans la proportion massique 87/10/3. Le mélange ainsi obtenu est appliqué sur une électrode Exmet en aluminium puis chauffé pendant 12 heures sous balayage d'azote, à une température de 120°C, puis chauffé pendant 2 heures sous vide, à une température de 120°C.

L'électrode de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ est montée face à face avec l'électrode de carbone comme cathode séparée par un Celgard. Le solvant utilisé est le EC + PC + DMC (1:1:1 en volume), communément appelé, contenant 1 molaire de $\text{LiTFSI}+\text{LiBF}_4$.

Dans cet exemple, l'électrode polymère conducteur est utilisée comme cathode. La réaction d'intercalation est alors une réaction de dopage des anions PF_6 et TFSI à travers les chaînes du polymère conducteur. Les limites de voltage de cyclage sont comprises entre 1,5 V et 3,0 V avec un potentiel moyen de 2,25 V. Les performances observées sont comparables à celles obtenues dans l'exemple précédent.

En conclusion, les particules selon la présente invention présentent de façon surprenante une remarquable capacité à l'épandage, une excellente capacité nominale, une excellente stabilité au cyclage, et une puissance à haut courant remarquable des dispositifs électrochimiques qui les incorporent notamment au niveau des électrodes, ainsi qu'une flexibilité au niveau de l'épaisseur des électrodes que l'on peut préparer à partir de ces particules.

Ainsi à 12 C (5 minutes) les particules sous forme nano donnent 90 % de la capacité nominale, alors que les macrosparticules correspondantes ne développent que 50 % de la capacité. Les macros ont par ailleurs une limitation à des courants inférieurs à 5 C. Les nano particules n'ont pas de limitation.

Par ailleurs, si le prétraitement du mélange initial n'est pas optimisé, par exemple, si le temps de broyage est inférieur à 15 minutes, la synthèse du

WO 02/46101

PCT/CA01/01714

- 32 -

mélange en présence de carbone donne naissance à des particules macroscopiques.

De plus, la diffusion du lithium est plus rapide dans le cas des nano-particules.

5

Bien que la présente invention ait été décrite à l'aide de mises en œuvre spécifiques, il est entendu que plusieurs variations et modifications peuvent se greffer aux dites mises en œuvre, et la présente invention vise à couvrir de telles modifications, usages ou adaptations de la présente invention suivant en général,

10 les principes de l'invention et incluant toute variation de la présente description qui deviendra connue ou conventionnelle dans le champ d'activité dans lequel se retrouve la présente invention, et qui peut s'appliquer aux éléments essentiels mentionnés ci-haut, en accord avec la portée des revendications suivantes.

15

WO 02/46101

PCT/CA01/01714

- 33 -

Revendications

1. Procédé de synthèse de particules de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (de préférence de structure spinelle) enrobées de carbone, lesdites particules comprenant de 0,01 à 10 %, de préférence de 1 à 6 %, plus préférentiellement encore d'environ 2 % en poids de carbone, la quantité de carbone étant exprimée par rapport à la masse totale des particules de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$;
- 10 ledit procédé comprenant les étapes de:
 - a) préparation d'une dispersion d'un mélange ternaire (de préférence d'un mélange ternaire intime) TiO_x - Li_2Y -carbone, dans lequel
 - x représentant un nombre se situant entre 1 et 2,
 - z représentant 1 ou 2, et
 - Y représentant un radical choisi parmi CO_3 , OH, O, et TiO_3 , ou un mélange de ces derniers; et
 - b) chauffage de la dispersion obtenue dans l'étape précédente,
 les conditions opérationnelles, plus particulièrement les conditions de concentration en composants du mélange ternaire soumis à dispersion, étant choisies de façon à donner une conversion, de préférence une conversion complète, des produits de départ en $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.
2. Procédé de synthèse de particules de $\text{Li}_{(4-\alpha)}\text{Z}_\alpha\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (de préférence de structure spinelle) enrobées de carbone, α représentant un nombre supérieur à zéro et inférieur ou égal à 0,33, Z représentant une source d'au moins un métal choisi de préférence dans le groupe constitué par Mg, Nb, Al, Zr, Ni, Co; lesdites particules contenant de 0,01 à 10 %, de préférence de 1 à 6 %, plus

WO 02/46101

PCT/CA01/01714

- 34 -

préférentiellement encore d'environ 2 % en poids de carbone, la quantité de carbone étant exprimée par rapport à la masse totale des particules de $\text{Li}_{(4-\alpha)}\text{Z}_\alpha\text{Ti}_6\text{O}_{12}$,

5 ledit procédé comprenant les étapes de:

- a) préparation d'une dispersion d'un mélange ternaire intime TiO_x -LiY-carbone dans lequel
 - x représentant un nombre se situant entre 1 et 2,
 - z représentant 1 ou 2, et
 - Y représentant un radical choisi parmi CO_3 , OH, O, et TiO_3 , ou un mélange de ces derniers; et
- b) chauffage, de la dispersion obtenue dans l'étape précédente, de préférence à une température comprise entre 400 et 1.000 °C,

les conditions opérationnelles, plus spécifiquement les concentrations en composants du mélange ternaire soumis à dispersion, étant choisies de façon à permettre une conversion, de préférence une conversion complète, des produits de départ en $\text{Li}_{(4-\alpha)}\text{Z}_\alpha\text{Ti}_6\text{O}_{12}$, et

la source d'au moins un métal Z étant ajoutée au mélange réactionnel de préférence dans l'étape a) dudit procédé à une teneur qui est de préférence de 0,1 à 2 % en poids, exprimée par rapport à la masse du dit mélange ternaire.

3. Procédé de synthèse de particules de formule $\text{Li}_4\text{Z}_\beta\text{Ti}_{(6-\beta)}\text{O}_{12}$, (de préférence de structure spinelle), dans laquelle β est supérieur à 0 et inférieur ou égal à 0,5, enrobées de carbone, Z représentant une source d'au moins un métal choisi de préférence dans le groupe constitué par Mg, Nb, Al, Zr, Ni, Co, lesdites particules contenant de 0,01 à 10 %, de préférence de 1 à 6 %, plus préférentiellement encore d'environ 2 % en poids de carbone, la quantité de

WO 02/46101

PCT/CA01/01714

- 35 -

carbone étant exprimée par rapport à la masse totale des particules de formule $\text{Li}_x\text{Z}_y\text{Ti}_{(5-y)}\text{O}_{12}$,

ledit procédé comprenant les étapes de:

- 5
 - a) préparation d'une dispersion d'un mélange ternaire intime TiO_x -LiY-carbone dans lequel
 - x représentant un nombre se situant entre 1 et 2,
 - z représentant 1 ou 2, et
 - 10 - Y représentant un radical choisi parmi CO_3 , OH, O, et TiO_3 , ou un mélange de ces derniers; et
 - 15 b) chauffage de la dispersion obtenue dans l'étape précédente, de préférence réalisé à une température comprise entre 400 et 1000 °C,
- 20 les conditions opérationnelles, plus spécifiquement les concentrations en composants du mélange ternaire soumis à dispersion, étant choisies de façon à permettre une conversion, de préférence une conversion complète, des produits de départ en $\text{Li}_x\text{Z}_y\text{Ti}_{(5-y)}\text{O}_{12}$, et
- 25 la source d'au moins un métal Z étant ajoutée au mélange réactionnel de préférence dans l'étape a) dudit procédé à une teneur qui est de préférence de 0,1 à 2 % en poids, exprimée par rapport à la masse du dit mélange ternaire.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel l'on chauffe la dispersion du mélange ternaire jusqu'à une température d'environ 600°C.
- 30 5. Procédé selon la revendication 4, dans lequel l'on chauffe la dispersion en deux étapes, la première étape s'effectuant jusqu'à ce que la dispersion

WO 02/46101

PCT/CA01/01714

- 36 -

atteigne une température d'environ 400°C, la seconde étape s'effectuant jusqu'à environ 600°C.

- 5 6. Procédé selon la revendication 5, dans lequel la première étape s'effectue par chauffage rapide jusqu'à environ 400°C, de préférence pendant une période de 1 à 4 heures.
- 10 7. Procédé selon la revendication 5 ou 6, dans lequel la seconde étape s'effectue par chauffage lent, d'une durée qui est de préférence d'au moins quatre heures.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 à 7, dans lequel au moins une étape, qui est de préférence l'étape a), s'effectue sous air.
- 15 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 à 8, dans lequel au moins une étape, qui est de préférence l'étape b), s'effectue au moins en partie sous atmosphère inerte.
- 20 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel la dispersion du mélange ternaire est préparée à l'aide d'eau et/ou d'au moins un solvant qui est préférentiellement un solvant organique, ledit solvant organique étant choisi de façon avantageuse dans le groupe constitué par les cétones, les hydrocarbures saturés, les hydrocarbures insaturés, les alcools et les mélanges de ces derniers, plus préférentiellement encore la dispersion du mélange ternaire est préparée à l'aide d'eau, d'acétone, 25 d'heptane, de toluène ou à l'aide d'un mélange de ces derniers.
11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que la dite dispersion est préparée à sec sans solvant.
- 30 12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que le composé Li_2Y comprend au moins un composé choisi dans le groupe constitué par Li_2O , Li_2CO_3 et LiOH .

WO 02/46101

PCT/CA01/01714

- 37 -

13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que le composé Li_2Y comprend exclusivement du Li_2CO_3 , ledit Li_2CO_3 étant de préférence présent à raison de 25 à 30 % en poids par rapport à la masse totale du mélange ternaire.
14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, dans lequel la dispersion est obtenue par broyage mécanique, de préférence par broyage mécanique à haute énergie, de préférence à sec et par Jar milling de préférence avec un solvant.
15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que TiO_x est de type TiO_2 anatase ou rutile (de préférence de type TiO_2 anatase) ou un mélange des deux et que le TiO_2 est de préférence présent dans ledit mélange ternaire à des concentrations de 58 à 71 % en poids.
16. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composé Li_2Y comprend du Li_2TiO_3 , ce Li_2TiO_3 étant présent de préférence à raison de 43 à 48 % en poids par rapport à la masse totale du mélange ternaire.
17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, dans lequel le carbone:
- choisi dans le groupe constitué par les graphites naturels ou artificiels, les noirs de carbone (de préférence les noirs d'acétylène), les noirs de Shawinigan, les noirs de Ketjen, et les cokes (de préférence les cokes de pétrole) est ajouté au milieu réactionnel, de préférence au début de la préparation de la dispersion du mélange ternaire;
 - est produit au cours dudit procédé, de préférence à partir d'au moins une matière organique libre, telle qu'un polymère, présent dans le milieu réactionnel; ou
 - est produit à la surface des particules par calcination d'une matière organique et/ou inorganique déposée, au cours dudit

WO 02/46101

PCT/CA01/01714

- 38 -

procédé, sur la surface des particules de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ et/ou sur la surface des particules à base de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ et/ou sur la surface d'au moins un des réactifs utilisés (de préférence le TiO_2) pour la préparation de la dispersion dudit mélange ternaire.

5

18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, dans lequel le carbone est sous forme de particules ayant une surface spécifique supérieure ou égale à $2 \text{ m}^2/\text{g}$, de préférence sous forme de particules ayant une surface spécifique supérieure ou égale à $50 \text{ m}^2/\text{g}$.

10

19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 et 10 à 18 conduit en présence d'une atmosphère contenant de l'oxygène, une partie du carbone présent dans le milieu réactionnel étant alors consommée durant ledit procédé.

15

20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 et 9 à 16, caractérisé en ce que l'enrobage de carbone est obtenu à partir de la présence dans le milieu réactionnel:

20

- d'une poudre de carbone de Shawinigan; et /ou
- d'au moins un polymère qui est de préférence un polyol ou un copolymère polyéthylène-polyoxyde d'éthylène.

25

21. Procédé selon la revendication 15, dans lequel le TiO_2 utilisé comme produit de départ est enrobé d'au moins une matière inorganique, de préférence d'une matière inorganique qui comprend de préférence un oxyde d'aluminium et/ou un oxyde de zirconium, plus préférentiellement encore qui comprend du Al_2O_3 et /ou du ZrO_2 .

30

22. Procédé selon la revendication 15, dans lequel le TiO_2 utilisé est enrobé de matière hybride inorganique-organique.

WO 02/46101

PCT/CA01/01714

- 39 -

23. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 22, dans lequel la taille des particules du mélange ternaire est comprise entre 100 nanomètres et 10 micromètres, de préférence elle est inférieure à 1 micromètre, plus préférentiellement encore entre 200 et 300 micromètres.
- 5 24. Particules susceptibles d'être obtenues par mise en œuvre d'un des procédés définis dans l'une quelconque des revendications 1 à 23.
25. Particules comportant un noyau enrobé de carbone, le noyau desdites
- 10 particules étant :
- à base de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$; et ou
 - à base de $\text{Li}_{(4-\alpha)}\text{Z}_\alpha\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, dans laquelle α est supérieur à 0 et inférieur ou égal à 0,33, Z représentant une source d'au moins un métal choisi de préférence dans le groupe constitué par Mg, Nb,
 - 15 Al, Zr, Ni, Co; et ou
 - à base d'au moins un composé de formule $\text{Li}_4\text{Z}_\beta\text{Ti}_{(5-\beta)}\text{O}_{12}$ dans lequel β est supérieur à 0 et /ou inférieur ou égal à 0,5, Z représentant une source d'au moins un métal choisi de préférence dans le groupe constitué par Mg, Nb, Al, Zr, Ni, Co.
- 20 26. Particules selon la revendication 25, dans lesquelles le noyau est constitué majoritairement, de préférence au moins 65 %, de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, de $\text{Li}_{(4-\alpha)}\text{Z}_\alpha\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, de $\text{Li}_4\text{Z}_\beta\text{Ti}_{(5-\beta)}\text{O}_{12}$ ou d'un mélange de ces derniers.
- 25 27. Particules selon la revendication 26, dans lesquelles le noyau est exclusivement constitué de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, de $\text{Li}_{(4-\alpha)}\text{Z}_\alpha\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, de $\text{Li}_4\text{Z}_\beta\text{Ti}_{(5-\beta)}\text{O}_{12}$ ou d'un mélange de ces derniers.
- 30 28. Particules selon l'une quelconque des revendications 23 à 27 ayant une capacité réversible, mesurée selon la méthode définie dans la description, qui est comprise entre 155 et 170 mAh/g.

WO 02/46101

PCT/CA01/01714

- 40 -

29. Particules selon l'une quelconque des revendications 23 à 28, constituées d'un noyau de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ enrobé d'une couche de carbone.
- 5 30. Particules selon l'une quelconque des revendications 23 à 29, d'une taille mesurée au microscope électronique à balayage qui est comprise entre 10 et 950 nanomètres.
- 10 31. Particules selon l'une quelconque des revendications 23 à 30, lesdites particules étant caractérisées en ce que la taille des noyaux, mesurée au microscope électronique à balayage, est comprise entre 10 et 500 nanomètres.
- 15 32. Particules selon l'une quelconque des revendications 23 à 31, dans lesquelles l'épaisseur de l'enrobage, mesurée au microscope électronique à balayage, varie entre 10 et 450 nanomètres, de préférence l'épaisseur de l'enrobage varie entre 20 et 300 nanomètres.
- 20 33. Cathode de générateur électrochimique (de préférence de générateur électrochimique de type recyclable) comprenant des particules telles que définies dans l'une quelconque des revendications 23 à 32.
- 25 34. Anode de générateur électrochimique (de préférence de générateur électrochimique recyclable) comprenant des particules telles que définies dans l'une quelconque des revendications 23 à 32.
- 30 35. Générateur électrochimique (de préférence de type rechargeable) de type lithium comportant une anode de type lithium métallique et une cathode de type $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ et/ou $\text{Li}_{(4-x)}\text{Z}_x\text{Ti}_5\text{O}_2$ et/ou $\text{Li}_4\text{Z}_x\text{Ti}_{(5-y)}\text{O}_{12}$, la cathode dans ladite batterie étant telle que définie dans la revendication 33.
36. Générateur électrochimique (de préférence de type rechargeable) de type Lithium ion comprenant une anode de type $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ et/ou de type

WO 02/46101

PCT/CA01/01714

- 41 -

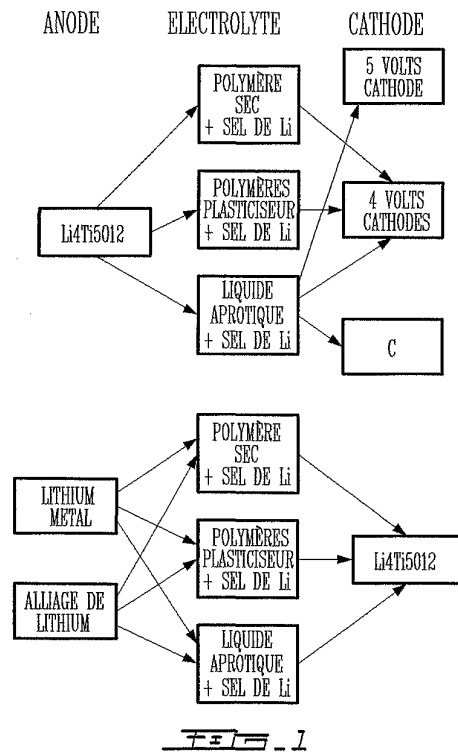
$\text{Li}_{(4-\alpha)}\text{Zr}_\alpha\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ et/ou de type $\text{Li}_4\text{Zr}_\beta\text{Ti}_{(5-\beta)}\text{O}_{12}$ et une cathode de type LiFePO_4 , LiCoO_2 , LiMn_2O_4 et/ou LiNiO_2 dans laquelle l'anode est telle que définie dans la revendication 34.

- 5 37. Générateur électrochimique selon la revendication 35 ou 36, dont l'anode et/ou la cathode sont équipées d'un collecteur de courant d'aluminium plein ou de type Exmet (expanded metal).
38. Générateur électrochimique selon l'une quelconque des revendications 34 à 10 37 ne nécessitant aucune formation préalable de la batterie.
39. Supercapaciteur de type hybride comprenant une anode de type $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ et/ou de type $\text{Li}_{(4-\alpha)}\text{Zr}_\alpha\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ et/ou $\text{Li}_4\text{Zr}_\beta\text{Ti}_{(5-\beta)}\text{O}_{12}$ et une cathode de type 15 graphite ou carbone à grande surface spécifique dans laquelle l'anode est telle que définie dans la revendication 34, ne demandant aucune formation préalable du supercapaciteur.
40. Supercapaciteur selon la revendication 38 ou 39 dans lequel l'anode et/ou la 20 cathode sont équipées d'un collecteur de courant d'aluminium plein ou de type Exmet (expanded metal).
41. Générateur selon l'une quelconque des revendications 35 à 38, dans laquelle l'électrolyte est de nature polymère sec, gel, liquide ou céramique.
- 25 42. Supercapaciteur selon la revendication 39 ou 40, dans lequel l'électrolyte est de nature polymère sec, gel, liquide ou céramique.

WO 02/46101

PCT/CA01/01714

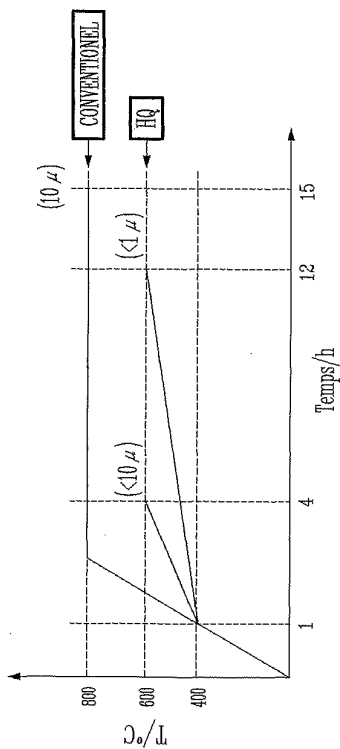
1 / 16



WO 02/46101

PCT/CA01/01714

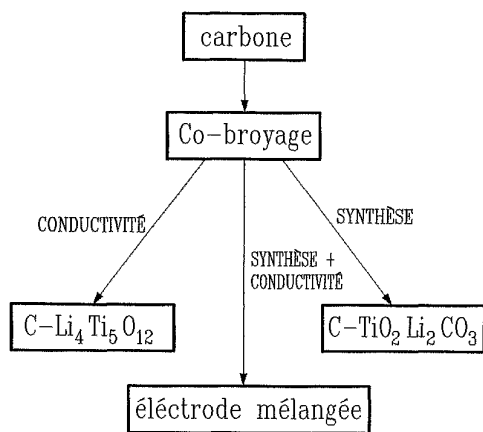
2/16



	CONVENTIONNEL	HQ
MATERIAUX DE DÉPART	BINAIRE	TERNAIRE
ATMOSPHERE	OXYGENE, N2	AIR
SYNTHÈSE T (°C)	800	600
TAILLE DES PARTICULES (μm)	10	1
IMPURETÉS	TiO ₂ , Li ₂ TiO ₃	-

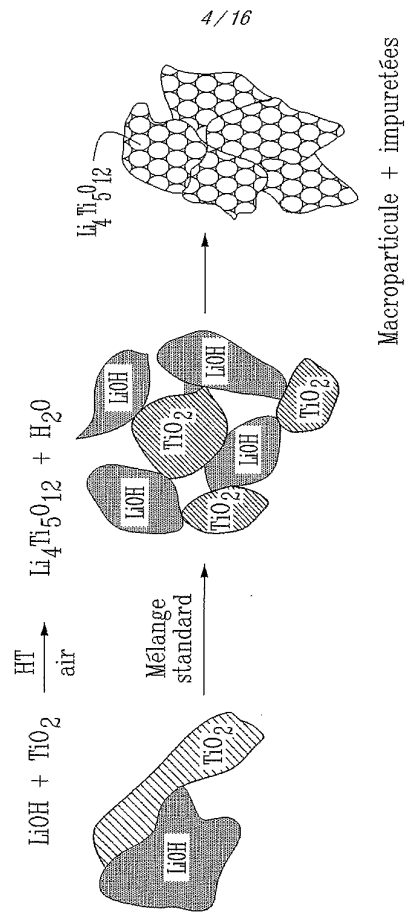
~~FIG. 2~~

3/16

Fig. 3

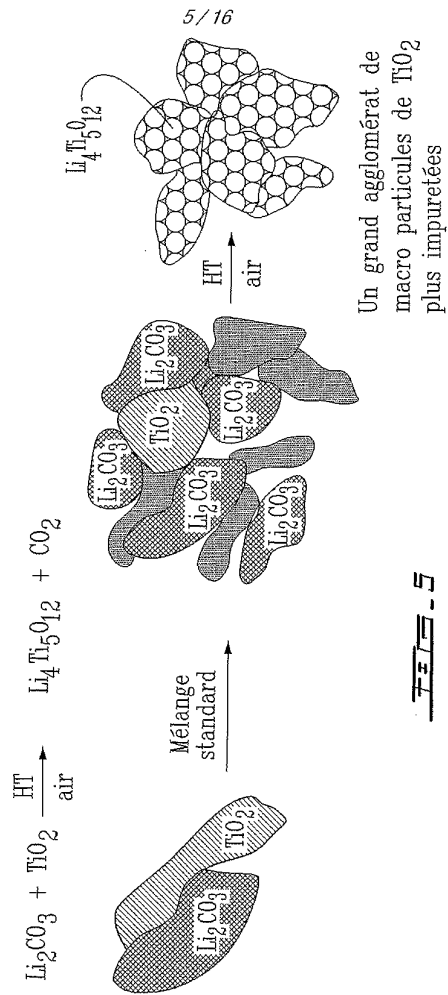
WO 02/46101

PCT/CA01/01714

FIG. 4

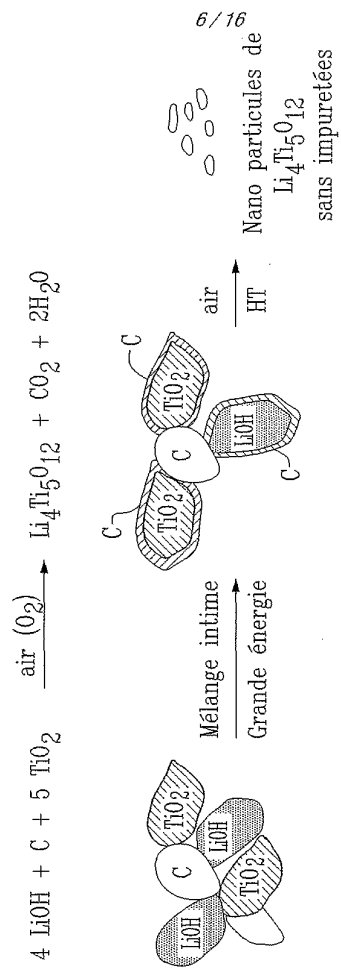
WO 02/46101

PCT/CA01/01714

~~FIG. 5~~

WO 02/46101

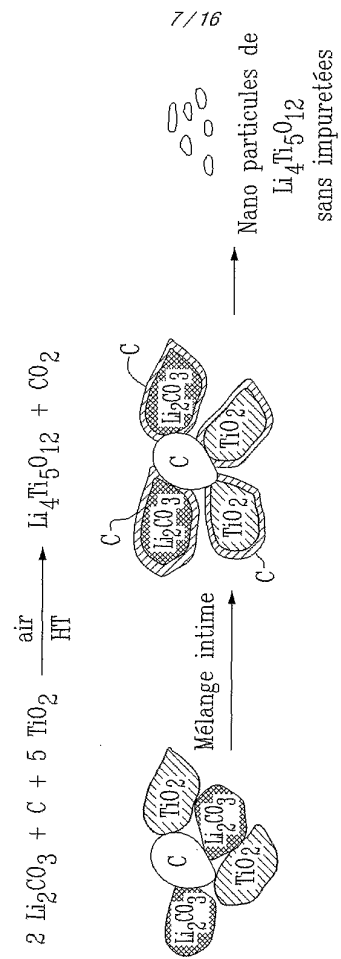
PCT/CA01/01714



~~FIG. 8~~

WO 02/46101

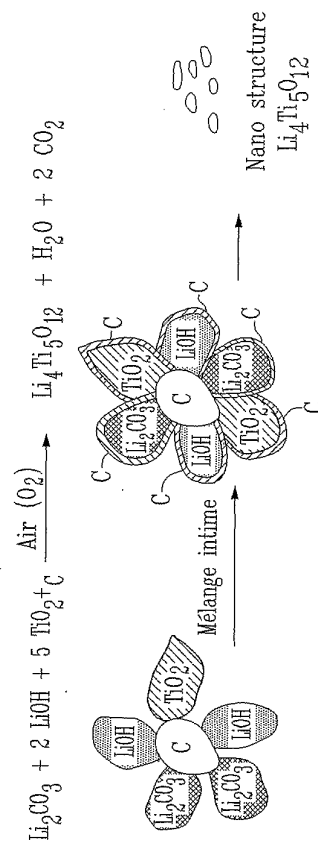
PCT/CA01/01714

FIG. 7

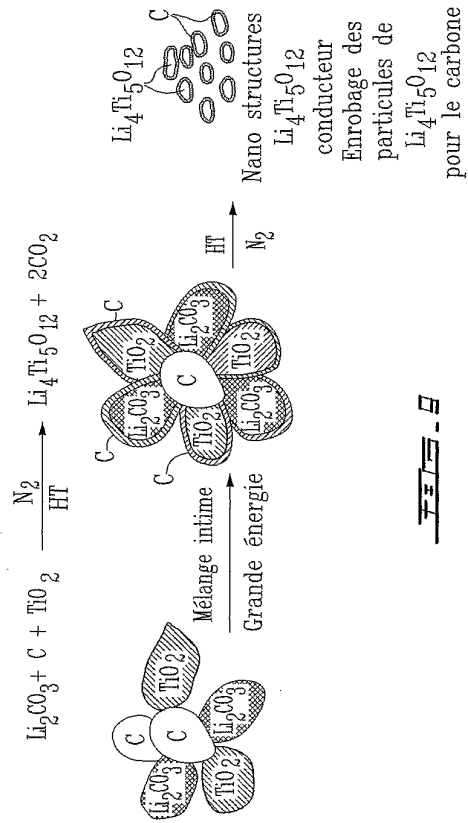
WO 02/46101

PCT/CA01/01714

8/16

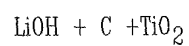
FIG. 8

9/16

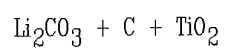
FIG. 8

10/16

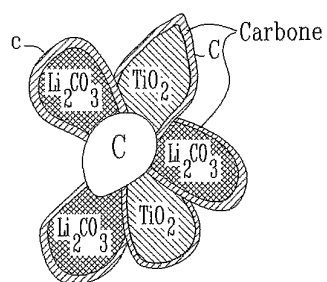
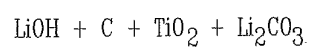
Avantage du prétraitement
du mélange à haute énergie



ou



ou

FIG. 10

WO 02/46101

PCT/CA01/01714

11/16

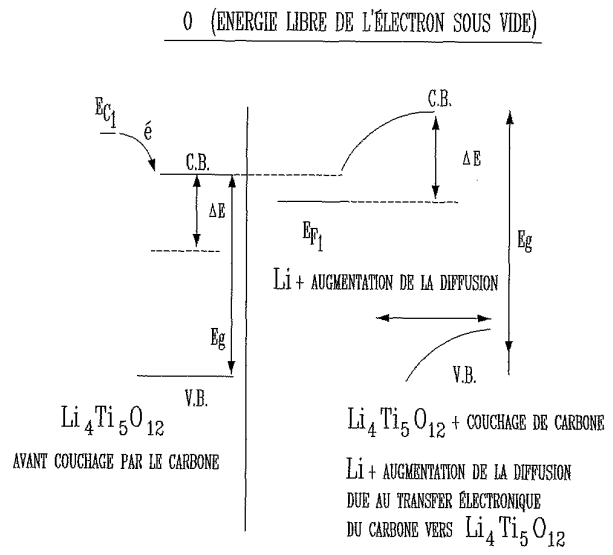


Fig. 11

WO 02/46101

PCT/CA01/01714

NOUVELLE TECHNOLOGIE BASEE SUR UN SURPERCAPACTEUR HYBRIDE

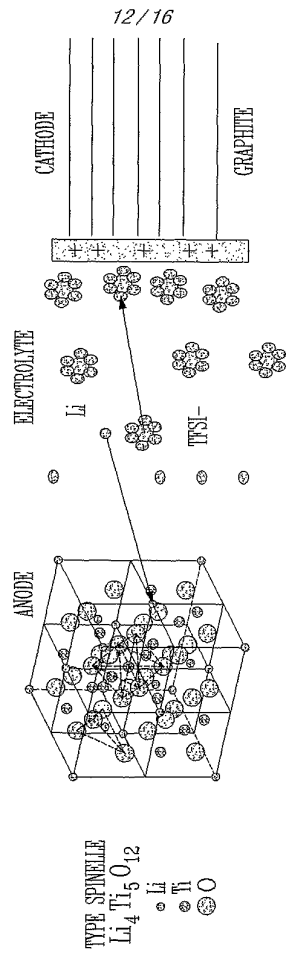
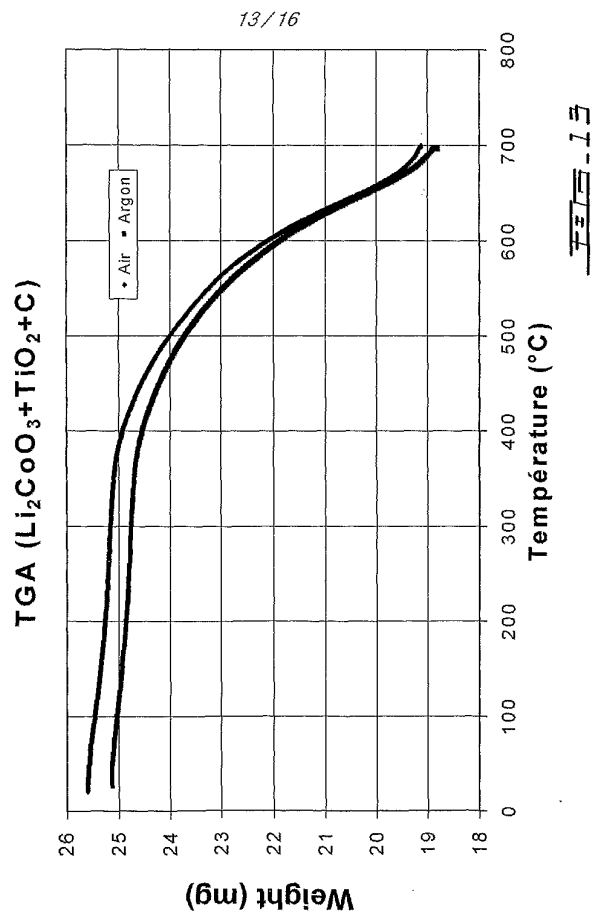


FIG. 12

WO 02/46101

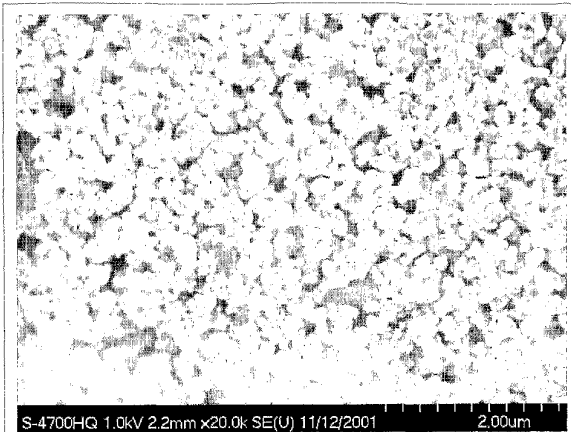
PCT/CA01/01714



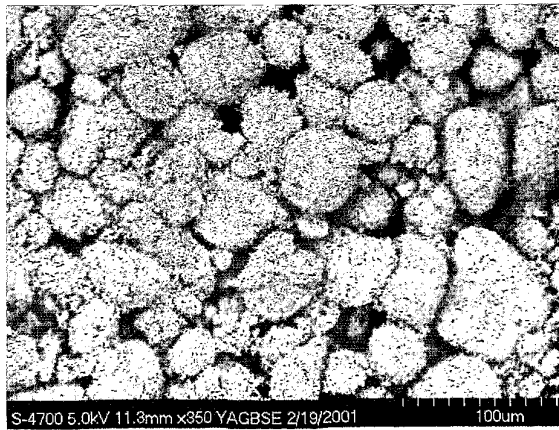
WO 02/46101

PCT/CA01/01714

14/16



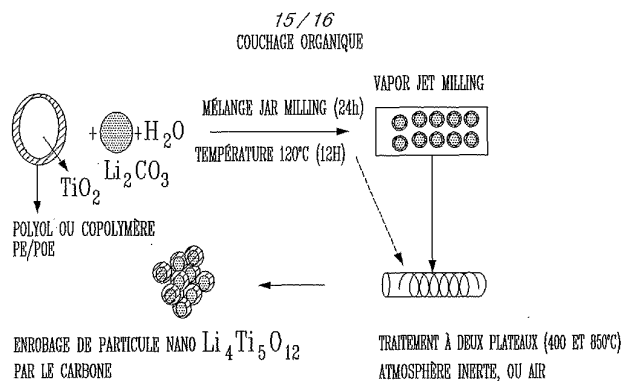
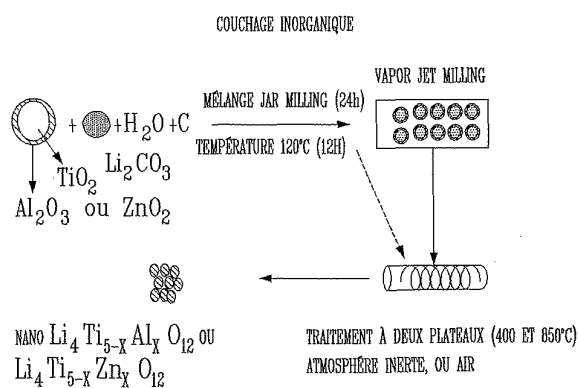
FIS-14



FIS-15

WO 02/46101

PCT/CA01/01714

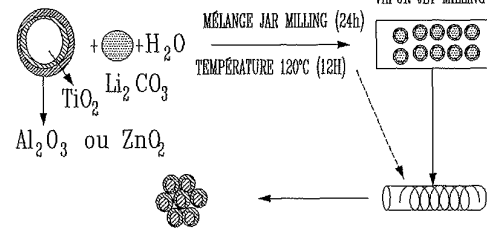
FIG. 16FIG. 17

WO 02/46101

PCT/CA01/01714

16/16

COUCHAGE HYBRIDE INORGANIQUE-ORGANIQUE

POLYOL OU COPOLYMÈRE
PE/POR

CARBONE COUCHAGE NANO $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{Al}_x\text{O}_{12}$ ou $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{Zn}_x\text{O}_{12}$ TRAITEMENT À DEUX PLATEAUX (400°C ET 850°C)
ATMOSPHÈRE INERTE, OU AIR

FIG. 1B

【国際公開パンフレット（コレクトバージョン）】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
13 June 2002 (13.06.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/046101 A3(51) International Patent Classification: C01G 23/00,
H01M 4/48Québec J4X 1W2 (CA), MASSÉ, Monique [CA/CA];
3299 Maite, Longueuil, Québec J4L 4T9 (CA). AR-
MAND, Michel [FR/CA]; 2965 rue Fendall, Montréal,
Québec H3T 1N2 (CA).

(21) International Application Number: PCT/CA01/01714

(22) International Filing Date: 3 December 2001 (03.12.2001)

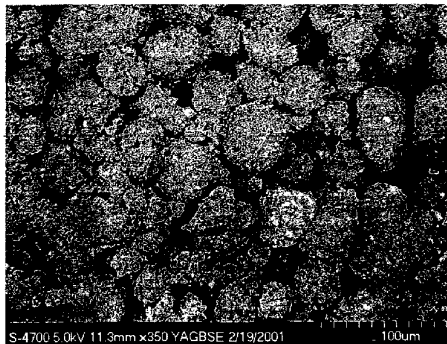
(72) Inventor; and
(75) Inventor/Applicant (for US only): ZAGHIB, Karim
[CA/CA]; 3672 Belcourt, Longueuil, Québec J4M 2M7
(CA).

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(74) Agents: OGILVY RENAULT et al.; Suite 1600, 1981
McGill College Avenue, Montreal, Québec H3A 2Y3
(CA).(30) Priority Data:
2,327,370 5 December 2000 (05.12.2000) CA(71) Applicants (for all designated States except US): HY-
DRO-QUÉBEC [CA/CA]; 75 Boulevard René-Lévesque
Ouest, Montréal, Québec H2Z 1Z2 (CA). GAUTHIER,
Michel [CA/CA]; 237 rue St-Ignace, La Prairie, Québec
J5R 1E6 (CA). BROCHU, Fernand [CA/CA]; 3143
Daguerre, Longueuil, Québec J4L 3B1 (CA). GUERFI,
Abdelbass [CA/CA]; 8655 Boulevard Rivard, Brossard,(81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU,
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU,
CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GH, GI,
GM, GR, GU, HT, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,
MX, MY, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG,
SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN,
YU, ZA, ZM, ZW.

[Continued on next page]

(54) Title: $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{(4-\alpha)}\text{Zr}_\alpha\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, OR $\text{Li}_4\text{Zr}_\beta\text{Ti}_{(5-\beta)}\text{O}_{12}$ PARTICLES, METHODS FOR OBTAINING SAME AND USE AS
ELECTROCHEMICAL GENERATORS(57) Abstract: The invention concerns a method for synthesising $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{Li}_4\text{Zr}_\beta\text{Ti}_{(5-\beta)}\text{O}_{12}$, OR $\text{Li}_{(4-\alpha)}\text{Zr}_\alpha\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ particles preferably having spinel structure, wherein: β is greater than 0 and not more than 0.5 (preferably having spinel structure); α represents a number greater than zero and not more than 0.33, Z representing a source of at least a metal selected among the group consisting of Mg, Nb, Al, Zr, Ni, Co. Said particles coated with carbon exhibit particularly interesting electrochemical properties as anode and/or cathode component of electrochemical generators.

WO 02/046101 A3

WO 02/046101 A3



(84) **Designated States (regional):** ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CI, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(88) **Date of publication of the international search report:** 19 September 2002

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

Published:
— with international search report

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/CA 01/01714

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C01G23/00 H01M4/48		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C01G H01M		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) CHEM ABS Data, EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X, P	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 26, 1 July 2002 (2002-07-01) & JP 2001 243950 A (TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC), 7 September 2001 (2001-09-07) abstract	1, 4, 10, 12, 15, 24, 33-42
P, A	US 2001/031401 A1 (ETO KIYOSHI ET AL) 18 October 2001 (2001-10-18) paragraphs '0006!-'0013!, '0018!-'0042!, '0065!-'0068!	1-42
A	EP 0 617 474 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO INC) 28 September 1994 (1994-09-28) page 3, line 45 - line 51 page 4, line 37 - line 40 page 5, line 46 -page 7, line 2 --- -/-	1-42
☒ Further documents are listed in the continuation of box C. ☒ Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed ** later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 28 May 2002		Date of mailing of the international search report 05/06/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. 5516 Patenlaan 2 NL - 2280 LV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax. (+31-70) 340-3016		Authorized officer Siebel, E

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/CA 01/01714

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A, P	US 6 221 531 B1 (THACKERAY MICHAEL M ET AL) 24 April 2001 (2001-04-24) cited in the application the whole document -----	1-42

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
 Information on patent family members

 International Application No.
 PCT/CA 01/01714

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 2001243950	A	07-09-2001	NONE
US 2001031401	A1	18-10-2001	JP 2001213622 A 07-08-2001 JP 2000302547 A 31-10-2000 JP 2001213623 A 07-08-2001
EP 0617474	A	28-09-1994	JP 6275263 A 30-09-1994 CN 1095191 A ,B 16-11-1994 DE 69404517 D1 04-09-1997 DE 69404517 T2 15-01-1998 EP 0617474 A1 28-09-1994 KR 9707518 B1 09-05-1997 US 5545468 A 13-08-1996
US 6221531	B1	24-04-2001	NONE

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
H O 1 M 4/58	H O 1 G 9/00	3 0 1 D
H O 1 M 10/40	H O 1 G 9/00	3 0 1 G

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,OM,PH,P L,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(71)出願人 304055320
 ゲルフィ、アブデルバスト
 カナダ国 J 4 X 1 W 2 ケベック州 ブロッサード リバード大通り 8 6 5 5

(71)出願人 304055331
 マッセ、モニク
 カナダ国 J 4 L 4 T 9 ケベック州 ロングイユ マッテ 3 2 9 9

(71)出願人 304055342
 アルマン、ミシェル
 カナダ国 H 3 T 1 N 2 ケベック州 モントリオール フェンダル通り 2 9 6 5

(74)代理人 100100103
 弁理士 太田 明男

(72)発明者 ザグヒブ、カリム
 カナダ国 J 4 M 2 M 7 ケベック州 ロングイユ ベルコート 3 6 7 2

(72)発明者 ゴーティエ、ミシェル
 カナダ国 J 5 R 1 E 6 ケベック州 ラ・プレーリー、セント・イグナス通り 2 3 7

(72)発明者 プロシュ、フェルナンド
 カナダ国 J 4 L 3 B 1 ケベック州 ロングイユ ダゲール 3 1 4 3

(72)発明者 ゲルフィ、アブデルバスト
 カナダ国 J 4 X 1 W 2 ケベック州 ブロッサード リバード大通り 8 6 5 5

(72)発明者 マッセ、モニク
 カナダ国 J 4 L 4 T 9 ケベック州 ロングイユ マッテ 3 2 9 9

(72)発明者 アルマン、ミシェル
 カナダ国 H 3 T 1 N 2 ケベック州 モントリオール フェンダル通り 2 9 6 5

Fターム(参考) 4G047 CA06 CB04 CB05 CB08 CC03 CD03 CD04 CD07
 5H029 AK03 AK06 AL12 AM03 AM05 AM07 BJ22 CJ22 EJ04 HJ01
 HJ02 HJ04 HJ05 HJ07 HJ13 HJ14 HJ19
 5H050 BA16 CA07 CA14 CB12 DA02 DA09 EA08 GA02 GA22 HA01
 HA02 HA04 HA05 HA07 HA13 HA14 HA19

(54)【発明の名称】 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{Li}(4-\alpha)\text{ZrTi}_5\text{O}_{12}$, 又は $\text{Li}_4\text{ZrTi}(5-\beta)\text{O}_{12}$
 を主成分とする粒子群, それらの粒子群の獲得方法、及び、電気化学装置に於けるそれらの粒子群の利用方法